



(10) 申请公布号 CN 117120546 A

(43) 申请公布日 2023.11.24

(21) 申请号 202280026392.1

(22) 申请日 2022.03.07

(30) 优先权数据

2021-064150 2021.04.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/009705 2022.03.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/215408 JA 2022.10.13

(71) 申请人 东洋纺MC株式会社

地址 日本国大阪府大阪市北区梅田一丁目
13番1号大阪梅田双子塔南栋

(72) 发明人 玉城勇气 赤石卓也 鲇泽佳孝

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 汤国华

(51) Int.Cl.

C08L 67/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物及其得到的成型品

(57) 摘要

本发明提供一种阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物,特别地,其可以以均匀的厚度、高精度地生产挤出成型性优异、中空且长条的成型品。其中,含有:由聚酯形成的硬链段以及主要由脂肪族聚碳酸酯形成的软链段键合而成的热塑性聚酯弹性体50~94质量%,所述聚酯由芳香族二羧酸和脂肪族或脂环族二醇构成,所述热塑性聚酯弹性体的至少一部分末端基团被聚碳化二亚胺封端而成;以及阻燃剂1~45质量%,所述树脂组合物的熔体流动速率值为2~15g/10分钟,投入树脂组合物35分钟后的MFR值与5分钟后的MFR值的差值为0~20g/10分钟。

1. 一种阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物,其特征在于,含有:由聚酯形成的硬链段以及主要由脂肪族聚碳酸酯形成的软链段键合而成的热塑性聚酯弹性体50~94质量%,所述聚酯由芳香族二羧酸和脂肪族或脂环族二醇构成,所述热塑性聚酯弹性体的至少一部分末端基团被聚碳化二亚胺封端;以及阻燃剂1~45质量%,

所述阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物的熔体流动速率MFR值根据JIS K7210中规定的热塑性塑料的流动试验方法在230℃、载荷2.16kg下进行测定时为2~15g/10分钟,以及投入所述阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物35分钟后的MFR值、即MFR35,与5分钟后的MFR值、即MFR5的差值 $\Delta MFR:MFR35-MFR5$ 为0~20g/10分钟。

2. 根据权利要求1所述的阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物,其特征在于,对于热塑性聚酯弹性体,使用差示扫描量热仪,循环重复进行3次以20℃/分钟的升温速度从室温升温至300℃、在300℃保持3分钟后、以100℃/分钟的降温速度降温至室温时的第一次测得的熔点 T_{m1} 与第3次测得的熔点 T_{m3} 的熔点差 $T_{m1}-T_{m3}$ 为0~50℃。

3. 根据权利要求1或2中任一项所述的阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物,其特征在于,酸值为15eq/ton以下。

4. 一种成型品,其特征在于,通过将权利要求1~3中任一项所述的阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物进行挤出成型而得。

5. 根据权利要求4所述的成型品,其特征在于,成型品为线缆或软管。

阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物及其得到的成型品

技术领域

[0001] 本发明涉及不仅耐热性、耐候性、耐热老化性、耐水性、低温特性等,而且成型加工性、特别是挤出成型性优异的阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物,以及由其得到的成型品。

背景技术

[0002] 近年来,线缆、软管等汽车、家电部件的材料从以往的金属、橡胶代替为热塑性树脂。另外,伴随汽车、家电的高性能化,多个部件相互接近地配置的情况增加,树脂制的部件暴露于比以往更高的超高温的机会增加。因此,强烈希望开发兼具耐热老化性、阻燃性和耐水解性的树脂。

[0003] 迄今为止,作为线缆的构成树脂而使用氯乙烯系树脂、烯炔系树脂、聚酯系树脂等。但是,氯乙烯系树脂、烯炔系树脂的熔点低,有缺乏耐热性的问题。另外,聚酯系树脂相对熔点较高,但耐水解性差,在室外、车辆中使用时存在问题。为了解决这些问题,提出了使用热塑性聚酯弹性体作为线缆的构成树脂的方案。

[0004] 作为所述热塑性聚酯弹性体,已知过去有将以聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)为首的结晶性聚酯作为硬链段,将聚四亚甲基二醇(PTMG)等聚氧化亚烷基二醇类和/或聚己内酯(PCL)、聚己二酸丁二醇酯(PBA)等聚酯作为软链段的热塑性聚酯弹性体等,已被实用化(例如,参照专利文献1、2)。

[0005] 如专利文献1所示,在软链段中使用聚氧化亚烷基二醇类的聚酯聚醚型弹性体虽然耐水性及低温特性优异,但耐热老化性差,另外,如专利文献2所示,软链段中使用聚酯的聚酯聚醚型弹性体虽然耐热老化性优异,但耐水性及低温特性差,均无法满足近年来的市场要求。

[0006] 对于这些问题,提出了通过在软链段中使用脂肪族碳酸酯而提高耐热性、耐水性的热塑性聚酯弹性体的方案(参照专利文献3)。另外,提出了在所述热塑性聚酯弹性体中配混有各种阻燃剂的阻燃性弹性体树脂组合物的方案(参照专利文献4)。另外,提出了除阻燃剂以外配混碳化二亚胺而提高耐水性的阻燃性弹性体树脂组合物的方案(参照专利文献5)。

[0007] 但是,专利文献4的树脂组合物由于阻燃剂的配混而存在熔融粘度下降的问题。另外,专利文献5的树脂组合物由于碳化二亚胺残基而容易发生增粘,并且由于配混有阻燃剂和碳化二亚胺而两者的熔融粘度降低与增粘效果相互抵消,反而粘度上升显著,因此极难控制熔融粘度,难以以均匀厚度生产线缆、软管这样中空且长条的成型品。

现有技术文献

专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平10-17657号公报

专利文献2:日本特开2003-192778号公报

专利文献3:日本专利第4244067号公报

专利文献4:日本特开2008-308635号公报

专利文献5:日本专利第5481916号公报

发明内容

发明要解决的课题

[0009] 本发明为了克服上述现有阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物的问题而创造,其目的在于提供一种阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物,其不仅耐热性、耐候性、耐热老化性、耐水性、低温特性等,而且成型加工性优异,可以以均匀厚度高精度地生产线缆、软管这样的中空且长条的成型品。

