



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119365534 A

(43) 申请公布日 2025.01.24

(21) 申请号 202380045070.6

(22) 申请日 2023.06.02

(30) 优先权数据

2022-094007 2022.06.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/020625 2023.06.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/238788 JA 2023.12.14

(71) 申请人 菱环球聚甲醛株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 山元裕太 须长大辅

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 王轩

(51) Int.Cl.

C08L 59/00 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

树脂组合物及成型品

(57) 摘要

本发明提供配合有核壳弹性体的软质性优异的树脂组合物及由树脂组合物形成的成型品，上述树脂组合物为熔接伸长率高且耐冲击性优异的树脂组合物。树脂组合物包含聚缩醛树脂(A)和核壳弹性体(B)，上述核壳弹性体(B)的交联指数为0.24~0.30的范围，上述核壳弹性体(B)在聚缩醛树脂(A)中的平均次级粒径为10~250nm，上述核壳弹性体(B)中的钾元素量大于0质量%且为0.05质量%以下。

1. 一种树脂组合物,其包含聚缩醛树脂(A)和核壳弹性体(B),所述核壳弹性体(B)的交联指数为0.24~0.30的范围,在聚缩醛树脂(A)中,所述核壳弹性体(B)的平均次级粒径为10~250nm,所述核壳弹性体(B)中的钾元素量大于0质量%且为0.05质量%以下。
2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,聚缩醛树脂(A)按照ISO1133在温度190°C、负载2.16kg的条件下测得的熔体体积流动速率(MVR)为0.5~20cm<sup>3</sup>/10分。
3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物中的核壳弹性体(B)的含量为5~40质量%。
4. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述核壳弹性体(B)中的丁二烯单元的含量为50~80质量%。
5. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,在所述核壳弹性体(B)中,核包含含丁二烯的橡胶,壳包含丙烯酸类树脂。
6. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述核壳弹性体(B)包含苯乙烯单元。
7. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述核壳弹性体(B)中的苯乙烯单元的含量大于0质量%且为5质量%以下。
8. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,树脂组合物中所含的聚氨酯的量为0~1质量%。
9. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其包含聚缩醛树脂(A)和核壳弹性体(B),所述核壳弹性体(B)的交联指数为0.24~0.30的范围,在聚缩醛树脂(A)中,所述核壳弹性体(B)的平均次级粒径为10~250nm,所述核壳弹性体(B)中的钾元素量大于0质量%且为0.05质量%以下,聚缩醛树脂(A)按照ISO1133在温度190°C、负载2.16kg的条件下测得的熔体体积流动速率(MVR)为0.5~20cm<sup>3</sup>/10分,所述树脂组合物中的核壳弹性体(B)的含量为5~40质量%,所述核壳弹性体(B)中的丁二烯单元的含量为50~80质量%,在所述核壳弹性体(B)中,核包含含丁二烯的橡胶,壳包含丙烯酸类树脂,所述核壳弹性体(B)包含苯乙烯单元,所述核壳弹性体(B)中的苯乙烯单元的含量大于0质量%且为5质量%以下,树脂组合物中所含的聚氨酯的量为0~1质量%。
10. 一种颗粒,其为权利要求1、2或9所述的树脂组合物的颗粒。
11. 一种成型品,其由权利要求1、2或9所述的树脂组合物形成。
12. 一种成型品,其由权利要求10所述的颗粒形成。

## 树脂组合物及成型品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物及成型品。特别是涉及以聚缩醛树脂作为主要成分的树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 聚缩醛树脂作为机械性质、电性质及耐化学药品性等化学性质优异的塑料,已在广范范围的用途中得到使用。

[0003] 这里,为了使聚缩醛树脂具有软质性,对配合弹性体进行了研究。

[0004] 例如,专利文献1中记载了一种树脂组合物,其包含聚缩醛树脂和核壳弹性体,将上述树脂组合物成型为4mm厚度的多用途试验片,按照ISO178测得的弯曲弹性模量为1700MPa以下,并且将上述树脂组合物成型为在中央具有熔接部的1.6mm厚度的试验片,按照ASTM D638以10mm/分进行拉伸时的熔接伸长率为20%以上。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2021-011562号公报

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 由上述专利文献1中记载的树脂组合物得到的成型品具有优异的软质性,熔接伸长率及耐冲击性优异。然而,随着近年的技术革新,要求可得到熔接伸长率更优异且耐冲击性更优异的成型品的树脂组合物。

[0010] 本发明的目的在于解决上述问题,其目的在于提供配合有核壳弹性体的软质性优异、熔接伸长率高、且耐冲击性优异的树脂组合物及由上述树脂组合物形成的成型品。

[0011] 解决问题的方法

[0012] 基于上述问题,本发明人进行了研究,结果发现,通过在聚缩醛树脂中配合满足给定的交联指数、平均次级粒径及钾元素量的核壳弹性体,能够解决上述问题。

[0013] 具体而言,通过下述方式可解决上述问题。

[0014] <1>一种树脂组合物,其包含聚缩醛树脂(A)和核壳弹性体(B),

[0015] 上述核壳弹性体(B)的交联指数为0.24~0.30的范围,

[0016] 在聚缩醛树脂(A)中,上述核壳弹性体(B)的平均次级粒径为10~250nm,

[0017] 上述核壳弹性体(B)中的钾元素量大于0质量%且为0.05质量%以下。

[0018] <2>根据<1>所述的树脂组合物,其中,

[0019] 聚缩醛树脂(A)按照ISO1133在温度190℃、负载2.16kg的条件下测得的熔体体积流动速率(MVR)为0.5~20cm<sup>3</sup>/10分。

