



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102120878 A

(43) 申请公布日 2011.07.13

(21) 申请号 201110031436.3

(22) 申请日 2007.04.03

(30) 优先权数据

2006-111289 2006.04.13 JP

(62) 分案原申请数据

200780012921.8 2007.04.03

(71) 申请人 三菱工程塑料株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 中村充 中野博 大塚胜弘

松村一丰

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

C08L 77/00 (2006.01)

C08K 9/08 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

热塑性树脂组合物和树脂成型品

(57) 摘要

本发明涉及包括 100 重量份的热塑性树脂 (A 组分) 和 1 ~ 400 重量份的颗粒状无机填料 (B 组分) 的热塑性树脂组合物和使该热塑性树脂组合物成型而得到的树脂成型品, 其中, 该颗粒状无机填料 (B 组分) 由平均粒径为 0.01 ~ 100 μm 的无机填料和水溶性聚酯树脂粘合剂构成, 体积密度为 0.4 ~ 1.5g/ml。该热塑性树脂组合物的挤出加工性、刚性、耐冲击性、热稳定性、色调等各物性均得到提高, 且物性平衡优异。

1. 一种热塑性树脂组合物,其特征在于:
包括 100 重量份的热塑性树脂(A 组分)和 1 ~ 400 重量份的颗粒状无机填料(B 组分),其中,
所述热塑性树脂(A 组分)由聚酰胺树脂构成,
该颗粒状无机填料(B 组分)由平均粒径为 0.01 ~ 100 μm 的无机填料和水溶性聚酯树脂粘合剂构成,体积密度为 0.4 ~ 1.5g/ml。
2. 如权利要求 1 所述的热塑性树脂组合物,其特征在于:
颗粒状无机填料(B 组分)是颗粒状硅酸盐化合物。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的热塑性树脂组合物,其特征在于:
颗粒状无机填料(B 组分)是颗粒状滑石。
4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的热塑性树脂组合物,其特征在于:
颗粒状无机填料(B 组分)的粒度为,网孔 500 μm 的筛上物的比例是 55 重量%以上。
5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的热塑性树脂组合物,其特征在于:
颗粒状无机填料(B 组分)中的水溶性聚酯树脂粘合剂的含量为 0.1 ~ 3 重量%。
6. 一种使权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的热塑性树脂组合物成型而得到的树脂成型品。

热塑性树脂组合物和树脂成型品

[0001] 本申请是申请日为 2007 年 4 月 3 日、申请号为 200780012921.8 的同名专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及热塑性树脂组合物和树脂成型品,具体而言涉及含有粒状无机填料而构成的挤出加工性、刚性、耐冲击性、热稳定性、色调等各物性得到提高且物性平衡优异的热塑性树脂组合物以及使其成型而得到的树脂成型品。

背景技术

[0003] 由于热塑性树脂的机械性质、电性质、轻量性、成型加工性等优异,所以用于电气/电子/OA 机器、车辆、建材、农业用材料、杂货等广泛领域。此外,作为提高热塑性树脂的刚性、强度、尺寸特性等的方法,通常广泛使用使其含有无机填料的方法,在要求优良外观的领域中,大多提出使其含有滑石等小粒径的无机填料的方法。另外,近年来,在车辆内饰、外饰、外壳部件或各种机壳部件等要求优良外观的领域中,需要成型品的大型化和高刚性化,关于耐冲击性,在与变形速度的关系上,与艾氏冲击强度相比,称为面冲击强度的耐冲击性更加受到重视,因此需要含有小粒径无机填料、使其耐冲击性进一步提高的材料。

[0004] 但是,在热塑性树脂中含有小粒径无机填料的情况下,存在在加料斗中堵塞、向挤出机进料不良等挤出加工性下降、或者由无机填料分散不良引起耐冲击性下降等问题,还存在在工程塑料中,挤出加工温度和成型加工温度升高,由于含有无机填料而导致热稳定性和色调下降的问题。特别是在含有芳香族聚碳酸酯树脂的热塑性树脂组合物中含有滑石等硅酸盐化合物的情况下,存在树脂分解引起的影响变得显著,耐冲击性、热稳定性、色调等下降的问题。

[0005] 这样,在含有小粒径无机填料的热塑性树脂组合物中,强烈需要其挤出加工性、刚性、耐冲击性、热稳定性、色调等各物性优异的热塑性树脂组合物。作为解决这些问题的方法,例如,提出了作为该小粒径填料,使用进行机械压缩、使其体积比重增加的滑石的技术(例如参照专利文献 1、2)和使用特定电导率的滑石的技术(例如参照专利文献 3)。并且,在专利文献 3 中,记载了优选经过压缩、造粒的滑石,并使用粘合剂进行造粒。但是,即使使用这些专利文献中具体例示的技术,得到的热塑性树脂组合物的挤出加工性和热稳定性、耐冲击性仍不足。

