

(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2005-532435

(P2005-532435A)

(43) 公表日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08L 77/00

C08K 7/14

C08L 25/08

C08L 51/00

F I

C08L 77/00

C08K 7/14

C08L 25/08

C08L 51/00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-518197 (P2004-518197)  
 (86) (22) 出願日 平成15年6月30日 (2003. 6. 30)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年1月6日 (2005. 1. 6)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/020796  
 (87) 国際公開番号 W02004/003075  
 (87) 国際公開日 平成16年1月8日 (2004. 1. 8)  
 (31) 優先権主張番号 10/186, 487  
 (32) 優先日 平成14年7月1日 (2002. 7. 1)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505006666  
 ランクセス・コーポレーション  
 アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア州 1  
 5275-1112 ピッツバーグ リド  
 ク パーク ウェスト ドライヴ 111  
 (74) 代理人 100064355  
 弁理士 川原田 一穂  
 (72) 発明者 モーチン・オリヴァー・チャング  
 アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア州 1  
 5090 ウェックスフォード ウエッジ  
 ウッド ドライヴ 2465  
 (72) 発明者 ニコラス・エー・バケイスザ  
 アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア州 1  
 5237 ピッツバーグ ベニングトン  
 ウッズ ドライヴ 7112  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 良好な表面性能を有するガラスファイバー充填熱可塑性組成物

## (57) 【要約】

良好な表面特性を有する物品の製造に好適なガラス繊維強化熱可塑性成形組成物を開示する。この組成物は、樹脂ブレンド及び充填剤成分を含有する。樹脂ブレンドは、(i) グラフトアクリレートゴムを20～50重量% (％は、(i)～(iv)の合計量に対する。以下同様)、(ii) スチレン、(メタ)アクリレート及び無水マレイン酸に由来する構造単位を有する第一共重合体を2～10重量%、(iii) ポリアミドを20～80重量%、及び(iv) スチレン及び(メタ)アクリレートに由来する構造単位を有する第二共重合体を0～40重量%含有する。本発明組成物の充填剤成分は、ミルドガラスファイバー1～29% (％は、成形組成物の重量に対する。以下同様)とチョップトガラスファイバー1～29%とを組合せて含有する。本発明の組成物は、任意にウォラストナイトも

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

樹脂ブレンド及び充填剤成分を含有する熱可塑性成形組成物であって、樹脂ブレンドが、

- ( i ) グラフトアクリレートゴムを 20 ~ 50 % ( % は、組成物の重量に対する。以下同じ )、
- ( i i ) スチレン、( メタ ) アクリロニトリル及び無水マレイン酸に由来する構造単位を有する重量平均分子量 60,000 ~ 180,000 g / モルの第一共重合体を 2 ~ 10 %、
- ( i i i ) ポリアミドを 20 ~ 80 重量 %、
- ( i v ) 構造中にスチレン及び( メタ ) アクリロニトリルだけに由来する単位を有する重量平均分子量 70,000 ~ 200,000 g / モルの第二共重合体を 0 ~ 40 重量 %、含有し、充填剤成分が、
- ( a ) 平均長さが約 1 / 64 " ~ 1 / 16 " のミルドグラスファイバーを 1 ~ 29 %、及び
- ( b ) チョップトグラスファイバーを 1 ~ 29 %、

含有する該組成物。

10

## 【請求項 2】

前記グラフトアクリレートゴムが、25 ~ 45 % の量で存在する請求項 1 に記載の組成物。

20

## 【請求項 3】

前記第一共重合体が、4 ~ 8 % の量で存在する請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

前記第一共重合体の平均分子量が、100,000 ~ 140,000 g / モルである請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 5】

前記第一共重合体が、スチレン、ハロゲン置換スチレン、アルキル置換スチレン及び - メチルスチレンよりなる群から選ばれた部材に由来する構造単位を有する請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 6】

前記第二重合体が、5 ~ 25 % の量で存在する請求項 1 に記載の組成物。

30

## 【請求項 7】

前記第二重合体の平均分子量が、105,000 ~ 155,000 g / モルである請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 8】

更にウォラストナイトを組成物の重量に対し 29 % 以下の正量、含有する請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 9】

更にウォラストナイトを組成物の重量に対し 10 % 以下の正量、含有する請求項 1 に記載の組成物。

40

## 【請求項 10】

ポリアミドが、25 ~ 60 % の量、存在する請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 11】

