

[19] Patents Registry  
The Hong Kong Special Administrative Region  
香港特別行政區  
專利註冊處

[11] 1237807 B  
CN 107001785 B

[12] **STANDARD PATENT SPECIFICATION**  
**標準專利說明書**

[21] Application no. 申請編號 17111564.4  
[51] Int. Cl. C08L C08K  
[22] Date of filing 提交日期 09.11.2017

---

[54] REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE  
增強熱塑性樹脂組合物以及成型品

---

|   |  |
|---|--|
| [30] Priority 優先權<br>27.03.2015 JP 2015-065828                                      | [73] Proprietor 專利所有人<br>UMG ABS, LTD.<br>UMG ABS 株式會社<br>8-1, Akashi-cho<br>Chuo-ku, Tokyo 1046591<br>JAPAN   |
| [43] Date of publication of application 申請發表日期<br>20.04.2018                        | [72] Inventor 發明人<br>NAKAMOTO Masahito 中本正仁<br>KAWAGUCHI Hideichiro 川口英一郎  |
| [45] Date of publication of grant of patent 批予專利的發表日期<br>06.06.2019                 | [74] Agent and / or address for service 代理人及/或送達地址<br>HK PAT IP LIMITED<br>Flat C, 10/F. Wing Tat Commercial Building 121-125 Wing<br>Lok Street Sheung Wan, HONG KONG |
| [86] International application no. 國際申請編號<br>PCT/JP2016/057941                      |  |
| [87] International publication no. and date 國際申請發表編號及日期<br>WO2016/158342 06.10.2016 |  |
| CN Application no. & date 中國專利申請編號及日期<br>CN 201680004170.4 14.03.2016               |  |
| CN Publication no. & date 中國專利申請發表編號及日期<br>CN 107001785 01.08.2017                  |  |
| Date of grant in designated patent office 指定專利當局批予專利日期<br>10.07.2018                |  |

---



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001785 B

(45)授权公告日 2018.07.10

(21)申请号 201680004170.4

(22)申请日 2016.03.14

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107001785 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据  
2015-065828 2015.03.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.06.14

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2016/057941 2016.03.14

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/158342 JA 2016.10.06

(73)专利权人 UMG ABS株式会社  
地址 日本东京

(72)发明人 中本正仁 川口英一郎

(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

代理人 王艳波 张颖玲

(51)Int.Cl.  
C08L 69/00(2006.01)  
C08K 5/521(2006.01)  
C08K 7/06(2006.01)  
C08K 7/14(2006.01)  
C08L 55/02(2006.01)  
C08L 63/00(2006.01)  
C08L 77/00(2006.01)

(56)对比文件  
CN 101910301 A,2010.12.08,  
WO 2009084638 A1,2009.07.09,  
WO 2011037172 A1,2011.03.31,  
CN 103597032 A,2014.02.19,  
WO 2014119560 A1,2014.08.07,  
JP 2011231283 A,2011.11.17,

审查员 贺勇

权利要求书1页 说明书25页

(54)发明名称

增强热塑性树脂组合物以及成型品

(57)摘要

本发明提供一种增强热塑性树脂组合物,以特定的比例包括:树脂主成分(C),由50~100质量%的聚碳酸酯树脂(A)和0~50质量%的接枝共聚物(B)组成,所述接枝共聚物(B)是在橡胶态聚合物(B1)的存在下,通过聚合含有芳香族烯基化合物单体(a)和氰化乙烯基化合物单体(b)的单体混合物而得到;无机填料(D);含缩水甘油醚单元的聚合物(E),具有缩水甘油醚单元,质均分子量是3800~60000;以及聚酰胺6/66(F),含水率为0.1%以下。

1. 一种增强热塑性树脂组合物,其特征在于,包括:

树脂主成分(C),由80~95质量%的聚碳酸酯树脂(A)和0~50质量%的接枝共聚物(B)组成,所述聚碳酸酯树脂(A)和所述接枝共聚物(B)的合计是100质量%,所述接枝共聚物(B)是在橡胶态聚合物(B1)的存在下,通过聚合含有芳香族烯基化合物单体(a)和氰化乙烯基化合物单体(b)的单体混合物而得到;

无机填料(D);

所述接枝共聚物(B)除外的含缩水甘油醚单元的聚合物(E),具有缩水甘油醚单元,质均分子量是3800~60000;以及

聚酰胺6/66(F),含水率为0.1%以下,

相对于该增强热塑性树脂组合物的总质量100质量%,所述无机填料(D)的比例是20~50质量%;

相对于100质量份的所述树脂主成分(C),所述含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的含量是3~8质量份;

相对于100质量份的所述树脂主成分(C),所述聚酰胺6/66(F)的含量是5~10质量份。

2. 根据权利要求1所述的增强热塑性树脂组合物,其中,使用浓度为1.0g/dl的96质量%硫酸溶液在25℃下以奥式粘度计求出的所述聚酰胺6/66(F)的相对粘度为1.5~4.5。

3. 根据权利要求1或2所述的增强热塑性树脂组合物,其中,所述无机填料(D)是碳纤维。

4. 根据权利要求1或2所述的增强热塑性树脂组合物,其中,所述无机填料(D)是玻璃纤维。

5. 根据权利要求1或2所述的增强热塑性树脂组合物,其中,所述增强热塑性树脂组合物还包括磷酸酯类阻燃剂(G)。

6. 根据权利要求5所述的增强热塑性树脂组合物,其中,所述磷酸酯类阻燃剂(G)的质均分子量超过326。

7. 一种成型品,其特征在于,所述成型品是权利要求1或2所述的增强热塑性树脂组合物被成型加工后的成型品。

## 增强热塑性树脂组合物以及成型品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及通过无机填料增强的热塑性树脂组合物及使用该组合物的成型品。

[0002] 本申请基于2015年3月27日在日本申请的特愿2015-065828号主张优先权,在这里援引其内容。

### 背景技术

[0003] 作为移动设备(例如,笔记本或平板电脑类个人电脑、包括智能手机的移动电话、数码相机、数码摄像机等)的壳体材料,广泛使用热塑性树脂组合物(例如,ABS树脂、聚碳酸酯树脂/ABS树脂、聚酰胺树脂等)、或通过无机填料增强的该热塑性树脂组合物。

[0004] 作为制造壳体的方法,通常采用一定程度上能够自由成型为形状的注射成型使所述热塑性树脂组合物成型的方法。

[0005] 近年来,移动设备的壳体,要求更薄、放入包中能承受冲击或负重、以降低成本为目的的未涂装化等。为了满足这些要求,对于用于壳体的热塑性树脂组合物,要求在加工成型品后不仅具有高刚性和机械强度(抗冲击性等),还要求具有高焊接强度、耐热性以及成型时的良好成型性。

[0006] 但是,例如,未利用无机填料增强的ABS树脂、聚碳酸酯树脂/ABS树脂、聚酰胺树脂聚酯树脂等热塑性树脂组合物在加工成型品后刚性低,因此不能满足壳体轻薄化的要求。并且聚酰胺树脂吸湿性高,因此成型后随着时间的推移易产生翘曲、尺寸变化、外观变差。

[0007] 因此作为用于壳体的热塑性树脂组合物,人们正在研究在ABS树脂、聚碳酸酯树脂/ABS树脂中添加玻璃纤维或碳纤维等无机填料,从而提高刚性的增强热塑性组合物。

[0008] 但是,以ABS树脂、聚碳酸酯树脂/ABS树脂为主成分的增强热塑性树脂组合物虽然在制成成型品之时的刚性高,能够使壳体变薄,但是在制成成型品之时的焊接强度、抗冲击性不足。另一方面,以聚酰胺树脂为主成分的增强热塑性树脂组合物虽然在加工为成型品后的焊接强度优异,但是不能消除上述翘曲的问题。这是由于成型后的成型品吸收水分引发的问题,目前还没有基于成型材料的研究提出针对上述问题的解决方案。

[0009] 作为可得到抗冲击性良好的成型品的增强热塑性树脂组合物,提出如下方案:

[0010] (1) 一种增强热塑性树脂组合物,包括芳香族聚碳酸酯树脂、接枝共聚物、以水溶性聚氨酯进行表面处理的玻璃纤维、含缩水甘油醚单元的聚合物以及磷酸酯类阻燃剂(专利文献1);

[0011] (2) 一种增强热塑性树脂组合物,包括芳香族聚碳酸酯树脂、以聚酰胺进行表面处理的纤维状填料以及具有羧基的润滑剂(专利文献2)。

[0012] 作为可得到机械强度良好的成型品的增强热塑性树脂组合物,提出了如下方案:

[0013] (3) 一种增强热塑性树脂组合物,包括芳族聚碳酸酯树脂、热塑性聚酯树脂、使用硅烷偶联剂和环氧树脂进行表面处理的玻璃纤维、以及热塑性弹性聚合物(专利文献3);

[0014] (4) 一种增强热塑性树脂组合物,包括聚碳酸酯树脂、含橡胶聚合物、尼龙类集束剂集束的碳纤维(专利文献4)。

- [0015] 现有技术文献
- [0016] 专利文献1:特开2013-14747号公报
- [0017] 专利文献2:特开2001-240738号公报
- [0018] 专利文献3:特开平6-49344号公报
- [0019] 专利文献4:特开昭60-88062号公报
- [0020] 但是,(1)中的增强热塑性树脂组合物在加工成型品后的焊接强度不足。
- [0021] (2)中的增强热塑性树脂组合物存在加工成型品后除抗冲击性之外的其他机械强度降低的问题。
- [0022] (3)、(4)中的增强热塑性树脂组合物在加工成型品后的抗冲击性不足。
- [0023] 此外,除(1)~(4)中的增强热塑性树脂组合物之外,还提出了许多添加环氧化合物以提高成型品的机械强度为目的的增强热塑性树脂组合物。
- [0024] 但是目前还没有提出成型性以及所得成型品的焊接强度、机械强度、抗冲击性的平衡优异的增强热塑性树脂组合物。

