

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5266751号
(P5266751)

(45) 発行日 平成25年8月21日 (2013. 8. 21)

(24) 登録日 平成25年5月17日 (2013. 5. 17)

(51) Int. Cl. F I

C O 8 L 67/00	(2006. 01)	C O 8 L 67/00
C O 8 L 69/00	(2006. 01)	C O 8 L 69/00
C O 8 K 5/05	(2006. 01)	C O 8 K 5/05
C O 8 K 5/16	(2006. 01)	C O 8 K 5/16

請求項の数 8 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2007-335401 (P2007-335401)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成19年12月26日 (2007. 12. 26)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2009-155478 (P2009-155478A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成21年7月16日 (2009. 7. 16)	(72) 発明者	熊澤 貞紀
審査請求日	平成22年12月17日 (2010. 12. 17)		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	尾上 陽介
			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	大目 裕千
			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	佐々木 秀次
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物、その製造方法およびそれからなる成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物を 0 . 1 ~ 10 重量部および 2 種以上の (C) 前記 (B) 以外の化合物である反応性末端封鎖剤を 0 . 01 ~ 10 重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物であって、(A) 熱可塑性樹脂が、ポリエステル樹脂およびポリカーボネート樹脂から選ばれた 1 種以上であり、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物が、水酸基およびアミノ基から選択される 3 個以上の官能基を有する多官能性化合物であって、官能基を有する末端構造の少なくとも 1 個が式 (1) で表される構造である化合物であり、(C) 反応性末端封鎖剤が、エポキシ化合物および酸無水物基を含有する化合物から選択される 2 種以上の化合物を含むものである熱可塑性樹脂組成物。

- (O - R) n - X (1)

(R は、炭素数 1 ~ 15 の炭化水素基を表し、n は、1 ~ 10 の整数を表し、X は、水酸基およびアミノ基から選択される少なくとも 1 種の官能基を表す。)

【請求項 2】

(B) 3 個以上の官能基を有する化合物がアルキレンオキシド単位を 1 個以上含むことを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

アルキレンオキシド単位が、プロピレンオキシド単位を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

さらに (D) 反応触媒を配合してなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

さらに (E) 無機充填剤を配合してなる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

さらに (F) 耐衝撃性改良剤を配合してなる請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を製造する際に、二軸押出機のスクリュー長さを L 、スクリュー直径を D とすると、 $L/D > 30$ の二軸押出機を使用して熔融混練する熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品。

【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および耐加水分解性に優れ、好ましい態様においては、機械特性または耐衝撃性に優れる、熱可塑性樹脂組成物、その製造方法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】

熱可塑性樹脂であるポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂などは優れた機械特性、耐熱性、成形性、リサイクル性を有するため、各種容器、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、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートはさらに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し、さらに耐加水分解性も有することが望まれている。

【0004】

特許文献 1 には、3 価以上の多価カルボン酸または多価アルコールを有する熔融張力が $0.8 \sim 5.0$ g のポリエステル樹脂が記載されているが、得られるポリエステル樹脂は増粘してしまい、流動性が低下してしまうという問題があり、また、耐加水分解性については、何ら言及されていない。

【0005】

また、特許文献 2 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り、また、耐加水分解性については、何ら言及されていない。

【特許文献 1】特開 2001 - 200038 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 2】特開平 7 - 304970 号公報 (特許請求の範囲)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、流動性および耐加水分解性に優れ、好ましい態様においては、機械特性または耐衝撃性に優れる、熱可塑性樹脂組成物、その製造方法およびそれからなる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】

【0007】

本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。

【0008】

すなわち、本発明は、

(1) (A) 熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物を 0.1 ~ 10 重量部および 2 種以上の (C) 前記 (B) 以外の化合物である反応性末端封鎖剤を 0.01 ~ 10 重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物であって、(A) 熱可塑性樹脂が、ポリエステル樹脂およびポリカーボネート樹脂から選ばれた 1 種以上であり、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物が、水酸基およびアミノ基から選択される 3 個以上の官能基を有する多官能性化合物であって、官能基を有する末端構造の少なくとも 1 個が式 (1) で表される構造である化合物であり、(C) 反応性末端封鎖剤が、エポキシ化合物および酸無水物基を含有する化合物から選択される 2 種以上の化合物を含むものである熱可塑性樹脂組成物、

- (O - R) _n - X (1)

(R は、炭素数 1 ~ 15 の炭化水素基を表し、n は、1 ~ 10 の整数を表し、X は、水酸基およびアミノ基から選択される少なくとも 1 種の官能基を表す。)

(2) (B) 3 個以上の官能基を有する化合物がアルキレンオキシド単位を 1 個以上含むことを特徴とする (1) に記載の熱可塑性樹脂組成物、

(3) アルキレンオキシド単位が、プロピレンオキシド単位を含むことを特徴とする (2) に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(4) さらに (D) 反応触媒を配合してなる (1) ~ (3) のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物、

(5) さらに (E) 無機充填剤を配合してなる (1) ~ (4) のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物、

(6) さらに (F) 耐衝撃性改良剤を配合してなる (1) ~ (5) のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物、

(7) (1) ~ (6) のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を製造する際に、二軸押出機のスクリュウ長さを L、スクリュウ直径を D とすると、L / D > 30 の二軸押出機を使用して熔融混練する熱可塑性樹脂組成物の製造方法、

(8) (1) ~ (6) のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品、を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、流動性および耐加水分解性に優れ、好ましい態様においては、機械特性、耐衝撃性または耐乾熱性に優れる、熱可塑性樹脂組成物、その製造方法およびそれからなる成形品を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明で用いる (A) 熱可塑性樹脂は、熔融成形可能な樹脂であればいずれでもよく、例えば、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、アクリロニトリル・ブタンジエン・スチレン (ABS) 樹脂、アクリロニトリル・スチレン (AS) 樹脂、酢酸セルロースなどのセルロース系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、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、ポリイミド樹脂およびポリエーテルイミド樹脂などが挙げられ、1 種または 2 種以上併用してもよい。中でも、耐熱性、成形性、流動性および機

械特性の点で、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂およびポリカーボネート樹脂が好ましく、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂がより好ましく、ポリエステル樹脂およびポリカーボネート樹脂から選ばれた少なくとも1種以上であることがさらに好ましい。また、これらは1種でもよく、2種以上を併用しポリマーアロイとして用いてもよいが、耐久性、外観性、硬度および機械物性など種々の特性が優れるという点で、2種以上を併用することが好ましい。また、本発明においては、このように2種以上の樹脂からなるポリマーアロイ（厳密には樹脂組成物）も「樹脂」と称する。

【0011】

本発明で用いる（A）熱可塑性樹脂としてポリエステル樹脂を用いる場合、ポリエステル樹脂とは、（イ）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、（ロ）ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体、（ハ）ラクトンから選択された一種以上を主構造単位とする重合体または共重合体である。

【0012】

上記ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体としては、テレフタル酸、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、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、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0013】

また、上記ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体としては、炭素数2～20の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、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、あるいは分子量200～10000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど、芳香族ジオキシ化合物すなわち、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFおよびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0014】

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を構造単位とする重合体または共重合体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリプロピレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンイソフタレート、ポリヘキシレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート/ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート、ポリエチレンテレフタレート/シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート、ポリプロピレンテレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート/ポリエチレ

10

20

30

40

50

ングリコール、ポリブチレンテレフタレート／ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート／ポリテトラメチレングリコール、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グリコール、ポリプロピ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グリコール、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グリコール、ポリエチレンテレフタレート／サクシネート、ポリプロピレンテレフタレート／サクシネート、ポリブチレンテレフタレート／サクシネート、ポリエチレンテレフタレート／アジペート、ポリプロピ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／アジペート、ポリエチレンテレフタレート／セバケート、ポリプロピ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／セバケート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート／アジペート、ポリプロピレンテレフタレート／イソフタレート／アジペート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／サクシネート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／アジペート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／セバケートなどの芳香族ポリエステル樹脂、ポリエチレンオキサレート、ポリプロピレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリエチレンサクシネート、ポリプロピレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリネオペンチルグリコールアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンセバケート、ポリブチレンセバケート、ポリエチレンサクシネート／アジペート、ポリプロピレンサクシネート／アジペート、ポリブチレンサクシネート／アジペートなどの脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

また、上記ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、p - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられ、これらを構造単位とする重合体または共重合体としては、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリグリコール酸／乳酸、ポリヒドロキシ酪酸／ - ヒドロキシ酪酸／ - ヒドロキシ吉草酸などの脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

また、上記ラクトンとしてはカプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1 , 5 - オキセパン - 2 - オンなどが挙げられ、これらを構造単位とする重合体または共重合体としては、ポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリプロピオラクトン、ポリカプロラクトン／バレロラクトンなどが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

これらの中で、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を主構造単位とする重合体または共重合体が好ましく、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脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主構造単位とする重合体または共重合体がより好ましく、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールから選ばれる脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主構造単位とする重合体または共重合体がさらに好ましく、中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート／テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート／ナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート／ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート／ナフタレートなどの芳香族ポリエステル樹脂が特に好ましく、ポリブチレンテレフタレートが最も好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明において、上記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を主構造単位とする重合体または共重合体中の全ジカルボン酸に対するテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体の割合が30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがさらに好ましい。

【0019】

本発明において、ポリエステル樹脂として、熔融時に異方性を形成し得る液晶性ポリエステルを用いてもよい。液晶性ポリエステルの構造単位としては、芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族および/または脂肪族ジカルボニル単位、アルキレンジオキシ単位、芳香族イミノオキシ単位などが挙げられる。ただし、本発明においては、ポリエステル樹脂として、非液晶性ポリエステルと液晶性ポリエステル樹脂を併用することは、流動性を低下させることがあるため、好ましくない。

10

【0020】

本発明で用いるポリエステル樹脂のカルボキシル末端基量は、特に限定されないが、流動性、耐加水分解性および耐熱性の点で、50eq/t以下であることが好ましく、30eq/t以下であることがより好ましく、20eq/t以下であることがさらに好ましく、15eq/t以下であることが特に好ましく、10eq/t以下であることが最も好ましい。下限は0eq/tである。なお、本発明において、(A)熱可塑性樹脂のカルボキシル末端基量は、o-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。

【0021】

本発明で用いるポリエステル樹脂のビニル末端基量は、特に限定されないが、色調および流動性の点で、15eq/t以下であることが好ましく、10eq/t以下であることがより好ましく、5eq/t以下であることがさらに好ましい。下限は、0eq/tである。なお、本発明において、(A)熱可塑性樹脂のビニル末端基量は、重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒を用いて、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した値である。

20

【0022】

本発明で用いるポリエステル樹脂のヒドロキシル末端基量は、特に限定されないが、成形性および流動性の点で、50eq/t以上であることが好ましく、80eq/t以上であることがより好ましく、100eq/t以上であることがさらに好ましく、120eq/t以上であることが特に好ましい。上限は、特に限定されないが、180eq/tである。なお、本発明において、(A)熱可塑性樹脂のヒドロキシル末端基量は、重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒を用いて、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した値である。

30

【0023】

本発明で用いるポリエステル樹脂の粘度は、熔融混練が可能であれば特に限定されないが、成形性の点で、o-クロロフェノール溶液を25で測定したときの固有粘度が0.36~1.60dl/gの範囲であることが好ましく、0.50~1.50dl/gの範囲であることがより好ましい。

【0024】

本発明で用いるポリエステル樹脂の分子量は、耐熱性の点で、重量平均分子量(Mw)8000を超え~50000以下の範囲であることが好ましく、8000を超え~30000以下の範囲であることがより好ましく、8000を超え~25000以下の範囲であることがさらに好ましい。本発明において、ポリエステル樹脂の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。

40

【0025】

本発明で用いるポリエステル樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、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。

【0026】

50

本発明で用いるポリエステル樹脂が、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主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である場合には、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ことにより製造することができる。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、ポリエステル樹脂 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 重量部の範囲が好ましく、0 . 0 1 ~ 0 . 2 重量部の範囲がより好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明において、(A) 熱可塑性樹脂としてポリカーボネートを用いる場合、ポリカーボネート樹脂とは、ビスフェノール A、つまり 2 , 2 ' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルアルカンあるいは 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルエーテルから選ばれた 1 種以上のジヒドロキシ化合物を主原料とするポリカーボネートである。中でもビスフェノール A、つまり 2 , 2 ' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンを主原料として製造されたものが好ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明で用いるポリカーボネート樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知のエステル交換反応およびホスゲン法により製造することができる。具体的には、上記ビスフェノール Aなどをジヒドロキシ成分として用い、エステル交換法あるいはホスゲン法により得られたポリカーボネートが好ましい。さらに、上記ビスフェノール Aは、これと共重合可能なその他のジヒドロキシ化合物、例えば 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルアルカンあるいは 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルエーテルなどと併用することも可能であり、その他のジヒドロキシ化合物の使用量は、ジヒドロキシ化合物の総量に対し、1 0 モル % 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

