



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 108602996 B

(45)授权公告日 2019.10.01

(21)申请号 201780010956.1

(22)申请日 2017.03.15

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108602996 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(30)优先权数据  
2016-072743 2016.03.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.08.10

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2017/010533 2017.03.15

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02017/169813 JA 2017.10.05

(73)专利权人 丰田纺织株式会社  
地址 日本爱知县

(72)发明人 鬼头雅征 高桥吾朗 铃木利洋  
酒向慎贵

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277  
代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.  
C08L 23/02(2006.01)  
C08J 3/20(2006.01)  
C08L 23/26(2006.01)  
C08L 77/00(2006.01)

(56)对比文件  
CN 104024324 A, 2014.09.03,  
CN 103998512 A, 2014.08.20,  
CN 103597012 A, 2014.02.19,  
CN 104024324 A, 2014.09.03,

审查员 段丽斌

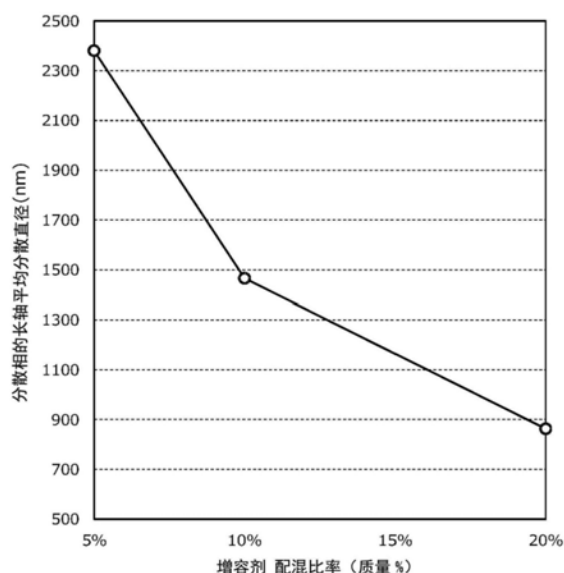
权利要求书1页 说明书17页 附图6页

## (54)发明名称

分散直径的调整方法和热塑性树脂组合物

## (57)摘要

本发明的目的在于,提供:通过非物理手段能根据需要控制具有多相结构的热塑性树脂组合物中的分散相的分散直径的分散直径的调整方法;和,通过利用该分散直径的调整方法而能得到的热塑性树脂组合物。该方法为在热塑性树脂组合物中调整分散相的分散直径的方法,所述热塑性树脂组合物是将聚烯烃树脂与聚酰胺树脂与增容剂配混而成的,聚烯烃树脂形成连续相,聚酰胺树脂形成分散于连续相内的分散相,作为增容剂,使用具有与聚酰胺树脂反应的反应性基团的聚合物,使聚合物的配混量相对于聚烯烃树脂和聚酰胺树脂的总计量变化,来调整分散相的分散直径。该组合物的分散相在10 μm见方中有50个以上且450个以下。



1. 一种分散直径的调整方法,其特征在于,其为在热塑性树脂组合物中调整分散相的分散直径的方法,所述热塑性树脂组合物是将聚烯烃树脂与聚酰胺树脂与增容剂配混而成的,

所述聚烯烃树脂形成连续相,所述聚酰胺树脂形成分散于所述连续相内的所述分散相,

作为所述增容剂,使用具有与所述聚酰胺树脂反应的反应性基团的聚合物,

使所述聚合物的配混量相对于所述聚烯烃树脂和所述聚酰胺树脂的总计量变化,来调整所述分散相的分散直径。

2. 根据权利要求1所述的分散直径的调整方法,其中,所述分散相具有分散于所述分散相内的微分散相。

3. 根据权利要求1或2所述的分散直径的调整方法,其中,所述增容剂为烯烃系热塑性弹性体。

4. 根据权利要求1或2所述的分散直径的调整方法,其中,所述反应性基团为酸酐基和羧基中的至少一者。

5. 根据权利要求1或2所述的分散直径的调整方法,其中,具备如下工序:所述聚酰胺树脂和所述增容剂熔融混炼而得的熔融混炼物与所述聚烯烃树脂进一步熔融混炼形成所述热塑性树脂组合物。

## 分散直径的调整方法和热塑性树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及分散直径的调整方法和热塑性树脂组合物。进一步详细而言,涉及具有多相结构的热塑性树脂组合物中能调整分散相的分散直径的分散直径的调整方法、和通过利用该分散直径的调整方法而能得到的热塑性树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 以往,已知有如下技术:将不同原料树脂混合,想要得到具有超过原料树脂的协同特性的树脂组合物(聚合物共混物、聚合物合金)。

[0003] 例如研究了将具有相容性的多种原料树脂均匀混合,得到单相(均匀地混合的单一相)的树脂组合物。

[0004] 进而已知,将缺乏相容性的多种原料树脂混合得到多相(连续相和分散相等)的树脂组合物的情况下,也有时得到具有超过原料树脂的协同特性的树脂组合物。这样的技术中,对于利用聚烯烃树脂和聚酰胺树脂作为缺乏相容性的原料树脂的技术,已知有下述专利文献1~4。

[0005] 进而已知,通过进一步减小具有多相结构的树脂组合物内的分散颗粒,即,更均匀地进行混合,从而实现特性提高的技术。作为这样的技术,已知有下述专利文献5。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2013-147645号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2013-147646号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2013-147647号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2013-147648号公报

[0012] 专利文献5:日本特开2010-195853号公报

### 发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 上述专利文献5中,进行了如下研究:在熔融混炼时,通过施加高的剪切的物理手段,与以通常的熔融混炼得到相比,想要得到更微细化的分散相。

[0015] 然而,专利文献5的技术利用具有规定的螺杆形状和螺杆构成的 $L/D_0$ 为50以上的大型的双螺杆挤出机得到树脂组合物([0050]、[0120]~[0123]段等)。进而,该双螺杆挤出机中螺杆转速和滞留时间必须以限定至规定范围的方式进行控制([0120]~[0123]段)。如此,为了减小多相结构中的分散直径,需要能施加高的剪切的特殊的双螺杆挤出机,进而,必须进行高度的控制。

[0016] 本发明是鉴于上述以往的情况而作出的,其目的在于,提供:通过非物理手段能根据需要控制具有多相结构的热塑性树脂组合物中的分散相的分散直径的分散直径的调整方法;和,通过利用该分散直径的调整方法而能得到的热塑性树脂组合物。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 为了解决上述问题,本发明如以下所述。

[0019] 技术方案1所述的分散直径的调整方法的主旨在于,其为在热塑性树脂组合物中调整分散相的分散直径的方法,所述热塑性树脂组合物是将聚烯烃树脂与聚酰胺树脂与增容剂配混而成的,

[0020] 前述聚烯烃树脂形成连续相,前述聚酰胺树脂形成分散于前述连续相内的前述分散相,

[0021] 作为前述增容剂,使用具有与前述聚酰胺树脂反应的反应性基团的聚合物,

[0022] 使前述聚合物的配混量相对于前述聚烯烃树脂和前述聚酰胺树脂的总计量变化,来调整前述分散相的分散直径。

[0023] 技术方案2所述的分散直径的调整方法的主旨在于,技术方案1所述的分散直径的调整方法中,前述分散相具有分散于前述分散相内的微分散相。

[0024] 技术方案3所述的分散直径的调整方法的主旨在于,技术方案1或2所述的分散直径的调整方法中,前述增容剂为烯烃系热塑性弹性体。

[0025] 技术方案4所述的分散直径的调整方法的主旨在于,技术方案1至3所述的分散直径的调整方法中,前述反应性基团为酸酐基和羧基中的至少一者。

[0026] 技术方案5所述的分散直径的调整方法的主旨在于,技术方案1至4所述的分散直径的调整方法中,具备如下工序:前述聚烯烃树脂、前述聚酰胺树脂和前述增容剂中的、前述聚酰胺树脂和前述增容剂熔融混炼而得的熔融混炼物与前述聚烯烃树脂进一步熔融混炼形成前述热塑性树脂组合物。

[0027] 技术方案6所述的热塑性树脂组合物的主旨在于,其是将聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、和具有与前述聚酰胺树脂反应的反应性基团的增容剂配混而成的,

[0028] 前述聚烯烃树脂形成连续相,前述聚酰胺树脂形成分散于前述连续相内的分散相,

[0029] 前述分散相在10 $\mu$ m见方中有50个以上且450个以下。

[0030] 技术方案7所述的热塑性树脂组合物的主旨在于,技术方案6所述的热塑性树脂组合物中,前述分散相的分散直径为1300nm以下。

[0031] 技术方案8所述的热塑性树脂组合物的主旨在于,技术方案6或7所述的热塑性树脂组合物中,将前述聚烯烃树脂、前述聚酰胺树脂和前述增容剂的总计设为100质量%的情况下,前述增容剂为11质量%以上且45质量%以下。

[0032] 技术方案9所述的热塑性树脂组合物的主旨在于,技术方案6至8所述的热塑性树脂组合物中,前述反应性基团为酸酐基和羧基中的至少一者。

[0033] 技术方案10所述的热塑性树脂组合物的主旨在于,技术方案6至9中任一项所述的热塑性树脂组合物中,前述分散相具有分散于前述分散相内的微分散相。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明的分散直径的调整方法,可以通过非物理手段来控制具有多相结构的热塑性树脂组合物中的分散相的分散直径。即,选择规定的聚合物作为增容剂、并使其配混量变化,从而可以调整分散直径。

[0036] 增容剂为烯烃系热塑性弹性体的情况、以及增容剂的反应性基团为酸酐基和羧基

中的至少一者的情况下,可以分别发挥优异的分散直径的调节功能。

[0037] 根据本发明的热塑性树脂组合物,使用聚烯烃树脂和聚酰胺树脂的具有多相结构的热塑性树脂组合物中,可以形成在10 $\mu$ m见方中具有50个以上且450个以下这样极多个数的分散相的热塑性树脂组合物。而且,由此,可以高度兼顾耐冲击性与高的弯曲模量。

## 附图说明

[0038] 对于本发明,列举本发明的典型的实施方式的非限定性的例子,参照提及的多个附图、且用以下的详细的记载进一步进行说明,但同样的参照符号如附图中的几个图那样表示同样的部件。

