

(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2010-536942

(P2010-536942A)

(43) 公表日 平成22年12月2日(2010.12.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 69/00 (2006.01)	C O 8 L 69/00	4 J 0 0 2
C O 8 L 25/02 (2006.01)	C O 8 L 25/02	
C O 8 K 9/08 (2006.01)	C O 8 K 9/08	
C O 8 L 51/04 (2006.01)	C O 8 L 51/04	
C O 8 L 101/00 (2006.01)	C O 8 L 101/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2010-520456 (P2010-520456)	(71) 出願人	504037346
(86) (22) 出願日	平成20年8月2日 (2008.8.2)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成22年4月15日 (2010.4.15)		Bayer Material Science AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/006389		ドイツ連邦共和国デー51368レーフ エルクーゼン
(87) 国際公開番号	W02009/021648	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成21年2月19日 (2009.2.19)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	102007038438.8	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成19年8月16日 (2007.8.16)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100088801
			弁理士 山本 宗雄
		(74) 代理人	100126789
			弁理士 後藤 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラスファイバー強化ポリカーボネート成形組成物

(57) 【要約】

本発明は、グラスファイバー強化ポリカーボネート組成物並びに A) ポリカーボネート、ポリエステルカーボネートまたはそれらの混合物、10～85重量部、好ましくは30～80重量部、特に40～70重量部、B) ゴムフリービニルコポリマー、10～50重量部、好ましくは15～40重量部、特に20～35重量部、C) エポキシポリマー含有サイズ剤付グラスファイバー、5～50重量部、好ましくは7～35重量部、特に8～25重量部、D) ゴム変性グラフトポリマー、0～2重量部、好ましくは0～1重量部、より好ましくは0重量部、および E) 常套のポリマー添加剤、0～10重量部、好ましくは0.01～5重量部、特に0.1～3重量部、を含む成形材料であって、成分 D と異なるゴム変性ポリマーを含まず、かつ、成分 A + B + C + D + E の合計が100重量部に標準化されており、先行技術と比較して高い剛性、高い流動性、高い加工安定性、良好な耐薬品性および光と熱との影響に関して良好な老化安定性を特徴とする成形材料、並びに成形物品の製造への本発明の組成物の使用、並びに本発明の組成物を含有する成形物品に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) ポリカーボネート、ポリエステルカーボネートまたはそれらの混合物、10～85重量部、

B) ゴムフリービニルコポリマー、10～50重量部、

C) エポキシポリマーを含むサイズ剤付グラスファイバー、5～50重量部、

D) ゴム変性グラフトポリマー、0～2重量部、および

E) 市販のポリマー添加剤、0～10重量部

を含む組成物であって、成分D)と異なるゴム変性ポリマーを含まない組成物。

【請求項 2】

10

ゴムフリービニルコポリマー(成分B)15～40重量部を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

ゴムフリービニルコポリマー(成分B)20～35重量部を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項 4】

ゴム変性グラフトポリマー(成分D)0～1重量部を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

ゴム変性グラフトポリマー(成分D)を含まない、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 6】

成分Cが

C.1 連続ストランド、長いグラスファイバーおよびチョップトガラスストランドからなる群からの少なくとも1つの成分から選択されるグラスファイバー、

C.2 エポキシポリマーを含むサイズ剤、並びに

C.3 要すれば定着剤

を含むサイズ剤付グラスファイバーである、請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

30

成分Cとしてグラスファイバーを実質的に

C.2.1 エポキシポリマー、C.2に対して50～100wt.%並びに

C.2.2 ポリウレタン、ポリオレフィン、アクリレート含有ポリマー、スチレン含有ポリマーおよびポリアミドの群から選択される1種類以上の別のポリマー、C.2に対して0～50wt.%

からなるサイズ剤C.2と共に含む、請求項6に記載の組成物。

【請求項 8】

エポキシポリマーC.2.1として、

C.2.1.1 エピクロロヒドリンおよび

C.2.1.2 少なくとも2つのヒドロキシル基を有するアルコール

40

から作られるエポキシ樹脂を使用する、請求項7に記載の組成物。

【請求項 9】

ビスフェノールAを二官能性アルコール成分C.2.1.2として使用する、請求項8に記載の組成物。

【請求項 10】

成分Cによるサイズ剤付グラスファイバーの炭素含量が0.1～1wt.%である、請求項1～9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

成分Cによるグラスファイバーの平均径が5～25μmである、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

50

【請求項 1 2】

成分 E として、難燃剤、ドリップ防止剤、滑剤および離型剤、成核剤、帯電防止剤、安定剤、成分 C 以外の充填剤および強化剤、並びに染料および顔料からなる群から選択される少なくとも 1 種類の添加剤を含む、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 3】

成分 B が

B . 1 ビニル芳香族または環置換ビニル芳香族の群から選択される少なくとも 1 種類のモノマー、成分 B に対して 7 0 ~ 8 0 w t . % 並びに

B . 2 ビニルシアニド、(メタ)アクリル酸 (C ₁ ~ C ₈) アルキルエステル、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸の誘導体の群から選択される少なくとも 1 種類のモノマー、成分 B に対して 2 0 ~ 3 0 w t . %

のゴムフリービニルコポリマーである、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 4】

成分 B . 1 がスチレンであり、成分 B . 2 がアクリロニトリルである、請求項 1 3 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

成分 D として、実質的に二重結合を含まないゴムベースグラフトポリマーを含む、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 6】

成分 D として、アクリレートゴム、シリコンゴムおよびシリコン - アクリレートコンポジットゴムからなる群から選択されるゴムベースグラフトポリマーを含む、請求項 1 5 に記載の組成物。

【請求項 1 7】

成形物品の製造への、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の組成物を含む成形物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、先行技術と比較して高い剛性、高い流動性、高い加工安定性、良好な耐薬品性並びに光および熱の影響に関して良好な耐老化性に優れるグラスファイバー強化ポリカーボネート組成物および成形組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ポリカーボネートおよびゴム変性スチレンポリマー、例えば A B S (アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンポリマー)、を含む組成物は、その優れた機械的特性と良好な溶融流動性とのバランスで知られている。それらは多くの様々な適用エリアで、例えば車体構造において、建設分野において、および事務機器および屋内電気器具用のハウジングにおいて、使用される。

