



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111164155 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 15

(21) 申请号 201880048684.9
 (22) 申请日 2018.07.24
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111164155 A
 (43) 申请公布日 2020.05.15
 (30) 优先权数据
 2017-150443 2017.08.03 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.01.20
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2018/027686 2018.07.24
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/026688 JA 2019.02.07
 (73) 专利权人 菱环球聚甲醛株式会社
 地址 日本东京都

(72) 发明人 柳泽贤一
 (74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 11105
 专利代理师 王利波
 (51) Int.Cl.
 C08L 77/00 (2006.01)
 C08K 3/26 (2006.01)
 C08K 5/18 (2006.01)
 C08K 5/20 (2006.01)
 C08K 13/02 (2006.01)
 C08L 71/12 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 105694447 A, 2016.06.22
 CN 106867245 A, 2017.06.20
 CN 103194014 A, 2013.07.10
 审查员 陈辉

权利要求书1页 说明书14页

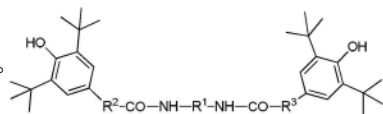
(54) 发明名称

树脂组合物及成型品

(57) 摘要

本发明提供长时间的耐热性、特别是冲击强度的保持率、拉伸标称应变的保持率优异的树脂组合物及成型品。本发明还提供满足这些保持率、且长时间置于高温下色调也不易发生变化的树脂组合物。所述树脂组合物相对于由聚苯醚树脂10~60质量份和聚酰胺树脂90~40质量份构成的树脂成分100质量份包含：相容剂0.01~1.0质量份、式(1)所示的酚系抗氧化剂0.01~1.0质量份、磷系抗氧化剂0.01~1.0质量份及胺系抗氧化剂0.01~1.0质量份，且式(1)所示的酚系抗氧化剂/磷系抗氧化剂/胺系抗氧化剂的质量比率为1/0.1~

2.0/0.1~2.0。



CN 111164155 B

1. 一种树脂组合物,其相对于由聚苯醚树脂10~60质量份和聚酰胺树脂90~40质量份构成的树脂成分100质量份包含:

相容剂0.01~1.0质量份、

式(1)所示的酚系抗氧化剂0.01~1.0质量份、

磷系抗氧化剂0.01~1.0质量份、

胺系抗氧化剂0.01~1.0质量份、以及

水滑石0.001~0.5质量份,

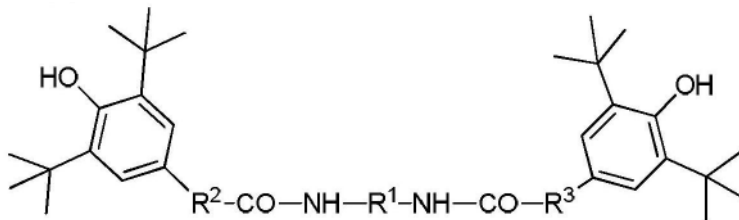
而且,

式(1)所示的酚系抗氧化剂/磷系抗氧化剂/胺系抗氧化剂的质量比率为1/0.1~2.0/0.1~2.0,

所述树脂组合物中的由聚苯醚树脂和聚酰胺树脂构成的树脂成分为组合物的85质量%以上,

所述树脂组合物不包含含铜化合物,或者以低于组合物的0.0001质量%的比例包含含铜化合物,

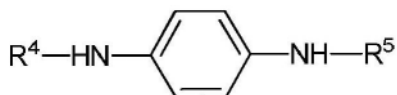
式(1)



式(1)中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地为2价的连接基团。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述胺系抗氧化剂以式(2)表示,

式(2)



式(2)中, R^4 及 R^5 分别独立地为烃基。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,成型为ISO3167:93中规定的哑铃型多功能试验片A型、并在120℃下进行3000小时处理时,拉伸标称应变保持率为30%以上。

4. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,成型为ISO3167:93中规定的哑铃型多功能试验片A型、并在120℃下进行3000小时处理时,基于ISO179的夏比冲击强度的保持率为50%以上。

5. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,成型为ISO3167:93中规定的哑铃型多功能试验片A型、并在120℃下进行3000小时处理时,色调变化(ΔE)为10以下。

6. 一种成型品,其是由权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物成型而成的。

7. 根据权利要求6所述的成型品,其为连接器罩。

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。

背景技术

[0002] 聚苯醚树脂已知是透过性、机械特性、耐热性、尺寸稳定性、非吸水性及电特性优异的工程塑料,但耐冲击性差。因此,为了发挥其优点且弥补缺点,大多数情况下将聚苯醚与其它聚合物混合使用。作为其它聚合物,例如可列举出:苯乙烯类树脂。

[0003] 然而,由聚苯醚树脂和苯乙烯类树脂构成的组合物在高温气体氛围下使用时耐热性不足,因此强烈地期望进行改进。

[0004] 基于上述情况,专利文献1公开了一种树脂组合物,其包含:(A)聚苯醚树脂20~80质量份、(B)聚酰胺80~20质量份、(C)相容剂0.1~10质量份、(D)N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)0.05~3质量份、以及(E)四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯0.05~3质量份。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平07-026136号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 另外,近些年,对于包含聚苯醚树脂及聚酰胺树脂的树脂组合物,趋于进一步要求保持在高温气体氛围下长时间使用时的耐热性、特别是冲击强度、拉伸标称应变(nominal tensile strain)等性能。此外,有时还要求可在这样严苛的条件下使用、且色调不易发生变化的树脂组合物。

