

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年7月10日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/056095 A1

- (51) 国際特許分類: **D06M 15/263**, C03C 25/10 田鍛冶町 3 丁目 6 番地 3 旭ファイバーグラス株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13795
- (22) 国際出願日: 2002年12月27日 (27.12.2002) (74) 代理人: 吉田 勝広, 外(YOSHIDA,Katsuhiko et al.); 〒101-0025 東京都千代田区神田佐久間町3-30 アコスビル Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-396181  
2001年12月27日 (27.12.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭ファイバーグラス株式会社 (ASAHI FIBER GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒101-0045 東京都千代田区神田鍛冶町3丁目6番地3 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新野 義朗 (NIINO, Yoshiro) [JP/JP]; 〒101-0045 東京都千代田区神
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BINDER FOR GLASS FIBER, GLASS FIBER FOR OLEFIN RESIN REINFORCEMENT, AND PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN RESIN COMPOSITION FOR FIBER-REINFORCED MOLDING

(54) 発明の名称: ガラス繊維用集束剤、オレフィン樹脂強化用ガラス繊維、および繊維強化成形用オレフィン樹脂組成物の製造方法

(57) Abstract: A binder for glass fibers for olefin resin reinforcement which enables an olefin resin as a matrix resin to tenaciously adhere to the fibers, give a feed material and a molding each free from fluffing, and give a molding having excellent strength. The binder is characterized by comprising at least (a) an acid-modified olefin resin neutralized with an amine and (b) an aminated silane coupling agent.

(57) 要約:

本発明は、マトリックス樹脂であるオレフィン樹脂と繊維とが強固に密着し、原料および成形品に毛羽立ちが発生せず、優れた強度の成形品を与えることができる、少なくとも a) アミンで中和された酸変性のオレフィン樹脂および b) アミノ基を有するシランカップリング剤を含むことを特徴とするオレフィン樹脂強化用ガラス繊維用集束剤、オレフィン樹脂強化用ガラス繊維、および繊維強化成形用オレフィン樹脂組成物の製造方法である。



WO 03/056095 A1

## 明 細 書

ガラス繊維用集束剤、オレフィン樹脂強化用ガラス繊維、および繊維強化成形用オレフィン樹脂組成物の製造方法

5

## 技術分野

本発明は、オレフィン樹脂を強化するガラス繊維（以下単に「繊維」と略称する）用の集束剤、オレフィン樹脂強化用繊維、および繊維強化成形品用オレフィン樹脂組成物の製造方法に関する。

10

## 背景技術

ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン樹脂と繊維とを含む樹脂組成物は、繊維で強化された成形品を得るための組成物として広く使用されている。これらの組成物においては、オレフィン樹脂と  
15 繊維との馴染みを良好ならしめるために繊維表面に集束剤が附与される。

繊維強化オレフィン樹脂組成物から成形される成形品は、オレフィン樹脂と繊維束切断物（チョップドストランド）とを直接混合して射出成形するか、あるいは両者を一旦押出機などにより混練および押出し、および切断してショートファイバーペレットとした後射出成形する  
20 か、あるいは繊維を引き揃えて熔融樹脂を含浸させて引き抜き、切断してロングファイバーペレットとし、このペレットを射出成形することによって製造される。

しかしながら、オレフィン樹脂は化学構造上、分子鎖に極性基がなく、表面活性に乏しいため、上記ペレットを作成したとしても、繊維  
25 に対するオレフィン樹脂の密着性は劣り、成形品において期待される程の強度の向上は少ない。また、得られた組成物から繊維がほぐれて飛散し易いという欠点も有する。オレフィン樹脂を基本樹脂とした引

抜き成形による繊維強化成形品用樹脂組成物においてはかかる問題があり、その改善が切望されていた。

このような問題を解決するために、例えば、特許第2941320号公報では、繊維に含浸するマトリックス樹脂としてオレフィン樹脂とともに特定の変性を行った変性オレフィン樹脂を併用することにより、ロングファイバーペレットとしたときに、繊維用集束剤による処理との相乗的効果が発現し、成形品の機械的強度などが飛躍的に向上することが提案されている。さらに、前記公報では、ガラス繊維の集束剤の成分として、変性オレフィン樹脂を用いることが記載されている。

しかしながら、集束剤の成分として変性オレフィン樹脂を用いた場合、変性オレフィン樹脂に水分散性をもたせて、繊維に付与する必要があり、変性オレフィン樹脂に中和剤を添加するか、または界面活性剤を添加する必要があり、この水分散性化または水溶性化の処理方法によっては、繊維表面に変性オレフィン樹脂が十分に付着せず、繊維の集束性が劣り、ペレットや成形品に毛羽が発生し、ショートファイバーペレットおよびロングファイバーペレットとして、成形した際の成形品の機械的強度が劣るといった問題を有していた。

