(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119173589 A
(43)申请公布日 2024.12.20

(21)申请号 202380042262.1
(22)申请日 2023.05.15
(30)优先权数据
2022-095901 2022.06.14 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.11.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/018113 2023.05.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/243281 JA 2023.12.21
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本
(72)发明人 浜边理史 今西正义 名木野俊文 西野彰马
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 戴彬
(51)Int.Cl.
C08L 101/00(2006.01)
C08K 7/02(2006.01)
C08L 1/00(2006.01)
C08L 23/00(2006.01)

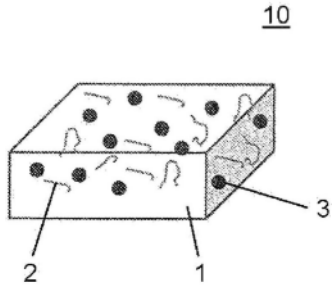
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54)发明名称

复合树脂组合物及复合树脂成形体

(57)摘要

复合树脂组合物包含主剂树脂、低分子量树脂、相容剂和填料。低分子量树脂是与主剂树脂相同种类的树脂,低分子量树脂的分子量低于主剂树脂的分子量,相容剂具有与主剂树脂的分子结构实质上相同的分子结构。



CN 119173589 A

1.一种复合树脂组合物,其包含主剂树脂、低分子量树脂、相容剂和填料,

所述低分子量树脂是与所述主剂树脂相同种类的树脂,

所述低分子量树脂的分子量低于所述主剂树脂的分子量,

所述相容剂具有与所述主剂树脂的分子结构实质上相同的分子结构。

2.根据权利要求1所述的复合树脂组合物,其中,

所述相容剂为具有与所述主剂树脂的分子结构实质上相同的分子结构的树脂的接枝聚合物。

3.根据权利要求1所述的复合树脂组合物,其中,

所述主剂树脂的数均分子量Mnk为所述低分子量树脂的数均分子量Mnt的10倍以上且小于500倍,

所述复合树脂组合物具有两个分子量峰。

4.根据权利要求1所述的复合树脂组合物,其中,

与所述主剂树脂中相比,在所述填料的周围存在更多的所述低分子量树脂及所述相容剂。

5.根据权利要求1所述的复合树脂组合物,其中,

所述填料包含具有10以上的长径比的纤维状填料和具有2以下的长径比的粒子状填料,

所述填料之中所述纤维状填料所占的比例为1wt%以上且10wt%以下,

所述填料之中所述粒子状填料所占的比例为50wt%以上且70wt%以下。

6.根据权利要求5所述的复合树脂组合物,其中,

在所述纤维状填料中,仅所述纤维状填料的纤维长度方向的端部被解纤,

所述纤维状填料的端部的周围的所述低分子量树脂的浓度大于所述纤维状填料的所述纤维长度方向的中央部的周围的所述低分子量树脂的浓度。

7.根据权利要求1所述的复合树脂组合物,其中,

所述填料为包含纤维素的天然材料。

8.根据权利要求1所述的复合树脂组合物,其中,

所述主剂树脂为烯烃树脂。

9.一种复合树脂成形体,其包含权利要求1至8中任一项所述的复合树脂组合物。

复合树脂组合物及复合树脂成形体

技术领域

[0001] 本申请涉及流动性、成形性优异、并且能够抑制成形体的渗出等外观不良的复合树脂组合物及作为包含该复合树脂组合物的成形体的复合树脂成形体。

背景技术

[0002] 聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)等所谓的“通用塑料”不仅非常廉价,而且易于成形,与金属或陶瓷相比重量轻至仅为几分之一。因此,通用塑料作为袋子、各种包装、各种容器、片材类等多种多样的生活用品的材料、或者作为汽车部件、电气部件等工业部件、家电制品、建筑用品以及日用品、杂货用品等的材料得到广泛利用。

[0003] 然而,通用塑料具有机械强度不足等缺点。因此,现实状况是,通用塑料不具有对以汽车等机械制品以及电气、电子、信息制品为代表的各种工业制品中使用的材料所要求的充分的特性,其应用范围受到限制。

[0004] 另一方面,聚碳酸酯、氟树脂、丙烯酸类树脂、聚酰胺等所谓的“工程塑料”的机械特性优异,用于以汽车等机械制品以及电气、电子、信息制品为代表的各种工业制品中。但是,工程塑料具有价格高、单体循环利用困难、环境负担大的问题。

[0005] 因而,期望大幅度改善通用塑料的材料特性(机械强度等)。出于强化通用塑料的目的,已知有通过使作为纤维状填料的天然纤维、玻璃纤维、碳纤维等分散于通用塑料的树脂中来提高该通用塑料的机械强度的技术。另外还已知有通过使作为粒子状填料的滑石、二氧化硅之类的无机系粉体、纸浆粉体、废纸粉体、木屑之类的纤维素系粉体等分散于通用塑料的树脂中来提高该通用塑料的机械强度的技术。它们之中纤维素等有机填料由于廉价并且制造时以及废弃时的环境性也优异,因此作为强化用材料受到关注。

[0006] 虽然通过使填料分散于树脂中会使机械强度提高,然而另一方面,填料之间在复合树脂中缠绕,流动性恶化,成形性变差。另外,填料的浓度越高、纤维越长,则缠绕越是增加,流动性越差。

[0007] 为了改善填料分散塑料的流动性,各公司开展了研究,专利文献1中提供了一种成形体,在包含纤维素系粉末10%～70%和聚乙烯25%～89%的纤维素复合聚乙烯中,为了改善流动性,添加蜡0.5%～17.5%,改良了成形体的表面粗糙度。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利第3167020号公报