[0006] 另一方面,提出使用经过用粘合剂进行造粒的颗粒状无机填料的技术(例如参照专利文献 4),和芳香族聚碳酸酯树脂等工程塑料中含有特定量的使用膨润土进行造粒的颗粒状滑石而得到的热塑性树脂组合物(例如参照专利文献 5)。但是,在芳香族聚碳酸酯树脂等工程塑料中含有这些专利文献中具体例示的使用粘合剂进行造粒的颗粒状滑石的热塑性树脂组合物,在耐冲击性、热稳定性、色调中未必能够令人满意。

[0007] 专利文献 1:日本专利特开平 8-176339 号公报

[0008] 专利文献 2:日本专利特开平 10-101914 号公报

- [0009] 专利文献 3 :日本专利特开 2002-60637 号公报
[0010] 专利文献 4 :日本专利特开 2002-220549 号公报
[0011] 专利文献 5 :日本专利特开 2006-77176 号公报

发明内容

[0012] 本发明的目的在于消除上述现有技术的缺点,提供挤出加工性、刚性、耐冲击性、色调等各物性均得到提高,且物性平衡优异的热塑性树脂组合物和使其成型而得到的树脂成型品。

[0013] 为了解决上述课题,本发明人等进行深入研究,结果发现在热塑性树脂中含有特定的颗粒状填料、特别是含有使用水溶性聚酯树脂作为粘合剂进行造粒的颗粒状无机填料的热塑性树脂组合物(以下有时简称为“树脂组合物”),其挤出加工性、刚性、耐冲击性、热稳定性、色调等各物性得到提高,为物性平衡优异的树脂组合物,至此完成本发明。

[0014] 本发明的第 1 要点为一种热塑性树脂组合物,其包括 100 重量份的由聚酰胺树脂构成的热塑性树脂(A 组分)和 1~400 重量份的颗粒状无机填料(B 组分),该颗粒状无机填料(B 组分)由平均粒径为 0.01~100 μm 的无机填料和水溶性聚酯树脂粘合剂构成,体积密度为 0.4~1.5g/ml。

[0015] 本发明的第 2 要点在于使上述热塑性树脂组合物成型而得到的树脂成型品。

[0016] 发明效果

[0017] 本发明的热塑性树脂组合物的优点在于,其挤出加工性、刚性、耐冲击性、热稳定性、色调等各物性得到提高,物性平衡优异。具有这种优点的本发明的热塑性树脂组合物能够在广泛领域中使用,在电气/电子机器部件、OA 机器、机械部件、车辆部件、建筑部件、各种容器、休闲用品/杂货类、手机电话等各种机壳等各种用途中非常有用,特别适合于车辆外饰/外壳部件、车辆内饰部件。

[0018] 作为车辆外饰/外壳部件,可以列举外面门拉手、保险杠、挡泥板、门板、行李箱盖、前端板、后端板、车顶板、发动机罩、支柱、车体侧向保护杆、装饰物、轮毂盖、引擎盖突起(hood bulge)、加油口盖、各种阻流板、摩托车的发动机罩等。作为车辆内饰部件,可以列举内面门拉手、中心板、仪表板、控制箱、行李箱底板、汽车导航系统等的显示器壳等。

具体实施方式

[0019] 下面,详细说明本发明,以下记载的构成要素的说明是本发明的实施方式的代表例,本发明不限于这些内容。其中,在本说明书中,各种化合物所具有的“基”,在不脱离本发明要点的范围内,可以具有取代基。

[0020] 热塑性树脂(A 组分)

[0021] 作为本发明的 A 组分热塑性树脂(以下,有时简称为“A 组分”),可以列举聚酰胺-6、聚酰胺-6,6 等聚酰胺树脂。

[0022] 下面,作为本发明中使用的热塑性树脂(A 组分),具体说明适合的热塑性树脂。

[0023] 聚酰胺树脂

[0024] 本发明中使用的聚酰胺树脂,指的是在聚合物主链中含有 -CO-NH- 键且能够加热熔融的树脂。作为聚酰胺树脂,可以使用由 3 元环以上的内酰胺、能够聚合的 ω -氨基酸或

二碱基酸与二胺等缩聚而得到的聚酰胺树脂。具体而言,例如,可以列举 ϵ -己内酰胺、氨基己酸、庚内酰胺、7-氨基庚酸、11-氨基十一烷酸、9-氨基壬酸、 α -吡咯烷酮、 α -哌啶酮等的聚合物,使己二胺、壬二胺、十一烷二胺、十二烷二胺、间二甲苯二胺等二胺与对苯二甲酸、间苯二甲酸、己二酸、癸二酸、十二烷二碱基酸、戊二酸等的二碱基酸缩聚而得到的聚合物或它们的共聚物。

