

(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
2019年3月7日(07.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/044813 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 67/02 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01) *C09J 7/24* (2018.01)
C08K 3/32 (2006.01) *C09J 183/04* (2006.01)
C08K 5/49 (2006.01)

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/031727

(22) 国際出願日: 2018年8月28日(28.08.2018)

(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 2017-165299 2017年8月30日(30.08.2017) JP

(71) 出願人: ウィンテックポリマー株式会社 (WINTECH POLYMER LTD.) [JP/JP];
〒1088280 東京都港区港南二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(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, ST, 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))

(72) 発明者: 坂田 耕一 (SAKATA Kouichi);
〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 園田・小林特許業務法人 (SONODA & KOBAYASHI INTELLECTUAL PROPERTY LAW); 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新宿三井ビル34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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) **Title:** POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION, MOLDED ARTICLE, AND COMPOSITE

(54) 発明の名称: ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物、成形品及び複合体

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a polybutylene terephthalate resin composition of superior alkaline solution resistance and hydrolysis resistance, and superior fluidity, as well as a molded article and composite using the same. [Solution] A polybutylene terephthalate resin composition containing: (A) 100 parts by mass polybutylene terephthalate resin; (B) a quantity of epoxy resin yielding 0.5–1.5 epoxide groups per 1 terminal carboxyl group of the polybutylene terephthalate resin (A); (C) 0.5–5 parts by mass of a silicone compound; and (D) 0.05–0.5 parts by mass of a phosphorus compound.

(57) 要約: 【課題】耐アルカリ溶液性及び耐加水分解性に優れ、かつ流動性に優れたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物、並びにそれを用いた成形品及び複合体を提供すること。【解決手段】(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部、(B) ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)の末端カルボキシ基量を1とした場合のエポキシ基量が0.5～1.5となる量のエポキシ樹脂、(C) シリコン系化合物0.5～5質量部、及び(D) リン系化合物0.05～0.5質量部を含有する、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物とする。

WO 2019/044813 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物、成形品及び複合体

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、並びにそれを用いた成形品及び複合体に関する。

背景技術

[0002] ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT樹脂）は、機械的特性、電気的特性、耐熱性、耐薬品性及び耐溶剤性等の諸特性に優れるため、エンジニアリングプラスチックとして、自動車用部品、電気・電子部品等の種々の用途に広く利用されている。しかしながら、PBT樹脂を成形して得られる成形品は、アルカリ性溶液に長時間曝されると、強度が低下したり、外部応力や成形加工による残留応力などにより亀裂が入るいわゆるストレスクラックが生じたりしてしまうことがある。そのため、PBT樹脂を用いた成形品を、洗剤や融雪剤等のアルカリ性溶液と接触する部品として用いる場合は、耐アルカリ溶液性を向上させることが求められる。さらに、成形品を高温多湿環境下で使用する場合には耐加水分解性を向上させることも求められる。

PBT樹脂の耐アルカリ溶液性を向上させる技術として、PBT樹脂にエポキシ化合物を添加する技術や、エポキシ樹脂及びシリコン系化合物を添加する技術がある（特許文献1，2）。

特許文献1：特開2010-144154号公報

特許文献2：国際公開第2000/078867号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] しかしながら、PBT樹脂にエポキシ樹脂を添加すると、粘度が高くなって流動性が低下してしまう場合があり、その場合は成形性が低下して好ましくない。また、本発明者の研究により、PBT樹脂にエポキシ樹脂及びシリ

コーン系化合物を添加した樹脂組成物は、射出成形の際などに熔融状態でシリンダー内に長時間滞留させると、流動性の低下が特に著しくなり成形性がさらに低下して好ましくないことがわかった。

[0004] 本発明は、耐アルカリ溶液性及び耐加水分解性に優れ、かつ流動性に優れたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物、並びにそれを用いた成形品及び複合体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の一態様は、以下のとおりである。

[1] (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂 100 質量部、(B) (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量を 1 とした場合のエポキシ基量が 0.5 ～ 1.5 となる量のエポキシ樹脂、(C) シリコーン系化合物 0.5 ～ 5 質量部、及び (D) リン系化合物 0.05 ～ 0.5 質量部を含有する、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

[2] (D) リン系化合物が、リン酸アルカリ金属塩、リン酸アルカリ土類金属塩、有機ホスフェート化合物、有機ホスファイト化合物、有機ホスホネート化合物、及び有機ホスホナイト化合物から選択される 1 種又は 2 種以上を含有する、上記 [1] に記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

[3] (D) リン系化合物が、リン酸アルカリ金属塩、リン酸アルカリ土類金属塩、及び有機ホスファイト化合物から選択される 1 種又は 2 種以上を含有する、上記 [1] 又は [2] に記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

[4] (D) リン系化合物が、リン酸アルカリ金属塩及び／又はリン酸アルカリ土類金属塩を含有する、上記 [1] ～ [3] のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

[5] (D) リン系化合物が、リン酸二水素ナトリウムを含有する、上記 [1] ～ [4] のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

[6] (C) シリコーン系化合物が、シリコーンオイルを含有する、上記 [1] ～ [5] のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

〔 7 〕 P B T 樹脂以外のポリエステル系樹脂を実質的に含有しない、上記〔 1 〕～〔 6 〕のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

〔 8 〕 少なくとも一部に厚さ 1 m m 以下の薄肉部を有する成形品用である、上記〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

〔 9 〕 少なくとも一つの面上にシリコーン接着剤層が形成される成形品用である、上記〔 4 〕～〔 8 〕のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

〔 1 0 〕 上記〔 1 〕～〔 9 〕のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いて成形された、成形品。

〔 1 1 〕 ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を含む部分の少なくとも一部の肉厚が 1 m m 以下である、上記〔 1 0 〕に記載の成形品。

〔 1 2 〕 上記〔 4 〕～〔 9 〕のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いて成形された成形品と、該成形品の少なくとも一つの面上に形成されたシリコーン接着剤層とを有する、複合体。

発明の効果

〔 0006 〕 本発明によれば、耐アルカリ溶液性及び耐加水分解性に優れ、かつ流動性に優れたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物、並びにそれを用いた成形品及び複合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔 0007 〕 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

〔 0008 〕 〔ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物〕

本発明者は、エポキシ樹脂及びシリコーン系化合物を含有するポリブチレンテレフタレート樹脂組成物にリン系化合物を添加することで、エポキシ樹脂の添加によるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の粘度の上昇を抑制できるばかりか、むしろ流動性をより高めることができ、かつ射出成形の際

