



(10) 申请公布号 CN 117083319 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 17

(21) 申请号 202280025130.3

(22) 申请日 2022.03.07

(30) 优先权数据

2021-058121 2021.03.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/009688 2022.03.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/209605 JA 2022.10.06

(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.

C08G 63/91 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

热塑性聚酯弹性体、含有该弹性体的树脂组合物及由它们获得的成形品

(57) 摘要

提供一种热塑性聚酯弹性体,特别地,其挤出成形性、挤出成形稳定性优异,且能长时间稳定地以均匀的厚度通过挤出成形生产中空且长尺寸的成形品。一种聚酯弹性体,其由硬链段与软链段键合而成,所述硬链段由以芳香族二羧酸与脂肪族或脂环族二醇构成的聚酯组成,所述软链段由脂肪族聚碳酸酯组成,所述聚酯弹性体的末端基团的至少一部分被反应性化合物封端,反应性化合物含有聚碳化二亚胺,聚酯弹性体的酸价为15eq/ton以下,在230℃条件下,(i) 预热时间5分钟、剪切速率10/秒时的熔融粘度为1800Pa·s以上,且预热时间5分钟、剪切速率1000/秒时的熔融粘度为800Pa·s以下;以及(ii) 在预热时间5分钟和25分钟下分别测定的剪切速率10/秒时的熔融粘度之比为0.7~1.3。

1. 一种热塑性聚酯弹性体,其特征在于,其由硬链段与软链段键合而成,所述硬链段由以芳香族二羧酸与脂肪族或脂环族二醇构成的聚酯组成,所述软链段主要由脂肪族聚碳酸酯组成,所述热塑性聚酯弹性体的末端基团的至少一部分被反应性化合物封端,所述反应性化合物含有聚碳化二亚胺,

所述热塑性聚酯弹性体的酸价为15eq/ton以下,

根据JIS K7199,在230℃条件下测定所述热塑性聚酯弹性体的熔融粘度时,满足下述(i)和(ii):

(i) 预热时间5分钟、剪切速率10/秒时的熔融粘度为1800Pa·s以上,且预热时间5分钟、剪切速率1000/秒时的熔融粘度为800Pa·s以下;

(ii) 在预热时间5分钟和预热时间25分钟下分别测定的剪切速率10/秒时的熔融粘度之比为0.7~1.3。

2. 根据权利要求1所述的热塑性聚酯弹性体,其特征在于,还含有具有选自缩水甘油基、酸酐基以及异氰酸酯基中的至少1种官能团的反应性化合物作为反应性化合物。

3. 一种树脂组合物,其特征在于,含有权利要求1或2所述的热塑性聚酯弹性体和阻燃剂。

4. 一种成形品,其特征在于,通过将权利要求1或2所述的热塑性聚酯弹性体或权利要求3所述的树脂组合物挤出成形而得到。

5. 根据权利要求4所述的成形品,其特征在于,所述成形品是线缆或软管。

热塑性聚酯弹性体、含有该弹性体的树脂组合物及由它们获得的成形品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种热塑性聚酯弹性体,其不仅耐热性、耐候性、耐热老化性、耐水性、低温特性等优异,并且成形加工性、特别是挤出成形性和挤出成形稳定性优异。本发明还涉及一种含有该弹性体的树脂组合物及由它们获得的成形品。

背景技术

[0002] 近年来,线缆、软管等汽车、家电部件的材料正由以往的金属或橡胶替换为热塑性树脂。此外,伴随着汽车、家电的高性能化,多个部件相互贴近配置的情况增加,树脂部件暴露于前所未有的超高温的机会在增加。因此,强烈希望开发一种兼具耐热老化性、阻燃性和耐水性的树脂。

[0003] 迄今为止,构成线缆的树脂主要使用氯乙烯类树脂、烯烃类树脂、聚酯类树脂等。然而,氯乙烯系树脂、烯烃系树脂存在熔点低、耐热性差的问题。此外,聚酯类树脂虽然熔点相对较高,但耐水解性差,用于室外和车辆时存在问题。为解决上述问题,有人提出使用热塑性聚酯弹性体作为线缆的构成树脂。

[0004] 上述热塑性聚酯弹性体,传统上已知有以聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚萘二甲酸丁二酯(PBN)为代表的结晶性聚酯作为硬链段,以聚四亚甲基二醇(PTMG)等聚氧化亚甲基二醇类和/或聚己内酯(PCL)、聚己二酸丁二酯(PBA)等聚酯为软链段的制品,并被实用化(例如,参考专利文献1、2)。

[0005] 如专利文献1所示,在软链段中使用聚氧化亚甲基二醇类的聚酯-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,此外,如专利文献2所示,在软链段中使用聚酯的聚酯-聚酯型弹性体,虽然耐热老化性优异,但耐水性及低温特性差,均不能满足近年来市场的要求。

[0006] 针对这些问题,提出了通过在软链段中使用脂肪族聚碳酸酯来提高耐热性、耐水性的热塑性聚酯弹性体(参考专利文献3)。

[0007] 然而,由于专利文献3中的热塑性聚酯弹性体在挤出成形时容易发生粘度上升,熔融粘度的控制非常困难,因此难以长时间稳定地以均匀的厚度通过挤出成形生产如线缆或软管之类的中空且长尺寸的成形品。

【现有技术文献】

【专利文献】

[0008] **【专利文献1】**日本专利特开平10-17657号公报

【专利文献2】日本专利特开2003-192778号公报

【专利文献3】日本专利第4244067号公报

发明内容

【发明要解决的课题】

[0009] 本发明是为克服了上述以往热塑性聚酯弹性体的问题而发明,其目的在于提供一种热塑性聚酯弹性体,其不仅耐热性、耐气候性、耐热老化性、耐水性、低温特性等优异,并且挤出成形性和挤出成形稳定性优异,且能长时间稳定地以均匀的厚度通过挤出成形生产如线缆或软管之类的中空且长尺寸的成形品。

