



(21) 申请号 202280070168.2

(22) 申请日 2022.10.14

(30) 优先权数据

2021-171683 2021.10.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/038420 2022.10.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/068199 JA 2023.04.27

(71) 申请人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

(72) 发明人 三枝一范 内田壮一 新田直毅

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 沈雪

(51) Int.Cl.

C08L 71/12 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

树脂组合物、车辆用构件及树脂组合物的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种树脂组合物,其包含:(A)聚苯醚51~98重量份;(B)聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂1.9~48.9重量份;(C)苯乙烯类热塑性弹性体0.1~15重量份;(D)相容剂,相对于上述(A)~(C)的合计量100重量份为1~6重量份;以及(E)导电性碳,相对于上述(A)~(C)的合计量100重量份为1~5重量份,上述树脂组合物的基于ISO 75-1及ISO 75-2测得的0.45MPa负载下的HDT为180°C以上,体积电阻率为 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4 \Omega \cdot m$ 。

1. 一种树脂组合物,其包含:
 - (A) 聚苯醚51~98重量份;
 - (B) 聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂1.9~48.9重量份;
 - (C) 苯乙烯类热塑性弹性体0.1~15重量份;
 - (D) 相容剂,相对于所述(A)~(C)的合计量100重量份为1~6重量份;以及
 - (E) 导电性碳,相对于所述(A)~(C)的合计量100重量份为1~5重量份,所述树脂组合物的基于ISO 75-1及ISO 75-2测得的0.45MPa负载下的载荷挠曲温度为180°C以上,体积电阻率为 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4 \Omega \cdot m$ 。
2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述(D)相容剂为含有环氧基的苯乙烯类共聚物与聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂的共聚物。
3. 根据权利要求2所述的树脂组合物,其中,所述含有环氧基的苯乙烯类共聚物包含苯乙烯单元及甲基丙烯酸缩水甘油酯单元。
4. 根据权利要求2或3所述的树脂组合物,其中,所述含有环氧基的苯乙烯类共聚物包含苯乙烯单元60~90重量%、甲基丙烯酸缩水甘油酯单元10~40重量%、以及甲基丙烯酸甲酯0~5重量%。
5. 根据权利要求2~4中任一项所述的树脂组合物,其中,所述含有环氧基的苯乙烯类共聚物包含重均分子量为10000~100000的无规共聚物。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物,其中,所述(E)导电性碳为科琴黑。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的树脂组合物,其中,所述(B)聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂含有(F)改性聚对苯二甲酸丁二醇酯。
8. 根据权利要求7所述的树脂组合物,其中,所述(F)改性聚对苯二甲酸丁二醇酯为聚氧化烯改性聚对苯二甲酸丁二醇酯。
9. 一种车辆用构件,其包含将权利要求1~8中任一项所述的树脂组合物进行成型而得到的成型体。
10. 根据权利要求9所述的车辆用构件,其进一步包含配置于所述成型体的表面的涂膜。
11. 一种树脂组合物的制造方法,该方法包括:
 - 工序1,将包含苯乙烯51~98重量份及甲基丙烯酸缩水甘油酯2~49重量份的100重量份的单体混合物进行聚合而制造重均分子量为10000~100000的无规共聚物的工序;
 - 工序2,将工序1中得到的无规共聚物和IV值0.6~0.8的聚对苯二甲酸丁二醇酯一起在挤出机中进行熔融混炼而制造(D)相容剂的工序;
 - 工序3,将工序2中得到的(D)相容剂和(A)聚苯醚、(B)聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂、(C)苯乙烯类热塑性弹性体及(E)导电性碳一起在挤出机中进行熔融混炼而得到树脂组合物的工序。
12. 根据权利要求11所述的树脂组合物的制造方法,其中,相对于单体混合物100重量份,所述单体混合物包含苯乙烯60~90重量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯10~40重量份、以及甲基丙烯酸甲酯0~5重量份。

树脂组合物、车辆用构件及树脂组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能够经由电沉积涂装工序、能够进行静电涂装、可以用于车辆用构件的树脂组合物、使用了该树脂组合物的车辆用构件及树脂组合物的制造方法。

背景技术

[0002] 为了抵消伴随CO₂排放量削减、辅助驾驶系统的高度化等的汽车重量增加,对于汽车而言,正在进行一部分金属制部件的树脂化。另一方面,汽车的车身在组装之后,在用于防锈的电沉积工序中在180°C以上的环境中暴露一定时间,然后进行静电涂装。在专利文献1中,作为能够静电涂装的树脂组合物,记载了在经相容化的聚苯醚-聚酰胺(基础树脂)中配合有导电性炭黑的树脂组合物。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平8-48869号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 但是,将专利文献1中记载的树脂组合物成型而得到的成型体存在易于从环境中吸湿、发生变形的问题。另外,也存在聚酰胺与车身用涂料涂膜的密合性不良的问题。

[0008] 为了解决现有的问题,本发明提供能够耐受高温暴露、实质上不伴随吸湿变形、能够经由电沉积工序、能够进行静电涂装、涂膜密合性优异的树脂组合物、使用了该树脂组合物的车辆用构件及树脂组合物的制造方法。

[0009] 解决课题的方法

[0010] 本发明涉及一种树脂组合物,其包含:(A)聚苯醚51~98重量份;(B)聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂1.9~48.9重量份;(C)苯乙烯类热塑性弹性体0.1~15重量份;(D)相容剂,相对于上述(A)~(C)的合计量100重量份为1~6重量份;以及(E)导电性碳,相对于上述(A)~(C)的合计量100重量份为1~5重量份,所述树脂组合物基于ISO 75-1及ISO 75-2测得的0.45MPa负载下的载荷挠曲温度为180°C以上,体积电阻率为 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4 \Omega \cdot m$ 。

[0011] 本发明涉及包含将上述树脂组合物成型而成的成型体的车辆用构件。

[0012] 本发明涉及一种树脂组合物的制造方法,该方法包括:工序1,将包含苯乙烯60~90重量份及甲基丙烯酸缩水甘油酯10~40重量份的100重量份的单体混合物进行聚合,制造重均分子量为10000~100000的无规共聚物的工序;工序2,将工序1中得到的无规共聚物和IV值0.6~0.8的聚对苯二甲酸丁二醇酯一起在挤出机中进行熔融混炼,制造(D)相容剂的工序;以及工序3,将工序2中得到的(D)相容剂和(A)聚苯醚、(B)聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂、(C)苯乙烯类热塑性弹性体及(E)导电性碳一起在挤出机中进行熔融混炼,得到树脂组合物的工序。

[0013] 发明的效果

[0014] 本发明可以提供能够耐受高温暴露、实质上不伴随吸湿变形、能够经由电沉积工序、能够进行静电涂装、涂膜密合性优异的树脂组合物、以及使用了该树脂组合物的车辆用构件。

