



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08L 67/02, 63/00, C08K 5/29, C08G 63/86	A1	(11) 国際公開番号 WO96/26245 (43) 国際公開日 1996年8月29日(29.08.96)																		
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00382 (22) 国際出願日 1996年2月21日(21.02.96) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平7/61826</td> <td>1995年2月23日(23.02.95)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平7/61827</td> <td>1995年2月23日(23.02.95)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平7/61828</td> <td>1995年2月23日(23.02.95)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平7/61829</td> <td>1995年2月23日(23.02.95)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平7/61830</td> <td>1995年2月23日(23.02.95)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平7/61831</td> <td>1995年2月23日(23.02.95)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 松本一昭(MATSUMOTO, Kazuaki)[JP/JP] 〒581 大阪府八尾市北木の本5丁目111 Osaka, (JP) 三歩一真彦(MIHOICHI, Masahiko)[JP/JP] 〒657 兵庫県神戸市灘区篠原南町1-6-31-504 Hyogo, (JP)		特願平7/61826	1995年2月23日(23.02.95)	JP	特願平7/61827	1995年2月23日(23.02.95)	JP	特願平7/61828	1995年2月23日(23.02.95)	JP	特願平7/61829	1995年2月23日(23.02.95)	JP	特願平7/61830	1995年2月23日(23.02.95)	JP	特願平7/61831	1995年2月23日(23.02.95)	JP	大原洋一(OHARA, Youichi)[JP/JP] 〒566 大阪府摂津市鳥飼和道2-6-8-103 Osaka, (JP) 広部和史(HIROBE, Kazushi)[JP/JP] 〒531 大阪府大阪市北区本庄西3丁目2-25-307 Osaka, (JP) 最上健二(MOGAMI, Kenji)[JP/JP] 〒566 大阪府摂津市鳥飼西5-5-31-102 Osaka, (JP) 小山 央(KOYAMA, Tadashi)[JP/JP] 〒560 大阪府豊中市東泉丘3丁目3-20-302 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 伊丹健次(ITAMI, Kenji) 〒530 大阪府大阪市北区西天満3丁目2番4号 大三ビル Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, CN, JP, US, 欧州特許(BE, DE, FR, GB, IT, NL). 添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。
特願平7/61826	1995年2月23日(23.02.95)	JP																		
特願平7/61827	1995年2月23日(23.02.95)	JP																		
特願平7/61828	1995年2月23日(23.02.95)	JP																		
特願平7/61829	1995年2月23日(23.02.95)	JP																		
特願平7/61830	1995年2月23日(23.02.95)	JP																		
特願平7/61831	1995年2月23日(23.02.95)	JP																		
(54) Title : POLYETHYLENE TEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION (56) 発明の名称 ポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物 (57) Abstract A polyethylene terephthalate resin composition comprising (A) 100 pts. by wt. of a polyethylene terephthalate resin prepared by polymerization using a germanium catalyst and containing at least 80 % of ethylene terephthalate repeating units and (B) 0.05 to 30 pts. by wt. of at least one compound selected from the group consisting of epoxy compounds each having at least two epoxy groups in the molecule and not containing any ester linkage therein and carbodiimide compounds; and another resin composition obtained by adding (C) a fibrous reinforcement, (D) a block copolymer and/or (E) an inorganic nucleating agent to the above resin composition. These resin compositions are excellent in the resistance to moist heat, flow properties, and mechanical strengths. In particular, the addition of the components (D) and (E) enables high-cycle molding even at low mold temperature and makes it possible to provide molded articles having excellent surface properties.																				

(57) 要約

(A) ゲルマニウム系触媒を用いて重合された、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%有するポリエチレンテレフタレート系樹脂100重量部に対し、(B) 分子内にエポキシ基を少なくとも2個有し、かつ分子内にエステル結合を有しないエポキシ化合物及びカルボジイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.05~30重量部を配合してなるポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物、更に該組成物に(C) 繊維状強化剤、(D) ブロック共重合体、(E) 無機核剤を配合した樹脂組成物を提供する。本発明の樹脂組成物は、耐湿熱性、流動性、機械的強度に優れ、更に(D)、(E)を添加することにより低温金型でもハイサイクル成形が可能で、表面性の良好な成形体を提供する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイスランド	VI	ヴァティカニ共和国	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュー・ジーランド	VN	ヴィエトナム

明 細 書

ポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物

技術分野

本発明は、耐湿熱性、流動性、機械的強度に優れ、さらに特定の無機核剤及び／又はブロック共重合体を添加することにより、低温の金型でも表面性が良好でかつハイサイクル成形可能なポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物に関する。

背景技術

ポリエチレンテレフタレート系樹脂は、機械的性質、化学的性質等に優れるため、従来から繊維、フィルム、成形用材料などとして広く用いられている。しかしながら、ポリエチレンテレフタレート系樹脂は分子内にエステル結合を有するため、高温高湿度等の条件に長時間さらされるとエステル結合が加水分解を受けるため、機械的強度が低下する、すなわち耐湿熱性が低下するという問題点がある。このため、電気炊飯器用途等、耐湿熱性を必要とする用途へのポリエチレンテレフタレート系樹脂の適用が制限されている。これを改善するため、例えば特開昭 4 6 - 5 3 8 9 では、ポリエチレンテレフタレート樹脂に、分子中にカルボジイミド基を有する化合物を配合し、強度低下を防ぐ方法が示されている。また、特公昭 4 7 - 1 3 8 6 0 では、ポリエチレンテレフタレートにエポキシ化合物などの多官能性化合物を添加することにより、分子量が増大し、衝撃強度を改良できることが示されている。

しかしながら、分子内にカルボジイミド基を有する化合物は高価であるにもかかわらず、従来の方法では多量に添加しなければ耐湿熱性改善効果が発揮されにくいという欠点を有している。また、多官能のエポキ

シ化合物を添加して耐湿熱性をある程度改善することもできるが、この方法では得られた樹脂の流動性が低下し、薄肉成形品の射出成形などの用途には不適である。また、ポリエチレンテレフタレート系樹脂の成形性を改善する目的で、結晶化速度を高めるために有機酸金属塩系の結晶核剤を樹脂に添加すると、耐湿熱性が悪化するため、耐湿熱性を要求される用途には不適当である。

本発明者らは、以上のような問題点を解決するため鋭意検討を行った結果、(A) ゲルマニウム系触媒を用いて重合されたポリエチレンテレフタレート系樹脂に、(B) 分子中にエポキシ基を2個以上有しかつ分子内にエステル結合を有しない化合物、及び／又はカルボジイミド化合物、さらに必要により、(C) 繊維状強化剤を特定量添加することにより、流動性、耐湿熱性、機械的強度に優れた組成物が得られることを見い出した。