### 发明内容

- [0025] 本发明的目的在于提供成型性良好且所得成型品的焊接强度、刚性、抗冲击性、机械强度、耐热性能够提高的增强热塑性树脂组合物以及焊接强度、刚性、抗冲击性、机械强度、耐热性高的成型品。
- [0026] 本发明包括以下方式。
- [0027] [1]一种增强热塑性树脂组合物,其中,包括:
- [0028] 树脂主成分(C),由50~100质量%的聚碳酸酯树脂(A)和0~50质量%的接枝共聚物(B)组成(所述聚碳酸酯树脂(A)和所述接枝共聚物(B)的合计是100质量%),所述接枝共聚物(B)是在橡胶态聚合物(B1)的存在下,通过聚合含有芳香族烯基化合物单体(a)和氰化乙烯基化合物单体(b)的单体混合物而得到;
- [0029] 无机填料(D);
- [0030] 含缩水甘油醚单元的聚合物(E)(但是所述接枝共聚物(B)除外),具有缩水甘油醚单元,质均分子量是3800~60000;以及
- [0031] 聚酰胺6/66(F),含水率为0.1%以下,
- [0032] 相对于该增强热塑性树脂组合物的总质量(100质量%),所述无机填料(D)的比例是20~50质量%;相对于100质量份的所述树脂主成分(C),所述含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的含量是1~10质量份;相对于100质量份的所述树脂主成分(C),所述聚酰胺6/66(F)的含量是1~15质量份。
- [0033] [2]根据[1]所述的增强热塑性树脂组合物,其中,所述聚酰胺6/66(F)的相对粘度为1.5~4.5。
- [0034] [3]根据[1]或[2]所述的增强热塑性树脂组合物,其中,所述无机填料(D)的碳纤维。
- [0035] [4]根据[1]或[2]所述的增强热塑性树脂组合物,其中,所述无机填料(D)是玻璃纤维。
- [0036] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的增强热塑性树脂组合物,其中,所述增强热塑性

树脂组合物还包括磷酸酯类阻燃剂(G)。

[0037] [6]根据[5]所述的增强热塑性树脂组合物,其中,所述磷酸酯类阻燃剂(G)的质均分子量超过326。

[0038] [7]一种成型品,所述成型品是[1]~[6]中任一项所述的增强热塑性树脂组合物被成型加工后的成型品。

[0039] 有益效果

[0040] 本发明的增强热塑性树脂组合物的成型性良好,且可提高成型加工该树脂组合物所得成型品的焊接强度、刚性、抗冲击性、机械强度、耐热性。

[0041] 本发明的成型品的焊接强度、刚性、抗冲击性、机械强度、耐热性高。

## 具体实施方式

[0042] 下面,对本发明进行详细说明。

[0043] 需要说明的是,下述“(甲基)丙烯酸酯”是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的总称。此外,“成型品”是指本发明的增强热塑性树脂组合物被成型加工后的成型品。

[0044] [增强热塑性树脂组合物]

[0045] 本发明的增强热塑性树脂组合物,作为必要成分包括:树脂主成分(C),包含作为必要成分的下面所示的聚碳酸酯树脂(A)和根据需要的接枝共聚物(B);无机填料(D);含水甘油醚单元的聚合物(E);以及聚酰胺6/66(F)。此外,优选地,增强热塑性树脂组合物还包括磷酸酯类阻燃剂(G)、阻燃助剂(H)。

[0046] <聚碳酸酯树脂(A)>

[0047] 聚碳酸酯树脂(A)是从二羟基二芳基烷烃中得到的树脂。聚碳酸酯树脂(A)可以是支链化结构。

[0048] 聚碳酸酯树脂(A)可以单独使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0049] [聚碳酸酯树脂(A)的制造方法]

[0050] 通过公知的制造方法制造聚碳酸酯树脂(A)。例如,聚碳酸酯树脂(A)通过二羟基或多羟基化合物与光气或碳酸的二酯反应的方法或熔融聚合法等制造。作为二羟基二芳基烷烃,可列举例如相对于羟基在邻位具有烷基的二羟基二芳基烷烃。作为二羟基二芳基烷烃的优选具体例子,可列举有:4,4-二羟基2,2-二苯基丙烷(即,双酚A)、四甲基双酚A、或双(4-羟基苯基)对二异丙基苯等。

[0051] 例如,支链化的聚碳酸酯树脂(A)通过将二羟基化合物的一部分(例如,0.2~2mol%)取代为多羟基化合物而制造。作为多羟基化合物化合物的具体例子,列举有:间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯等。

[0052] 作为聚碳酸酯树脂(A)可以使用从光盘等回收之物。

[0053] [聚碳酸酯树脂(A)的粘度平均分子量]

[0054] 聚碳酸酯树脂(A)的粘度平均分子量(M<sub>v</sub>)优选为15000~35000。若聚碳酸酯树脂(A)的粘度平均分子量为15000以上,则成型品的抗冲击性更高。若聚碳酸酯树脂(A)的粘度平均分子量为35000以下,则增强热塑性树脂组合物的成型性更高。从成型品的机械强度、抗冲击性以及增强热塑性树脂组合物的流动性的平衡特别优异的角度考虑,聚碳酸酯树脂

(A)的粘度平均分子量更优选为17000~25000。

[0055] 聚碳酸酯树脂(A)的粘度平均分子量可通过如现有公知的测量溶液粘度的方法求出。使用市售的聚碳酸酯树脂(A)时,还可以使用商品目录值的粘度平均分子量。

[0056] [聚碳酸酯树脂(A)的比例]

[0057] 树脂主成分(C)(100质量%)中,聚碳酸酯树脂(A)的比例为50~100质量%,优选为80~95质量%。若聚碳酸酯树脂(A)的比例为50质量%以上,则提高成型品的抗冲击性。若聚碳酸酯树脂(A)的比例为95质量%以下,则增强热塑性树脂组合物的成型性为进一步良好。

[0058] <接枝共聚物(B)>

[0059] 接枝共聚物(B)是在橡胶态聚合物(B1)的存在下,通过聚合含有芳香族烯基化合物单体(a)和氰化乙烯基化合物单体(b)的单体混合物而得到,是在橡胶态聚合物(B1)中接枝含有芳香族烯基化合物单体(a)单元和氰化乙烯基化合物单体(b)单元分子链(B2)的聚合物。

[0060] 更具体地,接枝共聚物(B)是对体积平均粒径为0.1~0.6 $\mu\text{m}$ 的橡胶态聚合物(B1)的粒子结合含有芳香族烯基化合物单体(a)单元和氰化乙烯基化合物单体(b)单元分子链(B2)之物,包括由橡胶态聚合物(B1)构成的橡胶部以及由芳香族烯基化合物单体(a)单元和氰化乙烯基化合物单体(b)单元构成的外层部。

[0061] 接枝共聚物(B)可以单独使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0062] [橡胶态聚合物(B1)]

[0063] 作为橡胶态聚合物(B1),例如列举有丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁橡胶、异丁橡胶、乙烯-丙烯橡胶、丙烯酸橡胶、乙烯-丙烯-非共轭二烯橡胶、表氯醇橡胶、二烯-丙烯酸复合橡胶或有机硅(聚硅氧烷)-丙烯酸复合橡胶等。这些之中,从成型品的镀覆性能良好的观点出发,优选为丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、二烯-丙烯酸复合橡胶、有机硅-丙烯酸复合橡胶;从成型品的良好的观点出发,优选为有机硅-丙烯酸复合橡胶。

[0064] (二烯-丙烯酸复合橡胶)

[0065] 二烯-丙烯酸复合橡胶中的二烯成分包括50质量%以上的丁二烯单元。作为二烯成分如列举有:丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、或丙烯腈-丁二烯橡胶等。

[0066] 二烯-丙烯酸复合橡胶中的丙烯酸橡胶成分是(甲基)丙烯酸烷基酯(f)和多官能单体(g)聚合的成分。

[0067] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯(f),如列举有:丙烯酸烷基酯(丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯等)或甲基丙烯酸烷基酯(甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、或甲基丙烯酸月桂酯等)。(甲基)丙烯酸烷基酯(f)可以单独使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0068] 作为多官能单体(g),如列举有:甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二甲基丙烯酸-1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸-1,4-丁二醇酯、氰脲酸三烯丙酯或异氰脲酸三烯丙酯。多官能单体(g)可以单独使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0069] 作为二烯-丙烯酸复合橡胶的复合结构,列举有:二烯成分的周围覆盖有丙烯酸橡

胶成分的核壳结构;丙烯酸橡胶成分的周围覆盖有二烯成分的核壳结构;二烯成分和丙烯酸橡胶成分相互交错的结构;二烯类单体单元和(甲基)丙烯酸烷基酯单体单元无规排列的共聚结构等。

[0070] (有机硅-丙烯酸复合橡胶)

[0071] 有机硅-丙烯酸复合橡胶的有机硅成分以聚有机硅氧烷作为主成分。作为有机硅成分优选含有乙烯基聚合性官能团的聚有机硅氧烷。

[0072] 有机硅-丙烯酸复合橡胶的丙烯酸橡胶成分与二烯-丙烯酸复合橡胶的丙烯酸橡胶相同。

[0073] 作为有机硅-丙烯酸复合橡胶的复合结构,列举有:有机硅成分的周围覆盖有丙烯酸橡胶成分的核壳结构;丙烯酸橡胶成分的周围覆盖有有机硅成分的核壳结构;有机硅成分和丙烯酸橡胶成分相互交错的结构;聚有机硅氧烷的片段和聚(甲基)丙烯酸烷基酯的片段相互直线以及立体结合形成网状橡胶结构的结构等

[0074] (橡胶态聚合物(B1)的制造方法)

[0075] 橡胶态聚合物(B1)例如在自由基聚合引发剂的存在下,通过乳液聚合形成橡胶态聚合物(B1)的单体而调制。根据乳液聚合法的调制方法,易于控制橡胶态聚合物(B1)的粒径。

[0076] 从进一步提高成型品的抗冲击性方面考虑,橡胶态聚合物(B1)的体积平均粒径优选为 $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ 。

[0077] 本发明中,体积平均粒径是通过如激光衍射和散射方法等方法测定的值。

[0078] (橡胶态聚合物(B1)的含量)

[0079] 树脂主成分(C)(100质量%)中,橡胶态聚合物(B1)的含量优选为 $0.5\sim 3.5$ 质量%。若橡胶态聚合物(B1)的含量为 $0.5$ 质量%以上,则进一步提高成型品的抗冲击性。若橡胶态聚合物(B1)的含量为 $3.5$ 质量%以下,则增强热塑性树脂组合物的成型性为良好,成型品的外观为良好。

[0080] [分子链(B2)]

[0081] 分子链(B2)作为必要成分含有芳香族烯基化合物单体(a)单元和氰化乙烯基化合物单体(b)单元,作为任意成分含有可与它们共聚的其他单体(c)单元。从成型品的抗冲击性和增强热塑性树脂组合物的成型性的良好平衡的观点出发,对于各单体单元的比例,芳香族烯基化合物单体(a)单元的比例优选为 $50\sim 90$ 质量%,氰化乙烯基化合物单体(b)单元的比例优选为 $10\sim 50$ 质量%,其他单体(c)单元的比例优选为 $0\sim 40$ 质量%(但是单体(a)~(c)的比例的合计为100质量%)。

[0082] 作为芳香族烯基化合物单体(a),列举有如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、或乙烯基甲苯等,这些之中优选苯乙烯。