[0015] 另外,根据本发明的制造方法,可以制造能够耐受高温暴露、实质上不伴随吸湿变形、能够经由电沉积工序、能够进行静电涂装、涂膜密合性优异的树脂组合物。

具体实施方式

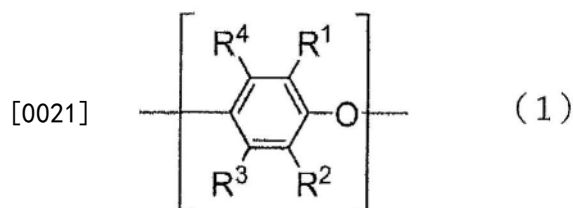
[0016] 本发明的发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究。结果发现,通过在树脂组合物中以给定量含有(A)聚苯醚(以下也称为“A成分”)、(B)聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂(以下也称为“B成分”)、(C)苯乙烯类热塑性弹性体(以下也称为“C成分”)、(D)相容剂(以下也称为“D成分”)、以及(E)导电性碳(以下也称为“E成分”),并且将该树脂组合物(以下也称为“PPE-PBT类树脂组合物”)的基于ISO 75-1及ISO 75-2测得的0.45MPa负载下的载荷挠曲温度(以下也称为“HDT”)设为180°C以上,将体积电阻率设为 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4 \Omega \cdot m$ 的范围,从而可以得到能够耐受高温暴露、实质上不伴随吸湿变形、能够经由电沉积工序、能够进行静电涂装、涂膜密合性优异的树脂组合物。

[0017] [PPE-PBT类树脂组合物]

[0018] (A成分:聚苯醚)

[0019] 作为聚苯醚(以下也称为“PPE”),没有特别限定,例如,可以优选使用在主链中包含下述通式(1)所示的结构单元的聚合物。聚苯醚可以为均聚物,也可以为共聚物。

[0020] [化学式1]



[0022] 在上述通式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自独立地表示氢原子、卤原子、烷基、烷氧基、苯基、卤代烷基、或卤代烷氧基, R^1 及 R^2 的至少一者不为氢原子。作为烷基,可以列举例如:甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异戊基、2-甲基丁基、2,3-二甲基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、庚基、异丙基、仲丁基、以及1-乙基丙基等。其中, R^1 及 R^2 为碳原子数1~4的烷基, R^3 及 R^4 优选为氢或碳原子数1~4的烷基。

[0023] 作为聚苯醚,具体可以列举:聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二乙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-乙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-丁基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二丁基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二月桂基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二苯基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二甲氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二乙氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲氧基-6-乙氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-硬脂基氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二氯-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-苯基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-氯-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-溴-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-氯-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二苄基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-氯-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-

二溴-1,4-亚苯基)醚等。

[0024] 聚苯醚没有特别限定,优选在氯仿中于30°C下的特性粘度(IV值)为0.2~0.9dL/g,更优选为0.3~0.8dL/g。通过使PPE的特性粘度为0.2dL/g以上,存在树脂组合物的机械物性进一步提高的倾向,通过为0.9dL/g以下,流动性进一步提高,具有成型加工变得更容易的倾向。

[0025] 聚苯醚没有特别限定,可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0026] (B成分:聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂)

[0027] 聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂(以下称为“PBT”)例如优选以将对苯二甲酸和/或其酯形成性衍生物和丁二醇和/或其酯形成性衍生物聚合而成的聚对苯二甲酸丁二醇酯单元作为主成分。从耐热性的观点考虑,聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂优选包含聚对苯二甲酸丁二醇酯单元85重量%以上、更优选包含90重量%以上、进一步优选包含100重量%。

[0028] 作为对苯二甲酸的酯形成性衍生物,优选为对苯二甲酸二烷基酯,作为该对苯二甲酸二烷基酯的烷基,从酯交换反应性的观点考虑,优选为甲基。

[0029] 除了对苯二甲酸或其酯形成性衍生物以外,还可以组合使用其它的二羧酸。作为其它的二羧酸,没有特别限定,可以列举例如:芳香族二羧酸、脂环式二羧酸、以及脂肪族二羧酸等。作为芳香族二羧酸,可以列举例如:邻苯二甲酸、间苯二甲酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、4,4'-二苯甲酮二羧酸、4,4'-二苯氧基乙烷二羧酸、4,4'-二苯基磺基二羧酸、2,6-萘二羧酸等。作为脂环式二羧酸,可以列举例如:1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸等。作为脂肪族二羧酸,可以列举例如:丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等。

[0030] 从耐热性的观点考虑,相对于全部二羧酸成分,优选包含来自对苯二甲酸和/或酯形成性衍生物的单元51mol%以上、更优选包含70mol%以上、进一步优选包含85mol%以上、特别优选包含95mol%以上。

[0031] 作为丁二醇,可以列举例如:1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇,从成型性的观点考虑,优选为1,4-丁二醇。可以在聚合时将丁二醇和形成其它酯单元的低分子量二醇成分一起使用。作为低分子量二醇成分,具体可以使用碳原子数2~10的低分子量二醇、例如乙二醇、三亚甲基二醇、己二醇、癸二醇、环己烷二甲醇等。

[0032] 从耐热性的观点考虑,相对于全部二醇成分,优选包含丁二醇成分51mol%以上、更优选包含70mol%以上、进一步优选包含85mol%以上、特别优选包含95mol%以上。

[0033] 聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂没有特别限定,在苯酚/四氯乙烷=1/1(重量比)混合溶剂中于25°C下的特性粘度优选为0.3~1.2dL/g、更优选为0.45~1.1dL/g。PBT的IV值为0.3dL/g以上时,易于提高耐冲击性等机械物性,为1.2dL/g以下时,流动性进一步提高,具有成型加工变得更容易的倾向。

[0034] 聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂没有特别限定,可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0035] (C成分:苯乙烯类热塑性弹性体)

[0036] 苯乙烯类热塑性弹性体作为提高PPE-PBT类树脂组合物的耐冲击性的耐冲击性改良剂而发挥功能。苯乙烯类热塑性弹性体是指包含苯乙烯类嵌段和共轭二烯类(任选经氢化)嵌段、且具有橡胶弹性的热塑性弹性体,可以没有特别限定地使用作为苯乙烯类热塑性

弹性体而已知的物质。可以举出例如,包含苯乙烯嵌段作为至少一个末端嵌段且包含共轭二烯或其氯化物的弹性体嵌段作为至少一个中间嵌段的嵌段共聚物、或者苯乙烯与共轭二烯化合物的无规共聚物或其氯化物。苯乙烯类嵌段除苯乙烯以外,还可以包含苯乙烯与 α -甲基苯乙烯等芳香族类乙烯基化合物的共聚物。

[0037] 作为苯乙烯类热塑性弹性体的具体例,可以列举:苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-丁二烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBBS)、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)、聚(α -甲基苯乙烯)-聚丁二烯-聚(α -甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)-聚异戊二烯-聚(α -甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)-聚(乙烯-1-丁烯)-聚(α -甲基苯乙烯)、以及聚(α -甲基苯乙烯)-聚(乙烯-丙烯)-聚(α -甲基苯乙烯)等。从耐热性及耐候性的观点考虑,优选该共轭二烯类嵌段中的不饱和双键的一部分或全部被氢化。

[0038] 苯乙烯类热塑性弹性体没有特别限定,可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0039] (D成分:相容剂)

[0040] 相容剂通过与聚苯醚和/或聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂相互作用而将聚对苯二甲酸丁二醇酯相微细化、增加聚苯醚与聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂的界面等,可提高PPE-PBT类树脂组合物的韧性等机械特性。可以适当使用聚苯醚及聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂的混合所使用的现有公知的相容剂。

[0041] 从易于提高树脂组合物的耐热性及韧性的观点考虑,相容剂优选为含有环氧基的苯乙烯类共聚物与聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂的共聚物。

[0042] 含有环氧基的苯乙烯类共聚物没有特别限定,可以举出例如,苯乙烯类单体与含有环氧基的烯属不饱和单体的共聚物等。作为含有环氧基的苯乙烯类共聚物,从易于提高PPE-PBT类树脂组合物的耐热性及韧性的观点考虑,可以使用含有环氧基的苯乙烯丙烯酸类共聚物。

