

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-149120

(P2012-149120A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 51/08 (2006.01)	CO8L 51/08	4G060
CO8K 7/14 (2006.01)	CO8K 7/14	4J002
CO3C 25/10 (2006.01)	CO3C 25/02	N

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2011-6889 (P2011-6889)
 (22) 出願日 平成23年1月17日 (2011.1.17)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (72) 発明者 石原 稔久
 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
 Fターム(参考) 4G060 BA01 BB02 BC01 BD15 CB02
 4J002 BN201 DL006 FA046 FD016 GC00
 GL00 GN00 GQ00

(54) 【発明の名称】 エマルジョン、ガラス繊維用集束剤、ガラス繊維、及びガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ガラス繊維との接着性および集束性に優れ、ガラス繊維とポリオレフィン樹脂との接着性の向上が可能であり、ガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂の機械的強度の向上が可能であるエマルジョン及びガラス繊維用集束剤、それらを表面に付与したガラス繊維を提供する。

【解決手段】 液中にシラン変性ポリオレフィン樹脂を固形分として含むエマルジョンであって、該シラン変性ポリオレフィン樹脂は0.5～10重量%の不飽和シラン化合物がグラフトされたポリオレフィン樹脂であり、且つ該シラン変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量(Mw)が5万以上30万以下、JIS K7171(1994)に基づく曲げ弾性率が1200MPa以上3000MPa以下であることを特徴とするエマルジョン。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液中にシラン変性ポリオレフィン樹脂を固形分として含むエマルジョンであって、該シラン変性ポリオレフィン樹脂は 0.5 ~ 10 重量%の不飽和シラン化合物がグラフトされたポリオレフィン樹脂であり、且つ該シラン変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量 (Mw) が 5 万以上 30 万以下、JIS K 7171 (1994) に基づく曲げ弾性率が 1200 MPa 以上 3000 MPa 以下であることを特徴とするエマルジョン。

【請求項 2】

不飽和シラン化合物が一般式 $RSi(R')_3$ (ここで R はエチレン性不飽和炭化水素基、R' は互いに独立に炭化水素基またはアルコキシ基であり、R' のうち少なくとも 1 つはアルコキシ基である) で表される不飽和シラン化合物である、請求項 1 に記載のエマルジョン。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のエマルジョンからなるガラス繊維用集束剤。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載のエマルジョンをガラス繊維に被覆、乾燥してなる樹脂被覆ガラス繊維であって、該エマルジョンが、該樹脂被覆ガラス繊維全量中に固形分として 0.1 ~ 2.0 重量%被覆されていることを特徴とする樹脂被覆ガラス繊維。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の樹脂被覆ガラス繊維と、ポリオレフィン樹脂とを含有することを特徴とするガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物。

20

【請求項 6】

更にシラン変性ポリオレフィン樹脂を含有することを特徴とする請求項 5 に記載のガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特にポリオレフィン樹脂の補強材に適したガラス繊維の集束剤に用いるエマルジョン及びガラス繊維用集束剤、それらを表面に付与したガラス繊維、更には該ガラス繊維を用いたガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

一般にガラス繊維は、熔融ガラスを白金ブッシングの底部に設けられた多数のノズルから引き出すことによって成形され、各ガラス繊維 (ガラスフィラメント) の表面には集束剤が塗布された後、数百~数千本束ねられて一本のストランドとされる。また、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物は、上記のようにして得られたストランドを所定の長さに切断し、或いはストランドを一旦巻き取ってから引き出し、所定の長さに切断することによってガラスチョップドストランドにした後、これを熱可塑性樹脂と加熱しながら混練することによって製造される。

40

【0003】

従来、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂の補強剤として使用されるガラス繊維の集束剤として、多くの変性ポリオレフィン樹脂のエマルジョンが使用されている (例えば、特許文献 1 ~ 5)。

ここで特許文献 1 では低分子量の不飽和ジカルボン酸変性ポリプロピレン系樹脂の水性エマルジョンを含む集束剤が使用されており、ガラス繊維とポリオレフィン系樹脂との接着力には優れているが、ガラス繊維の集束力には劣ることが問題として残っている。

また、特許文献 2 では、分子量の異なる 2 種類の酸変性ポリオレフィン樹脂とシランカ

50

カップリング剤とからなる集束剤が使用され、特許文献3では、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂とアミノシラン系カップリング剤とからなる集束剤が使用され、特許文献4では、アミンで中和された酸変性オレフィン樹脂とアミノ基を有するシランカップリング剤とからなる集束剤が使用されている。

【0004】

これら特許文献2～4の技術は何れも、基本的に酸又は酸無水物にて変性されたポリオレフィンとシランカップリング剤とを組合せたものであり、ガラス繊維との接着性及びガラス繊維の集束力は十分ではなく、更にはガラス繊維強化樹脂の機械的強度も十分なものではなかった。これは恐らくガラス繊維とマトリックスとなるポリオレフィンとの結合がシランカップリング剤を通して成されるため、集束剤である酸変性ポリオレフィン樹脂が有効に機能していなかったためではないかと推測される。

10

【0005】

また、特許文献5には、変性ポリプロピレン自体をガラスマットに含浸せしめてなるガラス繊維強化複合体について述べられているが、その目的は、該複合体を型打ちした際の機密性向上といった極めて特殊なものであり、ガラス繊維の集束性の向上や、ガラス繊維強化樹脂の機械的強度の向上を目的とするものではなかった。

以上の通り、従来は、ガラス繊維との接着性および集束性に優れ、ガラス繊維とポリオレフィン樹脂との接着性の向上が可能であり、ガラス繊維強化樹脂の機械的強度の向上が可能であるようなガラス繊維用集束剤は見出されていなかった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平6-107742号公報

【特許文献2】特開2005-170691号公報

【特許文献3】特開平7-309979号公報

【特許文献4】特開2003-253563号公報

【特許文献5】特開昭62-57428号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

30

本発明は、上記状況に鑑みてなされたものであり、その目的は、ガラス繊維との接着性および集束性に優れ、ガラス繊維とポリオレフィン樹脂との接着性の向上が可能であり、ガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂の機械的強度の向上が可能であるエマルジョン及びガラス繊維用集束剤、それらを表面に付与したガラス繊維を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記問題の解決を鋭意検討した結果、不飽和シラン化合物で変性された特定の変性ポリオレフィンを含むエマルジョンを集束剤に用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0009】

40

即ち本発明は、以下の[1]～[6]を要旨とする。

[1] 液中にシラン変性ポリオレフィン樹脂を固形分として含むエマルジョンであって、該シラン変性ポリオレフィン樹脂は0.5～10重量%の不飽和シラン化合物がグラフトされたポリオレフィン樹脂であり、且つ該シラン変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量(Mw)が5万以上30万以下、JIS K7171(1994)に基づく曲げ弾性率が1200MPa以上3000MPa以下であることを特徴とするエマルジョン。

[2] [1]において、不飽和シラン化合物が一般式 $RSi(R')_3$ (ここでRはエチレン性不飽和炭化水素基、R'は互いに独立に炭化水素基またはアルコキシ基であり、R'のうち少なくとも1つはアルコキシ基である)で表される不飽和シラン化合物であるエマルジョン。

50

【0010】

[3] [1]または[2]に記載のエマルジョンからなるガラス繊維用集束剤。

[4] [1]または[2]に記載のエマルジョンをガラス繊維に被覆、乾燥してなる樹脂被覆ガラス繊維であって、該エマルジョンが、該樹脂被覆ガラス繊維全量中に固形分として0.1~2.0重量%被覆されている樹脂被覆ガラス繊維。