樹脂ブレンド及び充填剤成分を含有する熱可塑性成形組成物であって、樹脂ブレンドが、

- ( i ) グラフトアクリレートゴムを 25 ~ 45 % ( % は、組成物の重量に対する。以下同じ )、
- ( i i ) スチレン、( メタ ) アクリロニトリル及び無水マレイン酸に由来する構造単位を有する重量平均分子量 60,000 ~ 180,000 g / モルの第一共重合体を 4 ~ 8 %、

50

( i i i ) ポリアミドを 25 ~ 60 重量 %、  
 ( i v ) 構造中にスチレン及び ( メタ ) アクリロニトリルだけに由来する単位を有する重量平均分子量 105,000 ~ 155,000 g / モルの第二共重合体を 5 ~ 25 重量 %、  
 含有し、充填剤成分が、  
 ( a ) 平均長さが約 1 / 64 " ~ 1 / 16 " のミルドグラスファイバーを 1 ~ 29 %、  
 ( b ) チョップトグラスファイバーを 1 ~ 29 %、及び  
 ( c ) 粒子のメジアン径が 2 ~ 20  $\mu$  のウォラストナイトを 10 % 以下の 10 以下の正量、  
 含有する該組成物。

10

# 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

### 【0001】

#### 発明の分野

本発明は、ガラス強化熱可塑性成形組成物、更に詳しくはグラフトアクリレートゴム及びポリアミドを含有する組成物に関する。

## 【背景技術】

### 【0002】

#### 発明の背景

グラフトアクリレートゴムを含有する熱可塑性成形組成物が知られている。ガラス繊維で強化したこの種の組成物も知られている。極めて良好な表面特性の成形品の製造に好適な、このような強化組成物を得ようとする課題は、未だ満足されていない。

20

【特許文献 1】USP 3,944,631

【特許文献 2】USP 3,655,824

【特許文献 3】USP 3,830,878

【特許文献 4】USP 3,991,009

【特許文献 5】USP 4,433,102

【特許文献 6】USP 4,442,263

【特許文献 7】USP 4,409,363

【特許文献 8】USP 2,071,250

30

【特許文献 9】USP 2,071,251

【特許文献 10】USP 2,130,523

【特許文献 11】USP 2,130,948

【特許文献 12】USP 2,241,322

【特許文献 13】USP 2,312,966

【特許文献 14】USP 2,512,606

【特許文献 15】USP 2,393,210

【特許文献 16】USP 4,381,352

【特許文献 17】USP 4,680,214

【特許文献 18】USP 4,861,803

40

【非特許文献 1】S. H. Metzger, Jr. 及び K. Seel, " High Modulus RIM Elastomers for Automotive Exterior Body Panels ", J. Cell. Plastics, 268 - 273 ( 1981 )

## 【発明の開示】

### 【発明が解決しようとする課題】

### 【0003】

したがって、本発明の研究目的は、成形品の表面特性を損なうことなく、グラフトアクリレートゴムの良好な特性とガラス繊維の強化効果とを組合せた熱可塑性成形組成物を開発することである。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

## 発明の概要

良好な表面特性を有する物品の製造に好適なガラスファイバー強化熱可塑性成形組成物を開示する。この組成物は、樹脂ブレンド及び充填剤成分を含有する。樹脂ブレンドは、(i) グラフトアクリレートゴムを20～50重量%、(ii) スチレン、(メタ)アクリロニトリル及び無水マレイン酸に由来する構造単位を有する第一共重合体を2～10重量%、(iii) ポリアミドを20～80重量%、及び(iv) スチレン及び(メタ)アクリロニトリルに由来する構造単位を有する第二共重合体を0～40重量%含有する。充填剤成分は、(a) ミルドガラスファイバーを1～29%(%は、成形組成物の重量に対する。以下同じ)、及び

10

(b) チョップトガラスファイバーを1～29%含有する。本発明の組成物は、任意に更にウォラストナイトを正(positive)量、含有してよい。この組成物で製造した成形品は、良好な機械的特性及び優れた表面特性を特徴とする。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0005】

## 発明の詳細な説明

本発明の熱可塑性成形組成物は、樹脂ブレンド及び充填剤成分を含有する。この樹脂ブレンドは、

(i) グラフトアクリレートゴム(以下、ASAという)を20～50%(%は、成形組成物の重量に対する。以下同じ)、好ましくは25～45%、

20

(ii) スチレン(置換基がハロゲン又はアルキル基である置換スチレン、及び-メチルスチレンを含む)、(メタ)アクリロニトリル及び無水マレイン酸に由来する構造単位を有する重量平均分子量60,000～180,000g/mol、好ましくは100,000～140,000g/molの第一共重合体を2～10%、好ましくは4～8%、

