



(10) 授权公告号 CN 114555710 B

(45) 授权公告日 2025.04.11

(21) 申请号 202080072847.4

(22) 申请日 2020.10.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114555710 A

(43) 申请公布日 2022.05.27

(30) 优先权数据

2019-193283 2019.10.24 JP

2020-027298 2020.02.20 JP

2020-100889 2020.06.10 JP

2020-119904 2020.07.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.04.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/039985 2020.10.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/080010 JA 2021.04.29

(73) 专利权人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 谷本一洋 三好贵章

(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 李洋 张志楠

(51) Int.Cl.

C08L 77/02 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

C08L 1/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108884272 A, 2018.11.23

CN 104650580 A, 2015.05.27

JP 2013053222 A, 2013.03.21

审查员 任佳莹

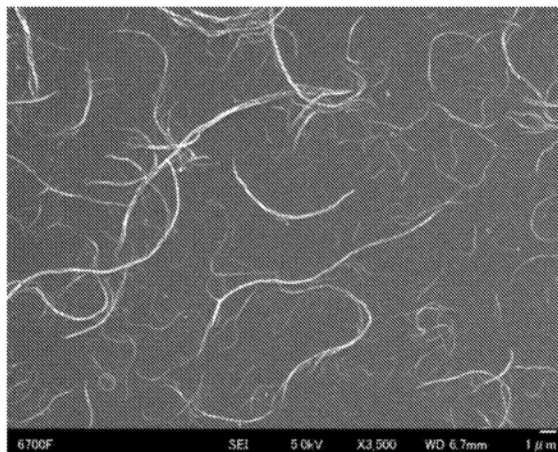
权利要求书2页 说明书60页 附图4页

(54) 发明名称

聚酰胺-纤维素树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供特别高度地兼顾了低比重、高刚性以及低线膨胀系数的树脂组合物;同时实现了低比重、高刚性、低热膨胀系数以及低吸水性树脂组合物;或者比重低且同时高度地兼顾了高韧性和低热膨胀性这样的相反特性的树脂组合物。在一个方式中,提供一种包含形成连续相的第1聚合物、形成分散相的第2聚合物以及纤维素的树脂组合物,第1聚合物为聚酰胺,第2聚合物为选自自由具有60°C以上的熔点的结晶性树脂和具有60°C以上的玻璃化转变点的非晶性树脂组成的组中的至少一种聚合物。



1. 一种树脂组合物,其包含:
聚酰胺、
聚苯醚、以及
纤维素纳米纤维,
其中,所述聚酰胺形成连续相,所述聚苯醚形成分散相,超过50质量%的所述纤维素纳米纤维存在于聚酰胺相中。
2. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,相对于所述聚酰胺100质量份,所述聚苯醚的量为30质量份~150质量份。
3. 如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,存在于分散相中的聚合物的至少一部分具有酸性官能团。
4. 如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述聚苯醚利用 α, β -不饱和羧酸或其衍生物进行了酸改性。
5. 如权利要求4所述的树脂组合物,其中,所述聚苯醚的酸改性度为0.2%以上2%以下。
6. 如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述聚苯醚在所述聚酰胺的连续相中以数均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下的分散颗粒的形式存在。
7. 如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,
所述聚苯醚在所述聚酰胺的连续相中以分散颗粒的形式存在,
所述分散颗粒具有如下的体积比例:粒径 $1\mu\text{m}$ 以上的颗粒的体积比例为30体积%以下。
8. 如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述聚苯醚的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.2dl/g 以上。
9. 如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物100质量%,所述聚苯醚为20质量%以上50质量%以下。
10. 如权利要求1或2所述的树脂组合物,其进一步包含弹性体。
11. 如权利要求10所述的树脂组合物,其中,在所述聚苯醚的分散相的内部,所述聚苯醚形成连续相,所述弹性体形成分散相。
12. 如权利要求10所述的树脂组合物,其中,所述弹性体为选自由乙烯- 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。
13. 如权利要求10所述的树脂组合物,其中,所述弹性体为经酸酐改性的弹性体。
14. 如权利要求10所述的树脂组合物,其中,所述弹性体为具有酸性官能团的弹性体和不具有酸性官能团的弹性体的混合物。
15. 如权利要求10所述的树脂组合物,其中,
所述聚苯醚具有酸性官能团,所述弹性体不具有酸性官能团,或者
所述聚苯醚不具有酸性官能团,所述弹性体具有酸性官能团,或者
所述聚苯醚具有酸性官能团,所述弹性体具有酸性官能团。
16. 如权利要求10所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物100质量%,所述弹性体为5质量%以上30质量%以下。
17. 如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,在将所述树脂组合物依据ISO294-1成型

而成的多用途试验片的中央部,通过小角X射线散射法确定的纤维素纳米纤维的取向度为0.45以下。

18.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述纤维素纳米纤维的量相对于树脂组合物100质量%为0.1质量%~30质量%。

19.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述纤维素纳米纤维为疏水化纤维素纳米纤维。

20.如权利要求19所述的树脂组合物,其中,所述纤维素纳米纤维的疏水化度以羟基的平均取代度表示为0.2以上1.5以下。

21.如权利要求19所述的树脂组合物,其中,疏水化纤维素纳米纤维为乙酰化纤维素纳米纤维。

22.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述纤维素纳米纤维的重均分子量(Mw)为100000以上,并且重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为6以下。

23.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述纤维素纳米纤维的碱溶性多糖类平均含量为12质量%以下,并且结晶度为60%以上。

24.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物100质量%,所述纤维素纳米纤维为3质量%以上15质量%以下。

25.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述聚酰胺为选自由聚酰胺6、聚酰胺10、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺66、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺6/6I、聚酰胺66/6I、聚酰胺6I以及这些的混合物组成的组中的1种以上。

26.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,依据ISO307在96质量%浓度的硫酸中进行测定时,所述聚酰胺的粘度值(V_N)为200以下。

27.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述聚酰胺的羧基末端基团相对于全部末端基团的比例为0.20~0.95。

28.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物100质量%,所述聚酰胺为30质量%以上70质量%以下。

29.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其进一步包含乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物。

30.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其进一步包含抗氧化剂。

31.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其进一步包含着色剂。

32.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其在20°C~100°C的热膨胀系数为50ppm/K以下。

33.一种成型体,其由权利要求1~32中任一项所述的树脂组合物构成。

34.一种汽车外装部件,其由权利要求1~32中任一项所述的树脂组合物构成。

聚酰胺-纤维素树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含聚酰胺和纤维素的树脂组合物。

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构件、电气电子构件、办公设备外壳、精密部件等各个方面。特别是在汽车业界,为了比以往提高燃料效率,推进了金属构件利用树脂构件的代替。近年来,在以中国、欧州等为中心的地区,迅速开始推进向电动汽车的转换,因此已经开始积极进行电动汽车的开发。因此,为了扩大电动汽车的续航里程,车辆重量的轻量化已成为紧迫的课题。金属构件利用树脂构件的代替对于汽车的轻量化是有效的,特别是容积大的外装部件的树脂化对轻量化的贡献大,因此汽车制造商对此投入了更多的精力。

[0003] 作为树脂制外装部件,以保险杠等为中心广泛采用了聚丙烯系材料。另外,在作为垂直部件的挡泥板中,从刚性、耐热性等方面出发,研究了如专利文献1中所记载的聚酰胺/聚苯醚系合金材料的使用。另外,为了进一步提高尺寸精度,例如在专利文献2和3中进行了混配无机填料的研究。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2002/094936号

[0007] 专利文献2:国际公开第2006/077818号

[0008] 专利文献3:日本特开2006-199748号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 但是,由于聚丙烯系材料的室温刚性和高温刚性不充分,因此不适于垂直部件中的板状构件(车门板、挡泥板等)。另外,聚酰胺/聚苯醚系合金材料尽管能够具有可用于挡泥板等的刚性,但该合金材料具有热膨胀系数高(大致为90ppm/K左右)的问题。

[0011] 在汽车中设想了在各种行驶环境下的行驶。例如,在严寒地区和沙漠,部件表面温度差也会有100℃左右。在该合金材料的热膨胀系数的情况下,例如若以长度为70cm的部件进行计算,则尺寸变动为约6mm。这种情况下,为了避免因热膨胀所致的与相邻部件的接触,需要预先准备数mm的间隙。这对于重视设计的乘用车来说是很大的课题。

[0012] 为了抑制热膨胀系数,考虑了混配无机填料的技术。但是,在由该技术得到的材料中,由于高比重的无机填料的添加,会损害使部件为树脂构件所带来的轻量化效果,降低冲击强度,使产品产生翘曲或各向异性,进而具有物性的稳定性变差这样的新课题,因此处于还未被广泛采用的现状。

[0013] 另一方面,由于汽车的水平部的部件(例如引擎盖、顶板等)为大型部件,因此需要进一步改善热膨胀性和各向异性,实际上金属构件利用树脂构件的代替并未取得进展。

[0014] 近年来,作为填料,对使用纤维素纳米纤维(CNF)等纤维素而成的增强树脂进行了研究。纤维素增强聚酰胺、特别是纤维素纳米纤维增强聚酰胺具有低比重、高刚性(特别是高温下的高刚性)、以及低热膨胀系数的优点,要求进一步提高这些性能。另外,纤维素纳米纤维增强聚酰胺具有低比重、高刚性以及低热膨胀系数,但另一方面具有吸水性高的问题。纤维素增强树脂中的吸水性高时,可能由于吸水而成为物性降低、伴随尺寸变化的成型体变形等的原因。即,目前的现状是还没有得到同时实现了低比重、高刚性、低热膨胀系数以及低吸水性材料。另外,为了将金属构件利用树脂构件代替,还要求具有低比重、且同时高度地兼顾了高韧性和低热膨胀性这样的相反特性的树脂组合物,但目前的现状是尚未得到这样的树脂组合物。

[0015] 本发明的一个方式的目的在于解决上述课题,提供一种特别高度地兼顾了低比重、高刚性以及低热膨胀系数的树脂组合物。另外,本发明的另一方式的目的在于提供一种同时实现了低比重、高刚性、低热膨胀系数以及低吸水性树脂组合物。另外,本发明的另一方式的目的在于提供一种具有低比重或者具有低比重和低物性各向异性、且同时高度兼顾了高韧性和低热膨胀性这样的相反特性的树脂组合物。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本公开包括下述方式。

[0018] 《第一实施方式》

[0019] [1]一种树脂组合物,其包含:

[0020] 形成连续相的第1聚合物、

[0021] 形成分散相的第2聚合物、以及

[0022] 纤维素,

[0023] 其中,

[0024] 上述第1聚合物为聚酰胺,

[0025] 上述第2聚合物为选自由具有60℃以上的熔点的结晶性树脂和具有60℃以上的玻璃化转变点的非晶性树脂组成的组中的至少一种聚合物。

[0026] [2]一种树脂组合物,其包含:

[0027] 聚酰胺、

[0028] 聚苯醚、以及

[0029] 纤维素纳米纤维,

[0030] 其中,上述聚酰胺形成连续相,上述聚苯醚形成分散相。

[0031] [3]如上述方式2所述的树脂组合物,其中,相对于上述聚酰胺100质量份,上述聚苯醚的量为30质量份~150质量份。

[0032] [4]如上述方式2或3所述的树脂组合物,其中,存在于分散相中的聚合物的至少一部分具有酸性官能团。

[0033] [5]如上述方式2~4中任一项所述的树脂组合物,其中,上述聚苯醚在上述聚酰胺的连续相中以数均粒径3 μm 以下的分散颗粒的形式存在。

[0034] [6]如上述方式2~5中任一项所述的树脂组合物,其中,

[0035] 上述聚苯醚在上述聚酰胺的连续相中以分散颗粒的形式存在,

[0036] 上述分散颗粒具有如下的体积比例:粒径1 μm 以上的颗粒的体积比例为30体积%

以下。

[0037] [7]如上述方式2~6中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含弹性体。

[0038] [8]如上述方式7所述的树脂组合物,其中,在上述聚苯醚的分散相的内部,上述聚苯醚形成连续相,上述弹性体形成分散相。

[0039] [9]如上述方式7或8所述的树脂组合物,其中,上述弹性体为选自由乙烯- 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。

[0040] [10]如上述方式7~9中任一项所述的树脂组合物,其中,上述弹性体为经酸酐改性的弹性体。

[0041] [11]如上述方式7~10中任一项所述的树脂组合物,其中,上述弹性体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。

[0042] [12]如上述方式2~11中任一项所述的树脂组合物,其中,超过50质量%的上述纤维素纳米纤维存在于聚酰胺相中。

[0043] [13]如上述方式2~12中任一项所述的树脂组合物,其中,在将上述树脂组合物依据ISO294-1成型而成的多用途试验片的中央部,通过小角X射线散射法确定的纤维素纳米纤维的取向度为0.45以下。

[0044] [14]如上述方式2~13中任一项所述的树脂组合物,其中,上述纤维素纳米纤维的量相对于树脂组合物100质量%为0.1~30质量%。

[0045] [15]如上述方式2~14中任一项所述的树脂组合物,其中,上述纤维素纳米纤维为疏水化纤维素纳米纤维。

[0046] [16]如上述方式15所述的树脂组合物,其中,疏水化纤维素纳米纤维为乙酰化纤维素纳米纤维。

[0047] [17]如上述方式2~16中任一项所述的树脂组合物,其中,上述纤维素纳米纤维的重均分子量(Mw)为100000以上,并且重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为6以下。

[0048] [18]如上述方式2~17中任一项所述的树脂组合物,其中,上述纤维素纳米纤维的碱溶性多糖类平均含量为12质量%以下,并且结晶度为60%以上。

[0049] [19]如上述方式1~18中任一项所述的树脂组合物,其中,上述聚酰胺为选自由聚酰胺6、聚酰胺10、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺66、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺6/6I、聚酰胺66/6I、聚酰胺6I以及这些的混合物组成的组中的1种以上。

[0050] [20]如上述方式1~19中任一项所述的树脂组合物,其中,依据ISO307在96质量%浓度的硫酸中进行测定时,上述聚酰胺的粘度值(V_N)为200以下。

[0051] [21]如上述方式1~20中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物。

[0052] [22]如上述方式1~21中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含抗氧化剂。

[0053] [23]如上述方式1~22中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含着色剂。

[0054] [24]如上述方式1~23中任一项所述的树脂组合物,其在20°C~100°C的热膨胀系数为50ppm/K以下。

[0055] [25]一种成型体,其由上述方式1~24中任一项所述的树脂组合物构成。

- [0056] [26]一种汽车外装部件,其由上述方式1~24中任一项所述的树脂组合物构成。
- [0057] 《第二实施方式》
- [0058] [1]一种树脂组合物,其包含:
- [0059] 聚酰胺;
- [0060] 选自由芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物及其衍生物组成的组中的1种以上的弹性体;以及
- [0061] 纤维素,其中,
- [0062] 上述聚酰胺与上述弹性体发生了相分离,
- [0063] 超过50质量%的上述纤维素存在于聚酰胺相中。
- [0064] [2]如上述方式1所述的树脂组合物,其中,聚酰胺形成连续相,弹性体形成分散相。
- [0065] [3]如上述方式1或2所述的树脂组合物,其中,聚酰胺为选自由聚酰胺6、聚酰胺10、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺66、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺6/6I、聚酰胺66/6I、聚酰胺6I以及这些的混合物组成的组中的1种以上。
- [0066] [4]如上述方式1~3中任一项所述的树脂组合物,其中,依据ISO307在96质量%浓度的硫酸中测定时,聚酰胺的粘度值(V_N)为200以下。
- [0067] [5]如上述方式1~4中任一项所述的树脂组合物,其中,弹性体的量相对于聚酰胺100质量份为1~50质量份。
- [0068] [6]如上述方式1~5中任一项所述的树脂组合物,其中,上述衍生物包含芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物的酸改性物。
- [0069] [7]如上述方式6所述的树脂组合物,其中,弹性体为具有酸性官能团的聚合物与不具有酸性官能团的聚合物的混合物。
- [0070] [8]如上述方式1~7中任一项所述的树脂组合物,其中,
- [0071] 弹性体以分散颗粒的形式存在于聚酰胺连续相中,
- [0072] 该分散颗粒具有的数均粒径为 $3\mu\text{m}$ 以下。
- [0073] [9]如上述方式1~8中任一项所述的树脂组合物,其中,
- [0074] 弹性体以分散颗粒的形式存在于聚酰胺连续相中,
- [0075] 该分散颗粒具有如下的体积比例:粒径 $1\mu\text{m}$ 以上的颗粒的体积比例为30体积%以下。
- [0076] [10]如上述方式1~9中任一项所述的树脂组合物,其中,纤维素的量相对于树脂组合物100质量%为0.1~30质量%。
- [0077] [11]如上述方式1~10中任一项所述的树脂组合物,其中,纤维素是直径为50~1000nm且长度(L)/直径(D)之比为30以上的纤维素纳米纤维、直径为100nm以下且长度(L)/直径(D)之比小于30的纤维素纳米晶或直径大于 $1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 的纤维素微纤维、或者它们中的2种以上的混合物。
- [0078] [12]如上述方式11所述的树脂组合物,其中,纤维素微纤维的量相对于树脂组合物100质量%为0.1~20质量%。
- [0079] [13]如上述方式1~12中任一项所述的树脂组合物,其中,纤维素为疏水化纤维素。

- [0080] [14]如上述方式1~13中任一项所述的树脂组合物,其中,疏水化纤维素为乙酰化纤维素。
- [0081] [15]如上述方式1~14中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含导电用碳系填料。
- [0082] [16]如上述方式1~15中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含抗氧化剂。
- [0083] [17]如上述方式1~16中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含着色剂。
- [0084] [18]如上述方式1~17中任一项所述的树脂组合物,其在20℃~100℃的热膨胀系数为60ppm/K以下。
- [0085] [19]一种成型体,其由上述方式1~18中任一项所述的树脂组合物构成。
- [0086] [20]一种汽车外装部件,其由上述方式1~18中任一项所述的树脂组合物构成。
- [0087] 《第三实施方式》
- [0088] [1]一种树脂组合物,其包含:
- [0089] 聚酰胺、
- [0090] 乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物、以及
- [0091] 纤维素。
- [0092] [2]如上述方式1所述的树脂组合物,其中,上述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的量相对于聚酰胺100质量份为1~100质量份。
- [0093] [3]如上述方式1或2所述的树脂组合物,其中,上述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的量相对于纤维素100质量份为50~5000质量份。
- [0094] [4]如上述方式1~3中任一项所述的树脂组合物,其中,上述纤维素的量相对于树脂组合物100质量%为0.1~30质量%。
- [0095] [5]如上述方式1~4中任一项所述的树脂组合物,其中,上述聚酰胺形成连续相。
- [0096] [6]如上述方式1~5中任一项所述的树脂组合物,其中,上述聚酰胺为选自由聚酰胺6、聚酰胺10、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺66、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺6/6I、聚酰胺66/6I、聚酰胺6I以及这些的混合物组成的组中的1种以上。
- [0097] [7]如上述方式1~6中任一项所述的树脂组合物,其中,依据ISO307在96质量%浓度的硫酸中测定时,上述聚酰胺的粘度值(V_N)为200以下。
- [0098] [8]如上述方式1~7中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含弹性体。
- [0099] [9]如上述方式8所述的树脂组合物,其中,上述弹性体为选自由乙烯- 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。
- [0100] [10]如上述方式8或9所述的树脂组合物,其中,上述弹性体的量相对于聚酰胺100质量份为1~50质量份。
- [0101] [11]如上述方式8~10中任一项所述的树脂组合物,其中,上述弹性体为经酸酐改性的弹性体。
- [0102] [12]如上述方式8~11中任一项所述的树脂组合物,其中,上述弹性体为具有酸性官能团的聚合物与不具有酸性官能团的聚合物的混合物。
- [0103] [13]如上述方式1~12中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于构成上述乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的全部单体单元100摩尔%,乙烯醇单元的比例为60摩尔%以上。

[0104] [14]如上述方式1~13中任一项所述的树脂组合物,其中,上述纤维素是直径为50~1000nm且长度(L)/直径(D)之比为30以上的纤维素纳米纤维、直径为100nm以下且长度(L)/直径(D)之比小于30的纤维素纳米晶或直径大于1 μ m~50 μ m的纤维素微纤维、或者它们中的2种以上的混合物。

[0105] [15]如上述方式14所述的树脂组合物,其中,上述纤维素微纤维的量相对于树脂组合物100质量%为0.1~20质量%。

[0106] [16]如上述方式1~15中任一项所述的树脂组合物,其中,上述纤维素为疏水化纤维素。

[0107] [17]如上述方式16所述的树脂组合物,其中,上述疏水化纤维素为乙酰化纤维素。

[0108] [18]如上述方式1~17中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含聚苯醚。

[0109] [19]如上述方式1~18中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含抗氧化剂。

[0110] [20]如上述方式1~19中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含着色剂。

[0111] [21]如上述方式1~20中任一项所述的树脂组合物,其在20 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ C的线热膨胀系数为70ppm/K以下。

[0112] [22]如上述方式1~21中任一项所述的树脂组合物,其拉伸断裂应变为10%以上。

[0113] [23]一种成型体,其由上述方式1~22中任一项所述的树脂组合物构成。

[0114] [24]一种汽车外装部件,其由上述方式1~22中任一项所述的树脂组合物构成。

[0115] 发明的效果

[0116] 根据本发明的一个方式,能够提供一种特别高度地兼顾了低比重、高刚性以及低线膨胀系数的树脂组合物,另外,根据本发明的另一方式,能够提供一种同时实现了低比重、高刚性、低热膨胀系数以及低吸水性树脂组合物,另外,根据本发明的又一方式,能够提供一种具有低比重或者具有低比重和低物性各向异性、且同时高度兼顾了高韧性和低热膨胀性这样的相反特性的树脂组合物。

附图说明

[0117] 图1是示出纤维素纳米纤维的示例的显微镜图像。

[0118] 图2是示出纤维素纳米晶的示例的显微镜图像。

[0119] 图3是示出纤维素微纤维的示例的显微镜图像。

[0120] 图4是IR指数1730和IR指数1030的计算法的说明图。

[0121] 图5是纤维素的羟基的平均取代度的计算法的说明图。

[0122] 图6是示出实施例和比较例中为了进行挡泥板评价而制作的挡泥板的形状的示意图。

[0123] 图7是示出实施例和比较例中为了进行挡泥板评价而将试验片取出的位置的图。

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,只要没有特别说明,本公开的特性值为利用本公开的[实施例]的项中记载的方法或本领域技术人员理解为与其等效的方法测定得到的值。

[0125] 《树脂组合物》

[0126] 本实施方式包括下述第一~第三实施方式。

[0127] 第一实施方式包含形成连续相的第1聚合物、形成分散相的第2聚合物(因此为与第1聚合物不同的聚合物)、以及纤维素。在一个方式中,第1聚合物为聚酰胺,第2聚合物为选自由具有60℃以上的熔点的结晶性树脂和具有60℃以上的玻璃化转变点的非晶性树脂组成的组中的至少一种聚合物。这样的树脂组合物中,能够特别高度地兼顾低比重、高刚性、低热膨胀系数。

[0128] 本公开中,所谓结晶性树脂在一个方式中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℃升温时具有基于结晶熔解的吸热峰的树脂。

[0129] 本公开中,所谓非晶性树脂在一个方式中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℃升温时不具有基于结晶熔解的吸热峰的树脂。

[0130] 本公开中,所谓弹性体在一个方式中是指在室温(23℃)下为弹性物的物质(具体地说为天然或合成的聚合物物质)。另外,所谓为弹性物在一个方式中是指利用动态粘弹性测定进行测定的在23℃、10Hz的条件下的储能模量为1MPa以上100MPa以下。

[0131] 在第一实施方式的一个方式中,树脂组合物包含聚酰胺、聚苯醚以及纤维素纳米纤维。在树脂组合物中,聚酰胺和聚苯醚发生了相分离,聚酰胺形成连续相、聚苯醚形成分散相。利用这样的相结构,能够在无损于聚酰胺本来所具有的各种特性(特别是高耐热性、低线膨胀系数等)的情况下利用聚苯醚的吸水性降低效果来弥补作为纤维素纳米纤维增强聚酰胺的缺点的高吸水性,进而还能够良好地表现出聚苯醚所具有的高刚性(特别是高温区域的高刚性)和低比重这样的优点。因此,上述树脂组合物能够具有低比重、高刚性、低热膨胀系数以及低吸水性。