[5] [4]に記載の樹脂被覆ガラス繊維と、ポリオレフィン樹脂とを含有するガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物。

[6] [5]において、更にシラン変性ポリオレフィン樹脂を含有するガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物。

【発明の効果】

10

【0011】

本発明によれば、ガラス繊維との接着性および集束性に優れ、ガラス繊維とポリオレフィン樹脂との接着性の向上が可能であり、ガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂の機械的強度の向上が可能であるガラス繊維用集束剤が提供される。

また、本発明によれば、集束性に優れ、ポリオレフィン樹脂との接着性に優れ、ガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂の機械的強度の向上が可能であるガラス繊維が提供される。

また、本発明によれば、機械的強度に優れたガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0012】

20

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

【0013】

<シラン変性ポリオレフィン樹脂>

本発明においてシラン変性ポリオレフィン樹脂とは、ポリオレフィン樹脂が不飽和シラン化合物でグラフトされたものである。ここで「不飽和シラン化合物でグラフトされた」とは、予めポリオレフィン樹脂の共重合成分として不飽和シラン化合物を用いるのではなく、既に製造されているポリオレフィン樹脂に対し、反応によって不飽和シラン化合物を結合させるものである。すなわち、本発明において「グラフト」とは、分子鎖長が長い側鎖としてシラン化合物が導入される場合のみならず、ポリオレフィン樹脂に対して不飽和シラン化合物が化学結合していれば包含される。

30

不飽和シラン化合物が共重合されたポリオレフィン樹脂に比べ、ポリオレフィン樹脂に反応によって不飽和シラン化合物をグラフト結合させる方が、ガラス表面との反応速度が速いという利点がある。これは、グラフト結合の方がポリオレフィン主鎖からシラン官能基までの距離が遠く、シラン官能基部分の分子運動が容易であるためである。換言すれば、ポリオレフィン主鎖の分子運動は、主鎖同士の絡み合いによって拘束を受けるが、グラフト部分の分子運動は、主鎖同士の絡み合いに拘束されず自由であるためである。

【0014】

本発明におけるシラン変性ポリオレフィン樹脂は、不飽和シラン化合物の変性量が、0.5重量%以上、好ましくは0.8重量%以上、より好ましくは1.0重量%以上であり、10重量%以下、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下である。ポリオレフィン樹脂に対する不飽和シラン化合物の変性量が前記下限値を下回ったり、前記上限値を上回ったりすると、ガラス繊維集束剤としての性能が低下するので好ましくない。

40

なお、不飽和シラン化合物の変性量は、サンプルを加熱燃焼させて灰化し、灰分をアルカリ融解して純水に溶解後定溶し、高周波プラズマ発光分析装置を用いてICP発光分析法により確認することができる。

【0015】

後述する本発明のエマルジョン又は本発明のガラス繊維用集束剤は、実質的にアルコキシシランで変性されたポリオレフィンを固形分として用いるため、ガラス繊維との接着性、ガラス繊維の集束性が高く、これを用いて得られるガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂

50

組成物の機械的強度も高くなる。これはガラス繊維集束剤として用いられるエマルジョンの固形分が直接にガラス表面と反応して強固で硬い界面を形成し、歪応力が高くなるためである。

【0016】

(a) ポリオレフィン樹脂

シラン変性ポリオレフィン樹脂の原料として用いられるポリオレフィン樹脂としては、後述する不飽和シラン化合物による変性が可能なポリオレフィン樹脂であれば限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン等の炭素数2~8の α -オレフィンの単独重合体、それらの α -オレフィン同士あるいはそれらの α -オレフィンと3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の炭素数2~20程度の他の α -オレフィンや、酢酸ビニル、ビニルアルコール、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等との共重合体等が挙げられる。

10

【0017】

ポリオレフィン樹脂として具体的には、例えば、低・中・高密度ポリエチレン等(分岐状又は直鎖状)のエチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のエチレン系樹脂；プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体等のプロピレン系樹脂；及び1-ブテン単独重合体、1-ブテン-エチレン共重合体、1-ブテン-プロピレン共重合体等の1-ブテン系樹脂；ノルボルネンの開環メタセシス重合体やノルボルネン誘導体-エチレン共重合体等の所謂環状ポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。

20

ここでエチレン系樹脂とは、原料モノマーとしてエチレンを主要成分とし、好ましくはエチレンを50モル%以上含有する重合体を意味する。また、プロピレン系樹脂とは、原料モノマーとしてプロピレンを主要成分とし、好ましくはプロピレンを50モル%以上含有する重合体を意味する。1-ブテン系樹脂についても同様である。

中でも、本発明においては、ガラス繊維強化成形品に好適に用いられているプロピレン系樹脂が適している。プロピレン系樹脂としては、ホモポリマー、ブロックコポリマー、ランダムコポリマーの何れでもよいが、特にホモポリプロピレン(プロピレン単独重合体)が好ましい。

30

【0018】

また、本発明におけるシラン変性ポリオレフィン樹脂は、通常、ポリオレフィンを不飽和シラン化合物とラジカル発生剤存在下で変性するため、原料ポリオレフィンとしてプロピレン系樹脂を用いる場合は一般に分子量低下を起こす。本発明においては、シラン変性ポリオレフィン樹脂の分子量は有る程度大きいほうが好ましいため、プロピレン系樹脂を用いる場合は変性前の分子量が大きなものが好ましく、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定した重量平均分子量(Mw)が20万~70万、好ましくは30万~50万のプロピレン系樹脂が好ましい。プロピレン系樹脂のMwが前記下限値よりも低い場合、シラン変性ポリオレフィン樹脂のMwが十分に大きくなり、機械物性が低下する可能性がある。

40

【0019】

また、同様の理由により、プロピレン系樹脂の230、21.16N荷重にて測定したメルトフローレート(MFR)が、好ましくは0.1g/10分以上、より好ましくは0.3g/10分以上、更に好ましくは0.5g/10分以上であり、好ましくは30g/10分以下、より好ましくは20g/10分以下、更に好ましくは15g/10分以下であることが望ましい。

なお、原料ポリオレフィンとしてエチレン系樹脂または1-ブテン系樹脂を用いる場合は、その190、21.16N荷重にて測定したメルトフローレート(MFR)が、好

50

ましくは0.1g/10分以上、より好ましくは0.3g/10分以上、更に好ましくは0.5g/10分以上であり、好ましくは30g/10分以下、より好ましくは20g/10分以下、更に好ましくは15g/10分以下であることが望ましい。

【0020】

更に、詳細は後述するが、原料ポリオレフィンとしてプロピレン系樹脂を用いる場合、シラン変性ポリオレフィン樹脂の弾性率は有る程度高いほうが好ましいので、変性前のプロピレン系樹脂のJIS K7171(1994)にて測定を行った弾性率については、1200MPa~3000MPaが好ましく、1350MPa~3000MPaの範囲にあるのがより好ましい。プロピレン系樹脂の弾性率が前記下限値未満であればシラン変性ポリオレフィン樹脂の弾性率を高くすることは困難であり、機械物性が低下する可能性がある。

10

【0021】

(b) 不飽和シラン化合物

変性に用いられる不飽和シラン化合物は限定されないが、一般式 $RSi(R')_3$ (ここでRはエチレン性不飽和炭化水素基、R'は互いに独立に炭化水素基またはアルコキシ基であり、R'のうち少なくとも1つはアルコキシ基である)で表される不飽和シラン化合物が好適に用いられる。

