

(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
2024年1月11日(11.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/009641 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 67/02 (2006.01) C08K 7/14 (2006.01)
B29B 9/06 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08G 64/00 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08K 3/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/019638

(22) 国際出願日: 2023年5月26日(26.05.2023)

(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 2022-107531 2022年7月4日(04.07.2022) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宮本 皓平 (MIYAMOTO Kohei); 〒4558502 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 Aichi (JP). 東城 裕介 (TOJO Yusuke); 〒4558502 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 Aichi (JP). 梅津 秀之 (UMETSU Hideyuki); 〒4558502 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 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE THEREFROM

(54) 発明の名称: 熱可塑性ポリエステル樹脂組成物およびそれをを用いた成形品

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of obtaining a molded article which is excellent in terms of laser transmission and releasability and is reduced in gas emission and unevenness in laser transmittance. A purpose of the present invention is to provide a thermoplastic polyester resin composition obtained by mixing 100 parts by weight of a poly(butylene terephthalate) resin (A) in which a monohydric aliphatic alcohol having 10-50 carbon atoms has combined in an amount of 0.1-2.0 mol% per 100 mol% structural units derived from terephthalic acid, 10-80 parts by weight of a polycarbonate resin (B), and 10-100 parts by weight of glass fibers (C) which have a B₂O₃ content of 15-25 wt% in terms of oxide amount with respect to the composition of the whole glass fibers.

(57) 要約: 本発明は優れたレーザー透過性、離型性、低ガス性を有し、さらに、レーザー透過率のばらつきを低減する成形品を得ることを課題とし、炭素数が10以上50以下の一価の脂肪族アルコールが、テレフタル酸由来の構造単位100モル%に対して、0.1~2.0モル%化合したポリブチレンテレフタレート樹脂(A)100重量部、および、該ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対して、ポリカーボネート樹脂(B)10~80重量部と、ガラス繊維の組成の全量に対して酸化物換算でB₂O₃の含有率が15~25重量%であるガラス繊維(C)10~100重量部とを配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物とすることを本旨とする。

WO 2024/009641 A1

明 細 書

発明の名称：

熱可塑性ポリエステル樹脂組成物およびそれを用いた成形品

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物およびそれを成形してなる成形品に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性ポリエステル樹脂は、その優れた射出成形性や機械物性などの諸特性を生かし、機械機構部品、電気・電子部品および自動車部品などの幅広い分野に利用されている。

[0003] さらに近年、周波数が1GHz帯以上の高周波を利用した高速通信規格に基づいた携帯用通信末端や自動車用ミリ波センサーなどの高周波伝送部品への適用に対して、比誘電率や誘電正接を低減した材料が求められている。高周波伝送部品の材料において、特に誘電正接が高いと、高周波信号と材料が接した場合に高周波が熱に変換されてしまうため、信号強度の低下により通信距離などの通信精度が低下する現象が起こり、課題となっている。

[0004] 熱可塑性ポリエステルの誘電特性を改善する方法として、炭素数が10以上50以下の脂肪族基を導入し、水酸基末端濃度を特定の範囲以下とした熱可塑性ポリエステル樹脂を用いる方法（特許文献1）などが開示されている。

[0005] また、誘電特性が要求される高周波伝送部品では、製品形状の複雑化に伴い複数のパーツの接合が行われる場合がある。その接合工法の中でも、重ね合わせた樹脂成形体にレーザー光を照射し、一方の成形体を透過させてもう一方で吸収させることで樹脂を溶融、融着させるレーザー溶着工法がある。これは、接合面が三次元的に複雑な形状であっても接合が可能であること、非接触加工が可能であること、バリ発生が無い等の利点を活かして、適用が拡大しつつある接合工法である。

- [0006] しかしながら、ポリエステル樹脂の中でも高い結晶性に起因して高い寸法安定性や成形安定性を有するポリブチレンテレフタレート樹脂は、その結晶性の高さのためレーザー透過性が低くなり、接着強度が低下する傾向がある。そのため、ポリブチレンテレフタレート樹脂をレーザー光線透過側の成形品として用い、レーザー溶着工法を適用する際には、レーザー透過性の向上のために、成形品の薄肉化が必要であり、成形品の厚みの制限が非常に厳しく、製品設計の自由度が小さかった。
- [0007] 熱可塑性ポリエステル樹脂組成物のレーザー透過性を改善するため、非晶性の樹脂でありレーザー透過性に優れるポリカーボネート樹脂を配合してなる樹脂組成物が開示されている（例えば特許文献2～4）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：国際公開第2021/020208号
特許文献2：国際公開第2020/235472号
特許文献3：特開2021-95484号公報
特許文献4：特開2003-292752号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、特許文献1に開示された熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、レーザー透過性を向上させるためにさらにポリカーボネート樹脂を配合した場合には、ある程度の低誘電性、レーザー透過性の向上が得られるものの、高温で処理した時にガスが発生することや、射出成形時の離型性が低下して成形品が変形することにより、レーザー溶着時に溶着強度を低下させる課題があった。
- [0010] また特許文献2～4に開示された発明は、レーザー透過性を向上させるためにポリカーボネート樹脂を配合しており、優れたレーザー透過率を発現させている。しかしながら、非晶性の樹脂であるポリカーボネート樹脂が配合

されたことで射出成形品において結晶化が不十分である領域が存在することでレーザー透過率のばらつきが増大する場合があります、また高温で処理した時のガスの発生量が増大することや、射出成形時の成形品の金型への貼り付きが発生し、離型性が低下して脱型時に成形品が変形することによりレーザー溶着性を低下させる場合があった。また、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の低誘電化が不十分であり、その改善のためにポリカーボネート樹脂を多量に配合する場合には、得られる成形品の低ガス性、離型性がさらに低下するという課題があった。

[0011] 本発明は、優れたレーザー透過性、低ガス性、および離型性を有し、さらにレーザー透過率のばらつきを抑制した熱可塑性ポリエステル樹脂組成物およびその成形品を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記した課題を解決するために検討を重ねた結果、特定量の脂肪族アルコール成分が化合されたポリブチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂、特定の組成のガラス繊維が配合された樹脂組成物とすることによって、上記した課題を解決できることを見出し、本発明に達した。すなわち本発明は、以下の構成を有する。

[1] 炭素数が10以上50以下の一価の脂肪族アルコールが、テレフタル酸由来の構造単位100モル%に対して、0.1～2.0モル%化合したポリブチレンテレフタレート樹脂(A)100重量部、および、該ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対して、ポリカーボネート樹脂(B)10～80重量部と、ガラス繊維組成の全量に対して酸化物換算で B_2O_3 の含有率が15～25重量%であるガラス繊維(C)10～100重量部とを配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

[2] 前記ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対し、さらにクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、またはジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂であるエポキシ化合物(D)を0.1～5重量部配合してなる[1]に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

〔３〕前記ポリカーボネート樹脂（Ｂ）が、４－ α －クミルフェノキシ基を分子末端に持つ構造を有していることを特徴とする〔１〕または〔２〕に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

〔４〕〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を溶融成形してなる成形品。

〔５〕レーザー溶着用成形品である、〔４〕に記載の成形品。

発明の効果

〔００１３〕 本発明によれば、優れたレーザー透過性、離型性、および低ガス性を有し、さらにレーザー透過率のばらつきが抑制された熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、および成形品を得ることができる。

