

(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2005-299047

(P2005-299047A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int.Cl.⁷

D06M 15/263

C08J 5/08

// C08L 101:00

F I

D06M 15/263

C08J 5/08 C E R

C08J 5/08 C E Z

C08L 101:00

テーマコード (参考)

4 F O 7 2

4 L O 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-120388 (P2004-120388)

(22) 出願日 平成16年4月15日 (2004. 4. 15)

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 望月 浩樹

滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電

気硝子株式会社内

Fターム(参考) 4F072 AA02 AA08 AB09 AB14 AC05

AD41 AF11 AG06 AH05 AH23

AK04 AK15 AL02 AL11 AL16

4L033 AA09 AB01 AC11 CA18

(54) 【発明の名称】 複合材料用のガラス繊維及び複合材料

(57) 【要約】

【課題】材料の各種の機械的な強度性能の内、特に衝撃に対して強い耐性を有するガラス繊維強化された複合材料とそのガラス繊維を提供する。

【解決手段】本発明の複合材料用のガラス繊維は、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを含有し、かつガラス転移温度が0℃以下の共重合体を含む集束剤で被覆され、樹脂と共に複合材料を構成するもので、共重合体の溶解度パラメータ値と前記樹脂の溶解度パラメータ値との差が $1.2 \text{ (cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 以下である。また、本発明の複合材料は、熱可塑性樹脂に、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを含有し、かつガラス転移温度が0℃以下の共重合体を含む集束剤で被覆されたガラス繊維を複合して強化したもので、共重合体の溶解度パラメータ値と前記熱可塑性樹脂の溶解度パラメータ値との差が $1.2 \text{ (cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを含有し、かつガラス転移温度が 0℃以下である共重合体を含む集束剤で被覆されており、樹脂と共に複合材料を構成する複合材料用のガラス繊維であって、

前記共重合体の溶解度パラメータ値と前記樹脂の溶解度パラメータ値との差が $1.2 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 以下であることを特徴とする複合材料用のガラス繊維。

【請求項 2】

形態が、チョップドストランドであることを特徴とする請求項 1 記載のガラス繊維。

【請求項 3】

メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを含有し、かつガラス転移温度が 0℃以下である共重合体を含む集束剤で被覆されたガラス繊維を熱可塑性樹脂に複合して強化した複合材料であって、

前記共重合体の溶解度パラメータ値と前記熱可塑性樹脂の溶解度パラメータ値との差が $1.2 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 以下であることを特徴とする複合材料。

【請求項 4】

アイゾッド衝撃強度が 150 J/m 以上であることを特徴とする請求項 3 に記載の複合材料。

【請求項 5】

ガラス繊維の形態が、短繊維であることを特徴とする請求項 3 または請求項 4 に記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂強化用途で使用される複合材料用のガラス繊維とそのガラス繊維によって強化した複合材料に関する。

【0002】

樹脂と混合することで樹脂単独使用では実現困難な機能を実現することのできるガラス繊維強化複合材料は、種々の用途で利用されている。その強化の目的も、軽量化や強度の向上のみならず、電気絶縁性、加工性等といった多岐に亘る要望を実現するためのものとなっている。そして用途に合わせて使用されるガラス繊維の形態は、表面処理、成形方法にも多様な工夫が行われ、所望の機能を実現するため、様々な観点から性能の改善が繰り返行われている。このようなガラス繊維の形態の 1 つとしては、例えばガラス短繊維とも総称されるガラスチョップドストランドがある。ガラスチョップドストランドを構成部材として 10 から 40 質量% 使用した GFRTP (ガラス繊維強化熱可塑性プラスチック) は、弾性率等の機械的な性能に優れ、また結晶性プラスチックを使用するものでは、荷重たわみ温度の改善が著しいといったこともあり、その用途は電子部品、自動車用部品、精密機器の構造強化ハウジング材料等の高い機能を要求される各種製品群に数多く採用されている。

