

(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
2012年2月9日(09.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/018037 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067739
- (22) 国際出願日: 2011年8月3日(03.08.2011)
- (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 2010-175405 2010年8月4日(04.08.2010) JP
特願 2010-226629 2010年10月6日(06.10.2010) JP
特願 2011-115834 2011年5月24日(24.05.2011) JP
特願 2011-146028 2011年6月30日(30.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ユニチカ株式会社(UNITIKA LTD.) [JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地 Hyogo (JP). 日本エステル株式会社(NIPPON ESTER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4448511 愛知県岡崎市日名北町4番地1 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 富澤 元貴(TOMIZAWA, Motoki) [JP/JP]; 〒4448511 愛知県岡崎市日名北町4番地1 日本エステル株式会社岡崎工場内 Aichi (JP). 大河内 隆雄(OKOCHI, Takao) [JP/JP]; 〒4448511 愛知県岡崎市日名北町4番地1 日本エステル株式会社岡崎工場内 Aichi (JP). 田中 知樹(TANAKA, Tomoki) [JP/JP]; 〒4448511 愛知県岡崎市日名北町4番地1 日本エステル株式会社岡崎工場内 Aichi (JP). 木田 尚美(KIDA, Naomi) [JP/JP]; 〒4448511 愛知県岡崎市日名北町4番地1 日本エステル株式会社

岡崎工場内 Aichi (JP). 種田 祐路(OIDA, Yuji) [JP/JP]; 〒4448511 愛知県岡崎市日名北町4番地1 日本エステル株式会社岡崎工場内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 藤井 淳(FUJII, Atsushi); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4-3-12 新大阪明幸ビル8階 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION CONTAINING A COPOLYMERIZED POLYESTER RESIN

(54) 発明の名称: 共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物

(57) Abstract: Disclosed is a resin composition which, based on a copolymerized polyester resin, has excellent flexibility at room temperature, remedies problems with brittleness, and has excellent adhesiveness and hygrothermal durability. The disclosed resin composition based on a copolymerized polyester resin contains as an acid component an aromatic dicarboxylic acid and a dimer acid, and contains as a glycol component 1,4-butanediols and polybutadiene glycols, wherein the content of the dimer acid is 10-50 mol% in the acid component, the content of the 1,4-butanediol is 50 mol% or greater in the glycol component, and the content of the polybutadiene glycol is 0.5-20 mol% in the glycol component.

(57) 要約: 【課題】常温での柔軟性に優れ、脆さの問題が改善されており、接着性及び湿熱耐久性にも優れる共重合ポリエステル樹脂系樹脂組成物を提供する。【解決手段】酸成分として、芳香族ジカルボン酸とダイマー酸とを含有し、グリコール成分として、1,4-ブタンジオールとポリブタジエングリコール類とを含有し、酸成分中のダイマー酸の含有量が10～50モル%であり、グリコール成分中の1,4-ブタンジオールの含有量が50モル%以上であり、グリコール成分中のポリブタジエングリコール類の含有量が0.5～20モル%である共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物に係る。

WO 2012/018037 A1

明 細 書

発明の名称：共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物に関する。具体的には、酸成分としてダイマー酸を含有し、グリコール成分として1, 4-ブタンジオールとポリブタジエングリコール類とを含有する共重合ポリエステル樹脂であって、柔軟性、接着性、湿熱耐久性等に優れた共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略称する）単位又はポリブチレンテレフタレート（以下、PBTと略称する）単位を主成分とし、脂肪族ジカルボン酸又は各種ジオールを共重合させた共重合ポリエステルが知られている。この共重合ポリエステルは、優れた耐熱性、耐候性、耐溶剤性、柔軟性等を有しているため、フィルム、繊維、シート、各種の成形品、接着剤として広く利用されている。

[0003] しかしながら、上記の共重合ポリエステルは、高い柔軟性を必要とする用途に用いる場合、低温ないしは常温での柔軟性に欠けるため、脆い。このため、上記の共重合ポリエステルは、使用できる用途に限界がある。

[0004] このような欠点を改善するために、ポリエステル樹脂にソフトセグメントを共重合する方法が提案されている。ポリエーテル化合物をソフトセグメントとするポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体は、樹脂のガラス転移点が低く、流動性が高く、分子量を低下させても樹脂に柔軟性がある。このため、電気・電子部品、自動車部品等に利用される成形材料等として広く利用されている。このようなポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体は、例えば特許文献1に開示されている。

[0005] しかしながら、このポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体は、ハードセグメントのエステル結合により加水分解が起きやすい。さらに、ソフ

トセグメントであるポリエーテル化合物は高温に晒されたとき、酸化分解、熱分解等が起こりやすいことから、共重合体自身の湿熱耐久性に問題がある。

[0006] 特許文献2には、モールディング用に適したポリエステル樹脂及び樹脂組成物が記載されている。特許文献2に記載の樹脂は、電気・電子部品用のモールディング用途に適したものであり、防水性、耐久性、耐燃料性等に優れることが記載されている。

[0007] しかしながら、特許文献2に記載されているような組成では、十分な柔軟性、湿熱耐久性、接着性等が得られない。このため、電気・電子部品等のモールディング用途に使用すると、その樹脂から得られる製品は、樹脂部分と内部の電気・電子部品等の剥離が生じたり、樹脂部分に亀裂が生じ、長期間使用することができないという問題を有している。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平2-3429号公報

特許文献2：特開平2003-176341

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] よって、本発明の主な目的は、常温での柔軟性に優れ、脆さの問題が改善されており、なおかつ、接着性及び湿熱耐久性にも優れるポリエステル系樹脂組成物を提供することにある。より詳細には、電気・電子部品等のホットメルトモールディング用途、ポッティング用途等に好適な共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、上記の従来技術の問題点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定の共重合ポリエステル樹脂を採用することにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、下記の共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物に係るものである。

1. 酸成分として、芳香族ジカルボン酸とダイマー酸とを含有し、グリコール成分として、1,4-ブタンジオールとポリブタジエングリコール類とを含有し、酸成分中のダイマー酸の含有量が10～50モル%であり、グリコール成分中の1,4-ブタンジオールの含有量が50モル%以上であり、グリコール成分中のポリブタジエングリコール類の含有量が0.5～20モル%である共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物。

2. 共重合ポリエステル樹脂中に、エステル形成性の官能基を2個以上有する有機リン化合物が共重合しており、当該樹脂中のリン原子含有量が500～20000質量ppmである、前記項1に記載の樹脂組成物。

3. 20℃でのヤング率が100MPa以下である、前記項1に記載の樹脂組成物。

4. 20℃でのショアD硬度が50以下である、前記項1に記載の樹脂組成物。

5. 燃焼試験における酸素指数が27以上である、前記項1に記載の樹脂組成物。

6. 前記項1に記載の樹脂組成物を圧力5MPa以下で成形することによって樹脂成形品を得る工程を含む、樹脂成形品の製造方法。

7. 前記工程が、予め工業用部品が配置された金型内に請求項1に記載の樹脂組成物を射出注入することによって、工業用部品を含む樹脂成形品を得る工程である、前記項6に記載の方法。

8. 前記工程が、予め工業用部品が配置されたハウジング又は基板に請求項1に記載の樹脂組成物を注入又は滴下することによって、工業用部品を含む樹脂成形品を得る工程である、前記項6に記載の方法。

発明の効果

[0012] 本発明の樹脂組成物は、特に、酸成分としてダイマー酸、グリコール成分としてポリブタジエングリコール類を特定量含有する共重合ポリエステル樹脂

脂を主成分とするものであるため、常温での柔軟性に優れており、適度な硬さを有し、脆さの問題が改善されており、なおかつ、優れた接着性及び湿熱耐久性を発揮することができる。

このため、本発明の樹脂組成物は、例えばフィルム、繊維、シート、その他の各種の成形品として使用できるほか、接着剤等としても用いることができる。

また、本発明の樹脂組成物は、溶融時の流動性に優れ、低圧での射出成形が可能であるため、薄肉部位又は複雑な形状を有する成形品を溶融成形によって提供することが可能である。

さらに、本発明の樹脂組成物は、デリケートな電子部品等のインサート成型を行うホットメルトモルディング用途にも好適に用いることができる。また、ハウジング内又は基板上に部品を置き、これに樹脂を注型し、樹脂組成物を用いてハウジング又は基板と部品とを一体化させるポッティング用途にも好適に用いることができる。

そして、本発明の樹脂組成物は、湿熱耐久性にも優れていることから、上記のように電子部品をインサート成型して得られた電気・電子部品等は、過酷な環境で長期間使用することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0013] 1. 共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物

