

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08L 23/26, 51/06, C08K 3/34 C08K 7/14		A1	(11) 国際公開番号 WO 91/18049
			(43) 国際公開日 1991年11月28日(28. 11. 1991)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/00668 (22) 国際出願日 1991年5月20日(20. 05. 91)		添付公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ 特願平2/129199 1990年5月21日(21. 05. 90) JP			
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 武井 洋(TAKEI, Hiroshi)[JP/JP] 〒290 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地 Ohiba, (JP) 米内山力男(YONAIYAMA, Rikio)[JP/JP] 〒290 千葉県市原市椎の木台1丁目15番地5 Ohiba, (JP) 笠井三千雄(KASAI, Michio)[JP/JP] 〒292 千葉県木更津市祇園4丁目10番地15 Ohiba, (JP) 瀧美信和(ATSUMI, Nobukazu)[JP/JP] 〒290 千葉県市原市五井2241番地の7 Ohiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 藤本博光, 外(FUJIMOTO, Hiromitsu et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目16番4号 アーバン虎ノ門ビル7階 藤本特許法律事務所 Tokyo, (JP)			
(81) 指定国 CA, DE, US.			
(54) Title : POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION			
(54) 発明の名称 ポリプロピレン樹脂組成物			
(57) Abstract			
A polypropylene resin composition which can provide a material having high strength and rigidity, reduced warpage, and such an excellent mechanical durability that it can be used even under the condition of a prolonged or repeated application of load. The composition comprises 40 to 75 wt % of modified polypropylene (a) prepared by melting a mixture of crystalline polypropylene with at least 0.01 to 2 wt % of an unsaturated acid, 0.1 to 3 wt % of an unsaturated silane and an organic peroxide, 10 to 35 wt % of glass fiber (b) and 15 to 45 wt % of powdery mica (c), wherein the total content of components (b) and (c) is within the range of 25 to 60 wt %.			

(57) 要約

本発明は、強度、剛性が高く、反り変形の少ないポリプロピレン系樹脂材料において、さらに長時間連続して荷重が加わる場合や繰り返し荷重が加わる場合にも使用可能な機械的耐久性に優れた材料が得られるポリプロピレン樹脂組成物を提供する。

その組成は、(a)結晶性ポリプロピレンに対し少なくとも①不飽和酸0.01~2重量%、②不飽和シラン0.1~3重量%および③有機過酸化物を加えてなる混合物を溶融加熱処理して得られる変性ポリプロピレンの40~75重量%、(b)ガラス繊維の10~35重量%、および(c)雲母粉末の15~45重量%の三成分を含み、(b)+(c)の合計量が25~60重量%の範囲に入るように、(a)成分に(b)成分と(c)成分とを配合してなる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャド
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

明 細 書

ポリプロピレン樹脂組成物

技 術 分 野

本発明は、ガラス繊維及び雲母粉末により複合強化したポリプロピレン組成物に関するものである。更に詳しくは、強度、剛性が高く、反り変形が少なく、特に機械的耐久性を飛躍的に改善したポリプロピレン複合樹脂組成物に関するものである。

背 景 技 術

ガラス繊維で強化したポリプロピレンは、耐薬品性に優れ、強度的にも他の板状もしくは粒状のフィラーで補強したポリプロピレンに比べ、はるかに優れているうえ、価格的にも安価であり、有用な工業材料として幅広い分野で用いられている。

しかしながら、ガラス繊維強化ポリプロピレンは結晶性樹脂であるため、非結晶性樹脂のガラス繊維強化品と比較すると、成形品の反りが大きいという欠点がある。そこで反り変形を抑制する手法として、エラストマーなどのゴム成分を添加する例が開示されているが、ゴム成分を添加することによる強度、剛性の低下が著しい。

また、ガラス繊維と板状フィラーである雲母粉末と

を併用する例は、特開昭 58-206659 号公報及び特開昭 61-98758 号公報に開示されており、各々強度や剛性が高く、寸法精度の優れた材料が得られることを示している。

一方、雲母粉末を充填したポリプロピレンの強度改善を目的として、少量のガラス繊維を配合する例は、特開昭 52-36141 号公報、特開昭 55-45715 号公報、特開昭 55-40719 号公報、特開昭 60-23432 号公報に開示されている。

これらのポリプロピレンをガラス繊維と雲母粉末とで複合強化する例においては、いずれも強度を改善するため、マトリックス樹脂に不飽和シランをグラフトさせる方法や、不飽和酸をグラフトさせる方法、イソシアネート化合物やエポキシ化合物を配合するなど、さまざまな方法でフィラーとマトリックス樹脂との界面接着性の検討が行なわれている。

しかしながら、これらの例では、いずれも初期強度の観点でしか検討されておらず、長期間連続して荷重が加わる場合や、繰り返し荷重の加わる場合などの機械的耐久性という観点からの検討は皆無である。

一方、ガラス繊維単独配合系において、不飽和酸と不飽和シランとを同時に有機過酸化物の存在下ポリプロピレンに熔融混練して得られる樹脂組成物を用いる例は、特開昭 60-1235 号公報に開示されている。

しかし、これらも前記と同様に、初期強度改善が目

的であって、機械的耐久性の検討はまったくなされていない。

前記の如く、ガラス繊維と雲母粉末とで複合強化されたポリプロピレンは、強度や剛性が高く、反り変形の少ない寸法精度の優れた成形品を与えるので、工業的に有用な材料である。しかし、長期間連続して荷重が加わる場合や、繰り返し荷重が加わる場合などの条件下では、耐久性がしばしば問題となって、用途上の制約が数多く見られた。

本発明の目的は、強度、剛性が高く、反り変形の少ないポリプロピレン樹脂系材料において、さらに長時間連続して荷重が加わる場合や繰り返し荷重が加わる場合にも使用可能な機械的耐久性に優れた材料が得られるポリプロピレン樹脂組成物を提供することである。

発 明 の 開 示

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、それぞれ下記の濃度範囲の（a）、（b）および（c）成分を含み、（b）+（c）の合計量が25～60重量%の範囲に入るように、（a）成分に（b）成分と（c）成分とを配合してなる、

- （a） 結晶性ポリプロピレンに対し少なくとも①不飽和酸0.01～2重量%、②不飽和シラン0.1～3重量%および③有機過酸化物を加えてなる混合物を溶融加熱処理して得られる変性