[0020] <3>根据<1>或<2>所述的树脂组合物,其中,

[0021] 上述树脂组合物中的核壳弹性体(B)的含量为5~40质量%。

- [0022] <4>根据<1> ~ <3>中任一项所述的树脂组合物,其中,
- [0023] 上述核壳弹性体(B)中的丁二烯单元的含量为50~80质量%。
- [0024] <5>根据<1> ~ <4>中任一项所述的树脂组合物,其中,
- [0025] 在上述核壳弹性体(B)中,核包含含丁二烯的橡胶,壳包含丙烯酸类树脂。
- [0026] <6>根据<1> ~ <5>中任一项所述的树脂组合物,其中,
- [0027] 上述核壳弹性体(B)包含苯乙烯单元。
- [0028] <7>根据<1> ~ <6>中任一项所述的树脂组合物,其中,
- [0029] 上述核壳弹性体(B)中的苯乙烯单元的含量大于0质量%且为5质量%以下。
- [0030] <8>根据<1> ~ <7>中任一项所述的树脂组合物,其中,
- [0031] 树脂组合物中所含的聚氨酯的量为0~1质量%。
- [0032] <9>根据<1> ~ <8>中任一项所述的树脂组合物,其包含聚缩醛树脂(A)和核壳弹性体(B),
- [0033] 上述核壳弹性体(B)的交联指数为0.24~0.30的范围,
- [0034] 在聚缩醛树脂(A)中,上述核壳弹性体(B)的平均次级粒径为10~250nm,
- [0035] 上述核壳弹性体(B)中的钾元素量大于0质量%且为0.05质量%以下,
- [0036] 聚缩醛树脂(A)按照ISO1133在温度190°C、负载2.16kg的条件下测得的熔体体积流动速率(MVR)为0.5~20cm<sup>3</sup>/10分,
- [0037] 上述树脂组合物中的核壳弹性体(B)的含量为5~40质量%,
- [0038] 上述核壳弹性体(B)中的丁二烯单元的含量为50~80质量%,
- [0039] 在上述核壳弹性体(B)中,核包含含丁二烯的橡胶,壳包含丙烯酸类树脂,
- [0040] 上述核壳弹性体(B)包含苯乙烯单元,上述核壳弹性体(B)中的苯乙烯单元的含量大于0质量%且为5质量%以下,
- [0041] 树脂组合物中所含的聚氨酯的量为0~1质量%。
- [0042] <10>一种颗粒,其为<1> ~ <9>中任一项所述的树脂组合物的颗粒。
- [0043] <11>一种成型品,其由<1> ~ <9>中任一项所述的树脂组合物形成。
- [0044] <12>一种成型品,其由<10>所述的颗粒形成。
- [0045] 发明的效果
- [0046] 通过本发明,能够提供配合有核壳弹性体的软质性优异的树脂组合物及由上述树脂组合物形成的成型品,上述树脂组合物的熔接伸长率高、且耐冲击性优异。

### 具体实施方式

[0047] 以下,对用于实施本发明的方式(以下,简称为“本实施方式”)详细地进行说明。需要说明的是,以下的本实施方式是用于对本发明进行说明的示例,本发明并不限定于本实施方式。

[0048] 需要说明的是,在本说明书中,“~”以包含其前后记载的数值作为下限值及上限值的含义而使用。

[0049] 本说明书中,只要没有特别说明,则各种物性值及特性值是23°C下的值。

[0050] 在本说明书中示出的标准所说明的测定方法等有时根据年度而不同,只要没有特别说明,则基于2022年1月1日时的标准。

[0051] 本实施方式的树脂组合物包含聚缩醛树脂(A)和核壳弹性体(B),上述核壳弹性体(B)的交联指数为0.24~0.30的范围,在聚缩醛树脂(A)中,上述核壳弹性体(B)的平均次级粒径为10~250nm,上述核壳弹性体(B)中的钾元素量大于0质量%且为0.05质量%以下。

[0052] 通过设为这样的构成,可得到软质性优异、熔接伸长率高、且耐冲击性优异的树脂组合物。

[0053] <聚缩醛树脂(A)>

[0054] 本实施方式的树脂组合物包含聚缩醛树脂(A)。

[0055] 聚缩醛树脂(A)没有特别限定,可以是仅包含二价的氧亚甲基作为结构单元的均聚物,也可以是包含二价的氧亚甲基和碳原子数为2~6的二价的氧亚烷基作为结构单元的共聚物。