用于解决课题的手段

[0010] 本发明人等为了达到上述目的,特别针对将在软链段中使用了脂肪族碳酸酯的现有热塑性聚酯弹性体进一步与阻燃剂及聚碳化二亚胺配混而成的树脂组合物,对防止挤出成型时的粘度上升问题的方法进行了深入研究,结果发现,通过将热塑性聚酯弹性体树脂组合物的熔体流动速率(MFR)及其随时间的变化(Δ MFR)分别适当地控制在特定的范围内,从而可以提高挤出成型性。

[0011] 本发明基于上述发现而完成,具有以下(1)~(5)的构成。

(1) 一种阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物,其特征在于,含有:由聚酯形成的硬链段以及主要由脂肪族聚碳酸酯形成的软链段键合而成的热塑性聚酯弹性体50~94质量%,所述聚酯由芳香族二羧酸和脂肪族或脂环族二醇构成,所述热塑性聚酯弹性体的至少一部分末端基团被聚碳化二亚胺封端而成;以及阻燃剂1~45质量%,

所述阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物的熔体流动速率(MFR)值根据JIS K7210中规定的热塑性塑料的流动试验方法在230℃、载荷2.16kg下进行测定时为2~15g/10分钟,以及投入所述阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物35分钟后的MFR值(MFR35)与5分钟后的MFR值(MFR5)的差值(Δ MFR:MFR35-MFR5)为0~20g/10分钟。

(2) 根据(1)所述的阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物,其特征在于,使用差示扫描量热仪,对于热塑性聚酯弹性体,循环重复进行3次以20℃/分钟的升温速度从室温升温至300℃、在300℃保持3分钟后、以100℃/分钟的降温速度降温至室温时的第一次测得的熔点(Tm1)与第3次测得的熔点(Tm3)的熔点差(Tm1-Tm3)为0~50℃。

(3) 根据(1)或(2)中任一项所述的阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物,其特征在于,酸值为15eq/ton以下。

(4) 一种成型品,其特征在于,通过对(1)~(3)中任一项所述的阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物进行挤出成型而得。

(5) 根据(4)所述的成型品,其特征在于,成型品为线缆或软管。

发明效果

[0012] 本发明的阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物由于可以在满足耐热性、耐候性、耐热老化性、耐水性、低温特性等针对汽车、家电部件的基本的要求性能的基础上,挤出成型性也优异,因而可以高精度地生产线缆、软管这样的要求厚度均匀的中空长条成型品。

具体实施方式

[0013] 本发明的阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物,其特征在于,以由聚酯形成的硬链段以及主要由脂肪族聚碳酸酯形成的软链段键合而成的热塑性聚酯弹性体为基础,在其至少一部分末端基团被聚碳化二亚胺封端而成的热塑性聚酯弹性体中配混阻燃剂,所述聚酯由芳香族二羧酸与脂肪族或脂环族二醇构成,所述阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物具有特定范围的熔体流动速率(MFR)及其随时间的变化(Δ MFR)。

[0014] 首先,对热塑性聚酯弹性体的硬链段进行说明。该硬链段由聚酯形成,所述聚酯由芳香族二羧酸与脂肪族或脂环族二醇构成。

[0015] 热塑性聚酯弹性体的硬链段的聚酯的构成成分中,作为芳香族二羧酸,可广泛使用通常的芳香族二羧酸,没有特别限定,但优选以对苯二甲酸或萘二甲酸为主。作为其他酸成分,可举出联苯二甲酸、间苯二甲酸、间苯二甲酸-5-磺酸钠等芳香族二羧酸,环己烷二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐等脂环族二羧酸,琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、二聚酸、氢化二聚酸等脂肪族二羧酸等。可在不使树脂的熔点大幅降低的范围内使用其他酸成分,其量优选为小于总酸成分的30摩尔%,更优选为小于20摩尔%。

[0016] 另外,热塑性聚酯弹性体的硬链段的聚酯的构成成分中,作为脂肪族或脂环族二醇,可广泛使用一般的脂肪族或脂环族二醇,没有特别限定,但优选以碳原子数2~8的亚烷基二醇类为主。具体而言,可举出乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇等。这些二醇之中,最优选为1,4-丁二醇及1,4-环己烷二甲醇。

[0017] 具体而言,作为构成热塑性聚酯弹性体的硬链段的聚酯的成分,从物性、成型性、性价比方面考虑,优选由对苯二甲酸丁二醇酯单元或萘二甲酸丁二醇酯单元构成。

[0018] 构成热塑性聚酯弹性体的硬链段的聚酯可以根据通常的聚酯的制造方法容易地获得。所述聚酯优选具有10000~40000的数均分子量。

[0019] 接着,对热塑性聚酯弹性体的软链段进行说明。该软链段主要由脂肪族聚碳酸酯形成。此处,“主要”是指脂肪族聚碳酸酯占软链段的60质量%以上、优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上。

[0020] 构成热塑性聚酯弹性体的软链段的脂肪族聚碳酸酯优选主要由碳原子数2~12的脂肪族二醇残基形成。作为这些脂肪族二醇,例如可举出乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇等。特别是从得到的聚酯弹性体树脂组合物的柔软性、低温特性的方面考虑,优选为碳原子数5~12的脂肪族二醇。这些成分可以单独使用,也可以根据需要将两种以上组合使用。

[0021] 作为构成热塑性聚酯弹性体的软链段的、低温特性良好的脂肪族聚碳酸酯二醇,优选熔点低(例如70°C以下)且玻璃化转变温度低的脂肪族聚碳酸酯二醇。通常,用于形成热塑性聚酯弹性体的软链段的由1,6-己二醇形成的脂肪族聚碳酸酯二醇由于玻璃化转变温度低至-60°C左右,熔点也在50°C左右,因此低温特性良好。此外,例如将适量的3-甲基-1,5-戊二醇与上述脂肪族聚碳酸酯二醇共聚而得到的脂肪族聚碳酸酯二醇,虽然玻璃化转变温度比原来的脂肪族聚碳酸酯二醇高一些,但熔点低或为非晶性,因此相当于低温特性良好的脂肪族聚碳酸酯二醇。另外,例如由1,9-壬二醇和2-甲基-1,8-辛二醇形成的脂肪族聚碳酸酯二醇的熔点为30°C左右,玻璃化转变温度为-70°C左右,足够低,因此相当于低温