[0132] 在一个方式中,存在于分散相中的聚合物(例如聚苯醚)的至少一部分具有酸性官能团。分散相、例如聚苯醚的酸性改性基团与聚酰胺的氨基末端发生反应,由此可适度地提高连续相与分散相的相容性、减小分散相的分散尺寸并且能够抑制连续相与分散相的界面剥离。从更良好地表现出由于连续相与分散相的并存所带来的上述优点的方面出发,这种情况是有利的。并且,与对于例如聚苯醚的亲水性相比,纤维素(例如纤维素纳米纤维)对于聚酰胺本来就具有更高的亲水性,因此该纤维素主要存在于聚酰胺相中。这被认为是由于纤维素与聚酰胺之间的氢键所致的。纤维素(特别是纤维素纳米纤维)有助于树脂组合物的低线膨胀系数和高刚性(特别是高温区域的高刚性)。这样,根据第一实施方式的树脂组合物,能够提供使用纤维素(特别是纤维素纳米纤维)的同时实现了高刚性、低热膨胀系数、低比重以及低吸水性树脂组合物。

[0133] 第二实施方式提供一种包含聚酰胺、选自由芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物及其衍生物组成的组中的1种以上的弹性体(以下也称为第二实施方式的弹性体)、以及纤维素的树脂组合物。在一个方式中,聚酰胺与弹性体发生了相分离。在一个方式中,超过50质量%的纤维素存在于聚酰胺相中。在代表性的方式中,树脂组合物具有聚酰胺相与弹性体相的2相结构。不排除第二实施方式的树脂组合物具有3相以上的情况,但本公开中主要对于作为第二实施方式的代表方式的聚酰胺相与弹性体相的2相结构的树脂组合物进行说明。第二实施方式的树脂组合物可具有高韧性和低线膨胀性。在一个方式中,该树脂组合物能够具有还可应对大型成型体的制造的高流动性,进而能够提供实质上不包含部分强度缺陷的成型体。

[0134] 第二实施方式的树脂组合物的相形态可以具有下述形态：聚酰胺形成连续相、弹性体形成分散相的形态；聚酰胺形成分散相、弹性体形成连续相的形态；以及聚酰胺和弹性体这两者形成连续相的形态（即共连续相结构），从可良好地表现出作为组合物的耐热性、实现高刚性、低线膨胀性的方面出发，优选聚酰胺形成连续相、弹性体形成分散相的形态。

[0135] 通常，纤维素具有亲水性，因此与聚酰胺的亲水性高，并且对于至少一部分进行了酸改性（即至少一部分具有酸性官能团）的聚合物也可具有亲水性。另外据知，微细化的纤维素可能会被粘性高的弹性体成分所捕获。另一方面，已知后述的经疏水处理过的纤维素的亲水性降低，由此其在树脂组合物中的存在位置会由于混炼条件而发生变化。

[0136] 关于第一实施方式的树脂组合物中的纤维素（在特定的方式中为纤维素纳米纤维）中存在于聚酰胺相中的纤维素（在特定的方式中为纤维素纳米纤维）的比例、以及第二实施方式的树脂组合物中的纤维素中存在于聚酰胺相中的纤维素的各比例，该比例的下限优选超过50质量%、更优选为60质量%、进一步优选为70质量%、进而优选为75质量%、进而更优选为80质量%、最优选为100质量%（即实质上全部纤维素存在于聚酰胺相中）。上述比例为上述范围内的情况下，在第一实施方式中能够更高度地兼顾低热膨胀性和高刚性，或者在第二实施方式中能够兼顾低热膨胀性、低各向异性和高韧性这样相反的各种特性。从树脂组合物的制造容易性的方面出发，上述比例的上限例如可以为99质量%、或者为98质量%。

[0137] 对于第一实施方式的树脂组合物中的纤维素（在特定的方式中为纤维素纳米纤维）和第二实施方式的树脂组合物中的纤维素的各纤维素，作为确认其超过50质量%存在于聚酰胺相中的方法的示例，例如可以利用透射型电子显微镜拍摄树脂组合物，确认存在于聚酰胺相中的纤维素的面积、以及存在于其他相（例如第一实施方式的聚苯醚或第二实施方式的弹性体相）中的纤维素的面积，由此来进行确认。上述方法例如在聚酰胺相与该其他相中的纤维素的面积存在比例差异显著、不需要定量的情况下是有用的。另一方面，在需要进行定量的情况下，将树脂组合物以约0.1~2 μm 厚度切片来得到膜状样品。将该样品浸渍在可溶解其他相成分（例如聚苯醚成分或弹性体成分）但不溶解聚酰胺的溶剂（例如氯仿、甲苯等）中，使其他相溶出，将溶出液浓缩后，实施超离心分离，分离出存在于其他相中的纤维素，其后反复实施至少3次左右的利用溶剂的清洗，将其干燥，测定存在于其他相中的纤维素量。

[0138] 第三实施方式提供包含聚酰胺、乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物、以及纤维素的树脂组合物。第三实施方式的树脂组合物中，纤维素稳定地微分散在聚酰胺相中，由此例如即使在成型为大型成型体时也可具有低线热膨胀系数。另外，该树脂组合物可以由于乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的贡献而具有高拉伸断裂应变（即高韧性）。

[0139] 本实施方式的树脂组合物通过具有上述的优异特性，能够适宜地用于各种成型体、特别是各种大型部件（例如汽车外装部件等）的用途中。

[0140] 接着对于能够在本实施方式中使用的各成分进行详细说明。

[0141] <第1聚合物（聚酰胺）>

[0142] 作为第一~第三实施方式中使用的聚酰胺，可以举出二元酸与二胺的缩聚物、环状内酰胺开环聚合物、氨基酸的缩聚物以及它们的共聚物、共混物。更具体地说，可以使用聚酰胺6、聚酰胺10、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺46、聚酰胺66、聚酰胺610、聚酰胺612等

脂肪族聚酰胺、聚己二酰间苯二甲胺(聚酰胺MXD6)、聚六亚甲基对苯二甲酰胺(聚酰胺6T)、聚六亚甲基间苯二甲酰胺(聚酰胺6I)等芳香族聚酰胺树脂、以及聚酰胺6/6I、聚酰胺66/6I、聚酰胺6/6T、聚酰胺66/6T、聚酰胺6/66/6T、聚酰胺6/66/6I、聚酰胺9T、聚酰胺10T等共聚物和共混物。这些之中,特别优选可以使用聚酰胺6、聚酰胺10、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺66、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺6/6I、聚酰胺66/6I、聚酰胺6I、以及这些的混合物。最优选聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺6I以及这些的混合物。

[0143] 第一~第三实施方式中,对聚酰胺的末端羧基浓度没有特别限制,下限值优选为5 $\mu\text{mol/g}$ 、或者10 $\mu\text{mol/g}$ 、或者20 $\mu\text{mol/g}$ 、或者25 $\mu\text{mol/g}$ 、或者30 $\mu\text{mol/g}$ 。另外,末端羧基浓度的上限值优选为150 $\mu\text{mol/g}$ 、或者100 $\mu\text{mol/g}$ 、或者80 $\mu\text{mol/g}$ 。

[0144] 第一~第三实施方式中,对聚酰胺的末端氨基浓度没有特别限制,下限值优选为20 $\mu\text{mol/g}$ 、或者30 $\mu\text{mol/g}$,上限值优选为150 $\mu\text{mol/g}$ 、或者100 $\mu\text{mol/g}$ 、或者80 $\mu\text{mol/g}$ 。

[0145] 第一~第三实施方式的聚酰胺中,羧基末端基团相对于全部末端基团的比例([COOH]/[全部末端基团])优选为0.20~0.95。羧基末端基团比例的下限更优选为0.3、进一步优选为0.35、进而更优选为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、进而更优选为0.85、最优选为0.80。从纤维素在树脂组合物中的分散性的方面出发,上述羧基末端基团比例优选为0.20以上,从所得到的树脂组合物的色调的方面出发,上述羧基末端基团比例优选为0.95以下。

[0146] 作为聚酰胺的末端基团浓度的调整方法,可以使用公知的方法。例如可以举出按照在聚酰胺的聚合时达到特定的末端基团浓度的方式向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的方法。

[0147] 作为与末端氨基发生反应的末端调整剂,例如可以举出乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三酸、十四酸、棕榈酸、硬脂酸、特戊酸、异丁酸等脂肪族单羧酸;环己烷甲酸等脂环式单羧酸;苯甲酸、甲基苯甲酸、 α -萘羧酸、 β -萘羧酸、甲基萘羧酸、苯乙酸等芳香族单羧酸;以及从它们中任意选择的2种以上的混合物。这些之中,从反应性、封闭末端的稳定性、价格等方面出发,优选为选自由乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三酸、十四酸、棕榈酸、硬脂酸和苯甲酸组成的组中的1种以上的末端调整剂,最优选为乙酸。

[0148] 作为与末端羧基发生反应的末端调整剂,例如可以举出甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺等脂肪族单胺;环己胺、二环己胺等脂环式单胺;苯胺、甲苯胺、二苯胺、萘胺等芳香族单胺和它们中的任意的混合物。这些之中,从反应性、沸点、封闭末端的稳定性、价格等方面出发,优选为选自由丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂胺、环己胺和苯胺组成的组中的1种以上的末端调整剂。

[0149] 从精度、简便性的方面出发,这些氨基末端基团和羧基末端基团的浓度优选利用 $^1\text{H-NMR}$ 根据与各末端基团相对应的特性信号的积分值来求出。作为求出这些末端基团的浓度的方法,具体地说,推荐日本特开平7-228775号公报所记载的方法。在使用该方法的情况下,作为测定溶剂,氘代三氟乙酸是有用的。另外,关于 $^1\text{H-NMR}$ 的积分次数,在利用具有充分的分辨率的设备进行测定时也需要至少300次扫描。此外,通过日本特开2003-055549号公报中所记载的基于滴定的测定方法也可对末端基团的浓度进行测定。不过,为了尽可能减少混合存在的添加剂、润滑剂等的影响,更优选利用 $^1\text{H-NMR}$ 进行的定量。

[0150] 关于聚酰胺的聚合度没有特别限定,从通常的注射成型加工性的方面出发,依据ISO307在96质量%浓度的硫酸中测定的聚酰胺的粘度值(v_N)优选为200以下。更优选的上限为180、进一步优选为150、进而更优选为140、最优选为130。通过使该粘度值为上述的范围内,可适度地维持成型体成型时的流动性、降低成型应变,由此能够将实际成型品的各向异性抑制得较低。上述粘度值的下限没有特别限定,从得到良好的耐冲击性的方面出发,优选为50、更优选为60、进一步优选为65、最优选为70。

[0151] 本实施方式中的聚酰胺也可以为不同的两种以上的聚酰胺的混合物。在为两种以上的聚酰胺的混合物的情况下,聚酰胺的各种特性值可以为该两种以上的平均值。

[0152] 聚酰胺的聚合方法没有特别限定,可以为熔融聚合、界面聚合、溶液聚合、本体聚合、固相聚合以及将它们组合的方法中的任一者。这些之中,从聚合控制性的方面出发,更优选使用熔融聚合。

[0153] 另外,出于提高聚酰胺树脂的耐热稳定性的目的,可以使用例如日本特开平1-163262号公报中所记载的公知的金属系稳定剂。在金属系稳定剂中,作为特别优选的示例,可以举出CuI、CuCl₂、乙酸铜、硬脂酸铈等。另外,还可以适宜地使用以碘化钾、溴化钾等为代表的碱金属卤化盐。这些成分当然也可以合用添加。上述金属系稳定剂和/或碱金属卤化盐的优选混配量以总量计相对于聚酰胺100质量份为0.001~5质量份。从耐热老化性能的方面出发,优选为上述下限以上,从维持高韧性的方面出发,优选为上述上限以下。

[0154] 此外,除上述成分以外,还可以以例如相对于聚酰胺100质量份为小于10质量份的量添加能够添加在聚酰胺中的公知的添加剂。

[0155] 在第一~第三实施方式中,从良好地得到基于聚酰胺相的高耐热性、低线膨胀系数等优点的方面出发,聚酰胺相对于树脂组合物100质量%的比例优选为30质量%以上、或者35质量%以上、或者40质量%以上,从良好地得到由树脂组合物中的其他成分带来的优点的方面出发,该比例优选为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。

[0156] <第2聚合物>

[0157] 在一个方式中,树脂组合物除了包含作为第1聚合物的聚酰胺以外,还包含第2聚合物。第2聚合物是与第1聚合物为不同的聚合物。在一个方式中,第2聚合物为选自由具有60℃以上的熔点的结晶性树脂和具有60℃以上的玻璃化转变点的非晶性树脂组成的组中的至少一种聚合物。

[0158] 作为结晶性树脂,可以举出聚乙烯、聚丙烯等结晶性聚烯烃系树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚乳酸、聚丁二酸丁二醇酯等结晶性聚酯系树脂、聚甲醛等结晶性聚缩醛树脂、乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物等。这些之中,从实现高韧性的方面出发,优选乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物。结晶性树脂例如可以为第三实施方式的乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物。

[0159] 结晶性树脂的熔点在一个方式中为60℃以上、优选为100℃以上、或者150℃以上、或者180℃以上,优选为350℃以下、或者300℃以下、或者280℃以下。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,是指最低温侧的峰的峰顶温度。

[0160] 作为非晶性树脂,可以举出聚亚甲基戊烯、环状聚烯烃等非晶性聚烯烃系树脂、聚

苯乙烯、聚氯乙烯等非晶性聚乙烯系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚丙烯酸系树脂、聚芳酯系树脂、聚砜系树脂、聚苯醚系树脂、聚苯硫醚系树脂、聚醚砜系树脂、聚酮系树脂、聚苯醚酮类树脂、聚酰亚胺系树脂等。这些之中,从实现低比重、高刚性的方面出发,优选聚苯醚系树脂。非晶性树脂例如可以为第一实施方式的聚苯醚。

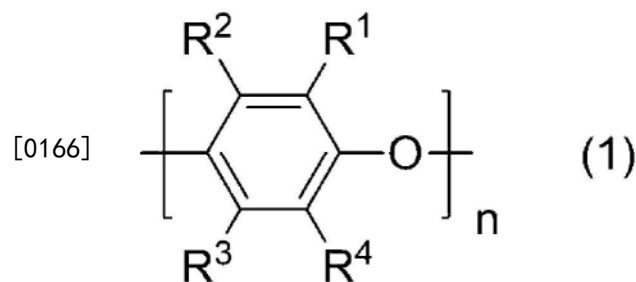
[0161] 非晶性树脂的玻璃化转变点在一个方式中为60℃以上、优选为100℃以上、或者150℃以上、或者180℃以上,优选为350℃以下、或者300℃以下、或者280℃以下。本公开中,玻璃化转变点是指,使用动态粘弹性测定装置以2℃/分钟的升温速度从-100℃升温的同时以施加频率10Hz进行测定时,储能模量显著降低、损耗模量最大的峰的峰顶的温度。损耗模量的峰出现2个以上的情况下,是指最低温侧的峰的峰顶温度。

[0162] 在一个方式中,从良好地得到由聚酰胺以外的树脂带来的优点的方面出发,相对于作为第1聚合物的聚酰胺100质量份,第2聚合物的量优选为1质量份以上、或者5质量份以上、或者10质量份以上,从良好地得到聚酰胺本来的优点的方面出发,在一个方式中为100质量份以下、优选为80质量份以下、或者60质量份以下、或者40质量份以下。

[0163] <第一实施方式的聚苯醚>

[0164] 在第一实施方式的一个方式中,树脂组合物包含聚苯醚。另外,在第二和第三实施方式中,树脂组合物可以进一步包含聚苯醚。聚苯醚具有下述通式(1)所表示的结构:

[0165] [化1]



[0167] (式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^4 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、烃氧基或至少2个碳原子将卤原子与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。)

[0168] 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。

[0169] 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。

[0170] 上述式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所表示的烷基可以在可取代的位置被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。

[0171] 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。

[0172] 作为聚苯醚没有特别限定,可以使用公知的聚苯醚。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,进而还可以使用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,更优选聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。

[0173] 这些聚苯醚可以单独使用,也可以将2种以上合用。

[0174] 从得到高刚性的树脂组合物的方面出发,聚苯醚的特性粘度 $[\eta]$ 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,聚苯醚的特性粘度 $[\eta]$ 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。

[0175] 在一个方式中,聚苯醚存在于分散相中,其至少一部分可以进行酸改性。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)与聚苯醚反应来实现。

[0176] 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、糠酸、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-2,3-二甲酸(纳迪克酸)等二元酸;柠檬酸、乌头酸等三元酸等。

[0177] 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。作为其中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。

[0178] 从使聚苯醚以比较小的分散尺寸分散在聚酰胺相中而良好地得到由聚酰胺和聚苯醚的合用所带来的优点的方面出发,聚苯醚的酸改性度优选为0.01%以上、或者0.1%以上、或者0.2%以上、或者0.25%以上,从良好地得到由聚苯醚的使用所带来的高刚性和低吸水性这样的优点的方面出发,聚苯醚的酸改性度优选为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。上述酸改性度为由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} 的峰预先制作校正曲线,之后由马来酸酐改性聚苯醚在 1790cm^{-1} 的峰强度计算出加成率。

[0179] 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、或者分散或溶解在溶剂中)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下使改性剂与粉体状的聚苯醚反应的方法等。作为使改性剂与流动状态的聚苯醚反应的方法的示例,可例示出将聚苯醚和改性剂利用辊碾机、班伯里混炼机、挤出机等在 $250\text{℃}\sim 350\text{℃}$ 熔融混炼5秒~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特定量的聚苯醚和改

性剂,通过高速搅拌下的该剪切放热和/或来自夹套的传热在内容物温度为160℃~200℃的状态下维持至少30秒以上的方法等。

[0180] 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、枯烯过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3等)、偶氮化合物(偶氮二异丁基腈、二甲基偶氮异丁酸酯等)。自由基引发剂的用量相对于聚苯醚100质量份可以为例如0.01质量份~10质量份。

[0181] 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,在设两者的合计为100质量%时,从良好地得到树脂组合物的高刚性和低吸水性这样的优点的方面、以及提高与纤维素纳米纤维的亲和性的方面出发,具有酸性官能团的聚苯醚优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进而更优选为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为具有酸性官能团的聚苯醚亦可,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。

[0182] 包含聚苯醚的相可以在树脂组合物中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 μm 以下、更优选为2 μm 以下、最优选为1 μm 以下。下限没有特别限定,例如为0.01 μm 。从高韧性和物性稳定性的方面出发,优选为上述范围内。

[0183] 包含聚苯醚的相优选分散粒径的均匀性高。从这方面出发,粒径1 μm 以上的分散颗粒占聚苯醚的分散颗粒整体的体积比例优选为30体积%以下。上限更优选为25体积%、进一步优选为20体积%、进而更优选为15体积%、最优选为10体积%。在体积基准的分散粒径分布中,若存在粗大颗粒(即使为非常少数),则粒径1 μm 以上的分散颗粒的体积比例迅速地表现出增大。上述体积比例为上述范围内的情况下,分散粒径的均匀性高,是优选的。从树脂组合物的制造容易性的方面出发,上述体积比例例如可以为2体积%以上、或者为5体积%以上。

[0184] 作为提高包含聚苯醚的相的分散粒径的均匀性的方法,可以举出下述方法:将树脂组合物的混配成分通过挤出混炼来制造树脂组合物,并且提高挤出混炼时的螺杆转速而对混配成分赋予高剪切应变,由此使聚苯醚微分散的方法;配置例如密封圈之类的均匀存在狭小间隙的螺杆部件而对混配成分赋予拉伸流动应变的方法;使熔融聚合物通过特殊的狭小狭缝而利用该狭缝部赋予拉伸流动应变的方法;等等,可以利用这些方法中的任一种,但在利用赋予高剪切的方法时,在加工时聚合物温度显著升高,因此更优选使用拉伸流动应变的方法。

[0185] 作为对分散形态进行观察的方法,可以举出下述方法:将形状为成型体、粒料等的树脂组合物切削为超薄切片,利用磷钨酸等将聚酰胺相染色后,利用透射型电子显微镜进行观察的方法;将形状为成型体、粒料等的树脂组合物的表面均匀地进行表面修整后,浸渍在仅选择性地溶解聚苯醚的溶剂中,提取聚苯醚,利用扫描型电子显微镜进行观察的方法;等等。利用图像分析装置将所得到的图像进行二值化,以等效圆直径的形式计算出分散相的分散颗粒(至少随机选择的500个)的直径,计数各自的粒径,由此可以计算出分散颗粒的数均粒径和特定粒径(例如上述的粒径1 μm 以上)的颗粒的体积比例。

[0186] 在第一实施方式中,从良好地得到基于聚苯醚相的高刚性、低比重和低吸水性这

样的优点的方面出发,聚苯醚相对于树脂组合物100质量%的比例优选为10质量%以上、或者20质量%以上、或者30质量%以上,从良好地得到基于树脂组合物中的其他成分的优点的方面出发,该比例优选为60质量%以下、或者50质量%以下、或者40质量%以下。

[0187] 另外,从良好地得到由聚苯醚相带来的上述优点的方面出发,聚苯醚相对于聚酰胺100质量份的量优选为30质量份以上、或者40质量份以上、或者50质量份以上,从容易使聚苯醚相以分散相的形式存在于聚酰胺相中的方面出发,优选该量为150质量份以下、或者120质量份以下、或者100质量份以下。

[0188] <第一实施方式的弹性体>

[0189] 第一实施方式中,树脂组合物除了具有第1和第2聚合物以外还可以具有弹性体相;在一个方式中,除了具有聚酰胺相和聚苯醚相以外还可以具有弹性体相。构成弹性体相的弹性体是在室温(23℃)下为弹性物的物质(具体地说,为天然或合成的聚合物物质)。进一步存在弹性体相的情况下,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)良好,是优选的。

[0190] 在第一实施方式的一个方式中,树脂组合物具有聚酰胺相(连续相)和聚苯醚相(分散相),在进一步使用弹性体的情况下,与针对聚酰胺的情况相比,该弹性体本来对聚苯醚具有更高的亲和性,因此能够按照弹性体相存在于聚苯醚相中的方式(即,聚苯醚相为连续相、弹性体相为分散相的方式)使弹性体相进行分布。即,在进一步包含弹性体的树脂组合物中,聚苯醚相以较小的尺寸分散在聚酰胺相中,并且弹性体相进一步分散在聚苯醚相中。为了得到这样的分散形态,例如可以举出使用聚酰胺、具有酸性官能团的聚苯醚、以及不具有酸性官能团的弹性体的方式。

[0191] 另外,还可以使弹性体相分散在聚酰胺相中并进一步使第1聚合物的相或聚苯醚相分布在弹性体相内。为了得到这样的分散形态,例如可以举出使用聚酰胺、不具有酸性官能团的聚苯醚、以及具有酸性官能团的弹性体的方式。

[0192] 另外,也可以使第2聚合物的相或聚苯醚相、与弹性体相分别单独分布在聚酰胺相中。为了得到这样的分散形态,例如可以举出使用聚酰胺、具有酸性官能团的第2聚合物或具有酸性官能团的聚苯醚、以及具有酸性官能团的弹性体的方式。

[0193] 需要说明的是,在进一步存在弹性体相的情况下,聚苯醚相的分散尺寸的优选例也可以与上述相同。另外,弹性体相可以以分散颗粒的形式存在于聚苯醚相中,也可以以分散颗粒的形式存在于聚酰胺相中。这种情况下的优选分散粒径以数均粒径计优选为3 μm 以下、更优选为2 μm 以下、最优选为1 μm 以下。下限没有特别限定,例如为0.01 μm 。从发挥出良好的韧性和伸长率的方面出发,优选为上述范围内。

[0194] 在弹性体中,优选分散粒径的均匀性高。从这方面出发,粒径3 μm 以上的分散颗粒占弹性体的分散颗粒整体的体积比例优选为30体积%以下。上限更优选为25体积%、进一步优选为20体积%、进而更优选为15体积%、最优选为10体积%。从树脂组合物的制造容易性的方面出发,上述体积比例例如可以为2体积%以上、或者5体积%以上。作为提高弹性体的分散粒径的均匀性的方法,可以举出通过将树脂组合物的混配成分进行挤出混炼而制造树脂组合物,并且提高挤出混炼时的螺杆转速而对混配成分赋予高剪切应变,由此使弹性体微分散的方法。

[0195] 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。在一个方式中,弹性体是与聚酰胺不同种的聚合物(即不是聚酰胺弹性体)。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。

