

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5038693号
(P5038693)

(45) 発行日 平成24年10月3日(2012.10.3)

(24) 登録日 平成24年7月13日(2012.7.13)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 220/06	(2006.01)	C08F 220/06
C08F 222/02	(2006.01)	C08F 222/02
C08F 220/10	(2006.01)	C08F 220/10

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2006-323324 (P2006-323324)
(22) 出願日	平成18年11月30日 (2006.11.30)
(65) 公開番号	特開2008-138026 (P2008-138026A)
(43) 公開日	平成20年6月19日 (2008.6.19)
審査請求日	平成21年10月22日 (2009.10.22)

(73) 特許権者	000004592 日本カーバイド工業株式会社 東京都港区港南2丁目11番19号
(72) 発明者	前山吉寛 栃木県佐野市栄町17-3 日本カーバイド工業株式会社内
(72) 発明者	井ヶ田和博 栃木県佐野市栄町17-3 日本カーバイド工業株式会社内
(72) 発明者	藤井孝男 栃木県佐野市栄町17-3 日本カーバイド工業株式会社内

審査官 藤井 勲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アクリル系水溶性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記単量体(a₁)～(a₃)の混合物を前記混合物の酸価当量に対して50～100%の量の塩基性成分で中和した中和モノマー混合物を共重合してなるアクリル系水溶性樹脂。

(a₁) アクリル酸メチル 20～40重量%(a₂) イタコン酸 20～30重量%(a₃) アクリル酸 40～60重量%〔但し、単量体(a₁)～(a₃)の合計を100重量%とする〕

【請求項2】

中和前の中和モノマー混合物の酸価が、500mgKOH/g～700mgKOH/gである
請求項1に記載のアクリル系水溶性樹脂。 10

【請求項3】

中和モノマーの中和が、アンモニア水によることを特徴とする請求項1または2に記載のアクリル系水溶性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクリル系水溶性樹脂組成物に関するものであり、詳しくは、繊維強化熱可塑性樹脂成形体を製造するに当たり、熱可塑性樹脂を補強するガラス繊維に施されるガラス繊維束剤を使用するアクリル系水溶性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形体(FRTP)の物性改良を目的として、ガラス繊維の表面にコートされ、熱可塑性樹脂との界面の好適な密着性を付与する各種ガラス繊維集束剤が提案されている。例えば、イソシアネートとポリオールから合成されるポリウレタン樹脂を含有するガラス繊維用処理剤が、一般的に知られている。

【0003】

また、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のような多官能性エポキシ化合物を含有した、エポキシ樹脂を用いることも公知であり、また収束性や機械的強度を高めるためにマレイン酸とオレフィン樹脂を共重合した構造の樹脂(特許文献1:特開平9-301745号)が報告されている。10

【0004】

更に、成形品の色相や機械的強度改良を目的として、アクリル系共重合樹脂を用いたガラス繊維用処理剤も広く検討されており、アクリル系共重合体とエポキシ樹脂の縮合反応物を用いた例(特許文献2:特開平7-223846号公報)などが報告されている。

【0005】

アクリル系共重合体、ポリカルボジイミド樹脂、ポリウレタン樹脂を配合し、集束剤の成分と組み合わせ混合して使用することにより、ナイロン系樹脂の補強材として用いた場合、機械的特性、特に耐水強度が高い繊維補強樹脂成形体を与えることができるガラス繊維集束剤も提案されている(特許文献3:特開平9-227173号)。20

【0006】

しかしながら、これらアクリル系樹脂を使用した従来の集束剤で処理したガラス繊維はポリアミド樹脂の補強材として用いた場合、良好な耐水強度を有するが、成形品の引張強度や衝撃強度が不十分で、特に長期間の使用により、引張強度や衝撃強度が低下し、ガラス繊維が経時的に着色するという問題を有していた。

【特許文献1】特開平9-301745号

【特許文献2】特開平7-223846号

【特許文献3】特開平9-227173号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、集束性に優れ、かつ熱可塑性樹脂、特にポリアミド樹脂の補強材として用いた場合、機械的特性、特に引張り強度高く経時的な強度の低下や着色が少ない繊維補強樹脂成形体を与えることができるアクリル系水溶性樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、重合性2塩基酸を含む混合物を塩基性成分で中和した中和モノマーを共重合してなるアクリル系水溶性樹脂組成物が本課題を解決することを見出し、