[0056] 作为碳原子数为2~6的氧亚烷基,可举出氧亚乙基、氧亚丙基及氧亚丁基等。

[0057] 在聚缩醛树脂中,碳原子数2~6的氧亚烷基在氧亚甲基及碳原子数2~6的氧亚烷基的总摩尔数中所占的比例没有特别限定,只要为0.5~10摩尔%即可。

[0058] 为了制造上述聚缩醛树脂(A),通常可使用三噁烷作为主原料。另外,为了向聚缩醛树脂中导入碳原子数2~6的氧亚烷基,可以使用环状缩甲醛、环状醚。作为环状缩甲醛的具体例,可举出1,3-二氧戊环、1,3-二噁烷、1,3-二氧杂环庚烷、1,3-二氧杂环辛烷、1,3,5-三氧杂环庚烷、1,3,6-三氧杂环辛烷等,作为环状醚的具体例,可举出环氧乙烷、环氧丙烷及环氧丁烷等。为了向聚缩醛树脂(A)中导入氧亚乙基,只要使用1,3-二氧戊环作为主原料即可,为了导入氧亚丙基,只要使用1,3-二噁烷作为主原料即可,为了导入氧亚丁基,只要使用1,3-二氧杂环庚烷作为主原料即可。需要说明的是,在聚缩醛树脂中,优选半缩甲醛末端基量、甲酰基末端基量、对于热、酸、碱不稳定的末端基量少。这里,半缩甲醛末端基是指以 $-OCH_2OH$ 表示的基团,甲酰基末端基是指以 $-CHO$ 表示的基团。

[0059] 本实施方式中使用的聚缩醛树脂(A)按照ISO1133在温度190℃、负载2.16kg的条件下测得的熔体体积流动速率(MVR)优选为 $0.5\text{cm}^3/10$ 分以上、更优选为 $0.6\text{cm}^3/10$ 分以上、进一步优选为 $0.8\text{cm}^3/10$ 分以上、更进一步优选为 $1\text{cm}^3/10$ 分以上、再进一步优选为 $5\text{cm}^3/10$ 分以上。通过设为上述下限值以上,存在树脂组合物的生产性进一步提高的倾向。另外,上述聚缩醛树脂(A)的MVR例如为 $30\text{cm}^3/10$ 分以下、优选为 $20\text{cm}^3/10$ 分以下、更优选为 $18\text{cm}^3/10$ 分以下、进一步优选为 $14\text{cm}^3/10$ 分以下、更进一步优选为 $10\text{cm}^3/10$ 分以下、再进一步优选为 $8\text{cm}^3/10$ 分以下。通过设为上述上限值以下,核壳弹性体(B)的分散性提高,具有能够减小核壳弹性体(B)的平均次级粒径的倾向。

[0060] 作为聚缩醛树脂,除了上述以外,可以使用日本特开2015-074724号公报的第0018~0043段中记载的聚缩醛树脂,将它们的内容引入本说明书中。

[0061] 本实施方式的树脂组合物优选包含(A)聚缩醛树脂60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,更进一步优选包含72质量%以上,也可以为76质量%以上。上限优选为95质量%以下、更优选为90质量%以下、进一步优选为85质量%以下。通过设为这样的范围,具有可更有效地发挥本实施方式的效果的倾向。

[0062] 本实施方式的树脂组合物可以包含仅一种聚缩醛树脂,也可以包含两种以上。在包含两种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0063] <核壳弹性体(B)>

[0064] 本实施方式的树脂组合物包含核壳弹性体(B)。核壳弹性体是指具有核部和包覆其一部分或全部的壳层的多层结构的聚合物,已知有株式会社钟化的Kane Ace系列、三菱化学株式会社的Metablen系列。

[0065] 本实施方式中使用的核壳弹性体(B)的交联指数为0.24~0.30的范围,在聚缩醛树脂(A)中,平均次级粒径为10~250nm,钾元素量大于0质量%且为0.05质量%以下。通过设为这样的构成,可得到熔接伸长率高且耐冲击性优异的成型品。

[0066] 核壳弹性体(B)的交联指数为0.24~0.30的范围、优选为0.25以上,另外优选为0.29以下、更优选为0.28以下、进一步优选为0.27以下。交联指数是指核壳弹性体的核部的分子间交联的程度。即,交联指数越大,则作为弹性体越硬,交联指数越小,则作为弹性体越柔软。通过将交联指数设为上述下限值以上,熔接伸长率增高。可以推测这是由于,弹性体越硬,越是不会在成型时因对熔接部施加的力而变形,越可保持其球状的形状。另外,通过将交联指数设为上述上限值以下,具有树脂组合物的耐冲击性进一步提高的倾向。

