

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/075554 A1

(51) 国際特許分類: C08L 23/00, C08K 7/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001461

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 2 日 (02.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-027105 2004 年 2 月 3 日 (03.02.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢野 公規 (YANO, Koki) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番

地 1 Chiba (JP). 合田 宏史 (GODA, Hirofumi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 岩下 亨 (IWASHITA, Toru) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).

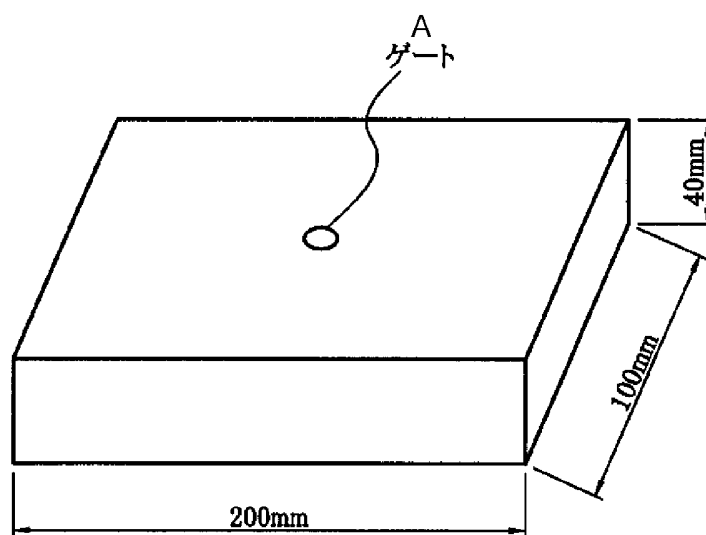
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,

/ 続葉有 /

(54) Title: FIBER-REINFORCED POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION AND MOLDING THEREOF

(54) 発明の名称: 繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品



A-GATE

(57) Abstract: A fiber-reinforced polyolefin resin composition comprising the following components: (A) 99 to 80 vol.% of polyolefin resin whose relaxation time at angular frequency $\omega=1$ (rad/sec) calculated from storage modulus G' and loss modulus G'' measured by means of a cone & plate rheometer, $\lambda=G'/(G'' \times \omega)$, is 0.2 (sec) or less; and (B) 1 to 20 vol.% of reinforcing fiber.

/ 続葉有 /



WO 2005/075554 A1



SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 下記成分 (A) 及び (B) を含む繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物。 (A) コーン&プレートレオメーターで測定した貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' から計算された角周波数 $\omega = 1$ (rad/sec) の時の緩和時間 $\lambda = G' \div (G'' \times \omega)$ が 0.2 (sec) 以下のポリオレフィン系樹脂 99~80 体積% (B) 強化繊維 1~20 体積%

明 細 書

繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品

技術分野

[0001] 本発明は、繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリプロピレンは、その高い結晶性により優れた剛性、耐熱性を有し、かつ引張強度が高い上に、樹脂の構造に基づく好ましい電気的性質や化学的安定性を持つ成形の容易な成形材料として、種々の分野において幅広く用いられている。

しかしながら、該ポリプロピレンは、その結晶性に起因して寸法安定性に劣るという欠点を有するとともに、近年、機械部品、構造材料、高温に曝されるような用途においては、さらに高い剛性や耐熱性が要求されるようになってきた。

[0003] そこで、このようなポリプロピレンの剛性、寸法安定性、耐熱性を向上させるために、ガラス繊維を配合することが試みられている。

しかしながら、このガラス繊維強化ポリプロピレンは、剛性や耐熱性はかなり向上するものの、反り、ねじれ等の変形が生じ易いという欠点があり、改良が検討されている。

[0004] ポリプロピレンに限らず、一般的にポリオレフィン系樹脂に強化繊維を配合してポリオレフィン系樹脂組成物やその成形品の改良を行うと、他のフィラーに比べ比較的少ない添加量で、もとのポリオレフィン系樹脂組成物やその成形品の剛性、強度、耐熱性等の特性の向上が図れる。そのため、ポリオレフィン系樹脂の軽さ(低比重である)を活かし、尚かつ剛性、強度、耐熱性を向上させた成形品の開発のために、少量の強化繊維を添加するケースが多い。その場合、強化繊維の添加量が少ないと反りが大きくなるため、樹脂組成物中の繊維含有率が少ない場合の、成形品の反り低減方法が検討されている。

[0005] 反りを減少させる樹脂組成物や成形品の検討としては、結晶性プロピレン重合体、特定の低結晶性エチレン-プロピレンランダム共重合体、ガラス繊維、カルボン酸変性ポリプロピレン及び特定の無機フィラーからなる特定範囲の組成物が開示されている。

る(特許文献1参照)。

しかし、この組成物では、特定の低結晶性エチレン-プロピレンランダム共重合体を添加すると、強化繊維を添加する本来の目的である剛性や強度の向上効果が低下するという欠点がある。また、この文献には、強化繊維の含有量が少ない場合の反り低減方法については開示されていない。

[0006] また、特定の形状を有するマイカを特定量配合したガラス繊維強化ポリプロピレン組成物(特許文献2参照)や雲母粉末を配合したガラス繊維強化ポリプロピレン組成物(特許文献3参照)等も開示されている。

しかし、これらの組成物には、強化繊維の多量のフィラーを加えることで比重が大きくなる(重くなる)、強度等の物性が低下する、耐熱性が低下し易い等の問題がある。

[0007] また、メルトフローレート(MFR)の大きい長繊維強化樹脂組成物が開示されている(特許文献4及び5参照)。これらの文献には、繊維量が多い繊維強化樹脂組成物の場合は、繊維の添加により樹脂組成物のMFRの低下を生じ、それにより繊維強化製品の製造時の温度、圧力の増大を招き、この製造工程の高い圧力が反りの発生を起こすことが開示されている。また、これらの文献にも、繊維含有量が少ない場合の反り低減方法については開示されていない。

特許文献1:特開平3-223356号公報

特許文献2:特開平2-238038号公報

特許文献3:特開平4-25541号公報

特許文献4:特開平2-77459号公報

特許文献5:特開平10-230517号公報

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、強化繊維の含有量が少ない場合でも、反りの小さい成形品が得られる繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品を提供することを目的とする。

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物の樹脂部の溶融粘弾性特性を制御することが有効であることを見出し、本発明を完成させた。

