

(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2012-149246

(P2012-149246A)

(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)
C O 8 L 23/10 (2006.01)	C O 8 L 23/10	4 F O 7 2
C O 8 L 29/04 (2006.01)	C O 8 L 29/04	4 J O O 2
C O 8 J 5/06 (2006.01)	C O 8 J 5/06 C E S	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2011-285993 (P2011-285993) (22) 出願日 平成23年12月27日 (2011.12.27) (31) 優先権主張番号 特願2010-290341 (P2010-290341) (32) 優先日 平成22年12月27日 (2010.12.27) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(71) 出願人 000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地 (72) 発明者 安藤 泰行 京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式 会社宇治事業所内 (72) 発明者 山村 清彦 京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式 会社宇治事業所内 (72) 発明者 瀬島 清治 京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式 会社宇治事業所内 (72) 発明者 小嶋 富夫 兵庫県赤穂市高野846 ユニチカ株式 会社坂越事業所内 最終頁に続く
---	---

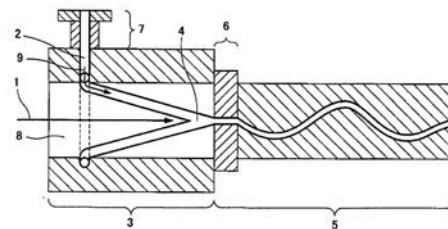
(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン樹脂組成物、およびその製造方法、ならびにそれを成形してなる成形体

(57) 【要約】

【課題】 引張強度が高く、脆性破壊しにくいポリプロピレン樹脂組成物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリプロピレン樹脂100質量部と、ビニロン繊維5～100質量部を含有し、引張強度が45MPa以上であるポリプロピレン樹脂組成物、および以下の工程からなるポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。
 工程(i)：ビニロン繊維の表面に、酸変性ポリオレフィン樹脂を被覆する工程。工程(ii)：工程(i)で得られた酸変性ポリオレフィン樹脂によって表面が被覆されたビニロン繊維とポリプロピレン樹脂を混合する工程。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリプロピレン樹脂 100 質量部と、ビニロン繊維 5～100 質量部を含有し、引張強度が 45 MPa 以上であるポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項 2】

以下の工程からなる請求項 1 記載のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。

工程 (i) : ビニロン繊維の表面に、酸変性ポリオレフィン樹脂を被覆する工程。

工程 (ii) : 工程 (i) で得られた酸変性ポリオレフィン樹脂によって表面が被覆されたビニロン繊維とポリプロピレン樹脂を混合する工程。

【請求項 3】

酸変性ポリオレフィン樹脂が、酸成分が共重合されたポリオレフィンであって、酸成分とオレフィン成分がランダム共重合している請求項 2 記載のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】

工程 (i) において、酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体を用いて、ビニロン繊維の表面に酸変性ポリオレフィン樹脂を被覆することを特徴とする請求項 2 または 3 記載のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】

工程 (ii) において、工程 (i) で得られた表面が被覆されたビニロン繊維を構成繊維とするビニロン繊維束を、溶融状態にあるポリプロピレン樹脂内を通過させることにより、ビニロン繊維とポリプロピレン樹脂を混合することを特徴とする請求項 2～4 いずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】

溶融状態にあるポリプロピレン樹脂内を通過させることにより、ビニロン繊維束を開繊させながら、ポリオレフィン樹脂を含浸させる請求項 5 記載のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】

酸変性ポリオレフィン樹脂が無水マレイン酸とアクリル酸エチルを共重合したポリエチレンである請求項 2～6 いずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 記載のポリプロピレン樹脂組成物を成形してなる成形体。

【請求項 9】

自動車部品、自転車部品、家電部品、または産業資材の用途に用いる請求項 8 記載の成形体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、脆性破壊しにくいポリプロピレン樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

ポリプロピレン樹脂の機械的特性を向上させる手法として、有機繊維を含有させることは一般的におこなわれている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、有機繊維であるビニロン繊維をポリプロピレン樹脂に含有させることが開示されている。また、特許文献 2 には、接着助剤として被覆したビニロン繊維をポリプロピレン樹脂に含有させることが開示されており、接着助剤の具体例として、オレフィンモノマーとカルボキシル基又は無水カルボン酸基を有するビニル系モノマーからなるブロック共重合体が開示されている。しかしながら、これらのポリプロピレン樹脂組成物は、衝撃強度は高いものの、引張強度が十分ではなく、脆性破壊しやすい傾向があった。脆性破壊とは、ガラスが割れる時のように、ほとんど塑性変形をとまなわな

10

20

30

40

50

じる破壊のことである。成形品にこのような破壊が生じると、その破壊部位が鋭利な形状となるため、人体と接触する用途には適しておらず、用途展開が制約される一因となっていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-150414号公報

【特許文献2】特開2007-160760号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

本発明は、引張強度が高く、脆性破壊しにくいポリプロピレン樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、かかる従来技術を鑑み、酸変性ポリオレフィン樹脂によって表面が被覆されたビニロン繊維を用いることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】

すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

20

(1) ポリプロピレン樹脂100質量部と、ビニロン繊維5～100質量部を含有し、引張強度が45MPa以上であるポリプロピレン樹脂組成物。

(2) 以下の工程からなる(1)記載のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。

工程(i)：ビニロン繊維の表面に、酸変性ポリオレフィン樹脂を被覆する工程。

工程(ii)：工程(i)で得られた酸変性ポリオレフィン樹脂によって表面が被覆されたビニロン繊維とポリプロピレン樹脂を混合する工程。

(3) 酸変性ポリオレフィン樹脂が、酸成分が共重合されたポリオレフィンであって、酸成分とオレフィン成分がランダム共重合している(2)記載のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。

(4) 工程(i)において、酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体を用いて、ビニロン繊維の表面に酸変性ポリオレフィン樹脂を被覆することを特徴とする(2)または(3)記載のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。

30

(5) 工程(ii)において、工程(i)で得られた表面が被覆されたビニロン繊維を構成繊維とするビニロン繊維束を、溶融状態にあるポリプロピレン樹脂内を通過させることにより、ビニロン繊維とポリプロピレン樹脂を混合することを特徴とする(2)～(4)いずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。

(6) 溶融状態にあるポリプロピレン樹脂内を通過させることにより、ビニロン繊維束を開繊させながら、ポリオレフィン樹脂を含浸させる(5)記載のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。

(7) 酸変性ポリオレフィン樹脂が無水マレイン酸とアクリル酸エチルを共重合したポリエチレンである(2)～(6)いずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。

40

(8) (1)記載のポリプロピレン樹脂組成物を成形してなる成形体。

(9) 自動車部品、自転車部品、家電部品、または産業資材の用途に用いる(8)記載の成形体。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、引張強度が高く、脆性破壊しにくいポリプロピレン樹脂組成物を提供することができる。このポリプロピレン樹脂組成物からなる成形体は、自動車部品、自転車部品、家電部品、産業資材等の用途に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【0009】

【図1】本発明のポリオレフィン樹脂組成物の製造に用いる含浸装置の例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、ポリプロピレン樹脂とビニロン繊維を含有する

。本発明におけるポリプロピレン樹脂とは、97質量%以上をプロピレン成分とするものである。ポリプロピレン樹脂には、3質量%未満でプロピレン以外の成分が共重合されていてもよい。プロピレン以外の成分としては、エチレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン、ペンテン、ヘキセン、マレイン酸等が挙げられる。

10

【0011】

ポリプロピレン樹脂の230℃、2160g荷重下におけるメルトフローレートは、5～40g/10分であることが好ましく、8～30g/10分であることがより好ましく、10～20g/10分であることがさらに好ましい。

【0012】

ビニロン繊維は、公知のものをを用いることができる。ビニロン繊維の引張強度は11cN/dtex以上であることが好ましく、14cN/dtex以上であることがより好ましく、15cN/dtex以上であることがさらに好ましい。

20

【0013】

ビニロン繊維は、ポリプロピレン樹脂と溶融混練する時に剪断力を受けると、切断されて短くなる。そのため、樹脂組成物中のビニロン繊維の平均繊維長は、溶融混練前のビニロン繊維の平均繊維長よりも短くなる。樹脂組成物中のビニロン繊維の平均繊維長は200μm～15mmとすることが好ましく、5～15mmとすることがより好ましい。ビニロン繊維の平均繊維径は3～200μmとすることが好ましく、5～30μmとすることがより好ましい。樹脂組成物中のビニロン繊維の平均繊維長が200μm～15mm、平均繊維径が3～200μmの範囲であれば、樹脂組成物に適度な耐衝撃性を付与することができる。

【0014】

30

ビニロン繊維の含有量は、ポリプロピレン樹脂100質量部に対し、5～100質量部であることが必要で、8～80質量部であることが好ましく、10～60質量部であることがさらに好ましい。ビニロン繊維の含有量が5質量部未満であると、樹脂組成物の耐衝撃性が低下するので好ましくない。ビニロン繊維の含有量が100質量部を超えると、ビニロン繊維を均一に樹脂組成物に含有させることができなくなるので好ましくない。

【0015】

ビニロン繊維の製造方法としては、例えば、以下の2つの方法が挙げられる。第1の方法としては、ポリビニルアルコールをジメチルスルホキシド等の有機溶媒に溶解した紡糸原液を、ノズルからメタノール中に紡糸する方法である。メタノール中に紡糸した際、紡糸原液中のポリビニルアルコールは瞬時にゲル状態となり、紡糸原液に用いた有機溶媒はゲル全体から均一に抜けていく。その後、紡糸された繊維は、湿熱延伸、洗浄、乾熱延伸の工程に付される。湿熱延伸時の延伸倍率は5倍以上、乾熱延伸時の延伸倍率は4倍以上、総延伸倍率は20倍以上とすることが好ましい。第2の方法としては、ポリビニルアルコール水溶液100質量部にほう酸を0.5～5質量部加えた紡糸原液を、水酸化ナトリウムを溶解した凝固浴中へ紡糸する方法である。紡糸した繊維は、さらに中和、湿熱延伸、水洗、乾燥、乾熱延伸の工程に付される。湿熱工程時の延伸倍率は5倍以上、乾熱延伸時の延伸倍率は4倍以上、総延伸倍率は20倍以上とすることが好ましい。

