

[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 200510127126.6

[51] Int. Cl.

C08L 67/00 (2006.01)

C08G 63/02 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100424132C

[22] 申请日 2000.8.4

[21] 申请号 200510127126.6

分案原申请号 00802156.2

[30] 优先权

[32] 1999.8.5 [33] JP [31] 1999-223055

[32] 1999.9.10 [33] JP [31] 1999-257669

[32] 2000.6.2 [33] JP [31] 2000-166787

[32] 2000.6.21 [33] JP [31] 2000-187020

[73] 专利权人 大赛璐化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 小谷和也 渡部淳 坂根正宪

[56] 参考文献

WO9829470A1 1998.7.9

US5225497A 1993.7.6

JP59-152951A 1984.8.31

JP5-43781A 1993.2.23

JP10-237178A 1998.9.8

US4680345A 1987.7.14

JP60-31525A 1985.2.18

CN1120555A 1996.4.17

JP4-72325A 1992.3.6

JP4-264156A 1992.9.18

审查员 张金毅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈剑华

权利要求书 3 页 说明书 77 页 附图 1 页

[54] 发明名称

聚酯嵌段共聚体组合物

[57] 摘要

本发明提供一种聚酯嵌段共聚体组合物，其特征在于，在使结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应获得聚酯嵌段共聚物时，在100摩尔%结晶性芳香族聚酯(A1)中添加0.1~100摩尔%具有3个以上选自羧基(i)、羟基(ii)及/或它们的酯形成性基团的基团(iii)(1种以上)的多官能团化合物(D)的至少1种，然后在100重量份反应获得的聚酯嵌段共聚物(P3)中添加0.5~5.0重量份(至少包含0.2重量份具有2个以上官能团的环氧化合物)具有1个以上环氧基的环氧化合物(C)及0~2.0重量份碳二亚胺化合物(E)，加热混合而获得。

1. 聚酯嵌段共聚体组合物, 其特征在于, 在使结晶性芳香族聚酯(A1)和4~12元环内酯、乙交酯、丙交酯或它们的混合物(B)反应获得聚酯嵌段共聚物时, 在100摩尔%结晶性芳香族聚酯(A1)中添加0.1~20摩尔%具有3个以上选自羧基(i)、羟基(ii)及/或它们的羧基(i)的酯化合物、酰氯、酸酐、羟基(ii)的酯化合物的1种以上的多官能团化合物(D)的至少1种, 然后在100重量份反应获得的聚酯嵌段共聚物(P3)中添加0.5~5.0重量份具有1个以上环氧基的环氧化合物(C)及0~2.0重量份碳二亚胺化合物(E), 加热混合而获得, 所述环氧化合物(C)在100重量份的聚酯嵌段共聚物(P3)中至少包含0.2重量份具有2个以上环氧基的环氧化合物。

2. 如权利要求1所述的聚酯嵌段共聚体组合物, 其特征还在于, 结晶性芳香族聚酯(A1)是由作为酸组分(a)的芳香族二羧酸, 和作为二醇组分(b)的脂肪族二醇、芳香族二醇及/或脂环族二醇形成的聚酯。

3. 如权利要求2所述的聚酯嵌段共聚体组合物, 其特征还在于, 酸组分(a)进一步包括脂肪族二羧酸及/或脂环族二羧酸。

4. 聚酯嵌段共聚体组合物, 其特征在于, 在使结晶性芳香族聚酯(A1)和4~12元环内酯、乙交酯、丙交酯或它们的混合物(B)反应获得聚酯嵌段共聚物时, 在100摩尔%结晶性芳香族聚酯(A1)中添加0.1~150摩尔%具有3个以上选自羧基(i)、羟基(ii)及/或它们的羧基(i)的酯化合物、酰氯、酸酐、羟基(ii)的酯化合物的1种以上的多官能团化合物(D)的至少1种, 然后在100重量份反应获得的聚酯嵌段共聚物(P3')中添加0.1~5.0重量份具有1个以上环氧基的环氧化合物(C)及0~2.0重量份碳二亚胺化合物(E), 加热混合而获得。

5. 如权利要求4所述的聚酯嵌段共聚体组合物, 其特征还在于, 结晶性芳香族聚酯(A1)是由作为酸组分(a)的芳香族二羧酸, 和作为二醇组分(b)的脂肪族二醇、芳香族二醇及/或脂环族二醇形成的聚酯。

6. 如权利要求5所述的聚酯嵌段共聚体组合物, 其特征还在于, 酸组分(a)进一步包括脂肪族二羧酸及/或脂环族二羧酸。

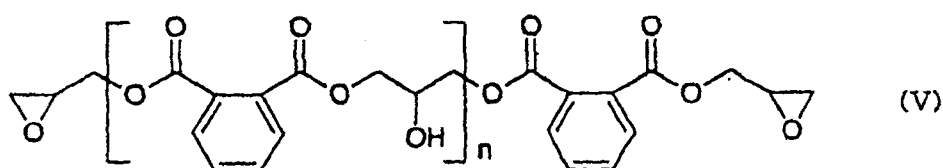
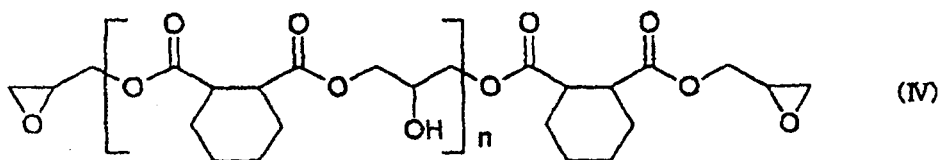
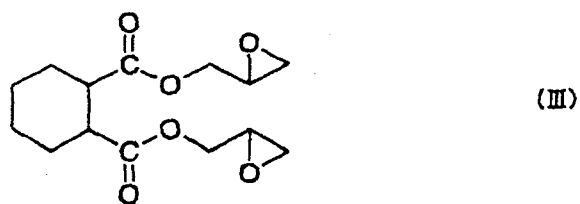
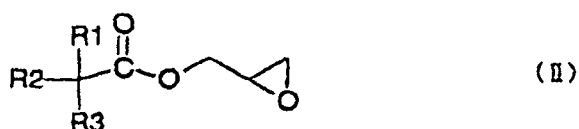
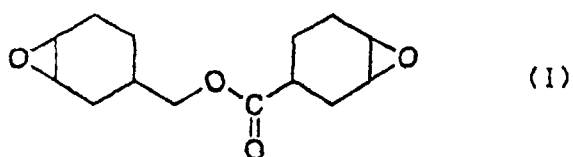
7. 如权利要求1~6的任一项所述的聚酯嵌段共聚体组合物, 其特征还在于, 结晶性芳香族聚酯(A1)中包含合计在50重量%以上的对苯二甲酸丁二醇酯

及对苯二甲酸乙二醇酯单元。

8. 如权利要求 1~6 的任一项所述的聚酯嵌段共聚体组合物, 其特征还在于, 结晶性芳香族聚酯(A1)和 4~12 元环内酯、乙交酯、丙交酯或它们的混合物(B)的共聚重量比例为 97/3~50/50。

9. 如权利要求 4~6 的任一项所述的聚酯嵌段共聚体组合物, 其特征还在于, 多官能团化合物(D)的至少 1 种具有羧基(i)或其羧基(i)的酯化合物、酰氯、酸酐、羟基(ii)的酯化合物。

10. 如权利要求 1~6 的任一项所述的聚酯嵌段共聚体组合物, 其特征还在于, 环氧化合物(C)为邻苯二甲酸的一及二缩水甘油酯, 甲基四氢邻苯二甲酸的一及二缩水甘油酯, 对苯二甲酸的一及二缩水甘油酯, 偏苯三酸的一、二及三缩水甘油酯, 二聚物酸的一及二缩水甘油酯、以下通式(I)~(V)的任一种表示的化合物或它们的混合物,



式中, R1、R2 及 R3 表示烷基, 其中至少 1 个为甲基, 它们的碳原子数合计为 8, n 表示 0~5。

---

11. 如权利要求 1~6 的任一项所述的聚酯嵌段共聚体组合物, 其特征还在于, 所述组合物被用于吹塑成型。

## 聚酯嵌段共聚体组合物

本申请是申请日为2000年8月4日、申请号为00802156.2、发明名称为“聚酯嵌段共聚物的制备方法、聚酯嵌段共聚体组合物及其制备方法”的专利申请的分案申请。

### 技术领域

本发明 I 涉及使结晶性芳香族聚酯与内酯类加成聚合,有效制备具有良好耐热性、耐水解性的聚酯嵌段共聚物的方法。

本发明 II 涉及在固相状态下使本发明 I 获得的聚酯嵌段共聚物进一步反应,制备具有良好耐热性和耐水解性的分子量更大的聚酯嵌段共聚物的方法。

本发明 III 涉及具有良好耐热性、耐水解性、色相和熔融粘度稳定性的聚酯嵌段共聚物树脂组合物及其制备方法。

本发明 IV 涉及在和金属及聚氯乙烯(PVC)接触的状态下,使用了具有良好耐热性的聚酯嵌段共聚体组合物及聚酯嵌段共聚物系树脂的供热线用热敏元件。

本发明 V 和 VI 涉及具有良好吹塑成型性和耐热性的聚酯嵌段共聚体组合物。

本发明 VII 涉及由结晶性芳香族聚酯和内酯类组成的具有良好吹塑成型性和耐热性的聚酯嵌段共聚体组合物及其制备方法。

### 背景技术

本发明 I 和 II 涉及的已有技术如下所述。

大多数以聚对苯二甲酸丁二醇酯单元等结晶性芳香族聚酯单元为硬性嵌段,以聚(氧烯烃)乙二醇等脂肪族聚醚及/或聚内酯等脂肪族聚酯及/或芳香族聚酯等通过长链二醇和芳香族二羧酸的结合而使结晶性有所下降的聚酯单元为软性嵌段的聚酯嵌段共聚物具备柔软性等机械性质,作为耐热性和耐药性良好的热塑性弹性体,被广泛应用于汽车部件、电·电子部件等领域。

以往,作为赋予结晶性芳香族聚酯以柔软性的技术,日本专利公报昭48-4116号记载了使结晶性芳香族聚酯和内酯类反应获得具有弹性的嵌段共聚物的方法。该方法只记载了通过内酯类加成反应获得嵌段共聚物的最初结果,但对上述反应后残存未反应的单体的重要性等技术效果完全没有记载,而且,

对所得嵌段共聚物的熔点也没有记载。

另一方面，日本专利公报昭 52-49037 号记载了在结晶性芳香族聚酯以固相状态存在下，使内酯类聚合的方法。从记载的方法可知，如果以熔融状态反应，则结晶性芳香族聚酯的熔点将显著下降，出现问题，如果以固相状态反应则能够解决这些问题，但由于反应在低温下进行，所以需要非常长的时间，又由于生产性较差，所以，并不适合实际使用。

另外，日本专利公报平 8-9661 号、日本专利公报平 5-23289 号、日本专利公报平 5-23290 号、日本专利公报平 7-33434 号、日本专利公报平 7-33435 号、日本专利公开公报平 5-43666 号和日本专利公开公报平 5-43667 号等都记载了使结晶性芳香族聚酯和内酯类连续反应的方法，而且，在其中的一些公报中还记载了除去未反应的内酯类的步骤。所记载的除去未反应内酯类的技术，具有减弱聚酯嵌段共聚物单体的气味的效果，而且，通过连续的除去操作，能够使聚酯嵌段共聚物中未反应的内酯类的浓度进一步下降。

上述部分已有技术中还包括了在固相状态下进行缩聚反应的步骤。据记载，在固相状态下的缩聚反应具有使聚酯嵌段共聚物(P1)的溶液浓度增加的效果。

但是，上述任一记载中以所得树脂的熔点为首的热性质都由所用原料、反应温度、反应时间及未反应的内酯类的除去条件决定。未提到通过增加内酯类的用量，未反应内酯类的残留来有意识地提高热性质的技术思想和具体方法等。

日本专利公开公报平 2-252729 号和日本专利公开公报平 4-72325 号记载了提高所得嵌段共聚物的熔点的方法。日本专利公开公报平 2-252729 号记载的是在更低温度下使结晶性芳香族聚酯和内酯类溶解的技术，这种方法虽然具备使热引起的分解反应减弱的效果，但其防止熔点下降的效果较差，而且，在有些情况下会导致反应时间增加，所以并不理想。此外，日本专利公开公报平 4-72325 号记载了以部分内酯类预先高分子量化的状态添加的方法，这样虽然能够有效地提高熔点，但不论本来内酯类的价格多么低廉，因为要预先使其部分高分子量化，所以，会增加整个制备过程的成本。

日本专利公开公报昭 61-287922 号记载了使结晶性芳香族聚酯和内酯类反应制备弹性聚酯的方法，该方法的特征是，连续地在反应槽内装入熔融的结晶性聚酯和内酯类，进行加成聚合反应后，在固相状态下使反应进行。但是，

该方法也未提到通过增加内酯类的用量，使未反应内酯类残留来有意识地提高热性质的技术思想和具体方法等。

综上所述，理想的有效制备具有高熔点和高分子量的聚酯嵌段共聚物的方法仍未找到。

本发明的 III 涉及的已有技术如下所述。

本发明 I 涉及的已有技术为由硬性嵌段和软性嵌段组成的聚酯嵌段共聚物。但是，通过工业用聚合法制得的聚合物的耐热性和耐水解性都不够理想，而且，在用于中空吹塑成型和挤压成型等要求高熔融粘度的熔融成型法时，会出现成型性劣化的问题。

因此，目前提出了各种使聚酯嵌段共聚物的耐热性和耐水解性有所提高的方法。此外，大多数情况下还同时提出了使熔融粘度提高的方法。例如，日本专利公报昭 52-30999 号和前述日本专利公报昭 52-49037 号提出了利用固相聚合来提高粘度的方法。但是，提到的高粘度化方法需要非常长时间的加热，而且，不能够对水解性有所改善。日本专利公报平 3-77826 号提出了使具有 1 个官能团的环氧化合物和具有 2 个官能团的环氧化合物熔融混合的方法。该方法虽然能够提高耐热性和耐水解性，但其耐水解性不够理想，而且，粘度的提高也不够。为了改善由该方法获得的聚酯弹性体共聚物的耐水解性，必须添加过量的环氧化合物，但这样会导致熔点下降，再加热时的粘度将发生很大变化，在进行更精密的成型加工时存在加工稳定性问题。

日本专利公报平 4-21703 号、日本专利公报平 1-52441 号和日本专利公报昭 61-42930 号揭示了添加作为反应促进剂的羧酸金属盐的技术。但是，所得树脂的熔融粘度仍然不够理想，而且，这类金属盐的添加可能会对耐水解性产生不良影响，并导致色相的劣化。另一方面，作为改善熔融粘度稳定性的方法，日本专利公报昭 63-31491 号提到了添加环氧化合物和羧酸类的方法。该方法添加了会使耐水解性劣化的羧酸，为了获得理想的耐水解性，就必须添加大量的环氧化合物，这样不仅成本提高，还会导致结晶性下降。

本发明 IV 涉及的已有技术如下所述。

近年，以电线为主的技术领域中，采用合成树脂、金属及 PVC 的复合材料。这种复合材料通过挤压成型法或熔融法成型，被用于各个领域。

这种材料的用途之一是用作电热毛毯和电热毯的供热线等。

供热线的结构一般如图 1 所示，由芯线 1、短路线 2、放热线 3、热敏元

件 4 和外层 5 构成，其中的热敏元件 4 具有保险丝的功能。

这是因为在升温异常时，热敏元件 4 在较窄的温度范围内溶解，阻断供热线路，目前主要采用尼龙 12 及尼龙 11 制成。此外，芯线 1 由耐热性聚酯构成，外层 5 由 PVC 构成，短路线 2 和放热线 3 由铜及铜合金构成。

由上述复合材料形成的供热线如果在其功能上的热滞后较大，且热敏元件 4 的耐热性较差，则放热线 3 的放热即使在正常范围内，也会阻断供热线路，相反在异常升温时不起保险丝的作用，导致火灾的发生。

以往，热敏元件 4 主要采用尼龙 12 及尼龙 11 等树脂。

这些树脂采用耐热性良好、且不含添加剂的树脂，或混合了位阻酚系耐热稳定剂能够防止热劣化的树脂组合物，但问题也较多。

本发明 V、VI 和 VII 涉及的已有技术如下所述。

作为使芳香族聚酯和内酯类反应制得聚酯嵌段共聚物的方法，已知的包括使结晶性芳香族聚酯和内酯反应的方法(日本专利公开公报昭 48-4116 号)、使结晶性芳香族聚酯和内酯反应，获得初期的共聚物，在使该共聚物和多官能性酰化剂反应使链增长的方法(日本专利公开公报昭 48-4115 号)、在结晶性芳香族聚酯存在下使内酯类固相聚合的方法(前述日本专利公报昭 52-49037 号)等。

由上述方法获得的聚酯嵌段共聚物具有良好的橡胶弹性，且耐候性良好，但其耐热性不够理想，如果长时间暴露在高温下，则存在粘度、强度和拉伸度等显著下降的缺陷。此外，不具备对于吹塑成型非常重要的形变固化特性，不能够通过吹塑成型获得厚度均一的成型物。

因此，为了改善上述聚酯型嵌段共聚物的耐热性和成型性，提出了混入具有 1 个以上官能团的环氧化合物的方法(日本专利公开公报昭 58-162654 号)，混入具有 1 个以上官能团的环氧化合物及脂肪族羧酸金属盐的方法(日本专利公开公报昭 59-152947 号)，混入具有 1 个以上官能团的环氧化合物及乙烯-羧酸共聚物的方法(日本专利公开公报昭 59-155458 号)等，但由这些方法获得的组合物的熔融粘度都较低，存在熔融粘度对拉伸速度的依赖性和脂肪族羧酸金属盐配比量的相关性不大，品质不稳定，且耐热性下降等问题。

最近，作为完全解决上述问题的方法，提出了混入具有 2 个以上官能团的环氧化合物及咪唑化化合物的方法(日本专利公开公报平 07-331046 号)，但其熔融粘度对拉伸速度的依赖性(也称为形变固化性。即，熔融粘度随拉伸速度加

快而增加的性质。因此，如果形变固化性较大，则吹塑成型时在拉伸后粘度将会增加，所以不要过分拉伸，如果未进行拉伸，则粘度较小，拉伸后能够获得均一厚度)仍不够理想，通过吹塑成型不能够获得厚度均一的成型物，而且，还存在着着色明显的问题。

#### 发明的揭示

本发明 I 的目的是提供由结晶性芳香族聚酯制备聚酯嵌段共聚物的方法，更具体是提供具有低结晶性及良好的耐热性、加工性、耐水解性，且具有高熔融粘度的聚酯嵌段共聚物的制备方法。

本发明者们对使结晶性芳香族聚酯的结晶性下降，并具备良好耐热性、加工性和耐水解性及高熔融粘度的聚酯嵌段共聚物的制备方法进行研究后发现，使结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应，制备聚酯嵌段共聚物(P1)的方法中，通过控制在上述结晶性芳香族聚酯(A1)中加入内酯类(B)而获得的聚酯嵌段共聚物(P1)中残存未反应的内酯类的量，能够提高聚酯嵌段共聚物(P1)的热性能，从而完成了本发明 I。

本发明 II 的目的是提供由结晶性芳香族聚酯制备高分子量聚酯嵌段共聚物的方法，更具体是提供具有良好耐水解性、高熔融粘度和更高分子量的聚酯嵌段共聚物的制备方法。

本发明者们对使结晶性芳香族聚酯的结晶性下降，并具备良好耐热性、加工性和耐水解性及高熔融粘度的聚酯嵌段共聚物的制备方法进行研究后发现，使结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应，制备聚酯嵌段共聚物(P1)的方法中，通过控制由上述反应获得的聚酯嵌段共聚物(P1)中残存未反应的内酯类的量，能够提高聚酯嵌段共聚物(P1)的热性能，而且，经过固相状态的反应而获得的聚酯嵌段共聚物(P'1)的分子量更高，从而完成了本发明 II。

本发明 III 的目的是提供具有良好耐热性、耐水解性和色相，且具备更高熔融粘度和熔融粘度稳定性的适合于成型加工的聚酯嵌段共聚物树脂组合物及其制备方法。

本发明者们对制备具有良好耐热性、耐水解性和色相，且具备更高熔融粘度和熔融粘度稳定性的适合于成型加工的聚酯嵌段共聚物树脂组合物的方法进行认真研究后发现，在聚酯嵌段共聚物中熔融混合具有 1 个以上官能团的环氧化合物后，通过特定条件下的加热处理，能够解决上述问题，从而完成了本

发明 III。

本发明 IV 的目的是解决象前述供热线那样热滞后较大，升温时 110℃ 前后的温度上升过程中，由于尼龙 12 及尼龙 11 这样的热敏元件与短路线或作为放热线的铜或铜合金接触，并在短路线卷绕的间隙和 PVC 外层接触，所以析出的铜离子或从接触的 PVC 分离出的盐酸一起作用，加快了热劣化，造成耐热性不够充分的问题。

本发明者们为解决以往技术上存在的问题进行认真研究后发现，在聚酯嵌段共聚物中混入特定的环氧化合物及金属配位剂，加热混合使聚酯嵌段共聚物和环氧化合物反应而获得的聚酯嵌段共聚体组合物即使在高温下和铜及铜合金等金属及 PVC 接触，也不会出现热劣化，显现出良好的耐热性，从而完成了本发明 IV。

本发明的 V、VI 和 VII 的目的是提供能够适用于以吹塑成型为主的各种成型方法的具有良好成型性、且具备良好耐热性和橡胶弹性的聚酯嵌段共聚体组合物。

本发明者们经过认真研究后发现，使结晶性芳香族聚酯和内酯类反应获得聚酯嵌段共聚物时，在添加具有 3 个以上的羧基或羟基的多官能团化合物而共聚获得的聚酯嵌段共聚物中再混入环氧化合物，然后加热混合而获得的聚酯嵌段共聚体组合物的形变固化性有所提高，解决了上述问题，从而完成了本发明的 V 和 VI。

本发明者们发现，使结晶性芳香族聚酯和内酯类反应获得聚酯嵌段共聚物时，在添加特定量的具有特定官能团的脂肪族或芳香族多官能团化合物而获得的聚酯嵌段共聚物中再添加环氧化合物，然后以固相状态加热而获得的聚酯嵌段共聚体组合物的形变固化性有所提高，解决了上述问题，从而完成了本发明的 VII。

即，本发明 1 涉及聚酯嵌段共聚物 (P1) 的制备方法，该方法是使 A 重量%的结晶性芳香族聚酯 (A1) 和 B 重量%的内酯类 (B) 反应，获得 100 重量% (A+B=100) 的聚酯嵌段共聚物 (P1)，该方法的特征是，在 A 重量%的结晶性芳香族聚酯 (A1) 中加入 (B+0.5) 重量%以上的内酯类 (B)，使 100 重量%的制备共聚物后的聚酯嵌段共聚物 (P1) 中包含 0.5 重量%以上的未反应内酯类。