発明の開示

[0010] 本発明によれば、以下の繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物及び成形品が提供される。

1. 下記成分(A)及び(B)を含む繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物。

(A)コーン&プレートレオメーターで測定した貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' から計算された角周波数 $\omega = 1$ (rad/sec)の時の緩和時間

$$\lambda = G' \div (G'' \times \omega)$$

が0.2(sec)以下のポリオレフィン系樹脂 99〜80体積%

(B)強化繊維 1〜20体積%

[0011] 2. 前記ポリオレフィン系樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)が90,000〜300,000で、Z平均分子量(Mz)が100,000〜600,000である1に記載の繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物。

3. 前記強化繊維(B)が、繊維径3〜30 μ mのガラス繊維である1又は2に記載の繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物。

4. 前記強化繊維(B)が、繊維径3〜30 μ mの炭素繊維である1又は2に記載の繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物。

5. 前記ポリオレフィン系樹脂(A)100部に対して、0.1部〜50部の不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性したポリオレフィン系樹脂をさらに含む1〜4のいずれかに記載の繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物。

6. 上記1〜5のいずれかに記載の繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物を成形してなる成形品。

7. 立ち壁部又はリブを有する6に記載の成形品。

[0012] 本発明によれば、強化繊維の含有量が少ない場合でも、反りの小さい成形品が得られる繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品を提供することができる。

尚、本発明のように樹脂部の溶融粘弾性を制御すれば、強化繊維の含有量が少ない繊維強化樹脂組成物のみならず、幅広い繊維含有量の場合に反りの小さい成形品が得られる組成物の提供も可能である。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例及び比較例で作製した成形品の図である。

[図2]実施例及び比較例で作製した成形品の展開図である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] ポリオレフィン系樹脂(A)は、コーン&プレートレオメーターで測定した貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' から計算された角周波数 $\omega = 1$ (rad/sec) の時の緩和時間 $\lambda = G' / (G'' \times \omega)$ 、即ち、 G' / G'' が 0.2(sec) 以下である。この値は、好ましくは 0.15(sec) 以下であり、より好ましくは 0.12(sec) 以下であり、さらにより好ましくは 0.10(sec) 以下である。緩和時間 λ が 0.2(sec) を超えると、成形品の反りが増大する。

[0015] 以下、緩和時間 λ について説明する。

平衡状態にある物質系に外力を加え、新しい平衡状態又は定常状態に達した後、外力を取り去ると、その系の内部運動によって、系が初めの平衡状態に回復する現象を緩和現象といい、緩和に要する時間の目安となる特性的な時間定数を緩和時間という。高分子の成形加工の場合、熔融した高分子を流動させるが、この時、分子鎖は流動方向に引き伸ばされて引き揃えられる(これを「配向する」という)。しかし、流動が終了して冷却が始まると、分子に加わる応力がなくなり、各分子鎖は動き出し、やがて勝手な方向に向いてしまう(これを「分子鎖の緩和」という)。

[0016] この緩和時間 λ は、角周波数 $\omega = 10^0 = 1$ (rad/sec) の時、

$$\lambda = G' / \omega G'' = G' / G''$$
で表すことができる。

ここで、 G' は貯蔵弾性率で、ポリオレフィン系樹脂の弾性的な性質を、 G'' は損失弾性率で、ポリオレフィン系樹脂の粘性的な性質を示す。この式で明らかなように、緩和時間 λ が長くなる(大きくなる)場合は、 G' が大きいことを意味し、ポリオレフィン系樹脂中に弾性的な性質を示す成分が多くなる。また、緩和時間 λ が短くなる(小さくなる)場合は、 G'' が大きいことを意味し、ポリオレフィン系樹脂中に粘性的な性質を示す成分が多いこと、即ち、樹脂の分子量が小さく、分子量分布が狭いことを意味する。

[0017] 緩和時間 λ が大きいと、射出成形した場合に、充填時に配向した分子鎖は固化時

にランダムな状態に戻らず、スキン層厚み(スキン層分率)が厚くなると考えられる。スキン層が厚くなると、樹脂の収縮率の異方性が大きくなり、収縮率の大きな方向が発生する。また、緩和時間 λ の差から、スキン層では繊維の配向自体が変化していると考えられる。一方、流動により配向した繊維は、樹脂の収縮を抑制するため、方向や部分での収縮率の差が大きくなり、反りや変形が悪化するものと考えられる。従って、 λ が小さくなれば、繊維の配向そのものが変化し、その結果、反りが低減すると考えられる。この効果は、繊維の配向が成形品内部と表面で異なっていること、立ち壁のある成形品では拡大流部と平行流部が混在していることが関係していると思われる。

また、この反りや変形が悪化する現象は、強化繊維の体積含有率が少ない時に顕著に現れる。これは体積含有率が多くなると剛性が高まり、樹脂の収縮による反り・変形を抑えるためと考えられる。

[0018] 緩和時間 λ の調整方法には、以下のような方法がある。

- (1)過酸化化物等で分解して分子量分布を変化させる(特に高分子量のものから高い倍率で分解することで λ の小さい樹脂を得られ易い)。
- (2)分子量分布の異なる複数の樹脂を混合する(高活性触媒の利用や過酸化化物を多量に使用し、分解率を上げる等の方法で分子量分布の狭い樹脂を作り、組み合わせると有効である)。
- (3)多段重合の各重合条件を調整する(ただし、工業的にはコスト面で不利な場合がある)。
- (4)重合触媒を選定する。

[0019] 本発明の組成物におけるポリオレフィン系樹脂(A)の含有量は、99～80体積%、好ましくは99～88体積%、より好ましくは98.5～93体積%である。含有量が99体積%を超えると、強化繊維量が少なくなり、補強効果が出なくなる。一方、80体積%未満では、樹脂部による反り・変形の差が少なくなる。

[0020] 本発明の組成物に用いるポリオレフィン系樹脂(A)としては、ポリエチレン系樹脂(例えば、低密度ポリエチレン(LDPE)、エチレン- α -オレフィン共重合体)、ポリプロピレン系樹脂等が使用できる。好ましくは、ポリプロピレン系樹脂である。

ポリプロピレン系樹脂には、プロピレン単独重合体、プロピレン- α -オレフィンラン

ダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体等が含まれる。

- [0021] ポリオレフィン系樹脂(A)のメルトフローレート(MFR)は、通常1〜600g/10分、好ましくは10〜200g/10分、さらに好ましくは20〜140g/10分、さらにより好ましくは、40〜120g/10分である。