[0067] 核壳弹性体(B)的交联指数可根据核壳弹性体生产时的聚合条件来调整。

[0068] 核壳弹性体(B)的交联指数可根据按照后述的实施例的记载测得的结果来计算。

[0069] 核壳弹性体(B)的平均次级粒径在聚缩醛树脂(A)中为10~250nm。本实施方式中的核壳弹性体(B)的平均次级粒径是成型品中的二次平均粒径。通过将核壳弹性体(B)的平均次级粒径设为250nm以下,核壳弹性体(B)容易在聚缩醛树脂(A)中分散,能够提高熔接伸长率,并且提高耐冲击性。这是由于,如果核壳弹性体(B)的平均次级粒径增大,则核壳弹性体(B)会成为成型品中的破坏起点。另外,在核壳弹性体(B)与聚缩醛树脂(A)之间施加的界面的力也减小,能够提高熔接伸长率,并且提高耐冲击性。这样的聚缩醛树脂(A)中的核壳弹性体(B)的二次平均粒径可通过调整核壳弹性体(B)的种类的选择、聚缩醛树脂的流动性、熔融混炼的条件等来实现。

[0070] 核壳弹性体(B)的平均次级粒径优选为240nm以下、更优选为210nm以下、进一步优选为180nm以下、更进一步优选为150nm以下、再进一步优选为120nm以下。另外,核壳弹性体(B)的平均次级粒径优选为20nm以上、更优选为30nm以上、进一步优选为50nm以上、更进一步优选为80nm以上、再进一步优选为100nm以上。

[0071] 核壳弹性体(B)的平均次级粒径可按照后述的实施例的记载进行测定。

[0072] 核壳弹性体(B)中的钾元素量大于0质量%且为0.05质量%以下。通过设为上述上限值以下,能够有效地抑制钾元素成为来源而在成型品中产生破坏起点。通过设为上述下限值以上,具有能够抑制添加于聚缩醛树脂时的树脂的分解的倾向。核壳弹性体(B)中的钾元素量优选为0.04质量%以下、更优选为0.03质量%以下,另外优选为0.01质量%以上、进一步优选大于0.01质量%。在本实施方式中,将检测极限以下设为0质量%。

[0073] 核壳弹性体(B)中的钾元素可以以含钾化合物的形式包含,也可以以钾离子、钾元素单质的形式包含。

[0074] 核壳弹性体(B)中的钾元素的量例如可通过对市售品的核壳弹性体进行清洗而得到。

[0075] 钾元素的量可按照后述的实施例的记载进行测定。

[0076] 本实施方式中使用的核壳弹性体的种类没有特别限定,核优选为橡胶类聚合物。

作为橡胶类聚合物,优选包含选自含丁二烯的橡胶、含丙烯酸丁酯的橡胶、含丙烯酸2-乙基己酯的橡胶、有机硅类橡胶中的至少一种,更优选包含含丁二烯的橡胶。

[0077] 另外,本实施方式中使用的核壳弹性体优选包含苯乙烯单元。通过包含苯乙烯单元,具有得到的成型品的耐冲击性提高的倾向。

[0078] 另外,本实施方式中使用的核壳弹性体中,丁二烯单元的含量优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为65质量%以上、更进一步优选为70质量%以上,另外优选为80质量%以下。

[0079] 另外,在本实施方式中使用的核壳弹性体包含苯乙烯单元的情况下,其含量优选大于0质量%、更优选为0.5质量%以上,另外优选为5质量%以下、更优选为3质量%以下、进一步优选为2质量%以下。

[0080] 本实施方式中使用的核壳弹性体中,优选丁二烯单元、苯乙烯单元以及(甲基)丙烯酸酯单元(优选为甲基丙烯酸甲酯)的合计占据98质量%以上。

[0081] 本实施方式中使用的核壳弹性体的壳优选为(甲基)丙烯酸酯(优选为甲基丙烯酸甲酯)、芳香族乙烯基化合物等中的一种或两种以上单体的聚合物,更优选为来自(甲基)丙烯酸酯(优选为甲基丙烯酸甲酯)的单元占据总体的50质量%以上的聚合物(丙烯酸类树脂)。

[0082] 本实施方式中使用的核壳弹性体中,优选核包含橡胶类聚合物,壳包含丙烯酸类树脂。如果使用这样的核壳弹性体,则具有可更有效地发挥本发明的效果的倾向。

[0083] 本实施方式的树脂组合物优选包含核壳弹性体(B)5质量%以上、更优选包含10质量%以上、进一步优选包含15质量%以上。通过设为上述下限值以上,具有耐冲击性进一步提高的倾向。上限优选为40质量%以下、进一步优选为30质量%以下、再进一步优选为28质量%以下,也可以为24质量%以下。通过设为上述上限值以下,具有耐冲击性进一步提高的倾向。

[0084] 本实施方式的树脂组合物可以包含仅一种核壳弹性体,也可以包含两种以上。在包含两种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0085] 本实施方式的树脂组合物中,优选聚缩醛树脂(A)与核壳弹性体(B)的合计量占据树脂组合物的95质量%以上、更优选占据98质量%以上。其中,聚缩醛树脂(A)与核壳弹性体(B)的合计不超过100质量%。

[0086] <其它成分>

[0087] 本实施方式的树脂组合物可以在不损害本发明目的的范围包含现有公知的任意添加剂、填充剂。作为本实施方式中使用的添加剂、填充剂,例如可举出:聚缩醛树脂以外的热塑性树脂、紫外线吸收剂、抗氧剂、稳定剂、甲醛捕捉剂、抗静电剂、碳纤维、玻璃纤维、玻璃薄片、钛酸钾晶须等。它们的详细情况可以参考日本特开2017-025257号公报的第0113~0124段的记载,将它们的内容引入本说明书中。