[0025] 作为聚酰胺树脂的代表例,可以列举聚酰胺-4、聚酰胺-6、聚酰胺-12、聚酰胺-6•6、聚酰胺-4•6、聚酰胺-6T、聚酰胺-MXD6等聚合物和聚酰胺-6/6•6、聚酰胺-6/12、聚酰胺-6/6T、聚酰胺-6T/6I等共聚物,也可以使用多种聚酰胺树脂。其中,优选聚酰胺-6、聚酰胺-6•6、聚酰胺-MXD6,也可以将聚酰胺-6/6•6、聚酰胺-6T/6I与它们并用。

[0026] 本发明中使用的聚酰胺树脂的相对粘度优选为2~7(在23℃温度、在98重量%浓硫酸中以1重量%浓度测定的值),更优选为2.2~5。另外,作为末端基的浓度,优选末端羧基含量为100 μ eq/g以下,末端羧基含量与末端氨基含量的比(末端羧基含量/末端氨基含量)优选为0.8~4。如果小于0.8,则有时流动性变得不足;而如果大于4,有时耐冲击性变得不足。

[0027] 颗粒状滑石(B组分)

[0028] 本发明中使用的作为B组分的颗粒状无机填料(以下有时简称为“B组分”),是由平均粒径0.01~100 μ m的无机填料与水溶性聚酯树脂粘合剂构成的体积密度为0.4~1.5g/ml的颗粒状无机填料。

[0029] 本发明中使用的作为颗粒状无机填料原料的无机填料的平均粒径为0.01~100 μ m,其中优选为0.05~50 μ m,更优选为0.1~25 μ m。如果平均粒径过小,则增强效果变得不足;反之如果过大,有时容易对制品外观带来不良影响,并且耐冲击性也会变得不足。因此,平均粒径更优选为0.2~15 μ m,特别优选为0.3~10 μ m。这里,所谓平均粒径,指的是采用利用X射线透过的液相沉降方式进行测定的 D_{50} 。作为能够进行这种测定的装置,可以列举Sedigraph粒径分析器(Micromeritics Instruments公司生产的“Model 5100”)。

[0030] 作为本发明中使用的颗粒状无机填料原料的无机填料,可以列举硅灰石、滑石、云母、硬硅钙石、海泡石、绿坡缕石、高岭石等硅酸盐化合物,钛酸钾、氧化钛、氧化铝、氧化锌等复合氧化物,碳酸钙等碳酸盐化合物,硫酸钡、硫酸钙等硫酸盐化合物,石墨、碳黑等碳类填料,二氧化硅,玻璃片、玻璃珠等玻璃类填料,硼酸铝等,它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0031] 本发明中使用的颗粒状无机填料中,从刚性、流动性、耐冲击性、制品外观的平衡的观点出发,优选硅灰石、滑石、云母、硬硅钙石、海泡石、绿坡缕石、高岭石等颗粒状硅酸盐化合物,特别优选使用颗粒状滑石。

[0032] 作为本发明中使用的颗粒状无机填料(B组分)的颗粒状滑石,是具有层状结构的含水硅酸镁,化学式用 $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表示,通常含有58~66重量%的 SiO_2 、28~35重量%的 MgO 、约5重量%的 H_2O 。作为其它少量成分,含有0.03~1.2重量%的 Fe_2O_3 、0.05~1.5重量%的 Al_2O_3 、0.05~1.2重量%的 CaO 、0.2重量%以下的 K_2O 、0.2重量%以下的 Na_2O 等,比重约为2.7。

[0033] 另外,本发明中使用的颗粒状无机填料(B组分),为了提高与A组分等树脂的亲和

性,可以对原料无机填料进行表面。作为表面处理剂,具体而言,例如可以列举三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇等醇类,三乙胺等烷醇胺,聚有机硅氧烷等有机硅类化合物,硬脂酸等高级脂肪酸,硬脂酸钙或硬脂酸镁等脂肪酸金属盐,聚乙烯蜡、液体石蜡等烃类润滑剂,枸杞碱、精氨酸等碱性氨基酸,聚甘油及其衍生物,硅烷类偶合剂、钛酸酯类偶合剂、铝类偶合剂等偶合剂等。

[0034] 下面,说明对本发明中使用的颗粒状无机填料(B组分)进行造粒时使用的作为粘合剂的水溶性聚酯树脂。水溶性聚酯树脂将由二羧酸类或其反应性衍生物组成的二羧酸成分、由二元醇类或其酯衍生物组成的二元醇成分、和赋予水溶性的成分作为原料主要成分,使它们进行缩合反应而得到的共聚物,对水具有溶解度。对水的溶解度可以适当选择决定,能够用赋予水溶性组分的含量进行调整。

