(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101687698 B
(45)授权公告日 2012.08.01

(21)申请号 200880023775.3

(22)申请日 2008.09.30

(30)优先权数据
270566/2007 2007.10.17 JP
270567/2007 2007.10.17 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.01.07

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2008/067759 2008.09.30

(87)PCT申请的公布数据
WO2009/051005 JA 2009.04.23

(73)专利权人 日东纺绩株式会社
地址 日本福岛县

(72)发明人 伊藤洋尚 引野俊一 佐藤一智 高山宏之

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 王健

(51)Int.Cl.
C03C 25/10(2006.01)
C08L 39/02(2006.01)
B29B 15/14(2006.01)
D06M 15/61(2006.01)
C08L 35/02(2006.01)
D06M 101/00(2006.01)

(56)对比文件
US 3912693 ,1975.10.14, 说明书第 9-10 栏.
JP 特开平 6-212597 A,1994.08.02, 说明书第 [0004]-[0006] 段.
US 3912693 ,1975.10.14, 说明书第 9-10 栏.
US 3414432 ,1968.12.03, 说明书第 7-8 栏, 图 1.
JP 特开 2003-238211 A,2003.08.27, 全文.

审查员 付花荣

权利要求书 2 页 说明书 18 页

(54)发明名称

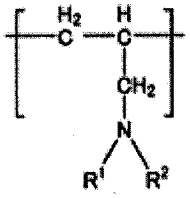
含有两性高分子化合物的玻璃纤维用集束剂

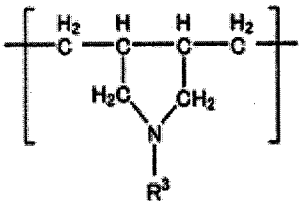
(57)摘要

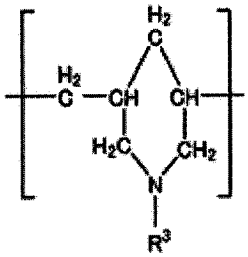
本发明的玻璃纤维用集束剂包含两性高分子化合物、有机硅烷化合物和水，两性高分子化合物具有来自烯丙基胺等阳离子类单体的阳离子单元和来自马来酸等阴离子类单体的阴离子单元。

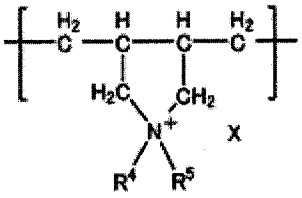
CN 101687698 B

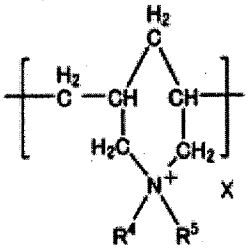
1. 玻璃纤维用集束剂，其是包含两性高分子化合物、润滑剂和水的玻璃纤维用集束剂，上述两性高分子化合物具有选自由下述通式 (1)、(2a)、(2b)、(3a)、(3b) 表示的烯丙基胺以及烯丙基胺的无机酸盐和有机酸盐中的阳离子单元的至少一种和由下述通式 (4)、(5)、(6) 表示的阴离子单元的至少一种，在构成上述两性高分子化合物的共聚物中，阳离子类单体与阴离子类单体的反应摩尔比为 10/1 ～ 1/1，


(1)

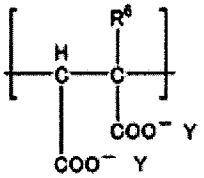

(2a)

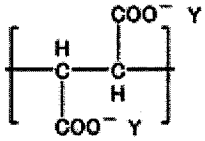

(2b)

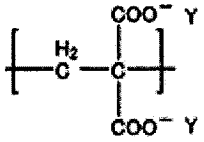

(3a)


(3b)

R^1 及 R^2 各自独立地表示氢原子、甲基、乙基或环己基；R^3、R^4 及 R^5 各自独立地表示氢原子、甲基、乙基或苄基；X 各自表示阴离子，


(4)


(5)


(6)

R^6 表示氢原子或甲基；Y 各自独立地分别表示选自 Na^+、K^+、NH_4^+、$1/2Ca^{2+}$、$1/2Mg^{2+}$、$1/2Fe^{2+}$、$1/3Al^{3+}$ 及 $1/3Fe^{3+}$ 的阳离子。

2. 权利要求 1 所述的玻璃纤维用集束剂，其中上述两性高分子化合物为二烯丙基胺和马来酸的共聚物。

3. 权利要求 1 或 2 所述的玻璃纤维用集束剂，其中以该玻璃纤维用集束剂的不挥发成分的总质量为基准，含有 50 ～ 90 质量%的上述两性高分子化合物。

4. 权利要求 1 或 2 所述的玻璃纤维用集束剂，其中 pH 值为 3 ～ 5 的范围。

5. 权利要求 1 或 2 所述的玻璃纤维用集束剂，其中还含有有机硅烷化合物，以该玻璃纤维用集束剂的不挥发成分的总质量为基准，含有大于等于 20 质量％且小于 50 质量％的上述两性高分子化合物。

6. 权利要求 5 所述的玻璃纤维用集束剂，其中 pH 值为 3 ～ 6 的范围。

7. 短切纤维，其用权利要求 1 ～ 4 任一项所述的玻璃纤维用集束剂的不挥发成分包覆。

8. 由玻璃纤维增强树脂形成的成型体的制造方法，其具有将权利要求 7 所述的短切纤维和热塑性树脂混炼的混炼工序和注射成型上述混炼工序中得到的混炼物而得到成型体的成型工序。

9. 玻璃纤维束，其用权利要求 5 或 6 所述的玻璃纤维用集束剂的不挥发成分包覆。

10. 玻璃纤维增强热塑性树脂粒料，其具有 1 根或多根权利要求 9 所述的玻璃纤维束，该玻璃纤维束由一端到另一端连续存在。

11. 成型体，其通过注射成型权利要求 10 所述的玻璃纤维增强热塑性树脂粒料而成。

含有两性高分子化合物的玻璃纤维用集束剂

技术领域

[0001] 本发明涉及玻璃纤维用集束剂、用该玻璃纤维用集束剂包覆处理过的短切纤维以及使用该短切纤维制造热塑性树脂的成型体的方法。另外，本发明涉及用玻璃纤维用集束剂包覆处理过的玻璃纤维束、含有该玻璃纤维束的热塑性树脂粒料以及由该粒料制造的成型体。

背景技术

[0002] 玻璃纤维增强热塑性树脂已用于汽车用内外装部件、家电制品等各种用途。作为这样的玻璃纤维增强热塑性树脂的基体树脂，多使用聚烯烃、聚酰胺等热塑性树脂。

[0003] 在玻璃纤维增强树脂成型体的制造中，可将用集束剂包覆的玻璃纤维束作为增强材料使用。具体地，通过将用集束剂包覆的玻璃纤维束切断成 1 ～ 10mm 左右的长度，形成短切玻璃纤维（短切纤维），将其与作为基体树脂的热塑性树脂在加热下混炼，将混炼物填充到模具中，从而制造成型体。

[0004] 作为玻璃纤维增强树脂成型体的制法，除了使用短切纤维的方法以外，已知使用玻璃纤维增强热塑性树脂粒料 (LFT 粒料 ：longfiber thermoplastic pellet) 的方法。LFT 粒料经由使玻璃纤维束浸渍基体树脂的工序而制造。即，通过将玻璃纤维束或玻璃纤维束多根并丝形成玻璃粗纱，对其浸渍基体树脂后，切断成 5 ～ 30mm 左右的长度而得到。通过在加热下将 LFT 粒料塑化，将混炼物填充到模具中而制造成型体。

[0005] 另外，一般地，与使用短切纤维相比，使用 LFT 粒料可得到强度高的成型体。这被认为是由于浸渍了基体树脂的 LFT 粒料的情形下，混炼时玻璃纤维的微细断裂受到抑制，成型体中残存有较长的玻璃纤维的缘故。

[0006] 在制造短切纤维或 LFT 粒料的过程中，将集束剂用于使玻璃纤维保持束状。作为玻璃纤维用集束剂，多使用将成膜剂、润滑剂、抗静电剂、有机硅烷化合物等在水中溶解或分散－乳化而成的物质。目前为止，玻璃纤维用集束剂含有聚氨酯树脂、丙烯酸树脂作为成膜剂。