[0196] 在一个方式中,弹性体为选自由乙烯- 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。

[0197] 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。

[0198] 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、最优为20/80~45/55。进而,它们也可以为将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2种以上共混。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,可以使用选自它们之中的1种以上的化合物,其中特别优选苯乙烯。

[0199] 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,可以使用选自它们之中的1种以上的化合物,其中优选丁二烯、异戊二烯和它们的组合,特别优选丁二烯。作为嵌段共聚物的共轭二烯化合物而使用丁二烯的情况下,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%、最优为15~40%。

[0200] 所谓芳香族化合物-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%的范围内的物质。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、最优为0%(即为芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的嵌段共聚物)。

[0201] 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(M_n)优选为10,000~500,000、最优为40,000~250,000。本公开中,只要没有特别说明,数均分子量是指利用凝胶渗透色谱装置以氯仿作为溶剂在40℃的测定温度下以聚苯乙烯标准样品进行换算而测定出的值。

[0202] 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。在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。

[0203] 另外,作为聚烯烃,从表现出耐冲击性的方面出发,可以适宜地使用乙烯- 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、甲基丙烯酸羟甲基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。

[0204] 优选为乙烯与1种以上碳原子数3~20的 α -烯烃的共聚物,更优选为乙烯与1种以上碳原子数3~16的 α -烯烃的共聚物,最优选为乙烯与1种以上碳原子数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将1,2,4-三氯苯作为溶剂在140°C利用聚苯乙烯标准样品测定的数均分子量(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、进而更优选为1.8~2.7。

[0205] 另外,从加工时的处理性的方面出发,乙烯- α -烯烃共聚物的优选乙烯单元的含量相对于乙烯- α -烯烃共聚物总量为30~95质量%。

[0206] 这些优选的乙烯- α -烯烃共聚物例如可以通过日本特公平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。

[0207] 本公开中,作为具有核壳结构的弹性体,可以举出具有作为颗粒状的橡胶的核、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,可以适宜地使用丁二烯系橡胶、丙烯酸系橡胶、硅酮-丙烯酸复合系橡胶等。另外,作为壳,适合为苯乙烯树脂、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯酸类树脂等玻璃状高分子。这些之中,从与聚酰胺的相容性的方面出发,可以适宜地使用具有丁二烯橡胶的核和丙烯酸系树脂的壳的具有核壳结构的弹性体。

[0208] 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,所谓弹性体具有酸性官能团是指酸性官能团藉由化学键加成在弹性体的分子骨架中。另外,本公开中,所谓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。

[0209] 从与具有酸性官能团的第2聚合物或具有酸性官能团的聚苯醚的相容性的方面出发,以弹性体100质量%基准计,弹性体中的酸性官能团的加成量优选为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,酸性官能团的数目是利用红外吸收光谱测定装置对预先混合有酸性物质的校正曲线用样品进行测定并基于使用酸的特性吸

收带制作的校正曲线对该试样进行测定而得到的值。

[0210] 作为具有酸性官能团的弹性体,可以举出具有使用丙烯酸等作为共聚成分而形成的层作为壳的具有核壳结构的弹性体;作为在过氧化物的存在下或非存在下使 α,β -不饱和二羧酸或其衍生物接枝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而成的改性物的弹性体;等等。

[0211] 在优选的方式中,弹性体为经酸酐改性的弹性体。

[0212] 这些之中,更优选为在过氧化物的存在下或非存在下使 α,β -不饱和二羧酸或其衍生物接枝在聚烯烃、芳香族化合物-共轭二烯共聚物或芳香族化合物-共轭二烯共聚物氢化物上而成的改性物,其中特别优选在过氧化物的存在下或非存在下使 α,β -不饱和二羧酸及其衍生物接枝在乙烯- α -烯烃的共聚物或芳香族化合物-共轭二烯嵌段共聚物氢化物上而成的改性物。

[0213] 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。

[0214] 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,在设两者的合计为100质量%时,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,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、进而更优选为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为具有酸性官能团的弹性体亦可,但从流动性不会产生问题的方面出发,优选为80质量%以下。

[0215] 在第一实施方式中,在进一步存在弹性体相的情况下,从良好地提高树脂组合物的韧性和伸长率的方面出发,弹性体相对于树脂组合物100质量%的比例优选为3质量%以上、或者5质量%以上、或者8质量%以上,从提高树脂组合物的刚性的同时降低热膨胀系数的方面出发,该比例优选为40质量%以下、或者30质量%以下、或者10质量%以下。

[0216] 进一步存在上述弹性体相的情况下,从良好地提高树脂组合物的韧性和伸长率的方面出发,相对于聚酰胺与第2聚合物或聚苯醚的合计100质量份,弹性体的量优选为1质量份以上、或者2质量份以上、或者3质量份以上、或者4质量份以上、或者5质量份以上,从提高树脂组合物的刚性的同时降低热膨胀系数的方面出发,该弹性体的量优选为50质量份以下、或者40质量份以下、或者35质量份以下、或者30质量份以下、或者25质量份以下。

[0217] 进一步存在上述弹性体相的情况下,从良好地提高树脂组合物的韧性和伸长率的方面出发,相对于第2聚合物或聚苯醚100质量份,弹性体的量优选为10质量份以上、或者15质量份以上、或者20质量份以上,从弹性体相容易作为分散相存在于第2聚合物的相或聚苯醚相中的方面出发,该弹性体的量优选为100质量份以下、或者80质量份以下、或者70质量份以下、或者50质量份以下、或者40质量份以下。

[0218] <第二实施方式的弹性体>

[0219] 第二实施方式中,树脂组合物包含作为芳香族化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物(即,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)和/或其衍生物的弹性体(即,在室温(23°C)下为弹性物的物质(具体地说,为天然或合成聚合物物质))。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,更优选为ABA型或ABAB型。另外,芳香族化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物的衍生物是指在保持该嵌段共聚物的主要结构的同时通过改性、氢化等而产生了结构差异的聚合物,在一个方式中为芳香族化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物的改性物(例如酸改性物等)和/或氢化物。

[0220] 嵌段共聚物的结构、以及嵌段共聚物中芳香族乙烯基化合物单元与共轭二烯化合物单元的结构和它们的质量比的优选例可以与第一实施方式中的嵌段共聚物的相关说明相同。

[0221] 第二实施方式的树脂组合物中,还出乎意料地发现了作为芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物和/或其衍生物的弹性体能够对该树脂组合物赋予高韧性并同时赋予低热膨胀率。尽管不希望拘束于理论,但可认为在芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物及其衍生物中,分子相互可通过分子中的双键进行交联,因此分子运动性降低。在包含聚酰胺与弹性体的组合的树脂组合物中,弹性体形成微区有助于提高韧性,另一方面,其比聚酰胺更容易发生热膨胀,因此成为树脂组合物的热膨胀性增大的一个原因。但是,根据第二实施方式的弹性体,由于上述那样的弹性体分子的交联而能够将树脂组合物的热膨胀性抑制得较低。这样,第二实施方式的包含弹性体的树脂组合物还能够出乎意料地高度兼顾高韧性和低热膨胀性这样的相反特性。

[0222] 另外,在弹性体包含酸改性物的情况下,上述这样的分子之间的交联的形成还有助于抑制纤维素与酸性官能团的反应。这种情况下,还可得到不容易产生因弹性体附着于纤维素所致的树脂组合物的热膨胀率的增大(即,因不容易使纤维素主要存在于聚酰胺相中而降低热膨胀率降低作用)的情况的优点。

[0223] 作为芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物及其衍生物各自的数均分子量(Mn),从兼顾冲击强度和流动性的方面出发,优选为10,000~500,000、更优选为40,000~250,000。

[0224] 在一个方式中,芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物的衍生物包含该嵌段共聚物的酸改性物。在一个方式中,本公开的酸性官能团藉由化学键加成在嵌段共聚物的分子骨架中。

[0225] 作为酸改性物,可以举出在过氧化物的存在下或非存在下使 α,β -不饱和二羧酸或其衍生物接枝在芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物或其氢化物上而成的改性物等。在优选的方式中,酸改性物为酸酐改性物。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。

[0226] 弹性体可以为具有酸性官能团的聚合物与不具有酸性官能团的聚合物的混合物,或者可以由具有酸性官能团的聚合物构成。在设具有酸性官能团的聚合物(酸改性物)与不具有酸性官能团的聚合物(非酸改性物)这两者的合计为100质量%时,从良好地得到由第二实施方式的弹性体带来的韧性提高效果的方面出发,酸改性物的比例优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进而更优选为30质量%以上、最优选为40质量%以上。酸改性物的比例的上限没有特别限定,第二实施方式的弹性体可以实质上仅由酸改性物构成,但从树脂组合物的流动性不会产生问题的方面出发,优选为80质量%以下。

[0227] 从与聚酰胺的相容性的方面出发,酸改性物中的酸性官能团的量优选为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,酸性官能团的数目是利用红外吸收光谱测定装置对预先混合有酸性物质的校正曲线用样品进行测定并基于使用酸的特性吸收带制作的校正曲线对该试样进行测定而得到的值。

[0228] 在一个方式中,相对于第二实施方式的弹性体总量100质量%,酸性官能团的量以酸改性物中的酸性官能团的量计优选处于上述例示的范围。

[0229] 树脂组合物中,弹性体相对于聚酰胺100质量份的量优选为1~50质量份的范围内。上限更优选为40质量份、进一步优选为35质量份、进而更优选为30质量份、最优选为25质量份。为了良好地维持树脂组合物的刚性和耐热性,优选为上述上限以下。另外,下限更优选为2质量份、进一步优选为3质量份、进而更优选为4质量份、最优选为5质量份。为了提高树脂组合物的韧性和物性稳定性,优选为上述下限以上。

[0230] 从高韧性和物性稳定性的方面出发,弹性体相在树脂组合物中形成颗粒状的分散相(分散颗粒)时的分散粒径优选与第一实施方式的弹性体相处于同样的范围内。

[0231] 弹性体优选分散粒径的均匀性高。从这方面出发,粒径 $1\mu\text{m}$ 以上的分散颗粒占弹性体的分散颗粒整体的体积比例优选为30体积%以下。上限更优选为25体积%、进一步优选为20体积%、进而更优选为15体积%、最优选为10体积%。在体积基准的分散粒径分布中,若存在粗大颗粒(即使为非常少数),则粒径 $1\mu\text{m}$ 以上的分散颗粒的体积比例迅速地表现出增大。上述体积比例为上述范围内的情况下,分散粒径的均匀性高,是优选的。从树脂组合物的制造容易性的方面出发,上述体积比例例如可以为2体积%以上、或者5体积%以上。

[0232] 作为提高弹性体的分散粒径的均匀性的方法,可以举出将树脂组合物的混配成分通过挤出混炼来制造树脂组合物,并且提高挤出混炼时的螺杆转速而对混配成分赋予高剪切应变,由此使弹性体微分散的方法。

[0233] 作为对分散形态进行观察的方法,可以举出下述方法:将形状为成型体、粒料等的树脂组合物切削为超薄切片,利用磷钨酸等将聚酰胺相染色后,利用透射型电子显微镜进行观察的方法;将形状为成型体、粒料等的树脂组合物的表面均匀地进行表面修整后,浸渍在仅选择性地溶解弹性体的溶剂中,提取弹性体,利用扫描型电子显微镜进行观察的方法;等等。利用图像分析装置将所得到的图像进行二值化,以等效圆直径的形式计算出分散相的分散颗粒(至少随机选择的500个)的直径,计数各自的粒径,由此可以计算出分散颗粒的数均粒径和特定粒径(例如上述的粒径 $1\mu\text{m}$ 以上)的颗粒的体积比例。

[0234] 第二实施方式中,树脂组合物可以在无损于本发明的优点的范围内进一步包含芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物和/或其衍生物以外的弹性体成分。

[0235] <第三实施方式的乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物>

[0236] 第三实施方式中,树脂组合物包含乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物。另外,第一和第二实施方式中,树脂组合物可以进一步包含乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物。乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物由于自身的强度和尺寸稳定性优异、且具有羟基而与聚酰胺和纤维素的亲和性优异等方面的贡献,可对包含聚酰胺和纤维素的树脂组合物赋予高断裂应变(即优异的韧性)。另外,乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物无损于由纤维素带来的优点(即为低比重的同时树脂组合物的线热膨胀系数和物性各向异性的降低效果优异的优点),从这方面出发也是有利的。因此,第三实施方式的树脂组合物可以具有高度地兼顾高韧性和低热膨胀性这样的相反特性的特异性优点。

[0237] 乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物是通过向将乙烯与乙烯基酯进行共聚而得到的共聚物中添加碱性盐将该共聚物皂化而得到的化合物,其包含乙烯单元和乙烯醇单元。乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物中,作为未经皂化的部位,可以包含乙烯基酯单元,但在代表性的方式中,实质上不包含乙烯基酯单元。

[0238] 从良好地得到树脂组合物的断裂应变的提高效果的方面出发,构成乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的全部单体单元100摩尔%中,乙烯醇单元(具体地说,乙烯基酯单元通过皂化而产生的结构单元)的比例优选为60摩尔%以上、或者65摩尔%以上、或者70摩尔%以上、或者74摩尔%以上、或者76摩尔%以上,从在乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物中也含有合适量的乙烯单元的方面出发,优选为95摩尔%以下、或者90摩尔%以下、或者80摩尔%以下。

[0239] 构成乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的全部单体单元100摩尔%中,从树脂组合物制造时的加工性、吸水性等方面出发,乙烯单元的比例优选为5摩尔%以上、或者10摩尔%以上、或者20摩尔%以上,从良好地得到树脂组合物的断裂应变的提高效果的方面出发,该乙烯单元的比例优选为40摩尔%以下、或者35摩尔%以下、或者30摩尔%以下、或者26摩尔%以下、或者24摩尔%以下。

[0240] 从良好地得到由乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物带来的优点的方面出发,乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物中的全部单体单元100摩尔%中,乙烯基酯单元(具体地说,在乙烯与乙烯基酯共聚后的皂化时未被皂化的单元)的比例优选为20摩尔%以下、或者10摩尔%以下、或者5摩尔%以下、或者1摩尔%以下。该比例理想为0摩尔%,但从乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的制造容易性的方面出发,可以为例如0.01摩尔%以上、或者0.1摩尔%以上、或者0.5摩尔%以上。

[0241] 从使树脂组合物的断裂应变良好的方面出发,乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的皂化度优选为90摩尔%以上、或者95摩尔%以上、或者99摩尔%以上。从乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的制造容易性的方面出发,皂化度可以为例如99.99摩尔%以下、或者99.9摩尔%以下、或者99.5摩尔%以下。皂化度以将乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物中的乙烯醇单元数除以乙烯醇单元和乙烯基酯单元的总数而得到的值形式来求出。

[0242] 乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物中的各结构单元的量可以通过核磁共振(NMR)法来确认。

[0243] 乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物中,在不损害本发明的效果的范围内,除了乙烯单元、乙烯醇单元和乙烯基酯单元以外,还可以包含追加的结构单元。作为追加的结构单元,可以举出丙烯、1-丁烯、异丁烯等烯烃系;2-丙烯-1-醇、3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1-醇、3,4-二羟基-1-丁烯、5-己烯-1,2-二醇等含有羟基的 α -烯烃系;它们的酰基化物或酯化物;等等。作为该酯化物,可以举出3,4-二酰氧基-1-丁烯、特别是3,4-二乙酰氧基-1-丁烯等。另外还可例示出2-亚甲基丙烷-1,3-二醇、3-亚甲基戊烷-1,5-二醇等偏烃基烷基乙烯类;1,3-二乙酰氧基-2-亚甲基丙烷、1,3-二丙酰氧基-2-亚甲基丙烷、1,3-二丁酰氧基-2-亚甲基丙烷等羟基烷基亚乙烯基二乙酸酯类;丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、邻苯二甲酸(酐)、马来酸(酐)、衣康酸(酐)等不饱和酸类或其盐、碳原子数1~18的单烷基酯类或二烷基酯类;丙烯酰胺、碳原子数1~18的N-烷基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、2-丙烯酰胺丙烷磺酸或其盐、丙烯酰胺丙基二甲胺或其酸盐或其季盐等丙烯酰胺类;甲基丙烯酰胺、碳

原子数1~18的N-烷基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、2-甲基丙烯酰胺丙烷磺酸或其盐;甲基丙烯酰胺丙基二甲胺、其酸盐或其季盐等甲基丙烯酰胺类;N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺等N-乙烯基酰胺类;丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯类;碳原子数1~18的烷基乙烯基醚、羟基烷基乙烯基醚、烷氧基烷基乙烯基醚等乙烯基醚类;氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、溴乙烯等卤代乙烯类;三甲氧基乙烯基硅烷等乙烯基硅烷类;乙酸烯丙酯、烯丙基氯、三甲基-(3-丙烯酰胺-3-二甲基丙基)-氯化铵、丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、碳酸乙烯亚乙酯、甘油单烯丙基醚等。构成乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的全部单体单元100摩尔%中,追加的结构单元的摩尔比例优选为20摩尔%以下、或者15摩尔%以下、或者10摩尔%以下。该摩尔比例例如可以为1摩尔%以上、或者3摩尔%以上、或者5摩尔%以上。

[0244] 乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物的制造方法并无限定,可以在将乙烯单体和乙烯基酯单体利用公知的聚合方法(例如溶液聚合法)进行自由基聚合后,利用公知的皂化方法进行皂化。

[0245] 作为乙烯基酯单体,可例示出脂肪族乙烯基酯和芳香族乙烯基酯。作为乙烯基酯的具体的优选例,可例示出乙酸乙烯酯、甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等。

[0246] 皂化可以使用例如选自由氢氧化钠、氢氧化钾组成的组中的至少一种碱性盐。

[0247] 乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物可以为市售品。作为市售品,可以举出Soarnol V2504(乙烯比例25摩尔%)、Soarnol DT2904(乙烯比例29摩尔%)、Soarnol DC3212(乙烯比例32摩尔%)(以上可以由株式会社三菱化学控股获得)、Eval M100B(乙烯比例24摩尔%)、Eval L104B(乙烯比例27摩尔%)、Eval C109B(乙烯比例=35摩尔%)(以上可以由株式会社KURARAY获得)等。

[0248] 树脂组合物中,从良好地得到断裂应变提高效果的方面出发,乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物相对于聚酰胺100质量份的量优选为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、或者30质量份以上,从韧性的方面出发,该量优选为100质量份以下、或者80质量份以下、或者60质量份以下、或者50质量份以下、或者40质量份以下。

[0249] 树脂组合物的相形态可以具有下述形态:聚酰胺形成连续相、乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物形成分散相的形态;聚酰胺形成分散相、乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物形成连续相的形态;以及聚酰胺和乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物这两者形成连续相的形态(即共连续相结构),从良好地表现出作为组合物的耐热性、实现高韧性的方面出发,优选聚酰胺形成连续相、乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物形成分散相的形态。

[0250] 树脂组合物中,从良好地得到断裂应变提高效果的方面出发,乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物相对于纤维素100质量份的量优选为50质量份以上、或者100质量份以上、或者200质量份以上、或者300质量份以上,从成型加工性和成本的方面出发,优选为5000质量份以下、或者1000质量份以下、或者700质量份以下、或者500质量份以下。

[0251] <第三实施方式的弹性体>

[0252] 第三实施方式中,树脂组合物可以进一步包含弹性体。树脂组合物包含弹性体的情况下,树脂组合物的相形态可以具有:聚酰胺形成连续相、弹性体形成分散相的形态;聚

酰胺形成分散相、弹性体形成连续相的形态;以及聚酰胺和弹性体这两者形成连续相的形态(即共连续相结构),从良好地表现出作为组合物的耐热性、实现高刚性、低线膨胀的方面出发,优选聚酰胺形成连续相、弹性体形成分散相的形态。

[0253] 纤维素中,从同时且高度地实现低热膨胀性、低各向异性、高韧性这样的相反特性的方面出发,存在于弹性体相以外的相中的纤维素的比重的下限优选超过50质量%、或者60质量%以上、或者70质量%以上、或者75质量%以上、或者80质量%以上、或者100质量%(即实质上全部的纤维素存在于聚酰胺相中)。从树脂组合物的制造容易性的方面出发,上述比例例如可以为99质量%以下、或者98质量%以下。

[0254] 作为确认超过50质量%的纤维素存在于弹性体相以外的相中的方法的示例,例如在弹性体相以外的相和弹性体相中纤维素的存在比例显著不同的情况下,可无需定量化而利用透射型电子显微镜对树脂组合物进行拍摄,对存在于弹性体相以外的相中的纤维素的量与存在于弹性体相中的纤维素的量进行确认,由此容易地进行确认。在需要定量化的情况下,将树脂组合物以约0.1~2 μm 厚度切片,得到膜状样品。将该样品浸渍在可溶解弹性体成分但不溶解弹性体相以外的成分的溶剂(例如氯仿、甲苯等)中,使弹性体相溶出,将溶出液浓缩后,实施超离心分离,分离出存在于弹性体相中的纤维素,其后反复实施至少3次左右的利用溶剂的清洗,将其干燥,测定存在于弹性体相中的纤维素量。

[0255] 另外,作为对树脂组合物的相形态进行观察的方法,可以举出下述方法:将形状为成型体、粒料等的树脂组合物切削为超薄切片,利用磷钨酸等将聚酰胺相染色后,利用透射型电子显微镜进行观察的方法;将形状为成型体、粒料等的树脂组合物的表面均匀地进行表面修整后,浸渍在仅选择性地溶解弹性体的溶剂中,提取弹性体,利用扫描型电子显微镜进行观察的方法;等等。利用图像分析装置将所得到的图像进行二值化,以等效圆直径的形式计算出至少随机选择的500个的直径,计数各自的粒径,由此可以求出分散相(例如后述的分散颗粒)的尺寸。

[0256] 弹性体有助于树脂组合物的韧性的进一步的提高。弹性体的分子结构、各种特性(分子量等)和使用方式(混配量等)的优选例可以与作为第一和第二实施方式的弹性体例示的情况相同,优选第一实施方式中例示的芳香族化合物-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。作为芳香族化合物-共轭二烯共聚物及其氢化物,更优选第一实施方式中例示的芳香族化合物-共轭二烯嵌段共聚物及其氢化物,作为聚烯烃,更优选乙烯与 α -烯烃的共聚物。

[0257] 弹性体优选在其至少一部分具有酸性官能团。具有酸性官能团的弹性体的具体例可以与第一和第二实施方式中的例示相同。从与聚酰胺的相容性的方面出发,弹性体中的酸性官能团的加成量可以与第一和第二实施方式中的例示相同。

[0258] 例如,树脂组合物中,从使树脂组合物的韧性和物性稳定性良好的方面出发,弹性体相对于聚酰胺100质量份的量优选为1质量份以上、或者2质量份以上、或者3质量份以上、或者4质量份以上、或者5质量份以上,从使树脂组合物的刚性和耐热性良好的方面出发,该量优选为50质量份以下、或者40质量份以下、或者35质量份以下、或者30质量份以下、或者25质量份以下。

[0259] 弹性体可以在树脂组合物中形成颗粒状的分散相(分散颗粒)。从良好地得到由弹性体带来的提高树脂组合物的韧性和物性稳定性的效果的方面、以及树脂组合物的制造容

易性的方面出发,这种情况下的分散粒径可以与第一和第二实施方式的弹性体相同。

[0260] 从良好地得到针对树脂组合物的特性提高效果的方面出发,优选弹性体的分散粒径的均匀性高。粒径 $1\mu\text{m}$ 以上的分散颗粒在弹性体的分散颗粒整体中所占的优选体积比例及其调整方法可以与第二实施方式的弹性体相同。

[0261] 芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物及其氢化物中,由于分子中的双键的作用,分子之间可能发生交联,因此认为分子运动性会降低。在包含聚酰胺与弹性体的组合的树脂组合物中,弹性体形成微区有助于提高韧性,另一方面,其比聚酰胺更容易发生热膨胀,因此成为树脂组合物的热膨胀性增大的一个原因。但是,芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物及其氢化物由于弹性体分子的交联而能够将树脂组合物的热膨胀性抑制得较低。这样的弹性体在兼顾高韧性和低热膨胀性的方面是有利的。

[0262] 另外,弹性体包含酸改性物的情况下,上述这样的分子之间的交联的形成还有助于抑制纤维素与酸性官能团的反应。这种情况下,还可得到不容易产生因弹性体附着于纤维素所致的树脂组合物的线热膨胀率的增大(即,因不容易使纤维素主要存在于聚酰胺相中而降低热膨胀率降低作用)的情况的优点。