などに熔融状態でシリンダー内に長時間滞留させても流動性が過度に低下することを防ぐことができることを見出した。そして、エポキシ樹脂及びリン系化合物の含有量を所定の範囲にすることで、耐アルカリ溶液性及び加水分解性に優れかつ流動性に優れたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物とすることができるとの知見を得て、本実施形態に係る発明を完成するに至った。

[0009] 本実施形態に係るポリブチレンテレフタレート樹脂組成物（以下、「PBT樹脂組成物」ともいう。）は、（A）ポリブチレンテレフタレート樹脂、（B）エポキシ樹脂、（C）シリコン系化合物、及び、（D）リン系化合物を含有する。以下、各成分について例を挙げて説明する。

[0010] （（A）ポリブチレンテレフタレート樹脂）

ポリブチレンテレフタレート樹脂（以下、単に「PBT樹脂」ともいう。）としては、ブチレンテレフタレートの主成分（例えば、50質量%～100質量%、好ましくは60質量%～100質量%、さらに好ましくは75質量%～100質量%程度）とするホモポリエステル（ポリブチレンテレフタレート）又はコポリエステル（ブチレンテレフタレート系共重合体又はポリブチレンテレフタレートコポリエステル）等が挙げられる。

[0011] コポリエステルにおける共重合可能なモノマー（以下、「共重合性モノマー」ともいう。）としては、テレフタル酸を除くジカルボン酸、1,4-ブタンジオールを除くジオール、オキシカルボン酸、ラクトン等が挙げられる。共重合性モノマーは一種で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0012] ジカルボン酸としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸（例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ダイマー酸等の C_{4-40} ジカルボン酸、好ましくは C_{4-14} ジカルボン酸）、脂環式ジカルボン酸（例えば、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ハイミック酸等の C_{8-12} ジカルボン酸）、テレフタル酸を除く芳香族ジカルボン酸（例えば、フタル酸

、イソフタル酸；2，6-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸；4，4'-ジフェニルジカルボン酸、4，4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4，4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4，4'-ジフェニルケトンジカルボン酸等のC₈₋₁₆ジフェニルジカルボン酸)、又はこれらの反応性誘導体〔例えば、低級アルキルエステル(ジメチルフタル酸、ジメチルイソフタル酸(DMI))等のフタル酸又はイソフタル酸のC₁₋₄アルキルエステル等)、酸クロライド、酸無水物等のエステル形成可能な誘導体〕等が挙げられる。さらに、必要に応じて、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸等を併用してもよい。

[0013] ジオールには、例えば、1，4-ブタンジオールを除く脂肪族アルキレングリコール(例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、オクタジオール、デカンジオール等の直鎖状又は分岐鎖状C₂₋₁₂脂肪族グリコール、好ましくは直鎖状又は分岐鎖状C₂₋₁₀脂肪族グリコール)、(ポリ)オキシアルキレングリコール(複数のオキシC₂₋₄アルキレン単位を有するグリコール、例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジテトラメチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等)、脂環族ジオール(例えば、1，4-シクロヘキサジオール、1，4-シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノールA等)、芳香族ジオール(例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、ナフタレンジオール等のC₆₋₁₄芳香族ジオール；ビフェノール；ビスフェノール類；キシリレングリコール等)等が挙げられる。さらに、必要に応じて、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等のポリオールを併用してもよい。

[0014] 前記ビスフェノール類としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、1，1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(ビスフェノールAD)、1，1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)

、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン等のビス(ヒドロキシアリール) C_{1-6} アルカン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等のビス(ヒドロキシアリール) C_{4-10} シクロアルカン；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、及びこれらのアルキレンオキサイド付加体が例示できる。アルキレンオキサイド付加体としては、ビスフェノール類（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールF等）の C_{2-3} アルキレンオキサイド付加体、例えば、2, 2-ビス-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ジエトキシ化ビスフェノールA（EBPA）、2, 2-ビス-[4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、ジプロポキシ化ビスフェノールA等が挙げられる。アルキレンオキサイド付加体において、アルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の C_{2-3} アルキレンオキサイド）の付加モル数は、各ヒドロキシル基に対して1～10モル、好ましくは1～5モル程度である。

[0015] オキシカルボン酸には、例えば、オキシ安息香酸、オキシナフトエ酸、ヒドロキシフェニル酢酸、グリコール酸、オキシカプロン酸等のオキシカルボン酸又はこれらの誘導体等が含まれる。ラクトンには、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン（例えば、 ϵ -カプロラクトン等）等の C_{3-12} ラクトン等が含まれる。

[0016] 好ましい共重合性モノマーとしては、ジオール類、又はジカルボン酸類が挙げられる。ジオール類としては、 C_{2-6} アルキレングリコール（エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサングリコール等の直鎖状又は分岐鎖状アルキレングリコール等）、繰返し数が2～4

程度のオキシアルキレン単位を有するポリオキシ C_{2-4} アルキレングリコール（ジエチレングリコール等）、ビスフェノール類（ビスフェノール類又はそのアルキレンオキサイド付加体等）等が挙げられる。ジカルボン酸類としては、 C_{6-12} 脂肪族ジカルボン酸（アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等）、カルボキシル基がアレーン環の非対称位置に置換した非対称芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらの化合物のうち、芳香族化合物、例えば、ビスフェノール類（特にビスフェノールA）のアルキレンオキサイド付加体、及び非対称芳香族ジカルボン酸〔フタル酸、イソフタル酸、及びその反応性誘導体（ジメチルイソフタル酸（DMI）等の低級アルキルエステル等）〕等が好ましい。

[0017] ポリブチレンテレフタレート樹脂としては、ホモポリエステル（ポリブチレンテレフタレート）及び／又は共重合体（ポリブチレンテレフタレートコポリエステル）が好ましく、共重合性モノマーの割合（変性量）は、通常、45モル%以下（例えば、0～40モル%程度）、好ましくは35モル%以下（例えば、0～35モル%程度）であってもよく、30モル%以下（0～30モル%程度）であってもよい。単独で使用する場合、共重合体において、共重合性モノマーの割合は、例えば、0.01～30モル%程度の範囲から選択でき、通常、1～30モル%、好ましくは3～25モル%、さらに好ましくは5～20モル%（例えば、5～15モル%）程度である。ホモポリエステルと併用する場合、共重合体において、共重合性モノマーの割合は、例えば、0.1～45モル%程度の範囲から選択でき、通常、1～40モル%（例えば、5～40モル%）、好ましくは10～35モル%程度であってもよい。