Rとしては、炭素数2~10、好ましくは炭素数2~6のエチレン性不飽和炭化水素基が望ましい。具体的には、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。

20

【0022】

R'としては、炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6の炭化水素基または、炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6のアルコキシ基が望ましい。これらは何れも脂肪族基、脂環族基、芳香族基の何れであってもよいが、脂肪族基であることが望ましい。また、飽和基、不飽和基のいずれでもよいが、飽和基であることが好ましい。

R'が炭化水素基の場合、具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、フェニル基、シクロヘキシル基などに代表されるアルキル基又はアルケニル基；ヒドロキシエチル基、-メトキシエチル基、-(メタ)アクリロキシプロピル基などのアルコキシアルキル基；-アミノエチル基、-アミノプロピル基、-グリシドキシプロピル基等の含酸素および/または含窒素炭化水素基；クロロメチル基、-クロロエチル基、-クロロプロピル基などの含ハロゲン基などが挙げられる。

30

R'がアルコキシ基の場合、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、-メトキシエトキシ基、-グリシドキシプロピルトリメトキシ基などが挙げられる。

【0023】

不飽和シラン化合物が前記の一般式で表現される場合、3つのR'のうち少なくとも1つはアルコキシ基であるが、好ましくは2つ、より好ましくは全てがアルコキシ基であることが望ましい。

不飽和シラン化合物としては、中でもビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、プロペニルトリメトキシシランなどに代表されるビニルトリアルコキシシランが望ましい。これはビニル基によってポリオレフィン樹脂への変性を可能とし、アルコキシ基によってガラス繊維との親和性、場合によっては反応性が期待できるからである。

40

これらの不飽和シラン化合物は、1種類を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

なお、本発明におけるシラン変性ポリオレフィン樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で不飽和シラン化合物以外の化合物を併用して変性してもよい。不飽和シラン化合物以外の化合物としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸等の不飽和カルボン酸、及び、これらの酸無水物等が例示される。

50

【0024】

(c) 変性方法

上記ポリオレフィン樹脂へ上記不飽和シラン化合物を変性することでシラン変性ポリオレフィン樹脂を得ることができる。変性の仕方には特に制限が無く、公知の手法に従って溶液変性、熔融変性、電子線や電離放射線の照射による固相変性、超臨界流体中での変性などが好適に用いられる。中でも設備やコスト競争力に優れた熔融変性が好ましく、連続生産性に優れた押出機を用いた熔融混練変性が更に好ましい。この時用いられる装置としては、例えば単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、バンバリーミキサー、ロールミキサーなどが挙げられる。中でも連続生産性に優れた単軸押出機、二軸押出機が好ましい。

10

【0025】

一般にポリオレフィン樹脂への不飽和シラン化合物の変性はポリオレフィン樹脂の炭素-水素結合を開裂させ炭素ラジカルを発生させ、これへ不飽和官能基が付加する、といったグラフト反応によって行われる。炭素ラジカルの発生源としては、上述した電子線や電離放射線の他、高温度とする方法や、有機、無機過酸化物などのラジカル発生剤を用いることを行うことも出来る。コストや操作性の観点で有機酸化物を用いることが好ましい。

【0026】

シラン変性ポリオレフィン樹脂を製造する際に用いるラジカル発生剤には限定は無いが、例えば、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル及びケトンパーオキシド群に含まれるもの、並びにアゾ化合物等が挙げられる。

20

具体的には、例えば、ヒドロパーオキシド群にはキュメンヒドロパーオキシド、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド等が含まれ、ジアルキルパーオキシド群にはジクミルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジターシャリーブチルパーオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジターシャリーブチルパーオキシヘキシン-3、などがあり、ジアシルパーオキシド群にはラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等が含まれる。同様にパーオキシエステル群にはターシャリーパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエイト、ターシャリーブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が、さらにケトンパーオキシド群にはシクロヘキサノンパーオキシド等があり、アゾ化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル、メチルアゾイソブチレートなどが含まれる。

30

これらで例示されているラジカル発生剤のうち1種あるいは数種を併用してもよい。

【0027】

一般的に用いられる熔融押出変性の操作としては、上記ポリオレフィン樹脂、不飽和シラン化合物、有機過酸化物を配合、ブレンドして混練機、押出機に投入し、加熱熔融混練しながら押出を行い、先端ダイスから出てくる熔融樹脂を水槽などで冷却してシラン変性ポリオレフィン樹脂を得る。

ポリオレフィン樹脂と不飽和シラン化合物との配合の比率に特に制限は無いが、好ましい配合の範囲としては、ポリオレフィン樹脂100重量部に対し、不飽和シラン化合物が1~20重量部である。ポリオレフィン樹脂に対して不飽和シラン化合物が少なすぎると、本発明の効果を奏するために必要な所定の変性量が得られない場合があり、また多すぎると未反応の不飽和シラン化合物が多量に残留し、かえってガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物の力学特性等に悪影響を及ぼす可能性を生じる。

40

【0028】

不飽和シラン化合物と有機過酸化物との配合の比率としては特に制限は無いが、好ましい配合の範囲としては、不飽和シラン化合物100重量部に対し、有機過酸化物が20~100重量部である。不飽和シラン化合物に対して有機過酸化物の量が少なすぎると、本発明の効果を奏するために必要な所定の変性量が得られず、また多すぎるとポリオレフィンの劣化を生じ、流動性が大幅に悪化する可能性が生じる。

50

また溶融押出変性条件としては、例えば単軸、二軸押出機においては150～300程度の温度にて押出すことが好ましい。

【0029】

(d) その他の成分

本発明におけるシラン変性ポリオレフィン樹脂には、前記のポリオレフィン樹脂、不飽和シラン化合物及びラジカル発生剤以外に、その他の成分として、樹脂組成物に常用されている配合剤を、本発明の効果を損なわない範囲で含有させることができる。

このような配合剤としては、例えば熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤、防錆剤、及び顔料等を挙げることができる。このうち、酸化防止剤、特にフェノール系、硫黄系、又はリン系の酸化防止剤を含有させるのが好ましい。酸化防止剤は、原料ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.1～2重量部含有させるのが好ましい。また、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリオレフィン樹脂以外の樹脂成分やエラストマー成分を含有させてもよい。このような樹脂成分としては、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体、アクリル系樹脂、及び石油樹脂等が挙げられる。

これらのその他の成分の配合は、不飽和シラン化合物による変性時でも構わないし、変性後でも構わない。また、後述するエマルジョンの製造時に添加してもよい。

【0030】

(e) シラン変性ポリオレフィン樹脂

本発明におけるシラン変性ポリオレフィンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定された重量平均分子量(Mw)が5万以上、好ましくは9万以上であり、また、30万以下である。シラン変性ポリオレフィンのMwが上記数値より小さい場合は、ガラス繊維を被覆する樹脂としての強度が低下するため、ガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物の衝撃強度や曲げ弾性率などの物性が低下するので好ましくない。また、シラン変性ポリオレフィンのMwが上記数値より大きい場合は、ガラス繊維への含浸が進行しにくいため、ガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物の各種物性が低下するので好ましくない。

特に、前述した様に、原料ポリオレフィン樹脂としてプロピレン系樹脂を用いる場合は、ラジカル発生剤の存在下熱処理を行うと分子切断が生じて分子量が低下する。この時、Mwが上記範囲未満であると、繊維強化成形品の機械強度が十分高くなり、上記範囲よりも高い場合は乳化が困難である上、ガラス繊維の集束力が低下するので好ましくない。