特性良好的脂肪族聚碳酸酯二醇。

[0022] 上述脂肪族聚碳酸酯二醇并不一定仅由聚碳酸酯成分构成,也可以少量共聚其他二醇、二羧酸、酯化合物、醚化合物等。作为共聚成分的例子,例如可举出二聚体二醇、氢化二聚体二醇及它们的改性体等二醇,二聚酸、氢化二聚酸等二羧酸,由脂肪族、芳香族或脂环族的二羧酸与二醇形成的聚酯或低聚酯,由 ϵ -己内酯等形成的聚酯或低聚酯,聚四亚甲基二醇、聚氧乙二醇等聚亚烷基二醇或低聚亚烷基二醇等。

[0023] 上述共聚成分可以以实质上不使脂肪族聚碳酸酯链段的效果消失的程度的量使用。具体而言,相对于脂肪族聚碳酸酯链段100质量份为40质量份以下、优选为30质量份以下、更优选为20质量份以下。共聚成分的量过多时,得到的聚酯弹性体树脂组合物的耐热老化性、耐水性可能变差。

[0024] 在热塑性聚酯弹性体中,构成硬链段的聚酯与构成软链段的脂肪族聚碳酸酯及根据期望而定的共聚物成分的质量比通常为硬链段:软链段=30:70~95:5、优选为40:60~90:10、更优选为45:55~87:13、最优选为50:50~85:15的范围。

[0025] 热塑性聚酯弹性体为将上述这样的由芳香族二羧酸与脂肪族或脂环族二醇构成的聚酯所形成的硬链段及主要由脂肪族聚碳酸酯形成的软链段键合而成的聚酯弹性体。此处,“键合而成”是指,优选硬链段与软链段不是用异氰酸酯化合物等扩链剂键合,而是构成硬链段、软链段的单元直接以酯键、碳酸酯键键合的状态。为了形成这样的状态,例如优选通过在熔融下对构成硬链段的聚酯、构成软链段的聚碳酸酯及根据期望而定的各种共聚成分反复进行一定时间的酯交换反应及解聚反应的嵌段化反应来得到热塑性聚酯弹性体。

[0026] 上述嵌段化反应优选在构成硬链段的聚酯的熔点至熔点+30°C的范围内的温度进行。在该反应中,体系中的活性催化剂浓度根据反应进行的温度任意设定。即,由于在更高的反应温度下,酯交换反应及解聚快速进行,因此体系中的活性催化剂浓度优选较低,此外,在更低的反应温度下,优选存在一定浓度的活性催化剂。

[0027] 催化剂可以使用通常采用的催化剂,例如钛酸四丁酯、草酸钛酸钾等钛化合物,二丁基氧化锡、单羟基丁基氧化锡等锡化合物中的一种或两种以上。催化剂可以在聚酯或聚碳酸酯中预先存在,该情况下,不需要重新添加。进一步,聚酯或聚碳酸酯中的催化剂可以预先通过任意方法使其部分或实质上完全失活。例如,使用钛酸四丁酯作为催化剂时,通过添加亚磷酸、磷酸、磷酸三苯酯、三(三乙二醇)磷酸酯(Tristriethylene glycol phosphate)、正磷酸、乙氧羰基甲基膦酸二乙酯(Carbethoxydimethyldiethyl phosphonate)、亚磷酸三苯酯、磷酸三甲酯、亚磷酸三甲酯等磷化合物等进行失活,但不限于此。

[0028] 上述反应可以任意地决定反应温度、催化剂浓度、反应时间的组合来进行。即,反应条件根据使用的硬链段及软链段的种类及量比、使用的装置形状、搅拌状况等各种因素而变化,因此只要适当采用其最佳值即可。

[0029] 关于上述反应条件的最佳值,例如,对得到的扩链聚合物的熔点与用作硬链段的聚酯的熔点进行比较,其差值成为2°C~60°C时存在最佳值。熔点差小于2°C时,两链段不发生混合或/和反应,得到的聚合物显示较差的弹性性能。另一方面,熔点差超过60°C时,酯交换反应的进行显著,因此得到的聚合物的嵌段性降低,结晶性、弹性性能等降低。

[0030] 由上述反应而得的熔融混合物中的残留催化剂优选通过以往公知的方法尽可能

使其完全失活。残留必要以上的催化剂时,在混合时、成型时等,酯交换反应进一步进行,得到的聚合物的物性发生变动。

[0031] 关于失活反应,例如通过前述方法,即添加亚磷酸、磷酸、磷酸三苯酯、三(三乙二醇)磷酸酯、正磷酸、乙氧羰基甲基膦酸二乙酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三甲酯、亚磷酸三甲酯等磷化合物等来进行,但不限于此。

[0032] 热塑性聚酯弹性体可以包含仅少量的三官能以上的多元羧酸、多元醇。例如,可以使用偏苯三酸酐、二苯甲酮四羧酸、三羟甲基丙烷、甘油等。

[0033] 关于本发明中使用的热塑性聚酯弹性体,重要的是,使用差示扫描量热仪,循环反复进行3次以20℃/分钟的升温速度从室温升温至300℃、在300℃下保持3分钟后、以100℃/分钟的降温速度降温至室温时,第一次测定得到的熔点(Tm1)与第3次测定得到的熔点(Tm3)的熔点差(Tm1-Tm3)为0~50℃。该熔点差更优选为0~40℃、进一步优选为0~30℃。该熔点差为热塑性聚酯弹性体的嵌段性保持性的标准,温度差越小,嵌段性保持性越优异。熔点差超过50℃时,嵌段性保持性恶化,成型加工时的品质变动变大,导致成型制品的品质的均匀性恶化、再利用性恶化。

[0034] 通过满足上述特性,可以得到有效利用热塑性聚酯弹性体的优异的嵌段性的效果的成型品。

[0035] 将热塑性聚酯弹性体的嵌段性保持性和嵌段性控制在上述范围的方法没有限定,优选使作为原料的聚碳酸酯二醇的分子量最优化。即,热塑性聚酯弹性体优选使构成硬链段的聚酯与分子量5000~80000的脂肪族聚碳酸酯二醇在熔融状态下进行反应制造而成。脂肪族聚碳酸酯二醇的分子量越大,嵌段性保持性、嵌段性越高。脂肪族聚碳酸酯二醇的分子量以数均分子量计优选为5000以上、更优选为7000以上、进一步优选为10000以上。从硬链段与软链段的相容性的观点考虑,脂肪族聚碳酸酯二醇的分子量的上限优选为80000以下、更优选为70000以下、进一步优选为60000以下。脂肪族聚碳酸酯二醇的分子量过大时,相容性降低,引起相分离,对成型品的机械性质造成很大影响,使成型品的强度、伸长率降低。