ポリプロピレン	40～75重量%
(b) ガラス繊維	10～35重量%
(c) 雲母粉末	15～45重量%。

上記(a)の変性ポリプロピレンにおける不飽和酸と不飽和シランの好ましい配合量は、ポリプロピレンに対しそれぞれ0.01～2重量%と0.1～3重量%の範囲であり、より好ましくはそれぞれ、0.05～1重量%及び0.3～2重量%の範囲である。

本発明の効果は、不飽和酸と不飽和シランとの共存下で変性した変性ポリプロピレンを用いることによってのみ発現する。従って、不飽和酸も不飽和シランもそれぞれについて、上記範囲の少なくとも下限以上を配合することが必要である。また、反対に片方もしくは両方を上記範囲を越えて配合したとしても、改善効果の向上は得られない。不飽和酸の量が上記範囲を越えると樹脂の劣化傾向が顕著となり、また不飽和シランの量が上記範囲を越えると樹脂の流動性が極端に低下し、成形性の悪化となるばかりでなくコスト的にも高くなるため好ましくない。

また、本発明の組成物において不飽和酸と不飽和シランとの共存下で変性された変性ポリプロピレンを用いることによる機械的耐久性改善効果は、ガラス繊維及び雲母粉末を併用することによって、はじめて得られるものである。すなわち、ガラス繊維単独配合系の場合では、機械的耐久性改善効果は得られない。また、

ガラス繊維と他の板状フィラーとを併用する場合、雲母粉末の代わりに、例えばタルクなどを用いた場合も機械的耐久性改善効果は得られない。

本発明者らは、該変性ポリプロピレンにガラス繊維および雲母粉末を併用した系でのみ、この機械的耐久性改善効果が発現することを見いだした。

なお、本発明の組成物の変性ポリプロピレンには、未変性のポリプロピレンを加えて用いることもできるが、その場合でも全ポリプロピレン成分中の不飽和酸と不飽和シランとの各最終濃度は、本発明の請求範囲にあることが必要である（変性ポリプロピレンに未変性のポリプロピレンを加えて使用する場合でも、以下単に変性ポリプロピレンとのみ表現する場合がある。）。

変性ポリプロピレンに用いる不飽和酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸など、およびその無水物などであり、無水マレイン酸が最も好ましい。これらを単独または2種以上用いることができる。

不飽和シランとしては、3-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、メチルビニルジメトキシシラン、フェニルビニルジメトキシシラン、アリルトリメトキシシランなどで、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

が最も好ましい。これらを単独または、2種以上用いることができる。

変性ポリプロピレンに用いられる原料の結晶性ポリプロピレンとしては、特に制限はなく、プロピレンの単独重合体、プロピレンとエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などの α -オレフィンとのランダム共重合体もしくはブロック共重合体などを例示できる。

ポリプロピレンと不飽和酸、不飽和シランとを熔融混練する方法は、公知の種々の方法を用いることができるが、ポリプロピレンパウダーに、上述の不飽和酸と不飽和シランおよびジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどの有機過酸化物を加え、攪拌混合した後、押出機を用いて温度150～300℃、好ましくは180～250℃で熔融混練押出す方法が簡便で好適に用いられる。

有機過酸化物の量としては0.01～0.5重量%が好ましい。

本発明の組成物に用いられるガラス繊維は、通常樹脂強化用として製造され市販されているガラスチョップドストランドまたはガラスロービングであって、平均繊維径が5～20 μ 、平均繊維長はチョップドストランドタイプのものにあつては、0.5mm以上10mm以下のものが好ましい。

本発明の組成物に用いられる雲母粉末は、その種類については特に制限はなく、黒雲母、リシア雲母、白雲母、金雲母などから広く選ぶことができる。また、表面処理されているものを用いても差し支えないが、表面処理をしていないものでも十分に効果を発揮する。更に、この雲母粉末は雲母結晶板の平均直径と平均厚さの比すなわち平均アスペクト比が20以上のものが反り変形が少ないので特に好ましい。

本発明の組成物にあっては、ガラス繊維の配合量および雲母粉末の配合量がそれぞれ10～35重量%と15～45重量%の範囲内であることが必要である。ガラス繊維の配合量が10重量%を下回ると、機械的耐久性が問題となる以前に初期強度の低い組成物しか得られず、機能部品としての用途上の制約が大きくなる。また、雲母粉末の配合量が15重量%を下回ると、本発明の目的である寸法安定性が損なわれ、反りが大きくなる。さらに、ガラス繊維と雲母粉末の合計配合量は全体の25～60重量%になるよう配合する必要がある。60重量%を越えて配合した場合は工業的に安定生産が困難となる。

本発明の組成物は、つぎの方法により製造することができる。例えば、(1)前記変性ポリプロピレン、雲母粉末およびガラス繊維の所定量を混合した後、1軸または2軸の押出機を用いて、熔融混練温度150～300℃、好ましくは180～250℃で熔融混練

押出す方法、(2) 該変性ポリプロピレンが十分に溶解する位置に、他の原料を供給できるような途中添加口を備えた押出機を用いて、変性ポリプロピレンと雲母粉末を通常の原料供給口より供給し、途中添加口よりガラス繊維を供給しながら上述の温度で熔融混練押出す方法、(3) 通常の原料供給口より変性ポリプロピレンのみを供給し、途中添加口より雲母粉末とガラス繊維を供給しながら上述の温度で熔融混練押出す方法などである。

本発明の組成物には、種々の添加剤、たとえば酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、顔料などを併用することができる。

本発明の組成物は、初期強度は改善されないが、機械的耐久性が飛躍的に改善されるので、長時間連続して荷重が加わる用途や、長時間繰り返し荷重の加わる用途、例えば自動車、家電、一般産業部品などの機能部品として、広範囲にわたり有用な材料を提供する。

図面の簡単な説明

第1図は、荷重を種々変化させてクリープ試験を行い、負荷応力と破断時間との関係をプロットした図である。

第2図は、各荷重下における振動疲労試験を行った、各応力下の破断サイクル数をプロットした図である。

第3図は、一定荷重下(200 kg/cm²)で長時間の

引張クリープ試験を行った結果で、時間と変形量との関係を表わした図である。

発明を実施するための最良の形態

実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例、比較例における組成物の性能はつぎの評価試験方法で行なった。

