



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118434794 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 02

(21) 申请号 202280085806.8

(22) 申请日 2022.12.22

(30) 优先权数据

2021-213902 2021.12.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/047396 2022.12.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/127688 JA 2023.07.06

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 杉山尚秀 水阪哲彦

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 程采

(51) Int.Cl.

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

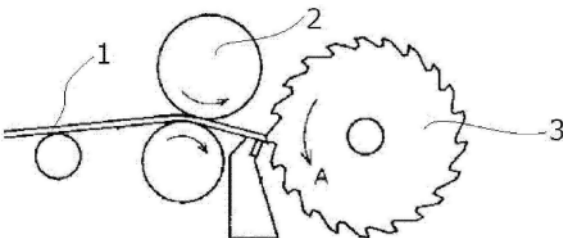
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

粒料、成型品和粒料的制造方法

(57) 摘要

本发明提供在制造时不易产生破裂的粒料、由上述粒料形成的成型品和粒料的制造方法。该粒料含有热塑性树脂和沿纤维长度方向排列的2,000~30,000根螺旋纤维的束,热塑性树脂的至少一部分浸渗在上述螺旋纤维的束中,热塑性树脂的按照JIS K 7210以温度230℃、负荷2.16kg测得的熔体流动速率(MFR)为70~200g/10分钟,螺旋纤维的数均纤维直径为5~30 μm,粒料的数均长度为3~30mm。



1. 一种粒料,其特征在于:
所述粒料含有热塑性树脂和沿纤维长度方向排列的2,000~30,000根螺旋纤维的束,
所述热塑性树脂的至少一部分浸渗在所述螺旋纤维的束中,
所述热塑性树脂的按照JIS K 7210以温度230℃、负荷2.16kg测得的熔体流动速率(MFR)为70~200g/10分钟,
所述螺旋纤维的数均纤维直径为5~30 μm ,
所述粒料的数均长度为3~30mm。
2. 如权利要求1所述的粒料,其特征在于:
所述热塑性树脂包括选自聚丙烯树脂和聚缩醛树脂中的至少1种。
3. 如权利要求1或2所述的粒料,其特征在于:
所述热塑性树脂包括未被酸改性的聚丙烯树脂以及被马来酸酐和/或马来酸改性的酸改性聚丙烯树脂。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的粒料,其特征在于:
所述粒料是使所述热塑性树脂以熔融状态浸渗在由2,000~30,000根螺旋纤维在沿长度方向对齐的状态下集束而成的纤维束中并进行一体化后,以数均长度成为3~30mm的方式切断而得到的。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的粒料,其特征在于:
所述粒料所含的螺旋纤维的数均纤维长度为3~30mm。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的粒料,其特征在于:
所述螺旋纤维的表观杨氏模量为10~50GPa。
7. 如权利要求1~6中任一项所述的粒料,其特征在于:
所述螺旋纤维的拉伸伸长率为3~20%。
8. 如权利要求1~7中任一项所述的粒料,其特征在于:
在所述粒料中,所述热塑性树脂的含量为90~60质量%,所述螺旋纤维的含量为40~10质量%。
9. 如权利要求1~8中任一项所述的粒料,其特征在于:
所述螺旋纤维的X射线取向度为90%以上。
10. 一种粒料掺混物,其特征在于:
含有权利要求1~9中任一项所述的粒料和其他热塑性树脂粒料。
11. 一种成型品,其特征在于:
由权利要求1~9中任一项所述的粒料和/或权利要求10所述的粒料掺混物形成。
12. 一种粒料的制造方法,其用于制造权利要求1~9中任一项所述的粒料,该制造方法的特征在于:
包括使热塑性树脂以熔融状态浸渗在由2,000~30,000根螺旋纤维在沿长度方向对齐的状态下集束而成的纤维束中并进行一体化后,以数均长度成为3~30mm的方式切断的步骤。

粒料、成型品和粒料的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及粒料、成型品和粒料的制造方法。

背景技术

[0002] 出于轻质化的目的,作为金属替代品,使用着由热塑性树脂形成的成型品。为了提高这样的由热塑性树脂形成的成型品的机械强度,进行了配合有强化纤维的树脂组合物的制造和开发。

[0003] 例如公开了一种纤维强化树脂粒料的制造方法,其特征在于,包括:向模具供给纤维集束而成的纤维束和熔融树脂,使纤维束和熔融树脂在模具内接触,使熔融树脂浸渗在纤维束中的工序;和将浸渗了上述熔融树脂的纤维束从模具中拉出,进行冷却、切断的工序,在该纤维强化树脂粒料的制造方法中,作为上述纤维,使用纤维截面的长径与短径之比(长径/短径)为2.5~6的纤维。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2005—349697号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的技术问题

