(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116568749 A
(43)申请公布日 2023.08.08

(21)申请号 202180084983.X
(22)申请日 2021.12.22
(30)优先权数据
2020-212577 2020.12.22 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.06.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/047592 2021.12.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/138726 JA 2022.06.30
(71)申请人 三井化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 久保田直也 中村哲也 有尾敏幸 鬼头雅征
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 焦成美
(51)Int.Cl.
C08L 23/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

热塑性树脂组合物及其制造方法

(57)摘要

热塑性树脂组合物,其包含聚酰胺树脂(A)、相容剂(B)及聚烯烃树脂(C),前述相容剂(B)是经不饱和羧酸改性而成的、密度为850～870kg/m^3的改性乙烯系弹性体,在将前述聚酰胺树脂(A)、前述相容剂(B)及前述聚烯烃树脂(C)的含量的合计设为100质量%的情况下,前述聚酰胺树脂(A)的含有比例为15～30质量%,前述相容剂(B)的含有比例为15～30质量%,前述聚烯烃树脂(C)的配合比例为45～65质量%。

CN 116568749 A

1.热塑性树脂组合物,其特征在于,包含聚酰胺树脂(A)、相容剂(B)及聚烯烃树脂(C),

所述相容剂(B)是经不饱和羧酸改性而成的、密度为850～870kg/m^3的改性乙烯系弹性体,

在将所述聚酰胺树脂(A)、所述相容剂(B)及所述聚烯烃树脂(C)的含量的合计设为100质量%的情况下,所述聚酰胺树脂(A)的含有比例为15～30质量%,所述相容剂(B)的含有比例为15～30质量%,所述聚烯烃树脂(C)的配合比例为45～65质量%。

2.如权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,所述改性乙烯系弹性体的改性前的乙烯系弹性体是由乙烯与碳原子数3～8的α-烯烃的聚合物形成的烯烃系热塑性弹性体。

3.如权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,所述聚酰胺树脂(A)是选自由聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺612、聚酰胺610、聚酰胺1010及聚酰胺6组成的组中的至少1种,并且,所述聚烯烃树脂(C)是聚丙烯树脂。

4.权利要求1～3中任一项所述的热塑性树脂组合物的制造方法,其特征在于,包括对将聚酰胺树脂(A)及相容剂(B)熔融混炼而得到的树脂、和聚烯烃树脂(C)进行熔融混炼的工序。

热塑性树脂组合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性树脂组合物及其制造方法。更详细而言，本发明涉及刚性及耐冲击特性优异的热塑性树脂组合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来，积极地研究了将极性不同的树脂彼此混合而使树脂的特性发生改性的聚合物共混物(包括聚合物合金)(例如参见专利文献1及2)。

[0003] 此时，若树脂彼此的相容性不充分，则耐冲击特性等机械物性降低，有时得不到由聚合物共混物带来的改性效果，因此，需要利用某些方法提高树脂彼此的相容性。例如，在聚丙烯树脂与聚酰胺树脂的聚合物合金的情况下，为了改善相容性，提出了使用马来酸酐改性聚烯烃等相容剂的方法(例如参见专利文献3及4)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2007-297441号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2009-203410号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2013-147645号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2013-147648号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在汽车的内部装饰部件、外部装饰部件等领域中，要求高机械物性，耐冲击特性(尤其是低温耐冲击性)与刚性(弯曲弹性模量)的兼顾变得必不可少。

[0012] 然而，上述的聚合物共混物中，耐冲击特性与刚性的各特性处于相互制衡的关系，现状是尚未获得充分满足耐冲击特性及刚性这两者的特性的聚合物共混物。

[0013] 本发明是鉴于上述实际情况而作出的，其目的是提供刚性优异、并且耐冲击特性(尤其是低温耐冲击性)也优异的热塑性树脂组合物及其制造方法。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本申请的发明人为了解决上述课题而进行了深入研究。其结果是，发现通过在包含聚酰胺树脂、相容剂及聚烯烃树脂的热塑性树脂组合物中，使用具有特定的密度的不饱和羧酸改性乙烯系弹性体作为该相容剂，并且使这些成分为特定的配合比例，能够解决上述课题，从而完成了本发明。