40

【0016】

ポリビニルアルコールの平均重合度は、特に限定されないが、1500～3000であることが好ましく、1700～2500であることがより好ましい。ポリビニルアルコー

50

ルの平均重合度を1500～3000の範囲とすることで、紡糸原液の溶液粘度を適切な値とすることができ、生産性よくビニロン繊維を作製することができる。

【0017】

ビニロン繊維は、酸変性ポリオレフィン樹脂によって表面が被覆されていることが好ましい。このようにすることにより、ポリプロピレン樹脂中でのビニロン繊維の分散性が向上すると推定され、結果として、樹脂組成物の引張強度が向上する。

【0018】

酸変性ポリオレフィン樹脂は、酸成分が共重合されたポリオレフィンである。

【0019】

酸変性ポリオレフィン樹脂のオレフィン成分は、1種であっても、2種以上であってもよい。オレフィン成分としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン、ペンテン、ヘキセン等が挙げられる。

10

【0020】

酸成分としては、不飽和カルボン酸およびその無水物が挙げられ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等が挙げられる。酸成分の共重合量は、酸変性ポリオレフィン樹脂に対して、0.5～15質量%とすることが好ましく、1～10質量%とすることがより好ましく、1～5質量%とすることがさらに好ましい。酸成分の共重合量を0.5～15質量%の範囲とすることで、後述する酸変性ポリオレフィン樹脂を水性分散体とする工程において、容易に樹脂を水に分散させることができる。

【0021】

酸変性ポリオレフィン樹脂には、エステル化合物を共重合することが好ましい。エステル化合物としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。エステル化合物の共重合量は、酸変性ポリオレフィン樹脂に対して、30質量%以下とすることが好ましく、10～25質量%とすることがより好ましい。エステル化合物の共重合量を30質量%以下とすることで、ポリプロピレン樹脂とビニロン繊維の相溶性を向上させ、樹脂組成物の引張強度を向上させることができる。

20

【0022】

酸変性ポリオレフィン樹脂は、オレフィン成分と酸成分のモノマーがランダム共重合したものであることが好ましい。このような酸変性ポリオレフィン樹脂は、ポリプロピレン樹脂とビニロン繊維の相溶性が高いので、樹脂組成物の引張強度を向上させることができる。

30

【0023】

酸変性ポリオレフィン樹脂の190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートは、0.01～10000g/10分であることが好ましく、0.1～5000g/10分であることがより好ましく、0.1～1000g/10分であることがさらに好ましく、0.5～500g/10分であることが最も好ましい。メルトフローレートを0.01～10000g/10分の範囲とすることで、ビニロン繊維の表面に、酸変性ポリオレフィン樹脂を均一に被覆することができる。

【0024】

次に、本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法について説明する。

40

本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法は、以下の工程から構成される。

工程(i)：ビニロン繊維の表面に、酸変性ポリオレフィン樹脂を被覆する工程。

工程(ii)：工程(i)で得られた酸変性ポリオレフィン樹脂によって表面が被覆されたビニロン繊維とポリプロピレン樹脂を混合する工程。

【0025】

工程(i)では、ビニロン繊維の表面に、酸変性ポリオレフィン樹脂を被覆して、酸変性ポリオレフィン樹脂によって表面が被覆されたビニロン繊維を得る。以下、酸変性ポリオレフィン樹脂によって表面が被覆されたビニロン繊維を、「処理済ビニロン繊維」と略称する場合があり、処理済ビニロン繊維から構成される繊維束を、「処理済ビニロン繊維束」と略称する場合がある。

50

【0026】

酸変性ポリオレフィン樹脂は、1本ごとにビニロン繊維の表面に被覆してもよく、まとめてビニロン繊維の表面に被覆してもよい。大量に処理できることから、後者の方が好ましい。後者の場合、ビニロン繊維束を開繊させながらおこなうことが好ましい。

【0027】

酸変性ポリオレフィン樹脂をビニロン繊維の表面に被覆する方法としては、溶融した酸変性ポリオレフィン樹脂にビニロン繊維を通過させる方法、酸変性ポリオレフィン樹脂を含む表面処理液にビニロン繊維を浸漬させ乾燥させる方法（ディップ法）、前記表面処理液をビニロン繊維に噴霧して乾燥させる方法（スプレー法）等が挙げられる。中でも、ディップ法が、汎用性が高く好ましい。

10

【0028】

酸変性ポリオレフィン樹脂の表面処理液としては、有機溶剤溶液、水性分散体が挙げられる。有機溶剤溶液を用いると、有機溶剤の種類によっては、ビニロン繊維が溶解する場合がある。そのため、水性分散体を用いることが好ましい。

【0029】

ディップ法において、酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体を用いる場合、その固形分濃度は、2.0～15質量%とすることが好ましく、2.5～7質量%とすることがより好ましい。水性分散体の固形分濃度を2～15質量%の範囲とすることで、酸変性ポリオレフィン樹脂をビニロン繊維の表面に均一に被覆させることができる。

【0030】

ディップ法において、乾燥させる温度は、110～140℃とすることが好ましく、120～130℃とすることがより好ましい。また、乾燥時間は、30～90分とすることが好ましく、45～75分とすることがより好ましい。