[0036] 使脂肪族聚碳酸酯二醇的分子量最优化的方法没有限定。可以购入或制备最佳分子量的脂肪族聚碳酸酯二醇,也可以使用通过预先用低分子量的脂肪族聚碳酸酯二醇和碳酸二苯酯、二异氰酸酯等扩链剂进行高分子量化而调整了分子量的脂肪族聚碳酸酯二醇。

[0037] 例如,作为制造上述高分子量脂肪族聚碳酸酯二醇的方法,可以通过使上述脂肪族二醇与下述碳酸酯、即碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二异丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二苯酯等反应而得到。

[0038] 另外,作为制造高分子量脂肪族聚碳酸酯二醇的其他方法,也可以通过使低分子量的脂肪族聚碳酸酯二醇与碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二异丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二苯酯等反应而得到。

[0039] 本发明中,热塑性聚酯弹性体为其末端基团的至少一部分被聚碳化二亚胺封端的状态。以下,将该状态的热塑性聚酯弹性体称为“末端基团封端热塑性聚酯弹性体”。通过使热塑性聚酯弹性体的末端基团(羟基或羧基)的至少一部分被聚碳化二亚胺中的反应性官能团封端,从而可以对热塑性聚酯弹性体进行高分子量化/赋予支链,可以有效地降低热塑性聚酯弹性体的酸值,可以控制热塑性聚酯弹性体树脂组合物的MFR、 Δ MFR、挤出成型性、

耐热性、耐热老化性。

[0040] 另外,本发明中,“热塑性聚酯弹性体的末端基团的至少一部分被聚碳化二亚胺封端”是指不要求热塑性聚酯弹性体的末端基团的“全部”被聚碳化二亚胺封端。本发明设想为热塑性聚酯弹性体的末端基团的“大部分”被聚碳化二亚胺封端的状态,也包括游离的聚碳化二亚胺混合存在的组合物的状态。这是因为,即使过量地添加聚碳化二亚胺、如后所述设计其添加方法,也难以用聚碳化二亚胺对热塑性聚酯弹性体的“全部”末端基团进行封端。热塑性聚酯弹性体的末端基团的封端比例难以直接测定,但可以以热塑性聚酯弹性体的酸值作为指标进行推测。随着热塑性聚酯弹性体的末端基团被封端,热塑性聚酯弹性体的酸值也会低于原热塑性聚酯弹性体的酸值。

[0041] 本发明中,聚碳化二亚胺具有以下作用:通过对热塑性聚酯弹性体的末端基团进行封端而对热塑性聚酯弹性体赋予支链,使热塑性聚酯弹性体高分子量化,从而将热塑性聚酯弹性体树脂组合物的MFR控制在合适的范围;以及通过对热塑性聚酯弹性体的末端基团进行封端而使其酸值降低,从而将热塑性聚酯弹性体树脂组合物的 Δ MFR控制在合适的范围,其结果,热塑性聚酯弹性体树脂组合物的挤出成型性、耐热性、耐热老化性提高。本发明中可以使用的聚碳化二亚胺只要是1分子内具有2个以上碳化二亚胺基(-N=C=N-的结构)的聚碳化二亚胺即可,例如可举出脂肪族聚碳化二亚胺、脂环族聚碳化二亚胺、芳香族聚碳化二亚胺、它们的共聚物等。优选为脂肪族聚碳化二亚胺或脂环族聚碳化二亚胺。

[0042] 聚碳化二亚胺例如可通过二异氰酸酯化合物的脱二氧化碳反应来得到。作为此处可以使用的二异氰酸酯化合物,例如可举出4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基二甲基甲烷二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、1,3,5-三异丙基亚苯基-2,4-二异氰酸酯等。这些可以仅使用一种,也可以两种以上共聚使用。此外,可以导入支链结构,也可以通过共聚而导入碳化二亚胺基、异氰酸酯基以外的官能团。进一步,末端的异氰酸酯可以直接使用,还可以通过使末端的异氰酸酯反应来控制聚合度,也可以将末端异氰酸酯的一部分封端。

[0043] 从稳定性和操作性方面考虑,聚碳化二亚胺优选末端具有异氰酸酯基,异氰酸酯基含有率为0.5~4质量%。更优选异氰酸酯基含有率为1~3质量%。特别地,优选是来自于二环己基甲烷二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的聚碳化二亚胺,且具有上述范围的异氰酸酯基含有率。另外,异氰酸酯基含有率可以使用常规方法(用胺溶解,用盐酸进行逆滴定的方法)进行测定。

[0044] 从稳定性和操作性的方面考虑,聚碳化二亚胺优选每1分子含有2~50个碳化二亚胺基。更优选每1分子含有5~30个碳化二亚胺基。聚碳化二亚胺分子中的碳化二亚胺的个数(即碳化二亚胺基数)只要是由二异氰酸酯化合物得到的聚碳化二亚胺,则相当于聚合度。例如,21个二异氰酸酯化合物键合成链状而得的聚碳化二亚胺的聚合度为20,分子链中的碳化二亚胺基数为20。通常,聚碳化二亚胺是各种长度的分子的混合物,因此碳化二亚胺基数用平均值表示。若具有上述范围的碳化二亚胺基数、室温附近为固体时,可以粉末化,因此从与后述热塑性聚酯弹性体混合时的操作性和相容性优异、均匀反应性、耐渗出性的

方面考虑也优选。需要说明的是,碳化二亚胺基数例如可以使用常规方法(用胺溶解,用盐酸进行逆滴定的方法)进行测定。如果在上述聚合度下、室温附近为固体时,从粉末化后与热塑性聚酯弹性体混合时的操作性或相容性优异、均匀反应性、耐渗出性的方面考虑也是优选的。

[0045] 关于本发明中使用的热塑性聚酯弹性体,其末端基团的一部分除聚碳化二亚胺以外,还可以被具有1个以上针对热塑性聚酯弹性体的反应性基团的化合物封端。所述反应性基团为环氧基、恶唑啉基、碳二亚胺基、酸酐基、羟基甲基、氨基、环状亚氨基等可以与热塑性聚酯弹性体具有的羟基或羧基反应的基团。以下,将聚碳化二亚胺和具有1个以上针对热塑性聚酯弹性体的反应性基团的化合物统称为“反应性化合物”。