发明内容

[0011] 然而,专利文献1中,为了提高流动性而使用了蜡,由于在树脂中均匀地分散,因此流动性提高,但是存在蜡向成形体表面析出的渗出的问题。另外,还存在强度降低的问题。

[0012] 本申请是解决上述以往的问题的发明,其目的在于,提供一种复合树脂组合物,即使高浓度添加填料,也会抑制流动性的降低,另外,抑制渗出的发生,并且强度高,具备良好

的外观性。

[0013] 为了达成上述目的,本申请的复合树脂组合物包含主剂树脂、低分子量树脂、相容剂和填料。低分子量树脂是与主剂树脂相同种类的树脂,低分子量树脂的分子量低于主剂树脂的分子量,相容剂具有与主剂树脂的分子结构实质上相同的分子结构。

[0014] 根据本申请的复合树脂组合物,能够实现兼顾流动性、强度、且能够抑制渗出的发生的复合树脂成形体。

附图说明

[0015] 图1是表示实施方式1的复合树脂成形体的剖面结构的示意剖视图。

[0016] 图2是实施方式1的复合树脂成形体的放大示意剖视图。

[0017] 图3A是作为实施方式1的复合树脂成形体的构成构件的纤维状填料的示意图。

[0018] 图3B是图3A的纤维状填料的包含端部的局部放大图。

[0019] 图4是实施方式1的复合树脂成形体的纤维状填料的电子显微镜图像。

[0020] 图5是实施方式1的复合树脂成形体的制造工艺的示意图。

[0021] 图6是表示各实施例1～5及各比较例1～7的测定结果的表1。

具体实施方式

[0022] 第1方式的复合树脂组合物包含主剂树脂、低分子量树脂、相容剂和填料,低分子量树脂是与主剂树脂相同种类树脂的低分子量体,相容剂具有与主剂树脂实质上相同的分子结构。

[0023] 第2方式的复合树脂组合物可以为:在上述第1方式中,复合树脂组合物中的相容剂为具有与主剂树脂实质上相同的分子结构的树脂的接枝聚合物。

[0024] 第3方式的复合树脂组合物可以为:在上述第1或第2方式中,复合树脂组合物中的主剂树脂的数均分子量Mnk为低分子量树脂的数均分子量Mnt的10倍以上且小于500倍,复合树脂组合物的分子量峰为双峰。

[0025] 第4方式的复合树脂组合物可以为:在上述第1至第3任一方式中,在纤维状填料的周围与主剂树脂中相比存在更多的低分子量树脂及相容剂,是在其外周存在主剂树脂的结构。

[0026] 第5方式的复合树脂组合物为:在上述第1至第4任一方式中,复合树脂组合物中的填料包含纤维状填料和与纤维状填料相比长径比小的粒子状填料,纤维状填料的长径比为10以上,粒子状填料的长径比为2以下,纤维状填料所占的比例为1wt％以上且10wt％以下,上述填料之中上述粒子状填料所占的比例为50wt％以上且70wt％以下。

[0027] 第6方式的复合树脂组合物可以为:在上述第1至第5任一方式中,复合树脂组合物中的纤维状填料仅纤维状填料的纤维长度方向的端部被解纤,被解纤后表面积增大的部位的周围的低分子量树脂的浓度大于没有被解纤的纤维长度方向的中央部的周围的低分子量树脂的浓度。

[0028] 第7方式的复合树脂组合物可以为:在上述第1至第6任一方式中,上述填料为包含纤维素的天然材料。

[0029] 第8方式的复合树脂组合物可以为:在上述第1至第7任一方式中,在上述第1至第8

任一方式中,上述主剂树脂为烯烃树脂。

[0030] 第9方式的复合树脂成形体是包含上述第1至第8任一方式的复合树脂组合物的成形体。

[0031] 以下,在参照附图的同时,对实施方式的复合树脂组合物及复合树脂成形体进行说明。需要说明的是,在以下的说明中,对相同的构成部分使用相同的符号,适当地省略说明。

[0032] (实施方式1)

[0033] ＜复合树脂组合物及成形体＞

[0034] 图1是表示作为包含实施方式1的复合树脂组合物的成形体的复合树脂成形体10的剖面结构的示意剖视图。图2是实施方式1的复合树脂成形体10的放大示意剖视图。

[0035] 实施方式1的复合树脂组合物含有包含主剂树脂、填料、低分子量树脂和添加剂的熔融混炼物。复合树脂组合物如图1及图2的示意剖视图所示,在主剂树脂1中至少配合、分散有纤维状填料2、粒子状填料3以及低分子量树脂4和作为添加剂的相容剂。

[0036] ＜主剂树脂＞

[0037] 本实施方式1中,为了确保良好的成形性,主剂树脂1优选为热塑性树脂。作为热塑性树脂,可以举出聚乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂(包括环状烯烃系树脂)、苯乙烯系树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、有机酸乙烯酯系树脂或其衍生物、乙烯基醚系树脂、含卤素树脂、聚碳酸酯系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、热塑性聚氨酯树脂、聚砜系树脂(聚醚砜、聚砜等)、聚苯醚系树脂(2,6-二甲苯酚的聚合物等)、纤维素衍生物(纤维素酯类、纤维素氨基甲酸酯类、纤维素醚类等)、木质素树脂、改性木质素树脂、硅酮树脂(聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷等)、橡胶或弹性体(聚丁二烯、聚异戊二烯等二烯系橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物、丙烯酸类橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶等)、工程塑料等。上述树脂可以来自于石油,也可以来自于植物,也可以来自于微生物。另外,上述树脂也可以是对成形了一次的树脂进行再加工的回收树脂,回收方法可以举出材料回收、化学回收等方法。上述的树脂可以单独使用或者组合使用两种以上。另外,可以具有基于微生物、水、热等的分解性。需要说明的是,主剂树脂1只要具有热塑性即可,并不限定于上述的材料。

