

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6337660号  
(P6337660)

(45) 発行日 平成30年6月6日 (2018.6.6)

(24) 登録日 平成30年5月18日 (2018.5.18)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 67/02 (2006.01)  
C O 8 L 23/00 (2006.01)  
C O 8 L 23/08 (2006.01)  
C O 8 K 3/22 (2006.01)  
C O 8 K 7/02 (2006.01)

C O 8 L 67/02  
C O 8 L 23/00  
C O 8 L 23/08  
C O 8 K 3/22  
C O 8 K 7/02

請求項の数 6 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-139394 (P2014-139394)  
(22) 出願日 平成26年7月7日 (2014.7.7)  
(65) 公開番号 特開2016-17104 (P2016-17104A)  
(43) 公開日 平成28年2月1日 (2016.2.1)  
審査請求日 平成29年6月28日 (2017.6.28)

(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 若尾 創  
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 小出 早苗  
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 宇野 智幸  
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 三原 健治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリブチレンテレフタレート50～95重量部および(B) ポリエチレンテレフタレート5～50重量部の合計100重量部に対して、(C) α-オレフィンとα、β-不飽和酸のグリシジルエステルを共重合成成分とするグリシジル基含有共重合体を1～10重量部、(D) エチレンと炭素数3～20のα-オレフィンを共重合成成分とする密度が870 kg/m<sup>3</sup>以下である未変性エチレン・α-オレフィン共重合体を5～25重量部、(E) ハロゲン系難燃剤を1～35重量部、(F) 三酸化アンチモンを1～25重量部、(G) 強化繊維を10～110重量部配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物であって、前記(C) グリシジル基含有共重合体と前記(D) 未変性エチレン・α-オレフィン共重合体の配合の重量比(C)/(D)が、10/90以上30/70以下であるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項2】

結晶化温度が175℃以下である請求項1記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項3】

前記(D) 未変性エチレン・α-オレフィン共重合体の190℃、2160 gで測定されるメルトフローレートが0.05 g/10分以上1.0 g/10分以下である請求項1または2記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

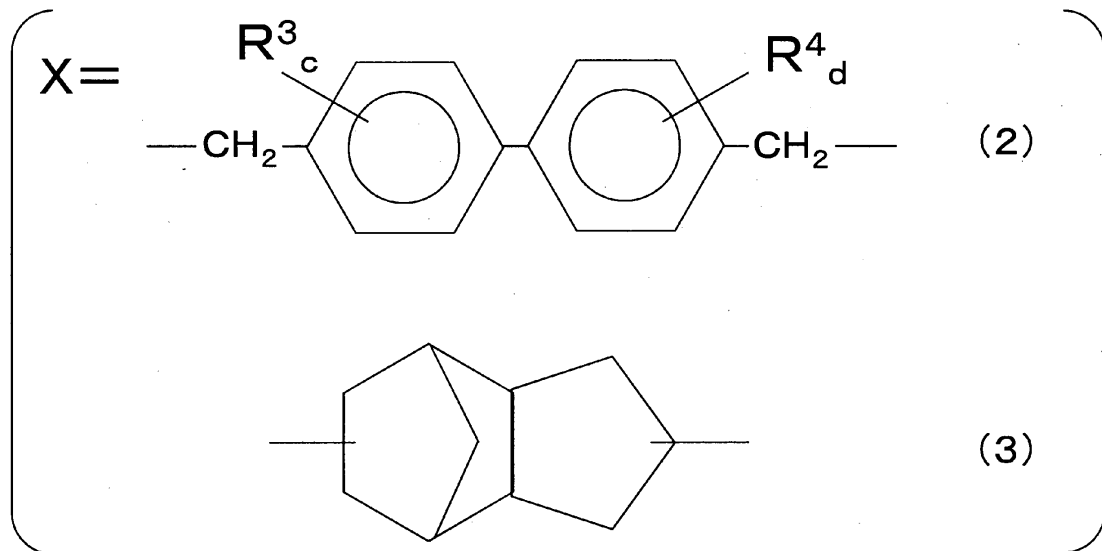
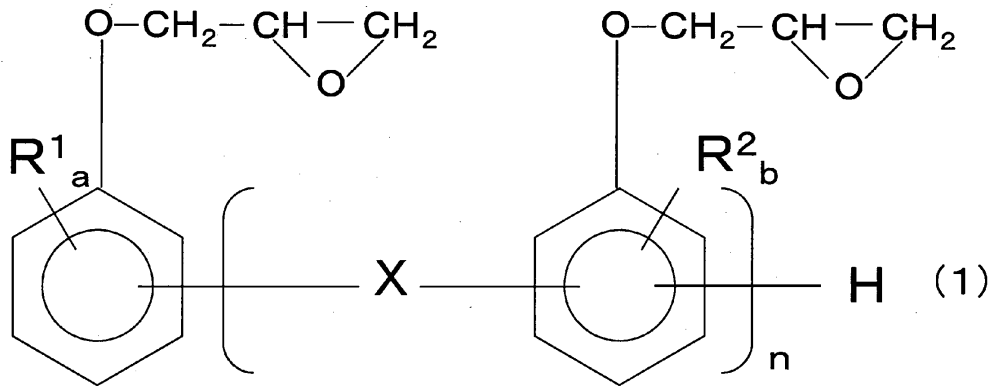
【請求項4】

前記 (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂および (B) ポリエチレンテレフタレート樹脂の合計 100 重量部に対して、さらに (H) エポキシ化合物を 0.05 重量部以上 2.0 重量部以下配合してなる請求項 1～3 いずれか記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 (H) エポキシ化合物が、下記一般式 (1) で表されるノボラック型エポキシ樹脂である請求項 4 記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【化 1】



(上記一般式 (1) 中、X は上記一般式 (2) または (3) で表される二価の基を表す。上記一般式 (1)～(2) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  はそれぞれ独立に炭素数 1～8 のアルキル基または炭素数 6～10 のアリール基を表し、それぞれ同一でも相異なってもよい。上記一般式 (1) 中、 $n$  は 0 より大きく 10 以下の値を表す。上記一般式 (1)～(2) 中、 $a$ 、 $c$ 、 $d$  はそれぞれ独立に 0～4 の値を表す。 $b$  は 0～3 の値を表す。)

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物からなる成形品に金属がインサートされたインサート成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物およびインサート成形品に関する。詳しくは、機械機構部品、電気電子部品または自動車部品等のインサート成形品に有用なポリブチレンテレフタレート樹脂組成物およびそれを用いたインサート成形品に関するも

のである。より詳しくは、成形時の離型性に優れ、成形品にしたときに機械特性、耐加水分解性、難燃性に優れる成形品が得られるポリブチレン樹脂組成物、および前記樹脂組成物よりなる、耐冷熱衝撃性に優れる、金属がインサートされたインサート成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリブチレンテレフタレート樹脂（以下、PBTと略記することがある。）は、電気特性、耐薬品性、耐熱性、寸法安定性などに優れているため、各種の電気・電子機器部品、自動車、列車、電車などの車両用内外装部材、その他の一般工業製品製造用材料として広く使用されている。

10

【0003】

自動車電装部品の場合、電極等の金属部品をインサート成形して製造されることが多く、使用環境の温度変化に伴い樹脂と金属の線膨張差により成形品が割れないこと、すなわち耐冷熱衝撃性が求められる。

【0004】

近年では、電気自動車（以下、EVと略記することがある）やハイブリット自動車（以下、HEVと略記することがある）の普及に伴い、電気特性に優れるPBTは充電部品、バッテリー部品、パワーコントロールユニット周辺部品等に広く使用されており、耐冷熱衝撃性に加え、火災や高電圧に対する安全性から難燃性も必要とされている。