20

【0031】

酸変性ポリオレフィン樹脂によるビニロン繊維の被覆量は、ビニロン繊維100質量部に対して、2.0～15質量部とすることが好ましく、2.5～7.0質量部とすることがより好ましい。被覆量を2.0～15質量部の範囲とすることで、樹脂組成物の引張強度を向上させることができる。なお、被覆量の測定方法は後述の実施例において説明する。

【0032】

酸変性ポリオレフィン樹脂は、例えば、塩基性化合物とともに、水性媒体中で加熱攪拌することにより、水性分散体とすることができる。水性分散体を作製する際、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等の界面活性剤類は、使用しないことが好ましい。

30

【0033】

水性分散体を製造する際に用いる塩基性化合物は、揮発性の塩基性化合物が好ましい。中でも、アンモニアまたは沸点が250℃以下である有機アミン化合物がより好ましい。沸点が250℃を超えると乾燥によって有機アミン化合物を飛散させることが困難となり、樹脂組成物中に有機アミン化合物が残存する場合がある。

【0034】

有機アミン化合物としては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等が挙げられる。

40

【0035】

水性分散体には、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂の水性分散体、シランカップリング剤、潤滑剤、帯電防止剤等を混合してもよい。他の樹脂としては、酢酸ビニル

50

系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂等が挙げられる。

【0036】

工程(i i)では、処理済ビニロン繊維とポリプロピレン樹脂を混合し、樹脂組成物を得る。この時、以下に説明するチョップドストランド法またはロングファイバー法を用いることが好ましい。

【0037】

チョップドストランド法とは、処理済ビニロン繊維を所定長に裁断しチョップドストランドとし、それらをポリプロピレン樹脂と溶融混練する方法である。

【0038】

チョップドストランドの長さは3～15mmとすることが好ましく、4～10mmとすることがより好ましい。チョップドストランドの長さを3～15mmの範囲とすることで、溶融混練時の取り扱い性を損なうことなく、樹脂組成物中のビニロン繊維の平均繊維長を200μm～15mmとすることができる。

【0039】

チョップドストランドをポリプロピレン樹脂と溶融混練する方法としては、押出機を用いて溶融混練する方法等が挙げられる。溶融混練温度は、200～230℃とすることが好ましい。

【0040】

得られる樹脂組成物は、ストランド状に押し出し、冷却したのち、ストランドカッター等によりペレット状とすることができる。

【0041】

ロングファイバー法とは、処理済ビニロン繊維束を溶融状態にあるポリプロピレン樹脂内を通過させて、ビニロン繊維束を開繊させながら該ポリプロピレン樹脂を含浸させ、次いで冷却し裁断する方法である。

【0042】

ポリプロピレン樹脂と処理済ビニロン繊維束の比率は、処理済ビニロン繊維束の引き取り速度とポリプロピレン樹脂の吐出量で調整することができる。ビニロン繊維束は、一定速度で引きながら溶融したポリプロピレン樹脂を通過させることが好ましい。一定速度で引き取ると、ポリプロピレン樹脂とビニロン繊維の比率を制御しやすい。

【0043】

処理済ビニロン繊維束は、ビニロン繊維束を開繊させながら、通過させることが好ましい。このような方法としては特に限定されないが、溶融したポリプロピレン樹脂を、引き抜き方向とは平行でない部分を有する非直線構造を通過させることが好ましい。非直線構造としては、例えば、蛇行構造、螺旋構造、ジグザグ構造、階段構造が挙げられ、中でも、蛇行構造が好ましい。非直線構造を通過させることによって、ビニロン繊維束を開繊させながら、さらに、ビニロン繊維束にしごきを与え、ビニロン繊維束中に含有する空気の排出を促進させ、溶融したポリプロピレン樹脂を効率よく含浸させることができる。

【0044】

ポリプロピレン樹脂の溶融温度は、200～230℃であることが好ましい。溶融温度をこの範囲とすることで、適度な溶融粘度とすることができる。溶融温度が230℃を超えると、ビニロン繊維の融点である240℃に近づくため、樹脂組成物ペレットの製造中に、ビニロン繊維が溶融または切断され、処理済ビニロン繊維束を含浸ダイに通過させることができなくなる場合がある。

【0045】

処理済ビニロン繊維束の繊維本数は、200～10000本とすることが好ましく、275～6000本とすることがより好ましく、350～2000本とすることがさらに好ましい。処理済ビニロン繊維束の繊維本数を200～10000本とすることで、取り扱い性を低下させずに、衝撃強度を向上させることができる。

【0046】

ロングファイバー法においては、ポリプロピレン樹脂と処理済ビニロン繊維とを含有す

10

20

30

40

50

る樹脂組成物をストランド状に押出した後、冷却、裁断の工程を経て、ペレット状とする。裁断機としては、ストランドカッター、ロータリーカッター、スライドカット式カッターが好ましく、ロータリーカッター、スライドカット式カッターがより好ましい。ロータリーカッター、スライドカット式カッターを用いて裁断することでポリプロピレン樹脂が処理済ビニロン繊維束から剥がれ落ちることを防止できる。