[0038] 这些热塑性树脂之中,主剂树脂1优选为熔点较低的烯烃系树脂、聚酰胺系树脂。作为烯烃系树脂,除了包括烯烃系单体的均聚物以外,还包括烯烃系单体的共聚物、烯烃系单体与其他共聚性单体的共聚物。作为烯烃系单体,例如可以举出链状烯烃类(乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯等α-C2-20烯烃等)、环状烯烃类等。这些烯烃系单体可以单独使用或者组合使用两种以上。上述烯烃系单体之中,优选乙烯、丙烯等链状烯烃类。作为其他共聚性单体,例如可以举出乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯;(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等(甲基)丙烯酸系单体;马来酸、富马酸、马来酸酐等不饱和二羧酸或其酸酐;羧酸的乙烯酯(例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等);降冰片烯、环戊二烯等环状烯烃;以及丁二烯、异戊二烯等二烯类等。这些共聚性单体可以单独使用或者组合使用两种以上。作为烯烃系树脂的具体例,可以举出聚乙烯(低密度、中密度、高密度或线性低密度聚乙烯等)、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯-1等三元共聚物等链状烯烃类(特别是α-C2-4烯烃)的共聚物等。作为多个单体通过酰胺键键合而成的聚合物即聚酰胺系树脂,可以举出尼龙(聚酰胺)6、尼龙11、尼龙12、尼龙66、

尼龙610、尼龙612、尼龙1010、尼龙1012、尼龙6T等。

[0039] ＜添加剂＞

[0040] 下面,对添加剂进行说明。本实施方式1的复合树脂组合物及成形体可以出于提高纤维状填料2与主剂树脂1的粘接性、或者主剂树脂1中的纤维状填料2的分散性等目的而含有添加剂。作为添加剂,可以举出各种钛酸酯系偶联剂、硅烷偶联剂、不饱和羧酸、马来酸、马来酸酐、或接枝该酸酐而得的改性聚烯烃、脂肪酸、脂肪酸金属盐、脂肪酸酯等。上述硅烷偶联剂优选不饱和烃系、环氧系的硅烷偶联剂。添加剂的表面即使被利用热固性或热塑性的聚合物成分进行处理而进行改性处理也没有问题。本实施方式的添加剂优选如上所述地在聚合物接枝聚合马来酸酐等亲水基团而得的添加剂,进一步优选添加剂的聚合物为具有与主剂树脂1实质上相同的分子结构的树脂(相容剂)。

[0041] ＜纤维状填料＞

[0042] 图3A是作为实施方式1的复合树脂成形体的构成构件的纤维状填料2的示意图。图3B是图3A的纤维状填料2的包含端部5的局部放大图。图4的(a)是实施方式1的复合树脂成形体中的纤维状填料的电子显微镜图像,(b)是将(a)的纤维状填料的端部局部放大的电子显微镜照片。

[0043] 对纤维状填料2进行说明。纤维状填料中也存在直径与纤维长度大致相同的粒子状填料。粒子状填料基本上是与纤维状填料2相同的材料,仅填料长度、长径比不同。因此,在以下的说明中对纤维状填料2详细进行记述。本实施方式的复合树脂组合物及成形体中包含的纤维状填料2(以下有时简称为“纤维”。)在使用复合树脂组合物成形的复合树脂成形体中主要出于提高机械特性、通过降低线膨胀系数来提高尺寸稳定性等目的使用。出于该目的,纤维状填料2优选与主剂树脂1相比弹性模量更高,具体而言可以举出碳纤维(carbonfiber)、碳纳米管、纸浆、纤维素、纤维素纳米纤维、木质纤维素、木质纤维素纳米纤维、碱性硫酸镁纤维(碱式硫酸镁纤维)、钛酸钾纤维、硼酸铝纤维、硅酸钙纤维、碳酸钙纤维、碳化硅纤维、硅灰石、硬硅钙石、各种金属纤维、棉、丝、羊毛或麻等天然纤维、黄麻纤维、人造丝或铜氨纤维等再生纤维、醋酸纤维(acetate)、普罗米克斯(Promix)等半合成纤维、聚酯、聚丙烯腈、聚酰胺、芳族聚酰胺、聚烯烃等合成纤维、以及对它们的表面和末端进行化学修饰而得的改性纤维等。也可以不是纤维状而是针状,也可以是从杉树、扁柏、竹、芦苇等中提取的木粉、树皮、咖啡、麦、茶叶等的粉末。此外,它们之中,从获得性、弹性模量高、环境性的观点出发,特别优选碳类、纤维素类。此外,从循环型社会的观点出发,优选纤维素类、木粉等天然纤维、天然材料、从它们中提取的废料。

[0044] 对纤维状填料和粒子状填料的形状进行说明。在天然纤维、天然材料的情况下,纤维状填料以及粒子状填料的起始原料相同,粒子状填料因被更细地粉碎而成为粒子状。图3A中的符号L是纤维状填料或粒子状填料的长度(以下有时称作“纤维长度”。)。图3B中的符号d是纤维状填料或粒子状填料的宽度(以下有时称作“纤维直径”。)。对于纤维状填料和粒子状填料而言,若长径比(L/d)大的纤维多,即纤维状填料多,则弹性模量提高。作为纤维状填料的长径比优选为10以上。但是,若长径比大的纤维多,则纤维的缠绕变多,流动性、成形性恶化。另一方面,若长径比小的纤维多,即粒子状填料多,则流动性变好,纤维凝聚物少,外观性也好。作为粒子状填料的长径比优选为2以下。但是,若长径比小的纤维、即粒子状填料多,则弹性模量降低。

