

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7343703号

(P7343703)

(45)発行日 令和5年9月12日(2023.9.12)

(24)登録日 令和5年9月4日(2023.9.4)

(51)国際特許分類

F I

B 2 9 C 45/20 (2006.01)

B 2 9 C 45/20

請求項の数 18 (全60頁)

| | | | |
|-------------------|-----------------------------|----------|-------------------|
| (21)出願番号 | 特願2022-530606(P2022-530606) | (73)特許権者 | 000000033 |
| (86)(22)出願日 | 令和3年6月9日(2021.6.9) | | 旭化成株式会社 |
| (86)国際出願番号 | PCT/JP2021/021917 | | 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 |
| (87)国際公開番号 | WO2021/251431 | (74)代理人 | 100099759 |
| (87)国際公開日 | 令和3年12月16日(2021.12.16) | | 弁理士 青木 篤 |
| 審査請求日 | 令和4年8月9日(2022.8.9) | (74)代理人 | 100123582 |
| (31)優先権主張番号 | 特願2020-100205(P2020-100205) | | 弁理士 三橋 真二 |
| (32)優先日 | 令和2年6月9日(2020.6.9) | (74)代理人 | 100108903 |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP) | | 弁理士 中村 和広 |
| | | (74)代理人 | 100142387 |
| | | | 弁理士 齋藤 都子 |
| | | (74)代理人 | 100135895 |
| | | | 弁理士 三間 俊介 |
| | | (72)発明者 | 三好 貴章 |
| | | | 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 |
| | | | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 射出成形体の製造方法、並びに射出成形機用のノズル及びノズル付射出ユニット

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性樹脂を含む第1の成分と、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される1つ以上を含む第2の成分とを含む熱可塑性樹脂混合物の射出成形体を製造する方法であって、

前記第1の成分と前記第2の成分とを含む予備溶融体を得る予備溶融体形成工程、

前記予備溶融体中の第1の成分中に第2の成分を分散させて射出用溶融体を得る射出用溶融体形成工程、及び

前記射出用溶融体をノズルの射出口から射出する射出工程、
を含み、

前記射出用溶融体形成工程において、前記予備溶融体に伸長ひずみを与えて前記射出用溶融体を形成し、

前記射出成形体中の前記第2の成分の分散径が、前記予備溶融体中の前記第2の成分の分散径よりも小さい、方法。

【請求項2】

熱可塑性樹脂を含む第1の成分と、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される1つ以上を含む第2の成分とを含む熱可塑性樹脂混合物の射出成形体を製造する方法であって、

前記方法は、射出口を有するキャピラリー孔部と、前記キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部とを有するノズルであって、下記式：

断面積変化率 = $S_x / s / 1.4$

[式中 :

S_x は、連結部から 1.4 mm の位置における溶融体供給部の流路断面積 (mm^2) であり ;

s は、連結部におけるキャピラリー孔断面積 (mm^2) である。]

で求められる断面積変化率が 5 mm^{-1} 以上 300 mm^{-1} 以下である、ノズルを用いることを含み、

前記方法は、

前記第 1 の成分と前記第 2 の成分とを含む混合物を前記混合物に含まれる熱可塑性樹脂の融点以上の温度で溶融して予備溶融体を得る予備溶融体形成工程、

前記予備溶融体を前記ノズルの前記溶融体供給部に導入して射出用溶融体を形成する射出用溶融体形成工程、及び

前記射出用溶融体を前記キャピラリー孔部の前記射出口から射出圧力 40 MPa 以上で射出する射出工程、

を含む、方法。

【請求項 3】

前記連結部におけるノズル孔径が 4.0 mm 以下である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記方法が射出成形機を用いて行われ、前記ノズルが前記射出成形機のノズルである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記ノズルが、

射出口を有するキャピラリー孔部と、

前記キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部であって、ノズル軸に平行かつ溶融体流上流に向かう方向に対して 70° 以上 100° 以下の角度を有する孔壁を有する、溶融体供給部と、

を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記ノズルが、射出口を有するキャピラリー孔部と、前記キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部と、を有し、

下記式 :

孔径変化率 = $D_x / d / 1.4$

[式中 :

D_x は、連結部から 1.4 mm の位置における溶融体供給部のノズル孔径 (mm) であり ;

d は、連結部におけるキャピラリー孔径 (mm) である。]

で求められる孔径変化率が、 2 mm^{-1} 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記ノズルが、

射出口を有するキャピラリー孔部と、

前記キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部であって、前記キャピラリー孔部と前記溶融体供給部との連結部におけるキャピラリー孔径 d に対する、キャピラリー孔部長さ l の比率 (l / d) が、2 以上 20 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 1 の成分が結晶性樹脂を含み、前記第 2 の成分が非晶性樹脂を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記予備溶融体形成工程において、前記第 1 の成分と前記第 2 の成分とを別個に供給した後、前記第 1 の成分と前記第 2 の成分とを溶融混練して前記予備溶融体を形成する、請

10

20

30

40

50

求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 0】

前記第 1 の成分及び前記第 2 の成分の各々が熱可塑性樹脂とフィラーとを含み、前記第 1 の成分のフィラー含有率と前記第 2 の成分のフィラー含有率とが互いに異なる、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 1】

熱可塑性樹脂を含む第 1 の成分と、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される 1 つ以上を含む第 2 の成分とを含む熱可塑性樹脂混合物を射出する射出成形機のシリンダーに取付けられるノズルであって、

前記ノズルが、射出口を有するキャピラリー孔部と、前記キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部とを有し、

前記キャピラリー孔部のノズル孔径が、4 . 0 mm 以下であり、

下記式：

$$\text{断面積変化率} = S_x / s / 1 . 4$$

[式中：

S_x は、連結部から 1 . 4 mm の位置における溶融体供給部の流路断面積 (mm^2) であり；

s は、連結部におけるキャピラリー孔断面積 (mm^2) である。]

で求められる断面積変化率が 5 mm^{-1} 以上 300 mm^{-1} 以下であることによって、前記溶融体供給部が、予備溶融体を受け入れ前記予備溶融体に伸長ひずみを与えて前記射出用溶融体を形成するように構成されている、ノズル。

【請求項 1 2】

前記溶融体供給部は、ノズル軸に平行かつ溶融体流上流に向かう方向に対して 70° 以上 100° 以下の角度を有する孔壁を有する、請求項 1 1 に記載のノズル。

【請求項 1 3】

下記式：

$$\text{孔径変化率} = D_x / d / 1 . 4$$

[式中：

D_x は、連結部から 1 . 4 mm の位置における溶融体供給部のノズル孔径 (mm) であり；
 d は、連結部におけるキャピラリー孔径 (mm) である。]

で求められる孔径変化率が、 2 mm^{-1} 以上である、請求項 1 1 又は 1 2 に記載のノズル。

【請求項 1 4】

前記キャピラリー孔部と前記溶融体供給部との連結部におけるキャピラリー孔径 d に対する、キャピラリー孔部長さ l の比率 (l / d) が、2 以上 10 以下である、請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載のノズル。

【請求項 1 5】

熱可塑性樹脂を含む第 1 の成分と、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される 1 つ以上を含む第 2 の成分とを含む熱可塑性樹脂混合物を射出する射出成形機に取付けられるノズル付射出成形ユニットであって、

前記ノズル付射出成形ユニットが、ノズル部とシリンダー部とを有し、

前記ノズル部が、射出口を有するキャピラリー孔部と、前記キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部とを有し、

前記キャピラリー孔部のノズル孔径が、4 . 0 mm 以下であり、

下記式：

$$\text{断面積変化率} = S_x / s / 1 . 4$$

[式中：

S_x は、連結部から 1 . 4 mm の位置における溶融体供給部の流路断面積 (mm^2) であり；

s は、連結部におけるキャピラリー孔断面積 (mm^2) である。]

で求められる断面積変化率が 5 mm^{-1} 以上 300 mm^{-1} 以下であることによって、前記溶

融体供給部が、予備溶融体を受け入れ前記予備溶融体に伸長ひずみを与えて前記射出用溶融体を形成するように構成されている、ノズル付射出ユニット。

【請求項 16】

前記溶融体供給部は、ノズル軸に平行かつ溶融体流上流に向かう方向に対して 70° 以上 100° 以下の角度を有する孔壁を有する、請求項 15 に記載のノズル付射出ユニット。

【請求項 17】

下記式：

$$\text{孔径変化率} = D_x / d / 1.4$$

[式中：

D_x は、連結部から 1.4 mm の位置における溶融体供給部のノズル孔径 (mm) であり；
 d は、連結部におけるキャピラリー孔径 (mm) である。]

で求められる孔径変化率が、 2 mm^{-1} 以上である、請求項 15 又は 16 に記載のノズル付射出ユニット。

【請求項 18】

前記キャピラリー孔部と前記溶融体供給部との連結部におけるキャピラリー孔径 d に対する、キャピラリー孔部長さ l の比率 (l / d) が、2 以上 10 以下である、請求項 15 ~ 17 のいずれか一項に記載のノズル付射出ユニット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、射出成形体の製造方法、並びに射出成形機用のノズル及びノズル付射出ユニットに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、射出成形体を製造するための射出成形機に取付けられるノズルとしては、種々の孔径のキャピラリーノズルが知られている。キャピラリーノズルは、通常、射出成形機のシリンダーから受入れた溶融体に過剰な圧力及び剪断力を掛けることなく当該溶融体を射出口まで導けるように、キャピラリー部に向かってなだらかなテーパ形状を有するノズル孔を有している (例えば特許文献 1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2003 - 200474 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

複数の配合成分で構成された熱可塑性樹脂混合物からなる成形体を得ようとする際、成形機等には可能な限り均質な材料 (例えば押出機等であらかじめ溶融混練し、均一分散化した材料) を供給する必要がある。これは、配合成分の種類によっては、樹脂を均一化する機能の低い成形機だけでは、混合物中の当該配合成分の分散均一性を十分に高めることができない為である。射出成形機で行われている均一化の例としては、ベース樹脂に対し、染顔料マスターバッチを所望量ブレンドした混合物を射出成形機で可塑化・成形することで、成形体全体の色を所望の色にすることが行われている。

【0005】

しかしながら、例えば無機フィラーが高充填されたマスターバッチをそのベース樹脂で希釈する際や、異なる無機フィラーが異なる濃度で配合されたマスターバッチ同士等をベース樹脂等で希釈する際には、原料ペレット間の大きな粘度差などから、射出成形機では、均一分散された成形体を得ることはできない。

【0006】

すなわち、互いに均一分散が難しい複数の配合成分を含む熱可塑性樹脂混合物から射出

10

20

30

40

50

成形体を製造する場合には、事前に押出機など熔融混練による均一化が可能な設備を用いて、各配合成分の分散状態を理想的な状態に保ち、所望の分散均一性を担保させた後に、射出成形する必要があった。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、押出機等であらかじめ熔融混練して均一分散化したとしても、その相溶状態や分散状態によっては、射出成形機シリンダー内の滞留により、分散相樹脂や分散フィラー等の合一現象により分散状態が変化し、物性が変化するという悪影響を及ぼすことが起きる。これは用いる射出成形機により、得られる成形体の物性が変化するという課題を生じさせている。たとえ成形機内滞留等により分散状態が変化した場合においても、これらをその後に調整できる技術が求められていた。

10

【 0 0 0 8 】

また、加工時の熱により分解や架橋反応を起こし易い耐熱性の低い材料を添加剤として用いる際などは、押出加工を経たのち成形加工を実施する通常の加工方法では、複数の熱履歴より、添加剤成分が熱劣化を生じ、その性能を十分に引き出せないという課題があった。押出加工には、添加剤を均一分散させる役割があるため、強いせん断が与えられることとなり、せん断発熱も加わり、添加剤の熱劣化がより進行し、添加剤の性能を十分に引き出せないという課題があった。

【 0 0 0 9 】

このように、複数種原料やマスターバッチを押出機などの混練装置を介さず、成形現場において、所望の組成になるよう混合した後、成形機で成形するだけで所望の成形体が得られる態様は、押出加工で受ける熱履歴をより低減させ、物性低下を抑制できるという利点、成形滞留で生じうる分散剤の合一等による不具合が解消できるという利点、さらには少量多品種生産という市場の要求に対し、きめ細やかに対応できるという利点のみならず、プロセスフローを短くできることで、用いられる原材料のロスを大幅に低減できるという利点をも有しえる。こういった観点より、従来より、成形機で互いに均一分散が難しい複数の配合成分を含む熱可塑性樹脂混合物から、分散均一性に優れる熱可塑性樹脂成形体を直接得る技術が強く待望されていた。

20

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記の市場のニーズや課題を解決し、例えば互いに均一分散が難しい複数の配合成分を含む熱可塑性樹脂混合物からであっても、各配合成分の分散均一性に優れる射出成形体を安定的に製造可能な、射出成形体の製造方法、並びに射出成形機用のノズル及びノズル付射出ユニットを提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明は、以下の態様を包含する。

[1] 熱可塑性樹脂を含む第 1 の成分と、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される 1 つ以上を含む第 2 の成分とを含む熱可塑性樹脂混合物の射出成形体を製造する方法であって、

前記第 1 の成分と前記第 2 の成分とを含む予備溶融体を得る予備溶融体形成工程、

前記予備溶融体中の第 1 の成分中に第 2 の成分を分散させて射出用溶融体を得る射出用溶融体形成工程、及び

40

前記射出用溶融体をノズルの射出口から射出する射出工程、
を含み、

前記射出用溶融体形成工程において、前記予備溶融体に伸長ひずみを与えて前記射出用溶融体を形成し、

前記射出成形体中の前記第 2 の成分の分散径が、前記予備溶融体中の前記第 2 の成分の分散径よりも小さい、方法。

[2] 熱可塑性樹脂を含む第 1 の成分と、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される 1 つ以上を含む第 2 の成分とを含む熱可塑性樹脂混合物の射出成形体を製造する方法であって、

50

前記方法は、射出口を有するキャピラリー孔部と、前記キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部とを有するノズルであって、下記式：

$$\text{断面積変化率} = S_x / s / 1.4$$

[式中：

S_x は、連結部から 1.4 mm の位置における溶融体供給部の流路断面積 (mm²) であり；

s は、連結部におけるキャピラリー孔断面積 (mm²) である。]

で求められる断面積変化率が 5 mm⁻¹ 以上である、ノズルを用いることを含み、

前記方法は、

前記第 1 の成分と前記第 2 の成分とを含む混合物を前記混合物に含まれる熱可塑性樹脂の融点以上の温度で溶融して予備溶融体を得る予備溶融体形成工程、

前記予備溶融体を前記ノズルの前記溶融体供給部に導入して射出用溶融体を形成する射出用溶融体形成工程、及び

前記射出用溶融体を前記キャピラリー孔部の前記射出口から射出圧力 40 MPa 以上で射出する射出工程、

を含む、方法。

[3] 前記連結部におけるノズル孔径が 4.0 mm 以下である、上記態様 2 に記載の方法。

[4] 前記方法が射出成形機を用いて行われ、前記ノズルが前記射出成形機のノズルである、上記態様 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

[5] 前記ノズルが、

射出口を有するキャピラリー孔部と、

前記キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部であって、ノズル軸に平行かつ溶融体流上流に向かう方向に対して 70° 以上 100° 以下の角度を有する孔壁を有する、溶融体供給部と、
を有する、上記態様 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

[6] 前記ノズルが、射出口を有するキャピラリー孔部と、前記キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部と、を有し、

下記式：

$$\text{孔径変化率} = D_x / d / 1.4$$

[式中：

D_x は、連結部から 1.4 mm の位置における溶融体供給部のノズル孔径 (mm) であり；
 d は、連結部におけるキャピラリー孔径 (mm) である。]

で求められる孔径変化率が、2 mm⁻¹ 以上である、上記態様 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

[7] 前記ノズルが、

射出口を有するキャピラリー孔部と、

前記キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部であって、前記キャピラリー孔部と前記溶融体供給部との連結部におけるキャピラリー孔径 d に対する、キャピラリー孔部長さ l の比率 (l/d) が、2 以上 20 以下である、上記態様 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

[8] 前記第 1 の成分が結晶性樹脂を含み、前記第 2 の成分が非晶性樹脂を含む、上記態様 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

[9] 前記予備溶融体形成工程において、前記第 1 の成分と前記第 2 の成分とを別個に供給した後、前記第 1 の成分と前記第 2 の成分とを溶融混練して前記予備溶融体を形成する、上記態様 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

[10] 前記第 1 の成分及び前記第 2 の成分の各々が熱可塑性樹脂とフィラーとを含み、前記第 1 の成分のフィラー含有率と前記第 2 の成分のフィラー含有率とが互いに異なる、上記態様 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

[11] 熱可塑性樹脂を含む第 1 の成分と、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から

10

20

30

40

50

選択される１つ以上を含む第２の成分とを含む熱可塑性樹脂混合物を射出する射出成形機のシリンダーに取付けられるノズルであって、

前記ノズルが、射出口を有するキャピラリー孔部と、前記キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部とを有し、

前記キャピラリー孔部のノズル孔径が、４．０ｍｍ以下であり、

下記式：

$$\text{断面積変化率} = S_x / s / 1.4$$

[式中：

S_x は、連結部から１．４ｍｍの位置における溶融体供給部の流路断面積（ mm^2 ）であり；

s は、連結部におけるキャピラリー孔断面積（ mm^2 ）である。]

で求められる断面積変化率が 5mm^{-1} 以上であることによって、前記溶融体供給部が、予備溶融体を受け入れ前記予備溶融体に伸長ひずみを与えて前記射出用溶融体を形成するように構成されている、ノズル。

[１２] 前記溶融体供給部は、ノズル軸に平行かつ溶融体流上流に向かう方向に対して 70° 以上 100° 以下の角度を有する孔壁を有する、上記態様１１に記載のノズル。

[１３] 下記式：

$$\text{孔径変化率} = D_x / d / 1.4$$

[式中：

D_x は、連結部から１．４ｍｍの位置における溶融体供給部のノズル孔径（ｍｍ）であり；

d は、連結部におけるキャピラリー孔径（ｍｍ）である。]

で求められる孔径変化率が、 2mm^{-1} 以上である、上記態様１１又は１２に記載のノズル。

[１４] 前記キャピラリー孔部と前記溶融体供給部との連結部におけるキャピラリー孔径 d に対する、キャピラリー孔部長さ l の比率（ l/d ）が、２以上１０以下である、上記態様１１～１３のいずれかに記載のノズル。

[１５] 熱可塑性樹脂を含む第１の成分と、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される１つ以上を含む第２の成分とを含む熱可塑性樹脂混合物を射出する射出成形機に取付けられるノズル付射出成形ユニットであって、

前記ノズル付射出成形ユニットが、ノズル部とシリンダー部とを有し、

前記ノズル部が、射出口を有するキャピラリー孔部と、前記キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部とを有し、

前記キャピラリー孔部のノズル孔径が、４．０ｍｍ以下であり、

下記式：

$$\text{断面積変化率} = S_x / s / 1.4$$

[式中：

S_x は、連結部から１．４ｍｍの位置における溶融体供給部の流路断面積（ mm^2 ）であり；

s は、連結部におけるキャピラリー孔断面積（ mm^2 ）である。]

で求められる断面積変化率が 5mm^{-1} 以上であることによって、前記溶融体供給部が、予備溶融体を受け入れ前記予備溶融体に伸長ひずみを与えて前記射出用溶融体を形成するように構成されている、ノズル付射出ユニット。

[１６] 前記溶融体供給部は、ノズル軸に平行かつ溶融体流上流に向かう方向に対して 70° 以上 100° 以下の角度を有する孔壁を有する、上記態様１５に記載のノズル付射出ユニット。

[１７] 下記式：

$$\text{孔径変化率} = D_x / d / 1.4$$

[式中：

D_x は、連結部から１．４ｍｍの位置における溶融体供給部のノズル孔径（ｍｍ）であり；

d は、連結部におけるキャピラリー孔径（ｍｍ）である。]

で求められる孔径変化率が、 2mm^{-1} 以上である、上記態様１５又は１６に記載のノズル

10

20

30

40

50

付射出ユニット。

【 18 】 前記キャピラリー孔部と前記溶融体供給部との連結部におけるキャピラリー孔径 d に対する、キャピラリー孔部長さ l の比率 (l/d) が、2以上10以下である、上記態様15～17のいずれかに記載のノズル付射出ユニット。

【発明の効果】

【 0012 】

本発明の一態様によれば、例えば互いに均一分散が難しい複数の配合成分を含む熱可塑性樹脂混合物からであっても、各配合成分の分散均一性に優れる射出成形体を安定的に製造可能な、射出成形体の製造方法、並びに射出成形機用のノズル及びノズル付射出ユニットが提供され得る。

10

【図面の簡単な説明】

【 0013 】

【図1】図1は、本発明の一態様に係るノズルを示す断面模式図である。

【図2】図2は、本発明の一態様に係るノズルを示す断面模式図である。

【図3】図3は、本発明の一態様に係るノズルを示す断面模式図である。

【図4】図4は、本発明の一態様に係るノズル付射出ユニットを示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0014 】

以下、本発明の例示の実施形態（本開示で「本実施形態」ともいう。）について説明するが、本発明はこれら実施形態に限定されるものではない。なお図面において同一の符号を付した要素は、同様の構成又は機能を有することが意図される。

20

【 0015 】

射出成形体の製造方法

本発明の一態様は、熱可塑性樹脂を含む第1の成分と、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される1つ以上を含む第2の成分とを含む熱可塑性樹脂混合物の射出成形体を製造する方法であって、第1の成分と第2の成分とを含む予備溶融体を得る予備溶融体形成工程、予備溶融体から射出用溶融体を形成する射出用溶融体形成工程、及び射出用溶融体をノズルの射出口から射出する射出工程、を含む方法を提供する。

【 0016 】

複数の配合成分で構成された熱可塑性樹脂混合物を射出成形する際、先立って行われる押出加工で分散させられた樹脂やフィラー等が、成形機での滞留で合一凝集する現象が起こり、性能安定化が困難であったり、成形機のみで無機フィラーが高充填されたマスターバッチを希釈しようとした場合、配合成分の種類・濃度等によっては当該配合成分同士を均一分散させることが難しく、所望の分散均一性を達成するための射出成形機の条件設計が複雑になったり、更には、そのような複雑な条件設計によってもなお所望の分散均一性を達成できない場合がある。本発明者らは、例えば均一分散が困難な配合成分を含む熱可塑性樹脂混合物であっても、分散均一性に優れる射出成形体を安定して製造する手法を種々検討した結果、予想外にも、熱可塑性樹脂混合物の溶融体の射出ノズル近傍での流れを制御することで当該溶融体中の配合成分の分散状態が更に改善され得ることを見出した。更に、こういった手法を採ることで、材料の熱履歴を削減でき、予想以上の物性が発現できることを見出した。