(iii) ポリアミドを20～80%、好ましくは25～60%、

(iv) 構造中にスチレン及び(メタ)アクリロニトリルだけに由来する単位を有する重量平均分子量70,000～200,000g/mol、好ましくは105,000～155,000g/molの第二共重合体を0～40重量%、好ましくは5～25重量%、含有する。

30

本発明の充填剤成分は、

(a) 平均長さが約1/64"～1/16"のミルドガラスファイバーを1～29%(%は、成形組成物の重量に対する。以下、同じ)、及び

(b) チョップトガラスファイバーを1～29%、含有する。

## 【0006】

本発明の組成物は、更に任意に、平均長さが20～300μ、好ましくは30～250μで粒径が2～20μ、好ましくは3～12μの粒子形態のウォラストナイトを(成形組成物の重量に対し)29重量%以下、好ましくは10重量%以下の正量、含有してよい。

## 【0007】

40

## ASA樹脂

ASA樹脂(アクリレート-スチレン-アクリロニトリル共重合体)成分は、耐衝撃性改良剤としてアクリレートエラストマーを分散したSAN母材を含む、耐衝撃性を改良した実質的な熱可塑性樹脂として知られている。市販品として得られるASA樹脂は、架橋(メタ)アクリレートエラストマー、架橋SAN共重合体及びほぼ線状のSAN共重合体を含有する。スチレンの全部又は一部の代りに、-メチルスチレン又はビニルトルエンのようなメチル化スチレンを使用してよい。

## 【0008】

ASA樹脂は、乳化重合又は塊重合を含む各種公知の方法で製造できる。好ましいASA樹脂は、芯-外殻構造で、これらの構造は、当該技術分野で周知であり、特にUSP

50

3, 944, 631に開示されている。この文献は、ここに援用した。これら樹脂の(メタ)アクリレートエラストマー芯部は、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、アリール又はアリールアルキルエステルで構成されていてよい。この樹脂は、(メタ)アクリレートエラストマー芯部(例えば多官能性ビニル化合物の公知の取込みにより、少なくとも部分的に架橋してよい)をポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、又は同様なビニル(共)重合体の熱可塑性外殻で被覆する2工程法で製造できる。

#### 【0009】

本発明の組成物に有利に使用できるその他のASA樹脂は、USP 3, 655, 824、同3, 830, 878、同3, 991, 009、同4, 433, 102、同4, 442, 263及び同4, 409, 363に開示される種類である。これらの文献は、いずれもここに援用した。これらのASA樹脂は、通常、アクリレートエステル、スチレン(又は-メチルスチレン)及びアクリロニトリルで作った熱可塑性樹脂である。これらの樹脂は、良好な耐衝撃性、耐熱変形及び耐候性を示す。

#### 【0010】

本発明組成物のASA成分は、樹脂ブレンドの重量に対し20~50重量%、好ましくは25~45重量%の量で存在する。

#### 【0011】

##### 第一共重合体

重量平均分子量60,000~180,000g/mol、好ましくは100,000~140,000g/molの第一共重合体は、(-メチル)スチレン(置換基がハロゲン又はアルキル基である置換スチレンを含む)、(メタ)アクリロニトリル及び無水マレイン酸に由来する構造単位を有する。

第一共重合体は、構造的には、スチレン由来の単位を50~90重量%、好ましくは60~80重量%、(メタ)アクリロニトリル由来の単位を10~50重量%、好ましくは20~40重量%及び無水マレイン酸由来の単位を0.2~30重量%、好ましくは0.5~5重量%含有する(これらの重量%は、第一共重合体の重量に対する)。第一共重合体の製造法は、従来通りである。

第一共重合体は、樹脂ブレンドの重量に対し2~10重量%、好ましくは4~8重量%の量で存在する。

#### 【0012】

##### ポリアミド樹脂

本発明のブレンドに使用されるポリアミド樹脂は、当該技術分野で周知であり、分子量が少なくとも5000で普通、ナイロンと云われる半結晶質及び非晶質の樹脂を包含する。好適なポリアミドとしては、USP 2, 071, 250、同2, 071, 251、同2, 130, 523、同2, 130, 948、同2, 241, 322、同2, 312, 966、同2, 512, 606、同2, 393, 210、同2, 071, 250、同2, 071, 251、同2, 130, 523、同2, 130, 948、同2, 241, 322、同2, 312, 966及び同2, 512, 606に記載のものが挙げられる。これらの文献は、いずれもここに援用した。