【解决课题的技术手段】

[0010] 本发明人为达成上述目的,特别针对防止软链段中使用了脂肪族碳酸酯的传统热塑性聚酯弹性体在挤出成形时粘度上升的问题的方法,进行深入研究,结果发现,通过将热塑性聚酯弹性体的酸价、低剪切速率下的熔融粘度和高剪切速率下的熔融粘度分别适当控制在特定范围内,可以提高挤出成形性,同时,通过将低剪切速率下的熔融粘度随时间的变化(滞留稳定性)适当控制在特定范围内,可以抑制长时间挤出成形时粘度上升,提高挤出成形稳定性。此外,发现为了控制熔融粘度及其滞留稳定性在特定范围内,通过用具有反应性官能团的反应性化合物封端热塑性聚酯弹性体的末端基团,由此可使热塑性聚酯弹性体高分子量化/产生支链等,将热塑性聚酯弹性体的酸价降低到特定范围内是重要的。

[0011] 本发明基于上述发现完成,具有以下(1)~(5)的构成。

(1) 一种热塑性聚酯弹性体,其特征在于,由硬链段与软链段键合而成,所述硬链段由以芳香族二羧酸与脂肪族或脂环族二醇构成的聚酯组成,所述软链段主要由脂肪族聚碳酸酯组成,所述热塑性聚酯弹性体的末端基团的至少一部分被反应性化合物封端,反应性化合物含有聚碳化二亚胺,

所述热塑性聚酯弹性体的酸价为15eq/ton以下,

根据JIS K7199,在230°C条件下测定所述热塑性聚酯弹性体的熔融粘度时,满足下述(i)和(ii):

(i) 预热时间5分钟、剪切速率10/秒时的熔融粘度为1800Pa·s以上,且预热时间5分钟、剪切速率1000/秒时的熔融粘度为800Pa·s以下;

(ii) 在预热时间5分钟和预热时间25分钟下分别测定的剪切速率10/秒时的熔融粘度之比为0.7~1.3。

(2) 根据(1)所述的热塑性聚酯弹性体,其特征在于,还含有具有选自缩水甘油基、酸酐基以及异氰酸酯基中的至少1种官能团的反应性化合物作为反应性化合物。

(3) 一种树脂组合物,其特征在于,含有(1)或(2)所述的热塑性聚酯弹性体和阻燃剂。

(4) 一种成形品,其特征在于,通过将(1)或(2)所述的热塑性聚酯弹性体或(3)所述的树脂组合物挤出成形而得到。

(5) 根据(4)所述的成形品,其特征在于,所述成形品是线缆或软管。

【发明的效果】

[0012] 本发明的热塑性聚酯弹性体,其不仅可满足耐热性、耐气候性、耐热老化性、低温特性等针对汽车、家电部件的基本性能要求,还由于其挤出成形性、挤出成形稳定性优异,因而能长时间稳定地以均匀的厚度通过挤出成形生产如线缆或软管之类的中空且长尺寸的成形品。

具体实施方式

[0013] 本发明的热塑性聚酯弹性体,其特征在于,由硬链段与软链段键合而成的热塑性聚酯弹性体作为基础,所述硬链段由以芳香族二羧酸与脂肪族或脂环族二醇构成的聚酯组成,所述软链段主要由脂肪族聚碳酸酯组成,所述热塑性聚酯弹性体的末端基团的至少一部分被含有聚碳化二亚胺的反应性化合物封端;其具有特定范围的酸价,进而具有特定范围的低剪切速率下的熔融粘度和高剪切速率下的熔融粘度,以及特定范围的低剪切速率下的熔融粘度随时间变化(滞留稳定性)。

[0014] 首先,对热塑性聚酯弹性体的硬链段进行说明。此硬链段由以芳香族二羧酸与脂肪族或脂环族二醇构成的聚酯组成。

[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,广泛使用常规的芳香族二羧酸,其没有特别限定,主要优选对苯二甲酸或萘二甲酸。作为其他的酸成分,可列举联苯二甲酸、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。这些应在不使树脂的熔点下降过多的范围内使用,用量优选小于总酸成分的30摩尔%,更优选小于20摩尔%。

[0016] 此外,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,广泛使用常规的脂肪族或脂环族二醇,其没有特别限定,主要优选碳原子数为2~8的亚烷基二醇。具体而言,可列举乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇等。其中,最优选1,4-丁二醇和1,4-环己烷二甲醇。

[0017] 具体而言,作为热塑性聚酯弹性体的硬链段的聚酯的构成成分,从物性、成形性、性价比的角度出发,优选由对苯二甲酸丁二酯单元或萘二甲酸丁二酯单元构成的物质。

[0018] 构成热塑性聚酯弹性体的硬链段的聚酯可根据常规的聚酯的制备方法得到。所述聚酯优选为数均分子量10000~40000的物质。

[0019] 接下来,对热塑性聚酯弹性体的软链段进行说明。此软链段主要由脂肪族聚碳酸酯组成。此处,“主要”表示脂肪族聚碳酸酯占软链段的60质量%以上,优选80质量%以上,更优选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为2~12的脂肪族二醇残基组成的物质。作为这些脂肪族二醇,可列举例如乙二醇、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。从所得聚酯弹性体树脂组合物的柔软性和低温特性的角度出发,特别优选碳原子数为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2种以上并用。

[0021] 作为构成热塑性聚酯弹性体的软链段且低温特性良好的脂肪族聚碳酸酯二醇,优选熔点低(例如,70℃以下)且玻璃化转变温度低的物质。一般来说,由用于形成热塑性聚酯弹性体的软链段的1,6-己二醇构成的脂肪族聚碳酸酯二醇的玻璃化转变温度低至-60℃左右,熔点为50℃左右,因而低温特性良好。其他上述脂肪族聚碳酸酯二醇,例如,将3-甲基-1,5-戊二醇适量共聚所得到的脂肪族聚碳酸酯二醇,虽然比原来的脂肪族聚碳酸酯二醇玻璃化转变温度变高了一些,但因其熔点降低或变得非结晶性,相当于低温特性良好的脂肪族聚碳酸酯二醇。此外,例如,1,9-壬二醇和2-甲基-1,8-辛二醇构成的脂肪族聚碳酸酯二