[0010] 本发明是为了解决上述课题而完成的,其目的在于提供一种树脂组合物及成型品,所述树脂组合物能够提供长时间的耐热性、特别是冲击强度的保持率、拉伸标称应变的保持率优异的成型品。进而,本发明的目的还在于提供满足上述性能、且长时间置于高温下色调也不易发生变化的树脂组合物。

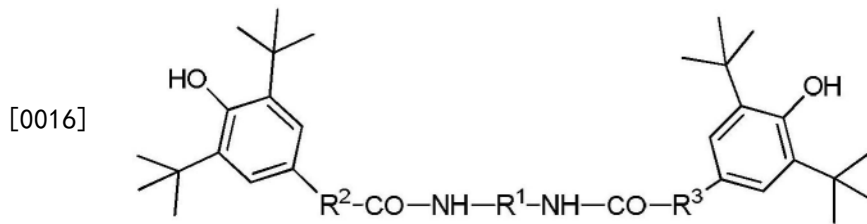
[0011] 用于解决课题的方法

[0012] 基于上述课题,本发明人进行了研究,结果发现,通过在由聚苯醚树脂和聚酰胺树脂构成的树脂成分中以给定比率共混具有特定结构的酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂及胺系抗氧化剂,可以解决上述课题。具体而言,通过下述方式<1>、优选通过<2>~<9>解决了上述课题。

[0013] <1>一种树脂组合物,其相对于由聚苯醚树脂10~60质量份和聚酰胺树脂90~40质量份构成的树脂成分100质量份包含:相容剂0.01~1.0质量份、式(1)所示的酚系抗氧化剂0.01~1.0质量份、磷系抗氧化剂0.01~1.0质量份及胺系抗氧化剂0.01~1.0质量份,且式(1)所示的酚系抗氧化剂/磷系抗氧化剂/胺系抗氧化剂的质量比率为1/0.1~2.0/0.1~2.0,

[0014] 式(1)

[0015] [化学式1]



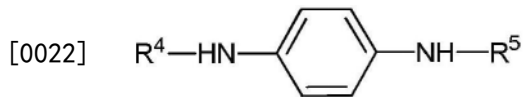
[0017] 式(1)中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地为2价的连接基团。

[0018] <2>根据<1>所述的树脂组合物,其中,相对于树脂成分100质量份,以0.001~0.5质量份的比例进一步包含水滑石

[0019] <3>根据<1>或<2>所述的树脂组合物,其中,所述胺系抗氧化剂以式(2)表示,

[0020] 式(2)

[0021] [化学式2]



[0023] 式(2)中, R^4 及 R^5 分别独立地为烃基。

[0024] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物不包含含铜化合物,或者以低于组合物的0.0001质量%的比例包含含铜化合物。

[0025] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的树脂组合物,其中,成型为ISO3167:93中规定的哑铃型多功能试验片A型、并在120℃下进行3000小时处理时,拉伸标称应变保持率为30%以上。

[0026] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的树脂组合物,其中,成型为ISO3167:93中规定的哑铃型多功能试验片A型、并在120℃下进行3000小时处理时,基于ISO179的夏比冲击强度的保持率为50%以上。

[0027] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的树脂组合物,其中,成型为ISO3167:93中规定的哑铃型多功能试验片A型、并在120℃下进行3000小时处理时,色调变化(ΔE)为10以下。

[0028] <8>一种成型品,其是由<1>~<7>中任一项所述的树脂组合物成型而成的。

[0029] <9>根据<8>所述的成型品,其为连接器罩。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据本发明,可以提供能够提供长时间的耐热性、特别是冲击强度的保持率、拉伸标称应变的保持率优异的成型品的树脂组合物、以及成型品。另外,可以提供满足上述性能且长时间置于高温下色调也不易发生变化的树脂组合物。

具体实施方式

[0032] 以下对本发明的内容进行详细说明。需要说明的是,在本说明书中,“~”以包含其前后所记载的数值作为下限值及上限值的意思来使用。

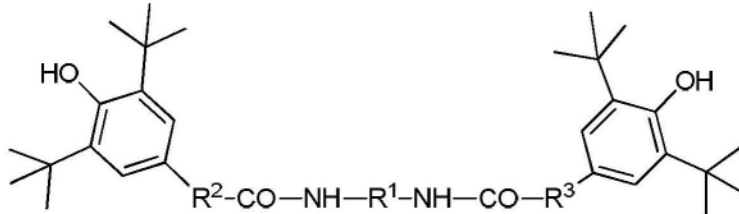
[0033] 本发明的树脂组合物的特征在于,相对于由聚苯醚树脂10~60质量份和聚酰胺树脂90~40质量份构成的树脂成分100质量份,包含:相容剂0.01~1.0质量份、式(1)所示的

酚系抗氧剂0.01~1.0质量份、磷系抗氧剂0.01~1.0质量份及胺系抗氧剂0.01~1.0质量份,且式(1)所示的酚系抗氧剂/磷系抗氧剂/胺系抗氧剂的质量比率为1/0.1~2.0/0.1~2.0。

[0034] 式(1)

[0035] [化学式3]

[0036]



[0037] 式(1)中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地为2价的连接基团。

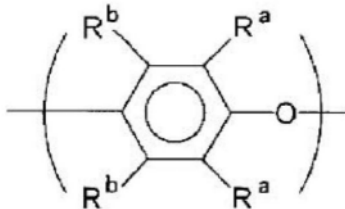
[0038] 通过设为这样的构成,可以得到能够提供即使长时间在高温气体氛围下使用拉伸标称应变保持率也高、且夏比冲击强度保持率也高的成型品的树脂组合物。特别是在不配合含铜化合物也能够实现这些性能的方面价值很高。即,由于不配合含铜化合物也能够实现这些性能,因此能够制成即使长时间在高温下加热色调变化也小的树脂组合物。

