

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02809448.4

[51] Int. Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

C08L 27/18 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1321157C

[22] 申请日 2002.5.2 [21] 申请号 02809448.4

[30] 优先权

[32] 2001.5.8 [33] JP [31] 137209/2001

[32] 2001.11.2 [33] JP [31] 337924/2001

[32] 2002.3.19 [33] JP [31] 76124/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/004399 2002.5.2

[87] 国际公布 WO2002/090440 日 2002.11.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.6

[73] 专利权人 三菱丽阳株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 本多总一郎 上野尚文 重光英之
大须贺正宏

[56] 参考文献

JP2000-327807A 2000.2.18

US - 6025441A 2000.2.15

JP11-279340A 1999.10.12

JP2000-290461A 2000.10.17

JP2000-297190A 2000.10.24

JP2000-290445A 2000.10.17

JP11-269360A 1999.10.5

审查员 孙丽芳

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟晶

权利要求书 3 页 说明书 55 页

[54] 发明名称

热塑性树脂用改性剂及使用其的热塑性树脂
的组合物

[57] 摘要

热塑性树脂用改性剂，其含有聚四氟乙烯(A)，和含 70 质量% 或其以上的以具有碳原子数为 1~4 的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯组成的结构单元的(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)，以及含有该改性剂的热塑性树脂组合物。

1. 热塑性树脂用改性剂，其含有聚四氟乙烯（A），以及（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B），其中，所述聚四氟乙烯（A）的含量为改性剂的 40~70 质量%，所含的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）含有具有碳原子数为 1~4 的烷基的甲基丙烯酸烷基酯和具有碳原子数为 1~4 的烷基的丙烯酸烷基酯的结构单元，并且这些结构单元的总含量占（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）的 70 质量% 或其以上。

2. 根据权利要求 1 所述的热塑性树脂用改性剂，其特征在于，（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）的重均分子量为 20,000~100,000。

3. 根据权利要求 2 所述的热塑性树脂用改性剂，其特征在于，（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）的重均分子量为 20,000~50,000。

4. 根据权利要求 1 所述的热塑性树脂用改性剂，其特征在于，所述（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）是由 50~90 质量% 的具有碳原子数为 1~4 的烷基的甲基丙烯酸烷基酯和 10~50 质量% 的具有碳原子数为 1~4 的烷基的丙烯酸烷基酯组成的共聚物，上述质量% 均是以 100 质量% 的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）为基准的情况下含量。

5. 根据权利要求 1 所述的热塑性树脂用改性剂，其特征在于，该改性剂是通过在分散了平均粒径为 0.05~1 μm 的聚四氟乙烯（A）的粒子的分散液中，使含有 70 质量% 或其以上的具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯的单体进行聚合，形成（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）后，对分散液中的固体成分进行凝固或喷雾干燥而得到，上述质量% 是以 100 质量% 的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）为基准的情况下含量。

6. 根据权利要求 1 所述的热塑性树脂用改性剂，其特征在于，该改性剂是通过在分散了聚四氟乙烯（A）的粒子的分散液中，使含有 70 质量% 或其以上的具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯的单体进行聚合，形成平均粒径为 0.05~0.15 μm 的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）粒子后，对分散液中的固体成分进行凝固或喷雾干燥而得到，

上述质量%是以 100 质量%的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）为基准的情况下含量。

7. 根据权利要求 1 所述的热塑性树脂用改性剂，其特征在于，该改性剂是通过在分散了聚四氟乙烯（A）的粒子的分散液中，使含有 70 质量%或其以上的具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯的单体进行聚合，形成经凝胶渗透色谱测定的重均分子量为 20,000~5,000,000 的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）粒子后，对分散液中的固体成分进行凝固或喷雾干燥而得到，上述质量%是以 100 质量%的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）为基准的情况下含量。

8. 根据权利要求 1 所述的热塑性树脂用改性剂，其特征在于，该改性剂是通过在分散了使含有 70 质量%或其以上的具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯的单体进行聚合得到的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）粒子的分散液中，混合分散了平均粒径为 0.05~1.0 μm 的聚四氟乙烯（A）的粒子的分散液，并对所得的分散液中的固体成分进行凝固或喷雾干燥而得到，上述质量%是以 100 质量%的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）为基准的情况下含量。

9. 根据权利要求 1 所述的热塑性树脂用改性剂，其特征在于，该改性剂是通过在分散了使含有 70 质量%或其以上的具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯的单体进行聚合得到的平均粒径为 0.05~0.15 μm 的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）粒子的分散液中，混合分散了的聚四氟乙烯（A）的粒子的分散液，并对所得的分散液中的固体成分进行凝固或喷雾干燥而得到，上述质量%是以 100 质量%的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）为基准的情况下含量。

10. 根据权利要求 1 所述的热塑性树脂用改性剂，其特征在于，该改性剂是通过在分散了使含有 70 质量%或其以上的具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯的单体进行聚合得到的经凝胶渗透色谱测定的重均分子量为 20,000~5,000,000 的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）粒子的分散液中，混合分散了平均粒径为 0.05~1.0 μm 的聚四氟乙烯（A）的粒子的分散液，并对所得的分散液中的固体成分进行凝固或

喷雾干燥而得到，上述质量%是以 100 质量%的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）为基准的情况下含量。

11. 热塑性树脂组合物，其特征在于，其中添加了权利要求 1 所述的改性剂，使得相对于 100 质量份的热塑性树脂（C），聚四氟乙烯（A）的含量为 0.001~20 质量份。

12. 热塑性树脂组合物，其特征在于，含有权利要求 1 所述的改性剂、热塑性树脂（C）、以及阻燃剂（D），其中，相对于 100 质量份的热塑性树脂（C），阻燃剂的含量为 2~150 质量份，添加了所述的改性剂，使得相对于 100 质量份的热塑性树脂（C），聚四氟乙烯（A）的含量为 0.001~20 质量份。

13. 热塑性树脂组合物，其特征在于，含有权利要求 1 所述的改性剂、热塑性树脂（C）、以及填料（E），其中，相对于 100 质量份的热塑性树脂（C），填料的含量为 2000 质量份或以下，添加了所述的改性剂，使得相对于 100 质量份的热塑性树脂（C），聚四氟乙烯（A）的含量为 0.001~20 质量份。

14. 模塑制品，其通过对权利要求 11 所述的热塑性树脂组合物进行注射模塑、挤出模塑或挤出吹塑模塑得到。

15. 模塑制品，其通过对权利要求 11 所述的热塑性树脂组合物进行注射发泡模塑或挤出发泡模塑得到。

热塑性树脂用改性剂及使用其的热塑性树脂的组合物 技术领域

本发明涉及由聚四氟乙烯（A）和（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）组成的热塑性树脂用改性剂，以及由该改性剂和热塑性树脂（C）组成的，并且可根据需要而在其中混合入阻燃剂（D）和填料（E）的热塑性树脂组合物。

技术背景

聚四氟乙烯由于其具有高结晶性所以分子间力很低，从而具有在受到很小的应力时就可以纤维化的特性，并且当其被混合到热塑性树脂中时，可提高材料的模塑加工性、机械性能等。因此，聚四氟乙烯通常也被用作热塑性树脂的添加剂。例如，特开平9-25420号公报公开了使用通过苯乙烯/丙烯腈共聚物进行胶囊包裹封装的聚四氟乙烯来以提高以聚氯乙烯树脂为代表的各种树脂的熔化速度的方法。

当聚四氟乙烯被用在阻燃化树脂组合物中时，其在树脂中的纤维化使得燃烧时火焰滴发生滴落从而具有抑制火势扩散的效果被众所周知。尤其是随着近年来对树脂材料的阻燃性的要求的提高，为了能够降低火灾的损失，对如计算机、打印机等的办公自动化设备以及电视、音响设备等的家用电气制品的外壳材料，对其阻燃性的要求十分强烈。并且，伴随着设备的轻量化、薄形化或形状的复杂化，就要求树脂材料具有更高的阻燃性。

并且，当聚四氟乙烯被用在热塑性树脂中时，由于其在树脂中的纤维化会增强树脂的熔融张力，从而具有在吹塑模塑时防止收缩产生、在注射模塑时防止喷射产生的效果，并且具有在发泡模塑时比重降低、在挤出模塑时改善外观、以及对含有填料的树脂组合物中的填料的分散性进行促进的效果。

然而，聚四氟乙烯与大多数的热塑性树脂的相溶性差，如果仅将聚四氟乙烯添加到树脂组合物中并只进行单纯的混合，则其很难均匀

地分散，容易生成凝结物。聚四氟乙烯的凝结物会引起模塑制品的外观不佳，此外，为了体现其阻燃性就需要增加其使用量，这容易会导致抗冲击性等机械性能的降低。出于此原因，就很需要出现一种技术，通过该技术能够很容易地将聚四氟乙烯均匀地分散在热塑性树脂组合物中，并且仅加入少量的聚四氟乙烯就可以提高材料的阻燃性。

曾尝试过通过使用聚四氟乙烯与有机聚合物的混合物，使聚四氟乙烯被良好地分散，并使热塑性树脂组合物的阻燃性也得到提高。例如，在特公平 5—8749 号公报中有如下记载：使用了将聚四氟乙烯分散液与芳香族乙烯聚合物分散液进行混合并且将混合物进行共凝固而得到粉体，若添加了该粉体可以提高其阻燃性。然而，在将聚四氟乙烯分散液与芳香族乙烯聚合物分散液进行共凝固时，当共凝固的温度太低时，用芳香族乙烯聚合物对聚四氟乙烯形成涂层就变得困难，形成了芳香族乙烯聚合物单独的微粉与聚四氟乙烯相互之间的自身粘着物的混合物，导致所得的粉体混合物的使用性和流动性变差，并且粉体在热塑性树脂中的分散性变得不充分。从而有可能在燃烧时的火焰滴的滴落防止的体现性上产生变动，并且还可能由于差的分散性而降低模塑制品的表面外观。

因此，在聚四氟乙烯分散液和芳香族乙烯聚合物分散液进行混和并进行共凝结来获得粉体的时，共凝结时的温度应当尽可能地接近水的沸点，因此，从操作安全性和产率考虑就不实际了。

此外，特开平 9—95583 中描述了在聚四氟乙烯分散液的存在下，对有机单体进行聚合得到的粉体的使用性很好。然而，这里没有对在聚四氟乙烯分散液的存在下聚合得到的有机聚合物粒子的粒径进行描述。实际上，采用这里具体所描述的技术，很明显的就是随着聚四氟乙烯的含量增加时，所得到的粉体的粒径变大，粉体的流动性也会被降低。即，聚四氟乙烯的含量增加的同时，粉体的使用性有降低的倾向。当这种粉体混合到热塑性树脂中时，会导致其在热塑性树脂组合物中的分散不良，这可能会对模塑制品的表面外观带来不良的影响。另外，在丙烯腈—苯乙烯聚合物的聚合结束时，要除去剩余的丙

烯腈单体和苯乙烯单体需要较高的费用，并且其在燃烧的过程中，还有可能从丙烯腈—苯乙烯聚合物中释放出有毒的氰化氢气体。

另外，在特许第 2942888 号公报中描述了一种获得粉体的方法，其在具有 5~30 个碳原子的（甲基）丙烯酸烷基酯构成的有机聚合物粒子分散液与聚四氟乙烯粒子分散液进行混合得到的分散液中，通过聚合乙烯单体，得到了聚四氟乙烯的分散性良好的粉体。然而，该方法是以改良在聚烯烃树脂中的聚四氟乙烯的分散性为目的，使用了由具有 5~30 个碳原子的（甲基）丙烯酸烷基酯制得的（甲基）丙烯酸烷基酯聚合物，但没有考虑聚四氟乙烯在除聚烯烃树脂以外的其它树脂中的分散性，特别没有考虑在工程塑料中的分散性。并且在其的分散性或粉体的长期保存稳定性中也有改良的余地。

