

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5834923号
(P5834923)

(45) 発行日 平成27年12月24日 (2015. 12. 24)

(24) 登録日 平成27年11月13日 (2015. 11. 13)

(51) Int. Cl.

F I

DO6M 15/21 (2006.01)
CO8L 35/00 (2006.01)
CO8K 5/17 (2006.01)
CO8K 5/29 (2006.01)
CO8L 25/08 (2006.01)

DO6M 15/21
 CO8L 35/00
 CO8K 5/17
 CO8K 5/29
 CO8L 25/08

請求項の数 10 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-3032 (P2012-3032)
 (22) 出願日 平成24年1月11日 (2012. 1. 11)
 (65) 公開番号 特開2013-142120 (P2013-142120A)
 (43) 公開日 平成25年7月22日 (2013. 7. 22)
 審査請求日 平成26年11月27日 (2014. 11. 27)

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目3番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 梶川 正浩
 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株
 式会社 堺工場内

審査官 井上 政志

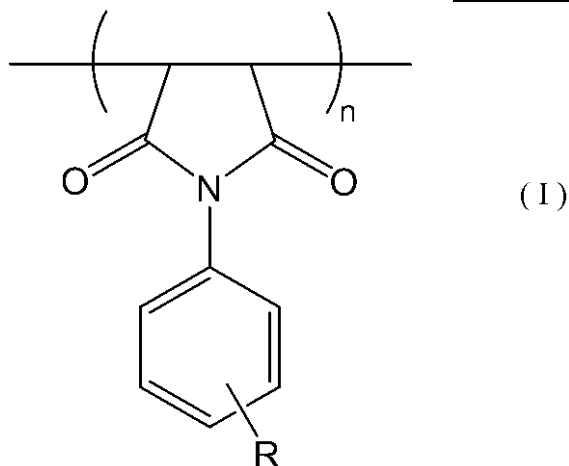
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維集束剤、コーティング剤及び繊維材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で示される構造を有する (無水) マレイン酸変性ビニル重合体 (A) と、水性媒体 (B) とを含有する 樹脂組成物を用いてなることを特徴とする繊維集束剤。



10

(一般式 (I) 中の R は、水素原子、アミノ基、水酸基またはグリシジル基を表し、 n は 1 以上の整数を表す。)

【請求項 2】

20

前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）が、前記一般式（I）で示される構造を、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）全量に対して10質量％～40質量％の範囲で有するものである請求項1に記載の繊維集束剤。

【請求項3】

前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）が、（無水）マレイン酸由来の構造を、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）全量に対して20質量％～55質量％の範囲で有するものである請求項1に記載の繊維集束剤。

【請求項4】

前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）が、10,000～90,000の範囲の重量平均分子量を有するものである請求項1に記載の繊維集束剤。

10

【請求項5】

前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）が、N-フェニルマレイミド、p-アミノフェニルマレイミド及びp-ヒドロキシルフェニルマレイミドからなる群より選ばれる1種以上の芳香族構造含有ビニル単量体と、スチレンまたは炭素原子数1～20のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、（無水）マレイン酸とを含む混合物をラジカル重合して得られるものである請求項1に記載の繊維集束剤。

【請求項6】

更に（ブロック）イソシアネート（c1）及びアミン（c2）からなる群より選ばれる1種以上の化合物（C）を含有するものである請求項1に記載の繊維集束剤。

【請求項7】

20

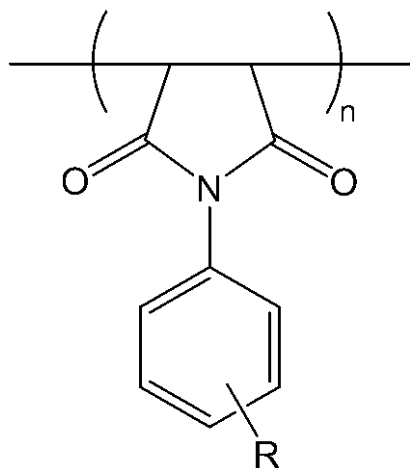
前記化合物（C）が、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）の全量に対して1.0質量％～20.0質量％の範囲で含まれる請求項6に記載の繊維集束剤。

【請求項8】

前記アミン（c2）が、2個以上の1級アミノ基を有するものである請求項6に記載の繊維集束剤。

【請求項9】

下記一般式（I）で示される構造を有する（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）と、水性媒体（B）とを含有する樹脂組成物を用いてなることを特徴とするコーティング剤。



(I)

30

（一般式（I）中のRは、水素原子、アミノ基、水酸基またはグリシジル基を表し、nは1以上の整数を表す。）

【請求項10】

請求項1～8のいずれか1項に記載の繊維集束剤を用いることによって形成される皮膜が、ガラス繊維または炭素繊維の表面に設けられた繊維材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

50

本発明は、ガラス繊維等の繊維集束剤や各種コーティング剤に使用可能な樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

高強度で優れた耐久性の求められる自動車部材や航空機部材等としては、例えばエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂やオレフィン樹脂、アミド樹脂等の熱可塑性樹脂等のマトリックス樹脂と、繊維材料等とを含む繊維強化プラスチックが使用されている。

【0003】

前記繊維強化プラスチックに使用する繊維材料としては、通常、高強度を付与する観点から、繊維が繊維集束剤によって概ね数千～数万程度に集束されたものを使用することが多い。

10

【0004】

前記繊維集束剤としては、例えば、特定の組成からなる単量体の混合物を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組成物が知られている（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

しかし、前記特許文献1に記載されたようなアクリル系水溶性樹脂組成物からなる繊維集束剤では、前記繊維材料からなるチョップドストランドとマトリックス樹脂とを混合し成形材料を製造する際の、概ね200～300程度の高温の影響によって、繊維集束剤中に含まれる樹脂の分解や変質が生じ、その結果、前記繊維材料からなる集束チョップドストランドを用いて得られた成形品の機械的強度（曲げ強度等）の低下を引き起こす場合があるなど、耐熱性の点で十分でない場合があった。

20

【0006】

一方、前記したような耐熱性は、前記繊維集束剤の用途以外でも、近年求められている。例えば各種電気電子製品の部品の表面被覆や、リチウムイオン電池をはじめとする各種電池のセパレータの表面被覆に使用するコーティング剤には、皮膜を構成する樹脂が熱の影響によって溶解や変質を引き起こすことなく、その結果、皮膜の剥離や溶解等を引き起こさないレベルの耐熱性を備えた皮膜を形成できることが求められている。

【0007】

しかし、前記文献1に記載の繊維集束剤で集束された繊維は、例えばポリフェニレンサルファイド等の一般に高耐熱性を備えたマトリックス樹脂と組み合わせ繊維強化成形品を製造する際に、やはり高熱の影響によって繊維集束剤由来の樹脂の分解を引き起こし、その結果、得られる繊維強化成形品の強度低下や変色等の物性低下を引き起こす場合があった。