[0043] 含有环氧基的苯乙烯丙烯酸类共聚物可以使苯乙烯类单体、含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯单体、以及任意的(甲基)丙烯酸酯单体和/或(甲基)丙烯酸进行共聚而成,也可以将苯乙烯类单体与(甲基)丙烯酸酯单体和/或(甲基)丙烯酸共聚之后通过缩合反应在该共聚物中的(甲基)丙烯酸单元的羧基加成具有环氧基的醇类而成。在本说明书中,(甲基)丙烯酸是指甲基丙烯酸及丙烯酸这两者。

[0044] 苯乙烯类单体可以列举例如:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯等,优选为苯乙烯。需要说明的是,苯乙烯类单体可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0045] 含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯单体例如可以使用在分子内具有1个环氧基和1个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯,具体可以列举:甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯等缩水甘油醚、3,4-环氧环己基甲基丙烯酸甲酯等。其中,优选为甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0046] (甲基)丙烯酸酯单体可以列举例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲

基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等。

[0047] 含有环氧基的苯乙烯丙烯酸类共聚物优选包含苯乙烯单元及甲基丙烯酸缩水甘油酯单元,从树脂组合物的耐冲击性等机械物性、以及相容剂的生产性等观点考虑,优选包含苯乙烯单元51~98重量%及甲基丙烯酸缩水甘油酯单元2~49重量%,更优选包含苯乙烯单元60~90重量%及甲基丙烯酸缩水甘油酯单元10~40重量%,进一步优选包含苯乙烯单元65~90重量%及甲基丙烯酸缩水甘油酯单元10~35重量%,特别优选包含苯乙烯单元71~80重量%及甲基丙烯酸缩水甘油酯单元20~29重量%。另外,含有环氧基的苯乙烯丙烯酸类共聚物除了苯乙烯单元及甲基丙烯酸缩水甘油酯单元以外,还可以包含甲基丙烯酸甲酯。具体而言,含有环氧基的苯乙烯丙烯酸类共聚物优选包含苯乙烯单元51~98重量%、甲基丙烯酸缩水甘油酯单元2~49重量%、以及甲基丙烯酸甲酯0~10重量%,更优选包含苯乙烯单元60~90重量%、甲基丙烯酸缩水甘油酯单元10~40重量%、以及甲基丙烯酸甲酯0~5重量%,进一步优选包含苯乙烯单元65~90重量%、甲基丙烯酸缩水甘油酯单元10~35重量%、以及甲基丙烯酸甲酯0~5重量%,进一步优选包含苯乙烯单元71~80重量%、甲基丙烯酸缩水甘油酯单元20~29重量%、以及甲基丙烯酸甲酯0~5重量%,特别优选包含苯乙烯单元72~77重量%、甲基丙烯酸缩水甘油酯单元20~29重量%、以及甲基丙烯酸甲酯1~5重量%。

[0048] 含有环氧基的苯乙烯类共聚物没有特别限定,例如,从树脂组合物的耐冲击性等机械物性及相容剂的生产性等的观点考虑,重均分子量优选为8000~100000、优选为10000~80000、进一步优选为20000~65000。在本说明书中,重均分子量可以通过凝胶渗透色谱(GPC)进行测定。

[0049] 含有环氧基的苯乙烯类共聚物没有特别限定,例如,从相容剂的生产性的观点考虑,玻璃化转变温度(Tg)优选为40~90°C、优选为51~85°C、进一步优选为60~75°C。在本说明书中,玻璃化转变温度可以通过差示扫描量热分析(DSC)进行测定。

[0050] 含有环氧基的苯乙烯类共聚物的聚合方法没有特别限定,可以为例如本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等中的任意方法。作为聚合引发剂,可以使用例如:2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)等偶氮类化合物、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯等有机过氧化物。在聚合时,为了调整分子量,可以使用巯基乙酸-2-乙基己酯、叔十二烷基硫醇、正癸基硫醇、蒽品油烯等链转移剂。在聚合时,可以使用甲苯等有机溶剂作为聚合溶剂。聚合温度可以为例如60~100°C。

[0051] 在相容剂中,作为聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂,可以使用与B成分相同的聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂,具体可以适当使用作为B成分而示例出的物质。这里使用的聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂的与上述同样要求的特性粘度没有特别限定,优选为0.3~1.2dL/g、更优选为0.5~0.9dL/g、进一步优选为0.6~0.75dL/g。PBT的IV值为0.3~1.2dL/g时,具有耐冲击性等机械物性易于提高的倾向。

[0052] 通过将含有环氧基的苯乙烯类共聚物和聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂进行反应挤出,使其进行接枝聚合,可以得到相容剂。反应挤出例如优选挤出机将含有环氧基的苯乙烯类共聚物和聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂混合而成的混合物进行熔融混炼来进行。作为混炼挤出机,可以举出例如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等,优选为双螺杆挤出机。熔融

混炼时的温度例如可以为200~270℃。

[0053] 从防止由热劣化导致的气体、模具的污染的观点考虑,熔融混炼所使用的混合物可以包含抗氧化剂。作为抗氧化剂,可以使用酚类抗氧化剂、磷类抗氧化剂、硫类抗氧化剂等。这些可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0054] 含有环氧基的苯乙烯类共聚物与聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂的共聚物没有特别限定,例如,从耐冲击性等机械物性的观点考虑,优选包含含有环氧基的苯乙烯类共聚物20~80重量%、包含聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂20~80重量%,更优选包含含有环氧基的苯乙烯类共聚物35~65重量%、包含聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂35~65重量%。

[0055] 含有环氧基的苯乙烯类共聚物与聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂的共聚物没有特别限定,例如,从耐冲击性等机械物性和耐热性、以及生产性的观点考虑,Tg优选为50~120℃、更优选为70~110℃、进一步优选为85~100℃。

[0056] 含有环氧基的苯乙烯类共聚物与聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂的共聚物没有特别限定,例如,从耐热性的观点考虑,熔点(Tm)优选为180~250℃、更优选为200~240℃、进一步优选为215~230℃。在本说明书中,熔点可以通过DSC来测定。

[0057] (E成分:导电性碳)

[0058] 导电性碳可以对PPE-PBT类树脂组合物的成型体赋予防静电性、导电性,能够进行静电涂装。作为导电性碳(也称为导电性炭黑),没有特别限定,可以列举例如:乙炔黑、科琴黑、炉黑、热裂法炭黑、碳纳米管、碳微线圈、石墨烯、石墨等。从导电性与以流动性为代表的加工性、耐冲击性等机械物性的平衡优异的观点考虑,导电性碳优选为选自乙炔黑、科琴黑、炉黑及热裂法炭黑中的一种以上,从可以少量的添加获得优异的导电性的观点考虑,更优选为科琴黑。

[0059] 导电性碳的平均初级粒径没有特别限定,从分散性及导电性的观点考虑,优选为10~80nm、更优选为15~70nm、进一步优选为20~60nm、特别优选为20~50nm。导电性碳的平均初级粒径可以通过激光衍射/散射法进行测定。

[0060] (F成分:改性聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂)

[0061] 改性聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂(以下也称为改性PBT)可以调整PBT的熔融粘度,提高PPE-PBT类树脂组合物的流动性。作为改性聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂,可以使用例如聚氧化烯改性聚对苯二甲酸丁二醇酯。聚氧化烯改性聚对苯二甲酸丁二醇酯具有使聚氧化烯成分与聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂共聚而成的结构。优选制成将聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂设为硬链段、将聚氧化烯成分设为软链段的嵌段共聚物。作为改性PBT中的聚对苯二甲酸丁二醇酯成分,可以设为与B成分相同的组成,使用相同的制造方法,具体而言,可以适当使用作为B成分而示例出的物质。