[0007] 用上述集束剂包覆的短切纤维用作增强材料的情形中，玻璃纤维增强树脂的成型体的耐水性和冲击强度未必足够。这样，集束剂对短切纤维的性能，进而对制造的成型体的性能给予大的影响。因此，对能提高成型体的耐水性和机械强度的集束剂的方案进行了各种研究。

[0008] 例如，在专利文献 1 中，记载了为了提高成型体的机械强度，使用用马来酸酐共聚物和硅烷类偶联剂表面处理过的玻璃纤维的技术。另外，记载了利用该技术，在使用聚酰胺树脂等作为基体树脂的情形下可以还提高成型体的耐水性。

[0009] 专利文献 2 中，记载了使由含有不饱和羧酸（例如马来酸）和不饱和单体（例如乙烯）的共聚物的处理剂处理过的玻璃纤维束浸渍聚酰胺树脂的技术。另外，在专利文献 3 中，记载了使用含有用胺中和的酸改性烯烃树脂（例如马来酸改性聚丙烯）的集束剂，制造基体树脂是烯烃树脂的玻璃纤维增强成型体的技术。专利文献 1 ：特公昭 61-37308 号公

报专利文献 2 :特许第 2764550 号公报专利文献 3 :特开 2003-253563 号公报

发明内容

发明要解决的课题

[0010] 但是，根据本发明人的研究，上述专利文献 1 中记载的含有马来酸酐共聚物的集束剂在酸性范围不稳定而容易沉淀。而且，用该集束剂表面处理过的短切纤维，作为以聚酰胺树脂为基体树脂的成型体的增强材料使用的情形下，存在成型体的色调黄变的倾向。另外，用该集束剂表面处理过的短切纤维，在用于以聚丙烯等聚烯烃树脂为基体树脂的成型体的情形下，成型体的机械强度、耐水性不足。

[0011] 另外，使上述专利文献 2、3 中记载的处理剂或集束剂成为酸性的情形下，未必能充分地发挥其性能。具体地，专利文献 2 的处理剂在酸性范围产生沉淀等，稳定性不足。因此，具有添加剂（例如润滑剂）的种类的选择受限的不利情况。专利文献 3 的集束剂在酸性范围中纺丝性不足。此处，所谓纺丝性意味着与涂布有集束剂的玻璃纤维束的卷取容易性相关的性能，集束剂的纺丝性不足时，有时成为卷绕溃散的原因，卷取成方端干酪卷形状变得困难。

[0012] 现状是尚未使用由专利文献 1 中记载的集束剂包覆的短切纤维作为聚烯烃树脂成型体的增强材料。另一方面，专利文献 2 的处理剂是为聚酰胺树脂用而制备，专利文献 3 的集束剂是为烯烃树脂用而制备。即，以往的集束剂，必须根据作为基体树脂使用的树脂的种类而改变方案。

[0013] 鉴于这样的实际情形而做出本发明，其以提供对玻璃纤维增强树脂的基体树脂的通用性高的玻璃纤维用集束剂为目的。

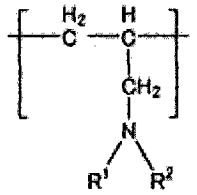
[0014] 另外，本发明以提供由上述玻璃纤维用集束剂集束而成的短切纤维以及使用该短切纤维制造成型体的方法为目的。

[0015] 另外，本发明以提供含有上述玻璃纤维用集束剂而成的玻璃纤维束和玻璃纤维增强热塑性树脂粒料以及由该粒料制造的成型体为目的。

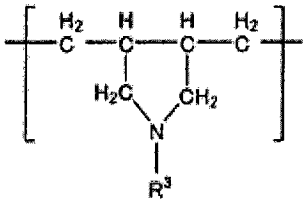
用于解决课题的手段

[0016] 本发明人对于对作为基体树脂已广泛使用的聚烯烃树脂和聚酰胺树脂的热塑性树脂可共通使用的玻璃纤维用集束剂的方案，反复积极研究。其结果，通过将迄今在造纸用试剂领域中使用的两性高分子化合物（参见特许第 3291506 号公报）作为成膜剂使用，得到对基体树脂的通用性高的集束剂，发现该集束剂能适用于短切纤维和 LFT 粒料的制造，从而完成了本发明。

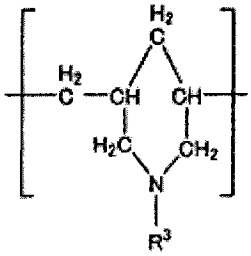
[0017] 本发明提供适合于短切纤维制造的玻璃纤维用集束剂（以下称为“第 1 集束剂”）。即，第 1 集束剂含有两性高分子化合物和水，两性高分子化合物具有选自由下述通式 (1)、(2a)、(2b)、(3a)、(3b) 表示的烯丙基胺以及其无机酸盐和有机酸盐的阳离子单元的至少一种和由下述通式 (4)、(5)、(6) 表示的阴离子单元的至少一种。



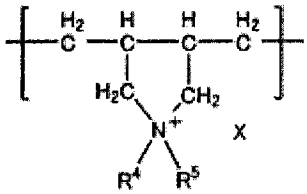
(1)



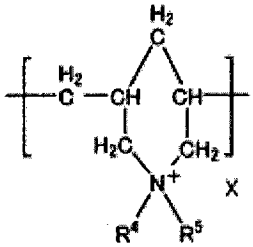
(2a)



(2b)

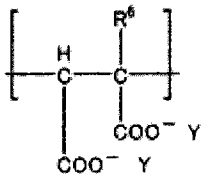


(3a)

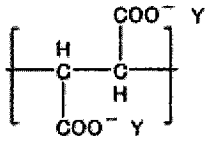


(3b)

R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子、甲基、乙基或环己基；R^3、R^4 和 R^5 各自独立地表示氢原子、甲基、乙基或苄基；X 各自表示阴离子。作为阴离子 X，可举出例如 Cl^-、$1/2SO_4^{2-}$、NO_3^-、PO_4^{3-} 等无机类阴离子，CH_3COO^-、$HOCH_2CH_2SO_3^-$ 等有机类阴离子等。

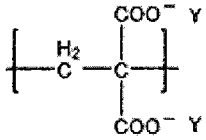


(4)



(5)

R^6 表示氢原子



(6)

或甲基；Y 各自独立地分别表示选自 Na^+、K^+、NH_4^+、$1/2Ca^{2+}$、$1/2Mg^{2+}$、$1/2Fe^{2+}$、$1/3Al^{3+}$ 和 $1/3Fe^{3+}$ 的阳离子。

[0018] 即使玻璃纤维增强树脂的基体树脂为聚烯烃和聚酰胺的任一种，均可使用第 1 集束剂。因此，第 1 集束剂可适用于作为这些热塑性树脂的增强材料有用的短切纤维的制造。

[0019] 另外，第 1 集束剂由于与含有丁二烯马来酸共聚物等马来酸酐共聚物的集束剂相比是低粘度，所以在制造玻璃纤维束的工序中能充分控制对于玻璃纤维的附着量。因此，能得到足够高的作业性和经济性。另外，利用第 1 集束剂能充分地防止以集束剂为原因的成型体的着色。

[0020] 第 1 集束剂中，作为两性高分子化合物，优选为选自由上述通式 (1)、(2a)、(2b)、(3a)、(3b) 表示的烯丙基胺、其无机酸盐和有机酸盐中的阳离子单元的至少一种与马来酸

的共聚物。另外，作为两性高分子化合物，更优选使用二烯丙基胺与马来酸的共聚物。由二烯丙基胺与马来酸的共聚物形成的两性高分子化合物与其它种类的聚合物形成的两性高分子化合物相比，具有能制备可稳定地发挥性能的玻璃纤维用集束剂的优点。

[0021] 在第 1 集束剂中，以该玻璃纤维用集束剂的不挥发成分的总质量为基准，优选含有 50 ～ 90 质量％的上述两性高分子化合物。另外，本发明中所谓不挥发成分，是指将玻璃纤维用集束剂涂布于玻璃纤维长丝并加热到 110℃的情形中不挥发的成分。

[0022] 可使第 1 集束剂的 pH 值为 3 ～ 5 的范围。第 1 集束剂在酸性侧的上述 pH 值范围中也能充分抑制含有成分的沉淀、变质。因此，可将在酸性条件下发挥功能的各种化合物作为添加剂，在玻璃纤维用集束剂中配合。