【0003】

このようなガラス繊維補強複合材料やそれを構成するガラス繊維の製造方法として、ガラスチョップドストランドについて例示すれば、次のようなものとなる。予め所定組成となるように高温状態に溶融したガラスを多数の引き出し孔を有する白金製ブッシング装置を利用して、高速に引き出し成形し、その後にはガラス繊維 (ガラスモノフィラメント) の表面に、噴霧等の処理により各種の集束剤を塗布し、数百から数千本単位で束ねて 1 本のストランドとする。次いで、このようなストランドを直接、あるいは一端巻き取った後に引き出して所定長に切断加工し、ガラスチョップドストランドとした後に、熱可塑性樹脂と加熱しながら均一に混練し、各種の成形法により所定形状に成形することによってガラス繊維で強化した複合材料としている。

【0004】

ガラス繊維補強複合材料については、その機械的な強度について、高い目標値を満足するために多数の発明が行われてきた。例えば、特許文献1には、嵩高さ $4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上に開織されたガラスロービングと、ガラスチョップドストランドと、熱可塑性樹脂とからなるガラス繊維強化複合材料が J I S K 7 0 5 4 の引張強度、J I S K 7 0 5 5 の曲げ強度、J I S K 7 0 5 6 の圧縮強度について所望の性質を有し、面内剪断強さの高い性能を実現することのできるものが開示されている。また、特許文献2には、所定構造を有するエポキシポリマーが全エポキシポリマーの70質量%以上となるエポキシ樹脂を含む集束剤を塗布したガラス繊維とすることによって、A S T M D 6 3 8 に基づく引張強度が 135 MPa 、A S T M D 7 9 0 M に基づく曲げ強度 215 MPa という値を実現することのできるものとなるものが提示されている。

10

【特許文献1】特開平8-27281号公報

【特許文献2】特開2001-172057号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、これまで開示されたものだけでは、上記した多様な用途に対応可能な種々の機械的な性能を有する複合材料を得ることができていない。そこで、本発明者はこの問題を解決するために研究を重ね、材料に求められる各種の機械的な強度性能の内でも、特に衝撃に対して高い耐性を有するガラス繊維で強化された複合材料とそれを実現することのできる複合材料用のガラス繊維を提供することを課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の複合材料用のガラス繊維は、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを含有し、かつガラス転移温度が 0°C 以下である共重合体を含む集束剤で被覆されており、樹脂と共に複合材料を構成するものであって、前記共重合体の溶解度パラメータ値と前記樹脂の溶解度パラメータ値との差が $1.2 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 以下であることを特徴とする。

【0007】

本発明で、ガラス繊維表面を被覆する集束剤の構成成分としては、共重合体がメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを含有し、共重合体のガラス転移温度が 0°C 以下であり、共重合体の溶解度パラメータ値がガラス繊維の複合材として使用される樹脂の溶解度パラメータ値の差の $1.2 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 以内にあることを意味している。

30

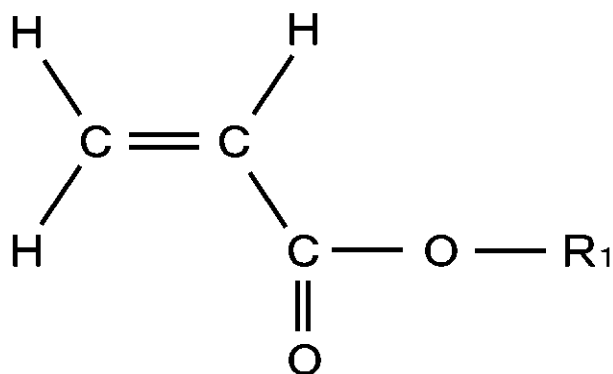
【0008】

本発明で共重合体に含まれるメタクリル酸エステル、アクリル酸エステルは、それぞれ下記の化1、化2に表したような構造式で表されるものであって、式中 R_1 、 R_2 はメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、イソボルニル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシカプロラクトン基、グリシジル基、 N 、 N -ジメチルアミノエチル基、 N 、 N -ジエチルアミノエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基等が該当するものであって、いずれについても適宜採用することができるものである。