本发明 2 进一步限定本发明 1 记载的聚酯嵌段共聚物 (P1) 的制备方法，其特征还包括，加入 (B+2.5) 重量%以上的内酯类 (B)，使 100 重量%的反应后的聚

酯嵌段共聚物(P1)中包含2.5重量%以上的未反应内酯类。

本发明3进一步限定本发明1或2记载的聚酯嵌段共聚物(P1)的制备方法,其特征还包括,结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的反应比例(A/B)为95/5~20/80。

本发明4进一步限定本发明1~3的任一项记载的聚酯嵌段共聚物(P1)的制备方法,其特征还包括,除去反应后的聚酯嵌段共聚物(P1)中未反应的内酯类。

本发明5进一步限定本发明1~4的任一项记载的聚酯嵌段共聚物(P1)的制备方法,其特征还包括,连续地除去未反应的内酯类。

本发明6进一步限定本发明1~5的任一项记载的聚酯嵌段共聚物(P1)的制备方法,其特征还包括,连续地在反应槽内装入结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B),使它们进行加成聚合反应,然后连续地取出聚酯嵌段共聚物(P1)。

本发明7进一步限定本发明1~6的任一项记载的聚酯嵌段共聚物(P1)的制备方法,其特征还包括,结晶性芳香族聚酯(A1)为聚对苯二甲酸丁二醇酯。

本发明8进一步限定本发明1~7的任一项记载的聚酯嵌段共聚物(P1)的制备方法,其特征还包括,内酯类(B)为己内酯。

本发明9涉及高分子量聚酯嵌段共聚物(P'1)的制备方法,该方法的特征是,在制备本发明1~8的任一项记载的聚酯嵌段共聚物(P1)后,接着在固相状态下进行反应。

本发明10进一步限定本发明9记载的高分子量聚酯嵌段共聚物(P'1)的制备方法,其特征还包括,使固相状态下的反应连续进行。

本发明11涉及聚酯嵌段共聚体组合物(R),在惰性气体氛围气中、固相温度120℃以上、且低于所得聚酯嵌段共聚体组合物(R)的熔点的温度下对100重量份聚酯嵌段共聚物(P)和0.1~5重量份具有1个以上环氧基的环氧化合物(C)熔融混合而获得的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)进行加热处理就可获得上述聚酯嵌段共聚体组合物(R)。

本发明12进一步限定本发明11记载的聚酯嵌段共聚体组合物(R),其特征还包括,聚酯嵌段共聚物(P)为使结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应而获得的聚酯嵌段共聚物(P1)。

本发明13进一步限定本发明11记载的聚酯嵌段共聚体组合物(R),其特征还包括,聚酯嵌段共聚物(P)是通过构成结晶性芳香族聚酯(A1)的单体组

分、构成低结晶性聚酯(A4)的单体组分、脂肪族聚醚(A2)及/或聚内酯(A3)的缩聚及/或开环聚合而获得的聚酯嵌段共聚物(P2)。

本发明 14 进一步限定本发明 11~13 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合(R)，其特征还包括，环氧化合物(C)为具有 2 个以上环氧基的环氧化合物(C2)。

本发明 15 进一步限定本发明 11~14 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合(R)，其特征还包括，在 150℃以上、且低于聚酯嵌段共聚体组合(R)熔点 100~5℃的温度下，对聚酯嵌段共聚体组合(Q)进行加热处理而获得。

本发明 16 进一步限定本发明 11~15 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合(R)，其特征还包括，加热处理前，在低于聚酯嵌段共聚体组合(R)的熔点、且低于 150℃的温度下进行预热处理后，再进行加热处理而获得。

本发明 17 进一步限定本发明 11~16 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合(R)，其特征还包括，混合了选自位阻酚系化合物、硫系化合物、磷系化合物、苯胺系化合物、位阻胺系化合物的至少 1 种化合物。

本发明 18 进一步限定本发明 11~17 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合(R)，其特征还包括，聚酯嵌段共聚体组合(R)的酸值在 0.5mgKOH/g 以下，且该组合(R)的熔点( $T_m(R)$ )低于作为原料的聚酯嵌段共聚物(P)的熔点( $T_m(P)$ ) 10℃以下，即， $T_m(P) - 10^\circ\text{C} \leq T_m(R)$ 。

本发明 19 进一步限定本发明 11~18 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合(R)，其特征还包括，聚酯嵌段共聚体组合(R)的熔融粘度稳定性值( $MI(T, P, t+10) / (MI(T, P, t))$ )为 0.5~2.0。

上式中，熔点指数( $MI(T, P, t)$ )值是根据 JIS K7210 记载的方法，由加热温度(T)、负载(P)和加热时间(t)测得的值。这里的 T 为高于该组合(R)熔点 5℃以上的温度，也是 JIS K7210 的表 1 记载的试验温度内的最低温度。P 是为使 MI 值在 1~30g/10min. 范围内而选择的值。 $MI(T, P, t+10)$ 是在上述 T、P 条件下加热时间为 t+10 分钟时的值。

本发明 20 涉及聚酯嵌段共聚体组合(R)的制备方法，该方法的特征是，在惰性气体氛围气中、固相温度 120℃以上、且低于所得聚酯嵌段共聚体组合(R)的熔点的温度下对 100 重量份聚酯嵌段共聚物(P)和 0.1~5 重量份具有 1 个以上环氧基的环氧化合物(C)熔融混合而获得的聚酯嵌段共聚体组合(Q)进行加热处理。

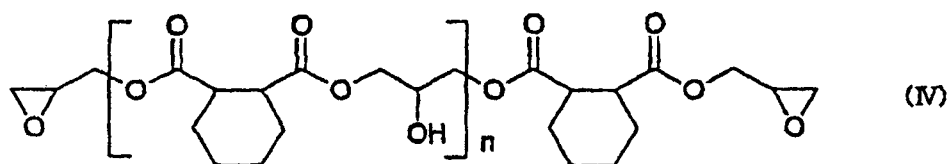
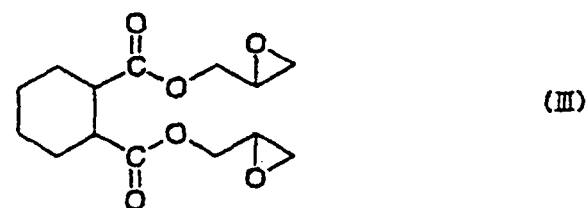
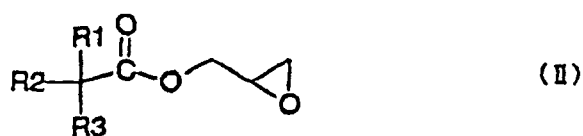
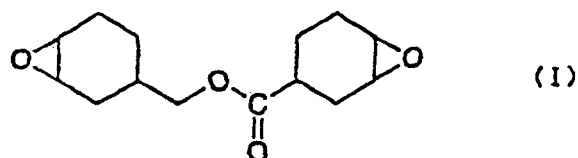
本发明 21 涉及聚酯嵌段共聚体组合物，在 100 重量份由结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应而获得的聚酯嵌段共聚物(P1)中加入 0.5~5.0 重量份具有 1 个以上官能团的环氧化合物(C)和 0.01~3.0 重量份金属配位剂(G)，然后加热混合就可制得上述组合物。

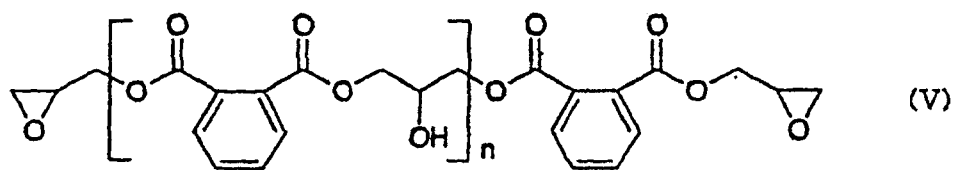
本发明 22 进一步限定本发明 21 记载的聚酯嵌段共聚体组合物，其特征还包括，结晶性芳香族聚酯(A1)是由作为酸组分(a)的芳香族二羧酸及根据需要添加的脂肪族二羧酸及/或脂环式二羧酸，和作为二醇组分(b)的脂肪族二醇、芳香族二醇及/或脂环式二醇形成的聚酯。

本发明 23 进一步限定本发明 21 记载的聚酯嵌段共聚体组合物，其特征还包括，结晶性芳香族聚酯(A1)中包含合计在 50 重量%以上的对苯二甲酸丁二醇酯及对苯二甲酸乙二醇酯单元。

本发明 24 进一步限定本发明 21~23 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合物，其特征还包括，结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的共聚比例以重量比(A1/B)计是 97/3~50/50。

本发明 25 进一步限定本发明 21~24 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合物，其特征还包括，环氧化合物(C)为缩水甘油酯型环氧化合物、以下通式(I)~(V)的任一种表示的化合物或它们的混合物，





式中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及 R<sub>3</sub> 表示烷基，其中至少 1 个为甲基，它们的碳原子数合计为 8，n 表示 0~5。

本发明 26 进一步限定本发明 21~25 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合物，其特征还包括，金属配位剂(G)为至少 1 种选自草酸衍生物、水杨酸衍生物及酰肼衍生物的化合物。

本发明 27 涉及供热线用热敏元件，该元件由本发明 21~26 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合物构成。

本发明 28 涉及聚酯嵌段共聚体组合物，在使结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应获得聚酯嵌段共聚物时，在 100 摩尔%结晶性芳香族聚酯(A1)中添加 0.1~100 摩尔%具有 3 个以上选自羧基(i)、羟基(ii)及/或它们的酯形成性基团(iii)的基团(1 种以上)的多官能团化合物(D)的至少 1 种，然后在 100 重量份反应获得的聚酯嵌段共聚物(P3)中添加 0.5~5.0 重量份(至少包含 0.2 重量份具有 2 个以上官能团的环氧化合物)具有 1 个以上环氧基的环氧化合物(C)及 0~2.0 重量份碳二亚胺化合物(E)，加热混合就可获得上述组合物。

本发明 29 涉及聚酯嵌段共聚体组合物，在使结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应获得聚酯嵌段共聚物时，在 100 摩尔%结晶性芳香族聚酯(A1)中添加 0.1~200 摩尔%具有 3 个以上选自羧基(i)、羟基(ii)及/或它们的酯形成性基团(iii)的基团(1 种以上)的多官能团化合物(D)的至少 1 种，然后在 100 重量份反应获得的聚酯嵌段共聚物(P3)中添加 0.5~5.0 重量份具有 1 个以上环氧基的环氧化合物(C)及 0~2.0 重量份碳二亚胺化合物(E)，加热混合就可获得上述组合物。

本发明 30 进一步限定本发明 28 或 29 记载的聚酯嵌段共聚体组合物，其特征还包括，结晶性芳香族聚酯(A1)是由作为酸组分(a)的以芳香族二羧酸为必须组分及根据需要添加的脂肪族二羧酸及/或脂环式二羧酸，和作为二醇组分(b)的脂肪族二醇、芳香族二醇及/或脂环式二醇形成的聚酯。

本发明 31 进一步限定本发明 28~30 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合物，其特征还包括，结晶性芳香族聚酯(A1)中包含合计在 50 重量%以上的对苯二甲酸丁二醇酯及对苯二甲酸乙二醇酯单元。

本发明 32 进一步限定本发明 28~30 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合  
物,其特征还包括,结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的共聚比例与本发明  
24 记载的比例相同。

本发明 33 进一步限定本发明 29~32 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合  
物,其特征还包括,多官能团化合物(D)的至少 1 种具有羧基(i)或其酯形成性  
基团。

本发明 34 进一步限定本发明 28~33 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合  
物,其特征还包括,环氧化合物(C)与本发明 25 记载的相同。

本发明 35 进一步限定本发明 28~34 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合  
物,其特征还包括,该组合物被用于吹塑成型。

本发明 36 涉及聚酯嵌段共聚体组合物(R),在使结晶性芳香族聚酯(A1)  
和内酯类(B)反应获得聚酯嵌段共聚物时,在 100 摩尔%结晶性芳香族聚酯(A)  
中添加 0.1~200 摩尔%分子中具有 3 个以上选自羧基(i)、羟基(ii)及/或它们  
的酯形成性基团(iii)的基团的多官能团化合物(D)的至少 1 种,然后在 100 重  
量份反应获得的聚酯嵌段共聚物(P)中添加 0.1~5.0 重量份具有 1 个以上环氧  
基的环氧化合物(C),熔融混合获得聚酯嵌段共聚体组合物(Q),最后在固相状  
态下对组合物(Q)进行加热处理就可获得上述组合物。

本发明 37 进一步限定本发明 36 记载的聚酯嵌段共聚体组合物(R),其特  
征还包括,多官能团化合物(D)具有至少 1 个羧基或其酯形成性基团。

本发明 38 进一步限定本发明 36 或 37 记载的聚酯嵌段共聚体组合物(R),  
其特征还包括,环氧化合物(C)包含至少 1 种具有 2 个官能团的环氧化合物。

本发明 39 进一步限定本发明 36~38 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合  
物(R),其特征还包括,聚酯嵌段共聚体组合物(R)的酸值在 0.5mgKOH/g 以下,  
其熔点  $T_m(R)$  低于环氧化合物添加前的聚酯嵌段共聚物(P)的熔点  $T_m(P)$  5℃以  
下,即,  $T_m(R) \geq T_m(P) - 5^\circ\text{C}$ 。

本发明 40 进一步限定本发明 36~39 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合  
物,其特征还包括,由聚酯嵌段共聚体组合物(R)的 MI 值(MI-A),在高于  $T_m(R)$  5  
℃以上的温度、即 JIS K7210 记载的温度范围内的最低温度下加热 10 分钟后的  
MI 值(MI-B)求得的熔融粘度稳定性值((MI-B)/(MI-A))为 0.5~2.0。

本发明 41 进一步限定本发明 36~40 的任一项记载的聚酯嵌段共聚体组合  
物,其特征还包括,该组合物被用于吹塑成型。

本发明 42 涉及聚酯嵌段共聚体组合物(R)的制备方法, 该方法的特征是, 在使结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应获得聚酯嵌段共聚物时, 在 100 摩尔%结晶性芳香族聚酯(A)中添加 0.1~200 摩尔%分子中具有 3 个以上选自羧基(i)、羟基(ii)及/或它们的酯形成性基团(iii)的基团的多官能团化合物(D)的至少 1 种, 然后在 100 重量份反应获得的聚酯嵌段共聚物(P)中添加 0.1~5.0 重量份具有 1 个以上环氧基的环氧化合物(C), 熔融混合获得聚酯嵌段共聚体组合物(Q), 最后在固相状态下对组合物(Q)进行加热处理。

本发明 43 进一步限定本发明 42 记载的聚酯嵌段共聚物的制备方法, 其特征还包括, 固相状态下的加热在惰性气体氛围气中, 在低于聚酯嵌段共聚体组合物(R)的固相熔点温度~高于玻璃化温度的温度范围内, 且高于 120°C 的温度(Ta)下进行, 即,  $T_g < T_a < T_m(R)$  且  $120^\circ\text{C} < T_a$ 。

本发明 44 进一步限定本发明 42 记载的聚酯嵌段共聚物的制备方法, 其特征还包括, 固相状态下的加热温度(Ta)比聚酯嵌段共聚体组合物(R)的固相熔点低 100~5°C 以上, 且高于 150°C, 即,  $T_m(R) - 100^\circ\text{C} \leq T_a \leq T_m(R) - 5^\circ\text{C}$  且  $150^\circ\text{C} \leq T_a$ 。

本发明 45 进一步限定本发明 42~44 的任一项记载的聚酯嵌段共聚物的制备方法, 其特征还包括, 固相状态下的加热条件是(1)在低于聚合物固相熔点的温度~高于玻璃化温度的温度范围内, 且低于 150°C, 且低于 Ta 的温度(Tb)下预热后; (2) 在低于聚合物固相熔点的温度~高于玻璃化温度的温度范围内, 且高于 120°C 的温度(Ta)下进行加热, 即, 预热温度 Tb 满足  $T_g < T_b < T_m(R)$ 、 $T_b < 150^\circ\text{C}$ 、 $T_b \leq T_a$ , 加热温度 Ta 满足  $T_g < T_a < T_m(R)$ 、 $120^\circ\text{C} < T_a$ 。

对附图的简单说明

图 1 为一例供热线结构的示意图。

实施发明的最佳状态

以下, 对本发明 I 进行详细说明。

本发明 I 获得的聚酯嵌段共聚物(P1)只要具有以结晶性芳香族聚酯(A1)为主组分的硬性嵌段和至少部分内酯类(B)反应而形成的聚内酯嵌段即可, 对其无特别限定。其中还可包含 1 种或 2 种以上作为其他共聚物嵌段的选自脂肪族聚醚, 其他脂肪族聚酯, 由芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸或脂肪族羟酸和碳

原子数 2~12 的二醇类形成的熔点低于上述结晶性芳香族聚酯(A1)的聚酯。

#### 结晶性芳香族聚酯(A1)

结晶性芳香族聚酯(A1)是由作为酸组分的以芳香族二羧酸为必须组分、根据需要添加的脂肪族二羧酸及/或脂环式二羧酸,和作为二醇组分(b)的脂肪族二醇、芳香族二醇及/或脂环式二醇形成的聚酯。它是主要具有酯键的聚合物,在其分子末端具有羟基及/或羧基,最好是具有羟基。

#### 酸组分(a)

构成结晶性芳香族聚酯(A1)的具体酸组分以芳香族二羧酸为例包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、联苯二羧酸等及它们的酯。

此外,根据需要添加的脂肪族二羧酸以碳原子数 2~20 的二羧酸为宜,例如,琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸和二聚物酸等。

脂环式二羧酸包括 1,4-环己二酸等。

以这些二羧酸为原料时,可用其酯,也可用其酰氯或酸酐的形式。

#### 二醇组分(b)

结晶性芳香族聚酯(A1)中具体的二醇组分(b)以脂肪族二醇为例包括 1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、乙二醇、丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,9-壬二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、多亚甲基二醇等。

芳香族二醇包括氢醌、间苯二酚、萘二醇、2,2-二(4-羟苯基)丙烷、双酚 A 和氧化乙烯及氧化丙烯等氧化烯烃的加成产物,如 2,2-二(4-羟基乙氧基苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基三乙氧基苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基多乙氧基苯基)丙烷等。

脂环族二醇包括 1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2-二(4-羟基乙氧基己基)丙烷、氢化双酚 A 和氧化乙烯及氧化丙烯等氧化烯烃形成的加成产物等。

结晶性芳香族聚酯(A1)具体包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸 1,4-环己二甲醇酯、聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯、聚 2,6-萘二甲酸丁二醇酯等。此外,还包括这些聚酯的混合物,由这些聚酯和间苯二甲酸单元,己二酸、癸二酸和十二烷二酸等脂肪族二羧酸单元,对羟基苯甲酸单元等共聚而成的聚酯共聚物等。其中,聚对苯二甲酸丁二醇酯的结晶性最好。

结晶性芳香族聚酯(A1)可直接采用利用公知方法以熔融状态聚合而成的聚酯,也可采用暂时成型为颗粒等固状体、然后再次熔融而获得的聚酯,还可以在添加下述内酯类(B)后熔融使用。

#### 内酯类(B)

内酯类(B)只要是能够进行开环聚合的环状酯即可,对其无特别限定,包括各种4~12元环内酯、乙交酯和丙交酯等,以及它们的混合物。其中,从热稳定性及与结晶性芳香族聚酯的反应性和成本考虑,较好的是 $\epsilon$ -己内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\beta$ -丙内酯、乙交酯和它们的烷化物,如 $\beta$ -甲基- $\delta$ -戊内酯,还有丙交酯等。特别好的是 $\epsilon$ -己内酯。

结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)在反应时的用量比例较好是,结晶性芳香族聚酯(A1)/内酯类(B)在95/5~20/80的范围内,更好是在90/10~30/70的范围内。这种情况下,如果结晶性芳香族聚酯(A1)超过上述比例的上限,则与内酯类(B)反应而获得的聚酯嵌段共聚物(P1)作为非结晶性或低结晶性树脂的物性就不够理想,相反如果低于上述比例的下限,则作为树脂弹性体的柔软性不够理想,也不好。

本发明I中,由于在A重量%的结晶性芳香族聚酯(A1)中加入(B+0.5)重量%的内酯类(B),使B重量%的内酯类(B)和A重量%的结晶性芳香族聚酯(A1)反应,获得100重量%(A+B=100)的聚酯嵌段共聚物(P1),所以,在聚酯嵌段共聚物(P1)制备完毕后,在100重量%的共聚物(P1)中残存了0.5重量%以上未反应的内酯类(B)。

上述0.5重量%以上的值是作为原料的A重量%的结晶性芳香族聚酯(A1)和B重量%的内酯类(B)完全反应时残存的未反应的内酯类(B)的量,也是以(A+B=100)重量%为基础数值而选择的数值,0.5重量%以上的数值越大,反应速度越快。如果残余量不足0.5重量%,则这一反应速度急剧下降,不适合实际使用。

上述未反应的内酯类为用于反应的内酯类的一部分,它在反应后残存,与参与反应的内酯类的化学结构相同。

通常,环状酯类在反应后通过再次加热虽可再生或形成具有反应性的二聚物或三聚物,但其结构和作为原料的环状酯类相同,不包含二聚物或三聚物。反应获得的聚酯嵌段共聚物(P1)的反应产物可通过各种方法进行分析(如后述的气相色谱法等),实际观测到的残存组分为未反应的内酯类。

如前所述,本发明 I 获得的聚酯嵌段共聚物(P1)具有以结晶性芳香族聚酯(A1)为主的硬性嵌段和以内酯类(B)为主的嵌段,但其中还可包含其他共聚物嵌段。更具体的制备方法是,并用由脂肪族聚醚(A2),聚内酯(A3),芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸或脂肪族羟酸和碳原子数 2~12 的二醇类形成的在与嵌段共聚物同时使用时实际上不显现熔点的非结晶性或低结晶性聚酯(统称为低结晶性聚酯(A4))。

脂肪族聚醚(A2)包括聚乙二醇、聚丁二醇、聚丙二醇等。其中从稳定性和柔软性考虑,特别好的是聚丁二醇。

聚内酯(A3)是内酯类(B)的开环聚合产物,具体包括聚丁内酯、聚戊内酯、聚己内酯、聚庚内酯和聚辛内酯等。其中从稳定性考虑,特别好的是聚己内酯。

低结晶性聚酯(A4)是脂肪族二羧酸、脂肪族羟酸和碳原子数 2~12 的二醇类形成的脂肪族聚酯,具体包括聚丁二酸丁二醇酯、聚丁二酸 1,6-己二醇酯和聚己二酸 1,6-己二醇酯等。其中从稳定性考虑,特别好的是聚己二酸 1,6-己二醇酯。

