

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 12 月 17 日(17.12.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/150833 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/02 (2006.01) C08K 13/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/002610
- (22) 国際出願日: 2009 年 6 月 10 日(10.06.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-153151 2008 年 6 月 11 日(11.06.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
ウィンテックポリマー株式会社 (WINTTECH POLYMER LTD.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目 18 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂田 耕一 (SAKATA, Kouichi) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 大竹 史幸 (OHTAKE, Fumiyuki) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 古谷 聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町 2-17-8 浜町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION AND MOLDING

(54) 発明の名称: ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物及び成形品

(57) Abstract: Provided is a polybutylene terephthalate resin composition having both low warpage and high durability in hot/cold cycle environments. In (A) 100 parts by weight of polybutylene terephthalate resin having not more than 30 meq/kg of terminal carboxyl groups, there are compounded: (B) carbodiimide compound in an amount of 0.3 to 2 equivalents of carbodiimide functional group per terminal carboxyl group of the polybutylene terephthalate resin (A), (C) 20 to 100 parts by weight of fibrous filler, and (D) 15 to 65 parts by weight of one or more type of thermoplastic resin selected from among the polycarbonate and polyethylene terephthalate resins.

(57) 要約: 本発明は、低そり性と冷熱サイクル環境での高度な耐久性を両立させたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を提供する。詳しくは、(A)末端カルボキシル基量が 30meq/kg 以下であるポリブチレンテレフタレート樹脂 100 重量部に対し、(B)カルボジイミド化合物; (A)ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量を 1 とした場合、カルボジイミド官能基量が 0.3~2 当量となる量、(C)繊維状充填剤; 20~100 重量部、及び(D)ポリカーボネート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂より選ばれる 1 種以上の熱可塑性樹脂; 15~65 重量部を配合する。

WO 2009/150833 A1

明 細 書

発明の名称：ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物及び成形品 技術分野

[0001] 本発明は、低そり性と耐ヒートショック性に優れたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物及び成形品に関するものである。

背景技術

[0002] ポリブチレンテレフタレート樹脂は、機械的性質、電気的性質、その他物理的、化学的性質に優れ、且つ加工性が良好であるがゆえにエンジニアリングプラスチックとして、自動車部品、電気・電子部品等の広範な用途に使用されている。特に、ガラス繊維等の繊維状充填剤を配合することで耐熱性と強度を向上させることができるので、繊維状充填剤で強化されて使用されることが多い。

[0003] 特に自動車分野では、電気制御に使用されるセンサーやＥＣＵのハウジング材料としてポリブチレンテレフタレートが使用されることが多い。このような製品では低そり性が必要なため、ポリカーボネート等の非晶性樹脂によるアロイ化や、アスペクト比の高いフレーク状や粉状の無機充填剤を添加することが多い。

[0004] 一方、自動車エンジンルーム等の温度昇降の激しい環境に設置される部品（インサート成形品）では、金属と樹脂の線膨張差から生じる歪によりクラックが発生することを防止するため、エラストマー等により靱性を改良することが多い。しかし、十分な耐ヒートショック性を達成するには多量のエラストマーを配合する必要がある、強度が低下するという問題があった。特に、前述のように、低そり性を達成するために、ポリカーボネート等の非晶性樹脂によるアロイ化や、アスペクト比の高いフレーク状や粉状の無機充填剤を添加した系では、耐ヒートショック性は低下する傾向にあり、耐ヒートショック性と低そり性を両立させることは困難であった。

[0005] 特開昭５３－１２１８４３号公報では、繊維状充填剤と板状充填剤を組み合わせることで低そり性を改善することが示されているが、この材料では耐

ヒートショック性は低い。

[0006] また、特開平4-169214号公報では、ポリブチレンテレフタレートにポリカーボネート、繊維状及び／又は非繊維状充填剤を配合することにより、インサート金属との密着性が向上するとされているが、耐ヒートショック性については述べられておらず、実際このような組成では耐ヒートショック性は十分でない。

[0007] 更に、特開平8-311312号公報では、ポリブチレンテレフタレートにポリカーボネートとコアシェルポリマーを配合することで、形状安定性や低温での曲げ靱性が改善するとされているが、耐ヒートショック性については述べられておらず、実際このような組成では耐ヒートショック性は十分でない。