#### 【0013】

ポリアミド樹脂は、炭素原子数4~12の飽和ジカルボン酸と炭素原子数4~14のジアミンとを当モル縮合させることにより製造できる。ポリアミド中のカルボキシル末端基に対し、過剰のアミン末端基を付与するため、過剰のジアミンを使用できる。ポリアミドの例としては、ポリヘキサメチレンアジパミド(66ナイロン)、ポリヘキサメチレンアゼラミド(69ナイロン)、ポリヘキサメチレンセバカミド(610ナイロン)及びポリヘキサメチレンドデカノアミド(612ナイロン)、ラクタム、即ち、ポリカプロラクタム、ポリラウリン酸ラクタム、ポリ-11-アミノウンデカン酸、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタンドデカノアミド、の開環により製造されるポリアミドが挙げられる。本発明では、上記重合体の成分、例えばアジピン酸、イソフタル酸ヘキサメチレンジアミ

10

20

30

40

50

ン共重合体上で、これら重合体の２種の共重合又は上記重合体の三元共重合によって製造したポリアミドも使用可能である。ポリアミドは、２００を超る融点と共に線状であることが好ましい。ここで使用した“ナイロン”とは、当業者に公知の慣用の配合成分を含有するナイロンを云う。ポリアミド樹脂の例は、ナイロン４、ナイロン６、ナイロン７、ナイロン８、ナイロン９、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン６６、ナイロン６１０等である。これらのポリアミド樹脂は、単独又は組合せて使用できる。

本発明組成物のポリアミド成分は、樹脂ブレンドの重量に対し２０～８０％、好ましくは２５～６０％存在してよい。

#### 【００１４】

重量平均分子量７０，０００～２００，０００ｇ／モル、好ましくは１０５，０００～１５５，０００ｇ／モルの第二共重合体は、構造中にスチレン及び（メタ）アクリロニトリルだけに由来する単位を有する。ここで、スチレン由来の構造単位は、約５５～８５％（％は、第二共重合体の重量に対する。以下同じ）に達し、また（メタ）アクリロニトリル由来の単位は、１５～４５％に達する。第二共重合体の製造は、従来通りである。

本発明の組成物では、第二共重合体は、樹脂ブレンドの重量に対し０～４０重量％、好ましくは５～２５重量％の量で存在する。

#### 【００１５】

##### 充填剤成分

本発明組成物の充填剤成分は、平均長さが約１／６４”～１／１６”のミルドグラスファイバーを成形組成物の重量に対し１～２９％、及びチョップトグラスファイバーを１～２９％含有する。本発明の他の実施態様では、充填剤成分は、更にウォラストナイトを含有する。ウォラストナイトは、平均長さが２０～３００μ、好ましくは３０～２５０μで粒径が２～２０μ、好ましくは３～１２μの粒子状である。

#### 【００１６】

##### （ａ）ミルドグラスファイバー

ミルドグラスファイバーは、重合体系の充填剤として広く使用されている（例えばＵＳＰ ４，３８１，３５２、同４，６８０，２１４及び同４，８６１，８０３参照）。当業界で使用される標準的なミルドグラスファイバーは、直径が約１６μｍで、平均長さが約１／６４”～１／１６”である。ミルドグラスファイバーについての更なる詳細は、Ｓ．Ｈ．Ｍetzger．Jr．及びＫ．Seel，“High Modulus RIM Elastomers for Automotive Exterior Body Panels”，J．Cell．Plastics，２６８－２７３（１９８１）及びＵＳＰ ４，３８１，３５２に開示されている。両文献は、ここに援用した。ガラス繊維の長さは、平均繊維長さ又は嵩密度のように種々の方法で表現できる。例えば“１／１６インチ”ミルドグラスファイバーは、約０．００６インチ（０．２５３ｍｍ）で、またこのような繊維の嵩密度は、約０．５００ｇ／ｃｍ<sup>３</sup>である。直径１０～２０μｍのミルドグラスファイバーは、本発明組成物の充填剤として使用すると、予期し得ない利点を与えることが今回、見いだされた。

本発明の組成物は、ミルドグラスファイバーを成形組成物の重量に対し１～２９％、好ましくは３～２５％含有する。

#### 【００１７】

##### （ｂ）チョップトグラスファイバー

チョップトグラスファイバーは、重合体系の充填剤として広く使用されている。本発明で使用される標準的な定尺は、１～２０ｍｍ、好ましくは２～１０ｍｍである。使用されるチョップトグラスファイバーの呼び径は、２～５０μｍ、好ましくは５～２０μｍである。