[0062] 作为聚氧化烯成分,可以列举例如:聚氧乙烯;聚氧-1,2-丙烯;聚氧-1,3-丙烯;聚氧-1,4-丁烯;以及它们与双酚A等双酚类、4,4'-联苯酚等联苯酚类、以及对苯二甲酸等二羧酸类等的加成体等。从使流动性变得良好的观点考虑,聚氧化烯成分中的氧化烯单元的重复数优选为2以上、更优选为4以上、进一步优选为8以上,从耐热性、热稳定性的观点考虑,优选为100以下、更优选为60以下、进一步优选为30以下、特别优选为20以下。

[0063] 在聚氧化烯改性聚对苯二甲酸丁二醇酯中,从流动性及耐热性的观点考虑,聚氧化烯成分的导入量优选为5重量%以上、更优选为10重量%以上,从耐热性、热稳定性的观

点考虑,优选为95重量%以下、更优选为90重量%以下、进一步为70重量%以下、特别优选为50重量%以下。

[0064] 聚氧化烯改性聚对苯二甲酸丁二醇酯没有特别限定,在苯酚/四氯乙烷=1/1(重量比)混合溶剂中于25°C下的特性粘度优选为0.3~1.2dL/g、更优选为0.4~0.95dL/g以下、进一步优选为0.6~0.8dL/g。改性PBT的IV值为0.3dL/g以上时,抑制成型时产生的气体等的加工性优异,为1.2dL/g以下时,易于提高流动性,易于提高成型加工性。

[0065] 作为聚氧化烯改性聚对苯二甲酸丁二醇酯,可以列举例如:在硬链段中具有PBT、在软链段中具有氧化烯单元的重复数为4以上的聚氧-1,4-丁烯与对苯二甲酸的共聚物的嵌段共聚物;在硬链段中具有PBT、在软链段中具有聚氧乙烯双酚A醚(双酚A的聚氧乙烯加合物、氧化乙烯的重复数为2以上)的嵌段共聚物等。其中,从能够在保持耐热性的同时显著改善流动性的方面出发,特别优选为包含作为硬链段的来自PBT的单元60~85重量%、作为软链段的来自聚氧乙烯双酚A醚(氧化乙烯的重复数为8~20)的单元15~40重量%的聚氧乙烯改性对苯二甲酸丁二醇酯。

[0066] 聚氧化烯改性聚对苯二甲酸丁二醇酯没有特别限定,例如,可以使用聚合催化剂通过以下方法等来制造:(1)对苯二甲酸和/或其酯形成性衍生物、丁二醇和/或其酯形成性衍生物、以及改性聚醚这三者的直接酯化法;(2)对苯二甲酸二烷基酯、丁二醇、改性聚醚、和/或改性聚醚的酯这三者的酯交换法;(3)在对苯二甲酸二烷基酯、丁二醇的酯交换中、或酯交换后加入改性聚醚进行缩聚的方法;(4)使用高分子的聚对苯二甲酸丁二醇酯与改性聚醚混合后在熔融减压下进行酯交换的方法。作为聚合催化剂,可以列举例如:锆催化剂(例如,二氧化锆等)、钛催化剂(例如,四乙氧基钛等)、铝催化剂、铈催化剂(例如,三氧化铈等)等。

[0067] PPE-PBT类树脂组合物包含:聚苯醚(A成分)51~98重量份;聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂(B成分)1.9~48.9重量份;苯乙烯类热塑性弹性体(C成分)0.1~15重量份;相容剂(D成分),相对于A成分、B成分及C成分的合计量100重量份为1~6重量份;以及导电性碳(E成分),相对于A成分、B成分及C成分的合计量100重量份为1~5重量份。由此,PPE-PBT类树脂组合物的耐热性变得良好,体积电阻率降低,吸湿率降低,成型体的涂膜密合性提高。

[0068] 在A成分、B成分及C成分的合计量100重量份中,PPE的配合量小于51重量份或PBT的配合量超过48.9重量份时,树脂组合物的耐热性降低。在A成分、B成分及C成分的合计量100重量份中,PBT的配合量小于1.9重量份或PPE的配合量超过98重量份时,树脂组合物的流动性变差,成型性降低,而且耐冲击性等机械物性降低。在A成分、B成分及C成分的合计量100重量份中,C成分的配合量小于0.1重量份时,树脂组合物的耐冲击性等机械物性降低,C成分的配合量超过15重量份时,耐热性降低。

[0069] 在设为A成分、B成分及C成分的合计量100重量份的情况下,PPE-PBT类树脂组合物优选包含A成分55~85重量份、B成分6~40重量份、C成分5~9重量份,更优选包含A成分55~80重量份、B成分11~40重量份、C成分5~9重量份,进一步优选包含A成分55~75重量份、B成分16~40重量份、C成分5~9重量份,更进一步优选包含A成分55~75重量份、B成分20~40重量份、C成分5~9重量份。

[0070] 相对于A成分、B成分及C成分的合计量100重量份,D成分小于1重量份时,无法将PBT微细化、增加PPE与PBT的界面,树脂组合物的机械物性降低。相对于A成分、B成分及C成

分的合计量100重量份,D成分超过6重量份时,有时耐热性降低。相对于A成分、B成分及C成分的合计量100重量份,PPE-PBT类树脂组合物优选包含D成分2~5重量份、进一步优选包含2~4重量份。

[0071] 相对于A成分、B成分及C成分的合计量100重量份,E成分小于1重量份时,无法对树脂组合物的成型体赋予防静电性、导电性。相对于A成分、B成分及C成分的合计量100重量份,D成分超过5重量份时,树脂组合物的机械物性降低、流动性变差。相对于A成分、B成分及C成分的合计量100重量份,PPE-PBT类树脂组合物优选包含E成分1.5~4重量份、更优选包含1.5~3重量份。

[0072] PPE-PBT类树脂组合物优选包含:聚苯醚(A成分)55~85重量份;聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂(B成分)6~40重量份;苯乙烯类热塑性弹性体(C成分)5~9重量份;相容剂(D成分),相对于A成分、B成分及C成分的合计量100重量份为2~5重量份;以及导电性碳(E成分),相对于A成分、B成分及C成分的合计量100重量份为1.5~3重量份。

[0073] PPE-PBT类树脂组合物可以包含改性PBT作为B成分的一部分。由此,易于提高树脂组合物的流动性。在将PBT和改性PBT设为100重量份的情况下,优选PBT为30~90重量份、且改性PBT为10~70重量份,更优选PBT为51~79重量份、且改性PBT为21~49重量份。

[0074] 在不妨害本发明效果的范围内,PPE-PBT类树脂组合物可以根据需要包含添加剂。作为添加剂,可以列举例如:抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、耐候性稳定剂、催化剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂、抗静电剂、着色剂、收缩防止剂、抗菌剂、除臭剂等。这些可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。相对于A成分、B成分及C成分的合计量100重量份,例如,可以包含添加剂0.01~2重量份。在不损害本发明效果的范围内,PPE-PBT类树脂组合物可以根据需要包含矿物类填料、纤维。作为矿物类填料,可以包含碳酸钙、滑石、云母、绢云母、硅灰石、高岭土、经化学修饰的蒙脱石、二氧化硅、玻璃珠、飘尘、沸石、氧化铝等。作为纤维,可以包含玻璃纤维、碳纤维、芳族聚酰胺纤维等有机纤维。这些纤维可以使用通常的短纤维,也可以使用成型体中的纤维长度超过1cm的长纤维。其中,为了在静电涂装后获得良好的外观,有时不优选使用这些纤维。