[0083] 作为氰化乙烯基化合物单体(b),列举有如丙烯腈、或甲基丙烯腈等,这些之中优选丙烯腈。

[0084] 作为其他单体(c),例如列举有:甲基丙烯酸烷基酯(甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯等),丙烯酸烷基酯(丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等)或马来酰亚胺化合物(N-苯基马来酰亚胺等)等。

[0085] [接枝共聚物(B)的丙酮不溶部分、丙酮可溶部分]

[0086] 接枝共聚物(B)优选包括70~99质量%的丙酮不溶部分,并且,在25℃中测量的丙酮可溶部分的0.2g/dl的N,N-二甲基甲酰胺溶液的比浓粘度为0.3~0.7dl/g。

[0087] 若丙酮不溶部分为70质量%以上,则成型品的表面外观为良好,增强热塑性树脂组合物的成型性为进一步良好。相对于丙酮溶剂的丙酮不溶部分为99质量%以下,则提高成型品的撕裂强度。

[0088] 若丙酮可溶部分的所述比浓粘度为0.3dl/g以上,则提高成型品的撕裂强度。若丙酮可溶部分的所述比浓粘度为0.7dl/g以下,则成型品的表面外观为良好,增强热塑性树脂组合物的成型性为进一步良好。

[0089] 本发明中的比浓粘度可通过与粘度平均分子量相同的方法,例如测量溶液粘度的方法求出。

[0090] 丙酮可溶部分的测量方法如下。

[0091] 将2.5g接枝共聚物浸入90ml丙酮中,在65℃加热3小时后,使用离心分离机以1500rpm的转数离心分离30分钟。然后,除去上清液,用真空干燥机在65℃中干燥残余物12小时,并精确称量干燥后的样品。根据该质量差(2.5g-干燥后的样品质量)可以求出接枝共聚物中的丙酮可溶部分比例(%)。丙酮可溶部分的比浓粘度是在25℃中测量0.2g/dl的N,N-二甲基甲酰胺溶液。

[0092] 丙酮可溶部分是与分子链(B2)相同的聚合物,是指没有接枝橡胶态聚合物(B1)的聚合物。丙酮可溶部分大多在橡胶态聚合物(B1)中接枝分子链(B2)时同时生成。因此,接枝共聚物(B)包括丙酮不溶部分和丙酮可溶部分。

[0093] [接枝共聚物(B)的制造方法]

[0094] 接枝共聚物(B)通过在橡胶态聚合物(B1)的存在下,通过聚合芳香族烯基化合物单体(a)和氰化乙烯基化合物单体(b)、以及可选的其他单体(c)而得到。

[0095] 接枝聚合法优选为乳液聚合法。并且,接枝聚合时为了调整接枝共聚物(B)的分子量、接枝率、丙酮可溶部分的比浓粘度,可以添加各种链转移剂。

[0096] [接枝共聚物(B)的比例]

[0097] 树脂主成分(C)(100质量%)中,接枝共聚物(B)的比例为0~50质量%,优选为5~20质量%。若接枝共聚物(B)的比例为5质量%以上,则增强热塑性树脂组合物的成型性为进一步良好。若接枝共聚物(B)的比例为50质量%以下,则提高成型品的耐冲击性。需要说明的是,相对于树脂主成分(C)(100质量%),接枝共聚物(B)的比例为0%的情况时,聚碳酸酯树脂(A)的比例成为100质量%。

[0098] <无机填料(D)>

[0099] 无机填料(D)如列举有:玻璃纤维;碳纤维等无机纤维;无机纤维中涂覆金属之物;硅灰石、滑石、云母、玻璃片、玻璃珠、钛酸钾、碳酸钙、碳酸镁、炭黑、科琴黑等无机物;铁、铜、锌、铝等金属或合金;以及它们的氧化物的纤维、粉末等。这些之中,从低配比而得到高刚性的角度考虑,优选使用玻璃纤维或碳纤维。

[0100] 无机填料(D)可以单独使用一种以上,也可以混合使用两种以上。

[0101] 需要说明的是,上述无机纤维、无机纤维中涂覆金属之物、无机物、金属或合金、以及它们的氧化物的纤维、粉末等在其表面可以使用公知的偶联剂(例如硅烷类偶联剂或钛酸盐类偶联剂等)或其他表面处理剂进行处理。

[0102] 此外,玻璃纤维、碳纤维中还可以涂覆或集束如乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚酰胺等热塑性树脂;如聚氨酯树脂或环氧树脂等热固性树脂。

[0103] 玻璃纤维、碳纤维的纤维截面中的长直径与短直径之比(长直径/短直径)分别优选为1~6,更优选为2~4。若长直径/短直径为1以上,则得到良好的冲击性和强度。若长直径/短直径为6以下,则得到良好的成型性(挤出操作性)。

[0104] 纤维截面中的长直径/短直径可以使用如电子显微镜观察纤维截面的任意8个位置,并平均任意8个位置的长直径/短直径而求得。并且,使用市售商品时,可以使用商品目录值的纤维截面中的长直径/短直径。

[0105] 此外,玻璃纤维或碳纤维可以是长纤维以及短纤维的任一种。玻璃纤维或碳纤维优选各向异性少的短纤维,更优选短切纤维。

[0106] 无机填料(D)可以单独使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0107] [无机填料(D)的比例]

[0108] 相对于增强热塑性树脂组合物的总质量(100质量%),无机填料(D)的比例为20~50质量%,优选为30~45质量%。若无机填料(D)的比例为20质量%以上,则提高成型品的刚性。若无机填料(D)的比例为50质量%以下,则增强热塑性树脂组合物的成型性为良好。

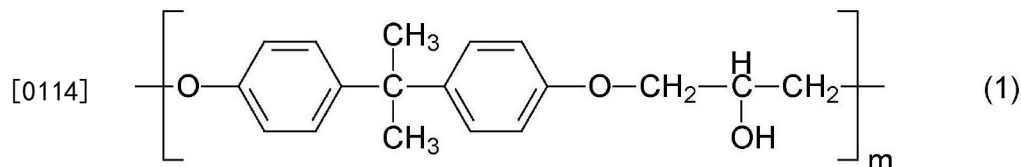
[0109] <含缩水甘油醚单元的聚合物(E)>

[0110] 含缩水甘油醚单元的聚合物(E)是分子中具有缩水甘油醚单元的聚合物。含缩水甘油醚单元的聚合物(E)中,不包括具有卤素原子(溴等)或嵌段型聚合物。

[0111] 作为含缩水甘油醚单元的聚合物(E),列举有如通过具有羟基的化合物与表氯醇反应得到的缩水甘油醚型环氧树脂。

[0112] 作为缩水甘油醚型环氧树脂,例如为双酚型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、脂肪族多元醇的聚缩水甘油醚、联苯型环氧树脂等高分子材料,列举有包含分子中具有下式(2)表示的重复单元的分子链(例如,含有环氧基的苯氧基树脂)等。

[0113] [化学式1]



[0115] 然而,m是1以上的整数。

[0116] m优选为13~211,更优选为19~176。

[0117] 作为双酚型环氧树脂,可列举如双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、具有双酚A和双酚F的结构环氧树脂等。

[0118] 作为酚醛清漆型环氧树脂,列举有如苯酚酚醛清漆型环氧树脂、或甲酚酚醛清漆型环氧树脂。

[0119] 作为脂肪族多元醇的聚缩水甘油醚,列举有如:亚烷基二醇二缩水甘油醚(如乙二醇二缩水甘油醚等),聚氧化亚烷基二醇二缩水甘油醚(如乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、二丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚或聚丙二醇二缩水甘油醚等)或甘油三缩水甘油醚等。

[0120] 作为含缩水甘油醚单元的聚合物(E),从进一步提高成型品的机械强度的观点出

发,优选为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、具有双酚A和双酚F的结构环氧树脂、苯酚酚醛型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂或含有环氧基的苯氧基树脂等。

[0121] 含缩水甘油醚单元的聚合物(E)在常温(20℃)中可以是液体,也可以是半固体,还可以是固体。考虑到混合、混炼时的作业性,含缩水甘油醚单元的聚合物(E)优选为固体之物。

[0122] 缩水甘油醚型环氧树脂可以单独使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0123] [含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的质均分子量]

[0124] 含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的质均分子量为3800~60000,优选为5500~50000。若含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的质均分子量为3800以上,则提高成型品的抗冲击性和机械强度。若含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的质均分子量为60000以下,则增强热塑性树脂组合物的成型性为良好。

[0125] 含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的质均分子量可以通过现有公知的质量分析法求出。使用市售的含缩水甘油醚单元的聚合物(E)时,可以使用商品目录值的质均分子量。

[0126] [含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的获得方法]

[0127] 作为市售的含缩水甘油醚单元的聚合物(E),列举有如三菱化学公司制造的JER(注册商标)系列、新日铁住金化学公司制造的EPOTOHTO(注册商标)系列、Phenol Tote(注册商标)系列、旭化成电子材料公司制造的AER(注册商标)系列或DIC公司制造的EPICLON(注册商标)系列等。

[0128] [含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的含量]

[0129] 相对于100质量份的树脂主成分(C),含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的含量为1~10质量份,优选为3~8质量份。若相对于100质量份的树脂主成分(C),含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的含量相对于100质量份的树脂主成分(C)为1质量份以上,则提高成型品的机械强度、抗冲击性、以及焊接强度。若含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的含量相对于100质量份的树脂主成分(C)为10质量份以下,则增强热塑性树脂组合物的成型性为良好。

[0130] <聚酰胺6/66(F)>

[0131] 聚酰胺6/66(F)是聚己内酰胺(聚酰胺6)和聚己二酰己二胺(聚酰胺66)的共聚物(聚酰胺6/66共聚物)。

[0132] 聚酰胺6/66(F)通过使 $\epsilon$ -己内酰胺、己二胺以及己二酸共聚而得到。

[0133] 优选地,聚酰胺6/66(F)中聚己内酰胺(聚酰胺6)的比例多,具体地,相对于己内酰胺单元和己二酰己二胺单元的合计100质量%,优选己内酰胺单元为55~95质量%,己二酰己二胺单元为5~45质量%。若己内酰胺单元为55质量%以上,则进一步提高成型品的焊接强度;若己内酰胺单元为95质量%以下,则增强热塑性树脂组合物的成型性进一步良好。

[0134] 聚酰胺6/66(F)的含水率为0.1%以下。使用含水率超过0.1%的聚酰胺6/66时,降低焊接强度和耐热性。通常,聚酰胺树脂具有吸水性,因此根据保管方法和状态、保管期间以及生产批次之间的差异等含水率也不同。

[0135] 因此,本发明中使用前测量聚酰胺6/66(F)的含水率,确认其含水率后使用。

[0136] [聚酰胺6/66(F)的相对粘度]

