



(10) 授权公告号 CN 116867839 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 18

(21) 申请号 202280011357.2

(22) 申请日 2022.02.03

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116867839 A

(43) 申请公布日 2023.10.10

(30) 优先权数据

2021-016005 2021.02.03 JP

2021-016020 2021.02.03 JP

2021-016022 2021.02.03 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/004323 2022.02.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/168928 JA 2022.08.11

(73) 专利权人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 上野功一

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 顾营安 武肅

(51) Int.Cl.

C08J 3/205 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08L 1/02 (2006.01)

C08J 3/215 (2006.01)

C08J 3/21 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4708623 A, 1987.11.24

审查员 郝健

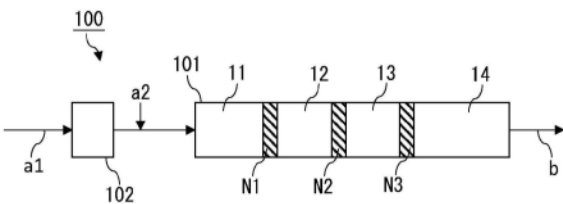
权利要求书2页 说明书57页 附图3页

(54) 发明名称

树脂组合物的制造方法

(57) 摘要

本发明提供树脂组合物的制造方法,该树脂组合物可形成拉伸伸长率/或刚性优异的成型体、更优选可形成高水平且稳定地兼顾拉伸伸长率和刚性的成型体。在一个方式中,提供一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其包括利用具备包含料筒内壁与螺杆的间隙为2mm以下的复数个窄间隙区的混炼区的挤出机将第1成分和第2成分进行混炼的混炼工序。在另一方式中,提供一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其包括利用具备包含压力为0.1MPa以上的复数个高压区的混炼区的挤出机将第1成分和第2成分进行混炼的混炼工序,上述复数个高压区中的上述压力最大的最高压区的上述压力[P1]为0.5MPa以上,上述压力[P1]相对于上述最高压区以外的高压区的上述压力的平均值[P2]之比[P1/P2]大于1且为100以下。



1. 一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其中,
所述第1成分为聚合物,
所述第2成分为有机纤维、或者为有机纤维和与所述第1成分不同的聚合物的组合,
所述方法包括利用挤出机将第1成分和第2成分进行混炼的混炼工序,该挤出机具备包含压力降低区的混炼区,

所述压力降低区是向所述压力降低区流入的流入物的压力为0.5MPa~20MPa、并且从所述压力降低区流出的流出物的压力相对于向所述压力降低区流入的流入物的压力的比例为0.2以下的部位,

向所述压力降低区流入的流入物的所述第2成分的含量为15质量%~90质量%。

2. 一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其中,
所述第1成分为聚合物,
所述第2成分为有机纤维、或者为有机纤维和与所述第1成分不同的聚合物的组合,
所述方法包括利用挤出机将第1成分和第2成分进行混炼的混炼工序,该挤出机具备包含压力降低区的混炼区,

所述压力降低区是向所述压力降低区流入的流入物的压力为0.5MPa~20MPa、并且从所述压力降低区流出的流出物的压力相对于向所述压力降低区流入的流入物的压力的比例为0.2以下的部位,

在所述混炼工序中,在通过所述压力降低区后的混合物中添加比所述混合物温度低的追加聚合物,将所述混合物冷却。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其中,
所述方法包括利用挤出机将第1成分和第2成分进行混炼的混炼工序,该挤出机具备包含料筒内壁与螺杆的间隙为2mm以下的复数个窄间隙区的混炼区。

4. 如权利要求3所述的方法,其中,
供给至所述挤出机的所述有机纤维具有1 μ m~10000 μ m的平均纤维长度,
所述复数个窄间隙区中的所述间隙最小的最窄间隙区的所述间隙G1相对于所述平均纤维长度之比为0.001~10。

5. 如权利要求3所述的方法,其中,
供给至所述挤出机的所述有机纤维形成平均粒径1 μ m~10000 μ m的颗粒,
所述复数个窄间隙区中的所述间隙最小的最窄间隙区的所述间隙G1相对于所述平均粒径之比为0.001~10。

6. 如权利要求1或2所述的方法,其中,向所述压力降低区流入的流入物的压力为0.5MPa以上15MPa以下。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其中,所述压力降低区的数目为1以上10以下。

8. 如权利要求1或2所述的方法,其中,
所述方法包括利用挤出机将第1成分和第2成分进行混炼的混炼工序,该挤出机具备包含压力为0.1MPa以上的复数个高压区的混炼区,

所述复数个高压区中的所述压力最大的最高压区的所述压力P1为0.5MPa以上,所述压力P1相对于所述最高压区以外的高压区的所述压力的平均值P2之比P1/P2大于1且为100以下。

9. 如权利要求8所述的方法,其中,所述压力 P_1 相对于所述最高压区以外的高压区的各个区的所述压力 P_3 之比 P_1/P_3 大于1且为100以下。

10. 如权利要求8所述的方法,其中,

对于所述高压区的各个区,

向所述高压区流入的流入物的压力为0.5MPa ~ 20MPa,并且

从所述高压区流出的流出物的压力相对于向所述高压区流入的流入物的压力的比例为0.2以下。

11. 如权利要求8所述的方法,其中,对于所述高压区的各个区,向所述高压区流入的流入物的所述第2成分的含量为15质量% ~ 90质量%。

12. 如权利要求8所述的方法,其中,在所述混炼工序中,向通过所述复数个高压区的全部区之后的混合物中添加比所述混合物温度低的追加聚合物,将所述混合物冷却。

13. 如权利要求8所述的方法,其中,所述高压区的数目为2以上10以下。

14. 如权利要求8所述的方法,其中,所述 P_1 为0.5MPa以上15MPa以下。

15. 如权利要求8所述的方法,其中,所述 P_2 为0.1MPa以上10MPa以下。

16. 如权利要求9所述的方法,其中,所述 P_3 为0.1MPa以上10MPa以下。

17. 如权利要求8所述的方法,其中,所述 P_1/P_2 为2以上20以下。

18. 如权利要求9所述的方法,其中,所述 P_1/P_3 为1.5以上50以下。

19. 如权利要求1或2所述的方法,其中,

所述方法包括下述工序:

在挤出机的分散混合区将第1成分和第2成分进行分散混合,得到分散混合生成物的分散混合工序;以及

在挤出机的分配混合区将至少所述分散混合生成物进行分配混合,得到树脂组合物的分配混合工序,

分散混合区中所述第2成分的浓度 CA 为10质量% ~ 90质量%,分配混合区中所述第2成分的浓度 CB 为1质量% ~ 50质量%,比 CA/CB 为2 ~ 90。

20. 如权利要求19所述的方法,其中,在所述分散混合工序之前进一步包括在所述第1成分的熔融物中添加所述第2成分而得到预混合物的工序,将所述预混合物供给至所述分散混合区。

21. 如权利要求1或2所述的方法,其中,所述有机纤维为纤维素纤维。

22. 如权利要求1或2所述的方法,其中,所述树脂合物中的有机纤维具有1000nm以下的平均纤维径、以及30以上的平均纤维长度/平均纤维径比。

23. 如权利要求1或2所述的方法,其中,将所述有机纤维以干燥体的形态供给至挤出机。

树脂组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物的制造方法。

背景技术

[0002] 热塑性树脂由于质轻、加工特性优异而被广泛用于汽车部件、电气・电子部件、办公设备外壳、精密部件等多个方面,但是,树脂单质在很多情况下机械特性、尺寸稳定性等不充分,因此通常使用在聚合物连续相中分散填料或形成聚合物分散相而成的复合物。作为上述填料,近年来研究了纤维素纤维等有机纤维的使用。纤维素纤维是对环境的负荷少的材料、比重低、并且可以对于树脂组合物具有优异的物性提高效果,因此有望作为环保型的树脂组合物的填料。但是,纤维素纤维等有机纤维未必容易良好地分散在聚合物(树脂)中。例如在使用挤出机将有机纤维和树脂进行熔融混炼时,根据混炼条件,有时不能对树脂组合物赋予预期的物性提高效果。在形成具有聚合物连续相和聚合物分散相的聚合物合金时也是同样的,在使用挤出机进行熔融混炼时,根据混炼条件,有时得不到所期望的物性提高效果。

[0003] 关于树脂组合物的混炼,例如专利文献1中记载了在使用双螺杆挤出机的聚酰胺树脂组合物的制造中,捏合区和全螺纹区的树脂压满足特定关系的树脂组合物的制造方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2016-108547号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 专利文献1所记载的方法希望得到滞留稳定性、耐热老化性、表面外观等优异的成型品,但在包含纤维素纤维等有机纤维之类的填料和/或聚合物分散相的树脂组合物中,并未关注用于以预期程度表现出基于该填料和/或分散相的物性提高效果的方法。对于包含纤维素纤维等有机纤维和/或聚合物分散相的树脂组合物,出于与其材料组成相应的有利特性(例如纤维素纤维中的轻质性、尺寸稳定性等),研究了其在汽车用途等各种用途中的应用。例如在汽车用途等所要求的性能严格的用途中,期望高水平地兼顾复数种特性(特别是拉伸伸长率和刚性)以及稳定地表现出这些特性。但是,在现有技术中,并未提供可形成具有这样优异的物性的成型体的树脂组合物。

[0009] 本发明的一个方式的目的在于解决上述课题,提供一种树脂组合物的制造方法,该树脂组合物可形成拉伸伸长率和/或刚性优异的成型体、更优选可形成高水平地且稳定地兼顾拉伸伸长率和刚性的成型体。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本公开包括下述方式。

- [0012] [1]一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其中,
- [0013] 上述第1成分为聚合物,
- [0014] 上述第2成分为有机纤维、与上述第1成分不同的聚合物、或者它们的组合,
- [0015] 上述方法包括利用挤出机将第1成分和第2成分进行混炼的混炼工序,该挤出机具备包含料筒内壁与螺杆的间隙为2mm以下的复数个窄间隙区的混炼区。
- [0016] [2]如上述方式1所述的方法,其中,上述复数个窄间隙区中的上述间隙最小的最窄间隙区的上述间隙[G1]相对于上述最窄间隙区以外的窄间隙区的上述间隙的平均值[G2]之比[G1/G2]为0.001以上且小于1。
- [0017] [3]如上述方式1或2所述的方法,其中,上述复数个窄间隙区中的上述间隙最小的最窄间隙区的上述间隙[G1]相对于上述最窄间隙区以外的窄间隙区的各个上述间隙[G3]之比[G1/G3]为0.001以上且小于1。
- [0018] [4]如上述方式1~3中任一项所述的方法,其中,
- [0019] 上述第2成分包含有机纤维,
- [0020] 供给至上述挤出机的上述有机纤维具有 $1\mu\text{m} \sim 10000\mu\text{m}$ 的平均纤维长度,
- [0021] 上述复数个窄间隙区中的上述间隙最小的最窄间隙区的上述间隙[G1]相对于上述平均纤维长度之比为0.001~10。
- [0022] [5]如上述方式1~4中任一项所述的方法,其中,
- [0023] 上述第2成分包含有机纤维,
- [0024] 供给至上述挤出机中的上述有机纤维形成平均粒径 $1\mu\text{m} \sim 10000\mu\text{m}$ 的颗粒,
- [0025] 上述复数个窄间隙区中的上述间隙最小的最窄间隙区的上述间隙[G1]相对于上述平均粒径之比为0.001~10。
- [0026] [6]如上述方式1~5中任一项所述的方法,其中,上述复数个窄间隙区的各个区中每单位质量混合物的弯曲模量提高率比上述窄间隙区以外的各区中每单位质量混合物的弯曲模量的最大值大。
- [0027] [7]如上述方式1~6中任一项所述的方法,其中,
- [0028] 对于上述窄间隙区的各个区,
- [0029] 向上述窄间隙区流入的流入物的压力为0.5~20MPa,并且
- [0030] 从上述窄间隙区流出的流出物的压力相对于向上述窄间隙区流入的流入物的压力的比例为0.2以下。
- [0031] [8]如上述方式1~7中任一项所述的方法,其中,对于上述窄间隙区的各个区,向上述窄间隙区流入的流入物的上述第2成分的含量为15~90质量%。
- [0032] [9]如上述方式1~8中任一项所述的方法,其中,在上述混炼工序中,在通过上述复数个窄间隙区后的混合物中添加比混合物温度低的追加聚合物,将上述混合物冷却。
- [0033] [10]一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其中,
- [0034] 上述第1成分为聚合物,
- [0035] 上述第2成分为有机纤维、与上述第1成分不同的聚合物、或者它们的组合,
- [0036] 上述方法包括利用挤出机将第1成分和第2成分进行混炼的混炼工序,该挤出机具备包含压力降低区的混炼区,
- [0037] 上述压力降低区是向上述压力降低区流入的流入物的压力为0.5~20MPa、并且从

上述压力降低区流出的流出物的压力相对于向上述压力降低区流入的流入物的压力的比例为0.2以下的部位,

[0038] 向上述压力降低区流入的流入物的上述第2成分的含量为15~90质量%。

[0039] [11]一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其中,

[0040] 上述第1成分为聚合物,

[0041] 上述第2成分为有机纤维、与上述第1成分不同的聚合物、或者它们的组合,

[0042] 上述方法包括利用挤出机将第1成分和第2成分进行混炼的混炼工序,该挤出机具备包含压力降低区的混炼区,

[0043] 上述压力降低区是向上述压力降低区流入的流入物的压力为0.5~20MPa、并且从上述压力降低区流出的流出物的压力相对于向上述压力降低区流入的流入物的压力的比例为0.2以下的部位,

[0044] 在上述混炼工序中,在通过上述压力降低区后的混合物中添加比上述混合物温度低的追加聚合物,将上述混合物冷却。

[0045] [12]一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其中,

[0046] 上述第1成分为聚合物,

[0047] 上述第2成分为有机纤维、与上述第1成分不同的聚合物、或者它们的组合,

[0048] 上述方法包括利用挤出机将第1成分和第2成分进行混炼的混炼工序,该挤出机具备包含压力为0.1MPa以上的复数个高压区的混炼区,

[0049] 上述复数个高压区中的上述压力最大的最高压区的上述压力[P1]为0.5MPa以上,上述压力[P1]相对于上述最高压区以外的高压区的上述压力的平均值[P2]之比[P1/P2]大于1且为100以下。

[0050] [13]如上述方式12所述的方法,其中,上述压力[P1]相对于上述最高压区以外的高压区的各个区的上述压力[P3]之比[P1/P3]大于1且为100以下。

[0051] [14]如上述方式12或13所述的方法,其中,上述复数个高压区的各个区的区长度/料筒内径比为1~30。

[0052] [15]如上述方式12~14中任一项所述的方法,其中,上述最高压区的区长度/料筒内径比相对于上述最高压区以外的高压区的各个区的区长度/料筒内径比之比为1以上。

[0053] [16]如上述方式12~15中任一项所述的方法,其中,上述复数个高压区的各个区中每单位质量混合物的弯曲模量提高率比上述高压区以外的各区中每单位质量混合物的弯曲模量的最大值大。

[0054] [17]如上述方式12~16中任一项所述的方法,其中,

[0055] 对于上述高压区的各个区,

[0056] 向上述高压区流入的流入物的压力为0.5~20MPa,并且

[0057] 从上述高压区流出的流出物的压力相对于向上述高压区流入的流入物的压力的比例为0.2以下。

[0058] [18]如上述方式12~17中任一项所述的方法,其中,对于上述高压区的各个区,向上述高压区流入的流入物的上述第2成分的含量为15~90质量%。

[0059] [19]如上述方式12~18中任一项所述的方法,其中,在上述混炼工序中,向通过上述复数个高压区的全部区之后的混合物中添加比上述混合物温度低的追加聚合物,将上述

混合物冷却。

[0060] [20]如上述方式1~19中任一项所述的方法,其中,在上述混炼工序之前进一步包括向上述第1成分的熔融物中添加上述第2成分而得到预混合物的工序,将上述预混合物供给至上述混炼区。

[0061] [21]一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其中,

[0062] 上述第1成分为聚合物,

[0063] 上述第2成分为有机纤维、与上述第1成分不同的聚合物、或者它们的组合,

[0064] 上述方法包括在挤出机的分散混合区将第1成分和第2成分进行分散混合的分散混合工序,

[0065] 上述分散混合区具备第1分散混合区和第2分散混合区,该第1分散混合区和第2分散混合区在选自由区长度/料筒内径比、混合物填充率、温度、压力以及空间体积率组成的组中的一者以上互不相同,

[0066] 从上述第1分散混合区流出的流出物的拉伸伸长率相对于向上述第1分散混合区流入的流入物的拉伸伸长率的增量[E1]与从上述第2分散混合区流出的流出物的拉伸伸长率相对于向上述第2分散混合区流入的流入物的拉伸伸长率的增量[E2]满足[E1]>[E2]的关系,

[0067] 从上述第1分散混合区流出的流出物的弯曲模量相对于向上述第1分散混合区流入的流入物的弯曲模量的增量[M1]与从上述第2分散混合区流出的流出物的弯曲模量相对于向上述第2分散混合区流入的流入物的弯曲模量的增量[M2]满足[M1]<[M2]的关系。

[0068] [22]一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其中,

[0069] 上述第1成分为聚合物,

[0070] 上述第2成分为有机纤维、与上述第1成分不同的聚合物、或者它们的组合,

[0071] 上述方法包括在挤出机的分散混合区将第1成分和第2成分进行分散混合的分散混合工序,

[0072] 在上述分散混合区,通过使选自由区长度/料筒内径比、混合物填充率、温度、压力以及空间体积率组成的组中的一者以上在料筒长度方向不同,将混合物的料筒内行进长度 l (mm)除以料筒内径 d (mm)而得到 l/d ,使每一单位 l/d 的拉伸伸长率变化量 ΔE (%)相对于上述每一单位 l/d 的弯曲模量变化量 ΔM (GPa)之比 $[\Delta E/\Delta M]$ 在料筒长度方向变化。

[0073] [23]一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其中,

[0074] 上述第1成分为聚合物,

[0075] 上述第2成分为有机纤维、与上述第1成分不同的聚合物、或者它们的组合,

[0076] 上述方法包括下述工序:

[0077] 在挤出机的分散混合区将第1成分和第2成分进行分散混合,得到分散混合生成物的分散混合工序;以及

[0078] 在挤出机的分配混合区将至少上述分散混合生成物进行分配混合,得到树脂组合物的分配混合工序,

[0079] 上述分散混合区和上述分配混合区在选自由区长度/料筒内径比、混合物填充率、温度、压力以及空间体积率组成的组中的一者以上互不相同,

[0080] 从上述分散混合区流出的流出物的拉伸伸长率相对于向上述分散混合区流入的

流入物的拉伸伸长率的增量[EA]与从上述分配混合区流出的流出物的拉伸伸长率相对于向上述分配混合区流入的流入物的拉伸伸长率的增量[EB]满足[EA]>[EB]的关系,

[0081] 从上述分散混合区流出的流出物的弯曲模量相对于向上述分散混合区流入的流入物的弯曲模量的增量[MA]与从上述分配混合区流出的流出物的弯曲模量相对于向上述分配混合区流入的流入物的弯曲模量的增量[MB]满足[MA]>[MB]的关系。

[0082] [24]一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其中,

[0083] 上述第1成分为聚合物,

[0084] 上述第2成分为有机纤维、与上述第1成分不同的聚合物、或者它们的组合,

[0085] 上述方法包括下述工序:

[0086] 在挤出机的分散混合区将第1成分和第2成分进行分散混合,得到分散混合生成物的分散混合工序;以及

[0087] 在挤出机的分配混合区将至少上述分散混合生成物进行分配混合,得到树脂组合物的分配混合工序,

[0088] 分散混合区中上述第2成分的浓度[CA]为10质量%~90质量%,分配混合区中上述第2成分的浓度[CB]为1质量%~50质量%,比[CA]/[CB]为2~90。

[0089] [25]如上述方式1~20中任一项所述的方法,其中,

[0090] 上述方法包括在挤出机的分散混合区将第1成分和第2成分进行分散混合的分散混合工序,

[0091] 上述分散混合区具备第1分散混合区和第2分散混合区,该第1分散混合区和第2分散混合区在选自由区长度/料筒内径比、混合物填充率、温度、压力以及空间体积率组成的组中的一者以上互不相同,

[0092] 从上述第1分散混合区流出的流出物的拉伸伸长率相对于向上述第1分散混合区流入的流入物的拉伸伸长率的增量[E1]与从上述第2分散混合区流出的流出物的拉伸伸长率相对于向上述第2分散混合区流入的流入物的拉伸伸长率的增量[E2]满足[E1]>[E2]的关系,

[0093] 从上述第1分散混合区流出的流出物的弯曲模量相对于向上述第1分散混合区流入的流入物的弯曲模量的增量[M1]与从上述第2分散混合区流出的流出物的弯曲模量相对于向上述第2分散混合区流入的流入物的弯曲模量的增量[M2]满足[M1]<[M2]的关系。

[0094] [26]如上述方式1~20中任一项所述的方法,其中,

[0095] 上述方法包括在挤出机的分散混合区将第1成分和第2成分进行分散混合的分散混合工序,

[0096] 在上述分散混合区,通过使选自由区长度/料筒内径比、混合物填充率、温度、压力以及空间体积率组成的组中的一者以上在料筒长度方向不同,混合物的料筒内行进长度1(mm)除以料筒内径d(mm)而得到1/d,使每一单位1/d的拉伸伸长率变化量 ΔE (%)相对于上述每一单位1/d的弯曲模量变化量 ΔM (GPa)之比 $[\Delta E/\Delta M]$ 在料筒长度方向变化。

[0097] [27]如上述方式1~20中任一项所述的方法,其中,

[0098] 上述方法包括下述工序:

[0099] 在挤出机的分散混合区将第1成分和第2成分进行分散混合,得到分散混合生成物的分散混合工序;以及

[0100] 在挤出机的分配混合区将至少上述分散混合生成物进行分配混合,得到树脂组合物的分配混合工序,

[0101] 上述分散混合区和上述分配混合区在选自由区长度/料筒内径比、混合物填充率、温度、压力以及空间体积率组成的组中的一者以上互不相同,

[0102] 从上述分散混合区流出的流出物的拉伸伸长率相对于向上述分散混合区流入的流入物的拉伸伸长率的增量[EA]与从上述分配混合区流出的流出物的拉伸伸长率相对于向上述分配混合区流入的流入物的拉伸伸长率的增量[EB]满足[EA]>[EB]的关系,

[0103] 从上述分散混合区流出的流出物的弯曲模量相对于向上述分散混合区流入的流入物的弯曲模量的增量[MA]与从上述分配混合区流出的流出物的弯曲模量相对于向上述分配混合区流入的流入物的弯曲模量的增量[MB]满足[MA]>[MB]的关系。

[0104] [28]如上述方式1~20中任一项所述的方法,其中,

[0105] 上述方法包括下述工序:

[0106] 在挤出机的分散混合区将第1成分和第2成分进行分散混合,得到分散混合生成物的分散混合工序;以及

[0107] 在挤出机的分配混合区将至少上述分散混合生成物进行分配混合,得到树脂组合物的分配混合工序,

[0108] 分散混合区中上述第2成分的浓度[CA]为10质量%~90质量%,分配混合区中上述第2成分的浓度[CB]为1质量%~50质量%,比[CA]/[CB]为2~90。

[0109] [29]如上述方式21~28中任一项所述的方法,其中,在上述分散混合工序之前进一步包括在上述第1成分的熔融物中添加上述第2成分而得到预混合物的工序,将上述预混合物供给至上述分散混合区。

[0110] [30]如上述方式1~29中任一项所述的方法,其中,上述第2成分包含有机纤维。

[0111] [31]如上述方式30所述的方法,其中,上述有机纤维为纤维素纤维。

[0112] [32]如上述方式30或31所述的方法,其中,上述树脂合物中的有机纤维具有1000nm以下的平均纤维径、以及30以上的平均纤维长度/平均纤维径比。

[0113] [33]如上述方式30~32中任一项所述的方法,其中,将上述有机纤维以干燥体的形态供给至挤出机。

[0114] 发明的效果

[0115] 根据本发明的一个方式,可提供一种树脂组合物的制造方法,该树脂合物可形成拉伸伸长率和/或刚性优异的成型体、更优选可形成高水平且稳定地兼顾拉伸伸长率和刚性的成型体。

附图说明

[0116] 图1是对本发明的方式A的第一实施方式的树脂组合物的制造方法的工序进行说明的图。

[0117] 图2是对本发明的方式A的第二实施方式的树脂组合物的制造方法的工序进行说明的图。

[0118] 图3是对本发明的方式A的第三实施方式的树脂组合物的制造方法的工序进行说明的图。

[0119] 图4是对本发明的方式B的第一实施方式的树脂组合物的制造方法的工序进行说明的图。

[0120] 图5是对本发明的方式B的第一实施方式的方法中的拉伸伸长率和弯曲模量的变化行为进行说明的图。

[0121] 图6是对本发明的方式B的第二实施方式的树脂组合物的制造方法的工序进行说明的图。

[0122] 图7是对本发明的方式B的第二实施方式的方法中的拉伸伸长率和弯曲模量的变化行为进行说明的图。

[0123] 图8是对本发明的方式C的树脂组合物的制造方法的工序进行说明的图。

具体实施方式

[0124] 下面对本发明所例示的实施方式(下文中简称为“本实施方式”)进行说明,但本发明并不受这些实施方式的任何限定。另外,关于本公开的特性值,只要没有特别说明,是指采用本公开的[实施例]项中记载的方法或者本领域技术人员理解为与其同等的方法测定得到的值。

