

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年4月8日(08.04.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/038698 A1

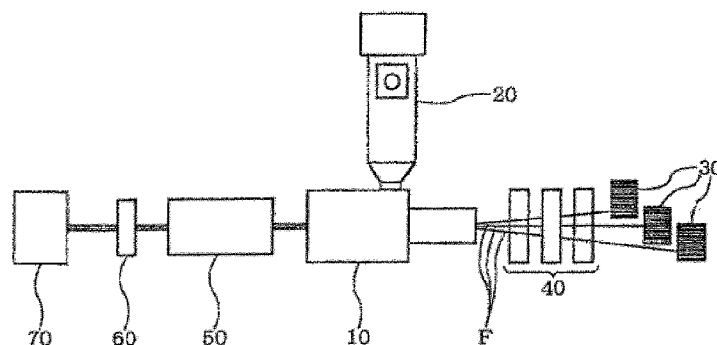
- (51) 国際特許分類:
C08J 5/04 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) C08L 23/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/066765
- (22) 国際出願日: 2009年9月28日(28.09.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-253384 2008年9月30日(30.09.2008) JP
特願 2008-254206 2008年9月30日(30.09.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP). 株式会社プライムポリマー(PRIME POLYMER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2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): 合田 宏史(GODA, Hirofumi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会社プライムポリマー内 Chiba (JP). 岩下 亨(IWASHITA, Toru) [JP/JP]; 〒3210953 栃木県宇都宮市東宿郷3丁目2番3号 株式会社プライムポリマー内 Tochigi (JP). 板倉 啓太(ITAKURA, Keita) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会社プライムポリマー内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: FIBER-REINFORCED RESIN COMPOSITION AND MOLDED OBJECT THEREOF

(54) 発明の名称: 繊維強化樹脂組成物およびその成形体

[図1]



(57) Abstract: Long-fiber-reinforced thermoplastic resin particles are provided in which the reinforcing fibers satisfactorily split during molding and which give a molded object having an excellent appearance and high mechanical strength. Also provided is a blend of the particles. The particles (A) comprise a thermoplastic resin (A1) produced using a metallocene catalyst, a polyolefin resin (A2) modified with an unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof, and reinforcing fibers (A3). The particles (A) satisfy the following (1) to (5): (1) the amount of the unsaturated carboxylic acid or derivative thereof incorporated by modification is 0.01-2 wt.% relative to 100 wt.% the sum of (A1) and (A2); (2) the amount of (A1) and (A2) is 20-70 wt.% relative to 100 wt.% the sum of (A1), (A2), and (A3); (3) the amount of (A3) is 30-80 wt.% relative to 100 wt.% the sum of (A1), (A2), and (A3); (4) when 25g of (A) is allowed to stand in a sealed 20-L chamber for 1 hour at 65°C, acetaldehyde is emitted from the (A) in an amount of 3.0 μm³ or smaller; and (5) the resin ingredients contained in (A) have a melting point of 150°C or higher.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/038698 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

成形時の強化繊維の開繊性が良好で、優れた外観性を有し、機械強度の高い成形体を得られる長繊維強化熱可塑性樹脂粒子及びそのブレンドを提供する。該粒子 (A) は、メタロセン触媒を用いて製造された熱可塑性樹脂 (A1)、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樹脂 (A2) 及び強化繊維 (A3) を含有してなり、下記(1)~(5)を満たす;(1) (A1) 及び (A2) の合計 100 重量%中、不飽和カルボン酸又はその誘導体の変性量が 0.01~2 重量%;(2) (A1)、(A2) 及び (A3) の合計 100 重量%中、(A1) 及び (A2) が 20~70 重量%;(3) (A1)、(A2) 及び (A3) の合計 100 重量%中、(A3) が 30~80 重量%;(4) (A) 25g を 20L 容チェンバー内に密閉して 65°C で 1 時間放置した時に、(A) から放散されるアセトアルデヒド量が 3.0µg/m³ 以下;(5) (A) 中の樹脂成分の融点が 150°C 以上。

明 細 書

発明の名称： 繊維強化樹脂組成物およびその成形体

技術分野

[0001] 本発明は、繊維強化樹脂組成物およびその成形体に関し、詳しくは長繊維強化熱可塑性樹脂粒子、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンドおよびその成形体に関する。

背景技術

[0002] 長繊維強化樹脂組成物からなる成形品は、高い強度が要求される自動車のモジュール部品として数多く用いられている。しかし、この長繊維強化樹脂組成物中に含まれる強化繊維の分散不良により、モジュール部品表面に強化繊維が塊となって現れる場合があった。このため、長繊維強化樹脂組成物からなるモジュール部品は、外観要求レベルが低い箇所の部品として用いるか、その表面に塗装を施して用いる必要があった。

[0003] 上記課題の解決のため、得られる成形品の外観性を向上させた繊維強化樹脂組成物が報告されている（特許文献1～4参照）。

例えば、特許文献3～4では、分子量分布の狭いプロピレン重合体および分子量分布の広いプロピレン重合体を組み合わせ、強化繊維と共に熔融混練した長繊維強化樹脂組成物と、該組成物からなるペレットおよび成形体が報告されている。しかし、長繊維強化樹脂組成物中に含まれる強化繊維の分散性向上や射出成形によって生産される自動車モジュール部品が要求する高い外観性を完全に満たすものではなく、さらなる外観性の改善が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-300293号公報

特許文献2：特開2006-193735号公報

特許文献3：特開2008-179784号公報

特許文献4：特開2008-179785号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、成形時の強化繊維の開繊性が良好で、優れた外観性を有し、かつ、曲げ強度などの機械強度の高い成形体を得られる長繊維強化熱可塑性樹脂粒子および長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンドを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは鋭意研究した結果、メタロセン触媒を用いて製造された熱可塑性樹脂、変性ポリオレフィン樹脂および強化繊維を含有してなる長繊維強化熱可塑性樹脂粒子、あるいは該長繊維強化熱可塑性樹脂粒子と希釈用ポリオレフィン樹脂粒子とからなる長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンドが、成形時の強化繊維の開繊性が良好で、優れた外観性を有し、かつ、機械的強度に優れた成形体を提供しうることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0007] すなわち、本発明には以下の事項が含まれる。

〔1〕メタロセン触媒を用いて製造された熱可塑性樹脂（A1）、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された変性ポリオレフィン樹脂（A2）および強化繊維（A3）を含有してなり、下記要件（1）～（5）を満たすことを特徴とする長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）。

（1）熱可塑性樹脂（A1）および変性ポリオレフィン樹脂（A2）の合計100重量%中、不飽和カルボン酸またはその誘導体の変性量が0.01～2重量%である。

（2）熱可塑性樹脂（A1）、変性ポリオレフィン樹脂（A2）および強化繊維（A3）の合計100重量%中、熱可塑性樹脂（A1）および変性ポリオレフィン樹脂（A2）が合計で20～70重量%含まれる。

（3）熱可塑性樹脂（A1）、変性ポリオレフィン樹脂（A2）および強化繊維（A3）の合計100重量%中、強化繊維（A3）が30～80重量%含まれる。

(4) 長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) 25 g を 20 L 容のチェンバー内に密閉して 65 °C で 1 時間放置したときに長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) から放散されるアセトアルデヒドの量が 3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下である。

(5) 長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) 中の樹脂成分の融点が 150 °C 以上である。

[0008] [2] 前記熱可塑性樹脂 (A1) および前記変性ポリオレフィン樹脂 (A2) の合計 100 重量%中、熱可塑性樹脂 (A1) が 75~99 重量%含まれ、変性ポリオレフィン樹脂 (A2) が 1~25 重量%含まれることを特徴とする [1] に記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A)。

[0009] [3] 前記熱可塑性樹脂 (A1) が、下記要件 (a-1)、(a-2) および (a-3) を満たすことを特徴とする [1] または [2] に記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A)。

(a-1) メルトインデックス (MI ; 樹脂温度 230 °C、荷重 21.18 N) が 100~250 g / 10 分の範囲にある。

(a-2) クロス分別クロマトグラフィー (CFC法) により測定した 90 °C の α -ジクロロベンゼンに可溶性成分の量が 1 重量%以下である。

(a-3) 分子量分布 (M_w/M_n) が 3.5 未満である。

[0010] [4] 前記熱可塑性樹脂 (A1) が、プロピレン単独重合体およびプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体の中から選ばれる少なくとも 1 種の重合体であることを特徴とする [1] ~ [3] のいずれかに記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A)。

[0011] [5] [1] ~ [4] のいずれかに記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) 10~90 重量%と、希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) 90~100 重量% (ただし、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) および希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) の合計を 100 重量%とする) とからなる長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンド (C)。

[0012] [6] 前記長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) および前記希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) の合計 100 重量%中、強化繊維 (A3) が 5~60

重量%含まれることを特徴とする〔5〕に記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンド（C）。

[0013] 〔7〕前記希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）が、下記要件（b-1）、（b-2）および（b-3）を満たすことを特徴とする〔5〕または〔6〕に記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンド（C）。

（b-1）メルトインデックス（MI；樹脂温度230℃、荷重21.18N）が20～70g/10分の範囲にある。

（b-2）コーン&プレートレオメーターで測定した貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' から計算される角周波数 $\omega = 1$ （rad/秒）のときの緩和時間 λ が0.3秒以下である。

（b-3）分子量分布（ M_w/M_n ）が2.5～6.0の範囲にある。

[0014] 〔8〕〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）を用い、成形して得られる成形体。

〔9〕〔5〕～〔7〕のいずれかに記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンド（C）を用い、成形して得られる成形体。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、優れた外観性を有し、かつ、機械強度の高い成形体を得られる長繊維強化熱可塑性樹脂粒子および長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンドを提供することができる。

[0016] 本発明によれば、流動性の高い熱可塑性樹脂を含有した長繊維強化熱可塑性樹脂粒子と、流動性の低い希釈用ポリオレフィン樹脂粒子とからなる長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ドライブレンドを用いることにより、射出成形時、射出シリンダー内での強化繊維の開繊性が良好で、繊維塊の成形体表面への浮き出しを抑えた射出成形体を得られる。

[0017] さらに、本発明の成形体は揮発性有機化合物（VOC）を発生しないため、自動車部品に好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]ペレット製造装置の模式図である。

[図2] 23°CでMD方向に振動試験を行ったときの結果をプロットした図である。

[図3] 23°CでTD方向に振動試験を行ったときの結果をプロットした図である。

[図4] 90°CでMD方向に振動試験を行ったときの結果をプロットした図である。

[図5] 90°CでTD方向に振動試験を行ったときの結果をプロットした図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンド（C）（以下単に、「樹脂ブレンド（C）」ともいう。）およびその成形体について詳細に説明する。

[0020] [長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）]

本発明の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）は、メタロセン触媒を用いて製造された熱可塑性樹脂（A1）、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された変性ポリオレフィン樹脂（A2）および強化繊維（A3）を含有してなり、下記要件（1）～（5）を満たすことを特徴とする。