[0137] 聚酰胺6/66(F)的相对粘度优选1.5~4.5,更优选2.0~4.0,进一步优选2.5~3.5。若聚酰胺6/66(F)的相对粘度为1.5以上,则进一步提高成型品的焊接强度。若聚酰胺

6/66 (F) 的相对粘度为4.5以下,则成型性进一步良好。

[0138] 聚酰胺6/66 (F) 的相对粘度可通过使用例如96质量%硫酸溶液(浓度:1.0g/dl),在25℃下以奥式粘度计求出。使用市售的聚酰胺6/66 (F) 时,可以使用商品目录值的相对粘度。

[0139] [聚酰胺6/66 (F) 的含量]

[0140] 相对于100质量份的树脂主成分(C),聚酰胺6/66 (F) 的含量为1~15质量份,优选为3~10质量份。若相对于100质量份的树脂主成分(C),聚酰胺6/66 (F) 的含量为1质量份以上,则提高成型品的焊接强度。若相对于100质量份的树脂主成分(C),聚酰胺6/66 (F) 的含量为15质量份以下,则可以抑制成型品焊接强度的下降和翘曲。

[0141] <阻燃剂>

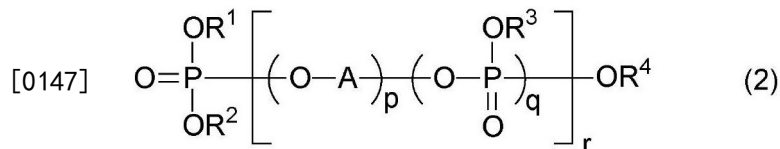
[0142] 本发明的增强热塑性树脂组合物中可混合阻燃剂。

[0143] 作为阻燃剂,例如可列举磷酸酯类阻燃剂(G)、公知的非卤素类阻燃剂等。

[0144] [磷酸酯类阻燃剂(G)]

[0145] 磷酸酯类阻燃剂(G)可列举下式(2)表示的化合物。

[0146] [化学式2]



[0148] 但是, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 分别独立地为氢原子或有机基团, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 不能同时是氢原子,A是二价以上有机基团;P是0或1;q是1以上的整数;r是0以上的整数。

[0149] 作为有机基团,可列举:可取代的烷基(如甲基、乙基、丁基或辛基等);环烷基(如环己基等);或芳基(如苯基、或烷基取代的苯基等)。对于取代时的取代基数目,只要是化学上允许的,就没有特别限制。作为取代的有机基团,可列举:如烷氧基、烷硫基、芳氧基、或芳硫基等。还可以是组合这些取代基的基团(如,芳基烷氧基烷基等),或者通过氧原子、氮原子或硫原子等键合这些取代基而组合的基团(如芳基磺酰基芳基等)。

[0150] 二价以上的有机基团是指从所述有机基团中进一步除去两个以上的结合到碳原子的氢原子而得到的二价以上的官能基。例如,可列举如亚烷基、(取代)亚苯基等。从碳原子中除去的氢原子的位置是任意的。A优选为二价的有机基团。

[0151] 作为磷酸酯类阻燃剂(G)的具体例子可列举:磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三丁氧基乙酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三己酯、磷酸甲酚二苯酯、磷酸己基二苯酯、磷酸辛基二苯酯、二苯基-2-乙基甲酚磷酸酯、三(异丙基苯基)磷酸酯、间苯二酚二苯基磷酸酯、多磷酸酯(双酚A双磷酸酯、氢醌双磷酸酯、间苯二酚双磷酸酯、三苯酚三磷酸酯、双酚A双(二甲苯基磷酸酯)、双酚A双(二苯基磷酸酯)、亚苯基双(二苯基磷酸酯)、亚苯基双(二甲苯基磷酸酯)或亚苯基双(二(二甲苯基)磷酸酯)等等。

[0152] 磷酸酯类阻燃剂(G)优选上述中的磷酸三苯酯、双酚A双(二苯基磷酸酯)、亚苯基双(二苯基磷酸酯)以及亚苯基双(二(二甲苯基)磷酸酯)。

[0153] 聚磷酸酯通过如多核酚类(如双酚A等)等各种二醇和正磷酸的脱水缩合而得到。作为二醇可列举氢醌、间苯二酚、二羟苯基甲烷、二羟苯基二甲基甲烷、二羟基联苯、p,p'-二羟基二苯基砵、或二羟基萘等。

[0154] (磷酸酯类阻燃剂(G)的质均分子量)

[0155] 磷酸酯类阻燃剂(G)的质均分子量优选为326以上,更优选超过326,尤其优选550以上。若使用质均分子量超过326的磷酸酯类阻燃剂(G),则增强热塑性树脂组合物的成型性为更良好,可得到外观优良的成型品。从成型品的阻燃性的观点出发,磷酸酯类阻燃剂(G)的质均分子量的上限值优选为692以下,更优选为690以下,尤其优选为686以下。

[0156] 磷酸酯类阻燃剂(G)的质均分子量可以通过现有公知的质量分析法得到。使用市售的磷酸酯类阻燃剂(G)时,可以使用商品目录值的质均分子量。

[0157] (磷酸酯类阻燃剂(G)的获得方法)

[0158] 作为市售的磷酸酯类阻燃剂(G),可列举ADEKA公司制造的FP系列、味之素精细技术公司CRONIX(注册商标)系列、Chemtura日本公司Reofosu(注册商标)系列、大八化学公司的CR系列、或PX系列等。

[0159] (磷酸酯类阻燃剂(G)的含量)

[0160] 相对于100质量份的树脂主成分(C),磷酸酯类阻燃剂(G)的含量优选为1~25质量份,更优选为3~23质量份。若相对于100质量份的树脂主成分(C),磷酸酯类阻燃剂(G)的含量为1质量份以上,则成型品的成型性为进一步良好。若相对于100质量份的树脂主成分(C),磷酸酯类阻燃剂(G)的含量为25质量份以下,则进一步提高成型品的抗冲击性。

[0161] [非卤素类阻燃剂]

[0162] 作为非卤素类阻燃剂可列举如磷腈、含磷聚酯、红磷或氢氧化铝等无机类阻燃剂等。

[0163] 作为红磷类阻燃剂使用涂覆有热固性树脂而稳定的红磷类阻燃剂,或者涂覆有热固性树脂和金属氢氧化物而稳定的红磷类阻燃剂。红磷类阻燃剂单独时易燃,因此可以事先混合树脂主成分(C)的至少一部分或聚碳酸酯树脂(A)作为母料。

[0164] <阻燃助剂(H)>

[0165] 本发明的增强热塑性树脂组合中,可以混合防止燃烧时滴下的阻燃助剂(H)。作为阻燃助剂(H)可列举如聚四氟乙烯或具有四氟乙烯单元的化合物或有机硅类聚合物。

[0166] 作为阻燃助剂(H)混合聚四氟乙烯或具有四氟乙烯单元的化合物时,从成型品的表面外观的观点出发,相对于100质量份的树脂主成分(C),阻燃助剂(H)的含量优选为1质量份以下。

[0167] <其他成分>

[0168] 本发明的增强热塑性树脂组合中,根据需要可以混合其他改性剂、脱模剂、抗光或热的稳定剂、抗静电剂、染料以及颜料等。

[0169] <增强热塑性树脂组合物的制造方法>

[0170] 本发明的增强热塑性树脂组合是混合聚碳酸酯树脂(A)、根据需要的接枝共聚物(B)、无机填料(D)、含缩水甘油醚单元的聚合物(E)、聚酰胺6/66(F)、以及根据需要的阻燃剂、阻燃助剂(H)或其他成分而得到的。具体地,使用混合装置(例如,亨舍尔混合机、转鼓混合机、诺塔混合机等)混合上述成分而得到。进一步地,还可以使用混炼装置(例如,单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、班伯里混合机、共捏合机等)进行混炼。

[0171] <作用效果>

[0172] 对于以上说明的本发明的增强热塑性树脂组合,由于按特定比例含有聚碳酸酯

树脂(A)、根据需要的接枝共聚物(B)、无机填料(D)、含缩水甘油醚单元的聚合物(E)、以及聚酰胺6/66(F),因此成型性良好,并且能够提高所得成型品的焊接强度、刚性、抗冲击性、机械强度、或耐热性。

[0173] 此外,对于本发明的增强热塑性树脂组合物,使用双螺杆挤出机熔融混炼得到的颗粒,在100℃中进行3个小时干燥后,通过注射成型机在成型温度290℃、注射速度99%、模具温度85℃的成型条件下,制成长210mm、宽297mm、厚1mm的成型品。成型品的焊接强度是通过测量在一点以端子按压该成型品中焊接点而产生裂纹时的试验力(N)所得到;该焊接强度优选189(N)以上,更优选202~260(N)。若焊接强度为上述下限值以上,则加工成型品后施加重量或冲击之时,可抑制从焊接点产生破裂;若焊接强度为上述上限值以下,则与其他特性的平衡良好。

[0174] 此外,本发明的增强热塑性树脂组合物中,对于上述条件下得到的成型品,依照ISO179测定的夏比冲击强度优选为8(kJ/m<sup>2</sup>)以上,更优选10~21(kJ/m<sup>2</sup>)。若夏比冲击强度为上述下限值以上,则抗冲击性充分优异;若夏比冲击强度为上述上限值以下,则与其他特性的平衡良好。

[0175] 此外,本发明的增强热塑性树脂组合物中,对于上述条件下得到的成型品,依照ISO178测定的弯曲强度优选为108(MPa)以上,更优选133~265(MPa)。并且与上述同样依照ISO178测定的弯曲弹性模量优选为4100(MPa)以上,更优选5100~14600(MPa)。若弯曲强度为上述下限值以上,则机械强度优异;若弯曲强度为上述上限值以下,则与其他特性的平衡良好。此外,若弯曲弹性模量为上述下限值以上,则刚性优异;若弯曲弹性模量为上述上限值以下,则与其他特性的平衡良好。

[0176] 此外,本发明的增强热塑性树脂组合物中,对于上述条件下得到的成型品,依照ISO75、1.80MPa负重平压法测定的、作为耐热性指标的挠曲温度优选为91(℃)以上,更优选为94~130(℃)。若挠曲温度为上述下限值以上,则耐热性足够优异;若挠曲温度为上述上限值以下,则与其他特性的平衡良好。

[0177] 此外,本发明的增强热塑性树脂组合物中,对于上述条件下得到的成型品,将该成型品浸渍在水中两天后,翘曲量优选不超过1mm,更优选不超过0.8mm。若翘曲量不超过1mm,则尺寸和形状的稳定性和优异。

[0178] [成型品]