[0016] 即，本发明的热塑性树脂组合物的特征在于，包含聚酰胺树脂(A)、相容剂(B)及聚烯烃树脂(C)，

[0017] 前述相容剂(B)是经不饱和羧酸改性而成的、密度为850～870kg/m^3的改性乙烯系弹性体，

[0018] 在将前述聚酰胺树脂(A)、前述相容剂(B)及前述聚烯烃树脂(C)的含量的合计设

为100质量%的情况下，前述聚酰胺树脂(A)的含有比例为15～30质量%，前述相容剂(B)的含有比例为15～30质量%，前述聚烯烃树脂(C)的配合比例为45～65质量%。

[0019] 本发明的热塑性树脂组合物的制造方法的特征在于，包括对将聚酰胺树脂(A)及相容剂(B)熔融混炼而得到的树脂、和聚烯烃树脂(C)进行熔融混炼的工序。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明，可以提供刚性优异、并且耐冲击特性(尤其是低温耐冲击性)也优异的热塑性树脂组合物。

具体实施方式

[0022] 以下，对本发明进行详细说明。

[0023] [1]热塑性树脂组合物

[0024] 本发明的热塑性树脂组合物的特征在于，包含聚酰胺树脂(A)、相容剂(B)及聚烯烃树脂(C)，

[0025] 前述相容剂(B)是经不饱和羧酸改性而成的、密度为850～870kg/m^3的改性乙烯系弹性体，

[0026] 在将前述聚酰胺树脂(A)、前述相容剂(B)及前述聚烯烃树脂(C)的含量的合计设为100质量%的情况下，前述聚酰胺树脂(A)的含有比例为15～30质量%，前述相容剂(B)的含有比例为15～30质量%，前述聚烯烃树脂(C)的配合比例为45～65质量%。

[0027] (1-1)关于各成分

[0028] <聚酰胺树脂(A)>

[0029] 聚酰胺树脂(A)是多个单体介由酰胺键(-NH-CO-)聚合而成的具有链状骨架的聚合物。另外，在本发明涉及的热塑性树脂组合物中，是相对于后述的聚烯烃树脂(C)而言成为分散相的树脂。

[0030] 作为构成聚酰胺树脂(A)的单体，可举出氨基己酸、氨基十一烷酸、氨基十二烷酸、对氨基甲基苯甲酸等氨基酸、ε-己内酰胺、十一烷内酰胺、ω-月桂基内酰胺等内酰胺等。这些单体可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。另外，聚酰胺树脂(A)也可以通过二胺与二羧酸的共聚而得到。

[0031] 关于作为前述单体的二胺，可举出乙二胺、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷、1,13-二氨基十三烷、1,14-二氨基十四烷、1,15-二氨基十五烷、1,16-二氨基十六烷、1,17-二氨基十七烷、1,18-二氨基十八烷、1,19-二氨基十九烷、1,20-二氨基二十烷、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,8-二氨基辛烷等脂肪族二胺、环己烷二胺、双(4-氨基环己基)甲烷等脂环式二胺、苯二甲胺(对苯二胺及间苯二胺等)等芳香族二胺等。这些单体可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0032] 关于作为前述单体的二羧酸，可举出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十八烷二酸这样的脂肪族二羧酸、环己烷二羧酸这样的脂环式二羧酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸这样的芳香族二羧酸等。这些单体可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0033] 本发明中，聚酰胺树脂(A)优选为在主链中包含碳原子数为11的含酰胺键单元的聚酰胺树脂。即，优选为包含来自碳原子数为11的单体的结构单元的聚酰胺树脂，特别优选为使用11-氨基十一烷酸或十一烷内酰胺作为单体而得到的聚合物(以下，也将该聚合物称为“PA11系树脂”。)。尤其是，11-氨基十一烷酸是由蓖麻油得到的单体，因此从环境保护的观点(尤其是碳中和的观点)考虑是优选的。