另外，特开平 2000—63652 号公报中描述了（甲基）丙烯酸烷基酯聚合物和聚四氟乙烯显示出对热塑性树脂组合物的耐收缩性和阻燃性的提高。然而，在该方法中，（甲基）丙烯酸烷基酯聚合物和聚四氟乙烯各自的粉体与热塑性树脂在其熔融和混炼前进行混合，有可能导致聚四氟乙烯的分散性差并且影响其模塑制品的外观。

发明内容

本发明可用于解决上述提及的现有技术问题，并且本发明的目的之一是提供一种热塑性树脂用的改性剂，在将该改性剂添加到热塑性树脂中时的聚四氟乙烯的分散性得到提高，少量的添加也能够提高机械性能和阻燃性能等各种物理性能，并且本发明还提供使用了该改性剂的热塑性树脂组合物。

本发明者们通过对上述问题进行深入研究发现，使用了以具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯组成的结构单元占 70 质量% 或其以上的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物的含聚四氟乙烯的改性剂能够得到非常优异的效果，从而完成了本发明。

本发明涉及热塑性树脂用的改性剂，该改性剂含有聚四氟乙烯（A），以及（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B），所述聚四氟乙烯（A）的含量为改性剂的 40~70 质量%，所含的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）含有具有碳原子数为 1~4 的烷基的甲基丙烯酸

烷基酯和具有碳原子数为 1~4 的烷基的丙烯酸烷基酯的结构单元，并且这些结构单元的总含量占（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）的 70 质量% 或其以上。

此外，本发明还涉及热塑性树脂组合物，其通过向 100 质量份的热塑性树脂（C）中添加上述改性剂，使得聚四氟乙烯列（A）的含量为 0.001~20 质量份。另外还涉及含上述改性剂、热塑性树脂（C）和阻燃剂（D）的热塑性树脂组合物或者含有上述改性剂、热塑性树脂（C）和填料（E）的热塑性树脂组合物。

本发明中“（甲基）丙烯基”是指丙烯基和 / 或甲基丙烯基。
具体实施方式

在本发明的改性剂中使用的聚四氟乙烯（A）是经以聚四氟乙烯为主要成分的单体聚合得到。在不损害聚四氟乙烯的期望性能的范围内也可以与其它的单体进行共聚合。作为共聚成分可列举出如：含氟烯烃，如六氟丙烯、氯代三氟乙烯、氟代烷基乙烯、全氟烷基乙烯酯等；含氟（甲基）丙烯酸烷基酯如（甲基）丙烯酸全氟烷基酯等。共聚成分的用量优选为以聚四氟乙烯和共聚成分的总量为 100 质量% 为基准，占 10 质量% 或 10 质量% 以下。

聚四氟乙烯（A）优选为不是凝结体而是平均粒径为 10 μm 或其以下的粒子。

在本发明的改性剂中使用的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）是含有 70 质量% 或其以上的以具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯组成的结构单元的聚合物。具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯可通过自由基聚合、离子聚合等进行聚合。本发明中由于使用了具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯，与现有的含聚四氟乙烯的改性剂相比，其在各种热塑性树脂和在各种热塑性弹性体中的聚四氟乙烯的分散性更好。另外，（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物与现有的丙烯腈—苯乙烯系聚合物相比，没有在燃烧时产生有毒气体的可能性，并且在聚合结束时残留的单体也非常少，故对环境的负荷小。

作为具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯的具体例子如，（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯

酸丁酯等。烷基可以是直链的或支链的。这些可以单独使用或将两种或两种以上组合使用。特别的优选使用含有 50 质量% 或其以上的以甲基丙烯酸甲酯组成的结构单元的聚合物,更优选使用含有 70 质量% 或其以上的以甲基丙烯酸甲酯组成的结构单元的聚合物,这是因为这样能够得到使用性和储存稳定性良好的粉体。

在调制(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)时,与具有碳原子数为 1~4 的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯共聚合的其它单体可在 30 质量% 或其以下的范围内使用。作为其它单体可列举出如乙烯基甲醚、乙烯基乙醚等的乙烯醚系单体;醋酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等的羧酸乙烯酯系单体;乙烯、丙烯、异丁烯等烯烃系单体;丁二烯、异丙烯、二甲基丁二烯等二烯系单体。

特别地优选使用由具有碳原子数为 1~4 的烷基的甲基丙烯酸烷基酯和具有碳原子数为 1~4 的烷基的丙烯酸烷基酯组成的结构单元,含有这些结构单元的总质量份数为 70% 或更多的(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)。当甲基丙烯酸烷基酯单独使用时, T_g 的值较高, 在进行粉体回收时大量产生微粉, 且粉体的加工性趋于降低, 而当其中含有丙烯酸烷基酯时, T_g 的值降低, 并且粉体的性质得到了提高。在这种情况下, 优选甲基丙烯酸烷基酯的含量为 50~90 质量%, 丙烯酸烷基酯的含量为 10~50 质量%, 具有这种组成的粉体的特性是最好的。

(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)的重均分子量(M_w)优选为 20,000~4,000,000, 更优选为 20,000~100,000。当 M_w 为 100,000 或更低时不会有向热塑性树脂中加入改性剂时的流动性受到损坏的倾向。特别的从物理性质的平衡考虑, M_w 进一步优选为 20,000~50,000。该 M_w 是通过凝胶渗透色谱法测定。

本发明的改性剂含有上述聚四氟乙烯(A)和(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)作为主要成分。二者的比例为以二者的总重量为 100 质量份为基准, 聚四氟乙烯(A)优选为 0.01~70 质量份。另外, 在本发明的改性剂中, 聚四氟乙烯(A)的含量优选为 20~70 质量%,

更优选为 40~70 质量%。当该含量为 40 质量%或更高时，改性剂的添加效率得到了提高，当含量为 70 质量%或更低时，不会有损害其分散性和加工性的倾向。

例如可通过以下方法（第一制法）得到本发明的改性剂：在分散了平均粒径为 $0.05\sim1\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯（A）的粒子的分散液中，使含有 70 质量%或其以上的具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯的单体进行聚合，形成（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）后，对分散液中的固体成分进行凝固或喷雾干燥。

另外，可通过以下方法（第二制法）得到本发明的改性剂：将分散了平均粒径为 $0.05\sim1\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯（A）的粒子的分散液与含有 70 质量%或其以上的以具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯组成的结构单元的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）的分散液进行混合，然后对混合分散液中的固体成分进行凝固或喷雾干燥。

第一制法和第二制法分散液中的固体成分的凝固如可通过将它们投入到含有溶解了氯化钙、硫酸镁等的金属盐的热水中进行盐析而实现。另外，喷雾干燥如可通过将水性分散液自身进行喷雾来实现。

另外，在分散了聚四氟乙烯（A）的粒子的分散液中，在使含有 70 质量%或其以上的具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯的单体进行聚合形成（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）后，对分散液中的固体成分进行凝固或喷雾干燥而得到本发明的改性剂的情况下，或在得到了使含有 70 质量%或其以上的具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯的单体聚合形成的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）粒子的分散液后，将其与分散了聚四氟乙烯（A）的粒子的分散液混合所得到的分散液中的固体成分进行凝固或喷雾干燥而得到本发明的改性剂的情况下，优选通过聚合，使（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）粒子的平均粒径为 $0.05\sim0.15\mu\text{m}$ （更优选为 $0.05\sim0.1\mu\text{m}$ ）。对于（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（B）粒子，当具有碳原子数为 1~4 的烷基的（甲基）丙烯酸烷基酯为 70 质

量%或其以下时，特别是在甲基丙烯酸甲酯为70质量%或其以下时，由于导致所得到的粉体的使用性和长期保存性的降低而不理想。

聚四氟乙烯(A)粒子的分散液可通过如以四氟乙烯为主要成分的单体进行乳化聚合而得到。另外，作为市售的聚四氟乙烯(A)的粒子水性分散液(商品名)，可列举出如：旭フロロ聚合物社制的フルオランAD-1、AD-936；ダイキン工业社制的ポリフロンD-1、D-2；三井杜邦氟化学社制的特氟隆30J等。

含有70质量%或其以上的以具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯组成的结构单元的(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(B)粒子的分散液是通过将含有70质量%或其以上的具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体进行乳液聚合或微乳液聚合而得到。对于可用于这些聚合中的乳化剂没有特别的限制，可以使用现有已知的各种乳化剂。例如，可使用脂肪酸盐、烷基硫酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基磷酸盐、二烷基硫代琥珀酸盐等的阴离子的表面活性剂；聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、甘油酸酯等非离子表面活性剂；烷基铵盐等阳离子表面活性剂。这些乳化剂可以单独使用，也可以组合使用。

当聚合体系的pH值根据使用的乳化剂的种类变为碱性时，为防止(甲基)丙烯酸烷基酯的水解，可使用适当的pH调节剂。作为pH调节剂可列举出如：硼酸—氯化钾—氢氧化钾、磷酸二氢钾—磷酸二氢钠、硼酸—氯化钾—碳酸钾、柠檬酸—柠檬酸氢钾、磷酸二氢钾—硼酸、磷酸二氢钠—柠檬酸等。

作为(甲基)丙烯酸烷基酯聚合时使用的聚合引发剂可列举出如：水溶性引发剂或油溶性引发剂的单组份体系或氧化还原体系。作为水溶性引发剂的具体例子如过硫酸盐等的无机引发剂。作为油溶性引发剂的具体例子如：叔丁基氢过氧化物、异丙基苯氢过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等有机过氧化物；偶氮化合物等。作为氧化还原型引发剂的具体例子如上述无机引发剂与亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐等的组合、以及上述有机过氧化物和偶氮化合物与甲醛化

次硫酸钠等的组合等，但是不限定于这些具体的例子。

本发明的热塑性树脂组合物中的一种是添加了本发明的改性剂的组合物，其中，相对于 100 质量份的热塑性树脂 (C)，聚四氟乙烯 (A) 的含量为 0.001~20 质量份。若在该用量范围内使用本发明的改性剂，则在热塑性树脂 (C) 中的聚四氟乙烯成分分散均匀，机械性能和阻燃性能良好。