発明の概要

[0008] 本発明は、上記従来技術の課題に鑑み案出されたものであり、低そり性と冷熱サイクル環境での高度な耐久性を両立させたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物及び成形品の提供を目的とする。

[0009] 本発明者らは上記目的を達成し得るポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を得るため鋭意検討を行った結果、末端カルボキシル基量が30meq/kg以下であるポリブチレンテレフタレート樹脂を主体とし、これに特定量のカルボジイミド化合物、繊維状充填剤及びポリカーボネート樹脂及び／又はポリエチレンテレフタレート樹脂を併用配合した組成物は、機械的物性の大きな低下なしに、耐ヒートショック性および低そり性に極めて優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち本発明は、

(A) 末端カルボキシル基量が30meq/kg以下であるポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し、

(B) カルボジイミド化合物；(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量を1とした場合、カルボジイミド官能基量が0.3～2当量となる量

(C) 繊維状充填剤；20～100重量部

(D) ポリカーボネート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂より選ばれる
1種以上の熱可塑性樹脂；15～65重量部

を配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物、およびかかる樹脂
組成物を成形してなる成形品、特にインサート成形品である。

また、本発明は、

(A) 末端カルボキシル基量が30meq/kg以下であるポリブチレンテレフタレート
樹脂100重量部、

(B) カルボジイミド化合物；(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カル
ボキシル基量を1とした場合、カルボジイミド官能基量が0.3～2当量となる
量、

(C) 繊維状充填剤；20～100重量部および

(D) ポリカーボネート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂より選ばれる
1種以上の熱可塑性樹脂；15～65重量部

を含むポリブチレンテレフタレート樹脂組成物である。

また、本発明は、上記ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を樹脂材料
とするインサート射出成形品である。

さらに、本発明は、(A) 末端カルボキシル基量が30meq/kg以下であるポリブ
チレンテレフタレート樹脂100重量部に対し、

(B) カルボジイミド化合物；(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カル
ボキシル基量を1とした場合、カルボジイミド官能基量が0.3～2当量となる
量

(C) 繊維状充填剤；20～100重量部

(D) ポリカーボネート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂より選ばれる
1種以上の熱可塑性樹脂；15～65重量部

を配合することを含む上記ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を製造す
る方法である。

さらに、本発明は、上記ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を射出成

形することを含む成形品またはインサート成型品を製造する方法である。

[0011] 本発明によれば、冷熱サイクル環境での高度な耐久性等の性能と低そり性に優れたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物が提供される。本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、各種成形品、特にインサート成形品として有用である。

発明の詳細な説明

[0012] 以下、順次本発明の樹脂材料の構成成分について詳しく説明する。まず本発明の樹脂組成物の基礎樹脂である(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂とは、少なくともテレフタル酸またはそのエステル形成誘導体（低級アルコールエステルなど）を含むジカルボン酸成分と、少なくとも炭素数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誘導体を含むグリコール成分とを重縮合して得られるポリブチレンテレフタレート系樹脂である。ポリブチレンテレフタレート樹脂はホモポリブチレンテレフタレート樹脂に限らず、ブチレンテレフタレート単位を60モル%以上（特に75～95モル%程度）含有する共重合体であってもよい。

[0013] 本発明では、ポリブチレンテレフタレートの粉砕試料をベンジルアルコール中215℃で10分間溶解後、0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液にて滴定し、測定した末端カルボキシル基量が30meq/kg以下、好ましくは25meq/kg以下のポリブチレンテレフタレート樹脂が用いられる。

[0014] 末端カルボキシル基量が30meq/kgを超えるポリブチレンテレフタレート樹脂を用いた場合、カルボジイミド化合物の添加量を如何に制御しても耐ヒートショック性の向上効果が低下し、また湿熱環境下で加水分解による強度低下が大きくなる。

[0015] また、末端カルボキシル基量の下限は特に限定されないが、一般的に5meq/kg未満のものは製造が困難であり、また5meq/kg未満のものではカルボジイミド化合物との反応が十分に進まず、耐ヒートショック性の向上効果が不十分なおそれがある。従って、ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量は5meq/kg以上が好ましく、特に好ましくは10meq/kg以上である