従って、本発明の目的は、マトリックス樹脂であるオレフィン樹脂と繊維とが強固に密着し、原料および成形品に毛羽立ちが発生せず、優れた強度の成形品を与える繊維用集束剤、オレフィン樹脂強化用繊維、および繊維強化成形品用オレフィン樹脂組成物を提供することである。

## 25 発明の開示

本発明は、少なくとも下記成分 a) および b) を含むことを特徴とするオレフィン樹脂強化用ガラス繊維（以下「ガラス繊維」を単に「繊維」という）用集束剤を提供する。

- a) アミンで中和された酸変性のオレフィン樹脂、および
- b) アミノ基を有するシランカップリング剤

また、上記酸変性オレフィン樹脂の数平均分子量は、5,000以上であること、および上記アミンが、エチレンジアミンおよびモルホリンから選ばれる少なくとも1種であること、また、上記アミノ基を  
5 有するシランカップリング剤のアミノ基が1級および/または2級アミノ基であることが好ましい。また、本発明においては、上記集束剤で処理された繊維束は、その全量に対して、上記集束剤が固形分として0.1～2.0質量%付与されていることが好ましい。

10 また、本発明は、上記集束剤で処理された繊維束の連続物を、クロスヘッドを通して引きながら、押出機からクロスヘッドに供給されるオレフィン樹脂の熔融物で含浸することを特徴とする長繊維強化成形品用オレフィン樹脂組成物の製造方法、および上記集束剤で処理された繊維束を切断してなるチョップドストランドと、オレフィン樹脂  
15 とを混練して押出し、これを切断することを特徴とする短繊維強化成形品用オレフィン樹脂組成物の製造方法を提供する。ここで、オレフィン樹脂がポリプロピレンであることが好ましい。

本発明によれば、集束剤の主要成分である酸変性のオレフィン樹脂をアミンで中和することによって、繊維の集束性が優れ、処理された  
20 繊維束の毛羽立ちが抑制され、また、該処理繊維を含有する樹脂組成物を成形した場合において成形品の機械的強度が向上する。かかるアミンは、他の中和剤である比較的アルカリ性が強い水酸化ナトリウムや水酸化カリウムに比べ、酸基との反応性が低いため、集束剤を繊維に付着させた後に、酸基からアミンが解離し易く、アミンが遊離して  
25 フリーとなった酸基が、シランカップリング剤と反応し、繊維の表面とマトリックス樹脂であるオレフィン樹脂との密着を良好にすると考えられる。

上記本発明に対して、酸変性オレフィン樹脂を、水分散性または水

溶性にする別の方法としては、酸変性オレフィン樹脂を界面活性剤を用いて乳化する方法も考えられるが、界面活性剤のみでは、酸変性オレフィン樹脂の親水性が劣るため、多量の界面活性剤を用いなければ、酸変性オレフィン樹脂を水中に均一に乳化あるいは分散させることが困難であり、多量の界面活性剤の使用は繊維とマトリックス樹脂との優れた密着性を阻害する。

#### 発明を実施するための最良の形態

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

10 本発明の集束剤は、少なくとも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を必須成分として含むことを特徴としている。

本発明の集束剤に使用する酸変性オレフィン樹脂は、オレフィン樹脂をクロルスルホン化した後にスルホン基に変換させるか、直接スルホン化するか、さらにはオレフィン樹脂の製造時に、オレフィンに重合性不飽和カルボン酸化合物またはその誘導体を共重合させるか、さらにはオレフィン樹脂に、付加重合性不飽和カルボン酸化合物またはその誘導体をグラフト重合させるなどの方法で得ることができる。

上記の如く酸変性されるオレフィン樹脂としては、オレフィンの単独重合体および2種以上のオレフィンの共重合体から選ばれたものがいずれも使用可能であり、その具体例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体などが挙げられる。

スルホン化された好ましいオレフィン樹脂としては、上記の如きオレフィン樹脂に塩素と二酸化イオウ、またはクロルスルホン酸を反応させクロルスルホン化し、これをスルホン基に変化させたもの、およ

び直接スルホン化したオレフィン樹脂が挙げられる。より好ましいのはスルホン化ポリエチレンおよびスルホン化ポリプロピレンである。

不飽和カルボン酸化合物またはその誘導体で変性された酸変性オレフィン樹脂としては、オレフィンの単独重合体または2種以上のオレフィンの共重合体、例えば、オレフィン樹脂として上記で例示した樹脂などに不飽和カルボン酸化合物またはその誘導体をグラフト重合したもの、オレフィンから選ばれた1種または2種以上の単量体と不飽和カルボン酸化合物またはその誘導体から選ばれた1種または2種以上をランダムまたはブロック共重合したもの、およびこれにさらに不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフト重合したものが挙げられる。

ここで、カルボン酸変性のために使用される不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。また、不飽和カルボン酸の誘導体としてはこれらの酸の無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩などがあり、その具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸モノアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、メタクリル酸ナトリウムなどを挙げることができる。これらの化合物のうちでフリーのカルボン酸基を有さないものは、重合後に加水分解などによりカルボン酸基を生成させる。