[0018] なお、ホモポリエステル（ポリブチレンテレフタレート）と共重合体とを組み合わせる場合、ホモポリエステルとコポリエステルとの割合は、共重合性モノマーの割合が、全単量体に対して0.1～30モル%（好ましくは1～25モル%、さらに好ましくは5～25モル%）程度となる範囲

であり、通常、ホモポリエステル／コポリエステルの質量比は、 $99/1 \sim 1/99$ 、好ましくは $95/5 \sim 5/95$ 、さらに好ましくは $90/10 \sim 10/90$ 程度の範囲から選択できる。

[0019] ポリブチレンテレフタレート樹脂は、テレフタル酸又はその反応性誘導体と1,4-ブタンジオールと必要により共重合可能なモノマーとを、慣用の方法、例えば、エステル交換、直接エステル化法等により共重合することにより製造できる。

[0020] ポリブチレンテレフタレート樹脂の含有量は、機械的特性、電気的特性、耐熱性、耐薬品性及び耐溶剤性等の諸特性を十分に発揮する点で、全PBT樹脂組成物中50質量%以上、好ましくは、60質量%以上、より好ましくは65質量%以上とすることができる。

[0021] ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量は、耐アルカリ溶液性をより高める点で、好ましくは 50 meq/kg 以下であり、特に好ましくは 35 meq/kg 以下である。ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量の下限值は特に限定されないが、ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量が極端に低い場合、(B)エポキシ樹脂や、機械的特性向上等の目的で任意に添加されるガラス繊維等の無機充填剤の表面処理剤との反応が不十分となり、耐アルカリ溶液性や、機械的特性が得難くなる場合があるという点で、 1 meq/kg 以上、好ましくは 5 meq/kg 以上とすることができる。

なお、ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量は、ポリブチレンテレフタレート樹脂の粉碎試料をベンジルアルコール中 215°C で10分間溶解後、 0.01 N の水酸化ナトリウム水溶液にて滴定し、測定することにより求められる。

[0022] ポリブチレンテレフタレート樹脂の固有粘度は本発明の目的を阻害しない範囲で特に制限されないが、 0.60 dL/g 以上 1.2 dL/g 以下であるのが好ましく、さらに好ましくは 0.65 dL/g 以上 0.9 dL/g 以下である。かかる範囲の固有粘度のポリブチレンテレフタレート樹脂を用い

る場合には、得られるPBT樹脂組成物が特に成形性に優れたものとなる。
また、異なる固有粘度を有するポリブチレンテレフタレート樹脂をブレンドして、固有粘度を調整することもできる。例えば、固有粘度1.0 dL/gのポリブチレンテレフタレート樹脂と固有粘度0.7 dL/gのポリブチレンテレフタレート樹脂とをブレンドすることにより、固有粘度0.9 dL/gのポリブチレンテレフタレート樹脂を調製することができる。ポリブチレンテレフタレート樹脂の固有粘度(IV)は、例えば、o-クロロフェノール中で温度35℃の条件で測定することができる。

[0023] ((B) エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂としては、多官能エポキシ樹脂およびグリシジル基を有するビニル系共重合体などが挙げられる。エポキシ樹脂は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。

[0024] 多官能エポキシ樹脂としては、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂(ジグリシジルフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジメチルグリシジルフタレート、ジメチルグリシジルヘキサヒドロフタレート、ダイマー酸グリシジルエステル、アロマトニックジグリシジルエステル、シクロアリファティックジグリシジルエステルなど)、グリシジルアミン型エポキシ樹脂(テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルーパラアミノフェノール、トリグリシジルーメタアミノフェノール、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、ジグリシジルトリブROMアニリン、テトラグリシジルのビスアミノメチルシクロヘキサンなど)、複素環式エポキシ樹脂(トリグリシジルのイソシアヌレート、ヒダントイン型エポキシ樹脂など)、環式脂肪族エポキシ樹脂(ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロペンタジエンオキシド、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレートなど)、エポキシ化ポリブタジエンなどが挙げられる。

- [0025] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂には、ポリヒドロキシ化合物のグリシジルエーテル〔ビスフェノール型エポキシ樹脂（例えば、ビスフェノールA型（Bis-A型）、ビスフェノールAD型、またはビスフェノールF型エポキシ樹脂など）、レゾルシン型エポキシ樹脂などの芳香族ポリヒドロキシ化合物のグリシジルエーテル；脂肪族エポキシ樹脂（アルキレングリコールやポリオキシアリキレングリコールのグリシジルエーテルなど）など〕、ノボラック型エポキシ樹脂（フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂など）などが含まれる。
- [0026] グリシジル基を有するビニル系共重合体は、グリシジル基を有する重合性単量体（グリシジル基を有するビニル系単量体など）と、他の共重合性単量体との共重合体で構成される。
- [0027] グリシジル基を有する重合性単量体は、グリシジル基とともに、少なくとも1つの重合性基（エチレン性不飽和結合（ビニル基など）、アセチレン結合など）を有している。このような単量体としては、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、カルコングリシジルエーテル、2-シクロヘキセン-1-グリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル；グリシジル（メタ）アクリレート、マレイン酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、ビニル安息香酸グリシジルエステル、アリル安息香酸グリシジルエステル、ケイ皮酸グリシジルエステル、シンナミリデン酢酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル、エポキシ化ステアリルアルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステル、脂環式グリシジルエステル（シクロヘキセン-4,5-ジグリシジルカルボキシレートなど）などのグリシジルまたはエポキシエステル（特に、 α , β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルなど）；エポキシヘキセン、リモネンオキシドなどのエポキシ化された不飽和の鎖状または環状オレフィン；N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリルアミドなどが挙げられる。これらの単量体のうち、グリシジル基を有するビニル系単量体、例えば、 α , β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルが好ましい。これらのグリシジ

