

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6881936号  
(P6881936)

(45) 発行日 令和3年6月2日 (2021. 6. 2)

(24) 登録日 令和3年5月10日 (2021. 5. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 5 / 0 4 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) C O 8 J 5 / 0 4 C E S

C O 8 L 1 0 1 / 0 8 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) C O 8 L 1 0 1 / 0 8

C O 8 K 7 / 0 2 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) C O 8 K 7 / 0 2

請求項の数 2 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2016-199455 (P2016-199455)	(73) 特許権者	000005887
(22) 出願日	平成28年10月7日 (2016. 10. 7)		三井化学株式会社
(65) 公開番号	特開2018-59030 (P2018-59030A)		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(43) 公開日	平成30年4月12日 (2018. 4. 12)	(74) 代理人	100106138
審査請求日	令和1年9月27日 (2019. 9. 27)		弁理士 石橋 政幸
		(74) 代理人	100181607
			弁理士 三原 史子
		(72) 発明者	伊崎 健晴
			千葉県袖ヶ浦市長湊580-32 三井化学株式会社内
		審査官	加賀 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 テープワインディング成形法、テープワインディング成形用繊維強化樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

( I ) 炭素数 2 ～ 2 0 のオレフィン由来単位を含み、融点および / またはガラス転移温度が 5 0 ～ 3 0 0 のカルボン酸基を有する重合体 2 0 ～ 8 0 質量 %、および

( C ) 強化繊維 2 0 ～ 8 0 質量 %

を含む繊維強化樹脂組成物であって、カルボン酸基を有する構造単位の含有率が 0 . 0 2 5 ～ 0 . 1 質量 % である前記繊維強化樹脂組成物 ( 但し、前記 ( I ) 成分と前記 ( C ) 成分の合計を 1 0 0 質量 % とする ) を含むテープを用いたレーザーによるテープワインディング成形法において、

前記繊維強化樹脂組成物は、マトリックス樹脂として、未変性のプロピレン系樹脂 ( 未変性体 ) とカルボン酸構造又はカルボン酸塩構造を含む変性プロピレン系樹脂 ( 変性体 ) の未変性体 / 変性体の質量比が 8 0 / 2 1 ～ 9 3 / 7 であるプロピレン系樹脂 ( D ) を含み、

前記繊維強化樹脂組成物は、( I I ) 波長が 3 0 0 ～ 3 0 0 0 μ m の光を吸収する色素 0 . 0 1 ～ 5 質量 % ( 但し、前記 ( I ) 成分と前記 ( C ) 成分の合計を 1 0 0 質量 % とする ) をさらに含むレーザーによるテープワインディング成形法。

【請求項 2】

( I ) 炭素数 2 ～ 2 0 のオレフィン由来単位を含み、融点および / またはガラス転移温度が 5 0 ～ 3 0 0 のカルボン酸基を有する重合体 2 0 ～ 8 0 質量 %、および

( C ) 強化繊維 2 0 ～ 8 0 質量 %

を含む繊維強化樹脂組成物であって、カルボン酸基を有する構造単位の含有率が0.025～0.1質量%であるテープワインディング成形用繊維強化樹脂組成物（但し、前記（I）成分と前記（C）成分の合計を100質量%とする）において、

マトリックス樹脂として、未変性のプロピレン系樹脂（未変性体）とカルボン酸構造又はカルボン酸塩構造を含む変性プロピレン系樹脂（変性体）の未変性体／変性体の質量比が80/21～93/7であるプロピレン系樹脂（D）を含み、

（II）波長が300～3000μmの光を吸収する色素0.01～5質量%（但し、前記（I）成分と前記（C）成分の合計を100質量%とする）をさらに含むレーザーによるテープワインディング成形用繊維強化樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、テープワインディング成形法に関する。またそれを用いた繊維強化樹脂組成物、特に炭素繊維強化樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

強化繊維を熱可塑性樹脂と複合させた繊維強化熱可塑性樹脂成形品は、力学特性や寸法安定性に優れることから、パイプ、圧力容器、自動車、航空機、電気・電子機器、玩具、家電製品などの幅広い分野で使用されている。強化繊維の一種である炭素繊維は、軽量、高強度、高剛性であることから最近、注目されている強化繊維である。

20

【0003】

一方、炭化水素系の樹脂であるポリオレフィン系樹脂は、一般的に安価であり、加工性、耐薬品性に優れ、焼却しても有害ガスを発生させ難い、リサイクル性に優れる等の優れた特徴を持つので、繊維強化樹脂のマトリックス樹脂として注目されている。中でも、安価で、比重が小さく、比較的耐熱性が高く、成形性、耐薬品性などの優れた特性を有するポリプロピレン樹脂が注目されている。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は極性が低いため、強化繊維との界面接着性に劣る。このため、以前より強化繊維の表面処理やサイジング剤の付与などで繊維とマトリックス樹脂との界面接着性を改善する試みが行われてきた。

【0004】

30

特許文献1には、不飽和ジカルボン酸またはその塩で変性されたポリプロピレン系樹脂を用いた繊維処理剤が記載されており、特許文献2には、ポリプロピレン樹脂に適したサイジング剤として特定の酸価を有する酸変性ポリプロピレン樹脂を付与することが開示されている。

【0005】

また特許文献3には、アイオノマー樹脂を含む炭素繊維が開示されている。同様に特許文献4には、2種類の酸変性ポリプロピレン系樹脂を含む炭素繊維が開示されている。これらは、炭素繊維とポリオレフィン樹脂の両方に親和性のある樹脂を、炭素繊維の結着剤としての利用も含めて併用することで、炭素繊維とマトリックス樹脂との界面接着性を改善することを目的としている。

40

【0006】

このような炭素繊維を含む樹脂組成物をテープワインディング成形に用いた例は少ない。テープワインディング成形方法は、比較的、複雑な形状の成形体にも適用できるので、パイプや圧力容器などの外部補強層の形成などに好適に用いられる方法である。（例えば特許文献5参照）

【0007】

特に形状の自由度の高いテープワインディング成形方法として、レーザー融着法を用いた成形方法を挙げることが出来る。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開平 6 - 1 0 7 4 4 2 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 4 8 3 4 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 6 - 1 2 4 8 5 2 号公報

【特許文献 4】国際公開第 2 0 0 6 / 1 0 1 2 6 9 号

【特許文献 5】特開平 9 - 2 5 7 1 9 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明者らがレーザー融着法を用いたテープワインディング成形の検討を行ったところ、テープの融着面の接着強度や表面性状が十分とは言えない場合があることが判明した。すなわち、融着面の剥離が起こり易い傾向や、表面平滑性が悪化することがあった。

10

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、このような現象が以下の様な原因によるものではないかと裁定した。すなわち、レーザーのエネルギーを吸収して発熱し易い炭素繊維などの強化繊維近傍での発熱が高すぎ、マトリックス樹脂であるポリオレフィンが局部的に劣化してしまい、それが引き金となって表面荒れにつながることもある。また、前記異常発熱により、樹脂が繊維より絞り出され、表面状態が極端に悪化する場合がある。炭素繊維近傍の樹脂が溶融収縮して空洞が発生し、炭素繊維周りの剥離が起こり易くなる。

【 0 0 1 1 】

20

即ち、樹脂と繊維を含む組成物としての均質性が著しく低下することが要因となる現象ではないかと考えた。

【 0 0 1 2 】

上記の観点から、本発明は繊維強化樹脂組成物のレーザーによる発熱を制御して、テープワインディング成形体の剥離強度や表面性状（表面荒れ）を改善することを課題としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、変性ポリオレフィンの含有率を比較的高い範囲に制御することで、前記の課題が解決できることを見出し、本発明を完成した即ち本発明は、以下の通りの構成を有する。

30

【 0 0 1 4 】

[ 1 ] ( I ) 炭素数 2 ~ 2 0 のオレフィン由来単位を含み、融点および / またはガラス転移温度が 5 0 ~ 3 0 0 のカルボン酸基を有する重合体 2 0 ~ 8 0 質量 %、および

