(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3656262号
(P3656262)
(45)発行日　平成17年6月8日(2005.6.8)　(24)登録日　平成17年3月18日(2005.3.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 51/06	C08L 51/06
B29B 9/06	B29B 9/06
B29B 9/12	B29B 9/12
C08F 8/08	C08F 8/08
C08F 8/42	C08F 8/42

請求項の数 3　(全 10 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平6-303890
(22)出願日　平成6年12月7日(1994.12.7)
(65)公開番号　特開平8-157684
(43)公開日　平成8年6月18日(1996.6.18)
審査請求日　平成13年9月3日(2001.9.3)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　井浦　純一
神奈川県川崎市幸区塚越３丁目４７４番地
２　旭硝子株式会社　玉川分室内
(72)発明者　横田　政隆
神奈川県川崎市幸区塚越３丁目４７４番地
２　旭硝子株式会社　玉川分室内

審査官　佐藤　邦彦

(56)参考文献　特開平０３－１６３１８２（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂組成物およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

グラフト化テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体および充填剤を含む樹脂組成物であって、該グラフト化テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体は、主鎖の炭素原子に結合した水素原子を有するテトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体に、該テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体とグラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基とを有する下記グラフト性化合物とをラジカル発生温度下に溶融混合して、テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体にグラフト性化合物をグラフト化してなるものである樹脂組成物。

ここで、グラフト性化合物とは、α，β－不飽和二重結合を末端に有する有機基およびパーオキシ基から選ばれる結合性基とカルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基および加水分解性シリル基から選ばれる少なくとも１種の官能基とを有する化合物である。

【請求項２】

請求項１に記載の樹脂組成物を製造する方法であって、グラフト化テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体および充填剤を押し出し機中で溶融混合して、ペレット状に成形することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項３】

主鎖の炭素原子に結合した水素原子を有するテトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体、該テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体とグラフト化が可能な結合性基と

接着性を付与する官能基とを有する下記グラフト性化合物、ラジカル発生剤および充填剤を溶融成形機中でラジカルが発生する温度下で溶融混合して、テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体にグラフト性化合物をグラフトすることを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

ここで、グラフト性化合物とは、α，β－不飽和二重結合を末端に有する有機基およびパーオキシ基から選ばれる結合性基とカルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基および加水分解性シリル基から選ばれる少なくとも１種の官能基とを有する化合物である。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、種々の無機材料や有機材料からなる充填剤に対して強固に接着しうるグラフト化されたテトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体と充填剤を含んだ樹脂組成物およびその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

フッ素樹脂は、耐薬品性、非粘着性、すべり性、電気特性、耐熱性等に優れるため幅広い分野で用いられており、フッ素樹脂の耐摩耗性、硬度などの特性向上に、たとえば、ガラス繊維、炭素繊維、カーボン粉末、グラファイト、ガラスビーズ、シリカ粉末やコロイド状金属酸化物等の充填剤が配合されている。

【０００３】

しかし、フッ素樹脂は本来接着性の低い材料であり、充填剤とは充分な接着強度がないため、充填剤を配合したフッ素樹脂組成物の機械的強度が不充分で耐久性が低く、使用される分野が限定されていた。さらに、充填剤の表面処理やプライマーの使用もフッ素樹脂組成物の機械的強度向上に大きな効果が認められなかった。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、接着性の良好なグラフト化されたテトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体と種々の充填剤および必要によりさらに含フッ素樹脂を含む樹脂組成物の提供を目的とする。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明は、グラフト化されたテトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体と充填剤を含む樹脂組成物およびその製造方法に関する下記の発明である。

【０００６】

グラフト化テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体および充填剤を含む樹脂組成物であって、該グラフト化テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体は、主鎖の炭素原子に結合した水素原子を有するテトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体に、該テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体とグラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基とを有する下記グラフト性化合物とをラジカル発生温度下に溶融混合して、テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体にグラフト性化合物をグラフト化してなるものである樹脂組成物。

ここで、グラフト性化合物とは、α，β－不飽和二重結合を末端に有する有機基およびパーオキシ基から選ばれる結合性基とカルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基および加水分解性シリル基から選ばれる少なくとも１種の官能基とを有する化合物である。