[0034] 这些来自碳原子数为11的单体的结构单元在PA11系树脂内优选为全部结构单元中的50％以上。即，可以在PA11系树脂内以小于全部结构单元中的50％的量包含来自碳原子数小于11的单体的结构单元、及/或来自碳原子数为12以上的单体的结构单元。此外，对于该PA11系树脂而言，也可以其全部结构单元为来自碳原子数为11的单体的结构单元。即，聚酰胺树脂(A)也可以为聚酰胺11(PA 11)。

[0035] 另外，本发明中，作为除上述PA11系树脂以外的优选的聚酰胺树脂(A)，例如，可举出聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺614、聚酰胺12、聚酰胺6T、聚酰胺6I、聚酰胺9T、聚酰胺M5T、聚酰胺1010、聚酰胺1012、聚酰胺10T、聚酰胺MX D6、聚酰胺6T/66、聚酰胺6T/6I、聚酰胺6T/6I/66、聚酰胺6T/2M-5T、聚酰胺9T/2M-8T等。它们(也包括PA11系树脂)之中，优选为聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺612、聚酰胺610、聚酰胺1010及聚酰胺6。

[0036] 聚酰胺树脂(A)可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0037] 另外，将PA11系树脂与其他聚酰胺并用时，在将聚酰胺树脂(A)整体设为100质量％的情况下，可以使其他聚酰胺的含有比例小于40质量％。

[0038] 对于聚酰胺树脂(A)而言，优选构成主链的碳原子中的半数以上(50％以上)的碳原子构成链状骨架。即，聚酰胺树脂(A)也可以包含芳香族骨架，但构成芳香族骨架的碳原子优选少于构成主链的碳原子中的半数(少于50％)。

[0039] 聚酰胺树脂(A)的由凝胶渗透色谱(GPC)得到的重均分子量(按聚苯乙烯换算)没有特别限定，但优选为5,000～100,000，更优选为7,500～50,000，进一步优选为10,000～50,000。

[0040] 〈相容剂(B)〉

[0041] 相容剂(B)是经不饱和羧酸改性而成的、密度为850～870kg/m^3的改性乙烯系弹性体。通过使用密度在前述范围内的不饱和羧酸改性乙烯系弹性体，能够得到刚性及耐冲击性(尤其是低温耐冲击性)优异的热塑性树脂组合物。

[0042] 作为上述改性乙烯系弹性体的改性前的乙烯系弹性体(骨架树脂)，例如，可举出由乙烯与碳原子数3～8的α-烯烃的聚合物形成的烯烃系热塑性弹性体。

[0043] 作为上述烯烃系热塑性弹性体，例如，可举出乙烯・丙烯共聚物(EPR)、乙烯・1-丁烯共聚物(EBR)、乙烯・1-戊烯共聚物、乙烯・1-辛烯共聚物(EOR)等。它们之中，特别优选为EPR、EB R、EOR。

[0044] 作为用于使上述烯烃系热塑性弹性体改性的不饱和羧酸化合物，例如，可举出马来酸酐、邻苯二甲酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、丁烯基琥珀酸酐等。它们之中，优选为马来酸酐、邻苯二甲酸酐、衣康酸酐，特别优选为马来酸酐。

[0045] 另外，这些单体可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0046] 作为用作相容剂(B)的具体的改性乙烯系弹性体，例如，可举出马来酸酐改性EPR、马来酸酐改性EBR及马来酸酐改性EOR等马来酸酐改性烯烃系热塑性弹性体。

[0047] 相容剂(B)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0048] 相容剂(B)的由GPC得到的重均分子量(按聚苯乙烯换算)没有特别限定,但优选为10,000～500,000,更优选为20,000～500,000,进一步优选为30,000～300,000。

[0049] <聚烯烃树脂(C)>

[0050] 聚烯烃树脂(C)是在本发明涉及的热塑性树脂组合物中相对于聚酰胺树脂(A)而言成为连续相的树脂。

[0051] 聚烯烃树脂(C)没有特别限定,可以使用各种聚烯烃。例如,可举出乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯・丙烯共聚物、乙烯・α-烯烃共聚物、及丙烯・α-烯烃共聚物等,优选为聚丙烯树脂。

