

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6953716号
(P6953716)

(45) 発行日 令和3年10月27日(2021.10.27)

(24) 登録日 令和3年10月4日(2021.10.4)

| | | |
|--------------------------------|---------------|---|
| (51) Int. Cl. | F I | |
| B 3 2 B 27/30 (2006.01) | B 3 2 B 27/30 | |
| B 2 9 C 45/14 (2006.01) | B 2 9 C 45/14 | |
| B 3 2 B 5/00 (2006.01) | B 3 2 B 5/00 | A |
| B 3 2 B 17/00 (2006.01) | B 3 2 B 17/00 | |
| B 3 2 B 27/00 (2006.01) | B 3 2 B 27/00 | A |
| 請求項の数 10 (全 21 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|--------------------|------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2016-575240 (P2016-575240) | (73) 特許権者 | 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 |
| (86) (22) 出願日 | 平成28年12月14日(2016.12.14) | (74) 代理人 | 100091384 弁理士 伴 俊光 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/JP2016/087151 | (74) 代理人 | 100125760 弁理士 細田 浩一 |
| (87) 国際公開番号 | W02017/110604 | (72) 発明者 | 日高 慎介 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 |
| (87) 国際公開日 | 平成29年6月29日(2017.6.29) | (72) 発明者 | 服部 公彦 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 |
| 審査請求日 | 令和1年10月16日(2019.10.16) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2015-253768 (P2015-253768) | | |
| (32) 優先日 | 平成27年12月25日(2015.12.25) | | |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP) | | |
| 最終頁に続く | | | |

(54) 【発明の名称】 複合成形体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の(A)(B)(C)がこの順に積層されてなる、曲げ弾性率が2.4GPa以上4.5GPa以下の複合成形体。

(A) 一方向に配向された連続繊維を強化繊維として含み、ポリアミド系樹脂をマトリクス樹脂とする繊維強化樹脂からなる繊維強化樹脂成形体

(B) エチレン由来の単量体単位と、メタクリル酸グリシジル由来の単量体単位とを含むエポキシ基及び/またはグリシジル基含有エチレン系共重合体からなるポリオレフィン系樹脂からなる成形体であって、該成形体がエチレングリシジルメタクリレート共重合体にアクリロニトリルとスチレン共重合体をグラフト重合したものからなる

(C) ポリエチレン系樹脂からなる成形体

【請求項2】

自動車部品のフード、ドアパネル、ルーフ、シート、バックドア、ドアインナー、ラジエータコアサポート、電気、電子機器のハウジングやシャーシ、ギアに用いられる、請求項1に記載の複合成形体。

【請求項3】

(A) 繊維強化樹脂成形体におけるポリアミド系樹脂がナイロン6であり、(C)成形体がポリエチレンをマトリクス樹脂とする、請求項1または2に記載の複合成形体。

【請求項4】

(A) 繊維強化樹脂成形体の強化繊維が炭素繊維を含む、請求項1～3のいずれかに記

載の複合成形体。

【請求項 5】

(B) エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂における、メタクリル酸グリシジル由来の単量体単位が 0.01 ~ 30 質量%の範囲にある、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の複合成形体。

【請求項 6】

(B) エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体の厚みが 10 ~ 200 μm の範囲にある、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の複合成形体。

【請求項 7】

(A) 繊維強化樹脂および (B) エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体を型内に配置し、該型内の前記成形体周りに液状化した (C) ポリエチレン系樹脂 を供給して前記成形体をインサート成形する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の複合成形体の製造方法。

【請求項 8】

液状化した (C) ポリエチレン系樹脂 が射出成形または射出圧縮成形により型内に供給される、請求項 7 に記載の複合成形体の製造方法。

【請求項 9】

(A) 繊維強化樹脂成形体が、溶融させたポリアミド系樹脂が充満した含浸ダイに連続繊維を投入し、スリットダイから引き抜くことにより成形される、請求項 7 または 8 に記載の複合成形体の製造方法。

【請求項 10】

(A) 繊維強化樹脂成形体と (B) エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体を、(イ) (A) 繊維強化樹脂成形体の少なくとも一方の表面に薄膜状の (B) エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体を積層し、熱プレスで溶融する、または (ロ) (A) 繊維強化樹脂成形体の少なくとも一方の表面に溶融した (B) エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂を塗布し冷却する、のいずれかの方法により成形一体化する、請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の複合成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維強化樹脂成形体と、そのマトリクス樹脂とは異なる特定の樹脂、とくにポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂から選ばれる少なくとも一種をマトリクス樹脂とする成形体とを、特定の接合層を介して接合一体化した複合成形体と、その製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

繊維強化樹脂は軽量でありながら高い機械特性を有するので、各種分野において広く使用されているが、繊維強化樹脂成形体とそのマトリクス樹脂とは異なる特定の樹脂の層との積層構成を有することにより、繊維強化樹脂層や特定の樹脂層単層の場合に比べ、多様な要求性能を満足でき、かつ、所望の機械特性を確保しつつ成形性や表面特性等の向上をはかることができる場合が多い。

【0003】

例えばポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂は、優れた独特の特性を発現できることが知られているが、繊維強化樹脂層とこれらの樹脂層を直接的に接合することは難しい場合が多い。したがって、適切な接合層を介して繊維強化樹脂層とこれらの樹脂層を接合することが考えられる。例えば特許文献 1 には、接合層の成分として、後述の本発明における接合層成分の一部の記載はあるものの、それを用いた実施例の記載はなく、実際に良好な接合を達成できるかどうかは実証されていない

10

20

30

40

50

。また、接合対象としてのポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂の実施例の記載もない。

【0004】

また、特許文献2には、3層積層体、ポリフェニレンサルファイド樹脂の記載はあるものの、異種素材を接合する記載はなく、また、接合層の構成も後述の本発明における構成とは異なる。さらに、特許文献3には、繊維強化樹脂を型内に配置し、型内に樹脂を射出して溶着すること、繊維強化樹脂の表面に接合対象としての樹脂層を予め形成しておくことが記載されているが、接合対象の樹脂としては、エポキシ樹脂、環状ポリフェニレンサルファイド樹脂、環状PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）のみの記載しかなく、さらに、繊維強化樹脂のマトリクス樹脂について、実施例には記載がない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】WO2014/112501号公報