【0031】

また、シラン変性ポリオレフィンの曲げ弾性率は1200MPa以上、より好ましくは1500MPa以上、更に好ましくは1600MPa以上であり、3000MPa以下である。曲げ弾性率が上記範囲を下回ると、繊維強化成形品の機械強度が十分に高くなり、上記範囲よりも高いものはポリプロピレンにおいては実質的に実現が困難である。

【0032】

本発明におけるシラン変性ポリオレフィン樹脂は、水分によって架橋される場合があり、架橋されたシラン変性ポリオレフィン樹脂を用いることも出来るが、後述するエマルジョン化を容易に行うためには、実質的に架橋されていないことが好ましい。

なお、本発明に用いるシラン変性ポリオレフィン樹脂は市販品を用いることもでき、例えば、三菱化学株式会社製、商品名「リンクロン」を好適に用いることができる。

【0033】

<エマルジョン>

本発明のエマルジョンは、液中に、後述するシラン変性ポリオレフィン樹脂を固形分として含む分散体である。

本発明のエマルジョンを構成する分散媒としての液体は、シラン変性ポリオレフィン樹脂が溶解しないものであれば限定されず、水または水溶液であっても、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸ブチル、ジメチルホルムアミド等の有機溶剤であってもよいが、経済性や作業環境、取り扱いの容易さの観点から、水または水溶液であることが好

10

20

30

40

50

ましい。なお、分散媒として水溶液を用いる場合は、水溶性アルコール等の水溶性有機溶剤との混合溶液であってもよい。

【0034】

エマルジョン中のシラン変性ポリオレフィン樹脂の含有量は限定されないが、固形分として通常0.1重量%以上、好ましくは0.2重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上であり、通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下である。エマルジョン中のシラン変性ポリオレフィン樹脂の含有量が前記下限値未満の場合は収束力が不足して、ケバたちが悪くなる傾向にあり、前記上限値より高い場合は経済性が悪化するほか、樹脂被覆ガラス繊維がブロッキングしやすくなる傾向にある。

【0035】

本発明のエマルジョンは、前記シラン変性ポリオレフィン樹脂を公知の方法で乳化することにより得ることが出来る。

乳化の方法としては例えば直接法又は間接法があり、何れを採用することもできる。直接法においては、変性ポリオレフィン樹脂、水等の分散媒、必要に応じて用いる界面活性剤やその他中和用塩基を容器に加えて、乳化混合物を生成する。次いで、乳化混合物を、所望の乳化温度に加熱する。乳化混合物の温度は一般に、変性ポリオレフィンの融点より高く、具体的には、約140～約185、好ましくは165～180の範囲であるが、その最適温度は用いるシラン変性ポリオレフィン樹脂の融点に強く依存する。

また、有機溶剤エマルジョン（分散体）の場合は、上記と同様の方法を取るか、或いは、シラン変性ポリオレフィン樹脂を熱した有機溶剤に溶解し攪拌した後、冷却することによっても得ることができる。

【0036】

直接法の利点は、加圧しながら容器に材料を装入する必要がないことである。更に、それはシラン変性ポリオレフィンを含むエマルジョンの製造コストを増す追加工程を排除する単純な方法である。

間接法においては、最初に、シラン変性ポリオレフィン樹脂及び少なくとも1種の他の成分の一部を、シラン変性ポリオレフィンの融点より高温に加熱する。次いで、分散媒を含む残りのエマルジョン成分を、高温で任意の順序で又は一緒に添加する。

【0037】

本発明におけるエマルジョンの製造には、連続法を採用することもできる。連続乳化重合方法としては、管型反応器、連続槽型反応器、ループ型反応器などを用いる方法が従来より知られている。ここで、管型反応器を用いる連続乳化重合方法とは、一様な通路断面及び内径を有する反応管に単量体を含む重合体原料液を連続的に流しながら反応管の中で乳化重合を行わせる方法である。連続槽型反応器を用いる連続乳化重合方法とは、攪拌手段を有する反応槽を多段直列に連結し、重合体原料液を各反応槽に順次連続的に供給し、各反応槽で順次乳化重合を行わせる方法である。また、ループ型反応器を用いる連続乳化重合方法とは、ループ状の反応管に重合体原料液を連続的に供給し、該重合体原料液を反応管の中で周回させながら乳化重合を行わせるとともに、重合体を含む反応液を反応管の外へ導く方法である。本発明においては、これらの何れの方法も採用することができる。

【0038】

乳化に用いられる界面活性剤としては限定されず、例えば、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等、従来公知のものを使用することができる。

カチオン系界面活性剤の具体例としては、 $RN^+(CH_2CH_3)_3X^-$ で示されるアルキルトリメチルアンモニウム塩類、 $RR'N^+(CH_3)_2X^-$ で示されるジアルキルジメチルアンモニウム塩類、 $RN^+(CH_2Ph)(CH_3)_2X^-$ で示されるアルキルベンジルジメチルアンモニウム塩類などがあり、アニオン系界面活性剤の具体例としては、 $RCOO^-Na^+$ で示される脂肪酸ナトリウム（石鹸）、 $ROSO_3^-M^+$ で示されるモノアルキル硫酸塩類、 $RO(CH_2CH_2O)_mSO_3^-M^+$ で示されるアルキルポリオキシエチレン硫酸塩類、 $RR'CH_2CHC_6H_4SO_3^-M^+$ で示されるアルキルベン

10

20

30

40

50

ゼンシルホン酸塩類、 $\text{ROPO}(\text{OH})\text{O}^- \text{M}^+$ で示されるモノアルキルリン酸塩類などがあり、両性界面活性剤の具体例としては、 $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{NO}$ で示されるアルキルジメチルアミノオキシド類、 $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ で示されるアルキルカルボキシベタイン類などがあり、非イオン性界面活性剤の具体例としては、 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル類、 $\text{RCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ で示される脂肪酸ジエタノールアミド類、 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ で示されるアルキルモノグリセリルエーテル類等のほか、脂肪酸ソルビタンエステル類、アルキルポリグルコシド類などが挙げられる。これらはその効果を阻害しない範囲であれば2種類以上を併用することもできる。

【0039】

界面活性剤の添加量は限定されないが、シラン変性ポリオレフィン樹脂100重量部に対して1~30重量部、好ましくは10~20重量部が好適である。

本発明のエマルジョンは、ガラスに被覆した場合に、シラン変性ポリオレフィン樹脂を主体とする固形分がガラスとの親和性、接着性に優れ、特にガラス繊維用集束剤として優れている。

【0040】

<ガラス繊維用集束剤>

本発明のエマルジョンは、ガラス繊維に塗工・乾燥することで良好な集束性を示す。従って、本発明のガラス繊維用集束剤は、本発明のエマルジョンそのものであってもよい。

ガラス繊維用集束剤として本発明のシラン変性ポリオレフィン樹脂を含有するエマルジョンを用いる方が、公知のシランカップリング剤を使用する場合に比べ、ガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物の強度が向上するという利点がある。これは、シランカップリング剤の場合は、そのものの結晶性が無い（または極めて低い）ことに対し、シラン変性ポリオレフィン樹脂は結晶性を持つため、凝集力の向上が見込めるためである。

なお、本発明のガラス繊維集束剤はシランカップリングが可能構造を有していることが特徴であるので、通常であれば集束剤に用いられるシランカップリング剤を用いる必要は無いが、必要に応じてシランカップリング剤を用いても良い。