上記の不飽和カルボン酸化合物およびその誘導体のうち、好ましいのはアクリル酸およびメタクリル酸のグリシジルエステルおよび無水マレイン酸であり、これらにより変性された好ましい酸変性オレフ

イン樹脂としては、エチレンおよび／またはプロピレンを主たる樹脂構成単位とするオレフィン樹脂に無水マレイン酸をグラフト重合することにより変性したもの、エチレンおよび／またはプロピレンを主体とするオレフィンと（メタ）アクリル酸グリシジルエステルまたは  
5 無水マレイン酸とを共重合することにより酸変性したものが挙げられる。

かかる酸変性オレフィン樹脂は、その数平均分子量が5,000以上が好ましく、より好ましい数平均分子量は10,000以上であり、  
10 数平均分子量が15,000～50,000であることが最も好ましい。数平均分子量が5,000未満では、ガラス繊維の集束性が低下するため不十分である。

本発明は、以上の如き酸変性オレフィン樹脂を水溶性化または水分散性化させるためには、酸の基をアミンで中和するために、集束剤中にアミンが少なくとも含有されていることを必須とする。本発明で使用  
15 するアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、アンモニア、モルホリン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルピペラジンなどが挙げられる。なかでも、取り扱い易さおよび水溶液または水分散液の安定性の点から、エチレンジアミン、モルホリンおよびアンモニアを用いることが好ましく、特にエチレンジアミンおよびモルホリンを  
20 用いることが好ましい。かかるアミンの使用量は、酸変性オレフィン樹脂の酸の基を1当量とした場合、0.5～1.5当量の割合で使用することが好ましく、さらに0.8～1.2当量の割合で使用することが好ましい。

本発明の集束剤に用いる酸変性オレフィン樹脂は、前記アミンの他に、中和剤として、集束剤の調合タンクや、集束剤を繊維束に付与させるアプリケーションでの安定した水分散性または水溶性を得るために、  
25 水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物を併用しても構わない。また、上記酸変性オレフィン樹脂は、適当な量

の界面活性剤を併用して水分散性化または水溶性化させることができる。界面活性としては特に限定はない。上記酸変性オレフィン樹脂は、前記 a) 成分および b) 成分の合計質量に対し、50～95質量%含有されていることが好ましく、70～90質量%であることがより  
5 好ましい。前記値が50質量%未満であるとマトリックス樹脂との相溶性および成形品の機械的強度が劣り、一方、95質量%を超えると後述するシランカップリング剤の量が少なくなり好ましくない。

本発明の集束剤は、前記酸変性オレフィン樹脂に加えて、アミノ基を有するシランカップリング剤（アミノシラン）を含有することを必  
10 須とする。該シランカップリング剤は、酸変性オレフィン樹脂と繊維との密着性を向上させ、かつ後にマトリックス樹脂であるオレフィン樹脂と繊維との密着性も向上させる作用を有する。

上記シランカップリング剤としては、アミノ基を有するものであれば特に限定しないが、前記アミノシランのアミノ基が1級および/ま  
15 たは2級のアミノ基であることが好ましく、さらに $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)-N'- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシランのようなアミノシランが好ましい。前  
20 記アミノシランは、集束剤中の酸変性ポリオレフィンとの反応性が特に高いと考えられ、繊維の集束性が向上し、また、樹脂との密着性を高め、機械的強度などが優れる点で好ましい。さらに $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランを用いることがより好ましい。

上記シランカップリング剤は、前記 a) 成分および b) 成分の合計  
25 質量に対して5～50質量%、より好ましくは10～30質量%で使用する。シランカップリング剤の使用量は低過ぎると繊維と集束剤の結合、および処理された繊維とマトリックス樹脂との密着性が不足し、一方、シランカップリング剤の使用量が多すぎると、最終的に得られ



る樹脂組成物が黄変着色するので好ましくない。

前記集束剤は、前記 a) 成分および b) 成分の他に、樹脂成分として、例えば、さらに、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂などの樹脂またはその変性物、あるいはオレフィン樹脂系ワックスに代表されるワックス類などのオリゴマーを併用することが可能である。ただし、上記の樹脂やオリゴマーは、通常界面活性剤による水分散性化によって得られた水分散液、あるいは樹脂やオリゴマーの骨格中に存在するカルボン酸基やアミド基の中和や水和による水溶性化によって得られる水溶液といった形態で使用されるのが一般的である。さらに、集束剤に潤滑性能を付与するために、さらに潤滑剤を含有させることができる。