[0035] 作为水溶性聚酯树脂原料的二羧酸类,可以是芳香族二羧酸和脂肪族二羧酸的任意1种,但从树脂组合物的耐热性等观点出发,优选芳香族二羧酸。作为芳香族二羧酸,具体而言,例如可以列举对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、4,4'-联苯醚二羧酸、4,4'-联苯甲烷二羧酸、4,4'-联苯磺酸基二羧酸、4,4'-联苯异亚丙基二羧酸、1,2-双(苯氧基)乙烷-4,4'-二羧酸、2,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-对联三苯二羧酸、2,5-吡啶二羧酸等,也可以使用它们的取代体(例如,5-甲基间苯二甲酸等烷基取代体等)和反应性衍生物(例如,对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯等烷基酯衍生物等)等。

[0036] 其中,更优选对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸和它们的烷基酯衍生物。这些芳香族二羧酸可以单独使用1种,也可以并用2种以上,还可以与该芳香族二羧酸一起并用己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸等脂肪族二羧酸,环己烷二羧酸等脂环族二羧酸等的1种以上。

[0037] 作为水溶性聚酯树脂原料的二元醇类,可以列举乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、季戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、癸二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇等脂肪族二醇类,1,4-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、环己烷二醇、反式-或顺式-2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇等脂环族二醇类,对苯二甲醇、双酚A、四溴双酚A、四溴双酚A-双(2-羟乙基醚)等芳香族二醇类等,还可以使用它们的取代体。

[0038] 其中,从树脂组合物的耐热性的观点出发,优选乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己烷二甲醇,更优选乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇,特别优选乙二醇。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。另外,作为二醇成分,也可以将分子量400~6000的长链二醇类,即聚乙二醇、聚-1,3-丙二醇、聚丁二醇等的1种以上与二醇类并用进行共聚。

[0039] 作为水溶性聚酯树脂原料的赋予水溶性的成分,例如,可以列举具有金属磺酸盐基的二羧酸类、聚乙二醇等,其中从耐热性的观点出发,优选具有金属磺酸盐基的二羧酸类。

[0040] 作为具有金属磺酸盐基的二羧酸类,例如可以列举5-硫代间苯二甲酸、2-硫代间苯二甲酸、4-硫代间苯二甲酸、硫代对苯二甲酸、4-硫代萘-2,6-二羧酸等的钠、钾等碱金属盐或它们的酯形成性衍生物,从水溶性的观点出发,优选5-硫代间苯二甲酸钠或其酯衍生物。

[0041] 作为具有金属磺酸盐基的二羧酸类的含量,如果过少,就会导致得到的聚酯树脂的水溶性不足;反之如果过多,水溶性聚酯树脂的耐热性就会变得不足,所以,其含量相对于作为水溶性聚酯树脂原料的全部羧酸成分,优选为 1~40 摩尔%,更优选为 5~35 摩尔%。

[0042] 作为本发明中使用的颗粒状无机填料(B组分)的粘合剂的水溶性聚酯树脂的适合的具体例,可以列举由对苯二甲酸、乙二醇、5-硫代间苯二甲酸钠构成的共聚物,可以列举互应化学工业社生产的“PlascoatZ-221”、“Plascoat Z-561”、“Plascoat Z-446”等。

[0043] 本发明中使用的颗粒状无机填料(B组分)中的水溶性聚酯树脂粘合剂的含量可以适当选择决定,通常 100 重量%颗粒状无机填料(B组分)中,优选为 0.01~5 重量%。通过使粘合剂含量为 0.01 重量%以上,颗粒状滑石不易崩解,本发明的树脂组合物的物性,具体而言挤出加工性、刚性、耐冲击性、热稳定性等有进一步提高的趋势;另一方面,通过使粘合剂含量为 5 重量%以下,本发明中使用的作为 B 组分的颗粒状无机填料,尤其是颗粒状滑石在树脂组成中的分散更加良好,有树脂组合物的成型品外观和耐冲击性进一步提高的趋势。

[0044] 因此,本发明中使用的颗粒状无机填料(B组分)中的水溶性聚酯树脂粘合剂的含量,优选为 0.05~3.5 重量%,特别优选为 0.1~3 重量%。

[0045] 本发明中使用的颗粒状无机填料(B组分)的体积密度是 0.4~1.5g/ml。通过使体积密度为 0.4g/ml 以上,本发明的树脂组合物的物性,具体而言挤出加工性、刚性、耐冲击性、热稳定性等有进一步提高的趋势;另一方面,通过使体积密度为 1.5g/ml 以下,有树脂组合物的成型品外观和耐冲击性进一步提高的趋势。因此,本发明中使用的颗粒状无机填料(B组分)的体积密度优选为 0.5~1.3g/ml,特别优选为 0.6~1.1g/ml。