[0046] 具有1个以上针对热塑性聚酯弹性体的反应性基团的化合物为环氧化合物时,其结构没有特别限制,为同一分子内具有1个以上环氧基的化合物,优选具有2~3个环氧基的化合物。

作为具体例,作为环氧化合物,可举出双酚A、双酚F及双酚S的二缩水甘油醚以及它们的低聚物,氢化双酚A、氢化双酚F及氢化双酚S的二缩水甘油醚以及它们的低聚物,邻苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、对苯二甲酸二缩水甘油酯、对氧基苯甲酸二缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、琥珀酸二缩水甘油酯、己二酸二缩水甘油酯、癸二酸二缩水甘油酯、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚以及聚亚烷基二醇二缩水甘油醚类、偏苯三酸三缩水甘油酯、三缩水甘油基异氰脲酸酯、1,4-二缩水甘油基氧基苯、二缩水甘油基丙烯脲、甘油三缩水甘油醚、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘油醚、甘油环氧烷加成物的聚缩水甘油醚、甲酚酚醛清漆型缩水甘油醚、苯酚酚醛清漆型缩水甘油醚等缩水甘油醚型环氧、3,4-环氧基环己基甲基丙烯酸酯、环戊二烯二环氧化物等脂环环氧、低聚物型脂环环氧、三缩水甘油基异氰脲酸酯等,它们可以根据需要适当混合而使用。这些之中,从反应的均匀化、防止凝胶产生的方面考虑,优选为结晶性且可以粉末化的环氧化合物,作为特别优选的例子,可举出三缩水甘油基异氰脲酸酯,优选平均粒径为100 μm 以下的粉末。

[0047] 接着,对使用聚碳化二亚胺等反应性化合物的末端基团的封端方法进行说明。用反应性化合物对热塑性聚酯弹性体的末端基团进行封端时,只要将热塑性聚酯弹性体与反应性化合物混合使两者相互接触即可。通过接触,反应性化合物中的反应性官能团与热塑性聚酯弹性体的末端基团反应,热塑性聚酯弹性体的末端基团被封端。热塑性聚酯弹性体的末端基团与反应性化合物中的反应性官能团的反应即使不使用催化剂也可以发生,但从促进反应的方面考虑,优选使用催化剂。作为催化剂,一般优选为胺类、咪唑类等。

[0048] 反应性化合物为聚碳化二亚胺时,其配混量相对于热塑性聚酯弹性体100质量份优选为0.5~10质量份,更优选为0.5~5质量份。超出上述上限时,柔软性受损,机械特性、耐热性、熔融粘度降低。此外,小于上述下限时,热塑性聚酯弹性体中的-N=C=N-量变少,提高耐水解性的效果、提高挤出成型性的效果较差。反应性化合物为具有1个以上针对热塑性聚酯弹性体的反应性基团的化合物时,其配混量相对于热塑性聚酯弹性体100质量份优选为0.01~5质量份、更优选为0.05~4质量份。小于上述下限时,不能显著地发挥通过使这样的化合物反应而能获得的作用效果,例如通过增粘来提高成型性的效果、提高耐热性及

耐水解性的效果。此外,超过上述上限时,由于未反应化合物残留而成型体的表面性状粗糙、产生凝胶化物等对成型品的品质产生不良影响。

[0049] 另外,为了使配混的聚碳化二亚胺等反应性化合物与热塑性聚酯弹性体的末端基团可以确实地接触而反应,优选对反应性化合物向热塑性聚酯弹性体的添加方法的顺序进行设计。例如,不是像以往那样将热塑性聚酯弹性体及反应性化合物和后述的阻燃剂等添加剂全部同时混合,而是在一部分热塑性聚酯弹性体中预先添加附着反应性化合物,另一方面,将剩余的热塑性聚酯弹性体与添加剂混合并使其熔融,在该熔融物中添加已添加附着有反应性化合物的热塑性聚酯弹性体,此时,可以对反应性化合物均匀地进行熔融混炼,可以使反应性化合物与热塑性聚酯弹性体的末端基团确实地接触而反应。因此,可以抑制聚碳化二亚胺的过量配混,容易调整目标的MFR、 Δ MFR。反应性化合物没有均匀混炼时,热塑性聚酯弹性体的末端基团不能被充分封端,而且未反应的反应性化合物残留在组合物中,会在挤出成型时产生不良影响。具体而言,未被末端封端的热塑性聚酯弹性体存在时,由于长时间的挤出成型时的滞留而容易发生热分解或水解,可能导致分子量的降低或熔融粘度的降低。此外,未反应的反应性化合物存在时,可能发生凝胶化而熔融粘度容易增大。

[0050] 由此得到的末端基团封端的热塑性聚酯弹性体由于末端的酸基被封端,因此酸值低于原热塑性聚酯弹性体,具体而言,可以实现15eq/ton以下、优选为10eq/ton以下、更优选为5eq/ton以下的低水平的酸值。酸值的下限没有特别限定,例如为0eq/ton。酸值在上述范围时,可以抑制 Δ MFR的增大,在线缆或软管等中空的长条物的挤出成型时,厚度均匀性提高。此外,酸值也有助于耐水解性,酸值在上述范围时,耐水解性优异。

[0051] 本发明中,末端基团封端的热塑性聚酯弹性体可以与阻燃剂组合以阻燃性树脂组合物的形式使用。作为阻燃剂,可以使用卤素系或非卤素系的阻燃剂、阻燃助剂,它们可以单独或组合使用。作为阻燃剂,例如可举出三嗪系化合物/或其衍生物、磷系化合物、溴系化合物、锑化合物等。阻燃剂在树脂组合物中可以包含1~40质量%。

[0052] 作为三嗪系化合物和/或其衍生物,可举出三聚氰胺、三聚氰胺氰脲酸酯、磷酸三聚氰胺、氨基磺酸胍等。作为磷系化合物,可举出红磷系化合物、多磷酸铵盐等。作为溴系化合物,可举出溴化苯氧基树脂、溴化环氧树脂、溴化环氧低聚物、TBA碳酸酯低聚物、乙撑双(四溴邻苯二甲酸)酰亚胺、六溴苯、十溴二苯醚等。作为阻燃助剂,可举出三氧化锑、四氧化锑、五氧化锑、焦锑酸钠、二氧化锡、偏硼酸锌、氢氧化铝、氢氧化镁、氧化锆、氧化钼、红磷系化合物、多磷酸铵盐、三聚氰胺氰脲酸酯、四氟化乙烯等。

