

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4374685号  
(P4374685)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009.12.2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009.9.18)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 67/02 (2006.01)** CO8L 67/02  
**CO8K 13/06 (2006.01)** CO8K 13/06  
 CO8K 9/04 (2006.01) CO8K 9/04

請求項の数 3 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-327540                  (22) 出願日 平成11年11月17日(1999.11.17)                  (65) 公開番号 特開2000-212423(P2000-212423A)                  (43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)                      審査請求日 平成18年11月16日(2006.11.16)                  (31) 優先権主張番号 特願平10-327333                  (32) 優先日 平成10年11月17日(1998.11.17)                  (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000003159                      東レ株式会社                      東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号                  (72) 発明者 歌崎 憲一                      愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東                      レ株式会社名古屋事業場内                  (72) 発明者 大目 裕千                      愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東                      レ株式会社名古屋事業場内                  (72) 発明者 熊木 治郎                      愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東                      レ株式会社名古屋事業場内                        審査官 ▲吉▼澤 英一</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 熱可塑性ポリエステル100重量部に対して、(B) 層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩0.1~40重量部および(C) ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物およびシアノアクリレート系化合物の少なくとも一つを0.001~5重量部配合してなるポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】

(A) 熱可塑性ポリエステル100重量部に対して、さらに(D) ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物の少なくとも一つを0.001~5重量部配合してなる請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】

(A) 熱可塑性ポリエステル100重量部に対して、さらに(D) ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物の少なくとも二つを0.001~5重量部配合してなる請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエステル成形品に関し、剛性・衝撃性に優れとりわけ表面外観に優れるため、薄肉部の剛性・衝撃性が要求される各種部品に有用である。

【0002】

**【従来の技術】**

熱可塑性ポリエステル樹脂は機械的性質、耐熱性および耐薬品性に優れることから最近、電気・電子機器部品、自動車部品および機械・機構部品などの用途に展開されている。

**【0003】**

しかし、薄肉部を有する部品等に適用し過度の外力や熱が加えられるような条件で使用される場合には剛性・衝撃性が不足し、耐衝撃改良剤およびガラス繊維等フィラーの添加が行われている。耐衝撃改良剤を用いた場合には耐衝撃性はある程度改善させるものの剛性や耐熱性の低下を伴うという欠点を有する。さらにガラス繊維等フィラーの添加に至っては剛性は改善されるものの靱性特に引張伸度が大幅に低下するという欠点がある。さらにフィラー等を多量に添加すると表面外観が悪くなる欠点もあった。

10

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、従来のポリエステル樹脂の不十分な点を改良し、その成形体が剛性・衝撃性に優れとりわけ表面外観に優れるポリエステル樹脂成形品を提供することを目的とする。

**【0005】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは上記問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

**【0006】**

すなわち、本発明は、(A)熱可塑性ポリエステル100重量部に対して、(B)層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩0.1~40重量部および(C)ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物およびシアノアクリレート系化合物の少なくとも一つを0.001~5重量部配合してなるポリエステル樹脂組成物、および、(A)熱可塑性ポリエステル100重量部に対して、さらに(D)ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物の少なくとも一つまたは二つを0.001~5重量部配合してなる前記ポリエステル樹脂組成物、を提供するものである。

20

**【0007】****【発明の実施の形態】**

本発明で用いる(A)熱可塑性ポリエステルとしてはジカルボン酸あるいは、そのエステル形成性誘導体とジオールあるいはそのエステル形成性誘導体とを主成分とする重縮合反応により得られる非液晶性または液晶性の重合体ないしは共重合体が挙げられる。

30

**【0008】**

上記ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

**【0009】**

また、ジオール成分としては炭素数2~20の脂肪族グリコールすなわち、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、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオールなど、あるいは分子量400~6000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどおよびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。これらの重合体ないしは共重合体の例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリブチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリプロピレンテレフタレート、ポリプロピレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン(テレフタレート/イソフタ

40

50

レート)、ポリエチレン(テレフタレート/アジペート)、ビスフェノールA(テレフタレート/イソフタレート)、ポリブチレンナフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/ナフタレート)、ポリプロピレンナフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリ(シクロヘキサジメチレン/エチレン)テレフタレート、ポリ(シクロヘキサジメチレン/エチレン)(テレフタレート/イソフタレート)などが挙げられる。