[0046] 其中,所谓体积密度是由以下(1)~(3)的方法求出的值。

[0047] (1) 将颗粒状无机填料载置在网孔为 1.4mm 的筛上,用刷子均匀轻扫过筛。

[0048] (2) 向 JIS K5101 中规定的体积密度测定装置附属的接受容器中投入已过筛的颗粒状无机填料,直到堆积成尖儿。

[0049] (3) 用刮刀削去从接受容器的投入口在上部堆积成尖儿的颗粒状无机填料,测定接受容器内的颗粒状无机填料的重量,用下式算出体积密度。

[0050] 体积密度(g/ml) = 接受容器内的颗粒状无机填料的重量(g) / 接受容器的容量(ml)

[0051] 本发明中使用的颗粒状无机填料(B组分)的粒度优选为,网孔 500 μ m 的筛上物的比例是 55 重量%以上,更优选为 60 重量%以上,进一步优选为 70 重量%以上,特别优选为 90 重量%以上。通过在颗粒状无机填料粒度中使网孔 500 μ m 的筛上物的比例为 55 重量%以上,存在树脂组合物的耐冲击性和热稳定性进一步提高的趋势。

[0052] 其中,本发明中使用的颗粒状无机填料(B组分)的粒度是根据 JIS Z8801,由以下(1')~(3')的方法求出的值。

[0053] (1') 将颗粒状无机填料载置在网孔为 2mm 的筛上,用刷子均匀轻扫过筛。

[0054] (2') 在 200ml 烧杯中装入已过筛的上述颗粒状无机填料,使用吉田制作所生产的试样缩分器“13056 号”(槽宽 6mm),进行缩分直至成为 30ml 左右。

[0055] (3') 使用网孔 500 μ m 的筛,对缩分后的上述颗粒状无机填料进行筛分,求出不

能通过 500 μm 筛的物质（筛上物）的重量，求出相对全部量的比例。其中，筛分使用筒井理化学器机生产的“电磁式振动筛器 M-100 型”，以振动数 120 次 / 秒进行 10 分钟。

[0056] 本发明中使用的颗粒状无机填料（B 组分）的大小和形状是任意的，可以为棒状、圆柱状、针状、球状、粒状、片状、无定形等，可以根据用途，由成型条件和整粒条件适当选择决定各种大小、形状，并且，其制造方法也是任意的。具体而言，例如在制造棒状或圆柱状的颗粒状无机填料时，可以改变筛板式挤出成型机的筛板网孔的大小，适当设定轴径，成型后进行整粒，并裁断为所希望的轴长。

[0057] 本发明中使用的颗粒状无机填料（B 组分）只要在上述体积密度的范围内，其大小没有特别限制，但小于熔融混炼或成型中使用的树脂粒料的无机填料，在用熔融混炼机或成型机分散时有利。例如，在棒状或圆柱状的颗粒状无机填料中，优选平均轴径为 0.2 ~ 6mm、平均轴长为 2 ~ 6mm，并优选平均轴径：平均轴长的比为 1 : 0.5 ~ 2。

[0058] 本发明中使用的颗粒状无机填料（B 组分）的制造方法（造粒方法）是任意的，可以使用现有公知的任意的造粒方法，但为了提高作为原料的无机填料与作为粘合剂的水溶性聚酯树脂的混炼性，同时为制造颗粒时的混炼物赋予可塑性，使制造变得容易，并且减少造粒机的磨损，并调制颗粒状物的硬度，优选加入湿润剂。

[0059] 通常，在无机填料和水溶性聚酯树脂中加入润滑剂，并且，根据需要，加入分散剂或其它添加剂，用亨舍尔混合机、超级混合机等混合机进行搅拌得到混合物。将该混合物用单螺杆或双螺杆等螺杆式挤出机等混炼后，挤出为股线状，切断造粒，使用流动式干燥机或带式加热器等进行干燥，制造颗粒状无机填料。在干燥后也可以进行分级。

[0060] 作为本发明中使用的润滑剂，可以列举水或有机溶剂等，其中，从价格和操作性的观点出发，优选水。在使用水时，也可以使用在水中混合有醇类的混合物，或者还可以使水溶性聚酯树脂预先溶解或悬浊在水中。并且，根据需要，通过使各种添加剂等，例如分散剂、表面活性剂、各种合成树脂用添加剂、染料颜料等溶解或悬浊使用，能够进一步提高均匀性。