醇的熔点为30℃左右,玻璃化转变温度为-70℃左右,非常之低,也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非只能由聚碳酸酯成分构成,也可以少量共聚其他二醇、二羧酸、酯化合物或醚化合物等而成。共聚成分的示例可列举例如二聚二醇、氢化二聚二醇及其改性物等二醇,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构成的聚酯或低聚酯,由 ϵ -己内酯等构成的聚酯或低聚酯,聚四亚甲基二醇、聚氧乙烯乙二醇(polyoxyethylene glycol)等聚亚烷基二醇或低聚亚烷基二醇等。

[0023] 上述共聚成分的可使用量应在实质上不会导致脂肪族聚碳酸酯链段的效果消失的范围内。具体而言,相对于100质量份脂肪族聚碳酸酯链段,其为40质量份以下,优选30质量份以下,更优选20质量份以下。共聚成分的量过多时,所得聚酯弹性体树脂组合物的耐热老化性、耐水性会变差。

[0024] 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需要添加的共聚成分的质量比通常为硬链段:软链段=30:70~95:5,优选40:60~90:10,更优选45:55~87:13,最优选50:50~85:15的范围。

[0025] 热塑性聚酯弹性体是由硬链段与软链段键合而成,所述硬链段由以如上述的芳香族二羧酸与脂肪族或脂环族二醇构成的聚酯组成,所述软链段主要由脂肪族聚碳酸酯组成。此处,“键合而成”并非指硬链段与软链段通过异氰酸酯化合物等链增长剂键合,而是优选构成硬链段和软链段的单元直接通过酯键或碳酸酯键而键合的状态。为了得到这样的状态,例如,优选可以将构成硬链段的聚酯、构成软链段的聚碳酸酯以及根据需要添加的共聚成分在熔融状态下,通过一段时间的反复进行酯交换反应和解聚反应的封端化反应,得到热塑性聚酯弹性体。

[0026] 上述封端化反应优选在构成硬链段的聚酯的熔点至熔点+30℃的范围内的温度下进行。在此反应中,体系中的活性催化剂浓度可根据反应温度任意设定。即,由于在较高的反应温度下酯交换反应及解聚反应迅速进行,优选体系中的活性催化剂浓度较低,此外,在较低的反应温度下,优选活性催化剂有一定浓度的浓度存在。

[0027] 催化剂可选用常规采用的物质,例如可使用四丁氧基钛、草酸钛钾等钛化合物,二丁基氧化锡、单羟基丁基氧化锡等锡化合物中的1种或2种以上。催化剂可以预先存在于聚酯或聚碳酸酯中,此时不必重新添加。进而,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。例如将四丁氧基钛用作催化剂的情况下,通过添加亚磷酸、磷酸、磷酸三苯酯、三(三乙二醇)磷酸酯、正磷酸、乙氧羰基甲基磷酸二乙酯、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失活,但不限于此。

[0028] 上述反应可在任意决定的反应温度、催化剂浓度、反应时间的组合下进行。即,反应条件可根据所用的硬链段与软链段的种类及量比、所用装置的形状、搅拌情况等各种因素而变化,适当采用其最优值即可。

[0029] 上述反应条件的最优值存在于,例如将所得链增长聚合物的熔点与用于硬链段的聚酯的熔点作比较,其差值为2℃~60℃时。熔点差小于2℃时,两链段无法混合和/或反应,所得聚合物显示较差的弹性性能。另一方面,熔点差大于60℃时,由于酯交换反应显著进行,因而所得聚合物的封端性降低,结晶性、弹性性能等变差。

[0030] 通过上述反应得到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、成形时酯交换反应继续进行,所得聚合物的物性会改变。

[0031] 失活反应可通过例如上述方法,即通过添加亚磷酸、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进行,但不限于此。

[0032] 热塑性聚酯弹性体也可以含有仅限少量的三官能以上的多元羧酸、多元醇。例如可使用偏苯三酸酐、二苯甲酮四甲酸、三羟甲基丙烷、甘油等。

[0033] 本发明中,热塑性聚酯弹性体是其末端基团的至少一部分被反应性化合物封端的状态。以下,此状态下的热塑性聚酯弹性体可称为“末端基团封端的热塑性聚酯弹性体”。通过使热塑性聚酯弹性体的末端基团的至少一部分被反应性化合物封端,可使热塑性聚酯弹性体高分子量化/产生支链等,并使热塑性聚酯弹性体的酸价有效降低,使热塑性聚酯弹性体的熔融粘度特性及其滞留稳定性提高。

[0034] 此外,本发明中,“热塑性聚酯弹性体的末端基团的至少一部分被反应性化合物封端”是指,并不要求热塑性聚酯弹性体的末端基团“全部”被反应性化合物封端。本发明中,预计是热塑性聚酯弹性体的末端基团“大部分”被反应性化合物封端,也包括有游离的反应性化合物混合存在的组合物的状态。这是因为,即使过量添加反应性化合物,并对添加方法作下述改进,要使热塑性聚酯弹性体的末端基团“全部”被反应性化合物封端也是困难的。热塑性聚酯弹性体的末端基团的封端比例难以直接测定,可以以热塑性聚酯弹性体的酸价为标准进行推测。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价也会较原来的热塑性聚酯弹性体的酸价降低。

[0035] 本发明中,反应性化合物通过封端热塑性聚酯弹性体的末端基团,可使热塑性聚酯弹性体产生支链,可使热塑性聚酯弹性体高分子量化等,具有使低剪切速率和高剪切速率下的熔融粘度特性控制在适宜范围内的作用,通过封端热塑性聚酯弹性体的末端基团,还具有降低其酸价,提高熔融粘度的滞留稳定性的作用。本发明中,反应性化合物只要具有能与热塑性聚酯弹性体的末端基团(羟基或羧基)反应的官能团,就没有特别限定,但至少要有聚碳化二亚胺。聚碳化二亚胺在上述两个作用中,特别是后者降低热塑性聚酯弹性体的酸价的作用优异,因而非常有助于提高熔融粘度的滞留稳定性。本发明中可用的聚碳化二亚胺只要是1分子内具有2个以上的碳化二亚胺基(-N=C=N-结构)的聚碳化二亚胺即可,例如,可列举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及这些的共聚物等。优选脂肪族聚碳化二亚胺或脂环族聚碳化二亚胺。