40

【0009】

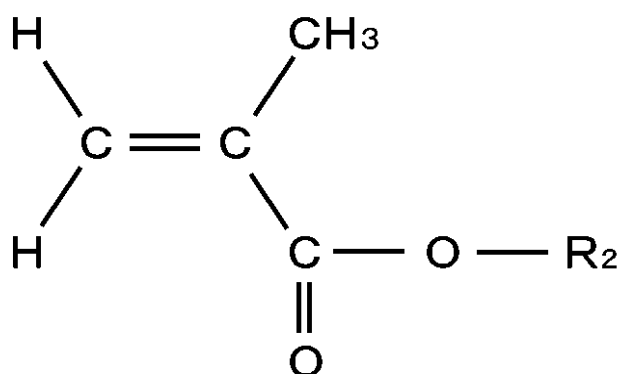
【化 1】



10

【0010】

【化 2】



20

【0011】

メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを含有する共重合体は、フィルムフオーマー、フィルム形成性物質等とも呼称されるガラス表面の皮膜形成剤としての機能を有し、複合材料中のマトリックス樹脂とガラス繊維との間の界面を形成するものである。 30

【0012】

そしてマトリックス樹脂とガラス繊維との間の界面部の性質は、複合材料全体の機械的な性能を左右するものであるが、メタクリル酸エステルあるいはアクリル酸エステルを含有する共重合体のガラス転移温度が0℃以下であることによって、界面部は外部からの急激な応力の印加に対して緩衝作用を有する性質つまり機械的なエネルギーを吸収する機能を獲得するものとなる。このため、外的な機械的衝撃力を表す目安、例えば材料の衝撃性能として利用されるアイゾット衝撃試験の計測値に対して、複合材料は高い耐性を有するものとなる。そして本発明者は、このような機械的な衝撃力に対する複合材料の性質については、複合材料中の構成成分である共重合体のガラス転移温度が低い程、耐衝撃性能を表す値が大きくなることを見いだした。より高い衝撃性能を実現するためには、本発明の共重合体のガラス転移温度は、-20℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは-30℃以下、一層好ましくは-40℃以下であることである。 40

【0013】

本発明に係る集束剤を構成する共重合体のガラス転移点の計測方法としては、J I S K 7 1 2 1に基づくD T AあるいはD S Cを使用する計測方法によって測定することができるものである。

【0014】

本発明に係る集束剤を構成する共重合体としては、前記したメタクリル酸エステル、アクリル酸エステルの内の少なくとも1以上を含み、他にスチレン、メチルスチレン、アク 50

リル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルアルコール、N-ヒドロピロリドン、アクリルアミド、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエンそしてイソブチレン等を成分として含有するものである。

【0015】

そして、これらの共重合体の重合方法としては、懸濁重合、乳濁重合、溶液重合、塊状重合、分散重合等の種々の重合方法を適宜選択して採用することによって、必要とされる性能を実現することが可能となる共重合体とすることができるものである。

【0016】

そして、前記の共重合体は、各種の溶媒に溶解した溶液、あるいは溶媒に分散させたエマルジョンの状態ではガラス繊維集束剤として使用することができる。ただ、衛生面や安全面、取り扱いの容易さ等の観点から水に分散させたエマルジョンとすることが好ましく、分散させる際に使用する界面活性剤については、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド等のカチオン性界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤については、単独使用であっても数種類の成分を適量混合することによって必要とされる機能を実現するものであってもよい。

【0017】

また、ガラス繊維表面を被覆する集束剤としては、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを含有し、0℃以下のガラス転移温度を有する共重合体を含有し、さらに必要に応じて皮膜形成剤、カップリング剤、潤滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤等の各種原料成分をそれぞれ適量混合することができる。

【0018】

集束剤を構成する他の原料成分については、例えばカップリング剤であれば、以下のようものを採用することができる。すなわち、本発明に係る集束剤に適用されるカップリング剤としては、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシド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、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)プロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、メタクリレートクロミッククロライド等がある。これらのカップリング剤は、単独使用でもよく、複数を併用するものであってもよい。

【0019】

また、皮膜形成剤としては、各種のエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等の各種皮膜形成剤を単独、あるいは複数種混合して採用することができる。

【0020】

さらに、潤滑剤としては、脂肪酸アミド、非イオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、あるいは各種のワックス類等が採用でき、これらを単独あるいは複数種併用することで所望の性能を実現することができる。