【0 0 0 3】

表面積の広い成形部品を製造するために、低い熱膨張率および良好な寸法安定性、並びに形状安定性および高い剛性が一般的に必要とされる。これらの特性は、充填剤または強化剤の添加によって達成される。高い弾性率は、特に、繊維状強化剤を添加することによって得られる。しかしながら、充填剤または強化剤の添加は、一般的に、靱性および、特にポリマー溶融物の流動性、すなわち、加工特性、に悪影響を及ぼす。結果として、加工温度の増加が通常要求され、このことは材料の靱性の更なる低減を伴う。実際的な強化剤の充填度、および従って、達成されうる材料の剛性は、事実上、これらのパラメータによって制限され、表面積が大きく、かつ、壁体が非常に薄い成形部品は、しばしば以下に記述する先行技術に一致するポリカーボネート組成物では製造できない。これらの適用エリアに関して、そのようなポリカーボネート組成物を改良された流動性および高い弾性率で

10

20

30

40

50

製造すること並びに幅広い加工ウィンドウ (processing window) に渡って良好な靱性を備え、かつ、熱老化に関して安定して製造することへの要求がある。このタイプの組成物から製造される成形部品は、しばしばペイントされ、かつ、これに関連して必要とされる後処理との関連で、一般的に、薬品、例えばペイント溶媒、と接触することになるので、十分な耐薬品性への更なる要求がある。このため、低分子量ポリカーボネートは、通常、耐応力亀裂性への悪影響をもたらすので、ポリマー溶融物の流動性を改良するための低分子量ポリカーボネートの使用は問題外である。

【0004】

グラスファイバー強化ポリカーボネート組成物を含むゴム変性ビニルコポリマーが先行技術で知られている。

10

【0005】

WO-A 00/39210は、ポリカーボネート、スチレン樹脂、リン酸エステルおよび強化剤 (例えばグラスファイバー)、並びに要すればシリコン-アクリレートコンポジットゴムとビニルモノマーベースのグラフトシェルとをベースとするグラフトポリマーを含むポリカーボネート組成物であって、改良された加水分解抵抗、良好な耐燃性および改良された機械的特性が認められるポリカーボネート組成物を開示している。用いられるスチレン樹脂は、ゴムベースのグラフトポリマーを含む。グラスファイバーサイズ剤は開示されていない。

【0006】

EP-A 1 240 250は、ポリカーボネート10~93wt. %、ゴム弾性ベースのグラフトポリマー3~50wt. %、熱可塑性コポリマー3~50wt. %および粒状鉱物と繊維状充填剤との混合物1~20wt. %を含むポリカーボネート組成物であって、熱膨張の低減、良好な靱性、良好な寸法安定性およびゲート領域における改良された表面品質を伴う高い流動性が認められるポリカーボネート組成物を開示している。

20

【0007】

EP-A 0 624 621は、ポリカーボネート10~80wt. %、ゴム変性グラフトポリマー10~80wt. %およびポリオレフィンワックスを含むコーティングを有するグラスファイバー5~50wt. %を含むポリカーボネート組成物であって、改良された靱性および延性が認められるポリカーボネート組成物を開示している。

【0008】

EP-A 0 345 652は、ポリカーボネート10~75wt. %、ゴムベースのグラフトコポリマー10~50wt. %、スチレンコポリマー50wt. %以下、tert-ブチル(メタ)アクリレートを含むターポリマー0.5~50wt. %および強化剤 (例えばグラスファイバー) 5~50wt. %を含むポリカーボネート組成物であって、高い強度、良好な靱性および低い黄変が認められるポリカーボネート組成物を開示している。この出願において使用されているグラスファイバーは、概して、所定のサイズ剤および定着剤を備えるが、サイズ剤の組成はここには開示されていない。

30

【0009】

しかしながら、上記先行技術文献は、ポリカーボネート、ゴムフリービニルコポリマー (例えば、スチレン-アクリロニトリルコポリマー) およびゴムを含まないグラフトポリマーもしくは非常に少量のゴム含有グラフトポリマー (すなわち、2wt. %以下) を含む組成物を全く開示していない。

40

【0010】

先行技術において記述されている組成物であって、ゴム変性グラフトポリマーを2wt. %よりも多く含む組成物の欠点は、低すぎる溶融流動性および不十分な耐老化性である。

【0011】

ポリカーボネート、グラスファイバーおよびゴムフリービニルコポリマーを含む組成物であって、ゴム変性ビニルコポリマーを含まないかまたは非常に少量のゴム変性ビニルコポリマーを含む組成物も先行技術で知られている。

50

【 0 0 1 2 】

WO - A 8 4 / 0 4 3 1 7 は、ポリカーボネート、スチレン樹脂、サイズ剤なしのグラスファイバーおよびハイドロジェンポリシロキサンを含むポリカーボネート組成物であって、高い耐衝撃性および高いモジュラスが認められるポリカーボネート組成物を開示している。

【 0 0 1 3 】

EP - A 0 6 4 7 6 7 9 は、ビスフェノールモノマーユニットとレソルシノールモノマーユニットとを備える特定のコポリカーボネート、ビニル芳香族モノマー成分とシアネート化ビニルモノマー成分とのゴム含有コポリマーおよび／またはコポリマー並びに無機充填剤（例えば、グラスファイバー）を含むポリカーボネート組成物であって、良好な流動性、高い耐衝撃性および良好な表面品質が認められるポリカーボネート組成物を開示している。グラスファイバーサイズ剤は開示されていない。

10

【 0 0 1 4 】

EP - A 1 0 3 8 9 2 0 は、実質的に溶融重合によって製造される特定の芳香族ポリカーボネート、スチレンベースの樹脂（例えば、スチレン含量少なくとも 20 %、好ましくは少なくとも 30 % のスチレン - アクリロニトリルコポリマー）、強化繊維状充填剤および要すればエラストマーポリマーからなるポリカーボネート組成物であって、改良された湿式加熱抵抗（moist heat resistance）および改良された靱性が認められるポリカーボネート組成物を開示している。使用されるグラスファイバーがポリマー（例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル酸樹脂、ナイロン樹脂など）で作られたサイズ剤でコーティングされていてもよいことが開示されている。実施例において、ポリウレタンサイズ剤付グラスファイバーを含む組成物のみが開示されている。