[0039] <聚苯醚树脂>

[0040] 本发明的树脂组合物中使用的聚苯醚树脂是主链具有下述式所示的结构单元的聚合物,可以是均聚物或共聚物中的任一种。

[0041] [化学式4]

[0042]



[0043] (式中,2个 R^a 分别独立地表示氢原子、卤原子、伯烷基或仲烷基、芳基、氨基烷基、卤代烷基、炔氧基、或卤代炔氧基,2个 R^b 分别独立地表示氢原子、卤原子、伯烷基或仲烷基、芳基、卤代烷基、炔氧基、或卤代炔氧基。其中,2个 R^a 不同时为氢原子。)

[0044] 作为 R^a 及 R^b ,优选为氢原子、伯烷基或仲烷基、芳基。作为伯烷基的适合的例子,可列举出:甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异戊基、2-甲基丁基、2,3-二甲基丁基、2-、3-或4-甲基戊基或庚基。作为仲烷基的适合的例子,例如可列举出:异丙基、仲丁基或1-乙基丙基。特别是, R^a 优选为碳原子数1~4的伯烷基或仲烷基、或苯基。 R^b 优选为氢原子。

[0045] 作为适合的聚苯醚树脂的均聚物,例如可列举出:聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)、聚(2,6-二乙基-1,4-苯醚)、聚(2,6-二丙基-1,4-苯醚)、聚(2-乙基-6-甲基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-丙基-1,4-苯醚)等2,6-二烷基苯醚的聚合物。作为共聚物,可列举出:2,6-二甲基苯酚/2,3,6-三甲基苯酚共聚物、2,6-二甲基苯酚/2,3,6-三乙基苯酚共聚物、2,6-二乙基苯酚/2,3,6-三甲基苯酚共聚物、2,6-二丙基苯酚/2,3,6-三甲基苯酚共聚物等2,6-二烷基苯酚/2,3,6-三烷基苯酚共聚物、使苯乙烯接枝聚合于聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)而得到的接枝共聚物、使苯乙烯接枝聚合于2,6-二甲基苯酚/2,3,6-三甲基苯酚共聚物而得到的接枝共聚物等。

[0046] 作为本发明中的聚苯醚树脂,特别优选为聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)、2,6-二甲基苯酚/2,3,6-三甲基苯酚无规共聚物。另外,还可以优选使用如日本特开2005-344065号公报中记载的那样限定了末端基数和铜含有率的聚苯醚树脂。

[0047] 聚苯醚树脂在氯仿中测得的30℃下的特性粘度优选为0.2~0.8dl/g,更优选为0.3~0.6dl/g。通过将特性粘度设为0.2dl/g以上,具有树脂组合物的机械强度进一步提高的倾向,通过设为0.8dl/g以下,具有流动性进一步提高而使成型加工变得更容易的倾向。另外,还可以组合使用特性粘度不同的两种以上的聚苯醚树脂并设为该特性粘度的范围。

[0048] 本发明中使用的聚苯醚树脂的制造方法没有特别限定,可以依据公知的方法,例如采用在胺铜催化剂的存在下使2,6-二甲基苯酚等单体氧化聚合的方法,此时,可以通过选择反应条件将特性粘度控制为希望的范围。特性粘度的控制可以通过选择聚合温度、聚合时间、催化剂量等条件来实现。

[0049] 本发明的树脂组合物优选在组合物中以10质量%以上的比例包含聚苯醚树脂,更优选以15质量%以上的比例包含,可以为18质量%以上、22质量%以上。对于上限,例如优选为60质量%以下,可以为57质量%以下、50质量%以下、40质量%以下。

[0050] 在本发明中,聚苯醚树脂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。在包含2种以上时,总量优选为上述范围。

[0051] <聚酰胺树脂>

[0052] 本发明中使用的聚酰胺树脂是在其分子中具有酰胺基(-CONH-)且能够加热熔融的聚酰胺聚合物。

[0053] 聚酰胺树脂的种类没有特别限定,可以使用公知的聚酰胺树脂。作为具体例,可列举出:聚酰胺4(PA4)、聚酰胺6(PA6)、聚酰胺11(PA11)、聚酰胺12(PA12)、聚酰胺46(PA46)、聚酰胺66(PA66)、聚酰胺6,66、聚酰胺610(PA610)、聚酰胺612(PA612)、聚对苯二甲酰己二胺(聚酰胺6T)、聚间苯二甲酰己二胺(聚酰胺6I)、聚己二酰间苯二甲胺(聚酰胺MXD6)、聚癸二酰间苯二甲胺(聚酰胺MXD10)、己二酰间苯二甲胺/己二酰对苯二甲胺混合物(聚酰胺MP6)、癸二酰间苯二甲胺/癸二酰对苯二甲胺混合物(聚酰胺MP10)、聚癸二酰对苯二甲胺(聚酰胺PXD10)、聚间苯二甲基十二酰胺、聚酰胺9T、聚酰胺9MT等。

[0054] 在本发明中,可以将这些聚酰胺均聚物或共聚物各自单独使用或以混合物的形式使用。

[0055] 在上述的聚酰胺树脂当中,优选为脂肪族聚酰胺树脂,更优选为聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺6,66,进一步优选为聚酰胺6及聚酰胺66,更优选为聚酰胺66。