また、これらの組成物に(E) 無機核剤を特定量添加することにより、これらの特性を損なうことなくポリエチレンテレフタレート系樹脂の結晶化速度を向上させ、ハイサイクル成形が可能であることを見い出した。

さらに、これらの組成物に特定の(D) ブロック共重合体を特定量添加することにより、上記特性を保持したまま、低温の金型で成形しても表面性良好な成形体を得られること、等を見出し、本発明に至った。

発明の開示

すなわち本発明の第1は、

(A) ゲルマニウム系触媒を用いて重合された、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%有するポリエチレンテレフタレート系樹脂100重量部に対し、

(B) 分子内にエポキシ基を少なくとも2個有し、かつ分子内にエス

テル結合を有しないエポキシ化合物及びカルボジイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.05～30重量部を配合してなるポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物を内容とするものである。

本発明の第2は、

(A) ゲルマニウム系触媒を用いて重合された、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%有するポリエチレンテレフタレート系樹脂100重量部に対し、

(B) 分子内にエポキシ基を少なくとも2個有し、かつ分子内にエステル結合を有しないエポキシ化合物及びカルボジイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.05～30重量部、及び

(C) 繊維状強化剤2～150重量部を配合してなるポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物を内容とするものである。

本発明の第3は、(A) ゲルマニウム系触媒を用いて重合された、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%有するポリエチレンテレフタレート系樹脂5～99重量部と、

(D) ポリエーテル化合物3～60重量%と、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%有する、ゲルマニウム系触媒を用いて重合されたポリエチレンテレフタレート系樹脂及び／又はエチレンテレフタレート系オリゴマー97～40重量%とからなるブロック共重合体95～1重量部とからなる、(A) + (D) の混合物の合計100重量部に対し、

(B) 分子内にエポキシ基を少なくとも2個有し、かつ分子内にエステル結合を有しないエポキシ化合物及びカルボジイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.05～30重量部

を配合してなるポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物を内容とするものである。

本発明の第4は、(A)ゲルマニウム系触媒を用いて重合された、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%有するポリエチレンテレフタレート系樹脂5～99重量部と、

(D) ポリエーテル化合物3～60重量%と、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%有する、ゲルマニウム系触媒を用いて重合されたポリエチレンテレフタレート系樹脂及び/又はエチレンテレフタレート系オリゴマー97～40重量%とからなるブロック共重合体95～1重量部とからなる、(A) + (D)の混合物の合計100重量部に対し、

(B) 分子内にエポキシ基を少なくとも2個有し、かつ分子内にエステル結合を有しないエポキシ化合物及びカルボジイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.05～30重量部、及び

(C) 繊維状強化剤2～150重量部
を配合してなるポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物を内容とするものである。

本発明の第5は、上記第1～第4発明の樹脂組成物に、更に(E)無機核剤を0.01～50重量部配合してなるポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物を内容とするものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明に用いられる(A)ポリエチレンテレフタレート系樹脂は、重合時の触媒にゲルマニウム系触媒を用いて重合されたものである。

重合反応触媒として用いられるゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム酸化物、ゲルマニウムテトラエトキシド、

ゲルマニウムテトライソプロポキシド、等のゲルマニウムアルコキシド、水酸化ゲルマニウム及びそのアルカリ金属塩、ゲルマニウムグリコレート、塩化ゲルマニウム、酢酸ゲルマニウム、等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。中でも二酸化ゲルマニウムが好ましい。

ゲルマニウム化合物の添加量は、ポリエチレンテレフタレートに対して0.005～0.1重量%が好ましく、0.01～0.05重量%がさらに好ましい。ゲルマニウム化合物の添加量がポリエチレンテレフタレートに対して0.005重量%未満では、(A)ポリエチレンテレフタレート系樹脂の重合が進行しにくく、また0.1重量%を越えると得られた樹脂に多くのゲルマニウム系触媒が残存するため好ましくない副反応が生じることがある。また、添加時期は重合反応開始前の任意の時点でよい。

また、本発明に用いられるポリエチレンテレフタレート系樹脂は、少なくとも80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上のエチレンテレフタレート繰り返し単位を含むものである。エチレンテレフタレート繰り返し単位が80%未満ではポリエチレンテレフタレート系樹脂の特徴である優れた物性バランスが損なわれる。

共重合成分としては公知の酸成分、アルコール及び／又はフェノール成分、あるいはこれらのエステル形成性誘導体が使用できる。酸成分としては炭素数8～22の2価以上の芳香族カルボン酸、炭素数4～12の2価以上の脂肪族カルボン酸、さらには炭素数8～15の2価以上の脂環式カルボン酸、及びこれらのエステル形成性誘導体、等が挙げられる。具体的には、テレフタル酸以外に、例えばイソフタル酸、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'-ジフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フ

エノキシ) エタン-4, 4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マレイン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、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、及びこれらのエステル形成性誘導体、等があげられる。

アルコール及び/又はフェノール成分としては、炭素数3~15の2価以上の脂肪族アルコール、炭素数6~20の2価以上の脂環式アルコール、炭素数6~40の2価以上の芳香族アルコール又はフェノール、及びこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。具体的には、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、デカンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ヒドロキノン、グリセリン、ペンタエリスリトール、及びこれらのエステル形成性誘導体、等が挙げられる。また、p-オキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸、のようなオキシ酸およびこれらのエステル形成性誘導体、 ϵ -カプロラク톤のような環状エステル、等も使用可能である。

さらに、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、等のポリアルキレングリコール単位を高分子鎖中に一部共重合させたものを用いることもできる。

上記した酸成分、アルコール成分、フェノール成分は、いずれも単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。

上記のポリエチレンテレフタレート系樹脂の製造方法は、用いる触媒以外は特に限定されず、公知の種々の重合方法を用いることができる。例えば、まずテレフタル酸とエチレングリコールとを無触媒または触媒(スズ化合物やチタン化合物等が用いられる)の存在化に直接エステル

化させる方法、あるいはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとを触媒（マグネシウム、亜鉛、コバルト、カルシウム、マンガン、等の化合物が用いられる）の存在化にエステル交換させる方法、等によって、低重合度の重合体を合成し、次いでこの低重合度の重合体を、高温、高真空下で、ゲルマニウム化合物からなる重合触媒を添加して熔融重縮合あるいは固層重縮合によって縮合重合を行い、エステル交換と脱エチレングリコールを行うことによって、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を製造する方法を挙げることができる。

低重合度の重合体を縮合重合させる際に、他の触媒、例えば一般によく用いられているアンチモン系触媒等を用いて重合されたポリエチレンテレフタレート系樹脂を用いると、耐湿熱性に劣るため好ましくない。

