

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-518060

(P2015-518060A)

(43) 公表日 平成27年6月25日(2015.6.25)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8L 67/00 (2006.01)	CO8L 67/00	4 G 0 6 0
DO6M 13/184 (2006.01)	DO6M 13/184	4 J 0 0 2
DO6M 13/507 (2006.01)	DO6M 13/507	4 L 0 3 3
DO6M 15/55 (2006.01)	DO6M 15/55	
CO8K 9/06 (2006.01)	CO8K 9/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-500870 (P2015-500870)	(71) 出願人	503220392 ディーエスエム アイピー アセツツ ビ ー. ブイ.
(86) (22) 出願日	平成25年3月18日 (2013.3.18)		オランダ国, 6411 ティーイー ヘ ーレン, ヘット オーバールーン 1
(85) 翻訳文提出日	平成26年11月7日 (2014.11.7)	(74) 代理人	100107456
(86) 國際出願番号	PCT/EP2013/055559		弁理士 池田 成人
(87) 國際公開番号	W02013/139732	(74) 代理人	100128381
(87) 國際公開日	平成25年9月26日 (2013.9.26)		弁理士 清水 義憲
(31) 優先権主張番号	12160284.1	(74) 代理人	100162352
(32) 優先日	平成24年3月20日 (2012.3.20)		弁理士 酒巻 順一郎
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガラス纖維コーティング用2液型サイジング組成物、およびそのようなガラス纖維により強化された複合材料

## (57) 【要約】

ガラス纖維および熱可塑性ポリエステルマトリックスを含むペレットであって、ガラス纖維が、(C)(a)アミノシランと、(b)カルボン酸および/または無水物を含有し、いずれも官能価F=3を有するポリマーまたはコポリマーとを含む前駆体、ならびに(D)官能価F=3を有する多官能性エポキシ樹脂を含むバインダーを含む2液型サイジング組成物で少なくとも部分的にコーティングされており、かつ固相後縮合プロセス(SSPC)に供されているペレット。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ガラス纖維および熱可塑性ポリエステルマトリックスを含むペレットであって、前記ガラス纖維が、

(A) (a) アミノシランと、

(b) カルボン酸および/または無水物を含有し、いずれも官能価F3を有するポリマーまたはコポリマーと

を含む前駆体、ならびに

(B) 官能価F3の多官能性エポキシ樹脂を含むバインダー

を含む2液型サイジング組成物で少なくとも部分的にコーティングされており、かつ

固相後縮合プロセス(SSPC)に供されていることを特徴とするペレット。

**【請求項 2】**

ガラス纖維およびポリエステルマトリックスを含むペレットであって、前記ガラス纖維が、

(A) (a) アミノシランと、

(b) カルボン酸および/または無水物を含有し、いずれも官能価F3を有するポリマーまたはコポリマーと

を含む前駆体、ならびに

(B) 官能価F3の多官能性エポキシ樹脂を含むバインダー

を含む2液型サイジング組成物で少なくとも部分的にコーティングされており、

前記マトリックスが、

a. ポリカルボジイミドおよび/または

b. エポキシ基含有安定剤

から選択される安定剤を含有する熱可塑性ポリエステルである、ペレット。

**【請求項 3】**

前記ポリマーまたはコポリマー(b)に含まれる前記無水物は、無水マレイン酸であり、かつ/または前記ポリマーまたはコポリマーに含まれる前記カルボン酸はアクリル酸である請求項1または2に記載のペレット。

**【請求項 4】**

前記多官能性エポキシ樹脂は、ノボラック型エポキシを含む請求項1~3のいずれか一項に記載のペレット。

**【請求項 5】**

前記アミノシランは、アミノジアルコキシランおよび/またはアミノトリアルコキシランの1種以上から選択される請求項1~4のいずれか一項に記載のペレット。

**【請求項 6】**

前記サイジング剤は、塗膜形成剤、Ph調節剤、非イオン性潤滑剤、カチオン性潤滑剤、帯電防止剤、消泡剤、イソシアネート系架橋剤およびホウ素化合物の1種以上から選択される添加剤をさらに含む請求項1~5のいずれか一項に記載のペレット。

**【請求項 7】**

前記ポリマーマトリックスは、ポリエチレンテレフタレート(PET)である請求項1~6のいずれか一項に記載のペレット。

**【請求項 8】**

前記マトリックスは、

a. ポリカルボジイミドおよび/または

b. エポキシ基含有安定剤

から選択される安定剤を含有する熱可塑性ポリエステルである請求項1~7のいずれか一項に記載のペレット。

**【請求項 9】**

前記エポキシ基含有安定剤は、エポキシ化脂肪酸エステルもしくはエーテルである請求項8に記載のペレット。

10

20

30

40

50

**【請求項 10】**

前記マトリックスは、無機造核剤を含む熱可塑性ポリエステルである請求項1～9のいずれか一項に記載のペレット。

**【請求項 11】**

a. 請求項1～7のいずれか一項に記載のガラス纖維を熱可塑性ポリエステルと押出機でブレンドしてガラス纖維強化ポリエステルペレットを形成する工程と、

b. 前記ペレットを固相後縮合プロセス(SSPC)に供する工程と  
を含む請求項1～10のいずれか一項に記載のペレットを製造する方法。

**【請求項 12】**

前記固相後縮合プロセスが、160～245の温度で行われる請求項11に記載の方法。

10

**【請求項 13】**

前記SSPC後、前記ガラス纖維強化ポリエステルペレットに安定剤が添加される請求項10または11に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【発明の詳細な説明】****【0001】****[技術分野]**

本発明は、ガラス纖維強化複合材料、特に、細断したガラス纖維、およびPETなどの熱可塑性ポリエステルマトリックスを含む、ペレット状の複合材料の分野に関する。

20

**【0002】****[発明の背景]**

ポリマー材料は多くの魅力的な特性を有しているが、それらの機械的特性は多くの構造的用途で十分ではない。直径約6～25μmの、高剛性および/または高強度の纖維、典型的には炭素纖維、ガラス纖維またはアラミド纖維がポリマーマトリックス中に埋め込まれている纖維強化複合材料は、対密度比を非常に有利にする極めて高い機械的特性を有している。強化纖維は、短くても、長くても、あるいは連続的であってもよい。連続纖維強化複合材料の機械的特性が非常に高いときは、そのような複合材料から作られる部品の形状は、殆どの場合、薄壁形状に限られる。他方、短纖維強化複合材料の機械的特性は前者より劣るものの、それから製造される部品は、それらを押出または射出成型することにより製造できるので、形状は限定されない。

30

**【0003】**

纖維強化複合材料が応力場に置かれた場合、応力は、マトリックスから纖維へ、マトリックス-纖維界面を介して伝達される。後者が強ければ、負荷は全て纖維へ伝達され、機械的特性は高くなる。他方、もしマトリックスと纖維の界面での結合が弱ければ、纖維-マトリックス界面でクラックが発生し、その界面に沿って伝搬し、早期破壊が起こり得る。したがって、マトリックスと纖維との結合を高めることが非常に重要である。短纖維強化複合材料の機械的特性は、纖維の長さが短いため、ポリマーマトリックスと纖維の界面強度に特に敏感である。