【０００７】

上記樹脂組成物を製造する方法であって、グラフト化テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体および充填剤を押し出し機中で溶融混合して、ペレット状に成形することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【０００８】
【０００９】
上記樹脂組成物を製造する方法であって、グラフト化テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体、充填剤およびグラフト化テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体以外の含フッ素樹脂を押し出し機中で溶融混合して、ペレット状に成形することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。
【００１０】
主鎖の炭素原子に結合した水素原子を有するテトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体、該テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体とグラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基とを有する下記グラフト性化合物、ラジカル発生剤および充填剤を溶融成形機中でラジカルが発生する温度下で溶融混合して、テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体にグラフト性化合物をグラフトすることを特徴とする樹脂組成物の製造方法。
ここで、グラフト性化合物とは、α，β－不飽和二重結合を末端に有する有機基およびパーオキシ基から選ばれる結合性基とカルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基および加水分解性シリル基から選ばれる少なくとも１種の官能基とを有する化合物である。
【００１１】
【００１２】
【００１３】
本発明に用いられるグラフト化前の含フッ素ポリマーは主鎖の炭素原子にフッ素原子を有するタイプの含フッ素ポリマーである。加えてまた主鎖の炭素原子に結合した水素原子を有する必要がある。このような含フッ素ポリマーは、主鎖に結合した水素原子がフッ素原子と比べ比較的不安定でラジカル等の作用により炭素原子から引き抜かれやすいという特性を有する。水素原子が引き抜かれた炭素原子のラジカルにはグラフト性化合物の結合性基が結合し、グラフト化が起こる。本発明においてはグラフトしたグラフト性化合物が接着性を付与する官能基を有していることより、含フッ素ポリマーに接着性が付与される。
【００１４】
含フッ素ポリマーにグラフト化が可能な結合基を有する化合物をグラフトさせること自体は公知である。たとえば、架橋性基を有する化合物をグラフトした後、架橋を行って架橋された含フッ素ポリマーを製造することが知られている。特開平２－１１５２３４号公報には、ポリフッ化ビニリデンにビニルトリメトキシシランをパーオキシドの作用の下にグラフト化した後、水で架橋し、架橋ポリフッ化ビニリデンを製造することが記載されている。しかし、架橋前のグラフト化ポリフッ化ビニリデンが接着性を有し他の材料との接着に用いることについては記載がない。
【００１５】
本発明に用いられるグラフト化前の含フッ素ポリマーは、テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体である。テトラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンなどの重合性不飽和基の２つの炭素原子のいずれにも水素原子が結合していないフルオロオレフィンは、重合性不飽和基の２つの炭素原子のいずれかに少なくとも１つの水素原子が結合しているモノマーと共重合させる必要がある。
【００１６】
【００１７】
重合性不飽和基の２つの炭素原子のいずれにも水素原子が結合していないフルオロオレフィンと共重合させるモノマーとしては、炭化水素系のオレフィンが好ましく、特にエチレン、プロピレン、ブテンなどのα－オレフィンが好ましい。しかしこれに限定されず、フッ化ビニリデン、（パーフルオロブチル）エチレンなどの不飽和基の２つの炭素原子のいずれかに水素原子が結合しているフルオロオレフィン、アルキルビニルエーテルや（フルオロアルキル）ビニルエーテルなどのビニルエーテル類、（フルオロアルキル）メタク

リレートや（フルオロアルキル）アクリレートなどの（メタ）アクリレート類など、種々のモノマーを使用できる。さらに、これらとともに第３のモノマーとして、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）などの重合性不飽和基の２つの炭素原子のいずれにも水素原子が結合していないモノマーも併用できる。

【００１８】

本発明においてグラフト化前の含フッ素ポリマーは、テトラフルオロエチレン－エチレン系共重合体（以下、ＥＴＦＥという。）である。

【００１９】

ＥＴＦＥとしては、テトラフルオロエチレンとエチレンとが７０／３０～３０／７０（モル比）の割合で共重合されたもの、またはこれらのモノマーとさらに１種またはそれ以上のフルオロオレフィンやプロピレンなどの炭化水素系のオレフィンとを共重合させたものなどが好ましい。