低结晶性聚酯(A4)还包括芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸或脂肪族羟酸和碳原子数 2~12 的二醇类形成的在嵌段共聚物中不显现熔点的低结晶性聚酯,具体包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸和萘二羧酸等芳香族二羧酸及其酯形成性衍生物,碳原子数 2~12 的脂肪族二羧酸及其酯形成性衍生物,碳原子数 2~12 的二醇或其酯形成性衍生物,碳原子数 2~12 的羟酸或其酯形成性衍生物,以及 4~7 元环内酯类通过缩聚或开环聚合而合成的聚酯。

#### 聚酯嵌段共聚物(P1)

如上所述,A重量%的结晶性芳香族聚酯(A1)中的内酯类(B)的添加量必须在 B+0.5 重量%以上,使未反应的内酯类量达到 0.5 重量%以上,较好是使内酯类(B)的添加量达到 B+1.0 重量%以上,这样未反应的内酯类量就在 1.0 重量%以上。更好是使内酯类(B)的添加量达到 B+2.5 重量%以上,这样未反应的内酯类量就在 2.5 重量%以上。如果添加量不足 0.5 重量%,则所得聚酯嵌段共聚物(P1)的熔点较低,熔融热量减少,熔解峰向低熔点侧扩大。如果未反应内酯类的添加量大大超出 0.5 重量%,虽然对其量无特别限定,但聚酯嵌段共聚物(P1)在成型为颗粒状时挥发组分会增加,导致生产环境劣化,而且很难除去未反应的内酯类,因此,添加量较好是在 20 重量%以下,更好是在 10 重量%以下。

结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)在进行反应时,可添加反应催化剂,

也可不添加。

所用催化剂为酯化反应催化剂、酯交换反应催化剂、内酯的开环聚合反应催化剂等各种公知的催化剂。具体包括锂、钾、钠、镁、钙、钡、锌、铝、钛、钴、锆、锡、锑、镉、锰、锆等金属，它们的有机金属化合物，氧化物，有机酸盐，醇盐和酚盐等。特别好的是锡、铝、钛、锆、锆、锑、钴的有机金属化合物，氧化物，有机酸盐、醇盐和酚盐。此外，还可并用2种以上的催化剂。

结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应时的温度只要能够在均一混合状态下在搅拌的同时可进行反应即可，对其无特别限定。在结晶性芳香族聚酯(A1)能够溶于内酯类(B)时，可在低于结晶性芳香族聚酯(A1)熔点的温度下充分搅拌进行反应。如果温度高于熔点，不溶于内酯类(B)的情况下，加热温度会使结晶性芳香族聚酯(A1)发生分解反应，使所得聚酯嵌段共聚物(P1)的树脂物性劣化。

因此，反应温度较好是在低于所用结晶性芳香族聚酯(A1)熔点 $20^{\circ}\text{C}$ ～高于其熔点 $50^{\circ}\text{C}$ 的范围内，更好是在低于所用结晶性芳香族聚酯(A1)熔点 $5^{\circ}\text{C}$ ～高于其熔点 $30^{\circ}\text{C}$ 的范围内。在上述温度范围内的任何温度都能够显现出本发明的效果。

结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的反应时间只要能够使两者反应，制得聚酯嵌段共聚物(P1)，且使残存于反应后的聚酯嵌段共聚物(P1)中的未反应内酯类的量在0.5重量%以上即可，对其无特别限定。

为实现满足本发明条件的制备方法的反应时间由温度、搅拌情况和催化剂等决定，由于长时间反应会导致生产性劣化，所以，反应时间一般为2～300分钟，更好为5～120分钟。

结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的反应基本上在惰性氛围气中进行，或在实质上没有气相部分的加压状态氛围气中进行。氧和水分的存在会导致树脂色相、分子量和耐水解性的劣化。

结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的反应压力在常压附近至根据反应装置在 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 左右的范围内。如果为加压反应系统，则外部的氧和水分不能够混入，而且，最好预先利用公知的脱气和脱水方法对所用的结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)进行处理。具体包括减压处理、惰性气体脱气处理和干燥处理。在任何情况下，氧和水分的存在量都是越少越好。

结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的反应装置只要能够实施原料和惰性

气体等的供给、加热、加压、混合搅拌、排出等前述各种反应步骤即可，对其无特别限定。

间歇式反应装置采用了具有搅拌翼的槽型反应器等。搅拌翼的形状必须根据实施反应的状态作适当选择。最好为双螺桨搅拌翼和扭转格子搅拌翼等。连续式反应装置可采用具有1根或2根搅拌轴的挤压机或类似的机器混合、形成自由表面、表面更新性良好的装置等。同样适用的还有静态混合机等，也可2种以上组合使用。

此外，能够在以上各种状态下进行反应而获得的聚酯嵌段共聚物(P1)除去未反应的内酯类。通过这种除去操作，能够充分显现出作为本发明制备方法效果的聚酯嵌段共聚物(P1)的热性质的提高。

通常，在加热状态下减压或导入惰性气体等都能够除去残存于聚酯嵌段共聚物(P1)的未反应内酯类。

为了能够在聚酯嵌段共聚物(P1)的熔融搅拌状态，或成型为颗粒状或粉末状的状态下除去残存的未反应内酯类，虽然对加热温度无特别限定，但在熔融状态进行时，温度最好在高于聚酯嵌段共聚物(P1)熔点 $5^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 的范围内选择。如果超过 $50^{\circ}\text{C}$ ，则会出现热分解反应，使聚酯嵌段共聚物(P1)的树脂物性劣化。在成型为颗粒状或粉末状状态下进行时，为了避免因加热而出现的颗粒间和粉末间的堵塞，且必须在短时间内进行处理，温度最好在低于聚酯嵌段共聚物(P1)熔点 $5^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围内选择。具体的温度范围是 $100\sim 280^{\circ}\text{C}$ 。

除去前述残存的未反应内酯类时，在减压下进行时的压力实质上是越低越好，但从成本考虑，较好是在200托以下，更好是在 $0.1\sim 50$ 托的范围内。

另外，不是在减压下，而是在惰性氛围气中进行时，当然也包括有该气体流通的状态，最好采用以氮气、氩气和氦气等为代表的惰性气体。但是，在能使聚酯嵌段共聚物(P1)的温度足够低，且不存在因氧而出现热劣化反应的情况下，也可使用空气。这种情况下也最好尽可能除去水分。

残存的未反应内酯类的除去装置只要能够使该未反应内酯类以气化状态排出即可，对其无特别限定。例如，采用保持减压状态的间歇式槽型反应器，或采用具有1~2根能在横向或纵向塔型反应器中进行搅拌、表面更新、表面形成的搅拌轴的间歇式或连续式反应器。也可2种以上组合使用。未反应内酯类如果为固体状态，则可采用斗式干燥器等塔型装置，或可使槽型装置振动或旋转的装置。

上述反应及除去未反应单体时的温度、压力和搅拌等条件并不一定要在聚酯嵌段共聚物(P1)的整个合成过程,或未反应单体除去过程中保持不变,可根据需要作适当变化。

采用间歇式反应器制备时,树脂慢慢从反应器出来,根据情况有时除去未反应单体,前述残存的未反应内酯类的量随取出树脂量变化,这种情况下该量是每次取出的树脂中的未反应内酯类量的加和平均值。用间歇式反应器进行反应后,不取出树脂,而是在同一装置中除去所有反应产物中的未反应内酯,此时前述残存的未反应内酯类的量就以除去操作前的未反应内酯类量表示。

采用连续式反应器使结晶性芳香族聚酯和内酯类反应时,用连续取出的树脂中的未反应内酯类量表示,然后,进行未反应内酯的除去操作。

本发明的效果在至少一部分工序中很明显,特别是在连续进行聚合时更明显。这是因为连续工序易于保持本发明的未反应单体量一定。

本发明的结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的反应也可在抗氧化剂和热稳定剂等稳定剂存在下进行。这些化合物的添加可在反应开始时,也可在反应过程中或反应结束时。与此同时还可添加颜料、耐候剂、金属密封剂、填充剂和改性剂等添加剂。

本发明 I 获得的聚酯嵌段共聚物(P1)通过注射成型、加压成型和吹塑成型等成型方法可用于汽车配件、电器部件和工业用品等各个领域。特别适用于熔融时的特性非常重要的供热线的熔断层等。

以下,对本发明 II 进行详细说明。

以上,本发明 I 中,由结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应而获得的残存有规定量的未反应内酯类的聚酯共聚物(P1)反应产物可通过除去了未反应内酯类以固相状态进行聚酯共聚物(P)的缩聚而完成高分子量化,也可不除去未反应内酯类直接以固相状态同时进行聚酯共聚物和未反应内酯类的反应和缩聚反应而完成高分子量化。

除去残存在聚酯嵌段共聚物(P1)反应产物中的未反应内酯类时适用本发明 I 所述的未反应内酯类的除去方法、装置和条件。

第 2 阶段的固相状态下的反应在低于所得高分子量聚酯嵌段共聚物(P' 1)熔点的温度下进行,但为了避免堵塞等现象并促进缩聚反应的进行,较好是在低于聚酯嵌段共聚物(P' 1)熔点 5℃以下~130℃以上的温度下进行,最好在低于该熔点 20℃以下~150℃以上的温度下进行。

上述固相缩聚时的氛围气可以是气体减压下或流通下的氛围气,所用气体较好为氮气、氩气、氦气等惰性气体。

在减压下,氛围气的气压越低越好,较好是在 200 托以下,更好是在 0.01~50 托的范围内。

由于惰性气体中的水分和氧等会造成树脂物性的劣化,所以,它们的含量越少越好,可通过公知手段除去。固相反应时间可根据所得树脂的物性作自由选择,通常在 1~50 小时的范围内,更好在 6~35 小时的范围内,最好在 10~24 小时的范围内。

以固相状态进行反应的装置只要能够进行上述操作即可,对其无特别限定,例如,可采用斗式干燥器等塔型装置,或可使槽型装置振动或旋转的装置。另外还可准备能够除去因加热而生成水分、乙二醇等醇组分、包含在树脂中的未反应内酯等残存挥发组分等的装置,这样能够更好地进行操作。

本发明 II 的效果在部分工序中很明显,特别是在聚酯嵌段共聚物(P1)的制备工序和其后连续进行的固相反应工序中更为明显。这是因为连续的步骤易于保持包含在聚酯嵌段共聚物(P1)中未反应单体量恒定。

本发明中,能够从以上反应获得的高分子量聚酯嵌段共聚物中除去未反应的内酯类。通过这些操作,能够使利用本发明的制备方法制得的高分子量聚酯嵌段共聚物的热性质的提高效果显现出来。此外,由于残存于进行固相反应前的聚酯嵌段共聚物中的未反应内酯类的量决定了所得高分子量的聚酯嵌段共聚物的物性,所以,通过预先在结晶性芳香族聚酯(A)中加入规定量的内酯类,能够获得较理想的聚酯嵌段共聚物。而且,能够对该共聚物中以结晶性芳香族聚酯(A)为主的单元和以内酯类(B)为主的单元的比例作适当调整。

利用本发明 I 所述的除去在第 1 阶段制得的聚酯嵌段共聚物(P1)中的未反应内酯类的各种方法、装置和条件同样能够从高分子量聚酯嵌段共聚物(P'1)的反应生成物中除去未反应的内酯类,但所用方法也可与从聚酯嵌段共聚物(P1)除去未反应内酯类的方法不同。

在进行以上反应和除去未反应单体时,温度、压力和搅拌状态等可在获得高分子量聚酯嵌段共聚物,完成除去未反应单体的过程中作适当变化。

本发明 II 获得的高分子量的聚酯嵌段共聚物(P'1)通过注射成型、加压成型和吹塑成型等成型方法可用于汽车配件、电器部件和工业用品等各个领域。特别适用于熔融时的特性非常重要的供热线的熔断层等。

以下，对本发明 III 进行详细说明。

本发明 III 所用的聚酯嵌段共聚物(P)是以结晶性芳香族聚酯为硬性嵌段；以1种或2种以上选自脂肪族聚醚，聚内酯及脂肪族聚酯，或芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸、脂肪族羟酸和碳原子数2~12的二醇类合成的熔点至少低于构成硬性嵌段的结晶性芳香族聚酯的聚酯的共聚组分为软性嵌段的聚酯嵌段共聚物，对其制备方法无特别限定。

聚酯嵌段共聚物(P)之一为结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应获得的聚酯嵌段共聚物(P1)。也可用本发明 I 或 II 中的聚酯嵌段共聚物(P1)或高分子量聚酯嵌段共聚物(P'1)作为共聚物(P1)。

还有1种聚酯嵌段共聚物(P)是构成结晶性芳香族聚酯(A1)的单体组分、构成低结晶性聚酯(A4)的单体组分、脂肪族聚醚(A2)及/或聚内酯(A3)进行缩聚及/或开环聚合而获得的聚酯嵌段共聚物(P2)。

聚酯嵌段共聚物(P)的制备方法包括在预先制备的构成软性嵌段的聚合物存在下，使构成硬性嵌段的二羧酸组分或其酯形成性衍生物和二醇组分或其酯形成性衍生物进行缩聚反应的方法。以及在构成硬性嵌段的聚合物存在下，使构成软性嵌段的二羧酸及其酯形成性衍生物、二醇或其酯形成性衍生物、羟酸或其酯形成性衍生物及/或内酯类进行缩聚或开环聚合的方法。

上述方法可间歇进行也可连续进行，所用装置包括带有搅拌翼的槽型反应器、带有搅拌翼的塔型反应器、翼固定的塔型反应器和挤压机等，获得聚酯嵌段共聚物(P)。

硬性嵌段

结晶性芳香族聚酯(A1)

本发明中，构成硬性嵌段的结晶性芳香族聚酯(A1)如本发明 I 所述。

软性嵌段

本发明中，构成软性嵌段的物质包括脂肪族聚醚(A2)、聚内酯(A3)和低结晶性聚酯(A4)。对它们的描述见本发明 I。

构成软性嵌段的上述各组分的熔点至少低于构成硬性嵌段的结晶性芳香族聚酯，在几乎所有情况下，在聚酯嵌段共聚物(P)中都不显现结晶性。软性嵌段为脂肪族聚酯组分时，过分熔融状态下的处理引起因热所致的分解反应，使酯交换反应超过必要的程度，导致聚酯嵌段共聚体组合物(R)的熔点下降，所以不太好。本发明 III 由于在更低的温度下进行加热处理，所以，能够显著

缓解上述因热而造成的分解、着色和熔点下降。

从所得聚酯嵌段共聚物(P)的机械性质考虑,本发明 III 所用的聚酯嵌段共聚物(P)中由结晶性芳香族聚酯形成的硬性嵌段组分和熔点低于该组分的聚酯、脂肪族聚酯等软性嵌段组分的比例以重量比计是,结晶性芳香族聚酯/软性嵌段构成组分较好为 99/1~20/80,更好为 98/2~30/70。

此外,硬性嵌段和软性嵌段不一定要完全化学结合,也可以部分结合为混合物。

为获得聚酯嵌段共聚物(P)而进行缩聚反应或开环聚合时,可添加催化剂,也可在无催化剂的条件下进行反应。所用催化剂如本发明 I 所述。

#### 环氧化合物(C)

本发明 III 中和聚酯嵌段共聚物(P)反应的环氧化合物(C)是具有 1 个以上环氧基的化合物,对其结构无特别限定。

环氧化合物(C)可采用具有 1 个环氧基的环氧化合物(C1)或具有 2 个以上环氧基的环氧化合物(C2),也可两者混合使用。例如,由双酚 A 和表氯醇反应获得的双酚型环氧化合物、由酚醛清漆树脂和表氯醇获得的酚醛清漆型环氧树脂、由羧酸和表氯醇获得的缩水甘油酯、由脂环化合物获得的脂环化合物型环氧化合物、由具有醇羟基的脂肪族或芳香族化合物和表氯醇获得的缩水甘油醚类、环氧化丁二烯及带有双键的化合物和过氧化物获得的环氧化合物。

具体包括甲基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚等具有 1 个环氧基的环氧化合物(C1),二甘醇二环氧甘油醚、邻苯二甲酸二环氧甘油酯、对苯二甲酸二环氧甘油酯、六氢化邻苯二甲酸二环氧甘油酯、3,4-环氧环己基甲醇-3,4-环氧环己烷羧酸酯、环氧化聚丁二烯、环氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(环氧化 SBS)等具有 2 个以上环氧基的环氧化合物(C2)。

本发明 III 中的环氧化合物(C)的用量随着所用聚酯嵌段共聚物(P)末端存在的羟基、羧基量或最终获得的组合物所要求的特性而变化,较好是对应于 100 重量份聚酯嵌段共聚物(P),0.1~5 重量份,更好是 0.2~3 重量份。环氧化合物(C)的添加量如果少于 0.1 重量份,则不能够充分发挥出本发明的作用效果(特别是耐热性和耐水解性的提高效果),如果超过 5 重量份,则会对成型品的表面平滑性和机械特性产生不良影响。

聚酯嵌段共聚物(P)和环氧化合物(C)以熔融状态混合。对它们的混合方法无任何限定,只要能够均一混合可采用任何方法。环氧化合物(C)的熔融混合

温度较好是在高于聚酯嵌段共聚物(P)软化温度 3°C左右~高于软化温度 60°C的范围内,更好是在高于软化温度 5°C左右~高于软化温度 40°C左右的范围内。混合温度过高时会促进热分解反应,导致耐热性和耐水解性及色相的劣化。混合温度过低时,结晶化和环氧化合物(C)的分散状态劣化。熔融混合时间设定为 10 秒~10 分钟左右,更好为 30 秒~5 分钟左右。

聚酯嵌段共聚物(P)和环氧化合物(C)的反应可在催化剂存在下进行。一般可采用所有能够用于环氧类反应的催化剂,包括胺类、三苯膦(TPP)等磷化物、羧酸、有机磺酸、硫酸及它们的酸性化合物,其具体例子为包含碱金属和碱土金属等的金属盐。此外,还可 2 种以上催化剂并用。催化剂可以和环氧化合物(C)同时添加,也可在环氧化合物(C)以熔融状态分散到聚酯嵌段共聚物(P)中后再添加。相反,也可以在催化剂分散到聚酯嵌段共聚物(P)中后再添加环氧化合物(C)。

本发明 III 中添加了 1 种或 2 种以上作为稳定剂的选自位阻酚系化合物、硫系化合物、磷系化合物、胺系化合物、位阻胺系化合物的化合物,这样能够更有效地显现出本发明的效果。

由于这些稳定剂能够防止聚酯嵌段共聚体组合物的氧化,并能够维持热稳定性,所以,一般添加在作为原料使用的聚酯嵌段共聚物(P)中。

这些稳定剂的具体例子包括烷基化的一苯酚,例如,2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基-4,6-二甲基苯基、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二环戊基-4-甲基苯酚、2-( $\alpha$ -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-二(十八烷基)-4-甲基苯酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚、2,6-二壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十一烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十七烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十三烷-1'-基)苯酚及它们的混合物;烷基硫代甲基苯酚,例如,2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚、2,6-二(十二烷基)硫代甲基-4-壬基苯酚;氢醌和烷基化的氢醌,例如,2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基氢醌、2,5-二叔戊基氢醌、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、2,6-二叔丁基-氢醌、2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、硬脂酸 3,5-二叔丁基-4-羟基苯酯、己二酸二-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯)酯;苯并二氢吡喃,例如, $\alpha$ -生育酚、 $\beta$ -生育酚、 $\gamma$ -生育酚、

$\delta$ -生育酚及它们的混合物(维生素 E); 羟化的二苯硫醚, 例如, 2, 2'-硫代二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2, 2'-硫代二(4-辛基苯酚)、4, 4'-硫代二(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4, 4'-硫代二(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4, 4'-硫代二(3, 6-二仲戊基苯酚)、4, 4'-二(2, 6-二甲基-4-羟苯基)二硫化物; 亚烷基二苯酚, 例如, 2, 2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2, 2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2, 2'-亚甲基二[4-甲基-6-( $\alpha$ -甲基环己基)苯酚]、2, 2'-亚甲基二(4-甲基-6-环己基苯酚)、2, 2'-亚甲基二(6-壬基-4-甲基苯酚)、2, 2'-亚甲基二(4, 6-二叔丁基苯酚)、2, 2'-亚乙基二(4, 6-二叔丁基苯酚)、2, 2'-亚乙基二(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2, 2'-亚甲基二[6-( $\alpha$ -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2, 2'-亚甲基二[6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、4, 4'-亚甲基二(2, 6-二叔丁基苯酚)、4, 4'-亚甲基二(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1, 1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2, 6-二(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1, 1, 3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1, 1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷、乙二醇=二[3, 3-二(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯]、二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)二环戊二烯、二[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1, 1-二(3, 5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2, 2-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2, 2-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷、1, 1, 5, 5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷; O-、N-及 S-苄基化合物, 例如, 3, 5, 3', 5'-四叔丁基-4, 4'-二羟基苄醚、4-羟基-3, 5-二甲基苄基-巯基乙酸十八烷酯、4-羟基-3, 5-二叔丁基苄基-巯基乙酸十三烷酯、三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄)胺、二硫代对苯二甲酸二(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲基苄)酯、二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫醚、3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基-巯基乙酸异辛酯; 羟基苄基化丙二酸酯, 例如, 2, 2-二(3, 5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸二(十八烷)酯、2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸二(十八烷)酯、2, 2-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二(十二烷基)巯基乙酯、2, 2-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-苄]酯; 羟基苄基芳香族化合物, 例如, 1, 3, 5-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2, 4, 6-三甲基苯、1, 4-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2, 3, 5, 6-四甲基苯、2, 4, 6-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚; 三嗪化合物, 例如, 2, 4-二辛基巯基-6-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1, 3, 5-三嗪、2-辛基巯基-4, 6-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯

胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯；苄基磷酸酯，例如，2,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二甲酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二(十八烷酯)、3,5-二叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基磷酸二(十八烷酯)、3,5-二叔丁基-4-羟基-4-羟基苄基磷酸-乙酯的钙盐；酰基氨基苯酚，例如，月桂酰 4-羟基苯胺、硬脂酰 4-羟基苯胺、N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯； $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸和下述一元或多元醇形成的酯，醇包括甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟基乙基)草酸二酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷； $\beta$ -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸和下述一元或多元醇形成的酯，醇包括甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟基乙基)草酸二酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷； $\beta$ -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸和下述一元或多元醇形成的酯，醇包括甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟基乙基)草酸二酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷；3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸和下述一元或多元醇形成的酯，醇包括甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟基乙基)草酸二酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧

杂-二环[2.2.2]辛烷； $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺，例如， $N,N'$ -二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)-1,6-己二胺、 $N,N'$ -二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)-1,3-丙二胺、 $N,N'$ -二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼。