ル基含有重合性単量体は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。

[0028] グリシジル基を有する重合性単量体と共重合可能な前記他の共重合性単量体としては、オレフィン系単量体（エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセンなどの α -オレフィンなど）、ジエン系単量体（ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンなど）、芳香族ビニル系単量体（スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系単量体など）、アクリル系単量体（（メタ）アクリル酸、メタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリルなど）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど）、ビニルエーテル類などが挙げられる。共重合性単量体は、 α 、 β -不飽和二重結合を有する単量体であるのが好ましい。これらの共重合性単量体は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。前記共重合性単量体のうち、オレフィン系単量体、アクリル系単量体（（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステルなど）などが好ましい。

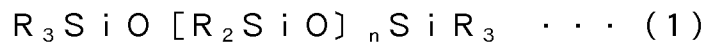
[0029] エポキシ樹脂の添加量は、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物中における、（Ａ）ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量を１とした場合のエポキシ基量が０．５～１．５となる量であり、好ましくは０．８～１．２となる量である。なお、「エポキシ基量」とは、添加するエポキシ樹脂の化学構造に基づくエポキシ当量（ g/eq ）と、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物中の当該エポキシ樹脂の添加量により求められる値である。エポキシ基量が０．５～１．５となる量でエポキシ樹脂を含有することにより、粘度の上昇を抑えつつ、耐アルカリ溶液性に優れたＰＢＴ樹脂組成物とすることができる。

[0030] （（Ｃ）シリコーン系化合物）

ＰＢＴ樹脂組成物は、耐アルカリ溶液性をさらに向上させる点で、シリコーン系化合物を含有する。本発明者の研究により、ＰＢＴ樹脂にエポキシ樹脂のみを添加する場合よりも、エポキシ樹脂及びシリコーン系化合物を添加する場合の方が、耐アルカリ溶液性は向上するものの、特にそのようなＰＢＴ樹脂組成物を熔融状態で長時間滞留させた場合、粘度の上昇が顕著になり

流動性がさらに低下することがわかった。しかし、本実施形態に係るポリブチレンテレフタレート樹脂組成物によれば、エポキシ樹脂及びシリコン系化合物を含有する場合でも、優れた流動性と耐アルカリ溶液性とを両立可能なPBT樹脂組成物とすることができる。

[0031] シリコン系化合物としては、シロキサン結合を主鎖に有する液状のオルガノポリシロキサンを挙げることができ、その種類は特に限定されない。例えば、下記一般式(1)



(式中、Rは置換もしくは非置換の一価炭化水素基または水酸基であり、nは整数である。)で表されるものが挙げられる。上式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；シクロアルキル基、 β -フェニルエチル基などのアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-メルカプトプロピル基、3-アミノプロピル基、3-グリシドキシプロピル基等で例示される置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。

[0032] シリコン系化合物の具体例としては、一般にシリコンオイルとして用いられている、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサンなどの純シリコン樹脂、純シリコン樹脂をアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などの変性用樹脂と反応させた変性シリコンなどが挙げられる。これらから選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。

[0033] シリコン系化合物の含有量は、耐アルカリ溶液性をより高める点で、(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対して、0.5～5質量部であることが好ましく、より好ましくは0.8～2.5質量部であり、さらに好ましくは0.8～2質量部である。

[0034] シリコン系化合物の分子量は特に限定されるものではないが、シリコン系化合物として液状であるのが好ましく、特に25℃の動粘度が100～200000cStであるものが好ましい。更に好ましくは1000～60

000 cSt、特に3000～10000 cStの範囲にあるのが好ましい。
。

[0035] ((D) リン系化合物)

リン系化合物としては、有機リン系化合物及び無機リン系化合物から選択された少なくとも1種が挙げられる。有機リン系化合物としては、例えば、有機ホスフェート化合物、有機ホスファイト化合物、有機ホスホネート化合物、有機ホスホナイト化合物等が挙げられる。無機リン系化合物としては、リン酸アルカリ金属塩、リン酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。リン系化合物は、液状又は固体状のいずれであってもよい。

[0036] 有機ホスフェート化合物としては、リン酸のモノ乃至トリアルキルエステル（例えば、モノステアリルアシッドホスフェート、ジステアリルアシッドホスフェート等のモノ乃至ジ C_{6-24} アルキルエステル等）、リン酸のモノ乃至トリアリールエステル（モノ又はジフェニルホスフェート等のモノ又はジ C_{6-10} アリールエステル等）等が挙げられる。

[0037] 有機ホスファイト化合物としては、例えば、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、ビス（2，4-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、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

[0038] 有機ホスホネート化合物としては、ジステアリルホスホネート等のモノ又はジアリールホスホネート（ C_{6-24} アリールホスホネート等）；ジフェニルホスホネート、ジ（ノニルフェニル）ホスホネート等のアリール基に置換基を有していてもよいアリールホスホネート（ C_{6-10} アリールホスホネート等）；ジベンジルホスホネート等のモノ又はジラルキルホスホネート（（ C_{6-10} アリール- C_{1-6} アルキル）ホスホネート等）等が挙げられる。

[0039] 有機ホスホナイト化合物としては、例えば、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等が挙げられる。
。

[0040] リン酸アルカリ金属塩としては、リン酸塩又は対応するリン酸水素塩（例えば、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム〔（リン酸一ナトリウム（リン酸二水素ナトリウム）、リン酸二ナトリウム（リン酸水素ナトリウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム）等）〕等のアルカリ金属塩を例示することができる。

[0041] アルカリ土類金属リン酸塩としては、リン酸カルシウム〔第一リン酸カルシウム（リン酸二水素カルシウム、ビス（リン酸二水素）カルシウム一水和物等）、第二リン酸カルシウム（リン酸水素カルシウム、リン酸水素カルシウム二水和物等）等〕、リン酸マグネシウム（リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウム等）等のアルカリ土類金属塩が例示できる。アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩は、無水物又は含水物のいずれであってもよい。

[0042] これらのリン系化合物のうち、リン酸アルカリ金属塩、リン酸アルカリ土類金属塩、及び有機ホスファイト化合物から選択される１種又は２種以上を含有することが好ましい。また、ＰＢＴ樹脂組成物を、シリコーン接着剤を用いて他部材と接着される成形品用途に用いる場合、接着強度を高める点で、リン酸アルカリ金属塩及び／又は金属アルカリ土類塩を含有することが好ましく、リン酸二水素ナトリウムを含有することがより好ましい。