[0263] <纤维素>

[0264] [第一实施方式的纤维素]

[0265] 第一实施方式中,树脂组合物包含纤维素。纤维素在一个方式中包含纤维状纤维素、在一个方式中为纤维状纤维素。纤维素在一个方式中包含纤维素纳米纤维、在一个方式中为纤维素纳米纤维。作为纤维素的原料,可以举出天然纤维素和再生纤维素。作为天然纤维素,可以使用由木材物种(阔叶树或针叶树)得到的木材浆料、由非木材物种(竹、麻系纤维、甘蔗渣、槿麻、棉短绒等)得到的非木材浆料、以及它们的精制浆料(精制棉短绒等)等。作为非木材浆料,可以使用包括棉短绒浆的源自棉花的纸浆、源自麻的纸浆、源自甘蔗渣的纸浆、源自槿麻的纸浆、源自竹的纸浆、源自稻草的纸浆等。源自棉花的纸浆、源自麻的纸浆、源自甘蔗渣的纸浆、源自槿麻的纸浆、源自竹的纸浆以及源自稻草的纸浆分别可以举出以由棉绒、棉短绒、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。

[0266] 例如,纤维素纳米纤维可以如下得到:将上述纸浆利用 100°C 以上的水等进行处理,将半纤维素部分进行水解使其脆化后,利用高压均质器、高压微射流均质机、球磨机、圆盘式粉碎机等粉碎法进行解纤,得到该纤维素纳米纤维。关于纤维素纳米纤维的直径,在一个方式中为 $2\sim 1000\text{nm}$,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。

[0267] 在第一实施方式中,关于纤维素各自的长度、直径以及L/D比,将纤维素的水分散液利用水溶性溶剂(例如水、乙醇、叔丁醇等)稀释至 $0.01\sim 0.1$ 质量%,使用高剪切均质器(例如IKA制造,商品名“ULTRA-TURRAX18”)在转速 $25,000\text{rpm}\times 5$ 分钟的处理条件下进行分散,浇注在云母上,风干后作为测定样品,利用高分辨率扫描型显微镜(SEM)或原子力显微镜(AFM)计测来求出。具体地说,在按照至少可观测到100根纤维状物质的方式进行了倍率调整的观察视野中,计测随机选取的100根纤维状物质的长度(L)和直径(D),计算出比值

(L/D)。对于纤维素计算出长度(L)的数均值、直径(D)的数均值以及比值(L/D)的数均值。

[0268] 需要说明的是,关于后述树脂组合物中的纤维素的长度、直径以及L/D比,可以将固体的树脂组合物作为测定样品,通过上述测定方法进行测定,由此进行确认。或者,树脂组合物中的纤维素的长度、直径以及L/D比可以如下进行确认:将树脂组合物中的树脂成分溶解在可溶解树脂组合物的树脂成分的有机或无机溶剂中,分离出纤维素,利用上述溶剂充分清洗后,利用水溶性溶剂(例如水、乙醇、叔丁醇等)置换,制备0.01~0.1质量%分散液,利用高剪切均质器(例如IKA制造,商品名“ULTRA-TURRAXT18”)再分散。将再分散液浇注在云母上,风干后作为测定样品,利用上述测定方法进行测定,由此进行确认。此时,对于所测定的纤维素,利用随机选择的100根以上进行测定。

[0269] 纤维素的结晶度优选为55%以上。结晶度处于该范围时,纤维素本身的力学物性(强度、尺寸稳定性)高,因此在将纤维素分散在树脂中时,树脂组合物的强度、尺寸稳定性趋于增高。更优选的结晶度的下限为60%、进而更优选为70%、最优选为80%。对于纤维素的结晶度的上限也没有特别限定,优选上限高,但从生产性的方面出发,优选的上限为99%。

[0270] 在植物来源的纤维素的微原纤维相互之间以及微原纤维束相互之间存在半纤维素等碱溶性多糖类、以及木质素等酸不溶成分。半纤维素是由甘露聚糖、木聚糖等糖构成的多糖类,与纤维素进行氢键键合,起到将微原纤维间连接的作用。另外,已知木质素是具有芳香环的化合物,在植物的细胞壁中与半纤维素进行共价键合。若纤维素中的木质素等杂质残留量多,则可能会由于加工时的热而发生变色,因此从抑制挤出加工时和成型加工时的树脂组合物的变色的方面出发也优选纤维素的结晶度处于上述的范围内。

[0271] 关于此处所说的结晶度,在纤维素为纤维素I型结晶(天然纤维素来源)的情况下,根据通过广角X射线衍射对样品进行测定时的衍射图谱($2\theta/\text{deg.}$ 为 $10\sim 30$),利用Segal1法以下式求出。

[0272] 结晶度(%) = $([\text{起因于}2\theta/\text{deg.} = 22.5 \text{的}(200) \text{面的衍射强度}] - [\text{起因于}2\theta/\text{deg.} = 18 \text{的非晶态的衍射强度}]) / [\text{起因于}2\theta/\text{deg.} = 22.5 \text{的}(200) \text{面的衍射强度}] \times 100$

[0273] 另外,关于结晶度,在纤维素为纤维素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 和该面间隔处的从基线起的峰强度 h_1 ,以下式求出。

[0274] 结晶度(%) = $h_1/h_0 \times 100$

[0275] 作为纤维素的晶型,已知有I型、II型、III型、IV型等,其中特别是I型和II型是通用的,III型、IV型可以实验室规模得到,但并未以工业规模通用。作为本公开的纤维素,出于结构上的可动性比较高,通过使该纤维素分散在树脂中可得到线膨胀系数更低、拉伸、弯曲变形时的强度和伸长率更为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,更优选含有纤维素I型结晶且结晶度为55%以上的纤维素。

[0276] 另外,纤维素的聚合度优选为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。

[0277] 从加工性和表现出机械特性的方面出发,优选使纤维素的聚合度为上述范围内。从加工性的方面出发,优选聚合度不过高,从表现出机械特性的方面出发,优选聚合度不过

低。

[0278] 纤维素的聚合度是指根据“第十五次修订日本药典解说书(广川书店发行)”的确认试验(3)中记载的基于乙二胺铜溶液的比浓粘度法所测定的平均聚合度。

[0279] 在一个方式中,纤维素的重量分子量(Mw)为100000以上、更优选为200000以上。重量分子量与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为6以下、优选为5.4以下。重量分子量越大,意味着纤维素分子的末端基团数越少。另外,重量分子量与数均分子量之比(Mw/Mn)表示分子量分布的宽度,因此Mw/Mn越小,意味着纤维素分子的末端数越少。由于纤维素分子的末端为热分解的起点,因此在不仅使纤维素分子的重量分子量增大、而且在重量分子量增大的同时分子量分布的宽度变窄的情况下,特别可得到高耐热性的纤维素、以及包含纤维素和树脂的树脂组合物。从纤维素原料的获得容易性的方面出发,纤维素的重量分子量(Mw)例如可以为600000以下、或者500000以下。从纤维素的制造容易性的方面出发,重量分子量与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)例如可以为1.5以上、或者为2以上。可以通过选择具有与目的相应的Mw的纤维素原料的方法、对纤维素原料以适度的范围恰当地进行物理性处理和/或化学性处理的方法等而将Mw控制在上述范围。另外,还可以通过选择具有与目的相应的Mw/Mn的纤维素原料的方法、对纤维素原料以适度的范围恰当地进行物理性处理和/或化学性处理的方法等而将Mw/Mn控制在上述范围。Mw的控制以及Mw/Mn的控制这两者中,作为上述物理性处理,可例示出高压微射流均质机、球磨机、圆盘式粉碎机等干式粉碎或湿式粉碎、利用擂溃机、均相混合机、高压均质器、超声波装置等施加冲击、剪切、刮擦、摩擦等机械力的物理性处理,作为上述化学性处理,可例示出蒸解、漂白、酸处理、再生纤维素化等。

[0280] 此处所说的纤维素的重量分子量和数均分子量为将纤维素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。

[0281] 作为对纤维素的聚合度(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,纤维素内部的非晶态纤维素进行解聚,平均聚合度减小。并且同时,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,因此纤维质内部发生多孔化。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,纤维素容易受到机械处理,纤维素容易微细化。

[0282] 水解的方法没有特别限制,可以举出酸水解、碱水解、热水分解、蒸汽爆炸、微波分解等。这些方法可以单独使用,也可以合用两种以上。酸水解的方法中,例如以由纤维性植物中以纸浆的形式得到的 α -纤维素作为纤维素原料,以将其分散在水系介质中的状态适量地加入质子酸、羧酸、路易斯酸、杂多酸等,一边进行搅拌一边加热,由此能够容易地控制平均聚合度。此时的温度、压力、时间等反应条件根据纤维素种类、纤维素浓度、酸种类、酸浓度等不同,可按照达到目标平均聚合度的方式适宜地调整。例如可以举出使用2质量%以下的无机酸水溶液在100℃以上在加压下对纤维素进行10分钟以上的处理的条件。在该条件时,酸等催化剂成分渗透至纤维素内部,促进水解,所使用的催化剂成分量减少,其后的精制也变得容易。需要说明的是,关于水解时的纤维素原料的分散液,除了水以外,还可以在无损于本发明的效果的范围中含有少量的有机溶剂。

[0283] 纤维素可以包含的碱溶性多糖类除了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,可将碱溶性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性部分的形式得到的成分(即从全纤维素中除去 α -纤维素后的成分)。碱溶性多糖类是包含羟基的多糖,其耐热性差,可能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,因此优选纤维素中的碱溶性多糖类含量少。

[0284] 在一个方式中,从得到纤维素的良好的分散性的方面出发,相对于纤维素100质量%,纤维素中的碱溶性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。从纤维素的制造容易性的方面出发,上述含量可以为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,纤维素原料中的碱溶性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。

[0285] 碱溶性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)中减去 α 纤维素含量而求出。另外,该方法可以被理解为本领域中的半纤维素量的测定方法。对于1个样品进行3次碱溶性多糖类含量的计算,将所计算出的碱溶性多糖类含量的数均值作为碱溶性多糖类平均含量。

[0286] 在一个方式中,从避免纤维素的耐热性的降低和与之相伴的变色的方面出发,相对于纤维素100质量%,纤维素中的酸不溶成分的平均含量优选为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。

[0287] 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法以酸不溶成分的形式进行定量。另外,该方法在本领域中可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。由该酸不溶成分质量计算出酸不溶成分含量,并且将对于3份样品计算出的酸不溶成分含量的平均数作为酸不溶成分平均含量。

[0288] 纤维素可以进行化学处理(例如氧化、或者使用修饰化剂进行的化学修饰)。作为一例,可以如Cellulose(1998)5,153-164所示利用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基将纤维素纤维氧化后经历清洗、机械解纤,使用由此得到的微细化纤维素纤维。

[0289] 在第一实施方式中,从良好地得到由纤维素带来的低线膨胀系数和高刚性这样的优点的方面出发,纤维素相对于树脂组合物100质量%的比例(特别是纤维素纳米纤维的比例)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,从良好地得到由树脂组合物中的其他成分带来的优点的方面出发,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。

[0290] 在第一实施方式中,从良好地得到由纤维素带来的低线膨胀系数和高刚性这样的优点的方面出发,纤维素相对于聚酰胺100质量份的比例(特别是纤维素纳米纤维的比例)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15质量份以上,从使纤维素良好地分散在聚酰胺相中的方面出发,该比例优选为50质量份以下、或者40质量份以下、或者30质量份以下、或者20质量份以下。

[0291] <第二和第三实施方式的纤维素>

[0292] 第二和第三实施方式的树脂组合物包含纤维素。纤维素可以包含纤维状纤维素。纤维素可以包含直径为50~1000nm且长度(L)/直径(D)比为30以上的纤维素纳米纤维(CNF)、直径为100nm以下且长度(L)/直径(D)小于30的纤维素纳米晶(CNC)或直径大于1 μ m~50 μ m的纤维素微纤维(CMF)、或者它们的混合物,优选为CNF、CNC或CMF、或者它们的混合物。作为这些纤维素,可以举出上述例示的天然纤维素和再生纤维素。

[0293] 纤维素纳米纤维(CNF)可以通过第一实施方式中说明的步骤来得到。在一个方式中,CNF的直径为50~1000nm。CNF的直径优选为50nm以上、进一步优选为100nm以上、更优选为400nm以下、进一步优选为200nm以下。另外,在一个方式中,CNF的L/D为30以上、优选为50以上、更优选为80以上、进一步优选为100以上,优选为5000以下、更优选为4000以下、进一步优选为3000以下。

[0294] 图1是示出纤维素纳米纤维的示例的显微镜图像。可见各纤维素均形成纤维状的结构,直径为50~1000nm,L/D为30以上。

[0295] 纤维素纳米晶(CNC)是以上述纸浆作为原料,将其剪裁后,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纤维素。在一个方式中,CNC的直径为100nm以下、优选为80nm以下、更优选为70nm以下,优选为3nm以上、更优选为5nm以上、进一步优选为10nm以上。另外,在一个方式中,CNC的长度/直径比例(L/D比)小于30、优选为20以下、更优选为15以下、进一步优选为10以下。在一个方式中,L/D比为1以上、优选为2以上、更优选为4以上、进一步优选为5以上。

[0296] 图2是示出纤维素纳米晶(也被称为纤维素纳米晶须或针状颗粒状纤维素)的示例的显微镜图像,图2的(B)是图2的(A)的部分放大图。可见各纤维素均形成针状晶颗粒状的结构,直径为100nm以下,L/D小于30。

[0297] 另外,纤维素微纤维(以下有时称为CMF)是指通过减少CNF的制造过程中的解纤工序而得到的尺寸较大的纤维状纤维素。在一个方式中,CMF的直径大于1 μ m~50 μ m。CMF的直径优选为2 μ m以上、更优选为5 μ m以上、进一步优选为10 μ m以上,优选为45 μ m以下、更优选为40 μ m以下、进一步优选为35 μ m以下。CMF的L/D优选为30以上、更优选为50以上、进一步优选为70以上,优选为2000以下、更优选为1000以下、进一步优选为500以下。CMF通过通常制造CNF的能量的约一半左右的能量来得到。

[0298] 图3是纤维素微纤维的显微镜照片。可知各纤维素均是直径大于1 μ m~50 μ m、L/D为30以上。

[0299] 纤维素相对于树脂组合物整体100质量的量优选为0.1~30质量%。纤维素的量的更优选的上限值为25质量%、或者20质量%、或者15质量%。纤维素的量的更优选的下限值为0.5质量%、或者1质量%、或者3质量%。从抑制热膨胀系数、得到良好的物性稳定性的方面出发,优选为上述范围内。

[0300] 作为第二和第三实施方式中的纤维素的优选方式,从确保物性稳定性的方面出发,可以举出单独使用CNF、单独使用CMF、合并使用CNF和CNC这两者、合并使用CNF和CMF这两者、合并使用CMF和CNC这两者、合并使用CMF、CNF和CNC这三者。作为更优选的方式,可以举出单独使用CMF、合并使用CNF和CNC这两者、合并使用CNF和CMF这两者、合并使用CMF和CNC这两者、合并使用CMF、CNF和CNC这三者。

[0301] 在合用CNF和CMF这两者时,当设纤维素的总量为100质量%时,CMF的优选比例为50~99质量%。上述比例的上限更优选为97质量%、进一步优选为95质量%、进而优选为93质量%、最优选为90质量%。上述比例的下限更优选为55质量%、进而更优选为60质量%、最优选为70质量%。

[0302] 另外,在合并使用CNF和CNC这两者时、以及合用CMF和CNC这两者时,当设纤维素的总量为100质量%时,CNC的优选比例为50~99质量%。上述比例的上限更优选为97质量%、进一步优选为95质量%、进而优选为93质量%、最优选为90质量%。上述比例的下限更优选为55质量%、进而更优选为60质量%、最优选为70质量%。

[0303] 另外,在合用CMF、CNF和CNC这三者时,当设纤维素的总量为100质量%时,CNC的优选比例为50~99质量%。上述比例的上限更优选为97质量%、进一步优选为95质量%、进而优选为93质量%、最优选为90质量%。上述比例的下限更优选为55质量%、进而更优选为60质量%、最优选为65质量%。此外,当设CNC以外的纤维素的总量为100质量%时,CMF的优选比率为50~99质量%。上述比例的上限更优选为97质量%、进一步优选为95质量%、进一步优选为93质量%、最优选为90质量%。上述比例的下限更优选为55质量%、进而更优选为60质量%、最优选为70质量%。

[0304] CNF相对于树脂组合物100质量%的量优选为0.1~20质量%。通过使CNF的量处于上述范围内,能够提高热膨胀性等特性。上述量的下限更优选为1质量%、进一步优选为2质量%、进而更优选为3质量%、最优选为5质量%。另外,上限更优选为18质量%、进一步优选为16质量%、进而优选为14质量%、最优选为12质量%。

[0305] 另外,CMF相对于树脂组合物100质量%的量优选为0.1~20质量%。通过使CMF的量处于上述范围内,能够提高断裂伸长率、振动疲劳特性等特性。上述量的下限更优选为1质量%、进一步优选为2质量%、进而更优选为3质量%、最优选为5质量%。另外,上限更优选为18质量%、进一步优选为16质量%、进而优选为14质量%、最优选为12质量%。

[0306] 第二和第三实施方式中,关于CNC和CNF各自的长度、直径以及L/D比,将CNC和CNF各自的水分散液使用高剪切均质器(例如日本精机株式会社制造,商品名“EXCEL Auto Homogenizer ED-7”)在转速15,000rpm×5分钟的处理条件下进行分散,将所得到的水分散体用纯水稀释至0.1~0.5质量%,浇注在云母上,进行风干,制成测定样品,利用高分辨率扫描型显微镜(SEM)或原子力显微镜(AFM)进行测量来求出。具体地说,在按照可观测到至少100根纤维素的方式进行了倍率调整的观察视野中,测量随机选取的100根纤维素的长度(L)和直径(D),计算出比值(L/D)。将比值(L/D)小于30的纤维素分类为CNC、将比值(L/D)为30以上的纤维素分类为CNF。对于CNC和CNF分别计算出长度(L)的数均值、直径(D)的数均值以及比值(L/D)的数均值,作为CNC和CNF各自的长度、直径以及L/D比。另外,上述纤维素的长度和直径是上述100根纤维素的数均值。

[0307] CMF与CNC和CNF的尺寸等级不同,电子显微镜不适合于测定其CMF的长度、直径以及L/D比等,因此CMF的尺寸利用其他的方法进行观察。对于按照CMF为0.1质量%左右的方式制备的低浓度水分散液利用超声波清洗机赋予充分的振动,或者利用分散机(例如Despamill浅田铁工株式会社制)实施20分钟分散处理,解开CMF间的缠绕后,利用光学显微镜直接观察该水分散液。此时的测量-计算方法与CNF、CNC中相同。

[0308] 或者,关于树脂组合物中的CMF、CNC和CNF各自的长度、直径以及L/D比,可以将组

合物中的聚合物成分溶解在能够溶解组合物的聚合物成分的有机或无机溶剂中,分离出纤维素,利用上述溶剂充分清洗后,制作将溶剂置换成纯水的水分散液,用纯水稀释至纤维素浓度达到0.1~0.5质量%,通过上述方法进行测定。

[0309] CNC通过体积平均粒径测定得到的平均径优选为10nm以上、更优选为15nm以上、进一步优选为20nm以上、更优选为40nm以上、进一步优选为50nm以上,优选为1000nm以下、更优选为700nm以下、进而优选为500nm以下、进一步优选为300nm以下。

[0310] CNF通过体积平均粒径测定得到的平均径优选为20nm以上、更优选为40nm以上、进一步优选为50nm以上,优选为1000nm以下、更优选为700nm以下、进一步优选为500nm以下。

[0311] 体积平均粒径是利用激光衍射/散射法粒度分布计以累计体积达到50%时的颗粒的球形换算直径(体积平均粒径)的形式求出的值。具体地说,使试样为固体成分40质量%,在行星式混合机(例如株式会社品川工业所制造,5DM-03-R、搅拌叶片为钩型)中,在室温常压下以126rpm混炼30分钟,接下来以0.5质量%的浓度制成纯水悬浮液,利用高剪切均质器(例如日本精机株式会社制造,商品名“EXCEL Auto Homogenizer ED-7”)在转速15,000rpm×5分钟的处理条件下使其分散,使用离心分离机(例如久保田商事株式会社制造,商品名“6800型离心分离器”、转子型RA-400型)在离心力39200m²/s的处理条件下离心10分钟,采集上清,进一步对该上清以116000m²/s进行45分钟离心处理,采集离心后的上清。使用该上清液,将利用激光衍射/散射法粒度分布计(例如堀场制作所株式会社制造,商品名“LA-910”或商品名“LA-950”、超声波处理1分钟、折射率1.20)得到的体积频率粒度分布中累计50%粒径(即,相对于颗粒整体的体积,累计体积达到50%时的颗粒的球形换算直径)作为体积平均粒径。

[0312] 在第二和第三实施方式中,纤维素的结晶度、晶型、聚合度、重均分子量(Mw)、重均分子量与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)、碱溶性多糖类平均含量、酸不溶成分平均含量、以及它们的测定方法和调整方法可以与第一实施方式中的例示相同。

[0313] <纤维素的疏水化>

[0314] 第一~第三实施方式中的纤维素可以为利用疏水化剂进行了疏水化的纤维素(本公开中,也称为化学修饰纤维素)。通过进行疏水化,纤维素之间的氢键变弱、有助于微分散,并且作为纤维素的耐热性提高,能够抑制由于与树脂的混炼所致的劣化,具有纤维素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、酸酐以及羧酸乙烯基酯。在特别优选的方式中,疏水化为乙酰化。

[0315] 酰卤化物可以为选自由下述式(1)所表示的化合物组成的组中的至少一种。

[0316] $R^1-C(=O)-X$ (1)

[0317] (式中,R¹表示碳原子数1~24的烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数3~24的环烷基或碳原子数6~24的芳基,X为Cl、Br或I。)

[0318] 作为酰卤化物的具体例,可以举出乙酰氯、乙酰溴、乙酰碘、丙酰氯、丙酰溴、丙酰碘、丁酰氯、丁酰溴、丁酰碘、苯甲酰氯、苯甲酰溴、苯甲酰碘等,但并不限于这些。其中,从反应性和处理性的方面出发,可以适宜地采用酰氯。需要说明的是,在酰卤化物的反应中,为了起到作为催化剂的作用、同时中和作为副产物的酸性物质,可以添加1种或2种以上的碱

性化合物。作为碱性化合物,具体地说,可以举出三乙胺、三甲胺等叔胺化合物;以及吡啶、二甲氨基吡啶等含氮芳香族化合物,但并不限于此。

[0319] 作为酸酐,可以使用任意适当的酸酐类。例如可以举出:

[0320] 乙酸、丙酸、(异)丁酸、戊酸等的饱和脂肪族单羧酸酐;(甲基)丙烯酸、油酸等的不饱和脂肪族单羧酸酐;

[0321] 环己烷甲酸、四氢苯甲酸等的脂环族单羧酸酐;

[0322] 苯甲酸、4-甲基苯甲酸等的芳香族单羧酸酐;

[0323] 作为二元羧酸酐的例如琥珀酸酐、己二酸等的饱和脂肪族二羧酸酐、马来酸酐、衣康酸酐等不饱和脂肪族二羧酸酐、1-环己烯-1,2-二羧酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐等脂环族二羧酸酐、以及邻苯二甲酸酐、萘二酸酐等芳香族二羧酸酐等;

[0324] 作为3元以上的多元羧酸酐类的例如偏苯三酸酐、均苯四酸二酐等多元羧酸(酐)等。

[0325] 需要说明的是,在酸酐的反应中,作为催化剂,可以添加硫酸、盐酸、磷酸等酸性化合物、或者路易斯酸、(例如MY_n所表示的路易斯酸化合物,M表示B、As、Ge等半金属元素;或者Al、Bi、In等贱金属元素;或者Ti、Zn、Cu等过渡金属元素;或者镧系元素,n为相当于M的原子价的整数,表示2或3,Y表示卤原子、OAc、OCOCF₃、ClO₄、SbF₆、PF₆或OSO₂CF₃(OTf))、或者三乙胺、吡啶等碱性化合物中的1种或2种以上。

[0326] 作为羧酸乙烯基酯,优选为下述式(1):

[0327] $R-COO-CH=CH_2$ ·式(1)

