

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年9月23日(23.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/107022 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) B29B 7/90 (2006.01)
B29B 7/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054423
- (22) 国際出願日: 2010年3月16日(16.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-062472 2009年3月16日(16.03.2009) JP
特願 2009-062473 2009年3月16日(16.03.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 今井直吉 (IMAI, Naokichi) [JP/JP]; 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 本間雅登 (HONMA, Masato) [JP/JP]; 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 藤原隆行 (FUJIWARA, Takayuki) [JP/JP]; 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 藤岡聖 (FUJIOKA, Takashi) [JP/JP]; 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP).

秋田大(AKITA, Masaru) [JP/JP]; 〒4558502 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 Aichi (JP). 斎藤真希子 (SAITO, Makiko) [JP/JP]; 〒4558502 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 Aichi (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: FIBER REINFORCED RESIN COMPOSITION, MOLDING MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING FIBER REINFORCED RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 繊維強化樹脂組成物、成形材料および繊維強化樹脂組成物の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a fiber-reinforced resin composition which contains: a molten mixture (A) that is obtained by melting and kneading a first resin (A1) and a second resin (A2) having a reactive functional group; a third resin (B); and a fibrous filler (C). The fibrous filler (C) is contained in an amount of 0.1-300 parts by weight per 100 parts by weight of the resin composition which is composed of 0.1-75% by weight of the first resin (A1), 0.1-15% by weight of the second resin (A2) having a reactive functional group, and 10-99.8% by weight of the third resin (B). The first resin (A1) and the third resin (B) form a matrix resin, and the second resin (A2) is dispersed in the form of particles in the matrix resin. The number average particle diameter of the particles is 10-1000 nm. Consequently, the fiber-reinforced resin composition has an excellent balance between rigidity and impact resistance. Also disclosed are a molding material, and a method for producing the fiber-reinforced resin composition.

(57) 要約: 第1の樹脂(A1)と反応性官能基を有する第2の樹脂(A2)を熔融混練した熔融混練物(A)、第3の樹脂(B)、および、繊維状充填材(C)を含む繊維強化樹脂組成物であって、各成分の含有量が、第1の樹脂(A1)0.1~75重量%、反応性官能基を有する第2の樹脂(A2)0.1~15重量%、および第3の樹脂(B)10~99.8重量%からなる樹脂組成物100重量部に対し前記繊維状充填材(C)が0.1~300重量部であって、かつ、前記第1の樹脂(A1)と前記第3の樹脂(B)がマトリックス樹脂を形成し、前記第2の樹脂(A2)が該マトリックス樹脂中に粒子状に分散しており、該粒子の数平均粒子径が10~1000nmである繊維強化樹脂組成物。本発明は剛性と耐衝撃性のバランスに優れた繊維強化樹脂組成物、成形材料およびそれらの製造方法を提供する。



WO 2010/107022 A1

明 細 書

発明の名称：

繊維強化樹脂組成物、成形材料および繊維強化樹脂組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は剛性と耐衝撃性のバランスに優れる繊維強化樹脂組成物、成形材料およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂やポリブチレンテレフタレート樹脂に代表されるエンジニアリングプラスチックは、強度および剛性が高いことから、自動車用部品、電気電子部品、建材等の分野で広く使用されている。用途によっては、強度および剛性に加えて、高い耐衝撃性が要求されることもあり、近年、ポリマーアロイによる材料の開発が進められている。

[0003] 特許文献 1、2 にはポリアミドとアイオノマーからなる耐衝撃性に優れる熱可塑性組成物が開示されている。しかし該材料では、剛性と耐衝撃性のバランスは十分ではなかった。

[0004] 特許文献 3 には、熱可塑性樹脂と反応性官能基を有する樹脂を含む樹脂組成物において、一方が連続相、もう一方が分散相を形成し、さらにその連続相および分散相に 300 nm 以下の微粒子が存在する、剛性、耐衝撃性および変形後の外観に優れた樹脂組成物が開示されている。しかし耐衝撃性を発現させるため反応性官能基を有する樹脂の配合量が多く、剛性と耐衝撃性のバランスは十分ではなかった。

[0005] また、特許文献 4 には、熱可塑性樹脂と反応性官能基を有する樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物において、一方が連続相、もう一方が分散相を形成し、さらに分散相中の三次元構造を規定した、耐熱性と衝撃吸収性に優れた熱可塑性樹脂組成物が開示されている。しかし本発明者らの実験によれば、反応性官能基を有する樹脂の配合量が 15%未満の場合には、剛性と耐衝撃性のバランスは十分ではなかった。

- [0006] なお、エンジニアリングプラスチックの補強方法として、各種充填材を配合することが知られており、例えば特許文献5には、ポリアミド樹脂とポリオレフィンエラストマーと強化繊維からなる耐衝撃性に優れ、剛性等の機械特性の低下が改善されたポリアミド樹脂組成物が開示されている。しかし、該材料では、耐衝撃性と剛性のバランスは十分ではなかった。
- [0007] 特許文献6には、連続した強化繊維束に比較的分子量の熱可塑性重合体を含浸させ、高分子量の熱可塑性樹脂と複合化した成形材料およびその製造方法が開示されている。かかる技術では、長繊維強化熱可塑性樹脂の成形性、生産性が大幅に改善され、優れた耐衝撃性と剛性も両立できる。しかし、電子機器筐体、電機電子部品、自動車用部品、建材、スポーツ用品などへの適用には、耐衝撃性と剛性が十分ではなかった。
- [0008] 特許文献7には、熱可塑性樹脂に、ホモポリマー類またはランダムコポリマー類からなるマイクロゲルを含有した熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。しかし、該材料では、熱可塑性樹脂と混合する前にマイクロゲルが形成されており、熱可塑性樹脂とマイクロゲルの反応性については言及されておらず、耐衝撃性と剛性のバランスは十分ではなかった。
- [0009] 特許文献8には、エポキシ樹脂とコアシェル構造を有するゴム粒子からなるエポキシ組成物が開示されている。しかし、該材料では、エポキシ樹脂と混合する前にコアシェル構造を有するゴム粒子が形成されており、エポキシ樹脂とコアシェル構造を有するゴム粒子の反応性については言及されておらず、耐衝撃性と剛性のバランスは十分ではなかった。
- [0010] 特許文献9には、ゴム組成物を分散させたマトリックスポリマーと第2のマトリックスポリマーとを溶融混合することにより得られる耐衝撃性ポリマー組成物の製造方法が開示されている。しかし、該材料では、ゴム組成物が適切なモルホロジーとなるためには、官能化ゴムと非官能化ゴムの両方を含む必要があり、非官能化ゴムを含まない場合、耐衝撃性と剛性のバランスは十分ではなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：米国特許3845163号公報
特許文献2：特開昭51-151797号公報
特許文献3：特開2005-187809号公報
特許文献4：特開2008-156604号公報
特許文献5：特開平7-233321号公報
特許文献6：特開平10-138379号公報
特許文献7：特表2007-506830号公報
特許文献8：特表2009-506169号公報
特許文献9：特表2003-502464号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は剛性と耐衝撃性のバランスに優れる繊維強化樹脂組成物、および成形材料、さらにはその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0013] 発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、分散相を形成する樹脂の配合量が少量でも、分散相の構造を高度に制御することにより、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0014] すなわち本発明は、第1の樹脂(A1)と反応性官能基を有する第2の樹脂(A2)を熔融混練した熔融混練物(A)、第3の樹脂(B)、および、繊維状充填材(C)を含む繊維強化樹脂組成物であって、各成分の含有量が、第1の樹脂(A1)0.1~75重量%、反応性官能基を有する第2の樹脂(A2)0.1~15重量%、および第3の樹脂(B)10~99.8重量%からなる樹脂組成物100重量部に対し前記繊維状充填材(C)が0.1~300重量部であって、かつ、前記第1の樹脂(A1)と前記第3の樹脂(B)がマトリックス樹脂を形成し、前記第2の樹脂(A2)が該マトリックス樹脂中に粒子状に分散しており、該粒子の数平均粒子径が10~10

00nmである繊維強化樹脂組成物である。

- [0015] また、本発明は、第1の樹脂(A1)および反応性官能基を有する樹脂(A2)を熔融混練して熔融混練物(A)を製造する工程、および前記熔融混練物(A)に、第3の樹脂(B)および繊維状充填材(C)を配合する工程を含む、繊維強化樹脂組成物の製造方法であって各成分の含有量が、第1の樹脂(A1)0.1~75重量%、反応性官能基を有する第2の樹脂(A2)0.1~15重量%、および第3の樹脂(B)10~99.8重量%からなる樹脂組成物100重量部に対し前記繊維状充填材(C)が0.1~300重量部である繊維強化樹脂組成物の製造方法である。

発明の効果

- [0016] 本発明によれば、剛性と耐衝撃性のバランスに優れる繊維強化樹脂組成物を提供することが可能となる。また、本発明の成形材料は、成形性を損なうことなく、成形品とした場合に優れた耐衝撃性および剛性等を兼ね備えるものである。さらには上記成形材料を容易に製造できる製造方法およびこれから得られる成形品をも提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]本発明の繊維強化樹脂組成物の模式図である(全体図)。
[図2]本発明の繊維強化樹脂組成物の模式図である(分散相拡大図)。
[図3]本発明に係る成形材料における複合体の形態の一例の断面を示す説明図である。
[図4]本発明に係る成形材料の形態の一例の断面を示す説明図である。
[図5]本発明に係る成形材料の形態の他の一例の断面を示す説明図である。
[図6]本発明に係る成形材料の形態の他の一例の断面を示す説明図である。
[図7]本発明に係る成形材料の形態の他の一例の断面を示す説明図である。
[図8]本発明に係る成形材料の形態の他の一例の断面を示す説明図である。
[図9]本発明に係る成形材料の形態の他の一例の断面を示す説明図である。

発明を実施するための形態

- [0018] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。
- [0019] 本発明の繊維強化樹脂組成物は、第1の樹脂(A1)、反応性官能基を有する第2の樹脂(A2)、第3の樹脂(B)および繊維状充填材(C)を含む組成物である。
- [0020] 本発明で用いる第1の樹脂(A1)とは、加熱溶融により成形可能な樹脂であれば特に制限されるものではないが、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリ乳酸、ポリアセタール、ポリスルホン、四フッ化ポリエチレン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリチオエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやABS等のスチレン系樹脂、ゴム質重合体、ポリアルキレンオキサイド等から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。
- [0021] なかでも、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセタール、スチレン系樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリ乳酸、ポリプロピレンおよびポリエチレンから選ばれる少なくとも1種の樹脂が好ましく用いられる。
- [0022] ポリアミドは、アミド結合を有する高分子からなる樹脂のことであり、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる原料とするものである。その原料の代表例としては、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、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸； ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタムなどのラクタム；テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4- N , 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-

3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族または芳香族のジアミン; およびアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族または芳香族のジカルボン酸が挙げられる。本発明においては、これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

[0023] 本発明において、特に有用なポリアミドの具体的な例としては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリペンタメチレンアジパミド(ナイロン56)、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セバカミド(ナイロン610)、ポリペンタメチレンセバカミド(ナイロン510)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、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)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン6/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン66/6I/6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリドデカンアミドコポリマー(ナイロン6T/12)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサ

サメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン66／6T／6I）、ポリキシリレンアジパミド（ナイロンXD6）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリ-2-メチルペンタメチレンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン6T／M5T）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリペンタメチレンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン6T／5T）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン9T）およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

[0024] とりわけ好ましいものとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6／66、ナイロン66／6T、ナイロン6T／6Iコポリマーなどの例を挙げることができる。さらにこれらのポリアミドを成形性、耐熱性、靱性、表面性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。これらの中でナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12が最も好ましい。

[0025] これらポリアミドの重合度には特に制限がないが、サンプル濃度0.01g/mlの98%濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度として、1.5～7.0の範囲が好ましく、特に1.8～6.0の範囲のポリアミド樹脂が好ましい。相対粘度が1.5以上であれば、繊維強化樹脂組成物により高い耐衝撃性が付与される。また、相対粘度が7.0以下であれば、成形性に優れる。

[0026] ポリエステルとは、主鎖にエステル結合を有する高分子からなる熱可塑性樹脂のことであり、ジカルボン酸（あるいは、そのエステル形成性誘導体）とジオール（あるい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、あるいはこれらの混合物が好ましく挙げられる。

[0027] 本発明において、特に有用なポリエステルの具体例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン（テレフタレート／イソフタレート）、ポリブチレン（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／セバケート)、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)、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン(テレフタレート／イソフタレート)、ポリエチレン(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／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)、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートおよびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。ポリエステル組成物の成形性からポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどが特に好ましく用いられる。

[0028] ポリブチレンテレフタレートとしては、0.5%のo-クロロフェノール溶液中、25°Cで測定した固有粘度が、0.35~2.00の範囲、より好ましくは0.50~1.50の範囲のものが好適である。また、固有粘度の異なるポリブチレンテレフタレートを併用しても良い。

[0029] さらに、ポリブチレンテレフタレートは、m-クレゾール溶液をアルカリ溶液で電位差滴定して求めたCOOH末端基量が1~50 eq/t(ポリマー1トン当たりの末端基量)の範囲にあるものが、耐久性および異方性抑制効果の点から好ましく使用できる。

[0030] ポリフェニレンオキシドの具体例としては、ポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレンオキシド)、ポリ(2-メチルー6-エチルー1,4-フェニレンオキシド)、ポリ(2,6-ジフェニルー1,4-フェニレンオキシド)、ポリ(2-メチルー6-フェニルー1,4-フェニレンオキシド)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンオキシド)などを挙げることができる。また、2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノール)との共重合体などの共重合体も用いることができる。中でも、ポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレンオキシド)または2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、特に、ポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレンオキシド)が好ましい。

- [0031] また、ポリフェニレンオキシドとしては、0.5 g/dl クロロホルム溶液中、30°Cで測定した還元粘度が、0.15~0.70の範囲にあるものが好適である。
- [0032] ポリフェニレンオキシドの製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法で得られるものを用いることができる。例えば、米国特許第3,306,874号明細書記載のHayによる第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として、酸化重合を行うことにより容易に製造できる。
- [0033] ポリプロピレンの具体例としては、プロピレンの単独重合体またはプロピレンと少なくとも1種の α -オレフィン、共役ジエン、非共役ジエンなどとの共重合体が挙げられる。
- [0034] α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4ジメチル-1-ヘキセン、1-ノネン、1-オクテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等のプロピレンを除く炭素数2~12の α -オレフィン、が挙げられる。共役ジエンまたは非共役ジエンとしては、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等が挙げられる。これらの単量体は、1種類または2種類以上を選択して使用することができる。
- [0035] ポリプロピレン共重合体としては、ランダム共重合体あるいはブロック共重合体を挙げることもできる。また、前記以外の単量体を含む共重合体でも良い。
- [0036] 好ましいポリプロピレンは、例えば、ポリプロピレン単独重合体、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体などが挙げられる。
- [0037] さらにこれらのポリプロピレンを成形性、耐熱性、靱性、表面性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。
- [0038] また、ポリプロピレンは得られる成形品の力学特性を向上させる観点より

、変性ポリプロピレンを含むことが好ましい。変性ポリプロピレンとしては、酸変性ポリプロピレン、アミン変性ポリプロピレン、イミン変性ポリプロピレン、フェノール変性ポリプロピレン等が挙げられる。酸変性ポリプロピレンとは、重合体鎖に結合したカルボン酸および/またはその塩、あるいは酸無水物を官能基として含むポリプロピレンである。酸変性ポリプロピレンは、種々の方法で得ることができる。例えば、カルボン酸基、カルボン酸塩基、酸無水物、あるいはカルボン酸エステル基から選ばれる基を有する単量体を、グラフト重合することにより得ることができる。ここで、グラフト重合する単量体としては、たとえば、エチレン系不飽和カルボン酸、またはその無水物、金属塩、エステル等が挙げられる。

[0039] また、フェノール変性ポリプロピレンとは、重合体鎖に結合したフェノール樹脂を有するポリプロピレンである。フェノール変性ポリプロピレンは、種々の方法で得ることができる。例えばポリプロピレンに、フェノール樹脂をグラフト重合することにより得ることができる。

[0040] フェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂またはレゾール型フェノール樹脂および、これらの誘導体を好ましく用いることができる。官能基数の調節などの必要性に応じて、混合物として用いることも実用上好適である。

[0041] フェノール樹脂の原料となるフェノール類としては、特に制限は無いが、フェノール、オルソクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、プロピルフェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノールなどから選ばれる少なくとも1種または複数種を組み合わせ用いることができる。

[0042] フェノール樹脂の原料となるアルデヒド類としては、特に制限は無いが、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒドなどから選ばれる少なくとも1種または複数種を組み合わせ用いることができる。

- [0043] また、フェノール樹脂の変性には、特に制限は無いが、アルキルベンゼン、ロジン類、テルペン類およびホウ酸などから選ばれる少なくとも1種または複数種を組み合わせて用いることができる。
- [0044] また、ポリエーテルスルホンは、ポリマー骨格として芳香族基、スルホン基およびエーテル基を含むものである。好適な芳香族基としては、炭素数6～12のアリーレン基であり、より具体的にはm-フェニレン基、p-フェニレン基、ジメチル-p-フェニレン基、テトラメチル-p-フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニリレン基などが挙げられる。さらに、前記骨格には炭素数1～15の炭化水素基を含んでも良く、前記炭化水素基は脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、アラアルキレン基などが好適例として挙げられる。
- [0045] また、本発明で用いるポリエーテルスルホンは、1%のDMF溶液中、25℃で測定した還元粘度が、0.2～0.7の範囲にあるものが好適である。
- [0046] 反応性官能基を有する第2の樹脂(A2)は、第1の樹脂(A1)中に存在する官能基と互いに反応する反応性官能基を分子鎖中に有する樹脂である。第2の樹脂(A2)は、ベースとなる樹脂に反応性官能基を導入して得られる。
- [0047] 第2の樹脂(A2)のベースとなる樹脂としては、特に制限されないが、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリ乳酸、ポリアセタール、ポリスルホン、四フッ化ポリエチレン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリチオエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやABS等のスチレン系樹脂、ゴム質重合体、ポリアルキレンオキサイド等から選ばれ、かつ、前述の第1の樹脂(A1)とは異なる少なくとも1種の樹脂を用いることができる。中でも第2の樹脂(A2)のベースとなる樹脂としては、反応性官能基の導入の容易さから、ポリエチレン、ポリ

プロピレン樹脂、スチレン系樹脂およびゴム質重合体から選ばれた樹脂がより好ましく、さらに衝撃吸収性付与の観点から、ゴム質重合体がさらに好ましい。

[0048] ゴム質重合体は、ガラス転移温度が低い重合体を含有し、分子間の一部が共有結合、イオン結合、ファンデルワールス力、絡み合い等により、拘束されている重合体である。ゴム質重合体のガラス転移温度が25℃以下が好ましい。ゴム質重合体としては、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエンのランダム共重合体およびブロック共重合体、該ブロック共重合体の水素添加物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソプレン共重合体などのジエン系ゴム；エチレン-プロピレンのランダム共重合体およびブロック共重合体；エチレン-ブテンのランダム共重合体およびブロック共重合体；エチレンと α -オレフィンとの共重合体；エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体などのエチレン-不飽和カルボン酸共重合体；エチレン-アクリル酸エステル、エチレン-メタクリル酸エステルなどのエチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体；不飽和カルボン酸の一部が金属塩である、エチレン-アクリル酸-アクリル酸金属塩、エチレン-メタクリル酸-メタクリル酸金属塩などのエチレン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸金属塩共重合体；アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、例えばブチルアクリレート-ブタジエン共重合体などのアクリル系弾性重合体；エチレン-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体；エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-ヘキサジエン共重合体などのエチレン-プロピレン非共役ジエン3元共重合体；ブチレン-イソプレン共重合体；塩素化ポリエチレン；ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマーなどの熱可塑性エラストマーなどが好ましい例として挙げられる。

[0049] 第1の樹脂(A1)としてポリアミド、またはポリプロピレンを用いる場合には、相溶性の観点から、エチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体またはエチレン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸金属塩共重合体が好

ましく用いられる。

- [0050] エチレンー不飽和カルボン酸エステル共重合体における不飽和カルボン酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。不飽和カルボン酸エステルの具体的な例としては、(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-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアシル等の(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。ここで、「(メタ)アクリル酸」とは、「アクリル酸またはメタクリル酸」のことを意味する。
- [0051] 共重合体中のエチレン成分と不飽和カルボン酸エステル成分の重量比は特に制限は無いが、好ましくは90/10~10/90、より好ましくは85/15~15/85の範囲である。
- [0052] エチレンー不飽和カルボン酸エステル共重合体の数平均分子量は特に制限されないが、流動性および機械的特性の観点から1000~70000の範囲が好ましい。
- [0053] エチレンー不飽和カルボン酸ー不飽和カルボン酸金属塩共重合体における不飽和カルボン酸の具体的な例としては、(メタ)アクリル酸などが挙げられる。不飽和カルボン酸金属塩としては、(メタ)アクリル酸金属塩などが挙げられる。不飽和カルボン酸金属塩の金属は、特に限定されないが、好ましくは、ナトリウムなどのアルカリ金属やマグネシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛などが挙げられる。
- [0054] エチレンー不飽和カルボン酸ー不飽和カルボン酸金属塩共重合体中の不飽和カルボン酸成分と不飽和カルボン酸金属塩成分の重量比は特に制限されないが、好ましくは95/5~5/95、より好ましくは90/10~10/90の範囲である。
- [0055] エチレンー不飽和カルボン酸ー不飽和カルボン酸金属塩共重合体の数平均分子量は特に制限されないが、流動性および機械的特性の観点から1000~70000の範囲が好ましい。
- [0056] 第2の樹脂(A2)が含有する反応性官能基は、第1の樹脂(A1)中に

存在する官能基と互いに反応するものであれば特に制限されないが、好ましくは、アミノ基、カルボキシル基、カルボキシル基の金属塩、水酸基、エポキシ基、酸無水物基、イソシアネート基、メルカプト基、オキサゾリン基、スルホン酸基等から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。この中でもアミノ基、カルボキシル基、カルボキシル基の金属塩、エポキシ基、酸無水物基およびオキサゾリン基から選ばれる基は反応性が高く、しかも分解、架橋などの副反応が少ないため、より好ましく用いられる。