30

【0008】

また、前記文献1に記載の樹脂組成物は、前記電気電子製品等に適用可能なレベルの耐熱性を備えた皮膜を形成できず、皮膜の剥離や溶解等を引き起こす場合があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

40

【特許文献1】特開2008-138026号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が解決しようとする課題は、熱の影響によって剥離や溶解等を引き起こすことのない皮膜等の硬化物を形成可能な樹脂組成物を提供することである。

【0011】

また、本発明が解決しようとする課題は、前記樹脂組成物を繊維集束剤に用いた場合であっても、熱の影響によって強度等の物性の低下を引き起こすことのないレベルの成形品を形成可能な樹脂組成物を提供することである。

50

【課題を解決するための手段】

【0012】

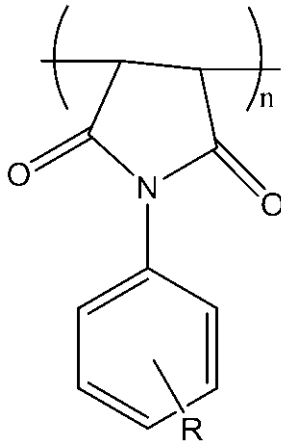
本発明者等は、従来知られた（無水）マレイン酸変性ビニル重合体のうち、下記一般式（Ⅰ）で示される構造を有する（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（Ａ）を含む樹脂組成物であれば、前記課題を解決できることを見出した。

【0013】

すなわち、本発明は、下記一般式（Ⅰ）で示される構造を有する（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（Ａ）と、水性媒体（Ｂ）とを含有することを特徴とする樹脂組成物に関するものである。

【0014】

【化１】



一般式（Ⅰ）

【0015】

（一般式（Ⅰ）中の R は、水素原子、アミノ基、水酸基またはグリシジル基を表し、n は 1 以上の整数を表す。）

【発明の効果】

【0016】

本発明の樹脂組成物であれば、比較的長期の保存安定性や水分散安定性に優れ、かつ、形成する皮膜等の硬化物や成形品等の耐熱性にも優れることから、例えば、ガラス繊維や炭素繊維の毛羽立ちや糸切れ等の発生を防止することを目的として一般に使用される繊維集束剤に好適に使用することができる。また、本発明の樹脂組成物は、各種コーティング剤、具体的にはリチウムイオン電池をはじめとする各種電池セパレータの表面コーティング剤、フレキシブルプリンティング回路の形成に使用する支持体の表面コーティング剤等の様々な用途で使用する事が可能である。

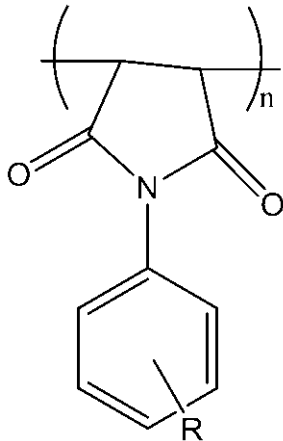
【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の樹脂組成物は、下記一般式（Ⅰ）で示される構造を有する（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（Ａ）と、水性媒体（Ｂ）と、必要に応じてその他の添加剤を含有する樹脂組成物であって、下記一般式（Ⅰ）で示される構造と、（無水）マレイン酸由来の構造とを組み合わせ有するビニル重合体を使用することを特徴とする。

【0018】

【化 2】



一般式(I)

10

【 0 0 1 9 】

(一般式(I)中の R は、水素原子、アミノ基、水酸基またはグリシジル基を表し、n は 1 以上の整数を表す。)

【 0 0 2 0 】

本発明の樹脂組成物は、前記(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)が、水性媒体(B)中に分散または溶解したものであることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

20

前記(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)は、カルボキシル基やカルボキシレート基等の親水性基を有することによって、水性媒体(B)中に安定して分散等することができる。また、前記(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)とともに、界面活性剤を使用することによって、それらを水性媒体(B)中に安定して分散等することもできる。

【 0 0 2 2 】

前記樹脂組成物は、良好な水分散安定性を維持する観点から、前記(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)と前記水性媒体(B)との合計質量に対して、前記水性媒体(B)を 4 0 質量% ~ 9 0 質量% の範囲で含むものを使用することが好ましい。

【 0 0 2 3 】

次に、本発明の樹脂組成物で使用する(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)につ

30

【 0 0 2 4 】

前記(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)は、(無水)マレイン酸由来の構造を備えたビニル重合体である。前記ビニル重合体は、重合性不飽和二重結合を有する単量体を重合して得られるものである。

【 0 0 2 5 】

前記(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)は、前記(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)全質量に対して、(無水)マレイン酸由来の構造を 2 0 質量% ~ 5 5 質量% の範囲で有するものを使用することが、水性媒体(B)中における前記(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)等の安定性や、繊維をはじめとする被塗物に対する皮膜等の密着性(集束性)や、その耐熱性をより一層向上するうえで好ましく、2 0 質量% ~ 4 0 質量% の範囲であることがより好ましい。なお、本発明でいう「(無水)マレイン酸変性ビニル重合体」は、「無水マレイン酸変性ビニル重合体」及び「マレイン酸変性ビニル重合体」のいずれか一方または両方を指すものである。

40

【 0 0 2 6 】

また、前記(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)としては、前記(無水)マレイン酸構造とともに、前記一般式(I)で示される構造を有するものを使用することが、耐熱性に優れた皮膜等を形成するうえで必須である。ここで、(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)の代わりに、前記一般式(I)で示される構造を有さない(無水)マレイン酸変性ビニル重合体を使用しても、耐熱性に優れた皮膜等を形成可能な樹脂組成物を得

50

ることができない場合がある。前記構造は、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）全体に対して、10質量％～40質量％の範囲で存在することが、より一層耐熱性に優れた皮膜等を形成するうえで好ましく、20質量％～40質量％の範囲で存在することがより好ましい。

【0027】

また、前記一般式（I）で示される構造中のRとしては、前記のとおり水素原子、アミノ基、水酸基またはグリシジル基のものを使用することができるが、なかでも前記Rが水素原子であることが、耐熱性に優れた皮膜等を形成可能な樹脂組成物を得るうえで好ましい。また、前記一般式（I）中のnは、1以上の整数であればよく、概ね1～20のものを使用することができる。前記一般式（I）で示される構造のうち、n＝1である構造は、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）中に、1つまたは2以上ランダムに存在してもよい。また、前記一般式（I）で示される構造のうち、nが2以上である構造（ブロック構造）は、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）中に、1つまたは複数存在してもよい。

10

【0028】

前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）としては、230～800の範囲の酸価を有するものを使用することが、水性媒体（C）中における前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）等の安定性や、繊維をはじめとする被塗物に対する皮膜等の密着性（集束性）や、耐熱性を向上するうえで好ましい。