[0125] 本公开的一个方式提供一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法。在一个方式中,第1成分为聚合物,第2成分为有机纤维、聚合物、或者它们的组合。在一个方式中,第2成分中的聚合物与第1成分不同。在一个方式中,第1成分在树脂组合物中构成连续相。在一个方式中,第2成分可以包含的有机纤维在树脂组合物中分散在第1成分中。在一个方式中,第2成分可以包含的聚合物在树脂组合物中以分散相的形式存在于第1成分的连续相中。

[0126] 本公开的方法包括利用具有混炼区的挤出机将第1成分和第2成分进行混炼的混炼工序。利用挤出机将第1成分和第2成分进行混炼来制造树脂组合物时,为了将第2成分均匀地微分散在第1成分中,需要使第2成分本身微细化以及提高第2成分在第1成分中的分散状态。为了使第2成分微细化,需要对混合物施加一定程度的较强的力,这样的力可能会带来第2成分的损伤(例如,第2成分包含有机纤维情况下,该有机纤维因弯折所致的断裂)。因此,混炼条件优选按照为第2成分的微细化所需但不会对第2成分施加过度负荷的方式进行设计。本公开的方法中,在被控制为特定的混炼条件的混炼区将第1成分和第2成分进行混炼。

[0127] 例如,作为本公开所例示的实施方式的后续的方式A的方法中,使混炼区内的一部分区域成为对混合物施加较大力度的区。

[0128] 另外,作为本公开所例示的实施方式的后续的方式B的方法中,在分散混合区内设置在混合物的拉伸伸长率和弯曲模量中主要提高拉伸伸长率的区域和主要提高弯曲模量的区域。

[0129] 另外,在作为本公开所例示的实施方式的后续的方式C的方法中,利用特定的方式将第1成分和第2成分进行分散混合和分配混合。

[0130] 需要说明的是,本公开中,分散混合是指伴随有第2成分实质上的尺寸变化(凝聚块的破碎、切断、开纤等)的混合形态,分配混合是指第2成分在第1成分中的分散状态发生变化,另一方面,未伴随有第2成分实质上的尺寸变化的混合形态。在一个方式中,实质上的

尺寸变化是指在至少1个尺寸指标中,相对于原本的尺寸100%为30%以上的尺寸变化。

[0131] 根据本公开的一个方式的方法,通过上述特异的混炼形态的贡献,能够在避免第2成分的损伤的同时使该第2成分均匀地微分散在第1成分中。

[0132] 本公开的方法中,在使用挤出机进行第1成分和第2成分的熔融混合时,可以将第2成分以干燥体或浆料(例如水分散体)的形态与第1成分进行熔融混炼。在优选的方式中,将第2成分以干燥体的形态供给至挤出机中。贯穿整个熔融混炼过程的加热温度优选为第1成分的玻璃化转变点以上但不会显著高于该玻璃化转变点和/或熔点的温度。

[0133] 需要说明的是,本公开中,玻璃化转变点是指,使用动态粘弹性测定装置,在一边以2℃/分钟的升温速度从23℃进行升温一边以施加频率10Hz进行测定时,储能模量大幅降低、损耗模量达到最大的峰的峰顶的温度。在损耗模量的峰出现2个以上的情况下,是指最高温侧的峰的峰顶温度。另外,本公开中,熔点是指使用差示扫描量热分析装置(DSC)以10℃/分钟的升温速度从23℃升温时所出现的吸热峰的峰顶温度,吸热峰出现2个以上的情况下,是指最高温侧的吸热峰的峰顶温度。

[0134] 被供于熔融混炼的聚合物的水分含量优选为0.2质量%以下、或者0.1质量%以下、或者0.07质量%以下。从工程管理容易性的方面出发,上述水分含量例如可以为0.001质量%以上。

[0135] 在熔融混炼中,可以使用单螺杆挤出机或双螺杆挤出机,为了控制第2成分的分散性,优选双螺杆挤出机。挤出机的料筒长度(L)除以螺杆直径(D)的L/D优选为40以上、特别优选为50以上。另外,混炼时的螺杆转速优选为100~800rpm的范围、更优选为150~600rpm的范围内。它们根据螺杆的设计而变化。

[0136] 挤出机的料筒内的各螺杆将椭圆形的二桨叶扭转形状的全螺纹螺杆、被称为捏合盘的混炼元件等进行组合而得以优化。在进行优化时,螺杆元件可以具有切口或分流结构。另外,也可以在螺杆构成中配置被称为密封圈的阻挡结构。作为一个方式,螺杆截面可以由0条、一条、二条、三条、四条等多条截面构成。另外,这些螺杆截面也可以形成为偏心形状。

[0137] 以下对于作为本公开所例示的实施方式的方式A~C进行具体说明。

[0138] [方式A]

[0139] 方式A的方法中,使混炼区内的一部分区域成为对混合物施加较大力的区(本公开中也称为高负荷区)(更具体地说,为后述的窄间隙区、压力降低区或高压区)。通过在混炼区内设置高负荷区和其他区,在高负荷区可实现第2成分的微细化(这可以极大地有助于提高树脂组合物的所期望的物性),另一方面,在其他区,可按照对第2成分施加的力成为最小的方式缓和混合条件,避免第2成分的损伤。利用这样的处理,能够在避免第2成分的损伤的同时使该第2成分在第1成分中均匀地微分散,因此在一个方式中,能够制造出可形成拉伸伸长率和/或弯曲模量优异的成型体、更优选可形成高水平且稳定地兼顾拉伸伸长率和弯曲模量的成型体的树脂组合物。

[0140] 方式A更具体地说包括下述第一~第三实施方式。

[0141] 《第一实施方式》

[0142] 第一实施方式提供包括利用挤出机将第1成分和第2成分进行混炼的混炼工序的方法,该挤出机具备包含料筒内壁与螺杆的间隙为2mm以下的复数个窄间隙区的混炼区。

[0143] 图1是对第一实施方式的树脂组合物的制造方法的工序进行说明的图。第一实施

方式中,挤出机100具备混炼区101,任选地可以具备熔融区102。例如,第一实施方式的方法中,在混炼区101中的混炼工序之前可以进一步包括将第1成分a1在熔融区102熔融,向所得到的熔融物中添加第2成分a2而得到预混合物的工序,可以将预混合物供给至混炼区101中。在使用挤出机的常规混炼中,在最初的熔融区中对被混合物施加强剪切,因此在第1成分通过熔融区后,在从添加口(侧进料器)对于熔融状态的第1成分添加第2成分的情况下,能够抑制第2成分的热劣化。混合物在混炼区101进行混炼,以树脂组合物b的形式取出。

[0144] 在一个方式中,混炼区101包含料筒内壁与螺杆的间隙(本公开中,也称为料筒间隙)为2mm以下的复数个窄间隙区N1、N2、N3。需要说明的是,本公开中,料筒间隙是指被混合物可从挤出机的上游朝向下流流通的流路中的最宽的流路间隙。例如,在双螺纹螺杆这样的螺杆元件中,将螺杆直径方向截面在短轴方向的间隙作为料筒间隙。另外,例如在密封圈这样的螺杆元件中,将螺杆与料筒的间隙作为料筒间隙。图1中示出存在3个窄间隙区的示例,但混炼区内的窄间隙区的数目可根据目的选定,例如可以为2以上或3以上,例如可以为10以下或5以下。

[0145] 复数个窄间隙区N1、N2、N3中,关于料筒间隙最小的最窄间隙区的料筒间隙[G1](以下也简称为[G1])相对于最窄间隙区以外的窄间隙区的料筒间隙的平均值[G2]之比[G1/G2],从良好地进行第2成分的微细化的方面出发,在一个方式中为0.001以上、或者0.01以上、或者0.1以上,从抑制第2成分的损伤的方面出发,在一个方式中小于1、或者为0.5以下、或者为0.3以下。需要说明的是,关于上述平均值[G2],若相应的区为1个,则是指该区的料筒间隙值,若相应的区为2个以上,则是指该区的料筒间隙值的算术平均。

[0146] 关于上述[G1]相对于最窄间隙区以外的窄间隙区的各个区的料筒间隙[G3]之比[G1/G3],从良好地进行第2成分的微细化的方面出发,在一个方式中为0.001以上、或者0.01以上、或者0.1以上,从抑制第2成分的损伤的方面出发,在一个方式中小于1、或者为0.5以下、或者为0.3以下。

[0147] [G1]优选为0.001mm以上、或者0.01mm以上、或者0.05mm以上,优选为2mm以下、或者1mm以下、或者0.5mm以下。

[0148] [G2]优选为0.001mm以上、或者0.01mm以上、或者0.05mm以上,优选为2mm以下、或者1mm以下、或者0.5mm以下。

[0149] [G3]优选为0.001mm以上、或者0.01mm以上、或者0.05mm以上,优选为2mm以下、或者1mm以下、或者0.5mm以下。

[0150] 第2成分包含有机纤维的情况下,在一个方式中,供给至挤出机的有机纤维具有 $1\mu\text{m} \sim 10000\mu\text{m}$ 的平均纤维长度。需要说明的是,本公开的平均纤维长度如下文所述为利用扫描型电子显微镜(SEM)测定的值。关于平均纤维长度,在一个方式中为 $1\mu\text{m}$ 以上、或者 $10\mu\text{m}$ 以上、或者 $50\mu\text{m}$ 以上,在一个方式中为 $10000\mu\text{m}$ 以下、或者 $1000\mu\text{m}$ 以下、或者 $750\mu\text{m}$ 以下、或者 $600\mu\text{m}$ 以下。在一个方式中,关于上述[G1]相对于该平均纤维长度之比,从抑制有机纤维的损伤的方面出发,优选为0.001以上、或者0.01以上、或者0.1以上,从良好地进行有机纤维的微细化的方面出发,优选为10以下、或者5以下、或者1以下。

[0151] 第2成分包含有机纤维的情况下,在一个方式中,供给至挤出机中的有机纤维形成平均粒径 $1\mu\text{m} \sim 10000\mu\text{m}$ 的颗粒。该颗粒的平均粒径在一个方式中为 $1\mu\text{m}$ 以上、或者 $10\mu\text{m}$ 以上、或者 $50\mu\text{m}$ 以上,在一个方式中为 $10000\mu\text{m}$ 以下、或者 $1000\mu\text{m}$ 以下、或者 $750\mu\text{m}$ 以下、或者

500 μm 以下。在一个方式中,关于上述[G1]相对于该颗粒的平均粒径之比,从抑制有机纤维的损伤的方面出发,优选为0.001以上、或者0.01以上、或者0.1以上,从良好地进行有机纤维的微细化的方面出发,优选为10以下、或者5以下、或者1以下。

[0152] 需要说明的是,本公开的平均粒径是利用粉末测试仪(例如Hosokawa Micron株式会社制造粉末测试仪、型号:PT-X)测定的d50粒径。

[0153] 关于向各窄间隙区流入的流入物的第2成分的含量,从通过使树脂组合物中含有所期望浓度的第2成分而良好地得到基于第2成分的物性提高效果的方面出发,上述含量分别优选为15质量%以上、或者20质量%以上、或者30质量%以上,从良好地进行第2成分的微细化的方面出发,优选为90质量%以下、或者80质量%以下、或者70质量%以下。

[0154] 关于向各窄间隙区流入的流入物的压力,从良好地进行第2成分的微细化的方面出发,优选为0.5MPa以上、或者1MPa以上、或者3MPa以上,从抑制第2成分的损伤的方面出发,优选为20MPa以下、或者15MPa以下、或者10MPa以下。需要说明的是,在一个方式中,向各窄间隙区流入的流入物的压力实质上等于各窄间隙区内的被混合物压力。

[0155] 对于各窄间隙区的从窄间隙区流出的流出物的压力相对于向窄间隙区流入的流入物的压力的比例,从提高向窄间隙区流入的流入物的压力、能够良好地进行第2成分的微细化的方面出发,优选为0.2以下、或者0.15以下、或者0.1以下,从抑制因被混合物的急剧压力变化所致的第2成分的损伤的方面出发,优选为0.0001以上、或者0.001以上、或者0.01以上。需要说明的是,在一个方式中,从各窄间隙区流出的流出物的压力实质上等于在下游侧与各窄间隙区相接的区内的被混合物压力。需要说明的是,向各区流入的流入物或从各区流出的流出物为向各区流入或从各区流出的混合物即可,例如流出物并不限于在挤出机构中预先设置向挤出机外排出的排出流路的情况。

[0156] 关于各窄间隙区的从窄间隙区流出的流出物的压力,在一个方式中可以为0MPa以上、或者0.001MPa以上、或者0.01MPa以上,在一个方式中可以为4MPa以下、或者2MPa以下、或者1MPa以下。

[0157] 《第二实施方式》

[0158] 第二实施方式提供包括利用挤出机将第1成分和第2成分进行混炼的混炼工序的方法,该挤出机具备包含压力降低区的混炼区。第二实施方式的方法具有下述特征,对于该特征以外,可以将关于第一实施方式的上述例示的特征中的1个以上进行组合。

[0159] 压力降低区是向该压力降低区流入的流入物的压力为0.5~20MPa、并且从该压力降低区流出的流出物的压力相对于向该压力降低区流入的流入物的压力的比例为0.2以下的部位。

[0160] 关于向压力降低区流入的流入物的压力,从良好地进行第2成分的微细化的方面出发,优选为0.5MPa以上、或者1MPa以上、或者3MPa以上,从抑制第2成分的损伤的方面出发,优选为20MPa以下、或者15MPa以下、或者10MPa以下。需要说明的是,在一个方式中,向压力降低区流入的流入物的压力与压力降低区内的被混合物压力实质上相等。

[0161] 在一个方式中,向压力降低区流入的流入物的第2成分的含量为15~90质量%,和/或在混炼工序中在通过了压力降低区之后的混合物中添加比该混合物温度低的追加聚合物,将该混合物冷却。

[0162] 在特定的方式中,向压力降低区流入的流入物的第2成分的含量为15~90质量%,

向压力降低区流入的流入物的压力为0.5~20MPa,并且从压力降低区流出的流出物的压力相对于向压力降低区流入的流入物的压力的比例为0.2以下。

[0163] 在特定的方式中,向压力降低区流入的流入物的压力为0.5~20MPa,从压力降低区流出的流出物的压力相对于向压力降低区流入的流入物的压力的比例为0.2以下,并且在混炼工序中,在通过了压力降低区之后的混合物中添加比混合物温度低的追加聚合物,将该混合物冷却。

[0164] 参照图2,在第二实施方式中,挤出机200具备混炼区201,任选地可以具备熔融区202。例如,第二实施方式的方法中,在混炼区201中的混炼工序之前可以进一步包括将第1成分a1在熔融区202熔融并向所得到的熔融物中添加第2成分a2而得到预混合物的工序,可以将预混合物供给至混炼区201。在使用了挤出机的常规混炼中,在最初的熔融区对被混合物施加强剪切,因此作为第1成分的树脂通过了熔融区后,在从添加口(侧进料器)对于熔融状态的树脂添加第2成分的情况下,能够抑制第2成分的热劣化。混合物在混炼区201进行混炼,以树脂组合物b的形式取出。

[0165] 第二实施方式中的混炼区201包含压力降低区D1。需要说明的是,在图2中示出了存在1个压力降低区D1的示例,但在第二实施方式中,压力降低区的数目可以根据目的选定,在一个方式中为1以上、或者2以上、或者3以上,在一个方式中为10以下、或者5以下。

[0166] 第二实施方式中的压力降低区在一个方式中可以为第一实施方式中说明的窄间隙区。该窄间隙区的料筒间隙可以与第一实施方式中例示出的情况相同。压力降低区可以通过对本公开的选自由区长度/料筒内径比、混合物填充率、温度、压力、螺杆转速、进料量、树脂组成以及空间体积率组成的组中的1者以上进行调整而形成。

[0167] 《第三实施方式》

[0168] 图3是对第三实施方式的树脂组合物的制造方法的工序进行说明的图。第三实施方式的方法具有以下特征,对于该特征以外,可以将针对第一或第二实施方式的上述例示的特征中的1个以上进行组合。

[0169] 参照图3,第三实施方式中,挤出机300具备混炼区301,任选地可以具备熔融区302。例如,第三实施方式的方法中,在混炼区301中的混炼工序之前可以进一步包括将第1成分a1在熔融区202熔融并例如通过侧进料向所得到的熔融物中添加第2成分a2而得到预混合物的工序,可以将预混合物供给至混炼区301。从抑制第2成分的热劣化的方面出发,这样的添加方式是优选的。混合物在混炼区301进行混炼,以树脂组合物b的形式取出。

[0170] 在一个方式中,混炼区301包含压力为0.1MPa以上的复数个高压区H1、H2、H3。图3中示出了存在3个高压区的示例,但混炼区内的高压区的数目可以根据目的选定,例如可以为2以上、或者3以上,例如可以为10以下、或者5以下。

[0171] 关于复数个高压区H1、H2、H3中的压力最大的最高压区的压力[P1](以下也简称为[P1])相对于最高压区以外的高压区的压力的平均值[P2]之比[P1/P2],从良好地进行第2成分的微细化的方面出发,在一个方式中大于1、或者为1.5以上、或者2以上,从抑制第2成分的损伤的方面出发,在一个方式中为100以下、或者50以下、或者20以下。需要说明的是,关于上述平均值[P2],若相应的区为1个则是指该区的压力值,若相应的区为2个以上则是指该区的压力值的算术平均。

[0172] 关于[P1]相对于最高压区以外的高压区的各个区的压力[P3]之比[P1/P3],从良

好地进行第2成分的微细化的方面出发,在一个方式中大于1、或者为1.5以上、或者2以上,从抑制第2成分的损伤的方面出发,在一个方式中为100以下、或者50以下、或者20以下。

[0173] [P1]在一个方式中为0.5MPa以上,优选为1MPa以上、或者2MPa以上,优选为20MPa以下、或者15MPa以下、或者10MPa以下。

[0174] [P2]优选为0.1MPa以上、或者0.3MPa以上、或者0.5MPa以上,优选为20MPa以下、或者15MPa以下、或者10MPa以下。

[0175] [P3]优选为0.1MPa以上、或者0.3MPa以上、或者0.5MPa以上,优选为20MPa以下、或者15MPa以下、或者10MPa以下。

[0176] 关于复数个高压区的各个区的区长度/料筒内径比,从良好地进行第2成分的微细化的方面出发,在一个方式中为1以上、或者2以上、或者4以上,从抑制第2成分的损伤的方面出发,在一个方式中为30以下、或者20以下、或者15以下。

[0177] 关于最高压区的区长度/料筒内径比相对于最高压区以外的高压区的各个区的区长度/料筒内径比之比,从良好地进行第2成分的微细化的方面出发,在一个方式中为1以上、或者2以上、或者4以上,从抑制第2成分的损伤的方面出发,在一个方式中为30以下、或者20以下、或者15以下。

[0178] 关于最高压区的压力,从良好地进行第2成分的微细化的方面出发,在一个方式中为0.3MPa以上、或者0.5MPa以上、或者1MPa以上,从抑制第2成分的损伤的方面出发,在一个方式中为50MPa以下、或者20MPa以下、或者15MPa以下。

[0179] 《其他区》

[0180] 参照图1~3,混炼区101、201、301可以具有分散混合区和分配混合区。窄间隙区N1、N2、N3、压力降低区D1以及高压区H1、H2、H3为分散混合区。另一方面,其他区11、12、13、14、21、22、31、32、33、34的各个区可以为分散混合区或分配混合区。其他区的混炼条件可以根据需要任意设计成相互相同或不同的条件。在优选的方式中,混炼区的最下游区为其他区(例如图1~3的其他区14、22、24),优选为分配混合区。

[0181] 《追加聚合物的添加》

[0182] 参照图1~3,方式A的方法中,在混炼区101、201、301内,可以向混合物中添加(例如侧进料)与混合物中的聚合物同种或不同种、优选同种的追加聚合物。在代表性的方式中,追加聚合物的添加位置可以为混炼区101的全部窄间隙区N1、N2、N3的下游侧,可以为混炼区201的压力降低区D1的下游侧,也可以为混炼区301的全部高压区H1、H2、H3的下游侧。

[0183] 追加聚合物的添加量可以根据混炼条件、树脂组合物的所期望的第2成分的浓度等来决定,例如相对于混合物100质量份可以为10质量份以上、或者20质量份以上、或者30质量份以上、或者50质量份以上,可以为1000质量份以下、或者500质量份以下、或者400质量份以下、或者300质量份以下。在一个方式中,添加追加聚合物前的混合物的第2成分的浓度可以为10质量%以上、或者15质量%以上、或者20质量%以上、或者25质量%以上、或者30质量%以上、和/或90质量%以下、或者80质量%以下、或者70质量%以下、或者60质量%以下、或者50质量%以下,并且添加追加聚合物后的混合物的第2成分的浓度(在一个方式中与树脂组合物中的第2成分的浓度相等)可以为1质量%以上、或者2质量%以上、或者3质量%以上、或者5质量%以上、和/或50质量%以下、或者40质量%以下、或者30质量%以下、或者20质量%以下。

[0184] (基于追加聚合物的冷却)

[0185] 追加聚合物可以比混合物温度低。即,在混炼工序中,可以在通过了第一实施方式的复数个窄间隙区的全部区、或者第二实施方式的压力降低区(存在复数个的情况下,在一个方式中为其全部)、或者第三实施方式的复数个高压区的全部区后的混合物中添加比该混合物温度低的追加聚合物,将该混合物冷却。关于为了进行冷却而添加的追加聚合物的温度,在一个方式中为0℃以上、或者10℃以上、或者20℃以上,在一个方式中为300℃以下、或者200℃以下、或者100℃以下、或者50℃以下。关于添加追加聚合物的混合物的温度,在一个方式中为100℃以上、或者150℃以上、或者200℃以上,在一个方式中为450℃以下、或者400℃以下、或者350℃以下。

[0186] 《弯曲模量的变化》

[0187] 在方式A的方法中,可以为复数个的高负荷区的各个区中每单位质量混合物的弯曲模量提高率(即,从各区流出的流出物的弯曲模量相对于向各区流入的流入物的弯曲模量之比)比该高负荷区以外的各区的每单位质量混合物的弯曲模量提高率(即,从各区流出的流出物的弯曲模量相对于向各区流入的流入物的弯曲模量之比)的最大值大。这种情况下,各高负荷区的弯曲模量提高效果良好,另一方面,在其他区,能够抑制第2成分的损伤。

[0188] 《触变指数的变化》

[0189] 方式A的方法中,关于从混炼区流出的流出物的触变指数相对于向混炼区流入的流入物的触变指数之比,从基于混炼区的第2成分的均匀微分散的方面出发,优选为1以上、或者2以上、或者3以上,从抑制第2成分的损伤的方面出发,优选为100以下、或者50以下、或者10以下。

[0190] [方式B]

[0191] 本公开的方式B的方法包括在挤出机的分散混合区将第1成分与第2成分进行分散混合的分散混合工序。方式B的方法具有以下特征,对于该特征以外,可以将关于方式A的上述例示的特征中的1个以上进行组合。在一个方式中,方式B的分散混合区可以具备方式A的高负荷区(更具体地说为窄间隙区、压力降低区或高压区)。

[0192] [1]一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其中,

[0193] 上述方法包括在挤出机的分散混合区将第1成分和第2成分进行分散混合的分散混合工序,

[0194] 上述分散混合区具备第1分散混合区和第2分散混合区,该第1分散混合区和第2分散混合区在选自由区长度/料筒内径比、混合物填充率、温度、压力以及空间体积率组成的组中的一者以上互不相同,

[0195] 从上述第1分散混合区流出的流出物的拉伸伸长率相对于向上述第1分散混合区流入的流入物的拉伸伸长率的增量[E1]与从上述第2分散混合区流出的流出物的拉伸伸长率相对于向上述第2分散混合区流入的流入物的拉伸伸长率的增量[E2]满足[E1]>[E2]的关系,

[0196] 从上述第1分散混合区流出的流出物的弯曲模量相对于向上述第1分散混合区流入的流入物的弯曲模量的增量[M1]与从上述第2分散混合区流出的流出物的弯曲模量相对于向上述第2分散混合区流入的流入物的弯曲模量的增量[M2]满足[M1]<[M2]的关系。

[0197] [2]如上述方式1所述的方法,其中,上述第1分散混合区和上述第2分散混合区按

照上述第1分散混合区为上游侧的方式直接连通。

[0198] [3]如上述方式1所述的方法,其中,上述第1分散混合区和上述第2分散混合区按照上述第2分散混合区为上游侧的方式直接连通。

[0199] [4]如上述方式1~3中任一项所述的方法,其中,

[0200] 上述第2成分包含有机纤维,向上述第1分散混合区流入的流入物中的有机纤维中的纤维径 $50\mu\text{m}$ 以上的成分的质量比例为 $10\% \sim 90\%$,

[0201] 从上述第1分散混合区流出的流出物中的有机纤维中的纤维径 $50\mu\text{m}$ 以上的成分的质量比例(1b)相对于向上述第1分散混合区流入的流入物中的有机纤维中的纤维径 $50\mu\text{m}$ 以上的成分的质量比例(1a)之比(1b/1a)为 $0 \sim 0.6$,

[0202] 从上述第2分散混合区流出的流出物中的有机纤维中的纤维径 $50\mu\text{m}$ 以上的成分的质量比例(2b)相对于向上述第2分散混合区流入的流入物中的有机纤维中的纤维径 $50\mu\text{m}$ 以上的成分的质量比例(2a)之比(2b/2a)为 $0.6 \sim 1$ 。

[0203] [5]如上述方式1~4中任一项所述的方法,其中,上述[E1]为 $1\% \sim 100\%$,上述[E2]为 $0\% \sim 10\%$,上述[M1]为 $0\text{GPa} \sim 1\text{GPa}$,上述[M2]为 $0.1\text{GPa} \sim 20\text{GPa}$,上述[E1]与[E2]之差的绝对值为 $0.1\% \sim 100\%$,上述[M1]与[M2]之差的绝对值为 $0.1\text{GPa} \sim 20\text{GPa}$ 。