図面の簡単な説明

〔００１４〕〔図１〕レーザー透過率を評価するための試験片とレーザー透過率のばらつきを評価するための測定部位を示す概略上面図である。

発明を実施するための形態

〔００１５〕 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物について、詳細に説明する。

〔００１６〕 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、炭素数が１０以上５０以下の一価の脂肪族アルコールが、テレフタル酸由来の構造単位１００モル％に対して、０．１～２．０モル％化合したポリブチレンテレフタレート樹脂（Ａ）（以下、「（Ａ）成分」ということがある）１００重量部、および、（Ａ）成分１００重量部に対して、ポリカーボネート樹脂（Ｂ）（以下、「（Ｂ）成分」ということがある）１０～８０重量部と、ガラス繊維の組成の全量に対して酸化物換算で B_2O_3 の含有率が１５～２５重量％であるガラス繊維（Ｃ）（以下、「（Ｃ）成分」ということがある）１０～１００重量部とを配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物である。

〔００１７〕 テレフタル酸と１，４－ブタンジオールとから得られるポリブチレンテレフタレート樹脂は、その１，４－ブタンジオール由来の水酸基末端の運動性に起因して、高周波下での誘電損失が生じて誘電特性が悪化することがある。水酸基末端に由来する誘電特性の悪化に対して、炭素数が１０以上５０以

下の一価の脂肪族アルコールが、テレフタル酸由来の構造単位（すなわち、テレフタロイル基）１００モル％に対して、０．１～２．０モル％化合したポリブチレンテレフタレート樹脂を適用することによって誘電特性を改善することができる。そのようなポリブチレンテレフタレート樹脂に特定量のポリカーボネート樹脂、および、特定の組成をもった特定量のガラス繊維が配合されることで、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の結晶特性が制御され、射出成形時の固化速度のばらつきが抑制されるため、低誘電特性に加えて、さらにレーザー透過特性、離型性、低ガス性が向上することを新たに見出した。

[0018] 本発明に用いる（Ａ）成分は、テレフタル酸の残基と１，４－ブタンジオールの残基を主構造単位とし、さらに炭素数が１０以上５０以下の一価の脂肪族アルコールの残基を有する重合体である。ここで「残基」とは、エステル構造を与える構造部分までを含んだ基をいい、すなわち、脱水縮合時に取り除かれるカルボキシル基中の水酸基、水酸基中の水素を除いた残りの基を意味する。また、「主構造単位とする」とは、上記の残基を全構造単位中の５０モル％以上有することを指し、それらの残基を８０モル％以上有することが好ましい態様であり、それらの残基を９０モル％以上有することがさらに好ましい。上記の限りにおいて、ポリブチレンテレフタレート樹脂は、テレフタル酸と１，４－ブタンジオール以外のモノマーが共重合された共重合体であってもよい。

[0019] 共重合に用いるモノマーとしては、例えば、イソフタル酸、フタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、ビス（ｐ－カルボキシフェニル）メタン、１，４－アントラセンジカルボン酸、１，５－アントラセンジカルボン酸、１，８－アントラセンジカルボン酸、２，６－アントラセンジカルボン酸、９，１０－アントラセンジカルボン酸、４，４’－ジフェニルエーテルジカルボン酸、５－テトラブチルホスホニウムイソフタル酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体や、エチレングリコール、１，

3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオール、ダイマージオールなどの炭素数2~20の脂肪族または脂環式グリコールおよびこれらのエステル形成性誘導体などジオール化合物が挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0020] 本発明に用いる(A)成分は、炭素数が10以上50以下の一価の脂肪族アルコールが、テレフタル酸由来の構造単位100モル%に対して、0.1~2.0モル%化合したポリブチレンテレフタレート樹脂であることを特徴とする。このようなポリブチレンテレフタレート樹脂を適用することで、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の低誘電性が向上することに加えて、(B)成分および(C)成分が配合された際に、熔融加工時の固化特性が制御されることで、レーザー透過性、離型性、低ガス性が向上することができ、脂肪族アルコールが化合される量は、レーザー透過性が向上する観点から、テレフタル酸由来の構造単位100モル%に対して、0.5モル%以上が好ましく、0.7モル%以上がより好ましい。また、その上限としては、1.8モル%以下が好ましく、1.6モル%以下がより好ましい。

[0021] 本発明に用いられる炭素数が10以上50以下の一価の脂肪族アルコールは、炭素原子および水素原子からなる炭化水素を主骨格とし、水酸基を一つ有する単官能のアルコールであり、炭素原子が鎖状につながった構造において直鎖もしくは分岐、環状構造を有していてもよい。その例として、デシル基(C10)、ウンデシル基(C11)、ドデシル基(C12)、トリデシル基(C13)、テトラデシル基(C14)、ペンタデシル基(C15)、ヘキサデシル基(C16)、ヘプタデシル基(C17)、オクタデシル基(C18)、ノナデシル基(C19)、イコシル基(C20)、ヘンイコシル基(C21)、ドコシル基(C22)、トリコシル基(C23)、テトラコシル基(C24)、ペンタコシル基(C25)、ヘキサコシル基(C26)、ヘプタコシル基(C27)、オクタコシル基(C28)、トリアコンチル基(C30)、テトラコンチル基(C40)などの直鎖の飽和脂肪族基を有

するアルコール化合物、ブチルヘキシル基（C 1 0）、ブチルオクチル基（C 1 2）、ヘキシルオクチル基（C 1 4）、ヘキシルデシル基（C 1 6）、オクチルデシル基（C 1 8）、ヘキシルドデシル基（C 1 8）、トリメチルブチルトリメチルオクチル基（C 1 8）、ブチルテトラデシル基（C 1 8）、ヘキシルテトラデシル基（C 2 0）、オクチルテトラデシル基（C 2 2）、オクチルヘキサデシル基（C 2 4）、デシルテトラデシル基（C 2 4）、ドデシルテトラデシル基（C 2 6）、ドデシルヘキサデシル基（C 2 8）、ドデシルヘキサデシル基（C 2 8）、テトラデシルオクタデシル基（C 3 2）、ヘキサデシルイコサシル基（C 3 6）などの分岐を有する飽和脂肪族基を有するアルコール、パルミトレイル基（C 1 6）、オレイル基（C 1 8）、リノレイル基（C 1 8）、エルシル基（C 2 2）などの不飽和脂肪族基を有するアルコールが挙げられる。なお、上記説明において「C」の後の数字はその基に含まれる炭素原子の数（炭素数と同義）を表す。これらの中で、色調の点から直鎖や分岐を有する飽和脂肪族炭化水素基に水酸基が結合したアルコールが好ましく、さらに流動性の点から分岐を有する飽和脂肪族炭化水素に水酸基が結合したアルコール基であることが好ましい。脂肪族基の炭素数は10以上50以下であれば低誘電性、レーザー透過性に優れる効果が得られ、さらにこれらを向上できる点で、炭素数の下限は16以上であることが好ましく、20以上であることがさらに好ましい。炭素数の上限は36以下であることが好ましく、30以下であることがさらに好ましい。

[0022] (A) 成分は、前記のなかでも炭素数が16以上36以下の分岐を有する飽和脂肪族基を分子末端に有しているポリブチレンテレフタレート樹脂であることが好ましく、飽和脂肪族基の官能基濃度が0.005 mmol/g以上0.20 mmol/g以下であることが好ましい。飽和脂肪族基の官能基濃度が0.005 mmol/g以上であれば流動性および誘電特性を向上できるため好ましい。より好ましくは0.010 mmol/g以上、さらに好ましくは0.020 mmol/g以上、特に好ましくは0.040 mmol/g以上である。一方、飽和脂肪族基の官能基濃度が0.20 mmol/g