( C ) 強化繊維 2 0 ~ 8 0 質量 %

を含む繊維強化樹脂組成物であって、カルボン酸基を有する構造単位の含有率が 0 . 0 2 5 ~ 0 . 1 質量 % である前記繊維強化樹脂組成物（但し、前記 ( I ) 成分と前記 ( C ) 成分の合計を 1 0 0 質量 % とする）を含むテープを用いたレーザーによるテープワインディング成形法において、

前記繊維強化樹脂組成物は、マトリックス樹脂として、未変性のプロピレン系樹脂（未変性体）とカルボン酸構造又はカルボン酸塩構造を含む変性プロピレン系樹脂（変性体）の未変性体 / 変性体の質量比が 8 0 / 2 1 ~ 9 3 / 7 であるプロピレン系樹脂（ D ）を含み、

40

前記繊維強化樹脂組成物は、( I I ) 波長が 3 0 0 ~ 3 0 0 0  $\mu\text{m}$  の光を吸収する色素 0 . 0 1 ~ 5 質量 % （但し、前記 ( I ) 成分と前記 ( C ) 成分の合計を 1 0 0 質量 % とする）をさらに含むレーザーによるテープワインディング成形法。

【 0 0 1 6 】

[ 2 ] ( I ) 炭素数 2 ~ 2 0 のオレフィン由来単位を含み、融点および / またはガラス転移温度が 5 0 ~ 3 0 0 のカルボン酸基を有する重合体 2 0 ~ 8 0 質量 %、および

( C ) 強化繊維 2 0 ~ 8 0 質量 %

50

を含む繊維強化樹脂組成物であって、カルボン酸基を有する構造単位の含有率が0.025～0.1質量%であるテープワインディング成形用繊維強化樹脂組成物（但し、前記（I）成分と前記（C）成分の合計を100質量%とする）において、

マトリックス樹脂として、未変性のプロピレン系樹脂（未変性体）とカルボン酸構造又はカルボン酸塩構造を含む変性プロピレン系樹脂（変性体）の未変性体／変性体の質量比が80/21～93/7であるプロピレン系樹脂（D）を含み、

（II）波長が300～3000μmの光を吸収する色素0.01～5質量%（但し、前記（I）成分と前記（C）成分の合計を100質量%とする）をさらに含むレーザーによるテープワインディング成形用繊維強化樹脂組成物。

【発明の効果】

10

【0018】

本発明の繊維強化樹脂組成物は、特定の含有率の変性ポリオレフィンを含むので、レーザー融着法を用いたテープワインディング成形においてもマトリックス樹脂の劣化や変形を抑制し、その結果、融着面の剥離強度や表面性状の優れたテープワインディング成形体を提供することが出来る。よって本発明の産業発展への貢献は大きい。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明に用いられる繊維強化樹脂組成物は、強化繊維（C）と炭素数2～20の構造単位を含み、融点もしくはガラス転移温度が50～300であり、特定範囲のカルボン酸基を含む構造単位の含有率を有する重合体（I）とを含むことを特徴とする。前記繊維強化樹脂組成物は、好ましくは色素（II）を含有している。具体的な好ましい例としては、以下のような強化繊維束、マトリックス樹脂（重合体（I）の例）、および色素（II）が挙げられる。

20

【0020】

本発明の強化繊維束は、炭素数2～20のオレフィン単位を含むポリオレフィンであり、プロピレンから導かれる構成単位が好ましくは50モル%以上であるプロピレン系樹脂（A）と重合体鎖に結合したカルボン酸塩を少なくとも含むプロピレン系樹脂（B）と、強化繊維（C）とを含むことが好ましい。

【0021】

プロピレン系樹脂（A）は重量平均分子量Mwが5万を超える成分（A-1）が60質量%を超え、100質量%以下と重量平均分子量Mwが10万以下の（A-2）成分が、0～40質量%とを含み（但し、（A-1）成分と（A-2）成分の合計が100質量%であり、その分子量は（A-1）>（A-2）である。）、プロピレン系樹脂（A）の重量平均分子量はプロピレン系樹脂（B）の重量平均分子量よりも大きいことを特徴とする。前記、プロピレン系樹脂（A-1）の好ましい含有率は70質量%を超え、100質量%以下である。また、プロピレン系樹脂（A）の融点もしくはガラス転移温度は0～165である。融点を示さない樹脂を用いる場合もある。

30

【0022】

また、プロピレン系樹脂（A）100質量部に対してプロピレン系樹脂（B）は3～50質量部、より好ましくは5～45質量部、更に好ましくは10～40質量部であり、プロピレン系樹脂（A）、プロピレン系樹脂（B）の合計の含有率は強化繊維束全体の中で好ましくは60～5質量%、より好ましくは55～3質量%であり、さらに好ましくは50～3質量%であることを特徴とする。

40

【0023】

まず、本発明に係る強化繊維束を構成する構成要素について説明する。強化繊維束（C）を構成する強化繊維としては、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、ポロン繊維、金属繊維などの高強度、高弾性率繊維が使用でき、これらは1種または2種以上を併用してもよい。中でも、炭素繊維が好ましく、より具体的には、PAN系、ピッチ系、レーヨン系などの炭素繊維が力学特性の向上、成形品の軽量化効果の観点から好ましく、得られる成形品の強度と弾性率とのバランスの観点から、

50

PAN系炭素繊維がさらに好ましい。また、導電性を付与する場合、ニッケルや銅やイッテルビウムなどの金属を含む強化繊維を用いることもできる。この場合、前記の金属は強化繊維を被覆するような形態を含むことが好ましい。

#### 【0024】

さらに炭素繊維としては、X線光電子分光法により測定される繊維表面の酸素(O)と炭素(C)の原子数の比である表面酸素濃度比 $[O/C]$ が0.05~0.5であるものが好ましく、より好ましくは0.08~0.4であり、さらに好ましくは0.1~0.3である。表面酸素濃度比が0.05以上であることにより、炭素繊維表面の官能基量を確保でき、熱可塑性樹脂とより強固な接着を得ることができる。また、表面酸素濃度比の上限には特に制限はないが、炭素繊維の取扱い性、生産性のバランスから一般的に0.5以下とすることが好ましい例である。

10

#### 【0025】

炭素繊維の表面酸素濃度比は、X線光電子分光法により、次の手順にしたがって求めるものである。まず、溶剤で炭素繊維表面に付着しているサイジング剤などを除去した炭素繊維束を20mmにカットして、銅製の試料支持台に拵げて並べた後、X線源としてAlK1、2を用い、試料チャンバー中を $1 \times 10^{-8}$  Torrに保つ。測定時の帯電に伴うピークの補正值として $C_{1s}$ の主ピークの運動エネルギー値(K.E.)を1202 eVに合わせる。 $C_{1s}$ ピーク面積をK.E.として1191~1205 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。 $O_{1s}$ ピーク面積をK.E.として947~959 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。

20

#### 【0026】

ここで、表面酸素濃度比とは、上記 $O_{1s}$ ピーク面積と $C_{1s}$ ピーク面積の比から装置固有の感度補正值を用いて原子数比として算出する。X線光電子分光法装置として、国際電気社製モデルES-200を用い、感度補正值を1.74とする。

#### 【0027】

表面酸素濃度比 $[O/C]$ を0.05~0.5に制御する手段としては、特に限定されるものではないが、例えば、電解酸化処理、薬液酸化処理および気相酸化処理などの手法をとることができ、中でも電解酸化処理が好ましい。

#### 【0028】

また、強化繊維(C)の平均繊維径は特に限定されないが、得られる成形品の力学特性と表面外観の観点から、1~20  $\mu m$ の範囲内であることが好ましく、3~15  $\mu m$ の範囲内であることがより好ましい。強化繊維束の単系数には、特に制限はなく、通常は100~350,000本の範囲内のものを使用することができる。好ましくは1,000~250,000本、より好ましくは5,000~220,000本の範囲内で使用することが好ましい。本発明では、後述するプロピレン系樹脂(A)、プロピレン系樹脂(B)を用いるので、繊維数40,000以上の繊維束(ラージトウ)にも優れた効果を示すことが期待される。