MFRが1g/10分未満であると、成形体中の強化繊維の分散性が低下し、成形体の外観不良が見られることがあり、MFRが600g/10分より大きいと、衝撃強度に劣ることがあり好ましくない。

- [0022] ポリオレフィン系樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)は、90,000〜300,000が好ましく、100,000〜250,000がより好ましく、150,000〜200,000がさらにより好ましい。Mwが90,000未満だと、樹脂の靱性が失われる場合がある。一方、Mwが300,000を超えると、成形体中の強化繊維の分散性が低下する場合がある。

- [0023] ポリオレフィン系樹脂(A)のGPCで測定したZ平均分子量(Mz)は、100,000〜600,000が好ましく、150,000〜500,000がより好ましく、200,000〜400,000がさらにより好ましい。Mzが100,000未満だと、衝撃強度が劣る場合がある。一方、Mzが600,000以上では、反りがし易い。

- [0024] ポリオレフィン系樹脂(A)のGPCで測定した分子量1,000,000以上の成分は、2%以下が好ましい。より好ましくは1.5%以下であり、さらにより好ましくは1.2%以下である。2%を超えると、反りが発生し易い。

- [0025] ポリオレフィン系樹脂(A)のZ平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)の比(Mz/Mw)は、1.2〜3が好ましい。より好ましくは1.5〜2.5であり、さらにより好ましくは1.7〜2.3である。1.2未満だと成形(可塑化)が不安定になり易く、3を超えると反りが発生し易い。

- [0026] ポリオレフィン系樹脂(A)の示差走査熱量計(DSC)で測定した結晶化温度(Tc)は、90〜130℃が好ましい。より好ましくは105〜120℃である。90℃未満だと剛性が不十分であり、130℃を超えると反りが発生し易い。

- [0027] ポリオレフィン系樹脂(A)は、特開平5-32723号公報、特開平11-71431号公報、特開2002-249624号公報に記載の方法等により製造できる。

例えば、ポリプロピレン系樹脂は、重合用触媒を用いて、プロピレン等をスラリー重合、気相重合、又は液層塊状重合することにより製造でき、このようなプロピレン重合体を製造する重合方式としては、バッチ重合、連続重合のどちらの方式も使用することができる。

ポリオレフィン系樹脂(A)の重合時の分子量は、特開2002-226510号公報に記載されているように水素量等で調整できる。

ポリオレフィン系樹脂(A)は、後述する有機過酸化物を用いて分解し、緩和時間 λ を調整してもよい。分解は、インプラント、押出機等による混練、ペレット製造時等いづれでもできる。

[0028] 強化繊維(B)としては、ガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維、シリコン繊維、シリコン・チタン・炭素繊維、ボロン繊維、鉄、チタン等の金属繊維、アラミド繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ビニロン等の有機合成繊維、絹、綿、麻等の天然繊維等、公知のものを幅広く用いることができる。これらは単独又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0029] 強化繊維(B)の繊維径は、好ましくは3〜30 μm であり、さらに好ましくは4〜20 μm である。繊維径が過小であると、繊維が破損し易いため、強化繊維束の生産性が低下することがある。また、ペレットを連続製造するときに、繊維を多数本束ねなければならなくなり、繊維束をつなぐ手間が煩雑となり、生産性が低下するため好ましくない。また、ペレット長が決まっている場合は、繊維径が過大であると、繊維のアスペクト比(繊維長/繊維径)が低下することとなり、補強効果が充分発揮されなくなることがあることから好ましくない。

[0030] 強化繊維(B)のアスペクト比は、5〜10,000が好ましい。より好ましくは10〜60,000、さらにより好ましくは100〜3,000である。アスペクト比が5未満だと、十分な補強強化が得られない場合があり、10,000を超えると、成形が困難となる場合がある。

強化繊維(B)は、特開昭61-187137号公報、特開昭61-219732号公報、特開昭61-219734号公報、特開平7-291649号公報、特開平7-10591号公報等に記載の異形断面(楕円形、まゆ型、扁平)の強化繊維を使用してもよい。特に、断面

の短径D1に対する長径D2の比 $D2/D1$ が1.3〜10、かつ、短径D1が3〜30 μm のものが好ましく、 $D2/D1$ が2〜5、かつ、短径D1が4〜20 μm のものが特に好ましい。

[0031] 本発明の組成物における強化繊維(B)の含有量は、1〜20体積%、より好ましくは1〜12体積%、特に好ましくは1.5〜7体積%である。強化繊維(B)が1体積%未満では、補強効果が不十分であり、また、繊維を均一に分散させることが困難になる。一方、20体積%を超えると、樹脂部の反りへの影響が小さくなる。

[0032] 強化繊維(B)の表面は、電解処理や収束剤処理等、様々な表面処理方法で官能基を持たせることができる。表面処理としては、収束剤を用いることが好ましく、カップリング剤を含む収束剤を用いることが特に好ましい。このように表面処理された強化繊維(B)を用いると、ポリオレフィン系樹脂(A)との接着性が付与され、強度と外観が良好な成形体を得られる。

[0033] 収束剤の例としては、例えば、特開2003-253563号公報に記載されているようなカップリング剤を含むものが挙げられる。

カップリング剤としては、いわゆるシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤として従来から知られているカップリング剤から適宜選択することができる。

シラン系化合物としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(2,4-エポキシシクロヘキシル)エトキシメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、等のアミノシランやエポキシシランが使用できる。特に、アミノ系シラン化合物を使用するのが好ましい。

[0034] また、収束剤としては、カップリング剤の他に、取り扱いを容易にするために樹脂エマルジョンを含むものも好ましい。

収束剤に含まれる樹脂エマルジョンとしては、ウレタン系、オレフィン系、アクリル系、ナイロン系、ブタジエン系及びエポキシ系等が使用でき、これらのうち、ウレタン系又はオレフィン系を使用することが好ましい。ここで、ウレタン系収束剤は、通常、ジイ

ソシアネート化合物と多価アルコールとの重付加反応により得られるポリイソシアネートを50重量%以上の割合で含有するものであれば、油変性型、湿気硬化型及びブロック型等の一液タイプ、触媒硬化型及びポリオール硬化型等の二液タイプのいずれもが使用できる。ボンディクシリーズやハイドランシリーズ(共に大日本インキ化学製)等が代表的なものである。