【0029】

20

また、前記樹脂組成物を繊維集束剤に使用する場合には、繊維に優れた集束性を付与し、かつ、曲げ強度等の機械物性に優れた繊維強化プラスチック等の成形材料を得るうえで、前記酸価を有するものを使用することが好ましい。なお、本発明でいう酸価は、水酸化カリウム法にしたがって滴定することにより算出した値である。前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）の酸価は、前記（無水）マレイン酸由来のカルボキシル基や、その他の酸成分が有する酸基に由来する酸価である。前記カルボキシル基等の酸基は、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）を前記水性媒体（B）中に分散等して使用する場合に、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）に対して良好な水分散性を付与しうる。

【0030】

30

前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）は、（無水）マレイン酸由来のカルボキシル基等の親水性基の他に、例えばイタコン酸等有するカルボキシル基や、ビニルスルフォ酸ソーダ等有するスルホン酸基、それらの中和基等の親水性基を有していてもよい。

【0031】

前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）の有するカルボキシル基は、その一部または全部が塩基性化合物によって中和され、カルボキシレート基を形成していてもよい。

【0032】

前記塩基性化合物としては、例えばアンモニアのほか、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミンや、モノエタノールアミン等のアルカノールアミンや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム等の金属塩基化合物等を使用することができる。

40

【0033】

また、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）としては、皮膜等の硬化物や成形品の耐久性（薬品等）や、繊維の集束性を向上する観点から、10,000～150,000の範囲の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましく、10,000～90,000のものを使用することがより好ましい。なお、前記重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて測定された値を指す。

【0034】

50

また、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）は、形成する皮膜等の硬化物や成形品等の耐熱性を向上させるという観点から、（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）の有する酸無水基の一部または全部とモノアミンとを反応させることによって形成するアミド酸構造を有するものも使用することができる。前記モノアミンとしては、n-ブチルアミンやイソプロピルアミン等が挙げられる。

【0035】

前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）は、例えば（無水）マレイン酸と、前記一般式（I）で示される構造を導入しうる芳香族構造含有ビニル単量体と、必要に応じてその他のビニル単量体とを含む混合物を、ラジカル重合することによって製造することができる。

10

【0036】

前記（無水）マレイン酸は、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）中に酸基を導入するうえで必須である。ここで、前記（無水）マレイン酸の代わりに、例えばメタクリル酸等の酸成分を使用しても、架橋成分による耐熱性の向上や、繊維の集束性向上や水分安定性の向上を実現できない場合がある。また、本発明の樹脂組成物を繊維集束剤に使用する場合も、繊維の集束性の向上と、繊維強化プラスチック等の曲げ強度等の向上とを両立できない場合がある。

【0037】

前記（無水）マレイン酸は、（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）の製造に使用するビニル単量体の混合物の合計質量に対して、20質量%～55質量%の範囲であることが好ましく、20質量%～40質量%の範囲で使用することが、より一層耐熱性に優れた皮膜等を形成するうえでより好ましい。

20

【0038】

また、前記芳香族構造含有ビニル単量体は、（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）中に前記一般式（I）で示される構造を導入するうえで必須である。ここで、（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）の代わりに、前記一般式（I）で示される構造を有さない（無水）マレイン酸変性ビニル重合体を使用しても、耐熱性に優れた皮膜等を形成可能な樹脂組成物を得ることができない場合がある。

【0039】

前記芳香族構造含有ビニル単量体としては、例えばN-フェニルマレイミド、p-アミノエニルマレイミド、または、p-ヒドロキシルフェニルマレイミド、p-グリシジルフェニルマレイミド等を使用することができる。なかでも、N-フェニルマレイミド、p-アミノフェニルマレイミド及びp-ヒドロキシルフェニルマレイミドからなる群より選ばれる1種以上の芳香族構造含有ビニル単量体を使用することが、より一層耐熱性に優れた皮膜等を形成するうえで好ましい。

30

【0040】

前記芳香族構造含有ビニル単量体は、（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）の製造に使用する（無水）マレイン酸等のビニル単量体混合物の合計質量に対して、20質量%～40質量%の範囲であることが好ましい。

【0041】

前記（無水）マレイン酸や前記芳香族構造含有ビニル単量体とともに使用可能なその他のビニル単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル等の炭素原子数が1～20のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを使用することができる。なお、前記（メタ）アクリル酸や、以下の（メタ）アクリレートは、それぞれ、アクリル酸及びメタクリル酸の一方または両方、アクリレート及びメタクリレート的一方または両方を示す。

40

【0042】

また、前記その他のビニル単量体としては、前記したものほかに、例えば2-ヒドロ

50

キシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリル酸-1,4-ブタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸-1,6-ヘキサジオール、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、ジ(メタ)アクリル酸グリセリン、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、クロロメチルスチレン、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、アクリル酸、メタクリル酸等を使用することができる。

10

【0043】

本発明の樹脂組成物を、例えば繊維集束剤に使用する場合には、繊維の集束性や耐熱性、水分散安定性を向上する観点から、前記その他のビニル単量体として、特に前記スチレンまたは炭素原子数1~20のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを使用することが好ましい。特に、ガラス繊維集束剤に使用する場合には、マトリックス樹脂との相溶性を加味し、(メタ)アクリル酸n-ブチルあるいはアクリル酸メチルを使用することが好ましい。

【0044】

一方、本発明の樹脂組成物を、例えばリチウムイオン電池等の電池用セパレータの表面コーティング剤に使用する場合には、セパレータを構成する基材への密着性や耐熱性、更に耐電解液性(溶解)等を付与する観点から、前記その他のビニル単量体として(メタ)アクリル酸ラウリルや(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の炭素原子数6~20のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを使用することもできる。

20

【0045】

前記その他のビニル単量体は、(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)の製造に使用する(無水)マレイン酸等のビニル単量体混合物の合計質量に対して、45質量%~80質量%の範囲であることが好ましい。

【0046】

前記(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)は、前記(無水)マレイン酸と前記その他のビニル単量体とを含む混合物を、例えば有機溶剤中で、概ね60~140の温度で加熱しラジカル重合することによって製造することができる。

30

【0047】

前記有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレンのような芳香族系溶剤類、シクロヘキサノン、シクロヘキサンのような脂環族溶剤類、酢酸n-ブチル、酢酸エチルのようなエステル系溶剤類、イソブタノール、ノルマルブタノール、イソプロピルアルコール、ソルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなセロソルブ類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類等を使用することができる。

【0048】

また、前記組成物をラジカル重合する際には、必要に応じて有機過酸化物を使用することができる。

40

【0049】

前記有機過酸化物としては、炭素原子を骨格に有する過酸化物、たとえばケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、アルキルパーオキシカーボネートのほか、アゾビス系触媒や、過硫酸化合物等を使用することができる。

【0050】

前記方法で得られた(無水)マレイン酸変性ビニル重合体(A)は、無溶剤のものであってもよいが、有機溶剤を溶媒として含有するものや、水性媒体(B)を溶媒として含有

50

するものであってもよい。

【0051】

本発明で使用する水性媒体（B）としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-及びイソプロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム類、等が挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、又は、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