[0204] [6]如上述方式1~5中任一项所述的方法,其中,上述第1分散混合区和上述第2分散混合区的各个区的区长度/料筒内径比为 $1 \sim 30$ 。

[0205] [7]如上述方式1~6中任一项所述的方法,其中,上述第1分散混合区和上述第2分散混合区的各个区的混合物填充率为 $10\% \sim 100\%$ 。

[0206] [8]如上述方式1~7中任一项所述的方法,其中,上述第1分散混合区和上述第2分散混合区的各个区的温度为 $100^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 。

[0207] [9]如上述方式1~8中任一项所述的方法,其中,上述第1分散混合区和上述第2分散混合区的各个区的被混合物压力为 $0\text{MPa} \sim 15\text{MPa}$ 。

[0208] [10]一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法,其中,

[0209] 上述方法包括在挤出机的分散混合区将第1成分与第2成分进行分散混合的分散混合工序,

[0210] 在上述分散混合区,通过使选自由区长度/料筒内径比、混合物填充率、温度、压力以及空间体积率组成的组中的一者以上在料筒长度方向不同,将混合物的料筒内行进长度 $l(\text{mm})$ 除以料筒内径 $d(\text{mm})$ 而得到 l/d ,使每一单位 l/d 的拉伸伸长率变化量 $\Delta E(\%)$ 相对于上述每一单位 l/d 的弯曲模量变化量 $\Delta M(\text{GPa})$ 之比 $[\Delta E/\Delta M]$ 在料筒长度方向变化。

[0211] [11]如上述方式10所述的方法,其中,使上述比 $[\Delta E/\Delta M]$ 从料筒的上游侧朝向下流侧渐减。

[0212] [12]如上述方式10所述的方法,其中,使上述比 $[\Delta E/\Delta M]$ 从料筒的上游侧朝向下流侧渐增。

[0213] [13]如上述方式1~12中任一项所述的方法,其中,上述第2成分包含有机纤维、优选包含纤维素纤维,上述树脂组合物中的有机纤维具有 1000nm 以下的平均纤维径、以及30以上的平均纤维长度/平均纤维径比。

[0214] [14]如上述方式1~13中任一项所述的方法,其中,在上述分散混合工序之前进一步包括向上述第1成分的熔融物中添加上述第2成分而得到预混合物的工序,将上述预混合

物供给至上述分散混合区。

[0215] 在方式B的方法中,在分散混合区内设置在混合物的拉伸伸长率和弯曲模量中主要提高拉伸伸长率的区域(本公开中也称为拉伸伸长率提高区域)和主要提高弯曲模量的区域(本公开中也称为弯曲模量提高区域)。在拉伸伸长率提高区域,将第2成分的粗大凝聚块粉碎,由此能够提高混合物的拉伸伸长率,另一方面,粗大凝聚块的粉碎对于提高混合物的弯曲模量(即刚性)的贡献小。另一方面,在弯曲模量提高区域,使第2成分微分散在第1成分中,由此能够提高混合物的弯曲模量,另一方面,微分散对于提高混合物的拉伸伸长率的贡献小。

[0216] 在方式B的方法中,并不是使拉伸伸长率和弯曲模量同时上升,而是在拉伸伸长率提高区域和弯曲模量提高区域的各区域中重点提高拉伸伸长率和弯曲模量中的一者。根据经过这样的处理而得到的树脂组合物,出乎意料地,与经过使拉伸伸长率和弯曲模量同时上升的处理而得到的树脂组合物相比,能够高水平且稳定地兼顾拉伸伸长率和弯曲模量。上述优点在第2成分包含有机纤维、特别是纤维素纤维的情况下可以变得显著。

[0217] 方式B更具体地说包括下述第一和第二实施方式。

[0218] 《第一实施方式》

[0219] 图4是对第一实施方式的树脂组合物的制造方法的工序进行说明的图,图5是对第一实施方式的方法中的拉伸伸长率和弯曲模量的变化行为进行说明的图。参照图4,第一实施方式中,挤出机400具有分散混合区401。挤出机400可以进一步具有分配混合区402。挤出机400还可以进一步具有分散混合区401的上游的熔融区403、和/或分散混合区401的下游的熔融区404。例如,本公开的方法可以在分散混合区401中的分散混合工序之前进一步包括将第1成分a1在熔融区403熔融并在所得到的熔融物中添加第2成分a2而得到预混合物的工序,可以将预混合物供给至分散混合区401。在使用挤出机的常规混炼中,在最初的熔融区对被混合物施加强剪切,因此在树脂通过了熔融区后从添加口(侧进料器)向熔融状态的第1成分中添加第2成分的情况下,能够抑制第2成分的热劣化。混合物在挤出机400中进行分散混合以及任选地进行分配混合,以树脂组合物b的形式取出。

[0220] 另外,方式B的方法中,在分散混合工序之后且分配混合工序之前进一步包括向分散混合生成物中添加与分散混合生成物中的第1成分同种或异种、优选同种的追加聚合物而得到追加聚合物混合物的工序,可以将追加聚合物混合物供给至分配混合区中。例如,可以在从分散混合区401中流出的流出物中添加追加聚合物(例如通过在图4的熔融区404进行追加聚合物的侧进料)后,供给至分配混合区402。追加聚合物的添加量可以根据混炼条件、树脂组合物的所期望的第2成分的浓度等来决定,例如相对于分散混合生成物100质量份可以为10质量份以上、或者20质量份以上、或者30质量份以上、或者50质量份以上,可以为1000质量份以下、或者500质量份以下、或者400质量份以下、或者300质量份以下。在一个方式中,分散混合生成物的第2成分的浓度可以为10质量%以上、或者20质量%以上、或者25质量%以上、或者30质量%以上、和/或80质量%以下、或者70质量%以下、或者60质量%以下、或者50质量%以下,并且追加聚合物混合物的第2成分的浓度(在一个方式中与树脂组合物中的第2成分的浓度相等)可以为1质量%以上、或者2质量%以上、或者3质量%以上、或者5质量%以上、和/或50质量%以下、或者40质量%以下、或者30质量%以下、或者20质量%以下。

[0221] (基于追加聚合物的冷却)

[0222] 追加聚合物可以比分散混合生成物的温度低,由此可以将该分散混合生成物冷却。关于为了冷却而添加的追加聚合物的温度,在一个方式中为0℃以上、或者10℃以上、或者20℃以上,在一个方式中为300℃以下、或者200℃以下、或者100℃以下、或者50℃以下。关于添加追加聚合物的分散混合生成物的温度,在一个方式中为100℃以上、或者150℃以上、或者200℃以上,在一个方式中为450℃以下、或者400℃以下、或者350℃以下。

[0223] 分散混合区401具备处理条件互不相同的第1分散混合区41和第2分散混合区42。在一个方式中,第1分散混合区41与第2分散混合区42相互直接连通。在一个方式中,在第1分散混合区41的上游、第1分散混合区41与第2分散混合区42之间、和/或第2分散混合区42的下游可以存在追加的分散混合区。例如可例示出如下构成:在第2分散混合区42的下游配置作为与第1分散混合区41或第2分散混合区42相同或不同的构成的第3分散混合区(未图示),将从该第3分散混合区流出的流出物以树脂组合物b的形式进行回收。

[0224] 在一个方式中,处理条件为选自由区长度/料筒内径比、混合物填充率、温度、压力以及空间体积率组成的组中的一者以上。

[0225] 上述区长度是构成分散混合区和分配混合区的螺杆元件的合计长度,取决于螺杆构成。

[0226] 上述混合物填充率是混合物的实际的填充量(体积基准)相对于挤出机的空间体积的比例,在使螺杆的旋转和原料供给急停止后,拔出螺杆,采集并测定附着于螺杆表面的混合物,除以混合物的密度,由此计算出充满混合物的体积,接着将充满混合物的体积除以所述的空间体积,由此计算出混合物填充率。混合物填充率取决于螺杆构成和挤出条件。

[0227] 关于上述空间体积率,通过从挤出机的料筒容积减去螺杆体积(元件体积与轴体积的合计)而计算出空间体积,将空间体积除以料筒容积,由此计算出该空间体积率。空间体积率取决于螺杆构成。

[0228] 参照图4和图5,从第1分散混合区流出的流出物41b的拉伸伸长率相对于向第1分散混合区流入的流入物41a的拉伸伸长率的增量[E1]与从第2分散混合区流出的流出物42b的拉伸伸长率相对于向第2分散混合区流入的流入物42a的拉伸伸长率的增量[E2]满足[E1]>[E2]的关系。另外,从第1分散混合区流出的流出物41b的弯曲模量相对于向第1分散混合区流入的流入物41a的弯曲模量的增量[M1]与从第2分散混合区流出的流出物42b的弯曲模量相对于向第2分散混合区流入的流入物42a的弯曲模量的增量[M2]满足[M1]<[M2]的关系。即,第1分散混合区为拉伸伸长率提高区域,第2分散混合区为弯曲模量提高区域。

[0229] 在一个方式中,如图4所示,第1分散混合区41和第2分散混合区42按照第1分散混合区41为上游侧的方式连通(在一个方式中为直接连通)。这样的配置在进一步提高弹性模量的方面是有利的。

[0230] 另一方面,在另一个方式中,第1和第2分散混合区可以按照第2分散混合区为上游侧的方式连通(在一个方式中为直接连通)。这样的配置在进一步提高伸长率的方面是有利的。

[0231] 需要说明的是,向各区流入的流入物或从各区流出的流出物只要为向各区流入或从各区流出的混合物即可,例如流出物并不限定于在挤出机构成中预先设置向挤出机外排出的排出流路的情况。

[0232] 在第2成分包含有机纤维的情况的一个方式中,向第1分散混合区流入的流入物41a中的有机纤维中的纤维径 $50\mu\text{m}$ 以上的成分的质量比例优选为10%以上、或者20%以上、或者30%以上、或者40%以上,优选为90%以下、或者80%以下、或者70%以下、或者60%以下。即,流入物41a可以包含相当量的粗大颗粒。

[0233] 在一个方式中,从第1分散混合区流出的流出物41b中的有机纤维中的纤维径 $50\mu\text{m}$ 以上的成分的质量比例(1b)相对于向第1分散混合区流入的流入物41a中的有机纤维中的纤维径 $50\mu\text{m}$ 以上的成分的质量比例(1a)之比(1b/1a)优选为0以上、或者0.1以上、或者0.2以上,优选为0.6以下、或者0.5以下、或者0.3以下。这种情况下,在第1分散混合区41,粗大颗粒被粉碎,流出物41b中的粗大颗粒大幅减少。

[0234] 在一个方式中,从第2分散混合区流出的流出物42b中的有机纤维中的纤维径 $50\mu\text{m}$ 以上的成分的质量比例(2b)相对于向第2分散混合区流入的流入物42a中的有机纤维中的纤维径 $50\mu\text{m}$ 以上的成分的质量比例(2a)之比(2b/2a)优选为0.6以上、或者0.7以上、或者0.8以上,优选为1以下、或者0.9以下。这种情况下,在第2分散混合区42进行微分散,另一方面,粗大颗粒从流入物42a向流出物42b的减少极少。需要说明的是,本公开中,上述质量比例(2a)和(2b)均为0%的情况下,将上述比(2b/2a)按照为1来处理。

[0235] 在一个方式中,[E1]优选为1%以上、或者2%以上、或者3%以上,优选为100%以下、或者50%以下、或者30%以下,[E2]优选为0%以上,优选为10%以下、或者5%以下、或者3%以下,[M1]优选为0GPa以上、或者0.1GPa以上、或者0.3GPa以上,优选为1GPa以下、或者0.7GPa以下、或者0.5GPa以下,[M2]优选为0.1GPa以上、或者0.5GPa以上、或者1GPa以上,优选为20GPa以下、或者10GPa以下、或者5GPa以下,[E1]与[E2]之差的绝对值优选为0.1%以上、或者1%以上、或者5%以上,优选为100%以下、或者50%以下、或者30%以下,[M1]与[M2]之差的绝对值优选为0.1GPa以上、或者0.5GPa以上、或者1GPa以上,优选为20GPa以下、或者10GPa以下、或者5GPa以下。

[0236] 在一个方式中,第1和第2分散混合区的各个区的区长度/料筒内径比优选为1以上、或者3以上、或者4以上,优选为30以下、或者20以下、或者10以下。

[0237] 在一个方式中,第1和第2分散混合区的各个区的混合物填充率优选为10%以上、或者50%以上、或者70%以上,优选为100%以下、或者99%以下、或者95%以下。

[0238] 在一个方式中,第1和第2分散混合区的各个区的温度优选为 100°C 以上、或者 150°C 以上、或者 200°C 以上,优选为 400°C 以下、或者 350°C 以下、或者 300°C 以下。

[0239] 在一个方式中,第1和第2分散混合区的各个区的被混合物压力优选为0MPa以上、或者0.1MPa以上、或者0.3MPa以上、或者1MPa以上,优选为15MPa以下、或者10MPa以下、或者5MPa以下、或者3MPa以下。

[0240] 在一个方式中,第1和第2分散混合区的各个区的空间体积率优选为10%以上、或者20%以上、或者30%以上,优选为70%以下、或者60%以下、或者50%以下。

[0241] 在分散混合区401进行了分散混合的树脂组合物可以在经由或不经由其他区(例如熔融区404)的状态下被导入至分配混合区402中,进一步进行分配混合。分配混合区的混合条件没有特别限定,例如可以通过将正向捏合盘、中性捏合盘等捏合盘等任意地组合而进行分配混合。

[0242] 《第二实施方式》

[0243] 图6是对第二实施方式的树脂组合物的制造方法的工序进行说明的图,图7是对第二实施方式的方法中的拉伸伸长率和弯曲模量的变化行为进行说明的图。第二实施方式的方法具有以下特征,对于该特征以外,可以适宜地采用与关于第一实施方式的上述情况同样的步骤和条件。

[0244] 参照图6,第二实施方式中,挤出机600具有分散混合区601,任选地可以进一步具有分配混合区602,可以进一步具有分散混合区601的上游的熔融区603、和/或分散混合区601的下游的熔融区604。例如,方式B的方法中,在分散混合区601中的分散混合工序之前可以进一步包括将第1成分a1在熔融区603熔融并向所得到的熔融物中添加第2成分a2而得到预混合物的工序,可以将预混合物供给至分散混合区601。第1成分a1在通过了熔融区603后,在从添加口(侧进料器)对于熔融状态的第1成分添加第2成分a2的情况下,能够抑制第2成分的热劣化,是优选的。混合物利用挤出机600进行分散混合以及任选地进行分配混合,以树脂组合物b的形式取出。

[0245] 参照图6和图7,在分散混合区601,通过使处理条件互不相同,将混合物的料筒内行进长度 l (即,混合物在分散混合区601流动时的料筒长度方向 L 的流动长度)(mm)除以料筒内径 d (mm)而得到 l/d ,使每一单位 l/d 的拉伸伸长率变化量 ΔE (%)相对于该每一单位 l/d 的弯曲模量变化量 ΔM (GPa)之比 $[\Delta E/\Delta M]$ 在料筒长度方向 L 变化。在一个方式中,处理条件为选自由区长度/料筒内径比、混合物填充率、温度、压力以及空间体积率组成的组中的一者以上。

[0246] 在一个方式中,使比 $[\Delta E/\Delta M]$ 从料筒的上游侧朝向下游侧渐减。在这样的方式中,料筒的较上游侧对应于拉伸伸长率提高区域、较下游侧对应于弯曲模量提高区域,从得到更高刚性的树脂组合物的方面出发是有利的。在该方式中,从料筒的上游侧朝向下游侧,随着 ΔE 渐减, ΔM 可以渐增。例如,从分散混合区601的入口朝向出口, ΔE 可以从0.1%以上、或者1%以上、或者10%以上、且300%以下、或者200%以下、或者100%以下的范围到0.01%以上、或者0.1%以上、或者0.5%以上、且10%以下、或者5%以下、或者2%以下的范围渐减, ΔM 可以从0.001GPa以上、或者0.01GPa以上、或者0.05GPa以上、且10GPa以下、或者5GPa以下、或者2GPa以下的范围到0.02GPa以上、或者0.05GPa以上、或者0.1GPa以上、且50GPa以下、或者10GPa以下、或者5GPa以下的范围渐增。

[0247] 另一方面,在另一个方式中,使比 $[\Delta E/\Delta M]$ 从料筒的上游侧朝向下游侧渐增。在这样的方式中,料筒的较上游侧对应于弯曲模量提高区域、较下游侧对应于拉伸伸长率提高区域,从得到更高伸长率的树脂组合物的方面出发是有利的。在该方式中,从料筒的上游侧朝向下游侧,随着 ΔE 渐增, ΔM 可以渐减。例如,从分散混合区的入口朝向出口, ΔE 可以从0.01%以上、或者0.1%以上、或者0.5%以上、且10%以下、或者5%以下、或者2%以下的范围到0.1%以上、或者1%以上、或者10%以上、且300%以下、或者200%以下、或者100%以下的范围渐增, ΔM 可以从0.02GPa以上、或者0.05GPa以上、或者0.1GPa以上、且50GPa以下、或者10GPa以下、或者5GPa以下的范围到0.001GPa以上、或者0.01GPa以上、或者0.05GPa以上、且10GPa以下、或者5GPa以下、或者2GPa以下的范围渐减。

[0248] 《方式C》

[0249] 本公开的方式C的方法包括在挤出机的分散混合区将第1成分和第2成分进行分散混合而得到分散混合生成物的分散混合工序;以及在挤出机的分配混合区将至少该分散混

合生成物进行分配混合而得到树脂组合物的分配混合工序。方式C的方法具有以下特征，对于该特征以外，可以将关于方式A的上述例示的特征中的1个以上进行组合。在一个方式中，方式C的分散混合区可以具备方式A的高负荷区（更具体地说，为窄间隙区、压力降低区或高压区）。

[0250] [1]一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法，其中，

[0251] 上述方法包括下述工序：

[0252] 在挤出机的分散混合区将第1成分和第2成分进行分散混合，得到分散混合生成物的分散混合工序；以及

[0253] 在挤出机的分配混合区将至少上述分散混合生成物进行分配混合，得到树脂组合物的分配混合工序，

[0254] 上述分散混合区和上述分配混合区在选自由区长度/料筒内径比、混合物填充率、温度、压力以及空间体积率组成的组中的一者以上互不相同，

[0255] 从上述分散混合区流出的流出物的拉伸伸长率相对于向上述分散混合区流入的流入物的拉伸伸长率的增量[EA]与从上述分配混合区流出的流出物的拉伸伸长率相对于向上述分配混合区流入的流入物的拉伸伸长率的增量[EB]满足[EA]>[EB]的关系，

[0256] 从上述分散混合区流出的流出物的弯曲模量相对于向上述分散混合区流入的流入物的弯曲模量的增量[MA]与从上述分配混合区流出的流出物的弯曲模量相对于向上述分配混合区流入的流入物的弯曲模量的增量[MB]满足[MA]>[MB]的关系。

[0257] [2]如上述方式1所述的方法，其中，上述[EA]为1%~100%，上述[EB]为0%~10%，上述[MA]为0.1GPa~20GPa，上述[MB]为0GPa~1GPa，[EA]与[EB]之差([EA]-[EB])为0.01%~100%，[MA]与[MB]之差([MA]-[MB])为0.001GPa~10GPa。

[0258] [3]如上述方式1或2所述的方法，其中，在上述分散混合区的区长度/料筒内径比为1以上、以及上述分配混合区的区长度/料筒内径比为5以下的区域，被混合物压力为0.3MPa以上。

[0259] [4]一种包含第1成分和第2成分的树脂组合物的制造方法，其中，

[0260] 上述方法包括下述工序：

[0261] 在挤出机的分散混合区将纤维素纤维和树脂进行分散混合，得到分散混合生成物的分散混合工序；以及

[0262] 在挤出机的分配混合区将至少上述分散混合生成物进行分配混合，得到树脂组合物的分配混合工序，

[0263] 分散混合区中第2成分的浓度[CA]为10质量%~90质量%，分配混合区中第2成分的浓度[CB]为1质量%~50质量%，比[CA]/[CB]为2~90。

[0264] [5]如上述方式1~4中任一项所述的方法，其中，从上述分散混合区流出的流出物的触变指数相对于向上述分散混合区流入的流入物的触变指数的增量[TA]与从上述分配混合区流出的流出物的触变指数相对于向上述分配混合区流入的流入物的触变指数的增量[TB]满足[TA]>[TB]的关系。

[0265] [6]如上述方式5所述的方法，其中，上述[TA]大于0.01且为10以下，上述[TB]为0.01以上且小于10，上述[TA]/[TB]比大于1且为100以下。

[0266] [7]如上述方式1~6中任一项所述的方法，其中，混合物中的第2成分的每单位质

量的物性提高率在分配混合区比分散混合区大。

[0267] [8]如上述方式1~7中任一项所述的方法,其进一步包括在上述分散混合工序之后且在上述分配混合工序之前在上述分散混合生成物中添加追加聚合物而得到追加聚合物混合物的工序,将上述追加聚合物混合物供给至上述分配混合区。

[0268] [9]如上述方式1~8中任一项所述的方法,其中,上述第2成分包含有机纤维、优选纤维素纤维,上述树脂组合物中的有机纤维具有1000nm以下的平均纤维径、以及30以上的平均纤维长度/平均纤维径比。

[0269] 在方式C的方法中,并不是通过分散混合和分配混合使拉伸伸长率和弯曲模量上升,而是在分散混合时,对第2成分施加一定程度的较大的力,使混合物的拉伸伸长率和弯曲模量显著提高,另一方面,在分配混合时,按照对第2成分施加的力成为最小限的方式缓和混合条件,拉伸伸长率和弯曲模量的提高小,但可避免第2成分的损伤。在经过这样的处理步骤得到的树脂组合物所形成的成型体中,能够出乎意料地高水平且稳定地兼顾拉伸伸长率和弯曲模量。

[0270] 图8是对于本发明的一个方式的树脂组合物的制造方法的工序进行说明的图。参照图8,挤出机800具有分散混合区801和分配混合区802。在代表性的方式中,如图8所示,在分散混合区801的下游侧配置分配混合区802。挤出机800还可以进一步具有分散混合区801的上游侧的熔融区803、和/或分散混合区801的下游侧且分配混合区802的上游侧的熔融区804。

[0271] 方式C的方法可以在分散混合区801的分散混合工序之前进一步包括将第1成分a1在熔融区803熔融并在所得到的熔融物中添加第2成分a2而得到预混合物的工序,可以将预混合物供给至分散混合区801。在使用挤出机的常规混炼中,在最初的熔融区对被混合物施加强剪切,因此在第1成分通过了熔融区后,在从添加口(侧进料器)对于熔融状态的第1成分添加第2成分的情况下,能够抑制第2成分的热劣化。混合物利用挤出机800进行分散混合和分配混合,以树脂组合物b的形式取出。

[0272] 另外,方式C的方法可以在分散混合工序之后且在分配混合工序之前进一步包括在分散混合生成物中添加与分散混合生成物中的第1成分同种或异种、优选同种的追加聚合物而得到追加聚合物混合物的工序,可以将追加聚合物混合物供给至分配混合区。例如,可以在从分散混合区801中流出的流出物中添加追加聚合物(例如通过在图8的熔融区804进行追加聚合物的侧进料)后,供给至分配混合区802。追加聚合物的添加量可以根据混炼条件、树脂组合物的所期望的第2成分的浓度等来决定,例如相对于分散混合生成物100质量份可以为10质量份以上、或者20质量份以上、或者30质量份以上、或者50质量份以上,可以为1000质量份以下、或者500质量份以下、或者400质量份以下、或者300质量份以下。在一个方式中,可以使分散混合生成物的第2成分的浓度为10质量%以上、或者20质量%以上、或者25质量%以上、或者30质量%以上、和/或80质量%以下、或者70质量%以下、或者60质量%以下、或者50质量%以下,并且可以使追加聚合物混合物的第2成分的浓度(在一个方式中与树脂组合物中的第2成分的浓度相等)为1质量%以上、或者2质量%以上、或者3质量%以上、或者5质量%以上、和/或50质量%以下、或者40质量%以下、或者30质量%以下、或者20质量%以下。

[0273] (基于追加聚合物的冷却)

[0274] 追加聚合物可以比分散混合生成物的温度低,由此可以将该分散混合生成物冷却。关于为了冷却而添加的追加聚合物的温度,在一个方式中为0℃以上、或者10℃以上、或者20℃以上、在一个方式中为300℃以下、或者200℃以下、或者100℃以下、或者50℃以下。关于添加追加聚合物的分散混合生成物的温度,在一个方式中为100℃以上、或者150℃以上、或者200℃以上,在一个方式中为450℃以下、或者400℃以下、或者350℃以下。

[0275] 方式C更具体地说包括下述第一和第二实施方式。

[0276] 《第一实施方式(处理条件控制)》

[0277] 再次参照图8,在第一实施方式中,分散混合区801与分配混合区802的处理条件互不相同。在一个方式中,处理条件为选自由选自由区长度/料筒内径比、混合物填充率、温度、压力以及空间体积率组成的组中的一者以上。

[0278] 上述区长度是构成分散混合区和分配混合区的螺杆元件的合计长度,取决于螺杆构成。

[0279] 上述混合物填充率是混合物的实际填充量(体积基准)相对于挤出机的空间体积的比例,在使螺杆的旋转和原料供给急停止后,拔出螺杆,采集并测量附着于螺杆表面的混合物,除以混合物的密度,由此计算充满混合物的体积,接着将充满混合物的体积除以所述的空间体积,由此计算出混合物填充率。混合物填充率取决于螺杆构成和挤出条件。