なお、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を製造する際には、色調を改良する等の目的でリン酸化合物、例えばリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸トリメチル、リン酸メチルジエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリイソプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリベンジル、リン酸トリシクロヘキシル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸メチルジエチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリイソプロピル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリフェニル、等の化合物をエステル化反応中あるいはエステル交換反応後に添加してもよい。

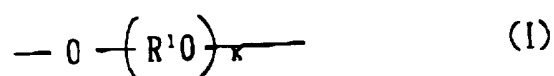
なお、前記の如く製造されるポリエチレンテレフタレート系樹脂は、通常0.35～1.20dl/gの固有粘度（フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン=50/50（重量比）、0.5%（重量比、以下同様）濃度、25℃、以下同様）を有するものであるが、得られた成形体の表面性と機械的強度とのバランスの面から、固有粘度0.40～0.95dl/gのものが好ましく、0.50～0.90dl/gの

ものがさらに好ましい。固有粘度が0.35 dl/g未満では機械的強度が低下し、また1.20 dl/gを越えると流動性が低下する傾向がある。

本発明に用いられる(D)ブロック共重合体は、ポリエーテル化合物と、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%以上有するポリエチレンテレフタレート系樹脂及び/又はエチレンテレフタレート系オリゴマーとからなるブロック共重合体であり、(A)ポリエチレンテレフタレート系樹脂を改良し、低温金型でもハイサイクル成形が可能でかつ表面性良好な成形体を得る目的、及び耐衝撃性を改善しうる目的で好ましく使用される。

(D)中のエチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%以上有するポリエチレンテレフタレート系樹脂及び/又はエチレンテレフタレート系オリゴマーの部分は、(A)で用いられるものと同概念のものが用いられる。また先に述べたものと同じ理由から、(A)と同様にゲルマニウム系触媒を用いて重合されたものが用いられる。

(D)中のポリエーテル化合物部分は、ポリエーテル化合物の末端を除く主要部は、一般式(I)



(式中、R¹は炭素数2～5のアルキル基を、kは10～60の整数、k個のR¹はそれぞれ異なってもよい)
で表される化合物、及び一般式(II)



(式中、 R^2 は炭素数2～5のアルキル基を、Xは2価の結合基又は直接結合を表し、m及びnはそれぞれ5～30の整数、m及びn個の R^2 はそれぞれ異なってもよい)

で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが、

(A) ポリエチレンテレフタレート系樹脂のハイサイクル成形性及び低温金型で成形した際の成形体の表面性をより高めることができるため好ましい。

一般式(I)中の R^1 の具体例としては、例えばエチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、ビスフェノールA残基、等が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上組み合わせて用いられる。特に、一般式(II)で表される単位を有するポリエーテル化合物から選ばれる1種以上のポリエーテル化合物を含んでいると、得られる組成物を低温金型で成形したときの成形体表面性、射出成形時の流動性、等をより高められるため、より好ましい。一般式(II)中の R^2 の具体例としては、例えばエチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、等が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上組み合わせて用いられる。一般式(II)中のXの具体例としては、例えば $\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 ---S--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 ---CO--- 、等の2価の結合基、あるいは直接結合が挙げられる。

一般式(I)中のkは、10～60の整数、好ましくは12～56の整数、さらに好ましくは14～50の整数である。kが10未満では得られた樹脂の機械的強度が低下し、60を越えると流動性が低下するた

め好ましくない。

一般式(Ⅱ)中の m 及び n は、5～30の整数、好ましくは6～28の整数、さらに好ましくは7～25の整数である。 m 及び n が5未満では得られた樹脂の機械的強度が低下し、30を越えると流動性が低下するため好ましくない。

(D)ブロック共重合体は、例えば特公平5-8941に示されたような方法で製造することができる。また、重合時に新たに触媒を添加する場合にも、前記のごとき理由により、ゲルマニウム系触媒を用いるのが好ましい。

また、これらブロック共重合体は、通常0.35～1.20dl/gの固有粘度を有するものであるが、結晶化速度と機械的物性とのバランスの面から、固有粘度が0.40～1.00dl/gのものが好ましく、0.50～0.90dl/gのものがさらに好ましい。

(D)ブロック共重合体中の、ポリエーテル化合物と、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%以上有するポリエチレンテレフタレート系樹脂及び／又はエチレンテレフタレート系オリゴマーとの比率は、ブロック共重合体100重量%中、ポリエーテル化合物が3～60重量%、好ましくは25～60重量%、さらに好ましくは25～50重量%、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%以上有するポリエチレンテレフタレート系樹脂及び／又はエチレンテレフタレート系オリゴマーが97～40重量%、好ましくは75～40重量%、さらに好ましくは75～50重量%、とかなるものが用いられる。ポリエーテル化合物が3重量%未満では、低温金型で成形したときの成形体の表面性改善効果が不十分であり、60重量%を越えると成形品の機械的強度、耐湿熱性等が低下する傾向がある。

(D)ブロック共重合体を添加する際の、(A)ポリエチレンテレフ

タレート系樹脂と(D)ブロック共重合体との比率は、好ましくは(A)/(D)=99/1~5/95(重量比)の範囲、さらに好ましくは(A)/(D)=97/3~40/60の範囲、さらに好ましくは(A)/(D)=95/5~50/50の範囲で使用するものが、結晶化速度と機械的強度のバランスの点から好ましい。

本発明に用いられる(B)成分のうちの1種である、分子内にエポキシ基を少なくとも2個有し、かつ分子内にエステル結合を有しないエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリン等との反応により合成されるビスフェノールA型エポキシ樹脂、同様の反応により合成されるビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック樹脂とエピクロロヒドリン等との反応により合成されるノボラック型エポキシ樹脂、多価の脂肪族、脂環式、芳香族アルコールとエピクロロヒドリンとの反応により合成されるグリシジルエーテル化合物、不飽和基を複数有する脂肪族もしくは脂環式化合物を酢酸と過酢酸とでエポキシ化したエポキシ化合物、多価の脂肪族、脂環式、芳香族アミンとエピクロロヒドリンとの反応により合成されるグリシジルアミン化合物、含窒素ヘテロ環を複数有する化合物とエピクロロヒドリン等との反応により合成されるエポキシ化合物、等が挙げられる。

エポキシ化合物の分子中に含まれるエポキシ基が2個未満では、得られた樹脂の耐湿熱性改善効果がほとんど期待できない。また、エポキシ化合物の分子中にエステル結合を有していると、エポキシ化合物自体の耐湿熱性が劣ってしまうため得られた樹脂の耐湿熱性が劣る上、成形加工時にポリエチレンテレフタレート系樹脂とのエステル交換反応等、副反応を生じることがある。