[0039] 图1为说明热塑性树脂组合物的多相结构的示意图。

[0040] 图2为热塑性树脂组合物(增容剂5质量%)的基于FE-SEM观察的说明图。

[0041] 图3为放大图2的一部分而示出的说明图。

[0042] 图4为热塑性树脂组合物(增容剂10质量%)的基于FE-SEM观察的说明图。

[0043] 图5为放大图4的一部分而示出的说明图。

[0044] 图6为热塑性树脂组合物(增容剂20质量%)的基于FE-SEM观察的说明图。

[0045] 图7为放大图6的一部分而示出的说明图。

[0046] 图8为示出增容剂的配混比率与分散相的长轴平均分散直径的相关性的图。

[0047] 图9为示出增容剂的配混比率与夏比冲击强度和弯曲模量的相关性的图。

## 具体实施方式

[0048] 此处所示的事项是示例的事项和用于示例性说明本发明的实施方式的事项,为了提供认为是最有效且不难理解的说明而说明本发明的原理和概念性的特征。这一点,不意图示出本发明的结构的详细情况至为了本发明的根本理解所需的程度以上,通过配合附图的说明,本领域技术人员显而易见的是,本发明的几个方式实际上是如何具体化的。

[0049] [1]分散直径的调整方法

[0050] 本发明的分散直径的调整方法如下:是将聚烯烃树脂与聚酰胺树脂与增容剂配混而成的热塑性树脂组合物,其中,聚烯烃树脂形成连续相(1),聚酰胺树脂形成分散于该连续相(1)内的分散相(2)的情况下,作为增容剂,使用具有与聚酰胺树脂反应的反应性基团的聚合物,使该聚合物的配混量变化,从而调整分散相的分散直径(参照图1)。

[0051] 通过本调整方法得到的热塑性树脂组合物通常为含有聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、和其全部量或一部分与聚酰胺树脂反应的增容剂的热塑性树脂组合物。

[0052] 而且,该热塑性树脂组合物中,聚烯烃树脂形成连续相(1),聚酰胺树脂形成分散于该连续相(1)内的分散相(2)(参照图1、符号2(a)、符号2(b)和符号2(c)均为分散相2)。

[0053] 分散相(2)可以为不具备进一步分散于其内部的微分散相(3)的分散相(2(a)),也可以为具备进一步分散于分散相(2)内的微分散相(3)的分散相(2(b)和2(c))。

[0054] 具备微分散相(3)的情况下,微分散相(3)可以由增容剂或其反应物形成。另外,具备微分散相(3)的情况下,分散相(2)具有分散相内连续相(4)。

[0055] 进而,分散相(2)可以具备界面相(5)。界面相(5)为较厚地构成连续相(1)与分散相(2)的界面的部位。界面相(5)例如可以由增容剂或其反应物在相界累积而形成。其中,上

述微分散相(3)与界面相(5)可以为相同组成也可以为不同组成。

[0056] 根据本调整方法,可以通过增容剂的配混量(配混比率)控制上述中的分散相(2)的分散直径的大小。即,根据需要减小或增大分散直径从而可以控制。而且,伴随着该控制,可以调整源自分散直径的大小而变化的特性。作为源自该分散直径的大小而能变化的特性,例如可以举出机械特性。更具体而言,可以举出耐冲击特性和弯曲模量等。

[0057] 本调整方法中,通过使增容剂的配混量(配混比率)变化而能调整分散直径的理由尚不清楚,但认为,包含具有与聚酰胺树脂反应的反应性基团的聚合物作为增容剂发生了影响。

[0058] 即认为,聚酰胺树脂与增容剂发生反应时,通过进行混炼,反应性基团加成至聚酰胺树脂的表面,形成表面键合有增容剂反应物的聚酰胺树脂颗粒。然后,通过进一步的混炼,表面键合有增容剂反应物的聚酰胺树脂颗粒被剪切,未反应的聚酰胺树脂的表面呈现。如此认为,未反应增容剂与该未反应表面进一步反应。如此认为,键合有增容剂反应物的聚酰胺树脂颗粒被剪切,未反应的聚酰胺树脂的表面呈现,未反应增容剂与该未反应表面反应,重复上述操作,从而可以不依赖于高的剪切地稳定地形成更小的、键合有增容剂反应物的聚酰胺树脂颗粒。

[0059] 而且认为,上述过程中能供给的增容剂量少时,键合有增容剂反应物的聚酰胺树脂颗粒不易变小,能供给的增容剂量充分多时,键合有增容剂反应物的聚酰胺树脂颗粒容易变小。关于该增容剂的配混等,如后述。

[0060] 进而,从上述的作用预测的观点出发,本调整方法中,优选具备如下工序:将聚烯烃树脂、聚酰胺树脂和增容剂中的、聚酰胺树脂和增容剂与聚烯烃树脂分开进行熔融混炼。进一步而言,优选具备如下工序:将熔融混炼有聚酰胺树脂和增容剂的熔融混炼物与聚烯烃树脂进一步熔融混炼形成热塑性树脂组合物。

[0061] 如此,这是由于,与聚烯烃树脂分开地,另行具备将聚酰胺树脂和增容剂熔融混炼的工序的情况下,如上述将键合有增容剂反应物的聚酰胺树脂颗粒剪切而容易形成聚酰胺树脂的未反应表面,容易发挥基于本调整方法的作用。

[0062] 如此,本调整方法通过作为非物理手段的化学手段(为了得到热塑性树脂组合物而配混的增容剂的种类和/或量比的控制)可以调整分散直径。因此,根据本调整方法,无论物理手段的有无,均可以仅通过控制增容剂的种类和量比之类的化学手段,从而可以调整分散直径,因此,可以增大为了得到树脂组合物而利用的装置的自由度。进而,在化学手段的基础上,可以组合使用以往的物理手段,可以使多相结构的树脂组合物的制造条件更多样化。

[0063] [1]关于本调整方法中使用的各成分

[0064] (1)聚烯烃树脂

[0065] 聚烯烃树脂为烯烃的均聚物和/或烯烃的共聚物。

[0066] 构成聚烯烃树脂的烯烃没有特别限定,可以举出乙烯、丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。

[0067] 即,作为聚烯烃树脂,可以举出聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚1-丁烯、聚1-己烯、聚4-甲基-1-戊烯等。这些聚合物可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。即,聚烯烃树脂可

以为上述聚合物的混合物。

[0068] 作为上述聚乙烯树脂,可以举出乙烯均聚物、和乙烯与其他烯烃的共聚物。作为后者,可以举出乙烯·1-丁烯共聚物、乙烯·1-己烯共聚物、乙烯·1-辛烯共聚物、乙烯·4-甲基-1-戊烯共聚物等(其中,全部结构单元数中的50%以上为源自乙烯的单元)。

[0069] 另外,作为聚丙烯树脂,可以举出丙烯均聚物、和丙烯与其他烯烃的共聚物。

[0070] 另一方面,构成丙烯与其他烯烃的共聚物时,作为其他烯烃,可以举出前述各种烯烃(其中,除丙烯之外)。其中,优选乙烯和1-丁烯等。即,优选丙烯·乙烯共聚物、丙烯·1-丁烯共聚物。

[0071] 另外,丙烯与其他烯烃的共聚物可以为无规共聚物也可以为嵌段共聚物。它们之中,从机械强度优异的观点出发,优选嵌段共聚物。尤其优选其他烯烃为乙烯的丙烯·乙烯嵌段共聚物。该丙烯·乙烯嵌段共聚物为具有乙烯嵌段作为分散相的嵌段共聚聚丙烯。即,为以均聚丙烯为连续相、在该连续相内存在包含聚乙烯的分散相的聚丙烯树脂。这样的具有乙烯嵌段作为分散相的嵌段共聚聚丙烯例如也被称为抗冲共聚物、聚丙烯抗冲共聚物、异相聚丙烯、异相嵌段聚丙烯等。在机械强度优异的观点上,优选该嵌段共聚聚丙烯。

[0072] 需要说明的是,丙烯与其他烯烃的共聚物的全部结构单元数中的50%以上为源自丙烯的单元。

[0073] 聚烯烃树脂的基于凝胶渗透色谱法(GPC)的重均分子量(聚苯乙烯换算)没有特别限定,例如可以设为100000以上且500000以下,优选100000以上且450000以下,更优选200000以上且400000以下。

[0074] 需要说明的是,聚烯烃树脂为对后述的聚酰胺树脂不具有亲和性的聚烯烃、且为也不具有能与聚酰胺树脂反应的反应性基团的聚烯烃。这一点,与增容剂不同。

[0075] (2) 关于聚酰胺树脂

[0076] 上述“聚酰胺树脂”是具有借助酰胺键( $-\text{NH}-\text{CO}-$ )将多个单体聚合而成的链状骨架的聚合物。

[0077] 作为构成聚酰胺树脂的单体,可以举出6-氨基己酸、11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、对氨基甲基苯甲酸等氨基酸、 $\epsilon$ -己内酰胺、十一内酰胺、 $\omega$ -十二内酰胺等内酰胺等。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。

[0078] 进而,聚酰胺树脂也可以由二胺与二羧酸的共聚而得到。上述情况下,作为单体的二胺中,可以举出乙二胺、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷、1,13-二氨基十三烷、1,14-二氨基十四烷、1,15-二氨基十五烷、1,16-二氨基十六烷、1,17-二氨基十七烷、1,18-二氨基十八烷、1,19-二氨基十九烷、1,20-二氨基二十烷、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,8-二氨基辛烷等脂肪族二胺、环己烷二胺、双-(4-氨基环己基)甲烷等脂环式二胺、苯二甲胺(对苯二胺和间苯二胺等)等芳香族二胺等。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。

[0079] 进而,作为单体的二羧酸中,可以举出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十八烷二酸那样的脂肪族二羧酸、环己烷二羧酸那样的脂环式二羧酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸那样的芳香族二羧酸等。它们可以仅使用1种也可以组合