20

【 0 0 1 5 】

WO - A 2 0 0 6 / 0 4 0 0 8 7 は、ポリカーボネート、スチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸のターポリマー、並びに長いグラスファイバーを含むポリカーボネート組成物であって、改良された引張強さ、弾性率および耐衝撃性の組み合わせが認められるポリカーボネート組成物を開示している。加えて、これらの組成物は、好ましくは、ゴム含有グラフトポリマーおよびゴムフリーコポリマーの群から選択される少なくとも 1 種類のポリマーを含む。長いグラスファイバーがサイズ剤で表面変性されていてもよいことが開示されており、サイズ剤の化学的性質に関する情報は開示されていない。

30

【 0 0 1 6 】

先行技術に開示されているゴムフリースチレン樹脂ベースのグラスファイバー強化ポリカーボネート組成物は一般的に良好な溶融流動性および耐老化性を示すが、それらは、ある適用エリアに関して、特に高い加工温度において、不十分な靱性が認められ、不十分な耐薬品性および剛性が認められる。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 7 】

従って、本発明は、熱および光の影響に関して老化に耐性があり、改良された加工安定性（すなわち、高い加工温度であっても安定な靱性）、改良された剛性および改良された耐薬品性を有する、さらさらのポリカーボネート組成物を提供するという目的に基づく。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 8 】

意外なことに、この目的は、

A) ポリカーボネート、ポリエステルカーボネートまたはそれらの混合物、10 ~ 85 重量部、好ましくは 30 ~ 80 重量部、特に 40 ~ 70 重量部、

B) ゴムフリービニルコポリマー、10 ~ 50 重量部、好ましくは 15 ~ 40 重量部、特に 20 ~ 35 重量部、

C) エポキシポリマーを含むサイズ剤付グラスファイバー、5 ~ 50 重量部、好ましくは 7 ~ 35 重量部、特に 8 ~ 25 重量部、

50

D) ゴム変性グラフトポリマー、0 ~ 2 重量部、好ましくは 0 ~ 1 重量部、特に好ましくは 0 重量部、および

E) 市販のポリマー添加剤、0 ~ 10 重量部、好ましくは 0.01 ~ 5 重量部、特に 0.1 ~ 3 重量部

を含む組成物であって、成分 D) と異なるゴム変性ポリマーを含まず、かつ、成分 A + B + C + D + E の合計が 100 重量部に標準化されている組成物によって達成されることがわかった。

【0019】

成分 A

本発明による好適な成分 A による芳香族ポリカーボネートおよび / または芳香族ポリエステルカーボネートは、文献で知られているかまたは文献で知られている方法によって製造されうる (芳香族ポリカーボネートの製造に関しては、例えば、Schneil, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964、および DE - AS 1 495 626、DE - A 2 232 877、DE - A 2 703 376、DE - A 2 714 544、DE - A 3 000 610、DE - A 3 832 396 参照、芳香族ポリエステルカーボネートの製造に関しては、例えば DE - A 3 077 934 参照。)。

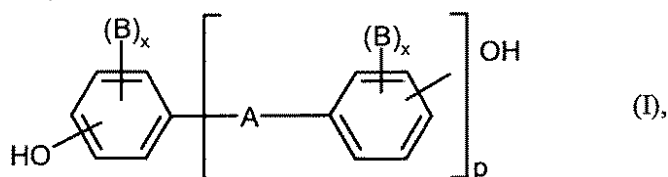
【0020】

芳香族ポリカーボネートの製造は、例えば、ジフェノールと炭酸ハロゲン化物、例えばホスゲン、および / または芳香族ジカルボン酸二ハロゲン化物、好ましくはベンゼンジカルボン酸二ハロゲン化物、とのエステル交換によって、界面重縮合法によって、要すれば連鎖停止剤、例えばモノフェノール、を使用して、かつ、要すれば三官能性以上の分枝剤、例えばトリフェノールもしくはテトラフェノール、を使用して、行われる。ジフェノールと、例えばジフェニルカーボネートとの反応による溶融重合法による製造もまた可能である。

【0021】

芳香族ポリカーボネートおよび / または芳香族ポリエステルカーボネートの製造に関するジフェノールは、好ましくは、式 (I)

【化 1】



(式中、

A は、単結合、C₁ ~ C₅ アルキレン、C₂ ~ C₅ アルキリデン、C₅ ~ C₆ シクロアルキリデン、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆ ~ C₁₂ アリーレンであって、任意にヘテロ原子を含んでもよい別の芳香環が縮合していてもよいものの、または式 (II) もしくは (III)

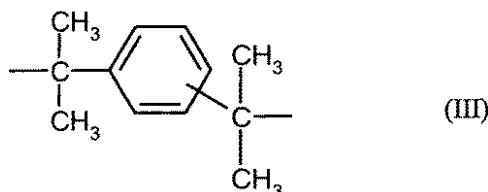
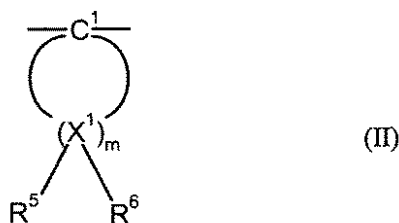
10

20

30

40

【化 2】



10

の基であり、

B は、いずれの場合も、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、好ましくはメチル、またはハロゲン、好ましくは塩素および / または臭素であり、

x は、いずれの場合も、互いに独立して 0、1 または 2 であり、

p は、1 または 0 であり、かつ、

R^5 および R^6 は、それぞれの X^1 に関して個々に選択され、互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは水素、メチルまたはエチルであり、

20

X^1 は、炭素であり、かつ、

m は、4 ~ 7 の整数、好ましくは 4 または 5 であり、

但し、少なくとも 1 つの原子 X^1 において、 R^5 と R^6 は同時にアルキルである。）

のジフェノールである。

【0022】

好ましいジフェノールは、ヒドロキノン、レソルシノール、ジヒドロキシジフェノール、ビス(ヒドロキシフェニル) - $C_1 \sim C_5$ - アルカン、ビス(ヒドロキシフェニル) - $C_5 \sim C_6$ - シクロアルカン、ビス(ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス(ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス(ヒドロキシフェニル) ケトン、ビス(ヒドロキシフェニル) スルホンおよび、 - ビス(ヒドロキシフェニル) ジイソプロピルベンゼンおよびそれらの環臭素化および / または環塩素化誘導体である。