（1）熱可塑性樹脂（A1）および変性ポリオレフィン樹脂（A2）の合計100重量%中、不飽和カルボン酸またはその誘導体の変性量が0.01～2重量%である。

（2）熱可塑性樹脂（A1）、変性ポリオレフィン樹脂（A2）および強化繊維（A3）の合計100重量%中、熱可塑性樹脂（A1）および変性ポリオレフィン樹脂（A2）が20～70重量%含まれる。

（3）熱可塑性樹脂（A1）、変性ポリオレフィン樹脂（A2）および強化繊維（A3）の合計100重量%中、強化繊維（A3）が30～80重量%含まれる。

（4）長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）25gを20L容のチェンバー内に密閉して65°Cで1時間放置したときに長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A

) から放散されるアセトアルデヒドの量が $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下である。

(5) 長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) 中の樹脂成分の融点が 150°C 以上である。

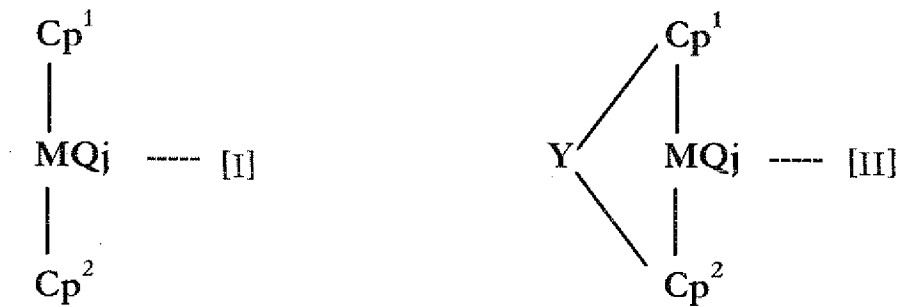
[0021] <熱可塑性樹脂 (A1)>

本発明に係る熱可塑性樹脂 (A1) としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂およびポリスチレン系樹脂などを用いることができる。ポリオレフィン系樹脂としては、具体的には、プロピレン単独重合体およびプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体などのポリプロピレン系樹脂ならびに4-メチル-1-ペンテン重合体樹脂などが挙げられる。ここで、 α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンなどが挙げられ、特に好ましくはエチレンおよび1-ブテンなどが挙げられる。 α -オレフィン是一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。このうち、成形性および耐熱性の点で、ポリプロピレン系樹脂が好ましく、特にプロピレン単独重合体が好ましい。ポリスチレン系樹脂としては、具体的には、シンジオタクチックポリスチレンなどが挙げられる。

[0022] 熱可塑性樹脂 (A1) の製造方法としては、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を分子内に有するメタロセン化合物を含むメタロセン触媒を用いた公知の製造方法が用いられ、例えば、国際公開第01/27124号パンフレットおよび特開平11-315109号公報などに記載された製造方法を用いることができる。メタロセン化合物としては、その化学構造から、例えば、下記一般式 [I] で表されるメタロセン化合物および下記一般式 [II] で表される架橋型メタロセン化合物の二種類が挙げられる。これらの中では、架橋型メタロセン化合物が好ましい。

[0023]

[化1]

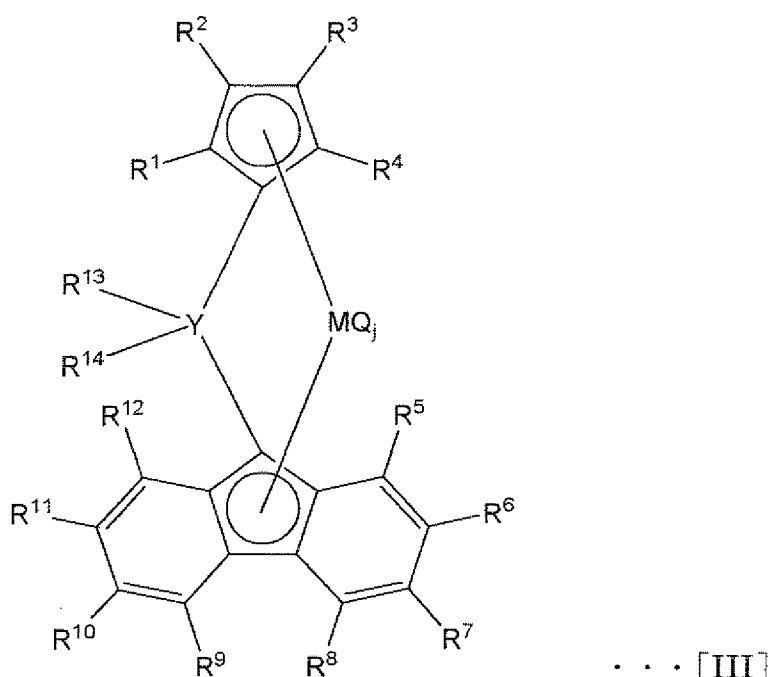


[0024] 上記一般式 [I] および [II] において、Mはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を示し、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれる基であり、jは1～4の整数であり、Cp¹およびCp²は、シクロペンタジエニル基または置換シクロペンタジエニル基であり、互いに同一でも異なってもよく、Mを挟んだサンドイッチ構造を形成する。ここで、置換シクロペンタジエニル基とは、インデニル基、フルオレニル基、アズレニル基またはこれらの基にヒドロカルビル基またはケイ素含有基が一つ以上置換した基であり、置換シクロペンタジエニル基がインデニル基、フルオレニル基またはアズレニル基である場合、シクロペンタジエニル基に縮合する不飽和環の二重結合の一部は水添されていてもよい。一般式 [II] において、Yは炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-Ge-、-Sn-、-NR^a-、-P(R^a)-、-P(O)(R^a)-、-BR^a-、または-AR^a-を表す（ただし、R^aは、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、または窒素原子に炭素原子数1～20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基であり、互いに同一でも異なってもよい。）。

[0025] 本発明において好ましく用いられるメタロセン化合物は、上記一般式 [I] で表される架橋型メタロセン化合物のうち、本出願人がすでに国際公開

第01/27124号パンフレットにおいて開示している下記一般式 [I I I] で表される架橋型メタロセン化合物である。本発明で用いられる重合触媒は、一般式 [I I I] で表される架橋型メタロセン化合物、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、およびメタロセン化合物と反応してイオン対を形成することのできる化合物、さらに必要に応じて粒子状担体からなるメタロセン触媒である。

[0026] [化2]



[0027] 上記一般式 [I I I] において、 $R^1 \sim R^{14}$ は各々独立に水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基を表し、同一でも異なってもよい。ここで、炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、アリル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基および n -デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、 t -ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基および1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基

、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基およびアダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基およびアントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、1,1-ジフェニルエチル基およびトリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基で置換された飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N-フェニルアミノ基、ピリル基およびチエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基などが挙げられる。ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基およびトリフェニルシリル基などが挙げられる。また、 $R^5 \sim R^{12}$ のうち隣接する基は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^5 \sim R^{12}$ を有する置換フルオレニル基としては、具体的には、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基およびオクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基などが挙げられる。

[0028] 一般式 [I I I] において、シクロペンタジエニル環に置換する $R^1 \sim R^4$ は好ましくは水素原子または炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、より好ましくは R^2 および R^4 が炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、特に好ましくは R^1 および R^3 が水素原子であり、 R^2 および R^4 が炭素原子数 1 ~ 5 の直鎖状または分岐状アルキル基である。

[0029] 一般式 [I I I] において、フルオレン環に置換する $R^5 \sim R^{12}$ は水素原子または炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であることが好ましい。炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、前述した炭化水素基と同様のものが挙げられる。 $R^5 \sim R^{12}$ のうち隣接する基は互いに結合して環を形成してもよく、 $R^6 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{11}$ は同時に水素原子ではないフルオレン環であることが好ましい。

[0030] 一般式 [I I I] において、シクロペンタジエニル環およびフルオレニル環を架橋する Y は第 14 族元素であり、好ましくは炭素原子、ケイ素原子ま

たはゲルマニウム原子であり、より好ましくは炭素原子である。また、Yに置換するR¹³~R¹⁴は各々独立に炭素原子数1~20の炭化水素基であり、好ましくは炭素原子数1~3のアルキル基または炭素原子数6~20のアリール基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基またはトリル基である。R¹³~R¹⁴は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。また、R¹³~R¹⁴は、R⁵~R¹²のうち隣接する基またはR¹~R⁴のうち隣接する基と互いに結合して環を形成してもよい。

[0031] 一般式 [I I I] において、Mは第4族遷移金属であり、好ましくはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子である。Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれる基である。jは1~4の整数であり、jが2以上の場合、Qは互いに同一でも異なってもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられ、炭化水素基の具体例としては、前述したものと同様のものが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、t-ブトキシおよびフェノキシなどのアルコキシ基；アセテートおよびベンゾエートなどのカルボキシレート基；メシレートおよびトシレートなどのスルホネート基などが挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンおよびジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサンおよび1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類などが挙げられる。Qのうち少なくとも1つは、ハロゲン原子またはアルキル基であることが好ましい。

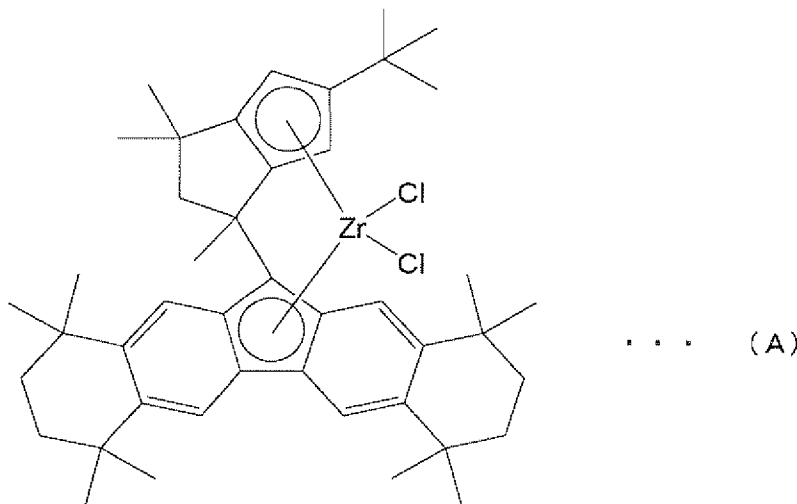
[0032] 本発明において好ましく用いられる架橋型メタロセン化合物としては、ジメチルメチレン(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジt-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、1-フェニルエチリデン(4-t-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、[3-(1',1',4',4',7',7',10',10'-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ[b,h]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-t-

ブチル-1, 2, 3, 3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライドなどが挙げられる。

[0033] 一般式 [I I I] で表されるメタロセン化合物と共に用いられる、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物およびメタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物（共触媒）、さらに必要に応じて用いられる粒子状担体については、前述した国際公開第01/27124号パンフレットおよび特開平11-315109号公報に開示された化合物を特に制限なく使用することができる。

[0034] 後述する本願実施例中の製造例では、一般式 [I I I] で表されるメタロセン化合物として、下記の式 (A) で表される[3-(1', 1', 4', 4', 7', 7', 10', 10'-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ[b, h]フルオレニル)(1, 1, 3-トリメチル-5-t-ブチル-1, 2, 3, 3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライドならびに共触媒としてメチルアルミノキサンがシリカ担体に担持された固体触媒およびトリエチルアルミニウムの共存下で前重合し、続いて多段階からなる本重合を行うことによってプロピレン単独重合体が製造される。