上記潤滑剤としては、従来の集束剤に用いられているものが使用できる。例えば、キャデリンワックス、カルナウバワックス、木ろうなどの植物系ワックス、みつろう、ラノリン、鯨ろうなどの動物系ワックス、モンタンワックス、石油ワックスなどの鉱物系ワックス、脂肪酸アミド、および脂肪酸エステル系、芳香族エステル系、脂肪酸エーテル系、芳香族エーテル系の界面活性剤などが好ましく使用される。この潤滑剤は、多すぎると繊維とマトリックス樹脂との接着を妨げることになり、不足すれば十分な潤滑性能が得られないため、使用する場合は、集束剤全体に対して固形分として 0.01~0.5 質量%程度添加するのが適当である。

さらに、上記集束剤は、上記の成分以外に塩化リチウムやヨウ化カリウムなどの無機塩や、アンモニウムクロライド型やアンモニウムエトサルフェート型などの 4 級アンモニウム塩に代表される帯電防止剤、あるいは脂肪族エステル系、脂肪族エーテル系、芳香族エステル系、芳香族エーテル系の界面活性剤に代表される潤滑剤などを含んでもよい。

このような本発明の集束剤は、水分散液または水溶液の形態であり、その固形分濃度は通常0.01～0.5質量%である。また、集束剤として前記a)成分およびb)成分の他に、他成分を添加した場合のa)成分およびb)成分の合計量は、a)成分およびb)成分を含む集束剤の固形分全量を100質量部としたとき、50質量部以上含有

5 されていることが好ましい。

本発明において上記集束剤によって処理される繊維については、モノフィラメントの平均径が6～23 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは10～17 $\mu\text{m}$ である。モノフィラメントの平均径が6 $\mu\text{m}$

10 m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ペレットがコスト高になり、23 $\mu\text{m}$ を超える場合は、上記ペレットが機械的物性が劣るために好ましくない。

本発明の集束剤による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、いずれの処理方法であってもよい。

本発明の集束剤は、該集束剤が付与された繊維の全量に対し固形分として0.1～2.0質量%付与されていることが好ましい。付与量が0.1質量%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り好ましくなく、一方、付与量が2.0質量%を越えるとマトリックス樹脂の含浸時における

20 繊維束の解繊が不十分となり、マトリックス樹脂中で未解繊の繊維束が存在することによる欠点を生じさせるため好ましくない。

本発明は、上記の集束剤で処理された繊維束の連続物を引きながら、オレフィン樹脂を主体とするマトリックス樹脂を繊維束に含浸させ、長繊維で強化されたオレフィン樹脂組成物(ロングファイバーペレット)

25 ト)を製造する場合、酸変性オレフィン樹脂を含有する集束剤で処理した繊維束の使用が、繊維による補強効果を高めるうえで特に有効である。

一方、チョップドストランドなどの短繊維でオレフィン樹脂を強化

する、いわゆるショートファイバーペレットの場合においては、エポキシ樹脂あるいはウレタン樹脂を含有してなる集束剤で処理したものが一般的に用いられ、また、その補強促進効果が認められているが、本発明において前記集束剤で処理したチョップドストランドなどの短繊維を用いても、ロングファイバーペレットの場合と同様に補強促進効果は認められる。

次に、上記集束剤で処理された繊維束と該繊維束に含浸させるマトリックス樹脂とからなる長繊維強化成形品用オレフィン樹脂組成物について説明する。上記マトリックス樹脂としてはオレフィン樹脂を主体とするものが用いられる。特に好ましくはマトリックス樹脂としてオレフィン樹脂を主体とし、これと前記集束剤の主成分と同様な酸変性オレフィン樹脂を併用したものであり、これにより、前述した特定の集束剤で処理した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。

ここでマトリックス樹脂として用いるオレフィン樹脂としては、前記オレフィン樹脂と同様に、オレフィンの単独重合体および2種以上のオレフィンの共重合体から選ばれたものがいずれも使用可能である。これらのオレフィン樹脂は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、ポリエチレンもしくはポリプロピレンを主体とするものが好ましく、特に好ましくはポリプロピレンを主体とするものである。

また、マトリックス樹脂として、かかるオレフィン樹脂と併用するのが好ましい変性オレフィン樹脂としては、前記酸変性オレフィン樹脂として詳述したものがいずれも使用できる。これらの酸変性オレフィン樹脂は2種以上混合して使用することも可能である。本発明において、集束処理した繊維束に含浸するマトリックス樹脂として、かかる酸変性オレフィン樹脂をオレフィン樹脂と併用する場合において

は、オレフィン樹脂 99～40 質量部に対し酸変性オレフィン樹脂を 1～60 質量部の割合で用いるのが好ましく、これにより、前述した繊維の集束剤による処理の作用と相まって集束剤で処理した繊維束に対するマトリックス樹脂の含浸性および繊維との密着性が一段と  
5 良くなり、強度が飛躍的に向上した成形品を与える樹脂組成物が得られる。特に好ましい組成はオレフィン樹脂 97～80 質量部に対して酸変性オレフィン樹脂 3～20 質量部の割合である。