[0052] 另外,上述α-烯烃通常为碳原子数3～20的不饱和烃化合物,可举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等。

[0053] 这些聚烯烃树脂(C)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。即,聚烯烃树脂也可以为上述聚合物的混合物。

[0054] 聚烯烃树脂(C)的由GPC得到的重均分子量(按聚苯乙烯换算)没有特别限定,但优选为10,000～500,000,更优选为100,000～450,000,进一步优选为200,000～400,000。

[0055] 聚烯烃树脂(C)是相对于聚酰胺树脂(A)不具有亲和性的聚烯烃,并且是也不具有能与聚酰胺树脂(A)反应的反应性基团的聚烯烃,在上述方面与作为前述的相容剂(B)的聚烯烃系成分不同。

[0056] (1-2)关于热塑性树脂组合物

[0057] 本发明的热塑性树脂组合物中,在将聚酰胺树脂(A)、相容剂(B)及聚烯烃树脂(C)的含量的合计设为100质量%的情况下,

[0058] 来自聚酰胺树脂(A)的成分的含有比例为15～30质量%,优选为15～25质量%,来自相容剂(B)的成分的含有比例为15～30质量%,优选为20～30质量%,

[0059] 来自聚烯烃树脂(C)的成分的含有比例为45～65质量%,优选为50～60质量%。

[0060] 另外,本发明的热塑性树脂组合物在聚烯烃树脂(C)中分散地含有聚酰胺树脂(A)。尤其是,被分散的聚酰胺树脂(A)的粒径越小越优选。即,聚酰胺树脂(A)优选微分散于作为母相的聚烯烃树脂(C)中。

[0061] 被分散的聚酰胺树脂(A)的平均粒径优选为10～20000nm,更优选为50～10000nm,进一步优选为100～5000nm。需要说明的是,关于上述粒径等,可以基于使用电子显微镜得到的图像等进行测定。

[0062] 本发明的热塑性树脂组合物是通过下述方式得到的:对将聚酰胺树脂(A)及相容剂(B)熔融混炼而得到的树脂(以下也称为“混合树脂”。)、和聚烯烃树脂(C)进行熔融混炼。

[0063] [2]热塑性树脂组合物的制造方法

[0064] 本发明的热塑性树脂组合物的制造方法的特征在于,包括对将聚酰胺树脂(A)及相容剂(B)熔融混炼而得到的混合树脂、和聚烯烃树脂(C)进行熔融混炼的工序(以下也称为“混合工序”。)。

[0065] 上述“混合工序”是对将聚酰胺树脂(A)及相容剂(B)熔融混炼而得到的混合树脂、和聚烯烃树脂(C)进行熔融混炼的工序。

[0066] 通过如上所述地使用预先将聚酰胺树脂(A)及相容剂(B)熔融混炼而得到的混合

树脂，能够使相容剂(B)更有效地发挥功能。即，认为通过预先在成为分散相的聚酰胺树脂(C)中混合相容剂(B)，能够抑制相容剂(B)单独分散而不在聚烯烃树脂(C)内发挥功能的情况。

[0067] 上述“混合树脂”可以为通过粒料化等而被固体化的形态，也可以为熔融物。

[0068] 该混合树脂例如可以通过使用挤出机(单螺杆挤出机及双螺杆混炼挤出机等)、捏合机及混合机(高速流动式混合机、桨式混合机、螺条式混合机等)等混炼装置对聚酰胺树脂(A)及相容剂(B)进行熔融混炼而得到。这些装置可以仅使用1种，也可以并用2种以上。另外，使用2种以上的情况下，可以连续地运转，也可以分批地(间歇式地)运转。此外，可以将聚酰胺树脂(A)与相容剂(B)一并混合，也可以将任意一者分多次地添加投入(多阶段配合)并混合。

[0069] 另外，将聚酰胺树脂(A)及相容剂(B)熔融混炼时的混合温度没有特别限定，可以根据各成分的种类而适宜调整。特别优选各化合物在已熔融的状态下混合。具体而言，该混合温度优选为190～350℃，更优选为200～330℃，进一步优选为205～310℃。