30

40

【 0017 】

このような射出ノズル近傍での溶融体の流動制御によれば、互いの均一分散が難しい複数の配合成分を含む熱可塑性樹脂混合物からであっても、各配合成分の分散均一性に優れる射出成形体の安定的な製造が可能になる。一態様において、本実施形態の方法は射出成形機を用いて行われ、用いるノズルは射出成形機のノズルである。

【 0018 】

一態様においては、射出用溶融体形成工程において、予備溶融体に伸長ひずみを与えて射出用溶融体を形成する。予備溶融体は、一態様において、第1及び第2の成分を含み、一態様において、1以上の分散相を有する2以上の相で構成されている。予備溶融体に伸

50

長ひずみを与えることは、溶融体の伸長変形による分散形態（例えば相分離形態）の変化をもたらすことから分散サイズの低減及び分散均一性の向上に寄与する。一態様では、予備溶融体において第2の成分が1又は2以上の相を形成しており、射出成形体中の第2の成分の分散径が、予備溶融体の第2の成分の分散径よりも小さい。第2の成分が2以上の相で構成される場合（例えば、第2の成分が熱可塑性樹脂及びフィラーを含み且つこれらが各々相を形成している場合）には、各相の分散径（フィラーにあっては、凝集体粒子径）が、それぞれ、予備溶融体中よりも射出成形体中において小さいことができる。一態様において、本開示の第2の成分の分散径は、本開示の〔実施例〕の項に記載される方法又はこれと同等であることが当業者に理解される方法で測定される数平均粒子径（熱可塑性樹脂について）又は平均凝集体径（フィラーについて）である。

10

【0019】

第2の成分が熱可塑性樹脂である場合、本開示の〔実施例〕の項に記載される、原料ペレット中の分散相の分散粒子径を、予備溶融体中の第2の成分の分散径と見做すことができる。予備溶融体中の第2の成分の分散径は原料ペレット中の第2の成分の分散径から変化しないからである。

【0020】

第2の成分としての熱可塑性樹脂の分散径は、数平均粒子径及び/又は粒子径分布で判断できる。分散径は、粒子径分布の上限（すなわち最大径）で比較したり、下限（すなわち最小径）で比較したりすることもできる。一態様において、分散径は、数平均粒子径で比較することが望ましい。

20

【0021】

予備溶融体中の熱可塑性樹脂の分散径と、射出成形体中の熱可塑性樹脂の分散径との比較は、本開示の〔実施例〕の項に記載される、原料ペレット中の分散相の数平均粒子径と、射出成形片中の分散相の数平均粒子径との比較により行うことができる。

【0022】

第2の成分がフィラーである場合、本開示の〔実施例〕の項に記載される、原料ペレット中のフィラー（CNF等）の凝集体径を、予備溶融体中の第2の成分の分散径と見做すことができる。予備溶融体中の第2の成分の分散径としての凝集体径は、原料ペレット中の第2の成分の分散径としての凝集体径から変化しないからである。

【0023】

第2の成分としてのフィラーの、分散径としての凝集体径は、平均凝集体径及び/又は凝集体径分布で判断できる。凝集体径は、凝集体径分布の上限で比較したり、下限で比較したりすることもできる。一態様において、凝集体径は、平均凝集体径で比較することが望ましい。

30

【0024】

予備溶融体中のフィラーの分散径と、射出成形体中のフィラーの分散径との比較は、本開示の〔実施例〕の項に記載される、原料ペレット中のフィラーの平均凝集体径と、射出成形片中のフィラーの平均凝集体径との比較により行うことができる。

【0025】

第2の成分の予備溶融体中の分散径に対する射出成形体中の分散径の比率（第2の成分が2以上の相を有する場合には各相についての比率）は、分散サイズが小さく且つ分散均一性に優れる射出成形体を得る観点から、一態様において、0.90以下、又は0.85以下、又は0.80以下、又は0.70以下、又は0.60以下、又は0.50以下であってよく、射出成形体の製造容易性の観点から、一態様において、0.01以上、又は0.05以上、又は0.10以上であってよい。なお一態様において、上記比率が0.90以下であることは、予備溶融体に対して伸長ひずみが付与されたことの指標であり得る。

40

【0026】

<熱可塑性樹脂混合物の成分>

熱可塑性樹脂混合物は、第1の成分と第2の成分とを含む。第1の成分は、熱可塑性樹脂を含む。第1の成分は、熱可塑性樹脂に加えて、フィラーを更に含んでもよい。フィラ

50

ーは、有機フィラー若しくは無機フィラー又はこれらの組合せであってよい。有機フィラーとしては、セルロース（例えば、セルロースナノファイバー、セルロースウィスカー、セルロースマイクロファイバー、等）、有機物含有カーボンフィラー（カーボンブラック、炭素繊維等）、各種合成ポリマー等を例示できる。無機フィラーとしては、ガラス繊維、ゼオライト、セラミックス、タルク、マイカ、二酸化チタン、シリカ、ウォラストナイト、ドラゴナイト、炭酸カルシウム、金属粉末等を例示できる。

【0027】

本発明の一態様によれば、樹脂中での均一分散が一般に困難なフィラーを用いた場合にも、分散均一性に優れる射出成形体を製造できる。したがって、フィラーが、樹脂中での均一分散が一般に困難であるフィラー（例えば、セルロースナノファイバー）を含む場合、本発明による利点が一層顕著に得られ好ましい。

10

【0028】

第1の成分は、熱可塑性樹脂及び任意のフィラー以外に、各種添加剤（例えば、相溶化剤、可塑剤、着色剤、香料、顔料、流動調整剤、レベリング剤、導電剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、紫外線分散剤、消臭剤等）を含んでもよい。

【0029】

第2の成分は、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される1つ以上を含む。熱可塑性樹脂及びフィラーの具体例は、第1の成分において例示したものと同様であってよい。

【0030】

第2の成分は、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される1つ以上に加えて、各種添加剤を更に含んでもよい。第2の成分が含み得る添加剤は、第1の成分における添加剤として例示したものと同様であってよい。

20

【0031】

第1の成分と第2の成分との組合せは、目的に応じて種々選択できる。本実施形態の方法は、第1の成分と第2の成分との親和性が低い場合にも配合成分の分散均一性に優れる射出成形体を形成し得る。例えば、第1の成分が結晶性樹脂を含み且つ第2の成分が非晶性樹脂を含んでもよい。上記結晶性樹脂と上記非晶性樹脂とは一般に親和性が低い、本実施形態の方法によれば分散均一性に優れる射出成形体を製造できる。また例えば、第1の成分及び第2の成分の各々が熱可塑性樹脂とフィラーとを含み、第1の成分のフィラー含有率と第2の成分のフィラー（第1の成分中のフィラーと同種でも異種でもよい）含有率とが互いに異なってもよい。

30

【0032】

熱可塑性樹脂混合物は、第1の成分及び第2の成分に加えて、追加の成分を更に含んでもよい。追加の成分としては：第1の成分が含む熱可塑性樹脂及び第2の成分が含み得る熱可塑性樹脂とは、種類及び／又は特性が異なる熱可塑性樹脂；並びに／或いは、第1の成分及び／又は第2の成分が含み得るフィラーとは種類及び／又は特性が異なるフィラー；等を例示できる。一態様においては、熱可塑性樹脂混合物が、第1の成分と第2の成分とのみで構成されていてもよい。

【0033】

なお、熱可塑性樹脂、及び有機・無機フィラーの更に詳しい好適態様については、後述する。

40

【0034】

<ノズル>

次に、本実施形態の方法において好適に使用されるノズルについて説明する。図1～3は、本発明の一態様に係るノズルを示す断面模式図である。図1～3を参照し、本実施形態の方法では、射出口Pを有するキャピラリー孔部1と、キャピラリー孔部1に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部2とを有するノズル11, 21（本開示で、キャピラリーノズルともいう。）を用いてよい。一態様において、キャピラリーノズルは射出成型機に取付けられている。

50

【 0 0 3 5 】

図 3 を参照し、一態様において、キャピラリーノズルは、下記式：

$$\text{断面積変化率} = S_x / s / X$$

[式中：

S_x は、連結部から X mm の位置における溶融体供給部の流路断面積 (mm^2) であり；

s は、連結部におけるキャピラリー孔断面積 (mm^2) であり、；

X は、キャピラリー孔部 1 と溶融体供給部 2 との連結部 C から、溶融体流上流側に向かってノズル軸方向（図中の矢印 U の方向）に、離れた距離であり、具体的には 1 . 4 mm である。]

で求められる断面積変化率が 5 mm^{-1} 以上であるノズルである。なお図 3 中では、理解を容易にする目的で、 X の寸法は大きく強調されていることに留意されたい。

10

【 0 0 3 6 】

断面積変化率を大きくする（すなわち、溶融体供給部 2 の断面積を溶融体流下流側に向かって急激に縮小させる）場合、予備溶融体を伸長流動させてこれに伸長ひずみ（伸張ひずみともいう。）を付与することで、予備溶融体に高い剪断力が掛かり、予備溶融体中の配合成分の分散状態が向上する。断面積変化率が 5 mm^{-1} 以上であることは、配合成分の分散状態の向上効果を良好に発現させる点で有利である。断面積変化率は、配合成分の分散状態の向上効果を良好に発現させる観点から、好ましくは、 8 mm^{-1} 以上、又は 10 mm^{-1} 以上、又は 20 mm^{-1} 以上である。一方、断面積変化率が過度に高いと、樹脂滞留部が生じ、炭化物等が生じることがあることから、断面積変化率は、好ましくは、 300 mm^{-1} 以下、又は 200 mm^{-1} 以下、又は 150 mm^{-1} 以下であってよい。なお、断面積変化率を算出するための流路断面積は、ノズル孔径から算出される。

20

【 0 0 3 7 】

連結部 C におけるキャピラリー孔径 (d) は、予備溶融体を伸長流動させてこれに伸長ひずみを付与するために、重要である。安定して、分散剤の微分散化を達成する観点から、好ましくは、4 . 0 mm 以下、又は 3 . 0 mm 以下、又は 2 . 5 mm 以下、又は 2 . 0 mm 以下、又は 1 . 8 mm 以下である。また、過度の射出圧力がかかることを抑制する観点から、好ましくは、0 . 1 mm 以上、又は 0 . 2 mm 以上、又は 0 . 4 mm 以上、又は 0 . 6 mm 以上、又は 0 . 8 mm 以上、又は 1 . 0 mm 以上であってよい。

【 0 0 3 8 】

次に、射出口 P におけるノズル孔径は、連結部 C におけるキャピラリー孔径以上であれば構わないが、好ましくは、1 mm 以上、又は 1 . 5 mm 以上、又は 2 mm 以上である。また、成形物のスプール先端径に合わせて、好ましくは、10 mm 以下、又は 6 mm 以下、又は 5 mm 以下、又は 4 mm 以下、又は 3 mm であってよい。

30

【 0 0 3 9 】

連結部 C における流路の急縮小で径伸長流動を引き起こす観点から、図 3 を参照し、キャピラリーノズルのキャピラリー孔部と溶融体供給部との連結部 C におけるキャピラリー孔径 d に対する、キャピラリー孔部長さ l の比率 (l / d) の好ましい一態様は、2 以上 20 以下である。上記比率 (l / d) は、射出用溶融体の流動方向を整えて均一な射出成形体を形成する観点から、好ましくは、2 以上、又は 3 以上、又は 5 以上であり、過度の圧力がかかることを未然に抑え射出成形を安定且つ容易に行う観点から、好ましくは、20 以下、又は 10 以下、又は 8 以下、又は 7 以下である。

40

【 0 0 4 0 】

キャピラリー孔部 1 は、全域に亘って同一の孔径を有してよいし、連結部 C におけるキャピラリー孔径に対し、射出口 P におけるノズル孔径が大きくてよい。すなわち、溶融樹脂が溶融体流上流側から連結部 C におけるノズル孔を経て、射出口 P におけるノズル孔出口に至るが、この過程で通過するキャピラリー孔は、径の変わらない直管でもよいし、径が次第に大きくなっていくラッパ様形状であってもよい。よりよい態様としては、少なくとも連結部 C におけるキャピラリー孔径に相当する長さ分、連結部 C におけるキャピラリー孔径を維持したのち、徐々に射出口 P におけるノズル孔の径に広げていく態様が挙げら

50

れる。維持する長さは、樹脂流れの乱流化を抑制する観点から、連結部Cにおけるキャピラリー孔径に相当する長さの1.5倍以上、又は2倍以上、又は5倍以上が好ましく、また、かかる圧力を低減させ、射出成形を容易にする観点から、10倍以下、又は7倍以下、又は6倍以下が好ましい。

【0041】

図1及び2を参照し、一態様においては、ノズル11, 21が、射出口Pを有するキャピラリー孔部1と、キャピラリー孔部1に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部2であって、ノズル軸に平行かつ溶融体流上流に向かう方向（図中の矢印Uの方向）に対して70°以上100°以下の角度を有する孔壁Wを有する溶融体供給部2とを有する。この場合の角度は、溶融体供給部2のいずれかの部位で70°以上100°以下であればよいが、好ましい態様においては、溶融体供給部2の連結部Cに接する部位の角度（すなわち、溶融体供給部の孔壁の立ち上がり角度）が70°以上100°以下である。孔径が略同一のキャピラリー孔部と、これに連なりキャピラリー孔部よりも孔径が大きくされた溶融体供給部とを備える従来のキャピラリーノズルにおいては、溶融体供給部の孔径がキャピラリー孔部に向かって漸減されている（すなわちテーパ形状を有する）ことによって、シリンダーから受入れた溶融体は過度な圧力又は剪断力を受けることなく射出口まで導かれる。一方、上記角度を有する孔壁W（すなわち、流路方向に対して垂直に近い切り立った孔壁）を有する溶融体供給部2においては、予備溶融体がキャピラリー孔部1に向かって流れる際に極めて大きい伸長ひずみを受けることになる。この伸長ひずみは、溶融体中の配合成分をより均一に分散させる作用を有し得る。このように、上記角度を有する孔壁Wを備える溶融体供給部2は、配合成分が極めて均一に分散した射出用溶融体を形成できるという利点を有する。角度は、好ましくは、75°以上、又は80°以上、又は82°以上、又は84°以上、又は85°以上である。角度は、例えば図2に示すような鋭角（すなわち70°以上90°未満）であってよいが、例えば図1に示すような90°又はこれを超える角度である場合、溶融体供給部2において予備溶融体に極めて大きい伸長ひずみが与えられる点で好ましい場合がある。しかしながら、ノズル内での樹脂滞留と黒点異物の生成を抑制する観点から、角度は、好ましくは、100°以下、又は95°以下、又は90°以下である。

【0042】

図3を参照し、一態様において、キャピラリーノズルの、下記式：

$$\text{孔径変化率} = D_x / d / X$$

[式中：

D_x は、連結部から X mm の位置における溶融体供給部のノズル孔径（mm）であり；

d は、連結部におけるキャピラリー孔径（mm）であり；

X は、キャピラリー孔部1と溶融体供給部2との連結部Cから、溶融体流上流側に向かってノズル軸方向（図中の矢印Uの方向）に離れた距離であり、具体的には1.4 mmである。]

で求められる孔径変化率は、 2 mm^{-1} 以上である。

【0043】

孔径変化率を大きくする（すなわち、溶融体供給部2のノズル孔径を溶融体流下流側に向かって急激に縮小させる）場合、断面積変化率を大きくする場合と同様に、予備溶融体を伸長流動させて伸長ひずみを付与することで、予備溶融体に高い剪断力が掛かり、予備溶融体中の配合成分の分散状態が向上する。断面積変化率が 2 mm^{-1} 以上であることは、配合成分の分散状態の向上効果を良好に発現させる点で有利である。断面積変化率は、配合成分の分散状態の向上効果を良好に発現させる観点から、好ましくは、 2.5 mm^{-1} 以上、又は 3 mm^{-1} 以上、又は 4 mm^{-1} 以上である。一方、孔径変化率が過度に高いと、樹脂滞留部が生じ、炭化物等が生じることがあることから、孔径変化率は、射出用溶融体の射出口からの射出を安定して行う観点から、好ましくは、 20 mm^{-1} 以下、又は 15 mm^{-1} 以下、又は 10 mm^{-1} 以下であってよい。

【0044】

< ノズル付射出ユニット >

図 4 は、本発明の一態様に係るノズル付射出ユニットを示す断面模式図である。図 4 を参照し、本実施形態の方法では、射出成形機に取付けられるノズル付射出成形ユニット 40 を用いてよい。ノズル付射出成形ユニット 40 は、ノズル部 41 とシリンダー部 42 とを有してよく、ノズル部 41 は前述したような本開示のキャピラリーノズルであってよい。シリンダー部 42 は、射出成型機のシリンダーとして当業者に公知の一般的な構成を有してよく、プランジャー、スクリュウ、逆流防止弁、ヒーター等の部材を備え、ホッパーから供給した成形材料を所望の状態（量、温度、圧力等）でノズル部に移送するように構成されてよい。なお図 4 では、ノズル部 41 とシリンダー部 42 とが別個の部材である例を示しているが、ノズル部 41 とシリンダー部 42 とが単一の部材であってもよい。

10

【 0 0 4 5 】

< 射出成形体の製造方法の各工程 >

以下、本発明の一態様に係る熱可塑性樹脂混合物の射出成形体の製造方法における各工程の例について説明する。

【 0 0 4 6 】

[予備溶融体形成工程]

本工程では、第 1 の成分と第 2 の成分とを含む予備溶融体を得る。予備溶融体は、

(1) 第 1 の成分と第 2 の成分とを予め混練して得た混練物を予備溶融体形成工程に供する方法、又は

(2) 第 1 の成分と第 2 の成分とを予備溶融体形成工程に別個に供した後、これらを溶融混練して予備溶融体を形成する方法、等によって形成できる。

20

【 0 0 4 7 】

上記 (1) の場合、上記混練の条件としては、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機、シート押出機、ニーダー、ブラベンダー、プラストミル、連続式高せん断加工機、ローラーでの加工などを例示できる。温度などの加工条件は、第 1 の成分及び第 2 の成分の性状により異なるが、当業者にとって一般的な条件は問題なく適用可能である。例えば、温度は、用いる熱可塑性樹脂の中で最も高い温度で流動開始する樹脂に合わせた温度設定が好ましい。第 1 の成分と第 2 の成分との組合せの一例としては、熱可塑性樹脂 A と他の熱可塑性樹脂とのポリマーアロイ、熱可塑性樹脂 A とフィラー類とのコンポジット、熱可塑性樹脂ポリマーアロイとフィラー類とのコンポジット、等が挙げられるが、熱可塑性樹脂を含む第 1 の成分と、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される 1 つ以上を含む第 2 の成分とを含む熱可塑性樹脂混合物であれば、これらに限定されるものではない。

30

【 0 0 4 8 】

上記 (1) の場合の、予備溶融体形成工程の条件としては、第 1 の成分と第 2 の成分とを予め混練して得た混練物を、例えば、射出成形機に導入し、成形機のスクリュウによるせん断により予備溶融体を形成させる条件を例示できる。この際の設定温度は、例えば、用いている熱可塑性樹脂の中で、最も高い温度で流動開始する樹脂に合わせた温度設定とすることが望ましい。また、プリブラ型射出成形機の場合は、スクリュウで溶融混練し、プランジャー領域に溶融体を導入し、計量する段階も、本工程に含まれる。

40

【 0 0 4 9 】

上記 (2) は、第 1 の成分と第 2 の成分とを予備溶融体形成工程に別個に供する方法である。この具体例としては、第 1 の成分としては少なくとも熱可塑性樹脂を、第 2 の成分としては、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される 1 つ以上を含むものを別個に供給して予備溶融体を形成させる工程が挙げられる。このうち、第 1 の成分としては、上記 (1) で詳細に説明した加工機等を用いて熱可塑性樹脂と他の成分（他の熱可塑性樹脂及び / 又はフィラー等）とを予め混練して得た混練物も用いることができる。第 2 の成分としては、第 1 の成分と同一又は異なる熱可塑性樹脂、有機及び / 又は無機のフィラーから選ばれる 1 種以上、熱可塑性樹脂と他の成分（他の熱可塑性樹脂及び / 又はフィラー等）とを予め混練して得た混練物を用いることができる。第 1 の成分の態様の具体例と

50

しては、種々あるが、熱可塑性樹脂 A 単独、熱可塑性樹脂 A に安定剤等があらかじめ配合された樹脂組成物、熱可塑性樹脂 A と他の熱可塑性樹脂とのポリマーアロイ、熱可塑性樹脂 A とフィラー類とのコンポジット、熱可塑性樹脂ポリマーアロイとフィラー類とのコンポジット等が挙げられる。また、第 2 の成分の態様の具体例としても、種々あるが、熱可塑性樹脂 B 単独、熱可塑性樹脂 B に安定剤等があらかじめ配合された樹脂組成物、熱可塑性樹脂 B と熱可塑性樹脂 A を含む他の熱可塑性樹脂とのポリマーアロイ、熱可塑性樹脂 B とフィラー類とのコンポジット、熱可塑性樹脂ポリマーアロイとフィラー類とのコンポジット等が挙げられる。また、第 1 の成分が、熱可塑性樹脂 A と他の成分とからなる組成物で、これを希釈するために第 2 の成分として熱可塑性樹脂 A を用いることも可能である。いずれにしても、熱可塑性樹脂を含む第 1 の成分と、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される 1 つ以上を含む第 2 の成分とを含む熱可塑性樹脂混合物であれば、これらに限定されるものではない。ここでの予備溶融体形成工程の条件は、上記 (1) と同様であってよい。

10

【 0 0 5 0 】

一態様において、本工程は、第 1 の成分と第 2 の成分とを含む混合物に含まれる熱可塑性樹脂の融点（融点を有する熱可塑性樹脂が複数種存在する場合には最も高い融点）以上の温度で当該混合物を溶融して、予備溶融体を得る。このような溶融条件は、分散均一性に優れる射出成形体を得る点で有利である。混合物の溶融温度（ ）と、上記融点（ ）との差（すなわち溶融温度（ ） - 融点（ ））は、予備溶融体が良好な流動性を有することで分散均一性の向上が容易である点で、好ましくは、上記融点以上、又は + 5 以上、又は + 1 0 以上であり、伸長ひずみが生じ易い点で、+ 7 0 以下、又は + 6 0 以下、又は + 5 0 以下であってよい。ここでいう溶融温度とは、予備溶融体を得る工程の設定温度であってよい。

20

【 0 0 5 1 】

[射出用溶融体形成工程]