以下、本発明の共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物（本発明の樹脂組成物）について詳細に説明する。本発明の樹脂組成物の主成分となる共重合ポリエステル樹脂（本発明の共重合ポリエステル樹脂）は、共重合成分として、芳香族ジカルボン酸とダイマー酸とを含有する酸成分と、1, 4-ブタンジオールとポリブタジエングリコールとを含有するグリコール成分とからなるものである。

[0014] (1) 共重合ポリエステル樹脂

(1-1) 酸成分

まず、酸成分について説明する。芳香族ジカルボン酸としては、例えばテ

テレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、無水フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等のほか、これらの酸のエステル形成性誘導体を使用しても良い。これらは単独で使用しても良いし、これらを2種類以上併用しても良い。芳香族ジカルボン酸は、共重合ポリエステルの融点を上げ、耐熱性を付与するとともに機械的強度を上げることに寄与するものである。かかる見地より、本発明では、芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸及びイソフタル酸の少なくとも1種が好ましい。

[0015] 酸成分中における芳香族ジカルボン酸の含有量は特に限定されないが、50～90モル%であることが好ましく、特に60～85モル%であることがより好ましい。芳香族ジカルボン酸の含有量が50モル%未満になると、共重合ポリエステルの融点が低くなり、耐熱性に劣るとともに、機械的強度も低くなりやすい。一方、90モル%を超えると、ダイマー酸の割合が少なくなり、共重合ポリエステル樹脂の柔軟性が乏しくなりやすい。

[0016] 本発明におけるダイマー酸とは、例えば乾性油、半乾性油等から得られる精製植物脂肪酸等の不飽和脂肪酸を熱重合して得られる不飽和脂肪酸、又はそれを部分的もしくは完全に水素添加して得られる飽和脂肪酸をいう。これらダイマー酸は、不飽和脂肪酸の二量体又はその水素添加物を主体とするものであるが、三量体、四量体等も含む。これらは公知のもの又は市販品を使用することができる。市販品としては、例えば「プリポール」、「プライプラス」（クローダ社製）、「エンポール」、「ソバモール」（コグニス社製）、「ユニダイム」（アリゾナケミカル社製）等を用いることができる。

[0017] 酸成分中におけるダイマー酸の含有量は、10～50モル%であることが必要であり、特に15～40モル%であることがより好ましい。ダイマー酸を共重合成分として含有することにより、得られる共重合ポリエステル樹脂が柔軟性に優れたものとなるとともに、湿熱耐久性も向上する。酸成分中のダイマー酸の含有量が10モル%未満であると、得られる共重合ポリエステル樹脂に柔軟性を付与することが困難となり、湿熱耐久性の向上効果も乏しくなる。一方、ダイマー酸の含有量が50モル%を超えると、得られる共重

合ポリエステルの融点が低くなったり、非晶性となるため、耐熱性に劣るとともに、機械的強度も低くなりやすい。

[0018] 本発明の共重合ポリエステル樹脂には、酸成分中に上記したような芳香族ジカルボン酸とダイマー酸とが含まれるが、本発明の効果を損なわない範囲であれば、これら以外の成分が共重合成分として含有されていても良い。このような他の成分としては、例えばコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、エイコサン二酸等が挙げられる。

[0019] (1-2) グリコール成分

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、グリコール成分として、1,4-ブタンジオールを含有するものである。グリコール成分中の1,4-ブタンジオールの含有量は、50モル%以上であることが必要であり、特に60~98モル%であることがより好ましく、さらには80~98モル%であることが最も好ましい。グリコール成分として、1,4-ブタンジオールを50モル%以上含有することにより、得られる共重合ポリエステル樹脂は、融点が高くなり、耐熱性に優れるとともに、成形性も向上する。特に成形させる用途に用いる場合には、80~98モル%とすることが好ましい。1,4-ブタンジオール以外のジオールを使用しても所望の効果を得ることは困難である。例えば、1,4-ブタンジオールに代えて、1,2-エチレングリコールを用いると、得られる共重合ポリエステル樹脂は、結晶化速度が遅くなり成形性が悪いものとなる。また、1,4-ブタンジオールに代えて、1,6-ヘキサジオールを用いると、得られる共重合ポリエステルは、融点が低くなり、耐熱性に劣るものとなる。

[0020] さらに、本発明の共重合ポリエステル樹脂のグリコール成分中には、ポリブタジエングリコール類が含有されている。グリコール成分中のポリブタジエングリコール類の含有量は、0.5~20モル%であることが必要であり、特に2~18モル%であることがより好ましく、さらには3~16モル%であることが最も好ましい。

[0021] グリコール成分中にポリブタジエングリコール類が含有されていることに

より、得られる共重合ポリエステル樹脂に優れた柔軟性及び湿熱耐久性を付与することができる。ポリブタジエングリコール類の割合が0.5モル%未満であると、得られる共重合ポリエステル樹脂を柔軟性及び湿熱耐久性に優れたものとするのが困難となる。一方、ポリブタジエングリコール類の割合が20モル%を超えると、得られる共重合ポリエステルの融点が低くなり、耐熱性に劣るとともに、機械的強度も低くなりやすい。

[0022] ポリブタジエングリコール類は、平均分子量が350～6000であることが好ましく、特に500～4500であることがより好ましい。ポリブタジエングリコール類の平均分子量が6000を超えると、相溶性が悪くなり、共重合することが困難となりやすい。一方、分子量が350未満では、得られる共重合ポリエステル樹脂の柔軟性を向上させることが困難となりやすい。

[0023] ポリブタジエングリコール類としては、1, 2-ポリブタジエングリコール、1, 4-ポリブタジエングリコール等のほか、これらを水素還元して得られる水素添加型ポリブタジエングリコールが使用できる。より具体的には、例えばブタジエンをアニオン重合により重合し、末端処理により両末端に水酸基又は水酸基を有する基を導入して得られるジオール、これらの二重結合を水素還元して得られるジオール（水素添加型ポリブタジエングリコール）等が挙げられる。

[0024] ポリブタジエングリコール類は、公知のもの又は市販品を使用することができる。具体的には、1, 4-繰返し単位を主に有する水酸化ポリブタジエン（例えば、出光興産社製、「Poly bd R-45HT」、「Poly bd R-15HT」）、1, 2-繰返し単位を主に有する水酸化ポリブタジエン（例えば、日本曹達社製「G-1000」、「G-2000」、「G-3000」）、水酸化水素化ポリブタジエン（例えば、日本曹達社製「GI-1000」、「GI-2000」、「GI-3000」）等が挙げられる。

[0025] 本発明におけるポリブタジエングリコール類としては、水素添加型ポリブ

タジエングリコールが好ましい。水素添加型ポリブタジエングリコールは、重縮合反応中に副反応が生じにくいいため、より優れた柔軟性、湿熱耐久性等をもつ共重合ポリエステル樹脂を得ることが可能となる。

[0026] 本発明の共重合ポリエステル樹脂中には、本発明の効果を損なわない範囲であれば、グリコール成分（共重合成分）として、1，4－ブタンジオール及びポリブタジエングリコール類以外の成分が含有されていても良い。このような他の成分としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1，3－プロパンジオール、1，5－ペンタンジオール、1，6－ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物およびプロピレンオキシド付加物、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少なくとも1種が挙げられる。

[0027] (1－3) 難燃化成分

さらに、本発明の共重合ポリエステル樹脂に難燃性能を付与するためには、難燃化成分としてエステル形成性の官能基を2個以上有する有機リン化合物が共重合しており、共重合ポリエステル樹脂中のリン原子含有量が500～20000質量ppmであることが好ましい。

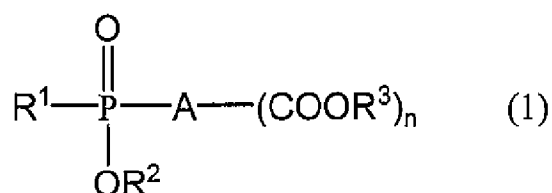
[0028] 本発明において、エステル形成性の官能基としては、例えばカルボキシル基、ヒドロキシル基等が挙げられる。有機リン化合物がエステル形成性の官能基を有しない場合には、ポリエステル鎖に共重合されないため、重縮合時に飛散しやすく、十分な難燃性を発現することができないおそれがある。エステル形成性の官能基が1個の場合には重縮合反応が阻害されて重合度が上がらず、好ましくない。このため、エステル形成性の官能基は2個以上必要であり、中でも2～3個であることが好ましい。

[0029] また、共重合ポリエステル樹脂中のリン原子含有量は500～20000質量ppmであるが、特に2000～18000質量ppmであることがより好ましい。リン原子含有量が500質量ppm未満では、共重合ポリエステル樹脂の難燃性能が不十分となり、高い難燃性能が要求される用途に用い

ることが困難となるおそれがある。一方、20000質量ppmを超えると、共重合ポリエステル樹脂の融点が低くなったり、非晶性となるため、耐熱性に劣るものとなるおそれがある。