[0075] PPE-PBT类树脂组合物的基于ISO 75-1及ISO 75-2测得的0.45MPa负载下的载荷挠曲温度(以下也简称为“0.45HDT”)为180°C以上。通过使0.45HDT为180°C以上,能够暴露于高温,可以将使用了包含树脂组合物的成型体的构件的车身供于包括电沉积涂装的在线涂装。PPE-PBT类树脂组合物的0.45HDT优选为183°C以上、更优选为185°C以上。

[0076] PPE-PBT类树脂组合物的体积电阻率(也称为体积电阻系数)为 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4 \Omega \cdot m$ 的范围。由此,能够进行该树脂组合物的成型体的静电涂装。PPE-PBT类树脂组合物的体积电阻率可以如实施例中的记载所述进行测定。

[0077] 从流动性优异的观点考虑,PPE-PBT类树脂组合物在筒温度310°C、模具温度50°C的条件下使用3mm厚度的螺旋状模具进行注塑成型时的螺旋流动长度(以下也称为“SFL”)优选为200mm以上、更优选为250mm以上、进一步优选为300mm以上。另外,从抑制由过填充等导致的成型不良的观点考虑,SFL优选为800mm以下、更优选为600mm以下。

[0078] 从盒凸台等连结部位的破坏强度优异的观点考虑,PPE-PBT类树脂组合物的基于ISO 527-1及ISO 527-2测得的断裂点应变优选为3%以上、更优选为4%以上。

[0079] 从手压时的变形量小的观点考虑,PPE-PBT类树脂组合物的基于ISO 178测得的弯

曲弹性模量优选为2200MPa以上、更优选为2400MPa以上。另外,为了不会变得过脆,弯曲弹性模量优选为6500MPa以下、更优选为5500MPa以下。

[0080] PPE-PBT类树脂组合物不吸湿变形,将试验片在23°C、相对湿度50%的条件下保持了24小时以上之后,以50°C在纯水中浸渍24小时时的通过下述数学式1求得的吸水率优选为0.50%以下、更优选为0.20%以下、进一步优选为0.10%以下。在下述数学式1中,Wa为以50°C在纯水中浸渍了24小时之后的试验片的重量,Wb为浸渍于纯水之前的试验片的重量。试验片为120mm×120mm×3mm(厚度)的平板成型体。

[0081] [数学式1]

[0082] 吸水率(%) = $(W_a - W_b) / W_b \times 100$

[0083] [PPE-PBT类树脂组合物的制造方法]

[0084] PPE-PBT类树脂组合物没有特别限定,例如,可以通过用挤出机将A成分、B成分、C成分、D成分及E成分进行熔融混炼而得到。从易于得到能够耐受高温暴露、实质上不伴随吸湿变形、能够进行静电涂装、涂膜密合性优异的树脂组合物的观点考虑,PPE-PBT类树脂组合物优选通过包括下述的工序1~工序3的制造方法来制造。

[0085] (工序1)

[0086] 将包含苯乙烯51~98重量份及甲基丙烯酸缩水甘油酯2~49重量份的100重量份的单体混合物进行聚合,可以制造重均分子量为10000~100000的无规共聚物(含有环氧基的苯乙烯丙烯酸类共聚物)。单体混合物可以包含甲基丙烯酸甲酯。单体混合物100重量份可以包含苯乙烯51~98重量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯2~49重量份、以及甲基丙烯酸甲酯0~10重量份,可以包含苯乙烯60~90重量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯10~40重量份、以及甲基丙烯酸甲酯0~5重量份,可以包含苯乙烯65~90重量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯10~35重量份、以及甲基丙烯酸甲酯0~5重量份,可以包含苯乙烯71~80重量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯20~29重量份、以及甲基丙烯酸甲酯0~5重量份,可以包含苯乙烯69~78重量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯20~29重量份、以及甲基丙烯酸甲酯1~5重量份。

[0087] 在工序1中,聚合方法没有特别限定,例如,可以为本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等中的任意方法。作为聚合引发剂,可以使用例如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)等偶氮类化合物、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯等有机过氧化物。在聚合时,为了调整分子量,可以使用巯基乙酸-2-乙基己酯、叔十二烷基硫醇、正癸基硫醇、蒎品油烯等链转移剂。在聚合时,可以使用甲苯等有机溶剂作为聚合溶剂。聚合温度可以为例如60~100°C。

[0088] (工序2)

[0089] 可以将工序1中得到的无规共聚物(含有环氧基的苯乙烯丙烯酸类共聚物)和IV值0.6~0.8的聚对苯二甲酸丁二醇酯一起在挤出机中进行熔融混炼,制造相容剂。具体而言,可以通过挤出机对包含含有环氧基的苯乙烯丙烯酸类共聚物35~65重量份和聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂35~65重量份的100重量份的树脂混合物进行熔融混炼。作为挤出机,可以举出例如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等,优选为双螺杆挤出机。熔融混炼时的温度可以为例如200~270°C。

[0090] 从防止由热劣化导致的气体、模具的污染的观点考虑,用于熔融混炼的树脂混合物可以包含抗氧化剂。作为抗氧化剂,可以使用酚类抗氧化剂、磷类抗氧化剂、硫类抗氧化

剂等。抗氧化剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。相对于用于熔融混炼的树脂混合物100重量份,可以包含抗氧化剂0.01~2重量份。

[0091] (工序3)

[0092] 将工序2中得到的相容剂(D成分)和聚苯醚(A成分)、聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂(B成分)、苯乙烯类热塑性弹性体(C成分)及导电性碳(E成分)一起在挤出机中进行熔融混炼而得到树脂组合物。作为挤出机,可以举出例如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等,优选为双螺杆挤出机。熔融混炼时的温度可以为例如230~300℃。在工序3中,可以根据需要添加剂和A成分、B成分、C成分、D成分及E成分一起进行熔融混炼。作为添加剂,可以适当使用上述的添加剂。

[0093] (车辆用构件)

[0094] 车辆用构件包含将PPE-PBT类树脂组合物成型而成的成型体。可以将PPE-PBT类树脂组合物注塑成型为给定的形状的成型体。车辆用构件可以为汽车用外装构件,也可以为汽车用外板构件。作为汽车用外装构件,可以列举例如:牌照饰板、立柱饰板、滑轨盖、顶板及扰流板等。作为汽车用外板构件,可以列举例如:挡泥板、门板、背门板、车顶、油箱盖、行李箱盖、伸缩式前照灯板等。

[0095] PPE-PBT类树脂组合物的成型体能够耐受高温暴露,实质上不伴随吸湿变形,能够进行静电涂装,涂膜密合性优异,而且拉伸强度、断裂点应变、弯曲强度、弯曲弹性模量、夏比冲击强度、面冲击强度等机械物性也优异。