本工程では、予備溶融体から射出用溶融体を得る。一態様において、射出用溶融体形成工程は、予備溶融体を前述のキャピラリーノズルの溶融体供給部に導入することで行う。

【 0 0 5 2 】

一態様においては、射出用溶融体形成工程において、予備溶融体中の第 1 の成分と第 2 の成分とを互いに分散させて射出用溶融体を得る。ここで、第 1 の成分と第 2 の成分とを互いに分散させるとは、第 1 の成分と第 2 の成分との分散状態を向上させることを意味し、より具体的には、第 1 の成分中及び / 又は第 2 の成分中の少なくとも 1 つの配合成分の、分散サイズを低減すること、及び / 又は分散均一性を向上させることを意味する。一態様においては、予備溶融体中の第 1 の成分中に第 2 の成分を分散させて射出用溶融体を得る。分散状態が向上していることは、例えば、熱可塑性樹脂同士の分散性向上であれば、切片を作製し、光学顕微鏡、透過型電子顕微鏡などを用い、射出用溶融体形成工程前後の分散相の大きさを実測することで確認可能である。例えば、分散相である測定対象成分を溶解し、連続相成分を溶解させない溶媒等を用いてエッチング処理が可能であれば、処理後のサンプルをレーザー顕微鏡や走査型電子顕微鏡で確認できる。また、例えば、連続相成分を溶解し、測定対象成分である分散相成分を溶解させない溶媒等を用いて、連続相樹脂を溶解させ、レーザー粒度計を用いて分散相の径を測定することが可能である。また、例えば、熱可塑性樹脂中のフィラー等の分散性向上であれば、切片を作製し、光学顕微鏡、透過型電子顕微鏡などを用い、射出用溶融体形成工程前後のフィラーの分散状態を実測する方法や、X 線 CT 測定装置を用いて、非破壊で内部のフィラーの分散状態を測定する手法など、当業者に周知の方法が適用可能である。種々の手法があるが、少なくとも射出用溶融体形成工程前後での分散状態変化の確認は、同一の測定手法を採用することが望ましい。

30

40

【 0 0 5 3 】

第 1 の成分と第 2 の成分とを互いに分散させる（一態様において第 1 の成分中に第 2 の成分を分散させる）方法としては、予備溶融体に伸長ひずみ及び / 又は剪断ひずみを付与

50

する方法を例示でき、本開示のキャピラリーノズルを用いることによる予備溶融体に対する伸長ひずみを付与する方法、特殊な超高速射出成形機を用いて、 1000 mm/秒 を超える極めて高い射出速度条件で射出成形を行う方法、フィラー含有量を高濃度とし、溶融粘度を高めた組成物を、成形機中の可塑化時に高い背圧を付与しつつ可塑化させる方法等であってよい。

【0054】

本工程では、一態様において、予備溶融体に伸長ひずみを与えて射出用溶融体を形成する。伸長ひずみは、予備溶融体の単位断面積当たりの流動速度を高くすることで当該予備溶融体に付与でき、そのような流動速度は、一態様において、本開示の特異な構成のノズルを用いること、後述の射出時の切断速度及びノ又は射出圧力を制御すること等によって実現できる。したがって、予備溶融体への伸長ひずみの付与の有無は、一態様において、キャピラリー断面積変化率の大きさ及び射出速度により判定できる。

【0055】

[射出工程]

本工程では、射出用溶融体をノズルの（一態様においては、キャピラリーノズルのキャピラリー孔部の）射出口から金型のキャビティ内に射出する。射出時のみかけ切断速度（ SR ）は、配合成分の分散均一性に優れる射出成形体を製造する観点、特に伸長ひずみを良好に生じさせる観点から、好ましくは、 $5,000\text{ 秒}^{-1}$ 以上、又は $10,000\text{ 秒}^{-1}$ 以上、又は $50,000\text{ 秒}^{-1}$ 以上、又は $100,000\text{ 秒}^{-1}$ 以上であり、射出口からの射出を安定的に行う観点から、好ましくは、 $5,000,000\text{ 秒}^{-1}$ 以下、又は $3,000,000\text{ 秒}^{-1}$ 以下、又は $2,000,000\text{ 秒}^{-1}$ 以下である。上記みかけ切断速度は下式で表される数値であり、射出成形機の射出速度（スクリュウ移動速度、プリプラ型射出成形機の場合にはピストン移動速度）で制御できる。

みかけ切断速度 $SR = 32Q / (\pi \cdot d^3)$

ここで、 Q は、1秒当たりの射出容積（ $\text{mm}^3/\text{秒}$ ）、 d は、連結部Cにおけるキャピラリー孔径（ mm ）を表す。

【0056】

射出工程における射出圧力は、配合成分の分散均一性に優れる射出成形体を製造する観点、特に伸長ひずみを良好に生じさせる観点から、好ましくは、 40 MPa 以上、又は 50 MPa 以上、又は 60 MPa 以上、又は 70 MPa 以上である。射出圧力は高い方が好ましいが、ノズル部分での発熱を抑制する観点から、一態様において、 200 MPa 以下、又は 180 MPa 以下、又は 170 MPa 以下であってよい。なお上記射出圧力は、一態様において、射出成形機における最大射出圧力である。

【0057】

<熱可塑性樹脂>

第1の成分が含む熱可塑性樹脂及び第2の成分が含む得る熱可塑性樹脂には、 $100 \sim 350$ の範囲内に融点を有する結晶性樹脂、又は、 $100 \sim 250$ の範囲内にガラス転移温度を有する非晶性樹脂、及び室温（ 23 ）以下にガラス転移温度を有する室温で弾性を示す熱可塑性エラストマーが挙げられる。

【0058】

ここでいう結晶性樹脂の融点とは、示差走査熱量分析装置（ DSC ）を用いて、 23 から 10 /分の昇温速度で昇温していった際に現れる吸熱ピークのピークトップ温度を指し、吸熱ピークが2つ以上現れる場合は、最も高温側の吸熱ピークのピークトップ温度を指す。測定に際しては、サンプルを一度融点 + 20 以上の温度条件まで加温し、樹脂を溶融させたのち、 10 /分の降温速度で 23 まで冷却したサンプルを用いることが望ましい。

【0059】

ここでいう非晶性樹脂及び熱可塑性エラストマーのガラス転移温度とは、特記がない限り、動的粘弾性測定装置を用いて、非晶性樹脂の場合は 23 から、熱可塑性エラストマーの場合は -150 から、 2 /分の昇温速度で昇温しながら、印加周波数 10 Hz で

測定した際に、貯蔵弾性率が大きく低下し、損失弾性率が最大となるピークのピークトップの温度をいう。損失弾性率のピークが2つ以上現れる場合は、非晶性樹脂の場合、最も高温側のピークのピークトップ温度を指し、熱可塑性エラストマーの場合、最も低温側のピークのピークトップ温度を指す。

【0060】

第1の成分及び第2の成分が含み得る熱可塑性樹脂としては、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、ポリサルフォン、ポリアリールケトン、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水素添加物及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

10

【0061】

より詳細には、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ホモポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、N-フェニルマレイミドとスチレンの共重合体、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、ポリサルフォン、液晶ポリエステル、ポリアリールケトン、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水素添加物、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

以下、詳細に説明する。

20

【0062】

(オレフィン系樹脂)

本実施の形態において、オレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンと - オレフィンとの共重合体、及びエチレンとアクリレート類との共重合体等が挙げられ、ポリプロピレン(以下、単に「PP」と略記する場合がある。)が好ましい。

【0063】

ポリプロピレンとしては：プロピレンホモポリマー；プロピレンホモポリマーを得た後、当該プロピレンホモポリマーとプロピレン、エチレン及び/又は少なくとも1種の他の - オレフィン(例えば、1-ブテン、1-ヘキセン等)とを共重合して得られる、プロピレンホモポリマー部分とプロピレン-エチレンランダム共重合体部分とを有するプロピレン-エチレンブロック共重合体；等が挙げられる。ポリプロピレンは、プロピレンホモポリマーとプロピレン-エチレンブロック共重合体との混合物であってもよい。

30

【0064】

本実施の形態において、ポリプロピレンのプロピレン重合体部分の密度は、通常、 0.90 g/cm^3 以上であり、 $0.90 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.90 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましい。プロピレン重合体部分の密度は、JIS K-7112水中置換法によって求めることができる。また、ポリプロピレンがプロピレンを主成分とした - オレフィンとの共重合体である場合は、ヘキサン等の溶媒を用いて共重合成分を抽出し、残ったプロピレン重合体部分の密度を上記のJIS K-7112水中置換法によって求めることができる。

40

【0065】

本実施の形態において、公知の結晶核剤を添加し、ポリプロピレンの密度を高くすることも有効である。結晶核剤としてはポリプロピレンの結晶性を向上させるものなら特に限定されるものではないが、例えば、芳香族カルボン酸の金属塩、ソルビトール系誘導体、有機リン酸塩、芳香族アミド化合物等の有機系核剤、及びタルク等の無機系核剤を挙げることができる。

【0066】

本実施の形態において、ポリプロピレンのメルトフローレート(MFR)(JIS K-6758に準拠：230℃, 21.2N荷重)は、射出成形性を向上させる観点から、

50

10 g / 10 分以上であることが好ましく、20 ~ 50 g / 10 分であることがより好ましく、25 ~ 40 g / 10 分であることがさらに好ましく、30 ~ 40 g / 10 分であることがよりさらに好ましい。

【0067】

(スチレン系樹脂)

スチレン系樹脂としては、例えば、ホモポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(一般にハイインパクトポリスチレンと称されているもの)、スチレン-ブタジエンブロック共重合体及び/又はその水素添加物、スチレン-イソプレンブロック共重合体及び/又はその水素添加物、スチレンと、当該スチレンとラジカル共重合可能なビニル単量体との共重合体などが挙げられる。

10

【0068】

スチレンとラジカル共重合可能なビニル単量体の具体例としては：アクリロニトリル及びメタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；アクリル酸、アクリル酸ブチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、及びメタクリル酸エチルヘキシル等のビニルカルボン酸及びそのエステル；無水マレイン酸及びN-フェニルマレイミド等の不飽和ジカルボン酸無水物及びその誘導体；並びにブタジエン及びイソプレン等のジエン化合物；等が挙げられ、2種以上を組み合わせる共重合することも可能である。

【0069】

スチレン系樹脂としては、商業的な入手容易性の観点で、好ましくは、ホモポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、N-フェニルマレイミド-スチレン共重合体、及びこれらの混合物が挙げられる。

20

【0070】

ホモポリスチレン及びゴム変性ポリスチレンとしては、溶融体の流動性と得られる射出成形体の機械的強度とのバランスの維持の観点で、還元粘度(30 トルエン溶液中で0.5 g / 100 ml の濃度で測定)が0.5 ~ 2.0 dl / g の範囲であるホモポリスチレン及びゴム変性ポリスチレンが好ましい。ホモポリスチレン及びゴム変性ポリスチレンの還元粘度が0.7 dl / g 以上であることがより好ましく、0.8 dl / g 以上であることがさらに好ましい。また、ホモポリスチレン及びゴム変性ポリスチレンの還元粘度が1.5 dl / g 以下であることが好ましく、1.2 dl / g 以下であることがより好ましい。

30

【0071】

アクリロニトリル-スチレン共重合体としては、得られる樹脂成形体の耐薬品性と耐熱性の観点で、3 ~ 30 質量%のアクリロニトリル構造単位を含有する共重合体为好ましい。上記共重合体中、アクリロニトリル構造単位の含有量は、5 質量%以上であることがより好ましく、7 質量%以上であることがさらに好ましい。また、アクリロニトリル構造単位の含有量は、20 質量%以下であることがより好ましく、15 質量%以下であることがさらに好ましく、10 質量%以下であることがさらに好ましい。

【0072】

アクリロニトリル-スチレン共重合体は、アクリロニトリルとスチレンとの合計100 質量部に対して30 質量部以下のブタジエンを共重合させた共重合体であってもよい。

40

【0073】

N-フェニルマレイミド-スチレン共重合体としては、得られる樹脂成形体の耐熱性の観点で、15 ~ 70 質量%のN-フェニルマレイミド構造単位を含有する共重合体为好ましい。N-フェニルマレイミド構造単位の含有量は、20 質量%以上であることがより好ましく、25 質量%以上であることがさらに好ましい。また、N-フェニルマレイミド構造単位の含有量は、65 質量%以下であることがより好ましく、60 質量%以下であることがさらに好ましい。

【0074】

N-フェニルマレイミド-スチレン共重合体は、N-フェニルマレイミドとスチレンとの合計100 質量部に対して30 質量部以下のアクリロニトリルをさらに共重合させた共

50

重合体であってもよい。

【 0 0 7 5 】

N - フェニルマレイミド - スチレン共重合体のガラス転移温度は、得られる樹脂成形体の耐熱性維持の観点で、140 ~ 220 の範囲であることが好ましい。上記ガラス転移温度は、示差走査熱量計 (D S C) で、20 / 分の昇温速度で測定される値である。

【 0 0 7 6 】

(ポリエステル)

ポリエステルとしては、例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレート、及び液晶ポリエステル類が挙げられ、これらの中でも、液晶ポリエステル類が好ましい。液晶ポリエステルとは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルである。サーモトロピック液晶ポリマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、p - ヒドロキシ安息香酸、アルキレングリコール、及びテレフタル酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p - ヒドロキシ安息香酸及び2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p - ヒドロキシ安息香酸、4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニル及びテレフタル酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル等が挙げられる。

10

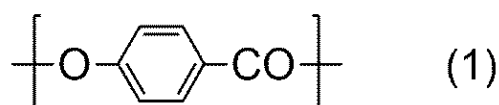
【 0 0 7 7 】

液晶ポリエステルとしては、下記構造単位 (1)、(2)、及び必要に応じて (3) 及び / 又は (4) からなるものが好ましく用いられる。

20

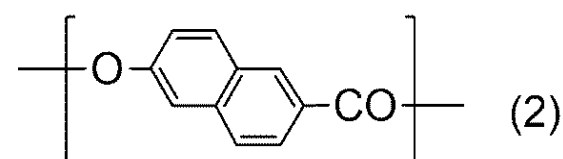
【 0 0 7 8 】

【 化 1 】



【 0 0 7 9 】

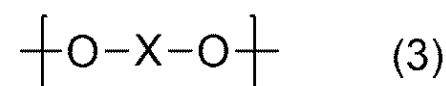
【 化 2 】



30

【 0 0 8 0 】

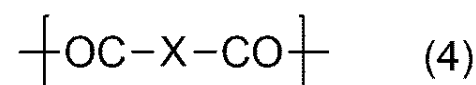
【 化 3 】



40

【 0 0 8 1 】

【 化 4 】



【 0 0 8 2 】

構造単位 (1) 及び (2) はそれぞれ、p - ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステルの構造単位、及び2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸から生成したポリエステルの構造単位である。

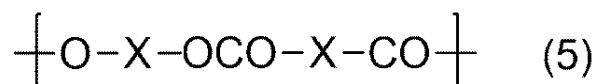
【 0 0 8 3 】

50

構造単位(1)及び(2)は、耐熱性、流動性、剛性などの機械的特性のバランスに優れた樹脂を得る観点から好ましい。

【0084】

液晶ポリエステルは、構造単位(3)と構造単位(4)とからなる下記構造単位(5)：
【化5】



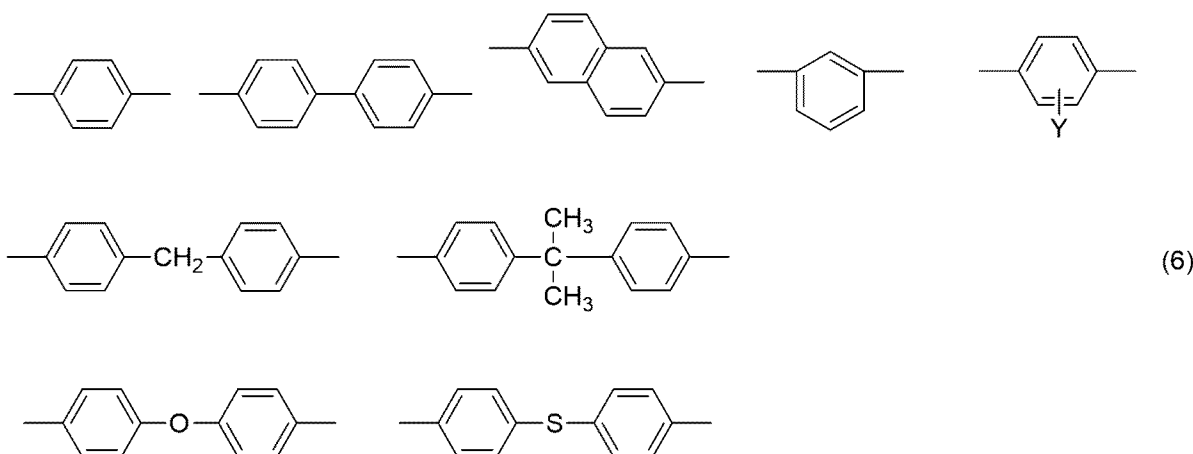
を含んでよい。

【0085】

構造単位(3)、(4)及び(5)中のXは、それぞれ独立に、 $-(\text{CH}_2)_n-$ (式中、nは1~6の整数)、及び下記構造群(6)：

【0086】

【化6】



(式中、Yは、ハロゲン、アルキル又はアリールである。)

からなる群から選択される2価の基である。

【0087】

構造単位(3)は、好ましくは、エチレングリコール、ハイドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,6-ジヒドロキシナフタレン、及びビスフェノールA等から選択される1種以上から生成した構造単位、より好ましくは、エチレングリコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル及びハイドロキノンから選択される1種以上から生成した構造単位、さらに好ましくは、エチレングリコール及び4,4'-ジヒドロキシビフェニルから選択される1種以上から生成した構造単位である。

【0088】

構造単位(4)は、好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸、及び2,6-ナフタレンジカルボン酸等から選択される1種以上から生成した構造単位、より好ましくは、2,6-ナフタレンジカルボン酸及びテレフタル酸から選択される1種から生成した構造単位である。

【0089】

構造単位(3)及び構造単位(4)の各々として、上述した構造単位を2種以上併用してもよい。2種以上を併用する場合、例えば、構造単位(3)においては、エチレングリコールから生成した構造単位及びハイドロキノンから生成した構造単位、エチレングリコールから生成した構造単位及び4,4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、並びにハイドロキノンから生成した構造単位及び4,4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、のそれぞれの組合せが挙げられる。また、構造単位(4)においては、テレフタル酸から生成した構造単位及びイソフタル酸から生成した構造単位、テレフタル

10

20

30

40

50

酸から生成した構造単位及び 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸から生成した構造単位、のそれぞれの組合せが挙げられる。

【 0 0 9 0 】

液晶ポリエステル中の構造単位 (1)、(2)、(3)、(4) の使用割合は特に限定されないが、構造単位 (3) と (4) とは、ほぼ等モル量、例えば、構造単位 (3) のモル数に対する構造単位 (4) のモル数の比率が、0.9 以上 1.1 以下、であることが好ましい。

【 0 0 9 1 】

構造単位 (5) としては、エチレングリコールから生成した構造単位及びテレフタル酸から生成した構造単位、ハイドロキノンから生成した構造単位及びテレフタル酸から生成した構造単位、4, 4' - ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位及びテレフタル酸から生成した構造単位、4, 4' - ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位及びイソフタル酸から生成した構造単位、ビスフェノール A から生成した構造単位及びテレフタル酸から生成した構造単位、並びにハイドロキノンから生成した構造単位及び 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、のそれぞれの組合せが挙げられる。

【 0 0 9 2 】

液晶ポリエステルは、本実施形態の特徴と効果を損なわない程度の少量の範囲で、必要に応じて、他の芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、及び / 又は芳香族ヒドロキシカルボン酸から生成する構造単位をさらに含んでもよい。

【 0 0 9 3 】

液晶ポリエステルの熔融時での液晶状態を示し始める温度 (以下、液晶開始温度という) は、色調、耐熱性及び成形加工性のバランスの観点から、150 ~ 350 であることが好ましく、180 ~ 320 であることがさらに好ましい。本開示の液晶開始温度は、加熱ステージを有する偏光顕微鏡を用いて、液晶ポリエステルを 1 / 分の昇温速度で加熱しながら、偏光下で観察したときの、異方性溶融相が観察される温度である。

【 0 0 9 4 】

液晶ポリエステルの 25、1 MHz における誘電正接 ($\tan \delta$) は、誘電損失を低減して、本実施形態の射出成形体を電子・電子部品に用いる際の電氣的ノイズを抑制する観点から、好ましくは 0.03 以下、より好ましくは 0.025 以下である。特に、25、高周波数領域下 (一態様において 1 ~ 10 GHz 領域) における誘電正接 ($\tan \delta$) が 0.03 以下、又は 0.025 以下であることが好ましい。本開示の誘電正接は、JIS - K 6911 に準拠した試験方法により決定される値である。

【 0 0 9 5 】

液晶ポリエステルの見かけの溶融粘度 (液晶開始温度 + 30 でせん断速度 100 / 秒) は、10 ~ 3,000 Pa · s であることが好ましく、10 ~ 2,000 Pa · s であることがより好ましく、10 ~ 1,000 Pa · s であることがさらに好ましい。見かけの溶融粘度をこの範囲にすることにより、樹脂の流動性を好ましいものとすることができる。本実施の形態における見かけの溶融粘度の測定方法としては、具体的には、キャピラリーレオメーターを用いて、せん断速度における粘度を測定する方法が挙げられる。せん断速度 100 s e c⁻¹ における 300 の溶融粘度は、キャピラリー式のレオメータによって測定でき、例えば、キャピログラフ ((株) 東洋精機製作所製) を用い、キャピラリーは、キャピラリー長 = 10 mm、キャピラリー径 = 1 mm を用いて、温度 300、せん断速度 100 s e c⁻¹ にて測定することができる。

【 0 0 9 6 】

(ポリアミド)

ポリアミドとしては、ポリマーの繰返し構造中にアミド結合 { - NH - C (= O) - } を有するものであれば、特に限定されない。ポリアミドの製造方法としては、特に限定されないが、ラクタム類の開環重合、ジアミンとジカルボン酸との重縮合、アミノカルボン酸の重縮合等の方法が挙げられる。

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

50

ジアミンとしては、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、及び芳香族ジアミンが挙げられる。ジアミンとしては、例えば、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、1, 9 - ノナジアミン、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、5 - メチルノナメチレンジアミン、1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、m - キシリレンジアミン、及び p - キシリレンジアミン等が挙げられる。

【0098】

ジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、及び芳香族ジカルボン酸が挙げられる。ジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 1, 3 - トリデカン二酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及びダイマー酸等が挙げられる。

【0099】

ラクタム類としては、例えば、ε - カプロラクタム、エナントラクタム、及び γ - ラウロラクタム等が挙げられる。

【0100】

アミノカルボン酸としては、例えば、ε - アミノカプロン酸、7 - アミノヘプタン酸、8 - アミノオクタン酸、9 - アミノノナン酸、11 - アミノウンデカン酸、12 - アミノドデカン酸、及び13 - アミノトリデカン酸等が挙げられる。

【0101】

ポリアミドは、ラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、及び/又は ε - アミノカルボン酸を、単独又は2種以上の混合物にして重縮合を行って得られる共重合ポリアミドであってもよい。また、ラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、及び/又は ε - アミノカルボン酸を重合反応機内で低分子量のオリゴマーの段階まで重合し、その後、押出機等で高分子量化した共重合ポリアミドも好適に使用することができる。