[0023] 本发明的短切纤维是用上述第 1 集束剂的不挥发成分包覆长 1 ～ 10mm 左右的玻璃纤维束而成。通过用第 1 集束剂包覆处理玻璃纤维束的工序、除去附着于玻璃纤维束的第 1 集束剂的挥发成分的工序和将用第 1 集束剂包覆处理过的玻璃纤维束切断成 1 ～ 10mm 左右的工序，可得到本发明的短切纤维。

[0024] 本发明的玻璃纤维增强树脂成型体的制造方法具有将上述本发明的短切纤维和热塑性树脂（基体树脂）混炼的混炼工序和注射成型由混炼工序得到的混炼物而得到成型体的成型工序。本发明涉及的方法中，作为基体树脂，可使用聚烯烃树脂或聚酰胺树脂的任一种。

[0025] 另外，本发明提供适于 LFT 粒料的制造的玻璃纤维用集束剂（以下称为“第 2 集束剂”）。即，除了第 1 集束剂含有的两性高分子化合物和水外，第 2 集束剂还含有有机硅烷化合物作为必要成分。以不挥发成分的总质量为基准，第 2 集束剂含有 20 质量％以上且小于 50 质量％的上述两性高分子化合物。第 2 集束剂中，两性高分子化合物起到成膜剂的作用，有机硅烷化合物起到偶联剂的作用。

[0026] 即使玻璃纤维增强树脂的基体树脂为聚烯烃和聚酰胺的任一种，均可使用第 2 集束剂。因此，在制造浸渍这些热塑性树脂得到的 LFT 粒料时，第 2 集束剂适合作为集束玻璃纤维长丝的集束剂。

[0027] 第 2 集束剂中，优选使用二烯丙基胺和马来酸的共聚物作为两性高分子化合物。由二烯丙基胺和马来酸的共聚物形成的两性高分子化合物与其他种类的聚合物形成的两性高分子化合物相比，具有能制备可稳定地发挥性能的玻璃纤维用集束剂的优点。

[0028] 可使第 2 集束剂的 pH 值为 3 ～ 6 的范围。第 2 集束剂在酸性侧的上述 pH 值范围中也能充分抑制含有成分的沉淀、变质。因此，可将在酸性条件下发挥功能的各种化合物作为添加剂，在第 2 集束剂中配合。

[0029] 本发明的玻璃纤维束用上述第 2 集束剂的不挥发成分包覆而成。

[0030] 本发明的 LFT 粒料具有 1 根或多根上述本发明的玻璃纤维束，该玻璃纤维束由一端到另一端连续存在。粒料是通过切断成规定的长度而成，但优选粒料内的玻璃纤维束未在中途切断，而从粒料的一端到另一端连续存在。另外，具有多根玻璃纤维束的情形下，纤维束可以为彼此大体平行的直线状，也可以彼此交捻。本发明中，可使用聚烯烃树脂或聚酰胺树脂的任一种作为热塑性树脂（基体树脂）。

[0031] 使用上述 LFT 粒料通过根据以往公知方法的注射成型能够得到本发明的 LFT 成型体。

发明的效果

[0032] 根据本发明，提供对于玻璃纤维增强树脂的基体树脂的通用性高的含有成膜剂的第 1 集束剂。另外，提供用第 1 集束剂集束而成的短切纤维以及使用了该短切纤维的玻璃纤维增强树脂成型体的制造方法。

[0033] 另外，根据本发明，提供即使以 pH 成为酸性侧的方式制备的情形下，也能充分地发挥性能，并且对于基体树脂的通用性足够高的第 2 集束剂。另外，提供含有第 2 集束剂而成的玻璃纤维束和 LFT 粒料、以及由该粒料制造的玻璃纤维增强树脂成型体。

具体实施方式

[0034] <第 1 实施方式>（第 1 集束剂）第 1 集束剂为适于在短切纤维的制造中集束玻璃纤维的水系集束剂。第 1 集束剂含有两性高分子化合物作为成膜剂，含有水作为溶剂。首先，对用于制备第 1 集束剂的两性高分子化合物加以说明。

[0035] 两性高分子化合物具有由上述通式 (1)、(2a)、(2b)、(3a)、(3b) 表示的阳离子单元的至少一种和由上述通式 (4)、(5)、(6) 表示的阴离子单元的至少一种，该两性高分子化合物通过将下述的阳离子类单体和阴离子类单体共聚而得到。

[0036] 作为阳离子类单体，可举出单烯丙基胺类及二烯丙基胺类。

[0037] 作为单烯丙基胺类，可举出单烯丙基胺、N- 甲基烯丙基胺、N- 乙基烯丙基胺、N，N- 二甲基烯丙基胺、N，N- 二乙基烯丙基胺、N- 环己基烯丙基胺、N，N-（甲基）环己基烯丙基胺、N，N-（乙基）环己基烯丙基胺、N，N- 二环己基烯丙基胺等。

[0038] 作为二烯丙基胺类，可举出二烯丙基胺、N- 甲基二烯丙基胺、N- 乙基二烯丙基胺、N- 苄基二烯丙基胺、二烯丙基二甲基氯化铵、二烯丙基二甲基溴化铵、二烯丙基二甲基碘化铵、甲基硫酸二烯丙基二甲基铵、二烯丙基二乙基氯化铵、二烯丙基二乙基溴化铵、二烯丙基二乙基碘化铵、甲基硫酸二烯丙基二乙基铵、二烯丙基甲基苄基氯化铵、二烯丙基甲基苄基溴化铵、二烯丙基甲基苄基碘化铵、甲基硫酸二烯丙基甲基苄基铵、二烯丙基乙基苄基氯化铵、二烯丙基乙基苄基溴化铵、二烯丙基乙基苄基碘化铵、甲基硫酸二烯丙基乙基苄基铵、二烯丙基二苄基氯化铵、二烯丙基二苄基溴化铵、二烯丙基二苄基碘化铵、甲基硫酸二烯丙基二苄基铵、甲基硫酸二烯丙基二苄基铵等。

[0039] 这些阳离子类单体可单独使用 1 种，或者将 2 种以上组合使用。

[0040] 另外，上述单烯丙基胺类和二烯丙基胺类中，也可以将各个胺类的盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐等无机酸盐和醋酸盐、羟乙磺酸等有机酸盐等作为共聚用的起始单体使用。从抑制以集束剂为原因的玻璃纤维和成型体的着色的观点考虑，优选使用胺类的盐酸盐。另外，也可以不使用这些盐类作为起始单体，在与下述阴离子类单体共聚后，通过添加混合上述酸成分（无机酸和有机酸）而在共聚物中含有该酸成分。

[0041] 作为阴离子类单体，可举出富马酸、马来酸、柠康酸、衣康酸及它们的钠盐、钾盐、铵盐等。这些阴离子类单体可单独使用 1 种或将 2 种以上组合使用。

[0042] 在得到两性高分子化合物时，优选将选自单烯丙基胺、二烯丙基胺、N- 甲基二烯丙基胺、N- 苄基二烯丙基胺和二烯丙基甲基氯化铵中的至少 1 种阳离子类单体与选自富马酸、马来酸、马来酸酐、柠康酸、衣康酸和衣康酸酐中的至少 1 种阴离子类单体共聚，更优选

将二烯丙基胺和马来酸共聚。

[0043] 在构成两性高分子化合物的共聚物中，阳离子类单体和阴离子类单体的反应摩尔比（阳离子类单体 / 阴离子类单体）优选为 10/1 ～ 1/1，更优选为 5/1 ～ 2.5/1。该反应摩尔比超过 10/1 时，会有产生玻璃纤维和成型体的着色问题的倾向，另一方面，小于 1/1 时，会有共聚物的合成变困难的倾向。

[0044] 使上述反应摩尔比为 5/1 ～ 2.5/1 的范围内时，由与以下所述的等电点的关系，即使是 pH 值为酸性范围的集束剂中，也能合成可发挥性能的两性高分子化合物。这样的两性高分子化合物可与在酸性条件下发挥功能的添加剂（例如润滑剂）并用，与只在中性或碱性范围的 pH 范围中才发挥作为成膜剂的性能的以往的丁二烯马来酸共聚物等相比，具有添加剂的选定自由度提高的优点。

