(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/119360 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 25/14 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)
C08J 5/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050475

(22) 国際出願日: 2014 年 1 月 14 日(14.01.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-014625 2013 年 1 月 29 日(29.01.2013) JP

(71) 出願人: 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 進藤　有一(SHINDO, Yuichi); 〒2908588 千葉県市原市五井南海岸６番地　電気化学工業株式会社　千葉工場内 Chiba (JP). 西野　広平(NISHINO, Kohhei); 〒2908588 千葉県市原市五井南海岸６番地　電気化学工業株式会社　千葉工場内 Chiba (JP). 山田　毅(YAMADA, Takeshi); 〒2908588 千葉県市原市五井南海岸６番地　電気化学工業株式会社　千葉工場内 Chiba (JP). 高橋　淳(TAKAHASHI, Jun); 〒2908588 千葉県市原市五井南海岸６番地　電気化学工業株式会社　千葉工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人: ＳＫ特許業務法人，外(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500034 東京都渋谷区代官山町１４番２４号　ワイエム代官山５階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/119360 A1

(54) **Title**: GLASS-REINFORCED RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : ガラス強化樹脂組成物

(57) **Abstract**: Provided is a glass-reinforced resin composition having excellent mechanical strength, impact strength and moldability. The present invention provides a glass-reinforced resin composition comprising (A) a copolymer which comprises 45 to 85 mass % of an aromatic vinyl monomer unit, 5 to 45 mass% of a (meth)acrylic acid ester monomer unit and 10 to 20 mass% of an unsaturated dicarboxylic acid anhydride monomer unit and (B) a glass which is modified with a cyclic ether having a 3-membered ring structure, wherein the content ratio of the copolymer (A) to the glass (B) is (60 to 95):(5 to 40) by mass.

(57) 要約: 機械強度、衝撃強度、及び成形性に優れたガラス強化樹脂組成物を提供する。本発明によれば、芳香族ビニル単量体単位４５～８５質量%、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位５～４５質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位１０～２０質量%からなる共重合体（Ａ）と、三員環構造を持つ環状エーテルで変性されたガラス（Ｂ）とからなり、前記共重合体（Ａ）と前記ガラス（Ｂ）の質量比は、６０～９５：５～４０である、ガラス強化樹脂組成物が提供される。

明　細　書

発明の名称 ： ガラス強化樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス強化樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来より、家電分野、自動車分野、エレクトロニクスの部品用途において、機械強度及び衝撃強度を向上させるために熱可塑性樹脂にガラス繊維が配合されたガラス繊維強化樹脂組成物が使用されている（例えば、特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平９－１１１０７４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、産業界では、部品軽量化の観点から、部品の薄肉高強度化が要求されており、ガラス繊維強化樹脂組成物に対しても、機械強度及び衝撃強度のさらなる向上が要望されている。

[0005] ガラス繊維強化樹脂組成物の機械強度及び衝撃強度を向上させるにはガラス繊維の配合量を増やせばいいが、ガラス繊維の配合量を増やすと、樹脂組成物の流動性が低下して、成形性が悪化するという新たな問題が生じてしまう。

[0006] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、機械強度、衝撃強度、及び成形性に優れたガラス強化樹脂組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば、芳香族ビニル単量体単位４５～８５質量％、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位５～４５質量％、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位１０～２０質量％からなる共重合体（Ａ）と、三員環構造を持つ環

状エーテルで変性されたガラス（Ｂ）とからなり、前記共重合体（Ａ）と前記ガラス（Ｂ）の質量比は、６０～９５：５～４０である、ガラス強化樹脂組成物が提供される。

発明の効果

[0008] 本発明者らは、機械強度、衝撃強度、及び成形性に優れた樹脂組成物を開発すべく鋭意検討を行ったところ、上記のように、芳香族ビニル単量体単位と、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位を特定の割合で含む共重合体に対して、三員環構造を持つ環状エーテルで変性されたガラスを特定量配合することによって、機械強度、衝撃強度、及び成形性の全てにおいて優れた結果が得られることを見出した。

[0009] このような特性組成の樹脂組成物が優れた物性を示す理由は明らかではないが、種々の実験を行ったところ、（１）ガラスが三員環構造を持つ環状エーテルで変性されていること、（２）共重合体が特定量の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含有すること、（３）共重合体が特定量の不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位を含有することの三条件のうちの一つでも充足されない場合には、機械強度、衝撃強度、及び成形性のうちの少なくとも１つが低下してしまったことから、上記三条件を充足することによる相乗効果によって、機械強度、衝撃強度、及び成形性の全てが向上したものと推測される。