【0102】

ポリアミドとしては、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド46、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド6/66、ポリアミド6/612、ポリアミドMXD(m - キシリレンジアミン)・6、ポリアミド6T、ポリアミド6I、ポリアミド6/6T、ポリアミド6/6I、ポリアミド66/6T、ポリアミド66/6I、ポリアミド6T/6I、ポリアミド6/6T/6I、ポリアミド66/6T/6I、ポリアミド6/12/6T、ポリアミド66/12/6T、ポリアミド6/12/6I、ポリアミド66/12/6I、ポリアミド9T等を好適に使用することができる。例えば、ポリアミド6Iは、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸との重合ポリアミドを意味し、ポリアミド6/6Tは、ε - アミノカプロン酸、ヘキサメチレンジアミン、及びテレフタル酸の共重合ポリアミドを意味する。また、これらのポリアミドの2種以上を用いて、押出機等でさらに共重合化したポリアミドも使用することができる。

【0103】

ポリアミドとしては、成形体の耐熱性を向上させる観点で、繰り返し構造単位中に芳香環を有するポリアミドが有用である。具体的には、ポリアミドMXD(m - キシリレンジアミン)・6、ポリアミド6T、ポリアミド6I、ポリアミド6/6T、ポリアミド6/6I、ポリアミド66/6T、ポリアミド66/6I、ポリアミド6T/6I、ポリアミド6/6T/6I、ポリアミド66/6T/6I、ポリアミド6/12/6T、ポリアミド66/12/6T、ポリアミド6/12/6I、ポリアミド66/12/6I、ポリアミド9T等が挙げられ、ポリアミド6T/6I、ポリアミド66/6T/6I、及びポリアミド9Tがより好ましく、ポリアミド9Tがさらに好ましい。上記ポリアミドから選ばれる2種以上の混合物も好ましい。

【0104】

10

20

30

40

50

ポリアミドの粘度は、成形時のノズルからの流逸、及び過度の剪断発熱を抑制する観点から、ISO 307 に従い 96 % 硫酸中で測定した粘度で、好ましくは、70 ~ 160 ml / g、又は 80 ~ 150 ml / g である。

【0105】

ポリアミドとしては、ポリアミドの種類は同一であるが粘度数の異なる 2 種以上のポリアミドの混合物を用いることができる。粘度数の組合せは所望に応じて決定すればよく、例えば、粘度数 150 ~ 200 ml / g のポリアミドと粘度数 50 ~ 100 ml / g のポリアミドの混合物、粘度数 50 ~ 150 ml / g の範囲内にある複数のポリアミドの混合物等が挙げられる。ポリアミドの混合物の粘度は、ポリアミドの混合物を 96 % 硫酸に溶解して、上記 ISO 307 に従って測定される値である。

10

【0106】

ポリアミドの末端アミノ基濃度は、ポリアミドと、他の樹脂及び / 又は各種フィラーとの相溶性を向上させる観点から、好ましくは、5 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 以上、又は 10 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 以上、又は 12 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 以上、又は 15 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 以上であってよく、射出成形性を良好に制御する観点から、好ましくは 45 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 以下、又は 40 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 以下、又は 35 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 以下、又は 30 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 以下である。

【0107】

ポリアミドの末端カルボキシル基濃度は、流動性、剛性等の機械特性に優れる樹脂を得る観点で、好ましくは、20 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 以上、又は 30 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 以上であり、好ましくは、150 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 以下、又は 100 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 以下、又は 80 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 以下である。

20

【0108】

ポリアミドの末端アミノ基濃度と末端カルボキシル基濃度との比（末端アミノ基濃度 / 末端カルボキシル基濃度）は、特に限定されないが、機械的特性の観点で、好ましくは、1.0 以下、又は 0.9 以下、又は 0.8 以下、又は 0.7 以下であり、他材との相溶性の安定化の観点から、好ましくは 0.1 以上である。

【0109】

ポリアミドの末端アミノ基濃度及び末端カルボキシル基濃度の調整方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、ポリアミドの重合時に所定の末端濃度となるように、ジアミン化合物、モノアミン化合物、ジカルボン酸化合物、モノカルボン酸化合物、酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、及びモノアルコール類等の末端調整剤を添加する方法が挙げられる。

30

【0110】

末端アミノ基と反応する末端調整剤としては、例えば：酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、及びイソ酪酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、及びフェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸；並びにこれらの 2 種以上の混合物等を挙げることができる。これらモノカルボン酸化合物としては、反応性、封止末端の安定性、価格等の点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、及び安息香酸が好ましく、安息香酸がより好ましい。

40

【0111】

末端カルボキシル基と反応する末端調整剤としては、例えば：メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、及びジブチルアミン等の脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、及びジシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、及びナフチルアミン等の芳香族モノアミン；及びこれらの 2 種以上の混合物等を挙げることができる。これらモ

50

ノアミン化合物としては、反応性、沸点、封止末端の安定性、価格等の点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、及びアニリンが好ましい。

【 0 1 1 2 】

ポリアミドの末端アミノ基及び末端カルボキシル基の濃度は、 ^1H -NMRにより、各末端基に対応する特性シグナルの積分値から求めるのが精度、簡便さの点で好ましく、例えば、特開平 7 - 2 2 8 7 7 5 号公報に開示された方法に従うことができる。測定溶媒としては、重トリフルオロ酢酸が好適に用いられる。 ^1H -NMRの積算回数は、十分な分解能を有する機器で測定した際においても、少なくとも 3 0 0 スキャンすることが好ましい。

【 0 1 1 3 】

ポリアミドの末端アミノ基及び末端カルボキシル基の濃度を測定する方法としては、特開 2 0 0 3 - 0 5 5 5 4 9 号公報に開示されているような滴定による測定方法に従って行うこともできる。

【 0 1 1 4 】

混在する添加剤、潤滑剤等の影響をなくす観点からは、 ^1H -NMRによる定量がより好ましい。

【 0 1 1 5 】

末端封止剤を用いて末端アミノ基及び／又は末端カルボキシル基を調節すると、活性末端が封止された状態となる。末端封止剤として、例えば、モノカルボン酸である安息香酸を用いると、フェニル基末端で封止された末端基が生じる。ポリアミドの封止された末端基の濃度は、モル基準で、2 0 % 以上であることが好ましく、4 0 % 以上であることがより好ましく、4 5 % 以上であることがさらに好ましく、5 0 % 以上であることがよりさらに好ましく、8 5 % 以下であることが好ましく、8 0 % 以下であることがより好ましく、7 5 % であることがさらに好ましい。

【 0 1 1 6 】

ポリアミドの末端封止率は、ポリアミドに存在する末端カルボキシル基、末端アミノ基及び末端封止剤によって封止された末端基の数をそれぞれ測定し、下記計算式に従って求めることができる。

$$\text{末端封止率}(\%) = [(\quad - \quad) / \quad] \times 100$$

(式中、 \quad は分子鎖の末端基の総数 (これは通常、ポリアミド分子の数の 2 倍に等しい) を表し、 \quad は封止されずに残った末端カルボキシル基及び末端アミノ基の合計数を表す。)

【 0 1 1 7 】

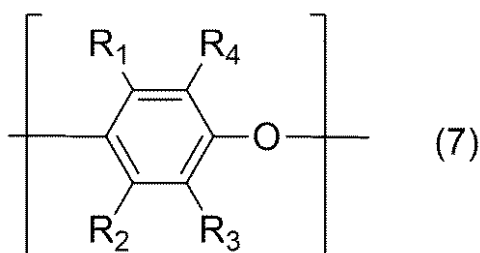
ポリアミドの含水率は、5 0 0 ~ 3 0 0 0 質量 p p m の範囲であることが好ましく、5 0 0 ~ 2 0 0 0 質量 p p m の範囲であることがより好ましい。ポリアミドの含水率を 5 0 0 質量 p p m 以上とすることにより、色調の良好なペレットを得ることができ、3 0 0 0 質量 p p m 以下とすることにより、樹脂の大幅な粘度低下を抑制することができる。上記含水率は、ISO 1 5 5 1 2 の B 法に準拠した水分気化法により測定される値である。

【 0 1 1 8 】

(ポリフェニレンエーテル)

本実施の形態において、ポリフェニレンエーテルは、下記一般式 (7) :

【 化 7 】



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン原子、第 1 級若しくは第 2 級の C

1 ~ C7アルキル基、フェニル基、C1 ~ C7ハロアルキル基、C1 ~ C7アミノアルキル基、C1 ~ C7ヒドロカルビロキシ基、又はハロヒドロカルビロキシ基（但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てている）を表す。）

で表される繰り返し構造単位を有する、単独重合体及び／又は共重合体である。

【0119】

ポリフェニレンエーテルの製造方法は、公知の方法であれば特に限定されるものではない。例えば、米国特許第3306874号明細書、米国特許第3306875号明細書、米国特許第3257357号明細書、米国特許第3257358号明細書、特開昭50-51197号公報、特公昭52-17880号公報及び特公昭63-152628号公報等に記載された製造方法が挙げられる。

10

【0120】

ポリフェニレンエーテルとしては、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられる。

【0121】

ポリフェニレンエーテルの共重合体としては、例えば、2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類との共重合体が挙げられ、例えば、2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体、及び2-メチル-6-ブチルフェノールとの共重合体が挙げられる。

【0122】

ポリフェニレンエーテルとしては、商業的な入手容易性の観点で、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体、又はこれらの混合物が好ましい。また、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体を使用する場合の各単量体ユニットの比率としては、ポリフェニレンエーテル共重合体において、2,3,6-トリメチルフェノール構造単位の比率が、好ましくは10~30質量%、又は15~25質量%、又は20~25質量%である。

20

【0123】

ポリフェニレンエーテルの還元粘度(η_{sp}/c : dl/g、0.5 g/dl濃度のクロロホルム溶液、30℃測定)は、機械的強度の観点から、好ましくは0.30 dl/g以上であり、他材との相溶性を向上させる観点から、好ましくは、0.55 dl/g以下、又は0.53 dl/g以下、又は0.45 dl/g以下、又は0.36 dl/g以下である。

30

【0124】

ポリフェニレンエーテルは、還元粘度の異なる2種以上の混合物であってもよい。例えば、還元粘度0.40 dl/g程度のポリフェニレンエーテルと還元粘度0.50 dl/g程度のポリフェニレンエーテルとの混合物、還元粘度0.08~0.12 dl/g程度の低分子量ポリフェニレンエーテルと還元粘度0.50 dl/g程度のポリフェニレンエーテルとの混合物等が挙げられる。還元粘度の異なる2種以上のポリフェニレンエーテルの混合物の還元粘度は、好ましくは0.30~0.55 dl/gの範囲である。

40

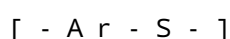
【0125】

ポリフェニレンエーテルは、変性剤で変性されたものであってもよい。変性剤としては、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、りんご酸、クエン酸、フマル酸等の飽和又は不飽和ジカルボン酸及びその誘導体、スチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のビニル化合物等が挙げられる。ポリフェニレンエーテルは、予め変性されていてもよく、樹脂を溶融押出する際に変性剤を添加して、押出と同時に変性してもよい。

【0126】

(ポリアリーレンスルフィド)

ポリアリーレンスルフィドは、下記一般式：



50

(式中、Arは、アリーレン構造を含む2価の基を表す。)

で表されるアリーレンスルフィド単位を、50モル%以上、又は70モル%以上、又は90モル%以上含む重合体であってよい。Arとしては、p-フェニレン基、m-フェニレン基、置換フェニレン基、p, p'-ジフェニレンスルホン基、p, p'-ビフェニレン基、p, p'-ジフェニレンカルボニル基、及びナフチレン基等が挙げられる。アリーレン構造は、置換アリーレンであってもよい。置換基としては、炭素数1~10のアルキル基、及びフェニル基が挙げられる。

【0127】

ポリアリーレンスルフィドは、構成単位であるアリーレン基が1種であるホモポリマーであってもよく、加工性及び耐熱性の観点から、2種以上の異なるアリーレン基を混合して用いて得られるコポリマーであってもよい。ポリアリーレンスルフィドとしては、アリーレン基がフェニレン基であるポリフェニレンスルフィドが好ましく、主構成要素としてp-フェニレンスルフィドの繰り返し単位を有するポリフェニレンスルフィド(以下、単に「PPS」と略称する場合がある。)が、加工性及び耐熱性に優れ、かつ、工業的に入手が容易なことからより好ましい。

【0128】

リニア型PPSを重合した後に、さらに酸素の存在下でPPSの融点以下の温度(例えば、200~250)で加熱処理し酸化架橋を促進してポリマー分子量又は粘度を適度に高めることにより架橋型PPSを得ることができる。架橋型PPSには、架橋程度を微少に留めた半架橋PPSも含まれる。

【0129】

PPSは、リニア型PPS、架橋型PPSのいずれか1種又は2種を併用してよい。リニア型PPSと架橋型PPSとを併用することは、流動性と靱性とのバランスの観点から好ましい。

【0130】

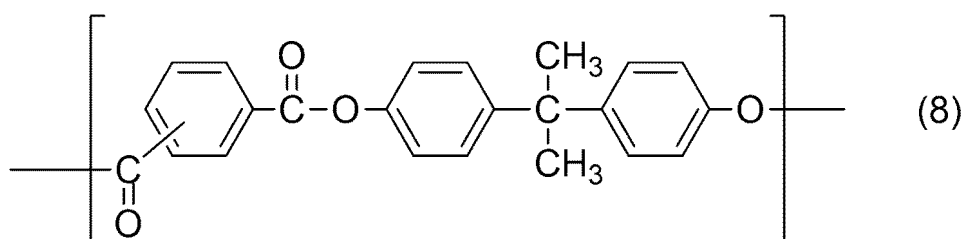
ポリアリーレンスルフィドのせん断速度 100 s e c^{-1} における 300 の溶融粘度は、樹脂に優れた機械的特性を与える観点から、好ましくは、 $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であり、良好な射出成形性を得る観点から、好ましくは、 $150\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下、又は $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下、又は $80\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。上記溶融粘度は、キャピラリー式のレオメータによって測定される値であり、例えば、キャピログラフ((株)東洋精機製作所製)を用い、キャピラリー長=10mm、キャピラリー径=1mmのキャピラリーを用いて、温度 300 、せん断速度 100 s e c^{-1} にて測定することができる。

【0131】

(ポリアリレート)

ポリアリレートは、構造単位に、芳香環とエステル結合とを含むポリマーであり、ポリアリールエステルとも言われる。ポリアリレートとしては、例えば、ビスフェノールAとテレフタル酸及び/又はイソフタル酸とからなる、下記式(8)：

【化8】



で表される繰り返し単位を有するポリアリレートが好適に用いられる。テレフタル酸とイソフタル酸とのモル比が約1:1であるポリアリレートが、成形体における耐熱性、及び樹脂の靱性の観点から好適である。

【0132】

ポリアリレートとしては、市販品を用いることもでき、例えば、ユニチカ社製の商品名「Uポリマー」等が挙げられる。

【0133】

ポリアリレートの分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の数平均分子量が、5000～300000であることが好ましく、10000～300000であることがより好ましく、10000～100000であることがさらに好ましい。ポリアリレートの数平均分子量が5000以上であると、成形体の耐熱性が良好になると共に、樹脂の機械的強度が高くなる傾向にあり、30000以下であると、樹脂の流動性が良好になる傾向がある。

【0134】

ポリスチレン換算の数平均分子量は、具体的には、GPCを用いて、溶媒としてクロロホルムを用い、カラム温度40℃の条件で、予め同条件で測定された標準ポリスチレンの検出時間 - 分子量の曲線より求める。このとき、ポリアリレートのクロロホルム溶液の濃度は、1g/リットルの濃度である。また、検出器は、紫外線吸収検出器を用いて280nm程度で測定することが好ましい。

【0135】

（ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン）

ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルイミド、ポリサルフォンは、公知の非晶性スーパーエンジニアリングプラスチック群の中から、適宜選択できる。

【0136】

ポリエーテルサルフォンの市販品としては、例えば、ソルベイアドバンストポリマーズ社製のレーデルA（登録商標）、レーデルR（登録商標）、三井化学社製のMITSUI PES、BASFジャパン社製のウルトラゾーンE（登録商標）等が挙げられる。

【0137】

ポリエーテルイミドの市販品としては、例えば、SABIC イノベーティブプラスチック社製のウルテム（登録商標）等が挙げられる。

【0138】

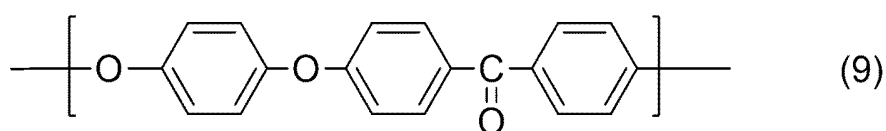
ポリサルフォンの市販品としては、例えば、ソルベイアドバンストポリマーズ社製のユーデル（登録商標）、ミンデル（登録商標）、BASFジャパン社製のウルトラゾーンS（登録商標）等が挙げられる。

【0139】

（ポリアリールケトン）

ポリアリールケトンとは、その構造単位に、芳香環と、エーテル結合及びケトン結合とを含む熱可塑性樹脂であり、例えば、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン等が挙げられる。下記式（9）：

【化9】



で表される繰り返し単位を有するポリエーテルエーテルケトンが好適である。

【0140】

ポリエーテルエーテルケトンとしては、市販品を用いてもよく、例えば、VICTREX社製の商品名「PEEK151G」、「PEEK90G」、「PEEK381G」、「PEEK450G」、「PEEK」（登録商標）、BASF社製の商品名「Ultrapak」（PEKEKK）（登録商標）等を用いることができ、VICTREX社製の商品名「PEEK」（登録商標）が好適に用いられる。

ポリアリールケトンは、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0141】

10

20

30

40

50

ポリアリールケトンの分子量としては、溶融粘度を指標とすることができる。溶融粘度は、樹脂の機械的強度が良好である点で、好ましくは、 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、又は $70 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、又は $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であり、樹脂の成形加工性が良好である点で、好ましくは、 $5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、又は $3000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、又は $2500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、又は $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。ポリアリールケトンの溶融粘度は、 400 に加熱されたポリアリールケトンを、内径 1 mm 、長さ 10 mm のノズルから、負荷荷重 100 kg で押し出すときに測定される見掛けの溶融粘度である。

【0142】

(ポリアセタール)

ポリアセタールとしては、ポリアセタールホモポリマー及びポリアセタールコポリマーが挙げられ、公知のものを用いてもよい。

10

【0143】

ポリアセタールホモポリマーは、ホルムアルデヒドの単量体、又はその3量体(トリオキサン)及び4量体(テトラオキサン)等のホルムアルデヒドの環状オリゴマー、を単独重合して得られるものである。したがって、ポリアセタールホモポリマーは、実質的にオキシメチレン単位からなる。

【0144】

ポリアセタールコポリマーは、ホルムアルデヒドの単量体、又はその3量体(トリオキサン)及び4量体(テトラオキサン)等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーと、グリコール(エチレンオキシド、プロピレンオキシド等)、環状エーテル(エピクロルヒドリン、1,3-ジオキソラン等)、又は環状ホルマール(1,4-ブタンジオールホルマール等)とを共重合させて得られるものである。また、ポリアセタールコポリマーとしては、ホルムアルデヒドの単量体及び/又は環状オリゴマーと、単官能グリシジルエーテルとを共重合させて得られる、分岐を有するポリアセタールコポリマー、並びに、ホルムアルデヒドの単量体及び/又は環状オリゴマーと、多官能グリシジルエーテルとを共重合させて得られる、架橋構造を有するポリアセタールコポリマーも例示できる。

20

【0145】

ポリアセタールは、両末端又は片末端に水酸基等の官能基を有してもよい。例えば、ポリアルキレングリコールの存在下、ホルムアルデヒドの単量体又は環状オリゴマーを重合して得られる、ブロック成分を有するポリアセタールホモポリマーであってもよい。

30

【0146】

ポリアセタールは、両末端又は片末端に水酸基等の官能基を有する化合物(例えば水素添加ポリブタジエングリコール)の存在下、ホルムアルデヒドの単量体、又はその3量体(トリオキサン)及び4量体(テトラオキサン)等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーと、環状エーテル又は環状ホルマールとを共重合させて得られる、ブロック成分を有するポリアセタールコポリマーであってもよい。

【0147】

ポリアセタールは、1種を単独で又は2種以上の混合物を使用できる。混合物は、熱安定性の観点から、ポリアセタールコポリマーを、好ましくは、50質量%以上、又は80質量%以上、又は95質量%以上含む。

40

【0148】

ポリアセタールコポリマーは、例えば以下の方法で得ることができる。例えば、トリオキサンを用いてポリアセタールコポリマーを得る場合、上記1,3-ジオキソラン等のコモノマーは、一般的には、トリオキサン100mol%に対して0.1~60mol%、好ましくは0.1~20mol%、更に好ましくは0.13~10mol%用いられる。ポリアセタールコポリマーの好適な融点は162~173であり、より好ましくは167~173、更に好ましくは167~171である。例えば、融点が167~171であるポリアセタールコポリマーは、トリオキサン100mol%に対して1.3~3.5mol%程度のコモノマーを用いることにより得ることができる。コモノマーを、公知の重合触媒、重合連鎖剤(連鎖移動剤)等の存在下、公知の方法で重合させ、

50

目的のポリアセタールコポリマーを得ることができる。

【0149】

(熱可塑性エラストマー)

熱可塑性エラストマーとしては、オレフィン系樹脂、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体、及び芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体の部分水素添加物からなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

【0150】

オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン(高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン)、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、ポリプロピレン-ブテン共重合体、ポリブテン、ポリブタジエンの水添物、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタアクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

【0151】

オレフィン系樹脂は変性体であってもよい。当該変性体としては、オレフィン系樹脂を構成しているモノマーとは異なるビニル化合物の1種以上をグラフトさせたグラフト共重合体；
、
-不飽和カルボン酸(アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ナジック酸等)又はその酸無水物で(必要により過酸化物を併用して)変性したもの；オレフィン系樹脂を構成するモノマーと酸無水物を共重合したものが挙げられる。

【0152】

芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体としては、芳香族ビニル化合物ブロックと共役ジエン化合物ブロックよりなるAB型、ABA型及びABAB型から選ばれる1つ以上の結合様式のブロック共重合体が好ましい。

【0153】

芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体の部分水素添加物とは、上述した芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体を水素添加処理することにより、ブロック共重合体中の脂肪族二重結合の水素添加率を0%超100%未満の範囲で制御したものをいう。該部分水素添加ブロック共重合体の水素添加率は、好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上、最も好ましくは98%以上である。

【0154】

ここでいう芳香族ビニル化合物ブロックとは、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを指し、共役ジエン化合物ブロックとは共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを指す。この場合の主体とするとは少なくとも50質量%を含むことを指すが、80質量%以上含むことがより好ましい。