[0045] 阳离子类单体和阴离子类单体的反应摩尔比对两性高分子化合物的等电点给予大的影响。两性高分子化合物因溶液的 pH 值的不同，电荷状态大幅变化，在特定的 pH（等电点）下，分子内正负电荷平衡，作为整体的电荷变为 0。集束剂的 pH 在两性高分子化合物的等电点附近的情形下，有产生两性高分子化合物沉淀的倾向，如果沉淀产生，作为集束剂使用变得困难，集束剂的性能无法充分发挥。

[0046] 例如，二烯丙基胺和马来酸的共聚物中，它们的反应摩尔比（二烯丙基胺 / 马来酸）为 1/1 的情形下，使用其制备的集束剂的 pH 为 3.5 ～ 5.5 的范围时，沉淀产生。同样地，摩尔反应比率为 2/1 的情形下，pH 在 5.0 ～ 10.0 的范围，摩尔反应比率为 3/1 的情形下，pH 在 11.0 ～ 13.0 的范围，沉淀产生。因此，制备集束剂时，可以调节集束剂的 pH 值以使其变为不产生沉淀的范围。另外，在要根据所需的 pH 值制备集束剂的情形中，可以在该 pH 值中以不产生沉淀的摩尔反应比率合成两性高分子化合物。

[0047] 根据上述涉及二烯丙基胺和马来酸的共聚物的例示，随着二烯丙基胺的摩尔反应比率升高，产生沉淀的 pH 范围向碱侧移动。例如，以摩尔反应比率为 3/1 合成两性高分子化合物的情形下，由于产生沉淀的 pH 为 11.0 ～ 13.0 的范围，可使可制备集束剂的 pH 范围变宽（酸性、中性和 pH 小于 11.0 的碱性范围）。

[0048] 另外，在两性高分子化合物的合成中，使用马来酸作为阴离子类单体时，具有以下的优点。即，马来酸难以发生单独聚合，与阳离子类单体的共聚反应充分进行。因此，对于合成的两性高分子化合物，如果在等电点附近的 pH 范围以外，能充分抑制沉淀产生，能有助于可稳定发挥性能的集束剂的制备。

[0049] 与之相比，使用丙烯酸代替马来酸，例如，采用与二烯丙基胺或烯丙基胺的共聚反应合成的两性高分子化合物，在集束剂中未必能充分地发挥其性能。具体地，在二烯丙基胺和丙烯酸的共聚物的合成中，由于发生丙烯酸的单独聚合，即使在等电点附近的 pH 范围以外也产生沉淀，制备可稳定地发挥性能的集束剂变得困难。另外，烯丙基胺和丙烯酸的共聚物的合成中，得到适合集束剂的包覆形成剂的分子量的共聚物困难。烯丙基胺和丙烯酸的共聚物由于是比适合的分子量更低的分子量，所以用其制备的集束剂不能得到充分的覆膜性。

[0050] 其次，对两性高分子化合物的制造方法加以说明。首先，将阳离子类单体和阴离子类单体在水中混合。聚合时的水中的单体浓度因单体的种类而不同，通常为 10 ～ 75 质量%。

[0051] 该共聚反应为自由基聚合反应，在自由基聚合催化剂的存在下进行。对自由基聚合催化剂的种类不作特别限定，可举出叔丁基过氧化氢等过氧化物，过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等过硫酸盐，偶氮双（アゾビス）类、重氮类等水溶性偶氮化合物。

[0052] 相对于单体，自由基聚合催化剂的添加量一般为 1 ～ 5 摩尔%，优选为 1 ～ 3 摩尔%。聚合温度一般为 20 ～ 100℃，优选为 35 ～ 75℃，聚合时间一般为 20 ～ 150 小时，优选为 30 ～ 100 小时。聚合氛围气虽然在大气中对聚合性不会特别地产生问题，但也可在氮气等惰性气体氛围气中进行。

[0053] 两性高分子化合物优选为特性粘度为 0.01 ～ 1.0cm^3/g 范围的聚合度。

[0054] 以第 1 集束剂的不挥发成分的总质量为基准，第 1 集束剂中两性高分子化合物的含量优选为 50 ～ 90 质量%，更优选为 60 ～ 80 质量%。两性高分子化合物的含量小于 50 质量%时，覆膜性变得不足，玻璃纤维束的切断时有产生起毛的倾向，另一方面，超过 90 质量%时，润滑性变得不足，玻璃纤维束的卷取和其以后的工序中有产生起毛的倾向。

[0055] 第 1 集束剂优选含有有机硅烷化合物作为添加剂。此外，第 1 集束剂也可以还含有上述两性高分子化合物以外的合成树脂、pH 调节剂、润滑剂、表面活性剂、抗静电剂、抗氧化剂、防腐剂等，以及甲醇、乙醇、异丙醇等醇和其它有机溶剂。

[0056] 作为有机硅烷化合物，例如可举出乙烯基三甲氧基硅烷等具有乙烯基的硅烷化合物，γ－氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β（氨基乙基）γ－氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β-(N-乙烯基苄基氨基乙基)-γ－氨基丙基三甲氧基硅烷等具有氨基的硅烷化合物等。这些硅烷化合物中，本发明中，由与基体树脂的相容性的观点考虑，具有氨基的硅烷化合物适合作为有机硅烷化合物。

[0057] 有机硅烷化合物具有与玻璃纤维结合的反应基和具有与热塑性树脂的亲和性的疏水基（有机基团）。因此，通过在第 1 集束剂中含有有机硅烷化合物，有机硅烷化合物作为硅烷偶联剂发挥功能，玻璃纤维束和热塑性树脂的界面粘合性提高。

[0058] 以第 1 集束剂的不挥发成分的总质量为基准，第 1 集束剂中有机硅烷化合物的含量优选为 5 ～ 20 质量%。有机硅烷化合物的含量在上述范围外的情形下，有成型体的强度降低的倾向。

[0059] 作为上述两性高分子化合物以外的合成树脂，可使用以往公知的聚氨酯树脂、聚乙烯树脂、丙烯酸树脂等树脂的乳液或分散液或水溶液。再有，能够使这些树脂作为成膜剂或润滑剂发挥功能。以第 1 集束剂的不挥发成分的总质量为基准，两性高分子化合物以外的树脂的含有比率优选 30 质量%以下。

[0060] 作为润滑剂，只要在纺丝工序及切断玻璃纤维束而得到短切纤维的工序中能实现高作业性即可，对其种类无特别限制。作为对于在上述工序中的高作业性有用的润滑剂，可举出四亚乙基五胺和硬脂酸的缩合物（以下记为“TEPA/SA”）。四亚乙基五胺和硬脂酸的反应摩尔比优选前者 / 后者＝ 1/1 ～ 1/2。TEPA/SA 在酸性范围（例如，pH 为 4.0 ～ 5.5）的集束剂中，发挥作为润滑剂的高性能。除此之外，在该酸性范围中，还可对玻璃纤维束赋予柔软性。以第 1 集束剂的不挥发成分的总质量为基准，TEPA/SA 的含有比率优选 0.01 ～ 2 质量%。

[0061] 另外，作为其它的添加剂，可以例示聚氧化乙烯亚烷基胺、聚氧化乙烯亚烷基烷基醚、聚氧化乙烯聚氧化丙烯嵌段聚合物、烷基磺酸酯、氯化季铵、苯并二氧杂环戊二烯化合

物、防腐剂。

[0062] 作为 pH 调节剂，优选醋酸等弱酸，通过 pH 调节剂的添加，优选将第 1 集束剂的 pH 调节为 3.0 ～ 5.0。通过该 pH 调节，在发挥上述 TEPA/SA 的作为柔软剂的性能的同时，能促进有机硅烷化合物的水解。

[0063] 作为在第 1 集束剂的制备中使用的水，只要可溶解或分散上述成分即可，例如，适合使用离子交换水、蒸馏水。第 1 集束剂的制备中，以集束剂总质量为基准，可按不挥发成分的质量比率为 2 ～ 10 质量％（更优选 3 ～ 8 质量％）的方式对水配合各成分。第 1 集束剂的不挥发成分的质量比率在 2 ～ 10 质量％的范围外时，有第 1 集束剂对于玻璃纤维长丝的附着量的控制变得困难的倾向。

[0064] 第 1 集束剂可如下制造。首先，制备作为成膜剂起作用的两性高分子化合物的水性乳液或者分散液或水溶液。优选在其中添加有机硅烷化合物。另外，根据需要，优选添加上述添加剂等。