[0056] 这里的聚酰胺6是由来自 ϵ -己内酰胺的结构单元形成的聚酰胺树脂,在不脱离本发明主旨的范围(例如,5摩尔%以下、进而3摩尔%以下、特别是1摩尔%以下)内,还可以包含来自其它原料单体的结构单元。对于聚酰胺66等其它聚酰胺树脂也是同样的。

[0057] 本发明的树脂组合物优选在组合物中以40质量%以上的比例包含聚酰胺树脂,更优选以43质量%以上的比例包含,可以为50质量%以上、60质量%以上。对于上限,例如可以为90质量%以下,85质量%以下、82质量%以下、78质量%以下。

[0058] 在本发明中,聚酰胺树脂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。在包含2种以上时,总量优选为上述范围。

[0059] <聚苯醚树脂与聚酰胺树脂的共混比>

[0060] 本发明的树脂组合物中的聚苯醚树脂与聚酰胺树脂的共混比为：相对于聚苯醚树脂10~60质量份，聚酰胺树脂为90~40质量份。对于上述共混比而言，优选相对于聚苯醚树脂15~55质量份为聚酰胺树脂85~45质量份，更优选相对于20~50质量份为80~50质量份，进一步优选相对于20~40质量份为80~60质量份，更进一步优选相对于20~30质量份为80~70质量份。聚苯醚树脂和聚酰胺树脂的总计为100质量份。

[0061] 在本发明的树脂组合物包含两种以上的聚苯醚树脂和/或聚酰胺树脂的情况下，优选各树脂的总量满足上述共混比。

[0062] <树脂成分和其它树脂>

[0063] 本发明的树脂组合物优选包含组合物的80质量%以上的由聚苯醚树脂和聚酰胺树脂构成的树脂成分，更优选包含85质量%以上，进一步优选包含90质量%以上，更优选包含95质量%以上。作为上限值，优选为99.6质量%以下。

[0064] 本发明的树脂组合物可以包含除聚苯醚树脂和聚酰胺树脂以外的其它树脂。

[0065] 作为其它树脂，例如可列举出：苯乙烯类树脂、聚酯树脂、聚苯硫醚树脂、液晶聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚缩醛树脂、聚丙烯腈树脂、丙烯酸树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等烯炔类树脂等热塑性树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、有机硅树脂等热固性树脂等。这些热塑性树脂及热固性树脂可以组合使用两种以上。

[0066] 在本发明中，还可以制成实质上不包含除聚苯醚树脂和聚酰胺树脂以外的树脂的构成。实质上不包含是指：其它树脂为本发明的树脂组合物中包含的树脂成分的1质量%以下。

[0067] <相容剂>

[0068] 本发明的树脂组合物包含聚苯醚树脂和聚酰胺树脂的相容剂。作为相容剂，可优选列举出不饱和酸、不饱和酸酐及它们的衍生物。

[0069] 作为相容剂，可优选列举出：马来酸、衣康酸、氯代马来酸、柠康酸、丁烯基琥珀酸、四氢邻苯二甲酸及它们的酸酐、以及马来酰亚胺、马来酸单甲酯、马来酸二甲酯、以及它们的酰卤、酰胺、酰亚胺、碳原子数1~20的烷基或二醇的酯，更优选为马来酸、马来酸酐。

[0070] 在本发明的树脂组合物包含相容剂的情况下，相对于树脂成分100质量份，相容剂的含量优选为0.01~1.0质量份，更优选为0.03~1.0质量份，进一步优选为0.05~0.8质量份，更优选为0.1~0.7质量份。

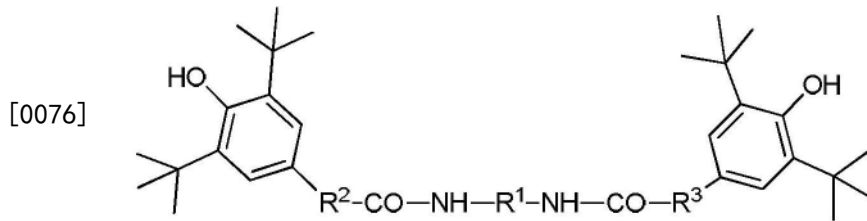
[0071] 相容剂可以仅使用1种，也可以组合使用2种以上。在2种以上的情况下，总量优选为上述范围。

[0072] <酚系抗氧化剂>

[0073] 本发明的树脂组合物包含式(1)所示的酚系抗氧化剂。由于式(1)所示的化合物含有酰胺基，因此对聚酰胺树脂的相容性及在聚酰胺树脂中的分散性提高，可以推测能够有效地发挥本发明的效果。

[0074] 式(1)

[0075] [化学式5]



[0077] 式(1)中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地为2价的连接基团。

[0078] R^1 优选为2价的烃基,更优选为亚烷基或亚芳基,进一步优选为亚烷基。亚烷基为直链或支链的亚烷基,优选为直链的亚烷基。亚烷基优选为以 $-(CH_2)_n-$ 表示的亚烷基。这里的n为1~10的整数,更优选为3~8的整数。

[0079] R^2 及 R^3 分别独立地优选为2价的烃基,更优选为亚烷基或亚芳基,进一步优选为亚烷基。亚烷基为直链或支链的亚烷基,优选为直链的亚烷基。亚烷基优选为以 $-(CH_2)_m-$ 表示的亚烷基。这里的m为1~10的整数,更优选为1~5的整数。另外, R^2 及 R^3 优选为相同的基团。