【0155】

芳香族ビニル化合物ブロックを構成する芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、
-メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられる。これらの中でもスチレンが特に好ましい。

【0156】

共役ジエン化合物ブロックを構成する共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられる。これらの中でもブタジエン、イソプレン及びこれらの組み合わせが好ましい。

【0157】

ブロック共重合体の共役ジエン化合物ブロック部分のミクロ構造は、1,2-ビニル含量、若しくは1,2-ビニル含量と3,4-ビニル含量との合計量が、5~80%であることが好ましく、さらには10~50%が好ましく、15~40%が最も好ましい。

【0158】

また、ブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との質量比は、好

10

20

30

40

50

ましくは、 $10/90 \sim 90/10$ 、又は $15/85 \sim 80/20$ 、又は $15/85 \sim 65/35$ 、又は $20/80 \sim 45/55$ である。

【0159】

ブロック共重合体の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィを用い、クロロホルムを溶媒として40 で測定し、標準ポリスチレン換算で求められる値で、 $10,000 \sim 500,000$ が好ましく、 $200,000 \sim 300,000$ がより好ましく、 $200,000 \sim 250,000$ が最も好ましい。

【0160】

ブロック共重合体中の一つの芳香族ビニル化合物ブロックの数平均分子量は、 $20,000$ 以上であることがより好ましい。

【0161】

ここでいう、ブロック共重合体中の一つの芳香族ビニル化合物ブロックの数平均分子量は、上述した方法により測定した部分水素添加ブロック共重合体の数平均分子量を用いて、下式により求めることができる。

$$M_n(a) = \{ M_n \times a / (a + b) \} / N$$

[上式中において、 $M_n(a)$ は一つの芳香族ビニル化合物ブロックの数平均分子量、 M_n はブロック共重合体の数平均分子量、 a はブロック共重合体中のすべての芳香族ビニル化合物ブロックの質量%、 b はブロック共重合体中のすべての共役ジエン化合物ブロックの質量%、そして N はブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物ブロックの数を表す。]

【0162】

ブロック共重合体は、結合形式の異なるもの、数平均分子量の異なるもの、芳香族ビニル化合物種の異なるもの、共役ジエン化合物種の異なるもの、1, 2 - ビニル含量、若しくは1, 2 - ビニル含量と3, 4 - ビニル含量との合計量の異なるもの、芳香族ビニル化合物成分含有量の異なるもの、水素添加率の異なるもの等を2種以上混合して用いても構わない。それらの混合形式の中でも数平均分子量の異なるものを2種以上混合することが望ましい。

【0163】

更に、当該ブロック共重合体として、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との質量比が異なるものを2種以上ブレンドしても構わない。

【0164】

ブロック共重合体は、変性体であってもよい。変性体としては、 α 、 β - 不飽和カルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ナジック酸等）又はその酸無水物で、必要によっては過酸化物を併用し、変性したものが挙げられる。好ましい変性率は、 $0.1 \sim 5$ 質量%である。変性率は、例えば予め変性剤を混合したサンプルで赤外線スペクトル測定により検量線を作成した後、当該サンプルを可溶性の溶媒に溶解して再沈殿させ、未反応変性剤を除去したサンプルを測定することで求められる。

【0165】

< フィラー >

第1の成分及び/又は第2の成分が含み得るフィラーは有機フィラー及び/又は無機フィラーであってよい。低比重である点で、有機フィラーが好ましい。有機フィラーとしては、セルロース（例えば、セルロースナノファイバー、セルロースウィスカー、セルロースマイクロファイバー、等）、有機物含有カーボンフィラー（カーボンブラック、炭素繊維等）、各種合成ポリマー等が挙げられる。これらの中でも、セルロースナノファイバー及びカーボンブラックのように微分散が困難な有機フィラーに対し、本実施形態のノズル形状は有用である。

【0166】

各種添加剤の中でも、相溶化剤が、分散状態を変化させる際に、有用である。相溶化剤としては、例えば、樹脂がポリアミドとポリフェニレンエーテルとのポリマーアロイ、又はポリアミドとポリプロピレンとのポリマーアロイである場合には、無水マレイン酸、ク

10

20

30

40

50

エン酸、フマル酸といった有機酸が有用である。また、樹脂がポリフェニレンサルファイドとポリフェニレンエーテルとのアロイである場合には、グリシジル基を有する熱可塑性樹脂、及びエポキシ化合物が有用である。

【 0 1 6 7 】

添加剤としては、可塑剤も有用である。可塑剤は、樹脂の熔融粘度を低下せしめるため、成形性を向上させ得る。可塑剤としては、酸成分とアルコール成分とからなるエステルが有用である。当該エステルとしては、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジブチル等のフタル酸エステル化合物、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソノニル等のアジピン酸エステル化合物、トリメリット酸トリオクチル等のトリメリット酸エステル化合物、クエン酸エステル化合物、セバシン酸エステル化合物、アゼライン酸エステル化合物、安息香酸エステル化合物、低分子量ポリエステルや、リン酸トリクレジル、リン酸トリフェニル、ビスフェノール A - ビス(ジフェニルホスフェート)等のリン酸エステル化合物や、エポキシ化植物油に代表される変性植物油等が挙げられる。

10

【 0 1 6 8 】

(セルロースナノファイバー)

第 1 の成分及び/又は第 2 の成分が含み得るフィラーとしてのセルロースナノファイバーは、天然セルロース及び再生セルロースから選ばれる各種セルロース繊維原料から得られるものであってよい。一態様において、セルロース繊維原料は化学修飾されていてよい。セルロースナノファイバーは、セルロース繊維原料を、ピーター、リファイナー等の機械力によって叩解及びフィブリル化したのち、高圧ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、ボールミル、ディスクミル、ミキサー(例えばホモミキサー)等の粉碎法により解繊して得ることができる。

20

【 0 1 6 9 】

セルロースナノファイバーの数平均繊維径は、セルロースの結晶性が良好に保持されている点で、一態様において 2 nm 以上、好ましくは 4 nm 以上、より好ましくは 10 nm 以上、さらに好ましくは 20 nm 以上、特に好ましくは 30 nm 以上である。一方、上限は、フィラーとしての効果が良好である点で、一態様において 1000 nm 未満、好ましくは 800 nm 以下、より好ましくは 500 nm 以下、さらに好ましくは 300 nm 以下である。

30

【 0 1 7 0 】

セルロースナノファイバーの数平均繊維長/数平均繊維径(L/D)は、セルロースナノファイバーを含む射出成形体の機械的特性を少量のセルロースナノファイバーで良好に向上させる観点から、好ましくは、50 以上、又は 80 以上、又は 100 以上、又は 120 以上、又は 150 以上である。上限は特に限定されないが、取扱い性の観点から好ましくは 5000 以下である。

【 0 1 7 1 】

本開示で、セルロースナノファイバーの数平均繊維径、数平均繊維長及び L/D 比は、セルロースナノファイバーの水分散液を水溶性溶媒(例えば、水、エタノール、tert-ブタノール等)で 0.001~0.1 質量%まで希釈し、高剪断ホモジナイザー(例えば IKA 製、商品名「ウルトラタラックス T18」)を用い、処理条件:回転数 25,000 rpm x 5 分間で分散させ、親水性基板(例えば、マイカ)上にキャストし、風乾したものを測定サンプルとし、高分解能走査型電子顕微鏡(SEM)又は原子間力顕微鏡(AFM)で計測して求める。具体的には、少なくとも 100 本の繊維状物質が観測されるように倍率が調整された観察視野にて、無作為に選んだ 100 本の繊維状物質の長さ(L)及び径(D)を計測し、比(L/D)を算出する。セルロースナノファイバーについて、長さ(L)の数平均値、径(D)の数平均値、及び比(L/D)の数平均値を算出する。

40

【 0 1 7 2 】

典型的な態様において、セルロースナノファイバーの結晶構造は、セルロース I 型及び/又は II 型を有する。セルロースの結晶形としては、I 型、II 型、III 型、IV 型

50

等が知られている。Ⅰ型及びⅡ型のセルロースは汎用されている一方、Ⅲ型及びⅣ型のセルロースは実験室スケールでは得られているものの工業スケールでは汎用されていない。

【0173】

結晶構造は、グラファイトで単色化したCuK α ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)を用いた広角X線回折より得られる回折プロファイルより同定することが可能である。セルロースⅠ型は $2\theta = 14 \sim 17^\circ$ 付近と $2\theta = 22 \sim 23^\circ$ 付近の2箇所の位置にピークを有する。セルロースⅡ型は $2\theta = 10^\circ \sim 19^\circ$ に1つのピークと、 $2\theta = 19^\circ \sim 25^\circ$ に2つのピークとを有する。セルロースⅠ型及びセルロースⅡ型が混在する場合、 $2\theta = 10^\circ \sim 25^\circ$ の範囲で最大6本のピークが観測される。

10

【0174】

本実施形態のセルロースナノファイバーの結晶化度は、良好な力学物性を得る観点から、好ましくは50%以上、より好ましくは60%以上、さらに好ましくは65%以上、最も好ましくは70%以上である。セルロースナノファイバーの結晶化度は高いほど好ましい傾向にあるので、上限は特に限定されないが、生産上の観点から99%が好ましい上限である。

【0175】

結晶化度は、セルロースナノファイバーがセルロースⅠ型結晶（天然セルロース由来）である場合には、サンプルを広角X線回折により測定した際の回折パターン（ $2\theta / \text{deg}$ が $10 \sim 30$ ）からSegal法により、以下の式で求められる。

20

【0176】

結晶化度 (%) = $[I(200) - I(\text{amorphous})] / I(200) \times 100$

$I(200)$: セルロースⅠ型結晶における200面（ $2\theta = 22.5^\circ$ ）による回折ピーク強度

$I(\text{amorphous})$: セルロースⅠ型結晶におけるアモルファスによるハローピーク強度であって、200面の回折角度より 4.5° 低角度側（ $2\theta = 18.0^\circ$ ）のピーク強度

【0177】

また結晶化度は、セルロースナノファイバーがセルロースⅡ型結晶（再生セルロース由来）である場合には、広角X線回折において、セルロースⅡ型結晶の（110）面ピークに帰属される $2\theta = 12.6^\circ$ における絶対ピーク強度 h_0 とこの面間隔におけるベースラインからのピーク強度 h_1 とから、下記式によって求められる。

30

結晶化度 (%) = $h_1 / h_0 \times 100$

【0178】

セルロースナノファイバーの重合度（DP）は、引張破断強度及び弾性率が良好である点で、好ましくは100以上、より好ましくは150以上であり、入手容易性の観点から、好ましくは1200以下、より好ましくは800以下である。重合度は、銅エチレンジアミン溶液を用いたセルロース希薄溶液の極限粘度（JIS P 8215:1998）を求めた後、セルロースの極限粘度と重合度DPとが下記式の関係であることを利用して、重合度DPとして求められる。

【0179】

極限粘度 $[\eta] = K \times DP^a$

ここでK及びaは高分子の種類によって決まる定数であり、セルロースの場合、Kは 5.7×10^{-3} 、aは1である。

40

【0180】

セルロースナノファイバーの重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは100000以上であり、より好ましくは200000以上である。セルロースナノファイバーの重量平均分子量と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w / M_n ）は、好ましくは6以下であり、好ましくは5.4以下である。重量平均分子量が大きいほどセルロース分子の末端基の数は少ないことを意味する。また、重量平均分子量と数平均分子量との比（ M_w / M_n ）は分子量分布の幅を表すものであることから、 M_w / M_n が小さいほどセルロース分子の末端の

50

数は少ないことを意味する。セルロース分子の末端は熱分解の起点となるため、セルロースナノファイバーのセルロース分子の重量平均分子量が大きいのみでなく重量平均分子量が大きいと同時に分子量分布の幅が狭い場合、特に高耐熱性のセルロースナノファイバーが得られる。セルロース繊維の重量平均分子量 (M_w) は、セルロース原料の入手容易性の観点から、例えば 60000 以下、又は 50000 以下であってよい。重量平均分子量と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) は、セルロース繊維の製造容易性の観点から、例えば 1.5 以上、又は 2 以上であってよい。 M_w は、目的に応じた M_w を有するセルロース原料を選択すること、セルロース原料に対して物理的処理及び/又は化学的処理を適度な範囲で適切に行うこと、等によって上記範囲に制御できる。 M_w/M_n もまた、目的に応じた M_w/M_n を有するセルロース原料を選択すること、セルロース原料に対して物理的処理及び/又は化学的処理を適度な範囲で適切に行うこと、等によって上記範囲に制御できる。 M_w の制御、及び M_w/M_n の制御の両者において、上記物理的処理としては、マイクロフリユイダイザー、ボールミル、ディスクミル等の乾式粉碎若しくは湿式粉碎、擂潰機、ホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超音波装置等による衝撃、せん断、ずり、摩擦等の機械的な力を加える物理的処理を例示でき、上記化学的処理としては、蒸解、漂白、酸処理、再生セルロース化等を例示できる。

10

【0181】

ここで、セルロースナノファイバーの重量平均分子量及び数平均分子量とは、セルロースナノファイバーを塩化リチウムが添加された N, N - ジメチルアセトアミドに溶解させたうえで、N, N - ジメチルアセトアミドを溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって求めた値である。

20

【0182】

セルロースナノファイバーは、修飾化剤によって化学修飾された化学修飾セルロースナノファイバーであっても良い。修飾化剤としては、セルロースの水酸基と反応する化合物を使用でき、エステル化剤、エーテル化剤、シリル化剤、及びイソシアネート等が挙げられる。好ましい態様において、化学修飾は、エステル化剤を用いたアシル化である。エステル化剤としては、セルロースの水酸基と反応してアシル基を生成する化合物、例えば、カルボン酸ハロゲン化物、酸無水物 (すなわちカルボン酸無水物)、カルボン酸ビニルエステル又はカルボン酸から選択される化合物を使用できる。好ましい態様において、エステル化はアセチル化である。

30

【0183】

化学修飾されたセルロースナノファイバーの修飾度は、水酸基の平均置換度 (セルロースの基本構成単位であるグルコース当たりの置換された水酸基の平均数、DS ともいう) として表される。一態様において、DS は、高い熱分解開始温度が得られる点で、好ましくは 0.01 以上、より好ましくは 0.05 以上、さらに好ましくは 0.1 以上、特に好ましくは 0.2 以上、最も好ましくは 0.3 以上であり、未修飾のセルロース骨格が残存することによる良好な引張強度、寸法安定性及び熱分解温度が得られる点で、好ましくは 2.0 以下、より好ましくは 1.8 以下、さらに好ましくは 1.5 以下、特に好ましくは 1.2 以下、最も好ましくは 1.0 以下である。

【0184】

40

エステル化セルロースナノファイバーの上記アシル置換度 (DS) は、エステル化セルロースナノファイバーの反射型赤外吸収スペクトルから、アシル基由来のピークとセルロース骨格由来のピークとのピーク強度比に基づいて算出することができる。アシル基に基づく $C=O$ の吸収バンドのピークは 1730 cm^{-1} に出現し、セルロース骨格鎖に基づく $C-O$ の吸収バンドのピークは 1030 cm^{-1} に出現する。エステル化セルロースナノファイバーの DS は、後述するエステル化セルロースナノファイバーの固体 NMR 測定から得られる DS と、セルロース骨格鎖 $C-O$ の吸収バンドのピーク強度に対するアシル基に基づく $C=O$ の吸収バンドのピーク強度の比率で定義される修飾化率 (IR インデックス 1030) との相関グラフを作製し、相関グラフから算出された検量線

置換度 $DS = 4.13 \times \text{IR インデックス}(1030)$

50

を使用することで求めることができる。

【 0 1 8 5 】

固体 NMR によるエステル化セルロースナノファイバーの D S の算出方法は、凍結粉碎したエステル化セルロースナノファイバーについて ^{13}C 固体 NMR 測定を行い、50 ppm から 110 ppm の範囲に現れるセルロースのピラノース環由来の炭素 C 1 - C 6 に帰属されるシグナルの合計面積強度 (I n p) に対する修飾基由来の 1 つの炭素原子に帰属されるシグナルの面積強度 (I n f) より下記式で求めることができる。

$$D S = (I n f) \times 6 / (I n p)$$

例えば、修飾基がアセチル基の場合、 $-\text{CH}_3$ に帰属される 23 ppm のシグナルを用いれば良い。

【 0 1 8 6 】

用いる ^{13}C 固体 NMR 測定の条件は例えば以下の通りである。

装置 : Bruker Biospin Avance 500 WB

周波数 : 125.77 MHz

測定方法 : DD / MAS 法

待ち時間 : 75 sec

NMR 試料管 : 4 mm

積算回数 : 640 回 (約 14 Hr)

MAS : 14,500 Hz

化学シフト基準 : グリシン (外部基準 : 176.03 ppm)

【 0 1 8 7 】

< カーボンブラック >

第 1 の成分及び / 又は第 2 の成分が含み得るフィラーとしてのカーボンブラックは、単純な均一着色として用いる場合もあれば、導電性を付与する目的で用いる場合もある。

【 0 1 8 8 】

カーボンブラックの製法は特に制限されず、オイルファーネス法、ランプブラック法、チャンネル法、ガスファーネス法、アセチレン分解法、サーマル法等が挙げられ、いずれでも構わない。

【 0 1 8 9 】

好ましい態様として、カーボンブラックのフタル酸ジブチル (DBP) 吸油量は、50 mL / 100 g 以上 600 mL / 100 g 以下である。DBP 吸油量は、導電性といった機能を付与する観点からは、好ましくは 100 mL / 100 g 以上、又は 150 mL / 100 g 以上、又は 200 mL / 100 g 以上、又は 300 mL / 100 g 以上である。均一な着色性付与の観点からは、好ましくは 70 mL / 100 g 以上、又は 80 mL / 100 g 以上、又は 100 mL / 100 g 以上、又は 120 mL / 100 g 以上である。流動性の悪化を抑制する観点からは、好ましくは 500 mL / 100 g 以下、又は 400 mL / 100 g 以下、又は 350 mL / 100 g 以下、又は 300 mL / 100 g 以下である。流動性の悪化を抑制しつつ導電性を維持させる観点からは、好ましくは 550 mL / 100 g 以下、又は 530 mL / 100 g 以下、又は 510 mL / 100 g 以下、又は 500 mL / 100 g 以下である。フタル酸ジブチル吸油量は、各カーボンブラック製造会社のカタログ等で開示されている。

【 0 1 9 0 】

カーボンブラックによる着色又は導電性付与は、成形機での混合によるのみでは不足であることが多く、一般には確実性を高めるため押出機で熔融混練した原料ペレットを用いて成形体に成形する方法が採られている。本実施形態のノズルを用いることにより、これらカーボンブラックの成形体中での凝集体の生成を大幅に減少せしめることが可能となる。凝集体の減少を確認する手法としては種々挙げられるが、好ましい手法を以下に例示する。

【 0 1 9 1 】

カーボンブラック凝集体の大きさ及び存在比率は、以下に説明する方法で測定される。

具体的には、反射型光学顕微鏡（例えば、PME3：オリンパス社製）を用いて、観察用試料の平滑面におけるカーボンブラックの分散状態を倍率100倍で観察し、撮影を行う。撮影された反射顕微鏡写真を、スキャナ（例えば、CC-600PX：エプソン社製）にてデジタル画像化（取り込み解像度：400dpi）し、得られたデジタル画像の視野内で観察される黒色相（カーボンブラックの二次凝集体）の個数を、画像処理ソフトを用いて自動測定でカウントする。

上記方法により、視野内の黒色相である凝集体の個数を算出し、10枚の写真（合計視野10mm²）の平均値を求める。

【0192】

第1の成分及び/又は第2の成分が含み得る無機フィラーとしては、ガラス繊維、ゼオライト、セラミックス、タルク、マイカ、二酸化チタン、シリカ、ウォラストナイト、ドラゴナイト、炭酸カルシウム、金属粉末等が挙げられる。これらの中でも、ガラス繊維、ウォラストナイト等の、高濃度で配合すると、樹脂の粘度が上昇し、希釈分散が困難となるような無機フィラーに対し、本実施形態のノズル形状は特に有用である。

【0193】

<ガラス繊維>

ガラス繊維としては、繊維状の形状のガラスであれば特に問題なく使用できる。具体的には、チョップドストランドガラス繊維、ミルドガラス繊維、ガラス繊維ロービング等が挙げられる。これらの中では、チョップドストランドガラス繊維及びミルドガラス繊維が、取扱い性の観点より好ましく、チョップドストランドガラス繊維が、樹脂成形体の強度を高めるためにより好ましい。これらガラス繊維は、1種、又は2種以上を組み合わせてもよい。

【0194】

ガラス繊維の好ましい平均繊維径は、7μm以上20μm以下である。流動性の観点より、8μm以上、又は9μm以上、又は10μm以上が好ましく、成形時の金型表面の削れ予防の観点から、18μm以下、又は15μm以下、又は14μm以下が好ましい。上記平均繊維径は、測定対象物を650程度の温度で焼却し、樹脂成分を除去したのち、得られた灰分を走査型電子顕微鏡で観察し、直径を測定することにより測定される値である。この際、誤差をなくすため、少なくとも100本以上のガラス繊維の直径を測定して、数平均繊維径を算出することが望ましい。ガラス繊維径の異なるガラス繊維を2種以上ブレンドする場合、数平均繊維径が上記範囲内であることが好ましい。

【0195】

ガラス繊維の数平均繊維長は、150μm以上350μm以下の範囲内が好ましい。物性維持の観点より、160μm以上、又は170μm以上、又は180μm以上、又は190μm以上、又は200μm以上が好ましく、流動性悪化抑制の観点から、340μm以下、又は320μm以下、又は300μm以下、又は290μm以下が好ましい。

【0196】

ここでいう、数平均繊維長は、測定対象物を500以下の温度で5時間以上焼却したのち、徐冷して得られた灰分を用いて測定することにより得られる。低温で長時間加熱したのち、徐冷を行う事でサーマルショックによるガラス繊維の折れを防止するため好ましい。得られた灰分に対し、動的粉体画像解析装置（例えば、セイシン企業（株）製のPIITA-3）を用いて、中性洗剤を少量配合した石鹼水を展開溶媒として、ガラス繊維の長さを少なくとも1000本以上について実測することにより測定される。動的粉体画像解析装置を用いて測定する際の、ガラス繊維径に相当する情報は、外接矩形短径として得られ、ガラス繊維長に相当する情報は、外接矩形長径として得られる。複数のガラス繊維の重なり等による測定誤差を除去する為、走査型電子顕微鏡等で確認したガラス繊維径から2μm以上乖離した径の情報は削除する。具体的には、走査型電子顕微鏡等で確認したガラス繊維径が10μmの場合、外接矩形短径が8μm以下の粒子に関する情報と12μm以上の粒子に関する情報は削除し、残った粒子の数が1000本以上の情報で計算される。