【0010】

また、ポリエーテル成分あるいは脂肪族ポリエステル成分をさらに共重合した共重合体が挙げられる。例えば、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(プロピレンオキシド/エチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(プロピレンオキシド/エチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリブチレンアジペートブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ-ε-カプロラク톤ブロック共重合体などが挙げられる。

10

【0011】

また、液晶性のポリエステルとしては、芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、エチレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成するポリエステルを挙げることができる。

20

【0012】

芳香族オキシカルボニル単位としては、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から生成した構造単位、芳香族ジオキシ単位としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノンあるいはt-ブチルヒドロキノンなどから生成した構造単位、芳香族ジカルボニル単位としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸から生成した構造単位、芳香族イミノオキシ単位としては、例えば、4-アミノフェノールから生成した構造単位が挙げられる。具体的には、p-オキシ安息香酸/ポリエチレンテレフタレート、p-オキシ安息香酸/6-オキシ-2-ナフトエ酸などの共重合ポリエステルなどの液晶性ポリエステルが挙げられる。

30

【0013】

これらの中で、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリ(シクロヘキサジメチレン/エチレン)テレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのポリエーテルエステル共重合体およびポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのポリエーテルエステル共重合体が好ましく用いられ、特にポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのポリエーテルエステル共重合体およびポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのポリエーテルエステル共重合体などのポリブチレンテレフタレート系(共)重合体が好ましく、なかでもポリブチレンテレフタレートが好ましい。これらは、単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

40

【0014】

また、ポリブチレンテレフタレート系(共)重合体は、0-クロロフェノール溶液を25で測定したときの固有粘度が0.36~1.60、特に0.52~1.25の範囲にあるものが好適である。さらにポリブチレンテレフタレート系(共)重合体は、m-クレゾール溶液をアルカリ溶液で電位差滴定して求めたCOOH末端基量が0~50eq/t(ポリマ1トン当りの末端基量)の範囲にあるものが耐久性の点から好ましく使用できる。

【0015】

50

本発明における ( B ) 層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩とは、( B - 1 ) 交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩の交換性の陽イオンを、( B - 2 ) 有機オニウムイオンで置き換えた包接化合物である。

【 0 0 1 6 】

( B - 1 ) 交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩は、幅 0 . 0 5 ~ 0 . 5  $\mu\text{m}$ 、厚さ 6 ~ 1 5 オングストロームの板状物が積層した構造を持ち、その板状物の層間に交換性の陽イオンを有している。そのカチオン交換容量は 0 . 2 ~ 3  $\text{meq/g}$  のものが挙げられ、好ましくはカチオン交換容量が 0 . 8 ~ 1 . 5  $\text{meq/g}$  のものである。

【 0 0 1 7 】

層状珪酸塩の具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li 型フッ素テニオライト、Na 型フッ素テニオライト、Na 型四珪素フッ素雲母、Li 型四珪素フッ素雲母等の膨潤性雲母等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物や Na 型四珪素フッ素雲母、Li 型フッ素テニオライトなどの膨潤性合成雲母が好ましい。

【 0 0 1 8 】

( B - 2 ) 有機オニウムイオンとしてはアンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。これらのなかではアンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンとしては、1 級アンモニウム、2 級アンモニウム、3 級アンモニウム、4 級アンモニウムのいずれでも良い。

【 0 0 1 9 】

1 級アンモニウムイオンとしてはデシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウムなどが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

2 級アンモニウムイオンとしてはメチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

3 級アンモニウムイオンとしてはジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

4 級アンモニウムイオンとしてはベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、ベンザルコニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウムなどのトリアルキルメチルアンモニウムイオン、ベンゼン環を 2 個有するベンゼトニウムイオンなどが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

また、これらの他にもアニリン、p - フェニレンジアミン、- ナフチルアミン、p - アミノジメチルアニリン、ベンジジン、ピリジン、ピペリジン、6 - アミノカプロン酸、1 1 - アミノウンデカン酸、1 2 - アミノドデカン酸などから誘導されるアンモニウムイオンなども挙げられる。

【 0 0 2 4 】

これらのアンモニウムイオンの中でも、好ましい化合物としては、トリオクチルメチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルア

10

20

30

40

50

ンモニウム、ベンザルコニウムなどが挙げられる。これらのアンモニウムイオンは、一般的には、混合物として入手可能であり、前記の化合物名称は少量の類縁体を含む代表化合物の名称である。これらは、1種類で使用しても良いし、2種類以上を混合して使用しても良い。

【0025】

本発明で用いられる(B)層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩は(B-1)交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩と(B-2)有機オニウムイオンを公知の方法で反応させることにより製造することができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方法か、層状珪酸塩に液状あるいは溶融させたアンモニウム塩を直接反応させることによる方法などが挙げられる。

10

【0026】

本発明において、層状珪酸塩に対する有機オニウムイオンの量は、層状珪酸塩の分散性、溶融時の熱安定性、成形時のガス、臭気の発生抑制などの点から、層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し通常、0.4~2.0当量の範囲であるが、0.8~1.2当量であることが好ましい。

【0027】

また、これら層状珪酸塩は上記の有機オニウム塩に加え、反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得るために好ましい。かかる反応性官能基を有するカップリング剤としては、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などが挙げられる。

20

【0028】

特に好ましいのは、有機シラン系化合物であり、その具体例としては、  
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、  
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、  
 - (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などのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、  
 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、  
 - メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、  
 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、  
 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、  
 - (2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、  
 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、  
 - イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、  
 - イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、  
 - イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、  
 - イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、  
 - イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、  
 - イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、  
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、  
 - アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、  
 - ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、  
 - ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物、  
 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、  
 - ビニルトリメトキシシラン、  
 - N-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-  
 - アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等の炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。特に、炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物が好ましく用いられる。これらシランカップリング剤での層状珪酸塩の処理は、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中、あるいはこれらの混合溶媒中でシランカップリング剤を層状珪酸塩に吸着させる方法か、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌混合機の中に層状珪酸塩を添加し、攪拌しながらシランカップリング剤あるいは有機溶媒を含む水溶液の形で滴下して吸着させる方法、さらには層状珪酸塩に直接シランカップリング剤を添加して、乳鉢等で混合して吸着させることによる方法のどれを用いても良い。層状珪酸塩をシランカップリング剤で処理する場合には、シランカップリング剤のアルコキシ基の加水分解を促進するために水、酸性水、アルカリ性水等を同時に混合するのが好ま

30

40

50

しい。また、シランカップリング剤の反応効率を高めるため、水のほかにメタノールやエタノール等の水、シランカップリング剤両方を溶解する有機溶媒を混合してもかまわない。このようなシランカップリング剤で処理した層状珪酸塩を熱処理することによってさらに反応を促進させることも可能である。なお、予め層状珪酸塩のカップリング剤での処理を行わずに、層状珪酸塩と熱可塑性ポリエステルを溶融混練する際に、これらカップリング剤を添加するいわゆるインテグラルブレンド法を用いてもよい。

【0029】

本発明において（B）層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩の量は（A）熱可塑性ポリエステル100重量部に対して、0.1～40重量部、好ましくは1～30重量部、特に好ましくは2～10重量部となる範囲である。量が少なすぎると改良効果が小さく、多すぎると靱性が低下する場合がある。

10

【0030】

本発明では、さらに、（C）ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物およびシアノアクリレート系化合物の少なくとも一つを含むことが好ましい。一般に有機オニウム塩の耐熱性は低いために、その分解により着色しやすくなる。そのためこの影響を軽減するために上記の化合物を添加することが好ましい。

【0031】

具体的な（C）ベンゾフェノン系化合物としてはベンゾフェノン、2,4-ジヒドロベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メチル-アクリロキシイソプロポキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

20

【0032】

具体的な（C）ベンゾトリアゾール系化合物として2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-アミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-イソアミル-フェニル)ベンゾトリアゾール、(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

30

【0033】

具体的な（C）シアノアクリレート系化合物としてエチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニル-アクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニル-アクリレートなどが挙げられる。

40

【0034】

本発明において、これらの（C）ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物およびシアノアクリレート系化合物は1種または2種以上併用して使用する事が可能である。（C）ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物およびシアノアクリレート系化合物の含有量は、（A）熱可塑性ポリエステル100重量部に対して0.001～5重量部が好ましい。