初期物性：

引張強度の測定（J I S K 7 1 1 3 に準拠）

曲げ弾性率の測定（J I S K 7 2 0 3 に準拠）

アイゾット衝撃強度の測定（J I S K 7 1 1 0 に準拠）

機械的耐久性：

引張クリープ特性の測定（J I S K 7 1 1 5 に準拠）

振動特性の測定（A S T M D 6 7 1 B に準拠）

反り変形量：

最大反り変形量の測定により行なった。

試験に用いる試験片は、厚さ 2 mm、縦横それぞれ 1 5 0 mm の平板を、一辺の全面をフィルムゲートとして射出成形して作成した。該試験片を温度 2 3 ℃、R H 5 0 % の条件下で 4 8 時間状態調節を行なった。その後、該試験片を水平な台の上に 1 辺の両端を固定し、他端の水平面からの離れた距離（反り）を測定し

反り変形量とした。しかし試験片の固定する1辺の位置が変わることにより、反り変形量が異なるので、固定する1辺の位置を色々変えて他端の反り変形量を測定し、これらの内最も大きな値を最大反り変形量とし、単位をmmで表わした。

実施例、比較例に使用したプロピレン重合体のメルトフローレートはJ I S k7210-1776に基づき測定した値(g/10分)である。

(実施例1)

メルトフローレート2.0のプロピレン単独重合体98.20重量%に無水マレイン酸0.5重量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.0重量%、2,6-ジ-t-ブチルパラゾール0.1重量%、カルシウムステアレート0.1重量%、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン0.1重量%を攪拌混合した後、口径45mm、L/D30の複数個の原料供給口を有する2軸押出機を用い、該混合物を通常の原料供給口より供給して、熔融混練温度200℃で熔融混練押出し、変性ポリプロピレンペレットを得た。

該変性ポリプロピレンペレット50重量%とアスペクト比が35の雲母粉末20重量%とを攪拌混合した後、上述の2軸押出機を用い、通常の原料供給口より該混合物を供給し、ストランドの直径が9μ、長さ3mmのガラス繊維30重量%をシリンダー部に設けられ

た別の供給口より計量しながら供給し、温度 250℃で熔融混練押出し、ペレタイズした。

評価結果を第 1 表と第 1 図～第 3 図に示した。

(比較例 1)

メルトフローレート 2.0 のプロピレン単独重合体 99.20 重量%に無水マレイン酸 0.5 重量%、2,6-ジ-*t*-ブチルパラゾール 0.1 重量%、カルシウムステアレート 0.1 重量%、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン 0.1 重量%を攪拌混合し実施例 1 と同様に熔融混練押出し、変性ポリプロピレンペレットを得た。

その後、該変性ポリプロピレンペレットと、雲母粉末およびガラス繊維とを実施例 1 と同様に熔融混練押出しを行ない、ペレタイズした。

評価結果を第 1 表と第 1 図～第 3 図に示した。

(比較例 2)

メルトフローレート 2.0 のプロピレン単独重合体 98.70 重量%に 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.0 重量%、2,6-ジ-*t*-ブチルパラゾール 0.1 重量%、カルシウムステアレート 0.1 重量%、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン 0.1 重量%を攪拌混合し実施例 1 と同様に熔融混練押出し、変性ポリプロピレンペレットを得た。

その後、該変性ポリプロピレンペレットと、雲母粉

末およびガラス繊維とを実施例 1 と同様に熔融混練押出し、ペレタイズした。

評価結果を第 1 表と第 1 図～第 3 図に示した。

(比較例 3)

実施例 1 で得られた変性ポリプロピレンペレット 50 重量%とタルク粉末 (村松産業 (株) 製、商品名ハイファイラー 5000PJ) 20 重量%とを攪拌混合した後、実施例 1 と同様にガラス繊維 30 重量%を熔融混練押出し、ペレタイズした。

評価結果を第 1 表と第 1 図～第 3 図に示した。

(比較例 4)

比較例 1 で得られた変性ポリプロピレンペレット 50 重量%と比較例 3 で用いたものと同じタルク粉末 20 重量%とを攪拌混合した後、実施例 1 と同様にガラス繊維 30 重量%を熔融混練押出し、ペレタイズした。

評価結果を第 1 表と第 1 図～第 3 図に示した。

(比較例 5)

実施例 1 で得られた変性ポリプロピレンペレット 70 重量%を、通常の原料供給口より供給し、実施例 1 と同様にガラス繊維 30 重量%を熔融混練押出し、ペレタイズした。

評価結果を第 1 表に示した。

(比較例 6)

比較例 1 で得られた変性ポリプロピレンペレット

70重量%を、通常の原料供給口より供給し、実施例1と同様にガラス繊維30重量%を熔融混練押出し、ペレタイズした。

評価結果を第1表に示した。

(比較例7)

メルトフローレート2.0のプロピレン単独重合体98.695重量%に無水マレイン酸0.005重量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.0重量%、2,6-ジ-t-ブチルパラゾール0.1重量%、カルシウムステアレート0.1重量%、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン0.1重量%を攪拌混合し実施例1と同様に熔融混練押出し、変性ポリプロピレンペレットを得た。

その後、該変性ポリプロピレンペレットと、雲母粉末およびガラス繊維とを実施例1と同様に熔融混練押出し、ペレタイズした。

評価結果を第2表に示した。

(実施例2)

メルトフローレート2.0のプロピレン単独重合体98.68重量%に無水マレイン酸0.02重量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.0重量%、2,6-ジ-t-ブチルパラゾール0.1重量%、カルシウムステアレート0.1重量%、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン0.1重量%を攪拌混合し実施例1と同様に熔融

混練押出し、変性ポリプロピレンペレットを得た。

その後、該変性ポリプロピレンペレットと、雲母粉末およびガラス繊維とを実施例 1 と同様に熔融混練押出し、ペレタイズした。

評価結果を第 2 表に示した。

(実施例 3)

メルトフローレート 2.0 のプロピレン単独重合体 96.70 重量%に無水マレイン酸 2.0 重量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.0 重量%、2,6-ジ-t-ブチルパラゾール 0.1 重量%、カルシウムステアレート 0.1 重量%、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン 0.1 重量%を攪拌混合し実施例 1 と同様に熔融混練押出し、変性ポリプロピレンペレットを得た。

その後、該変性ポリプロピレンペレットと、雲母粉末およびガラス繊維とを実施例 1 と同様に熔融混練押出し、ペレタイズした。

評価結果を第 2 表に示した。

(比較例 8)

メルトフローレート 2.0 のプロピレン単独重合体 99.15 重量%に無水マレイン酸 0.5 重量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0.05 重量%、2,6-ジ-t-ブチルパラゾール 0.1 重量%、カルシウムステアレート 0.1 重量%、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)