【0047】

ロングファイバー法においては、前記のような製造プロセスに由来して、処理済ビニロン繊維の長さが、樹脂組成物ペレットの長さの90～110%になる。すなわち、裁断後のペレットの長さと同ペレット中の処理済ビニロン繊維の平均繊維長は、ほぼ同じとなる。また、製造プロセスに由来して、処理済ビニロン繊維の長さ方向と、ペレットの長さ方向とが実質的に平行となる。ペレットの長さは、3mm～30mmとすることが好ましく、10～30mmとすることがより好ましい。

【0048】

ロングファイバー法に用いる含浸装置の例を図1に示す。含浸装置は、芯鞘タイプの含浸ダイ3、およびアウトダイ5（非直線構造を有する貫通部）が接合部品6により連結されているものである。処理済ビニロン繊維束1が、含浸ダイ3内の空洞部8を通して、繊維束導入口4に導入される。それと同時に、溶融樹脂導入口2（取付部品7により溶融押出混練機の吐出側と連結されている。）から吐出される溶融状態のポリプロピレン樹脂を流入させて、処理済ビニロン繊維束1をポリプロピレン樹脂に接触させる。そして、アウトダイ5（非直線構造を有する貫通部）に通すことにより、処理済ビニロン繊維束1を、移動中心軸に対し徐々に偏心させ蛇行させ、ストランド状のポリプロピレン樹脂と処理済ビニロン繊維とを含有する樹脂組成物を作製することができる。

【0049】

本発明の樹脂組成物の引張強度は、45MPa以上とすることが必要で、50MPa以上とすることが好ましい。引張強度を45MPa以上とすることで、脆性破壊しにくい成形体とすることができる。引張強度を45MPa以上とするためには、本発明の製造方法のように、酸変性ポリオレフィン樹脂によって、ビニロン繊維の表面を被覆した後、ポリプロピレン樹脂と混合すればよい。この方法によれば、ビニロン繊維とポリプロピレン樹脂の分散性が向上し、従来は達成できなかった引張強度が得られる。

【0050】

樹脂組成物の曲げ強度は、45MPa以上とすることが好ましく、荷重たわみ温度は、105℃以上とすることが好ましい。曲げ強度が45MPa以上、荷重たわみ温度が105℃であれば、通常の用途で十分に使用することができる。

【0051】

また、比重は1.1以下とすることが好ましい。比重が1.1以下であれば、十分に軽量といえる。

【0052】

本発明の樹脂組成物には、特性を損なわない範囲において、他の熱可塑性樹脂、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤、難燃剤、難燃助剤、可塑剤等を添加してもよい。これらは、通常、溶融混練時または成形時に添加する。

【0053】

本発明の樹脂組成物は、射出成形、圧縮成形、押出成形、トランスファー成形等公知の成形方法により、各種成形体に加工することができる。

【0054】

本発明の樹脂組成物からなる成形体は、引張強度が高く、低比重であるため、自動車部品、自転車部品、家電部品、産業資材等の用途に好適に使用できる。自動車部品としては、バンパー、フロントフェンダー、リアフェンダー、ダッシュボード、ベースプレート、スイッチ類、サンバイザー、ラジエーター、コンソールボックス、キャニスタ等が挙げられる。自転車部品としては、ブレーキ類、レバー類、ライトカバー、ホイールカバー、サドルカバー、スタンド、かご、チャイルドシート、ヘルメット等が挙げられる。家電部品

としては、リモコンの筐体、スイッチ類、携帯電話の筐体が挙げられる。産業資材としては、上下水道、ガス等の配管材料、ジオテキスタイル等の土壌補強材料、鉄道の枕木部分の補強材料、タンク等が挙げられる。また、本発明の樹脂組成物からなる成形体は、脆性破壊しにくいことから、破壊部位が鋭利な形状とはなりにくい。こうした特性を利用して、人体と接触する用途への使用も期待できる。

【実施例】

【0055】

次に実施例に基づき、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0056】

1. 測定方法

(1) ビニロン繊維の引張強度、引張弾性率

J I S L-1013に従い、つかみ間隔20cm、引張速度50cm/分で測定した。

【0057】

(2) 酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体の固形分濃度

酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体の質量と、この水性分散体を150℃で2時間乾燥した後の残存物の質量から、水性分散体の固形分濃度を求めた。

【0058】

(3) 酸変性ポリオレフィン樹脂によるビニロン繊維の被覆量

ビニロン繊維束を長さ100mmに切り出し、ビニロン繊維1本あたりの質量を5回測定し、その平均値を W_1 gとした。一方、酸変性ポリオレフィン樹脂が表面に付着したビニロン繊維を熱風乾燥機中130℃で24時間乾燥し、そのビニロン繊維1本あたりの質量を5回測定し、その平均値を W_2 gとした。被覆量(質量%)は次式で求めた。

$$\text{被覆量(質量\%)} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100$$

【0059】

(4) ポリプロピレン樹脂組成物の引張強度、引張降伏伸度

ポリプロピレン樹脂組成物を十分に乾燥した後、射出成形機(東芝機械社製:EC-100型)を用いて射出成形をおこない、縦8mm×横10mm×厚み4mmの成形片を作製した。シリンダ温度は190℃、金型温度は40℃、射出時間は30秒、冷却時間は40秒であった。