【0021】

また、帯電防止剤としては、四級アンモニウム塩、無機塩、有機酸塩等が採用でき、これらを必要量だけ単独あるいは複数種混合して使用することが可能である。

【0022】

さらに、公知の酸化防止剤やその他の機能性添加剤を単独あるいは複数種併用することができる。

【0023】

本発明で集束剤をガラス繊維に付着させる量に関しては、0.1質量%から2.0質量%の範囲とすることが望ましい。またガラス繊維の形態、寸法については特に限定されないが、モノフィラメントの直径は、3 μmから40 μmの範囲内とすることが好ましい。

【0024】

共重合体の溶解度パラメータ値については、樹脂等の構成成分、すなわち単量体ユニット相互の溶解性を表す尺度の1つであって、数1で表される式によって算出することができるものである。 10

【0025】

【数1】

$$\delta = \sum \left[C \cdot \sum \left(\frac{E}{V} \right)^{1/2} \right]$$

20

【0026】

ここで、 δ ：共重合体の溶解度パラメータ値 ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$

C：共重合体中の単量体ユニットのモル分率

E：共重合体中の単量体ユニットを構成する原子団の凝集エネルギー

V：共重合体中の単量体ユニットを構成する原子団のモル体積

を表す。

【0027】

すなわち、ここで記載した溶解度パラメータ値とは、Polymer Engineering and Science, Vol. 14, 147 (1974) に記載されている Robert. F. Fedorsらの方法によるものである。 30

【0028】

メタクリル酸エステルあるいはアクリルエステルを含有する共重合体の溶解度パラメータ値とガラス繊維の複合材料に使用される樹脂の溶解度パラメータ値との大きさが1.2 ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 以内となることによって、メタクリル酸エステルあるいはアクリルエステルを含有する共重合体とマトリックス樹脂との相溶性が高くなり、メタクリル酸エステルあるいはアクリルエステルを含有する共重合体がマトリックス樹脂に浸透しやすくなるため、塑性変形し易い可変性のある界面領域が大きくなる。その結果、この界面領域における衝撃力等の外力に対するエネルギー吸収能が高くなって、FRTPとしての耐衝撃性を効率的に向上させることができるようになる。よって、このメタクリル酸エ 40
ステルあるいはアクリルエステルを含有する共重合体の溶解度パラメータ値とガラス繊維の複合材料に使用される樹脂の溶解度パラメータ値との大きさが、1.2 ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 以内、さらに好ましくは1.0 ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 以内、一層好ましくは0.8 ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 以内とすることである。

【0029】

本発明の複合材料用ガラス繊維は、所望の組成となるように調合したガラス原料を加熱溶融し、溶融ガラスを数千個のノズルを有する白金製加熱溶融装置（ブッシング）から引き出し、冷却しながら集束剤を被覆する各種の公知の方法、例えば噴霧法、ローラーアブリケータを使用する方法、ベルトアブリケータを使用する方法等でガラスモノフィラメント表面に所望の収束剤を被覆した後、1から数本のストランドと呼ばれるガラス繊維束に 50

分割し、管状のホルダーを中心にケーキ状に巻き取られる。そしてこのケーキ構造のガラス繊維束は、必要に応じてロービング、ロービングクロス、チョップドストランド、チョップドストランドマット、ミルドファイバー等の形態として再加工して利用されるものである。

【0030】

本発明の複合材料用ガラス繊維のガラス組成としては、Eガラス（無アルカリガラス組成）、ARガラス（耐アルカリ性ガラス組成）、Cガラス（耐酸性のアルカリ石灰含有ガラス組成）、Dガラス（低誘電率を実現する組成）、Sガラス（高強度、高弾性率を実現する組成）、Tガラス（高強度、高弾性率を実現する組成）そしてHガラス（高誘電率を実現する組成）を適用することができるが、この内でもEガラスやDガラスは本発明には好適である。

10

【0031】

本発明の複合材料用のガラス繊維は、上記に加え形態が、ガラスチョップドストランドであることを特徴とする。

【0032】

ここで、形態が、ガラスチョップドストランドであるとは、ガラス繊維束を所定長に切断加工したものであることを意味している。

【0033】

そして、ガラスチョップドストランドの形態としては、直径が前記したように $3\mu\text{m}$ から $40\mu\text{m}$ であって、その長さが 1mm から 20mm の範囲内であることが好ましい。

