

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

**特表2004-531633****(P2004-531633A)**

(43) 公表日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>**C08L 67/02****C08G 59/20****C08L 63/00**

F I

C08L 67/02

C08G 59/20

C08L 63/00

テーマコード (参考)

4J002

4J036

A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2003-509032 (P2003-509032)  
 (86) (22) 出願日 平成14年7月1日 (2002.7.1)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年12月25日 (2003.12.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/022288  
 (87) 国際公開番号 W02003/002663  
 (87) 国際公開日 平成15年1月9日 (2003.1.9)  
 (31) 優先権主張番号 60/302,146  
 (32) 優先日 平成13年6月29日 (2001.6.29)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイリミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100077481  
 弁理士 谷 義一  
 (74) 代理人 100088915  
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐加水分解性ポリエステルおよびそれから製造される物品

## (57) 【要約】

少なくとも1種のポリエステル、ジフェノール性エポキシ縮合ポリマーを含むエポキシ系、およびエポキシ化合物1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を含む少なくとも1種のエポキシ化合物を含むポリエステル組成物。その組成物から製造される物品、特に優れた耐加水分解特性を必要とする物品。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリエステル組成物であって、

(a) 少なくとも 1 種のポリエステルと、

(b) (i) ジフェノール性エポキシ縮合ポリマーと、

(ii) 前記少なくとも 1 種のエポキシ化合物 1 分子当たり少なくとも 2 個のエポキシ基を含む少なくとも 1 種のエポキシ化合物と

を含むエポキシ系

を含むことを特徴とするポリエステル組成物。

**【請求項 2】**

前記少なくとも 1 種のエポキシ化合物の前記エポキシ基がフェノール性化合物のグリシジルエーテルを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

**【請求項 3】**

前記エポキシ系が前記少なくとも 1 種のポリエステル 100 グラム当たり 2 ~ 30 ミリ当量の全エポキシ官能基を有することを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

**【請求項 4】**

成分 (b) (ii) が前記全エポキシ官能基の 10 ~ 75 % を含むことを特徴とする請求項 3 に記載のポリエステル組成物。

**【請求項 5】**

成分 (b) (ii) が 1 種のエポキシ化合物を含むことを特徴とする請求項 4 に記載のポリエステル組成物。

**【請求項 6】**

前記少なくとも 1 種のエポキシ化合物が前記少なくとも 1 種のエポキシ化合物 1 分子当たり少なくとも 3 個のエポキシ基を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

**【請求項 7】**

前記少なくとも 1 種のエポキシ化合物が前記少なくとも 1 種のエポキシ化合物 1 分子当たり少なくとも 4 個のエポキシ基を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

**【請求項 8】**

前記少なくとも 1 種のエポキシ化合物の前記エポキシ基がフェノール性化合物のグリシジルエーテルを含むことを特徴とする請求項 7 に記載のポリエステル組成物。

**【請求項 9】**

前記エポキシ系が前記少なくとも 1 種のポリエステル 100 グラム当たり 2 ~ 30 ミリ当量の全エポキシ官能基を有することを特徴とする請求項 8 に記載のポリエステル組成物。

**【請求項 10】**

成分 (b) (ii) が前記全エポキシ官能基の 10 ~ 75 % を含むことを特徴とする請求項 9 に記載のポリエステル組成物。

**【請求項 11】**

成分 (b) (ii) が 1 種のエポキシ化合物を含むことを特徴とする請求項 10 に記載のポリエステル組成物。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、熱可塑性ポリエステルに関し、特に耐加水分解性熱可塑性ポリエステルに関する。

**【背景技術】****【0002】**

ポリエステルの耐加水分解性に対する要望、特に自動車産業からの要望の高まりによって、現在入手可能な組成物または従来技術に記載の組成物に比較してかなり良好な耐加水分

10

20

30

40

50

解性を有する熱可塑性ポリエステル組成物を提供することはますます重要になってきた。

【0003】

熱可塑性ポリエステルの耐加水分解性は、エポキシ材料の添加により向上することができる。しかし、現在の耐加水分解性に対する要望に必要な高いレベルで添加すると、エポキシ材料は、溶融粘度が増加、さらには溶融加工の間に粘度上昇率が増加するという不利点を有する場合が多く、射出成形などの溶融成形工程の際作業業績に悪影響が出る。

【0004】

(特許文献1)には、特にポリエステル樹脂(具体的にはエチレンテレフタレート系)、エポキシ基を少なくとも2個有する化合物および/またはエポキシ樹脂、およびカーボンブラックを含有する組成物が開示されている。しかし、この特許文献は特にエポキシ樹脂とエポキシ化合物との併用はいずれの実施例にも開示されておらず、併用の場合のエポキシ化合物に対するエポキシ樹脂の相対的割合も開示されておらず、また併用の場合の耐加水分解性の向上も開示されていない。

10

【0005】

米国特許公報(特許文献2)には、特に線状ポリエステルと、2官能性エポキシ化合物、具体的にはシクロヘキサン環上に少なくとも1種のエポキシドを有する2官能性エポキシ化合物とを含有する組成物が開示されている。しかし、シクロヘキサン環上のエポキシドの使用を妨げる可能性のある欠点として、現在入手可能なエポキシドの高揮発性が挙げられる。

【0006】

20

【特許文献1】

特願平9-208816号明細書

【特許文献2】

米国特許第5,596,049号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記の欠点を回避しながら耐加水分解特性を向上させたポリエステル組成物を得ることが望まれる。

【課題を解決するための手段】

30

【0008】

本発明は、(a)少なくとも1種のポリエステルと、(b)エポキシ系とを含むポリエステル組成物であって、エポキシ系が(i)ジフェノール性エポキシ縮合ポリマーと、(ii)前記少なくとも1種のエポキシ化合物1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を含む少なくとも1種のエポキシ化合物とを含む。またその組成物から製造される物品も含まれる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のポリエステル組成物は、(a)少なくとも1種のポリエステルと、(b)(i)ジフェノール性エポキシ縮合ポリマーと、(ii)エポキシ化合物1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を含む少なくとも1種のエポキシ化合物とを含むエポキシ系とを含む。

40

【0010】

(ポリエステル)

本発明のポリエステル組成物は、少なくとも1種のポリエステルを含む。本明細書で使用されているように「ポリエステル」という用語は、好ましくは一般的にグリコールとジカルボン酸、またはそれらの反応性誘導体の線状飽和縮合生成物であるポリマーを含む。好ましくは、ポリエステルは、炭素数8~14の芳香族性ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、および式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (但し、 $n$ が2~10の整数である)の脂肪族グリコールからなる群から選択された少なくとも1種のグ

50

リコールとの縮合生成物を含む。芳香族性ジカルボン酸の50モル%以下を、炭素数8～14の少なくとも1種の異なる芳香族性ジカルボン酸で置換することができ、および/または20モル%以下を、炭素数2～12の脂肪族ジカルボン酸で置換することもできる。