【0005】

20

このような課題に対し、例えば特許文献1には、PBTとポリエチレンテレフタレート樹脂（以下、PETと略記することがある）、ハロゲン系難燃剤、難燃助剤、ガラス繊維を配合した樹脂組成物の提案がなされている。しかし、エラストマーが配合されていないため、特許文献1に記載された技術では、耐冷熱衝撃性が不十分である。

【0006】

また、耐冷熱衝撃性を向上させる方法として、例えば特許文献2には、ポリブチレンテレフタレート樹脂とグリシジル基及び／又はカルボン酸誘導体末端を有するエラストマー、鎖状ポリエステルオリゴマーからなる樹脂組成物の提案がなされている。しかし、この樹脂組成物では難燃剤を含まないため、難燃性が十分ではなく、また、以前として耐冷熱衝撃性が不十分であり、物性バランスが良好にならない、という課題があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2012-25931号公報

【特許文献2】特開2012-201857号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、成形時の離型性に優れ、成形品としたときに、機械特性、難燃性、および耐加水分解性に優れる成形品が得られるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物、ならびに耐冷熱衝撃性に優れるインサート成形品が得られるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、かかる課題を解決するために、鋭意研究、検討を重ねた結果、本発明に到達した。

【0010】

すなわち、本発明は

(1) (A) ポリブチレンテレフタレート50～95重量部および(B) ポリエチレンテレフタレート5～50重量部の合計100重量部に対して、(C)  $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ ,

50



## 【0012】

(上記一般式(1)中、Xは上記一般式(2)または(3)で表される二価の基を表す。上記一般式(1)～(2)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1～8のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表し、それぞれ同一でも相異なってもよい。上記一般式(1)中、nは0より大きく10以下の値を表す。上記一般式(1)～(2)中、a、c、dはそれぞれ独立に0～4の値を表す。bは0～3の値を表す。)

(6) (1)～(5)のいずれか記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物からなる成形品に金属がインサートされたインサート成形品。

## 【発明の効果】

## 【0013】

10

本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、成形時の離型性に優れ、これを成形することにより難燃性、機械特性、耐加水分解性に優れる成形品を得ることができる。さらに、耐冷熱衝撃性に優れるインサート成形品を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】実施例において離型性評価に使用した箱型成形品形状

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、(A)ポリブチレンテレフタレートおよび(B)ポリエチレンテレフタレートに、(C)グリシジル基含有共重合体、(D)未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、(E)ハロゲン系難燃剤、(F)三酸化アンチモンおよび(G)強化繊維を配合してなる。

20

## 【0016】

(A)ポリブチレンテレフタレートは、テレフタル酸あるいはそのエステル形成性誘導体と1,4-ブタン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原料から、重縮合反応等の通常の重合方法によって得られる重合体である。テレフタル酸のエステル形成性誘導体としては、例えば、テレフタル酸の低級アルキルエステル等が挙げられる。より具体的には、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステルおよびブチルエステル等が挙げられる。

## 【0017】

30

本発明の目的を損なわない範囲であれば、テレフタル酸またはその誘導体および、1,4-ブタンジオールまたはその誘導体とともに、他のジカルボン酸またはその誘導体を共重合したものであってもよいし、他のジオールまたはその誘導体を共重合したものであってもよい。共重合成分として用いられるジカルボン酸またはその誘導体としては、イソフタル酸、アジピン酸、シュウ酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、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等が挙げられる。共重合成分として用いられるジオール成分またはその誘導体としては、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオールなどが挙げられる。共重合成分は、テレフタル酸あるいはそのエステル形成性誘導体と、1,4-ブタンジオールあるいはそのエステル形成性誘導体を重縮合することにより得られるポリエステルに対して20モル%以下であることが好ましい。共重合成分としてポリエチレンテレフタレート成分を含まないことが好ましい。

40

## 【0018】

(A)ポリブチレンテレフタレートおよび共重合体の好ましい例としては、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)、ポリブチレン(テレフタレート/セバケート)、ポリブチレン(テレフタレート/デカンジカルボキシレート)、ポリブチレン(テレフタレート/ナフタレート)等が挙げられる。ここで、「/」は共重合成分を示す。これらを2種以上配合してもよい。

## 【0019】

50

本発明に用いられる(A)ポリブチレンテレフタレートは、250℃、1000gf条件下におけるメルトフローレート(以下、MFRと略記することがある)が5~80g/10分の範囲にあることが好ましい。MFRが5g/10分以上であれば、機械特性に優れた成形品を得ることができる。8g/10分以上がより好ましい。一方、MFRが80g/10分以下であれば、流動性をより向上させることができる。70g/10分以下が好ましく、60g/10分以下がより好ましい。なお、本発明におけるMFRはISO1133に準拠し測定した値である。

#### 【0020】

本発明に用いられる(A)ポリブチレンテレフタレートの製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の重縮合法や開環重合法などを挙げることができる。バッチ重合法および連続重合法のいずれでもよく、また、エステル交換反応および直接重合による重縮合反応のいずれも適用することができるが、カルボキシル末端基量を少なくすることができ、かつ、流動性向上効果が大きくなるという点で、連続重合法が好ましく、コストの点で、直接重合法が好ましい。

#### 【0021】

なお、エステル化反応またはエステル交換反応および重縮合反応を効果的に進めるために、これらの反応時に触媒を添加することが好ましい。触媒の具体例としては、有機チタン化合物、スズ化合物、ジルコニア化合物、アンチモン化合物などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。これらの中でも有機チタン化合物およびスズ化合物が好ましく、有機チタン化合物の中でも、チタン酸のテトラ-n-プロピルエステル、テトラ-n-ブチルエステルおよびテトライソプロピルエステルがより好ましく、チタン酸のテトラ-n-ブチルエステルが特に好ましい。スズ化合物の中でも、ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズが好ましい。触媒の添加量は、機械特性、成形性および色調の点で、ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、0.005~0.5重量部の範囲が好ましく、0.01~0.2重量部の範囲がより好ましい。

#### 【0022】

本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物における(A)ポリブチレンテレフタレートの配合量は、後述する(B)ポリエチレンテレフタレートとの合計100重量部に対して、50~95重量部の範囲である。(A)ポリブチレンテレフタレートの配合量が50重量部未満であると、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の成形時の離型性が低下する。60重量部以上が好ましい。一方、(A)ポリブチレンテレフタレートの配合量が95重量部を超えると、インサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性が低下する。80重量部以下が好ましい。

#### 【0023】

本発明に用いられる(B)ポリエチレンテレフタレート樹脂とは、テレフタル酸あるいはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールあるいはそのエステル形成性誘導体を重縮合することにより得られるポリエステルである。テレフタル酸のエステル形成性誘導体としては、先述した低級アルキルエステル等が挙げられる。本発明の目的を損なわない範囲であれば、テレフタル酸またはその誘導体および、エチレングリコールまたはその誘導体とともに、他のジカルボン酸またはその誘導体を共重合したものであってもよいし、他のジオールまたはその誘導体を共重合したものであってもよい。共重合成分として用いられるジカルボン酸またはその誘導体としては、イソフタル酸、アジピン酸、シュウ酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、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等が挙げられる。共重合成分として用いられるジオール成分またはその誘導体としては、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオールなどが挙げられる。共重合成分は、テレフタル酸あるいはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールあるいはそのエステル形成性誘導体を重縮合することにより得られるポリエステルに対して20mol%以下であることが好ましい。共重合成分としてポリブチレンテレフタレート成分を含まないことが好ましい。