本発明の組成物は、チョップトグラスファイバーを成形組成物の重量に対し１～２９％、好ましくは３～２５％含有する。

#### 【００１８】

##### 任意成分

本発明に関連して、粒子の物理的寸法を特徴付ける任意のウォラストナイト成分のメジアン径 ( $D_{50}$ ) は、約  $2 \sim 20 \mu$ 、好ましくは  $3 \sim 12 \mu$ 、最も好ましくは  $5 \sim 10 \mu$  であり、粒子の長さは、約  $20 \sim 300 \mu$ 、好ましくは  $30 \sim 250 \mu$ 、最も好ましくは  $100 \sim 200 \mu$  である。ウォラストナイトのメジアン径は、*Sedigraph* (X線) により均等な球径として測定される。長さ (容積荷重 (*volume-weighted*) 平均) は、画像解析により顕微鏡測定される。本発明組成物中の任意のウォラストナイトの量は、 $29\%$  以下 ( $\%$  は、成形組成物の重量に対する)、好ましくは  $10\%$  以下の正量である。

#### 【0019】

本発明の組成物には、当該技術分野で公知の確認された機能用の他の添加物を機能的な量で含有してよい。これら添加物としては、難燃剤、離型剤、潤滑剤、並びに熱、加水分解及びUVの安定剤を含む安定剤や染料及び顔料が挙げられる。 10

本発明の組成物は、チョップトグラスファイバーを含有する対応組成物よりも明確な利点を与える。本発明組成物の表面特性は、対応組成物よりも驚異的かつ予測できないほど改良された。

#### 【0020】

本発明組成物の製造法は、従来通りで、当業者に周知の方法に従い、かつ装置を用いて実施できる。

本発明を以下の実施例について一層よく説明するが、これらの実施例は、制限のためではなく、むしろ説明の目的で提示すると共に、本発明を実施するために考えられる最良の形態を説明するものである。 20

#### 【0021】

##### 実施例

例示組成物の特性を以下のようにして測定した。

曲げ特性: ASTM D-638に従って、クロスヘッド速度  $0.005$  インチ/分でインストロン型万能試験機を用い、室温で測定。試験片の大きさは、 $6.35 \text{ cm} \times 1.27 \text{ cm} \times 3.18 \text{ cm}$  である。

#### 【0022】

引張り特性: ASTM D-638に従って、クロスヘッド速度  $5 \text{ mm}$  / 分でインストロン型万能試験機を用い、室温で測定。試験片としてI型引張り棒を用いて測定した。 30

#### 【0023】

ASTM D-256に従って、室温 (RT) での衝撃強さ (アイゾッド@  $1/8$  " 及び  $1/4$  " 厚) を測定した。試験片の大きさは、 $6.35 \text{ cm} \times 1.27 \text{ cm} \times$  指定厚である。ピカーは、ASTM D1525に従って測定した軟化温度 ( $1 \text{ kg}$ ) である。オイルの温度は、 $2$  / 分の割合で上昇させた。

#### 【0024】

DTULは、ASTM D648に従って測定した荷重 ( $264 \text{ psi}$  ( $1.8 \text{ MPa}$ )) たわみ温度 である。オイルの温度は、 $2$  / 分の割合で上昇させた。

#### 【0025】

成形品の表面特性は、視覚的に評価し、“良好” (1) から“劣る” (5) まで等級付けした。等級付けの基線は、等級1の無充填ASAである。等級付けは、汚れや不均一な色の縞及び局所の存在/不存在を考慮した。組成物に黒色顔料を含有させて、着色成形の際、表面の欠陥を一層顕著にしたので、評価の助けとなった。 40

#### 【0026】

寸法が  $4" \times 6" \times 0.1"$  で、扇形ゲートの厚さが  $0.1"$  の道具を用いて成形品1の部品を作った。成形品2の部品を作るのに使用した道具の寸法は、 $3.5" \times 2.25" \times 0.158"$  である。この道具は、ゲート寸法  $0.1"$  のサイドゲートを付けている。

#### 【0027】

本発明及び比較例の組成物を製造し、その特性を測定した。試験の概要を下記表に示す 50

。各組成物は、以下に示す成分の他、本発明の状況下ではいずれも臨界性のない酸化防止剤、光吸収剤、光安定剤及び顔料も含有する。

組成物の配合及び試験片の成形は、以下に概略した方法に従って行った。

【 0 0 2 8 】

【表 1】

### 配合

抽出機：	ZSK30mm ツインスクリュウ抽出機
熔融温度：	設定：200, 240, 270, 280, 285, 250℃ それぞれ帯域 1, 2, 3, 4, 5 及びダイ
スクリュウ速度：	300rpm

10

20

【 0 0 2 9 】

【表 2】

### 射出成形

成形機：	ニューブリテン 200 トン
熔融温度：	設定：500, 500, 500, 500° F それぞれ帯域 1, 2, 3 及びノズル
成形速度：	設定：180° F