[0008] 如上所述,使热塑性树脂浸渗在玻璃纤维等强化纤维束中,拉取成长纤维股条后,利用造粒机切割,进行粒料的制造。但可知如此得到的粒料有时容易产生破裂。

[0009] 本发明是为了解决这样的技术问题而完成的,其目的在于,提供在制造时不易产生破裂的粒料、由上述粒料形成的成型品和粒料的制造方法。

[0010] 用于解决技术问题的技术方案

[0011] 基于上述技术问题,本发明的发明人进行了研究,结果发现通过使用满足规定条件的螺萦纤维作为强化纤维,使用具有规定MFR的树脂作为浸渗的热塑性树脂,并调整粒料长度,能够有效地抑制粒料的破裂。

[0012] 具体而言,利用下述方式,解决了上述技术问题。

[0013] <1>一种粒料,其含有热塑性树脂和沿纤维长度方向排列的2,000~30,000根螺萦纤维的束,

[0014] 上述热塑性树脂的至少一部分浸渗在上述螺萦纤维的束中,

[0015] 上述热塑性树脂的按照JIS K 7210以温度230℃、负荷2.16kg测得的熔体流动速率(MFR)为70~200g/10分钟,

[0016] 上述螺萦纤维的数均纤维直径为5~30 μm ,

[0017] 上述粒料的数均长度为3~30mm。

[0018] <2>如<1>所述的粒料,其中,上述热塑性树脂包括选自聚丙烯树脂和聚缩醛树脂中的至少1种。

[0019] <3>如<1>或<2>所述的粒料,其中,上述热塑性树脂包括未被酸改性的聚丙烯树脂以及被马来酸酐和/或马来酸改性的酸改性聚丙烯树脂。

[0020] <4>如<1>~<3>中任一项所述的粒料,其中,上述粒料是使上述热塑性树脂以熔融状态浸渗在由2,000~30,000根螺索纤维在沿长度方向对齐的状态下集束而成的纤维束中并进行一体化后,以数均长度成为3~30mm的方式切断而得到的。

[0021] <5>如<1>~<4>中任一项所述的粒料,其中,上述粒料所含的螺索纤维的数均纤维长度为3~30mm。

[0022] <6>如<1>~<5>中任一项所述的粒料,其中,上述螺索纤维的表观杨氏模量为10~50GPa。

[0023] <7>如<1>~<6>中任一项所述的粒料,其中,上述螺索纤维的拉伸伸长率为3~20%。

[0024] <8>如<1>~<7>中任一项所述的粒料,其中,在上述粒料中,上述热塑性树脂的含量为90~60质量%,上述螺索纤维的含量为40~10质量%。

[0025] <9>如<1>~<8>中任一项所述的粒料,其中,上述螺索纤维的X射线取向度为90%以上。

[0026] <10>一种含有<1>~<9>中任一项所述的粒料和其他热塑性树脂粒料的粒料掺混物。

[0027] <11>一种由<1>~<9>中任一项所述的粒料和/或<10>所述的粒料掺混物形成的成型品。

[0028] <12>一种<1>~<9>中任一项所述的粒料的制造方法,其包括使热塑性树脂以熔融状态浸渗在由2,000~30,000根螺索纤维在沿长度方向对齐的状态下集束而成的纤维束中并进行一体化后,以数均长度成为3~30mm的方式切断的步骤。

[0029] 发明效果

[0030] 利用本发明,能够提供在制造时不易产生破裂的粒料、由上述粒料形成的成型品和粒料的制造方法。

附图说明

[0031] 图1是表示粒料的制造方法(切割股条的部分)的概略图。

[0032] 图2是表示实施例的粒料的制造装置的概略图。

具体实施方式

[0033] 以下,对本发明的具体实施方式(以下简称为“本实施方式”)进行详细说明。但以下的本实施方式只是用于说明本发明的示例,本发明并不只限于本实施方式。

[0034] 另外,在本说明书中,使用“~”的含义是包括其前后所记载的数值作为下限值和上限值。

[0035] 在本说明书中,只要没有特别记载,各种物性值和特性值为23℃时的值。

[0036] 本说明书中所示的标准的测定方法等因年度而有所不同的情况下,只要没有特别记载,均基于2021年1月1日时的标准。

[0037] 图1或2是示意图,比例尺等也有时与实际不匹配。

[0038] 本实施方式的粒料的特征在于,该粒料含有热塑性树脂和沿纤维长度方向排列的2,000~30,000根螺索纤维的束,上述热塑性树脂的至少一部分浸渗在上述螺索纤维的束中,上述热塑性树脂的按照JIS K7210以温度230℃、负荷2.16kg测得的熔体流动速率(MFR)为70~200g/10分钟,上述螺索纤维的数均纤维直径为5~30 μ m,上述粒料的数均长度为3~30mm。