20

【0034】

チョップドストランドへと加工する方法としては、特に特定の方法を推奨するものではなく、所望の加工を実現することができるものであるならば、どのような仕様のものであってもよい。すなわち、火炎吹き飛ばし成形や遠心法等の成形法によるものであってもよく、ストランド束を切断加工することによって得られるものであってもよい。切断加工を採用するなら、その場合についても特に切断方法は限定されない。例えば、内周刃を有するドラムカッター、外周刃カッターを有するロールカッター等をガラスストランド束の切断に利用することができる。

【0035】

本発明の複合材料は、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを含有し、かつガラス転移温度が 0°C 以下である共重合体を含む集束剤で被覆されたガラス繊維を熱可塑性樹脂に複合して強化した複合材料であって、前記共重合体の溶解度パラメータ値と前記熱可塑性樹脂の溶解度パラメータ値との差が $1.2(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ 以下であることを特徴とする。

30

【0036】

本発明で、前記したように、複合材料を構成する熱可塑性樹脂の溶解度パラメータの値に対して、複合材料のガラス繊維表面に付着する集束剤中の共重合体の溶解度パラメータ値が $1.2(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ の範囲内にあるような複合材料ガラス繊維を熱可塑性樹脂の補強のために混合したものであることが耐衝撃性を向上させる上で重要である。

【0037】

上記溶解度パラメータの値が $1.2(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ の範囲内とすることは、前記したように、熱可塑性樹脂と集束剤の相溶性を向上させて、欠点の発生しにくい安定した品位を実現するために好適である。

40

【0038】

本発明に係る熱可塑性樹脂としては、ガラス繊維との混合性が良好なものという観点から、ポリプロピレン、AS樹脂、ABS樹脂、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニルレンサルファイド、液晶ポリエステル樹脂、変性ポリフェニレンオキサイドまたはこれら複数の樹脂からなるポリマーアロイを使用することが好ましい。

【0039】

50

本発明の複合材料は、上記本発明のガラス繊維で強化してなる熱可塑性樹脂によるものであって、複合材料中に含有される複合材料用ガラス繊維の含有量は、4質量%から60質量%の範囲であることが好ましい。4質量%より含有量が少ないと本来実現されるはずの温度や湿度等の過酷環境下での曲げ強度や引張強度等の強度性能の改善効果が認められず好ましくない。また60質量%を越えて含有される場合には、本発明の複合材料が本来有する加工成形性が損なわれ、精密な寸法精度を有する電子部品等の精密構造材料を成形することが困難となる場合がある。このような観点から、複合材料中の複合材料用ガラス繊維含有量は4質量%から60質量%の範囲とすることが好ましく、より好ましくは5質量%から50質量%の範囲とすることであり、さらに好ましくは5質量%から40質量%の範囲とすることであって、一層好ましくは5質量%から30質量%の範囲とすることである。 10

【0040】

また、本発明の複合材料は、上記に加えアイゾッド衝撃強度が150 J/m以上であることを特徴とする。

【0041】

ここで、アイゾッド衝撃強度とは、ASTM D256に基づくアイゾッド (Izod) 衝撃試験における被試験体の測定強度であり、その強度測定値が150 J/m以上であることを意味している。そして、ここでの被試験体の形態は、厚み3.2 mmのノッチ付試験片を採用するものである。

【0042】

衝撃強度の試験方法は、アイゾッド衝撃試験の他にもシャルピー衝撃試験や落錘衝撃試験、ダート衝撃試験等の試験方法があるが、本発明者はこれらの試験の中でもこのアイゾッド衝撃試験がガラス繊維によって種々の複合材料について機械的な耐衝撃性能が強化できたかどうかを比較するのが最も好適であることを見いだした。この衝撃試験によれば、他の試験による場合よりも優位差を明瞭に識別することができ、しかもアイゾッド衝撃強度が150 J/m以上となることで、実用強度を具備した製品とすることが可能となる。さらに、製品としての信頼性を要求される場合には、より高い値を下限とするべきであって、そのような場合には、アイゾッド衝撃強度は200 J/m以上である方がよく、さらに好ましくは250 J/m以上、一層好ましくは300 J/m以上とすることである。 20