[0036] 聚碳化二亚胺例如可通过二异氰酸酯化合物的脱羧反应得到。此处所用的二异氰酸酯化合物,可列举例如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-萘二异氰酸酯、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、苯二甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、1,3,5-三异丙基苯亚基-2,4-二异氰酸酯等。这些可以只用1种,也可以2种以上共聚使用。此外,也可以导入支链构造,或通过共聚导入碳二亚胺基或异氰酸酯基以外的官能团等。进而,末端异氰酸酯基既可以直接使用,也可以通过使末端异氰酸酯基反应而控制聚合度,也可以将一部分末端异氰酸酯封端。

[0037] 从稳定性和处理性方面出发,聚碳化二亚胺优选在末端含有异氰酸酯基,且异氰酸酯基的含有率为0.5~4质量%。更优选为异氰酸酯基含有率为1~3质量%。特别优选来源于二环己基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的聚碳化二亚胺,且异氰酸酯基的含有率在上述范围内的。此外,异氰酸酯基的含有率可通过常规方法(溶于胺中后用盐酸返滴定)测定。

[0038] 从稳定性和处理性方面出发,聚碳化二亚胺优选每1分子中含有2~50个碳二亚胺基。更优选每1分子中含有5~30个碳二亚胺基。只要是从二异氰酸酯化合物得到的聚碳化二亚胺,则聚碳化二亚胺分子中的碳二亚胺个数(即碳二亚胺基数量)相当于聚合度。例如,21个二异氰酸酯化合物以链状键合所得的聚碳化二亚胺的聚合度为20,分子链中的碳二亚胺基数量为20。通常,聚碳化二亚胺是各种不同长度的分子的混合物,碳二亚胺基数量用平均值表示。均匀具有上述范围的碳二亚胺基数,在室温附近为固体时,其可以粉末化,在与下述热塑性聚酯弹性体混合时的操作性和相容性优异,从均匀反应性、耐渗出方面也优选。此外,碳二亚胺基数量可通过例如常规方法(溶于胺中后用盐酸返滴定)测定。

[0039] 本发明所用的反应性化合物只要是聚碳化二亚胺即可,根据需要也可进一步含有具有选自缩水甘油基(环氧基)、酸酐基及异氰酸酯基中的至少1种官能团的反应性化合物。该反应性化合物中的官能团数为每1分子中2个以上。聚碳化二亚胺如上所述,降低热塑性聚酯弹性体的酸价的作用优异,但因其空间结构的缘故,使热塑性聚酯弹性体产生支链的作用较差。因此,通过进一步含有具有选自缩水甘油基(环氧基)、酸酐基及异氰酸酯基中的至少1种官能团的反应性化合物,可以弥补聚碳化二亚胺的弱点。

[0040] 反应性化合物是含有环氧基(缩水甘油基)的化合物的情况下,作为有2个以上缩水甘油基的多官能缩水甘油化合物,具体而言,可列举例如有2个缩水甘油基的1,6-二萘基萘二缩水甘油醚、1,3-苯二酚二缩水甘油醚,有3个缩水甘油基的1,3,5-三缩水甘油-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、二丙三醇三缩水甘油醚,含有4个缩水甘油基的1-氯-2,3-环氧丙烷·甲醛·2,7-萘二醇缩聚物、季戊四醇缩水甘油醚等。其中,优选骨架具有耐热性的多官能环氧化合物。特别优选骨架具有萘结构的双官能或四官能环氧化合物,或者骨架具有三嗪结构的三官能环氧化合物。考虑到热塑性聚酯弹性体溶液粘度的增加程度、可有效降低热塑性聚酯弹性体的酸价的效果,以及由环氧自身的凝聚、固化导致的凝胶化的发生程度,优选双官能或三官能环氧化合物。

[0041] 除此之外,还可列举如下共聚物:每1分子中含有2个以上缩水甘油基,重均分子量为4000~25000,且由(X)20~99质量%的乙烯基芳香族单体、(Y)1~80质量%的甲基丙烯酸缩水甘油酯、以及(Z)0~79质量%的不含环氧基的(X)以外的含乙烯基的单体组成。

[0042] 反应性化合物为含有酸酐基的化合物的情况下,从稳定性和处理性方面出发,优选每1分子中含有2~4个酸酐的化合物。此类化合物可列举邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐等。

[0043] 反应性化合物是具有异氰酸酯基的化合物的情况下,可列举作为上述聚碳化二亚胺的原料的异氰酸酯化合物。

[0044] 接下来,针对使用反应性化合物封端末端基团的方法进行说明。为了用反应性化合物封端热塑性聚酯弹性体的末端基团,只需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。通过相互接触,反应性化合物中的反应性官能团会与热塑性聚酯弹

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之间的反应虽然不使用催化剂也可发生,但从促进反应的方面出发,优选使用催化剂。催化剂一般优选胺类、咪唑类等。

[0045] 反应性化合物是聚碳化二亚胺的情况下,其混合量相对于100质量份热塑性聚酯弹性体优选0.5~10质量份,更优选0.5~5质量份。大于上述上限时,柔软性受损,机械特性、耐热性、熔融粘度有时会下降。此外,小于上述下限时,热塑性聚酯弹性体中的 $-N=C=N-$ 的量变少,耐水解性的提升效果和挤出成形性的提升效果有时会变差。另一方面,反应性化合物是含有选自缩水甘油基(环氧基)、酸酐基以及异氰酸酯基的至少1种官能团的反应性化合物的情况下,其混合量相对于100质量份热塑性聚酯弹性体优选0.1~4.5质量份,更优选0.1~4质量份。大于上述上限时,增粘效果过剩,有时会对成形性和成形体的机械特性产生不良影响。此外,小于上述下限时,产生支链或增长分子链的目标效果有时会不充分。