胺系抗氧化剂，例如， $N,N'$ -二异丙基-对苯二胺、 $N,N'$ -二仲丁基-对苯二胺、 $N,N'$ -二(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、 $N,N'$ -二(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、 $N,N'$ -二(1-甲基庚基)-对苯二胺、 $N,N'$ -二环己基-对苯二胺、 $N,N'$ -二苯基-对苯二胺、 $N,N'$ -二(萘基-2)-对苯二胺、 $N$ -异丙基- $N'$ -苯基-对苯二胺、 $N$ -(1,3-二甲基丁基)- $N'$ -苯基-对苯二胺、 $N$ -(1-甲基庚基)- $N'$ -苯基-对苯二胺、 $N$ -环己基- $N'$ -苯基-对苯二胺、4-(对甲苯氨磺酰)二苯胺、 $N,N'$ -二甲基- $N,N'$ -二仲丁基-对苯二胺、二苯胺、 $N$ -烯丙基二苯胺、4-异丙氧基二苯胺、 $N$ -苯基-1-萘胺、 $N$ -(4-叔辛基苯基)-1-萘胺、 $N$ -苯基-2-萘胺；辛基化的二苯胺，例如， $p,p'$ -二叔丁基-辛基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二烷酰基氨基苯酚、4-十八烷酰基氨基苯酚、二(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚、2,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、 $N,N,N',N'$ -四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,2-二[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,2-二(苯基氨基)丙烷、邻甲苯基双胍、二[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基化的  $N$ -苯基-1-萘胺、一及二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物、一及二烷基化的叔丁基/叔壬基二苯胺的混合物、一及二烷基化的叔丁基/叔十二烷基二苯胺的混合物、一及二烷基化的异丙基/异己基二苯胺的混合物、一及二烷基化叔丁基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、一及二烷基化的叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物、一及二烷基化的叔辛基吩噻嗪的混合物、 $N$ -烯丙基吩噻嗪、 $N,N,N',N'$ -四苯基-1,4-二氨基-2-丁烯、 $N,N$ -二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,6-己二胺、癸二酸二(2,2,2,6-四甲基哌啶-4-基)酯、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇。

2-(2'-羟基苯基)苯并三唑，例如，2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-

(2'-羟基 4'-辛氧基苯基) 苯并三唑、2-(3', 5'-二叔戊基-2'-羟基苯基) 苯并三唑、2-(3', 5'-二( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)-2'-羟基苯基) 苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛基羰基乙基) 苯基)-5-氯-苯并三唑的混合物、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)-羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基) 苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基) 苯基) 苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基) 苯基) 苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)-羰基乙基]-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基) 苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基) 苯基) 苯并三唑、2, 2'-亚甲基-二[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚]、2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑和聚乙二醇 300 的酯交换反应生成物、 $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3-]_2$ (式中, R 为 3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基-苯基)。

2-羟基-二苯甲酮, 例如, 4-羟基-、4-甲氧基-、4-辛氧基-、4-癸氧基-、4-十二烷氧基-、4-苄氧基-、4, 2', 4'-三羟基-及 2'-羟基-4, 4'-二甲氧基-衍生物; 取代及非取代的苯甲酸酯, 例如, 水杨酸 4-叔丁基苯基酯、水杨酸苯基酯、水杨酸辛基苯基酯、二苯酰基间苯二酚、二(4-叔丁基苯酰基)间苯二酚、苯酰基间苯二酚、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2, 4-二叔丁基苯基酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸-2-甲基-4, 6-二叔丁基苯基酯; 位阻胺, 例如, 癸二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶)酯、琥珀酸二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶)酯、癸二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶)酯、正丁基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶)酯、1-(2-羟基乙基)-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合产物、N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和 4-叔辛基氨基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的缩合产物、氮三乙酸三(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶)酯、1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸四(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶)酯、1, 1'-(1, 2-乙二基)-二(3, 3, 5, 5-四甲基哌嗪酮)、4-苯酰基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-十八烷氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、2-正丁基-2-(2-羟基-3, 5-二叔丁基苄基)丙二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶)酯、3-正辛基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三氮杂螺[4.5]癸-2, 4-二酮、癸二酸二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)酯、琥珀酸二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)酯、N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-己

二胺和 4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、4-十六烷氧基-和 4-十八烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和 4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(CAS Reg. No. [136504-96-6])、N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]癸烷、7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]癸烷和表氯醇的反应产物。

2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪, 例如, 2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-二(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基-丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基-丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基-丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基-丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪。

亚磷酸酯及亚膦酸酯, 例如, 亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯酯=烷酯、亚磷

酸苯酯 = 二烷酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷)酯、二(十八烷基) = 季戊四醇 = 二亚磷酸酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯、二异癸基 = 季戊四醇 = 二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苯基) = 季戊四醇 = 二亚磷酸酯、二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基) = 季戊四醇 = 二亚磷酸酯、二异癸氧基-季戊四醇 = 二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基) = 季戊四醇 = 二亚磷酸酯、二(2,4,6-三叔丁基-6-甲基苯基) = 季戊四醇 = 二亚磷酸酯、三(十八烷基) = 山梨糖醇 = 三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环、二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯。其中,较好的是三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯,特别好的是亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)。

上述化合物可预先包含在聚酯嵌段共聚物(P)中,也可与环氧化合物(C)同时添加。或者,在环氧化合物以熔融状态分散到聚酯嵌段共聚物(P)中后再添加,或者相反地预先在环氧化合物(C)中分散这些化合物。

在混合时还可同时添加颜料、耐候剂、金属密封剂、填充剂、改性剂等添加剂。

对以上熔融混合而获得的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)以固相状态再加热处理,就可制得聚酯嵌段共聚体组合物(R)。

聚酯嵌段共聚体组合物(Q)的加热处理温度在 120℃ 以上,且低于加热处理获得的聚酯嵌段共聚体组合物(R)的熔点温度。

如果加热处理温度高于组合物(R)的熔点,则树脂会熔融,不易处理,更会促进热分解反应。如果加热处理温度低于 120℃,则几乎不能够获得耐水解性等本发明的效果。更好的是在 150℃ 以上,且低于组合物(R)熔点 100~5℃ 的温度下进行加热处理。

加热处理时所用的氛围气可选自氮气、氩气和氦气等惰性气体。最好利用常规方法除去其中包含的微量的杂质,特别是氧和水分。惰性气体可导入常用的加热处理装置中,也可将气体和惰性气体充满加热处理装置。在同样条件下,装置内可处于减压状态也可处于加压状态,也可在加热处理过程中改变前述压力。在减压状态下,必须对聚酯嵌段共聚物(P)或聚酯嵌段共聚体组合物(Q)中的各种添加剂的挥发加以注意。最好在氧浓度在 1 容积%以下、水蒸气浓

度在 1 容积%以下的氮氛围气下，将压力保持在 1 托~常压范围内进行加热处理。加热处理的时间由聚酯嵌段共聚体组合物(R)所要求的树脂特性决定。通常，较好为 1~3,000 分钟，如果处理时间不足，则本发明效果不明显，如果过长，则聚酯嵌段共聚体组合物(R)的生产性下降。

本发明的另一实施状态是，在将温度调整到前述加热处理温度前，在低于组合物(R)的熔点、且低于 150℃的温度下，对聚酯嵌段共聚物(P)和环氧化合物(C)熔融混合而获得的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)进行预热处理。通过该预热处理，能够缓解加热处理初期的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)的分解反应，使熔融粘度增加等本发明的效果更明显。这种情况下除温度以外的条件都和前述加热处理条件相同，但装置最好不密封。此外，还可在空气氛围气下进行。预热处理温度如果高于 150℃，则前述预热处理效果不明显，和仅进行了加热处理的效果相差无几，更好的预热处理温度是在 120℃以下。

进行上述加热处理和预热处理的装置只要实际上能够确保聚酯嵌段共聚体组合物(Q)在规定温度范围内的规定反应时间、规定氛围气和压力即可，对其无特别限定。间歇式和连续操作的装置可由提供惰性气体的装置、保持减压状态的装置、从排出的气体中除去杂质的装置，再次提供除去了杂质的惰性气体的装置等组合而成。较好的装置包括锥型掺混机和斗式干燥器等。

对聚酯嵌段共聚体组合物(Q)进行一定程度的加热处理，就可获得本发明的具有某种特性的聚酯嵌段共聚体组合物(R)。

对聚酯嵌段共聚体组合物(R)所要求的特性之一是酸值。酸值是指用氢氧化钾等碱性物质中和溶解在溶剂中的树脂中包含的酸组分而求得的价值，即中和 1g 树脂所需要的氢氧化钾的 mg 数(mgKOH/g)。本发明的组合物(R)的酸值较好是在 0.5mgKOH/g 以下，更好是在 0.2mgKOH/g 以下，最好是在 0.1mgKOH/g 以下。酸值如果高于 0.5mgKOH/g，则耐水解性劣化，本发明效果不明显。本发明中，通过在更低的加热处理温度下进行热分解，缓解着色，添加更少的环氧化合物(C)，就可实现上述物性。另外，通过添加环氧化合物(C)能够抑制熔点下降和结晶性下降。

#### 熔融粘度稳定性

对聚酯嵌段共聚体组合物(R)所要求的另一特性是熔融粘度稳定性。在所用环氧化合物(C)以未反应状态大量残存时，再次熔融以确认粘度的变化。

熔融粘度稳定性用  $MI(T, P, t+10) / (MI(T, P, t))$  表示。上式中，熔点指

数(MI(T, P, t))值是根据 JIS K7210 记载的方法, 由加热温度(T)、负载(P)和加热时间(t)测得的值。这里的 T 为高于该组合物(R)熔点 5°C 以上的温度, 也是 JIS K7210 的表 1 记载的试验温度内的最低温度。P 是为使 MI 值在 1~30g/10min. 范围内而选择的值。MI(T, P, t+10)是在上述 T、P 条件下加热时间为 t+10 分钟时的值。

本发明 III 获得的组合物(R)的熔融粘度稳定性为 0.5~2.0, 更好是 0.75~1.50, 最好是接近 1。利用本发明的方法, 在更低的温度下进行加热处理, 能够极力抑制热分解和着色, 同时使残存的环氧化合物(C)充分反应, 其结果是, 成型加工时的粘度变化减小。

如前所述制得的本发明 III 的聚酯嵌段共聚体组合物(R)和仅通过熔融混合而获得的传统树脂组合物相比, 其色相得到了明显的改观。这是因为利用本发明 III 的制备方法, 在为获得前述 2 个特性而以熔融状态进行的处理能够在短时间内完成。

由本发明 III 制得的聚酯嵌段共聚体组合物(R)和利用传统方法, 即仅通过熔融混合而获得的组合物(R)相比, 其熔点下降很少。组合物(R)的熔点( $T_m(R)$ )最好比作为原料的聚酯嵌段共聚物(P)的熔点低 10°C 以下, 即,  $T_m(P) - 10^\circ\text{C} \leq T_m(R)$ 。

更好是低 5°C 以下, 最好是低 3°C 以下。

因此, 由本发明 III 获得的聚酯嵌段共聚体组合物(R)和利用传统方法获得的组合物(R), 即仅通过熔融混合而获得的组合物(R)相比, 其耐热性、耐水解性、色相、熔融粘度的增加、熔融粘度稳定性都有所提高。

以下, 对本发明 IV 进行详细说明。

本发明 IV 涉及聚酯嵌段共聚体组合物, 在 100 重量份由结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应而获得的聚酯嵌段共聚物(P1)中加入 0.5 重量份~5.0 重量份具有 1 个官能团以上的环氧化合物(C)、0.01~3.0 重量份金属配位剂(G), 然后加热混合就可制得。

首先, 对用于本发明 IV 的聚酯嵌段共聚物(P1)的制备的原料进行说明。

结晶性芳香族聚酯(A1)

本发明 IV 所用的结晶性芳香族聚酯(A1)和本发明 III 所述相同。

本发明 IV 所用的结晶性芳香族聚酯(A1)最好是具有高聚合度、熔点在 160°C 以上、数均分子量在 5,000 以上的聚酯。

从结晶性、耐热性或原料成本考虑，结晶性芳香族聚酯(A1)的构成组分中最好包含合计在 60 摩尔%以上的对苯二甲酸丁二醇酯及/或对苯二甲酸乙二醇酯单元。

#### 内酯类(B)

使结晶性芳香族聚酯(A1)进行内酯改性所用的内酯类(B)和本发明 I 所述相同。

以下，对本发明 IV 的聚酯嵌段共聚物(P1)进行说明。

#### 聚酯嵌段共聚物(P1)

在上述结晶性芳香族聚酯(A1)的末端基团使内酯类(B)进行开环加成反应就可获得本发明 IV 的聚酯嵌段共聚物(P1)。结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的共聚比例(A/B)以重量比计为 97/3~50/50，特别好为 90/10~55/45。内酯类(B)的比例如果过小，则无法显现聚酯嵌段共聚物的柔软性，不适合作为热敏元件使用，如果过大，则聚酯嵌段共聚物的耐热性下降。

根据需要，还可在上述结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)中加入催化剂，然后加热混合使它们反应。

芳香族聚酯(A)和内酯类(B)的反应方法在日本专利公报昭 48-4115 号、日本专利公报昭 52-49037 号、美国专利第 2623031 号、日本专利公报昭 60-4518 号、日本专利公报平 3-77826 号和日本专利公报昭 63-31491 号等有详细报道。

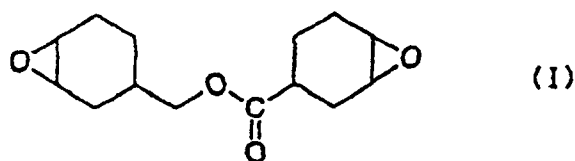
以下，对和聚酯嵌段共聚物(P1)反应的环氧化合物(C)进行说明。

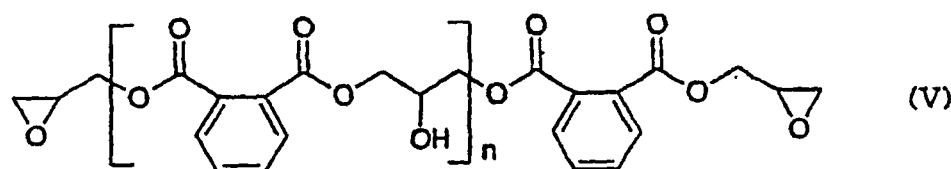
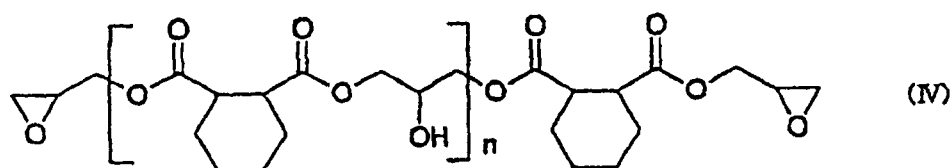
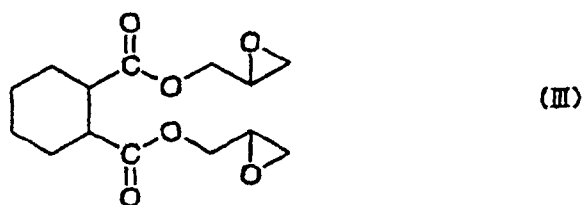
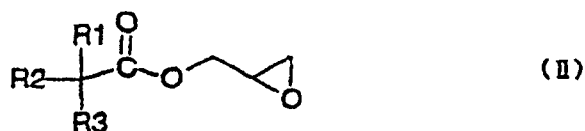
#### 环氧化合物(C)

本发明所用的环氧化合物(C)只要是在同一分子内具有 1 个以上环氧基的化合物即可，对其结构无特别限定。

但是，混合时，或考虑本组合物在成型加工时的热滞后，采用脂环式环氧化合物或缩水甘油酯型环氧化合物将好于缩水甘油醚型环氧化合物。

脂环式环氧化合物具体包括以下通式(I)~(IV)表示的化合物，但并不仅限于这些化合物。





式中，R1、R2 和 R3 为烷基，其中至少 1 个为甲基，它们的碳原子数合计为 8，n 表示 0~5。

上式 (II) 及 (III)~(V) 以外的缩水甘油酯型环氧化合物包括邻苯二甲酸的一及二缩水甘油酯，甲基四氢邻苯二甲酸的一及二缩水甘油酯，对苯二甲酸的一及二缩水甘油酯，偏苯三酸的一、二及三缩水甘油酯，二聚物酸的一及二缩水甘油酯等。

脂环式环氧化合物除了上述式 (I) 之外，还包括戴塞尔化学工业株式会社生产的セロキサイド 2081(3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯和ε-己内酯的二聚物的加成物)、セロキサイド 2083(相同的三聚物的加成物)、セロキサイド 2085(四聚物的加成物)、エポリード GT300、エポリード GT400(都是商品名，为四氢邻苯二甲酸酐和四氢苄醇的酯化反应而获得的化合物或其内酯改性物的环氧化产物)、二(3,4-环氧环己基)己二酸酯等。

缩水甘油醚型包括甲基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、聚乙二醇一苯基一缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚和二甘醇二缩水甘油醚等。

本发明中，可单独使用上述环氧化合物，也可 2 种以上组合使用。

金属配位剂(G)

本发明 IV 中，混入聚酯嵌段共聚体组合物中的金属配位剂(G)包括草酸衍

生物、水杨酸衍生物、酰肼衍生物或它们的混合物。

金属配位剂(G)只要能够和从与聚酯嵌段共聚体组合物接触的铜及铜合金等金属析出的金属离子形成金属配合物,以防止氧化劣化即可,对其无特别限定。

上述草酸衍生物包括草酸衍生物包括草酰二亚苯基肼、N,N'-二{2-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基]乙基}草酰胺等。水杨酸衍生物包括3-(N-水杨酰)氨基-1,2,4-三唑、癸二酸二水杨酰肼等。酰肼衍生物包括N,N'-二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]肼、间苯二甲酸二(2-苯氧基丙酰基)酰肼等。

#### 聚酯嵌段共聚体组合物(Q)

本发明IV的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)中的环氧化合物(C)的配比量是,对应于100重量份该聚酯嵌段共聚物(P1),为0.5~5重量份,较好为1.0~4.0重量份。

配比量如果少于0.5重量份,则所得组合物(Q)的普通耐热性和耐水性较差,如果和PVC接触,则从PVC脱离的盐酸会造成组合物(Q)耐热老化性能的明显下降。如果配比量超过5.0重量份,则未反应的环氧化合物会对组合物(Q)的成型加工性产生不良影响,使生产出来的成型品的表面状态趋向粗糙。

对应于100重量份聚酯嵌段共聚物(P1),金属配合物(G)的配比量必须为0.01重量份~3.0重量份,更好为0.1重量份~1.5重量份。

如果配比量不足0.01重量份,则组合物(Q)和金属接触后,不能够获得令人满意的耐热性。如果配比量超过3.0重量份,则成本过高,组合物(Q)和金属接触时,可能出现混合时的分散不良,而且会使耐热性下降。

本发明IV的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)中也可添加本发明III所述的稳定剂。

由于这些稳定剂能够防止组合物(Q)的氧化,并对热稳定性产生一定作用,所以,通常添加在作为原料使用的结晶性芳香族聚酯(P1)中。

此外,根据不同用途,还可适当添加颜料和耐候稳定剂等添加剂。

加热混合上述配合物就可获得组合物(Q)。上述加热混合反应采用常规的树脂熔融混合的方法进行,此时,可以不添加催化剂,也可使用催化剂。

可采用的催化剂为所有能够用于环氧化合物的反应的催化剂,例如,胺类、磷化合物、碳原子数在10以上的一羧酸或二羧酸的元素周期表中Ia或IIa

族金属盐类等化合物，它们可单独使用，也可2种以上并用。

加热混合温度最好在高于聚酯嵌段共聚物结晶的熔点温度  $5^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$  的范围内。

混合时间为30秒钟~60分钟左右，可根据混合方式和温度作适当选择。

本发明IV中混入的金属配位剂(G)或上述稳定剂和添加剂的混合可与环氧化合物(C)的混合同时进行，也可分别进行。

与本发明IV的该组合物(Q)接触的金属只要使其析出的金属离子和草酸衍生物、水杨酸衍生物或酰肼衍生物等金属配位剂(G)形成金属配合物，防止氧化劣化即可，对其无特别限定，例如，铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、锡、铅或以它们为主的合金，其中效果特别明显的是铜及铜合金。

本发明IV的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)在和金属及PVC接触下显现出良好的耐热性。因此，适合作为与电毛毯及电热毯的供热线中由铜或铜合金形成的短路线或放热线及保护被覆层的PVC直接接触的层状热敏元件使用。

以下，对本发明V进行详细说明。

在使结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应获得聚酯嵌段共聚物时，对应于100摩尔%的结晶性芳香族聚酯(A1)，添加0.1~100摩尔%具有3个以上选自羧基(i)、羟基(ii)及/或它们的酯形成性基团(iii)的基团(1种以上)的多官能团化合物(D)，然后在100重量份反应获得的聚酯嵌段共聚物(P3)中添加0.5~5.0重量份(至少包含0.2重量份具有2个以上官能团的环氧化合物)具有1个以上环氧基的环氧化合物(C)及0~2.0重量份碳二亚胺化合物(E)，加热混合就可获得本发明V的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)。

首先，对用于本发明V的聚酯嵌段共聚物(P3)的制备的原料进行说明。

#### 结晶性芳香族聚酯(A1)

本发明V所用的结晶性芳香族聚酯(A1)和本发明IV所述相同。

从结晶性、耐热性或原料成本考虑，结晶性芳香族聚酯(A1)的构成组分中最好包含合计在50重量%以上的对苯二甲酸丁二醇酯及/或对苯二甲酸乙二醇酯单元。

#### 内酯类(B)

使结晶性芳香族聚酯(A1)进行内酯改性所用的内酯类(B)和本发明IV所述相同。

结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的共聚比例(A/B)以重量比计为

97/3~50/50, 特别好为 90/10~55/45。根据需要, 还可在上述结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)中加入催化剂, 然后加热混合使它们反应。

#### 多官能团化合物(D)

本发明 V 所用的多官能团化合物(D)只要是分子中合计具有 3 个以上选自羧基(i)、羟基(ii)及/或它们的酯形成性基团(iii)的基团(1 种或 2 种以上)的脂肪族及/芳香族化合物即可, 对其无特别限定。上述酯形成性基团(iii)是指羧基(i)的酯化合物、酰氯、酸酐及羟基(ii)的酯化合物等能够和结晶性芳香族聚酯(A1)及/或内酯类(B)进行酯交换反应、缩合反应和加成反应的羧基、羟基的衍生物。