[0280] 关于上述空间体积率,通过从挤出机的机筒容积减去螺杆体积(元件体积与轴体积的合计)而计算出空间体积,将空间体积除以机筒容积,由此计算出该空间体积率。空间体积率取决于螺杆构成。

[0281] 在一个方式中,从分散混合区801流出的流出物的拉伸伸长率相对于向分散混合区801流入的流入物的拉伸伸长率的增量[EA]与从分配混合区802流出的流出物的拉伸伸长率相对于向分配混合区802流入的流入物的拉伸伸长率的增量[EB]满足[EA]>[EB]的关系,从分散混合区801流出的流出物的弯曲模量相对于向分散混合区801流入的流入物的弯曲模量的增量[MA]与从分配混合区802流出的流出物的弯曲模量相对于向分配混合区802流入的流入物的弯曲模量的增量[MB]满足[MA]>[MB]的关系。

[0282] 需要说明的是,向各区流入的流入物或从各区流出的流出物为流入到各区或从各区流出的混合物即可,例如流出物并不限于在挤出机构成中预先设置向挤出机外排出的排出流路的情况。

[0283] [EA]优选为1%以上、或者2%以上、或者3%以上,优选为100%以下、或者50%以下、或者30%以下。[EB]优选为0%以上、或者0.1%以上、或者0.5%以上,优选为10%以下、或者5%以下、或者3%以下。

[0284] [MA]优选为0.1GPa以上、或者0.5GPa以上、或者1GPa以上,优选为20GPa以下、或者10GPa以下、或者5GPa以下。[MB]优选为0GPa以上、或者0.1GPa以上、或者0.3GPa以上,优选为1GPa以下、或者0.7GPa以下、或者0.5GPa以下。

[0285] [EA]与[EB]之差([EA]-[EB])优选为0.01%以上、或者0.1%以上、或者1%以上,优选为100%以下、或者50%以下、或者10%以下。

[0286] [MA]与[MB]之差([MA]-[MB])优选为0.001GPa以上、或者0.01GPa以上、或者0.1GPa以上,优选为10GPa以下、或者5GPa以下、或者1GPa以下。

[0287] 在一个方式中,分散混合区801和分配混合区802的各个区的区长度/料筒内径比

优选为1以上、或者3以上、或者4以上,优选为30以下、或者20以下、或者10以下。

[0288] 在一个方式中,分散混合区801和分配混合区802的各个区的混合物填充率优选为10%以上、或者50%以上、或者70%以上,优选为100%以下、或者99%以下、或者95%以下。

[0289] 在一个方式中,分散混合区801和分配混合区802的各个区的温度优选为100℃以上、或者150℃以上、或者200℃以上,优选为400℃以下、或者350℃以下、或者300℃以下。

[0290] 在一个方式中,分散混合区801和分配混合区802的各个区的被混合物压力优选为0MPa以上、或者0.1MPa以上、或者0.3MPa以上、或者1MPa以上,优选为15MPa以下、或者10MPa以下、或者5MPa以下、或者3MPa以下。

[0291] 在一个方式中,分散混合区801和分配混合区802的各个区的空间体积率优选为10%以上、或者20%以上、或者30%以上,优选为70%以下、或者60%以下、或者50%以下。

[0292] 在一个方式中,在分散混合区801的区长度/料筒内径比为1以上、或者2以上、或者5以上、以及分配混合区802的区长度/料筒内径比为5以下、或者2以下、或者1以下的区域中,被混合物压力为0.1MPa以上、或者0.2MPa以上、或者0.3MPa以上、或者0.5MPa以上、或者1MPa以上、或者3MPa以上、或者5MPa以上、或者7MPa以上。从抑制第2成分的损伤的方面出发,该被混合物压力可以优选为20MPa以下、或者15MPa以下、或者10MPa以下。这种情况下,能够使对被混合物施加高压的区域在分散混合区801比较宽、在分配混合区802比较窄。由此,在分散混合区801能够良好地进行第2成分的微细化,另一方面,在分配混合区802能够在避免第2成分的损伤的同时提高第2成分在第1成分中的分散状态。被混合物压力为上述范围的区域可以是分散混合区801的区长度/料筒内径比30以下、或者20以下、或者10以下的区域。

[0293] 在一个方式中,在分散混合区的区长度/料筒内径比为1以上、以及分配混合区的区长度/料筒内径比为5以下的区域,被混合物压力为0.3MPa以上。

[0294] 在一个方式中,从提高第2成分的分散、构成更实用的特性的方面出发,混合物中的第2成分的每单位质量的物性提高率在分配混合区比在分散混合区大。分散混合区的物性提高率是从分散混合区流出的流出物的物性相对于向分散混合区流入的流入物的物性之比,分配混合区的物性提高率是从分配混合区流出的流出物的物性相对于向分配混合区流入的流入物的物性之比。在一个方式中,物性选自拉伸伸长率和弯曲模量。关于上述物性提高率的分配混合区相对于分散混合区之比,从上述的方面出发,优选大于1、或者为1.2以上、或者1.5以上,从处理条件设计的容易性的方面出发,例如可以为100以下、或者10以下、或者5以下。

[0295] 《第二实施方式(第2成分的浓度控制)》

[0296] 再次参照图8,在第二实施方式中,分散混合区801中的第2成分的浓度[CA]为10质量%~90质量%,分配混合区802中的第2成分的浓度[CB]为1质量%~50质量%,比[CA]/[CB]为2~90。例如,可以利用在从分散混合区801流出的流出物中添加追加聚合物(例如通过在图8的熔融区804进行追加聚合物的侧进料)后供给至分配混合区802的方法将第2成分的浓度调整至上述范围。通过如上述那样调整分散混合区801和分配混合区802的第2成分的浓度,能够兼顾进行分散混合区801的第2成分的微细化、以及在避免分配混合区802的第2成分的损伤的同时提高第2成分分散状态。

[0297] 关于上述浓度[CA],从良好地进行第2成分的微细化的方面出发,在一个方式中为

10质量%以上、或者15质量%以上、或者20质量%以上、从抑制第2成分的损伤的方面出发,在一个方式中为90质量%以下、或者80质量%以下、或者70质量%以下。

[0298] 关于上述浓度[CB],从根据各种用途调整树脂组合物中第2成分的浓度的方面出发,在一个方式中为1质量%以上、或者5质量%以上、或者10质量%以上,从抑制第2成分的损伤的方面出发,在一个方式中为50质量%以下、或者40质量%以下、或者30质量%以下。

[0299] 关于上述比[CA]/[CB],从促进第2成分的分散混合工序中的微细化以及抑制分配混合工序中的损伤的方面出发,在一个方式中为2以上、或者3以上、或者4以上,从避免因浓度[CA]过大所致的第2成分的损伤、或者因浓度[CB]过小所致的树脂组合物的应用用途的限制的方面出发,在一个方式中为90以下、或者50以下、或者10以下。

[0300] 《触变指数的变化》

[0301] 在一个方式中,从分散混合区801流出的流出物的触变指数相对于向分散混合区801流入的流入物的触变指数的增量[TA]与从分配混合区802流出的流出物的触变指数相对于向分配混合区802流入的流入物的触变指数的增量[TB]满足 $[TA] > [TB]$ 的关系。增量[TA]越大,则表示在分散混合区801中第2成分的微细化越进行,增量[TB]越大,则表示在分配混合区802中第2成分的微细化越进行。 $[TA] > [TB]$ 是分散混合区801比分配混合区802更优先进行第2成分的微细化的指标。

[0302] 关于 $[TA]/[TB]$ 比,从优先在分散混合区801进行第2成分的微细化的方面出发,优选大于1、或者为2以上、或者3以上,从抑制由于第2成分在分散混合区801的过度微细化所致的第2成分的损伤的方面出发,优选为100以下、或者50以下、或者10以下。关于触变指数的测定方法如下文所述。

[0303] 增量[TA]优选大于0.01且为10以下、或者0.05~5、或者0.1~2。

[0304] 增量[TB]优选为0.01以上且小于10、或者0.05~5、或者0.1~2。

[0305] [树脂组合物的挤出]

[0306] 方式A~C的方法中,离开混炼区101、201、301(对于方式A)、分配混合区402、602(对于方式B)、或者分配混合区802(对于方式C)的树脂组合物b可以以所期望的形状挤出到挤出机外。例如,从后加工以及运输的容易性的方面出发,优选粒料形态。作为粒料形态的优选例,可以举出圆型、椭圆型、圆柱型等,根据挤出加工时的切割方式而不同。作为圆型粒料的尺寸,可例示出直径1mm以上3mm以下,作为圆柱状粒料的尺寸,可例示出直径1mm以上3mm以下、以及长度2mm以上10mm以下。关于上述直径和长度,从挤出时的运转稳定性的方面出发优选为下限以上,从在后加工中向成型机的咬入性的方面出发优选为上限以下。

[0307] [成型体的制造]

[0308] 由方式A~C的方法制造的树脂组合物可以被成型为膜状、片状、纤维状、板状、粉末状、立体结构等各种形态的成型体。作为成型方法,可例示出注射成型、挤出成型、发泡成型、嵌件成型、模内涂布成型、模具成型等。例如各种挤出成型适合于片材、膜、纤维等的成型。成型温度可以根据树脂组合物的组成等适宜地选择,例如可以为所使用的树脂的熔点以上、或者该熔点+20℃以上、或者熔点+30℃以上,可以为熔点+90℃以下、或者熔点+80℃以下、或者熔点+70℃以下。

[0309] [树脂组合物的材料成分]

[0310] 本公开、特别是由方式A~C的方法所制造的树脂组合物包含作为聚合物的第1成

分、以及作为有机纤维和/或与第1成分不同的聚合物的第2成分。关于与第1成分不同的聚合物,在一个方式中,是指分子结构和/或分子量与第1成分不同的聚合物。第1成分中的聚合物、第2成分中的有机纤维、以及第2成分中的聚合物分别可以为1种、也可以为2种以上。在一个方式中,关于第1成分中的聚合物和第2成分中的聚合物,构成它们的至少一种聚合物的分子结构和/或分子量互不相同。关于第2成分,在一个方式中为有机纤维,在一个方式中为聚合物,在一个方式中为有机纤维与聚合物的组合。作为用于制造树脂组合物、从而包含在树脂组合物中的材料成分,可例示出以下成分。

[0311] 《第1成分》

[0312] 第1成分在一个方式中为聚合物。该聚合物可根据树脂组合物的使用目的适宜地选择,例如可以为在100℃~350℃的范围内具有熔点的结晶性热塑性树脂、在100~250℃的范围内具有玻璃化转变点的非晶性热塑性树脂等。作为聚合物,可例示出聚烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、聚缩醛系树脂、聚苯醚系树脂、聚苯硫醚系树脂以及它们中的2种以上的混合物,从处理性和成本的方面出发,优选可以举出聚烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、聚缩醛系树脂等,更优选聚酰胺系树脂、聚烯烃系树脂和聚缩醛系树脂,特别优选聚酰胺系树脂和聚缩醛系树脂。从提高树脂组合物的耐热性的方面出发,热塑性树脂(特别是结晶性树脂)的熔点优选为140℃以上、或者150℃以上、或者160℃以上、或者170℃以上、或者180℃以上、或者190℃以上、或者200℃以上、或者210℃以上、220℃以上、或者230℃以上、或者240℃以上、或者245℃以上、或者250℃以上。

[0313] 作为热塑性树脂的熔点,例如对于熔点较低的树脂(例如聚烯烃系树脂)可例示出150℃~190℃、或者160℃~180℃,另外例如对于熔点较高的树脂(例如聚酰胺系树脂)可例示出220℃~350℃、或者230℃~320℃。

[0314] 本公开中,熔点是指使用差示扫描量热分析装置(DSC)以10℃/分钟的升温速度从23℃升温时所出现的吸热峰的峰顶温度,吸热峰出现2个以上的情况下,是指最高温侧的吸热峰的峰顶温度。另外,本公开中,关于玻璃化转变点,如上所述,是指使用动态粘弹性测定装置求出的温度。

[0315] 作为聚合物优选的聚烯烃系树脂是烯烃类(例如 α -烯烃类)或者将烯烃类作为单体单元进行聚合而得到的高分子。作为聚烯烃系树脂的具体例,可以举出:低密度聚乙烯(例如线性低密度聚乙烯)、高密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯等所例示的乙烯系(共)聚合物;聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物等所例示的聚丙烯系(共)聚合物、以乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物等为代表的乙烯等 α -烯烃共聚物等。

[0316] 此处,作为最优选的聚烯烃系树脂,可以举出聚丙烯。特别优选依据ISO1133在230℃、负荷21.2N下测定的熔体流动速率(MFR)为3g/10分钟以上30g/10分钟以下的聚丙烯。MFR的下限值更优选为5g/10分钟、进一步更优选为6g/10分钟、最优选为8g/10分钟。另外,上限值更优选为25g/10分钟、进一步更优选为20g/10分钟、最优选为18g/10分钟。关于MFR,从提高组合物的韧性的方面出发优选不高于上述上限值,从组合物的流动性的方面出发优选不低于上述下限值。

[0317] 另外,为了提高与纤维素的亲和性,也可以适当地使用进行了酸改性的聚烯烃系树脂。作为此时的酸,可以从马来酸、富马酸、琥珀酸、邻苯二甲酸和它们的酸酐、以及柠檬

酸等多元羧酸中适宜地选择。这些之中,从提高改性率的容易度的方面出发,优选马来酸或其酸酐。对于改性方法没有特别限制,通常为在过氧化物的存在下或非存在下加热至熔点以上进行熔融混炼的方法。作为进行酸改性的聚烯烃树脂,上述聚烯烃系树脂全部可使用,其中可以优选使用聚丙烯。进行了酸改性的聚丙烯可以单独使用,但为了调整树脂整体的改性率,更优选与未经改性的聚丙烯混合使用。此时,经酸改性的聚丙烯相对于全部聚丙烯的比例为0.5质量%~50质量%。更优选的下限为1质量%、进一步优选为2质量%、进一步更优选为3质量%、特别优选为4质量%、最优选为5质量%。另外,更优选的上限为45质量%、进一步优选为40质量%、进一步更优选为35质量%、特别优选为30质量%、最优选为20质量%。为了维持第1成分与第2成分的界面强度(在一个方式中,为树脂与纤维素的界面强度),优选为下限以上,为了维持作为树脂的延展性,优选为上限以下。

[0318] 关于进行了酸改性的聚丙烯依据ISO1133在230℃、负荷21.2N下测定的熔体流动速率(MFR),为了提高与第1成分和第2成分的界面(例如纤维素和树脂的界面)的亲水性,优选为50g/10分钟以上。更优选的下限为100g/10分钟,进一步更优选为150g/10分钟,最优选为200g/10分钟。上限没有限定,从维持机械强度的方面出发为500g/10分钟。通过使MFR为该范围内,能够享有容易存在于第1成分和第2成分的界面(在一个方式中为纤维素和树脂的界面)处的优点。

[0319] 作为聚酰胺系树脂,可以举出:通过内酰胺类的缩聚反应得到的聚酰胺6、聚酰胺11、聚酰胺12;作为1,6-己二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、1,7-庚二胺、2-甲基-1,6-己二胺、1,8-辛二胺、2-甲基-1,7-庚二胺、1,9-壬二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、间苯二甲胺等二胺类与丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、苯-1,2-二羧酸、苯-1,3-二羧酸、苯-1,4-二羧酸等、环己烷-1,3-二羧酸、环己烷-1,4-二羧酸等二羧酸类的共聚物而得到的聚酰胺6,6、聚酰胺6,10、聚酰胺6,11、聚酰胺6,12、聚酰胺6,T、聚酰胺6,I、聚酰胺9,T、聚酰胺10,T、聚酰胺2M5,T、聚酰胺MXD,6、聚酰胺6,C、聚酰胺2M5,C以及它们分别共聚而成的共聚物,作为一例可以举出聚酰胺6,T/6,I等共聚物。

[0320] 这些聚酰胺系树脂中,更优选聚酰胺6、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺6,6、聚酰胺6,10、聚酰胺6,11、聚酰胺6,12之类的脂肪族聚酰胺;聚酰胺6,C、聚酰胺2M5,C之类的脂环式聚酰胺。

[0321] 聚酰胺系树脂的末端羧基浓度没有特别限制,可以优选为20 $\mu\text{mol/g}$ 以上、或者25 $\mu\text{mol/g}$ 以上,可以优选为150 $\mu\text{mol/g}$ 以下、或者100 $\mu\text{mol/g}$ 以下。

[0322] 聚酰胺系树脂的末端氨基浓度可以优选为20 $\mu\text{mol/g}$ 以上、或者30 $\mu\text{mol/g}$ 以上,可以优选为150 $\mu\text{mol/g}$ 以下、或者100 $\mu\text{mol/g}$ 以下。

[0323] 聚酰胺系树脂的末端氨基与末端羧基的合计浓度没有特别限制,可以优选为10 $\mu\text{mol/g}$ 以上、或者50 $\mu\text{mol/g}$ 以上、或者100 $\mu\text{mol/g}$ 以上、或者135 $\mu\text{mol/g}$ 以上,从防止因树脂分子量过低所致的粘度降低、抑制成型时产生毛刺等方面出发,可以优选为500 $\mu\text{mol/g}$ 以下、或者300 $\mu\text{mol/g}$ 以下、或者135 $\mu\text{mol/g}$ 以下、或者100 $\mu\text{mol/g}$ 以下。

[0324] 聚酰胺系树脂的氨基末端基团相对于羧基末端基团的比例($[\text{NH}_2]/[\text{COOH}]$)优选大于1.00、或者为1.01以上、或者1.05以上、或者1.10以上。氨基末端基团比例的上限没有特别限制,从良好地维持树脂组合物的色调的方面出发,可以优选为10000以下、或者1000

以下、或者100以下、或者10以下。

[0325] 作为聚酰胺系树脂的末端基团浓度的调整方法,可以使用公知的方法。例如可以举出在聚合液中添加二胺化合物、单胺化合物、二羧酸化合物、单羧酸化合物、酸酐、单异氰酸酯、单酰卤化物、单酯、单醇等与末端基团发生反应的末端调整剂以使得在聚酰胺的聚合时达到规定的末端基团浓度的方法。

[0326] 聚酰胺系树脂的氨基末端基团和羧基末端基团的浓度可以通过 $^1\text{H-NMR}$ 根据与各末端基团相对应的特性信号的积分值来求出。具体地说,推荐日本特开平7-228775号公报中记载的方法。

[0327] 聚酰胺系树脂在浓硫酸中在30℃的条件下测定的特性粘度 $[\eta]$ 优选为0.6~2.0dL/g、更优选为0.7~1.4dL/g、进一步优选为0.7~1.2dL/g、特别优选为0.7~1.0dL/g。使用具有上述范围的特性粘度的聚酰胺时,可得到提高树脂组合物的注射成型时的模具内流动性、提高成型片的外观的优点。

[0328] 本公开中,“特性粘度(固有粘度)”与通常被称为极限粘度的粘度含义相同,例如可以通过Polymer Process Engineering (Prentice-Hall, Inc 1994)的291页~294页等中记载的方法进行测定。

[0329] 作为聚酯系树脂,可以使用选自聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚丁二酸/己二酸-丁二醇酯(PBSA)、聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)、聚羟基链烷酸(PHA)、聚乳酸(PLA)、聚芳酯(PAR)、聚碳酸酯(PC)等中的1种或2种以上。作为聚酯系树脂,更优选可以举出PET、PBS、PBSA、PBT、PEN,进一步优选可以举出PBS、PBSA、PBT。

[0330] 另外,聚酯系树脂可以根据聚合时的单体比例、末端稳定化剂的是否添加及其添加量而自由地改变末端基团,该聚酯系树脂的羧基末端基团相对于全部末端基团的比例($[\text{COOH}]/[\text{全部末端基团}]$)更优选为0.30~0.95。羧基末端基团比例的下限更优选为0.35、进一步更优选为0.40、最优选为0.45。另外,羧基末端基团比例的上限更优选为0.90、进一步更优选为0.85、最优选为0.80。关于上述羧基末端基团比例,从纤维素在组合物中的分散性的方面出发优选为0.30以上,从所得到的组合物的色调的方面出发优选为0.95以下。

[0331] 作为聚缩醛系树脂,通常为以甲醛作为原料的均聚缩醛、以及包含三聚甲醛作为主单体、1,3-二氧杂环戊环作为共聚单体成分的共聚缩醛,两者均可使用,从加工时的热稳定性的方面出发可以优选使用共聚缩醛。特别是作为共聚单体成分(例如1,3-二氧杂环戊环)来源的结构,更优选为0.01~4摩尔%的范围内。共聚单体成分来源的结构,更优选的下限量为0.05摩尔%、更优选为0.1摩尔%、进一步更优选为0.2摩尔%。另外,优选的上限量为3.5摩尔%、进一步优选为3.0摩尔%、进一步更优选为2.5摩尔%、最优选为2.3摩尔%。

[0332] 从挤出加工、成型加工时的热稳定性的方面出发,下限优选为上述的范围内,从机械强度的观点出发,上限优选为上述的范围内。

[0333] 作为聚合物,例如从与纤维素的亲和性的方面出发,特别优选具有亲水性基团(例如选自羟基、氨基和羧基中的1种以上)的聚合物。具有亲水性基团的聚合物的优选例为选自由酸改性聚烯烃系树脂、聚缩醛系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、聚苯醚系树脂以及丙烯酸系树脂组成的组中的1种以上。其中优选聚酰胺系树脂和马来酸化

聚丙烯。

[0334] 《第2成分》

[0335] 第2成分是有有机纤维和/或聚合物。在一个方式中,第2成分通过与第1成分混合而被分散在第1成分中,与不存在第2成分的情况相比,可提高树脂组合物的物性(在一个方式中,为选自拉伸伸长率、弯曲模量、热膨胀系数以及物性稳定性组成的组中的1者以上、优选这些物性的全部)。树脂组合物中,相对于树脂组合物整体100质量%的第2成分的量、或者相对于第1成分和第2成分的合计100质量%的第2成分的量分别优选为0.1质量%以上、或者0.5质量%以上、或者1质量%以上、或者3质量%以上,优选为30质量%以下、或者25质量%以下、或者20质量%以下、或者15质量%以下。第2成分的量在上述范围的情况下,从高拉伸伸长率、高弯曲模量、低热膨胀系数和/或良好的物性稳定性的方面出发是优选的。

[0336] 下面对有机纤维和聚合物各自的优选例进行说明。

[0337] 〈有机纤维〉

[0338] 有机纤维是由有机材料构成的纤维。有机纤维在一个方式中为聚合物纤维,在一个方式中为具有氢键形成性结构(例如OH结构和/或NH结构)的纤维,在一个方式中为选自天然纤维(例如纤维素纤维、纤维素纳米晶体、壳多糖纤维、壳聚糖纤维、羊毛等)以及合成纤维(例如芳纶纤维、尼龙纤维、腈纶纤维、聚酯纤维、维尼纶纤维、人造丝纤维、聚氨酯纤维等)组成的组中的1种以上。本公开中,纤维素纤维是指L/D为30以上的纤维素,纤维素纳米晶体是指平均纤维径为1000nm以下、并且L/D小于30的纤维素。具有氢键形成性结构的有机纤维具有容易由于氢键而实质上发生凝聚的倾向,根据本公开的方法,即使为这样的有机纤维,也可在第1成分中良好地微分散。

[0339] 树脂组合物中,相对于树脂组合物整体100质量%的有机纤维的量优选为0.1质量%以上、或者0.5质量%以上、或者1质量%以上、或者3质量%以上,优选为30质量%以下、或者25质量%以下、或者20质量%以下、或者15质量%以下。上述范围的有机纤维量从高拉伸伸长率、高弯曲模量、低热膨胀系数和/或良好的物性稳定性的方面出发是优选的。

[0340] [纤维素纤维]

[0341] 在一个方式中,有机纤维包含纤维素纤维或者是纤维素纤维。作为纤维素纤维的原料,可以举出天然纤维素纤维和再生纤维素纤维。作为天然纤维素纤维,可以使用由木材类(阔叶树或针叶树)得到的木材纸浆、由非木材类(竹、麻系纤维、甘蔗渣、槿麻、棉籽绒等)得到的非木材纸浆、以及它们的精制纸浆(精制棉籽绒等)等。作为非木材纸浆,可以使用包含棉籽绒纸浆的棉花来源纸浆、麻来源纸浆、甘蔗渣来源纸浆、槿麻来源纸浆、竹来源纸浆、稻草来源纸浆等。关于棉花来源纸浆、麻来源纸浆、甘蔗渣来源纸浆、槿麻来源纸浆、竹来源纸浆以及稻草来源纸浆,分别可以举出将由皮棉、棉籽绒、麻系的蕉麻(例如厄瓜多尔产或菲律宾产的蕉麻)、剑麻、甘蔗渣、槿麻、竹、稻草等原料经过基于蒸解处理的脱木质素等精制工序、漂白工序等而得到的精制纸浆作为原料的纤维素纤维。

[0342] 在一个方式中,纤维素纤维为纤维素纳米纤维。关于纤维素纳米纤维,例如可以将上述纸浆用100℃以上的热水等进行处理,将半纤维素部分水解使其脆化后,利用高压均质机、微射流均质机、球磨机、圆盘式粉碎机等粉碎法进行开纤而得到。

[0343] 关于纤维素纳米纤维的数均纤维径,在一个方式中为2~1000nm、优选为4nm以上、或者5nm以上、或者10nm以上、或者15nm以上、或者20nm以上、或者50nm以上、或者100nm以