- [0057] 酸無水物基をゴム質重合体に導入する場合、その方法としては、公知の技術で行うことができ、特に制限はないが、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水エンディック酸、無水シトラコン酸、1-ブテン-3,4-ジカルボン酸無水物等の酸無水物とゴム質重合体の原料である単量体とを共重合する方法、酸無水物をゴム質重合体にグラフトさせる方法などを用いることができる。
- [0058] また、エポキシ基をゴム質重合体に導入する場合、その方法としては、公知の技術で行うことができ、特に制限はないが、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジルなどの α , β -不飽和酸のグリシジルエステル化合物等のエポキシ基を有するビニル系単量体を、ゴム質重合体の原料である単量体と共重合する方法、エポキシ基を有する重合開始剤または連鎖移動剤を用いてゴム質重合体を重合する方法、エポキシ化合物をゴム質重合体にグラフトさせる方法などを用いることができる。
- [0059] また、オキサゾリン基をゴム質重合体に導入する場合、その方法としては、公知の技術で行うことができ、特に制限はないが、例えば2-イソプロペニルーオキサゾリン、2-ビニルーオキサゾリン、2-アクロイルルーオキサゾリン、2-スチリルーオキサゾリンなどのオキサゾリン基を有するビニル系単量体をゴム質重合体の原料である単量体と共重合する方法などを用いることができる。
- [0060] 反応性官能基を有する第2の樹脂(A2)における、一分子鎖当りの官能

基の数については、特に制限はないが通常1～10個が好ましく、架橋等の副反応を少なくする為に1～5個が好ましい。

[0061] 第3の樹脂(B)としては、熱可塑性樹脂および/または熱硬化性樹脂を用いることができる。熱可塑性樹脂としては、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリ乳酸、ポリアセタール、ポリスルホン、四フッ化ポリエチレン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリチオエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやABS等のスチレン系樹脂、ゴム質重合体、ポリアルキレンオキサイド樹脂等から選ばれる少なくとも1種の樹脂を挙げることができる。中でも、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセタール、スチレン系樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリ乳酸、ポリプロピレンおよびポリエチレンから選ばれる少なくとも1種の樹脂が好ましい。

[0062] 第3の樹脂(B)に用いられる熱硬化性樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂およびベンゾオキサジン樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂を挙げることができる。これらの中でも、取り扱い性の観点から、エポキシ樹脂が好適に用いられる。

[0063] エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、ジグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、トリグリシジルアミノフェノール等が挙げられる。

[0064] さらに、エポキシ樹脂は、硬化剤または硬化触媒を含んでも良い。エポキシ樹脂の硬化剤としては、エポキシ樹脂と反応しうる活性基を有する化合物

であれば、特に制限は無いが、アミノ基、酸無水物基またはアジド基を有する化合物が好適に用いられる。例えば、ジシアンジアミド、脂環式アミン、脂肪族アミン、芳香族アミン、アミノ安息香酸エステル類、各種酸無水物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が挙げられる。硬化触媒としては、例えば、イミダゾール誘導体、トリフェニルホスフィン、三フッ化ホウ素錯体および三塩化ホウ素錯体などのようなルイス酸錯体などが挙げられる。

[0065] 本発明の繊維強化樹脂組成物において、第1の樹脂(A1)と第3の樹脂(B)は同じ樹脂であることが、耐衝撃性発現の面から好ましい。また第1の樹脂(A1)と第3の樹脂(B)が異なる樹脂である場合、両樹脂の溶解度パラメーター(SP値)の差が1以内であることが、耐衝撃性発現の面から好ましい。

[0066] 本発明の繊維強化樹脂組成物における第1の樹脂(A1)、反応性官能基を有する第2の樹脂(A2)および第3の樹脂(B)の配合比は、第1の樹脂(A1)が0.1~75重量%、第2の樹脂(A2)が0.1~15重量%、第3の樹脂(B)が10~99.8重量%である必要がある。ここで、第1の樹脂(A1)、第2の樹脂(A2)および第3の樹脂(B)の合計を100重量%とする。第2の樹脂(A2)が0.1重量%未満では本発明の特徴である耐衝撃性が発現せず、15重量%を越えると本発明の特徴である剛性が低下するため、好ましくない。

[0067] なお、第1の樹脂(A1)と第3の樹脂(B)が同じ樹脂である場合は、成分(A1)、成分(A2)および成分(B)の合計を100重量%として、成分(A1)および成分(B)の合計が85~99.9重量%である。すなわち、この場合、樹脂組成物は、成分(A1=B)85~99.9重量%と成分(A2)0.1~15重量%からなる。

[0068] 繊維状充填材(C)としては、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミニウムウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、

アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などが挙げられる。これらは中空であってもよい。さらにはこれら繊維状充填剤を2種類以上併用することも可能である。また、これら繊維状充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤等で予備処理して使用することは、より優れた機械特性を得る意味において好ましい。

- [0069] 上記に示した繊維状充填材のうち、より優れた機械特性を得るためには、炭素繊維またはガラス繊維がより好ましく、炭素繊維が最も好ましい。
- [0070] 繊維状充填材（C）は、成形品の力学特性を向上させる観点から、引張弾性率が10GPa以上が好ましく、さらに好ましくは50GPaであり、特に200GPa以上が最も好ましい。引張弾性率が10GPa以上の繊維状充填材（C）を選択することによって繊維強化樹脂組成物の剛性が大幅に向上する。
- [0071] 繊維状充填材の表面に、二価以上のエポキシ樹脂、アルコキシシリル基を有する樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリ酢酸ビニル、アイオノマーおよび不飽和ポリエステルから選ばれた、いずれか1つ以上が付着していることが、より優れた機械特性を得るためには好ましい。
- [0072] 繊維状充填材（C）の含有量は、（A1）、（A2）および（B）の合計を100重量部とした場合に、0.1～300重量部であることが必要であり、より好ましくは、0.1～100重量部である。含有量が0.1重量部に満たない場合は、繊維状充填材の効果が十分に得られないため好ましくない。また、含有量が300重量部を越える場合は、成形時の流動性が低くなり賦形性が悪くなる傾向があるため好ましくない。
- [0073] 本発明の繊維強化樹脂組成物は、
- （1）第1の樹脂（A1）と反応性官能基を有する第2の樹脂（A2）を溶融混練することにより、溶融混練物（A）を得る工程と
 - （2）前記溶融混練物（A）と第3の樹脂（B）および繊維状充填剤（C）を複合化させる工程を経ることにより製造される。

- [0074] 工程（１）により、成分（Ａ１）が連続層としてマトリックス相を形成し、成分（Ａ２）が分散相として粒子状に分散した溶融混練物（Ａ）が得られる。この工程により、成分（Ａ２）からなる粒子の構造が高度に制御され、耐衝撃性の向上に大きく寄与する。
- [0075] さらに、前記工程（２）により、成分（Ａ１）および成分（Ｂ）が混合されてマトリックス樹脂を形成し、該マトリックス樹脂に成分（Ａ２）が粒子状に分散した繊維強化樹脂組成物が得られる。成分（Ａ２）からなる粒子の数平均粒子径は１０～１０００nmである必要がある。該粒子の数平均粒子径が１０nm未満では本発明の特徴である耐衝撃性が発現せず、１０００nmを越えると本発明の特徴である剛性が低下するため、望ましくない。構造が高度に制御された成分（Ａ２）からなる粒子が少量で耐衝撃性の向上を達成することで、剛性と耐衝撃性とのバランスに優れた繊維強化樹脂組成物が得られる。
- [0076] さらに、本発明の繊維強化樹脂組成物は、成分（Ａ２）からなる粒子中に成分（Ａ１）と（Ａ２）の反応により生成した化合物よりなる数平均粒子径が１～１００nmの微粒子を含有することが好ましい。さらに成分（Ａ２）からなる粒子中における、前記成分（Ａ１）と（Ａ２）の反応により生成した化合物よりなる微粒子の占める面積割合が２０％以上であることが好ましい。分散相を形成する成分（Ａ２）の配合量が少量でも、分散相内の構造を前記のように制御することで、剛性と耐衝撃性のバランスに優れた繊維強化樹脂組成物を得ることができる。
- [0077] なお、モルホロジー観察方法は、公知の技術が適用できる。例えば、試験片の断面方向中心部を１～２mm角に切削し、四酸化ルテニウムで反応性官能基を有する樹脂（Ａ２）を染色後、ウルトラマイクロームにより、厚さ０．１μm以下（約８０nm）の超薄切片を得て、該切片の成分（Ａ１）、成分（Ａ２）および成分（Ｂ）からなる樹脂部分（図１の繊維状充填材を除いた部分）を、透過型電子顕微鏡で観察する方法が挙げられる。粒子の数平均粒子径（ X_n ）は、得られた画像から、無作為に４００個以上の粒子を抽出

し、Scion Corporation社製画像解析ソフト「Scion Image」を使用して粒径分布を解析し、次式により求める。

$$[0078] \quad \text{数平均粒子径} (X_n) = \sum (X_i \times n_i) / \sum n_i$$

X_i ; 粒子径

n_i ; 粒子径 (X_i) に該当する粒子数

($i = 1, 2, 3, \dots, n$)

成分 (A2) からなる粒子の数平均粒子径は、1万倍に拡大した画像から求めることができる。また、(A2) からなる粒子中に含まれる、成分 (A1) と (A2) の反応により生成した化合物よりなる微粒子の数平均粒子径は、3万5千倍に拡大した画像から求めることができる。

[0079] 成分 (A2) からなる粒子中における前記微粒子の占める面積割合は、透過型電子顕微鏡を使用して、3万5千倍に拡大した画像から、Scion Corporation社製画像解析ソフト「Scion Image」を使用して、成分 (A2) の面積、およびその成分 (A2) からなる粒子内における前記微粒子の占める面積をそれぞれ解析し、次式により求める。

$$S_n = S_p / (S_{a2} + S_p)$$

S_n ; 成分 (A2) からなる粒子中における前記微粒子の占める面積割合 (S_n)

S_{a2} ; 成分 (A2) の占める面積

S_p ; 成分 (A2) からなる粒子内における前記微粒子の占める面積。

[0080] なお、本発明の繊維強化樹脂組成物は、優れた剛性と耐衝撃性のバランスを達成するという点から、その曲げ弾性率が成分 (B) および (C) のみからなる繊維強化樹脂組成物の曲げ弾性率の0.9倍以上であり、かつ、シャルピー衝撃強度が成分 (B) および (C) のみからなる繊維強化樹脂組成物の衝撃強度の1.2倍以上であることが好ましい。

[0081] 本発明において溶融混練物 (A) の製造方法は特に制限はないが、例えば以下の方法が有効である。

[0082] 溶融混練物 (A) の製造方法の一つとしては、第1の樹脂 (A1) と反応

性官能基を有する第2の樹脂（A2）を、スクリー長さLとスクリー直径 D_0 の比 L/D_0 が50以上で複数箇所のフルフライトゾーンおよびニーディングゾーンを有する二軸押出機に投入し、スクリー中のニーディングゾーンの樹脂圧力のうち最大の樹脂圧力を P_{kmax} （MPa）、スクリー中のフルフライトゾーンの樹脂圧力のうち最小の樹脂圧力を P_{fmin} （MPa）としたときに、

$$P_{kmax} \geq P_{fmin} + 0.3$$

を満たす条件で熔融混練する方法が挙げられる。

- [0083] 混練性および反応性の向上の点から、 L/D_0 の値は、60～200がより好ましく、80～200の範囲であればさらに好ましい。また L/D_0 が50未満の二軸押出機を使用する場合は、複数回混練を行うことにより、樹脂組成物が通過する計算上の L/D_0 の値を50以上とすることが好ましい。 L/D_0 は、スクリー長さLを、スクリー直径 D_0 で割った値である。ここで、スクリー長さとは、スクリー根元の第1の樹脂（A1）および反応性官能基を有する第2の樹脂（A2）が供給される位置（フィード口）にあるスクリーセグメントの上流側の端部から、スクリー先端部までの長さである。二軸押出機のスクリーは、フルフライト、ニーディングディスクなどの、長さや形状的特徴が異なるスクリーセグメントが組み合わされて構成されている。また、押出機において、原材料が供給される側を上流、熔融樹脂が吐出される側を下流ということがある。

- [0084] L/D_0 が50以上の二軸押出機を使用して熔融混練物（A）を製造する場合、混練性、反応性の向上の点から、二軸押出機のスクリーが複数ヶ所のフルフライトゾーンおよびニーディングゾーンを有していることが好ましい。フルフライトゾーンは1個以上のフルフライトより構成され、ニーディングゾーンは1個以上のニーディングディスクより構成される。

- [0085] ニーディングゾーンの複数ヶ所に設置された樹脂圧力計が示す樹脂圧力のうち、最大となるニーディングゾーンの樹脂圧力を P_{kmax} （MPa）、フルフライトゾーンの複数ヶ所に設置された樹脂圧力計が示す樹脂圧力のう

ち、最小となるフルフライトゾーンの樹脂圧力を P_{fmin} (MPa) とすると、 P_{kmax} の値が $(P_{fmin} + 0.3)$ 以上の条件で製造することが好ましく、 P_{kmax} の値が $(P_{fmin} + 0.5)$ 以上の条件で製造することがより好ましい。

- [0086] 1個以上のニーディングディスクから構成されるニーディングゾーンは、1個以上のフルフライトから構成されるフルフライトゾーンより、溶融樹脂の混練性および反応性に優れる。ニーディングゾーンに溶融樹脂を充填することにより、混練性および反応性が飛躍的に向上する。溶融樹脂の充填状態を示す一つの指標として、樹脂圧力の値があり、樹脂圧力が大きいほど、溶融樹脂が充填している一つの目安となる。すなわち二軸押出機を使用する場合、ニーディングゾーンの樹脂圧力を、フルフライトゾーンの樹脂圧力より、ある範囲で高めることにより、反応を効果的に促進させることが可能となる。
- [0087] ニーディングゾーンにおける樹脂圧力を高める方法として、特に制限はないが、ニーディングゾーンの間やニーディングゾーンの下流側に、溶融樹脂を上流側に押し戻す効果のある逆スクリーゾーンや溶融樹脂を溜める効果のあるシールリングゾーン等を導入する方法など好ましく使用できる。逆スクリーゾーンやシールリングゾーンは、1個以上の逆スクリーや1個以上のシールリングからなり、それらを組み合わせることも可能である。
- [0088] 例えば、ニーディングゾーンの間やニーディングゾーンの下流側に逆スクリーゾーンを導入する場合、逆スクリーゾーンの長さを L_r とすると、逆スクリーゾーンが、 $L_r / D_o = 0.1 \sim 10$ の長さを有していることが、混練性および反応性の観点から好ましい。逆スクリーゾーンの長さ L_r / D_o は、より好ましくは $0.2 \sim 8$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 6$ である。複数の逆スクリーゾーンを設けた場合、それぞれの逆スクリーゾーンが全て上記の L_r / D_o の範囲を満たすことが好ましい。なお、逆スクリーゾーンの長さ L_r は、その逆スクリーゾーンを構成する最も上流の逆スクリーの上流端部からスクリー軸中心線への垂線と、その逆スクリーゾー

ンを構成する最も下流の逆スクリーウの下流端部からスクリーウ軸中心線への垂線との間の距離とする。

- [0089] L/D_0 が50以上の二軸押出機を使用して熔融混練物(A)を製造する場合、押出量がスクリーウ1rpm当たり0.01kg/h以上であることが好ましく、より好ましくは0.05kg/h~1kg/h、さらに好ましくは0.08~0.5kg/h、最も好ましくは、0.1~0.3kg/hである。ここで押出量とは、押出機から吐出される熔融混練物の1時間当たりの重量(kg)のことである。
- [0090] なお、前記二軸押出機における押出量に関わる好ましい数値範囲は、スクリーウ直径41mmの二軸押出機の押出量を基準とするものである。スクリーウ直径が大幅に異なる場合、例えば直径30mm未満、または直径が50mmを越える二軸押出機を使用する場合、押出量は、スケールダウンあるいはスケールアップ前後のスクリーウ直径比に対して、好ましくは2.5乗則あるいは3乗則に従って、より好ましくは2.5乗則に従って、低下あるいは増大するものとして、読み替えることができるものとする。
- [0091] 例えば、スクリーウ直径が20mmの二軸押出機を使用する場合、押出量がスケールダウン前後のスクリーウ直径比の2.5乗則に従うものとする、熔融混練物の押出量は、スクリーウ回転数1rpm当たり、好ましくは0.0017kg/h以上、より好ましくは0.0083~0.17kg/h、さらに好ましくは0.013~0.083kg/h、最も好ましくは、0.017~0.050kg/hである。
- [0092] また、スクリーウ直径が100mmの二軸押出機を使用する場合、押出量がスケールアップ前後のスクリーウ直径比の2.5乗則に従うものとする、熔融混練物の押出量は、スクリーウ1rpm当たり、好ましくは0.093kg/h以上、より好ましくは0.46~9.29kg/h、さらに好ましくは0.74~4.65kg/h、最も好ましくは0.93~2.79kg/hである。
- [0093] また、スクリーウの回転速度としては、特に制限はないが、10rpm以

上が好ましく、より好ましくは15rpm以上、さらに好ましくは20rpm以上である。

[0094] 二軸押出機中での滞留時間は、1～30分であることが好ましく、より好ましくは1.5～25分である。かかる滞留時間とは、二軸押出機に原材料を供給してから吐出するまでの滞留時間の平均を表す値である。滞留時間は、無着色の熔融混練物が所定の押出量に調節された定常的な熔融混練状態において、原料が供給されるスクリー根本の位置から、原料と共に、着色剤を1g程度投入し、着色剤等を投入した時点から押出機の吐出口より押出され、その押出物への着色剤による着色度が最大となる時点までの時間とする。

[0095] L/D_0 が50以上の二軸押出機を使用して熔融混練物(A)を製造する場合、二軸押出機のスクリーとしては、特に制限はなく、完全噛み合い型、不完全噛み合い型、非噛み合い型等のスクリーが使用できる。混練性および反応性の観点から、完全噛み合い型スクリーが好ましい。また、スクリーの回転方向としては、同方向、異方向どちらでも良いが、混練性、反応性の観点から、同方向回転が好ましい。スクリーとしては、同方向回転完全噛み合い型が最も好ましい。

[0096] 二軸押出機のスクリー構成としては、フルフライトおよび/またはニーディングディスクを組み合わせて使用するが、熔融状態の樹脂組成物へ効果的に剪断場を付与するスクリー構成が好ましい。そのため、前記の通り、二軸押出機のスクリーが、1個以上のニーディングディスクから構成されるニーディングゾーンを、長手方向に複数箇所所有していることが好ましい。これらのニーディングゾーンの合計長さは、スクリーの全長の好ましくは5～50%、より好ましくは10～40%、さらに好ましくは、15～30%の範囲である。

[0097] 二軸押出機のスクリーにおけるニーディングゾーンのそれぞれの長さを L_k とすると、全てのニーディングゾーンが、 $L_k/D_0=0.2\sim1.0$ の長さを有していることが、混練性および反応性の観点から好ましい。各ニーデ

ィングゾーンの長さ L_k/D_0 は、より好ましくは0.3~9、さらに好ましくは0.5~8である。なお、ニーディングゾーンの長さ L_k は、そのニーディングゾーンを構成する最も上流のニーディングディスクの上流端部からスクリー軸中心線への垂線と、そのニーディングゾーンを構成する最も下流のニーディングディスクの下流端部からスクリー軸中心線への垂線との間の距離とする。また二軸押出機のニーディングゾーンは、スクリー内の特定の位置に偏在することなく、全域に渡って配置されることが好ましい。

[0098] 応副生成物または熱劣化物質等を除去するため、ベント真空ゾーンを設けてゲージ圧カー0.07MPa以下の圧力まで減圧して溶融混練することが好ましく、ゲージ圧カー0.08MPa以下の圧力まで減圧して溶融混練することがより好ましい。ここでゲージ圧力とは、大気圧をゼロとした際の圧力を示し、低いほど真空度が高く揮発成分を除去する能力が高いことを表す。ベント真空ゾーンにおけるゲージ圧力が-0.07MPaを越える、すなわち真空度が低い場合、前記揮発成分を十分に除去することができず、溶融混練物(A)中に不純物が残存するため好ましくない。ベント真空ゾーンにおいて揮発成分を十分に除去することにより、溶融混練物中の不純物量を低減することが可能となる。ベント真空ゾーンの個数には特に制限はなく、1~複数個設置することが好ましい。またベント真空ゾーンの位置に関しても特に制限はないが、サンプリングする位置から $L/D_0=0\sim 10$ 手前の位置に少なくとも1つ設置することは、前記揮発成分を効果的に除去することが可能となるため好ましい。

[0099] 最高樹脂温度は180°C~330°Cに制御して溶融混練することが好ましく、200°C~325°Cで溶融混練することがより好ましい。ここでいう最高樹脂温度とは、押出機の複数ヶ所に均等に設置された樹脂温度計により測定した中で最も高い温度を示す。最高樹脂温度が180°C未満の場合には、ポリマー間の反応性が低く、330°Cを越える場合には、ポリマーの熱分解が進行する。

[0100] 二軸押出機を使用する場合、熱劣化を抑制するために原料投入部から不活

性ガスを導入して熔融混練することが好ましい。不活性ガスとしては窒素ガスが好ましい。

- [0101] 熔融混練物（A）の製造方法の二つ目としては、第1の樹脂（A1）と反応性官能基を有する第2の樹脂（A2）を伸張流動しつつ熔融混練する方法が挙げられる。伸張流動混練では、熔融混練時に一般的に用いられる剪断流動と比較し、分散効率が高いことから、特にリアクティブプロセッシングの様に反応を伴うアロイ化の場合、反応が効率的に進行する。
- [0102] 伸張流動しつつ熔融混練して熔融混練物（A）を製造する場合、押出機を用いた熔融混練が好ましく用いられ、押出機の例としては、単軸押出機、二軸押出機、三軸以上の多軸押出機が挙げられる。中でも単軸押出機と二軸押出機が好ましく用いられ、特に二軸押出機が好ましく用いられる。またかかる二軸押出機のスクリュウとしては、特に制限はなく、完全噛み合い型、不完全噛み合い型、非噛み合い型等のスクリュウが使用できる。混練性および反応性の観点から、好ましくは、完全噛み合い型である。また、スクリュウの回転方向としては、同方向、異方向どちらでも良いが、混練性および反応性の観点から、好ましくは同方向回転である。最も好ましいスクリュウは、同方向回転完全噛み合い型である。
- [0103] リアクティブプロセッシングに適した伸張流動場を付与するためには、押出機のスクリュウの全長に対する伸張流動ゾーンの合計の長さの割合が、5～60%の範囲が好ましく、より好ましくは10～55%、さらに好ましくは、15～50%の範囲である。
- [0104] 押出機のスクリュウにおける伸張流動ゾーンの長さを L_k とし、スクリュウ直径を D_0 とすると、混練性および反応性の観点から、 $L_k/D_0=0.2\sim 10$ であることが好ましい。より好ましくは $0.3\sim 9$ 、さらに好ましくは $0.5\sim 8$ である。複数の伸張流動ゾーンを設けた場合、それぞれの伸張流動ゾーンが全て上記の L_k/D_0 の範囲を満たすことが好ましい。また、本発明において、伸張流動ゾーンは、スクリュウ内の特定の位置に偏在することなく、全域に渡って配置されることが好ましい。