[0039] 通过形成这样的构成,能够提供在制造时不易产生破裂的粒料、由上述粒料形成的成型品和粒料的制造方法。

[0040] 在本说明书中,有时将螺索纤维的束称为螺索纤维束。

[0041] 在本实施方式中,使用沿纤维长度方向排列的2,000~30,000根螺索纤维的束。在使热塑性树脂浸渗在这样的长纤维束而形成粒料的情况下,通常如图1所示,利用辊2等将浸渗了热塑性树脂的纤维束1拉取成股条状,利用造粒机3进行切割,使其成为所希望的粒料长度。在图1中,造粒机3通过向A方向旋转来切割股条。在此,在切割股条时,对股条施加能量。如果该能量在切割股条前没有被股条充分吸收,则推定在热塑性树脂与螺索纤维的界面或热塑性树脂之间无法吸收上述能量,所得到的粒料产生破裂。为了解决该问题,作为强化纤维,可知玻璃纤维以外的纤维较好。即,可知在作为强化纤维使用玻璃纤维时,粒料容易产生破裂。推测这是由于玻璃纤维的刚性(例如表观杨氏模量)高、韧性(例如拉伸伸长率)过低的缘故。另一方面,例如聚酯纤维那样刚性过低的纤维无法发挥强化纤维的功能。在本实施方式中,推测通过使用实现了刚性与韧性的平衡的纤维的螺索纤维,能够抑制粒料的破裂。

[0042] 另外,通过调整所浸渗的热塑性树脂的MFR,能够有效地抑制粒料的破裂。即,可知所浸渗的热塑性树脂的MFR低时,树脂成分难以浸渗到螺索纤维的束中,在通过拉取机或造粒机时,粒料破裂频发。另一方面,还可知所浸渗的热塑性树脂的MFR高时,树脂变脆,粒料容易产生破裂。在本实施方式中,推测通过使用满足规定MFR的热塑性树脂,能够抑制粒料的破裂。

[0043] <热塑性树脂>

[0044] 本实施方式的粒料含有热塑性树脂。

[0045] 本实施方式中所使用的热塑性树脂的按照JIS K 7210以温度230℃、负荷2.16kg测得的熔体流动速率(MFR)为70~200g/10分钟。通过使上述MFR为下限值以上,热塑性树脂能够容易地浸渗在螺索纤维束中,能够有效地抑制制造时粒料破裂。另外,通过使上述MFR为上限值以下,树脂变硬,能够有效地抑制制造时粒料破裂。

[0046] 上述热塑性树脂的MFR优选为72g/10分钟以上,更优选为75g/10分钟以上,进一步优选为78g/10分钟以上,更进一步优选为80g/10分钟以上,还可以为90g/10分钟以上、100g/10分钟以上。上述热塑性树脂的MFR还优选为200g/10分钟以下,更优选为190g/10分钟以下,进一步优选为180g/10分钟以下,更进一步优选为170g/10分钟以下,进一步更优选为160g/10分钟以下,还可以为140g/10分钟以下、120g/10分钟以下。

[0047] 在本实施方式的粒料含有2种以上的热塑性树脂的情况下,为混合物的MFR。

[0048] 只要满足上述MFR,本实施方式中所使用的热塑性树脂的种类没有特别限定,可以列举聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚缩醛树脂、聚苯硫醚树脂,优选包括选自聚烯烃树脂和聚缩醛树脂中的

至少1种,更优选包括选自聚丙烯树脂和聚缩醛树脂中的至少1种,进一步优选包括聚丙烯树脂。

[0049] 作为聚烯烃树脂,可以使用聚丙烯树脂、聚乙烯树脂、聚-1-丁烯树脂、聚异丁烯树脂、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(其中,作为原料的二烯成分为10质量%以下)、聚甲基戊烯树脂、乙烯和/或丙烯(其中,作为原料,这些成分为50摩尔%以上)与其他共聚单体(乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷基酯、芳香族乙烯基等)的无规、嵌段、接枝共聚物等。

[0050] 作为热塑性树脂使用聚烯烃树脂时,为了使其容易浸渗在螺旋纤维束中,优选部分为酸改性聚烯烃树脂。

[0051] 作为酸改性聚烯烃树脂,优选被马来酸酐和/或马来酸改性的酸改性聚烯烃树脂(优选马来酸酐改性聚丙烯树脂)。

[0052] 在本实施方式中,在作为聚烯烃树脂并用未被酸改性的聚烯烃树脂和酸改性聚烯烃树脂时,热塑性树脂中的酸量以马来酸酐换算计优选为平均0.005~0.5质量%的范围。

[0053] 在本实施方式中,特别优选热塑性树脂包括未被酸改性的聚丙烯树脂和马来酸酐改性聚丙烯树脂。

[0054] 在热塑性树脂包括未被酸改性的聚烯烃树脂和酸改性聚烯烃树脂的情况下,关于其掺混比(质量比率),相对于酸改性聚烯烃树脂1质量份,未被酸改性的聚烯烃树脂优选为5质量份以上,更优选为7质量份以上,进一步优选为10质量份以上,并且优选为99质量份以下,更优选为70质量份以下,进一步优选为60质量份以下,更进一步优选为50质量份以下,也可以为40质量份以下。