[0035] [化3]



[0036] 重合方法としては、特に制限されないが、例えば、単独重合、共重合および多段重合などが用いられる。

本発明に係る熱可塑性樹脂 (A1) としてポリプロピレン系樹脂を使用す

る場合、耐衝撃性を改良する目的で、必要に応じてエラストマーを添加してポリプロピレン系樹脂組成物の形態で使用してもよい。エラストマーとしては、エチレン- α -オレフィンランダム共重合体などのプロピレン- α -オレフィン共重合体、エチレン- α -オレフィン-非共役ポリエンランダム共重合体、水素添加ブロック共重合体、その他弾性重合体、およびこれらの混合物などが挙げられる。 α -オレフィンとしては、ポリオレフィン系樹脂を構成する α -オレフィンとしてすでに述べたものと同様のものを使用することができ、一種単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0037] 上記ポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法としては、物理的ブレンド法、例えば、溶融ブレンド法が挙げられる。溶融ブレンド法は、ミキシングロール、バンバリミキサーまたは一軸もしくは二軸押出機などを用いて加熱させ可塑化させながら機械的に練り合わせる方法である。

[0038] また、前記ポリプロピレン系樹脂組成物がポリプロピレン系樹脂とプロピレン- α -オレフィン共重合体とからなる場合、物理的ブレンド法による製造の他に、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体の製造形態で製造してもよい。プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体の製造は、次の二つの工程（工程1および工程2）を連続的に実施することによって行われる。

[工程1] プロピレンならびに、必要に応じて、エチレンおよび炭素数4以上の α -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンをメタロセン化合物含有触媒の存在下で（共）重合し、プロピレン単独重合体またはプロピレン- α -オレフィン共重合体を製造する工程。

[工程2] プロピレンならびに、エチレンおよび炭素数4以上の α -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンをメタロセン化合物含有触媒の存在下で共重合して、エチレンおよび炭素数4以上の α -オレフィンが工程1よりも多く含まれるプロピレン- α -オレフィン共重合体を製造する工程。

[0039] 本発明に係る熱可塑性樹脂（A1）は上述した樹脂を一種単独で用いても

よいし、また、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）中の樹脂成分の融点は150℃以上、好ましくは150～163℃、より好ましくは156～162℃である。融点が150℃より低いと、結晶化度が低くなり、室温での曲げ強度などの機械強度が低下することがある。なお、上記樹脂成分のほとんどは熱可塑性樹脂（A1）である。

[0040] 熱可塑性樹脂（A1）の（a-1）メルトインデックス（MI；樹脂温度230℃、荷重21.18N）は、好ましくは100～250g/10分であり、より好ましくは100～150g/10分である。熱可塑性樹脂（A1）のメルトインデックスが上記の範囲にあると、後述する長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）の製造時に、強化繊維（A3）へ熱可塑性樹脂（A1）が含浸しやすいため、強化繊維（A3）の分散性が向上した長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）が得られる。したがって、熱可塑性樹脂（A1）のメルトインデックスが100g/10分未満の場合、成形時に強化繊維が開繊しにくくなることがある。また、熱可塑性樹脂（A1）のメルトインデックスが250g/10分超の場合、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）の強度が低下することがある。

[0041] 熱可塑性樹脂（A1）のメルトインデックスを上記範囲に調節するためには、例えば、熱可塑性樹脂（A1）の製造時において、重合時に導入する水素濃度を調節するなどして分子量を調整する、過酸化物で分解する、またはメルトインデックスの異なる樹脂をブレンドまたは混練すればよい。

[0042] 熱可塑性樹脂（A1）の（a-2）クロス分別クロマトグラフィー（CFC法）により測定した90℃のo-ジクロロベンゼンに可溶性成分の量は、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下、特に好ましくは0.3重量%以下である。90℃以下の溶出量が1重量%以下であるということは、熱可塑性樹脂（A1）を構成するポリマー成分のうち、低結晶性および低分子量成分の含有量が少ないことを意味し、熱可塑性樹脂（A1）が高い耐熱性および強度を有していることを意味する。

- [0043] 本発明者らは、特願2008-074405号において、熱可塑性樹脂をチーグラ系触媒を用いて製造しているが、チーグラ系触媒を用いて製造された熱可塑性樹脂では、90℃での溶出量が3~10重量%程度である。つまり、チーグラ系触媒を用いて製造された熱可塑性樹脂は、本発明に係る熱可塑性樹脂(A1)と比べて低結晶性および低分子量成分の含有量が多く、耐熱性および強度に劣る。
- [0044] 本発明に係る熱可塑性樹脂(A1)は、メタロセン触媒の特性によって分子量分布(M_w/M_n)を狭くしているため、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)の製造に先立って、過酸化物を添加して分解させる必要がないので、製造工程が効率的であるうえに、過酸化物添加のために分解工程などで発生する揮発性有機化合物(VOC)が殆どないという特徴がある。
- [0045] 熱可塑性樹脂(A1)の(a-3)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した標準ポリプロピレン換算の分子量分布(M_w/M_n)は、好ましくは3.5未満、より好ましくは1.5~3、特に好ましくは2~2.7である。分子量分布(M_w/M_n)が3.5以上であると、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)製造時の繊維開繊性が悪化し、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)を成形して得られる成形体表面に塊状の外観不具合が生じる場合がある。また、数平均分子量(M_n)は、通常 $2 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4$ 、好ましくは $3 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ 、より好ましくは $4 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$ である。数平均分子量(M_n)が上記の範囲にあると、繊維含浸工程のしやすさと機械強度との両立を図る観点で好ましい。
- [0046] 熱可塑性樹脂(A1)の含有量は、熱可塑性樹脂(A1)、変性ポリオレフィン樹脂(A2)および強化繊維(A3)の合計100重量%中、熱可塑性樹脂(A1)および変性ポリオレフィン樹脂(A2)が20~70重量%、好ましくは25~67重量%、より好ましくは30~65重量%である。
- [0047] また、熱可塑性樹脂(A1)の含有量は、熱可塑性樹脂(A1)、変性ポリオレフィン樹脂(A2)および強化繊維(A3)の合計100重量%中、好ましくは25~59重量%、より好ましくは30~57重量%、特に好ま

しくは35～55重量%である。熱可塑性樹脂(A1)の含有量が25重量%未満の場合、繊維への含浸が低下することがある。一方、熱可塑性樹脂(A1)の含有量が59重量%超の場合、本発明に係る長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)の製造が難しくなることがある。

[0048] <変性ポリオレフィン樹脂(A2)>

本発明に係る不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された変性ポリオレフィン樹脂(A2)は、ポリオレフィン樹脂中にカルボキシル基または無水カルボン酸基などの官能基を有するものである。

[0049] 変性されるポリオレフィン樹脂の種類としては、特に制限されるものではないが、熱可塑性樹脂(A1)として前述したものと同一ものを用いるのが好ましい。例えば、熱可塑性樹脂(A1)としてポリプロピレン系樹脂を使用する場合には、変性ポリオレフィン樹脂(A2)としてポリプロピレン系樹脂を変性したものをを用いることが好ましい。

[0050] なお、変性ポリオレフィン樹脂(A2)としては、変性プロピレン単体重合体、変性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体および変性プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体などが挙げられる。

[0051] ポリオレフィン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、アンゲリカ酸およびフタル酸などが挙げられる。また、その誘導体としては、酸無水物、エステル、アミド、イミドおよび金属塩などがあり、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、メタクリル酸メチル、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およびメタクリル酸ナトリウムなどが挙げられる。これらの中でも、不飽和ジカルボン酸およびその誘導体が

好ましく、特に無水マレイン酸および無水フタル酸が好ましい。

[0052] 不飽和カルボン酸またはその誘導体の変性量は、熱可塑性樹脂（A1）および変性ポリオレフィン樹脂（A2）の合計100重量%中、0.01~2重量%、好ましくは0.05~1.8重量%、より好ましくは0.1~1.5重量%である。

[0053] また、変性ポリオレフィン樹脂（A2）中のカルボン酸付加量は、通常0.1~14重量%であり、好ましくは0.8~8重量%である。酸付加量は、変性ポリオレフィン樹脂のIRスペクトルを測定し、1,670~1,810 cm⁻¹のピークの面積から決定する。

[0054] ポリオレフィン樹脂の変性は、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）の製造に先立って予め行ってもよいし、該粒子（A）の製造の際の溶融混練過程において行ってもよい。

例えば、上記粒子（A）の製造に先立って予め行う場合は、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）を調製するとき、熱可塑性樹脂（A1）に、例えば、酸変性したポリオレフィン樹脂などを適量添加する。

[0055] 溶融混練過程において行う場合は、熱可塑性樹脂（A1）、ポリオレフィン樹脂、および不飽和カルボン酸またはその誘導体とを、有機過酸化物を用いて押出機中で混練することにより、ポリオレフィン樹脂に不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフト共重合し変性する。

[0056] なお、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、ビス（*t*-ブチルジオキシイソプロピル）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およびクメンヒドロパーオキシドなどを挙げることができる。

[0057] 変性ポリオレフィン樹脂（A2）の含有量は、熱可塑性樹脂（A1）、変

性ポリオレフィン樹脂（A2）および強化繊維（A3）の合計100重量%中、好ましくは1～5重量%、より好ましくは1.5～3.5重量%である。変性ポリオレフィン樹脂（A2）の含有量が1重量%未満の場合、繊維と樹脂との界面接着性が低下し、強度が低下することがある。一方、変性ポリオレフィン系樹脂（A2）の含有量が5重量%超の場合、全体の分子量が低くなり、強度が低下することがある。

[0058] また、前記熱可塑性樹脂（A1）および変性ポリオレフィン樹脂（A2）の合計100重量%中、熱可塑性樹脂（A1）は75～99重量%、変性ポリオレフィン樹脂（A2）は1～25重量%の比率で含まれることが好ましく、熱可塑性樹脂（A1）が85～98重量%、変性ポリオレフィン樹脂（A2）が2～15重量%の比率で含まれることがより好ましい。

[0059] <強化繊維（A3）>

本発明に係る強化繊維（A3）としては、特に限定されないが、例えば、カーボンおよびナイロンなどの有機繊維、バサルトおよびガラス繊維などの無機繊維が挙げられ、好ましくはガラス繊維が挙げられる。

[0060] 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）および耐アルカリガラスなど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。

[0061] 本発明では通常、ガラス長繊維が使用される。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。その平均繊維径は、通常3～30 μ m、好ましくは13～20 μ m、さらに好ましくは16～18 μ mであり、フィラメント集束本数は、通常400～10,000本、好ましくは1,000～6,000本、さらに好ましくは3,000～5,000本である。