【００２０】

【００２１】

【００２２】

ＥＴＦＥ中の含フッ素モノマーの重合単位の割合は、全重合単位に対して５０モル％以上であることが好ましい。含フッ素モノマーの重合単位の割合がこれよりも低い場合、ＥＴＦＥ特有の耐薬品性、耐候性、表面特性などの特性が低下しやすい。

【００２３】

ＥＴＦＥの分子量は特には限定されず、室温で液状の低分子量物から高分子量のゴムや熱可塑性樹脂の範囲において使用できる。室温で固体で、それ自体熱可塑性樹脂、エラストマー、ゴムなどとして使用できる重合体が好ましい。なお、重合体の製造に際しては、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合などの従来公知の各種重合方法はすべて採用できる。

【００２４】

ＥＴＦＥにグラフト性化合物をグラフトすることにより、従来、接着が充分でない材料や接着ができなかった材料に対しても大きな接着力を有するＥＴＦＥが得られる。グラフト性化合物における結合性基はＥＴＦＥにグラフト化を可能とする基である。このような結合性基としては、炭素－炭素不飽和結合を有する基（特にα，β－不飽和二重結合を末端に有する有機基）およびパーオキシ基である。

【００２５】

接着性を付与する官能基としては、反応性や極性を有する基で、グラフト化されたＥＴＦＥに接着性を付与できる基である。グラフト性化合物１分子中にはこのような官能基が２個以上存在していてもよく、２以上の官能基は互いに異なっていてもよい。このような官能基としては、カルボキシル基、１分子中の２つのカルボキシル基が脱水縮合した残基（以下、カルボン酸無水物残基という。）、エポキシ基、加水分解性シリル基である。

【００２６】

接着性を付与する官能基としては、カルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基および加水分解性シリル基である。カルボン酸無水物残基が特に好ましい。

【００２７】

グラフト性化合物は、上記のようにα，β－不飽和二重結合を末端に有する有機基およびパーオキシ基から選ばれる結合性基とカルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基および加水分解性シリル基から選ばれる少なくとも１種の官能基とを有する化合物である。そのうちでも不飽和ポリカルボン酸無水物がもっとも好ましく、次いで、不飽和カルボン酸、エポキシ基含有不飽和化合物、加水分解性シリル基含有不飽和化合物、エポキシ基含有パーオキシ化合物などが好ましい。

【００２８】

不飽和ポリカルボン酸無水物としては、たとえば、無水マレイン酸、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸無水物などがある。

不飽和カルボン酸としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、モノメチルマレート、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸などがある。

【００２９】

エポキシ基含有不飽和化合物としては、たとえば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどがある。

【００３０】

加水分解性シリル基含有不飽和化合物としては、ビニル基、アリル基、メタクリロイルオキシアルキル基、アクリロイルオキシアルキル基などの不飽和基含有有機基１個とアルコキシ基やアシル基などの加水分解性基２～３個がケイ素原子に結合した化合物が好ましい。不飽和基含有有機基１個と少なくとも１個、好ましくは２または３個の加水分解性基がケイ素原子に結合している場合は残りの基はメチル基などの低級アルキル基であることが好ましい。

【００３１】

具体的な加水分解性シリル基含有不飽和化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シランなどがある。

【００３２】

パーオキシ化合物としては、ジアシルパーオキシド類、ケトンパーオキシド類、ヒドロパーオキシド類、パーオキシカーボネート類などでかつ上記のような官能基を有する化合物がある。パーオキシ化合物としては特に後述の重合体型グラフト性化合物が好ましい。

【００３３】

【００３４】

【００３５】

【００３６】

【００３７】

【００３８】

グラフト性化合物の使用量は、ＥＴＦＥ１００重量部に対して０．０１～１００重量部が適当であり、０．１～２０重量部が好ましい。重合体型グラフト性化合物の場合はさらに多量に使用できるが、５０重量部程度を上限とすることが好ましい。重合体型以外のグラフト性化合物のより好ましい使用量は０．５～１０重量部である。グラフト性化合物の使用量が少なすぎると充分な接着性を有するＥＴＦＥが得られ難く、多すぎると含フッ素ポリマーの優れた特性が損なわれやすい。