[0030] エステル形成性の官能基を2個以上有する有機リン化合物としては、重縮合反応の反応性、有機リン化合物の残存率等の点から、下記の式(1)で示される化合物が好ましい。

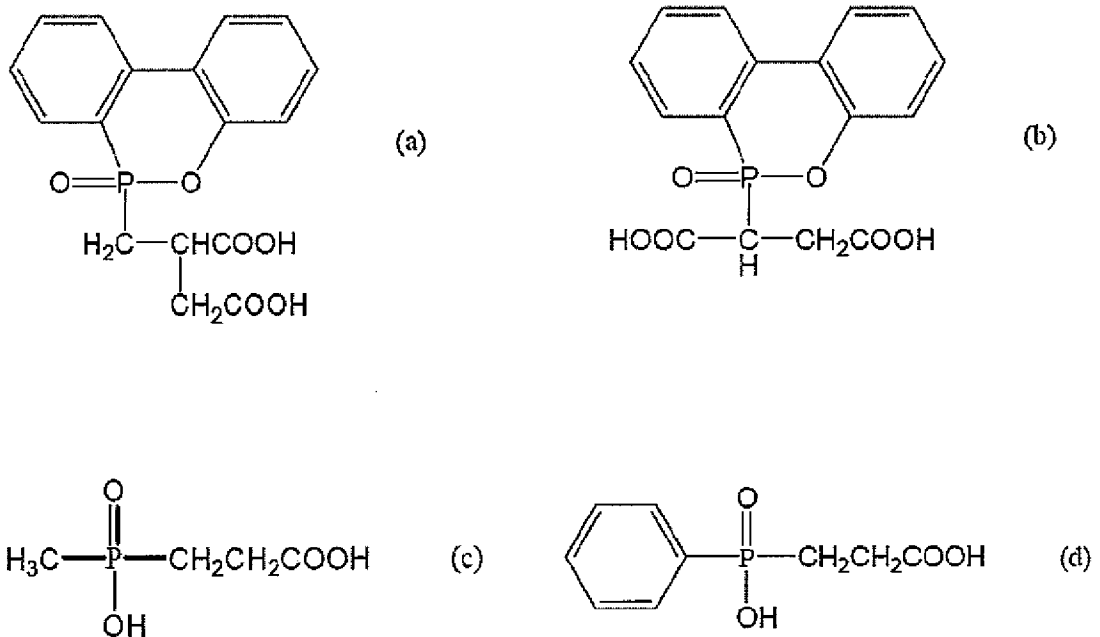
[化1]



ただし、 R^1 は炭素数1～12のアルキル基又はアリール基を示し、 R^2 は炭素数1～18のアルキル基、アリール基、モノヒドロキシアルキル基あるいは R^1 を介した環状体又は水素原子を示し、 R^3 は炭素数1～18のアルキル基、アリール基、モノヒドロキシアルキル基又は水素原子を示し、Aは2価以上の炭化水素基を表す。また、nは、Aの価数から1を引いた数を表す。

[0031] 上記の式(1)で示される有機リン化合物における好ましい具体例としては、次のような構造式(a)～(d)のものが挙げられる。

[化2]



[0032] (2) 共重合ポリエステル系樹脂組成物

(2-1) 樹脂組成物の組成

本発明の樹脂組成物は、前記の共重合ポリエステル樹脂を含有するものである。共重合ポリエステル樹脂の含有量は、例えば共重合ポリエステル樹脂の種類、所定の用途等に応じて適宜設定することができるが、一般的には樹脂組成物中30～100質量%、特に50～100質量%、さらには70～100質量%とすることが好ましい。すなわち、本発明の樹脂組成物は、共重合ポリエステル樹脂100質量%の場合のほか、共重合ポリエステル樹脂と他の成分とを含む場合も包含する。共重合ポリエステル樹脂の含有量が100質量%未満である場合は、下記に示すような添加剤、樹脂成分等が含まれていても良い。

[0033] 添加剤としては、例えば顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、充填材、結晶核剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの添加剤等を用いて、本発明の共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物を調製することができる。

[0034] 上記のように、本発明の共重合ポリエステル樹脂においては、難燃性を付与するために、特定の有機リン化合物が共重合していることが好ましいが、本発明の樹脂組成物において、難燃性を付与するためには、以下に示すような難燃剤を含有していても良い。このような難燃剤としては、例えばリン系難燃剤、水和金属化合物（水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等）、窒素含有化合物（メラミン系、グアニジン系）、無機系化合物（硼酸塩、 Mo 化合物等）が挙げられる。中でも芳香族縮合リン酸エステル化合物、臭素化芳香族化合物、酸化アンチモン化合物等の少なくとも1種が好ましい。臭素化芳香族化合物と酸化アンチモン化合物を用いる場合は、両化合物を併用することが好ましい。そして、臭素化芳香族化合物としては、例えば臭素化エポキシ樹脂が好ましく、酸化アンチモン化合物としては、例えば三酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）が好ましい。なお、これらの難燃剤の含有量は、共重合ポリエステル樹脂100質量部に対して、2～30質量部とすることが好ましい。

[0035] また、例えば各種の電子部品で発生する熱を効果的に外部へ放散させる熱対策も重要な課題になっており、このような課題を解決するためには、本発明の共重合ポリエステル樹脂に熱伝導性を付与することが好ましい。具体的には、熱伝導性の充填剤を本発明の共重合ポリエステル樹脂に添加することが好ましい。

[0036] 熱伝導性の充填剤としては、鱗片状黒鉛、六方晶系結晶構造を有する鱗片状窒化ホウ素、酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、タルク等が例示される。なお、これらの充填剤の含有量は特に限定されないが、共重合ポリエステル樹脂100容量部に対して、50～150容量部とすることが好ましく、特に60～120容量部とすることがより好ましい。

[0037] 熱安定剤又は酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物等が挙げられる。

[0038] なお、本発明の樹脂組成物に上記したような添加剤を含有させる方法は特

に限定されない。

[0039] また、本発明の樹脂組成物では、その効果を損なわない範囲において、本発明の共重合ポリエステル樹脂以外の樹脂成分が含まれていても良い。例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、ポリ（アクリル酸）、ポリ（アクリル酸エステル）、ポリ（メタクリル酸）、ポリ（メタクリル酸エステル）、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、およびそれらの共重合体等の樹脂を添加して用いても良い。

[0040] （２－２）樹脂組成物の用途・特性

本発明の樹脂組成物は、公知の樹脂組成物と同様の成形方法を適用することができるが、特に比較的低圧での射出成形に好適に利用することができる。具体的には、圧力0.1～5 MPa、特に0.1～3 MPaでの成形に最適である。この場合の温度（溶融温度）は、樹脂成分の種類等によって異なるが、一般的には180～240℃程度とすれば良い。従って、本発明の樹脂組成物は、ホットメルトモールディング法又はポッティング法に好適である。

[0041] 本発明でいうホットメルトモールディング法とは、溶剤を用いることなく、樹脂組成物を溶融し、予め工業用部品（特に電子部品）（以下「部品」ともいう。）が配置された金型内に、溶融した樹脂組成物を低圧（好ましくは0.1～3 MPa）で射出注入し、前記部品のハウジング又はケースとして樹脂組成物を成形（いわゆるインサート成形）を行う方法をいう。すなわち、本発明は、予め工業用部品が配置された金型内に本発明の樹脂組成物を射出注入することによって、工業用部品を含む樹脂成形品を得る工程を含む樹脂成形品の製造方法を包含する。

[0042] 本発明におけるポッティング法とは、予めハウジング内又は基板上に部品を置き、これに溶融した樹脂組成物を低圧（好ましくは1 MPa以下）で注入又は滴下し、前記ハウジング又は基板と部品とを一体化させる方法をいう。すなわち、本発明は、予め工業用部品が配置されたハウジング又は基板に

本発明の樹脂組成物を注入又は滴下することによって、工業用部品を含む樹脂成形品を得る工程を含む樹脂成形品の製造方法を包含する。

[0043] 本発明の樹脂組成物は、柔軟性、接着性、湿熱耐久性等に優れることから、ホットメルトモールディング用途又はポッティング用途に用いると、成形加工性が良好であるのみならず、得られる製品（部品）は、インサートする電子部品と樹脂との接着に優れるものとなる。しかも、本発明の共重合ポリエステル樹脂は、柔軟性、湿熱耐久性等に優れる。このため、樹脂と電子部品との剥離が生じにくい。特に、過酷な環境で長期間使用をしても、樹脂と電子部品との剥離が生じず、樹脂部分にひびや割れも生じにくいものとなる。

[0044] さらに、上記したように本発明の樹脂組成物が特定の有機リン化合物や他の難燃剤により難燃性が付与されている場合は、難燃性が要求される用途においても好適に用いることが可能となる。