使用2种以上。

[0080] 即,作为聚酰胺树脂,可以举出聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺11、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺614、聚酰胺12、聚酰胺6T、聚酰胺6I、聚酰胺9T、聚酰胺M5T、聚酰胺1010、聚酰胺1012、聚酰胺10T、聚酰胺MXD6、聚酰胺6T/66、聚酰胺6T/6I、聚酰胺6T/6I/66、聚酰胺6T/2M-5T、聚酰胺9T/2M-8T等。这些聚酰胺可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。

[0081] 另外,本发明中,上述各种聚酰胺树脂中,可以使用植物来源的聚酰胺树脂。植物来源的聚酰胺树脂为使用由植物油等源自植物的成分得到的单体的树脂,因此,从环境保护的观点(特别是碳中性的观点)出发,是理想的。

[0082] 作为植物来源的聚酰胺树脂,可以举出聚酰胺11(以下,也简称为“PA11”)、聚酰胺610(以下,也简称为“PA610”)、聚酰胺612(以下,也简称为“PA612”)、聚酰胺614(以下,也简称为“PA614”)、聚酰胺1010(以下,也简称为“PA1010”)、聚酰胺1012(以下,也简称为“PA1012”)、聚酰胺10T(以下,也简称为“PA10T”)等。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。

[0083] 上述中,PA11具有碳原子数为11的单体借助酰胺键键合而得到的结构。PA11中,作为单体,可以使用以蓖麻油为原料的氨基十一烷酸。源自碳原子数为11的单体的结构单元在PA11内优选为全部结构单元中的50%以上,可以为100%。

[0084] PA610具有碳原子数为6的单体与碳原子数为10的单体借助酰胺键键合而得到的结构。PA610中,作为单体,可以使用以蓖麻油为原料的癸二酸。源自碳原子数为6的单体的结构单元、和源自碳原子数为10的单体的结构单元在PA610内,其总计优选为全部结构单元中的50%以上,可以为100%。

[0085] PA1010具有碳原子数为10的二胺与碳原子数为10的二羧酸共聚而得到的结构。PA1010中,作为单体,可以使用以蓖麻油为原料的1,10-癸烷二胺(十亚甲基二胺)和癸二酸。这些源自碳原子数为10的二胺的结构单元、和源自碳原子数为10的二羧酸的结构单元在PA1010内,其总计优选为全部结构单元中的50%以上,可以为100%。

[0086] PA614具有碳原子数为6的单体与碳原子数为14的单体借助酰胺键键合而得到的结构。PA614中,作为单体,可以使用植物来源且碳原子数14的二羧酸。这些源自碳原子数为6的单体的结构单元、和源自碳原子数为14的单体的结构单元在PA614内,其总计优选为全部结构单元中的50%以上,可以为100%。

[0087] PA10T具有碳原子数为10的二胺与对苯二甲酸借助酰胺键键合而得到的结构。PA10T中,作为单体,可以使用以蓖麻油为原料的1,10-癸烷二胺(十亚甲基二胺)。这些源自碳原子数为10的二胺的结构单元、和源自对苯二甲酸的结构单元在PA10T内,其总计优选为全部结构单元中的50%以上,可以为100%。

[0088] 上述5种植物来源的聚酰胺树脂中,PA11与其他4种植物来源的聚酰胺树脂相比,在低吸水性、低比重和植物化度的高度的观点上,更优异。

[0089] 聚酰胺610在吸水率、耐化学药品性和冲击强度的方面比PA11差,但在耐热性(熔点和刚性(强度)的观点上)优异。进一步,与聚酰胺6、聚酰胺66相比,低吸水性且尺寸稳定性良好,因此,可以作为聚酰胺6、聚酰胺66的替代材料使用。

[0090] 聚酰胺1010与PA11相比,在耐热性和刚性的观点上优异。进一步,植物化度也与PA11等同,可以用于更需要耐久性的部位。



[0091] 聚酰胺10T在分子骨架中包含芳香环,因此,与聚酰胺1010相比,熔点更高,为高刚性。因此,能在严苛环境下使用(耐热部位、强度输入部位)。

[0092] 聚酰胺树脂的基于凝胶渗透色谱法(GPC)的重均分子量(聚苯乙烯换算)没有特别限定,例如可以设为5000以上且100000以下,优选7500以上且50000以下、更优选10000以上且50000以下。

[0093] (3) 增容剂

[0094] 增容剂为能对聚酰胺树脂与聚烯烃树脂这两成分体现相容性的成分,特别是,本方法中,是具有与聚酰胺树脂反应的反应性基团的聚合物。此外,增容剂优选弹性体。

[0095] 作为反应性基团,可以举出酸酐基(-CO-O-CO-)、羧基(-COOH)、环氧基{-C<sub>2</sub>O(由2个碳原子与1个氧原子形成的三元环结构)}、噁唑啉基(-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>NO)和异氰酸酯基(-NCO)等。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。

[0096] 因此,作为增容剂,优选弹性体的各种改性物(通过改性导入了上述反应性基团的改性物)。具体而言,可以举出弹性体的酸改性物、弹性体的环氧改性物和弹性体的噁唑啉改性物等。这些之中,优选弹性体的酸改性物,进一步更优选基于酸酐或羧酸的弹性体的改性物。

[0097] 该增容剂特别优选在分子的侧链或末端具有酸酐基或羧基的弹性体。酸改性量没有特别限定,例如,1分子的酸改性弹性体中所含的酸酐基或羧基的数量优选1以上、更优选2以上且50以下,进一步优选3以上且30以下,特别优选5以上且20以下。

[0098] 上述增容剂可以单独使用、或以2种以上的组合使用。

[0099] 作为改性前的弹性体,例如可以举出烯烃系弹性体、苯乙烯系弹性体等。特别优选烯烃系弹性体。即,优选具有烯烃骨架的弹性体。

[0100] 该烯烃骨架是以使用烯烃得到的聚合物为基本结构的。作为烯烃,可以举出乙烯、丙烯和碳数4~8的 $\alpha$ -烯烃等。其中,作为碳数4~8的 $\alpha$ -烯烃,可以举出1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等。

[0101] 烯烃骨架可以为这些烯烃中的任意均聚物,优选基于2种以上的烯烃的共聚物,进一步更优选烯烃系热塑性弹性体。作为烯烃系热塑性弹性体,可以举出乙烯与碳数3~8的 $\alpha$ -烯烃的共聚物、和丙烯与碳数4~8的 $\alpha$ -烯烃的共聚物。

[0102] 其中,作为乙烯与碳数3~8的 $\alpha$ -烯烃的共聚物,可以举出乙烯·丙烯共聚物(EPR)、乙烯·1-丁烯共聚物(EBR)、乙烯·1-戊烯共聚物、乙烯·1-辛烯共聚物(EOR)。另外,作为丙烯与碳数4~8的 $\alpha$ -烯烃的共聚物,可以举出丙烯·1-丁烯共聚物(PBR)、丙烯·1-戊烯共聚物、丙烯·1-辛烯共聚物(POR)等。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。

[0103] 另外,源自烯烃骨架所包含的烯烃的结构单元优选构成烯烃骨架的全部结构单元中的50%以上,可以为100%。

[0104] 烯烃骨架可以包含除烯烃以外的结构单元。作为其他结构单元,可以举出基于苯乙烯系化合物、共轭二烯化合物的结构单元。

[0105] 作为上述苯乙烯系化合物,例如可以举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等烷基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、乙烯基萘等。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。

[0106] 作为上述共轭二烯化合物,可以举出丁二烯、异戊二烯、间戊二烯、甲基戊二烯、苯基丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯等。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。

[0107] 另一方面,作为苯乙烯系弹性体,可以举出苯乙烯·丁二烯·苯乙烯共聚物(SBS)、苯乙烯·异戊二烯·苯乙烯共聚物(SIS)、苯乙烯·乙烯/丁烯·苯乙烯共聚物(SEBS)、苯乙烯·乙烯/丙烯·苯乙烯共聚物(SEPS)等。

[0108] 该增容剂中包含:使用能导入反应性基团的各种单体的聚合物(由使用能导入反应性基团的单体的聚合而得到的增容剂)、各种聚合物的氧化分解物(由于氧化分解而形成反应性基团的增容剂)、有机酸对于各种聚合物的接枝聚合物(通过有机酸的接枝聚合而导入反应性基团的增容剂)等。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。

[0109] 作为能导入反应性基团的单体,可以举出:具有聚合性不饱和键和酸酐基的单体、具有聚合性不饱和键和羧基的单体、具有聚合性不饱和键和环氧基的单体等。

[0110] 具体而言,可以举出马来酸酐、邻苯二甲酸酐、衣康酸酐、琥珀酸酐、戊二酸酐、己二酸酐、柠康酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、丁烯基琥珀酸酐等酸酐、和马来酸、衣康酸、富马酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、柠康酸等羧酸。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。这些化合物中,优选酸酐,更优选马来酸酐、邻苯二甲酸酐和衣康酸酐,特别优选马来酸酐。

[0111] 因此,作为增容剂,优选包含源自碳原子数为3~8的 $\alpha$ -烯烃的结构单元的 $\alpha$ -烯烃系共聚物的酸改性物,进一步优选马来酸酐改性乙烯·丙烯共聚物、马来酸酐改性乙烯·1-丁烯共聚物、马来酸酐改性乙烯·1-己烯共聚物和马来酸酐改性乙烯·1-辛烯共聚物等利用马来酸酐改性而得到的弹性体。具体而言,可以使用三井化学株式会社制的 $\alpha$ -烯烃共聚物“TAFMER系列”(商品名)、Dow Chemical Company制的“AMPLIFY系列”(商品名)等。

[0112] 增容剂的基于凝胶渗透色谱法(GPC)的重均分子量(聚苯乙烯换算)没有特别限定,例如可以设为10000以上且500000以下,优选35000以上且500000以下、更优选35000以上且300000以下。

[0113] (4)关于本调整方法中能利用的其他成分

[0114] 本制备方法中,除聚烯烃树脂、聚酰胺树脂和增容剂以外,可以组合使用其他热塑性树脂等。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。

[0115] 作为其他热塑性树脂,可以举出聚酯系树脂(聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚丁二酸乙二醇酯、聚乳酸)等。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。