30

**【0004】**

纖維のハンドリングを可能にし、かつそれらが埋め込まれるマトリックスとの界面の接着力を強めるために、纖維がサイジング剤でコーティングされるが、その組成はサイジングする強化用纖維の性質と、纖維と共に使用されるマトリックスに依存する。ガラス纖維は、通常、シランをベースとした組成物でサイジングされる。これは、Si-O-Si共有結合が、一方では、ガラス纖維表面と、サイジング剤のアルコキシシランの加水分解で得られるシラノールとの間で、他方では、隣接するシラノール基同士の間で形成され、その結果、ガラス纖維の表面に架橋構造が形成され得るからである。この架橋構造は、腐食、典型的には加水分解に対する纖維の抵抗力を高めるようである。サイジング剤とマトリックスとの接着性は、シランカップリング剤の有機的機能により、また塗膜形成剤により強めることができるが、その特性は使用するマトリックスに依存する。サイジング組成物

40

50

は、通常、潤滑剤、帯電防止剤などの他の添加剤を含む。本技術分野では、例えば、特開2006-016559号公報、同2006-016558号公報、同2006-016557号公報、国際公開第04/110948号パンフレット、米国特許第5877240号明細書、国際公開第98/018734号パンフレット、米国特許第4448910号明細書、国際公開第01/049627号パンフレット、同第00/048957号パンフレット、同第08/036224号パンフレット、米国特許出願公開第2007/0154697号明細書、国際公開第07/067667号パンフレット、米国特許出願公開第2007/0072989号明細書、国際公開第04/031246号パンフレット、国際公開第03/056095号パンフレット、国際公開第03/053875号パンフレット、米国特許出願公開第2006/0083922号明細書、国際公開第02/088044号パンフレット、国際公開第00/026155号パンフレット、国際公開第98/055415号パンフレット、国際公開第97/042129号パンフレット、カナダ国特許2127015号明細書、欧州特許第0635462号明細書、米国特許第5389440号明細書のように、ガラス纖維用として多数のサイジング組成物が提案されており、E.P. Pluedemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press (1982) にレビューがなされている。サイジング組成物は塗付することができる。

10

## 【0005】

サイジング組成物は、1つのコーティングステーションで纖維表面に塗付することができ、あるいは2液型組成物として調合して2つのコーティングステーションで塗付することができる。後者の手法では、互いに反応する成分を組み合わせたサイジング組成物を調合できるが、これは、1ステーション塗付法では、保管期間が限られるため、適さないであろう。2液型サイジング組成物は、通常、最初に纖維表面に塗布する前駆体と、その後に塗付するバインダーとからなる。これらは細断纖維に最も適しており、纖維がブッシングから引き出されるときに、その表面に前駆体が塗布される。前駆体がコーティングされた纖維は、その後、細断され、容器に集められ、そこで、通常、噴霧により、バインダーがコーティングされ、このようにして纖維ペレットが形成される。その後、纖維ペレットに熱処理を施して、水を蒸発させ、サイジング組成物の成分をガラス纖維の表面と、また互いに反応させる。

20

## 【0006】

サイジングした纖維ペレットは、有利なことに、押出機のスクリュー内で熱可塑性ポリマーとブレンドすることができ、ポリマーと均一に混合される間に粉碎され、纖維長がさらに短くされる。一般にワイヤー状である押出成形材は、細断され、ガラス短纖維を含むポリマーペレットが形成される。前記ペレットは溶融し、射出成型または押出により最終部品に成形することができる。

30

## 【0007】

本発明では、成型時の乾燥状態(DAM)での測定と、湿潤条件下でエージング後の測定の両方で、高い機械的特性を示すガラス纖維用サイジング組成物を提案する。このサイジング剤は熱可塑性ポリエステルマトリックスに対して特に有効である。本発明のこの利点および他の利点を以下に示す。

40

## 【0008】

## [発明の概要]

本発明は、添付の独立請求項に明示されている。好ましい実施形態は、従属請求項に明示されている。本発明は、特に、ガラス纖維およびポリエステルマトリックスを含むペレットであって、ガラス纖維が、

(A) (a) アミノシランと、

(b) カルボン酸および/または無水物を含有し、いずれも官能価F3を有するポリマーまたはコポリマーと

を含む前駆体、ならびに

(B) 官能価F3の多官能性エポキシ樹脂を含むバインダー

50

を含む 2 液型サイジング組成物で少なくとも部分的にコーティングされており、固相後縮合プロセス (SSPC) に供されているペレットに関する。

【0009】

本発明はまた、ガラス纖維およびポリエステルマトリックスを含むペレットであって、ガラス纖維が、

(A) (a) アミノシランと、

(b) カルボン酸および / または無水物を含有し、いずれも官能価 F 3 を有するポリマーまたはコポリマーと

を含む前駆体、ならびに

(B) 官能価 F 3 の多官能性エポキシ樹脂を含むバインダー

を含む 2 液型サイジング組成物で少なくとも部分的にコーティングされており、かつ

マトリックスが、

(a) ポリカルボジイミドおよび / または

(b) エポキシ基含有安定剤

から選択される安定剤を含有する熱可塑性ポリエステルであるペレットに関する。

【0010】

好ましい実施形態では、前記ポリマーまたはコポリマーに含まれる無水物は、無水マレイン酸であり、かつ / または前記ポリマーに含まれるカルボン酸はポリアクリル酸である。カルボン酸および / または無水物を含む、官能価 F 3 のポリマーまたはコポリマーは、乾燥組成物中に、合計で、好ましくは 5.0 ~ 60.0 重量 %、より好ましくは 15.0 ~ 30.0 重量 % の量で含まれる。

【0011】

特に、前記多官能性エポキシ樹脂は、ノボラック型エポキシ、好ましくはエポキシフェノールノボラック (EPN) またはエポキシクレゾールノボラックを含み得る。前記多官能性エポキシ樹脂は、乾燥組成物中に、好ましくは 30 ~ 90 重量 %、より好ましくは 50 ~ 70 重量 % の量で含まれる。アミノシランは、好ましくは、

(a) アミノジアルコキシシラン、例えば、 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N - - (アミノエチル) - ガンマ - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - - (アミノエチル) - - アミノプロピル - メチルジメトキシシラン、N - - (アミノエチル) - - アミノイソブチルメチルジメトキシ - シラン、 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - - (アミノエチル) - - アミノプロピル - メチルジエトキシシランなど、および / または

(b) アミノトリアルコキシシラン、例えば、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - - (アミノエチル) - - アミノプロピル - トリ - メトキシシラン、N - - (アミノエチル) - - アミノプロピルトリエトキシシラン、ジエチレントリアミノプロピルトリメトキシシラン、ビス - ( - トリメトキシシリルプロピル) アミン、N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノ - 3,3 - ジメチルブチルトリメトキシシラン、 - アミノブチルトリエトキシシラン、ポリアザミドシランなど

の 1 種以上から選択される。

【0012】

前記アミノシランは、乾燥組成物中に、好ましくは 2.5 ~ 20.0 重量 %、より好ましくは 5.0 ~ 15.0 重量 % の量で含まれる。

【0013】

本発明のサイジング剤はまた、塗膜形成剤を含んでもよい。塗膜形成剤は、好ましくは、ポリウレタン、(メタ)アクリレートポリマーもしくはコポリマー、またはこれらの混合物を含み、前記塗膜形成剤は、組成物の全乾燥重量に対して、好ましくは 0.1 ~ 50.0 重量 %、より好ましくは 10.0 ~ 30.0 重量 % の量で前駆体中に含まれる。それは、さらに、