10

【0052】

本発明の樹脂組成物は、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）やその有機溶剤溶液と前記塩基性化合物とを混合し、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）の有するカルボキシル基の一部または前記を中和し、次いで、前記水性媒体（B）と混合することによって、前記水性媒体（B）中に前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）等が分散等した樹脂組成物を製造することができる。

【0053】

前記中和には、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）の有するカルボキシル基の50モル%～100モル%を中和できる量の塩基性化合物を使用することが、良好な水分散安定性を付与するうえで好ましい。

20

【0054】

前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）は、前記水性媒体（B）中で樹脂粒子を形成し、安定して分散することが好ましい。前記樹脂粒子は、概ね5nm～500nmの範囲の平均粒子径であることが好ましい。ここで言う平均粒子径とは、動的光散乱法により測定した体積基準での平均粒子径を指す。

【0055】

また、本発明の樹脂組成物は、耐熱性のより一層の向上を図る観点から、以下の化合物（C）を使用することが好ましい。

【0056】

前記化合物（C）を使用する場合、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）と前記化合物（C）とは、水性媒体（B）中で、実質的に反応しておらず、それぞれ独立して、または、前記化合物（C）が前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）によって分散されている、例えばコア・シェル型の複合樹脂粒子を形成する等していてもよい。また、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）と前記化合物（C）とが、それぞれ独立して水性媒体（C）に溶解または分散していてもよい。

30

【0057】

本発明で使用可能な化合物（C）としては、（ブロック）イソシアネート（c1）及びアミン（b2）からなる群より選ばれ得る1種以上を必須成分として使用し、必要に応じてその他の化合物と組み合わせ使用することができる。

40

【0058】

前記化合物（C）のうち、（ブロック）イソシアネート（c1）としては、例えばブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート；シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート；、2,4-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート；、トリメチロールプロパン/トリレンジイソシアネート3量体付加物（例えば、日本ポリウレタン工業株式会社製の商品名コロネートL）、トリメチロールプロパン/ヘキサメチレンジイソシアネート3量体付加物（例えば、日本ポリウレタン工業株式会社製の商品名コロネートHL）、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌ

50

レート体（例えば、日本ポリウレタン工業株式会社製の商品名コロネートHX）や、それらのブロック化物を使用することができる。前記ブロック化物の製造に使用するブロック化剤としては、例えばフェノール、アルコール、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル等の活性メチレン、 α -カプロラクタム、ケトオキシム等を例として挙げることができる。

【0059】

前記（ブロック）イソシアネート（c1）としては、なかでも、無黄変タイプのブロックイソシアネートを使用することが、耐熱性を向上するうえでより好ましく、特にイソホロンジイソシアネートの有するイソシアネート基が、ケトオキシムによってブロックしたブロックイソシアネートを使用することが好ましい。

【0060】

前記化合物（C）のうち、アミン（c2）としては、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、ヒドラジン、2-メチルピペラジン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン等のジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、イミノビスプロピルアミン、トリス（2-アミノエチル）アミン等を使用することができる。なかでも、アミノ基を2個以上有するアミンを使用することが好ましく、ジエチレントリアミンやプロピレンジアミンを使用することが、耐熱性を向上するうえで好ましい。

【0061】

また、前記化合物（C）としては、前記（ブロック）イソシアネート（c1）やアミン（c2）とともに、必要に応じてエポキシ化合物やオキサゾリン基含有化合物等を、適宜組み合わせて使用することもできる。

【0062】

前記化合物（C）としては、前記化合物（C）の全量に対して、前記（ブロック）イソシアネート（c1）及びアミン（c2）を合計90質量％～100質量％の範囲で含むものを使用することが好ましく、95質量％～100質量％の範囲で含むものを使用することが、耐熱性に優れた皮膜等の硬化物や成形品を形成することがより好ましい。

【0063】

前記化合物（C）を使用する場合、本発明の樹脂組成物は、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）やその有機溶剤溶液と前記塩基性化合物とを混合し、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）の有するカルボキシル基の一部または前記を中和し、次いで、前記水性媒体（B）と混合し、更に、皮膜等の硬化物や成形品を形成する前に前記化合物（C）を混合することによって、前記水性媒体（B）中に前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）や化合物（C）が分散等した樹脂組成物を製造することができる。

【0064】

前記化合物（C）を含む樹脂組成物もまた、水分散安定性に優れるため、ゲル化等を引き起こしにくく、良好な保存安定性を備える。一方で、前記化合物（C）を含む樹脂組成物は、各種基材等の表面に塗布等し、皮膜等を形成する際には、例えば加熱等によって前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）と化合物（C）との架橋反応を進行させる。これにより、概ね200～300程度の熱に晒された場合であっても皮膜等の硬化物の溶解等や成形品の強度の低下等を防止可能なレベルの耐熱性を付与することができる。

【0065】

前記化合物（C）を使用する場合、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）としては、前記化合物（C）と反応しうる官能基として、酸無水基等の官能基（A1）を有するものを使用することが好ましい。また、前記化合物（C）は、前記官能基（A1）との反応に寄与しうる官能基として、イソシアネート基またはアミノ基の官能基（C1）を有する。前記イソシアネート基は、メタノール等のブロック化剤によってブロックされて

10

20

30

40

50

いてもよく、加熱によって前記ブロック化剤が解離しイソシアネート基を形成するものであってもよい。

【0066】

前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）の有する官能基（A1）と化合物（C）の官能基（C1）とは、それらの当量割合 $[(A1)/(C1)]$ が 0.1 ~ 25 の範囲であることが好ましく、0.1 ~ 15 の範囲であることが好ましく、5.0 ~ 15 の範囲であることが、耐熱性のより一層の向上を図るうえで特に好ましい。

【0067】

また、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）と前記化合物（C）とは、前記官能基の当量割合の範囲となるよう組み合わせ使用することが好ましいが、繊維をはじめとする被塗物に対する皮膜等の密着性（集束性）や、前記皮膜等の硬化物や成形品の耐熱性を向上する観点から、 $[(A)/(C)] = 0.5 \sim 1.5$ の範囲で組み合わせ使用することがより好ましい。

10

【0068】

また、前記化合物（C）は、前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）の全量に対して、1.0 質量% ~ 20.0 質量% の範囲で使用することが好ましい。

【0069】

また、本発明の樹脂組成物は、前記した以外に、必要に応じて硬化触媒、潤滑剤、充填剤、チキソ付与剤、粘着付与剤、ワックス、熱安定剤、耐光安定剤、蛍光増白剤、発泡剤等の添加剤、pH調整剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、分散安定剤、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、耐熱性付与剤、無機充填剤、有機充填剤、可塑剤、補強剤、触媒、抗菌剤、防カビ剤、防錆剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、顔料、染料、導電性付与剤、帯電防止剤、透湿性向上剤、撥水剤、撥油剤、中空発泡体、結晶水含有化合物、難燃剤、吸水剤、吸湿剤、消臭剤、整泡剤、消泡剤、防黴剤、防腐剤、防藻剤、顔料分散剤、ブロッキング防止剤、加水分解防止剤、顔料を併用することができる。