。

[0016] また、使用する(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂の固有粘度（ η_{sp}/c ）は0.67～0.90dL/gであることが望ましい。固有粘度が0.90dL/gを超えるとインサート成形品に必要な成形時の流動性が得られない場合がある。異なる固有粘度を有するポリブチレンテレフタレート樹脂をブレンドすることによって、例えば固有粘度1.00dL/gと0.70dL/gのポリブチレンテレフタレート樹脂をブレンドすることによって、0.90dL/g以下の固有粘度を実現してもよい。尚、固有粘度は、例えば、 α -クロロフェノール中、温度35℃の条件で測定できる。

[0017] ポリブチレンテレフタレート樹脂において、テレフタル酸及びそのエステル形成誘導体以外のジカルボン酸成分（モノマー成分）としては、例えば、芳香族ジカルボン酸成分（イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などの、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールジカルボン酸など）、脂肪族ジカルボン酸成分（コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの $C_4 \sim C_{16}$ アルキルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキルジカルボン酸など）、またはそれらのエステル形成誘導体などが例示できる。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0018] 好ましいジカルボン酸成分（モノマー成分）には、芳香族ジカルボン酸成分（特にイソフタル酸などの $C_6 \sim C_{10}$ アリールジカルボン酸）、脂肪族ジカルボン酸成分（特にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの $C_6 \sim C_{12}$ アルキルジカルボン酸）が含まれる。

[0019] 1,4-ブタンジオール以外のグリコール成分（モノマー成分）としては、例えば、脂肪族ジオール成分〔例えば、アルキレングリコール（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-オクタジオールなどの $C_2 \sim C_{10}$ 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などのポリオキシ $C_2 \sim$

C₄アルキレングリコールなど）、シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールAなどの脂環式ジオールなど）、芳香族ジオール成分〔ビスフェノールA、4,4-ジヒドロキシビフェニルなどの芳香族アルコール、ビスフェノールAのC₂~C₄アルキレンオキサイド付加体（例えば、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モル付加体など）など）、またはそれらのエステル形成誘導体などが挙げられる。これらのグリコール成分も単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。

[0020] 好ましいグリコール成分（モノマー成分）には、脂肪族ジオール成分（特に、C₂~C₆アルキレングリコール、ジエチレングリコールなどのポリオキシC₂~C₃アルキレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式ジオール）が含まれる。

[0021] 前記化合物をモノマー成分とする重縮合により生成するポリブチレンテレフタレート系重合体は、いずれも本発明の(A)成分として使用できる。ホモポリブチレンテレフタレート重合体とポリブチレンテレフタレート共重合体との併用も有用である。

[0022] 本発明で用いられる(B)カルボジイミド化合物とは、分子中にカルボジイミド基（-N=C=N-）を有する化合物である。カルボジイミド化合物としては、主鎖が脂肪族の脂肪族カルボジイミド化合物、主鎖が脂環族の脂環族カルボジイミド化合物、主鎖が芳香族の芳香族カルボジイミド化合物の何れも使用できるが、耐加水分解性の点で芳香族カルボジイミド化合物の使用が好ましい。

[0023] 脂肪族カルボジイミド化合物としては、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等が、脂環族カルボジイミド化合物としてはジシクロヘキシルカルボジイミド等が挙げられる。

[0024] 芳香族カルボジイミド化合物としては、ジフェニルカルボジイミド、ジ-2,6-ジメチルフェニルカルボジイミド、N-トリイルーN'-フェニルカルボジイミド、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-*p*-メトキシ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、ジ-*o*-クロルフェニルカルボジイミド、*p*-フェニレンビス-ジ-*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、エチレンビス-ジフェニルカルボジイミド等のモノ又はジカルボジイミド化合物及びポリ(4, 4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(3, 5'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルメタンカルボジイミド)、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(3, 5'-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(1, 3-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(1-メチル-3, 5-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(1, 3, 5-トリエチルフェニレンカルボジイミド)およびポリ(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化合物が挙げられ、これらは2種以上併用することもできる。これらの中でも特にジ-2, 6-ジメチルフェニルカルボジイミド、ポリ(4, 4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(フェニレンカルボジイミド)およびポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)が好適に使用される。