これらポリカーボネート樹脂の重合度は、特に限定されないが、ポリカーボネート樹脂 0 . 7 g を 1 0 0 m l の塩化メチレンに溶解し 2 0 で測定したときの比粘度が 0 . 1 ~ 2 . 0、特に 0 . 5 ~ 1 . 5 の範囲にあるものが好適であり、さらには 0 . 8 ~ 1 . 5 の範囲にあるものが最も好ましい。

【 0 0 3 0 】

本発明において、(A) 熱可塑性樹脂としてポリアミドを用いる場合、ポリアミド樹脂

とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、
 -カプロラクタム、 -ラウロラクタムなどのラクタム、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4- / 2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるナイロンホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

【0031】

本発明において、特に有用なポリアミド樹脂は、150以上の融点を有する耐熱性や強度に優れたポリアミド樹脂であり、具体的な例としてはポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリペンタメチレンアジパミド(ナイロン56)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン6/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリドデカンアミドコポリマー(ナイロン6T/12)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T/6I)、ポリキシリレンアジパミド(ナイロンXD6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリ-2-メチルペンタメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/M5T)、ポリノナメチレンテレフタルアミド(ナイロン9T)およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0032】

なかでも好ましいポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン6/66コポリマー、またナイロン6T/66コポリマー、ナイロン6T/6Iコポリマー、ナイロン6T/12、およびナイロン6T/6コポリマーなどのヘキサメチレンテレフタルアミド単位を有する共重合体を挙げることができ、更にこれらのポリアミド樹脂を耐衝撃性、成形加工性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

【0033】

これらポリアミド樹脂の重合度は、特に限定されないが、試料濃度0.01g/mlの98%濃硫酸溶液中、25で測定した相対粘度として、1.5~7.0の範囲のものが好ましく、特に2.0~6.0の範囲のポリアミド樹脂が好ましい。

【0034】

本発明で用いる (A) 熱可塑性樹脂の融点は、特に限定されないが、耐熱性の点で、120 以上であることが好ましく、180 以上であることがより好ましく、200 以上であることがさらに好ましく、220 以上であることが特に好ましい。上限は、特に限定されないが、300 以下であることが好ましく、280 以下であることがより好ましい。なお、本発明において、(A) 熱可塑性樹脂の融点は、示差走査熱量計 (DSC) により昇温速度 20 / 分で測定したときに検出されるピークトップの値である。

【0035】

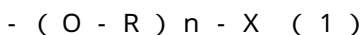
本発明で用いる (A) 熱可塑性樹脂のガラス転移点は、特に限定されないが、耐熱性の点で、80 以上であることが好ましく、100 以上であることがより好ましく、120 以上であることがさらに好ましく、140 以上であることが特に好ましい。上限は、特に限定されないが、300 以下であることが好ましく、280 以下であることがより好ましい。なお、本発明において、(A) 熱可塑性樹脂のガラス転移点は、示差走査熱量計 (DSC) により昇温速度 20 / 分で測定したときに検出されるガラス転移が行われる温度範囲のほぼ中間点値である。

【0036】

本発明においては、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物を配合することを特徴とする。本発明で用いる (B) 3 個以上の官能基を有する化合物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物の流動性を向上させるために必要な成分である。(B) 成分としては、分子中に 3 個以上の官能基を有するものであれば特に限定されず、低分子化合物であってもよいし、重合体であってもよい。また、(B) 成分としては、3 官能性化合物、4 官能性化合物および 5 官能性化合物などの 3 個以上の官能基を有する化合物であれば、いずれでもよいが、流動性および機械物性が優れるという点で、3 官能性化合物または 4 官能性化合物であることがより好ましく、4 官能性化合物であることがさらに好ましい。

【0037】

本発明において、流動性および機械特性に優れるという点で、(B) 成分としては、(B) 3 個以上の官能基を有する多官能性化合物であって、官能基を有する末端構造の少なくとも 1 個が式 (1) で表される構造である化合物であることが好ましく、特に流動性および機械特性に優れるという点で、(B) 成分が、(B) 3 個以上の官能基を有する多官能性化合物であって、官能基を有する末端構造の 2 個以上が式 (1) で表される構造である化合物であることがより好ましく、(B) 成分中の官能基を有する末端構造の 3 個以上が式 (1) で表される構造である化合物であることがさらに好ましく、(B) 成分中の官能基を有する末端構造の全てが式 (1) で表される構造である化合物であることが最も好ましい。



ここで、R は、炭素数 1 ~ 15 の炭化水素基を表し、n は、1 ~ 10 の整数を表し、X は、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、グリシジル基、イソシアネート基、オキサゾリン基、オキサジン基、シラノール基 から選択される少なくとも 1 種の官能基を表す。

【0038】

本発明においては、流動性、リサイクル性、耐久性および機械物性などが優れるという点で、R は、アルキレン基を表し、n は、1 ~ 7 の整数を表し、X は、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 から選択される少なくとも 1 種の官能基を表すことが好ましく、R は、アルキレン基を表し、n は、1 ~ 5 の整数を表し、X は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、グリシジル 基 から選択される少なくとも 1 種の官能基を表すことがより好ましく、R は、アルキレン基を表し、n は、1 ~ 4 の整数を表し、X は、水酸基、アミノ基、グリシジル 基 から選択される少なくとも 1 種の官能基を表すことがさらに好ましく、R は、アルキレン基を表し、n は、1 ~ 3 の整数を表し、X は、水酸基であることが特に好ましい。なお、本発明において、R が、アルキレン基の場合、式 (1) で表される構造は、アルキレンオキシド単位を含有する構造を示す。

【0039】

本発明において、(B)成分中の官能基は、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、グリシジル基、イソシアネート基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、オキサジン基、エステル基、アミド基、シラノール基、シリルエーテル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、(B)成分中の官能基は、これらの中から同一あるいは異なる3個以上の官能基を有していることが好ましい。また、本発明において、(B)成分が、(B)3個以上の官能基を有する多官能性化合物であって、官能基を有する末端構造の2個以上が式(1)で表される構造である化合物である場合には、官能基としては、上記の中の同一のものでよく、あるいは異なるものでもよいが、流動性、機械物性、耐久性、耐熱性および生産性の点で、同一のものであることが好ましい。

10

【0040】

(B)3個以上の官能基を有する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-ペンタントリオール、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。

20

【0041】

(B)3個以上の官能基を有する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。

30

【0042】

(B)3個以上の官能基を有する化合物の官能基がアミノ基の場合は、3個以上の置換基のうち少なくとも1個は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。

40

【0043】

(B)3個以上の官能基を有する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

50

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。

【0044】

(B) 3個以上の官能基を有する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などのポリマーが挙げられる。

【0045】

(B) 3個以上の官能基を有する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。

【0046】

(B) 3個以上の官能基を有する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個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、上記3個以上カルボキシル基を有する化合物のエステル誘導体などが挙げられる。

【0047】

(B) 3個以上の官能基を有する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個以上カルボキシル基を有する化合物のアミド誘導体などが挙げられる。

【0048】

また、流動性、機械物性の点から、(B) 3個以上の官能基を有する化合物がアルキレンオキシド単位を1個以上含むことが好ましい。なお、本発明において、(B) 成分が、(B) 3個以上の官能基を有する多官能性化合物であって、官能基を有する末端構造の少なくとも1個が式(1)で表される構造である化合物であり、式(1)中のRが、アルキレン基の場合、式(1)で表される構造は、アルキレンオキシド単位を含有する構造を示すものであり、特に流動性に優れるという点で、(B) 成分としては、(B) 3個以上の官能基を有する多官能性化合物であって、アルキレンオキシド単位を含有する多官能性化合物であることが最も好ましい。本発明において、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などを挙げることができ、本発明においては、特に、流動性、リサイクル性、耐久性、耐熱性および機械物性に優れるという点で、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好ましく、耐加水分解性および靱性(引張破断伸度)に優れるという点で、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。

【0049】

本発明で用いる(B) 成分において、(B) 3個以上の官能基を有する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、流動性および機械物性に優れるという点で、1官能基当たりのアルキレンオキシド単位が0.1~20であることが好ましく、0.5~10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。

【0050】

アルキレンオキシド単位を1個以上含む(B) 3個以上の官能基を有する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

10

20

30

40

50

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 5 1 】

また、アルキレンオキシド単位を 1 個以上含む (B) 3 個以上の官能基を有する化合物の好ましい例として、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 - トリスカルボン酸、(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 - トリスカルボン酸、(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 - トリスカルボン酸、(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 - トリスカルボン酸、(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 - トリスカルボン酸、(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

10

20

30

40

50

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。

【0052】

また、アルキレンオキシド単位を1個以上含む(B)3個以上の官能基を有する化合物の好ましい例として、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

10

20

30

40

50

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、トリメチロールプロパントリス〔ポリ(プロピレングリコール)アミン〕エーテルなども好適である。

【0053】

また、アルキレンオキシド単位を1個以上含む(B)3個以上の官能基を有する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、上記アルキレンオキシド単位を含む3個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、上記アルキレンオキシド単位を含む3個以上カルボキシル基を有する化合物のエステル誘導体などが挙げられる。

10

【0054】

また、アルキレンオキシド単位を1個以上含む(B)3個以上の官能基を有する化合物の好ましい例として、官能基がアミド基の場合は、上記アルキレンオキシド単位を含む3個以上カルボキシル基を有する化合物のアミド誘導体などが挙げられる。

【0055】

流動性の点からアルキレンオキシド単位を1個以上含む(B)3個以上の官能基を有する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)オキシエチレングリセリン、(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)オキシプロピレンジグリセリン、(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。

20

30

【0056】

本発明で用いる(B)3個以上の官能基を有する化合物は、(A)熱可塑性樹脂と反応し、(A)成分の主鎖および側鎖に導入されていてもよく、(A)成分と反応せずに、配合時の構造を保っていてもよい。

40

【0057】

本発明で用いる(B)3個以上の官能基を有する化合物の粘度は、25において15000 m・Pa以下であることが好ましく、流動性、機械物性の点から5000 m・Pa以下であることがさらに好ましく、2000 m・Pa以下であることが特に好ましい。下限は特にないが、成形時のブリード性の点から100 m・Pa以上であることが好ましい。25における粘度が15000 m・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。

【0058】

本発明で用いる(B)3個以上の官能基を有する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、150~8

50

000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、(B)3個以上の官能基を有する化合物の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。

【0059】

本発明で用いる(B)3個以上の官能基を有する化合物の含水分は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。(B)成分の含水分の下限は特にはない。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。

【0060】

本発明で用いる(B)3個以上の官能基を有する化合物は、金属成分を含有するものであってもよく、例えば、アルキレンオキシド単位を導入するために用いるアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む触媒などを含有するものであってもよい。

【0061】

本発明における、(B)3個以上の官能基を有する化合物の配合量は、(A)成分100重量部に対して(B)成分0.1～10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、0.1～5重量部の範囲で配合することが好ましく、0.1～4重量部の範囲で配合することがより好ましく、0.1～2重量部の範囲で配合することがさらに好ましく、0.1～1重量部の範囲で配合することが特に好ましく、0.2～0.7重量部の範囲で配合することが最も好ましい。

【0062】

本発明においては、(A)熱可塑性樹脂と(B)3個以上の官能基を有する化合物の組み合わせとして、(A)成分がポリエステル樹脂の場合、(B)成分が少なくとも1個以上の水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を有していることが流動性の点から好ましく、(B)成分が3個以上の水酸基またはアミノ基を有していることがより好ましく、(B)成分が3個以上の水酸基を有していることがさらに好ましく、(B)成分の全ての官能基が水酸基であることが特に好ましい。

【0063】

本発明においては、2種以上の(C)前記(B)以外の化合物である反応性末端封鎖剤を配合することを特徴とする。2種以上の反応性末端封鎖剤は、特に耐加水分解性を向上させるために必要な成分である。本発明で用いる反応性末端封鎖剤としては、(B)3個以上の官能基を有する化合物以外の化合物であって、カルボキシル基、水酸基またはアミノ基などのポリマーの末端基を反応により封鎖することのできる化合物であれば特に制限はなく、ポリマーの末端封鎖剤として公知のものをを用いることができる。本発明で用いる反応性末端封鎖剤は、次式(1)で表される構造を有さない反応性末端封鎖剤であることが好ましい。



【0064】

また、2種以上の(C)前記(B)以外の化合物である反応性末端封鎖剤としては、3個未満の反応性基を有する反応性末端封鎖剤を少なくとも1種用いることがより好ましい。

【0065】

本発明において、かかる反応性末端封鎖剤は、熱可塑性樹脂の末端を封鎖するのみではなく、熱可塑性樹脂の熱分解や加水分解などで生成する分解物などの低分子化合物のカルボキシル基、水酸基またはアミノ基などの反応性の官能基も封鎖することができる。