10

20

30

40

50

【 0 1 9 7 】

< ウォラストナイト >

本実施態様においては無機フィラーとしてウォラストナイトを用いることができる。
 好ましいウォラストナイトは、平均粒子径が $2 \sim 9 \mu\text{m}$ の範囲でありアスペクト比が 5 以上のものである。上記平均粒子径は、粒子径分析器（例えば、Sedi graph 粒子径分析器（米国 Micromeritics Instrument 社製、モデル 5100））を用いて、ウォラストナイト粒子 0.75 g を $0.05\% \text{ Calgon}$ 溶液 45 ml に加え、超音波浴で充分分散させた後、測定及び算出された球相当の直径である。アスペクト比は、走査型電子顕微鏡により観察し撮影された写真を用いて、少なくとも 5000 個のウォラストナイト粒子の直径及び長さを測定し、その加算平均値より算出した値である。アスペクト比の異なる 2 種以上のウォラストナイト粒子を組み合わせ用いてもよい。

10

【 0 1 9 8 】

例えば、ウォラストナイトを高濃度配合したマスターバッチを一般的な射出成形機で希釈成形した際には、成形片表面にまだらな白色点となって分散不良のウォラストナイト凝集塊が確認できる。したがって、ウォラストナイトの分散状態については、この凝集塊の有無で第 1 次評価が可能である。

【 0 1 9 9 】

ノズル及びノズル付射出ユニット

本発明の一態様はまた、前述の<ノズル>の項で説明したようなキャピラリーノズル、及びこれを備えるノズル付射出ユニットを提供する。具体的には、本発明の一態様は、

20

熱可塑性樹脂を含む第 1 の成分と、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される 1 つ以上を含む第 2 の成分とを含む熱可塑性樹脂混合物を射出する射出成形機のシリンダーに取付けられるノズルであって、ノズルが、射出口を有するキャピラリー孔部と、キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部とを有し、キャピラリー孔部のノズル孔径が、 4.0 mm 以下であり、下記式：

$$\text{断面積変化率} = S_x / s / X$$

[式中：

S_x は、連結部から $X \text{ mm}$ の位置における溶融体供給部の流路断面積 (mm^2) であり；

s は、連結部におけるキャピラリー孔断面積 (mm^2) であり、；

X は、キャピラリー孔部 1 と溶融体供給部 2 との連結部 C から、溶融体流上流側に向かってノズル軸方向（図中の矢印 U の方向）に、離れた距離であり、具体的には 1.4 mm である。] で求められる断面積変化率が 5 mm^{-1} 以上であることによって、溶融体供給部が、予備溶融体を受け入れ予備溶融体に伸長ひずみを与えて射出用溶融体を形成するように構成されている、ノズルを提供する。

30

【 0 2 0 0 】

また本発明の一態様は、熱可塑性樹脂を含む第 1 の成分と、熱可塑性樹脂及びフィラーから成る群から選択される 1 つ以上を含む第 2 の成分とを含む熱可塑性樹脂混合物を射出する射出成形機に取付けられるノズル付射出成形ユニットであって、ノズル付射出成形ユニットが、ノズル部とシリンダー部とを有し、ノズル部が、射出口を有するキャピラリー孔部と、キャピラリー孔部に流体連結された、射出用溶融体を供給する溶融体供給部とを有し、キャピラリー孔部のノズル孔径が、 4.0 mm 以下であり、下記式：

40

$$\text{孔径変化率} = D_x / d / X$$

[式中：

D_x は、連結部から $X \text{ mm}$ の位置における溶融体供給部のノズル孔径 (mm) であり；

d は、連結部におけるキャピラリー孔径 (mm) であり；

X は、キャピラリー孔部 1 と溶融体供給部 2 との連結部 C から、溶融体流上流側に向かってノズル軸方向（図中の矢印 U の方向）に、離れた距離であり、具体的には 1.4 mm である。]

で求められる孔径変化率は、 2 mm^{-1} 以上であることによって、溶融体供給部が、予備溶融体を受け入れ予備溶融体に伸長ひずみを与えて射出用溶融体を形成するように構成され

50

ている、ノズル付射出ユニットを提供する。

【実施例】

【0201】

以下、本発明の例示の態様を実施例に基づいて更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0202】

射出成形機の構成

射出成形機：ソディック社製「LA60」

可塑化・射出方式：スクリュープリプラ方式

スクリュー及びプランジャー直径：28mm

プランジャーストローク：135mm

最大射出圧力：240MPa

最大射出速度：500mm/秒

理論射出容量：83cm³

【0203】

<ノズル仕様>

下記仕様のキャピラリーノズルを準備した。なお上記の各寸法は、ノズル設計図面により、測定及び算出した。

材質：SKD61

【0204】

10

20

30

40

50

【 表 1 】

| | | | | | | | | | | | |
|--------|--|------------|------------------|----------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|
| 表 1 | ノズルタイプ | 路号 | 単位 | 0.5/90/8 | 1/90/8 | 1/100/8 | 2/70/8 | 3/70/8 | 3/60/8 | 3/30/8 | 3/80/15 |
| | ノズル流路最大径 | D_N | mm | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 15 |
| | キャピラリー孔部最小孔径 | d_{min} | mm | 0.5 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | キャピラリー孔部全長 | l | mm | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 25 |
| | 連結部における流路（キャピラリー孔）断面積 | s | mm ² | 0.20 | 0.79 | 0.79 | 3.14 | 7.1 | 7.1 | 7.1 | 7.1 |
| | 連結部におけるキャピラリー孔径 d に対する、 キャピラリー孔部長さ l の比率 | l/d | - | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 6.3 | 4.2 | 4.2 | 4.2 | 8.3 |
| | 溶融体供給部の孔壁が、ノズル軸に平行かつ 溶融体流上流に向かう方向に対してなす角度 | θ | ° | 90 | 90 | 100 | 70 | 70 | 60 | 30 | 80 |
| | 連結部から1.4mmの位置におけるノズル孔径 | D_X | mm | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 7.8 | 4.6 | 15 |
| | 連結部におけるキャピラリー孔径 | d | mm | 0.5 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | 孔径変化率 | $R(D_X/d)$ | mm ⁻¹ | 11.4 | 5.7 | 5.7 | 2.9 | 1.9 | 1.9 | 1.1 | 3.6 |
| | 連結部から1.4mmの位置における流路断面積 | S_X | mm ² | 50.3 | 50.3 | 50.3 | 50.3 | 50.3 | 48.4 | 16.7 | 176.7 |
| | 連結部におけるキャピラリー孔断面積 | s | mm ² | 0.20 | 0.79 | 0.79 | 3.1 | 7.1 | 7.1 | 7.1 | 7.1 |
| 断面積変化率 | | $R(S_X/s)$ | mm ⁻¹ | 182.9 | 45.7 | 45.7 | 11.4 | 5.08 | 4.89 | 1.69 | 17.9 |

【 0 2 0 5 】

< 原材料 >

実施例で用いた原材料の詳細を下記する。

ポリアミド 6（以下、単に P A 6 と称す。）

UBE ナイロン 1 0 1 3 B（宇部興産株式会社製）

カルボキシル末端基比率が、（[C O O H] / [全末端基] ） = 0 . 6

9 6 質量 % 濃度硫酸中で測定したポリアミドの粘度数（ V N ） = 9 5

融点 = 2 2 5 （示差走査熱量計（ D S C ）（パーキンエルマー社製）を用い、昇温速度 1 0 / 分にて測定したときのピークトップ温度。以下同じ。）

10

20

30

40

50

ポリアミド 6 6 (P A 6 6)

レオナ 1 2 0 0 (旭化成株式会社製)

9 6 質量%濃度硫酸中で測定したポリアミドの粘度数 (V N) = 1 2 0

融点 = 2 6 5

ポリアミド 1 2 (P A 1 2)

ウベスタ 3 0 2 0 U (宇部興産株式会社製)

9 6 質量%濃度硫酸中で測定したポリアミドの粘度数 (V N) = 1 9 0

融点 = 1 7 9

ポリプロピレン (P P)

ホモポリプロピレン

密度 = 0 . 9 0 g / c m ³

M F R = 3 5 g / 1 0 分 (2 3 0 , 2 1 . 2 N 荷重)

融点 = 1 6 0

ポリフェニレンエーテル (P P E)

ポリ (2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル)

還元粘度 = 0 . 4 2 d l / g

ガラス転移点 = 2 1 0 (プレス成型した試験片を、粘弾性測定装置を用い、2 3 から昇温速度 1 0 / 分にて、周波数 5 0 H z で測定した損失弾性率のピークトップ温度。以下、ガラス転移点については同じ。)

【 0 2 0 6 】

無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル (m P P E)

[調製例 1]

P P E 1 0 0 質量部に対し、無水マレイン酸 (クリスタル M A N - A B : 日油製) を 2 質量部添加混合し、L / D = 4 8 の二軸押出機 Z S K 2 6 M C のシリンダー温度を、C 1 ~ 4 を 3 2 0 、C 5 ~ C 1 0 及びダイスヘッドを 2 8 0 に設定し、スクリュウ回転数 2 8 0 r p m で押出を実施した。C 9 の位置で減圧脱気を実施し、残存溶媒と未反応無水マレイン酸を除去した。ここで、スクリュウデザインは、C 3 の部分に樹脂を溶融させる機能を有するスクリュウを配し、C 6 及び C 8 の部分で樹脂を変性するための界面更新の機能を有するスクリュウを配する構成とした。押出されたストランドを冷却後、カットし、直径 2 . 5 ~ 3 . 0 m m のペレット状の m P P E を得た。この M A H 付加率を測定したところ、1 . 9 質量%であった。またこの m P P E のガラス転移点は 2 0 8 であった。

【 0 2 0 7 】

ポリフェニレンサルファイド (P P S)

リニアタイプポリ (p - フェニレンスルフィド)

溶融粘度 : 1 1 0 P a · s (せん断速度 1 0 0 秒⁻¹、3 0 0)

オリゴマー量 : 0 . 3 質量%

融点 = 2 7 8

無水マレイン酸変性芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体 (m S B S)

タフブレン T 9 1 2 (旭化成株式会社製)

結合スチレン含有量 = 4 0 質量%

無水マレイン酸付加率 = 0 . 2 質量%

ガラス転移点 = 9 2

無水マレイン酸変性エチレン - オクテン共重合体 (m E O R)

フサボンド M N - 4 9 3 D (ダウデュポン製)

M F R (1 9 0 、2 . 1 6 k g f) = 1 . 2 g / 1 0 分

オクテン含有量 = 2 8 質量%

融点 = 5 5

無水マレイン酸付加率 = 1 . 0 質量%

部分水素添加物芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体 (S E B S)

- 1)

タフテック H 1 0 4 3 (旭化成株式会社製)
 M F R (2 3 0 、 2 . 1 6 k g f) = 5 . 0 g / 1 0 分
 芳香族ビニル化合物含有量 : 3 0 質量 %
 水素添加率 : 9 8 % 以上
 ガラス転移点 = 9 5

部分水素添加物芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体 (S E B S

- 2)

クレイトン G 1 6 5 0 (クレイトンポリマー製)
 芳香族ビニル化合物含有量 : 3 0 質量 %
 水素添加率 : 9 8 % 以上
 ポリスチレン換算数平均分子量 : 1 0 0 , 0 0 0
 ガラス転移点 = 9 5

10

【 0 2 0 8 】

無水マレイン酸変性 S E B S (m S E B S)

[調製例 2]

S E B S - 1 1 0 0 質量部に対し、無水マレイン酸 2 質量部、過酸化物としてパーブ
 チル D を 0 . 1 質量部混合し、3 0 m m 二軸押出機 (L / D = 3 5) で、温度設定を 2 0
 0 に設定し変性反応を実施した。製品はペレットとして得た。得られた製品の無水マレ
 イン酸付加率を測定したところ、1 . 3 質量%であった。また得られた製品のガラス転移
 点は 9 2 であった。スクリュウ回転数は 2 0 0 r p m であった。

20

スチレン / グリシジルメタクリレート共重合体 (S G)

グリシジルメタクリレートを 5 質量 % 含有
 重量平均分子量 : 1 1 0 , 0 0 0
 ガラス転移点 = 9 2

【 0 2 0 9 】

疎水化セルロースナノファイバー粉体 (C N F)

[調製例 3]

リンターパルプを原料とし、一軸攪拌機 (アイメックス社製 D K V - 1 1 2 5 m m
 ディゾルバー) を用いジメチルスルホキサイド (D M S O) 中で 5 0 0 r p m にて 1 時間
 、常温で攪拌した。続いて、ホースポンプでビーズミル (アイメックス社製 N V M - 1
 . 5) にフィードし、D M S O のみで 1 2 0 分間循環運転させ、解繊スラリーを得た。

30

【 0 2 1 0 】

そして、解繊スラリー 1 0 0 質量部に対し、酢酸ビニル 1 1 質量部、炭酸水素ナトリウ
 ム 1 . 6 3 質量部をビーズミル装置内へ加えた後、6 0 分間さらに循環運転を行い、疎水
 化セルロースナノファイバースラリーを得た。

【 0 2 1 1 】

循環運転の際、ビーズミルの回転数は 2 5 0 0 r p m 、周速 1 2 m / s とした。ビーズ
 はジルコニア製、2 . 0 m m を用い、充填率は 7 0 % とした (このときのビーズミルの
 スリット隙間は 0 . 6 m m) 。また、循環運転の際は、摩擦による発熱を吸収するために
 チラーによりスラリー温度を 4 0 に温度管理した。

40

【 0 2 1 2 】

得られた疎水化セルロースナノファイバースラリーに、純水を、解繊スラリー 1 0 0 質
 量部に対し、1 9 2 質量部加えて十分に攪拌した後、脱水機に入れて濃縮した。得られた
 ウェットケーキを再度、同量の純水に分散、攪拌、濃縮する洗浄操作を合計 5 回繰り返
 した。

【 0 2 1 3 】

得られた、疎水化セルロースナノファイバーウェットケーキの特性を下記方法で評価し
 たところ、径が 6 5 n m 、L / D が 3 0 以上 (約 4 5 0) 、重量平均分子量 (M w) が 3
 4 0 , 0 0 0 、アセチル化度が 0 . 9 であった。

50

【 0 2 1 4 】

(疎水化セルロースナノファイバーの径及び L/D)

まず、ウェットケーキをtert-ブタノール中に添加し、さらにミキサー等で凝集物が無い状態まで分散処理を行った。セルロースナノファイバー固形分重量0.5gに対し、濃度が0.5質量%となるように調整した。得られたtert-ブタノール分散液100gをろ紙上で濾過し、150℃にて乾燥させた後、ろ紙を剥離してシートを得た。このシートの透気抵抗度がシート目付10g/m²あたり100sec/100ml以下のものを多孔質シートとし、測定サンプルとして使用した。

23、50%RHの環境で1日静置したサンプルの目付 W (g/m²)を測定した後、王研式透気抵抗試験機(旭精工(株)製、型式EG01)を用いて透気抵抗度 R (sec/100ml)を測定した。この時、下記式に従い、10g/m²目付あたりの値を算出した。

10

目付10g/m²あたり透気抵抗度(sec/100ml) = $R/W \times 10$

【 0 2 1 5 】

ウェットケーキをtert-ブタノールで0.01質量%まで希釈し、高剪断ホモジナイザー(IKA製、商品名「ウルトラタラックスT18」)を用い、処理条件:回転数25,000rpm×5分間で分散させ、マイカ上にキャストし、風乾したものを、高分解能走査型電子顕微鏡で測定した。測定は、少なくとも100本のセルロース繊維が観測されるように倍率を調整して行い、無作為に選んだ100本のセルロース繊維の長さ(L)、長径(D)及びこれらの比を求め、100本のセルロース繊維の加算平均を算出した。

20

【 0 2 1 6 】

(疎水化セルロースナノファイバーの M_w)

多孔質シートを0.88g秤量し、ハサミで小片に切り刻んだ後、軽く攪拌したうえで、純水20mLを加え1日放置した。次に遠心分離によって水と固形分を分離した。続いてアセトン20mLを加え、軽く攪拌したうえで1日放置した。次に遠心分離によってアセトンと固形分を分離した。続いてN、N-ジメチルアセトアミド20mLを加え、軽く攪拌したうえで1日放置した。再度、遠心分離によってN、N-ジメチルアセトアミドと固形分を分離したのち、N、N-ジメチルアセトアミド20mLを加え、軽く攪拌したうえで1日放置した。遠心分離によってN、N-ジメチルアセトアミドと固形分を分離し、固形分に塩化リチウムが8質量パーセントになるように調液したN、N-ジメチルアセトアミド溶液を19.2g加え、スターラーで攪拌し、目視で溶解するのを確認した。セルロースを溶解させた溶液を0.45μmフィルターでろ過し、ろ液をゲルパーミエーションクロマトグラフィ用の試料として供した。用いた装置と測定条件は下記である。

30

装置:東ソー社 HLC-8120

カラム:TSK gel Super AWM-H(6.0mm I.D. × 15cm) × 2本

検出器:RI検出器

溶離液:N、N-ジメチルアセトアミド(塩化リチウム0.2%)

流速:0.6mL/分

検量線:ブルラン換算

40

【 0 2 1 7 】

(疎水化セルロースナノファイバーのアセチル化度)

多孔質シートの5か所のATR-IR法による赤外分光スペクトルを、フーリエ変換赤外分光光度計(JASCO社製 FT/IR-6200)で測定した。赤外分光スペクトル測定は以下の条件で行った。

積算回数:64回、

波数分解能:4cm⁻¹、

測定波数範囲:4000~600cm⁻¹、

ATR結晶:ダイヤモンド、

入射角度:45°

50

得られた I R スペクトルより I R インデックスを、下記式：

$$\text{I R インデックス} = \text{H}1730 / \text{H}1030$$

に従って算出した。式中、H 1 7 3 0 及び H 1 0 3 0 は 1730 cm^{-1} 、 1030 cm^{-1} (セルロース骨格鎖 C - O 伸縮振動の吸収バンド) における吸光度である。ただし、それぞれ 1900 cm^{-1} と 1500 cm^{-1} を結ぶ線と 800 cm^{-1} と 1500 cm^{-1} を結ぶ線をベースラインとして、このベースラインを吸光度 0 とした時の吸光度を意味する。

そして、各測定場所の平均置換度を I R インデックスより下記式に従って算出し、その平均値を D S とした。

$$\text{D S} = 4.13 \times \text{I R インデックス}$$

【0218】

得られた疎水化セルロースナノファイバーの水分散体 (固形分率：10 質量%) に P E G 20000 を、疎水化セルロースナノファイバー 100 質量部に対し、5 質量部添加したのち、公転・自転方式の攪拌機 (E M E 社製 V - m i n i 300) を用いて約 40 で真空乾燥させることにより、疎水化セルロースナノファイバー粉体 (C N F) を得た。

【0219】

カーボンブラック (C B)

ケッチェンブラック E C 600 J D (ライオン株式会社製)

【0220】

< 実施例 A 1 ~ A 5、及び比較例 A 1 ~ A 2 (単軸押出品) >

[原料ペレット調製工程]

第 1 の成分としての P A 6 を 80 質量部、第 2 の成分としての m S B S を 20 質量部ドライブレンドし、押出用ペレット混合物を調製した。L / D が 24 の 32 mm スクリュー単軸押出機に、ダブルダルメージタイプのスクリューを装着し、シリンダー温度設定を、シリンダー 1 を 230、シリンダー 2 ~ 3 とダイヘッドを 245 に設定し、スクリュー回転数 75 r p m で、押出加工を実施し、ダイヘッドからのストランドを冷却切断し、ペレットとして得た。ダブルダルメージは C 2 の後半部に位置しており、C 3 の減圧脱気ポートより減圧吸引を行った。

【0221】

[射出成形工程]

原料ペレット調製工程で得られたペレットを用いて成形を行った。射出成形機 L A - 60 を、シリンダー先端部のノズルを、表 1 に示したノズルタイプにそれぞれ変更し、ノズル部、プランジャー先端部及び中央部、スクリュー可塑化部をそれぞれ 250 (すなわち本開示の予備溶融体を形成する際の溶融温度、以下同様) に、プランジャー最後部を 235 に設定した。

【0222】

この条件で、射出成形を実施し、I S O の多目的試験片を得た。表 1 に示すノズルを原料ペレット溶融物 (予備溶融体) が通過することで、伸長ひずみ (各実施例について) 又は剪断ひずみ (各比較例について) が付与された射出用成形体が形成されるように、この時の射出速度は、 $150 \pm 50 \text{ mm / 秒}$ になるよう設定した。なお、同一原料ペレットを用いた例は、すべて同一射出速度で成形した。また、金型温度は 80 に設定した。

【0223】

得られた射出成形体試験片と、原料ペレット中の分散相 (この場合は m S B S 相) の分散粒子径を、測定した。

(クロロホルムエッチングによる分散粒子径の測定)

分散粒子径は、ペレット又は成形片の一部からマイクロームで断面を切り出し、分散相を溶解可能なクロロホルムに浸漬した後、処理後のサンプルを走査型電子顕微鏡で観察した。無作為に少なくとも 50 個の穴の径を測定し、その最大径から最小径までを測定することで粒子径分布の指標とし、50 個の数平均粒子径で、分散粒子径の大小を比較した。なお、分散相の成分はクロロホルムにより抽出されている事より、原料ペレット中の分散粒子径は、本開示の予備溶融体中の分散相の分散径と見做すことができる。

10

20

30

40

50

【0224】

この時得られた多目的試験片を用いて、23におけるクロスヘッドスピード5mm/分で測定した引張伸び（ISO 527-1, 2に準拠）と、シャルピー衝撃強度（ISO 179-1/1eAに準拠）を測定した。

【0225】

実施例A4と比較例A1及び比較例A2との対比で、熔融体供給部の孔壁が、ノズル軸に平行かつ熔融体流上流に向かう方向に対してなす角度（ ）を大きくすることで、粒子径分布の大粒子が減少することが判る。さらに、実施例A1～A3の対比で、孔径変化率、断面積変化率を高めることで、粒子径も非常に細くなり、その分布も狭小化することが判る。

10

【0226】

ただし、実施例A2は、連続成形を続けると、若干、成形片表面に黒点が見受けられた。が90°を超えており、滞留部分ができたためと推定している。

【0227】

<実施例A6～A8、及び比較例A3～A4（二軸押出品）>

[原料ペレット調製工程]

押出機をL/D=48の二軸押出機ZSK26MCに変更し、シリンダー温度を、C1～5を230、C6～C10を250に設定し、スクリー回転数200rpm、C9の位置で減圧脱気を実施して押出を実施した以外は、実施例A1と同様に実施した。ここで、スクリーデザインは、C5の部分に樹脂を溶融させる機能を有するスクリーを配し、C7の部分で樹脂を分散混合する機能を有するスクリーを配する構成とした。

20

【0228】

[射出成形工程]

実施例A1と同様に実施した。成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ（各実施例について）又は剪断ひずみ（各比較例について）が付与された射出用成形体を形成した。