【0041】

用いることの出来るシランカップリング剤は限定されないが、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノ30プロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等から選ばれた1種又は2種以上のシランカップリング剤を用いることができる。また、シランカップリング剤を用いる場合はエマルジョンの固形分に対して0.1~1重量%、望ましくは0.3~0.8重量%含むものが好適に使用できる。なお、シランカップリング剤を用いる場合は、該シランカップリング剤をエマルジョン中に含有させても、予めガラス繊維の表面に被覆しておいてもよいが、エマルジョン中への含有の方が好ましい。

また、本発明のガラス繊維集束剤は、上記した成分に加え、本発明の効果を損なわない範囲で、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の結束剤、潤滑剤、帯電防止剤等の成分を添加することができる。

【0042】

<樹脂被覆ガラス繊維>

本発明の樹脂被覆ガラス繊維とは、少なくとも前記したシラン変性ポリオレフィン樹脂を被覆したガラス繊維を意味するが、より限定的には、本発明のガラス繊維集束剤によって集束されたガラス繊維を意味する。

樹脂被覆ガラス繊維の形状は限定されず、切断してチョップドストランド（短繊維）とすることや、切断せずに連続ロービング（長繊維）としてもよい。

本発明において上記ガラス繊維集束剤によって処理されるガラス繊維は限定されないが、モノフィラメントの平均径が6~23 μm であることが好ましく、より好ましくは10

10

20

30

40

50

～17 μ mである。モノフィラメントの平均径が前記下限値未満の場合は、後にマトリックス樹脂を含浸させてペレットとした場合に、同等の特性を発揮するために必要なガラス繊維の本数が多くなるためペレットがコスト高になり、前記上限値を超える場合は、上記ペレットの機械的物性が劣る傾向にある。

【0043】

本発明の樹脂被覆ガラス繊維の集束剤による集束本数は限定されないが、モノフィラメントの場合で通常100本以上、好ましくは1000本以上であり、通常7000本以下、好ましくは4000本以下である。チョップドストランドの集束本数が前記下限値未満場合は、ガラス繊維が毛羽立ちやすく、突起やローラによる開織の際に糸切れ易くなる傾向にあり、集束本数が前記上限値を超えると、ポリオレフィン樹脂の含浸が不十分で、曲げ強度などの物性が低下する傾向にある。

10

また、連続ローピングの場合の集束本数は、通常400本以上、好ましくは1000本以上であり、通常40000本以下、好ましくは10000本以下である。連続ローピングの集束本数が前記下限値未満場合は、流動性が悪化して成形不良となる傾向にあり、集束本数が前記上限値を超えると、ポリオレフィン樹脂の含浸が不十分で、曲げ強度などの物性が低下する傾向にある。

【0044】

本発明の樹脂被覆ガラス繊維がチョップドストランドの場合、その平均繊維長は限定されないが、通常1mm以上、好ましくは3mm以上であり、通常20mm以下、好ましくは10mm以下である。チョップドストランドの平均繊維長が前記下限値未満場合は、ガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物中での残存平均繊維長が短くなるため、曲げ強度などの物性が低下する傾向にあり、平均繊維長が前記上限値を超えると、実質的にガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物中で残存平均繊維長は変わらないにも関わらず、ポリオレフィン樹脂などとのブレンド時のハンドリングが悪化する傾向にある。

20

【0045】

本発明の樹脂被覆ガラス繊維において、ガラス繊維に対するガラス繊維集束剤の固形分量は限定されないが、通常0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%以上であり、通常3重量%以下、好ましくは2重量%以下である。固形分量が前記下限値未満であると繊維の集束性が不十分で毛羽立ち易く、また、繊維とマトリックス樹脂との接着が劣る傾向にあり、一方、固形分量が前記上限値を越えるとマトリックス樹脂への含浸時における繊維束の解織が不十分となり、マトリックス樹脂中で未解織の繊維束が存在することによる欠点を生じさせる場合がある。

30

なお、本発明のガラス繊維集束剤によるガラス繊維の処理方法については特に限定されるものではなく、公知のいずれの処理方法であってもよい。

【0046】

<ガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物>

本発明のガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物とは、本発明の樹脂被覆ガラス繊維を含有するポリオレフィン樹脂組成物を意味する。すなわち、本発明の樹脂被覆ガラス繊維とポリオレフィン樹脂とを少なくとも含有する組成物である。ガラス繊維をポリオレフィン樹脂中に含浸させることで、機械的物性、耐熱性に優れた樹脂組成物を得ることが出来る。

40

【0047】

樹脂被覆ガラス繊維としては、前記したチョップドストランド(短繊維)であっても連続ローピング(長繊維)であってもよく、前者を用いたものを短繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物と云い、後者を用いたものを長繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物と云う。

ポリオレフィン樹脂としては、シラン変性ポリオレフィン樹脂の原料として用いることができる前記のポリオレフィン樹脂から選ばれたものがいずれも使用可能である。これらのポリオレフィン樹脂は2種以上混合して使用してもよい。これらのポリオレフィン樹脂のうち、本発明においては、樹脂の押出加工性、成形性、得られた樹脂組成物の諸特性などから考えて、エチレン系樹脂またはプロピレン系樹脂を主体とするものが好ましく、特

50

に好ましくはプロピレン系樹脂を主体とするものである。

【0048】

本発明のガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物は、前記のポリオレフィン樹脂とともに、本発明のシラン変性ポリオレフィン樹脂を併用することが好ましい。ポリオレフィン樹脂とともにシラン変性ポリオレフィン樹脂を併用することにより、樹脂被覆ガラス繊維による補強効果を相乗的に高めることができ、成形品の機械的強度などが飛躍的に向上する。シラン変性ポリオレフィン樹脂は2種以上混合して使用することも可能である。シラン変性ポリオレフィン樹脂をポリオレフィン樹脂と併用する場合の使用量は限定されないが、ガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物中、シラン変性ポリオレフィン樹脂が0.5~10重量%の割合となる様用いるのが好ましく、2~8重量%の割合であるのがより好ましい。繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物中のシラン変性ポリオレフィン樹脂の割合が上記下限値より低い場合は強度が十分に向上しない傾向にあり、上記上限値よりも高い場合には、逆に強度低下が生じる傾向にある。これはシラン変性ポリオレフィン樹脂の分子量がマトリクス樹脂よりも低く、機械強度が低いためである。

10

【0049】

また、本発明において、マトリクス樹脂としてポリオレフィン樹脂とシラン変性ポリオレフィン樹脂とを併用する場合においては、その主たる樹脂構成単位が同一である組合せとするのが好ましい。その具体例としては、ポリプロピレンとシラン変性ポリプロピレンとの組合せである。

また、本発明のガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物には、その目的および効果を大きく阻害しない範囲で他の熱可塑性樹脂の1種または2種以上を補助的に併用することも可能である。また、目的に応じ所望の特性を付与するため、一般に熱可塑性樹脂に添加される公知の物質、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤などの安定剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、染料や顔料などの着色剤、潤滑剤、可塑剤、結晶化促進剤、結晶核剤などをさらに配合することも可能である。また、ガラスフレーク、マイカ、ガラス粉、ガラスビーズ、タルク、クレー、アルミナ、カーボンブラック、ウォラストナイトなどの板状や粉粒状の無機化合物、ウイスキーなどを併用してもよい。

20

【0050】

<短繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物>

短繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物の製造方法は特に制限は無く、公知の手法が何れも好適に使用できるが、特に生産性とコストに優れた熔融混練法を用いることが好ましい。