20

【0070】

前記硬化触媒としては、例えばメチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；トリフェニルフォスフィン、トリブチルフォスフィン等のフォスフィン類等を使用することができる。

【0071】

また、前記樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば酢ビ系、エチレン酢ビ系、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系等のエマルジョン；スチレン・ブタジエン系、アクリロニトリル・ブタジエン系、アクリル・ブタジエン系等のラテックス、更には、ポバールやセルロース類等の水溶性樹脂等と組み合わせ使用することもできる。

30

【0072】

本発明の樹脂組成物は、水分散安定性に優れ、かつ耐熱性に優れた皮膜等の硬化物や成形品を形成できることから、もっぱら耐熱用途の求められるコーティング剤や繊維集束剤等に好適に使用することができる。

【0073】

本発明の樹脂組成物からなるコーティング剤は、各種基材の表面改質、たとえば耐熱性付与や、接着性付与あるいは耐久性（耐溶剤性）の付与を目的に使用することができる。

40

【0074】

前記基材としては、例えば各種プラスチックやそのフィルム、金属、ガラス、紙、木材等が挙げられる。

【0075】

プラスチック基材としては、一般に、携帯電話、家電製品、自動車内外装材、OA機器等のプラスチック成型品に採用されている素材として、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂（ABS樹脂）、ポリカーボネート樹脂（PC樹脂）、ABS/PC樹脂、ポリスチレン樹脂（PS樹脂）、ポリメチルメタクリレート樹脂（PMMA樹脂）、アク

50

リル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等が挙げられ、プラスチックフィルム基材としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、TAC（トリアセチルセルロース）フィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム等を使用することができる。

【0076】

また、本発明のコーティング剤は、金属材料自体の腐食を抑制し得る緻密に造膜した架橋皮膜等を形成できるため、金属基材用コーティング剤に好適に使用することができる。

【0077】

金属基材としては、例えば、自動車、家電、建材等の用途に使用される亜鉛めっき鋼板、アルミニウム - 亜鉛合金鋼板等のめっき鋼板や、アルミ板、アルミ合金板、電磁鋼板、銅板、ステンレス鋼板等を使用することができる。

10

【0078】

本発明のコーティング剤は、基材上に塗工し、乾燥、硬化することによって塗膜を形成することができる。

【0079】

コーティング剤の塗工方法としては、例えばスプレー法、カーテンコーター法、フローコーター法、ロールコーター法、刷毛塗り法、浸漬法等が挙げられる。

【0080】

前記乾燥は、常温下で自然乾燥でも良いが、加熱乾燥させることもできる。加熱乾燥は、概ね40 ～ 250 で、1秒～600秒程度の時間で行うことが好ましい。

20

【0081】

なお、基材がプラスチック基材等のように熱によって変形しやすいものである場合には、塗膜の乾燥温度を概ね80 以下に調整することが好ましい

【0082】

本発明の樹脂組成物からなるコーティング剤は、前記方法によって耐熱性に優れた皮膜等の硬化物や成形品を形成できることから、例えばリチウムイオン電池をはじめとする各種電池のセパレータの表面被覆や、フレキシブルプリント基板用のPETフィルムの表面コーティング剤等の様々な用途に使用することが可能である。

【0083】

また、本発明の樹脂組成物は、もっぱらガラス繊維や炭素繊維の糸切れや毛羽立ち等を防止することを目的として、繊維の集束剤に使用することができる。

30

【0084】

前記繊維集束剤を用いて処理可能な繊維としては、炭素繊維やガラス繊維が挙げられ、炭素繊維を使用することが好ましい。

【0085】

前記炭素繊維としては、一般にポリアクリロニトリル系、ピッチ系等の炭素繊維を使用することができる。なかでも、前記炭素繊維としては、優れた強度を付与する観点から、ポリアクリロニトリル系の炭素繊維を使用することが好ましい。

【0086】

また、前記繊維としては、より一層優れた強度等を付与する観点から、概ね0.5 μm ～ 20 μmの単糸径を有するものを使用することが好ましく、2 μm ～ 10 μmのものを使用することがより好ましい。

40

【0087】

前記繊維としては、例えば撚糸、紡糸、紡績加工、不織加工したものを使用することができる。また、前記炭素繊維としてはフィラメント、ヤーン、ロービング、ストランド、チョップドストランド、フェルト、ニードルパンチ、クロス、ロービングクロス、ミルドファイバー等のものを使用することができる。

【0088】

前記繊維を、前記繊維集束剤を用いて集束化し、前記繊維束の表面に、前記繊維集束剤に含まれる前記（無水）マレイン酸変性ビニル重合体（A）、または、前記（A）と前記

50

化合物（Ｃ）とが架橋した皮膜等の硬化物や成形品を形成する方法としては、例えば、前記繊維集束剤をキスコーター法、ローラー法、浸漬法、スプレー法、刷毛などその他公知の方法で、前記繊維表面に繊維集束剤を均一に塗布し、次いで常温または加熱下で乾燥等することによって形成する方法が挙げられる。前記繊維集束剤が溶媒として水性媒体（Ｂ）等を含む場合には、前記塗布後に加熱ローラーや熱風、熱板等を用いて、加熱乾燥することが好ましい。

【００８９】

前記繊維材料の表面に形成された皮膜等の付着量は、集束化され表面処理の施された繊維束の全質量に対して概ね０．１質量％～３質量％であることが好ましく、０．１質量％～１．５質量％であることがより好ましい。

10

【００９０】

前記方法で得られた集束化され表面処理の施された繊維は、後述するマトリックス樹脂（Ｄ）等と組み合わせ使用することによって、高強度な成形品を製造するための成形材料に使用することができる。

【００９１】

特に、本発明の繊維集束剤によって表面処理の施された繊維材料は、マトリックス樹脂（Ｄ）と組み合わせ使用し成形品等を形成した際に、前記繊維とマトリックス樹脂（Ｄ）との界面の密着性を著しく向上できるため、成形品の強度を向上することが可能である。

【００９２】

前記マトリックス樹脂（Ｄ）としては、例えば熱硬化性樹脂（Ｄ１）または熱可塑性樹脂（Ｄ２）を使用することができる。前記熱硬化性樹脂（Ｄ１）としてはフェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を使用することができる。前記熱可塑性樹脂（Ｄ２）としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等の飽和ポリエステル樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、６－ナイロン、６，６－ナイロン、アクリロニトリル－スチレン共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体、ポリアセタール等を使用することができる。

20

【００９３】

本発明の繊維集束剤を用いて集束化等された繊維は、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、６－ナイロン、６，６－ナイロン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブチレンテレフタレート、ポリオレフィン樹脂のマトリックス樹脂と組み合わせ使用することが、高強度な成形品を得る上でより好ましい。

30

【００９４】

また、本発明の繊維集束剤によって表面処理の施された繊維材料は、耐熱性に優れたマトリックス樹脂と組み合わせ使用しても、熱の影響による繊維集束剤由来の樹脂の分解等を引き起こすことがない。前記耐熱性に優れたマトリックス樹脂としては、前記したものうち、例えばポリイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド、ポリアセタール樹脂や、ポリエーテルエーテルケトン等が挙げられる。