热塑性树脂 (C) 可列举出现已知的各种热塑性树脂。在本发明中的所谓“热塑性树脂”还包含有热塑性弹性体的意思。具体的例子包括聚苯乙烯 (PS)、高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)、(甲基)丙烯酸酯·苯乙烯共聚物 (MS)、丙烯腈·苯乙烯共聚物 (SAN)、苯乙烯·马来酸酐共聚物 (SMA)、ABS、ASA、AES 等的苯乙烯系树脂 (St 系树脂)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等的丙烯酸系树脂 (Ac 系树脂)、聚碳酸酯系树脂 (PC 系树脂)、聚酰胺系树脂 (PA 系树脂)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 或聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 等的聚酯系树脂 (PEs 系树脂)、(变性) 聚亚苯基醚系树脂 (PPE 系树脂)，聚甲醛系树脂 (POM 系树脂)、聚砜系树脂 (PSO 系树脂)、聚芳基化合物系树脂 (PAr 系树脂)、聚亚苯基硫化物系树脂 (PPS 系树脂)、热塑性的聚亚胺酯系树脂 (PU 系树脂) 等的工程塑料；PC / ABS 等的 PC 系树脂 / St 系树脂合金、PA / ABS 等的 PA 系树脂 / St 系树脂合金、PA / PP 等的 PA 系树脂 / 聚烯烃系树脂合金、PC / PBT 等的 PC 系树脂 / PEs 系树脂合金、PP / PE 等的聚烯烃系树脂间的合金、PPE / HIPS、PPE / PBT、PPE / PA 等的 PPE 系树脂合金等的聚合物合金、聚乙烯、(超) 低密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚-4-甲基戊烯等的聚- α -烯烃类、乙丙橡胶、乙烯丁烯共聚物、乙烯丁烯三元共聚物等的 α -烯烃之间的共聚物类、乙烯醋酸乙烯酯共聚物、乙烯 / 丙烯酸乙酯共聚物、乙烯 / 丙烯酸甲酯共聚物、乙烯 / 马来酸酐共聚物、乙烯 / 丙烯酸共聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物等的 α -烯烃与各种单体的共聚物类等的聚烯烃系树脂。聚乳酸、聚己酰胺、以脂肪族乙二醇和脂肪族二羧酸或其衍生物为主要成分的脂

肪族聚酯树脂、可生物降解的纤维素酯、多肽、聚乙烯醇、淀粉、角叉菜、甲壳质·壳聚糖、天然直链状聚酯系树脂等的生物降解性树脂、苯乙烯系弹性体、聚氨酯系弹性体、聚酯系弹性体、尿烷系弹性体、氟系弹性体、1, 2—聚丁二烯、反式—1, 4—聚异戊烯、丙烯酸系弹性体等的热塑性弹性体。然而，热塑性树脂（C）并不限于上述例子，也可以使用其它的一般性的热塑性树脂。并且，这些可以单独使用或两种或两种以上组合使用。

在不损害本发明的热塑性树脂组合物的特性的条件下，可根据某种要求而向其中添加阻燃剂、可塑剂、稳定剂、填料、耐冲击改性剂、润滑剂、加工助剂、发泡剂、颜料、防雾剂、抗菌剂、抗静电剂、导电性赋予剂、表面活性剂、结晶成核剂、耐热增强剂等各种添加剂。

作为阻燃剂（D），可列举出如：磷酸三甲苯酯、磷酸三烯丙酯、磷酸三苯酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸三（氯乙基）酯、磷酸三（二氯丙基）酯、磷酸三（2, 3—二溴丙基）酯等的磷酸酯；亚苯基双（磷酸苯基缩水甘油基酯）等的缩合磷酸酯；红磷、磷酸多铵/季戊四醇复合物体系等的磷系化合物；磷酸盐型多元醇、含卤素的多元醇、含磷的多元醇等的多元醇；六溴苯、十溴二苯基氧化物等的芳香族卤化物；溴化双酚系环氧树脂等的卤化环氧树脂、卤化聚碳酸酯树脂、溴化聚苯乙烯树脂、溴化双酚氰尿酸酯树脂、溴化聚苯醚树脂、十溴二苯基氧化物双酚缩合物、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、铝酸钙、水滑石等的金属氢氧化物；三氧化锑、五氧化锑等的锑化合物、三聚氰胺、三聚氰酸、三聚氰酸胺等的三嗪化合物、其它的高岭土粘土、片钠铝石、碳酸钙、硼酸锌、钼化合物、二茂铁、锡化合物、无机络合物等。特别的，优选使用不含卤素的磷酸三甲苯酯、磷酸三烯丙酯、磷酸三苯酯、磷酸甲苯二苯酯等的磷酸酯、亚苯基双（磷酸苯基缩水甘油基酯）等的缩合磷酸酯。

作为填料（E），可列举出如：金属粉、氧化物、氢氧化物、硅酸或硅酸盐、碳酸盐、碳化硅、植物性纤维、动物性纤维、合成纤维等。它们具体的代表例子有：铝粉、铜粉、铁粉、铝氧粉、天然木材、纸、

碳酸钙、滑石、碳酸镁、云母、高岭土、硫酸钙、硫酸钡、氢氧化铝、氢氧化镁、硅石、粘土、沸石、滑石、硅灰石、醋酸纤维粉、绢粉、芳香尼龙纤维、玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、炭黑、石墨、玻璃珠再生以及再生填料材料等。

作为用于填料 (E) 中的再生填料材料，可列举出如：稻壳、麦糠、米糠、玉米碎屑、芋头壳、脱脂大豆、胡桃壳、椰子壳、甘蔗渣等的农产品废弃物；白酒等的蒸馏酒的酒糟、啤酒麦芽酒糟、葡萄酒酒糟、米酒酒糟、酱油糟粕等的酿造糟粕；茶叶渣滓、咖啡渣滓、柑橘压榨后的渣滓等的来自饮料加工厂的各种渣滓；豆腐渣、小球藻等的食品加工废弃物；牡蛎壳等的贝壳、虾和蟹的甲壳等的水产废弃物；锯屑、废木屑、树皮、采伐的竹子、在加工厂的木材的切割屑、木建房屋毁坏时产生的废木材等的木质类废弃物、废旧纸或造纸业产生的废纸浆、纸片等的废弃物。这些可以单独使用或两种或两种以上组合使用。

对填料 (E) 的形状、大小没有特别的限制，但当其为粒子状时，若粒子较大，其为纤维状时若纤维过长，将导致填料 (E) 的分散性降低，产品的外观不佳，因此以使用粉碎的填料为优选，其大小以通过 10 目或更小目数为优选，以通过 100 目或更小目数为更优选。另外，考虑到对粉碎品的操作，粒子大小优选为 10000 目或更大。

对填料 (E) 的含水率没有特别的限制，但由于通常填料 (E) 多含有大量水分，因此考虑到作为粉体的使用性，优选使用烘箱或加热搅拌处理等进行干燥达到 20 质量% 或更低的含水率。并且，当在模塑品上产生异常的发泡等时，即使对含水率是 20 质量% 或更低的填料 (E) 也优选进一步用烘箱或加热搅拌处理等进行干燥，特别优选干燥到含水率达到 1 质量% 或以下。

另外，为了改善上述填料 (E) 在热塑性树脂 (C) 中的分散性，可以使用预先用马来酸酐等的多元酸酐、过氧化二异丙苯等的有机过氧化物、用酸变性的变性聚烯烃、聚酯系蜡、硬脂酸锌等的脂肪酸金属盐、氧化钛或氧化钙等的金属氧化物等的微粒子进行过表面处理的填料 (E)。

填料（E）可以单独使用或两种或两种以上组合使用。并且，填料（E）的配含量相对于 100 质量份的热塑性树脂（C），优选为 0~2000 质量份。该配含量在 2000 质量份或以下是出于外观的考虑。

作为发泡剂（F）的代表可列举出如无机发泡剂、挥发性发泡剂、分解型发泡剂等。无机发泡剂的例子如二氧化碳、空气、氮气等。挥发性发泡剂的例子如丙烷、正丁烷、异丁烷、戊烷、己烷等的脂肪族烃类；三氯氟甲烷、二氯氟甲烷、二氯四氟乙烷、氯甲烷、氯乙烷、二氯甲烷等的含卤素的烃类等。分解型发泡剂的例子如偶氮甲酰胺、二亚硝基五亚甲基四胺、偶氮二异丁烯腈、碳酸氢钠等。这些发泡剂也可以适当混合后使用。

在使用发泡剂（F）的情况下，也可以在热塑性树脂组合物的熔融混炼物中进一步添加气泡调整剂。作为气泡调整剂的例子如滑石、硅石等的无机粉末、多元羧酸的酸性盐、多元羧酸与碳酸钠或碳酸氢钠的反应混合物、柠檬酸等。

作为可塑剂的例子可列举如下：邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸—2—乙己酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二癸酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二十一烷基酯、邻苯二甲酸二月桂基酯、邻苯二甲酸二三癸酯、邻苯二甲酸二卞酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸丁卞酯、邻苯二甲酸辛癸酯、邻苯二甲酸丁辛酯、邻苯二甲酸辛卞酯、邻苯二甲酸正己正癸酯、邻苯二甲酸正辛正癸酯等的邻苯二甲酸酯系可塑剂；磷酸三甲苯酯、磷酸三—2—乙己酯、磷酸三苯酯、磷酸—2—乙己基二苯酯、磷酸甲苯基二苯酯等的磷酸酯系可塑剂；己二酸二—2—乙己酯、己二酸二异癸基酯、己二酸正辛正癸酯、己二酸正庚正壬酯、己二酸二异辛酯、己二酸二异正辛酯、己二酸二正辛酯、己二酸二癸酯等的己二酸酯系可塑剂；癸二酸二丁酯、癸二酸二—2—乙己酯、癸二酸二异辛酯、癸二酸丁卞酯等的癸二酸酯系可塑剂；壬二酸二—2—乙己酯、壬二酸二己酯、壬二酸二

异辛酯等的壬二酸酯系可塑剂；柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三-2-乙己酯等的柠檬酸酯系可塑剂；羟基乙酸甲基邻苯二酰基乙酯、羟基乙酸乙基邻苯二酰基乙酯、羟基乙酸丁基邻苯二酰基丁酯等的羟基乙酸酯系可塑剂；三聚苯六酸三丁酯、三聚苯六酸三正己酯、三聚苯六酸三-2-乙己酯、三聚苯六酸三正辛酯、三聚苯六酸三异辛酯、三聚苯六酸三异癸酯等的三聚苯六酸酯系可塑剂；异邻苯二甲酸二-2-乙己酯、对苯二甲酸二-2-乙己酯等的邻苯二甲酸异构体酯系的可塑剂；乙酰蓖麻醇酸甲酯、乙酰蓖麻醇酸丁酯等的蓖麻醇酸酯系可塑剂；聚己二酸二丙酯、聚癸二酸二丙酯乙基和这些的变性聚酯等的聚酯系可塑剂；环氧化大豆油、硬脂酸环氧丁酯、硬脂酸环氧（2-乙己基）酯、环氧化亚麻子油等的环氧系可塑剂。这些可塑剂可根据需要单独使用或将两种或两种以上组合使用。

作为稳定剂可列举如下：三碱式硫酸铅、二碱式亚磷酸铅、碱式亚硫酸铅、硅酸铅等的铅基稳定剂；由钾、镁、钡、锌、镉、铅等金属与2-乙基己酸、月桂酸、十四烷酸、棕榈酸、硬脂酸、异硬脂酸、羟基硬脂酸、油酸、蓖麻油酸、山嵛酸等的脂肪酸衍生得到的金属皂系稳定剂；由烷基、酯基与脂肪酸盐、马来酸盐、含硫化合物得到的有机锡系稳定剂；Ba-Zn系、Ca-Zn系、Ba-Ca系、Ca-Mg-Sn系、Ca-Zn-Sn系、Pb-Sn系、Pb-Ba-Ca系等的复合金属皂系稳定剂；源自钡、锌等金属与通常二种或其以上的下列2-乙基己酸、异癸酸、三烷基乙酸等支链脂肪酸、油酸、蓖麻油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸、环烷酸等脂环酸、石炭酸、安息香酸、水杨酸、以及它们的衍生物等的芳香族酸的有机酸衍生得到的金属盐系稳定剂；将上述稳定剂融解于石油系烃、醇、甘油衍生物等的有机溶剂中，再向其中配入亚磷酸酯、环氧化合物、着色防止剂、透明性改善剂、光稳定剂、抗氧剂、润滑剂等稳定化助剂而得到的金属盐液体状稳定剂等的金属系稳定剂；环氧树脂、环氧化大豆油、环氧化植物油、环氧化脂肪酸烷基酯等的环氧化合物、磷原子被烷基、芳基、环烷基、烷氧基等取