以下であれば、機械物性や耐熱性を向上することができるため好ましい。より好ましくは 0.18 mmol/g 以下であり、さらに好ましくは 0.15 mmol/g 以下である。本発明において、分子末端に存在する脂肪族基の官能基濃度は、重ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒として $^1\text{H-NMR}$ によって測定した末端基由来のピークの積分比により求めた値である。

[0023] (A)成分においては、水酸基の官能基濃度が 0.050 mmol/g 以下であることが好ましい。水酸基の官能基濃度は、さらに誘電正接を低減できる点で、より好ましくは 0.040 mmol/g 以下、さらに好ましくは 0.030 mmol/g 以下である。なお、水酸基の官能基濃度の下限は 0 mmol/g である。(A)成分の水酸基の官能基濃度は、重ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒として $^1\text{H-NMR}$ によって測定した末端基由来のピークの積分比により求めた値である。

[0024] (A)成分においては、耐加水分解性に優れる観点からカルボキシル基濃度が 0.070 mmol/g 以下であることが好ましい。カルボキシル基濃度は、好ましくは 0.060 mmol/g 以下であり、より好ましくは 0.050 mmol/g 以下である。カルボキシル基濃度の下限値は、 0 mmol/g である。ここで、(A)成分のカルボキシル基濃度は、(A)成分を α -クレゾール/クロロホルム溶媒に溶解させた後、エタノール性水酸化カリウムで滴定し、測定した値である。

[0025] (A)成分の融点は 180°C 以上であることが好ましい。融点が 180°C 以上であることで、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の耐熱性を向上させることができる。融点は耐熱性の点で、好ましくは 190°C 以上であり、より好ましくは 200°C 以上である。(A)成分の融点は、DSC（示差走査熱量測定）にて、 25°C から 20°C/min で昇温した時に得られる吸熱融解ピークのピーク温度の値である。

[0026] (A)成分は、機械物性をより向上させる点で、重量平均分子量（ M_w ）が $8,000$ 以上であることが好ましい。重量平均分子量（ M_w ）は、より好ましくは $9,000$ 以上、さらに好ましくは $10,000$ 以上である。ま

た、重量平均分子量 (M_w) が 500,000 以下の場合、流動性が向上できるため、好ましい。重量平均分子量 (M_w) は、より好ましくは 300,000 以下であり、さらに好ましくは 250,000 以下である。本発明において、(A) 成分の重量平均分子量 (M_w) は、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いて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。

[0027] (A) 成分は、機械物性をより向上させる点で、固有粘度 (η_v) が 0.60 dl/g 以上であることが好ましい。固有粘度は、より好ましくは 0.65 dl/g 以上、さらに好ましくは 0.70 dl/g 以上である。また、固有粘度が 2 dl/g 以下の場合、流動性が向上できるため、好ましい。固有粘度は、より好ましくは 1.7 dl/g 以下であり、さらに好ましくは 1.4 dl/g 以下である。本発明において、(A) 成分の固有粘度は、オルトクロロフェノールを溶媒にし、25℃における測定により求められる値である。

[0028] 本発明に用いる (A) 成分は、公知の重縮合法や開環重合法でポリブチレンテレフタレート樹脂を重合する方法や、ポリブチレンテレフタレート樹脂を固相重合する方法により製造することができる。重縮合反応による製造方法としては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、ならびに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、水酸基を低減する観点からはバッチ重合が好ましく、また、直接重合がより好ましく用いられる。

[0029] 本発明に用いる (A) 成分は、重縮合反応による製造方法の場合は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを、エステル化反応またはエステル交換反応し、次いで重縮合反応する過程において、炭素数 10 以上 50 以下の一価の脂肪族アルコールをエステル化反応、エステル交換反応、および重縮合反応から選択されるいずれかの任意の段階で加えることにより製造することができる。それらはエステル交換反応、もしくは重縮合反応の任意の段階で加えることがで

きる。特に誘電特性に優れる樹脂が得られる点で、炭素数10以上50以下の一価の脂肪族アルコールをエステル化反応、エステル交換反応のいずれかの任意の段階で加えることにより製造することが好ましい。

[0030] (A) 成分の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い。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-*tert*-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、ブチルヒドロキシルスズオキシド、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、三酸化アンチモンおよび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。これらを2種以上用いてもよい。

[0031] これらの重合反応触媒の中でも、有機チタン化合物およびスズ化合物が好ましく、チタン酸のテトラ-*n*-ブチルエステルがさらに好ましく用いられる。重合反応触媒の添加量は、得られるポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、0.01~0.2重量部の範囲が好ましい。

[0032] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、炭素数が10以上50以下の一価の脂肪族アルコールが、テレフタル酸由来の構造単位100モル%に対して、0.1~2.0モル%化合したポリブチレンテレフタレート樹脂（

A) 100重量部、および、該ポリブチレンテレフタレート樹脂 (A) 100重量部に対して、ポリカーボネート樹脂 (B) 10~80重量部が配合されていることを特徴とする。ポリカーボネート樹脂 (B) が (C) 成分とともに配合されていることで、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の結晶特性が制御され、射出成形時の固化速度のばらつきが抑制されるため、優れたレーザー透過性と、レーザー透過率のばらつき抑制を両立することができる。さらに、射出成形時の離型による成形品の変形を抑制することができる。

[0033] 本発明に用いる (B) 成分は、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物をホスゲン、炭酸ジエステル等のカーボネート前駆体と反応させることにより容易に得ることができる。反応方法としては公知の方法が用いられ、例えば、界面重合法、溶融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法、および環状カーボネート化合物の開環重合法などを挙げることができる。

[0034] 芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン [ビスフェノール A] が代表的である。その他、例えば、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) プロパンなどのビス (ヒドロキシアリール) アルカン類; 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンなどのビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカン類; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメ

チルジフェニルエーテルなどのジヒドロキシジアリールエーテル類；4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4，4'-ジヒドロキシ-3，3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類；4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4，4'-ジヒドロキシ-3，3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4，4'-ジヒドロキシ-3，3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類等が挙げられる。これらを2種以上使用してもよい。

[0035] 芳香族ジヒドロキシ化合物と反応させるカーボネート前駆体としては、ホスゲン、炭酸ジエステルなどが挙げられる。炭酸ジエステルとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等のジアリールカーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート類などが挙げられる。

[0036] (B)成分は、芳香族ジヒドロキシ化合物、カーボネート前駆体と、その他の化合物、例えば、ピペラジン、ジピペリジルハイドロキノン、レゾルシン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル類との共重合体であってもよい。フロログルシン等の多官能性化合物を共重合することにより、分岐を有するポリカーボネート樹脂を得ることができる。

[0037] (B)成分の分子量は、溶媒としてメチレンクロライドを用い、温度25℃で測定された溶液粘度より換算した粘度平均分子量で、好ましくは10,000～50,000であり、より好ましくは15,000～40,000であり、最も好ましくは18,000～30,000である。所望の分子量のポリカーボネート樹脂を得る方法としては、例えば、末端停止剤または分子量調節剤を用いる方法や、重合反応条件を選択する方法等、公知の方法が採用される。

[0038] (B)成分は、4- α -キミルフェノキシ基を分子鎖の末端に持つ構造であることが好ましい。ポリカーボネート樹脂の末端が、*t*-ブチルフェノー

ル構造（*t*-ブチルフェノキシ基）やフェノール構造（フェノキシ基）ではなく、*p*-クミルフェノール構造（4- α -クミルフェノキシ基）により封鎖されていることで、その末端構造に起因するガスの発生が抑制されるため、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は特に低ガス性、離型性に優れるとともに、レーザー透過率のばらつきが抑制されるため好ましい。ポリカーボネート樹脂の末端構造は、熱分解により生じるガス成分のGC-MS解析により分析することができる。また、このような末端構造を有するポリカーボネート樹脂は、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの溶融エステル交換法により得ることができる。

[0039] 本発明に用いる（B）成分の配合量は、（A）成分100重量部に対して10～80重量部である。（B）成分の配合量が10重量部未満であると、（A）成分の結晶成分の増大に起因するレーザー透過性の低下、レーザー透過率のばらつきの増大が生じる。（B）成分の配合量は、（A）成分100重量部に対して、好ましくは20重量部以上であり、より好ましくは30重量部以上である。一方、ポリカーボネート樹脂（B）の配合量が（A）成分100重量部に対して80重量部を超えると、流動性の悪化による成形品表面のレーザーの散乱が生じてレーザー透過性が低下する。また、固化速度の低下に起因する離型性、低ガス性の悪化が生じる。（B）成分の配合量は、（A）成分100重量部に対して、好ましくは70重量部以下であり、より好ましくは60重量部以下である。

[0040] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、炭素数が10以上50以下の一価の脂肪族アルコールが、テレフタル酸由来の構造単位100モル%に対して、0.1～2.0モル%化合したポリブチレンテレフタレート樹脂（A）100重量部に対して、ガラス繊維の組成の全量に対して酸化物換算で B_2O_3 の含有率が15～25重量%であるガラス繊維（C）10～100重量部が配合されていることを特徴とする。このような組成のガラス繊維が（B）成分とともに配合されていることで、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、（A）成分と（C）成分との界面間でのレーザーの屈折が抑制

されるためレーザー透過性に優れるとともに、射出成形時の（A）成分と（B）成分の固化速度のばらつき抑制が促進されるため、優れた離型性、低ガス性を発現することができる。

[0041] 本発明に用いる（C）成分は、ガラス繊維の組成の全量に対して、酸化物換算で B_2O_3 を15～25重量%含有していることを特徴とする。 B_2O_3 の含有率が15重量%未満である場合は、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物のレーザー透過性が不十分である。 B_2O_3 の含有率は、レーザー透過性、および低誘電性の観点から16重量%以上が好ましい。一方、 B_2O_3 の含有率が25重量%を超える場合は、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の機械強度が不十分である。 B_2O_3 の含有率は、機械強度および、ガラス繊維の生産性の観点から酸化物換算で23重量%以下が好ましく、21%重量以下がより好ましい。なお、定量的なガラス繊維の組成の測定方法としては、蛍光X線分析を用い、得られた各成分の原子濃度を酸化物の重量に換算して求める。すなわち、ガラス繊維の組成の全量としては酸化物換算での総和を100重量%として、各成分の含有率は求められる。

[0042] （C）成分は、配合前の状態として、チョップドストランドタイプやロービングタイプのガラス繊維であることができ、その表面をアミノシラン化合物やエポキシシラン化合物などのシランカップリング剤および／またはウレタン、アクリル酸／スチレン共重合体などのアクリル酸からなる共重合体、アクリル酸メチル／メタクリル酸メチル／無水マレイン酸共重合体などの無水マレイン酸からなる共重合体、酢酸ビニル、ビスフェノールAジグリシジルエーテルやノボラック系エポキシ化合物などの1種以上のエポキシ化合物などを含有した集束剤で処理されたガラス繊維が好ましく用いられる。

[0043] （C）成分は、エポキシ化合物などを含有した集束剤で処理されたガラス繊維であれば、（A）成分との反応性に優れ、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の機械特性、耐熱性に優れることからさらに好ましい。シランカップリング剤および／または集束剤はエマルジョン液に混合されて使用されていてもよい。また、（C）成分の繊維径（円平均相当径）は1～30 μ

mの範囲が好ましい。ガラス繊維の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物中での分散性の観点から、その下限値については、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。機械強度の観点からその上限値については、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。また、(C)成分の繊維断面の形状は通常は円形状であるが、任意の縦横比の楕円形状、扁平形状、および、まゆ型形状など任意な断面形状とすることもできる。

[0044] 本発明に用いる(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対し10～100重量部である。(C)成分が10重量部未満であると、機械強度、耐熱性が不十分であり、離型性、低ガス性が低下する。(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、15重量部以上が好ましく、20重量部以上がより好ましく、25重量部以上がさらに好ましい。一方、(C)成分が100重量部を超えると、流動性の低下により成形性が悪化し、レーザー透過性が悪化する。(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、90重量部以下が好ましく、80重量部以下がより好ましく、70重量部以下がさらに好ましい。

[0045] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、前記の(C)成分以外に、その他の無機充填材を配合することができる。例えば、繊維状、ウィスカー状、針状、粒状、粉末状または層状の無機充填材が挙げられ、具体的にはPAN系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、芳香族ポリアミド繊維や液晶性ポリエステル繊維などの有機繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウムウィスカー、チタン酸バリウムウィスカー、窒化ケイ素ウィスカー、硫酸カルシウムウィスカー、針状酸化チタン、ガラスビーズ、ミルドファイバー、ガラスフレーク、ワラストナイト、シリカ、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムと酸化アルミニウムの混合物、微粉ケイ酸、ケイ酸アルミニウム、酸化ケイ素、スメクタイト系粘土鉱物（モンモリロナイト、

ヘクトライト)、バーミキュライト、マイカ、フッ素テニオライト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウム、およびドロマイトなどが挙げられる。上記の無機充填材は、その表面が公知のカップリング剤(例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など)、その他の表面処理剤で処理されていてもよい。また、上記の無機充填材は、2種以上を併用してもよい。

[0046] また、上記の(C)成分以外に、本発明で用いるその他の無機充填材として、レーザー透過率のばらつきを低減できる観点から、さらにタルクが配合されていることが好ましい。

[0047] タルクの配合量は、レーザー透過率のばらつきをより低減し、耐熱性を向上できる点で、(A)成分100重量部に対して0.01重量部以上とすることが好ましく、0.08重量部以上がより好ましい。一方、レーザー透過性を向上できる点から、(A)成分100重量部に対して0.8重量部以下とすることが好ましく、0.5重量部以下がより好ましい。

[0048] タルクの平均粒子径は、レーザー透過性を向上できる点で、10 μ m以下が好ましく、5 μ m以下がより好ましく、4 μ m以下がさらに好ましい。下限値については特に限定しないが、生産性の点から0.1 μ m以上が好ましい。なお、平均粒子径は(株)島津製作所製レーザー粒度分布計SALD-2000による粒子径測定により求めた体積基準の累積分布における50%累積時の粒径値である。

[0049] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、耐加水分解性を向上させるとともに、レーザー透過性を向上させる観点から、さらに二官能以上のエポキシ化合物が配合されていることが好ましい。

[0050] 二官能以上のエポキシ化合物としては、例えばグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジル基含有ビニル系重合体等などが挙げられる。

[0051] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンとビス

フェノールAから製造されるエポキシ樹脂、エピクロロヒドリンとビスフェノールFから製造されるエポキシ樹脂、ノボラック樹脂にエピクロロヒドリンを反応させたフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型樹脂、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂等が例示される。

[0052] グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンと、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、p-オキシ安息香酸およびダイマー酸から選択されるいずれか、から製造されるエポキシ樹脂、トリメシン酸トリグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル、ピロメリット酸テトラグリシジルエステル等が例示される。

[0053] グリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンと、アニリン、ジアミノジフェニルメタン、p-アミノフェノール、メタキシレンジアミンおよび1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンから選択されるいずれか、から製造されるエポキシ樹脂、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルーパラアミノフェノール、トリグリシジルーメタアミノフェノール、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン、トリグリシジルシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート、ナフタレン等が例示される。

[0054] 脂環式エポキシ樹脂としては、シクロヘキセンオキサイド基、トリシクロデセンオキサイド基、シクロペンテンオキサイド基を有する化合物等が例示される。

[0055] 複素環式エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンと、ヒダントインまたはイソシアヌル酸から製造されるエポキシ樹脂等が例示される。

[0056] グリシジル基含有ビニル系重合体としては、グリシジル基含有ビニル系単位を形成する原料モノマーをラジカル重合したものが挙げられる。グリシジル基含有ビニル系単位を形成する原料モノマーの具体例としては、(メタ)

アクリル酸グリシジル、*p*-スチリルカルボン酸グリシジル等の不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステル、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和ポリカルボン酸のモノグリシジルエステルまたはポリグリシジルエステル、アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、スチレン-4-グリシジリエーテル等の不飽和グリシジリエーテル等が挙げられる。

[0057] なかでも、エポキシ基同士の反応を抑制し、効率的に（A）成分の末端基と反応することができる点で、グリシジリエーテル系化合物が好ましく、中でもクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、または、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、または、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂であるエポキシ樹脂を「エポキシ化合物（D）」ということがある）がより好ましく、さらに耐加水分解性を向上できる点でジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂がさらに好ましい。

[0058] 二官能以上のエポキシ化合物の配合量は、レーザー透過性、耐加水分解性を向上できる点で、（A）成分100重量部に対して0.1重量部以上が好ましく、0.5重量部以上がより好ましく、1重量部以上がさらに好ましい。一方、流動性、成形加工性の観点から、二官能以上のエポキシ化合物の配合量は（A）成分に対して5重量部以下が好ましく、3重量部以下がより好ましい。

[0059] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、さらにリン系安定剤が配合されていることが好ましい。リン系安定剤は、（A）成分と（B）成分のエステル交換反応を抑制し、離型性、低ガス性を向上させることができるので好ましく用いられる。

[0060] リン系安定剤としては、例えば、ホスフェート化合物、ホスファイト化合物が挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。なかでも、ホスフェート系安定剤が好ましく、例えば、モノステアリルアシッドホスフェート、ジステアリルアシッドホスフェート、メチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、オクチルアシッドホスフェート、イソデシルアシッドホスフェートなどが挙げられる。

- [0061] リン系安定剤の配合量は、（Ａ）成分１００重量部に対して、０．０１～０．５重量部が好ましい。離型性の観点から０．０２重量部以上がさらに好ましい。一方、低ガス性の観点からリン系安定剤の配合量は、（Ａ）成分１００重量部に対して、０．３重量部以下がより好ましい。
- [0062] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、さらに離型剤が配合されていることが好ましい。離型剤を配合することで熔融加工時に金型からの離型性を向上させることができる。
- [0063] 離型剤としては、例えばモンタン酸やステアリン酸などの高級脂肪酸エステル系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、エチレンビスステアロアマイド系ワックスなどが挙げられる。なかでも、離型性に加えて、レーザー透過性の低下を抑制する観点から、ステアリン酸の高級脂肪酸エステル系ワックスが好ましい。
- [0064] 離型剤の配合量は、（Ａ）成分１００重量部に対し、０．０１～１重量部が好ましい。その配合量は、離型性の観点から下限としては０．０３重量部以上とすることがより好ましく、耐熱性の観点から上限としては０．６重量部以下とすることがより好ましい。
- [0065] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、（Ａ）成分および（Ｂ）成分以外の他の熱可塑性樹脂を配合してもよい。（Ａ）成分および（Ｂ）成分以外の熱可塑性樹脂としては、例えば、本発明の（Ａ）成分には該当しない熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ビニル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、芳香族または脂肪族ポリケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、熱可塑性澱粉樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、酢酸セルロース樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、液晶ポリマーなどを挙げることができる。これらを２種以上配合してもよい。なお、（Ａ）成分および（Ｂ）成分以外の熱可塑性樹脂を配合する場合、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物中の樹脂種の

中で、（Ａ）成分の割合が最も多いことが好ましい

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂は、必要に応じて相溶化剤を配合してもよい。相溶化剤を配合することで（Ａ）成分と（Ｂ）成分との相溶性が向上し、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の機械特性、耐熱性に優れるため好ましい。相溶化剤は、エポキシ基、酸無水物基、オキサゾリン基、イソシアネート基、カルボジイミド基などの反応性官能基を有していることが相溶性向上の点から好ましく、反応性制御の点からエポキシ基を有していることが好ましい。

[0066] 相溶化剤を使用する場合は、必要に応じて反応触媒を使用してもよい。反応触媒を使用することで相溶化剤の反応が促進され、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との相溶性がより向上するため好ましい。反応触媒は、第３級アミン、アミジン化合物、有機ホスフィンおよびその塩、イミダゾール、およびホウ素化合物などが挙げられる。これらを２種以上使用してもよい。

[0067] 本発明の熱可塑性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、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、難燃剤、顔料、染料および帯電防止剤などの任意の添加剤を配合することができる。

[0068] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を製造する方法としては、例えば、（Ａ）成分、（Ｂ）成分および（Ｃ）成分と、必要に応じて各種添加剤を予備混合して、溶融混練機に供給して溶融混練する方法、あるいは、重量フィダーなどの定量フィダーを用いて所定量の各成分を溶融混練機に供給して溶融混練する方法などが挙げられる。溶融混練機としては、例えば“ユニメルト”あるいは“ダルメージ”タイプのスクリーを備えた単軸押出機、二軸押出機、三軸押出機、コニカル押出機およびニーダータイプの混練機などを用いることができる。

[0069] 上記の予備混合の例として、ドライブレンドする方法や、タンブラー、リボンミキサーおよびヘンシェルミキサー等の機械的な混合装置を用いて混合する方法などが挙げられる。また、（Ｃ）成分は、二軸押出機などの多軸押出機の前入れ部とベント部の途中にサイドフィーダーを設置して添加しても

よい。また、液体の添加剤の場合は、二軸押出機などの多軸押出機の元込め部とベント部の途中に液添ノズルを設置してプランジャーポンプを用いて添加する方法や、元込め部などから定量ポンプで供給する方法などを用いてもよい。

[0070] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、ペレット化して、成形加工に供することが好ましい。ペレット化の方法として、溶融混練機などを用いて溶融混練された熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を、ストランド状に吐出し、ストランドカッターでカッティングする方法が挙げられる。

[0071] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を溶融成形することにより、フィルム、繊維およびその他各種形状の成形品を得ることができる。溶融成形方法としては、例えば、射出成形、押出成形およびブロー成形などが挙げられ、射出成形が特に好ましく用いられる。

