

(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 I	テーマコード (参考)
<b>C08L 67/00 (2006.01)</b>	C08L 67/00	4G060
<b>D06M 13/184 (2006.01)</b>	D06M 13/184	4J002
<b>D06M 13/507 (2006.01)</b>	D06M 13/507	4L033
<b>D06M 15/55 (2006.01)</b>	D06M 15/55	
<b>C08K 9/06 (2006.01)</b>	C08K 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
(86) (22) 出願日	平成25年3月18日 (2013. 3. 18)		ディーエスエム アイピー アセツ ビー・ブイ・
(85) 翻訳文提出日	平成26年11月7日 (2014. 11. 7)		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
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/055559		
(87) 国際公開番号	W02013/139732	(74) 代理人	100107456
(87) 国際公開日	平成25年9月26日 (2013. 9. 26)		弁理士 池田 成人
(31) 優先権主張番号	12160284.1	(74) 代理人	100128381
(32) 優先日	平成24年3月20日 (2012. 3. 20)		弁理士 清水 義憲
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎
		最終頁に続く	

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

## (57) 【要約】

ガラス繊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、ガラス繊維が、(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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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】

ガラス繊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、前記ガラス繊維が、

(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。

10

## 【請求項 2】

ガラス繊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、前記ガラス繊維が、

(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、前記マトリックスが、

20

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。

30

## 【請求項 5】

前記アミノシランは、アミノジアルコキシシランおよび / またはアミノトリアルコキシシランの 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。

40

## 【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。

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繊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繊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。

## 【請求項 13】

前記 SSPC 後、前記ガラス繊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、ガラス繊維強化複合材料、特に、細断したガラス繊維、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。

## 【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 ~ 25  $\mu\text{m}$  の、高剛性および / または高強度の繊維、典型的には炭素繊維、ガラス繊維またはアラミド繊維がポリマーマトリックス中に埋め込まれている繊維強化複合材料は、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。強化繊維は、短くても、長くても、あるいは連続的であってもよい。連続繊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、短繊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。

## 【0003】

繊維強化複合材料が応力場に置かれた場合、応力は、マトリックスから繊維へ、マトリックス - 繊維界面を介して伝達される。後者が強ければ、負荷は全て繊維へ伝達され、機械的特性は高くなる。他方、もしマトリックスと繊維の界面での結合が弱ければ、繊維 - 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、マトリックスと繊維との結合を高めることが非常に重要である。短繊維強化複合材料の機械的特性は、繊維の長さが短いため、ポリマーマトリックスと繊維の界面強度に特に敏感である。

## 【0004】

繊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、繊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繊維の性質と、繊維と共に使用されるマトリックスに依存する。ガラス繊維は、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、ガラス繊維表面と、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、ガラス繊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繊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

10

20

30

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、ガラス繊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繊維表面に塗付することができる、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、最初に繊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。これらは細断繊維に最も適しており、繊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繊維は、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、このようにして繊維ペレットが形成される。その後、繊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繊維の表面と、また互いに反応させる。

20

#### 【0006】

サイジングした繊維ペレットは、有利なことに、押出機のスクリ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、繊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、ガラス短繊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繊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、ガラス繊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、ガラス繊維が、

(A)(a) アミノシランと、

(b) カルボン酸および/または無水物を含み、いずれも官能価 F<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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、ガラス繊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、ガラス繊維が、

（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／または無水物を含有、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  $5.0 \sim 60.0$  重量％、より好ましくは  $15.0 \sim 30.0$  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  $30 \sim 90$  重量％、より好ましくは  $50 \sim 70$  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、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $N$ - $\gamma$ -(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、 $N$ - $\gamma$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピル-メチルジメトキシシラン、 $N$ - $\gamma$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N$ - $\gamma$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -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、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ - $\gamma$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピル-トリ-メトキシシラン、 $N$ - $\gamma$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -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-( $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピル)アミン、 $N$ -フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノ- $3,3$ -ジメチルブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -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  $2.5 \sim 20.0$  重量％、より好ましくは  $5.0 \sim 15.0$  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  $0.1 \sim 50.0$  重量％、より好ましくは  $10.0 \sim 30.0$  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