[0046] 此外,为确保混合的反应性化合物能与热塑性聚酯弹性体的末端基团接触并发生反应,优选对向热塑性聚酯弹性体中反应性化合物的添加方法的顺序进行设计。例如,并非如以往那样将热塑性聚酯弹性体与反应性化合物、以及下述可根据期望混合的阻燃剂等添加剂全部同时混合,而是在一部分的热塑性聚酯弹性体中预先加入反应性化合物,另一方面,将剩余的热塑性聚酯弹性体与添加剂预先混合并熔融,向此熔融物中加入已添加有反应性化合物的热塑性聚酯弹性体时,可均匀熔融混合反应性化合物,能确保反应性混合物与热塑性聚酯弹性体的末端基团接触并发生反应。如不使反应性化合物均匀熔融混合,则热塑性聚酯弹性体的末端基团不仅不能被充分封端,而且未反应的反应性化合物会残留在组合物中,在挤出成形时产生不良影响。具体地,如果存在未反应的反应性化合物存在,由于长时间挤出成形时的滞留,容易发生热分解或水解,有可能会降低分子量或熔融粘度降低。此外,如果存在未反应的反应性化合物,可能发生凝胶化,熔融粘度容易增大。

[0047] 用这样的方法所得的末端基团封端的热塑性聚酯弹性体,由于其末端的酸基被封端,相较于原来的热塑性聚酯弹性体酸价降低,具体而言可实现15eq/ton以下,优选10eq/ton以下,更优选5eq/ton以下的低水平酸价。酸价的下限没有特别限定,例如为0eq/ton。酸价在上述范围内时,成形时的熔融粘度的滞留稳定性上升,在挤出成形线缆、软管等中空、长尺寸制品时,厚度均匀性提高。此外,酸价也有助于耐热性、耐热老化性、耐水解性,酸价在上述范围内时,耐热性、耐热老化性、耐水解性优异。

[0048] 以下针对熔融粘度特性作详细说明。本发明的末端基团封端的热塑性聚酯弹性体,其特征在于,根据JIS K7199在230℃条件下测定熔融粘度时,满足下述(i)和(ii):

(i) 预热时间5分钟、剪切速率10/秒时的熔融粘度为1800Pa·s以上,优选2500Pa·s以上,且预热时间5分钟、剪切速率1000/秒时的熔融粘度为800Pa·s以下,优选700Pa·s以下。

(ii) 在预热时间5分钟与预热时间25分钟下分别测定的剪切速率10/秒时的熔融粘度之比为0.7~1.3,优选0.8~1.2。

此外,预热时间5分钟、剪切速率10/秒时的熔融粘度上限没有特别限定,例如为50000Pa·s,预热时间5分钟、剪切速率1000/秒时的熔融粘度下限没有特别限定,例如为150Pa·s。

[0049] 通过使熔融粘度在(i)所规定的范围内,可提供优异的挤出成形性。具体而言,在

挤出成形末端基团封端的热塑性聚酯弹性体或含有其的树脂组合物时,由于其具有充分的形状保持性,且具有用于获得薄膜或微小形状的挤出成形体的充分流动性,因而可进行如要求中空、长尺寸且厚度均匀的成形品那样的高难度的形状设计。

[0050] 满足上述(i)的手段没有特别限定,例如可列举,如上所述地通过用反应性化合物封端热塑性聚酯弹性体的末端基团,可使热塑性聚酯弹性体产生支链,并可使热塑性聚酯弹性体高分子量化等。此外,还可列举通过在热塑性聚酯弹性体聚合时与三羟甲基丙烷共聚,使热塑性聚酯弹性体产生支链。进一步还可列举通过在热塑性聚酯弹性体以外,另外混合已产生支链/高分子量化的热塑性聚酯弹性体等。通过这些产生支链或高分子量化,低剪切速率范围中高分子链的缠结增加,熔融粘度增大,变得不易变形(形状稳定性增强)。另一方面,在高剪切速率范围中分子链的缠结变得缓和而更易流动,上述增粘效果减小。可认为通过这种现象,可以提高挤出成形时的厚度均匀性。

[0051] 另一方面,通过使熔融粘度在(ii)的范围中,可以具有充分的滞留稳定性,使得长时间稳定生产成为可能。满足(ii)的手段没有特别限定,例如可列举,如上所述的,通过用反应性化合物封端热塑性聚酯弹性体的末端基团降低其酸价。此时,极力控制不使热塑性聚酯弹性体的末端的酸基残留是重要的。此外,极力不使未反应的反应性化合物残留也是重要的。如果存在末端未封端的热塑性聚酯弹性体,则由于长时间挤出成形时的滞留,容易发生热分解或水解,有可能会使分子量降低、熔融粘度下降。此外,如果存在未反应的反应性化合物,则有可能发生凝胶化,熔融粘度容易增大。

[0052] 本发明中,尽管末端基团封端的热塑性聚酯弹性体可单独用作成形材料,但也可与阻燃剂组合以树脂组合物的形式使用,这对改善所得成形品的阻燃性方面是有利的。阻燃剂可使用卤素系和非卤素系阻燃剂、阻燃助剂,这些可以单独或组合使用。阻燃剂可列举例如三嗪系化合物/或其衍生物、磷系化合物、溴系化合物、锑化合物等。树脂组合物中可含有1~40质量%的阻燃剂。

[0053] 三嗪系化合物和/或其衍生物可列举三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、磷酸三聚氰胺、氨基磺酸胍等。磷系化合物可列举红磷化合物、多磷酸铵盐等。溴系化合物可列举溴化苯氧基树脂、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酰亚胺、六溴苯、十溴二苯醚等。阻燃助剂可列举三氧化二锑、四氧化二锑、五氧化二锑、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、红磷类化合物、多磷酸铵盐、氰尿酸三聚氰胺、四氟乙烯等。

[0054] 进而,本发明的树脂组合物可根据目的混合各种添加剂。添加剂可列举公知的受阻酚系、硫系、磷系、胺系抗氧化剂,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,过氧化物等分子调节剂,具有与环氧系化合物、碳二亚胺系化合物等反应基的化合物,金属钝化剂,有机及无机成核剂,中和剂,抗酸剂,抗菌剂,荧光增白剂,填充剂,有机及无机系颜料等。混合这些添加剂的情况下,这些添加剂的总量优选为树脂组合物中含有0.1~10质量%,更优选0.5~5质量%。

