

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3900213号  
(P3900213)

(45) 発行日 平成19年4月4日(2007.4.4)

(24) 登録日 平成19年1月12日(2007.1.12)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 9 B 11/16 (2006.01)  
 B 2 9 B 11/02 (2006.01)  
 C 0 8 J 3/24 (2006.01)  
 C 0 8 K 3/30 (2006.01)  
 C 0 8 K 5/14 (2006.01)

B 2 9 B 11/16  
 B 2 9 B 11/02  
 C 0 8 J 3/24 C E S A  
 C 0 8 K 3/30  
 C 0 8 K 5/14

請求項の数 7 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-141081  
 (22) 出願日 平成9年5月16日(1997.5.16)  
 (65) 公開番号 特開平10-315229  
 (43) 公開日 平成10年12月2日(1998.12.2)  
 審査請求日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(73) 特許権者 000002071  
 チッソ株式会社  
 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号  
 (74) 代理人 100081994  
 弁理士 鈴木 俊一郎  
 (74) 代理人 100080573  
 弁理士 出田 晴雄  
 (72) 発明者 新 福 隆 志  
 千葉県市原市五井6358番地1号  
 (72) 発明者 渥 美 信 和  
 千葉県市原市五井2241番地7号

審査官 中川 淳子

(56) 参考文献 特開平08-269228(JP, A)  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 連続繊維強化樹脂構造物の製造方法及び連続繊維強化樹脂構造物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

改質剤(E)として有機シラン化合物又は不飽和カルボン酸類0.01~5重量%および有機過酸化物(F)0.01~0.5重量%と、結晶性ポリプロピレン樹脂と、硫化亜鉛およびリトボン0.01~10重量%(ただし硫化亜鉛およびリトボンの合計量である。)とからなる混合物を調製し、この混合物を溶融混練することにより、改質ポリプロピレン樹脂(A)と硫化亜鉛とリトボンとの混合物(X1)を製造し、

開繊含浸装置を用いて、混合物(X1)の溶融物を10~80重量%の平均直径3~21μmの連続繊維強化材(C)に含浸させ、連続繊維強化材(C)をその長さ方向に略同一の長さとすると共に平均的に平行に整列させる

連続繊維強化樹脂構造物の製造方法。

【請求項2】

改質剤(E)として有機シラン化合物又は不飽和カルボン酸類0.01~5重量%および有機過酸化物(F)0.01~0.5重量%と、結晶性ポリプロピレン樹脂と、酸化防止剤(D)0.01~5重量%と、硫化亜鉛およびリトボン0.01~10重量%(ただし硫化亜鉛およびリトボンの合計量である。)とからなる混合物を調製し、この混合物を溶融混練することにより、改質ポリプロピレン樹脂(A)と酸化防止剤(D)と硫化亜鉛とリトボンとの混合物(X2)を製造し、

開繊含浸装置を用いて、混合物(X2)の溶融物を10~80重量%の平均直径3~21μmの連続繊維強化材(C)に含浸させ、連続繊維強化材(C)をその長さ方向に略同一

の長さとすると共に平均的に平行に整列させる  
連続繊維強化樹脂構造物の製造方法。

【請求項 3】

改質剤(E)として有機シラン化合物又は不飽和カルボン酸類 0.01 ~ 5 重量%と有機過酸化物(F) 0.01 ~ 0.5 重量%とで改質された改質ポリプロピレン樹脂(A)と、白色無機顔料(B) 0.01 ~ 10 重量%及び平均直径 3 ~ 21  $\mu$ mの連続繊維強化材(C) 10 ~ 80 重量%とを含み、白色無機顔料(B)が硫化亜鉛とリトボンとの混合物であって、かつ連続繊維強化材(C)がその長さ方向に略同一の長さであると共に平均的に平行に整列されている連続繊維強化樹脂構造物。

【請求項 4】

改質剤(E)として有機シラン化合物又は不飽和カルボン酸類 0.01 ~ 5 重量%と有機過酸化物(F) 0.01 ~ 0.5 重量%とで改質された改質ポリプロピレン樹脂(A)と、酸化防止剤(D) 0.01 ~ 5 重量%、白色無機顔料(B) 0.01 ~ 10 重量%及び平均直径 3 ~ 21  $\mu$ mの連続繊維強化材(C) 10 ~ 80 重量%とを含み、白色無機顔料(B)が硫化亜鉛とリトボンとの混合物であって、かつ連続繊維強化材(C)がその長さ方向に略同一の長さであると共に平均的に平行に整列されている請求項 3 に記載の連続繊維強化樹脂構造物。

【請求項 5】

改質剤(E)である不飽和カルボン酸類がマレイン酸又はマレイン酸無水物である請求項 3 または 4 に記載の連続繊維強化樹脂構造物。

【請求項 6】

連続繊維強化材(C)がガラス繊維強化材である請求項 3 ~ 5 の何れかに記載の連続繊維強化樹脂構造物。

【請求項 7】

連続繊維強化樹脂構造物として請求項 3 ~ 6 の何れかに記載の該構造物を用いて得られた成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は着色を行なった場合でも、金属不活性化剤を添加しないに拘わらず、その耐熱性、耐金属劣化性及び機械的特性に優れ、有機シラン化合物又は不飽和カルボン酸若しくは不飽和カルボン酸の酸無水物(「不飽和カルボン酸類」と総称することがある)と有機過酸化物との共存で改質された改質ポリプロピレン樹脂を基材とする連続繊維強化改質ポリプロピレン樹脂構造物及びその連続繊維強化樹脂構造物から得られる耐熱性、耐金属劣化性及び機械的特性に優れた成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、熱硬化性樹脂をマトリックスとする繊維強化複合材料が各種の成形材料等に主な素材として使用されていた。しかし、成形体の靱性、貯蔵性、リサイクル性(再使用可能性)の観点から、熱可塑性樹脂をマトリックス(基材)とした繊維強化複合材料が注目され始めた結果、近年では盛んにその開発が進められている。

【0003】

しかしながら、熱可塑性樹脂は一般に高い溶融粘度を示すことから、強化繊維への含浸に困難を来す。その困難を回避する為に、既に種々の方法が開発されている。その例として下記のことを挙げることができる：

- (i)熱可塑性樹脂の繊維化物を強化用繊維と均一に混合する混織系法、
- (ii)熱可塑性樹脂粉末を強化用繊維間に分散させる方法、
- (iii)溶融熱可塑性樹脂を強化用繊維間に直接に含浸させる溶融引抜き法等。

【0004】

上掲の各種方法の中でも、成形時間の短さ及び比較的簡単なプロセスであること等から、上掲の項(iii)の溶融引抜き法が一般的に用いられている。

10

20

30

40

50

マトリックス材料として用いられる熱可塑性樹脂の中でもポリプロピレン樹脂を用いる場合には、樹脂の熔融粘度を低下させる手法として有機過酸化化物であるジ-*t*-ブチルパーオキサイド(D B P O)、ジクミルパーオキサイド(D C P O)又はベンゾイルパーオキサイド(B P O)等を原料樹脂に添加する手法が主に用いられている。

【0005】

上述の先行技術の例としては、下記のことを挙げることができる：

(1) この文献は硫化亜鉛がポリプロピレン中において酸化防止特性を有し、有機酸化安定剤を保護することを開示している(「サクトリス(硫化亜鉛顔料)」1985年3月 Dr. Klein 訪日テクニカルサービス、独サクトルベン社刊)。