また、本発明において、マトリックス樹脂としてオレフィン樹脂と酸変性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  
10 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、主成分がポリエチレンで、副成分（酸変性オレフィン樹脂）がエチレンとメタクリル酸グリシジルの共重合体、あるいは無水マレイン酸をグラフトさせた酸変性エチレン・ブテンー1 共重合体の組合せ、  
15 主成分がポリプロピレンであり、副成分が無水マレイン酸をグラフトさせた酸変性ポリプロピレンの組合せなどが挙げられる。また、オレフィン樹脂と併用するのが好ましい重合体の別の例としては、塩素化またはクロルスルホン化されたオレフィン樹脂が挙げられる。かかる樹脂の配合量などについては、上記酸変性オレフィン樹脂と同様である。

20 本発明の長繊維強化オレフィン樹脂組成物は、前述した集束剤で処理した強化用繊維束の連続物を引きながら、該繊維束に上記マトリックス樹脂を含浸させて得られる。含浸方法は従来公知の方法でよく特に限定されない。得られた樹脂組成物中の強化用繊維の配合量は、5～80 質量%（組成物中）である。配合量が 5 質量%未満では繊維による補強効果は小さく、逆に 80 質量%を超えると樹脂組成物の調製  
25 あるいはその成形における加工性が著しく劣り、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。補強効果と加工性などのバランスを考慮すると、好ましい繊維の配合量は 20～70 質量%

(組成物中)であり、特に好ましくは30～65質量%(組成物中)である。

また、本発明の長繊維強化オレフィン樹脂組成物は、強化用繊維が実質上全て2mm以上の長さを有し、且つ互いにほぼ平行な状態で配  
5 列していることが好ましい。繊維長が2mm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は期待できない。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、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  
10 同一長さで配列した線材状組成物とするのが好ましい。

また、本発明のかかる樹脂組成物には、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種以上を補助的に少量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、  
15 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  
20 の無機化合物、ウイスキーなどを併用してもよい。

本発明の長繊維強化オレフィン樹脂組成物の製造方法としては、引抜成形法が好ましい。引抜成形法は、基本的には前記集束剤で処理された連続した強化用繊維束を引きながら、該繊維束に前記マトリックス樹脂を含浸するものであり、マトリックス樹脂のエマルジョン、  
25 サスペンションあるいは溶液を入れた含浸浴の中に繊維束を通してマトリックス樹脂を含浸する方法、マトリックス樹脂の粉末を繊維束に吹きつけるか、粉末を入れた槽の中を繊維束を通し、繊維にマトリックス樹脂粉末を付着させた後マトリックス樹脂を溶融し、繊維束中

に含浸する方法、クロスヘッドの中を繊維束を通しながら押出機などからクロスヘッドにマトリックス樹脂を供給し、繊維束に含浸する方法などが知られているが、本発明においてはかかる公知の方法がいずれも利用できる。特に好ましいのはクロスヘッドを用いる方法である。

- 5     また、これらの引抜成形におけるマトリックス樹脂の含浸操作は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かまわない。特に繊維束に含浸させるマトリックス樹脂として、オレフィン樹脂と酸変性オレフィン樹脂を併用した場合には、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  
10  操作を2段以上にわけ、各含浸工程ではオレフィン樹脂と酸変性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。

- また、本発明においては、かかる樹脂組成物を製造するにあたり、溶融混練法を用いることもできる。溶融混練法は、溶融状態のマトリ  
15  ックス樹脂と集束剤で処理した繊維束とを押し出機で混練させる方法であり、2軸押し出機でマトリックス樹脂を溶融し、途中のフィード口より集束剤で処理した繊維束を投入する方法と、2軸または単軸押し出機で予めプリブレンドしたマトリックス樹脂と集束剤で処理した繊維束とを溶融混練させる方法がある。集束剤で処理した繊維束の形態  
20  としては連続した繊維束でも使用できるが、予め切断したタイプであるチョップドストランドが用いられることが多い。

- また、集束剤で処理した繊維束に含浸させるマトリックス樹脂としてオレフィン樹脂と不飽和カルボン酸またはその誘導体を有機過酸化  
25  化物とともに溶融混練したものを用い、集束剤で処理した繊維束の含浸を行うとともに、オレフィン樹脂の一部と不飽和カルボン酸またはその誘導体との反応を行わせてもよい。

      上記の如き引抜成形または混練成形を用いた本発明の樹脂組成物の製造方法において、繊維束に含浸させるための溶融マトリックス樹

脂の温度は、180～320℃とするのが好ましく、オレフィン樹脂としてポリプロピレンを主体とするものを用いる場合にあっては上記温度は特に好ましい。

以上の如くして得られる本発明の樹脂組成物の形状に制約はなく、  
5 スtrand状、シート状、平板状あるいはstrand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  
容易な射出成形への適用のため、長さ2～50mmの線材状組成物と  
するのが好ましい。また、かかる樹脂組成物を成形するにあたっては、  
これを成形した時、集束剤で処理した繊維が1mm以上の質量平均繊維  
10 繊維長で分散した成形品とするのが好ましく、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。