[0062] 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。

長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）中のガラス繊維の繊維長は、通常4～

10 mm、好ましくは5～8 mmであり、繊維径は、通常10～20 μm 、好ましくは13～18 μm である。

[0063] 強化繊維（A3）の含有量は、熱可塑性樹脂（A1）、変性ポリオレフィン樹脂（A2）および強化繊維（A3）の合計100重量%中、30～80重量%、好ましくは40～70重量%、より好ましくは45～65重量%、特に好ましくは45～60重量%である。強化繊維（A3）の含有量が30重量%未満、より明確に言えば40重量%未満の場合、生産性が低下することがある。一方、強化繊維（A3）の含有量が80重量%超、より明確に言えば70重量%超の場合、ガラス繊維量が多くなり、繊維への含浸が低下してガラス繊維の未開繊が増えることがある。

[0064] また、本発明の樹脂ブレンド（C）中に含まれる強化繊維（A3）の含有量は、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）および希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）の合計100重量%中、20～60重量%、好ましくは25～40重量%である。強化繊維（A3）の含有量が20重量%未満の場合、得られる成形体の強度が不十分となることがあり、強化繊維（A3）の含有量が60重量%超の場合、外観が不良となることがある。

[0065] 強化繊維（A3）の表面は、電解処理や収束剤処理など、様々な表面処理方法で官能基を持たせることができる。表面処理には、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を用いると、熱可塑性樹脂（A1）との接着性が向上し、強度および外観の良好な成形体を得られる。

[0066] 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、アミノシランやエポキシシランなどのいわゆるシラン系カップリング剤やチタン系カップリング剤などの従来から知られるカップリング剤から適宜選択することができる。

[0067] 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、ブタジエン系およびエポキシ系などが使用でき、これらのうち、ウレタン系および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、湿気硬化型およびブロック型などの一液タイプならびに触媒硬化型およびポリオール硬化型などの二液タイプのいずれも使用できる。代表的なものとしては、ボンディックシリーズやハイドランシリーズ（共にDIC（社）製）などが挙げられる。一方、オレフィン系収束剤としては、例えば、不飽和カルボン酸また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。

[0068] <長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）>

上述した熱可塑性樹脂（A1）、変性ポリオレフィン樹脂（A2）および強化繊維（A3）を含有してなる長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）は、引き抜き法など、公知の成形方法で製造することができる。熱可塑性樹脂（A1）、変性ポリオレフィン樹脂（A2）および強化繊維（A3）の一部を別途、熔融混練した後に混合（ブレンド）してもよい。

[0069] 長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）の形状は、通常、柱状である。

長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）の粒子長は通常4～10mmであり、好ましくは5～8mmである。長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）の粒子長が4mm未満の場合、剛性、耐熱性および衝撃強度の改善効果が低く、反り変形も大きくなることがある。一方、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）の粒子長が10mm超の場合、成形が困難となることがある。

[0070] また、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）中で、繊維長4～10mmの強化繊維（A3）がほぼ平行に並んでいるのが好ましい。

本発明に係る長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）は、該粒子（A）中で強化繊維（A3）のアスペクト比が大きいために、強度の高い樹脂ブレンド（C）が得られやすい。

- [0071] 長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）は、数千本からなる強化繊維（A3）のロービングを含浸ダイスに導き、熱可塑性樹脂（A1）および変性ポリオレフィン樹脂（A2）を溶融したもの（以下単に「溶融樹脂」ともいう。）をフィラメント間に均一に含浸させた後、必要な長さに切断することにより容易に得ることができる。
- [0072] 例えば、押出機先端に設けられた含浸ダイス中に、押出機より溶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溶融樹脂を含浸させた後、ノズルを通して引き抜き、必要な長さにペレタイズする方法がとられる。また、ポリオレフィン樹脂および不飽和カルボン酸またはその無水物を、有機過酸化物を用いてドライブレンドして押出機のホッパーに投入し、変性を同時に行いながら供給する方法もとりうる。
- [0073] 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溶融し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号公報および特開平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織させ、溶融樹脂を含浸させる方法（特開平10-264152号公報）、開織ピン対の間をピンに接触せずに通過させる方法（国際公開第97/19805号パンフレット）など、いずれの方法も用いることができる。
- [0074] また、樹脂を溶融する過程において、フィード部を2つ以上有する押出機を使用し、トップフィードから分解剤を投入し、サイドフィードから別の樹脂を投入してもよい。このとき、分解剤としては、例えばポリプロピレン系樹脂の場合、有機過酸化物が好ましい。
- [0075] また、2台以上の押出機（押出し部）を使用し、そのうち少なくとも1台

に分解剤を投入してもよい。

さらに、押出機の少なくとも1個所に樹脂、不飽和カルボン酸またはその誘導体ならびに分解剤を投入してもよい。

- [0076] 上述のようにして得られた長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)は、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A) 25gを容積20LのSUS製のチェンバー内に密閉して65°Cで1時間放置したときに該粒子(A)から放散されるアセトアルデヒドの量が3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、好ましくは2.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、より好ましくは2.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下である。
- [0077] 上述したように、本発明に係る熱可塑性樹脂(A1)は、製造時に用いるメタロセン触媒の特性で分子量分布(Mw/Mn)が狭いため、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)を製造するに先立って、熱可塑性樹脂(A1)に過酸化物を添加して分解させる必要がない。長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)から放散されるアルデヒドの量が少ないのは、過酸化物による分解に伴う揮発性の低分子量成分が発生しないためである。
- [0078] したがって、本発明では、熱可塑性樹脂(A1)を分解させるのに伴って発生する揮発性成分(VOCなど)を除去する作業が不要なため、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)を効率的に製造することができる。
- [0079] なお、特願2008-074405号に記載された熱可塑性樹脂は、チーグラ系触媒を用いて製造されているため、分子量分布(Mw/Mn)が広く、低分子量成分が多いため、長繊維強化熱可塑性樹脂ペレット(粒子)の製造に先立ち、過酸化物を添加して分解を行う必要がある。このため、チーグラ系触媒を用いて製造された熱可塑性樹脂からなるペレット25gについてアルデヒド量の分析を行うと6.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、本発明に係る長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)よりも明らかにアルデヒドの放散量が多い。
- [0080] 本発明に係る長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)の含有量は、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)および希釈用ポリオレフィン樹脂粒子(B)の合計100重量%中、10~90重量%、好ましくは50~90重量%、より好ましくは50~80重量%である。

[0081] [希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B)]

本発明に係る希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) としては、例えば、ポリエチレン系樹脂およびポリプロピレン系樹脂などを用いることができる。より具体的には、ポリエチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレン (LDPE) およびエチレン- α -オレフィン共重合体などが挙げられ、ポリプロピレン系樹脂としては、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およびプロピレン- α -オレフィンブロック共重合体などが挙げられる。このうち、ポリプロピレン系樹脂が特に好ましい樹脂として挙げられる。

[0082] 希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) の製造方法としては、メタロセン触媒またはチーグラール系触媒などを用いた公知の製造方法を特に制限なく使用することができる。例えば、特開平 11-071431 号公報、特開 2002-234976 号公報、特開 2002-249624 号公報、前述した国際公開第 01/27124 号パンフレットおよび特開平 11-315109 号公報などに記載された製造方法を用いることができる。

[0083] 希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) の (b-1) メルトインデックス (MI; 樹脂温度 230°C、荷重 21.18 N) は好ましくは 20~70 g/10 分であり、より好ましくは 20~60 g/10 分である。希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) のメルトインデックスが上記の範囲にあると、樹脂ブレンド (C) の射出成形時に、射出シリンダー内で樹脂ブレンド (C) の粘度を高く保持し、せん断応力を高くすることができる。希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) のメルトインデックスが 20 g/10 分未満の場合、樹脂ブレンド (C) の流動性が低下し、金型転写が低下することがある。一方、希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) のメルトインデックスが 70 g/10 分超の場合、ガラス繊維の未開繊が増えることがある。

[0084] なお、希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) のメルトインデックスを上記範囲に調節する方法は、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) ですでに説明した通りである。

希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）の（b-2）コーン&プレートレオメーターで測定した貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' から計算された角周波数 $\omega = 1$ （rad/秒）のときの緩和時間 $\lambda = G' \div (G'' \times \omega)$ 、すなわち、 $G' \div G''$ は0.3秒以下であるのが好ましい（緩和時間 $\lambda \leq 0.3$ 秒）。緩和時間 λ が0.3秒超の場合、ガラス繊維（A3）の未開繊が増える、あるいは、例えば自動車用の大型成形品の成形が困難となることがある。

[0085] 希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）の緩和時間 λ は、より好ましくは0.01~0.3秒であり、特に好ましくは0.05~0.28秒である。緩和時間 λ が0.3秒以下であると、流動性と物性とのバランスが取れているので好ましい。

[0086] 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、新しい平衡状態また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。高分子を成形加工する場合、熔融した高分子を流動させるが、このとき、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、引き伸ばしが終わり、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）。

[0087] この緩和時間 λ は、角周波数 $\omega = 100^\circ = 1$ （rad/秒）のとき、 $\lambda = G' / \omega G'' = G' / G''$ で表すことができる。

[0088] ここで、 G' は貯蔵弾性率で、ポリオレフィン樹脂の弾性的な性質を示し、 G'' は損失弾性率で、ポリオレフィン樹脂の粘性的な性質を示す。この式から明らかなように、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、ポリオレフィン樹脂中に粘性的な性質を示す成分が多いこと、すなわち、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。

[0089] 緩和時間の調節方法には、以下のような方法がある。

(1) 過酸化剤など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やすい）。

(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剤を多量に使用し、分解率を上げるなど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) 重合触媒の選定

希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）の（b-3）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した標準ポリプロピレン換算の分子量分布（ M_w/M_n ）は好ましくは2.5～6.0、より好ましくは3.0～5.5、特に好ましくは3.5～5.5である。分子量（ M_n ）は、通常 $1 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4$ 、好ましくは $2 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ 、より好ましくは $3 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$ である。数平均分子量（ M_n ）が上記の範囲にあると、繊維含浸工程のしやすさと機械強度との両立を図る観点で好ましい。

[0090] 本発明に係る希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）の含有量は、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）および希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）の合計100重量%中、10～90重量%、好ましくは10～50重量%、より好ましくは20～50重量%である。

[0091] [長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンド（C）]

本発明の樹脂ブレンド（C）は、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）および希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）からなる。すなわち、本発明の樹脂ブレンド（C）は、実質的に、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）および希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）を物理的にドライブレンドして得られるドライブレンド物である。ここで「実質的に」とは、本発明の樹脂ブレンド

(C) が、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) および希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) に加えて、以下の添加剤を含みうることをいう。

- [0092] すなわち、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、リン系酸化防止剤およびイオウ系酸化防止剤）、帯電防止剤、銅害防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、結晶化促進剤（増核剤）、発泡剤、架橋剤および抗菌剤などの改質用添加剤、顔料および染料などの着色剤、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、マイカおよびクレーなどの粒子状充填剤、ワラストナイトなどの短繊維状充填剤ならびにチタン酸カリウムなどのウイスキーなどの添加剤が含まれていてもよい。
- [0093] これらの添加剤は、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) の製造時に添加して長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) 中に含有させてもよいし、成形体を製造するときに添加してもよい。
- [0094] 本発明の樹脂ブレンド (C) は、種々の公知の方法、例えば、V型ブレンダー、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサーおよびタンブラーブレンダーなどでドライブレンドすることにより得られる。製造条件は、使用する材料の種類などに応じて適宜調節することができるが、好ましくは長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) および希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) をタンブラーブレンダーに入れて 50°C 以下の条件下で 3 分間以内でドライブレンドするのが望ましい。
- [0095] 本発明の樹脂ブレンド (C) は、前述のようにして得られたドライブレンド物から任意に 5 箇所で 50 g の量で試料を採取し、各々の重量を測定したときの平均値が長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) X g、希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) 50 - X g であり、標準偏差 (1σ) が通常 4.5 以下、好ましくは 3.5 以下、より好ましくは 3.0 以下の範囲にあるのが望ましい。標準偏差が上記の範囲にあると、本発明の樹脂ブレンド (C) が均一に分散しているので好ましい。
- [0096] 上述したように、本発明の樹脂ブレンド (C) は長繊維強化熱可塑性樹脂