[0065] （短切纤维）本发明的短切纤维由多根玻璃纤维长丝集束而成的玻璃纤维束制造。即，通过用第 1 集束剂包覆处理玻璃纤维束的工序、除去第 1 集束剂的挥发成分的工序和将实施了包覆处理的玻璃纤维束切断成适当的长度（例如 1 ～ 10mm）的工序，可得到短切纤维。

[0066] 第 1 集束剂存在于多根玻璃纤维长丝之间，作为将玻璃纤维长丝成束的粘合剂（粘结剂）发挥功能。另外，第 1 集束剂还具有作为连续或不连续膜包覆玻璃纤维长丝的外周，保护玻璃纤维的功能。

[0067] 用于玻璃纤维束的玻璃纤维长丝的长丝直径优选 3 ～ 23μm。生产效率上，玻璃纤维束的长丝根数优选为 200 ～ 5000 根。玻璃纤维束的支数优选 100 ～ 4000tex。作为玻璃纤维长丝的玻璃组成，例如可举出 E 玻璃、S 玻璃、C 玻璃等。

[0068] 相对于玻璃纤维长丝 100 质量份，第 1 集束剂的不挥发成分质量（附着量）优选为 0.1 ～ 2.0 质量份，更优选为 0.3 ～ 1.5 质量份。不挥发成分的附着量小于 0.1 质量份时，集束性变得不足，有在玻璃纤维束中产生起毛的倾向，另一方面，超过 2.0 质量份时，由于过度的粘合力，有成型工序中的作业性降低的倾向。

[0069] 得到本发明的短切纤维时，玻璃纤维束可以在采用第 1 集束剂的包覆处理工序和切断工序之间卷取，也可以不卷取。另外，第 1 集束剂的挥发成分的除去可以在切断工序之前或之后，在由常温到 150℃的温度范围干燥。

[0070] （玻璃纤维增强树脂成型体的制造方法）本发明的玻璃纤维增强树脂成型体的制造方法，为通过混炼上述的本发明的短切纤维和热塑性树脂（基体树脂），在模具中填充混炼物而得到成型体的方法。

[0071] 作为构成成型体的热塑性树脂，例如，除聚烯烃树脂及聚酰胺树脂之外，还可举出聚碳酸酯树脂、液晶聚酯树脂、聚苯硫醚树脂、聚酯树脂等热塑性树脂。

[0072] 作为聚烯烃树脂，例如，可举出聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚甲基戊烯等烯烃类的均聚物以及它们的共聚物。这些聚烯烃树脂可单独使用 1 种，或者将 2 种以上组合使用。

[0073] 作为聚酰胺树脂，优选酰胺键间的化学结构为 2 价的脂肪族烃、2 价的脂环式烃、2 价的芳香族烃或它们的组合的聚酰胺树脂（尼龙6、尼龙66、尼龙10、尼龙12、尼龙610等）。这些聚酰胺树脂可单独使用 1 种，或者将 2 种以上组合使用。

[0074] 制造混炼物时与基体树脂配合的短切纤维的量，相对于成型体的总质量 100 质量份，优选为 20 ～ 60 质量份。短切纤维的量小于 20 质量份时，有成型体的机械强度变得不足的倾向，另一方面，超过 60 质量份时，有成型性降低的倾向。另外，混炼工序及成型工序可以根据以往公知的条件。

[0075] 〈第 2 实施方式〉（第 2 集束剂）第 2 集束剂为在 LFT 的制造中适于将玻璃纤维集束的水系集束剂。第 2 集束剂含有两性高分子化合物、有机硅烷化合物及水作为必要成分。第 2 集束剂含有的两性高分子化合物、有机硅烷化合物及添加剂可使用与第 1 集束剂的制备中使用的那些相同的两性高分子化合物、有机硅烷化合物和添加剂。以下对第 2 集束剂主要说明与上述第 1 集束剂的不同点。

[0076] 以第 2 集束剂的不挥发成分的总质量为基准，第 2 集束剂中两性高分子化合物的含量，优选为大于等于 20 质量％且小于 50 质量％。两性高分子化合物的含量小于 20 质量％时，覆膜性变得不足，在玻璃纤维束中产生起毛，另一方面，大于等于 50 质量％时，由于润滑剂不足，润滑性变得不足，有时在玻璃纤维束中产生起毛。

[0077] 以第 2 集束剂的不挥发成分的总质量为基准，第 2 集束剂中有机硅烷化合物的含量优选为 10 ～ 50 质量％。有机硅烷化合物的含量小于 10 质量％时，有成型体的机械强度降低的倾向，另一方面，超过 50 质量％时，玻璃纤维束变硬，有产生起毛的倾向。

[0078] 第 2 集束剂中，作为成膜剂和润滑剂，除上述两性高分子化合物以外，可使用以往公知的聚氨酯树脂、聚乙烯树脂、丙烯酸树脂等树脂。以第 2 集束剂的不挥发成分的总量为基准，这些上述两性高分子化合物以外的树脂的含有比率优选为 20 质量％以下。

[0079] 作为润滑剂，优选能在纺丝工序和切断玻璃纤维束并卷取玻璃纤维束的工序和使基体树脂浸渍玻璃纤维束的工序中实现高作业性的润滑剂，可举出非离子性润滑剂或阳离子性润滑剂。以第 2 集束剂的不挥发成分的总质量为基准，润滑剂的含有比率优选 0.1 ～ 50 质量％。

[0080] 另外，第 2 集束剂中，为了得到上述工序中的高作业性，特别优选含有 TEPA/SA 作为润滑剂。作为 TEPA/SA，四亚乙基五胺和硬脂酸的反应摩尔比优选前者 / 后者＝ 1/1 ～ 1/2。TEPA/SA 在酸性范围（例如，pH 为 4.0 ～ 5.5）的集束剂中发挥作为润滑剂的高性能。除此之外，在该酸性范围中可对玻璃纤维束还赋予柔软性。

[0081] 因此，为了高水平地实现起毛发生的高抑制性和纺丝性两者，以第 2 集束剂的不挥发成分的总质量为基准，第 2 集束剂中含有 0.01 ～ 3 质量％的 TEPA/SA，优选添加醋酸等弱酸作为 pH 调节剂，调节集束剂的 pH 以使其为 3.0 ～ 5.0（更优选 3.5 ～ 4.5）。在该范围的 pH 范围下，能促进有机硅烷化合物的水解。

[0082] 作为在第 2 集束剂的制备中使用的水，只要能溶解或分散上述成分即可，例如，适合使用离子交换水、蒸馏水。第 2 集束剂的制备中，以集束剂总质量为基准，可以按照第 2 集束剂的不挥发成分的质量比率为 0.3 ～ 2 质量％来对于水配合各成分。第 2 集束剂的不挥发成分的质量比率在 0.3 ～ 2 质量％的范围外时，有第 2 集束剂对于玻璃纤维长丝的附着量的控制变得困难的倾向。

[0083] 第 2 集束剂可如下制造。首先，制备作为成膜剂起作用的两性高分子化合物的水性乳液或者分散液或水溶液。通过在其中添加硅烷偶联剂而得到第 2 集束剂。再有，根据需要，优选添加润滑剂等上述添加剂。

[0084] （玻璃纤维束）本发明的玻璃纤维束用上述的第 2 集束剂将多根玻璃纤维长丝集束而成。即，本发明的玻璃纤维束由多根玻璃纤维长丝和第 2 集束剂构成，第 2 集束剂存在于多根玻璃纤维长丝之间，作为使玻璃纤维长丝成束的粘合剂（粘结剂）发挥功能。另外，第 2 集束剂还具有作为连续或不连续膜包覆玻璃纤维长丝的外周，保护玻璃纤维的功能。

[0085] 第 2 集束剂优选在玻璃纤维束的使用时使玻璃纤维长丝保持束状的同时，具有能高效地进行浸渍基体树脂工序的程度的强度。不过，没有必要使第 2 集束剂在玻璃纤维束内同样地分布。即，由玻璃纤维长丝之间的粘合性的观点考虑，第 2 集束剂优选从玻璃纤维束的外缘部向中心部以大致均一的浓度分布，例如，即使外缘部的浓度高、中心部的浓度低的情形，只要能保持玻璃纤维长丝并在实用上不形成问题，所述构成的玻璃纤维束也能在本发明中采用。