#### 実施例

次に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明す  
15 る。

#### (実施例1)

$\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランを固形分として0.5質  
量%、およびマレイン酸変性ポリプロピレンのエマルジョン（数平均  
分子量15,000、エチレンジアミン中和物）を固形分で3.0質  
20 量%を用いて集束剤（水分散液）を調合し、13 $\mu$ m径の繊維表面に  
均一に塗布した。この繊維を集束させた後、長さ3mmに切断および  
乾燥してチョップドstrandを作製した。

上記チョップドstrandの性状は、下記に定める方法で測定した。  
その測定結果を後記表1に示す。

- 25
- ・強熱減量（%）：JIS R 3420に従う。
  - ・ブレンド値（g）：旭ファイバーグラス社測定法による測定。  
3kgの試料を15分間Vブレンダーにて攪拌した際に発生した毛羽の量。

- ・モノフィラメント率（％）：旭ファイバークラス社測定法による測定。チョップドストランドに含まれる細かいフィラメントの割合。
- ・嵩比重（－）：旭ファイバークラス社測定法による測定。自然落下嵩比重。

次に、このチョップドストランド 30 質量部とポリプロピレン樹脂 69 質量部および無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂 1 質量部とを押し出し機にて熔融混合して、線状に押し出した後、冷却した後 3 m m 長に切断し、短繊維強化ポリプロピレン樹脂ペレット (FR-PP) を作製し、射出成形機にて各種試験片を成形した。

<集束性（総合評価）>

「評価方法」

（実施例 1～3、比較例 1～4（チョップドストランド））

ガラス繊維束および樹脂組成物の生産時の毛羽発生状況を考慮して、ブレンド値とモノフィラメント率の結果から毛羽の総合評価を行った。評価基準は下記の通りである。

「評価基準」

チョップドストランド

レベル	ブレンド値 (g)	モノフィラメント率 (g)
1	5 未満	0.05 未満
2	5～20 未満	0.05～0.1 未満
3	20～100 未満	0.1～0.5 未満
4	100 以上	0.5 以上

ブレンド値およびモノフィラメント率の評価において、

◎：どちらもレベル 1 を満たすもの

○：一方がレベル 1、他方がレベル 2



×：一方がレベル3、他方がレベル4

××：どちらもレベル4を満たすもの

(実施例4、比較例5～8(ロービング))

- 5 ガラス繊維束および樹脂組成物の生産時の毛羽発生状況を考慮して、ブレンド値とモノフィラメント率の結果から毛羽の総合評価を行った。評価基準は下記の通りである。

「評価基準」

ロービング

	ワインダー毛羽量 (mg)
◎	0～50未満
○	50～100未満
×	100～200未満
××	200以上

「評価の内容」

- 10 ◎：樹脂組成物の製造時にチョップドストランドまたはロービングの毛羽立ちが殆ど確認されず、問題なく生産が可能なレベル。
- ：樹脂組成物の製造時にチョップドストランドまたはロービングの毛羽立ちが若干確認されるが、問題なく生産が可能なレベル。
- 15 ×：樹脂組成物の製造時にチョップドストランドまたはロービングの毛羽立ちが発生しショートファイバーペレット成形においては、短時間でフィーダー等に毛羽玉が詰まり長時間連続して押し出し成形ができず、またロングファイバーペレットの成形においては、ロービングの糸切れが発生し生産性の劣るレベル。
- 20 ××：チョップドストランドまたはロービングの作製時に毛羽が発生し、チョップドストランドの生産効率が劣り、ロービングでは糸もつれ等により糸の繰り出しが困難なレベル。

<FR-PP物性>

・引張り強度 (MPa) : JIS K 7113に従う。

・IZDO衝撃強度 (kJ/m<sup>2</sup>) : JIS K 7110に従う。

(実施例2)

- 5 使用したマレイン酸変性ポリプロピレンのエマルジョンがモルホリン中和物である以外は実施例1と同じようにしてチョップドストランドを作製し、前記と同様に評価を実施した。その測定結果を表1に示す。

(実施例3)

- 10 使用したマレイン酸変性ポリプロピレンのエマルジョンに用いられたポリプロピレン樹脂の数平均分子量が4,500である以外は実施例1と同じようにしてチョップドストランドを作製し、前記と同様に評価を実施した。その測定結果を表1に示す。

(比較例1)

- 15 シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを使用した以外は、実施例3と同じようにしてチョップドストランドを作製し、前記と同様に評価を実施した。その測定結果を表1に示す。

(比較例2)

- 20 使用したマレイン酸変性ポリプロピレンのエマルジョンが水酸化カリウム中和物である以外は実施例1と同じようにしてチョップドストランドを作製し、前記と同様に評価を実施した。その測定結果を表1に示す。