- [0105] 伸張流動ゾーンのスクリー構成としては、ニーディングディスクよりなり、かかるニーディングディスクのディスク先端側の頂部とその後面側の頂部との角度である螺旋角度 θ が、スクリーの半回転方向に $0^\circ < \theta < 90^\circ$ の範囲内にあるツイストニーディングディスクであることや、フライトスクリーからなり、かかるフライトスクリーのフライト部にスクリー先端側から後端側に向けて断面積が縮小されてなる樹脂通路が形成されていることや、押出機中に熔融樹脂の通過する断面積が暫時減少させた樹脂通路からなることが好ましい例として挙げられる。
- [0106] スクリュー1rpmに対する押出量が、 0.01kg/h 以上であることが好ましい。押出量とは、押出機から吐出される熔融混練物の1時間当たりには押出される重量(kg)のことである。スクリー1rpmに対する押出量が、 0.01kg/h 未満であると、回転数に対する押出量が十分ではなく、押出機中での滞留時間が長くなりすぎて、熱劣化の原因となると共に、押出機中での樹脂の充填率が非常に小さくなり、十分な混練ができないという問題が生じる。また、スクリーの回転速度としては、特に制限はないが、 10rpm 以上が好ましく、より好ましくは 50rpm 以上、さらに好ましくは 80rpm 以上である。また、押出量は、好ましくは 0.1kg/h 以上、より好ましくは 0.15kg/h 以上、さらに好ましくは 0.2kg/h 以上である。
- [0107] 押出機中での滞留時間が1~30分であることが好ましく、より好ましくは1.5~28分、さらに好ましくは2~25分である。滞留時間とは、押出機に原材料を供給してから吐出するまでの滞留時間の平均を表す値である。滞留時間は、無着色の樹脂組成物が所定の押出量に調節された定常的な熔融混練状態において、原料が供給されるスクリー根本の位置から、原料と共に、着色剤を1g程度投入し、着色剤等を投入した時点から押出機の吐出口より押出され、その押出物への着色剤による着色度が最大となる時点までの時間とする。滞留時間が1分未満である場合、押出機中での反応時間が短く、十分に反応が促進されないため好ましくない。滞留時間が30分より長

い場合、滞留時間が長いことによる樹脂の熱劣化が起こるため好ましくない。

- [0108] L/D_0 が50以上の二軸押出機を使用して熔融混練物(A)を製造する場合、および伸張流動しつつ熔融混練して熔融混練物(A)を製造する場合のいずれにおいても、第1の樹脂(A1)および反応性官能基を有する樹脂(A2)の配合割合が、成分(A1)が80~60重量%、成分(A2)が20~40重量%であると、成分(A1)が連続相、成分(A2)が分散相を形成し、かつ、成分(A2)からなる粒子中に(A1)と成分(A2)の反応により生成した化合物よりなる1~100nmの微粒子を含有し、さらに成分(A2)からなる粒子中における該微粒子の占める面積割合が20%以上となりやすいため好ましい。
- [0109] このようにして得られた分散相の構造を高度に制御した熔融混練物(A)を、第3の樹脂(B)および繊維状充填材(C)と配合することにより、剛性と耐衝撃性のバランスに優れた本発明の繊維強化樹脂組成物を得ることができる。
- [0110] さらに本発明の繊維強化樹脂組成物中に、その特性を損なわない範囲で、必要に応じて、他のゴム類、または各種添加剤類を配合することができる。
- [0111] かかるゴム類としては、例えば天然ゴムおよびその変性物、ポリエチレンエラストマーなどの熱可塑性エラストマーおよびそれらの変性物などが好ましい例として挙げられる。かかるゴム類は2種類以上併用することも可能である。
- [0112] 各種添加剤類としては、好ましくは、結晶核剤、着色防止剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミンなどの酸化防止剤、エチレンビスステアリルアミドや高級脂肪酸エステルなどの離型剤、可塑剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、発泡剤などが挙げられる。
- [0113] 必要に応じ、繊維強化樹脂組成物中に難燃剤(E)を添加することができる。難燃剤としては、特に制限はないが、例えば、臭素または塩素を官能基として含有するハロゲン系難燃剤、燐系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸

化マグネシウム等の金属水酸化物、ホウ酸亜鉛、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、メラミン、メラミンシアヌレート、シリコーン系難燃剤などが挙げられる。燐系難燃剤の例としては、赤燐、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、レゾルシノールビス（ジ2，6-キシリル）ホスフェート、レゾルシノールビスジホスフェート等のリン酸エステル化合物、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミンなどのリン酸塩、ホスフィン酸アルミニウム、ホスフィン酸マグネシウム等のホスフィン酸金属塩、ホスホニトリル酸フェニルエステル等のホスファゼン化合物などが挙げられる。難燃性の高さからハロゲン系難燃剤または燐系難燃剤が好ましく挙げられる。中でも安全性および環境負荷の観点から、赤燐、リン酸エステル化合物、ホスフィン酸金属塩およびホスファゼン化合物から選ばれた難燃剤がより好ましく、ホスフィン酸金属塩が特に好ましい。かかる難燃剤は、単独でも用いても、2種以上併用して用いても良い。

[0114] かかる難燃剤を用いる場合、その配合量は、繊維強化樹脂組成物100重量部に対して、5～50重量部、より好ましくは15～40重量部配合されることが好ましい。配合量が5重量部未満の場合、難燃性の付与が十分に行なわれない。配合量が50重量部より多い場合、剛性が低下するため、好ましくない。

[0115] これらのゴム類、各種添加剤類および難燃剤は、繊維強化樹脂組成物を製造する任意の段階で配合することが可能である。例えば、二軸押出機により繊維強化樹脂組成物を製造する場合、樹脂を配合する際に同時に添加する方法や、樹脂を溶融混練中にサイドフィード等の手法により添加する方法や、予め樹脂を溶融混練した後に添加する方法や、始めに、繊維強化樹脂組成物を構成する片方の樹脂に添加し溶融混練後、残りの樹脂を配合する方法が挙げられる。

[0116] 本発明の繊維強化樹脂組成物は、溶融混練物（A）と第3の樹脂（B）、および繊維状充填材（C）を配合することにより得られる。溶融混練物（A）と第3の樹脂（B）、および繊維状充填材（C）を配合する方法としては

特に制限は無く、

(1) 熔融混練物 (A)、第3の樹脂 (B) および繊維状充填材 (C) を同時に熔融混練する方法；

(2) 熔融混練物 (A) または第3の樹脂 (B) のいずれか一方と繊維状充填材 (C) を配合し、得られた組成物とその組成物に含まれていない (A) または (B) のいずれかをブレンドして成形機に投入し、成形機内で熔融混練する方法；

(3) 熔融混練物 (A) と第3の樹脂 (B) を熔融混練し、得られた組成物と繊維状充填材 (C) とを配合する方法；

などが好適例として挙げられる。

[0117] (1) の方法は、(A)、(B) および (C) を一度に熔融混練できるため、経済的に有利である。(2) の方法は、(A) または (B) の配合比率を調節し易く、成形時の多様性の面で有利となる。(3) の方法は、製造時における (C) の損傷が小さく、得られる成形品の力学特性の面で有利となる。

[0118] ここでの熔融混練方法は、特に制限はなく、押出機を例に挙げると、単軸押出機、二軸押出機、三軸以上の多軸押出機、二軸単軸複合押出機等の押出機を使用できる。中でも単軸押出機または二軸押出機が好ましく用いられ、特に二軸押出機が好ましく用いられる。二軸押出機のスクリューとしては、特に制限はなく、完全噛み合い型、不完全噛み合い型、非噛み合い型等のスクリューが使用できる。混練性の観点から、好ましくは、完全噛み合い型が好ましく用いられる。また、スクリューの回転方向としては、同方向、異方向どちらでも良いが、混練性の観点から、好ましくは同方向回転が好ましく用いられる。押出機以外の熔融混練機であるバンバリーミキサー、ニーダー、およびミキシングロールなども使用できる。

[0119] 本発明の繊維強化樹脂組成物は、プリプレグ、レジントランスファーモールドディング基材 (RTM基材)、シートモールドディングコンパウンド基材 (SMC基材)、ペレット状成形材料、シート状成形材料などの成形材料とし

て好適に用いることができる。

- [0120] 第3の樹脂(B)が熱硬化性樹脂である場合には、剛性に優れた成形品が得られることからプリプレグ、RTM基材またはSMC基材として好ましく用いられる。成形品の力学特性の観点から、プリプレグおよびRTM基材として特に好適に用いられる。
- [0121] (B)が熱可塑性樹脂である場合は、成形性の観点からペレット状の成形材料またはシート状の成形材料として好ましく用いられる。
- [0122] プリプレグとは、樹脂組成物を繊維基材に含浸させた成形材料である。本発明においては、繊維状充填剤(C)が連続した強化繊維束であり、該強化繊維束に熔融混練物(A)と第3の樹脂(B)からなる樹脂組成物を含浸せしめてなるプリプレグを好ましく用いることができる。
- [0123] ここで、強化繊維束に用いる繊維状充填材(C)としては、炭素繊維またはガラス繊維がより好ましく、炭素繊維が最も好ましい。繊維状充填材(C)の形態は、特に限定されるものではなく、たとえば、一方向に引き揃えた長繊維、トウ、織物、マット、ニット、組み紐などが用いられる。ここでいう長繊維とは実質的に50mm以上連続な単繊維もしくは繊維束のことをさす。特に、高い比強度および高い非弾性率が要求される用途には、長繊維からなる繊維束が単一方向に引き揃えられた配列が最も適しているが、取り扱い性の容易な織物状の配列も好適に用いられる。
- [0124] 強化繊維束に樹脂組成物を含浸させる方法としては、樹脂組成物を、メチルエチルケトン、メタノール等の溶媒に溶解して低粘度化し、含浸させるウェット法と、加熱により低粘度化し、含浸させるホットメルト法(ドライ法)等を挙げることができる。
- [0125] ウェット法は、繊維状充填材(C)を樹脂組成物の溶液に浸漬した後に、引き上げ、オープン等を用いて溶媒を蒸発させる方法である。ホットメルト法は、加熱により低粘度化した樹脂組成物を直接、繊維状充填材(C)に含浸させる方法である。ホットメルト法を用いると、プリプレグ中に残留する溶媒が実質上皆無となるため好ましい。

- [0126] 本発明のプリプレグに含まれる樹脂組成物において、(A2)粒子は(A1)および(B)からなるマトリックス樹脂中に均一に分散していても良く、プリプレグ表面に偏在していても良い。プリプレグ表面に(A2)粒子が偏在することにより、積層時にプリプレグ間の繊維状充填材(C)の接触が抑えられ、剛性に優れる成形品が得られる。
- [0127] かかる構成のプリプレグを得る方法としては、前記ホットメルト法が好適に用いられる。具体例としては、熔融混練物(A)および第3の樹脂(B)の熔融混練物を離型紙等の上にコーティングしたフィルムを作製しておく。次いで繊維状充填材(C)の両側または片側から前記フィルムを重ね、加熱加圧することにより、繊維状充填材(C)に前記樹脂組成物を含浸させる。樹脂含浸時に繊維状充填材(C)がフィルターの役割を果たす為に、(A2)粒子をプリプレグ表面に偏在させることができる。
- [0128] プリプレグは、単位面積あたりの強化繊維量が $60 \sim 2000 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。かかる強化繊維量が 60 g/m^2 未満では、成形の際に所定の厚みを得るために積層枚数を多くする必要があり、作業が繁雑となることがある。一方で、強化繊維量が 2000 g/m^2 を超えると、プリプレグのドレープ性が悪くなる傾向にある。また、プリプレグ中の強化繊維の含有率は、好ましくは $50 \sim 95$ 重量%であり、より好ましくは $55 \sim 90$ 重量%である。強化繊維の含有率が 50 重量%未満では、樹脂の量が多すぎて、比強度と比弾性率に優れる繊維強化複合材料の利点が得られなかったり、成形の際、硬化時の発熱量が高くなりすぎることがある。また、強化繊維の含有率が 95 重量%を超えると、樹脂の含浸不良が生じ、得られる複合材料はボイドの多いものとなる恐れがある。
- [0129] プリプレグを成形する際には、例えば、プリプレグを賦形および/または積層後、賦形物または積層物に圧力を付与しながら樹脂を加熱硬化させる方法等により、成形品が作製される。ここで熱および圧力を付与する方法には、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バッキング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等を適宜使用することができる。

- [0130] R T M基材を用いた成形方法としては、繊維状充填材（C）を含んだ基材を金型に配置する工程と、前記第3の樹脂（B）を含む樹脂組成物を注入させる工程とを含む成形品の製造方法が挙げられる。さらに、成形性の観点から、前記繊維状充填材（C）を含む基材を予め積層および賦形し、結着剤やステッチなどの手段で形態を固定し、プリフォームとしたものが好ましく使用される。
- [0131] R T M基材に用いる繊維状充填材（C）としては、炭素繊維またはガラス繊維がより好ましく、炭素繊維が最も好ましい。繊維状充填材（C）の形態は、特に限定されるものではなく、たとえば、一方向に引き揃えた長繊維、トウ、織物、マット、ニット、組み紐などが用いられる。ここでいう長繊維とは実質的に50mm以上連続な単繊維もしくは繊維束のことをさす。特に、プリフォーム時に取り扱い性の容易なことから、織物が好適に用いられる。
- [0132] 得られる成形品の力学特性の観点から、繊維状充填材（C）を含んだ基材に、結着剤として前記溶融混練物（A）をあらかじめ融着させる工程を含むことが好ましい。
- [0133] ここで、結着剤の形態は、特に限定されないが、例えば、粒子、短繊維、連続繊維を単一方向に引き揃えたもの、織物、編み物、不織布および穴あきフィルムが挙げられる。中でも、結着剤が粒子の形態であると、強化繊維上に均一分布させることができるため好ましい。結着剤を粒子の形態で使用する場合、体積平均粒径が0.01~500 μm の範囲であることが好ましい。粒子の体積平均粒径が0.01 μm よりも小さいと、繊維状充填材の隙間に入り込み、繊維基材の結着の観点から好ましくない。また、粒子の体積平均粒径が500 μm よりも大きいと、強化繊維基材を積層した際に、強化繊維が屈曲し、得られる繊維強化複合材料の強度が低下することがあるため好ましくない。前記粒子の目付は、繊維基材の結着とマトリックス樹脂の含浸性との観点から、単位面積当たり5~50 g/m^2 であることが好ましい。
- [0134] 前記プリフォームへの樹脂組成物の注入は、通常、型を用いて行なわれる

。型としては、剛体からなるクローズドモールドを用いてもよく、剛体のオープンモールドと可撓性のフィルム（バッグ）の組み合わせを用いる方法も可能である。後者の場合、強化繊維基材は、剛体オープンモールドと可撓性フィルムの上に設置する。剛体からなる型の素材としては、例えば、金属（スチール、アルミニウム、INVARなど）、FRP、木材、石膏など既存の各種のものが用いられる。また、可撓性のフィルムの材料としては、ナイロン、フッ素樹脂、シリコン樹脂などが用いられる。剛体からなるクローズドモールドを用いる場合、加圧して型締めし、マトリックス樹脂組成物を加圧して注入することが、通常行われる。

[0135] このとき、注入口とは別に吸引口を設け、真空ポンプなどの手段により吸引することも可能である。吸引を行い、特別な加圧手段を用いずに、大気圧のみで樹脂組成物を注入することも可能である。剛体のオープンモールドと可撓性フィルムを用いる場合は、通常、吸引口を設け真空ポンプなどの手段により吸引し、大気圧による注入を用いるV a R T M（V a c u u m - a s s i s t e d R T M）法を用いる。

[0136] R T M基材を用いた成形品においては、繊維状充填材の体積含有率が45～65%であることが好ましい。繊維状充填材の体積含有率が45%未満であると、繊維状充填材の性能が十分に生かされず、繊維強化複合材料の強度および弾性率が低下することがある。一方、繊維状充填材の体積含有率が65%よりも大きいと、強化繊維同士が擦過することにより、強度が低下することがある。

[0137] 本発明の成形材料の内、ペレット状の成形材料は射出成形などによる複雑形状の成形性に特に優れ、シート状の成形材料は、プレス成形などによる平面または曲面形状の成形性に特に優れる。

[0138] ペレット状の成形材料またはシート状の成形材料において、繊維状充填材（C）の繊維長には特に制限は無く、連続繊維、不連続繊維とも好適に用いられる。成形材料の流動性の観点からは、不連続繊維が好ましく用いられる。不連続繊維として用いる場合の繊維状充填材の数平均繊維長は、0.1～

50mmであることが好ましく、さらに好ましくは、0.2~30mmである。ここで、繊維状充填材の数平均繊維長の測定方法は、以下のようにして行うことができる。成形品の一部を切り出し、電気炉にて空气中500℃で1時間加熱して樹脂を十分に焼却除去して強化繊維を分離する。分離した強化繊維を、無作為に少なくとも400本以上抽出し、光学顕微鏡にてその長さを1μm単位まで測定して、次式により数平均繊維長(Ln)を求める。

[0139] 数平均繊維長(Ln) = (ΣLi) / Ntotal

Li : 測定した繊維長さ (i = 1, 2, 3, ..., n)

Ntotal : 繊維長さを測定した総本数。

[0140] 一方、繊維状充填材(C)が連続繊維である場合は、得られる成形品中の繊維状充填材(C)の数平均繊維長が長く、耐衝撃性に優れる点で好ましい。

[0141] ペレット状の成形材料の製造方法については、特に制限は無いが、熔融混練物(A)、第3の樹脂(B)と繊維状充填材(C)を熔融混練する方法、プルトルージョン技術を利用して、連続した繊維状充填材(C)を熔融した熔融混練物(A)および第3の樹脂(B)からなる樹脂組成物の浴に連続的に含浸させて引き取り、冷却して樹脂を固化させてから切断する樹脂含浸型ペレット法や、ワイヤーコーティングの技術を利用して繊維状充填材(C)の束を上記樹脂組成物で被覆した芯-鞘型ペレット法などが好ましい例として挙げられる。ペレットの長さは、1~50mmの範囲にあることが好ましい。

[0142] これらのペレット状の成形材料中でも、前記樹脂含浸型ペレット、および前記芯-鞘型ペレットは、繊維状充填材(C)が成形材料の軸方向に平行に配列されており、かつ、繊維状充填材の長さが成形材料の長さを実質的に同じである。このため、得られる成形品の耐衝撃性に優れることから好ましく用いられる。

[0143] ここで言う、「平行に配列されて」いるとは、繊維状充填材の長軸の軸線と、成形材料の長軸の軸線とが、同方向を指向している状態を示す。両者の

軸線同士の角度のずれが、好ましくは 20° 以下であり、より好ましくは 10° 以下であり、さらに好ましくは 5° 以下である。

[0144] また、「実質的に同じ長さ」とは、成形材料の全長よりも有意に短い繊維状充填材が実質的に含まれないことである。具体的には、成形材料の全長の 50% 以下の長さの繊維状充填材の含有量が、繊維状充填材全体に対して 30 重量%以下である場合には、成形材料の全長よりも有意に短い繊維状充填材が実質的に含まれていないとする。さらに、成形材料の全長の 50% 以下の長さの繊維状充填材の含有量は 20 重量%以下であることが好ましい。なお、成形材料の全長とは成形材料中の繊維状充填材配向方向の長さである。繊維状充填材が成形材料と同等の長さを持つことで、成形品中の繊維状充填材長を長くすることができるため、優れた力学特性を得ることができる。

[0145] 芯-鞘型ペレットは、芯として繊維状充填材(C)を、鞘として熔融混練物(A)および第3の樹脂(B)を含有する。鞘の樹脂組成物は、成形品となった際に、マトリックス樹脂となる。

[0146] 熔融混練物(A)および第3の樹脂(B)は、熔融混練されていてもよい。また、熔融混練物(A)または第3の樹脂(B)のいずれか一方を繊維状充填材(C)と複合化してペレットとし、そのペレットとそのペレットに含まれていない(A)または(B)のいずれかからなるペレットをブレンドして成形機に投入し、成形機内で熔融混練する方法も可能である。

[0147] (A)と(B)の熔融混練物を用いる場合、効率良く混練が行なわれるために、得られる成形品の強度のバラツキが小さい点で有利である。芯-鞘型ペレットに(A)または(B)のいずれか一方を用い、残る他方を成形前にブレンドする場合は、成形材料の配合比に応じて組成の調節が可能である点で有利である。

[0148] 芯-鞘型ペレットは、芯部分に、さらに成分(D)として、重量平均分子量が $200\sim 50,000$ であって、かつ、熔融混練物(A)および第3の樹脂(B)からなる樹脂組成物よりも熔融粘度が低い熱可塑性重合体を含んでも良い。成分(D)は、熔融混練物(A)あるいは樹脂(B)よりも低粘

度の熱可塑性重合体であり、繊維状充填材（C）と共に複合体を形成するとともに、成形時にはマトリックス樹脂が繊維状充填材（C）に含浸することを助け、また繊維状充填材（C）がマトリックス中に分散することを助ける、いわゆる含浸助剤あるいは分散助剤としての役割を持つものである。

[0149] 成分（D）の重量平均分子量が200より小さくなると、熱を付与した際に容易に揮発するなどして、成形品にボイドなどの欠点を生じる原因となる。逆に分子量が50,000より大きくなると、結果として熔融粘度が高くなり、繊維束への含浸が困難となることから成形材料の生産性を低下させてしまう。より好ましい成分（D）の分子量の範囲は200～14,000であり、さらに好ましい範囲は200～1,000である。ここに記す重量平均分子量の測定には、ゲル浸透クロマトグラフ法（GPC）を用いることができる。また、熔融粘度の関係は、成形する際の温度において成分（D）の熔融粘度が前記樹脂組成物の熔融粘度より小さければよい。

[0150] 成分（D）の熔融粘度は100ポイズ以下であることが望ましい。より望ましくは20ポイズ以下である。100ポイズより熔融粘度が高いと繊維状充填材（C）への含浸が困難となって成形材料の生産性が低下する。また、前記樹脂組成物の熔融粘度は500ポイズ以上であることが望ましい。ここに記す熔融粘度は、物質が結晶性であって明確な融点を持つ場合には融点+30℃の温度における粘度である。物質が明確な融点を持たない場合には、ビカット軟化温度+30℃の温度における粘度である。粘度は、キャピラリーレオメーターを用いてJIS K7199試験法により測定する。測定におけるせん断速度は 10^3 s^{-1} とする。なお、ビカット軟化温度は、JIS K7206試験法にしたがって測定し、融点はDSCにより測定する。

[0151] 成分（D）は、本発明の成形材料中に1～10重量%含まれている必要がある。成分（D）が1重量%に満たない場合は、繊維状充填材（C）への含浸が不十分になり、成形材料の生産性が低下する。成分（D）が10重量%を越える場合は、得られる成形品の耐衝撃性や剛性等を下げる場合がある。