[0088] 本实施方式的树脂组合物优选实质上不含聚氨酯。实质上不含是指树脂组合物中所含的聚氨酯的量为0~1质量%、优选为0~0.5质量%、更优选为0~0.1质量%,也可以为0质量%。通过使聚氨酯的含量较少,能够进一步提高得到的成型品的熔接伸长率。

[0089] <树脂组合物的物性>

[0090] 本实施方式的树脂组合物优选熔接伸长率优异。具体而言,将本实施方式的树脂

组合物成型为ASTM拉伸试验片(厚度1.6mm),按照ASTM D638进行拉伸试验时的熔接伸长率优选为95%以上、优选为98%以上、更优选为100%以上。另外,上述熔接伸长率的上限例如为300%以下。

[0091] 本实施方式的树脂组合物优选耐冲击性优异。具体而言,按照ISO179-1,长度80mm×宽度10mm×厚度4mm、且具有前端半径 $r=0.25\text{mm}$ 的缺口加工的试验片的夏比冲击强度优选为 $20\text{kJ/m}^2$ 以上、更优选为 $21\text{kJ/m}^2$ 以上。上限没有特别限定,实际上为 $50\text{kJ/m}^2$ 以下。

[0092] 熔接伸长率及夏比冲击强度可按照后述的实施例的记载进行测定。

[0093] <树脂组合物的制造方法>

[0094] 本实施方式的树脂组合物含有上述的必须成分及根据需要使用的上述的任意成分而成。而且,其制造方法可选择任意的的方法,以使平均次级粒径达到上述的范围。使用现有公知的任意的树脂组合物的制造方法对这些原料进行混合/混炼即可。

[0095] 作为用于使平均次级粒径为上述范围的方法之一,可举出用滚筒将聚缩醛树脂和核壳弹性体混合后、通过熔融混炼机进行挤出、制成线料状后切断而制成颗粒的方法。此时,作为熔融混炼机,从在单螺杆挤出机的情况下容易发生二次凝聚的方面出发,优选使用双螺杆挤出机。其中,螺杆的长度 $L(\text{mm})$ 与该螺杆的直径 $D(\text{mm})$ 之比即 $L/D$ 优选为20以上、更优选为30以上,另外优选为100以下、更优选为70以下。通过将上述 $L/D$ 设为20以上,核壳弹性体容易进行微分散,能够有效地抑制核壳弹性体的二次凝聚。另外,通过将上述 $L/D$ 设为100以下,具有能够有效地抑制由热劣化导致的树脂组合物的变色的倾向。

[0096] 模头喷嘴的形状也没有特别限定,从颗粒形状的方面考虑,优选为直径1mm以上的圆形喷嘴,更优选为直径2mm以上的圆形喷嘴,另外优选为直径10mm以下的圆形喷嘴,更优选为直径7mm以下的圆形喷嘴。

[0097] 另外,熔融混炼时的树脂组合物的熔融温度优选为 $170^\circ\text{C}$ 以上、更优选为 $190^\circ\text{C}$ 以上,另外优选为 $250^\circ\text{C}$ 以下、更优选为 $230^\circ\text{C}$ 以下。通过将熔融温度设为 $170^\circ\text{C}$ 以上,具有熔融变得充分、生产量提高的倾向。另外,通过设为 $250^\circ\text{C}$ 以下,具有能够有效地抑制由热劣化导致的树脂组合物的变色的倾向。

[0098] 双螺杆挤出机的螺杆构成没有特别限制,作为优选的实施方式之一,可举出至少具有2个混炼部。混炼部具有捏合盘,主要有助于树脂的熔融、弹性体的分散。

[0099] 熔融混炼时的螺杆转速优选为50rpm以上、更优选为70rpm以上、进一步优选为80rpm以上,另外优选为500rpm以下、更优选为350rpm以下。通过将螺杆转速设为50rpm以下,核壳弹性体容易进行微分散,具有能够更有效地抑制二次凝聚发生的倾向。另外,通过设为500rpm以下,能够抑制熔融混炼时的发热,具有能够有效地抑制由热劣化导致的树脂组合物的变色的倾向。另外,喷出量优选为 $5\text{kg/hr}$ 以上、更优选为 $7\text{kg/hr}$ 以上,另外优选为 $1000\text{kg/hr}$ 以下、更优选为 $800\text{kg/hr}$ 以下。通过设为 $5\text{kg/hr}$ 以上,核壳弹性体更容易进行微分散,能够有效地抑制二次凝聚的发生。另外,通过设为 $1000\text{kg/hr}$ 以下,能够有效地抑制熔融混炼时的发热,具有能够有效地抑制由热劣化导致的树脂组合物的变色的倾向。