[0070] 上述混合工序中，上述混合树脂与聚烯烃树脂(C)的熔融混炼可以使用例如挤出机(单螺杆挤出机及双螺杆混炼挤出机等)、捏合机及混合机(高速流动式混合机、桨式混合机、螺条式混合机等)等混炼装置进行。这些装置可以仅使用1种，也可以并用2种以上。另外，使用2种以上的情况下，可以连续地运转，也可以分批地(间歇式地)运转。此外，可以将上述混合树脂与聚烯烃树脂(C)一并混合，也可以将任意一者分多次地添加投入(多阶段配合)并混合。

[0071] 上述混合工序中的混合温度没有特别限定，只要为能够进行熔融混炼的温度即可，可以根据各成分的种类而适宜调整。特别优选任意化合物均在已熔融的状态下混合。具体而言，该混合温度优选为190～350℃，更优选为200～330℃，进一步优选为205～310℃。

[0072] 上述混合工序中，(1)可以对通过粒料化等而被固体化的混合树脂、和聚烯烃树脂(C)进行熔融混炼，(2)也可以使用多阶段配合式的混炼装置等，在上游侧将聚酰胺树脂(A)与相容剂(B)熔融混炼后，在相同的装置内的下游侧添加聚烯烃树脂(C)，进行聚酰胺树脂(A)及相容剂(B)的熔融混炼物(混合树脂)与聚烯烃树脂(C)的混合。

[0073] 本发明的热塑性树脂组合物的制造方法中，在将聚酰胺树脂(A)、相容剂(B)及聚烯烃树脂(C)的配合量的合计设为100质量％的情况下，聚酰胺树脂(A)的配合比例为15～30质量％，优选为15～25质量％，相容剂(B)的配合比例为15～30质量％，优选为20～30质量％，聚烯烃树脂(C)的配合比例为45～65质量％，优选为50～60质量％。

[0074] 另外，本发明中，可以在不阻碍本发明的目的的范围内含有除了聚酰胺树脂(A)、相容剂(B)及聚烯烃树脂(C)以外的其他成分。作为其他成分，可举出上述以外的其他热塑性树脂、阻燃剂、阻燃助剂、填充剂、着色剂、抗菌剂、抗静电剂等。它们可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0075] 作为上述其他热塑性树脂，例如，可举出聚酯系树脂(聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚丁二酸乙二醇酯、聚乳酸)等。

[0076] 作为上述阻燃剂，例如，可举出卤素系阻燃剂(卤化芳香族化合物)、磷系阻燃剂(含有氮的磷酸盐化合物、磷酸酯等)、氮系阻燃剂(胍、三嗪、三聚氰胺、及它们的衍生物等)、无机系阻燃剂(金属氢氧化物等)、硼系阻燃剂、有机硅系阻燃剂、硫系阻燃剂、红磷系

阻燃剂等。

[0077] 作为上述阻燃助剂，例如，可举出各种锑化合物、包含锌的金属化合物、包含铋的金属化合物、氢氧化镁、粘土质硅酸盐等。

[0078] 作为上述填充剂，例如，可举出玻璃成分(玻璃纤维、玻璃珠、玻璃鳞片等)、二氧化硅、无机纤维(玻璃纤维、氧化铝纤维、碳纤维)、石墨、硅酸化合物(硅酸钙、硅酸铝、高岭土、滑石、粘土等)、金属氧化物(氧化铁、氧化钛、氧化锌、氧化锑、氧化铝等)、钙、镁、锌等金属的碳酸盐及硫酸盐、有机纤维(芳香族聚酯纤维、芳香族聚酰胺纤维、氟树脂纤维、聚酰亚胺纤维、植物性纤维等)。