ベンゼン 0.1 重量% を攪拌混合し実施例 1 と同様に
溶融混練押出し、変性ポリプロピレンペレットを得た。

評価結果を第 2 表に示した。

(実施例 4)

メルトフローレート 2.0 のプロピレン単独重合体
99.10 重量% に無水マレイン酸 0.5 重量%、3
-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
0.1 重量%、2,6-ジ-t-ブチルパラゾール
0.1 重量%、カルシウムステアレート 0.1 重量%、
1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)
ベンゼン 0.1 重量% を攪拌混合し実施例 1 と同様に
溶融混練押出し、変性ポリプロピレンペレットを得た。

その後、該変性ポリプロピレンペレットと、雲母粉
末およびガラス繊維とを実施例 1 と同様に溶融混練押
出し、ペレタイズした。

評価結果を第 2 表に示した。

(実施例 5)

メルトフローレート 2.0 のプロピレン単独重合体
96.20 重量% に無水マレイン酸 0.5 重量%、3
-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
3.0 重量%、2,6-ジ-t-ブチルパラゾール
0.1 重量%、カルシウムステアレート 0.1 重量%、
1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)
ベンゼン 0.1 重量% を攪拌混合し実施例 1 と同様に
溶融混練押出し、変性ポリプロピレンペレットを得た。

その後、該変性ポリプロピレンペレットと、雲母粉末およびガラス繊維とを実施例 1 と同様に熔融混練押出し、ペレタイズした。

評価結果を第 2 表に示した。

(比較例 9)

比較例 9 は無水マレイン酸を高濃度でグラフトした変性ポリプロピレン(以下、無水マレイン酸変性 P P と略す場合がある。)と未変性のポリプロピレンとの混合物を用い、更にフィラーとして、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで処理した雲母粉末(以下、不飽和シラン処理雲母粉末と略す場合がある。)を用いた例である。

すなわち、以下に示す方法で調製した無水マレイン酸変性 P P 5 重量%と、実施例 1 で用いたポリプロピレン単独重合体 4 5 重量%、更に以下の方法であらかじめ処理した雲母粉末 2 0 重量%とを攪拌した後、通常の原料供給口より該混合物を供給し、実施例 1 と同様にガラス繊維 3 0 重量%を熔融混練押出し、ペレタイズした。

(無水マレイン酸変性 P P の調製)

メルトフローレート 2. 0 のプロピレン単独重合体 9 4. 9 重量%に無水マレイン酸 5 重量%および、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン 0. 1 重量%とを、キシレン中 1 4 0 ℃×2 時間反応させた。

反応終了後、アセトン中に沈殿させ、吸引濾過し、乾燥して無水マレイン酸変性 P P を得た。

(不飽和シラン処理雲母粉末の調製)

雲母粉末 97.5 重量%と、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 2.5 重量%とを攪拌混合することにより、不飽和シラン処理雲母粉末を得た。

評価結果を第 2 表に示した。

(比較例 10)

実施例 1 で得られた変性ポリプロピレンペレット 85 重量%と雲母粉末 5 重量%を攪拌混合した後、実施例 1 と同様にガラス繊維 10 重量%を熔融混練押出し、ペレタイズした。

評価結果を第 3 表に示した。

(実施例 6～8, 比較例 11～12)

実施例 6～8、比較例 11～12 は、実施例 1 で得られた変性ポリプロピレンペレット、雲母粉末およびガラス繊維とをそれぞれ第 3 表に示す割合で配合し、実施例 1 と同様に熔融混練押出しペレタイズした。

評価結果を第 3 表に示した。

以上の実施例および比較例の評価結果を第 1 表～第 3 表および第 1 図～第 3 図に示した。

第 1 表

	組		成 (配合割合)			
	(a) 変性ポリプロピレン		ファイラー配合量			
	(a) 変性ポリプロピレン ・不飽和シラン配合量 (重量%)		(重量%)			
	不飽和酸	不飽和シラン	(b) ガラス繊維	(c) 雲母粉末	(d) タルク粉末	
実施例 1	0.5	1.0	30	20	0	
比較例 1	0.5	0	30	20	0	
比較例 2	0	1.0	30	20	0	
比較例 3	0.5	1.0	30	0	20	
比較例 4	0.5	0	30	0	20	
比較例 5	0.5	1.0	30	0	0	
比較例 6	0.5	0	30	0	0	

第1表 (続き)

	性 能				
	初 期 物 性		機 械 的 耐 久 性		反り 変形量 (mm)
	引張強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	アイゾット 衝撃強度 (ノッチ付) (kg-cm/cm ²)	耐引張クリープ性 一定荷重で破断する までの時間(Hr) 荷重 : 300kg/cm ²	振動疲労特性 一定荷重で破断する までのサイクル数 (cycle) 荷重 : 400kg/cm ²
実施例 1	1 450	103000	14	340	1. 0×10 ⁶ 0. 5
比較例 1	1 460	102500	15	70	5. 5×10 ⁴ 0. 5
比較例 2	1 200	103000	8	10	1. 0×10 ⁴ 0. 6
比較例 3	1 250	90600	10	28	2. 3×10 ⁴ 10. 0
比較例 4	1 280	90000	10	33	3. 0×10 ⁴ 7. 0
比較例 5	1 280	53000	15	65	3. 3×10 ⁴ 12. 0
比較例 6	1 260	53000	15	67	3. 2×10 ⁴ 11. 5

第 2 表

	組 成 (配 合 割 合)					
	(a) 変性ポリプロピレン			ファイラー配合量 (重量%)		
	(a) に対する不飽和酸・不飽和シラン配合量 (重量%)		変性ポリプロピレン 配合量 (重量%)	(b) ガラス繊維	(c) 雲母粉末	
	不飽和酸	不飽和シラン				
比較例 7	0.005	1.0	50	30	20	
実施例 2	0.02	1.0	50	30	20	
実施例 3	2.0	1.0	50	30	20	
比較例 8	0.5	0.05	50	30	20	
実施例 4	0.5	0.1	50	30	20	
実施例 5	0.5	3.0	50	30	20	
比較例 9	無水マレイン酸変性PP 1.0		未変性PP 49	30	不飽和シラン 処理マイカ 20	

第2表 (続き)