[0053] 本发明的树脂组合物中,末端基团封端热塑性聚酯弹性体和阻燃剂的配混比例需要相对于末端基团封端热塑性聚酯弹性体50~94质量%,阻燃剂为1~45质量%,优选相对于末端基团封端热塑性聚酯弹性体60~84质量%,阻燃剂为11~35质量%。末端基团封端热塑性聚酯弹性体的配混比例小于上述下限时,可能耐热性等较差,另一方面,末端基团封端热塑性聚酯弹性体的配混比例超过上述上限时,阻燃剂的配混比例过低,可能阻燃性较差。

[0054] 进一步,本发明的树脂组合物可以根据目的而配混各种添加剂。作为添加剂,可举出公知的受阻酚系、硫系、磷系、胺系的抗氧化剂,受阻胺系、三唑系、二苯甲酮系、苯甲酸酯系、镍系、水杨酸系等光稳定剂,抗静电剂,润滑剂,过氧化物等分子调整剂,环氧系化合物、碳化二亚胺系化合物等具有反应基团的化合物,金属惰性剂、有机及无机系的成核剂、中和

剂、制酸剂、防菌剂、荧光增白剂、填充剂、有机及无机类的颜料等。这些添加剂合计优选在树脂组合物中包含0~5质量%，更优选包含0.5~5质量%。

[0055] 这些添加剂可以使用加热辊、挤出机、班伯里密炼机等混炼机进行配混。此外，可以在制造热塑性聚酯弹性体时的酯交换反应之前或缩聚反应前的低聚物中添加及混合。

[0056] 本发明的树脂组合物可以通过将上述各成分及根据需要而定的各种稳定剂、颜料等混合并熔融混炼来制造。熔融混炼方法可以使用本领域技术人员公知的任意方法，可以使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、加压捏合机、班伯里密炼机等。其中，优选使用双螺杆挤出机。

[0057] 另外，如上所述，为了使聚碳化二亚胺等反应性化合物与热塑性聚酯弹性体的末端基团可以确实地接触而反应，并不同时混合所有成分，而优选预先在一部分热塑性聚酯弹性体中添加反应性化合物，另一方面，将剩余的热塑性聚酯弹性体和添加剂混合并使其熔融，从侧进料器向该熔融物中投入已添加附着有反应性化合物的热塑性聚酯弹性体。采用这样的投入方法时，反应性化合物不会粘附在制造装置上，还可以防止反应性化合物的投入损失。

[0058] 关于本发明的阻燃性聚酯弹性树脂组合物，其熔体流动速率(MFR)值根据JIS K7210中规定的热塑性塑料的流动试验方法在230℃、载荷2.16kg下进行测定时，优选为2~15g/10分钟、更优选为2g~12/10分钟以下。MFR值小于2g/10分钟时，或者超过15g/10分钟时，无法挤出成型。

此外，投入树脂组合物35分钟后的MFR值(MFR35)与5分钟后的MFR值(MFR5)的差值(Δ MFR:MFR35-MFR5)优选为0~20、更优选为0~15。 Δ MFR大于20时，成型时不能抑制熔融粘度的降低，无法进行稳定的挤出成型，成型线缆或软管时厚度不均匀。另一方面，小于0时，成型时熔融粘度显著增加，同样无法得到稳定的成型性。

[0059] 将MFR值及 Δ MFR调整至上述范围的方法没有特别限定，但特别是如上述说明所述，优选以特定方法配混规定量的聚碳化二亚胺等反应性化合物。由此，将聚酯弹性体树脂组合物的酸值控制在规定范围，可以将MFR值及 Δ MFR调整至上述范围。此外，可以根据聚酯弹性体的酸值、反应性化合物的反应基团数量、分子量等的增粘特性或基于阻燃剂的聚酯弹性体的分解反应引起的酸值增加、与其他添加剂的反应性等来适当调整MFR值及 Δ MFR。作为反应性化合物，除聚碳化二亚胺以外还组合使用环氧化合物(缩水甘油化合物)时，未反应的反应性化合物容易残留在树脂组合物中。该未反应的反应性化合物由于在成型时的滞留，具有与聚酯弹性体反应而使分子量增加的效果，有助于MFR、 Δ MFR的降低。另一方面，未反应的反应性化合物存在时，初期厚度与最终厚度的差异变大等，有时长期挤出成型性降低。

[0060] 含有本发明的末端基团封端热塑性聚酯弹性体的阻燃性树脂组合物如上所述构成，因此不仅耐热性、耐候性、耐热老化性、耐水性、低温特性等优异，而且挤出成型性和挤出成型稳定性优异，因此可以通过挤出成型用于以均匀的厚度生产线缆或软管这样的中空且长条的成型品。

实施例

[0061] 以下，使用实施例及比较例对本发明进行具体说明，但本发明当然不受下述实施例限制，而且可以在能符合前后述主旨的范围内进行变更实施，这些均包含在本发明的技

术范围内。另外,本说明书中,各测定按照以下方法进行。

[0062] (1) 热塑性聚酯弹性体的熔点 (T_m)

使用差示扫描量热仪DSC-50(岛津制作所制)将在 50°C 下减压干燥15小时后的热塑性聚酯弹性体从室温以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 进行升温,同时测定由熔融引起的吸热的峰值温度,将其作为熔点 (T_m)。另外,关于试样,用铝制皿(TA Instruments公司制、产品编号900793.901)称量10mg,用铝制盖(TA Instruments公司制、产品编号900794.901)实现密封状态,在氩气氛中测定。

[0063] (2) 热塑性聚酯弹性体的还原粘度

将热塑性聚酯弹性体0.05g溶解于25mL的混合溶剂(苯酚/四氯化碳=60/40),使用奥氏粘度计在 30°C 下测定还原粘度。

[0064] (3) 酸值

使热塑性聚酯弹性体0.5g溶解于100ml的苯甲醇/氯仿(50/50质量比),用KOH的乙醇溶液滴定求出酸值。指示剂使用苯酚红。酸值以1ton树脂中的当量(eq/ton)表示。