[0096] 在车辆用构件为汽车用外装/外板构件的情况下,可以使用将PPE-PBT类树脂组合物成型而成的成型体直接作为汽车用外装/外板构件,为了使外观良好,优选使用包含该成型体和配置于该成型体的表面的涂膜的层叠体作为汽车用外装/外板构件。涂膜可以包含一层以上的聚酯三聚氰胺树脂固化物、醇酸三聚氰胺树脂固化物、丙烯酸三聚氰胺树脂固化物、环氧树脂树脂固化物、丙烯酸氨基甲酸酯树脂固化物、环氧三聚氰胺树脂固化物、含有环氧基的丙烯酸树脂固化物等酸环氧树脂固化物等树脂固化物。涂膜的厚度可以根据车辆用构件的用途、目的等而适当确定,没有特别限定,可以为例如30~100 μm 。可以通过静电涂装将包含作为树脂固化物的前体的固化性树脂组合物的涂料涂布于PPE-PBT类树脂组合物的成型体,经由焙烧炉,将树脂固化物形成于PPE-PBT类树脂组合物的成型体的一个表面上。树脂固化物优选为选自聚酯三聚氰胺树脂固化物、醇酸三聚氰胺树脂固化物、丙烯酸三聚氰胺树脂固化物、酸环氧树脂固化物、以及丙烯酸氨基甲酸酯树脂固化物中的一种以上。作为中涂层,可以举出使用形成丙烯酸三聚氰胺树脂固化物、聚酯三聚氰胺树脂固化物的固化性树脂组合物,作为顶涂层,可以举出使用丙烯酸三聚氰胺树脂固化物、丙烯酸三聚氰胺环氧树脂固化物、和/或含有环氧基的含有丙烯酸-羧酸酐的丙烯酸的树脂固化物等。

[0097] 实施例

[0098] 以下,基于实施例对本发明更具体地进行说明。需要说明的是,本发明并不限于下述的实施例。

[0099] 实施例及比较例中使用的原料如以下所述。

[0100] <原料>

[0101] A成分:聚苯醚(PPE)、三菱工程塑料株式会社制、聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚、产品名“IUPIACE PX100L”、特性粘度:0.47dL/g

- [0102] B成分:聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、营口康辉石化有限公司制、产品名“KH-2100”、特性粘度:1.00dL/g
- [0103] C成分:苯乙烯类热塑性弹性体、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、Kraton Polymers LLC公司制、产品名“KRATON G 1650E Polymer”
- [0104] D成分:相容剂、制造例1中得到的相容剂(D-1)
- [0105] E成分:导电性碳、科琴黑、Lion Specialty Chemicals公司制、产品名“Ketjenblack EC600JD”
- [0106] F成分:改性聚对苯二甲酸丁二醇酯(改性PBT)、制造例2中得到的改性PBT(F-1)
- [0107] 聚酰胺6:UNITIKA公司制、产品名“UNITIKA Nylon 6A1020BRL”酚类抗氧化剂1: BASF SE公司制、产品名“Irganox 1010”酚类抗氧化剂2: ADEKA公司制、产品名“ADK STAB AO-60”
- [0108] 磷类抗氧化剂: ADEKA公司制、产品名“ADK STAB 2112”
- [0109] 三氧化铋:日本精矿株式会社制、产品名“PATOX-P”
- [0110] 聚氧乙烯双酚A醚:氧化乙烯单元的重复数:9、东邦化学工业株式会社制、产品名“bisphenol (ビスオール) 18EN”
- [0111] 实施例及比较例中使用的测定/评价方法如下所述。
- [0112] <测定/评价方法>
- [0113] [特性粘度(IV值)(PBT及改性PBT)]
- [0114] 使用四氯乙烷/苯酚=50/50(重量比)的混合溶剂,调整成PBT或改性PBT的浓度为0.5g/dL的溶液,根据使用乌氏粘度计在25°C下进行测定而得到的对数粘度进行计算。
- [0115] [特性粘度(IV值)(PPE)]
- [0116] 将氯仿用于溶剂,调整成PPE的浓度为0.5g/dL的溶液,根据使用乌氏粘度计在30°C下进行测定而得到的对数粘度进行计算。
- [0117] [核磁共振分光分析(NMR)]
- [0118] 将样品溶解于氯仿-d,使用BRUKER公司制NMR装置(400MHz)以¹H核为对象进行了测定。
- [0119] [傅里叶变换红外分光分析(FTIR)]
- [0120] 使用将样品在250°C下进行热压而制成片状的材料,使用日本分光株式会社制的傅里叶变换红外分光光度计FT/IR-4700进行了测定。
- [0121] [凝胶渗透色谱(GPC)]
- [0122] 将聚合物制成约20mg/10mL的氯仿溶液,对于该溶液,通过凝胶渗透色谱(GPC)分析确定了重均分子量(M_w)。在GPC分析中,使用GPC系统(Waters公司制),柱使用聚苯乙烯凝胶柱“Shodex K-806”及“Shodex K805”(昭和电工株式会社制),以氯仿作为溶出液,在30°C下进行展开,通过聚苯乙烯换算进行了分析。
- [0123] [差示扫描量热分析(DSC)]
- [0124] 使用SII NanoTechnology公司制的差示扫描量热仪DSC7020在氮气流下以升温速度10°C/分进行测定。玻璃化转变温度(T_g)根据呈阶梯状出现的DSC曲线的低温侧切线与最大梯度点处的斜率的外推线的交点而求出。熔点(T_m)使用了熔融峰的极大点的温度。
- [0125] [拉伸试验]

[0126] 依据ISO 527-1及ISO 527-2,使用ISO 20753所规定的A1型哑铃试验片(以下也称为ISO哑铃试验片)在试验速度10mm/min、23°C的条件下测定了断裂强度及断裂伸长率。

[0127] [弯曲试验]

[0128] 从上述ISO的A1型哑铃试验片的直体部切下试验片,依据ISO 178在试验速度5mm/min、23°C的条件下测定了弯曲强度及弯曲弹性模量。

[0129] [夏比冲击试验]

[0130] 从上述ISO的A1型哑铃试验片的直体部切下试验片,依据ISO 179在23°C及-30°C的条件下测定了夏比强度。

[0131] [载荷挠曲温度]

[0132] 从上述ISO的A1型哑铃试验片的直体部切下试验片,依据ISO 75以0.45MPa负载及1.80MPa负载进行了测定。

[0133] [面冲击强度]

[0134] 依据ASTM D2794(塑料用),设为落锤1.0kg,以23°C及-30°C求出最大非破坏高度,通过重力加速度(9.807m/s^2) \times 落锤重量 \times 最大非破坏高度换算成能量值。

[0135] [螺旋流动长度(SFL)]

[0136] 使用注塑成型机“FAS-150B”(FANUC公司制),在筒温度310°C或280°C、模具温度为50°C的条件下使用3mm厚度的螺旋状模具进行成型,对流动长度进行了评价。测定使用了在110°C下干燥了5小时以上的颗粒。

[0137] [体积电阻率]

[0138] 将上述ISO的A1型哑铃试验片的直体部(直胴部)切成10mm长度,在两端的断裂面涂布银涂料,使用绝缘电阻仪(日置电机株式会社制、型号“IR4052-10”)在施加500V时的两个断裂面间测定电阻,换算为体积电阻系数,作为体积电阻率。

[0139] [涂装密合性]