[0328] {式中,R为碳原子数1~24的烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数3~16的环烷基或者碳原子数6~24的芳基中的任一者}所表示的羧酸乙烯基酯。羧酸乙烯基酯更优选为选自由乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、环己烷甲酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、十四酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、己二酸二乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、安息香酸乙烯酯以及肉桂酸乙烯酯组成的组中的至少一种。在利用羧酸乙烯酯进行酯化反应时,作为催化剂,可以添加选自由碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、伯胺~叔胺、季铵盐、咪唑及其衍生物、吡啶及其衍生物以及醇盐组成的组中的1种或2种以上。

[0329] 作为碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化钡等。作为碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐,可以举出碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铯等。

[0330] 伯胺~叔胺是指伯胺、仲胺以及叔胺,作为具体例,可以举出乙二胺、二乙胺、脯氨酸、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、三(3-二甲氨基丙基)胺、N,N-二甲基环己胺、三乙胺等。

[0331] 作为咪唑及其衍生物,可以举出1-甲基咪唑、3-氨基丙基咪唑、羰基二咪唑等。

[0332] 作为吡啶及其衍生物,可以举出N,N-二甲基-4-氨基吡啶、甲基吡啶等。

[0333] 作为醇盐,可以举出甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾等。

[0334] 作为羧酸,可以举出选自由下述式(1)所表示的化合物组成的组中的至少一种。

[0335] R-COOH... (1)

[0336] (式中,R表示碳原子数1~16的烷基、碳原子数2~16的烯基、碳原子数3~16的环烷基或者碳原子数6~16的芳基。)

[0337] 作为羧酸的具体例,可以举出选自由乙酸、丙酸、丁酸、己酸、环己烷甲酸、辛酸、癸酸、月桂酸、十四酸、棕榈酸、硬脂酸、特戊酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、特戊酸、辛酸、苯甲酸、以及肉桂酸组成的组中的至少一种。

[0338] 这些羧酸中,从反应效率的方面出发,优选为选自由乙酸、丙酸以及丁酸组成的组中的至少一种,特别优选为乙酸。

[0339] 需要说明的是,在羧酸的反应中,作为催化剂,可以添加硫酸、盐酸、磷酸等酸性化合物、或者路易斯酸(例如为MY_n所表示的路易斯酸化合物,M表示B、As、Ge等半金属元素;或者Al、Bi、In等贱金属元素;或者Ti、Zn、Cu等过渡金属元素;或者镧系元素,n为相当于M的原子价的整数,表示2或3,Y表示卤原子、OAc、OCOCF₃、ClO₄、SbF₆、PF₆或OSO₂CF₃(OTf))、或者三乙胺、吡啶等碱性化合物中的1种或2种以上。

[0340] 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,其中尤其优选乙酸酐和乙酸乙烯酯。

[0341] 要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,优选使解纤的处理条件(赋予剪切场的方法、剪切场的大小等)更为高效。特别是通过使包含非质子性溶剂的解纤用溶液浸渗到纤维素纯度为85质量%以上的纤维素原料中,可在短时间内引起纤维素的溶胀,仅通过赋予轻微的搅拌和剪切能量即可进行纤维素的微细化。并且,通过在解纤后立即加入纤维素修饰剂,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。

[0342] 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。这些溶剂可以单独使用或将两种以上组合使用。

[0343] 作为烷基亚砷类,例如可以举出二甲基亚砷(DMSO)、甲基乙基亚砷、二乙基亚砷等二C1-4烷基亚砷等。

[0344] 作为烷基酰胺类,例如可以举出N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二乙基甲酰胺等N,N-二C1-4烷基甲酰胺;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N-二乙基乙酰胺等N,N-二C1-4烷基乙酰胺等。

[0345] 作为吡咯烷酮类,例如可以举出2-吡咯烷酮、3-吡咯烷酮等吡咯烷酮;N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等N-C1-4烷基吡咯烷酮等。

[0346] 这些非质子性溶剂可以单独使用或将两种以上组合使用。这些非质子性溶剂(括号内的数字为供体数)中,若使用DMSO(29.8)、DMF(26.6)、DMAc(27.8)、NMP(27.3)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而引起的。

[0347] 纤维素原料在非质子性溶剂中发生溶胀时,非质子性溶剂快速地渗透到构成原料的原纤维中而发生溶胀,由此使微原纤维彼此成为微解纤状态。据推测,通过在形成该状态后进行化学修饰,微细纤维整体均匀地进行疏水化,结果可得到高耐热性。此外,该微纤化

的化学修饰微细纤维可维持高结晶度,在与树脂复合时可获得高机械特性和优异的尺寸稳定性(特别是线热膨胀率显著降低)。

[0348] 要得到疏水化纤维素纳米纤维的情况下,经微细化(解纤)和疏水化处理的纤维素纳米纤维可以通过使用行星磨机和珠磨机之类的施加碰撞剪切的装置、圆盘精研机和研磨机之类的施加可诱导纤维素的原纤化的旋转剪切场的装置、或者各种捏合机和行星式混合机之类的能够高效地实施混炼、搅拌以及分散功能的装置来得到。

[0349] 纤维素的疏水化度(修饰度)以羟基的平均取代度(每个作为纤维素的基本结构单元的葡萄糖的被取代的羟基的平均数,也称为DS)的形式来表示。在一个方式中,化学修饰纤维素的DS优选为0.01以上2.0以下。DS为0.01以上时,能够得到包含热分解起始温度高的化学修饰纤维素的树脂组合物。另一方面,DS为2.0以下时,在化学修饰纤维素中残留有未修饰的纤维素骨架,能够得到包含兼具源自纤维素的高拉伸强度和尺寸稳定性以及源自化学修饰的高热分解起始温度的化学修饰纤维素的树脂组合物。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。

[0350] 在疏水化纤维素的反射型红外吸收光谱,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。

[0351] 在修饰基团为酰基的情况下,酰基取代度(DS)可以根据酯化纤维素的反射型红外吸收光谱基于源自酰基的峰与源自纤维素骨架的峰的峰强度比而计算。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} (参照图4和5)。可以制作(由后述酯化纤维素的固体NMR测定得到的DS)与(基于酰基的C=O的吸收带的峰强度相对于基于纤维素骨架链C-O的吸收带的峰强度的比例所定义的修饰化率(IR指数1030))的相关图,通过使用由相关图计算出的校正曲线(取代度 $\text{DS}=4.13\times\text{IR指数}(1030)$)来求出酯化纤维素的DS。

[0352] 需要说明的是,在难以利用上述反射型红外吸收光谱进行恰当的测定的情况下,使用固体NMR。关于基于固体NMR的酯化纤维素的DS的计算方法,可以对于冷冻粉碎后的酯化纤维素进行 ^{13}C 固体NMR测定,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的范围中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)由下式来求出DS。

[0353] $\text{DS} = (\text{Inf}) \times 6 / (\text{Inp})$

[0354] 例如,在修饰基团为乙酰基的情况下,可以使用归属于 $-\text{CH}_3$ 的23ppm的信号。

[0355] 所使用的 ^{13}C 固体NMR测定的条件例如如下所述。

[0356] 装置:Bruker Biospin Avance500WB

[0357] 频率:125.77MHz

[0358] 测定方法:DD/MAS法

[0359] 等待时间:75sec

[0360] NMR试样管:4mm Φ

[0361] 积分次数:640次(约14Hr)

[0362] MAS:14,500Hz

[0363] 化学位移基准:甘氨酸(外部基准:176.03ppm)

[0364] <抗氧化剂>

[0365] 第一~第三实施方式中,树脂组合物可以进一步包含抗氧化剂。从将树脂组合物在聚酰胺的熔点以上的高温下进行熔融混炼时可抑制各成分(例如聚苯醚、弹性体和/或乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物)的热劣化的方面出发,抗氧化剂是有利的。抗氧化剂可以为选自由受阻酚系抗氧化剂、受阻胺系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、苯并三唑系抗氧化剂、二苯甲酮系抗氧化剂、三嗪系抗氧化剂、水杨酸酯系抗氧化剂以及对苯二胺系抗氧化剂组成的组中的1种以上。例如在第三实施方式中,特别优选受阻酚系抗氧化剂和磷系抗氧化剂。

[0366] 作为受阻酚系抗氧化剂,可以举出2,4-双[(月桂基硫代)甲基]邻甲酚、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯偶酰)、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苯偶酰)、2,4-双-(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪、四(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸季戊四醇酯、2,6-二叔丁基-4-壬基苯酚、2,2'-异亚丁基-双-(4,6-二甲基-苯酚)、4,4'-亚丁基-双-(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、2,2'-硫代-双-(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,5-二-叔戊基对苯二酚、2,2' 硫代二乙基双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯、1,1,3-三-(2'-甲基-4'-羟基-5'-叔丁基苯基)-丁烷、2,2'-亚甲基-双-(6-(1-甲基-环己基)对甲酚)、2,4-二甲基-6-(1-甲基-环己基)-苯酚、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)等。也可以使用其他具有受阻酚结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0367] 作为具体例,可以举出株式会社ADEKA制ADKSTAB A0-20、A0-30、A0-40、A050、A060、A080、A0320;Chemipro株式会社制KEMINOX 101、179、76、9425;株式会社BASF社制IRGANOX 1010、1035、1076、1098、1135、1330、1726、1425WL、1520L、245、259、3114、5057、565;Sun Chemical株式会社制Cyanox CY-1790、CY-2777等。

[0368] 作为受阻胺系抗氧化剂,可以举出双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(N-甲基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺、2-甲基-2-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丙酰胺、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)(1,2,3,4-丁烷四甲酸酯)、聚[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)亚氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基]{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}、聚[(6-吗啉代-1,3,5-三嗪-2,4-二基){(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六次甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}、琥珀酸二甲酯与1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩聚物、N,N'-4,7-四[4,6-双{N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基}-1,3,5-三嗪-2-基]-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺等。也可以使用其他具有受阻胺结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0369] 作为具体例,可以举出株式会社ADEKA制ADKSTAB LA-52、LA-57、LA-63P、LA-68、LA-72、LA-77Y、LA-77G、LA-81、LA-82、LA-87、LA-402F、LA-502XP;Chemipro Kasei株式会社制KAMISTAB29、62、77、29、94;株式会社BASF制Tinuvin249、TINUVIN111FDL、123、144、292、5100;Sun Chemical株式会社制Cyasorb UV-3346、UV-3529、UV-3853等。

[0370] 作为磷系抗氧化剂,可以举出亚磷酸三(异癸基)酯、亚磷酸三(十三烷基)酯、亚磷酸苯基异辛酯、亚磷酸苯基异癸酯、亚磷酸苯基二(十三烷基)酯、亚磷酸二苯基异辛酯、亚磷酸二苯基异癸酯、亚磷酸二苯基十三烷基酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、4,

4' 异亚丙基联苯酚烷基亚磷酸酯、亚磷酸三壬基苯酯、亚磷酸三(二壬基苯基)酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、亚磷酸三(联苯)酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、苯基双酚A季戊四醇二亚磷酸酯、四(十三烷基)4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)二亚磷酸酯、六(十三烷基)1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷三亚磷酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苜蓿亚磷酸酯二乙酯、双(4-叔丁基苯基)亚磷酸钠、2,2-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)-亚磷酸钠、1,3-双(二苯氧基膦酰氧基)-苯、亚磷酸乙基双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)酯等。也可以使用其他具有亚磷酸酯结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0371] 作为具体例,可以举出株式会社ADEKA制ADKSTAB PEP-36、PEP-8、HP-10;ADKSTAB2112、1178、1500、C、3013、TPP;株式会社BASF制IRGAFOS168;Clariant Chemicals株式会社制HostanoxP-EPQ等。

[0372] 作为硫系抗氧化剂,可以举出2,2-硫代-二乙撑双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、2,4-双[(辛硫基)甲基]邻甲酚、2,4-双[(月桂基硫代)甲基]邻甲酚、2,2-双{[3-(十二烷基硫代)-1-氧代丙氧基]甲基}丙烷-1,3-二基双[3-(十二烷基硫代)丙酸酯]、2,2-硫代-二乙撑双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]等。也可以使用其他具有硫醚结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0373] 作为具体例,可以举出株式会社ADEKA制ADKSTABAO-412S、AO-503;Chemipro Kasei株式会社制KEMINOXPLS等。

[0374] 作为苯并三唑系抗氧化剂,可以使用具备苯并三唑结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0375] 作为具体例,可以举出株式会社ADEKA制ADKSTAB LA-29、LA-31RG、LA-32、LA-36、-412S;Chemipro Kasei株式会社制KEMISORB71、73、74、79、279;株式会社BASF制TINUVIN PS、99-2、384-2、900、928、1130等。

[0376] 作为二苯甲酮系抗氧化剂,可以举出2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、4-十二烷氧基-2-羟基二苯甲酮、2-羟基-4-十八烷氧基二苯甲酮、2,2'二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-2'-羧基二苯甲酮等。也可以使用其他具有二苯甲酮结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0377] 作为具体例,可以举出株式会社ADEKA制ADKSTAB 1413;Chemipro Kasei株式会社制KEMISORB10、11、11S、12、111;Sun Chemical株式会社制UV-12、UV-329等。

[0378] 作为三嗪系抗氧化剂,可以举出2,4-双(烯丙基)-6-(2-羟苯基)1,3,5-三嗪等。也可以使用其他具有三嗪结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0379] 作为具体例,可以举出株式会社ADEKA制ADKSTAB LA-46、F70;Chemipro Kasei株式会社制KEMISORB102;株式会社BASF制TINUVIN400、405、460、477、479;Sun Chemical株式会社制Cyasorb UV-1164等。

[0380] 作为水杨酸酯系抗氧化剂,可以举出水杨酸苯酯、水杨酸对辛基苯酯、水杨酸对叔丁基苯酯等。也可以使用其他具有水杨酸酯结构的低聚物型和聚合物型的化合物等。

[0381] 这些抗氧化剂可以单独使用1种、或者根据需要进行任意的比例混合使用2种以上。

[0382] 另外,从抑制树脂组合物的热劣化的方面出发,在树脂组合物100质量%中,抗氧

化剂的含量优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.05质量%以上、进而优选为0.1质量%以上。另外,从抑制树脂组合物的物性平衡的降低的方面出发,优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、进一步优选为2质量%以下。

[0383] <导电用碳系填料>

[0384] 第一~第三实施方式中,树脂组合物可以进一步包含导电用碳系填料。由此能够得到导电性的树脂组合物。作为优选的导电用碳系填料,可以举出炭黑、碳纤维、石墨、石墨烯、碳纳米管等。另外,它们有时也起到作为着色剂的功能。这些导电用碳系填料的形状可以为粒状、薄片状和纤维状填料中的任一者。作为优选的导电用碳系填料的具体例,可以适宜地使用导电用炭黑、碳纳米管(CNT)、碳纤维、石墨等,它们之中,最优选导电用炭黑、CNT。

[0385] 第一和第二实施方式中,导电用炭黑的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收量优选为250ml/100g以上、更优选为300ml/100g以上、进一步优选为350ml/100g以上。本公开中,DBP吸收值是利用ASTM D2414中规定的方法测定出的值。DBP吸收值的上限没有特别限定,从获得容易性的方面出发,例如可以为400ml/100g以下。此外,作为导电用炭黑,优选BET表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进而更优选为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上。BET表面积的上限没有特别限定,从获得容易性的方面出发,例如可以为 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以下。DBP吸收值为250ml/100g以上和/或BET表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上的导电用炭黑与通常的着色用炭黑(通常上述DBP吸收值小于250ml/100g、BET表面积小于 $200\text{m}^2/\text{g}$)不同,可通过少量添加而表现出良好的导电性。

[0386] 第三实施方式中,导电用炭黑的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收量优选为20ml/100g以上、更优选为30ml/100g以上、进一步优选为50ml/100g以上。DBP吸收值的上限没有特别限定,从获得容易性的方面出发,例如可以为400ml/100g以下。此外,作为导电用炭黑,优选BET表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进而更优选为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上。BET表面积的上限没有特别限定,从获得容易性的方面出发,例如可以为 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0387] 在第一~第三实施方式中,可由市售品获得的导电用炭黑可以举出科琴黑EC-600JD等。

[0388] 碳纳米管(CNT)是纤维径为100nm以下、具有中空结构的碳系纤维。CNT包含管壁由单层碳形成的单层碳纳米管、以及由多层碳形成的多层纳米管中的任一者。

[0389] 导电用碳系填料通过利用公知的各种偶联剂和/或集束剂进行处理而提高与树脂的密合性和/或处理性。

[0390] 设树脂组合物整体为100质量%时,导电用碳系填料的优选量为0.1~10质量%。上限更优选为8质量%、进而更优选为6质量%、最优选为3质量%。另外,下限更优选为0.3质量%、进而更优选为0.5质量%、最优选为0.8质量%。为了维持树脂组合物的稳定的导电性与流动性的平衡,优选为上述范围内。

[0391] <凝集抑制剂>

[0392] 在第一~第三实施方式中,树脂组合物可以进一步包含凝集抑制剂。纤维素在干燥工序中发生凝集,具有不容易再分散的特性,因此为了提高与树脂熔融混炼后纤维素的再分散性,优选使用凝集抑制剂。通过提高再分散性,能够提高所得到的树脂组合物的力学物性及其稳定性。优选将凝集抑制剂添加到纤维素水分散液中,其后在施加剪切的同时进行干燥,得到纤维素粉体。

[0393] 相对于树脂组合物中的纤维素100质量份,凝集抑制剂的优选量为2~100质量份。

下限更优选为4质量份、进而更优选为5质量份、最优选为6质量份。另外,上限更优选为80质量份、进而更优选为60质量份、最优选为40质量份。为了提高纤维素在树脂中的分散性、提高物性稳定性,优选使其优选量为上述范围内。

[0394] 凝集抑制剂可以为选自表面活性剂、沸点100℃以上的有机化合物、以及具有能够使纤维素高度地分散的化学结构的树脂组成的组中的至少一种。

[0395] 作为表面活性剂,只要具有:具有亲水性取代基的部位与具有疏水性取代基的部位经共价键合而成的化学结构即可,可以使用在食品用途、工业用途等各种用途中所使用的表面活性剂。例如可以将下述物质中的1种或者将2种以上合用。

[0396] 表面活性剂可以使用阴离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂、两性离子系表面活性剂以及阳离子系表面活性剂中的任一者,从与纤维素的亲和性的方面出发,优选阴离子系表面活性剂以及非离子系表面活性剂,更优选非离子系表面活性剂。

[0397] 上述物质中,从与纤维素的亲和性的方面出发,优选具有聚氧乙烯链、羧基或羟基作为亲水基团的表面活性剂,更优选具有聚氧乙烯链作为亲水基团的聚氧乙烯系表面活性剂(聚氧乙烯衍生物),进一步优选非离子系的聚氧乙烯衍生物。作为聚氧乙烯衍生物的聚氧乙烯链长,优选为3以上、更优选为5以上、进一步优选为10以上、特别优选为15以上。链长越长,与纤维素的亲和性越高,从与涂布性的平衡的方面出发,作为上限优选为60以下、更优选为50以下、进一步优选为40以下、特别优选为30以下、最优选为20以下。

[0398] 上述表面活性剂中,由于与树脂的亲合性高,作为疏水基团能够特别适宜地使用烷基醚型、烷基苯基醚型、松香酯型、双酚A型、 β 萘基型、苯乙烯化苯基型、氢化蓖麻油型。作为优选的烷基链长(烷基苯基的情况下为除苯基以外的碳原子数),碳链优选为5以上、更优选为10以上、进一步优选为12以上、特别优选为16以上。树脂为聚烯烃的情况下,碳原子数越多,与树脂的亲合性越高,因此不存在上限,从处理性的方面出发,上限优选为30以下、更优选为25以下。

[0399] 这些疏水基团中,优选具有环状结构的基团、或者具有大体积的多官能结构的基团。作为具有环状结构的基团,优选烷基苯基醚型、松香酯型、双酚A型、 β 萘基型以及苯乙烯化苯基型,作为具有多官能结构的基团,优选氢化蓖麻油型。这些之中,尤其更优选松香酯型以及氢化蓖麻油型。

[0400] 另外,作为非表面活性剂系的分散介质体,沸点100℃以上的有机化合物是有效的。作为这样的有机化合物,例如可以举出聚乙二醇、聚丙二醇、具有甘油结构的有机化合物等。另外,尽管取决于树脂的种类,但例如在树脂为聚烯烃的情况下,液体石蜡、十氢化萘等高沸点有机溶剂是有效的。另外,在树脂为尼龙和聚乙酸酯之类的极性树脂的情况下,使用与能够在制造纤维素时使用的非质子性溶剂同样的溶剂(例如二甲基亚砷)有时也是有效的。

[0401] <着色剂>

[0402] 在第一~第三实施方式中,树脂组合物可以进一步包含着色剂。其中,有机着色剂具有提高树脂组合物的韧性的效果,从这方面出发是有利的。作为有机着色剂,可例示出吡嗪系化合物(尼格洛辛等)、苯胺黑、花青系化合物(酞菁、萘酞菁等)、卟啉、花、四萘嵌三苯、金属络合物、偶氮染料、蒽醌、方酸衍生物、二亚铵染料等,特别优选尼格洛辛。尼格洛辛是作为黑色吡嗪系缩合混合物而为本领域技术人员已知的成分,例如已知有作为

C.I.SOLVENT BLACK 5、C.I.SOLVENT BLACK 7等记载于Colour Index中的成分。作为尼格洛辛的具体例,可例示出三吩嗪噁嗪、吩嗪吡嗪等。作为尼格洛辛的市售品,可例示出Nubian Black PA-9801、Nubian Black PA-9800、Nubian Black PA-0800(以上可由Orient Chemical Industries株式会社获得)等。尼格洛辛不仅单纯起到作为着色剂的功能,而且还具有在树脂组合物的制造时、特别是熔融混炼后的冷却时延迟聚酰胺的结晶化的效果,因此可在提高树脂组合物的韧性的同时抑制缺陷发生、降低树脂组合物韧性的波动。

[0403] 从良好地得到由使用尼格洛辛所带来的上述效果的方面出发,尼格洛辛在树脂组合物100质量%中的含量优选为0.001质量%以上、或者0.01质量%以上、或者0.03质量%以上,从尺寸稳定性的方面出发,该含量优选为1质量%以下、或者0.5质量%以下、或者0.3质量%以下。

[0404] <其他成分>

[0405] 第一~第三实施方式的树脂组合物中,作为其他成分,可以包含例如纤维素以外的由高耐热性的有机聚合物形成的微细纤维填料成分(例如芳纶纤维的原纤化纤维或微细纤维);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;香料;颜料;流动调整剂;流平剂;导电剂;抗静电剂;紫外线吸收剂;紫外线分散剂;除臭剂等添加剂。上述其他成分在树脂组合物中的含有比例可以在无损于本发明所期望的效果的范围内适宜地选择。

[0406] 《树脂组合物的制造》

[0407] 作为第一~第三实施方式的树脂组合物的制法没有特别限制,作为具体例,可以举出以下的方法。使用单螺杆或双螺杆挤出机,将第1聚合物(即聚酰胺)、第2聚合物(例如聚苯醚)、纤维素(例如纤维素纳米纤维)以及任选的弹性体的混合物(第一实施方式);聚酰胺、弹性体以及纤维素的混合物(第二实施方式);或者聚酰胺、乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物和纤维素以及任选的弹性体的混合物(第三实施方式)进行熔融混炼,挤出成线料状,在水浴中进行冷却固化,得到作为粒料状成型体的树脂组合物的方法;使用单螺杆或双螺杆挤出机,同样地进行熔融混炼,挤出成棒状或筒状,进行冷却,得到作为挤出成型体的树脂组合物的方法;使用单螺杆或双螺杆挤出机进行熔融混炼,利用T模进行挤出,得到片或者膜状的成型体的方法等。

[0408] 《树脂组合物的形状》

[0409] 第一~第三实施方式的树脂组合物可以提供为各种形状。具体地说,可以举出树脂粒料状、片状、纤维状、板状、棒状等,出于后加工的容易性、运输的容易性的原因,更优选树脂粒料形状。作为此时优选的粒料形状,可以举出圆形、椭圆形、圆柱形等。粒料形状可以根据挤出加工时的切割方式而不同。利用被称为水中切割的切割方法切割出的粒料多数为圆形,利用被称为热切割的切割方法切割出的粒料多数为圆形或椭圆形,利用被称为线料切割的切割方法切割出的粒料多数为圆柱状。圆形粒料的情况下,圆型粒料的情况下,其优选的大小以粒料直径计为1mm以上3mm以下。另外,圆柱状粒料的情况下的优选直径为1mm以上3mm以下,优选长度为2mm以上10mm以下。从挤出时的运转稳定性的方面出发,上述直径和长度优选为下限以上,从后加工时在成型机中的咬入性的方面出发,优选为上限以下。