[0010] 特に注目すべき点は、共重合体が特定量の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含有することの重要性である。実験を行う前は、共重合体に（メタ）アクリル酸エステル単量体単位が含まれていなくても強度向上等の効果が奏されるのではないかと想像していたが、実際に実験を行ったみたところ、三員環構造を持つ環状エーテルで変性されているガラスを、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位が含まれていない共重合体に添加したところ、機械強度及び衝撃強度は僅かに向上したのみであった。これに対して、三員環構造を持つ環状エーテルで変性されているガラスを、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位が含まれている共重合体に添加したところ、機械強度及び

衝撃強度が大幅に向上にした。これらの結果から、機械強度及び衝撃強度を大幅に向上させるには、共重合体が特定量の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含有することが必須であることが分かった。

発明を実施するための形態

[0011] ＜用語の説明＞

本願明細書において、「～」という記号は「以上」及び「以下」を意味し、例えば、「Ａ～Ｂ」なる記載は、Ａ以上でありＢ以下であることを意味する。

[0012] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

[0013] ＜＜共重合体（Ａ）＞＞

共重合体（Ａ）の構成単位は、芳香族ビニル単量体単位４５～８５質量％、（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位５～４５質量％、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位１０～２０質量％であり、好ましくは芳香族ビニル単量体単位５０～８０質量％、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位８～３８質量％、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位１２～１８質量％である。

[0014] 芳香族ビニル単量体単位が４５質量％以上であれば、熱安定性が向上し、樹脂組成物を成形加工した際には、良好な外観を有する成形品が得られ、５０質量％以上であれば、さらに熱安定性が向上するので好ましい。（メタ）アクリル酸エステル単量体単位が５質量％以上であれば、ガラスとの相互作用によって機械強度及び衝撃強度が向上し、８質量％以上であれば、機械強度及び衝撃強度がさらに向上するので好ましい。また、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位が１０質量％以上であれば、ガラスとの相互作用によって機械強度及び衝撃強度が向上し、１２質量％以上であれば、機械強度及び衝撃強度がさらに向上するので好ましい。

[0015] 芳香族ビニル単量体単位が８５質量％以下であれば、（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位及び、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合が十分に大きくなって機械強度及び衝撃強度が向上し、８０質量％以下であ

れば、機械強度及び衝撃強度がさらに向上するので好ましい。（メタ）アクリル酸エステル単量体単位が４５質量％以下であれば、熱安定性が向上し、樹脂組成物を成形加工した際には、良好な外観を有する成形品が得られ、３８質量％以下であれば、さらに熱安定性が向上するので好ましい。不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位が２０質量％以下であれば、ガラスとの相互作用が大きくなりすぎず、樹脂組成物の流動性が良好になり、成形性が向上し、１８質量％以下であれば、樹脂組成物の流動性がさらに良好になるので好ましい。

[0016] 芳香族ビニル単量体単位としては、スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、エチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、α－メチルスチレン、α－メチル－ｐ－メチルスチレンなどの各スチレン系単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはスチレン単位である。これら芳香族ビニル単量体単位は、１種類でもよく、２種類以上の併用であってもよい。

[0017] （メタ）アクリル酸エステル単量体単位としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどの各メタクリル酸エステル単量体、およびメチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、２－メチルヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレートなどの各アクリル酸エステル単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはメチルメタクリレート単位である。これら（メタ）アクリル酸エステル単量体単位は、１種類でもよく、２種類以上の併用であってもよい。

[0018] 不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位としては、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、アコニット酸無水物などの各無水物単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはマレイン酸無水物単位である。不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位は、１種でもよく、２種類以上の併用であってもよい。

[0019] 共重合体（Ａ）は、芳香族ビニル単量体単位、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位、および不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位以外の、共重合可能なビニル単量体の単位を共重合体中に発明の効果を阻害しない範囲で含んでもよく、好ましくは５質量％以下である。共重合可能なビニル単量体の単位としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、アクリル酸、メタクリル酸などのビニルカルボン酸単量体、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－エチルマレイミド、Ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミドなどのＮ－アルキルマレイミド単量体、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－メチルフェニルマレイミド、Ｎ－クロルフェニルマレイミドなどのＮ－アリールマレイミド単量体などの各単量体に由来する単位が挙げられる。共重合可能なビニル単量体の単位は、２種類以上の併用であってもよい。