[0025] また、(B)カルボジイミド化合物としては、分子量が2000以上のものを使用することが好ましい。分子量が2000未満のものでは、溶融混練時や成形時に滞留時間が長い場合など、ガスや臭気が発生するおそれがある。

[0026] (B)カルボジイミド化合物の配合量は、(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量を1とした場合、カルボジイミド官能基量が0.3~2.0当量となる量である。

[0027] (B)成分が少なすぎると本発明の目的とする耐ヒートショック性改良効果が得られない。また多すぎると流動性の低下や、コンパウンド時や成形加工時

にゲル成分、炭化物の生成が起こりやすく、引張り強度や曲げ強さ等の機械特性が低下したり、湿熱下で急激な強度低下が起きる。これはポリブチレンテレフタレート樹脂とガラス繊維との密着性が(B)成分により阻害されるためである。好ましい配合量は、カルボジイミド官能基量が0.5~2.0当量となる量、更に好ましくは0.8~1.5当量となる量である。

[0028] 本発明で用いられる(C)繊維状充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、金属繊維、有機繊維等が挙げられるが、ガラス繊維が好ましい。

[0029] ガラス繊維としては、公知のガラス繊維がいずれも好ましく用いられ、ガラス繊維径や、円筒、繭形断面、長円断面等の形状、あるいはチョップドストランドやロービング等の製造に用いる際の長さやガラスカットの方法にはよらない。本発明では、ガラスの種類にも限定されないが、品質上、Eガラスや、組成中にジルコニウム元素を含む耐腐食ガラスが好ましく用いられる。

[0030] また、本発明では、繊維状充填剤と樹脂マトリックスの界面特性を向上させる目的で、アミノシラン化合物やエポキシ化合物等の有機処理剤で表面処理された繊維状充填剤が特に好ましく用いられ、加熱減量値で示される有機処理剤量が1重量%以上であるガラス繊維が特に好ましく用いられる。かかる繊維状充填剤に用いられるアミノシラン化合物やエポキシ化合物としては公知のものがいずれも好ましく用いることができ、本発明で繊維状充填剤の表面処理に用いられるアミノシラン化合物、エポキシ化合物の種類には依存しない。

[0031] (C)繊維状充填剤は、(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し20~100重量部が用いられる。かかる範囲より少ないと冷熱サイクルに伴う線膨張変化が大きく、耐ヒートショック性上好ましくない。かかる範囲を超えて配合されると、材料の許容歪量が低下し、耐ヒートショック性上好ましくない。好ましくは20~80重量部、特に好ましくは30~60重量部である。

[0032] 尚、本発明では、(C)成分のような繊維状の形態をなさない非繊維状充填剤

、即ち、板状、粒状の無機充填剤やこれらの混合物等を併用配合してもよく、かかる非繊維状充填剤としてはガラスフレーク、ガラスビーズ、マイカ、タルク、カーボンブラック、炭酸カルシウム等が挙げられる。

[0033] 本発明で用いられる(D)成分は、ポリカーボネート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂より選ばれる1種以上の熱可塑性樹脂である。

[0034] ポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシ化合物と、ホスゲン又はジフェニルカーボネート等の炭酸エステルとの反応により得られる。ジヒドロキシ化合物は、脂環族化合物等であってもよいが、好ましくは芳香族化合物（特にビスフェノール化合物）である。

[0035] ビスフェノール化合物としては、ビスフェノール類〔例えば、ビス（ヒドロキシアリール） $C_{1\sim6}$ アルカン；ビス（ヒドロキシアリール） $C_{4\sim10}$ シクロアルカン；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン等〕プロパン、ジプロポキシ化ビスフェノールAなどが挙げられる。好ましいポリカーボネート樹脂には、ビスフェノールA型ポリカーボネートが含まれる。