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 モノウレート、PEG 600 モノオレート、PEG 600 モノステアレート、PEG 400 モノステアレート、PEG 400 モノオレート、PEG 600 モノ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】

ガラス繊維は、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繊維を形成する工程、

(b) 第1コーティングステーションで、ガラス繊維の表面に、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繊維の表面に、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、ガラス繊維の表面に共有結合したサイジングを形成させる工程

によりガラス繊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、ガラス繊維は、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、短繊維へと細断される。

#### 【0016】

本発明のガラス繊維は、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を含む繊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、繊維強化複合材料の「ポリマーマトリックス」は、本明細書では、繊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。ガラス短繊維強化複合材料では、一般に、短く細断されたガラス繊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、細断されて短繊維強化ペレットまたは細粒

10

20

30

40

50

(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ー内で再び溶融することによりそれぞれ、最終のガラス繊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】

本発明のガラス繊維強化ペレットは、上で説明したように、熱可塑性ポリエステル、好ましくは比較的分子量のPET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(SSPC)に供される。このSSPC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】

本発明のガラス繊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】

PET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。本発明のガラス繊維強化PET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 ~ 5.0  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.7 ~ 2.0  $\mu\text{m}$ 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PETへの添加が、ガラス繊維強化PET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(DAM)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。

【図面の簡単な説明】

40

【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繊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、 $30 \sim 90$  重量％、より好ましくは  $50 \sim 70$  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。ガラス繊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、ガラス繊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、繊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、繊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、隣接する繊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繊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、繊維の周りに高い架橋密度の保護被覆を形成しないが、ポリマー溶融体が繊維の束に浸入するのを、また個々の繊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繊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、ガラス繊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、 $2 \sim 40$  重量％、好ましくは  $2.5 \sim 20.0$  重量％、より好ましくは  $5.0 \sim 15.0$  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、 $\gamma$ -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）- $\gamma$ -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）- $\gamma$ -アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -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）- $\gamma$ -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、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピル-トリ-メトキシシラン、 $N$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -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-（ $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピル）アミン、 $N$ -フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノ- $3,3$ -ジメチルブチルトリ-メトキシシラン、 $\gamma$ -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、二者択一の架橋剤として、上記背景技術の項で引用した文献に開示されている多

10

20

30

40

50



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成分がガラス繊維の表面で互いに接触するようにすることにより解決される。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、Michaelman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Maldene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Glascol 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F<sub>3</sub>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

#### 【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繊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繊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。

30

#### 【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、より多くのガラス繊維を切断し、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。ガラス繊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。

40

#### 【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。繊維が含浸されると、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)中にガラス繊維が損傷を受けないよう保護し、繊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

50

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。繊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、繊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ジョン、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。

10

#### 【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。

20

・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、PEG 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%の量でサイジング組成物中に含まれるカチオン性潤滑剤、

30

・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、

40

・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

50

スノニルフェニルなど。

【0032】

サイジング組成物は、ガラス繊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、繊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繊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。細断したガラス繊維では通常、繊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、細断された繊維に噴霧される。コーティングされた繊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、ガラス繊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、ガラス繊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、ガラス繊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繊維は、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、ピ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

30

【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

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。熱可塑性ポリエステルはPETであることがより好ましい。

【0035】

現在、市場で入手可能なガラス繊維と比べて、上述のようなサイジング剤でコーティングしたガラス繊維は、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、ガラス繊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テルである場合に増大した。固相後縮合(SSPC)プロセスは、第1の工程で、比較的分子量の、したがってそれに対応して低粘度の熱可塑性ポリエステルの製造を可能にする。低粘度であるため、ガラス繊維と熔融ポリエステルの混合過程でのガラス繊維の破断が減少する。ガラス繊維と熔融ポリエステルの混合過程で混合した後、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