30

【 0 0 3 0 】

試験した組成物は、樹脂成分及び添加物の組成構成に関し同一である。

各組成物の樹脂成分は、下記成分を含む。

A S A ゴム：35.0 重量%

40

スチレンとアクリロニトリルとマレイン酸との共重合体（これら成分の相対量 = 66.5 / 32.5 / 1%、共重合体の重量平均分子量 = 115,000 g / モル）：6.0 重量%

A S T M D 789 で測定した相対粘度が 48 のポリアミド 6：44 重量%

スチレン 67.5 重量% 及びアクリロニトリル 32.5 重量% を含有するスチレン - アクリロニトリル共重合体（S A N）（重量平均分子量 = 133,000 g / モル）：15 重量%

【 0 0 3 1 】

実施例 1、2 で使用した A S A 1 と表示する成分は、単様式の粒度分布を示す平均粒度 0.15 μ の架橋ポリ（ブチルアクリレート - アクリロニトリル）ゴム基体にグラフトし

50



た S A N を含有する。

【 0 0 3 2 】

実施例 3、4 で使用した A S A 2 と表示する成分は、複数の S A N - グラフトブチルアクリレートゴムのブレンドである。このブレンドの各成分において、アクリレートゴム基体は、芯にスチレンを含み、外殻が架橋ポリ(ブチルアクリレート)からなる芯 - 外殻構造を有する。第一の S A N - グラフトブチルアクリレートは、平均粒度 0.4  $\mu$  のものであり、第二の S A N - グラフトブチルアクリレートは、平均粒度 0.15  $\mu$  のものである。

【 0 0 3 3 】

充填剤成分は下記成分を含む。

10

平均長さが 1 / 8 " で、平均繊維径が 10  $\mu$  m のチョップトグラスファイバー、P P G 3 5 4 0

平均長さが 1 / 3 2 " で、平均繊維径が 15.8  $\mu$  m のミルドグラスファイバー、O w e n s C o r n i n g 製品

平均粒度が 8  $\mu$  m のウォラストナイト、N y c o 製品

【 0 0 3 4 】

各組成物は、更に下記成分や色濃厚物も含む。

酸化防止剤として N, N' - ヘキサメチレンビス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]: 1 部 (樹脂 100 重量部に対する。以下同じ)

20

光吸収剤として 2 - (2' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - t - アミルフェニル)ベンゾトリアゾール: 0.5 部

カーボンブラック(色濃厚物の重量に対し 25%)及び S A N 共重合体(アクリロニトリル 31 重量%) 75 重量%を含む色濃厚物: 4.3 部

これら成分のいずれも本発明の状況下では、臨界性はないものと確信する。

【 0 0 3 5 】

下記表に示すチョップトグラスファイバー及びミルドグラスファイバーの%は、成形組成物の重量に対する%の関係にある。

【 0 0 3 6 】

【表 3】

## 実施例 1

	A-0	A-1	A-2
チョップトグラスファイバー, 1/8"	25%	12.5%	19%
ミルドグラスファイバー, 1/32"	0%	12.5%	6%
曲げ降伏強さ, MPa	153	113	129
曲げ弾性率, MPa	5960	4370	4720
曲げ弾性率 $\times 10^{-5}$ psi	8.6	6.3	6.8
引張り強さ, MPa	94	72	84
破損点伸び, %	3.9	5.3	4.5
引張り弾性率, MPa	6740	5060	5780
引張り弾性率 $\times 10^{-5}$ psi	9.8	7.3	8.4
衝撃強さ, アイゾッド 1/8" 室温, ft-lb/in	1.7	1.3	1.4
衝撃強さ, アイゾッド 1/4" 室温, ft-lb/in	1.8	1.6	1.7
ビカー (1Kg), °C	198	178	190
DTUL (264psi), °C	103	98	99
成形品-1	2-3	1	1
成形品-2	3	1	1

10

20

30

## 【0037】

これらの結果から、本発明の組成物で作った成形品は、本発明の充填剤を含まない密接な関係の組成物で作った対応する物品よりも良好な表面特性を特徴とすることが判る。

## 【0038】

【表 4】

実施例 2

	B-0	B-1	B-2
チョップトグラスファイバー, 1/8"	30%	15%	10%
ミルドグラスファイバー, 1/32"	0%	15%	20%
曲げ降伏強さ, MPa	150	132	107
曲げ弾性率, MPa	6560	5720	4550
曲げ弾性率 $\times 10^{-5}$ psi	9.5	8.3	6.6
引張り強さ, MPa	98	77	62
破損点伸び, %	3.6	3.8	2.8
引張り弾性率, MPa	7820	6310	5320
引張り弾性率 $\times 10^{-5}$ psi	11.3	9.1	7.7
衝撃強さ, アイゾッド 1/8" 室温, ft-lb/in	1.8	1.5	1.2
衝撃強さ, アイゾッド 1/4" 室温, ft-lb/in	1.7	1.7	1.3
ビカー (1Kg), °C	198	188	180
DTUL (264psi), °C	99	99	96
成形品-1	3-4	1	1
成形品-2	4	2-3	1