30

【0023】

特に好ましいジフェノールは、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル、ビスフェノール A、2, 4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチルブタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンおよびそれらの二 - および三臭素化または塩素化誘導体、例えば、2, 2 - ビス(3 - クロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパンまたは 2, 2 - ビス(3, 5 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンである。2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) プロパン(ビスフェノール A) が特に好ましい。

40

【0024】

ジフェノールは、単独で用いられても任意の所望の混合物として用いられてもよい。ジフェノールは文献で知られているかまたは文献で知られている方法によって得られる。

【0025】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートの製造に好適な連鎖停止剤は、例えば、フェノール、p - クロロフェノール、p - tert - ブチルフェノールまたは 2, 4, 6 - トリプロモフェノール、および更に長鎖アルキルフェノール、例えば 4 - [2 - (2, 4, 4 - トリメチルペンチル)] フェノール、DE - A 2 842 005 に記載の 4 - (1, 3 - テトラメチルブチル) フェノールまたはアルキル置換基中に炭素原子を全部で 8 ~ 20 個

50

有するモノアルキルフェノールもしくはジアルキルフェノール、例えば 3, 5 - ジ - t e r t . - ブチルフェノール、p - i s o - オクチルフェノール、p - t e r t . - オクチルフェノール、p - ドデシルフェノールおよび 2 - (3, 5 - ジメチルヘブチル) フェノールおよび 4 - (3, 5 - ジメチルヘブチル) フェノールである。用いられる連鎖停止剤の量は、一般的に、用いられる特定のジフェノールのモルの合計に対して 0 . 5 m o l % ~ 1 0 m o l % である。

【0026】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートを既知の方法で、好ましくは用いられるジフェノールの合計に対して 0 . 0 5 ~ 2 . 0 m o l % の三官能性以上の化合物、例えば三以上のフェノール基を有する化合物、の混入によって、分枝してもよい。

10

【0027】

ホモポリカーボネートとコポリカーボネートの両方が好適である。用いられるジフェノール総量に対して 1 ~ 2 5 w t . %、好ましくは 2 . 5 ~ 2 5 w t . % の、ヒドロキシアリールオキシ末端基を有するポリジオルガノシロキサンを本発明による成分 A のコポリカーボネートの製造に用いることも可能である。これらは既知であり (U S 3 4 1 9 6 3 4)、文献で知られている方法によって製造されうる。ポリジオルガノシロキサンを含むコポリカーボネートの製造は、D E - A 3 3 3 4 7 8 2 に記述されている。

【0028】

好ましいポリカーボネートは、ビスフェノール A ホモポリカーボネートに加えて、ビスフェノール A と、ジフェノールのモルの合計に対して 1 5 m o l % 以下の好ましいかまたは特に好ましいと言及した別のジフェノール、特に 2, 2 - ビス (3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、と、のコポリカーボネートである。

20

【0029】

芳香族ポリエステルカーボネートの製造に関する芳香族ジカルボン酸二ハロゲン化物は、好ましくは、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルエーテル - 4, 4' - ジカルボン酸およびナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸の二酸二塩化物である。イソフタル酸の二酸二塩化物とテレフタル酸の二酸二塩化物との、1 : 2 0 ~ 2 0 : 1 の比の混合物が特に好ましい。

【0030】

炭酸ハロゲン化物、好ましくはホスゲンをも更にポリエステルカーボネートの製造における二官能性酸誘導体として使用する。

30

【0031】

芳香族ポリエステルカーボネートの製造に関する可能な連鎖停止剤は、既に言及したモノフェノールに加えて、更にそれらのクロロカーボネート並びに芳香族モノカルボン酸の酸塩化物であって、任意に C₁ ~ C₂₂ アルキル基またはハロゲン原子によって置換されていてもよいもの、並びに脂肪族 C₂ ~ C₂₂ モノカルボン酸塩化物である。

【0032】

連鎖停止剤の量は、フェノール系連鎖停止剤の場合、ジフェノールのモルに対して、モノカルボン酸塩化物連鎖停止剤の場合、ジカルボン酸二塩化物のモルに対して、それぞれ、0 . 1 ~ 1 0 m o l % である。

40

【0033】

芳香族ポリエステルカーボネートは、更に、混入芳香族ヒドロキシカルボン酸を含んでもよい。

【0034】

芳香族ポリエステルカーボネートは、直鎖であっても既知の方法で分枝されていてもよい (この関連で、D E - A 2 9 4 0 0 2 4 および D E - A 3 0 0 7 9 3 4 参照。) 。

【0035】

使用されうる分枝剤は、例えば、三官能性以上の塩化アシル、例えば、トリメシン酸三塩化物、シアヌル酸三塩化物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸四

50

塩化物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸四塩化物もしくはピロメリット酸四塩化物、0.01 ~ 1.0 mol % (用いられるジカルボン酸二塩化物に対する。)、または三官能性以上フェノール、例えばフロログルシノール、4, 6 - ジメチル - 2, 4, 6 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) ヘプト - 2 - エン、4, 6 - ジメチル - 2, 4, 6 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) ヘプタン、1, 3, 5 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1, 1, 1 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、2, 2 - ビス[4, 4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル] プロパン、2, 4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニルイソプロピル) フェノール、テトラ - (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、2, 6 - ビス(2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチル - フェノール、2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) プロパン、テトラ - (4 - [4 - ヒドロキシ - フェニルイソプロピル] フェノキシ) メタンおよび1, 4 - ビス[4, 4' - ジヒドロキシトリフェニル] メチル] - ベンゼン、用いられるジフェノールに対して0.01 ~ 1.0 mol %である。フェノール系分枝剤は、最初に、ジフェノールと共に反応容器に導入され、酸塩化物分枝剤は、酸二塩化物と共に導入される。

【0036】

熱可塑性芳香族ポリエステルカーボネート中のカーボネート構造単位の割合は、所望の通り変更されうる。好ましくは、カーボネート基の含量は、エステル基とカーボネート基との合計に対して、100 mol %以下、特に80 mol %以下、特に好ましくは50 mol %以下である。芳香族ポリエステルカーボネートのエステル分とカーボネート分の両方が重縮合物中にブロックの形態で存在してもランダム分散体の形態で存在してもよい。