[0043] （Ｄ）リン系化合物の含有量は、（Ａ）ポリブチレンテレフタレート樹脂１００質量部に対して０．０５～０．５質量部であり、好ましくは０．０５～０．３質量部であり、より好ましくは０．０８～０．２質量部である。リン系化合物の含有量を上記範囲内にすることで、優れた流動性と耐アルカリ溶液性とを両立可能なＰＢＴ樹脂組成物にすることができる。

[0044] （その他の成分）

本発明の一実施形態のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、必要に応じて、その他の成分を含有することができる。その他の成分としては、例えば、無機充填剤、酸化防止剤、耐候安定剤、分子量調整剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、染料、顔料、潤滑剤、結晶化促進剤、結晶核剤、近赤外線吸

収剤、難燃剤、難燃助剤、有機充填剤、着色剤等が挙げられるがこれらに限定されない。

[0045] 無機充填材としては、例えば、繊維状、粉粒状又は板状の無機充填剤を用いることができる。繊維状無機充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物等を例示することができる。また、粉粒状充填剤としては、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ミルドガラスファイバー、ガラスバルーン、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、ウォラストナイト等の珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、アルミナ等の金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の金属の硫酸塩、その他フェライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等を例示することができる。また、板状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等を例示することができる。無機充填剤の大きさは、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、特に限定されない。

[0046] 無機充填材の含有量は特に限定されないが、（Ａ）ＰＢＴ樹脂１００質量部に対して、４０～１００質量部であることが好ましく、４５～８０質量部であることがより好ましい。無機充填材の含有量が上述の範囲の場合、成形品の強度をより高めることができる。

[0047] 酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系、チオエーテル系、ヒンダードアミン系の酸化防止剤が挙げられ、これらの中から選ばれる１種又は２種以上を用いることができる。酸化防止剤の含有量は、特に限定されず、目的に応じて決定される。例えば、ＰＢＴ樹脂１００質量部に対して０．０１～５質量部とすることができる。

[0048] 着色剤としては、特に限定されず、例えば、無機顔料や有機顔料、染料等を挙げることができる。無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、カ

ーボンナノチューブ等の黒色顔料、酸化鉄赤等の赤色顔料、モリブデートオレンジ等の橙色顔料、酸化チタン等の白色顔料等を挙げることができる。有機顔料としては、黄色顔料、橙色顔料、赤色顔料、青色顔料、緑色顔料等を挙げることができる。これらの着色剤Bは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。また、着色剤Bは、表面が酸等により処理されたものでもよい。着色剤の含有量は、例えば、PBT樹脂組成物100質量部に対して、0.01～5質量部とすることができる。

[0049] また、本発明の一実施形態のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、PET樹脂等の他の結晶性樹脂を含んでもよく、ポリカーボネート樹脂（PC樹脂）、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂（PTT樹脂）、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート樹脂（PCT樹脂）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリルスチレンーブタジエン共重合体（ABS樹脂）等の非晶性樹脂を含んでもよい。これらの樹脂は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0050] ただし、PBT樹脂以外のポリエステル系樹脂を含有する場合、（A）PBT樹脂とのエステル交換により、成形性や機械的物性に影響を与える可能性があるため、本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、PBT樹脂以外のポリエステル系樹脂を実質的に含有しないことが好ましい。「実質的に含有しない」とは、ここではPBT樹脂以外のポリエステル系樹脂の含有量がポリブチレンテレフタレート樹脂組成物全体の10質量%以下であることを意味しており、好ましくは5質量%以下である。

[0051] また、本発明の一実施形態のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、耐衝撃性を高める目的で、熱可塑性エラストマーを含んでもよい。熱可塑性エラストマーの種類は特に制限されず、例えば、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、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及びウレタン系エラストマー等が挙げられる。

[0052] オレフィン系エラストマーとして好ましいものは、エチレン及び／又はブ

ロピレンを主成分とする共重合体であり、具体的にはエチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、エチレンープロピレンーブテン共重合体、エチレンープロピレンージエン共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンーブチルアクリレート共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0053] スチレン系エラストマーとしては、スチレン等のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと未水素化及び／又は水素化した共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体が挙げられる。

[0054] ポリエステル系エラストマーの例としては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートといった芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、ポリエチレングリコールやポリテトラメチレングリコールといったポリエーテル、またはポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリカプロラクトンといった脂肪族ポリエステルをソフトセグメントとするブロック共重合体が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0055] ポリアミド系エラストマーの例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などをハードセグメントとし、ポリエーテルまたは脂肪族ポリエステルをソフトセグメントとするブロック共重合体が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0056] ウレタン系エラストマーの例としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネートとエチレングリコール、テトラメチレングリコール等のグリコールとを反応させることによって得られるポリウレタンをハードセグメントとし、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルもしくはポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリカプロラクトン等の脂肪族ポリエステルをソフトセグメントとするブロック共重合体が挙げられるが、これに限定されるものではない。

。

[0057] 熱可塑性エラストマーの含有量は、好ましくは、(A) PBT樹脂100質量部に対して、10～30質量部であり、より好ましくは、12～20質量部である。

[0058] (PBT樹脂組成物)

ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、ISO1133に規定されるメルトフローレート試験機にて、260℃で60分間滞留させた後のメルトフローレート(MFR)の、260℃で7分間滞留させた後のMFRに対する比(60分間滞留時のMFR/7分間滞留時のMFR)が0.8以上5以下であることが好ましく、より好ましくは0.9以上4以下であり、特に好ましくは1以上3以下である。60分間滞留時のMFR/7分間滞留時のMFRを0.8以上とすることで、成形時にPBT樹脂組成物がシリンダー内に高温で長時間滞留する場合でも、粘度の上昇が抑えられて成形に適した粘度を維持することができ、5以下とすることで、機械的物性の低下を抑制することができる。

[0059] ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の形態は、粉粒体混合物であってもよいし、ペレット等の熔融混合物(熔融混練物)であってもよい。ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法は特に限定されるものではなく、当該技術分野で知られている設備及び方法を用いて製造することができる。例えば、必要な成分を混合し、1軸又は2軸の押出機又はその他の熔融混練装置を使用して混練し、成形用ペレットとして調製することができる。押出機又はその他の熔融混練装置は複数使用してもよい。また、全ての成分をホッパから同時に投入してもよいし、一部の成分はサイドフィード口から投入してもよい。

[0060] (用途)

ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の用途は、特に限定されず、自動車用部品、電気・電子部品等の種々の用途に広く用いることができる。特に、このポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、耐アルカリ溶液性に優れ