【0006】

本発明以外には、耐金属劣化性が向上したことを開示した文献は見当たらない。まして、硫化亜鉛と有機過酸化化物との相乗効果を示す例も見当たらない。

2 この文献はガラス繊維強化ポリアミド樹脂又はガラス繊維強化ポリブチレンテレフタレート樹脂(F R P B T)に対して白色顔料に属する硫化亜鉛を添加した場合には、同じく白色顔料に属する二酸化チタン(酸化チタン)を添加した場合に比較して、機械的特性の低下を著しく小幅に抑制できることを報告している(特公昭55-24466号公報)。

3 この文献は着色成分として硫化亜鉛を使用したガラス繊維強化樹脂組成物を開示している。即ち、この文献は硫化亜鉛を使用することによって、従来技術における酸化チタンを使用した場合に比べてガラス繊維の破損が少なくなること及び成形物の機械的強度が向上したことを開示している。この文献にも、上記の項 2 におけると同様に、耐金属劣化性が向上したことを示す開示は見当たらない。まして、硫化亜鉛と有機過酸化化物との相乗効果の例は全く見当たらない(特開平4-353536号公報)。

4 この文献は着色成分として硫化亜鉛とカーボンブラックとからなる2成分顔料に分散剤としてポリエチレンワックスが添加されてグレイ(灰色)に着色された繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物を開示している。それによれば、ポリエチレンワックスを分散剤として使用するこによって、ホイールキャップ等の型物としての強度(剛性及び耐衝撃性等)が向上している。この文献にも、両者の添加によって耐金属劣化性を向上させた旨の開示は見当たらず、まして、硫化亜鉛と有機過酸化化物との相乗効果の開示も全く見当たらない(特開平2-150444号公報)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

この有機過酸化化物(パーオキサイド)の樹脂に対する作用原理を説明すると、この種の化合物は熱等の作用によって分解を起こして有機酸に変化し、この有機酸が熱又は光等の作用によって容易にラジカル(フリーラジカル)を生成する。このラジカルはポリプロピレン樹脂等の酸化を受けやすい第3級炭素を攻撃して触媒的に酸化劣化を促進させる。

【0008】

この結果として、従来ポリプロピレン樹脂を用いた場合には、樹脂の耐熱性及び耐金属劣化性の少なくとも何れかを向上させる目的で酸化防止剤であるフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤及び金属不活性化剤の少なくとも1種以上を配合した組成物が提唱されて来た。

【0009】

しかし、有機過酸化化物の分解物であるラジカルは安定剤である酸化防止剤の働きを弱めるといった作用をも起こす。これに起因して、熔融粘度を減成されたポリプロピレン樹脂が用いられた系においてその耐熱性及び耐金属劣化性を向上させるには、有機過酸化化物を添加しない系における場合に比較して酸化防止剤及び金属不活性化剤の添加量の必然的増加を来すという問題が伴う。

【0010】

他方、黒色以外の着色を行なう場合には、一般的に有機顔料又は無機顔料に白色顔料である酸化チタン等を添加した着色が行なわれている。酸化チタンを添加した着色系では、酸

10

20

30

40

50

化チタンがその表面の酸素と結合して過酸化化合物を形成し、これがポリプロピレン樹脂の酸化劣化を促進するという触媒効果を示すことから、有機過酸化物が添加されたポリプロピレン樹脂組成物中の樹脂は二重に酸化を受ける。その結果、樹脂が更に劣化を受け易い環境に曝されるという問題が生じる。

【 0 0 1 1 】

本発明者らは上述の問題点すなわち、ポリプロピレン系樹脂の耐熱性不足及び耐金属劣化性不足という問題点を解決する為に鋭意研究の結果、本発明を完成した。

【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明者らは酸化劣化及び金属接触劣化を一層小さくする為に有益で、着色系の基本である白色顔料の検討を行なった処、硫化亜鉛系並びに硫化亜鉛と硫酸バリウムとの特定比混合物（商品名「リトボン」）の少なくとも何れかである白色顔料が特に優れていることを見出した。

10

【 0 0 1 3 】

また、本発明者らは硫化亜鉛系及び商品名「リトボン」系の白色顔料は有機過酸化物の存在で両者が相乗的に作用することに起因する耐金属劣化性の飛躍的向上を見出した。すなわち、本発明者らは驚いたことにこの系が金属不活性化剤が添加された系よりも優れた耐金属劣化性を示すことを見出した。

【 0 0 1 4 】

本発明以外には、ガラス繊維強化樹脂の耐金属劣化性を向上させた報告は見当らない。まして、有機過酸化物との相乗効果の例等は全く見当らない。

20

以上の記述から明らかなように、本発明の目的は着色が行なわれた場合でも、耐熱性、耐金属劣化性及び機械的特性に優れた連続繊維強化樹脂構造物であって、その基材として不飽和カルボン酸類及び有機過酸化物の共存で改質された改質ポリプロピレン樹脂が用いられた構造物を提供することにある。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明の連続繊維強化樹脂構造物の製造方法は、

改質剤(E)として有機シラン化合物又は不飽和カルボン酸類0.01～5重量%および有機過酸化物(F)0.01～0.5重量%と、結晶性ポリプロピレン樹脂と、硫化亜鉛およびリトボン0.01～10重量%（ただし両者の合計量である。）とからなる混合物を調製し、この混合物を熔融混練することにより、改質ポリプロピレン樹脂(A)と硫化亜鉛とリトボンとの混合物(X1)を製造し、

30

開繊含浸装置を用いて、混合物(X1)の熔融物を10～80重量%の平均直径3～21μmの連続繊維強化材(C)に含浸させ、連続繊維強化材(C)をその長さ方向に略同一の長さとすると共に平均的に平行に整列させる

ことを特徴としている。

本発明の、他の、連続繊維強化樹脂構造物の製造方法は、

改質剤(E)として有機シラン化合物又は不飽和カルボン酸類0.01～5重量%および有機過酸化物(F)0.01～0.5重量%と、結晶性ポリプロピレン樹脂と、酸化防止剤(D)0.01～5重量%と、硫化亜鉛およびリトボン0.01～10重量%（ただし硫化亜鉛およびリトボンの合計量である。）とからなる混合物を調製し、この混合物を熔融混練することにより、改質ポリプロピレン樹脂(A)と酸化防止剤と硫化亜鉛とリトボンとの混合物(X2)を製造し、

40

開繊含浸装置を用いて、混合物(X2)の熔融物を10～80重量%の平均直径3～21μmの連続繊維強化材(C)に含浸させ、連続繊維強化材(C)をその長さ方向に略同一の長さとすると共に平均的に平行に整列させる

ことを特徴としている。

また、本発明の連続繊維強化樹脂構造物は、

改質剤(E)として有機シラン化合物又は不飽和カルボン酸類0.01～5重量%と有機過酸化物(F)0.01～0.5重量%とで改質された改質ポリプロピレン樹脂(A)と、白色

50

無機顔料(B)0.01~10重量%及び平均直径3~21 $\mu$ mの連続繊維強化材(C)10~80重量%とを含み、白色無機顔料(B)が硫化亜鉛とリトポンとの混合物であって、かつ連続繊維強化材(C)がその長さ方向に略同一の長さであると共に平均的に平行に整列されていることを特徴としている。

本発明の、他の連続繊維強化樹脂構造物は、

改質剤(E)として有機シラン化合物又は不飽和カルボン酸類0.01~5重量%と有機過酸化物(F)0.01~0.5重量%とで改質された改質ポリプロピレン樹脂(A)と、酸化防止剤(D)0.01~5重量%、白色無機顔料(B)0.01~10重量%及び平均直径3~21 $\mu$ mの連続繊維強化材(C)10~80重量%とを含み、白色無機顔料(B)が硫化亜鉛とリトポンとの混合物であって、かつ連続繊維強化材(C)がその長さ方向に略同一の長さであると共に平均的に平行に整列されていることを特徴としている。