30

熔融混練法の場合、2軸押出機でマトリクス樹脂を熔融し、途中のフィード口より樹脂被覆ガラス繊維を投入する方法と、2軸または単軸押出機で予めプリブレンドした樹脂と樹脂被覆ガラス繊維とを熔融混練させる方法がある。樹脂被覆ガラス繊維の形態としては連続ローピングも使用できるが、チョップドストランドが好適に用いられる。連続ローピングを使用する場合も、混練機にてせん断がかかるため、ガラス繊維はほとんどが折れ、残存繊維長は一般に2mm以下である。

【0051】

<長繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物>

一般に長繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物は、ガラス繊維を前述したガラス繊維用集束剤で処理しながら連続ローピングとし、該繊維束にポリオレフィン樹脂を含浸させて得られる。含浸方法は限定されないが、引抜成形法が好ましい。

40

引抜成形法は、基本的には連続ローピングを引きながら、該連続ローピングにポリオレフィン樹脂を含浸するものである。具体的には、マトリクスであるポリオレフィン樹脂のエマルジョン、サスペンションあるいは溶液を入れた含浸浴の中に連続ローピングを通してマトリクス樹脂を含浸する方法、ポリオレフィン樹脂の粉末を連続ローピングに吹きつけるか、粉末を入れた槽の中に連続ローピングを通し、ガラス繊維にポリオレフィン樹脂粉末を付着させた後ポリオレフィン樹脂を熔融し、連続ローピング中に含浸する方法、クロスヘッドの中を連続ローピングを通しながら押出機などからクロスヘッドにポリオ

50

レフィン樹脂を供給し、繊維束に含浸する方法などが挙げられ、いずれの方法も利用できる。特に好ましいのはクロスヘッドを用いる方法である。

【0052】

また、これらの引抜成形におけるポリオレフィン樹脂の含浸操作は1段で行うのが一般的であるが、これを2段以上に分けて行ってもよい。即ち、連続ロービングに含浸させるポリオレフィン樹脂として、ポリオレフィン樹脂とシラン変性ポリオレフィン樹脂を併用する場合には、これらを所定の割合で混合した溶融物を用いた1段の含浸操作で含浸する方法、含浸操作を2段以上にわけ、各含浸工程ではポリオレフィン樹脂とシラン変性ポリオレフィン樹脂との任意の割合としたマトリックス樹脂を繊維束に含浸し、最終的に所望の樹脂組成物とする方法などがいずれも可能である。

10

【0053】

また、本発明のガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物が長繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物である場合、ガラス繊維が実質的に2mm以上、好ましくは5mm以上、より好ましくは10mm以上の長さを有し、且つ互いにほぼ平行な状態で配列していることが好ましい。繊維長が前記下限値未満では、かかる樹脂組成物を成形した時、成形品において十分な強度向上が期待できない傾向にある。特に成形加工操作が容易な射出成形に供し、射出成形性を損なうことなく、優れた強度を保持した成形品を得るためには、長繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物は長さ2~50mmのペレット状(線材状)で、繊維がペレットと実質上同一長さで配列した線材状組成物とするのが好ましい。

20

【0054】

ガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物中の樹脂被覆ガラス繊維の配合量は限定されないが、樹脂組成物中に5重量%以上、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは70重量%以下、より好ましくは65重量%以下である。樹脂被覆ガラス繊維の配合量が前記下限値未満ではガラス繊維によるポリオレフィン樹脂の補強効果は小さく、逆に前記上限値を超えると樹脂組成物の調製あるいはその成形における加工性が劣る傾向にあり、また、繊維量の増加によるさらなる強度向上も殆ど期待できない。

【0055】

上記短繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物又は長繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物の製造方法において、ガラス繊維に含浸させるためのポリオレフィン樹脂の温度は限定されないが、180~320とするのが好ましく、ポリオレフィン樹脂としてプロピレン系樹脂を主体とするものを用いる場合にあっては上記温度が特に好ましい。

30

以上の如くして得られる本発明のガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物の形状に制約はなく、ストランド状、シート状、平板状あるいはストランドを適当な長さに裁断したペレット状などの任意の形状が可能である。特に成形加工の容易な射出成型への適用のため、長さ2~50mmの線材状組成物とするのが好ましい。また、長繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物の場合は、最終製品としての成形体におけるガラス繊維が1mm以上の質量平均繊維長で分散した成形品とするのが好ましい。これにより高度の機械的強度を保持した成形品とすることができる。

本発明により得られるガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物は、公知の各種の成形法により、任意の成型体とすることが出来る。中でも、成型加工性に優れた射出成型を行うことが好ましい。

40

【0056】

<用途>

本発明のガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物から製造された成形品は、機械的強度、耐熱性が飛躍的に改善されており、高い信頼性を保持しうる。

本発明のガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物の用途は限定されないが、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、ラジエーターボックス、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

50

ドル、クーリングモジュール、エアークリーナー部品、エアークリーナーケース、ペダル)、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、椅子の脚、バルブ類、メーターボックス)、その他(洗濯機部品や洗濯乾燥機部品(バランスリング、脱水受けカバー、脱水受け、排気口ガイド等)、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)の製品を製造するのに有用である。特にラゲージボックス、サイドドア、エアークリーナーケース、バックドアインナー、フロントエンドモジュール(ファンシェラウド、ファン、クーリングモジュールを含む)等の自動車部品、メーターボックス、配電盤、エンジンカバーを製造するのに最適である。

【実施例】

【0057】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

本発明の実施例及び比較例では、以下の原料及び測定方法を用いた。

【0058】

<ポリオレフィン樹脂>

・PO-1: ノバテックPP EA9(日本ポリプロ社製、ホモポリプロピレン、MFR=0.5g/10分(230、21.16N荷重)、曲げ弾性率=1800MPa)

・PO-2: ノバテックPP MA3(日本ポリプロ社製、ホモポリプロピレン、MFR=11g/10分(230、21.16N荷重)、曲げ弾性率=1500MPa)

・PO-3: ノバテックPP MG2T(日本ポリプロ社製、ホモポリプロピレン、MFR=15g/10分(230、21.16N荷重)、曲げ弾性率=1350MPa)

・PO-4: ノバテックPP MA3H(日本ポリプロ社製ホモポリプロピレン、MFR=10g/10分(230、21.16N荷重)、曲げ弾性率=2000MPa)

・PO-5: ノバテックPP EG8(日本ポリプロ社製ランダムポリプロピレン、MFR=0.8g/10分(230、21.16N荷重)、曲げ弾性率=1150MPa)

【0059】

<測定方法>

・シラン変性量: シラン変性したポリオレフィン樹脂を加熱燃焼させ灰化し、灰分をアルカリ融解して純水に溶解後定溶し、高周波プラズマ発光分析装置(島津製作所製ICPS7510)を用いてICIF発光分析法によりシラン量の定量を行った。

・引張破壊強度: JIS-K7113(1994)に記載の方法に準じて測定した。

・曲げ強度および曲げ弾性率: JIS-K7171(1994)に記載の方法に準じて測定した。

・アイゾット衝撃強度: JIS-K7110(1994)に記載の方法に準じて測定した。

・熱変形温度: ASTM-D-648に記載の方法に準じて、応力0.45MPaの条件で測定した。

・チョップドストランド、連続ローピングにおける集束剤の固形分付着量: チョップドストランド又はカットした連続ローピングの10gを磁性るつぼに入れ、電気炉にて600で3時間焼成した。焼成後、磁性るつぼを乾燥したデシケーター中で室温まで放冷した。ガラス繊維の重量を測定し、その減量分を集束剤の付着量(重量%)として計算した。