【0011】

高分子量ポリエステルは、好ましくは溶融縮合によって得られた低分子量ポリエステルの固相重合により得ることができる。

【0012】

好ましいポリエステルには、ポリエチレンテレフタレート；ポリ(1,4-ブチレン)テレフタレート；1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート；1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート/イソフタレートコポリマー；および芳香族性ジカルボン酸とグリコールとから誘導された他の線状ホモポリマーエステルなどがある。好ましい芳香族性ジカルボン酸には、イソフタル酸；ピベンゾイック酸；1,5-, 2,6-, および2,7-ナフタレン-ジカルボン酸を含むナフタレン-ジカルボン酸；4,4'-ジフェニレンジカルボン酸；ビス(p-カルボキシフェニル)メタン；エチレン-ビス-p-安息香酸；1,4-テトラメチレンビス(p-オキシ安息香酸)；エチレンビス(p-オキシ安息香酸)；および1,3-トリメチレンビス(p-オキシ安息香酸)などがある。好ましいグリコールには、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール；シクロヘキサンジメタノール；および一般式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (但し、nが2～10の整数である)の脂肪族グリコール、例えばエチレングリコール；1,3-トリメチレングリコール；1,4-テトラメチレングリコール；1,6-ヘキサメチレングリコール；1,8-オクタメチレングリコール；1,10-デカメチレングリコール；1,3-プロピレングリコール；および1,4-ブチレングリコールなどからなる群から選択されたグリコールなどがある。上述のように、好ましくはアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、または1,4-シクロヘキサンジカルボン酸が20モル%以下存在することができる。

10

20

【0013】

他のいずれのポリエステルも単独でまたは本明細書に記載のいずれのポリエステルとの組み合わせで同様に使用することができるが、より好ましいポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートホモポリマー、ポリブチレンテレフタレートホモポリマー、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コポリマー、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混合物、および/またはそれらの混合物に基づいている。固相重合されていないポリブチレンテレフタレートがポリエステルとしてさらにより好ましい。

30

【0014】

(エポキシ系)

本発明のポリエステル組成物も、(i)ジフェノール性エポキシ縮合ポリマー(「エポキシ系の第1パート」と)と、(ii)エポキシ化合物1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を含む少なくとも1種のエポキシ化合物(「エポキシ系の第2パート」と)を含むエポキシ系を含む。

【0015】

エポキシ系の第1パートについて、本明細書で使用されているように「ジフェノール性エポキシ縮合ポリマー」は、好ましくは末端基としてエポキシ官能性基を有し、ポリマー内にジフェノール部分を有する縮合ポリマーを意味する。そのようなジフェノール性エポキシ縮合ポリマーは、当業者には公知である。

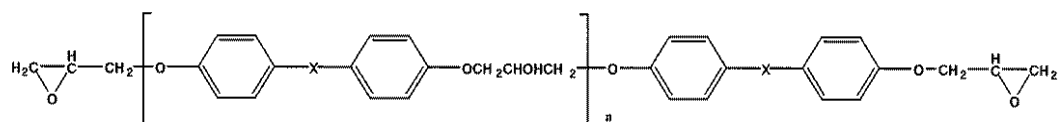
40

【0016】

好ましいジフェノール性エポキシ縮合ポリマーは下記のとおりである。

【0017】

【化1】



## 【0018】

式中、 $n$ は、1～16；および

$X$ は、 $-$ ； $-C(CH_3)_2-$ ； $-SO_2-$ ； $-C(CF_3)_2-$ ； $-CH_2-$ ； $-CO-$ ；または $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ である。

10

## 【0019】

$n$ は、平均値であるので整数である必要はない。； $X$ は、ポリマーの全体にわたって同一であるか、または異なってもよい。好ましくは、 $X$ は、 $-C(CH_3)_2-$ である。

## 【0020】

好ましいジフェノール性エポキシ縮合ポリマーには、エピクロロヒドリンとジフェノール化合物との縮合ポリマーなどがある。2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび同様の異性体との2,2-ビス(p-グリシジルオキシフェニル)プロパン縮合生成物も好ましい。

## 【0021】

市販の好ましいジフェノール性エポキシ縮合ポリマーには、シェル化学(Shell Chemical Co.)から入手可能な樹脂(1001F-1009F)のエポン(EPON)1000シリーズなどがある。特に、エポン(EPON)1001Fが好ましい。

20

## 【0022】

本発明のエポキシ系は、またエポキシ系の第2パートとして、エポキシ化合物1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基、より好ましくは、エポキシ化合物1分子当たり少なくとも3個のエポキシ基、さらに好ましくは、エポキシ化合物1分子当たり少なくとも4個のエポキシ基を含む少なくとも1種のエポキシ化合物を含む。さらにより好ましくは、エポキシ系の第2パートのエポキシ化合物は、エポキシ化合物1分子当たり2～4個のエポキシ基を含む。好ましくは、エポキシ化合物のエポキシ基はグリシジルエーテルを含み、さらにより好ましくは、フェノール性化合物のグリシジルエーテルを含む。

30

## 【0023】

エポキシド系の第2パートのエポキシ化合物はエポキシ系の第1パートで使用されたジフェノール性エポキシ縮合ポリマーと異なり、また重合性または非重合性でもよい。好ましくは、エポキシ化合物は非重合性である。

## 【0024】

好ましいエポキシ化合物は、テトラ(パラヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエステルを主成分としていられるエポン(EPON)1031(シェル化学(Shell Chemical Co.)から入手可能)である。

## 【0025】

好ましくは、エポキシ系がポリエステル100g当たり2～30ミリ当量(MEQ)の全エポキシ官能基を有し、エポキシ系の第2パートが全エポキシ官能基の10～75%を構成している。

40

## 【0026】

より好ましくは、エポキシ系がポリエステル100g当たり3～20ミリ当量の全エポキシ官能基を有し、エポキシ系の第2パートが全エポキシ官能基の20～50%を構成している。

## 【0027】

さらにより好ましくは、エポキシ系ポリエステル100g当たり4～15ミリ当量の全エポキシ官能基を有し、エポキシ系の第2パートが全エポキシ官能基の20～50%を構成

50

している。

【0028】

ここで用いられている当量は、添加されたエポキシ感応性基の「モル」数を意味する。

【0029】

(任意の従来添加物)

従来添加物を本発明のポリエステル組成物に添加してもよい。例えば、難燃性を向上させる目的で難燃剤および難燃相乗剤を添加してもよいし、耐熱性を向上させ着色を防止する目的で酸化防止剤および熱安定剤を添加してもよい。他の添加剤には、充填剤、補強剤、耐衝撃性改良剤、粘度調整剤、成核剤、着色剤と染料、滑剤、可塑剤、離型剤、およびUV安定剤などがある。

10

【0030】

本発明のポリエステル組成物は、いずれのブレンド法によっても成分材料のすべてをブレンドすることによって得られる。一般的にこれらのブレンド成分は、好ましくはできる限り均一にされる。特定の例として、樹脂成分を製造するためにブレンダー、ニーダー、パンバリーミキサー、ロール押出機などもミキサーを使用して、均一に成分材料のすべてを混合する。あるいは、材料の一部をミキサーで混合し、残りの材料を添加し、さらに均一になるまで混合してもよい。あるいは、材料を先にドライブレンドし、均一になるまで溶解し混練するために加熱した押出機を使用し、ストランド状に押出し、その後所望の長さに切断し粒状にしてもよい。

【0031】

20

本発明のポリエステル組成物は、成形ペレットとして単独でまたは他のポリマーと混合して使用してもよい。ペレットは、特に耐加水分解性が望まれる最終用途のために繊維、膜、コーティング、および射出成形または押出物品を製造するために使用してもよい。

【0032】

本発明のポリエステル組成物を物品にする成形は、当業者には公知の方法に従っておこなうことができる。好ましくは、射出成形、押出成形、プレス成形、発泡成形、吹込成形、真空成形、射出吹込成形、回転成形、カレンダー成形、および溶液流延成形などの一般的に利用されている成形方法である。

【0033】

本発明の有利な点は、同レベルの全エポキシ官能価を有するエポキシ系単独の1パートのみを使用した場合に比較して、耐加水分解性が向上し、上昇した初期溶融粘度を最小限にし、溶融加工の間溶融粘度の増加を最小限にすることを含む。

30

【実施例】

【0034】

次の実施例1～15によって、本発明の好ましい実施態様を示す。本発明は、これらの実施例に制限されるものではない。

【0035】

実施例1～15に使用された組成物は下記を含有し、(特に断りのない限り)下記または表に示すように%はすべて重量%である：

1. 内部粘度0.79を有するポリブチレンテレフタレート(PBT)。19にて、濃度0.40g PBT / 重量比1:1のトリフルオロ酢酸：塩化メチレンの100ml溶液で管理。

40

2. 30%の直径10ミクロンのガラスファイバー、PPG 3563 (PPG Industriesから入手可能)。

3. 0.5%のペンタエリトリールテトラステアレート(ヘンケル(Henkel, Inc.)から入手可能)。

4. 0.3%のイルガノックス(Irganox) 1010(チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)から入手可能)。

5. 0.3%のブラックコンセントレート(black concentrate)(ポリエチレン中のカーボンブラック)、Americchem 37462 R-1 (Am

50

erichem, Inc. から入手可能)。

6. 1種以上のエポキシ化合物。記載のように下記から選択。:

a. エボン (EPON) 1001F (シェル化学 (Shell Chemical Co.) から入手可能) - 平均エポキシ当量重量 (EEW) 538 を有するエピクロロヒドリン/ビスフェノール A 縮合生成物。

b. エボン (EPON) 1031 (シェル化学 (Shell Chemical Co.) から入手可能) - 主成分としてテトラ (パラヒドロキシフェニル) エタンのテトラグリシジルエステル。EEW は 212、官能価は 1 分子当たり 3 を超えるエポキシ基と記載されている。

c. TACTIX 742 チバ・ガイギー ((Ciba-Geigy) から入手可能) 10 - 主成分としてトリス (パラヒドロキシフェニル) メタンのトリスグリシジルエーテル。EEW は 160、官能価は約 3 と記載されている。

#### 【0036】

ポリエステル組成物は、ガラスファイバーを除くすべての材料をプラスチックバッグ中でドライブレンドし、その後 28 / 30 mm のヴェルナーアンドプフライデラー (Werner and Pfleiderer) 2 軸スクリーユ押出機上でブレンド物を減圧排気しながらこの 30 mm の 2 葉式構成にセットし、適度にハードワーキングなスクリーユの設計を使用して混合することによって製造した。ガラスファイバーを、減量制御サイドフィーダーを使用して、溶融物に供給した。バレル温度を 270 にセットし、スクリーユ速度を 250 RPM であった。押出量は 50 ~ 60 lbs / 時、溶融温度は 290 ~ 295 であった。

#### 【0037】

溶融物を 2 孔ストランドダイに通し、ペレット状に裁断した。ペレットを乾燥空気循環炉内で約 16 時間乾燥させ、6 オンスのヴァンドーン (Van Dorn) 往復スクリーユ式射出成形機上の厚さ 1 / 8 インチの ASTM D638 のタイプ 1 引張試験バー、および厚さ 1 / 8 インチ、幅 1 / 2 インチの「フレックス (Flex)」バーに、バレル温度 270、スクリーユ速度 60 RPM、成形温度 80、全周期 30 ~ 35 秒で成形した。

#### 【0038】

引張特性は ASTM D638 に従ってクロスヘッド速度 0.2 インチ / 分で行われた。伸びは伸び計を用いて測定された。

#### 【0039】

厚さ 1 / 8 インチ、幅 1 / 2 インチの試験バーを使用し、ノッチ付きアイゾッド衝撃は ASTM D256 に従って、またノッチなし衝撃は ASTM D4812 に従って行われた。

#### 【0040】

耐加水分解性は、121 で 14.7 psi のゲージ圧を与える高度加速寿命試験機を使用して引張バーを 100 時間蒸気に暴露して求めた。下記の表ではこの試験を「PCT」または「高度加速寿命試験」として記載している。暴露したバーをそれから周囲条件に少なくとも 16 時間放置し、上記のようにして引張特性を求めた。引張強さと伸びの残率 % を求めるために、結果を「成形した」場合の結果と比較した。

#### 【0041】

溶融粘度と溶融粘度安定性は、窒素ブリードしながら 110 で少なくとも 16 時間真空炉で乾燥した樹脂試料を用いて行われた。この目的のために、ケイネスギャラクシー (Kayenes Galaxy) V、Model 8052 定速度レオメーターを使用した。開口部は直径 0.040 インチ、長さ 0.800 インチであった。試験は 260、せん断速度 1216 sec<sup>-1</sup> で行われた。粘度は、樹脂がレオメーターバレル部分に導入されて 5 分後に測定し、また 10、15、20、25、30 分後にも測定した (本明細書では保圧時間または単に「HUT」という)。溶融安定性は 5 分後に測定された溶融粘度に対する 20、25、30 分後に測定された溶融粘度の比率として求められた。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 2 】

( 実 施 例 1 ～ 5 )

実施例 1 ～ 5 は、通常のカルボン酸末端基分 3 7 m e q / k g の重合 P B T を使用して行われた。データを下記の表 A および図 1、2 にまとめた。それらからわかるように、エポン ( E P O N ) 1 0 0 1 F とエポン ( E P O N ) 1 0 3 1 の組み合わせは、どちらかのエポキシ化合物を単独で全エポキシ分の同一レベルで使用した場合に比較して、高度加速寿命試験 1 0 0 時間後の引張強さと伸びの残率が優れている ( 図 1 )。高度加速寿命試験で繰り返し暴露を行った場合のデータによって、この試験は非常に一貫性があることがわかる。組み合わせによってまた低溶融粘度と良好な溶融粘度安定性の良好なバランスが得られる ( 図 2 )。

10

## 【 0 0 4 3 】

【 表 1 】



表 A

実施例	1	2	3	4	5
%PBT	67.0	66.2	65.5	64.9	64.2
%エポン(EPON)1001F	0.00	1.22	2.42	3.58	4.73
エポン(EPON)1001F, MEQ/100g PBT	0.00	3.43	6.87	10.25	13.69
%エポン(EPON)1031	1.95	1.44	0.95	0.47	0.00
エポン(EPON)1031, MEQ/100g PBT	13.73	10.26	6.84	3.42	0.00
全エポキシ, MEQ/100g PBT	13.73	13.69	13.71	13.67	13.69
1 回目の試験					
引張強さ, KPSI:					
初期	21.90	22.60	22.50	22.00	21.80
100 時間 PCT	10.20	11.90	14.80	14.70	14.10
残率%	46.6	52.7	65.8	66.8	64.7
伸び率%					
初期	2.46	2.50	2.48	2.25	2.24
100 時間 PCT	1.18	1.11	1.40	1.43	1.25
残率%	48.0	44.4	56.5	63.6	55.8
2 回目の試験					
引張強さ, KPSI:					
初期	21.90	22.60	22.50	22.00	21.80
100 時間 PCT	10.20	11.40	14.80	14.30	13.70
残率%	46.6	50.4	65.8	65.0	62.8
伸び率%					
初期	2.46	2.50	2.48	2.25	2.24
100 時間 PCT	1.31	1.14	1.39	1.33	1.26
残率%	53.3	45.6	56.0	59.1	56.3
ノッチなし衝撃	16.2	16.6	15.8	14.6	14.5
ノッチ付きアイゾッド	1.80	1.84	1.83	1.78	1.80
溶融粘度 Pa.sec:					
(260°C, 1216 sec. <sup>-1</sup> )					
5 分 HUT	217	222	202	194	193
10 分	225	227	207	230	256
15 分	238	234	215	323	423
20 分	259	269	314	464	647
25 分	287	294	407	665	773
30 分	319	478	545	770	837
比率 20 分/5 分	1.19	1.21	1.55	2.39	3.35
比率 25 分/5 分	1.32	1.32	2.01	3.43	4.01
比率 30 分/5 分	1.47	2.15	2.70	3.97	4.34

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

( 実施例 6 ~ 1 0 )

実施例 6 ~ 1 0 を下記の表 B に示す。実施例 6 ~ 9 は、全エポキシ官能基を低レベルで行った以外は実施例 1 ~ 5 と同様の系を使用して行われた。全エポキシ官能基を低レベルで行うと、良好な耐加水分解性が得られる。実施例 1 0 は、3 官能性グリシジルエーテル、T A C T I X 7 4 2 を通常の P B T 中エポン ( E P O N ) 1 0 0 1 F との混合物の全エポキシ分の 5 0 % 使用した場合を示している。この実験はエポン ( E P O N ) 1 0 3 1 の代わりに T A C T I X 7 4 2 を使用した以外は、エポキシ官能基量について実施例 3 と直接比較することができる。結果は類似している。

【 0 0 4 5 】

【 表 2 】

表 B

実施例	6	7	8	9	10
%PBT	67.9	68.2	67.7	67.2	65.8
%エポン(EPON)1001F	0.0	0.0	0.9	1.7	2.42
エポン(EPON)1001F、MEQ/100g PBT	0.00	0.00	2.36	4.76	6.84
%エポン(EPON)1031	1.00	0.68	0.30	0.00	0.00
エポン(EPON)1031、MEQ/100g PBT	6.95	4.70	2.37	0.00	0.00
%TACTIX742	0.00	0.00	0.0	0.00	0.72
TACTIX742、MEQ/100g PBT	0.00	0.00	0.00	0.00	6.84
全エポキシ、MEQ/100 g PBT	6.95	4.70	4.73	4.76	13.68
引張強さ、KPSI:					
初期	22.30	22.80	22.70	23.00	22.60
100 時間 PCT	12.30	9.69	9.52	9.75	15.00
残率%	55.2	42.5	41.9	42.4	66.4
伸び率%					
初期	2.69	2.67	2.62	2.62	2.51
100 時間 PCT	1.48	1.04	1.04	1.06	1.43
残率%	55.0	39.0	39.7	40.5	57.0
比重					
ノッチなしアイソッド	20.00	20.70	19.70	18.80	16.1
ノッチ付きアイソッド	1.90	1.81	1.75	1.81	1.86
溶融粘度 Pa.sec:					
(260°C, 1216sec-1)					
5 分 HUT	257	261	223	215	194
10 分	255	259	221	225	213
15 分	250	258	224	274	257
20 分	268	266	235	326	333
25 分	297	291	267	426	507
30 分	317	292	289	476	639
比率 20 分/5 分	1.04	1.02	1.05	1.52	1.72
比率 25 分/5 分	1.16	1.11	1.20	1.98	2.61
比率 30 分/5 分	1.23	1.12	1.30	2.21	3.29

10

20

30

## 【 0 0 4 6 】

( 実施例 1 1 ~ 1 5 )

実施例 1 1 ~ 1 5 を下記の表 C に示す。これらの実施例は、重合して極限粘度数 ( i . V . ) 0 . 6 0 にし、固相重合して I . V . 0 . 7 9 にした P B T を使用して製造した。こうして、わずか約 7 m e q / k g のカルボン酸末端基濃度を有する樹脂が得られた。低酸分の P B T を使用すると、同一のエポキシレベルで通常の P B T を使用する実施例 7 ~ 9 より良好な耐加水分解性が得られる。エポン ( E P O N ) 1 0 3 1、またはエポン ( E P O N ) 1 0 0 1 F を単独に使用した場合よりエポン ( E P O N ) 1 0 3 1 の全エポキシ官能基の 2 5 % ~ 7 5 % を使用すると、耐加水分解性は向上している。P B T の低酸分のため、溶融粘度または粘度安定性には有意差はないと考えられる。

40

## 【 0 0 4 7 】

【 表 3 】

表 C

実施例	11	12	13	14	15
%PBT	67.2	67.4	67.7	68	68.2
%エポン(EPON)1001F	1.72	1.29	0.86	0.43	0.00
エポン(EPON)1001F, MEQ/100gPBT	4.76	3.56	2.36	1.18	0.00
%エポン(EPON)1031	0.00	0.17	0.34	0.51	0.68
エポン(EPON)1031, MEQ/100gPBT	0.00	1.19	2.37	3.54	4.70
全エポキシ, MEQ/100g PBT	4.76	4.75	4.73	4.72	4.70
引張強さ, KPSI:					
初期	22.20	22.50	22.60	22.40	22.10
100 時間 PCT	12.60	12.80	13.10	12.50	11.70
残率%	56.8	56.9	58.0	55.8	52.9
伸び率%					
初期	2.70	2.53	2.64	2.57	2.66
100 時間 PCT	1.03	1.09	1.18	1.16	1.09
残率%	38.1	43.1	44.7	45.1	41.0
ノッチなしアイソッド	17.7	17.7	17.6	18.1	18.4
ノッチ付きアイソッド	1.68	1.78	1.82	1.77	1.81
溶融粘度 Pa.sec:					
(260℃, 1216sec-1)					
5 分 HUT	179	182	194	192	198
10 分	163	167	178	179	186
15 分	157	159	169	172	182
20 分	151	157	170	170	180
25 分	152	151	177	165	188
30 分	161	160	186	165	178
比率 20 分/5 分	0.84	0.86	0.88	0.89	0.91
比率 25 分/5 分	0.85	0.83	0.91	0.86	0.95
比率 30 分/5 分	0.90	0.88	0.96	0.86	0.90

10

20

30

40

## 【 0 0 4 8 】

本発明では現在好ましい実施形態であると考えられることを記載してきたが、本発明が記載の形態に制限されないことはわかるであろう。反対に、本発明は本発明の精神と範囲の中に含まれているさまざまな変更および対応する修正を網羅することを意図している。請求の範囲は変更および対応する処方または機能をすべて網羅するよう最も広範に解釈されるであろう。

## 【 0 0 4 9 】

(図 1) 実施例 1 ~ 5 について、高度加速寿命試験 (高度加速寿命試験) 後の引張強さと伸びの残率 % データを示すグラフ。

(図 2) 実施例 1 ~ 5 について、溶融粘度と粘度比データを示すグラフ。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
9 January 2003 (09.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/002663 A2

- (51) International Patent Classification: C08L 63/00, 67/00 (81) Designated States (national): AU, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US02/22288 (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) International Filing Date: 1 July 2002 (01.07.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/302,146 29 June 2001 (29.06.2001) US
- (71) Applicant: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, WILMINGTON, DE 19898 (US).
- (72) Inventor: GARRISON, William, E.; 11004 Costa del Don North East, Albuquerque, NM 87111 (US).
- (74) Agent: JARNHOLM, Arne, R.; E.I. du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- Published:  
without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/002663 A2

(54) Title: HYDROLYSIS RESISTANT POLYESTERS AND ARTICLES MADE THEREFROM

(57) Abstract: Polyester composition comprising at least one polyester; and an epoxy system comprising diphenolic epoxy condensation polymer; and at least one epoxy compound comprising at least two epoxy groups per molecule of the epoxy compound(s). Articles made from these compositions, particularly articles requiring excellent hydrolysis resistance properties.

WO 03/002663

PCT/US02/22288

1

TITLE

HYDROLYSIS RESISTANT POLYESTERS AND  
ARTICLES MADE THEREFROM

5

## FIELD OF INVENTION

The field of invention relates to thermoplastic polyesters, and in particular, to hydrolysis resistant thermoplastic polyesters.

10

## BACKGROUND OF INVENTION

Increasing requirements for hydrolysis resistance of polyesters, especially those requirements proposed by the automotive industry, have made it increasingly important to be able to provide thermoplastic polyester compositions having even better resistance to hydrolysis compared to currently available compositions or those described in the existing art.

15

Hydrolysis resistance of thermoplastic polyesters can be improved by the addition of an epoxy material. However, when incorporated at the high levels necessitated by current hydrolysis resistant requirements, an epoxy material often has the disadvantage of increasing melt viscosity or even increasing the rate of viscosity increase during melt processing, both of which are detrimental to performance in melt fabrication operations such as injection molding.

20

Japanese Patent Application No. 09208816 A discloses a composition containing, inter alia, polyester resin (particularly of the ethylene terephthalate type), a compound containing at least two epoxy groups and/or an epoxy resin, and carbon black. However, this reference does not specifically disclose in any of the examples the use of both an epoxy resin and epoxy compound, does not disclose the relative ratios of epoxy resin to epoxy compound, if both are to be used, and does not disclose improved hydrolysis resistance when using both.

25

U.S. Patent No. 5,596,049 discloses a composition containing, inter alia, linear polyester and difunctional epoxy compounds, particularly those having at least one of the epoxides on a cyclohexane ring. A potential drawback to using cyclohexane ring-based epoxides, however, is the high volatility of such epoxides that are currently available.

30

WO 03/002663

2

PCT/US02/22288

It is desirable to obtain a polyester composition that has improved hydrolysis resistant properties while avoiding the above-described drawbacks.

#### SUMMARY OF INVENTION

5 My invention includes polyester compositions comprising (a) at least one polyester; and (b) an epoxy system comprising (i) diphenolic epoxy condensation polymer; and (ii) at least one epoxy compound comprising at least two epoxy groups per molecule of said at least one epoxy compound. Also included are articles made from such compositions.

10

#### BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

Figure 1 is a graph setting forth percent retention data of tensile strength and elongation after the pressure cooker test for Examples 1-5.

15 Figure 2 is a graph setting forth melt viscosity and viscosity ratio data for Examples 1-5.

#### DETAILED DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

Polyester compositions of my invention comprise (a) at least one polyester; and (b) an epoxy system comprising (i) diphenolic epoxy condensation polymer and  
20 (ii) at least one epoxy compound comprising at least two epoxy groups per molecule of the epoxy compound.

#### Polyester

Polyester compositions of my invention comprise at least one polyester. The  
25 term "polyester" as used herein preferably includes polymers which are, in general, linear saturated condensation products of glycols and dicarboxylic acids, or reactive derivatives thereof. Preferably, polyesters comprise condensation products of aromatic dicarboxylic acids having 8 to 14 carbon atoms and at least one glycol selected from the group consisting of neopentyl glycol, cyclohexane dimethanol and  
30 aliphatic glycols of the formula  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  where n is an integer of 2 to 10. Up to 50 mole percent of the aromatic dicarboxylic acids can be replaced by at least one different aromatic dicarboxylic acid having from 8 to 14 carbon atoms, and/or up to 20 mole percent can be replaced by an aliphatic dicarboxylic acid having from 2 to 12 carbon atoms.

WO 03/002663

3

PCT/US02/22288

A high molecular weight polyester can be obtained preferably by solid state polymerization of a lower molecular weight polyester obtained by melt condensation.

Preferred polyesters include polyethylene terephthalate; poly(1,4-butylene terephthalate); 1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate; 1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate/isophthalate copolymer; and other linear homopolymer esters derived from aromatic dicarboxylic acids and glycols. Preferred aromatic dicarboxylic acids include isophthalic; bibenzoic; naphthalene-dicarboxylic including the 1,5-,2,6-, and 2,7-naphthalenedicarboxylic acids; 4,4'-diphenylenedicarboxylic acid; bis(p-carboxyphenyl) methane; ethylene-bis-p-benzoic acid; 1,4-tetramethylene bis(p-oxybenzoic) acid; ethylene bis(p-oxybenzoic) acid; and 1,3-trimethylene bis(p-oxybenzoic) acid. Preferred glycols include those selected from the group consisting of 2,2-dimethyl-1,3-propane diol; cyclohexane dimethanol; and aliphatic glycols of the general formula  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  where n is an integer from 2 to 10, e.g., ethylene glycol; 1,3-trimethylene glycol; 1,4-tetramethylene glycol; 1,6-hexamethylene glycol; 1,8-octamethylene glycol; 1,10-decamethylene glycol; 1,3-propylene glycol; and 1,4-butylene glycol. Up to 20 mole percent, as indicated above, of preferably adipic, sebacic, azelaic, dodecanedioic acid or 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid can be present.

More preferred polyesters are based on polyethylene terephthalate homopolymers, polybutylene terephthalate homopolymers, polyethylene terephthalate/polybutylene terephthalate copolymers, polyethylene terephthalate copolymers, polyethylene terephthalate/polybutylene terephthalate mixtures and/or mixtures thereof, although any other polyesters can be used as well, either alone or in any combination with any of the polyesters described herein. Even more preferred as the polyester is polybutylene terephthalate which has not been solid state polymerized.

#### Epoxy system

Polyester compositions of my invention also comprise an epoxy system comprising (i) diphenolic epoxy condensation polymer ("first part of the epoxy system") and (ii) at least one epoxy compound comprising at least two epoxy groups per molecule of the epoxy compound ("second part of the epoxy system").

Regarding the first part of the epoxy system, as used herein, "diphenolic epoxy condensation polymer" means a condensation polymer having epoxy functional

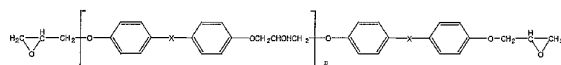
WO 03/002663

4

PCT/US02/22288

groups, preferably as end groups, and a diphenol moiety within the polymer. Such diphenolic epoxy condensation polymers are well-known to one of ordinary skill in the art.

A preferred diphenolic epoxy condensation polymer is the following:



5

where  $n = 1-16$ ; and

X is  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ;  $-\text{SO}_2-$ ;  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ;  $-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CO}-$ ; or  $-\text{CCH}_3\text{C}_2\text{H}_5-$ .

$n$  represents an average and therefore need not be a whole number; X may be the same throughout the polymer or may change throughout the polymer. Preferably, X is  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ .

Preferred diphenolic epoxy condensation polymers include condensation polymers of epichlorohydrin with a diphenolic compound. Also preferred is a 2,2-bis(p-glycidyloxyphenyl) propane condensation product with 2,2-bis(p-hydroxyphenyl)propane and similar isomers.

Preferred commercially available diphenolic epoxy condensation polymers include the EPON 1000 series of resins (1001F-1009F), available from Shell Chemical Co. Particularly preferred is EPON 1001F.

The epoxy system of my invention also comprises, as a second part of the epoxy system, at least one epoxy compound comprising at least two epoxy groups per molecule of the epoxy compound, more preferably at least three epoxy groups per molecule of the epoxy compound, and more preferably at least four epoxy groups per molecule of the epoxy compound. Even more preferably, an epoxy compound of the second part of the epoxy system comprises between 2 and 4 epoxy groups per molecule of the epoxy compound. The epoxy groups of the epoxy compound preferably comprise glycidyl ethers, and even more preferably, glycidyl ethers of phenolic compounds.

The epoxy compound(s) of the second part of the epoxide system is/are different from the diphenolic epoxy condensation polymers used in the first part of the epoxy system and may be polymeric or non-polymeric. Preferably, the epoxy compound is non-polymeric.



WO 03/002663

5

PCT/US02/22288

A preferred epoxy compound is EPON 1031 (available from Shell Chemical Co.), which is believed to be primarily a tetraglycidyl ester of tetra (parahydroxyphenyl) ethane.

Preferably, the epoxy system comprises 2 to 30 millequivalents (MEQ) of total epoxy function per 100 g of polyester, with the second part of the epoxy system providing 10 to 75% of the total epoxy function.

More preferably, the epoxy system comprises 3 to 20 millequivalents of total epoxy function per 100 g of polyester, with the second part of the epoxy system providing 20 to 50% of the total epoxy function.

Even more preferably, the epoxy system comprises 4 to 15 millequivalents of total epoxy function per 100 g of polyester, with the second part of the epoxy system providing 20 to 50% of the total epoxy function.

By equivalents herein is meant the number of "moles" of epoxy functional group added.

15

Optional conventional additives

Conventional additives may be added to the polyester compositions of my invention. For instance, a flame retardant and flame-retardant synergist may be added for the purpose of improving flame retardancy, and an antioxidant and heat stabilizer may be added for the purpose of improving heat resistance and preventing discoloration. Other additives include fillers, reinforcing agents, impact modifiers, viscosity modifiers, nucleating agents, colorants and dyes, lubricants, plasticizers, mold-releasing agents, and UV stabilizers.

Polyester compositions of my invention can be obtained by blending all of the component materials using any blending method. These blending components in general are preferably made homogeneous as much as possible. As a specific example, all of the component materials are mixed to homogeneity using a mixer such as a blender, kneader, Banbury mixer, roll extruder, etc. to give a resin composition. Or, part of the materials may be mixed in a mixer, and the rest of the materials may then be added and further mixed until homogeneous. Alternatively, the materials may be dry-blended in advance, and a heated extruder is then used to melt and knead until homogeneous, and then to extrude in a strand shape, followed by cutting to a desirable length to become granulates.

WO 03/002663

6

PCT/US02/22288

Polyester compositions of my invention may be used alone as molding pellets or mixed with other polymers. The pellets may be used to produce fibers, films, and coatings as well as injection molded or extruded articles, particularly for end use applications where hydrolysis resistance is desired.

5 Molding of the polyester compositions of my invention into articles can be carried out according to methods known to those skilled in the art. Preferred are generally utilized molding methods such as injection molding, extruding molding, pressing molding, foaming molding, blow molding, vacuum molding, injection blow molding, rotation molding, calendar molding and solution casting molding.

10 Advantages of my invention, while not a requirement, include increased hydrolysis resistance compared to using only one part of the epoxy system alone at the same level of total epoxy functionality, minimized effects of increased initial melt viscosity, and minimized further increases in melt viscosity during melt processing.

#### 15 EXAMPLES

The following Examples 1-15 illustrate preferred embodiments of my invention. My invention is not limited to these examples.

The compositions used in Examples 1-15 contain the following, with all percentages being in weight percent (unless otherwise indicated) as shown below or in the tables:

1. Polybutylene terephthalate (PBT) having an inherent viscosity of 0.79, run at 19 degrees C at a concentration of 0.40g PBT/100 ml solution in 1:1 by weight trifluoroacetic acid:methylene chloride.
2. 30% 10 micron diameter glass fibers, PPG 3563 (available from PPG Industries).
3. 0.5% Pentaerythritol Tetrastearate (available from Henkel, Inc.).
4. 0.3% Irganox 1010 (available from Ciba-Geigy).
5. 0.3% black concentrate (carbon black in polyethylene), Americhem 37462 R-1 (available from Americhem, Inc.).
- 30 6. One or more epoxy compounds, as indicated, selected from:
  - a. EPON 1001F (available from Shell Chemical Co.) - an epichlorohydrin/bisphenol A condensation product having an average epoxy equivalent weight (EEW) of 538.

WO 03/002663

7

PCT/US02/22288

- b. EPON 1031 (available from Shell Chemical Co.) - essentially the tetraglycidyl ester of tetra (parahydroxyphenyl) ethane. Its EEW is stated as 212 and its functionality as >3 epoxy groups per molecule.
- 5 c. TACTIX 742 (available from Ciba-Geigy) - essentially the tris glycidyl ether of tris (parahydroxyphenyl) methane. Its EEW is stated as 160 and its functionality as about 3.

The polyester compositions were prepared by dry blending all the ingredients, except glass fiber, in a plastic bag, and then compounding the blend on a 28/30 mm  
 10 Werner and Pfleiderer twin screw extruder, set up in the 30 mm bilobal configuration with vacuum extraction and using a moderately hard-working screw design. Glass fibers were fed into the melt using a loss-in-weight controlled side feeder. Barrel temperatures were set at 270 degrees C and screw speed was 250 RPM. Extrusion rate was 50 to 60 lbs/hr and melt temperature was 290 to 295 degrees C.

15 The melt exited a two-hole strand die and was cut into pellets. The pellets were dried for about 16 hours in a desiccated circulating air oven and molded into 1/8" thick ASTM D638 Type 1 tensile test bars and 1/8" thick x 1/2" wide "Flex" bars on a 6 ounce Van Dorn reciprocating screw injection molding machine using a 270 degree C barrel temperature, 60 RPM screw speed, 80 degree C mold temperature,  
 20 and a 30-35 second overall cycle.

Tensile properties were run according to ASTM D 638 at a crosshead speed of 0.2 inch/minute. Elongation was measured using an extensometer.

Notched Izod Impact was run according to ASTM D 256, and Unnotched Impact according to ASTM D 4812, both using 1/8" thick x 1/2" wide test bars.

25 Hydrolysis resistance was determined by exposing tensile bars for 100 hours in steam using a pressure cooker at 121 degrees C, which gave a pressure of 14.7 psi gage. The tables below refer to this test as the "PCT" or "pressure cooker test." The exposed bars were then held at ambient conditions for at least 16 hours and tensile properties were determined as above. Results were compared with those "as molded"  
 30 to calculate % retention of tensile strength and elongation.

Melt viscosities and melt viscosity stability were run on resin samples that were dried at least 16 hours at 110 degrees C in a vacuum oven with nitrogen bleed. A Kayness Galaxy V, Model 8052 constant rate rheometer was used for this purpose. The orifice was 0.040" in diameter x 0.800" long. The tests were run at 260 degrees C

WO 03/002663

8

PCT/US02/22288

and a shear rate of  $1216 \text{ sec}^{-1}$ . Viscosities were measured 5 minutes after the resin had been introduced into the rheometer barrel and also at 10, 15, 20, 25 and 30 minutes (referred to herein as Hold Up Time or simply "HUT"). Melt stabilities were calculated as the ratio of melt viscosities after 20, 25 and 30 minutes to that measured after 5 minutes.

## EXAMPLES 1-5

Examples 1-5 were run using ordinary, as polymerized PBT having a carboxylic acid end group content of 37 meq/kg. The data are summarized below in Table A as well as in Figures 1 and 2. As shown therein, a combination of EPON 1001F and EPON 1031 gives superior retention of tensile strength and elongation after 100 hours in the pressure cooker test than the use of either epoxy compound alone at the same total level of epoxy content (Figure 1). Data from a repeat exposure in the pressure cooker show that this test is very consistent. The combination also gives a better balance of low melt viscosity and better melt viscosity stability (Figure 2).

TABLE A

EXAMPLE	1	2	3	4	5
% PBT	67.0	66.2	65.5	64.9	64.2
% EPON 1001F	0.00	1.22	2.42	3.58	4.73
EPON 1001F, MEQ/100g PBT	0.00	3.43	6.87	10.25	13.69
% EPON 1031	1.95	1.44	0.95	0.47	0.00
EPON 1031, MEQ/100g PBT	13.73	10.26	6.84	3.42	0.00
TOTAL EPOXY, MEQ/100 g PBT	13.73	13.69	13.71	13.67	13.69
RUN #1					
TENSILE STR., KPSI:					
INITIAL	21.90	22.60	22.50	22.00	21.80
100 HRS PCT	10.20	11.90	14.80	14.70	14.10
% RETENTION	46.6	52.7	65.8	66.8	64.7
% ELONGATION:					
INITIAL	2.46	2.50	2.48	2.25	2.24
100 HRS PCT	1.18	1.11	1.40	1.43	1.25
% RETENTION	48.0	44.4	56.5	63.6	55.8
RUN #2					
TENSILE STR., KPSI:					
INITIAL	21.90	22.60	22.50	22.00	21.80
100 HRS PCT	10.20	11.40	14.80	14.30	13.70
% RETENTION	46.6	50.4	65.8	65.0	62.8
% ELONGATION:					
INITIAL	2.46	2.50	2.48	2.25	2.24
100 HRS PCT	1.31	1.14	1.39	1.33	1.26
% RETENTION	53.3	45.6	56.0	59.1	56.3
UNNOTCHED IMPACT	16.2	16.6	15.8	14.6	14.5
NOTCHED IZOD	1.80	1.84	1.83	1.78	1.80
MELT VISC. Pa.sec: (260 °C, 1216 sec-1)					
5 min HUT	217	222	202	194	193
10 min	225	227	207	230	256
15 min	238	234	215	323	423
20 min	259	269	314	464	647
25 min	287	294	407	665	773
30 min	319	478	545	770	837
RATIO 20 MIN/5 MIN	1.19	1.21	1.55	2.39	3.35
RATIO 25 MIN/5 MIN	1.32	1.32	2.01	3.43	4.01
RATIO 30 MIN/5 MIN	1.47	2.15	2.70	3.97	4.34

## EXAMPLES 6-10

Examples 6-10 are set forth below in Table B. Examples 6 through 9 were run using the same system as Examples 1 through 5, but at a lower total level of epoxy function. Lower total levels of epoxy function give good hydrolysis resistance. Example 10 illustrates the use of a trifunctional glycidyl ether, TACTIX 742, at 50%

WO 03/002663

10

PCT/US02/22288

of the total epoxy content in a mixture with EPON 1001F in ordinary PBT. This experiment is directly comparable, in epoxy function content, to Example 3, but used TACTIX 742 instead of EPON 1031. The results are comparable.

5

TABLE B

EXAMPLE	6	7	8	9	10
% PBT	67.9	68.2	67.7	67.2	65.8
% EPON 1001F	0.0	0.0	0.9	1.7	2.42
EPON 1001F, MEQ/100g PBT	0.00	0.00	2.36	4.76	6.84
% EPON 1031	1.00	0.68	0.30	0.00	0.00
EPON 1031, MEQ/100g PBT	6.95	4.70	2.37	0.00	0.00
% TACTIX 742	0.00	0.00	0.0	0.00	0.72
TACTIX 742, MEQ/100g PBT	0.00	0.00	0.00	0.00	6.84
TOTAL EPOXY, MEQ/100 g PBT	6.95	4.70	4.73	4.76	13.68
TENSILE STR., KPSI:					
INITIAL	22.30	22.80	22.70	23.00	22.60
100 HRS PCT	12.30	9.69	9.52	9.75	15.00
% RETENTION	55.2	42.5	41.9	42.4	66.4
% ELONGATION:					
INITIAL	2.69	2.67	2.62	2.62	2.51
100 HRS PCT	1.48	1.04	1.04	1.06	1.43
% RETENTION	55.0	39.0	39.7	40.5	57.0
SP. GRAVITY					
UNNOTCHED IZOD	20.00	20.70	19.70	18.80	16.1
NOTCHED IZOD	1.90	1.81	1.75	1.81	1.86
MELT VISC. Pa.sec: (260 °C, 1216 sec-1)					
5 min HUT	257	261	223	215	194
10 min	255	259	221	225	213
15 min	250	258	224	274	257
20 min	268	266	235	326	333
25 min	297	291	267	426	507
30 min	317	292	289	476	639
RATIO 20 MIN/5 MIN	1.04	1.02	1.05	1.52	1.72
RATIO 25 MIN/5 MIN	1.16	1.11	1.20	1.98	2.61
RATIO 30 MIN/5 MIN	1.23	1.12	1.30	2.21	3.29

## EXAMPLES 11-15

10 Examples 11-15 are set forth below in Table C. These examples were prepared using PBT that was polymerized to an intrinsic viscosity (I.V.) of 0.60 and then solid state polymerized to an I.V. of 0.79. This yielded a resin having a carboxylic acid end group concentration of only about 7 meq/kg. Using the lower acid content PBT gives better hydrolysis resistance than Examples 7 to 9, which use the

15 same epoxy level but with ordinary PBT. Hydrolysis resistance is improved using

WO 03/002663

11

PCT/US02/22288

25% to 75% of the total epoxy function from EPON 1031 than from either EPON 1031 or EPON 1001F alone. It is believed that there are no significant differences in melt viscosity or viscosity stability, because of the low acid content in the PBT.

5

TABLE C

EXAMPLE	11	12	13	14	15
% PBT	67.2	67.4	67.7	68	68.2
% EPON 1001F	1.72	1.29	0.86	0.43	0.00
EPON 1001F, MEQ/100g PBT	4.76	3.56	2.36	1.18	0.00
% EPON 1031	0.00	0.17	0.34	0.51	0.68
EPON 1031, MEQ/100g PBT	0.00	1.19	2.37	3.54	4.70
TOTAL EPOXY, MEQ/100 g PBT	4.76	4.75	4.73	4.72	4.70
TENSILE STR., KPSI:					
INITIAL	22.20	22.50	22.60	22.40	22.10
100 HRS PCT	12.60	12.80	13.10	12.50	11.70
% RETENTION	56.8	56.9	58.0	55.8	52.9
% ELONGATION:					
INITIAL	2.70	2.53	2.64	2.57	2.66
100 HRS PCT	1.03	1.09	1.18	1.16	1.09
% RETENTION	38.1	43.1	44.7	45.1	41.0
UNNOTCHED IZOD	17.7	17.7	17.6	18.1	18.4
NOTCHED IZOD	1.68	1.78	1.82	1.77	1.81
MELT VISC. Pa.sec: (260 °C, 1216 sec-1)					
5 min HUT	179	182	194	192	198
10 min	163	167	178	179	186
15 min	157	159	169	172	182
20 min	151	157	170	170	180
25 min	152	151	177	165	188
30 min	161	160	186	165	178
RATIO 20 MIN/5 MIN	0.84	0.86	0.88	0.89	0.91
RATIO 25 MIN/5 MIN	0.85	0.83	0.91	0.86	0.95
RATIO 30 MIN/5 MIN	0.90	0.88	0.96	0.86	0.90

While this invention has been described with respect to what is at present  
 10 considered to be the preferred embodiments, it is to be understood that my invention  
 is not limited to the disclosed embodiments. To the contrary, my invention is  
 intended to cover various modifications and equivalent arrangements included within  
 the spirit and scope of the appended claims. The scope of the following claims is to  
 be accorded the broadest interpretation so as to encompass all such modifications and  
 15 equivalent formulations and functions.