多官能团化合物(D)的较好例子包括丁烷四羧酸等脂肪族多羧酸、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷(以下简称为为 TMP)、季戊四醇等脂肪族多元醇、均苯三甲酸、偏苯三酸、1, 2, 3-苯三羧酸、均苯四甲酸、1, 4, 5, 8-萘四羧酸等芳香族多羧酸、1, 3, 5-三羟基苯等芳香族多元醇、4-羟基间苯二甲酸、3-羟基间苯二甲酸、2, 3-二羟基苯甲酸、2, 4-二羟基苯甲酸、2, 5-二羟基苯甲酸、2, 6-二羟基苯甲酸、3, 4-二羟基苯甲酸、2, 4-二羟基苯基乙酸等芳香族羟基羧酸、具有由它们的酯形成性衍生物衍生出的结构单元的化合物。

以下, 对本发明 V 的聚酯嵌段共聚物(P3)进行说明。

#### 聚酯嵌段共聚物(P3)

使前述结晶性芳香族聚酯(A1)、多官能团化合物(D)和内酯类(B)反应就可制得本发明 V 的聚酯嵌段共聚物(P3)。

上述结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的比例(A/B)以重量比计一般为 97/3~50/50, 特别好为 90/10~55/45。

内酯类(B)的比例如果过少, 则不能够显现聚酯嵌段共聚体组合物 Q 的柔软性, 如果过大, 则耐热性下降。

多官能团化合物(D)的添加量对应于 100 摩尔%结晶性芳香族聚酯(A1), 一般为 0.1~100 摩尔%, 较好为 2~20 摩尔%。

多官能团化合物的添加量如果少于 0.1 摩尔%, 则熔融粘度对拉伸速度的依赖性不够充分, 在吹塑成型时不能够获得厚度均一的成型物, 如果超过 100 摩尔%, 则酯交换反应会使熔点显著下降, 只能够获得与聚酯嵌段共聚物(P3)本身同等或更差的耐热性。

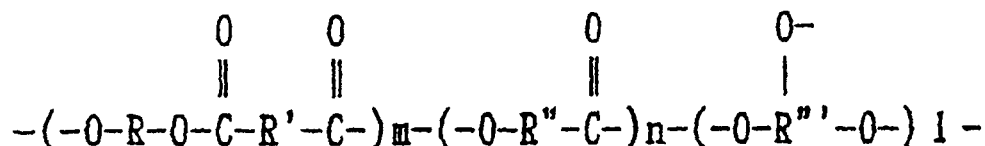
反应温度一般为 180~270℃, 较好为 230~250℃。

对反应压力无特别限定，可在常压下进行。

反应时间一般为 0.5~180 分钟，较好为 5~60 分钟。

对原料的装入顺序和反应顺序都无特别限定。

上述反应获得的聚酯嵌段共聚物 (P3) 的结构的一个例子如下所示。



上述结构式中，R 表示二醇组分，R' 表示二羧酸组分，R'' 表示内酯组分，R''' 表示多官能团化合物组分，m 表示芳香族聚酯的结构单元数 50~95，n 表示内酯的结构单元数 5~50，l 表示多官能团化合物的结构单元数，l 的平均值为 0.001~1，根据各个化合物而有更大的幅度。

本发明的聚酯嵌段共聚物 (P3) 的数均分子量为 30,000~100,000，熔点为 160~250℃，MI 为 0.1~20g/10min(230℃, 2.16kgf)。

以下对和聚酯嵌段共聚物 (P3) 反应的环氧化合物 (C) 进行说明。

环氧化合物 (C)

本发明 V 所用的环氧化合物 (C) 和本发明 IV 的环氧化合物 (C) 相同。

本发明 V 的聚酯嵌段共聚体组合物 (Q) 中的环氧化合物 (C) 的配比量是，对应于 100 重量份该聚酯嵌段共聚物 (P3)，为 0.5~5.0 重量份，较好为 1.0~4.0 重量份。配比量如果少于 0.5 重量份，则所得组合物 (Q) 的普通耐热性和耐水性较差，且耐热老化性能明显下降。如果配比量超过 5.0 重量份，则未反应的环氧化合物会对组合物 (Q) 的成型加工性产生不良影响，使生产出来的成型品的表面状态趋向粗糙。

基于同样的理由，具有 2 个以上官能团的环氧化合物对应于 100 重量份聚酯嵌段共聚物 (P3) 的配比量，必须至少为 0.2 重量份。

碳二亚胺化合物 (E)

本发明 V 中，根据需要还可在聚酯嵌段共聚体组合物 (Q) 中混入碳二亚胺化合物 (E)。

碳二亚胺化合物包括住友バイエルウレタン株式会社生产的 Stabaxol 1 (2,6-二异丙基苯基二异氰酸酯的二聚物) 等。

碳二亚胺化合物的配比量对应于 100 重量份聚酯嵌段共聚物 (P3)，较好为 0~2.0 重量份，更好为 0.2~1.0 重量份。如果不添加碳二亚胺化合物，则有

时会发现环氧化合物在反应过程中熔融粘度多少有些下降, 由于和 TMP 量相加后使熔融粘度对拉伸速度的依赖性不够充分, 所以, 会形成不适合吹塑成型的聚酯嵌段共聚体组合物。如果配比量在 2.0 重量份以上, 则不仅着色严重, 而且导致聚酯嵌段共聚物的结晶性和耐热性下降。

#### 聚酯嵌段共聚体组合物(Q)

使聚酯嵌段共聚物(P3)和环氧化合物(C)及根据需要添加的碳二亚胺化合物(E)加热混合就可获得本发明 V 的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)。

上述加热和混合只要采用通常的树脂的熔融混合方法即可, 可在无催化剂状态下进行, 也可使用催化剂。

用于环氧化合物的反应的催化剂和本发明 IV 所用催化剂相同。

此外, 熔融混合温度较好是在高于该聚酯嵌段共聚物(P3)的结晶熔点  $5^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$  的范围内, 混合时间为 30 秒钟 $\sim$ 60 分钟, 可根据混合方式和温度作适当选择。

根据需要添加的碳二亚胺化合物(E)的反应所用的催化剂可采用一般常用的催化剂, 催化剂可根据需要使用。

本发明 V 的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)中也可添加本发明 III 所述的稳定剂。

由于这些稳定剂能够防止组合物(Q)的氧化, 并对热稳定性产生一定作用, 所以, 通常添加在作为原料使用的结晶性芳香族聚酯(P3)中。

此外, 根据不同用途, 还可适当添加颜料和耐候稳定剂等添加剂。

本发明 V 中混入的上述稳定剂和添加剂的混合可与上述环氧化合物(C)和碳二亚胺化合物(E)的混合同时进行, 也可分别进行。

加热混合获得的本发明 V 的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)的数均分子量为 50,000 $\sim$ 250,000, 其熔点为  $160 \sim 250^{\circ}\text{C}$ , MI 为 0.1 $\sim$ 20g/10min, 形变固化性在 0.1 以上。

形变固化性是指以拉伸粘度测定值为  $\eta_{\text{L}}$ , 此时的偏斜度为  $\varepsilon$ , 剪切粘度测定值为  $\eta^*$ 时, 以  $\varepsilon$  和  $\ln(\eta_{\text{L}}/3\eta^*)$  为轴制得的图中的直线的倾斜度。

此外, 所得组合物中还可残存混合时未起到增粘作用的未反应的环氧化合物。同样, 根据需要添加的碳二亚胺化合物(E)的未反应物也有残存, 其量可由气相色谱法测得。

以下, 对本发明 VI 进行详细说明。

在使结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应获得聚酯嵌段共聚物时,对应于100摩尔%的结晶性芳香族聚酯(A1),添加0.1~200摩尔%具有3个以上选自羧基(i)、羟基(ii)及/或它们的酯形成性基团(iii)的基团(1种以上)的多官能团化合物(D),然后在100重量份反应获得的聚酯嵌段共聚物(P3)中添加0.1~5.0重量份具有1个以上环氧基的环氧化合物(C)及0~2.0重量份碳二亚胺化合物(E),加热混合就可获得本发明VI的聚酯嵌段共聚体组合物。

首先,对用于本发明VI的聚酯嵌段共聚物(P3)的制备的原料进行说明。

#### 结晶性芳香族聚酯(A1)

本发明VI所用的结晶性芳香族聚酯(A1)和本发明IV的结晶性芳香族聚酯(A1)的结构相同,但最好是形成高聚合度时的熔点在160℃以上的聚酯。此外,成型用材料的数均分子量最好在5,000以上。

从结晶性、耐热性或原料成本考虑,以上所示结晶性芳香族聚酯(A1)的构成组分中最好包含合计在60重量%以上的对苯二甲酸丁二醇酯及/或对苯二甲酸乙二醇酯单元。

#### 内酯类(B)

使结晶性芳香族聚酯(A1)进行内酯改性所用的内酯类(B)和本发明IV所用相同。

上述结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的共聚比例和本发明V的相同。

#### 多官能团化合物(D)

本发明VI所用的多官能团化合物(D)和本发明V的多官能团化合物(D)相同。

多官能团化合物(D)的添加量是,对应于100摩尔%结晶性芳香族聚酯(A1)为0.1~200摩尔%,较好为0.1~150摩尔%。

多官能团化合物(D)的至少1种具有羧基(i)或其酯形成性基团时,对应于100摩尔%结晶性芳香族聚酯(A1),其添加量较好为0.1~200摩尔%,更好为50~150摩尔%。这种情况下,如果多官能团化合物的添加量少于0.1摩尔%,则形变固化性不够充分,在吹塑成型时不能够获得厚度均一的成型物,如果超过200摩尔%,则酯交换反应会使熔点显著下降,只能够获得与聚酯嵌段共聚物本身同等或更差的耐热性。

多官能团化合物(D)中不具有羧基(i)或其酯形成性基团时,多官能团化合物(D)的添加量对应于100摩尔%结晶性芳香族聚酯(A1),较好为0.1~150摩

尔%，更好为 50~120 摩尔%。这种情况下，如果多官能团化合物 (D) 的添加量少于 0.1 摩尔%，则形变固化性不够充分，在吹塑成型时不能够获得厚度均一的成型物，如果超过 150 摩尔%，则酯交换反应会使熔点显著下降，只能够获得与聚酯嵌段共聚物本身同等或更差的耐热性。形变固化性是指熔融粘度随拉伸速度加快而增加的性质。因此，如果形变固化性较大，则吹塑成型时在拉伸后粘度将会增加，所以不要过分拉伸，如果未进行拉伸，则粘度较小，拉伸后能够获得均一厚度。相反，如果形变固化性不够理想，则吹塑成型时不能够显现前述效果，很难获得均一的成型物。

以下，对本发明 VI 的聚酯嵌段共聚物 (P3) 进行说明。

#### 聚酯嵌段共聚物 (P3)

使前述结晶性芳香族聚酯 (A1)、多官能团化合物 (D) 和内酯类 (B) 反应就可制得本发明 VI 中的聚酯嵌段共聚物 (P3)。

结晶性芳香族聚酯 (A1) 和内酯类 (B) 的比例及反应条件和本发明 V 的情况相同。

以下对和聚酯嵌段共聚物 (P3) 反应的环氧化合物 (C) 进行说明。

#### 环氧化合物 (C)

本发明 VI 所用的环氧化合物 (C) 和本发明 IV 的环氧化合物 (C) 相同。

本发明 VI 的聚酯嵌段共聚体组合物 (Q) 中的环氧化合物 (C) 的配比量是，对应于 100 重量份该聚酯嵌段共聚物 (P3)，为 0.1~5.0 重量份，较好为 0.25~3.0 重量份。配比量如果少于 0.1 重量份，则所得组合物 (Q) 的普通耐热性和耐水性较差，且耐热老化性能明显下降。如果配比量超过 5.0 重量份，则未反应的环氧化合物会对组合物 (Q) 的成型加工性产生不良影响，使生产出来的成型品的表面状态趋向粗糙。

#### 碳二亚胺化合物 (E)

根据需要，可在本发明 VI 的聚酯嵌段共聚体组合物 (Q) 中，以同样的重量比混入和本发明 V 同样的碳二亚胺化合物 (E)。

#### 聚酯嵌段共聚体组合物 (Q)

使聚酯嵌段共聚物 (P3) 和环氧化合物 (C) 及根据需要添加的碳二亚胺化合物 (E) 加热混合就可获得本发明 VI 的聚酯嵌段共聚体组合物 (Q)。

上述加热和混合只要采用通常的树脂的熔融混合方法即可，可在无催化剂状态下进行，也可使用催化剂。

用于环氧化合物的反应的催化剂和本发明 IV 所用催化剂相同。

本发明 VI 获得的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)中也可添加本发明 III 所述的稳定剂。

此外, 根据不同用途, 还可适当添加颜料和耐候稳定剂等添加剂。

上述稳定剂和添加剂的混合可与上述环氧化合物(C)或碳二亚胺化合物(E)的混合同时进行, 也可分别进行。

本发明 VI 的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)的数均分子量为 40,000~110,000, 其熔点为 180~230℃, MI 为 0.1~10g/10min, 且具有较大的形变固化性。

其结果是, 不仅在吹塑成型时能够获得厚度均一的成型品, 而且, 在成型时极少发生形状的变化。此外, 由该组合物形成的成型品不仅具备聚酯嵌段共聚物本身的特性, 还具备非常好的耐热性, 即使长时间在高温下使用, 也不会发生热劣化, 因此是 1 种具备极好物性的成型品。

以下, 对本发明 VII 进行详细说明。

在使结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应获得聚酯嵌段共聚物时, 对应于 100 摩尔%的结晶性芳香族聚酯(A1), 添加 0.1~200 摩尔%至少 1 种分子中具有 3 个以上选自羧基(i)、羟基(ii)及/或它们的酯形成性基团(iii)的基团的多官能团化合物(D), 然后在 100 重量份反应获得的聚酯嵌段共聚物(P3)中添加 0.1~5.0 重量份具有至少 1 个以上环氧基的环氧化合物(C), 熔融混合获得的聚酯嵌段共聚体组合物(Q), 最后在固相状态下对组合物(Q)进行加热处理就可获得本发明 VII 的聚酯嵌段共聚体组合物(R)。

本发明的聚酯嵌段共聚物(P)由结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)反应而得。

#### 结晶性芳香族聚酯(A1)

本发明所用结晶性芳香族聚酯(A1)是主要带有酯键的聚合物, 其分子末端的至少一部分具有羟基, 和本发明 VI 所用相同。

#### 内酯类(B)

本发明 VII 所用内酯类(B)和本发明 VI 相同。

上述结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的共聚比例以重量比计为 97/3~50/50, 特别好为 90/10~55/45。根据需要, 还可在上述结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)中加入催化剂, 然后加热混合使它们反应。内酯类(B)的比例如果

过小，则聚酯嵌段共聚物(P)的柔软性无法显现，如果过大，则聚酯嵌段共聚物(P)和所得聚酯嵌段共聚体组合物(R)的耐热性会下降。

#### 多官能团化合物(D)

本发明 VII 所用的多官能团化合物(D)和本发明 VI 相同。

多官能团化合物(D)的添加量是，对应于 100 摩尔%结晶性芳香族聚酯(A1)为 0.1~200 摩尔%，较好为 0.1~150 摩尔%。

多官能团化合物(D)中如果不具有羧基或其酯形成性基团，则对应于 100 摩尔%结晶性芳香族聚酯(A1)，其添加量较好为 0.1~150 摩尔%，更好为 50~120 摩尔%。这种情况下，如果多官能团化合物的添加量少于 0.1 摩尔%，则形变固化性不够充分，在吹塑成型时不能够获得厚度均一的成型物，如果超过 150 摩尔%，则酯交换反应会使熔点显著下降，只能够获得与聚酯嵌段共聚物本身同等或更差的耐热性。

多官能团化合物(D)中如果具有羧基或其酯形成性基团中的至少 1 个，则对应于 100 摩尔%结晶性芳香族聚酯(A1)，其添加量较好为 0.1~200 摩尔%，更好为 50~150 摩尔%。这种情况下，如果多官能团化合物的添加量少于 0.1 摩尔%，则形变固化性不够充分，在吹塑成型时不能够获得厚度均一的成型物，如果超过 200 摩尔%，则酯交换反应会使熔点显著下降，只能够获得与聚酯嵌段共聚物本身同等或更差的耐热性。

以下，对本发明的聚酯嵌段共聚物(P)进行说明。

#### 聚酯嵌段共聚物(P)

使上述末端具有羟基的结晶性芳香族聚酯(A1)和多官能团化合物(D)及内酯类(B)反应就可制得本发明的聚酯嵌段共聚物(P)。

反应温度一般为 180~270℃，较好为 230~250℃。

对反应压力无特别限定，可在常压下进行。

反应时间一般为 0.5~600 分钟，较好为 5~120 分钟。

对原料的装入顺序和反应顺序都无特别限定。

本发明的聚酯嵌段共聚物(P)的数均分子量为 20,000~100,000，熔点为 160~250℃，MFR 为 0.1~50g/10min(230℃, 2.16kgf)。

和聚酯嵌段共聚物(P)反应的环氧化合物(C)与本发明 VI 所用相同。

环氧化合物(C)的配比量是，对应于 100 重量份该聚酯嵌段共聚物(P)，为 0.1~5.0 重量份，较好为 0.25~3.0 重量份。配比量如果少于 0.1 重量份，则

所得组合物(R)的普通耐热性和耐水性较差,且耐热老化性能明显下降。如果配比量超过 5.0 重量份,则未反应的环氧化合物会对成型加工性产生不良影响,使生产出来的成型品的表面状态趋向粗糙。

#### 聚酯嵌段共聚体组合物(Q)

对聚酯嵌段共聚物(P)和环氧化合物(C)的混合物进行加热和混合就可制得聚酯嵌段共聚体组合物(Q)。

环氧化合物(C)和聚酯嵌段共聚物(P)的混合采用常规熔融混合的方法,对其混合方法无任何限定,只要能够均一混合,可采用任何方法。

环氧化合物的熔融混合温度较好是在高于聚酯嵌段共聚物软化温度 $3^{\circ}\text{C}$ 左右~高于软化温度 $60^{\circ}\text{C}$ 的范围内,更好是在高于软化温度 $5^{\circ}\text{C}$ 左右~高于软化温度 $40^{\circ}\text{C}$ 左右的范围内。混合温度过高时会促进热分解反应,导致耐热性和耐水解性及色相的劣化。混合温度过低时,环氧化合物(C)的分散状态劣化。熔融混合时间设定为10秒~10分钟左右,更好为30秒~5分钟左右。和传统方法相比,即和仅采用了熔融混合的方法相比,本发明能够在更低温度下进行处理,能够减少组分的挥发,以改善作业环境。

#### 聚酯嵌段共聚体组合物(R)

为获得聚酯嵌段共聚体组合物(R),在固相状态下对以上获得的聚酯嵌段共聚体组合物(Q)进行加热处理的条件如下所述。

在固相状态下加热的条件是,在惰性气体氛围气中,加热温度( $T_a$ )在低于聚酯嵌段共聚体组合物(R)的固相熔点温度~高于玻璃化温度的温度范围内,且高于 $120^{\circ}\text{C}$ ,即, $T_g < T_a < T_m(R)$ 且 $120^{\circ}\text{C} < T_a$ 。

环氧化合物(C)中包含至少1种具有2个官能团的环氧化合物时,固相状态下的加热温度( $T_a$ )比聚合物固相熔点低 $100\sim 5^{\circ}\text{C}$ 以上,且高于 $150^{\circ}\text{C}$ ,即, $T_m(R)-100^{\circ}\text{C} \leq T_a \leq T_m(R)-5^{\circ}\text{C}$ 且 $150^{\circ}\text{C} \leq T_a$ 。

固相状态下的加热处理分以下2个阶段进行。

(1)在低于聚合物固相熔点温度~高于玻璃化温度的温度范围内,且低于 $150^{\circ}\text{C}$ ,且低于 $T_a$ 的温度( $T_b$ )下预热后;(2)在低于聚合物固相熔点的温度~高于玻璃化温度的温度范围内,且高于 $120^{\circ}\text{C}$ 的温度( $T_a$ )下进行加热,即,预热温度 $T_b$ 满足 $T_g < T_b < T_m(R)$ 、 $T_b < 150^{\circ}\text{C}$ 、 $T_b \leq T_a$ ,加热温度 $T_a$ 满足 $T_g < T_a < T_m(R)$ 、 $120^{\circ}\text{C} < T_a$ 。

这种情况下,可使用催化剂,也可不采用催化剂。可采用的催化剂为所有

能够用于环氧化合物的反应的催化剂，例如，胺类、磷化合物、碳原子数在 10 以上的一羧酸或二羧酸的元素周期表中 Ia 或 IIa 族金属盐类等化合物，它们可单独使用，也可 2 种以上并用。这些催化剂可与环氧化合物同样添加，也可在环氧化合物以熔融状态分散到聚酯嵌段共聚物中后再添加，也可相反地先分散催化剂。

本发明的聚酯嵌段共聚体组合物(R)的酸值在 0.5mgKOH/g 以下。其熔点  $T_m(R)$  低于环氧化合物添加前的聚酯嵌段共聚物(P)的熔点  $T_m(P)$  5°C 以下，即， $T_m(R) \geq T_m(P) - 5^\circ\text{C}$ 。

聚酯嵌段共聚体组合物的 MI 值试验温度高于该组合物的熔点 5°C 以上、即 JIS K7210 记载的试验温度范围内的最低温度，从试验负载在使 MI 值可在 1~30g/10 分钟范围内选择的试验条件下测得的 MI 值(MI-A)，以及与 MI-A 值的测定温度相同时、在 MI-A 值的测定开始后再加热 10 分钟后和(MI-A)测定时的同样的试验温度及试验负载下的 MI 值(MI-B)求得的熔融粘度稳定性值  $((MI-B)/(MI-A))$  为 0.5~2.0。

聚酯嵌段共聚体组合物(R)的数均分子量为 40,000~200,000，其熔点为 150~280°C，MI 为 0.01~5，形变固化性为 0.1~2.4。形变固化性是指以拉伸粘度测定值为  $\eta_s$ ，此时的偏斜度为  $\epsilon$ ，剪切粘度测定值为  $\eta^*$  时，以  $\epsilon$  和  $\ln(\eta_s/3\eta^*)$  为轴制得的图中的直线的倾斜度。

上述聚酯嵌段共聚体组合物(R)中还可添加位阻酚系、亚磷酸酯或有机复合磷酸盐和碳二亚胺等稳定剂。这些稳定剂能够防止聚酯嵌段共聚体组合物的氧化，并能维持良好的热稳定性，所以，一般添加在聚酯系树脂中。而且，根据不同用途，还可适当添加颜料和耐候稳定剂等添加剂。