	性 能				
	初 期 物 性		機 械 的 耐 久 性		反り 変形量 (mm)
	引張強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	アイゾット 衝撃強度 (ノッチ付) (kg-cm/cm ²)	耐引張クリープ性 一定荷重で破断する までの時間(Hr) 荷重 : 300kg/cm ²	振動疲労特性 一定荷重で破断する までのサイクル数 (cycle) 荷重 : 400kg/cm ²
比較例7	1250	102000	9	19	2.0×10 ⁴ 0.5
実施例2	1360	101000	13	180	7.0×10 ⁵ 0.5
実施例3	1470	103000	15	330	1.1×10 ⁶ 0.5
比較例8	1420	101500	14	90	2.5×10 ⁴ 0.6
実施例4	1430	102300	13	280	8.0×10 ⁵ 0.6
実施例5	1410	103000	14	340	1.0×10 ⁶ 0.6
比較例9	1380	103000	13	80	3.5×10 ⁴ 0.5

第 3 表

	組 成 (配 合 割 合)					
	(a) 変性ポリプロピレン			ファイラー配合量		
	(a) に対する不飽和酸・不飽和シラン配合量 (重量%)		変性ポリプロピレン配合量 (重量%)	(重量%)		
	不飽和酸	不飽和シラン	(重量%)	(b) ガラス繊維	(c) 雲母粉末	
比較例10	0. 5	1. 0	85	10	5	
実施例6	0. 5	1. 0	75	10	15	
実施例7	0. 5	1. 0	45	10	45	
比較例11	0. 5	1. 0	50	5	45	
実施例8	0. 5	1. 0	40	35	25	
比較例12	0. 5	1. 0	30	35	35	

第3表 (続き)

	性 能				
	初 期 物 性		機 械 的 耐 久 性		反り 変形量 (mm)
	引張強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	アイゾット 衝撃強度 (ノッチ付) (kg-cm/cm ²)	耐引張クリープ性 一定荷重で破断する までの時間(Hr) 荷重 : 300kg/cm ²	振動疲労特性 一定荷重で破断する までのサイクル数 (cycle) 荷重 : 400kg/cm ²
比較例10	650	50000	7	70	4.9×10^4 9.5
実施例6	850	60000	9	150	1.8×10^5 0.9
実施例7	1000	105000	8	210	7.8×10^5 0.1
比較例11	400	50000	2	40	4.9×10^4 0.1
実施例8	1480	112000	16	380	1.8×10^6 0.5
比較例12	安 定 生 産 不 能				

第1表から、実施例1と比較例1との初期物性を比較すると、引張強度、曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度とも、実質的に同等レベルであるにもかかわらず、機械的耐久性を比較すると、一定荷重下（300 kg/cm²）におけるクリープ破断時間では、実施例1が340時間で破断するのに対し、比較例1は70時間で破断してしまい、実施例1は、比較例1の約4.9倍もの耐久性改善効果が認められた。

また、一定荷重下（400 kg/cm²）における振動疲労特性では、実施例1が 1.0×10^6 サイクルで破断するのに対し、比較例1は 5.5×10^4 サイクルで破断してしまい、実施例1は、比較例1の約19倍もの耐久性改善効果が認められた。これらの結果から、明らかに変性ポリプロピレンにおける不飽和酸と不飽和シランとの併用効果がうかがえる。

比較例2は、反り変形については実施例1と同レベルであるが、初期強度が劣るうえ、機械的耐久性は比較例1よりも更に劣るものであった。

比較例3と比較例4は、雲母粉末と同様の板状フィラーであるタルクを充填剤として用いた例であるが、変性ポリプロピレンにおける不飽和酸と不飽和シランの併用による効果がまったく見られなかった。

比較例5と比較例6は、ガラス繊維単独系の例であるが、これらの例も比較例3、比較例4と同様変性ポリプロピレンにおける不飽和酸と不飽和シランの併用

による効果がまったく見られず、更に反り変形量も極端に大きかった。

変性ポリプロピレンにおける不飽和酸と不飽和シランとの併用効果は、第1図、第2図および第3図からもみることができる。第1図は、実施例1および比較例1～4について、荷重を種々変化させてクリープ試験を行ない、負荷応力と破断時間との関係をプロットしたものである。この図から、実施例1は他の比較例よりもはるかに優れていることが明らかである。同様に第2図は、実施例1および比較例1～4について、各荷重下における振動疲労試験を行なったものである。この図からも実施例1は、他の比較例よりもはるかに優れていることが明らかである。また、第3図は実施例1および比較例1～4について、一定荷重下

(200 kg/cm²)で長時間の引張クリープ試験を行なったものである。この図から、実施例1は1000時間を経過した時点でもわずかな変形量であるのに対し、実施例1以外はすべて短時間で破断した。このことから本発明の効果が顕著にうかがえる。

つぎに、第2表では、変性ポリプロピレン中の不飽和酸および不飽和シランの配合量を変えた例についての比較を行った。

比較例7，実施例2および実施例3は、不飽和シランの配合量を一定とし、不飽和酸の配合量を変化させた例である。

これらの例から、不飽和酸の配合量を増やすことにより、初期物性の内、引張強度とアイゾット衝撃強度が向上し、それに伴い、機械的耐久性も向上して行くことがうかがえる。

まず、不飽和酸の配合量が下限を下回っている比較例 7 は、初期強度が実施例 2，実施例 3 と比べて劣っている上、機械的耐久性では、一定荷重下（300 kg / cm²）におけるクリープ破断時間は、比較例 7 は 19 時間で破断してしまい、また一定荷重下（400 kg / cm²）における振動疲労特性では、 2.0×10^4 サイクルで破断しており、他の実施例と比べて極端に低いレベルであった。これに対して、不飽和酸の配合量が下限値付近の例である実施例 2 や、上限値の例である実施例 3 は、比較例 5 と比べ、初期強度も向上し、機械的耐久性も、一定荷重下（300 kg / cm²）におけるクリープ破断時間は、実施例 2 が 180 時間、実施例 3 では 330 時間にまで改善され、また一定荷重下（400 kg / cm²）における振動疲労特性では、実施例 2 が 7.0×10^5 サイクル、実施例 3 では、 1.1×10^6 サイクルにまで改善された。

なお、不飽和酸の配合量を上限を越えて添加したとしても、もはや強度の改善効果は望めず、樹脂劣化が顕著になり、逆に機械的耐久性の低下や樹脂の黄変などの問題が生じて好ましくない。