これらエポキシ化合物の具体例としては、例えばエピコート828、エピコート1001、エピコート152(共に登録商標、油化シェルエ

ポキシ株式会社製)等のエポキシ樹脂、デナコールEM-125、デナコールEX-1101、デナコールEX-1102、デナコールEX-1103(共に登録商標、長瀬化成工業株式会社製)等のエポキシエマルジョン、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、テトラメチ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、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、等のアルキ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、ポリブタンジオ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、ポリ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、等のポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、エリスリットポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポ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、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、テトラグリシジル4,4'-ジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、等が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

エポキシ化合物のエポキシ当量は、好ましくは700以下、より好ましくは500以下、さらに好ましくは300以下である。エポキシ当量が700を越えると、耐湿熱性が劣る傾向がある。

本発明に用いられる(B)成分のうちの他の1種であるカルボジイミド化合物とは、分子内に少なくともひとつの(-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。カルボジイミド化合物の例としては、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-orthoトリイルカルボジイミド、N-トリイル-N'-フェニルカルボジイミド、N-トリイル-N'-シクロヘキシルカルボジイミド、ジ-p-トリ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-クロルフェニルカルボジイミド、ジ-ortho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-ortho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、ヘキサメチレンビス-ジ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などのモノまた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)などのポリカルボジイミド、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

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)などの芳香族ポリカルボジイミドなどが挙げられ、市販品としてはバイエル社のスタバクソールI、スタバクソールPがある。中でも分子中にカルボジイミド基を2個以上有する化合物が、耐湿熱性改善効果に優れるため好ましい。

該カルボジイミド化合物は単独あるいは2種以上混合して用いられる。

(B) 分子内にエポキシ基を少なくとも2個以上有し、かつ分子内にエステル結合を有しないエポキシ化合物及び/又はカルボジイミド化合物の使用量は、(A) 100重量部、あるいは(A) + (D)の混合物の合計100重量部に対して、0.05～30重量部、好ましくは0.1～20重量部、さらに好ましくは0.4～10重量部である。使用量が0.05重量部未満の場合、耐湿熱性改善効果が小さく、20重量部を超えた場合、得られた組成物の機械的強度や得られた成形体の表面性が悪化する。

また、(B)成分がカルボジイミド化合物である場合には、使用量は、(A) 100重量部、あるいは(A) + (D)の混合物の合計100重量部に対して、0.1～20重量部であることが、物性バランスの点から好ましい。

本発明に用いられる(C)繊維状強化剤としては、直径1～20 μ m、長さ0.05～50mm程度の、ガラス繊維、カーボン繊維、等が好ましい。作業性の面から、集束剤にて処理されたチョップドストランドガラス繊維を用いるのが好ましい。また、樹脂と繊維状強化剤との密着性を高めるため、繊維状強化剤の表面をカップリング剤で処理したものが好ましく、バインダーを用いたものであってもよい。

前記カップリング剤としては、例えば γ -アミノプロピルトリエトキ

シシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシシラン、等のアルコキシシシラン化合物が、またバインダーとしては、例えばエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、等が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。

(C) 繊維状強化剤を添加する場合の使用量は、(A) 100重量部、あるいは(A) + (D) の混合物の合計100重量部に対して、2～150重量部、好ましくは5～135重量部、さらに好ましくは10～120重量部である。(C) 繊維状強化剤の使用量が150重量部を越えると、成形加工性に劣る上、成形加工時に発熱が激しくなるため樹脂の分解や劣化が促進され、また2重量部未満では、機械的強度が充分ではない。

本発明に用いられる(E) 無機核剤としては、例えばタルク、マイカ、ワラストナイト、クレー、カオリン、珪藻土、ベントナイト、モンモリロナイト、ハイドロタルサイト、炭酸カルシウム、酸化チタン、チタン酸カリウム、アスベスト、硫酸バリウム、等の無機微粉末強化剤が挙げられ、これらは、単独あるいは2種以上組み合わせて用いられる。中でも二酸化珪素を含む核剤が、核剤としての効果が高いため特に好ましい。これらは重合時、溶融混練時、等任意の時点で添加することができる。

また、核剤として無機以外の一般に用いられる核剤、例えば有機カルボン酸金属塩等を用いると、得られた樹脂の耐湿熱性、流動性が大幅に低下する。

本発明に用いられる(E) 無機核剤の添加量は、(A) 100重量部、あるいは(A) + (D) の混合物の合計100重量部に対して、0.01～50重量部、好ましくは0.01～30重量部、さらに好ましくは0.01～25重量部である。(E) 無機核剤の添加量が50重量部を

越えると、機械的強度が低下したり、耐湿熱性に悪影響を及ぼすことがあり、また0.01重量部未満では、十分な添加効果が得られない。

本発明の組成物には、本発明を損なわない範囲でさらに他の任意の熱可塑性あるいは熱硬化性の樹脂、例えばポリエチレンテレフタレート系樹脂以外の飽和あるいは不飽和のポリエステル系樹脂、液晶ポリエステル系樹脂、ポリエステルエステルエラストマー系樹脂、ポリエステルエーテルエラストマー系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリアリレート系樹脂、等を単独あるいは2種以上組み合わせて添加してもよい。

また本発明の樹脂組成物をより高性能な物にするため、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、等の酸化防止剤、リン系安定剤、等の熱安定剤、等を単独または2種類以上組み合わせて使用することが好ましい。さらに必要に応じて、通常良く知られた、安定剤、滑剤、離型剤、可塑剤、難燃剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性付与剤、分散剤、相溶化剤、抗菌剤、エポキシ基の反応触媒、等の添加剤を単独または2種類以上組み合わせて使用することが出来る。

本発明のポリエチレンテレフタレート系樹脂の製造方法は特に限定されるものではない。例えば上記(A)～(E)成分、及び他の添加剤、樹脂、等を乾燥後、単軸、2軸等の押出機のような溶融混練機にて、溶融混練する方法等により製造することができる。

本発明で製造された熱可塑性樹脂組成物の成形加工法は特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂について一般に用いられている成形法、すなわち射出成形、中空成形、押出成形、シート成形、ロール成形、ブ

レス成形、積層成形、熔融キャスト法によるフィルム成形、紡糸、等の成形方法が適用できる。

以下、本発明を実施例によって詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下では特にことわりがない限り、「部」は重量部を、「%」は重量%を意味する。