上,优选为500nm以下、或者450nm以下、或者400nm以下、或者350nm以下、或者300nm以下、或者250nm以下、或者200nm以下。

[0344] 关于纤维素纳米纤维的数均纤维长度/数均纤维径比(L/D),在一个方式中可以为30以上、或者50以上、或者80以上、或者100以上,在一个方式中可以为5000以下、或者4000以下、或者3000以下。

[0345] 在一个方式中,本公开的纤维素纤维的数均纤维径(D)、数均纤维长度(L)以及L/D比是使用扫描型电子显微镜(SEM)按以下步骤测定的值。将纤维素纤维的水分散液用叔丁醇置换,稀释至0.001~0.1质量%,使用高剪切均化器(例如IKA制造,商品名“ULTRA-TURRAX T18”)在转速15,000rpm×3分钟的处理条件下进行分散,浇注在进行了钨蒸镀的硅基板上,进行风干后作为测定样品,利用高分辨率扫描电子显微镜(SEM)进行测量而求出。具体地说,在按照至少观测到100根纤维状物质的方式进行了倍率调整的观察视野中,对于随机选取的100根纤维状物质的长度(L)和纤维径(D)进行测量,计算出比(L/D)。对于纤维素纤维,计算出长度(L)的数均值、纤维径(D)的数均值、以及比(L/D)的数均值。

[0346] 需要说明的是,关于树脂组合物中以及成型体中的纤维素纤维的长度、纤维径以及L/D比,可以将聚合物成分溶解在能够溶解聚合物成分的有机或无机溶剂中,分离纤维素纤维,用上述溶剂充分清洗后,用叔丁醇置换,制备0.001~0.1质量%分散液,利用高剪切均化器(例如IKA制造,商品名“ULTRA-TURRAX T18”)进行再分散,使用再分散物利用上述方法进行测定。

[0347] 关于纤维素纤维的结晶度,从得到耐热性、机械强度以及尺寸稳定性优异的树脂组合物的方面出发,优选为55%以上、或者60%以上、或者70%以上、或者80%以上。结晶度处于该范围时,纤维素纤维本身的力学物性(耐热性、强度、尺寸稳定性)高,因此将纤维素纤维分散在聚合物中时,具有树脂组合物的耐热性、强度、尺寸稳定性高的倾向。结晶度高是优选的,但从生产上的方面出发,优选的上限为99%。

[0348] 关于此处所说的结晶度,在纤维素纤维为纤维素I型结晶(天然纤维素来源)的情况下,由通过广角X射线衍射对样品进行测定时的衍射图谱($2\theta/\text{deg.}$ 为10~30),根据Segal法,利用下式求出。

[0349] 结晶度(%) = $\frac{[\text{起因于 } 2\theta/\text{deg.} = 22.5 \text{ 的 } (200) \text{ 面的衍射强度}] - [\text{起因于 } 2\theta/\text{deg.} = 18 \text{ 的非晶态的衍射强度}]}{[\text{起因于 } 2\theta/\text{deg.} = 22.5 \text{ 的 } (200) \text{ 面的衍射强度}]} \times 100$

[0350] 另外,关于结晶度,在纤维素纤维为纤维素II型结晶(再生纤维素来源)的情况下,根据广角X射线衍射中归属于纤维素II型结晶的(110)面峰的 $2\theta = 12.6^\circ$ 处的绝对峰强度 h_0 和该面间隔处的自基线起的峰强度 h_1 ,利用下式求出。

[0351] 结晶度(%) = $h_1/h_0 \times 100$

[0352] 作为纤维素的晶型,已知有I型、II型、III型、IV型等,其中尤其是I型和II型是通用的,III型、IV型能够以实验室规模获得,但并未在工业规模上通用。作为本公开的纤维素纤维,结构上的可动性比较高,出于通过使该纤维素纤维分散在树脂中可得到线膨胀系数更低且拉伸、弯曲变形时的强度和伸长率更优异的树脂组合物的原因,优选含有纤维素I型结晶或纤维素II型结晶的纤维素纤维,更优选含有纤维素I型结晶且结晶度为55%以上的纤维素纤维。

[0353] 另外,纤维素纤维的聚合度优选为100以上、更优选为150以上、更优选为200以上、

更优选为300以上、更优选为400以上,优选为3500以下、更优选为3300以下、更优选为3200以下、更优选为3100以下、更优选为3000以下。

[0354] 从加工性和显现机械特性的方面出发,优选使纤维素纤维的聚合度为上述的范围内。从加工性的方面出发,优选聚合度不会过高,从显现机械特性的方面出发,优选其不会过低。

[0355] 纤维素纤维的聚合度是指根据“第十五次修改日本药典解说书(广川书店发行)”的确认试验(3)中记载的利用乙二胺铜溶液的比浓粘度法所测定的平均聚合度。

[0356] 在一个方式中,纤维素纤维的重均分子量(M_w)为100000以上、更优选为200000以上。重均分子量与数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)为6以下、优选为5.4以下。重均分子量越大,则意味着纤维素分子的末端基团的数目越少。另外,重均分子量与数均分子量之比(M_w/M_n)表示分子量分布的宽度,因此 M_w/M_n 越小则意味着纤维素分子的末端数目越少。由于纤维素分子的末端为热分解的起点,因此当不仅纤维素分子的重均分子量大、而且重均分子量大且同时分子量分布宽度狭窄的情况下,可得到特别是高耐热性的纤维素纤维、以及包含纤维素纤维和树脂的树脂组合物。关于纤维素纤维的重均分子量(M_w),从纤维素原料的获得容易性的方面出发,例如可以为600000以下、或者500000以下。关于重均分子量与数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n),从纤维素纤维的制造容易性的方面出发,例如可以为1.5以上、或者2以上。通过选择具有与目的相应的 M_w 的纤维素原料、对于纤维素原料以适度的范围适当地进行物理处理和/或化学处理等,可将 M_w 控制在上述范围。对于 M_w/M_n ,也可通过选择具有与目的相应的 M_w/M_n 的纤维素原料、对于纤维素原料以适度的范围适当地进行物理处理和/或化学处理等而控制在上述范围。在 M_w 的控制以及 M_w/M_n 的控制这两者中,作为上述物理处理,可例示出基于微射流均质机、球磨机、圆盘式粉碎机等干式粉碎或湿式粉碎、擂溃机、均相混合机、高压均质机、超声波装置等的施加冲击、剪断、剪切、摩擦等机械力的物理处理,作为上述化学处理,可例示出蒸解、漂白、酸处理、再生纤维素化等。

[0357] 此处所说的纤维素纤维的重均分子量和数均分子量是指将纤维素纤维溶解在添加有氯化锂的N,N-二甲基乙酰胺中,之后通过以N,N-二甲基乙酰胺作为溶剂的凝胶渗透色谱而求出的值。

[0358] 作为对纤维素纤维的聚合度(即平均聚合度)或分子量进行控制的方法,可以举出水解处理等。通过水解处理而进行纤维素内部的非晶态纤维素的解聚,平均聚合度减小。另外,同时,通过水解处理,除了上述非晶态纤维素以外,半纤维素、木质素等杂质也被除去,因此纤维质内部呈多孔质化。由此,在后述的混炼工序中等对纤维素施加机械剪切力的工序中,纤维素容易经受机械处理,纤维素容易微细化。

[0359] 纤维素纤维可以包含的碱可溶多糖类除了包括半纤维素以外,还包括 β -纤维素和 γ -纤维素。对于本领域技术人员来说,可以将碱可溶多糖类理解为对植物(例如木材)进行溶剂提取和氯处理而得到的全纤维素中的以碱可溶部的形式得到的成分(即从全纤维素中除去了 α -纤维素的成分)。碱可溶多糖类为包含羟基的多糖,其耐热性差,会招致受热时发生分解、热老化时引起黄变、成为纤维素纤维的强度降低的原因等不良状况,因此优选纤维素纤维中的碱可溶多糖类含量少。

[0360] 在一个方式中,从纤维素纤维得到良好的分散性的方面出发,相对于纤维素纤维100质量%,纤维素纤维中的碱可溶多糖类平均含量优选为20质量%以下、或者18质量%以

下、或者15质量%以下、或者12质量%以下、或者11质量%以下、或者8质量%以下。关于上述含量,从纤维素纤维的制造容易性的方面出发,可以为1质量%以上、或者2质量%以上、或者3质量%以上、或者6质量%以上。在一个方式中,纤维素原料中的碱可溶多糖类平均含量可以为13质量%以下、或者12质量%以下、或者11质量%以下、或者8质量%以下,最优选为0质量%,从纤维素原料的获得容易性的方面出发,例如可以为3质量%以上、或者6质量%以上。

[0361] 碱可溶多糖类平均含量可以通过非专利文献(木质科学实验手册、日本木材学会编、92~97页、2000年)中记载的方法来求出,通过从全纤维素含量(Wise法)减去 α 纤维素含量而求出。需要说明的是,该方法在本领域中被理解为半纤维素量的测定方法。对于1个样品进行3次碱可溶多糖类含量的计算,将所计算出的碱可溶多糖类含量的数平均作为碱可溶多糖类平均含量。

[0362] 在一个方式中,从避免纤维素纤维的耐热性降低以及与之相伴的变色的方面出发,相对于纤维素纤维100质量%,纤维素纤维中的酸不溶成分平均含量优选为10质量%以下、或者5质量%以下、或者3质量%以下。从纤维素纤维的制造容易性的方面出发,上述含量可以为0.1质量%以上、或者0.2质量%以上、或者0.3质量%以上。

[0363] 关于酸不溶成分平均含量,使用非专利文献(木质科学实验手册、日本木材学会编、92~97页、2000年)中记载的Klason法对酸不溶成分进行定量。需要说明的是,该方法在本领域中被理解为木质素量的测定方法。在硫酸溶液中对样品进行搅拌而使纤维素和半纤维素等溶解后,利用玻璃纤维滤纸过滤,所得到的残渣相当于酸不溶成分。由该酸不溶成分重量计算出酸不溶成分含量,并且将对于3个样品计算出的酸不溶成分含量的数平均作为酸不溶成分平均含量。

[0364] 纤维素纤维可以进行化学处理(例如氧化、或者使用修饰剂的化学修饰)。作为一例,可以使用Cellulose (1998) 5, 153-164中所示的通过利用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基将纤维素氧化后经过清洗、机械开纤而得到的微细化纤维素纤维。

[0365] [纤维素纤维的疏水化]

[0366] 纤维素纤维可以为利用疏水化剂进行了疏水化的纤维素纤维(本公开中也称为化学修饰纤维素纤维)。通过进行疏水化,纤维素纤维之间的氢键减弱,有助于微分散,并且作为纤维素纤维其耐热性提高,能够抑制与树脂的混炼所致的劣化,具有纤维素纤维不容易成为物性缺陷的起点的效果。作为疏水化剂(本公开中也称为修饰化剂),可以使用与纤维素的羟基发生反应的化合物,可以举出酯化剂、醚化剂以及甲硅烷基化剂。特别优选酯化剂。在优选的方式中,疏水化是使用酯化剂的酰基化。作为酯化剂,优选酰卤化物、酸酐以及羧酸乙烯酯。在特别优选的方式中,疏水化为乙酰化。这些酯化反应剂中,从反应效率的方面出发,特别优选为选自由乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯以及乙酸组成的组中的至少一种,尤其是乙酸酐和乙酸乙烯酯。

[0367] 在得到疏水化纤维素纳米纤维的情况下,作为将天然纤维素原料微细化而减小纤维径的方法,没有特别限制,优选使开纤的处理条件(赋予剪切场的方法、剪切场的大小等)更高效。特别是通过使包含非质子性溶剂的开纤用溶液含浸在纤维素纯度为85质量%以上的纤维素原料中,在短时间内发生纤维素的溶胀,仅通过施加轻微的搅拌和剪切能量即可使纤维素微细化。并且,通过在开纤后立即加入纤维素修饰化剂,能够得到疏水化纤维素纳

米纤维。从生成效率和精制效率(即疏水化纤维素纳米纤维的高纤维素纯度化)、以及树脂组合物的物理特性的方面出发,该方法是优选的。

[0368] 作为非质子性溶剂,例如可以举出烷基亚砷类、烷基酰胺类、吡咯烷酮类等,可以单独使用或者将两种以上组合使用。这些非质子性溶剂中,若使用DMSO(29.8)、DMF(26.6)、DMAc(27.8)、NMP(27.3)(括号内的数字为供体数)等、特别是若使用DMSO,则能够更有效地制造出热分解起始温度高的疏水化纤维素纳米纤维。其作用机理未必明确,据推测是由于纤维原料在非质子性溶剂中的均匀的微溶胀所引起的。

[0369] 纤维素纤维的疏水化度(修饰度)以羟基的平均取代度(每单位葡萄糖(其是纤维素的基本结构单元)中被取代的羟基的平均数,也被称为DS)的形式来表示。在一个方式中,化学修饰纤维素纤维的DS优选为0.01以上2.0以下。若DS为0.01以上,则能够得到包含热分解起始温度高的化学修饰纤维素纤维的树脂组合物。另一方面,若DS为2.0以下,则在化学修饰纤维素纤维中残留有未修饰的纤维素骨架,因此化学修饰纤维素纤维兼具源自纤维素纤维的高拉伸强度和尺寸稳定性和源自化学修饰的高热分解起始温度,能够得到包含该化学修饰纤维素纤维的树脂组合物。DS更优选为0.05以上、进一步优选为0.1以上、特别优选为0.2以上、最优选为0.3以上,更优选为1.8以下、进一步优选为1.5以下、特别优选为1.2以下、最优选为1.0以下。

[0370] 在疏水化纤维素纤维的反射型红外吸收光谱中,吸收带的峰位置根据疏水化修饰基团的种类而变化。根据峰位置的变化可以确定该峰基于何种吸收带,可以进行修饰基团的鉴定。另外,可以根据源自修饰基团的峰与源自纤维素骨架的峰的峰强度比计算出修饰化率。

[0371] 修饰基团为酰基的情况下,酰基取代度(DS)可以由酯化纤维素纤维的反射型红外吸收光谱而计算出。基于酰基的C=O的吸收带的峰出现在 1730cm^{-1} ,基于纤维素骨架链的C-O的吸收带的峰出现在 1030cm^{-1} 。关于酯化纤维素的DS,可以制作由酯化纤维素的固体NMR测定得到的DS与修饰化率(IR指数1030)的相关图,使用由相关图计算出的校正曲线来求出该DS。上述修饰化率由基于酰基的C=O的吸收带的峰强度相对于纤维素骨架链C-O的吸收带的峰强度的比例来定义。

[0372] 取代度 $DS = 4.13 \times \text{IR指数}(1030)$

[0373] 需要说明的是,在难以利用上述反射型红外吸收光谱进行适当的测定的情况下,可以使用固体NMR,根据归属于来自修饰基团的一个碳原子的信号的面积强度(Inf)相对于出现在50ppm至110ppm的范围的归属于来自纤维素的吡喃糖环的碳C1-C6的信号的综合面积强度(Inp),由下式求出。

[0374] $DS = (\text{Inf}) \times 6 / (\text{Inp})$

[0375] 例如,在修饰基团为乙酰基的情况下,使用归属于 $-\text{CH}_3$ 的23ppm的信号即可。

[0376] [纤维素纳米晶体]

[0377] 纤维素纳米晶体可以是以纸浆等作为原料,将该原料剪裁后,在盐酸、硫酸等酸中将纤维素的非晶部分溶解后所残留的结晶质的纤维素。纤维素纳米晶体的长度/径比例(L/D比)在一个方式中小于30。纤维素纳米晶体的平均径在一个方式中为1000nm以下,优选为500nm以下、或者200nm以下,优选为10nm以上、或者20nm以上、或者30nm以上。上述L/D比和平均径是利用与纤维素纤维的平均纤维径相同的方法测定出的值。

[0378] 纤维素纳米晶体的L/D在一个方式中小于30,优选为25以下、或者20以下、或者15以下、或者10以下、或者5以下。下限没有特别限定,大于1即可。纤维素纳米晶体能够提高树脂组合物的拉伸伸长率。在一个方式中,纤维素晶须除了其尺寸以外,可以具有与纤维素纤维的上述特性同样的特性(未改性或改性的方式等)。

[0379] [壳多糖纤维、壳聚糖纤维]

[0380] 壳多糖纤维可以是以甲壳类等的甲壳作为原料并通过将该原料进行分离、精制而得到的乙酰葡萄糖胺的聚合物作为主成分、即以壳多糖作为主成分的纤维。壳聚糖纤维是对壳多糖纤维进行脱乙酰化而得到的纤维,可以是以葡萄糖胺的聚合物、即壳聚糖作为主成分的纤维。壳多糖纤维和壳聚糖纤维的平均径在一个方式中分别为2~1000nm、优选为500nm以下、或者200nm以下,优选为10nm以上、或者20nm以上、或者30nm以上。

[0381] 壳多糖纤维和壳聚糖纤维的L/D在一个方式中分别为30以上、优选为50以上、或者100以上,在一个方式中可以为100000以下、或者50000以下、或者10000以下、或者5000以下。

[0382] [芳纶纤维]

[0383] 芳纶纤维是以芳香族聚酰胺作为主成分的合成纤维,根据芳香族的结构大致分为对位芳纶纤维和间位芳纶纤维。芳纶纤维的平均径在一个方式中为2~1000nm、优选为500nm以下、或者200nm以下,优选为10nm以上、或者20nm以上、或者30nm以上。

[0384] 芳纶纤维的L/D在一个方式中为30以上、优选为50以上、或者100以上、在一个方式中可以为100000以下、或者50000以下、或者10000以下、或者5000以下。

[0385] 纤维素纤维以外的有机纤维的纤维长度、纤维径和L/D利用与纤维素纤维相同的方法进行测定。

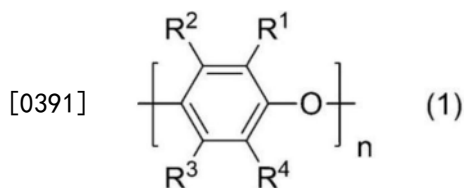
[0386] <聚合物>

[0387] 第2成分在一个方式中包含聚合物。在一个方式中,关于第1成分中的聚合物和第2成分中的聚合物,构成它们的至少一种聚合物的分子结构和/或分子量互不相同。关于作为第2成分的聚合物,例如包含选自聚烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、聚缩醛系树脂、聚苯硫醚系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚偏二氯乙烯系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚氯乙烯系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚甲基丙烯酸甲酯系树脂、聚氨酯系树脂、氟类树脂、聚丙烯腈系树脂、聚丁烯系树脂、聚酰亚胺系树脂、聚芳酯系树脂、纤维素系树脂、聚苯醚系树脂、弹性体以及它们的改性物(例如马来酸酐等的改性物)组成的组中的1种以上,或者可以为选自它们组成的组中的1种以上。

[0388] [聚苯醚]

[0389] 聚苯醚具有下述通式(1)所表示的结构。

[0390] [化1]



[0392] (式(1)中,R¹、R²、R³和R⁴各自独立地为选自由氢原子、卤原子、碳原子数1~7的烷基、苯基、卤代烷基、氨基烷基、烃氧基或者至少2个碳原子将卤原子和氧原子隔开的卤代烃

氧基组成的组中的1价基团,n为20以上的整数。)

[0393] 从树脂组合物的弯曲特性等方面出发,使用聚苯醚作为第2成分是有利的。

[0394] 上述式(1)中,作为 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所表示的卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子等,优选氯原子和溴原子。

[0395] 上述式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所表示的“烷基”表示碳原子数优选为1~6、更优选为1~3的直链状或支链状的烷基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基等。优选甲基和乙基,更优选甲基。

[0396] 上述式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所表示的烷基在可取代的位置可以被1个或2个以上的取代基所取代。作为这样的取代基,可以举出卤原子(例如氟原子、氯原子、溴原子)、碳原子数1~6的烷基(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基)、芳基(例如苯基、萘基)、烯基(例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基)、炔基(例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基)、芳烷基(例如苄基、苯乙基)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基)等。

[0397] 上述式(1)中的n可以为20以上、或者100以上、或者200以上,可以为2000以下、或者1000以下、或者400以下。

[0398] 作为聚苯醚没有特别限定,可以使用公知的物质。例如可以举出聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-甲基-6-乙基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-甲基-6-苯基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二氯-1,4-亚苯基醚)等,进而还可使用2,6-二甲基苯酚与其他酚类(例如2,3,6-三甲基苯酚或2-甲基-6-丁基苯酚)等的聚苯醚共聚物。上述之中,优选为聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、2,6-二甲基苯酚与2,3,6-三甲基苯酚的共聚物,更优选为聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。

[0399] 这些聚苯醚可以单独使用,也可以将2种以上合用。

[0400] 关于聚苯醚的特性粘度 $[\eta]$,从得到高刚性的树脂组合物的方面出发,优选为0.1dl/g以上、或者0.2dl/g以上、或者0.3dl/g以上,从对树脂组合物赋予良好的流动性的方面出发,优选为1.0dl/g以下、或者0.7dl/g以下、或者0.6dl/g以下、或者0.5dl/g以下。上述特性粘度是在25℃的氯仿中测定的值。

[0401] 在一个方式中,聚苯醚的至少一部分可以被酸改性。酸改性可以通过使改性剂(例如 α , β -不饱和羧酸及其衍生物等)与聚苯醚反应而实现。

[0402] 作为 α , β -不饱和羧酸,可例示出(甲基)丙烯酸、巴豆酸、异巴豆酸、呋喃酸、戊烯酸、乙烯基乙酸、当归酸等一元酸、马来酸、氯代马来酸、富马酸、四氢邻苯二甲酸、衣康酸、柠康酸、桥顺-双环[2,2,1]庚-5-烯-2,3-二羧酸(纳迪克酸)等二元酸、柠檬酸、乌头酸等三元酸等。

[0403] 作为 α , β -不饱和羧酸的衍生物,可例示出上述的 α , β -不饱和羧酸的酰卤化物、酰胺、酰亚胺、酸酐、酯等。例如可例示出马来酰氯、丙烯酰胺、马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、马来酸酐、衣康酸酐、戊烯二酸酐、柠康酸酐、纳迪克酸酐、阿康酸酐、(甲基)丙烯酸甲酯、马来酸单甲酯、马来酸二甲酯、衣康酸二乙酯、柠康酸二丁酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、马来酸二缩水甘油酯等。其中,作为优选的改性剂的示例,可以举出马来酸、柠檬酸、衣康酸、衣康酸酐、马来酸酐,进一步优选为柠檬酸、马来酸酐。

[0404] 关于聚苯醚的酸改性度,从使第2成分良好地微分散的方面出发,优选为0.01%以

上、或者0.1%以上、或者0.2%以上、或者0.25%以上,从良好地得到因聚苯醚的使用所带来的优点的方面出发,优选为10%以下、或者5%以下、或者2%以下、或者1%以下、或者0.7%以下、或者0.6%以下。本公开的聚苯醚可以为酸改性度不同的2种以上的聚合物的混合物。这种情况下,树脂组合物中的聚苯醚整体的酸改性度优选为上述范围。上述酸改性度是根据红外分光测定计算出的加成率。酸性官能团来自马来酸酐的情况下,使用聚苯醚与马来酸酐的混合物,对于来自马来酸的 1790cm^{-1} 的峰,在预先制作校正曲线后,根据马来酸酐改性聚苯醚的 1790cm^{-1} 的峰强度计算出加成率。

[0405] 作为聚苯醚的酸改性方法,可例示出使改性剂与流动状态(例如通过熔融或者在溶剂中的分散或溶解)的聚苯醚反应的方法;在改性剂的共存下在聚苯醚的玻璃化转变点以下的温度使改性剂与粉体状的聚苯醚反应的方法;等等。作为使改性剂与流动状态的聚苯醚反应的方法的示例,可例示出利用辊磨机、班伯里混炼机、挤出机等将聚苯醚和改性剂在 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 下熔融混炼5秒 $\sim$ 30分钟的方法;将聚苯醚溶解在有机溶剂(例如甲苯、二甲苯、十氢化萘、四氢化萘等)中,之后添加改性剂进行加热的方法。另外,作为使改性剂与粉体状的聚苯醚发生反应的方法的示例,可以举出向可高速搅拌的搅拌装置中投入规定量的聚苯醚和改性剂,通过进行高速搅拌的其剪切放热和/或来自夹套的传热,将内容物温度在 $160^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的状态维持至少30秒以上的方法等。

[0406] 反应可以在自由基引发剂的存在下进行。作为自由基引发剂,可以举出有机过氧化物(过氧化苯甲酰、二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、氢过氧化枯烯、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧化)己炔-3等)、偶氮化合物(偶氮二异丁基腈、偶氮异丁酸二甲酯等)。自由基引发剂的用量相对于聚苯醚100质量份例如可以为0.01质量份 $\sim$ 10质量份。

[0407] 在一个方式中,聚苯醚可以为具有酸性官能团的聚苯醚与不具有酸性官能团的聚苯醚的混合物。关于具有酸性官能团的聚苯醚与不具有酸性官能团的聚苯醚的混合比例,将两者的合计作为100质量%时,从良好地得到由具有酸性官能团的聚苯醚所带来的优点的方面出发,优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步更优选为30质量%以上、最优选为40质量%以上。上限没有特别限定,实质上全部的聚苯醚可以为具有酸性官能团的聚苯醚,但从熔融时的流动性不会产生问题的方面出发,优选为80质量%以下。

[0408] 作为第2成分的聚合物,在一个方式中弹性体。本公开中,弹性体是在室温(23°C)为弹性体的物质(具体地说为天然或合成的聚合物物质)。从提高树脂组合物的韧性以及伸长率(特别是低温环境下的伸长率)的方面出发,弹性体是有利的。