10

本発明に用いられる連続繊維強化樹脂構造物は下掲の通りに、特定の改質ポリプロピレン結晶性樹脂(改質ポリプロピレン樹脂)、有機過酸化物、酸化防止剤、硫化亜鉛及び連続繊維強化材からなる：ここで先ず上記の各成分について説明する。

#### 【0016】

本発明の連続繊維強化樹脂構造物に含まれる改質ポリプロピレン樹脂(A)とは、結晶性ポリプロピレン樹脂に改質剤(E)である有機シラン系化合物(E1)又は不飽和カルボン酸(E2)若しくはその酸無水物(E3)(両者を総称して「不飽和カルボン酸類(2/3)」と称することがある)をグラフトさせることによって改質した改質結晶性ポリプロピレン樹脂(A1)又はこれと非改質の結晶性ポリプロピレン樹脂(A0)との組成物(A0/1;配合物)を包

20

#### 【0017】

この種の改質ポリプロピレン樹脂(A)は改質結晶性ポリプロピレン樹脂(A1)/非改質の結晶性ポリプロピレン樹脂(A0)(重量/重量)=0.5/99.5~100/0、好ましくは5/95~80/20(両成分の重量部の和を100重量部に選定する)で構成される。

#### 【0018】

ここで、本発明における非改質結晶性ポリプロピレン樹脂(A0)は例えば下掲の各種のものを包含する：

プロピレン結晶性単独重合体又は結晶性プロピレン-エチレン共重合体として、一層具体的に結晶性を有するアイソタクチックプロピレン単独重合体、

30

エチレン単位を比較的の小割合で含有するプロピレン-エチレン(ランダム 結晶性)共重合体からなる共重合体部(コポリマーセグメント)又はプロピレン単独重合体からなるホモ重合部(ホモセグメント)と比較的に高割合でエチレン単位を含有するプロピレン-エチレン(ランダム 結晶性)共重合体からなる共重合部とから構成されたプロピレン-エチレンブロック共重合体として市販されているプロピレンとエチレンとのブロックとの結晶性共重合体(略称「ブロック共重合体」)又は

上掲のブロック共重合体における各単独(ホモ)重合部又は共重合部が更に、ブテン-1,2-メチル-1-ペンテン等の $\alpha$ -オレフィン(モノマー)を共重合させたものからなる実質上結晶性のプロピレン-エチレン- $\alpha$ -オレフィンの共重合体等が好ましく挙げられる。

40

#### 【0019】

本発明における改質結晶性ポリプロピレン樹脂(A1)を作成する為の改質剤に属する有機シラン化合物(E1)としては、具体的にはアミノシラン、エポキシシラン、ビニルシラン及びメタクリロキシシランから選ばれる1種以上を挙げることができる。

#### 【0020】

本発明における改質結晶性ポリプロピレン樹脂(A1)を形成する不飽和カルボン酸類(E2/3)に属する不飽和カルボン酸(E2)としては、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸[両者を包括して「(メタ)アクリル酸類」と称することがある]、マレイン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸及びノルボルネンジカルボン酸等の1種以上、それらの酸無水物(E3)として無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水テトラヒドロフタル酸及び無水ノル

50

ボルネンジカルボン酸等から選ばれる1種以上を挙げることができる。

【0021】

上掲の不飽和カルボン酸類(E2/3)の中でも、実用性能において最も優れているものは無水マレイン酸(E3;マレイン酸無水物)であり、更にはこれらの不飽和カルボン酸の別種誘導体を用いてもよい。

【0022】

上記の本発明の連続繊維強化改質プロピレン樹脂構造物における改質結晶性ポリプロピレン樹脂(A1)中にグラフト成分として含有される改質剤(E)の量は基材(マトリックス)樹脂の重量に対して通常、0.01~1重量%、好ましくは0.05~0.5重量%に選べば通常の目的には十分である。また、上記の樹脂成分が改質結晶性ポリプロピレン樹脂(A1)と非改質の結晶性ポリプロピレン樹脂(A0)との組合わせ系(1/0;併用系)である場合には、改質樹脂側にグラフト成分として含有される改質剤(E)の量を前記組合わせ系において上記の範囲内に収める様に設定することが好ましい。

10

【0023】

本発明の連続繊維強化樹脂構造物を構成する有機過酸化物(F)は基材樹脂(a)との混合反応温度(通常170~250)の範囲内で適切な速度で分解することが望ましい。この種の有機過酸化物(F)の具体例としては、2,5-ジメチル-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキサイド又はベンゾイルパーオキサイド等を挙げることができる。

【0024】

かかる有機過酸化物(F)の添加量は組成物基準で通常0.01~0.5重量%である。0.005重量%以下では、添加効果が不明瞭であり、他方、1重量%以上では、得られる減成樹脂(A1)のメルトフローレート[MFR(230,21.2N)]が異常に上昇する場合を生じ得る。その種の場合には、本発明の連続繊維強化樹脂構造物がその特性を発現し難い事態を来す。

20

【0025】

本発明の連続繊維強化樹脂構造物を構成する酸化防止剤(D)としては、フェノール系酸化防止剤(D1)、チオ系酸化防止剤(D2)又はリン系酸化防止剤(D3)等の各種酸化防止剤を挙げることができる。その他の酸化防止剤(D4)であっても、ポリプロピレン樹脂(A)に通常用いられる酸化防止剤(D)であれば特には除外されない。該酸化防止剤(D)は単独で又はそれらの2種以上の組合わせで用いることができる。最も一般的な使用例としては、ヒンダード(立体障害)フェノール化合物の様な酸化防止剤(D1)にジ高級アルキルチオジプロピオネートの様なチオ系酸化防止剤(D2;場合によっては相乗作用剤とも呼ばれる)を組合わせたものを挙げることができる。この種の酸化防止剤(D)は単独で用いるにせよ、2種以上の組合わせで用いるにせよ、フェノール系酸化防止剤(D1)を1種類以上含有することが熱安定性の点からは好ましい。

30

【0026】

上記のフェノール系酸化防止剤(D1)として具体的には下記のを挙げることができる：

2,6-ジ-t-ブチルフェノール、

2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、

40

n-オクタデシル-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、

2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、

スチレン化フェノール、

2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、

4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、

N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、

1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、

1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、

トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、

50

テトラキス[メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)]メタン、  
 1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、  
 上記のチオ系酸化防止剤(D2)として、具体的には下記のことを挙げるができる：  
 ジラウリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル(ジラウリルチオジプロピオネート)、  
 ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、  
 ジステアリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、  
 ペンタエリスリト-ルテトラキス( -ラウリルチオプロピオネート)エステル、  
 2-メルカプトベンズイミダゾール、  
 上記のリン系酸化防止剤(D3)として、具体的には下記のことを挙げるができる：  
 ジフェニルイソオクチルホスファイト、  
 トリフェニルホスファイト、  
 ジステアリルペンタエリスリト-ルジホスファイト、  
 4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト)、  
 テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスフォナイト、トリラウ  
 リルトリチオホスファイト、  
 3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチルエステル。

#### 【0027】

上記の酸化防止剤(D)の配合量は通常0.01～5重量%、好ましくは0.5～3重量%で  
 ある。該配合量が0.005重量%以下では熱安定性の改善が所期の水準に到達せず、他  
 方、8重量%以上に配合しても、熱安定性改善の効果が飽和することから、寧ろ不経済で  
 ある。