物性評価には以下の方法を用いた。

得られた樹脂組成物を熱風乾燥機を用いて140℃で4時間乾燥後、50t射出成形機を用い、シリンダー温度270℃、冷却時間30秒、成形サイクル時間45秒、金型温度90～120℃、の条件にて成形を行い、試験片を得て、物性測定に供した。なお、この条件にて成形加工が困難である場合には、表中に成形加工困難と記した。

耐湿熱性は、試験片を121℃、100%RHの条件で30時間処理した後、ASTM D-638による引張試験の最大強度を評価し、処理前の同サンプルに対する保持率(%)を算出して求めた。

流動性は、JIS K-7210に準じ、設定温度280℃で予熱時間10分にてB法フローを測定した(10⁻²cc/sec)。

機械的強度は、ASTM 1号ダンベル試験片を、ASTM D-638に準じて引張試験を行い、最大強度で評価した(MPa)。

結晶化温度は、押出後のペレット約5mgを用いて測定用試料を作成し、これをセイコー電子工業(株)製示差走査熱量計DSC-220Cにて、昇温速度20℃/minで23℃から290℃まで昇温し、290℃にて5分間保持して完全に熔融させた後、降温速度20℃/minで290℃から23℃まで降温し、降温時に測定される降温結晶化温度T_{cc}(℃)を用いて評価した。

表面性は、上記成形条件にて、金型温度を90℃に設定し、80mm×40mm×3mmの、表面が鏡面状である板状成形体を成形し、この

成形体の最大面積部分の中央部分の所定位置における、成形体の光沢及び外観を目視及び触感にて下記の基準で評価した。

○：表面に光沢があり、かつ表面がなめらかである。

△：表面の光沢にムラがある、あるいは表面に多少のざらつきがある。

×：表面に光沢がないか、あるいは表面がかなりざらついている。

ハイサイクル成形性は、得られた樹脂組成物を140℃にて4時間乾燥後、50t射出成形機を用いて、シリンダー温度300℃、金型温度90℃にて厚み1/4インチ、幅12mm、長さ127mmのバーを射出成形したとき、離型時の変形や突き出しピンによるへこみ等が無く良好な成形体を得られる最短の冷却時間を調べることにより評価した（秒）。

実施例 1

ポリエチレンテレフタレート系樹脂として、テレフタル酸ジメチルに対して1.8倍モル量のエチレングリコールを加えて攪拌後、生成するポリエステル100部に対して酢酸マグネシウム4水和物0.06部及び重合反応触媒として2酸化ゲルマニウム0.02部を添加する。250℃まで昇温後常圧でエステル交換させて低重合体を得、これをさらに1時間かけて、4Pa、280℃まで減圧、昇温し、2時間重合させることにより、固有粘度0.60dl/gのポリエチレンテレフタレート樹脂（A1）を得、これを用いた。

エポキシ化合物として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である、油化シェルエポキシ株式会社製 エピコート828（登録商標、エポキシ当量：185）（B1）を用いた。

上記ポリエチレンテレフタレート系樹脂（A1）68.0%、エポキシ化合物（B1）1.5%を混合し、さらにヒンダードフェノール系抗酸化剤として、旭電化株式会社製 アデカスタブAO-60（登録商

標)を0.3%、チオエーテル系安定剤として、旭電化株式会社製 アデカスタブAO-412S(登録商標)を0.2%加え、スーパーミキサーにて攪拌した後、日本製鋼所株式会社製TEX44(登録商標)ベント付き二軸押出機にて、バレル温度260℃に設定し、ホッパーから投入した。

さらに、同押出機のサイドフィーダーから(C1)繊維状強化剤として、日本電気硝子株式会社製ガラス繊維である T-195H/PS(登録商標)を80.0%投入して熔融押出することにより、樹脂組成物を得た。

実施例2～59

ポリエチレンテレフタレート系樹脂として、上記(A1)とほぼ同様の重合法により、固有粘度0.75dl/gのポリエチレンテレフタレート樹脂(A2)をゲルマニウム触媒を用いて重合した。

ブロック共重合体として、平均分子量1000のビスフェノールAのエチレンオキシド付加重合物30%と、2酸化ゲルマニウムを触媒として用いて重合されたエチレンテレフタレートオリゴマー70%とを、減圧下で熔融混練し、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加重合物とエチレンテレフタレートとを共重合させた固有粘度0.70dl/gのブロック共重合体(D1)を得、これを用いた。

エポキシ化合物として、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルである、長瀬化成株式会社製 デナコールEX-920(登録商標、エポキシ当量:180)(B2)、エポキシ化合物として、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂である、油化シェルエポキシ株式会社製 エピコート180S65(登録商標、エポキシ当量:210)(B3)、カルボジイミド化合物として、芳香族ポリカルボジイミドであるバイエル株式会社製 スタバクソールP(登録商標)(B4)をそれぞれ

れ用いた。

また、核剤として、日本タルク株式会社製タルク ミクロエースK-1（登録商標）（E1）、富士タルク株式会社製タルク LMP-100（登録商標）（E2）、山口雲母（株）製マイカ A-21S（登録商標）（E3）、NYCO（株）製ワラストナイト NYAD325（登録商標）（E4）、土屋カオリン（株）製カオリン サティントン No. 5（登録商標）（E5）をそれぞれ用いた。

上記各成分を表1中に示す割合で混合した以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を得た。

比較例1

ポリエチレンテレフタレート系樹脂として、アンチモン系触媒である3酸化アンチモンを用いて重合されたポリエチレンテレフタレート系樹脂〔鐘紡株式会社製 ベルベットPBK-2（登録商標、固有粘度：0.65dl/g）〕（A0）を用いた。

（A0）を用いた以外は上記実施例1で用いた配合剤を用い、配合割合及び配合方法は実施例1と同様にして、樹脂組成物を得た。

比較例2～49

エポキシ化合物として、分子中にエポキシ基を1つ有し、かつ分子内にエステル結合を有する化合物である、グリシジルメタクリレート（和光純薬工業 試薬 エポキシ当量142）（B0）、テレフタル酸ジグリシジルエステルである、長瀬化成株式会社製 デナコールEX-711（登録商標、エポキシ当量：149）（B9）、核剤として、有機カルボン酸金属塩系核剤として、p-tert-ブチル-安息香酸ナトリウム（E0）をそれぞれ用いた。

（A）（D）（B）（C）（E）の各成分として、それぞれ表2に示したものを、表2に示す割合で混合した以外は実施例1と同様にして、

樹脂組成物を得た。

表 1 の実施例 1 ～ 59 に示されるように、本発明の組成物は流動性及び耐湿熱性に優れている。

これに対し、表 2 に示す比較例 1 ～ 18 は、ポリエチレンテレフタレート系樹脂に、アンチモン系触媒を用いて重合されたものを用いたため、比較例 1 ～ 9 では流動性及び耐湿熱性が、比較例 10 ～ 18 では耐湿熱性が劣っている。