[0086] 用于本发明的玻璃纤维束的玻璃纤维长丝的长丝直径优选 3 ～ 23μm。玻璃纤维束优选由所述玻璃纤维长丝 200 ～ 4000 根集束而成。另外，玻璃纤维束的支数优选 100 ～ 4000tex。作为玻璃纤维长丝的玻璃组成，例如可举出 E 玻璃、S 玻璃、C 玻璃等。

[0087] 相对于玻璃纤维长丝 100 质量份，第 2 集束剂的不挥发成分质量（附着量）优选为 0.05 ～ 1.5 质量份，更优选为 0.1 ～ 1.0 质量份。不挥发成分的附着量小于 0.05 质量份时，集束性变得不足，有在玻璃纤维束中产生起毛的倾向，另一方面，超过 1.5 质量份时，由于过度的粘合力，有在玻璃纤维束中产生起毛的倾向。

[0088] 例如，对由铂喷嘴（漏板）拉出的玻璃纤维长丝，使用辊型施涂器、带型施涂器等涂布第 2 集束剂，通过用集束机将其集束而使玻璃纤维长丝成束，其次，在室温～ 150℃下将其干燥，通过除去水等挥发成分，从而能制造本发明的玻璃纤维束。另外，也可以适当地实施加捻。

[0089] 卷取涂布有第 2 集束剂的玻璃纤维束，通过将其干燥处理，可作为卷丝体保存。根据第 2 集束剂，由于对基体树脂的通用性高，可以将 1 种卷丝体高效地用于多用途。

[0090] (LFT 粒料）从按照上述制造的卷丝体经由以下的步骤可制造 LFT 粒料。即，由卷丝体拉出玻璃纤维束，将该玻璃纤维束 1 根或多根（2 ～ 10 根）成束，形成支数为 100 ～ 8000tex 的玻璃纤维束（粗纱）。使其浸渍基体树脂，由口模牵引，通过切断成 3 ～ 30mm（更优选 5 ～ 15mm）的规定长度能够得到。作为浸渍的基体树脂，优选热塑性树脂，作为该热塑性树脂，能举出聚烯烃树脂及聚酰胺树脂。此外，可以例示聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、液晶聚酯树脂、聚苯硫醚树脂等热塑性树脂。

[0091] 作为聚烯烃树脂，例如，可举出聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚甲基戊烯等烯烃类的均聚物，以及它们的共聚物。这些聚烯烃树脂可单独使用 1 种，或者可将 2 种以上组合使用。

[0092] 作为聚酰胺树脂，优选酰胺键间的化学结构为 2 价的脂肪族烃、2 价的脂环式烃、2 价的芳香族烃或者它们的组合的聚酰胺树脂（尼龙 6、尼龙 66、尼龙 10、尼龙 12、尼龙 610 等）。这些聚酰胺树脂可单独使用 1 种，或者将 2 种以上组合使用。

[0093] 以树脂浸渍玻璃纤维束的总质量为基准，可以按照玻璃纤维的含量为 20 ～ 80 质量%（优选 30 ～ 70 质量%）使玻璃纤维束浸渍基体树脂。玻璃纤维的含量小于 20 质量%时，有成型体的机械强度变得不足的倾向，另一方面，超过 80 质量%时，有产生浸渍不良的倾向并且有成型体的耐水性变得不足的倾向。

[0094] 通过注射成型上述 LFT 粒料，制造玻璃纤维增强树脂成型体。具体地，经由成型工

序制造该成型体。即，将 LFT 粒料加热塑化，通过填充到模具中，制造成型体。采用注射成型的成型工序可以按照公知的条件。

实施例

[0095] 以下对本发明适合的实施例更详细地进行说明，但本发明并不限于这些实施例。

[0096] [第 1 集束剂的制备]（实施例 1）在纯水中适量地添加醋酸，制备 pH 为 4 的稀醋酸水溶液。在盛有该稀醋酸水溶液的容器中，添加表 1 中所示的各成分的添加量后，再次适量地添加醋酸以使 pH 变为 4，以总量为 100 重量份，制备集束剂。以本实施例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 5.0 质量%。

[0097] 另外，分别使用反应摩尔比（二烯丙基胺 / 马来酸）为 3/1 的两性高分子化合物（以下记作 DAA/MA 3)（固形分浓度 :25 质量%）作为成膜剂，二氨基硅烷即 N-β（氨基乙基）γ - 氨基丙基三甲氧基硅烷（固形分浓度 :60 质量%）作为有机硅烷化合物，TEPA/SA（东邦化学工业株式会社制造、商品名 :HG-180、固形分浓度 :30 质量%）作为润滑剂，聚氨酯树脂（日本 NSC 株式会社制造、商品名 :RC-30K、固形分浓度 :30 质量%）作为两性高分子化合物以外的成膜剂。

[0098] （实施例 2）除了使用聚乙烯树脂乳液（三井化学株式会社制造、商品名 :ケミパール W401、固形分浓度 :30 质量%）作为润滑剂而代替 TEPA/SA，不添加醋酸而对纯水添加表 1 中所示的各成分来制备集束剂以外，与实施例 1 同样地得到集束剂。以本实施例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 5.1 质量%，pH 为 9。另外，本实施例中，作为润滑剂使用了聚乙烯树脂乳液，这是因为 TEPA/SA 在碱性范围中作为润滑剂的性能不足。

[0099] （实施例 3）除了使用反应摩尔比（二烯丙基胺 / 马来酸）为 1/1 的两性高分子化合物（以下记作 DAA/MA1)（固形分浓度 :25 质量%）代替实施例 1 的两性高分子化合物，添加表 1 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 2 同样地得到 pH 为 9 的集束剂。以本实施例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 5.1 质量%。

[0100] （实施例 4）除了使用反应摩尔比（单烯丙基胺 / 马来酸）为 1/1 的两性高分子化合物（以下记作 AA/MA)（固形分浓度 :20 质量%）代替实施例 1 的两性高分子化合物，添加表 1 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 1 同样地得到 pH 为 4 的集束剂。以本实施例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 5.0 质量%。

[0101] （实施例 5）除了使用反应摩尔比 (N- 甲基二烯丙基胺 / 马来酸）为 1/1 的两性高分子化合物（以下记作 MDAA/MA)（固形分浓度 :20 质量%）代替实施例 1 的两性高分子化合物，添加表 1 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 1 同样地得到 pH 为 4 的集束剂。以本实施例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 5.0 质量%。

[0102] （实施例 6）除了使用反应摩尔比（二甲基二烯丙基氯化铵 / 马来酸）为 1/1 的两性高分子化合物（以下记作 DADMAC/MA)（固形分浓度 :20 质量%）代替实施例 1 的两性高分子化合物，添加表 1 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 1 同样地得到 pH 为 4 的集束剂。以本实施例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 5.0 质量%。

[0103] （比较例 1）除了使用马来酸丁二烯共聚物（马来酸 / 丁二烯反应摩尔比＝ 1/1、三洋化成工业株式会社制、商品名 :BG-7、固形分浓度 :25 质量%）代替实施例 1 的两性高分子化合物，添加表 2 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 1 同样地得到 pH 为 4 的集

束剂。以本比较例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 5.0 质量％。

[0104] （比较例 2）除了使用与比较例 1 中使用的相同的马来酸丁二烯共聚物代替实施例 1 的两性高分子化合物，添加表 2 所示的各成分的添加量以外，与实施例 2 同样地得到集束剂。以本比较例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 5.1 质量％，pH 为 9。

[0105] （比较例 3）除了使用聚氨酯树脂（日本 NSC 株式会社制、商品名：RC-30K、固形分浓度：30 质量％）代替实施例 1 的两性高分子化合物，添加表 2 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 1 同样地得到 pH 为 4 的集束剂。以本比较例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 5.4 质量％。另外，本比较例的集束剂已广泛用于聚酰胺树脂用短切纤维的制造。

[0106] （比较例 4）除了使用马来酸改性聚丙烯树脂（东邦化学株式会社制、商品名：ハイテック P5700、固形分浓度：30 质量％）代替实施例 1 的两性高分子化合物，添加表 2 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 2 同样地得到 pH 为 9 的集束剂。以本比较例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 4.1 质量％。另外，本比较例的集束剂已广泛用于聚丙烯树脂用短切纤维的制造。