【0066】

このような反応性末端封鎖剤としては、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、カルボジイミド化合物、酸無水物基を含有する化合物から選択される少なくとも2種以上の化合物であり、機械特性、成形性、耐熱性、耐加水分解性または耐乾熱性などの長期耐久性に優れるという点で、エポキシ化合物および/またはカルボジイミド化

10

20

30

40

50

合物が好ましく、エポキシ化合物から選択される２種以上であることがより好ましい。

【００６７】

本発明において、反応性末端封鎖剤として用いることのできるエポキシ化合物としては、グリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、グリシジルアミン化合物、グリシジリミド化合物または脂環式エポキシ化合物を挙げることができ、機械特性、成形性、耐熱性、耐加水分解性または耐乾熱性などの長期耐久性に優れるという点で、グリシジルエーテル化合物およびグリシジルエステル化合物から選択される２種以上であることが好ましく、グリシジルエーテル化合物から選択される少なくとも１種以上の化合物およびグリシジルエステル化合物から選択される少なくとも１種以上の化合物であることがより好ましい。

10

【００６８】

本発明において、グリシジルエーテル化合物とは、エーテル化されたグリシジル基を有する化合物のことであり、具体的には、ブチルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、*o*-フェニルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシドラウリルアルコールグリシジルエーテル、エチレンオキシドフェノールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレン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、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、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、２，２-ビス-(４-ヒドロキシフェニル)プロパン、２，２-ビス-(４-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(４-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビスフェノール類とエピクロルヒドリンとの縮合反応から得られるビスフェノールＡジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などを挙げることができ、機械特性、成形性、耐熱性、耐加水分解性、耐乾熱性などの長期耐久性または熔融粘度安定性に優れるという点で、分子内にグリシジル基を１個または２個有するグリシジルエーテル化合物が好ましく、芳香族グリシジルエーテルがより好ましく、フェニルグリシジルエーテルまたはビスフェノールＡジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂がさらに好ましい。本発明において、グリシジルエーテル化合物の配合量は、機械特性、成形性、耐熱性、耐加水分解性、耐乾熱性などの長期耐久性または熔融粘度安定性に優れるという点で、熱可塑性樹脂１００重量部に対し、０．１～５重量部が好ましく、０．５～３重量部がより好ましく、０．７～２．５重量部がさらに好ましい。１．０～２．０重量部が特に好ましい。

20

30

【００６９】

本発明において、グリシジルエステル化合物とは、エステル化されたグリシジル基を有する化合物のことであり、具体的には、安息香酸グリシジルエステル、*p*-トルイル酸グリシジルエステル、シクロヘキサカルボン酸グリシジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、ラウリン酸グリシジルエステル、パルミチン酸グリシジルエステル、パーサティック酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル、リノール酸グリシジルエステル、リノレン酸グリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、ピ安息香酸ジグリシジルエステル、メチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、ドデカンジオン酸ジグリシジルエステル、オクタデカンジカルボン酸ジグリシジルエステル、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などを挙げることができ、機械特性、成形性、耐熱性、耐加水分解性、耐乾熱性などの長期耐久性または熔融粘度安定性に優れるという

40

50

点で、分子内にグリシジル基を 1 個有するグリシジルエステル化合物が好ましく、飽和脂肪族モノカルボン酸のグリシジルエステル化合物または芳香族モノカルボン酸のグリシジルエステルがより好ましく、安息香酸グリシジルエステルまたはパーサティック酸グリシジルエステルがさらに好ましい。本発明において、グリシジルエステル化合物の配合量は、機械特性、成形性、耐熱性、耐加水分解性、耐乾熱性などの長期耐久性または溶融粘度安定性に優れるという点で、熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、0.05 ~ 3 重量部が好ましく、0.1 ~ 2.5 重量部がより好ましく、0.15 ~ 2.0 重量部がさらに好ましく、0.3 ~ 1.5 重量部が特に好ましい。

【0070】

本発明において、グリシジリアルミン化合物の具体例としては、テトラグリシジリアルミノジフェニルメタン、トリグリシジル - パラアミノフェノール、トリグリシジル - メタアミノフェノール、ジグリシジリアルニン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、ジグリシジルトリプロモアニリン、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またはトリグリシジリスシアヌレートなどを挙げることができる。

【0071】

本発明において、グリシジリイミド化合物の具体例としては、N - グリシジルフタルイミド、N - グリシジル - 4 - メチルフタルイミド、N - グリシジル - 4, 5 - ジメチルフタルイミド、N - グリシジル - 3 - メチルフタルイミド、N - グリシジル - 3, 6 - ジメチルフタルイミド、N - グリシジル - 4 - エトキシフタルイミド、N - グリシジル - 4 - クロルフタルイミド、N - グリシジル - 4, 5 - ジクロルフタルイミド、N - グリシジル - 3, 4, 5, 6 - テトラプロムフタルイミド、N - グリシジル - 4 - n - ブチル - 5 - プロムフタルイミド、N - グリシジルサクシンイミド、N - グリシジルヘキサヒドロフタルイミド、N - グリシジル - 1, 2, 3, 6 - テトラヒドロフタルイミド、N - グリシジルマレインイミド、N - グリシジル - , - ジメチルサクシンイミド、N - グリシジル - - エチルサクシンイミド、N - グリシジル - - プロピルサクシンイミド、N - グリシジルベンズアミド、N - グリシジル - p - メチルベンズアミド、N - グリシジлнаフトアミドまたは N - グリシジルステラミドなどを挙げることができ、なかでも、N - グリシジルフタルイミドが好ましい。

【0072】

本発明において、脂環式エポキシ化合物の具体例としては、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、N - メチル - 4, 5 - エポキシシクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸イミド、N - エチル - 4, 5 - エポキシシクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸イミド、N - フェニル - 4, 5 - エポキシシクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸イミド、N - ナフチル - 4, 5 - エポキシシクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸イミドまたは N - トリル - 3 - メチル - 4, 5 - エポキシシクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸イミドなどを挙げることができる。

【0073】

また、その他のエポキシ化合物として、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化鯨油などのエポキシ変性脂肪酸グリセリド、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またはグリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体なども挙げることができ、成形加工性、溶融粘度安定性、耐衝撃性または表面硬度に優れるという点で、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体が好ましい。

【0074】

本発明において、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など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、イタコン酸などの不飽和ポリカルボン酸のモノグリシジルエステルあるい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などの

10

20

30

40

50

不飽和グリシジルエーテルなどが挙げられる。これらの中では、ラジカル重合性の点でアクリル酸グリシジルまたはメタアクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。これらは、単独ないし2種以上を用いることができる。

【0075】

本発明において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体には、グリシジル基含有ビニル系単位以外のビニル系単位を共重合成分として含むことが好ましく、その選択により重合体の融点、ガラス転移温度などの特性を調節することができる。グリシジル基含有ビニル系単位以外のビニル系単位としては、アクリル系ビニル単位、カルボン酸ビニルエステル単位、芳香族系ビニル単位、不飽和ジカルボン酸無水物系単位、不飽和ジカルボン酸系単位、脂肪族系ビニル単位、マレイミド系単位またはその他のビニル系単位などが挙げられる。

10

【0076】

アクリル系ビニル単位を形成する原料モノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールのアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステル、アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、メタクリル酸トリメトキシシリルプロピル、アクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N,N-ジアルキルアクリルアミド、N,N-ジアルキルメタクリルアミド、-ヒドロキシメチルアクリル酸エステル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどのアミノ基を有するアクリル系ビニル単位を形成する原料モノマーなどが挙げられ、中でも、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが好ましく、さらにアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが使用される。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

20

30

【0077】

カルボン酸ビニルエステル系単位を形成する原料モノマーの具体例としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カブリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、酢酸イソプロペニル、酢酸1-ブテニル、ピバル酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニルおよびシクロヘキサンカルボン酸ビニルなどの単官能脂肪族カルボン酸ビニル、安息香酸ビニルおよび桂皮酸ビニルなどの芳香族カルボン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、アジピン酸ジビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニルおよびソルビン酸ビニルなどの多官能カルボン酸ビニルなどが挙げられ、中でも、酢酸ビニルが好ましく使用される。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

40

【0078】

50

芳香族系ビニル単位を形成する原料モノマーの具体例としては、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチル-*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-メトキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン、1-ビニルナフタレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエンなどが挙げられ、中でも、スチレン、*m*-メチルスチレンが好ましく使用される。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

【0079】

不飽和ジカルボン酸無水物系単位を形成する原料モノマーとしては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸または無水アコニット酸などが挙げられ、中でも、無水マレイン酸が好ましく使用される。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

10

【0080】

不飽和ジカルボン酸系単位を形成する原料モノマーとして、マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、イタコン酸、フタル酸などが挙げられ、中でも、マレイン酸、イタコン酸が好ましく使用される。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

【0081】

脂肪族ビニル系単位を形成する原料モノマーとしては、エチレン、プロピレンまたはブタジエンなど、マレイミド系単位を形成する原料モノマーとしては、マレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミド、*N*-プロピルマレイミド、*N*-イソプロピルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-(*p*-プロモフェニル)マレイミドまたは*N*-(クロロフェニル)マレイミドなど、その他のビニル系単位を形成する原料モノマーとしては*N*-ビニルジエチルアミン、*N*-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、*N*-メチルアリルアミン、*p*-アミノスチレンなどが挙げられ、これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

20

【0082】

本発明において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体のガラス転移温度は、特に限定されるものではないが、配合時の作業性や成形加工性に優れるという点で、30~100の範囲であることが好ましく、40~70の範囲であることがより好ましく、50~65の範囲であることが最も好ましい。ここでいうガラス転移温度とはJISK7121の方法により、20ノ分の昇温温度でDSCで測定した中間点ガラス転移温度である。なお、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体のガラス転移温度は、共重合成分の組成を調節することにより制御することができる。ガラス転移温度は通常、スチレンなどの芳香族系ビニル単位を共重合することにより高くすることができ、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステル単位を共重合することにより低くすることができる。

30

【0083】

本発明において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体は、未反応の原料モノマーや溶媒などが残存するために通常、揮発成分を含む。その残部となる不揮発成分量は、特に限定されるものではないが、ガスの発生を抑制するという観点で、不揮発成分が多い方が好ましい。具体的には、95重量%以上であることが好ましく、中でも97重量%以上であることが好ましく、さらに98重量%以上であることがより好ましく、特に98.5重量%以上であることが最も好ましい。なお、ここでいう不揮発成分とは、試料10gを窒素雰囲気下、110で1時間加熱した場合の残量割合を表す。

40

【0084】

本発明において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体は、低分子量体を得るために連鎖移動剤(分子量調整剤)として硫黄化合物を使用することがあるが、その場合には重合体は通常硫黄を含む。ここで、硫黄含有量は、特に限定されるものではないが、不快な臭いを抑制するという観点で、硫黄含有量が少ない方が好ましい。具体的には、硫黄原子として1000ppm以下が好ましく、中でも100ppm以下が好ましく、さらに10ppm以下が好ましく、特に1ppm以下であることが最も好ましい。

【0085】

50

本発明において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体の製造方法としては、本発明で規定する条件を満たす限り特に限定されるものではなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の重合方法を用いることができる。これらの方法を用いる場合には、重合開始剤、連鎖移動剤および溶媒などを使用することがあるが、これらは最終的に得られるグリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体の中に不純物として残存することがある。これら不純物量は特に限定されるものではないが、耐熱性や耐候性などの低下を抑制するという観点で、不純物量は少ない方が好ましい。具体的には、不純物量が最終的に得られる重合体に対して10重量%以下が好ましく、中でも5重量%以下が好ましく、さらに3重量%以下が好ましく、特に1重量%以下であることが最も好ましい。

【0086】

以上のような、分子量、ガラス転移温度、不揮発分量、硫黄含有量、不純物量などを満足させるグリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体の製造方法としては、150以上の高温で、かつ加圧条件（好ましくは1MPa以上）で、短時間（好ましくは5分～30分）で連続塊状重合する方法が、重合率が高い点、不純物や硫黄含有の原因となる重合開始剤や連鎖移動剤および溶媒を使用しない点でより好ましい。本発明において、グリシジル基含有ビニル系単位を含む重合体の配合量は、機械特性、成形加工性、耐熱性、耐加水分解性、耐乾熱性などの長期耐久性、溶融粘度安定性または表面硬度に優れるという点で、熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.05～10重量部が好ましく、0.1～5重量部がより好ましく、0.2～3重量部がさらに好ましく、0.5～2重量部が特に好ましい。