10

20

30

## 【0039】

これらの結果から、本発明の組成物で作った成形品は、本発明の充填剤を含まない密接な関係の組成物で作った対応する物品よりも良好な表面特性を特徴とすることが判る。

## 【0040】

【表 5】

実施例 3

	C-0	C-1
チョップトグラスファイバー, 1/8"	25%	12.5%
ミルドグラスファイバー, 1/32"	0%	12.5%
曲げ降伏強さ, MPa	151	101
曲げ弾性率, MPa	5510	3530
曲げ弾性率 $\times 10^{-5}$ psi	8.0	5.1
引張り強さ, MPa	96	63
破損点伸び, %	2.8	4.9
引張り弾性率, MPa	7170	3760
引張り弾性率 $\times 10^{-5}$ psi	10.4	5.5
衝撃強さ, アイゾッド 1/8" 室温, ft-lb/in	2.1	1.6
衝撃強さ, アイゾッド 1/4" 室温, ft-lb/in	1.8	1.5
ビカー (1Kg), °C	201	192
DTUL (264psi), °C	104	90
成形品-2	5	1

10

20

30

## 【0041】

これらの結果から、本発明の組成物で作った成形品は、本発明の充填剤を含まない密接な関係の組成物で作った対応する物品よりも良好な表面特性を特徴とすることが判る。

## 【0042】

【表 6】

実施例 4

	D-0	D-1	D-2
チョップトグラスファイバー, 1/8"	30%	7.5%	7.5%
ミルドグラスファイバー, 1/32"	0%	22.5%	15%
ウォラストナイト, 8 $\mu$	0%	0%	7.5%
曲げ降伏強さ, MPa	167	100	113
曲げ弾性率, MPa	6690	4000	4560
曲げ弾性率 $\times 10^{-5}$ psi	9.7	5.8	6.6
引張り強さ, MPa	105	57	63
破損点伸び, %	3.0	4.5	3.8
引張り弾性率, MPa	8445	4850	5950
引張り弾性率 $\times 10^{-5}$ psi	12.2	7.0	8.6
衝撃強さ, アイゾッド 1/8" 室温, ft-lb/in	1.9	1.2	2.0
衝撃強さ, アイゾッド 1/4" 室温, ft-lb/in	1.9	1.2	1.1
ビカー (1Kg), °C	201	192	193
DTUL (264psi), °C	103	91	93
成形品-2	5	1	3

10

20

30

40

## 【0043】

これらの結果から、本発明の組成物で作った成形品は、本発明の充填剤を含まない密接な関係の組成物で作った対応する物品よりも良好な表面特性を特徴とすることが判る。実施例 D-2 は、任意のウォラストナイトを特徴とする。

以上、説明の目的で詳細に説明したが、このような詳細な説明は、単に説明の目的のためで、当業者ならば、特許請求の範囲で制限される可能性を除き、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく、種々の変化が可能であることは理解されよう。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 03/20796
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L51/04 C08L77/00 C08K9/08 C08L55/02		
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) IPC 7 C08L C08K C08F		
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, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 11 061 A (BASF AG) 7 October 1993 (1993-10-07) * claims 1-4 ; page 6, line 15-25 * page 5, line 48-55,67,68	1-10
X	DE 100 24 935 A (BAYER AG) 22 November 2001 (2001-11-22) * abstract; claims 1-10; page 6, line 15 - page 7, line 7; page 7, line 45-49, 34-35; page 3, line 40 - page 3, line 19 * page 5, line 25-60	1-11
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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. "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  3 September 2003		Date of mailing of the international search report  10/09/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Hammond, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No  
PCT/US 03/20796