[0107] ［第 1 集束剂的稳定性评价］通过目视观察由实施例 1 ～ 3 及比较例 1 ～ 4 中得到的集束剂的制备经过 24 小时后的状态，对其稳定性评价。评价基准如下所述。A：无固形分沉淀，B：发现少量固形分沉淀，C：固形分大量沉淀，发现固相和水相的边界。

[0108] 另外，比较例 1 中得到的集束剂的大量固形分沉淀（评价 C），判定为不能作为集束剂使用。这被认为是由于在酸性范围（pH 4）制备含有马来酸丁二烯共聚物的集束剂所致。

[0109] ［玻璃纤维束、短切纤维的制造］使用辊型施涂器，对 E 玻璃的玻璃纤维长丝（长丝直径 10μm，集束根数 1600 根）分别涂布了实施例 1 ～ 6 及比较例 2 ～ 4 中得到的集束剂。此时，以玻璃纤维的总质量为 100 质量份时，以集束剂的不挥发成分计附着 0.6 质量份。将该玻璃纤维束分别切断成 3mm 长，热风干燥，得到实施例 1 ～ 6 及比较例 2 ～ 4 的短切纤维。

[0110] ［短切纤维的起毛评价］将各个短切纤维 5kg 放入转鼓式滚筒中，旋转搅拌 5 分钟后，通过网孔大小使短切纤维通过的筛网，测定在筛网中残留的毛刺的重量，进行起毛评价。

[0111] ［聚酰胺树脂成型体的制造］使用作为基体树脂的聚酰胺树脂（旭化成株式会社制尼龙 66、商品名：レオナ 1402S）和各个短切纤维，通过以下步骤制造成型体。即，在 280℃的温度下混炼聚酰胺树脂和短切纤维后，在模具中填充混炼物，制造后述各种评价试验中可使用的实施例 1 ～ 6、比较例 2 ～ 4 的聚酰胺树脂成型体。另外，相对于成型体的总质量，按照使短切纤维的配合量为 30 质量％来混炼聚酰胺树脂和短切纤维。

[0112] ［对于聚酰胺树脂成型体的评价试验］对于聚酰胺树脂成型体，进行以下评价。即，使用各种试验装置进行对拉伸强度、冲击强度以及色调的评价。根据 ASTM D638 及 ASTMD5942 分别测定拉伸强度及冲击强度（Charpy 冲击强度）。另外，对于色调的评价，使用测色色差计，根据 JIS Z8722 求出 b 值进行评价。

[0113] 汇总上述集束剂的组成、评价结果并示于表 1 及表 2 中。

[表 1]

			固形分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
集束剂组成添加量(质量份)	成膜剂	DAA/MA3	25wt%	14.0	14.0	-	-	-	-
		DAA/MA1	25wt%	-	-	14.0	-	-	-
		AA/MA	20wt%	-	-	-	17.5	-	-
		MDAA/MA	20wt%	-	-	-	-	17.5	-
		DADMAC/MA	20wt%	-	-	-	-	-	17.5
		聚氨酯树脂	30wt%	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
	有机硅烷化合物	二氨基硅烷	60wt%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	润滑剂	TEPA/SA	30wt%	0.1	-	-	0.1	0.1	0.1
		聚乙烯树脂乳液	30wt%	-	0.5	0.5	-	-	-
	pH 调节剂	醋酸		适量	-	-	适量	适量	适量
评价项目	集束剂	pH 值		4	9	9	4	4	4
		稳定性		A	A	B	B	B	B
	短切纤维	起毛(g/5kg)		5	10	5	5	5	5
	聚酰胺树脂成型体	拉伸强度(Mpa)		192	193	192	188	188	187
		冲击强度(kJ/m^2)		72	68	68	64	66	67
		色调(b 值)		1.4	1.4	1.5	1.7	2.2	2.1

[表 2]

			固形分	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
集束剂组成添加量（质量份）	成膜剂	马来酸丁二烯共聚物	25wt%	14.0	14.0	–	–
		马来酸改性聚丙烯树脂	30wt%	–	–	–	11.5
		聚氨酯树脂	30wt%	2.9	2.9	16.0	–
	有机硅烷化合物	二氨基硅烷	60wt%	1.0	1.0	1.0	1.0
	润滑剂	TEPA/SA	30wt%	0.1	–	0.1	–
		聚乙烯树脂乳液	30wt%	–	0.5	–	0.5
	pH调节剂	醋酸	适量		–	适量	–
评价项目	集束剂	pH值		4	9	4	9
		稳定性		C	A	A	A
	短切纤维	起毛(g/5kg)		–	10	1	5
	聚酰胺树脂成型体	拉伸强度(MPa)		–	184	185	114
		冲击强度(kJ/m^2)		–	64	63	24
		色调(b值)		–	5.9	2.5	5.8

[0114] ［聚丙烯树脂成型体的制造］使用作为基体树脂的聚丙烯树脂（三井住友聚烯烃株式会社制，商品名：AW-564）和实施例 1 及比较例 2 ～ 4 各自的短切纤维，按照以下步骤

制造实施例 1 及比较例 2 ～ 4 的聚丙烯树脂成型体。即，在 240℃的温度下混炼聚丙烯树脂和短切纤维后，在模具中填充混炼物，制造后述的各评价试验用的实施例 1 及比较例 2 ～ 4 的聚丙烯树脂成型体。另外，相对于成型体的总质量，使短切纤维的配合量为 30 质量％来混炼聚丙烯树脂和短切纤维。

[0115] ［对于聚丙烯树脂成型体的评价试验］对于成型体，进行以下评价。即，进行对拉伸强度、弯曲强度及冲击强度的评价。根据 ASTM D638、ASTM D790 及 ASTM D5942 分别测定拉伸强度、弯曲强度及冲击强度（Charpy 冲击强度）。另外，比较例 2 的聚丙烯树脂成型体的评价试验仅实施了拉伸强度和冲击强度。

[0116] 汇总上述评价结果并示于表 3 中。［表 3］

		实施例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
聚丙烯树脂成型体	拉伸强度（MPa）	83	68	70	75
	弯曲强度（MPa）	150	-	125	135
	冲击强度（kJ/m^2）	42	33	32	35

[0117] ［第 2 集束剂的制备］（实施例 7）在纯水中适量地添加醋酸，制备 pH 为 5 的稀醋酸水溶液。在盛有该稀醋酸水溶液的容器中，添加表 4 中所示的各成分的添加量后，再次适量地添加醋酸以使 pH 变为 5，使总量为 100 重量份制备集束剂。

[0118] 另外，分别使用反应摩尔比（二烯丙基胺 / 马来酸）为 3/1 的两性高分子化合物（以下记作 DAA/MA 3）（固形分 25 质量％）作为两性高分子化合物（成膜剂），单氨基硅烷即 γ - 氨基丙基三乙氧基硅烷（固形分浓度 :60 质量％）作为硅烷偶联剂，TEPA/SA（东邦化学工业株式会社制、商品名 :HG-180、固形分浓度 :30 质量％）作为润滑剂，聚氧化乙烯亚烷基烷基醚（アデカ株式会社制、商品名 :プルロニック L44、固形分 :100 质量％）及聚氧化乙烯聚氧化丙烯嵌段聚合物（花王株式会社制、商品名 :エマルゲン LS110、固形分 :100 质量％）。以本实施例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 1.0 质量％。

[0119] （实施例 8）除了代替 TEPA/SA 而使用聚乙烯树脂乳液（三井化学株式会社制、商品名 :ケミパール W401、固形分浓度 :30 质量％）作为润滑剂，不添加醋酸而对于纯水添加表 4 中所示的各成分来制备集束剂以外，与实施例 7 同样地得到集束剂。以本实施例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 1.2 质量％，pH 为 9。另外，本实施例中，作为润滑剂使用了聚乙烯树脂乳液，这是因为 TEPA/SA 在碱性范围中作为润滑剂的性能不足。

[0120] （实施例 9）除了代替实施例 7 的两性高分子化合物而使用反应摩尔比（二烯丙基胺 / 马来酸）为 1/1 的两性高分子化合物（以下记作 DAA/MA1）（固形分浓度 :25 质量％），添加表 4 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 8 同样地得到 pH 为 9 的集束剂。以本实施例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 1.2 质量％。