【0043】

また、本発明の複合材料は、上記に加えてASTM D638に基づく成形体の引張伸度が、5%以上であることが好ましい。複合材料の成形体は外部から印加される引張応力に対して、破断するまでに5%以上伸びる性質を有することを意味している。また、この試験での試験片の形態は、TYPE I試験片の形態を採用するものである。

【0044】

また、本発明の複合材料は、上記に加えガラス繊維の形態が、短繊維であることを特徴とする。

【0045】

ここで、ガラス繊維の形態が、短繊維であることは、前記したように、所定の本発明に係る処理を施されたガラスチョップドストランドを使用するものであって、他のガラス繊維の共存を妨げるものではない。すなわち、ガラスチョップドストランド以外にガラス長繊維が含有されるものであってもよいし、本発明のガラスチョップドストランド以外の処理を施されたガラスチョップドストランドの共存してもよい。ただし、すくなくともその場合には、本発明のガラスチョップドストランドは、使用されている全てのガラス繊維の内、質量比で3割以上の含有率である方がよい。 40

【0046】

本発明の複合材料は、例えばナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂またはこれらのポリマーアロイを、各種形態を有するガラス繊維で強化したものである。ガラス繊維を各種の樹脂と混合してガラス繊維強化熱可塑性樹脂を形成するためには、各種の方法を採用することが可能であ 50

り、例えば切断加工したチョップドストランドを樹脂ペレットや添加成分等に配合して射出成形することによって本発明の複合材料としてもよいし、一旦チョップドストランドと各種の樹脂ペレットと共に加熱混練したものを押し出し成形機にて押し出し成形した複合体を冷却後に切断して複合ペレット化し、さらにその複合ペレットを射出成形機に供給して所望形状に成形してもよい。あるいは、ロービング中に熱可塑性樹脂を含浸処理、または付着処理したものを切断して得られた複合ペレットを使用して射出成形してもよい。

【0047】

また、本発明の複合材料は、ガラス繊維以外の共存物質を必要に応じて許容するものである。すなわち、それは繊維以外の形態のガラスビーズ、機械粉碎されたガラス粒子等のフィラー、ガラス以外のシリカやアルミナ等のセラミックス粒子、タルク等のミネラル類や各種の有機繊維、有機物フィラー等である。 10

【発明の効果】

【0048】

(1) 以上のように、本発明の複合材料用ガラス繊維は、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを含有し、かつガラス転移温度が 0°C 以下である共重合体を含む集束剤で被覆されており、樹脂と共に複合材料を構成するものであって、前記共重合体の溶解度パラメータ値と前記樹脂の溶解度パラメータ値との差が $1.2(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ 以下であるため、高い耐衝撃性能に加えて他の性能についても優れた機能を実現する複合材料を実現することを可能とするものである。また、複合材料を構成する際に予めその複合材料の衝撃強度値を設定し易く、高い衝撃性能を要求される場合やそれに準じて他の性能を重視する場合等について、材料設計を容易に行うことを可能とするものである。 20

【0049】

(2) また、本発明の複合材料用ガラス繊維は、形態が、ガラスチョップドストランドであるため、高い耐衝撃性能及び所望の特性を兼ね備えた種々の複合材料を効率良く成形することができる。さらに、これまで蓄積された製造技術を利用することによって欠点等のない安定した品質のガラスチョップドストランドを効率良く製造することができ、複合材料として利用する場合に設計上予測される強度を確実に実現することが可能となるような品位を達成することができるものである。

【0050】

(3) 本発明の複合材料は、熱可塑性樹脂に、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを含有し、かつガラス転移温度が 0°C 以下である共重合体を含む集束剤で被覆されたガラス繊維を複合して強化した複合材料であって、前記共重合体の溶解度パラメータ値と前記熱可塑性樹脂の溶解度パラメータ値との差が $1.2(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ 以下であるため、マトリックス樹脂と共重合体の相溶性が高く、FRTP等として成形すると基本的な各種の強度性能に加え、衝撃強度について、高い性能を有するものである。 30

【0051】

(4) また、本発明の複合材料は、アイゾッド衝撃強度が 150J/m 以上であるため、強い衝撃に対しても耐性を有し、耐衝撃性が要求される各種物品の構造部材として利用することが可能となるものである。