【0037】

好ましい態様において、成分Aの重量平均分子量 M_w (GPC、光散乱または沈降によって決定される。)は、23000 g/mol ~ 40000 g/mol、好ましくは24000 g/mol ~ 35000 g/mol、特に25000 ~ 32000 g/molである。

【0038】

成分B

好ましい態様において、成分Bは、

B. 1 ビニル芳香族 (例えば、スチレンおよび - メチルスチレン) または環置換ビニル芳香族 (例えば、p - メチルスチレンおよびp - クロロスチレン) の群から選択される少なくとも1種類のモノマー、70 ~ 80 wt. %、好ましくは72 ~ 78 wt. %、特に75 ~ 78 wt. % (いずれの場合も成分Bに対する。)と

B. 2 ビニルシアニド (例えば、不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリルおよびメタクリロニトリル)、(メタ)アクリル酸 ($C_1 \sim C_8$) アルキルエステル (例えば、メチルメタクリレート、n - ブチルアクリレートおよびtert. - ブチルアクリレート)、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸の誘導体 (例えば、無水マレイン酸およびN - フェニルマレイミド) の群から選択される少なくとも1種類のモノマー、20 ~ 30 wt. %、好ましくは22 ~ 28 wt. %、特に22 ~ 25 wt. % (いずれの場合も成分Bに対する。)と

のゴムフリービニルコポリマーである。

【0039】

コポリマーBは、樹脂状、熱可塑性かつゴムフリーである。特に好ましくは、成分Bは、スチレン (B. 1) とアクリロニトリル (B. 2) とのゴムフリーコポリマーである。

【0040】

このタイプのコポリマーは既知であり、フリーラジカル重合によって、特にエマルジョン、サスペンション、溶液またはバルク重合によって、製造されうる。

【0041】

(コ) ポリマーは、好ましくは、平均分子量 (M_w) (重量平均、GPC、光散乱または沈降によって決定される。)が15000 ~ 250000 g/mol、特に50000

10

20

30

40

50

～200000 g/mol、特別に80000～160000 g/molである。

【0042】

成分C

好ましい態様において、成分Cは、

C. 1 連続ストランド（ロービング）、長いグラスファイバーおよびチョップトガラスストランドからなる群からの少なくとも1種類の成分から選択されるグラスファイバーと、

C. 2 エポキシポリマーを含むサイズ剤と、

C. 3 要すれば定着剤と、

を有する、サイズ剤付グラスファイバーである。

10

【0043】

サイズ剤C. 2と定着剤C. 3は、好ましくは、成分Cにおいて、成分C中で測定される炭素含量が0.1～1wt. %、好ましくは0.2～0.8wt. %、特に好ましくは0.3～0.7wt. %である量で用いられる。

【0044】

成分C. 1によるグラスファイバーは、好ましくは、E -、A - またはC - ガラスで作られている。グラスファイバーの直径は、好ましくは5～25 μm、特に好ましくは6～20 μm、最も好ましくは7～15 μmである。長いグラスファイバーは、好ましくは長さ5～50 mm、特に好ましくは5～30 mm、最も好ましくは7～25 mmである。長いグラスファイバーは、例えばWO - A 2006/040087に記述されている。好ましくは、チョップトガラスストランド中の少なくとも70wt. %のグラスファイバーが60 μmよりも長い。

20

【0045】

サイズ剤C. 2は、好ましくは、

C. 2. 1 エポキシポリマー、50～100wt. %、好ましくは70～100wt. %、特に好ましくは80～100wt. %（いずれの場合もC. 2に対する。）と、

C. 2. 2 1種類以上の別のポリマー、0～50wt. %、好ましくは0～30wt. %、特に好ましくは0～20wt. %（いずれの場合もC. 2に対する。）と

からなる。

30

【0046】

最も好ましくは、サイズ剤C. 2は、もっぱらエポキシポリマーC. 2. 1のみからなる（すなわち、サイズ剤C. 2は成分C. 2. 2による別のポリマーを含まない。）。

【0047】

C. 2. 1によるエポキシポリマーは、例えば、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂エステルまたはエポキシ樹脂ポリウレタンである。

【0048】

好ましい態様において、成分C. 2. 1によるエポキシポリマーは、

C. 2. 1. 1 エピクロロヒドリンと、

C. 2. 1. 2 好ましくは少なくとも2つのヒドロキシル基を有する芳香族アルコールと

40

から作られるエポキシ樹脂である。

【0049】

成分C. 2. 1. 2は、好ましくはフェノール系樹脂、例えばノボラック、または式(I)の化合物である。成分C. 2. 1. 2は、特に好ましくはビスフェノールAである。

【0050】

成分C. 2. 2は、好ましくは、ポリウレタン、ポリオレフィン、アクリレート含有ポリマー、スチレン含有ポリマーおよびポリアミドからなる群から選択される少なくとも1種類のポリマーである。

【0051】

成分C. 3は、好ましくは、シランである。好ましい態様において、シランは、サイズ

50

剤のポリマーに結合するための、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、ビニル基およびメルカプト基の群から選択される官能基、並びにグラスファイバーに結合するための、1～3つ、好ましくは3つのアルコキシ基を有する。例えば、好ましくは、ビニルトリクロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシ-プロピルトリメトキシシラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシ-プロピルトリメトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノ-プロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランおよび γ -クロロプロピルトリメトキシシランからなる群から選択される少なくとも1種類のシランが成分C.3として使用される。成分C.3を含むサイズ剤付グラスファイバーは、サイズ剤のグラスファイバーへの良好な付着を示す。

10

【0052】

成分D

成分Dは、

D.1 D.2上の少なくとも1種類のビニルモノマー、5～70wt. %、好ましくは10～60wt. %、特に20～50wt. %と

D.2 ガラス転移温度10未満、好ましくは0未満、特に好ましくは-20未満の1種類以上の主鎖、30～95wt. %、好ましくは40～90wt. %、特に50～80wt. %と

の1種類以上のグラフトポリマーを含む。

20

【0053】

モノマーD.1は、好ましくは、

D.1.1 ビニル芳香族化合物および/または環置換ビニル芳香族化合物(例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン)および/または($C_1 \sim C_8$)アルキルメタクリレート、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、50～99重量部と、