[0409] 作为弹性体的具体例,可以举出天然橡胶、共轭二烯化合物聚合物、芳香族化合物-共轭二烯共聚物、芳香族化合物-共轭二烯共聚物的氢化物、聚烯烃、聚酯系弹性体、聚氨酯系弹性体、聚酰胺系弹性体、具有核壳结构的弹性体等。这些之中,从后述的酸性官能团的改性反应的容易性的方面出发,优选芳香族化合物-共轭二烯共聚物及其氢化物、聚烯烃以及具有核壳结构的弹性体。作为上述芳香族化合物-共轭二烯共聚物及其氢化物,更优选芳香族化合物-共轭二烯嵌段共聚物及其氢化物,作为上述聚烯烃,更优选乙烯与 α -烯烃的共聚物。

[0410] 在一个方式中,弹性体为选自自由乙烯- α 烯烃共聚物、芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的嵌段共聚物、以及芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的嵌段共聚物的氢

化物组成的组中的1种以上。

[0411] 本公开中,芳香族化合物-共轭二烯嵌段共聚物是由以芳香族乙烯基化合物为主体的聚合物嵌段(A)和以共轭二烯化合物为主体的聚合物嵌段(B)构成的嵌段共聚物。从表现出冲击强度的方面出发,优选各嵌段的键合形式为AB型、ABA型、ABAB型中的任一者的嵌段共聚物,更优选ABA型或ABAB型。

[0412] 另外,嵌段共聚物中的芳香族乙烯基化合物单元与共轭二烯化合物单元的质量比优选为10/90~70/30。更优选为15/85~55/45、最优选为20/80~45/55。进而,它们也可以为将2种以上的芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的质量比不同的共聚物共混而成的物质。作为芳香族乙烯基化合物的具体例,可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等,使用选自它们中的1种以上的化合物,其中特别优选苯乙烯。

[0413] 作为共轭二烯化合物的具体例,可以举出丁二烯、异戊二烯、间戊二烯、1,3-戊二烯等,使用选自它们中的1种以上的化合物,其中优选丁二烯、异戊二烯以及它们的组合,特别优选丁二烯。使用丁二烯作为嵌段共聚物的共轭二烯化合物的情况下,作为聚丁二烯嵌段部分的微结构,从抑制软链段的结晶化的方面出发,1,2-乙烯基含量、或者1,2-乙烯基含量与3,4-乙烯基含量的总量以摩尔基准计优选为5~80%、进一步优选为10~50%、最优选为15~40%。

[0414] 芳香族化合物-共轭二烯嵌段共聚物是由以芳香族乙烯基化合物为主体的聚合物嵌段和以共轭二烯化合物为主体的聚合物嵌段构成的嵌段共聚物,是指实质上未实施氢化处理的嵌段共聚物。芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的嵌段共聚物的氢化物是指通过对于上述芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的嵌段共聚物进行氢化处理而将以二烯类化合物为主体的聚合物嵌段的脂肪族双键控制在大于0%~100%的范围的物质。从抑制加工时的热劣化的方面出发,该嵌段共聚物的氢化物的氢化率优选为50%以上、更优选为80%以上、最优选为98%以上,从低温韧性的方面出发优选为50%以下、更优选为20%以下、最优选为0%(即芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的嵌段共聚物)。

[0415] 另外,作为芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的嵌段共聚物及其氢化物各自的分子量,从兼顾冲击强度和流动性的方面出发,数均分子量(Mn)优选为10,000~500,000、最优选为40,000~250,000。本公开中,除非另有说明,数均分子量是指利用凝胶渗透色谱装置并将氯仿作为溶剂在40℃的测定温度下以聚苯乙烯标样进行换算而测定出的值。

[0416] 这些芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物的嵌段共聚物也可以将2种以上的键合形式不同的物质、分子量不同的物质、芳香族乙烯基化合物种类不同的物质、共轭二烯化合物种类不同的物质、1,2-乙烯基含量或者1,2-乙烯基含量与3,4-乙烯基含量的总量不同的物质、芳香族乙烯基化合物成分含量不同的物质、氢化率不同的物质等进行混合来使用。氢化率不同的物质的混合物中,该混合物的优选氢化率如上所述。

[0417] 另外,作为聚烯烃,从表现出耐冲击性的方面出发,可以优选使用乙烯- α -烯烃共聚物。作为能够与乙烯单元共聚的单体,可以举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯或1-二十碳烯、异丁烯等脂肪族取代乙烯基单体、以及苯乙烯、取代苯乙烯等芳香族系乙烯基单体、乙酸乙烯酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟基乙酯等

酯系乙烯基单体、丙烯酰胺、烯丙基胺、乙烯基-对氨基苯、丙烯腈等含氮乙烯基单体、丁二烯、环戊二烯、1,4-己二烯、异戊二烯等二烯等。

[0418] 优选为乙烯与1种以上的碳原子数3~20的 α -烯烃的共聚物,进一步优选乙烯与1种以上的碳原子数3~16的 α -烯烃的共聚物,最优选乙烯与1种以上的碳原子数3~12的 α -烯烃的共聚物。另外,作为乙烯- α -烯烃共聚物的分子量,从表现出耐冲击性的方面出发,利用凝胶渗透色谱测定装置并将1,2,4-三氯苯作为溶剂在140℃下以聚苯乙烯标样测定的数均分子量(Mn)优选为10,000以上、更优选为10,000~100,000、进一步优选为20,000~60,000。另外,从兼顾流动性和耐冲击性的方面出发,分子量分布(重均分子量/数均分子量:Mw/Mn)优选为3以下、进一步更优选为1.8~2.7。

[0419] 另外,从加工时的处理性的方面出发,相对于乙烯- α -烯烃共聚物总量,乙烯- α -烯烃共聚物的乙烯单元的优选含量为30~95质量%。

[0420] 这些优选的乙烯- α -烯烃共聚物例如可通过日本特公平4-12283号公报、日本特开昭60-35006号公报、日本特开昭60-35007号公报、日本特开昭60-35008号公报、日本特开平5-155930号公报、日本特开平3-163088号公报、美国专利第5272236号说明书等中记载的制造方法来制造。

[0421] 本公开中,作为具有核壳结构的弹性体,可以举出具有颗粒状橡胶的核以及在该核的外部形成的作为玻璃质的接枝层的壳的核-壳型的弹性体。关于作为核的橡胶成分,可以优选使用丁二烯系橡胶、丙烯酸系橡胶、硅酮·丙烯酸复合系橡胶等。另外,

[0422] 作为壳,优选为苯乙烯树脂、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯酸类树脂等玻璃状高分子。例如,在第1成分包含聚酰胺的情况下,从与聚酰胺的相容性的方面出发,可以优选使用具有核壳结构且该核壳结构具有丁二烯橡胶的核以及丙烯酸系树脂的壳的弹性体。

[0423] 在一个方式中,弹性体的至少一部分具有酸性官能团。本公开中,弹性体具有酸性官能团是指在弹性体的分子骨架中通过化学键合而加成有酸性官能团。另外,本公开中,酸性官能团是指能够与碱性官能团等发生反应的官能团,作为具体例,可以举出羟基、羧基、羧酸酯基、磺基、酸酐基等。

[0424] 从与具有酸性官能团的第2聚合物或者具有酸性官能团的聚苯醚的相容性的方面出发,弹性体中的酸性官能团的加成型以弹性体100质量%基准计优选为0.01质量%以上、更优选为0.1质量%以上、进一步优选为0.2质量%以上,优选为5质量%以下、更优选为3质量%以下、进一步优选为2质量%以下。需要说明的是,酸性官能团的数目为如下得到的值:利用红外吸收光谱测定装置对于预先混合有酸性物质的校正曲线用样品进行测定,以使用酸的特性吸收带制作的校正曲线为基础,对该试样进行测定,由此得到的值为该酸性官能团的数目。

[0425] 作为具有酸性官能团的弹性体,可以举出具有核壳结构且该核壳结构具有使用丙烯酸等作为共聚成分而形成的层作为壳的弹性体;作为在过氧化物的存在下或非存在下在包含丙烯酸等作为单体的乙烯- α -烯烃共聚物、聚烯烃、芳香族化合物-共轭二烯共聚物或者芳香族化合物-共轭二烯共聚物氢化物上接枝 α,β -不饱和二羧酸或其衍生物而成的改性物的弹性体等。

[0426] 在优选的方式中,弹性体为经酸酐改性的弹性体。

[0427] 这些之中,更优选在过氧化物的存在下或非存在下在聚烯烃、芳香族化合物-共轭

二烯共聚物或者芳香族化合物-共轭二烯共聚物氢化物上接枝 α,β -不饱和二羧酸或其衍生物而成的改性物,其中特别优选在过氧化物的存在下或非存在下在乙烯- α -烯烃的共聚物或者芳香族化合物-共轭二烯嵌段共聚物氢化物上接枝 α,β -不饱和二羧酸及其衍生物而成的改性物。

[0428] 作为 α,β -不饱和二羧酸及其衍生物的具体例,可以举出马来酸、富马酸、马来酸酐以及富马酸酐,这些之中,特别优选马来酸酐。

[0429] 在一个方式中,弹性体可以为具有酸性官能团的弹性体与不具有酸性官能团的弹性体的混合物。关于具有酸性官能团的弹性体与不具有酸性官能团的弹性体的混合比例,从良好地维持树脂组合物的高韧性和物性稳定性的方面出发,设两者的合计为100质量%时,具有酸性官能团的弹性体优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步更优选为30质量%以上、最优选为40质量%以上。上限没有特别限定,实质上全部的弹性体可以为具有酸性官能团的弹性体,但从流动性不会产生问题的方面出发,优选为80质量%以下。

[0430] 第2成分包含聚合物或为聚合物的情况下,该聚合物在树脂组合物中可以形成颗粒状的分散相(分散颗粒)。这种情况下,分散粒径以数均粒径计优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $2\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。下限没有特别限定,例如为 $0.01\mu\text{m}$ 。从高韧性和物性稳定性的方面出发,优选为上述的范围内。

[0431] 在树脂组合物中,相对于树脂组合物整体100质量%,作为第2成分的聚合物的量优选为0.1质量%以上、或者0.5质量%以上、或者1质量%以上、或者3质量%以上,优选为30质量%以下、或者25质量%以下、或者20质量%以下、或者15质量%以下。该聚合物的量为上述范围的情况下,从高拉伸伸长率、高弯曲模量、低热膨胀系数和/或良好的物性稳定性的方面出发是优选的。

[0432] 《追加成分》

[0433] 方式A~C的树脂组合物中,为了提高其性能,可以根据需要进一步包含追加成分。作为追加成分,可以举出:分散剂;有机纤维以外的填料成分;增容剂;增塑剂;淀粉类、藻酸等多糖类;明胶、动物胶、酪蛋白等天然蛋白质;沸石、陶瓷、滑石、氧化硅、金属氧化物、金属粉末等无机化合物;着色剂;香料;颜料;流动调整剂;流平剂;导电剂;抗氧化剂;抗静电剂;紫外线吸收剂;紫外线分散剂;除臭剂等。任选的追加成分在树脂组合物中的含有比例可在无损于本发明所期望的效果的范围内适宜地选择,例如可以为0.01~50质量%、或者0.1~30质量%。

[0434] 作为分散剂,优选可与第2成分发生反应或相互作用的化合物。例如,第2成分具有氢键形成性结构(例如羟基等)的情况下,作为分散剂,优选可与该氢键形成性结构发生反应或形成氢键的化合物。分散剂的优选例为选自由纤维素衍生物、聚环氧烷、酰胺和胺组成的组中的1种以上。其中,在第2成分包含纤维素的情况下,由于纤维素衍生物为纤维素系物质,因此与该纤维素的亲和性高,另一方面,由于其也是热塑性树脂,因此纤维素在树脂组合物中的分散稳定性提高效果高,是优选的。作为分散剂,优选沸点高于水的分散剂。需要说明的是,高于水的沸点是指高于水的蒸气压曲线中的各压力下的沸点(例如,1气压下为 100°C)的沸点。

[0435] 树脂组合物中,从第2成分良好地分散、以及在第2成分包含有机纤维的情况下纤维彼此形成网络的方面出发,相对于第2成分100质量份,分散剂的量优选为1质量份以上、

或者5质量份以上、或者10质量份以上、或者20质量份以上,从降低树脂组合物的性能偏差的方面出发,优选为500质量份以下、或者300质量份以下、或者200质量份以下。

[0436] 《树脂组合物的特性》

[0437] 由方式A~C的方法得到的树脂组合物可以具有下述特性。

[0438] <树脂组合物中的有机纤维的平均纤维径和L/D>

[0439] 在一个方式中,树脂组合物中的有机纤维的平均纤维径可以为1000nm以下、或者500nm以下、或者450nm以下、或者400nm以下、或者350nm以下、或者300nm以下、或者250nm以下、或者200nm以下、或者150nm以下、或者100nm以下,可以为2nm以上、或者4nm以上、或者5nm以上、或者10nm以上、或者15nm以上、或者20nm以上、或者30nm以上、或者40nm以上、或者50nm以上、或者100nm以上。

[0440] 关于树脂组合物中的有机纤维的平均纤维长度/平均纤维径比(L/D),在一个方式中可以为30以上、或者50以上、或者80以上、或者100以上,在一个方式中可以为5000以下、或者4000以下、或者3000以下。

[0441] <触变指数>

[0442] 在由方式A~C的方法得到的树脂组合物中,第2成分可以均匀分散。树脂组合物的触变指数是第2成分的分散均匀性的指标,若分散均匀性高则触变指数增大。在第2成分包含有机纤维、特别是包含纤维素纤维的情况下,该现象可能显著。关于树脂组合物的触变指数,从第2成分的分散均匀性良好的方面出发优选为2以上、或者3以上、或者4以上,从树脂组合物的制造容易性的方面出发优选为10以下、或者9以下、或者8以下。需要说明的是,关于上述触变指数,使用动态粘弹性测定装置,在树脂组合物中包含的热塑性树脂的熔点(热塑性树脂为两种以上的情况下,为最高温侧的熔点)+25℃的温度下求出剪切速度1秒⁻¹时的粘度相对于剪切速度10秒⁻¹时的粘度之比,将所得到的值作为该触变指数。

[0443] <拉伸伸长率>

[0444] 在一个方式中,依据ISO527-1测定的树脂组合物的拉伸伸长率可以为2%以上、或者3%以上、或者5%以上,从树脂组合物的制造容易性的方面出发,可以为500%以下、或者300%以下、或者100%以下。

[0445] <弯曲模量>

[0446] 在一个方式中,依据ISO178测定的树脂组合物的弯曲模量可以为1GPa以上、或者2GPa以上、或者3GPa以上,从树脂组合物的制造容易性的方面出发,可以为20GPa以下、或者15GPa以下、或者10GPa以下。

[0447] <拉伸强度>

[0448] 在一个方式中,依据ISO527-1测定的树脂组合物的拉伸强度可以为10MPa以上、或者20MPa以上、或者50MPa以上,从树脂组合物的制造容易性的方面出发,可以为300MPa以下、或者250MPa以下、或者150MPa以下。

[0449] <线热膨胀系数>

[0450] 在一个方式中,依据ISO11359-2通过热机械分析法(TMA)测定的树脂组合物的线热膨胀系数在20℃~100℃的温度范围可以为140ppm/K以下、或者100ppm/K以下、或者70ppm/K以下、或者60ppm/K以下、或者50ppm/K以下、或者45ppm/K以下、或者40ppm/K以下、或者35ppm/K以下,从树脂组合物的制造容易性的方面出发,可以为5ppm/K以上、或者

10ppm/K以上。

[0451] 《树脂组合物的用途》

[0452] 方式A~C的树脂组合物作为钢板、纤维增强塑料(例如碳纤维增强塑料、玻璃纤维增强塑料等)、包含无机填料的树脂复合物等的替代品是有用的。作为树脂组合物的优选用途,可例示出产业用机械部件、一般机械部件、汽车·铁路·车辆·船舶·航空航天关联部件、电子·电气部件、建筑·土木材料、生活用品、运动·休闲用品、风力发电用壳体部件、容器·包装部件等。

[0453] 实施例

[0454] 以下举出实施例进一步说明本发明的例示方式,但本发明并不限定于以下的实施例。

[0455] (1) 实施例A(本公开的方式A的实施例)

[0456] 《评价方法》

[0457] <料筒内壁与螺杆的间隙>

[0458] 通过使用游标卡尺直接测定而求出。具体地说,在被混合物的流路中,测定最宽的流路部位的料筒内壁与螺杆的间隙。在密封处测定该密封外缘与料筒内壁的间隙,在捏合盘和螺纹处测定它们的短轴方向外缘与料筒内壁的间隙。

[0459] <混合物和树脂组合物的拉伸伸长率和弯曲模量>

[0460] 使用注射成型机,在依据JIS K6920-2的条件下,由所得到的混合物或树脂组合物成型出依据ISO294-3的多用途试验片。对于多用途试验片,依据ISO527测定拉伸断裂伸长率,并且依据ISO178测定弯曲模量。需要说明的是,由于聚酰胺树脂会因吸湿而发生变化,因此在成型后立即保存在铝防湿袋中,抑制吸湿。

[0461] <树脂组合物的却贝冲击强度>

[0462] 使用与上述同样地制作的多用途试验片,利用ISO179-1所述的方法测定却贝冲击强度。

[0463] <所使用的有机纤维以及树脂组合物中的有机纤维的平均纤维长度、平均纤维径和L/D>

[0464] 将湿饼用叔丁醇稀释至0.01质量%,使用高剪切均化器(IKA制造,商品名“ULTRA-TURRAX T18”)在转速25,000rpm×5分钟的处理条件下进行分散,浇注在云母上,进行风干后利用高分辨率扫描型显微镜进行测定。按照至少观测到100根有机纤维的方式调整倍率来进行测定,求出随机选取的100根有机纤维的长度(L)、长径(D)以及它们的比,计算出100根有机纤维的算术平均。

[0465] 需要说明的是,对于树脂组合物中的有机纤维,在聚合物为聚酰胺的情况下将树脂成分溶解在六氟异丙醇中,在聚合物为聚丙烯的情况下将树脂成分溶解在二甲苯中,分离出有机纤维,利用上述溶剂充分清洗后,用叔丁醇置换,使用所得到的湿饼。

[0466] <所使用的有机纤维干燥体的平均粒径>

[0467] 使用Hosokawa Micron株式会社制造的粉末测试仪、型号:PT-X测定d50粒径。

[0468] <纤维素纤维和壳聚糖纤维的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)和Mw/Mn比>

[0469] [多孔质片材的制作]

[0470] 首先,将湿饼添加在叔丁醇中,进而用混合器等分散处理至凝聚物消失的状

态为止。对于有机纤维固体成分重量0.5g,进行调整以使浓度达到0.5质量%。将所得到的叔丁醇分散液100g在滤纸上过滤,在150℃使其干燥后,剥离滤纸,得到片材。将该片材的每10g/m²的片材基重的透气阻力度为100sec/100ml以下的片材作为多孔质片材,将其用作测定样品。

[0471] 对于在23℃、50%RH的环境下静置了1天的样品的基重W(g/m²)进行测定后,使用王研式透气阻力试验机(旭精工株式会社制造,型号EG01)测定透气阻力度R(sec/100ml)。此时按照下式计算出每10g/m²基重的值。

[0472] 每10g/m²基重的透气阻力度(sec/100ml) = $R/W \times 10$

[0473] [测定]

[0474] 称量0.88g多孔质片材,用剪刀剪碎成小片后轻轻地搅拌,之后加入纯水20mL,放置1天。接着通过离心分离而分离出水 and 固体成分。接着加入丙酮20mL,轻轻地搅拌后放置1天。接着通过离心分离而分离出丙酮和固体成分。接着加入N,N-二甲基乙酰胺20mL,轻轻地搅拌后放置1天。再次通过离心分离而分离出N,N-二甲基乙酰胺和固体成分后,加入N,N-二甲基乙酰胺20mL,轻轻地搅拌后放置1天。通过离心分离而分离出N,N-二甲基乙酰胺和固体成分,在固体成分中加入按照氯化锂为8质量%的方式进行了溶液制备的N,N-二甲基乙酰胺溶液19.2g,用搅拌器搅拌,目视确认溶解。将溶解了有机纤维的溶液用0.45μm过滤器进行过滤,将滤液用作凝胶渗透色谱用的试样。所使用的装置和测定条件如下所述。

[0475] 装置:东曹公司HLC-8120

[0476] 柱:TSKgel SuperAWM-H(6.0mmI.D.×15cm)×2根

[0477] 检测器:RI检测器

[0478] 洗脱液:N,N-二甲基乙酰胺(氯化锂0.2%)

[0479] 流速:0.6mL/分钟

[0480] 校正曲线:普鲁兰多糖换算

[0481] <纤维素纤维的结晶度>

[0482] 对多孔质片材进行X射线衍射测定,由下式计算出结晶度。

[0483] 结晶度(%) = $[I_{(200)} - I_{(\text{amorphous})}] / I_{(200)} \times 100$

[0484] $I_{(200)}$:纤维素I型结晶基于200面($2\theta=22.5^\circ$)的衍射峰强度

[0485] $I_{(\text{amorphous})}$:纤维素I型结晶基于非晶质的晕峰强度,其是比200面的衍射角度低4.5°的角度侧($2\theta=18.0^\circ$)的峰强度

[0486] (X射线衍射测定条件)

[0487] 装置:MiniFlex(株式会社Rigaku制)

[0488] 操作轴: $2\theta/\theta$

[0489] 射线源:CuKα

[0490] 测定方法:连续式

[0491] 电压:40kV

[0492] 电流:15mA

[0493] 开始角度: $2\theta=5^\circ$

[0494] 终止角度: $2\theta=30^\circ$

[0495] 采样宽:0.020°

- [0496] 扫描速度:2.0°/分钟
- [0497] 样品:在试样支架上粘贴多孔质片材
- [0498] <纤维素纤维的碱可溶多糖类平均含量>
- [0499] 对于碱可溶多糖类含量,利用非专利文献(木质科学实验手册、日本木材学会编、92~97页、2000年)中记载关于纤维素的的方法,通过从全纤维素含量(Wise法)中减去 α 纤维素含量而求出。对于1个样品计算3次碱可溶多糖类含量,将计算出的碱可溶多糖类含量的数平均作为纤维素的碱可溶多糖类平均含量。
- [0500] <纤维素纤维的取代度(DS)>
- [0501] 利用傅利叶变换红外分光光度计(JASCO公司制造FT/IR-6200)测定多孔质片材的5个位置的基于ATR-IR法的红外分光光谱。红外分光光谱测定在下述条件下进行。
- [0502] 积分次数:64次、
- [0503] 波数分辨率: 4cm^{-1} 、
- [0504] 测定波数范围: $4000\sim 600\text{cm}^{-1}$ 、
- [0505] ATR结晶:金刚石、
- [0506] 入射角度: 45°
- [0507] 由所得到的IR光谱按照下式(1)计算出IR指数。
- [0508] $\text{IR指数} = \text{H1730}/\text{H1030} \cdots (1)$
- [0509] 式中,H1730和H1030为 1730cm^{-1} 、 1030cm^{-1} (纤维素骨架链C-O伸缩振动的吸收带)的吸光度。其中是指分别将连结 1900cm^{-1} 与 1500cm^{-1} 的线和连结 800cm^{-1} 与 1500cm^{-1} 的线作为基线,将该基线设为吸光度0时的吸光度。
- [0510] 之后,由IR指数按照下式(2)计算出各测定位置的平均取代度,将其平均值作为DS。
- [0511] $\text{DS} = 4.13 \times \text{IR指数} \cdots (2)$
- [0512] <混合物中以及树脂组合物中的粒径 $50\mu\text{m}$ 以上的颗粒的含量>
- [0513] 使用注射成型机,在依据JIS K6920-2的条件下,由混合物或树脂组合物成型出依据ISO294-3的多用途试验片。由该试验片切出约2mm见方尺寸的试样,使用X-CT(X射线CT装置)(Bruker Japan公司制造、Skyscan1272)进行凝聚物的分析。测定条件如下所述。
- [0514] 管电压:40kV
- [0515] 管电流: $100\mu\text{A}$
- [0516] 像素分辨率: $1.2\mu\text{m}$
- [0517] 检测器像素数: 2452×1640 像素
- [0518] 积分次数:4次
- [0519] 测定角度步长:0.2度
- [0520] 扫描范围: $0\sim 180$ 度
- [0521] 需要说明的是,对于测定后的数据,相对于3D方向在2像素之间应用桑原滤波器进行平滑处理,提高画质。
- [0522] 对于这样得到的3D数据,进行基于三角法的自动二值化,提取仅为凝聚物的像素。由该凝聚物中的球当量体积为 $(4/3) \times \pi \times 25^3\mu\text{m}^3$ 以上的凝聚物的像素的总和相对于观察范围整体的像素的总和的比例,计算出混合物中或树脂组合物中的粒径 $50\mu\text{m}$ 以上的颗粒的含

量(体积%),将该粒径 $50\mu\text{m}$ 以上的颗粒的含量(体积%)除以由有机纤维在混合物或树脂组合物中的混配量计算出的有机纤维的总含量(体积%),将由此得到的值视作有机纤维中的粒径 $50\mu\text{m}$ 以上的颗粒的含量(质量%)。

[0523] <树脂组合物中的分散相的粒径>

[0524] 通过使用扫描型电子显微镜对树脂组合物的截面进行观察而测定分散相的粒径。苯乙烯系热塑性弹性体的染色通过含浸在四氧化钨水溶液中而进行。聚酰胺树脂的染色通过含浸在磷钨酸水溶液中而进行。

[0525] 《使用材料》

[0526] <第1成分>

[0527] 聚酰胺6(PA6):(宇部兴产制:1013B)

[0528] 聚丙烯(PP):(PRIME POLYMER制:J105G)