[0116] [2]关于本调整方法中的配方

[0117] 将聚烯烃树脂、聚酰胺树脂成分和增容剂的总计设为100质量%的情况下,增容剂的配混比率没有特别限定,优选在1质量%以上且60质量%以下的范围内调整。也可以低于1质量%和超过60质量%地调整,但在1质量%以上且60质量%以下的范围内时,特别容易得到分散直径调整效果。即,在该范围内时,可以产生明显的分散直径的变化。具体而言,例如,可以使分散相(2)的长轴平均分散直径在300nm以上且3000nm以下的范围内变化。长轴平均粒径通常可以随着增容剂的配混比率的增加而较小地调整,随着增容剂的配混比率的减少而较大地调整。

[0118] 需要说明的是,本说明书中,只要没有特别说明,“分散直径”是指长轴平均分散直径。

[0119] 该增容剂的配混比率进而优选在5质量%以上且48质量%以下的范围内调整、进而优选在6质量%以上且45质量%以下的范围内调整、进而优选在7质量%以上且43质量%以下的范围内调整、进而优选在10质量%以上且38质量%以下的范围内调整、进而优选在11质量%以上且35质量%以下的范围内调整、进而优选在12质量%以上且33质量%以下的范围内调整,进而优选在15质量%以上且30质量%以下的范围内调整,进而优选在16质量%以上且25质量%以下的范围内调整,进而优选在18质量%以上且22质量%以下的范围内调整。在这些优选的范围内时,可以进行更尖锐的分散直径调整。

[0120] 另一方面,将聚烯烃树脂、聚酰胺树脂成分和增容剂的总计设为100质量%时的聚烯烃树脂与聚酰胺树脂的配混没有特别限定,可以适宜根据所需的特性而配混。

[0121] 例如,聚烯烃树脂的配混比率可以设为2质量%以上且90质量%以下。该配混比率优选5质量%以上且85质量%以下、进而优选10质量%以上且83质量%以下、进而优选15质量%以上且80质量%以下、进而优选20质量%以上且78质量%以下、进而优选25质量%以上且75质量%以下、进而优选30质量%以上且73质量%以下、进而优选35质量%以上且70质量%以下。

[0122] 另一方面,聚酰胺树脂的配混比率可以设为1质量%以上且75质量%以下。该配混比率优选3质量%以上且70质量%以下、进而优选5质量%以上且65质量%以下、进而优选7质量%以上且60质量%以下、进而优选10质量%以上且57质量%以下、进而优选13质量%以上且55质量%以下、进而优选15质量%以上且50质量%以下、进而优选20质量%以上且45质量%以下。

[0123] 通过本调整方法得到的热塑性树脂组合物中,可以得到高的耐冲击性或高的弯曲模量、或兼顾这些特性。具体而言,上述配混比率的换算中,增容剂为1质量%以上且60质量%以下时,夏比冲击强度可以以 $5\text{kJ/m}^2$ 以上且 $120\text{kJ/m}^2$ 以下调整。弯曲模量可以以 $500\text{MPa}$ 以上且 $1500\text{MPa}$ 以下调整。进而,增容剂为5质量%以上且48质量%以下时,夏比冲击强度可以以 $4\text{kJ/m}^2$ 以上且 $90\text{kJ/m}^2$ 以下调整。弯曲模量可以以 $500\text{MPa}$ 以上且 $1300\text{MPa}$ 以下调整。进而,增容剂为7质量%以上且43质量%以下时,夏比冲击强度可以以 $6\text{kJ/m}^2$ 以上且 $85\text{kJ/m}^2$ 以下调整。弯曲模量可以以 $500\text{MPa}$ 以上且 $1250\text{MPa}$ 以下调整。进而,增容剂为10质量%以上且38质量%以下时,夏比冲击强度可以以 $8\text{kJ/m}^2$ 以上且 $85\text{kJ/m}^2$ 以下调整。弯曲模量可以以 $500\text{MPa}$ 以上且 $1200\text{MPa}$ 以下调整。进而,增容剂为12质量%以上且33质量%以下时,夏比冲击强度可以以 $10\text{kJ/m}^2$ 以上且 $85\text{kJ/m}^2$ 以下调整。弯曲模量可以以 $500\text{MPa}$ 以上且 $1100\text{MPa}$ 以下调整。进而,增容剂为14质量%以上且28质量%以下时,夏比冲击强度可以以 $13\text{kJ/m}^2$ 以上且 $80\text{kJ/m}^2$ 以下、且弯曲模量可以以 $500\text{MPa}$ 以上且 $1050\text{MPa}$ 以下的范围兼顾。进而,增容剂为16质量%以上且25质量%以下时,夏比冲击强度可以以 $20\text{kJ/m}^2$ 以上且 $80\text{kJ/m}^2$ 以下、且弯曲模量可以以 $600\text{MPa}$ 以上且 $950\text{MPa}$ 以下的范围兼顾。进而,增容剂为18质量%以上且22质量%以下时,夏比冲击强度可以以 $45\text{kJ/m}^2$ 以上且 $75\text{kJ/m}^2$ 以下、且弯曲模量可以以 $5750\text{MPa}$ 以上且 $900\text{MPa}$ 以下的范围兼顾。

[0124] 本调整方法可以使用以往公知的能进行熔融混炼的装置实施。即,熔融混炼可以使用挤出机(单螺杆挤出机、双螺杆混炼挤出机等)、捏合机、混合机(高速流动式混合机、浆

式混合机、螺带式混合机等)等混炼装置进行。这些装置可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。另外,使用2种以上的情况下,可以连续地运转,也可以间歇地(以分批式)运转。进而,各原料可以一并混合,也可以分多次添加投入(多级配混)而混合。

[0125] 进而,如前述,将聚酰胺树脂与增容剂预先进行熔融混炼(第1熔融混炼),之后,与聚烯烃树脂进一步进行熔融混炼(第2熔融混炼)的情况下,第1熔融混炼的混炼温度优选190℃以上且350℃以下、更优选200℃以上且330℃以下、进一步优选205℃以上且310℃以下。

[0126] 另外,第2熔融混炼的混炼温度优选190℃以上且350℃以下、更优选200℃以上且300℃以下、进一步优选205℃以上且260℃以下。

[0127] 需要说明的是,通过第1熔融混炼得到的熔融混炼物可以通过粒料化等而固体化,也可以保持熔融状态或软化状态不变地供至第2熔融混炼。

[0128] [3]关于通过本调整方法调整的分散直径

[0129] 根据本调整方法,可以调整分散直径(2)。具体而言,随着增容剂的配混比率的变化,可以将长轴平均粒径更小地调整,随着增容剂的配混比率的减少,可以将长轴平均粒径更大地调整。

[0130] 例如,将聚烯烃树脂、聚酰胺树脂成分和增容剂的总计设为100质量%的情况下,增容剂的配混比率为1质量%以上且60质量%以下的范围<1>时,可以使分散相(2)的长轴平均分散直径在300nm以上且3000nm以下的范围内变化。进而,为7质量%以上且43质量%以下的范围<2>时,可以使分散相(2)的长轴平均分散直径在450nm以上且2000nm以下的范围内变化。进而,为12质量%以上且33质量%以下的范围<3>时,可以使分散相(2)的长轴平均分散直径在500nm以上且1500nm以下的范围内变化。进而,为18质量%以上且22质量%以下的范围<4>时,可以使分散相(2)的长轴平均分散直径在550nm以上且1100nm以下的范围内变化。

[0131] 即,上述更优选的范围(<2>优于<1>、<3>优于<2>、<4>优于<3>)中,通过更少的增容剂的配混比率的变化,可以尖锐地调整分散直径。

[0132] 另外,本调整方法中,分散相(2)具有微分散相(3)的情况下,如果减小分散相(2)的分散直径,则伴随于此,也可以减小微分散相(3)的分散直径。同样地,如果增大分散相(2)的分散直径,则伴随于此,也可以增大微分散相(3)的分散直径。经过本调整方法得到的热塑性树脂组合物中,具有微分散相(3)的情况下,通常,微分散相3的长轴平均分散直径为50nm以上且500nm以下(当然小于分散相2的长轴平均分散直径)。另外,分散相2的长轴平均分散直径超过1700nm时的微分散相的长轴平均分散直径为250nm以上,分散相2的长轴平均分散直径为1700nm以下时的微分散相的长轴平均分散直径低于250nm。特别是,分散相2的长轴平均分散直径为1600nm以下时的微分散相的长轴平均分散直径可以设为180nm以上且225nm以下。

[0133] 需要说明的是,对于上述长轴平均分散直径,使用将由所得热塑性树脂组合物形成的试验片放大至2500倍以上的图像,测定从图像内的规定区域内随机选择的20个分散相(2)各自的最长直径,将所得最长直径的平均值作为第1平均值。而且,将在图像内的不同的5个区域中测定的第1平均值的进一步的平均值作为长轴平均分散直径。

[0134] 作为上述各测定中使用的图像,优选如下图像:对试验片的断裂面进行氧等离子

体蚀刻处理,之后,实施钹涂布处理,将该处理面利用场发射型扫描电子显微镜放大而得到的图像。

[0135] [4]关于其他成分

[0136] 本制备方法中,除如上述聚烯烃树脂、聚酰胺树脂和增容剂以外,还可以组合使用其他成分。作为其他成分,可以举出成核剂、抗氧化剂、热稳定剂、耐气候剂、光稳定剂、增塑剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、阻燃剂、增滑剂、防粘连剂、防雾剂、润滑剂、颜料、染料、分散剂、防铜害剂、中和剂、防气泡剂、焊接强度改良剂、天然油、合成油、蜡等。

[0137] 作为上述成核剂和增强填料,可以举出滑石、二氧化硅、粘土、蒙脱石、高岭土等硅酸盐;碳酸钙、碳酸锂、碳酸镁等碳酸盐;氧化铝、氧化钛、氧化锌等金属氧化物;铝、铁、银、铜等金属;氢氧化铝、氢氧化镁等氢氧化物;硫酸钡等硫化物;木炭、竹炭等碳化物;钛酸钾、钛酸钡等钛化物;纤维素微纤维、乙酸纤维素等纤维素类;聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维、尼龙纤维、聚萘二甲酸乙二醇酯纤维、芳族聚酰胺纤维、维尼纶纤维、聚丙烯酸酯纤维等树脂纤维;富勒烯、碳纳米管等碳类等。