[0055] 在本实施方式中,热塑性树脂中未被酸改性的聚烯烃树脂和酸改性聚烯烃树脂各自可以只包含1种,也可以包含2种以上。在包含2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0056] 另一方面,在热塑性树脂包括聚缩醛树脂的情况下,其种类没有特别限定,可以为只包含2价氧亚甲基作为结构单元的均聚物,也可以为包含2价氧亚甲基和碳原子数2~6的2价氧亚烷基作为结构单元的共聚物。

[0057] 作为碳原子数2~6的氧亚烷基,可以列举氧亚乙基、氧亚丙基和氧亚丁基等。

[0058] 在聚缩醛树脂中,碳原子数2~6的氧亚烷基在氧亚甲基和碳原子数2~6的氧亚烷基的总摩尔数中所占的比例没有特别限定,可以为0.5~10摩尔%。

[0059] 为了制造上述聚缩醛树脂,通常使用三噁烷作为主原料。另外,在向聚缩醛树脂中导入碳原子数2~6的氧亚烷基时,可以使用环状缩甲醛或环状醚。作为环状缩甲醛的具体例,可以列举1,3-二氧戊环、1,3-二氧杂环己烷、1,3-二氧杂环庚烷、1,3-二氧杂环辛烷、1,3,5-三氧杂环庚烷、1,3,6-三氧杂环辛烷等;作为环状醚的具体例,可以列举环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷等。在向聚缩醛树脂中导入氧亚乙基时,作为主原料,可以使用1,3-二氧戊环;在导入氧亚丙基时,作为主原料,可以使用1,3-二氧杂环己烷;在导入氧亚丁基时,作为主原料,可以使用1,3-二氧杂环庚烷。其中,在聚缩醛树脂中,优选半缩甲醛末端基量、甲酰末端基量、对热或酸、碱不稳定的末端基量少的树脂。在此,半缩甲醛末端基由 $-OCH_2OH$ 表示,甲酰末端基由 $-CHO$ 表示。

[0060] 本实施方式的热塑性树脂可以在不脱离本发明要旨的范围内含有树脂添加剂。具体可以列举稳定剂(热稳定剂、抗氧化剂等)、紫外线吸收剂、抗静电剂、阻燃剂、阻燃助剂、

防滴落剂、防雾剂、防粘连剂、流动性改良剂、增塑剂、分散剂、抗菌剂等。在配合这些成分的情况下,其总量优选为热塑性树脂的10质量%以下的比例,可以为5质量%以下。

[0061] 本实施方式的粒料中的热塑性树脂的含量优选为60质量%以上,更优选为62质量%以上,进一步优选为64质量%以上,更进一步优选为66质量%以上,进一步更优选为67质量%以上。通过为上述下限值以上,存在强度、刚性、耐冲击性提高的倾向。另外,本实施方式的粒料中的热塑性树脂的含量优选为90质量%以下,更优选为85质量%以下,进一步优选为80质量%以下,更进一步优选为75质量%以下,进一步更优选为70质量%以下。通过为上述上限值以下,存在浸渗性和抑制股条断裂的效果提高的倾向。

[0062] 本实施方式的粒料中热塑性树脂可以只含有1种,也可以含有2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0063] <螺萦纤维>

[0064] 本实施方式的粒料含有沿纤维长度方向排列的2,000~30,000根螺萦纤维的束。这样,使用由2,000~30,000根螺萦纤维在沿长度方向对齐的状态下集束而成的纤维束,如上所述进行切割,由此得到含有长纤维的粒料。特别而言,通常由于粒料长度成为螺萦纤维长度,所以存在更容易得到机械强度优异的成型品的倾向。

[0065] 本实施方式中所使用的螺萦纤维的数均纤维直径为5~30 μm 。通过为上述下限值以上,存在热塑性树脂在螺萦纤维中的浸渗性和抑制股条断裂的效果进一步提高的倾向。另外,通过为上述上限值以下,存在作为强化纤维的增强效果进一步提高的倾向。

[0066] 上述螺萦纤维的数均纤维直径优选为7 μm 以上,更优选为9 μm 以上,进一步优选为10 μm 以上,进一步更优选为11 μm 以上。另外,上述螺萦纤维的数均纤维直径优选为28 μm 以下,更优选为25 μm 以下,进一步优选为20 μm 以下,更进一步优选为15 μm 以下,进一步更优选为13 μm 以下。

[0067] 本实施方式中所使用的螺萦纤维的X射线取向度优选为90%以上。通过使X射线取向度为90%以上,纤维素分子在纤维的长度方向上高度取向,形成表观杨氏模量高、与热塑性树脂的界面强度也高、并且作为长纤维的特性也优异的纤维。即,作为长纤维强化树脂材料用的纤维非常优异。上述X射线取向度优选为91%以上,更优选为92%以上。上述X取向度的上限可以为100%,实际上为99%以下、98%以下、97%以下、96%以下、95%以下。