代并具有丙二醇等的二元醇、氢醌、双酚 A 等芳香族化合物的有机亚磷酸酯；通过 BHT、硫、亚甲基等而发生二聚的双酚；水杨酸酯、苯甲酮、苯并三唑等的紫外线吸收剂；受阻胺或镍络合物盐的光稳定剂；炭黑、金红石型氧化钛等的紫外线遮蔽剂；三羟基丙烷、季戊四醇、山梨醇、甘露醇等的多元醇； β -氨基巴豆酸酯、2-苯基吲哚、二苯基硫脲、二脒基脲等的含氮化合物；硫代二丙酸二烷基酯等的含硫化合物；乙酰乙酸酯、脱水乙酸、 β -二酮等的酮类化合物；有机硅化合物、硼酸酯化合物等的非金属系稳定剂。这些可以单独使用或两种或两种以上组合使用。

耐冲击改性剂的例子如聚丁二烯、聚异丙稀、聚氯丙烯、氟橡胶、苯乙烯-丁二烯系共聚物橡胶、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯系共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯系接枝共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯系共聚物橡胶、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯系接枝共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶、苯乙烯-异丙烯-苯乙烯共聚物橡胶、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物橡胶、乙烯-丙烯共聚物橡胶、乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶（EPDM）、含硅的丙烯酸系橡胶、硅/丙烯复合橡胶系接枝共聚物、硅系橡胶等。作为乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶（EPDM）中的二烯如 1, 4-己二烯、二环戊二烯、亚甲基降冰片烯、亚乙基降冰片烯、丙烯基冰片烯等。这些耐冲击改性剂可以单独使用或两种或两种以上组合使用。

作为润滑剂的例子可列举如下：液体石蜡、天然石蜡、微晶石蜡、合成石蜡、低分子量的聚乙烯等的纯烃系润滑剂；卤化烃系润滑剂；高级脂肪酸、含氧脂肪酸等的脂肪酸系润滑剂、脂肪酸酰胺、双脂肪酸酰胺等的脂肪酸酰胺系润滑剂；脂肪酸的低级醇酯、甘油酯等的脂肪酸的多元醇酯、脂肪酸的聚乙二醇酯、脂肪酸的脂肪醇酯（酯蜡）等的酯系润滑剂；金属皂、脂肪醇、多元醇、聚乙二醇、聚丙三醇、脂肪酸与多元醇的部分酯化物、脂肪酸与聚乙二醇、聚丙三醇的部分酯化物系的润滑剂。

作为加工助剂可列举如（甲基）丙烯酸酯系共聚物、（甲基）丙

烯酸酯—苯乙烯共聚物、(甲基)丙烯酸酯—苯乙烯— α —甲基苯乙烯共聚物、丙烯腈—苯乙烯共聚物、丙烯腈—苯乙烯—(甲基)丙烯酸酯系共聚物、丙烯腈—苯乙烯— α —苯乙烯共聚物、丙烯腈—苯乙烯—马来酰亚胺共聚物等。

将本发明的改性剂配入到热塑性树脂(C)中可通过挤出熔融混炼、轧辊混炼等已知的方法经熔融混炼而进行。另外，也可以采用将本发明的改性剂与热塑性树脂(C)的一部分进行混合先做成母料，然后进一步加入、混合剩余的热塑性树脂(C)等的多步混合。

作为对添加了本发明的改性剂的热塑性树脂组合物的模塑加工方法可列举如下：压延模塑、热模塑、挤出吹塑模塑、发泡模塑、挤出模塑、注射模塑、熔融纺丝等。

作为使用了添加有本发明的改性剂的热塑性树脂组合物而得到的模塑制品的例子如：通过挤出模塑得到的薄板、薄膜或异形模塑制品；通过挤出模塑或注射模塑成型的中空模塑体、注射模塑体等。其具体例子有：汽车的保险杠、阻流板、汽车的侧堤、天花板、内装饰材料、OA设备的机架、窗框、棚板、地板材料、壁材等建筑材料。

以下通过实施例对本发明进行更详细的说明，但本发明并不局限于此。下面的叙述中，“份”表示质量份，“%”表示质量百分号。另外，用以下方法进行各物性的测定。

(1) 固体成分浓度：

将粒子分散液在180℃下干燥30分钟求得。

(2) 粒径测定：

将改性剂粒子的分散液用蒸馏水稀释后作为测试样品，用美国 MATEC 公司生产的 CHDF 2000 型粒度分布剂测定。测定在 MATEC 公司推荐的标准条件下进行。即，使用专用的粒子分离用毛细管型弹桶以及载液，液体保持在基本成中性，流速为 1.4 ml / min、压力约为 4000 psi (2600 Kpa) 以及 35℃ 温度下的状态，用 0.1 ml 的浓度约 3% 的乳液样品测定。

(3) 重均分子量测定

在凝胶渗透色谱仪（LC-10A 系统，由岛津制作所（株）社生产）中用昭和电工（株）社生产的 K-806L 色谱柱进行测定。

（4）粉体的流动性测定

使用根据 JIS K6721 标准的毛体积比重计（筒井理化学器械（株）社生产）进行测定。在测定中，在向毛体积比重计的漏斗中填充粉体后，使粉体从漏斗流出 10 秒种，计量流出的粉体将其作为粉体流动性（g / 10 sec）的指标。

在 10 秒种内，流出的粉体的量越多，表示粉体的流动性越好。在实际操作中，流动性好的粉体意味着其使用性也好。

（5）粉体的储存稳定性测定

在丙烯酸树脂制的容器中填充入 20g 粉体，在该容器上负载 5 kg 重量的状态下，将其放入箱内温度设定在 50℃ 的变温烘箱（GHP-S-222，タバイン（株）社生产）中 6 小时，然后取出冷却至室温，制得粉体块。将该粉体块放置在 12 目开口的筛上，用振动过筛机（筒井理化学器械（株）社生产，微型电磁振动过筛机 M-2）进行破碎，将破碎量达到 60% 时所用的时间作为粉体的储存稳定性的指标。

该破碎量达到 60% 的时间越短，则意味着在实际的粉体储存中，粉体不容易固化并且即是发生固化，粉体块也容易破碎。

（6）燃烧性试验：

按照 UL94 标准进行垂直式燃烧试验。使用厚度为 1.6 mm 的试验样品。

（7）摆式冲击强度测定

按照 ASTM D256，使用厚度为 3.2 mm 的带切口的试样样品在 23℃ 进行测定。

（8）拉伸试验

按照 ASTM D638，测定拉伸强度和拉伸伸长率。

（9）表面外观

目视观察经注射模塑得到的试验样品的表面外观，按以下的标准进行判定。

○：在表面上没有观察到白点或条纹。

×：在表面上观察到白点或条纹。

但是，仅在表 2 所示的评价中进行了除表面外观以外的在试验样品中有无凝结物的目视观察。

○：在表面上无白点，在测试样品中无凝结物。

×：在表面上有白点，在测试样品中有凝结物。

<制造例 1：热塑性树脂用改性剂（A-1）>

向 83.3 份的聚四氟乙烯粒子分散液（旭氟聚合物（旭フロロポリマーズ）社制的フルオン AD936, 固体成分浓度为 63.0%，相对于聚四氟乙烯含 5% 的聚氧乙烯基苯基醚）中加入 16.7 份蒸馏水，得到固体成分占 26.2% 的聚四氟乙烯粒子分散液（A-1-1）。该分散液（A-1-1）含有 25% 的聚四氟乙烯粒子和 1.2% 的聚氧乙烯基苯基醚。

将 165 份蒸馏水、2.0 份链烯基琥珀酸二钾加入到配备了搅拌器、冷凝器、热电偶、氮气导入口的反应容器中，然后，用旋转泵（Johnsen Pump 社制，IC30S-D）将 80 份的聚四氟乙烯粒子分散液（A-1-1）加入到反应容器中。然后，向反应容器内通入氮气流来进行反应容器内空气的氮气置换。然后，将体系温度升至 55℃，当内部液体温度达到 55℃ 时，加入由 0.1 份的过硫酸钾和 5 份的蒸馏水组成的混合液，再在 90 分钟内滴入 64 份的甲基丙烯酸甲酯和 16 份的甲基丙烯酸正丁酯进行聚合，滴加结束后保持约 45 分钟以完成聚合。在一系列操作中，没有观察到固体成分的分离，得到了均匀的粒子分散液。

另一方面，将 150 份溶解了 7% 的醋酸钙的水溶液加热至 70℃ 并进行搅拌，向该水溶液中缓慢滴入 100 份的预先配置好的粒子分散液，析出固体。然后，分离、过滤并干燥该析出物得到含有聚四氟乙烯的热塑性树脂用改性剂（A-1）。

在该粒子分散液中的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物的平均粒径为 0.80 μm。另外，根据凝胶渗透色谱法测定的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物的重均分子量（M_w）为 2,600,000。

<制造例 2：热塑性树脂用改性剂（A-2）>

与制造例 1 同样的进行得到含有固体成分为 26.2% 的聚四氟乙烯粒子分散液 (A-2-1)。然后，用旋转泵 (IC30S-D) 将 200 份的该分散液 (A-2-1) 加入到配备了搅拌器、冷凝器、热电偶、氮气导入口的反应容器中，然后，加入 35 份蒸馏水、3 份的链烯基琥珀酸二钾、40 份的甲基丙烯酸甲酯、10 份的甲基丙烯酸正丁酯、0.2 份叔丁基氢过氧化物和 0.5 份作为链转移剂的正辛基硫醇，向反应容器内通入氮气流来进行反应容器内空气的氮气置换。然后，将体系温度升至 60°C，当内部液体温度达到 60°C 时，加入由 0.0005 份的硫酸铁 (II)、0.0015 份的乙二胺四乙酸二钠、0.3 份甲醛化次硫酸钠盐和 5 份蒸馏水组成的混合液，引发自由基聚合反应，保持该状态 90 分钟后结束聚合。在一系列操作中，没有观察到固体成分的分离，得到了均匀的粒子分散液。然后，与制造例 1 同样地进行析出、分离、过滤并干燥，得到含有聚四氟乙烯的热塑性树脂用改性剂 (A-2)。

在该粒子分散液中的 (甲基) 丙烯酸烷基酯系聚合物的平均粒径为 0.07 μm，并且，(甲基) 丙烯酸烷基酯系聚合物的重均分子量 (Mw) 为 47,000。

<制造例 3：热塑性树脂用改性剂 (A-3) >

与制造例 1 同样的进行得到含有固体成分为 26.2% 的聚四氟乙烯粒子分散液 (A-3-1)。

另一方面，在配备了搅拌器、冷凝器、热电偶、氮气导入口的反应容器中加入 225 份蒸馏水、80 份甲基丙烯酸甲酯、20 份丙烯酸正丁酯、0.2 份正辛基硫醇，2.5 份十二烷基苯磺酸钠，向反应容器内通入氮气流来进行反应容器内空气的氮气置换。然后，将体系温度升至 60°C，当内部液体温度达到 60°C 时，加入由 0.0005 份的硫酸铁 (II)、0.0015 份的乙二胺四乙酸二钠、0.3 份甲醛化次硫酸钠盐和 5 份蒸馏水组成的混合液，引发自由基聚合反应。液温随着聚合的开始而升至 95°C。然后，将液温降低到 80°C 时，保持该状态 90 分钟后结束聚合，得到 (甲基) 丙烯酸烷基酯系聚合物粒子水性分散液 (A-3-2)。