[0020] 共重合体（Ａ）は、重量平均分子量（Ｍｗ）が１０万～２０万であることが好ましく、より好ましくは、重量平均分子量（Ｍｗ）が１２万～１８万である。重量平均分子量（Ｍｗ）が大きすぎると、メタクリル樹脂に配合して得られる樹脂組成物の成形性や、成形品の外観が劣る場合があり、重量平均分子量（Ｍｗ）が小さすぎると、成形性や、成形品の強度に劣る場合がある。なお、重量平均分子量（Ｍｗ）とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）にて測定されるポリスチレン換算の値であり、下記記載の測定条件における測定値である。

装置名：ＳＹＳＴＥＭ－２１　Ｓｈｏｄｅｘ（昭和電工社製）

カラム：ＰＬ　ｇｅｌ　ＭＩＸＥＤ－Ｂを３本直列

温度：４０℃

検出：示差屈折率

溶媒：テトラヒドロフラン

濃度：２質量％

検量線：標準ポリスチレン（ＰＳ）（ＰＬ社製）を用いて作製した。

[0021] 共重合体（Ａ）の製造方法について説明する。

重合様式においては特に限定はなく、溶液重合、塊状重合等公知の方法で製造できるが、溶液重合がより好ましい。溶液重合で用いる溶剤は、副生成物が出来難く、悪影響が少ないという観点から非重合性であることが好ましい。溶剤の種類としては、特に限定されるものではないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、１、４－ジオキサン等のエーテル類、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素などが挙げられるが、単量体や共重合体の溶解度、溶剤回収のし易さの観点から、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが好ましい。溶剤の添加量は、得られる共重合体量１００質量部に対して、１０～１００質量部が好ましく、さらに好ましくは３０～８０質量部である。１０質量部以上であれば、反応速度および重合液粘度を制御する上で好適であり、１００質量部以下であれば、所望の重量平均分子量（Ｍｗ）を得る上で好適である。

[0022] 重合プロセスは回分式重合法、半回分式重合法、連続重合法のいずれの方式であっても差し支えないが、所望の分子量範囲と透明性を得る上で回分式重合法が好適である。

[0023] 重合方法は特に限定されないが、簡潔プロセスによって生産性良く製造することが可能であるという観点から、好ましくはラジカル重合法である。重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例えばジベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－２－メチルシクロヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシアセテート、ジクミルパーオキサイド、エチル－３，３－ジ－（ｔ－ブチルパーオキシ）ブチレート等の公知の有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスメチルプロピオニトリル、アゾビスメチルブチロニトリル等の公知のアゾ化合物を用いることができる。これらの重合開始剤は２種以上を併用することも出来る。これらの中でも１０時間半減期温度が、７０～１１０℃

である有機過酸化物を用いるのが好ましい。

[0024] また、好ましい重量平均分子量（Ｍｗ）の範囲である１０万～２０万である共重合体を得る方法については、重合温度、重合時間、および重合開始剤添加量の調整に加えて、溶剤添加量および連鎖移動剤添加量を調整することで得ることが出来る。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｔ－ドデシルメルカプタンや２，４－ジフェニル－４－メチル－１－ペンテン等の公知の連鎖移動剤を用いることができる。

[0025] 重合終了後、重合液には必要に応じて、ヒンダードフェノール系化合物、ラクトン系化合物、リン系化合物、イオウ系化合物などの耐熱安定剤、ヒンダードアミン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等の耐光安定剤、滑剤や可塑剤、着色剤、帯電防止剤、鉱油等の添加剤を加えても構わない。その添加量は全単量体単位１００質量部に対して０．２質量部未満であることが好ましい。これらの添加剤は単独で用いても、２種類以上を併用しても構わない。

[0026] 重合液から共重合体（Ａ）を回収する方法については、特に限定はなく、公知の脱揮技術を用いることが出来る。例えば、重合液を二軸脱揮押出機にギヤーポンプを用いて連続的にフィードし、重合溶剤や未反応モノマー等を脱揮処理する方法が挙げられる。なお、重合溶剤や未反応モノマー等を含む脱揮成分は、コンデンサー等を用いて凝縮させて回収し、凝縮液を蒸留塔にて精製することで、重合溶剤は再利用することが可能である。