ているので、洗剤や融雪剤等のアルカリ性溶液と接触する成形品用として好適に用いることができる。また、薄肉部を有する成形品を製造する場合、通常は金型の薄肉部に樹脂を充填するための流動性を確保するには、成形温度を高くする必要があるが、上述のとおり、耐アルカリ溶液性を付与するためにエポキシ樹脂及びシリコン系化合物を添加したポリブチレンテレフタレート樹脂組成物では、熔融状態で滞留させた場合、粘度の上昇が顕著になり流動性が低下するというジレンマが生じるのに対し、本実施形態のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物では、高温で滞留させた場合でも流動性の低下が抑制されているので成形性に優れている。よって、このポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、少なくとも一部に厚さ 1 mm 以下の薄肉部を有する成形品用として好適に用いることができる。

[0061] また、一般的に、小型部品の製造時のように、1 回あたりの金型への樹脂組成物の注入量が小さい場合は、樹脂組成物が成形機内に滞留する時間が長くなり、樹脂組成物が長時間加熱される場合が多い。エポキシ樹脂とシリコン系化合物とを含有する従来の P B T 樹脂は、加熱時間が長くなると、樹脂組成物の粘度がさらに上昇してしまう傾向にある。しかし、本実施形態に係るポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、長時間加熱されても流動性に優れている。よって、この P B T 樹脂組成物は、成形品の容積が 20 cm^3 以下の小型部品として用いられる成形品用としても好適に用いることができる。

[0062] また、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物が、自動車のセンサーのケースや E C U ケースなどに使用される場合、付加型シリコン接着剤などで接着やポッティングされる場合がある。この場合、リン系化合物はシリコン接着剤の効果阻害物質となる場合があるが、リン酸アルカリ金属塩及び／又はリン酸アルカリ土類金属塩を含有する場合、硬化阻害を起こすケースが非常にまれであり、その P B T 樹脂組成物を用いた成形品はシリコン接着剤による他部品との接着強度が優れている。そのため、シリコン接着剤層を介して他部材と積層させる成形品用、又は少なくとも一つの面上にシリコ

ーン接着剤層を有する成形品用として好適に用いることができる。

[0063] [成形品]

本実施形態に係る成形品は、上記したポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いて成形された成形品である。成形品の成形方法は、特に限定されず、例えば従来公知の射出成形、押出し成形、ブロー成形（各種中空成形品）、真空成形又は圧縮成形等によって形成することができる。成形品は、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を含む部分の少なくとも一部の肉厚が1 mm以下であってもよい。また、成形品は、容積が20 cm³以下の小型部品として用いられるものでもよい。さらに、リン酸アルカリ金属塩及び／又はリン酸アルカリ土類金属塩を含有する上記PBT樹脂組成物を用いて成形された成形品の場合は、シリコン接着剤層を介して他部材と積層させる成形品、又は少なくとも一つの面上にシリコン接着剤層を有する成形品とすることができる。

[0064] [複合体]

本実施形態に係る複合体は、リン酸アルカリ金属塩及び／又はリン酸アルカリ土類金属塩を含有する上記PBT樹脂組成物を用いて成形された成形品と、該成形品の少なくとも一つの面上に形成されたシリコン接着剤層とを有する。シリコン接着剤層を構成するシリコン接着剤は、従来公知のものを用いることができる。シリコン接着剤は、室温又は加熱により硬化する接着剤であり、従来公知のものを使用することができるが、例えば、白金系触媒による付加反応で効果が進行する付加反応型シリコン接着剤を挙げることができる。

[0065] 複合体は、リン酸アルカリ金属塩及び／又はリン酸アルカリ土類金属塩を含有する上記PBT樹脂組成物を用いて成形された成形品と、他部材とが、シリコン接着剤で接着されたものでもよい。この場合の複合体は、PBT樹脂組成物を用いて成形された成形品と、他部材とが、シリコン接着剤層を介して積層されている構成を有している。他部材としては、金属、合金、無機固体物又は樹脂の成形品を挙げることができる。金属、合金又は無機固

体物は、特に限定されず、目的に応じて選択することができる。樹脂は、シリコン系接着剤の硬化を阻害しないものが好ましく、耐アルカリ溶液性を有する点で、上記PBT樹脂組成物とすることが好ましい。

実施例

[0066] 以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0067] [材料]

使用した成分の詳細は以下のとおりである。

(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂

PBT樹脂：ウィンテックポリマー株式会社製、末端カルボキシル基量 18 meq/kg 、固有粘度 (IV) = 0.88 dL/g

(B) エポキシ樹脂

Bis-A型エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製、1004）、（エポキシ当量 900 g/eq ）

(C) シリコン系化合物

ジメチルポリシロキサン（東レ・ダウコーニング株式会社製、SH-200）

なお、実施例、比較例の各樹脂組成物には、上記に加え、無機充填材としてのガラス繊維（日本電気硝子株式会社製、ECS03T-127）、エラストマーとしてのエチレンエチルアクリレート、及び着色剤としてのカーボンブラックを、それぞれ表1に示す量で添加した。

(D) リン系化合物

化合物1：リン酸二水素ナトリウム（米山化学工業株式会社製）

化合物2：ビス（2,6-ジ-tert-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（株式会社ADEKA製、アデカスタブPEP36）

(D') リン系以外の化合物

化合物3：テトラキス[メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネー

ト] メタン (株式会社 ADEKA 製、アデカスタブ AO-412S)

化合物 4 : 酢酸カリウム (和光純薬工業株式会社製)

化合物 5 : テトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン (BASF ジャパン株式会社製、イルガノックス 1010)

[0068] (エポキシ基量)

ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量を 1 とした場合のエポキシ樹脂由来のエポキシ基量は、以下のようにして求めた。

$$(\text{PBT 樹脂組成物中におけるエポキシ樹脂由来のエポキシ基量}) \div (\text{PBT 樹脂組成物中における PBT 樹脂由来のカルボキシル基量}) = (\text{PBT 樹脂組成物中におけるエポキシ樹脂の含有量 [kg]} \div \text{当該エポキシ樹脂のエポキシ当量 [kg/meq]}) \div (\text{PBT 樹脂組成物中における PBT 樹脂の含有量 [kg]} \times \text{PBT 樹脂の末端カルボキシル基量 [meq/kg]})$$

[0069] [実施例 1～4、比較例 1～12]