#### 【0024】

(B) ポリエチレンテレフタレートおよび共重合体の好ましい例としては、ポリエチレン（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／アジペート）、ポリエチレン（テレフタレート／セバケート）、ポリエチレン（テレフタレート／デカンジカルボキシレート）、ポリエチレン（テレフタレート／ナフタレート）等が挙げられる。ここで、「／」は共重合体成分を示す。これらを２種以上配合してもよい。

#### 【００２５】

また、ポリエチレンテレフタレート樹脂は、 $\alpha$ -クロロフェノール溶媒を用いて 25℃で測定した固有粘度が 0.36～1.60、特に 0.45～1.15 の範囲にあるものが得られる組成物の衝撃強度、成形性の点から好適である。

#### 【００２６】

本発明に用いられる (B) ポリエチレンテレフタレートの製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の重縮合法や開環重合法などを挙げることができる。バッチ重合法および連続重合法のいずれでもよく、また、エステル交換反応および直接重合による重縮合反応のいずれも適用することができるが、カルボキシル末端基量を少なくすることができ、かつ、流動性向上効果が大きくなるという点で、連続重合法が好ましく、コストの点で、直接重合法が好ましい。

#### 【００２７】

なお、エステル化反応またはエステル交換反応および重縮合反応を効果的に進めるために、これらの反応時に触媒を添加することが好ましい。触媒の具体例としては、有機チタン化合物、スズ化合物、ジルコニア化合物、アンチモン化合物などが挙げられるこれらを 2 種以上用いてもよい。これらの中でも有機チタン化合物およびスズ化合物が好ましく、有機チタン化合物の中でも、チタン酸のテトラ- $n$ -プロピルエステル、テトラ- $n$ -ブチルエステルおよびテトライソプロピルエステルがより好ましく、チタン酸のテトラ- $n$ -ブチルエステルが特に好ましい。スズ化合物の中でも、ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズが好ましい。触媒の添加量は、機械特性、成形性および色調の点で、ポリエチレンテレフタレート樹脂 100 重量部に対して、0.005～0.5 重量部の範囲が好ましく、0.01～0.2 重量部の範囲がより好ましい。

#### 【００２８】

(B) ポリエチレンテレフタレートとしては、フィルム成形工程、溶融紡糸工程および射出成形工程からなる群から選ばれる 1 種の工程を経たポリエチレンテレフタレート樹脂を含んでも良い。

#### 【００２９】

本発明に用いられる (B) ポリエチレンテレフタレートの配合量は、前記 (A) ポリブチレンテレフタレートとの合計 100 重量部に対して、5～50 重量部の範囲である。(B) ポリエチレンテレフタレートの配合量が 5 重量部未満であると、インサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性が低下する。10 重量部以上が好ましい。一方、(B) ポリエチレンテレフタレートの配合量が 50 重量部を超えると離型性が低下する。40 重量部以下が好ましい。

#### 【００３０】

本発明に用いられる (C)  $\alpha$ -オレフィンと  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを共重合成分とするグリシジル基含有共重合体は、下記 (D) エチレンと炭素数 3 以上 20 以下の  $\alpha$ -オレフィンを共重合成分とする密度が 870 kg/m<sup>3</sup> 以下である未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と特定の重量比で配合することにより、インサート成形品とした際に耐冷熱衝撃性に優れるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を得ることができる。

#### 【００３１】

本発明に用いられる (C)  $\alpha$ -オレフィンと  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを共重合成分とするグリシジル基含有共重合体は、 $\alpha$ -オレフィン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルおよび必要に応じてこれらと共重合可能な不飽和モノマーを共重合することにより得られる共重合体である。全共重合成分中、 $\alpha$ -オレフィン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和

10

20

30

40

50

酸のグリシジルエステルを60重量%以上用いることが好ましい。

【0032】

$\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-オクテン等を挙げることができる。これらを2種以上用いてもよい。

【0033】

$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルとしては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジルなどを挙げることができる。これらを2種以上用いてもよい。メタクリル酸グリシジルが好ましく使用される。

【0034】

(C) グリシジル基含有共重合体は、ASTM-D1238に従った190℃、2160g荷重で測定したメルトフローレート（以下MFRと略す）が1g/10分～15g/10分であることが好ましい。

【0035】

また、上記成分と共重合可能な不飽和モノマーとしては、例えば、ビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアクリル酸およびメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、スチレンなどを挙げることができる。これらを2種以上用いてもよい。

【0036】

本発明に用いられる(C)  $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを共重合成分とするグリシジル基含有共重合体の好ましい例としては、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル/酢酸ビニル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル/アクリル酸エステル共重合体、エチレン/アクリル酸グリシジル/酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。樹脂組成物から得られる成形品の低温における溶着強度をより向上させる観点から、上記グリシジル基含有共重合体は $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを共重合成分とするグリシジル基含有二元共重合体であることが好ましく、具体的には、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体がより好ましい。

【0037】

特に好ましいエチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体は、ARKEMAからロタダー（登録商標）、例えばロタダー（登録商標）AX8840という商品名で入手できる。

【0038】

本発明に用いられる(C)  $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを共重合成分とするグリシジル基含有共重合体の配合量は、上記(A) ポリブチレンテレフタレートおよび(B) ポリエチレンテレフタレートの合計100重量部に対して、1～10重量部の範囲である。上記(C)  $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを共重合成分とするグリシジル基含有共重合体の配合量が1重量部未満の場合、成形品の耐加水分解性およびインサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性が低下する。上記(C)  $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルからなるグリシジル基含有共重合体の配合量が10重量部を超える場合、成形品の難燃性、機械特性、成形時の離型性に劣り、さらにインサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性も劣る。6重量部以下が好ましい。

【0039】

本発明に用いられる(D) エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンを共重合成分とする密度が870kg/m<sup>3</sup>以下である未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素数3以上20以下の $\alpha$ -オレフィンを共重合してなるものである。

【0040】

本発明に用いられる(D) エチレンと炭素数3以上20以下の $\alpha$ -オレフィンを共重合成分とする密度が870kg/m<sup>3</sup>以下である未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の炭素原子数3以上20以下の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、イソブチ

10

20

30

40

50

レン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどが挙げられ、1-ブテンおよび1-オクテンが特に好ましい。

#### 【0041】

特に好ましい、密度が $870\text{ kg/m}^3$ 以下であるエチレン/1-ブテン共重合体は、三井化学株式会社からタフマー（登録商標）、例えばタフマー（登録商標）A0550Sという商品名で入手できる。

#### 【0042】

本発明に用いられる（D）エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合成分とする密度が $870\text{ kg/m}^3$ 以下である未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の配合量は、上記（A）ポリブチレンテレフタレートおよび（B）ポリエチレンテレフタレートの合計100重量部に対して、5～25重量部の範囲である。配合量が5重量部未満の場合、インサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性が劣る。10重量部以上が好ましい。配合量が25重量部を超える場合、成形品の難燃性、機械特性、成形時の離型性に劣り、さらにインサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性も劣る。20重量部以下が好ましい。

#### 【0043】

また、本発明に用いられる（D）エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合成分とする密度が $870\text{ kg/m}^3$ 以下である未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の密度は、 $870\text{ kg/m}^3$ 以下である。密度が $870\text{ kg/m}^3$ を超える場合、インサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性に劣る。一方、（D）エチレンと炭素数3以上20以下の $\alpha$ -オレフィン共重合成分とする密度が $870\text{ kg/m}^3$ 以下である未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の密度の下限については、特に制限はないが、上記（D）未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の入手の容易性に鑑み密度は $600\text{ kg/m}^3$ 以上が好ましい。なお、本発明における密度はISO1183に準拠し測定した値である。