比較例 8、実施例 4 および実施例 5 は、不飽和酸の

配合量を一定とし、不飽和シランの配合量を変化させた例である。（第2表に評価結果を示す）

これらの例においては、初期物性でいずれもほぼ同等レベルであるのに対し、機械的耐久性を比較すると、不飽和シランの配合量を増やすことにより、明らかに改善されることが判明した。

まず、不飽和シランの配合量が下限を下回っている比較例8は、初期強度では、実施例4、実施例5と実質的には同レベルであるが、機械的耐久性では、一定荷重下（300 kg / cm²）におけるクリープ破断時間では、比較例8は90時間で破断してしまい、また、一定荷重下（400 kg / cm²）における振動疲労特性では、 2.5×10^4 サイクルで破断しており、他の実施例と比べ、極端に低いレベルであるのに対し、不飽和シランの配合量が下限値の例である実施例4や、上限値の例である実施例5は、機械的耐久性が大幅に改善されている。

すなわち、一定荷重下（300 kg / cm²）におけるクリープ破断時間では、実施例4が280時間、実施例5では340時間にまで改善され、また、一定荷重下（400 kg / cm²）における振動疲労特性では、実施例4が 8.0×10^5 サイクル、実施例5では、 1.0×10^6 サイクルにまで改善された。

なお、不飽和シランの配合量を上限を越えて添加したとしても、もはや機械的耐久性の改善効果は望めず、

コスト高になるばかりか、樹脂の流動性が極端に低下し、成形性が悪くなり好ましくない。

比較例 9 は、無水マレイン酸を高濃度でグラフトした変性ポリプロピレンと、未変性のポリプロピレンとの混合物を用い、更にフィラーとして、不飽和シランで処理した雲母粉末を用いた例である。

この例は、最終的な組成は実施例 1 と同じであるが、不飽和シランで処理した雲母粉末を使用しており、ポリプロピレンとのグラフト反応の段階では不飽和シランを使用していないため、機械的耐久性の向上効果はまったく見られなかった。

第 3 表では、実施例 1 で用いた変性ポリプロピレン、ガラス繊維および雲母粉末の配合量を変えた例についての比較を行った。

比較例 10、実施例 6 および実施例 7 は、ガラス繊維の配合量を一定とし、雲母粉末の配合量を変化させた例である。

これらの例から、雲母粉末の配合量を増やすことにより、反り変形量が減少するばかりか、機械的耐久性も大幅に改善されることも判明した。

まず、雲母粉末の配合量が、下限を下回っている比較例 10 は、反り変形量が 9.5 mm と他の実施例と比べ極端に大きく、機械的耐久性も、一定荷重下 (300 kg/cm²) におけるクリープ破断時間では、比較例 10 は 70 時間で破断した。また、一定荷重下 (40

0 kg / cm²) における振動疲労特性では、 4.9×10^4 サイクルで破断してしまい、他の実施例と比べて非常に劣っていた。これに対して、雲母粉末の配合量が下限の例である実施例 6 や、上限の例である実施例 7 では、反り変形量では実施例 6 が 0.9 mm、実施例 7 では 0.1 mm にまで改善され、機械的耐久性も、一定荷重下 (300 kg / cm²) におけるクリープ破断時間では、実施例 6 が 150 時間、実施例 7 では 210 時間にまで改善された。また、一定荷重下 (400 kg / cm²) における振動疲労特性でも、実施例 6 が 1.8×10^5 サイクル、実施例 7 では 7.8×10^5 サイクルにまで改善された。

つぎに、実施例 7 および比較例 11 は雲母粉末の配合量はどちらも上限値とし、ガラス繊維の配合量が、下限値の例および下限値を下回る時の例である。

ガラス繊維の配合量が下限値を下回っている比較例 11 は、機械的耐久性を議論する以前に、初期物性が、引張強度で 400 kg / cm²、曲げ弾性率で 50000 kg / cm²、アイゾット衝撃強度では 2 kg - cm / cm² と他の実施例と比べ、極端に低いものであり、機能部品としての価値に乏しいものであった。

つぎにガラス繊維と雲母粉末の合計配合量について検討するため、実施例 8 および比較例 12 を実施した。実施例 8 は、ガラス繊維と雲母粉末の合計配合量を、本発明の上限一杯まで配合した例であり、比較例 12

は、合計配合量が本発明の範囲を越えて配合した例である。

ガラス繊維の配合量が上限値、ガラス繊維と雲母粉末との合計配合量が上限値を越えている例である比較例 1 2 は、熔融混練押出し時にストランドが安定せず、工業的に安定生産が不可能であった。

請 求 の 範 囲

1. それぞれ下記の濃度範囲の (a) (b) (c) の三成分を含み、(b) + (c) の合計量が 25 ~ 60 重量% の範囲に入るように、(a) 成分に (b) 成分と (c) 成分とを配合してなるポリプロピレン樹脂組成物、

- (a) 結晶性ポリプロピレンに対し少なくとも①
不飽和酸 0.01 ~ 2 重量%、②不飽和シラン
0.1 ~ 3 重量% および③有機過酸化物を加え
てなる混合物を熔融加熱処理して得られる変性
ポリプロピレン 40 ~ 75 重量%
(b) ガラス繊維 10 ~ 35 重量%
(c) 雲母粉末 15 ~ 45 重量%。