一方、オレフィン系収束剤としては、水性ウレタン、例えば、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性された変性ポリオレフィン系樹脂が使用できる。

[0035] 強化繊維(B)は、引張強度が1,000MPa以上のものが好ましく、3,000MPa以上が特に好ましい。また、引張弾性率は50GPa以上が好ましく、200GPa以上が特に好ましい。これらの特性が上記範囲外だと、十分な補強強化を得られない場合がある。

[0036] 本発明で用いる強化繊維(B)としては、補強効果及び入手の容易性からガラス繊維、炭素繊維が好ましい。

ガラス繊維としては、Eガラス(Electrical glass)、Cガラス(Chemical glass)、Aガラス(Alkali glass)、Sガラス(High strength glass)及び耐アルカリガラス等のガラスを熔融紡糸してフィラメント状の繊維にしたものを挙げることができる。

[0037] ガラス長繊維の原料としては、連続状ガラス繊維束が用いられ、これはガラスロービングとして市販されている。通常、その平均繊維径は3〜30 μ m、フィラメント集束本数は400〜10,000本、テックス番手は300〜20,000g/kmである。好ましくは平均繊維径13〜20 μ m、集束本数1,000〜6,000本である。さらに好ましくは平均繊維径16〜18 μ m、収束本数3,000〜5,000本である。

また、特開平6-114830号公報のように、複数の繊維束を束ねて使用することもできる。

他に、ガラス繊維として、ガラスチョップドストランドを用いることもできる。このチョップドストランドの長さは、通常1〜20mm、繊維の径は3〜25 μ m程度、好ましくは8〜14 μ mのものである。

樹脂組成物中のガラス繊維の繊維長は、通常0.05〜60mm、好ましくは0.1〜20mmであり、繊維径は、好ましくは3〜30 μ m、より好ましくは8〜20 μ mである。

- [0038] 炭素繊維は、従来公知の種々の炭素繊維を使用することができる。
- 具体的には、ポリアクリルニトリル系、レーヨン系、ピッチ系、ポリビニルアルコール系、再生セルロース、メゾフェーズピッチから製造されたピッチ系等の炭素繊維が挙げられる。
- [0039] 樹脂組成物中の炭素繊維の繊維径は、好ましくは $3\sim 30\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $4\sim 10\mu\text{m}$ である。繊維径が過小であると、繊維が破損し易いため、強化繊維束の生産性が低下することがある。また、ペレットを連続製造するときに、繊維を多数本束ねなければならなくなり、繊維束をつなぐ手間が煩雑となり、生産性が低下するため好ましくない。また、ペレット長が決まっている場合は、繊維径が過大であると、繊維のアスペクト比が低下することとなり、補強効果が充分発揮されなくなることがあることから好ましくない。
- [0040] 炭素繊維のアスペクト比は、 $5\sim 6,000$ が好ましい。アスペクト比が下がると強度が低下する恐れがあり、大きすぎると成形性が低下する恐れがある。
- [0041] 炭素長繊維の原料としては、連続状繊維束が用いられ、これはフィラメントとして市販されている。通常、その平均繊維径は $3\sim 30\mu\text{m}$ 、フィラメント集束本数は $500\sim 24,000$ 本である。好ましくは、平均繊維径 $4\sim 10\mu\text{m}$ 、集束本数 $6,000\sim 15,000$ 本である。
- 他に、炭素繊維として、チョップドストランドを用いることもできる。このチョップドストランドの長さは、通常 $1\sim 20\text{mm}$ 、繊維径は $3\sim 30\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $4\sim 10\mu\text{m}$ のものである。
- 樹脂組成物中の炭素繊維の繊維長は、通常 $0.05\sim 200\text{mm}$ 、好ましくは $0.1\sim 50\text{mm}$ 、より好ましくは $5\sim 20\text{mm}$ である。
- また、平均アスペクト比(繊維長/繊維径)は、 $5\sim 6,000$ 、好ましくは $10\sim 3,000$ 、より好ましくは $15\sim 2,000$ である。
- [0042] 炭素繊維表面は、酸化エッチングや被覆等で表面処理を行ったものが好ましい。
- 酸化エッチング処理としては、空気酸化処理、酸素処理、酸化性ガスによる処理、オゾンによる処理、コロナ処理、火炎処理、(大気圧)プラズマ処理、酸化性液体(硝酸、次亜塩素酸アルカリ金属塩の水溶液、重クロム酸カリウム-硫酸、過マンガン酸カリ

ウムー硫酸)等がある。被覆法としては、炭素、炭化珪素、二酸化珪素、珪素、プラズマモノマー、フェロセン、三塩化鉄等がある。

また、必要に応じてウレタン系、オレフィン系、アクリル系、ブタジエン系及びエポキシ系等の収束剤を使用してもよい。

- [0043] 本発明の組成物には、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性したポリオレフィン系樹脂(変性ポリオレフィン系樹脂)をさらに含んでもよい。

変性ポリオレフィン系樹脂は、ポリオレフィン系樹脂中にカルボキシル基、無水カルボン酸基等の官能基を有するものである。変性されるポリオレフィン系樹脂の例としては、上述したポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂が挙げられる。

ポリオレフィン系樹脂としてポリプロピレン系樹脂又はその混合物を使用する場合は、変性ポリオレフィン系樹脂として変性ポリプロピレン系樹脂を用いることが好ましい。

尚、変性ポリプロピレン系樹脂には、上述のポリプロピレン系樹脂と同様に、変性されたプロピレン単独重合体、プロピレンプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、プロピレンプロピレン- α -オレフィンブロック共重合体等を含む。

- [0044] ポリオレフィン系樹脂の変性方法としては、グラフト変性や共重合化を使用できる。

変性に用いる不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ナジック酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、ソルビン酸、メサコン酸、アングリカ酸、フタル酸等が挙げられる。また、その誘導体としては、酸無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩等があり、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ナジック酸、無水フタル酸、アクリル酸メチル、メタクル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、マレイン酸モノエチルエステル、アクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム等が挙げられる。これらの中でも、不飽和ジカルボン酸及びその誘導体が好ましく、特に無水マレイン酸又は無水フタル酸が好適である。

- [0045] 変性ポリオレフィン系樹脂の結晶化温度(T_c)は、通常90〜125℃、好ましくは110〜120℃である。極限粘度は、通常0.1〜2.4dl/g、好ましくは0.2〜1.6dl/gである。