[0027] ＜＜ガラス（Ｂ）＞＞

本発明のガラス（Ｂ）は、三員環構造を持つ環状エーテル（以下、単に「環状エーテル」と称する。）で変性されている。また、本明細書において、「環状エーテルで変性」とは、ガラス上に三員環構造を持つ環状エーテルを含む官能基が存在している状態を意味している。例えば、このような官能基を有する変性剤をガラス上に塗布することによって、環状エーテルで変性されたガラスを製造することができる。また、環状エーテルで変性されたガラ

ス繊維は、市販されているので、市販品（例：日本電子硝子社製：ＥＣＳ０３　Ｔ－１２０、ＥＣＳ　０３　Ｔ－７１７）を使用してもよい。

[0028] 変性の程度は、特に限定されないが、例えば、ガラス（Ｂ）１００質量部に対して、環状エーテルが０．０１質量部以上になるように変性がなされることが好ましい。これよりも少ないと機械強度及び衝撃強度の向上効果が十分でない場合があるからである。環状エーテルの質量部の上限は、例えば１０質量部である。過剰に変性させても機械強度及び衝撃強度のさらなる向上が期待できないからである。また、環状エーテルで変性されたガラス（Ｂ）１００質量部中の環状エーテルの質量部は、例えば０．０１～１０であり、０．０１～１が好ましく、０．０１～０．０７が好ましく、０．０３～０．０７がさらに好ましい。環状エーテルの質量部が０．０７以下の場合に、衝撃強度が著しく改善されることが実験的に検証されたからである。

[0029] ガラス（Ｂ）は、ガラス繊維であることが好ましく、ガラス繊維の直径及び長さは、樹脂の機械強度等の強化に利用できるサイズであれば特に限定されない。ガラス繊維の直径は、例えば１～１００μｍであり、２～５０μｍであることが好ましく、５～１５μｍがさらに好ましい。ガラス繊維の平均繊維長は、例えば０．５～１０ｍｍであり、好ましくは１～５ｍｍである。なお、ガラス（Ｂ）は、板状であってもよい。ガラス板の厚さは特に限定されないが、０．１～１．５μｍであることが好ましく、０．２～０．７μｍがさらに好ましい。さらに、共重合体（Ａ）は、ガラスと積層して用いることもできる。

[0030] ＜＜混合・積層＞＞

共重合体（Ａ）とガラス（Ｂ）を混合して、ガラス強化樹脂組成物にすることができる。共重合体（Ａ）とガラス（Ｂ）の混合方法は、特に限定されず、例えばヘンシェルミキサーを用いて、共重合体（Ａ）とガラス（Ｂ）を混合した後、押出機で溶融ブレンドすることで行うことができる。また、ガラスが板状である場合には、ガラス（Ｂ）と共重合体（Ａ）を積層することによってガラス強化樹脂組成物にすることができる。

共重合体（Ａ）とガラス（Ｂ）の質量比は、６０～９５：５～４０であり、７０～９０：１０～３０であることが好ましい。ガラス（Ｂ）の配合量が多すぎると成形性が悪くなってしまい、少なすぎると機械強度等が十分に向上しないからである。

[0031] 樹脂組成物には本発明の効果を阻害しない範囲で安定剤や可塑剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤などを配合してもよい。

[0032] 本発明のガラス強化樹脂組成物は、射出成形体、射出圧縮成形体、射出プレス成形体、ガスアシスト射出成形体、発泡成形体（超臨界流体を注入する方法を含む）、インサート成形体、インモールドコーティング成形体、断熱金型成形体、急速加熱冷却金型成形体、二色成形体、サンドイッチ成形体、および超高速射出成形体等の成形体で使用できる。

実施例

[0033] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。また、これらはいずれも例示的なものであって、本発明の内容を限定するものではない。尚、各種性質の測定方法は以下の通りである。

（１）衝撃強度：ＪＩＳ　Ｋ　７１１１－１：２００６に従い、ノッチ無しシャルピー衝撃強度を測定した。

（２）流動性：ＪＩＳ　Ｋ　７２１０：１９９９に従い、温度２２０℃、荷重９８Ｎでメルトフローレート（ＭＦＲ）を測定した。

（３）剛性：ＪＩＳ　Ｋ　７１７１：２００８に従い、曲げ弾性率を測定した。

（４）ガラス繊維変性剤（三員環構造を持つ環状エーテル）の定量：

ガラス繊維に付着している樹脂をクロロホルムおよび酢酸で溶解し、その溶液に臭化テトラアンモニウム酢酸溶液を加え過塩素酸と４級アンモニウム塩からハロゲン化水素（ＨＢｒ）を発生させエポキシ基と反応させた。測定方法詳細を以下に示す。

