

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6445820号  
(P6445820)

(45) 発行日 平成30年12月26日 (2018.12.26)

(24) 登録日 平成30年12月7日 (2018.12.7)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 67/02 (2006.01)** CO8L 67/02  
**CO8K 5/06 (2006.01)** CO8K 5/06

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2014-196088 (P2014-196088)	(73) 特許権者	501183161 ウィンテックポリマー株式会社 東京都港区港南二丁目18番1号
(22) 出願日	平成26年9月26日 (2014.9.26)	(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和
(65) 公開番号	特開2016-65184 (P2016-65184A)	(74) 代理人	100100712 弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
(43) 公開日	平成28年4月28日 (2016.4.28)	(74) 代理人	100101247 弁理士 高橋 俊一
審査請求日	平成29年7月11日 (2017.7.11)	(74) 代理人	100095500 弁理士 伊藤 正和
		(74) 代理人	100098327 弁理士 高松 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリブチレンテレフタレート樹脂 100質量部 に対して、数平均分子量 1500 以下でエポキシ基を2つ以上有する、70 で固体の芳香族エポキシ化合物 0.2~1.7質量部 を含むポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項2】

前記芳香族エポキシ化合物が、ビフェニル型エポキシ化合物である請求項1に記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【請求項3】

ガラス繊維を含まない請求項1又は2に記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリブチレンテレフタレート樹脂を含む樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリブチレンテレフタレート樹脂（以下、「PBT樹脂」とも呼ぶ。）は、熱変形温度が高く、電気特性、機械特性、耐候性、耐薬品性等に優れることから、エンジニアリングプラスチックとして、電気・電子部品、自動車部品など種々の用途に広く利用されている

20

。しかし、PBT樹脂は分子内にエステル基を有しているため、高温高湿環境下では加水分解により物性が低下しやすいという欠点を有しており、このようなPBT樹脂においては、加水分解を抑制することが重要となる。また、PBT樹脂の末端カルボキシル基量が多いと耐加水分解性に影響を及ぼすことが知られており、耐加水分解性向上のため末端カルボキシル基量を低減させることについて種々の提案がなされている。

【0003】

末端カルボキシル基量を低減させる方法としては、重合時の原料仕込み比、重合温度、減圧方法などの重合条件を調節する方法や、末端封鎖剤を反応させる方法、固相重合による方法、エポキシやカルボジイミド等の反応性化合物を添加する方法等が知られている。これらのうち、反応性化合物としてエポキシ化合物を添加する方法としては、例えば、特許文献1～3に開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-143995号公報

【特許文献2】特開平8-510485号公報

【特許文献3】特開2006-219611号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

しかしながら、上記のようなエポキシ化合物を添加したPBT樹脂組成物においては、溶融混練の際にエポキシ化合物の反応生成物と思われる異物が、押出機や成形機のスクリュヤシリンダに付着し、その炭化物が成形品に混入することによる黒点の発生という問題があった。

これに対し、例えば、樹脂組成物自体をカーボンブラック等の顔料で黒く着色し、黒点を目立たないようにするという対応がなされることがあるが、成形品に施される意匠によっては黒く着色することができない場合もあるなど、根本的な解決にはなっていない。

【0006】

本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、耐加水分解性を向上させつつ、成形の際の異物の発生を抑制し得るポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決する本発明は以下の通りである。

(1) ポリブチレンテレフタレート樹脂と、数平均分子量1500以下でエポキシ基を2つ以上有する、70で固体の芳香族エポキシ化合物とを含むポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【0008】

(2) 前記芳香族エポキシ化合物が、ビフェニル型エポキシ化合物である前記(1)に記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

40

【0009】

(3) ガラス繊維を含まない前記(1)又は(2)に記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、耐加水分解性を向上させつつ、成形の際の異物の発生を抑制し得るポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

50

本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、ポリブチレンテレフタレート樹脂と、数平均分子量1500以下でエポキシ基を2つ以上有する70で固体の芳香族エポキシ化合物とを含むことを特徴としている。

以下に、本発明のPBT樹脂組成物に含まれる各成分について詳述する。

【0012】

[PBT樹脂]