[0036] ポリエチレンテレフタレート樹脂としては、エチレンテレフタレートを主成分（例えば、50～100重量%、好ましくは60～100重量%、更に好ましくは75～100重量%程度）とするホモポリエステル又はコポリエステル（エチレンテレフタレート系共重合体又は変性ポリエチレンテレフタレート樹脂）等が挙げられ、特にコポリエステルが低そり性に優れる。

[0037] コポリエステルにおける共重合性モノマーとしては、テレフタル酸を除くジカルボン酸、エチレングリコールを除くジオール、オキシカルボン酸、ラクトン等が挙げられ、その他、前記ポリブチレンテレフタレート樹脂の項で挙げたモノマーが、1種又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0038] 好ましい共重合性モノマーとしては、例えば、ジオール類〔 $C_{3\sim6}$ アルキレングリコール（トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等の直鎖状又は分岐鎖状アルキレングリコール等）、（ポリ）オキシ

アルキレングリコール、ビスフェノール類又はそのアルキレンオキサイド付加体、ジカルボン酸類 [$C_6 \sim 12$ 脂肪族ジカルボン酸、非対称芳香族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジメタノール等] 等が挙げられる。

- [0039] 共重合体において、共重合性モノマーの割合（変性量）は1～30モル%、好ましくは3～25モル%、更に好ましくは5～20モル%程度である。
- [0040] ポリエチレンテレフタレート樹脂とは、テレフタル酸とエチレングリコールと必要により共重合性モノマーを、慣用の方法、例えば、エステル交換、直接エステル化法等により（共）重合することにより得られる。
- [0041] (D)成分の配合量は、(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し15～65重量部、好ましくは20～55重量部である。配合量が65重量部を超えると加水分解特性が悪化し、15重量部未満では低そり効果が不十分となる。
- [0042] 本発明では、(E)成分としてリン系安定剤を添加することができる。
- [0043] リン系安定剤としては、無機リン系安定剤（アルカリ金属又はアルカリ土類金属リン酸塩等）及び有機リン系安定剤（有機亜リン酸エステル、有機リン酸エステル、有機亜ホスホン酸エステル、有機ホスホン酸エステル等）から選択された少なくとも1種が挙げられる。リン系安定剤は、液状又は固体状の何れであってもよい。尚、ポリブチレンテレフタレート樹脂と、ポリカーボネート樹脂や、ポリエチレンテレフタレート樹脂との間ではエステル交換反応が生じることが知られており、成形に伴って、シリンダー温度が高かったり、滞留時間が長くなると、エステル交換反応が急速に進行し、透過性にバラツキを生じたり、粘度上昇が起こり流動性が不足したり、樹脂の分解が進んだり、製品を離型できなくなる場合がある。リン系安定剤を用いると、このような反応を防止することもできる。
- [0044] アルカリ金属又はアルカリ土類金属リン酸塩としては、リン酸又は対応するリン酸水素塩（例えば、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム〔リン酸一ナトリウム（リン酸二水素ナトリウム）、リン酸二ナトリウム（リン酸水素ナトリウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム等）等のアルカリ金属塩〕；リン酸カルシウム〔第一リン酸カルシウム（リン酸二水素カ

ルシウム)、ビス(リン酸二水素)カルシウム一水和物等、第二リン酸カルシウム(リン酸水素カルシウム、リン酸水素カルシウム二水和物等)]; リン酸マグネシウム(リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウム等)等のアルカリ土類金属塩が例示できる。かかるアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩は、無水物又は含水物の何れであってもよい。

[0045] 有機亜リン酸エステルとしては、ビス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリイソデシルホスファイト、ジ-n-オクタデシルホスファイト等のアルキルホスファイト(モノ乃至トリ $C_{6\sim 24}$ アルキルホスファイト等); ジフェニルイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2-シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、ビス又はトリス(t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト等のアリール基に置換基(アルキル基、シクロアルキル基等)を有していてもよいアリールホスファイト(モノ乃至トリ $C_{6\sim 10}$ アリールホスファイト等); トリベンジルホスファイト等のアラルキルホスファイト(モノ乃至トリス($C_{6\sim 10}$ アリール- $C_{1\sim 6}$ アルキル)ホスファイト等の他、ビスアリールペンタエリスリトールジホスファイト[ビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等]、ビスアラルキルペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