比較例 19 ～ 21 では、多官能化合物を用いていないため、耐湿熱性に劣っている。比較例 22 ～ 27 では、多官能化合物に本発明の範囲外のものを用いているため、22 ～ 24 では耐湿熱性が劣っており、25 ～ 27 では成形加工が困難となる。

比較例 28 ～ 33 では、多官能化合物の添加量が多すぎるため、成形加工が困難であったり、機械的強度が大幅に低下している。

比較例 34 ～ 39 では繊維状強化剤の量が多すぎるため、また比較例 40 ～ 43 では無機核剤の量が多すぎるため、いずれも成形加工が困難となる。

比較例 44 ～ 47 では、核剤に本発明の範囲外のものを用いたため、耐湿熱性が大幅に悪化する上、比較例 44 ～ 45 では流動性も悪化する。

比較例 48 ～ 49 では、ブロック共重合体の量が多すぎるため、耐湿熱性、機械的強度、成形体の表面性、成形性が悪化する。

表 1 実施例

	配 合 割 合 (%)						物 性					
	(A)	(D)	(B)	(C)	(E)	A0 A0 - 41 60 2S	耐熱 濕性	流 動性	機強 械的度	結溫 晶化度	表 面性	成 形性
1	(A1)68	--	(B1)1.5	(C1)30	--	.3 .2	72.4	12.0	170			
2	(A1)69	--	(B1)0.5	(C1)30	--	.3 .2	68.7	12.3	166			
3	(A1)67	--	(B1)2.5	(C1)30	--	.3 .2	80.1	11.6	173			
4	(A1)83	--	(B1)1.5	(C1)15	--	.3 .2	69.0	13.2	151			
5	(A1)45	--	(B2)4.5	(C1)50	--	.3 .2	78.6	9.0	172			
6	(A1)69	--	(B3)0.5	(C1)30	--	.3 .2	78.8	9.1	170			
7	(A2)68	--	(B1)1.5	(C1)30	--	.3 .2	75.2	10.0	171	201		
8	(A1)69	--	(B4)0.5	(C1)30	--	.3 .2	66.5	27.1	166			
9	(A1)68	--	(B4)1.5	(C1)30	--	.3 .2	71.9	27.5	167			
10	(A1)67	--	(B4)2.5	(C1)30	--	.3 .2	79.8	28.9	169			
11	(A1)83	--	(B4)1.5	(C1)15	--	.3 .2	67.7	32.2	153			
12	(A1)45	--	(B4)4.5	(C1)50	--	.3 .2	75.9	19.6	149			
13	(A2)68	--	(B4)1.5	(C1)30	--	.3 .2	73.6	24.3	168	200		
14	(A1)63	--	(B1)1.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	69.8	10.9	170	210	×	30
15	(A1)64	--	(B1)0.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	65.0	11.2	170	211		
16	(A1)62	--	(B1)2.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	80.1	10.3	166	206		
17	(A1)78	--	(B1)1.5	(C1)15	(E1)5	.3 .2	68.2	12.8	150	205		
18	(A1)43	--	(B1)1.5	(C1)50	(E1)5	.3 .2	74.1	8.4	175	210		

19	(A1)67	-- (B1)1.5 (C1)30 (E1)1	. 3 . 2	74.9 12.6 170	208	
20	(A1)58	-- (B1)1.5 (C1)30 (E1)10	. 3 . 2	65.8 9.9 170	212	
21	(A1)45	-- (B2)4.5 (C1)40 (E1)10	. 3 . 2	77.0 8.9 170	206	
22	(A1)64	-- (B3)0.5 (C1)30 (E1)5	. 3 . 2	77.9 9.0 170	209	
23	(A1)63	-- (B1)1.5 (C1)30 (E2)5	. 3 . 2	69.5 11.0 168	210	
24	(A1)63	-- (B1)1.5 (C1)30 (E3)5	. 3 . 2	67.7 10.7 167	208	
25	(A1)63	-- (B1)1.5 (C1)30 (E4)5	. 3 . 2	63.0 11.2 168	205	
26	(A1)63	-- (B1)1.5 (C1)30 (E5)5	. 3 . 2	71.9 10.5 148	209	
27	(A2)63	-- (B1)1.5 (C1)30 (E1)5	. 3 . 2	70.4 8.6 168	206	
28	(A1)64	-- (B4)0.5 (C1)30 (E1)5	. 3 . 2	64.4 25.7 167	211	
29	(A1)63	-- (B4)1.5 (C1)30 (E1)5	. 3 . 2	70.2 26.9 166	210	× 28
30	(A1)62	-- (B4)2.5 (C1)30 (E1)5	. 3 . 2	77.7 27.3 164	210	
31	(A1)78	-- (B4)1.5 (C1)15 (E1)5	. 3 . 2	65.5 30.4 149	206	
32	(A1)41	-- (B4)3.5 (C1)50 (E1)5	. 3 . 2	79.8 23.3 158	210	
33	(A1)67	-- (B4)1.5 (C1)30 (E1)1	. 3 . 2	75.4 27.1 168	207	
34	(A1)58	-- (B4)1.5 (C1)30 (E1)10	. 3 . 2	65.9 24.9 158	212	
35	(A1)63	-- (B4)1.5 (C1)30 (E2)5	. 3 . 2	68.8 26.2 166	210	
36	(A1)63	-- (B4)1.5 (C1)30 (E3)5	. 3 . 2	65.9 25.9 167	208	
37	(A1)63	-- (B4)1.5 (C1)30 (E4)5	. 3 . 2	62.8 28.8 164	206	
38	(A1)63	-- (B4)1.5 (C1)30 (E5)5	. 3 . 2	74.0 26.3 148	210	
39	(A2)63	-- (B4)1.5 (C1)30 (E1)5	. 3 . 2	74.2 22.2 169	206	
40	(A1)63(D1)5	(B1)1.5 (C1)30 --	. 3 . 2	72.7 12.2		○ 18
41	(A1)63(D1)5	(B4)1.5 (C1)30 --	. 3 . 2	71.2 26.1		○ 18
42	(A1)59(D1)5	(B1)0.5 (C1)30 (E1)5	. 3 . 2	65.9 11.4		○ 12
43	(A1)58(D1)5	(B1)1.5 (C1)30 (E1)5	. 3 . 2	70.3 11.0		○ 14
44	(A1)57(D1)5	(B1)2.5 (C1)30 (E1)5	. 3 . 2	80.1 10.4		○ 16