【0087】

本発明において、反応性末端封鎖剤として用いることのできるオキサゾリン化合物の具体例としては、2-メトキシ-2-オキサゾリン、2-エトキシ-2-オキサゾリン、2-プロポキシ-2-オキサゾリン、2-ブトキシ-2-オキサゾリン、2-ペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘプチルオキシ-2-オキサゾリン、2-オクチルオキシ-2-オキサゾリン、2-ノニルオキシ-2-オキサゾリン、2-デシルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-アリルオキシ-2-オキサゾリン、2-メタアリルオキシ-2-オキサゾリン、2-クロチルオキシ-2-オキサゾリン、2-フェノキシ-2-オキサゾリン、2-クレジル-2-オキサゾリン、2-o-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-o-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-o-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-m-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-m-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-p-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ペンチル-2-オキサゾリン、2-ヘキシル-2-オキサゾリン、2-ヘプチル-2-オキサゾリン、2-オクチル-2-オキサゾリン、2-ノニル-2-オキサゾリン、2-デシル-2-オキサゾリン、2-シクロペンチル-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシル-2-オキサゾリン、2-アリル-2-オキサゾリン、2-メタアリル-2-オキサゾリン、2-クロチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-o-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-o-プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-o-フェニルフェニル-2-オキサゾリン、2-m-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-m-プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-p-フェニルフェニル-2-オキサゾリン、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-エチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4,4'-ジエチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-プロピル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-ブチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-ヘキシル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-シクロヘキシル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-ベンジル-2-オキサゾリン)、2,2'-

10

20

30

40

50

p - フェニレンビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - m - フェニレンビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - o - フェニレンビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - p - フェニレンビス (4 - メチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2' - p - フェニレンビス (4, 4' - ジメチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2' - m - フェニレンビス (4 - メチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2' - m - フェニレンビス (4, 4' - ジメチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2' - エチレンビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - テトラメチレンビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - ヘキサメチレンビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - オクタメチレンビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - デカメチレンビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - エチレンビス (4 - メチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2' - テトラメチレンビス (4, 4' - ジメチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2' - 9, 9' - ジフェノキシエタンビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - シクロヘキシレンビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - ジフェニレンビス (2 - オキサゾリン) などを挙げることができ、また、オキサゾリン基を含有する化合物をモノマー単位として含むポリオキサゾリンなども挙げられ、市販品として、日本触媒製 “ エポクロス ” などを挙げることができる。

【 0088 】

本発明において、反応性末端封鎖剤として用いることのできるオキサジン化合物の具体例としては、2 - メトキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - エトキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - プロポキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - ブトキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - ペンチルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - ヘキシルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - ヘプチルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - オクチルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - ノニルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - デシルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - シクロペンチルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - シクロヘキシルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - アリルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - メタアリルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン、2 - クロチルオキシ - 5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジンなどが挙げられ、さらには、2, 2' - ビス (5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2' - メチレンビス (5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2' - エチレンビス (5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2' - プロピレンビス (5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2' - ブチレンビス (5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2' - ヘキサメチレンビス (5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2' - p - フェニレンビス (5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2' - m - フェニレンビス (5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2' - ナフチレンビス (5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン)、2, 2' - P, P' - ジフェニレンビス (5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン) などを挙げることができ、オキサジン基を含有する化合物をモノマー単位として含むポリオキサジンなども挙げられる。

【 0089 】

本発明において、反応性末端封鎖剤として用いることのできるカルボジイミド化合物とは、分子内に少なくとも 1 個の (- N = C = N -) で表されるカルボジイミド基を有する化合物であり、例えば、適当な触媒の存在下に、有機イソシアネートを加熱し、脱炭酸反応で製造できる。

【 0090 】

カルボジイミド化合物の具体例としては、ジフェニルカルボジイミド、ジ - シクロヘキシルカルボジイミド、ジ - 2, 6 - ジメチルフェニルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジオクチルデシルカルボジイミド、ジ - o - トルイルカルボジイミド、ジ - p - トルイルカルボジイミド、ジ - p - ニトロフェニルカルボジイミド、ジ - p - アミノフェニルカルボジイミド、ジ - p - ヒドロキシフェニルカルボジイミド、ジ - p - クロ

10

20

30

40

50

ルフェニルカルボジイミド、ジ - o - クロルフェニルカルボジイミド、ジ - 3 , 4 - ジクロルフェニルカルボジイミド、ジ - 2 , 5 - ジクロルフェニルカルボジイミド、p - フェニレン - ビス - o - トリイルカルボジイミド、p - フェニレン - ビス - ジシクロヘキシルカルボジイミド、p - フェニレン - ビス - ジ - p - クロルフェニルカルボジイミド、2 , 6 , 2 ' , 6 ' - テトライソプロピルジフェニルカルボジイミド、ヘキサメチレン - ビス - シクロヘキシルカルボジイミド、エチレン - ビス - ジフェニルカルボジイミド、エチレン - ビス - ジ - シクロヘキシルカルボジイミド、N , N ' - ジ - o - トリイルカルボジイミド、N , N ' - ジフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジオクチルデシルカルボジイミド、N , N ' - ジ - 2 , 6 - ジメチルフェニルカルボジイミド、N - トリイル - N ' - シクロヘキシルカルボジイミド、N , N ' - ジ - 2 , 6 - ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - 2 , 6 - ジ - tert - ブチルフェニルカルボジイミド、N - トリイル - N ' - フェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - p - ニトロフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - p - アミノフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - p - ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - シクロヘキシルカルボジイミド、N , N ' - ジ - p - トリイルカルボジイミド、N , N ' - ベンジルカルボジイミド、N - オクタデシル - N ' - フェニルカルボジイミド、N - ベンジル - N ' - フェニルカルボジイミド、N - オクタデシル - N ' - トリルカルボジイミド、N - シクロヘキシル - N ' - トリルカルボジイミド、N - フェニル - N ' - トリルカルボジイミド、N - ベンジル - N ' - トリルカルボジイミド、N , N ' - ジ - o - エチルフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - p - エチルフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - o - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - p - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - o - イソブチルフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - p - イソブチルフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - 2 , 6 - ジエチルフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - 2 - エチル - 6 - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - 2 - イソブチル - 6 - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - 2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - 2 , 4 , 6 - トリイソプロピルフェニルカルボジイミド、N , N ' - ジ - 2 , 4 , 6 - トリイソブチルフェニルカルボジイミドなどのモノ又はジカルボジイミド化合物、ポリ (1 , 6 - ヘキサメチレンカルボジイミド)、ポリ (4 , 4 ' - メチレンビスシクロヘキシルカルボジイミド)、ポリ (1 , 3 - シクロヘキシレンカルボジイミド)、ポリ (1 , 4 - シクロヘキシレンカルボジイミド)、ポリ (4 , 4 ' - ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ (3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ (ナフチレンカルボジイミド)、ポリ (p - フェニレンカルボジイミド)、ポリ (m - フェニレンカルボジイミド)、ポリ (トリルカルボジイミド)、ポリ (ジイソプロピルカルボジイミド)、ポリ (メチル - ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ (トリエチルフェニレンカルボジイミド)、ポリ (トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド) などのポリカルボジイミドなどを挙げることができ、機械特性、成形性、耐熱性、耐加水分解性、耐乾熱性などの長期耐久性または溶融粘度安定性に優れるという点で、N , N ' - ジ - 2 , 6 - ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、2 , 6 , 2 ' , 6 ' - テトライソプロピルジフェニルカルボジイミドまたはポリカルボジイミドが好ましく、ポリカルボジイミドがより好ましく、市販品として、日清紡製 “ カルボジライト ”、ラインケミー製 “ スタバクゾール ” などを挙げることができる。

【 0 0 9 1 】

本発明において、酸無水物基を含有する化合物の例としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸などを挙げることができる。さらには、上記した化合物をモノマー単位として含む重合体なども挙げることができる。

【 0 0 9 2 】

本発明において、2種以上の反応性末端封鎖剤の合計配合量は、(A) 熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対し、0 . 0 1 ~ 1 0 重量部であることが必須であり、0 . 0 5 ~ 5 重量部がより好ましく、0 . 1 ~ 3 重量部がさらに好ましく、0 . 3 ~ 2 重量部が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

本発明において、機械特性、成形性、耐熱性、耐加水分解性、耐乾熱性などの長期耐久性または溶融粘度安定性に優れるという点で、さらに反応性末端封鎖剤の（D）反応触媒を添加することが好ましい。

【 0 0 9 4 】

本発明において、（D）反応触媒としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、第4級アンモニウム塩、ホスフィン化合物、ホスホニウム塩、リン酸エステル、有機酸またはルイス酸を挙げることができ、その具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、同二カリウム塩、同二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、同カリウム塩、同リチウム塩、同セシウム塩などのアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどのアルカリ土類金属化合物、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリアミルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエチレンジアミン、ジメチルフェニルアミン、ジメチルベンジルアミン、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジメチルアニリン、ピリジン、ピコリン、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7などの3級アミン、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-フェニル-2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリプロピルベンジルアンモニウムクロライド、N-メチルピリジニウムクロライドなどの第4級アンモニウム塩、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのホスフィン化合物、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、トリフェニルベンジルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリ（p-ヒドロキシ）フェニルホスフェート、トリ（p-メトキシ）フェニルホスフェートなどのリン酸エステル、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などの有機酸、三フッ化ホウ素、四塩化アルミニウム、四塩化チタン、四塩化スズなどのルイス酸などが挙げられ、これらは1種または2種以上用いることができる。なかでも、耐加水分解性または溶融粘度安定性に優れるという点で、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物またはリン酸エステルが好ましく、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の有機塩がより好ましく、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭素数6以上の有機塩がさらに好ましく、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、安息香酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウムまたは酢酸マグネシウムが特に好ましく、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムまたは安息香酸ナトリウムをいずれか1種以上用いることが最も好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 5 】

(D) 反応触媒の配合量は、機械特性、成形性、耐熱性、耐加水分解性、耐乾熱性などの長期耐久性または熔融粘度安定性に優れるという点で、(A) 熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対し、0 . 0 0 1 ~ 1 重量部が好ましく、0 . 0 1 ~ 0 . 1 重量部がより好ましく、0 . 0 2 ~ 0 . 1 重量部がさらに好ましい。

【 0 0 9 6 】

本発明において、特に耐加水分解性に優れるという点で、グリシジルエーテル化合物およびグリシジルエステル化合物からなる2種以上の反応性末端封鎖剤および反応触媒を配合することが好ましく、芳香族グリシジルエーテルであるグリシジルエーテル化合物および安息香酸グリシジルエステルまたはパーサティック酸グリシジルエステルであるグリシ

10

【 0 0 9 7 】

本発明において、熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂である場合、耐加水分解性を達成するための第一の要因として、反応性の異なる2種以上の反応性末端封鎖剤および/または反応触媒を用いることで、熱可塑性樹脂中のカルボキシル末端基を反応により減少させることが重要であると考えられ、第二の要因として、加水分解により新たに生成するカルボキシル末端基についても反応により増加を抑制することが重要と考えられ、これら二つの

20

【 0 0 9 8 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物では、成形品として使用する用途に応じて適度にポリマーの末端基や低分子化合物の末端封鎖を行えばよいが、具体的な末端封鎖量の具体例として、カルボキシル末端基の場合には、耐加水分解性に優れるという点で、樹脂組成物中のカルボキシル末端基量が $10 \text{ eq} / \text{t}$ 以下であることが好ましく、 $5 \text{ eq} / \text{t}$ 以下であることがより好ましく、 $1 \text{ eq} / \text{t}$ 以下であることがさらに好ましい。本発明において、樹脂組成物中のカルボキシル末端基量は、樹脂組成物を適当な溶媒に溶解させた後、濃度既知の水酸化ナトリウムなどのアルカリ化合物溶液で滴定して測定する方法または NMR により測定する方法などのいずれでも求めることができる。

【 0 0 9 9 】

本発明において、機械強度、表面硬度またはその他の特性を付与するために、(E) 無機充填剤を配合することが好ましい。(E) 無機充填剤の配合量は(A) 熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対し、0 . 1 ~ 1 2 0 重量部の範囲で配合することが流動性および機械物性の点で好ましく、1 ~ 7 0 重量部の範囲で配合することがより好ましく、1 ~ 5 0 重量部の範囲で配合することがさらに好ましい。

30

【 0 1 0 0 】

本発明において、(E) 無機充填剤の種類としては、繊維状、板状、粉末状、粒状などのいずれの充填剤も使用することができる。具体的には、ガラス繊維、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イスカー、チタン酸バリウムウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカー、窒化ケイ素ウイスカーなどの繊維状、ウイスカー状充填剤、マイカ、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ウォラストナイト、モンモリロナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、硫酸バリウム、ケイ酸ジルコニウムなどの粉状、粒状あるいは板状の充填剤が挙げられ、なかでもガラス繊維が好ましい。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば、長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、カットファイバー、ミルドファイバーなどから選択して用いることができ、断面形状については、丸形、長方形、まゆ型などのいずれ