#### 【0044】

また、本発明に用いられる（D）エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合成分とする密度が $870\text{ kg/m}^3$ 以下である未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、ASTM-D1238に従った190℃、2160g荷重で測定したメルトフローレート（以下MFRと略す）が $0.05\text{ g/10分}$ 以上 $1.0\text{ g/10分}$ 以下であることが好ましい。MFRを $0.05\text{ g/10分}$ 以上とすることで、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の流動性がより向上し、 $1.0\text{ g/10分}$ 以下とすることで、インサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性がより向上する。本発明におけるMFRはISO1133に準拠し測定した値である。

#### 【0045】

さらに、前記（C） $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを共重合成分とするグリシジル基含有共重合体と（D）エチレンと炭素数3以上20以下の $\alpha$ -オレフィン共重合成分とする密度が $870\text{ kg/m}^3$ 以下である未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の配合の重量比（以下、（C）/（D）と略記することがある。）は、 $10/90$ 以上 $30/70$ 以下である。耐冷熱衝撃性を向上させるためには、耐冷熱衝撃性向上効果が高い（D）未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を樹脂中に微分散させる必要がある。しかし、（D）未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体単体では樹脂中で粗大分散し、耐冷熱性が低下するため、（C） $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを共重合成分とするグリシジル基含有共重合体と（D）未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を上記割合で配合することで、（D）成分の樹脂中への分散が可能となり、得られる成形品の耐冷熱性が大幅に向上する。これは、（C）成分が、（A）PBTや（B）PETと反応することで樹脂中に分散するため、（C）/（D）を特定の割合で配合することで、その（C）成分を介して（D）成分が樹脂中に分散することが可能となるため、と推測される。（C）/（D）が $10/90$ 未満、あるいは（C）/（D）が $30/70$ を超えると、インサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性が低下する。 $20/80$ 以上が好ましい。

## 【0046】

本発明に用いられる（E）ハロゲン系難燃剤とは、樹脂に難燃性を付与する目的で添加される物質であれば特に限定されるものではなく、具体的には、デカブロモジフェニルオキサイド、オクタブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモ無水フタル酸、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス（2，4，6-トリブロモフェノキシ）エタン、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモベンゼン、1，1-スルホニル〔3，5-ジブロモ-4-（2，3-ジブロモプロポキシ）〕ベンゼン、ポリジブロモフェニレンオキサイド、テトラブロムビスフェノール-S、トリス（2，3-ジブロモプロピル-1）イソシアヌレート、トリブロモフェノール、トリブロモフェニルアリルエーテル、トリブロモネオペンチルアルコール、ブROM化ポリスチレン、ブROM化ポリエチレン、テトラブロムビスフェノール-A、テトラブロムビスフェノール-A誘導体、テトラブロムビスフェノール-A-エポキシオリゴマーまたはポリマー、テトラブロムビスフェノール-A-カーボネートオリゴマーまたはポリマー、ブROM化フェノールノボラックエポキシなどのブROM化エポキシ樹脂、テトラブロムビスフェノール-A-ビス（2-ヒドロキシジエチルエーテル）、テトラブロムビスフェノール-A-ビス（2，3-ジブロモプロピルエーテル）、テトラブロムビスフェノール-A-ビス（アリルエーテル）、テトラブロモシクロオクタン、エチレンビスペンタブロモジフェニル、トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェート、ポリペンタブロモベンジルポリアクリレート、オクタブロモトリメチルフェニルインダン、ジブロモネオペンチルグリコール、ペンタブロモベンジルポリアクリレート、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、N，N'-エチレン-ビス-テトラブロモフタルイミドなどが挙げられる。なかでも、1分子中の臭素含有量が60重量%以上が好ましい。臭素含有量がこの範囲であると、比較的少ない添加量で高度な難燃性を得られ、インサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性を得ることができる。このようなハロゲン系臭素化合物としては、ポリペンタブロモベンジルアクリレートが好ましい。

10

20

## 【0047】

好ましいポリペンタブロモベンジルアクリレートとしては、例えば、ICL社製のFR1025（商品名）などを挙げることができる。

## 【0048】

本発明に用いられる（E）ハロゲン系難燃剤の配合量は、上記（A）ポリブチレンテレフタレートおよび（B）ポリエチレンテレフタレートの合計100重量部に対して、1～35重量部の範囲である。配合量が1重量部未満の場合、成形品の難燃性が得られない。10重量部以上が好ましい。配合量が35重量部を超える場合は、インサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性に劣る。25重量部以下が好ましい。

30

## 【0049】

本発明に用いられる（F）三酸化アンチモンは、上記（A）ポリブチレンテレフタレート、（B）ポリエチレンテレフタレートに配合することで、（A）ポリブチレンテレフタレートと、（B）ポリエチレンテレフタレートのエステル交換反応を促し、インサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性を向上することが出来る。また、（E）ハロゲン系難燃剤と併用することで、燃焼性を向上することが出来る。

40

## 【0050】

本発明に用いる（F）三酸化アンチモンの平均粒径としては特に限定はされないが、好ましくは1.0～2.0 μmで、さらに好ましくは1.0～1.5 μmである。（F）三酸化アンチモンの粒径が上記範囲内であると、比較的少ない添加量で高度な難燃性が得られ、その結果、成形品とした際の優れた耐冷熱衝撃性が得られる。上記（F）三酸化アンチモンの配合量は、上記（A）ポリブチレンテレフタレートおよび（B）ポリエチレンテレフタレートの合計100重量部に対して、1～25重量部以下の範囲である。配合量が1重量部未満の場合、成形品の難燃性を得ることができない。10重量部以上が好ましい。配合量が25重量部を超えると、成形品の機械特性および、インサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性に劣る。15重量部以下が好ましい。なお、三酸化アンチモンは、PBT

50

やPETを重合する際の触媒（アンチモン化合物）として添加する場合もある。この場合は、重合時に添加した触媒量も、本発明の（F）三酸化アンチモンの配合量に含める。

【0051】

本発明を構成する（G）強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維および有機繊維（ナイロン、ポリエステル、アラミド、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、アクリル等）等を使用することが可能であり、1種または2種以上併用することも可能である。（G）強化繊維としては、ガラス繊維が好ましい。ガラス繊維は、例えば、日本電気硝子（株）からT-127という商品名で入手できる。また、（G）強化繊維の繊維径は、好ましくは、直径4～25μm以下、より好ましくは6～20μm以下である。

【0052】

また、本発明において（G）強化繊維は、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物中で開繊していることが好ましい。ここで、開繊している状態とは、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物中の（G）強化繊維が単繊維にまで開繊している状態をいい、具体的には、観察した強化繊維の中で10本以上束になった強化繊維の本数が強化繊維の総本数の40%以下であることを意味する。

【0053】

本発明に用いる（G）強化繊維は、収束剤又は表面処理剤で処理がされていることが好ましい。収束剤又は表面処理剤としては、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物およびチタネート系化合物等の官能性化合物が挙げられ、エポキシ含有量の多いエポキシ系化合物が強化繊維の耐湿熱性向上の観点から特に好ましい。

【0054】

本発明に用いる（G）強化繊維の配合量は、上記（A）ポリブチレンテレフタレートおよび（B）ポリエチレンテレフタレートの合計100重量部に対して、10～110重量部以下である。上記（A）ポリブチレンテレフタレートおよび（B）ポリエチレンテレフタレートの合計100重量部に対して、（G）強化繊維の配合量が10重量部未満の場合、成形品の機械特性に劣り、さらにインサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性も劣る。（A）ポリブチレンテレフタレート樹脂および（B）ポリエチレンテレフタレート樹脂の合計100重量部に対して、（G）強化繊維の配合量が110重量部を超える場合は、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の成形時の離型性に劣る。