[0138] 作为上述抗氧化剂,可以举出酚系化合物、有机亚磷酸酯系化合物、硫醚系化合物等。

[0139] 作为上述热稳定剂,可以举出受阻胺系化合物等。

[0140] 作为上述紫外线吸收剂,可以举出二苯甲酮系化合物、苯并三唑系化合物、苯甲酸酯系化合物等。

[0141] 作为上述抗静电剂,可以举出非离子系化合物、阳离子系化合物、阴离子系化合物等。

[0142] 作为上述阻燃剂,可以举出卤素系化合物、磷系化合物(含氮的磷酸盐化合物、磷酸酯等)、氮系化合物(胍、三嗪、三聚氰胺或它们的衍生物等)、无机化合物(金属氢氧化物等)、硼系化合物、有机硅系化合物、硫系化合物、红磷系化合物等。

[0143] 作为上述阻燃助剂,可以举出锑化合物、锌化合物、铋化合物、氢氧化镁、粘土质硅酸盐等。

[0144] [5]关于热塑性树脂组合物

[0145] 本发明的热塑性树脂组合物的特征在于,其是将聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、和具有与聚酰胺树脂反应的反应性基团的增容剂配混而成的,

[0146] 聚烯烃树脂形成连续相,聚酰胺树脂形成分散于前述连续相内的分散相,

[0147] 分散相在10 $\mu$ m见方中有50个以上且450个以下。

[0148] 关于涉及本组合物的相结构、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂和增容剂,可以直接应用前述分散直径的调整方法中的各说明。另外,该分散相(2)可以具备微分散相(3),进一步可以具备界面相(5),在这一点也是同样的。

[0149] 本组合物中的分散相的数量在10 $\mu$ m见方中为50个以上且450个以下。即,为分散相(2)的存在密度高的热塑性树脂组合物。该热塑性树脂组合物可以兼顾高的耐冲击性和高的弯曲模量。具体而言,可以同时得到夏比冲击强度为5kJ/m<sup>2</sup>以上且弯曲模量为500MPa以上这两个特性。进而,分散相的数量在10 $\mu$ m见方中为200个以上且450个以下。可以同时得到夏比冲击强度为15kJ/m<sup>2</sup>以上且90kJ/m<sup>2</sup>以下且弯曲模量为600MPa以上且1100MPa以下的两个特性。进而,分散相的数量在10 $\mu$ m见方中为210个以上且450个以下。可以同时得到夏

比冲击强度为 $25\text{kJ/m}^2$ 以上且 $80\text{kJ/m}^2$ 以下且弯曲模量为 $600\text{MPa}$ 以上且 $900\text{MPa}$ 以下这样的两个特性。

[0150] 上述分散相的数量进而优选53个以上且425个以下、进而优选80个以上且410个以下、进而优选100个以上且390个以下、进而优选140个以上且370个以下、进而优选180个以上且350个以下、进而优选200个以上且330个以下、进而优选210个以上且300个以下。

[0151] 对于上述分散相的分散直径,另外,对于上述在 $10\mu\text{m}$ 见方中具有50个以上且450个以下的分散相的热塑性树脂组合物,可以使分散相的分散直径(长轴平均分散直径)为 $300\text{nm}$ 以上且 $3000\text{nm}$ 以下。该分散直径进而可以设为 $350\text{nm}$ 以上且 $2800\text{nm}$ 以下,进而可以设为 $400\text{nm}$ 以上且 $2500\text{nm}$ 以下,进而可以设为 $480\text{nm}$ 以上且 $2200\text{nm}$ 以下,进而可以设为 $510\text{nm}$ 以上且 $1800\text{nm}$ 以下,进而可以设为 $550\text{nm}$ 以上且 $1400\text{nm}$ 以下,进而可以设为 $580\text{nm}$ 以上且 $1100\text{nm}$ 以下。

[0152] 需要说明的是,分散直径的测定方法与前述本调整方法中的情况同样。

[0153] 本热塑性树脂组合物中,聚烯烃树脂、聚酰胺树脂和增容剂的配混比率没有特别限定,可以设为以下所述。

[0154] 将聚烯烃树脂、聚酰胺树脂成分和增容剂的总计设为100质量%的情况下的聚烯烃树脂的配混比率可以设为2质量%以上且90质量%以下。该配混比率优选5质量%以上且85质量%以下、进而优选10质量%以上且83质量%以下、进而优选15质量%以上且80质量%以下、进而优选20质量%以上且78质量%以下、进而优选25质量%以上且75质量%以下、进而优选30质量%以上且73质量%以下、进而优选35质量%以上且70质量%以下。

[0155] 另外,将聚烯烃树脂、聚酰胺树脂成分和增容剂的总计设为100质量%的情况下的聚酰胺树脂的配混比率可以设为1质量%以上且75质量%以下。该配混比率优选3质量%以上且70质量%以下、进而优选5质量%以上且65质量%以下、进而优选7质量%以上且60质量%以下、进而优选10质量%以上且57质量%以下、进而优选13质量%以上且55质量%以下、进而优选15质量%以上且50质量%以下、进而优选20质量%以上且45质量%以下。

[0156] 进而,将聚烯烃树脂、聚酰胺树脂成分和增容剂的总计设为100质量%的情况下的增容剂的配混比率优选1质量%以上且60质量%以下、进而优选5质量%以上且48质量%以下、进而优选6质量%以上且45质量%以下、进而优选7质量%以上且43质量%以下、进而优选10质量%以上且38质量%以下、进而优选11质量%以上且35质量%以下、进而优选12质量%以上且33质量%以下、进而优选15质量%以上且30质量%以下、进而优选16质量%以上且25质量%以下、进而优选18质量%以上且22质量%以下。

[0157] 本热塑性树脂组合物中,将聚酰胺树脂和增容剂的总计设为100质量%的情况下,增容剂的配混比率优选20质量%以上且90质量%以下、进而优选22质量%以上且88质量%以下、进而优选25质量%以上且86质量%以下、进而优选27质量%以上且75质量%以下、进而优选29质量%以上且70质量%以下、进而优选32质量%以上且66质量%以下、进而优选36质量%以上且60质量%以下。即,上述总计中的聚酰胺树脂的配混比率优选10质量%以上且80质量%以下、进而优选12质量%以上且78质量%以下、进而优选14质量%以上且75质量%以下、进而优选25质量%以上且73质量%以下、进而优选30质量%以上且71质量%以下、进而优选34质量%以上且68质量%以下、进而优选40质量%以上且64质量%以下。

[0158] 为该范围时,可以使分散相更小地分散。进而,可以形成控制了比重大的聚酰胺树

脂的使用量的热塑性树脂组合物,因此,可以实现轻量化。同时,可以抑制使用本热塑性树脂组合物得到的成型体的表面的光泽,可以得到稳定的外观,发挥优异的设计性,可以用于直接可视的外饰材料、内饰材料。

[0159] 另外,本热塑性树脂组合物中,将聚烯烃树脂和聚酰胺树脂的总计设为100质量%的情况下的聚酰胺树脂的配混比率优选1.5质量%以上且88质量%以下、进而优选3质量%以上且75质量%以下、进而优选5质量%以上且70质量%以下、进而优选10质量%以上且65质量%以下、进而优选15质量%以上且60质量%以下、进而优选18质量%以上且55质量%以下、进而优选20质量%以上且50质量%以下、进而优选25质量%以上且45质量%以下。即,聚烯烃树脂的配混比率优选12质量%以上且98.5质量%以下、进而优选25质量%以上且97质量%以下、进而优选30质量%以上且95质量%以下、进而优选35质量%以上且90质量%以下、进而优选40质量%以上且85质量%以下、进而优选45质量%以上且82质量%以下、进而优选50质量%以上且80质量%以下、进而优选55质量%以上且75质量%以下。

[0160] 聚酰胺树脂的配混比率为该范围的情况下,可以形成耐冲击特性和弯曲模量这两个特性优异的热塑性树脂组合物。

[0161] 本热塑性树脂组合物中,将连续相和分散相的总计设为100质量%的情况下,分散相的比率优选2质量%以上且90质量%以下、进而优选5质量%以上且85质量%以下、进而优选10质量%以上且83质量%以下、进而优选15质量%以上且80质量%以下、进而优选20质量%以上且78质量%以下、进而优选25质量%以上且75质量%以下、进而优选30质量%以上且73质量%以下、进而优选35质量%以上且70质量%以下。即,连续相的比率优选10质量%以上且98质量%以下、进而优选15质量%以上且95质量%以下、进而优选17质量%以上且90质量%以下、进而优选20质量%以上且85质量%以下、进而优选22质量%以上且80质量%以下、进而优选25质量%以上且75质量%以下、进而优选27质量%以上且70质量%以下、进而优选30质量%以上且65质量%以下。

[0162] 分散相的比率为该范围的情况下,可以形成耐冲击特性和弯曲模量这两个特性优异的热塑性树脂组合物。

[0163] 本热塑性树脂组合物的成型方法没有特别限定,可以供于注射成型、挤出成型(片挤出、异形挤出)、T模成型、吹塑成型、注射吹塑成型、吹胀成型、中空成型、真空成型、压缩成型、加压成型、冲压模具成型、传递成型等。它们可以仅使用1种也可以组合使用2种以上。

[0164] [6]关于成型体

[0165] 通过将经过本调整方法得到的热塑性树脂组合物、和本热塑性树脂组合物成型可以形成具备基于本热塑性树脂组合物的效果的成型体。成型体可以以任意方式成型,其方法没有特别限定。另外,成型体的形状、大小和厚度等的尺寸也没有特别限定,其用途也没有特别限定。该成型体例如可以作为汽车、铁道车辆、船舶和飞行机等的外饰材料、内饰材料、结构材料和冲击吸收材料等使用。其中,作为汽车用品,可以举出汽车用外饰材料、汽车用内饰材料、汽车用结构材料、汽车用冲击吸收材料、机舱内部件等。具体而言,可以举出保险杠、扰流板、整流罩、出风格栅、装饰品、引擎盖、行李箱盖、叶子板、门板、车身顶盖、仪表板、中心仪表、门饰板、侧围内饰板、车顶内衬、车顶侧装饰、底板侧装饰、汽车后座板、行李盘、仪表盘、手饰箱、顶板、开关座、座椅背板、座椅框架、扶手、遮阳板、进气歧管、发动机前盖、发动机底护盖、滤油器壳体、车载用电子部件(ECU、TV监视器等)的壳体、空气过滤器盒