・ pH 調節剤、例えば、塩基、好ましくはアンモニアまたは水酸化ナトリウム、および

10

20

30

40

50

酸、好ましくは酢酸またはリン酸など、

・非イオン性潤滑剤、好ましくはエトキシリ化脂肪族アルコール、またはポリエチレングリコールの脂肪酸モノエステル、例えば、PEG 200 モノラウレート、PEG 600 モノオレエート、PEG 600 モノステアレート、PEG 400 モノステアレート、PEG 400 モノオレエート、ペグ 600 モノラウレートなどであって、好ましくは固体で0.1～30.0重量%、より好ましくは固体で1.0～20.0重量%、最も好ましくは固体で2.0～5.0重量%の量で含まれる非イオン性潤滑剤、

・カチオン性潤滑剤、例えば、ポリエチレンイミンポリアミド塩などであって、好ましくは固体で0.1～30.0重量%、より好ましくは固体で1.0～20.0重量%、最も好ましくは固体で2.0～5.0重量%の量でサイズ組成物中に含まれるカチオン性潤滑剤、

・帯電防止剤、例えば、4級アンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウムまたは塩化リチウムなどであって、好ましくは固体で0.1～5.0重量%、好ましくは固体で0.5～1.5重量%の量で含まれる帯電防止剤、

・消泡剤、例えば、ポリシロキサン誘導体などであって、水を除いたサイジング剤全重量の、好ましくは0.1%未満の量で含まれる消泡剤、

・イソシアネート系架橋剤、例えば、イソシアヌレート、ビウレット、カルボジイミドなどであって、水を除いたサイジング剤全重量の、好ましくは0.1～50%、より好ましくは10～30.0重量%の量で含まれるイソシアネート系架橋剤、

・ホウ酸、酸化ホウ素、テトラホウ酸ナトリウム、メタホウ酸カリウム、テトラホウ酸カリウム、二ホウ酸アンモニウム、テトラフルオロホウ酸アンモニウム、テトラフルオロホウ酸ブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸カルシウム、フルオロホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム、およびテトラフルオロホウ酸亜鉛からなる群から選択されるホウ素含有化合物であって、組成物の全乾燥重量に対して、好ましくは0.1～50.0%、より好ましくは10.0～30.0重量%、最も好ましくは2.5～10.0重量%の量で含まれるホウ素含有化合物の1種以上から選択される添加剤をさらに含んでもよい。

#### 【0014】

ガラス纖維は、上述したように、サイジング組成物の反応生成物により少なくとも部分的にコーティングされる。本発明の2液型サイジング剤は、以下の工程、すなわち、

(a) プッシングからガラス纖維を形成する工程、

(b) 第1コーティングステーションで、ガラス纖維の表面に、上述したようなサイジング組成物の前駆体を塗布する工程、

(c) 第2コーティングステーションで、前駆体が塗付されたガラス纖維の表面に、上述したようなサイジング組成物のバインダーを塗布する工程、および

(d) 2液型サイジング組成物を反応させて、ガラス纖維の表面に共有結合したサイジングを形成させる工程

によりガラス纖維の表面に塗布することができる。

#### 【0015】

好ましい実施形態では、ガラス纖維は、好ましくはローラによる前駆体の塗付後で、かつ、好ましくは噴霧によるバインダーの塗付前に、短纖維へと細断される。

#### 【0016】

本発明のガラス纖維は、ポリマーマトリックスとして、ポリエステル、より好ましくはPBTまたはPET、最も好ましくはPETを含む纖維強化複合材料で有利に使用される。当業者に理解されているように、纖維強化複合材料の「ポリマーマトリックス」は、本明細書では、纖維強化複合材料の結合相を意味する。それは、ポリマーまたはポリマーのブレンド物を含み、可塑剤、難燃剤、顔料などの各種添加剤を含み得る。ガラス短纖維強化複合材料では、一般に、短く細断されたガラス纖維が押出機内でポリマー溶融物とブレンドされ、複合線が押出ダイから引き出され、細断されて短纖維強化ペレットまたは細粒

(この2つの用語は、本明細書では、同義語と見なされる)が形成される。その後、そのようなペレットを、射出成型機または押出機のスクリュー内で再び溶融することによりそれぞれ、最終のガラス短纖維強化複合部品または連続形状品を成形することができる。

【0017】

本発明のガラス纖維強化ペレットは、上で説明したように、熱可塑性ポリエステル、好ましくは比較的低分子量のP E Tを押出機でブレンドすることにより形成し得る。ペレット形成後、これらは固相後縮合プロセス(S S P C)に供される。このS S P C工程は、好ましくは10kPa未満、より好ましくは1kPa未満、より一層好ましくは500Pa未満の圧力の不活性ガス雰囲気下、好ましくは160～245、より好ましくは170～240の温度にペレットを曝露することにより行われる。

10

【0018】

本発明のガラス纖維強化ポリエステル複合材料の耐加水分解性の一層の増加は、ポリエステルに安定剤を加えることにより得られる。安定剤は、好ましくは0.1～3.0重量%、より好ましくは0.5～1.5重量%の量が添加され、ポリカルボジイミドおよび/またはエポキシ基含有安定剤から選択されるべきである。エポキシ基含有安定剤は、好ましくはエポキシ化脂肪酸エステルもしくはエーテルであり、好ましくはエポキシ化大豆油もしくはトール油などのエポキシ化植物油であり、最も好ましくはエポキシ化亜麻仁油である。

【0019】

P E Tでは、結晶化速度を典型的な射出成型プロセスサイクルに適合する値にまで増大させるために、しばしば造核剤を必要とする。造核剤が必要であれば、無機物とすることが好ましい。本発明のガラス纖維強化P E Tマトリックスに添加し得る代表的な造核剤は

20

(a) 金属酸化物、例えば、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、二酸化ケイ素、三酸化アンチモンなど、および/または

(b) ケイ酸塩、例えば、マイカ、カオリンもしくはタルクなど、および/または

(c) 窒化ホウ素

である。

【0020】

造核剤の重量平均粒径は、好ましくは0.5～5.0μm、より好ましくは0.7～2.0μmである。それは、0.02～1.0重量%、より好ましくは0.05～0.2重量%の量が含まれる。

30

【0021】

造核剤のP E Tへの添加が、ガラス纖維強化P E T複合材料の耐加水分解性に悪影響を及ぼすことがあることがわかった。

【0022】

本発明で使用するサイジング剤は、成型時の乾燥状態(D A M)で測定されるか、または湿潤条件(すなわち、加水分解を促進する条件)でエージング後に測定される機械的特性を向上させる。

40

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】図1は、比較実験Aと実施例Iの試験試料の引張強さを曝露時間の関数として示したグラフである。

【図2】図2は、比較実験Bと実施例IIの試験試料の引張強さを曝露時間の関数として示したグラフである。

【図3】図3は、比較実験Cと実施例Iの試験試料の引張強さを曝露時間の関数として示したグラフである。

【図4】図4は、実施例III、IVおよびVの試験試料の引張強さを曝露時間の関数として示したグラフである。

【0024】

50

## [発明の詳細な説明]

本発明で使用されるサイジング組成物は、前駆体とバインダーを含み、これらがこの順で別々にガラス纖維表面に塗布される2液型組成物である。前駆体は、アミノシランと、カルボン酸および/または無水物を含有し、いずれも官能価F=3を有するポリマーまたはコポリマーを含む。バインダーは、官能価F=3の多官能性エポキシ樹脂を含み、そのため、架橋により、3次元の網目構造を形成することができる。好ましい多官能性エポキシ樹脂は、エポキシフェノールノボラック(EPN)またはエポキシクレゾールノボラック(ECN)であり、これらは、乾燥組成物中に、30~90重量%、より好ましくは50~70重量%の量が含まれるべきである。