【0035】

本発明では、さらに、（D）ヒンダ-ドフェノ-ル系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物を少なくとも一種を含むことが好ましい。一般に有機オニウム塩の耐熱性は低いために、その分解により、熱可塑性ポリエステルと層状珪酸塩の相互作用が低

50

下する。そこで、有機オニウム塩の分解のポリエステルに対する影響を軽減するために上記の化合物を添加することが好ましい。

【0036】

具体的には(D)ヒンダードフェノール系化合物は分子量400以上のものが好ましく、具体的には、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ-ト]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ-ト]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ-ト]、N,N'-ヘキサメチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナマミド)、2-t-ブチル-6-(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、3,9-ビス[2-{3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサピロ[5.5]ウンデカンなどがあげられる。この中でトリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ-ト]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ-ト]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ-ト]が特に好ましい。本発明において、これらの特定のヒンダードフェノール化合物は1種または2種以上併用して使用する事が可能である。

【0037】

本発明に用いる(D)ホスファイト系化合物は少なくとも1つのP-O結合が芳香族基に結合しているものが好ましい。

【0038】

このような化合物の具体例としては、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェニル-ジ-トリデシル)ホスファイト、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-t-ブチル-フェニル)ブタン、トリス(ミックドモノおよびジ-ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス(フェニル-ジアルキルホスファイト)などが挙げられ、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンホスホナイトなどが好ましく使用できる。

【0039】

本発明に用いる(D)チオエーテル系化合物は前記ヒンダードフェノール系化合物及び/またはホスファイト系化合物と併用して用いることが望ましい。具体的な例としては、ジラウリルチオジプロピオネ-ト、ジトリデシルチオジプロピオネ-ト、ジミリスチルチオジプロピオネ-ト、ジステアリルチオジプロピオネ-ト、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ラウリルチオプロピオネ-ト)、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ドデシルチオプロピオネ-ト)、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-オクタデシルチオプロピオネ-ト)、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ミリスチルチオプロピオネ-ト)、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ステアリルチオプロピオネ-ト)などが挙げられる。

【0040】

本発明において、これらの(D)ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物は1種または2種以上併用して使用する事が可能である。(D)

ヒンダ - ドフェノ - ル系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物の含有量は、(A)熱可塑性ポリエステル100重量部に対して0.001~5重量部が好ましい。

【0041】

本発明ではさらに、耐衝撃改良剤を添加しても良い。耐衝撃改良剤としては成形品の耐衝撃性を改良できるものであれば特に制限されない。例えば下記の各耐衝撃性改良剤から選ばれる少なくとも1種のものを用いることができる。

【0042】

具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン共重合体およびエチレン - プロピレン - 非共役ジエン共重合体、エチレン - ブテン - 1共重合体、エチレン - ヘキセン - 1共重合体、エチレン - オクテン - 1共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体およびそのアルカリ金属塩（いわゆるアイオノマー）、エチレン - グリシジルアクリレート共重合体、エチレン - アクリル酸アルキルエステル共重合体（たとえば、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、エチレン - アクリル酸ブチル共重合体）、ジエンゴム（たとえばポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン）およびジエンとビニル単量体との共重合体（たとえばスチレン - ブタジエンランダム共重合体、スチレン - ブタジエンブロック共重合体、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体、スチレン - イソプレンランダム共重合体、スチレン - イソプレンブロック共重合体、スチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体、ポリブタジエンにスチレンをグラフト共重合せしめたもの、ブタジエン - アクリロニトリル共重合体）、ポリイソブチレンおよびイソブチレンとブタジエン又はイソプレンとの共重合体、天然ゴム、チオコールゴム、多硫化ゴム、アクリルゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム、エピクロロヒドリンゴム、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマーなどが挙げられる。

【0043】

更に各種の架橋度を有するもの、各種の割合のミクロ構造を有するもの例えばシス構造、トランス構造等、ビニル基等を有するもの、あるいは各種の平均粒径（樹脂組成物中における。）を有するもの等も使われる。

【0044】

また、各種の（共）重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等、いずれも本発明の耐衝撃改良剤として用いられる。

【0045】

更には、これらの（共）重合体をつくるに際し、他のオレフィン類、ジエン類、芳香族ビニル化合物、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどの単量体との共重合も可能である。