[0045] 填料之中纤维状填料所占的比例例如为1wt％以上且10wt％以下,填料之中粒子状填料所占的比例例如为50wt％以上且70wt％以下。

[0046] 下面,对添加剂进行记述。添加剂是用于使流动性良好的添加剂,可以举出蜡、增塑剂、内添材料、外添材料等。若不与主剂树脂相容则易于在与主剂树脂之间形成龟裂,有成为裂纹的起点的情况。因此,作为添加剂,优选为主剂树脂的低分子量体。

[0047] ＜主剂树脂和低分子量体(低分子量树脂)＞

[0048] 若主剂树脂与低分子量树脂的分子量的值过于接近,则没有提高主剂树脂的流动性的效果,若值相差过大,则成形后易于渗出。恰当的分子量范围通过实验、模拟来算出,优选主剂树脂的数均分子量Mnk为低分子量树脂的数均分子量Mnt的10～500倍。另外,优选复合树脂组合物及成形体的分子量峰不是宽的单峰的波形,而是以主剂树脂的峰和低分子量体的峰的双峰的波形存在。由此,可以兼顾作为复合树脂的强度和成形时的流动性。

[0049] 对复合树脂组合物及成形体中的树脂、纤维状填料的状态进行记述。若低分子量树脂分散在复合树脂中,则会同时引起强度降低、渗出。通过进行后述的预混合,使低分子量树脂大量地存在于纤维状填料、粒子状填料的周围,形成在其外周存在主剂树脂的结构。低分子量树脂将粒子状填料覆盖,由此可以抑制由纤维的缠绕所致的流动性恶化。另外,应力容易集中在填料与主剂树脂的界面,然而通过存在软质的低分子量树脂,可以缓解应力,能够提高强度。此外通过在低分子量树脂的外侧存在主剂树脂,易于渗出的低分子量树脂不会出现在外侧,因此对于成形体而言不易渗出。

[0050] 如图3B及图4的(b)所示,关于纤维状填料2,最优选纤维长度方向的解纤部6被部分地解纤的结构。通过进行解纤,可以使低分子量树脂4大量地缠绕而存在于周围。解纤部6表示解纤部位。关于最佳的纤维的形状,根据实验、模拟结果如下所示地算出。作为解纤部6,优选为整个纤维状填料2的纤维长度L的5％以上且30％以下。若解纤部6小于整个纤维长度L的5％,则比表面积小,因此无法大量地存在低分子量树脂,若为30％以上则树脂发生增稠,流动性恶化。

[0051] 作为复合树脂成形体的强度,对长径比与弹性模量的关系性进行记述。在对复合树脂成形体施加应力时,若有长径比大的纤维,则即使树脂伸长,刚性高的纤维也不易伸长,因此作为复合树脂而言不会变形。由此,弹性模量提高。另一方面,在长径比小的纤维的情况下,施加应力时由纤维带来的变形抑制效果小,作为复合树脂而言发生变形,弹性模量降低。

[0052] 对长径比与耐冲击性的关系性进行记述。在对复合树脂成形体施加冲击时,若有长径比大的纤维,则纤维无法追随树脂的伸长,在树脂与纤维之间形成裂纹,该裂纹成为起点而发展成破裂。另一方面,在长径比小的纤维的情况下,由于纤维细,因此在施加冲击时纤维追随树脂的伸长,不易形成裂纹,不易破裂。

[0053] 为了进一步提高机械特性,由于在纤维状填料与主剂树脂的接合界面多的状况下会带来弹性模量的提高,因此优选纤维状填料的比表面积大。为了增大纤维状填料的比表面积,最优选像图3B及图4所示那样在1根纤维内形成纤维长度方向的至少一个端部被部分地解纤的结构。

[0054] 下面,对纤维状填料2的特性进行说明。关于主剂树脂1以及纤维状填料2的种类,如上所述,然而若相对于主剂树脂1而言纤维状填料2过于柔软,即弹性模量低,则复合树脂

成形体作为整体而言弹性模量变低,其结果是强度降低。另一方面,若相对于主剂树脂1而言纤维状填料2过硬,即弹性模量高,则冲击时产生的冲击波不能被传播,而是在主剂树脂1与纤维状填料2的界面被吸收,因此易于在该界面附近产生开裂、裂痕,其结果是耐冲击强度下降。因此,关于主剂树脂1与纤维状填料2的弹性模量的关系,优选纤维状填料2的弹性模量高,且其差尽可能小。最佳的关系可以根据模拟结果算出,优选主剂树脂1与纤维状填料2的弹性模量差为20GPa以内。

[0055] 另外,这些纤维状填料2可以出于提高与主剂树脂1的粘接性或在复合树脂成形体中的分散性等目的,使用利用各种钛酸酯系偶联剂、硅烷偶联剂、不饱和羧酸、马来酸、马来酸酐、或接枝该酸酐而得的改性聚烯烃、脂肪酸、脂肪酸金属盐、脂肪酸酯等进行了表面处理的纤维状填料。或者即使是利用热固性或热塑性的聚合物成分进行了表面处理的纤维状填料也没有问题。

[0056] ＜复合树脂成形体的制造方法＞

[0057] 下面,对复合树脂成形体的制造方法进行说明。图5是例示本实施方式1的复合树脂成形体的制造工艺的流程图。在投入熔融混炼处理装置前,将也包括粒子状填料在内的纤维状填料与粉状或液状的低分子量树脂(低分子量体)预混合。预混合中不进行加热,利用混合机、搅拌机等进行混合。由此,低分子量树脂进入到纤维状填料的纤维的起毛的部位。其后,与主剂树脂、相容剂等一起投入熔融混炼处理装置(混炼装置),根据需要添加其他添加剂,在装置内熔融混炼。由此,主剂树脂、低分子量树脂、添加剂等发生熔融,在被熔融了的主剂树脂等中分散纤维状填料等。另外,同时利用装置的剪切作用,促进纤维状填料的凝聚块的解纤,可以使纤维状填料微细地分散于主剂树脂中。