D.1.2 ビニルシアニド(不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリルおよびメタクリロニトリル)および/または($C_1 \sim C_8$)アルキル(メタ)アクリレート、例えばメチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、および/または不飽和カルボン酸の誘導体(例えば、無水物およびイミド)、例えば無水マレイン酸およびN-フェニルマレイミド、1～50重量部と、の混合物である。

30

【0054】

好ましいモノマーD.1.1は、少なくとも1種類のモノマースチレン、 α -メチルスチレンおよびメチルメタクリレートから選択され、好ましいモノマーD.1.2は、少なくとも1種類のモノマーアクリロニトリル、無水マレイン酸およびメチルメタクリレートから選択される。特に好ましいモノマーの組み合わせは、D.1.1スチレンとD.1.2アクリロニトリルまたはD.1.1およびD.1.2メチルメタクリレートである。

【0055】

グラフトポリマーDに好適な主鎖D.2は、好ましい態様において、飽和している。すなわち、実質的に二重結合を含まない。D.2は、特に好ましくは、アクリレートゴム、シリコンゴムおよびシリコン-アクリレートコンポジットゴムからなる群から選択される少なくとも1種類のゴムである。最も好ましくは、D.2は、シリコンゴムおよびシリコン-アクリレートコンポジットゴムからなる群から選択される少なくとも1種類のゴムである。

40

【0056】

D.2による好適なアクリレートゴムは、好ましくは、アルキルアクリレートと、任意に別の重合性エチレン性不飽和モノマー、D.2に対して40wt. %以下と、のポリマーである。好ましい重合性アクリレートとしては、 $C_1 \sim C_8$ アルキルエステル、例えば、メチル、エチル、ブチル、n-オクチルおよび2-エチルヘキシルエステル；ハロアル

50

キルエステル、好ましくはハロ - C₁ ~ C₈ - アルキルエステル、例えばクロロエチルアクリレート、並びにこれらのモノマーの混合物が挙げられる。

【0057】

架橋のために、1よりも多くの重合性二重結合を有するモノマーを共重合してもよい。架橋モノマーの好ましい例は、C原子3~8個を有する不飽和モノカルボン酸とC原子3~12個を有する不飽和1価アルコールまたはOH基2~4個およびC原子2~20個を有する飽和ポリオールとのエステル、例えばエチレングリコールジメタクリレート、アリルメタクリレート；ポリ不飽和複素環化合物、例えばトリビニルおよびトリアリルシアヌレート；多官能性ビニル化合物、例えばジ-およびトリビニルベンゼン；更にトリアリルホスフェートおよびジアリルフタレートである。好ましい架橋モノマーは、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジアリルフタレートおよび少なくとも3つのエチレン性不飽和基を有する複素環化合物である。特に好ましい架橋モノマーは、環状モノマートリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリルベンゼンである。架橋モノマーの量は、好ましくは、主鎖D₂に対して、0.02~5wt. %、特に0.05~2wt. %である。少なくとも3つのエチレン性不飽和基を有する環状架橋モノマーの場合、量を主鎖D₂の1wt. %未満に制限することが有利である。

10

【0058】

主鎖D₂の製造のためにアクリレートに加えて任意に使用してもよい好ましい「別の」重合性エチレン性不飽和モノマーは、例えば、アクリロニトリル、スチレン、-メチルスチレン、アクリルアミド、ビニル-C₁~C₆-アルキルエーテルおよびメチルメタクリレートである。

20

【0059】

D₂による別の好適な主鎖は、DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540およびDE-OS 3 631 539に記述されているようなグラフト活性部位を有するシリコンゴムである。

【0060】

グラフトコポリマーDは、フリーラジカル重合によって、好ましくはエマルジョン重合によって製造される。

【0061】

主鎖D₂の平均粒度(d₅₀値)は、一般的に、0.05~1μm、好ましくは0.07~0.5μm、特に好ましくは0.1~0.4μmである。平均粒度d₅₀は、50wt. %の粒子がその上にあり、かつ、50wt. %の粒子がその下にある直径である。これは、超遠心測定によって決定されうる(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)。

30

【0062】

エマルジョン重合によって製造されるグラフトポリマーにおける主鎖D₂のゲル含量は、好ましくは少なくとも30wt. %、特に好ましくは少なくとも40wt. %、特別には少なくとも50wt. %である(トルエン中で測定。)。ゲル含量は、25において、好適な溶媒中で、これらの溶媒に不溶な画分として決定される(M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

40

【0063】

グラフト反応中、グラフトモノマーが必ずしも主鎖に完全にグラフトするわけではないことが知られているので、本発明によるグラフトポリマーDは、更に主鎖の存在下におけるグラフトモノマーの(共)重合によって得られる生成物およびワークアップ中に一緒に形成される生成物も意味すると理解される。従って、これらの生成物は、更に、グラフトモノマーのフリー(コ)ポリマー、すなわち、ゴムに化学的に結合していない(コ)ポリマー、も含みうる。

50

【 0 0 6 4 】

(E) 別の成分

この組成物は、成分 E として別の添加剤を含んでもよく、ポリマー添加剤、例えば難燃剤（例えば、有機リンまたはハロゲン化合物、特にビスフェノール A ベースのオリゴホスフェート）、ドリップ防止剤（例えば、フッ素化ポリオレフィン、シリコンおよびアラミドファイバーの物質のクラスの化合物）、滑剤および離型剤、例えばペンタエリトリールテトラステアレート、成核剤、帯電防止剤、安定剤、成分 C 以外の充填剤および強化剤（例えば、カーボンファイバー、タルク、マイカ、カオリン、 CaCO_3 ）、並びに染料および顔料（例えば、二酸化チタンまたは酸化鉄）が特に好適である。

【 0 0 6 5 】

成形組成物および成形物品の製造

本発明による熱可塑性成形組成物は、例えばそれぞれの成分を既知の方法で混合し、温度 200 ~ 320、好ましくは 240 ~ 300 において、常套の装置、例えば密閉式ミキサー、押出機および二軸押出機、の中でそれらを溶融配合および溶融押出することによって製造されうる。

【 0 0 6 6 】

個々の成分の混合は、既知の方法で、連続的にかまたは同時に、かつ、約 20（室温）またはより高い温度において行うことができる。

【 0 0 6 7 】

好ましい態様において、本発明による組成物の製造は、二軸押出機において行われ、成分 A、B、D および E を最初に溶融および混合し、次に補助押出機を通じてグラスファイバー C を溶融混合物中に導入し、分散させる。