[0529] 聚缩醛(POM):(旭化成制:HC450)

[0530] <第2成分>

[0531] [酸改性聚苯醚(m-PPE)]

[0532] 旭化成制:R4919

[0533] [苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS)]

[0534] 旭化成制:Tuftec H1052

[0535] [CNF-A]

[0536] 使用市售的Celish KY100G(DaiceI Finechem制)作为CNF-A饼。

[0537] [CNF-B](乙酰化CNF)

[0538] 使用单螺杆搅拌机(IMEX公司制造DKV-1 ϕ 125mm溶解器)将棉籽绒纸浆1质量份在二甲基亚砜(DMSO)30质量份中以500rpm在常温下搅拌1小时。接着,利用软管泵向珠磨机(IMEX公司制造NVM-1.5)中进料,仅用DMSO进行180分钟循环运转,作为微细纤维素纤维浆料,得到固体成分比例3.2质量%的浆料S1(DMSO溶剂)。

[0539] 在循环运转时,使珠磨机的转速为2500rpm、圆周速度为12m/s,所使用的珠粒为氧化锆制、 ϕ 2.0mm、填充率70%(珠磨机的狭缝隙间为0.6mm)。另外,在循环运转时,为了吸收因摩擦所致的放热,利用冷却器进行温度管理使浆料温度为40℃。

[0540] 将浆料S1投入到防爆型分散罐中后,加入乙酸乙烯酯3.2质量份、碳酸氢钠0.49质量份,使罐内温度为50℃,进行120分钟搅拌,得到固体成分比例2.9质量%的浆料(DMSO溶剂)。

[0541] 为了停止反应,加入纯水30质量份进行充分搅拌后,放入脱水机中进行浓缩。将所得到的湿饼再次分散在30质量份的纯水中并进行搅拌、浓缩,该清洗操作反复进行合计5次,由此除去未反应试剂和溶剂等,得到固体成分比例10质量%的经乙酰化的微细纤维素纤维饼(CNF-B饼)(水溶剂)10质量份。由该饼制作多孔质片材,求出酰基取代度(DS),结果为DS=1.0。

[0542] [CNF-C](进行了圆盘磨浆机处理的CNF)

[0543] 将棉籽绒纸浆3质量份浸渍在水27质量份中,在高压釜内在130℃进行4小时的热处理。对所得到的溶胀纸浆进行水洗,得到包含水的精制纸浆(30质量份)。接着在包含水的精制纸浆30质量份中加入水170质量份,使其分散在水中(固体成分比例1.5质量%),作为

圆盘磨浆机装置使用相川铁工株式会社制造的SDR14型Lab-Refiner(加压型DISK式),使盘间的间隙为1mm,对该水分散体进行20分钟打浆处理。之后利用脱水机浓缩至固体成分比例10质量%,得到CNF-C饼(水溶剂)。

[0544] [CNF-D](将CNF-C进一步用高压均质机进行开纤处理而得到的物质)

[0545] 将CNF-C饼在间隙降低至几乎接近零的水平条件下彻底地进行打浆,得到打浆水分散体(固体成分浓度:1.5质量%)。将所得到的打浆水分散体直接使用高压均质机(Niro Soavi公司(意大利)制造的NS015H)在操作压力100MPa下进行15次微细化处理,得到纤维素纤维浆料(固体成分浓度:1.5质量%)。之后,利用脱水机浓缩至固体成分比例10质量%,得到CNF-D饼(水溶剂)。

[0546] [CNF-E](乙酰化CNF)

[0547] 除了使反应时间为60分钟以外,与CNF-B同样地制造。由该饼制作多孔质片材,求出酰基取代度(DS),结果为 $DS=0.5$ 。

[0548] [纤维素纳米晶体]

[0549] 使用Ceolus FD-301(旭化成株式会社制)。

[0550] [壳聚糖纤维]

[0551] 使用Binfis Efo-08002(Sugino Machine制)。

[0552] [芳纶纤维]

[0553] 使用Tiara KY400S(Daicel Finechem制)。

[0554] 将有机纤维的特性示于表1。

[0555] <分散剂>

[0556] 聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物(PEG-PPG)(三洋化成制:GL-3000)

[0557] 《混炼方法》

[0558] <挤出机的螺杆构成>

[0559] 如表2所记载,设计配置有高负荷区1、高负荷区2、高负荷区3以及分配混合区的螺杆1~6。设计为在高负荷区的前半部配置由分流螺纹螺杆、切口螺杆、捏合盘、偏心多条盘、偏心多条螺杆中的任一者构成的混炼元件,在下游配置具有规定的间隙的密封圈而阻挡被混合物。关于分配混合区,在料筒11按照2个中性捏合盘、1个反向螺杆的顺序进行配置。

[0560] <混合操作>

[0561] [实施例A1]

[0562] 按照以下步骤进行纤维素纤维干燥体的制备、以及纤维素纤维干燥体与树脂的混合,制造树脂组合物。

[0563] (纤维素纤维干燥体的制造)

[0564] 在纤维素纤维饼(固体成分质量10%)中加入分散剂,加入量相对于纤维素固体成分100质量份为43质量份,充分搅拌,得到混配有分散剂的纤维素纤维饼。将其作为原料投入到干燥装置中,以规定的剪切速率、真空度、加热温度(夹套温度或热风温度)实施干燥。使用红外加热式水分计(MX-50(A&D制))对水分含量进行测定,将水分含量达到7质量%以下(固体成分质量93%以上)的时间作为干燥的终点。条件如下所述。

[0565] 行星式混合机(PM)

[0566] 装置:株式会社小平制作所制造的行星式混合机(型号:ACM-5LVT:钩型)

[0567] 条件:一边在夹套温度60℃下以307rpm进行搅拌,一边用真空泵减压至-90kPa。实施减压干燥至品温达到50℃为止。

[0568] 作为间隙,测定钩形桨(フック羽)(径100mm)与夹套之间的最小距离。

[0569] 本条件中的干燥时间为180分钟。

[0570] 关于干燥温度,对夹套的表面温度进行3点测定,将其平均值作为干燥温度。

[0571] (分散混合)

[0572] 将聚酰胺6以2kg/h投入到挤出机中,将纤维素纤维干燥体以2.86kg/h(以纤维素计为2kg/h)投入到挤出机中,在分散混合区进行加热熔融混炼,由此得到分散混合物。

[0573] (分配混合)

[0574] 在分散混合物4.86kg/h中通过侧进料以15.14kg/h加入聚酰胺6,之后在分配混合区进行加热熔融混炼,由此得到树脂组合物。将所得到的树脂组合物用造粒机加工成粒料。作为挤出特性,将挤出加工时在挤出机开始运转后1小时以内筛网堵塞的情况记为运转稳定性“不良”,将无堵塞的情况记为运转稳定性“良好”。

[0575] [实施例A2~A19、比较例A1~A3]

[0576] 除了如表3~5所示变更树脂组合物的组成和挤出机的设定条件以外,利用与实施例A1同样的步骤制造树脂组合物,进行各种评价。将结果示于表3~5中。

[0577] [表1]

有机纤维	CNF-A	CNF-B	CNF-C	CNF-D	CNF-E	CNC	壳聚糖纤维	芳纶纤维
平均纤维径(nm)	53	67	28	27	82	200	40	100
Mw	340000	380000	340000	790000	410000	-	80000	-
Mw/Mn	8.6	4.7	3.2	4.5	3.2	-	-	-
结晶度(%)	82	77	85	85	80	78	-	-
碱可溶多糖类含量(%)	10	3.6	3.8	3.7	3.7	10	-	-
取代度	0	1	0	0	0.5	-	-	-

[0579] [表2]

[0580]

螺杆构成		螺杆 1	螺杆 2	螺杆 3	螺杆 4	螺杆 5	螺杆 6
高负荷区 1	区长度/料筒内径比	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	料筒间隙(mm)	0.3	0.3	0.3	0.3	1.5	6.5
	上游料筒间隙(mm)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	下游料筒间隙(mm)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
高负荷区 2	区长度/料筒内径比	6.3	6.3	6.3	6.3	4.3	6.3
	料筒间隙(mm)	0.05	0.1	0.3	0.5	0.3	6.5
	上游料筒间隙(mm)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	下游料筒间隙(mm)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
高负荷区 3	区长度/料筒内径比	-	-	-	-	6.3	-
	料筒间隙(mm)	-	-	-	-	0.1	-
	上游料筒间隙(mm)	-	-	-	-	6.5	-
	下游料筒间隙(mm)	-	-	-	-	6.5	-
分配混合区	区长度/料筒内径比	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	料筒间隙(mm)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	上游料筒间隙(mm)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	下游料筒间隙(mm)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
[G1]/[G2]		0.17	0.33	不符合	0.60	0.11	不符合
[G1]/[G3]		0.17	0.33	不符合	0.60	0.33、0.07	不符合

[0581] [表3]

[0582]

		实施例 A1	实施例 A2	实施例 A3	实施例 A4	实施例 A5	比较例 A1	实施例 A6	实施例 A7
制造条件	螺杆构成	螺杆 1	螺杆 2	螺杆 3	螺杆 4	螺杆 5	螺杆 6	螺杆 2	螺杆 2
	预混合物的制备工序(有/无)	有	有	有	有	有	有	有	有
	有机纤维浓度(质量%)	50	50	50	50	50	50	50	50
	分散混合区 分配混合区	10	10	10	10	10	10	10	10
	供给至挤出机的有机纤维的平均纤维长度(μm)	550	550	550	550	550	550	550	400
	供给至挤出机的有机纤维干燥体的平均粒径(μm)	150	150	150	150	150	150	150	80
	G1]/平均纤维长度	0.1	0.2	0.5	0.5	0.2	-	0.2	0.3
	G1]/平均纤维径	0.3	0.7	2.0	2.0	0.7	-	0.7	1.3
	压力(MPa)	高负荷区 1	3	3	3	0.5	0.1	2	2
		入口压力(MPa)	3	3	3	0.5	0.1	2	2
		出口压力(MPa)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		出口/入口的压力比	0.03	0.03	0.03	0.20	1.00	0.05	0.05
		高负荷区 2	15	8	2.5	0.5	1	0.1	5
		入口压力(MPa)	15	8	2.5	0.5	1	0.1	5
		出口压力(MPa)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		出口/入口的压力比	0.01	0.01	0.04	0.20	1.00	0.02	0.02
		高负荷区 3	-	-	-	3	-	-	-
		入口压力(MPa)	-	-	-	3	-	-	-
		出口压力(MPa)	-	-	-	0.1	-	-	-
		出口/入口的压力比	-	-	-	0.03	-	-	-
		分配混合区	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		入口压力(MPa)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		出口压力(MPa)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		出口/入口的压力比	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	P1]/[P2]	9.7	5.2	2.3	10.0	5.6	不符合	5.2	5.2
	P1]/[P3]	5.0、150	2.7、80	1.2、30	6.0、30	6.0、3.0、30	不符合	2.7、80	2.7、80
树脂组合物的组成(质量份)	第 1 成分	PA6(包含热稳定剂)	90	90	90	90	90		90
		PP						90	
	第 2 成分	CNF-B	10	10	10	10	10	10	
		CNF-D							10
混合物的特性	拉伸伸长率(%) (流出物)	高负荷区 1	1	1	1	1	1	3	1
		高负荷区 2	4	3	1	1	2	7	2
		高负荷区 3	-	-	-	3	-	-	-
		分配混合区	12	7	3	4	7	20	5
	弯曲模量(GPa) (流出物)	高负荷区 1	9	9	9	9	7	5	10
		高负荷区 2	8	15	12	9	10	8	15
		高负荷区 3	-	-	-	12	-	-	-
		分配混合区	4	6	5.5	5	5.5	4	6
	弯曲模量提高率	高负荷区 1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.1	1.1	1.3
		高负荷区 2	0.9	1.6	1.3	1.1	1.1	1.6	1.5
		高负荷区 3	-	-	-	1.2	-	-	-
		分配混合区	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
挤出特性	运转稳定性	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好
树脂组合物的特性	树脂组合物中的有机纤维的平均纤维径(nm)	50	60	60	60	60	60	60	25
	树脂组合物中的有机纤维的 L/D	3000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	9000
	树脂组合物中的粒径 50μm 以上的颗粒的比例(质量%)	0	2	15	10	2	30	1	2
	拉伸伸长率(%)	12	7	3	4	7	3	20	5

[0583]

弯曲模量(GPa)	4.0	6.0	5.5	5.0	5.5	4.0	4.0	6.0
-----------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

[0584]

[表4]

[0585]

			实施例 A8	实施例 A9	实施例 A10	实施例 A11	实施例 A12	实施例 A13
制造 条件	螺杆构成		螺杆 2	螺杆 1	螺杆 1	螺杆 1	螺杆 1	螺杆 2
	预混合物的制备工序(有/无)		有	有	有	有	有	有
	有机纤维 浓度(质量%)	分散混合区	60	60	50	50	50	50
		分配混合区	10	10	10	10	10	10
	供给至挤出机的有机纤维的平均纤维长度(μm)		700	250	250	100	250	700
	供给至挤出机的有机纤维干燥体的平均粒径(μm)		200	200	150	200	150	250
	[G1]/平均纤维长度		0.1	0.2	0.2	0.5	0.2	0.1
	[G1]/平均纤维径		0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
	压 力 (MPa)	高负荷区 1	3	3	3	2	3	3
		入口压力(MPa)	3	3	3	2	3	3
		出口压力(MPa)	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
		出口/入口的压力比	0.03	0.03	0.03	0.10	0.03	0.07
		高负荷区 2	15	15	15	10	15	15
		入口压力(MPa)	15	15	15	10	15	15
		出口压力(MPa)	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
		出口/入口的压力比	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
		分配混合区	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		入口压力(MPa)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		出口压力(MPa)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		出口/入口的压力比	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	[P1]/[P2]		9.7	9.7	9.7	9.5	9.7	9.7
	[P1]/[P3]		5.0、150	5.0、150	5.0、150	5.0、100	5.0、150	5.0、150
树脂组合物 的组成 (质量份)	第 1 成分	PA6(包含热稳定剂)		90	90	90	90	
		PP						90
		POM	90					
	第 2 成分	CNF-A		10				
		CNF-C			10			
		CNF-E	10					
		CNC				10		
		壳聚糖纤维					10	
		芳纶纤维						10
混合物的 特性	拉伸伸长率(%) (流出物)	高负荷区 1	1	1	1	1	1	1
		高负荷区 2	10	3	3	20	2	2
		分配混合区	20	8	7	50	5	5
	弯曲模量 (GPa) (流出物)	高负荷区 1	10	8	8	6	7	8
		高负荷区 2	12	12	12	8	10	11
		分配混合区	6.0	5.5	5.9	4.0	5.0	5.5
	弯曲模量 提高率	高负荷区 1	1.3	1.3	1.3	1.1	1.1	1.2
		高负荷区 2	1.2	1.5	1.5	1.1	1.4	1.4
		分配混合区	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
挤出特性	运转稳定性		良好	良好	良好	良好	良好	良好

[0586]

树脂 组合物的 特性	树脂组合物中的有机纤维的平均纤维径(nm)		60	70	40	100	60	120
	树脂组合物中的有机纤维的 L/D		10000	7000	7000	20	6000	2000
	树脂组合物中的粒径 50μm 以上的颗粒的比例(质量%)		1	0	0	0	1	1
	拉伸伸长率(%)		20	8	7	50	5	5
	弯曲模量(GPa)		6.0	5.5	5.9	4.0	5.0	5.5

[0587] [表5]

[0588]

			实施例 A14	实施例 A15	实施例 A16	比较例 A2	实施例 A17	实施例 A18	实施例 A19	比较例 A3
制造 条件	螺杆构成		螺杆 1	螺杆 2	螺杆 5	螺杆 6	螺杆 1	螺杆 2	螺杆 5	螺杆 6
	预混合物的制备工序(有/无)		有	有	有	有	有	有	有	有
	分散相浓度(质量%)	分散混合区	50	50	50	50	50	50	50	50
		分配混合区	10	10	10	10	10	10	10	10
	压力(MPa)	高负荷区 1	4	4	1	0.2	2	2	0.5	0.2
		入口压力(MPa)	4	4	1	0.2	2	2	0.5	0.2
		出口压力(MPa)	0.8	0.8	0.2	0.2	0.3	0.3	0.1	0.1
		出口/入口的压力比	0.20	0.20	0.20	1.00	0.15	0.15	0.20	0.50
		高负荷区 2	18	10	3	0.2	9	5	1.5	0.2
		入口压力(MPa)	18	10	3	0.2	9	5	1.5	0.2
		出口压力(MPa)	1	1	0.5	0.1	0.3	0.3	0.3	0.1
		出口/入口的压力比	0.06	0.10	0.17	0.50	0.03	0.06	0.20	0.50
		高负荷区 3	-	-	5	-	-	-	2.5	-
		入口压力(MPa)	-	-	5	-	-	-	2.5	-
		出口压力(MPa)	-	-	1	-	-	-	0.3	-
		出口/入口的压力比	-	-	0.20	-	-	-	0.12	-
		分配混合区	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
		入口压力(MPa)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
		出口压力(MPa)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		出口/入口的压力比	0.50	0.50	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00	1.00
	[P1]/[P2]		8.6	4.8	3.6	不符合	8.6	4.8	5.0	不符合
	[P1]/[P3]		4.5、90	2.5、50	5.0、1.7、25	不符合	4.5、90	2.5、50	5.0、1.7、25	不符合
树脂组 合物的 组成 (质量份)	第 1 成分	PA6(包含热稳定剂)	70	70	70	70				
	第 2 成分	m-PPE	30	30	30	30				
	第 1 成分	PP					80	80	80	80
	第 2 成分	SEBS					20	20	20	20
树脂组 合物的 特性	树脂组合物中的分散相的粒径(nm)		100	10000	100	10	20	200	20	10
	拉伸伸长率(%)		20	4	20	100	530	400	530	590
	弯曲模量(GPa)		3	3	3	3	0.8	0.9	0.8	0.8
	却贝冲击强度(kJ/m ²)		-	-	-	-	50	30	50	60

[0589] (2) 实施例B(本公开的方式B的实施例)

[0590] 《评价方法》

[0591] <料筒内壁与螺杆的间隙>

[0592] 与实施例A同样地进行测定。

[0593] <混合物填充率>

[0594] 在实施挤出时,在使螺杆的旋转和原料供给急停止后,拔出螺杆,采集并测定附着于螺杆表面的混合物,除以混合物的密度,由此计算出充满混合物的体积。接着将充满混合物的体积除以后述的空间体积,由此计算出混合物填充率。

[0595] <空间体积率>

[0596] 通过由挤出机的料筒容积减去螺杆体积(元件体积与轴体积的合计)而计算出空间体积,通过将空间体积除以料筒容积而计算出空间体积率。

[0597] <区长度>

[0598] 将构成分散混合区和分配混合区的螺杆部件的合计长度作为区长度。

[0599] <混合物和树脂组合物的拉伸伸长率和弯曲模量>

[0600] 使用注射成型机,在依据JIS K6920-2的条件下,由所得到的混合物或树脂组合物

成型出依据ISO294-3的多用途试验片。对于多用途试验片,依据ISO527-1测定拉伸断裂伸长率,并且依据ISO178测定弯曲模量。需要说明的是,聚酰胺树脂会由于吸湿而发生变化,因此在成型后立即保存在铝防湿袋中,抑制吸湿。

[0601] <混合物中以及树脂组合物中的粒径50 μm 以上的颗粒的含量>

[0602] 与实施例A同样地进行测定。

[0603] <所使用的有机纤维和树脂组合物中的有机纤维的平均纤维径和L/D>

[0604] 与实施例A同样地进行测定。

[0605] <纤维素纤维和壳聚糖纤维的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)和Mw/Mn比>

[0606] 与实施例A同样地进行测定。

[0607] <纤维素纤维的结晶度>

[0608] 与实施例A同样地进行多孔质片材的制作和测定。

[0609] <纤维素纤维的碱可溶多糖类平均含量>

[0610] 与实施例A同样地进行测定。

[0611] <纤维素纤维的取代度(DS)>

[0612] 与实施例A同样地进行测定。

[0613] 《使用材料》

[0614] 使用与实施例A同样的材料。

[0615] 《混炼方法》

[0616] [挤出机的构成]

[0617] 使用料筒节数为15个的双螺杆挤出机(STEER公司制造OMEGA30H、L/D=72)实施混炼。需要说明的是,在料筒14中,在料筒上部设置排气端口以能够进行减压抽吸,来实施真空抽吸。在模接头与模头之间安装50目的筛网。

[0618] <挤出机的螺杆构成>

[0619] 如表6所记载,设计配置有第1分散混合区、第2分散混合区、分配混合区的螺杆1~5。第1分散混合区、第2分散混合区分别设计为在前半部配置有分流螺纹螺杆、切口螺杆、捏合盘、偏心多条盘、偏心多条螺杆中的任一者构成的混炼元件,在后半部组合密封圈和/或反向螺杆,使被混合物滞留。关于分配混合区,在料筒11配置2个中性捏合盘、接着配置1个反向螺杆。

[0620] <混合操作>

[0621] [实施例B1]

[0622] 按以下顺序进行纤维素纤维干燥体的制备以及纤维素纤维干燥体和树脂的混合,制造树脂组合物。

[0623] (纤维素纤维干燥体的制造)

[0624] 在纤维素纤维饼(固体成分质量10%)中加入分散剂,加入量相对于纤维素固体成分100质量份为43质量份,充分搅拌,得到混配有分散剂的纤维素纤维饼。将其作为原料投入到干燥装置中,以规定的剪切速率、真空度、加热温度(夹套温度或热风温度)实施干燥。使用红外加热式水分计(MX-50(A&D制))对水分含量进行测定,将水分含量达到7质量%以下(固体成分质量达到93%以上)的时间作为干燥的终点。条件如下所述。需要说明的是,将纤维素纤维干燥体负载于琼脂后,利用上述方法进行X-CT分析,结果纤维素纳米纤维凝聚

而成的粒径50 μm 以上的颗粒含量超过50质量%。

[0625] 行星式混合机 (PM)

[0626] 装置:株式会社小平制作所制造的行星式混合机(型号:ACM-5LVT:钩型)

[0627] 条件:一边在夹套温度60℃下以307rpm进行搅拌,一边用真空泵减压至-90kPa。实施减压干燥至品温达到50℃为止。

[0628] 作为间隙,测定钩形桨(径100mm)与夹套之间的最小距离。

[0629] 本条件中的干燥时间为180分钟。

[0630] 关于干燥温度,对夹套的表面温度进行3点测定,将其平均值作为干燥温度。

[0631] (分散混合)

[0632] 将聚酰胺6以2kg/h投入到挤出机中,将纤维素纤维干燥体以2.86kg/h(以纤维素计为2kg/h)投入到挤出机中,在第1分散混合区进行加热熔融混炼,由此得到第1分散混合物。接着,在第2分散混合区进行加热熔融混炼,由此得到第2分散混合物。

[0633] (分配混合)

[0634] 在第2分散混合物4.86kg/h中通过侧进料以15.14kg/h加入聚酰胺6,之后在分配混合区进行加热熔融混炼,由此得到树脂组合物。将所得到的树脂组合物用造粒机加工成粒料。作为挤出特性,将挤出加工时在挤出机开始运转后1小时以内筛网堵塞的情况记为运转稳定性“不良”,将无堵塞的情况记为运转稳定性“良好”。

[0635] [实施例B2~B7、比较例B1]

[0636] 除了如表7所示变更树脂组合物的组成和挤出机的设定条件以外,利用与实施例B1同样的步骤制造树脂组合物,进行各种评价。将结果示于表7。

[0637] [表6]

[0638]

螺杆构成		螺杆 1	螺杆 2	螺杆 3	螺杆 4	螺杆 5
第 1 和第 2 分散混合区的配置		上游: 第 1	上游: 第 1	上游: 第 2	上游: 第 1	上游: 第 1
		下游: 第 2	下游: 第 2	下游: 第 1	下游: 第 2	下游: 第 2
区长度/ 料筒内径比	第 1 分散混合区	4.5	6.5	4.5	8.5	8.5
	第 2 分散混合区	6.5	6.5	6.5	12.5	12.5
	分配混合区	3.3	3.3	3.3	6.6	6.6
空间体积率 (%)	第 1 分散混合区	45	40	45	45	45
	第 2 分散混合区	40	40	40	45	40
	分配混合区	45	45	45	45	45
料筒间隙 (mm)	第 1 分散混合区	0.1	6.5	0.1	0.1	0.1
	第 2 分散混合区	0.1	6.5	0.1	6.5	0.1
	分配混合区	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5

[0639] [表7]

[0640]