ガラス繊維試料１５ｇを３００ｍｌ共栓三角フラスコに秤量し、クロロホルム１００ｍｌを加え２４ｈ放置して溶解した。次に、酢酸１００ｍｌ、臭

化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液１０ｍｌを加え、さらに、指示薬としてクリスタルバイオレット酢酸溶液を加えた。この混合液を０．１Ｍ過塩素酸酢酸溶液で滴定した。終点の判定は指示役の色が青緑に変化し、その状態が保たれた時とした。その後、以下の式１より、ガラス繊維試料１００質量部に対する、三員環構造を持つ環状エーテル量（質量部）を決定した。

[0034] 三員環構造を持つ環状エーテル（質量部）

＝｛（ＳＡ－Ｂｔ）×４４×０．１／１０００｝×｛１００／試料質量（ｇ）｝・・・式１

ＳＡ：試料の滴定に要した０．１Ｍ過塩素酸酢酸溶液量（ｍｌ）

Ｂｔ：ブランクの滴定に要した０．１Ｍ過塩素酸酢酸溶液量（ｍｌ）

４４：三員環構造を持つ環状エーテルの分子量

０．１：過塩素酸酢酸溶液のモル濃度（ｍｏｌ／Ｌ）

[0035] また、実施例及び比較例で使用した共重合体及びガラス繊維は、以下のように準備した。

[0036] ＜共重合体（Ａ－１）の製造例＞

マレイン酸無水物が２０質量％濃度となるようにメチルイソブチルケトンに溶解させた２０％マレイン酸無水物溶液と、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートが２質量％となるようにメチルイソブチルケトンに希釈した２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液とを事前に調整し、重合に使用した。

攪拌機を備えた１２０リットルのオートクレーブ中に、２０％マレイン酸無水物溶液２．８ｋｇ、スチレン２４ｋｇ、メチルメタクリレート１０．４ｋｇ、ｔ－ドデシルメルカプタン４０ｇを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、撹拌しながら４０分かけて８８℃まで昇温した。昇温後８８℃を保持しながら、２０％マレイン酸無水物溶液を２．１ｋｇ／時、および２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液を３７５ｇ／時の分添速度で各々連続的に８時間かけて添加し続けた。その後、２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、ｔ－ブチルパー

オキシイソプロピルモノカーボネートを４０ｇ添加した。２０％マレイン酸無水物溶液はそのまま２．１ｋｇ／時の分添速度を維持しながら、８℃／時の昇温速度で４時間かけて１２０℃まで昇温した。２０％マレイン酸無水物用溶液の分添は、分添量が積算で２５．２ｋｇになった時点で停止した。昇温後、１時間１２０℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し、切断することによりペレット形状の共重合体（Ａ－１）を得た。得られた共重合体（Ａ－１）をＣ－１３ＮＭＲ法により組成分析を行った。組成分析結果を表１に示す。

[0037] ＜共重合体（Ａ－２）の製造例＞

２０％マレイン酸無水物溶液と２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液は、Ａ－１と同様に調整した。

攪拌機を備えた１２０リットルのオートクレーブ中に、２０％マレイン酸無水物溶液２ｋｇ、スチレン２４ｋｇ、メチルメタクリレート１２ｋｇ、ｔ－ドデシルメルカプタン４０ｇ、メチルイソブチルケトン５ｋｇを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、撹拌しながら４０分かけて８８℃まで昇温した。昇温後８８℃を保持しながら、２０％マレイン酸無水物溶液を１．５ｋｇ／時、および２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液を３７５ｇ／時の分添速度で各々連続的に８時間かけて添加し続けた。その後、２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを４０ｇ添加した。２０％マレイン酸無水物溶液はそのまま１．５ｋｇ／時の分添速度を維持しながら、８℃／時の昇温速度で４時間かけて１２０℃まで昇温した。２０％マレイン酸無水物用溶液の分添は、分添量が積算で１８ｋｇになった時点で停止した。昇温後、１時間１２０℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストラ

ンド状に押出し、切断することによりペレット形状の共重合体（Ａ－２）を得た。得られた共重合体（Ａ－２）について、Ａ－１と同様に組成分析を行った。組成分析結果を表１に示す。