[0061] 在使用水作为润滑剂的情况下，使用流动式干燥机等对所得的颗粒状无机填料（B 组分）干燥水分，优选使含水率为 1% 以下，更优选为 0.5% 以下。干燥温度可以适当选择决定，通常为 80 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 80 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0062] 润滑剂的用量可以适当选择决定，如果过少，其效果小；反之如果过多，有时除去润滑剂需要花费大量的时间和能量。因此，其用量相对于本发明中使用的作为颗粒状无机填料（B 组分）原料的无机填料和水溶性聚酯树脂的合计 100 重量份，为 10 ~ 150 重量份，更优选为 15 ~ 100 重量份，特别优选为 20 ~ 60 重量份。

[0063] 此外，在本发明中，颗粒状无机填料（B 组分）中含有分散剂，能够提高在树脂组合物和树脂成型品中的分散性。分散剂的含量可以适当选择决定，通常在颗粒状无机填料（B 组分）中，为 0.05 ~ 2.0 重量%，更优选 0.1 ~ 0.5 重量%。

[0064] 本发明中使用的分散剂可以使用现有公知的任意的分散剂。具体而言，例如，可以列举上述的醇类、烷醇胺、有机硅类化合物、高级脂肪酸、脂肪酸金属盐、烃类润滑剂、碱式氨基酸、聚甘油和它们的衍生物，可以使用 1 种或 2 种以上。并且，作为颗粒状无机填料（B 组分）原料的无机填料，可以使用经过上述表面处理的无机填料，还可以加入分散剂进行造粒，得到本发明中使用的颗粒状无机填料（B 组分）。

[0065] 此外,本发明中使用的颗粒状无机填料(B组分)中,在不损害本发明特征的范围内,还可以根据需要,配合除上述的分散剂以外的各种添加剂。作为这些添加剂,具体而言,例如可以列举位阻酚类等各种抗氧化剂,亚磷酸酯类等各种热稳定剂,苯并三唑类、二苯甲酮类、三嗪类等各种紫外线吸收剂,磷酸酯类、有机硅类、金属盐类等各种阻燃剂,烯烃蜡类、脂肪酸酯类等各种脱模剂,酚类等抗菌/抗霉剂,阴离子类、阳离子类、非离子类等防静电剂,着色剂,光稳定剂,增塑剂,发泡剂等。这些添加剂也可以含有多种。

[0066] 其它组分

[0067] 根据需要,在不损害本发明目的的范围内,本发明的热塑性树脂组合物可以含有各种树脂添加剂。作为各种树脂添加剂,可以列举橡胶性聚合物、磷类化合物、抗氧化剂、脱模剂、紫外线吸收剂、染料颜料、阻燃剂、防滴剂、防静电剂、防雾剂、润滑剂/防结块剂、流动性改善剂、增塑剂、分散剂、抗菌剂等。这些可以并用2种以上。

[0068] 热塑性树脂组合物的制造方法

[0069] 本发明的热塑性树脂组合物的制造方法是任意的,可以适当选择使用现有公知的任意的热塑性树脂组合物的制造方法。具体而言,例如使用转鼓或亨舍尔混合机等各种混合机,预先混合A组分、B组分和根据需要使用的其它添加组分,然后用班伯里混合机、辊、布拉本德混合机、单螺杆混炼挤出机、双螺杆混炼挤出机、捏合机等进行熔融混炼的方法。

[0070] 另外,不预先混合各组分或只预先混合一部分组分,使用加料器供给至挤出机,再进行熔融混炼,能够制造树脂组合物,不混合其它组分而用加料器将B组分供给至挤出机并进行熔融混炼、制造树脂组合物的方法,由于能够减轻由颗粒状无机填料飞散/产生粉尘而引起的操作环境恶化,所以从挤出操作性出发,是优选的方法。并且,当B组分是容易由于熔融混炼发生纤维断裂的颗粒状无机填料时,在上游部分一次性投入B组分以外的组分,在中游以后添加剂B组分,并与树脂组分熔融混炼的方法,从得到的树脂组合物的机械物性的观点出发优选。

[0071] 树脂成型品的制造

[0072] 本发明的树脂成型品的制造方法是任意的,可以适当从现有公知的任意的树脂成型方法中选择使用。具体而言,可以采用通常的注射成型法、超高速注射成型法、注射压缩成型法、二色成型法、气体辅助等中空成型法、使用绝热模具的成型法、使用迅速加热模具的成型法、发泡成型(含有超临界流体)、嵌入成型、IMC(模内涂层成型)成型法、挤出成型法、片式成型法、热成型法、旋转成型法、叠层成型法、压制成型法等。另外,也可以采用使用热流道方式的成型法。