得られた成形片を用いて、ISO527に従って測定した。

また、応力-ひずみ曲線から、破壊の状態を以下の基準で評価した。

脆性破壊: 降伏点に達するまでに破壊したもの、または、降伏点に達すると同時に破壊したもの。

靱性破壊: 降伏点に達してから破壊したもの。

【0060】

(5) 曲げ強度

(4)で作製した成形片を用いて、ISO178に従って測定した。

【0061】

(6) シャルピー衝撃強度

(4)で作製した成形片にノッチを付けたものを用いて、ISO179に従って測定した。

【0062】

(7) 荷重たわみ温度

(4)で作製した成形片を用いて、ISO75に従って荷重0.45MPa下で測定した。

【0063】

(8) 比重

電子比重計(京都電子工業社製)を用いて、温度20℃で測定した。

10

20

30

40

50

【0064】

(9) 成形片中のビニロン繊維の平均繊維長

長さ方向に切断した成形片を、試薬染料ネオカルミン中にて80℃×10分間ボイル処理し、ビニロン繊維を染色した。切断面に露出したビニロン繊維の長さを、マイクロスコップを用いて100点測定し、平均の長さを求めた。

【0065】

(10) 融点

示差走査熱量測定装置（パーキンエルマー社製、DSC7）を用いて、窒素気流中、20℃から昇温速度20℃/分で、280℃まで昇温し、昇温時の融解温度のピークを融点とした。

10

【0066】

2. 使用材料

<ポリプロピレン樹脂>

(1) ポリプロピレン (A-1)

日本ポリプロ社製、ノバテックMA1B、融点165℃、メルトフローレート=20g/10分

【0067】

<ビニロン繊維束>

重合度2500のポリビニルアルコールの12質量%の水溶液100質量部にほう酸を3質量部加えた紡糸原液を、ノズルから10～25℃のアルカリ性凝固浴に紡糸した。中和した後、5倍に湿式延伸し、水洗、乾燥し、230℃で5倍に乾熱延伸し（総延伸倍率25倍）、所定の本数を束ねながら捲き取り、ビニロン繊維束（B-1）を得た。

20

【0068】

ビニロン繊維束の製造条件を表1に示すように変更した以外は、ビニロン繊維束（B-1）を作製した時と同様の操作をおこなって、ビニロン繊維束（B-2）～（B-4）を得た。

【0069】

表1に、ビニロン繊維束の製造条件およびその特性値を示す。

【0070】

【表 1】

ビニロン 纖維束	製造条件					特性値			
	PVA 重合度	水溶液濃度		湿式 延伸倍率	乾熱 延伸倍率	總 延伸倍率	平均纖維径 μm	纖維本数 本	引張強度 cN/dtex
		質量%							
B-1	2500	12		5	5	25	15	250	15.2
B-2	2500	16		5	4.5	22.5	15	250	13.2
B-3	1800	16		5	3.9	19.5	18	375	10.0
B-4	1700	16		5	1.5	7.5	15	250	4.4

PVA: ポリビニルアルコール

10

20

30

40

【0071】

<表面処理液>

(1) 酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体 (C-1)

ヒーター付の密閉できる耐圧ガラス容器 (内容量 1 L) に、無水マレイン酸とアクリル酸エチルとエチレンがランダム共重合されている酸変性ポリオレフィン (アルケマ社製ボンダイン、無水マレイン酸 2.5 質量%、アクリル酸エチル 15 質量%) 60 g、イソプロパノール 60 g、トリエチルアミン 4.5 g および蒸留水 175.5 g を投入し、30

50

0 rpmで10分間攪拌した。続いて、加熱し、系内温度が140～145℃に到達してからさらに20分間攪拌した。その後、攪拌しながら室温まで水冷し、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）を用いて加圧ろ過し（0.2MPa）、固形分濃度25質量%の水性分散体を得た。その後、固形分濃度が10質量%となるように水で希釈したものを（C-1）とした。

【0072】

（2）エポキシ樹脂系水性分散体（C-2）

DIC社製ディックファインEN-0270、固形分濃度20質量%

固形分濃度が10質量%となるように水で希釈したものを（C-2）とした。

【0073】

（3）ポリビニルアルコール水溶液（C-3）

日本酢ビ・ポパール社製JL05EY

固形分濃度10質量%となるように水に溶解したものを（C-3）とした。

【0074】

（4）ポリウレタン水性分散体（C-4）

日華化学社製ネオステッカー700、固形分濃度37質量%

固形分濃度が10質量%となるように水で希釈したものを（C-4）とした。

【0075】

（5）酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体（C-5）

ヒーター付の密閉できる耐圧ガラス容器（内容量1L）に、無水マレイン酸とアクリル酸エチルとエチレンがランダム共重合されている酸変性ポリオレフィン（アルケマ社製ボンダイン、無水マレイン酸2.5質量%、アクリル酸エチル4.5質量%）60g、イソプロパノール60g、トリエチルアミン4.5gおよび蒸留水175.5gを投入し、300rpmで10分間攪拌した。続いて、加熱し、系内温度が140～145℃に到達してからさらに20分間攪拌した。その後、攪拌しながら室温まで水冷し、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）を用いて加圧ろ過し（0.2MPa）、固形分濃度25質量%の水性分散体を得た。その後、固形分濃度が10質量%となるように水で希釈したものを（C-5）とした。