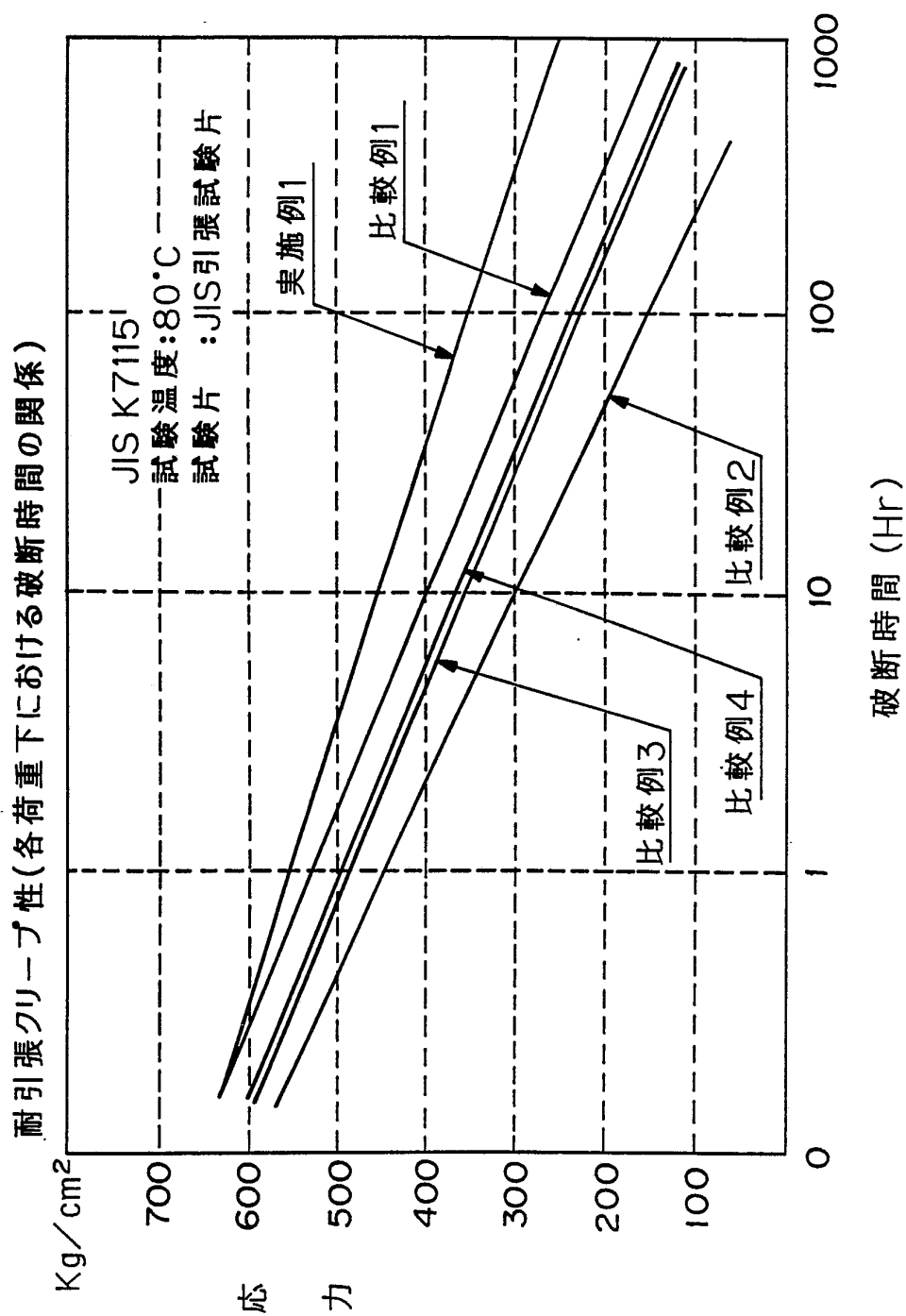
2. 不飽和酸が無水マレイン酸である請求の範囲
第 1 項記載のポリプロピレン樹脂組成物。

3. 不飽和シランが 3 - メタクリロキシプロピル
トリメトキシシランである請求の範囲第 1 項記載のポ
リプロピレン樹脂組成物。

4. 不飽和酸が無水マレイン酸であり、不飽和シ
ランが 3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラ
ンである請求の範囲第 1 項記載のポリプロピレン樹脂
組成物。