【0055】

本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の結晶化温度は、175℃以下となることが好ましい。結晶化温度が低くなると、結晶相が少なくなり、韌性が増すためポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の耐冷熱特性が向上する。

【0056】

前記結晶化温度は、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を示差走査熱量計を用い、窒素雰囲気下で、40℃から260℃まで20℃/minの速度で昇温した後、260℃から100℃まで20℃/minの速度で降温し、再び100℃から260℃まで20℃/minの速度で昇温した後、260℃から100℃まで20℃/minの速度で降温した時に観測される発熱ピークの温度を結晶化温度とする。

【0057】

本発明においては、（A）PBTおよび（B）PETに、（F）三酸化アンチモンを配合している。（F）三酸化アンチモンは、前記（E）ハロゲン系難燃剤との相乗効果によって難燃性を高める難燃助剤として機能するとともに、（A）PBTおよび（B）PETのエステル交換反応および、（A）PBTおよび（B）PETと（C）グリシジル基含有共重合体との反応を促進する。先述した範囲で（F）三酸化アンチモンを配合することで、（A）PBTおよび（B）PETを適度にエステル交換反応させ、さらに（C）グリシジル基含有共重合体との反応性を高めることで、（C）成分および、（C）成分を介して（D）成分が樹脂組成物中に微分散し、PBT樹脂由来の耐熱性を維持しつつ、PBT樹脂組成物の機械的特性、インサート成形品とした際の耐冷熱衝撃性等の向上にも寄与する、と推測される。

## 【0058】

また、本発明の樹脂組成物は、(H)エポキシ化合物を配合することが好ましい。(H)エポキシ化合物としては、1グラム当量のエポキシ基を含む化合物のグラム数であるエポキシ当量が1000以下であるエポキシ基を有する化合物が、インサート成形品とした際の耐加水分解性のさらなる向上の観点から好ましい。エポキシ化合物は、一般に熱可塑性樹脂に配合して使用されるものであってよい。

## 【0059】

本発明に用いる(H)エポキシ化合物としては、分子内にグリシジルエステルを有する化合物、グリシジルエーテルを有する化合物、グリシジルエステルとグリシジルエーテルの両者を有する化合物が好ましく挙げられる。これらのエポキシ化合物は1種または2種以上で用いられ、特にグリシジルエステルを有する化合物とグリシジルエーテルを有する化合物の併用やグリシジルエステルとグリシジルエーテルの両者を有する化合物の配合が好ましい。具体的なエポキシ化合物としては、レゾルシングリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、アクリルグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェニル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-S-ジグリシジルエーテル、ダイマー酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ネオデカン酸グリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、大豆油グリシジルエステル、安息香酸モノグリシジルエステル、ステアリン酸モノグリシジルエステル、ラウリン酸モノグリシジルエステル、p-ヒドロキシベンゾイック酸グリシジルエステルエーテルなどが挙げられる。

## 【0060】

特に好ましいグリシジルエステルとグリシジルエーテルの混合物エポキシ化合物は、ペトロケミカルス(株)からクリヤー828E10Pという商品名で入手できる。

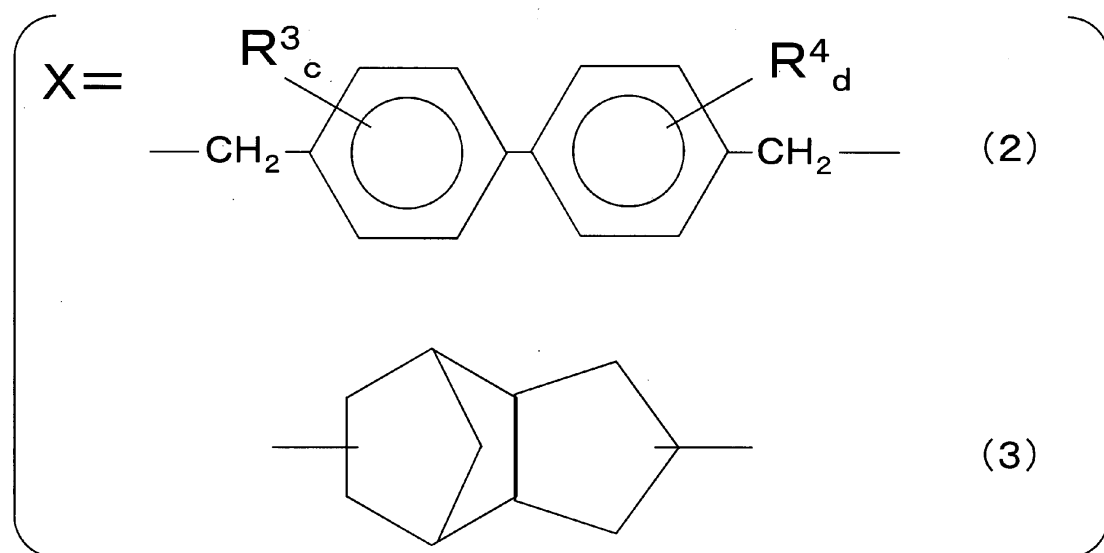
## 【0061】

さらに、本発明にもちいる(H)エポキシ化合物としては、ノボラック型エポキシ樹脂が好ましく挙げられる。特に、成形品の耐加水分解性が向上する点で、下記一般式(1)で表されるノボラック型エポキシ樹脂を含有させることにより、耐加水分解性が向上する。

## 【0062】

$$\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{R}^1_a \end{array} \left[ \text{---X---} \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{R}^2_b \end{array} \right]_n \text{H} \quad (1)$$

10



20

## 30

炭素数 1～8 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。これらの中でも反応性の点でメチル基が好ましい。炭素数 6～10 のアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。これらの中でも反応性の点でフェニル基が好ましい。a、b、c、d は反応性の点で 0～1 が好ましい。本発明において上記一般式 (1) で表されるノボラック型エポキシ樹脂の構造としては、耐加水分解性の点より、上記一般式 (1) 中の X が上記一般式 (2) の構造を有することが好ましい。特に好ましい上記一般式 (1) で表されるノボラック型エポキシ樹脂としては、日本化薬 (株) から XD-1000、及び NC-3000H という商品名で入手できる。

40

(H) エポキシ化合物の配合量は、上記 (A) ポリブチレンテレフタレートおよび (B) ポリエチレンテレフタレートの合計 100 重量部に対して、0.05~2.0 重量部であることが好ましい。(H) エポキシ化合物の配合量を 0.05~2.0 重量部とするこ

50

とでインサート成形品とした際の耐加水分解性がより向上する。

#### 【0065】

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂成分、無機充填材、離型剤、安定剤、着色剤、滑剤などの通常の添加剤を配合することができる。これらを2種以上配合してもよい。

#### 【0066】

他の樹脂成分としては、熔融成形可能な樹脂であればいずれでもよく、例えば、AS樹脂（アクリロニトリル／スチレン共重合体）、水添または未水添SBS樹脂（スチレン／ブタジエン／スチレントリブロック共重合体）、水添または未水添SIS樹脂（スチレン／イソプレン／スチレントリブロック共重合体）、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、環状オレフィン系樹脂、酢酸セルロースなどのセルロース系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂などが挙げられる。これらを2種以上配合してもよい。

#### 【0067】

無機充填材としては、板状、粉末状、粒状などのいずれの充填材も使用することができる。具体的には、ロックウール、チタン酸カリウムウィスカー、チタン酸バリウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、窒化ケイ素ウィスカー、マイカ、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ワラストナイト、モンモリロナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、硫酸バリウムなどの粉状、粒状または板状充填剤などが挙げられる。これらを2種以上配合してもよい。