【0036】

その後、第2の工程で、ポリエステルの分子量を増加させるために、ガラス繊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、ポリエステ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。ポリエステルがPET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の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中の圧力は、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

【0037】

本発明のポリマー組成物のSSPC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。

【0038】

驚いたことに、ガラス繊維強化熱可塑性ポリエステル複合材料の耐加水分解性は、ポリエステ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せることができる。エポキシ基含有安定剤は、エポキシ化脂肪酸エステ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的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

【0039】

安定剤、好ましくはエポキシ化植物油は、SSPC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、SSPC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

【0040】

ポリエステ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。ポリエステルがPETの場合、特にそうである。残念ながら、造核剤を使用すると、繊維強化ポリエステ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テ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 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.7 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である。濃度は、好ましくは $0.02 \sim 1$ 重量%、より好ましくは $0.05 \sim 0.2$ 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、Barretts Minerals Inc.より入手のタルク、Microtalc MP 1250。

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

GF2：ガラス繊維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繊維。

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。

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

#### 【0042】

##### [ 混練によるPET組成物の調製 ]

Berstorf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 $260 \sim 310$  に設定し、スクリー速度を300RPMとした。収率は $180 \text{ kg/h}$ 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。ガラス繊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。

#### 【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 $25 \text{ kg}$ のPET細粒を仕込み、圧力を $80 \text{ mbar}$ 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 $4 \text{ mbar}$ 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 $4 \text{ mbar}$ に維持し、窒素を流した。目標のRSV1.43が達成されるまで、約 $10 \sim 24$ 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 $260 \sim 270$  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】

[ 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 (RSV) 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 1A 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】

10

[ 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 ]

最新のガラス繊維 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】

20

[ 実施例 I ]

比較実験 A と同様であるが、最新のガラス繊維 1 に代えて、本発明のガラス繊維 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、ガラス繊維 2、すなわち本発明のガラス繊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。

30

【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。

40

【0056】

本発明のガラス繊維 2 を含む実施例 II の組成物の耐加水分解性は、最新のガラス繊維を含む比較実験 B の組成物の耐加水分解性よりはるかに良好である。本発明のガラス繊維を使用すると、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 ]

50

実施例 I と同様であるが、組成物は S S P C 工程に供しなかった。

【 0 0 5 8 】

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。

【 0 0 5 9 】

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、S S P C 後によりかなり改善されたことがわかる。

【 0 0 6 0 】

[ 実施例 I I I および I V ]

実施例 I I 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 I V）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。

【 0 0 6 1 】

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。

【 0 0 6 2 】

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。

【 0 0 6 3 】

[ 実施例 V ]

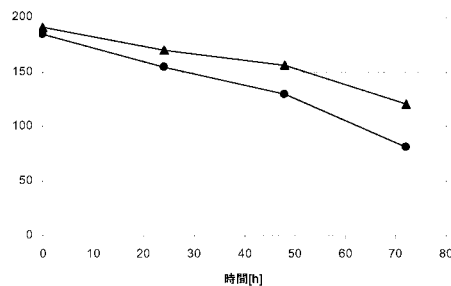
実施例 I V と同じであるが、ペレット表面に 1.3 部の E L O を散布した。グラフ 4 に試験試料の引張強さを示す。72 時間曝露後の試験試料の引張強さを表 1 に示す。実施例 V の組成物の引張強さは、造核剤を使用していともなお、非常に高い水準にある。

10

20

【 図 1 】

[図1]

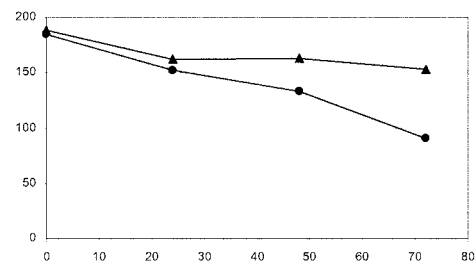


グラフ1、Y軸は引張強さ(MPa)、X軸は時間(h)である；

●比較実験A、▲実施例I

【 図 2 】

[図2]