30

#### 【0029】

次に、本発明の強化繊維(C)と組み合わせて用いられるプロピレン系樹脂(A)(炭素数2~20のオレフィン単位を含み、プロピレンから導かれる構成単位が50モル%以上であることが好ましい)のうち、重量平均分子量が5万を超える成分(A-1)を含むことを特徴とする。好ましい重量平均分子量範囲は7万以上、より好ましくは10万以上である。一方で、重量平均分子量の上限値は特に規定されないが、成形時の熔融流動性や後述する組成物成形体の外観の観点からは、好ましくは70万、より好ましくは50万、更に好ましくは45万、特に好ましくは40万である。プロピレン系樹脂成分(A-1)の後述するポリプロピレン系樹脂成分(A-2)との合計を100質量%として、プロピレン系樹脂成分(A-1)は60質量%を超え、100質量%以下の割合で含まれる。好ましくは70~100質量%、更に好ましくは73~100質量%である。

40

#### 【0030】

本発明のポリプロピレン系樹脂(A)は、必要に応じて重量平均分子量が10万以下の

50

成分（A - 2）が含まれることを特徴とする。好ましい重量平均分子量の範囲は、5万以下、より好ましくは4万以下である。一方、重量平均分子量の下限は、後述する強化繊維束の強度や取扱い性（ベタ付きなど）を考慮すると、好ましくは10,000、より好ましくは15,000、更に好ましくは20,000、特に好ましくは25,000である。またポリプロピレン系樹脂成分（A - 2）は、0～40の割合で含まれる。（但し、前記の成分（A - 1）と成分（A - 2）との合計が100質量%とする。）好ましくは0～30質量%、更に好ましくは0～27質量%である。

#### 【0031】

本発明においてプロピレン系樹脂（A-1）の重量平均分子量と、プロピレン系樹脂（A-2）との重量平均分子量との差は、好ましくは20,000～300,000であることが好ましい。より好ましくは30,000～200,000、更に好ましくは35,000～200,000である。

10

#### 【0032】

重量平均分子量の高い成分が比較的多く含まれるポリプロピレン樹脂が特定の量含まれる強化繊維束は、前記のプロピレン系樹脂が比較的少ない量で用いられる場合でも、毛羽立ち形状や、例えばその衝撃等の環境要因による崩壊、剥がれ、折れ等の形状変化、また、それらに起因する微粉などの形状変化を起し難い傾向がある。

#### 【0033】

前記のプロピレン系樹脂（A）は、プロピレン由来の構造単位を有する樹脂であり、通常はプロピレンの重合体である。好ましくは - オレフィン、共役ジエン、非共役ジエンなどから選ばれる少なくとも一種のオレフィンやポリエン由来の構造単位が含まれる所謂共重合体が好ましい例である。

20

#### 【0034】

前記の - オレフィンとして具体的には、エチレン、1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ヘキセン、4,4ジメチル - 1 - ヘキセン、1 - ノネン、1 - オクテン、1 - ヘプテン、1 - ヘキセン、1 - デセン、1 - ウンデセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセン等のプロピレンを除く炭素数2～20の - オレフィンを挙げることが出来る。これらの中でも1 - ブテン、エチレン、4メチル 1 - ペンテン、1 - ヘキセンを好ましい例として挙げることが出来、特に好ましくは、1 - ブテン、4メチル 1 - ペンテンである。

30

#### 【0035】

共役ジエン、非共役ジエンとしては、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,5 - ヘキサジエン等が挙げられ、これらの成分は、1種類または2種類以上を選択することができる。

#### 【0036】

前記プロピレン系樹脂（A）は、プロピレンと前記のオレフィンやポリエン化合物とのランダムあるいはブロック共重合体であることが好ましい。本願の目的を損なわない範囲内であれば他の熱可塑性重合体を用いることも出来る。例えば、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・プロピレン・1 - ブテン共重合体などが好適なものとして挙げられる。

40

#### 【0037】

本発明において、後述するプロピレン系樹脂（D）（一般的に、マトリックス樹脂と言われる）との親和性を高めることと、後述するプロピレン系樹脂（B）との親和性を高める両方の観点から、プロピレン系樹脂（A）はプロピレンから導かれる構成単位を好ましくは50モル%以上、100モル%以下、より好ましくは、50～99モル%、さらに好ましくは55～98モル%、特に好ましくは60～97モル%含んでいる。

#### 【0038】

プロピレン系樹脂における前記単量体繰り返し単位の同定には、主として、 $^{13}\text{C}$  NMR法により決定される。質量分析および元素分析が用いられることもある。また、前記NMR法で組成を決定した組成の異なる複数種の共重合体のIR分析を行い、特定波数の

50

吸収や検体の厚さ等の情報から検量線を作成して組成を決定する方法も採用出来る。このIR法は、工程分析などに好ましく用いられる。

【0039】

また、本発明において、プロピレン系樹脂(A)のショアA硬度が60～90であるか、またはショアD硬度が45～65であることが好ましい。ショアA硬度のより好ましい範囲は、65～88であり、さらに好ましくは70～85である。ショアD硬度のより好ましい範囲は48～63であり。更に好ましくは50～60である。

【0040】

プロピレン系樹脂(A)が、このような硬度の範囲であると、強化繊維への追従性が良いので、部分的な割れなどが発生し難く、安定した形状の強化繊維束を形成し易い利点がある。また後述するプロピレン系樹脂(D)と組み合わせた組成物とした場合、その強度を高める上で有利な傾向がある。これはプロピレン系樹脂(A)とプロピレン系樹脂(D)とが、良好な分子鎖の絡み合い構造を取るためではないかと推測される。

【0041】

プロピレン系樹脂(A)はカルボン酸基やカルボン酸エステル基等を含む化合物で変性されていても良いし、未変性体であっても良い。プロピレン系樹脂(A)が変性体である場合、その変性量は $-C(=O)-O-$ で表される基換算で2.0ミリモル当量未満であることが好ましい。より好ましくは1.0ミリモル当量以下、さらに好ましくは0.5ミリモル以下である。また、プロピレン系樹脂(A)が変性体である場合、主として前記(A-2)成分が変性体である態様が好ましい。

【0042】

一方、用いる用途によってはプロピレン系樹脂(A)は、実質的に未変性体であることが好ましい場合もある。ここで、実質的に未変性とは、望ましくは全く変性されていないことであるが、変性されたとしても前記目的を損なわない範囲である、変性量が $-C(=O)-O-$ で表される基換算で0.05ミリモル当量未満であることが好ましい。より好ましくは0.01ミリモル当量以下、さらに好ましくは0.001ミリモル以下、特に好ましくは0.0001ミリモル当量以下である。

【0043】

本発明のプロピレン系樹脂(B)は、重合体鎖に結合したカルボン酸塩を少なくとも含むプロピレン系樹脂である。これは、強化繊維との相互作用を高めるうえでカルボン酸塩を含むことが効果的であるためである。

【0044】

上記プロピレン系樹脂(B)の原料としては、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体で代表される、プロピレンと $\alpha$ -オレフィンの単独または2種類以上との共重合体がまず挙げられる。次いで、中和されているか、中和されていないカルボン酸基を有する単量体、および/またはケン化されているか、ケン化されていないカルボン酸エステルを有する単量体を挙げる事が出来る。このような重合体は、プロピレン系の重合体とカルボン酸構造を有する単量体とをラジカルグラフト重合するのが、プロピレン系樹脂(B)を製造する代表的な方法である。上記プロピレン系の重合体に用いられるオレフィン、プロピレン系樹脂(A)と同様の考えで選定することができる。

【0045】

特殊な触媒を用いれば、プロピレンと前記のカルボン酸エステルを有する単量体とを直接重合することや、エチレンが多く含まれる重合体であれば(エチレンとプロピレンなどの)オレフィンとカルボン酸構造を有する単量体とを主として高圧ラジカル重合して、プロピレン系樹脂(B)を得ることが出来る可能性もある。

【0046】

ここで、中和されているか、中和されていないカルボン酸基を有する単量体、およびケン化されているか、ケン化されていないカルボン酸エステル基を有する単量体としては、たとえば、エチレン系不飽和カルボン酸、その無水物が挙げられ、またこれらのエステル