[0046] 変性ポリオレフィン系樹脂の好適なカルボン酸付加量は、0.1～14重量%であり、より好ましくは0.8～8重量%である。酸付加量は、樹脂のIRスペクトルを測定し、1,670 cm^{-1} ～1,810 cm^{-1} のピークの面積から決定する。

[0047] ポリオレフィン系樹脂の変性化は、樹脂組成物の製造に先立って予め行ってもよいし、樹脂組成物製造の際の熔融混練過程において行ってもよい。

樹脂組成物の製造に先立って予め行う場合は、繊維強化樹脂ペレットを作製するときに、ポリオレフィン系樹脂に酸変性したポリオレフィン系樹脂を適量添加する。このとき、反応性官能基を有するポリオレフィン系樹脂を0.1～50重量%、より好ましくは1～25重量%添加するのが好ましい。

[0048] 熔融混練過程で行う際は、ポリオレフィン系樹脂と不飽和カルボン酸又はその誘導体を、有機過酸化物を用いて押出機中で混練することにより、不飽和カルボン酸又はその誘導体をグラフト共重合し変性化する。

上記有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等を挙げることができる。

[0049] 本発明の組成物には、その他、用途に応じて様々な添加剤、例えば、分散剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤(フェノール系酸化防止剤、リン酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤)、帯電防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、結晶化促進剤(増核剤)、発泡剤、架橋剤、抗菌剤等の改質用添加剤、顔料、染料等の着色剤、カーボンブラック、酸化チタン、ベンガラ、アゾ顔料、アントラキノン顔料、フタロシアニン、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、クレイ等の粒子状充填剤、ワラストナイト等の短繊維状充填剤、チタン酸カリウム等のウイスキー等を添加することができる。

これらの添加剤は、ペレット製造時に添加してペレット中に含有させるか、ペレットから成形体を製造するときに添加してもよい。

[0050] 本発明の繊維強化樹脂組成物は、短繊維強化樹脂ペレットの場合は、押出し機等

に一部又は全部の成分を熔融混練して製造でき、長繊維強化樹脂ペレットの場合は、引き抜き法等公知の方法で製造できる。成分の一部を別途熔融混練した後、混合(ブレンド)してもよい。

長繊維強化樹脂ペレットは、組成物中の繊維のアスペクト比が大きくなり、強度が高い組成物を得易いため、より顕著な効果が得られる。

- [0051] 繊維強化樹脂ペレットの形状は、パウダー状、フレーク状、ペレット状、柱状のいずれでも構わない。好ましくは柱状である。

長繊維強化樹脂ペレットのペレット長は、通常2〜200mmである。ペレット長が短すぎると、剛性、耐熱性及び衝撃強度の改善効果が低く、反り変形も大きくなる場合があり、また、ペレット長が長すぎると、成形が困難となる場合がある。好ましくは、ペレット長は2〜100mmであり、さらに好ましくは3〜50mmであり、特に好ましくは6〜12mmである。

また、繊維長2〜200mmのほぼ同じ長さの強化繊維が互いにほぼ平行に並んでいることが好ましい。

- [0052] 長繊維強化樹脂ペレットは、数千本からなる強化繊維のロービングを含浸ダイスに導き、フィラメント間に熔融したポリオレフィン系樹脂を均一に含浸させた後、必要な長さ(2〜200mm)に切断することにより容易に得ることができる。

例えば、押出機先端に設けられた含浸ダイス中に、押出機より熔融樹脂を供給する一方、連続状ガラス繊維束を通過させ、このガラス繊維束に熔融樹脂を含浸させた後、ノズルを通して引抜き、2〜50mmの長さにペレタイズする方法がとられる。また、ポリオレフィン系樹脂、不飽和カルボン酸又はその無水物、有機過酸化物等をドライブレンドして押出機のホッパーに投入し、変性も同時に行いながら供給する方法も取り得る。

- [0053] 含浸させるための方法としては、特に制限はなく、ロービングを樹脂粉体流動床に通した後、樹脂の融点以上に加熱する方法(特開昭46-4545号公報)、クロスヘッドダイを用いて強化繊維のロービングに熔融させた熱可塑性樹脂を含浸させる方法(特開昭62-60625号公報、特開昭63-132036号公報、特開昭63-264326号公報、特開平1-208118号公報)、樹脂繊維と強化繊維のロービングとを混織した後、

樹脂の融点以上に加熱して樹脂を含浸させる方法(特開昭61-118235号公報)、ダイ内部に複数のロッドを配置し、これにロービングをジグザグ状に巻き掛けて開繊させ、熔融樹脂を含浸させる方法(特開平10-264152号公報)、開繊ピン対の間をピンに接触せずに通過させる方法(WO97/19805)等、何れの方法も用いることができる。

- [0054] また、樹脂を熔融する過程において、2以上のフィード部を持つ押出機を使用し、トップフィードから、樹脂と樹脂の分解剤(ポリプロピレン樹脂の場合、有機過酸化物が好ましい)、サイドフィードから別の樹脂を投入してもよい。

また、2台以上の押出機(押出し部)を使用し、そのうち1台以上の押出機には樹脂と樹脂の分解剤(ポリプロピレン樹脂の場合、有機過酸化物が好ましい)を投入してもよい。

さらに、押出機の少なくとも1個所に樹脂、不飽和カルボン酸及びその誘導体、分解剤(ポリプロピレン樹脂の場合、有機過酸化物が好ましい)を投入してもよい。

- [0055] 短繊維強化樹脂ペレットは、各成分を所定の割合にてロールミル、バンバリーミキサー、ニーダー等でよく混練分散して製造できる。タンブラー式ブレンダー、ヘンシェルミキサー、リボンミキサー等でドライブレンドしてもよい。そして、一軸押出機、二軸押出機等で混練してペレット状の成形材料とする。また、繊維のチョップドストランド等をサイドフィードから供給してもよい。

- [0056] 本発明の繊維強化樹脂組成物は、成形して各種成形品を製造できる。

成形方法は、射出成形法、押出成形法、中空成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法、ガス注入射出成形又は発泡射出成形等の公知の成形法をなんら制限なく適用できる。特に射出成形法、圧縮成形法及び射出圧縮成形法が好ましい。