## 【0025】

アミノシランカップリング剤は、モノマーまたはオリゴマー(<6単位)シランを含むことが好ましい。ガラス纖維の表面および表面近傍にSi-O-Si共有結合の3次元網目構造を形成することができることから、通常、トリアルコキシシランが使用される。他方、ジアルコキシシランは、シラン間の共有結合鎖の量を減少させ、ガラス纖維表面に毛髪状構造を形成する。シランの3次元網目構造は、一般に、纖維の周りに高い架橋密度の保護被覆を形成することにより、纖維の耐加水分解性を向上させると認識されているが、それはまた、隣接する纖維のシラン同士が反応して、ポリマー-マトリックスの溶融体が完全には浸入できない纖維のクラスターを形成する傾向がある。他方、ジアルコキシシランで得られる毛髪状構造は、纖維の周りに高い架橋密度の保護被覆を形成しないが、ポリマー溶融体が纖維の束に浸入するのを、また個々の纖維を濡らすのを容易にする。ジアルコキシシランはトリアルコキシシランより極性が低いため、ジアルコキシシランではガラス纖維表面の親水性が減少し、このことが、耐加水分解性をトリアルコキシシランをベースとしたシランと同等の水準にまで高めるのに寄与していると考えられる。本発明においては、ガラス纖維の周りの架橋密度を任意に最適化できるよう、トリアルコキシシラン、ジアルコキシシランおよびこれらの混合物を、サイジング剤のシランカップリング剤の生成に使用することができる。シランをベースとしたカップリング剤は、水を除いたサイジング剤の全重量に対して、2~40重量%、好ましくは2.5~20.0重量%、より好ましくは5.0~15.0重量%の量が含まれるべきである。

## 【0026】

本発明のサイジング剤に単独または組み合わせて使用できるアミノシランの例としては、  
(a)アミノジアルコキシシラン、例えば、-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(-アミノエチル)-ガムマ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(-アミノエチル)-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン、N-(-アミノエチル)-アミノイソブチルメチルジメトキシ-シラン、-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(-アミノエチル)-アミノプロピル-メチルジエトキシシランなど、および/または

(b)アミノトリアルコキシシラン、例えば、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(-アミノエチル)-アミノプロピル-トリ-メトキシシラン、N-(-アミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン、ジエチレントリアミノプロピルトリメトキシシラン、ビス-(-トリメトキシシリルプロピル)アミン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリ-メトキシシラン、-アミノブチルトリエトキシシラン、ポリアザミドシランなど

が挙げられる。

## 【0027】

無水物、特に無水マレイン酸および/またはカルボン酸を含む、官能価が2より大きい(F=3)ポリマーまたはコポリマーは、サイジング組成物の架橋剤として使用される。無水マレイン酸、および、EPNまたはECNなどの、官能価F=3の多官能性エポキシ樹脂は、二者择一の架橋剤として、上記背景技術の項で引用した文献に開示されている多

くのサイジング組成物中に個別に使用されている。しかしながら、我々が知る限りでは、これまでにそれらが組み合わされて使用されたことはない。その理由は非常に簡単である。第1に、これらは同一の機能を果たす二者択一の架橋剤であると見なされており、それらを混合する明白な理由はないからである。第2に、水溶性の無水マレイン酸を含む(コ)ポリマーは、一般に、多官能性エポキシ樹脂と極めて不安定な分散体を形成する結果、再現性および保存期間が限られた組成物が得られるからである。後者の問題は、本発明において、前駆体中に含まれる無水マレイン酸とバインダー中に含まれる多官能性エポキシ樹脂とを分離して、2成分がガラス纖維の表面で互いに接触するようにより解決される。無水物を含む(コ)ポリマーの例としては、エチレン-無水マレイン酸コポリマー、例えば、Michelman製のOC100LW.Eなど、ブタジエン-無水マレイン酸コポリマー、例えば、Lindau Chemical製のMaledeneなど、イソブチレン-無水マレイン酸コポリマー、例えば、株式会社クラレ(Kuraray)製のIsobamなど、アクリレート-無水マレイン酸コポリマー、例えば、DIC製のDicnalなどが挙げられる。カルボン酸を含む(コ)ポリマーの例としては、BASFから入手可能なGlasscol C95などのポリアクリル酸が挙げられる。無水物およびカルボン酸を含む(コ)ポリマーは、二者択一的に、または組み合わせて使用することができる。無水物を含む(コ)ポリマーが好ましい。カルボン酸および/または無水物を含む、官能価F3のポリマーまたはコポリマーの、乾燥組成物中に含まれる全量は、好ましくは5.0~60.0重量%、より好ましくは15.0~30.0重量%である。

10

20

30

40

50

#### 【0028】

驚いたことに、多官能性エポキシ樹脂と無水マレイン酸および/またはカルボン酸(コ)ポリマーの両者の組み合わせが有利であることがわかった。第1に、それは、そのようなサイジング剤でサイジングされたガラス纖維強化複合材料の耐加水分解性を高める。いかなる理論にも縛られることを望むものではないが、これは、エポキシ基と無水マレイン基との反応によりガラス纖維の周りに架橋密度の高い被覆が形成されたことによるものと考えられる。さらに、無水マレイン酸およびエポキシ樹脂を含む両(コ)ポリマーは、それらのそれぞれの主鎖が主として脂肪族の性質を有するため、加水分解に対して強い抵抗性を有するからである。これと対照的に、従来技術のサイジング組成物で無水マレイン酸またはエポキシノボラックと通常併用されているポリウレタンは、それ自身、加水分解に対して高い感受性を有している。これは、複合材料の加水分解に対し、そのようなサイジング組成物の保護効果がより弱いことの理由の説明になるであろう。

#### 【0029】

第2に、無水マレイン基は、エポキシ基との反応により、押出機内における混練またはブレンド工程の過程で、多官能性エポキシ樹脂がポリマーマトリックス中へ移行するのを防ぐ。マトリックスの粘度を増大させるであろう共有結合のマトリックスにおける形成がなされないよう、多官能性反応成分がポリマーマトリックス中へ移行するのを可能な限り低く抑えることは重要である。その後の射出成型操作の過程で、発生する剪断力がブレンド物の粘度とともに増大し、より多くのガラス纖維を切断し、このようにして射出成型される部品の機械的特性を低下させる。ガラス纖維とのブレンド後にマトリックスに固相後縮合(SSPC)などの熱処理が施される場合、そのような熱処理はそのような樹脂のマトリックス中における拡散および架橋を促進するため、EPNまたはECNなどの多官能性エポキシ樹脂がマトリックス中へ移行するのを防止することはより一層重要である。

#### 【0030】

本発明で使用するサイジング剤は、塗膜形成剤を含むことが好ましい。纖維が含浸されると、塗膜形成剤は、シランカップリング剤とマトリックスの両方と相互作用する。したがって、塗膜形成剤は、使用するマトリックスに親和性を有していかなければならない。塗膜形成剤は、加工(例えば、織る、編む、組むなど)中にガラス纖維が損傷を受けないよう保護し、纖維とマトリックスとの親和性を高める。塗膜形成剤をシランカップリング剤と、少なくとも広範囲で、共有結合させる必要はない。実際、塗膜形成剤分子がマトリッ