本发明中混入的上述稳定剂和添加剂的混合可与前述环氧化合物的混合同时进行，也可分别进行。

本发明获得的聚酯嵌段共聚体组合物(R)的形变固化性较大，除了能够在吹塑成型时制得厚度均一的成型品之外，而且，由于熔融粘度的热滞后导致的变化率较小，所以树脂能够被再利用。此外，由于在固相状态下通过加热和环氧化合物(C)反应，所以，和以熔融状态进行反应的情况相比，除了色相得到改善之外，熔融粘度也得到很大提高，能够通过吹塑成型获得大型成型物。此外，具备在成型时极少发生形变的特征。另外，由该组合物(R)形成的成型品不仅具备聚酯嵌段共聚物本身的特性，还具备非常好的耐热性，即使长时间在

高温下使用，也不会发生热劣化，因此是1种具备极好物性的成型品。

### 实施例

以下，通过实施例对本发明进行具体说明，但本发明并不仅限于此。此外，实施例中的“份”表示“重量份”。

根据以下要求，分别测定酸值、未反应内酯量、树脂中的聚己内酯含量、MI值、熔融粘度稳定性、拉伸强度、热性质(熔点、熔融峰温度、熔融开始温度)、色相、耐水解性、耐热稳定性。

#### 未反应内酯量：

用岛津生产的GC-14A和内径3.2mm、长2.1m的玻璃柱，在柱中填入PEG20M(固定层液体)10%/ユニポートHPS(载体)。正确称量1g试样和作为内标物的0.05g二苯醚，将它们溶于(六氟异丙醇)中。然后，在180℃的温度下，以氮气为载气进行测定，用内标法对所得结果进行计算，求得未反应内酯量(重量%)。

#### 聚酯嵌段共聚物(P1)中的聚己内酯含量：

在减压状态下从聚酯嵌段共聚物(P1)除去未反应内酯后，将所得聚合物溶于含有少量四甲基硅烷的HFIP/CDCl<sub>3</sub>(重氯仿)=9/1溶剂中，再利用质子NMR求得聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚己内酯的组分比。

本发明I的树脂，聚酯嵌段共聚物(P1)中的聚己内酯含量都在59.9/40.1~60.3/39.7的范围内。

#### MI值：

按照JIS K 7210的规定，以230℃的试样加热温度和2.160kgf的负载进行测定。

上述值也作为以下MI(T, P, t)中T:230℃、P:2.160kgf值使用。

#### 熔融粘度稳定性：

熔融粘度稳定性用 $MI(T, P, t+10)/MI(T, P, t)$ 表示。上述中，熔点指数(MI(T, P, t))根据JIS K7210记载的加热温度(T)、负载(P)和加热时间(t)求得。这里的T为高于该组合物(R)熔点5℃以上的温度，也是JIS K7210的表1记载的试验温度内的最低温度。P是为使MI值在1~30g/10min.范围内而选择的值。MI(T, P, t+10)是在上述T、P条件下加热时间为t+10分钟时的值。

以下实施例中，具体为 T 230℃，P 2.16kgf，t 是 JIS 规定的时间。

拉伸强度：

通过热压形成顶端厚度为 2mm 的平板，冲裁哑铃 3 号形试验片后，以每分钟 200mm 的速度拉伸，用断裂时的负载(kgf)除以初期截面积( $\text{cm}^2$ )所得值即为强度(kgf/ $\text{cm}^2$ )，发生断裂时试样的拉伸长度和试样的原长度之比即为拉伸度(%)。

熔点：

按照 JIS K 7121，利用差示扫描热量测定装置(DSC)测得熔融峰温度作为熔点。

色相：

用日本电色工业制色差计  $\Sigma-90$ ，求得黄色指数(YI)。

酸值：

在 100℃ 的温度下，对试样进行 20 小时的减压干燥后，称出 1.0g，在 160℃ 将其加热溶解于 50g 苯甲醇中。用水冷却后，添加 50g 氯仿混合，用酚酞作指示剂，用 1/10N KOH 乙醇溶液进行滴定。在 10~30 分钟的溶解时间内取 3 个点，根据这 3 个点进行外推，求得 0 分钟时的值，再减去另外测得的苯甲醇和氯仿混合溶液的酸值，所得值就是试样的酸值(mgKOH/g)。

耐水解性：

将通过热压形成的顶端厚度为 2mm 的平板放在 95℃ 的热水中浸泡 7 天，冲裁经过上述水解处理的平板的哑铃 3 号形试验片，以每分钟 200mm 的速度拉伸，用断裂时的负载(kgf)除以初期截面积( $\text{cm}^2$ )所得值即为强度(kgf/ $\text{cm}^2$ )，发生断裂时试样的拉伸长度和试样的原长度之比即为拉伸度(%)。在不进行水解处理的情况下，断裂时的拉伸度用 100% 表示。

耐热稳定性：

将通过热压形成的顶端厚度为 2mm 的平板放在温度调整为 160℃ 的吉尔恒温箱中，冲裁经过上述水解处理的平板的哑铃 3 号形试验片，以每分钟 200mm 的速度拉伸，用断裂时的负载(kgf)除以初期截面积( $\text{cm}^2$ )所得值即为强度(kgf/ $\text{cm}^2$ )，发生断裂时试样的拉伸长度和试样的原长度之比即为拉伸度(%)。在不进行水解处理的情况下，断裂时的拉伸度用 100% 表示。

形变固化性：

230℃ 时的形变速度一定时测得的拉伸粘度值为  $\eta_s$ ，此时的偏斜度为  $\epsilon$ ，

剪切粘度测定值为  $\eta^*$  时, 以  $\varepsilon$  和  $\ln(\eta./3\eta^*)$  为轴制得的图中的直线的倾斜度即为形变固化性。倾斜度在 1.0 以上时表示具有形变固化性(◎), 倾斜度不足 1.0 时表示略有形变固化性(O), 倾斜度为 0 时表示无形变固化性(X)。本发明 VII 中用数值表示。

降减性能:

采用东洋精机生产的キ、ピログラフ, 装上直径为 3mm、长为 10mm 的毛细管, 在 240°C 的温度下, 以 20mm/min 的挤压速度挤压, 计算股线拉伸 300mm 时所用时间对拉伸 60mm 时所用时间的倍数。在吹塑成型时该值最好在 3 以上。

所用原料摩尔比(A:D)

根据 GPC 测定, 由作为标准的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)换算求得最初聚酯(A)的数均分子量, 以此为基础确定(A)的配比摩尔数, 如果将(A)的配比摩尔数定为 100 摩尔%, 则多官能团化合物(D)的添加率摩尔%在 0.01~5.0 摩尔%的范围内。

GPC 的柱子采用昭和电工株式会社生产的 Shodex GPC HFIP-800P、HFIP-805P、HFIP-804P 和 HFIP-803P, 检测器采用岛津制作所生产的 RID-6A。所用洗脱液为六氟异丙醇, 柱温为 50°C, 流速为 1.0ml/min。

原料

结晶性芳香族聚酯:

采用分子末端具有羟基的聚苯二甲酸丁二醇酯(PBT)作为结晶性芳香族聚酯。

本发明 I 所用的 PBT(A1)是以对苯二甲酸及间苯二甲酸为酸组分, 1,4-丁二醇为醇组分组成的熔点约为 230°C 的市售聚苯二甲酸丁二醇酯, 其数均分子量为 39,000。

本发明 II 所用的 PBT(A1)是以对苯二甲酸及间苯二甲酸为酸组分, 1,4-丁二醇为醇组分组成的熔点约为 230°C 的市售聚苯二甲酸丁二醇酯, 其数均分子量为 35,000。

本发明 III 所用的 PBT(A1)是以对苯二甲酸及间苯二甲酸为酸组分, 1,4-丁二醇为醇组分组成的熔点约为 230°C 的市售聚苯二甲酸丁二醇酯, 其数均分子量为 31,000。

本发明 IV 所用的 PBT(A1)是以对苯二甲酸及间苯二甲酸为酸组分, 1,4-丁二醇为醇组分组成的熔点约为 205°C 的市售聚苯二甲酸丁二醇酯, 其数均分

子量为 35,000。

同样的 PBT(A2)，以对苯二甲酸及间苯二甲酸为酸组分，1,4-丁二醇为醇组分组成的熔点约为 185℃ 的市售聚苯二甲酸丁二醇酯，其数均分子量为 35,000。

本发明 V 所用的 PBT(A1) 是以对苯二甲酸及间苯二甲酸为酸组分，1,4-丁二醇为醇组分组成的熔点约为 230℃ 的市售聚苯二甲酸丁二醇酯，其分子末端具有羟基，数均分子量为 39,000。比较例 V-1 所用的 PBT(A1) 是以对苯二甲酸及间苯二甲酸为酸组分，1,4-丁二醇为醇组分组成的熔点约为 230℃ 的市售聚苯二甲酸丁二醇酯，其分子末端具有羟基，数均分子量为 35,000。

本发明 VI 及 VII 所用的 PBT(A1) 是以对苯二甲酸及间苯二甲酸为酸组分，1,4-丁二醇为醇组分组成的熔点约为 230℃ 的市售聚苯二甲酸丁二醇酯，其数均分子量为 39,000。

配合物的称略符号：

苯基缩水甘油醚(GPE)

カージュラ-E-10(缩水甘油型一环氧化合物)

双酚 F 二缩水甘油醚(BFDGE)

环己烷二羧酸二缩水甘油酯(CHDDG)

3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯(戴塞尔化学工业株式会社生产的セロキサイド 2021P)

三苯磷(TPP)

四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷(商品名：イルガノクス 1010)

聚酯嵌段共聚物合成用反应器：

合成聚酯嵌段共聚物的反应器是具有搅拌机、温度计、冷凝器、分馏用管线的容器。

混合用挤压机：

采用 32mm  $\phi$  双轴挤压机(简称为挤压机)。

调制试验片：

通过加压成型将聚酯嵌段共聚体组合物加工成 1mm 厚的片状物，冲裁该片状物进行加工，制得 JIS K 7133 的 2 号所示的厚度为 1mm 的拉伸试验片。

将该试验片放入温度设定为 140℃ 的炉子中，经过一段时间后再将其放入

25℃、50RH%的空调室内，历时24小时后，制得调制试验片。

以下，对本发明I涉及的实施例进行说明。

#### (实施例 I-1~I-3)

在140℃对60kg经过充分干燥的聚对苯二甲酸丁二醇酯加热，然后将其和加热至200℃的 $\epsilon$ -己内酯42.6kg、41.2kg和40.8kg分批装入间歇式槽型反应器中，在氮氛围气下于230℃边搅拌边使反应进行，在估计平均未反应的内酯浓度分别为2.53、1.19和0.79重量%时取出颗粒状树脂，测定未反应内酯量和酸值。在减压条件下，于120℃再次从颗粒状树脂中除去未反应内酯类，测定熔点和MI值，其结果如表I-1所示。

#### (比较例 I-1)

除了使用40.4kg的 $\epsilon$ -己内酯，并在平均未反应内酯浓度为0.40重量%时取出树脂之外，其他都和实施例I-1同样处理和分析，其结果也见表I-1。

#### (实施例 I-4~I-6)

在双轴挤压机上部安装漏斗和旋转式加料器，在其中装入和实施例I-1同样的经过充分干燥的聚对苯二甲酸丁二醇酯，保存在氮氛围气中。在双轴挤压机的中间安装注入 $\epsilon$ -己内酯所用的装置，通过另外装入了 $\epsilon$ -己内酯并保存在氮氛围气下的容器和漏斗连接。调整装置的运转条件使从挤压机吐出的混合液的温度为230℃。从双轴挤压机连续出来的树脂又被连续地提供给由捏和圆盘构成的双轴连续式捏合机(栗本铁工所制KRC)，仍调整装置运转条件使树脂温度达到230℃。

聚对苯二甲酸丁二醇酯和 $\epsilon$ -己内酯的装入重量比固定在对应用于60聚对苯二甲酸丁二醇酯，分别装入42.6、41.2、40.8 $\epsilon$ -己内酯。在估计吐出的树脂中的未反应内酯平均浓度分别为2.53、1.19和0.79重量%时取出颗粒状树脂，测定未反应内酯量和酸值。在减压条件下，于120℃再次从颗粒状树脂中除去未反应内酯类，测定熔点和MI值，其结果如表I-2所示。

#### (比较例 I-2)

除了将聚对苯二甲酸丁二醇酯和 $\epsilon$ -己内酯的装入重量比固定在对应用于60

聚对苯二甲酸丁二醇酯，装入 40.4  $\epsilon$ -己内酯，并在估计吐出的树脂中的未反应内酯平均浓度为 0.40 重量%时取出颗粒状树脂之外，其他都和实施例 I-4 同样进行处理和分析，其结果也见表 I-2。

(实施例 I-7~I-9, 比较例 I-3)

除了从双轴挤压机和连续式捏合机出来的树脂温度都为 236℃之外，其他都和实施例 I-4~I-6 及比较例 I-2 同样进行处理和分析，其结果如表 I-3 所示。

表 I-1

		实施例 I-1	实施例 I-2	实施例 I-3	比较例 I-1
反应时间	min	54	77	94	132
未反应内酯浓度	重量%	2.61	1.22	0.80	0.45
酸值	mgKOH/g	1.80	1.80	2.05	2.45
熔融峰温度(T <sub>m</sub> )	℃	204.4	203.7	202.3	198.3
熔融开始温度(T <sub>im</sub> )	℃	189.0	187.9	185.8	180.7
MI 值	g/10min	2.5	2.8	3.2	4.5

表 I-2

		实施例 I-4	实施例 I-5	实施例 I-6	比较例 I-2
反应时间	min	49	67	81	112
未反应内酯浓度	重量%	2.60	1.21	0.81	0.43
酸值	mgKOH/g	1.75	1.75	1.85	2.25
熔融峰温度(T <sub>m</sub> )	℃	207.4	206.4	205.2	203.1
熔融开始温度(T <sub>im</sub> )	℃	192.0	190.5	188.8	184.7
MI 值	g/10min	2.4	2.5	2.8	3.4

表 I-3

		实施例 I-7	实施例 I-8	实施例 I-9	比较例 I-3
反应时间	min	40	55	68	98
未反应内酯浓度	重量%	2.60	1.21	0.81	0.43
酸值	mgKOH/g	1.85	1.90	2.00	2.55
熔融峰温度 (T <sub>m</sub> )	°C	205.2	204.5	203.5	201.7
熔融开始温度 (T <sub>im</sub> )	°C	190.1	188.9	187.2	183.0
MI 值	g/10min	2.4	2.5	3.2	5.4

从本发明 I 可看出, 在由结晶性芳香族聚酯和内酯类反应获得聚酯嵌段共聚物(P1)时, 由于所得聚酯嵌段共聚物(P1)中残留有规定量的未反应内酯类, 所以, 其耐热性和耐水解性良好, 能够获得分子量更大的聚酯嵌段共聚物(P1)。

另外, 可以确认如果未反应内酯量较多, 则结晶性芳香族聚酯(A1)和内酯类(B)的反应速度将加快。

以下, 对本发明 II 涉及的实施例进行说明。

#### (实施例 II-1~II-3)

在 140°C 对 60kg 经过充分干燥的聚对苯二甲酸丁二醇酯粒加热, 然后将其和加热至 200°C 的  $\epsilon$ -己内酯 42.6kg、41.2kg 和 40.8kg 分批装入间歇式槽型反应器中, 在氮氛围气下于 230°C 边搅拌边使反应进行, 在估计平均未反应的内酯浓度分别为 2.53、1.19 和 0.79 重量%时取出颗粒状树脂, 测定未反应内酯量和酸值。将所得颗粒状树脂放入带有搅拌翼的烧瓶中, 在 0.5 托的减压条件下, 于 165°C 在固相状态下进行反应, 20 小时后进行冷却处理, 测定熔点及 MI 值, 其结果如表 II-1 所示。

#### (比较例 II-1)

除了使用 40.4kg 的  $\epsilon$ -己内酯, 并在平均未反应内酯浓度为 0.40 重量%

时取出树脂之外，其他都和实施例 II-1 同样处理和分析，其结果也见表 II-1。

(实施例 II-4~II-6)

在双轴挤压机上部安装漏斗和旋转式加料器，在其中装入和实施例 1 同样的经过充分干燥的聚对苯二甲酸丁二醇酯，保存在氮氛围气中。在双轴挤压机的中间安装注入  $\epsilon$ -己内酯用的装置，通过泵与另外装入了  $\epsilon$ -己内酯并保存在氮氛围气下的容器和漏斗连接。调整装置的运转条件使从挤压机吐出的混合液的温度为 230℃。从双轴挤压机连续出来的树脂又被连续地提供给由接合圆盘构成的双轴连续式捏合机(栗本铁工所制 KRC)，仍调整装置运转条件使树脂温度达到 230℃。

聚对苯二甲酸丁二醇酯和  $\epsilon$ -己内酯的装入重量比固定在对应于 60 聚对苯二甲酸丁二醇酯，分别装入 42.6、41.2、40.8  $\epsilon$ -己内酯。在估计吐出的树脂中的未反应内酯平均浓度分别为 2.53、1.19 和 0.79 重量%时取出颗粒状树脂，测定未反应内酯量和酸值。将所得颗粒状树脂放入带有搅拌翼的烧瓶中，在 0.5 托的减压条件下，于 165℃在固相状态下进行反应，20 小时后进行冷却处理，测定熔点和 MI 值，其结果如表 II-2 所示。

(比较例 II-2)

除了将聚对苯二甲酸丁二醇酯和  $\epsilon$ -己内酯的装入重量比固定在对应于 60 聚对苯二甲酸丁二醇酯，装入 40.4  $\epsilon$ -己内酯，并且估计吐出的树脂中的未反应内酯平均浓度为 0.40 重量%时之外，其他都和实施例 II-4 同样进行处理和分析，其结果也见表 II-2。

(实施例 II-7~II-9，比较例 II-3)

除了从双轴挤压机和连续式捏合机吐出的树脂温度都为 236℃，固相反应时的温度为 170℃，固相反应时间为 15 小时之外，其他都和实施例 II-4~II-6 及比较例 II-2 同样进行处理和分析，其结果如表 II-3 所示。

表 II-1

		实施例 II-1	实施例 II-2	实施例 II-3	比较例 II-1
第1阶段 反应时间	min	42	58	72	118
未反应内 酯浓度	重量%	2.50	1.21	0.81	0.43
酸值	mgKOH/g	2.75	2.80	3.00	3.45
熔融峰温 度(T <sub>m</sub> )	°C	203.3	202.8	201.2	197.4
熔融开始 温度(T <sub>im</sub> )	°C	187.7	186.6	184.4	179.2
MI 值	g/10min	7.0	8.2	10.2	14.8

表 II-2

		实施例 II-4	实施例 II-5	实施例 II-6	比较例 II-2
第1阶段 反应时间	min	34	45	55	85
未反应内 酯浓度	重量%	2.53	1.20	0.80	0.41
酸值	mgKOH/g	2.55	2.60	2.85	3.30
熔融峰温 度(T <sub>m</sub> )	°C	206.5	205.3	204.4	202.3
熔融开始 温度(T <sub>im</sub> )	°C	190.7	189.2	187.3	183.2
MI 值	g/10min	5.4	7.0	9.3	12.1

表 II-3

		实施例 II-7	实施例 II-8	实施例 II-9	比较例 II-3
第 1 阶段 反应时间	min	26	34	41	66
未反应内 酯浓度	重量%	2.55	1.22	0.81	0.40
酸值	mgKOH/g	2.55	2.65	2.90	3.50
熔融峰温 度 (T <sub>m</sub> )	°C	204.1	203.5	202.3	200.9
熔融开始 温度 (T <sub>im</sub> )	°C	188.9	187.3	185.8	181.5
MI 值	g/10min	5.2	6.8	8.9	12.9

本发明 II 获得的高分子量聚酯嵌段共聚物的熔点高于传统方法制得的共聚物，由于其熔点峰的低熔点部分的范围减小，所以能够获得具备良好的耐热性和耐水解性，且粘度和分子量更大的聚酯嵌段共聚物

以下，对本发明 III 涉及的实施例进行说明。

[制造例 III-1] (聚酯嵌段共聚物 [TPEE (PA-1)] 的制备)

将 60kg 市售的 PBT 和 40kg  $\epsilon$ -己内酯装入反应器，在用氮气清洗后于 235°C 进行 2 小时的熔融反应，然后在减压条件下除去未反应的  $\epsilon$ -己内酯，再利用设置在反应器底部的真空管通过泵获得线状树脂，再将其处理成颗粒状，所得树脂的 MI 值为 15.2g/10min，拉伸强度为 290kg/cm<sup>2</sup>，断裂拉伸度为 680%，熔点为 203.5°C，酸值为 1.5mgKOH/g，色相以 YI 表示为 15。

[制造例 III-2] (聚酯嵌段共聚物 [TPEE (PA-2)] 的制备)

在 210°C 对 2390 份对苯二甲酸二甲酯、1460 份数均分子量为 1400 的聚(四氢呋喃)乙二醇、1664 份 1,4-丁二醇及 0.04% 的四丁醇钛催化剂(对所有树脂原料)加热 2 小时后，将理论甲醇量的 95% 的甲醇从反应系统中蒸出，然后升温至 245°C，在 50 分钟内将反应系统内的压力减到 0.2mmHg 以下，在此条件下进行 3 小时的聚合反应后，利用设置在反应器底部的真空管通过泵获得线状树脂，再将其处理成颗粒状，所得树脂的 MI 值为 16.1g/10min，拉伸强度为

310kg/cm<sup>2</sup>，断裂拉伸度为 620%，熔点为 210.4℃，酸值为 1.2mgKOH/g，色相以 YI 表示为 21。

(实施例 III-1~III-6)

分别按照表 III-1 所示重量份称量选自 GPE、カーヂェラ-E-10、TPP、硬脂酸钠、イルガノ、クス 1010 的化合物，然后加入到 100 重量份以上获得的聚酯嵌段共聚物 (PA-1) 或 (PA-2) 中。利用转鼓在室温下搅拌 30 分钟。再用挤压机在 230℃ 的温度下对混合物进行加热时间为 1 分钟的熔融混合，挤出后用水冷却并切断而颗粒化。接着，对所得颗粒进行加热和搅拌处理，且在减压条件下，在能够用氮气清洗的槽型装置内，在 100℃ 和 100 托的条件下对树脂进行 3 小时的预热处理。再次用氮气清洗，并使压力回到常压，分别在 180℃ 和表 III-1 所示时间内进行加热处理。处理后在氮气中冷却，取出颗粒，测定其物性值和分析值。测定条件和测定结果如表 III-1 所示。从表中可看出，为使酸值下降而采用的环氧化合物较少，能够获得色相劣化和粘度下降幅度都较小的具备良好物性的树脂。和比较例相比，熔融混合时组分的挥发也几乎未发生。

(比较例 III-1~III-8)