等。

[0166] 进而,例如可以举出建筑物和家具等的内饰材料、外饰材料和结构材料等。即,可以形成门表饰材料、门结构材料、各种家具(桌子、椅子、棚、衣柜等)的表饰材料、结构材料等。此外,也可以作为包装体、收容体(盘等)、保护用构件和分区构件等使用。另外,也可以形成家电制品(薄型TV、电冰箱、洗衣机、吸尘器、移动电话、移动游戏机、笔记本型个人电脑等)的筐体和结构体等成型体。

[0167] 实施例

[0168] 以下,根据实施例对本发明进行具体说明。

[0169] [1]热塑性树脂组合物的制备和试验片的制作

[0170] 实施例1

[0171] [1]热塑性树脂组合物的制备

[0172] (1)将下述聚酰胺树脂的粒料与下述增容剂的粒料干混后,投入至双螺杆熔融混炼挤出机(Coperion公司制、螺杆直径50mm、L/D=48),在混炼温度210℃、挤出速度150kg/小时、螺杆转速500转/分钟的条件下进行熔融混炼,借助造粒机得到熔融混炼物的粒料。

[0173] • 聚酰胺树脂:尼龙11树脂、ARKEMA K.K.,制、品名“Rilsan BMN 0”、重均分子量18000、熔点190℃

[0174] • 增容剂:马来酸酐改性乙烯·丁烯共聚物(改性EBR)、三井化学株式会社制、品名“TAFMER MH7020”、MFR(230℃)=1.5g/10分钟

[0175] (2)将上述(1)中得到的熔融混合物的粒料与下述聚烯烃树脂的粒料干混后,投入至双螺杆熔融混炼挤出机(Coperion公司制、螺杆直径50mm、L/D=48),在混炼温度150℃、挤出速度500kg/小时、螺杆转速200转/分钟的条件下进行熔融混炼,借助造粒机,得到由热塑性树脂组合物形成的粒料。

[0176] • 第2聚烯烃树脂:聚丙烯树脂、均聚物、Japan Polypropylene Corporation制、品名“NOVATEC MA1B”、重均分子量312000、熔点165℃

[0177] (3)将上述(2)中得到的粒料投入至注射成型机(NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL CO.,LTD.,制、40吨注射成型机),在设定温度210℃、模具温度40℃的注射条件下将物性测定用试验片进行注射成型。

[0178] (4)通过上述步骤,将增容剂(A)、聚酰胺树脂(B)和聚烯烃树脂(C)的总计设为100质量%的情况下,得到由成为下述配混比率的实验例1~5的热塑性树脂组合物形成的物性测定用试验片(参照表1)。

[0179] 实验例1:(A)5质量%、(B)25质量%、(C)70质量%

[0180] 实验例2:(A)10质量%、(B)25质量%、(C)65质量%

[0181] 实验例3:(A)15质量%、(B)25质量%、(C)60质量%

[0182] 实验例4:(A)20质量%、(B)25质量%、(C)55质量%

[0183] 实验例5:(A)30质量%、(B)25质量%、(C)45质量%

[0184] (5)使用下述聚酰胺树脂,除此之外,与上述(1)同样地得到熔融混炼物的粒料。

[0185] • 聚酰胺树脂:尼龙610树脂、DuPont株式会社制、品名“Zytel RS LC3060”、熔点223℃

[0186] • 聚酰胺树脂:尼龙612树脂、DuPont株式会社制、品名“Zytel 158NC010”



[0187] • 聚酰胺树脂：尼龙1010树脂、DuPont株式会社制、品名“Zytel RS LC1000BK385”、熔点203℃

[0188] (6) 使用上述(5)中得到的熔融混合物的粒料，与上述(2)同样地得到由热塑性树脂组合物形成的粒料。进而，对于所得粒料，与上述(3)同样地，将增容剂(A)、聚酰胺树脂(B)和聚烯烃树脂(C)的总计设为100质量%的情况下，得到由成为下述配混比率的实验例6~11的热塑性树脂组合物形成的物性测定用试验片(参照表2)。

[0189] 实验例6：(A) 20质量%、(B) PA610:25质量%、(C) 55质量%

[0190] 实验例7：(A) 30质量%、(B) PA610:25质量%、(C) 45质量%

[0191] 实验例8：(A) 20质量%、(B) PA612:25质量%、(C) 55质量%

[0192] 实验例9：(A) 30质量%、(B) PA612:25质量%、(C) 45质量%

[0193] 实验例10：(A) 20质量%、(B) PA1010:25质量%、(C) 55质量%

[0194] 实验例11：(A) 30质量%、(B) PA1010:25质量%、(C) 45质量%

[0195] [2] 评价用成型体的评价

[0196] (1) 夏比冲击强度的测定

[0197] 使用上述[1]中得到的实验例1~11的各评价用试验片，依据JIS K7111-1进行夏比冲击强度的测定。将其结果示于表1~2。需要说明的是，该夏比冲击强度的测定中，使用具有切口(A型)的试验片，在温度23℃下，进行基于沿边试验法的冲击的测定。

[0198] (2) 形态学观察

[0199] 对供于上述(1)的夏比冲击强度测定的各试验片的断裂面以100W进行1分钟的氧等离子体蚀刻处理后，进行钨涂布处理，通过场发射型扫描电子显微镜(日本电子株式会社制、型号“JSM-7100F TTL LV”)进行观察，得到图像(FE-SEM像)。对于其结果，分别地，图2和图3(图2的部分放大图)中示出实施例1(增容剂5质量%)、图4和图5(图4的部分放大图)中示出实施例2(增容剂10质量%)、图6和图7(图5的部分放大图)中示出实施例4(增容剂20质量%)。

[0200] 需要说明的是，对于构成各相的成分，在上述FE-SEM观察时进行能量色散型X射线能谱分析(EDS)而特定。其结果，任意试验片中，聚烯烃树脂均构成连续相1，聚酰胺树脂均构成分散于连续相1内的分散相2。

[0201] 进而，使用上述中得到的图像，测定在图像内的不同的5个部位随机选择的20个分散相(2)各自的最长直径(长轴分散直径)，将所得最长直径的平均值作为第1平均值，进而，将在5个不同的区域测定的第1平均值的进一步的平均值作为长轴平均分散直径。

[0202] 将其结果示于表1，并且图8中示出增容剂的配混比率与长轴平均分散直径的相关性作为图。

[0203] (3) 弯曲模量的测定

[0204] 使用上述[1]中得到的实验例1~11的各评价用试验片，依据JIS K7171进行弯曲模量的测定。将其结果示于表1~2。需要说明的是，该弯曲模量如下测定：将各试验片用支点间距离(L)设为64mm的2个支点(曲率半径5mm)支撑，且从配置于支点间中心的作用点(曲率半径5mm)以速度2mm/分钟进行载荷的负荷，从而测定。

[0205] 另外，图9中示出增容剂的配混比率与夏比冲击强度和弯曲模量的相关性作为图。

[0206] [表1]

[0207]

|                            |                   |              | 实验例  |      |      |     |     |
|----------------------------|-------------------|--------------|------|------|------|-----|-----|
|                            |                   |              | 1    | 2    | 3    | 4   | 5   |
| 树脂组合物                      | 增容剂(质量%)          | 马来酸酐改性 EBR   | 5    | 10   | 15   | 20  | 30  |
|                            | 聚酰胺树脂(质量%)        | PA11         | 25   | 25   | 25   | 25  | 25  |
|                            | 聚烯烃树脂(质量%)        | PP           | 70   | 65   | 60   | 55  | 45  |
| 相结构                        | 分散相               | 分散相的有无       | 有    | 有    | —    | 有   | —   |
|                            |                   | 分散相的数量       | —    | 55   |      | 230 |     |
|                            |                   | 长轴平均分散直径(nm) | 2380 | 1466 |      | 863 |     |
|                            | 微分散相的有无           |              | 有    | 有    |      | 有   |     |
|                            | 微分散相的长轴平均分散直径(nm) |              | 294  | 206  |      | 205 |     |
|                            |                   |              |      |      |      |     |     |
| 夏比冲击强度(kJ/m <sup>2</sup> ) |                   |              | 6.4  | 8.8  | 17.9 | 69  | 83  |
| 弯曲模量(MPa)                  |                   |              | 1211 | 1184 | 952  | 845 | 527 |

[0208] [表2]

[0209]

|                            |                |               | 实验例  |      |      |      |      |      |
|----------------------------|----------------|---------------|------|------|------|------|------|------|
|                            |                |               | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   |
| 树脂组合物                      | 增容剂<br>(质量%)   | 马来酸酐改性<br>EBR | 20   | 30   | 20   | 30   | 20   | 30   |
|                            | 聚酰胺树脂<br>(质量%) | PA610         | 25   | 25   | —    |      | —    |      |
|                            |                | PA612         | —    |      | 25   | 25   | —    |      |
|                            |                | PA1010        | —    |      | —    |      | 25   | 25   |
|                            | 聚烯烃树脂<br>(质量%) | PP            | 55   | 45   | 55   | 45   | 55   | 45   |
| 相结构                        | 分散相的有无         |               | 有    | 有    | 有    | 有    | 有    | 有    |
|                            | 分散相的数量         |               | 125  | 400  | 200  | 325  | 125  | 200  |
|                            | 长轴平均分散直径(nm)   |               | 626  | 383  | 615  | 519  | 841  | 638  |
| 夏比冲击强度(kJ/m <sup>2</sup> ) |                |               | 10.6 | 28.5 | 15.1 | 67.8 | 18.3 | 78.9 |
| 弯曲模量(MPa)                  |                |               | 999  | 602  | 1070 | 774  | 992  | 666  |

[0210] [3]实施例的效果

[0211] 由表1和图8的结果可知,通过使用本调整方法,使增容剂增减,从而可以控制分散相2的分散直径。即,表明,可以将以往仅通过物理手段控制的分散直径通过化学手段来调整。