[0079] 作为上述着色剂，例如，可举出颜料及染料等。

[0080] [3]关于成型体

[0081] 本发明的热塑性树脂组合物可以任意地成型，其方法没有特别限定。另外，得到的成型体的形状、大小及厚度等也没有特别限定，其用途也没有特别限定。上述成型体可用作例如汽车、铁道车辆、船舶及飞机等的外部装饰材料、内部装饰材料及结构材料等。其中，作为汽车用品，可举出汽车用外部装饰材料、汽车用内部装饰材料、汽车用结构材料、发动机室内部件等。具体而言，可举出保险杠、扰流板、导风罩、前格栅、装饰构件、发动机罩、行李箱盖、挡泥板、门板、车顶板、仪表盘、车门内饰、侧围内饰、车顶内衬、柱装饰、连廊内饰、座椅板、行李搁板、仪表板、控制台、车门下框、开关底座、座椅靠背板、座椅骨架、扶手、遮阳板、进气歧管、发动机头盖、发动机下盖、机油过滤器外壳、车载用电子部件(ECU、TV监视器等)的外壳、箱式空气过滤器(air filter box)等。此外，可举出例如建筑物及家具等的内部装饰材料、外部装饰材料及结构材料。即，可举出门装裱材料(door surface material)、门结构材料、各种家具(桌子、椅子、架子、衣橱等)的装裱材料、结构材料等。除此以外，还可举出包装体、收纳体(托盘等)、保护用构件及分隔构件等。另外，也可以作为家电制品(薄型TV、冰箱、洗衣机、吸尘器、移动电话、便携式游戏机、笔记本电脑等)的壳体及结构体来应用。

[0082] 实施例

[0083] 以下，基于实施例来更具体地说明本发明，但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0084] [合成例]

[0085] 使用下述表1所示的乙烯·1-丁烯共聚物来制造马来酸酐接枝改性乙烯·1-丁烯共聚物。

[0086] [表1]

[0087] 表1

[0088]

乙烯·1-丁烯共聚物的聚合物性状	单位	B-1	B-2
密度	kg/m^3	861	885
MFR(190℃,2.16kg负荷)	g/10分钟	0.5	0.5
Mw/Mn	-	2.0	2.1

[0089] <合成例1>

[0090] 将乙烯·1-丁烯共聚物(B-1)10kg、和使马来酸酐60g及2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)-3-己烯3g溶解于丙酮50g而得到的溶液在亨舍尔混合机内共混。

[0091] 接着，将所得到的共混物投入螺杆直径为30mm、L/D＝42的双螺杆挤出机的进料斗

中，在树脂温度为260℃、挤出量为7kg/小时的条件下以条片状挤出。接着进行水冷却，然后进行制粒，得到马来酸酐接枝改性乙烯·1-丁烯共聚物(b-1)。

[0092] 所得到的共聚物(b-1)的MFR(190℃，2.16kg负荷)为1.2g/10分钟，密度为865kg/m^3，将未反应的马来酸酐用丙酮萃取后测得的马来酸酐接枝量为0.47质量%。

[0093] <合成例2>

[0094] 将马来酸酐变更为110g，将2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)-3-己烯变更为6g，将丙酮变更为80g，除此以外，通过与合成例1同样的方法得到马来酸酐接枝改性乙烯·1-丁烯共聚物(b-2)。

[0095] 所得到的共聚物(b-2)的MFR(190℃，2.16kg负荷)为0.6g/10分钟，密度为866kg/m^3，将未反应的马来酸酐用丙酮萃取后测得的马来酸酐接枝量为0.99质量%。

[0096] <合成例3>

[0097] 将马来酸酐变更为230g，将2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)-3-己烯变更为12g，将丙酮变更为100g，除此以外，通过与合成例1同样的方法得到马来酸酐接枝改性乙烯·1-丁烯共聚物(b-3)。

[0098] 所得到的共聚物(b-3)的MFR(190℃，2.16kg负荷)为0.5g/10分钟，密度为870kg/m^3，将未反应的马来酸酐用丙酮萃取后测得的马来酸酐接枝量为1.93质量%。

[0099] <合成例4>

[0100] 将乙烯·1-丁烯共聚物(B-1)变更为7.5kg，进一步使用乙烯·1-丁烯共聚物(B-2)2.5kg，除此以外，通过与合成例2同样的方法进行合成，得到马来酸酐接枝改性乙烯·1-丁烯共聚物(b-4)。