[0046] 有機リン酸エステルとしては、リン酸のモノ乃至トリアルキルエステル(例えば、モノステアリルアシッドホスフェート、ジステアリルアシッドホスフェート等のモノ又はジ $C_{6\sim 24}$ アルキルエステル等)、リン酸のモノ乃至トリアルリールエステル(モノ又はジフェニルホスフェート等のモノ又はジ $C_{6\sim 10}$ アリールホスフェート等)等が挙げられる。

[0047] 有機亜ホスホン酸エステルとしては、テトラキス(2, 4-ジ-t-ブチル)-4, 4'-ビフェニレンジホスフォナイト、(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスフォナイト等のビフェニレンジホスフォナイト等が挙げられる。

[0048] 有機ホスホン酸エステルとしては、ジステアリルホスホネート等のモノ又

はジアルキルホスホネート ($C_{6\sim 24}$ アルキルホスホネート等) ; ジフェニルホスホネート、ジ(ノニルフェニル)ホスホネート等のアリール基に置換基(アルキル基、シクロアルキル基等)を有していてもよいモノ又はジアリールホスホネート ($C_{6\sim 10}$ アリールホスホネート等) ; ジベンジルホスホネート等のモノ又はジアラルキルホスホネート ($C_{6\sim 10}$ アリール- $C_{1\sim 6}$ アルキルホスホネート等)等が挙げられる。

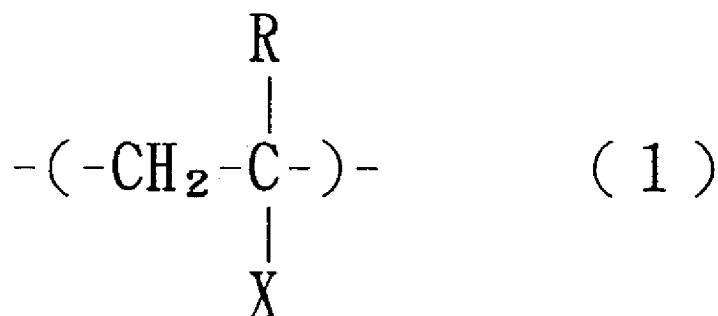
[0049] (E)リン系安定剤を使用する場合、その割合は(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、例えば0.02~0.5重量部、好ましくは0.02~0.2重量部(例えば、0.05~0.1重量部)、更に好ましくは0.02~0.1重量部(例えば、0.05~0.08重量部)程度であってもよい。例えば0.5重量部より多く、多量に添加すると、耐加水分解性や耐ヒートショック性を低下させてしまうおそれがある。

[0050] 本発明では、本発明の効果を阻害しない範囲で、更に(F)エラストマーを配合することができる。(F)エラストマーとしては、熱可塑性エラストマーやコアシェルエラストマーが望ましい。熱可塑性エラストマーとしては、グラフト化されたオレフィン系、スチレン系、ポリエステル系のエラストマーが挙げられる。

[0051] (F)エラストマーの添加量は、(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し5~15重量部であり、好ましくは5~10重量部である。5重量部より少ない耐ヒートショック性改善効果が得られず、15重量部より多いと強度が低下してしまう。

[0052] グラフト化されたオレフィン系エラストマーとして好ましいものは、エチレン及び/又はプロピレンを主成分とする共重合体であり、(a-1)エチレン-不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体又は(a-2) α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルから成るオレフィン系共重合体と、(b)主として下記一般式(1)で示される繰返し単位で構成された重合体又は共重合体の一種又は二種以上が分岐又は架橋構造的に化学結合したグラフト共重合体が好適に利用ができる。

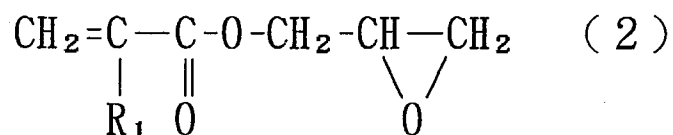
[0053] [化1]