[0100] 熔融混炼时的螺杆转速( $N_s$ )与喷出量( $Q$ )之比( $Q/N_s$ )也取决于挤出机的螺杆直径、螺杆构成,例如优选为0.5以上、进一步优选为0.7以上、特别优选为0.9以上,另外优选为1.5以下、进一步优选为1.3以下、特别优选为1.2以下。上述 $Q/N_s$ 在螺杆直径为 $18\sim 75\text{mm}$ (进而为 $58\text{mm}$ )、具有2个混炼部作为螺杆构成的实施方式中是特别优选的。

[0101] 混炼机可示例出捏合机、班伯里混合机、挤出机等。关于混合/混炼的各种条件、装置,也没有特别限制,可以从现有公知的任意条件中适当选择而确定。混炼优选以聚缩醛树脂熔融的温度以上、具体为聚缩醛树脂的融化温度以上(一般为180°C以上)进行。

[0102] <成型品>

[0103] 本实施方式的成型品由本实施方式的树脂组合物形成。另外,对于本实施方式的树脂组合物直接或进行造粒而得到的颗粒,通常进行注塑成型而制成成型品。

[0104] 即,本实施方式的成型品的一个优选例为注塑成型品。注塑成型品是指通过注塑成型进行成型而得到的成型品,通常,在模具内熔融树脂合流的部分形成脆弱部分(熔接部)。

[0105] 作为成型品的形状,没有特别限制,可以根据成型品的用途、目的而适当选择,例如可举出:板状、盘状、棒状、片状、膜状、圆筒状、环状、圆形状、椭圆形状、齿轮状、多边形形状、异形品、中空品、框状、箱状、面板状、帽状的形状等。本发明的成型品可以为部件,也可以为完成品。

[0106] <用途>

[0107] 本实施方式的树脂组合物及由树脂组合物形成的成型品例如可示例出装饰件卡扣(trim clip)、安全带构件、头枕导轨等汽车部件、建材部件、电气/电子部件、商业设备部件、日用杂货部件、以及冷冻食品、饮料等的容器、冰箱的衬垫等家电用品、软管卡箍、包装、捆扎带等。

[0108] 实施例

[0109] 以下,举出实施例对本发明更具体地进行说明。只要不脱离本发明的主旨,则以下的实施例中示出的材料、用量、比例、处理内容、处理步骤等可以适当变更。因此,本发明的范围不限于以下示出的具体例。

[0110] 在实施例中使用的测定设备等因停产等而难以获取的情况下,可以使用其它具有同等性能的设备进行测定。

[0111] 1.原料

[0112] 使用了以下的表1-1中示出的原料。

[0113] [表1-1]

[0114]

简称	详细情况
F20-03	聚缩醛树脂、MVR:7.7cm <sup>3</sup> /10min、三菱工程塑料株式会社制
F10-EW	聚缩醛树脂、MVR:3.4cm <sup>3</sup> /10min、三菱工程塑料株式会社制
A10-03	聚缩醛树脂、MVR:2.2cm <sup>3</sup> /10min、三菱工程塑料株式会社制
F30-03	聚缩醛树脂、MVR:23cm <sup>3</sup> /10min、三菱工程塑料株式会社制
M-910	Kane Ace M-910、株式会社钟化制、核壳弹性体
EXL-2600	PARALOID EXL-2600、Dow Chemical公司制、核壳弹性体
E-860A	Metablen E-860、三菱化学株式会社、核壳弹性体
M-732	Kane Ace M-732、株式会社钟化制、核壳弹性体

[0115] 上述MVR是按照ISO1133在温度190°C、负载2.16kg的条件下测得的熔体体积流动速率。

[0116] <弹性体的组成的分析>

[0117] 如下所述地分析了各核壳弹性体的组成(核与壳的合计的组成)。基于通过有机元素分析得到的各元素量计算出通过热分解GC/MS分析得到的核壳弹性体的各构成成分的存在比,作为组成比。进行了热分解GC/MS的测定。热分解GC/MS的装置构成及条件如下所述。

[0118] 装置构成

[0119] 加热炉:Frontier Laboratories公司制EGA/PY-3030D

[0120] GC:株式会社岛津制作所制GC-2030

[0121] MS:GCMS-QP2020 NX

[0122] 条件

[0123] Pyrolyzer 600°C

[0124] 柱:UA-5、0.25mmI.D.×30m×0.25μm

[0125] 温度条件:50°C(2分)⇒20°C/min⇒320°C(10min)

[0126] Flow:1.0mL/min.