40

50

でも用いることができる。また、上記の（E）無機充填剤は2種以上を併用して使用することもできる。なお、本発明に使用する上記の（E）無機充填剤はその表面を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して用いることもできる。また、ガラス繊維はエチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

【0101】

本発明で用いる（E）無機充填剤は、エチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂またはエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆または集束処理されていてもよく、アミノシランやエポキシシランなどのカップリング剤などで処理されていてもよい。

10

【0102】

本発明において、樹脂組成物の機械強度その他の特性を付与するために、（F）耐衝撃性改良剤を配合することが好ましい。（F）耐衝撃性改良剤の配合量は（A）熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.1～100重量部の範囲で配合することが流動性および機械物性の点から好ましく、1～70重量部の範囲で配合することがより好ましく、1～50重量部の範囲で配合することがさらに好ましい。

【0103】

本発明において、（F）耐衝撃性改良剤としては、熱可塑性樹脂に対して公知のものを使用することができ、具体的には、天然ゴム、低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンなどのポリエチレン、ポリプロピレン、耐衝撃改質ポリスチレン、ポリブタジエン、スチレン/ブタジエン共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/メチルアクリレート共重合体、エチレン/エチルアクリレート共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、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などのポリエステルエラストマー、MBSなどのブタジエン系コアシェルエラストマーまたはアクリル系のコアシェルエラストマーが挙げられ、これらは1種または2種以上使用することができる。ブタジエン系またはアクリル系のコアシェルエラストマーとしては、三菱レイヨン製“メタブレン”、カネカ製“カネエース”、ローム&ハース製“パラロイド”などが挙げられる。

20

30

【0104】

本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で、結晶核剤、可塑剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、安定剤、離型剤、顔料および染料を含む着色剤、滑剤、帯電防止剤および難燃剤から選択される添加剤を1種以上添加することができる。また、本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、分岐状ポリマー、低分子量直鎖状ポリエステル、低分子量直鎖状ポリカーボネート、芳香族系低分子化合物、アクリル系化合物などの流動性改良剤をさらに添加してもよい。

【0105】

本発明において、結晶核剤としては、無機系結晶核剤および有機系結晶核剤のいずれでもよい。無機系結晶核剤としては、合成マイカ、クレー、ゼオライト、酸化マグネシウム、硫化カルシウム、窒化ホウ素、酸化ネオジウムなどを挙げることができ、組成物中での分散性を高めるために、有機物で修飾されていることが好ましい。また、有機系結晶核剤としては、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸カルシウム、安息香酸マグネシウム、安息香酸バリウム、テレフタル酸リチウム、テレフタル酸ナトリウム、テレフタル酸カリウム、トルイル酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム、サリチル酸亜鉛、アルミニウムジベンゾエート、カリウムジベンゾエート、リチウムジベンゾエート、ナトリウム-p-ナフタレート、ナトリウムシクロヘキサカルボキシレートなどの有機カルボン酸金属塩、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、スルホイソフタル酸ナトリウムなどの有機スルホン酸塩、ソルビトール系化合物、フェニルホスホネートの金属塩、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチ

40

50

ルフェニル) フォスフェートなどのリン化合物金属塩などを挙げることができる。これらの結晶核剤を配合することで、機械特性、成形性、耐熱性および耐久性に優れた熱可塑性樹脂組成物および成形品を得ることができる。

【0106】

本発明において、安定剤としては、熱可塑性樹脂の安定剤に用いられるものをいずれも使用することができる。具体的には、酸化防止剤、光安定剤などを挙げることができる。これらの安定剤を配合することで、機械特性、成形性、耐熱性および耐久性に優れた熱可塑性樹脂組成物および成形品を得ることができる。

【0107】

本発明において、離型剤としては、熱可塑性樹脂の離型剤に用いられるものをいずれも使用することができる。具体的には、脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸部分鹼化エステル、パラフィン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪酸ケトン、変成シリコーンなどを挙げることができる。これらの離型剤を配合することで、機械特性、成形性、耐熱性および耐久性に優れた成形品を得ることができる。

【0108】

本発明において、難燃剤としては、臭素系難燃剤、塩素系難燃剤、リン系難燃剤、窒素化合物系難燃剤、シリコーン系難燃剤およびその他の無機系難燃剤から選択される少なくとも1種の難燃剤を用いることができ、難燃性および機械特性に優れるという点で、上記難燃剤から選択されるいずれか2種以上の難燃剤を用いることが好ましい。

【0109】

本発明において、臭素系難燃剤の具体例としては、デカブロモジフェニルオキサイド、オクタブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモ無水フタル酸、ヘキサブロモシクロデカン、ビス(2, 4, 6-トリブロモフェノキシ)エタン、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモベンゼン、1, 1-スルホニル[3, 5-ジブロモ-4-(2, 3-ジブロモプロポキシ)]ベンゼン、ポリジブロモフェニレンオキサイド、テトラブロムビスフェノール-S、トリス(2, 3-ジブロモプロピル-1)イソシアヌレート、トリブロモフェノール、トリブロモフェニルアリルエーテル、トリブロモネオペンチルアルコール、ブロム化ポリスチレン、ブロム化ポリエチレン、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、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、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、テトラブロムビスフェノール-A-ビス(2-ヒドロキシジエチルエーテル)、テトラブロムビスフェノール-A-ビス(2, 3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロムビスフェノール-A-ビス(アリルエーテル)、テトラブロモシクロオクタン、エチレンビスペンタブロモジフェニル、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、ポリ(ペンタブロモベンジルポリアクリレート)、オクタブロモトリメチルフェニルインダン、ジブロモネオペンチルグリコール、ペンタブロモベンジルポリアクリレート、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、N, N'-エチレン-ビス-テトラブロモテレ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、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、ブロム化エポキシ樹脂が好ましい。

【0110】

本発明において、塩素系難燃剤の具体例としては、塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレン、パークロロシクロペンタデカン、テトラクロロ無水フタル酸などが挙げられる。

【0111】

本発明において、リン系難燃剤の具体例としては、通常一般に用いられるリン系難燃剤を用いることができ、代表的なものとして、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、ポリリン酸塩などの有機リン系化合物または赤リンが挙げられ、流動性、機械特性および難燃性に優れるという点で、縮合リン酸エステル、ポリリン酸塩、赤リンのいずれか1種以上

が好ましく、縮合リン酸エステルがより好ましく、芳香族縮合リン酸エステルがさらに好ましい。芳香族縮合リン酸エステルとしては、レゾルシノールポリフェニルホスフェート、レゾルシノールポリ(ジ-2,6-キシリル)ホスフェートなどを挙げることができる。

【0112】

本発明において、窒素化合物系難燃剤としては、脂肪族アミン化合物、芳香族アミン化合物、含窒素複素環化合物、シアン化合物、脂肪族アミド、芳香族アミド、尿素、チオ尿素などを挙げることができ、難燃性および機械特性に優れるという点で、含窒素複素環化合物が好ましく、中でもトリアジン化合物が好ましく、メラミンシアヌレートまたはメラミンイソシアヌレートがより好ましく、中でもシアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン化合物との付加物が好ましく、通常は1対1(モル比)、場合により1対2(モル比)の組成を有する付加物を挙げることができる。なお、上記窒素化合物系難燃剤の分散性が悪い場合には、トリス(-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどの分散剤や公知の表面処理剤などを併用してもよい。

【0113】

本発明で用いられるシリコン系難燃剤としては、シリコン樹脂、シリコンオイルを挙げることができる。前記シリコン樹脂は、 $\text{R Si O}_{3/2}$ 、 $\text{R}_2 \text{Si O}$ 、 $\text{R}_3 \text{Si O}_{1/2}$ の構造単位を組み合わせてできる三次元網状構造を有する樹脂などを挙げることができる。ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、または、フェニル基、ベンジル基等の芳香族基、または上記置換基にビニル基を含有した置換基を示す。前記シリコンオイルは、ポリジメチルシロキサン、およびポリジメチルシロキサンの側鎖あるいは末端の少なくとも1個のメチル基が、水素元素、アルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、アミノ基、エポキシ基、ポリエーテル基、カルボキシル基、メルカプト基、クロロアルキル基、アルキル高級アルコールエステル基、アルコール基、アラルキル基、ビニル基、またはトリフロロメチル基の選ばれる少なくとも1個の基により変性された変性ポリシロキサン、またはこれらの混合物を挙げることができる。また、かご型、もしくは、はしご型構造を形成するシルセスキオキサンおよびその誘導体であるシリコン系オリゴマーなども好ましい例として挙げることができる。

【0114】

本発明において、その他の無機系難燃剤としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、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、ヒドロキシルスズ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、メタスズ酸、酸化スズ、酸化スズ塩、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化第一錫、酸化第二スズ、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アンモニウム、オクタモリブデン酸アンモニウム、タングステン酸の金属塩、タングステンとメタロイドとの複合酸化物酸、スルファミン酸アンモニウム、臭化アンモニウム、ジルコニウム系化合物、グアニジン系化合物、フッ素系化合物、黒鉛、膨潤性黒鉛などを挙げることができる。本発明においては、難燃性および機械特性に優れるという点で、水酸化マグネシウム、フッ素系化合物、膨潤性黒鉛が好ましく、フッ素系化合物がより好ましい。フッ素系化合物としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン/プロピレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライド/エチレン共重合体などが好ましく、ポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体も好ましい。

【0115】

本発明において、難燃剤の配合量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.5~150重量部が好ましく、1~150重量部であることがより好ましく、1.2~150重量部であることがさらに好ましく、1.2~100重量部が特に好ましく、2~80重量部が最も好ましい。

【0116】

本発明の樹脂組成物の製造方法は、本発明で規定する要件を満たす限り特に限定されるものではないが、例えば、(A)熱可塑性樹脂、(B)3個以上の官能基を有する化合物、2種以上の(C)反応性末端封鎖剤および必要に応じてその他の成分を熱可塑性樹脂の融点以上において、単軸押出機、二軸押出機または三軸以上の多軸押出機で均一に熔融混練する方法、溶液中で混合した後に溶媒を除く方法などが好ましく用いられるが、生産性の点で、一軸または二軸押出機で均一に熔融混練する方法が好ましく、流動性および機械特性に優れた樹脂組成物を得られるという点で、二軸押出機で均一に熔融混練する方法がより好ましい。なかでも、スクリュー長さを L 、スクリュー直径を D とすると、 $L/D > 30$ の二軸押出機を使用して熔融混練する方法が特に好ましい。ここで言うスクリュー長さとは、スクリュー根元の原料が供給される位置から、スクリュー先端部までの長さを指す。 L/D が大きい程、(B)3個以上の官能基を有する化合物による流動性改良効果も大きくなる。二軸押出機の L/D の上限は150であり、好ましくは L/D が30を越え、100以下のものが使用できる。

10

【0117】

また、本発明において二軸押出機で用いる場合のスクリュー構成としては、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ーによる均一的な混練が必要である。そのため、スクリュー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。

20

【0118】

本発明において、熔融混練する場合に、各成分を供給する方法は、例えば、投入口を少なくとも1カ所以上、好ましくは2ヶ所以上有する押出機を用い、スクリュー根元側に設置した主投入口から(A)熱可塑性樹脂、(B)3個以上の官能基を有する化合物、2種以上の(C)反応性末端封鎖剤および必要に応じてその他成分を一括供給する方法である一括投入混練法、主投入口から(A)熱可塑性樹脂、2種以上の(C)反応性末端封鎖剤およびその他成分を供給し、主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口から(B)3個以上の官能基を有する化合物を供給し熔融混合する方法、主投入口から(A)熱可塑性樹脂およびその他成分を有する化合物を供給し、主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口から(B)3個以上の官能基を有する化合物、2種以上の(C)反応性末端封鎖剤を供給し熔融混合する方法または主投入口から(A)熱可塑性樹脂を供給し、主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口から(B)3個以上の官能基を有する化合物、2種以上の(C)反応性末端封鎖剤およびその他成分を有する化合物を供給し熔融混合する方法などの個別投入混練法が挙げられ、流動性、機械物性および生産安定性に優れるという点で、主投入口から(A)熱可塑性樹脂およびその他成分を有する化合物を供給し、主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口から(B)3個以上の官能基を有する化合物、2種以上の(C)反応性末端封鎖剤を供給し熔融混合する方法が好ましく、(B)成分および/または2種以上の(C)反応性末端封鎖剤を連続的に供給することがより好ましい。また、(A)熱可塑性樹脂、(B)3個以上の官能基を有する化合物およびその他成分を有する化合物を熔融混練しペレットとした後、2種以上の(C)反応性末端封鎖剤およびその他成分を有する化合物を熔融混練する2段混練法など多段階に分けて熔融混練する方法も好ましい。さらに、本発明において、(E)無機充填剤を配合する場合には、主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口から(E)無機充填剤を配合する方法であるサイドフィード法とすることが好ましい。

30

40

【0119】

本発明の樹脂組成物を製造する際の熔融混練温度は、流動性および機械物性に優れるという点で、110~360℃が好ましく、210~320℃がさらに好ましく、240~280℃が特に好ましい。

【0120】

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。

50

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でき、また、流動性および外観性が必要とされる大型成形品にも加工することが可能である。

【0121】

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、特に、特に自動車用コネクタ、電気・電子機器用コネクタとして好適である。

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、ペーパーキャニスターハウジング、エアクリナーハウジング、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、SMJコネクタ、PCBコネクタ、ドアグロメットコネクタなど各種自動車用コネクタ、電気用コネクタ、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、CRT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(CD、DVD、PD、FDD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、VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアドライヤー、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(CD)、CD-ROM、CD-R、CD-RW、DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM、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、LEPランプ、コネクタ、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、半導体部品、液晶部品、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、トランス部材などの電気・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、ブラ束、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

10

20

30

40

50

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、洗面ボウル（洗面器）、手洗いボウル（手洗い器）、洗面カウンター、手洗いカウンター、収納ケース、収納棚、鏡枠、水栓部材、床および壁等の洗面所構成部材、浴槽、風呂蓋、浴室洗い場、浴室壁、浴室カウンター、浴室床、防水パン、浴室収納棚、浴室天井、洗い桶、シャワー水栓部材、洗い場イスおよび手すり等の浴室構成部材、便器、便器フタ、便座、トイレカウンター、洗浄ノズル、トイレ収納棚等のトイレ構成部材、キッチンカウンター、キッチンシンク、キッチンバック、キッチン天板、収納棚および収納棚扉等の台所構成部材、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、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、HDD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、ボロシャツ、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、カーペット、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、IDカード、IC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、ICT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、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り、ワイヤーハーネスコネクター、SMJコネクター、PCB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あるいは電気・電子部品用コネクターとして有用である。

【実施例】

【0122】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

【0123】

実施例で使用する原料および表中の符号を以下に示す。

(A) 熱可塑性樹脂

A-1: ポリブチレンテレフタレート樹脂（融点223、固有粘度0.86dl/g、COOH濃度45eq/t）

A-2: ポリブチレンテレフタレート樹脂（融点223、固有粘度0.86dl/g、COOH濃度12eq/t）

A-3: ポリプロピレンテレフタレート（融点228、シェルケミカルズ製“コルテラ”CP509211）

10

20

30

40

50

A - 4 : ポリエチレンテレフタレート (融点 2 6 0 、三井化学製 J 1 5 5)

A - 5 : ポリカーボネート (出光興産製 “ タフロン ” A 1 9 0 0)。

【 0 1 2 4 】

(B) 3 個以上の官能基を有する化合物

B - 1 : グリセリン (分子量 9 2 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位数 0 、東京化成工業製)

B - 2 : トリメチロールプロパン (分子量 1 3 4 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位数 0 、アルドリッチ製)

B - 3 : ペンタエリスリトール (分子量 1 3 6 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位数 0 、東京化成工業製)

B - 4 : トリスヒドロキシメチルアミノメタン (分子量 1 2 1 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位数 0 、和光純薬工業製)

B - 5 : ポリオキシエチレンジグリセリン (分子量 4 1 0 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (エチレンオキシド) 単位数 1 . 5 、阪本薬品製 S C - E 4 5 0)

B - 6 : ポリオキシエチレントリメチロールプロパン (分子量 2 6 6 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (エチレンオキシド) 単位数 1 、日本乳化剤製 T M P - 3 0)

B - 7 : ポリオキシエチレンペンタエリスリトール (分子量 4 0 0 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (エチレンオキシド) 単位数 1 . 5 、日本乳化剤製 P N T - 6 0 U)

B - 8 : ポリオキシプロピレンジグリセリン (分子量 7 5 0 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 2 . 3 、阪本薬品製 S C - P 7 5 0)

B - 9 : ポリオキシプロピレントリメチロールプロパン (分子量 3 0 8 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1 、日本乳化剤製 T M P - F 3 2)

B - 1 0 : ポリオキシプロピレンペンタエリスリトール (分子量 4 5 2 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1 、日本乳化剤製 P N T - F 4 0)

B - 1 1 : ポリオキシプロピレンペンタエリスリトール (分子量 6 3 0 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 2 . 1 、パーストープ製 “ P o l y o l ” 4 3 6 0)

B - 1 2 : トリメチロールプロパントリス [ポリ (プロピレングリコール) アミン] エーテル (分子量 4 5 0 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1 . 8 、ハンツマン製 “ ジェファーマン ” T - 4 0 3)。

【 0 1 2 5 】

(B ') 3 個未満の官能基を有する化合物

B ' - 1 : 1 , 6 - ヘキサンジオール (アルドリッチ製)。

【 0 1 2 6 】

(C) 反応性末端封鎖剤

C - 1 : パーサティック酸グリシジルエステル (ジャパンエポキシレジン製 “ カージュラー ” E 1 0 P 、エポキシ当量 2 4 0 g / e q)

C - 2 : ビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン製 “ エピコート ” 8 2 8 、エポキシ当量 1 9 0 g / e q)

C - 3 : 芳香族ポリカルボジイミド (ラインケミー製 “ スタバクゾール ” P)

C - 4 : オキサゾリン含有ポリマー (日本触媒製 “ エポクロス ” R P S - 1 0 0 5)

C - 5 : グリシジル基含有アクリル / スチレン系ポリマー (B A S F 製 “ ジョンクリル ” A D R - 4 3 6 8 、エポキシ当量 2 8 6 g / e q)。

【 0 1 2 7 】

(D) 反応触媒

D - 1 : ステアリン酸ナトリウム (和光純薬工業製)。

【 0 1 2 8 】

(E) 無機充填剤

E - 1 : チョップドストランドタイプガラス繊維 (繊維径 1 0 μ m 、日本電気硝子製 T 1 2 0 H)。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 9 】

(F) 耐衝撃性改良剤

F - 1 : エチレン / エチルアクリレート共重合体 (三井・デュポン・ポリケミカル製 “ E V A F L E X ” E E A A - 7 0 9)

F - 2 : アクリル系コアシェルエラストマー (ローム & ハース製 “ P A R A L O I D ” E X L 2 3 1 4)。

【 0 1 3 0 】

(G) 安定剤

G - 1 : テトラキス [メチレン 3 (3 ' , 5 ' ジ t プチル 4 ' ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製 “ I R G A N O X ” 1 0 1 0)。

10

【 0 1 3 1 】

(H) 離型剤

H - 1 : モンタン酸部分鹼化エステル (クラリアント製 “ L i c o w a x ” O P)

【 0 1 3 2 】

また、実施例などで使用する評価方法を以下に示す。

【 0 1 3 3 】

(1) 流動性

厚み 1 mm、幅 1 0 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、
(A) 熱可塑性樹脂がポリブチレンテレフタレートであり、(E) 無機充填剤を含まない
時、シリンダー温度 2 5 0 、金型温度 8 0 、射出圧 3 0 M P a である。(A) 熱可塑性樹脂がポリブチレンテレフタレートであり、(E) 無機充填剤を含む時、シリンダー温度 2 5 0 、金型温度 8 0 、射出圧 7 0 M P a である。(A) 熱可塑性樹脂がポリプロピレンテレフタレートの時、シリンダー温度 2 6 5 、金型温度 4 0 、射出圧 3 0 M P a である。(A) 熱可塑性樹脂がポリエチレンテレフタレートの時、シリンダー温度 2 8 0 、金型温度 4 0 、射出圧 3 0 M P a である。(A) 熱可塑性樹脂がポリカーボネートの時、シリンダー温度 2 6 0 、金型温度 4 0 、射出圧 8 0 M P a である。

20

【 0 1 3 4 】

(2) 引張強度

A S T M D 6 3 8 に従って、A S T M 1 号ダンベル試験片の引張強度を測定した。

30

【 0 1 3 5 】

(3) 耐衝撃性

A S T M D 2 5 6 に従って、3 mm 厚ノッチ付き成形品のアイゾット衝撃強度を測定した。

【 0 1 3 6 】

(4) 耐加水分解性

熱可塑性樹脂が、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートである場合は、A S T M 1 号ダンベル成形品を、熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂である場合は、3 mm 厚ノッチ付き成形品を、プレッシャークーラー試験装置中に温度 1 2 1 、相対湿度 1 0 0 % の条件で 5 0 時間処理した後、上記の方法 (2) により引張強度、または、上記の方法 (3) によりアイゾット衝撃強度を測定し、強度保持率 = (加水分解処理後の強度 / 加水分解処理前の強度) × 1 0 0 (%) を求めた。

40

【 0 1 3 7 】

(5) 耐乾熱性

A S T M 1 号ダンベル試験片を熱風乾燥機中に温度 1 5 0 の条件で 1 0 0 0 時間処理した後、上記の方法 (2) により引張強度を測定し、引張強度保持率 = (加水分解処理後の強度 / 加水分解処理前の強度) × 1 0 0 (%) を求めた。

【 0 1 3 8 】

[実施例 1 ~ 2 2、比較例 1 ~ 1 8]

50

表 1 および表 2 に示す配合比率で (A) 熱可塑性樹脂、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物および 2 種以上の (C) 反応性末端封鎖剤などを配合し、 $L/D = 4.5$ の二軸押出機を用いて、熔融混練を行った。実施例 1 ~ 11 および比較例 1 ~ 6、10 ~ 16 については、一括投入混練法により熔融混練を行い、実施例 12 ~ 22 および比較例 7 ~ 9、17 ~ 18 については、(A) 熱可塑性樹脂および (C) 反応性末端封鎖剤を一括配合し、押出機スクリー根元の主投入口 (ホッパー) から供給し、主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口から (B) 3 個以上の官能基を有する化合物を供給する個別投入混練法により行った。熔融混練条件は、シリンダー温度 250、回転数 200 rpm とし、ペレット状の樹脂組成物を得た。

【0139】

10

得た樹脂組成物を住友重機械工業製射出成形機 SG75H-MIV を使い、シリンダー温度 250、金型温度 80 で射出成形し、各種評価用成形品を得た。評価結果を表 1 および表 2 に示す。

【0140】

【表 1】

表 1

		比較例										実施例										比較例									
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	5	6	7	8	9	10									
(A)熱可塑性樹脂	A-1	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100									
	A-2	重量部																													
	B-1	重量部	0.5																												
	B-2	重量部		0.5																											
	B-3	重量部			0.5																										
(B)3個以上の官能基を有する化合物	B-4	重量部				0.5																									
	B-5	重量部					0.5																								
	B-6	重量部						0.5																							
	B-7	重量部							0.1	0.5	1	4					0.5	11													
	B-8	重量部																													
	B-9	重量部											0.5									11									
	B-10	重量部												0.5																	
	B-11	重量部													0.5																
	B-12	重量部														0.5															
	(B')3個未満の官能基を有する化合物	B'-1	重量部																				0.5								
	(C)反応性末端封鎖剤	C-1	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			1.5	1.5	1.5	1.5								
C-2		重量部	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1															
C-3		重量部																													
C-4		重量部																													
C-5		重量部																													
流動性	流動長	mm	90	105	97	125	115	114	99	115	128	160	118	117	120	119	99	78	104	110	160	159	85								
引張強度	引張強度	MPa	58	57	56	45	58	61	59	60	59	50	61	61	61	61	58	59	61	58	45	43	57								
耐加水分解性	引張強度保持率	%	45	48	46	37	42	45	49	44	41	37	50	51	50	55	45	20	17	33	15	25	31								

(A) 熱可塑性樹脂

A - 1 : ポリブチレンテレフタレート樹脂 (融点 223 、 固有粘度 0.86 dl / g 、
COOH 濃度 45 eq / t)

(B) 3 個以上の官能基を有する化合物

B - 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
化成工業製)

B - 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 、 アルドリッチ製)

B - 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 、 東京化成工業製)

B - 4 : トリスヒドロキシメチルアミノメタン (分子量 121 、 1 官能基当たりのアルキ
レンオキシド単位数 0 、 和光純薬工業製)

B - 5 : 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 (エチレンオキシド) 単位数 1.5 、 阪本薬品製 SC - E450)

B - 6 : ポリ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 (エチレンオキシド) 単位数 1 、 日本乳化剤製 TMP - 30)

B - 7 : 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 (エチレンオキシド) 単位数 1.5 、 日本乳化剤製 PNT - 60U)

B - 8 : ポリオキシプロピレンジグリセリン (分子量 750 、 1 官能基当たりのアルキレン
オキシド (プロピレンオキシド) 単位数 2.3 、 阪本薬品製 SC - P750)

B - 9 : ポリオキシプロピレントリメチロールプロパン (分子量 308 、 1 官能基当たりの
アルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1 、 日本乳化剤製 TMP - F32)