[0058] 以往,作为纤维状填料、粒子状填料,使用通过湿式分散等前处理而预先将纤维解纤的填料。但是,若在湿式分散中使用的溶剂中预先将纤维状填料解纤,则与在熔融了的主剂树脂中解纤相比更易于解纤,因此难以仅将端部解纤,成为整个纤维状填料被解纤的状态。另外因加上前处理而使工序增多,存在生产率变差的问题。

[0059] 与此相对,本实施方式的复合树脂成形体的制造工艺中,不进行以纤维状填料、粒子状填料的解纤、改性为目的的基于湿式分散的前处理,而是与主剂树脂、添加剂等一起进行熔融混炼处理(全干式工艺)。该工艺中,不进行纤维状填料的湿式分散处理,由此可以将纤维状填料如上所述地仅部分地解纤端部,另外工序数也少,可以提高生产率。

[0060] 全干式工艺中为了制作本实施方式的纤维优选在混炼时施加高剪切应力,作为具体的混炼方法,可以举出单螺杆混炼机、双螺杆混炼机、辊式混炼机、班伯里混合机以及它们的组合等。从易于施加高剪切、而且量产性也高的观点出发,特别优选连续式双螺杆混炼机、连续式辊式混炼机。只要是能够施加高剪切应力的方法,则也可以是上述以外的混炼方法。

[0061] 从熔融混炼装置中挤出的复合树脂组合物经过造粒机等切割工序而被制成颗粒形状。作为颗粒化的方式,就树脂熔融后立即进行的方式而言,有空中热切方式、水中热切方式、股线切割方式等。或者还有先成形为成形体、片材然后进行粉碎、切割的粉碎方式等。

[0062] 使该作为复合树脂组合物的颗粒熔融,在模具内进行注射成形,由此可以制作作为复合树脂成形体的注射成形品。将颗粒中的纤维状填料、粒子状填料如上所述地混合,由此可以得到抗菌性、强度、外观性优异的注射成形品。

[0063] 以下,对发明人等所进行的实验中的各实施例及各比较例进行说明。

[0064] (实施例1)

[0065] 利用以下的制造方法制造出纸浆分散聚丙烯复合树脂成形体。

[0066] 使用针叶树纸浆(三菱制纸株式会社制 商品名:NBKP Celgar)作为纤维状填料、粒子状填料的起始原料。将该针叶树纸浆利用粉碎机粉碎,得到纤维状填料与粒子状填料的混合体。对各自的长径比、由起毛所致的表面积利用粉碎工艺进行调整。以重量比计为55:5的方式称量上述纤维状填料与粒子状填料的混合体和作为添加剂的低分子量聚丙烯(三洋化成株式会社制 商品名:VISCOL 550-P),利用混合机进行干式混合。其后,以重量比计为38:2:60的方式称量作为主剂树脂的聚丙烯(株式会社Prime Polymer制 商品名:J108M)、作为添加剂的马来酸酐改性聚丙烯(三洋化成工业株式会社制 商品名:Umex)和上述纤维状填料与添加剂的混合体,进行干式混合。其后,利用双螺杆混炼机(株式会社栗本铁工所制 KRC捏合机)进行熔融混炼分散。通过改变双螺杆混炼机的螺杆构成可以改变剪切力,实施例1中设为中等剪切型的规格。对树脂熔融物进行热切,制作出作为复合树脂组合物的纸浆分散聚丙烯颗粒。

[0067] 使用所制作的纸浆分散聚丙烯颗粒利用注射成形机(日本制钢所制 180AD)制作出复合树脂成形体的试验片。试验片的制作条件设为树脂温度210℃、模具温度60℃、注射速度60mm/s、保压80MPa。试验片的形状根据下面所述的评价项目而变更,为了测定弹性模量而制作出1号尺寸的哑铃。对所得的纸浆分散聚丙烯复合树脂成形体的试验片利用以下的方法进行评价。

[0068] (纤维的长径比、端部解纤度)

[0069] 将所得的纸浆分散聚丙烯颗粒浸渍于二甲苯溶剂中,使聚丙烯溶解,对剩下的纸浆纤维利用SEM观察纤维的形状。对代表性的纤维测定约50根、5处的场所,其结果是,长径比10以上的平均比例为7.5%,长径比2以下的平均比例为55%,剩余为长径比大于2且小于10的纤维。将长径比10以上的填料设为纤维状填料,将长径比2以下的填料设为粒子状填料。另外,纤维的端部为解纤的状态,1根的长度之中解纤了的部分的比例的平均值为23%。

[0070] (流动性)

[0071] 为了评价所得的纸浆分散聚丙烯颗粒的流动性,利用熔融粘度计(株式会社东洋精机制作所制 商品名:Capillograph F-1)测定出熔融粘度。测定出剪切速度12~2430[1/sec]的范围的熔融粘度。剪切速度1220[1/sec]的熔融粘度为约250[Pa·s]。

[0072] (成形性)

[0073] 为了评价所得的纸浆分散聚丙烯颗粒的成形性,成形为约1mm厚度的哑铃成形体,对是否能够流动到端部而成形进行评价,确认能够成形至端部。

[0074] (成形体表面析出)

[0075] 将所得的1号尺寸的哑铃在40℃85%的高温高湿环境下放置1周,其后,进行成形体表面的表面分析,测定低分子量树脂是否析出。利用凝胶渗透色谱实施表面分析。根据凝胶渗透色谱的结果确认,从成形体表面观测不到低分子量树脂,没有向表面渗出。

[0076] (复合树脂成形体的弹性模量)