、さらにはオレフィン以外の不飽和ビニル基を有する化合物なども挙げられる。

【0047】

エチレン系不飽和カルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、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、イソクロトン酸などが例示され、その無水物としては、ナジック酸<sup>T M</sup>(エンドシス-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸)、無水マレイン酸、無水シトラコン酸などが例示できる。

【0048】

オレフィン以外の不飽和ビニル基を有する単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ラウロイル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等の水酸基含有ビニル類、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有ビニル類、ビニルイソシアナート、イソプロペニルイソシアナート等のイソシアナート基含有ビニル類、スチレン、*n*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン等の芳香族ビニル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド等のアミド類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、*N*、*N*-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N*、*N*-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N*、*N*-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、*N*、*N*-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N*、*N*-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N*、*N*-ジヒドロキシエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート類、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ソーダ、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、モノ(2-メタクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート等の不飽和リン酸類等が挙げられる。

【0049】

これらの単量体は単独で用いることもできるし、また2種類以上のものを用いることもできる。また、これらの中でも、酸無水物類が好ましく、さらには無水マレイン酸が好ましい。

【0050】

上記プロピレン系樹脂(B)は、上記のような種々の方法で得ることができるが、より具体的には、有機溶剤中でプロピレン系樹脂と不飽和ビニル基を有するエチレン系不飽和カルボン酸やオレフィン以外の不飽和ビニル基を有する単量体とを重合開始剤の存在下で反応させた後に脱溶剤する方法や、プロピレン系樹脂を加熱溶解し得られた溶融物に不飽和ビニル基を有するカルボン酸および重合開始剤を攪拌下で反応させる方法や、プロピレン系樹脂と不飽和ビニル基を有するカルボン酸と重合開始剤とを混合したものを押出機に供給して加熱混練しながら反応させた後、中和、けん化などの方法でカルボン酸塩とする方法を挙げることができる。

## 【 0 0 5 1 】

ここで重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ジクロルベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ - t e r t - ブチルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( ペルオキシベンゾエート ) ヘキシン - 3, 1, 4 - ビス ( t e r t - ブチルパーオキシイソプロピル ) ベンゼン等の各種パーオキシド化合物を挙げることが出来る。また、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物を用いても良い。これらは、単独あるいは2種以上を併用することができる。

## 【 0 0 5 2 】

また有機溶剤としては、キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、イソオクタン、イソデカン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、酢酸エチル、n - 酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3メトキシブチルアセテート等のエステル系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒等の有機溶剤を用いることができ、またこれらの2種以上からなる混合物であっても構わない。これらの中でも、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、及び脂環式炭化水素が好ましく、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素がより好適に用いられる。

## 【 0 0 5 3 】

上記の様にして得られたプロピレン系樹脂 ( B ) のカルボン酸基の含有率は、後述する N M R や I R 測定で決定することが出来るのは公知である。また、例えば別の方法として、酸価で評価することも出来る。本発明のプロピレン系樹脂 ( B ) の酸価の好ましい範囲は 1 0 m g - K O H / g ~ 1 0 0 m g - K O H / g であり、より好ましくは 2 0 m g - K O H / g ~ 8 0 m g - K O H / g であり、更に好ましくは 2 5 m g - K O H / g ~ 7 0 m g - K O H / g であり、特に好ましくは 2 5 m g - K O H / g ~ 6 5 m g - K O H / g である。

## 【 0 0 5 4 】

上記のプロピレン系樹脂 ( B )を中和またはケン化工程を経て得る方法は、上記プロピレン系樹脂 ( B ) の原料を水分散体にして処理することが容易となるので、実用的に好ましい方法である。

## 【 0 0 5 5 】

上記プロピレン系樹脂 ( B ) の原料の水分散体の中和またはケン化に用いる塩基性物質としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛等のアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属および/またはその他金属類、ヒドロキシルアミン、水酸化アンモニウム等の無機アミン、アンモニア、(トリ)メチルアミン、(トリ)エタノールアミン、(トリ)エチルアミン、ジメチルエタノールアミン、モルフォリン等の有機アミン、酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の酸化物および/またはその他金属類、水酸化物、水素化物、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属および/またはその他金属類の弱酸塩を挙げることができる。塩基物質により中和またはケン化されたカルボン酸塩の基あるいはカルボン酸エステル基としては、カルボン酸ナトリウム、カルボン酸カリウム等のカルボン酸アルカリ金属塩またはカルボン酸アンモニウムが好適である。

## 【 0 0 5 6 】

また、中和度またはけん化度、すなわち、プロピレン系樹脂 ( B ) の原料が有するカルボン酸基の上記金属塩やアンモニウム塩等への転化率は、水分散体の安定性と、繊維との接着性の観点より、通常 5 0 ~ 1 0 0 %、好ましくは 7 0 ~ 1 0 0 %、さらに好ましくは 8 5 ~ 1 0 0 % である。したがって、上記プロピレン系樹脂 ( B ) におけるカルボン酸基は、上記塩基物質によりすべて中和またはケン化されていることが望ましいが、中和またはケン化されずに一部カルボン酸基が残存していてもよい。上記のような酸基の塩成分を分析する手法としては、I C P 発光分析で塩を形成している金属種の検出を行う方法や、

10

20

30

40

50

I R、N M R、質量分析および元素分析等を用いて酸基の塩の構造を同定する方法が挙げられる。

#### 【 0 0 5 7 】

ここでカルボン酸基の中和塩への転化率は、加熱トルエン中にプロピレン系樹脂を溶解し、0.1規定の水酸化カリウム - エタノール標準液で滴定し、プロピレン系樹脂の酸価を下式より求め、元のカルボン酸基の総モル数と比較して算出する方法などが挙げられる。

$$\text{酸価} = (5.611 \times A \times F) / B \quad (\text{mg KOH} / \text{g})$$

A : 0.1規定水酸化カリウム - エタノール標準液使用量 (ml)

F : 0.1規定水酸化カリウム - エタノール標準液のファクター

B : 試料採取量 (g)。

10

#### 【 0 0 5 8 】

上記で算出した酸価を下式を用いて中和されていないカルボン酸基のモル数に換算する。

$$\text{中和されていないカルボン酸基のモル数} = \text{酸価} \times 1000 / 56 \quad (\text{モル} / \text{g})。$$

#### 【 0 0 5 9 】

カルボン酸基の中和塩への転化率は、別途 I R、N M R および元素分析等を用いてカルボン酸基のカルボニル炭素の定量をおこなって算出したカルボン酸基の総モル数 (モル / g) を用いて下式にて算出する。

$$\text{転化率} \% = (1 - r) \times 100 \quad (\%)$$

r : 中和されていないカルボン酸基のモル数 / カルボン酸基の総モル数。

20

#### 【 0 0 6 0 】

また、強化繊維 (C) との相互作用を高める観点から、前記プロピレン系樹脂 (B) の重合体鎖に結合したカルボン酸塩の含有量は、プロピレン系樹脂 (B) 1 g 当たり、- C (= O) - O - で表される基換算で総量 0.05 ~ 5 ミリモル当量であることが好ましい。より好ましくは 0.1 ~ 4 ミリモル当量、さらに好ましくは 0.3 ~ 3 ミリモル当量である。上記のようなカルボン酸塩の含有量を分析する手法としては、I C P 発光分析で塩を形成している金属種の検出を定量的に行う方法や、I R、N M R および元素分析等を用いてカルボン酸塩のカルボニル炭素の定量をおこなう方法が挙げられる。カルボン酸骨格の含有率のより具体的な測定方法は以下の方法を例示できる。試料を 100 MHz 以上の条件で 120 °C 以上の高温溶液条件で、<sup>13</sup>C N M R 法によりカルボン酸骨格の含有率を常法により特定することが出来る。また、カルボニル骨格の含有率の異なる複数の試料を前記 <sup>13</sup>C N M R で測定してカルボン酸骨格の含有率を特定した後、同じ試料の I R 測定を行い、カルボニルなどの特徴的な吸収と試料厚みや他の代表的な吸収との比とカルボン酸骨格の含有率との検量線を作成することで、I R 測定により、カルボン酸骨格の導入率を特定する方法も知られている。