#### 【0028】

本発明の連続繊維強化樹脂構造物を構成する硫化亜鉛(B11)又はリトポン(B12)の少なくと  
 も何れかである白色顔料(B)は化合物としては白色の金属塩であり、鉱物学的には閃亜鉛  
 鉱又は繊維亜鉛鉱の構造であって、合成樹脂に配合されれば、所期の高度の屈折率を付与  
 する。

#### 【0029】

<硫化亜鉛又はそれを含有する無機顔料>

硫化亜鉛(B11)の良好な色彩性及び被覆性は微粒状顔料に調製することによって得られる  
 。また、その製造は通常は亜鉛塩溶液と硫化ナトリウム溶液との反応によって行なわれる  
 。即ち、これらの反応原料溶液を混合して生ずる硫化亜鉛(B1)を沈殿させ、濾過及び乾燥  
 後に650 程度に焼成することによって、光線の分散に最も適した平均粒径約0.3 μm  
 の微粉末が得られる。

#### 【0030】

別法として、上記の焼成物を水に溶解して、溶液から塩分と酸化亜鉛とを除去し、濃縮さ  
 れた硫化亜鉛溶液を再度濾過、乾燥及び粉碎工程を経たものを本発明に使用しても良い。

#### 【0031】

硫化亜鉛(B11)又はリトポン(B12)の少なくとも何れかである白色顔料(B；「硫化亜鉛等  
 」と称することがある)は例えば、トリエタノールアミン等で表面処理されていてもよい  
 。この処理は合成樹脂中への分散性を改善する為に有用である。

#### 【0032】

硫化亜鉛(B11)の配合量は本発明の連続繊維強化樹脂構造物全体の量に対して0.01～1  
 0重量%、好ましくは0.02～5重量%である。硫化亜鉛(B11)の配合量が0.005重  
 量%以下である場合には、得られる構造物の着色が不十分に終わる。他方、硫化亜鉛(B11  
 )の配合量が15重量%以上では成形品が重くなり過ぎると共に、その機械的特性低下を  
 来たす。しかも、硫化亜鉛(B11)を15重量%以上に多量に添加しても、調色上のメリッ  
 トが伴わず、却って不経済的である。

#### 【0033】

本発明の連続繊維強化樹脂構造物を構成するリトポン(顔料)(B12;商品名)とは、硫化亜鉛  
 と硫酸バリウムとの特定比の混合物からなる白色顔料である。

10

20

30

40

50

リトポン(B12)を製造するには、硫酸バリウムに炭素を加えて空気の不在下に約900に加熱して、硫酸根を還元したものを水で抽出して硫化バリウム溶液をつくる。一方、亜鉛を希硫酸に溶解して硫酸亜鉛溶液を調製する。硫化バリウム溶液中へ硫酸亜鉛溶液を加えて反応させ、硫化亜鉛と硫酸バリウムとの反応生成物を沈殿させ、この沈殿を濾過、水洗及び乾燥する。この乾燥物を空気の不在下で800に加熱し、次に水で急冷し、次に乾燥して目的のリトポン(B12;商品名)が得られる。

【0034】

尤も、その原料及び製造条件に応じて、「リトポン」と称されながらも、その組成は或程度変動する。従って、実際に硫化亜鉛に対する使用比率を決定する場合には、リトポン中の硫化亜鉛含有量を基準にすることが重要である。とはいえ、場合に応じてはリトポン中に共存する硫酸バリウムの作用が効果に関連し得る。この用途向けには、硫酸バリウムの含有量も問題である。

10

【0035】

このリトポン(B12)は例えば、トリエタノールアミン等で表面処理されていても良い。この処理は合成樹脂中への分散性を改善する為に有用である。

リトポン(B12;商品名)の配合量は本発明の連続繊維強化樹脂構造物の重量基準で通常0.01~10重量%、好ましくは0.02~5重量%である。

【0036】

リトポン(B12;商品名)の配合量が0.005重量%以下であると構造物の着色が不十分に留まる。逆に、リトポン(B12;商品名)の配合量が15重量%以上に達すると、得られる成形品が重くなり過ぎ、かつ機械的特性低下を来す上に、15重量%以上に多量に添加しても調色上のメリットを伴わず、却って不経済的である。

20

【0037】

ここで、白色無機顔料(B)は硫化亜鉛とリトポン(商品名)との混合物であっても良く、その場合の両者の比率は重量基準で前者/後者=通常99.9/0.1~0.1/99.9、好ましくは70/30~30/70、更に好ましくは60/40~40/60であれば殆どの場合に所期の効果を達成し得る。なお、リトポン(商品名)中の硫化亜鉛成分の含有量は各種の要因によって左右される。従って、上記の比率は最も通常的に市販されているリトポンに含有される硫化亜鉛の量の平均値を基準にした場合の比率である。

【0038】

上記の事実に対し、白色顔料(B)として硫化亜鉛(B11)及びリトポン(B12;商品名)の少なくとも何れかに代えて、酸化チタン(B13)、酸化亜鉛(B14)又は硫酸バリウム(B15)を用いた場合には、得られる構造物の耐熱性及び耐金属劣化性が所期の水準に達しない。そればかりか、得られる成形品中の繊維強化材を長い儘に保つことが難しいことから、成形品の機械的特性(強度、剛性及び衝撃等)低下を来す点で望ましくない。

30

【0039】

本発明の連続繊維強化樹脂構造物に白色以外の調色を行なう場合には、硫化亜鉛(B11)又はリトポン(B12)と有機顔料(B2)とを組み合わせることもできる。用いられる有機顔料(B2)はポリプロピレン樹脂の調色に通常用いられる有機顔料であれば別段に除外されることは無い。

40

【0040】

<有機顔料>

この種の有機顔料(B2)としては例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、キナクリドンレッド、アントラキノンレッド、DPPレッド、ポリアゾレッド、ペリレンレッド、複素環イエロー、ポリアゾイエロー、イソインドリノンイエロー、キノフタロンイエロー、アドレーキイエロー、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、ポリアゾブラウン等が挙げられる。

【0041】

調色の為の有機顔料(B2)と硫化亜鉛(B11)及びリトポン(B12;商品名)の少なくとも何れかの配合量は目的の色調によって異なる。即ち、[硫化亜鉛(B11)及びリトポン(B12)の少

50



なくとも何れか] / [有機顔料(B2)]の比率は前者/後者 = 通常0.1 / 99.9 ~ 99.9 / 0.1。

【0042】

有機顔料(B2) / [硫化亜鉛(B11)及びリトポン(B12;商品名)]の組合わせ比率が0.005重量%以下であると、本発明の構造体に対する着色が不十分に留まる。他方、前記の組合わせ比率が15重量%以上に達すると、得られる成形品が重くなり過ぎ、かつその機械的特性低下を来すことに加えて、15重量%以上の多量に添加しても調色上のメリットを伴わず、却って不経済的になる。

【0043】

これらの硫化亜鉛(B11)又はリトポン(B12;商品名)は単独で用いられても、2種以上の組み合わせでも用いられても良い。

これに対して、白色以外の調色を行なう場合であって、硫化亜鉛(B11)及びリトポン(B12;商品名)の少なくとも何れかと無機顔料(B1)とを組み合わせることは一般に望ましくない。その理由は得られる成形品中の繊維強化材(C)を長い儘に保つことが難しい結果、得られる成形品の機械的特性(強度、剛性及び耐衝撃性等)が低下を来すことにある。