【００９５】

前記表面処理の施された繊維と前記マトリックス樹脂（Ｄ）と、必要に応じて重合性単量体等を含む成形材料としては、例えばチョップドストランド熔融混練法や、プリプレグやシートモールディングコンパウンド（ＳＭＣ）等が挙げられる。

40

【００９６】

前記プリプレグは、例えば前記マトリックス樹脂（Ｄ）を離型紙上に塗布し、その塗布面に表面処理の施された繊維を載置し、必要に応じてローラー等を用いて押圧含浸する方法が挙げられる。

【００９７】

前記プリプレグを製造する際には、前記マトリックス樹脂（Ｄ）として、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂や、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン等のグリシジルアミン

50

型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂を使用することが好ましい。

【0098】

また、前記シートモールディングコンパウンドは、例えば前記マトリックス樹脂(D)と、スチレン等の重合性不飽和単量体との混合物を、前記表面処理の施された繊維に十分含浸し、シート状に加工等することによって製造することができる。前記シートモールディングコンパウンドを製造する際には、前記マトリックス樹脂(D)として、不飽和ポリエステル樹脂を使用することが好ましい。

【0099】

前記成形材料の硬化は、例えば加圧または常圧下、加熱または光照射によってラジカル重合させることによって進行する。かかる場合には、公知の熱硬化剤や光硬化剤等を組み合わせ使用することができる。

【0100】

また、前記成形材料としては、例えば前記熱可塑性樹脂(D2)と前記表面処理の施された炭素繊維とを加熱下で混練等したものが挙げられる。かかる成形材料は、例えば射出成形法等による二次加工に使用することができる。

【0101】

前記成形材料を用いて得られた成形品は、高強度であることから、炭素繊維強化プラスチック等として、例えば自動車部材や航空機部材、産業用部材等に使用することができる。

【0102】

また、本発明の樹脂組成物は、電気回路を形成する際に使用する支持体の表面コーティング剤に使用することができる。

【0103】

前記電気回路は、支持体表面に、例えば導電性インクを用いて印刷等することによって導電性パターンの形成されたものである。

【0104】

前記支持体としては、ポリエチレンテレフタレートやポリイミド等からなるプラスチックフィルムが挙げられる。そして、前記支持体の表面には、耐熱性の向上やイミド樹脂と導電性インクの接着を目的として、本発明のコーティング剤を用いて形成される皮膜等が設けられる。

【0105】

前記皮膜の膜厚は、概ね1 μ m~50 μ mであることが好ましい。

【0106】

前記支持体の表面に導電性パターンを形成する導電性インク等は、例えば銀等の導電性物質を含むインク等を使用することができる。

【0107】

前記導電性インク等を用いて前記支持体表面に印刷する方法としては、例えばインクジェット印刷法やスクリーン印刷法、オフセット印刷法等が挙げられる。

【0108】

前記方法で得られた導電性パターンからなる電気回路は、例えばプリンティッドエレクトロニクス分野をはじめとする様々な分野で使用することが可能である。

【実施例】

【0109】

以下、本発明を実施例及び比較例によって、より具体的に説明する。

【0110】

実施例1

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコにシクロヘキサノン200質量部、無水マレイン酸61質量部、イミレックス-P(日本触媒株式会社製のN-フェニルマレイミド)61質量部を仕込み120に昇温、これに、スチレン

10

20

30

40

50

124質量部、シクロヘキサノン50質量部、パーブチルD（日本油脂(株)製、ジターシャリーブチルハイドロパーオキサイド）1.6質量部、パーブチルZ（日本油脂(株)製、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート）3.0質量部の溶解混合物を2時間かけて滴下し、120～125にて反応を行った。

【0111】

次いで、反応容器内を120で120分間ホールドした後、その温度を30以下としてイオン交換水600質量部を添加し、水溶解を行った。

【0112】

次いで、90で減圧（0.080～0.095MPa）下で約60分かけて脱溶剤した後、冷却し、イオン交換水及び25質量%のアンモニア水を用いて不揮発分及びpHを調整することによって、無水マレイン酸変性ビニル重合体を含む不揮発分約23重量%、pH7.6、粘度580mPa・sの樹脂組成物（I'）を得た。前記無水マレイン酸変性ビニル重合体の重量平均分子量は、7.0万であった。

【0113】

前記樹脂組成物（I'）の100質量部と、ジエチレントリアミン3.0質量部とを混合することによって、本発明の樹脂組成物（I）を得た。

【0114】

実施例2

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコにシクロヘキサノン200質量部、無水マレイン酸61質量部、イミレックス-P（日本触媒株式会社製のN-フェニルマレイミド）61質量部を仕込み120に昇温、これに、スチレン124質量部、シクロヘキサノン50質量部、パーブチルD（日本油脂(株)製、ジターシャリーブチルハイドロパーオキサイド）1.6質量部、パーブチルZ（日本油脂(株)製、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート）3.0質量部の溶解混合物を2時間かけて滴下し、120～125にて反応を行った。

【0115】

次いで、反応容器内を120で120分間ホールドした後、その温度を50に下げ、ノルマルブチルアミンを23質量部添加し、同温度にて更に2時間ホールドした。次いで、その温度を30以下としてイオン交換水600質量部を添加し、水溶解を行った。

【0116】

次いで、90で減圧（0.080～0.095MPa）下で約60分かけて脱溶剤した後、冷却し、イオン交換水及び25質量%のアンモニア水を用いて不揮発分及びpHを調整することによって、無水マレイン酸変性ビニル重合体を含む不揮発分約23重量%、pH7.6、粘度580mPa・sの樹脂組成物（II'）を得た。前記無水マレイン酸変性ビニル重合体の重量平均分子量は、7.3万であった。

【0117】

前記樹脂組成物（II'）の100質量部と、ジエチレントリアミン1.5質量部とを混合することによって、本発明の樹脂組成物（II）を得た。

【0118】

実施例3

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコにシクロヘキサノン200質量部、無水マレイン酸61質量部、イミレックス-P（日本触媒株式会社製のN-フェニルマレイミド）61質量部を仕込み120に昇温、これに、スチレン124質量部、シクロヘキサノン50質量部、パーブチルD（日本油脂(株)製、ジターシャリーブチルハイドロパーオキサイド）1.6質量部、パーブチルZ（日本油脂(株)製、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート）3.0質量部の溶解混合物を2時間かけて滴下し、120～125にて反応を行った。

【0119】

次いで、反応容器内を120で120分間ホールドした後、その温度を50に下げ、ノルマルブチルアミンを45質量部添加し、同温度にて更に2時間ホールドした。次い

10

20

30

40

50

で、その温度を30以下としてイオン交換水600質量部を添加し、水溶解を行った。

【0120】

次いで、90で減圧(0.080~0.095MPa)下で約60分かけて脱溶剤した後、冷却し、イオン交換水及び25質量%のアンモニア水を用いて不揮発分及びpHを調整することによって、無水マレイン酸変性ビニル重合体を含む不揮発分約23重量%、pH7.6、粘度580mPa・sの樹脂組成物(III)を得た。前記無水マレイン酸変性ビニル重合体の重量平均分子量は、7.3万であった。