下記単量体(a₁)~(a₃)の混合物の中和モノマーを共重合してなるアクリル系水溶性樹脂組成物によって前記課題を解決した。40

(a₁) 下記一般式(1)、



(ここでXは水素原子またはメチル基を表わし、R¹は、炭素数1~4の直鎖又は分枝鎖アルキル基を表す)

で示される(メタ)アクリル酸エステル 10 ~ 40 重量%

(a₂) 重合性2塩基酸 10 ~ 50 重量%

(a₃) アクリル酸 30 ~ 70 重量%、

[但し、単量体(a₁)~(a₃)の合計を100重量%とする]

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0009】

本発明のアクリル系水溶性樹脂組成物は特定の組成の中和モノマーを共重合してなるアクリル系樹脂組成物である。

本願の共重合成分中の官能基は2塩基酸、アクリル酸のカルボキシル基であるが、ここで言う中和モノマーとは、前記カルボキシル基を有するモノマー混合物を塩基性成分で適宜所定の中和度に中和したモノマー混合物を意味する。

【0010】

中和モノマー混合物は、中和前の段階で、単量体(a₁)～(a₃)の合計を100重量%とする時

(a₁) 下記一般式(1)、



(ここでXは水素原子またはメチル基を表わし、R¹は、炭素数1～4の直鎖又は分枝鎖アルキル基を表す)

で表わされる(メタ)アクリル酸エステルを10～50重量%、好ましくは15～45重量%特に好ましくは20～40重量%を含む。

アクリル酸エステルが10重量%以上であれば可撓性に富み、40重量%未満であれば得られるポリマーの水溶性が良好である。

【0011】

このような(メタ)アクリル酸エステルとしては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル等があるが、モノマーの水溶性の点から、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルが好ましく、得られるポリマーの水溶性を考慮するとアクリル酸メチルが特に好ましい。

【0012】

本発明のアクリル系水溶性樹脂組成物は共重合成分として、重合性2塩基酸(a₂)を含む。本発明の重合性2塩基酸とは、アクリル系モノマーとラジカル共重合可能であって、一分子中に2つのカルボキシル基を有する2塩基酸であり、たとえば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、グルタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等が上げられるが、成形品の強度の点から、マレイン酸、イタコン酸が好ましく、重合時の安定性を考慮すると、イタコン酸が特に好ましい。

【0013】

前記重合性2塩基酸(a₂)の含有量は、中和前の段階で、

本組成物単量体(a₁)～(a₃)の合計を100重量%とする時10～50重量%、好ましくは15～45重量%、特に好ましくは20～30重量%であるのがよい。重合性2塩基酸(a₂)が10重量%以上であれば成形品の強度は良好であり、50重量%未満であれば重合時の安定性が良好である。

【0014】

本発明のアクリル系水溶性樹脂組成物は共重合成分として、アクリル酸(a₃)を含む。アクリル酸(a₃)は本組成物単量体(a₁)～(a₃)の合計を100重量%とする時30～70重量%、好ましくは35～65重量%、特に好ましくは40～60重量%であるのがよい。アクリル酸(a₃)が30重量%以上であれば

水溶性が良好であり、70重量%未満であれば得られるポリマーの可撓性が良好である。

【0015】

最も好ましい組成は以下の構成である

(a₁) アクリル酸メチル 20～40 重量%

(a₂) イタコン酸 20～30 重量%

(a₃) アクリル酸

10

20

30

40

50

40 ~ 60 重量%、

[但し、単量体(a₁)~(a₃)の合計を100重量%とする]

【0016】

前記組成のアクリル系水溶性樹脂組成物の製造に当り、一般的な重合方法（未中和モノマーを使用しての、ラジカル存在下での重合）を行うと、ゲル化、結晶化等が発生して製造することができない。また、高温ラジカル重合等でも重合性2塩基酸の共重合性が低いために製造が難しく、本発明のアクリル系水溶性樹脂組成物は中和モノマー混合物を逐次添加して共重合する方法により得られるものである。

【0017】

重合性2塩基酸(a₂)およびアクリル酸(a₃)に対して、アンモニア、アルカリ金属水酸化物等の塩基性成分を水溶液で加える（中和する）ことにより中和モノマーを製造するが、長期使用後の強さ（耐久試験後引張強度）を確保するためには中和する塩基性成分としてアンモニアを用いることが好ましく、通常10~25重量%のアンモニア水で中和することができる。

10

【0018】

使用する塩基性成分の量は酸価当量に対して50~100%、好ましくは60~95%、特に好ましくは70~90%である。塩基性成分の量が足りないと分子量が大きくなつてゲル分が発生し易くなり、多すぎるとポリマーへの転換率が悪くなりフリーモノマーが残存してしまう。中和後の中和モノマー混合物溶液のPHは5~8となる。