[0410] 第一~第三实施方式的树脂组合物可作为各种树脂成型体进行使用。关于树脂成型体的制造方法没有特别限制,任一制造方法均可应用,可以使用注射成型法、挤出成型

法、吹塑成型法、吹胀成型法、发泡成型法等。这些之中,从设计性和成本的方面出发,最优选注射成型法。

[0411] 《树脂组合物的特性》

[0412] 第一~第三实施方式的树脂组合物中,从消除所得到的成型体的强度缺陷的方面出发,拉伸断裂强度的变异系数CV优选为10%以下。此处所说的变异系数以标准偏差(σ)除以算术平均(μ)并乘以100的百分数来表示,其是表示相对的波动的无单位的数。

[0413] $CV = (\sigma/\mu) \times 100$

[0414] 此处, μ 和 σ 由下式给出。

[0415] [数1]

$$[0416] \quad \mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$[0417] \quad \sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2$$

[0418] 此处, x_i 是n个数据 x_1 、 x_2 、 x_3 ····· x_n 中的拉伸断裂强度的单个数据。

[0419] 为了更容易找到其缺陷,计算拉伸断裂强度的变异系数CV时的样品数(n)优选至少为10以上。更优选为15以上。

[0420] 变异系数更优选的上限为9%、进一步优选为8%、进而优选为7%、进而更优选为6%、最优选为5%。下限优选为零,但从制造容易性的方面出发,优选为0.1%。

[0421] 现有的树脂成型品的部分强度缺陷被认为是由于填料等的不均匀分散、空隙(空洞)的形成等而引起的。作为评价该强度缺陷的形成容易性的指标,可以举出对复数个试验片实施拉伸试验,确认断裂强度有无波动及其个数的方法。

[0422] 例如,在汽车的车身、门板、保险杠等结构部件的成型体中,由于存在填料的不均匀分散部分、空洞等,在对成型体瞬间施加较大应力时、或者如振动那样尽管应力小但在反复施加应力时,会发生应力集中,导致成型体破坏的情况。这会导致产品的可靠性降低。

[0423] 迄今为止,在试验阶段难以预见该实际产品中产生的结构缺陷,例如使用了通过显微镜等来确认产品中的缺陷部的方法。但是,利用显微镜的观察等是极其微观的观察,不能对试验片整体、产品整体进行整体地评价。

[0424] 本发明人在进行各种研究的过程中发现了拉伸断裂强度的变异系数与产品的结构缺陷的比例存在相关关系。

[0425] 若更详细地说明,例如若为内部结构均匀、也没有空洞等的材料,则在对复数个样品进行拉伸破断试验后,达到断裂时的应力在该复数个样品间也大致为相同值,其变异系数非常小。但是,对于在内部具有不均匀部分、空洞等的材料来说,在某一样品中达到断裂的应力与其他样品的应力具有显著差异。这样的显示出与其他样品的应力不同的应力的样品的多少的程度可以通过使用变异系数这一标准来明确。

[0426] 举个例子,例如在为不具有屈服强度的材料的情况下,内部具有缺陷的样品与其他样品相比在更低的强度下达到断裂。另外,在为具有屈服强度的材料的情况下,多数在达到屈服后至缩颈的过程中达到断裂,内部具有缺陷的样品与其他样品相比显示出在更高的

强度下达到断裂的倾向。尽管像这样存在行为上的差异,但通过拉伸断裂强度的变异系数这一标准可预期实际产品的强度缺陷的发生可能性。

[0427] 认为组合物中的纤维素的分散状态和分散位置会对拉伸断裂强度的变异系数产生显著影响。另外,例如为第二实施方式的聚酰胺/弹性体系合金的情况下,弹性体相以及弹性体与聚酰胺的界面层对于物性稳定化为重要的部位。例如,若纤维素局部存在于分散相与连续相的界面处或分散相中,则该局部存在部分成为应力集中点,物性稳定性降低。即,纤维素稳定地分散在聚酰胺相中对物性的稳定性是有利的。

[0428] 在第一~第三实施方式中,作为使纤维素稳定地分散在聚酰胺相中的方法,可以举出各种方法。例如,在第一实施方式中可以举出使聚酰胺与聚苯醚和任选弹性体的合计的组成之比恰当的方法;对于聚苯醚和任选弹性体的酸性官能团的量进行优化的方法;使聚酰胺的末端基团浓度恰当的方法;对于纤维素混炼时的添加顺序进行优化的方法;通过添加最佳的表面活性剂等而减弱聚苯醚与纤维素的亲和性或者提高与聚酰胺的亲和性的方法;将聚酰胺与纤维素预先熔融混合制成母料的方法;对于挤出机加工时的螺杆配置进行优化的方法;利用加工时的温度控制对树脂粘度进行优化的方法等各种方法。另外,例如在第二实施方式中,可以举出使聚酰胺与弹性体的组成比恰当的方法;对于弹性体的酸性官能团的量进行优化的方法;使聚酰胺的末端基团浓度恰当的方法;对于纤维素混炼时的添加顺序进行优化的方法;通过添加最佳的表面活性剂等而减弱弹性体与纤维素的亲和性或者提高与聚酰胺的亲和性的方法;将聚酰胺和纤维素预先熔融混合制成母料的方法;对于挤出机加工时的螺杆配置进行优化的方法;利用加工时的温度控制对树脂粘度进行优化的方法等各种方法。

[0429] 另外,除了上述以外,通过提高纤维素的耐热性、防止由于与树脂混炼时的热劣化而成为结构缺陷的起点,可增加物性的稳定性。

[0430] 为了使纤维素稳定地分散在聚酰胺相中,可以采用这些方法中的任一者。使拉伸断裂强度的变异系数CV为10%以下可以显著有助于消除所得到的成型体的强度缺陷,带来大幅提高对于成型体的强度的可靠性的效果。

[0431] 第一~第三实施方式的树脂组合物中,与单独的热塑性树脂相比,具有飞跃性地改善拉伸屈服强度的倾向。设单独的热塑性树脂的拉伸屈服强度为1.0时,树脂组合物的拉伸屈服强度的比例优选为1.1倍以上、更优选为1.15倍以上、进而更优选为1.2倍以上、最优选为1.3倍以上。上述比例的上限没有特别限制,从制造容易性的方面出发,例如优选为5.0倍、更优选为4.0倍。

[0432] 第一~第三实施方式的树脂组合物包含纤维素,因此能够在不增加比重的情况下显示出低热膨胀性。具体地说,树脂组合物在温度范围20℃~100℃的热膨胀系数优选为70ppm/K以下、更优选为60ppm/K以下、更优选为50ppm/K以下、更优选为45ppm/K以下、进而更优选为40ppm/K以下、最优选为35ppm/K以下。热膨胀系数的下限没有特别限制,从制造容易性的方面出发,例如优选为5ppm/K、更优选为10ppm/K。

[0433] 第一~第三实施方式的树脂组合物中,纤维素能够稳定地微分散在聚酰胺相中,还可以具有大型成型体中的线膨胀系数的波动小的特征。具体地说,可以显示出使用由大型成型体的不同部位采集的试验片测定的线膨胀系数的波动非常低的特征。

[0434] 在纤维素在树脂组合物中的分散不均匀、不同部位的线膨胀系数的差异大的情况

下,容易产生由于温度变化而在成型体中产生应变或翘曲这样的不良状况。而且,这种不良状况是由于热膨胀的差异而产生的,这是由于温度的上升和下降而可逆地发生的故障模式。因此可能成为具有通过室温状态下的检查无法识别出的潜在危险性的故障模式。

[0435] 线膨胀系数的波动的大小可以使用由部位不同的部分得到的测定样品的线膨胀系数的变异系数来表示。此处所说的变异系数的计算方法与上述拉伸断裂强度的变异系数项中说明的情况相同。

[0436] 第一~第三实施方式的树脂组合物中的线膨胀系数的变异系数优选为15%以下。变异系数的上限更优选为13%、进一步优选为11%、进而更优选为10%、更进一步优选为9%、最优选为8%。下限优选为零,但从制造容易性的方面出发,优选为0.1%。

[0437] 为了减少由数据的误差等所带来的影响,计算线膨胀系数的变异系数时的样品数(n)优选至少为10以上。

[0438] <拉伸断裂应变>

[0439] 第一实施方式中,树脂组合物的拉伸断裂应变优选为10%以上、或者20%以上、或者30%以上、或者40%以上、或者50%以上。这样的树脂组合物的韧性优异,是优选的。树脂组合物的拉伸断裂应变高是优选的,从树脂组合物的制造容易性的方面出发,例如可以为500%以下、或者200%以下、或者100%以下。上述拉伸断裂应变是使用拉伸试验机对于长度70mm、宽度10mm、厚度2mm的长条试验片在温度23℃、相对湿度50%的环境下以夹头间距离40mm、拉伸速度5mm/分钟的条件实施拉伸试验时以断裂时的应变的形式得到的值。

[0440] 第二和第三实施方式中,树脂组合物的拉伸断裂应变优选为10%以上、或者20%以上、或者30%以上、或者40%以上、或者50%以上。这样的树脂组合物的韧性优异,是优选的。树脂组合物的拉伸断裂应变高是优选的,从树脂组合物的制造容易性的方面出发,例如可以为500%以下、或者200%以下、或者100%以下。上述拉伸断裂应变是使用拉伸试验机对于IS037 type 3的试验片在温度23℃、相对湿度50%的环境下以拉伸速度5mm/分钟实施拉伸试验时以断裂时的5个应变数据的算术平均的形式得到的值。

[0441] 第一~第三实施方式的树脂组合物可以具有物性各向异性小的优点。从物性各向异性小的方面出发,在树脂组合物依据IS0294-1进行成型而成的多用途试验片的中央部,通过小角X射线散射法确定的纤维素的取向度(特别是纤维素纳米纤维的取向度)优选为0.45以下、或者0.40以下、或者0.35以下、或者0.30以下、或者0.25以下、或者0.20以下。上述取向度小是优选的,但从树脂组合物的制造容易性的方面出发,例如可以为0.01以上、或者0.05以上、或者0.10以上。

[0442] 实施例

[0443] 以下举出实施例对本发明更具体的方式进行说明,但本发明并不受这些实施例的任何限定。

[0444] -例I(第一实施方式) -

[0445] 《使用材料》

[0446] <聚酰胺>

[0447] (1) 聚酰胺6(PA6)

[0448] 羧基末端基团比例为: $([COOH]/[全部末端基团]) = 0.7$

[0449] 依据IS0307在96质量%浓度的硫酸中测定的聚酰胺的粘度值(VN) = 95

- [0450] (2) 聚酰胺66 (PA66)
- [0451] 羧基末端基团比例为: $([\text{COOH}]/[\text{全部末端基团}]) = 0.6$
- [0452] 依据ISO307在96质量%浓度的硫酸中测定的聚酰胺的粘度值 (VN) = 118
- [0453] (3) 聚酰胺610 (PA610)
- [0454] 羧基末端基团比例为: $([\text{COOH}]/[\text{全部末端基团}]) = 0.5$
- [0455] 依据ISO307在96质量%浓度的硫酸中测定的聚酰胺的粘度值 (VN) = 115
- [0456] (4) 聚酰胺12 (PA12)
- [0457] 羧基末端基团比例为: $([\text{COOH}]/[\text{全部末端基团}]) = 0.6$
- [0458] 依据ISO307在96质量%浓度的硫酸中测定的聚酰胺的粘度值 (VN) = 98
- [0459] <聚苯醚 (非晶性树脂)>
- [0460] (1) 聚苯醚 (以下简称为PPE)
- [0461] 聚 (2,6-二甲基-1,4-苯醚)
- [0462] 特性粘度 $[\eta]$: 0.40dl/g、玻璃化转变点: 210°C
- [0463] (2) 马来酸酐改性聚苯醚 (以下简称为m-PPE)
- [0464] 相对于PPE 100质量份添加自由基引发剂0.1质量份和马来酸酐1.5质量份,使用双螺杆挤出机在320°C的料筒温度下熔融混炼来进行制作。需要说明的是,m-PPE的马来酸酐的加成率为0.5%、玻璃化转变点为210°C。
- [0465] <弹性体>
- [0466] (1) 马来酸酐改性苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (以下简称为m-SEBS)
- [0467] 相对于键合苯乙烯含量为20质量%的苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯嵌段共聚物TuftecH1052 (旭化成株式会社),添加自由基引发剂0.15质量份和马来酸酐1.4质量份,使用双螺杆挤出机在230°C的料筒温度下熔融混炼来进行制备。需要说明的是,m-SEBS的马来酸酐的加成率为0.9%、MFR (230°C、2.16kgf) 为8g/10分钟、玻璃化转变点为-48°C。
- [0468] (2) 马来酸酐改性乙烯-辛烯共聚物 (以下简称为m-EOR)
- [0469] Fusabond MN-493D (Dow-Dupont)
- [0470] MFR (190°C、2.16kgf) = 1.2g/10分钟
- [0471] 辛烯含量 = 28质量%
- [0472] 熔点 = 55°C (DSC法:升温速度10°C/分钟)
- [0473] 玻璃化转变点 = -55°C
- [0474] (3) 苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (以下简称为SEBS)
- [0475] Taipol 6151 (TSRC台橡股份有限公司)
- [0476] 苯乙烯含量 = 33质量%
- [0477] 重均分子量 = 27万
- [0478] 玻璃化转变点 = -48°C
- [0479] (4) 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (以下简称为SBS1)
- [0480] Asaprene T-437 (旭化成株式会社)
- [0481] 苯乙烯含量 = 30质量%
- [0482] MFR (200°C、5kgf) = 2g/10分钟
- [0483] 玻璃化转变点 = -75°C

- [0484] (5) 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (以下简称为SBS2)
- [0485] Tufprene A (旭化成株式会社)
- [0486] 苯乙烯含量=40质量%
- [0487] MFR(200℃、5kgf) =13g/10分钟
- [0488] 玻璃化转变点=-75℃
- [0489] (6) 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (以下简称为SBS3)
- [0490] Tufprene T-438 (旭化成株式会社)
- [0491] 苯乙烯含量=35质量%
- [0492] MFR(200℃、5kgf) =25g/10分钟
- [0493] 玻璃化转变点=-75℃
- [0494] <抗氧化剂>
- [0495] IRGANOX 1010 (BASF Japan株式会社)
- [0496] <疏水化CNF>
- [0497] (解纤工序)
- [0498] 以棉短绒纸浆作为原料,使用单螺杆搅拌机 (IMEX公司制造DKV-1 Φ125mm溶解器) 在二甲基亚砜 (DMSO) 中以500rpm在常温下搅拌1小时。接着利用软管泵装填到珠磨机 (IMEX公司制造NVM-1.5) 中,仅利用DMSO循环运转120分钟,得到解纤浆料。
- [0499] (解纤-乙酰化工序)
- [0500] 之后,相对于解纤浆料100质量份,向珠磨机装置内添加乙酸乙烯酯11质量份、碳酸氢钠1.63质量份后,进一步进行60分钟的循环运转,得到疏水化CNF浆料。
- [0501] 在循环运转时,使珠磨机的转速为2500rpm、圆周速度为12m/s。珠使用氧化锆制造的Φ2.0mm的珠,使填充率为70% (此时珠磨机的狭缝间隙为0.6mm)。另外,在循环运转时,为了吸收因摩擦所致的放热,利用冷却器对浆料温度在40℃进行温度管理。
- [0502] 向所得到的疏水化CNF浆料中添加相对于解纤浆料100质量份为192质量份的纯水,充分搅拌后,放入脱水机中进行浓缩。将所得到的湿滤饼再次利用相同量的纯水进行分散、搅拌、浓缩,将该清洗操作反复进行合计5次。
- [0503] 对所得到的疏水化CNF (湿滤饼、或者多孔片的形态) 的特性进行评价,结果酰基取代度DS (乙酰化度) 为0.9、结晶度为75%、平均纤维径为65nm、L/D为30以上 (约450)、Mw为340,000、Mw/Mn比为5.4、碱溶性多糖类平均含量为3.4质量%。
- [0504] 向所得到的疏水化CNF的水分散体 (固体成分率:10质量%) 中添加相对于疏水化CNF100质量份为5质量份的PEG20000,之后使用公转/自转方式的搅拌机 (Primix公司制造HIVIS MIX 2P-1) 在约40℃进行真空干燥,由此得到疏水化CNF粉体。
- [0505] 《评价方法》
- [0506] <聚合物的评价>
- [0507] [熔点]
- [0508] 对于聚合物粒料,使用差示扫描量热分析装置 (PERKINELMER公司制造DSC8500) 对于在以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进行测定。在出现2个以上的吸热峰的情况下,将最低温侧的峰的峰顶温度作为熔点。
- [0509] [玻璃化转变点]

[0510] 将聚合物依据ISO294-1进行成型,对于所得到的板状多用途试验片的中央部,使用动态粘弹性测定装置(TA Instruments公司制造ARES G2),一边以2°C/分钟的升温速度从-100°C进行升温,一边以施加频率10Hz进行测定,在该条件下进行测定时,储能模量显著降低,对于损耗模量最大的峰的峰顶的温度进行测定。损耗模量的峰出现2个以上的情况下,将最低温侧的峰的峰顶温度作为玻璃化转变点。

[0511] <CNF的评价>

[0512] [多孔片的制作]

[0513] 首先将湿滤饼添加到叔丁醇中,进一步利用混合器等进行分散处理至无凝集物的状态为止。按照相对于CNF固体成分重量0.5g,浓度为0.5质量%的方式进行调整。将所得到的叔丁醇分散液100g在滤纸上过滤,在150°C进行干燥后,剥离滤纸,得到片。将该片的透气阻力度相对于每10g/m²的片基重为100sec/100ml以下的片作为多孔片,用作测定样品。

[0514] 对于在23°C、50%RH的环境下静置1天后的样品的基重W(g/m²)进行测定,之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)对透气阻力度R(sec/100ml)进行测定。此时,根据下式计算出相对于每10g/m²基重的值。

[0515] 相对于每10g/m²基重的透气阻力度(sec/100ml) = R/W × 10

[0516] [酰基取代度(DS)]

[0517] 利用傅利叶变换红外分光光度计(JASCO公司制造FT/IR-6200)对于多孔片的5个部位基于ATR-IR法的红外分光光谱进行测定。红外分光光谱测定在下述条件下进行。

[0518] 积分次数:64次、

[0519] 波数分解能:4cm⁻¹、

[0520] 测定波数范围:4000 ~ 600cm⁻¹、

[0521] ATR结晶:金刚石、

[0522] 入射角度:45°

[0523] 根据所得到的IR光谱,按照下述式(1)计算出IR指数。

[0524] IR指数 = H1730/H1030 · · · (1)

[0525] 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)处的吸光度。其中是指分别将连结1900cm⁻¹与1500cm⁻¹的线和将连结800cm⁻¹与1500cm⁻¹的线作为基线,设该基线为吸光度0时的吸光度。

[0526] 之后,根据IR指数按照下述式(2)计算出各测定部位的平均取代度,将其平均值作为DS。

[0527] DS = 4.13 × IR指数 · · · (2)

[0528] [结晶度]

[0529] 进行多孔片的X射线衍射测定,由下式计算出结晶度。

[0530] 结晶度(%) = [I₍₂₀₀₎ - I_{(amorphous)}}] / I₍₂₀₀₎ × 100

[0531] I₍₂₀₀₎:纤维素I型结晶基于200面(2θ = 22.5°)的衍射峰强度

[0532] I_{(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(2θ = 18.0°)的峰强度

[0533] (X射线衍射测定条件)

[0534] 装置 MiniFlex(株式会社Rigaku制)

- [0535] 操作轴 $2\theta/\theta$
- [0536] 射线源 $\text{CuK}\alpha$
- [0537] 测定方法 连续式
- [0538] 电压 40kV
- [0539] 电流 15mA
- [0540] 开始角度 $2\theta=5^\circ$
- [0541] 终止角度 $2\theta=30^\circ$
- [0542] 采样宽 0.020°
- [0543] 扫描速度 $2.0^\circ/\text{min}$
- [0544] 样品:将多孔片粘贴在样品架上
- [0545] [平均纤维径、L/D]
- [0546] 将湿滤饼用叔丁醇稀释至0.01质量%,使用高剪切均质器(IKA制造,商品名“ULTRA-TURRAXT18”),在转速25,000rpm \times 5分钟的处理条件下进行分散,浇注在云母上,风干后利用高分辨率扫描型显微镜进行测定。测定中,按照观测到至少100根纤维素纤维的方式对倍率进行调整,求出随机选出的100根纤维素纤维的长度(L)、长径(D)和它们的比,计算出100根纤维素纤维的算术平均。
- [0547] [重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)和Mw/Mn比]
- [0548] 称量0.88g多孔片,用剪刀剪碎成小片后,轻轻地搅拌后,加入纯水20mL放置1天。接着通过离心分离将水和固体成分进行分离。接着加入丙酮20mL,轻轻地搅拌后放置1天。接着通过离心分离将丙酮和固体成分进行分离。接着加入N,N-二甲基乙酰胺20mL,轻轻地搅拌后放置1天。再次通过离心分离将N,N-二甲基乙酰胺和固体成分进行分离后,加入N,N-二甲基乙酰胺20mL,轻轻地搅拌后放置1天。通过离心分离将N,N-二甲基乙酰胺和固体成分进行分离,向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,利用搅拌器搅拌,目视确认溶解。将溶解有纤维素的溶液用 $0.45\mu\text{m}$ 过滤器过滤,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。
- [0549] 装置:东曹公司HLC-8120
- [0550] 柱:TSKgel SuperAWM-H(6.0mmI.D. \times 15cm) \times 2根
- [0551] 检测器:RI检测器
- [0552] 洗脱液:N,N-二甲基乙酰胺(氯化锂0.2%)
- [0553] 流速:0.6mL/分钟
- [0554] 校正曲线:普鲁兰多糖换算
- [0555] [碱溶性多糖类平均含量]
- [0556] 关于碱溶性多糖类含量,对于CNF,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个样品进行3次碱溶性多糖类含量的计算,将所计算出的碱溶性多糖类含量的数均值作为CNF的碱溶性多糖类平均含量。
- [0557] <挡泥板的评价>
- [0558] [挡泥板成型]
- [0559] 使用所得到的粒料,将最大合模压力4000吨的注射成型机的料筒温度设定为260

℃,使用能够成型出具有图6和7的示意图所示的形状的挡泥板的特定模具(内腔容积:约1400cm³、平均厚度:2mm、投影面积:约7000cm²、浇口数:5个浇口、热流道:需要说明的是,图6中为了明确成型体的流道位置,图示出流道(热流道)的相对位置1),将模具温度设定为80℃,成型出挡泥板。

[0560] [CNF的聚酰胺相比比例]

[0561] 参照图7,利用透射型电子显微镜对于从挡泥板的(9)的位置切出的样品进行观察,确认表示存在于聚酰胺相中的纤维素的量的面积(CNFp)、以及表示存在于其他相中的纤维素的量的面积(CNFo)。此时,将聚酰胺相和其他相分别适当地利用公知的染色剂进行染色,以使得能够清晰地确认到纤维素。

[0562] 通过以下的计算式计算出CNF的聚酰胺相比比例。

[0563] CNF的聚酰胺相比比例 = CNFp / (CNFp + CNFo)

[0564] [吸水率]

[0565] 参照图7,从挡泥板的(10)的位置切出约10mm见方,采集长10mm、宽10mm、厚2mm的小平板试验片。测定吸水前的试验片的重量(Wb)。将试验片在80℃的温水中浸渍17小时后,在恒温恒湿槽中在80℃57RH%条件下暴露100小时,之后进一步在23℃50RH%的恒温恒湿室中放置24小时,测定吸水后的试验片的重量(Wa)。通过以下的计算式计算出吸水率。

[0566] 吸水率 = (Wa - Wb) / Wb × 100

[0567] [线膨胀系数]

[0568] 参照图7,从挡泥板的(1)的位置采集树脂的流动方向上为10mm、树脂的流动方向的垂直方向上为5mm、厚度为2mm的长条试验片。在-10℃~120℃的测定温度范围中依据ISO11359-2对于成型时的树脂的流动方向上的膨胀率进行测定,计算出20℃~100℃之间的膨胀系数。此时,在测定之前,在120℃的环境下静置5小时实施退火。