该粒子水性分散液 (A-3-2) 的固体成分浓度为 30.4%。并且，在

该粒子分散液（A—3—2）中的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物的平均粒径为 $0.08 \mu\text{m}$ ，并且，（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物的重均分子量（M_w）为 50,000。

在配备了搅拌器、冷凝器、热电偶、氮气导入口的反应容器中用旋转泵（IC30S-D）加入预先调制的 200 份的聚四氟乙烯粒子分散液 A—3—1（50 份聚四氟乙烯），然后，加入 164.5 份（甲基）丙烯酸酯系聚合物粒子水性分散液 A—3—2（50 份（甲基）丙烯酸酯系聚合物），加热并搅拌使内部液温达到 80°C。在内部液温为 80°C 的状态下，继续搅拌 1 小时得到 2 种分散液的混合液。然后，与制造例 1 同样地进行析出、分离、过滤并干燥，得到含有聚四氟乙烯的热塑性树脂用改性剂（A—3）。

<制造例 4：热塑性树脂用改性剂（A—4）>

与制造例 1 同样的进行得到含有固体成分为 26.2% 的聚四氟乙烯粒子分散液（A—4—1）。

在配备了搅拌器、冷凝器、热电偶、氮气导入口的反应容器中加入 280 份该分散液（A—4—1）（70 份聚四氟乙烯），然后，向反应容器内通入氮气流来进行反应容器内空气的氮气置换。接着，加入 4.0 份的链烯基琥珀酸二钾和 5 份的蒸馏水，将体系温度升至 55°C，当内部液体温度达到 55°C 时，加入由 0.1 份过硫酸钾和 5 份蒸馏水组成的混合液，再在 90 分钟内滴加入 24 份甲基丙烯酸甲酯、6 份甲基丙烯酸正丁酯、0.3 份正辛基硫醇进行聚合。滴加结束后保持约 45 分钟以完成聚合。在一系列操作中，没有观察到固体成分的分离，得到了均匀的粒子分散液。

另一方面，将 150 份溶解了 7% 的醋酸钙的水溶液加热至 70°C 并进行搅拌。向该水溶液中缓慢滴入 100 份的预先配置好的粒子分散液，析出固体。然后，分离、过滤并干燥该析出物得到含有聚四氟乙烯的热塑性树脂用改性剂（A—4）。

在该粒子分散液中的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物的平均粒径为 $0.07 \mu\text{m}$ 。另外，根据凝胶渗透色谱法测定的（甲基）丙烯酸烷基

酯系聚合物的重均分子量 (Mw) 为 20,000。

<制造例 5：热塑性树脂用改性剂 (A-5) >

与制造例 1 同样的进行得到含有固体成分为 26.2% 的聚四氟乙烯粒子分散液 (A-5-1)。

在 35 份的甲基丙烯酸甲酯和 65 份的甲基丙烯酸十二烷基酯的混合物中溶解 0.1 份偶氮双二甲基戊腈。再向其中加入 2.0 份的十二烷基苯磺酸钠和 225 份蒸馏水的混合液，用匀质混合器以 10,000rpm 的速度对混合液搅拌 4 分钟，然后在 30Mpa 的压力下通过匀质器两次，得到稳定的甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸十二烷基酯的预分散液。将其加入配备了搅拌器、冷凝器、热电偶、氮气导入口的反应容器中，在氮气流下将内温升至 80℃ 搅拌 3 小时完成自由基聚合反应得到(甲基)丙烯酸酯系聚合物粒子水性分散液 (A-5-2)。该粒子水性分散液 (A-5-2) 的固体成分浓度为 30.4%。并且，在该粒子分散液 (A-5-2) 中的 (甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物的平均粒径为 0.20 μm，并且，(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物的重均分子量 (Mw) 为 100,000。

在配备了搅拌器、冷凝器、热电偶、氮气导入口的反应容器中用旋转泵 (IC30S-D) 加入预先调制的 80 份的聚四氟乙烯粒子分散液 (A-3-1) (20 份聚四氟乙烯)，然后，加入 263.2 份 (甲基)丙烯酸酯系聚合物粒子水性分散液 (A-5-2) ((甲基)丙烯酸酯系聚合物 80 份) 加热并搅拌使内部液温达到 80℃。在内部液温为 80℃ 的状态下，继续搅拌 1 小时得到 2 种分散液的混合液。然后，与制造例 1 同样地进行析出、分离、过滤并干燥，得到含有聚四氟乙烯的热塑性树脂用改性剂 (A-5)。

<制造例 6：热塑性树脂用改性剂 (A-6) >

与制造例 1 同样的进行得到含有固体成分为 26.2% 的聚四氟乙烯粒子分散液 (A-6-1)。

将 165 份蒸馏水、1.5 份链烯基琥珀酸二钾加入到配备了搅拌器、冷凝器、热电偶、氮气导入口的反应容器中，然后，用旋转泵 (IC30S

—D) 将 200 份的聚四氟乙烯分散液 (A—6—1) (50 份聚四氟乙烯) 加入到反应容器中, 然后, 向反应容器内通入氮气流来进行反应容器内空气的氮气置换。然后, 将体系温度升至 55℃, 当内部液体温度达到 55℃时, 加入由 0.1 份的过硫酸钾和 5 份的蒸馏水组成的混合液, 再在 90 分钟内滴入 10 份的丙烯腈和 40 份的苯乙烯进行聚合, 滴加结束后保持约 45 分钟以完成聚合。在一系列操作中, 没有观察到固体成分的分离, 得到了均匀的粒子分散液。

另一方面, 将 150 份溶解了 7% 的醋酸钙的水溶液加热至 98℃ 并进行搅拌, 向该水溶液中缓慢滴入 100 份的预先配置好的粒子分散液, 析出固体。然后, 分离、过滤并干燥该析出物得到含有聚四氟乙烯的热塑性树脂用改性剂 (A—6)。

在该粒子分散液中的 (甲基) 丙烯酸烷基酯系聚合物的平均粒径为 0.10 μm 。另外, 根据凝胶渗透色谱法测定的 (甲基) 丙烯酸烷基酯系聚合物的重均分子量 (M_w) 为 49,000。

<制造例 7: 热塑性树脂用改性剂 (A—7) >

将 230 份蒸馏水、2.0 份链烯基琥珀酸二钾加入到配备了搅拌器、冷凝器、热电偶、氮气导入口的反应容器中, 然后再加入 80 份甲基丙烯酸甲酯、20 份甲基丙烯酸正丁酯, 向反应容器内通入氮气流来进行反应容器内空气的氮气置换。然后, 将体系温度升至 55℃, 当内部液体温度达到 55℃ 时, 加入由 0.1 份的过硫酸钾和 5 份蒸馏水组成的混合液, 保持约 45 分钟结束聚合, 得到 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物的水性分散液。

与制造例 1 同样的进行从 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物的水性分散液中回收 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物, 得到热塑性树脂用改性剂 (A—7)。所得的 (甲基) 丙烯酸酯系聚合物的 M_w 为 2,400,000。

<实施例 1~4、比较例 1~3>

在表 1 中表示了粉体的流动性、储存稳定性的评价结果。作为表中的 PTFE 粉末—1 使用的是旭硝子 (株) 制的商品名为アフロン PTFECD—1。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3
含 PTFE 的改性剂 A-1	100						
含 PTFE 的改性剂 A-2		100					
含 PTFE 的改性剂 A-3			100				
含 PTFE 的改性剂 A-4				100			
PTFE 粉末-1					100		
含 PTFE 的改性剂 A-5						100	
含 PTFE 的改性剂 A-6							100
粉体的流动性 (g/10sec)	35.2	32.6	31.8	25.8	4.5	21.0	无流动
储存稳定性 (sec)	2	3	2	15	>4000	3600	1500

<实施例 5~8、比较例 4~7>

按照表 2 所示的各成分的比例（质量比）进行混合，用同向双螺杆挤出机（PCM—30）在模腔温为 260℃时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为 260℃、模温为 80℃的注射模塑机（SAV—60）中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为 260℃、模温为 80℃的注射模塑机（M—100AII—DM）中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例 9~12、比较例 8~11>

按照表 3 所示的各成分的比例（质量比）进行混合，用同向双螺杆挤出机（PCM—30）在模腔温为 260℃时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为 260℃、模温为 80℃的注射模塑机（SAV—60）中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为 260℃、模温为 80℃的注射模塑机（M—100AII—DM）中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例 13~16、比较例 12~15>

按照表 4 所示的各成分的比例（质量比）进行混合，用同向双螺杆挤出机（PCM—30）在模腔温为 260℃时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为 260℃、模温为 60℃的注射模塑机（SAV—60）中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为 260℃、模温为 60℃的注射模塑机（M—100AII—DM）中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例 17~20、比较例 16~19>

按照表 5 所示的各成分的比例（质量比）进行混合，用同向双螺杆挤出机（PCM—30）在模腔温为 260℃时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为 260℃、模温为 60℃的注射模塑机（SAV—60）中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为 260℃、模温为 60℃的注射模塑机（M—100AII—DM）中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例 21~24、比较例 20~23>

按照表 6 所示的各成分的比例（质量比）进行混合，用同向双螺杆挤出机（PCM-30）在模腔温为 250℃时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为 250℃、模温为 80℃的注射模塑机（SAV-60）中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为 250℃、模温为 80℃的注射模塑机（M-100AII-DM）中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例 25~28、比较例 24~27>

按照表 7 所示的各成分的比例（质量比）进行混合，用同向双螺杆挤出机（PCM-30）在模腔温为 250℃时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为 250℃、模温为 80℃的注射模塑机（SAV-60）中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为 250℃、模温为 80℃的注射模塑机（M-100AII-DM）中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例 29~32、比较例 28~31>

按照表 8 所示的各成分的比例（质量比）进行混合，用同向双螺杆挤出机（PCM-30）在模腔温为 250℃时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为 250℃、模温为 80℃的注射模塑机（SAV-60）中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为 250℃、模温为 80℃的注射模塑机（M-100AII-DM）中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例 33~36、比较例 32~35>

按照表 9 所示的各成分的比例（质量比）进行混合，用同向双螺杆挤出机（PCM-30）在模腔温为 250℃时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为 250℃、模温为 80℃的注射模塑机（SAV-60）中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为 250℃、模温为 80℃的注射模塑机（M-100AII-DM）中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例 37~40、比较例 36~39>

按照表 10 所示的各成分的比例（质量比）进行混合，用同向双

螺杆挤出机(PCM-30)在模腔温为250°C时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为250°C、模温为80°C的注射模塑机(SAV-60)中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为250°C、模温为80°C的注射模塑机(M-100AII-DM)中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例41~44、比较例40~43>

按照表11所示的各成分的比例(质量比)进行混合，用同向双螺杆挤出机(PCM-30)在模腔温为220°C时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为220°C、模温为60°C的注射模塑机(SAV-60)中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为220°C、模温为60°C的注射模塑机(M-100AII-DM)中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例45~48、比较例44~47>