【0019】

20

本発明のアクリル系水溶性樹脂組成物は、前記の中和モノマーを重合開始剤水溶液中に連続逐次添加して反応させることにより製造する。

【0020】

使用しうる重合開始剤として、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類；例えば、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、p-メンタンハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物類；過酸化水素：などが挙げられ、これらは一種のみで又は複数種組合わせて使用することができる。

上記重合開始剤の使用量は厳密に制限されるものではなく、その種類や反応条件等に応じて広い範囲で変えることができるが、一般には、前記単量体成分(a₁)~(a₃)の合計100重量部に対して、約0.05~約1.5重量部、より好ましくは約0.1~約1.0重量部、特に好ましくは約0.5~約8重量部の如き使用量を例示することができる。

30

【0021】

また乳化重合に際して、所望により、還元剤を併用することができる。使用しうる還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖等の還元性有機化合物；例えば、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等の還元性無機化合物を例示することができる。これら還元剤の使用量もまた特に制限されるものではないが、一般には前記単量体(a₁)~(a₃)の合計100重量部に対して、約0.05~約1.0重量部の範囲内を例示することができる。

【0022】

40

さらにまた、乳化重合に際して、所望により連鎖移動剤を用いることもできる。このような連鎖移動剤としては、例えば、シアノ酢酸；シアノ酢酸の炭素数1~8のアルキルエステル類；プロモ酢酸；プロモ酢酸の炭素数1~8のアルキルエステル類；アントラセン、フェナントレン、フルオレン、9-フェニルフルオレンなどの多環式芳香族化合物類；p-ニトロアニリン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-ニトロ安息香酸、p-ニトロフェノール、p-ニトロトルエン等の芳香族ニトロ化合物類；ベンゾキノン、2,3,5,6-テトラメチル-p-ベンゾキノン等のベンゾキノン誘導体類；トリブチルボラン等のボラン誘導体；四臭化炭素、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラブロモエタン、トリブロモエチレン、トリクロロエチレン、ブロモトリクロロメタン、トリブロモメタン、3-クロロ-1-プロパン等のハロゲン化炭化水素類；クロラール、フラルデヒド等のアルデヒド類；例えば、n-ドデシルメルカプタン等炭素数1~18のアルキルメルカプタン類；チオフェノール、

50

トルエンメルカプタン等の芳香族メルカプタン類；メルカプト酢酸；メルカプト酢酸の炭素数1～10のアルキルエステル類；2-メルカプトエタノール等の炭素数1～12のヒドロキルアルキルメルカプタン類；ビネン、ターピノレン等のテルペン類；などを挙げることができる。

上記連鎖移動剤を用いる場合のその使用量は、前記単量体(a₁)～(a₃)の合計100重量部に対して、約0.005～約3.0重量部の範囲内が好ましい。

【0023】

前記単量体(a₁)～(a₃)の重合は、通常、50～95の範囲で実施するのが好ましく、60～85の範囲がより好ましい。

【0024】

本発明のアクリル系水溶性共重合体はカルボキシル基を有するアクリル系水溶性共重合体であり、その酸価は、450mgKOH/g～750mgKOH/g、好ましくは500mgKOH/g～700mgKOH/g、特に好ましくは550mgKOH/g～650mgKOH/gであるのがよい。

酸価が450mgKOH/g以上であれば水溶性が良好であり、750mgKOH/g未満であれば成形品の耐久性が良好である。

【0025】

本発明のアクリル系水溶性樹脂組成物の数平均分子量は1万～25万、好ましくは3万～20万、特に好ましくは5万～15万である。

数平均分子量が1万以上であれば可撓性に富み、25万未満であれば、使用する樹脂の量が少なく良好である。

【0026】

本発明のアクリル系水溶性樹脂組成物の粘度は5,000mPa·s未満が良好であり、好ましくは2,000mPa·s以下、特に好ましくは1,000mPa·s以下である。粘度が5,000mPa·s以上であれば水溶液として扱いが困難であり、1000mPa·s未満であれば、扱いが容易で、且つ、樹脂の添加量も少量で効果が発現する為良好である。

【0027】

本発明のアクリル系水溶性共重合体に、潤滑剤、シランカップリング剤、改質樹脂等を適宜添加し、ガラス纖維収束剤とする。

潤滑剤としては、鉱物系ワックス（例えばモンantanワックス）、植物系ワックス（例えばカルナバワックス、木ろう等）、動物系ワックス（ラノリン等）、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、界面活性剤（芳香族エステル系、芳香族エーテル系等）が使用され、