[0077] 使用所得的1号哑铃形状的试验片,实施了弯曲试验。弯曲弹性模量为4.3GPa,观察到由填料带来的增强效果。

[0078] (复合树脂成形体的外观性)

[0079] 对复合树脂成形体进行目视水平的外观性的评价。在不发生颜色不均、褐色化而是均匀的外观的情况下,设为外观OK,将发生了颜色不均、褐色化的情况设为外观NG。本样品为外观OK。

[0080] (实施例2)

[0081] 实施例2中使用低剪切型的混炼机使得纤维不发生解纤。除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样,制作出纸浆分散聚丙烯颗粒以及复合树脂成形体。关于评价,也实施了与实施例1同样的评价。

[0082] (实施例3)

[0083] 实施例3中将通过混炼机的通过次数设为通常的7倍,进行纤维的解纤。除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样,制作出纸浆分散聚丙烯颗粒以及复合树脂成形体。关于评价,也实施了与实施例1同样的评价。

[0084] (实施例4)

[0085] 实施例4中将纸浆的浓度变更为70%,除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样,制作出纸浆分散聚丙烯颗粒以及复合树脂成形体。关于评价,也实施了与实施例1同样的评价。

[0086] (实施例5)

[0087] 实施例5中将主剂树脂设为数均分子量20万的聚乙烯,将低分子量树脂设为数均分子量2千的聚乙烯,将相容剂设为酸改性聚乙烯,除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样,制作出纸浆分散聚乙烯颗粒以及复合树脂成形体。关于评价,也实施了与实施例1同样的评价。

[0088] (比较例1)

[0089] 比较例1中不进行纤维状填料与粒子状填料的混合体与作为添加剂的低分子量聚丙烯的利用混合机的预混合,而是将主剂树脂的聚丙烯与添加剂全都同时地混合,除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样,制作出纸浆分散聚乙烯颗粒以及复合树脂成形体。关于评价,也实施了与实施例1同样的评价。

[0090] (比较例2)

[0091] 比较例2中将作为添加剂的低分子量聚丙烯设为数均分子量200的聚丙烯,除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样,制作出纸浆分散聚乙烯颗粒以及复合树脂成形体。关于评价,也实施了与实施例1同样的评价。

[0092] (比较例3)

[0093] 比较例3中将作为添加剂的低分子量聚丙烯设为数均分子量2万的聚丙烯,除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样,制作出纸浆分散聚乙烯颗粒以及复合树脂成形体。关于评价,也实施了与实施例1同样的评价。

[0094] (比较例4)

[0095] 比较例4中作为纸浆的起始原料变更为粉末纤维素,除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样,制作出纸浆分散聚丙烯颗粒以及复合树脂成形体。关于评价,也实施了与实施例1同样的评价。

[0096] (比较例5)

[0097] 比较例5中,不进行纸浆的粉碎,除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样,制作出纸浆分散聚丙烯颗粒以及复合树脂成形体。关于评价,也实施了与实施例1同样的评价。

[0098] (比较例6)

[0099] 比较例6中,不添加作为添加剂的低分子量聚丙烯,除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样,制作出纸浆分散聚乙烯颗粒以及复合树脂成形体。关于评价,也实施了与实施例1同样的评价。

[0100] (比较例7)

[0101] 比较例7中,不添加相容剂,除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样,制作出纸浆分散聚乙烯颗粒以及复合树脂成形体。关于评价,也实施了与实施例1同样的评价。

[0102] 将各实施例1～5及各比较例1～7中的测定结果表示于图6的表1中。

[0103] 从图6的表1清楚地看到,在使用低剪切型的混炼机将纤维的端部解纤度设为0％的实施例2中,将低分子量树脂保持在纤维的周围的力略弱,虽然观察不到明显的渗出,然而可以略微观察到表面析出(渗出),得到外观略差的结果。确认若包含纤维状填料和长径比小于纤维状填料的粒子状填料,纤维状填料的长径比为10以上,粒子状填料的长径比为2以下,作为添加剂将与主剂树脂相同的树脂种类的低分子量树脂与纤维状填料进行预混合,其数均分子量为主剂树脂的10～500倍,复合树脂成形体的分子量峰为双峰,则可以获得流动性、成形性优异、并且能够抑制成形体的渗出等外观不良的复合树脂成形体。

[0104] 在将通过混炼机的通过次数设为通常的7倍、进行了纤维的解纤的实施例3中,在复合树脂成形体中相当多的纤维发生解纤,端部解纤度达到60％。由此,能够将低分子量树脂保持在纤维的周围,得到没有渗出的成形体,然而得到弹性模量低的结果。

[0105] 在将纸浆的浓度变更为70％的实施例4中,确认因纤维浓度的升高,熔融粘度变得略高,略微难以成形,然而得到能够抑制成形体的渗出等外观不良的复合树脂成形体。

[0106] 在将主剂树脂和低分子量树脂设为聚乙烯的实施例5中,与使用了聚丙烯的实施例1相比,确认随着树脂种类的变化,整体上弹性模量下降,熔融粘度增加,略微难以成形,然而得到能够抑制成形体的渗出等外观不良的复合树脂成形体。

[0107] 在没有进行预混合的比较例1中,低分子量树脂没有大量地存在于纤维的周围,观察到低分子量树脂在表面析出的渗出,导致外观NG。

[0108] 在将低分子量聚丙烯设为数均分子量200的聚丙烯的比较例2中,由于与主剂树脂的分子量相比过小,因此不相容,观察到低分子量树脂在表面析出的渗出,导致外观NG。

[0109] 在将低分子量聚丙烯设为数均分子量2万的聚丙烯的比较例3中,虽然观察不到渗出,然而熔融粘度高,观察不到由低分子量树脂带来的提高流动性的效果,成形性差,是没有流动到端部的成形体,导致外观NG。