[0127] Split:1:30

[0128] Inj/IF:200°C/300°C

[0129] 有机元素分析的装置及测定模式如下所述。

[0130] 装置:Elementar公司制vario EL cube

[0131] 测定模式:CHN模式及O模式

[0132] 单位为质量%。

[0133] 将结果示于下述表1-2。

[0134] [表1-2]

	M-910	EXL-2600	E-860A	M-732
MMA(甲基丙烯酸甲酯)	22	25	24	24
BA(丙烯酸苄酯)	1	ND	ND	ND
Bd(丁二烯)	76	74	71	69
St(苯乙烯)	1	1	5	7

[0136] <M-910的清洗品的制备>

[0137] 如下所述地制备了表2~表6中示出的M-910清洗品A~C。

[0138] 将100质量份的M910放入200质量份的纯水中,通过搅拌机搅拌了10分钟后,通过抽滤进行了固液分离。清洗品A将该操作重复了5次,清洗品B为3次,清洗品C为1次。通过60°C的真空干燥机使通过上述操作得到的固体干固,分别作为实施例中使用样品。

[0139] <核壳弹性体中的钾元素量>

[0140] 对于各实施例及比较例中使用的核壳弹性体中的钾元素量,使用RIGAKU公司制“ZSXminiII”进行了测定。

[0141] 单位以质量%表示。

[0142] N.D是指检测下限以下。

[0143] <核壳弹性体交联指数>

[0144] 对于各实施例及比较例中使用的各核壳弹性体,使用Bruker公司制Minispec mq20进行了T<sub>2</sub>弛豫时间的测定。测定以-40°C、0°C、23°C、80°C实施,得到了各个T<sub>2</sub>弛豫时间。

关于将测定温度作为X轴、将 $T_2$ 弛豫时间作为Y轴时得到的曲线图的近似直线,可以认为斜率越大,分子运动性越高,即限制分子的运动的交联结构越少,斜率越小,分子运动性越低,即限制分子的运动的交联结构越多,将上述近似直线的斜率的倒数作为交联指数。测定温度-40°C及0°C通过Solid echo法来假定,测定温度23°C及80°C通过Spin echo法来测定。

[0145]  $T_2$ 弛豫时间在以下的条件下进行了测定。

[0146] 观测频率:25MHz

[0147] 测定方法:Solid echo法/Spin echo法

[0148] 重复时间:4sec/4sec

[0149] 积分次数:16次/4次

[0150] 测定温度:-40°C、0°C/23°C、80°C

[0151] 2. 实施例1~9、比较例1~6

[0152] <树脂组合物(颗粒)的制造>

[0153] 使用川田制作所株式会社制超级搅拌机,将表2~表6中示出的各成分按照表2~表6中示出的比例(质量份)均匀地混合。使用螺杆直径30mm、螺杆长度760、模头喷嘴直径3.5mm的带排气孔的双螺杆挤出机(株式会社池贝制“PCM-30”)以料筒温度200°C、螺杆转速120rpm、喷出量10kg/小时对得到的混合物进行熔融剪切混合,制造了树脂组合物的颗粒。

[0154] <核壳弹性体的平均次级粒径(nm)>

[0155] 通过温度80°C的热风循环式干燥机对上述得到的颗粒进行了4小时的热处理。

[0156] 接下来,对于上述干燥后的颗粒,使用注塑成型机,将料筒温度设定为195°C,将模具温度设定为90°C,制作在中央具有熔接部的ASTM拉伸试验片(厚度3.2mm),按照ASTM D638进行拉伸试验,对熔接伸长率进行了测定。

[0157] 以与成型时的流动方向并行、且包含熔接部的方式用金刚石刀从该ASTM拉伸试验片切出扫描电子显微镜(SEM)观察用试验片。

[0158] 将四氧化钨蒸镀于得到的SEM观察用试验片的观察面后,使用扫描电子显微镜(SEM)获得了SEM图像。

[0159] 根据得到的SEM图像,将来自弹性体的岛状部的最大长度的平均值作为弹性体的平均次级粒径。

[0160] 注塑成型机使用了芝浦株式会社制EC-100S。

[0161] 使用MEIWAFOSSIS公司制“Osmium Coater”在8mA、60秒钟的条件下进行了四氧化钨的蒸镀。扫描电子显微镜使用Hitachi High-Tech公司制“扫描电子显微镜(SEM)S-4800”在加速电压:1kV、信号:LA100(U)、发射电流:6 $\mu$ A、探测电流:Normal的条件下获得了SEM图像。

[0162] <熔接伸长率>

[0163] 通过温度80°C的热风循环式干燥机对上述得到的颗粒进行了4小时的热处理。

[0164] 接下来,对于上述干燥后的颗粒,使用注塑成型机,将料筒温度设定为195°C,将模具温度设定为90°C,制作在中央具有熔接部的ASTM拉伸试验片(厚度1.6mm),按照ASTM D638进行拉伸试验,对熔接伸长率进行了测定。

[0165] 注塑成型机使用了芝浦机械株式会社制EC-100S。

[0166] 将结果示于下述表2~表6。单位以%表示。

[0167] <带缺口的夏比冲击强度(kJ/m<sup>2</sup>)>

[0168] 通过温度80°C的热风循环式干燥机对上述得到的颗粒进行了4小时的热处理。

[0169] 接着,以模具温度80°C、料筒温度190°C将上述干燥后的颗粒成型为4mm厚度的多用途试验片,然后,按照ISO179-1,使用东洋精机株式会社制造的开槽工具切出长度80mm×宽度10mm×厚度4mm的试验片,实施了前端半径 $r=0.25\text{mm}$ 的缺口加工。

[0170] 将结果示于表2~表6。单位以 $\text{kJ}/\text{m}^2$ 表示。

[0171] [表2]