(比較例3)

- 25 使用したマレイン酸変性ポリプロピレンのエマルジョンが水酸化カリウム中和物である以外は実施例3と同じようにしてチョップドストランドを作製し、前記と同様に評価を実施した。その測定結果を表1に示す。

(比較例 4)

シランカップリング剤として $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを使用した以外は、比較例 3 と同じようにしてチョップドストランドを作製し、前記と同様に評価を実施した。その測定結果を

5 表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
シランカップリング剤	*1	*1	*1	*2	*1	*1	*2
ポリプロピレンエマルジョン							
数平均分子量	15,000	15,000	4,500	4,500	15,000	4,500	4,500
中和剤	エチレン ジアミン	モルホリン	エチレン ジアミン	エチレン ジアミン	KOH	KOH	KOH
チョップドストランド性状							
強熱減量 (%)	0.43	0.41	0.50	0.42	0.39	0.39	0.41
(*) ブレンド値 (g)	0.5	2.3	10.1	840	35.6	910	920
(*) モノフィラメント率 (%)	0.01	0.01	0.03	0.51	0.05	0.69	0.54
嵩比重 (-)	0.71	0.70	0.67	0.57	0.67	0.52	0.51
集束性 (総合評価)	◎	◎	○	××	×	××	××
FR-PP 物性							
引張り強度 (MPa)	88	89	87	60	85	58	58
IZOD 衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	9.0	8.8	8.5	5.7	8.3	5.5	5.5

強熱減量：集束剤を含むガラス繊維全量に対する集束剤の固形分量（質量％）

\*1： $\gamma$ -アミノプロピルエトキシシラン

\*2： $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

(実施例 4)

$\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランを固形分で 0.5 質量％、

マレイン酸変性ポリプロピレンのエマルジョン（数平均分子量 25,000、エチレンジアミン中和物）を固形分で 3.0 質量%を用いて集束剤（水分散液）を調合し、16  $\mu$ m 径の繊維表面に均一に塗布した。この繊維を 4,000 本集束させた後、乾燥してロービングを作製した。ロービングの性状は、下記に定める方法で測定した。その測定結果を表 2 に示す。

・強熱減量（%）：J I S R 3 4 2 0 に従う。

・ワインダー毛羽量（mg）：旭ファイバーグラス社測定法による測定。テンションをかけながら巻き取った時に発生した毛羽量。

10 次に、ポリプロピレン樹脂 95 質量部と無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂 5 質量部を混合熔融させ、含浸ダイを用いて上記ロービングを熔融樹脂中に導入し、これを引き取りながら冷却し、6 mm 長に切断することによって、長繊維強化ポリプロピレン樹脂ペレットを作製し、射出成形機にて各種試験片を成形した。繊維含有率は 40 重量%とした。

（比較例 5）

シランカップリング剤として  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを使用した以外は、実施例 4 と同じようにしてロービングを作製し、前記と同様に評価を実施した。その測定結果を表 2 に示す。

20 （比較例 6）

使用したマレイン酸変性ポリプロピレンのエマルジョンに用いられたポリプロピレン樹脂の数平均分子量が 15,000 であり、水酸化カリウム中和物である以外は実施例 4 と同じようにしてロービングを作製し、前記と同様にして評価を実施した。その測定結果を表 2 に示す。

（比較例 7）

使用したマレイン酸変性ポリプロピレンのエマルジョンに用いられたポリプロピレン樹脂の数平均分子量が 4,500 である以外は比

較例 6 と同じようにしてロービングを作製し、前記と同様にして評価を実施した。その測定結果を表 2 に示す。

(比較例 8)

シランカップリング剤として $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを使用した以外は、比較例 7 と同じようにしてロービングを作製し、前記と同様に評価を実施した。その測定結果を表 2 に示す。

表 2

	実施例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
シランカップリング剤	*1	*2	*1	*1	*2
ポリプロピレンエマルジョン					
数平均分子量	25,000	25,000	15,000	4,500	4,500
中和剤	エチルツァミン	エチルツァミン	KOH	KOH	KOH
ロービング性状					
強熱減量 (%)	0.35	0.33	0.34	0.34	0.32
*ワインダー毛羽量 (mg)	23	148	158	139	215
集束性 (総合評価)	◎	×	×	×	××
FR-PP 物性					
引張り強度 (MPa)	121	104	120	115	95
IZOD 衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	46	38	44	40	34

強熱減量：集束剤を含むガラス繊維全量に対する集束剤の固形分量 (質量%)

\*1： $\gamma$ -アミノプロピルエトキシシラン

\*2： $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

なお、繊維の集束剤として、アミン中和された酸変性のオレフィン樹脂を用いた実施例 1～4 は、繊維の集束性は良好であり、毛羽立ちが見られなかったが、シランカップリング剤として $\gamma$ -グリシドキ

