

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】令和7年6月23日(2025.6.23)

【国際公開番号】WO2023/058448

【出願番号】特願2022-557182(P2022-557182)

【国際特許分類】

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

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

C 0 8 L 9 3 / 0 4 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 8 K 3 / 0 4 (2 0 0 6 . 0 1)

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

C 0 8 L 2 3 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 8 L 7 7 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)

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

C 0 8 L 6 9 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 8 L 6 7 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)

10

【 F I 】

C 0 8 L 1 0 1 / 0 0

C 0 8 J 5 / 0 4 C E R

C 0 8 J 5 / 0 4 C E Z

C 0 8 L 9 3 / 0 4

C 0 8 K 3 / 0 4

C 0 8 K 7 / 0 6

C 0 8 L 2 3 / 0 0

C 0 8 L 7 7 / 0 0

C 0 8 L 8 1 / 0 2

C 0 8 L 6 9 / 0 0

C 0 8 L 6 7 / 0 0

20

30

【手続補正書】

【提出日】令和7年6月13日(2025.6.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも炭素繊維を含む強化繊維(A)5~50重量部、熱可塑性樹脂(B)を20~94.5重量部含み、ロジン樹脂(C)を0.5~30重量部含有し、前記ロジン樹脂(C)が100mg KOH/g以上の酸価および/または水酸基価を有し、前記ロジン樹脂(C)の270における熱減量が5%未満である繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

40

【請求項2】

前記強化繊維(A)100重量部に対しロジン樹脂(C)を1~100重量部含む、請求項1に記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】

前記ロジン樹脂(C)が変性されている、請求項1に記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】

50

前記ロジン樹脂（C）が水素化ロジン、重合ロジン、酸変性ロジン、ロジンエステルおよびロジンポリオール群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】

前記強化繊維（A）がさらに有機繊維およびガラス繊維群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】

前記有機繊維が、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、液晶ポリエステル繊維、ポリアリーレンサルファイド繊維およびフッ素樹脂繊維からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項5に記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

10

【請求項7】

前記強化繊維（A）の重量平均繊維長（Lw）が0.1～7.0mmである、請求項1～6のいずれかに記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】

前記熱可塑性樹脂（B）がポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂およびポリフェニレンサルファイド樹脂群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項7に記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】

前記熱可塑性樹脂（B）が互いに異なる少なくとも2種の熱可塑性樹脂（Ba）および（Bb）からなる、請求項7に記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

20

【請求項10】

前記熱可塑性樹脂（Bb）が反応性官能基を有する熱可塑性樹脂からなり、熱可塑性樹脂（Ba）および熱可塑性樹脂（Bb）を溶融混練することで得られる溶融混練樹脂組成物（B1）を20～94.5重量部含み、前記溶融混練樹脂組成物（B1）が熱可塑性樹脂（Ba）および反応性官能基を有する樹脂（Bb）と樹脂（Ba）と樹脂（Bb）との反応により生成した化合物（Bc）を含み、前記溶融混練樹脂組成物（B1）は、熱可塑性樹脂（Ba）中に反応性官能基を有する樹脂（Bb）が、数平均粒子径10～1,000nmにて粒子状に分散している、請求項9に記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】

前記溶融混練樹脂組成物（B1）に含まれる熱可塑性樹脂（Ba）が連続相を、反応性官能基を有する樹脂（Bb）が分散相を形成し、かつ、分散相内に化合物（Bc）よりなる粒子径1～100nmの微粒子を含有する、請求項10に記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

30

【請求項12】

前記化合物（Bc）よりなる前記微粒子の、樹脂（Bb）からなる分散相中に占める面積割合が20%以上である、請求項11に記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項13】

前記樹脂（Bb）の反応性官能基が、アミノ基、カルボキシル基、カルボキシル基の金属塩、エポキシ基、酸無水物基およびオキサゾリン基から選ばれる少なくとも1種である、請求項10に記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

40

【請求項14】

前記熱可塑性樹脂（Ba）がポリアミド樹脂であり、樹脂（Bb）がポリオレフィン樹脂である、請求項9に記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

一般的な相溶化剤やテルペン樹脂を加えることにより強度、外観品位を向上させる技術

50

と比較して、 100 mg KOH/g 以上の酸価および/または水酸基価を有するロジン樹脂(C)を含有することにより引張強度、衝撃強度および外観品位が大幅に向上することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

また、変性ポリプロピレン樹脂としては、酸変性ポリプロピレン樹脂が好ましく、重合体鎖に結合したカルボン酸および/またはその塩の基を有するポリプロピレン樹脂がより好ましい。上記酸変性ポリプロピレン樹脂は種々の方法で得ることができ、例えば、ポリプロピレン樹脂に、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基を有する単量体を、グラフト重合することにより得ることができる。