【0076】

<処理済ビニロン繊維束>

ビニロン繊維束（B-1）を、開繊させながら、水性分散体（C-1）に通過させた。その後、130℃で乾燥させ、再び束ねながら巻き取り、処理済ビニロン繊維束（D-1）を得た。（B-1）100質量部に対する酸変性ポリオレフィン樹脂の被覆量は、3.8質量部であった。

【0077】

ビニロン繊維束、表面処理液および被覆量を表2に示すように変更する以外は、処理済ビニロン繊維束（D-1）を作製した時と同様の操作をおこなって、処理済ビニロン繊維束（D-2）～（D-10）を得た。

【0078】

表2に、用いたビニロン繊維束と表面処理液およびその被覆量を示す。

【0079】

10

20

30

40

【表 2】

	処理済ビニロン繊維束							
	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8
ビニロン繊維束	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-1
表面処理液	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-1	C-1	C-5
酸変性ポリオレフィン樹脂の被覆量*	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
	3.8	6.1	5.7	4.2	3.7	3.8	3.7	3.8

*ビニロン繊維100質量部に対する割合

実施例 1

二軸押出機（池貝製作所製：PCM-30）の先端に、図1の含浸ダイ（アウトダイ5に蛇行構造を有する。）を取り付け、長繊維樹脂含浸装置とした。ポリプロピレン（A-1）を長繊維樹脂含浸装置の主ホッパーに供給し、230℃で溶融した。含浸ダイに貫通させてあった処理済ビニロン繊維束（D-1）と、溶融した（A-1）とを含浸ダイ内で接触させた。100質量部の（A-1）に対して、（D-1）が11質量部になるように調整し、押出し、2個の回転するロールの間を通して引き取った。その後、ロータリーカッターで裁断し、ペレット長が10mmであるポリプロピレン樹脂組成物を得た。

【0081】

実施例 2～5、8～10、比較例 1、2、4～7

10

原料配合比および被覆量を表3、4のように変更する以外は、実施例1と同様にしてポリプロピレン樹脂組成物を得た。

【0082】

実施例 6

処理済ビニロン繊維束（D-1）を3mmの長さに裁断したチョップドストランドを、ポリプロピレン樹脂（A-1）とドライブレンドした。その後、それらを二軸押出機（東芝機械社製：TEM26SS）に供給し、押出温度230℃で押し出し、ストランドカッターを用いて、ポリプロピレン樹脂組成物を得た。

【0083】

実施例 7

20

処理済ビニロン繊維束（D-1）を7mmの長さに裁断する以外は、実施例6と同様の操作をおこなってポリプロピレン樹脂組成物を得た。

【0084】

比較例 3

ポリプロピレン樹脂（A-1）を長繊維樹脂含浸装置の主ホッパーに供給し、230℃で溶融した。含浸ダイに貫通させてあった処理済ビニロン繊維束（D-1）を、溶融した（A-1）に通過させ、ポリプロピレン樹脂100質量部に対してビニロン繊維が110質量部になるように調整し、ダイスから押し出した。得られたストランドは、ビニロン繊維の表面にポリプロピレン樹脂が塊状に付着しており、ペレット化できなかった。

【0085】

30

比較例 8

原料配合比を表4のように変更する以外は、実施例7と同様の操作をおこなってポリプロピレン樹脂組成物を得た。

【0086】

表3、4に、原料配合比、被覆量、ビニロン繊維の引張強度およびポリプロピレン樹脂組成物の特性値を示す。

【0087】

【表 3】

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
原料配合比（質量部）	ポリプロピレン樹脂	A-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	ビニロン繊維 処理済品	D-1	11	5	43	100	-	11	11	-	-	-	
D-5		-	-	-	-	11	-	-	-	-	-		
D-6		-	-	-	-	-	-	-	11	-	-		
D-7		-	-	-	-	-	-	-	-	11	-		
D-8		-	-	-	-	-	-	-	-	-	11		
酸変性ポリオレフィン樹脂の被覆量*		質量部	3.8	3.8	3.8	3.8	3.7	3.8	3.8	3.8	3.6	3.8	
ビニロン繊維の引張強度		cN/dtex	15.2	15.2	15.2	15.2	13.2	15.2	15.2	10.0	4.4	15.2	
樹脂組成物の特性値	引張特性	引張強度	MPa	55	50	70	90	53	49	54	45	45	
		引張降伏伸度	%	8.1	14	6.5	4.2	7.9	13	18	8.5	8.4	10
		破壊の状態		靱性破壊	靱性破壊	靱性破壊	靱性破壊	靱性破壊	靱性破壊	靱性破壊	靱性破壊	靱性破壊	靱性破壊
	曲げ強度	MPa	63	55	95	110	58	60	46	61	62	61	
		シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	11	9	23	30	33	8	7	11	12	11
	荷重たわみ温度	°C	117	110	121	120	112	107	111	107	107	107	
比重	-	0.94	0.92	1.02	1.10	0.94	0.93	0.93	0.93	0.93	0.94		
ビニロン繊維の平均繊維長		μm	>5000	>5000	>5000	>5000	>5000	>5000	>5000	>5000	>5000	>5000	