【0121】

比較例1

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコにシクロヘキサノン200重部、無水マレイン酸61質量部を仕込み120に昇温、これに、スチレン185質量部、シクロヘキサノン50質量部、パーブチルD(日本油脂(株)製、ジターシャリーブチルハイドロパーオキシサイド)1.6質量部、パーブチルZ(日本油脂(株)製、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート)3.0質量部の溶解混合物を2時間かけて滴下し、120~125にて反応を行った。

【0122】

次いで、反応容器内を120で120分間ホールドした後、その温度を50に下げ、ノルマルブチルアミンを45質量部添加し、同温度にて更に2時間ホールドした。次いで、その温度を30以下としてイオン交換水600質量部を添加し、水溶解を行った。

【0123】

次いで、90で減圧(0.080~0.095MPa)下で約60分かけて脱溶剤した後、冷却し、イオン交換水及び25質量%のアンモニア水を用いて不揮発分及びpHを調整することによって、無水マレイン酸変性ビニル重合体を含む不揮発分約23重量%、pH7.6、粘度580mPa・sの樹脂組成物(IV)を得た。前記無水マレイン酸変性ビニル重合体の重量平均分子量は、7.0万であった。

【0124】

比較例2

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコにシクロヘキサノン200質量部、無水マレイン酸61質量部を仕込み120に昇温、これに、スチレン185質量部、シクロヘキサノン50質量部、パーブチルD(日本油脂(株)製、ジターシャリーブチルハイドロパーオキシサイド)1.6質量部、パーブチルZ(日本油脂(株)製、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート)3.0質量部の溶解混合物を2時間かけて滴下し、120~125にて反応を行った。

【0125】

次いで、反応容器内を120で120分間ホールドした後、その温度を30以下としてイオン交換水600質量部を添加し、水溶解を行った。

【0126】

次いで、90で減圧(0.080~0.095MPa)下で約60分かけて脱溶剤した後、冷却し、イオン交換水及び25質量%のアンモニア水を用いて不揮発分及びpHを調整することによって、無水マレイン酸変性ビニル重合体を含む不揮発分約23重量%、pH7.6、粘度580mPa・sの樹脂組成物(V')を得た。前記無水マレイン酸変性ビニル重合体の重量平均分子量は、7.0万であった。

【0127】

前記樹脂組成物(V')の100質量部と、デナコール EX-614B(ナガセケムテックス製の多官能エポキシ化合物)5.0質量部とを混合することによって、本発明の樹脂組成物(V)を得た。

【0128】

[比較例3]

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコにシクロヘキサノン200質量部、イミレックス-P(日本触媒株式会社製のN-フェニルマレイミ

10

20

30

40

50

ド) 61 質量部を仕込み 120 に昇温、これに、スチレン 85 質量部、メタアクリル酸 100 質量部、シクロヘキサノン 50 質量部、パーブチル D (日本油脂(株)製、ジターシャリーブチルハイドロパーオキサイド) 1.6 質量部、パーブチル Z (日本油脂(株)製、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート) 3.0 質量部の溶解混合物を 2 時間かけて滴下し、120 ~ 125 にて反応を行った。

【0129】

次いで、反応容器内を 120 で 120 分間ホールドした後、その温度を 30 以下としてイオン交換水 600 質量部を添加し、水溶解を行った。

【0130】

次いで、90 で減圧(0.080 ~ 0.095 MPa)下で約 60 分かけて脱溶剤した後、冷却し、イオン交換水及び 25 質量%のアンモニア水を用いて不揮発分及び pH を調整することによって、無水マレイン酸変性されていないビニル重合体を含む不揮発分約 23 重量%、pH 7.6、粘度 850 mPa・s の樹脂組成物(VI')を得た。前記ビニル重合体の重量平均分子量は、7.0 万であった。

【0131】

[酸価の測定方法]

実施例及び比較例で得た樹脂組成物中にそれぞれ含まれるビニル重合体 1 g を、中和するのに使用した水酸化カリウムの使用量(mg)に基づいて、酸価を決定した。

【0132】

[重量平均分子量の測定方法]

重量平均分子量はゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC法)により測定した。

【0133】

測定試料; 前記樹脂組成物を、ガラス板上に 3 ml アプリケーターで塗工し、常温で 1 時間乾燥することによって、ウレタン樹脂からなる半乾きの塗膜を作成した。得られた塗膜をガラス板から剥し、その 0.4 g をテトラヒドロフラン 100 g に溶解したものを測定試料(濃度 0.4 質量%)とした。

測定装置: 高速 GPC 装置(東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」)

カラム: 東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

【0134】

「TSK gel G5000」(7.8 mm I.D. × 30 cm) × 1 本

「TSK gel G4000」(7.8 mm I.D. × 30 cm) × 1 本

「TSK gel G3000」(7.8 mm I.D. × 30 cm) × 1 本

「TSK gel G2000」(7.8 mm I.D. × 30 cm) × 1 本

検出器: RI (示差屈折計)

カラム温度: 40

溶離液: テトラヒドロフラン(THF)

流速: 1.0 mL / 分

測定試料の注入量: 500 µL

標準試料: 下記単分散ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

【0135】

(単分散ポリスチレン)

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-1000」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-2500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-5000」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-1」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-2」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-4」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-10」

東ソー株式会社製「T S K g e l 標準ポリスチレン F - 2 0」
 東ソー株式会社製「T S K g e l 標準ポリスチレン F - 4 0」
 東ソー株式会社製「T S K g e l 標準ポリスチレン F - 8 0」
 東ソー株式会社製「T S K g e l 標準ポリスチレン F - 1 2 8」
 東ソー株式会社製「T S K g e l 標準ポリスチレン F - 2 8 8」
 東ソー株式会社製「T S K g e l 標準ポリスチレン F - 5 5 0」

【0136】

〔耐熱性の評価方法〕

実施例及び比較例で得た樹脂組成物を、アプリーターを用いて、ガラス板の表面に塗布し、80 で30分間、余熱乾燥した後、150 で30分間、乾燥することによって、乾燥膜厚が50 μ mである皮膜を形成した。

10

【0137】

次いで、前記皮膜の耐熱温度を測定すべく、測定器（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製のTG-DTA 6200 TG-DTA 6200）を用い、窒素ガス雰囲気下、温度範囲30 ～500 及び昇温速度20 /分の条件で昇温し加熱した。前記皮膜の質量は、前記昇温過程においても常に測定し、その質量が、加熱前の皮膜の質量の90質量%となった時点での、皮膜の温度を耐熱温度とした。