【0052】

(5) また、本発明の複合材料は、ガラス繊維の形態が、短繊維であるため、電子部品産業や自動車産業等で所望される機能を有し、加工性や成型性等についても良好な品位を持つ各種の構成部材として利用することが可能となるものである。 40

【発明を実施するための最良の形態】

【0053】

以下に本発明の複合材料ガラス繊維とそれを用いた複合材料について、実施例に基づいて具体的に説明する。

【実施例1】

【0054】

まず、エチルアクリレートとスチレンを主成分とし、ガラス転移温度が -50°C 、溶解 50

度パラメータ値が $9.9 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ の共重合体 4.7 質量%、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン 0.3 質量%、純水 95 質量% からなる集束剤を所定量調整した。そしてこの集束剤を直径 $13 \mu\text{m}$ のガラスモノフィラメント 2000 本を束ねてストランドとする紡糸工程において噴霧法によって表面処理した。次いで、このストランドを長さ 3 mm にロールカッターを使用して切断し、所定時間乾燥することによって本発明のガラスチョップドストランドを得た。得られたガラスチョップドストランドの集束剤の付着量を測定したところ、その付着量は 0.5 質量% であった。このガラスチョップドストランドが 10 質量% 相当になるように溶解度パラメータ値が前記の共重合体と $0.2 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ の範囲である $9.7 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ のポリカーボネートに加えて、 310°C で均一加熱しながら混練して、公知の方法によりペレット化した。そしてこのペレットを射出成形することによって、所望形状のガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形品を作製した。

10

【0055】

こうして得られた複合材料に、研削加工等を施して引張試験片とアイゾッド衝撃試験片を作製した。そしてこれらの試験片によって ASTM D638、ASTM D256 に基づいてそれぞれ 10 検体の計測を行ったところ、その平均値は引張伸度が 24.6%、アイゾッド衝撃強度が 299 J/m であって、それぞれ高い値が得られた。以上の結果を表 1 にまとめる。また以下の実施例と比較例についても同様に表 1 に示す。

【0056】

【表 1】

20

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
共重合体のガラス転移温度($^\circ\text{C}$)	-50	-20	-30	20	40
共重合体の溶解度パラメータ ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$	9.9	10.4	10.7	10.2	11.2
熱可塑性樹脂の溶解度パラメータ ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$	9.7	9.6	9.7	10.7	9.7
共重合体と熱可塑性樹脂の溶解度 パラメータの差 ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$	0.2	0.8	1.0	0.5	1.5
成形体引張伸度(%)	24.6	20.7	16.3	4.9	5.3
アイゾッド衝撃強度(J/m)	299	305	275	89	93

30

【実施例 2】

【0057】

次いで、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルアクリレートを主成分とし、転移温度 -20°C 、溶解度パラメータ値が $10.4 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ の共重合体 4.7 質量%、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン 0.3 質量%、純水 95 質量% からなる集束剤を所定量調整した。そして、その後実施例 1 と同様の方法を用い、ガラスモノフィラメント（フィラメント直径 $13 \mu\text{m}$ ）2000 本を束ねてストランドとする紡糸工程において噴霧法にて表面処理した。さらに、このストランドをロールカッターで 3 mm 長に切断し、所定時間乾燥して本発明のガラスチョップドストランドとした。こうして得られたガラスチョップドストランドの集束剤の付着量を測定したところ、その付着量は 0.6 質量% であった。このガラスチョップドストランドが 10 質量% 相当量となるように溶解度パラメータ値が前記の共重合体と $0.8 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ の範囲にある $9.6 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ のポリカーボネート類共重合体に加えて、 300°C で均一加熱しながら混練して、公知の方法によりペレット化した。そしてこのペレットを射出成形することによって、所望形状の複合材料としてガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形品を作製した。

40

【0058】

こうして得られた複合材料に、研削加工等を施し、引張試験片とアイゾッド衝撃試験片

50

とを準備した。そしてこれらの試験片を使用し、それぞれASTM D638、ASTM D256に基づいて10検体の計測を実施した。その結果、平均値として成形体の引張伸度が20.7%でアイゾッド衝撃強度が305 J/mという値が得られた。