[0068] 本实施方式中所使用的螺萦纤维的表观杨氏模量优选为10GPa以上,更优选为12GPa以上,进一步优选为14GPa以上,更进一步优选为15GPa以上,进一步更优选为16GPa以上。通过为上述下限值以上,存在粒料的刚性进一步提高的倾向。另外,上述螺萦纤维的表观杨氏模量优选为50GPa以下,更优选为45GPa以下,进一步优选为40GPa以下,更进一步优选为36GPa以下,进一步更优选为35GPa以下。通过为上述上限值以下,存在降低粒料破裂的效果进一步提高的倾向。

[0069] 本实施方式中所使用的螺萦纤维的拉伸伸长率优选为3%以上,更优选为5%以上,进一步优选为7%以上,更进一步优选为9%以上,进一步更优选为11%以上,进一步更优选为13%以上。通过为上述下限值以上,存在降低粒料破裂的效果进一步提高的倾向。另外,上述螺萦纤维的拉伸伸长率优选为20%以下,更优选为19%以下,进一步优选为18%以下,更进一步优选为17%以下。通过为上述上限值以下,存在粒料的刚性进一步提高的倾向。

[0070] 特别是通过本实施方式中所使用的螺萦纤维满足上述取向度、表观杨氏模量和拉伸伸长率,所得到的成型品的机械强度提高。

[0071] 作为本实施方式中所使用的螺萦纤维的原料,可以使用粘胶人造丝(Viscose rayon)、波里诺西克(Polynosic)、莫代尔(Modal)、铜氨纤维、莱赛尔(Lyocell)(天丝(Tencel))、Boce11或FORTIZAN((CELANESE公司生产)将纤维素乙酸酯拉伸后,利用碱使其皂化而得到的纤维)等。

[0072] 本实施方式的粒料中的螺萦纤维的含量相对于热塑性树脂100质量份,优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,进一步优选为30质量份以上。通过为上述下限值以上,存在所得到的成型品的强度、刚性、耐冲击性进一步提高的倾向。另外,本实施方式的粒料中的螺萦纤维的含量相对于热塑性树脂100质量份,优选为100质量份以下,更优选为90质量份以下,进一步优选为80质量份以下,更进一步优选为70质量份以下,进一步更优选为60质量份以下。通过为上述上限值以下,存在所得到的成型品的降低粒料破裂的效果进一步提高的倾向。

[0073] 本实施方式的粒料中的螺萦纤维的含量优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,进一步优选为16质量%以上,更进一步优选为17质量%以上,进一步更优选为18质量%以上,进一步更优选为19质量%以上。通过为上述下限值以上,存在所得到的成型品的强度、刚性、耐冲击性进一步提高的倾向。另外,本实施方式的粒料中的螺萦纤维的含量优选为40质量%以下,更优选为38质量%以下,进一步优选为36质量%以下,更进一步优选为35质量%以下,进一步更优选为34质量%以下,进一步更优选为33质量%以下。通过为上述上限值以下,存在所得到的成型品的降低粒料破裂的效果进一步提高的倾向。

[0074] 本实施方式的粒料中螺萦纤维可以只含有1种,也可以含有2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0075] <粒料>

[0076] 该粒料含有热塑性树脂和沿纤维长度方向排列的2,000~30,000根螺萦纤维的束。本实施方式的粒料中,上述热塑性树脂的至少一部分浸渗在上述螺萦纤维的束中。理想的情况是热塑性树脂浸渗至螺萦纤维束的中心部,但也可以存在热塑性树脂未浸渗至螺萦纤维束的中心部的区域。本实施方式的粒料的数均长度为3~30mm。另外,通常粒料所含的螺萦纤维的数均纤维长度为3~30mm。这样的粒料也被称为长纤维粒料,作为粒料中的强化纤维的纤维长度长的纤维而己知。

[0077] 在本实施方式中,粒料的数均长度优选为4mm以上,并且优选为25mm以下,更优选为20mm以下,进一步优选为15mm以下,更进一步优选为10mm以下,进一步更优选为8mm以下,也可以为7mm以下。

[0078] 在本实施方式中,粒料所包含的螺萦纤维的数均纤维长度优选与粒料的数均长度相同。上述“相同”的概念除了包括几何学意义上的相同的情况以外,还包括在本发明的技术领域视为相同的情况。例如后文详细说明的那样,使热塑性树脂以熔融状态浸渗在由2,000~30,000根螺萦纤维在沿长度方向对齐的状态下集束而成的纤维束中并进行一体化后,以数均长度成为3~30mm的方式切断,可以说所得到的粒料的数均长度与螺萦纤维的数均纤维长度相同。

[0079] 因此,在本实施方式中,粒料中的螺萦纤维的数均纤维长度的优选范围与上述粒

料长度的优选范围相同。

[0080] 构成螺萦纤维束的螺萦纤维的根数超过30,000根时,无法使熔融的热塑性树脂浸渗至纤维束的中心部,在对纤维强化树脂组合物进行成型加工的情况下,纤维的分散变差,外观和机械强度变差。螺萦纤维的根数少于2,000根时,在制造树脂浸渗纤维束时发生纤维束断裂等制造上的问题。螺萦纤维的根数优选为3,000根以上,并且优选为25,000根以下,进一步优选为20,000根以下,更进一步优选为15,000根以下,进一步更优选为10,000根以下,进一步更优选为8,000根以下,也可以为7,000根以下、6,000根以下。