クス中に希釈されていることが望ましい。というのも、これは2者間の優れた親和性を示すサインであるからである。纖維強化複合材料は非常に加水分解されやすく、加水分解条件に曝された複合材料の機械的特性は、成型時の乾燥状態(DAM)で測定した同じ特性と比べると、60%以上低下し得る。加水分解条件に曝露した時の、機械的特性のこの大幅な低下は、纖維強化複合材料の主要な欠点である。湿潤環境下の、またはフードの適用下、高温になる、アウトドア用途などの多くの用途で、部品は、これらの機械的特性の低下を考慮して寸法を決めなければならず、そのため、金属などの代替材料よりコスト的に、また技術的に(重くなる)競争力が低くなることがしばしばある。本発明のサイジング剤用として好ましい塗膜形成剤は、ポリウレタン、(メタ)アクリレートポリマーもしくはコポリマー、またはこれらの混合物である。好ましくは前述の塗膜形成剤の1つと混合されるが、単独でも使用できる他の可能な塗膜形成剤としては、好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂またはビスフェノールF型エポキシ樹脂のいずれかをベースとしたエポキシ樹脂エマルション、エポキシエステル樹脂、エポキシウレタン樹脂、ポリアミド、またはこれらの混合物が挙げられる。塗膜形成剤または塗膜形成剤の混合物は、組成物の全乾燥重量に対して、0.1~50.0重量%の量が前駆体中に含まれることが好ましく、10.0~30.0重量%がより好ましい。

### 【0031】

本発明において使用されるサイジング組成物は、単独または任意の組み合わせで選択された以下の任意のものなどの、多くの添加剤を含み得る。

・pH調節剤、例えば、塩基、好ましくはアンモニアまたは水酸化ナトリウム、および酸、好ましくは酢酸またはリン酸など、

・非イオン性潤滑剤、好ましくはエトキシ化脂肪族アルコール、またはポリエチレングリコールの脂肪酸モノエステル、例えば、PEG 200 モノラウレート、PEG 600 モノオレエート、PEG 600 モノステアレート、PEG 400 モノステアレート、PEG 400 モノオレエート、ペグ 600 モノラウレートなどであって、好ましくは固体で0.1~30.0重量%、より好ましくは固体で1.0~20.0重量%、最も好ましくは固体で2.0~5.0重量%の量で含まれる非イオン性潤滑剤、

・カチオン性潤滑剤、例えば、ポリエチレンイミンポリアミド塩などであって、好ましくは固体で0.1~30.0重量%、より好ましくは固体で1.0~20.0重量%、最も好ましくは固体で2.0~5.0重量%の量でサイズ組成物中に含まれるカチオン性潤滑剤、

・帯電防止剤、例えば、4級アンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウムまたは塩化リチウムなどであって、好ましくは固体で0.1~5.0重量%、好ましくは固体で0.5~1.5重量%の量で含まれる帯電防止剤、

・消泡剤、例えば、ポリシロキサン誘導体などであって、水を除いたサイジング剤全重量の、好ましくは0.1%未満の量で含まれる消泡剤、

・イソシアネート系架橋剤、例えば、イソシアヌレート、ビウレット、カルボジイミドなどであって、水を除いたサイジング剤全重量の、好ましくは0.1~50%、より好ましくは10~30.0重量%の量で含まれるイソシアネート系架橋剤、

・ホウ酸、酸化ホウ素、テトラホウ酸ナトリウム、メタホウ酸カリウム、テトラホウ酸カリウム、二ホウ酸アンモニウム、テトラフルオロホウ酸アンモニウム、テトラフルオロホウ酸ブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸カルシウム、フルオロホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム、およびテトラフルオロホウ酸亜鉛からなる群から選択されるホウ素含有化合物であって、組成物の全乾燥重量に対して、好ましくは0.1~50.0%、より好ましくは10.0~30.0重量%、最も好ましくは2.5~10.0重量%の量で含まれるホウ素含有化合物、

・次亜リン酸塩などの次亜リン酸塩含有化合物、または亜リン酸塩含有化合物、例えば次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸アンモニウム、次亜リン酸カルシウム、亜リン酸トリ

スノニルフェニルなど。

【0032】

サイジング組成物は、ガラス纖維がブッシングから形成されるとき、その表面に水性組成物として塗付することができる。それは2段階、すなわち、纖維がブッシングから出てきたところで、上述の前駆体を塗布するために纖維と接触するローラを一般に含む第1コーティングステーションと、上述のバインダーを塗布する第2ステーション、で塗布されなければならない。細断したガラス纖維では通常、纖維がブッシングから連続的に出てきたところで、前駆体が塗付され、一方、バインダーは、通常、細断された纖維に噴霧される。コーティングされた纖維は乾燥して水分を蒸発させ、サイジング組成物を反応させて、ガラス纖維の表面にサイジングを形成させる。サイジング剤は、一般に、ガラス纖維の全重量に対して0.4~1.2重量%、好ましくは0.6~1.0重量%、より好ましくは0.8~0.9重量%の量が、ガラス纖維の表面に塗布される。特に断らない限り、サイジング組成物中のサイジング剤および成分の全ての量は、添加した水を除いたサイジング組成物の全重量に対するものとして表される。前述した例のように、明示する場合もある。

10

【0033】

上述したように、サイジング剤でコーティングされたガラス纖維は、5~65重量%、好ましくは20~50重量%の量で、熱可塑性ポリエステルマトリックスを強化し得る。本発明に適した熱可塑性ポリエステルは、アモルファスまたは半結晶のものであり得る。熱可塑性ポリエステルは半結晶ポリエステルが好ましい。前記半結晶ポリエステルは、一般に、少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、少なくとも1種の脂肪族、脂環式または芳香族ジオールとから誘導され、ホモポリマーおよびコポリマーが挙げられる。適切な芳香族二酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸などが挙げられるが、テレフタル酸が好ましい。適切なジオールとしては、アルカンジオール、ベンゼンジオール、ジヒドロキシフェニル、ナフタレンジオールが挙げられる。エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールおよびシクロヘキサンジメタノールのようなアルカンジオールが好ましい。これらの半結晶ポリエステルは、溶融加工性が維持される限り、少量の、例えば脂肪族ジカルボン酸、一官能性アルコールおよび/またはカルボン酸、ならびに3以上の官能性を有するアルコールおよび/またはカルボン酸をさらに含んでもよい。これらのポリエステル中における他のモノマーの含有量は、ポリエステルの半結晶性を確実なものとするため、ポリエステルの全重量に対して、好ましくは20重量%未満、より好ましくは10重量%未満、より一層好ましくは5重量%未満である。

20

【0034】

本発明のペレットで使用し得る適切な熱可塑性ポリエステルは、例えば、ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレートおよびポリアルキレンビスベンゾエート、ならびにこれらの任意のコポリマーおよび混合物である。これらのポリエステルは、アルカンジオールと、それぞれテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸および4,4'-ジフェニルジカルボン酸とから誘導することができる。ポリアルキレンテレフタレートは、ポリ(1,4-シクロヘキサン-ジメチレンテレフタレート)(PCT)、または、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)およびポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)もしくは単にポリブチレンテレフタレートと呼ばれるもの(PBT)のような、2~6個の炭素原子を有する脂肪族ジオールをベースとするポリ(アルキレンテレフタレート)であることが適切である。適切なポリ(アルキレンナフタレート)としては、ポリエチレンナフタレート(PEN)およびポリブチレンナフタレート(PBN)が挙げられる。適切なポリアルキレンビスベンゾエートとしては、ポリエチレンビスベンゾエート(PEBB)、ポリブチレンビスベンゾエート(PBBB)が挙げられる。これらの半芳香族熱可塑性ポリエステルは、他のジカルボン酸またはジオールを少量含有することが適切である。これらのポリエステルの中で、PETおよびP