[0080] 式(1)所示的酚系抗氧化剂的分子量优选为400~1200,更优选为500~800。

[0081] 相对于树脂成分100质量份,本发明的树脂组合物中的式(1)所示的酚系抗氧化剂的含量为0.01~1.0质量份。上述含量的下限值优选为0.05质量份以上,更优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上。上述含量的上限值优选为0.8质量份以下,更优选为0.6质量份以下。

[0082] 式(1)所示的酚系抗氧化剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。在2种以上的情况下,总量优选为上述范围。

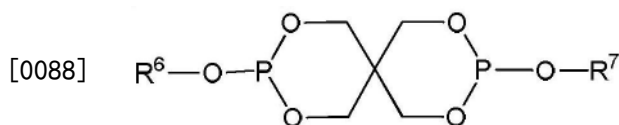
[0083] <磷系抗氧化剂>

[0084] 本发明的树脂组合物包含磷系抗氧化剂。作为磷系抗氧化剂,可示例出亚磷酸酯及磷酸酯,更优选为亚磷酸酯。作为它们的具体例,可以参照日本特开2012-179911号公报第0043~0056段的记载,这些内容引入本说明书中。

[0085] 本发明中特别优选下述式(3)所示的磷系抗氧化剂。

[0086] 式(3)

[0087] [化学式6]



[0089] 式(3)中, R^6 及 R^7 分别独立地为烃基。

[0090] R^6 及 R^7 优选为芳基,更优选为苯基。芳基任选具有取代基。作为取代基,可示例出烷基,优选为烷基。上述取代基还可以任选具有烃基等取代基。

[0091] 式(3)所示的化合物的分子量优选为400~1200,更优选为500~800。

[0092] 相对于树脂成分100质量份,本发明的树脂组合物中的磷系抗氧化剂的含量为0.01~1.0质量份。上述含量的下限值优选为0.05质量份以上,更优选为0.08质量份以上,进一步优选为0.15质量份以上。上述含量的上限值优选为0.8质量份以下,更优选为0.7质量份以下。

[0093] 磷系抗氧化剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。在2种以上的情况下,总量优选为上述范围。

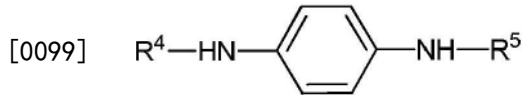
[0094] <胺系抗氧化剂>

[0095] 本发明的树脂组合物包含胺系抗氧化剂。作为胺系抗氧化剂,可列举出:N,N-二苯基乙二胺、N,N-二苯基乙脒、N,N-二苯基甲脒、N-苯基哌啶、二苄基乙二胺、三乙醇胺、吩噻嗪、N,N'-二仲丁基对苯二胺、4,4'-四甲基二氨基二苯基甲烷、P,P'-二辛基二苯基胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺、苯基- α -萘基胺、苯基- β -萘基胺、4,4'-双(4- α , α -二甲基苄基)二苯基胺等胺类及其衍生物、胺与醛的反应产物、胺与酮的反应产物等。

[0096] 本发明中特别优选下述式(2)所示的胺系抗氧化剂。

[0097] 式(2)

[0098] [化学式7]



[0100] 式(2)中, R^4 及 R^5 分别独立地为烷基。

[0101] R^4 及 R^5 优选为烷基或芳基,更优选 R^4 及 R^5 中的至少一者为芳基。烷基及芳基任选具有取代基。芳基可示例出苯基及萘基。

[0102] 式(2)所示的化合物的分子量优选为400~1200,更优选为500~800。

[0103] 式(2)所示的化合物中有2个位置是作为活性部位的胺,可以认为能够有效地发挥本发明的效果。

[0104] 相对于树脂成分100质量份,本发明的树脂组合物中的胺系抗氧化剂的含量为0.01~1.0质量份。上述含量的下限值优选为0.05质量份以上,更优选为0.08质量份以上,进一步优选为0.15质量份以上。上述含量的上限值优选为0.8质量份以下,更优选为0.7质量份以下。

[0105] 胺系抗氧化剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。在2种以上的情况下,总量优选为上述范围。

[0106] <抗氧化剂的共混比>

[0107] 本发明的树脂组合物中,式(1)所示的酚系抗氧化剂/磷系抗氧化剂/胺系抗氧化剂的质量比率为1/0.1~2.0/0.1~2.0。通过以这样的共混比进行共混,可以制成能够提供长时间的耐热性、特别是拉伸标称应变的保持率、夏比冲击强度的保持率优异的成型品的树脂组合物。进而,可以制成满足上述性能、并且长时间置于高温下色调也不易发生变化的树脂组合物。

[0108] 式(1)所示的酚系抗氧化剂/磷系抗氧化剂/胺系抗氧化剂的质量比率优选为1/0.2~1.8/0.2~1.8,更优选为1/0.3~1.7/0.3~1.7,进一步优选为1/0.4~1.6/0.4~1.6。

[0109] 本发明的树脂组合物中,式(1)所示的酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂及胺系抗氧化剂的总计优选占组合物的0.3~2.0质量%,更优选占0.4~1.5质量%。

[0110] <水滑石>

[0111] 本发明的树脂组合物可以包含水滑石。通过包含水滑石,具有长时间置于高温下时的夏比冲击强度的保持率进一步提高的倾向。

[0112] 水滑石的种类没有特别限制。水滑石可以是天然物、合成物中的任一种。例如可以示例出: $Mg_3ZnAl_2(OH)_{12}CO_3 \cdot wH_2O$ (w 表示正数)、 $Mg_xAl_y(OH)_{2x+3y-2}CO_3 \cdot wH_2O$ (其中, x 表示1~10, y 表示1~10, w 表示正数)、 $Mg_xAl_y(OH)_{2x+3y-2}CO_3$ (其中, x 表示1~10, y 表示1~10)。