[0081] 在本实施方式的粒料中,热塑性树脂与螺萦纤维的合计含量优选占粒料的85质量%以上,更优选占90质量%以上,进一步优选占95质量%以上,更进一步优选占98质量%以上,进一步更优选占99质量%以上。

[0082] 本实施方式的粒料可以通过如下步骤制造:使2,000~30,000根螺萦纤维在沿长度方向对齐的状态下集束,使上述热塑性树脂以熔融状态浸渗在成集束而成的纤维束中并进行一体化后,以数均长度成为3~30mm的方式进行切断。更具体而言,本实施方式的粒料可以通过使热塑性树脂以熔融状态附着在由2,000~30,000根螺萦纤维在沿长度方向对齐的状态下集束而成的纤维束中,拉取成股条,利用造粒机切割股条来制造。

[0083] 股条(浸渗了热塑性树脂的长纤维的螺萦纤维束)和由股条制造粒料的方法除了上述的方法以外,还可以利用公知的制造方法制造,例如可以应用日本特开平6-313050号公报、日本特开2007-176227号公报、日本特公平6-2344号公报、日本特开平6-114832号公报、日本特开平6-293023号公报、日本特开平7-205317号公报、日本特开平7-216104号公报、日本特开平7-251437号公报、日本特开平8-118490号公报等所记载的制造方法。

[0084] 本实施方式的粒料可以进行成型制成成型品。在得到成型品时,除了上述粒料以外,还可以根据需要配合其他成分。

[0085] 作为其他成分,可以例示热塑性树脂或树脂添加剂。作为热塑性树脂,可以列举聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚缩醛树脂、聚苯硫醚树脂,优选选自聚烯烃树脂和聚缩醛树脂中的至少1种。另外,作为树脂添加剂,可以例示低收缩剂、阻燃剂、阻燃助剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、着色剂、颜料、填充剂等。

[0086] 本实施方式的粒料还可以与其他热塑性树脂粒料一起以粒料掺混物的形式使用。通过与其他热塑性树脂粒料掺混,还能够调节所得到的成型品中的螺萦纤维的比例。本实施方式的粒料对于熔融树脂的分散性好,因此能够使螺萦纤维均匀地分散在所得到的成型品中。

[0087] 本实施方式的成型品由本实施方式的粒料和/或上述粒料掺混物形成。

[0088] 本实施方式的成型品能够使用纤维素分子在纤维的长度方向上高度取向(例如X射线取向度为90%以上)的螺萦纤维,因此纤维的强度高,能够有效地抑制螺萦纤维因破损而变短。另外,纤维本身的强度和弹性模量也高,因此能够使所得到的成型品的机械强度(弯曲弹性模量等)变大。

[0089] 另外,由本实施方式的粒料得到的成型品含有具有规定的表观杨氏模量的螺萦纤维,比含有玻璃纤维等无机纤维的成型品更轻质(即能够使密度变小),因此能够得到相对弹性模量(弯曲弹性模量/密度)大的成型品。

[0090] 本实施方式的成型品可以根据需要制成所希望的形状,如上所述,由于能够增大相对弹性模量,因此在制成薄的板状成型体时,能够得到轻质且具有高机械强度的成型体。在将本实施方式的成型品制成薄的板状成型体时,例如制成1~5mm的厚度时,也能够得到机械强度高的成型体。

[0091] 另外,由于由本实施方式的粒料形成的成型品含有螺萦纤维,因此即使在燃烧后也不会残留玻璃纤维那样的燃烧残渣。

[0092] 本实施方式的成型品轻质且机械强度(特别是相对弹性模量)高,因此能够作为电气电子设备、通信设备、汽车、建筑材料、日用品等各种领域中所使用的金属部件的替代品使用,特别适合作为各种设备的外壳、板状的外装材料。

[0093] 实施例

[0094] 以下,列举实施例对本发明更具体地进行说明。只要不脱离本发明的要旨,以下的实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等可以适当变更。因此,本发明的范围并不限于以下所示的具体例。

[0095] 实施例中所使用的测定设备等因型号废弃等而难以获得时,可以使用其他的具有同等性能的设备进行测定。

[0096] 1.原料

[0097] PP1:聚丙烯树脂(制造商:日本聚丙烯株式会社,产品编号:BC10HRF,MFR 100g/10分钟)。

[0098] PP2:将聚丙烯树脂(制造商:日本聚丙烯株式会社,产品编号:BC10HRF、MFR100g/10分钟)和软质聚丙烯(制造商:出光兴产株式会社,产品编号:L-MODU S—600,MFR 2600g/10分钟)以100/30的质量比率干混而得到。掺混后的MFR为150g/10分钟。