- [0057] 本発明の繊維強化樹脂組成物は、単一のペレットでも、ペレットと希釈材とをブレンドしたものであっても構わない。

繊維強化樹脂ペレットと熱可塑性樹脂等の希釈材との配合は、ドライブレンド方式でかまわない。むしろ、組成物中の繊維長を保持し、より高い剛性、耐衝撃性、耐久性の改良効果を得るためには、ドライブレンド後は押出機を通さず、直接射出成形機等の成形機に供する方が好ましい。希釈材は、繊維強化ペレットの樹脂と同じであつ

でも異なっても構わない。また、顔料、添加剤、発泡剤等を含む樹脂をマスターバッチとして一緒にブレンドしても構わない。希釈材の配合比率については、繊維強化樹脂組ペレットの強化繊維含有量と、最終成形品に求められる強化繊維含有量とによって決まるが、繊維の分散の点から5〜95重量%が好ましい。

- [0058] 成形後に残存する強化繊維の重量平均繊維長は、通常0.1mm以上、好ましくは1mm以上である。2mm以上あるものは、特に強度が高い。

成形品は(立ち壁面積)/(ゲート側からの投影面積)が0.3〜4.8であることが好ましい。平均肉厚が0.2〜5mmのものが好ましい。より好ましくは1〜4mmである。肉厚が薄いほど反りが大きくなり、かつ成形品の強度が出ない。また、肉厚が厚すぎると、ひけやボイドが発生し易くなる。

[実施例]

- [0059] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、表中の各種パラメータは、以下の方法で測定した。

(1) メルトフローレート(MFR)

JIS K 7210-1999に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgの条件で測定した。

- [0060] (2) 貯蔵弾性率(G')、損失弾性率(G'')及び緩和時間(λ)

コーン&プレートレオメーターで測定した。

測定機器:レオメトリックス社製、system-4(商品名)

測定部形状:コーン&プレート型

測定条件:175℃、歪30%(正弦的な歪)

上記条件で貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' を求め、(円板に与える正弦ひずみの)角周波数 $\omega = 1$ (rad/sec)の時の緩和時間 λ を、 λ (sec) = $G' \div (G'' \times \omega) = G' \div G''$ を計算して求めた。

尚、コーン&プレートレオメーターによる測定については、「成形加工、1(4)、355(1989)」、「高分子実験学第9巻、「力学的性質1」、共立出版(1982)」、特開2003-226791号公報等に記載されている。

- [0061] (3) 重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)及びZ平均分子量(M_z)、 10^6 以

上の成分量

特開平11-71431号公報に記載の方法に準拠して、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法でポリスチレン基準の分子量分布曲線から求めた。

測定条件は、以下の通りである。

検量線:Universal Calibration

カラム:TOSOH GMHHR-H(S)HT 2本

溶媒:1, 2, 4-トリクロロベンゼン

温度:145℃

流速:1.0ml/min

検出器:RI(Waters alliance GPC2000)

解析プログラム:HTGPC(v 1.00)

[0062] (4)結晶化温度(Tc)

DSC(示差走査熱量計)で測定した。

測定装置:パーキンエルマー社製、DSC7(商品名)

測定条件:220℃で5分間保持した後、220℃から30℃まで20℃/分で降温し、得られた曲線からJIS K 7121に準拠してピーク頂点(Tc)を求めた。

[0063] (5)強化繊維の組成物中の体積含有率(体積%)

下記の式で計算した。

$$V(\text{体積}\%) = (W \times P) \div \{F \times (100 - W) + P \times W\} \times 100$$

V:強化繊維の体積含有率(体積%)

W:繊維の質量含有率(重量%)

F:強化繊維の比重(g/cm³)

P:樹脂部の比重(g/cm³)

[0064] (6)曲げ弾性率及び曲げ強度

JIS K 7171:1994に準拠して測定した。

[0065] 製造例1～6

表1に示す特性を有するポリプロピレン樹脂を用いて、表2に示す特性を有する原料樹脂(PP-A～PP-F)を製造した。

尚、PP-A〜PP-C及びPP-Fは、表1のポリプロピレン樹脂100重量部に対して、過酸化物(化薬アクゾ(株)製、パーカドックス14(商品名))を表示量(重量部)添加し、二軸押出機(東芝機械製、TEM-35B(商品名)、バレル温度:200℃)で熔融混練して製造した。また、PP-Eは、PP-AとPP-Cを50:50の割合で混合して調製した。また、PP-Dは、ポリプロピレン樹脂(J-3003GV)をそのまま用いた。

[0066] [表1]

	MFR	G'	G''	λ	Mw x10 ³	Mn x10 ³	Mz x10 ³	≥10 ⁶ の成分		Tc ℃	比重 g/cm ³
								Pa	%		
	g/10分	Pa	Pa	sec							
J-3003GV	30	343	1,455	0.24	207	37	729	2.8		122	0.9
Y-400G	4	2,160	4,800	0.45	305	78	830	5.3		115	0.9
F-300SV	3	2,210	4,850	0.46	318	82	877	5.9		116	0.9

[0067] [表2]

		過酸化物 重量部	MFR g/10分	G' Pa	G'' Pa	λ sec	Mw $\times 10^3$	Mn $\times 10^3$	Mz $\times 10^3$	$\geq 10^6$ の成分 %	Tc ℃	Mz/Mw	比重	
													g/cm ³	
製造例1	PP-A	0.1	80	55	621	0.09	170	56	380	1.1	115	2.2	0.9	
製造例2	PP-B	0.2	120	42	585	0.07	140	45	270	0.6	116	1.9	0.9	
製造例3	PP-C	0.03	80	112	870	0.13	174	46	460	1.4	122	2.6	0.9	
製造例4	PP-D	—	30	343	1455	0.24	207	37	729	2.8	122	3.5	0.9	
製造例5	PP-E	—	80	83	750	0.11	172	51	420	1.3	119	2.4	0.9	
製造例6	PP-F	0.005	40	250	1320	0.20	195	38	560	2.2	121	2.9	0.9	

[0068] 実施例1〜6、比較例1〜2

(ガラス繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物)

上記原料樹脂(PP-A〜PP-F)と、マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂(UNIROYAL CHEMICAL製、Polybond3200(商品名)、比重:0.9g/cm³)とを、下記表3に示す割合で混合し、280℃で熔融して50mφ押出機からダイ内の含浸槽へ供給した。次に、ガラス繊維(日本電気硝子(株)製、ER2310T-441(商品名)、繊維径:17μm、比重:2.55g/cm³)を約4,000本束ねたガラスロービングを、下記表3に記載の配合量で280℃に加熱された上記の熔融された樹脂が供給されている含浸槽へ導いた。含浸槽中には、10本のロッド(直径10mm)を直線状に配置した。供給速度を20m/分に調整しつつ200℃で予熱したガラスロービングを含浸槽内に送り込み、槽内のロッドにかけて開繊し、熔融樹脂を含浸させ、含浸槽から引き出して冷却し、ペレタイザで切断してペレット長8mmの長繊維強化樹脂ペレット(a〜f)を得た。