【特許文献2】WO2012/137554号公報

【特許文献3】特開2013-028519号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで本発明の課題は、特定の樹脂、とくにポリアミド系樹脂をマトリクス樹脂とする繊維強化樹脂成形体と、そのマトリクス樹脂とは異なる特定の樹脂、とくにポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂から選ばれる少なくとも一種をマトリクス樹脂とする接合対象成形体とを有する複合成形体を得ることを目指すに際し、繊維強化樹脂成形体と接合対象成形体の両方に対して優れた接合性を発現可能な特定の接合層を介し高い接合強度をもって接合一体化した複合成形体と、その製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明に係る複合成形体は、以下の(A)(B)(C)がこの順に積層されてなることを特徴とするものからなる。

30

(A)ポリアミド系樹脂をマトリクス樹脂とする繊維強化樹脂からなる繊維強化樹脂成形体

(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体

(C)ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂から選ばれる少なくとも一種をマトリクス樹脂とする成形体

【0008】

このような本発明に係る複合成形体においては、間に介在される(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体におけるエポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂が、(A)ポリアミド系樹脂をマトリクス樹脂とする繊維強化樹脂からなる繊維強化樹脂成形体におけるポリアミド系樹脂と、(C)ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂から選ばれる少なくとも一種をマトリクス樹脂とする成形体におけるこれらの樹脂の双方に対し、高い接合適性を有するので、これら(A)(B)(C)の順に積層される成形体は、全面にわたって高い接合強度をもって接合、一体化されることになり、初期特性だけでなく、長期耐久性評価後の強度、剛性に優れ、所期の目的が確実に達成される。

40

【0009】

上記本発明に係る複合成形体においては、(A)繊維強化樹脂成形体におけるポリアミド系樹脂がナイロン6であり、(C)成形体がポリブチレンテレフタレート、ポリエチレ

50

ン、ポリフェニレンサルファイドから選ばれる少なくとも一種をマトリクス樹脂とすることが好ましい。この場合、(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体との密着性が良好であり、曲げ評価での曲げ強度、曲げ弾性率の向上効果が大きく、さらに耐熱老化性、耐温水性試験後の曲げ評価においても曲げ強度、曲げ弾性率の極端な低下が見られない。

【0010】

上記本発明に係る複合成形体においては、(A)繊維強化樹脂成形体が、数平均繊維長2mm以上の強化繊維を含むことが好ましい。このような強化繊維を含むことにより、(A)繊維強化樹脂成形体が高い機械強度を発現できるので、複合成形体全体としても、高い機械強度の発現が可能になる。

10

【0011】

中でも、(A)繊維強化樹脂成形体の強化繊維が連続繊維であると、特に高い機械強度の発現が可能になる。

【0012】

また、(A)繊維強化樹脂成形体の強化繊維が連続繊維であり、かつ、一方向に配向されていると、連続強化繊維が配向されている特定の方向に対して特に、複合成形体が高い機械強度を発現できる。

【0013】

また、本発明に係る複合成形体においては、(A)繊維強化樹脂成形体の強化繊維としては特に限定されず、炭素繊維やガラス繊維、アラミド繊維、その他の強化繊維の使用が可能であるが、特に高い機械強度の発現を目指す場合、炭素繊維を含むことが好ましい。

20

【0014】

また、本発明に係る複合成形体においては、(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂が、エチレン由来の単量体単位と、メタクリル酸グリシジル由来の単量体単位とを含むエポキシ基含有エチレン系共重合体からなることが好ましい。このような組成とすることにより、(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂が、(A)繊維強化樹脂成形体におけるポリアミド系樹脂と、(C)接合対象成形体におけるポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂から選ばれる少なくとも一種のマトリクス樹脂の双方に対し、容易にかつ適切に、高い接合適性を発現できると共に、長期耐久性にも優れる。

30

【0015】

また、本発明に係る複合成形体においては、介在される(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体は、(A)繊維強化樹脂成形体と(C)接合対象成形体とを最も強固に接合させる観点から、(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体の厚みとしては、10~200 μ mの範囲にあることが好ましい。さらには20 μ m以上がより好ましく、100 μ m以下がより好ましい。

【0016】

上記本発明に係る複合成形体においては、(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体がエチレングリシジルメタクリレート共重合体にアクリロニトリルとスチレン共重合体をグラフト重合したものからなり、かつ(C)成形体がポリエチレン系樹脂からなるものの組合せであることが好ましい。この場合、曲げ評価での曲げ強度、曲げ弾性率の向上効果が大きく、さらに耐熱老化性、耐温水性試験後の曲げ評価においても曲げ強度、曲げ弾性率の極端な低下が見られない。

40

【0017】

本発明に係る複合成形体の製造方法は、上記のような本発明に係る複合成形体を製造するに際し、(A)繊維強化樹脂および(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体を型内に配置し、該型内の前記成形体周りに液状化した(C)ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂を供給して前記成形体をインサート成形する方

50

法からなる。

【0018】

この方法においては、(C)ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂の供給方法として、例えば、液化した(C)ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂が射出成形または射出圧縮成形により型内に供給される方法を採用できる。

【0019】

本発明に係る複合成形体の製造方法においては、(A)繊維強化樹脂成形体が、溶融させたポリアミド系樹脂が充満した含浸ダイに連続繊維を投入し、スリットダイから引き抜くことにより成形されることが好ましい。