30

40

50

B T、ならびにこれらの任意の混合物またはコポリマーが好ましい。熱可塑性ポリエスチルは P E T であることがより好ましい。

【 0 0 3 5 】

現在、市場で入手可能なガラス纖維と比べて、上述のようなサイジング剤でコーティングしたガラス纖維は、それで強化した複合材料に高い耐加水分解性を付与する。言うまでもなく、耐加水分解性はマトリックスにも非常に大きく依存する。驚いたことに、耐加水分解性は、マトリックスが、ガラス纖維とブレンドされた後に固相後縮合プロセスに供された熱可塑性ポリエスチルである場合に増大した。固相後縮合 ( S S P C ) プロセスは、第 1 の工程で、比較的低分子量の、したがってそれに対応して低粘度の熱可塑性ポリエスチルの製造を可能にする。低粘度であるため、ガラス纖維と溶融ポリエスチルの混合過程でのガラス纖維の破断が減少する。ガラス纖維と溶融ポリエスチルを、例えば押出機で混合した後、得られた混合物をペレットに造粒し、冷却することができる。

10

【 0 0 3 6 】

その後、第 2 の工程で、ポリエスチルの分子量を増加させるために、ガラス纖維強化ポリマー組成物を、好ましくは、減圧下かつ / または不活性ガスのフロー下、ポリエスチルの融点近傍ではあるが融点未満の温度で熱処理することにより、実際の固相後縮合が行われる。ポリエスチルが P E T の場合、熱処理は、好ましくは 160 ~ 245 、より好ましくは 170 ~ 240 の温度で行われる。より高い温度とする利点は、所望の分子量を得るために必要な時間が短縮されることである。ある好ましい実施形態における不活性ガス雰囲気の圧力は、10 kPa 未満であり、より好ましくは 1 kPa 未満、より一層好ましくは 500 Pa 未満である。より低い圧力は、必要な分子量がより短い時間で得られるという利点がある。これにより、製造装置を大型化せずに、より高収率で、より効率的な製造プロセスとすることができる。

20

【 0 0 3 7 】

本発明のポリマー組成物の S S P C は、その目的に適したモードおよび装置で実施し得る。このプロセスは、バッチプロセスとして、例えば、タンブルドライヤー内で、または連続プロセスとして、例えば、移動層反応器で適切に実施し得る。

【 0 0 3 8 】

驚いたことに、ガラス纖維強化熱可塑性ポリエスチル複合材料の耐加水分解性は、ポリエスチルマトリックスがカルボジイミドおよび / またはエポキシ基含有安定剤から選択される安定剤を含有する場合に、大きく増大することがわかった。そのような安定剤を少量添加することにより、造核剤の使用により引き起こされる耐加水分解性の低下を補償さえすることができる。エポキシ基含有安定剤は、エポキシ化脂肪酸エスチルまたはエーテルであることが好ましい。特に、エポキシ化大豆油もしくはトールオイル、または最も好ましくはエポキシ化亜麻仁油などのエポキシ化植物油が適している。上記エポキシ化植物油の各種混合物を使用することができる。安定剤は、マトリックスの全重量に対して、好ましくは 0.1 ~ 5.0 重量 % 、より好ましくは 0.5 ~ 2.0 重量 % の量が含まれる。エポキシ化安定剤が 0.1 ~ 5 重量 % 、好ましくは 0.3 ~ 5 重量 % のオキシラン酸素を含有する場合に、良好な結果が得られる。

30

【 0 0 3 9 】

安定剤、好ましくはエポキシ化植物油は、 S S P C 工程が完了した後、造粒組成物の表面に散布または噴霧することが好ましい。この方法では、 S S P C 工程において、エポキシ化植物油またはエポキシ化変性植物油との望ましくない反応が起こり得ない。

40

【 0 0 4 0 】

ポリエスチルの結晶化速度を速めるために、しばしば造核剤を必要とする。ポリエスチルが P E T の場合、特にそうである。残念ながら、造核剤を使用すると、纖維強化ポリエスチル複合材料の耐加水分解性がいくらか低下することがわかった。しかしながら、無機造核剤を使用すれば、造核剤を含むポリエスチル複合材料の耐加水分解性の低下を抑えられることが明らかとなった。無機造核剤の例としては、例えば二酸化チタン、二酸化マグネシウム、二酸化ケイ素、三酸化アンチモンのような金属酸化物、例えばマイカ、カオリ

50

ンおよびタルクのようなケイ酸塩、ならびに窒化ホウ素が挙げられる。タルクの使用が好ましい。造核剤の重量平均粒径は、好ましくは0.5~5.0μm、より好ましくは0.7~2.0μmである。濃度は、好ましくは0.02~1重量%、より好ましくは0.05~0.2重量%である。

#### 【0041】

##### [実施例]

##### [使用材料]

PET、相対粘度(RSV)1.34のポリエチレンテレフタレート。

NA1：造核剤1、Univar Beneluxより入手の安息香酸ナトリウム。

NA2：造核剤2、Barrettts Minerals Inc.より入手のタルク、  
Microtalc MP 1250。 10

GF1：ガラス纖維1、ChopVantage(商標)HP 3786、PPG Industries Fibers Glassより入手の最新のガラス纖維。

GF2：ガラス纖維2、Momentive製の-アミノプロピルトリエトキシシランA1100を0.06重量%、EMA、MICHELMAN製のエチレン無水マレイン酸コポリマーOC 100LW.Eを0.2重量%含む前駆体と、EPN、Momentive製のエポキシ化フェノールノボラックEpirez 5054を0.6重量%含むバインダーとから得られたサイジング剤を有する本発明のガラス纖維。

Cワックス、カルナバワックス：離型剤、Paramelt B.V.より入手のParacera(商標)C40。 20

ELO：エポキシ化亜麻仁油、Akros Chemicalsより入手のLankr oflex E2447。

#### 【0042】

##### [混練によるPET組成物の調製]

Berstorff製のZE40A UTX二軸押出機によりポリマー組成物を調製した。バレル温度を260~310に設定し、スクリュー速度を300RPMとした。収率は180kg/hであった。使用前に、PETベースポリマーを乾燥させた(水分含有率0.01%未満)。PET、造核剤および離型剤などの成分は、予備混合物としてホッパーに投入した。ガラス纖維はサイドフィーダによりポリマー溶融体に導入した。押し出されたストランドを水中で冷却し、造粒した。 30

#### 【0043】

##### [PET組成物のSSPC]

100リットルユニットのタンブルドライヤー内で、ポリマー組成物の熱処理を行った。ドライヤーに25kgのPET細粒を仕込み、圧力を80mbarに減圧し、乾燥純窒素を流し、初期温度を120に上昇させた。120で1時間経過後、圧力を4mbarまで減圧し、温度を135に上昇させた。1時間後、細粒の温度を205に上昇させた。その間、圧力を4mbarに維持し、窒素を流した。目標のRSV1.43が達成されるまで、約10~24時間、細流をこの条件に維持した。この期間の後、試料を室温にまで冷却した。