[0569] [线膨胀各向异性]

[0570] 对于上述线膨胀系数,在-10℃~120℃的测定温度范围中依据ISO11359-2对于成型时的树脂的流动方向的垂直方向上的膨胀率进行测定,计算出20℃~100℃之间的膨胀系数。此时,在测定之前,在120℃的环境下静置5小时实施退火。

[0571] 通过下式计算出线膨胀各向异性。

[0572] 线膨胀各向异性 = 成型时的树脂的流动方向的线膨胀系数 / 成型时的树脂的与流动方向垂直的方向的线膨胀系数

[0573] [拉伸断裂应变]

[0574] 参照图7,从挡泥板的(2)的位置采集树脂的流动方向上为70mm、树脂的流动方向的垂直方向上为10mm、厚度为2mm的长条试验片。使用拉伸试验机(株式会社岛津制作所制 Autograph AG-IS),在夹头间距离40mm、拉伸速度5mm/分钟、23℃50RH%的条件下进行拉伸试验,将断裂时的应变作为拉伸断裂应变。

[0575] [纤维素的取向度]

[0576] 将树脂组合物依据ISO294-1进行成型,对于所得到的板状多用途试验片的中央部,相对于板面垂直地入射X射线,通过小角X射线散射法求出纤维素的取向度。具体地说,对于通过小角X射线散射测定得到的2维散射图案进行圆环平均,由此得到一维散射廓线,进行背景校正后,得到 $0.05 < q < 0.07 \text{ nm}^{-1}$ 的范围的散射强度的方位角依赖性。此时, $q = 4\pi \sin$

θ/λ (λ :X射线的波长, 2θ :散射角)。基于该结果,如下计算出取向度 $\langle P_2 \rangle$ 。

[0577] 设想正交的3条轴,设纤维素的纤维轴方向与该3条轴分别所形成的角度为 α 、 β 、 γ 时,下式成立。

[0578] [数2]

$$[0579] \quad \langle \cos^2 \alpha \rangle + \langle \cos^2 \beta \rangle + \langle \cos^2 \gamma \rangle = 1$$

[0580] 设多用途试验片的成型时的流动方向与纤维素纤维轴所形成的角为 α 、纤维素绕着流动方向对称时,下式成立。

[0581] [数3]

$$[0582] \quad \langle \cos^2 \alpha \rangle = 1 - 2 \langle \cos^2 \beta \rangle$$

[0583] 纤维素表面的散射出现在与 α 正交的 β 方向,因此 $\langle \cos^2 \beta \rangle$ 可以通过下式计算出。

[0584] [数4]

$$[0585] \quad \langle \cos^2 \beta \rangle = \frac{\int I(\beta) \cos^2 \beta \sin \beta d\beta}{\int I(\beta) \sin \beta d\beta}$$

[0586] 因此,纤维素纤维轴的取向度 $\langle P_2 \rangle$ 由下式所表示。

[0587] [数5]

$$[0588] \quad \langle P_2 \rangle = \frac{3 \langle \cos^2 \alpha \rangle - 1}{2} = 1 - 3 \langle \cos^2 \beta \rangle$$

[0589] 此时,在流动方向上完全取向的情况下 $\langle P_2 \rangle$ 为1,无取向的情况下为0。

[0590] (小角X射线散射测定条件)

[0591] 装置:Rigaku制NANOPIX

[0592] X射线波长:0.154nm

[0593] 光学系统:点准直(1st:0.55mm Φ 、2nd:Open、guard:0.35mm Φ)

[0594] 检测器:HyPix-6000(2维半导体检测器)

[0595] 照相机长:1312mm

[0596] 曝光时间:15分钟/1试样

[0597] 样品池周围的环境:大气

[0598] 试验片配置:按照多用途试验片成型时的树脂组合物流动方向为左右方向的方式进行配置

[0599] X射线入射方向:相对于多用途试验片的板面的垂直方向

[0600] 《复合物的制造》

[0601] [挤出机设计]

[0602] 使用机筒节数为13节、L/D为52的双螺杆挤出机(TOSHIBA MACHINE CO.,LTD制的TEM SX系列挤出机),在机筒5设置侧进料口,以使得可由该位置进行原料供给,另外,在机筒12设置用于减压吸引的排气口,以使得能够除去挥发成分和共存空气。

[0603] 作为螺杆构成,设机筒1~2为传送螺杆,在机筒3~4上配置2个顺时针捏和盘(进给型捏和盘:以下称为RKD)、以及随后的1个中性捏和盘(无传送型捏和盘:以下称为NKD)、以及随后的逆时针螺杆,作为预混合区,设作为侧进料区的机筒5为传送螺杆,在机筒6~7上配置1个RKD和2个NKD、随后的1个逆时针螺杆,作为熔融混炼区。将机筒8~9设为传送螺

杆,在机筒10上配置1个RKD、以及随后的1个NKD、以及随后的逆时针螺杆,作为混炼区。设机筒11~13为传送螺杆,作为脱挥区。

[0604] [实施例1-1]

[0605] 将机筒1水冷、将机筒3设定为300℃、将其他机筒设定为250℃,由该挤出机的机筒1装填m-PPE 34.3质量份(pbw)与疏水化CNF 14.3质量份(其中PEG 20000为4.3质量份)的混合物,进行混炼,挤出成线料状。将线料用线料切粒机切断,得到m-PPE/疏水化CNF母料粒料。

[0606] 将机筒1水冷、将其他机筒设定为250℃,由该挤出机的机筒1装填PA6 51.4质量份和m-PPE/疏水化CNF母料48.6质量份的混合物,进行混炼,挤出成线料状。将线料用线料切粒机切断,得到疏水化CNF复合物粒料。将所得到的复合物的组成示于表1。

[0607] [实施例1-2]

[0608] 将机筒1水冷、将机筒3设定为300℃、将其他机筒设定为250℃,由该挤出机的机筒1装填m-PPE 34.3质量份,进一步由机筒5的侧进料口装填PA6 51.4质量份和疏水化CNF 14.3质量份的混合物,进行混炼,得到疏水化CNF复合物粒料。

[0609] [实施例1-3]

[0610] 将机筒1水冷、将其他机筒设定为250℃,由该挤出机的机筒1装填PA6 51.4质量份和疏水化CNF 14.3质量份的混合物,进行混炼,挤出成线料状。将线料用线料切粒机切断,得到PA/疏水化CNF母料粒料。

[0611] 将机筒1水冷、将机筒3设定为300℃、将其他机筒设定为250℃,由该挤出机的机筒1装填m-PPE 34.3质量份和PA/疏水化CNF母料65.7质量份的混合物,进行混炼,挤出成线料状。将线料用线料切粒机切断,得到疏水化CNF复合物粒料。将所得到的复合物的组成示于表1。

[0612] [实施例1-4]

[0613] 将机筒1水冷、将机筒3设定为300℃、将其他机筒设定为250℃,由该挤出机的机筒1装填PA6 51.4质量份、m-PPE 34.3质量份和疏水化CNF 14.3质量份的混合物,进行混炼,挤出成线料状。将线料用线料切粒机切断,得到疏水化CNF复合物粒料。

[0614] [比较例1-1]

[0615] 不使用疏水化CNF,按照表1所示的组成进行各材料的混炼,除此以外与实施例1-4同样地得到粒料。

[0616] [比较例1-2]

[0617] 将机筒3设定为250℃,不使用m-PPE,按照组成为表1的方式进行混炼,除此以外与实施例1-4同样地得到粒料。

[0618] [参考例1-1]

[0619] 将机筒3设定为250℃,按照组成为表1的方式进行混炼,除此以外与实施例1-4同样地得到粒料。将所得到的复合物的组成示于表2。

[0620] [实施例1-5]

[0621] 将机筒1水冷、将机筒3设定为300℃、将其他机筒设定为250℃,由该挤出机的机筒1装填m-PPE 40质量份和SEBS 10质量份的混合物,进一步由机筒5的侧进料口装填PA6 50质量份,进行混炼,得到树脂粒料。

[0622] 将机筒1水冷、将其他机筒设定为250℃,由该挤出机的机筒1装填树脂粒料87.5质量份和疏水化CNF 14.3质量份的混合物,进行混炼,挤出成线料状。将线料用线料切粒机切断,得到疏水化CNF复合物粒料。将所得到的复合物的组成示于表2。

[0623] [实施例1-6]

[0624] 由机筒1装填PPE 30质量份、m-PPE 10质量份和SEBS 10质量份的混合物,除此以外与实施例1-5同样地得到疏水化CNF复合物粒料。

[0625] [实施例1-7、1-8]

[0626] 除了按表2所示的组成进行各材料的混炼以外,与实施例1-5同样地得到疏水化CNF复合物粒料。

[0627] [实施例1-9]

[0628] 由机筒1装填m-PPE 40质量份和SEBS 10质量份的混合物,进一步由机筒5的侧进料口装填PA6 45质量份和m-EOR 5质量份的混合物,进行混炼,除此以外与实施例1-5同样地得到疏水化CNF复合物粒料。

[0629] [实施例1-10]

[0630] 将机筒1水冷、将机筒3设定为300℃、将其他机筒设定为250℃,由该挤出机的机筒1装填PA6 50质量份、m-PPE 40质量份、SBS1 10质量份和抗氧化剂0.2质量份的混合物,进行混炼,得到树脂粒料。

[0631] 将机筒1水冷、将其他机筒设定为250℃,由该挤出机的机筒1装填树脂粒料87.5质量份和疏水化CNF14.3质量份的混合物,进行混炼,挤出成线料状。将线料用线料切粒机切断,得到疏水化CNF复合物粒料。

[0632] [实施例1-11~1-20]

[0633] 除了按照表2和3所示的组成进行各材料的混炼以外,与实施例1-10同样地得到疏水化CNF复合物粒料。

[0634]

[表 1]
表 1：无弹性体

组成	实施例		实施例		实施例		比较例	
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-1	1-2	1-1	1-2
PA6	60	60	60	60	60	60	60	100
m-PPE	40	40	40	40	40	40	40	
疏水化 CNF	10	10	10	10	10	10	10	10
PEG	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
形成连续相的聚合物								
评价	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6
疏水化 CNF 的聚酰胺相比例	31	55	99	91	-	100	-	100
吸水率	1.4	1.4	1.4	1.4	1.2	2.6	1.2	2.6
线膨胀系数	56	51	41	41	68	49	68	49
线膨胀各向异性	0.71	0.7	0.62	0.64	0.97	0.41	0.97	0.41
CNF取向度	0.18	0.19	0.25	0.23	-	0.52	-	0.52

[0635]

[表 2]

表 2 :有弹性体

组成	参考例 实施例 1-1 实施例 1-2 实施例 1-3 实施例 1-4 实施例 1-5 实施例 1-6 实施例 1-7 实施例 1-8 实施例 1-9 实施例 1-10 实施例 1-11 实施例 1-12 实施例 1-13 实施例 1-14 实施例 1-15 实施例 1-16 实施例 1-17																
	1-1	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17			
PA6	80	50	50	50	40	45	50	50	40	50	50	50	50	50	50	50	50
PPE			30														
m-PPE		40	10	30	40	40	40	30	40	40	40	40	40	40	40	40	40
m-SERS	20																
m-EOR						5											
SEBS		10	10	20	20	10	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
SBS1																	
SBS2																	
SBS3																	
抗氧化剂							0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
疏水化CNF	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
PEG	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
形成连续相的聚合物	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6
评价	95	92	94	91	91	94	96	93	96	92	94	95	97	97	97	97	97
CNF的聚酰胺相比例	2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
吸水率	69	50	51	57	54	55	49	57	54	50	49	50	50	50	50	50	51
线膨胀系数	0.49	0.59	0.63	0.6129	0.64	0.62	0.66	0.65	0.63	0.64	0.67	0.62	0.63	0.62	0.63	0.65	0.65
线膨胀各向异性	0.44	0.27	0.28	0.28	0.22	0.23	0.26	0.27	0.23	0.26	0.29	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.25
CNF取向度																	
拉伸断裂应变	15	13	12	14	13	16	13	13	13	12	15	12	15	15	15	15	13

[0636]

[表 3]
表 3 : 有弹性体

组成	实施例 1-18	实施例 1-19	实施例 1-20
PA66	50		
PA610		50	
PA12			50
m-PPE	40	40	40
SBS1	10	10	10
抗氧化剂	0.2	0.2	0.2
疏水化CNF	10	10	10
PEG	4.3	4.3	4.3
形成连续相的聚合物			
评价	PA66	PA610	PA12
疏水化CNF的聚酰胺相比例	92	88	83
吸水率	1.1	0.8	0.9
线膨胀系数	49	57	62
线膨胀各向异性	0.56	0.61	0.61
CNF取向度	0.25	0.27	0.31
拉伸断裂应变	12	15	21

[0637] -例II(第二实施方式) -

[0638] 《使用材料》

[0639] <聚酰胺>

[0640] 富含末端羧基的聚酰胺6(以下简称为PA6。)

[0641] UBE尼龙1013B(宇部兴产株式会社)

[0642] 氨基末端基团比例为: $([\text{NH}_2]/([\text{NH}_2]+[\text{COOH}]))=0.4$

- [0643] 在96质量%浓度的硫酸中测定的聚酰胺的粘度值(VN) = 95
- [0644] <弹性体>
- [0645] [具有酸性官能团的弹性体]
- [0646] Tufprene T912(旭化成株式会社)(以下简称为m-SBS。)
- [0647] 马来酸酐改性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物
- [0648] 键合苯乙烯含量 = 40质量%
- [0649] 马来酸酐加成率 = 0.2质量%
- [0650] 玻璃化转变点 = -75°C
- [0651] Fusabond MN-493D(Dow-Dupont)(以下简称为m-EOR。)
- [0652] 马来酸酐改性乙烯-辛烯共聚物
- [0653] MFR(190°C、2.16kgf) = 1.2g/10分钟
- [0654] 辛烯含量 = 28质量%
- [0655] 熔点 = 55°C(DSC法:升温速度10°C/分钟)
- [0656] 玻璃化转变点 = -55°C
- [0657] 马来酸酐加成率 = 1.0质量%
- [0658] [不具有酸性官能团的弹性体]
- [0659] Asaprene T-411(旭化成株式会社)(以下简称为SBS。)
- [0660] 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物
- [0661] 键合苯乙烯含量 = 30质量%
- [0662] 玻璃化转变点 = -75°C
- [0663] <抗氧化剂>
- [0664] 使用IRGANOX1010(BASFJapan株式会社)。
- [0665] <着色剂>
- [0666] 有机着色剂:NUBIANBLACK PA9801(Orient Chemical Industries株式会社)
- [0667] 无机着色剂:炭黑#52(株式会社三菱化学控股)
- [0668] <纤维素>
- [0669] 使用与例I(第一实施方式)中所制备的相同的疏水化CNF粉体。另外,对疏水化CNF(湿滤饼)的特性进行评价,结果直径为65nm、L/D为30以上(约450)、重均分子量(Mw)为340,000、乙酰化度为0.9。
- [0670] 《评价方法》
- [0671] [疏水化CNF的长度、直径、L/D]
- [0672] 将湿滤饼以1质量%浓度制成纯水悬浮液,利用高剪切均质器(日本精机株式会社制造,商品名“EXCEL Auto Homogenizer ED-7”、处理条件:转速15,000rpm×5分钟)进行分散,将所得到的水分散体用纯水稀释至0.1~0.5质量%,浇注在云母上,风干后利用原子力显微镜(AFM)进行测量,求出此时得到的颗粒像的长度(L)和直径(D)的比值(L/D),以100个~150个颗粒的平均值的形式进行计算。
- [0673] [连续相的确认]
- [0674] 将所得到的粒料浸渍在氯仿中,确认有无形状的变化。本次实施的实施例、比较例均没有特别产生变化,因此判断聚酰胺形成了连续相。

[0675] [纤维素的聚酰胺相比例]

[0676] 将所得到的组合物使用超薄切片机以 $1\mu\text{m}$ 厚度切片,得到膜状样品后,浸渍在氯仿中,将弹性体相溶出,将该溶出液浓缩、进行超离心分离,分离出纤维素后,将该纤维素用氯仿清洗,反复进行3次超离心分离。将最终残留的纤维素干燥,作为存在于弹性体相中的纤维素量。由投料量减去该得到的量,除以投料纤维素量,将所得到的比例以百分比来表示,作为纤维素的聚酰胺相比例。

[0677] [弹性体分散颗粒的数均粒径以及粒径 $1\mu\text{m}$ 以上的分散颗粒的体积比例]

[0678] 将所得到的组合物利用透射型电子显微镜进行拍摄。对于弹性体分散相的500个分散颗粒,计算出粒径(即分散粒径)的数均值、以及粒径 $1\mu\text{m}$ 以上的分散颗粒的体积比例。

[0679] [热膨胀性(热膨胀系数)]

[0680] 利用精密切割锯由试验片(IS037 type 3)的中央部切出长10mm、宽4mm、厚2mm的样品,依据IS011359-2,在 -10°C ~ 120°C 的测定温度范围对于成型时的树脂的流动方向(MD方向、样品的长度方向)的膨胀率进行测定,计算出 20°C ~ 100°C 之间的热膨胀系数(以下称为 CTE_{MD})。此时,在测定之前,在 120°C 环境下静置5小时实施退火。

[0681] [韧性拉伸断裂应变]

[0682] 对于试验片(IS037 type 3),使用拉伸试验机(株式会社岛津制作所制Autograph AG-IS)在温度 23°C 、相对湿度50%的环境下以拉伸速度 $5\text{mm}/\text{min}$ 实施拉伸试验,将拉伸断裂时的5个应变数据进行算术平均,作为韧性的指标。

[0683] 《挤出条件》

[0684] [挤出机设计]

[0685] 使用机筒节数为13个、L/D为52的双螺杆挤出机(TOSHIBA MACHINE CO.,LTD制的TEM SX系列挤出机),将机筒1水冷、将机筒2~4设定为 150°C 、将机筒5~模头设定为 250°C 。在机筒12设置用于减压吸引的排气口,以使其可以除去挥发成分、共存空气。

[0686] 作为螺杆构成,设机筒1~2为传送螺杆,在机筒3上配置3个顺时针捏和盘(进给型捏和盘:以下有时简称为RKD),作为预混合区,设机筒4为传送螺杆,在机筒5~6上配置1个RKD和2个中性捏和盘(无传送型捏和盘:以下有时简称为NKD)、以及随后的1个逆时针螺杆,作为熔融混炼区。将作为侧进料区的机筒7~机筒9设为传送螺杆,在机筒10上配置2个RKD、以及随后的3个NKD和随后的逆时针螺杆,作为混炼区。设机筒11~13为传送螺杆,作为脱挥区。另外,关于模头,安装具有2个 3mm 径的孔的模头。

[0687] 《树脂组合物的制造》

[0688] [实施例2-1~2-6、比较例2-1~2-2]

[0689] 使用挤出机设计中的挤出机,以表4中记载的比例进行混合,以螺杆转速 300rpm 进行熔融混炼,得到粒料后,实施各种评价。将结果记载于表4。

[0690] 需要说明的是,表中的质量份记载栏中为投料配方,中段的质量%栏表示组成、下段表示物性。

[0691] 根据表中所示的结果,使用作为芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物或其衍生物的弹性体的各实施例中显示出高断裂应变(即良好的韧性)和低热膨胀系数,与之相对,在作为弹性体使用乙烯-辛烯共聚物的比较例2-1中,热膨胀系数差,在未使用弹性体的比较例2-2中,断裂应变差。此外,对于使用着色剂的实施例2-4、2-5、2-6与未使用着

色剂的实施例2-1进行比较,结果实施例2-4、2-5、2-6中断裂应变更高。

[0692]

[表 4]

组成 (质量份)	实施例 2-1		实施例 2-2		实施例 2-3		比较例 2-1		比较例 2-2		实施例 2-4		实施例 2-5		实施例 2-6	
	质量份	质量%	质量份	质量%	质量份	质量%	质量份	质量%	质量份	质量%	质量份	质量%	质量份	质量%	质量份	质量%
聚酰胺	80.0	80.0	80.0	80.0	90.0	90.0	80.0	80.0	100.0	100.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
弹性体	20.0	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0					20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
弹性体			10.0	10.0												
弹性体							20.0	20.0								
抗氧化剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0					2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
着色剂											0.05	0.05	0.5	0.5	0.05	0.05
着色剂																
疏水化CNF	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.4	5.4	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
PEG	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
合计	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	107.7	109.9	110.3	110.3	110.3	110.3	109.9	109.9
聚酰胺	72.9	72.9	72.9	82.0	82.0	72.9	72.9	72.9	92.9	72.8	72.5	72.5	72.8	72.5	72.8	72.8
弹性体	18.2	18.2	9.1	9.1	9.1	9.1				18.2	18.1	18.1	18.2	18.1	18.2	18.2
弹性体			9.1	9.1												
弹性体							18.2	18.2								
抗氧化剂	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8					1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
着色剂											0.05	0.05	0.5	0.5	0.05	0.05
着色剂																
疏水化CNF	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
PEG	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
形成连续相的聚合物	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6
评价	96	95	95	97	97	97	97	97	100	97	95	95	95	95	95	95
疏水化CNF的聚酰胺相比例	0.33	0.33	0.94	0.30	0.30	0.25	0.25	0.25	-	0.34	0.33	0.33	0.33	0.33	0.35	0.35
弹性体的数均粒径	9	28	28	2	2	0	0	0	-	10	11	11	11	11	8	8
弹性体的粒径1μm以上的颗粒的体积比例	18	30	30	18	18	20	20	20	10	27	24	24	24	24	24	24
拉伸断裂应变	58	59	59	74	74	71	71	71	54	58	58	58	58	58	58	58
线膨胀系数																

- [0693] -例III(第三实施方式) -
- [0694] 《使用材料》
- [0695] <聚酰胺>
- [0696] PA6:UBE尼龙1013B(宇部兴产株式会社)
- [0697] 富含末端羧基的聚酰胺6
- [0698] 氨基末端基团比例为: $([\text{NH}_2]/([\text{NH}_2]+[\text{COOH}]))=0.4$
- [0699] 在96质量%浓度的硫酸中测定的聚酰胺的粘度值(VN)=95
- [0700] <弹性体>
- [0701] [具有酸性官能团的弹性体]
- [0702] m-EOR:Fusabond MN-493D(Dow-Dupont)
- [0703] 马来酸酐改性乙烯-辛烯共聚物
- [0704] MFR(190°C、2.16kgf)=1.2g/10分钟
- [0705] 辛烯含量=28质量%
- [0706] 熔点=55°C(DSC法:升温速度10°C/分钟)
- [0707] 玻璃化转变点=-55°C
- [0708] 马来酸酐加成率=1.0质量%
- [0709] m-SBS:Tufprene T912(旭化成株式会社)
- [0710] 马来酸酐改性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物
- [0711] 键合苯乙烯含量=40质量%
- [0712] 马来酸酐加成率=0.2质量%
- [0713] 玻璃化转变点=-75°C
- [0714] [不具有酸性官能团的弹性体]
- [0715] SBS:Asaprene T-411(旭化成株式会社)
- [0716] 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物
- [0717] 键合苯乙烯含量=30质量%
- [0718] 玻璃化转变点=-75°C
- [0719] <乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物>
- [0720] EVOH-1:Soarnol V2504(株式会社三菱化学控股)
- [0721] 乙烯组成=25摩尔%、乙烯醇组成=75摩尔%、熔点=195°C、玻璃化转变点=63°C
- [0722] EVOH-2:Eval M100B(株式会社KURARAY)
- [0723] 乙烯组成=24摩尔%、乙烯醇组成=76摩尔%、熔点=195°C、玻璃化转变点=60°C
- [0724] EVOH-3:Eval L104B(株式会社KURARAY)
- [0725] 乙烯组成=27摩尔%、乙烯醇组成=73摩尔%、熔点=190°C、玻璃化转变点=63°C
- [0726] EVOH-4:Soarnol DT2904(株式会社三菱化学控股)
- [0727] 乙烯组成=29摩尔%、乙烯醇组成=71摩尔%、熔点=188°C、玻璃化转变点=62°C