10

【0020】

また、本発明に係る複合成形体の製造方法においては、前記(A)繊維強化樹脂成形体と(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体を、(イ)(A)繊維強化樹脂成形体の少なくとも一方の表面に薄膜状の(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体を積層し、熱プレスで溶融する、または(ロ)(A)繊維強化樹脂成形体の少なくとも一方の表面に溶融した(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂を塗布し冷却する、のいずれかの方法により成形一体化することが好ましい。

【発明の効果】

20

【0021】

このように、本発明に係る複合成形体およびその製造方法によれば、(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる層を、(A)ポリアミド系樹脂をマトリクス樹脂とする繊維強化樹脂の層と(C)ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂からなる層との接合層として介在させることにより、これら(A)(B)(C)層が強固に接合一体化された複合成形体を得ることができ、(A)層又は(C)層の単層では実現できなかった優れた特性の複合成形体を得ることができる。とくに、(A)繊維強化樹脂の層を有することにより、複合成形体全体として他の要求特性を発揮しつつ高い機械特性の発現が可能になる。

30

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下に、本発明について、実施の形態とともに、さらに詳細に説明する。

本発明に係る複合成形体においては、(A)ポリアミド系樹脂をマトリクス樹脂とする繊維強化樹脂からなる繊維強化樹脂成形体、(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基を含有するポリオレフィン系樹脂からなる成形体、(C)ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂から選ばれる少なくとも一種をマトリクス樹脂とする成形体がこの順に積層されている。これら各構成成分について以下に詳細に説明する。

【0023】

40

(A) 繊維強化樹脂成形体

繊維強化樹脂成形体に用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリアミド樹脂であり、アミノカルボン酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸(それらの一対の塩も含まれる)を主たる原料とするアミド結合を主鎖内に有する重合体である。その原料の具体例として、アミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等がある。またラクタムとしては、 ϵ -カプロラクタム、 ϵ -ウンデカノラクタム、 ϵ -ラウロラクタム等がある。ジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等がある。またジカルボン酸としては、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等がある。またこれらジアミンとジカルボン酸は一対の塩として用いることもできる。

50

【0024】

ポリアミド樹脂の好ましい例としては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリウンデカミド(ナイロン11)、ポリカプロアミド/ポリウンデカミドコポリマー(ナイロン6/11)、ポリドデカミド(ナイロン12)、ポリカプロアミド/ポリドデカミドコポリマー(ナイロン6/12)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチレンアジパミド(ナイロン116)およびこれらの混合物ないし共重合体等が挙げられる。中でもナイロン6が特に好ましい。またポリアミド樹脂は単体で用いる他、もしくは2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0025】

次に繊維強化樹脂成形体に用いられる強化繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維等の無機繊維、ポリアミド系繊維、ポリエステル系繊維、アラミド繊維等の合成樹脂繊維、チタン繊維、ボロン繊維、ステンレス繊維等の金属繊維が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。強化繊維として好ましくは炭素繊維である。炭素繊維を用いることで、機械強度に優れる複合成形体を得ることができる。

【0026】

特に限定されないが、本発明における一形態では、表皮材が繊維強化熱可塑性樹脂からなり、最終成形形態で構造体の表層を構成して、芯材と併せて構造体の強度を担うとともに、表層部位として構造体の剛性を支配することから、所望の方向に対して高い剛性(曲げ剛性等)を有することが好ましい。そのためには、表皮材の強化繊維が連続繊維からなることが好ましい。

20

【0027】

また、表皮材として、強化繊維を一方向に引き揃えて熱可塑性樹脂を含浸させた表皮材を用いることができる。このような表皮材を使用すれば、比較的大型大面積の複合成形体であっても、容易に表皮材を所定の位置に配置できるようになる。またこの場合、表皮材として、強化繊維を一方向に引き揃えて熱可塑性樹脂を含浸させたテープ状基材を、積層または編み込んだ板状の表皮材からなる形態も採ることができる。このような形態を採用すれば、比較的大型大面積の構造体であっても、容易に表皮材を所定の位置に配置できるとともに、表皮材に望ましい機械特性を容易に付与できるようになる。

30

【0028】

また、表皮材として、強化繊維織物を含む形態を採ることができる。このような形態を採用すれば、複合成形体の表面に望ましい意匠性を持たせることも可能になる。また、強化繊維織物を含むことにより、複合成形体の表層を構成する表皮材自体の機械特性をより向上することも可能になるので、構造体全体としての機械特性の向上が可能になる。

【0029】

本発明で使用する、一方向に引き揃えた連続繊維強化熱可塑性樹脂からなる表皮材の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、熔融樹脂が充満した含浸ダイに連続繊維を投入し、スリットダイから引き抜くプルトルジョン法や、連続繊維束に熱可塑性樹脂粉体をまぶし熔融プレスするパウダー含浸法、連続強化繊維と熱可塑性繊維を混紡した繊維を板状に配置し熱プレスする方法、一方向に引き揃えた連続繊維の上下から樹脂フィルムを押し当て、樹脂を含浸せしめる方法などが挙げられる。これらの製造方法の中でも、熔融樹脂が充満した含浸ダイに連続繊維を投入し、スリットダイから引き抜くプルトルジョン法は、連続繊維内への熔融樹脂の含浸性が良く、複合成形体の強度、剛性、さらには耐熱老化性、耐温水試験後の特性が高くなるため好ましい。

40

【0030】

(B) エポキシ基及び/またはグリシジル基含有エチレン系共重合体

本発明における(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基含有エチレン系共重合体は、例えば、エチレン由来の単量体単位と、メタクリル酸グリシジル由来の単量体単位とを

50

含む共重合体である。

【0031】

接着性の観点から、このエポキシ基及び/またはグリシジル基含有エチレン系共重合体は、この共重合体の質量を100質量%とするとき、メタクリル酸グリシジルに由来する単量体単位を0.01~30質量%含有し、好ましくは0.1~30質量%含有する。1質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましい。20質量%以下がより好ましく、15質量%以下がさらに好ましい。