#### 【0068】

離型剤としては、ポリエステル樹脂組成物の離型剤に用いられるものをいずれも使用することができる。例えば、カルナウバワックス、ライスワックス等の植物系ワックス、蜜ろう、ラノリン等の動物系ワックス、モンタンワックス等の鉱物系ワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の石油系ワックス、ひまし油およびその誘導体、脂肪酸およびその誘導体等の油脂系ワックスなどが挙げられる。これらを2種以上配合してもよい。

#### 【0069】

安定剤としては、ポリエステル樹脂組成物の安定剤に用いられるものをいずれも使用することができる。例えば、酸化防止剤、光安定剤、触媒失活剤などを挙げることができる。これらを2種以上配合してもよい。

#### 【0070】

着色剤としては、例えば、有機染料、有機顔料、無機顔料などが挙げられる。これらを2種以上配合してもよい。

#### 【0071】

本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、前記（A）～（G）および必要によりその他成分が均一に分散されていることが好ましい。本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法としては、例えば、単軸あるいは2軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダーあるいはミキシングロールなどの公知の熔融混練機を用いて、各成分を熔融混練する方法を挙げることができる。各成分は、予め一括して混合しておき、それから熔融混練してもよい。なお、各成分に含まれる水分は少ない方がよく、必要により予め乾燥しておくことが望ましい。

#### 【0072】

また、熔融混練機に各成分を投入する方法としては、例えば、単軸あるいは2軸の押出機を用い、スクリュウ根元側に設置した主投入口から（A）ポリブチレンテレフタレート、（B）ポリエチレンテレフタレート、（C） $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを共重合成成分とするグリシジル基含有共重合体、（D）エチレンと炭素数3以上20以下の $\alpha$ -オレフィンを共重合成成分とする密度が $870\text{ kg/m}^3$ 以下である

未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、必要に応じて（E）ハロゲン系難燃剤、（F）三酸化アンチモン、及び必要に応じて（H）エポキシ化合物等その他成分を供給し、主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口から（G）強化繊維を供給し溶融混合する方法が挙げられる。

#### 【0073】

溶融混練温度は、得られる樹脂組成物の機械特性に優れるという点で、110℃以上が好ましく、210℃以上がより好ましく、240℃以上がさらに好ましい。また、360℃以下が好ましく、320℃以下がより好ましく、280℃以下がさらに好ましい。ここで、溶融混練温度とは、溶融混練機の設定温度を指し、例えば2軸押出機の場合、シリンダー温度を指す。

10

#### 【0074】

本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、公知の射出成形、押し出し成型、ブロー成形、プレス成形、紡糸などの任意の方法で成形することにより、各種成形部品に加工し利用することができる。射出成形時の温度は、流動性をより向上させる観点から240℃以上が好ましく、機械特性を向上させる観点から280℃以下が好ましい。

#### 【0075】

中でも、本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、金属、無機物と樹脂とをインサート成形により一体成形する際に好適に使用することが出来る。特に金属をインサートした成形体の材料に適している。インサート物は、その特性を生かし且つ樹脂の欠点を補う目的で使用されるため、成形時に樹脂と接触したとき、形が変化したり溶融しないものが使用される。インサート物である金属としては、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銅、鉄、真鍮、及びそれらの合金等が挙げられ、インサート物である無機固体としては、例えば、ガラス、セラミックス等が挙げられる。インサート物の形状としては、例えば、棒、ピンネジ、直方体形状物、立方体形状物等が挙げられる。成形方法としては、成型用金型に金属等のインサート物をあらかじめ装着し、その外側に成形材料である樹脂または樹脂組成物を充填する方法が挙げられる。樹脂または樹脂組成物を金型に充填するための成型法としては公知の射出成形、押出成形、プレス成形、などの任意の方法が挙げられるが、射出成形法が好ましい。

20

#### 【0076】

成形部品としては、例えば、射出成形部品、押出成形部品、ブロー成形部品、フィルム、シート、繊維などが挙げられる。本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は滞留安定性に優れることから、大型成形部品にも好ましく用いられる。

30

#### 【0077】

本発明において、上記各種成形品は、自動車部材、電気・電子部材、建築部材、各種容器、日用品、生活雑貨および衛生用品など各種用途に利用することができる。特に、本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、耐冷熱衝撃性に成形品を得ることができるため、自動車の各種センサー部品や端子台、充電部品、バッテリー部品、パワーコントロールユニットなどのインサート部品として特に好適である。

#### 【実施例】

#### 【0078】

40

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。実施例、比較例で使用する原料の略号および内容を以下に示す。

##### （A）ポリブチレンテレフタレート樹脂

A-1：ポリブチレンテレフタレート（MFR：33 g／10分（250℃、1000 g））

A-2：ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体（MFR：33 g／10分（250℃、1000 g）、テレフタル酸／イソフタル酸：90／10）

##### （B）ポリエチレンテレフタレート樹脂

B-1：ポリエチレンテレフタレート（固有粘度：0.65）

（C） $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを共重合成分とするグリ

50

シジル基含有共重合体

C-1: エチレン／グリシジルメタクリレート共重合体 (ARKEMA製“ロタダー”(登録商標) AX8840 (商品名)、MFR: 5 g/10分)

(D) エチレンと炭素数3以上20以下の $\alpha$ -オレフィンとからなる未変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体

D-1: エチレン／1-ブテン共重合体 (三井化学(株)製“タフマー”(登録商標) A0550S (商品名) 密度: 861 kg/m<sup>3</sup> MFR: 0.5 g/10分 (190℃、2160 g))

D-2: エチレン／1-オクテン共重合体 (ダウケミカル社製“エンゲージ”(登録商標) HM7487 (商品名) 密度: 860 kg/m<sup>3</sup> MFR: 0.5 g/10分 (190℃、2160 g))

D-3: エチレン／1-ブテン共重合体 (三井化学(株)製“タフマー”(登録商標) A35050 (商品名) 密度: 864 kg/m<sup>3</sup> MFR: 35 g/10分 (190℃、2160 g))

D-4: エチレン／1-ブテン共重合体 (三井化学(株)製“タフマー”(登録商標) A4085S (商品名) 密度: 885 kg/m<sup>3</sup> MFR: 3.6 g/10分 (190℃、2160 g))

(E) ハロゲン系難燃剤

E-1: ポリペンタブロモベンジルアクリレート (ICL製FR1025 (商品名))

E-2: テトラブロモビスフェノールAポリカーボネートオリゴマー (帝人化成(株)製FG8500 (商品名))

E-3: トリブロモフェノール・2, 2-ビス(ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン・2, 2-ビス{ジブロモ-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル}プロパン重付加物 (阪本薬品工業(社)製SRT3040 (商品名))

(F) 三酸化アンチモン

F-1: 三酸化アンチモン (鈴裕化学(株)製“ファイアカット”(登録商標) AT-3 (商品名))

(G) 強化繊維

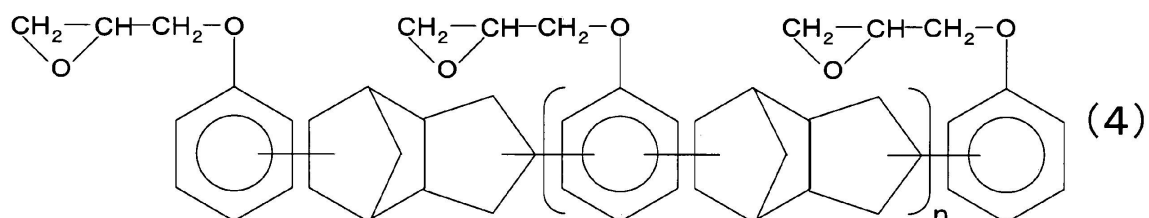
G-1: チョップドストランド (日本電気硝子(株)社製 T-127 (商品名) 3 m長、平均繊維径13  $\mu$ m)