[0072] 射出成形の方法としては、通常の射出成形法以外にもガスアシスト成形、2色成形、サンドイッチ成形、インモールド成形、インサート成形およびインジェクションプレス成形などが知られているが、いずれの成形方法も適用できる。

[0073] 本発明の成形品は、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を溶融成形して得られる成形品であり、低誘電性、レーザー透過性に優れる特徴を活かして、機械機構部品、電気部品、電子部品および自動車部品から選ばれる成形品として好適に用いることができる。本発明の成形品は、高いレーザー透過性によりレーザー溶着が可能であることから、レーザー溶着をする自動車用部品、電気・電子部品として好適であり、高周波帯での誘電特性に優れることから、特にレーザー溶着工法が適用される高周波伝送部品に有用である。

[0074] 機械機構部品、電気部品、電子部品および自動車部品の具体的な例としては、ブレーカー、電磁開閉器、フォーカスケース、フライバックトランス、複写機やプリンターの定着機用成形品、一般家庭電化製品、OA機器などのハウジング、バリコンケース部品、各種端子板、変成器、プリント配線板、

ハウジング、端子ブロック、コイルボビン、コネクタ、リレー、ディスクドライブシャーシ、スイッチ部品、コンセント部品、モーター部品、ソケット、プラグ、コンデンサー、各種ケース類、抵抗器、金属端子や導線が組み込まれる電気・電子部品、コンピューター関連部品、音響部品などの音声部品、照明部品、電信機器関連部品、電話機器関連部品、エアコン部品、VTRやテレビなどの家電部品、複写機用部品、ファクシミリ用部品、光学機器用部品、自動車点火装置部品、自動車用コネクタ、および各種自動車用電装部品などが挙げられる。

[0075] さらに高周波伝送部品の具体的な例としては、携帯通信端末や通信基地局、ミリ波センサー、車載通信機器などに使われる電気・電子部品のアンテナ基材、コネクタ、筐体、アンテナカバー、センサーカバーが挙げられる。

実施例

[0076] 次に、実施例により本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物について具体的に説明する。ただし、本発明はここに挙げた例に限定して解釈されるものではない。ここで%および部とは、それぞれ、重量%および重量部を表す。

[0077] [各特性の測定方法]

各実施例および比較例においては、次に記載する測定方法によって、その特性を評価した。

[0078] 1. レーザー透過率およびそのばらつき

試料の樹脂組成物を、日精樹脂工業（株）製NEX1000射出成形機と0.8mm t フィルムゲートおよび幅80mm×長さ80mm×厚さ1mm t キャビティからなる金型を用いて、成形温度を280℃、金型温度80℃の温度条件、50mm/sの射出速度条件で、射出時間と保圧時間は合わせて10秒、冷却時間10秒の成形サイクル条件で、幅80mm×長さ80mm×厚さ1mm t の試験片を成形した。（株）島津製作所製の紫外近赤外分光光度計（UV-3150）を用い、図1に示すとおり試験片1のゲート部2に接する辺のゲート側中央部をA点として、ゲート部とは反対方向に13mm

m移動した点をB点、67mm移動した点をC点とした。B点およびC点において、近赤外線である波長940nmのレーザー透過率をそれぞれ測定した。レーザー透過率のばらつきの大きさはB点とC点の透過率の差の絶対値で示し、レーザー透過率の大きさはB点とC点の透過率の平均値で評価した。透過率は透過光量と入射光量の比を百分率で表した。レーザー透過率のばらつきの大きさは小さいほど優れていると判断し、また、レーザー透過率は大きいほどレーザー透過性に優れていると判断した。

[0079] 2. 離型性（離型不良発生数）

試料の樹脂組成物を、上記1項のレーザー透過率試験に用いる試験片を得る条件と同一の条件で、試験片厚み1mmの80mm×80mm角板を200ショット成形した。その際に、エジェクタピンによる成形品表面のへこみ、成形品の金型への貼り付き、およびスプルーのちぎれを離型不良として発生数を求めた。離型不良発生数が少ないほど、離型性に優れると判断した。

[0080] 3. 低ガス性（ガス発生量）

試料の樹脂組成物を、アルミカップに10g計量（計量した重量を W_0 （g）とする）し、ESPEC製熱風オーブンPHH202を用いて、270℃の大気圧下の熱風オーブン中に置き、30分加熱処理を行った後の重量（計量した重量を W_1 （g）とする）を求めた。加熱処理前の試料の樹脂組成物の重量に対する加熱処理前後の試料の樹脂組成物の重量の差の割合（ガス発生量（重量%）： $(W_0 - W_1) / W_0 \times 100$ ）を求めた。発生ガス量が小さいほど低ガス性に優れると判断した。

[0081] 実施例および比較例に用いられる原料を次に示す。

[0082] ポリブチレンテレフタレート樹脂

以下の製造例1～4によりポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。

[0083] [製造例1]

エステル化反応におけるジオール成分とジカルボン酸成分のモル比（ジオール成分／ジカルボン酸成分）を1.5とし、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸：2000g、ジオール成分として1,4-ブタンジオール：16

27 g、分岐を有する飽和脂肪族アルコールとして2-ヘキシル-1-ドデカノール：49 g（テレフタル酸100モル%に対して1.5モル%）、重合反応触媒としてTBT（テトラ-n-ブチルチタネート）：生成するポリエステル樹脂100 gに対して 7.5×10^{-5} モル（ポリエステル樹脂100重量部に対して0.025重量部）を、精留塔の付いた反応器に仕込み、温度160℃、窒素気流下にてエステル化反応を開始した。その後、徐々に昇温し、最終的に温度225℃の条件下でエステル化反応を行った。留出液の状態などによりエステル化反応の終了を確認し、エステル化反応の反応時間を220分間とした。得られた反応物に、重合反応触媒としてTBT：生成するポリエステル樹脂100 gに対して 7.5×10^{-5} モル（ポリエステル樹脂100重量部に対して0.025重量部）を添加し、温度260℃、圧力100 Paの条件で重縮合反応を行った。反応物の粘度などにより重縮合反応の終了を確認し、熱可塑性樹脂を得るための重縮合反応の反応時間を140分間とし、合計360分間反応を実施し、（A-1）ポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。得られた（A-1）の樹脂の融点は228℃、水酸基の官能基濃度は0.025 mmol/g、脂肪族基の官能基濃度は0.064 mmol/gであった。

[0084] [製造例2]

分岐を有する飽和脂肪族アルコールとして2-デシル-1-テトラデカノール：64 g（テレフタル酸100モル%に対して1.5モル%）を用いる以外は、製造例1と同様に反応を実施し、（A-2）ポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。得られた（A-2）の樹脂の融点は229℃、水酸基の官能基濃度は0.017 mmol/g、脂肪族基の官能基濃度は0.068 mmol/gであった。

[0085] [製造例3]

分岐を有する飽和脂肪族アルコールとして2-テトラデシル-1-オクタデカノール：84 g（テレフタル酸100モル%に対して1.5モル%）を用いる以外は、製造例1と同様に反応を実施し、（A-3）ポリブチレンテ

レフタレート樹脂を得た。得られた（A-3）の樹脂の融点は228℃、水酸基の官能基濃度は0.014 mmol/g、脂肪族基の官能基濃度は0.070 mmol/gであった。

[0086] [製造例4]