【実施例3】

【0059】

さらに、2-メトキシエチルアクリレート、スチレン、メチルメタクリレートの3成分を主成分とし、ガラス転移温度が-30℃、溶解度パラメータ値が $10.7(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ の共重合体4.7質量%、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン0.3質量%、純水95質量%からなる集束剤を所定量調整した。そして、この集束剤を使用して実施例1と同様に紡糸工程においてガラスモノフィラメントの表面処理を噴霧法によって行った。そして、前記同様にこのストランドを長さ3mmにロールカッターで切断し、所定時間乾燥することによって本発明のガラスチョップドストランドとした。その後このガラスチョップドストランドの集束剤の付着量を計測すると、その付着量は0.5質量%であった。このガラスチョップドストランドが10質量%相当量となるように溶解度パラメータ値が前記の共重合体と $1.0(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ の範囲である $9.7(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ のポリカーボネートに加えて、300℃で均一加熱しながら混練して、公知の方法によりペレット化した。そしてこのペレットを射出成形することによって、所望形状の複合材料としてガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形品を作製した。

【0060】

次に前記同様に複合材料から、研削加工等を行って、引張試験片とアイゾッド衝撃試験片とをそれぞれ準備した。そしてこれらの試験片を使用し、前記同様にそれぞれASTM D638、ASTM D256に基づいて10検体の計測を実施した。その結果、平均値として成形体の引張伸度が16.3%でアイゾッド衝撃強度が275 J/mという値が得られた。

【0061】

(比較例1) 一方、本発明に対する比較例として、まず次のような集束剤を準備した。すなわち、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、スチレン、アクリロニトリルの4成分を主成分とし、ガラス転移温度20℃、溶解度パラメータ値が $10.2(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ の共重合体を4.7質量%、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン0.3質量%、純水95質量%を調合した。次いで、実施例と同様の手順でガラスモノフィラメントに集束剤を塗布して、切断し、得られたガラスチョップドストランドが10質量%相当量となるように溶解度パラメータ値が前記の共重合体と $0.5(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ の範囲である $10.7(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ のポリカーボネートに加えて、300℃で均一加熱しながら混練して、公知の方法によりペレット化した。そしてこのペレットを射出成形することによって、所望形状の複合材料としてガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形品を作製した。

【0062】

こうして得られた複合材料に、実施例同様の手順で研削加工等を施し、引張試験片とアイゾッド衝撃試験片を作製した。そして実施例同様にこれらの試験片を使用してそれぞれASTM D638、ASTM D256に基づいて10検体の計測を行った。その結果、成形体の引張伸度の平均値が4.9%、アイゾッド衝撃強度の平均値は89 J/mという値であった。

【0063】

(比較例2) さらに、他の比較例として以下の集束剤を調整した。つまり、他の比較例として準備したのは、スチレン、アクリロニトリル、2-メトキシエチルアクリレートの3成分を主成分とし、ガラス転移温度40℃、溶解度パラメータ値が $11.2(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ の共重合体4.7質量%、 γ -アミノプロピルメトキシシラン0.3質量%、純水95質量%を混合したものである。そして、前記同様にこの集束剤を塗布したガラスチョップドストランドを作成し、このガラスチョップドストランドが10質量%相当量となるように溶解度パラメータ値が前記の共重合体と $1.5(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ の範

囲である $9.7 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ のポリカーボネートに加えて、 310°C で均一加熱しながら混練して、公知の方法によりペレット化した。そしてこのペレットを射出成形することによって、所望形状の複合材料としてガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形品を作製した。

【0064】

得られた複合材料から、実施例同様の手順で研削加工等を行い、引張伸度試験片とアイゾッド衝撃試験片とを準備した。そして実施例同様にこれらの試験片を使用して ASTM D 638、ASTM D 256 に基づいてそれぞれ 10 検体の計測を行った。その結果、成形体の引張伸度の平均値が 5.3%、アイゾッド衝撃強度の平均値は 93 J/m という値であった。

10

【0065】

以上の実施例と比較例とを比較すると明らかなように、本発明の複合材料用ガラス繊維を採用することによって得られた複合材料は、アイゾッド衝撃強度の計測について、高い計測値が得られるものであることが判明した。