【００３９】

グラフトする方法としては、ラジカル発生剤の存在下にＥＴＦＥとグラフト性化合物を会合反応させる方法が好ましい。ただし、パーオキシ基を有する化合物などのラジカル発生性のグラフト性化合物を用いる場合には、必ずしも他のラジカル発生剤の使用を要しない。ラジカル発生剤の使用量は、特に限定されず、グラフト性化合物１重量部に対し０．１～１０重量部が好ましい。

【００４０】

グラフト化は、以下の反応機構により達成されると推測される。まず、ラジカル発生剤から発生するラジカルがＥＴＦＥから水素原子を引き抜くことによりＥＴＦＥラジカルが発生する。また、ラジカル発生剤から発生するラジカルがグラフト性化合物に付加するかまたはグラフト性化合物から水素原子を引き抜くことによりラジカルが発生する。そしてこれら両者のラジカルが会合することによりグラフト化が達成される。また、ＥＴＦＥラジカルがグラフト化する化合物の不飽和炭化水素基に直接付加することによってもグラフト化が達成される。この他、種々の反応機構によりグラフト化が起こりうると考えられる。

【００４１】

グラフト化反応は、ＥＴＦＥとグラフト性化合物とを、および必要な場合はさらにラジカル発生剤とを、ラジカル発生温度下に溶融混合して行う。押し出し成形機や射出成形機などの溶融成形機中で溶融混練しながらグラフト化反応を行う方法が特に好ましい。

本発明において、グラフト化反応の際には充填剤を存在させてもよく、グラフト化反応された後に充填剤を配合してもよい。

【００４２】

グラフト化反応に使用されるラジカル発生剤は分解温度が１２０～３５０℃の範囲にあり、グラフト化反応温度下の半減期が１分前後であるものが好ましい。具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキシン－３、１，４－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルパーオキシド、ｔ－ブチルパーアセテート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーベンゾエート、ｔ－ブチルパーフェニルアセテートなどが好ましい。

【００４３】

前記重合性の不飽和パーオキシドとしては、その共重合体中におけるパーオキシ基の分解温度が１２０～３５０℃の範囲にあり、グラフト化反応温度下の半減期が１分前後であるものが好ましい。具体例としては、ｔ－ブチルパーオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシアリルカーボネート、ｔ－アミルパーオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、クミルパーオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、ｐ－イソプロピルクミルパーオキシアクリロイルオキシエチルカーボネートなどが好ましい。

【００４４】

本発明の成形材料として用いられる充填剤は、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト、カーボン、金属酸化物、天然土類などの無機質充填剤である。この他に、有機顔料、金属せっけん、界面活性剤、紫外線吸収剤などの有機金属化合物および有機化合物（有機モノマー化合物、重合度５０以下の有機オリゴマー化合物）などの充填剤を用途に応じて混合できる。好ましい充填剤は無機質充填剤である。

【００４５】

充填剤量は、グラフト化ＥＴＦＥ１００重量部に対して２０～２００重量部が好ましい。

【００４６】

本発明の樹脂組成物は、必要によりさらにグラフト化ＥＴＦＥ以外の含フッ素樹脂を含んでもよい。この含フッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレンの単独重合体および共重合体、テトラフルオロエチレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体（以下、ＰＦＡという。）、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、クロロトリフルオロエチレンの単独重合体および共重合体、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体などの水素原子を含まない重合体が使用できる。また、フッ化ビニリデン系重合体、フッ化ビニル系重合体、ＥＴＦＥ、テトラフルオロエチレン－プロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン－プロピレン－フッ化ビニリデン系共重合体、クロロトリフルオロエチレン－エチレン系共重合体、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン系共重合体などの水素原子を含む重合体も使用できる。

【００４７】

含フッ素樹脂の量は、グラフト化ＥＴＦＥ１００重量部に対して９００重量部以下であることが好ましい。

【００４８】

本発明の樹脂組成物は、あらかじめ製造されたグラフト化ＥＴＦＥに充填剤等を配合し

て製造することができ、またＥＴＦＥのグラフト化を充填剤等の存在下に行って目的とする樹脂組成物を製造することもできる。

本発明の樹脂組成物は成形材料として用いられるペレット状等の形状の樹脂組成物であってもよく、最終的な成形物である樹脂組成物であってもよい。最終的な成形物である樹脂組成物は上記ペレット状等の形状の成形材料である樹脂組成物を成形して製造することができる。また、射出成形機などを用い、ＥＴＦＥのグラフト化を充填剤等の存在下に行うとともに成形を行って成形物を製造することもできる。好ましくはペレット状の成形材料を製造し、ついでこれを用いて最終的な成形物を製造することである。なお、ペレット状の成形材料は通常押し出し成形により製造する。