二軸押出品原料が、単軸押出品原料よりも原料の分散粒子径が小さかったが、ノズル形状により、同様に小粒径化と、分布狭小化が実現できた。孔径変化率、断面積変化率が高いノズルを用いると、原料が異なっても同等の分散径が得られたことは興味深い。ただし、二軸押出品原料の例では、単軸押出品原料に比して物性が若干低下気味であった。詳細は不明であるが、二軸押出品原料は、押出工程での高い熱履歴によりSBS成分の二重結合部分で架橋反応が起き、柔軟性が低下したためではないかと考えられる。

30

【0229】

40

50

【 表 2 】

| 項目 | 単位 | PA6/mSBS=80/20 | | | | | | | | 二軸押出品 | | | | | | | |
|----------------|-------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|---|---|---|
| | | 実施例 A1 | 実施例 A2 | 実施例 A3 | 実施例 A4 | 比較例 A1 | 比較例 A2 | 実施例 A5 | 実施例 A6 | 実施例 A7 | 実施例 A8 | 比較例 A3 | 比較例 A4 | 単軸押出品 | | | |
| 樹脂組成 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 射出成形原材料 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| ノズルタイプ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 原料ペレット中のSBS分散相 | μm | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 数平均粒子径 | μm | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 原料ペレット中のSBS分散相 | μm | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 粒子径分布 | μm | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 射出成形片中のSBS分散相 | μm | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 数平均粒子径 | μm | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 射出成形片中のSBS分散相 | μm | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 粒子径分布 | μm | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 引張強度 | % | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| シャルピー衝撃強度 | kJ/m ² | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

表 2

【 0 2 3 0 】

< 実施例 A 9 ~ A 1 1、及び比較例 A 5（マスターバッチ希釈品） >

[原料ペレット調製工程]

PA6を30質量部、mSBSを20質量部ドライブレンドし、押出用ペレット混合物を調製した。押出機のスクリュをシングルダルメージタイプのスクリュに変更した以外は、実施例 A 1 と同様に実施し、高濃度エラストマーマスターバッチ（PA6 / SBS - MB）を得た。

【 0 2 3 1 】

[射出成形工程]

10

20

30

40

50

第1の成分としてのPA6を50質量部、及び第2の成分としての原料ペレット調製工程で得られたペレットPA6/SBS-MBを50質量部ドライブレンドしたものに変更した以外は実施例A1と同様に実施した。

成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ（各実施例について）又は剪断ひずみ（各比較例について）が付与された射出用成形体を形成した。

【0232】

この検討でも、同様にノズル形状により、同様に小粒径化と分布狭小化が起きており、更には、孔径変化率、断面積変化率が高いノズルを用いると、原料が異なってもほぼ同等分散径になる傾向があった。

【0233】

<実施例A12～A13、及び比較例A6（ペレットブレンド品）>

[原料ペレット調製工程]

実施しなかった。

[射出成形工程]

原料ペレット調製工程で得られたペレットを、第1の成分としてのPA6を80質量部、第2の成分としてのmSBSを20質量部のペレットドライブレンド品に変更した以外は、すべて実施例A1と同様に実施した。

成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ（各実施例について）又は剪断ひずみ（各比較例について）が付与された射出用成形体を形成した。

【0234】

すなわち、この例においては事前の熔融混練をなくし、射出成形機に直接2種ブレンドのペレットを導入する手法を採用した。そのため、第2の成分のペレットそのものの径の測定値を、予備溶融体中の分散相の粒子径と見做した。

【0235】

この検討では、孔径変化率、断面積変化率が高いノズルを用いると、極めて分布の小さい均一化された分散相を呈することが判る。これは押出工程の熱履歴がなくなったため、分散相の粘度上昇が抑えられたためと思われる。また、物性においても最も高い物性を示しており、熱履歴を低減した効果が表れているものと推定される。

【0236】

<実施例A14～A15、及び比較例A7（単軸押出品）>

[原料ペレット調製工程]

第1の成分としてのPA66を85質量部、第2の成分としてのmEORを15質量部ドライブレンドし、押出機のシリンダー温度設定を、シリンダー1～2を260、シリンダー3とダイヘッドを280に設定した以外はすべて実施例A1と同様に実施した。

[射出成形工程]

実施例A1と同様に実施した。成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ（各実施例について）又は剪断ひずみ（各比較例について）が付与された射出用成形体を形成した。

【0237】

<実施例A16～A17、及び比較例A8（単軸押出品）>

[原料ペレット調製工程]

第1の成分としてのPA12を85質量部、第2の成分としてのSEBS-1を7.5質量部及びmSEBSを7.5質量部ドライブレンドし、押出機のシリンダー温度設定を、すべて220に設定した以外はすべて実施例A1と同様に実施した。

[射出成形工程]

実施例A1と同様に実施した。成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ（各実施例について）又は剪断ひずみ（各比較例について）が付与された射出用成形体を形成した。

【0238】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

| 項目 | 単位 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 比較例 | 実施例 | 実施例 | 比較例 | 実施例 | 比較例 | 実施例 | 比較例 | 実施例 | 比較例 |
|--------------------------|-------------------|----------------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | A9 | A10 | A11 | A5 | A12 | A13 | A6 | A14 | A15 | A7 | A16 | A17 | A8 |
| 樹脂組成 | - | PA6/mSBS=80/20 | | | | | | | | | | | | |
| 射出成形原材料 | - | マスターバッチ希釈品 | | | | | | | | | | | | |
| ノズルタイプ | - | ペレットブレンド品 | | | | | | | | | | | | |
| 原料ペレット中のSBS分散相 数平均粒子径 | μm又はmm | 1/90/8 | 2/70/8 | 3/70/8 | 3/60/8 | 1/90/8 | 3/70/8 | 3/60/8 | 1/90/8 | 3/70/8 | 3/60/8 | 1/90/8 | 3/70/8 | 3/60/8 |
| 原料ペレット中のSBS分散相 粒子径分布 | μm又はmm | 7.42 μm | | | | | | | | | | | | |
| 射出成形片中のSBS分散相 数平均粒子径 | μm | 1.31 | 1.70 | 6.44 | 13.15 | 1.00 | 5.57 | 計測不可 | 1.60 | 3.05 | 4.16 | 1.76 | 2.81 | 4.10 |
| 射出成形片中のSBS分散相 粒子径分布 | μm | 0.7~2.1 | 0.8~3.5 | 1.9~12 | 8.5~22 | 0.8~1.2 | 2.3~12 | 20以上 | 1.2~2.1 | 2.3~4.2 | 2.5~8.0 | 1.1~2.6 | 1.5~4.5 | 2.0~6.1 |
| 引張強度 | % | >100 | 95 | 42 | 13 | >100 | 63 | 18 | 84 | 78 | 9.1 | >100 | >100 | >100 |
| シャルピー衝撃強度 | kJ/m ² | 72 | 68 | 43 | 26 | N.B | 55 | 32 | 56 | 46 | 10 | N.B | N.B | 69 |

表 3

【 0 2 3 9 】

< 実施例 A 1 8 ~ A 1 9、及び比較例 A 9（単軸押出品） >

[原料ペレット調製工程]

実施例 A 1 の原料ペレットを用いた。

[射出成形工程]

実施例 A 1 と同じ射出成形機のノズルを、表 4 に記載のノズルタイプに変更し、射出速度を表 4 に記載の速度に変更して成形した。この時の得られた最高射出圧力も表 4 に記載した。上記以外はずべて、実施例 A 1 と同様に実施した。これにより、伸長ひずみ（各実施例について）又は剪断ひずみ（各比較例について）が付与された射出用成形体を形成し

10

20

30

40

50

た。

【 0 2 4 0 】

【 表 4 】

表 4

| 項目 | 単位 | 実施例 A18 | 実施例 A19 | 比較例 A9 |
|--------------------------|-------------------|----------------|------------|-----------|
| 樹脂組成 | — | PA6/mSBS=80/20 | | |
| 射出成形原材料 | — | 単軸押出品 | | |
| ノズルタイプ | — | 0.5/90/8 | | |
| 原料ペレット中のSBS分散相 数平均粒子径 | μm | 5.20 | | |
| 原料ペレット中のSBS分散相 粒子径分布 | μm | 3.0~10 | | |
| 射出速度 | mm/秒 | 35 | 25 | 0.3 |
| 射出最大圧力 | MPa | 101 | 71 | 17 |
| 射出成形片中のSBS分散相 数平均粒子径 | μm | 1.29 | 1.63 | 5.16 |
| 射出成形片中のSBS分散相 粒子径分布 | μm | 0.7~2.0 | 0.8~3.2 | 3.1~9.9 |
| 引張伸度 | % | >100 | >100 | 8.5 |
| シャルピー衝撃強度 | kJ/m ² | 65 | 58 | 11 |

【 0 2 4 1 】

< 実施例 B 1 ~ B 5 、 及び比較例 B 1 ~ B 2 (二軸押出品) >

[原料ペレット調製工程]

L / D = 48 の二軸押出機 Z S K 2 6 M C のシリンダー温度を、 C 1 ~ 4 を 3 2 0 、 C 5 ~ C 1 0 及びダイスヘッドを 2 8 0 に設定し、第 2 成分である 3 0 質量部の m P P E と 1 0 質量部の S E B S - 2 を上流原料供給口より供給し、第 1 成分である P A 6 の 6 0 質量部を、 C 5 に設置した下流側原料供給口 (サイドフィード口) より供給し、熔融混練を実施し、ダイヘッドからのストランドを冷却切断し、ペレットとして得た。この際、スクリー回転数 3 0 0 r p m とし、 C 9 の位置で減圧脱気を実施した。ここで、スクリーデザインは、 C 3 の部分に樹脂を熔融させる機能を有するスクリーを配し、 C 6 及び C 8 の部分で樹脂を分散混合する機能を有するスクリーを配する構成とした。

【 0 2 4 2 】

[射出成形工程]

原料ペレット調製工程で得られたペレットを用いて成形した。

【 0 2 4 3 】

射出成形機のノズル部、プランジャー先端部及び中央部、スクリー可塑化部をそれぞれ 2 8 0 に、プランジャー最後部を 2 5 5 に設定した以外は、すべて実施例 A 1 と同様に成形を実施した。成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ (各実施例について) 又は剪断ひずみ (各比較例について) が付与された射出用成形体を形成した。

【 0 2 4 4 】

また、低温面衝撃強度測定用の長さ 9 0 m m 、幅 5 0 m m 、厚み 2 . 5 m m の平板状成形片も、別工程として採取した。射出成形は多目的試験片を得る際の条件と同一とした。

【 0 2 4 5 】

得られた多目的試験片と、原料ペレット中の分散相（この場合はm P P EとS E B S - 2からなる相）の分散粒子径を、測定した。手法は、実施例 A 1と同様のクロロホルムで分散相をエッチングする方法にて実施した。

【 0 2 4 6 】

また、この時得られた多目的試験片を用いて、2 3 におけるクロスヘッドスピード 5 mm / 分で測定した引張伸びを、平板状成形片を用いて低温面衝撃強度を測定した。

【 0 2 4 7 】

（低温面衝撃強度の測定）

低温面衝撃強度は、平板状成形片を - 3 0 に設定した低温恒温槽に 2 時間入れ十分に冷却した後に取り出し、すばやくサンプルホルダー径 4 0 mm、ストライカー径 1 2 . 7 mm、荷重 6 . 5 k g、ストライカーのサンプルへの衝突速度 5 m / s e c の条件に設定したグラフィックインパクトテスターを用いることで測定した。面衝撃強度は、亀裂発生エネルギーと伝播エネルギーの和である全吸収エネルギーの値をもって表した。このとき、各々 1 0 枚について測定し、そのそれぞれの値から平均値を算出した。

【 0 2 4 8 】

実施例 B 4 と比較例 B 1 及び比較例 B 2 との対比で、ノズルの を大きくすることで、粒子径分布の巨大粒子が減少することが判る。さらに、実施例 B 1 ~ B 3 の対比で、孔径変化率、断面積変化率を高めることで、粒子径も非常に細くなり、その分布も狭小化することが判る。

【 0 2 4 9 】

ただし、実施例 B 2 は、連続成形を続けると、若干、成形片表面に黒点が見受けられた。この現象は、実施例 A 2 よりも、若干多かった。これも滞留部分による炭化物の影響と思われる。

【 0 2 5 0 】

同じ原料を用いたにもかかわらず、ノズルの を大きくしつつ、孔径変化率、断面積変化率を高めることで、引張伸度と低温の面衝撃強度が飛躍的に向上している。これは、上述したように分散粒子径が均一微小化したためと考えられる。

【 0 2 5 1 】

< 実施例 B 6 ~ B 8、及び比較例 B 3 ~ B 4（マスターバッチ希釈品） >

[原料ペレット調製工程]

L / D = 4 8 の二軸押出機 Z S K 2 6 M C のシリンダー温度を、C 1 ~ C 4 を 3 2 0、C 5 ~ C 1 0 及びダイスヘッドを 2 8 0 に設定し、第 2 成分である 3 0 質量部の m P P E と 1 0 質量部の S E B S - 2 を供給し、溶融混練を実施し、ダイヘッドからのストランドを冷却切断し、ポリフェニレンエーテルと部分水素添加物芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物ブロック共重合体のマスターバッチペレット（粒径：2 . 5 ~ 3 . 0 mm）を得た。この際、スクリー回転数は 2 5 0 r p m とし、C 9 の位置で減圧脱気を実施した。ここで、スクリーデザインは、C 3 の部分に樹脂を溶融させる機能を有するスクリーを配し、C 6 及び C 8 の部分で樹脂を分散混合する機能を有するスクリーを配する構成とした。

【 0 2 5 2 】

[射出成形工程]

第 1 の成分としての P A 6 を 6 0 質量部と第 2 の成分として原料ペレット調製工程で得られたペレット 4 0 質量部をドライブレンドしたものに変更した以外は実施例 B 1 と同様に実施した。成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ（各実施例について）又は剪断ひずみ（各比較例について）が付与された射出用成形体を形成した。

【 0 2 5 3 】

この例においては、射出成形前の分散相の粒子径は、原料ペレットの大きさとなるため、第 2 の成分のペレットそのものの径の測定値を、予備溶融体中の分散相の粒子径と見做した。

10

20

30

40

50

【 0 2 5 4 】

通常、PPEを高濃度に含有する分散相と熔融粘度の低いポリアミドとを射出成形のみで微分散化することは困難であるが、ノズルの径が大きく、孔径変化率、断面積変化率が高いノズルを用いると、極めて分布の小さい均一化された分散相を呈し、高い物性を付与できることが判る。

【 0 2 5 5 】

<実施例B9～B11、及び比較例B5（二軸押出品）>

[原料ペレット調製工程]

L/D=48の二軸押出機ZSK26MCのシリンダー温度を、C1～C4を230℃、C5～C10及びダイスヘッドを280℃に設定し、第2成分である70質量部のPPと10質量部のmSEBSを上流原料供給口より供給し、第1成分であるPA6の20質量部をC5に設置した下流側原料供給口（サイドフィード口）より供給し、熔融混練を実施し、ダイヘッドからのストランドを冷却切断し、ペレットとして得た。この際の条件、及びスクリュージェザインは、実施例B1と同様に実施した。

10

【 0 2 5 6 】

[射出成形工程]

原料ペレット調製工程で得られたペレットを用いて成形した。

射出成形機のノズル部、プランジャー先端部及び中央部、スクリュージェ可塑化部をそれぞれ270℃に、プランジャー最後部を235℃に設定した以外は、すべて実施例B1と同様に成形を実施した。成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ（各実施例について）又は剪断ひずみ（各比較例について）が付与された射出用成形体を形成した。

20

得られた多目的試験片と、原料ペレット中の分散相（この場合はPA相）の分散粒子径を、測定した。

【 0 2 5 7 】

（原料ペレット中のPA相の粒子径の測定）

試験片をマイクロトームを用いて平滑な面を出し、その切片をリンタングステン酸で染色処理したのち、充分、水洗し、走査型電子顕微鏡のエネルギー分散型X線分光法（EDX法）で観察し、その濃淡を画像解析することで測定した。少なくとも100個の無作為に選んだPA相の径を測定した。

30

【 0 2 5 8 】

また、この時得られた多目的試験片を用いて、23℃におけるクロスヘッドスピード5mm/分で測定した引張伸びを、平板状成形片を用いて低温面衝撃強度を測定した。手法は実施例B1と同様に実施した。

【 0 2 5 9 】

<実施例B12～B14、及び比較例B6（マスターバッチブレンド品）>

[原料ペレット調製工程]

L/D=48の二軸押出機ZSK26MCのシリンダー温度を、C1～C4を300℃、C5～C10及びダイスヘッドを280℃に設定し、55質量部のPPSと、10質量部のSGを供給し、熔融混練を実施し、ダイヘッドからのストランドを冷却切断し、PPSとSGからなるPPS/SG-MBペレット（ペレット径：2.9～3.2mm）として得た。この際、スクリュージェ回転数300rpmとし、C9の位置で減圧脱気を実施した。ここで、スクリュージェザインは、C3の部分に樹脂を熔融させる機能を有するスクリュージェを配し、C6及びC8の部分で樹脂を分散混合する機能を有するスクリュージェを配する構成とした。

40

【 0 2 6 0 】

また、押出機の温度設定を、C1～C4を320℃、C5～C10及びダイスヘッドを280℃に設定し、25質量部のPPEと、10質量部のSEBS-2を供給した以外はPPS/SG-MBペレットと同様に実施し、PPEとSEBS-2からなるPPE/SEBS-2-MBペレット（ペレット径：2.5～2.8mm）として得た。

50

【 0 2 6 1 】

〔 射出成形工程 〕

原料ペレット調製工程で得られたペレットを用いて成形した。

第 1 の成分としての、P P S / S G - M B ペレット 6 5 質量部と、第 2 の成分としての P P E / S E B S - 2 - M B ペレット 3 5 質量部とをドライブレンドした。

【 0 2 6 2 】

射出成形機のノズル部、プランジャー先端部及び中央部、スクリー可塑化部をそれぞれ 3 0 0 に、プランジャー最後部を 2 7 5 に設定した以外は、すべて実施例 B 1 と同様に成形を実施した。成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ（各実施例について）又は剪断ひずみ（各比較例について）が付与された射出成形体を形成した。また、原料ペレット中の分散相（この場合は P P E と S E B S - 2 からなる相）の分散粒子径測定も実施例 B 1 と同様に実施した。

10

【 0 2 6 3 】

この時得られた多目的試験片を用いて、2 3 におけるクロスヘッドスピード 5 m m / 分で測定した引張伸びを、多目的試験片を得る際の条件と同一条件で採取した平板状成形片を用いて室温面衝撃強度を測定した。

【 0 2 6 4 】

（ 室温面衝撃強度の測定 ）

室温面衝撃強度は、平板状成形片を 2 3 、5 0 % R H 環境下に少なくとも 4 8 時間調湿した後、サンプルホルダー径 4 0 m m 、ストライカー径 1 2 . 7 m m 、荷重 6 . 5 k g 、ストライカーのサンプルへの衝突速度 5 m / s e c の条件に設定したグラフィックインパクトテスターを用いることで測定した。面衝撃強度は、亀裂発生エネルギーと伝播エネルギーの和である全吸収エネルギーの値をもって表した。このとき、各々 1 0 枚について測定し、そのそれぞれの値から平均値を算出した。

20

【 0 2 6 5 】

ノズルの を大きくし、孔径変化率、断面積変化率を高めることで、粒子径も小さく、分布も狭小化していた。元々の耐衝撃性及び伸びが低い、それでも、P P S 系組成物としては高物性であり、押出機で予め均一混合したペレットを超える程度にまで向上していた。

【 0 2 6 6 】

30

40

50

表 5

| | 単位 | 実施例 B1 | 実施例 B2 | 実施例 B3 | 実施例 B4 | 比較例 B1 | 比較例 B2 | 実施例 B5 | 実施例 B6 | 実施例 B7 | 実施例 B8 | 比較例 B3 | 比較例 B4 |
|-----------------------|--------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 樹脂組成 | - | PA6/PPE/SEBS-2=60/30/10 | | | | | | | | | | | |
| 射出成形原材料 ノズルタイプ | - | 二軸押出品 | | | | | | | | | | | |
| 原料ベレット中の分散相 数平均粒子径 | μm又はmm | 1/90/8 | 1/100/8 | 2/70/8 | 3/70/8 | 3/60/8 | 3/30/8 | 3/80/15 | 1/90/8 | 2/70/8 | 3/70/8 | 3/60/8 | 3/30/8 |
| 原料ベレット中の分散相 粒子径分布 | μm又はmm | 2.74μm | | | | | | | | | | | |
| 射出成形片中の分散相 数平均粒子径 | μm | 0.92 | 1.02 | 1.59 | 2.23 | 2.69 | 2.71 | 1.65 | 1.25 | 1.54 | 2.02 | 2.51 | 3.46 |
| 射出成形片中の分散相 粒子径分布 | μm | 0.5~1.5 | 0.6~1.8 | 1.0~2.8 | 1.3~3.2 | 1.8~5.0 | 1.4~5.8 | 1.3~2.7 | 0.8~2.2 | 0.8~2.8 | 1.2~3.9 | 1.2~5.5 | 1.9~6.8 |
| 引張強度 | % | 42 | 40 | 35 | 32 | 26 | 25 | 35 | 36 | 37 | 26 | 13 | 12 |
| 低温衝撃強度 | J | 38 | 36 | 32 | 24 | 20 | 17 | 30 | 40 | 34 | 15 | 5.8 | 6.5 |

【 表 6 】

| 表 6 | 樹脂組成 | 単位 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 比較例 | 実施例 | 実施例 | 比較例 |
|-----|-----------------------|--------|------------------------|---------|-----------------------------|--------------|-------------------------------|---------|----------|
| | | | B9 | B10 | B11 | B5 | B12 | B13 | B6 |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | 射出成形原材料 | - | PP/m-SEBS/PA6=70/10/20 | 二軸押出品 | PPS/SG/PPE/SEBS=55/10/25/10 | マスタ-バッチブレンド品 | | | |
| | ノズルタイプ | - | 1/90/8 | 2/70/8 | 3/70/8 | 3/60/8 | 1/90/8 | 2/70/8 | 3/60/8 |
| | 原料ペレット中の分散相 数平均粒子径 | μm又はmm | 5.65 μm | | | | 2.87mm (PPE/SEBS-2 MBペレット) | | |
| | 原料ペレット中の分散相 粒子径分布 | μm又はmm | 2.9~10.8 μm | | | | 2.5~2.8mm (PPE/SEBS-2 MBペレット) | | |
| | 射出成形片中の分散相 数平均粒子径 | μm | 2.08 | 2.46 | 3.91 | 5.69 | 3.73 | 4.00 | 8.15 |
| | 射出成形片中の分散相 粒子径分布 | μm | 1.2~3.1 | 1.8~3.5 | 1.9~8 | 2.5~10.5 | 2.3~5.6 | 2.6~7.8 | 4.0~12.6 |
| | 引張強度 | % | 35 | 31 | 23 | 18 | 18 | 15 | 11 |
| | 低温衝撃強度 | J | 37 | 35 | 28 | 18 | 11.3 | 10.5 | 5.8 |