[0101] 所得到的共聚物(b-4)的MFR(190℃，2.16kg负荷)为0.7g/10分钟，密度为873kg/m^3，将未反应的马来酸酐用丙酮萃取后测得的马来酸酐接枝量为0.95质量%。

[0102] [实施例1]

[0103] (1)混合树脂的制备

[0104] 使用PA11(尼龙11树脂，Arkema株式会社制，品名“Rilsan BMN O”，熔点190℃)作为聚酰胺树脂，使用合成例1中得到的改性弹性体(b-1)作为相容剂，将它们的粒料以成为表2所示的配合的方式干混后，投入双螺杆熔融混炼挤出机(株式会社日本铁钢所制，螺杆直径30mm，L/D＝42)中。接着，在混炼温度为245℃、挤出速度为15kg/小时、螺杆转速为200转/分钟的条件下进行混合，进一步使用造粒机对所挤出的混合树脂进行裁切，从而制作混合树脂粒料。

[0105] (2)混合工序

[0106] 接下来，使用聚丙烯树脂(均聚物，Prime Polymer株式会社制，品名“Prime Polypro J106G”，熔点163℃)(以下也称为“hPP”。)作为聚烯烃树脂，将其与先前得到的混合树脂粒料以成为表2所示的配合的方式干混后，投入双螺杆熔融混炼挤出机(株式会社日本铁钢所制，螺杆直径30mm，L/D＝42)中。接着，在混炼温度为245℃、挤出速度为15kg/小时、螺杆转速为200转/分钟的条件下进行混合，进一步使用造粒机对所挤出的热塑性树脂组合物进行裁切，从而制作热塑性树脂组合物的粒料。

[0107] 然后，将所得到的热塑性树脂组合物的粒料投入50吨注射成型机(名机制作所株式会社制)的进料斗中，在设定温度为210℃、模具温度为40℃的注射条件下注射成型为刚

性测定用试验片。同样地，使用70吨注射成型机(名机制作所株式会社制)，在设定温度为210℃、模具温度为40℃的注射条件下注射成型为穿刺冲击试验用试验片。

[0108] (3)刚性的评价(弯曲弹性模量的测定)

[0109] 使用上述(2)中得到的物性测定用试验片，依照JIS K7171进行弯曲弹性模量的测定。将其结果示于表2。需要说明的是，对于该弯曲弹性模量而言，一边在将支点间距离(L)设定为64mm的2个支点(曲率半径为5mm)处支承试验片，一边从配置于支点间中心的作用点(曲率半径为5mm)以2mm/分钟的速度进行负荷的负载从而测定。

[0110] (4)穿刺冲击试验

[0111] 使用上述(2)中得到的试验用试验片(厚度:1mm)，依照JI S K7211，在试验速度为5m/s的条件下，在23℃及-30℃的条件下进行穿刺冲击试验。将其结果示于表2。

[0112] [实施例2]

[0113] 使用合成例2中得到的改性弹性体(b-2)作为相容剂，以成为表2所示的配合的方式将各粒料干混，除此以外，与实施例1同样地操作从而制作热塑性树脂组合物的粒料，注射成型为物性测定用试验片，进行评价。将结果示于表2。

[0114] [实施例3]

[0115] 使用合成例3中得到的改性弹性体(b-3)作为相容剂，以成为表2所示的配合的方式将各粒料干混，除此以外，与实施例1同样地操作从而制作热塑性树脂组合物的粒料，注射成型为物性测定用试验片，进行评价。将结果示于表2。

[0116] [比较例1]

[0117] 使用合成例4中得到的改性弹性体(b-4)作为相容剂，以成为表2所示的配合的方式将各粒料干混，除此以外，与实施例1同样地操作从而制作热塑性树脂组合物的粒料，注射成型为物性测定用试验片，进行评价。将结果示于表2。

[0118] [实施例4]