[0113] 相对于树脂成分100质量份,本发明的树脂组合物中的水滑石的含量优选为0.001~0.5质量份。上述含量的下限值优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.08质量份以上。上述含量的上限值优选为0.4质量份以下。

[0114] 水滑石可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。在2种以上的情况下,总量优选为上述范围。

[0115] <其它添加剂>

[0116] 本发明的树脂组合物可以包含除上述以外的其它成分。

[0117] 具体而言,本发明的树脂组合物还可以包含染料颜料、脱模剂、成核剂、抗冲击改性剂、增塑剂、流动性改进剂等。在含有这些成分的情况下,其含量总计优选为树脂组合物的0.01~5质量%的范围。

[0118] 另外,本发明的树脂组合物还可以为不包含含铜化合物、或以低于组合物的0.0001质量%的比例包含含铜化合物的构成。在本发明中,即使实质上不包含含铜化合物、且长时间在高温下加热,也可以较高地保持拉伸标称应变保持率,能够较高地保持夏比冲击强度的保持率。由于配合含铜化合物长时间在高温下使用时容易发生变色,因此本发明能够有效地用于希望避免变色的用途。

[0119] <树脂组合物的特性>

[0120] 本发明的树脂组合物可以特别满足以下的特性。

[0121] 具体而言,例如,可以制成在成型为ISO3167:93中规定的哑铃型多功能试验片A型、并在120℃下进行3000小时处理时拉伸标称应变保持率为30%以上(进而为35%以上,作为上限,例如为70%以下、进而为55%以下)的树脂组合物。

[0122] 另外,本发明的树脂组合物可以制成在成型为ISO3167:93中规定的哑铃型多功能试验片A型、并在120℃下进行3000小时处理时基于ISO179的夏比冲击强度的保持率为50%以上(进而为60%以上,作为上限,例如为85%以下、进而为75%以下)的树脂组合物。

[0123] 本发明的树脂组合物还可以制成在成型为ISO3167:93中规定的哑铃型多功能试验片A型、并在120℃下进行3000小时处理时色调变化(ΔE)为10以下(进而为9以下,作为下限值,例如为4以上、进而为5以上)的树脂组合物。

[0124] <树脂组合物的用途>

[0125] 本发明的树脂组合物可以广泛地用于聚苯醚树脂、特别是聚苯醚树脂与聚酰胺树脂的共混物所通常使用的用途。

[0126] 例如可列举出:汽车外装/外板部件、汽车内装部件、汽车发动机舱部件。具体而言,适于保险杠、挡泥板、门板、装饰条、标志、发动机盖、轮罩、顶板、扰流板、发动机罩等外装/外板部件、发动机舱部件、仪表板、控制台装饰条等内装部件等。

[0127] 另外,还可以用作各种计算机及其外围设备、其它OA设备、电视机、录像机、各种光盘播放器等的机柜、底座、冰箱、空调、液晶投影仪等。

[0128] 另外,可以用作包覆于金属导体或光纤而得到的电线/电缆的包覆材料、固体甲醇电池用燃料外壳、二次电池电池槽、燃料电池水管、冷水罐、锅炉外壳、喷墨打印机的油墨外围部件/构件及底座、以及水管、接头等成型体、将片/膜拉伸而得到的锂离子电池用隔板。

[0129] 本发明的树脂组合物的优选用途的一个例子为连接器罩。近年来,在各种机器中,为了用颜色使布线等更容易区分,对连接器罩进行着色的情况增多。因此,除了在高温下长

时间使用时拉伸标称应变的保持率、夏比冲击强度的保持率高以外,还要求色调的变化小。从上述观点出发,本发明的树脂组合物适于连接器罩。

[0130] 本发明的树脂组合物的优选用途的另一个例子为发动机舱内的接线箱。本发明的树脂组合物在高温下长时间使用时拉伸标称应变的保持率、夏比冲击强度的保持率也高,因此适于上述用途。

[0131] <成型品>

[0132] 本发明的成型品由本发明的树脂组合物形成。作为成型品,可示例出上述树脂组合物的用途,优选为连接器罩。

[0133] 本发明的成型品可以通过以往公知的各种方法、例如注射成型、挤出成型(片、膜)、中空成型进行成型而得到。

[0134] 实施例

[0135] 以下,列举实施例对本发明进一步具体地进行说明。以下的实施例所示的材料、用量、比例、处理内容、处理步骤等只要不脱离本发明的主旨,就可以适当变更。因此,本发明的范围并不限定于以下所示的具体例。