[0152] 繊維状充填材（C）と成分（D）は、この2者で複合体を形成する。この

複合体の形態は図3に示すようなものであり、成形時に連続繊維束である繊維状充填材(C)の各単繊維間に成分(D)が満たされている。すなわち、成分(D)の海に、繊維状充填材(C)が島のように分散している状態である。具体的には成分(D)を熱溶融させて、繊維状充填材(C)に含浸することによって複合体を形成する。

[0153] 図3～9は本発明の成形材料の断面の形状の例を模式的に表したものである。成形材料の断面の形状は、繊維状充填材(C)と成分(D)からなる複合体に、前記樹脂組成物が接するように配置されていれば図に示されたものに限定されないが、好ましくは図4～7に示されるように、複合体に対して、前記樹脂組成物が周囲を被覆するように配置されているか、図8、9に示されるように、複合体と前記樹脂組成物が層状に配置されている構成が望ましい。図6に示されるような複数の複合体を前記樹脂組成物が被覆するように配置する場合、複合体の数は2～6程度が望ましい。

[0154] 複合体と、前記樹脂組成物の境界は接着されていることが望ましい。境界付近で部分的に前記樹脂組成物が該複合体の一部に入り込み、前記樹脂組成物と相溶しているような状態、あるいは繊維状充填材(C)に含浸しているような状態になっていてもよい。

[0155] そのため、図4～7に例示されるように繊維状充填材(C)と成分(D)からなる複合体に対して、前記樹脂組成物が該複合体の周囲を被覆するように配置されていたり、図8～9に例示されるように複合体と、前記樹脂組成物が層状に配置されていることが好ましい。このような配置であれば、高分子量の前記樹脂組成物が破碎しやすい成分(D)を包んでいたり、擦過しやすい面に配置されたりしているため、成形材料として形状が保持されやすい。

[0156] なお、成分(D)は一般的に繊維状充填材の表面処理に用いられるカップリング剤、サイジング剤とは異なる概念に属するものである。すなわち、カップリング剤、サイジング剤の処理量は繊維に対して通常0.05～10重量%程度と少なく、繊維のごく表面部分に塗布することを意図したものであ

るから、繊維束をあらかじめ含浸しておくといったものではない。

[0157] 成形材料を製造するにあたって、成分（D）をあらかじめ繊維状充填材（C）に含浸させることが好ましい。成分（D）は熱溶解させて連続した繊維束（繊維状充填材（C））に容易に含浸させることが可能であり、繊維束を連続的に含浸するプロセスにおいて、例えば速度10m/分以上といった高速走行を実現可能であり、生産性に優れる。また含浸プロセスについても、繊維を大幅に開繊したり、バーなどにこすりつけて繊維が損傷を受けるほどしごいたり、熱可塑性重合体に高圧を付与したりするなどの操作をおこなうような複雑な装置を使用する必要がない。また、熱可塑性重合体を溶媒で希釈して低粘度化して含浸してから溶媒を除去したり、エマルジョン、ディスパーション化して含浸後に媒体を除去するような複雑で生産性の悪い手法をとる必要もない。

[0158] 成分（D）の、繊維状充填材（C）や前記樹脂組成物に対する化学的親和性を考慮することにより、効果はさらに優れたものとなる。

[0159] 特に成分（D）は成形後の成形体においてはマトリックスである前記樹脂組成物中に混合、拡散することになる。すなわち、成分（D）と前記樹脂組成物が混合されやすい組合せであれば、成分（D）の含浸分散助剤として働きが優れていることになる。より具体的には成分（D）と前記樹脂組成物が化学的親和性を持っており、望ましくは相溶するものであれば効果が大きい。また、非相溶となる組合せであっても適度な化学的親和性、反応性を有するもの同士であれば、成分（D）が前記樹脂組成物中にミクロ分散するなどして、実質上は十分な含浸分散助剤としての効果を発揮する。成分（D）と前記樹脂組成物が化学的な親和性を持ち、相溶しやすい傾向を持つかどうかは溶解度パラメーターを用いてある程度判断できる。溶解度パラメーターについての詳しい説明は秋山三郎、井上隆、西敏夫共著「ポリマーブレンド」（シーエムシー）に記述されている。ポリマーの溶解度パラメーターの決定法は幾種類か知られるが、比較においては同一の決定法を用いればよい。具体的には算出の容易なH_oyの方法を用いることが望ましい（前掲書参照）

。2つの液体の溶解度パラメーターの値が近いほど相溶しやすい組合せと言える。かかる観点から、成分(D)の溶解度パラメーターを $\delta 1$ 、前記樹脂組成物の溶解度パラメーターを $\delta 2$ としたときに、溶解度パラメーター値の差の絶対値 $|\delta 1 - \delta 2|$ が3.5より小さいことが好ましい。

[0160] 次に成分(D)として適した物質の化学的な組成について説明する。溶融粘度の観点から、成分(D)は、脂肪族炭化水素を含むことが好ましい。脂肪族炭化水素は、二重結合または環状構造を有してもよい。環状構造をもたない成分(D)の例としては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、ヘキサジエンなどを挙げることができる。環状構造を有する成分(D)の例としては、単環性の化合物として、シクロヘキサジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、 $C_{10}H_{16}$ の分子式で表されるモノテルペン(ジペンテン、リモネン、テルピノレン、テルピネン、フェランドレン)など；二環性の化合物として、2,5-ノルボルナジエン、テトラヒドロインデン、 $C_{15}H_{24}$ の分子式で表されるセスキテルペン(カジネン、セリネン、カリオフィレンなど)など；三環性の化合物としてジシクロペンタジエンなどを挙げることができる。また、系内で成分(D)を生成する化合物としては、異性化によりジペンテンを生成する、ピネンおよびカンフェンを例として挙げることができる。成分(D)、および系内で成分(D)を生成する化合物は複数種を用いてもよい。

[0161] 成分(D)としては、環状構造を有するものが好ましい。環状構造を持つことにより、分子の運動が適度に拘束されて比較的剛直なものとなる。このような構造を持つ成分(D)は、溶融混練物(A)および第3の樹脂(B)からなる樹脂組成物中に分散した成形品を得た際に、成形品の弾性率を大きく低下させたりすることがない。特に好ましい成分(D)としては、 $C_{10}H_{16}$ の分子式で表されるモノテルペンが挙げられる。

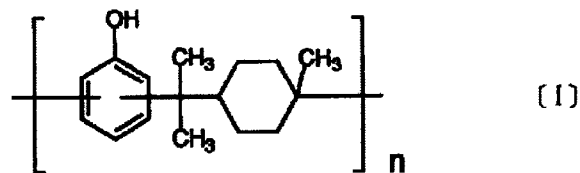
[0162] また、特に好ましい成分は、テルペン系樹脂も挙げられる。テルペン系樹脂としては、例えば、テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、水添テルペンフェノール樹脂などが挙げられる。テルペン樹脂は、

α -ピネン、 β -ピネン、リモネン、ジペンテン、テルピノレン、テルピネン、メンタジエン等のテルペン単量体を、1種または複数種重合させたものである。水添テルペン樹脂は、テルペン樹脂を水素添加し、部分還元したものである。テルペンフェノール樹脂は、上記テルペン単量体とフェノール類を、触媒により反応させたものである。ここで、フェノール類としては、フェノールのベンゼン環上に、アルキル基、ハロゲン原子および水酸基より選ばれる置換基を1～3個有するものが好ましく用いられる。その具体例としては、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、ノニルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、クロロフェノール、ブロモフェノール、クロロクレゾール、ヒドロキノン、レゾルシノール、オルシノールなどを挙げることができる。特に好ましいフェノール化合物としては、フェノールおよびクレゾールが挙げられる。フェノール化合物は複数種用いてもよい。

[0163] 例として単環式モノテルペンとフェノールの付加物からなるテルペン系樹脂の一般的な分子構造を式〔I〕に示す。

[0164] [化1]

化1



[0165] シート状の成形材料は、溶融混練物（A）および第3の樹脂（B）からなる樹脂組成物中に繊維状充填材（C）が分散していれば、特に制限は無く、公知の方法により製造することができる。例えば、複数本の繊維状充填材（C）が絡まり合って形成されたマットに、粉末状、繊維状、フィルム状または不織布状の形状を有する前記樹脂組成物を積層し、これを加熱加圧して成形材料を得る方法が挙げられる。

- [0166] 繊維状充填材（C）マットの製造方法としては、特に制限は無く、複数本の繊維状充填材（C）の集合体に針を突き刺す方法、またはエアーを吹き付ける方法により絡ませて製造しても良く、繊維状充填材（C）を水中に分散した懸濁液から抄造して製造しても良い。
- [0167] 得られる成形材料のボイドが少ないことから、前記樹脂組成物はフィルム状の物を用いることが好ましい。前記樹脂組成物のフィルム化は、公知のフィルム成形技術を使用することができる。例えば、押出機にTダイを配置してフラットフィルムを押し出す方法や、さらにこのフィルムを一軸または二軸方向に延伸して延伸フィルムを得る方法や、押出機にサーキュラーダイを配置して円筒状フィルムをインフレートするインフレーション法などの方法が利用される。
- [0168] 本発明の成形材料を成形する方法としては、例えば、オートクレーブ成形、プレス成形、フィラメントワインディング成形、レジトランスファーマーリング成形、押出成形、射出成形、中空成形、カレンダー成形、圧縮成形、真空成形、発泡成形等が可能である。得られる成形体は、ペレット状、板状、繊維状、ストランド状、フィルム状、シート状、パイプ状、中空状、箱状等の形状に成形することができる。このようにして得られた成形品は、耐熱性および衝撃吸収性に優れるが、特に薄厚の成形品や細長の成形品、フィルムに好適である。
- [0169] このようにして得られた成形品の用途は、コンピューター、テレビ、ビデオプレーヤー、DVDプレーヤー、カメラ、オーディオ等の電子機器筐体、コネクタ、コイルをはじめとして、センサー、LEDランプ、ソケット、抵抗器、リレーケース、小型スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、FDDキャリアッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品等に代表される電子部品用途に適している他、

発電機、電動機、変圧器、変流器、電圧調整器、整流器、インバーター、継電器、電力用接点、開閉器、遮断機、ナイフスイッチ、他極ロッド、電気部品キャビネットなどの電気電子部品用途；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ、レーザーディスク（登録商標）、コンパクトディスク、DVD等の音声映像機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品等に代表される家庭、事務電気製品部品；オフィスコンピューター関連部品、電話器関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品；顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計等に代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクター、ICレギュレーター、ライトディヤール用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブ等の各種バルブ；燃料関係、冷却系、ブレーキ系、ワイパー系、排気系および吸気系の各種パイプ、ホースまたはチューブ；エアークンテックノズルスノーケル、インテックマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースパーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパッドウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフローメーター、ブレーキパッド摩耗センサー、電池周辺部品、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ワイヤーハーネスコネクター、SMJコネクター、PCBコネクター、ドアグロメットコネクター、ヒューズ用コネクター等の各種コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング

、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、トルクコントロールレバー、安全ベルト部品、レジスターブレード、ウォッシャーレバー、ウインドレギュレーターハンドル、ウインドレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、インストルメントパネル、エアバッグ周辺部品、ドアパッド、ピラー、コンソールボックス、各種モーターハウジング、ルーフレール、フェンダー、ガーニッシュ、バンパー、ドアパネル、ルーフパネル、フードパネル、トランクリッド、ドアミラーステー、スポイラー、フードルーバー、ホイールカバー、ホイールキャップ、グリルエプロンカバーフレーム、ランプベゼル、ドアハンドル、ドアモール、リアフィニッシャー、ワイパー等の自動車部品、車両関連部品等に好適に使用される。

[0170] 本発明の繊維強化樹脂組成物は、建材としても好適であり、土木建築物の壁、屋根、天井材関連部品、窓材関連部品、断熱材関連部品、床材関連部品、免震制振部材関連部品、ライフライン関連部品等に好適に使用される。

[0171] 本発明の繊維強化樹脂組成物は、スポーツ用品としても好適であり、ゴルフクラブやシャフト、グリップ、ゴルフボール等のゴルフ関連用品、テニスラケットやバトミントンラケットおよびそのガット等のスポーツラケット関連用品、アメリカンフットボールや野球、ソフトボール等のマスク、ヘルメット、胸当て、肘当て、膝当て等のスポーツ用身体保護用品、スポーツシューズの底材等のシューズ関連用品、釣り竿、リール、ルアー等の釣り具関連用品、サーフィン等のサマースポーツ関連用品、スキー、スノーボード等のウィンタースポーツ関連用品、その他インドアおよびアウトドアスポーツ関連用品等に好適に使用される。

実施例

[0172] 以下、実施例を挙げて本発明の効果をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

[0173] 本実施例および比較例に用いた第1の樹脂（A1）は、以下の通りである。

- (A1-1) : 融点225°C、98%硫酸中0.01g/mlでの相対粘度2.75のナイロン6樹脂。
- (A1-2) : 融点225°C、98%硫酸中0.01g/mlでの相対粘度2.35のナイロン6樹脂。
- (A1-3) : 融点265°C、98%硫酸中0.01g/mlでの相対粘度3.60のナイロン66樹脂。
- (A1-4) : 融点225°C、98%硫酸中0.01g/mlでの相対粘度2.70のナイロン610樹脂。
- (A1-5) : 融点190°C、98%硫酸中0.01g/mlでの相対粘度2.55のナイロン11樹脂。
- (A1-6) : 融点180°C、98%硫酸中0.01g/mlでの相対粘度2.55のナイロン12樹脂。
- (A1-7) : 融点295°C、98%硫酸中0.01g/mlでの相対粘度2.70のナイロン66/6T=50/50樹脂。
- (A1-8) : 融点225°C、o-クロロフェノール中0.5%溶液で測定した固有粘度0.70、カルボキシル末端基量35eq/tのポリブチレンテレフタレート樹脂。
- (A1-9) : 融点265°C、o-クロロフェノール中0.5%溶液で測定した固有粘度0.85、カルボキシル末端基量26eq/tのポリエチレンテレフタレート樹脂。
- (A1-10) : 融点170°C、重量平均分子量21万（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール溶離液、PMMA換算）、D体含有率1.2%のポリL乳酸樹脂。
- (A1-11) : ポリフェニレンオキシド樹脂「ユピエース(R) PX-100F」（三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製）。
- (A1-12) : 融点280°C、MFR=500g/30分(315.5°C、5kg荷重)のポリフェニレンスルフィド樹脂。

(A1-13) : 融点160°C、MFR=0.5g/10分(230°C、2.16kg荷重)、密度0.910g/cm³のポリプロピレン樹脂100重量部と無水マレイン酸1重量部とラジカル発生剤(パーヘキサ(R)25B:日本油脂(株)製)0.1重量部をドライブレンドし、シリンダー温度230°Cで熔融混練して得たポリプロピレン樹脂。

(A1-14) : 融点160°C、MFR=30g/10分(230°C、2.16kg荷重)、密度0.910g/cm³のポリプロピレン樹脂100重量部とフェノールノボラック「タマノル(R)1010R」(荒川化学工業(株)製)1重量部とラジカル発生剤(パークミル(R)D:日本油脂(株)製)0.4重量部をドライブレンドし、シリンダー温度200°Cで熔融混練して得たポリプロピレン樹脂。

(A1-15) : ポリフェニレンスルフィド樹脂「スミカエクセル(R)P5003P」(住友化学(株)製)。

[0174] 同様に、反応性官能基を有する第2の樹脂(A2)は、以下の通りである。

(A2-1) : グリシジルメタクリレート変性ポリエチレン共重合体「ボンドファースト(R)BF-7L」(住友化学(株)製)。

(A2-2) : 無水マレイン酸変性エチレン-1-ブテン共重合体「タフマー(R)MH7020」(三井化学(株)製)。

(A2-3) : エチレン-メタクリル酸-メタクリル酸亜鉛塩共重合体「ハイミラン(R)1706」(三井・デュポンポリケミカル(株)製)。

(A2-4) : グリシジルメタクリレート変性ポリエチレン共重合体「ボンドファースト(R)BF-7M」(住友化学(株)製)。

(A2-5) : グリシジルメタクリレート変性ポリエチレン共重合体-g-PMMA樹脂「モディパー(R)A4200」(日油(株)製)。

[0175] 同様に、第3の樹脂(B)は、以下の通りである。

(B-1) : 融点225°C、98%硫酸中0.01g/mlでの相対粘度2.35のナイロン6樹脂。

(B-2) : 融点 225°C、98%硫酸中 0.01 g/ml での相対粘度 2.75 のナイロン 6 樹脂。

(B-3) : 融点 265°C、98%硫酸中 0.01 g/ml での相対粘度 3.60 のナイロン 66 樹脂。

(B-4) : 融点 225°C、98%硫酸中 0.01 g/ml での相対粘度 2.70 のナイロン 610 樹脂。

(B-5) : 融点 190°C、98%硫酸中 0.01 g/ml での相対粘度 2.55 のナイロン 11 樹脂。

(B-6) : 融点 180°C、98%硫酸中 0.01 g/ml での相対粘度 2.55 のナイロン 12 樹脂。

(B-7) : 融点 295°C、98%硫酸中 0.01 g/ml での相対粘度 2.70 のナイロン 66/6T=50/50 樹脂。

(B-8) : 融点 225°C、*o*-クロロフェノール中 0.5% 溶液で測定した固有粘度 0.70、カルボキシル末端基量 35 eq/t のポリブチレンテレフタレート樹脂。

(B-9) : 融点 265°C、*o*-クロロフェノール中 0.5% 溶液で測定した固有粘度 0.85、カルボキシル末端基量 26 eq/t のポリエチレンテレフタレート樹脂。

(B-10) : 融点 170°C、重量平均分子量 21 万 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール溶離液、PMMA 換算)、D 体含有率 1.2% のポリ L 乳酸樹脂。

(B-11) : ポリフェニレンオキシド樹脂「ユピエース (R) PX-100F」(三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製)。

(B-12) : 融点 280°C、MFR=500 g/30 分 (315.5°C、5 kg 荷重) のポリフェニレンスルフィド樹脂。

(B-13) : 融点 160°C、MFR=0.5 g/10 分 (230°C、2.16 kg 荷重)、密度 0.910 g/cm³ のポリプロピレン樹脂 100 重量

部と無水マレイン酸1重量部とラジカル発生剤（パーヘキサ（R）25B：日本油脂（株）製）0.1重量部をドライブレンドし、シリンダー温度230℃で溶融混練して得たポリプロピレン樹脂。

（B-14）：融点160℃、MFR=30g/10分（230℃、2.16kg荷重）、密度0.910g/cm³のポリプロピレン樹脂100重量部とフェノールノボラック「タマノル（R）1010R」（荒川化学工業（株）製）1重量部とラジカル発生剤（パークミル（R）D：日本油脂（株）製）0.4重量部をドライブレンドし、シリンダー温度200℃で溶融混練して得たポリプロピレン樹脂。

（B-15）：液状ビスフェノールA樹脂「JER828」（ジャパンエポキシレジン（株）製）100重量部、ジシアンジアミン「DICY-7」（ジャパンエポキシレジン（株）製）19部、硬化促進剤「DCMU99」（保土ヶ谷化学（株）製）からなるエポキシ樹脂。

[0176] 同様に、繊維状充填材（C）は、以下の通りである。

（C-1）：炭素繊維「トレカ（R）T700S」（東レ（株）製）。O/C 0.05、サイジング剤 芳香族系2官能型エポキシ樹脂。数平均繊維長6mmになるようにカットした。

（C-2）：炭素繊維「トレカ（R）T700G」（東レ（株）製）。O/C 0.20、サイジング剤 脂肪族系多官能型エポキシ樹脂。数平均繊維長6mmになるようにカットした。

（C-3）：ガラス繊維「T-249」（日本電子硝子（株）製）数平均繊維長3mm

同様に、（A1）、（A2）、（B）以外の成分は、以下の通りである。

（D-1）：テルペンフェノール「YP-902」（ヤスハラケミカル（株）製）

（E-1）：ホスフィン酸アルミニウム「エクソリット（R）OP1230」（クラリアント（株）製）。

（F-1）：未変性ポリエチレン共重合体（以下未変性PE共重合体と略称

する)「LOTRYL (R) 29MA03」(アルケマ(株)製)。

[0177] (1) 試験片の成形

(1-1) 引張試験片、Izod衝撃試験片

日精樹脂工業社製射出成形機(NP7-1F)を用いて、成形温度260℃(参考例19および25では280℃、参考例21および22では220℃、参考例23では310℃、参考例26および29、30では200℃、参考例27および28では300℃、参考例31では350℃)、金型温度80℃(参考例25および28では130℃)、射出圧力下限圧+5kgf/cm²の条件により、JIS-5Aダンベル型試験片(長さ75mm×端部幅12.5mm×厚さ2mm)および1/8インチノッチ付きIzod衝撃試験片を作製した。

[0178] (1-2) 曲げ試験片、シャルピー衝撃試験片

日本製鋼所社製射出成形機(J150EII-P)を用いて、成形温度260℃(実施例32および38では280℃、実施例34および35では220℃、実施例36では310℃、実施例39および42、74では200℃、実施例40および41では300℃)、金型温度80℃(実施例38および41では130℃)、射出圧力下限圧+5kgf/cm²の条件により、曲げ試験片(長さ130mm×幅13mm×厚さ6.4mm)および1/8インチノッチ付きシャルピー衝撃試験片を作製した。

[0179] 射出成形以外の成形品からは、平板状のサンプルを、切削加工することにより試験片を得た。

[0180] (2) モルホロジー観察

射出成形により得られたJIS-5Aダンベル型試験片または曲げ試験片の断面方向中心部を1~2mm角に切削し、四酸化ルテニウムで染色して、反応性官能基を有する樹脂(A2)を染色した。該試験片を、ウルトラミクロトームにより-196℃で切削し、厚さ0.1μm以下(約80nm)の超薄切片を得た。該切片を透過型電子顕微鏡で観察した。

[0181] 数平均粒子径(X_n)は、得られた画像から、無作為に400個以上の粒

子を抽出し、Scion Corporation社製画像解析ソフト「Scion Image」を使用して粒径分布を解析し、次式により求めた。

$$[0182] \quad \text{数平均粒子径} (X_n) = \sum (X_i \times n_i) / \sum n_i$$

X_i ; 粒子径

n_i ; 粒子径 (X_i) に該当する粒子数

($i = 1, 2, 3, \dots, n$)

成分 (A2) からなる粒子の数平均粒子径は1万倍に拡大した画像から、成分 (A2) からなる粒子中の微粒子の数平均粒子径は、3万5千倍に拡大した画像から計算する。成分 (A2) からなる粒子の数平均粒子径、成分 (A2) からなる粒子内の1~100nmの微粒子の有無および300nmを越える微粒子の有無を確認した。