【0046】

それらの共重合の方法は、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト重合など、いずれの手法も可能である。これらの単量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、スチレン、クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロブタジエン、ブテン - 1、イソブチレン、アクリル酸メチル、アクリル酸、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、グリシジルアクリレート、メタアクリル酸メチル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、グリシジルメタクリレート、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。

【0047】

更には、これらの（共）重合体の各種変性体もあげられる。例えば、ヒドロキシまたはカルボキシ末端変性ポリブタジエン、部分あるいは完全水添したスチレン - ブタジエン、スチレン - ブタジエン - スチレン、スチレン - イソプレンまたは、スチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体、分子内にカルボキシ基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、アミド基、ビニル基、イソシアナート基、および水酸基を少なくとも1種含有する化合物又は酸無水物、カルボン酸エステルおよびオキサゾリン環から選ばれた1種又は2種以上の化合物で変性した耐衝撃改良剤で、例えば、アクリル酸、無水ハイミック酸、グリシジ

10

20

30

40

50

ルメタクリレート、あるいは、無水マレイン酸などで変性された、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - プロピレン - 非共役ジエン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体 (A - Bあるいは、A - B - A ブロック、ランダム、およびグラフト共重合体) および、その水添共重合体、スチレン - イソプレン共重合体 (A - BあるいはA - B - A ブロック、ランダム、およびグラフト共重合体) および、その水添共重合体、などがあげられる。そして、これらの変性方法は、グラフト共重合、ランダム共重合など、公知の技術が用いられる。これらの耐衝撃改良剤は、一種または二種以上用いてもよい。

【0048】

また、ジエンゴムおよびジエンとビニル化合物との共重合体では、二重結合のミクロ構造 (ビニル基、cis - 1,4結合、trans - 1,4結合) の種々異なるものも本発明の耐衝撃改良剤として使用される。

10

【0049】

好ましい耐衝撃改良剤としては、ブタジエン40~100重量%とスチレン60~0重量%からなる共重合体、ブタジエン35~82重量%とアクリロニトリル35~18重量%からなる共重合体、スチレン - ブタジエン、およびスチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体 (線状ブロック共重合体、ラジアルブロック共重合体などすべて含まれる。) および、その水素添加物、スチレン - イソプレン、およびスチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体および、それらの水素添加物、スチレングラフトポリブタジエン (ポリブタジエンまたはブタジエン - スチレン共重合体ラテックスにスチレンを添加し、ラジカル開始剤により乳化重合せしめたもの)、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - プロピレン - 非共役ジエン共重合体、エチレン - プテン - 1共重合体、エチレン - ヘキセン - 1共重合体、エチレン - オクテン - 1共重合体、これらの無水マレイン酸変性、あるいはグリシジルメタクリレート変性、あるいは、スチレン変性したのものがある。変性の際にはベンゾイルペルオキシド、t - ブチルヒドロペルオキシドなどのラジカル発生剤を添加することができる。

20

【0050】

本発明で用いられる耐衝撃改良剤の添加量は (A) 熱可塑性ポリエステル100重量部に対して1~50重量部が好ましく、さらに3~40重量部の範囲であることが好ましい。

【0051】

本発明にはさらに (A) 熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に1個以上有する有機化合物を添加しても良い。熱可塑性ポリエステルの末端基と化学的に反応することが可能な官能基を分子内に1個以上有する有機化合物のことであり、その官能基としては、熱可塑性ポリエステルの末端基であるカルボキシル基やヒドロキシル基と反応性のものであれば特に制限がないが、好ましい例としてカルボン酸無水物基、エポキシ基、イソシアネート基、カルボジイミド基、オキサゾリン基などが挙げられる。

30

【0052】

これらの官能基を分子内に1個以上有する化合物についても好ましい化合物として、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物、またはこれらオレフィン化合物の重合体、モノエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、ポリエポキシ化合物、イソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物、カルボジイミド化合物、ポリカルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、ビスオキサゾリン化合物などが挙げられる。

40

【0053】

これらの中でも好ましい化合物として、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体が挙げられる。その具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸、またはこれら置換オレフィン化合物の重合体などが挙げられる。なお、オレフィン化合物の重合体にはスチレン、イソプチレン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルなど、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物以外のオレフィンが本発明の効果を損なわない範囲で共重合されていても差し支えないが、実質的にカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物の重合体からなることが好ましい。オレフィン化合