【0032】

メタクリル酸グリシジル由来の単量体としては、例えば、グリシジルメタアクリレート、グリシジリアクリレート等の、 α -不飽和グリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル等の、 β -不飽和グリシジルエーテルを挙げることができ、好ましくはグリシジルメタアクリレートである。

【0033】

(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基含有エチレン系共重合体としては、具体的には、グリシジルメタアクリレート-エチレン共重合体(例えば、住友化学社製、商品名「ボンドファースト」)が挙げられる。また、(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基含有ポリオレフィン系共重合体として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、水添及び非水添のスチレン-共役ジエン系等に、メタクリル酸グリシジル由来の単量体を、溶液若しくは熔融混練でグラフト重合させたものを用いてもよい。

【0034】

(B)成分のメルトフローレートは、0.1~300g/10分であることが好ましい。0.5g/10分以上がより好ましく、1g/10分以上がさらに好ましい。100g/10分以下がより好ましく、10g/10分以下がさらに好ましい。ここでいうメルトフローレートとは、JIS K 7210(1995)に規定された方法によって、試験荷重21.18N、試験温度190の条件で測定される。

【0035】

(B)成分は、例えば、高圧ラジカル重合法、溶液重合法、乳化重合法等により、エポキシ基を有する単量体と、エチレンと、必要に応じて他の単量体とを共重合する方法、エチレン系樹脂にエポキシ基を有する単量体をグラフト重合させる方法等により製造することができる。

【0036】

(C)ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアアリーレンサルファイド系樹脂から選択したマトリクス樹脂を含む成形体

【0037】

(1)ポリエステル系樹脂

本発明において好ましいポリエステル系樹脂は、主鎖中にエステル結合を有し、(イ)ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体、(ロ)ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体、(ハ)ラクトンから選択された一種以上を主構造単位とする重合体または共重合体である。

【0038】

上記ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,3-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

また、上記ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体としては、炭素数 2 ~ 20 の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール、ダイマージオールなど、あるいは分子量 200 ~ 100000 の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ - 1, 3 - プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど、芳香族ジオキシ化合物すなわち、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、*t* - ブチルヒドロキノン、ビスフェノール A、ビスフェノール S、ビスフェノール F およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

10

【 0 0 4 0 】

ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体を構造単位とする重合体または共重合体としては、ポリエチレンテレフタレート、リプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリプロピレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンイソフタレート、ポリヘキシレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート/ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート、ポリエチレンテレフタレート/シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/5 - ナトリウムスルホイソフタレート、ポリプロピレンテレフタレート/5 - ナトリウムスルホイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート/5 - ナトリウムスルホイソフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート/ポリエチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート/ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート/イソフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート/サクシネート、ポリプロピレンテレフタレート/サクシネート、ポリブチレンテレフタレート/サクシネート、ポリエチレンテレフタレート/アジペート、ポリプロピレンテレフタレート/アジペート、ポリブチレンテレフタレート/アジペート、ポリエチレンテレフタレート/セバケート、ポリプロピレンテレフタレート/セバケート、ポリブチレンテレフタレート/セバケート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート/アジペート、ポリプロピレンテレフタレート/イソフタレート/アジペート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート/セバケートなどの芳香族ポリエステル樹脂、ポリエチレンオキサレート、ポリプロピレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリエチレンサクシネート、ポリプロピレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリネオペンチルグリコールアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンセバケート、ポリブチレンセバケート、ポリエチレンサクシネート/アジペート、ポリプロピレンサクシネート/アジペート、ポリブチレンサクシネート/アジペートなどの脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。

20

30

40

【 0 0 4 1 】

また、上記ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸

50

、*p*-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられ、これらを構造単位とする重合体または共重合体としては、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリグリコール酸/乳酸、ポリヒドロキシ酪酸/*p*-ヒドロキシ酪酸/*p*-ヒドロキシ吉草酸などの脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。

【0042】

また、上記ラクトンとしてはカプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1,5-オキセパン-2-オンなどが挙げられ、これらを構造単位とする重合体または共重合体としては、ポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリプロピオラクトン、ポリカプロラクトン/バレロラクトンなどが挙げられる。

【0043】

これらの中で、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主構造単位とする重合体または共重合体が好ましく、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主構造単位とする重合体または共重合体がより好ましく、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールから選ばれる脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主構造単位とする重合体または共重合体がさらに好ましく、中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート/ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/ナフタレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸などの非液晶性ポリエステル樹脂が好ましく、より好ましくはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、特に好ましくはポリブチレンテレフタレートである。

【0044】

本発明において、上記ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主構造単位とする重合体または共重合体中の全ジカルボン酸に対するテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体の割合が30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがさらに好ましい。

【0045】

本発明で用いるポリエステル系樹脂のカルボキシル末端基量は、特に限定されないが、耐加水分解性および耐熱性の点で、50eq/t以下であることが好ましく、30eq/t以下であることがより好ましく、20eq/t以下であることがさらに好ましく、10eq/t以下であることが特に好ましい。下限は0eq/tである。なお、本発明において、ポリエステル樹脂のカルボキシル末端基量は、*o*-クレゾール/クロロホルム溶媒に溶解させた後、エタノール性水酸化カリウムで滴定し測定した値である。

【0046】

本発明で用いるポリエステル系樹脂のビニル末端基量は、特に限定されないが、色調の点で、15eq/t以下であることが好ましく、10eq/t以下であることがより好ましく、5eq/t以下であることがさらに好ましい。下限は、0eq/tである。なお、本発明において、ポリエステル樹脂のビニル末端基量は、重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒を用いて、¹H-NMRにより測定した値である。

【0047】

本発明で用いるポリエステル系樹脂のヒドロキシル末端基量は、特に限定されないが、成形性の点で、50eq/t以上であることが好ましく、80eq/t以上であることがより好ましく、100eq/t以上であることがさらに好ましく、120eq/t以上であることが特に好ましい。上限は、特に限定されないが、180eq/tである。なお、本発明において、ポリエステル系樹脂のヒドロキシル末端基量は、重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒を用いて、¹H-NMRにより測定した値である。