[0055] 这些添加剂可用加热辊混炼机(heated roll)、挤出机、班伯里混炼机等混炼机混合。此外,可向制造热塑性聚酯弹性体时的酯交换反应前或缩聚反应前的低聚物中添加或混合。

[0056] 本发明的树脂组合物可混合上述各成分并根据需要混合各种稳定剂、颜料等,通

过熔融混炼制造。熔融混炼方法可用本领域技术人员公知的任意方法,也可使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、加压捏合机、班伯里混炼机等。其中优选使用双螺杆挤出机。

[0057] 此外,如上所述,为确保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接触并发生反应,优选并非将所有成分同时混合,而是在部分热塑性聚酯弹性体中预先加入反应性化合物,另一方面,将剩余的热塑性聚酯弹性体与添加剂预先混合熔融,通过侧式给料机向此熔融物中投入添加有反应性混合物的热塑性聚酯弹性体。采用这种投入方法时,反应性化合物不会粘附于制造装置,也可防止反应性化合物的投入损耗。

[0058] 本发明的末端基团封端的热塑性聚酯弹性体及含有其的树脂组合物由如上所述构成,不仅耐热性、耐气候性、耐热老化性、耐水性、低温特性等优异,挤出成形性和挤出成形稳定性也优异,因而可长时间稳定地以均匀的厚度通过挤出成形生产如线缆、软管等中空且长尺寸均匀的成形品。

【实施例】

[0059] 以下用实施例及比较例对本发明作具体说明,本发明不限于下述实施例,可根据上下文内容在适当范围内变更实施,且均包含在本发明的技术范围中。此外,本说明书中的各种测定根据以下方法实施。

[0060] (1) 热塑性聚酯弹性体的熔点 (T_m)

将在 50°C 减压干燥15小时后的热塑性聚酯弹性体用差示扫描量热计DSC-50(岛津制作所制)从室温开始以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温,测定溶解的吸热峰值温度,并作为熔点(T_m)。此外,在铝制皿中称量试料(Ta Instruments公司制,产品编号900793.901)10mg,用铝制盖(Ta Instruments公司制,产品编号900794.901)密封,在氩气氛中测定。

[0061] (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溶于25mL混合溶剂(苯酚/四氯化碳=60/40)中,用奥氏粘度计在 30°C 下测定还原粘度。

[0062] (3) 酸价

将热塑性聚酯弹性体0.5g溶于100mL苯甲醇/氯仿(质量比50/50)中,用KOH的乙醇溶液滴定求得酸价。指示剂使用酚红。酸价用1ton树脂中的当量(eq/ton)表示。

[0063] (4) 熔融粘度

热塑性聚酯弹性体的熔融粘度使用株式会社东洋精机制作所制的“Capilograph 1D”测定。具体而言,在毛细管直径为1.0mm、长40mm、筒径9.55mm、温度 230°C 的条件下,预热时间5分钟后,测定剪切速度为10/秒和1000/秒时的熔融粘度。

[0064] (5) 熔融粘度的滞留稳定性

与熔融粘度的测定相同,预热时间5分钟后测定剪切速度为10/秒时的熔融粘度,记为 η_5 。此外,预热时间25分钟后测定剪切速度为10/秒时的熔融粘度,记为 η_{25} 。求得两者之比 η_5/η_{25} 作为熔融粘度的滞留稳定性。这个比值越接近1,滞留稳定性越优异。

[0065] (6) 挤出成形性

挤出成形性从排出量的变动以及厚度均匀性的方面评价。

【挤出成形性(排出量的变动)】

将用双螺杆挤出机熔融混炼的颗粒再次用单螺杆挤出机从圆模挤出,排出直径3mm的股线。据此状态,根据下列标准对挤出成形性(排出量的变动)进行评价。

○:排出量没有变动,挤出性稳定。

△:当牵引机以定速拉动时稳定,但当因自重而下垂时,可观察到排出量有细微变动。

×:排出量变动大,无法牵引。

[0066] 【挤出成形性(厚度均匀均匀性)】

将用双螺杆挤出机熔融混炼的颗粒再次用单螺杆挤出机从T形模挤出,制成厚度0.2mm的片状成形品。对此片状成形品,用三丰株式会社制的测微仪(型号:ID-C125B,测头:超硬Carbide(M2.5×0.45)底面球状)在压缩空气压力0.1MPa下测定厚度均匀性。测定点为薄片中央的450mm×450mm区域中90mm间隔的20个格子状。厚度均匀性分为初始和随时间变化2种进行测定。初始厚度均匀性为挤出成形开始的第5分钟时间点时测定薄片20处厚度,并根据其最大值和最小值按下式求得。此外,随时间变化的厚度均匀性为根据挤出成形开始的5分钟、30分钟、以及60分钟后的各薄片的20处厚度的平均最大值和平均最小值按下式求得。根据下列标准进行评价。此外,随时间变化的厚度均匀性特别称为“挤出成形稳定性”。

$$\text{厚度均匀性} = (\text{最大值} - \text{最小值}) / \{(\text{最大值} + \text{最小值}) / 2\} \times 100 (\%)$$

○:厚度均匀性小于1%

△:厚度均匀性为1%~小于3%

×:厚度均匀性为3%以上

[0067] (7) 阻燃性

向在100℃减压干燥8小时后的热塑性聚酯弹性体中,混合0.5质量%的季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)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%的三苯基磷,用挤出机造粒得到阻燃性聚酯弹性体树脂组合物。

上述热塑性聚酯弹性体组合物通过注塑机(山城精机公司制,model-SAV),在缸温(Tm+20℃)下根据UL-94标准注塑成形1/32英尺的试验片。

根据UL-94对上述方法得到的试验片的阻燃性进行评价。燃烧时间为5个试样各自点火2次的燃烧时间的总和。

[0068] (8) 耐热性、耐热老化性

将哑铃状3号形的试验片在170℃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。根据下式计算拉伸断裂伸长率保持率,将其值为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。此外,初始拉伸断裂伸长率是耐热性、耐热老化性试验前的拉伸断裂伸长率。