[0045] 本発明の樹脂組成物（樹脂組成物からなる成形体）は、上記したように、酸成分にダイマー酸、グリコール成分にポリブタジエングリコールを特定量含有する共重合ポリエステル樹脂を含有するので柔軟性に優れている。ここに、柔軟性を示す指標として、20℃でのヤング率が100MPa以下であることが好ましく、中でも60MPa以下であることが好ましい。

[0046] ヤング率は、本発明の樹脂組成物を融点よりも50℃高い温度で溶融し、日精樹脂工業社製の射出成型機「PS20E2ASE」を用いて、前記溶融物を圧力1MPaで射出成形することにより、厚み1mm、幅3mmの成型サンプルを作成し、そのサンプルについて引張試験機「テンシロン」（オリエンテック社製UTM-4-100型）を用い、20℃にて引張速度10mm/minで測定するものである。

[0047] そして、本発明の樹脂組成物（樹脂組成物からなる成形体）は、上記のような組成とすることにより優れた柔軟性が得られると同時に、適度な硬さを有し、脆さが改良されたものである。このような適度な硬さを有し、脆さが改良されていることを示す指標として、20℃でのショアD硬度が50以下

であることが好ましく、中でも45以下であることが好ましい。

[0048] ショアD硬度は、本発明の樹脂組成物を融点よりも50℃高い温度で溶融し、日精樹脂工業社製の射出成型機「PS20E2ASE」を用いて、前記溶融物を圧力1MPaで射出成形し、厚み3mm、幅20mmの成型サンプルを作成し、このサンプルを2枚重ね合わせ、20℃にてショアD硬度計（WESTOP WR-105D）を用い測定するものである。なお、このとき、ショアD硬度計での測定は、押付荷重50Nにて、1秒以内に、ピークの値を読み取り、測定回数10回の平均値を算出するものとする。

[0049] 20℃でのヤング率が100MPaを超えると、本発明の樹脂組成物は柔軟性に乏しいものとなりやすい。20℃でのショアD硬度が50を超えると、本発明の樹脂組成物は、硬さが不十分で脆いものとなり、多種多様な用途に用いることが困難となりやすい。

[0050] 本発明の共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物（樹脂組成物からなる成形体）は、柔軟性に優れるとともに、適度な硬さを有し、脆さが改良されたものとなるが、20℃でのヤング率と20℃でのショアD硬度ともに、上記範囲内のものであることが好ましい。

[0051] さらに、本発明の樹脂組成物は、上記のような組成とすることで湿熱耐久性に優れる。湿熱耐久性を示す指標として、下記に示すひずみ保持率が80%以上であることが好ましく、中でも85%以上であることが好ましく、さらには90%以上であることが好ましい。ひずみ保持率が80%未満では、湿熱処理により樹脂の強度低下が大きいものとなり、このような樹脂組成物を使用した成形体は形状安定性に劣るものとなる。つまり、湿熱耐久性に劣るものとなる。

[0052] なお、本発明におけるひずみ保持率は、以下のようにして算出する。本発明の樹脂組成物を融点よりも50℃高い温度で溶融し、日精樹脂工業社製の射出成型機「PS20E2ASE」を用いて、前記溶融物を圧力1MPaで金型内に射出成形し、厚み1mm、幅3mmの成型サンプルを作成し、ISO規格527-2に記載の方法に従い、引張破壊ひずみを測定する（処理前

の引張破壊ひずみ)。恒温恒湿器(ヤマト科学社製IG400型)を用い、得られた成型サンプルを温度60℃湿度95%RHの環境下に200時間保存処理し、湿熱処理を施す。湿熱処理後のサンプルを上記と同様にして引張破壊ひずみを測定し、下記式により算出する。

$$\text{ひずみ保持率(\%)} = \left[\left(\text{処理後の引張破壊ひずみ} \right) / \left(\text{処理前の引張破壊ひずみ} \right) \right] \times 100$$

[0053] そして、本発明の樹脂組成物が特定の有機リン化合物又は他の難燃剤により難燃性が付与されている場合は、本発明の樹脂組成物は、難燃性を示す指標として、JIS K7201に記載の燃焼試験において、酸素指数(以下、OIと略す)が27以上であることが好ましく、28以上であることがさらに好ましい。OI値が27未満では、難燃性が不十分であり、電気・電子部品用途に適していないため、好ましくない。

[0054] 本発明の樹脂組成物は、耐熱性にも優れる。具体的には、本発明の共重合ポリエステル樹脂及び樹脂組成物の融点は115～180℃であることが好ましく、130～170℃であることがより好ましい。融点が115℃未満では耐熱性に乏しく、用いる用途が限定されるおそれがある。一方、180℃を超えると成型時の加工温度を高くする必要があり、コスト的に不利になると同時に、樹脂の熱劣化も大きくなる場合がある。

なお、融点は、パーキンエルマー社製ダイヤモンドDSCを使用し、10℃/分で昇温、降温し、融解ピークの温度で測定するものである。

[0055] また、本発明の樹脂組成物は接着性に優れるものであり、各種の樹脂、電気電子部品等を構成する金属との接着性にも優れる。中でも、PET、PBT又はポリフェニレンサルファイドとの接着性に優れている。

[0056] さらに、本発明の樹脂組成物は、200℃での溶融粘度が1Pa・s～300Pa・sであることが好ましく、3～150Pa・sであることがより好ましい。溶融粘度がこの範囲内であることにより、低圧での成形加工が可能となり、ホットメルトモールディング用途又はポッティング用途に好適なものとなる。溶融粘度が300Pa・sを超えると、流動性が低くなり、低

圧での成形が困難となるおそれがある。また溶融粘度を低下させるために溶融温度を高くすると、装置への負荷が大きくなるほか、共重合ポリエステル樹脂の熱劣化も顕著なものとなる。一方、溶融粘度が $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であると、共重合ポリエステル樹脂組成物（樹脂成形品）の強度が低くなりやすい。

[0057] なお、溶融粘度は、フローテスター（島津製作所製、型式 CFT-500）にて、ノズル径 1.0 mm 、ノズル長 10 mm のノズルを用い、剪断速度 1000 sec^{-1} の時の溶融粘度を測定するものである。

[0058] 2. 共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物の製造方法

まず、本発明の共重合ポリエステル樹脂の製造方法について説明する。共重合ポリエステル樹脂の製造方法としては、前記の各成分を用いて共重合させることができる限り、特に制限されない。従って、前記の各成分を所定割合で用いるほかは、公知の共重合ポリエステル樹脂の製造条件と同様の条件を採用することもできる。

[0059] 本発明の共重合ポリエステル樹脂の製造方法として、例えば、上記の酸成分とグリコール成分を $150 \sim 250^\circ\text{C}$ でエステル化反応させた後、重縮合反応触媒の存在下で減圧しながら（好ましくは大気圧から $10 \sim 30 \text{ Pa}$ 程度まで減圧しながら） $230 \sim 300^\circ\text{C}$ で重縮合することにより、本発明の共重合ポリエステル樹脂を得ることができる。また例えば、芳香族ジカルボン酸のジメチルエステル等の誘導体とグリコール成分を $150^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ でエステル交換反応させた後、重縮合反応触媒の存在下で減圧しながら（好ましくは大気圧から $10 \sim 30 \text{ Pa}$ 程度まで減圧しながら） $230^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ で重縮合することにより、本発明の共重合ポリエステル樹脂を得ることができる。

[0060] また、有機リン化合物を共重合する場合は、上記の酸成分及びジオール成分に加えて、エステル形成性の官能基を 2 個以上有する有機リン化合物を添加し、上記と同様な条件で、エステル化反応又はエステル交換反応後、重縮合を行うことにより、該有機リン化合物が共重合された本発明の共重合ポリ

エステル樹脂を得ることができる。

[0061] 上記で得られた共重合ポリエステル樹脂に対し、必要に応じて添加剤、他の樹脂成分等（以下「添加剤等」という。）を均一に混合することによって樹脂組成物を得ることができる。共重合ポリエステルに添加剤、他の樹脂成分等（以下「添加剤等」という。）を添加する方法としては、例えば１）スクリー型押出機を用い、共重合ポリエステル樹脂と添加剤等を同時に添加し、熔融・混練してペレット化する一括ブレンド方法、２）共重合ポリエステル樹脂を熔融・混練した後、押出機の他の供給口から添加剤等を供給し、熔融・混練してペレット化する分割ブレンド方法等のいずれを採用しても良い。

[0062] 本発明の樹脂組成物は、ホットメルトモールディング法及びポッティング法に好適であるが、公知のポリエステル系樹脂組成物と同様に様々な形態で 사용할ことができる。例えばフィルム、繊維、シート等の各種の成形品として使用できるほか、接着剤等として用いることも可能である。特に、フィルム、繊維等を得る際には、公知の方法、装置等を用いて製造することができる。また、シート又は成形体を得る際には、例えば射出成形、ブロー成形、押出成形等の公知の成形方法により成型することができる。また、接着剤として使用する場合には、例えばシート状等所望の形に成形した後、熱処理を施すことにより、接着剤としての使用が可能となる。