10

20

30

40

50

【0048】

本発明で用いるポリエステル系樹脂の粘度は、特に限定されないが、*o*-クロロフェノール溶液を25で測定したときの固有粘度が0.36~1.60dl/gの範囲であることが好ましく、0.50~1.25dl/gの範囲であることがより好ましい。

【0049】

本発明で用いるポリエステル樹脂の分子量は、耐熱性の点で、重量平均分子量(Mw)5万~50万の範囲であることが好ましく、10万~30万の範囲であることがより好ましく、15万~25万の範囲であることがさらに好ましい。

【0050】

本発明で使用するポリエステル系樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の重縮合法や開環重合などにより製造することができ、バッチ重合および連続重合のいずれでもよく、また、エステル交換反応および直接重合による反応のいずれでも適用することができるが、カルボキシル末端基量を少なくすることができ、かつ、流動性および耐加水分解性向上効果が大きくなるという点で、連続重合が好ましく、コストの点で、直接重合が好ましい。

【0051】

本発明で使用するポリエステル系樹脂が、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である場合には、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを、エステル化反応またはエステル交換反応し、次いで重縮合反応することにより製造することができる。なお、エステル化反応またはエステル交換反応および重縮合反応を効果的に進めるために、これらの反応時に重合反応触媒を添加することが好ましく、重合反応触媒の具体例としては、チタン酸のメチルエステル、テトラ-*n*-プロピルエステル、テトラ-*n*-ブチルエステル、テトライソプロピルエステル、テトライソブチルエステル、テトラ-*tert*-ブチルエステル、シクロヘキシルエステル、フェニルエステル、ベンジルエステル、トリルエステル、あるいはこれらの混合エステルなどの有機チタン化合物、ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルスズオキシド、シクロヘキサヘキシルジスズオキシド、ジドデシルスズオキシド、トリエチルスズハイドロオキシド、トリフェニルスズハイドロオキシド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズジクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイドおよびブチルヒドロキシルスズオキシド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸などのアルキルスタンノン酸などのスズ化合物、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシドなどのジルコニア化合物、三酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物などが挙げられるが、これらの内でも有機チタン化合物およびスズ化合物が好ましく、さらに、チタン酸のテトラ-*n*-プロピルエステル、テトラ-*n*-ブチルエステルおよびテトライソプロピルエステルが好ましく、チタン酸のテトラ-*n*-ブチルエステルが特に好ましい。これらの重合反応触媒は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもできる。重合反応触媒の添加量は、機械特性、成形性および色調の点で、ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.005~0.5重量部の範囲が好ましく、0.01~0.2重量部の範囲がより好ましい。

【0052】

(2) エチレン系樹脂組成物

エチレン系樹脂組成物としては、JIS K 6760-1981に規定された方法により、アニール無しで測定された密度が910kg/m³を超えるものであって、エチレン単独重合体、エチレン-*α*-オレフィン共重合体等が挙げられる。エチレン-*α*-オレフィン共重合体に用いられる*α*-オレフィンは、炭素数4~12の*α*-オレフィンであり、例えば、1-ブテン、2-メチル-1-プロペン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-エチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテ

10

20

30

40

50

ン、2 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、1 - ヘプテン、メチル - 1 - ヘキセン、ジメチル - 1 - ペンテン、エチル - 1 - ペンテン、トリメチル - 1 - ブテン、メチルエチル - 1 - ブテン、1 - オクテン、メチル - 1 - ペンテン、エチル - 1 - ヘキセン、ジメチル - 1 - ヘキセン、プロピル - 1 - ヘプテン、メチルエチル - 1 - ヘプテン、トリメチル - 1 - ペンテン、プロピル - 1 - ペンテン、ジエチル - 1 - ブテン、1 - ノネン、1 - デセン、1 - ウンデセン、1 - ドデセン等が挙げられる。中でも、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンが好ましい。

【0053】

本発明では上記の成分のほかに、本発明の特徴及び効果を損わない範囲で他の付加的成分を添加してもよい。例えば、酸化防止剤、耐候性改良剤、造核剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、各種着色剤等が挙げられる。

10

【0054】

エチレン系樹脂組成物のメルトフローレート（以下、MFRともいう）は、積層体の強度の観点から、0.01 ~ 400 g / 10分であることが好ましい。1 g / 10分以上がより好ましく、5 g / 10分以上がさらに好ましい。200 g / 10分以下がより好ましく、150 g / 10分以下がさらに好ましい。本発明におけるMFRは、ASTM D1238に従って、190、21.2 N荷重で測定した値である。

【0055】

(3) ポリアリーレンサルファイド系樹脂

20

ポリアリーレンサルファイド系樹脂の代表例としては、ポリフェニレンサルファイド（以下、PPSと略す場合もある）、ポリフェニレンサルファイドスルホン、ポリフェニレンサルファイドケトン、これらのランダム共重合体、ブロック共重合体およびそれらの混合物などが挙げられ、中でもポリフェニレンサルファイドが特に好ましく使用される。かかるポリフェニレンサルファイドは、下記構造式で示される繰り返し単位を有するものであり、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上含む重合体であり、上記繰り返し単位が70モル%以上の場合には、耐熱性が優れる点で好ましい。

【0056】

また、かかるポリフェニレンサルファイド系樹脂は、その繰り返し単位の30モル%以下を、下記の構造式を有する繰り返し単位などで構成することが可能であり、ランダム共重合体、ブロック共重合体であってもよく、それらの混合物であってもよい。

30

【0057】

かかるポリアリーレンサルファイド系樹脂は、通常公知の方法、つまり特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法あるいは特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造することができる。