[0212] 进而,作为本实施例中利用的热塑性树脂组合物的机械强度指标,测定夏比冲击强度和弯曲模量,结果表明,随着分散直径的缩小,夏比冲击强度增大。另一方面表明,随着分散直径的增大,弯曲模量增大(参照图9)。

[0213] 前述的例子只是单纯地为了说明,不解释为限定本发明。列举典型的实施方式的对本发明进行说明,但本发明的记载和图示中使用的术语不是限定性的术语,可以理解为说明的术语和示例的术语。如此处详述那样,该方式中,在不脱离本发明的范围或主旨的情况下,可以在所附权利要求的保护范围内进行变更。此处,本发明的详述中参照了特定的结构、材料和实施例,但不意图将本发明限定于此处记载的公开特征,可以说,本发明延及与所附权利要求的保护范围内的、功能上等同的结构、方法、应用的全部。

[0214] 附图标记说明

[0215] 1;连续相、2;分散相、3;微分散相、4;分散相内连续相、5;界面相。

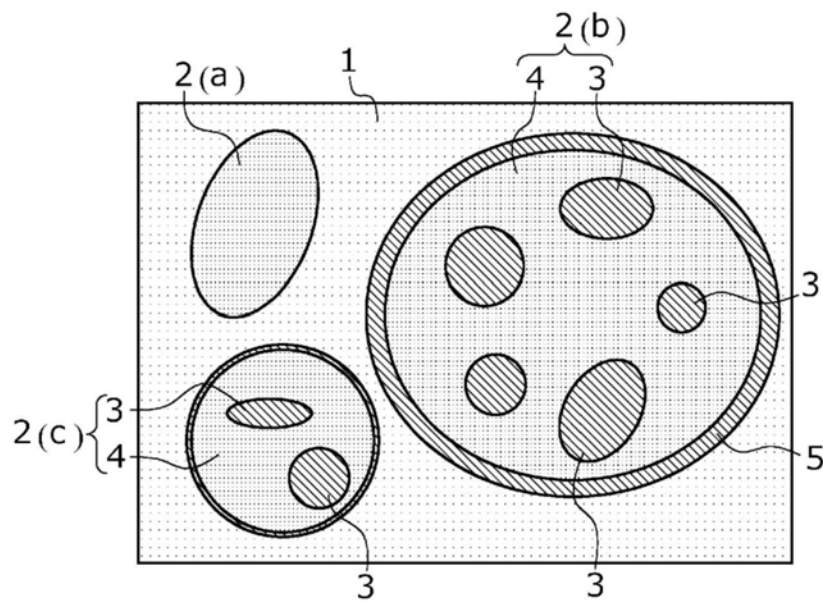


图1

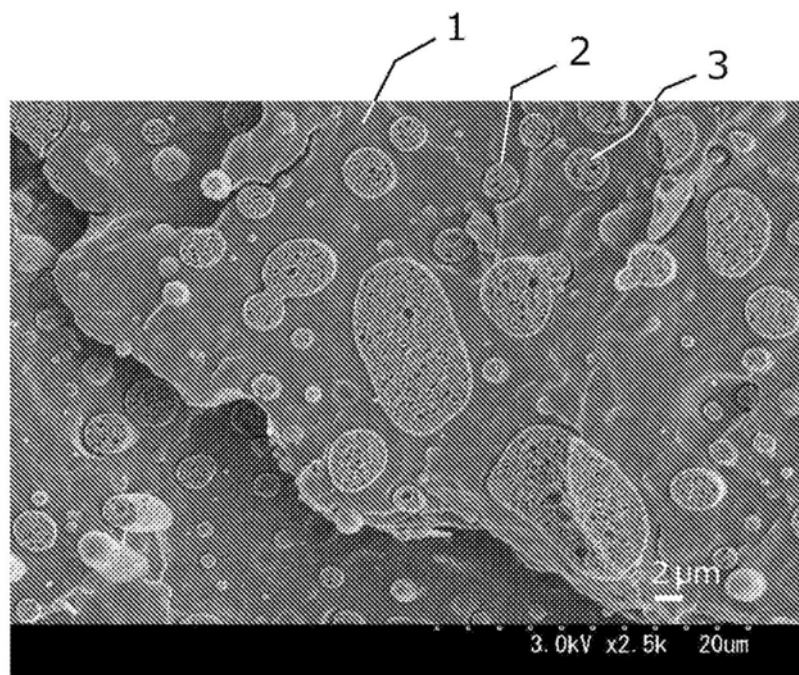


图2

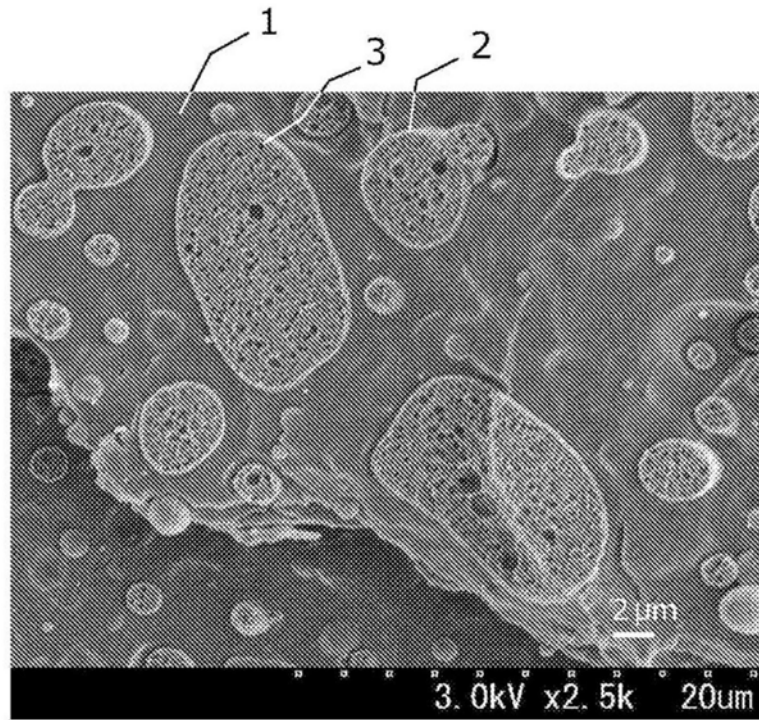


图3

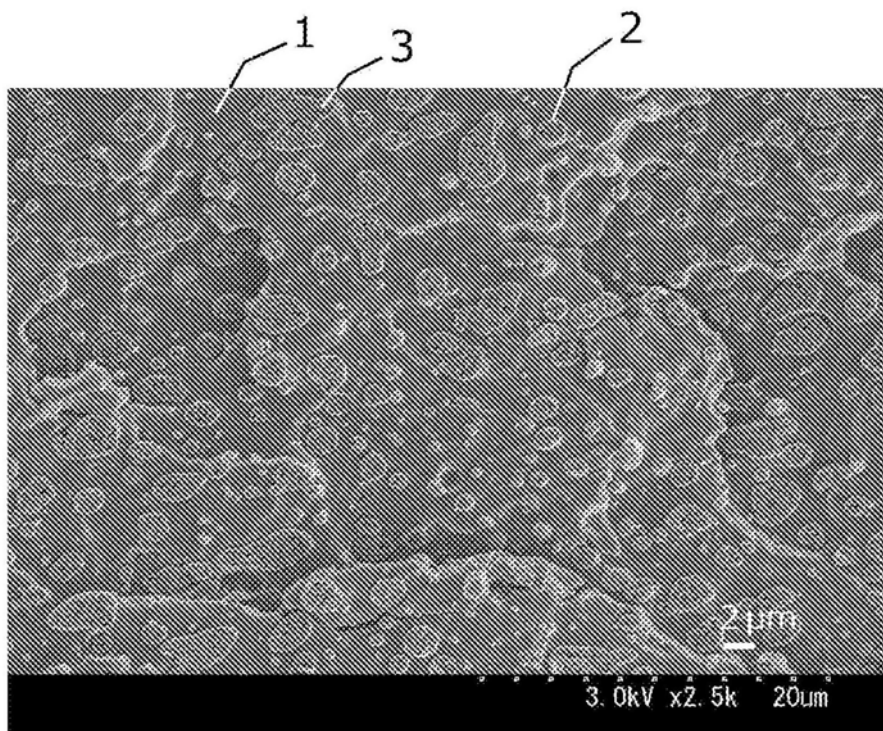


图4

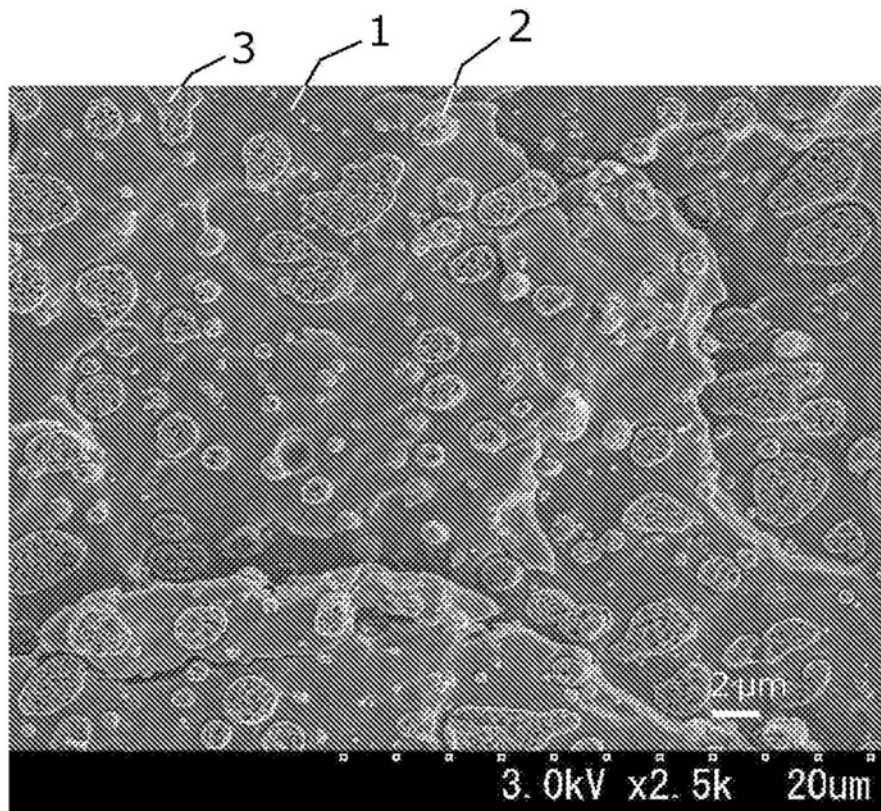


图5



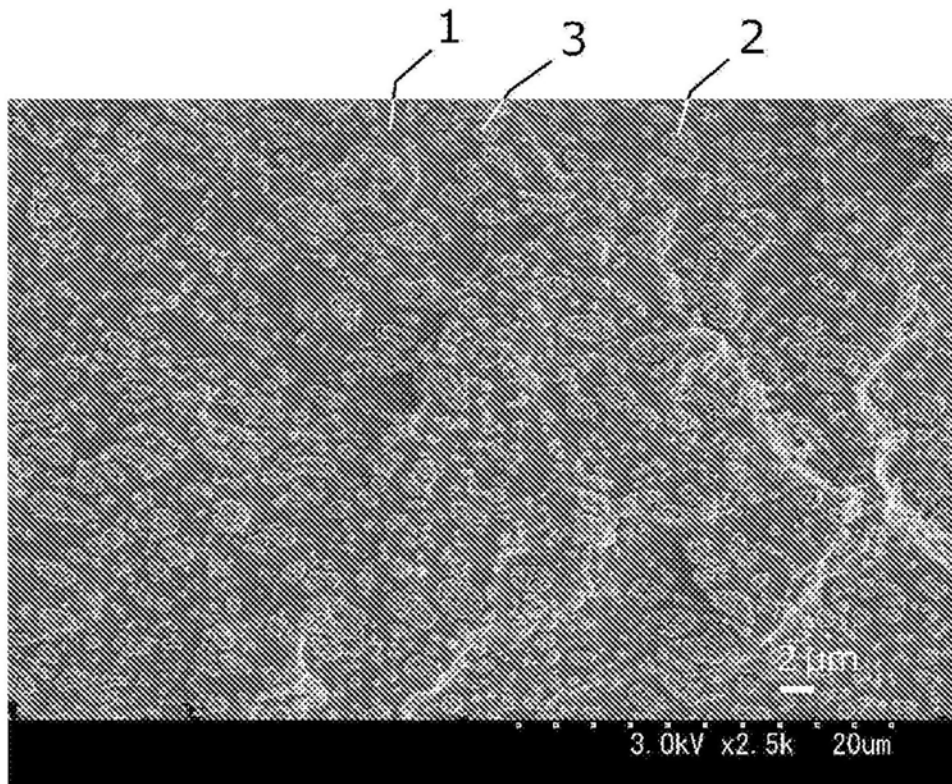


图6

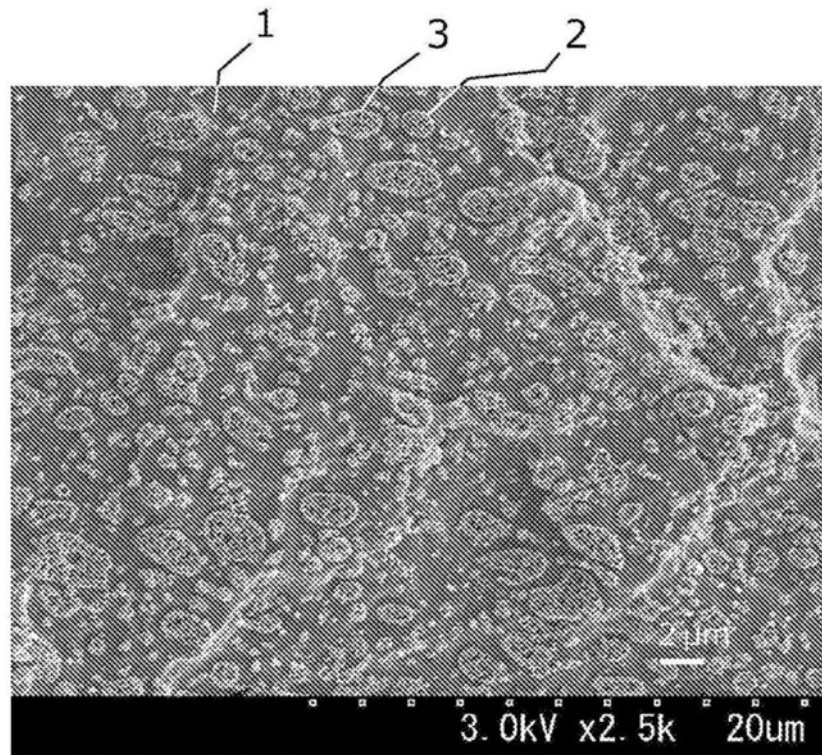


图7

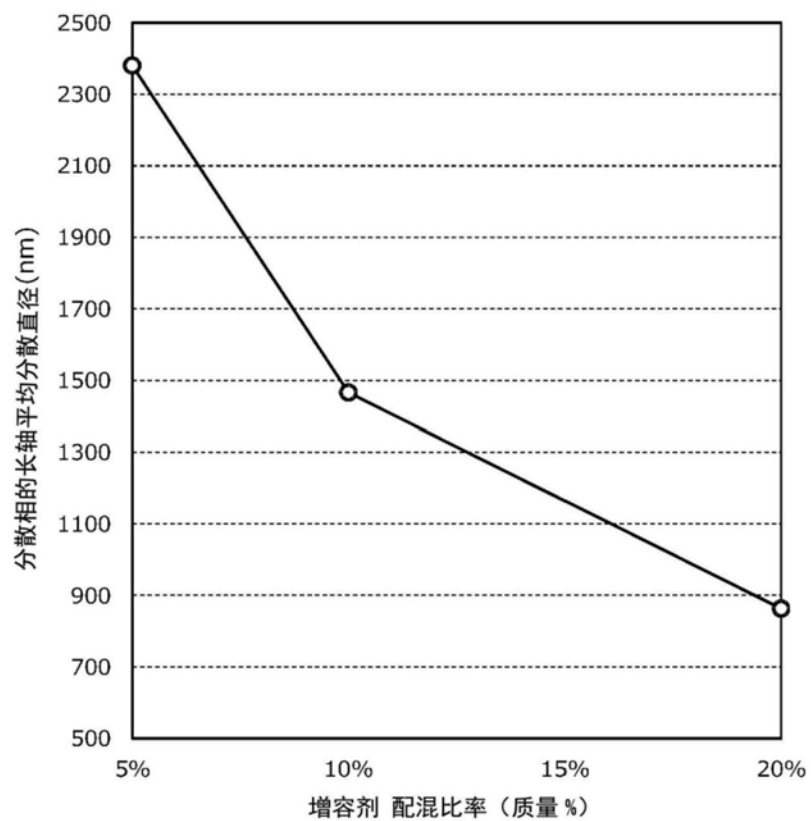


图8



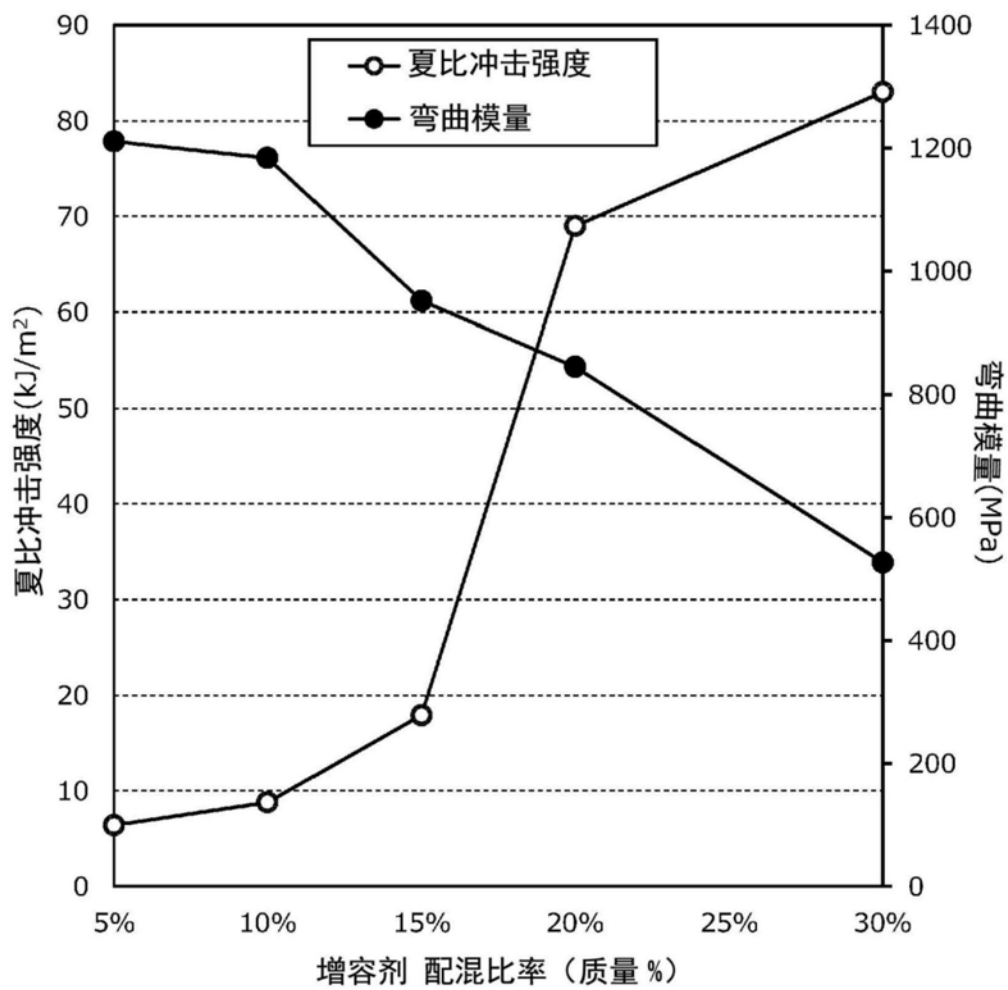


图9