【 0 0 6 8 】

従って、本発明は、更に、本発明による組成物の製造方法も提供する。

【 0 0 6 9 】

本発明による成形組成物は、あらゆる種類の成形物品の製造に使用されうる。これらは、例えば、射出成形、押出およびブロー成形法によって製造されうる。加工の別の形態は、予め製造されたシートまたはフィルムからの熱成形による成形物品の製造である。

【 0 0 7 0 】

これらの成形物品の例は、フィルム、プロファイル、あらゆる種類のハウジング部品、例えば、屋内電気器具、例えばジュースプレス、コーヒーマシーン、ミキサー、用のもの；事務機器、例えばモニター、フラットスクリーン、ノートパソコン、プリンター、コピー機、用のもの；シート、パイプ、電気設備の電線管、ウィンドウ、ドアおよび建設部門用の別のプロファイル（内装仕上げ材および外部適用）、並びに電気および電子部品、例えばスイッチ、プラグおよびソケットおよび実用車用、特に自動車分野用、の部品である。本発明による組成物は、以下の成形物品または成形部品：鉄道車両、船舶、航空機、バスおよび別の動力車用の内装部品、動力車用の車体部品、小型変圧器を含む電化製品用のハウジング、データの処理および伝達用の装置用のハウジング、医療機器用のハウジングおよびクラディング、マッサージ器具およびそれらのハウジング、子供用乗物玩具、フラットウォールエレメント（flat wall element）、安全装置用のハウジング、断熱輸送コンテナ、衛生設備および浴室設備用の成形品、換気口用のカバーグリッドプレートおよび庭設備用のハウジング、の製造にも好適である。

【実施例】

【 0 0 7 1 】

成分 A：

重量平均分子量 M_w 28000 g/mol（GPC によって決定。）のビスフェノール A ベースの直鎖ポリカーボネート。

【 0 0 7 2 】

成分 B - 1：

アクリロニトリル含量 23 wt. % かつ重量平均分子量約 130000 g/mol の S

10

20

30

40

50

A N コポリマー。

【 0 0 7 3 】

成分 B - 2 :

アクリロニトリル：ブタジエン：スチレンの含量比が 2 0 : 2 8 : 5 2 w t . % である、エマルジョン重合によって製造された A B S ポリマー。

【 0 0 7 4 】

成分 C - 1 :

平均径が 1 3 μ m であり、エピクロロヒドリンとビスフェノール A とから製造されたエポキシ樹脂でできたサイズ剤を有するチョップトガラスストランド。成分 C - 1 の炭素含量は 0 . 6 w t . % である。

10

【 0 0 7 5 】

成分 C - 2 :

平均径が 1 3 μ m であり、ポリウレタンサイズ剤を有するチョップトガラスストランド。成分 C - 1 の炭素含量は 0 . 4 w t . % である。

【 0 0 7 6 】

成分 D :

M e t a b l e n (登 録 商 標) S R K 2 0 0 (三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社 , 日 本) : エ マ ル ジ ョ ン 重 合 に よ っ て 製 造 さ れ る ス チ レ ン - ア ク リ ロ ニ ト リ ル で グ ラ フ ト 化 さ れ た ア ク リ レ ー ト - シ リ コ ー ン コ ン ポ ジ ャ ー ゴ ム 。

20

【 0 0 7 7 】

成分 E - 1 : ペンタエリトリールテトラステアレート

【 0 0 7 8 】

成分 E - 2 : ホスファイト安定剤

【 0 0 7 9 】

本発明による成形組成物の製造および試験

これらの成分を W e r n e r & P f l e i d e r e r 製の Z S K - 2 5 二軸押出機中で溶融温度 2 6 0 において混合する。成形品を溶融温度 2 6 0 および 3 0 0 かつ金型温度 8 0 において、A r b u r g 2 7 0 E タイプの射出成形マシンを使用して製造する。

30

【 0 0 8 0 】

I S O 1 1 4 4 3 に従って 2 6 0 かつ剪断速度 1 0 0 0 s⁻¹ において測定される溶融粘度は、溶融流動性の尺度の役割を果たす。

【 0 0 8 1 】

耐衝撃性を、I S O 1 8 0 - 1 U に従って 2 3 において 8 0 m m × 1 0 m m × 4 m m の試験片において決定する。試験片を、溶融温度 2 6 0 および 3 0 0 において射出成形した。加工温度を上昇させたときの耐衝撃性 a_K の変化は、組成物の加工安定性の尺度の役割を果たし、次式

【 数 1 】

$$\text{加工安定性} = \frac{a_K^{260^\circ\text{C}} - a_K^{300^\circ\text{C}}}{a_K^{260^\circ\text{C}}} * 100\%$$

40

によって計算される。

【 0 0 8 2 】

弾性率を、I S O 5 2 7 に従って、2 6 0 において射出成形された試験棒 (t e s t b a r) において決定する。

【 0 0 8 3 】

菜種油中の、室温における応力亀裂 (E S C) 抵抗は、耐薬品性の尺度の役割を果たす。応力亀裂によって引き起こされる破壊破損に要する時間を、溶融温度 2 6 0 において射出成形した寸法 8 0 m m × 1 0 m m × 4 m m の試験片において、ストレイン・ジグ (s t r a i n j i g) を使用して 2 . 4 % の外部繊維歪に曝し、媒体に完全に浸漬して決

50

定する。この測定を、ISO 4599に基づいて行う。

【0084】

ISO 180-1Uに従って23において、260において射出成形された寸法80mm×10mm×4mmの試験片において決定される、120のホットエア(hot air)において1500時間貯蔵したときの耐衝撃性の低減が耐熱老化性の尺度の役割を果たす。

【0085】

VW規格PV 1303に従って6回の照明サイクルにわたってホットライト(hot light)老化に曝された、260において射出成形された寸法60mm×40mm×2mmの試験片の色の变化(グレースケールにおける变化)は、耐紫外線性の尺度の役割を果たす。