[0110] 在作为纸浆的起始原料变更为粉末纤维素的比较例4中,纤维状填料的比例为0％,粒子状填料的比例为100％。由此,无法将低分子量树脂保持在纤维的周围,观察到低分子量树脂在表面析出的渗出,导致外观NG。另外由纤维状填料带来的增强效果降低,得到弹性模量也低的结果。

[0111] 在没有进行纸浆的粉碎的比较例5中,纤维状填料的比例为100％,粒子状填料的

比例为0％。由此,弹性模量变得略高,然而熔融粘度变高,成形性差,是没有流动到端部的成形体,导致外观NG。

[0112] 在没有添加低分子量树脂的比较例6中,熔融粘度变高,成形性差,是没有流动到端部的成形体,导致外观NG。

[0113] 在没有添加相容剂的比较例7中,纤维状填料向主剂树脂中的分散性不足,弹性模量低至2.9GPa。

[0114] 根据以上的评价确认,若在复合树脂成形体中包含纤维状填料和长径比小于纤维状填料的粒子状填料,纤维状填料的长径比为10以上,粒子状填料的长径比为2以下,作为添加剂将与主剂树脂相同树脂种类的低分子量树脂与纤维状填料进行预混合,其数均分子量为主剂树脂的10～500倍,复合树脂成形体的分子量峰为双峰,则得到流动性、成形性优异、并且能够抑制成形体的渗出等外观不良的复合树脂成形体。

[0115] 需要说明的是,在本申请中,包括将前述的各种实施方式和/或实施例之中任意的实施方式和/或实施例适当地组合的情况,能够发挥各个实施方式和/或实施例所具有的效果。

[0116] 产业上的可利用性

[0117] 本申请的复合树脂成形体可以提供使流动性提高、并且还能够抑制渗出、与以往的通用树脂相比机械强度优异的复合树脂成形体。利用本申请,可以提高主剂树脂的特性,因此可以作为工程塑料的替代物、或金属材料的替代物利用。因而,能够大幅度削减工程塑料制或金属制的各种工业制品、或生活用品的制造成本。此外能够应用于日用品、家电壳体、建材、汽车构件等。