【0058】

本発明で用いられるポリアリーレンサルファイド系樹脂の分子量は、また、フィラー高充填化を可能とするためにポリスチレン換算における重量平均分子量が50000以下であることが好ましく、40000以下がより好ましく、25000以下であることが特に好ましい。重量平均分子量の下限については特に制限はないが、滞留安定性等を考慮した場合、1500以上であることが好ましい。また重量平均分子量の異なる2種以上のポリアリーレンサルファイド系樹脂を併用して用いてもよい。なお、ポリアリーレンサルファイド系樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は、1-クロロナフタレン（1-CN）5gにポリアリーレンサルファイド系樹脂5mgを溶解し、超高温GPC装置を用いて測定することができる。

40

【0059】

本発明の(C)ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂から選択したマトリクス樹脂を含む成形体においては、機械強度その他の特性を付与するために、さらに充填材を配合することが可能である。充填材は特に限定されるも

50

のでないが、繊維状、非繊維状（板状、鱗片状、粒状、不定形状、破砕品など）などのいずれの充填剤も使用することができる。

【0060】

具体的には例えば、繊維状フィラーとしてガラス繊維、PAN系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、ほう酸アルミニウムウイスキー、窒化ケイ素ウイスキー等が挙げられる。ガラス繊維あるいは炭素繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。また、ガラス繊維はエチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

10

【0061】

非繊維状フィラーとしてマイカ、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ワラストナイト、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属酸化物（アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン等）、カーボン粉末、黒鉛、カーボンフーク、鱗片状カーボン、カーボンナノチューブなどが挙げられる。また、金属粉、金属フレーク、金属リボンの金属種の実例としては銀、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、鉄、黄銅、クロム、錫などが例示できる。

20

【0062】

上述した中でも、炭素繊維、ガラス繊維を用いることが好ましい。

【0063】

本発明においては、まず（A）繊維強化樹脂成形体 + （B）成形体の形態で製造し、それに（C）成形体を積層して複合成形体を製造することができる。この場合、（A）繊維強化樹脂成形体 + （B）成形体の製造方法としては、下記の方法が例示される。

（イ）（A）に対し（B）を積層し、熱プレスで溶融、一体化する。

（ロ）（A）の製造工程において表面に溶融した（B）を塗布し冷却させる。

（ハ）（A）と（B）を共押し出し、一体化させた状態で吐出、冷却させる。

30

この中でも、密着性が良好であり、曲げ評価での曲げ強度、曲げ弾性率の向上効果が大きく、さらに耐熱老化性、耐温水性試験後の曲げ評価においても曲げ強度、曲げ弾性率の極端な低下が見られない点で、（イ）、（ロ）の方法が好ましい。

【0064】

また、{（A）+（B）} + （C）樹脂の製造方法としては、下記の方法が例示される。

（イ）（C）の射出成形時に（A）+（B）一体化シートもしくは独立した（A）、（B）と熱融着する。

（ロ）（C）を先に射出成形し、（A）+（B）の一体化シートを後貼りして熱融着し一体化する。

40

この場合、（レーザー、熱板、赤外線、摩擦攪拌、超音波、振動、スピン、マイクロ波、電磁誘導、電磁誘電）などの各種溶着手法があるが、それらに限定されるものではない。

【0065】

本発明の複合成形体は、接合強度に優れているため、自動車、航空機、鉄道車両、船舶、自転車等の移動体を構成する部品類、電気、電子機器や建築材料、スポーツ用品などの構造部材等の用途において有用である。例えば、自動車部品のフード、ドアパネル、ルーフ、シート、バックドア、ドアインナー、ラジエータコアサポート、電気、電子機器のハウジングやシャーシ、ギアなどにおいて好適に使用できる。

【実施例】

【0066】

50

以下に、実施例、比較例について説明する。まず、実施例、比較例で用いた物性の測定方法について説明する。なお、以下の実施例において、実施例 1 3 が本願発明の実施例であり、実施例 1 ~ 1 2 , 1 4 ~ 1 7 は参考実施例である。

【 0 0 6 7 】

(1) 曲げ評価

1 0 m m × 1 5 0 m m × 3 . 0 m m の短冊状試験片に切り出し、スパン間距離 8 0 m m 、曲げ速度 2 m m / m i n で短冊を押し曲げた。n = 3 で測定し、補強効果として曲げ強度、曲げ弾性率を測定した。

【 0 0 6 8 】

(2) 耐熱老化性試験

曲げ評価用の短冊試験片を 8 0 雰囲気下の熱風オープン (タバイ社製) に投入し、5 0 0 時間経過後に取り出し、2 3 、 5 0 % R H で 2 4 時間放置し、曲げ強度、曲げ弾性率を測定した。

【 0 0 6 9 】

(3) 耐温水性評価

曲げ評価用の短冊試験片を 5 0 の温水に浸漬させ、5 0 0 時間経過後に取り出し、水分除去した後に、2 3 、 5 0 % R H で 2 4 時間放置し、曲げ強度、曲げ弾性率を測定した。

【 0 0 7 0 】

< 各組成物の製造方法 >

製造例 1 : (A) 繊維強化樹脂成形体 (A - 1) の製造

東レ (株) 製炭素繊維 “ トレカ ” (登録商標) T 7 0 0 S (1 2 K) を引き揃え、ナイロン 6 樹脂で充填された含浸ダイに投入した後、引き抜き成形によって、幅 5 0 m m 、厚み 0 . 2 8 m m 、連続繊維含有量 5 0 重量 % の表皮材 (A - 1) を得た。

【 0 0 7 1 】

製造例 2 : (A) 繊維強化樹脂成形体 (A - 2) の製造

東レ (株) 製炭素繊維 “ トレカ ” (登録商標) T 7 0 0 S (1 2 K) の連続繊維束にナイロン 6 樹脂フィルムを熔融プレスするフィルム法により、同繊維含有量の繊維強化樹脂成形体 (A - 2) を作製した。