【0060】

[実施例1]

ポリオレフィン樹脂として、PO-1の100重量部に対し、ビニルトリメトキシシラン(VTMO5)2重量部、ジクミルパーオキサイド0.4重量部をブレンダーにて攪拌

10

20

30

40

50

後、温度 220 に設定された二軸造粒機（池貝社製、PCM45）に投入し、ノズルより出てきたストランドを水槽にて冷却固化した後にペレット状にカッティングしてシラン変性ポリオレフィン樹脂（SPP-1）を得た。SPP-1のシラン変性量、重量平均分子量、曲げ弾性率を表-1に示す。

次に被膜形成成分として、SPP-1を用いて乳化したエマルジョン（固形分基準で4.0重量%、脱イオン水96.0重量%）の集束剤を作製した。集束剤の作成は、攪拌機付きの200mLオートクレーブ中に、SPP-1を30g、水酸化ナトリウムを0.06g、ポリプロピレングリコールを0.75g、ソルビタンモノステアレート0.25g、脱イオン水を70g投入し、この混合物を高速攪拌しながら175で0.5時間加熱し、その後室温まで攪拌しながら放冷することで得られたエマルジョン（固形分濃度約30重量%）を脱イオン水に希釈することで得た。

【0061】

その後、得られた集束剤を、平均繊維径16 μ mのガラス繊維の表面に塗布し、ガラス繊維約2200本集束してストランドとし、長さ2mmに切断して乾燥することによりガラスチョップドストランドを得た。得られたチョップドストランドにおける集束剤の固形分付着量は1.0重量%であった。

次に、ポリオレフィン樹脂としてPO-2の65重量%、SPP-1を5重量%、上記チョップドストランド30重量%を240で加熱しながら二軸押出機にて混練してペレット化した後、このペレットを射出成形することによってガラス繊維強化ポリオレフィン成形品を作製した。得られたガラス繊維強化ポリオレフィン成形品の物性を表-2に示す。

【0062】

[実施例2]

ポリオレフィン樹脂として、PO-3の100重量部に対しVTMOS3.0重量部、ジクミルパーオキサイド1.0重量部に加えて、結晶核剤としてBASFS社製、IRGASTABNA11（商品名）0.1重量部をブレンダーにて攪拌後、実施例1と同様にしてシラン変性ポリオレフィン樹脂（SPP-2）を得た。SPP-2のシラン変性量、重量平均分子量、曲げ弾性率を表-1に示す。

次にSPP-2を用いて実施例1と同様にして集束剤を作成し、実施例1と同様にしてチョップドストランドを得た。得られたチョップドストランドに対する集束剤の固形分付着量は1.0重量%であった。

次に、ポリオレフィン樹脂としてPO-2の60重量%、SPP-2を10重量%、上記チョップドストランドを30重量%を用いる以外は実施例1と同様にしてガラス繊維強化ポリオレフィン成形品を作製した。得られたガラス繊維強化ポリオレフィン成形品の物性を表-2に示す。

【0063】

[実施例3]

ポリオレフィン樹脂として、PO-1の100重量部に対しビニルトリエトキシシラン（VTEOS）2重量部、ジクミルパーオキサイド0.5重量部をブレンダーにて攪拌後、実施例1と同様にしてシラン変性ポリオレフィン樹脂（SPP-3）を得た。SPP-3のシラン変性量、重量平均分子量、曲げ弾性率を表-1に示す。

次にSPP-3を用いて実施例1と同様にして集束剤を作成し、この集束剤を平均繊維径16 μ mのガラス繊維の表面に塗布してガラス繊維約2200本を集束して連続ローピングとした。得られたローピングに対する集束剤の固形分付着量は1.0重量%であった。

次に、通路を波状に加工したクロスヘッドを通して上記連続ローピングを引きながら、クロスヘッドに接続された押出機から250で供給されるポリオレフィン樹脂（PO-2）100重量部に対しSPP-3を10重量部とした熔融混合物を含浸させた後、賦形ダイを通してストランドとして引取り細断し、組成物中ガラス繊維含有量40重量%で長さ12mmのペレット状組成物を得た。得られたペレットを射出成形することによってガ

10

20

30

40

50

ラス繊維強化ポリオレフィン成形品を作製した。ガラス繊維強化ポリオレフィン成形品の物性を表 - 2 に示す。

【 0 0 6 4 】

[実施例 4]

ポリオレフィン樹脂として、P O - 4 の 1 0 0 重量部に対し、V T E O S 7 重量部、ジクミルパーオキサイド 1 . 2 重量部をブレンダーにて攪拌後、実施例 1 と同様にシラン変性ポリオレフィン樹脂 (S P P - 4) を得た。S P P - 4 のシラン変性量、重量平均分子量、曲げ弾性率を表 - 1 に示す。

次に S P P - 4 を用いて実施例 1 と同様に集束剤を作成し、実施例 1 と同様にシラン変性ポリオレフィン樹脂 (S P P - 4) を得た。得られたチョップドストランドに対する集束剤の固形分付着量は 1 . 0 重量%であった。

次に、上記チョップドストランドを使用し、S P P - 1 の代わりに S P P - 4 を使う以外は実施例 1 と同様にガラス繊維強化ポリオレフィン成形品を作製した。得られたガラス繊維強化ポリオレフィン成形品の物性を表 - 2 に示す。

【 0 0 6 5 】

[実施例 5]

ポリオレフィン樹脂として、P O - 1 の 1 0 0 重量部に対し V T M O S 1 . 0 重量部、ジクミルパーオキサイド 0 . 2 重量部をブレンダーにて攪拌後、実施例 1 と同じ様にシラン変性ポリオレフィン樹脂 (S P P - 5) を得た。S P P - 5 のシラン変性量、重量平均分子量、曲げ弾性率を表 - 1 に示す。

次に S P P - 5 を用いて実施例 1 と同じ様にシラン変性ポリオレフィン樹脂 (S P P - 5) を得た。得られたチョップドストランドに対する集束剤の固形分付着量は 1 . 0 重量%であった。

次に、上記チョップドストランドを使用し、S P P - 1 の代わりに S P P - 5 を使う以外は実施例 1 と同様にガラス繊維強化ポリオレフィン成形品を作製した。得られたガラス繊維強化ポリオレフィン成形品の物性を表 - 2 に示す。

【 0 0 6 6 】

[実施例 6]

ポリオレフィン樹脂として、P O - 1 の 1 0 0 重量部に対し V T M O S 2 重量部、ジクミルパーオキサイド 0 . 5 重量部、結晶核剤として B A S F 社製 I R G A S T A B N A 1 1 (商品名) 0 . 1 重量部をブレンダーにて攪拌後、実施例 1 と同じ様にシラン変性ポリオレフィン樹脂 (S P P - 6) を得た。S P P - 6 のシラン変性量、重量平均分子量、曲げ弾性率を表 - 1 に示す。

次に被膜形成成分として S P P - 6 を用い、実施例 1 と同様の方法にて乳化したエマルジョン (固形分基準で 6 . 0 重量%、脱イオン水 9 4 . 0 重量%) の集束剤を作製した。

その後、実施例 1 と同様にガラスチョップドストランドを得た。得られたチョップドストランドに対する集束剤の固形分付着量は 1 . 5 重量%であった。

このチョップドストランドを用い、S P P - 1 の代わりに S P P - 6 を使う以外は実施例 1 と同様にガラス繊維強化ポリオレフィン成形品を作製した。得られたガラス繊維強化ポリオレフィン成形品の物性を表 - 2 に示す。