実施例

[0063] 以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴をより具体的に説明する。ただし、本発明の範囲は、実施例に限定されない。

[0064] なお、実施例中の各種の特性値等の測定、評価方法は、次の通りである。

（１）融点、熔融粘度

上記と同様の方法で測定した。

（２）ポリマー組成

得られた共重合ポリエステル樹脂を重水素化ヘキサフルオロイソプロパノールと重水素化クロロホルムとの容量比 1 / 20 の混合溶媒に溶解させ、日

本電子社製L A-4 0 0型NMR装置にて ^1H -NMRを測定し、得られたチャートの各共重合成分のプロトンのピークの積分強度から求めた。

(3) 共重合ポリエステル樹脂中のリン原子の含有量

リガク社製蛍光X線スペクトロメータ3270型にて測定した。

(4) ショアD硬度、ヤング率

上記と同様の方法で測定した。

(5) 引張破壊ひずみ、ひずみ保持率（湿熱耐久性）

上記と同様の方法で測定した。

(6) 引張強度

(5) の測定において得られた成型サンプルと同様のものを用い、引張試験機「テンシロン」（オリエンテック社製UTM-4-100型）を用いて、 20°C にて引張速度 $10\text{ mm}/\text{分}$ で測定するものである。

(7) 接着性

得られた共重合ポリエステル樹脂（又は樹脂組成物）を厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のシート状とし、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ のポリフェニレンサルファイドのシートの間にはさんで、融点よりも 50°C 高い温度、圧力 0.2 MPa で、30秒間熱処理し、幅 15 mm 、長さ 100 mm のサンプルを作製した。サンプルを、引張試験機「テンシロン」（オリエンテック社製UTM-4-100型）を用い、JIS K-6854に従って、剥離速度 $50\text{ mm}/\text{分}$ で剥離を行った。接着性を以下の3段階で評価した。

○・・・剥離強度が $10\text{ N}/15\text{ mm}$ 以上

△・・・剥離強度が $10\text{ N}/15\text{ mm}$ 未満～ $5\text{ N}/15\text{ mm}$ 以上

×・・・剥離強度が $5\text{ N}/15\text{ mm}$ 未満

(8) 成形性1（ホットメルトモールディング）

得られた共重合ポリエステル樹脂（又は樹脂組成物）を融点よりも 50°C 高い温度で溶融し、日精樹脂工業社製「PS20E2ASE」を用い、圧力 1 MPa にて射出成形を行った。このとき、被モールディング材料として塩化ビニル製のリード線2本をハンダ付けした回路基板を用い、アルミニウム製

金型を用いてインサート成型することで、共重合ポリエステル樹脂（又は樹脂組成物）と回路基板が一体化された電気部品を得た。

部品を得る際の成形性を、金型から離型可能となる時間（離型時間）にて以下の３段階で評価した。

○・・・離型時間が１０秒以内であった。

△・・・離型時間が１０秒を超え２０秒以内であった。

×・・・離型時間が２０秒を超えていた。

上記の成形性が○の部品について、部品を得た際（処理前）、部品を８０℃、９５％の環境下で５００時間放置した後（湿熱処理後）の両方の場合において、回路基板内の絶縁特性について以下のように評価した。

○・・・絶縁性が保持されている。

×・・・絶縁性が破られている。

なお、回路基板において、２本のリード線のハンダ付けした箇所（２箇所）はつながっていない。したがって、通常ではリード線間で電気は流れない（絶縁性が保たれている）。湿熱処理後、樹脂と回路基板の間に水が入り込むと、水が導体となってリード線間に電流が流れる（絶縁性が破られる）こととなる。

（９）成形性２（ポッティング）

得られた共重合ポリエステル樹脂（又は樹脂組成物）を融点よりも５０℃高い温度で溶融した。そして、ハウジング（容器型のもの）内に成形性１で使用了のものと同じ回路基板を置き、これに溶融した共重合ポリエステル樹脂（又は樹脂組成物）を圧力０．５ＭＰaにて注入し、ハウジングと樹脂と回路基板を一体化させて電気部品を得た。

部品を得る際の成形性を目視にて以下の３段階で評価した。

○・・・樹脂が部品全体に流れ込んでおり、表面に凹凸が見られない。

△・・・樹脂が部品全体に流れこんでいるが、形状に凹凸が見られる。

×・・・樹脂の流れこみが不十分で、回路基板の一部が露出している。

上記の成形性が○の部品について、部品を得た際（処理前）、部品を80℃、95%の環境下で500時間放置した後（湿熱処理後）の両方の場合において、回路基板内の絶縁特性について以下のように評価した。

○・・・絶縁性が保持されている。

×・・・絶縁性が破られている。

なお、回路基板において、2本のリード線のハンダ付けした箇所（2箇所）はつながっていない。従って、通常ではリード線間で電気は流れない（絶縁性が保たれている）。湿熱処理後、樹脂と回路基板の間に水が入り込むと、水が導体となってリード線間に電流が流れる（絶縁性が破られる）こととなる。

（10）酸素指数（OI）

JIS K7201に記載の燃焼試験を行い、OIを求めた。27以上を合格とした。

（11）熱伝導率

熱伝導率 λ は、熱拡散率 α 、密度 ρ 、比熱 C_p を下記方法により求め、その積として次式で算出した。

$$\lambda = \alpha \rho C_p$$

λ ：熱伝導率（W／（m・K））

α ：熱拡散率（m²／s e c）

ρ ：密度（g／m³）

C_p ：比熱（J／（g・K））

熱拡散率 α は、得られた共重合ポリエステル樹脂系樹脂組成物を射出成形機にて直径30mmの円板状に成形し、得られた成形品から所定のサイズに切り出した試料について、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置TC-7000（アルバック理工社製）を用い、レーザーフラッシュ法にて測定した。密度 ρ は、電子比重計ED-120T（ミラージュ貿易社製）を用いて測定した。比熱 C_p は、示差走査熱量計DSC-7（パーキンエルマー社製）を用い、昇温速度10℃／分の条件で測定した。

[0065] 実施例 1-1

酸成分として、テレフタル酸 60 質量部、イソフタル酸 9 質量部、炭素数 36 の水素添加ダイマー酸（クローダージャパン社製、P r i p o l 1009）60 質量部、ジオール成分として、1, 4-ブタンジオール 58 質量部、ポリブタジエングリコール（1, 2-繰り返し単位を主に有する水酸基化水素化ポリブタジエン；日本曹達社製、「GI-1000」）78 質量部を用い、240℃に加熱して、エステル化反応を行った。次に、触媒としてテトラ-*n*-ブチルチタネート 0.1 質量部を添加し、温度 240℃にて 60 分間で徐々に真空度を上げながら 10~30 Pa の高真空までもっていき、その後 4 時間重縮合反応を行い、表 1 に示す組成を有する共重合ポリエステル樹脂を得た。

[0066] 実施例 1-2~1-8、比較例 1-1~2、1-4~1-6

テレフタル酸、イソフタル酸、水素添加ダイマー酸、1, 4-ブタンジオール、ポリブタジエングリコールの種類や添加量を変更し、表 1 に示す組成（含有量）となるようにした以外は、実施例 1-1 と同様に行い、共重合ポリエステル樹脂を得た。なお、実施例 1-7 では、ポリブタジエングリコールとして、日本曹達社製「GI-2000」（1, 2-繰り返し単位を主に有する水酸基化水素化ポリブタジエン）を使用した。また、実施例 1-8 では、ダイマー酸として、炭素数 36 のダイマー酸（クローダージャパン社製、P r i p o l 1013）を使用した。

[0067] 実施例 1-9

グリコール成分として、1, 4-ブタンジオールと 1, 6-ヘキサジオールを用い、表 1 に示す組成（含有量）となるようにした以外は、実施例 1-1 と同様に行い、共重合ポリエステル樹脂を得た。

[0068] 比較例 1-3

グリコール成分として、1, 6-ヘキサジオールのみを用い、表 1 に示す組成（含有量）となるようにした以外は、実施例 1-1 と同様に行い、共

重合ポリエステル樹脂を得た。

[0069] 実施例 1-1～1-9、比較例 1-1～1-6 で得られた共重合ポリエステル樹脂の組成、特性値、評価結果を表 1 に示す。

[0070]

[表1]