【 0 0 7 2 】

製造例 3 : エポキシ基及び / またはグリシジル基含有エチレン系共重合体からなる成形体 (B - 1) の製造

友化学社製 「 ボンドファースト (登録商標) E 」 (エチレン - グリシジルメタアクリレート共重合体、M F R (1 9 0) = 3 g / 1 0 分、グリシジルメタアクリレートに由来する単量体単位含有量 = 1 2 質量 %) を温度 2 0 0 にて押出機に投入し、押し出された共重合体を冷却ドラム上で冷却・固化させ厚み 5 0 μ m に製膜し、成形体 (B - 1) を作製した。

【 0 0 7 3 】

製造例 4 : エポキシ基及び / またはグリシジル基含有エチレン系共重合体からなる成形体 (B - 2) の製造

特開昭 4 7 - 2 3 4 9 0 号および特開昭 4 8 - 1 1 8 8 8 号公報に記載の方法により、エチレン 9 8 重量 % とグリシジルメタアクリレート 2 重量 % からなる共重合体を製造した以外は、製造例 2 と同様の方法により、成形体 (B - 2) を作製した。

【 0 0 7 4 】

製造例 5 : エポキシ基及び / またはグリシジル基含有エチレン系共重合体からなる成形体 (B - 3) の製造

日油化学社製 「 モディパー (登録商標) A 4 3 0 0 」 (エチレン - グリシジルメタアクリレート共重合体) グラフト B A (ブチルアクリレート) / M M A (メタクリル酸メチル) 、M F R (1 9 0) = 0 . 1 g / 1 0 分を温度 2 0 0 にて押出機に投入し、押し出された共重合体を冷却ドラム上で冷却・固化させ厚み 5 0 μ m に製膜し、成形体 (B - 3

10

20

30

40

50

) を作製した。

【0075】

製造例6：エポキシ基及び/またはグリシジル基含有エチレン系共重合体からなる成形体(B-4)の製造

日油化学社製「モディパー(登録商標)A4400」(エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体)グラフトAS(アクリロニトリル-スチレン)、MFR(190) = 0.3g/10分を温度200にて押出機に投入し、押し出された共重合体を冷却ドラム上で冷却・固化させ厚み50µmに製膜し、成形体(B-4)を作製した。

【0076】

製造例7：エポキシ基を含まないエチレン系共重合体からなる成形体(B'-1)の製造

製造例3において、使用する原料をエポキシ基を含まないエチレン系共重合体(プライムポリマー社製「ハイゼックス(登録商標)2100J」)に変更した以外は、同様の方法を用いて成形体(B'-1)を作製した。

【0077】

(C)熱可塑性樹脂組成物としては以下の3種を使用した。

C-1：ポリフェニレンサルファイド樹脂、東レ(株)製「トレリナ」(登録商標)A604

C-2：ポリブチレンテレフタレート樹脂、東レ(株)製「トレコン」(登録商標)1101G30(ガラス繊維30%強化)

C-3：ポリエチレン樹脂、プライムポリマー社製「ハイゼックス(登録商標)2100J

【0078】

<実施例1>：複合成形体の製造方法

(A)繊維強化樹脂成形体(A-1)に対し、(B)エポキシ基及び/またはグリシジル基含有エチレン系共重合体(B-1)を重ね合わせ、プレス成形機にて240でプレスを実施し、(A)と(B)が一体化したシート材を得た。さらに(A)と(B)が一体化したシート材を金型の可動、固定側のキャビティ内に各々(A)が金型面と接触する形でセットし、ポリフェニレンサルファイド樹脂(C-1)をシリンダー温度300、金型温度120で射出成形し、100×150×3mmのサイズの複合成形体を得た。

【0079】

<実施例2～3、7～17、比較例4～6>

実施例1において、使用する成形体、成形条件を表1、表2に示す通り変更した以外は実施例1と同様の方法を用いて、複合成形体を得た。

【0080】

<実施例4>

実施例1に記載の異種材複合成形体において(A-1)と(B-1)が一体化していない状態で各シート材を金型の可動、固定側のキャビティ内に各々(A-1)が金型面と接触する形でセットし変更した以外は実施例1と同様に射出成形し、複合成形体を得た。

【0081】

<実施例5～6>

実施例4において、使用する成形体、成形条件を表1に示す通り変更した以外は実施例4と同様の方法を用いて、複合成形体を得た。

【0082】

<比較例1>

(A)繊維強化樹脂成形体(A-1)を金型の可動、固定側のキャビティ内に各々(A)が金型面と接触する形でセットし、ポリフェニレンサルファイド樹脂(C-1)をシリンダー温度300、金型温度120で射出成形し、100×150×3mmのサイズの複合成形体を得た。

【0083】

<比較例2～3>

10

20

30

40

50

比較例 1 において、使用する成形体、成形条件を表 2 に示す通り変更した以外は、同様の方法を用いて、複合成形体を得た。

【 0 0 8 4 】

< 比較例 7 ~ 9 >

表 2 に示す成形条件で (C) 熱可塑性樹脂組成物単体 (C - 1 ~ C - 3) の成形体を得た。

【 0 0 8 5 】

表 1 に示した組成で得られた各複合成形体の物性評価結果を表 3 に、表 2 に示した組成で得られた各複合成形体の物性評価結果を表 4 に示す。実施例 1 ~ 17 の全てにおいて、接着層として (B - 1 ~ 4) を介在させた場合は、いずれも密着性が良好であり、曲げ評価での曲げ強度、曲げ弾性率の向上効果が大きく、さらに耐熱老化性、耐温水性試験後の曲げ評価においても曲げ強度、曲げ弾性率の極端な低下が見られず問題ないことがわかった。

10

【 0 0 8 6 】

一方、接着層を用いない比較例 1 ~ 3 においては、密着性が非常に悪く、成形直後に剥離が発生しており、曲げ評価での曲げ強度、曲げ弾性率の評価が不可能となった。接着層として (B ' - 1) を用いた比較例 4 ~ 6 においても、密着性が十分に改善されておらず、初期の曲げ評価で曲げ強度、曲げ弾性率の向上効果が低く、耐熱老化性、耐温水性試験後の曲げ評価においても、試験中に剥離が発生したり、曲げ強度、曲げ弾性率が著しく低くなることがわかった。比較例 7 ~ 9 の (C - 1 ~ C - 3) の単体は初期の曲げ強度、曲げ弾性率が低く、耐熱老化性試験後の物性変化は見られないが、耐温水性試験後は物性低下することがわかった。