【表 4】

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8		
原料配合比（質量部）	ポリプロピレン樹脂	A-1	100	100	100	100	100	100	100	100	
	ビニロン繊維	未処理品	B-1	-	-	-	-	-	-	11	11
		処理済品	D-1	-	3	110	-	-	-	-	-
			D-2	-	-	-	11	-	-	-	-
			D-3	-	-	-	-	11	-	-	-
			D-4	-	-	-	-	-	11	-	-
			酸変性ポリオレフィン樹脂の被覆量*	質量部	-	3.8	3.8	6.1	5.7	4.2	0
ビニロン繊維の引張強度		cN/dtex	-	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	
樹脂組成物の特性値	引張特性	引張強度	MPa	30	42	-	44	43	43	42	38
		引張降伏伸度	%	39	14	-	9.0	9.0	9.0	9.4	18
		破壊の状態		脆性破壊	脆性破壊	-	脆性破壊	脆性破壊	脆性破壊	脆性破壊	脆性破壊
	曲げ強度		MPa	42	44	-	57	55	55	55	45
	シャルピー衝撃強度		kJ/m ²	6	8	-	30	33	32	39	7
	荷重たわみ温度		℃	100	101	-	115	116	115	114	110
	比重		-	0.90	0.91	-	0.93	0.94	0.94	0.94	0.93
ビニロン繊維の平均繊維長		μm	-	>5000	-	>5000	>5000	>5000	>5000	430	

*ビニロン繊維100質量部に対する割合

【0089】

実施例1～10は、ビニロン繊維の表面に、酸成分とオレフィン成分のモノマーがランダム共重合されている酸変性ポリオレフィン樹脂が被覆されており、ポリプロピレン樹脂とビニロン繊維の配合比が適切であったため、成形体の引張強度が高く、脆性破壊しにくいポリプロピレン樹脂組成物であった。また、引張伸度を測定した成形片の破壊状態はすべて靱性破壊であった。

【0090】

比較例1、2は、ビニロン繊維を使用しなかったか、ビニロン繊維の含有量が少なかったため、引張強度が低いものであった。

比較例 3 では、ビニロン繊維の含有量が多くペレット化できなかったため、評価しなかった。

比較例 4～6 は、酸変性ポリオレフィン樹脂ではない樹脂によってビニロン繊維を被覆していたため、引張強度が低かった。

比較例 7、8 では、ビニロン繊維を酸変性ポリオレフィン樹脂で被覆せずに用いたため、引張強度が低かった。

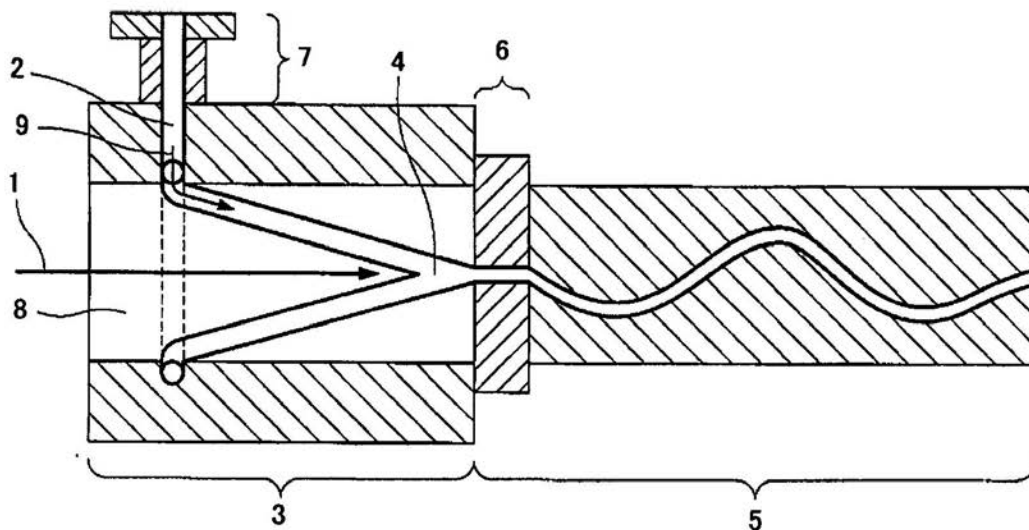
【符号の説明】

【0091】

- 1 処理済ビニロン繊維束
- 2 溶融樹脂流入口
- 3 含浸ダイ
- 4 繊維束導入口
- 5 アウトダイ（蛇行貫通部）
- 6 接合部品
- 7 取付部分
- 8 空洞部
- 9 溶融樹脂の流れ

10

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 古川 幹夫

京都府宇治市宇治小桜2 3 ユニチカ株式会社宇治事業所内

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA08 AB04 AC08 AD04 AG05 AH04 AL02 AL16 AL17
4J002 BB12W BB14W BB14I BB15W BE02X FA04X FB26X FD01X GL00 GN00
GQ00