【0138】

〔繊維集束剤としての集束性及び耐熱性の評価方法〕

ポリアクリロニトリル系炭素繊維（直径7 μ m / 6000本）のノーサイズ糸を束ねた繊維束を、実施例及び比較例で得た樹脂組成物からなる各繊維集束剤中に浸漬法によって含浸した後、前記繊維束をローラーによって絞ることで、前記繊維束全体に対する、前記繊維集束剤の固形分の乾燥付着量が5質量%となるように調整した。

20

【0139】

次いで、前記繊維束を150 で30分間熱処理することによって、前記繊維集束剤によって表面処理の施された（集束された）炭素繊維束（炭素繊維ストランド）を得た。

【0140】

〔集束性の評価方法1（集束性1）〕

TM-200（株式会社大栄科学精機製、TM式摩擦抱合力試験機）を用い、ジグザグに配置した鏡面クロムメッキステンレス針3本を介して50gの張力で、炭素繊維ストランドを1000回擦過させ（往復運動速度300回/分）、炭素繊維ストランドの毛羽たちの状態を下記の基準で目視判定した。

30

【0141】

- ：擦過前と同じく毛羽発生が全く見られなかった。
- ：数本の毛羽は見られたものの、実用上問題ないレベルであった。
- ：毛羽立ちが確認でき、糸切れも若干見られた。
- ×：毛羽立ち及び単糸の糸切れが非常に多く確認できた。

【0142】

〔集束性の評価方法2（集束性2）〕

前記炭素繊維束を、約5mmの長さに裁断することによって炭素繊維チョップドストランドを作製した。

40

【0143】

前記炭素繊維チョップドストランド50個を抽出し、それらを目視で観察した。具体的には、50個全ての炭素繊維チョップドストランドで、炭素繊維のほぐれや毛羽立ち等がみられなかったものを「」、1個～5個の炭素繊維チョップドストランドで、炭素繊維のほぐれや毛羽立ち等がみられたものを「」、6個～30個の炭素繊維チョップドストランドで、炭素繊維のほぐれや毛羽立ち等がみられたものを「」、31個～50個の炭素繊維チョップドストランドで、炭素繊維のほぐれや毛羽立ち等がみられたものを「×」と評価した。

【0144】

50

〔耐熱性の評価方法〕

前記で得た炭素繊維束の耐熱温度を測定すべく、測定器（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製のTG-DTA 6200）を用い、窒素ガス雰囲気下、温度範囲30～500及び昇温速度20/分の条件で昇温し加熱した。前記皮膜の質量は、前記昇温過程においても常に測定し、その質量が、加熱前の皮膜の質量の90質量%となった時点での、皮膜の温度を耐熱温度とした。

【0145】

〔炭素繊維強化プラスチックの機械的強度（曲げ強度）の評価方法〕

前記で得た炭素繊維チョップドストランドと、6-ナイロン樹脂ペレット（汎用射出成型グレード）とを、炭素繊維の質量含有率が30質量%となるように二軸押し出し混練機にてコンパウンドし、3mm×3mm長のコンパウンドペレットに加工した。

【0146】

コンパウンドペレットを射出成型し、150mm各×3.1mm厚の平板からなる炭素繊維強化プラスチックを作成した。前記平板から10mm幅×90mm長×3.1mm厚の曲げ試験板を5つ切り出し、JIS K7171に準拠して3点曲げ試験（スパン/厚さ比=20、試験速度5mm/分）を実施し、曲げ強度を測定した。前記曲げ強度は、概ね80MPa以上であることが好ましく、95MPaであることが特に好ましい。

【0147】

【表1】

表1	実施例1	実施例2	実施例3
樹脂組成物	I	II	III
〔無水マレイン酸/N-フェニルマレイミド/その他のビニル単量体〕質量割合	25/25/50	25/25/50	25/25/50
酸価	286	214	143
重量平均分子量	7.0	7.3	7.3
化合物(C)	ジエチレントリアミン	ジエチレントリアミン、 ホルマルブチルアミン	ホルマルブチルアミン
皮膜の耐熱性（耐熱温度；℃）	425	410	425
繊維束の耐熱性（耐熱温度；℃）	410	405	415
集束性1	◎	◎	○
集束性2	◎	○	◎
曲げ強度(MPa)	280	270	280

【0148】

10

20

30

40

【表 2】

表 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
樹脂組成物	IV	V	VI
〔無水マレイン酸／N-フェニルマレイミド／その他のビニル単量体〕質量割合	25/0/75	25/0/75	0/25/75
酸価	2 8 6	2 8 6	2 6 1
重量平均分子量	7. 0	7. 0	7. 0
化合物 (C)	—	デナコール EX-614B	—
皮膜の耐熱性 (耐熱温度 ; ℃)	3 1 0	3 1 5	3 1 0
繊維束の耐熱性 (耐熱温度 ;℃)	3 1 0	3 1 0	3 0 5
集束性 1	◎	◎	○
集束性 2	◎	○	△
曲げ強度 (MPa)	1 9 0	1 8 0	1 1 0

10

【 0 1 4 9 】

デナコール E X - 6 1 4 B ; ナガセケムテックス製の多官能エポキシ化合物

【 0 1 5 0 】

実施例 1 で得られた樹脂組成物及び繊維集束剤は、耐熱性に優れ、かつ、それを用いて得た炭素繊維強化プラスチックの曲げ強度も優れたものであった。また、実施例 2 で得られた樹脂組成物及び繊維集束剤は、実施例 1 の態様と比較して若干、耐熱性や集束性 2 の評価において低下するものの、実用上十分に優れた特性を有するものであった。また、実施例 3 で得られた樹脂組成物及び繊維集束剤は、実施例 1 の態様と比較して若干、集束性 1 の評価において低下するものの、実用上十分に優れた特性を有するものであった。

一方、比較例 1 及び 2 に示す N - フェニルマレイミドを使用せずに得た無水マレイン酸変性ビニル重合体を含む樹脂組成物及び集束剤は、耐熱性及び曲げ強度の点で、十分でない場合があった。また、比較例 3 で示す (無水) マレイン酸使用せずに得た (無水) ビニル重合体を含む樹脂組成物及び集束剤は、耐熱性や集束性、曲げ強度の点で、十分でない場合があった。

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 G 18/62	(2006.01)	C 0 8 G 18/62
D 0 6 M 101/40	(2006.01)	D 0 6 M 101:40

(56)参考文献 特開平03 - 026325 (JP, A)
特開平06 - 322041 (JP, A)
特開2007 - 100090 (JP, A)
特開昭63 - 159458 (JP, A)
特開2002 - 317085 (JP, A)
特開平07 - 316371 (JP, A)
特開2000 - 281391 (JP, A)
特開2012 - 136385 (JP, A)
特開平03 - 045640 (JP, A)
特許第2685527 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
B 2 9 B 1 1 / 1 6
B 2 9 B 1 5 / 0 8 - 1 5 / 1 4
C 0 8 J 5 / 0 4 - 5 / 1 0
C 0 8 J 5 / 2 4
D 0 6 M 1 3 / 0 0 - 1 5 / 7 1 5