30

#### 【 0 0 6 1 】

また、本発明のプロピレン系樹脂 (A) とプロピレン系樹脂 (B) との重量平均分子量 M<sub>w</sub> の関係は、プロピレン系樹脂 (A) の重量平均分子量 M<sub>w</sub> の方が大きいことが好ましい。この場合、本発明においてプロピレン系樹脂 (A) の重量平均分子量と、プロピレン系樹脂 (B) との重量平均分子量との差は、好ましくは 10,000 ~ 380,000 である。より好ましくは 120,000 ~ 380,000 更に好ましくは 130,000 ~ 380,000 である。

40

#### 【 0 0 6 2 】

プロピレン系樹脂 (B) の重量平均分子量 M<sub>w</sub> をプロピレン系樹脂 (A) の重量平均分子量 M<sub>w</sub> よりも小さくすることで、成形時にプロピレン系樹脂 (B) が移動し易く、強化繊維とプロピレン系樹脂 (B) との相互作用が強くなることが期待される。

#### 【 0 0 6 3 】

プロピレン系樹脂 (B) の重量平均分子量 M<sub>w</sub> は、上記相互作用の観点および、プロピレン系樹脂 (A)、好ましくはプロピレン系樹脂 (A-2) との相溶性などを考慮すると、1

50

、000～100、000であることが好ましい。より好ましくは2、000～80、000、さらに好ましくは5、000～50、000、特に好ましくは5、000～30、000である。

【0064】

なお本発明における重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって決定される。

【0065】

プロピレン系樹脂（B）のメルトフローレート（ASTM 1238規格、230、2.16 kg 荷重）は、好ましくは3～500 g / 10分である。好ましい下限値は5 g / 10分、更に好ましくは7 g / 10分であり、好ましい上限値は400 g / 10分、更に好ましくは350 g / 10分である。

また好ましいメルトフローレート範囲としては、ASTM 1238規格、190、2.16 kg 荷重での測定値が上記と同様の数値範囲である場合もある。

【0066】

本発明のプロピレン系樹脂（A）およびプロピレン系樹脂（B）は、様々な形態で用いることが出来る。例えば、プロピレン系樹脂をそのままもしくは耐熱安定剤を併用して溶解させ、強化繊維（C）と接触させる方法や、プロピレン系樹脂（A）とプロピレン系樹脂（B）とをエマルジョンやサスペンション状態で強化繊維（C）と接触させる方法が挙げられる。前記の接触工程の後に、熱処理などを行っても良い。

本発明において、強化繊維（C）と効率的に接触させる観点からは、プロピレン系樹脂（A）やプロピレン系樹脂（B）は、エマルジョン状態で用いることが好ましい。

【0067】

前記の通り、プロピレン系樹脂（A）とプロピレン系樹脂（B）との割合は、プロピレン系樹脂（A）100質量部に対して、プロピレン系樹脂（B）が3～50質量部である。この範囲内であれば、主としてプロピレン系樹脂（A）に由来する強度や形状などに関係する特性と、強化繊維との親和性とを高いレベルで両立させることが可能となる。好ましくは、プロピレン系樹脂（A）100質量部に対してプロピレン系樹脂（B）が5～45質量部、より好ましくはプロピレン系樹脂（A）100質量部に対してプロピレン系樹脂（B）が5～45質量部、さらに好ましくはプロピレン系樹脂（A）100質量部に対してプロピレン系樹脂（B）が10～40質量部である。プロピレン系樹脂（B）が3質量部より少なくなると、強化繊維との親和性が低下し、接着特性に劣る可能性がある。またプロピレン系樹脂（B）が50質量部よりも多くなると、混合物自体の強度が低下したり、毛羽が増大する場合があります。強固な接着特性を維持出来ない可能性がある。

【0068】

本発明の強化繊維束に用いられる各種プロピレン系樹脂の分子量や含有率を前記範囲とすることで、プロピレン系樹脂（A）および（B）が効果的に強化繊維およびマトリックス樹脂と相互作用を持ったり、プロピレン系樹脂（A）および（B）との相溶性が比較的高く、接着性を向上させることが期待される。

【0069】

本発明の強化繊維束には、前記プロピレン系樹脂（A）、プロピレン系樹脂（B）の他に、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分を併用しても構わない。例えば、プロピレン系樹脂をエマルジョン形態として強化繊維束に付与する場合は、エマルジョンを安定化させる界面活性剤などを別途加えていても構わない。このような他の成分は、プロピレン系樹脂（A）、プロピレン系樹脂（B）の合計に対して、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは2質量%以下である。

【0070】

上記したプロピレン系樹脂（A）とプロピレン系樹脂（B）とは、強化繊維束全体の0.3～5質量%という比較的少ない量で含まれる。含まれるプロピレン系樹脂（A）とプロピレン系樹脂（B）とが0.3質量%未満の場合は、強化繊維がむき出しの部分が多数存在することがある。このような場合、得られる製品の強度が低下したり、強化繊維束の

取り扱い性が不十分となる場合がある。ここでいう取り扱い性とは例えば、繊維束をボビンに巻き取る際の繊維束の硬さやさばけ易さを挙げる事が出来る。また、繊維束をカットしてチョップド繊維束として使用する場合には、チョップド繊維束の集束性のことをいう。一方、前記含有率が5質量%よりも多くなると、成形品の力学特性が極端に低下したりする場合や、繊維束が極端に硬くなり、ボビンに巻けなくなるなどの不具合を生じる場合がある。強化繊維束全体の前記プロピレン系樹脂(A)と前記プロピレン系樹脂(B)の合計の含有率は、接着性と強化繊維束の取り扱い性とのバランスから、その好ましい下限値は、0.4質量%である。一方、好ましい上限値は4質量%でありさらに好ましくは3質量%である。

#### 【0071】

前記プロピレン系樹脂の混合物を強化繊維束に付着させる方法については、特に制限はないが、均一に単繊維間に付着させやすいという観点から、プロピレン系樹脂(A)とプロピレン系樹脂(B)との混合物のエマルジョンを強化繊維束に付与したのちに乾燥させる方法が好ましい。強化繊維束にエマルジョンを付与する方法としては、ローラー浸漬法、ローラー転写法、スプレー法などの既存の手法により付与する方法を用いることができる。

#### 【0072】

本発明の強化繊維束を用いた成形用樹脂組成物や成形品を成形する際のマトリックス樹脂については、後述するプロピレン系樹脂(D)であることが好ましい。その他、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂(PPS樹脂)、変性ポリフェニレンエーテル樹脂(変性PPE樹脂)、ポリアセタール樹脂(POM樹脂)、液晶ポリエステル、ポリアリーレート、ポリメチルメタクリレート樹脂(PMMA)などのアクリル樹脂、塩化ビニル、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン、変性ポリオレフィン、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂などの熱可塑性樹脂、さらにはエチレン/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/プロピレン/ジエン共重合体、エチレン/一酸化炭素/ジエン共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸グリシジル、エチレン/酢酸ビニル/(メタ)アクリル酸グリシジル共重合体を用いても良く、これらの1種または2種以上を併用しても良い。これらの中でも特に極性の低いポリオレフィン系の樹脂が好ましく、中でもコスト、成形品の軽量性の観点からはエチレン系の重合体やプロピレン系の重合体が好ましく、後述するプロピレン系樹脂(D)がより好ましい。即ち、強化繊維束含有プロピレン系樹脂組成物が成形材料や成形品に好ましく用いられる。

#### 【0073】

プロピレン系樹脂(D)は、未変性のプロピレン系樹脂であっても良いし、変性などの方法でカルボン酸構造やカルボン酸塩構造を含むプロピレン系樹脂とを含んでも良い。が好ましくは後者の変性プロピレン系樹脂を含む態様である。その好ましい質量比は、未変性体/変性体比で、80/21~93/7であり、好ましくは82/18~92/8であり、より好ましくは83/17~92/8であり、更に好ましくは、83/17~91/9である。前記のプロピレン系樹脂の組成としては、プロピレン系樹脂(A)やプロピレン系樹脂(B)の説明で記載した単量体(オレフィンやカルボン酸エステル化合物など)由来の構造単位を含む一般的なプロピレン樹脂が好ましい態様である。例えば、ホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、変性ポリプロピレンと言われるプロピレン重合体である。