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

○:拉伸伸长率半衰期为800hr以上

△:拉伸伸长率半衰期为400~小于800hr

×:拉伸伸长率半衰期小于400hr

此外,上述哑铃状3号形的试验片为在100℃减压干燥8小时的树脂用注塑机(山城精机公司制,model-SAV),在缸温(Tm+20℃),金属模具温度30℃,注塑成形为100mm×100mm

×2mm的平板后,通过将该平板上冲裁为哑铃状3号形的试验片而制成。

[0069] 实施例、比较例中所用的混合原料如下所述。

【热塑性聚酯弹性体】

周五热塑性聚酯弹性体,制造以下A-1~A-4的4种制品。

热塑性聚酯弹性体A-1:

将100质量份脂肪族聚碳酸酯二醇(宇部兴产公司制的碳酸酯二醇UH-CARB200,数均分子量2000,1,6-己二醇型)与8.6质量份碳酸二苯酯分别投料,在205℃、130Pa使其发生反应。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43质量份该脂肪族聚碳酸酯二醇(PCD)与57质量份数均分子量30000的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)在230℃~245℃、130Pa搅拌1小时,确认树脂已变得透明,取出内容物,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℃,还原粘度为1.21dl/g,酸价为44eq/ton。所得热塑性聚酯弹性体A-1的组成及物性如表1所示。

[0070] 热塑性聚酯弹性体A-2:

除了使用于产生支链的三羟甲基丙烷共聚以外,用与热塑性聚酯弹性体A-1同样的方式合成热塑性聚酯弹性体A-2。具体而言,将100质量份脂肪族聚碳酸酯二醇(宇部兴产公司制的碳酸酯二醇UH-CARB200,数均分子量2000,1,6-己二醇型)与8.6质量份碳酸二苯酯分别投料,在205℃、130Pa使其发生反应。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43质量份该脂肪族聚碳酸酯二醇(PCD)与57质量份数均分子量30000的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)以及0.0005质量份用于产生支链的三羟甲基丙烷在230℃~245℃、130Pa搅拌1小时,确认树脂已变得透明,取出内容物,冷却,得到热塑性聚酯弹性体A-2。该热塑性聚酯弹性体A-2的熔点为214℃,还原粘度为1.38dl/g,酸价为39eq/ton。所得热塑性聚酯弹性体A-2的组成及物性如表1所示。

[0071] 热塑性聚酯弹性体A-3:

为用于比较例,合成了热塑性聚酯弹性体A-3,其软链段不是脂肪族聚碳酸酯二醇,而是脂肪族聚醚。具体而言,通过与上述同样的方法,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)为构成成分,得到硬链段(聚对苯二甲酸丁二酯)/软链段(PTMG)=56/44(质量%)的热塑性聚酯弹性体A-3。该热塑性聚酯弹性体A-3的熔点为203℃,还原粘度为1.75dl/g,酸价为50eq/ton。所得热塑性聚酯弹性体A-3的组成及物性如表1所示。

[0072] 热塑性聚酯弹性体A-4:

除了增加脂肪族聚碳酸酯二醇的分子量增大率以外,用与热塑性聚酯弹性体A-1相同的方法合成了热塑性聚酯弹性体A-4。具体而言,将100质量份脂肪族聚碳酸酯二醇(宇部兴产公司制的碳酸酯二醇UH-CARB200,数均分子量2000,1,6-己二醇型)与9.6质量份碳酸二苯酯分别投料,在205℃、130Pa使其发生反应。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43质量份该脂肪族聚碳酸酯二醇(PCD)与57质量份数均分子量30000的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)在230℃~245℃、130Pa搅拌1小时,确认树脂已变得透明,取出内容物,冷却,得到热塑性聚酯弹性体A-4。该热塑性聚酯弹性体A-4的熔点为207℃,还原粘度为1.25dl/g,酸价为49eq/ton。所得热塑性聚酯弹性体A-4的组成及物性如表1所示。

[0073] 【表1】

简称	组成 (质量%)			物性		
	PBT	PTMG	PCD	熔点 (°C)	酸价 (eq/ton)	还原粘度 (dl/g)
A-1	57		43	207	44	1.21
A-2	57		43	214	39	1.38
A-3	56	44		203	50	1.75
A-4	57		43	207	49	1.25

PBT:聚对苯二甲酸丁二酯

PTMG:聚氧四亚甲基二醇

PCD:脂肪族聚碳酸酯二醇

[0074] 【反应性化合物】

B-1:脂环族聚碳化二亚胺 (CARBODILITE H MV-15CA,日清纺化学株式会社制)

B-2:异氰脲酸三缩水甘油酯 (TEPIC-S,日产化学株式会社制,环氧价数(每1分子中的平均环氧基个数):3)

B-3:苯乙烯/丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (ARUFON UG-4050,东亚合成(株)制,Mw:8500,环氧价:670当量/ 1×10^6 g)

B-4:含有环氧基的烯烃共聚物 (BONDFAST BF-7M,住友化学公司制,环氧价:0.4meq/g)

[0075] 【阻燃剂】

C-1:溴化聚苯乙烯 (PDBS-80,Lanxess公司制)

C-2:三氧化二锑 (PATOX MK,日本精矿公司制)

[0076] 【其他添加剂】

D-1:脱模剂LICOWAX E(AZ电子材料(日本)株式会社制),0.2质量份

D-2:受阻酚类抗氧化剂Irganox1010(BASF公司制),0.5质量份

D-3:受阻酚类抗氧化剂Irganox1098(BASF公司制),0.2质量份

D-4:芳香族胺类抗氧化剂Nonflex DCD(精工化学公司制),0.8质量份

D-5:硫类抗氧化剂Lasumit LG(第一工业制药公司制),0.2质量份

[0077] 【实施例1~10、比较例1~7】

上述热塑性聚酯弹性体、反应性化合物、阻燃剂、以及其他添加剂按表2所示的混合比例及反应性化合物的投入方法混合,得到热塑性聚酯弹性体树脂组合物。此外,表2中表示混合比例的树脂意味质量份。对所得热塑性聚酯弹性体树脂组合物的性能进行评价。其结果如表2所示。表2中,反应性化合物的投入方法(A法及B法)的详细内容如下所述。