[0073] 另外,在本发明中,从减少废弃物等减轻环境负荷和降低成本的观点出发,在由树脂组合物制造树脂成型品时,可以将产品的不适合品、浇口、流道、使用过的产品等再循环原料与未用过的材料混合,进行再循环化(所谓材料再循环化)。此时,再循环原料由于其粉碎使用,制造成型品时可以减少不良,因而优选。相对于再循环原料和未用过的原料的合计量,再循环原料的含有比率通常为70重量%以下,优选为50重量%以下,更优选为30重量%以下。

[0074] 实施例

[0075] 下面,通过实施例进一步详细地说明本发明,但本发明在不超越其要点的范围内,不限于下述实施例。其中,在以下的实施例和比较例中,配合量指的是重量份。

[0076] 为了得到实施例和比较例的各树脂组合物,准备如下所示的原料。其中,相对粘度是在 23℃、98 重量%浓硫酸中、以 1 重量%测定时的相对粘度。

[0077] < 聚酰胺树脂 >

[0078] 聚酰胺 -6(1):三菱工程塑料株式会社生产“NOVAMID 1020J”,相对粘度 3.5,末端羧基含量 / 末端氨基含量比 1.0

[0079] 聚酰胺 -6(2):三菱工程塑料株式会社生产“NOVAMID 1010J”,相对粘度 2.5,末端羧基含量 / 末端氨基含量比 2.6

[0080] < 颗粒状无机填料 >

[0081] 颗粒状滑石 (1):制造例 1

[0082] 在 20 升亨舍尔混合机中加入 4000g 平均粒径 1.8 μm 的滑石 (松村产业社生产, Hi-Filler#5000PJ),一边将搅拌叶片以 1500rpm 的高速旋转搅拌,一边用 2 分钟添加 100g 含有由对苯二甲酸、乙二醇、5- 硫代间苯二甲酸钠组成的水溶性聚酯树脂 20 重量%的水溶性聚酯水溶液 (互应化学工业社生产“Plascoat Z-221”),以及 1520g 自来水。并且,添加水溶液后搅拌 3 分钟,得到粘土状混炼物。

[0083] 接着,用安装有网孔 1.2mm 过滤网的 roll basket 型造粒机挤出混炼物进行造粒,用热风温度 100℃的流动层干燥机干燥约 60 分钟,得到颗粒状滑石。并且,用整粒机使颗粒一致,得到平均轴径 1.2mm、平均轴长 1.5mm 的圆柱状颗粒物 (以下,简称为颗粒状滑石 (1))。得到的颗粒状滑石 (1),水溶性聚酯树脂含量是 0.5 重量%、体积密度是 0.70g/ml、粒度是网孔 500 μm 的筛上物的比例为 95 重量%、含水率是 0.2%。

[0084] 颗粒状滑石 (2):制造例 2

[0085] 除了在制造例 1 中使水溶性聚酯水溶液 (Z-221) 为 200g、自来水为 1440g 以外,与制造例 1 同样操作,进行造粒,得到颗粒状滑石 (2)。得到的颗粒状滑石 (2),水溶性聚酯树脂含量是 1 重量%、体积密度是 0.70g/ml、粒度是网孔 500 μm 的筛上物的比例为 98 重量%、含水率是 0.4%。

[0086] 颗粒状滑石 (3):制造例 3

[0087] 除了在制造例 1 中使含有由对苯二甲酸、乙二醇、5- 硫代间苯二甲酸钠组成的水溶性聚酯树脂 25 重量%的水溶性聚酯水溶液 (互应化学工业社生产“Plascoat Z-561”) 为 80g、自来水为 1540g 以外,与制造例 1 同样操作,进行造粒,得到颗粒状滑石 (3)。得到的颗粒状滑石 (3),水溶性聚酯树脂含量是 0.5 重量%、体积密度是 0.68g/ml、粒度是网孔 500 μm 的筛上物的比例为 94 重量%、含水率是 0.3%。

[0088] < 比较例用颗粒状无机填料 >

[0089] 颗粒状滑石 (4):松村产业社生产“MTB-12”,滑石平均粒径是 1.8 μm、体积密度是 0.74g/ml、粒度是网孔 500 μm 的筛上物的比例为 98 重量%、颗粒形状是圆柱状、平均轴径 1.2mm、平均轴长 1.5mm,粘合剂种类是 CMC (第一工业制药社生产、SEROGEN 7A)、粘合剂含量是 0.3 重量%、作为润滑剂含有 0.11%的水。

[0090] < 其它组分 >

[0091] 抗氧化剂:季戊四醇四 [3-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸酯] (CibaSpecialty Chemicals 公司生产“Irganox 1010”);脱模剂:季戊四醇四硬脂酸酯 (日本油脂社生产“ユニスター H476”)