#### 【0074】

本発明のプロピレン系樹脂(D)の重量平均分子量は、前記プロピレン系樹脂(A)、プロピレン系樹脂(B)と下記のような関係にあることが好ましい。

プロピレン系樹脂(A) > プロピレン系樹脂(D) > プロピレン系樹脂(B)

## 【0075】

プロピレン系樹脂(D)の重量平均分子量としては、具体的には5万~35万の範囲にあることが好ましく、より好ましくは10万~33万であり、更に好ましくは15万~32万である。またプロピレン系樹脂(A)とプロピレン系樹脂(D)との分子量の差は、好ましくは1万~40万であり、より好ましくは2万~20万であり、さらに好ましくは2万~10万である。

## 【0076】

本発明の成形材料(強化繊維束含有プロピレン系樹脂組成物)は、前記強化繊維束25~75質量部であり、好ましくは30~68質量部であり、より好ましくは35~65質量部を含んでいる。一方、プロピレン系樹脂(D)は、75~25質量部、好ましくは70~32質量部、より好ましくは65~35質量部を含まれる。但し、上記の割合は、前記強化繊維束とプロピレン系樹脂(D)の合計を100質量部とした時の値である。

10

プロピレン系樹脂(D)は、主として強化繊維、プロピレン系樹脂(A)、プロピレン系樹脂(B)を含む強化繊維束の周りに接着するような態様になっていることが好ましい。

## 【0077】

本発明のプロピレン系樹脂(D)は、未変性プロピレン系樹脂と酸変性プロピレン系樹脂を含むことが好ましい。特に、比較的多くの変性プロピレン系樹脂を含むので、後述するレーザー融着法を用いても強化繊維と樹脂との間の構造が変化し難い傾向がある。これは、強化繊維近傍での変性オレフィン重合体(A-2)が破壊されたとしても、プロピレン系樹脂(D)の変性樹脂が補完する為ではないかと推測される。

20

## 【0078】

本発明に用いられる前記プロピレン系樹脂は、公知の方法で製造することが出来、その樹脂(重合体)の立体規則性はイソタクチックであってもシンジオタクチックであってもアタクチックであっても良い。立体規則性は、イソタクチックもしくはシンジオタクチックであることが好ましい。

## 【0079】

上記のような樹脂(特に未変性の樹脂)の具体的な製造方法は、例えば、国際公開2004/087775号パンフレット、国際公開2006/057361号パンフレット、国際公開2006/123759号パンフレット、特開2007-308667号公報、国際公開2005/103141号パンフレット、特許4675629号公報、国際公開2014/050817号パンフレット、特開2013-237861号公報等を挙げる事が出来る。

30

## 【0080】

本発明に用いられる繊維強化樹脂組成物の強化繊維(C)と重合体(I)との重量比率は、80/20~20/80である。好ましくは、75/25~30/70、より好ましくは70/30~35/65、更に好ましくは65/35~40/60、特に好ましくは60/40~40/60である。繊維の含有率が多すぎると後述するテープワインディング成形体にテープ剥離が起こり易くなることがある。一方で、樹脂の含有率が多すぎると後述するテープワインディング成形体の強度が低下することがある。

40

## 【0081】

前記の樹脂の融点もしくはガラス転移温度は50~300である。好ましい下限値は70、より好ましくは80である。一方で、好ましい上限値は280、より好ましくは270、更に好ましくは260である。また、前記の規定は融点であることが好ましく、さらには好ましい融点の上限値は250、更に好ましくは240である。

## 【0082】

前記の樹脂には、カルボン酸基が含まれている。前記繊維強化樹脂組成物の強化繊維(C)と重合体(I)の合計を100質量%として、前記カルボン酸基を含む構造単位の含有率は0.025~0.10質量%である。好ましい下限値は0.027質量%、更に好ましくは0.030質量%である。一方で、好ましい上限値は、0.09質量%、更に好ま

50

しくは0.08質量%、特に好ましくは0.07質量%である。前記カルボン酸基を含む構造単位の含有率が低過ぎると、後述するテープワインディング成形体にテープ剥離が起こり易くなることがある。特に、強化繊維と樹脂との間の剥離が起こり易い傾向がある。前記カルボン酸基を含む構造単位の含有率が上記の範囲にあれば、強化繊維自身の破壊が起こらないとテープ剥離が起こらない傾向がある。尚、前記カルボン酸基を含む構造単位としては、例えば前記のプロピレン系樹脂(A)、プロピレン系樹脂(B)、プロピレン系樹脂(D)に含まれるカルボン酸基由来の構造単位やカルボン酸塩由来の構造単位を挙げることが出来る。

#### 【0083】

前記の樹脂にカルボン酸基が含まれている場合、その含有率を酸価で把握することも可能である。好ましい酸価は、0.34~1.15mg-KOH/g、より好ましくは0.35~1.05mg-KOH/g、さらに好ましくは0.36~0.08mg-KOH/gである。

#### 【0084】

上記のカルボン酸基を含む構造単位の含有率は、例えば、前記強化繊維束を形成するプロピレン系樹脂(B)やプロピレン系樹脂(D)自身のカルボン酸基含有率や、プロピレン系樹脂(B)やプロピレン系樹脂(D)の含有率を調整することで、本願規定の範囲内に制御することが出来る。

#### 【0085】

また、本発明の繊維強化樹脂組成物に用いられる樹脂の好ましいメルトフローレート(ASTM1238規格、230、2.16kg荷重)は、1~500g/10分、より好ましくは、3~300g/10分、さらに好ましくは5~100g/10分である。前記樹脂の重量平均分子量としては、具体的には5万~40万の範囲にあることが好ましく、より好ましくは10万~37万であり、更に好ましくは15万~35万である。

#### 【0086】

上記カルボン酸基を含む構造単位を有する本発明の繊維強化樹脂組成物は、レーザーによるテープワインディング成形を行っても、外観が良好で、剥離し難い成形体を形成するのに好ましい。これは、カルボン酸基を含む樹脂が比較的光線による劣化を受け難い性質を持っているためかもしれない、その他、仮に重合体主鎖が切断されても、カルボン酸基の分子間相互作用で疑似架橋して見かけの分子量が高く保たれる効果によるものかもしれないと本願発明者らは考えている。

#### 【0087】

また、エマルションの製造方法も公知の方法を使用することが出来、例えば、国際公開2007/125924号パンフレット、国際公開2008/096682号パンフレット、特開2008-144146号公報等を例示することが出来る。

#### 【0088】

尚、前述の毛羽立ちなどの原因と考えられる繊維束の解れ易さを特定する方法として、特許5584977号公報に記載の方法や特開2015-165055号公報に記載の集束性の評価方法が知られている。本願の実施例では前者で評価する。後者については、具体的には、下記のような方法である。

#### 【0089】

強化繊維束をステンレス製のハサミを用いて5mm程度の短繊維に裁断する。得られた短繊維を以下の目視判定で評価する。

：短繊維が裁断前とほぼ同じ状態を保っている。

×：短繊維が大きくばらけたり、割れが生じている。

#### 【0090】

本発明の強化繊維束を形成する単繊維は、より強い接着性を発揮するために、単繊維表面の60%以上がプロピレン系樹脂(A)とプロピレン系樹脂(B)とを含む混合物で被覆されていることが好ましい。被覆されていない部分は接着性を発揮することができず、剥離の起点となり結果として全体の接着性を下げてしまうことがある。より好ましくは70

10

20

30

40

50

%以上を被覆した状態であり、さらに好ましくは80%以上を被覆した状態である。被覆状態は走査型電子顕微鏡(SEM)または繊維表面の元素分析でカルボン酸塩の金属元素をトレースする手法などを用いることができる。