エステル化反応におけるジオール成分とジカルボン酸成分のモル比（ジオール成分／ジカルボン酸成分）を1.7とし、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸：2000g、ジオール成分として1,4-ブタンジオール：1840g、重合反応触媒としてTBT：生成するポリエステル樹脂100gに対して 7.5×10^{-5} モル（ポリエステル樹脂100重量部に対して0.025重量部）を、精留塔の付いた反応器に仕込み、温度160℃、圧力90 kPaの減圧下にてエステル化反応を開始した。その後、徐々に昇温し、最終的に温度225℃の条件下でエステル化反応を行った。留出液の状態などによりエステル化反応の終了を確認し、エステル化反応の反応時間を180分間とした。得られた反応物に、重合反応触媒としてTBT：生成するポリエステル樹脂100gに対して 7.5×10^{-5} モル（ポリエステル樹脂100重量部に対して0.025重量部）を添加し、温度245℃、圧力100 Paの条件で重縮合反応を行った。反応物の粘度などにより重縮合反応の終了を確認し、熱可塑性樹脂を得るための重縮合反応の反応時間を150分間とし、合計330分間反応を実施し、（A-4）ポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。得られた（A-4）の樹脂の融点は225℃、水酸基の官能基濃度は0.095 mmol/g、脂肪族基の官能基濃度は検出限界以下で算出不可であった。

[0087] ポリカーボネート樹脂

（B-1）ポリカーボネート樹脂：“レキサン”101、GE Plastics製、4- α -クミルフェノキシ基で末端が封鎖されたものを用いた。

（B-2）ポリカーボネート樹脂：“ノバレックス”7027A、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製、4-*t*-ブチルフェノキシ基で末端が封鎖されたものを用いた。

[0088] ガラス繊維

(C-1) ガラス繊維：酸化物換算での B_2O_3 含有率19重量%、断面の直径 $13\mu m$ 、繊維長3mm、エポキシ系集束剤処理品を用いた。

(C-2) ガラス繊維：酸化物換算での B_2O_3 含有率16重量%、断面の直径 $13\mu m$ 、繊維長3mm、エポキシ系集束剤処理品を用いた。

(C-3) ガラス繊維：酸化物換算での B_2O_3 含有率23重量%、断面の直径 $13\mu m$ 、繊維長3mm、エポキシ系集束剤処理品を用いた。

(C-4) ガラス繊維：酸化物換算での B_2O_3 含有率6重量%、断面の直径 $13\mu m$ 、繊維長3mm、エポキシ系集束剤処理品を用いた。

[0089] エポキシ化合物

(D-1) エポキシ化合物：HP7200H、DIC（株）製、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を用いた。

(D-2) エポキシ化合物：EOCN104S、日本火薬（株）製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を用いた。

[0090] その他添加剤

(E-1) タルク：Pタルク、竹原化学工業（株）製、平均粒子径 $9\mu m$ を用いた。

[0091] [実施例1～13、比較例1～6]

スクリー径30mm、 $L/D35$ の同方向回転ベント付き二軸押出機（日本製鋼所製、TEX-30 α ）を用いて、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ化合物およびその他添加剤を表1に示した組成で混合した後、二軸押出機の元込め部から添加した。なお、ガラス繊維は、元込め部とベント部の途中にサイドフィーダーを設置して添加した。混練温度 $260^\circ C$ 、スクリー回転 $150rpm$ の押出条件で熔融混合を行い、得られた樹脂組成物をストランド状に吐出し、冷却バスを通して固化させた後、ストランドカッターによりペレット化した。

[0092] 得られたペレットを $110^\circ C$ の温度の熱風乾燥機で6時間乾燥後、前記方法で評価し、表1にその結果を示した。

[0093] [表1-1]

【表 1-1】

表 1

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
			重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
ポリブチレン テレフタレート樹脂	(A-1)	ポリブチレンテレフタレート樹脂	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-2)	ポリブチレンテレフタレート樹脂	-	100	-	100	100	100	100	100	100	100
	(A-3)	ポリブチレンテレフタレート樹脂	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
	(A-4)	ポリブチレンテレフタレート樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリカーボネート樹脂	(B-1)	ポリカーボネート樹脂	41	41	41	-	13	77	41	41	41	41
	(B-2)	ポリカーボネート樹脂	-	-	-	41	-	-	-	-	-	-
ガラス繊維	(C-1)	ガラス繊維	62	62	62	62	50	77	16	96	-	-
	(C-2)	ガラス繊維	-	-	-	-	-	-	-	-	62	-
	(C-3)	ガラス繊維	-	-	-	-	-	-	-	-	-	62
	(C-4)	ガラス繊維	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
エポキシ化合物	(D-1)	エポキシ化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(D-2)	エポキシ化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
その他添加剤	(E-1)	タルク	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		レーザ透過率のばらつき	27	27	27	31	25	26	28	30	30	31
レーザ透過率の大きさ		B点とC点の透過率の差	%									
		B点とC点の透過率の平均値	%	68	70	69	64	60	72	62	64	65
離型性		離型不良発生数	個	6	4	6	13	4	15	7	11	10
		ガス発生量	重量%	0.17	0.18	0.18	0.24	0.19	0.22	0.24	0.21	0.22

[0094]

[表1-2]

【表1-2】

表1 (続き)

		実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポリブチレンテフタレート樹脂	(A-1) ポリブチレンテフタレート樹脂	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-2) ポリブチレンテフタレート樹脂	重量部	100	100	-	100	100	100	100	100
	(A-3) ポリブチレンテフタレート樹脂	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-4) ポリブチレンテフタレート樹脂	重量部	-	-	100	-	-	-	-	-
ポリカーボネート樹脂	(B-1) ポリカーボネート樹脂	重量部	41	41	41	8	86	41	41	41
	(B-2) ポリカーボネート樹脂	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
ガラス繊維	(C-1) ガラス繊維	重量部	62	62	62	47	81	-	8	118
	(C-2) ガラス繊維	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-3) ガラス繊維	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-4) ガラス繊維	重量部	-	-	-	-	-	62	-	-
エポキシ化合物	(D-1) エポキシ化合物	重量部	0.2	-	-	-	-	-	-	-
	(D-2) エポキシ化合物	重量部	-	-	0.2	-	-	-	-	-
その他添加剤		重量部	-	0.2	-	-	-	-	-	-
レーザ透過率のばらつき	B点とC点の透過率の差	%	28	14	29	56	38	45	30	50
	B点とC点の透過率の平均値	%	72	67	71	35	58	56	66	43
離型性	離型不良発生数	個	4	3	4	24	11	59	102	29
	ガス発生量	重量%	0.18	0.18	0.18	0.33	0.42	0.28	0.48	0.34

[0095] 実施例1～3、9、10と比較例1、4の比較より、炭素数が10以上5

0 以下の一価の脂肪族アルコールが、テレフタル酸 100 モル%に対して、0.1～2.0 モル%化合したポリブチレンテレフタレート樹脂 (A) を用い、ポリカーボネート樹脂 (B) および B_2O_3 の含有率が 15～25 重量%であるガラス繊維 (C) を特定量配合した熱可塑性樹脂組成物が、レーザー透過性に優れるとともに、離型性、低ガス性にも優れることがわかった。

[0096] 実施例 2、5、6 と比較例 2、3 の比較より、(A) 成分 100 重量部に対して (B) 成分 10～80 重量部が配合された熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、レーザー透過性、離型性、低ガス性を高いバランスで得られることがわかった。