[0179] 本发明的成型品是本发明的增强热塑性树脂组合物被成型加工后的产品。

[0180] 作为增强热塑性树脂组合物的成型加工法,可列举:注射成型法(包括薄膜或玻璃板等嵌件成型)、注射压缩成型法、挤出法、吹塑成型法、真空成型法、压力成型法、压延成型法或吹胀成型法等。其中,从可以得到量产性能优异、尺寸精度高的成型品考虑,优选为注射成型法、或注射压缩成型法。

[0181] 本发明的成型品可以适用于个人电脑(包括笔记本、平板)、投影仪(包括液晶投影仪)、电视机、打印机、传真机、复印机、音响设备、游戏机、相机(包括摄像机、数码相机等)、视频设备(录像机等)、乐器、移动设备(电子笔记本、便携式信息终端(PDA)等)、照明设备和通讯设备(包括移动电话、智能手机电话等)的壳体、除此以外的钓具、游戏机设备(弹球产品等)、车辆产品、家具产品、卫浴产品以及建材产品等。这些用途中,从特别发挥本发明的效果考虑,适用于移动设备(包括笔记本和平板的个人电脑以及包括智能手机的便携式设

备等)的壳体。

[0182] 本发明的成型品是本发明的增强热塑性树脂组合物被成型加工后的产品,因此如上所述,焊接强度、刚性、抗冲击性、机械强度或耐热性非常优异。

[0183] 实施例

[0184] 下面具体示出实施例。但是本发明并不限于这些实施例。下面记载的“份”和“%”分别指“质量份”和“质量%”。

[0185] <测量方法、评价方法>

[0186] [丙酮可溶部分]

[0187] 将2.5g接枝共聚物浸入90ml丙酮中,在65℃加热3小时后,使用离心分离机以1500rpm转数离心分离30分钟。然后,除去上清液,用真空干燥机在65℃中干燥残余物12小时,并精确称量干燥后的样品。根据该质量差(2.5g-干燥后的样品质量)可以求出接枝共聚物中的丙酮可溶部分比例(%)。丙酮可溶部分的比浓粘度为在25℃中测量0.2g/dl的N,N-二甲基甲酰胺溶液。

[0188] [夏比冲击强度]

[0189] 依照ISO 179,测量了夏比冲击强度。

[0190] [弯曲强度和弯曲弹性模量]

[0191] 依照ISO 178,测量了弯曲强度和弯曲弹性模量。弯曲强度是成型品的机械强度指标,弯曲弹性模量是成型品的刚性指标。

[0192] [焊接强度]

[0193] 通过注塑机(日本制钢所公司出品,J350E,350t累加器),在290℃成型温度、99%注射速度、85℃模具温度的成型条件下,成型A4大小的笔记本个人电脑的液晶显示屏盖(厚度1mm)。在一点以端子按压成型品中的焊接点,测量产生裂纹时的试验力(N),并将其作为焊接强度。

[0194] [耐热性]

[0195] 依照ISO75,用1.80MPa负荷平压法测量了挠曲温度。

[0196] [成型性]

[0197] 通过与焊接强度评价时的相同的方法,成型A4大小的笔记本个人电脑的液晶显示屏盖(厚1mm)。基于成型时是否有短射(未充填部分)和是否缩痕和气体烧焦,按照以下标准评价了成型性。

[0198] ◎:没有未填充、缩痕、气体烧焦。

[0199] ○:一部分发现缩痕。

[0200] ×:未填充,或发现气体烧焦。

[0201] [翘曲]

[0202] 通过与焊接强度评价时的相同的方法,成型A4大小的笔记本个人电脑的液晶显示屏盖(厚1mm)。将得到的成型品(液晶显示屏盖)浸渍在水中两天后,与浸渍前的成型品相比较,按照以下标准评价了翘曲量。

[0203] ○:翘曲量不超过1mm。

[0204] ×:翘曲量为1mm以上。

[0205] <各成分>

[0206] [聚碳酸酯树脂(A)]

[0207] 作为聚碳酸酯树脂(A-1)使用了三菱工程塑料公司制造的OVAREX7021PJ(粘度平均分子量:18800)。

[0208] [接枝共聚物(B-1)的制造]

[0209] 固含量浓度为35%、体积平均粒径为0.08 $\mu\text{m}$ 的聚丁二烯胶乳(固含量为100份)中,搅拌下添加由丙烯酸正丁酯单元85%和甲基丙烯酸单元15%组成的体积平均粒径为0.08 $\mu\text{m}$ 的共聚物胶乳(固含量为2份)。然后,将其搅拌30分钟,得到体积平均粒径为0.28 $\mu\text{m}$ 的增大丁二烯橡胶态聚合物(B1-1)胶乳。

[0210] 将得到的增大丁二烯橡胶态聚合物(B1-1)胶乳加入反应器,添加了100份蒸馏水、4份木松香乳化剂、0.4份Demo1 N(花王公司制造,萘磺酸福尔马林缩合物)、0.04份氢氧化钠、0.7份右旋糖。然后,对其搅拌的同时使温度上升,在内部温度60 $^{\circ}\text{C}$ 的时间点,添加了0.1份硫酸亚铁、0.4份焦磷酸钠、0.06份连二亚硫酸钠后,将包括下述成分的混合物经90分钟连续滴下,之后保持1个小时并冷却。

|        |         |      |
|--------|---------|------|
|        | 丙烯腈     | 30份  |
|        | 苯乙烯     | 70份  |
| [0211] | 过氧化氢异丙苯 | 0.4份 |
|        | 叔十二烷基硫醇 | 1份   |

[0212] 将得到的接枝共聚物(B-1)胶乳用稀硫酸凝固后,洗净、过滤、干燥后,得到接枝共聚物(B-1)的干燥粉末。

[0213] 接枝共聚物(B-1)的丙酮可溶部分是27%。并且,丙酮可溶部分的比浓粘度为0.3dl/g。

[0214] [接枝共聚物(B-2)的制造]

[0215] 反应器中按下述比例加入原料,在氮气置换下,以50 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌4小时进行聚合,得到橡胶态聚合物(B1-2)胶乳。

|        |                |      |
|--------|----------------|------|
|        | 丙烯酸正丁酯         | 98份  |
|        | 1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯 | 1份   |
|        | 甲基丙烯酸烯丙酯       | 1份   |
| [0216] | 琥珀辛酯磺酸钠        | 2.0份 |
|        | 去离子水           | 300份 |
|        | 过硫酸钾           | 0.3份 |
|        | 十二水合磷酸氢二钠      | 0.5份 |
|        | 十二水合磷酸二氢钠      | 0.3份 |

[0217] 将得到的橡胶态聚合物(B1-2)胶乳(固含量为100份)加入别的反应器,添加280份离子交换水稀释,升温到70 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0218] 除此之外,在100份由丙烯腈/苯乙烯=29/71(质量比)组成的单体混合物中,溶解0.7份过氧化苯甲酰,进行氮置换。然后,将单体混合物以30份/小时的速度通过计量泵添加

到装有上述橡胶态聚合物 (B1-2) 胶乳的反应器中。将单体混合物全部添加后,将反应器的温度升到80℃,继续搅拌30分钟,得到接枝共聚物 (B-2) 胶乳。聚合率为99%。

[0219] 搅拌的同时将接枝共聚物 (B-2) 胶乳投入到装有所有胶乳的3倍量的0.15%氯化铝( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )水溶液(90℃)的凝固槽中,使其凝固。添加所有全胶乳后,将凝固槽内的温度升至93℃,保持原状放置5分钟进行冷却。然后,通过离心分离机脱水,洗净之后,进行干燥,得到接枝共聚物 (B-2) 的干燥粉末。

[0220] 接枝共聚物 (B-2) 的丙酮可溶部分为21%。并且丙酮可溶部分的比浓粘度为0.7dl/g。

[0221] [接枝共聚物 (B-3) 的制造]

[0222] 通过下述方法得到将聚丁二烯/聚丙烯酸丁酯的复合橡胶作为橡胶态聚合物 (B1-3) 的接枝共聚物 (B-3)。

[0223] 在固含量浓度为35%、体积平均粒径为0.08 $\mu\text{m}$ (固含量为20份)的聚丁二烯胶乳中,搅拌下添加由丙烯酸正丁酯单元82%和甲基丙烯酸单元18%组成的平均粒径为0.10 $\mu\text{m}$ 的共聚物胶乳(固含量为0.4份)。将其搅拌30分钟,得到体积平均粒径为0.36 $\mu\text{m}$ 的增大二烯类橡胶胶乳。

[0224] 将得到的增大二烯类橡胶胶乳(固含量为20份)加入反应器,添加1份歧化松香酸钾、150份离子交换水以及下述组成的单体混合物,进行氮置换,升温至50℃(内部温度)。

[0225] 丙烯酸正丁酯 80份

[0226] 甲基丙烯酸烯丙酯 0.32份

[0227] 乙二醇二甲基丙烯酸酯 0.16份

[0228] 并且,反应器中添加了10份的离子交换水中溶解了0.0002份硫酸亚铁、0.0006份乙二胺四乙酸二钠盐以及0.25份雕白粉的溶液,并使其反应。反应结束时的内部温度为75℃。进一步地,将温度提升至80℃,继续反应1个小时,得到由增大的二烯类橡胶和聚丙烯酸丁酯类橡胶的复合橡胶组成的橡胶态聚合物 (B1-3) 胶乳。此时的聚合率为98.8%。

[0229] 橡胶态聚合物 (B1-3) 胶乳(固含量为50份)加入反应器中,添加140份离子交换水稀释,并将温度升至70℃。

[0230] 除此之外,在50份由丙烯腈/苯乙烯=29/71(质量比)组成的单体混合物中,溶解0.35份过氧化苯甲酰,进行氮置换后,将单体混合物以15份/小时的速度通过计量泵添加到装有所述橡胶态聚合物 (B1-3) 胶乳的反应器中。将单体混合物全部添加后,将反应器的温度提升到80℃,继续搅拌30分钟,得到接枝共聚物 (B-3) 胶乳。此时的聚合率为99%。

[0231] 搅拌的同时将接枝共聚物 (B-3) 胶乳投入到装有所有胶乳的3倍量的0.5%硫酸水溶液(90℃)的凝固槽中,使其凝固。添加所有全胶乳后,将凝固槽内的温度提升至93℃,保持原状放置5分钟进行冷却。然后,通过离心分离机脱水,洗净之后,进行干燥,得到接枝共聚物 (B-3) 的干燥粉末。

[0232] 接枝共聚物 (B-3) 的丙酮可溶部分为20%。并且丙酮可溶部分的比浓粘度为0.7dl/g。

[0233] [接枝共聚物 (B-4) 的制造]