[0140] 将底涂剂(Somay-Q Technology公司制、产品名“Mityakuron EP·X”)喷雾于120mm \times 120mm \times 3mm(厚度)的平板成型体,使其自然干燥之后,设想汽车的电沉积工序的焙烧炉以180°C保持30分钟。接着,喷雾三聚氰胺涂料(AS PAINT公司制、产品名“Saguran(サグラン)33black”),在成为半干状态之后,喷雾透明涂料(AS PAINT公司制、产品名“Saguran 7000clear”)。这些涂料用稀释剂(AS PAINT公司制、产品名“No.5000TS静电用稀释剂”)调整为适当粘度而使用。然后,在150°C下保持20分钟,进行了焙烧。使用得到的经涂装的平板成型体(涂膜的设定厚度65 μm),依据ISO 2409,其中,不是用25格而是用100格进行了评价。在100格中,对剥离胶带后在成型体上残留有涂膜的数量进行计数,将残留数量为100设为良好的最大值,将0设为不良的最大值。

[0141] [涂装后变形]

[0142] 将上述涂膜密合试验中得到的经涂装的平板成型体在23°C、相对湿度50%的条件下进行了120小时常态调整之后,置于平坦的台上,在四个角的每一处依次放置50g的砝码,确认了有无翘曲。

[0143] [吸水率]

[0144] 将120mm \times 120mm \times 3mm(厚度)的平板成型体作为试验片,将该试验片在23°C、相对湿度50%的条件下保持了24小时以上之后,基于下述数学式1求出了以50°C在纯水中浸渍

了24小时时的吸水率。在下述数学式(1)中, W_a 为以50°C在纯水中浸渍了24小时后的试验片的重量, W_b 为浸渍于纯水之前的试验片的重量。

[0145] [数学式1]

[0146] 吸水率(%) = $(W_a - W_b) / W_b \times 100$

[0147] [比重]

[0148] 依据ISO 1183-1通过液体浸渍法而求出。

[0149] (制造例1:相容剂(D-1)的制造)

[0150] 向具备带有真空密封的搅拌机、氮气管线、热电偶及回流冷却器的玻璃制1L四口可拆式烧瓶投入苯乙烯(St) 230.0g、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA) 75.0g、甲基丙烯酸甲酯(MMA) 5.0g、萘品油烯2.0g及甲苯(TL) 500.0g,在氮气流下进行搅拌,使四口可拆式烧瓶的内温升温至75°C。追加10重量%的2,2-偶氮双(2-甲基丁腈)(AMBN)的甲苯溶液30g,引发聚合。从引发聚合起5小时后使四口可拆式烧瓶的内温升温至95°C。在1小时后,追加了10重量%AMBN甲苯溶液2g。重复同样的操作3次之后,进一步搅拌1小时,结束了聚合。根据固体成分浓度,单体向聚合物的转化率估计为80%。接着,将回流冷却器切换为具备热交换机的减压蒸馏装置,减压蒸馏去除了甲苯。在达到四口可拆式烧瓶的内温160°C、内压5hPa的时刻,结束了减压蒸馏去除。在冷却后,取出内容物,进行粉碎,得到了含有环氧基的苯乙烯丙烯酸共聚合物(D1-1)。含有环氧基的苯乙烯丙烯酸共聚合物(D1-1)通过GPC以聚苯乙烯换算求得的重均分子量为42000,通过DSC求得的 T_g 为71°C。通过FTIR确认了来自St单元的红外吸收和来自GMA单元及MMA单元的红外吸收的存在。含有环氧基的苯乙烯丙烯酸共聚合物(D1-1)包含St单元75.2重量%、GMA单元23.3重量%、以及MMA单元1.5重量%。

[0151] 使用双螺杆混炼挤出机(Tecnovel公司制、型式名:MFU25)将上述含有环氧基的苯乙烯丙烯酸共聚合物(D1-1) 50重量份、聚对苯二甲酸丁二醇酯(Polyplastics公司制、产品名“Duranex”300FP、特性粘度0.69dL/g) 50重量份、0.20重量份的酚类抗氧化剂1、以及磷类抗氧化剂0.20重量份的混合物在混炼温度240°C下进行熔融混炼,进行颗粒化,制造了相容剂(D-1)。通过DSC求得的 T_g 为96°C,熔点(T_m)为222°C。通过FTIR确认了来自St单元的红外吸收和来自PBT的红外吸收的存在。

[0152] (制造例2:改性PBT(F-1)的制造)

[0153] 向具备搅拌机、氮气管线、热电偶、以及带有热交换机的减压蒸馏装置的20L高压釜投入对苯二甲酸(TPA) 3921g、1,4-丁二醇(BDOH) 11850g、3.0g的酚类抗氧化剂2及三氧化铋0.15g,在氮气流下且大气压的条件下进行搅拌,将高压釜的内温升温至150°C。中途开始蒸馏出的水通过热交换机之后被去除。保持相同温度直至水的蒸馏停止。接着,追加了聚氧乙烯双酚A醚(氧化乙烯单元的重复数:9) 881g。在保持了30分钟之后,将高压釜的内温升温至202°C。到达该温度后立即停止氮供给,开始减压,一边伴随1,4-丁二醇的蒸馏,一边减压至15hPa。然后,将高压釜的内温升温至210°C。立即供给氮,直至恢复至大气压,从高压釜下部将内容物排放至不锈钢盆中,使其空冷/凝固,进行粉碎,得到了改性PBT(F-1)。特性粘度为0.70dL/g,通过DSC未观察到 T_g ,在199°C和211°C观察到了 T_m 。通过NMR求得的1,4-丁二醇单元与聚氧乙烯双酚A醚单元的导入重量比率为68/32。

[0154] (实施例1、2)

[0155] 将PPE、PBT、苯乙烯类热塑性弹性体、相容剂、导电性碳、改性PBT、酚类抗氧化剂1、

以及磷类抗氧化剂按照下述表1所示的比例进行预混合,使用双螺杆挤出机“TEX-44SS”(株式会社日本制钢所制)以270°C进行熔融混炼,制造了颗粒。

[0156] 使用得到的颗粒用设定为筒温度310°C、模具温度50°C的注塑成型机“FN-1000”(日精树脂工业株式会社制)制作了ISO的A1型哑铃试验片,通过上述的方法评价了物性。

[0157] 另外,同样地通过制作注塑成型机“FN-1000”(日精树脂工业株式会社制)制作120mm×120mm×3mm(厚度)的平板,测定了涂装密合性/涂装后变形/吸水率。

[0158] 此外,从上述平板切下60mm×60mm见方的试验片,然后通过上述的方法评价了面冲击强度。

[0159] 另外,通过上述的方法以筒温度310°C评价了螺旋流动长度(SFL)。

[0160] 将结果示于下述表1。

[0161] (比较例1)

[0162] 将PPE、聚酰胺6、马来酸酐(FUJIFILM Wako Pure Chemical公司)、苯乙烯类热塑性弹性体、酚类抗氧化剂1、以及磷类抗氧化剂按照下述表1所示的比例进行了预混合,并将ISO的A1型哑铃试验片制作时及SFL评价时的注塑成型机的筒温度设定为290°C,除此以外,与实施例1同样地制作颗粒、ISO哑铃试验片及平板,进行了物性评价。将结果示于下述表1。

[0163] (比较例2)

[0164] 将PPE、PBT、苯乙烯类热塑性弹性体、相容剂、改性PBT、酚类抗氧化剂1、以及磷类抗氧化剂按照下述表1所示的比例进行了预混合,除此以外,与实施例1同样地制作颗粒、ISO的A1型哑铃试验片及平板,进行了物性评价。需要说明的是,由于体积电阻系数超过了测定范围的上限($2 \times 10^7 \Omega \cdot m$),因此判断为难以供于实际的汽车制造线所使用的静电涂装(存在放电风险),因此未实施涂装密合性/涂装后变形的测定。将结果示于下述表1。