表1

	組成 (mol%)										融点 ℃	溶融粘度 Pa・s	ヤング 率 MPa	ショア D 硬度	引張 強度 MPa	湿熱耐久性				成形性1			成形性2												
	酸成分					グリコール成分										引張 強度 ひずみ MPa	処理前 引張破 壊 ひずみ %	処理後 引張破 壊 ひずみ %	ひずみ 保持率 %	接着性	成形 性	処理前 絶縁特 性	処理後 絶縁特 性	成形 性	処理前 絶縁特 性	処理後 絶縁特 性									
	TPA	IPA	DA	水添DA	BD	HD	PB 1000	PB 2000	引張 強度 ひずみ MPa	処理前 引張破 壊 ひずみ %																	処理後 引張破 壊 ひずみ %	ひずみ 保持率 %	接着性	成形 性	処理前 絶縁特 性	処理後 絶縁特 性	成形 性	処理前 絶縁特 性	処理後 絶縁特 性
実施例1-1	70	10		20	90		10					150	50	20	29	9	820	750	91	○	○	○	○	○	○	○									
実施例1-2	70	10		20	95		5			156	60	40	35	11	760	730	96	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○								
実施例1-3	70			30	90		10			155	50	10	25	8	870	830	95	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○								
実施例1-4	70			30	95		5			170	70	30	33	9	840	790	94	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○								
実施例1-5	75	10		15	90		10			150	40	55	40	12	800	770	96	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○								
実施例1-6	75			25	85		15			142	50	30	35	8	810	780	96	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○								
実施例1-7	70	10		20	90				10	150	50	20	29	8	830	760	92	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○								
実施例1-8	70	10	20		90		10			149	50	20	30	9	790	750	95	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○								
実施例1-9	70	10		20	75	20	5			118	50	20	30	11	770	710	92	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△								
比較例1-1	85	10		5	90		10			196	溶解せず	130	56	19	880	478	70	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×								
比較例1-2	45			55	90		10			測定できず	40	5	20	3	890	855	96	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×								
比較例1-3	70	10		20		90	10			86	50	20	29	12	740	590	80	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×								
比較例1-4	70			30	100		0			158	60	105	54	14	720	550	76	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×								
比較例1-5	70	10		20	99.7		0.3			155	60	110	52	13	700	520	74	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×								
比較例1-6	70	10		20	75		25			118	50	10	30	4	830	780	94	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△								

TPA:テレフタル酸
IPA:イソフタル酸
DA:ダイマー酸
水添DA:水素添加ダイマー酸
BD:1,4-ブタンジオール
HD:1,6-ヘキサンジオール
PB:1,2-ポリブタジエングリコール

[0071] 表1から明らかなように、実施例1-1～1-9で得られた共重合ポリエステル樹脂は、本発明を満足する組成のものであったため、20℃でのヤング率が55MPa以下、20℃でのショアD硬度が45以下であり、柔軟性に優れ、かつ適度な硬さを有しており、脆さが改良されたものであった。そして、接着性に優れており、さらに、引張破壊ひずみの値、保持率ともに高く、強度に優れるとともに湿熱耐久性にも優れていた。中でも、実施例1-1～1-8で得られた共重合ポリエステル樹脂は、ホットメルトモールディング又はポッティングで成形品を得た際の成形性に優れており、得られた成形品は成形時、湿熱処理後の両方において十分な絶縁特性を有していた。つまり、両方法で得られた成形品は、樹脂と部品との接着性が良好であり、過酷な環境下においても長期間使用が可能なものであった。

[0072] 一方、比較例1-1で得られた共重合ポリエステル樹脂は、酸成分中のダイマー酸の含有量が少ないものであったため、ショアD硬度、ヤング率が高く、柔軟性に劣るものであり、接着性にも劣るものであった。さらに、ひずみ保持率が低く、湿熱耐久性に劣るものであったため、得られた成形品の湿熱処理後のものは、絶縁特性を有していなかった。

[0073] 比較例1-2で得られた共重合ポリエステル樹脂は、酸成分中のダイマー酸の含有量が多く、芳香族ジカルボン酸の含有量が少ないものであったため、融点が測定できず（非晶性のものとなり）、耐熱性に劣るとともに成形性に劣るものであった。また、引張強度も劣るものであった。

[0074] 比較例1-3で得られた共重合ポリエステル樹脂は、ジオール成分として1,4-ブタンジオールを含有せず、1,6-ヘキサジオールを主成分とするものであったため、融点が低く、耐熱性に劣るとともに成形性にも劣るものであった。

[0075] 比較例1-4で得られた共重合ポリエステル樹脂は、グリコール成分として、ポリブタジエングリコールを含有しなかったため、比較例1-5で得られた共重合ポリエステル樹脂は、グリコール成分としてポリブタジエングリコールの含有量が少なかったため、ともにヤング率、ショアD硬度が高く、

柔軟性に劣るものであり、接着性にも劣るものであった。さらに、ひずみ保持率が低く湿熱耐久性に劣るものであったため、得られた成形品の湿熱処理後のものは、絶縁特性を有していなかった。

[0076] 比較例 1 - 6 で得られた共重合ポリエステル樹脂は、グリコール成分のポリブタジエングリコールの含有量が多すぎたため、融点が低く、耐熱性に劣るとともに成形性に劣るものであった。また、引張強度も劣るものであった。

[0077] 実施例 2 - 1

有機リン化合物として、前記した構造式 (a) で示される有機リン化合物を用いた。まず、酸成分として、テレフタル酸 58 質量部、イソフタル酸 7 質量部、炭素数 36 の水素添加ダイマー酸 (クロードージャパン社製、P r i p o l

1009) 73 質量部、ジオール成分として、1, 4-ブタンジオール 60 質量部、ポリブタジエングリコール (1, 2-繰返し単位を主に有する水酸化水素化ポリブタジエン; 日本曹達社製、「GI-1000」) 57 質量部、また、有機リン化合物 (a) 9 質量部を用い、240℃に加熱して、エステル化反応を行った。次に、触媒としてテトラ-n-ブチルチタネート 0.1 質量部を添加し、温度 240℃にて 60 分間で徐々に真空度を上げながら最終的に 0.4 hPa の高真空までもっていき、その後 4 時間重縮合反応を行い、表 2 に示す組成の共重合ポリエステル系樹脂組成物を得た。

[0078] 実施例 2 - 2 ~ 2 - 9、比較例 2 - 1 ~ 2 - 2、2 - 4 ~ 2 - 8

テレフタル酸、イソフタル酸、水素添加ダイマー酸、1, 4-ブタンジオール、ポリブタジエングリコール、有機リン化合物の種類及び添加量を変更し、表 2 に示す組成 (含有量) となるようにした以外は、実施例 2 - 1 と同様に行い、共重合ポリエステル系樹脂組成物を得た。

[0079] 実施例 2 - 10

グリコール成分として、1, 4-ブタンジオールと 1, 6-ヘキサジオールを用い、表 2 に示す組成 (含有量) となるようにした以外は、実施例 2

－ 1 と同様に行い、共重合ポリエステル系樹脂組成物を得た。

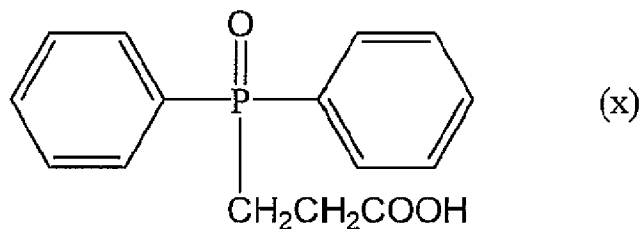
[0080] 比較例 2－3

グリコール成分として、1，6－ヘキサンジオールのみを用い、表 2 に示す組成（含有量）となるようにした以外は、実施例 2－1 と同様に行い、共重合ポリエステル系樹脂組成物を得た。

[0081] 比較例 2－9

有機リン化合物として、下記の構造式（x）で示される有機リン化合物を用いた以外は実施例 2－1 と同様にして、共重合ポリエステル系樹脂組成物を得た。

[化3]



[0082] 実施例 2－1 ～ 2－10、比較例 2－1 ～ 2－9 で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物の組成、特性値、評価結果を表 2 に示す。

[0083]

[表2]