【0091】

本発明における強化繊維束の好ましい形状は、連続繊維を一方向に引きそろえ熱可塑性樹脂と複合化した一方向性炭素繊維強化熱可塑性樹脂成形体である。

【0092】

本発明の繊維強化樹脂組成物は、波長が300~3000 $\mu$ mの光を吸収する色素(II)を含むことが好ましい。このような色素としては、公知の物を制限なく用いることが出来る。好ましい例としてはカーボン系の色素を挙げることが出来る。より好ましくは、カーボンブラックである。

10

【0093】

このような色素(II)が用いられる場合は、本発明の繊維強化熱可塑性樹脂全体の0.01~5質量%の割合で含まれる。好ましい下限値は0.1質量%、より好ましくは0.2質量%である。一方好ましい上限値は3質量%、より好ましくは2質量%である。

【0094】

本発明の繊維強化樹脂組成物に、前記の色素(II)が含まれることにより、後述するレーザーによる局部発熱を抑制し、樹脂組成物全体をより均一に加熱させ易いことが期待される。これにより、マトリックス樹脂の劣化や変形、より具体的には繊維の表面飛び出しや表面の平滑性、外観の低下を抑制することが出来る。

20

【0095】

本発明の強化繊維束を用いた成形方法としては、例えば、開繊された繊維束を引き揃えた後、溶融したマトリックス樹脂(D)と接触させることにより、一方向性炭素繊維強化熱可塑性樹脂成形体(一方向性材)を得る方法を挙げることが出来る。この一方向性材はそのまま使用することもできるし、複数積層して一体化することにより積層体を作成してそれを使用することもできる。また、適宜切断して、テープ形状にすることも出来る。

【0096】

本発明のテープワインディング成形体は、前記の繊維強化樹脂組成物を公知の方法でテープ形状に加工し、これを公知のレーザー融着方法を併用したテープワインディング法でテープ表面を溶融させながらマンドレルに接触させつつ、融着して得られる。テープワインディング成形方法の例としては、例えば、光硬化性樹脂をマトリックス樹脂とする方法が、特開2005-206847号公報(例えば図8)等に関示されている。本発明で用いられるテープワインディング成形の場合、例えば、AFPT社(ドイツ)のホームページ(<http://www.afpt.de/welcome/>)に2016年9月8日現在開示されているような、ロボットアームに光源としてレーザー照射部が取り付けられている装置において、前記の熱可塑性樹脂を用い、成形する方法を一例として挙げることが出来る。その他には、17<sup>th</sup>-European conference on Composite Materials, 1-8(2016)で発表された "Development of a hybrid tail rotor drive shaft by the use of thermoplastic Automated fiber placement" や、 "Selective reinforcement of steel with CF/PA6 composites in a laser tape placement process : effect of surface preparation and laser angle on interfacial bond strength" に関示された装置や方法を例示することが出来る。

30

40

【0097】

但し、レーザーによる融着を行う場合、光源やマンドレルを適宜移動させて効率よく溶融、融着させることが好ましい。このような方法を取る場合、その移動速度は、繊維強化熱可塑性樹脂組成物テープの走査速度として、10~100m/分、好ましくは30~90m/分であることが好ましい。

【0098】

前記レーザーの波長は300~3000 $\mu$ mであることが好ましい。この波長は、前記強化繊維(C)や色素(II)の吸収波長領域を含むことが好ましい。また、レーザーの出力は50W~5kWであることが好ましい。この出力が強すぎると樹脂の劣化や変形を

50

引き起こすことがある。一方で弱すぎると樹脂の溶融が起こらない場合がある。

#### 【0099】

本発明の樹脂組成物は、前記のような方法でテープ形状にした繊維強化熱可塑性樹脂組成物テープを用いたテープワインディング成形体は、種々の用途に展開できる。例えば、パイプや圧力容器などの各種容器の外部補強部用いるのが好適な例である。即ち、各種積層構造を有する容器に好適に用いることが出来る。

#### 【実施例】

#### 【0100】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0101】

##### (1) プロピレン系樹脂の強化繊維束への付着量測定

プロピレン系樹脂の付着した強化繊維束を約5g取り、120℃で3時間乾燥し、その質量 $W_1$  (g)を測定した。次いで強化繊維束を窒素雰囲気中で、450℃で15分間加熱後、室温まで冷却しその質量 $W_2$  (g)を測定した。 $W_1$  (g)および $W_2$  (g)を用いて付着量は次式にて算出した。

$$\text{付着量} = [(W_1 - W_2) / W_2] \times 100 \text{ (質量\%)}。$$

#### 【0102】

##### (2) プロピレン系樹脂の重量平均分子量測定

分子量は、以下の条件でのGPC法で求めた。

液体クロマトグラフ：Polymer Laboratories社製 PL-GPC 220型高温ゲル浸透クロマトグラフ（示差屈折率計装置内蔵）

カラム：東ソー株式会社製 TSK gel GMH<sub>H</sub>R-H(S)-HT×2本および同GMH<sub>H</sub>R-H(S)×1本を直列接続した。

移動相媒体：1, 2, 4-トリクロロベンゼン（安定剤0.025%含有）

流速：1.0 ml / 分

測定温度：150℃

検量線の作成方法：標準ポリスチレンサンプルを使用した。

サンプル濃度：0.15% (w/v)

サンプル溶液量：500 μl

検量線作成用標準サンプル：東ソー社製単分散ポリスチレン

分子量較正方法：標準較正法（ポリスチレン換算）

#### 【0103】

##### (3) プロピレン系樹脂の構造解析

第1および第2の各プロピレン系樹脂について、有機化合物元素分析、誘導結合プラズマ（ICP）発光分析、IR（赤外吸収）スペクトル分析、<sup>1</sup>H-NMR測定および<sup>13</sup>C-NMR測定を実施し、プロピレン系樹脂の含有元素量、官能基構造の同定、各帰属プロトン、カーボンのピーク強度より単量体構造の含有割合について評価を実施した。

#### 【0104】

有機化合物元素分析は、有機元素分析装置2400II（PerkinElmer社製）を用いて実施した。ICP発光分析はICPS-7510（島津製作所社製）を用いて実施した。IRスペクトル分析はIR-Prestige-21（島津製作所製）を用いて実施した。<sup>1</sup>H-NMR測定および<sup>13</sup>C-NMR測定はJEOL JNM-GX400スペクトロメーター（日本電子製）を用いて実施した。

#### 【0105】

##### (4) プロピレン系樹脂のカルボン酸塩含有量の測定

第1および第2の各プロピレン系樹脂に対して、以下の操作をおこなうことでカルボン酸塩含有量および中和されていないカルボン酸含有量を測定した。

#### 【0106】

プロピレン系樹脂0.5gをトルエン200ml中で加熱還流し、溶解させた。この溶液を0.1規定の水酸化カリウム-エタノール標準溶液で滴定し、下式より酸価を算出し

10

20

30

40

50

た。指示薬にはフェノールフタレインを用いた。

酸価 = ( 5 . 6 1 1 × A × F ) / B ( m g K O H / g )

A : 0 . 1 規定水酸化カリウム - エタノール標準液使用量 ( m l )

F : 0 . 1 規定水酸化カリウム - エタノール標準液のファクター ( 1 . 0 2 )

B : 試料採取量 ( 0 . 5 0 g )。

【 0 1 0 7 】

上記で算出した酸価を下式を用いて中和されていないカルボン酸基のモル数に換算した。

中和されていないカルボン酸基のモル数 = 酸価 × 1 0 0 0 / 5 6 ( モル / g )

【 0 1 0 8 】

カルボン酸基の中和塩への転化率を、別途 I R、N M R および元素分析等を用いてカルボン酸基のカルボニル炭素の定量をおこなって算出したカルボン酸基の総モル数 ( モル / g ) を用いて下式にて算出した。