45	(A1)40(D1)5 (B2)4.5 (C1)40 (E1)10	.3 .2	77.7 9.1	○ 16
46	(A1)59(D1)5 (B3)0.5 (C1)30 (E1)5	.3 .2	78.5 9.6	○ 14
47	(A1)58(D1)5 (B1)1.5 (C1)30 (E5)5	.3 .2	72.2 10.5	○ 14
48	(A2)58(D1)5 (B1)1.5 (C1)30 (E1)5	.3 .2	72.4 9.4	○ 16
49	(A1)73(D1)5 (B1)1.5 (C1)15 (E1)5	.3 .2	67.8 13.0	○ 18
50	(A1)38(D1)5 (B1)1.5 (C1)50 (E1)5	.3 .2	78.9 9.3	○ 14
51	(A1)59(D1)5 (B4)0.5 (C1)30 (E1)5	.3 .2	67.7 24.8	○ 12
52	(A1)58(D1)5 (B4)1.5 (C1)30 (E1)5	.3 .2	70.9 27.0	○ 12
53	(A1)57(D1)5 (B4)2.5 (C1)30 (E1)5	.3 .2	76.4 27.4	○ 16
54	(A1)58(D1)5 (B4)1.5 (C1)30 (E5)5	.3 .2	73.4 24.3	○ 14
55	(A2)58(D1)5 (B4)1.5 (C1)30 (E1)5	.3 .2	74.0 21.4	○ 16
56	(A1)73(D1)5 (B4)1.5 (C1)15 (E1)5	.3 .2	69.2 28.7	○ 16
57	(A1)36(D1)5 (B4)3.5 (C1)50 (E1)5	.3 .2	76.5 24.1	○ 14
58	(A1)87(D1)5 (B1)2.5 -- (E1)5	.3 .2	70.0 57.2	○ 22
59	(A1)87(D1)5 (B4)2.5 -- (E1)5	.3 .2	68.3 66.8	○ 22

表2 比較例

配合割合 (%)							物 性					
	(A)	(D)	(B)	(C)	(E)	A0 A0 - 41 60 2S	耐熱 湿性	流 動 性	機強 械 的度	結温 晶 化度	表 面 性	成 形 性
1	(A0)68	--	(B1)1.5	(C1)30	--	.3 .2	47.5	7.4	169		×	
2	(A0)69	--	(B1)0.5	(C1)30	--	.3 .2	41.9	8.2	166		×	
3	(A0)67	--	(B1)2.5	(C1)30	--	.3 .2	58.2	5.7	172		×	
4	(A0)63	--	(B1)1.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	42.9	6.3	168	202	×	
5	(A0)64	--	(B1)0.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	39.8	6.6	167	204	×	
6	(A0)62	--	(B1)2.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	55.5	5.2	171	200	×	
7	(A0)59	(D1)5	(B1)0.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	42.2	6.7	167		○	16
8	(A0)58	(D1)5	(B1)1.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	47.9	6.5	167		○	18
9	(A0)57	(D1)5	(B1)2.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	66.1	5.8	168		○	20
10	(A0)69	--	(B4)0.5	(C1)30	--	.3 .2	39.8	34.6	167		×	
11	(A0)68	--	(B4)1.5	(C1)30	--	.3 .2	46.0	37.5	168		×	
12	(A0)67	--	(B4)2.5	(C1)30	--	.3 .2	52.7	38.1	167		×	
13	(A0)64	--	(B4)0.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	38.9	32.1	166	212	×	
14	(A0)63	--	(B4)1.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	43.5	35.9	166	211	×	
15	(A0)62	--	(B4)2.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	46.8	36.4	164	210	×	
16	(A0)59	(D1)5	(B4)0.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	40.3	30.4	167		○	16
17	(A0)58	(D1)5	(B4)1.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	41.2	33.2	166		○	18
18	(A0)57	(D1)5	(B4)2.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	45.0	35.1	167		○	20

19	(A1)69	--	--	(C1)30	--	.6 .4	32.5	29.0	165		×	
20	(A1)64	--	--	(C1)30	(E1)5	.6 .4	36.8	25.6	160	212	×	
21	(A1)59	(D1)5	--	(C1)30	(E1)5	.6 .4	36.8	27.8	160		○	12
22	(A1)68	--	(B0)1.5	(C1)30	--	.3 .2	39.7	20.3	166		×	
23	(A1)63	--	(B0)1.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	39.0	19.8	164	207	×	
24	(A1)58	(D1)5	(B0)1.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	39.8	20.0	163		○	18
25	(A1)68	--	(B9)1.5	(C1)30	--	.3 .2	成形加工困難					
26	(A1)63	--	(B9)1.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	成形加工困難					
27	(A1)58	(D1)5	(B9)1.5	(C1)30	(E1)5	.3 .2	成形加工困難					
28	(A1)49	--	(B1)20	(C1)30	--	.6 .4	成形加工困難					
29	(A1)49	--	(B1)15	(C1)30	(E1)5	.6 .4	成形加工困難					
30	(A1)44	(D1)5	(B1)15	(C1)30	(E1)5	.6 .4	成形加工困難					
31	(A1)49	--	(B4)20	(C1)30	--	.6 .4	成形加工困難					
32	(A1)49	--	(B4)15	(C1)30	(E1)5	.6 .4	80.5	59.8	67	204	×	
33	(A1)44	(D1)5	(B4)15	(C1)30	(E1)5	.6 .4	78.5	56.0	64		×	18
34	(A1)38	--	(B1)1.5	(C1)60	--	.3 .2	成形加工困難					
35	(A1)35	--	(B1)1.5	(C1)58	(E1)5	.3 .2	成形加工困難					
36	(A1)30	(D1)5	(B1)1.5	(C1)58	(E1)5	.3 .2	成形加工困難					
37	(A1)38	--	(B4)1.5	(C1)60	--	.3 .2	成形加工困難					
38	(A1)35	--	(B4)1.5	(C1)58	(E1)5	.3 .2	成形加工困難					
39	(A1)30	(D1)5	(B4)1.5	(C1)58	(E1)5	.3 .2	成形加工困難					
40	(A1)38	--	(B1)1.5	(C1)30	(E1)25	.3 .2	成形加工困難					
41	(A1)33	(D1)5	(B1)1.5	(C1)30	(E1)25	.3 .2	成形加工困難					
42	(A1)38	--	(B4)1.5	(C1)30	(E1)25	.3 .2	成形加工困難					
43	(A1)33	(D1)5	(B4)1.5	(C1)30	(E1)25	.3 .2	成形加工困難					
44	(A1)67.7	--	(B1)1.5	(C1)30	(E0)0.3	.3 .2	44.1	1.9	159	194	△	

45	(A1)62.7(D1)5 (B1)1.5 (C1)30 (E0)0.3 .3 .2	43.1 1.4 158		△	36
46	(A1)67.7 -- (B4)1.5 (C1)30 (E0)0.3 .3 .2	40.8 20.8 158	194	△	
47	(A1)62.7(D1)5 (B4)1.5 (C1)30 (E0)0.3 .3 .2	40.9 19.7 156		△	38
48	(A1) 3 (D1)83(B1)1.5 (C1)15 -- .3 .2	58.9 60.3 105		×	42
49	(A1) 3 (D1)83(B4)1.5 (C1)15 -- .3 .2	54.6 67.5 100		×	40

産業上の利用可能性

本発明のポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物は、耐湿熱性、流動性、機械的強度に優れている。また、無機核剤を添加することによって結晶化速度が向上し、ハイサイクル成形が可能である。さらにブロック共重合体を添加することにより、低温金型でも表面性良好な成形が可能である。これらは、高温高湿度下での長期間の樹脂使用に耐えうるものであり、従来のポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物に比べて大幅に用途が広がるため、工業的に非常に有用である。

請 求 の 範 囲

1. (A) ゲルマニウム系触媒を用いて重合された、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%有するポリエチレンテレフタレート系樹脂100重量部に対し、

(B) 分子内にエポキシ基を少なくとも2個有し、かつ分子内にエステル結合を有しないエポキシ化合物及びカルボジイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.05～30重量部を配合してなるポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物。

2. (A) ゲルマニウム系触媒を用いて重合された、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%有するポリエチレンテレフタレート系樹脂100重量部に対し、

(B) 分子内にエポキシ基を少なくとも2個有し、かつ分子内にエステル結合を有しないエポキシ化合物及びカルボジイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.05～30重量部及び、

(C) 繊維状強化剤2～150重量部を配合してなるポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物。

3. (A) ゲルマニウム系触媒を用いて重合された、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%有するポリエチレンテレフタレート系樹脂5～99重量部と、

(D) ポリエーテル化合物3～60重量%と、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%有する、ゲルマニウム系触媒を用いて重合されたポリエチレンテレフタレート系樹脂及び／又はエチレンテレフタレート系オリゴマー97～40重量%とからなるブロック共重合体95～1重量部とからなる、(A) + (D) の混合物の合計100重量部に対し、

(B) 分子内にエポキシ基を少なくとも2個有し、かつ分子内にエステル結合を有しないエポキシ化合物及びカルボジイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.05～30重量部を配合してなるポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物。

4. (A) ゲルマニウム系触媒を用いて重合された、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%有するポリエチレンテレフタレート系樹脂5～99重量部と、

(D) ポリエーテル化合物3～60重量%と、エチレンテレフタレート繰り返し単位を少なくとも80%有する、ゲルマニウム系触媒を用いて重合されたポリエチレンテレフタレート系樹脂及び/又はエチレンテレフタレート系オリゴマー97～40重量%とからなるブロック共重合体95～1重量部とからなる、(A) + (D) の混合物の合計100重量部に対し、

(B) 分子内にエポキシ基を少なくとも2個有し、かつ分子内にエステル結合を有しないエポキシ化合物及びカルボジイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物0.05～30重量部、及び

(C) 繊維状強化剤2～150重量部を配合してなるポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物。

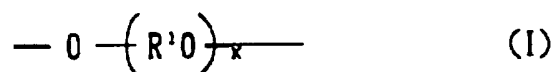
5. 更に、(E) 無機核剤を0.01～50重量部配合してなる請求項1～4のいずれか1項に記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物。

6. (B) 成分のうちのエポキシ化合物が、分子内にエポキシ基を少なくとも2個有し、かつ分子内にエステル結合を有しないエポキシ化合物であり、さらにエポキシ当量が700以下である請求項1～5のいずれか1項に記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物

7. (B) 成分のうちのカルボジイミド化合物が、分子内にカルボジ

イミド基を少なくとも2個有する多官能カルボジイミド化合物であり、その添加量が(A)単独、あるいは(A)+(D)の合計100重量部に対し、0.05～20重量部である請求項1～4のいずれか1項に記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物。

8. (D)ブロック共重合体が、ポリエーテル化合物25～50重量%と、エチレンテレフタレート繰り返し単位を主要構成成分と有するポリエチレンテレフタレート系樹脂及び/又はエチレンテレフタレート系オリゴマー75～50重量%とからなり、かつポリエーテル化合物の末端を除く主要部が、一般式(I)



(式中、R¹は炭素数2～5のアルキル基を、kは10～60の整数、k個のR¹はそれぞれ異なってもよい)
で表される化合物及び一般式(II)



(式中、R²は炭素数2～5のアルキル基を、Xは2価の結合基又は直接結合を表し、m及びnはそれぞれ5～30の整数、m及びn個のR²はそれぞれ異なってもよい)
で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項

3～5 記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00382

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L67/02, 63/00, C08K5/29, C08G63/86

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)

Int. Cl⁶ C08L67/02, 63/00, C08K5/29, C08G63/86

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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, 62-146948, A (Toray Industries, Inc.) June 30, 1987 (30. 06. 87), Claim (Family: none)	1 - 8
A	JP, 64-29456, A (Kaneka Corp.), January 31, 1989 (31. 01. 89), Claim (Family: none)	1 - 8
A	JP, 5-93056, A (Bayer AG.), April 16, 1993 (16. 04. 93), Claim & EP, 460481, A1 & DE, 4018184, A1 & US, 5210170, A & CA, 2043820, A1	1 - 8
A	JP, 5-230194, A (Teijin Ltd.), February 19, 1993 (19. 02. 93), Claim (Family: none)	1 - 8

☐ 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 document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (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

June 10, 1996 (10. 06. 96)

Date of mailing of the international search report

June 18, 1996 (18. 06. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C16 C08L67/02, 63/00, C08K5/29, C08G63/86

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))

Int. C16 C08L67/02, 63/00, C08K5/29, C08G63/86

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

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 請求の範囲の番号
A	J P, 62-146948, A (東レ株式会社) 30. 6月. 1987 (30. 06. 87) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 64-29456, A (鐘淵化学工業株式会社) 31. 1月. 1989 (31. 01. 89) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 5-93056, A (バイエル・アクチエン・ゲゼルシャフト) 16. 4月. 1993 (16. 04. 93) 特許請求の範囲	1-8

☒ 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、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、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矛盾するものではなく、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

10. 06. 96

国際調査報告の発送日

18.06.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

印

4 J

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き). 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 請求の範囲の番号
A	&EP, 460481, A1&DE, 4018184, A1 &US, 5210170, A&CA, 2043820, A1 JP, 5-230194, A (帝人株式会社) 19. 2月. 1993 (19. 02. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8