10

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0140

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0140】

100 mg KOH/g 以上の酸価および/または水酸基価を有するロジン樹脂(C)は、成形温度における 10 /分昇温(空气中)における加熱減量が5重量%以下であることが好ましい。より好ましくは3重量%以下であり、さらに好ましくは1.5重量%以下である。かかる加熱減量が5重量%以下の場合、強化繊維(A)へ含浸した際に分解ガスの発生を抑制することができ、成形した際にポイドの発生を抑制することができる。また、特に高温における成形において、発生ガスを抑制することができる。

20

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0184

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0184】

製造例1

ロジン樹脂(C-2)の作製

攪拌装置、冷却管および窒素導入管を備えた反応装置に、水素化ロジン100部を仕込み、窒素気流下で加熱し完全に溶融させた後、ビスフェノールA型高分子エポキシ樹脂(エポキシ当量500)190部を攪拌しながら投入し、140にて2-メチルイミダゾール0.1部を添加し、180にて3時間反応させることにより、水酸基価 150 mg KOH/g のロジン樹脂(C-2)を得た。

30

40

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0185

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0185】

製造例2

ロジン樹脂(C-3)の作製

攪拌装置、冷却管および窒素導入管を備えた反応装置に、水素化ロジン100部を仕込み、窒素気流下で加熱し完全に溶融させた後、ビスフェノールA型高分子エポキシ樹脂(

50

エポキシ当量 500) 230部を攪拌しながら投入し、140にて2-メチルイミダゾール0.1部を添加し、180にて3時間反応させることにより、水酸基価200 mg KOH / gのロジン樹脂(C-3)を得た。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0186

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0186】

製造例3

ロジン樹脂(C-5)の作製

攪拌装置、冷却管および窒素導入管を備えた反応装置に、不均化ロジン200部を仕込み、窒素気流下で加熱し完全に溶融させた後、ビスフェノールA型高分子エポキシ樹脂(エポキシ当量180)109部を攪拌しながら投入し、140にて2-メチルイミダゾール0.06部を添加し、150にて5時間反応させることにより、水酸基価125 mg KOH / gのロジンポリオールを得た。その後、中国産ガムロジン112部を投入し、275で2時間反応させて、水酸基価43 mg KOH / gのロジン樹脂(C-5)を得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0187

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0187】

製造例4

ロジン樹脂(C-6)の作製

攪拌装置、冷却管および窒素導入管を備えた反応装置に、不均化ロジン200部を仕込み、窒素気流下で加熱し完全に溶融させた後、ビスフェノールA型高分子エポキシ樹脂(エポキシ当量180)109部を攪拌しながら投入し、140にて2-メチルイミダゾール0.06部を添加し、150にて5時間反応させることにより、水酸基価125 mg KOH / gのロジンポリオールを得た。その後、中国産ガムロジン56部を投入し、275で2時間反応させて、水酸基価75 mg KOH / gのロジン樹脂(C-6)を得た。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0220

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0220】

(実施例23、24)

(株)日本製鋼所製TEX-30型2軸押出機(スクリュー直径30mm、L/D=32)の先端に設置された電線被覆法用のコーティングダイを設置した長繊維強化樹脂ペレット製造装置を使用し、押出機シリンダー温度を260に設定し、上記に示した熱可塑性樹脂(B-1)をメインホッパーから供給し、スクリュー回転数200rpmで溶融混練した。200にて加熱溶融させたロジン樹脂(C-2)を、(A)~(C)の合計100重量部に対し、4重量部となるように吐出量を調整し、炭素繊維(A-1)および有機繊維(A-2)からなる繊維束に付与した後、溶融した熱可塑性樹脂(B-1)を吐出するダイス口(直径3mm)へ供給して、炭素繊維(A-1)および有機繊維(A-2)の周囲を被覆するように連続的に配置した。この時の複合繊維束(E)の内部断面は、炭素繊維(A-1)および有機繊維(A-2)が偏在していた。偏在状態は、炭素繊維(

10

20

30

40

50

A - 1) および有機繊維 (A - 2) の少なくとも一部が、熱可塑性樹脂 (B - 1) に接していた。得られたストランドを冷却後、カッターでペレット長 7 mm に切断し、長繊維ペレットとした。この時、(A) ~ (C) の合計 100 重量部に対し、炭素繊維 (A - 1) が 20 重量部となるように、引取速度を調整した。得られた長繊維ペレットの炭素繊維 (A - 1) および有機繊維 (A - 2) の長さ、ペレット長さは実質的に同じであった。長繊維ペレットとした以外は、実施例 1 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 2 に示した。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0234

10

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0234】

(実施例 55)

射出成形時の成形背圧力を 20 MPa に変更した以外は、実施例 37 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 5 に示した。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0238

20

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0238】

(実施例 51、52)