シランカップリング剤としては、エポキシシラン類、ビニルシラン類、メルカプトシラン類、例えば、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（アミノエチル）-

-アミノプロピルトリメトキシン、

N-（アミノエチル）-

N-（アミノエチル）-アミノブトリメトキシシラン等が好ましく用いられる。

また改質樹脂として、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カルボジイミド樹脂等を添加してもよい。

【0028】

本発明のアクリル系水溶性樹脂組成物を使用したガラス纖維集束剤で処理したガラス纖維は、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネット樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等の補強剤として用いられ、特にポリアミド系樹脂に好適に使用される。

【実施例】

【0029】

実施例1

中和モノマー：脱イオン水25重量部、イタコン酸21.6重量部、80%アクリル酸45重量部を均一に溶解した後、25%アンモニア水を45重量部添加し、アクリル酸メ

10

20

30

40

50

チル 14 . 4 重量部を加えて中和モノマーとした。

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた反応容器に、脱イオン水 60 重量部を仕込み、窒素フローしながら 70 ℃ に昇温した。昇温後、重合開始剤水溶液として過硫酸アンモニウム (APS) の 10 重量% 水溶液 2 重量部を添加し、速やかに中和モノマー 151 重量部と過硫酸アンモニウム (APS) の 10 重量% 水溶液 38 重量部を 3 時間で連続的に添加し、その後、同温度で 3 時間保持して水溶性樹脂を得た。

得られた水溶性樹脂は、表 1 に示すように、固体分 29.8 重量%、pH 6.5、粘度 350 mPa·s であった。

重合安定性・該樹脂溶液から製造したガラス纖維収束体の特性を表 2 に示す。

【0030】

実施例 2 ~ 実施例 13

各单量体の種類及び量、塩基性成分の種類及び量を表 1 に記載したとおりに替えた他は、参考例 1 と同様にして中和モノマーを製造した。得られた水溶性樹脂の固体分、pH、粘度は表 1 に示すとおりである。重合安定性・該樹脂溶液から製造したガラス纖維収束体の特性を表 2 に示す。

【0031】

比較例 1

中和モノマー：脱イオン水 25 重量部、80% アクリル酸 72 重量部を均一に溶解した後、25% アンモニア水を 36 重量部添加し、アクリル酸メチル 14.4 重量部を加えて中和モノマーとした。得られた水溶性樹脂の固体分、pH、粘度は表 1 に示すとおりである。重合安定性・該樹脂溶液から製造したガラス纖維収束体の特性を表 2 に示す。

【0032】

比較例 2 ~ 比較例 6

单量体、アンモニア水の量を表 1 に記載したとおりに替えた他は、参考例 1 と同様にして中和モノマーを製造した。得られた水溶性樹脂の固体分、pH、粘度は表 1 に示すとおりである。重合安定性・該樹脂溶液から製造したガラス纖維収束体の特性を表 2 に示す。

【0033】

比較例 7

单量体組成を実施例 1 と同様とし、モノマーを塩基性成分で中和しないで反応を試みたが、ゲル化して重合反応を続行することが不可能であった。

【0034】

A : 重合安定性評価

1) 外観出来上がった水溶性樹脂を透明な容器に入れ、その外観を目視にて評価する。

- ：完全に透明である
- ：若干の濁りがある
- ×：白濁している

【0035】

2) 凝集物量

出来上がった水溶性樹脂を 200 目濾布にてろ過した際に、200 目濾布上の残渣の重量を量って凝集物重量 (W1) とし、仕込み総重量 (W2) で割った値 (W1 / W2 : 単位 ppm) を凝集物量とした。

【0036】

3) 粘度

500cc の容器に出来上がった水溶性樹脂を入れ、25 ℃ に調温した後、BH型粘度計を用いて、20 rpm 時の粘度を求める。

【0037】

4) ろ過性

出来上がった水溶性樹脂を 200 目濾布にてろ過する際の濾過のし易さを簡便に評価した。

- ：スムースにろ過できた

10

20

30

40

50

：濾過の際、若干の抵抗があり時間を要した

×：ろ過が出来ない

【0038】

B：樹脂収束物の物性測定

1) 測定試験片の作成

アクリル系水溶性樹脂溶液を固形分換算で5.0重量%、-アミノプロピルトリエトキシシラン0.5

重量%、カルナウバワックス0.1重量%、水93.3重量%とからなるように調整した集束剤を、直径11μmのガラス纖維に、固形分として1.0重量%付与し、800本のガラス纖維を集束してストランドとし、このストランドを通常のチョップカット法により切断後、乾燥して、長さ3mmのチョップドストランドを得る。