[0183] さらに成分 (A2) からなる粒子中における微粒子の占める面積割合は、透過型電子顕微鏡を使用して、3万5千倍に拡大した前記画像から、Scion Corporation社製画像解析ソフト「Scion Image」を使用して、成分 (A2) の面積、およびその成分 (A2) からなる粒子内における前記微粒子の占める面積をそれぞれ解析し、次式により求めた。

$$S_n = S_p / (S_{a2} + S_p)$$

S_n ; 成分 (A2) からなる粒子中における前記微粒子の占める面積割合

S_{a2} ; 成分 (A2) の占める面積

S_p ; 成分 (A2) からなる粒子内における前記微粒子の占める面積。

[0184] (3) 引張試験による引張弾性率および引張破断伸度の評価

射出成形により得られたJIS-5Aダンベル型試験片を、オートグラフAG100kNG (島津製作所製) に供し、チャック間距離を50mmとし、100mm/min、500mm/minおよび1000mm/minの速度で、それぞれ引張試験を実施し、各速度における引張弾性率および引張破断伸度を評価した。なお、引張破断伸度は、チャック間距離50mmを基準とした破断伸度とした。

[0185] (4) 曲げ弾性率の評価

曲げ試験片を、インストロン万能試験機（インストロン社製）に供し、ASTM-D790に従い、23℃、50%RHの雰囲気下で曲げ弾性率を評価した。

(5) Izod衝撃強度の評価

1/8インチノッチ付きIzod衝撃試験片を用いて、ASTM-D256に従い、23℃、50%RHの雰囲気下でIzod衝撃強度を評価した。

[0186] (6) シャルピー衝撃強度の評価

1/8インチノッチ付きシャルピー衝撃試験片または、ノッチ無しシャルピー衝撃試験片（フラットワイズ）を用いて、ASTM-D256に従い、23℃、50%RHの雰囲気下でシャルピー衝撃強度を評価した。

[0187] (7) 繊維状充填材の平均繊維長

1/8インチノッチ付きIzod衝撃試験片、または1/8インチノッチ付きシャルピー衝撃試験片の一部を切り出し、電気炉を用いて空气中500℃で30分間加熱して樹脂を十分に焼却除去して繊維状充填材を分離した。分離した繊維状充填材を、無作為に少なくとも400本以上抽出し、光学顕微鏡にてその長さを1μm単位まで測定して、次式により数平均繊維長（ L_n ）を求めた。

[0188] 数平均繊維長（ L_n ） = $(\sum L_i) / N_{total}$

L_i : 測定した繊維長さ（ $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ）

N_{total} : 繊維長さを測定した総本数。

[0189] (8) 難燃性試験

射出成形により得られた試験片（長さ130mm×幅13mm×厚さ0.8mm）を用いて難燃性を評価した。難燃性評価にはUL94V垂直燃焼試験方法を用いた。

[0190] 参考例1～7、17

表1および3に示す配合組成で、原料を混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が41mm、スクリーは2条ネジの2本スクリーで、 $L/D_0 = 100$ の同方向回転完全噛み合い型

二軸押出機（東芝機械社製、TEM-41SS-22/1V）を使用した。窒素フローを行いながら、表1および3に示すシリンダー温度、スクリー回転数および押出量で熔融混練を行い、吐出口（ $L/D_0=100$ ）よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表1および3に示した。また、スクリー構成Aとして、 $L/D_0=21$ 、27、46、57、71、79、93の位置から始まる7箇所のニーディングゾーンを設け、各ニーディングゾーンの長さ L_k/D_0 は、順番に $L_k/D_0=1.8$ 、1.8、2.3、2.3、2.3、2.3、3.1とした。さらに各ニーディングゾーンの下流側に、逆スクリーゾーンを設け、各逆スクリーゾーンの長さ L_r/D_0 は、順番に $L_r/D_0=0.4$ 、0.4、0.8、0.8、0.4、0.8、0.4とした。また、スクリー全長に対する前記ニーディングゾーンの合計長さの割合は16%であった。また、複数ヶ所のニーディングゾーンに設置した樹脂圧力計が示した樹脂圧力のうち、最大となったニーディングゾーンの樹脂圧力を P_{kmax} (MPa)とし、複数ヶ所のフルフライトゾーンに設置した樹脂圧力計が示した樹脂圧力のうち、最小となったフルフライトゾーンの樹脂圧力を P_{fmin} (MPa)とした。 P_{kmax} (MPa)から P_{fmin} (MPa)を引いた値を表1および3に示した。押出機の複数ヶ所に均等に設置された樹脂温度計により測定した中で最も高い樹脂温度を最高樹脂温度とし表1および3に示した。またベント真空ゾーンは $L/D_0=96$ の位置に設け、ゲージ圧力 -0.1 MPaで揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の熔融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、熔融混練物（A）のペレット状のサンプルを得た。

[0191] 該サンプルを 80°C で12時間以上真空乾燥後、射出成形により引張試験片を作製し、モルホロジー観察、引張弾性率および引張破断伸度の評価を行った。熔融混練結果および各種評価結果を表1および3に示す。

[0192] 参考例8

原料を表 1 に示す配合組成で混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が 30 mm、スクリーは 2 条ネジの 2 本スクリーの $L/D_0 = 45$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機（日本製鋼所社製、TEX-30 α ）を使用した。窒素フローを行いながら、表 1 に示すシリンダー温度、スクリー回転数、押出量で熔融混練を行い、吐出口（ $L/D_0 = 45$ ）よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表 1 に示した。また、スクリー構成 B として、 $L/D_0 = 7$ 、14、24、33 の位置から始まる 4 箇所の一ネーディングゾーンを設け、各一ネーディングゾーンの長さ L_k/D_0 は、順番に $L_k/D_0 = 3.0$ 、3.0、3.0、3.0 とした。さらに各一ネーディングゾーンの下流側に、逆スクリーゾーンを設け、各逆スクリーゾーンの長さ L_r/D_0 は、順番に $L_r/D_0 = 0.5$ 、0.5、0.5、0.5 とした。また、スクリー全長に対する前記一ネーディングゾーンの合計長さの割合は 26% であった。またベント真空ゾーンは $L/D_0 = 38$ の位置に設け、ゲージ圧 0.1 MPa で揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の熔融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することによりペレット状のサンプルを得た。

[0193] 該サンプルを 80°C で 12 時間以上真空乾燥後、再度、前記押出機のホッパーに投入し、シリンダー温度、スクリー回転数、押出量、スクリー構成、ベント真空条件は前記と同条件で、窒素フローを行いながら熔融混練を行い、吐出口（ $L/D_0 = 45$ ）よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。吐出されたストランド状の熔融樹脂は、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、熔融混練物（A）のペレット状のサンプルを得た。該サンプルを 80°C で 12 時間以上真空乾燥後、射出成形により引張試験片を作製し、モルホロジー観察、引張弾性率および引張破断伸度の評価を行った。熔融混練結果および各種評価結果を表 1 に示す。

[0194] 参考例 9～14、19～29、30、31

原料を表 2、4 および 5 に示す配合組成で混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が 30 mm、スクリーは 2 条ネジの 2 本スクリーの $L/D_0 = 45$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機（日本製鋼所社製、TEX-30 α ）を使用した。窒素フローを行いながら、表 2、4 および 5 に示すシリンダー温度、スクリー回転数および押出量で熔融混練を行い、吐出口（ $L/D_0 = 45$ ）よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表 2、4 および 5 に示した。また、スクリー構成 C として、 $L/D_0 = 14$ 、23、30 の位置から、それぞれ、 $L_k/D_0 = 4.0$ 、4.0、5.0 としたニーディングディスク先端側の頂部とその後面側の頂部との角度である螺旋角度 θ が、スクリーの半回転方向に 20° としたツイストニーディングディスクを設け、伸張流動しつつ熔融混練するゾーン（伸張流動ゾーン）を形成させた。さらに各伸張流動ゾーンの下流側に、逆スクリーゾーンを設け、各逆スクリーゾーンの長さ L_r/D_0 は、順番に $L_r/D_0 = 0.5$ 、0.5、0.5 とした。スクリー全長に対する伸張流動ゾーンの合計の長さの割合（％）を、（伸張流動ゾーンの合計長さ） \div （スクリー全長） $\times 100$ により算出すると、29%であった。ベント真空ゾーンは $L/D_0 = 38$ の位置に設け、ゲージ圧カー 0.1 MPa で揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の熔融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、熔融混練物（A）のペレット状のサンプルを得た。

[0195] 該サンプルを 80°C で 12 時間以上真空乾燥後、射出成形により引張試験片を作製し、モルホロジー観察、引張弾性率および引張破断伸度の評価を行った。熔融混練結果および各種評価結果を表 2、4 および 5 に示す。

[0196] 参考例 15

原料を表 2 に示す配合組成で混合し、二軸押出機のフィード口に投入した

。二軸押出機としては、スクリー径が30mm、スクリーは2条ネジの2本スクリーの $L/D_0=35$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機（日本製鋼所社製、TEX-30 α ）を使用した。窒素フローを行いながら、表2に示すシリンダー温度、スクリー回転数および押出量で熔融混練を行い、吐出口（ $L/D_0=35$ ）よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表2に示した。また、スクリー構成Dとして、 $L/D_0=12$ 、 17 、 22 の位置から、それぞれ、 $L_k/D_0=3.0$ 、 4.0 、 4.0 としたニーディングディスク先端側の頂部とその後面側の頂部との角度である螺旋角度 θ が、スクリーの半回転方向に 20° としたツイストニーディングディスクを設け、伸張流動しつつ熔融混練するゾーン（伸張流動ゾーン）を形成させた。さらに各伸張流動ゾーンの下流側に、逆スクリーゾーンを設け、各逆スクリーゾーンの長さ L_r/D_0 は、順番に $L_r/D_0=0.5$ 、 0.5 、 0.5 とした。スクリー全長に対する伸張流動ゾーンの合計の長さの割合（%）を、（伸張流動ゾーンの合計長さ） \div （スクリー全長） $\times 100$ により算出すると、 31% であった。ベント真空ゾーンは $L/D_0=30$ の位置に設け、ゲージ圧力 0.1MPa で揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の熔融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、熔融混練物（A）のペレット状のサンプルを得た。

[0197] 該サンプルを 80°C で12時間以上真空乾燥後、射出成形により引張試験片を作製し、モルホロジー観察、引張弾性率および引張破断伸度の評価を行った。熔融混練結果および各種評価結果を表2に示す。

[0198] 参考例16、18

原料を表3に示す配合組成で混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が30mm、スクリーは2条ネジの2本のスクリーの $L/D_0=35$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機（日本製鋼所社製、TEX-30 α ）を使用した。窒素フローを行いながら、

表3に示すシリンダー温度、スクリー回転数および押出量で熔融混練を行い、吐出口 ($L/D_0 = 3.5$) よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表3に示した。また、スクリー構成Eとして、 $L/D_0 = 1.0$ 、 2.5 の位置から始まる2箇所のニーディングゾーンを設け、各ニーディングゾーンの長さ L_k/D_0 は、順番に $L_k/D_0 = 2.0$ 、 3.0 とした。また、スクリー全長に対する前記ニーディングゾーンの合計長さの割合は14%であった。またベント真空ゾーンは $L/D_0 = 3.0$ の位置に設け、ゲージ圧 0.1 MPa で揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の熔融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、熔融混練物 (A) のペレット状のサンプルを得た。

[0199] 該サンプルを 80°C で12時間以上真空乾燥後、射出成形により引張試験片を作製し、モルホロジー観察、引張弾性率および引張破断伸度の評価を行った。熔融混練結果および各種評価結果を表3に示す。

[0200]

[表1]

		参考例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
配合割合	第1の樹脂 (A1)	70	70	75	60	40	70	70	70
	重量部					30			
	第2の樹脂 (A2)	30	30	25	40	30	15		30
	重量部						15	30	
熔融混練	反応性官能基を有する第2の樹脂 (A2)								
	二軸押出機のL/D ₀	100	100	100	100	100	100	100	45
	スクリュウ構成	A	A	A	A	A	A	A	B
	伸張流動ゾーンの有無	無	無	無	無	無	無	無	無
	伸張流動ゾーンの割合	-	-	-	-	-	-	-	-
	シリンダー設定温度	260	260	260	260	260	260	260	260
	スクリュウ回転数	200	250	200	100	200	200	200	100
	押出量	30	50	30	30	30	30	30	10
	滞留時間	3	2	3	3.5	3	3	3	3.5
	Pkmax-Pfmin	2.2	2.4	1.9	1.7	1.7	2.8	3.0	-
	最高樹脂温度	308	307	302	279	299	318	319	-
	混練回数	1	1	1	1	1	1	1	2
モルロジー	連続相樹脂	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	分散相樹脂	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	分散相の粒子径が10~100nmである	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
	分散相における1~100nmの微粒子の有無	有	有	有	有	有	有	有	有
試験片性能	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	30	30	25	30	23	27	24	24
	引張弾性率	1.4	1.4	1.6	1.1	1.4	1.3	1.3	1.4
	100mm/min								
	500mm/min	1.0	1.0	1.2	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0
	1000mm/min	0.7	0.6	1.0	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8
	(1000mm/min) - (100mm/min)	-0.7	-0.8	-0.6	-0.5	-0.7	-0.6	-0.6	-0.6
	引張破断伸度	147	148	155	112	145	144	140	146
	100mm/min								
	500mm/min	173	177	172	123	175	162	160	162
	1000mm/min	187	197	192	149	181	182	177	172
(1000mm/min) - (100mm/min)	40	49	37	37	36	38	37	26	

[0201]

[表2]

	参考例											
	9	10	11	12	13	14	15					
配合割合	第1の樹脂 (A1)											
	A1-1	重量部	70	75	60	40	70	70				
	A1-2	重量部				30						
	反応性官能基を有する第2の樹脂 (A2)		30	25	40	30	15					30
溶解混練	A2-1	重量部										
	A2-2	重量部					15	30				
	二軸押出機のL/D ₀	-	45	45	45	45	45	45	45	45	45	35
	スクリュウ構成	-	C	C	C	C	C	C	C	C	C	D
	伸張流動ゾーンの有無	-	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
	伸張流動ゾーンの割合	%	29	29	29	29	29	29	29	29	29	31
	シリンダー設定温度	°C	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260
	スクリュウ回転数	rpm	300	300	200	300	300	300	300	300	300	400
	押出量	kg/h	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	滞留時間	分	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.4
モルロジー	Pkmax-Pfmin	MPa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	最高樹脂温度	°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	混練回数	回	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	連続相樹脂	-	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	
	分散相樹脂	-	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	
	分散相の粒子径が10~100nmである	-	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	
	分散相における1~100nmの微粒子の有無	-	有	有	有	有	有	有	有	有	有	
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	%	27	23	26	22	24	24	23	23	25	
	試験片性能	100nm/min	GPa	1.5	1.8	1.2	1.4	1.3	1.4	1.3	1.4	1.4
		500nm/min	GPa	0.9	1.4	1.0	1.3	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3
1000nm/min		GPa	0.8	1.1	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
(1000nm/min) - (100nm/min)		GPa	-0.7	-0.6	-0.4	-0.4	-0.2	-0.2	-0.4	-0.4	-0.4	
100nm/min		%	130	158	108	163	113	145	145	148	148	
500nm/min		%	156	168	118	175	124	152	152	152	152	
引張破断伸度	1000nm/min	%	181	170	124	183	127	174	174	177	177	
	(1000nm/min) - (100nm/min)	%	51	12	16	20	14	29	29	29		

[表3]

		参考例						
		16	17	18				
配合割合	第1の樹脂 (A1)	A1-1			重量部	70	70	60
	反応性官能基を有する第2の樹脂 (A2)	A2-1			重量部	30		
		A2-3			重量部			40
		F-1			重量部		30	
	未変性PE共重合体							
	二軸押出機のL/D ₀					35	100	35
	スクリーン構成					E	A	E
	伸張流動ゾーンの有無					無	無	無
	伸張流動ゾーンの割合				%	-	-	-
	シリンドラ設定温度				°C	260	260	260
スクリーン回転数				rpm	100	100	100	
溶融混練	押出量				kg/h	20	10	20
	滞留時間				分	0.5	8	0.5
	Pkmax-Pimin				MPa	0.2	0.8	0.2
	最高樹脂温度				°C	262	278	262
	混練回数				回	1	1	1
	連続相樹脂					A1	A1	A1
	分散相樹脂					A2	F	A2
	分散相の粒子径が10~100nmである					No	Yes	No
	分散相における1~100nmの微粒子の有無					無	無	無
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合				%	-	-	-
試験片性能	引張弾性率	100mm/min			GPa	1.6	1.4	1.6
		500mm/min			GPa	1.7	1.6	1.7
		1000mm/min			GPa	1.8	1.7	1.8
		(1000mm/min) - (100mm/min)			GPa	0.2	0.3	0.2
	引張破断伸度	100mm/min			%	128	30	104
		500mm/min			%	121	28	68
	1000mm/min			%	115	25	36	
	(1000mm/min) - (100mm/min)			%	-13	-5	-68	

表3

[0203]

[表5]

表 5

			参考例	参考例	
			30	31	
配合割合	第1の樹脂 (A1)	A1-14	重量部	70	
		A1-15	重量部		70
	反応性官能基を有する第2の樹脂 (A2)	A2-1	重量部	30	30
溶融混練	二軸押出機のL/D ₀		—	45	45
	スクリュウ構成		—	C	C
	伸張流動ゾーンの有無		—	有	有
	伸張流動ゾーンの割合		%	29	29
	シリンダー設定温度		°C	220	350
	スクリュウ回転数		rpm	300	300
	押出量		kg/h	20	20
	滞留時間		分	1.8	1.8
	Pkmax-Pfmin		MPa	—	—
	最高樹脂温度		°C	—	—
	混練回数		回	1	1
モルホロジー	連続相樹脂		—	A1	A1
	分散相樹脂		—	A2	A2
	分散相の粒子径が10~1000nmである		—	Yes	Yes
	分散相における1~100nmの微粒子の有無		—	有	有
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合		%	24	24
試験片性能	引張弾性率	100mm/min	GPa	1.0	1.0
		500mm/min	GPa	0.9	0.9
		1000mm/min	GPa	0.8	0.8
		(1000mm/min) - (100mm/min)	GPa	-0.2	-0.2
	引張破断伸度	100mm/min	%	128	128
		500mm/min	%	137	137
		1000mm/min	%	145	145
		(1000mm/min) - (100mm/min)	%	17	17

[0205] 参考例 1 ~ 15 および 19 ~ 31 では、第1の樹脂 (A1) と反応性官能基を有する第2の樹脂 (A2) を溶融混練することで、第2の樹脂 (A2) からなる粒子の数平均粒子径が 10 ~ 1000 nm の範囲に制御されている。また、第2の樹脂 (A2) からなる粒子中に第1の樹脂 (A1) と第2の樹脂 (A2) の反応により生成した化合物よりなる 1 ~ 100 nm の微粒子を含有し、さらに第2の樹脂 (A2) からなる粒子中における微粒子の占める面積を 20 % 以上にすることができている。また引張試験からは、引張速度を大きくするに従い、引張弾性率が低下し、引張破断伸度が増大することも分かる。

[0206] 参考例 16、18 では、第2の樹脂 (A2) からなる粒子の数平均粒子径

は10~1000nmの範囲に制御されておらず、第2の樹脂(A2)からなる粒子中には微粒子は存在せず、引張試験においては、引張速度を大きくするに従い、引張弾性率は増大し、引張破断伸度も低下する。

[0207] また参考例17では、反応性官能基を有さない樹脂(F)を使用している。分散相(F)は反応性官能基を有さないために、数平均粒子径が10~1000nmの範囲に制御されていても、引張試験においては、引張速度を大きくするに従い、引張弾性率は増大し、引張破断伸度も低下する。また、該分散相(F)中には微粒子は存在しなかった。

[0208] 実施例1~28、32~45、74、比較例1、4~23、31

原料を表6、7、10~14に示す配合組成で混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が30mm、スクリーは2条ネジの2本のスクリーの $L/D_0=35$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機(日本製鋼所社製、TEX-30 α)を使用した。窒素フローを行いながら、表6、7、10~14に示すシリンダー温度、スクリー回転数、押出量で熔融混練を行い、吐出口($L/D_0=35$)よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表6、7、10~14に示した。また、スクリー構成Fとして、 $L/D_0=7$ 、16、25の位置から始まる3箇所のニーディングゾーンを設け、各ニーディングゾーンの長さ L_k/D_0 は、順番に $L_k/D_0=3.0$ 、 3.0 、 3.0 とした。さらに各ニーディングゾーンの下流側に、逆スクリーゾーンを設け、各逆スクリーゾーンの長さ L_r/D_0 は、順番に $L_r/D_0=0.5$ 、 0.5 、 0.5 とした。また、スクリー全長に対する前記ニーディングゾーンの合計長さの割合は26%であった。またベント真空ゾーンは $L/D_0=30$ の位置に設け、ゲージ圧 0.1MPa で揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の熔融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、繊維強化樹脂組成物のペレット状のサンプルを得た。

[0209] 該サンプルを80℃で12時間以上真空乾燥後、射出成形により曲げ試験片およびシャルピー衝撃試験片を作製し、モルホロジー観察、曲げ弾性率およびシャルピー衝撃強度の評価を行った。溶融混練結果および各種評価結果を表6、7、10~14に示す。

[0210] 比較例2

原料を表12に示す配合組成で混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が41mm、スクリーは2条ネジの2本のスクリーの $L/D_0=100$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機（東芝機械社製、TEM-41SS-22/1V）を使用した。窒素フローを行いながら、表12に示すシリンダー温度、スクリー回転数、押出量で溶融混練を行い、吐出口（ $L/D_0=100$ ）よりストランド状の溶融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表12に示した。また、スクリー構成は参考例1同様、Aで行った。また、複数ヶ所のニーディングゾーンに設置した樹脂圧力計が示した樹脂圧力のうち、最大となったニーディングゾーンの樹脂圧力 P_{kmax} (MPa) から、複数ヶ所のフルフライトゾーンに設置した樹脂圧力計が示した樹脂圧力のうち、最小となったフルフライトゾーンの樹脂圧力 P_{fmin} (MPa) を引いた値を表12に示した。押出機の複数ヶ所に均等に設置された樹脂温度計により測定した中で最も高い樹脂温度を最高樹脂温度とし表12に示した。またベント真空ゾーンは $L/D_0=96$ の位置に設け、ゲージ圧力 -0.1 MPaで揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の溶融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、繊維強化樹脂組成物のペレット状のサンプルを得た。

[0211] 該サンプルを80℃で12時間以上真空乾燥後、射出成形により曲げ試験片およびシャルピー衝撃試験片を作製し、モルホロジー観察、曲げ弾性率およびシャルピー衝撃強度の評価を行った。溶融混練結果および各種評価結果を表12に示す。

[0212] 比較例 3

原料を表 1 2 に示す配合組成で混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が 30 mm、スクリーは 2 条ネジの 2 本のスクリーの $L/D_0 = 45$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機（日本製鋼所社製、TEX-30 α ）を使用した。窒素フローを行いながら、表 1 2 に示すシリンダー温度、スクリー回転数、押出量で熔融混練を行い、吐出口（ $L/D_0 = 45$ ）よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表 1 2 に示した。また、スクリー構成は参考例 9 同様、伸張流動ゾーンを有する C で行った。ベント真空ゾーンは $L/D_0 = 38$ の位置に設け、ゲージ圧力 0.1 MPa で揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の熔融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、繊維強化樹脂組成物のペレット状のサンプルを得た。