#### 【0044】

##### [後縮合PET組成物へのELOの散布]

混合物の一部については、SSPC工程の後、細粒の表面をエポキシ化亜麻仁油でコーティングした。まず、窒素を流した23のタンブルドライヤー内で細粒をELOと混合し、回転させながら140まで加熱した。2時間後、材料を室温にまで冷却した。

#### 【0045】

##### [射出成型による試験片の調製]

温度設定を260~270とし、型温度を140としたArburg 110射出成型機で、予備乾燥(窒素を流しながら真空下、120で、10時間)した細粒から、ISO 527規格の引張試験片を射出成型した。

#### 【0046】

20

30

40

50

## [ 使用試験法 ]

## [ 相対溶液粘度 ]

100 ml のジクロロ酢酸に 0.5 グラムのポリマーを溶解させた溶液中、25°で相対溶液粘度 (R S V) を測定した (ISO 1628-5 に基づく方法)。

## 【 0047 】

## [ 機械的特性 ]

射出成型した ISO 527-1 A 型試験片を用い、23°で引張試験を行った。引張試験片の試験は、ISO 127 規格にしたがって行った。引張試験速度 5 mm/min。

## 【 0048 】

## [ 耐加水分解性 ]

オートクレーブ中で、それぞれ 24 時間、48 時間および 72 時間、引張試験片を 110°の温度 (圧力 1.4 bar、水蒸気雰囲気) に曝露した後、機械試験を行った。

## 【 0049 】

## [ 比較実験 A ]

最新のガラス纖維 1 を 35 重量%、カルバナワックスを 0.35 重量% 含み、残部が PET であるペレットを調製し、試験した。これらのペレットを固相後縮合 (SSPC) に供した。耐加水分解性を上記のようにして測定した。グラフ 1 に、試験試料の引張強さを曝露時間の関数として示す。72 時間曝露後の試験試料の引張強さを表 1 に示す。

## 【 0050 】

## [ 実施例 I ]

比較実験 A と同様であるが、最新のガラス纖維 1 に代えて、本発明のガラス纖維 2 を用いた。グラフ 1 に、試験試料の引張強さを曝露時間の関数として示す。72 時間曝露後の試験試料の引張強さを表 1 に示す。

## 【 0051 】

比較実験 A と実施例 I の結果の比較から、ガラス纖維 2、すなわち本発明のガラス纖維を使用したことにより、耐加水分解性が増加したことは明らかである。

## 【 0052 】

## [ 比較実験 B ]

比較実験 A と同様であるが、SSPC 工程後に、SSPC 後に得られた組成物 100 重量部当たり 0.5 重量部の ELO をペレット表面に散布した。

## 【 0053 】

グラフ 2 に、試験試料の引張強さを曝露時間の関数として示す。72 時間曝露後の試験試料の引張強さを表 1 に示す。

## 【 0054 】

## [ 実施例 II ]

実施例 I と同様であるが、SSPC 工程後に、SSPC 後に得られた組成物 100 重量部当たり 0.5 重量部の ELO をペレット表面に散布した。

## 【 0055 】

グラフ 2 に、試験試料の引張強さを曝露時間の関数として示す。72 時間曝露後の試験試料の引張強さを表 1 に示す。

## 【 0056 】

本発明のガラス纖維 2 を含む実施例 II の組成物の耐加水分解性は、最新のガラス纖維を含む比較実験 B の組成物の耐加水分解性よりはるかに良好である。本発明のガラス纖維を使用すると、耐加水分解性に対する ELO のプラスの効果がより大きくなることは明らかである。このことは、比較実験 A と実施例 I (引張強さが 81 から 91 MPa へと上昇) および比較実験 B と実施例 II (引張強さが 120 から 153 MPa へと上昇) の結果を表 1 で比較することにより確認される。

## 【 0057 】

## [ 比較実験 C ]

10

20

30

40

50

実施例Ⅰと同様であるが、組成物はSSPC工程に供しなかった。

【0058】

グラフ3に、実施例Ⅰの試験試料の結果と共に、試験試料の引張強さを曝露時間の関数として示す。72時間曝露後の試験試料の引張強さを表1に示す。

【0059】

実施例Ⅰと比較実験Cの結果の比較から、本発明の組成物の耐加水分解性が、SSPC後にかなり改善されたことがわかる。

【0060】

[実施例ⅠⅡⅠおよびⅠⅤ]

実施例ⅠⅡと同様であるが、0.1重量%の造核剤1、安息香酸ナトリウム（実施例ⅠⅤ）と、0.1重量%の造核剤2、タルク（実施例Ⅴ）を、それぞれ使用した。グラフ4に試験試料の引張強さを示す。72時間曝露後の試験試料の引張強さを表1に示す。

【0061】

無機造核剤のタルクを使用すると、有機造核剤の安息香酸ナトリウムを使用したときより、耐加水分解性がより高い水準になることは明らかである。

【0062】

耐加水分解性の水準は、造核剤の添加によりマイナスの影響を受ける。しかしながら、組成物の処理過程で高速の結晶化が要求されるならば、造核剤の使用が必要である。

【0063】

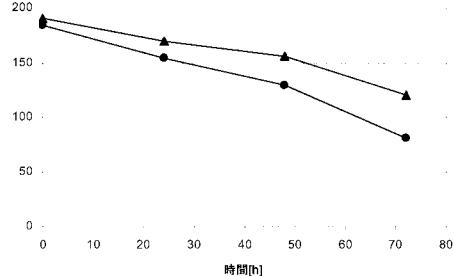
[実施例Ⅴ]

実施例ⅠⅤと同じであるが、ペレット表面に1.3部のELOを散布した。グラフ4に試験試料の引張強さを示す。72時間曝露後の試験試料の引張強さを表1に示す。

実施例Ⅴの組成物の引張強さは、造核剤を使用していてもなお、非常に高い水準にある。

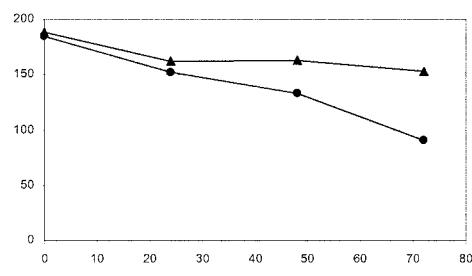
【図1】

[図1]



【図2】

[図2]



グラフ1、Y軸は引張強さ(MPa)、X軸は時間(h)である。

●比較実験A、▲実施例I

グラフ2、Y軸は引張強さ(MPa)、X軸は時間(h)である。

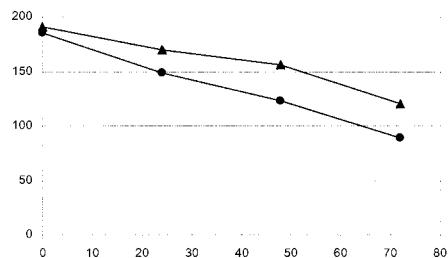
●比較実験B、▲実施例I

10

20

【図3】

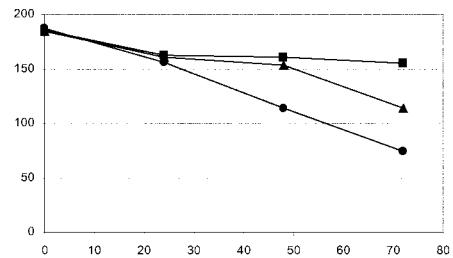
[図3]