[0065] (4) 熔体流动速率(简称:MFR、也称为熔体流动指数)

对于实施例、比较例中得到的阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物的粒料,根据JIS K7210记载的试验法(A法)(ASTM D1238),测定 230°C 、载荷2.16kg下的熔体流动速率(MFR:g/10分钟)。测定中,使用含水率为0.1重量%以下的树脂组合物。此外,测定树脂组合物投入35分钟后的MFR值(MFR 35)与5分钟后的MFR值(MFR5)的差值($\Delta\text{MFR}:\text{MFR}35-\text{MFR}5$)。测定中,使用含水率为0.1重量份以下的树脂组合物。

[0066] (5) 挤出成型性

挤出成型性从排出量的变动及平滑性方面评价。

[挤出成型性(排出量的变动)]

将用双螺杆挤出机熔融混炼的粒料再次用单螺杆挤出机从圆模挤出,喷出直径3mm的股线。根据该状态,按照下述基准对挤出成型性(排出量的变动)进行评价。

○:排出量没有变动,挤出性稳定。

△:使用牵引机以定速拉伸时稳定,但在因自重而下垂的状态时,可观察到排出量有细微变动。

×:排出量的变动大,无法牵引。

[0067] [挤出成型性(平滑性)]

通过单螺杆挤出机对用双螺杆挤出机熔融混炼的粒料再次从T模进行挤出成型,制作0.2mm厚的片材成型品。从该片材外观以下述基准对挤出成型品的平滑性进行评价。

○:没有出现粗糙或发泡,片材外观及表面平滑性良好。

×:出现片材凹凸(熔体破裂)或发泡,片材外观不佳。

[0068] (6) 阻燃性

向以 100°C 减压干燥了8小时的热塑性聚酯弹性体中,配混0.5质量%的季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]酯、0.3质量%的季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、0.5质量%的2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)苯并三唑、0.5质量%的双酚A、0.3质量%的三苯基膦、实施例、比较例中记载的化合物,使用挤出机进行造粒,得到阻燃性聚酯弹性体树脂组合物。

对于上述热塑性聚酯弹性体组合物,使用注射成型机(山城精机公司制、model-SAV),以料筒温度($T_m+20^{\circ}\text{C}$)注射成型为符合UL-94规格的1/32英寸的试验片。

根据UL-94对上述方法得到的试验片的阻燃性进行评价。燃烧时间以5个样品的各2次点火后的燃烧时间的总和表示。

[0069] (7) 耐热性、耐热老化性

作为测试件,使用注射成型机(山城精机公司制、model-SAV),以料筒温度($T_m+20^{\circ}\text{C}$)、模具温度 30°C ,注射成型为 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的平板,然后从平板冲切出哑铃状3号形的试验片。将该哑铃状3号形的试验片在 170°C 环境下放置任意时间后取出,根据JIS K6251:2010测定拉伸断裂伸长率。根据以下式子计算拉伸断裂伸长率保持率,将该值成为50%的时间(拉伸伸长率半衰期)作为耐热性、耐热老化性的指标。另外,初期拉伸断裂伸长率为耐热性、耐热老化性试验前的拉伸断裂伸长率。

拉伸断裂伸长率保持率(%) = 耐热性、耐热老化性试验后的拉伸断裂伸长率/初期拉伸断裂伸长率 $\times 100$

○: 拉伸伸长率半衰期为800hr以上

△: 拉伸伸长率半衰期400~小于800hr

×: 拉伸伸长半衰期小于400hr

[0070] (8) 阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物的拉伸断裂强度及拉伸断裂伸长率

根据JIS K 6251进行测定。关于测试件,使用注射成型机(山城精机公司制、model-SAV),以料筒温度($T_m+20^{\circ}\text{C}$)、模具温度 30°C ,注射成型为 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的平板,然后从平板冲切出哑铃状3号形的试验片。

[0071] 实施例、比较例中使用的配混原料如下所示。

[热塑性聚酯弹性体]

作为热塑性聚酯弹性体,合成以下A-1~A-3这三种。

热塑性聚酯弹性体A-1:

分别加入脂肪族聚碳酸酯二醇(宇部兴产公司制碳酸酯二醇UH-CARB200、数均分子量2000、1,6-己二醇型)100质量份和碳酸二苯酯8.6质量份,在温度 205°C 、130Pa下反应。2小时后,冷却内容物,得到分子量增大的脂肪族聚碳酸酯二醇(数均分子量10000)。将该脂肪族聚碳酸酯二醇(PCD)43质量份、具有30000的数均分子量的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)57质量份在 $230^{\circ}\text{C}\sim 245^{\circ}\text{C}$ 、130Pa下搅拌1小时,确认树脂变透明,取出内容物并冷却,得到热塑性聚酯弹性体A-1。该热塑性聚酯弹性体A-1的熔点为 207°C ,熔点差为 20°C ,还原粘度为 1.21dl/g ,酸值为 44eq/ton 。得到的热塑性聚酯弹性体A-1的组成及物性示于表1中。

[0072] 热塑性聚酯弹性体A-2:

在比较例中,合成软链段不是脂肪族聚碳酸酯而是脂肪族聚醚的热塑性聚酯弹性体A-2。具体而言,通过与上述同样的方法,得到以对苯二甲酸、1,4-丁二醇、聚氧四亚甲基二醇(PTMG;数均分子量1000)作为构成成分、且硬链段(聚对苯二甲酸丁二醇酯)/软链段(PTMG)=56/44(质量%)的热塑性聚酯弹性体A-2。该热塑性聚酯弹性体A-2的熔点为 203°C ,熔点差为 8°C ,还原粘度为 1.75dl/g ,酸值为 50eq/ton 。将所得热塑性聚酯弹性体A-2的组成及物性示于表1中。

[0073] 热塑性聚酯弹性体A-3:

除了增加脂肪族聚碳酸酯二醇的分子量增大率以外,与热塑性聚酯弹性体A-1同样地,合成热塑性聚酯弹性体A-3。具体而言,分别加入脂肪族聚碳酸酯二醇(宇部兴产公司制碳酸酯二醇UH-CARB200、数均分子量2000、1,6-己二醇型)100质量份和碳酸二苯酯9.6质量份,在温度205℃、130Pa下反应。2小时后,冷却内容物,得到分子量增大的脂肪族聚碳酸酯二醇(数均分子量20000)。将该脂肪族聚碳酸酯二醇(PCD)43质量份、具有30000的数均分子量的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)57质量份在230℃~245℃、130Pa下搅拌1小时,确认树脂变透明,取出内容物并冷却,得到热塑性聚酯弹性体A-3。该热塑性聚酯弹性体A-3的熔点为207℃,熔点差为55℃,还原粘度为1.25dl/g,酸值为49eq/ton。得到的热塑性聚酯弹性体A-3的组成及物性示于表1中。

[0074] [表1]

表1

简称	组成 (质量%)			物性			
	PBT	PTMG	PCD	熔点 (°C)	熔点差 (°C)	酸值 (eq/ton)	还原粘度 (dl/g)
A-1	57		43	207	20	44	1.21
A-2	56	44		203	8	50	1.75
A-3	57		43	207	55	49	1.25

PBT: 聚对苯二甲酸丁二醇酯

PTMG: 聚四亚甲基醚二醇

PCD: 脂肪族聚碳酸酯二醇

[0075] [聚碳化二亚胺]

B-1: 脂环族聚碳化二亚胺 (Carbodilite HMV-15CA、日清纺化学株式会社制)

B-2: 芳香族聚碳化二亚胺 (Stabaxol P、Rhein Chemie Rheinau GmbH公司制)

[0076] [缩水甘油化合物]

B'-1: 三缩水甘油基异氰尿酸酯化合物 (TEPIC-S、日产化学株式会社制、环氧值数 (每1分子的平均环氧基的数量): 3)

[0077] [阻燃剂]

C-1: 溴化聚苯乙烯 (PBBS-80、Lanxess公司制)

C-2:三氧化二锑 (PATOX MK、日本精矿公司制)

C-3:二乙基膦酸铝 (EXOLIT OP1230、Clariant Japan公司制)

[0078] (实施例1~7、比较例1~6)

将上述热塑性聚酯弹性体、聚碳化二亚胺及阻燃剂以表2所示配混比例及聚碳化二亚胺的投入方法进行混合,得到阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物。另外,表2中表示配混比例的数值是指质量份。对得到的阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物的性能进行评价。其结果示于表2中。表2中,聚碳化二亚胺的投入方法(A法及B法)的详细为如下所述。

A法:使热塑性聚酯弹性体中的3质量份添加附着聚碳化二亚胺,从侧进料器投入熔融树脂组合物中。

B法:将聚碳化二亚胺与其他成分预先混合,从料斗一并投入。

[0079] [表2]

表2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
树脂组合物的配混组成	A-1	80	80	80.4	80.1	80		80	76	81	80.7	75.5	80
	A-2												
	A-3						80						
聚碳化二亚胺	B-1	1.0	1.0	0.6			1.0	1.0	5.0		0.3	1.5	1.0
	B-2				0.6	0.6							
	B'-1			1.0								4.0	
阻燃剂	C-1	15.0		15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	C-2	4.0		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	C-3		20.0	20.0									
聚碳化二亚胺的投入方法	A	A	A	A	A	A	A	B	B	-	A	A	A
酸值	1	2	2	12	9	13	1	16	1	37	17	1	1
MFR (2.16kg、230°C、5分钟)	5	6	6	13	9	14	5	4	3	30	10	1	5
ΔMFR (2.16kg、230°C、Δ30分钟)	1	3	3	16	10	17	1	26	-2	56	22	0	1
挤出成型性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	-	○	-	○
排出量的变动	○	○	○	○	○	○	○	○	×	-	×	-	○
平滑性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	-	×	-	○
阻燃性	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
耐热性、耐热老化性	○	○	○	△	○	△	○	×	○	×	×	○	×
(初期) 拉伸断裂强度	17	15	15	14	16	13	17	11	20	7	12	20	14
(初期) 拉伸断裂伸长率	450	380	350	400	410	390	450	330	490	240	380	440	490

[0080] 由表2可知,满足本发明的要件的实施例1~7都是挤出成型时的排出量的变动少,平滑性也优异,挤出成型性优异。此外,阻燃性也优异。此外,作为热塑性聚酯弹性体的基本的要求性能的耐热性、耐热老化性、拉伸断裂伸长率也优异。

与此相对的,比较例1虽然聚碳化二亚胺的配混比例与实施例1相同,但由于与其

他成分一同一并投入,因此无法用聚碳化二亚胺对热塑性聚酯弹性体的末端基团进行充分封端,无法使酸值充分降低, Δ MFR变得过高。作为其结果,平滑性差,挤出成型性差。此外,耐热性、耐热老化性也差。

比较例2由于过量地配混有聚碳化二亚胺,因此未反应的聚碳化二亚胺残留,发生凝胶化而增粘,因此 Δ MFR变得过低,从成型初期开始挤出成型性不稳定。此外,由于聚碳化二亚胺与其他成分一同一并投入,因此尽管过量地配混了聚碳化二亚胺,但局部的增粘容易进行,作为其结果,挤出成型性差。

比较例3由于完全未配混聚碳化二亚胺(B-1),因此无法使酸值充分降低,MFR及 Δ MFR变得过高。作为其结果,挤出成型从最初就不能进行。

比较例4由于几乎未配混聚碳化二亚胺(B-1),因此尽管其他方面与实施例1相同,但仍无法使酸值充分降低, Δ MFR变得过高。作为其结果,平滑性差,挤出成型性差。此外,耐热性、耐热老化性也差。

比较例5由于过量地配混多官能缩水甘油化合物(B'-1)而发生凝胶化,因此MFR变得过低。作为其结果,挤出成型从最初就不能进行。

比较例6中,作为热塑性聚酯弹性体,使用软链段不是脂肪族聚碳酸酯而是脂肪族聚醚的(A-2),尽管其他方面与实施例1相同,但耐热性、耐热老化性仍差。

工业上的可利用性

[0081] 本发明的阻燃性热塑性聚酯弹性体树脂组合物在满足耐热性、耐候性、耐热老化性、耐水性、低温特性等对于汽车、家电的部件而言基本的要求性能的基础上,挤出成型性也优异,因此可以高精度地生产线缆、软管这样的要求厚度均匀性的中空长条成型品。因此,本发明对于该工业界的贡献大。