粒子（A）と希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）とからなるドライブレンド物である。樹脂ブレンド（C）を押出機に通さず、直接射出成形機などの成形機に供することで、樹脂ブレンド（C）中の強化繊維（A3）の繊維長が保持され、より高い剛性、耐衝撃性および耐久性の改良効果を得ることができる。なお、このとき強化繊維（A3）は、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）および希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）の合計100重量%中、5～60重量%含まれるのが好ましく、10～50重量%含まれるのがより好ましい。

[0097] 〔成形体〕

本発明の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）または樹脂ブレンド（C）は、成形して各種成形体を製造することができる。

[0098] 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、ガス注入射出成形および発泡射出成形など、公知の成形法を特に制限なく使用することができる。なかでも、射出成形法、圧縮成形法および射出圧縮成形法が好ましく、特に射出成形法が好ましい。

[0099] 本発明の樹脂ブレンド（C）は、例えば、前述した特許文献3～4のように二種類のプロピレン重合体と強化繊維とを熔融混練した長繊維強化樹脂組成物を用いて単一ペレットを製造するのではなく、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）をあらかじめ作製した後、該長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）と希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）とをドライブレンドすることにより製造されるものである。長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）を作製せずに、熱可塑性樹脂（A1）、変性ポリオレフィン樹脂（A2）、強化繊維（A3）および希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）をすべて一括して熔融混練すると、得られる成形体中での強化繊維（A3）の分散性が悪い。本発明の樹脂ブレンド（C）中には、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）および希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B）が均一化されて含まれ、強化繊維（A3）の分散性も良好である。本発明では、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）を製造するに際して、メルトインデックス（MI）が高く、分子量分布（Mw/

M_n)の狭い熱可塑性樹脂(A1)を用いることで強化繊維(A3)の粒子(A)中での分散性を向上させ、また、希釈用ポリオレフィン樹脂粒子(B)としてメルトインデックス(MI)が低く、分子量分布(M_w/M_n)が比較的広いポリオレフィンを用いることで、射出成形時、射出シリンダー内での樹脂ブレンド(C)の粘度を高く保持し、せん断応力を高くする役割を果たしている。

[0100] したがって、本発明の樹脂ブレンド(C)を射出成形して得られる成形体は、強化繊維(A3)が充分に開織しているため、外観に優れている。さらに、この強化繊維(A3)の繊維長は長期に渡って保持されるので、従来品と同等またはそれ以上の物性を維持することができる。

実施例

[0101] 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。

表中の各種パラメータは、以下の方法で測定した。

[0102] [メルトインデックス(MI)]

JIS K 7210-1999に準拠し、樹脂温度230℃、荷重21.18Nの条件で測定した。

[0103] [90℃のo-ジクロロベンゼンに可溶性成分の量]

クロス分別クロマトグラフ(CFC)を用いて測定した。

各温度でのo-ジクロロベンゼンに可溶性成分の分析は、クロス分別クロマトグラフ(CFC)で行った。CFC測定は組成分別を行う温度上昇溶離分別(TREF)部と、分子量分別を行うGPC部とを備えた下記装置を用いて、下記条件で行い、各温度での量を算出した。

[0104] 測定装置 : GFC T-150A型、三菱油化(株)製、

カラム : Shodex AT-806MS (×3本)

溶解液 : o-ジクロロベンゼン

流速 : 1.0 ml/min

試料濃度 : 0.3 wt%/vol% (0.1% BHT入り)

注入量 : 0.5 ml

溶解性 : 完全溶解

検出器 : 赤外吸光検出法、 $3.42\ \mu$ ($2924\ \text{cm}^{-1}$)、NaCl板

溶出温度 : 0~135°C、28フラクション

0、10、20、30、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、94、97、100、103、106、109、112、115、118、121、124、127、135 (°C)

測定の詳細は、試料を145°Cで2時間加熱して溶解してから、135°Cで保持した後、0°Cまで10°C/時間で降温、さらに0°Cで60分保持して試料をコーティングさせた。昇温溶出カラム容量は0.83 ml、配管容量は0.07 mlである。検出器はFOXBORO社製赤外分光器MIRAN 1A CVF型(CaF₂セル)を用い、応答時間10秒の吸光度モードの設定で、 $3.42\ \mu\text{m}$ ($2924\ \text{cm}^{-1}$)の赤外光を検知した。溶出温度は0~135°Cまでを28フラクションに分けた。温度表示は全て整数であり、例えば94°Cの溶出画分とは、91~94°Cで溶出した成分のことを示す。0°Cでもコーティングされなかった成分および各温度で溶出したフラクションの分子量を測定し、汎用較正曲線を使用して、ポリプロピレン換算分子量を求めた。SEC温度は135°Cであり、内標注入量は0.5 mlであり、注入位置は3.0 mlであり、データサンプリング時間は0.50秒である。データ処理は、装置付属の解析プログラム「CFCデータ処理(バージョン1.50)」で実施した。

[0105] [数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) および分子量分布 (M_w/M_n)]

ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) を用いて測定した。

分子量および分子量分布の測定はウォーターズ社製GPC-150C Plusを用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSKgel GMH6-HTおよびTSK gel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5 mm、長さ600 mmであり、カラム温度は140°Cとし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(和光純薬工業)0.025重量%

を用い、1.0 ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500 μ Lマイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用い、汎用較正法を用いてPPに換算した。なお、PS、PPのMark-Houwink係数はそれぞれ、文献(J. Polym. Sci., Part A-2, 8, 1803 (1970)、Makromol. Chem., 177, 213 (1976))に記載の値を用いた。

[0106] [VOC (アセトアルデヒド) の量の測定]

測定方法は以下に示す通りである。

(i) 容積20LのSUS製のチェンバーを密閉状態にし、65°Cに加熱する。

(ii) 1時間後、チェンバーブランクを採取する。

(iii) 室温に戻した後、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)を投入し、清浄空気でパージする。

(iv) チェンバーを密閉状態にし、再び65°Cに加熱する。

(v) 1時間密閉放置した後、再び清浄空気を導入しながら、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)からの放散ガスを含んだ空気を採取流量200 ml/分で50分間採取する。

[0107] 吸着剤としては2,4-DNPHカートリッジを使用した。

(vi) 採取したガス10Lを溶媒で溶解させて、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により放散ガス中に含まれるアルデヒド類の分析を行う。

[0108] なお、アルデヒドに付随してホルムアルデヒドも検出されたが、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)25gから採取した放散ガス中に含まれるホルムアルデヒドの量は2 μ g/m³にも満たなかった。

[0109] [融点(T_m)]

示差走査熱量計(DSC、パーキンエルマー社製)を用いて測定を行った。ここで、第3stepにおける吸熱ピークを融点(T_m)と定義した。

(サンプル作製条件)

成形方法：プレス成形

金型：厚さ0.2mm（サンプルをアルミホイルで挟み、金型を用いてプレス成形）

成形温度：240℃（加熱温度240℃）

プレス圧力：300kg/cm²、プレス時間：1分、

プレス成形後、シートを氷水で冷却し、下記測定容器に約0.4gのシートを封入

測定容器：DSC PANS 10μl BO-14-3015

DSC COVER BO14-3003

（測定条件）

第1step：10℃/分で240℃まで昇温し、10分間保持する。

[0110] 第2step：10℃/分で30℃まで降温する。

第3step：10℃/分で240℃まで昇温する。

[貯蔵弾性率（G'）、損失弾性率（G''）および緩和時間（λ）]

（サンプル作製条件）

◆成形方法：プレス成形

◆サンプルサイズ：厚み：1mm、直径：2.8mm

◆成形条件：

- ・予熱：金型200℃、圧力をかけない状態で120秒
- ・ガス抜き：金型200℃、加圧0～30kg/cm²⇒開放を10回程度可能な限り素早く繰り返す
- ・加圧：圧力80kg/cm²で60秒
- ・冷却：冷却金型30℃、圧力80kg/cm²で120秒

以下の条件でコーン&プレートレオメーターを用いて測定した。

[0111] 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'および損失弾性率G''を求め、（円板に与え

る正弦ひずみの) 角周波数 $\omega = 1$ (rad/秒) のときの緩和時間 λ (秒) を、 $\lambda = G' \div (G'' \times \omega) = G' \div G''$ を計算して求めた。

[0112] なお、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、1989年、第1巻、第4号、p. 355」、「高分子実験学(第9巻)力学的性質1、共立出版、1982年」、特開2003-226791号公報などに記載されている。

[0113] [曲げ試験]

試験機 : 島津製作所製 曲げ試験機 AGS-10KND

テストピースサイズ : $L \times W \times t = 120 \times 10 \times 4$ (mm)

試験条件 : 温度23°C、スパン80mm、試験速度2mm/分

[振動疲労特性]

本発明の樹脂ブレンド(C)から得られた成形体から幅1.01cm、厚さ0.27cmの試験片を切り出し、周波数15Hz、温度23°Cおよび90°Cの条件下で、試験片の流れ方向(MD)および直行方向(TD)について振動疲労試験を行った。各々の応力条件で、振動試験を行い、試験片が破損したときの振動回数で振動疲労のしやすさを評価した。

[0114] <製造例1>熱可塑性樹脂(A1)(mPP-1)の製造

(1) 固体触媒担体の製造

1L枝付フラスコにSiO₂300gをサンプリングし、トルエン800mLを入れ、スラリー化した。次に5L4つ口フラスコへ移液をし、トルエン260mLを加えた。メチルアルミノキサン(以下、「MAO」ともいう。)ートルエン溶液(10wt%溶液)を2830mL導入した。室温のまま、30分間攪拌した。1時間で110°Cに昇温し、4時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで、置換率が95%になるまで、置換を行った。

(2) 固体触媒の製造(担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、5L4つ口フラスコに[3-(1',1',4',4',7',7',10',10'-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ[b,h]フルオレニル)(1,1

, 3-トリメチル-5-*t*-ブチル-1, 2, 3, 3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライドを2.0 g 秤取した。フラスコを外へ出し、トルエン0.46リットルと(1)で調製したMAO/SiO₂/トルエンスラリー1.4リットルを窒素下に加え、30分間攪拌し担持を行った。得られた[3-(1', 1', 4', 4', 7', 7', 10', 10'-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ[b, h]フルオレニル)(1, 1, 3-トリメチル-5-*t*-ブチル-1, 2, 3, 3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド/MAO/SiO₂/トルエンスラリーは*n*-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