[0213] 該サンプルを 80°C で 12 時間以上真空乾燥後、射出成形により曲げ試験片およびシャルピー衝撃試験片を作製し、モルホロジー観察、曲げ弾性率およびシャルピー衝撃強度の評価を行った。熔融混練結果および各種評価結果を表 1 2 に示す。

[0214] 実施例 29

表 8 に示す成分 (A) と成分 (B) を混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が 30 mm、スクリーは 2 条ネジの 2 本のスクリーの $L/D_0 = 35$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機（日本製鋼所社製、TEX-30 α ）を使用した。窒素フローを行いながら、表 8 に示すシリンダー温度、スクリー回転数、押出量で熔融混練を行い、吐出口（ $L/D_0 = 35$ ）よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表 8 に示した。また、スクリー構成は実施例 1 と同様 F で行なった。またベント真空ゾーンは $L/D_0 = 30$ の位

置に設け、ゲージ圧カー0.1 MPaで揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の熔融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物と表8に示す(C)を、上記(A)と(B)の混練条件と同様の条件で熔融混練し、繊維強化樹脂組成物のペレット状のサンプルを得た。

[0215] 該サンプルを80°Cで12時間以上真空乾燥後、射出成形により曲げ試験片およびシャルピー衝撃試験片を作製し、モルホロジー観察、曲げ弾性率およびシャルピー衝撃強度の評価を行った。熔融混練結果および各種評価結果を表8に示す。

[0216] 実施例30

表9に示す成分(A)と成分(C)を混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が30mm、スクリーは2条ネジの2本のスクリーの $L/D_0 = 35$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機(日本製鋼所社製、TEX-30 α)を使用した。窒素フローを行いながら、表9に示すシリンダー温度、スクリー回転数、押出量で熔融混練を行い、吐出口($L/D_0 = 35$)よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表9に示した。また、スクリー構成は実施例1と同様Fで行なった。またベント真空ゾーンは $L/D_0 = 30$ の位置に設け、ゲージ圧カー0.1 MPaで揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の熔融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物と表9に示す(B)を混合し、日本製鋼所社製射出成形機(J150EII-P)のホッパーに投入し、成形温度260°C、金型温度80°C、射出圧力下限圧+5 kgf/cm²の条件により、曲げ試験片と1/8インチノッチ付きシャルピー衝撃試験片を作製した。モルホロジー観察、曲げ弾性率およびシャルピー衝撃強度の評価結果を表9に示す。

[0217] 実施例31

表9に示す成分(B)と成分(C)を混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が30mm、スクリーは2条ネジの2本のスクリーの $L/D_0=35$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機(日本製鋼所社製、TEX-30 α)を使用した。窒素フローを行いながら、表9に示すシリンダー温度、スクリー回転数、押出量で熔融混練を行い、吐出口($L/D_0=35$)よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表9に示した。また、スクリー構成は実施例1と同様Fで行なった。またベント真空ゾーンは $L/D_0=30$ の位置に設け、ゲージ圧 0.1MPa で揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の熔融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物と表9に示す(A)を混合し、日本製鋼所社製射出成形機(J150EII-P)のホッパーに投入し、成形温度 260°C 、金型温度 80°C 、射出圧力下限 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件により、曲げ試験片と1/8インチノッチ付きシャルピー衝撃試験片を作製した。モルホロジー観察、曲げ弾性率およびシャルピー衝撃強度の評価結果を表9に示す。

[0218]

[表7]

	実施例															
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	
配合割合	参考例9	重量部														
	参考例10	重量部	5	10	30	10					10	10	10	10	30	
	参考例11	重量部														
	参考例12	重量部														
	参考例13	重量部						10								
	参考例14	重量部														
	参考例15	重量部							10							
	B-1	重量部	95	90	70		90	90	90	90	90	90	90	90	90	70
	B-2	重量部					90									
	C-1	重量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	C-2	重量部														
	C-3	重量部												20		
	(A1) + (B)	重量部	98.5	97	91	97	97.5	96	97	97	97	97	97	97	97	97
	(A2)	重量部	1.5	3	9	3	2.5	4	3	3	3	3	3	3	3	3
	組成															
(A)+(B)+(C)押出																
混練方法																
押出機による 溶融混練条件	二軸押出機のL/D ₀	-	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
	スクリュウ構成	-	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	
	伸張流動ゾーンの有無	-	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
	シリンダー設定温度	℃	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	
	スクリュウ回転数	rpm	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	
	押出量	kg/h	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	滞留時間	分	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
	混練回数	回	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	連続相樹脂	-	A1,B	A1,B	A1,B	A1,B	A1,B	A1,B	A1,B	A1,B	A1,B	A1,B	A1,B	A1,B	A1,B	
	分散相樹脂	-	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	
モルホロジー	分散相の粒子径が10~1000nmである	-	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	
	分散相における1~100nmの微粒子の有無	-	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	%	27	27	30	27	30	25	31	23	31	27	27	27	30	
	300nmを超える微粒子の有無	-	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
	強化繊維の数平均繊維長	mm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	
試験片性能	曲げ弾性率	GPa	16.1	13.4	16.0	24.8	15.7	18.8	15.7	16.5	16.6	15.8	9.0	18.8	25.7	
	曲げ弾性率/比弾性率 ¹⁾		1.33	1.11	1.32	2.05	1.30	1.55	1.30	1.36	1.38	1.30	1.00	1.18	1.96	
	シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	13.4	16.3	25.1	19.3	15.9	18.7	15.9	16.6	17.0	16.1	9.1	19.1	26.1	
	シャルピー衝撃強度/比較例のシャルピー衝撃強度 ²⁾		1.49	1.81	2.79	2.15	1.77	2.08	1.77	1.84	1.89	1.79	1.35	1.33	1.22	

[0221] 1) 2) 実施例14~23は比較例8、実施例24は比較例7、実施例25は比較例10、実施例26は比較例9、実施例27、28は比較例23に対

する比

[0222] [表8]

表 8

			実施例	
			29	
配合割合	熔融混練物 (A)	参考例9	重量部	10
	第3の樹脂 (B)	B-1	重量部	90
	繊維状充填材 (C)	C-1	重量部	20
組成	(A1) + (B)		重量部	97
	(A2)		重量部	3
混練方法			((A)+(B)押出) +(C)押出	
(A)と(B)の 押出機による 熔融混練条件	二軸押出機のL/D ₀	—		35
	スクリー構成	—		F
	伸張流動ゾーンの有無	—		無
	シリンダー設定温度	℃		260
	スクリー回転数	rpm		300
	押出量	kg/h		20
	滞留時間	分		1.4
	混練回数	回		1
上記熔融混練物 と(C)の押出機に よる熔融混練	二軸押出機のL/D ₀	—		35
	スクリー構成	—		F
	伸張流動ゾーンの有無	—		無
	シリンダー設定温度	℃		260
	スクリー回転数	rpm		300
	押出量	kg/h		20
	滞留時間	分		1.4
	混練回数	回		1
モルホロジー	連続相樹脂	—		A1, B
	分散相樹脂	—		A2
	分散相の粒子径が10~1000nmである	—		Yes
	分散相における1~100nmの微粒子の有無	—		有
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	%		27
	300nmを越える微粒子の有無	—		無
強化繊維の数平均繊維長		mm		0.2
試験片性能	曲げ弾性率	GPa		12.0
	曲げ弾性率/比較例の曲げ弾性率 ¹⁾			0.99
	シャルピー衝撃強度	kJ/m ²		16.2
	シャルピー衝撃強度/比較例のシャルピー衝撃強度 ²⁾			1.81

[0223] 1) 2) 実施例 29 は比較例 8 に対する比

[0224]

[表9]

配合割合		実施例	
		30	31
組成	溶融混練物 (A)	10	10
	第3の樹脂(B)	90	90
組成	繊維状充填材 (C)	20	20
	(A1) + (B)	97	97
	(A2)	3	3
	混練方法	(A)+(C)押出)+(B)射出	(A) + ((B)+(C)押出) 射出
(A)と(C)の 押出機による 溶融混練条件	二軸押出機のL/D ₀	35	-
	スクリュウ構成	F	-
	伸張流動ゾーンの有無	無	-
	シリンダー設定温度	260	-
	スクリュウ回転数	300	-
	押出量	20	-
	滞留時間	1.4	-
	混練回数	1	-
	二軸押出機のL/D ₀	-	35
	スクリュウ構成	-	F
(B)と(C)の 押出機による 溶融混練	伸張流動ゾーンの有無	-	無
	シリンダー設定温度	-	260
	スクリュウ回転数	-	300
	押出量	-	20
	滞留時間	-	1.4
	混練回数	-	1
	連続相樹脂	A1, B	A1, B
	分散相樹脂	A2	A2
	分散相の粒子径が10~1000nmである	Yes	Yes
	分散相における1~100nmの微粒子の有無	有	有
モルホロジー	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	27	27
	300nmを超える微粒子の有無	無	無
	強化繊維の数平均繊維長	0.2	0.2
	曲げ弾性率	12.0	12.0
試験片性能	曲げ弾性率/比較例の曲げ弾性率 ¹⁾	0.99	0.99
	シャルピー衝撃強度	16.2	16.2
	シャルピー衝撃強度/比較例のシャルピー衝撃強度 ²⁾	1.81	1.81

[0225] 1) 2) 実施例30、31は比較例8に対する比

[0226]

[表10]

表 1 0

				実施例						
				32	33	34	35	36	37	38
配合割合	熔融混練物 (A)	参考例19	重量部	10						
		参考例20	重量部		10					
		参考例21	重量部			10				
		参考例22	重量部				10			
		参考例23	重量部					10		
		参考例24	重量部						10	
	第3の樹脂 (B)	B-3	重量部	90						
		B-4	重量部		90					
		B-5	重量部			90				
		B-6	重量部				90			
		B-7	重量部					90		
		B-8	重量部						90	
	組成	繊維状充填材 (C)		C-1	重量部					
(A1) + (B)		重量部	97	97	97	97	97	97	97	
		(A2)		重量部	3	3	3	3	3	3
混練方法				(A)+(B)+(C)押出						
押出機による 熔融混練	二軸押出機のL/D ₀		—	35	35	35	35	35	35	35
	スクリュウ構成		—	F	F	F	F	F	F	F
	伸張流動ゾーンの有無		-	無	無	無	無	無	無	無
	シリンダー設定温度		℃	280	260	220	220	305	260	280
	スクリュウ回転数		rpm	300	300	300	300	300	300	300
	押出量		kg/h	20	20	20	20	20	20	20
	滞留時間		分	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	混練回数		回	1	1	1	1	1	1	1
モルホロジー	連続相樹脂		-	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B
	分散相樹脂		-	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	分散相の粒子径が10~1000nmである		—	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
	分散相における1~100nmの微粒子の有無		-	有	有	有	有	有	有	有
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合		%	26	25	24	24	24	23	23
強化繊維の数平均繊維長		mm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
試験片性能	曲げ弾性率		GPa	12.2	10.5	9.6	9.5	12.2	13.2	13.0
	曲げ弾性率/比較例の曲げ弾性率 ¹⁾			1.00	0.99	0.99	1.00	1.00	0.99	0.99
	シャルピー衝撃強度		kJ/m ²	22.3	18.3	20.0	21.9	16.0	15.7	13.2
	シャルピー衝撃強度/比較例のシャルピー衝撃強度 ²⁾			1.56	1.49	1.40	1.48	1.45	1.83	1.79

[0227] 1) 2) 実施例32~38は、それぞれ比較例12~18に対する比

[0228]

[表11]

表 1 1

			実施例							
			39	40	41	42	43	44	45	
配合割合	熔融混練物 (A)	参考例9	重量部					10	10	10
		参考例26	重量部	10						
		参考例27	重量部		10					
		参考例28	重量部			10				
		参考例29	重量部				10			
	第3の樹脂 (B)	B-3	重量部					90		
		B-8	重量部						90	
		B-10	重量部	90						
		B-11	重量部		90					
		B-12	重量部			90				90
	繊維状充填材 (C)	C-1	重量部	20	20	20	20	20	20	20
		C-2	重量部							
組成	(A1) + (B)		重量部	97	97	97	97	97	97	97
	(A2)		重量部	3	3	3	3	3	3	3
混練方法										
押出機による 熔融混練	二軸押出機のL/D ₀		—	35	35	35	35	35	35	35
	スクリュウ構成		—	F	F	F	F	F	F	F
	伸張流動ゾーンの有無		—	無	無	無	無	無	無	無
	シリンダー設定温度		℃	190	290	300	190	280	260	300
	スクリュウ回転数		rpm	300	300	300	300	300	300	300
	押出量		kg/h	20	20	20	20	20	20	20
	滞留時間		分	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	混練回数		回	1	1	1	1	1	1	1
モルロジー	連続相樹脂		—	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B
	分散相樹脂		—	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	分散相の粒子径が10~1000nmである		—	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
	分散相における1~100nmの微粒子の有無		—	有	有	有	有	有	有	有
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合		%	22	24	26	24	27	27	27
	300nmを越える微粒子の有無		—	無	無	無	無	無	無	無
強化繊維の数平均繊維長			mm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
試験片性能	曲げ弾性率		GPa	13.7	13.1	13.9	8.9	12.4	12.8	13.5
	曲げ弾性率/比較例の曲げ弾性率 ¹⁾			0.99	0.99	1.00	0.98	1.01	0.96	0.97
	シャルピー衝撃強度		kJ/m ²	11.7	14.9	15.2	15.2	20.8	14.5	13.4
	シャルピー衝撃強度/比較例のシャルピー衝撃強度 ²⁾			2.16	1.52	1.77	1.55	1.46	1.69	1.56

[0229] 1) 2) 実施例39~42は、それぞれ比較例19~22に対する比
 実施例43は、比較例12に対する比
 実施例44は、比較例17に対する比
 実施例45は、比較例21に対する比

[0230]

[表12]

比較例	比較例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
配合割合	第1の樹脂 (A1)	A1-1	重量部										
	反応性官能基を有する第2の樹脂 (A2)	A2-1	重量部										
	溶融混練物 (A)	参考例1 6	重量部										
		参考例1 7	重量部		10								
		参考例1 8	重量部			10							
		B-1	重量部	90	90	90	90	100	100	100	100		
	B-2	重量部									100		
	B-3	重量部											
	C-1	重量部	20	20	20	20	20	10	20		30	20	
	C-2	重量部	97	97	97	97	97	96	100	100	100	100	
組成	(A1) + (B)		重量部	3	3	3	3	4	0	0	0	0	
	(A2) or (F)		重量部										
混練方法													
押出機による溶融混練	二軸押出機のL/D ₀			35	100	45	35	35	35	35	35	35	35
	スクリュウ構成		F	A	C	F	F	F	F	F	F	F	F
	伸張流動ゾーンの有無		無	無	有	無	無	無	無	無	無	無	無
	伸張流動ゾーンの割合	%	-	-	29	-	-	-	-	-	-	-	-
	シリンダー設定温度	°C	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	280
	スクリュウ回転数	rpm	300	250	300	300	300	300	300	200	200	200	200
	押出量	kg/h	20	50	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	滞留時間	分	1.4	2	1.8	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	Pkmax-Pkmin	MPa	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	最高樹脂温度	°C	-	290	-	-	-	-	-	-	-	-	-
モルホロジー	混練回数	回	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	連続相樹脂		A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	
	分散相樹脂		A2	A2	A2	A2	F	A2	F	A2	F	A2	
	分散相の粒子径が10~1000nmである		No	No	No	No	Yes	No	No	No	No	No	
	分散相における1~100nmの微粒子の有無		無	有	有	無	無	無	無	無	無	無	
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	%	-	10	9	-	-	-	-	-	-	-	
	300nmを超える微粒子の有無		-	無	無	-	-	-	-	-	-	-	
	強化繊維の数平均繊維長	mm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	曲げ弾性率	GPa	10.8	10.8	10.8	10.7	10.5	10.6	9.0	12.1	13.1	16.0	
	曲げ弾性率/比較例8の曲げ弾性率		0.89	0.89	0.89	0.88	0.87	0.88	-	-	-	-	
シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	16.1	16.3	16.3	16.6	10.8	12.2	5.1	9.0	19.6	14.1		
シャルピー衝撃強度/比較例8のシャルピー衝撃強度		1.79	1.81	1.81	1.85	1.20	1.36	-	-	-	-		

[0231]

[表13]

		比較例																						
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23												
配合割合	第1の樹脂 (A1)	A1-1	重量部																					
	反応性官能基を有する第2の樹脂 (A2)	A2-1	重量部																					
		B-1	重量部																				100	
		B-4	重量部	100																				
		B-5	重量部		100																			
		B-6	重量部			100																		
		B-7	重量部				100																	
		B-8	重量部					100																
		B-9	重量部						100															
		B-10	重量部							100														
		B-11	重量部								100													
		B-12	重量部									100												
		B-13	重量部										100											
	C-1	重量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	C-3	重量部																					43	
組成	(A1) + (B)	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	(A2) or (F)	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		混練方法	-																					
押出機による 溶融混練	二軸押出機のL/D ₀		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
	スクリュウ構成		F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	
	伴流流動ゾーンの有無		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
	伸張流動ゾーンの割合	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	シリンドラ設定温度	℃	260	220	220	305	260	190	280	280	280	190	290	290	300	200	280	280	280	190	280	280	280	
	スクリュウ回転数	rpm	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	
	押出量	kg/h	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	滞留時間	分	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
	Pkmax-Pkmin	MPa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	最高樹脂温度	℃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
モルホロジー	混練回数	回	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	連続相樹脂		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B		
	分散相樹脂		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	分散相の粒子径が10~1000nmである		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	分散相における1~100nmの微粒子の有無		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	300nmを超える微粒子の有無		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	強化繊維の平均繊維長	mm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	
	曲げ弾性率	GPa	10.6	9.7	9.5	12.2	13.3	13.1	13.8	13.3	13.9	13.9	9.1	8.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	試験片性能	シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	12.3	14.3	14.7	11.1	8.6	7.4	5.4	9.8	8.6	9.8	11.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

[0232]

[表14]

表14

				実施例	比較例
				74	31
配合割合	熔融混練物 (A)	参考例30	重量部	10	
	第3の樹脂 (B)	B-14	重量部	90	100
	繊維状充填材 (C)	C-1	重量部	20	20
組成	(A1) + (B)		重量部	97	100
	(A2)		重量部	3	0
混練方法				(A)+(B)+(C)押出	
押出機による 熔融混練	二軸押出機のL/D ₀	—		35	35
	スクリー構成	—		F	F
	伸張流動ゾーンの有無	—		無	無
	シリンダー設定温度	°C		190	190
	スクリー回転数	rpm		300	300
	押出量	kg/h		20	20
	滞留時間	分		1.4	1.4
	混練回数	回		1	1
モルホロジー	連続相樹脂	—		A1、B	B
	分散相樹脂	—		A2	—
	分散相の粒子径が10~1000nmである	—		Yes	—
	分散相における1~100nmの微粒子の有無	—		有	無
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	%		24	—
	300nmを越える微粒子の有無	—		無	—
強化繊維の数平均繊維長			mm	0.2	0.2
試験片性能	曲げ弾性率		GPa	9.6	9.8
	曲げ弾性率/比較例の曲げ弾性率 ¹⁾			0.98	—
	シャルピー衝撃強度		kJ/m ²	14.7	9.8
	シャルピー衝撃強度/比較例のシャルピー衝撃強度 ²⁾			1.50	—

[0233] 1) 2) 実施例74は、比較例31に対する比

実施例1~10および14~23より、参考例1~15で作製した熔融混練物(A)は、第2の樹脂(A2)からなる粒子の数平均粒子径が10~1000nmで、かつ、第2の樹脂(A2)からなる粒子内の微粒子の占める面積が20%以上である。該熔融混練物(A)を、第3の樹脂(B)および繊維状充填材(C)に少量添加した繊維強化樹脂組成物では、分散相を形成する樹脂(A2)の含有量が少量でも、分散相の構造が高度に制御されるため、比較例8と同等の剛性を有しながら、耐衝撃性を高くすることができる。

。

- [0234] 実施例 1 1 および 2 4 より、参考例 2 および 9 で作製した溶融混練物 (A) は、第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子の数平均粒子径が 10 ~ 1000 nm で、かつ、第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子内の微粒子の占める面積が 20 % 以上である。該溶融混練物 (A) を、第 3 の樹脂 (B) および繊維状充填材 (C) に少量添加した繊維強化樹脂組成物では、分散相を形成する樹脂 (A 2) の含有量が少量でも、分散相の構造が高度に制御されるため、比較例 7 と同等の剛性を有しながら、耐衝撃性を高くすることができる。
- [0235] 実施例 1 3 および 2 6 より、参考例 2 および 9 で作製した溶融混練物 (A) は、第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子の数平均粒子径が 10 ~ 1000 nm で、かつ、第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子内の微粒子の占める面積が 20 % 以上である。該溶融混練物 (A) を、第 3 の樹脂 (B) および繊維状充填材 (C) に少量添加した繊維強化樹脂組成物では、分散相を形成する樹脂 (A 2) の含有量が少量でも、分散相の構造が高度に制御されるため、比較例 9 と同等の剛性を有しながら、耐衝撃性を高くすることができる。
- [0236] 実施例 1 2 および 2 5 より、参考例 2 および 9 で作製した溶融混練物 (A) は、第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子の数平均粒子径が 10 ~ 1000 nm で、かつ、第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子内の微粒子の占める面積が 20 % 以上である。該溶融混練物 (A) を、第 3 の樹脂 (B) および繊維状充填材 (C) に少量添加した繊維強化樹脂組成物では、分散相を形成する樹脂 (A 2) の含有量が少量でも、分散相の構造が高度に制御されるため、比較例 10 と同等の剛性を有しながら、耐衝撃性を高くすることができる。
- [0237] 実施例 2 7 および 2 8 より、参考例 9 で作製した溶融混練物 (A) は、第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子の数平均粒子径が 10 ~ 1000 nm で、かつ、第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子内の微粒子の占める面積が 20 % 以上である。該溶融混練物 (A) を、第 3 の樹脂 (B) および繊維状充填材 (C) に少量添加した繊維強化樹脂組成物では、分散相を形成する樹脂 (A 2) の含有量が少量でも、分散相の構造が高度に制御されるため、比較例 2 1 と同等の剛性を有しながら、耐衝撃性を高くすることができる。