	实施例1	比较例1	比较例2	比较例3
F20-03	80	80	80	80
F10-EW				
A10-03				
F30-03				
M-910				
M-910清洗品A	20			
M-910清洗品B				
M-910清洗品C				
EXL-2600		20		
E-860A			20	
M-732				20
喷出量(kg/hr)	10	10	10	10
转速(rpm)	120	120	120	120
核壳弹性体交联指数	0.26	0.21	0.11	0.24
核壳弹性体的平均次级粒径(nm)	110	220	200	300
核壳弹性体中的钾量(质量%)	0.02	ND	ND	0.01
熔接伸长率(%)	109	92	30	40
带缺口的夏比冲击强度( $\text{kJ}/\text{m}^2$ )	22	17	27	19

[0172] [表3]

[0173] [表3]

[0174]

	实施例1	实施例2	实施例3	比较例4
F20-03	80	80	80	80
F10-EW				
A10-03				
F30-03				
M-910				20
M-910清洗品A	20			
M-910清洗品B		20		
M-910清洗品C			20	
EXL-2600				
E-860A				
M-732				
喷出量(kg/hr)	10	10	10	10
转速(rpm)	120	120	120	120
核壳弹性体交联指数	0.26	0.26	0.26	0.26
核壳弹性体的平均次级粒径(nm)	110	110	110	110
核壳弹性体中的钾量(质量%)	0.02	0.03	0.04	0.07
熔接伸长率(%)	109	109	104	73
带缺口的夏比冲击强度(kJ/m <sup>2</sup> )	22	21	23	20

[0175] [表4]

[0176]

	实施例1	实施例4	实施例5	比较例5
F20-03	80			
F10-EW		80		
A10-03			80	
F30-03				80
M-910				
M-910清洗品A	20	20	20	20
M-910清洗品B				
M-910清洗品C				
EXL-2600				
E-860A				
M-732				
喷出量(kg/hr)	10	10	10	10
转速(rpm)	120	120	120	120
核壳弹性体交联指数	0.26	0.26	0.26	0.26
核壳弹性体的平均次级粒径(nm)	110	110	110	2000
核壳弹性体中的钾量(质量%)	0.02	0.02	0.02	0.02
熔接伸长率(%)	109	105	120	20
带缺口的夏比冲击强度(kJ/m <sup>2</sup> )	22	24	26	13

[0177] [表5]

[0178]

	实施例1	实施例6	实施例7
F20-03	80	75	70
F10-EW			
A10-03			
F30-03			
M-910			
M-910清洗品A	20	25	30
M-910清洗品B			
M-910清洗品C			
EXL-2600			
E-860A			
M-732			
喷出量(kg/hr)	10	10	10
转速(rpm)	120	120	120
核壳弹性体交联指数	0.26	0.26	0.26
核壳弹性体的平均次级粒径(nm)	110	110	110
核壳弹性体中的钾量(质量%)	0.02	0.02	0.02
熔接伸长率(%)	109	180	213
带缺口的夏比冲击强度(kJ/m <sup>2</sup> )	22	26	24

[0179] [表6]

	实施例1	实施例8	实施例9	比较例6
F20-03	80	80	80	80
F10-EW				
A10-03				
F30-03				
M-910				
M-910清洗品A	20	20	20	20
M-910清洗品B				
M-910清洗品C				
EXL-2600				
E-860A				
M-732				
喷出量(kg/hr)	10	10	10	10
转速(rpm)	120	250	100	70
核壳弹性体交联指数	0.26	0.26	0.26	0.26
核壳弹性体的平均次级粒径(nm)	110	110	110	500
核壳弹性体中的钾量(质量%)	0.02	0.02	0.02	0.02
熔接伸长率(%)	109	121	101	50
带缺口的夏比冲击强度(kJ/m <sup>2</sup> )	22	22	21	11

[0181] 根据上述结果可以明确,本实施方式的树脂组合物的熔接伸长率高,而且耐冲击性优异(实施例1~9)。

[0182] 相比之下,在核壳弹性体(B)的交联指数脱离0.24~0.30的范围的情况(比较例2)下,或者在虽然交联指数满足0.24~0.30的范围但平均次级粒径大于250nm的情况(比较例3)下,熔接伸长率低。另外,在交联指数稍高的比较例中,虽然熔接伸长率稍高,但夏比冲击强度差(比较例1)。

[0183] 另外,在即使核壳弹性体(B)的交联指数及平均次级粒径在本发明的范围内、但核壳弹性体(B)中的钾元素量为大于0质量%且0.05质量%以下的范围以外的情况(比较例4)下,熔接伸长率低。特别是根据实施例3与比较例4的比较可以明确,核壳弹性体(B)中的钾元素量以0.05质量%为界,熔接伸长率方面确认到显著的差异。

[0184] 另一方面,在即使核壳弹性体(B)的交联指数及钾元素量在本发明的范围内、但核壳弹性体(B)的平均次级粒径为本发明的范围以外的情况(比较例5)下,熔接伸长率及夏比冲击强度差。