[0165] (比较例3)

[0166] 将PPE、PBT、苯乙烯类热塑性弹性体、相容剂、酚类抗氧化剂1、以及磷类抗氧化剂按照下述表1所示的比例进行了预混合,除此以外,与实施例1同样地制作颗粒、ISO的A1型哑铃试验片及平板,进行了物性评价。需要说明的是,由于体积电阻系数超过了测定范围的上限($2 \times 10^7 \Omega \cdot m$),因此判断为难以供于实际的汽车制造线所使用的静电涂装(存在放电风险),因此未实施涂装密合性/涂装后变形的测定。将结果示于下述表1。

[0167] (比较例4)

[0168] 将PPE、PBT、苯乙烯类热塑性弹性体、酚类抗氧化剂1、及磷类抗氧化剂按照下述表1所示的比例进行了预混合,除此以外,与实施例1同样地制作颗粒、ISO的A1型哑铃试验片及平板,进行了物性评价。需要说明的是,由于体积电阻系数超过了测定范围的上限($2 \times 10^7 \Omega \cdot m$),因此判断为难以供于实际的汽车制造线所使用的静电涂装(存在放电风险),因此未实施涂装密合性/涂装后变形的测定。将结果示于下述表1。

[0169]

[表1]

A成分	PPE		重量份	实施例1	实施例2	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
	B成分	PBT							
B成分	5	3	重量份	63	59.8	44.5	63	63	63
C成分	2.1	2.1	重量份	22.4	22.4	-	22.4	32	32
D成分	9.6	9.6	苯乙烯类热塑性弹性体	5	8.2	11	5	5	5
E成分	-	-	相容剂	3	3	-	3	3	-
F成分	-	-	导电性碳	2.1	2.1	2.1	-	-	-
SFL	聚酰胺6	马来酸酐	重量份	9.6	9.6	-	9.6	-	-
	酚类抗氧化剂I	磷类抗氧化剂	重量份	-	-	44.5	-	-	-
拉伸试验	290°C, 3mm	310°C, 3mm	重量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	比重	比重	mm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
弯曲试验	断裂强度	断裂点应变	mm	350	345	350	495	625	670
	强度	强度	(MPa)	1.13	1.12	1.09	1.12	1.13	1.13
HDT	弯曲弹性模量	弯曲弹性模量	(%)	52	51	56	52	49	34
	1.80MPa	0.45MPa	(MPa)	3.3	4.3	63	3.5	3.2	2.2
面冲击强度	23°C	-30°C	(MPa)	80	81	81	81	82	63
	23°C, 有缺口	-30°C, 有缺口	(MPa)	2460	2220	2130	2340	2340	2340
夏比冲击强度	吸水率	吸水率	(°C)	156	147	124	155	149	152
	体积电阻率	100格试验保持率	(°C)	190	186	188	188	188	189
涂装密合性	涂装后变形	涂装后变形	J	1.0	2.0	未测定	0.7	0.5	0.3
	涂装后变形	涂装后变形	J	0.7	1.2	未测定	0.7	0.6	0.6
涂装密合性	涂装后变形	涂装后变形	kJ/m ²	2.6	2.9	24	5.6	2.9	2.4
	涂装后变形	涂装后变形	kJ/m ²	2.3	2.3	12	9.3	2.3	1.9
涂装密合性	涂装后变形	涂装后变形	%	0.09	0.09	0.52	0.10	0.09	0.08
	涂装后变形	涂装后变形	Ω·m	1.6x10 ²	2.2x10 ²	4.5x10 ³	超过测定极限(上限)	超过测定极限(上限)	超过测定极限(上限)
涂装密合性	涂装后变形	涂装后变形	Ω·m	100/100	100/100	61/100	未测定	未测定	未测定
	涂装后变形	涂装后变形	Ω·m	无	无	有	未测定	未测定	未测定

[0170] 根据表1可知,实施例的PPE/PBT类树脂组合物的吸水率低,没有涂装时的变形,涂装密合性优异,同时,体积电阻系数也抑制为 1×10^4 以下,因此也可供于静电涂装,由于耐热性也优异,因此也可抑制电沉积工序的焙烧炉内的变形,适于汽车制造时的所谓的在线涂装工艺。

[0171] 本发明没有特别限定,至少包括下述的实施方式。

- [0172] [1]一种树脂组合物,其包含:
- [0173] (A) 聚苯醚51~98重量份;
- [0174] (B) 聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂1.9~48.9重量份;
- [0175] (C) 苯乙烯类热塑性弹性体0.1~15重量份;
- [0176] (D) 相容剂,相对于上述(A)~(C)的合计量100重量份为1~6重量份;以及
- [0177] (E) 导电性碳,相对于上述(A)~(C)的合计量100重量份为1~5重量份,
- [0178] 所述树脂组合物的基于ISO 75-1及ISO 75-2测得的0.45MPa负载下的载荷挠曲温度为180°C以上,
- [0179] 体积电阻率为 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4 \Omega \cdot m$ 。
- [0180] [2]根据[1]所述的树脂组合物,其中,上述(D)相容剂为含有环氧基的苯乙烯类共聚物与聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂的共聚物。
- [0181] [3]根据[2]所述的树脂组合物,其中,上述含有环氧基的苯乙烯类共聚物包含苯乙烯单元及甲基丙烯酸缩水甘油酯单元。
- [0182] [4]根据[2]或[3]所述的树脂组合物,其中,上述含有环氧基的苯乙烯类共聚物包含苯乙烯单元60~90重量%、甲基丙烯酸缩水甘油酯单元10~40重量%、以及甲基丙烯酸甲酯0~5重量%。
- [0183] [5]根据[2]~[4]中任一项所述的树脂组合物,其中,上述含有环氧基的苯乙烯类共聚物包含重均分子量为10000~100000的无规共聚物。
- [0184] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的树脂组合物,其中,上述(E)导电性碳为科琴黑。
- [0185] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的树脂组合物,其中,上述(B)聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂含有(F)改性聚对苯二甲酸丁二醇酯。
- [0186] [8]根据[7]所述的树脂组合物,其中,上述(F)改性聚对苯二甲酸丁二醇酯为聚氧化烯改性聚对苯二甲酸丁二醇酯。
- [0187] [9]一种车辆用构件,其包含将[1]~[8]中任一项所述的树脂组合物进行成型而得到的成型体。
- [0188] [10]根据[9]所述的车辆用构件,其进一步包含配置于上述成型体的表面的涂膜。
- [0189] [11]一种树脂组合物的制造方法,该方法包括:
- [0190] 工序1,将包含苯乙烯51~98重量份及甲基丙烯酸缩水甘油酯2~49重量份的100重量份的单体混合物进行聚合而制造重均分子量为10000~100000的无规共聚物的工序;
- [0191] 工序2,将工序1中得到的无规共聚物和IV值0.6~0.8的聚对苯二甲酸丁二醇酯一起在挤出机中进行熔融混炼而制造(D)相容剂的工序;
- [0192] 工序3,将工序2中得到的(D)相容剂和(A)聚苯醚、(B)聚对苯二甲酸丁二醇酯类树脂、(C)苯乙烯类热塑性弹性体及(E)导电性碳一起在挤出机中进行熔融混炼而得到树脂组合物的工序。
- [0193] [12]根据[11]所述的树脂组合物的制造方法,其中,相对于单体混合物100重量份,上述单体混合物包含苯乙烯60~90重量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯10~40重量份、以及甲基丙烯酸甲酯0~5重量份。