表 1 に示す成分を表 1 に示す組成 (質量部) でドライブレンドし、30 mm φ のスクリーを有する 2 軸押出機 ((株) 日本製鋼所製) にホッパから供給して 260℃ で溶融混練し、ペレット状の PBT 樹脂組成物を得た。

[0070] [評価]

得られた PBT 樹脂組成物について、流動性 (MFR) 及び成形品の耐アルカリ溶液性を、以下に基づいて評価した。結果を表 1 に示した。

[0071] (7 分間滞留時 MFR)

株式会社タカラ・サーミスタ製 MELT INDEXER L202 を用いて、荷重 2160 g、260℃、7 分間滞留させた直後の MFR (g/10 分) を測定した。

[0072] (60 分間滞留時 MFR)

株式会社タカラ・サーミスタ製 MELT INDEXER L202 を用いて、荷重 2160 g、260℃、60 分間滞留させた直後の MFR (g/10 分) を測定した。

[0073] (60分間滞留時MFR／7分間滞留時MFR)

上記で得られた数値から、60分間滞留させた直後のMFRの、7分間滞留させた直後のMFRに対する比(60分間滞留時MFR／7分間滞留時MFR)を算出した。

[0074] (耐アルカリ溶液性)

PBT樹脂組成物のペレットを140℃で3時間乾燥させた後、シリンダー温度250℃、金型温度70℃、射出時間20秒、冷却時間10秒で、試験片成形用金型(縦80mm、横80mm、厚み1mmの平板成形用金型で、平板の一主面の略中央部に相当する位置にピンを設置することにより、平板の一辺の側面中央部に設けた幅2mm×厚み1mmのサイドゲートから樹脂を充填する際に、平板の一主面上にウェルドが発生するようにしたもの)を用いて射出成形し、ウェルド付平板成形品を製造した。得られたウェルド付平板成形品を、長手方向の略中央部がウェルドとなるよう、幅10mm、長さ80mmの短冊状に切削して試験片を準備した。この試験片をたわませた状態で治具に固定し、常時1.0%の曲げ歪みがウェルド部に加わるようにした。この状態のまま、治具ごと10%の水酸化ナトリウム溶液中に浸漬し、周辺温度23℃にて静置し、浸漬開始から12時間後及び48時間後の時点で、試験片にクラックが発生するか否かを観察した。評価は、実施例及び比較例のペレットについて3個ずつの試験片を用いて行い、3個の試験片のうちいずれもクラックが発生していなければ「1」、3個の試験片のうち1個でも割れが発生していれば「2」として、耐アルカリ溶液性を評価した。

[0075] (耐加水分解性)

PBT樹脂組成物のペレットを140℃で3時間乾燥させた後、シリンダー温度250℃、金型温度70℃にて、ISO3167に準拠した1Aタイプの引張試験片を製造した。得られた引張試験片をISO527-1, 2に準拠して引張強度を測定した。また、同様に製造した引張試験片を、121℃、100%RHの条件で48時間処理し、処理後の引張強度を測定し、処

理前後での強度保持率を求めた。強度保持率が80%以上のものを「1」、80%未満のものを「2」として耐加水分解性を評価した。

[0076] (シリコン接着性)

PBT樹脂組成物のペレットを140℃で3時間乾燥させた後、シリンダー温度250℃、金型温度70℃にて、ISO3167に準拠した1Aタイプの引張試験片を製造した。引張試験片の中央部を切断し、一方に7mm×7mmの穴を開けたニトフロンテープ（厚み0.18mm）を貼り付け、穴の部分にシリコン系接着剤（東レ・ダウコーニング株式会社製、SE1714）を塗布した。塗布後、切断前の成形品同士の組み合わせとなるように、切断した他方の引張試験片を重ね、クリップで固定して120℃で1時間、熱処理を行った。熱処理後、クリップを外して接着剤の硬化状態を確認した。接着剤が硬化して試験片が接合できているものを「1」、硬化阻害により試験片が接合できていなかったものを「2」として接着性を評価した。

[0077]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
(A)PBT樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)Bis-A型エポキシ樹脂	1.7	1.7	1.8	1.7			1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
エポキシ基量	1.0	1.0	1.1	1.1	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(C)ジメチルポリシロキサン	1.0	1.0	2.1	2.1	2.1	2.1				2.1	1.0	1.0	2.1	2.1		
(D)化合物1	0.09	0.17	0.18					0.17							0.04	0.7
(D)化合物2				0.09												
(D')化合物3									0.17			0.09				
(D')化合物4													0.01			
(D')化合物5														0.5		
ガラス繊維	51.9	52.0	52.5	52.5	50.5	51.5	51.4	51.5	51.5	52.4	51.9	51.9	52.4	52.4	51.5	51.5
エチレンエチルアクリレート	17.3	17.3	17.5	17.5	16.8	17.2	17.1	17.2	17.2	17.5	17.3	17.3	17.5	17.5	17.2	17.2
カーボンブラック	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	0.5	0.5	0.5
260℃×7分滞留時MFR (g/10min)	13.7	13.9	14.7	14.9	11.5	10.3	15.1	14.2	13.8	12.5	12.5	13.9	11.7	12.5	15.5	15.0
260℃×60分滞留時MFR (g/10min)	22.5	24.0	24.0	23.2	19.7	19.2	9.0	25.3	8.7	0.2	9.8	10.6	0.1	0.2	20.0	35.0
60分滞留時MFR/7分滞留時MFR	1.64	1.73	1.63	1.56	1.71	1.86	0.60	1.78	0.63	0.02	0.78	0.76	0.01	0.02	1.29	2.33
12時間浸漬後の耐アルカリ溶液性	1	1	1	1	2	1	2	2	2	1	1	1	1	1	2	2
48時間浸漬後の耐アルカリ溶液性	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
耐加水分解性	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
シリコン接着性	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