転化率 % = ( 1 - r ) × 1 0 0 ( % )

r : 中和されていないカルボン酸基のモル数 / カルボン酸基の総モル数。

( 5 ) 擦過毛羽数測定

特許 5 5 8 4 9 7 7 号の実施例に記載の方法と同様にして決定した。

擦過毛羽数が 0 ~ 5 個 / m を合格とし、それを超えると不合格とした。

【 0 1 0 9 】

( 6 ) ワインディング成形体の外観評価

ワインディング成形体の外観は、目視で評価した。評価項目は、樹脂の絞り出し、繊維の飛び出し、表面低滑性、表面光沢である。

( 7 ) 融点の測定方法

本発明における重合体の融点 ( T m ) は、セイコーインスツルメンツ社製 D S C 2 2 0 C 装置で示差走査熱量計 ( D S C ) により測定した。試料 7 ~ 1 2 m g をアルミニウムパン中に密封し、室温から 1 0 / 分で 2 0 0 まで加熱した。その試料を、全ての結晶を完全融解させるために 2 0 0 で 5 分間保持し、次いで 1 0 / 分で - 5 0 まで冷却した。 - 5 0 で 5 分間置いた後、その試料を 1 0 / 分で 2 0 0 まで 2 度目に加熱した。この 2 度目の加熱試験で、ピーク温度を融点 ( T m - I I ) として採用した。

【 0 1 1 0 】

以下、実施例にて使用した材料について参考例として示す。

【 0 1 1 1 】

< 強化繊維 ( C ) >

炭素繊維束 ( 三菱レイヨン社製、製品名 : パイロフィル T R 5 0 S 1 2 L、フィラメント数 1 2 0 0 0 本、ストランド強度 5 0 0 0 M P a、ストランド弾性率 2 4 2 G P a ) をアセトン中に浸漬し、10 分間超音波を作用させた後、炭素繊維束を引き上げさらに3回アセトンで洗浄し、室温で 8 時間乾燥することにより付着しているサイジング剤を除去して用いた。

【 0 1 1 2 】

( 製造例 1 - エマルジョンの製造方法 )

プロピレン系樹脂 ( A ) として、GPCで測定した重量平均分子量が 1 2 万、融点を持たないプロピレン・ブテン・エチレン共重合体を 1 0 0 質量部、プロピレン系樹脂 ( B ) の原料として、無水マレイン酸変性プロピレン系重合体 ( 重量平均分子量 M w = 2 0 , 0 0 0、酸価 : 4 5 m g - K O H / g、無水マレイン酸含有率 : 4 質量 %、融点 : 1 4 0 ) 1 0 質量部、界面活性剤として、オレイン酸カリウム 3 質量部を混合した。この混合物を 2 軸スクリュウ押出機 ( 池貝鉄工株式会社製、P C M - 3 0 , L / D = 4 0 ) のホッパーより 3 0 0 0 g / 時間の速度で供給し、同押出機のベント部に設けた供給口より、20 % の水酸化カリウム水溶液を 9 0 g / 時間の割合で連続的に供給し、加熱温度 2 1 0 で連続的に押出した。押出した樹脂混合物を、同押出機口に設置したジャケット付きスタティックミキサーで 1 1 0 まで冷却し、さらに 8 0 の温水中に投入してエマルジョンを得た。

得られたエマルジョンは固形分濃度：45%であった。

【0113】

尚、前記無水マレイン酸変性プロピレン系樹脂は、プロピレン・ブテン共重合体 96 質量部、無水マレイン酸 4 質量部、および重合開始剤としてパーヘキシ 25 B (日本油脂 (株) 製) 0.4 質量部を混合し、加熱温度 160、2 時間で変性を行って得られた。

【0114】

< 実施例 1 >

製造例 1 で製造したエマルジョンを、ローラー含浸法を用いて、前記三菱レーヨン製強化繊維に付着させた。次いで、オンラインで 130、2 分乾燥して低沸点成分を除去し、本発明の強化繊維束を得た。エマルジョンの付着量は 0.87% であった。炭素繊維束の毛羽立ち性は合格であった。

【0115】

次いで、この強化繊維 57 部と、マトリックス樹脂 (D) として、市販の未変性プロピレン樹脂 (プライムポリマー社製、商品名プライムポリプロ J106MG、融点が 160) 及び無水マレイン酸を 0.5 質量% グラフトした変性ポリプロピレン (ASTM D1238 に準じ、190、荷重 2.16 kg で測定したメルトフローレートが 9.1 g/10 分、融点が 155) とカーボンブラックを含有するマスターバッチ (株式会社 DIC 製 PEONY BLACK BMB-16117: カーボンブラック含有量 40%) 43 部とを含む樹脂組成物を調製し、常法により平均厚み 150 μm のシートを作成した。尚、前記 J106MG と変性ポリプロピレンとの質量比は 85/15 (重量平均分子量は 32 万に相当) であり、カーボンブラックの含有量が樹脂組成物全体の 1 質量% となるように調整した。(樹脂の融点は 160、樹脂組成物全体に対する無水マレイン酸含有率: 0.034 質量%) (繊維体積分率 V<sub>f</sub> 0.4)。これをスリッターにて幅 12 mm のテープに切断加工したものを、出力 3 kW、波長 960 ~ 1070 nm のダイオードレーザーをクローズドループ制御する AFP T 社製 "STWH INB" 型巻取りヘッドをロボットに装着したものを使用して、内径 95 mm のマンドレルに巻きつけパイプを成形した。ワインディングは +20°、-20° を交互に積層し、2 層のワインディングパイプを得た。

【0116】

ワインディング成形体の外観は、樹脂の絞り出しは無く、繊維の飛び出しもない、表面低滑性も良好、表面光沢も良好であった。

【0117】

前記ワインディング成形体のテープを、厚さ 1.4 mm、先端角度 30° のくさび形状の治具を用いて強制的に剥離し、剥離面を日本電子株式会社製の電子顕微鏡で観察したところ、マトリックス樹脂部分の剥がれはなかった。(強化繊維と樹脂との界面の剥離や、一部は強化繊維の破断が観察された。)

【0118】

< 実施例 2 >

変性ポリプロピレンを、無水マレイン酸を 0.8 質量% グラフトした変性ポリプロピレン (ASTM D1238 に準じ、190、荷重 2.16 kg で測定したメルトフローレートが 220 g/10 分、融点が 160) に変更し、前記 J106MG と変性ポリプロピレンとの質量比は 90/10 (重量平均分子量は 29 万に相当) に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてワインディングパイプを得た。カルボン酸基含有構造単位の含有率は、0.0035 質量% であった。

【0119】

ワインディング成形体の外観は、樹脂の絞り出しは無く、繊維の飛び出しもない、表面低滑性も良好、表面光沢も良好であった。

【0120】

前記ワインディング成形体のテープを、厚さ 1.4 mm、先端角度 30° のくさび形状

10

20

30

40

50

の治具と用いて強制的に剥離し、剥離面を日本電子株式会社製の電子顕微鏡で観察したところ、マトリックス樹脂部分の剥がれは無かった。（強化繊維と樹脂との界面の剥離や、一部は強化繊維の破断が観察された。）

【 0 1 2 1 】

< 比較例 1 >

前記J106MGと変性ポリプロピレンとの質量比を90 / 10（重量平均分子量は31万に相当）とした以外は実施例1と同様にしてワインディングパイプを得た。カルボン酸基含有構造単位の含有率は、0.023質量%であった。

【 0 1 2 2 】

前記ワインディング成形体のテープを、厚さ1.4mm、先端角度30°のくさび形状の治具を用いて強制的に剥離し、剥離面を日本電子株式会社製の電子顕微鏡で観察したところ、マトリックス樹脂部分の剥がれは無かった。（強化繊維と樹脂との界面の剥離が観察されたが、強化繊維の破断は観察されなかった。）

10

【 0 1 2 3 】

上記の実施例、比較例からわかる通り、本発明のテープワインディング成形体は、優れた外観、表面性状を有する。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 2 4 】

本発明のテープワインディング成形体は、優れた表面性状を有しているので、取り扱い性に優れ、高い力学特性を有することが期待できる。このため、パイプ、圧力容器をはじめ種々の用途に展開できる。特に自動車部品、電気・電子部品、家庭・事務電気製品部品に好適である。

20

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 7 - 2 5 1 4 3 7 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 1 8 5 0 8 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 J        5 / 0 4  
C 0 8 K        7 / 0 2  
C 0 8 L    1 0 1 / 0 8