按照表12所示的各成分的比例(质量比)进行混合，用同向双螺杆挤出机(PCM-30)在模腔温为280°C时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为280°C、模温为80°C的注射模塑机(SAV-60)中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为280°C、模温为80°C的注射模塑机(M-100AII-DM)中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例49~52、比较例48~51>

按照表13所示的各成分的比例(质量比)进行混合，用同向双螺杆挤出机(PCM-30)在模腔温为240°C时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为230°C、模温为80°C的注射模塑机(SAV-60)中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为230°C、模温为80°C的注射模塑机(M-100AII-DM)中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例53~56、比较例52~55>

按照表14所示的各成分的比例(质量比)进行混合，用同向双螺杆挤出机(PCM-30)在模腔温为240°C时对混合物进行成型挤出，

并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为 230℃、模温为 80℃的注射模塑机 (SAV-60) 中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为 230℃、模温为 80℃的注射模塑机 (M-100AII-DM) 中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例 57~60、比较例 56~59>

按照表 15 所示的各成分的比例（质量比）进行混合，用同向双螺杆挤出机 (PCM-30) 在模腔温为 240℃时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为 240℃、模温为 60℃的注射模塑机 (SAV-60) 中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为 240℃、模温为 60℃的注射模塑机 (M-100AII-DM) 中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例 61~64、比较例 60~63>

按照表 16 所示的各成分的比例（质量比）进行混合，用同向双螺杆挤出机 (PCM-30) 在模腔温为 230℃时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为 230℃、模温为 60℃的注射模塑机 (SAV-60) 中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为 230℃、模温为 60℃的注射模塑机 (M-100AII-DM) 中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

<实施例 65~68、比较例 64~67>

按照表 17 所示的各成分的比例（质量比）进行混合，用同向双螺杆挤出机 (PCM-30) 在模腔温为 230℃时对混合物进行成型挤出，并造粒。然后，用制得的颗粒在模腔温为 230℃、模温为 60℃的注射模塑机 (SAV-60) 中进行注射模塑，得到的制品用于进行燃烧试验；并且在模腔温为 230℃、模温为 60℃的注射模塑机 (M-100AII-DM) 中进行注射模塑，得到的制品用于进行物理性能的评估。

对所得的试验样品根据 UL-94 标准进行垂直燃烧试验、摆式冲击强度、拉伸强度和拉伸伸长率的测量结果示于表 2~17 中。

表 2

组份	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
PC 树脂	100	100	100	100	100	100	100	100
含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	1.5 (0.3)							
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)		0.4 (0.2)						
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)			0.4 (0.2)					
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)				0.29 (0.2)				
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)					1.0 (0.2)			
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)						0.4 (0.2)		
PTFE 粉末-1 阻燃剂 1	8	8	8	8				
燃烧测试					8	8	8	8
UL-94V 滴落比例	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-2 5/5	V-2 5/4	V-1 5/1	V-0 5/0
摆式冲击强度 (J/m)	835	840	840	850	840	840	850	843
受拉屈服强度 (Mpa)	59	58	59	59	59	59	58	57
拉伸率 (%)	96	99	100	98	107	98	91	90
表面外观	○	○	○	○	○	×	×	×
样品中有无凝结物	○	○	○	○	○	○	○	○

表 3

组份	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11
PC 树脂 含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	100 1.5 (0.3)	100 0.4 (0.2)	100 0.4 (0.2)	100 0.29 (0.2)	100 1.0 (0.2)	100 0.4 (0.2)	100 0.2	100
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
PTFE 粉末—1	12	12	12	12	12	12	12	12
阻燃剂 2	6	6	6	6	6	6	6	6
阻燃助剂 1	6	6	6	6	6	6	6	6
燃烧测试 UL-94V 滴落比例	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-2 5/5	V-2 5/4	V-1 5/1	V-0 5/0	V-0 5/0
摆式冲击强度 (J/m)	845	841	843	849	840	830	845	840
受拉屈服强度 (Mpa)	59	58	60	58	59	56	58	57
拉伸率 (%)	92	91	95	93	107	98	91	90
表面外观	○	○	○	○	○	×	×	×

表 4

组份	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	比较例 12	比较例 13	比较例 14	比较例 15
PC 树脂	80	80	80	80	80	80	80	80
接枝共聚物 1 (ABS)	10	10	10	10	10	10	10	10
接枝共聚物 2 (AAS)	10	10	10	10	10	10	10	10
乙烯系共聚物 (SAN)	1.5							
含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	(0.3)							
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	0.4							
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	(0.2)							
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	0.4							
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	(0.2)							
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	0.4							
PTFE 粉末-1	10	10	10	10	10	10	10	10
阻燃剂 1								
燃烧测试								
UL-94V	V-0	V-0	V-0	V-0	不合格	V-2	V-1	V-0
滴落比例	5/0	5/0	5/0	5/0	5/5	5/4	5/0	5/0
摆式冲击强度 (J/m)	720	750	750	760	740	750	792	750
受拉屈服强度 (MPa)	56	55	57	55	58	57	55	54
拉伸率 (%)	65	62	64	62	68	66	63	68
表面外观	○	○	○	○	○	○	×	×

表 5

组份	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	比较例 16	比较例 17	比较例 18	比较例 19
PC 树脂	80 10							
接枝共聚物 1 (ABS)								
接枝共聚物 2 (AAS)	10 1.5							
乙烯系共聚物 (SAN)								
含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
PTFE 粉末-1	13 6.5							
阻燃剂 2								
UL-94V 滴落比例	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	不合格 5/5	V-2 5/5	V-1 5/0	V-0 5/0
摆式冲击强度 (J/m)	700	720	720	720	738	715	730	710
受拉屈服强度 (Mpa)	50	50	51	50	48	45	52	50
拉伸率 (%)	61	61	62	63	60	64	59	60
表面外观	○	○	○	○	○	○	×	×

表 6

组份	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 20	实施例 21	比较例 22	比较例 23
PC 树脂	65	65	65	65	65	65	65	65
PBT 树脂	25	25	25	25	25	25	25	25
接枝共聚物 (SAS)	15	15	15	15	15	15	15	15
含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	2.5							
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	(0.5)							
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	0.8							
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	(0.4)	0.8	(0.4)	0.57	(0.4)	2.5	(0.5)	
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)							0.8 (0.4)	
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								0.4
PTFE 粉末-1	16	16	16	16	16	16	16	16
阻燃剂 2	16	16	16	16	16	16	16	16
阻燃助剂	8	8	8	8	8	8	8	8
燃烧测试	V-0	V-0	V-0	V-0	不合格	不合格	V-1	V-2
UL-94V	5/0	5/0	5/0	5/0	5/5	5/5	5/1	5/5
滴落比例	205	212	205	210	200	211	210	210
摆式冲击强度 (J/m)	46	46	48	49	49	45	49	48
受拉屈服强度 (Mpa)	92	93	95	93	100	90	90	91
拉伸率 (%)	○	○	○	○	○	○	○	×
表面外观	○	○	○	○	○	○	○	×

表 7

组份	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	比较例 24	比较例 25	比较例 26	比较例 27
PC 树脂	65	65	65	65	65	65	65	65
PBT 树脂	25	25	25	25	25	25	25	25
接枝共聚物 (SAS)	15	15	15	15	15	15	15	15
含 PTFE 的改性剂 A-1	2.5	(0.5)	0.8	(0.4)	0.8	(0.4)	0.8	(0.4)
(100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-2	2.5							
(100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-3	2.5							
(100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-4	2.5							
(100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-5	2.5							
(100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-6	2.5							
(100 份树脂中的 PTFE 含量)								
PTFE 粉末-1	2	2	2	2	2	2	2	2
阻燃剂 3	2	2	2	2	2	2	2	2
燃烧测试								
UL-94V	V-0	V-0	V-0	V-0	不合格	V-2	V-1	V-2
滴落比例	5/0	5/0	5/0	5/0	5/5	5/5	5/1	5/5
摆式冲击强度 (J/m)	210	205	220	220	208	211	216	200
受拉屈服强度 (Mpa)	47	45	42	49	50	45	54	45
拉伸率 (%)	90	94	98	100	100	91	90	93
表面外观	○	○	○	○	○	×	×	×

表 8

组份	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 28	比较例 29	比较例 30	比较例 31
PBT 树脂	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30
接枝共聚物 1 (ABS)	2.5 (0.5)	0.8 (0.4)	0.8 (0.4)	0.57 (0.4)	2.5 (0.5)	0.8 (0.4)	0.8 (0.4)	0.4
含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
PTFE 粉末 -1	16 8	16 8	16 8	16 8	16 8	16 8	16 8	16 8
阻燃助剂								
燃烧测试 UL-94V	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	不合格 5/5	不合格 5/5	V-1 5/3	V-2 5/5
滴落比例								
摆式冲击强度 (J/m)	205	210	213	210	196	195	210	210
受拉屈服强度 (Mpa)	39	39	39	38	39	38	40	39
拉伸率 (%)	38	38	38	40	36	38	42	42
表面外观	○	○	○	○	○	○	×	×

表 9

组份	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 32	实施例 33	比较例 34	比例 35
PBT 树脂	100	100	100	100	100	100	100	100
含 PTFE 的改性剂 A—1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	2.5 (0.5)							
含 PTFE 的改性剂 A—2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	0.8 (0.4)							
含 PTFE 的改性剂 A—3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	0.8 (0.4)							
含 PTFE 的改性剂 A—4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	0.57 (0.4)							
含 PTFE 的改性剂 A—5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	2.5 (0.5)							
含 PTFE 的改性剂 A—6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	0.8 (0.4)							
PTFE 粉末—1								
阻燃剂 3	2	2	2	2	2	2	2	2
燃烧测试								
UL—94V	V-0	V-0	V-0	V-0	不合格	V-1	V-2	
滴落比例	5/0	5/0	5/0	5/0	5/5	5/3	5/5	
摆式冲击强度 (J/m)	34	35	32	35	40	31	36	33
受拉屈服强度 (Mpa)	52	53	53	54	56	50	55	54
拉伸率 (%)	140	141	142	141	160	150	140	143
表面外观	○	○	○	○	○	×	×	×

表 10

组份	实施例 37	实施例 38	实施例 39	实施例 40	比较例 36	比较例 37	比较例 38	比较例 39
PBT 树脂	100 2.5 (0.5)	100 0.8 (0.4)	100 0.8 (0.4)	100 0.57 (0.4)	100 2.5 (0.5)	100 0.8 (0.4)	100 0.4 (0.4)	100 0.4
含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
PTFE 粉末-1	14 7	14 7	14 7	14 7	14 7	14 7	14 7	14 7
阻燃剂 4								
阻燃助剂								
燃烧测试 UL-94V	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	不合格 5/5	不合格 5/5	V-1 5/3	V-2 5/5
滴落比例								
摆式冲击强度 (J/m)	39	38	39	39	40	32	40	38
受拉屈服强度 (Mpa)	60	63	63	64	56	52	65	64
拉伸率 (%)	120	121	122	120	160	110	120	123
表面外观	○	○	○	○	○	×	×	×