分别按照表 III-2 所示重量份称量选自 GPE、カーヂェラ-E-10、TPP、硬脂酸钠、イルガノ、クス 1010 的化合物，然后加入到 100 重量份以上获得的聚酯嵌段共聚物 (PA-1) 或 (PA-2) 中。利用转鼓在室温下搅拌 30 分钟。再用挤压机在表 III-2 所示温度下一边调节供给量一边对混合物进行熔融混合，挤出后用水冷却并切断而颗粒化。测定所得颗粒的物性值和分析值。测定条件和测定结果如表 III-2 所示。从表中可看出，为使酸值充分下降必须使用较多的环氧化合物，这样色相和粘度等物性比预想的更差。

(实施例 III-7~III-10)

分别按照表 III-3 所示重量份称量选自 GPE、BFDGE、CHDDG、TPP、イルガノ、クス 1010 的化合物，然后加入到 100 重量份聚酯嵌段共聚物 (PA-1) 中。利用转鼓在室温下搅拌 30 分钟。再用挤压机在 230℃ 的温度下对混合物进行加热时间为 1 分钟的熔融混合，挤出后用水冷却并切断而颗粒化。接着，对所得颗粒进行加热和搅拌处理，且在减压条件下，在能够用氮气清洗的槽型装置

内，在 100℃和 100 托的条件下对树脂进行 2 小时的预热处理。再次用氮气清洗，并使压力回到常压，分别在 180℃和表 III-3 所示时间内进行加热处理。处理后在氮气中冷却，取出颗粒，测定其物性值和分析值。测定条件和测定结果如表 III-3 所示。从表中可看出，利用本发明的方法，能够少用使酸值下降的环氧化合物，能够获得色相良好、粘度充分得到提高、再熔融时粘度上升较少的具备良好物性的树脂。

(比较例 III-9~III-13)

分别按照表 III-4 所示重量份称量选自 GPE、BFDGE、TPP、硬脂酸钠、イルガノクス 1010 的化合物，然后加入到 100 重量份聚酯嵌段共聚物(PA-1)中。利用转鼓在室温下搅拌 30 分钟。再用挤压机在 260℃的温度下，一边调节供给量一边对混合物进行 5 分钟的熔融混合，挤出后用水冷却并切断而颗粒化。测定所得颗粒的物性值和分析值。测定条件和测定结果如表 III-4 所示。从表中可看出，为使酸值充分下降必须使用较多的环氧化合物，这样不仅粘度得不到提高，而且再加热时的粘度上升幅度也较大。

(实施例 III-11)

分别按照表 III-3 所示重量份称量选自 GPE、BFDGE、TPP、イルガノクス 1010 的化合物，然后加入到 100 重量份聚酯嵌段共聚物(PA-1)中。利用转鼓在室温下搅拌 30 分钟。再用挤压机在 260℃的温度下，对混合物进行加热时间为 1 分钟的熔融混合，挤出后用水冷却并切断而颗粒化。不用对所得颗粒进行预热，直接加热搅拌，在减压下，在能够用氮气清洗的槽型装置内，反复进行减压和氮气清洗处理后，使压力回到常压，使温度升至 180℃，再进行 10 小时的加热处理。处理后在氮气中冷却，取出颗粒，测定所得颗粒的物性值和分析值。测定条件和测定结果如表 III-3 所示。

表 III-1

		实施例 III-1	实施例 III-2	实施例 III-3	实施例 III-4	实施例 III-5	实施例 III-6
TPEE	种类	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-2
GPE	重量份	0.9	0.9	0.9			
CE-10 <sup>*1</sup>	重量份				1.5	1.5	1.5
TPP	重量份	0.1	0.1				
St-Na <sup>*2</sup>	重量份			0.1	0.1	0.1	0.1
IR <sup>*3</sup>	重量份					0.5	0.5
预热	温度	100℃	100℃	100℃	100℃	100℃	100℃
	托	100托	100托	100托	100托	100托	100托
	小时	3小时	3小时	3小时	3小时	3小时	3小时
加热处理 温度	℃	180	180	180	180	180	180
加热处理 时间	小时	4	8	6	6	6	6
酸值	mgKOH/g	0.15	0.05	0.08	0.05	0.07	0.08
色相(YI)		19	22	22	21	23	28
MI 值	g/10min	15.8	16.0	15.8	15.8	16.3	17.3
熔点	℃	203.3	203.2	203.5	203.2	203.1	209.3
拉伸断裂 强度	kg/cm <sup>2</sup>	340	340	350	340	330	330
断裂 拉伸度	%	680	690	700	690	700	700
耐水 解性	%	90	100	100	100	100	100
耐热分解性	%	80	90	90	90	100	100

CE-10<sup>\*1</sup>: カージェラ-E-10, St-Na<sup>\*2</sup>: 硬脂酸钠, IR<sup>\*3</sup>: イルガノックス 1010

(表 III-1~III-4 都是如此)

表 III-2

		比较 例 III-1	比较 例 III-2	比较 例 III-3	比较 例 III-4	比较 例 III-5	比较 例 III-6	比较 例 III-7	比较 例 III-8
TPEE	种类	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-2
GPE	重量份	0.9	0.9	1.8	1.8				
CE-10 <sup>*1</sup>	重量份					3.0	3.0	3.0	3.0
TPP	重量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			
St-Na <sup>*2</sup>	重量份						0.1	0.1	0.1
IR <sup>*3</sup>	重量份							0.5	0.5
熔融混 合温度	℃	240	260	260	260	260	260	260	260
熔融混 合时间	分钟	1.0	2.5	2.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
加热 处理	无	无	无	无	无	无	无	无	无
酸值	mgKOH/g	1.10	0.78	0.52	0.32	0.22	0.11	0.08	0.12
色相 (YI)		20	26	25	29	28	30	35	41
MI 值	g/10min	15.4	16.0	16.8	17.2	17.1	16.7	16.3	17.1
熔点	℃	203.4	203.1	202.0	199.2	198.0	197.5	197.2	200.1
拉伸断 裂强度	kg/cm <sup>2</sup>	340	350	330	300	320	330	320	350
断裂 拉伸度	%	680	690	670	620	640	640	640	610
耐水 解性	%	0	0	20	40	50	100	90	90
耐热分 解性	%	50	50	60	70	70	70	90	80

表 III-3

		实施例 III-7	实施例 III-8	实施例 III-9	实施例 III-10	实施例 III-11
TPEE	种类	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1
GPE	重量份	0.45	0.45	0.45	0.15	0.45
BFDGE <sup>*4</sup>	重量份	0.47	0.47		0.62	0.47
CHDDG <sup>*6</sup>	重量份			0.43		
TPP	重量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
St-Na <sup>*2</sup>	重量份					
IR <sup>*3</sup>	重量份		0.5	0.5	0.5	0.5
预热	温度	100℃	100℃	100℃	100℃	无预热
	托	100托	100托	100托	100托	处理
	小时	2小时	2小时	2小时	2小时	
加热处理温度	℃	180	180	180	180	180
加热处理时间	小时	10	10	10	10	10
酸值	mgKOH/g	0.15	0.10	0.05	0.06	0.10
色相(YI)		20	23	24	23	25
MI 值	g/10min	6.8	5.4	5.8	1.8	6.5
熔点	℃	203.3	203.2	203.5	203.2	203.1
拉伸断裂强度	kg/cm <sup>2</sup>	360	370	350	380	350
断裂拉伸度	%	720	710	700	680	720
耐水解性	%	90	100	100	100	100
耐热分解性	%	90	100	100	100	100
熔融粘度稳定性		0.95	0.92	0.98	1.03	1.05

BFDGE<sup>\*4</sup>: 双酚 F 二缩水甘油醚, CHDDG<sup>\*5</sup>: 环己烷二羧酸二缩水甘油酯

表 III-4

		比较例 III-9	比较例 III-10	比较例 III-11	比较例 III-12	比较例 III-13
TPEE	种类	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1
GPE	重量份	0.45	0.90	1.35	1.35	1.35
BFDGE**	重量份	0.47	0.94	0.47	0.47	0.47
TPP	重量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
IR**	重量份					0.5
熔融混合温度	℃	260	260	260	260	260
熔融混合时间	分钟	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
加热处理	无	无	无	无	无	无
酸值	mgKOH/g	0.53	0.25	0.15	0.10	0.17
色相(YI)		27	26	29	28	32
MI 值	g/10min	14.9	10.1	14.6	13.3	15.2
熔点	℃	197.6	195.2	198.2	198.4	198.2
拉伸断裂强度	kg/cm <sup>2</sup>	310	280	300	340	330
断裂拉伸度	%	680	290	710	700	700
耐水解性	%	20	60	90	100	90
耐热分解性	%	60	80	90	90	100
熔融粘度稳定性		0.47	凝胶化	0.65	0.69	0.73

从本发明 III 可看出, 在固相状态对聚酯嵌段共聚体组合物(Q)进行加热处理后, 可对所用环氧化合物(C)的反应率进行控制, 能够将酸值控制在特别低的范围内。这样就可提高耐热性和耐水解性, 通过减少残存的环氧化合物, 可获得熔融粘度稳定性, 且和用传统法制得的组合物相比, 能够获得色相良好的组合物(R)。

以下, 对本发明 IV 涉及的实施例进行说明。

#### [参考例 IV-1] 聚酯嵌段共聚物(P'1)的制备

在反应器中加入 80 份市售的 PBT(A1)和 20 份  $\epsilon$ -己内酯(B1), 在 235℃ 的反应温度下进行 1 小时的混合和反应。

然后，在此温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在此减压状态下在 1 小时内除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯。

所得聚酯嵌段共聚物(P' 1)的熔点为 185℃，MI 值为 11g/10min。

#### [参考例 IV-2] 聚酯嵌段共聚物(P' 2)的制备

在反应器中加入 85 份市售的 PBT(A2)和 15 份  $\epsilon$ -己内酯(B1)，在 235℃ 的反应温度下进行 1 小时的混合和反应。

然后，在此温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在此减压状态下在 1 小时内除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯。

所得聚酯嵌段共聚物(P' 2)的熔点为 174℃，MI 值为 12g/10min。

#### [实施例 IV-1~IV-24]

在参考例 IV-1 和 IV-2 调制出的聚酯嵌段共聚物(P' 1 或 P' 2)中混入具有 1 个官能团以上的环氧化合物(C1 及 C2)、草酸衍生物(D1)、水杨酸衍生物(D2 及 D3)、酰肼衍生物(D4)及各种稳定剂(E1 及 E2)，用挤压机加热混合，复合而成的即为聚酯嵌段共聚体组合物，其配比量如表 IV-1 所示。

用上述聚酯嵌段共聚体组合物制得试验片。

在试验片的标线间以 5mm 的间距卷入螺旋状的宽度为 5mm 的铜箔。然后，用 30mm(纵向)×30mm(横向)×1mm(厚度)的 PVC 片夹住铜箔卷成的试验片，再用 SUS 304 制 35mm(纵向)×35mm(横向)×5mm(厚度)的金属板夹住夹有试验片的 PVC 片。然后，在该复合层上负载 50kgf 的重量，将其放入温度设定为 140℃ 的炉子中。

测定被放入该炉子中的调制试验片的断裂拉伸度。

其结果如表 IV-3 所示。断裂拉伸度的经时变化率越高说明劣化越严重。

#### [比较例 IV-1~IV-7]

与实施例 IV-1~IV-24 同样，在参考例 IV-1 和 IV-2 调制出的聚酯嵌段共聚物(P' 1 或 P' 2)中混入各种添加剂，用双轴挤压机加热混合，复合而成的即为聚酯嵌段共聚体组合物。这些配合量示于表 IV-1。

对这些聚酯嵌段共聚体组合物进行与实施例 IV-1 同样的试验，测定结果如表 IV-3 所示。

[比较例 IV-8~IV-13]

在进行戴塞尔ヒュルス公司的尼龙 12 的聚合时，添加十二烷二酸，制得相对粘度为 1.80、熔点为 178℃的聚酰胺树脂。按照 DIN 53727 测得的 0.5% 间甲苯酚溶液的溶液粘度即为聚酰胺树脂的相对粘度。

在该聚酰胺树脂中混入表 IV-2 所示的各种添加剂，用挤压机进行处理，制得聚酰胺树脂组合物。

对聚酰胺树脂组合物进行与实施例 IV-1 同样的试验，测定结果如表 IV-3 所示。

表 IV-1 及表 IV-2 中的符号如下所述。

C1 一缩水甘油酯(商品名: カジュラ E10, シェルジヤパン制)

C2 二缩水甘油酯(商品名: エボミック R540, 三井化学制)

D1 草酸衍生物: 草酰二苯亚甲基肼

D2 水杨酸衍生物 1: 3-(N-水杨酰)氨基-1, 2, 4-三唑

D3 水杨酸衍生物 2: 癸二酰二水杨酰肼

D4 肼衍生物: N, N' -二[3-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]肼

E1 稳定剂 1: 四[亚甲基-3-(3', 5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷

E2 稳定剂 2: 有机复合亚磷酸盐(商品名: Advastab(胜田化工制))

表 IV-1

	聚酯嵌 段聚合 物 P' 1	聚酯嵌 段聚合 物 P' 2	环氧 化合物 C1	环氧 化合物 C2	草酸 衍生物 D1	水杨酸 衍生物 D2	水杨酸 衍生物 D3	酰肼 衍生 物 D4	稳定 剂 E1	稳定 剂 E2
	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份
实施例 IV-1	100		0.6	0.8	0.3					
实施例 IV-2	100		1.0	1.0	0.5					
实施例 IV-3	100		0.6	0.8	0.5				0.5	0.5
实施例 IV-4		100	0.6	0.8	0.3					
实施例 IV-5		100	1.0	1.0	0.5					
实施例 IV-6		100	0.6	0.8	0.5				0.5	0.5
实施例 IV-7	100		0.6	0.8		0.3				
实施例 IV-8	100		1.0	1.0		0.5				
实施例 IV-9	100		0.6	0.8		0.5			0.5	0.5
实施例 IV-10		100	0.6	0.8		0.3				
实施例 IV-11		100	1.0	1.0		0.5				
实施例 IV-12		100	0.6	0.8		0.5			0.5	0.5
实施例 IV-13	100		0.6	0.8			0.3			
实施例 IV-14	100		1.0	1.0			0.5			
实施例 IV-15	100		0.6	0.8			0.5		0.5	0.5
实施例 IV-16		100	0.6	0.8			0.3			
实施例 IV-17		100	1.0	1.0			0.5			
实施例 IV-18		100	0.6	0.8			0.5		0.5	0.5
实施例 IV-19	100		0.6	0.8				0.3		
实施例 IV-20	100		1.0	1.0				0.5		
实施例 IV-21	100		0.6	0.8				0.5	0.5	0.5
实施例 IV-22		100	0.6	0.8				0.3		
实施例 IV-3		100	1.0	1.0				0.5		
实施例 IV-4		100	0.6	0.8				0.5	0.5	0.5
比较例 IV-1	100									
比较例 IV-2	100								0.5	
比较例 IV-3	100								0.5	0.5
比较例 IV-4	100		0.6	0.8						
比较例 IV-5	100		0.6	0.6					0.5	
比较例 IV-6	100				0.5					
比较例 IV-7	100						0.5			

表 IV-2

	聚酰胺 树脂 重量份	草酸衍 生物 D1 重量份	水杨酸衍 生物 D2 重量份	水杨酸衍 生物 D3 重量份	酰肼衍生 物 D4 重量份	稳定剂 E1 重量份	稳定剂 E2 重量份
比较例 IV-8	100						
比较例 IV-9	100					0.5	0.5
比较例 IV-10	100	0.5				0.5	0.5
比较例 IV-11	100		0.5			0.5	0.5
比较例 IV-12	100			0.5		0.5	0.5
比较例 IV-13	100				0.5	0.5	0.5

表 IV-3  
断裂拉伸度(%)

放置天数(天)	0	5	7	10	14	17	20	23	27	30
实施例 IV-1	485	480	485	460	435	410	390	325	190	50
实施例 IV-2	470	480	480	470	450	390	385	310	160	45
实施例 IV-3	465	475	470	470	465	440	415	370	305	240
实施例 IV-4	420	435	420	410	400	360	290	210	80	25
实施例 IV-5	415	420	420	395	400	350	265	240	110	25
实施例 IV-6	420	425	425	420	405	390	325	270	200	60
实施例 IV-7	480	475	470	450	435	400	375	305	175	45
实施例 IV-8	465	460	465	440	435	410	390	290	215	90
实施例 IV-9	460	475	460	445	450	435	405	385	325	215
实施例 IV-10	420	420	420	390	380	360	300	240	120	40
实施例 IV-11	410	430	400	400	365	370	320	245	135	0
实施例 IV-12	420	425	420	420	405	390	370	345	290	175
实施例 IV-13	490	470	475	470	465	410	355	280	245	80
实施例 IV-14	480	480	470	455	465	430	400	265	205	110
实施例 IV-15	470	485	480	460	455	450	425	410	385	310
实施例 IV-16	430	415	410	405	400	375	340	295	200	95
实施例 IV-17	440	430	420	400	395	375	350	305	190	100
实施例 IV-18	435	430	420	420	420	405	395	345	300	190
实施例 IV-19	490	450	440	420	415	395	335	245	120	25
实施例 IV-20	460	440	435	440	440	420	370	275	114.5	25
实施例 IV-21	460	465	460	445	450	430	405	370	360	190
实施例 IV-22	420	420	425	400	390	365	335	275	180	100
实施例 IV-23	430	430	420	415	410	400	385	290	160	40
实施例 IV-24	420	420	410	410	405	400	390	345	275	170
比较例 IV-1	480	300	185	0	0	0	0	0	0	0
比较例 IV-2	480	450	425	380	375	300	260	125	0	0
比较例 IV-3	475	460	430	400	360	280	225	95	0	0
比较例 IV-4	490	470	460	390	245	90	0	0	0	0
比较例 IV-5	485	490	440	410	380	210	75	0	0	0
比较例 IV-6	480	400	325	220	60	0	0	0	0	0
比较例 IV-7	475	415	330	220	135	45	0	0	0	0
比较例 IV-8	360	50	0	0	0	0	0	0	0	0
比较例 IV-9	350	170	45	0	0	0	0	0	0	0
比较例 IV-10	355	350	300	295	290	160	0	0	0	0
比较例 IV-11	360	320	280	250	0	0	0	0	0	0
比较例 IV-12	330	315	300	315	295	250	0	0	0	0
比较例 IV-13	320	325	315	300	220	65	0	0	0	0

本发明 IV 的聚酯嵌段共聚体组合物在和金属及 PVC 接触下具有良好的耐热性，可作为用于电热毛毯和电热毯的供热线的热敏元件使用，金属制短路线或放热线即使和外层的 PVC 接触，也可作为热敏元件长时间使用。

以下，对本发明 V 涉及的实施例进行说明。

[比较例 V-1]

在反应容器中装入 60 份 PBT(A1) 和 40 份  $\epsilon$ -己内酯，在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时，使反应进行。然后，将该温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯。

所得聚酯嵌段共聚物的熔点为 205℃，MI 值为 11g/10min。形变固化性无法确定。

[比较例 V-2]

在比较例 V-1 所得聚酯嵌段共聚物 100 重量份中混入 30 重量份セロキサ  
イ F 2021P 和 1 重量份 2-乙基-4-甲基咪唑，用双轴挤压机混合调制出组合物。  
所得组合物的 MI 值为 2g/10min。形变固化性无法确定。

[参考例 V-1]

在反应容器中装入 60 份 PBT (A1)、40 份  $\epsilon$ -己内酯及 0.0103 重量份的 5 摩尔%三羟甲基丙烷，在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时，使反应进行。然后，将该温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯，获得聚酯嵌段共聚物 (PA)。

所得聚酯嵌段共聚物 (PA) 的熔点为 194℃，MI 值为 2g/10min。并可确认其形变固化性。

[参考例 V-2]

在反应容器中装入 60 份 PBT(A1)、40 份  $\epsilon$ -己内酯及 0.0052 重量份的 2.5 摩尔%三羟甲基丙烷，在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时，使反应进行。然后，将该温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯，获得聚酯嵌段共聚物 (PB)。

所得聚酯嵌段共聚物 (PB) 的熔点为 196℃，MI 值为 1g/10min，并可确认

其形变固化性。

[参考例 V-3]

在反应容器中装入 60 份 PBT(A1)、40 份  $\epsilon$ -己内酯及  $0.206 \times 10^{-3}$  重量份的 0.1 摩尔%三羟甲基丙烷, 在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时, 使反应进行。然后, 将该温度保持 1 小时, 将压力从常压减至 1 托以下, 在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯, 获得聚酯嵌段共聚物(PC)。

所得聚酯嵌段共聚物(PC)的熔点为 194℃, MI 值为 5g/10min, 其形变固化性略可确认。

[实施例 V-1~V-11]

按照表 V-1 所示比例, 在参考例 V-1~V-3 调制的聚酯嵌段共聚物中混入具有 1 个官能团以上的环氧化合物、碳二亚胺化合物, 用挤压机加热混合后, 调制出聚酯嵌段共聚体组合物, 测定其形变固化性, 其结果如表 V-1 所示。

此外, 用上述聚酯嵌段共聚体组合物制成试验片及调制试验片, 测定调制试验片的断裂拉伸度, 其结果如表 V-2 所示。

断裂拉伸度的经时变化率越高说明劣化越严重。

[比较例 V-3]

在反应容器中装入 60 份 PBT(A1)、40 份  $\epsilon$ -己内酯及 0.309 重量份的 150 摩尔%三羟甲基丙烷, 在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时, 使反应进行。然后, 将该温度保持 1 小时, 将压力从常压减至 1 托以下, 在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯。

所得聚酯嵌段共聚物的熔点很低, 只有 179℃, MI 值为 2g/10min, 其形变固化性可确认。

[比较例 V-4~V-6]

与实施例 V-1~V-11 同样, 在参考例 V-1~V-3 调制出的聚酯嵌段共聚物中混入各种添加剂, 用双轴挤压机加热并混合, 调制出聚酯嵌段共聚体组合物。其配比量如表 V-1 所示。与实施例 V-1~V-11 同样, 对这些聚酯嵌段共聚体组合物进行试验, 测定结果如表 V-2 所示。

表 V-1

	聚酯嵌 段共聚 物(PA)	聚酯嵌 段共聚 物(PB)	聚酯嵌 段共聚 物(PC)	环氧 化合 物C1	环氧 化合 物C2	碳二 亚胺 E1	稳定 剂 F1	稳定 剂 F2	形变 固化 性*
	重量 份	重量 份	重量 份	重量 份	重量 份	重量 份	重量 份	重量 份	
实施例 V-1	100			0.6	0.8				◎
实施例 V-2	100			1.0	1.0				◎
实施例 V-3	100			0.6	0.8	0.5			◎
实施例 V-5		100		0.6	0.8				◎
实施例 V-6		100		1.0	1.0				◎
实施例 V-7		100		0.6	0.8	0.5			◎
实施例 V-8		100		0.6	0.8		0.5	0.5	◎
实施例 V-9			100	0.6	0.8	0.5			○
实施例 V-10			100	1.0	1.0	0.5			○
实施例 V-11			100	0.6	0.8	0.5	0.5	0.5	○
比较例 V-4	100			5.0	5.0				凝胶
比较例 V-5		100		5.0	5.0				凝胶
比较例 V-6			100	0.5	0.1		0.5	0.5	×