(株) 日本製鋼所製 TEX - 30 型 2 軸押出機 (スクリュー直径 30 mm、L / D = 32) の先端に設置された電線被覆法用のコーティングダイを設置した長繊維強化樹脂ペレット製造装置を使用し、押出機シリンダー温度を 270 に設定し、上記に示した熱可塑性樹脂 (Ba - 1)、反応性官能基を有する樹脂 (Bb - 1) をメインホッパーから供給し、スクリュー回転数 200 rpm で溶融混練した。200 にて加熱溶融させたロジン樹脂 (C - 2) を、(A) ~ (C) の合計 100 重量部に対し、4 重量部となるように吐出量を調整し、炭素繊維 (A - 1) および有機繊維 (A - 2) からなる繊維束に付与した後、溶融した熱可塑性樹脂 (B - 1) を吐出するダイス口 (直径 3 mm) へ供給して、炭素繊維 (A - 1) および有機繊維 (A - 2) の周囲を被覆するように連続的に配置した。この時の複合繊維束 (E) の内部断面は、炭素繊維 (A - 1) および有機繊維 (A - 2) が偏在していた。偏在状態は、炭素繊維 (A - 1) および有機繊維 (A - 2) の少なくとも一部が、熱可塑性樹脂 (Ba - 1)、反応性官能基を有する樹脂 (Bb - 1) に接していた。得られたストランドを冷却後、カッターでペレット長 7 mm に切断し、長繊維ペレットとした。この時、(A) ~ (C) の合計 100 重量部に対し、炭素繊維 (A - 1) が 20 重量部となるように、引取速度を調整した。得られた長繊維ペレットの炭素繊維 (A - 1) および有機繊維 (A - 2) の長さ、ペレット長さは実質的に同じであった。長繊維ペレットとした以外は、実施例 37 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 5 に示した。

30

40

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0239

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0239】

(実施例 53、54 および 60)

組成比または用いる繊維種およびロジン樹脂種を表 5 に記載のように変更した以外は、実施例 51 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 5 に記し

50

た。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 4 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 4 7】

【表 1】

	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	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
原料	配合量	20.0	5.0	10.0	20.0	30.0	50.0	20.0	20.0	5.0	10.0	20.0
	繊維種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	(A1)と(A2)または(A3)合計100重量部に対する(A1)配合量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	(A1)と(A2)または(A3)合計100重量部に対する(A2)配合量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A1)と(A2)または(A3)合計100重量部に対する(A3)配合量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-4	B-4	B-4
配合量	76.0	94.0	88.0	76.0	64.0	40.0	76.0	79.8	70.0	94.0	88.0	76.0
種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
酸または水酸基価	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ロジン樹脂 (C)	C-1	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3
270℃におけるロジン樹脂 (C) の熱減量	100.0	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0	200.0	150.0	150.0	200.0	200.0	200.0
配合量	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
強化繊維 (A) に対するロジン樹脂 (C) の含有量	4.0	1.0	2.0	4.0	6.0	10.0	4.0	0.2	10.0	1.0	2.0	4.0
強化繊維 (A) に対するロジン樹脂 (C) の含有量	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	1.0	50.0	20.0	20.0	20.0
LW#1	1.2	1.7	1.5	1.2	1.0	0.4	1.2	1.0	1.3	1.2	1.2	1.2
LW#2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LW#3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シャルピー衝撃強度	150	9.0	11.0	17.0	21.0	25.0	14.0	12.0	15.0	12.0	15.0	16.0
引張強度	240.0	160.0	220.0	270.0	290.0	300.0	250.0	220.0	250.0	155.0	170.0	200.0
曲げ弾性率	15.0	5.0	10.0	15.0	20.0	35.0	15.0	15.0	15.0	4.0	10.0	13.0
分散性	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A	A
外観品位	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A	A
黒色度	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

10

20

30

40

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

50

【 0 2 4 9 】
【 表 3 】

項目	試験例25	試験例26	試験例27	試験例28	試験例29	試験例30	試験例31	試験例32	試験例33	試験例34	試験例35	試験例36
強化繊維 (A)	配合量	250	150	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	繊維種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	(A1)と(A2)または(A3)合計100重量部に対する(A1)配合量	/A-3	/A-3	/A-3	/A-3	/A-3	/A-3	/A-3	/A-3	/A-3	/A-3	/A-3
	(A1)と(A2)または(A3)合計100重量部に対する(A2)配合量	800	700	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
熱可塑性樹脂 (B)	配合量	200	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	種類	B-1	B-1	B-2	B-3	B-5	B-6	B-7	B-8	B-1	B-2	B-3
	配合量	710	810	760	760	760	760	760	760	760	760	760
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ロジン樹脂 (C)	種類	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-4	C-4	C-4	C-4
	酸価または水酸基価	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
	270℃におけるロジン樹脂 (C) の熱減量	%	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	配合量	50	30	40	40	40	40	40	40	40	40	40
成形品	強化繊維 (A) に対するロジン樹脂 (C) 含有量	%	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	L _{w,1}	mm	1.2	1.4	1.0	1.1	1.0	1.3	0.8	1.3	1.2	1.2
	L _{w,2}	mm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	L _{w,3}	mm	2.0	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—
試験結果	シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	220	150	180	250	150	120	130	160	200	140
	引張強度	MPa	2400	2000	2200	2000	3200	1600	2450	2400	2300	2200
	曲げ弾性率	GPa	160	110	160	150	220	110	170	150	160	140
	分散性	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
外観品位	黒色度	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	

10

20

30

40

50