(3) 前重合触媒の製造

前記の(2)で調製した固体触媒成分404 g、トリエチルアルミニウム218 mL、ヘプタン100 Lを内容量200 Lの攪拌機付きオートクレーブに装入し、内温15~20°Cに保ちエチレンを1212 g 装入し、180分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁させて、固体触媒成分濃度が4 g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分1 g 当たりポリエチレンを3 g 含んでいた。

(4) 本重合

内容量58 Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを40 kg/時間、水素を5 NL/時間、(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として0.8 g/時間、トリエチルアルミニウム4 mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.2 MPa/Gであった。

[0115] 得られたスラリーは内容量1000 Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。重合器へは、プロピレンを45 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.25 mol%になるように供給した。重合温度72°C、圧力3.1 MPa/Gで重合を行った。

[0116] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。重合器へは、プロピレンを10kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.25mol%になるように供給した。重合温度71°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0117] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、ポリプロピレン単独重合体を得た。得られたポリプロピレン単独重合体は、80°Cで真空乾燥を行った。

得られたポリプロピレン単独重合体の数平均分子量(Mn)は42,000、重量平均分子量(Mw)は93,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.2、メルトインデックス(MI)は165g/10分、90°C以下の溶出量は0.2重量%、融点(Tm)は156°Cであった。

[0118] 結果を表1に示す。

<製造例2>熱可塑性樹脂(A1)(mPP-2)の製造

製造例1において、本重合を以下に示す方法に変えた以外は、製造例1と同様にして熱可塑性樹脂(mPP-2)を製造した。

(1) 本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを40kg/時間、水素を5NL/時間、製造例1(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として1.0g/時間、トリエチルアルミニウム4ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.2MPa/Gであった。

[0119] 得られたスラリーは内容量1000Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。重合器へは、プロピレンを45kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.24mol%になるように供給した。重合温度72°C、圧力3.1MPa/Gで重合を行った。

[0120] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。重合器へは、プロピレンを10kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.24mol%になるように供給した。重合温度71°C

、圧力3.0 MPa/Gで重合を行った。

[0121] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、ポリプロピレン単独重合体を得た。得られたポリプロピレン単独重合体は、80°Cで真空乾燥を行った。

得られたポリプロピレン単独重合体の数平均分子量 (M_n) は45,000、重量平均分子量 (M_w) は104,000、分子量分布 (M_w/M_n) は2.3、メルトインデックス (MI) は115 g/10分、90°C以下の溶出量は0.1重量%、融点 (T_m) は156°Cであった。

[0122] 結果を表1に示す。

<製造例3>熱可塑性樹脂 (mPP-3) の製造

製造例1(1)で製造した固体触媒担体を用い、以下の方法で行った。

(1)固体触媒の製造 (担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、5L4つ口フラスコにジフェニルメチレン (3-*t*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドを2.0g秤取した。フラスコを外へ出し、トルエン0.46リットルと製造例1(1)で調製したMAO/SiO₂/トルエンスラリー1.4リットルを窒素下に加え、30分間攪拌し担持を行った。得られたジフェニルメチレン (3-*t*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO₂/トルエンスラリーは*n*-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

(2)前重合触媒の製造

前記の(1)で調製した固体触媒成分404g、トリエチルアルミニウム218mL、ヘプタン100Lを内容量200Lの攪拌機付きオートクレーブに装入し、内温15~20°Cに保ちエチレンを606g装入し、180分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で4g/Lとなるよう、ヘプタンによ

り調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分 1 g 当たりポリエチレンを 3 g 含んでいた。

(3) 本重合

内容量 58 L の管状重合器にプロピレンを 40 kg / 時間、水素を 5 NL / 時間、製造例 3 (2) で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 1.7 g / 時間、トリエチルアルミニウム 4 ml / 時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30 °C であり、圧力は 3.2 MPa / G であった。

[0123] 得られたスラリーを内容量 1000 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。重合器へは、プロピレンを 45 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.20 mol % になるように供給した。重合温度 72 °C、圧力 3.1 MPa / G で重合を行った。

[0124] 得られたスラリーを内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.20 mol % になるように供給した。重合温度 71 °C、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

[0125] 得られたスラリーを内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.20 mol % になるように供給した。重合温度 69 °C、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

[0126] 得られたポリプロピレン単独重合体 (mPP-3) の数平均分子量 (M_n) は 41,000、重量平均分子量 (M_w) は 94,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.3、メルトインデックス (MI) は 165 g / 10 分、90 °C の α -ジクロロベンゼンに可溶性成分の量は 6 重量%、融点 (T_m) は 147 °C であった。

[0127] [実施例 1]

図 1 に示すペレット製造装置を用いて長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) を製造した。

なお、図1中、10はダイ、20はダイ10へ熔融樹脂を供給する押出機、30は繊維束Fのロール、40はダイ10に引き込まれる繊維束Fに一定の張力を与えるテンションロール群、50はダイ10から引き出された熔融樹脂含浸繊維束を冷却するための冷却手段、60は繊維束の引き出しロール、70は引き出された熔融樹脂含浸繊維束をカットして長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)とするペレタイザである。この装置では、3本のそれぞれ独立した繊維束Fに、熔融樹脂を同時に含浸させている。

[0128] 具体的な製造条件は、以下の通りである。

- ・ダイ：50mmφ押出機の先端に取り付け、含浸部に4本のロッドを直線状に配置
- ・繊維束：アミノシランで表面処理された繊維径16μmのガラス繊維(A3)を4000本束ねたガラスロービング
- ・予熱温度：200℃
- ・熱可塑性樹脂(A1)および変性ポリオレフィン樹脂(A2)：表1に示すmPP-1(プロピレン単独重合体)およびPP-2(無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸付加量2重量%、H-1100P、株式会社プライムポリマー製)を表2に示す組成比になるようにブレンドして熔融
- ・熔融温度：280℃
- ・ロッド：四本6mm(直径)×3mm(長さ)
- ・傾斜角度：25度

上記条件下において、テンションロール群で繊維束の量を調整しつつダイ内に送り込み含浸を行い、その後、ダイから引き出して冷却し、ペレタイザで粒子長6mmの長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)を作製した。

[0129] 得られた粒子(A)に、得られる樹脂ブレンド(C)中のガラス繊維(A3)の含有量が40重量%になるようにPP-3(プロピレン単独重合体、希釈用ポリオレフィン樹脂粒子(B))を表2に示す配合比でドライブレンドして、樹脂ブレンド(C)を調製した。

[0130] 次に、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子(A)および樹脂ブレンド(C)の試

験片を以下の条件により作製し、曲げ強さ [MPa] および曲げ弾性率 [MPa] の試験を行った。

射出成形機 : ファナック α 100B (フルフライトスクリー)

金型 : ISO対応引張ダンベル (2本セット取り)

成形温度 : 250°C / 45°C

結果を表2に示す。

[0131] 次に、得られた樹脂ブレンド (C) を射出成形機 (AZ7000、日精樹脂工業株式会社製) に導入して、200mm×180mm×3mmの平板状の成形体を作製した。

この射出成形機では、金型としてフィルムゲートを用い、スクリーとしてフルフライトスクリーを用いた。また、樹脂温度250°C、型温45°C、充填速度20mm/秒の条件で成形を行った。

[0132] 得られた成形体から試験片を作製し、振動疲労試験を行った。

結果を表3~4に示す。表3~4は各応力条件下で試験片が破損したときの振動回数を示している。

[0133] 図2~5は、表3~4に示した結果をプロットした図である。

また、これら成形体の未開織部の数を目視で数えた。これらの数を規格化するため、実施例1の成形体の未開織数を100として、実施例2および比較例1の成形体の未開織数との比率を、下記式にしたがって未開織指数として求めた。

未開織指数 = (未開織数) ÷ (実施例1の未開織数) × 100

[実施例2]

実施例1において、熱可塑性樹脂 (A1) として表1に示すmPP-2を用いたこと以外は実施例1と同様にして、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) および樹脂ブレンド (C) を調製した。各成分の配合比を表2に示す。

[0134] 得られた樹脂ブレンド (C) を実施例1と同様にして成形を行い、試験片を作製した。

振動疲労試験の結果を表3~4および図2~5に示す。

[比較例 1]

実施例 1 において、熱可塑性樹脂として表 1 に示す mPP-3 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子および長繊維強化粒子ブレンドを調製した。各成分の配合比を表 2 に示す。

[0135] [比較例 2]

実施例 1 において、熱可塑性樹脂として表 1 に示す PP-1 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子および長繊維強化粒子ブレンドを調製した。各成分の配合比を表 2 に示す。

[0136] なお、PP-1 は、プロピレン単独重合体（Y-6005GM、メルトインデックス（MI）60、株式会社プライムポリマー製）に過酸化物であるビス（*t*-ブチルジオキシイソプロピル）ベンゼン（パーカドックス 14、化薬アクゾ株式会社製）を 0.1 重量% 添加し、溶融混練したものである。PP-1（Y-6005GM の分解物）の融点（ T_m ）は 163°C であった。

[0137] 得られた長繊維粒子ブレンドを実施例 1 と同様にして成形を行い、試験片を作製した。

振動疲労試験の結果を表 3～4 および図 2～5 に示す。

比較例 1 では実施例 1～2 と比べて、少ない振動回数で試験片が破損することがわかる。また、その傾向は 90°C で振動疲労試験を行った場合、特に顕著であった。

[0138] [比較例 3]

実施例 1 との比較として、実施例 1 の樹脂ブレンド（C）に含まれる樹脂成分、すなわち、mPP-1（熱可塑性樹脂（A1））、PP-2（変性ポリオレフィン樹脂（A2））および PP-3（希釈用ポリオレフィン樹脂粒子（B））を全て一括して溶融混練したポリオレフィン樹脂を作製した。このポリオレフィン樹脂を用いて長繊維強化熱可塑性樹脂粒子を作製した。得られた長繊維強化熱可塑性樹脂粒子を用いて実施例と同様にして成形を行い、試験片を作製した。その結果、実施例 1 と比較してガラス繊維の分散性が

著しく悪く、分散不良によるガラス塊が多発した。

[0139] [表1]

| 重合体の種類 | 熱可塑性樹脂 (A1) (mPP-1) プロピレン単独重 合体 | 熱可塑性樹脂 (A1) (mPP-2) プロピレン単独重 合体 | 熱可塑性樹脂 (mPP-3) プロピレン単独重 合体 | 熱可塑性樹脂 (PP-1) プロピレン単独重 合体 Y-6005GM の分解物 | 変性ポリオレフィ ン樹脂 (A2) (PP-2) 無水マレイン酸変 性ポリプロピレン H-1100P | 希釈用ポリオレフ イン樹脂粒子 (B) (PP-3) プロピレン単独重 合体 J-3000GV |
|------------------------|---|---|-------------------------------------|--|---|--|
| グレード※ | A-1 | A-2 | A-3 | | | |
| MI [g/10分] | 1.65 | 1.15 | 1.65 | 1.20 | - | 3.0 |
| 融点 (Tm) [°C] | 1.56 | 1.56 | 1.47 | 1.63 | - | - |
| 90°C以下の溶出量 [重量%] | 0.2 | 0.1 | 6.0 | 6.5 | - | - |
| λ [秒] | - | - | - | 0.03 | - | 0.22 |
| Mn (×10 ⁴) | 4.2 | 4.5 | 4.1 | 4.3 | - | 3.7 |
| Mw (×10 ⁴) | 9.3 | 10.4 | 9.4 | 16.2 | - | 20.7 |
| Mz (×10 ⁴) | 16.6 | 18.7 | 16.5 | 45.3 | - | 72.9 |
| Mw/Mn | 2.2 | 2.3 | 2.3 | 3.8 | - | 5.5 |
| Mz/Mw | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 2.8 | - | 3.5 |