C1: パーサテイク酸の一缩水甘油酯(商品名: カージュラ E10(シェルジュバン制))

C2: 环己烷二羧酸二缩水甘油酯(商品名: エポミック 540(三井化学制))

E1: 碳二亚胺化合物: Stabaxol (住友バイエルウレタン制)

F1: 稳定剂 1: 四[亚甲基-3-(3', 5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷

F2: 稳定剂 2: 有机复合亚磷酸盐(商品名: Advasab(胜田化工制))

\* ◎: 具有形变固化性(前述定义的倾斜度在 1.0 以上), ○: 具有微弱的形变固化性(同样的倾斜度在 1.0 以下), ×: 无形变固化性, 凝胶: 凝胶物较多

表 V-2

放置天数(天)	断裂拉伸度(%)									
	0	5	7	10	14	17	20	23	27	30
实施例 V-1	420	435	420	410	400	360	290	210	80	25
实施例 V-2	415	420	420	395	400	350	265	240	110	25
实施例 V-3	480	475	470	450	435	400	375	305	175	45
实施例 V-4	420	425	425	420	405	390	325	270	200	60
实施例 V-5	470	480	480	470	450	390	385	310	160	45
实施例 V-6	485	480	485	460	435	410	390	325	190	50
实施例 V-7	460	475	460	445	450	435	405	385	325	215
实施例 V-8	465	460	465	440	435	410	390	360	330	260
实施例 V-9	490	495	490	490	485	460	370	220	160	55
实施例 V-10	495	510	515	515	510	480	440	400	350	250
实施例 V-11	480	485	480	480	475	460	420	400	370	340
比较例 V-1	480	300	185	0	0	0	0	0	0	0
比较例 V-2	480	475	475	460	435	400	360	305	190	60
比较例 V-3	475	350	200	0	0	0	0	0	0	0
比较例 V-6	460	470	460	440	430	400	370	330	290	200

除了拉伸速度依赖性较大，吹塑成型时能够获得厚度均一的成型物之外，还具备成型时极少发生形变的特征。而且，采用了该组合物的成型品不仅具有聚酯嵌段共聚物本身具备的特性，还具备非常好的耐热性，即使长时间在高温下使用，也不会发生热劣化，能够获得具备极好物性的成型物。

以下，对本发明 VI 涉及的实施例进行说明。

#### [参考例 VI-1] (聚酯嵌段共聚物(P-A)的制备)

在反应容器中装入 60 份 PBT(A1)、40 份  $\epsilon$ -己内酯及对应于 100 摩尔%的聚邻苯二甲酸丁二醇酯的 150 摩尔%的 2,4-二羟基苯甲酸，在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时，使反应进行。然后，将该温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在 1 小时内该减压状态下除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯。所得

聚酯嵌段共聚物的熔点为 190℃，MI 值为 2g/10min，其形变固化性可确认。

该共聚物被称为聚酯嵌段共聚物(P-A)。

[参考例 VI-2](聚酯嵌段共聚物(P-B)的制备)

在反应容器中装入 60 份 PBT(A1)、40 份  $\epsilon$ -己内酯及对应于 100 摩尔%的聚邻苯二甲酸丁二醇酯的 50 摩尔%的 2,4-二羟基苯甲酸，在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时，使反应进行。然后，将该温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯。所得聚酯嵌段共聚物的熔点为 199℃，MI 值为 4g/10min，其形变固化性可确认。

该共聚物被称为聚酯嵌段共聚物(P-B)。

[参考例 VI-3](聚酯嵌段共聚物(P-C)的制备)

在反应容器中装入 60 份 PBT(A1)、40 份  $\epsilon$ -己内酯及对应于 100 摩尔%的聚邻苯二甲酸丁二醇酯的 0.1 摩尔%的 2,4-二羟基苯甲酸，在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时，使反应进行。然后，将该温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯。所得聚酯嵌段共聚物的熔点为 205℃，MI 值为 5g/10min，其形变固化性可确认。

该共聚物被称为聚酯嵌段共聚物(P-C)。

[实施例 VI-1~VI-11]

在参考例 VI-1~VI-3 调制的聚酯嵌段共聚物(P-A)、(P-B)和(P-C)中混入具有 1 个官能团以上的环氧化合物和碳二亚胺化合物，用挤压机混合后，调制出聚酯嵌段共聚体组合物，它们的配比量及形变固化性的有无如表 VI-1 所示。

此外，用上述聚酯嵌段共聚体组合物制成试验片及调制试验片，测定调制试验片的断裂拉伸度，其结果如表 VI-2 所示。断裂拉伸度的经时变化率越高说明劣化越严重。

[比较例 VI-1]

在反应容器中装入 60 份 PBT(A1)、40 份  $\epsilon$ -己内酯，在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时，使反应进行。然后，将该温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯。所得聚酯

嵌段共聚物的熔点为 205℃，MI 值为 11g/10min，其形变固化性无法确认。

[比较例 VI-2]

在比较例 VI-1 获得的 100 重量份聚酯嵌段共聚物中混入 30 重量份セロキサイド 2021P 和 1 重量份 2-乙基-4-甲基咪唑，用双轴挤压机混合调制出组合物。所得组合物的 MI 值为 2g/10min。形变固化性无法确定。

[比较例 VI-3]

在反应容器中装入 60 份 PBT (A1)、40 份 ε-己内酯及对应于 100 摩尔%的聚邻苯二甲酸丁二醇酯的 300 摩尔%的 2,4-二羟基苯甲酸，在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时，使反应进行。然后，将该温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的 ε-己内酯。所得聚酯嵌段共聚物的熔点较低，只有 179℃，MI 值为 1g/10min，其形变固化性可确认。

[比较例 VI-4~VI-6]

与实施例 VI-1~VI-11 同样，在参考例 VI-1~VI-3 调制出的聚酯嵌段共聚物 (P-A)、(P-B) 和 (P-C) 中混入各种添加剂，用双轴挤压机混合，调制出聚酯嵌段共聚体组合物。其配比量如表 VI-1 所示。与实施例 VI-1~VI-11 同样，对这些聚酯嵌段共聚体组合物进行试验，测定结果如表 VI-2 所示。

表 VI-1

	聚酯嵌 段共聚 物(P-A)	聚酯嵌 段共聚 物(P-B)	聚酯嵌 段共聚 物(P-C)	环氧 化合 物1 <sup>1)</sup>	环氧 化合 物2 <sup>2)</sup>	碳二 亚胺 化合物 <sup>3)</sup>	稳定 剂 1 <sup>4)</sup>	稳定 剂 2 <sup>5)</sup>	形变 固化性 *
	重量 份	重量 份	重量 份	重量 份	重量 份	重量 份	重量 份	重量 份	
实施例 VI-1	100			0.6	0.8				◎
实施例 VI-2	100			1.0	1.0				◎
实施例 VI-3	100			0.6	0.8	0.5			◎
实施例 VI-4	100			0.6	0.8		0.5	0.5	◎
实施例 VI-5		100		0.6	0.8				◎
实施例 VI-6		100		1.0	1.0				◎
实施例 VI-7		100		0.6	0.8	0.5			◎
实施例 VI-8		100		0.6	0.8		0.5	0.5	◎
实施例 VI-9			100	0.6	0.8	0.5			○
实施例 VI-10			100	1.0	1.0	0.5			○
实施例 VI-11			100	0.6	0.8	0.5	0.5	0.5	○
比较例 VI-4	100			5.0	5.0				凝胶
比较例 VI-5		100		5.0	5.0				凝胶
比较例 VI-6			100	0	0	0.5	0.5	0.5	×

1): 一缩水甘油酯(商品名: カージェラ E10(シェルジャパン制))

2): 二缩水甘油酯(商品名: エポミック R540(三井化学制))

3): 碳二亚胺化合物: Stabaxol (住友バイエルウレタン制)

4) 稳定剂 1: 四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷

5) 稳定剂 2: 有机复合亚磷酸盐(商品名: Advasab(胜田化工制))

6) ◎: 具有形变固化性, ○: 具有微弱的形变固化性, ×: 无形变固化性,

凝胶: 凝胶物较多

表 VI-2

放置天数 (天)	断裂拉伸度(%)									
	0	5	7	10	14	17	20	23	27	30
实施例 VI-1	440	440	430	420	400	360	290	210	80	30
实施例 VI-2	415	420	420	395	380	360	310	240	110	30
实施例 VI-3	450	470	470	450	435	400	375	305	175	45
实施例 VI-4	420	425	425	420	405	390	370	330	270	205
实施例 VI-5	480	480	480	470	450	390	385	310	160	45
实施例 VI-6	460	470	470	460	435	410	390	325	190	50
实施例 VI-7	460	475	460	450	450	435	405	385	310	205
实施例 VI-8	430	445	450	440	435	410	380	350	310	260
实施例 VI-9	490	495	490	490	485	460	370	220	160	60
实施例 VI-10	495	510	515	515	510	470	430	370	300	220
实施例 VI-11	480	485	480	480	475	450	410	365	310	250
比较例 VI-1	480	300	185	0	0	0	0	0	0	0
比较例 VI-2	480	475	475	460	435	400	360	305	190	60
比较例 VI-3	475	350	200	0	0	0	0	0	0	0
比较例 VI-6	460	470	460	440	430	400	370	330	290	200

由于本发明 VI 获得的组合物具有形变固化性, 所以, 能够预计到吹塑成型时可获得厚度均一的成型物。而且, 由于成型物的断裂拉伸度的经时变化率较低, 所以, 能够获得经时劣化程度较低的聚酯嵌段共聚体组合物。采用该组合物制得的成型品不仅具有聚酯嵌段共聚物本身具备的特性, 还具备非常好的耐热性, 即使长时间在高温下使用, 也难以引起热劣化。

以下, 对本发明 VII 涉及的实施例进行说明。

#### [制造例 VII-1]

在反应容器中装入 60 份聚邻苯二甲酸丁二醇酯(A1)、40 份  $\epsilon$ -己内酯及 150 摩尔%的三羟甲基丙烷, 在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时, 使反应进行。然后, 将该温度保持 1 小时, 将压力从常压减至 1 托以下, 在 1 小时内在该减

压状态下除去系统内残存的 $\epsilon$ -己内酯。所得聚酯嵌段共聚物的熔点为 $190^{\circ}\text{C}$ ，数均分子量为56000。该共聚物被称为聚酯嵌段共聚物(P-A)。

[制造例 VII-2]

在反应容器中装入 60 份聚邻苯二甲酸丁二醇酯(A1)、40 份 $\epsilon$ -己内酯及 50 摩尔%的三羟甲基丙烷，在 $235^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下混合 1 小时，使反应进行。然后，将该温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的 $\epsilon$ -己内酯。所得聚酯嵌段共聚物的熔点为 $199^{\circ}\text{C}$ ，数均分子量为 61000。该共聚物被称为聚酯嵌段共聚物(P-B)。

[制造例 VII-3]

在反应容器中装入 60 份聚邻苯二甲酸丁二醇酯(A1)、40 份 $\epsilon$ -己内酯及 0.1 摩尔%的三羟甲基丙烷，在 $235^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下混合 1 小时，使反应进行。然后，将该温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的 $\epsilon$ -己内酯。所得聚酯嵌段共聚物的熔点为 $205^{\circ}\text{C}$ ，数均分子量为 71200。该共聚物被称为聚酯嵌段共聚物(P-C)。

[制造例 VII-4]

在反应容器中装入 60 份聚邻苯二甲酸丁二醇酯(A1)、40 份 $\epsilon$ -己内酯及 150 摩尔%的 2,4-二羟基苯甲酸，在 $235^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下混合 1 小时，使反应进行。然后，将该温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的 $\epsilon$ -己内酯。所得聚酯嵌段共聚物的熔点为 $190^{\circ}\text{C}$ ，数均分子量为 51000。该共聚物被称为聚酯嵌段共聚物(P-D)。

[制造例 VII-5]

在反应容器中装入 60 份聚邻苯二甲酸丁二醇酯(A1)、40 份 $\epsilon$ -己内酯及 80 摩尔%的 2,4-二羟基苯甲酸，在 $235^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下混合 1 小时，使反应进行。然后，将该温度保持 1 小时，将压力从常压减至 1 托以下，在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的 $\epsilon$ -己内酯。所得聚酯嵌段共聚物的熔点为 $200^{\circ}\text{C}$ ，数均分子量为 63800。该共聚物被称为聚酯嵌段共聚物(P-E)。

## [制造例 VII-6]

在反应容器中装入 60 份上述熔点为 230℃ 的聚邻苯二甲酸丁二醇酯 (A1)、40 份  $\epsilon$ -己内酯及 0.5 摩尔%的 2,4-二羟基苯甲酸, 在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时, 使反应进行。

然后, 将该温度保持 1 小时, 将压力从常压减至 1 托以下, 在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯。所得聚酯嵌段共聚物的熔点 204℃, 数均分子量为 69100。该共聚物被称为聚酯嵌段共聚物 (P-F)。

## [制造例 VII-7]

在反应容器中装入 60 份聚邻苯二甲酸丁二醇酯 (A1) 和 40 份  $\epsilon$ -己内酯, 在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时, 使反应进行。然后, 将该温度保持 1 小时, 将压力从常压减至 1 托以下, 在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯。所得聚酯嵌段共聚物的熔点为 204℃, 数均分子量为 76500。该共聚物被称为聚酯嵌段共聚物 (P-G)。

## [制造例 VII-8]

在反应容器中装入 60 份上述熔点为 230℃ 的聚邻苯二甲酸丁二醇酯、40 份  $\epsilon$ -己内酯及 300 摩尔%的 2,4-二羟基苯甲酸, 在 235℃ 的反应温度下混合 1 小时, 使反应进行。然后, 将该温度保持 1 小时, 将压力从常压减至 1 托以下, 在 1 小时内在该减压状态下除去系统内残存的  $\epsilon$ -己内酯。所得聚酯嵌段共聚物的熔点非常低, 只有 179℃。由于多官能团化合物的添加量较多, 所以熔点大幅度下降。

## [实施例 VII-1~VII-10]

按照表 VII-1 所示重量份, 分别称量在制造例 VII-1~VII-6 调制的 100 重量份聚酯嵌段共聚物中加入的选自环己烷二酸二缩水甘油酯 (CHDGE)、カジュラ-E-10、硬脂酸钠、イルガノ、クス 1010 的化合物, 利用转鼓在室温下搅拌 30 分钟。再用 32mm  $\phi$  的双轴挤压机在 230℃ 的温度下对混合物加热 2.5 分钟, 挤出后用水冷却并切粒, 获得颗粒状聚酯嵌段共聚体组合物。

接着, 对所得颗粒进行加热和搅拌处理, 且在减压条件下, 在能够用氮气清洗的槽型装置内, 在 100℃ 和 100 托的条件下对树脂进行 3 小时的预热处理。

再次用氮气清洗，并使压力回到常压，使温度上升至 180℃ 进行加热处理。处理后在氮气中冷却，取出颗粒，测定其 MI 值、拉伸强度、熔点、色相、酸值、数均分子量、形变固化性和降减性。测定条件和测定结果如表 VII-2 所示。

从表 VII-1 和表 VII-2 可看出，利用本发明的方法能够减少使酸值下降而采用的环氧化合物的用量，就获得降减性良好、粘度下降较少、色相和物性良好的树脂。和以下比较例相比，熔融混合时组分的挥发也较少发生。

#### [比较例 VII-1~VII-7]

按照表 VII-1 所示重量份，分别称量在制造例 VII-1~VII-7 调制的 100 重量份聚酯嵌段共聚物中加入的选自 CHDGE、カジュラ-E-10、硬脂酸钠、イルガノックス 1010 的化合物，利用转鼓在室温下搅拌 30 分钟。再用 32mmφ 的双轴挤压机在调整过的温度下一边调节供给量一边在表 VII-1 所示温度和时间下挤压混合物，挤出后用水冷却并切粒，获得颗粒状聚酯嵌段共聚体组合物。

测定所得颗粒的 MI 值、拉伸强度、熔点、色相、酸值、数均分子量、形变固化性和降减性。测定条件和测定结果如表 VII-2 所示。

从表 VII-1 和表 VII-2 可看出，虽然一部分组合物确定具备形变固化性，但都较小，吹塑成型时所必须的耐降减性也较小。此外，为使酸值充分下降需要的环氧化合物也较多，所以色相和粘度等物性劣化。

#### [比较例 VII-8]

在制造例 VII-7 获得的 100 重量份聚酯嵌段共聚物中混入 30 重量份セロキサイド 2021 和 1 重量份 2-苯基咪唑化合物，用双轴挤压机混合调制获得聚酯嵌段共聚体组合物。测定所得组合物的 MI 值、拉伸强度、熔点、色相、酸值、数均分子量、形变固化性和降减性。测定条件和测定结果如表 VII-2 所示。形变固化性无法确认。

#### [比较例 VII-9~VII-11]

与实施例 VII-1~VII-10 同样，按照表中所示重量份，分别称量在制造例 VII-7 调制的 100 重量份聚酯嵌段共聚物中加入的选自 CHDGE、カジュラ-E-10、硬脂酸钠、イルガノックス 1010 的化合物，利用转鼓在室温下搅拌 30 分钟。再用 32mmφ 的双轴挤压机在 230℃ 的温度下对混合物加热 1 分钟，挤出后用水

冷却并切断，获得颗粒状聚酯嵌段共聚体组合物。接着，对所得颗粒进行加热和搅拌处理，且在减压条件下，在能够用氮气清洗的槽型装置内，在100℃和100托的条件下对树脂进行3小时的预热处理。再次用氮气清洗，并使压力回到常压，使温度上升至180℃进行加热处理。处理后在氮气中冷却，取出颗粒，测定其MI值、拉伸强度、熔点、色相、酸值、数均分子量、形变固化性和降减性。测定条件和测定结果如表VII-2所示。任一颗粒的形变固化性都不能够确认。

表 VII-1

	聚酯嵌 段共聚 物	CHDGE	カジュ ラ-E10	硬脂 酸钠	イルガ ノク ス1010	熔融混 合温度	熔融混 合时间	加热 温度	加热 时间
	种类	重量份	重量份	重量份	重量份	℃	分钟	℃	小时
比较例 VII-1	(A)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比较例 VII-2	(B)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比较例 VII-3	(C)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比较例 VII-4	(D)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比较例 VII-5	(E)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比较例 VII-6	(F)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比较例 VII-7	(G)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比较例 VII-8	(G)	-	-	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比较例 VII-9	(G)	0.3	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
比较例 VII-10	(G)	0.5	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
比较例 VII-11	(G)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
实施例 VII-1	(A)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
实施例 VII-2	(B)	0.3	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
实施例 VII-3	(B)	0.5	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
实施例 VII-4	(B)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
实施例 VII-5	(C)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
实施例 VII-6	(D)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
实施例 VII-7	(E)	0.3	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
实施例 VII-8	(E)	0.5	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
实施例 VII-9	(E)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
实施例 VII-10	(F)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8

表VII-2

	酸值 mgKO H/g	色相 (YI)	MI 值 g/10 min	熔 点 °C	拉伸 强度 kg/cm <sup>2</sup>	断裂 拉伸 度	耐水 解性 %	耐热 分解 性%	熔融 粘度 稳定 性	形变 固化 性	降 减 性	数均分 子量 Mn
比较例 VII-1	0.1	22	4.1	178	490	700	100	100	1.2	0.6	2.0	65000
比较例 VII-2	0.1	22	4.8	188	450	710	100	100	1.1	0.4	1.8	69500
比较例 VII-3	0.1	23	6.7	190	490	680	100	100	1.1	0.2	1.6	73300
比较例 VII-4	0.1	20	5.0	182	450	650	100	100	0.7	0.7	2.2	64000
比较例 VII-5	0.1	18	7.1	192	470	650	100	100	0.9	0.5	2.1	67800
比较例 VII-6	0.1	23	8.5	196	470	660	100	100	1.0	0.2	1.8	70100
比较例 VII-7	0.1	19	5.2	197	490	690	100	100	1.1	0	1.5	79000
比较例 VII-8	0.3	32	2.1	188	480	700	70	80	0.7	0	3.5	73200
比较例 VII-9	0.1	16	1.7	203	440	680	100	100	1.0	0	3.8	78500
比较例 VII-10	0.1	15	1.4	203	470	670	100	100	1.0	0	4.0	81000
比较例 VII-11	0.1	15	0.9	202	450	680	100	100	1.0	0	4.5	84400
实施例 VII-1	0.1	16	0.8	189	490	700	100	100	1.0	1.4	4.6	69900
实施例 VII-2	0.1	16	1.9	198	490	660	100	100	1.0	0.5	3.5	67700
实施例 VII-3	0.1	14	1.6	198	420	700	100	100	1.0	0.7	3.8	71000
实施例 VII-4	0.1	15	1.1	199	470	690	100	100	1.0	0.9	4.2	74200
实施例 VII-5	0.1	15	0.9	204	460	710	100	100	1.0	0.5	4.3	76100
实施例 VII-6	0.1	17	0.8	190	480	640	100	100	0.9	1.6	4.4	72300
实施例 VII-7	0.1	18	2.2	200	450	690	100	100	0.9	0.6	3.2	65100
实施例 VII-8	0.1	18	1.5	201	480	690	100	100	0.9	1.0	3.9	67000
实施例 VII-9	0.1	19	0.8	201	480	700	100	100	0.9	1.2	4.4	77000
实施例 VII-10	0.1	16	0.9	205	480	670	100	100	0.9	0.6	4.2	77100

本发明提供了适用于以吹塑成型为首的各种成型方法的具有良好成型性、且具备良好耐热性和橡胶弹性的聚酯嵌段共聚体组合物。

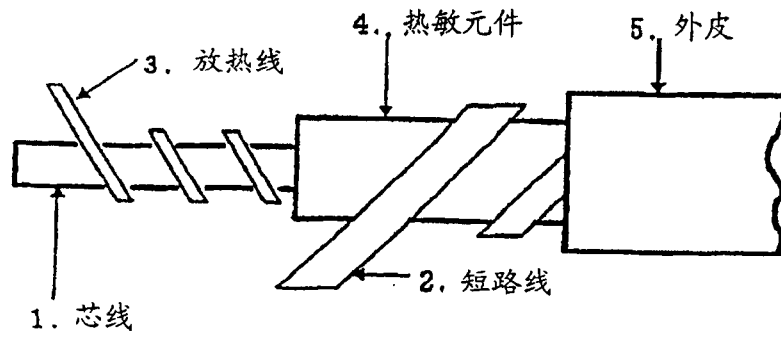


图 1