(H) エポキシ化合物

H-1: 下記一般式(4)で表されるエポキシ当量253 g/eqのノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬(株)社製 XD-1000 (商標名)、n = 1~3)

【0079】

【化3】



【0080】

H-2: 下記一般式(5)で表されるエポキシ当量290 g/eqのノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬(株)社製 NC-3000H (商標名)、n = 2~3)

【0081】

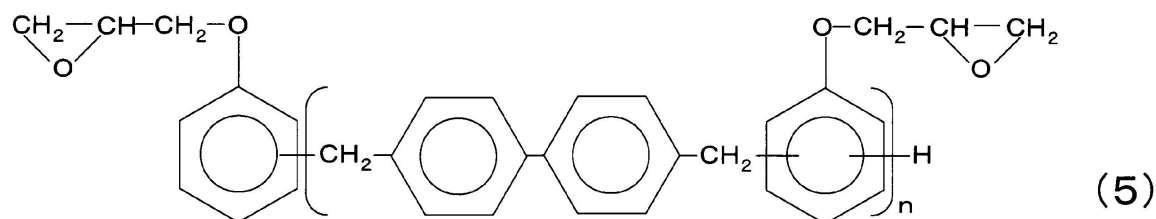
10

20

30

40

## 【化 4】



## 【0082】

10

H-3：ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルとネオデカン酸グリシジルエステルの混合物（ペトロケミカルス（株）社製 クリヤー828E10P（商品名））

実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

## 【0083】

## （1）耐冷熱衝撃性

縦47mm、横47mm、高さ27mmの材質がS35C製の鉄芯をインサート成形用の金型に設置した。次に、上記金型に実施例1～17および比較例1～12の組成のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を日精樹脂工業（株）社製NEX1000型射出機にて射出成形し、樹脂厚み1.5mmで被覆したインサート成形品を得た。射出条件は、シリンダー温度260℃、金型温度80℃、射出圧100MPa、射出時間10秒、冷却時間10秒にて実施した。上記インサート成形品について、（株）TABAI ESPEC製のTHERMAL SHOCK CHAMBER TSA-100S冷熱試験機を用いて、-40℃×1時間～130℃×1時間を1サイクルとする条件で、上記インサート成形品にクラックが発生するサイクル回数を測定した。クラックの発生の有無については10サイクルに1回、確認をおこなった。クラックが発生するサイクル回数が、420サイクル以上であればインサート成形品の耐冷熱衝撃性は良好と判断できる。600サイクル以上が好ましく、650サイクル以上がより好ましい。

20

## 【0084】

## （2）離型性

各実施例および比較例で得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いて、図1に記載した成形品形状となる金型を使用し離型力を測定した。その成形条件は、シリンダー温度260℃、金型温度80℃、成形機は住友重工業製射出成形機“SGE75DU”を使用した。離型力測定には、テクノプラス社製“ロードセル1C-1B”を金型内に挿入し、歪み増幅器には、東洋ボールドウィン社製“MD-1031”、記録装置には、日置電機製“メモリーハイコーダ8840”を用いて、図1の成形品の底面をφ10のエジェクタピン4本で突き出す際の離型力を測定した。離型力が80N以下のものが、離型性良好と判断できる。

30

70N以下がより好ましい。

## 【0085】

## （3）結晶化特性

各実施例および比較例で得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物のペレットを示差走査熱量計（DSC）を用い、窒素雰囲気下で、40℃から260℃まで20℃/minの速度で昇温した後、260℃から100℃まで20℃/minの速度で降温し、再び100℃から260℃まで20℃/minの速度で昇温した後、260℃から100℃まで20℃/minの速度で降温した時に観測される発熱ピークの温度Tcを測定した。Tcが175℃以下であれば、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートのエステル交換が十分に進行していると判断した。

40

## 【0086】

## （4）引張強度

ISO294-1に準拠して試験片を作製し、ISO527-1, 2に従い、試験片の

50

引張強度を測定した。試験片の引張強度が、70 MPa以上であればインサート成形品の機械特性は良好と判断できる。100 MPa以上がより好ましい。

#### 【0087】

##### (5) 耐加水分解性

ISO 294-1に準拠して試験片を作製し、(株)TABAI ESPEC製HAST CHAMBER EHS-221Mで、121℃、100%RHの加水分解処理を50時間した後、試験片の引張特性を(4)と同様の手法により測定し、以下の算出式より引張強度保持率を求め、耐加水分解性の評価を行った。

引張強度保持率(%) = 引張特性(加水分解処理後)(MPa) × 100 / 引張特性(加水分解処理前)(MPa)

10

引張強度保持率が、75%以上であれば耐加水分解性は良好と判断できる。90%以上がより好ましい。

#### 【0088】

##### (6) 難燃性

各実施例および比較例で得られた熱可塑性樹脂組成物からなる棒状の試験片(125.0×13.0×1.5mm厚)を使用した。成形条件は、シリンダー温度260℃、金型温度80℃、成形機は日精樹脂工業(株)社製NEX1000型射出機を使用した。23℃、50%RH環境下で24h放置後、UL94に準拠して測定した。試験は10本を行い、UL94に従って判定を行った。

#### 【0089】

20

##### [実施例1～15]

表1に示したように樹脂組成物の組成を変更し、(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、成分、並びにその他添加剤((H)成分等)全てを2軸押出機の元込め部から供給し、(G)成分を主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口から供給してシリンダー温度250℃に設定したスクリー径57mmφの2軸押出機で熔融混練を行った。

#### 【0090】

ダイスから吐出されたストランドを冷却バス内で冷却した後、ストランドカッターにてペレット化した。得られた各ペレットは、130℃の熱風乾燥機で3時間以上乾燥した後、試験片を作製し、上記の評価方法により耐冷熱衝撃性、離型性、結晶化特性、引張強度、耐加水分解性の評価を行なった。得られた試験片は、何れも耐冷熱衝撃性、引張強度、耐加水分解性に優れ、得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は離型性、結晶化特性に優れたものであった。