※いずれも株式会社プライムポリマー製

[0140] [表2]

表 2

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|----------------------------|--------------------|--------|-------|--------|-------|
| 熱可塑性樹脂 (A1) | mPP-1 | mPP-2 | mPP-3 | PP-1 | mPP-1 |
| 変性ポリオレフィン樹脂 (A2) | PP-2 | PP-2 | PP-2 | PP-2 | PP-2 |
| 変性ポリオレフィン樹脂 (A2) 含有量 [重量%] | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) ※ | 50 | 50 | 50 | 50 | 40 |
| ガラス繊維 (A3) 含有量 [重量%] | 156 | 156 | 147 | 163 | 156 |
| 融点 (Tm) [°C] | 2.5 | 2.3 | — | 6.7 | — |
| 放散ガス中のアセトアルデヒド量 [μg/g] | 253 | 251 | 237 | 242 | — |
| 曲げ強さ [MPa] | 11,300 | 11,100 | 9,900 | 10,300 | — |
| 曲げ弾性率 [MPa] | PP-3 | PP-3 | PP-3 | PP-3 | PP-3 |
| 希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) | 80 | 80 | 80 | 80 | — |
| 組成比 [重量%] | 長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) | | | | |
| | 希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) | 20 | 20 | 20 | 20 |
| ガラス繊維 (A3) 含有量 [重量%] | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 曲げ強さ [MPa] | 168 | — | 159 | 162 | 160 |
| 曲げ弾性率 [MPa] | 9,250 | — | 9,100 | 9,130 | 9100 |
| 未開織指数 | 100 | 160 | — | 160 | 3000 |

※熱可塑性樹脂 (A1)、変性ポリオレフィン樹脂 (A2) およびガラス繊維 (A3) の合計は100重量%である。

[0141] [表3]

表 3

| 23°C条件下 応力 (MPa) | 実施例 1 | | 実施例 2 | | 比較例 2 | |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | MD | TD | MD | TD | MD | TD |
| 40 | | | | | | |
| 35 | | | | | | |
| 30 | 2,300 | 244 | 2,597 | 218 | 2,386 | 50 |
| 25 | 11,272 | 1,272 | 12,965 | 1,304 | 5,403 | 304 |
| 20 | 323,764 | 17,509 | 754,474 | 19,059 | 200,579 | 3,707 |
| 15 | 10,000,000 | 463,770 | 10,000,000 | 783,09 | 10,000,000 | 134,150 |
| 10 | | 10,000,000 | | 10,000,000 | | 10,000,000 |
| 5 | | | | | | |

[0142] [表4]

表 4

| 90°C条件下 応力 (MPa) | 実施例 1 | | 実施例 2 | | 比較例 2 | |
|---------------------|------------|---------|------------|-----------|-----------|---------|
| | MD | TD | MD | TD | MD | TD |
| 40 | | | | | | |
| 35 | | | | | | |
| 30 | 231 | 20 | 600 | 37 | 136 | 5 |
| 25 | 12,400 | 465 | 3,852 | 252 | 3,888 | 37 |
| 20 | 232,280 | 2,728 | 68,300 | 3,406 | 22,806 | 874 |
| 15 | 9,219,511 | 107,482 | 10,000,000 | 340,641 | 3,643,249 | 34,203 |
| 10 | 10,000,000 | 995,448 | 10,000,000 | 1,267,151 | | 604,622 |
| 5 | | | | | | |

産業上の利用可能性

[0143] 本発明の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）または長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンド（C）からなる成形体は、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、スライドドア、バックドアインナー、バックドアアウター、外板、フェンダー、ルーフレール、ドアハンドル、ドアトリム、ラゲージボックス、ホイールカバーおよびハンドル）、二輪・自転車部品（ラゲージボックス、ハンドルおよびホイール）、住宅関連部品（温水洗浄便座部品、浴室部品、浴槽部品、椅子の脚、バルブ類およびメーターボックス）、洗濯機部品（浴槽およびバランスリングなど）、風力発電機用のファン、電動工具部品、草刈り機ハンドルならびにホースジョイントなどの用途に好適に使用できる。

符号の説明

- [0144] 10 ダイ
20 押出機
30 繊維束Fのロール
40 テンションロール群
50 冷却手段
60 引き出しロール
70 ペレタイザ

請求の範囲

[請求項1]

メタロセン触媒を用いて製造された熱可塑性樹脂（A1）、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された変性ポリオレフィン樹脂（A2）および強化繊維（A3）を含有してなり、

下記要件（1）～（5）を満たすことを特徴とする長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）。

（1）熱可塑性樹脂（A1）および変性ポリオレフィン樹脂（A2）の合計100重量%中、不飽和カルボン酸またはその誘導体の変性量が0.01～2重量%である。

（2）熱可塑性樹脂（A1）、変性ポリオレフィン樹脂（A2）および強化繊維（A3）の合計100重量%中、熱可塑性樹脂（A1）および変性ポリオレフィン樹脂（A2）が合計で20～70重量%含まれる。

（3）熱可塑性樹脂（A1）、変性ポリオレフィン樹脂（A2）および強化繊維（A3）の合計100重量%中、強化繊維（A3）が30～80重量%含まれる。

（4）長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）25gを20L容のチェンバー内に密閉して65℃で1時間放置したときに長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）から放散されるアセトアルデヒドの量が3.0 μ g/m³以下である。

（5）長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）中の樹脂成分の融点が150℃以上である。

[請求項2]

前記熱可塑性樹脂（A1）および前記変性ポリオレフィン樹脂（A2）の合計100重量%中、熱可塑性樹脂（A1）が75～99重量%含まれ、変性ポリオレフィン樹脂（A2）が1～25重量%含まれることを特徴とする請求項1に記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子（A）。

[請求項3]

前記熱可塑性樹脂（A1）が、下記要件（a-1）、（a-2）お

よび (a-3) を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A)。

(a-1) メルトインデックス (MI ; 樹脂温度 230°C、荷重 21.18 N) が 100~250 g / 10 分の範囲にある。

(a-2) クロス分別クロマトグラフィー (CFC法) により測定した 90°C の α -ジクロロベンゼンに可溶性成分の量が 1 重量%以下である。

(a-3) 分子量分布 (M_w/M_n) が 3.5 未満である。

[請求項4] 前記熱可塑性樹脂 (A1) が、プロピレン単独重合体およびプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体の中から選ばれる少なくとも 1 種の重合体であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A)。

[請求項5] 請求項 1~4 のいずれかに記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) 10~90 重量%と、

希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) 90~10 重量% (ただし、長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) および希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) の合計を 100 重量%とする) とからなる長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンド (C)。

[請求項6] 前記長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) および前記希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) の合計 100 重量%中、強化繊維 (A3) が 5~60 重量%含まれることを特徴とする請求項 5 に記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンド (C)。

[請求項7] 前記希釈用ポリオレフィン樹脂粒子 (B) が、下記要件 (b-1)、(b-2) および (b-3) を満たすことを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンド (C)。

(b-1) メルトインデックス (MI ; 樹脂温度 230°C、荷重 21.18 N) が 20~70 g / 10 分の範囲にある。

(b-2) コーン&プレートレオメーターで測定した貯蔵弾性率 G'

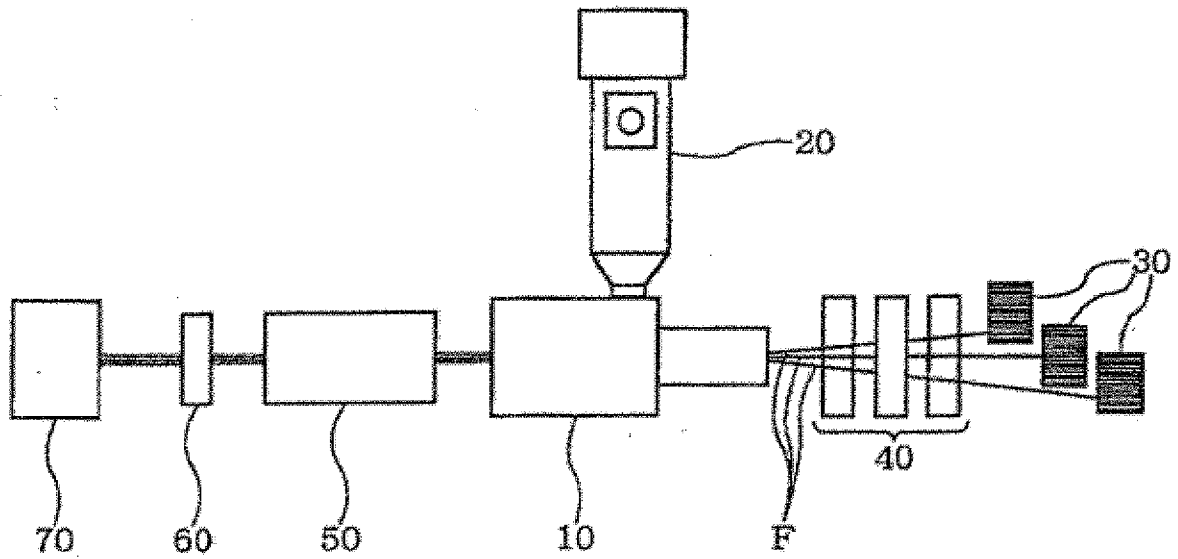
および損失弾性率 G'' から計算される角周波数 $\omega = 1$ (rad/秒) のときの緩和時間 λ が 0.3 秒以下である。