[0038] ＜共重合体（Ａ－３）の製造例＞

２０％マレイン酸無水物溶液と２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液は、Ａ－１と同様に調整した。

攪拌機を備えた１２０リットルのオートクレーブ中に、２０％マレイン酸無水物溶液３．８ｋｇ、スチレン２４ｋｇ、メチルメタクリレート８．４ｋｇ、ｔ－ドデシルメルカプタン３２ｇを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、撹拌しながら４０分かけて８８℃まで昇温した。昇温後８８℃を保持しながら、２０％マレイン酸無水物溶液を２．８５ｋｇ／時、および２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液を３００ｇ／時の分添速度で各々連続的に８時間かけて添加し続けた。その後、２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを４０ｇ添加した。２０％マレイン酸無水物溶液はそのまま２．８５ｋｇ／時の分添速度を維持しながら、８℃／時の昇温速度で４時間かけて１２０℃まで昇温した。２０％マレイン酸無水物用溶液の分添は、分添量が積算で３４．２ｋｇになった時点で停止した。昇温後、１時間１２０℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し、切断することによりペレット形状の共重合体（Ａ－３）を得た。得られた共重合体（Ａ－３）について、Ａ－１と同様に組成分析を行った。組成分析結果を表１に示す。

[0039] ＜共重合体（Ａ－４）の製造例＞

マレイン酸無水物が１０質量％濃度となるようにメチルイソブチルケトンに溶解させた１０％マレイン酸無水物溶液と、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートが２質量％となるようにメチルイソブチルケトンに希

釈した2％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液とを事前に調整し、重合に使用した。

攪拌機を備えた１２０リットルのオートクレーブ中に、１０％マレイン酸無水物溶液２ｋｇ、スチレン２４ｋｇ、メチルメタクリレート１４ｋｇ、ｔ－ドデシルメルカプタン４８ｇ、メチルイソブチルケトン2ｋｇを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、撹拌しながら４０分かけて９０℃まで昇温した。昇温後９０℃を保持しながら、１０％マレイン酸無水物溶液を１．５ｋｇ／時、および２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液を３００ｇ／時の分添速度で各々連続的に8時間かけて添加し続けた。その後、２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを４０ｇ添加した。１０％マレイン酸無水物溶液およびメチルメタクリレートは、各々そのまま１．５ｋｇ／時の分添速度を維持しながら、７．５℃／時の昇温速度で４時間かけて１２０℃まで昇温した。１０％マレイン酸無水物用溶液の分添は、分添量が積算で１８ｋｇになった時点で停止した。昇温後、１時間１２０℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し、切断することによりペレット形状の共重合体（Ａ－４）を得た。得られた共重合体（Ａ－４）について、Ａ－１と同様に組成分析を行った。組成分析結果を表１に示す。

[0040] ＜共重合体（Ａ－５）の製造例＞

２０％マレイン酸無水物溶液と２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液は、Ａ－１と同様に調整した。

攪拌機を備えた１２０リットルのオートクレーブ中に、２０％マレイン酸無水物溶液５ｋｇ、スチレン２４ｋｇ、メチルメタクリレート６ｋｇ、ｔ－ドデシルメルカプタン３２ｇを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、撹拌しながら４０分かけて８８℃まで昇温した。昇温後８８℃を保持しながら、２０％マレイン酸無水物溶液を３．７５ｋｇ／時、および２％ｔ－ブチル

パーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液を３００ｇ／時の分添速度で各々連続的に８時間かけて添加し続けた。その後、２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを４０ｇ添加した。２０％マレイン酸無水物溶液はそのまま３．７５ｋｇ／時、の分添速度を維持しながら、８℃／時の昇温速度で４時間かけて１２０℃まで昇温した。２０％マレイン酸無水物用溶液の分添は、分添量が積算で４５ｋｇになった時点で停止した。昇温後、１時間１２０℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し、切断することによりペレット形状の共重合体（Ａ－５）を得た。得られた共重合体（Ａ－５）について、Ａ－１と同様に組成分析を行った。組成分析結果を表１に示す。