【００４９】

あらかじめ製造されたグラフト化ＥＴＦＥに充填剤等を配合して本発明の樹脂組成物を製造する場合、グラフト化ＥＴＦＥの製造は押し出し成形機中で行い、ペレット状のグラフト化ＥＴＦＥを製造し、これを用いて本発明の樹脂組成物を製造することが好ましい。

ＥＴＦＥのグラフト化を充填剤等の存在下に行う場合も、押し出し成形機を用いてペレット状の樹脂組成物を製造することが好ましい。このようなペレット状の成形材料は、これに種々の配合剤を添加して種々の最終的な成形物とすることが容易であり、応用範囲が広い。

【００５０】

本発明の樹脂組成物からなる最終的な成形物は種々の成形手段を用いて製造できる。たとえば、射出成形、押出成形、共押出成形、インフレーション成形、トランスファー成形、コーティングなど従来の公知の成形方法により最終的な成形物となしうる。

【００５１】

本発明のグラフト化ＥＴＦＥは種々の無機材料や有機材料の充填剤に対して強固に接着することにより、接着性ＥＴＦＥをマトリックスとする樹脂組成物の機械的強度が大きく向上する。たとえば、破壊強度、耐衝撃性およびそれらの高温域における特性が増大するほか、成形物のマトリックスと充填剤の界面のクラックの発生が抑制され、さらに、射出成形におけるウエルド部のウエルド強度の低下を抑制できる。

【００５２】

【実施例】

以下、本発明を実施例と比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、以下において量を表す「部」は重量部を表す。

【００５３】

［実施例１］

ＥＴＦＥ（テトラフルオロエチレン／エチレン／（パーフルオロブチル）エチレン＝５８．３／３８．８／２．９（モル％）、融点２２５℃）１００部、無水マレイン酸１．１部、ジクミルパーオキシド０．１部を予め混合した後、２軸押し出し機で２６５℃で押し出し、グラフト化ＥＴＦＥペレットを得た。このグラフト化ＥＴＦＥペレット１００部とガラス繊維（平均長さ３ｍｍ、太さ１３μｍ）３０部を予め混合した後、２軸押し出し機で２６５℃で押し出し、ガラス繊維入りＥＴＦＥ組成物ペレットを得た。このペレットを２７０℃で射出成形し、引張強度を測定した。引張強度は６．４ｋｇ／ｍｍ^2（２３℃）、３．５ｋｇ／ｍｍ^2（１５０℃）であった。

【００５４】

［実施例２］

実施例１で用いたものと同じＥＴＦＥ１００部、無水マレイン酸１．１部、ジクミルパーオキシド０．１部およびガラス繊維（平均長さ３ｍｍ、太さ１３μｍ）３０部を予め混合した後、２軸押し出し機で２６５℃で押し出し、ＥＴＦＥ組成物ペレットを得た。このペレットを２７０℃で射出成形し、引張強度を測定した。引張強度は６．１ｋｇ／ｍｍ^2（２３℃）、３．４ｋｇ／ｍｍ^2（１５０℃）であった。

【００５５】

［比較例１］

実施例１で用いたものと同じＥＴＦＥのペレットをグラフト化することなくそのまま２７０℃で射出成形し、引張強度を測定した。引張強度は５．１ｋｇ／ｍｍ^2（２３℃）、０．２ｋｇ／ｍｍ^2（１５０℃）であった。

【００５６】

［比較例２］

実施例１で用いたものと同じＥＴＦＥを１００部とガラス繊維（平均長さ３ｍｍ、太さ１３μｍ）３０部を予め混合した後、２軸押し出し機で２６５℃で押し出し、ＥＴＦＥ組成物ペレットを得た。このペレットを２７０℃で射出成形し、引張強度を測定した。引張強度は４．９ｋｇ／ｍｍ^2（２３℃）、１．９ｋｇ／ｍｍ^2（１５０℃）であった。