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 728 800 A (FISCH HERBERT ET AL) 17 March 1998 (1998-03-17) * abstract; claims 1,2,8; col.2, line 20 - col.4, line 29; col.4, line 48-50, 58-65; col.8, line 20-36, 41-42 "anhydrides"; col.9, line 7-38 * column 10, line 21-49 ----	1-11
Y	EP 0 468 462 A (MITSUBISHI RAYON CO) 29 January 1992 (1992-01-29) * abstract ; claim 1 ; page 2, line 48 - page 3, line 8 ; page 6, line 5-58 * page 9, line 25 -page 10, line 7 ----	1-11
Y	US 5 039 719 A (WATANABE MAKOTO ET AL) 13 August 1991 (1991-08-13) * claims 1, 10 ; claims 1-18 * abstract ----	1-11
A	EP 0 437 693 A (BAYER AG) 24 July 1991 (1991-07-24) abstract; claims 1-4 ----	1-11
A	DE 41 14 590 A (BAYER AG) 23 April 1992 (1992-04-23) * claims 1-7 ; page 6, line 1-8 * page 6, line 1-8; claims 1-7 ----	1-10
A	WO 01 90241 A (QUAAS GERWOLF ;BAYER AG (DE); WARTH HOLGER (DE); WITTMANN DIETER ( ) 29 November 2001 (2001-11-29) abstract; claims 1-29 ----	1-11
A	WO 96 36651 A (BAYER ANTWERPEN S A N V ;AUCLAIR RICHARD MAURICE (US); CHANG MOH C) 21 November 1996 (1996-11-21) abstract; claims 1-9 ----	1-11
A	DE 41 14 589 A (BAYER AG) 5 November 1992 (1992-11-05) abstract; claims 1-9 -----	1-11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 03/20796

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4211061	A	07-10-1993	DE 4211061 A1	07-10-1993
DE 10024935	A	22-11-2001	DE 10024935 A1	22-11-2001
			AU 5482901 A	03-12-2001
			AU 5839401 A	03-12-2001
			AU 6028201 A	03-12-2001
			BR 0110823 A	11-02-2003
			BR 0110853 A	11-02-2003
			BR 0110873 A	11-02-2003
			CA 2409011 A1	15-11-2002
			CA 2409012 A1	15-11-2002
			CA 2409013 A1	15-11-2002
			CN 1429250 T	09-07-2003
			CN 1429254 T	09-07-2003
			CN 1430647 T	16-07-2003
			WO 0190241 A1	29-11-2001
			WO 0190246 A1	29-11-2001
			WO 0190247 A1	29-11-2001
			EP 1287067 A1	05-03-2003
			EP 1287074 A1	05-03-2003
			EP 1287075 A1	05-03-2003
			US 2003153677 A1	14-08-2003
US 5728800	A	17-03-1998	DE 19501998 A1	25-07-1996
			DE 59604976 D1	25-05-2000
			EP 0722986 A1	24-07-1996
			GR 3033455 T3	29-09-2000
EP 0468462	A	29-01-1992	JP 4081460 A	16-03-1992
			CA 2047526 A1	25-01-1992
			EP 0468462 A2	29-01-1992
US 5039719	A	13-08-1991	JP 3045640 A	27-02-1991
EP 0437693	A	24-07-1991	DE 3938421 A1	23-05-1991
			EP 0437693 A2	24-07-1991
			JP 3177453 A	01-08-1991
DE 4114590	A	23-04-1992	DE 4114590 A1	23-04-1992
WO 0190241	A	29-11-2001	DE 10024935 A1	22-11-2001
			DE 10024933 A1	22-11-2001
			DE 10109225 A1	05-09-2002
			AU 5482901 A	03-12-2001
			AU 5839401 A	03-12-2001
			AU 6028201 A	03-12-2001
			BR 0110823 A	11-02-2003
			BR 0110853 A	11-02-2003
			BR 0110873 A	11-02-2003
			CA 2409011 A1	15-11-2002
			CA 2409012 A1	15-11-2002
			CA 2409013 A1	15-11-2002
			CN 1429250 T	09-07-2003
			CN 1429254 T	09-07-2003
			CN 1430647 T	16-07-2003
			WO 0190241 A1	29-11-2001
			WO 0190246 A1	29-11-2001
			WO 0190247 A1	29-11-2001



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 information on patent family members

 Int: ional Application No  
 PCT/US 03/20796

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0190241	A	EP 1287067 A1	05-03-2003
		EP 1287074 A1	05-03-2003
		EP 1287075 A1	05-03-2003
		US 2003153677 A1	14-08-2003
WO 9636651	A 21-11-1996	CA 2220762 A1	21-11-1996
		WO 9636651 A1	21-11-1996
		DE 69530428 D1	22-05-2003
		EP 0856017 A1	05-08-1998
		JP 11505549 T	21-05-1999
		US 5883187 A	16-03-1999
DE 4114589	A 05-11-1992	DE 4114589 A1	05-11-1992

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,HU,IE,IT,LU,MC,NL,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,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

Fターム(参考) 4J002 BC063 BC064 BH013 BN12X CL01W CL03W DL006 FA046