50

物の重合体の重合度は2～100が好ましく、2～50がより好ましく、さらに2～20が最も好ましい。これらの中で、無水マレイン酸、ポリ無水マレイン酸が最も好ましく用いられる。ポリ無水マレイン酸としては、例えばJ. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., C13(2), 235(1975)等に記載のものを用いることができる。

【0054】

なお、ここで用いるカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体は実質的に熱可塑性ポリエステルと熔融混練する際に無水物の構造を取ればよく、これらオレフィン化合物またはオレフィン化合物の重合体を加水分解してカルボン酸あるいはその水溶液の様な形態で熔融混練に供し、熔融混練の際の加熱により脱水反応させ、実質的に無水酸の形で熱可塑性ポリエステルと熔融混練してもかまわない。

10

【0055】

また、別の好ましい化合物として、エポキシ化合物が挙げられる。その具体例としては、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、などのモノエポキシ化合物、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フタル酸ジグリシジルエステル、シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル、などのジグリシジル化合物、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ソルビトールジグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート/エチレン共重合体などのポリエポキシ化合物などが挙げられる。

20

【0056】

これらのなかでも、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステルなどが好ましい。これらは、1種類で用いても、2種類以上を併用して用いても良い。

【0057】

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に1個以上有する有機化合物の添加量は韌性改良効果、成形性の点から、(A)熱可塑性ポリエステル100重量部に対して0.05～10重量部が好ましく、さらに0.1～5重量部の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.1～3重量部である。

30

【0058】

本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で少量の他の熱可塑性樹脂(例えばアクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなど)、熱硬化性樹脂(例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂など)などを含有することもできる。

【0059】

本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、少量の他の無機充填剤を含有させて用いることができる。ここでいう無機充填剤とは繊維状、粒子状およびフレーク状の充填剤を意味し、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、鉱物繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、珪藻土、マイカ、グラファイト、金属フレーク、セリサイト、ゼオライト、ドロマイト、微粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、ケイ酸アルミニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化鉄、チタン酸バリウム、フッ化カルシウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、金属粉、ノバキュライト、ドーソナイト、白土およびカーボンブラックなどが挙げられる。

40

【0060】

50

本発明の樹脂組成物には、その用途に応じて染料、顔料、離型剤などの成形性改良剤、可塑剤、熱安定剤、発泡剤、難燃剤などを配合することができる。

【0061】

本発明組成物の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば熱可塑性ポリエステル樹脂、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩および必要に応じてその他の添加剤を予めブレンドした後、熱可塑性ポリエステル樹脂の融点以上において、ニーディングブロックを1ゾーン以上有する2軸押出機のホッパーに供給し、均一に熔融混練する方法などが好ましく用いられる。また、熔融混練時に発生する水分や、低分子量の揮発成分を除去する目的で、ベント口を設けることも好んで用いられる。

10

【0062】

得られたポリエステル樹脂組成物は、通常公知の射出成形、押出成形などの任意の方法で成形できる。

【0063】

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳述する。

【0064】

参考例1 (B-1)

Na型モンモリロナイト(クニミネ工業:クニピアF、陽イオン交換容量120m当量/100g)100gを温水10リットルに攪拌分散し、ここに12-アミノドデカン酸塩酸塩30.2g(陽イオン交換容量と等量)を溶解させた温水2Lを添加して1時間攪拌した。生じた沈殿を濾別した後、温水で洗浄した。この洗浄と濾別の操作を3回行い、得られた固体を80℃で真空乾燥して乾燥した有機化層状珪酸塩を得た。

20

【0065】

参考例2 (B-2)

Na型モンモリロナイト(クニミネ工業:クニピアF、陽イオン交換容量120m当量/100g)100gを温水10リットルに攪拌分散し、ここにベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムクロリド50.5g(陽イオン交換容量と等量)を溶解させた温水2Lを添加して1時間攪拌した。その後参考例1と同様に回収・洗浄・乾燥して、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム化モンモリロナイトを得た。

30

【0066】

参考例3 (B-3)