[0092] < 树脂组合物的调制和试验片的制作 >

[0093] 实施例 1 ~ 3 和比较例 1 ~ 5

[0094] 用转鼓混合机,将表 1 所示的各组分按照该表所示的比例均匀混合,然后使用双螺杆挤出机(日本制钢所生产“TEX30XCT”、L/D = 42、机筒数 12),以料筒温度 250℃、螺杆转速 300rpm,由机筒 1 供给至挤出机,进行熔融混炼,由此制作树脂组合物的粒料。

[0095] 将上述得到的树脂组合物的粒料在 120℃干燥 6 小时以上,然后使用名机制作所生产的 M150AII-SJ 型注射成型机,在料筒温度 250℃、模具温度 80℃、成型循环 55 秒的条件下,制成 ASTM 试验片和 100mmΦ 的圆盘状成型品(厚度 3mm)。

[0096] < 评价方法 >

[0097] (1) 挤出加工性

[0098] 在调制上述树脂组合物时,将不存在在加料斗中堵塞、向挤出机的进料不良等问题,并且喷出量在 40k/h 以上、能够容易进行绞线化和颗粒化的评价为○;将在喷出量为 40k/h 时,存在在加料斗中堵塞、向挤出机的进料不良等问题,降低吐出量,勉强能够进行绞线化和颗粒化的评价为×。

[0099] (2) 刚性(弯曲弹性模量)

[0100] 根据 ASTM D790,使用厚度 6.4mm 的试验片,在 23℃测定弯曲弹性模量(单位:MPa)。

[0101] (3) 耐冲击性

[0102] a. Izod 冲击强度

[0103] 根据 ASTM D256,使用厚度 3.2mm 的带缺口试验片,在 23℃测定 Izod 冲击强度(单位:J/m)。

[0104] b. 面冲击强度

[0105] 对上述制作的圆盘状成型品(通常成型品),使用高速冲击试验机(岛津制作所生产),以冲头直径 1/2 英寸、支架直径 3 英寸、冲切速度 1m/s,进行冲切冲击试验。面冲击强度(破坏能量,单位:J)越大,耐冲击性越优异。

[0106] (4) 色调

[0107] 对上述制作的圆盘状成型品(通常成型品),使用分光式色彩计(日本电色工业社生产,SE2000 型),利用反射法(抑制板:白色板)测定 YI 值。YI 值越小,色调越优异。

[0108] < 实施例 1 ~ 3 和比较例 1 ~ 5 >

[0109] 制造在表 1 中记载的各种树脂组合物,采用上述方法进行评价。在表 1 中表示结果。

[0110] [表 1]

[0111]

表 1			实施例			比较例				
			1	2	3	1	2	3	4	5
组成 (重量份)	聚酰胺-6树脂	(1)	50	50	50	50	50	50	50	50
	聚酰胺-6树脂	(2)	50	50	50	50	50	50	50	50
	颗粒状滑石	(1)	25	-	-	-	-	-	-	-
	颗粒状滑石	(2)	-	25	-	-	-	-	-	-
	颗粒状滑石	(3)	-	-	25	-	-	-	-	-
	颗粒状滑石	(4)	-	-	-	25	-	-	-	-
	颗粒状滑石	(5)	-	-	-	-	25	-	-	-
	颗粒状滑石	(6)	-	-	-	-	-	25	-	-
	粉末状滑石		-	-	-	-	-	-	25	-
	压缩滑石		-	-	-	-	-	-	-	25
评价结果	挤出加工性		○	○	○	○	○	○	×	×
	刚性	弯曲弹性模量(MPa)	5340	5330	5310	5320	5290	5330	5200	5230
	耐冲击性	lzod冲击强度(J/m)	48	47	48	39	39	40	35	33
		面冲击强度(J)	15	16	15	8	7	9	5	4
	色调	YI值	4.5	4.2	4.4	19.3	27.3	10.3	6.5	6.4

[0112] 从表1中表示的实施例和比较例的结果可知以下结论。本发明的实施例1~3中记载的树脂组合物,其挤出加工性、刚性、耐冲击性、色调优异。相对于此,B组分为本专利规定范围外的比较例1~5中记载的树脂组合物,其耐冲击性、色调差,比较例4、5中记载的树脂组合物的挤出加工性也差。

[0113] 以上,与目前最实用且认为优选的实施方式相关,说明了本发明,但本发明并不限于本申请说明书中公开的实施方式,在能够从权利要求和说明书整体理解的不违反发明要点或思想的范围,可以适当变更,伴随这种变更的情况也应该理解为是本发明的技术范围。其中,本申请基于2006年4月13日申请的日本专利申请(特愿2006-111289号),并引用其全部内容。