[0234] 通过下述方法得到将聚硅氧烷橡胶/聚丙烯酸丁酯的复合橡胶作为橡胶态聚合物 (B1-4) 的接枝共聚物 (B-4)。

[0235] 混合96份八甲基环四硅氧烷、2份 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基甲硅烷以及2份原硅酸乙酯得到100份硅氧烷类混合物。该硅氧烷类混合物中添加溶解0.67份十二烷基苯磺酸钠的300份蒸馏水,在高速搅拌机中以10000rpm转速搅拌2分钟后,在高速搅拌机中以30MPa的压力通过一次,得到稳定的预混合的有机硅氧烷胶乳。

[0236] 在包括试剂注入容器、冷却管、水套加热炉以及搅拌装置的反应器中,注入2份十二烷基苯磺酸和98份蒸馏水,调制2%的十二烷基苯磺酸水溶液。将该水溶液加热至85℃的状态下,用4小时滴下预混合的有机硅氧烷胶乳,滴下结束后,保持1小时温度并冷却。在室温中放置该反应液48小时后,用氢氧化钠溶液中和,得到聚有机硅氧烷胶乳(L-1)。在170℃中,对部分聚硅氧烷胶乳(L-1)进行30分钟干燥后求出固含量浓度,为17.3%。

[0237] 在包括试剂注入容器、冷却管、水套加热炉以及搅拌装置的反应器中,装入119.5份聚有机硅氧烷胶乳(L-1)、0.8份聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸钠,添加203份蒸馏水,并混合。然后,添加由53.2份丙烯酸正丁酯、0.21份甲基丙烯酸烯丙酯、0.11份1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯以及0.13份叔丁基过氧化氢组成的混合物。反应器中通过氮气流,从而进行氮气氛的置换,升温至60℃。反应器的内部温度达到60℃时,添加在10份蒸馏水中溶解0.0001份硫酸亚铁、0.0003份乙二胺四乙酸二钠盐以及0.24份雕白粉的水溶液,开始进行自由基聚合。通过丙烯酸酯成分的聚合,将液温升高至78℃。保持1小时该状态,完成丙烯酸酯成分的聚合,得到由聚有机硅氧烷和丙烯酸丁酯橡胶的复合橡胶组成的橡胶态聚合物(B1-4)乳胶。

[0238] 反应器内的液温下降到60℃后,添加10份蒸馏水中溶解0.4份雕白粉的水溶液。接着,约用1小时滴下11.1份丙烯腈、33.2份苯乙烯以及0.2份叔丁基过氧化氢的混合液进行聚合。滴下结束后保持1小时后,添加10份蒸馏水中溶解0.0002份硫酸亚铁、0.0006份乙二胺四乙酸二钠盐以及0.25份雕白粉的水溶液。接着,约用40分钟滴下7.4份丙烯腈、22.2份苯乙烯以及0.1份叔丁基过氧化氢的混合液进行聚合。滴下结束后保持1小时后,冷却,得到由聚有机硅氧烷和丙烯酸丁酯橡胶的复合橡胶组成的橡胶态聚合物(B1-4)中接枝丙烯腈-苯乙烯共聚物的接枝共聚物(B-4)乳胶。

[0239] 将以5%的比例溶解乙酸钙的150份水溶液加热至60℃并搅拌。乙酸钙水溶液中缓缓滴下100份接枝共聚物(B-4)乳胶,并使其凝固。分离得到的凝固物,洗净之后,进行干燥,得到接枝共聚物(B-4)的干燥粉末。

[0240] 接枝共聚物(B-4)的丙酮可溶部分为26%。并且丙酮可溶部分的比浓粘度为0.6dl/g。

[0241] [无机填料(D)]

[0242] 作为无机填料(D-1)使用了碳纤维短切纤维(三菱丽阳公司制造的TR06U,表面处理剂:聚氨酯)。

[0243] 作为无机填料(D-2)使用了玻璃纤维短切纤维(日东纺织公司制造的CSG 3PA-820,表面处理剂:聚氨酯,长直径/短直径之比:4)。

[0244] 作为无机填料(D-3)使用了玻璃纤维短切纤维(日东纺织公司制造的CSH 3PA-870,表面处理剂:聚氨酯,长直径/短直径之比:2)。

[0245] 作为无机填料(D-4)使用了玻璃纤维短切纤维(日东纺织公司制造的CSH 3PA-850,表面处理剂:环氧树脂,长直径/短直径之比:2)。

[0246] 作为无机填料(D-5)使用了玻璃纤维短切纤维(日东纺织公司制造的CS3PE-455,

表面处理剂:聚氨酯,长直径/短直径之比:1)。

[0247] [含缩水甘油醚单元的聚合物(E)]

[0248] 作为含缩水甘油醚单元的聚合物(E-1)使用了含有环氧基的苯氧基树脂(三菱化学公司制造,JER4250,质均分子量:60000)。

[0249] 作为含缩水甘油醚单元的聚合物(E-2)使用了含有环氧基的苯氧基树脂(三菱化学公司制造,JER1256,质均分子量:50000)。

[0250] 作为含缩水甘油醚单元的聚合物(E-3)使用了双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制造,JER1010,质均分子量:5500)。

[0251] 作为含缩水甘油醚单元的聚合物(E-4)使用了双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制造,JER1009,质均分子量:3800)。

[0252] 作为含缩水甘油醚单元的聚合物(E-5)使用了双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制造,JER1004,质均分子量:1650)。

[0253] [含缩水甘油醚单元的聚合物(E-6)的制造]

[0254] 具有搅拌装置、温度计、氮气导入口以及冷却管的500ml容量的可分离烧瓶中加入82.42份双酚A型环氧树脂(环氧当量:467g/eq)、6.3份双酚A型液体环氧树脂(环氧当量:210g/eq,可水解氯:1.79%)、13.95份双酚A、19.6份P-枯基苯酚、7.5份聚酯树脂(日本U-PICA公司制造,GV-335,酸值:30KOHmg/G)、以及30份二甲苯,并在氮气氛围下加热升温。反应体系的内部温度达到80℃时,添加0.18份5%氯化锂水溶液,进一步升温。反应体系的内部温度达到130℃时,通过使反应体系内减压,向体系外取出二甲苯和水。将反应温度维持160℃进行反应,一个小时后向反应体系内引入氮气,使反应体系的内部压力返回到常压。然后,反应温度到达160℃时开始经过7个小时的时间点,加入20.25份高分子量双酚A型环氧树脂(环氧当量:2700g/eq),搅拌1个小时后,加入100份聚酯树脂(日本U-PICA公司制造,GV-730,酸值:3KOHmg/g),在180℃中使其反应10个小时,得到高分子量环氧树脂。为了将得到的高分子量环氧树脂提供给通过GPC进行分子量的测定,尝试在10ml四氢呋喃中溶解0.1g样品后,约有0.05g为不溶。通过5C滤纸过滤后,通过GPC进行滤液分子量的测定,质均分子量为70200。

[0255] [聚酰胺6/66(F)]

[0256] 聚酰胺6/66(F-1)使用聚酰胺6/66共聚物(宇部兴产公司制造,5023B,相对粘度:3.0,含水率:0.1%)。

[0257] 聚酰胺6/66(F-2)使用聚酰胺6/66共聚物(宇部兴产公司制造,5013B,相对粘度:2.5,含水率:0.1%)。

[0258] 聚酰胺6/66(F-3)使用聚酰胺6/66共聚物(宇部兴产公司制造,5023B,相对粘度:3.0,含水率:0.2%)。

[0259] 聚酰胺(F-4)使用聚酰胺66(旭化成工业公司制造,1500,相对粘度:3.7,含水率:0.1%)。

[0260] 聚酰胺(F-5)使用聚酰胺6(宇部兴产公司制造,1022B,相对粘度:3.4,含水率:0.1%)。

[0261] 聚酰胺(F-6)使用聚酰胺6(宇部兴产公司制造,1013B,相对粘度:2.6,含水率:0.1%)。

[0262] 需要说明的是, (F-1) 是产品袋开封后立刻使用, (F-3) 是产品袋开封一周后使用。

[0263] [磷酸酯类阻燃剂 (G)]

[0264] 作为磷酸酯类阻燃剂 (G-1) 使用了双酚A双(二苯基磷酸酯) (味之素精细化工技术公司制造, BAPP, 质均分子量: 692, 商品目录值)。

[0265] 作为磷酸酯类阻燃剂 (G-2) 使用了亚苯基双(二(二苯基)磷酸酯) (大八化学公司制造, PX-200, 质均分子量: 686, 商品目录值)。

[0266] 作为磷酸酯类阻燃剂 (G-3) 使用了亚苯基双(二苯基磷酸酯) (大八化学公司制造, CR-733S, 质均分子量: 574, 商品目录值)。

[0267] 作为磷酸酯类阻燃剂 (G-4) 使用了磷酸三苯酯 (大八化学公司制造, TPP, 质均分子量: 326, 商品目录值)。

[0268] [阻燃助剂 (H)]

[0269] 作为阻燃助剂 (H-1) 使用了聚四氟乙烯 (PTFE)。

[0270] <实施例1~32、比较例1~11>

[0271] 将上述各成分如表1~7所示的组成进行混合, 使用双螺杆挤出机混炼, 得到增强热塑性树脂组合物的颗粒。将所得颗粒在100℃中干燥3个小时后, 注射成型并评价了成型性。此外, 测量了得到的成型品的夏比冲击强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、焊接强度、耐热性以及。评价结果如表1~6所示。

[0272] [表1]

[0273]

|            |                                |          | 实施例<br>1 | 实施例<br>2 | 实施例<br>3 | 实施例<br>4 | 实施例<br>5 | 实施例<br>6 | 实施例<br>7 |    |
|------------|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----|
| 增强热塑性树脂组合物 | C                              | A<br>[%] | A-1      | 50       | 80       | 80       | 100      | 95       | 95       | 95 |
|            |                                | B<br>[%] | B-1      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0  |
|            |                                |          | B-2      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0  |
|            |                                |          | B-3      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0  |
|            | B-4                            |          | 50       | 20       | 20       | 0        | 5        | 5        | 5        |    |
|            | D<br>[份]                       | D-1      | 0        | 0        | 0        | 0        | 34.2     | 0        | 0        |    |
|            |                                | D-2      | 28.5     | 28.5     | 28.7     | 111.9    | 0        | 34.2     | 58.6     |    |
|            |                                | D-3      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            |                                | D-4      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            |                                | D-5      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            | E<br>[份]                       | E-1      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            |                                | E-2      | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        |    |
|            |                                | E-3      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            |                                | E-4      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            |                                | E-5      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            |                                | E-6      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            | F<br>[份]                       | F-1      | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |    |
|            |                                | F-2      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            |                                | F-3      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            |                                | F-4      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            |                                | F-5      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            |                                | F-6      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            | G<br>[份]                       | G-1      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            |                                | G-2      | 0        | 0        | 1        | 23       | 23       | 23       | 23       |    |
|            |                                | G-3      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            |                                | G-4      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |    |
|            | H<br>[份]                       | H-1      | 0.8      | 0.8      | 0.8      | 0.8      | 0.8      | 0.8      | 0.8      |    |
| D的比例[%]    |                                |          | 20       | 20       | 20       | 45       | 20       | 20       | 30       |    |
| 评价         | 夏比冲击强度<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] |          | 8        | 10       | 10       | 14       | 10       | 10       | 13       |    |
|            | 弯曲强度 [MPa]                     |          | 108      | 133      | 136      | 241      | 227      | 158      | 206      |    |
|            | 弯曲弹性模量[MPa]                    |          | 4100     | 5100     | 5300     | 13400    | 13100    | 6100     | 10000    |    |
|            | 焊接强度 [N]                       |          | 197      | 202      | 202      | 248      | 225      | 218      | 230      |    |
|            | 挠曲温度 [°C]                      |          | 99       | 130      | 128      | 99       | 91       | 91       | 95       |    |
|            | 成型性                            |          | ◎        | ◎        | ◎        | ○        | ◎        | ◎        | ◎        |    |
|            | 翘曲                             |          | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        |    |