【 0 2 6 8 】

< 実施例 C 1 ~ C 4 、及び比較例 C 1 ~ C 2 (二軸押出品) >

[原料ペレット調製工程]

L / D = 4 8 の二軸押出機 Z S K 2 6 M C のシリンダー温度を、C 1 ~ C 4 を 2 6 0 、C 5 ~ C 1 0 及びダイスヘッドを 2 4 0 に設定し、第 1 成分の P A 6 を 9 0 質量部と、第 2 成分である C N F の 1 0 質量部を供給し、熔融混練を実施し、ダイヘッドからのストランドを冷却切断し、ペレットとして得た。この際、スクリュー回転数 4 0 0 r p m とし、C 9 の位置で減圧脱気を実施した。ここで、スクリューデザインは、C 3 の部分に樹脂を熔融させる機能を有するスクリューを配し、C 6 及び C 8 の部分で樹脂を分散混合す

10

20

30

40

50

る機能を有するスクリューを配する構成とした。

【 0 2 6 9 】

[射出成形工程]

原料ペレット調製工程で得られたペレットを用いて成形した。

射出成形機のノズル部、プランジャー先端部及び中央部、スクリュー可塑化部をそれぞれ 250 に、プランジャー最後部を 225 に設定した以外は、すべて実施例 A 1 と同様に成形を実施した。成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ（各実施例について）又は剪断ひずみ（各比較例について）が付与された射出成形体を形成した。

得られた多目的試験片と、原料ペレット中の分散粒子（この場合は C N F ）の C N F 凝集体の個数を測定した。

10

【 0 2 7 0 】

（ C N F 凝集体個数、平均凝集体径及び、凝集体径分布の測定 ）

測定対象物に対し、高分解能 3 D X 線顕微鏡（ n a n o 3 D X ：リガク社製）を用いて、X線管電圧 40 k V、管電流 30 m A 条件、600 立方 μ m を対象に、C T 測定を実施した。投影数は 1000 枚とし、露光時間は 1 枚当たり 24 秒とした。この時の空間分解能は 0.54 μ m / ピクセルであった。得られたデータは O t s u 法にて二値化した。この測定を異なる 3 つの部位に対し実施し、凝集体として検出された個数をカウントし算術平均した。また、得られた各凝集体の粒子径データを算術平均し平均凝集体径を算出し、凝集体径の小さい方から 25 % の凝集体径（ d 25 % ）と 75 % の凝集体径（ d 75 % ）の比（ d 75 % / d 25 % ）を算出し、凝集体径分布とした。なお、この凝集体径測定の際、長径と短径を有する扁平形状の凝集体に関しては、円相当径のデータをもって代用する。

20

得られた多目的試験片を用いて、23 におけるクロスヘッドスピード 5 m m / 分で測定した引張伸びと、熱膨張性の指標としての熱膨張係数を測定した。

【 0 2 7 1 】

（熱膨張係数の測定）

熱膨張係数は、多目的試験片の中央部から、精密カッターにて長さ 10 m m、幅 4 m m、厚み 2 m m のサンプルを切り出し、測定温度範囲 - 10 ~ 120 で、成形時の樹脂の流動方向（ M D 方向、サンプルの長さ方向）に関しての膨張率を測定し、20 ~ 100 の間での熱膨張係数を算出した。この際、測定に先立ち、120 環境下で 5 時間静置してアニーリングを実施した。

30

【 0 2 7 2 】

比較例 C 1、C 2 においては、原料ペレットと成形品中の凝集体個数に大きな差異は確認されないが、同じ原料であるにもかかわらず、ノズルの を大きくしつつ、孔径変化率、断面積変化率を高めた、実施例 C 1、C 2 においては、引張伸度においては降伏を示すようになり、更には熱膨張係数が低下する現象が確認できた。凝集体個数が減少することで C N F が微分散し、破断の発端にならず、樹脂の膨張を抑制したことが要因と考えられる。

【 0 2 7 3 】

< 実施例 C 5 ~ C 7、及び比較例 C 3（マスターバッチ希釈品） >

[原料ペレット調製工程]

L / D = 48 の二軸押出機 Z S K 26 M C のシリンダー温度を C 1 ~ 4 を 260、C 5 ~ C 10 及びダイスヘッドを 240 に設定し、P A 6 を 70 質量部と、C N F の 30 質量部を供給し、熔融混練を実施し、ダイヘッドからのストランドを冷却切断し、第 2 成分としてのペレットとして得た。この際、スクリュー回転数 300 r p m とし、C 9 の位置で減圧脱気を実施した。ここで、スクリューデザインは、C 3 の部分に樹脂を溶融させる機能を有するスクリューを配し、C 6 及び C 8 の部分で樹脂を分散混合する機能を有するスクリューを配する構成とした。ここで得られたマスターバッチペレット中の凝集体個数を、実施例 C 1 に記載した手法で測定したところ、平均で 60.7 個と非常に多いもの

40

50

であった。

【 0 2 7 4 】

[射出成形工程]

原料ペレット調製工程で得られた第 2 成分を、第 1 成分としての P A 6 で、C N F が 1 0 % 濃度なるように希釈成形した。

【 0 2 7 5 】

射出成形に関しては、すべて実施例 C 1 と同様に成形を実施した。成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ（各実施例について）又は剪断ひずみ（各比較例について）が付与された射出用成形体を形成した。

【 0 2 7 6 】

実施例 C 1 と同様に、多目的試験片中の C N F 凝集体の個数、引張伸び、及び熱膨張係数を測定した。

【 0 2 7 7 】

比較例 C 3 , C 4 においては、引張伸度は降伏を示さず、熱膨張係数も高いが、ノズルの を大きくしつつ、孔径変化率、断面積変化率を高めた、実施例 C 5 、 C 6 においては、引張伸度においては降伏を示し、熱膨張係数も、事前に押出機で予備混練した実施例 C 1 、 C 2 よりも、数値的に良いレベルにあった。

【 0 2 7 8 】

< 実施例 C 8 ~ C 1 0 、及び比較例 C 4 （マスターバッチ希釈品） >

[原料ペレット調製工程]

実施例 C 5 と同様に実施した。

[射出成形工程]

原料ペレット調製工程で得られた第 2 成分を、第 1 成分としての P A 6 で、C N F が 5 % 濃度なるように希釈成形した。

射出成形に関しては、すべて実施例 C 1 と同様に成形し、多目的試験片中の C N F 凝集体の個数、引張伸び、及び熱膨張係数を測定した。成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ（各実施例について）又は剪断ひずみ（各比較例について）が付与された射出用成形体を形成した。

【 0 2 7 9 】

C N F の濃度を変えても、傾向は変わらなかった。

【 0 2 8 0 】

< 実施例 C 1 1 ~ C 1 2 、及び比較例 C 5 （マスターバッチ希釈品） >

[原料ペレット調製工程]

L / D = 4 8 の二軸押出機 Z S K 2 6 M C のシリンダー温度を、C 1 ~ 4 を 2 2 0 、 C 5 ~ C 1 0 及びダイスヘッドを 1 7 0 に設定し、P P を 7 0 質量部と、C N F の 3 0 質量部を供給し、熔融混練を実施し、ダイヘッドからのストランドを冷却切断し、第 2 成分としてのペレットとして得た。この際、スクリー回転数 4 0 0 r p m とし、C 9 の位置で減圧脱気を実施した。ここで、スクリーデザインは、C 3 の部分に、樹脂を熔融させる機能を有するスクリーを配し、C 6 及び C 8 の部分で、樹脂を分散混合する機能を有するスクリーを配する構成とした。ここで得られたマスターバッチペレット中の凝集体個数を、実施例 C 1 に記載した手法で測定したところ、平均で 1 0 0 個を超えるほどの非常に劣悪なものであった。

【 0 2 8 1 】

[射出成形工程]

原料ペレット調製工程で得られた第 2 成分を、第 1 成分としての P P 6 で、C N F が 5 質量 % 濃度なるように希釈成形した。

射出成形機のノズル部、プランジャー先端部及び中央部、スクリー可塑化部をそれぞれ 2 2 0 に、プランジャー最後部を 1 8 0 に設定した以外は、すべて実施例 C 1 と同様に成形を実施し、また、多目的試験片中の C N F 凝集体の個数、引張伸び、及び熱膨張係数を測定した。成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひず

10

20

30

40

50

み（各実施例について）又は剪断ひずみ（各比較例について）が付与された射出用成形体を形成した。

【 0 2 8 2 】

連続相樹脂が P P に変わったことで、凝集体の個数、及び物性には違いがみられたが、ノズル成形での傾向は同様であった。

【 0 2 8 3 】

【表 7】

表 7

| | 単位 | 実施例 C1 | 実施例 C2 | 実施例 C3 | 比較例 C1 | 比較例 C2 | 実施例 C4 | 実施例 C5 | 実施例 C6 | 実施例 C7 | 比較例 C3 |
|------------------------------|-------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 樹脂組成 | - | PA6/CNF=90/10 | | | | | | | | | |
| 射出成形原材料 | - | 二軸押出品 | | | | | | | | | |
| ノズルタイプ | - | 1/90/8 | 2/70/8 | 3/70/8 | 3/60/8 | 3/30/8 | 3/80/15 | 1/90/8 | 2/70/8 | 3/70/8 | 3/60/8 |
| 原料ペレット(もしくはMB)中の CNF凝集体個数 | 個 | 19.3 | | | | | | | | | |
| 射出成形片中のCNF凝集体個数 | 個 | 3.7 | 10.3 | 12.0 | 21.0 | 20.7 | 11.0 | 1.7 | 2.7 | 10.3 | 19.0 |
| 原料ペレット中のCNF平均凝集体径 | μm | 11.5 | | | | | | | | | |
| 原料ペレット中のCNF凝集体径分布 | - | 2.68 | | | | | | | | | |
| 射出成形片中のCNF平均凝集体径 | μm | 2.9 | 4.6 | 5.0 | 13.3 | 12.1 | 4.8 | 1.9 | 2.5 | 5.2 | 9.5 |
| 射出成形片中のCNF凝集体径分布 | - | 1.46 | 1.56 | 1.51 | 1.59 | 1.67 | 1.53 | 1.63 | 1.46 | 1.42 | 1.48 |
| 引張強度 (下線は、降伏前破断を示す。) | % | 25 | 20 | 15 | 5 | 4 | 59 | 32 | 26 | 7 | 4 |
| 線膨張係数 | ppm/K | 45 | 56 | 60 | 65 | 64 | 55 | 40 | 42 | 63 | 69 |

【 0 2 8 4 】

10

20

30

40

50

【表 8】

| 表 8 | | | | | | | | | |
|------------------------------|-------|--------------|-----------|------------|--------------|------------|------------|-----------|--|
| | 単位 | 実施例 C8 | 実施例 C9 | 実施例 C10 | 比較例 C4 | 実施例 C11 | 実施例 C12 | 比較例 C5 | |
| 樹脂組成 | - | PA6/CNF=95/5 | | | PP/CNF=90/10 | | | | |
| 射出成形原材料 | - | マスターバッチ希釈品 | | | | | マスターバッチ希釈品 | | |
| ノズルタイプ | - | 1/90/8 | 2/70/8 | 3/70/8 | 3/60/8 | 1/90/8 | 3/70/8 | 3/60/8 | |
| 原料ペレット(もしくはMB)中の CNF凝集体個数 | 個 | 60.7 | | | 108.7 | | | | |
| 射出成形片中のCNF凝集体個数 | 個 | 3.0 | 2.3 | 5.0 | 10.7 | 8.7 | 19.7 | 36.3 | |
| 原料ペレット中のCNF平均凝集体径 | μm | 35.2 | | | | | 89.5 | | |
| 原料ペレット中のCNF凝集体径分布 | - | 2.5 | | | | | 4.0 | | |
| 射出成形片中のCNF平均凝集体径 | μm | 3.3 | 2.0 | 4.3 | 6.8 | 11.3 | 18.2 | 53.3 | |
| 射出成形片中のCNF凝集体径分布 | - | 1.52 | 1.53 | 1.68 | 2.10 | 1.86 | 2.03 | 3.82 | |
| 引張伸度 (下線は、降伏前破断を示す。) | % | 40 | 42 | 32 | 13 | 39 | 25 | 15 | |
| 線膨張係数 | ppm/K | 49 | 52 | 63 | 64 | 60 | 65 | 75 | |

【0285】

<実施例 D 1 ~ D 4、及び比較例 D 1 ~ D 2 (二軸押出品)>

[原料ペレット調製工程]

L/D=48の二軸押出機ZSK26MCのシリンダー温度を、C1~4を280、C5~C10及びダイスヘッドを300に設定し、60質量部のPA66を上流原料供給口より供給し、30質量部のPA66と10質量部のCBを、C5に設置した下流側原料供給口(サイドフィード口)より供給し、溶融混練を実施し、ダイヘッドからのストランドを冷却切断し、第2の成分としてのPA/CB-MBペレットとして得た。この際、スクリー回転数300rpmとし、C9の位置で減圧脱気を実施した。ここで、スクリ

10

20

30

40

50

ューデザインは、C 3 の部分に樹脂を溶融させる機能を有するスクリューを配し、C 6 及び C 8 の部分で樹脂を分散混合する機能を有するスクリューを配する構成とした。

【 0 2 8 6 】

(C B 凝集体の個数、平均凝集体径及び、凝集体径分布の測定)

ここで得られた P A / C B - M B ペレット中の C B 凝集体の量を測定するため、反射法光学顕微鏡 (P M E 3 : オリンパス社製) を用いて、観察用試料の平滑面におけるカーボンブラックの分散状態を倍率 1 0 0 倍で観察し、撮影を行い、スキャナにて取り込み解像度 : 4 0 0 d p i でデジタル画像化し、得られたデジタル画像の視野内でカーボンブラックの二次凝集体の個数としてカウントした。1 0 枚の写真 (合計視野 1 0 m m ²) で確認し、その平均値を求めた。また、得られた各凝集体の粒子径データすべてを算術平均し平均凝集体径を算出し、凝集体径の小さい方から 2 5 % の凝集体径 (d 2 5 %) と 7 5 % の凝集体径 (d 7 5 %) の比 (d 7 5 % / d 2 5 %) を算出し、凝集体径分布とした。なお、この凝集体径測定の際、長径と短径を有する扁平形状の凝集体に関しては、長径と短径の平均をもって、凝集体径とした。得られた結果は、表 9 に記載した。

10

【 0 2 8 7 】

次に、同じく Z S K 2 6 M C 押出機のシリンダー温度を、C 1 ~ 4 を 3 2 0 、C 5 ~ C 1 0 及びダイスヘッドを 2 8 0 に設定し、第 1 の成分としての 3 0 質量部の m P P E と、1 0 質量部の S E B S - 2 を上流原料供給口より供給し、第 1 の成分としての 4 0 質量部の P A 6 6 と第 2 の成分としての 1 0 質量部の P A / C B - M B ペレットを、C 5 に設置した下流側原料供給口 (サイドフィード口) より供給し、溶融混練を実施し、ダイスヘッドからのストランドを冷却切断し、ペレットとして得た。この際、スクリュー回転数 3 2 0 r p m とし、C 9 の位置で減圧脱気を実施した。ここで、スクリューデザインは、P A / C B - M B でもちいたデザインと同じである。

20

【 0 2 8 8 】

[射出成形工程]

原料ペレット調製工程で得られたペレットを用いて成形した。

射出成形機のノズル部、プランジャー先端部及び中央部、スクリュー可塑化部をそれぞれ 2 9 0 に、プランジャー最後部を 2 8 0 に設定した以外は、すべて実施例 B 1 と同様に成形を実施した。成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ (各実施例について) 又は剪断ひずみ (各比較例について) が付与された射出成形体を形成した。

30

【 0 2 8 9 】

原料ペレットと、得られた多目的試験片中の C B 凝集体個数を、原料ペレット調製工程の M B 中の測定で用いた手法に従い実施した。

【 0 2 9 0 】

得られた多目的試験片を用いて、2 3 におけるノッチ付きシャルピー衝撃強度を測定した。更に、以下の手法で体積抵抗率を測定した。

【 0 2 9 1 】

(体積抵抗率の測定)

得られた多目的試験片に、予めカッターナイフでキズをつけ、- 7 5 ~ - 7 0 のドライアイス / メタノール中に、約 1 時間浸漬後、取り出し、両端を折り取って均一な断面積 1 0 × 4 m m 、長さ約 7 0 m m で両端に破断面をもつ試験片を得た。この両端の破断面に銀塗料を塗布、乾燥し、デジタル絶縁抵抗計 [D G 5 2 5 : 三和電気計器製] を用いて、2 5 0 V の印加電圧で両方の破断面間の体積抵抗率を測定した。測定は 5 個の異なる試験片に対して実施し、その加算平均をもって、体積抵抗率とした。

40

【 0 2 9 2 】

比較例 C 1 , C 2 中の C B 凝集体の個数は、原料ペレットと概して変化ない個数であるのに対し、本発明のノズルを用いた例においては凝集体は大幅に減少することが判る。さらには、衝撃強度と導電性という相反する特性を同時に向上させられることが判る。

【 0 2 9 3 】

50

< 実施例 D 5 ~ D 7、及び比較例 D 3 (マスターバッチ原料) >

[射出成形工程]

原料ペレット調製工程で得られたペレットと、その他原料との混合物を成形した。

射出成形機のノズル部、プランジャー先端部及び中央部、スクリュウ可塑化部をそれぞれ 290 に、プランジャー最後部を 280 に設定し、第 1 の成分としての、40 質量部の PA66、30 質量部の mPPE、10 質量部の SEBS-2 と、第 2 成分としての 10 質量部の PA/CB-MB をドライブレンドした原料を用いて、射出成形を実施した。そのほかの条件は、すべて実施例 D 1 と同様に実施した。成形機のノズルタイプは表に記載の通りとした。これにより、伸長ひずみ (各実施例について) 又は剪断ひずみ (各比較例について) が付与された射出用成形体を形成した。

10

【 0294 】

得られた多目的試験片中の CB 凝集体個数を測定した。更に、得られた多目的試験片を用いて、23 におけるノッチ付きシャルピー衝撃強度と、体積抵抗率を測定した。

【 0295 】

比較例 D 3 中の CB 凝集体の個数は、PA/CB-MB を希釈した数相当であるが、本発明のノズルを使用することで、二軸押出機を使用し、本発明のノズルを使用したものと同等レベルの凝集体個数と、物性を示すことが判る。これは、凝集体の個数だけではなく、樹脂相における相溶化も充分に行われたことを示唆している。また、体積抵抗率は、不良サンプルは導通なしであったが、良好なサンプルは良好な体積抵抗率を示した。不良サンプルでは、凝集体個数には表れていないがカーボンが不均一分散していたと考えられる。

20

【 0296 】

30

40

50

【 表 9 】

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 表 9 | | 単位 | 実施例 D1 | 実施例 D2 | 実施例 D3 | 比較例 D1 | 比較例 D2 | 実施例 D4 | 実施例 D5 | 実施例 D6 | 実施例 D7 | 比較例 D3 |
| | 樹脂組成 | - | PA66/PPE/SBS-2/0B=58/30/10/2 | | | | | | | | | |
| | 射出成形原材料 | - | 二軸押出品 | | | | | | | | | |
| | ノズルタイプ | - | 1/90/8 | 2/70/8 | 3/70/8 | 3/60/8 | 3/30/8 | 3/80/15 | 1/90/8 | 2/70/8 | 3/70/8 | 3/60/8 |
| | 原料ペレット(もしくはMB)中の 0B凝集体個数 | 個 | 26.5 | | | | | | | | | |
| | 射出成形片中の0B凝集体個数 | 個 | 8.1 | 13.5 | 18.5 | 24.3 | 25.4 | 14.1 | 8.5 | 12.5 | 28.3 | 36.5 |
| | 原料ペレット中の0B平均凝集体径 | μm | 139 | | | | | | | | | |
| | 原料ペレット中の0B凝集体径分布 | - | 3.86 | | | | | | | | | |
| | 射出成形片中の0B平均凝集体径 | μm | 28 | 50 | 62 | 135 | 130 | 59 | 29 | 41 | 85 | 108 |
| | 射出成形片中の0B凝集体径分布 | - | 1.59 | 1.88 | 1.86 | 3.59 | 3.96 | 1.8 | 1.69 | 1.85 | 2.71 | 2.99 |
| | シャルピー衝撃強度 | KJ/m ² | 25.9 | 24.5 | 23.5 | 19.5 | 17.5 | 23.8 | 26.3 | 20.9 | 15.6 | 8.5 |
| | 体積抵抗率 | ×10 ⁴ Ω・cm | 5.6 | 8.2 | 10.5 | 13.9 | 14.9 | 9.5 | 6.1 | 7.5 | 12.4 | 10~∞ |

【 産業上の利用可能性 】

【 0 2 9 7 】

本発明は、種々の配合成分を含み得る広範な射出成形体の製造に好適に適用され得る。

【 符号の説明 】

【 0 2 9 8 】

1 キャピラリー孔部

2 溶融体供給部

1 1 , 2 1 ノズル

4 0 ノズル付射出ユニット

10

20

30

40

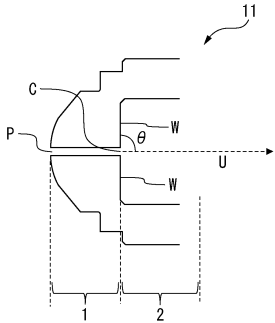
50

- 4 1 ノズル部
- 4 2 シリンダー部
- C 連結部
- P 射出口
- W 孔壁

【図面】

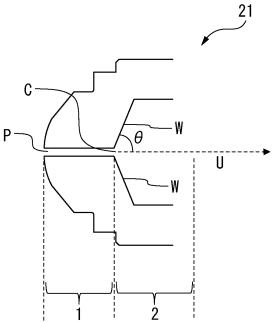
【図 1】

図1



【図 2】

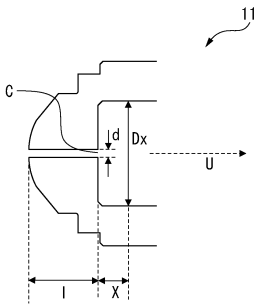
図2



10

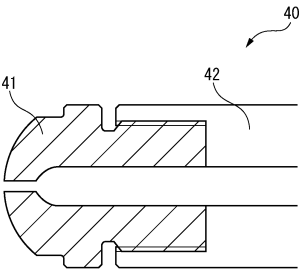
【図 3】

図3



【図 4】

図4



30

40

50

フロントページの続き

旭化成株式会社内
(72)発明者 谷本 一洋
東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 旭化成株式会社内
(72)発明者 平嶋 涼子
東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 旭化成株式会社内
審査官 坂本 薫昭
(56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 1 7 5 2 1 0 (J P , A)
特開平 0 1 - 2 4 4 8 1 4 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
B 2 9 C 4 5 / 2 0