【0044】

<連続繊維強化材(C)>

本発明の連続繊維強化樹脂構造物を構成する連続繊維強化材(C)は通常、その単繊維の平均直径3 ~ 21  $\mu\text{m}$ 、好ましくは9 ~ 21  $\mu\text{m}$ であって、それらが500 ~ 4000本程度の集束体として提供されている。この本発明の構造物がペレット(柱状体)の形態である場合には、その中に含有される連続繊維集束体である強化材(C)を構成する単繊維の平均繊維長(ペレットの平均長と略同一)が3 ~ 30 mm、好ましくは5 ~ 25 mmである。強化用連続繊維(C)の平均繊維径が1  $\mu\text{m}$ 以下であると、成形時に繊維の折損を生じ易く、その結果として成形品の衝撃強度不足を来す。他方、強化用連続繊維(C)の平均繊維径が25  $\mu\text{m}$ 以上に達すると、成形品の外観不良と共に、成形品の機械的強度不足を来す。

【0045】

上記の連続繊維集束体は当初には通常、ローピングと称する形態で供給されている。更に、これらの連続繊維集束体であるローピング等を2本以上を合系した形態で用いることもできる。

【0046】

本発明の構造物中のガラス連続繊維(C11)の配合量は構造物全体重量基準で通常10 ~ 80重量%、好ましくは20 ~ 60重量%である。この配合量が5重量%以下であると、得られる構造物の引張強度、曲げ強度、剛性及び耐熱性等の諸物性に対する改良効果が小幅に留まり、他方、85重量%以上では、成形性低下と共に、一般に成形品の外観不良を来す。

【0047】

本発明にあっては、連続繊維強化材(C)はそれを含有する柱状体の長軸と略平行に整列すると共に、その長さが柱状体の長さと略同一であることを要する。この種の連続繊維強化構造物は例えば、實際上無端の形態で提供される繊維強化材(強化用繊維束;ローピング等)を用いた後述の方法によって得られる。

【0048】

<<無機繊維強化材>>

上記の前提条件に適合する無機繊維(C1)としては例えば、ガラス繊維、石英繊維(C11)、岩綿(ロックウール)、炭素繊維及び金属繊維等の人工無機繊維を挙げることができる。その中でもガラス繊維(C11)はその物性及び価格の両面から見て、最も普及している繊維強化材である。その短所は比較的に重質(比強度においては不利)で比較的に折損し易く、アルカリに弱い点等である。これらの問題を初めから寄せ付けず、特に比強度において最高に位置するものは炭素繊維(C12)である。価格よりも比強度を重視する用途には比肩するものが殆ど見当らない。上記の無機繊維は単独で用いられても、2種以上の組み合わせでも良い。

10

20

30

40

50

## 【0049】

また、その表面にカップリング剤（例えばシラン系、チタネート系、ボロン系、アルミネート系又はジルコアルミネート等）の如き表面処理剤による処理が施された前記の連続無機繊維強化材(C1)を用いても良い。

## 【0050】

これらの無機繊維補強材(C)の中でも通常の用途において最も有用なガラス繊維を選んで本発明を説明する。本発明の連続繊維強化改質プロピレン樹脂構造物を構成する代表的な連続繊維強化材(C)として選ばれたガラス繊維の材質は通常、珪酸ガラス(シリケートガラス)又は硼珪酸ガラス(ボロシリケートガラス)に属する硬質ガラスであって、通称「Eガラス」で知られているカリガラス又は「パイレックス」等の商品名で市販されている耐熱ガラスを挙げることができる。

10

## 【0051】

<有機繊維強化材(C2)>

上記の前提条件に適合する有機繊維(C2)としては例えば、機械的に優れる全芳香族ポリアミド（例えば、商品名：アラミド）繊維、半芳香族ポリアミド樹脂繊維であるナイロンMXD6(m-キシリレンジアミンとアジピン酸との共重縮合樹脂)繊維を挙げることができる、機械的に優れる全芳香族ポリエステル繊維(商品名：ケブラー)；

半芳香族樹脂であるPET(ポリエチエレンテレフタレート)繊維、PBT(ポリ-1,4-ブチレンテレフタレート)繊維等を挙げることができる。上掲の有機繊維強化材(C2)は1種で用いられても、2種以上の組み合わせで用いられても良い。

20

## 【0052】

<その他の添加剤(H)>

本発明の構造物にあっては、基材樹脂である改質ポリプロピレン(A)に通常添加される各種の添加剤、光安定剤(紫外線安定剤；耐候安定剤)、透明化剤、造核剤(核剤)、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、無滴剤、金属石鹸等の分散剤又は中和剤、無機充填剤（例えば、タルク、マイカ、クレー、ウォラストナイト、ゼオライト、アスベスト、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、チタン酸カリウムなど）又はカップリング剤（例えばシラン系、チタネート系、ボロン系、アルミネート系、ジルコアルミネート等）の様な表面処理剤で表面処理された前記無機充填剤または有機充填剤（例えば、木粉、パルプ又は故紙等）を本発明の目的を損なわない範囲内で併用することができる。

30

## 【0053】

<図面に基づく説明>

本発明の構造物を作製する為の開織含浸装置(溶融引抜き装置)の1態様を添付の図面に基づいて具体的に説明する。以下に、単一方向へ整列された連続繊維で強化された連続繊維強化樹脂構造物を製造する為の開織含浸装置(「上記の装置」と略称することがある)について図面を引用しながら具体的に説明する。

## 【0054】

図1で総称されるものは上記開織含浸装置(1)の模式的断面図であって、図1の(A)はこの装置(1)をその縦方向(成形方向)へ伸びる鉛直平面で切断した模式的縦断面図である。上記の装置(1)の略中段を略水平方向へ左から右(本明細書において「上下左右、手前、奥」等は説明の便宜上の表現である)へ貫く上段の強化用の連続繊維集束体(21u)を挟んでその上方及び下方に最少限2本の通称「(上段)開織ピン」(4u)と「(下段)開織ピン」(4d)とが一对として所定の定義距離(Hu)を隔てて連続繊維(集束体)(2)の進行方向に対して略垂直な平面内に設けられている。ここで、連続繊維集束体には「2」の符号が付与されているが、その意図は図示されていないものの、図面の奥に「連続繊維集束体(22)」、場合によっては更に奥に「連続繊維集束体(23)」等が存在する場合を包括することにある。

40

## 【0055】

他方、上記の装置(1)の下段側に導入される連続繊維(集束体)(2d)を挟んでその上方

50

及び下方に最少限 2 本の通称「(下段)開織ピン」(4 d)と「(下段)開織ピン」(4 d)とが一对として所定の定義距離(H d)を隔てて、連続繊維(集束体を包含)(2 2)の進行方向に対して略垂直な平面内に設けられている。

#### 【0056】

上記の装置に装着された開織ピン(4)は略円筒状(中空)又は円柱状(中実)の管状体又は棒状体(「棒状体」で包括する)であって、その母線は通常は略直線であると共に、その直径は棒状体の略全長に亘る平均値で例えば約 5 ~ 50 mm で足り、その長さは上記の装置の横方向における内法と原則的には同一で良く、例えば約 200 ~ 300 mm である。尤も、開織ピン(4)の長さはローピングの並列本数(水平方向に同時に導入される本数)によっても左右される。

10

#### 【0057】

更に、相互に対を形成する上段側開織ピン例えば開織ピン(4 u)と下段側開織ピン例えば下段開織ピン(4 d)とは何れも連続繊維(2)の進行に同伴回転しない様に通常は固定されている。両開織ピン(4 ud)がそれぞれ少なくとも下流側へ向けては回転しないことはそれらの上流側に熔融樹脂流の渦を生じさせる為には有用と見られる。

#### 【0058】

とはいえ、開織ピン対(4 ud)がその上流側に渦を一層激しく生じさせることを要する場合に開織ピン対(4 ud)に連続繊維(集束体)(2)の進行ベクトルに対して逆方向のベクトルを生ずるに十分な角速度で回転させる態様もまた包含される。