[0274] [表2]

[0275]

|            |                                |       | 实施例<br>8 | 实施例<br>9 | 实施例<br>10 | 实施例<br>11 | 实施例<br>12 | 实施例<br>13 | 实施例<br>14 |    |
|------------|--------------------------------|-------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----|
| 增强热塑性树脂组合物 | C                              | A [%] | A-1      | 95       | 95        | 95        | 95        | 95        | 95        | 95 |
|            |                                | B [%] | B-1      | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 5         | 0  |
|            |                                |       | B-2      | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 5  |
|            |                                |       | B-3      | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0  |
|            | B-4                            |       | 5        | 5        | 5         | 5         | 5         | 0         | 0         |    |
|            | D [份]                          | D-1   | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | D-2   | 111.9    | 136.8    | 0         | 0         | 0         | 111.9     | 111.9     |    |
|            |                                | D-3   | 0        | 0        | 111.9     | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | D-4   | 0        | 0        | 0         | 111.9     | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | D-5   | 0        | 0        | 0         | 0         | 111.9     | 0         | 0         |    |
|            | E [份]                          | E-1   | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | E-2   | 8        | 8        | 8         | 8         | 8         | 8         | 8         |    |
|            |                                | E-3   | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | E-4   | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | E-5   | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | E-6   | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            | F [份]                          | F-1   | 5        | 5        | 5         | 5         | 5         | 5         | 5         |    |
|            |                                | F-2   | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | F-3   | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | F-4   | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | F-5   | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | F-6   | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            | G [份]                          | G-1   | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
| G-2        |                                | 23    | 23       | 23       | 23        | 23        | 23        | 23        |           |    |
| G-3        |                                | 0     | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         |           |    |
| G-4        |                                | 0     | 0        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         |           |    |
| H [份]      | H-1                            | 0.8   | 0.8      | 0.8      | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8       |           |    |
| D的比例 [%]   |                                |       | 45       | 50       | 45        | 45        | 45        | 45        | 45        |    |
| 评价         | 夏比冲击强度<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] |       | 17       | 16       | 12        | 10        | 8         | 16        | 16        |    |
|            | 弯曲强度 [MPa]                     |       | 237      | 252      | 226       | 204       | 190       | 229       | 234       |    |
|            | 弯曲弹性模量 [MPa]                   |       | 13500    | 14600    | 13200     | 13000     | 12700     | 13500     | 13400     |    |
|            | 焊接强度 [N]                       |       | 246      | 251      | 235       | 221       | 214       | 240       | 245       |    |
|            | 挠曲温度 [°C]                      |       | 97       | 97       | 97        | 97        | 96        | 97        | 96        |    |
|            | 成型性                            |       | ◎        | ○        | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         |    |
|            | 翘曲                             |       | ○        | ○        | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         |    |

[0276] [表3]

[0277]

|            |                                |       | 实施例<br>15 | 实施例<br>16 | 实施例<br>17 | 实施例<br>18 | 实施例<br>19 | 实施例<br>20 | 实施例<br>21 |    |
|------------|--------------------------------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----|
| 增强热塑性树脂组合物 | C                              | A [%] | A-1       | 95        | 95        | 95        | 95        | 95        | 95        | 95 |
|            |                                | B [%] | B-1       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0  |
|            |                                |       | B-2       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0  |
|            |                                |       | B-3       | 5         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0  |
|            | B-4                            |       | 0         | 5         | 5         | 5         | 5         | 5         | 5         |    |
|            | D [份]                          | D-1   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0  |
|            |                                | D-2   | 111.9     | 106.2     | 107.8     | 113.6     | 93.9      | 95.6      | 113.6     |    |
|            |                                | D-3   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | D-4   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | D-5   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            | E [份]                          | E-1   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0  |
|            |                                | E-2   | 8         | 1         | 3         | 10        | 8         | 8         | 8         |    |
|            |                                | E-3   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | E-4   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | E-5   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | E-6   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            | F [份]                          | F-1   | 5         | 5         | 5         | 5         | 5         | 5         | 5         |    |
|            |                                | F-2   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | F-3   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | F-4   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | F-5   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | F-6   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            | G [份]                          | G-1   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | G-2   | 23        | 23        | 23        | 23        | 1         | 3         | 25        |    |
|            |                                | G-3   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            |                                | G-4   | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |    |
|            | H [份]                          | H-1   | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8       |    |
| D的比例 [%]   |                                |       | 45        | 45        | 45        | 45        | 45        | 45        | 45        |    |
| 评价         | 夏比冲击强度<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] |       | 16        | 9         | 11        | 17        | 21        | 20        | 16        |    |
|            | 弯曲强度 [MPa]                     |       | 239       | 158       | 165       | 239       | 159       | 163       | 239       |    |
|            | 弯曲弹性模量 [MPa]                   |       | 13400     | 13100     | 13200     | 13600     | 9600      | 9800      | 13700     |    |
|            | 焊接强度 [N]                       |       | 247       | 198       | 210       | 249       | 260       | 257       | 245       |    |
|            | 挠曲温度 [°C]                      |       | 97        | 97        | 97        | 98        | 127       | 123       | 94        |    |
|            | 成型性                            |       | ◎         | ◎         | ◎         | ○         | ○         | ◎         | ◎         |    |
|            | 翘曲                             |       | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         |    |

[0278] [表4]

[0279]

|            |                                |       | 实施例<br>2 2 | 实施例<br>2 3 | 实施例<br>2 4 | 实施例<br>2 5 | 实施例<br>2 6 | 实施例<br>2 7 | 实施例<br>2 8 |    |
|------------|--------------------------------|-------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----|
| 增强热塑性树脂组合物 | C                              | A [%] | A-1        | 95         | 95         | 95         | 95         | 95         | 95         | 95 |
|            |                                | B [%] | B-1        | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0  |
|            |                                |       | B-2        | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0  |
|            |                                |       | B-3        | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0  |
|            | B-4                            |       | 5          | 5          | 5          | 5          | 5          | 5          | 5          |    |
|            | D [份]                          | D-1   | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            |                                | D-2   | 111.9      | 111.9      | 111.9      | 111.9      | 108.7      | 110.3      | 116.0      |    |
|            |                                | D-3   | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            |                                | D-4   | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            |                                | D-5   | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            | E [份]                          | E-1   | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            |                                | E-2   | 8          | 8          | 8          | 8          | 8          | 8          | 8          |    |
|            |                                | E-3   | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            |                                | E-4   | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            |                                | E-5   | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            |                                | E-6   | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            | F [份]                          | F-1   | 5          | 5          | 5          | 0          | 1          | 3          | 10         |    |
|            |                                | F-2   | 0          | 0          | 0          | 5          | 0          | 0          | 0          |    |
|            |                                | F-3   | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            |                                | F-4   | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            |                                | F-5   | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            |                                | F-6   | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            | G [份]                          | G-1   | 23         | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            |                                | G-2   | 0          | 0          | 0          | 23         | 23         | 23         | 23         |    |
|            |                                | G-3   | 0          | 23         | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            |                                | G-4   | 0          | 0          | 23         | 0          | 0          | 0          | 0          |    |
|            | H [份]                          | H-1   | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        |    |
|            | D的比例 [%]                       |       |            | 45         | 45         | 45         | 45         | 45         | 45         | 45 |
| 评价         | 夏比冲击强度<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] |       | 16         | 17         | 17         | 15         | 16         | 17         | 17         |    |
|            | 弯曲强度 [MPa]                     |       | 251        | 253        | 254        | 240        | 225        | 230        | 246        |    |
|            | 弯曲弹性模量 [MPa]                   |       | 13900      | 13900      | 13900      | 13500      | 13500      | 13500      | 13600      |    |
|            | 焊接强度 [N]                       |       | 246        | 245        | 244        | 252        | 189        | 195        | 244        |    |
|            | 挠曲温度 [°C]                      |       | 97         | 96         | 94         | 97         | 98         | 97         | 97         |    |
|            | 成型性                            |       | ◎          | ◎          | ○          | ◎          | ◎          | ◎          | ◎          |    |
|            | 翘曲                             |       | ○          | ○          | ○          | ○          | ○          | ○          | ○          |    |

[0280] [表5]