含有量の単位:質量部

[0078] 表 1 に示すように、実施例 1 ～ 4 の P B T 樹脂組成物は、耐アルカリ性及び耐加水分解性に優れているとともに、260℃で、7 分間滞留させた場合及び 60 分間滞留させた場合のいずれも流動性に優れている。また、60 分間滞留時 M F R / 7 分間滞留時 M F R の値が 0.8 以上であり、熔融状態で長時間滞留させても流動性が低下することを抑制することができた。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂 100質量部、
 (B) (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量を1とした場合のエポキシ基量が0.5～1.5となる量のエポキシ樹脂、
 (C) シリコン系化合物0.5～5質量部、及び
 (D) リン系化合物0.05～0.5質量部を含有する、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項2] (D) リン系化合物が、リン酸アルカリ金属塩、リン酸アルカリ土類金属塩、有機ホスフェート化合物、有機ホスファイト化合物、有機ホスホネート化合物、及び有機ホスホナイト化合物から選択される1種又は2種以上を含有する、請求項1に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] (D) リン系化合物が、リン酸アルカリ金属塩、リン酸アルカリ土類金属塩、及び有機ホスファイト化合物から選択される1種又は2種以上を含有する、請求項1又は2に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] (D) リン系化合物が、リン酸アルカリ金属塩及び／又はリン酸アルカリ土類金属塩を含有する、請求項1から3のいずれか一項に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] (D) リン系化合物が、リン酸二水素ナトリウムを含有する、請求項1から4のいずれか一項に記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項6] (C) シリコン系化合物が、シリコンオイルを含有する、請求項1から5のいずれか一項に記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項7] PBT樹脂以外のポリエステル系樹脂を実質的に含有しない、請求項1から6のいずれか一項に記載のポリブチレンテレフタレート樹脂

組成物。

- [請求項8] 少なくとも一部に厚さ1 mm以下の薄肉部を有する成形品用である、請求項1から7のいずれか一項に記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項9] 少なくとも一つの面上にシリコン接着剤層が形成される成形品用である、請求項4から8のいずれか一項に記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項1から9のいずれか一項に記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いて成形された、成形品。
- [請求項11] ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を含む部分の少なくとも一部の肉厚が1 mm以下である、請求項10に記載の成形品。
- [請求項12] 請求項4から9のいずれか一項に記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いて成形された成形品と、該成形品の少なくとも一つの面上に形成されたシリコン接着剤層とを有する、複合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/031727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L67/02 (2006.01) i, B32B27/00 (2006.01) i, C08G59/42 (2006.01) i,
C08K3/32 (2006.01) i, C08K5/49 (2006.01) i, C08L63/00 (2006.01) i,
C08L83/04 (2006.01) i, C09J7/24 (2018.01) i, C09J183/04 (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)

Int.Cl. C08L67/02, B32B27/00, C08G59/42, C08K3/32, C08K5/49-5/5399,
C08L63/00-63/10, C08L83/04-83/12, C09J7/24

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X A	WO 2015/072216 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 21 May 2015, claims, paragraphs [0006], [0037]-[0051], [0079], [0088]-[0093], [0096], [0105], [0121], [0122], [0153]-[0208] & US 2016/0289445 A1, claims, paragraphs [0005], [0006], [0038]-[0051], [0079], [0088]-[0093], [0096], [0105], [0121], [0122], [0153]-[0205] & EP 3072928 A1 & KR 10-2016-0088292 A	1-3, 6-8, 10, 11 4, 5, 9, 12

☒ 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
07 November 2018 (07.11.2018)

Date of mailing of the international search report
20 November 2018 (20.11.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/031727

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2-286739 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 26 November 1990, claims, page 2, upper left column, line 16 to page 3, upper left column, line 1, page 3, upper right column, line 3 to page 4, upper left column, line 13, page 4, lower right column, line 2 to page 9, upper left column, line 9 (Family: none)	1-3, 6, 7, 10 4, 5, 8, 9, 11, 12
A	JP 3-287657 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 18 December 1991 (Family: none)	1-12
A	JP 2005-105189 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 21 April 2005 (Family: none)	1-12
A	WO 2000/078867 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD., DENSO CORP.) 28 December 2000 & JP 3992980 B2 & US 6447913 B1 & DE 10082051 B3	1-12
A	JP 2006-152122 A (WINTech POLYMER LTD.) 15 June 2006 (Family: none)	1-12
A	JP 2002-294049 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 October 2002 (Family: none)	1-12
A	WO 2003/046084 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 05 June 2003 & JP 4220902 B2 & US 2004/0254270 A1 & EP 1466946 A1 & CN 1599776 A	1-12
A	US 2006/0142438 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC., A CORPORATION OF JAPAN) 29 June 2006 & WO 2004/029154 A1 & EP 1553138 A1 & CN 1668695 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L67/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08G59/42(2006.01)i, C08K3/32(2006.01)i, C08K5/49(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C09J7/24(2018.01)i, C09J183/04(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. C08L67/02, B32B27/00, C08G59/42, C08K3/32, C08K5/49-5/5399, C08L63/00-63/10, C08L83/04-83/12, C09J7/24

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X A	WO 2015/072216 A1 (東レ株式会社) 2015.05.21, 請求の範囲, [0006], [0037]-[0051], [0079], [0088]-[0093], [0096], [0105], [0121], [0122], [0153]-[0208] & US 2016/0289445 A1, Claims, [0005], [0006], [0038]-[0051], [0079], [0088]-[0093], [0096], [0105], [0121], [0122], [0153]-[0205] & EP 3072928 A1 & KR 10-2016-0088292 A	1-3, 6-8, 10, 11 4, 5, 9, 12

☒ 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

07.11.2018

国際調査報告の発送日

20.11.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

内田 靖恵

4 J

9553

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
X A	JP 2-286739 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1990. 11. 26, 特許 請求の範囲, 第 2 頁左上欄第 16 行ー第 3 頁左上欄第 1 行, 第 3 頁右 上欄第 3 行ー第 4 頁左上欄第 13 行, 第 4 頁右下欄第 2 行ー第 9 頁左 上欄第 9 行 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7, 10 4, 5, 8, 9, 11, 12
A	JP 3-287657 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1991. 12. 18 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2005-105189 A (東レ株式会社) 2005. 04. 21 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2000/078867 A1 (ポリプラスチックス株式会社, 株式会社デンソ ー) 2000. 12. 28 & JP 3992980 B2 & US 6447913 B1 & DE 10082051 B3	1-12
A	JP 2006-152122 A (ウィンテックポリマー株式会社) 2006. 06. 15 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-294049 A (東レ株式会社) 2002. 10. 09 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2003/046084 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 2003. 06. 05 & JP 4220902 B2 & US 2004/0254270 A1 & EP 1466946 A1 & CN 1599776 A	1-12
A	US 2006/0142438 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC., A CORPORATION OF JAPAN) 2006. 06. 29 & WO 2004/029154 A1 & EP 1553138 A1 & CN 1668695 A	1-12