[0069] [表3]

長繊維強化樹脂ペレット				a	b	c	d	e	f
ポリオレフィン系樹脂	PP	PP-A	重量%	48					
		PP-B	重量%		48				
		PP-C	重量%			48			
		PP-D	重量%				48		
		PP-E	重量%					48	
		PP-F	重量%						48
	マレイン酸変性PP	Polybond3200	重量%	2	2	2	2	2	2
強化繊維	ガラス繊維	ER2310T-441	重量%	50	50	50	50	50	50
強化繊維含有量				体積%	26.1	26.1	26.1	26.1	26.1

[0070] 次に、得られたペレット(a〜f)と、原料樹脂(PP-A〜PP-F)とを、下記表4に示す割合で混合(希釈ブレンド)してガラス繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物を調製した。

[0071] [表4]

		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
長繊維強化樹脂ペレット		種類	a	b	c	a	e	f	d
		重量%	30	30	30	80	30	30	30
ポリオレフィン系樹脂	PP-A	重量%	70			20			
	PP-B	重量%		70					
	PP-C	重量%			70				
	PP-D	重量%						70	20
	PP-E	重量%					70		
	PP-F	重量%						70	
ポリオレフィン系樹脂含有量		体積%	94.1	94.1	94.1	81	94.1	94.1	81
強化繊維含有量		体積%	5.9	5.9	5.9	19	5.9	5.9	19
反り(箱)		mm	2	2	2	1	2	4	3
比重		g/cm ³	1.00	1.00	1.00	1.22	1.00	1.00	1.22
曲げ弾性率		MPa	4,000	4,000	4,000	8,500	4,000	4,000	8,500
曲げ強度		MPa	130	130	130	205	130	130	205

[0072] 実施例7～15、比較例3～4

(炭素繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物)

上記原料樹脂(PP-A～PP-F)、上記マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂及び炭素繊維(東邦テナックス製、HTA-C6-SRS(商品名)、繊維径:7 μ m、比重:1.8g/cm³、エポキシ系サイジング剤で処理済)を下記表5に示す割合で混合(ブレンド)後、トップフィードから二軸押出機(東芝機械製、TEM-35B(商品名)、バレル温度:200℃、スクリー回転数:300rpm)に投入し、熔融混練して炭素繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物を製造した。

[0073] [表5]

			実施例											比較例		
			7	8	9	10	11	12	13	14	15					
ポリアルフイン系樹脂	PP-A	重量%	93													
	PP-B	重量%		93				86								
	PP-C	重量%			93					86						
	PP-D	重量%									86					
	PP-E	重量%				93						86		93	86	
	PP-F	重量%											86			
	マリン酸変性PP	Polybond3200	重量%	2	2	2	2	4	4	4	4	4	4	2	4	
	炭素繊維	HTA-C6-SRS	重量%	5	5	5	5	10	10	10	10	10	10	5	10	
	ポリアルフイン系樹脂含有量		体積%	97.4	97.4	97.4	97.4	94.7	94.7	94.7	94.7	94.7	94.7	97.4	94.7	94.7
	強化繊維含有量		体積%	2.6	2.6	2.6	2.6	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	2.6	5.3	
反り(箱)		mm	12	8	22	17	9	5	16	13	23	38	29			
比重		g/cm ³	0.92	0.92	0.92	0.92	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.92	0.95		
曲げ弾性率		MPa	2,500	2,500	2,500	2,500	4,500	4,500	4,500	4,500	4,500	4,500	2,500	4,500	4,500	
曲げ強度		MPa	40	40	40	40	55	55	55	55	55	55	40	55	55	

[0074] (評価)

上記実施例及び比較例で得られた樹脂組成物を、成形機（日精樹脂工業製、AZ

7000(商品名))を用いて、200(w)×100(L)×40(h)の箱状(肉厚3mm(一定)、ピンゲート／φ1.5mm(1点、コールド))に成形し、反りを評価した。この成形品の図及びその展開図をそれぞれ図1及び図2に示す。

成形条件は、以下の通りである。

樹脂温度:220℃

金型温度:40℃

射出保圧時間:15秒(一次充填時間:2秒)

樹脂背圧:5MPa

冷却時間:35秒

[0075] この成形品の(立ち壁面積)／(ゲート側からの投影面積)は、 $\{(200 \times 2 + 100 \times 2) \times 40\} \div (200 \times 100) = 1.2$ であった。

[0076] 成形品の反りは、樹脂組成物を成形後、常温(23℃)で48時間以上養生させ、その後、平板上にゲート部を上にして成形品を置き、成形品の端部を押さえ、対角の平板から浮き上がった距離を測定した。4個所の端部を押えて最も大きな値を反り値とした。結果を表4及び5に示す。

産業上の利用可能性

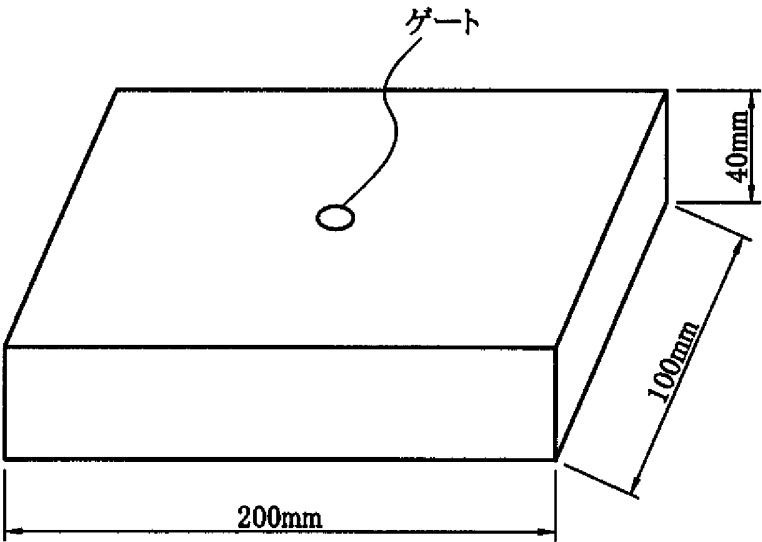
[0077] 本発明の樹脂組成物を成形してなる成形品は、自動車部品(フロントエンド、ファンシェラウド、クーリングファン、エンジンアンダーカバー、エンジンカバー、ラジエターボックス、サイドドア、バックドアインナー、バックドアアウター、外板、ルーフレール、ドアハンドル、ラゲージボックス、ホイールカバー、ハンドル、クーリングモジュール、エアークリーナー、ロックナット)、二輪・自転車部品(ラゲージボックス、ハンドル、ホイール)、住宅関連部品(温水洗浄弁座部品、浴室部品、浴槽部品、椅子の脚、バルブ類、メーターボックス)、洗濯機部品(水槽・バランスリング等)、風力発電機用のファン、電動工具部品、草刈り機ハンドル、ホースジョイント、樹脂ボルト、コンクリート型枠等の用途に使用できる。