[0136] <原料>

[0137] (A) 聚苯醚树脂

[0138] A-1: 聚苯醚树脂:PX100L、Polyxylenol Singapore Pte.Ltd.公司制造

[0139] (B) 聚酰胺树脂

[0140] B-1: 聚酰胺66、27AE1K、Solvay Japan公司制造

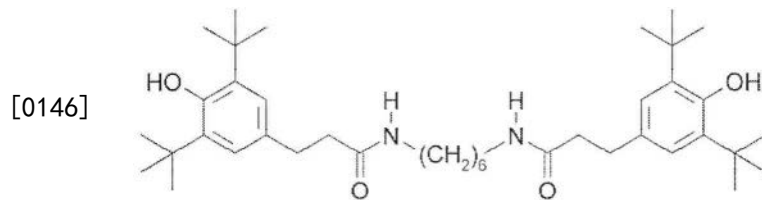
[0141] (C) 相容剂

[0142] C-1: 马来酸酐、日本触媒株式会社制造

[0143] (D) 酚系抗氧化剂

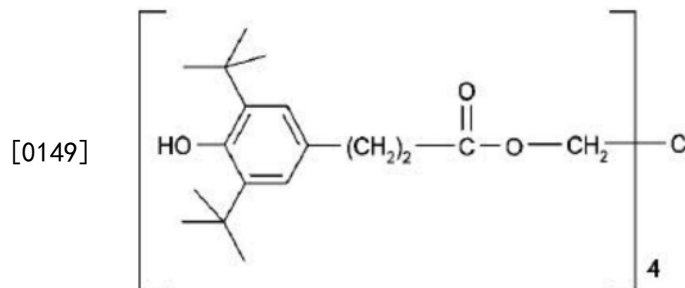
[0144] D-1: Irganox 1098、BASF公司制造

[0145] [化学式8]



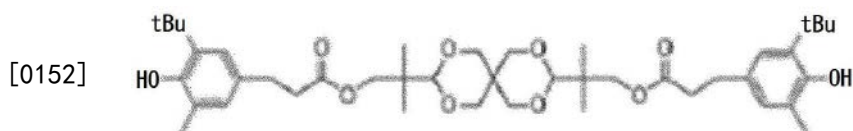
[0147] D-2: Irganox 1010、BASF公司制造

[0148] [化学式9]



[0150] D-3: A080、ADEKA公司制造

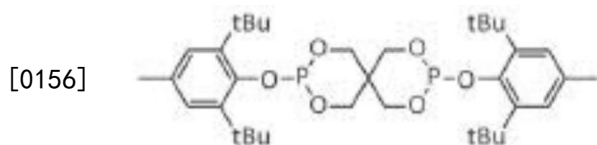
[0151] [化学式10]



[0153] (E) 磷系抗氧化剂

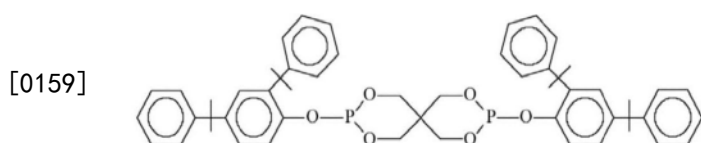
[0154] E-1: PEP-36、ADEKA公司制造

[0155] [化学式11]



[0157] E-2: Doverphos S-9228、Dover Chemical Corporation公司制造

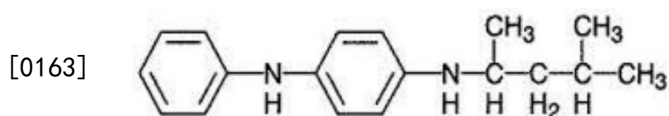
[0158] [化学式12]



[0160] (F) 胺系抗氧化剂

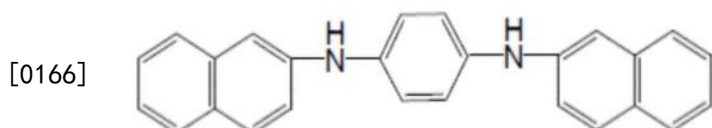
[0161] F-1: NOCRAC 6C、大内新兴化学工业株式会社制造

[0162] [化学式13]



[0164] F-2: NOCRAC White、大内新兴化学工业株式会社制造

[0165] [化学式14]



[0167] (G) 水滑石、协和化学工业株式会社制造

[0168] G-1: DHT-4A-2

[0169] (H) 铜系稳定剂、三菱工程塑料株式会社制造

[0170] H-1: NHP、KI/CuCl/St-Ca

[0171] 实施例1~7、比较例1~5

[0172] 按照下述表1或表2所示的比例(质量基准)混合各成分,使用双螺杆挤出机(东芝机械株式会社制造、TEM18SS),以料筒温度280℃、螺杆转速350rpm进行熔融混炼,得到了树脂组合物(粒料)。

[0173] 使用得到的树脂组合物(粒料)进行了下述评价。将结果示于表1。

[0174] <拉伸标称应变的保持率>

[0175] 使用注射成型机(东芝机械株式会社制造、EC75SX),以料筒温度280℃、模具温度70℃将得到的树脂组合物(粒料)成型为ISO 3167:93中规定的哑铃型多功能试验片A型。按照ISO 527,使用拉伸试验机(株式会社东洋精机制作所制造、Strograph AP2)以拉伸速度

50mm/秒对得到的试验片测定了拉伸标称应变。

[0176] 将剩余的试验片投入120℃的热风干燥机中,放置3000小时。经过3000小时后,从干燥机中取出试验片,利用与上述相同的方法进行拉伸标称应变的测定,根据热处理前后的拉伸标称应变计算出拉伸标称应变的保持率。

[0177] 拉伸标称应变的保持率用(热处理后的拉伸标称应变/热处理前的拉伸标称应变)×100(单位:%)表示。

[0178] <夏比冲击强度的保持率>

[0179] 使用注射成型机(东芝机械株式会社制造、EC75SX),以料筒温度280℃、模具温度70℃将得到的树脂组合物(粒料)成型为ISO 3167:93中规定的哑铃型多功能试验片A型。对于得到的试验片,使用切口工具(株式会社东洋精机制作所制造、A-4)将两端切断,在中央形成切口。按照ISO 179,使用夏比冲击试验机(株式会社东洋精机制作所制造、DG-CB)用2J锤测定了夏比冲击强度。