- 1/3 -

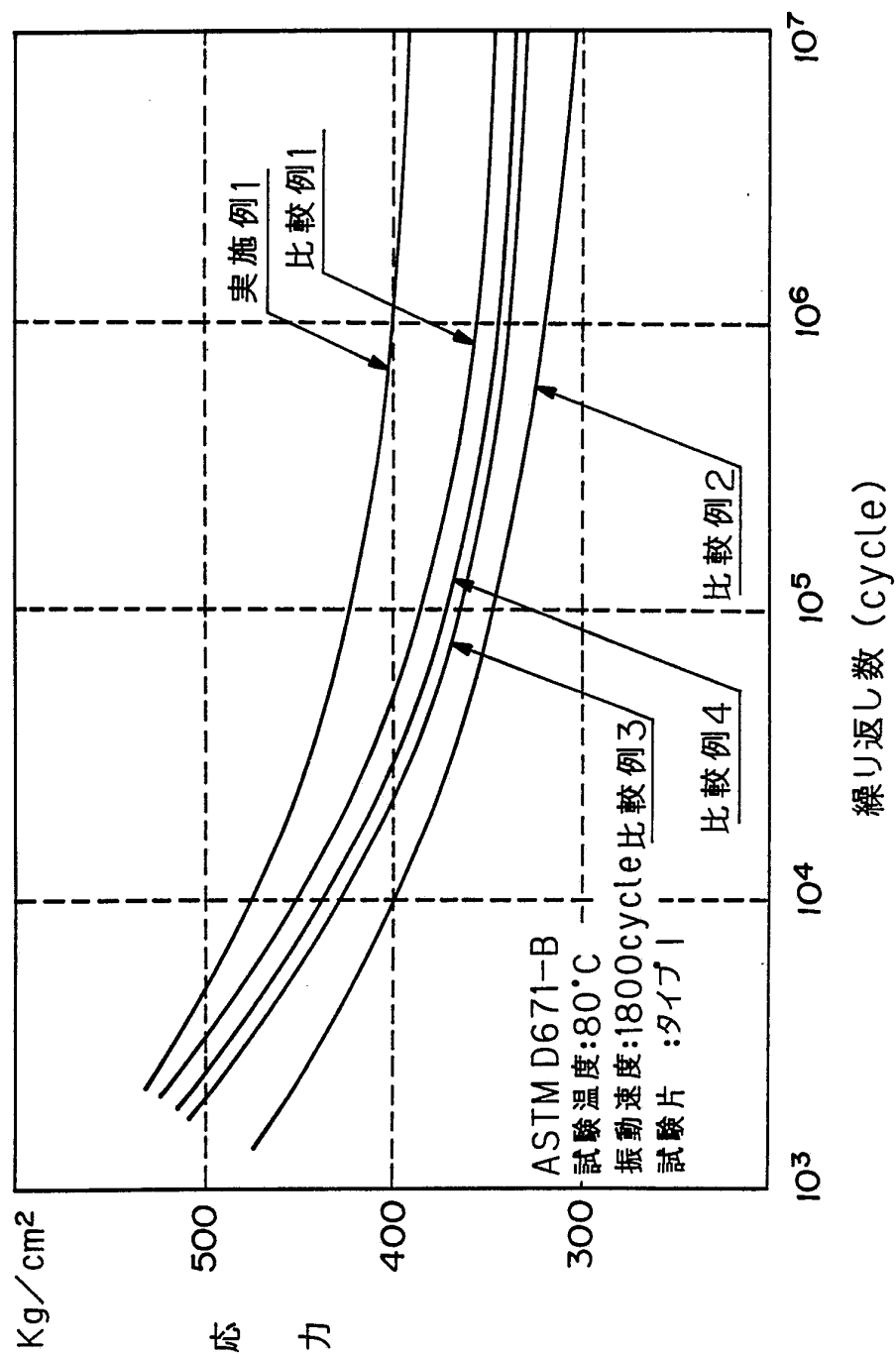
第 1 図



- 2/3 -

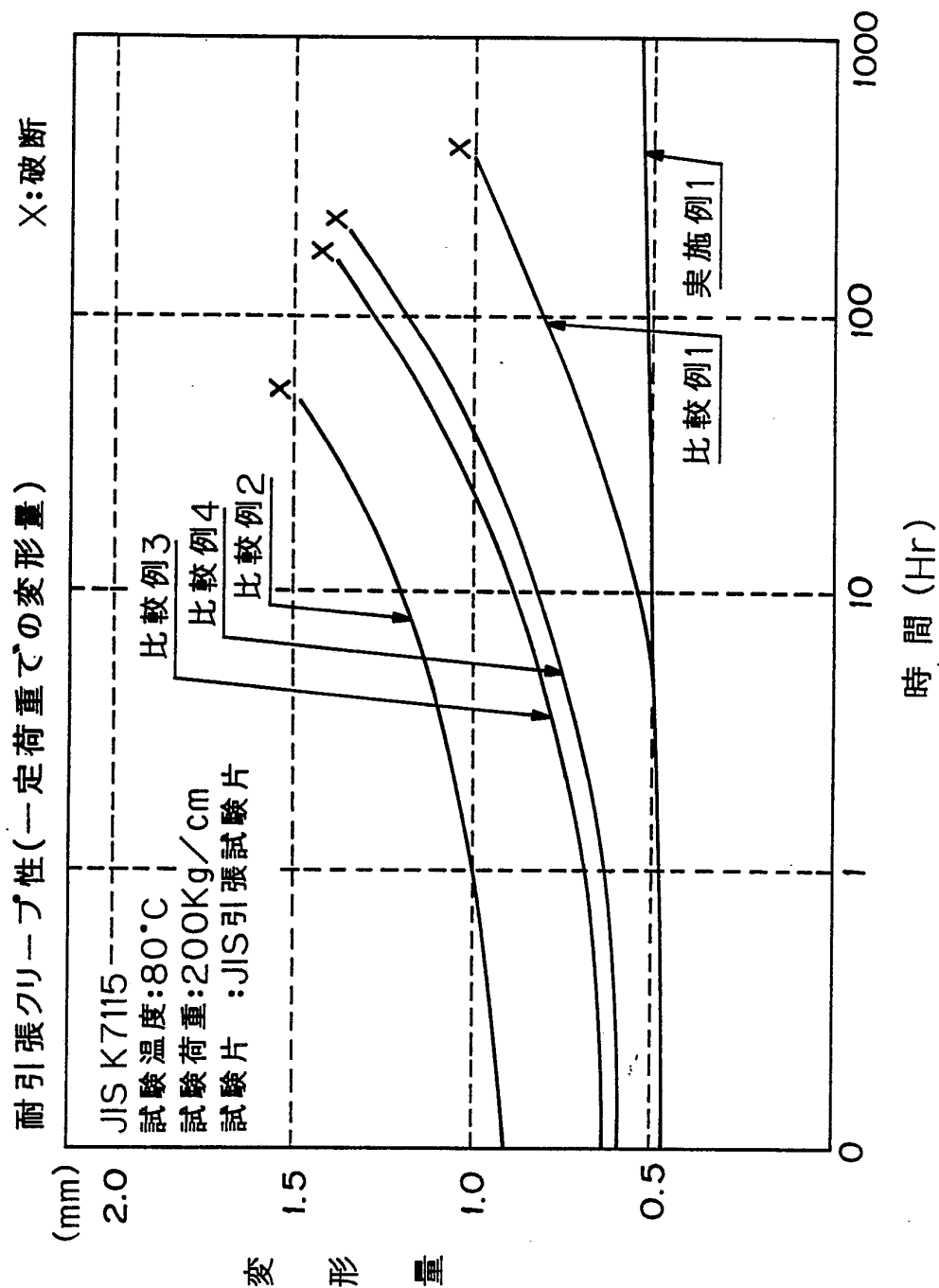
第 2 図

振動疲労特性



- 3/3 -

第 3 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/00668

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ C08L23/26, 51/06, C08K3/34, 7/14		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08L23/00-23/36, C08L51/00-51/10, C08K3/00-13/08	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1990 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1990		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	JP, B2, 1-11218 (Chisso Corp.), February 23, 1989 (23. 02. 89), (Family: none)	1-4
Y	JP, A, 58-217532 (Unitika Ltd.), December 17, 1983 (17. 12. 83), (Family: none)	1-4
Y	JP, B2, 55-50065 (Chisso Corp.), December 16, 1980 (16. 12. 80), (Family: none)	1-4
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
June 5, 1991 (05. 06. 91)		June 17, 1991 (17. 06. 91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 91/ 00668

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁵ C 08 L 23 / 26, 51 / 06, C 08 K 3 / 34, 7 / 14			
II. 国際調査を行った分野			
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料			
分 類 体 系	分 類 記 号		
IPC	C 08 L 23 / 00 - 23 / 36, C 08 L 51 / 00 - 51 / 10, C 08 K 3 / 00 - 13 / 08		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
日本国実用新案公報		1926-1990年	
日本国公開実用新案公報		1971-1990年	
III. 関連する技術に関する文献			
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		請求の範囲の番号
Y	JP, B2, 1-11218 (チソン株式会社), 23. 2月. 1989 (23. 02. 89), (ファミリーなし)		1-4
Y	JP, A. 58-217532 (ユニチカ株式会社), 17. 12月. 1983 (17. 12. 83), (ファミリーなし)		1-4
Y	JP, B2, 55-50065 (チソン株式会社), 16. 12月. 1980 (16. 12. 80), (ファミリーなし)		1-4
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日 05.06.91		国際調査報告の発送日 17.06.91	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)		権限のある職員 特許庁審査官 杉 原 進	4 J 7 1 0 7