[0118] 附图标记说明

[0119] 1 主剂树脂,2 纤维状填料(填料),3 粒子状填料(填料),4 低分子量树脂,5 端部,6 解纤部。

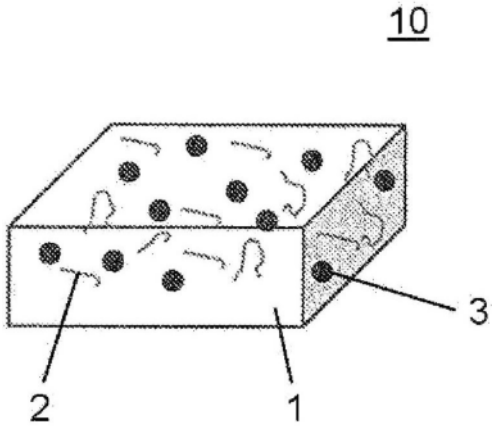


图1

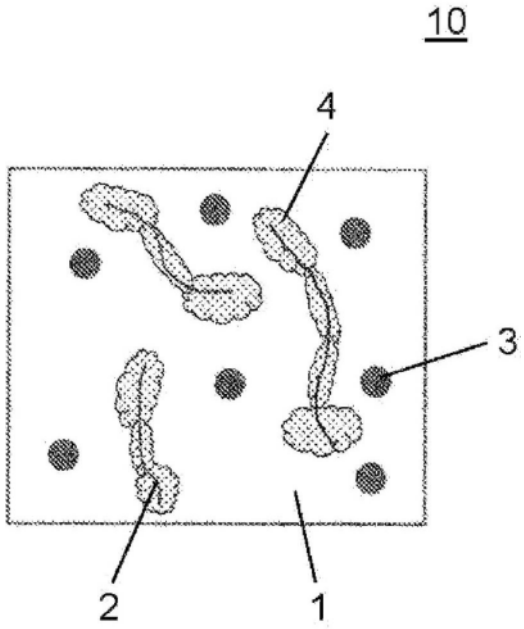


图2

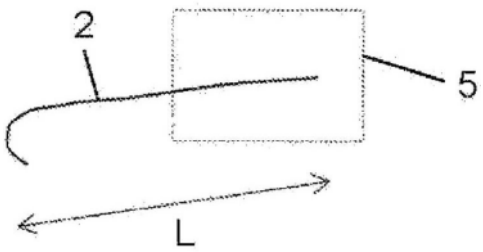


图3A

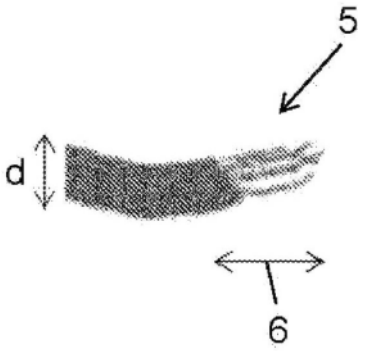


图3B

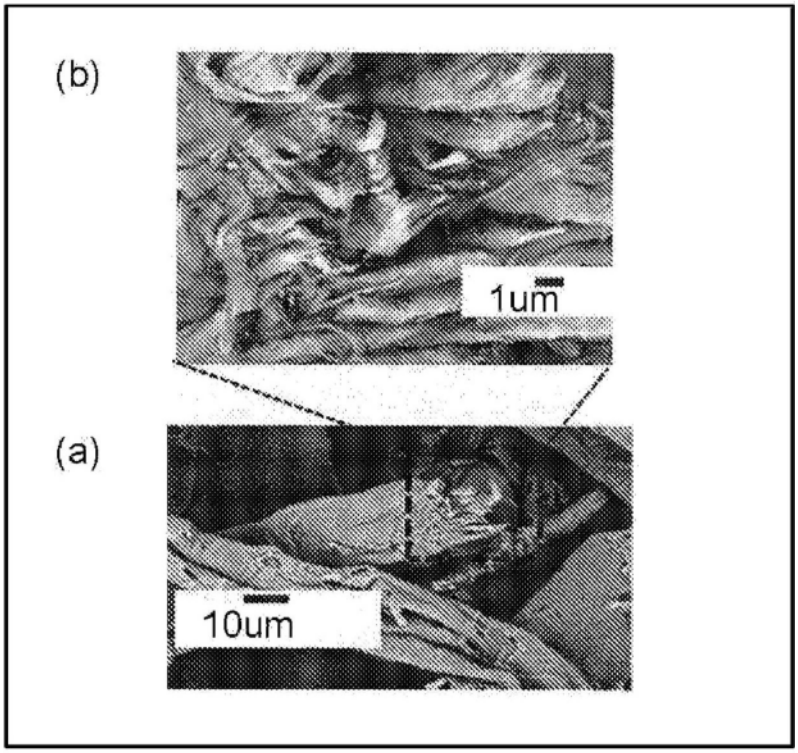


图4

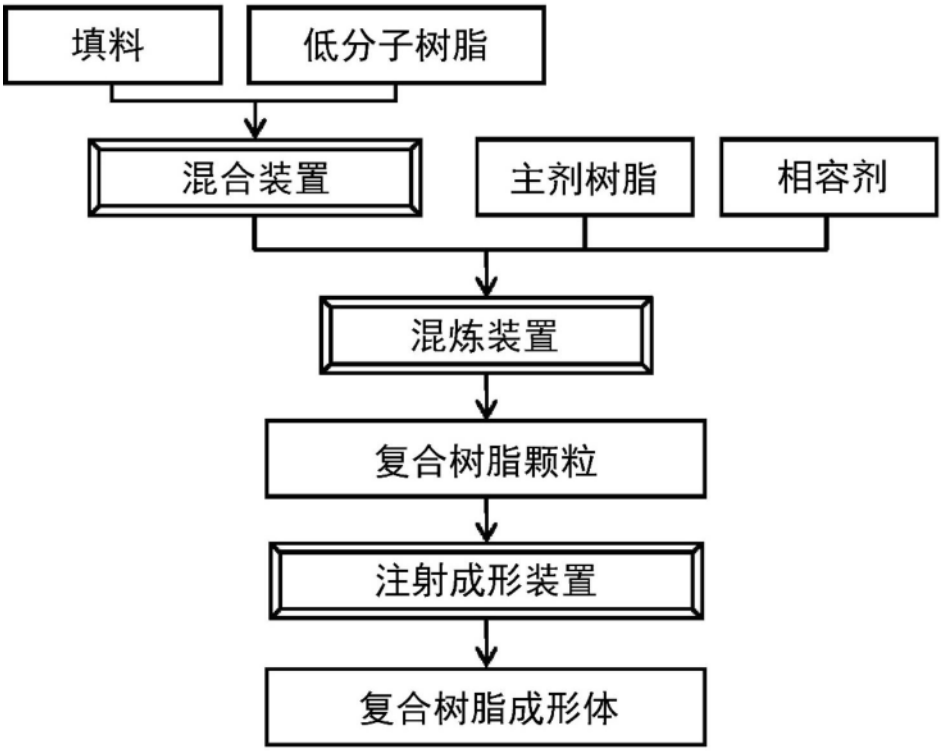


图5

表1

	填料					基材树脂		低分子树脂		相容剂	预混合	成形体品质				
	种类	填料浓度	纤维状填料比例	粒子状填料比例	端部解纤度	种类	分子量	种类	分子量			熔融粘度1220/s	成形性	表面析出	外观	弹性模量GPa
实施例 1	纤维素(针叶树)	55	5~10%	50~60%	25%	PP	30 万	PP	3 千	有	有	250	○	无	○	4.4
实施例 2	纤维素(针叶树)	55	5~10%	50~60%	0%	PP	30 万	PP	3 千	有	有	250	○	基本上无	○	4.2
实施例 3	纤维素(针叶树)	55	5~10%	50~60%	60%	PP	30 万	PP	3 千	有	有	300	○	无	○	3.1
实施例 4	纤维素(针叶树)	70	5~10%	50~60%	25%	PP	30 万	PP	3 千	有	有	420	○	无	○	6.1
实施例 5	纤维素(针叶树)	55	5~10%	50~60%	25%	PE	20 万	PE	2 千	有	有	350	○	无	○	3.3
比较例 1	纤维素(针叶树)	55	5~10%	50~60%	25%	PP	30 万	PP	3 千	有	无	220	○	有	×	3.9
比较例 2	纤维素(针叶树)	55	5~10%	50~60%	25%	PP	30 万	PP	200	有	有	200	○	有	×	3.8
比较例 3	纤维素(针叶树)	55	5~10%	50~60%	25%	PP	30 万	PP	2 万	有	有	600	×	无	×	4.6
比较例 4	纤维素(针叶树)	55	0%	100%	25%	PP	30 万	PP	3 千	有	有	250	○	有	×	2.7
比较例 5	纤维素(针叶树)	55	100%	0%	25%	PP	30 万	PP	3 千	有	有	600	×	无	○	5.5
比较例 6	纤维素(针叶树)	55	5~10%	50~60%	25%	PP	30 万	无	—	有	—	650	×	无	○	4.8
比较例 7	纤维素(针叶树)	55	5~10%	50~60%	25%	PP	30 万	PP	3 千	无	无	200	○	无	○	2.9

图6