(b-3) 分子量分布 (M_w/M_n) が 2.5 ~ 6.0 の範囲にある。

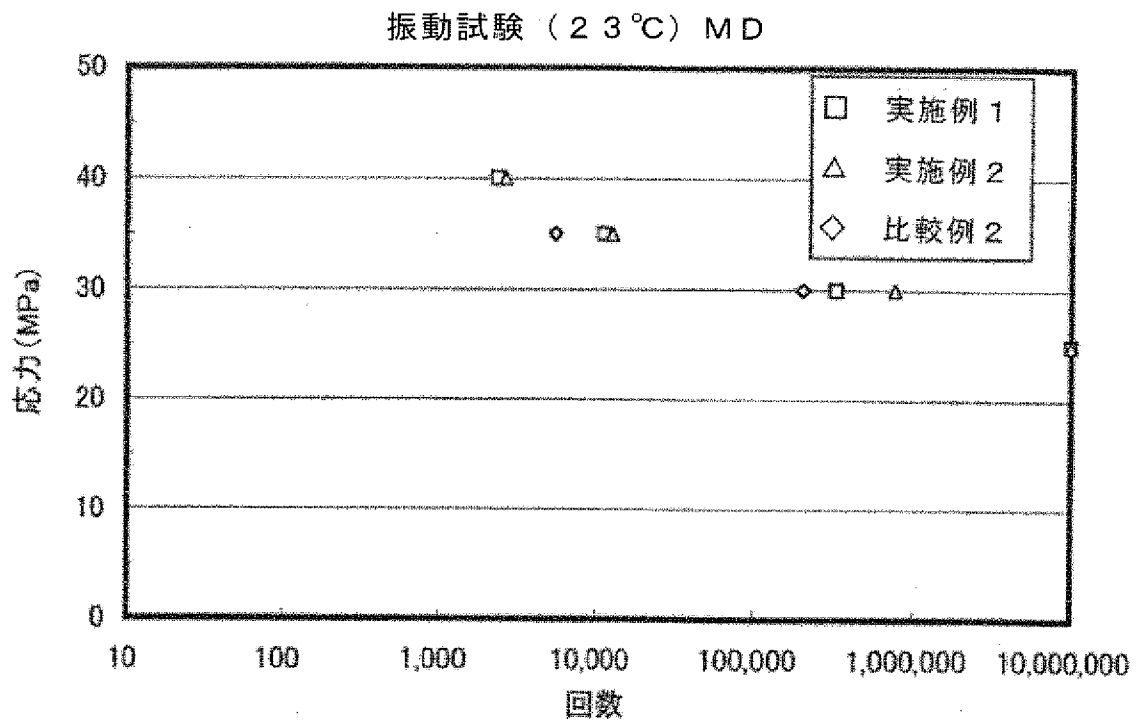
[請求項8] 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子 (A) を用い、成形して得られる成形体。

[請求項9] 請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の長繊維強化熱可塑性樹脂粒子ブレンド (C) を用い、成形して得られる成形体。

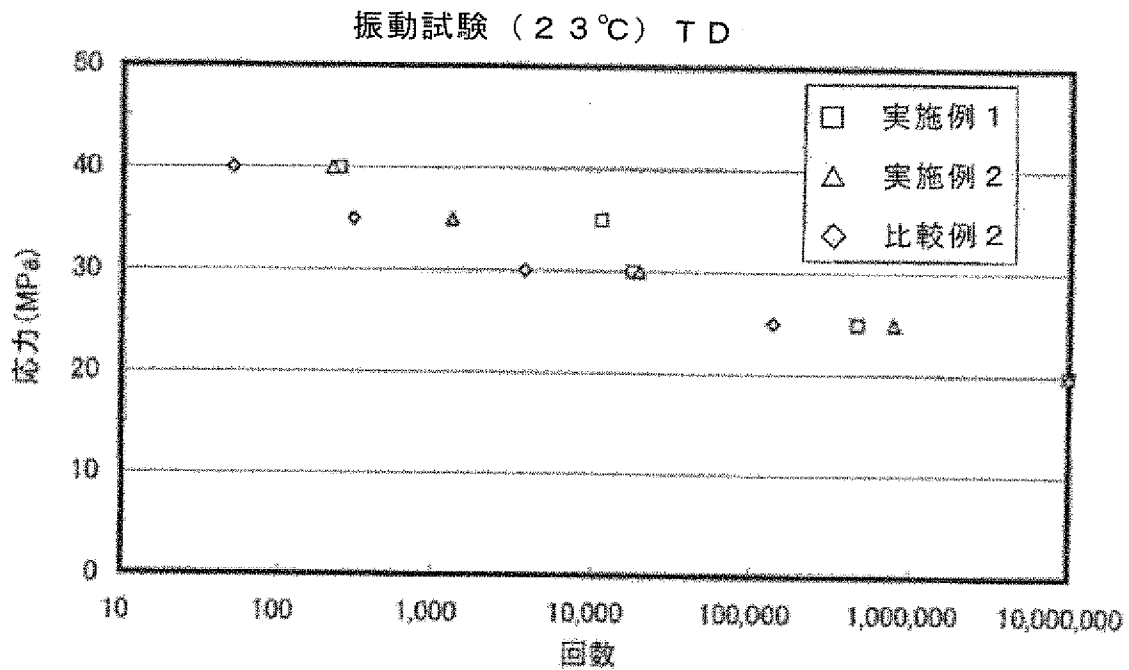
[図1]



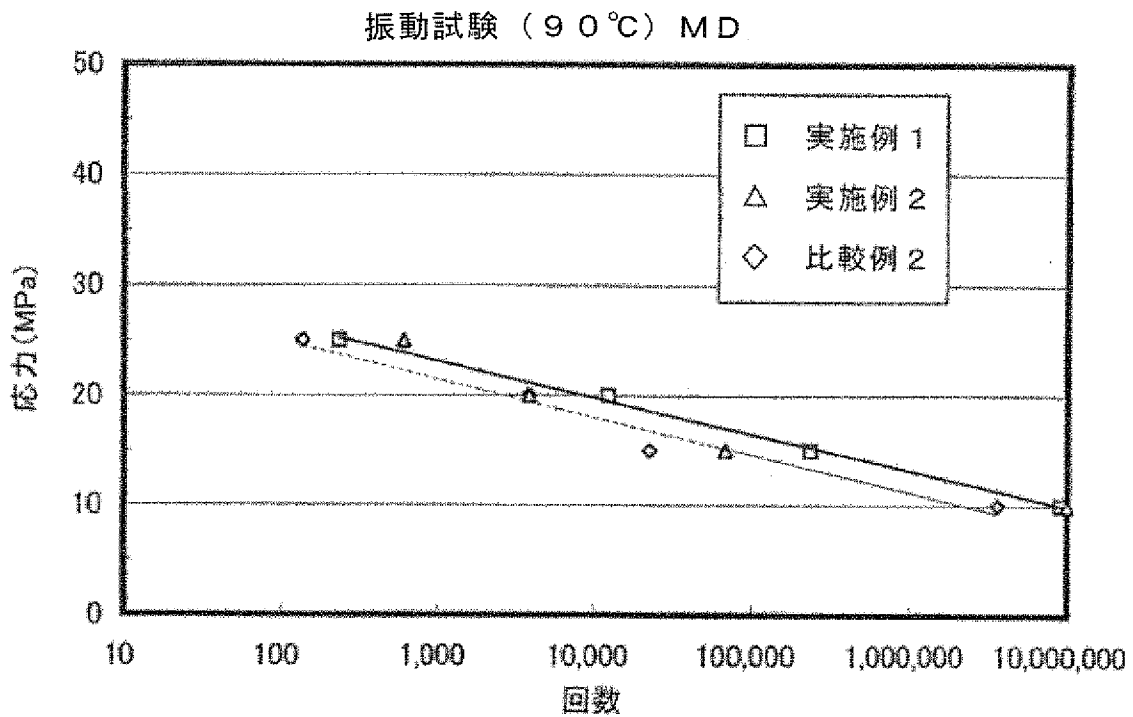
[図2]



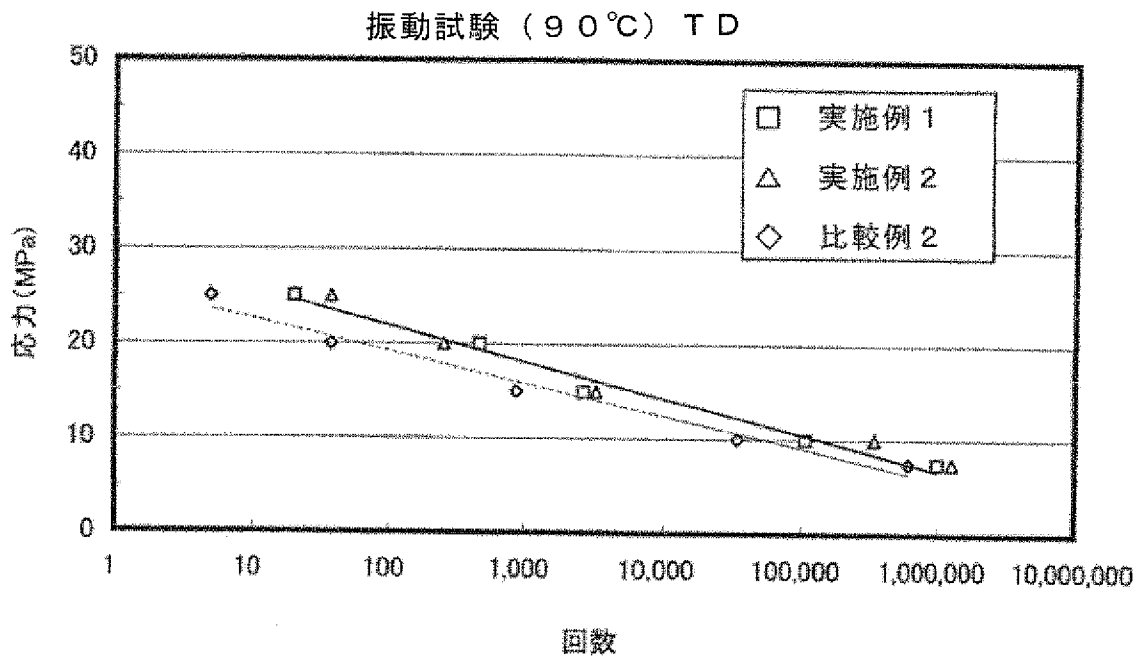
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/066765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/04(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i

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)

C08J5/00-5/24, C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08

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

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2009 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2009 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2009 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X Y | JP 2008-179784 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 August 2008 (07.08.2008), claims; paragraphs [0022], [0032]; examples; comparative examples & CN 101568592 A & WO 2008/078839 A1 | 1-4, 8 4-9 |
| Y | JP 2004-300293 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 28 October 2004 (28.10.2004), claims; examples (Family: none) | 5-7, 9 |
| X Y | JP 2001-139702 A (Asahi Kasei Corp.), 22 May 2001 (22.05.2001), claims; examples (Family: none) | 1-3, 8 4-9 |

 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 December, 2009 (03.12.09)Date of mailing of the international search report
15 December, 2009 (15.12.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08J5/04(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i

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.Cl. C08J5/00-5/24, C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08

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
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

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)

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 請求項の番号 |
|-----------------|---|----------------|
| X Y | JP 2008-179784 A (住友化学株式会社) 2008.08.07 特許請求の範囲, 【0022】, 【0032】, 実施例, 比較例 &CN 101568592 A &WO 2008/078839 A1 | 1-4, 8 4-9 |
| Y | JP 2004-300293 A (出光石油化学株式会社) 2004.10.28 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし) | 5-7, 9 |
| X Y | JP 2001-139702 A (旭化成株式会社) 2001.05.22 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし) | 1-3, 8 4-9 |

☐ 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。

| | |
|---|---|
| <p>* 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</p> | <p>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</p> |
|---|---|

| | |
|--------------------------|--------------------------|
| 国際調査を完了した日 03.12.2009 | 国際調査報告の発送日 15.12.2009 |
|--------------------------|--------------------------|

| | | | |
|---|---------------------------|-----|---------|
| 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) 大熊 幸治 | 4 J | 9 0 4 2 |
| | 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | | |