

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5272715号
(P5272715)

(45) 発行日 平成25年8月28日 (2013. 8. 28)

(24) 登録日 平成25年5月24日 (2013. 5. 24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 67/02 (2006. 01)

C O 8 L 67/02

C O 8 K 5/06 (2006. 01)

C O 8 K 5/06

C O 8 L 63/00 (2006. 01)

C O 8 L 63/00

A

請求項の数 3 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2008-327181 (P2008-327181)
 (22) 出願日 平成20年12月24日 (2008. 12. 24)
 (65) 公開番号 特開2009-173899 (P2009-173899A)
 (43) 公開日 平成21年8月6日 (2009. 8. 6)
 審査請求日 平成23年12月15日 (2011. 12. 15)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-333515 (P2007-333515)
 (32) 優先日 平成19年12月26日 (2007. 12. 26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 清野 幸一
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 熊澤 貞紀
 大阪府大阪市北区中之島3丁3番3号 東
 レ株式会社大阪事業場内
 (72) 発明者 前田 恭雄
 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 渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル樹脂組成物

(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樹脂75～99重量%、および、(B) ポリエステルエラストマー樹脂から選ばれる一種以上のエラストマー1.0～25重量%からなる樹脂組成物の合計100重量部に対して、(C) 3つ以上の官能基およびアルキレンオキシド単位を一つ以上有する多官能性化合物であって、前記官能基が、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、グリシジル基、イソシアネート基、アミド基から選択される少なくとも1種の基である多官能性化合物0.01～5重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】

(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂および(B) エラストマーからなる樹脂組成物の合計100重量部に対して、さらに(D) エポキシ化合物を0.05～2.0重量部配合してなることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項1～2のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電気・電子機器部品、自動車部品、機械部品などとして有用な流動性、靱性、耐久性に優れる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物およびそれからなる成形品に関するもの

である。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリエステル樹脂は優れた機械特性、耐熱性、成形性を有するため、自動車部品、フィルム、電気・電子部品などに幅広く使用されている。中でもポリエステル樹脂の1種であるポリブチレンテレフタレートは無機充填剤による補強効果が高く、耐薬品性にも優れることから、自動車や電気・電子機器のコネクター、リレー、スイッチなどの工業用成形品の材料として広く使用されている。

【0003】

しかし、近年、工業用成形品の小型化・軽量化に対する要求がますます高まっており、特に自動車や電気・電子機器用途に用いるポリブチレンテレフタレートはこれらの要求に対し、機械特性を低下させることなく、熔融時の流動性を改良させることが望まれている。そのなかでも特に自動車用コネクターは、端子を挿入する際に発生する割れ折れを防ぐために高い靱性が求められ、また長期にわたって自動車用コネクタとして使用した後に発生する割れ折れを防ぐために高い耐久性が求められる。

【0004】

特許文献1には、特定の熱可塑性樹脂と特定の少なくとも3つの官能基を有する多官能性化合物の組み合わせを熔融混合する流動性改良方法が記載されているが、流動性改良効果は不十分であり、かつ機械物性も低下する傾向であった。また、靱性、耐久性に関する技術は開示されていない。

【0005】

また、特許文献2にはポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエステルエラストマー、
- オレフィンと、
- 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、エチレンと炭素数3以上の
- オレフィンと繊維状強化材からなる樹脂組成物が記載され、耐衝撃性が優れると記載されているが、この樹脂組成物は流動性が不十分のため、近年の工業用成形品の小型、軽量化に対応できないという問題があった。

【0006】

さらに、特許文献3にはポリブチレンテレフタレート系樹脂と熱可塑性エラストマー、ホスファゼン化合物、エポキシ化合物、ポリオルガノシロキサンからなる樹脂組成物が記載され、耐久性、柔軟性に優れると記載されているが、この樹脂組成物も流動性が高くなり、近年の工業用成形品の小型、軽量化に対応できないという問題があった。

【特許文献1】特開平7-304970号公報

【特許文献2】特開昭61-148261号公報

【特許文献3】特開2006-152122号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、流動性、靱性、耐久性に優れる、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物およびそれからなる成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

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。

【0009】

すなわち、本発明は、

(1) (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂75~99重量%、および、(B) ポリエステルエラストマー樹脂から選ばれる一種以上のエラストマー1.0~25重量%からなる樹脂組成物の合計100重量部に対して、(C) 3つ以上の官能基およびアルキレンオキシド単位を一つ以上有する多官能性化合物であって、前記官能基が、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、グリシジル基、イソシアネート基、アミド基から選択される少なくとも

10

20

30

40

50

も 1 種の基である多官能性化合物 0 . 0 1 ~ 5 重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、

(2) (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂および (B) エラストマーからなる樹脂組成物の合計 1 0 0 重量部に対して、さらに (D) エポキシ化合物を 0 . 0 5 ~ 2 . 0 重量部配合してなることを特徴とする上記 (1) に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、

(3) 上記 (1) ~ (2) のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形品、を提供するものである。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、流動性に優れ、靱性および耐久性を併せ持つことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

本発明を構成する (A) ポリブ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 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し重縮合反応させる等の通常の重合方法によって得られる重合体であって、特性を損なわない範囲、例えば 2 0 重量部程度以下、他の共重合成分を含んでも良い。これら重合体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) 、ポリ (ブチレン / エチレン) テレフタレート等が挙げられ、単独で用いても 2 種以上混合しても良い。

【 0 0 1 2 】

本発明で用いられる (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂は、o - クロロフェノール溶液を 2 5 で測定したときの固有粘度が 0 . 6 0 ~ 1 . 6 0 、特に 0 . 8 0 ~ 1 . 3 0 の範囲にあるものが好適である。固有粘度が 0 . 6 0 未満では機械的特性が不良となり、一方、固有粘度が 1 . 6 0 を越えると成形性が不良になる傾向がある。

【 0 0 1 3 】

本発明で用いる (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂の製造方法は、公知の重縮合法や開環重合法などにより製造することができ、バッチ重合および連続重合のいずれでもよく、また、エステル交換反応および直接重合による反応のいずれで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、連続重合が好ましく、コストの点で、直接重合が好ましい。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、これらの反応時に重合反応触媒を添加することが好ましく、重合反応触媒の具体例としては、チタン酸のメチルエステル、テトラ - n - プロピルエステル、テトラ - n - ブチルエステル、テトライソプロピルエステル、テトライソブチルエステル、テトラ - t e r t - ブチルエステル、シクロヘキシルエステル、フェニルエステル、ベンジルエステル、トリルエステル、あるいはこれらの混合エステルなどの有機チタン化合物、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、ヘキサエチルジスズオキシド、シクロヘキサヘキシルジスズオキシド、ジドデシルスズオキシド、トリエチルスズハイドロオキシド、トリフェニルスズハイドロオキシド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズジクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイドおよびブチルヒドロキシスズオキシド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸などのアルキルスタンノン酸などのスズ化合物、ジルコニウムテトラ - n - ブトキシドなどのジルコニア化合物、三酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物などが挙げられるが、これらの内でも有機チタン化合物およびスズ化合物が好ましく、さらに、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

10

20

30

40

50

イソプロピルエステルが好ましく、チタン酸のテトラ - n - ブチルエステルが特に好ましい。これらの重合反応触媒は、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を併用することもできる。重合反応触媒の添加量は、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。

【0014】

本発明における (A) ポリブチレンテレフタレートの配合量は、樹脂組成物の 75 ~ 99 重量%である。ポリブチレンテレフタレートの配合量が 75 重量%未満であると、樹脂組成物の流動性が劣り、99 重量%を越えると樹脂組成物の靱性、耐久性が低下する。

【0015】

本発明で用いる (B) エラストマーは、ポリエステルエラストマー樹脂、
- オレフィンと、
- エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合体、
- オレフィンと、
- 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、エチレンと炭素数 3 以上の - オレフィンの共重合体から選ばれる一種以上のエラストマーである。

【0016】

本発明で用いる (B) エラストマーのうち、ポリエステルエラストマー樹脂としては、芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、ポリ (アルキレンオキシド) グリコール及び / 又は脂肪族ポリエステルをソフトセグメントとするポリエーテルエステルブロック共重合体、ポリエステル・エステルブロック共重合体、ポリエーテルエステル・エステルブロック共重合体が挙げられる。ここでハードセグメントを構成する芳香族ポリエステルとは、通常 60 モル%以上がテレフタル酸成分であるジカルボン酸成分とジオール成分を縮重合して得られる重合体である。

【0017】

芳香族ポリエステル成分の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン (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 / イソフタレート) などが好ましく挙げられる。

【0018】

また、ここでソフトセグメントを構成するポリ (アルキレンオキシド) グリコールおよび脂肪族ポリエステルの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリ (1, 2 - および 1, 3 - プロピレンオキシド) グリコール、ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、エチレンオキシドとヒドロフランの共重合体、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、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケートなどが好ましく挙げられる。

【0019】

ポリエステルエラストマーのポリエステルハードセグメント対ソフトセグメントの占める割合は、重量比で 95 / 5 ~ 10 / 90、特に 90 / 10 ~ 30 / 70 であることが好ましい。

【0020】

ポリエステルエラストマー樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート・ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコールブロック共重合体、ポリエチレンテレフタレート / イソフタレート・ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート / イソフタレート・ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート / デカンジカルボキシレート・ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ (プロピレンオキシド / エチレンオキシド) グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート / イソフタレート・ポリ (プロピレンオキシド / エチレンオキシド) グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート / デカンジカルボキシレート・ポリ (プロピレンオキシド / エチレンオキシド) グリコールブロック共重合体、

10

20

30

40

50

ポリブチレンテレフタレート・ポリ(エチレンオキシド)グリコールブロック共重合体などが好ましく挙げられる。

【0021】

これらのポリエステルエラストマー樹脂のなかでも、特にポリブチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体が好ましく用いられる。

【0022】

本発明で用いる(B)エラストマーのうち、
- オレフィンと、
- エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合体の
- オレフィンとは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1等の
- オレフィン重合体、エチレン-プロピレン-共重合体ゴム、エチレン-ブテン-1共重合体ゴム等のオレフィン系ゴムが挙げられる。また、これらの
- オレフィンは、単独、あるいは2種類以上を併用してもよい。また、
- エチレン性不飽和カルボン酸としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレンビニルエステル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体等のエチレン-
- カルボン酸またはその誘導体との共重合体等のエチレン系(共)重合体等が挙げられる。これらのなかで好ましいものはエチレン-(メタ)-アクリル酸アルキルエステル共重合体である。具体例としては、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/アクリル酸ブチル共重合体、エチレン/アクリル酸メチル共重合体、エチレン/アクリル酸/アクリル酸エチル共重合体が挙げられる。

【0023】

なかでもガラス転移温度が低く、耐冷熱衝撃性を向上できることから、好ましいのはエチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレンアクリル酸ブチル共重合体が挙げられる。

【0024】

本発明で用いる(B)エラストマーのうち、
- オレフィンと、
- 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における
- オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1等の
- オレフィン重合体、エチレン-プロピレン-共重合体ゴム、エチレン-ブテン-1共重合体ゴム等のオレフィン系ゴムが挙げられる。また、これらの
- オレフィンは単独、あるいは2種類以上を併用してもよい。
- 不飽和酸のグリシジルエステルとしては、具体的には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であり、メタクリル酸グリシジルが好ましく使用される。また、さらに40重量%以下であれば上記の共重合体と共重合可能な不飽和酸モノマ即ちビニルエーテル類、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1種以上共重合してもよい。

【0025】

本発明における
- オレフィンと、
- 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が、特に樹脂組成物における分散性が良く耐冷熱衝撃性に優れることから、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が好ましい。

【0026】

本発明で用いる(B)エラストマーのうち、エチレンと炭素数3以上の
- オレフィンの共重合体における炭素数3以上の
- オレフィンとは、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、3-メチルペンテン-1、オクタセネ-1などであり、ブテン-1が好ましく用いられる。

【0027】

エチレンと炭素数 3 以上の オレフィンの共重合体の共重合比は 40 / 60 ~ 99 / 1 (モル比)、好ましくは 70 / 30 ~ 95 / 5 (モル比)である。

【0028】

本発明において、エラストマーは一種以上を単独もしくは混合物の形で用いることができる。

【0029】

(B) エラストマーの配合量は、樹脂組成物の 1.0 ~ 25 重量%である。配合量が 1.0 重量%未満であると、樹脂組成物の靱性、耐久性が劣り、25 重量%を超えると樹脂組成物の流動性が劣る。流動性と靱性、耐久性の点から、1.5 ~ 20 重量%の範囲で配合することが好ましく、2.0 ~ 10 重量%の範囲で配合することがより好ましい。

10

【0030】

本発明では、(1) ポリブチレンテレフタレート樹脂 75 ~ 99 重量%、および、(B) ポリエステルエラストマー樹脂、 - オレフィンと、 - エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合体、 - オレフィンと、 - 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、エチレンと炭素数 3 以上の - オレフィンの共重合体から選ばれる一種以上のエラストマー 1.0 ~ 25 重量%からなる樹脂組成物の合計 100 重量部に対して、(C) 3 つ以上の官能基を有する多官能性化合物 0.01 ~ 5 重量部を配合する。

【0031】

本発明における、(C) 3 つ以上の官能基を有する多官能性化合物の配合量は、(A) ~ (B) 成分の樹脂組成物の合計 100 重量部に対して(C) 成分 0.01 ~ 5 重量部の範囲であることが必須であり、流動性と機械物性の点から、0.1 ~ 3 重量部の範囲で配合することが好ましく、0.1 ~ 1 重量部の範囲で配合することがより好ましい。

20

【0032】

本発明で用いる(C) 3 つ以上の官能基を有する多官能性化合物では、(C) 成分が少なくとも 1 つ以上の水酸基、あるいはカルボン酸基を有していることが流動性の点から好ましく、(C) 成分が 3 つ以上水酸基、あるいはカルボン酸基を有していることがより好ましく、(C) 成分が 3 つ以上水酸基を有していることがさらに好ましい。

【0033】

本発明で用いる(C) 3 つ以上の官能基を有する多官能性化合物は、本発明の熱可塑性樹脂の流動性を向上させるために必要な成分である。(C) 成分としては、低分子化合物であってもよいし、高分子量の重合体であってもよい。このような(C) 成分の官能基とは水酸基、カルボキシ基、アミノ基、グリシジル基、イソシアネート基、エステル基、アミド基から選択された少なくとも 1 種類以上であることが好ましく、(C) 成分はこれらの中から同一あるいは異なる 3 つ以上の官能基を有していることが好ましい。

30

【0034】

(C) 3 つ以上の官能基を有する多官能性化合物の好ましい例として、官能基が水酸基の場合は、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペントリオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 2, 3, 6 - ヘキサントテロール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、トリエタノールアミン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリトリメチロールプロパン、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、メチルグルコシド、ソルビトール、マンニトール、スクロース、1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 4 - トリヒドロキシベンゼンなどの炭素数 3 ~ 24 の多価アルコールやポリビニルアルコールなどのポリマーが挙げられる。なかでも、流動性、機械物性の点から分岐構造を有するグリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールが好ましい。

40

【0035】

50

なかでも、3つまたは4つの水酸基を有する多官能性化合物が好ましい。さらに好ましくは3つの水酸基を有するものである。3つまたは4つの水酸基を有する多官能性化合物を用いると、特に流動性が、さらに一層良好となり、また湿熱処理時の成形品表面へのブリードアウトをなくすることができる。例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物が自動車燃料系部品に使用された場合には、ブリードアウトをなくすることにより、ブリードアウト物が自動車燃料に混入する危険性を回避することができる。

【0036】

(C) 3つ以上の官能基を有する多官能性化合物の好ましい例として、官能基がカルボキシル基の場合は、プロパン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、2 - メチルプロパン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、ブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 3, 5 - トリカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸、ナフタレン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、ナフタレン - 2, 5, 7 - トリカルボン酸、ピリジン - 2, 4, 6 - トリカルボン酸、ナフタレン - 1, 2, 7, 8 - テトラカルボン酸、ナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸などの多価カルボン酸やアクリル酸、メタクリル酸などのポリマーが挙げられ、それらの酸無水物も使用できる。なかでも、流動性の点から分岐構造を有するプロパン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、トリメリット酸、トリメシン酸およびその酸無水物が好ましい。

【0037】

(C) 3つ以上の官能基を有する多官能性化合物の官能基がアミノ基の場合は、3つ以上の置換基のうち少なくとも1つは1級または2級アミンであることが好ましく、いずれも1級または2級アミンであることがさらに好ましく、いずれも1級アミンであることが特に好ましい。(C) 3つ以上の官能基を有する多官能性化合物の好ましい例として、官能基がアミノ基の場合は、1, 2, 3 - トリアミノプロパン、1, 2, 3 - トリアミノ - 2 - メチルプロパン、1, 2, 4 - トリアミノブタン、1, 2, 3, 4 - テトラミノブタン、1, 3, 5 - トリアミノシクロヘキサン、1, 2, 4 - トリアミノシクロヘキサン、1, 2, 3 - トリアミノシクロヘキサン、1, 2, 4, 5 - テトラミノシクロヘキサン、1, 3, 5 - トリアミノベンゼン、1, 2, 4 - トリアミノベンゼン、1, 2, 3 - トリアミノベンゼン、1, 2, 4, 5 - テトラミノベンゼン、1, 2, 4 - トリアミノナフタレン、2, 5, 7 - トリアミノナフタレン、2, 4, 6 - トリアミノピリジン、1, 2, 7, 8 - テトラミノナフタレン、1, 4, 5, 8 - テトラミノナフタレン等が挙げられる。なかでも、流動性の点から分岐構造を有する1, 2, 3 - トリアミノプロパン、1, 3, 5 - トリアミノシクロヘキサン、1, 3, 5 - トリアミノベンゼンが好ましい。

【0038】

(C) 3つ以上の官能基を有する多官能性化合物の好ましい例として、官能基がグリシジル基の場合は、トリグリシジルトリアゾリジン - 3, 5 - ジオン、トリグリシジルイソシアヌレートなどの単量体や、ポリ(エチレン/グリシジルメタクリレート) - g - ポリメチルメタクリレート、グリシジル基含有アクリルポリマー、グリシジル基含有アクリル/スチレンポリマーなどのポリマーが挙げられる。

【0039】

(C) 3つ以上の官能基を有する多官能性化合物の好ましい例として、官能基がイソシアネート基の場合は、ノナントリイソシアネート(例えば4 - イソシアナトメチル - 1, 8 - オクタンジイソシアネート(TIN))、デカントリイソシアネート、ウンデカントリイソシアネート、ドデカントリイソシアネートなどが挙げられる。

【0040】

(C) 3つ以上の官能基を有する多官能性化合物の好ましい例として、官能基がエステル基の場合は、上記3つ以上水酸基を有する化合物の脂肪族酸エステルまたは芳香族酸エステルや、上記3つ以上カルボン酸基を有する化合物のエステル誘導体などが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

(C) 3 つ以上の官能基を有する多官能性化合物の好ましい例として、官能基がアミド基の場合は、上記 3 つ以上カルボン酸基を有する化合物のアミド誘導体などが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

また、流動性、機械物性の点から、(C) 3 つ以上の官能基を有する多官能性化合物がアルキレンオキシド単位を一つ以上含むことが好ましい。アルキレンオキシド単位の好ましい例として炭素原子数 1 ~ 4 である脂肪族アルキレンオキシド単位が有効であり、具体例としてはメチレンオキシド単位、エチレンオキシド単位、トリメチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位、テトラメチレンオキシド単位、1, 2 - ブチレンオキシド単位、2, 3 - ブチレンオキシド単位若しくはイソブチレンオキシド単位である。本発明においては、アルキレンオキシド単位としてエチレンオキシド単位又はプロピレンオキシド単位が含まれる化合物を使用するのが特に好ましく、流動性、また湿熱処理時に成形品表面へのブリードアウトがないという点でプロピレンオキシド単位が含まれる化合物を使用することが特に好ましい。例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物が自動車燃料系部品に使用された場合には、ブリードアウトをなくすことにより、ブリードアウト物が自動車燃料に混入する危険性を回避することができる。

【 0 0 4 3 】

本発明で用いる(C) 3 つ以上の官能基を有する多官能性化合物に含まれるアルキレンオキシド単位数については、1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位が 0 . 1 ~ 2 0 であることが好ましく、0 . 5 ~ 1 0 であることがより好ましく、1 ~ 5 であることがさらに好ましい。

【 0 0 4 4 】

アルキレンオキシド単位を一つ以上含む(C) 3 つ以上の官能基を有する多官能性化合物の好ましい例として、官能基が水酸基の場合は、(ポリ) オキシメチレングリセリン、(ポリ) オキシエチレングリセリン、(ポリ) オキシトリメチレングリセリン、(ポリ) オキシプロピレングリセリン、(ポリ) オキシエチレン - (ポリ) オキシプロピレングリセリン、(ポリ) オキシテトラメチレングリセリン、(ポリ) オキシメチレンジグリセリン、(ポリ) オキシエチレンジグリセリン、(ポリ) オキシトリメチレンジグリセリン、(ポリ) オキシプロピレンジグリセリン、(ポリ) オキシメチレントリメチロールプロパン、(ポリ) オキシエチレントリメチロールプロパン、(ポリ) オキシトリメチレントリメチロールプロパン、(ポリ) オキシプロピレントリメチロールプロパン、(ポリ) オキシエチレン - (ポリ) オキシプロピレントリメチロールプロパン、(ポリ) オキシテトラメチレントリメチロールプロパン、(ポリ) オキシメチレンジトリメチロールプロパン、(ポリ) オキシエチレンジトリメチロールプロパン、(ポリ) オキシトリメチレンジトリメチロールプロパン、(ポリ) オキシプロピレンジトリメチロールプロパン、(ポリ) オキシメチレンペンタエリスリトール、(ポリ) オキシエチレンペンタエリスリトール、(ポリ) オキシトリメチレンペンタエリスリトール、(ポリ) オキシプロピレンペンタエリスリトール、(ポリ) オキシエチレン - (ポリ) オキシプロピレンペンタエリスリトール、(ポリ) オキシテトラメチレンペンタエリスリトール、(ポリ) オキシメチレンジペンタエリスリトール、(ポリ) オキシエチレンジペンタエリスリトール、(ポリ) オキシプロピレントリメチロールプロパンエーテル、(ポリ) オキシトリメチレンジペンタエリスリトール、(ポリ) オキシプロピレンジペンタエリスリトール、(ポリ) オキシメチレングルコース、(ポリ) オキシエチレングルコース、(ポリ) オキシトリメチレングルコース、(ポリ) オキシプロピレングルコース、(ポリ) オキシエチレン - (ポリ) オキシプロピレングルコース、(ポリ) オキシテトラメチレングルコース等を挙げることができる。

【 0 0 4 5 】

官能基がカルボン酸の場合は、(ポリ) メチレンオキシド単位を含むプロパン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、(ポリ) エチレンオキシド単位を含むプロパン - 1, 2, 3 - ト

10

20

30

40

50

リカルボン酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むプロパン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むプロパン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むプロパン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む 2 - メチルプロパン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む 2 - メチルプロパン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む 2 - メチルプロパン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む 2 - メチルプロパン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む 2 - メチルプロパン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むトリメシン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むトリメシン酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むトリメシン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むトリメシン酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むトリメシン酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むヘミメリット酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むヘミメリット酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むヘミメリット酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むヘミメリット酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むヘミメリット酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むピロメリット酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むピロメリット酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むピロメリット酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むピロメリット酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むピロメリット酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むシクロヘキサン - 1, 3, 5 - トリカルボン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むシクロヘキサン - 1, 3, 5 - トリカルボン酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むシクロヘキサン - 1, 3, 5 - トリカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むシクロヘキサン - 1, 3, 5 - トリカルボン酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むシクロヘキサン - 1, 3, 5 - トリカルボン酸等を挙げることができる。

【0046】

官能基がアミノ基の場合は(ポリ)メチレンオキシド単位を含む 1, 2, 3 - トリアミノプロパン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む 1, 2, 3 - トリアミノプロパン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む 1, 2, 3 - トリアミノプロパン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む 1, 2, 3 - トリアミノプロパン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む 1, 2, 3 - トリアミノプロパン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む 1, 2, 3 - トリアミノ - 2 - メチルプロパン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む 1, 2, 3 - トリアミノ - 2 - メチルプロパン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む 1, 2, 3 - トリアミノ - 2 - メチルプロパン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む 1, 2, 3 - トリアミノ - 2 - メチルプロパン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む 1, 2, 3 - トリアミノ - 2 - メチルプロパン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む 1, 2, 4 - トリアミノブタン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む 1, 2, 4 - トリアミノブタン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む 1, 2, 4 - トリアミノブ

10

20

30

40

50

タン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノブタン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノブタン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 2, 3, 4-テトラミノブタン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 2, 3, 4-テトラミノブタン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 2, 3, 4-テトラミノブタン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 2, 3, 4-テトラミノブタン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 2, 3, 4-テトラミノブタン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 2, 4, 5-テトラミノシクロヘキサン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 2, 4, 5-テトラミノシクロヘキサン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4, 5-テトラミノシクロヘキサン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 2, 4, 5-テトラミノシクロヘキサン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4, 5-テトラミノシクロヘキサン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノベンゼン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノベンゼン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノベンゼン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノベンゼン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノベンゼン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノベンゼン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノベンゼン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノベンゼン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノベンゼン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノベンゼン等を挙げることができる。

【0047】

官能基がエステル基の場合は、上記アルキレンオキシド単位を含む3つ以上水酸基を有する化合物の脂肪酸エステルまたは芳香族酸エステルや、上記アルキレンオキシド単位を含む3つ以上カルボン酸基を有する化合物のエステル誘導体などが挙げられる。

【0048】

官能基がアミド基の場合は、上記アルキレンオキシド単位を含む3つ以上カルボン酸基を有する化合物のアミド誘導体などが挙げられる。

【0049】

流動性の点からアルキレンオキシド単位を一つ以上含む(C)3つ以上の官能基を有する多官能性化合物の特に好ましい例として、官能基が水酸基の場合は、(ポリ)オキシメチレングリセリン、(ポリ)オキシプロピレングリセリン、(ポリ)オキシエチレンジグリセリン、(ポリ)オキシエチレントリメチロールプロパン、(ポリ)オキシプロピレントリメチロールプロパン、(ポリ)オキシエチレンジトリメチロールプロパン、(ポリ)オキシプロピレンジトリメチロールプロパン、(ポリ)オキシエチレンペンタエリスリトール、(ポリ)オキシプロピレンペンタエリスリトール、(ポリ)オキシエチレンジペンタエリスリトールが挙げられ、官能基がカルボン酸の場合は、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むトリメシン酸、

(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むトリメシン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むシクロヘキサン-1,3,5-トリカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むシクロヘキサン-1,3,5-トリカルボン酸が挙げられ、官能基がアミノ基の場合は(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1,2,3-トリアミノプロパン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1,2,3-トリアミノプロパン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1,3,5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1,3,5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1,3,5-トリアミノベンゼン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1,3,5-トリアミノベンゼンが挙げられる。

【0050】

本発明で用いる(C)3つ以上の官能基を有する多官能性化合物は(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂成分と反応し、(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂成分の主鎖および側鎖に導入されていても良く、(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂成分と反応せずに、配合時の構造を保っていても良い。(C)3つ以上の官能基を有する多官能性化合物の官能基の反応率は、40%以上が好ましく、50%以上がさらに好ましく、60%以上が特に好ましい。

【0051】

本発明で用いる、(C)3つ以上の官能基を有する多官能性化合物の粘度は、25において15000m・Pa以下であることが好ましく、流動性、機械物性の点から5000m・Pa以下であることがさらに好ましく、2000m・Pa以下であることが特に好ましい。粘度の下限は、成形時のブリード性の点から100m・Pa以上であることが好ましい。25における粘度が15000m・Paよりも大きいと流動性改良効果が不十分であるため好ましくない。

【0052】

本発明で用いる、(C)3つ以上の官能基を有する多官能性化合物の分子量または重量平均分子量(Mw)は、流動性の点で、50~10000の範囲であることが好ましく、150~8000の範囲であることがより好ましく、200~3000の範囲であることがさらに好ましい。本発明において、(C)3つ以上の官能基を有する多官能性化合物のMwは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリメチルメタクリレート(PMMA)換算の値である。

【0053】

本発明で用いる、(C)3つ以上の官能基を有する多官能性化合物の含水分は1%以下であることが好ましい。より好ましくは含水分0.5%以下であり、さらに好ましくは0.1%以下である。(C)成分の含水分は少ないほうが好ましい。含水分が1%よりも高いと機械物性の低下を引き起こすため好ましくない。

【0054】

また、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物においては、(D)エポキシ化合物を配合することが好ましい。(D)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、加水分解性の改良効果の点から好ましく挙げられ、一般に熱可塑性樹脂に添加して使用されるものであってよい。

【0055】

さらに(D)エポキシ化合物は、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

10

20

30

40

50

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-t-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エステルの、o-フタル酸ジグリシジエステルの、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジエステルの、ネオデカン酸グリシジエステルの、テレフタル酸ジグリシジエステルの、大豆油グリシジエステルの、安息香酸モノグリシジエステルの、ステアリン酸モノグリシジエステルの、ラウリン酸モノグリシジエステルの、p-ヒドロキシベンゾイック酸グリシジエステルのエーテルなどが挙げられる。

10

【0056】

(D)エポキシ化合物の配合量は(A)~(B)成分の樹脂組成物の合計100重量部に対して(D)成分0.05~2.0重量部の範囲であることが加水分解性や流動性の点から好ましく、0.1~1.0重量部であることが更に好ましい。

【0057】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、樹脂成分、難燃剤、離型剤、燐系抗酸化剤、安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、滑剤などの通常の添加剤および少量の他種ポリマーを添加することができる。

【0058】

樹脂成分としては、溶融成形可能な樹脂であればいずれでもよく、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレンジカルボキシレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ABS樹脂(アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体)、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)および水添または未水添SIS樹脂(スチレン/イソブレン/スチレントリブロック共重合体)、SEBS樹脂(水添スチレン/ブタジエン/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、混合する樹脂は必ずしも1種である必要は無く、2種以上併用して使用してもよい。

20

30

【0059】

難燃剤としては、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、臭素系難燃剤、リン系難燃剤、窒素化合物系難燃剤、シリコン系難燃剤、無機系難燃剤などが挙げることができ、これらは各々単独、あるいは混合物の形で用いることができ、好ましくは臭素系難燃剤と無機系難燃剤の混合物が挙げられる。

【0060】

本発明で用いる臭素系難燃剤の具体例としては、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、ブロム化フェノールノボラックエポキシなどのブロム化エポキシ樹脂、ポリ(ペンタブロモベンジルポリアクリレート)、ペンタブロモベンジルポリアクリレート、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、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が好ましい。

40

【0061】

本発明で用いる無機系難燃剤としては、水酸化マグネシウム水和物、水酸化アルミニウム水和物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、ヒドロキシルスズ

50

酸亜鉛、スズ酸亜鉛、メタスズ酸、酸化スズ、ホウ酸亜鉛などを挙げることができる。なかでも、三酸化アンチモンが好ましい。

【 0 0 6 2 】

離型剤としては、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、ひまし油及びその誘導体、脂肪酸及びその誘導体等の油脂系ワックスが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

燐系抗酸化剤の例としては、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアシ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。

10

【 0 0 6 4 】

安定剤としては、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾールを含むベンゾトリアゾール系化合物、ならびに 2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンのようなベンゾフェノン系化合物、モノまたはジステアシルホスフェート、トリメチルホスフェートなどのリン酸エステルなどを挙げることができる。

【 0 0 6 5 】

これらの各種添加剤は、2 種以上を組み合わせることによって相乗的な効果が得られることがあるので、併用して使用してもよい。

【 0 0 6 6 】

なお、例えば酸化防止剤として例示した添加剤は、安定剤や紫外線吸収剤として作用することもある。また、安定剤として例示したものについても酸化防止作用や紫外線吸収作用のあるものがある。すなわち前記分類は便宜的なものであり、作用を限定したものではない。

20

【 0 0 6 7 】

紫外線吸収剤としては、例えば 2 - ヒドロキシ - 4 - n - ドデシルオキシベンゾフェノン、2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 4 , 4 ' - ジメトキシベンゾフェノン、ビス (5 - ベンゾイル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メトキシフェニル) メタンなどに代表されるベンゾフェノン系紫外線吸収剤、また 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t e r t - アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ビス (, ' - ジメチルベンジル) フェニルベンゾトリアゾール、2 , 2 ' メチレンビス [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - 6 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェノール]、メチル - 3 - [3 - t e r t - ブチル - 5 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオネート - ポリエチレングリコールとの縮合物に代表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を挙げることができる。

30

【 0 0 6 8 】

またビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、テトラキス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ポリ { [6 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) アミノ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジイル] [(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン [(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) イミノ] }、ポリメチルプロピル 3 - オキシ - [4 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル) ピペリジニル] シロキサンなどに代表されるヒンダードアミン系の光安定剤も含むことができ、かかる光安定剤は上記紫外線吸収剤や各種酸化防止剤との併用において、耐候性などの点においてより良好な性能を発揮する。

40

【 0 0 6 9 】

着色剤は有機染料、有機顔料、無機顔料などが挙げられる。その他蛍光増白剤、蓄光顔料、蛍光染料、流動改質剤、無機および有機の抗菌剤、光触媒系防汚剤、赤外線吸収剤、

50

フォトクロミック剤などを挙げることができる。

【0070】

本発明の熱可塑性樹脂組成物はこれら配合成分が均一に分散されていることが好ましく、その配合方法は任意の方法を用いることができる。代表例として、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、公知の熔融混合機を用いて、200～350の温度で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、各成分に付着している水分は少ない方がよく、予め事前乾燥しておくことが望ましいが、必ずしも全ての成分を乾燥させる必要がある訳ではない。

【0071】

また、本発明において2軸押出機で用いる場合のスクリュ構成としては、フルフライトおよびニーディングディスクを組み合わせて用いられるが、本発明の組成物を得るためにはスクリュによる均一な混練が必要である。そのため、スクリュ全長に対するニーディングディスクの合計長さ（ニーディングゾーン）の割合は、5～50%の範囲が好ましく、10～40%の範囲であればさらに好ましい。

【0072】

本発明において熔融混練する場合に、各成分を投入する好ましい方法としては、投入口を2カ所有する押出機を用い、スクリュ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樹脂、（B）ポリエステルエラストマー樹脂、
- オレフィンと、
- エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合体、
- オレフィンと、
- 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、エチレンと炭素数3以上の
- オレフィンの共重合体から選ばれる一種以上のエラストマー、（C）3つ以上の官能基を有する多官能性化合物および必要に応じてその他成分を供給し、熔融混合する方法が挙げられる。

【0073】

本発明の樹脂組成物は、通常公知の射出成形、押出成形、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ができ、各種成形品に加工し利用することができる。成形品としては、射出成形品、押出成形品、ブロー成形品、フィルム、シート、繊維などとして利用でき、フィルムとしては、未延伸、一軸延伸、二軸延伸などの各種フィルムとして、繊維としては、未延伸系、延伸系、超延伸系など各種繊維として利用することができる。特に、本発明においては、流動性に優れる点を活かして、厚み0.01～1.0mmの薄肉部位を有する射出成形品に加工することが可能である。

【0074】

本発明において、上記各種成形品は、自動車部品、電気・電子部品、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。

具体的な用途としては、エアフローメーター、エアポンプ、サーモスタットハウジング、エンジンマウント、イグニッションホビン、イグニッションケース、クラッチボビン、センサーハウジング、アイドルスピードコントロールバルブ、バキュームスイッチングバルブ、ECUハウジング、バキュームポンプケース、インヒビタースイッチ、回転センサー、加速度センサー、ディストリビューターキャップ、コイルベース、ABS用アクチュエーターケース、ラジエータタンクのトップ及びボトム、クーリングファン、ファンシュラウド、エンジンカバー、シリンダーヘッドカバー、オイルキャップ、オイルパン、オイルフィルター、フューエルキャップ、フューエルストレーナー、ディストリビューターキャップ、ペーパーキャニスターハウジング、エアクリーナーハウジング、タイミングベルトカバー、ブレーキブースター部品、各種ケース、各種チューブ、各種タンク、各種ホース、各種クリップ、各種バルブ、各種パイプなどの自動車用アンダーフード部品、トルクコントロールレバー、安全ベルト部品、レジスターブレード、ウオッシャーレバー、ウインドレギュレーターハンドル、ウインドレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、各種モーターハウジングなどの自動車用内装部品、ルーフレール、フェンダー、ガーニッシュ、バンパー、ドアミラーステー、スポイラー、フ