#### 【0059】

上記の装置(1)においては図1の左側境壁(1 wL)に設けられた連続繊維集束体導入孔(3)から連続繊維集束体(2)が下流側(図面で「右横」)へ進入し、相互に対を形成する上下2本の開織ピン例えば(4 ud)で挟まれた通路を両開織ピン(4 ud)の何れにも接触せずに通過しながら開織されると共に開織によって分離された多数本の連続繊維(2 F)の間に熔融樹脂による含浸が行なわれる。

20

#### 【0060】

上記の装置(1)内に導入される上下2段以上の連続繊維(2)のそれぞれの開織物の間に樹脂が含浸される結果、本発明の目的である連続繊維強化樹脂構造体即ち、樹脂相内で連続繊維が平均的に同一方向へ整列した構造体を得られる。この構造物が棒状体である場合には「連続繊維補強樹脂ロッド」と称されることがある。

30

#### 【0061】

得られた連続繊維補強樹脂構造物(7)は上記の装置(1)の下流端壁(1 wR)に穿たれた賦形ノズル(6)から装置外へ引出され、引取り装置(不図示)に引取られる。ここで、連続繊維補強樹脂構造物には「7」の符号及び賦形ノズルには「6」の符号がそれぞれ付与されているが、その意図は図示されてはいないものの、図面の奥に「連続繊維補強樹脂構造物(7 2)」、場合によっては更に奥に「連続繊維補強樹脂構造物(7 3)」等が存在する場合及び「賦形ノズル(6 2)」、場合によっては更に奥に「連続繊維補強樹脂構造物(6 3)」等が存在する場合を包括することにある。

#### 【0062】

< 開織含浸装置の変形態様 >

40

上記の開織含浸装置(1)が重層開織含浸装置(「上記の重層装置」と略称することがある)(1 1)である場合に、重層装置(1 1)内に装着されている開織ピン(4)は上段開織ピン(4 u)と中段開織ピン(4 m)との2本で又は中段開織ピン(4 m)と下段開織ピン(4 d)との2本でそれぞれ一对を形成し、連続繊維集束体(2)の上流側から下流側へ向かって2対以上の開織ピン対が系列的に設置されてもよい。実用的には3対以上の開織ピン対が装着されることが好ましい。

#### 【0063】

上記何れの場合においても、何れかの開織ピン対例えば開織ピン対(4 u1 と 4 d1)における上段側開織ピン(4 u1)と下段側開織ピン(4 d1)との間の定義間隔(H1)がその下流側に位置する他の対例えば開織ピン対(4 u2 と 4 d2)における定義距離(H2)とは異なる値

50

であってもよい。尤も、下掲の式(1)で表わされる単繊維平均直径(D)と定義距離(H)との関係を充足することは当然である。

【0064】

$$10D \leq H \leq 500D \cdots (1)$$

[ここで、D：単繊維の平均直径；H：定義距離]

開織ピン対(4uと4m)が2対以上系列的に設置される場合の隣接する各対例えば開織ピン対(4u1と4d1)と開織ピン対(4u2と4d2)間の最小距離(S12)は下流側に位置する開織ピン対(4u2と4d2)の上流側に生ずる渦流の外郭がその上流側に位置する開織ピン対(4u1と4d1)によって実質的には乱されない距離に設定することが重要である。この距離は直径10mmの開織ピンの場合を例にとれば、通常は15mm以上、好ましくは25mm以上10に設定されれば足りる。勿論、開織ピンとして大径のものが用いられる場合には、それに応じて変更され得る。

【0065】

上記の開織含浸装置(1)内に装着される2対以上の開織ピン対例えば開織ピン対(4u1と4d1)との中で連続繊維(集束体)(2)を境界としてそれよりも上段側開織ピン例えば(4u)の位置が下段側開織ピン例えば(4d)に対して上流側又は下流側へ或範囲内で偏寄していても良い。許容される偏寄の範囲は何れかの対の上段側開織ピン(4u)の中心とそれに対応する下段側開織ピン(4d)の中心とを結ぶ直線と、連続繊維(集束体)(2)面に立てられた法線(VL)との交差角(交角； $\theta$ )が $-45^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$ 、好ましくは $-35^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$ の範囲である。

上記の開織含浸装置(1)を構成する開織ピン(4)は場合によっては上下方向に多段で導入される連続繊維集束体(2)に同伴される樹脂流を堰き止めて渦流を生じさせる機能を果たす為の諸元及び性状を備えていることが好ましい。その性状としては例えば、開織ピン(4)表面の形状又は平滑度等を挙げることができる。

【0066】

即ち、開織ピン(4)の長軸に垂直な断面は通常は円形である。しかし、この断面形状は円形に限らず、その頂点部が切除されて丸められた所謂「角丸形状」の凸多角形状であっても差支え無い。尤も、凸多角形の中でも五角形、六角形又は八角形のような比較的頂点を多数に備えた文字通りの多角形であってもしかも「樹脂流を可能な限り広い面積で堰き止められる」多角形であることが有用である。

【0067】

とはいえ、三角形又は四角形等であっても樹脂流を堰き止めて上流側へ回る渦流を生じさせる断面形状である限りは依然として本発明の開織ピン(4)として使用可能である。

【0068】

開織ピン(4)の表面は別段に平滑に仕上げられていることを要せず、棒材から旋盤等で削り出した儘の表面平滑度であっても殆どの場合には十分に使用に耐える。なお、開織ピン(4)として断面形状が三角形のものを採用する場合には、棒材からの削り出し体に代えてアングル材をその稜線が頂縁となる位置関係(屋根型)に設置してもよい。

【0069】

【発明の効果】

(1)本発明の連続繊維強化樹脂構造物は金属不活性化剤を含有しないに拘わらず、着色された場合においても、依然として耐熱性、耐金属劣化性及び機械的特性特に、曲げ強度に優れている。

(2)本発明の連続繊維強化改質ポリプロピレン樹脂構造物を用いれば、上記の各種の長所を備えた各種の成形品例えば、偏向ヨーク、ヘッドランプハウジング及び電化製品用ソケット(蛍光灯用ソケット)等の様な常時高温に曝される物品に加えて、自動車等の車輪用のホイールオーナメントリング(通称「ホイールキャップ」)等として、色彩、その酸化安定性及び機械的特性等に優れた各種物品又は部材等を作製することができる。

【0070】

【実施例】

以下に本発明を実施例に基づいて、場合によっては参考例および有用な比較例を参照して具体的に説明する。しかし、本発明はそれらによっては全く限定されない。

#### 【 0 0 7 1 】

更に、本明細書における実験例の結果測定、測定結果の評価基準等を次に説明する：

##### < 試験方法 >

##### ( 1 ) 熱安定性試験 ( オープンライフ試験 )

試験片 ( 長さ 5 0 mm × 幅 2 5 mm × 厚み 1 mm ) を循環熱風オープン ( 温度 1 5 0 に調節されている ) に収容し、その試験片が完全に劣化するまでの処理時間を測定 ( JIS K 7212 に準拠 ) した。

##### ( 2 ) 耐金属劣化性試験

試験片 ( 長さ 5 0 mm × 幅 2 5 mm × 厚さ 1 mm ) を銅板 ( 長さ 2 5 mm × 厚さ 0 . 3 mm ) と接触させてクリップで固定し、それを循環熱風オープン ( 温度 1 5 0 に調節 ) に収容し、試験片の銅板に接触した部分が完全に劣化するまでに要した時間 ( 肉眼観察によって、劣化が試験片の裏側へ貫通するまでの所要時間 ) を測定 ( JIS K 7212 に準拠 ) した。