10

【0086】

【表 1】

表1:成形組成物およびその特性

成分[重量部]	1 (比較)	2 (比較)	3 (比較)	4	5 (比較)	6 (比較)	7 (比較)	8	9 (比較)	10	11	12
A PC	60.64	60.64	60.64	60.64	49.75	49.75	49.75	49.75	61.81	61.94	49.46	43.52
B-1 SAN	-	28.83	-	28.83	-	29.85	-	29.85	21.93	26.97	29.67	25.72
B-2 ABS	28.83	-	28.83	-	29.85	-	29.85	-	-	-	-	-
C-1 GF (エポキシサイズ剤付)	-	-	9.94	9.94	-	-	19.90	19.90	9.97	9.99	19.78	29.67
C-2 GF (PU サイズ剤付)	9.94	9.94	-	-	19.90	19.90	-	-	-	-	-	-
D Metablen SRK200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-1 PETS	0.50	0.50	0.50	0.50	0.40	0.40	0.40	0.40	5.98	0.50	0.49	0.49
E-2 Irganox B900	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
特性												
耐衝撃性 $a_K^{260^\circ\text{C}}$ [kJ/m ²]	30	25	43	39	23	27	n.m.	40	39	37	40	38
耐衝撃性 $a_K^{300^\circ\text{C}}$ [kJ/m ²]	33	17	n.m.	35	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	39	37	37	38
加工安定性[%]	-10.0	32.0	n.m.	10.3	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	0.0	0.0	7.5	0.0
熔融粘度[Pas]	315	193	329	229	333	187	356	202	247	212	198	233
弾性率[MPa]	3736	5147	3961	5070	5729	7000	5994	7488	4623	5189	7604	10178
ESC - 破壊までの時間[時間]	1.5	0.1	n.m.	21	0.5	0.02	n.m.	19	2.5	11	8	0.07
熱老化時の靱性の変化 (120°Cにおいて 1500 時間) [%]	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	-41	n.m.	n.m.	+4	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
ホットライト老化による 色変化(6サイクルでの グレースケールの変化)	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	-1.5	n.m.	n.m.	+/-0	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.

n.m. = 非測定

表 1 から、ブタジエンゴム変性スチレン樹脂を含む組成物（比較例 1、3、5、7 および 9）や比較的少量のゴム変性グラフトポリマーとの組み合わせで SAN を含む組成物（比較例 9）が、同じガラスファイバー含量の本発明による実施例（実施例 4、8、10～12）と比較して不十分な流動性および不十分な弾性率を示すことがわかる。更に、ブタジエンゴム変性スチレン樹脂を使用する場合（比較例 5）、耐熱老化性および耐光性も不十分である。エポキシポリマーベースのサイズ剤を有するガラスファイバーを含まない組成物（比較例 1、2、5 および 6）は、エポキシポリマーベースのサイズ剤を有するガラスファイバーを有する類似の組成物と比較して低い靱性が認められる。エポキシポリマーベースのサイズ剤を有さないガラスファイバーを含むゴムフリーの組成物（比較例 2 および 6）は良好な流動性を示すが、耐薬品性および加工安定性が非常に乏しい。光および熱の影響のもとでの流動性、剛性、耐薬品性、靱性、加工安定性および耐老化性の良好な組み合わせは、本発明による組成物においてのみ達成される（実施例 4、8、10～12）。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/006389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08K9/08 C08L69/00		
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) C08L 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 practical, 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.
X	EP 1 038 920 A (TEIJIN CHEMICALS LTD [JP]) 27 September 2000 (2000-09-27) cited in the application examples 32,33 paragraph [0080] claims 1,4,5,8,11,14,18.	1-18
A	EP 1 240 250 B1 (BASF AG [DE]) 27 August 2003 (2003-08-27) cited in the application table 1	1-18
<input 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 document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step 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 18 November 2008		Date of mailing of the international search report 24/11/2008
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 Schlicke, Benedikt

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/006389

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1038920	A	27-09-2000	DE 69922626 D1	20-01-2005
			DE 69922626 T2	22-12-2005
			WO 0022044 A1	20-04-2000
			US 6362269 B1	26-03-2002
EP 1240250	B1	27-08-2003	AT 248204 T	15-09-2003
			DE 19959410 A1	13-06-2001
			WO 0142362 A1	14-06-2001
			EP 1240250 A1	18-09-2002
			ES 2206337 T3	16-05-2004
			JP 2003516456 T	13-05-2003
			MX PA02005636 A	02-09-2002
			US 2003166761 A1	04-09-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/006389

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08K9/08 C08L69/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L C08K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 038 920 A (TEIJIN CHEMICALS LTD [JP]) 27. September 2000 (2000-09-27) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 32,33 Absatz [0080] Ansprüche 1,4,5,8,11,14,18.	1-18
A	EP 1 240 250 B1 (BASF AG [DE]) 27. August 2003 (2003-08-27) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1	1-18
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen. <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. November 2008		Abesenddatum des internationalen Recherchenberichts 24/11/2008
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schlicke, Benedikt

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/006389

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1038920 A	27-09-2000	DE 69922626 D1	20-01-2005
		DE 69922626 T2	22-12-2005
		WO 0022044 A1	20-04-2000
		US 6362269 B1	26-03-2002
EP 1240250 B1	27-08-2003	AT 248204 T	15-09-2003
		DE 19959410 A1	13-06-2001
		WO 0142362 A1	14-06-2001
		EP 1240250 A1	18-09-2002
		ES 2206337 T3	16-05-2004
		JP 2003516456 T	13-05-2003
		MX PA02005636 A	02-09-2002
		US 2003166761 A1	04-09-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 アンドレアス・ザイデル

ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 4 2 ドルマゲン、ビルネンヴェーク 5 番

(72)発明者 ミハエル・エアケレンツ

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 2 3 9 ドウイスブルク、リングシュトラッセ 2 3 番

(72)発明者 エックハルト・ヴェンツ

ドイツ連邦共和国デー - 5 0 6 7 9 ケルン、ジューフェンシュトラッセ 5 番

F ターム(参考) 4J002 AA004 BC06X BC07X BC09X BC11X BD124 BN123 CG01W CG02W CG03W
CG04W CL064 CP034 CP173 DA017 DE117 DE137 DE237 DJ037 DJ047
DJ057 DL006 EH047 EW047 FA044 FA046 FB276 FD016 FD017 FD097
FD137 FD167 GB00 GL00 GN00 GQ00