10

20

30

40

50

ードルーバー、ホイールカバー、ホイールキャップ、グリルエプロンカバーフレーム、ランプリフレクター、ランプベゼル、ドアハンドルなどの自動車用外装部品、ワイヤーハーネスコネクター、S M Jコネクター、P C Bコネクター、ドアグロメットコネクターなど各種自動車用コネクター、電気用コネクター、リレーケース、コイルボビン、光ピックアップシャーシ、モーターケース、ノートパソコンハウジングおよび内部部品、C R Tディスプレイハウジング、および内部部品、プリンターハウジングおよび内部部品、携帯電話、モバイルパソコン、ハンドヘルド型モバイルなどの携帯端末ハウジングおよび内部部品、記録媒体(C D、D V D、P D、F D Dなど)ドライブのハウジングおよび内部部品、コピー機のハウジングおよび内部部品、ファクシミリのハウジングおよび内部部品、パラボラアンテナなどに代表される電気・電子部品を挙げることができる。更に、V T R部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、ビデオカメラ、プロジェクターなどの映像機器部品、レーザーディスク(登録商標)、コンパクトディスク(C D)、C D - R O M、C D - R、C D - R W、D V D - R O M、D V D - R、D V D - R W、D V D - R A M、ブルーレイディスクなどの光記録媒体の基板、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品、などに代表される家庭・事務電気製品部品を挙げることができる。また、電子楽器、家庭用ゲーム機、携帯型ゲーム機などのハウジングや内部部品、各種ギヤー、各種ケース、センサー、L E Pランプ、コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドホン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、F D Dキャリッジ、F D Dシャーシ、モーターブラッシュホルダー、トランス部材、コイルボビンなどの電気・電子部品、サッシ戸車、ブラインドカーテンパーツ、配管ジョイント、カーテンライナー、ブラインド部品、ガスメーター部品、水道メーター部品、湯沸かし器部品、ルーフパネル、断熱壁、アジャスター、プラ束、天井釣り具、階段、ドア、床などの建築部材、釣り糸、漁網、海藻養殖網、釣り餌袋などの水産関連部材、植生ネット、植生マット、防草袋、防草ネット、養生シート、法面保護シート、飛灰押さえシート、ドレーンシート、保水シート、汚泥・ヘドロ脱水袋、コンクリート型枠などの土木関連部材、歯車、ねじ、バネ、軸受、レバー、キーステム、カム、ラチェット、ローラー、給水部品、玩具部品、ファン、テグス、パイプ、洗浄用治具、モーター部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などの機械部品、マルチフィルム、トンネル用フィルム、防鳥シート、植生保護用不織布、育苗用ポット、植生杭、種紐テープ、発芽シート、ハウス内張シート、農ビの止め具、緩効性肥料、防根シート、園芸ネット、防虫ネット、幼齡木ネット、プリントラミネート、肥料袋、試料袋、土嚢、獣害防止ネット、誘因紐、防風網などの農業部材、紙おむつ、生理用品包材、綿棒、おしぼり、便座ふきなどの衛生用品、医療用不織布(縫合部補強材、癒着防止膜、人工器官補修材)、創傷被服材、キズテープ包帯、貼付材基布、手術用縫合糸、骨折補強材、医療用フィルムなどの医療用品、カレンダー、文具、衣料、食品等の包装用フィルム、トレイ、プリスター、ナイフ、フォーク、スプーン、チューブ、プラスチック缶、パウチ、コンテナ、タンク、カゴなどの容器・食器類、ホットフィル容器類、電子レンジ調理用容器類化粧品容器、ラップ、発泡緩衝剤、紙ラミ、シャンプーボトル、飲料用ボトル、カップ、キャンディ包装、シュリンクラベル、蓋材料、窓付き封筒、果物かご、手切れテープ、イージーピール包装、卵パック、H D D用包装、コンポスト袋、記録メディア包装、ショッピングバック、電気・電子部品等のラッピングフィルムなどの容器・包装、天然繊維複合、ポロシャツ、Tシャツ、インナー、ユニホーム、セーター、靴下、ネクタイなどの各種衣料、カーテン、イス貼り地、カーベット、テーブルクロス、布団地、壁紙、ふろしきなどのインテリア用品、キャリアーテープ、プリントラミ、感熱孔版印刷用フィルム、離型フィルム、多孔性フィルム、コンテナバッグ、クレジットカード、キャッシュカード、I Dカード、I Cカード、紙、皮革、不織布等のホットメルトバインダー、磁性体、硫化亜鉛、電極材料等粉体のバインダー、光学素子、導電性エンボステープ、I Cトレイ、ゴルフティー、ゴミ袋、レジ袋、各種ネット、歯ブラシ、文房具

10

20

30

40

50

、水切りネット、ボディタオル、ハンドタオル、お茶パック、排水溝フィルター、クリアファイル、コート剤、接着剤、カバン、イス、テーブル、クーラーボックス、クマデ、ホースリール、プランター、ホースノズル、食卓、机の表面、家具パネル、台所キャビネット、ペンキャップ、ガスライターなどとして有用である。本発明の樹脂組成物は、流動性、靱性、耐久性を併せ持つことから、上記の中でも自動車コネクタ用途に特に有用である。

【実施例】

【0075】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0076】

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。

【0077】

(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂

A - 1 : 東レ(株)製 "1200S"。

【0078】

(B) エラストマー

ポリエステルエラストマー樹脂

B - 1 : 東レデュポン(株)製 "ハイトレル4047"

- オレフィンと , - エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合体

B - 2 : エチレン/エチルアクリレート共重合体 三井デュポン(株)製 "A709"

- オレフィンと , - 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

B - 3 : エチレン/メタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体 住友化学(株)製 "BF7M"

エチレンと炭素数3以上の - オレフィンの共重合体

B - 4 : エチレン/1-ブテン共重合体 三井化学(株)製 "タフマー A-4085"

B - 5 : エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体 住友化学(株)製 "ETX-6"

【0079】

(C) 3つ以上の官能基を有する多官能性化合物

C - 1 : グリセリン(分子量92、1官能基当たりのアルキレンオキシド単位数0、東京化成)

C - 2 : トリメチロールプロパン(分子量134、1官能基当たりのアルキレンオキシド単位数0、ARDRICH)

C - 3 : ペンタエリスリトール(分子量136、1官能基当たりのアルキレンオキシド単位数0、東京化成)

C - 4 : ポリオキシエチレンジグリセリン(分子量410、1官能基当たりのアルキレンオキシド単位数1.5、阪本薬品製 "SC-E450")

C - 5 : オキシエチレントリメチロールプロパン(分子量266、1官能基当たりのアルキレンオキシド単位数1、日本乳化剤製 "TMP-30U")

C - 6 : ポリオキシエチレンペンタエリスリトール(分子量400、1官能基当たりのアルキレンオキシド単位数1.5、日本乳化剤製 "PNT-60U")

C - 7 : ポリオキシプロピレントリメチロールプロパンエーテル(日本乳化剤製 "TMP-F32")。

【0080】

(D) エポキシ化合物

D - 1 : ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル ジャパンエポキシレジン製 "エピコート819"。

【0081】

10

20

30

40

50

(E) 3つ未満の官能基を有する多官能性化合物

E - 1 : 1, 6 - ヘキサンジオール (ARDRI CH)

E - 2 : 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル (本州化学)。

【0082】

また、実施例および比較例の評価方法を以下にまとめて示す。

【0083】

(1) 流動性

厚み 0.5 mm、幅 10 mm の短冊型成形品を用い、流動長により判断した。射出条件は、シリンダー温度 250、金型温度 40、射出圧 100 MPa で実施した。