【００５７】

［実施例３］

実施例２の無水マレイン酸１．１部のかわりにビニルトリメトキシシラン１．１部を用いた以外は実施例２と同じ条件で射出成形し、引張強度を測定した。引張強度は６．２ｋｇ／ｍｍ^2（２３℃）、３．１ｋｇ／ｍｍ^2（１５０℃）であった。

【００５８】

［実施例４］

実施例２の無水マレイン酸１．１部のかわりにグリシジルメタクリレート１．１部を用いた以外は実施例２と同じ条件で射出成形し、引張強度を測定した。引張強度は６．０ｋｇ／ｍｍ^2（２３℃）、３．０ｋｇ／ｍｍ^2（１５０℃）であった。

【００５９】

［実施例５］

実施例２のガラス繊維３０部のかわりに、炭素繊維（呉羽化学製Ｍ２０１Ｓ）２５部を用いた以外は実施例２と同じ条件で射出成形し、引張強度を測定した。引張強度は５．８ｋｇ／ｍｍ^2（２３℃）、３．２ｋｇ／ｍｍ^2（１５０℃）であった。

【００６０】

［比較例３］

比較例２のガラス繊維３０部のかわりに、炭素繊維（呉羽化学製Ｍ２０１Ｓ）２５部を用いた以外は比較例２と同じ条件で射出成形し、引張強度を測定した。引張強度は４．７ｋｇ／ｍｍ^2（２３℃）、１．８ｋｇ／ｍｍ^2（１５０℃）であった。

【００６１】

［実施例６］

ＰＦＡ（融点３０５℃）７０部、ＥＴＦＥ（融点２６５℃）３０部、ビニルトリメトキシシラン０．４部、ジクミルパーオキシド０．０５部、ガラス繊維（平均長さ３ｍｍ、太さ１３μｍ）３０部を予め混合した後、２軸押出機で３４０℃で押出ペレット化した後、３５０℃で射出成形し、引張強度を測定した。引張強度は５．１ｋｇ／ｍｍ^2（２３℃）、３．５ｋｇ／ｍｍ^2（１５０℃）であった。

【００６２】

［実施例７］

あらかじめ、ｔ－ブチルパーオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート０．９部、スチレン２３部、およびグリシジルメタクリレート１０部の混合物に重合開始剤であるベンゾイルパーオキシド０．２部を加え、６０～６５℃で重合を行って重合体（以下、パーオキシ重合体Ａという）を製造した。

【００６３】

実施例１で用いたものと同じＥＴＦＥ１００部、パーオキシ重合体Ａ３３部およびガラス繊維（平均長さ３ｍｍ、太さ１３μｍ）４０部を予め混合した後、２軸押し出し機で２６５℃で押し出し、ＥＴＦＥ組成物ペレットを得た。このペレットを２７０℃で射出成形し、引張強度を測定した。引張強度は６．０ｋｇ／ｍｍ^2（２３℃）、３．２ｋｇ／ｍｍ^2（１５０℃）であった。

【００６４】

［比較例４］

実施例６のビニルトリメトキシシランとジクミルパーオキシドを除いた以外は実施例６と同じ組成の混合物を実施例６と同じ条件で射出成形し、引張強度を測定した。引張強度は３．０ｋｇ／ｍｍ^2（２３℃）、１．３ｋｇ／ｍｍ^2（１５０℃）であった。

【００６５】

【発明の効果】

本発明により得られるグラフト化されたＥＴＦＥは接着力とＥＴＦＥの優れた特性を有し、グラフト化されたＥＴＦＥをマトリックスとする樹脂組成物は機械的特性や耐熱性などを生かした分野に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	
Ｃ０８Ｆ 8/46	Ｃ０８Ｆ 8/46	
Ｃ０８Ｆ 259/08	Ｃ０８Ｆ 259/08	
Ｃ０８Ｊ 3/12	Ｃ０８Ｊ 3/12	ＣＥＷ
// Ｂ２９Ｋ 27:12	Ｂ２９Ｋ 27:12	

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)

C08L 51/06

C08F 8/00-8/50

C08F259/08