[0119] 使用聚丙烯树脂(Prime Polymer株式会社制，品名“J-762HP”，嵌段聚合物)(以下也称为“bPP”。)作为聚烯烃树脂，除此以外，与实施例2同样地操作从而制作热塑性树脂组合物的粒料，注射成型为物性测定用试验片，进行评价。将结果示于表2。

[0120] [实施例5]

[0121] 使用聚丙烯树脂(Prime Polymer株式会社制，品名“J-762HP”，嵌段聚合物)(以下也称为“bPP”。)作为聚烯烃树脂，除此以外，与实施例3同样地操作从而制作热塑性树脂组合物的粒料，注射成型为物性测定用试验片，进行评价。将结果示于表2。

[0122] [比较例2]

[0123] 使用聚丙烯树脂(Prime Polymer株式会社制，品名“J-762HP”，嵌段聚合物)(以下也称为“bPP”。)作为聚烯烃树脂，除此以外，与比较例1同样地操作从而制作热塑性树脂组合物的粒料，注射成型为物性测定用试验片，进行评价。将结果示于表2。

[0124] [实施例6]

[0125] 使用PA6(尼龙6树脂，Toray株式会社制，品名“Amilan CM 1007”，熔点225℃)作为聚酰胺树脂，除此以外，与实施例2同样地操作从而制作热塑性树脂组合物的粒料，在注射温度为245℃、模具温度为40℃的条件下注射成型为物性测定用试验片，进行评价。将结果示于表2。

[0126] [比较例3]

[0127] 使用PA6(尼龙6树脂,Toray株式会社制,品名“Amilan CM 1007”,熔点225℃)作为聚酰胺树脂,除此以外,与比较例1同样地操作从而制作热塑性树脂组合物的粒料,在注射温度为245℃、模具温度为40℃的条件下注射成型为物性测定用试验片,进行评价。将结果示于表2。

[0128] [实施例7]

[0129] 使用合成例1中得到的改性弹性体(b-1)作为相容剂,以成为表2所示的配合的方式将各粒料干混,除此以外,与实施例6同样地操作从而制作热塑性树脂组合物的粒料,注射成型为物性测定用试验片,进行评价。将结果示于表2。

[0130] [实施例8]

[0131] 使用合成例2中得到的改性弹性体(b-2),以成为表2所示的配合的方式将各粒料干混,除此以外,与实施例6同样地操作从而制作热塑性树脂组合物的粒料,注射成型为物性测定用试验片,进行评价。将结果示于表2。

[0132] [比较例4]

[0133] 以成为表2所示的配合的方式将各粒料干混,除此以外,与比较例3同样地操作从而制作热塑性树脂组合物的粒料,注射成型为物性测定用试验片,进行评价。将结果示于表2。

[0134] [表2]

[0135]

表2

		单位	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	实施例4	实施例5	比较例2	实施例6	比较例3	实施例7	实施例8	比较例4
聚酰胺树脂	PA11	wt%	25	25	25	25	25	25	25					
	PA6	wt%								25	25	20	20	20
相容剂	b-1	wt%	20									25		
	b-2	wt%		20			20			20			25	
	b-3	wt%			20			20						
	b-4	wt%				20			20		20			25
聚烯烃树脂	hPP	wt%	55	55	55	55				55	55	55	55	55
	bPP	wt%					55	55	55					
刚性	弯曲弹性模量	MPa	890	860	940	850	540	430	500	980	990	770	720	780
穿刺冲击试验（23℃）	穿刺点位移	mm	21.3	20.9	20.2	20.3	23.4	23.7	23.7	19.9	19.1	20.5	21.0	19.9
	穿刺点能量	J	9.8	10.2	9.8	9.1	8.8	9.3	9.2	9.5	8.3	8.4	8.8	8.3
穿刺冲击试验（-30℃）	穿刺点位移	mm	17.0	17.0	16.3	15.8	19.8	20.5	18.6	15.1	14.3	15.1	16.0	13.6
	穿刺点能量	J	9.0	10.1	10.3	8.2	11.5	12.2	10.6	7.5	7.0	7.5	8.9	6.0