##### ( 3 ) 曲げ強度

JIS K7203 に準拠して測定した。

##### ( 4 ) 実施例及び比較例で用いられた樹脂、改質剤、酸化防止剤、有機過酸化物、金属不活性化剤、白色系無機顔料及び有機系顔料を下記に示す：

##### プロピレン結晶性樹脂 ( A )

A0 : 非改質ポリプロピレン樹脂

A1 : 改質ポリプロピレン樹脂

##### 酸化防止剤 ( D )

D1 : フェノール系酸化防止剤

Tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate [ 商標名 : Irganox 3114 ( 日本チバガイギー社製 ) ] ；

D2 : リン系酸化防止剤

Tris(2,4-di-t-butylphenyl)-phosphite [ 商標名 : Irgafos 168 ( 日本チバガイギー社製 ) ] ；

D3 : 硫黄系酸化防止剤

di-stearyl-3-3'-thiodipropionate [ 商標名 : Irganox PS-802 ( 日本チバガイギー社製 ) ] ；

##### 有機過酸化物 ( F )

F : 1,3-Bis(t-butyl-peroxyisopropyl)benzene [ 商標名 : パーカドックス 1 4 ( 化薬アクゾ社製 ) ] ；

##### 金属不活性化剤 ( G )

G : N,N'-Bis[2(3(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-phenyl)propionyloxy)ethyl]oxamido [ 商標名 : Naugard XL-1 ( 白石カルシウム社製 ) ] ；

##### 白色無機系顔料 ( B1 )

B11 : 硫化亜鉛 ；

B12 : リトボン ( 商品名 ; 硫化亜鉛と硫酸バリウムとの混合物 ) ；

B13 : 酸化チタン ；

B14 : 酸化亜鉛 ；

B15 : 硫酸バリウム ；

##### 有機顔料 ( B2 )

B21 : フタロシアニンブルー ；

B22 : 複素環イエロー ；

B23 : キナクリドンレッド ；

B24 : カーボンブラック ；

##### 連続繊維強化材 ( C )

C1 : ガラス連続繊維強化材。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 2 】

## [ 参考例 1 ]

樹脂混合物として、非改質の結晶性ポリプロピレン樹脂(A0) [ M F R ( 230 ; 2.16kgf ) 2.0g/10min; 融点 160 , プロピレン結晶性単独重合体 ] 粉体 97.95重量%、不飽和酸類改質剤(E)として無水マレイン酸(E3)0.5重量%、有機過酸化物(F)として(F1)0.2重量%、酸化防止剤として(D1)0.25重量%、(D2)0.20重量%及び(D3)0.40重量%並びに着色剤(B1)として(B11)1.0重量%からなる混合物を調製し、この混合物をヘンシェルミキサー(商品名)中で攪拌混合した。

## 【 0 0 7 3 】

得られた樹脂混合物を押出機の供給口から供給して熔融混練(200)後に押出して、得られたストランドを所定長に細断してペレットを造粒した。得られた改質結晶性ポリプロピレン樹脂(A1)と酸化防止剤と着色剤(B1)との混合物(X2)は M F R (230 ; 21.2N) 220g/10min、無水マレイン酸グラフト率0.3%のものであった。

## 【 0 0 7 4 】

図1に示された開繊含浸装置(1)を用い、ガラス繊維ローピング(2)[平均単繊維径17μm; テックス番手2310g/km; 集束本数約4000本]1本を開繊含浸装置(1)のスリット状の繊維供給口(3)から供給することによってこの装置(1)を通過させると共に、連続的に下流側から引取った。他方、この装置(1)内へ押出機(不図示)から樹脂供給口(5)経由で上記に示された改質結晶性ポリプロピレン樹脂(A1)と酸化防止剤と着色剤(B1)との混合物(X2)の熔融物を供給すると共に開繊された連続繊維の間に熔融樹脂を十分に含浸させた。

## 【 0 0 7 5 】

開繊含浸装置(1)内に装着された2本で一对の開繊ピン(41uと41d)、(42uと42d)及び(43uと43d)の3対における各対の上段開繊ピン(4u)と下段開繊ピン(4d)の間のそれぞれの定義距離(クリアランス; H41、H42、H43)を共に1mmに設定した。開繊含浸装置(1)内の温度を任意に調整し、開繊されたガラス連続繊維で単一方向に強化された樹脂構造物をストランドの形態として引取り速度30m/minで下流側へ引取った。

## 【 0 0 7 6 】

開繊含浸装置(1)内へ導入されたガラス繊維のローピング(2)は装置(1)の出口に設けられた賦形ノズル(6; 内径2.6mm)を通過して断面略円形に賦形された連続ガラス繊維強化ポリプロピレン樹脂ストランド(7)として引取られた。得られたストランド(7)を冷却した後に10mm長に切断して強化ペレット構造物を製造した。

## 【 0 0 7 7 】

得られた強化ペレット構造物を射出成形に供して試験片を製作し、これを状態調整した(23 ; 48h)後に、各測定を行なった。上記の各成分の配合量を表1に示すと共に、得られた構造物の物性値を表2に示す。

## 【 0 0 7 8 】

## [ 参考例 2 ~ 13、実施例 1 および比較例 1 ~ 12 ]

参考例1における樹脂混合物の組成を各参考例および実施例においては表1の通りに、各比較例においては表2の通りに変更した。なお、無水マレイン酸(E3)及び酸化防止剤として(D2)又は(D3)の配合量は参考例1における同一に設定した。各成分の配合量を各参考例および実施例における場合には表1に示すと共に、各比較例の場合には表3に示す。また、得られた構造物の物性値を各参考例および実施例における場合には表2に示し、各比較例における場合には表4に示す。

## 【 0 0 7 9 】

## [ 比較例の所見 ]

表3及び4に示された各比較例から下掲の様な所見が導出された：

比較例1における結果はこの処方の構造物が耐金属劣化性に不足することを示す。その原因は金属不活性化剤(G)及び硫化亜鉛(B11)又はリトボン(B12; 商品名)の不在(不添加)に

10

20

30

40

50

求められる。

【 0 0 8 0 】

比較例 2 における結果はこの処方の構造物が耐金属劣化性に稍不足することを示す。その原因は有機過氧化物 (F) の存在での金属不活性化剤 (G) の効果が硫化亜鉛 (B11) に及ばないことに求められる。

【 0 0 8 1 】

比較例 3 における結果はこの処方の構造物が耐熱性、耐金属劣化性及び機械特性の何れにも劣ることを示す。この原因は酸化チタン (B13) 共存の影響に求められる。

【 0 0 8 2 】

比較例 4 における結果はこの処方の構造物が耐金属劣化性及び機械特性に劣ることを示す。その原因は酸化チタン (B13) の存在によって、添加された金属不活性化剤 (G) が所期の結果を発現する作用が阻害されたことに求められる。 10

【 0 0 8 3 】

比較例 5 においては、結果が得られなかった。その理由は成形材料の熔融粘度過大に起因する引抜き成形不能に求められる。

比較例 6 及び 7 における結果は共に、これらの構造物が何れも耐金属劣化性 (金属劣化防止性) に不足することを示す。その理由は白色系無機顔料 (B1) である硫化亜鉛 (B11) 又はリトポン (B12; 商品名) に共存すべき金属不活性化剤の欠如に求められる。

【 0 0 8 4 】

比較例 8 ~ 11 における結果はこれらの処方の各構造物が何れも耐金属劣化性に劣ることを示す。その理由は有機系顔料 (B2) に共存すべき硫化亜鉛 (B11) 又はリトポン (B12; 商品名) の欠如に求められる。 20