グラフ3、Y軸は引張強さ(MPa)、X軸は時間(h)である; ●比較実験C、▲実施例I

【図4】

[図4]



グラフ4、Y軸は引張強さ(MPa)、X軸は時間(h)である; ●実施例III、▲実施例IV、■実施例V

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT																			
				International application No PCT/EP2013/055559															
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08G59/32 C08L63/00 C03C25/10 C03C25/26 C03C25/36 C08J5/08 C08L23/08 C08L35/00 C08G59/42 C08K3/40 <b>ADD.</b> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																			
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>C08G C08L C03C C08J C08K</b>																			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <b>EPO-Internal, WPI Data</b>																			
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">JP 2006 016559 A (MITSUBISHI ENG PLASTIC CORP) 19 January 2006 (2006-01-19) cited in the application paragraph [0052] - paragraph [0054] claims 1-6</td> <td style="padding: 2px;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">----- US 2004/258912 A1 (PIRET WILLY H [BE] ET AL) 23 December 2004 (2004-12-23) example 1 claims 12,17,27 page 4, paragraph 42 - page 5, paragraph 44</td> <td style="padding: 2px;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">----- WO 2008/073503 A1 (PPG IND OHIO INC [US]; DIJT JACOB CORNELIS [NL]; VAN DER WOUDE JACOBUS) 19 June 2008 (2008-06-19) claims 1,4,9,18-20</td> <td style="padding: 2px;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;"></td> <td style="padding: 2px;">----- -/-</td> <td style="padding: 2px;"></td> </tr> </tbody> </table>					Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2006 016559 A (MITSUBISHI ENG PLASTIC CORP) 19 January 2006 (2006-01-19) cited in the application paragraph [0052] - paragraph [0054] claims 1-6	1-13	A	----- US 2004/258912 A1 (PIRET WILLY H [BE] ET AL) 23 December 2004 (2004-12-23) example 1 claims 12,17,27 page 4, paragraph 42 - page 5, paragraph 44	1-13	A	----- WO 2008/073503 A1 (PPG IND OHIO INC [US]; DIJT JACOB CORNELIS [NL]; VAN DER WOUDE JACOBUS) 19 June 2008 (2008-06-19) claims 1,4,9,18-20	1-13		----- -/-	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																	
A	JP 2006 016559 A (MITSUBISHI ENG PLASTIC CORP) 19 January 2006 (2006-01-19) cited in the application paragraph [0052] - paragraph [0054] claims 1-6	1-13																	
A	----- US 2004/258912 A1 (PIRET WILLY H [BE] ET AL) 23 December 2004 (2004-12-23) example 1 claims 12,17,27 page 4, paragraph 42 - page 5, paragraph 44	1-13																	
A	----- WO 2008/073503 A1 (PPG IND OHIO INC [US]; DIJT JACOB CORNELIS [NL]; VAN DER WOUDE JACOBUS) 19 June 2008 (2008-06-19) claims 1,4,9,18-20	1-13																	
	----- -/-																		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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  <b>25 November 2013</b>		Date of mailing of the international search report  <b>03/12/2013</b>																	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <b>Mill, Sibel</b>																	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/055559

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/49627 A1 (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP [US]; OWENS CORNING COMPOSITES SPRL [BE]) 12 July 2001 (2001-07-12) cited in the application page 20; examples 14,15 claims 1,8,9 -----	1-13
A	WO 2009/062137 A1 (PPG IND OHIO INC [US]; VAN DER WOUDE JACOBUS HENDRICU [NL]; DIJT JACOB) 14 May 2009 (2009-05-14) page 14, line 25 page 26; example 5 claim 22 -----	1-13
A	EP 2 199 265 A1 (NITTO BOSEKI CO LTD [JP]) 23 June 2010 (2010-06-23) page 20; examples 7-12,com 5-7; table 4 -----	1-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/055559

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 2006016559 A	19-01-2006	NONE		
US 2004258912 A1	23-12-2004	BR P10411432 A CN 1805910 A EP 1641724 A1 JP 4963957 B2 JP 2006527796 A KR 20060017535 A US 2004258912 A1 WO 2004110948 A1		25-07-2006 19-07-2006 05-04-2006 27-06-2012 07-12-2006 23-02-2006 23-12-2004 23-12-2004
WO 2008073503 A1	19-06-2008	CA 2671889 A1 CN 101558020 A EP 2102128 A1 JP 5198468 B2 JP 2010513730 A KR 20090092833 A RU 2009127116 A TW 200838819 A US 2008241533 A1 WO 2008073503 A1		19-06-2008 14-10-2009 23-09-2009 15-05-2013 30-04-2010 01-09-2009 20-01-2011 01-10-2008 02-10-2008 19-06-2008
WO 0149627 A1	12-07-2001	AT 360604 T AU 780257 B2 AU 2578101 A BR 0016756 A CA 2404200 A1 CN 1414927 A DE 60034593 T2 EP 1252117 A1 JP 2003519077 A MX PA02006428 A TW 574160 B US 6365272 B1 WO 0149627 A1		15-05-2007 10-03-2005 16-07-2001 24-09-2002 12-07-2001 30-04-2003 27-12-2007 30-10-2002 17-06-2003 29-11-2002 01-02-2004 02-04-2002 12-07-2001
WO 2009062137 A1	14-05-2009	CA 2704484 A1 CN 101855183 A EP 2227446 A1 JP 2011504161 A KR 20100097134 A RU 2010123188 A TW 200932696 A US 2009137175 A1 WO 2009062137 A1		14-05-2009 06-10-2010 15-09-2010 03-02-2011 02-09-2010 20-12-2011 01-08-2009 28-05-2009 14-05-2009
EP 2199265 A1	23-06-2010	CN 101687698 A EP 2199265 A1 ES 2397122 T3 US 2010215940 A1 WO 2009051005 A1		31-03-2010 23-06-2010 04-03-2013 26-08-2010 23-04-2009

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 K 5/29 (2006.01)	C 0 8 K 5/29	
C 0 8 K 5/1515 (2006.01)	C 0 8 K 5/1515	
C 0 3 C 25/10 (2006.01)	C 0 3 C 25/02	N
D 0 6 M 101/00 (2006.01)	D 0 6 M 101:00	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72)発明者 シェレケンス, ロナルド ミカエル アレキサンダー マリア  
オランダ, エヌエル 6100 エーエー エヒト, ポスト オフィス ボックス 4

(72)発明者 リーマンス, リュック エルザ フローレント  
オランダ, エヌエル 6100 エーエー エヒト, ポスト オフィス ボックス 4

(72)発明者 ホーフ ヴァン, フレデリック  
ベルギー, ビー 4651 バティス, ルート ドュ マエストリシュト 67

(72)発明者 マッソン, ナディア  
ベルギー, ビー 4651 バティス, ルート ドュ マエストリシュト 67

F ターム(参考) 4G060 BA02 BB02 BC01 CB23 CB25 CB27  
4J002 CF051 CF061 CF071 CF081 DE079 DE129 DE139 DJ019 DJ039 DJ049  
DK009 DL006 EL028 ER007 ER009 FA056 FB146 FB266 FD016 FD038  
FD109 FD149 FD179 FD209  
4L033 AA09 AB01 AC11 AC12 BA16 BA93 CA49