表 11

组份	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44	实施例 40	比较例 41	比较例 42	比较例 43
接枝共聚物 1 (ABS)	30 70	30 70	30 70	30 70	30 70	30 70	30 70	30 70
乙稀系共聚物 (SAN)	0.5 (0.08)	0.16 (0.08)	0.16 (0.08)	0.11 (0.08)	1.5 (0.08)	0.16 (0.08)	0.1 (0.08)	0.1 (0.08)
含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
PTFE 粉末-2	24 12	24 12	24 12	24 12	24 12	24 12	24 12	24 12
阻燃助剂								
UL-94V 滴落比例	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	不合格 5/5	V-1 5/3	V-0 5/0	V-1 5/0
摆式冲击强度 (J/m)	170	163	163	173	181	169	163	163
受拉屈服强度 (Mpa)	46	45	46	45	46	46	46	46
拉伸率 (%)	10	10	9	7	10	7	8	8
表面外观	○	○	○	○	×	×	×	×

表 12

组份	实施例 45	实施例 46	实施例 47	实施例 48	实施例 44	比较例 45	比较例 46	比较例 47
PPE 树脂	60 40	60 40	60 40	60 40	60 40	60 40	60 40	60 40
PS 树脂	1.5 (0.3)	0.6 (0.3)	0.6 (0.3)	0.43 (0.3)	0.6 (0.3)	0.6 (0.3)	0.6 (0.3)	0.6 (0.3)
含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
PTFE 粉末-1	10	10	10	10	10	10	10	10
阻燃剂 1								
燃烧测试								
UL-94V	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-2 5/5	不合格 5/5	V-1 5/0	V-0 5/0
滴落比例								
摆式冲击强度 (J/m)	121	126	125	125	130	114	130	125
受拉屈服强度 (Mpa)	56	58	58	58	56	55	58	55
拉伸率 (%)	27	28	28	28	30	24	30	27
表面外观	○	○	○	○	○	×	×	×

表 13

组份	实施例 49	实施例 50	实施例 51	实施例 52	比较例 48	比较例 49	比较例 50	比较例 51
Ny6 树脂 含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	100 2.0 (0.4)	100 0.8 (0.4)	100 0.8 (0.4)	100 0.8 (0.4)	100 0.57 (0.4)	100 2.0 (0.4)	100 0.8 (0.4)	100 0.4 (0.4)
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
PTFE 粉末-1	15 8.5	15 8.5	15 8.5	15 8.5	15 8.5	15 8.5	15 8.5	15 8.5
阻燃剂 2								
阻燃助剂								
燃烧测试								
UL-94V 滴落比例	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/5	不合格 5/5	V-1 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0
摆式冲击强度 (J/m)	235	240	240	240	480	220	240	240
受拉屈服强度 (Mpa)	38	40	40	40	38	25	45	40
拉伸率 (%)	17	18	17	17	17	13	15	18
表面外观	○	○	○	○	○	×	×	×

表 14

组份	实施例 53	实施例 54	实施例 55	实施例 56	实施例 52	比较例 53	比较例 54	比较例 55
Ny6 树脂 含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	100 2.0 (0.4)	100 0.8 (0.4)	100 0.8 (0.4)	100 0.57 (0.4)	100 2.0 (0.4)	100 0.8 (0.4)	100 0.4 (0.4)	100 0.4
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
PTFE 粉末-1								
阻燃剂 3	5	5	5	5	5	5	5	5
燃烧测试 UL-94V	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/5	不合格 5/5	V-2 5/5	V-0 5/0	V-0 5/0
滴落比例								
摆式冲击强度 (J/m)	240	240	238	239	480	230	245	235
受拉屈服强度 (Mpa)	37	39	39	39	38	30	43	41
拉伸率 (%)	20	19	18	18	18	15	20	18
表面外观	○	○	○	○	○	×	×	×

表 15

组份	实施例 57	实施例 58	实施例 59	实施例 60	比较例 56	比较例 57	比较例 58	比较例 59
PSt 树脂	100	100	100	100	100	100	100	100
含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	2.0 (0.4)	0.8 (0.4)	0.8 (0.4)	0.8 (0.4)	0.57 (0.4)	2.0 (0.4)	0.8 (0.4)	0.4
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
PTFE 粉末 1	20	20	20	20	20	20	20	20
阻燃剂 2	10	10	10	10	10	10	10	10
阻燃助剂 1								
燃烧测试	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	不合格 5/5	不合格 5/5	V-1 5/0	V-0 5/0
UL-94V 滴落比例								
摆式冲击强度 (J/m)	14	13	13	14	14	9	12	14
受拉屈服强度 (Mpa)	43	42	43	43	44	38	43	41
拉伸率 (%)	3	3	3	3	3	3	3	3
表面外观	○	○	○	○	○	×	×	×

表 16

组份	实施例 61	实施例 62	实施例 63	实施例 64	比例例 60	比例例 61	比例例 62	比例例 63
PP 树脂	100	100	100	100	100	100	100	100
含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	2.5 (0.5)							
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)		1.0 (0.5)						
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)			1.0 (0.5)					
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)				0.57 (0.5)				
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)					1.0 (0.5)			
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)						1.0 (0.5)		
PTFE 粉末-1	150	150	150	150	150	150	150	150
阻燃剂 6								
燃烧测试								
UL-94V	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	不合格 5/5	V-2 5/5	V-2 5/5	V-1 5/3
滴落比例								
摆式冲击强度 (J/m)	72	75	76	73	74	64	62	70
受拉屈服强度 (Mpa)	20	21	21	21	19	23	17	20
拉伸率 (%)	7	7	7	8	7	8	6	5
表面外观	○	○	○	○	○	×	×	×

表 17

组份	实施例 65	实施例 66	实施例 67	实施例 68	比较例 64	比较例 65	比较例 66	比较例 67
PE 树脂 含 PTFE 的改性剂 A-1 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	100 2.5 (0.5)	100 1.0 (0.5)	100 1.0 (0.5)	100 0.57 (0.5)	100 1.0 (0.5)	100 1.0 (0.5)	100 1.0 (0.5)	100 0.5
含 PTFE 的改性剂 A-2 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-5 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
含 PTFE 的改性剂 A-6 (100 份树脂中的 PTFE 含量)								
PTFE 粉末 -1 阻燃剂 6	150 阻燃剂 6	150 阻燃剂 6	150 阻燃剂 6	150 阻燃剂 6	150 阻燃剂 6	150 阻燃剂 6	150 阻燃剂 6	150 阻燃剂 6
燃烧测试 UL-94V	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/0	V-0 5/5	V-2 5/5	V-2 5/5	V-1 5/3
滴落比例								
摆式冲击强度 (J/m)	61	60	62	62	61	54	55	61
受拉屈服强度 (Mpa)	19	20	19	19	20	17	14	20
拉伸率 (%)	8	8	8	8	7	8	6	6
表面外观	○	○	○	○	○	×	×	×

作为表 2～表 17 中混合物成份，使用如下具体物质。

“PC 树脂”：聚碳酸酯树脂，由三菱工程塑料（株）制，商品名 ユーピロン S-2000F。

“PBT 树脂”：聚对苯二甲酸丁二醇酯，由三菱丽阳（株）制，商品名 タフペット N1000。

“PPE 树脂”：聚联苯醚树脂，所使用的聚联苯醚树脂为聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚，其在 25℃下的 0.1% 的氯仿溶液中通过厄布洛德粘度计测得的还原粘度为 0.59。

“PSt 树脂”：聚苯乙烯树脂，由日本聚苯乙烯（株）制，商品名为 G440K。

“Ny6 树脂”：聚酰胺树脂，由宇部兴产（株）制，商品名为 UBE 尼龙 1013B。

“PP 树脂”：聚丙烯树脂，由日本聚合物化学（株）制，商品名为 ノバテック PP BC6。

“PE 树脂”：聚乙烯树脂，由日本聚合物化学（株）制，商品名为 ノバテック LD LC522

“接枝共聚物 1 (ABS)”：ABS 接枝共聚物，由三菱丽阳（株）制，商品名 R-80。

“接枝共聚物 2 (AAS)”：丙烯腈-丙烯酸丁酯-苯乙烯接枝共聚物，由三菱丽阳（株）制，商品名 MUX-80。

“接枝共聚物 3 (SAS)”：丙烯腈-丙烯酸丁酯-硅酮接枝共聚物，由三菱丽阳（株）制，商品名 RK-200。

“乙烯系共聚物 (SAN 共聚物)”：丙烯腈-苯乙烯共聚物，由三菱丽阳（株）制，商品名 AP-20。

“含 PTFE 的改性剂 A-1”：在制造实施例 1 中制得的含聚四氟乙烯的改性剂 (A-1)。

“含 PTFE 的改性剂 A-2”：在制造实施例 2 中制得的含聚四氟乙烯的改性剂 (A-2)。

“含 PTFE 的改性剂 A-3”：在制造实施例 3 中制得的含聚四氟乙烯

的改性剂（A—3）。

“含 PTFE 的改性剂 A—4”：在制造实施例 4 中制得的含聚四氟乙烯的改性剂（A—4）。

“含 PTFE 的改性剂 A—5”：在制造实施例 5 中制得的含聚四氟乙烯的改性剂（A—5）。

“含 PTFE 的改性剂 A—6”：在制造实施例 6 中制得的含聚四氟乙烯的改性剂（A—6）。

“阻燃剂 1”：磷酸三苯酯，由大八化学工业（株）制，商品名 TPP。

“阻燃剂 2”：卤化环氧低聚物，由溴化合物有限公司制，商品名 F2400。

“阻燃剂 3”：红磷，由磷化学工业（株）制，商品名 ノーバレット 120。

“阻燃剂 4”：四双酚 A 碳酸酯低聚物，由帝人化成（株）制，商品名 FG—7500。

“阻燃剂 5”：四双酚 A，由東ソー（株）制，商品名 フレームカット 120R。

“阻燃剂 6”：氢氧化镁，由協和化学工业（株）制，商品名 キスマ 5A。

“阻燃助剂 1”：三氧化锑，由日本精鉱（株）制，商品名 パトックス 5A。

“PTFE 粉末 1”：聚四氟乙烯，由旭硝子（株）制，商品名 アフロン PTFE CD-1。

“PTFE 粉末 2”：聚四氟乙烯，由ダイキン（株）制，商品名 F201L。

<实施例 69～73，比较例 68～77>

分别调制添加了本发明的热塑性树脂改性剂的组合物以及为了比较添加了 PTFE 粉末，既没有添加热塑性树脂改性剂（A—3）也没有添加 PTFE 粉末的组合物，用螺杆直径为 40mm 的吹塑模塑机进行瓶式模塑。评价结果示于表 18 中。

表 18

	树脂	含 PTFE 的 改性剂 (A -3)	PTFE 粉末	模塑时的 滴落	瓶的外观
实施例 69	ABS 树脂	0.6		○	○
比较例 68	ABS 树脂		0.3	×	×
比较例 69	ABS 树脂			×	×
实施例 70	PC 树脂	0.6		○	○
比较例 70	PC 树脂		0.3	×	×
比较例 71	PC 树脂			×	×
实施例 71	PET 树脂	0.6		○	○
比较例 72	PET 树脂		0.3	×	×
比较例 73	PET 树脂			×	×
实施例 72	PS 树脂	0.6		○	○
比较例 74	PS 树脂		0.3	×	×
比较例 75	PS 树脂			×	×
实施例 73	PE 树脂	0.6		○	○
比较例 76	PE 树脂		0.3	×	×
比较例 77	PE 树脂			×	×