[0180] 将剩余的试验片投入120℃的热风干燥机中,放置3000小时。经过3000小时后,从干燥机中取出试验片,利用与上述相同的方法进行夏比冲击强度的测定,根据热处理前后的夏比冲击强度计算出夏比冲击强度的保持率。

[0181] 夏比冲击强度的保持率用(热处理后的夏比冲击强度/热处理前的夏比冲击强度)×100(单位:%)表示。

[0182] <色调(ΔE)>

[0183] 使用注射成型机(东芝机械株式会社制造、EC75SX),以料筒温度280℃、模具温度70℃将得到的树脂组合物(粒料)成型为ISO3167:93中规定的哑铃型多功能试验片A型。使用分光色差计(日本电色工业株式会社制造、SE6000)对得到的试验片测定了色调Lab。

[0184] 将剩余的试验片投入120℃的热风干燥机中,放置3000小时。经过3000小时后,从干燥机中取出试验片,利用与上述相同的方法进行色调Lab的测定,计算出热处理前后的色调变化ΔE。

[0185] 需要说明的是,将(热处理后的L、a、b) - (热处理前的L、a、b)设为ΔL、Δa、Δb时,以 $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ 来计算。

[0186]

[表1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
(A)聚苯醚树脂	A-1 25	25	25	25	25	25
(B)聚酰胺66	B-1 75	75	75	75	75	75
(C)相容剂	C-1 0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(D)酚系抗氧化剂	D-1 0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	D-2					
	D-3					
(E)磷系抗氧化剂	E-1 0.2	0.6		0.2	0.2	0.2
	E-2		0.2			
(F)胺系抗氧化剂	F-1 0.2	0.2	0.2	0.6		0.2
	F-2				0.2	
(G)水滑石	G-1 0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3
(H)铜系稳定剂	H-1					
(D)/(E)/(F)	1/0.5/0.5	1/1.5/0.5	1/0.5/0.5	1/0.5/1.5	1/0.5/0.5	1/0.5/0.5
120℃下2000小时后 拉伸标称应变的保持率	% 72	69	83	77	72	78
120℃下3000小时后 拉伸标称应变的保持率	% 49	48	39	48	39	45
120℃下2000小时后 夏比冲击强度的保持率	% 88	87	83	85	77	83
120℃下3000小时后 夏比冲击强度的保持率	% 65	67	65	70	65	70
120℃下2000小时后 色调(ΔE)	MPa 6.1	6.0	6.0	7.2	6.1	5.2
120℃下3000小时后 色调(ΔE)	MPa 7.7	7.9	7.9	8.8	7.4	6.3

[0187]

[表2]

		实施例 7	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
(A)聚苯醚树脂	A-1	25	25	25	25	25	25
(B)聚酰胺66	B-1	75	75	75	75	75	75
(C)相容剂	C-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(D)酚系抗氧化剂	D-1	0.4	0.2			0.4	0.4
	D-2			0.4			
	D-3				0.4		
(E)磷系抗氧化剂	E-1	0.2		0.2			0.2
	E-2						
(F)胺系抗氧化剂	F-1	0.2		0.2			
	F-2						
(G)水滑石	G-1			0.1		0.1	0.1
(H)铜系稳定剂	H-1		0.2				
(D)/(E)/(F)		1/0.5/0.5	1/0/0	1/0.5/0.5	1/0.5/0.5	1/0/0.5	1/0.5/0
120℃下2000小时后 拉伸标称应变的保持率	%	72	78	16	17	8	8
120℃下3000小时后 拉伸标称应变的保持率	%	40	44	10	9	7	6
120℃下2000小时后 夏比冲击强度的保持率	%	68	86	57	64	18	14
120℃下3000小时后 夏比冲击强度的保持率	%	55	67	15	23	7	6
120℃下2000小时后 色调(ΔE)	MPa	6.8	9.2	6.3	6.1	7.3	4.8
120℃下3000小时后 色调(ΔE)	MPa	8.4	12.8	7.7	7.1	8.8	6.3

[0188] 根据上述结果可知,本发明的树脂组合物即使长时间在高温下加热,拉伸标称应变保持率也高,夏比冲击强度的保持率也高(实施例1~7)。特别是从即使不配合含铜化合物也能够实现这些性能的观点考虑,价值很高。由于即使不配合含铜化合物也能够实现这些性能,因此能够制成长时间在高温下加热色调变化也小的树脂组合物,可以适用于进行着色的树脂部件。

[0189] 相比之下,在配合了铜系稳定剂来代替磷系抗氧剂及胺系抗氧剂的情况下,虽然即使长时间在高温下加热,拉伸标称应变保持率也高,夏比冲击强度的保持率也高,但色调的变化明显(比较例1)。

[0190] 另外,即使使用酚系抗氧剂,在比较例2及比较例3等使用了本发明范围以外的结构的酚系抗氧剂的情况下,长时间在高温下加热时的拉伸标称应变保持率低,夏比冲击强度的保持率也低。即,可知酚系抗氧剂的种类对本发明的效果有很大影响。

[0191] 另外,在虽然配合了本发明中限定的酚系抗氧剂及胺系抗氧剂、但未配合磷系抗氧剂的情况下(比较例4)、或者在虽然配合了本发明中限定的酚系抗氧剂及磷系抗氧剂、但未配合胺系抗氧剂的情况下(比较例5),长时间在高温下加热时的拉伸标称应变保持率低,夏比冲击强度的保持率也低。

[0192] 另外,通过配合水滑石,得到了夏比冲击强度的保持率更优异的成型品(实施例7与其它实施例的比较)。