20

【 0 0 8 7 】

【 表 2 】

| | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 | 比較例9 |
|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 材料 | (A) 繊維強化樹脂成形体 | A-1 | A-1 | A-1 | A-1 | A-1 | A-1 | - | - | - |
| | (B) エポキシ基含有ポリオレフィン系樹脂成形体 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | (B') エポキシ基を含有しないポリオレフィン系成形体 | - | - | - | B'-1 | B'-1 | B'-1 | - | - | - |
| | (C) 熱可塑性樹脂組成物 | C-1 | C-2 | C-3 | C-1 | C-2 | C-1 | C-1 | C-2 | C-3 |
| 接合条件 | (A) と (B) の接合方法 | - | - | - | プレス | プレス | プレス | - | - | - |
| | (A) + (B) と (C) の接合方法 | 射出 | 射出 | 射出 | 射出 | 射出 | 射出 | - | - | - |
| | 射出シリンダー設定温度 | 320 | 260 | 220 | 320 | 260 | 220 | 320 | 260 | 220 |
| | 金型設定温度 | 120 | 80 | 80 | 120 | 80 | 80 | 120 | 80 | 80 |

【 表 3 】

| | | 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 |
|----|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 初期 | 曲げ強度 | MPa | 370 | 290 | 300 | 300 | 240 | 360 | 340 | 280 |
| | 曲げ弾性率 | GPa | 45 | 34 | 42 | 38 | 32 | 44 | 39 | 33 |
| 長期 | 耐熱老化 80°C x 500h | 曲げ強度 | MPa | 330 | 240 | 250 | 180 | 300 | 270 | 220 |
| | | 曲げ弾性率 | GPa | 42 | 32 | 40 | 29 | 40 | 35 | 30 |
| | 耐温水 40°C x 500h | 曲げ強度 | MPa | 350 | 260 | 260 | 180 | 300 | 270 | 220 |
| | | 曲げ弾性率 | GPa | 42 | 32 | 38 | 29 | 40 | 35 | 30 |
| | | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 | |
| 初期 | 曲げ強度 | MPa | 335 | 330 | 291 | 296 | 232 | 288 | 224 | |
| | 曲げ弾性率 | GPa | 36 | 42 | 36 | 36 | 27 | 35 | 25 | |
| 長期 | 耐熱老化 80°C x 500h | 曲げ強度 | MPa | 300 | 300 | 242 | 242 | 175 | 210 | 154 |
| | | 曲げ弾性率 | GPa | 33 | 40 | 33 | 26 | 22 | 25 | 20 |
| | 耐温水 40°C x 500h | 曲げ強度 | MPa | 300 | 300 | 240 | 240 | 182 | 212 | 148 |
| | | 曲げ弾性率 | GPa | 33 | 40 | 33 | 25 | 22 | 25 | 20 |

【 0 0 9 0 】

10

20

30

40

50

【 表 4 】

| | 比較例1 | | 比較例2 | | 比較例3 | | 比較例4 | | 比較例5 | | 比較例6 | | 比較例7 | | 比較例8 | | 比較例9 | | |
|---------------------|-------|-----|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|----|------|------|------|------|------|------|------|
| | 初期 | 長期 | 初期 | 長期 | 初期 | 長期 | 初期 | 長期 | 初期 | 長期 | 初期 | 長期 | 初期 | 長期 | 初期 | 長期 | 初期 | 長期 | |
| 初期 | 曲げ強度 | MPa | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 200 | 150 | 100 | 260 | 220 | 23 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 |
| | 曲げ弾性率 | GPa | | | | | 20 | 20 | 20 | 15 | 10 | 1 | | | | | | | |
| 耐熱老化 80°C x 500h | 曲げ強度 | MPa | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 30 | 260 | 230 | 22 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 |
| | 曲げ弾性率 | GPa | | | | | | | 5 | 15 | 10 | 1 | | | | | | | |
| 耐温水 50°C x 500h | 曲げ強度 | MPa | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 30 | 220 | 198 | 21 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 |
| | 曲げ弾性率 | GPa | | | | | | | 5 | 14 | 9 | 1 | | | | | | | |

10

20

30

40

【 産業上の利用可能性 】

50

【 0 0 9 1 】

本発明は、繊維強化樹脂成形体とポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂から選ばれる少なくとも一種をマトリクス樹脂とする成形体とを接合層を介して接合一体化するあらゆる複合成形体に適用可能である。

フロントページの続き

| | | | |
|--------------------------------|--|---------------|---|
| (51)Int.Cl. | | F I | |
| B 3 2 B 27/32 (2006.01) | | B 3 2 B 27/32 | D |
| B 3 2 B 27/34 (2006.01) | | B 3 2 B 27/34 | |
| B 3 2 B 27/36 (2006.01) | | B 3 2 B 27/36 | |
| B 3 2 B 27/38 (2006.01) | | B 3 2 B 27/38 | |

(72)発明者 松岡 英夫
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内

審査官 磯部 洋一郎

(56)参考文献 国際公開第2014/112501(WO, A1)
特開昭61-025837(JP, A)
特開平11-156970(JP, A)
特開平02-038026(JP, A)
特開2014-189722(JP, A)
国際公開第2006/028107(WO, A1)
特開昭60-178050(JP, A)
特開平09-194699(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

| | |
|---------|-----------------------|
| B 2 9 B | 1 1 / 1 6 |
| | 1 5 / 0 8 - 1 5 / 1 4 |
| B 3 2 B | 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0 |
| C 0 8 J | 5 / 0 4 - 5 / 1 0 |
| | 5 / 2 4 |
| B 2 9 C | 4 5 / 1 4 |