30

#### 【0091】

【表 1】

表1

|                 |                                  | 実施例   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |  |  |  |
|-----------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|--|--|--|
|                 |                                  | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    |  |  |  |  |
| A-1             | ポリブチレンテレフタレート<br>重量部             | 67    | 55    | 90    | 40    | 67    | 67    | 67    | 67    | 67    | 67    | 67    | 67    | 67    | 67    | 67    |  |  |  |  |
| A-2             | ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体<br>重量部 | -     | -     | -     | 17    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |  |  |  |  |
| B-1             | ポリブチレンテレフタレート<br>重量部             | 33    | 45    | 10    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    |  |  |  |  |
| C-1             | AX8840<br>重量部                    | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 8     | 2     | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4   |  |  |  |  |
| D-1             | A0550S<br>重量部                    | 17.7  | 17.7  | 17.7  | 17.7  | 22    | 4.7   | 17.7  | 17.7  | -     | -     | 17.7  | 17.7  | 17.7  | 17.7  | 17.7  |  |  |  |  |
| D-2             | HM7487<br>重量部                    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 17.7  | -     | -     | -     | -     | -     | -     |  |  |  |  |
| D-3             | A35050<br>重量部                    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 17.7  | -     | -     | -     | -     | -     |  |  |  |  |
| E-1             | FR-1025<br>重量部                   | 22.5  | 22.5  | 22.5  | 22.5  | 22.5  | 22.5  | 33    | 10    | 22.5  | 22.5  | -     | -     | 22.5  | 22.5  | 22.5  |  |  |  |  |
| E-2             | FG-8500<br>重量部                   | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 27    | -     | -     | -     | -     |  |  |  |  |
| E-3             | SRT-3040<br>重量部                  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 29    | -     | -     | -     |  |  |  |  |
| F-1             | 三酸化アンチモン<br>重量部                  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 5.0   | 20.0  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  |  |  |  |  |
| G-1             | T127<br>重量部                      | 66    | 66    | 66    | 62    | 69    | 59    | 20    | 100   | 66    | 66    | 68    | 69    | 66    | 66    | 66    |  |  |  |  |
| H-1             | XD-1000<br>重量部                   | 1.8   | 1.8   | 1.8   | 1.8   | 1.8   | 1.8   | 1.8   | 1.8   | 1.8   | 1.8   | 1.8   | 1.8   | -     | -     | -     |  |  |  |  |
| H-2             | NC-3000H<br>重量部                  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 1.8   | -     |  |  |  |  |
| H-3             | クイヤ-828E10P<br>重量部               | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 1.8   |  |  |  |  |
| CとDの配合の重量比(C/D) |                                  | 20/80 | 20/80 | 20/80 | 20/80 | 27/73 | 30/70 | 20/80 | 20/80 | 20/80 | 20/80 | 20/80 | 20/80 | 20/80 | 20/80 | 20/80 |  |  |  |  |
| 耐熱衝撃性           | サイクル回数                           | 670   | 690   | 640   | 770   | 870   | 520   | 420   | 700   | 600   | 550   | 600   | 550   | 670   | 670   | 670   |  |  |  |  |
| 離型性             | 離型力                              | N     | 80    | 50    | 70    | 70    | 50    | 55    | 55    | 60    | 60    | 60    | 60    | 60    | 60    | 60    |  |  |  |  |
| 結晶化特性           | Tc2                              | 167   | 165   | 172   | 164   | 167   | 167   | 167   | 167   | 167   | 167   | 167   | 167   | 167   | 167   | 167   |  |  |  |  |
| 難燃性             | UL94                             | V0    | V0    | V0    | V0    | V0    | V0    | V0    | V0    | V0    | V0    | V0    | V0    | V0    | V0    | V0    |  |  |  |  |
| 機械特性            | 引張強度<br>(加水分解処理前)                | MPa   | 107   | 108   | 107   | 100   | 127   | 85    | 147   | 105   | 105   | 117   | 117   | 107   | 107   | 107   |  |  |  |  |
| 耐加水分解性          | 引張強度<br>(加水分解処理後)                | MPa   | 105   | 100   | 107   | 105   | 110   | 85    | 147   | 103   | 103   | 113   | 113   | 80    | 100   | 95    |  |  |  |  |
|                 | 引張強度保持率(%)                       | %     | 98    | 93    | 100   | 105   | 87    | 100   | 100   | 98    | 98    | 97    | 97    | 75    | 93    | 89    |  |  |  |  |

## 〔比較例 1 ～ 1 2〕

表 2 に示したように樹脂組成物の組成を変更し、（G）成分以外を 2 軸押出機の元込め部から供給し、（G）成分を主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口から供給してシリンダー温度 2 5 0℃に設定したスクリー径 5 7 mmφの 2 軸押出機で熔融混練を行った。

## 【0 0 9 3】

ダイスから吐出されたストランドを冷却バス内で冷却した後、ストランドカッターにてペレット化した。得られた各ペレットは、1 3 0℃の熱風乾燥機で 3 時間以上乾燥した後、試験片を作製し、上記の評価方法により耐冷熱衝撃性、離型性、結晶化特性、引張強度、耐加水分解性の評価を行なった。得られた試験片は、耐冷熱衝撃性、引張強度、耐加水分解性が劣るものもあった。また、得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物についても、離型性、結晶化特性が劣るものもあった。

## 【0 0 9 4】

【表 2】

表2

|                 |                      | 比較例   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                 |                      | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    |
| A-1             | ポリブチレンテレフタレート<br>重量部 | 100   | 20    | 67    | 67    | 67    | 67    | 67    | 67    | 67    | 67    | 67    | 67    |
| B-1             | ポリエチレンテレフタレート<br>重量部 | -     | 80    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    |
| C-1             | AX8840<br>重量部        | 4.4   | 4.4   | 4.4   | -     | 4.4   | 12.5  | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4   |
| D-1             | A0550S<br>重量部        | 17.7  | 17.7  | -     | 17.7  | -     | 12.5  | 30    | 17.7  | 17.7  | 17.7  | 17.7  | 17.7  |
| D-4             | A4085S<br>重量部        | -     | -     | 17.7  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| E-1             | FR-1025<br>重量部       | 22.5  | 22.5  | 22.5  | 22.5  | 22.5  | 22.5  | 22.5  | 22.5  | 22.5  | -     | 22.5  | 40    |
| F-1             | 三酸化アンチモン<br>重量部      | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  | -     | 30    |
| G-1             | T127<br>重量部          | 66    | 66    | 66    | 64    | 58    | 67    | 71    | 8     | 120   | 56    | 61    | 82    |
| CとDの配合の重量比(C/D) |                      | 20/80 | 20/80 | 20/80 | 0/100 | 100/0 | 50/50 | 13/87 | 20/80 | 20/80 | 20/80 | 20/80 | 20/80 |
|                 |                      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 耐冷熱衝撃性          | サイクル回数               | 400   | 700   | 350   | 350   | 200   | 400   | 710   | 350   | 720   | 700   | 690   | 350   |
| 離型性             | 離型力                  | N     | 110   | 60    | 55    | 55    | 100   | 110   | 55    | 110   | 55    | 55    | 70    |
| 結晶化特性           | Tc2                  | 185   | 163   | 167   | 167   | 167   | 167   | 167   | 167   | 167   | 167   | 185   | 167   |
| 難燃性             | UL94                 | -     | V0    | V0    | V0    | V0    | V0    | 規格外   | V0    | V0    | 規格外   | 規格外   | V0    |
| 機械特性            | 引張強度<br>(加水分解処理前)    | MPa   | 109   | 107   | 115   | 120   | 100   | 75    | 70    | 153   | 110   | 110   | 90    |
|                 | 引張強度<br>(加水分解処理後)    | MPa   | 80    | 75    | 80    | 65    | 95    | 85    | 47    | 120   | 85    | 85    | 70    |
| 耐加水分解性          | 引張強度保持率(%)           | %     | 75    | 69    | 75    | 57    | 79    | 85    | 67    | 78    | 77    | 77    | 78    |

10

20

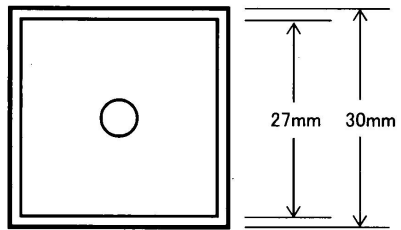
30

40

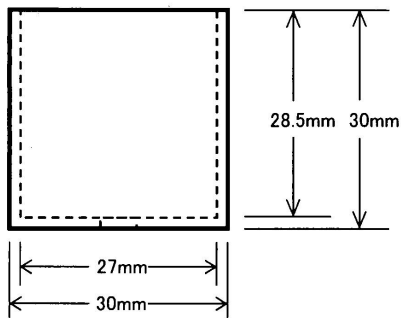
【図 1】

図 1

(a)



(b)



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 L 63/04 (2006.01) C 0 8 L 63/04

(56)参考文献 特開2009-173860 (JP, A)  
特開2001-226570 (JP, A)  
特開2012-025931 (JP, A)  
特開2012-201857 (JP, A)  
国際公開第2014/021101 (WO, A1)  
特開2001-031851 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
CAplus/REGISTRY (STN)