【0084】

(2) 靱性 (引張伸び)

ISO 527 - 1, 2 に従い、引張強度、破断伸度を測定した。

【0085】

(3) 耐久性 (耐加水分解性)

(株) TABAI ESPEC 製 HAST CHAMBER EHS - 221M で 121、100% RH の加水分解処理を 50 時間した後の引張特性を測定し、耐加水分解性の評価とした。

【0086】

(4) 耐久性 (耐乾熱特性)

(株) TABAI ESPEC 製 オープン PHH - 201M で 150 の乾熱処理を 1000 時間した後の引張特性を測定し、耐乾熱特性の評価とした。

【0087】

[実施例 1 ~ 11、比較例 8 ~ 13、参考例 1 ~ 2]

表 1、表 2 に示したように樹脂組成物の組成を変更し、(A)、(B)、(C)、(D) 成分、並びにその他添加剤全てを 2 軸押出機の元込め部から供給してシリンダー温度 250 に設定したスクリュウ径 57 mm の 2 軸押出機で熔融混練を行った。

【0088】

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、流動性、靱性、耐加水分解性、耐乾熱特性の評価を行なった。その結果を表 1、表 2 に併記した。得られた組成物は何れも流動性、靱性、耐加水分解性、耐乾熱特性に優れたものであった。

【0089】

特に、3つの水酸基を有し、プロピレンオキシド単位が含まれる C - 7 を添加した実施例 1 ~ 4、8 ~ 11、比較例 11 ~ 13、参考例 1 ~ 2 に示した樹脂組成物は、シリンダー温度 260、金型温度 80 で成形した ISO 527 - 1, 2 に従った試験片を使用し、(株) TABAI ESPEC 製 HAST CHAMBER EHS - 221M で 121、100% RH の加水分解処理を 50 時間実施しても、成形品表面にブリードアウトは認められなかった。更に実施例 1 ~ 3、8 ~ 11、比較例 11 ~ 13、参考例 1 ~ 2 に示した樹脂組成物は、上記処理を 100 時間実施しても、成形品表面にブリードアウトは認められなかった。

【0090】

[比較例 1 ~ 7]

表 3 に示したように樹脂組成物の組成を変更し、(A)、(B)、(C)、(D)、(E) 成分、並びにその他添加剤全てを 2 軸押出機の元込め部から供給してシリンダー温度 250 に設定したスクリュウ径 57 mm の 2 軸押出機で熔融混練を行った。

【0091】

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、前記評価方法記載の方法を用いて成形し、各種評価を行った。得られた組成物は、流動

10

20

30

40

50

性、靱性、耐加水分解性、耐乾熱特性の何れかが劣るものであった。

【 0 0 9 2 】

【表 1】

表 1

		実施例				比較例				実施例		
		1	2	3	4	8	9	10	5	6	7	
A-1	ポリブチレンテフタレート	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	
B-1	ポリエステルエラストマー	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
C-1	グリセリン					0.5						
C-2	トリメチロールプロパン						0.5					
C-3	ペンタエリスリトール							0.5				
C-4	ポリオキシエチレンジグリセリン								0.5			
C-5	オキシエチレントリメチロールプロパン									0.5		
C-6	ポリオキシエチレンペンタエリスリトール										0.5	
C-7	ポリオキシプロピレントリメチロールプロパン エーテル	0.5	0.5	0.05	4.5							
D-1	エポキシ化合物		0.5									
流動性	バーフロー長さ	105	110	90	140	82	80	88	100	110	111	
韌性	引張強度	57	57	57	57	56	57	56	56	57	57	
	破断伸度	100	95	104	90	98	95	98	95	102	105	
耐加水分解性	引張強度	50	57	52	47	44	49	47	47	47	47	
	破断伸度	3.1	6.5	3.1	2.9	2.9	3.1	3	2.9	2.9	2.9	
耐乾熱特性	引張強度	60	59	61	59	59	60	59	60	60	60	
	破断伸度	5.5	5.7	5.5	5.5	5.5	5.6	5.3	5.6	5.5	5.6	

【表 2】

表2

			比較例			参考例			実施例		
			11	12	13	1	2	8	9	10	11
A-1	ポリブチレンテレフタレート	重量%	95	95	95	90	90	95	95	98.5	76
B-1	ポリエステルエラストマー	重量%						5	5	1.5	24
B-2	エチレン/エチルアクリレート共重合体	重量%	5			2.5					
B-3	エチレン/マタクリレート/ グリジメルマタクリレート共重合体	重量%		5		2.5					
B-4	エチレン/1-ブテン共重合体	重量%			5		2.5				
B-5	エチレン/グリジメルマタクリレート共重合体	重量%					2.5				
C-7	ポリオキシプロピレントリメチロールプロパン エーテル	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
D-1	エポキシ化合物	重量部						0.1	1.8		
流動性	バーフロー長さ	mm	110	97	102	100	100	105	115	100	90
韌性	引張強度	MPa	58	57	58	57	57	57	56	57	51
	破断伸度	%	85	90	75	97	98	100	94	90	140
耐加水分解性	引張強度	MPa	48	53	46	51	52	57	57	51	48
	破断伸度	%	3	3.2	2.9	3.1	3.1	5.1	10	3.2	3.1
耐乾熱特性	引張強度	MPa	62	61	61	60	60	60	60	61	52
	破断伸度	%	3.5	4.0	3.4	4.5	4.9	5.5	5.9	4.5	20

【表 3】

表3

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
A-1	ポリブチレンテフタレート	95	95	95	95	100	99.5	70
B-1	ポリエステルエラストマー	5	5	5	5	0	0.5	30
C-7	ポリオキシプロピレントリメチロールプロパン エーテル			0	6	0.5	0.5	0.5
E-1	1,6-ヘキサジオール	0.05						
E-2	4,4'-ジヒドロキシビフェニル		0.05					
流動性	バーフロー長さ	70	71	65	150	102	98	75
韌性	引張強度	56	56	57	57	62	60	43
	破断伸度	95	90	105	75	55	60	160
耐加水分解性	引張強度	45	44	52	35	55	52	38
	破断伸度	2.8	2.8	3.1	2.1	3.2	3.2	2.2
耐乾熱特性	引張強度	60	60	61	58	63	62	50
	破断伸度	5.5	5.2	5.5	4.9	2.5	3.0	35

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2007/027390(WO, A1)
特開平09-279011(JP, A)
特開2007-234260(JP, A)
特開2007-231051(JP, A)
特開2007-254736(JP, A)
国際公開第2008/052998(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L