			实施例 B1	实施例 B2	实施例 B3	实施例 B4	实施例 B5	比较例 B1	实施例 B6	实施例 B7
制造条件	螺杆构成		螺杆 1	螺杆 1	螺杆 1	螺杆 1	螺杆 3	螺杆 2	螺杆 4	螺杆 5
	预混合物的制备工序 (有/无)		有	有	有	有	有	有	有	有
	纤维素纤维 浓度(质量%)	分散混合区入口	50	30	50	30	50	50	60	60
		分配混合区入口	10	10	10	10	10	10	10	10
	混合物填充 率(%)	第 1 分散混合区	80	90	80	90	100	80	100	100
		第 2 分散混合区	100	100	100	100	80	100	90	100
		分配混合区	50	50	50	50	50	50	50.0	50.0
	压力 (MPa)	第 1 分散混合区	0.3	0.5	0.2	0.5	3.0	0.3	5.0	15.0
		第 2 分散混合区	3.0	5.0	2.0	5.0	0.3	0.3	2	10
		压力降低区入口	3.0	5.0	2.0	5.0	3.0	0.3	2	10
		压力降低区出口	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
		出口/入口的压力比	0.03	0.02	0.05	0.02	0.03	0.33	0.10	0.02
		分配混合区	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0
树脂组合物 的组成 (质量份)	第 1 成分	PA6 (包含热稳定剂)	90	90		90	90	90	90	90
		PP			90					
	第 2 成分	CNF-B	10	10	10		10	10	10	10
		CNF-D				10				
混合物的 特性	拉伸伸长率 (%)	分散混合区入口	1	1	1	1	1	1	1	1
		第 1 分散混合区入口	1	1	1	1	3	1	1	1
		第 1 分散混合区出口	6	3	6	3	7	1	2	2
		第 2 分散混合区入口	6	3	6	3	1	1	2	2
		第 2 分散混合区出口	6	3	7	3	3	1	2	2
		分散混合区出口	6	3	7	3	10	1	2	2
		分配混合区出口	12	7	20	7	14	2	10	14
	弯曲模量 (GPa)	分散混合区入口	5	4	4	4	5	5	6	6
		第 1 分散混合区入口	5	4	4	4	8	5	6	6
		第 1 分散混合区出口	5	4	4	4	8	6	7	7
		第 2 分散混合区入口	5	4	4	4	5	7	7	7
		第 2 分散混合区出口	8	8	6	8	8	8	12	12
		分散混合区出口	8	8	6	8	8	8	12	12
		分配混合区出口	5	6	4	6	5	4	6	6
	粒 径 50μm 以上的颗粒 的比例 (质量%)	第 1 分散混合区入口	50	50	50	50	45	50	50	50
		第 1 分散混合区出口	1	5	1	10	0	50	2	2
		第 2 分散混合区入口	1	5	1	10	50	50	2	2
		第 2 分散混合区出口	0	2	1	2	45	50	1	1
挤出特性	运转稳定性		良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好
树脂 组合物 的特性	树脂组合物中的纤维素纤维的平均 纤维径 (nm)		50	60	60	30	50	50	30	30
	树脂组合物中的纤维素纤维的 L/D		3000	6000	6000	10000	3000	3000	10000	10000
	树脂组合物中的粒径 50μm 以上的 颗粒的比例 (质量%)		0	2	1	2	0	50	0	0
	拉伸伸长率 (%)		12	7	20	7	14	2	10	14
	弯曲模量 (GPa)		5	6	4	6	5	4	6	6

[0641] (3) 实施例C(本公开的方式C的实施例)《评价方法》

[0642] <料筒内壁与螺杆的间隙>

[0643] 与实施例A同样地进行测定。

[0644] <混合物填充率>

[0645] 在实施挤出时,在使螺杆的旋转和原料供给急停止后,拔出螺杆,采集并测定附着于螺杆表面的混合物,除以混合物的密度,由此计算出充满混合物的体积。接着将充满混合物的体积除以后述的空间体积,由此计算出混合物填充率。

[0646] <被混合物压力为0.3MPa以上的区域的区长度/料筒内径比>

[0647] 在挤出机的料筒中设置复数个树脂压力计,在挤出中监控树脂压力,由此对各区

的树脂压力进行测定。将显示出被混合物压力0.3MPa以上的区的全长除以料筒内径,由此进行计算。

[0648] <空间体积率>

[0649] 通过由挤出机的机筒容积减去螺杆体积(元件体积与轴体积的合计)而计算出空间体积,通过将空间体积除以机筒容积而计算出空间体积率。

[0650] <区长度>

[0651] 将构成分散混合区和分配混合区的螺杆部件的合计长度作为区长度。

[0652] <混合物和树脂组合物的拉伸伸长率和弯曲模量>

[0653] 使用注射成型机,在依据JIS K6920-2的条件下,由所得到的混合物或树脂组合物成型出依据ISO294-3的多用途试验片。对于多用途试验片,依据ISO527-1测定拉伸断裂伸长率,并且依据ISO178测定弯曲模量。需要说明的是,聚酰胺树脂会由于吸湿而发生变化,因此在成型后立即保存在铝防湿袋中,抑制吸湿。

[0654] <触变指数>

[0655] 对于上述多用途试验片,在以下的试验条件下测定熔融时的粘弹性。

[0656] 装置名:ARES G2 TA Instruments • Japan株式会社

[0657] 测定温度:250℃(聚酰胺的熔点+25℃)、185℃(聚丙烯的熔点+25℃)

[0658] 剪切速率:1.0~40s⁻¹

[0659] 使用25mm/40mm平行板,以间隙(Gap)1mm进行测定。

[0660] 由此时的测定结果按照下式计算出触变指数。

[0661] 触变指数=(剪切速率1s⁻¹时的粘度/剪切速率10s⁻¹时的粘度)

[0662] <混合物中的纤维素纤维的每单位质量的物性提高率(弯曲模量提高率)>

[0663] 由挤出时向挤出机中的进料量之比求出混合物中的纤维素纤维浓度,按照下式计算出混合物中的纤维素纤维的每单位质量的物性提高率。

[0664] (混合物的弯曲模量-基础树脂的弯曲模量)/纤维素纤维浓度(质量%)

[0665] <却贝冲击强度>

[0666] 与实施例A同样地进行测定。

[0667] <所使用的纤维素纤维以及树脂组合物中的纤维素纤维的平均纤维长度、平均纤维径和L/D>

[0668] 与实施例A同样地进行测定。

[0669] <纤维素纤维的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)和Mw/Mn比>

[0670] 与实施例A同样地进行测定。

[0671] <纤维素纤维的结晶度>

[0672] 与实施例A同样地进行多孔质片材的制作和测定。

[0673] <纤维素纤维的碱可溶多糖类平均含量>

[0674] 与实施例A同样地进行测定。

[0675] <树脂组合物中的粒径50μm以上的颗粒的含量>

[0676] 与实施例A同样地进行测定。

[0677] <树脂组合物中的分散相的粒径>

[0678] 与实施例A同样地进行测定。

[0679] 《使用材料》

[0680] 对于聚合物、有机纤维和分散剂,使用与实施例A同样的材料。

[0681] 《混炼方法》

[0682] <挤出机的螺杆构成>

[0683] 如表8所记载,设计配置有区1和2的螺杆1~5。螺杆1的区1为分散混合区,涉及为由复数个混炼区构成,该混炼区是将由分流螺纹螺杆、切口螺杆、捏合盘、偏心多条盘、偏心多条螺杆中的任一者构成的混炼元件和由密封圈和/或反向螺杆构成的滞留元件组合而成的。螺杆1~5的区2是分配混合区,在料筒11配置2个中性捏合盘、接着配置1个反向螺杆。

[0684] 螺杆2的区1为分配混合区,设计为将单一和/或复数个捏合盘、单一和/或复数个反向螺杆组合而成。

[0685] 螺杆3的区1是分散混合区,设计为比螺杆1多一个混炼区。

[0686] 各螺杆构成的区长度/料筒内径比以及空间体积率如表8所示。

[0687] <混合操作>

[0688] [实施例C1]

[0689] 按以下步骤进行纤维素纤维干燥体的制备以及纤维素纤维干燥体与聚合物的混合,制造树脂组合物。

[0690] (纤维素纤维干燥体的制造)

[0691] 在纤维素纤维饼(固体成分质量10%)中加入分散剂,加入量相对于纤维素固体成分100质量份为43质量份,充分搅拌,得到混配有分散剂的纤维素纤维饼。将其作为原料投入到干燥装置中,以规定的剪切速率、真空度、加热温度(夹套温度或热风温度)实施干燥。使用红外加热式水分计(MX-50(A&D制))对水分含量进行测定,将水分含量达到7质量%以下(固体成分质量达到93%以上)的时间作为干燥的终点。条件如下所述。

[0692] 行星式混合机(PM)

[0693] 装置:株式会社小平制作所制造的行星式混合机(型号:ACM-5LVT:钩型)

[0694] 条件:一边在夹套温度60℃下以307rpm进行搅拌,一边用真空泵减压至-90kPa。实施减压干燥至品温达到50℃为止。

[0695] 作为间隙,测定钩形桨(径100mm)与夹套之间的最小距离。

[0696] 本条件中的干燥时间为180分钟。

[0697] 关于干燥温度,对夹套的表面温度进行3点测定,将其平均值作为干燥温度。

[0698] (分散混合)

[0699] 将聚酰胺6以2kg/h投入到挤出机中,将纤维素纤维干燥体以2.86kg/h(以纤维素计为2kg/h)投入到挤出机中,在分散混合区进行加热熔融混炼,由此得到分散混合物。

[0700] (分配混合)

[0701] 在分散混合物4.86kg/h中通过侧进料以15.14kg/h加入聚酰胺6,之后在分配混合区进行加热熔融混炼,由此得到树脂组合物。将所得到的树脂组合物用造粒机加工成粒料。作为挤出特性,将挤出加工时在挤出机开始运转后1小时以内筛网堵塞的情况记为运转稳定性“不良”,将无堵塞的情况记为运转稳定性“良好”。

[0702] [实施例C2~C9、比较例C1]

[0703] 除了如表9和表10所示变更树脂组合物的组成和挤出机的设定条件以外,利用与

实施例C1同样的步骤制造树脂组合物,进行各种评价。将结果示于表9和表10中。

[0704] [表8]

[0705]	螺杆构成		螺杆 1	螺杆 2	螺杆 3	螺杆 4	螺杆 5
	混合形态		区 1:分散混合	区 1:分配混合	区 1:分散混合	区 1:分散混合	区 1:分散混合
			区 2:分配混合	区 2:分配混合	区 2:分配混合	区 2:分配混合	区 2:分配混合
	区长度/ 料筒内径比	区 1	11.0	13.0	13.0	15.0	15.0
		区 2	3.3	3.3	3.3	6.6	3.3
	空间体积率 (%)	区 1	42	45	42	45	40
		区 2	45	45	45	45	45
	料筒间隙 (mm)	区 1	0.1	6.5	0.1	0.1	0.1
		区 2	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5

[0706] [表9]

[0707]

		实施例 C1	实施例 C2	实施例 C3	实施例 C4	实施例 C5	比较例 C1	实施例 C6	实施例 C7
制造条件	螺杆构成	螺杆 1	螺杆 1	螺杆 1	螺杆 1	螺杆 3	螺杆 2	螺杆 4	螺杆 5
	预混合物的制备工序(有/无)	有	有	有	有	有	有	有	有
	纤维素纤维浓 度(质量%)	区 1 [CA]	50	30	50	30	50	60	60
		区 2 [CB]	10	10	10	10	10	10	10
	混合物填充率 (%)	区 1	90	95	90	95	90	90	100
		区 2	50	50	50	50	50	50	50
	压力 (MPa)	区 1	3.0	5.0	2.0	5.0	3.0	0.3	8.0
		区 2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		压力降低区入口	3.0	5.0	2.0	5.0	3.0	0.3	8.0
		压力降低区出口	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		出口/入口的压力比	0.03	0.02	0.05	0.02	0.03	0.33	0.01
	压力 0.3MPa 以 上的区域的区 度/料筒内径比	区 1	5	8	5	8	4	1	10
		区 2	0	0	0	0	0	0	0
树脂组 合物的组成 (质量份)	第 1 成分	PA6(包含热稳定剂)	90	90		90	90	90	90
		PP			90				
	第 2 成分	CNF-B	10	10	10		10	10	10
		CNF-D				10			
混合物的 特性	拉伸伸长率 (%)	区 1 入口	1	1	1	1	1	1	1
		区 1 出口	6	3	7	3	10	1	3
		区 2 入口	12	7	20	7	14	2	12
		区 2 出口	12	7	20	7	14	2	12
		[EA](%)	5	2	6	2	9	0	2
		[EB](%)	0	0	0	0	0	0	0
	弯曲模量 (GPa)	区 1 入口	5	4	4	4	5	5	6
		区 1 出口	8	8	6	8	8	10	10
		区 2 入口	5	6	4	6	5	4	6
		区 2 出口	5	6	4	6	5	4	6
		[MA](GPa)	3	4	2	4	3	3	4
		[MB](GPa)	0	0	0	0	0	0	0
	触变指数	区 1 入口	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.2
		区 1 出口	5.0	3.0	4.0	3.0	5.0	2.0	5.0
		区 2 入口	4.5	4.5	3.5	4.5	3.5	2.0	4.5
		区 2 出口	5.0	5.0	4.0	5.0	4.0	2.5	5.0
		[TA]	3.5	1.5	2.5	1.5	3.5	0.5	3.8
		[TB]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	物性提高率 (弯曲模量)	区 1	0.10	0.17	0.08	0.17	0.10	0.10	
		区 2	0.20	0.30	0.20	0.30	0.20	0.10	
挤出特性	运转稳定性		良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好
树脂 组合物的 特性	树脂组合物中的纤维素纤维的平 均纤维径(nm)	50	60	60	30	50	50	40	30
	树脂组合物中的纤维素纤维的 L/D	3000	6000	6000	10000	3000	3000	6000	6000
	树脂组合物中的粒径 50 μ m 以上的 颗粒的含量(质量%)	0	2	1	2	0	50	0	0
	拉伸伸长率(%)	12	7	20	7	14	2	12	15
	弯曲模量(GPa)	5	6	4	6	5	4	6	6

[0708]

[表10]

[0709]

		实施例 C8	实施例 C9
制造条件	螺杆构成	螺杆 3	螺杆 3
	预混合物的制备工序(有/无)	有	有
	混合物填充率 (%)	60	60
	压力 (MPa)	5.0	8.0
		0.2	0.2
		5.0	8.0
		0.2	0.2
	出口/入口的压力比	0.04	0.03
树脂组合物的组成 (质量份)	第 1 成分	PA6(包含热稳定剂)	70
	第 2 成分	m-PPE	30
	第 1 成分	PP	80
	第 2 成分	SEBS	20
树脂组合物的特性	树脂组合物中的分散相的粒径(nm)	20	10
	拉伸伸长率(%)	50	580
	弯曲模量(GPa)	3	0.8
	却贝冲击强度(kJ/m ²)	-	60

[0710] 工业实用性

[0711] 利用本公开的树脂组合物的制造方法得到的树脂组合物可在产业用机械部件、一般机械部件、汽车・铁路・车辆・船舶・航空航天关联部件、电子・电气部件、建筑・土木材料、生活用品、运动・休闲用品、风力发电用壳体部件、容器・包装部件等广泛的用途中适当地应用。

[0712] 符号的说明

[0713] 100、200、300、400、600、800挤出机

[0714] 101、201、301混炼区

[0715] 102、202、302熔融区

[0716] N1、N2、N3窄间隙区

[0717] D1压力降低区

[0718] H1、H2、H3高压区

[0719] 11、12、13、14、21、22、31、32、33、34其他区

[0720] 401、601、801分散混合区

[0721] 402、602、802分配混合区

[0722] 403、404、603、604、803、804熔融区

[0723] 41第1分散混合区

[0724] 42第2分散混合区

- [0725] 41a向第1分散混合区流入的流入物
- [0726] 41b从第1分散混合区流出的流出物
- [0727] 42a向第2分散混合区流入的流入物
- [0728] 42b从第2分散混合区流出的流出物
- [0729] a1第1成分
- [0730] a2第2成分
- [0731] b 树脂组合物
- [0732] L 料筒长度方向

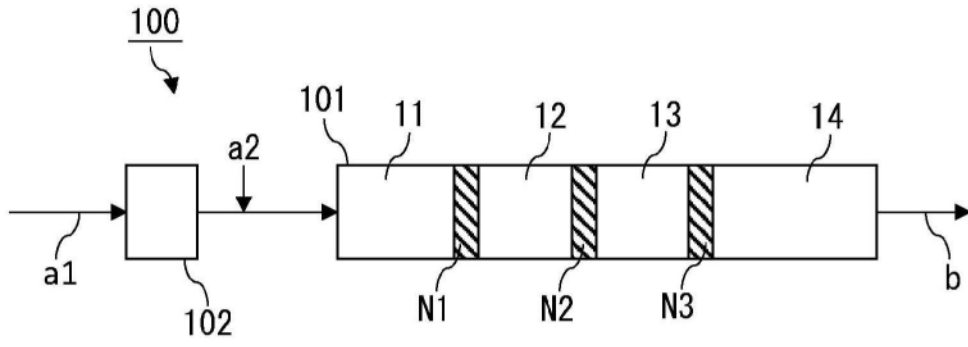


图1

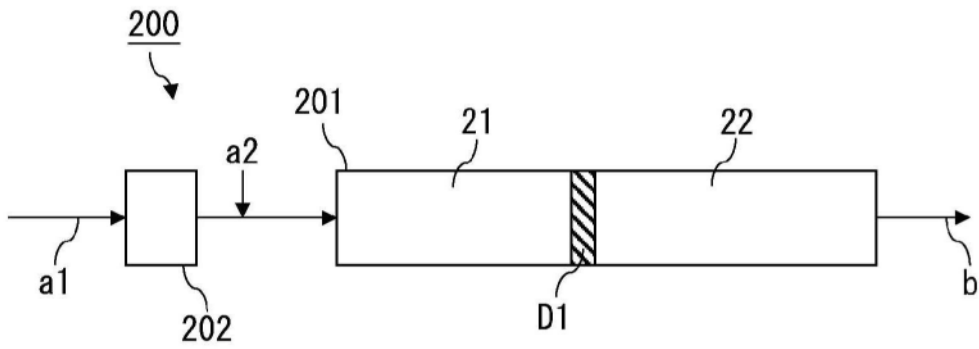


图2

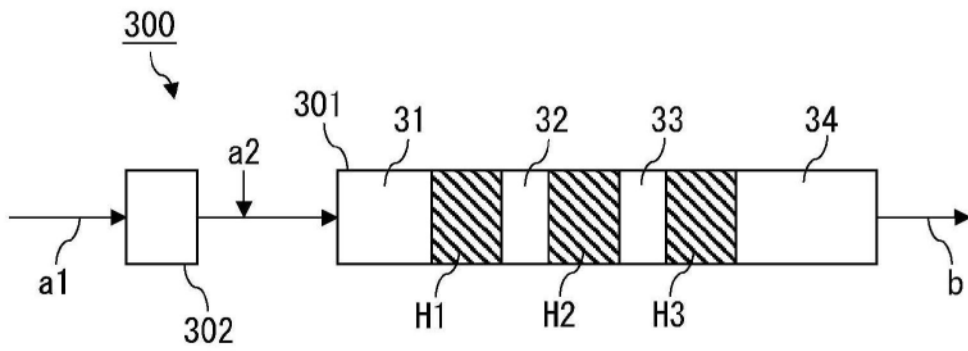


图3

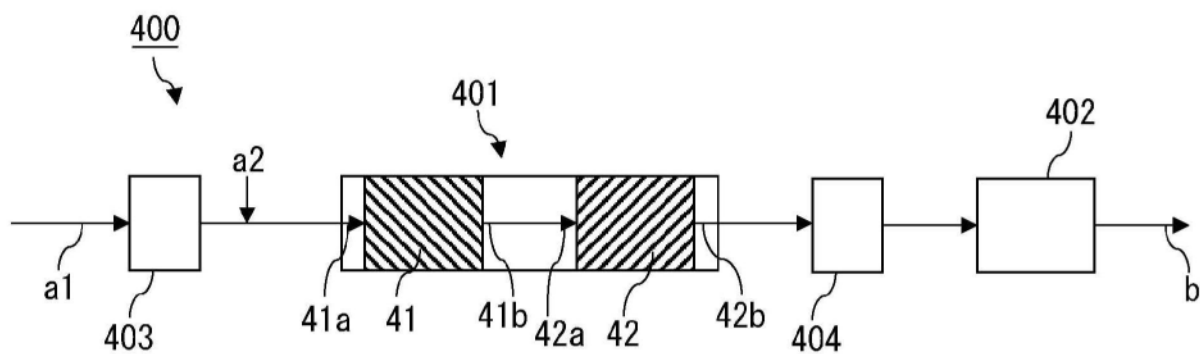


图4

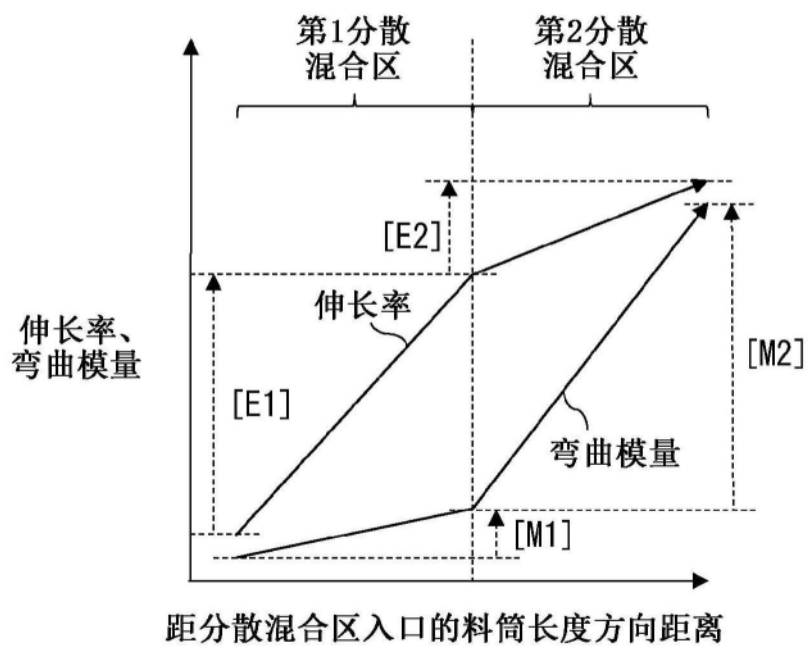


图5

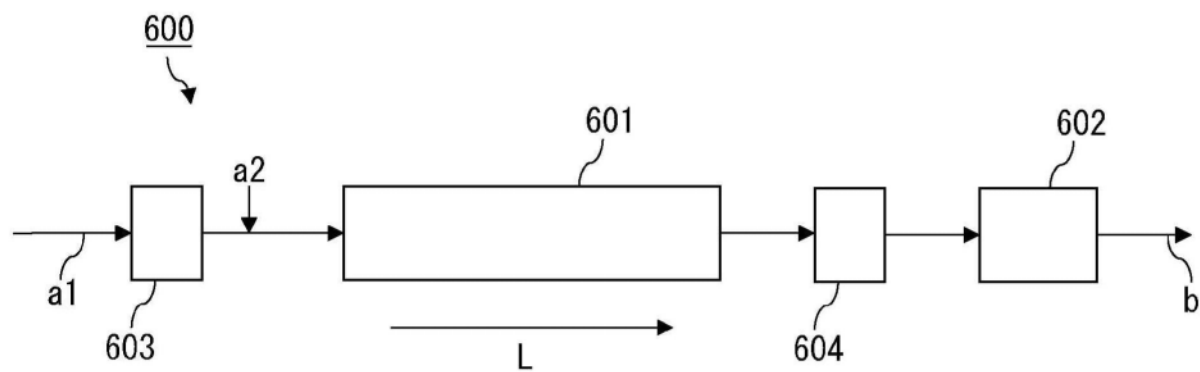


图6

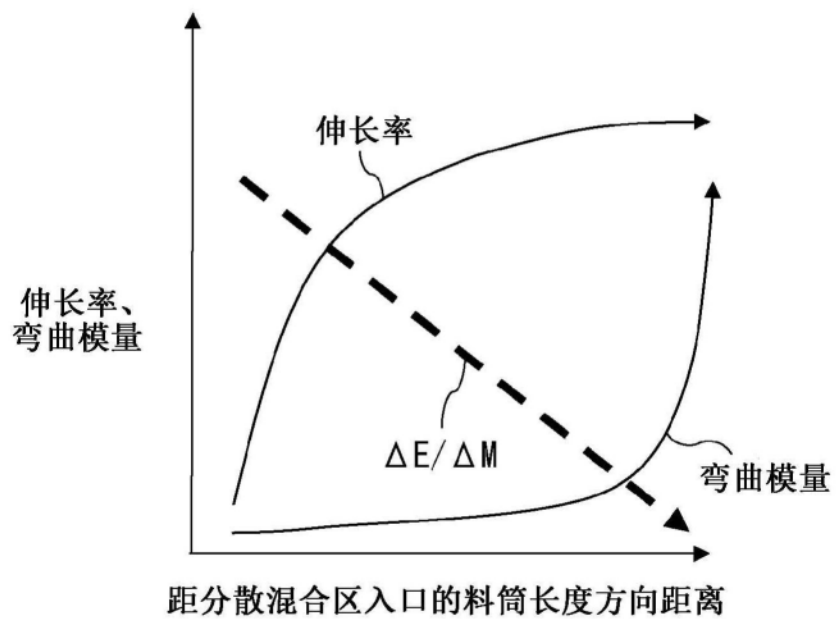


图7

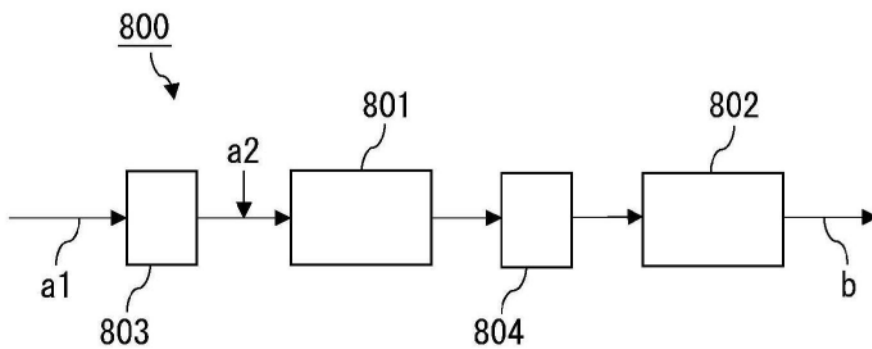


图8