表 2

表 2

	組成										融点 ℃	溶解粘度 Pa・s	ヤング率 MPa	ショアD 硬度	引張 強度 MPa	遅熱耐久性			成形性1			成形性2			難燃性 OI	
	酸成分 mol%				グリコール成分 mol%				リン化合物 種類	リン原子 含有量 質量ppm						処理前 引張強 度 %	処理後 引張強 度 %	ひずみ 保持率 %	接着性	成形性	処理前 絶縁特 性	処理後 絶縁特 性				
	TPA	IPA	DA	水添DA	BD	HD	PB																			
実施例2-1	64	8	23	(a)	5	93	7	3680	141	45	26	38	9	772	687	89	○	○	○	○	○	○	○	○	31	
実施例2-2	64	8	23	(a)	5	97	3	4250	148	50	44	47	10	705	599	85	○	○	○	○	○	○	○	○	○	31
実施例2-3	62		33	(a)	5	93	7	3350	140	43	23	34	8	811	738	91	○	○	○	○	○	○	○	○	○	31
実施例2-4	72	8	15	(a)	5	95	5	4300	160	60	58	47	12	710	596	84	○	○	○	○	○	○	○	○	○	31
実施例2-5	64	8	23	(a)	5	93	7	3650	142	44	46	46	9	773	688	89	○	○	○	○	○	○	○	○	○	31
実施例2-6	64	8	23	(a)	5	85	15	2900	125	40	20	31	8	822	756	92	○	○	○	○	○	○	○	○	○	30
実施例2-7	67	9	23	(a)	1	93	7	750	146	48	45	46	9	780	694	89	○	○	○	○	○	○	○	○	○	28
実施例2-8	50	5	20	(a)	25	93	7	17670	125	41	23	37	9	765	673	88	○	○	○	○	○	○	○	○	○	37
実施例2-9	64	8	23	(b)	5	93	7	3690	140	45	23	37	9	774	689	89	○	○	○	○	○	○	○	○	○	30
実施例2-10	64	8	23	(a)	5	78	15	3640	112	41	27	36	10	725	645	89	○	△	△	△	△	△	△	△	△	31
比較例2-1	78	8	9	(a)	5	93	7	4270	180	96	131	58	16	711	505	71	×	×	×	×	×	×	×	×	×	31
比較例2-2	40		55	(a)	5	93	7	2800	測定できず	40	10	33	3	837	795	95	○	×	×	×	×	×	×	×	×	31
比較例2-3	64	8	23	(a)	5		93	7	3470	75	40	25	36	11	620	546	88	○	×	×	×	×	×	×	×	31
比較例2-4	62		33	(a)	5	100	0	4250	150	50	128	56	15	608	413	68	×	×	×	×	×	×	×	×	×	31
比較例2-5	64	8	23	(a)	5	99.7	0.3	4640	139	44	112	55	14	621	435	70	×	×	×	×	×	×	×	×	×	31
比較例2-6	64	8	23	(a)	5	75	25	2300	106	41	9	32	4	803	763	95	○	×	×	×	×	×	×	×	×	31
比較例2-7	67	10	23	—	—	93	7	0	148	48	23	34	8	780	694	89	○	○	○	○	○	○	○	○	○	25
比較例2-8	34	5	23	(a)	38	93	7	23710	測定できず	40	32	40	8	755	672	89	○	×	×	×	×	×	×	×	×	40
比較例2-9	64	8	23	(x)	5	93	7	3810	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	

TPA: テレフタル酸
 DA: ダイマー酸
 水添DA: 水素添加ダイマー酸
 BD: 1, 4-ブタンジオール
 HD: 1, 6-ヘキサジオール
 PB: 1, 2-ポリブタンジエングリコール

[0084] 表2から明らかなように、実施例2-1～2-10で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物は、本発明を満足する組成のものであったため、柔軟性に優れ、かつ適度な硬さを有しており、脆さが改良されたものであった。そして、接着性に優れており、さらに、引張破壊ひずみの値、保持率ともに高く、強度に優れるとともに湿熱耐久性にも優れていた。さらに、OI値が28以上であり、十分な難燃性も有していた。中でも実施例2-1～2-9で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物は、ホットメルトモールディング又はポッティングで成形品を得た際の成形性に優れており、得られた成形品は成形時、湿熱処理後の両方において十分な絶縁特性を有していた。つまり、両方法で得られた成形品は、樹脂と部品との接着性が良好であり、過酷な環境下においても長期間使用が可能なものであった。

[0085] 一方、比較例2-1で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物は、酸成分中のダイマー酸の含有量が少ないものであったため、ショアD硬度、ヤング率が高く柔軟性に劣るものであり、接着性にも劣るものであった。さらに、ひずみ保持率が低く、湿熱耐久性に劣るものであったため、得られた成形品の湿熱処理後のものは、絶縁特性を有していなかった。

[0086] 比較例2-2で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物は、酸成分中のダイマー酸の含有量が多く、芳香族ジカルボン酸成分の含有量が少ないものであったため、融点が測定できず、耐熱性に劣るとともに成形性に劣るものであった。また、引張強度も劣るものであった。

[0087] 比較例2-3で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物は、ジオール成分として1,4-ブタンジオールを含有せず、1,6-ヘキサジオールを主成分とするものであったため、融点が低く、耐熱性に劣るとともに成形性にも劣るものであった。

[0088] 比較例2-4で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物は、グリコール成分として、ポリブタジエングリコールを含有しなかったため、比較例2-5で得られた共重合ポリエステル樹脂系樹脂組成物は、グリコール成分としてポリブタジエングリコールの含有量が少なかったため、ともにショアD硬

度、ヤング率が高く柔軟性に劣るものであり、接着性にも劣るものであった。さらに、ひずみ保持率が低く、湿熱耐久性に劣るものであったため、得られた成形品の湿熱処理後のものは、絶縁特性を有していなかった。

[0089] 比較例 2-6 で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物は、グリコール成分のポリブタジエングリコールの含有量が多すぎたため、融点が低くなり、耐熱性に劣るとともに成形性に劣るものであった。また、引張強度も劣るものであった。

[0090] 比較例 2-7 で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物は、有機リン化合物が含有されていなかったため、OI値が低く、難燃性に乏しいものであった。

[0091] 比較例 2-8 で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物は、有機リン化合物の含有量が多すぎたため、非晶性のものとなり（融点は測定できなかった）、耐熱性に劣るものであり、成形性にも劣るものであった。

[0092] 比較例 2-9 で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物は、有機リン化合物がエステル形成性の官能基を 1 個しか有していないものであったため、重縮合反応が阻害されて重合度が上がらず、重合度が低すぎるものとなった。このため、各種評価ができなかった。

[0093] 実施例 3-1

実施例 1-1 で得られた共重合ポリエステル樹脂と、熱伝導性充填材として、タルク〔日本タルク社製 K-1、平均粒径 $8\ \mu\text{m}$ 、熱伝導率 $10\ \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、密度 $2.7\ \text{g}/\text{cm}^3$ 〕を用い、二軸押出機（東芝機械社製：TEM26SS、スクリー径 $26\ \text{mm}$ ）の主ホッパーに、共重合ポリエステル樹脂 100 容量部と、熱伝導性充填材 80 容量部とを供給し、温度 200°C で溶融混練した。そしてストランド状に押出して冷却固化した後、ペレット状に切断して、共重合ポリエステル系樹脂組成物を得た。

[0094] 実施例 3-2

熱伝導性充填材として、酸化アルミニウム〔電気化学工業社製、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ 、熱伝導率 $38\ \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、密度 $3.97\ \text{g}/\text{cm}^3$ 〕を用いた

以外は、実施例 3-1 と同様にして共重合ポリエステル系樹脂組成物を得た。
。

[0095] 実施例 3-3

熱伝導性充填材として、炭酸マグネシウム〔神島化学社製、平均粒径 10 μm 、熱伝導率 15 W/(m·K)、密度 3.05 g/cm³〕を用いた以外は、実施例 3-1 と同様にして共重合ポリエステル系樹脂組成物を得た。

[0096] 実施例 3-4

実施例 1-3 で得られた共重合ポリエステル樹脂を用いた以外は、実施例 3-1 と同様にして共重合ポリエステル系樹脂組成物を得た。

[0097] 実施例 3-5

実施例 1-3 で得られた共重合ポリエステル樹脂を用いた以外は、実施例 3-2 と同様にして共重合ポリエステル系樹脂組成物を得た。

[0098] 実施例 3-1 ～ 3-5 で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物の組成、特性値、評価結果を表 3 に示す。なお、実施例 3-1 ～ 3-5 で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物は、熱伝導性充填材を多量に含有したものであり、溶融粘度が高いものであるため、ポッティング用途に用いることは困難であった。このため、成形性 2 の評価は行わなかった。

[0099]

[表3]

表3

表 3	樹脂組成				融点 ℃	溶融粘度 Pa・s	ヤング率 MPa	ショアD 硬度	引張 強度 MPa	湿熱耐久性			成形性1			熱伝導 率 W/mk	
	共重合 ポリエステル樹脂		熱伝導性充填材							処理前 引張破壊 ひずみ %	処理後 引張破壊 ひずみ %	ひずみ 保持率 %	成形 性	処理前 絶縁特 性	処理後 絶縁特 性		
	種類	容量部	種類	容量部													
実施例	3-1	実施例1-1	100	TC	80	150	240	90	48	8	20	18	90	△	○	○	1.1
	3-2	実施例1-1	100	ALO	80	150	170	80	46	8	28	26	93	△	○	○	1.8
	3-3	実施例1-1	100	MgCO	80	150	230	90	49	7	19	17	89	△	○	○	1.5
	3-4	実施例1-3	100	TC	80	155	240	90	46	6	22	19	86	△	○	○	1.2
	3-5	実施例1-3	100	ALO	80	155	180	80	45	7	28	26	93	△	○	○	1.8