[0097] 実施例 2、7、8 と比較例 4～6 の比較より、(A) 成分 100 重量部に対して (C) 成分 10～100 重量部が配合された熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、レーザー透過性、離型性、低ガス性を高いバランスで得られることがわかった。

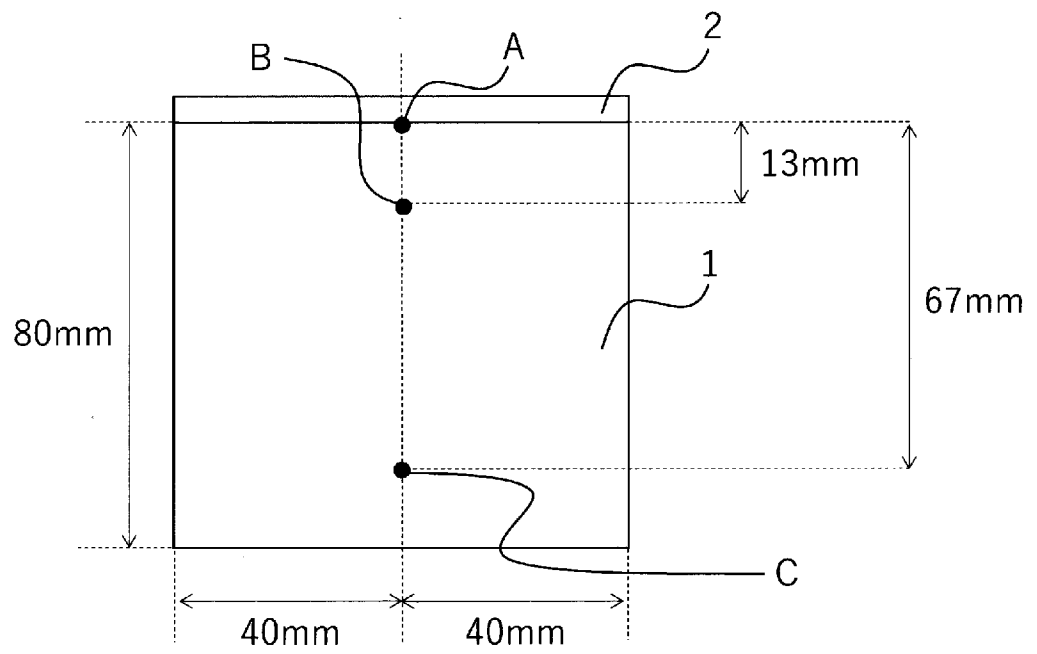
[0098] また、実施例 11 および実施例 13 は、実施例 2 との対比において、さらに耐加水分解性の向上が認められた。

請求の範囲

- [請求項1] 炭素数が10以上50以下の一価の脂肪族アルコールが、テレフタル酸由来の構造単位100モル%に対して、0.1～2.0モル%化合したポリブチレンテレフタレート樹脂(A)100重量部、および、該ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対して、ポリカーボネート樹脂(B)10～80重量部と、ガラス繊維の組成の全量に対して酸化物換算で B_2O_3 の含有率が15～25重量%であるガラス繊維(C)10～100重量部と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] 前記ポリブチレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対し、さらにクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、または、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂であるエポキシ化合物(D)を0.1～5重量部配合してなる請求項1に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリカーボネート樹脂(B)が、4- α -クミルフェノキシ基を分子末端に持つ構造を有していることを特徴とする請求項1または2に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を溶融成形してなる成形品。
- [請求項5] レーザー溶着用成形品である、請求項4に記載の成形品。

[図1]

【図 1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/019638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02(2006.01)i; **B29B 9/06**(2006.01)i; **C08G 64/00**(2006.01)i; **C08K 3/40**(2006.01)i; **C08K 7/14**(2006.01)i;
C08L 63/00(2006.01)i; **C08L 69/00**(2006.01)i
 FI: C08L67/02; B29B9/06; C08G64/00; C08K3/40; C08K7/14; C08L63/00 A; C08L69/00

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)

C08L67/02; B29B9/06; C08G64/00; C08K3/40; C08K7/14; C08L63/00; C08L69/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-538402 A (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V) 27 December 2018 (2018-12-27) entire text	1-5
A	WO 2021/020208 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 February 2021 (2021-02-04) entire text	1-5
A	WO 2020/235472 A1 (MITSUBISHI ENG PLASTICS CORP) 26 November 2020 (2020-11-26) entire text	1-5
A	WO 2021/125205 A1 (POLYPLASTICS CO) 24 June 2021 (2021-06-24) entire text	1-5
A	JP 2003-292752 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 15 October 2003 (2003-10-15) entire text	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 July 2023

Date of mailing of the international search report

18 July 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/019638

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2018-538402	A	27 December 2018	US	2019/0337239	A1
				entire text		
				WO	2017/097630	A1
				EP	3387041	A1
				KR	10-2018-0090307	A
				CN	108473668	A
WO	2021/020208	A1	04 February 2021	US	2022/0275149	A1
				entire text		
				EP	4006104	A1
				CN	114206978	A
				KR	10-2022-0042051	A
				TW	202112885	A
WO	2020/235472	A1	26 November 2020	US	2022/0325037	A1
				entire text		
				EP	3974475	A1
				DE	202020005844	U1
				CN	113924342	A
WO	2021/125205	A1	24 June 2021	US	2023/0041838	A1
				entire text		
				EP	4079808	A1
				CN	114829498	A
JP	2003-292752	A	15 October 2003	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 67/02(2006.01)i; B29B 9/06(2006.01)i; C08G 64/00(2006.01)i; C08K 3/40(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i FI: C08L67/02; B29B9/06; C08G64/00; C08K3/40; C08K7/14; C08L63/00 A; C08L69/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L67/02; B29B9/06; C08G64/00; C08K3/40; C08K7/14; C08L63/00; C08L69/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2018-538402 A（サビック グローバル テクノロジーズ ベスローテン フェンノートシャップ） 27.12.2018（2018-12-27） 全文	1-5
A	WO 2021/020208 A1（東レ株式会社） 04.02.2021（2021-02-04） 全文	1-5
A	WO 2020/235472 A1（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社） 26.11.2020（2020-11-26） 全文	1-5
A	WO 2021/125205 A1（ポリプラスチックス株式会社） 24.06.2021（2021-06-24） 全文	1-5
A	JP 2003-292752 A（東レ株式会社） 15.10.2003（2003-10-15） 全文	1-5
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.07.2023		国際調査報告の発送日 18.07.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 藤原 研司 4J 2588 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/019638

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-538402	A	27.12.2018	US	2019/0337239	A1	
				全文			
				WO	2017/097630	A1	
				EP	3387041	A1	
				KR	10-2018-0090307	A	
				CN	108473668	A	
WO	2021/020208	A1	04.02.2021	US	2022/0275149	A1	
				全文			
				EP	4006104	A1	
				CN	114206978	A	
				KR	10-2022-0042051	A	
				TW	202112885	A	
WO	2020/235472	A1	26.11.2020	US	2022/0325037	A1	
				全文			
				EP	3974475	A1	
				DE	202020005844	U1	
				CN	113924342	A	
WO	2021/125205	A1	24.06.2021	US	2023/0041838	A1	
				全文			
				EP	4079808	A1	
				CN	114829498	A	
JP	2003-292752	A	15.10.2003	(ファミリーなし)			