【 0 0 6 7 】

[実施例 7]

被膜形成成分として S P P - 1 を用い、実施例 1 と同様の方法にて乳化したエマルジョン (固形分基準で 2 . 0 重量%、脱イオン水を 9 8 . 0 重量%) の集束剤を作製した。

その後、実施例 1 と同様にガラスチョップドストランドを得た。得られたチョップドストランドに対する集束剤の固形分付着量は 0 . 5 重量%であった。

このチョップドストランドを用いる以外は実施例 1 と同様にガラス繊維強化ポリオレフィン成形品を作製した。得られたガラス繊維強化ポリオレフィン成形品の物性を表 - 2 に示す。

【 0 0 6 8 】

[比較例 1]

10

20

30

40

50

不飽和シラン化合物 (VTMOS) を用いる代わりに無水マレイン酸 (MAH) を変性成分として用いる以外は実施例 1 と同様にして変性ポリオレフィン樹脂 (MPP - 1) を得た。MPP - 1 の重量平均分子量、曲げ弾性率を表 - 1 に示す。なお、MAH の変性量は、NMR 法による測定で 1 重量%であった。

次に MPP - 1 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてガラスチョップドストランドを得た。得られたチョップドストランドに対する集束剤の固形分付着量は 1.0 重量%であった。

このチョップドストランドを用いる以外は実施例 1 と同様にしてガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂成形品を作製した。得られたガラス繊維強化ポリオレフィン成形品の物性を表 - 3 に示す。

【0069】

[比較例 2]

SPP - 3 の代わりに MPP - 1 を用いる以外は実施例 3 と同様にして連続ローピングを得、更に実施例 3 と同様にしてガラス繊維強化ポリオレフィン成形品を作製した。得られたガラス繊維強化ポリオレフィン成形品の物性を表 - 3 に示す。

【0070】

[比較例 3]

ポリオレフィン樹脂として、PO - 5 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてシラン変性ポリオレフィン樹脂 (SPP - 7) を得た。SPP - 7 のシラン変性量、重量平均分子量、曲げ弾性率を表 - 1 に示す。

次に SPP - 7 を用いて実施例 1 と同様にして集束剤を作成し、実施例 1 と同様にしてガラスチョップドストランドを得た。得られたチョップドストランドに対する集束剤の固形分付着量は 1.0 重量%であった。

このチョップドストランドを用い、あとは実施例 1 と同様にしてガラス繊維強化ポリオレフィン成形品を作製した。得られたガラス繊維強化ポリオレフィン成形品の物性を表 - 3 に示す。

【0071】

[比較例 4]

ポリオレフィン樹脂として、PO - 1 の 100 重量部に対し VTMOS 0.2 重量部、ジクミルパーオキサイド 0.2 重量部を用いる以外は実施例 1 と同様にしてシラン変性ポリオレフィン樹脂 (SPP - 8) を得た。SPP - 8 のシラン変性量、重量平均分子量、曲げ弾性率を表 - 1 に示す。

次に SPP - 1 の代わりに SPP - 8 を用いる以外は実施例 1 と同様にして乳化操作を行ったが、エマルジョン (集束剤) は作成できなかった。このため、ガラス繊維への被覆以降の操作は行わなかった。

【0072】

[比較例 5]

ポリオレフィン樹脂として、PO - 4 の 100 重量部に対し、VTMOS 5.0 重量部、ジクミルパーオキサイド 3.0 重量部を 250 に加熱した東洋精機社製ラボプラストミル (製品名) に投入し、窒素シールしながら回転数 100 rpm にて 10 分間混練し、シラン変性ポリオレフィン樹脂 (SPP - 9) を得た。SPP - 9 のシラン変性量、重量平均分子量、曲げ弾性率を表 - 1 に示す。

次に SPP - 1 の代わりに SPP - 9 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてガラスチョップドストランドを得た。得られたチョップドストランドに対する集束剤の固形分付着量は 1.0 重量%であった。

このチョップドストランドを用い、実施例 1 と同様にしてガラス繊維強化ポリオレフィン成形品を作製した。得られたガラス繊維強化ポリオレフィン成形品の物性を表 - 3 に示す。

【0073】

10

20

30

40

【表 1】

表-1

	SPP-1	SPP-2	SPP-3	SPP-4	SPP-5	SPP-6	SPP-7	SPP-8	SPP-9	MPP-1
原料 (重量部)	PO-1 VTMOS	PO-3 VTMOS	PO-1 VTEOS	PO-4 VTEOS	PO-1 VTMOS	PO-1 VTMOS	PO-5 VTMOS	PO-1 VTMOS	PO-4 VTMOS	PO-1 MAH
	2.0	3.0	2.0	7.0	1.0	2.0	2.0	0.2	5.0	2.0
ジケミルパーオキサイド	0.4	1.0	0.5	1.2	0.2	0.5	0.4	0.2	3.0	0.4
NA11	---	0.1	---	---	---	0.1	---	---	---	---
シラン変性 ポリオレフィン 特性	1.0	1.5	1.1	2.0	0.5	1.0	1.0	0.1	2.0	---
	205000	138000	205000	95000	281000	205000	191000	419000	40000	178000
	1700	1600	1700	1900	1900	2500	1100	1800	1800	1700

【 0 0 7 4 】

10

20

30

40

【表 2】

表-2

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ガラス繊維 強化 樹脂組成物	タイプ	チヨップド ストランド	チヨップド ストランド	連続 ローピング	チヨップド ストランド	チヨップド ストランド	チヨップド ストランド	チヨップド ストランド
	集束剤	SPP-1	SPP-2	SPP-3	SPP-4	SPP-5	SPP-6	SPP-1
	集束剤付着量 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	0.5
	ポリオレフィン樹脂 (重量%)	65	60	54.5	65	65	65	65
	配合	SPP-1	SPP-2	SPP-3	SPP-4	SPP-5	SPP-6	SPP-1
	シラン変性ポリオレフィン樹脂 (重量%)	5	10	5.5	5	5	5	5
	ガラス繊維 (重量%)	30	30	40	30	30	30	30
	引張破壊強度 (MPa)	102	110	170	113	100	112	100
	曲げ強度 (MPa)	125	132	190	135	124	135	122
	曲げ弾性率 (MPa)	5600	5900	7200	6100	5500	6000	5500
アイゾット衝撃強度 (KJ/m ²)	12	11	71	13	13	12	12	
熱変形温度 (°C)	210	219	241	211	210	220	211	

【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

【表 3】

表-3

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例5
ガラス繊維	タイプ	チョップド ストランド	連続 ローピング	チョップド ストランド	チョップド ストランド
	集束剤	MPP-1	MPP-1	SPP-7	SPP-9
	集束剤付着量 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0
ガラス繊維強化 オレフィン 樹脂組成物	ポリオレフィン樹脂 (重量%)	65	54.5	65	65
	配合				
	変性ポリオレフィン樹脂 (重量%)	MPP-1 5	MPP-1 5.5	SPP-7 5	SPP-9 5
	ガラス繊維 (重量%)	30	40	30	30
	引張破壊強度 (MPa)	80	151	77	81
	曲げ強度 (MPa)	95	175	85	90
	曲げ弾性率 (MPa)	4500	6600	4200	4500
アイゾット衝撃強度 (KJ/m ²)	6	55	13	5	
熱変形温度 (°C)	165	220	155	168	