[0281]

|            |                                |       |       | 实施例<br>29 | 实施例<br>30 | 实施例<br>31 | 实施例<br>32 |
|------------|--------------------------------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 增强热塑性树脂组合物 | C                              | A [%] | A-1   | 95        | 95        | 95        | 95        |
|            |                                | B [%] | B-1   | 0         | 0         | 0         | 0         |
|            |                                |       | B-2   | 0         | 0         | 0         | 0         |
|            |                                |       | B-3   | 0         | 0         | 0         | 0         |
|            | B-4                            |       | 5     | 5         | 5         | 5         |           |
|            | D [份]                          | D-1   | 0     | 0         | 0         | 0         |           |
|            |                                | D-2   | 120.1 | 111.9     | 111.9     | 111.9     |           |
|            |                                | D-3   | 0     | 0         | 0         | 0         |           |
|            |                                | D-4   | 0     | 0         | 0         | 0         |           |
|            |                                | D-5   | 0     | 0         | 0         | 0         |           |
|            | E [份]                          | E-1   | 0     | 8         | 0         | 0         |           |
|            |                                | E-2   | 8     | 0         | 0         | 0         |           |
|            |                                | E-3   | 0     | 0         | 8         | 0         |           |
|            |                                | E-4   | 0     | 0         | 0         | 8         |           |
|            |                                | E-5   | 0     | 0         | 0         | 0         |           |
|            |                                | E-6   | 0     | 0         | 0         | 0         |           |
|            | F [份]                          | F-1   | 15    | 5         | 5         | 5         |           |
|            |                                | F-2   | 0     | 0         | 0         | 0         |           |
|            |                                | F-3   | 0     | 0         | 0         | 0         |           |
|            |                                | F-4   | 0     | 0         | 0         | 0         |           |
|            |                                | F-5   | 0     | 0         | 0         | 0         |           |
|            |                                | F-6   | 0     | 0         | 0         | 0         |           |
|            | G [份]                          | G-1   | 0     | 0         | 0         | 0         |           |
| G-2        |                                | 23    | 23    | 23        | 23        |           |           |
| G-3        |                                | 0     | 0     | 0         | 0         |           |           |
| G-4        |                                | 0     | 0     | 0         | 0         |           |           |
| H [份]      | H-1                            | 0.8   | 0.8   | 0.8       | 0.8       |           |           |
| D的比例 [%]   |                                |       | 45    | 45        | 45        | 45        |           |
| 评价         | 夏比冲击强度<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] |       |       | 16        | 17        | 17        | 17        |
|            | 弯曲强度 [MPa]                     |       |       | 245       | 265       | 262       | 262       |
|            | 弯曲弹性模量 [MPa]                   |       |       | 13500     | 14200     | 14100     | 14100     |
|            | 焊接强度 [N]                       |       |       | 216       | 244       | 246       | 243       |
|            | 挠曲温度 [°C]                      |       |       | 98        | 97        | 97        | 97        |
|            | 成型性                            |       |       | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         |
|            | 翘曲                             |       |       | ○         | ○         | ○         | ○         |

[0282] [表6]

[0283]

|            |                                |       | 比较例<br>1 | 比较例<br>2 | 比较例<br>3 | 比较例<br>4 | 比较例<br>5 | 比较例<br>6 |       |
|------------|--------------------------------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| 增强热塑性树脂组合物 | C                              | A [%] | A-1      | 45       | 100      | 95       | 95       | 95       | 95    |
|            |                                | B [%] | B-1      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0     |
|            |                                |       | B-2      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0     |
|            |                                |       | B-3      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0     |
|            | B-4                            |       | 55       | 0        | 5        | 5        | 5        | 5        |       |
|            | D [份]                          | D-1   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            |                                | D-2   | 0        | 167.2    | 105.4    | 107.8    | 140.8    | 124.2    |       |
|            |                                | D-3   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            |                                | D-4   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            |                                | D-5   | 27.9     | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            | E [份]                          | E-1   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            |                                | E-2   | 8        | 8        | 0        | 8        | 0        | 8        |       |
|            |                                | E-3   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            |                                | E-4   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            |                                | E-5   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            |                                | E-6   | 0        | 0        | 0        | 0        | 12       | 0        |       |
|            | F [份]                          | F-1   | 5        | 5        | 5        | 0        | 5        | 20       |       |
|            |                                | F-2   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            |                                | F-3   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            |                                | F-4   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            |                                | F-5   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            |                                | F-6   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            | G [份]                          | G-1   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            |                                | G-2   | 0        | 23       | 23       | 23       | 23       | 23       |       |
|            |                                | G-3   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            |                                | G-4   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |       |
|            | H [份]                          | H-1   | 0.8      | 0.8      | 0.8      | 0.8      | 0.8      | 0.8      |       |
| D的比例 [%]   |                                |       | 20       | 55       | 45       | 45       | 50       | 45       |       |
| 评价         | 夏比冲击强度<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] |       |          | 5        | 14       | 7        | 15       | 17       | 14    |
|            | 弯曲强度 [MPa]                     |       |          | 103      | 253      | 179      | 229      | 258      | 244   |
|            | 弯曲弹性模量 [MPa]                   |       |          | 3900     | 15200    | 13100    | 13600    | 14200    | 13300 |
|            | 焊接强度 [N]                       |       |          | 191      | 257      | 182      | 157      | 255      | 167   |
|            | 挠曲温度 [°C]                      |       |          | 92       | 98       | 97       | 98       | 98       | 98    |
|            | 成型性                            |       |          | ◎        | ×        | ◎        | ◎        | ×        | ◎     |
|            | 翘曲                             |       |          | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ×     |

[0284] [表7]

|            |                                |       | 比较例<br>7 | 比较例<br>8 | 比较例<br>9 | 比较例<br>10 | 比较例<br>11 |    |
|------------|--------------------------------|-------|----------|----------|----------|-----------|-----------|----|
| 增强热塑性树脂组合物 | C                              | A [%] | A-1      | 95       | 95       | 95        | 95        | 95 |
|            |                                | B [%] | B-1      | 0        | 0        | 0         | 0         | 0  |
|            |                                |       | B-2      | 0        | 0        | 0         | 0         | 0  |
|            |                                |       | B-3      | 0        | 0        | 0         | 0         | 0  |
|            |                                |       | B-4      | 5        | 5        | 5         | 5         | 5  |
|            | D [份]                          | D-1   | 0        | 0        | 0        | 0         | 0         |    |
|            |                                | D-2   | 111.9    | 111.9    | 111.9    | 111.9     | 111.9     |    |
|            |                                | D-3   | 0        | 0        | 0        | 0         | 0         |    |
|            |                                | D-4   | 0        | 0        | 0        | 0         | 0         |    |
|            |                                | D-5   | 0        | 0        | 0        | 0         | 0         |    |
|            | E [份]                          | E-1   | 0        | 0        | 0        | 0         | 0         |    |
|            |                                | E-2   | 0        | 8        | 0        | 8         | 0         |    |
|            |                                | E-3   | 0        | 0        | 0        | 0         | 0         |    |
|            |                                | E-4   | 0        | 0        | 0        | 0         | 0         |    |
|            |                                | E-5   | 8        | 0        | 8        | 0         | 8         |    |
|            |                                | E-6   | 0        | 0        | 0        | 0         | 0         |    |
|            | F [份]                          | F-1   | 5        | 0        | 0        | 0         | 0         |    |
|            |                                | F-2   | 0        | 0        | 0        | 0         | 0         |    |
|            |                                | F-3   | 0        | 5        | 0        | 0         | 0         |    |
|            |                                | F-4   | 0        | 0        | 5        | 0         | 0         |    |
|            |                                | F-5   | 0        | 0        | 0        | 5         | 0         |    |
|            |                                | F-6   | 0        | 0        | 0        | 0         | 5         |    |
|            | G [份]                          | G-1   | 0        | 0        | 0        | 0         | 0         |    |
| G-2        |                                | 23    | 23       | 23       | 23       | 23        |           |    |
| G-3        |                                | 0     | 0        | 0        | 0        | 0         |           |    |
| G-4        |                                | 0     | 0        | 0        | 0        | 0         |           |    |
| H [份]      | H-1                            | 0.8   | 0.8      | 0.8      | 0.8      | 0.8       |           |    |
| D的比例 [%]   |                                | 45    | 45       | 45       | 45       | 45        |           |    |
| 评价         | 夏比冲击强度<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] |       | 5        | 15       | 16       | 20        | 18        |    |
|            | 弯曲强度 [MPa]                     |       | 234      | 236      | 264      | 263       | 266       |    |
|            | 弯曲弹性模量 [MPa]                   |       | 13400    | 13300    | 14700    | 14500     | 14500     |    |
|            | 焊接强度 [N]                       |       | 237      | 180      | 154      | 188       | 194       |    |
|            | 挠曲温度 [°C]                      |       | 99       | 87       | 98       | 98        | 98        |    |
|            | 成型性                            |       | ◎        | ◎        | ◎        | ◎         | ◎         |    |
|            | 翘曲                             |       | ○        | ○        | ○        | ○         | ○         |    |

[0286] 表1~7所示的无机填料(D)、含缩水甘油醚单元的聚合物(E)、聚酰胺6/66(F)、磷酸酯类阻燃剂(G)、阻燃助剂(H)的量是相对于100份由聚碳酸酯树脂(A)和接枝共聚物(B)构成的树脂主成分(C)的量(份)。此外,表1~7所示的“D的比例”是无机填料(D)相对于增强热塑性树脂组合物的总质量(100质量%)的比例(%)。

[0287] 如表1~5所示,各实施例中得到的增强热塑性树脂组合物成型性优异。并且从各实施例中得到的增强热塑性树脂组合物中可得到焊接强度、刚性、抗冲击性、机械强度、耐热性优异,并且抑制吸湿导致的翘曲的成型品。

[0288] 另一方面,如表6、7所示,比较例1~11时,增强热塑性树脂组合物的成型性、成型品的焊接强度、刚性、抗冲击性、机械强度、耐热性中任一项都差。

[0289] 具体地,聚碳酸酯树脂(A)的比例少且接枝共聚物(B)的比例多的比较例1中,抗冲击性以及焊接强度差。

[0290] 无机填料(D)的比例多的比较例2中,成型性差。

[0291] 不含有含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的比较例3中,抗冲击性以及焊接强度差。

[0292] 不含有聚酰胺6/66(F)的比较例4中,焊接强度差。

[0293] 含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的质均分子量为70200的比较例5中,成型性差。

[0294] 聚酰胺6/66(F)的比例多的比较例6中,焊接强度差。并且发生了吸湿导致的翘曲。

[0295] 含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的质均分子量为1650的比较例7中,抗冲击性差。

[0296] 聚酰胺6/66(F)的含水率为0.2%的比较例8中,焊接强度以及耐热性差。

[0297] 包含除聚酰胺6/66(F)之外的聚酰胺的比较例9~11中,焊接强度差。

[0298] 此外,从实施例8和比较例3的比较中可知,相比不含有含缩水甘油醚单元的聚合物(E)的增强热塑性树脂组合物,本发明的增强热塑性树脂组合物在加工成型品之时的抗冲击性、机械强度以及焊接强度优异。

[0299] 从实施例8和比较例4的比较中可知,相比不含有含水率为0.1%以下的聚酰胺6/66(F)的增强热塑性树脂组合物,本发明的增强热塑性树脂组合物在加工成型品之时的焊接强度优异。

[0300] 从实施例8和比较例8的比较中可知,相比含有含水率超过0.1%的聚酰胺6/66(F)的增强热塑性树脂组合物,本发明的增强热塑性树脂组合物在加工成型品之时的焊接强度以及耐热性优异。

[0301] 从实施例8和比较例9~11的比较中可知,相比含有除聚酰胺6/66(F)之外的聚酰胺的增强热塑性树脂组合物,本发明的增强热塑性树脂组合物在加工成型品之时的焊接强度优异。

[0302] 工业实用性

[0303] 本发明的增强热性树脂组合物,作为移动设备(笔记本和平板的个人电脑、包括智能手机的手机、数码相机、数码摄像机等)的壳体的材料特别有用。