[0041] ＜共重合体（Ｂ－１）＞

ノバ・ケミカル・ジャパン社製ダイラークＤ－３３２を用いた。共重合体Ｂ－１について、Ａ－１と同様に組成分析を行った。組成分析結果を表１に示す。

[0042] ＜ガラス繊維（Ｃ－１）＞

三員環構造を持つ環状エーテルで変性された、日本電気硝子社製ＥＣＳ０３　Ｔ－１２０を用いた。

＜ガラス繊維（Ｃ－２）＞

三員環構造を持つ環状エーテルで変性された、日本電気硝子社製ＥＣＳ０３　Ｔ－７１７を用いた。

＜ガラス繊維（Ｃ－３）＞

三員環構造を持つ環状エーテルで変性されていない、日本電気硝子社製ＥＣＳ　０３　Ｔ－３５１を用いた。

ガラス繊維（Ｃ－１）、（Ｃ－２）、（Ｃ－３）はいずれも繊維長３ｍｍ、繊維径１３μｍであった。（Ｃ－１）、（Ｃ－２）、（Ｃ－３）について

表２に示す。

[0043] [表1]

表1

			共重合体					
			A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1
組成分析	ST単位	質量%	60.0	59.8	60.1	59.6	60.2	86.8
	MMA単位	質量%	25.6	29.8	20.3	35.2	14.2	-
	MAH単位	質量%	14.4	10.4	19.6	5.2	25.6	13.2

[0044] [表2]

表2

	ガラス繊維		
	C-1	C-2	C-3
グレード	T-120	T-717	T-351
環状エーテル変性	有り	有り	無し
環状エーテル変性量（質量部）	0.056	0.091	-

[0045] 表１で記した共重合体と表２で記したガラス繊維を表３で記した割合（質量%）でヘンシェルミキサーを用いて混合した後、単軸押出機（ＩＫＧ社製ＭＳ－４０）にて、シリンダー温度２４０℃で溶融混練してペレット化して樹脂組成物を得た。

この樹脂組成物について、行った評価結果を表３に示す。

[0046] [表3]

表3

			実施例				比較例						参考例	
			1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	1	2
樹脂組成物	共重合体	A-1	70	70			70				98	55	100	
		A-2			70									
		A-3				70								
		A-4						70						
		A-5							70					
		B-1								70				100
	ガラス繊維	C-1	30		30	30		30	30	30	2	45		
		C-2		30										
		C-3					30							
評価	シャルピー衝撃強度[ノッチ無](kJ/m^2)		21.0	18.1	18.8	22.9	13.7	15.8	25.1	15.0	16.0	成形不可	15.5	13.2
	MFR 220℃, 10kgf(g/10min)		3.6	3.4	4.9	2.0	3.1	6.5	0.2	0.9	7.8		8.1	2.0
	曲げ弾性率(MPa)		10310	10290	10290	10380	10280	9860	10800	9400	3900		3450	3200

[0047] 実施例と比較例および参考例の結果から、次のことが明らかになった。

実施例１、比較例１、及び参考例１を比較すると、環状エーテルで変性されていないガラス繊維を共重合体（Ａ－１）に添加した比較例１では、参考例１に比べて曲げ弾性率は高くなったが衝撃強度が低下してしまったのに対し、環状エーテルで変性されたガラス繊維を共重合体（Ａ－１）に添加した実施例１では、衝撃強度と曲げ弾性率の両方が高くなった。また、ＭＦＲの値も成形時に十分な流動性が確保できる値であった。

実施例２では、環状エーテル変性量が異なるガラス繊維を使用したが、実施例２では、衝撃強度が実施例１よりも低かった。この結果は、環状エーテル変性量を大きくし過ぎると衝撃強度が却って低下し、ガラス繊維１００質量部中の環状エーテルの質量部が０．０７以下であることが特に好ましいことを示している。

実施例３では、ＭＭＡ単位の割合が比較的大きくＭＡＨ単位の割合が比較的小さい共重合体（Ａ－２）を使用し、実施例４では、ＭＭＡ単位の割合が比較的小さくＭＡＨ単位の割合が比較的大きい共重合体（Ａ－３）を使用した。実施例３～４は、どちらも、衝撃強度と曲げ弾性率の両方が高く、且つＭＦＲも良好な成形性を確保できる値になっているが、実施例３は、ＭＦＲの値が特に大きく、実施例４は、衝撃強度が特に高かった。