【 0 0 8 5 】

比較例 12 の結果はこの構造物が耐熱性、耐金属劣化性及び機械特性の何れにも劣ることを示す。その原因は白色無機系顔料 (B1) には属するものの所期の効果発現には有害な酸化チタン (B13) 共存の影響に求められる。

【 0 0 8 6 】

[ 参考例 15 ]

参考例 1 において得られた連続繊維強化構造物の細断によるペレットを射出成形機に導入し、樹脂温度 250 で、金型温度 50 で、偏向ヨークを成形した。成形品 (偏向ヨーク) を銅板と接触させて固定治具で固定し、それを循環熱風オーブン (温度 150 に調節) に収容し、成形品の銅板接触部が完全に劣化するまでに要した時間を測定したところ、60 日以上の結果を得ることができ、要求スペックを軽くクリアすることができた。 30

【 0 0 8 7 】

【 表 1 】

表 1

成分と 含量		連続繊維強化樹脂構造物の内訳														
		A					添加剤成分(種別/wt%)									
		A0 (wt%)	E3 wt%	F wt%	G wt%	白色系無機顔料(B1)					有機系顔料(B2)					ガラス繊維 wt% 粒中長
実験No.						B11	B12	B13	B14	B15	B21	B22	B23	B24		
参 考	1	58.47	0.3	0.12	—	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—	40	10
	2	58.77	0.3	0.12	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	40	10
	3	58.83	0.3	0.06	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	40	10
	4	58.59	0.3	0.30	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	40	10
	5	58.77	0.3	0.12	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	40	10
	6	58.47	0.3	0.12	—	0.3	—	—	—	—	0.3	—	—	—	40	10
	7	58.47	0.3	0.12	—	—	0.3	—	—	—	0.3	—	—	—	40	10
	8	58.47	0.3	0.12	—	0.3	—	—	—	—	—	0.3	—	—	40	10
	9	58.47	0.3	0.12	—	—	0.3	—	—	—	—	0.3	—	—	40	10
	10	58.47	0.3	0.12	—	0.3	—	—	—	—	—	—	0.3	—	40	10
	11	58.47	0.3	0.12	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	40	10
	12	58.47	0.3	0.12	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	0.3	40	10
例	13	58.47	0.3	0.12	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	0.3	40	10
	実施例 1	58.47	0.3	0.12	—	0.3	0.3	—	—	—	—	—	—	—	40	10

樹脂(A):改質ポリプロピレン(A1); 添加剤(D1):0.15wt%; (D2):0.12wt%; (D3):0.24wt%;  
 改質剤(E):無水マレイン酸(E3); 粒中長:ペレット中の平均長(mm)  
 ペレット中のガラス繊維(C1)の配合量:40wt%及び平均長:約10mm

【0088】

【表2】

10

20

30

40



表 2

成分と 含量 実験 No.		製品の性能評価		
		耐熱性 150℃ (日)	耐金属 劣化性 (日)	曲げ強度 (MPa)
参      考	1	1 0 4	7 2	2 1 2
	2	9 8	6 1	2 1 6
	3	1 0 2	5 5	2 1 7
	4	1 0 2	7 5	2 1 7
	5	9 6	5 5	2 2 2
	6	1 0 0	6 5	2 2 0
	7	9 5	5 9	2 2 1
	8	9 9	6 5	2 2 0
	9	9 4	6 0	2 1 8
	1 0	1 0 0	6 3	2 2 1
例	1 1	9 5	5 8	2 1 8
	1 2	9 8	6 5	2 2 0
	1 3	9 6	5 7	2 1 7
	実施例 1	1 0 7	7 8	2 1 6

基材樹脂、改質剤、添加剤、ガラス繊維  
配合量及び平均長については表 1 参照。

【 0 0 8 9 】

【表 3】

10

20

表 3

成分と 含量		連続繊維強化樹脂構造物の内訳															
		A				添加成分(種別/wt%)											
		A0 (wt%)	E3 wt%	F wt%	G wt%	白色系無機顔料(B1)					有機系顔料(B2)						
実験No.		B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 21	B 22	B 23	B 24	wt%	粒中長					
比	1	59.07	0.3	0.12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	10
	2	58.77	0.3	0.12	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	10
	3	58.77	0.3	0.12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	10
	4	58.47	0.3	0.12	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	10
	5	58.89	0.3	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	10
較	6	58.77	0.3	0.12	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	40	10
	7	58.77	0.3	0.12	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	40	10
	8	58.77	0.3	0.12	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	40	10
	9	58.77	0.3	0.12	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	40	10
例	10	58.77	0.3	0.12	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	40	10
	11	58.77	0.3	0.12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	40	10
	12	58.47	0.3	0.12	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	40	10

樹脂(A):改質ポリプロピレン(A1); 添加剤(D1):0.15wt%;(D2):0.12wt%;(D3):0.24wt%;  
 改質剤(E):無水マレイン酸(E3); 粒中長:ペレット中の平均長(mm)  
 ペレット中のガラス繊維(C1)の配合量:40wt%及び平均長:約10mm

【0090】

【表4】

10

20

30

40

表 4

成分と 含量 実験 No.		製品の性能評価		
		耐熱性 150℃ (日)	耐金属 劣化性 (日)	曲げ強度 (MPa)
比較例	1	7 8	7	2 2 8
	2	8 0	3 4	2 2 4
	3	6 5	3	1 4 7
	4	7 2	1 4	1 4 5
	5	引抜き成形不能		
	6	7 9	7	1 7 6
	7	7 8	7	2 1 9
	8	7 7	7	2 2 5
	9	7 6	7	2 2 6
	1 0	7 7	7	2 2 6
例	1 1	7 8	7	2 2 6
	1 2	6 7	3	1 4 5

基材樹脂、改質剤、添加剤、ガラス繊維  
配合量及び平均長については表 1 参照。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の連続繊維補強ポリプロピレン樹脂構造物を作製する為に有用な開織含浸装置の 1 態様である開織含浸装置の模式的縦断面図である。

## 【符号の説明】

- 1 連続繊維補強ポリプロピレン樹脂構造物を作製する為の開織含浸装置
- 2 開織含浸装置へ導入される連続繊維集束体(総称)
- 3 開織含浸装置への連続繊維集束体導入口(総称)
- 4 開織含浸装置内に装着された開織ピン(総称)
- 5 開織含浸装置へ熔融樹脂を導入する為の開口
- 6 開織含浸装置から補強ストランドを引き出すための賦形ノズル(総称)
- 7 引き出された補強ストランド(総称)
- 4 1 u 開織含浸装置内で上流端に位置する上段開織ピン
- 4 1 d 開織含浸装置内で上流端に位置する下段開織ピン
- 4 2 u 開織含浸装置内で中流に位置する上段開織ピン
- 4 2 d 開織含浸装置内で中流に位置する下段開織ピン
- 4 3 u 開織含浸装置内で下流端に位置する上段開織ピン
- 4 3 d 開織含浸装置内で下流端に位置する下段開織ピン
- H 41 上流端に位置する上段開織ピンと下段開織ピンとの間の定義距離(クリアランス)
- H 42 中流に位置する上段開織ピンと下段開織ピンとの間の定義距離(クリアランス)
- H 43 下流端に位置する上段開織ピンと下段開織ピンとの間の定義距離(クリアランス)



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

**C 0 8 L 23/12 (2006.01)****C 0 8 L 23/26 (2006.01)****B 2 9 K 105/08 (2006.01)****B 2 9 K 309/08 (2006.01)**

F I

C 0 8 L 23/12

C 0 8 L 23/26

B 2 9 K 105:08

B 2 9 K 309:08

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B29B 11/16