[0100] 表3から明らかなように、実施例3-1～3-5で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物は、本発明を満足する組成の共重合ポリエステル樹脂に熱伝導性充填材を含有させたものであるため、上記したような実施例1-1又は実施例1-3で得られた共重合ポリエステル樹脂の有する優れた点を備えつつ、熱伝導性が付与されたものであった。このため、各種の電子部品等において、発生する熱を効果的に外部へ放散させる熱対策が求められる用途においても好適に用いることができるものであった。

なお、実施例1-1で得られた共重合ポリエステル樹脂（熱伝導性充填材を含有しないもの）の熱伝導率は、 0.1 W/m K であった。

[0101] 実施例4-1

実施例1-1で得られた共重合ポリエステル樹脂と、難燃剤として芳香族縮合リン酸エステル化合物（大八化学工業社製PX200）を用い、二軸押出機（日本製鋼所社製、型式TEX30C、スクリー径30mm）に、共重合ポリエステル樹脂100質量部と、難燃剤20質量部を供給し、定温度255℃、スクリー回転数200rpmで溶融混練した。そして、ストランド状に押出して冷却固化した後、ペレット状に切断して、共重合ポリエステル系樹脂組成物を得た。

[0102] 実施例4-2～4-5

表4に示すように、用いる共重合ポリエステル樹脂の種類、難燃剤の添加量を変更した以外は、実施例4-1と同様にして共重合ポリエステル系樹脂組成物を得た。

[0103] 実施例4-6

難燃剤として、臭素化エポキシ樹脂20質量部と三酸化アンチモン10質量部を用いた以外は、実施例4-1と同様にして共重合ポリエステル系樹脂組成物を得た。

[0104] 実施例4-7～4-10

表4に示すように、用いる共重合ポリエステル樹脂の種類、難燃剤の添加量を変更した以外は、実施例4-6と同様にして共重合ポリエステル系樹脂組

成物を得た。

[0105] 実施例 4-1 ～ 4-10 で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物の組成、特性値、評価結果を表 4 に示す。

[0106]

[表4]

表4

表4	樹脂組成										成形性1			成形性2			難燃性 OI					
	共重合 ポリエステル樹脂		難燃剤				融点 ℃	溶融粘度 Pa・s	ヤング率 MPa	ショア D 硬度	引張 強度 MPa	湿熱耐久性		接着性	成 形 性	処 理 前 絶 縁 特 性		処 理 後 絶 縁 特 性	成 形 性	処 理 前 絶 縁 特 性	処 理 後 絶 縁 特 性	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部						処 理 前 引 張 破 壊 ひ ず み %	処 理 後 引 張 破 壊 ひ ず み %									ひ ず み 保 持 率 %
実施例		4-1	実施例1-1	100	A	20	/	/	55	31	38	8	806	725	90	○	○	○	○	○	31	
		4-2	実施例1-1	100	A	25	/	/	62	35	40	7	801	713	89	○	○	○	○	○	38	
		4-3	実施例1-2	100	A	20	/	/	66	50	43	9	753	715	95	○	○	○	○	○	31	
		4-4	実施例1-3	100	A	20	/	/	53	23	34	7	855	804	94	○	○	○	○	○	31	
		4-5	実施例1-4	100	A	20	/	/	75	42	44	8	827	769	93	○	○	○	○	○	31	
		4-6	実施例1-1	100	B	20	C	10	75	32	37	8	801	713	89	○	○	○	○	○	31	
		4-7	実施例1-1	100	B	25	C	10	80	38	43	7	803	715	89	○	○	○	○	○	37	
		4-8	実施例1-2	100	B	20	C	10	156	53	45	9	760	714	94	○	○	○	○	○	31	
		4-9	実施例1-3	100	B	20	C	10	155	27	34	7	852	801	94	○	○	○	○	○	31	
		4-10	実施例1-4	100	B	20	C	10	170	44	45	8	821	764	93	○	○	○	○	○	31	

難燃剤

A: 芳香族縮合リ酸エステル化合物

B: 臭素化エポキシ樹脂

C: 三酸化アンチモン

[0107] 表4から明らかなように、実施例4-1～4-10で得られた共重合ポリエステル系樹脂組成物は、本発明を満足する組成の共重合ポリエステル樹脂に難燃剤として、芳香族縮合リン酸エステル化合物や臭素化芳香族化合物、酸化アンチモン化合物を含有させたものであるため、上記したような実施例1-1～1-4で得られた共重合ポリエステルの有する優れた点を備えつつ、難燃性が付与されたものであった。このため、各種の電子部品等において、難燃性が求められる用途においても好適に用いることができるものであった。

請求の範囲

- [請求項1] 酸成分として、芳香族ジカルボン酸とダイマー酸とを含有し、グリコール成分として、1, 4-ブタンジオールとポリブタジエングリコール類とを含有し、酸成分中のダイマー酸の含有量が10～50モル％であり、グリコール成分中の1, 4-ブタンジオールの含有量が50モル％以上であり、グリコール成分中のポリブタジエングリコール類の含有量が0.5～20モル％である共重合ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物。
- [請求項2] 共重合ポリエステル樹脂中に、エステル形成性の官能基を2個以上有する有機リン化合物が共重合しており、当該樹脂中のリン原子含有量が500～20000質量ppmである、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 20℃でのヤング率が100MPa以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 20℃でのショアD硬度が50以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 燃焼試験における酸素指数が27以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1に記載の樹脂組成物を圧力5MPa以下で成形することによって樹脂成形品を得る工程を含む、樹脂成形品の製造方法。
- [請求項7] 前記工程が、予め工業用部品が配置された金型内に請求項1に記載の樹脂組成物を射出注入することによって、工業用部品を含む樹脂成形品を得る工程である、請求項6に記載の方法。
- [請求項8] 前記工程が、予め工業用部品が配置されたハウジング又は基板に請求項1に記載の樹脂組成物を注入又は滴下することによって、工業用部品を含む樹脂成形品を得る工程である、請求項6に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/52 (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)

C08G63/52

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-110040 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 28 April 1998 (28.04.1998), claims; paragraphs [0009], [0012], [0013], [0015]; examples (Family: none)	1, 3-5 2, 6-8
A	JP 2008-110369 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 15 May 2008 (15.05.2008), paragraph [0037] (Family: none)	1-8
Y A	JP 2000-319369 A (Nippon Ester Co., Ltd.), 21 November 2000 (21.11.2000), claims; paragraph [0017]; examples (Family: none)	2 1, 3-8

☒ 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
18 October, 2011 (18.10.11)

Date of mailing of the international search report
25 October, 2011 (25.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067739

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-176341 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 June 2003 (24.06.2003), claims; paragraphs [0025], [0033], [0048]; examples & JP 2004-25893 A & JP 2004-83918 A & US 2003/0065070 A1 & US 2004/0222564 A1 & EP 1293526 A2 & DE 60204929 D & DE 60204929 T & AT 299157 T & ES 2241937 T & CN 1408744 A	6, 7 1-5, 8
Y A	JP 2010-077333 A (Fuji Electric FA Components & Systems Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; paragraphs [0045], [0068] & US 2010/0113654 A1 & FR 2936523 A & FR 2936523 A1 & CN 101712807 A	8 1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G63/52 (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（I P C））

Int.Cl. C08G63/52

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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）

CA/REGISTRY (STN)

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 Y	JP 10-110040 A（日本合成化学工業株式会社）1998.04.28, 【特許請求の範囲】、【0009】、【0012】、【0013】、 【0015】、【実施例】（ファミリーなし）	1, 3-5 2, 6-8
A	JP 2008-110369 A（荒川化学工業株式会社）2008.05.15, 【0037】（ファミリーなし）	1-8
Y A	JP 2000-319369 A（日本エステル株式会社）2000.11.21, 【特許請求の範囲】、【0017】、【実施例】（ファミリーなし）	2 1, 3-8

☒ 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

1 8 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

藤井 勲

4 J

4 6 7 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
Y A	JP 2003-176341 A (東洋紡績株式会社) 2003. 06. 24, 【特許請求の範囲】、【0025】、【0033】、【0048】、 【実施例】 & JP 2004-25893 A & JP 2004-83918 A & US 2003/0065070 A1 & US 2004/0222564 A1 & EP 1293526 A2 & DE 60204929 D & DE 60204929 T & AT 299157 T & ES 2241937 T & CN 1408744 A	6, 7 1-5, 8
Y A	JP 2010-077333 A (富士電機機器制御株式会社) 2010. 04. 08, 【特許請求の範囲】、【0045】、【0068】 & US 2010/0113654 A1 & FR 2936523 A & FR 2936523 A1 & CN 101712807 A	8 1-7