- [0238] 一方、比較例 1～3 では、例えば実施例 3 と比較すると、繊維強化樹脂組成物中の各成分の含有量は同じであるが、実施例のように分散相の構造を制御した熔融混練物 (A) を形成させる工程を経ず、各成分を一括混練しているため、得られた繊維強化樹脂組成物では分散相の構造が高度に制御できておらず、剛性と耐衝撃性のバランスが悪い。
- [0239] また、比較例 4 および 6 は、それぞれ参考例 16 および 18 で作製した熔融混練物 (A) を第 3 の樹脂 (B) および繊維状充填材 (C) に添加しているために、第 2 の樹脂 (A2) からなる粒子の数平均粒子径が 10～1000 nm の範囲に制御されておらず、剛性と耐衝撃性のバランスが十分ではなかった。
- [0240] また、比較例 5 は、参考例 17 で作製した熔融混練物 (A) を第 3 の樹脂 (B) および繊維状充填材 (C) に添加しているために、反応性官能基を有さない樹脂 (F) が分散相となる。分散相 (F) は反応性官能基を有さないために、数平均粒子径が 10～1000 nm の範囲に制御されていても、剛性と耐衝撃性のバランスが十分ではなかった。また、該分散相 (F) 中には微粒子は存在しなかった。
- [0241] 実施例 29 より、参考例 9 で作製した熔融混練物 (A) と第 3 の樹脂 (B) の熔融混練生成物と、繊維状充填材 (C) を熔融混練して得られた繊維強化樹脂組成物は、実施例 15 と同様、得られた繊維強化樹脂組成物では分散相の構造が高度に制御されているため、剛性と耐衝撃性のバランスに優れている。
- [0242] 実施例 30 より、参考例 9 で作製した熔融混練物 (A) と繊維状充填材 (C) の熔融混練生成物に、第 3 の樹脂 (B) を射出成形時に混合しても、実施例 15 と同様、得られた繊維強化樹脂組成物では分散相の構造が高度に制御されているため、剛性と耐衝撃性のバランスに優れている。
- [0243] 実施例 31 より、第 3 の樹脂 (B) と繊維状充填材 (C) の熔融混練生成物に、参考例 9 で作製した熔融混練物 (A) を射出成形時に少量添加して混合しても、実施例 15 と同様、得られた繊維強化樹脂組成物では分散相の構

造が高度に制御されており、剛性と耐衝撃性のバランスに優れている。

[0244] 実施例 32～45、74より、各種の第3の樹脂(B)を使用しても、参考例9および19～30で作製した熔融混練物(A)は、第2の樹脂(A2)からなる粒子の数平均粒子径が10～1000nmで、かつ、第2の樹脂(A2)からなる粒子内の微粒子の占める面積が20%以上である。該熔融混練物(A)を、第3の樹脂(B)および繊維状充填材(C)に少量添加した繊維強化樹脂組成物では、分散相を形成する樹脂(A2)の含有量が少量でも、分散相の構造が高度に制御されるため、それぞれ対応する比較例12～22、31と同等の剛性を有しながら、耐衝撃性を高くすることができる。

[0245] 実施例 46

表15に示す配合組成で熔融混練物(A)と第3の樹脂(B)を混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が30mm、スクリーは2条ネジの2本のスクリーの $L/D_0=35$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機(日本製鋼所社製、TEX-30 α)を使用した。窒素フローを行いながら、表15に示すシリンダー温度、スクリー回転数、押出量で熔融混練を行い、吐出口($L/D_0=35$)よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表15に示した。また、スクリー構成は実施例1同様Fとした。またベント真空ゾーンは $L/D_0=30$ の位置に設け、ゲージ圧力0.1MPaで揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の熔融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、樹脂組成物のペレットを得た。

[0246] 本発明の成形材料は、該樹脂組成物のペレット、炭素繊維束(C)をテルペンフェノール重合体(D)を、表15に示す配合組成になるように、以下の方法により複合化させることにより製造した。

[0247] 130℃加熱されたロール上に、テルペンフェノール重合体(D)を加熱

溶融した液体の被膜を形成させた。ロール上に一定した厚みの被膜を形成するためキスコーターを用いた。このロールに連続した炭素繊維束（C）を接触させながら通過させて、炭素繊維束の単位長さあたりに一定量のテルペンフェノール重合体を付着させた。

[0248] 重合体を付着させた炭素繊維を、180°Cに加熱された、ベアリングで自由に回転する、一直線上に配置された10本の直径50mmのロールの上下を、交互に通過させた。この操作により、重合体を繊維束の内部まで含浸させ、炭素繊維とテルペンフェノール重合体よりなる連続した複合体を形成した。130°Cにおけるテルペンフェノール重合体（D）の、せん断速度 10^3 s^{-1} における溶融粘度は、キャピラリーレオメーターによる測定で約10ポイズであった。

[0249] この連続した複合体を、直径40mmの単軸押出機の先端に設置された電線被覆法用のコーティングダイ中を通し、押出機からダイ中に260°Cで溶融させた前記溶融混練物（A）と第3の樹脂（B）からなる樹脂組成物を吐出させた。これにより、前記複合体の周囲を前記樹脂組成物で連続的に被覆した。

[0250] 得られた複合体を常温近くまで冷却後、ストランドカッターにより長さ7mm長のペレット状にカットし、射出成形用のサンプルとした。ここまでの成形材料の製造は連続した工程によりなされ、炭素繊維束の引き取り速度は30m/分であった。該サンプルを80°Cで12時間以上真空乾燥後、射出成形により曲げ試験片およびシャルピー衝撃試験片を作製し、モルホロジー観察、曲げ弾性率およびシャルピー衝撃強度の評価を行った。各種評価結果を表15に示す。

[0251] 実施例47～51、52～58、60～73

表15～18に示す配合組成で実施例46と同様の方法で、射出成形用サンプルを作製し、各種評価を行った。結果を表15～18に示す。

[0252] 実施例59

実施例46と同様の方法で得られた、連続した炭素繊維束（C）とテルペ

ンフェノール重合体（D）の複合体を、直径40mmの単軸押出機の先端に設置された電線被覆法用のコーティングダイ中に通した。一方、参考例9で得られた樹脂ペレットと第3の樹脂（B）のペレットをブレンドして押出機からダイ中に260°Cで溶融させて吐出させた樹脂を、前記複合体の周囲に連続的に被覆した。それ以外は、実施例46と同様にして射出成形用サンプルを作製し、各種評価を行った。結果を表16に示す。

[0253] 比較例24～26、30

表19に示す組成で、溶融混練物（A）、第3の樹脂（B）、テルペンフェノール重合体（D）および連続した炭素繊維束（C）を用いて、実施例46と同様の方法で、射出成形用サンプルを作成し、各種評価を行なった。評価結果を表19に示す。

[0254] 比較例27

表19に示す配合組成で成分（A1）、成分（A2）および成分（B）を混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が30mm、スクリーは2条ネジの2本のスクリーの $L/D_0=35$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機（日本製鋼所社製、TEX-30 α ）を使用した。窒素フローを行いながら、表19に示すシリンダー温度、スクリー回転数、押出量で溶融混練を行い、吐出口（ $L/D_0=35$ ）よりストランド状の溶融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表19に示した。また、スクリー構成は実施例1同様Fとした。またベント真空ゾーンは $L/D_0=30$ の位置に設け、ゲージ圧力 -0.1MPa で揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の溶融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、樹脂組成物のペレットを得た。表19に示す配合組成で樹脂組成物のペレット、連続した炭素繊維束（C）およびテルペンフェノール重合体（D）を用いて、実施例46と同様の方法で射出成形用サンプルを作製し、各種評価を行った。結果を表19に示す。

[0255] 比較例 28

表 19 に示す配合組成で樹脂組成物を混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が 41 mm、スクリーは 2 条ネジの 2 本のスクリーの $L/D_0 = 100$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機（東芝機械社製、TEM-41SS-22/1V）を使用した。窒素フローを行いながら、表 19 に示すシリンダー温度、スクリー回転数、押出量で熔融混練を行い、吐出口（ $L/D_0 = 100$ ）よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表 19 に示した。また、スクリー構成は参考例 1 同様、A で行った。また、複数ヶ所のニーディングゾーンに設置した樹脂圧力計が示した樹脂圧力のうち、最大となったニーディングゾーンの樹脂圧力 P_{kmax} (MPa) から、複数ヶ所のフルフライトゾーンに設置した樹脂圧力計が示した樹脂圧力のうち、最小となったフルフライトゾーンの樹脂圧力 P_{fmin} (MPa) を引いた値を表 19 に示した。押出機の複数ヶ所に均等に設置された樹脂温度計により測定した中で最も高い樹脂温度を最高樹脂温度とし表 19 に示した。またベント真空ゾーンは $L/D_0 = 96$ の位置に設け、ゲージ圧力 -0.1 MPa で揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の熔融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、樹脂組成物のペレットを得た。表 19 に示す配合組成で該樹脂組成物のペレット、(C) と (D) を用いて、実施例 46 と同様の方法で射出成形用サンプルを作製し、各種評価を行った。結果を表 19 に示す。

[0256] 比較例 29

表 19 に示す配合組成で混合し、二軸押出機のフィード口に投入した。二軸押出機としては、スクリー径が 30 mm、スクリーは 2 条ネジの 2 本のスクリーの $L/D_0 = 45$ の同方向回転完全噛み合い型二軸押出機（日本製鋼所社製、TEX-30 α ）を使用した。窒素フローを行いながら、表 19 に示すシリンダー温度、スクリー回転数、押出量で熔融混練を行い、吐

出口 ($L/D_0 = 4.5$) よりストランド状の熔融樹脂を吐出した。その際、原料と共に着色剤を投入し、押出物への着色が最大となる時間を滞留時間として測定し、その滞留時間を表 19 に示した。また、スクリー構成は参考例 9 同様、伸張流動ゾーンを有する構成 C で行った。ベント真空ゾーンは $L/D_0 = 3.8$ の位置に設け、ゲージ圧力 0.1 MPa で揮発成分の除去を行った。吐出されたストランド状の熔融樹脂を、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザーにより引取りながら裁断することにより、樹脂組成物のペレットを得た。表 19 に示す配合組成で該樹脂組成物のペレット、連続した炭素繊維束 (C) およびテルペンフェノール重合体 (D) を用いて、実施例 46 と同様の方法で射出成形用サンプルを作製し、各種試験片を作製した後、評価を行った。結果を表 19 に示す。

[0257]

[表15]

		実施例						
		46	47	48	49	50	51	
配合割合	繊維状充填材(C)	C-1						
	熱可塑性重合体(D)	D-1						
	溶融混練物(A)	参考例2						
	第3の樹脂(B)	B-1						
	(A1) + (B)	98.5						
組成	(A2)	1.5						
		(A)+(B) 押出						
混練方法								
参考例の溶融混練物と(B)の溶融混練	二軸押出機のL/D ₀	35						
	スクリュウ構成	F						
	伸張流動ゾーンの有無	無						
	シリンドラ設定温度	260						
	スクリュウ回転数	300						
	押出量	20						
	滞留時間	1.4						
	混練回数	1						
	基本構造	(I)						
	連続相樹脂	A1, B						
モルホロジー	分散相樹脂	A2						
	分散相の粒子径が10~1000nmである	Yes						
	平均粒子径300nm以下の微粒子の有無(連続相中)	有						
	(もう一方の連続相中)	-						
	(分散相中)	有						
試験片性能	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	30						
	300nmを超える微粒子の有無	無						
	強化繊維の数平均繊維長	0.5						
	曲げ弾性率	13.3						
	シャルピー衝撃強度	10.8						
		46	47	48	49	50	51	

[0258]

[表16]

		実施例										(A)+(B)ブレンド
		52	53	54	55	56	57	58	59			
配合割合	繊維状充填材(C)	重量部	20	10	20	30	20	20	20	20		
		重量部									20	
	熱可塑性重合体(D)	重量部	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	溶融混練物 (A)	重量部	4	9	8	7	23	38	8	8	8	8
	第3の樹脂(B)	重量部	73	78	69	60	54	39	69	69	69	69
		重量部	98.5	97	97	97	91	85	97	97	97	97
組成	(A1)+(B)	重量部	1.5	3	3	3	9	15	3	3	3	3
	(A2)	重量部										
混練方法												
参考例の溶融混練物と(B)の溶融混練	二軸押出機のL/D ₀	-	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	スクリーン構成	-	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
	伸張流動ゾーンの有無	-	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	シリンダー設定温度	℃	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260
	スクリーン回転数	rpm	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	押出量	kg/h	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	滞留時間	分	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	混練回数	回	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	基本構造		(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)
	連続相樹脂	-	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B
モルホロジー	分散相樹脂	-	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	分散相の粒子径が10~1000nmである	-	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
	平均粒子径300nm以下の微粒子の有無(連続相中)		有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
	(もう一方の連続相中)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(分散相中)		有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	%	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
強化繊維の数平均繊維長												
試験片性能	曲げ弾性率	GPa	13.7	10.3	13.8	18.3	13.4	12.5	14.1	12.5	14.1	13.8
	シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	12.9	11.9	21.1	25.1	31.1	38.0	31.1	38.0	31.1	20.3

表1.6

[表17]

表17

				実施例							
				60	61	62	63	64	65	66	
配合割合	繊維状充填材(C)	C-1	重量部	20	20	20	20	20	20	20	
	熱可塑性重合体(D)	D-1	重量部	3	3	3	3	3	3	3	
	熔融混練物 (A)	参考例19	重量部	8							
		参考例20	重量部		8						
		参考例21	重量部			8					
		参考例22	重量部				8				
		参考例23	重量部					8			
		参考例24	重量部							9	
	第3の樹脂(B)	参考例25	重量部								9
		B-3	重量部	69							
		B-4	重量部		69						
		B-5	重量部			69					
		B-6	重量部				69				
		B-7	重量部					69			
組成	(A1) + (B)		重量部	97	97	97	97	97	97	97	
	(A2)		重量部	3	3	3	3	3	3	3	
混練方法				(A)+ (B) 押出							
参考例の熔融混練物と (B) の熔融混練	二軸押出機のL/D ₀	—		35	35	35	35	35	35	35	
	スクリュウ構成	—		F	F	F	F	F	F	F	
	伸張流動ゾーンの有無	—		無	無	無	無	無	無	無	
	シリンダー設定温度	°C		280	260	220	220	305	260	280	
	スクリュウ回転数	rpm		300	300	300	300	300	300	300	
	押出量	kg/h		20	20	20	20	20	20	20	
	滞留時間	分		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
	混練回数	回		1	1	1	1	1	1	1	
モルホロジー	基本構造			(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	
	連続相樹脂	—		A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	
	分散相樹脂	—		A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	
	分散相の粒子径が10~1000nmである	—		Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	
	平均粒子径300nm以下の微粒子の有無(連続相中)			有	有	有	有	有	有	有	
	(もう一方の連続相中)			—	—	—	—	—	—	—	
	(分散相中)			有	有	有	有	有	有	有	
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	%		26	25	24	24	24	23	23	
300nmを越える微粒子の有無	—		無	無	無	無	無	無	無		
強化繊維の数平均繊維長	mm		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
試験片性能	曲げ弾性率	GPa		12.4	10.7	9.8	9.7	12.4	13.4	13.2	
	シャルピー衝撃強度	kJ/m ²		24.3	20.3	22.0	23.9	18.0	17.7	15.2	

[0260]

[表18]

				実施例						
				67	68	69	70	71	72	73
配合割合	繊維状充填材(C)	C-1	重量部	20	20	20	20	20	20	20
	熱可塑性重合体(D)	D-1	重量部	3	3	3	3	3	3	3
	熔融混練物 (A)	参考例9	重量部					8	8	8
		参考例26	重量部	8						
		参考例27	重量部		9					
		参考例28	重量部			9				
		参考例29	重量部				8			
	第3の樹脂(B)	B-3	重量部					69		
		B-8	重量部						69	
		B-10	重量部	69						
		B-11	重量部		68					
		B-12	重量部			68				69
	B-13	重量部				69				
組成	(A1) + (B)		重量部	97	97	97	97	97	97	97
	(A2)		重量部	3	3	3	3	3	3	3
混練方法				(A)+(B) 押出						
参考例の熔融混練物と(B)の熔融混練	二軸押出機のL/D ₀	—		35	35	35	35	35	35	35
	スクリュー構成	—		F	F	F	F	F	F	F
	伸張流動ゾーンの有無	—		無	無	無	無	無	無	無
	シリンダー設定温度	°C		190	290	300	190	280	260	300
	スクリュー回転数	rpm		300	300	300	300	300	300	300
	押出量	kg/h		20	20	20	20	20	20	20
	滞留時間	分		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	混練回数	回		1	1	1	1	1	1	1
モルホロジー	基本構造			(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)
	連続相樹脂	—		A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B
	分散相樹脂	—		A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	分散相の粒子径が10~1000nmである	—		Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
	平均粒子径300nm以下の微粒子の有無(連続相中)			有	有	有	有	有	有	有
	(もう一方の連続相中)			—	—	—	—	—	—	—
	(分散相中)			有	有	有	有	有	有	有
分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	%		22	24	26	24	27	27	27	
300nmを越える微粒子の有無	—		無	無	無	無	無	無	無	
強化繊維の数平均繊維長	mm		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
試験片性能	曲げ弾性率	GPa		13.9	13.3	14.1	9.1	12.6	13.0	13.7
	シャルピー衝撃強度	kJ/m ²		13.7	16.9	17.2	17.2	22.8	16.5	15.4

[0261]

[表19]

表19	比較例	比較例									
		24	25	26	27	28	29	30			
配合割合	繊維状充填材(C)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	熱可塑性重合体(D)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	重量部	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77
	C-1										
	D-1										
	参考例16										
	参考例17										
	参考例18										
	A1-2				5	5	5	5	5	5	5
	A2-1				2	2	2	2	2	2	2
B-1				70	70	70	70	70	70	70	
組成	(A1) + (B)	70	70	60	97	97	97	97	97	100	
	(A2) または (F)	30	30	40	3	3	3	3	3	0	
溶解混練	混練方法	-	-	-	(A1+A2+B)押出	(A1+A2+B)押出	(A1+A2+B)押出	(A1+A2+B)押出	(A1+A2+B)押出	(A1+A2+B)押出	-
	二軸押出機のL/D ₀	-	-	-	35	100	45	-	-	-	
	スクリュー構成	-	-	-	F	A	C	-	-	-	
	伸張流動ゾーンの有無	-	-	-	無	無	有	-	-	-	
	伸張流動ゾーンの割合	%	-	-	-	-	29	-	-	-	
	シリンダー設定温度	℃	-	-	-	260	260	260	260	260	
	スクリュー回転数	rpm	-	-	-	300	250	300	-	-	
	押出量	kg/h	-	-	-	20	50	20	-	-	
	滞留時間	分	-	-	-	1.4	2	1.8	-	-	
	1rpm当たりの押出量	kg/h	-	-	-	0.07	0.20	0.07	-	-	
	Pkmax-Pmin	MPa	-	-	-	-	0.4	-	-	-	
	最高樹脂温度	℃	-	-	-	-	290	-	-	-	
	混練回数	回	-	-	-	1	1	1	-	-	
	基本構造		(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	
	連続相樹脂	-	A.1	A.1	A.1	A.1, B	A.1, B	A.1, B	A.1, B	A.1, B	
分散相樹脂	-	A.2	F	A.2	A.2	A.2	A.2	A.2	A.2		
分散相の粒子径が10~1000nmである		No	Yes	No	No	No	No	No	No		
平均粒子径300nm以下の微粒子の有無(連続相中)		無	無	無	無	無	有	有	有		
(もう一方の連続相中)		無	無	無	無	無	-	-	-		
(分散相中)		無	無	無	無	無	有	有	有		
分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	%	-	-	-	-	-	10	9	-		
300nmを超える微粒子の有無		-	-	-	-	-	-	-	-		
強化繊維の数平均繊維径	mm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
曲げ弾性率	GPa	6.2	6.1	6.1	6.2	6.2	6.2	6.2	11.5		
シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	56.0	36.4	41.2	54.4	54.8	55.0	55.0	8.3		
試験片性能											

[0262] 実施例46~51、52~58は、参考例2および9で作製した溶融混練物(A)は、第2の樹脂(A2)からなる粒子の数平均粒子径が10~1000nmで、かつ、第2の樹脂(A2)からなる粒子内の微粒子の占める面積が20%以上である。該溶融混練物(A)を第3の樹脂(B)に少量添加した成形材料では、比較例30と同等の剛性を有しながら、耐衝撃性を大きく向上させることができる。

[0263] 実施例59より、参考例9で作製した溶融混練物(A)を、第3の樹脂(B)に、射出材料製造時に少量添加して混合しても、比較例30と同等の剛

性を有しながら、耐衝撃性を大きく向上させることができる。

[0264] 実施例60～73より、各種の樹脂を使用しても、参考例9、19～29で作製した第2の樹脂(A2)からなる粒子の数平均粒子径が10～1000nmで、かつ、第2の樹脂(A2)からなる粒子内の微粒子の占める面積が20%以上である溶融混練物(A)を用いた成形材料では、剛性と耐衝撃性のバランスに優れている。

[0265] 一方、比較例24～26では、参考例16～18で作製した溶融混練物(A)を配合しているが第3の樹脂(B)と複合化工程を行わない為に、剛性と耐衝撃性のバランスが悪い。

[0266] また、比較例27～29では、例えば実施例48と比較すると、成形材料中の各成分の含有量は同じであるが、実施例のように分散相内の構造を高度に制御する工程を経ず、成分(A1)、成分(A2)、成分(B)を一括混練しているため、得られた成形材料では分散相の構造が制御できておらず、剛性と耐衝撃性のバランスが悪い。

[0267] 実施例75

表20に示す配合組成および条件により、実施例46と同様の方法で、溶融混練物(A)、第3の樹脂(B)および難燃剤(E)を溶融混練した。得られた溶融混練物、テルペンフェノール重合体(D)および連続した炭素繊維束(C)を用いて、実施例46と同様の方法で、射出成形サンプルを作製し、モルホロジー観察、曲げ弾性率、シャルピー衝撃強度および難燃性試験(UL94)の評価を行なった。評価結果を表20に示す。

[0268]

[表20]

表 2 0

				実施例
				75
配合割合	繊維状充填材(C)	C-1	重量部	20
	熱可塑性重合体(D)	D-1	重量部	3
	熔融混練物 (A)	参考例2	重量部	7
	第3の樹脂(B)	B-1	重量部	45
	難燃剤 (E)	E-1	重量部	25
組成	(A1) + (B) + (E)		重量部	97
	(A2)		重量部	3
混練方法				(A)+ (B) +(E)押出
参考例の熔融混練物と (B) と (E) の熔融混練	二軸押出機のL/D ₀		—	35
	スクリュウ構成		—	F
	伸張流動ゾーンの有無		-	無
	シリンダー設定温度		°C	260
	スクリュウ回転数		rpm	300
	押出量		kg/h	20
	滞留時間		分	1.4
	混練回数		回	1
モルホロジー	基本構造			(I)
	連続相樹脂		-	A1, B
	分散相樹脂		-	A2
	分散相の粒子径が10~1000nmである		—	Yes
	平均粒子径300nm以下の微粒子の有無(連続相中)			有
	(もう一方の連続相中)			-
	(分散相中)			有
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合		%	30
300nmを越える微粒子の有無		-	無	
強化繊維の数平均繊維長			mm	0.5
試験片性能	曲げ弾性率		GPa	15.1
	シャルピー衝撃強度		kJ/m ²	24.0
	難燃性 (UL94V)		—	V-0