B - 10 : ポリオキシプロピレンペンタエリスリトール (分子量 452 、 1 官能基当たりの
アルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1 、 日本乳化剤製 PNT - F40)

B - 11 : ポリオキシプロピレンペンタエリスリトール (分子量 630 、 1 官能基当たりの
アルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 2.1 、 パーストープ製 “ Poly
ol ” 4360)

B - 12 : トリメチロールプロパントリス [ポリ (プロピレングリコール) アミン] エー
テル (分子量 450 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位
数 1.8 、 ハンツマン製 “ ジェファーマン ” T - 403)

(B') 3 個未満の官能基を有する化合物

B' - 1 : 1,6 - ヘキサンジオール (アルドリッチ製)

(C) 反応性末端封鎖剤

C - 1 : パーサティック酸グリシジルエステル (ジャパンエポキシレジン製 “ カージュラ
ー ” E10P 、 エポキシ当量 240 g / eq)

C - 2 : ビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン
製 “ エピコート ” 828 、 エポキシ当量 190 g / eq)

C - 3 : 芳香族ポリカルボジイミド (ラインケミー製 “ スタバクゾール ” P)

C - 4 : オキサゾリン含有ポリマー (日本触媒製 “ エポクロス ” RPS - 1005)

C - 5 : グリシジル基含有アクリル / スチレン系ポリマー (BASF 製 “ ジョンクリル ”
ADR - 4368 、 エポキシ当量 286 g / eq)。

【 0142 】

10

20

30

40

【表 2】

表2

		比較 例	実施例				比較例				実施例				比較例				実施例			
			11	12	13	14	15	12	13	14	15	16	16	17	18	17	18	19	20	21	22	
(A)熱可塑性樹脂	A-1	重量部	100	100	100	100																
	A-2	重量部																				
	B-1	重量部																				
	B-2	重量部	0.5				0.5	0.5	0.5	0.5												
	B-3	重量部																				
	B-4	重量部									0.5											
(B)3個以上の官能基を有する化合物	B-5	重量部																				
	B-6	重量部																				
	B-7	重量部		0.5																		
	B-8	重量部										0.5										
	B-9	重量部			0.5								0.5	0.5	0.5	0.5	0.5					
	B-10	重量部																				
	B-11	重量部				0.5												0.5	0.5			
	B-12	重量部					0.5														0.5	
(B')3個未満の官能基を有する化合物	B'-1	重量部																				
(C)反応性末端封鎖剤	C-1	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	C-2	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				0.5	0.5	0.5	0.5				0.5	0.5	0.5	0.5	
	C-3	重量部						0.5								0.5						
	C-4	重量部							0.5								0.5					
	C-5	重量部									0.5							0.5				
(D)反応触媒	D-1	重量部																				
流動性	流動長	mm	103	112	116	117	96	133	123	120	115	159	147	150	157	139	135	128	150	159	125	
引張強度		MPa	58	60	61	61	58	58	58	58	58	43	60	60	60	60	60	60	62	65	59	
耐加水分解性	引張強度保持率	%	44	42	50	53	42	49	45	41	47	40	48	55	59	50	43	53	55	60	45	

【 0 1 4 3 】

(A) 熱可塑性樹脂

10

20

30

40

50

A - 1 : ポリブチレンテレフタレート樹脂 (融点 2 2 3 、 固有粘度 0 . 8 6 d l / g 、
C O O H 濃度 4 5 e q / t)

A - 2 : ポリブチレンテレフタレート樹脂 (融点 2 2 3 、 固有粘度 0 . 8 6 d l / g 、
C O O H 濃度 1 2 e q / t)

A - 3 : ポリプロピレンテレフタレート (融点 2 2 8 、 シェルケミカルズ製 “ コルテラ ”
C P 5 0 9 2 1 1)

A - 4 : ポリエチレンテレフタレート (融点 2 6 0 、 三井化学製 J 1 5 5)

(B) 3 個以上の官能基を有する化合物

B - 1 : グリセリン (分子量 9 2 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位数 0 、 東京
化成工業製)

B - 2 : トリメチロールプロパン (分子量 1 3 4 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド
単位数 0 、 アルドリッチ製)

B - 3 : ペンタエリスリトール (分子量 1 3 6 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド単
位数 0 、 東京化成工業製)

B - 4 : トリスヒドロキシメチルアミノメタン (分子量 1 2 1 、 1 官能基当たりのアルキ
レンオキシド単位数 0 、 和光純薬工業製)

B - 5 : ポリオキシエチレンジグリセリン (分子量 4 1 0 、 1 官能基当たりのアルキレン
オキシド (エチレンオキシド) 単位数 1 . 5 、 阪本薬品製 S C - E 4 5 0)

B - 6 : ポリオキシエチレントリメチロールプロパン (分子量 2 6 6 、 1 官能基当たりの
アルキレンオキシド (エチレンオキシド) 単位数 1 、 日本乳化剤製 T M P - 3 0)

B - 7 : ポリオキシエチレンペンタエリスリトール (分子量 4 0 0 、 1 官能基当たりのアル
キレンオキシド (エチレンオキシド) 単位数 1 . 5 、 日本乳化剤製 P N T - 6 0 U)

B - 8 : ポリオキシプロピレンジグリセリン (分子量 7 5 0 、 1 官能基当たりのアルキレン
オキシド (プロピレンオキシド) 単位数 2 . 3 、 阪本薬品製 S C - P 7 5 0)

B - 9 : ポリオキシプロピレントリメチロールプロパン (分子量 3 0 8 、 1 官能基当たりの
アルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1 、 日本乳化剤製 T M P - F 3 2)

B - 1 0 : ポリオキシプロピレンペンタエリスリトール (分子量 4 5 2 、 1 官能基当たりの
アルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1 、 日本乳化剤製 P N T - F 4 0)

B - 1 1 : ポリオキシプロピレンペンタエリスリトール (分子量 6 3 0 、 1 官能基当たりの
アルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 2 . 1 、 パーストープ製 “ P o l y
o l ” 4 3 6 0)

B - 1 2 : トリメチロールプロパントリス [ポリ (プロピレングリコール) アミン] エー
テル (分子量 4 5 0 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位
数 1 . 8 、 ハンツマン製 “ ジェファーミン ” T - 4 0 3)

B ') 3 個未満の官能基を有する化合物

B ' - 1 : 1 , 6 - ヘキサンジオール (アルドリッチ製) 。

(C) 反応性末端封鎖剤

C - 1 : パーサティック酸グリシジルエステル (ジャパンエポキシレジン製 “ カージュラ
ー ” E 1 0 P 、 エポキシ当量 2 4 0 g / e q)

C - 2 : ビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン
製 “ エピコート ” 8 2 8 、 エポキシ当量 1 9 0 g / e q)

C - 3 : 芳香族ポリカルボジイミド (ラインケミー製 “ スタバクゾール ” P)

C - 4 : オキサゾリン含有ポリマー (日本触媒製 “ エポクロス ” R P S - 1 0 0 5)

C - 5 : グリシジル基含有アクリル / スチレン系ポリマー (B A S F 製 “ ジョンクリル ”
A D R - 4 3 6 8 、 エポキシ当量 2 8 6 g / e q)

(D) 反応触媒

D - 1 : ステアリン酸ナトリウム (和光純薬工業製) 。

【 0 1 4 4 】

実施例 1 ~ 2 2 と比較例 1 ~ 1 8 との比較から、(A) 熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対
し、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物を 0 . 1 ~ 1 0 重量部、2 種以上の (C) 反

10

20

30

40

50

応性末端封鎖剤を 0.01 ~ 10 重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物は、流動性および耐加水分解性に優れることがわかる。特に、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物を 0.1 ~ 4 重量部配合した場合および/または (B) 3 個以上の官能基を有する化合物がアルキレンオキシド単位を含む場合、流動性、耐加水分解性および機械特性に優れることがわかる。

【0145】

[実施例 23 ~ 34、比較例 19 ~ 32]

表 3 に示す配合比率で (A) 熱可塑性樹脂、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物および 2 種以上の (C) 反応性末端封鎖剤などを配合し、 $L/D = 45$ の二軸押出機を用いて、熔融混練を行った。比較例 19 ~ 20、24 ~ 25 および 29 ~ 32 については、一括投入混練法により熔融混練を行い、実施例 23 ~ 34 および比較例 21 ~ 23、26 ~ 28 については、(A) 熱可塑性樹脂および (C) 反応性末端封鎖剤を一括配合し、押出機スクリー根元の主投入口 (ホッパー) から供給し、主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口から (B) 3 個以上の官能基を有する化合物を供給する個別投入混練法により行った。

10

【0146】

熔融混練条件は、(A) 熱可塑性樹脂が、ポリプロピレンテレフタレートの場合、シリンダー温度 265、回転数 200 rpm、ポリエチレンテレフタレートの場合、シリンダー温度 280、回転数 200 rpm とし、ペレット状の樹脂組成物を得た。

【0147】

20

得た樹脂組成物を住友重機械工業製射出成形機 SG75H-MIV を用い、(A) 熱可塑性樹脂が、ポリプロピレンテレフタレートの場合、シリンダー温度 265、金型温度 40、ポリエチレンテレフタレートの場合、シリンダー温度 280、金型温度 40 で射出成形し、各種評価用成形品を得た。評価結果を表 3 に示す。

【0148】

【表 3】

表3

		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例	
		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例	
		19	20	23	21	22	24	25	26	23	27	28	24	25	29	26	30	31	32	27	28	33	34	29	30	31	32	27	28	33	34	29	30	31	32		
(A)熱可塑性樹脂	A-3	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	A-4	重量部																																			
	B-1	重量部																																			
	B-2	重量部	0.5																																		
	B-3	重量部																																			
(B)3個以上の官能基を有する化合物	B-4	重量部		0.5																																	
	B-5	重量部																																			
	B-6	重量部																																			
	B-7	重量部			0.5	0.5	0.5							0.5	0.5	0.5																					
	B-8	重量部																																			
	B-9	重量部					0.5																														
	B-10	重量部																																			
	B-11	重量部							0.5	0.5																											
	B-12	重量部									0.5																										
	B'-1	重量部																															0.5	0.5			
	(C)反応性末端封鎖剤	C-1	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
		C-2	重量部	0.5	0.5	0.5							0.5	0.5	0.5	0.5																					
C-3		重量部					0.5								0.5											0.5											
C-4		重量部						0.5																			0.5										
C-5		重量部						0.5			0.5																										
流動性	流動長	mm	74	98	88	83	80	75	89	90	83	78	85	75	96	84	78	75	84	86	80	78	75	82	69	67	68	69	69	69	69	69	69	69			
	引張強度	MPa	58	40	59	59	59	59	59	59	59	57	62	42	62	61	62	62	62	62	61	61	61	60	58	61	59	61	61	61	61	61	61				
耐加水分解性	引張強度保持率	%	30	28	39	34	32	37	40	45	40	44	36	30	29	35	30	34	37	40	35	32	39	31	18	15	13	27	27	27	27	27	27				

(A) 熱可塑性樹脂

A - 3 : ポリプロピレンテレフタレート (融点 228、シェルケミカルズ製“コルテラ” CP509211)

A - 4 : ポリエチレンテレフタレート (融点 260、三井化学製 J155)

(B) 3 個以上の官能基を有する化合物

B - 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、東京化成工業製)

B - 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、アルドリッチ製)

B - 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、東京化成工業製)

B - 4 : トリスヒドロキシメチルアミノメタン (分子量 121、1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位数 0、和光純薬工業製)

B - 5 : 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 (エチレンオキシド) 単位数 1.5、阪本薬品製 SC-E450)

B - 6 : ポリ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 (エチレンオキシド) 単位数 1、日本乳化剤製 TMP-30)

B - 7 : 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 (エチレンオキシド) 単位数 1.5、日本乳化剤製 PNT-60U)

B - 8 : ポリオキシプロピレンジグリセリン (分子量 750、1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 2.3、阪本薬品製 SC-P750)

B - 9 : ポリオキシプロピレントリメチロールプロパン (分子量 308、1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1、日本乳化剤製 TMP-F32)

B - 10 : ポリオキシプロピレンペンタエリスリトール (分子量 452、1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1、日本乳化剤製 PNT-F40)

B - 11 : ポリオキシプロピレンペンタエリスリトール (分子量 630、1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 2.1、パーストープ製“Polyol” 4360)

B - 12 : トリメチロールプロパントリス [ポリ (プロピレングリコール) アミン] エーテル (分子量 450、1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1.8、ハンツマン製“ジェファーマン” T-403)

(B') 3 個未満の官能基を有する化合物

B' - 1 : 1, 6 - ヘキサンジオール (アルドリッチ製)

(C) 反応性末端封鎖剤

C - 1 : パーサティック酸グリシジルエステル (ジャパンエポキシレジン製“カージュラー” E10P、エポキシ当量 240 g / eq)