Na型合成雲母(コープケミカル:ME-100、陽イオン交換容量80m当量/100g)100gを温水10リットルに攪拌分散し、ここにジメチルジオクタデシルアンモニウムクロライド47g(陽イオン交換容量と等量)を溶解させた温水2Lを添加して1時間攪拌した。その後参考例1と同様に回収・洗浄・乾燥して、乾燥した有機化層状珪酸塩を得た。

【0067】

評価項目と測定方法

引張試験:厚さ1mmのASTM1号ダンベル試験片を用い、ASTM D638に準じて評価した。

40

曲げ試験:1/2インチ(約12.7mm)×5インチ(約127mm)×1/4インチ(約6.35mm)の棒状試験片を用い、ASTM D790に準じて評価した。

衝撃試験:1/8インチ(約3.18mm)厚のアイゾット衝撃試験片を用い、ASTM D256に準じて評価した。

表面特性:光沢は厚さ1mmのASTM1号ダンベル試験片を用い、発光体の反射具合を目視により観察した。

【0068】

:色は厚さ1mmのASTM1号ダンベル試験片を用い、目視により観察した。

【0069】

50

実施例 1 ~ 11、比較例 1 ~ 8

固有粘度が 1.2、COOH 末端基が 35 eq / t のポリブチレンテレフタレート（以下 PBT）、表 1 に示した参考例で得られた有機化層状珪酸塩および表 1 に示したその他の添加剤を表 2 の割合で配合し、タンブラーミキサーでプレブレンドした後、シリンダ温度を 250 に設定した TEX - 30 型二軸押出機（日本製鋼所）で熔融混練し、樹脂組成物を得た。

【0070】

得られた組成物はペレタイズした後、110 で 8 時間熱風乾燥し、シリンダ温度 270、金型温度 40 で射出成形を行い、試験片を得た。

【0071】

【表 1】

表 1

参考例		
1	(B) 有機化層状珪酸塩	B-1 1,2-アミノノドデカン酸塩酸化モモンロロナイト
2		B-2 ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム化モモンロロナイト
3		B-3 ジメチルジオクタデシルアンモニウム化合成雲母
	(C) 化合物	C-1 2-ヒドロキシ-4-オクタキシベンゾフェノン
		C-2 2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール
		C-3 エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニル-アクリレート
	(D) 化合物	D-1 トリエチレンジグリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]
		D-2 テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンホスフォナイト
		D-3 ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)
	耐衝撃改良剤	E-1 無水マレイン酸グラフト磁性エチレン/エチルアクリレート
	無機充填剤	ガラス繊維

表 2

	単位		実施例										比較例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
(A) P.B.T	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 有機化層状珪酸塩		5		5	5	5	5	5	5	5	5		5		5		5		5		5		5
(C) 化合物		0.5	5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5
(D) 化合物				0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5
耐衝撃改良剤																							
無機充填剤																							
引張物性	MPa	61	66	62	62	61	65	66	58	59	62	55	52	55	51	57	58	58	59	62	59	55	52
	%	32	27	33	34	35	26	36	41	42	26	42	20	23	21	32	33	33	35	26	42	20	23
曲げ物性	MPa	3280	3580	3480	3220	3180	3600	3230	2850	2890	3580	2950	2420	3120	3590	3200	3070	3800	3250	3200	3590	3120	3120
Izod衝撃値	J/m	36	35	36	36	43	33	45	65	63	62	59	30	35	31	32	35	37	45	37	35	31	32
表面外観	光沢	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	色	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

◎：特に優れる  
○：優れる  
△：一部曇りがある  
×：曇りが多い

色 ◎：白色  
○：淡黄色  
△：黄色  
×：茶色

【0072】

表 2 の実施例と比較例の結果から、比較例に比べ良好な剛性および衝撃性にバランスを持ち、表面外観に優れた成形品が得られることが明白である。

【0073】

【発明の効果】

本発明のポリエステル樹脂組成物から得られる成形品は、剛性・衝撃性に優れとりわけ表

面外観に優れるため、薄肉部の剛性・衝撃性が要求される各種部品に有用である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 0 8 7 9 7 2 ( J P , A )  
特開昭 5 1 - 0 4 4 1 5 8 ( J P , A )  
特開平 4 - 3 2 5 5 5 1 ( J P , A )  
特開平 9 - 1 1 7 9 9 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 67/00-67/08

C08K 3/00- 5/59

9/00-13/08