A法:向热塑性聚酯弹性体中的3质量份添加反应性化合物,从侧式给料机向熔融树脂组合物中投入。

B法:将反应性化合物与其他成分预先混合,从料斗一并投入。

[0078] 【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	实施例8	实施例9	实施例10	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7		
树脂组合物的混合组成	热塑性聚酯弹性体	A-1	96.7																	
		A-2	96.9	97.1		96.7	97.3	97.3	97.3	75.3		96.9			97.1	90.9	96.7			
		A-3																		96.9
		A-4									96.9									
反应性化合物		B-1	1.2	0.3	1.2	1	0.8	0.7	0.6	0.3	1.2	1.2	2		0.1	1.2	1.4	1.2		
		B-2		0.7	0.2			0.1		0.5					0.9	1				
		B-3				0.4			1				3	2		5				
		B-4									3									
阻燃剂		C-1								15										
		C-2								4										
其他添加剂		D-1~D-5	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	
	反应性化合物的投入方法	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	-	A	A	A	A	A	
性能评价	酸价	eq/ton	1	14	1	2	11	13	7	14	3	17	4	22	16	1	2	1		
	熔融粘度 η_5 (10/秒, 230°C, 预热5分钟)	Pa·s	3800	4700	2100	9500	3000	3400	5700	4500	3200	3500	6100	4200	4700	7400	1700	3600		
	熔融粘度 (1000/秒, 230°C, 预热5分钟)	Pa·s	680	610	730	780	330	330	750	610	600	680	750	710	580	930	600	650		
	熔融粘度 η_{25} (10/秒, 230°C, 预热25分钟)	Pa·s	3500	3900	1900	9100	2400	2700	6800	3500	2700	2600	8900	3900	4000	7700	1500	3200		
熔融粘度的滞留稳定性 η_5/η_{25}	-	1.09	1.21	1.11	1.04	1.25	1.26	0.84	1.29	1.19	1.14	1.35	0.69	1.08	0.96	1.13	1.13			
挤出成形性	排出量的变动	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	
	厚度均匀性(初始)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	△	○	○	
	挤出成形稳定性(随时间变化)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△	△	△	×	○	○	
阻燃性	-	-	-	-	-	-	-	-	-	V-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
耐热性、耐热老化性	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	○	○	×	×	

[0079] 由表2可知,在满足本发明条件的实施例1~10的任一项中,挤出成形时的排出量的变动少,初始厚度均匀性也优异,挤出成形性优异。此外,随时间变化的厚度均匀性也优

异,挤出成形稳定性也优异。此外,作为热塑性聚酯弹性体的基本要求性能的耐热性、耐热老化性也很优异。特别是实施例9,尽管添加了阻燃剂,但其还是具有稳定的挤出成形性、挤出成形稳定性和耐热性、耐热老化性。

对此,比较例1中反应性化合物的混合比例与实施例1相同,但由于其将反应性化合物与其他成分一并投入,热塑性聚酯弹性体的末端基团没有被反应性化合物充分封端,不能充分降低酸价,其熔融粘度的滞留稳定性较差。其结果是,随时间变化增粘且厚度有变动,挤出成形稳定性较差。此外,耐热性、耐热老化性也较差。

比较例2中,由于混合了过量的反应性化合物,有未反应的反应性化合物残留,由于发生了凝胶化而增粘,熔融粘度不稳定,成形初期开始的挤出成形性也不稳定。此外,由于其将反应性化合物与其他成分一并投入,容易引起局部增粘,熔融粘度的滞留稳定性变差。其结果是,随时间变化增粘且厚度有变动,挤出成形稳定性较差。

比较例3中,作为反应性化合物,由于完全没有混合酸价降低效果优异的聚碳化二亚胺(B-1),不能充分降低酸价,耐热性、耐热老化性较差。此外,由于作为反应性化合物而使用的缩水甘油基化合物(B-3)导致随时间增粘,与高酸价导致的熔融粘度的滞留稳定性劣化相抵消,熔融粘度的滞留稳定性接近1,虽然看似熔融粘度的变动幅度不大,但厚度随时间变动,挤出成形稳定性较差。

比较例4中,作为反应性化合物,由于几乎没有混合酸价降低效果优异的聚碳化二亚胺(B-1),虽然其他方面与实施例1相同,但不能充分降低酸价,耐热性、耐热老化性较差。此外,由于作为反应性化合物而使用的缩水甘油基化合物(B-2)导致随时间增粘,与高酸价导致的熔融粘度的滞留稳定性劣化相抵消,熔融粘度的滞留稳定性接近1,虽然看似熔融粘度的变动幅度不大,但厚度随时间变动,挤出成形稳定性较差。

比较例5中,由于多官能环氧化合物(B-3)的添加量较多,得到了分子量高且多支链的热塑性聚酯弹性体,在高剪切速度下的熔融粘度高,成形初期的厚度均匀性差。

比较例6中,虽然与实施例3同样使用了没有支链的热塑性聚酯弹性体,但与实施例3不同的是,由于没有添加三官能环氧化合物(B-2),在低剪切速度下的熔融粘度低,形状保持性差,厚度随时间不稳定,挤出成形性差。

比较例7中,由于软链段不是脂肪族聚碳酸酯而是脂肪族聚醚,虽然其他方面与实施例1相同,但耐热性、耐热老化性差。

【产业上的可利用性】

[0080] 本发明的热塑性聚酯弹性体,其不仅可满足耐热性、耐气候性、耐热老化性、低温特性等针对汽车、家电部件的基本性能要求,还由于其挤出成形性、挤出成形稳定性优异,因而能以均匀的厚度通过挤出成形长时间稳定生产如线缆或软管之类的中空且长尺寸的成形品。因此,本发明很大程度上有助于该产业。