[0099] PP3:将聚丙烯树脂(制造商:日本聚丙烯株式会社,产品编号:BC10HRF,MFR 100g/10分钟)和软质聚丙烯(制造商:出光兴产株式会社,产品编号:L-MODU S—600,MFR 2600g/10分钟)以100/70的质量比率干混而得到。掺混后的MFR为300g/10分钟。

[0100] PP4:聚丙烯树脂(制造商:日本聚丙烯株式会社,产品编号:BC05B,MFR 50g/10分钟)。

[0101] PP5:聚丙烯树脂(制造商:日本聚丙烯株式会社,产品编号:BC06C,MFR 60g/10分钟)。

[0102] PP6:聚丙烯树脂(制造商:日本聚丙烯株式会社,产品编号:BC08F,MFR 75g/10分钟)。

[0103] MAPP:马来酸酐改性聚丙烯树脂,制造商:三洋化成工业株式会社,产品编号:UMEX 1001,MFR 230g/10分钟。

[0104] 螺萦纤维束:制造商:Cordenka,产品编号:RT700,数均纤维直径13 μ m,X射线取向度92%,纤维根数1000根,表观杨氏模量16GPa,拉伸伸长率16%。

[0105] 玻璃纤维束:制造商:日本电气硝子株式会社,产品编号:T—431N,数均纤维直径17 μ m,纤维根数4000根,表观杨氏模量74GPa,拉伸伸长率3%。

[0106] 2.原料的物性值的测定方法

[0107] <熔体流动速率(MFR)>

[0108] 热塑性树脂和树脂成分的熔体流动速率按照JIS K 7210以温度230℃、负荷

2.16kg进行测定。单位为g/10分钟。

[0109] <X射线取向度>

[0110] 将闪烁计数器固定于相当于(101)面衍射角的 $2\theta=20.0^\circ$,使轻轻梳理过的纤维束相对于入射X射线垂直地旋转,测定方位角 ψ 的衍射X射线强度,利用E.Ott、M.Spurlin编“Cellulose and Cellulose Derivatives”2nd.ed.、Vol.II,Interscience publishers, New York(1954)所记载的下式算出。式中, $\psi_{1/2}$ 为方位角(degrees)所示的半宽度。

[0111] $fc(\%) = \{ (1 - (\psi_{1/2}/180)) \times 100$

[0112] 其中,测定所使用的装置和条件如下所述。

[0113] • 装置:Rigaku Corporation制造的RINT2550

[0114] • 附带装置:纤维试样台

[0115] • X射线源:CuK α

[0116] • 输出:40kV 370mA

[0117] • 检测器:闪烁计数器

[0118] <表观杨氏模量>

[0119] 螺索纤维的表观杨氏模量按照JIS L1013进行测定。单位用GPa表示。

[0120] <拉伸伸长率>

[0121] 关于螺索纤维的拉伸伸长率,按照JIS L1013在20℃、相对湿度65%的气氛下调湿1周后,以样品纤维长度2.5cm、十字头速度2.5cm/min进行测定。单位用%表示。

[0122] <数均纤维直径>

[0123] 关于螺索纤维的数均纤维直径,在20℃、相对湿度65%的气氛下调湿1周后,在样品纤维长度2.5cm的1根纤维上放置0.1g的重物,利用自动振动式纤度测定器(SEARCH株式会社制造的DENICON DC-21)测定每1根的纤度。利用所测得的纤度、螺索纤维的比重(1.5),算出与纤维具有圆形截面近似的情况下的纤维直径,将N=30的平均值作为螺索纤维的数均纤维直径。

[0124] 3.实施例1~4、比较例1~4

[0125] <粒料的制造>

[0126] 从双螺杆挤出机(商品名:AS型30m/m,NAKATANI机械株式会社制造)的顶部进料口,以表1所示的比例(单位:质量%)供给表1所记载的成分中的除螺索纤维外的成分,以料筒设定温度200℃、螺杆转速10rpm进行熔融混炼,得到树脂成分的熔融物。

[0127] 使用长纤维粒料制造装置(商品名:KOSLFP-112,神户制钢所株式会社制造),将螺索纤维粗纱或玻璃纤维粗纱31以表1所记载的纤维根数集束,在该状态下,以50℃预热的状态开纤并拉出,并使上述所得到的树脂成分的熔融物10通过图2所示的构成的浸渗模具22使其浸渗,制成股条32,以拉取速度20m/分钟拉取,并以粒料长度成为表1所示的长度的方式进行切割,得到粒料。切割长度和粒料中的螺索纤维的纤维长度是相同的长度。在图2中,31表示粗纱,10表示树脂成分的熔融物,22表示浸渗模具,41、42、43和44表示浸渗辊,40B表示导向辊,24表示喷嘴,32表示股条。