本発明の成形品は、立ち壁部又はリブを持つ、浴槽部品(浴槽パン、浴室パン)、ラゲージボックス、エアークリーナーケース、エンジンカバー、パソコン筐体、ICTレー等に特に有効である。

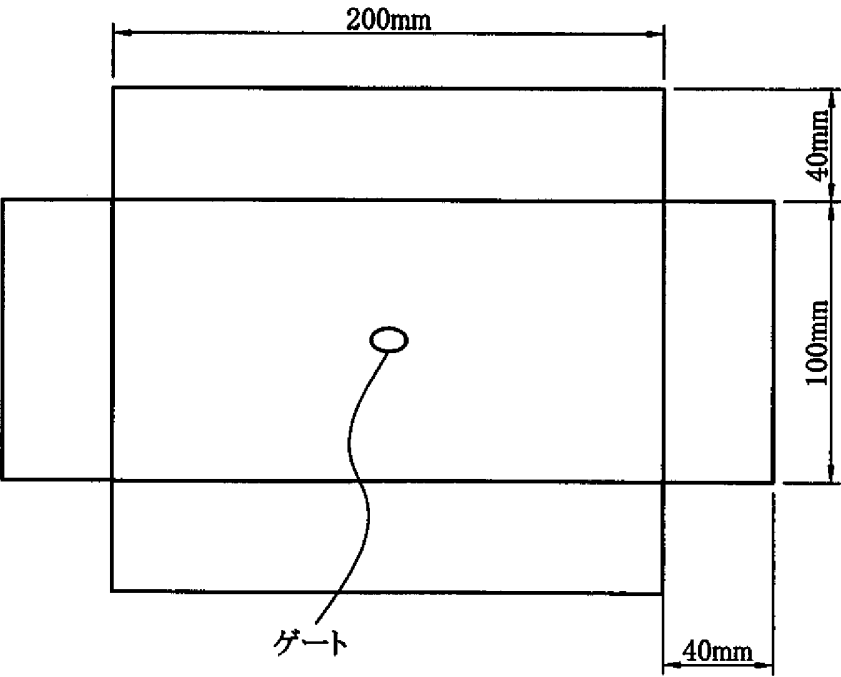
請求の範囲

- [1] 下記成分(A)及び(B)を含む繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物。
(A)コーン&プレートレオメーターで測定した貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' から計算された角周波数 $\omega = 1$ (rad/sec)の時の緩和時間 $\lambda = G' \div (G'' \times \omega)$ が0.2(sec)以下のポリオレフィン系樹脂 99～80体積%
(B)強化繊維 1～20体積%
- [2] 前記ポリオレフィン系樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)が90,000～300,000で、Z平均分子量(M_z)が100,000～600,000である請求項1に記載の繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物。
- [3] 前記強化繊維(B)が、繊維径3～30 μm のガラス繊維である請求項1に記載の繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物。
- [4] 前記強化繊維(B)が、繊維径3～30 μm の炭素繊維である請求項1に記載の繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物。
- [5] 前記ポリオレフィン系樹脂(A)100部に対して、0.1部～50部の不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性したポリオレフィン系樹脂をさらに含む請求項1に記載の繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物。
- [6] 請求項1に記載の繊維強化ポリオレフィン系樹脂組成物を成形してなる成形品。
- [7] 立ち壁部又はリブを有する請求項6に記載の成形品。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08L23/00, C08K7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08L23/00, C08K7/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-74942 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 06 April, 1987 (06.04.87), Claims; page 3, lower left column, lines 7 to 16; lower right column, lines 3 to 6; page 4, upper right column, lines 1 to 5; page 6 (Family: none)	1-7
Y	JP 2003-138028 A (Japan Polychem Corp.), 14 May, 2003 (14.05.03), Claims; Par. No. [0029] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2005 (02.03.05)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001461

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-12825 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 16 January, 1996 (16.01.96), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-7
Y	JP 2000-290444 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims; Par. Nos. [0019] (Family: none)	4
A	JP 2003-238749 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 7-53836 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 28 February, 1995 (28.02.95), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 4-154817 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 27 May, 1992 (27.05.92), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 5-32723 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 09 February, 1993 (09.02.93), Claims & WO 93/00375 A & EP 546191 B & US 5332789 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L23/00, C08K7/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L23/00, C08K7/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 62-74942 A(出光石油化学株式会社)1987. 04. 06 特許請求の範囲, 第3頁左下欄第7-16行, 同右下欄第3-6行, 第4頁右上 欄第1-5行及び第6頁(ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2003-138028 A(日本ポリケム株式会社)2003. 05. 14 特許請求の範囲及び[0029](ファミリーなし)	1-7
Y	JP 8-12825 A(出光石油化学株式会社)1996. 01. 16 特許請求の範囲及び[0011](ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 03. 2005

国際調査報告の発送日

15. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-290444 A(出光石油化学株式会社)2000.10.17 特許請求の範囲及び[0019](ファミリーなし)	4
A	JP 2003-238749 A(出光石油化学株式会社)2003.08.27 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-7
A	JP 7-53836 A(三菱油化株式会社)1995.02.28 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-7
A	JP 4-154817 A(徳山曹達株式会社)1992.05.27 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-7
A	JP 5-32723 A(出光石油化学株式会社)1993.02.09 特許請求の範囲&WO 93/00375 A&EP 546191 B&US 5332789 A	1-7