前記チョップドストランド33重量%とポリアミド66(ナイロン66)樹脂(東レ製アミランCM3001N)67重量%とを270で混練してペレットとし、JIS K-7054に規定された纖維強化樹脂成形体を得、試験片とした。

【0039】

2) 初期引張強度

1)で作成した試験片を使用してJIS-K7054の方法により引張り強度を測定した。結果を表3に示す。

【0040】

3) 耐久試験後引張り強度

1)の方法で作成した試験片をプレッシャークラッカー120 1気圧下で10時間処理し、耐久試験後の試験片を使用してJIS-K7054の方法により引張り強度を測定した。結果を表3に示す。

【0041】

4) 色相

耐久試験後の試験片を観察し、その色相を以下の基準で評価した結果を表3に示す。

：全く変色なし

：若干の変色が見られる。

×：著しい変色が見られる

【0042】

10

20

30

【表1】

	单量体組成(重量%)					塩基性成分		固形分 重量%	PH	酸価 (mgKOH/g)		
	(メタ)アクリル酸エステル			二塩基酸		AA	種類					
	MA	EA	MMA	MAH	IA		種類	当量%				
実施例1	20				30	50	NH3	80	29.8	6.5	630	
実施例2	40				20	40	NH3	80	27.0	6.5	584	
実施例3	30				20	50	NH3	80	28.2	6.5	590	
実施例4	20				20	60	NH3	80	28.6	6.9	611	
実施例5	20				25	55	NH3	80	29.2	6.6	627	
実施例6	20				30	50	NH3	80	28.8	6.6	633	
実施例7	20				20	60	KOH	80	26.0	6.6	605	
実施例8	20				20	60	NaOH	80	28.1	6.5	622	
実施例9		20			20	60	NH3	80	28.9	6.6	623	
実施例10			20		20	60	NH3	80	29.6	6.6	615	
実施例11	20			20		60	NH3	80	30.9	6.3	609	
実施例12	20				30	50	NH3	65	29.8	5.5	605	
実施例13	20				30	50	NH3	90	27.2	7.1	560	
比較例1	20				-	80	NH3	80	29.5	6.4	556	
比較例2	60				20	20	NH3	80	30.2	6.3	358	
比較例3	20				70	10	NH3	80	31.2	6.7	測定せず	
比較例4	10				10	80	NH3	80	29.3	6.6	570	
比較例5	20				30	50	NH3	110	23.2	6.2	測定せず	
比較例6	20				30	50	NH3	40	31.2	6.5	測定せず	
比較例7	20				30	50	-	0	-	-	-	

【0043】

10

20

【表2】

	重合液の安定性				成形品物性		色相
	外観	凝集物量 (ppm)	粘度 (mPa·s)	ろ過性	引張強度(kg/cm ²)		
					初期	耐久試験後	
実施例1	○	50以下	350	○	1800	750	○
実施例2	○	50以下	166	○	1690	730	○
実施例3	○	50以下	288	○	1750	740	○
実施例4	○	50以下	438	○	1820	740	○
実施例5	○	50以下	137	○	1750	730	○
実施例6	○	50以下	104	○	1760	740	○
実施例7	○	50以下	55	○	1640	640	○
実施例8	○	50以下	86	○	1730	670	○
実施例9	○	150	257	△	1730	730	○
実施例10	△	350	143	△	1710	730	○
実施例11	△	50以下	210	○	1780	740	○
実施例12	○	50以下	1250	○	1750	720	○
実施例13	○	50以下	42	○	1630	670	○
比較例1	○	50以下	212	○	1830	720	×
比較例2	×	420	22	△	1580	520	△
比較例3	○	1300	12000	×	1430	480	△
比較例4	○	50以下	2500	△	1680	550	△
比較例5	○	50以下	5	○	1140	210	△
比較例6	△	1050	15000	×	1230	420	△
比較例7	--	--	--	--	--	--	--

10

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭59-192770(JP,A)
特開昭60-032810(JP,A)
特開昭62-167307(JP,A)
特開平07-278206(JP,A)
特開平09-049193(JP,A)
特開2000-119304(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 220/00 - 220/70
C08F 222/00 - 222/70
C08L 33/00 - 33/26