[0128] <粒料的破裂>

[0129] 从所得到的粒料随机选取100个,通过目测,如下所述地进行评价。5名专业人员分别进行并取其平均值。

- [0130] A:粒料的破裂小于8%。
- [0131] B:粒料的破裂为8%以上且小于15%。
- [0132] C:粒料的破裂为15%以上。
- [0133] 【表1】

[0134]

组成	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
PP1	质量%	63	—	—	74	65	—	—	—
PP2	质量%	—	63	—	—	—	—	—	—
PP3	质量%	—	—	—	—	—	63	—	—
PP4	质量%	—	—	—	—	—	—	63	—
PP5	质量%	—	—	—	—	—	—	—	63
PP6	质量%	—	—	63	—	—	—	—	—
MAPP	质量%	5	5	5	6	5	5	5	5
螺萦纤维	质量%	32	32	32	20	—	32	32	32
玻璃纤维	质量%	—	—	—	—	30	—	—	—
X射线取向度	%	92	92	92	92	—	92	92	92
数均纤维直径	μm	13	13	13	13	17	13	13	13
模具中通过的纤维根数	根	5,000	5,000	5,000	3,000	4,000	5,000	5,000	5,000
粒料长	mm	5	5	5	5	5	5	5	5
热塑性树脂的 MFR	g/10min	110	155	82	110	110	295	55	66
粒料破裂	—	A	A	A	A	B	C	B	B

- [0135] 本实施方式的粒料能够在制造时有效地抑制粒料破裂。
- [0136] 符号说明
- [0137] 1:浸渗了热塑性树脂的纤维束(股条);2:辊;3:造粒机;31:粗纱;10:树脂成分的熔融物;22:浸渗模具;41、42、43、44:浸渗辊;40B:导向辊;24:喷嘴;32:股条。

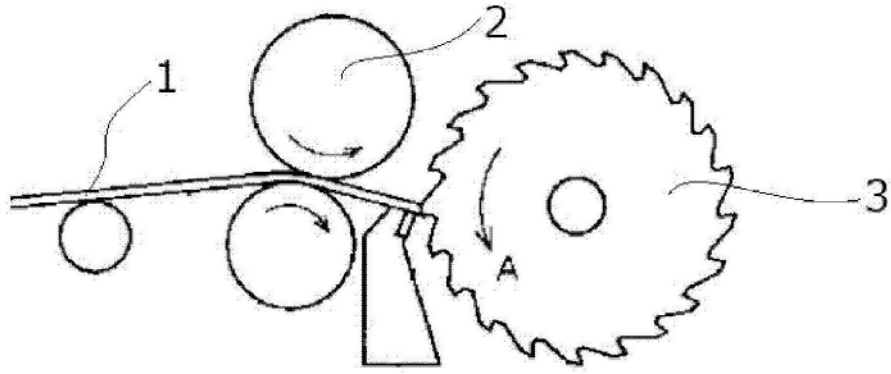


图1

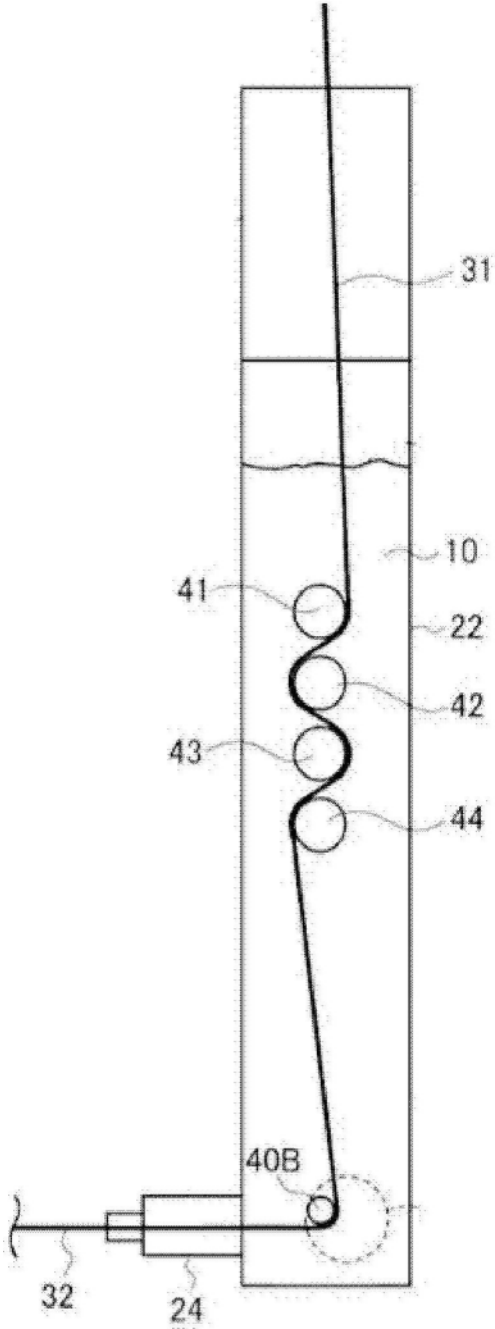


图2