WO 03/002663

12

PCT/US02/22288

## WHAT IS CLAIMED IS:

1. Polyester composition comprising:
  - (a) at least one polyester; and
  - 5 (b) an epoxy system comprising
    - (i) diphenolic epoxy condensation polymer; and
    - (ii) at least one epoxy compound comprising at least two epoxy groups per molecule of said at least one epoxy compound.
- 10 2. The polyester composition of claim 1, wherein said epoxy groups of said at least one epoxy compound comprise glycidyl ethers of phenolic compounds.
3. The polyester composition of claim 1, wherein said epoxy system has a total epoxy function of 2 to 30 milliequivalents per 100 grams of said at least one  
15 polyester.
4. The polyester composition of claim 3, wherein component (b)(ii) comprises between 10 and 75 percent of said total epoxy function.
- 20 5. The polyester composition of claim 4, wherein component (b)(ii) comprises one epoxy compound.
6. The polyester composition of claim 1, wherein said at least one epoxy compound comprises at least three epoxy groups per molecule of said at least one  
25 epoxy compound.
7. The polyester composition of claim 1, wherein said at least one epoxy compound comprises at least four epoxy groups per molecule of said at least one epoxy compound.
- 30 8. The polyester composition of claim 7, wherein said epoxy groups of said at least one epoxy compound comprise glycidyl ethers of phenolic compounds.



WO 03/002663

13

PCT/US02/22288

9. The polyester composition of claim 8, wherein said epoxy system has a total epoxy function of 2 to 30 milliequivalents per 100 grams of said at least one polyester.
- 5 10. The polyester composition of claim 9, wherein component (b)(ii) comprises between 10 and 75 percent of said total epoxy function.
11. The polyester composition of claim 10, wherein component (b)(ii) comprises one epoxy compound.

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
9 January 2003 (09.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/002663 A3

- (51) International Patent Classification: C08L 63/00, 67/00 (81) Designated States (*national*): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US02/22288 (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- (22) International Filing Date: 1 July 2002 (01.07.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/302,146 29 June 2001 (29.06.2001) US
- (71) Applicant: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, WILMINGTON, DE 19898 (US).
- Published:  
— with international search report
- (72) Inventor: GARRISON, William, E.; 11004 Costa del Don North East, Albuquerque, NM 87111 (US).
- (88) Date of publication of the international search report: 16 October 2003
- (74) Agent: JARNHOLM, Arne, R.; E.I. du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/002663 A3

(54) Title: HYDROLYSIS RESISTANT POLYESTERS AND ARTICLES MADE THEREFROM

(57) Abstract: Polyester composition comprising at least one polyester; and an epoxy system comprising diphenolic epoxy condensation polymer; and at least one epoxy compound comprising at least two epoxy groups per molecule of the epoxy compound(s). Articles made from these compositions, particularly articles requiring excellent hydrolysis resistance properties.

## 【手続補正書】

【提出日】平成15年5月23日(2003.5.23)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性ポリエステル組成物であって、

(a) 少なくとも1種の熱可塑性ポリエステルと、

(b)(i) ジフェノール性エポキシ縮合ポリマーと、

(ii) 前記少なくとも1種のエポキシ化合物1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を含む少なくとも1種のエポキシ化合物と

を含むエポキシ系

を含むことを特徴とするポリエステル組成物。

【請求項2】

前記少なくとも1種のエポキシ化合物の前記エポキシ基がフェノール性化合物のグリシジルエーテルを含むことを特徴とする請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項3】

前記エポキシ系が前記少なくとも1種のポリエステル100グラム当たり2～30ミリ当量の全エポキシ官能基を有することを特徴とする請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項4】

成分(b)(ii)が前記全エポキシ官能基の10～75%を含むことを特徴とする請求項3に記載のポリエステル組成物。

【請求項5】

成分(b)(ii)が1種のエポキシ化合物を含むことを特徴とする請求項4に記載のポリエステル組成物。

【請求項6】

前記少なくとも1種のエポキシ化合物が前記少なくとも1種のエポキシ化合物1分子当たり少なくとも3個のエポキシ基を含むことを特徴とする請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項7】

前記少なくとも1種のエポキシ化合物が前記少なくとも1種のエポキシ化合物1分子当たり少なくとも4個のエポキシ基を含むことを特徴とする請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項8】

前記少なくとも1種のエポキシ化合物の前記エポキシ基がフェノール性化合物のグリシジルエーテルを含むことを特徴とする請求項7に記載のポリエステル組成物。

【請求項9】

前記エポキシ系が前記少なくとも1種のポリエステル100グラム当たり2～30ミリ当量の全エポキシ官能基を有することを特徴とする請求項8に記載のポリエステル組成物。

【請求項10】

成分(b)(ii)が前記全エポキシ官能基の10～75%を含むことを特徴とする請求項9に記載のポリエステル組成物。

【請求項11】

成分(b)(ii)が1種のエポキシ化合物を含むことを特徴とする請求項10に記載のポリエステル組成物。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern. Application No. PCT/US 02/22288
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08L63/00 C08L67/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 857 742 A (CIBA GEIGY AG) 12 August 1998 (1998-08-12) claims	1,2
X	US 5 182 344 A (PARKER THEODORE L) 26 January 1993 (1993-01-26) claims; example 1	1,2
P,X	EP 1 209 200 A (TORAY INDUSTRIES) 29 May 2002 (2002-05-29) page 3, line 32 -page 4, line 1; claims; examples; tables	1-11
A	US 4 549 000 A (WIDMER HANS R ET AL) 22 October 1985 (1985-10-22) claims	1
	--- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 (to be 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 January 2003		Date of mailing of the international search report 27/01/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2208 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Deraedt, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern. Application No. PCT/US 02/22288
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 877 240 A (PIRET WILLY H ET AL) 2 March 1999 (1999-03-02) claims	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 271 (C-311), 29 October 1985 (1985-10-29) & JP 60 119216 A (ASAHI KASEI KOGYO KK), 26 June 1985 (1985-06-26) abstract	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Intern.	Application No
				PCT/US 02/22288	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP 0857742	A	12-08-1998	BR	9800582 A	06-07-1999
			CN	1195684 A	14-10-1998
			EP	0857742 A2	12-08-1998
			JP	10219145 A	18-08-1998
			US	6117952 A	12-09-2000
			US	6350825 B1	26-02-2002
US 5182344	A	26-01-1993	US	5037903 A	06-08-1991
			CA	2024947 A1	12-03-1991
			EP	0417601 A2	20-03-1991
			JP	3237119 A	23-10-1991
EP 1209200	A	29-05-2002	CN	1354199 A	19-06-2002
			EP	1209200 A2	29-05-2002
			JP	2002220454 A	09-08-2002
			US	2002099150 A1	25-07-2002
US 4549000	A	22-10-1985	AT	35275 T	15-07-1988
			DE	3472264 D1	28-07-1988
			EP	0119164 A1	19-09-1984
			ES	8507587 A1	16-12-1985
			US	4604308 A	05-08-1986
US 5877240	A	02-03-1999	CA	2301897 A1	08-04-1999
			DE	69801058 D1	09-08-2001
			DE	69801058 T2	18-10-2001
			WO	9916720 A1	08-04-1999
			EP	1021383 A1	26-07-2000
			JP	2001518438 T	16-10-2001
			US	6005026 A	21-12-1999
JP 60119216	A	26-06-1985	NONE		

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ウィリアム イー . ガッリソン

アメリカ合衆国 8 7 1 1 1 ニューメキシコ州 アルブケルケ コスタ デル ドン ノース  
イースト 1 1 0 0 4

Fターム(参考) 4J002 CD002 CD052 CF031 CF061 EL026 GG00

4J036 AC01 AD01 AD07 AD08 AD09 AF19 AF22 AF23 AF26 AF27  
AF28 FB11