作为表 18 中所示的各树脂的具体例子、瓶式模塑条件以及评价方法如下所述。

“ABS 树脂”：ABS 接枝共聚物，三菱丽阳（株）制，商品名，ダイヤペット 3001

模塑条件：模腔温度 (C1) 为 180°C、(C2) 为 200°C、(C3) 为 200°C、模头温度为 200°C，模温为 200°C。

“PC 树脂”：聚碳酸酯树脂，三菱工程塑料（株）制，商品名，ノバレックス 7022A

模塑条件: 模腔温度 (C1) 为 230°C、(C2) 为 260°C、(C3) 为 270°C、
模头温度为 270°C, 模温为 280°C。

“PET 树脂”: 聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂, 三菱丽阳 (株) 制, 商品名, ダイヤナイト A-200

模塑条件: 模腔温度 (C1) 为 280°C、(C2) 为 280°C、(C3) 为 280°C、
模头温度为 260°C, 模温为 260°C。

“PS 树脂”: 聚苯乙烯树脂, 日本聚苯乙烯 (株) 制, 商品名 G440K ,

模塑条件: 模腔温度 (C1) 为 160°C、(C2) 为 180°C、(C3) 为 200°C、
模头温度为 200°C, 模温为 210°C。

“PE 树脂”: 聚乙烯树脂, 三井化学 (株) 制, 商品名, ハイゼックス 7000F

模塑条件: 模腔温度 (C1) 为 150°C、(C2) 为 165°C、(C3) 为 175°C、
模头温度为 175°C, 模温为 175°C。

“含 PTEF 的改性剂 A-3”: 由制造例 3 得到的含聚四氟乙烯的改性剂 (A-3)。

“PTFE 粉末 1”: 聚四氟乙烯, 由旭硝子 (株) 制, 商品名 アフロン PTFE CD-1。

(a) “模塑时的滴落”

对在模塑时的型坯的滴落按照以下标准通过目视判定。

○: 模具膨胀大, 但没有观察到滴落。

×: 模具膨胀小, 但观察到了滴落。

(b) “瓶的外观”

对所得的瓶的外观按照以下标准通过肉眼进行判定。

○: 光泽良好, 且未发现有表面粗糙。

×: 光泽差, 且发现有表面粗糙。

<实施例 74~106, 比较例 78~92>

按照表 19~22 所示的各成分的比例进行混合, 在模腔温度设置在 230 °C 的 50mm 的单螺杆挤出机 (IKG (株) 制) 中进行挤出模塑, 得到宽 80mm, 厚 3mm 的热塑性树脂组合物薄板。对所得的薄板进行以下各项

评价，结果示于表 19~22。

表面外观：对所得的薄板进行目视观察，并按以下基准进行判定。

○：没有观察到表面粗糙、裂痕、以及由 PTFE 的不良分散所导致的白点的产生。

×：观察到表面粗糙、裂痕、以及由 PTFE 的不良分散所导致的白点的产生。

粘辊现象：使用二辊滚轧机，观察在模塑过程中在辊表面上的污染情况。

○：在辊表面无污染

Δ：在辊表面有轻微污染

×：在辊表面有严重污染

表 19

实施例	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
PP 树脂 1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PP 树脂 2													
PE 树脂 1													
PE 树脂 2													
含 PTFE 树脂的改性剂 A—3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	10 (5)												
滑石	200				200			200		200		200	
木粉		200				200			200			200	
洋麻粉碎品			200				200			200			200
废纸					200				200				200
模塑制品的外观	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
粘辊现象	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 20

比较例	78	79	80	81	82	83	84
PP 树脂 1	100	100	100	100	100	100	100
PP 树脂 2							
PE 树脂 1							
PE 树脂 2							
含 PTFE 树脂的改性剂 A-7							
PTFE 粉末-1	5	5	5	5	5	5	5
滑石	200	200	200	200	200	200	200
木粉							
废纸							
模塑制品的外观	×	×	△	×	×	×	×
粘辊现象	×	×	×	×	×	×	×

表 21

实施例	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
PS 树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
ABS 树脂																				
PET 树脂																				
生物可降解树脂																				
再利用的 PP 树脂																				
保险杠粉碎品																				
再利用的 PET 树脂																				
含 PTFE 树脂的改性剂 A-3 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	10 (5)																			
滑石	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	
木粉																				
洋麻粉碎品																				
废纸																				
模塑制品的外观	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
粘辊现象	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

表 22

比较例	85	86	87	88	89	90	91	92
PS 树脂	100	100	100	100	100	100	100	100
ABS 树脂								
PET 树脂								
生物可降解树脂								
再利用的 PP 树脂								
保险杠粉碎品								
再利用的 PET 树脂								
含 PTFE 树脂改性剂 A-7								
PTFE 粉末-1								
滑石								
木粉	200	200	200	200	200	200	200	200
洋麻粉碎品								
废纸								
模塑制品的外观	×	×	△	×	×	×	×	×
粘辊现象	×	×	×	×	×	×	×	×

作为表 19～表 22 中的混合成分使用如下具体的物质。

“PP 树脂 1”: 聚丙烯树脂，日本聚合物化学（株）制，商品名ノバ
テック PP BC06C，模塑温度: 230°C

“PP 树脂 2”: 聚丙烯树脂，日本聚合物化学（株）制，商品名ノバ
テック PP FY-6C，模塑温度: 230°C

“PE 树脂 1”: 聚乙烯树脂，日本聚合物化学（株）制，商品名ノバ
テック HD HY540，模塑温度: 210°C

“PE 树脂 2”: 聚乙烯树脂，日本聚合物化学（株）制，商品名ノバ
テック LD LJ801N，模塑温度: 210°C

“PS 树脂”: 聚苯乙烯树脂，日本聚苯乙烯（株）制，商品名 G440K，
模塑温度: 230°C

“ABS 树脂”: 橡胶强化的丙烯腈/苯乙烯共聚物，三菱丽阳（株）制，
商品名ダイヤペット，模塑温度: 200°C

“PET 树脂”：聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂，三菱丽阳（株）制，
商品名ダイヤナイト PA-200，模塑温度: 250°C

“生物可降解树脂”: 聚乳酸系树脂，島津制作所（株）制，商品名
ラクティ 9400，模塑温度: 220°C

“再利用的 PP 树脂”: 使用 PP 树脂 1 经两次反复的挤出、赋形、粉
碎的循环的产物。模塑温度: 230°C

“保险杠粉碎品”: 将以 PP 树脂作为主要成分的汽车的保险杠破碎成
颗粒状。在本发明中具体使用的是 TSOP。模塑温度: 240°C

“再利用的 PET 树脂”: 从分类回收到的饮料用等使用完的 PET 瓶
中除去除 PET 以外的材料后，将其在弱碱性水溶液和水中洗净，再经湿
式粉碎后，利用比重差分离除 PET 树脂以外的树脂或金属片而得到的
PET 瓶的粉碎品。模塑温度: 250°C

“含 PTFE 树脂的改性剂 A-3”: 由制造例 3 得到的含聚四氟乙烯改
性剂 (A-3)

“热塑性树脂用改性剂 A-7”: 由制造例 7 得到的 (甲基) 丙烯酸酯
系聚合物 (A-7)

“PTFE 粉末-1”: 聚四氟乙烯，由旭硝子（株）制，商品名アフロ
✓ PTFE CD-1

<实施例 107~123, 比较例 93~101>

按照表 23~24 所示的各成分的比例进行混合，在 50mm 的单螺杆挤出机（IKG（株）制）中进行挤出发泡模塑, 得到宽 80mm, 厚 3mm 的发泡体薄板。对所得的发泡体薄板进行以下各项评价，结果示于表 23~24。

模塑品中的发泡孔的状态：观察发泡体薄板的截面，根据以下基准进行判断。

○：薄板的表面附近与中心部的孔的大小之比不超过 2 倍。

✗：薄板的表面附近与中心部的孔的大小之比超过 2 倍。

模塑品的表面外观：目视观察发泡体薄板的表面，根据以下标准进行判断。

○：在薄板的表面上未发现有泡沫破碎的迹象，表面光滑。

✗：在薄板的表面上发现有泡沫破碎的迹象，且表面有凹凸产生。

表 23

实施例	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123
PP 树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
再利用的 PP 树脂																	
PE 树脂 1																	
PE 树脂 2																	
PE 树脂 3																	
PET 树脂																	
再利用的 PET 树脂																	
PS 树脂																	
ABS 树脂																	
含 PTFE 的改性剂 A-4 (100 份树脂中的 PTFE 含量)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ADCA	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)
丁烷																	
碳酸氢钠																	
发泡体密度	0.12	0.11	0.31	0.12	0.11	0.11	0.31	0.1	0.11	0.35	0.11	0.11	0.41	0.43	0.33	0.33	0.37
发泡孔状态	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
发泡体外观	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 24

比较例	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
PP 树脂	100	100								
再利用的 PP 树脂										
PE 树脂 1										
PE 树脂 2										
PE 树脂 3										
PET 树脂										
再利用的 PET 树脂										
PS 树脂										
ABS 树脂										
热塑性树脂改性剂 A-7										
PTFE 粉末-1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
碳酸氢钠	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
发泡体密度	0.60	0.62	0.64	0.49	0.45	0.46	0.61	0.62	0.52	0.48
发泡孔状态	×	×	×	△	×	×	×	×	×	×
发泡体外观	×	×	×	△	×	×	×	×	×	×

作为表 23～24 中的混合成分使用如下具体的物质。

“PP 树脂”：聚丙烯树脂，日本聚合物化学（株）制，商品名ノバテック PP FY-6C，模塑温度：230℃

“PE 树脂 1”：聚乙烯树脂，日本聚合物化学（株）制，商品名ノバテック HD HJ580，模塑温度：210℃

“PE 树脂 2”：聚乙烯树脂，日本聚合物化学（株）制，商品名ノバテック LD LC720，模塑温度：210℃

“PE 树脂 3”：聚乙烯树脂，日本聚合物化学（株）制，商品名ノバテック LL UJ370，模塑温度：210℃

“PET 树脂”：聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂，三菱丽阳（株）制，商品名ダイヤナイト KR-560，模塑温度：250℃

“再利用的 PP 树脂”：使用 PP 树脂 1 经两次反复的挤出、赋形、粉碎的循环的产物。模塑温度：230℃

“再利用的 PET 树脂”：从分类回收到的饮料用等使用完的 PET 瓶中除去除 PET 以外的材料后，将其在弱碱性水溶液和水中洗净，再经湿式粉碎后，利用比重差分离除 PET 树脂以外的树脂或金属片而得到的 PET 瓶的粉碎品。模塑温度：250℃

“PS 树脂”：聚苯乙烯树脂，日本聚苯乙烯（株）制，商品名 G440K，模塑温度：230℃

“ABS 树脂”：橡胶强化的丙烯腈/苯乙烯共聚物，三菱丽阳（株）制，商品名ダイヤペット 3001，模塑温度：200℃

“含 PTFE 树脂的改性剂 A-4”：由制造例 4 得到的含聚四氟乙烯改性剂（A-4）

“热塑性树脂用改性剂 A-7”：由制造例 7 得到的（甲基）丙烯酸酯系聚合物（A-7）

“PTFE 粉末-1”：聚四氟乙烯，由旭硝子（株）制，商品名アフロン PTFE CD-1

如上所述，当使用了本发明的热塑性树脂用改性剂后，在将聚四氟乙烯添加到热塑性树脂中时的分散性得到提高，少量添加也能使阻燃性和机械性能等各种物性得到提高，同时，填料的分散性也得以提高，并且可以得到具有均匀发泡孔的外观良好的发泡体。