PBT樹脂は、少なくともテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体(C<sub>1-6</sub>のアルキルエステルや酸ハロゲン化物等)を含むジカルボン酸成分と、少なくとも炭素原子数4のアルキレングリコール(1,4-ブタンジオール)又はそのエステル形成性誘導体(アセチル化物等)を含むグリコール成分とを重縮合して得られる樹脂である。PBT樹脂は、ホモポリブチレンテレフタレートに限らず、ブチレンテレフタレート単位を60モル%以上(特に75モル%以上95モル%以下)含有する共重合体であってもよい。

10

【0013】

PBT樹脂の末端カルボキシル基量は、本発明の効果を阻害しない限り特に限定されない。PBT樹脂の末端カルボキシル基量は、30meq/kg以下が好ましく、25meq/kg以下がより好ましい。

【0014】

PBT樹脂の固有粘度(IV)は0.60~1.00dL/gであり、好ましくは0.70~0.95dL/g、さらに好ましくは0.75~0.90dL/gである。かかる範囲の固有粘度のPBT樹脂を用いる場合には、得られるPBT樹脂組成物が特に流動性に優れたものとなる。逆に固有粘度0.60dL/g未満では機械物性が不十分な場合があり、1.00dL/gを超えると優れた流動性が得られない。

20

また、固有粘度が上記範囲のPBT樹脂は、異なる固有粘度を有するPBT樹脂をブレンドして、固有粘度を調整することもできる。例えば、固有粘度0.9dL/gのPBT樹脂と固有粘度0.7dL/gのPBT樹脂とをブレンドすることにより、固有粘度0.8dL/gのPBT樹脂を調製することができる。PBT樹脂の固有粘度(IV)は、例えば、o-クロロフェノール中で温度35の条件で測定することができる。

【0015】

PBT樹脂において、テレフタル酸及びそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸成分(コモノマー成分)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、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル等のC<sub>8-14</sub>の芳香族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等のC<sub>4-16</sub>のアルカンジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等のC<sub>5-10</sub>のシクロアルカンジカルボン酸；これらのジカルボン酸成分のエステル形成性誘導体(C<sub>1-6</sub>のアルキルエステル誘導体や酸ハロゲン化物等)が挙げられる。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

30

【0016】

これらのジカルボン酸成分の中では、イソフタル酸等のC<sub>8-12</sub>の芳香族ジカルボン酸、及び、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等のC<sub>6-12</sub>のアルカンジカルボン酸がより好ましい。

40

【0017】

PBT樹脂において、1,4-ブタンジオール以外のグリコール成分(コモノマー成分)としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-オクタンジオール等のC<sub>2-10</sub>のアルキレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール；シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールA等の脂環式ジオール；ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等の芳香族ジオール；ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド3モル付加体等の、ビスフェノールAのC<sub>2-4</sub>のアルキレンオキサイド付加体；又はこれ

50

らのグリコールのエステル形成性誘導体（アセチル化物等）が挙げられる。これらのグリコール成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0018】

これらのグリコール成分の中では、エチレングリコール、トリメチレングリコール等のC<sub>2</sub> - 6のアルキレングリコール、ジエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール、又は、シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ジオール等がより好ましい。

【0019】

ジカルボン酸成分及びグリコール成分の他に使用できるモノマー成分としては、例えば、4 - ヒドロキシ安息香酸、3 - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸、4 - カルボキシ - 4' - ヒドロキシビフェニル等の芳香族ヒドロキシカルボン酸；グリコール酸、ヒドロキシカプロン酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン（ $\epsilon$ -カプロラクトン等）等のC<sub>3</sub> - 12ラクトン；これらのモノマー成分のエステル形成性誘導体（C<sub>1</sub> - 6のアルキルエステル誘導体、酸ハロゲン化物、アセチル化物等）が挙げられる。

【0020】

本発明において、以上の通り、樹脂成分としてはPBT樹脂を挙げたが、PET樹脂、PPT樹脂、PBN樹脂、PEN樹脂等の他のポリエステル樹脂を用いることもできる。

【0021】

[芳香族エポキシ化合物]

本発明のPBT樹脂組成物には、数平均分子量1500以下でエポキシ基を2つ以上有する70℃で固体の芳香族エポキシ化合物を含む。当該芳香族エポキシ化合物は、PBT樹脂の耐加水分解性を向上させる役割を果たす。そして、このような耐加水分解性を向上させるエポキシ化合物を添加すると、従来においては既述の通り、押出機や成型機のスクリュヤシリンダに異物が付着するという問題があったが、本発明に係る芳香族エポキシ化合物はそのような問題を抑えることができる。つまり、本発明に係る芳香族エポキシ化合物は、PBT樹脂の耐加水分解性を向上させつつ、上記のような異物の付着を抑えることができる。そして、異物の付着を抑えることで、異物に起因する炭化物が成形品に混入し黒点が発生するという問題を解消することができる。

【0022】

本発明に係る芳香族エポキシ化合物の数平均分子量は1500以下であるが、その範囲のものを用いることで、炭化物の発生が抑えられ、成形品への黒色異物の混入を抑制することができる。逆に、芳香族エポキシ化合物の数平均分子量が1500を超えると、炭化物が発生し成形品に黒色異物が混入してしまう。当該数平均分子量は、1200以下が好ましく、200～1000がより好ましく、250～500が特に好ましい。

【0023】

本発明に係る芳香族エポキシ化合物は、70℃で固体であるが、当該温度で液体のものは染み出しや変異原性の問題があり好ましくない。

【0024】

本発明に係る芳香族エポキシ化合物は、芳香族であることで耐加水分解性の向上を図ることができる。逆に、脂肪族のものでは熱安定性に劣る。

また、本発明に係る芳香族エポキシ化合物は、エポキシ基を2つ以上有することで、耐加水分解性の向上を図ることができる。逆に、エポキシ基が1つのものでは耐加水分解性に劣る。

【0025】

以上のような本発明に係る芳香族エポキシ化合物としては、4,4'-ビス(グリシジルオキシ)ビフェニル)、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビス(グリシジルオキシ)ビフェニルなどのビフェニル型エポキシ化合物が好ましい。ビフェニル型エポキシ化合物以外の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物などが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0026】

本発明のPBT樹脂組成物において、芳香族エポキシ化合物の含有量は、PBT樹脂100質量部に対して、0.1~2.0質量部であることが好ましく、0.2~1.5質量部であることがより好ましい。更にエポキシ量とPBTのカルボン酸末端量の比は1.0~2.0、更に1.2~1.8が好ましい。

## 【0027】

## [他の成分]

本発明のPBT樹脂組成物は、本発明の効果を害さない範囲で必要に応じて、他の樹脂や酸化防止剤、安定剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、結晶核剤、着色剤、難燃剤、難燃助剤、強化用充填材等の従来公知の添加剤を含有させることができる。

10

## 【0028】

本発明のPBT樹脂組成物は、既述の通り、異物に起因する炭化物が成形品に混入し黒点が発生するという問題を解消することができ、そのため、外観に優れた成形品を得ることができる。そのような観点から、本発明のPBT樹脂組成物は、ガラス繊維を含まないことが好ましい。ガラス繊維を含む成形品は表面粗度が悪化してしまい、外観を損なうからである。すなわち、本発明のPBT樹脂組成物にガラス繊維を添加せずに成形すると、特に外観に優れた成形品が得られる。

## 【実施例】

## 【0029】

以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

20

## 【0030】

## [実施例1~4、比較例1~6]

各実施例・比較例において、PBT樹脂と、エポキシ化合物と、ガラス繊維（添加しない例もあり）とを、下記表1に示す部数（質量部）をブレンドし、30mmのスクリュを有する2軸押出機（（株）日本製鋼所製）にてシリンダ温度260で熔融混練し、ペレット状のPBT樹脂組成物を得た。

なお、上記各成分の詳細は以下の通りである。

## 【0031】

## (1) PBT樹脂;

PBT樹脂1：ウィンテックポリマー（株）製PBT樹脂（固有粘度：0.70dL/g、末端カルボキシル基量：19.5meq/kg）

PBT樹脂2：ウィンテックポリマー（株）製PBT樹脂（固有粘度：0.88dL/g、末端カルボキシル基量：11meq/kg）

## (2) エポキシ化合物

エポキシ化合物1：3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビス（グリシジルオキシ）ピフェニル（数平均分子量：354、エポキシ当量：185g/eq）

エポキシ化合物2：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：1200、エポキシ当量：637g/eq）

エポキシ化合物3：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：1300、エポキシ当量：737g/eq）

エポキシ化合物4：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：1600、エポキシ当量：925g/eq）

エポキシ化合物5：ナガセケムテックス製、デナコールEX-192（数平均分子量：226、エポキシ当量：300g/eq、脂肪族、単官能）

40

## (3) ガラス繊維

ガラス繊維：日本電気硝子製、ECS03T187

## 【0032】

## [評価]

得られた樹脂ペレットを用いて以下の評価を行った。

50

( 1 ) 黒色異物

上記のようにして得られた、各実施例・比較例の樹脂ペレットを、射出成形機（東芝製 EC40）に投入して、ISO3167に準じた引張試験片を成形し、黒色異物の有無を目視観察した。黒色異物について、全く見られなかった場合を、ほとんど見られなかった場合を、数多く見られた場合をとして評価した。

( 2 ) 耐加水分解性

上記のようにして得られた、各実施例・比較例の樹脂ペレットを、射出成形機（東芝製 EC40）に投入して、ISO3167に準じた引張試験片を成形し、万能試験機（オリエンテック製 RTC-1325A）にて、ISO527に準じて引張強さ（MPa）の初期値を測定した。次いで、プレッシャークッカーテスト（PCT）装置を用いて、121、100%RH下で50時間処理後、前記測定方法と同様に引張強さ（MPa）を測定し、その測定値と初期値とから保持率を求めた。当該保持率が80%以上の場合を、80%未満の場合を×として評価した。評価結果を表1に示す。

【 0 0 3 3 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例4	比較例5	比較例6
PBT樹脂	PBT樹脂1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	—	—	—	—
	PBT樹脂2	—	—	—	—	—	100.0	100.0	100.0	100.0
エポキシ化合物	エポキシ化合物1	0.4	—	—	—	—	—	0.2	—	—
	エポキシ化合物2	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—
	エポキシ化合物3	—	—	1.7	—	—	—	—	—	—
	エポキシ化合物4	—	—	—	—	2.2	—	—	1.2	—
	エポキシ化合物5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3
充填剤	43.0	43.5	43.6	42.9	43.8	44.8	—	—	—	—
エポキシ/CEG当量比	1.2	1.2	1.2	0.0	1.2	2.5	0.0	1.0	1.0	0.9
黒色異物	◎	○	○	◎	△	△	◎	○	△	◎
耐加水分解性 (PCT50時間、TS80%保持)	○	○	○	×	○	○	×	○	○	×

10

20

30

40

表 1 より、実施例 1 ~ 4 においては、成形品に黒色異物の混入が見られず、かつ耐加水分解性も良好であったことが分かる。

これに対して、エポキシ化合物を添加していない比較例 1 及び 4 は、当然ながら、成形品に黒色異物の混入が見られなかったが、耐加水分解性に劣っていた。また、本発明に係る芳香族エポキシ化合物以外のエポキシ化合物を用いた比較例 2、3、5、6 は耐加水分解性、黒色異物のいずれかが不利となる結果であった。

## フロントページの続き

- (72)発明者 牛島 隆二  
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
- (72)発明者 坂田 耕一  
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
- (72)発明者 小佐野 恵市  
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

審査官 岡山 太一郎

- (56)参考文献 特開昭60-028446(JP,A)  
特開2005-162912(JP,A)  
特開2009-019135(JP,A)  
特開2011-046950(JP,A)  
特開2006-045293(JP,A)  
特開2012-213709(JP,A)  
特開平6-287419(JP,A)  
Epoxy Resins Reactive Flame Retardants Hardeners, 日本化薬, 2016年 3月, 第13版  
, 10頁

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 67/00 - 67/08  
C08K 5/00 - 5/59