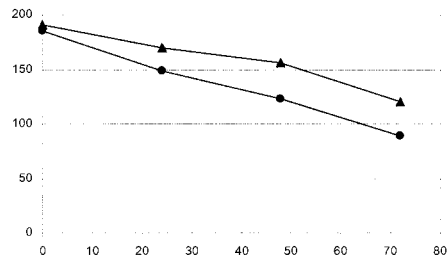


グラフ2、Y軸は引張強さ(MPa)、X軸は時間(h)である；

●比較実験B、▲実施例II

【 図 3 】

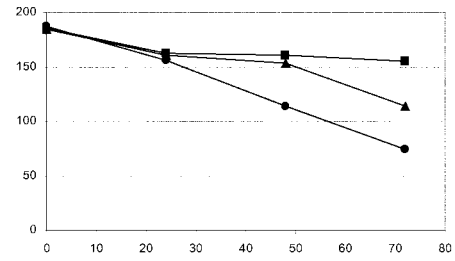
[図3]



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

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G59/32 C08L63/00 C03C25/10 C03C25/26 C03C25/36  
C08J5/08 C08L23/08 C08L35/00 C08G59/42 C08K3/40

ADD.

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)

C08G C08L C03C C08J C08K

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)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

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
	----- -/-	

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2013

Date of mailing of the international search report

03/12/2013

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

Mill, Sibel

## 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 25-07-2006 CN 1805910 A 19-07-2006 EP 1641724 A1 05-04-2006 JP 4963957 B2 27-06-2012 JP 2006527796 A 07-12-2006 KR 20060017535 A 23-02-2006 US 2004258912 A1 23-12-2004 WO 2004110948 A1 23-12-2004
WO 2008073503	A1	19-06-2008	CA 2671889 A1 19-06-2008 CN 101558020 A 14-10-2009 EP 2102128 A1 23-09-2009 JP 5198468 B2 15-05-2013 JP 2010513730 A 30-04-2010 KR 20090092833 A 01-09-2009 RU 2009127116 A 20-01-2011 TW 200838819 A 01-10-2008 US 2008241533 A1 02-10-2008 WO 2008073503 A1 19-06-2008
WO 0149627	A1	12-07-2001	AT 360604 T 15-05-2007 AU 780257 B2 10-03-2005 AU 2578101 A 16-07-2001 BR 0016756 A 24-09-2002 CA 2404200 A1 12-07-2001 CN 1414927 A 30-04-2003 DE 60034593 T2 27-12-2007 EP 1252117 A1 30-10-2002 JP 2003519077 A 17-06-2003 MX PA02006428 A 29-11-2002 TW 574160 B 01-02-2004 US 6365272 B1 02-04-2002 WO 0149627 A1 12-07-2001
WO 2009062137	A1	14-05-2009	CA 2704484 A1 14-05-2009 CN 101855183 A 06-10-2010 EP 2227446 A1 15-09-2010 JP 2011504161 A 03-02-2011 KR 20100097134 A 02-09-2010 RU 2010123188 A 20-12-2011 TW 200932696 A 01-08-2009 US 2009137175 A1 28-05-2009 WO 2009062137 A1 14-05-2009
EP 2199265	A1	23-06-2010	CN 101687698 A 31-03-2010 EP 2199265 A1 23-06-2010 ES 2397122 T3 04-03-2013 US 2010215940 A1 26-08-2010 WO 2009051005 A1 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)
<b>C 0 8 K 5/29 (2006.01)</b>	C 0 8 K 5/29	
<b>C 0 8 K 5/1515 (2006.01)</b>	C 0 8 K 5/1515	
<b>C 0 3 C 25/10 (2006.01)</b>	C 0 3 C 25/02	N
<b>D 0 6 M 101/00 (2006.01)</b>	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, RS, 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, 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, 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 6 1 0 0 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 6 1 0 0 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 4 6 5 1 バティス, ルートデュ マエストリシュト 6 7

(72)発明者 マッソン, ナディア  
ベルギー, ビー 4 6 5 1 バティス, ルートデュ マエストリシュト 6 7

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