シプロピルトリメトキシシランを用いた比較例 1、4、5 および 7～8 は繊維の集束性および機械的強度が劣った。一方、アミン中和がされていない酸変性のオレフィン樹脂を用いた比較例 2～4 および比較例 6～8 は、集束性が劣り毛羽の発生が多く見られるものであった。

5

#### 産業上の利用可能性

以上の如き本発明によれば、オレフィン樹脂と繊維とが強固に密着し、原料および成形品に毛羽立ちが発生せず、優れた強度の成形品を与える繊維用集束剤、オレフィン樹脂強化用繊維、および繊維強化

10 成形品用オレフィン樹脂組成物を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 少なくとも下記成分 a) および b) を含むことを特徴とするオレフィン樹脂強化用ガラス繊維用集束剤。
  - 5 a) アミンで中和された酸変性のオレフィン樹脂、および
  - b) アミノ基を有するシランカップリング剤
2. 前記酸変性オレフィン樹脂の数平均分子量が、5,000以上である請求の範囲第1項に記載のガラス繊維用集束剤。
3. 前記アミンが、エチレンジアミンおよびモルホリンから選ばれる  
10 少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載のガラス繊維用集束剤。
4. 前記アミノ基を有するシランカップリング剤のアミノ基が、1級および/または2級アミノ基である請求の範囲第1項に記載のオレフィン樹脂強化用ガラス繊維用集束剤。
- 15 5. 請求の範囲第1項～第4項の何れか1項に記載のガラス繊維用集束剤が、該集束剤を含むガラス繊維全量に対して、固形分として0.1～2.0質量%付与されていることを特徴とするオレフィン樹脂強化用ガラス繊維。
- 20 6. 請求の範囲第1項～第4項の何れか1項に記載の集束剤で処理されたガラス繊維束の連続物を、クロスヘッドを通して引きながら、押出機からクロスヘッドに供給されるオレフィン樹脂の熔融物で含浸することを特徴とする長繊維強化成形品用オレフィン樹脂組成物の製造方法。
- 25 7. 請求の範囲第1項～第4項の何れか1項に記載の集束剤で処理されたガラス繊維束を切断してなるチョップドストランドと、オレフィン樹脂とを混練して線状に押出し、これを切断することを特徴とする短繊維強化成形品用オレフィン樹脂組成物の製造方法。
8. オレフィン樹脂が、ポリプロピレンである請求の範囲第6項また



は第 7 項に記載の繊維強化成形品用オレフィン樹脂組成物の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/13795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> D06M15/263, C03C25/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> D06M13/00-15/715, C03C25/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5340879 A (BAYER AG.), 23 August, 1994 (23.08.94), Full text & JP 6-73122 A & DE 4208793 A	1-8
X	JP 6-107442 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 19 April, 1994 (19.04.94), Full text (Family: none)	1-8
A	US 4374177 A (PPG Industries, Inc.), 15 February, 1983 (15.02.83), Full text & JP 58-120541 A & EP 84152 A	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
13 February, 2003 (13.02.03)

Date of mailing of the international search report  
25 February, 2003 (25.02.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13795

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-80135 A (Nippon Glass Fiber Co., Ltd.), 04 April, 1991 (04.04.91), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 59-57931 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 03 April, 1984 (03.04.84), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 6-80438 A (Komatsu Ltd.), 22 March, 1994 (22.03.94), Full text (Family: none)	1-8
A	US 5728369 A1 (Immunomedics, Inc.), 17 March, 1998 (17.03.98), Full text & JP 9-504344 A & EP 787138 A	1-8
A	JP 10-297943 A (Nippon Glass Fiber Co., Ltd.), 10 November, 1998 (10.11.98), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 10-131048 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Full text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D06M15/263, C03C25/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D06M13/00~15/715, C03C25/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

- 日本国実用新案公報 1926-1996年
- 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
- 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
- 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5340879 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 1994.08.23 全文 & JP 6-73122 A & DE 4208793 A	1-8
X	JP 6-107442 A (三洋化成工業株式会社) 1994.04.19 全文 (ファミリーなし)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
13.02.03

国際調査報告の発送日  
25.02.03

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
淵野 留香  
電話番号 03-3581-1101 内線 3430



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4374177 A (PPG Industries, Inc.) 1983.02.15 全文 & JP 58-120541 A & EP 84152 A	1-8
A	JP 3-80135 A (日本硝子繊維株式会社) 1991.04.04 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 59-57931 A (東芝シリコン株式会社) 1984.04.03 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-80438 A (株式会社小松製作所) 1994.03.22 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	US 5728369 A1 (Immunomedics, Inc.) 1998.03.17 全文 & JP 9-504344 A & EP 787138 A	1-8
A	JP 10-297943 A (日本硝子繊維株式会社) 1998.11.10 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-131048 A (三井化学株式会社) 1998.05.19 全文 (ファミリーなし)	1-8