[0121] （实施例 10）除了代替实施例 7 的两性高分子化合物而使用反应摩尔比（单烯丙基胺 / 马来酸）为 1/1 的两性高分子化合物（以下记作 AA/MA）（固形分浓度 :20 质量％），

添加表 4 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 7 同样地得到 pH 为 5 的集束剂。以本实施例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 1.0 质量％。

[0122] （实施例 11）除了代替实施例 7 的两性高分子化合物而使用反应摩尔比 (N- 甲基二烯丙基胺 / 马来酸）为 1/1 的两性高分子化合物（以下记作 MDAA/MA)（固形分浓度 :20 质量％），添加表 4 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 7 同样地得到 pH 为 5 的集束剂。以本实施例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 1.0 质量％。

[0123] （实施例 12）除了代替实施例 7 的两性高分子化合物而使用反应摩尔比（二甲基二烯丙基氯化铵 / 马来酸）为 1/1 的两性高分子化合物（以下记作 DADMAC/MA)（固形分浓度 :20 质量％），添加表 4 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 7 同样地得到 pH 为 5 的集束剂。以本实施例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 1.0 质量％。

[0124] （比较例 5）除了代替 DAA/MA 3 而使用丙烯酸酯（日信化学工业株式会社制、商品名 :ビニブラン 2647、固形分浓度 :30 质量％），添加表 4 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 7 同样地得到 pH 为 5 的集束剂。以本比较例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 1.0 质量％。另外，本比较例的集束剂已广泛用于浸渍了聚酰胺树脂而成的玻璃纤维增强热塑性树脂粒料的制造。

[0125] （比较例 6）除了代替 DAA/MA3 而使用马来酸改性聚丙烯（东邦化学工业株式会社制、商品名 :P-5700、固形分浓度 :30 质量％），添加表 4 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 8 同样地得到 pH 为 9 的集束剂。以本比较例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 1.2 质量％。另外，本比较例的集束剂已广泛用于浸渍了聚丙烯树脂而成的玻璃纤维增强热塑性树脂粒料的制造。

[0126] （比较例 7）除了未使用醋酸而对于水添加表 4 中所示的各成分来制备集束剂，代替 DAA/MA3 而使用马来酸丁二烯共聚物（马来酸 / 丁二烯反应摩尔比＝ 1/1、三洋化成工业株式会社制、商品名 :BG-7、固形分浓度 :25 质量％），添加表 4 中所示的各成分的添加量以外，与实施例 8 同样地得到集束剂。以本比较例的集束剂的总质量为基准，不挥发成分的质量为 1.2 质量％，pH 为 9。

[0127] ［玻璃纤维束的制造］使用辊型施涂器，对 E 玻璃的玻璃纤维长丝（长丝直径 17μm）分别涂布实施例 7 ～ 12 及比较例 5 ～ 7 中得到的集束剂并进行 400 根集束，将玻璃纤维束卷取成圆柱状，得到实施例 7 ～ 12 及比较例 5 ～ 7 的玻璃纤维束。此时，以玻璃纤维的总质量为 100 质量份时，以集束剂的不挥发成分计附着 0.2 质量份。将涂布了集束剂的玻璃纤维束干燥，从而形成覆膜。

[0128] ［集束剂的纺丝性的评价］制造实施例 7 ～ 12 及比较例 5 ～ 7 的玻璃纤维束时，进行对集束剂纺丝性的评价。纺丝性（卷取性）的评价，将各玻璃纤维束卷取成圆柱状，对得到卷丝体的工序中的稳定性、卷取状态进行评价。基准如下所述。A :完全没有问题。B : 产生一些跳丝。C :跳丝明显产生，有卷绕溃散的担心。

[0129] ［玻璃纤维增强热塑性树脂粒料的制造（基体树脂 :聚酰胺树脂）］将实施例 7 ～ 12 及比较例 5 ～ 7 的玻璃纤维束 2 根成束而形成粗纱，分别浸渍聚酰胺树脂（旭化成株式会社制尼龙 66、商品名 :レオナ 1300S)，制造了树脂浸渍玻璃纤维束。以树脂浸渍玻璃纤维束的总质量为基准，使玻璃纤维的含量为 40 质量％来浸渍了聚酰胺树脂。将各个树脂浸渍玻璃纤维束切断成 10mm 的长度，得到了实施例 7 ～ 12 及比较例 5 ～ 7 的玻璃纤维增强聚

酰胺粒料。

[0130] [聚酰胺树脂成型体的制造]分别使用实施例 7 ～ 12 及比较例 5 ～ 7 的玻璃纤维增强聚酰胺粒料进行注射成型，制造了实施例 7 ～ 12 及比较例 5 ～ 7 的聚酰胺树脂成型体。

[0131] [对于聚酰胺树脂成型体的评价试验]对于实施例 7 ～ 12 及比较例 5 ～ 7 的聚酰胺树脂成型体，进行了以下的评价。即，使用各种试验装置进行对于拉伸强度、弯曲强度及 Izod 冲击强度（带缺口）的评价。再有，根据 ASTM D638、ASTM D790 及 ASTM D256 分别测定拉伸强度、弯曲强度及 Izod 冲击强度。

[0132] 汇总上述集束剂的组成及评价结果并示于表 4 中。根据涂布的集束剂的种类表示结果。

[0133] [玻璃纤维增强热塑性树脂粒料的制造（基体树脂：聚丙烯树脂）]将实施例 7 ～ 12 及比较例 5 ～ 7 的玻璃纤维束 2 根成束，形成粗纱，分别浸渍聚丙烯树脂（三井住友株式会社制聚烯烃、商品名：AW-564），制造了树脂浸渍玻璃纤维束。以树脂浸渍玻璃纤维束的总质量为基准，使玻璃纤维的含量为 40 质量％来浸渍了聚丙烯树脂。将该树脂浸渍玻璃纤维束切断成 10mm 的长度，得到实施例 7 ～ 12 及比较例 5 ～ 7 的玻璃纤维增强聚烯烃粒料。

[0134] [聚丙烯树脂成型体的制造]分别使用实施例 7 ～ 12 及比较例 5 ～ 7 的玻璃纤维增强聚烯烃粒料进行注射成型，制造了实施例 7 ～ 12 及比较例 5 ～ 7 的聚烯烃成型体。

[0135] [对于聚丙烯树脂成型体的评价试验]对于实施例 7 ～ 12 及比较例 5 ～ 7 的聚丙烯树脂成型体，进行了与聚酰胺树脂成型体情形同样的评价试验。

[0136] 汇总上述评价结果并示于表 4 中。

[表 4]

			固形分	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	比较例 5	比较例 6	比较例 7
集束剂组成（质量%）	成膜剂	DAA/MA3	25wt%	1.2	1.2	-	-	-	-	-	-	-
		DAA/MA1	25wt%	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-
		AA/MA	20wt%	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-
		MDAA/MA	20wt%	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-
		DADMAC/MA	20wt%	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-
		丙烯酸酯	30wt%	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-
		马来酸改性聚丙烯	30wt%	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
		马来酸丁二烯共聚物	25wt%	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2
	硅烷偶联剂	单氨基硅烷	60wt%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	润滑剂	TEPA/SA	30wt%	0.07	-	-	0.07	0.07	0.07	0.07	-	-
		聚乙烯树脂乳液	30wt%	-	0.5	0.5	-	-	-	-	0.5	0.5
		聚氧乙烯亚烷基烷基醚	100wt%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		聚氧乙烯嵌段聚合物	100wt%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	pH 调节剂	乙酸		适量	-	-	适量	适量	适量	适量	-	-
	集束剂	pH 值		5	9	9	5	5	5	5	9	9
评价项目	玻璃纤维束	纺丝性		A	B	A	B	B	B	B	B	C
	聚酰胺成型体	拉伸强度（MPa）		209	211	207	198	197	195	206	102	193
		弯曲强度（MPa）		319	318	315	302	298	296	308	154	296
		Izod 冲击强度（kJ/m²）		21	23	20	19	18	20	21	5	16
	聚丙烯成型体	拉伸强度（MPa）		123	-	-	-	-	-	97	119	110
		弯曲强度（MPa）		199	-	-	-	-	-	161	187	178
		Izod 冲击强度（kJ/m²）		19	-	-	-	-	-	15	15	14

[0137] 根据发明，可提供对于玻璃纤维增强树脂的基体树脂的通用性高的玻璃纤维用集束剂。