- [0728] EVOH-5:Soarno1 DC3212 (株式会社三菱化学控股)
- [0729] 乙烯组成=32摩尔%、乙烯醇组成=68摩尔%、熔点=183℃、玻璃化转变点=61℃
- [0730] EVOH-6:Eva1 C109B (株式会社KURARAY)
- [0731] 乙烯组成=35摩尔%、乙烯醇组成=65摩尔%、熔点=177℃、玻璃化转变点=58℃
- [0732] <其他成分>
- [0733] 抗氧化剂:IRGANOX1010 (BASF Japan株式会社)
- [0734] 有机着色剂:NUBIANBLACK PA9801 (Orient Chemical Industries株式会社)
- [0735] 无机着色剂:炭黑#CB960 (株式会社三菱化学控股)
- [0736] <纤维素纳米纤维>
- [0737] [制备例1]纤维素纳米纤维(以下称为CNF)
- [0738] 将棉短绒纸浆剪裁后,使用高压釜在120℃以上的热水中加热3小时除去半纤维素部分,将所得到的精制纸浆进行压榨,按照在纯水中固体成分率为1.5质量%的方式通过打浆处理来高度地进行短纤维化和原纤化,之后保持该浓度利用高压均质器(以操作压力:85MPa进行10次处理)进行解纤,由此得到解纤纤维素。此处,在打浆处理中,使用圆盘磨浆机,利用切割功能高的打浆刀(以下称为切割刀)进行4小时处理,之后使用解纤功能高的打浆刀(以下称为解纤刀)进一步实施1.5小时打浆。
- [0739] 对所得到的CNF的特性进行评价,结果直径为90nm、L/D为30以上(约300)。
- [0740] 向所得到的CNF的水分散体中添加相对于CNF 100质量份为5质量份的PEG20000,之后使用公转-自转方式的搅拌机(Primix公司制造HIVIS MIX 2P-1)在约40℃进行真空干燥,由此得到CNF粉体。
- [0741] [制备例2]乙酰化纤维素纳米纤维(以下称为乙酰化CNF)
- [0742] 使用与例I和II(第一和第二实施方式)中所制备的相同的疏水化CNF粉体。另外,对乙酰化CNF(湿滤饼)的特性进行评价,结果直径为65nm、L/D为30以上(约450)、重均分子量(Mw)为340,000、乙酰化度为0.9。
- [0743] [制备例3]乙酰化纤维素微纤维(以下称为乙酰化CMF)
- [0744] 除了使制备例1的高压均质器的处理为2次以外,与制备例1同样地实施,得到解纤浆料。对于所得到的解纤浆料与制备例2的解纤-乙酰化工序同样地进行处理。
- [0745] 对所得到的乙酰化CMF的特性进行评价,结果直径为12 μ m、L/D为30以上(约200)。
- [0746] 向所得到的乙酰化CMF的水分散体(固体成分率:10质量%)中添加相对于乙酰化CMF 100质量份为5质量份的PEG20000后,使用公转-自转方式的搅拌机(Primix公司制造HIVIS MIX 2P-1)在约40℃进行真空干燥,由此得到乙酰化CMF粉体。
- [0747] 《评价方法》
- [0748] [重均分子量(Mw)和乙酰化度]
- [0749] 除了使用粉体来代替多孔片以外,利用与例I(第一实施方式)同样的步骤进行测定。
- [0750] [CNF、乙酰化CNF、乙酰化CMF的长度、直径、L/D]
- [0751] 将湿滤饼以1质量%浓度制成纯水悬浮液,利用高剪切均质器(日本精机株式会社

制造,商品名“EXCEL Auto HomogenizerED-7”、处理条件:转速15,000rpm×5分钟)进行分散,将所得到的水分散体用纯水稀释至0.1~0.5质量%,浇注在云母上,风干后利用原子力显微镜(AFM)进行测量,求出此时得到的颗粒像的长度(L)和直径(D)的比值(L/D),以100个~150个颗粒的平均值的形式进行计算。

[0752] [连续相的确认]

[0753] 利用与例II(第二实施方式)同样的步骤进行确认。本次实施的实施例、比较例中均没有特别产生变化,因此判断聚酰胺形成了连续相。

[0754] [线热膨胀系数]

[0755] 利用与例II(第二实施方式)同样的步骤进行测定。

[0756] [拉伸断裂应变]

[0757] 利用与例II(第二实施方式)同样的步骤实施拉伸试验,得到拉伸断裂时的应变的5个数据。使用5个断裂应变的数均值作为韧性的指标,使用5个中的最大值与最小值之差即断裂应变范围作为韧性的波动的指标。

[0758] 《挤出条件》

[0759] [挤出机设计]

[0760] 使用与例II(第二实施方式)同样的挤出机设计。

[0761] 《树脂组合物的制造》

[0762] [实施例3-1~3-16、比较例3-1~3-3]

[0763] 使用挤出机设计中的挤出机,以表5和6所述的比例进行混合,以300rpm的螺杆转速进行熔融混炼,得到粒料后,实施各种评价。将结果记载于表5和6中。

[0764] 需要说明的是,表中的质量份记载栏中为投料配方,中段的质量%栏表示组成、下段表示物性。

[0765] 根据表中所示的结果,在包含聚酰胺、乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物以及纤维素纳米纤维的各实施例中,显示出了高断裂应变(即良好的韧性)和低线热膨胀系数,与之相对,在不包含乙烯-乙烯基酯系共聚物皂化物或者聚酰胺的各比较例中,断裂应变差。另外,将使用了乙酰化CNF的实施例3-5与使用了CNF的实施例3-12进行比较,结果使用了乙酰化CNF的实施例3-5中韧性的波动更小。此外,将使用了着色剂的实施例3-13、3-14、3-15与未使用着色剂的实施例3-5进行比较,结果实施例3-13、3-14、3-15中韧性的波动更小。

[0766]

[表 5]

组成	比较例		比较例		比较例		比较例		比较例		比较例		比较例		比较例			
	3-1	3-2	3-1	3-3	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	
PA6	100.0		80.0	80.0	60.0	70.0	75.0	60.0	60.0	75.0	60.0	60.0	75.0	60.0	60.0	60.0	60.0	
m-EOR				20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
m-SBS																		
SBS																		
抗氧化剂																		
EV0H-1 (25%)		100.0	20.0	20.0	20.0	10.0	5.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
EV0H-2 (24%)																		
EV0H-3 (27%)																		
EV0H-4 (29%)																		
EV0H-5 (32%)																		
EV0H-6 (35%)																		
有机着色剂																		
无机着色剂																		
CNF																		
乙酰化CNF	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
乙酰化CMF																		
PEG	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	
拉伸断裂应变(数均)	9	4	14	18	34	25	15	52	33	32	32	32	32	32	32	32	32	32
拉伸断裂应变(范围)	2	1	3	5	7	2	2	11	8	4	4	4	4	4	4	4	4	4
线膨胀系数	59	45	56	90	76	81	85	74	73	75	75	75	75	75	75	75	75	75

[0767]

[表 6]

组成	实施例 3-8	实施例 3-9	实施例 3-10	实施例 3-11	实施例 3-12	实施例 3-13	实施例 3-14	实施例 3-15	实施例 3-16
PA6	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	59.95	59.95	59.95	60.0
m-EOR	20.0	20.0	20.0	10.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
m-SBS			2.0	10.0					
SBS			2.0	2.0					
抗氧化剂									20.0
EV0H-1 (25%)									
EV0H-2 (24%)									
EV0H-3 (27%)									
EV0H-4 (29%)									
EV0H-5 (32%)	20.0								
EV0H-6 (35%)		20.0							
有机着色剂								0.025	
无机着色剂								0.025	
CNF						0.05			
乙酰化 CNF	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	2.5
乙酐化 CMF									2.5
PEG	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
拉伸断裂应变(数均)	27	21	30	35	31	40	38	42	38
拉伸断裂应变(范围)	4	5	8	6	15	3	4	4	5
线膨胀系数	78	80	50	52	77	76	74	75	78

[0768] 工业实用性

[0769] 本实施方式的树脂组合物可具有特别适合于大型部件用途的优异特性。即，第一实施方式的树脂组合物可具有低比重、高刚性、低热膨胀系数以及低吸水性，因此能够适宜地用于各种大型部件用途。另外，第二和第三实施方式的树脂组合物可高度地兼顾高韧性和低热膨胀性这样的相反特性，具有可耐实用的充分的物性稳定性，因此可适宜地用于例

如要求在宽泛的温度区域显示出高物性的用途 (作为大型部件的汽车外装材料用途的领域等)。

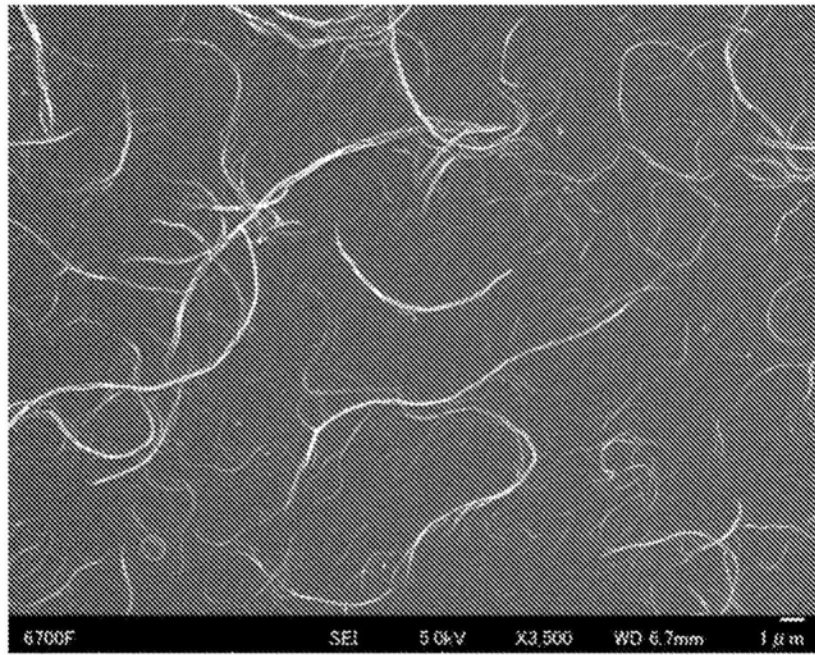


图1

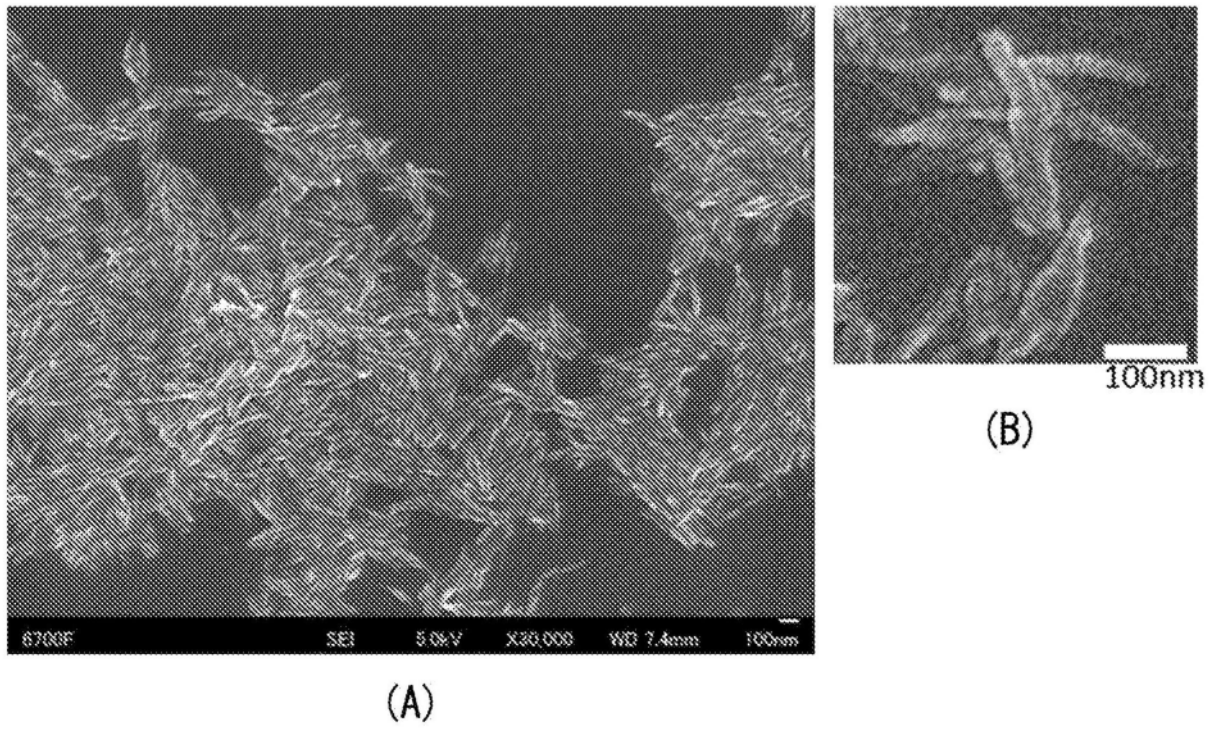


图2

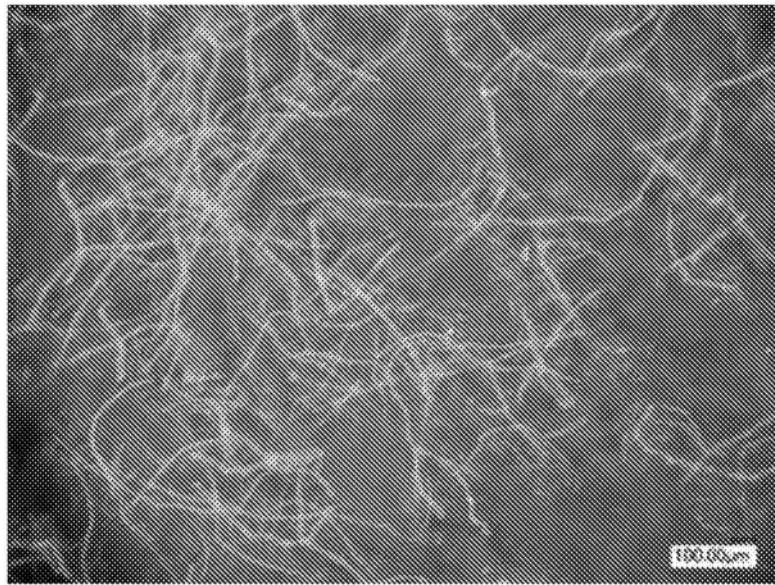


图3

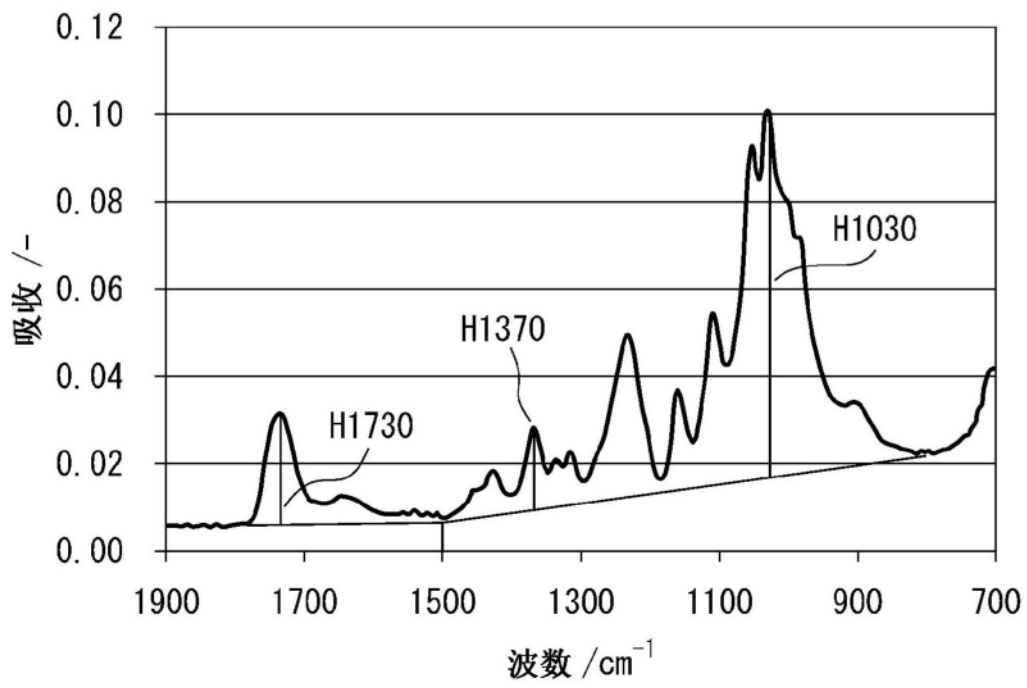


图4

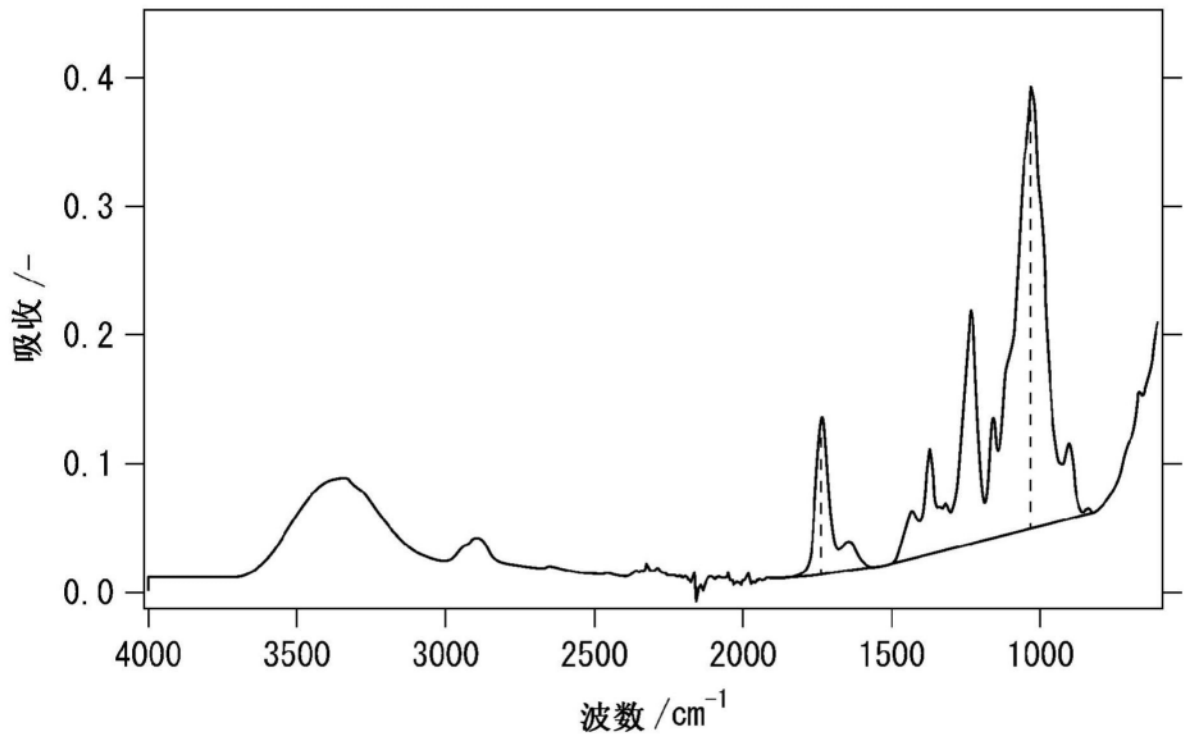


图5

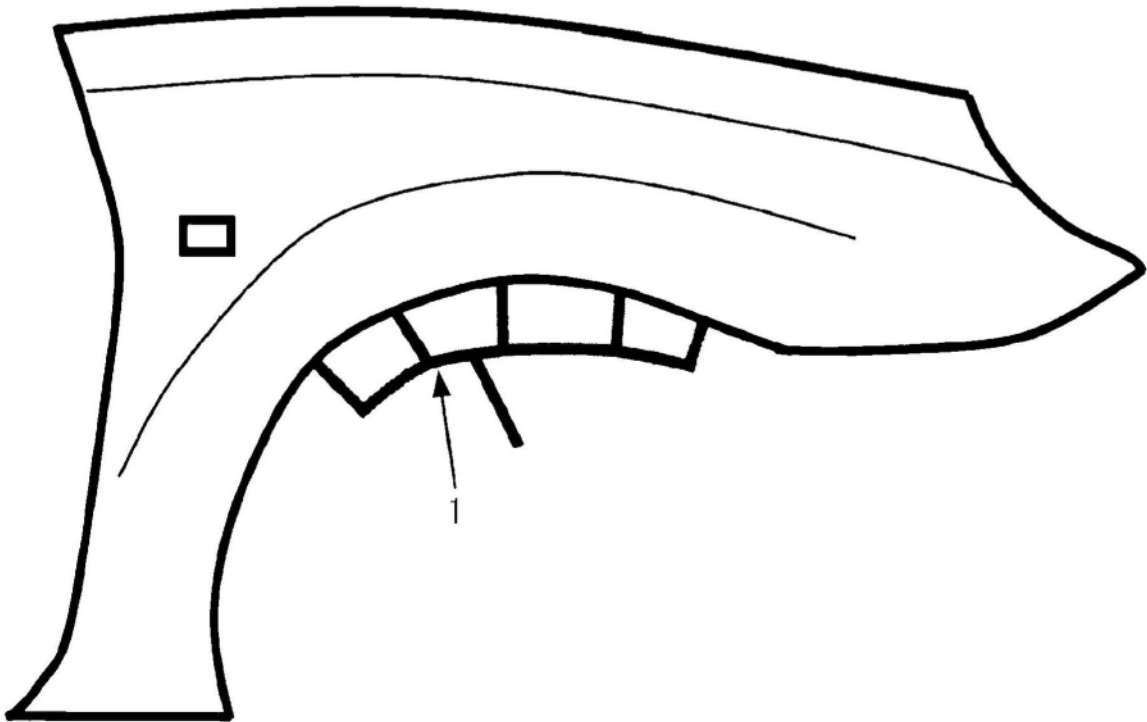


图6

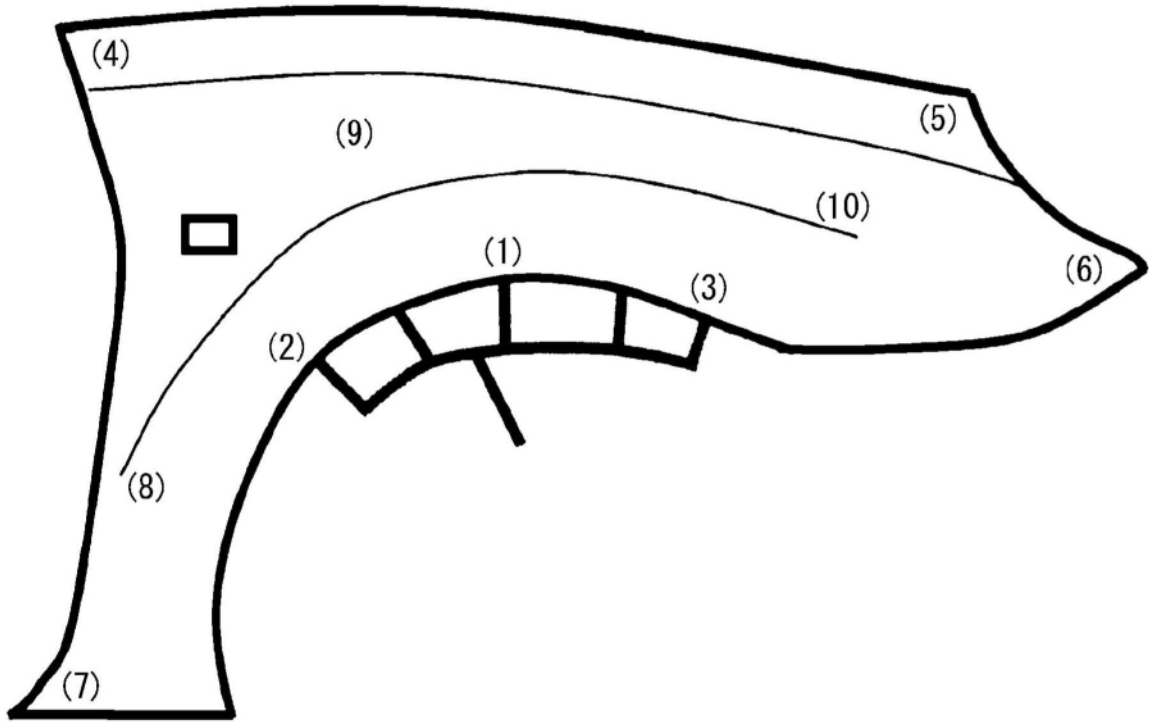


图7