C - 2 : ビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン製“エピコート” 828、エポキシ当量 190 g / eq)

C - 3 : 芳香族ポリカルボジイミド (ラインケミー製“スタバクゾール” P)

C - 4 : オキサゾリン含有ポリマー (日本触媒製“エポクロス” RPS-1005)

C - 5 : グリシジル基含有アクリル / スチレン系ポリマー (BASF 製“ジョンクリル” ADR-4368、エポキシ当量 286 g / eq)。

【0150】

実施例 23 ~ 34 と比較例 19 ~ 32 との比較から、(A) 熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物を 0.1 ~ 10 重量部、2 種以上の (C) 反応性末端封鎖剤を 0.01 ~ 10 重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物は、流動性および耐加水分解性に優れることがわかる。特に、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物を 0.1 ~ 4 重量部配合した場合および / または (B) 3 個以上の官能基を有する化合物がアルキレンオキシド単位を含む場合、流動性、耐加水分解性および機械特性に優れることがわかる。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 1 】

[実施例 3 5 ~ 4 1、比較例 3 3 ~ 4 0]

表 4 に示す配合比率で (A) 熱可塑性樹脂、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物および 2 種以上の (C) 反応性末端封鎖剤などを配合し、 $L / D = 4.5$ の二軸押出機を用いて、熔融混練を行った。比較例 3 3 ~ 3 4、3 6 ~ 4 0 については、一括投入混練法により熔融混練を行い、実施例 3 5 ~ 4 1 および比較例 3 5 については、(A) 熱可塑性樹脂および (C) 反応性末端封鎖剤を一括配合し、押出機スクリー根元の主投入口 (ホッパー) から供給し、主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口から (B) 3 個以上の官能基を有する化合物を供給する個別投入混練法により行った。熔融混練条件は、シリンダー温度 260 、回転数 200 rpm とし、ペレット状の樹脂組成物を得た。

10

【 0 1 5 2 】

得た樹脂組成物を住友重機械工業製射出成形機 SG75H-MIV を用い、シリンダー温度 260 、金型温度 40 で射出成形し、各種評価用成形品を得た。評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 5 3 】

【表 4】

表4

			比較例		実施例			比較例		実施例			比較例			比較例					
			33	34	35	36	37	38	39	40	41	36	37	38	39	40	36	37	38	39	40
(A)熱可塑性樹脂	A-5	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	B-1	重量部																			
	B-2	重量部	0.5																		
	B-3	重量部																			
	B-4	重量部		0.5																	
(B)3個以上の官能基を有する化合物	B-5	重量部																			
	B-6	重量部																			
	B-7	重量部			0.5	1													11		
	B-8	重量部					0.5														
	B-9	重量部						0.5													
	B-10	重量部							0.5												
	B-11	重量部								0.5											
	B-12	重量部									0.5										
(B')3個未満の官能基を有する化合物	B'-1	重量部															0.5	0.5		0.5	
(C)反応性末端封鎖剤	C-1	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5	1	1	0.5
	C-2	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5						0.5
	C-3	重量部								0.5											
流動性	流動長	mm	58	71	66	84	67	65	66	66	67	70	63	50	55	56	90	56		56	
耐衝撃性	アイゾット衝撃強度	J/m	850	615	870	885	870	890	870	870	870	870	870	822	811	840	265	845			
耐加水分解性	衝撃強度保持率	%	40	38	46	40	47	44	47	47	46	48	42	15	10	19	17	24			

(A) 熱可塑性樹脂

A - 5 : ポリカーボネート (出光興産製 “ タフロン ” A 1 9 0 0) 。

【 0 1 5 5 】

(B) 3 個以上の官能基を有する化合物

B - 1 : グリセリン (分子量 9 2 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位数 0 、 東京化成工業製)

B - 2 : トリメチロールプロパン (分子量 1 3 4 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位数 0 、 アルドリッチ製)

B - 3 : ペンタエリスリトール (分子量 1 3 6 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位数 0 、 東京化成工業製)

B - 4 : トリスヒドロキシメチルアミノメタン (分子量 1 2 1 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位数 0 、 和光純薬工業製)

B - 5 : ポリオキシエチレンジグリセリン (分子量 4 1 0 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (エチレンオキシド) 単位数 1 . 5 、 阪本薬品製 S C - E 4 5 0)

B - 6 : ポリオキシエチレントリメチロールプロパン (分子量 2 6 6 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (エチレンオキシド) 単位数 1 、 日本乳化剤製 T M P - 3 0)

B - 7 : ポリオキシエチレンペンタエリスリトール (分子量 4 0 0 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (エチレンオキシド) 単位数 1 . 5 、 日本乳化剤製 P N T - 6 0 U)

B - 8 : ポリオキシプロピレンジグリセリン (分子量 7 5 0 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 2 . 3 、 阪本薬品製 S C - P 7 5 0)

B - 9 : ポリオキシプロピレントリメチロールプロパン (分子量 3 0 8 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1 、 日本乳化剤製 T M P - F 3 2)

B - 1 0 : ポリオキシプロピレンペンタエリスリトール (分子量 4 5 2 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1 、 日本乳化剤製 P N T - F 4 0)

B - 1 1 : ポリオキシプロピレンペンタエリスリトール (分子量 6 3 0 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 2 . 1 、 パーストープ製 “ P o l y o l ” 4 3 6 0)

B - 1 2 : トリメチロールプロパントリス [ポリ (プロピレングリコール) アミン] エーテル (分子量 4 5 0 、 1 官能基当たりのアルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1 . 8 、 ハンツマン製 “ ジェファーマン ” T - 4 0 3) 。

【 0 1 5 6 】

(B') 3 個未満の官能基を有する化合物

B' - 1 : 1 , 6 - ヘキサンジオール (アルドリッチ製) 。

【 0 1 5 7 】

(C) 反応性末端封鎖剤

C - 1 : パーサティック酸グリシジルエステル (ジャパンエポキシレジン製 “ カージュラー ” E 1 0 P 、 エポキシ当量 2 4 0 g / e q)

C - 2 : ビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン製 “ エピコート ” 8 2 8 、 エポキシ当量 1 9 0 g / e q)

C - 3 : 芳香族ポリカルボジイミド (ラインケミー製 “ スタバクゾール ” P) 。

【 0 1 5 8 】

表 4 の結果より以下のことが明らかである。

【 0 1 5 9 】

実施例 3 5 ~ 4 1 と比較例 3 3 ~ 4 0 との比較から、(A) 熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対し、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物を 0 . 1 ~ 1 0 重量部、2 種以上の (C) 反応性末端封鎖剤を 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物は、流動性および耐加水分解性に優れることがわかる。特に、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物を 0 . 1 ~ 4 重量部配合した場合および / または (B) 3 個以上の官能基を有する化合物がアルキレンオキシド単位を含む場合、流動性、耐加水分解性および機械特性に優れることがわかる。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 0 】

[実施例 4 2 ~ 5 3、比較例 4 1 ~ 4 3]

表 5 に示す配合比率で (A) 熱可塑性樹脂、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物および 2 種以上の (C) 反応性末端封鎖剤などを配合し、 $L / D = 4.5$ の二軸押出機を用いて、熔融混練を行った。(A) 熱可塑性樹脂および (C) 反応性末端封鎖剤を一括配合し、押出機スクリー根元の主投入口 (ホッパー) から供給し、主投入口と押出機先端の間に設置した副投入口から (B) 3 個以上の官能基を有する化合物を供給する個別投入混練法とし、また、(E) 無機充填剤をサイドフィーダーより押出機内へフィードするサイドフィード法により熔融混練を行った。熔融混練条件は、シリンダー温度 250、回転数 120 rpm とし、ペレット状の樹脂組成物を得た。

10

【 0 1 6 1 】

得た樹脂組成物を住友重機械工業製射出成形機 SG75H-MIV を用い、シリンダー温度 250、金型温度 80 で射出成形し、各種評価用成形品を得た。評価結果を表 5 に示す。

【 0 1 6 2 】

【表 5】

表5

		実施例															比較例		
		42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	41	42	43			
(A)熱可塑性樹脂	A-1 重量部	100							100					100					
	A-2 重量部		100	100	100	100	100	100		100	100	100	100		100				
(B)3個以上の官能基を有する化合物	B-7 重量部	0.7	0.7						0.7	0.7									
	B-9 重量部										0.7								
	B-10 重量部											0.7	0.7						
	B-11 重量部				0.7	0.7	0.7	0.7											
(C)反応性末端封鎖剤	C-1 重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5						
	C-2 重量部	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1	1	1	1	1						
(D)反応触媒	D-1 重量部			0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1						
(E)無機充填剤	E-1 重量部	20	20	20	20	20	20	20	45	45	45	45	45	20	45	45			
(F)耐衝撃性改良剤	F-1 重量部					5						5							
	F-2 重量部						10	10					10						
(G)安定剤	G-1 重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			
(H)離型剤	H-1 重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			
流動性	流動長	165	170	175	175	177	172	176	135	145	145	147	145	120	88	150			
	引張強度	105	105	108	108	105	105	105	140	140	140	138	136	110	140	115			
耐衝撃性	アイゾット衝撃値	55	56	57	57	60	75	76	100	100	100	110	114	50	95	65			
	引張強度保持率																		
耐加水分解性	引張強度保持率	51	54	55	59	60	62	65	71	82	87	88	89	39	55	25			
耐乾熱性	引張強度保持率	96	96	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95	100	90			

(A) 熱可塑性樹脂

A - 1 : ポリブチレンテレフタレート樹脂 (融点 223 、 固有粘度 0.86 dl / g 、
COOH 濃度 45 eq / t)

A - 2 : ポリブチレンテレフタレート樹脂 (融点 223 、 固有粘度 0.86 dl / g 、
COOH 濃度 12 eq / t)

(B) 3 個以上の官能基を有する化合物

B - 7 : 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 (エチレンオキシド) 単位数 1.5 、 日本乳化剤製 PNT - 60U)

B - 9 : ポリオキシプロピレントリメチロールプロパン (分子量 308 、 1 官能基当たりの
アルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1 、 日本乳化剤製 TMP - F32)

B - 10 : ポリオキシプロピレンペンタエリスリトール (分子量 452 、 1 官能基当たりの
アルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 1 、 日本乳化剤製 PNT - F40)

B - 11 : ポリオキシプロピレンペンタエリスリトール (分子量 630 、 1 官能基当たりの
アルキレンオキシド (プロピレンオキシド) 単位数 2.1 、 パーストープ製 “ Poly
ol ” 4360)

(C) 反応性末端封鎖剤

C - 1 : パーサティック酸グリシジルエステル (ジャパンエポキシレジン製 “ カージュラ
ー ” E10P 、 エポキシ当量 240 g / eq)

C - 2 : ビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン
製 “ エピコート ” 828 、 エポキシ当量 190 g / eq)

(D) 反応触媒

D - 1 : ステアリン酸ナトリウム (和光純薬工業製)

(E) 無機充填剤

E - 1 : チョップドストランドタイプガラス繊維 (繊維径 10 μm 、 日本電気硝子製 T1
20H)

(F) 耐衝撃性改良剤

F - 1 : エチレン / エチルアクリレート共重合体 (三井・デュポン・ポリケミカル製 “ E
VAFLEX ” EEA A - 709)

F - 2 : アクリル系コアシェルエラストマー (ローム&ハース製 “ PARALOID ” E
XL2314)

(G) 安定剤

G - 1 : テトラキス [メチレン 3 (3' , 5' ジ t ブチル 4' ヒドロキシ
フェニル) プロピオネート] メタン (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製 “ IRGAN
OX ” 1010) 。

(H) 離型剤

H - 1 : モンタン酸部分鹼化エステル (クラリアント製 “ Licowax ” OP) 。

【 0164 】

表 5 の結果より以下のことが明らかである。

【 0165 】

実施例 42 ~ 53 と比較例 41 ~ 43 との比較から、(A) 熱可塑性樹脂 100 重量部
に対し、(B) 3 個以上の官能基を有する化合物を 0.1 ~ 10 重量部、2 種以上の (C)
(C) 反応性末端封鎖剤を 0.01 ~ 10 重量部および (E) 無機充填剤を配合してなる熱可
塑性樹脂組成物は、流動性、機械特性、耐加水分解性に優れることがわかる。さらに、(B)
(B) 3 個以上の官能基を有する化合物が、アルキレンオキシド単位を含む場合かつ (D)
(D) 反応触媒を配合してなる場合には、流動性、機械特性、耐加水分解性、耐乾熱性に優れる
ことがわかる。また、(F) 耐衝撃改良剤を配合してなる場合には、流動性、機械特性、
耐衝撃性、耐加水分解性、耐乾熱性に優れることがわかる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 2 5 4 7 3 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 3 8 4 4 8 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 1 3 3 7 4 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 3 0 2 0 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8