[0048] 比較例２では、ＭＡＨ単位の割合が１０質量％以下である共重合体（Ａ－４）を使用したところ、衝撃強度が低かった。

比較例３では、ＭＡＨ単位の割合が２５質量％以上である共重合体（Ａ－５）を使用したところ、ＭＦＲの値が非常に小さくなった。

比較例４では、ＭＭＡ単位が含まれていない共重合体（Ｂ－１）を使用したところ、衝撃強度、ＭＲＦ、曲げ弾性率の全てが低かった。特に注目すべきなのは、実施例１と参考例１を比較すると分かるように、環状エーテルで変性されたガラス繊維を共重合体（Ａ－１）に添加すると衝撃強度が大幅に向上するが、比較例４と参考例２を比較すると分かるように、環状エーテルで変性されたガラス繊維をＭＭＡ単位が含まれていない共重合体（Ｂ－１）に添加した場合は、衝撃強度はわずかに向上するのみであった。この結果は

、衝撃強度の大幅な向上には、共重合体にＭＭＡ単位が含まれていることが必須であることを示している。

このように、比較例２～４の結果は、共重合体にＭＭＡ単位とＭＡＨ単位の両方が規定量含まれていることが必須であることを示している。

[0049] 比較例５では、環状エーテルで変性されたガラス繊維の含有割合を樹脂組成物全体の５質量％未満にしたところ、衝撃強度と曲げ弾性率の両方が低かった。

比較例６では、環状エーテルで変性されたガラス繊維の含有割合を樹脂組成物全体の４０質量％超にしたところ、流動性が著しく低く、成形不可であった。

請求の範囲

[請求項1] 芳香族ビニル単量体単位４５～８５質量%、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位５～４５質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位１０～２０質量%からなる共重合体（Ａ）と、三員環構造を持つ環状エーテルで変性されたガラス（Ｂ）とからなり、

前記共重合体（Ａ）と前記ガラス（Ｂ）の質量比は、６０～９５：５～４０である、ガラス強化樹脂組成物。

[請求項2] 前記共重合体（Ａ）は、芳香族ビニル単量体単位５０～８０質量%、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位８～３８質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位１２～１８質量%からなる、請求項１に記載のガラス強化樹脂組成物。

[請求項3] 前記共重合体（Ａ）と前記ガラス（Ｂ）の質量比は、７０～９０：１０～３０である、請求項１又は２に記載のガラス強化樹脂組成物。

[請求項4] 前記ガラス（Ｂ）は、ガラス繊維である請求項１～３のいずれか１項に記載のガラス強化樹脂組成物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の樹脂組成物からなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L25/14(2006.01)i, *C08J5/08*(2006.01)i, *C08K9/04*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L25/14, C08J5/08, C08K9/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 01-223152 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 September 1989 (06.09.1989), claims; Prior Art; page 3, upper right column, line 17 to lower left column, line 10; examples (particularly, example 7) (Family: none)	1,3-5 2
Y A	JP 59-086649 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 18 May 1984 (18.05.1984), claims; page 1, right column, lines 9 to 17; examples (Family: none)	1,3-5 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 11 March, 2014 (11.03.14)	Date of mailing of the international search report 25 March, 2014 (25.03.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050475

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-001527 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims; paragraphs [0002], [0037]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 61-148257 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 05 July 1986 (05.07.1986), claims; page 3, upper right column, line 7 to lower right column, line 12 (Family: none)	1-5
A	JP 64-036638 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 07 February 1989 (07.02.1989), claims; page 2, upper right column, lines 13 to 20; page 2, lower right column, line 15 to upper left column, line 19 (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５０４７５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L25/14(2006.01)i, C08J5/08(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L25/14, C08J5/08, C08K9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 01-223152 A (旭化成工業株式会社) 1989.09.06, 特許請求の範囲、(従来の技術)、3頁右上欄17行～左下欄10行、実施例(特に実施例7) (ファミリーなし)	1,3-5 2
Y A	JP 59-086649 A (ダイセル化学工業株式会社) 1984.05.18, 特許請求の範囲、1頁右欄9～17行、実施例 (ファミリーなし)	1,3-5 2
A	JP 2011-001527 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2011.01.06, 特許請求の範囲、[0002]、[0037]、実施例 (ファミリーなし)	1-5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１１．０３．２０１４	２５．０３．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　２９３１
岩田　行剛
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 61-148257 A（出光石油化学株式会社）1986.07.05，特許請求の範囲、3頁右上欄7行～右下欄12行（ファミリーなし）	1-5
A	JP 64-036638 A（大日本インキ化学工業株式会社）1989.02.07，特許請求の範囲、2頁右上欄13～20行、同頁右下欄15行～左上欄19行（ファミリーなし）	1-5