[0269] 表 2 0 に記載の組成で難燃剤 (E) を配合した実施例 7 5 は、比較例 3 0 と同等の剛性を有しながら、耐衝撃性を大きく向上し、さらに難燃性試験 (UL94) において難燃性を指す V-0 を達成することが可能であった。

[0270] 実施例 7 6

表 2 1 に記載の組成で配合した熔融混練物 (A) および第 3 の樹脂 (B) を 2 6 0 °C で熔融混練し、押出機に配置した T ダイから押し出すことにより、樹脂フィルムを作製する。次に数平均繊維長 1 0 mm の繊維状充填材 (C) からなる不織布に樹脂フィルムを 2 枚両側から重ね、加熱加圧して熔融混練物を含浸させることで、繊維重量含有率 3 0 % のシート状の成形材料を作

製した。得られた成形材料から、曲げ試験片（長さ100mm×幅15mm×厚さ2mm）、ノッチ付シャルピー衝撃試験片（長さ80mm×幅10mm×厚さ1.3mm、ノッチ深さ2.0mm）を作製した。評価結果を表21に示す。

[0271] 比較例32

表21に示す組成で、溶融混練物（A）を配合しない以外は、実施例76と同様の方法で、シート状の成形材料を作製し、各種物性評価に使用した。評価結果を表21に示す。

[0272] 実施例77

表21に記載の配合組成で溶融混練物（A）および第3の樹脂（B）を溶融混練させた。溶融混練は、ニーダー中で、液状ビスフェノールA100重量部に、溶融混練物（A）13重量部を加え、160℃で30分混練し、さらに混練しながら80℃まで冷却し、ジシアンジアミド19部、DCMU2部を加えることで行った。得られた溶融混練物をリバースロールコーターを使用し離型紙上に塗布し、樹脂フィルムを作製した。次にシート状に一方向に整列させた繊維状充填材（C）に前記樹脂フィルムを2枚両側から重ね、加熱加圧して、溶融混練物を繊維状充填材（C）に含浸させ、単位面積当たりの炭素繊維重量155g/m²、繊維重量含有率75%の一方向プリプレグを作製した。得られたプリプレグを130℃で加熱加圧し、得られた硬化物から、曲げ試験片（長さ100mm×幅15mm×厚さ2mm）およびノッチ無しシャルピー衝撃試験片（長さ100mm×幅10mm×厚さ3mm、フラットワイズ）を切り出し評価した。評価結果を表21に示す。

[0273] 比較例33

表21に示す組成で、溶融混練物（A）を配合しない以外は、実施例77と同様の方法で、単位面積当たりの炭素繊維重量155g/m²、繊維重量含有率75%の一方向プリプレグを作製し、各種物性評価に使用した。評価結果を表21に示す。

[0274] 実施例78

表 2 1 に示す組成で、溶融混練物 (A) を凍結粉碎して得られた粒子 (平均粒子径 $90 \mu\text{m}$) を、繊維状充填材 (C) からなる目付 190 g/m^2 の織物に 19 g/m^2 付着させたものを積層し、金型で加熱加圧することでプリフォームした。このプリフォームに第 3 の樹脂 (B) を注入し。さらに 130°C で加熱硬化させた。得られた硬化物から、曲げ試験片 (長さ 100 mm × 幅 25 mm × 厚さ 2 mm) およびノッチ無しシャルピー衝撃試験片 (長さ 100 mm × 幅 10 mm × 厚さ 2 mm 、フラットワイズ) を切り出し評価した。評価結果を表 2 1 に示す。

[0275] 比較例 3 4

表 2 1 に示す組成で、溶融混練物 (A) を付着させない以外は、実施例 7 8 と同様の方法で、繊維重量含有率 50% の硬化物を作製し、各種物性評価に使用した。評価結果を表 2 1 に示す。

[0276]

[表21]

表 2 1

		実施例				比較例										
		76	77	78	32	33	34	32	33	34						
配合割合	繊維状充填材(C)															
	溶融混練物 (A)	C-1														
		参考例2														
		参考例31	7	3	5											
第 3 の樹脂(B)	B-1	63							70							
	B-15		22	45								25		50		
組成	(A1) +(B)	97	97	97	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	(A 2)	3	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	連続相樹脂	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	A1, B	
	分散相樹脂	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	
	分散相の粒子径が10~1000nmである	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	
	分散相における1~100nmの微粒子の面積割合	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	300nmを越える微粒子の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
	強化繊維の数平均繊維長	1.8	連続	連続	1.8	連続	連続	1.8	連続	連続	連続	連続	1.8	連続	連続	
試験片性能	曲げ弾性率	16.5	158	53	17.5	160	55	17.5	160	55	17.5	160	55	17.5	160	
	ノッチ付シャルピー衝撃強度 (エッジワイズ)	12.0	-	-	9.8	-	-	9.8	-	-	9.8	-	-	-	-	
	ノッチ無シャルピー衝撃強度 (フラットワイズ)	-	510	355	-	420	290	-	420	290	-	420	290	-	420	

[0277] 表 2 1 に記載の組成で製造した実施例 7 6 は、比較例 3 2 と同等の剛性を有しながら、耐衝撃性が大きく向上した。また、実施例 7 6 の第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子の数平均粒子径は 1 0 ~ 1 0 0 0 n m であり、第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子内の微粒子の占める面積が 2 0 % 以上であった。実施例 7 7 は、表 2 1 に記載の組成で製造したプリプレグであり、比較例 3 3 と同等の剛性を有しながら、耐衝撃性が大きく向上している。また、実施例 7 7 の第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子の数平均粒子径は 1 0 ~ 1 0 0 0 n m であり、第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子内の微粒子の占める面積が 2 0 % 以上であった。

[0278] 実施例 7 8 は、表 2 1 に記載の組成で成形した成形品であり、比較例 3 4 と同等の剛性を有しながら、耐衝撃性が大きく向上している。また、実施例 7 8 の第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子の数平均粒子径は 1 0 ~ 1 0 0 0 n m であり、第 2 の樹脂 (A 2) からなる粒子内の微粒子の占める面積が 2 0 % 以上であった。

産業上の利用可能性

[0279] 本発明によれば、剛性と耐衝撃性のバランスに優れる繊維強化樹脂組成物を提供することが可能となる。また、本発明の成形材料は、成形性を損なうことなく、成形品とした場合に優れた耐衝撃性および剛性等を兼ね備えるものである。さらには上記成形材料を容易に製造できる製造方法およびこれから得られる成形品をも提供することができる。

符号の説明

- [0280]
- 1 連続相
 - 2 分散相
 - 3 繊維状充填材
 - 4 分散相の内、成分 (A 2) からなる部分
 - 5 成分 (A 1) および成分 (A 2) の反応により生成した化合物からなる微粒子
 - 6 繊維状充填材 (C) の単繊維

- 7 熱可塑性重合体 (D)
- 8 繊維状充填材 (C) と熱可塑性重合体 (D) からなる芯部
- 9 溶融混練物 (A) と第 3 の樹脂 (B) からなる鞘部

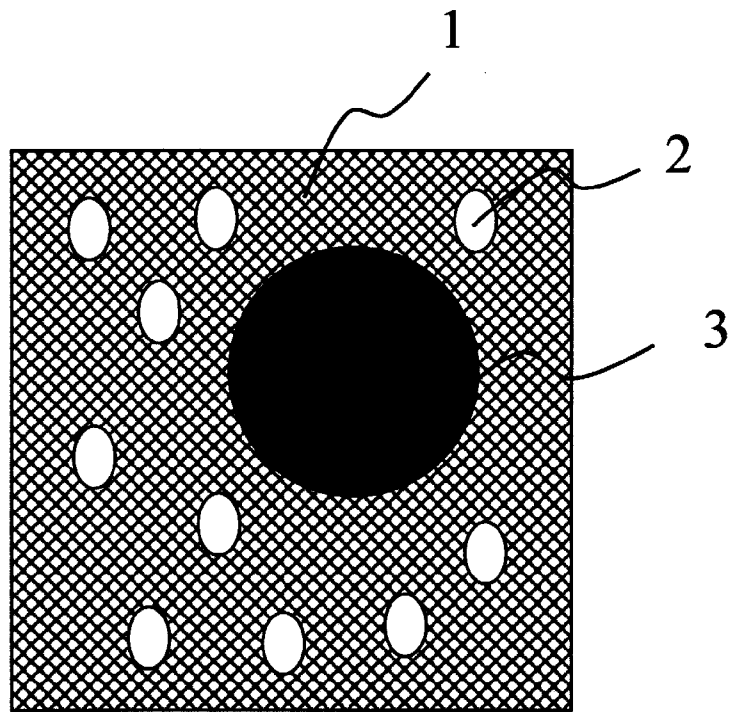
請求の範囲

- [請求項1] 第1の樹脂(A1)と反応性官能基を有する第2の樹脂(A2)を熔融混練した熔融混練物(A)、第3の樹脂(B)、および、繊維状充填材(C)を含む繊維強化樹脂組成物であって、各成分の含有量が、第1の樹脂(A1)0.1~75重量%、反応性官能基を有する第2の樹脂(A2)0.1~15重量%、および第3の樹脂(B)10~99.8重量%からなる樹脂組成物100重量部に対し前記繊維状充填材(C)が0.1~300重量部であって、かつ、前記第1の樹脂(A1)と前記第3の樹脂(B)がマトリックス樹脂を形成し、前記第2の樹脂(A2)が該マトリックス樹脂中に粒子状に分散しており、該粒子の数平均粒子径が10~1000nmである繊維強化樹脂組成物。
- [請求項2] 前記第2の樹脂(A2)のガラス転移温度が25℃以下である、請求項1に記載の繊維強化樹脂組成物。
- [請求項3] 前記第2の樹脂(A2)の反応性官能基が、アミノ基、カルボキシル基、カルボキシル基の金属塩、エポキシ基、酸無水物基およびオキサゾリン基から選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2に記載の繊維強化樹脂組成物。
- [請求項4] 前記第1の樹脂(A1)が、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセタール、スチレン系樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリ乳酸、ポリプロピレンおよびポリエチレンから選ばれる少なくとも1種の樹脂である、請求項1~3のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。
- [請求項5] 前記第3の樹脂(B)が、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセタール、スチレン系樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリ乳酸、ポリプロピレンおよびポリエチレンから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂である、請求項1~4のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

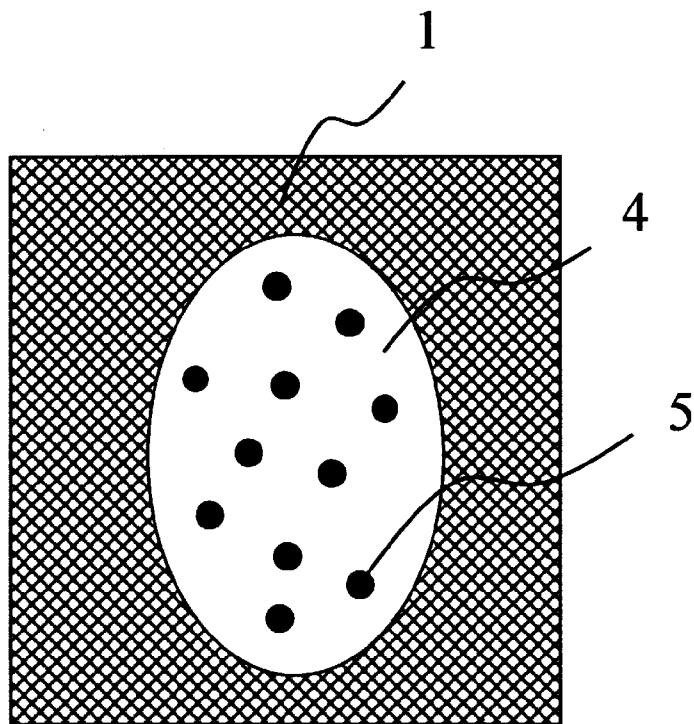
- [請求項6] 前記第3の樹脂(B)が、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱硬化性樹脂である、請求項1～4のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。
- [請求項7] 前記成分(A2)からなる粒子中に成分(A1)と成分(A2)の反応により生成した化合物よりなる、数平均粒子径が1～100nmの微粒子を含有し、かつ、前記成分(A1)と(A2)の反応により生成した化合物よりなる微粒子の、第2の樹脂(A2)からなる粒子中に占める面積割合が20%以上である請求項1～6のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。
- [請求項8] 前記繊維状充填材(C)が炭素繊維である、請求項1～7のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。
- [請求項9] さらに、テルペン系樹脂を含む、請求項1～8のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。
- [請求項10] 赤燐、リン酸エステル化合物、ホスフィン酸塩およびホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種の難燃剤をさらに含む、請求項1～9のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物を含む成形材料。
- [請求項12] 成形材料がプリプレグであって、前記繊維状充填剤(C)が連続した強化繊維束であり、前記強化繊維束に前記溶融混練物(A)と前記第3の樹脂(B)を含む樹脂組成物が含浸されたものである請求項11に記載の成形材料。
- [請求項13] 前記プリプレグ表面に第2の樹脂(A2)からなる粒子が偏在している請求項12に記載の成形材料。
- [請求項14] 成形材料がペレットであって、繊維状充填材(C)が成形材料の軸方向に平行に配列されており、かつ、繊維状充填材(C)の長さが成形材料の長さを実質的に同じである、請求項11に記載の成形材料。

- [請求項15] 芯部分に繊維状充填材（C）を、鞘部分に熔融混練物（A）および第3の樹脂（B）を含有する芯-鞘型ペレットであって、芯部分に、さらに重量平均分子量が200～50,000であって、かつ、熔融混練物（A）および第3の樹脂（B）からなる樹脂組成物よりも熔融粘度が低い熱可塑性重合体（D）を含む請求項14に記載の成形材料。
- [請求項16] 請求項1～10のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物からなる成形品の製造方法であって、前記繊維状充填材（C）を含んだ基材を金型に配置する工程と、前記第3の樹脂（B）を含む樹脂組成物を注入させる工程とを含む成形品の製造方法。
- [請求項17] 前記基材に、前記熔融混練物（A）を融着させる工程をさらに含む、請求項16に記載の成形品の製造方法。
- [請求項18] 第1の樹脂（A1）および反応性官能基を有する樹脂（A2）を熔融混練して熔融混練物（A）を製造する工程、および前記熔融混練物（A）に、第3の樹脂（B）および繊維状充填材（C）を配合する工程を含む、繊維強化樹脂組成物の製造方法であって
各成分の含有量が、第1の樹脂（A1）0.1～75重量%、反応性官能基を有する第2の樹脂（A2）0.1～15重量%、および第3の樹脂（B）10～99.8重量%からなる樹脂組成物100重量部に対し前記繊維状充填材（C）が0.1～300重量部である繊維強化樹脂組成物の製造方法。
- [請求項19] 前記熔融混練物（A）を製造する工程において、第1の樹脂（A1）と第2の樹脂（A2）とを伸張流動させつつ熔融混練する請求項18に記載の繊維強化樹脂組成物の製造方法。

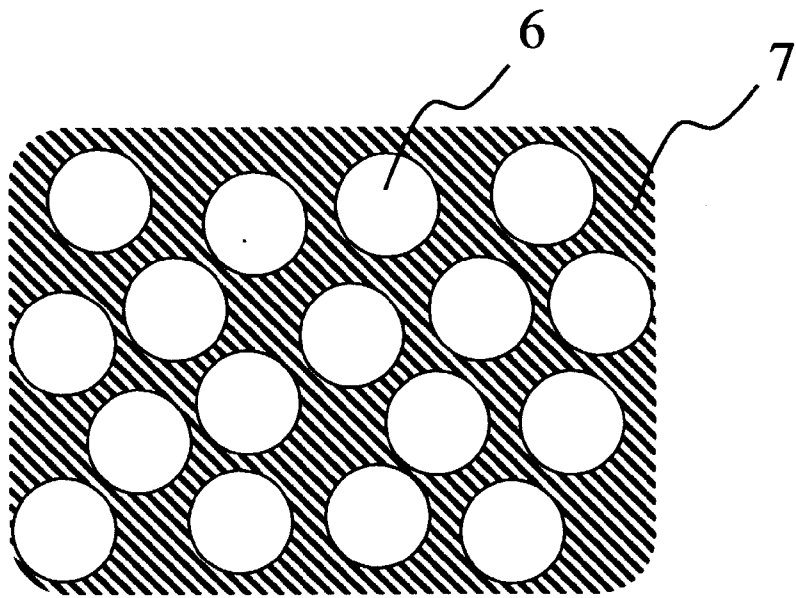
[図1]



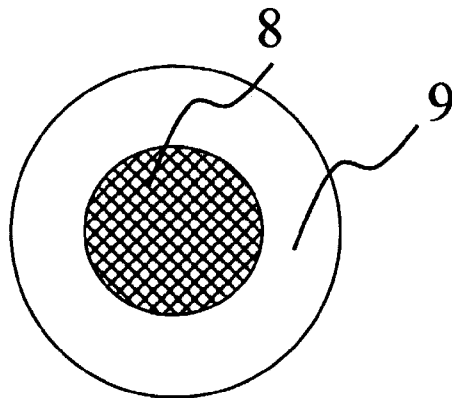
[図2]



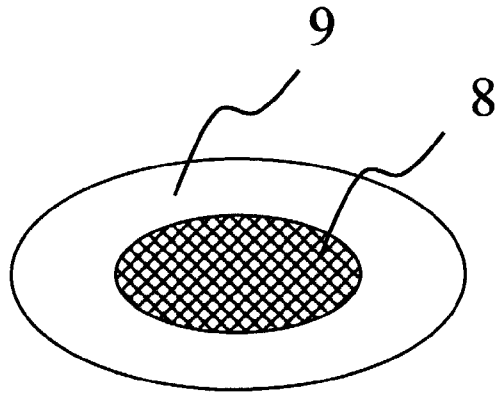
[図3]



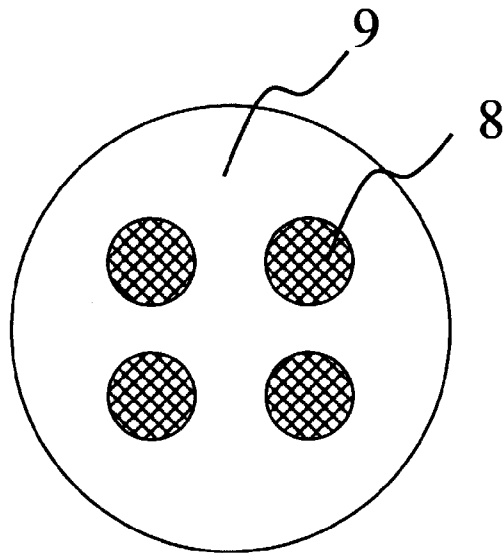
[図4]



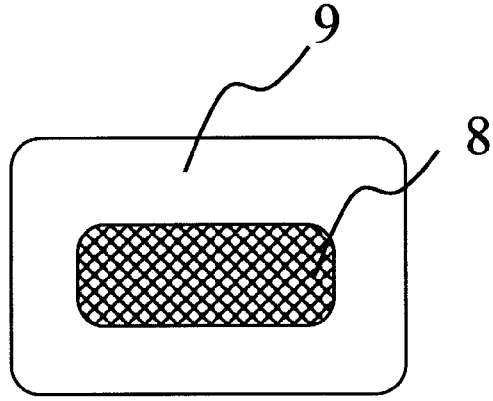
[図5]



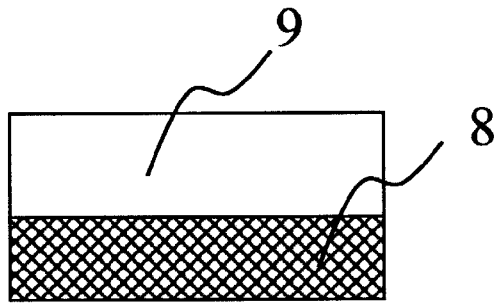
[図6]



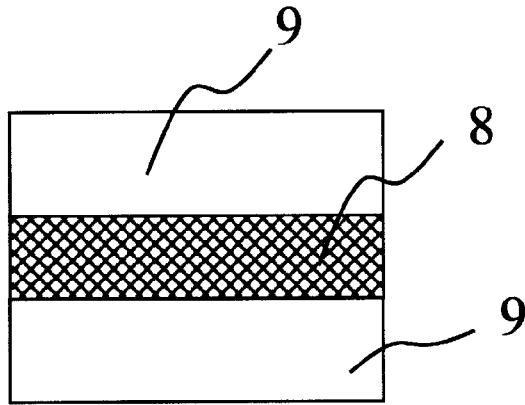
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01) i, B29B7/46(2006.01) i, B29B7/90(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/00, B29B7/46, B29B7/90

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-219513 A (Toray Industries, Inc.), 24 August 2006 (24.08.2006), claims; paragraphs [0001], [0011], [0037] to [0046], [0054] to [0066] (Family: none)	1-3, 5-16, 18, 19
A		4, 17
A	JP 2008-169344 A (Toray Industries, Inc.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims; entire text (Family: none)	1-19
A	JP 2008-156486 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims; entire text (Family: none)	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent 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 when the document is taken alone

“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

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2010 (07.06.10)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2010 (15.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054423

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-297549 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), claims; entire text (Family: none)	1-19
A	JP 2007-314753 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 06 December 2007 (06.12.2007), claims; entire text & US 2009/0098335 A1 & EP 2014721 A1 & WO 2007/125926 A1 & CN 101432359 A & KR 10-2009-0015082 A	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, B29B7/46(2006.01)i, B29B7/90(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08L101/00, B29B7/46, B29B7/90

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 WPI

C. 関連すると認められる文献

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	関連する 請求項の番号
X A A A	JP 2006-219513 A (東レ株式会社) 2006.08.24, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0011】、【0037】 - 【0 046】、【0054】 - 【0066】 (ファミリーなし) JP 2008-169344 A (東レ株式会社) 2008.07.24, 特許請求の範囲、全文 (ファミリーなし) JP 2008-156486 A (横浜ゴム株式会社) 2008.07.10, 特許請求の範囲、全文 (ファミリーなし)	1-3, 5-16, 18, 19 4, 17 1-19 1-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日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
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 07.06.2010	国際調査報告の発送日 15.06.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 和田 勇生 電話番号 03-3581-1101 内線 3457
	4 J 4167

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-297549 A (横浜ゴム株式会社) 2007. 11. 15, 特許請求の範囲、全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2007-314753 A (横浜ゴム株式会社) 2007. 12. 06, 特許請求の範囲、全文 & US 2009/0098335 A1 & EP 2014721 A1 & WO 2007/125926 A1 & CN 101432359 A & KR 10-2009-0015082 A	1-19