[0054] (但し、R は水素又は低級アルキル基、X は $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CN}$ から選ばれた一種又は二種以上の基を示す) かかるグラフト共重合体は、特に耐ヒートショック性の改善に効果がある。

[0055] (a-1) エチレンー不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体の具体例としては、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸ーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー酢酸ビニルーアクリル酸エチル共重合体等のランダム共重合体が挙げられ、更にこれらの共重合体を混合しても使用できる。又、(a-2) のオレフィン系共重合体を構成する一方のモノマーである α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテンー1等が挙げられるが、エチレンが好ましく用いられる。又、(a-2) 成分を構成する他のモノマーである α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルとは、下記一般式(2)で示される化合物であり、例えば、アクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、エタクリル酸グリシジルエステル等が挙げられるが、特にメタクリル酸グリシジルエステルが好ましく用いられる。

[0056] [化2]



[0057] (但し、 R_1 は水素原子又は低級アルキル基を示す)

α -オレフィン（例えばエチレン）と α , β -不飽和酸のグリシジルエステルから成るオレフィン系共重合体は、通常よく知られたラジカル重合反応により共重合させることによって得ることができる。 α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルとの比率は、 α -オレフィン70~99重量%、 α , β -不飽和酸のグリシジルエステル1~30重量%が好適である。

[0058] 次に、このオレフィン系共重合体(a-1)又は(a-2)とグラフト重合させる重合体又は共重合体(b)とは、前記一般式(1)で示される繰返し単位一種で構成された単独重合体又は二種以上で構成される共重合体であり、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリル酸-2エチルヘキシル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸ブチルスチレン共重合体等が挙げられるが、特に好ましくはアクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル共重合体である。これらの重合体又は共重合体(b)も対応するビニル系モノマーのラジカル重合によって調製される。

[0059] 本発明で好ましく使用されるグラフト共重合体は、前記(a-1)又は(a-2)のオレフィン系共重合体又は(b)の(共)重合体が単独で用いられるのではなく、(a-1)又は(a-2)の共重合体と(b)の(共)重合体が少なくとも一点で化学結合した分岐又は架橋構造を有するグラフト共重合体である点にその特徴を有し、かかるグラフト構造を有することによって(a-1)、(a-2)又は(b)の単独配合にては得られない顕著な効果を得るのである。ここで、グラフト共重合体を構成するための(a-1)又は(a-2)と(b)の割合は95:5~5:95(重量比)、好ましくは80:20~20:80が適当である。

[0060] 次にスチレン系エラストマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル単量体の単独又は共重合体で構成されたハードセグメントと、 α -オレフィン（エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -C₂₋₁₂オレフィンなど）、ジエン

系単量体（ブタジエン、イソプレンなど）などから選択された少なくとも一種の単量体の単独又は共重合体で構成されたソフトセグメントとのブロック又はグラフト共重合体（又はその水素添加物）などが例示できる。

また、前記スチレン系エラストマーは、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸などの酸又は酸無水物で変性された酸変性エラストマー、グリシジル基やエポキシ基を有する共重合性モノマー（グリシジル（メタ）アクリレートなど）を用いたり、エラストマーの不飽和結合をエポキシして得られたエポキシ変性エラストマーなどの反応性官能基を有するエラストマーであってもよい。

代表的なスチレン系エラストマーとしては、スチレンージエーンスチレンブロック共重合体〔スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体（SBS）、スチレンーイソプレンーすちれんブロック共重合体（SIS）など〕、水素添加ブロック共重合体〔スチレンーエチレン・ブチレンーすちれんブロック共重合体（又は水添（スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体））（SEBS）、スチレンーエチレン・プロピレンーすちれんブロック共重合体（又は水添（スチレンーイソプレンーすちれんブロック共重合体））（SEPS）、スチレンーエチレン・エチレン・プロピレンーすちれんブロック共重合体（SEEPS）、ランダムスチレンーブタジエン共重合体の水素添加重合体など〕、これらの共重合体に官能基（エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基など）が導入された変性共重合体〔ジエーンの飽和結合がエポキシ化されたエポキシ化スチレンージエーン共重合体（エポキシ化スチレンージエーンすちれんブロック共重合体又はその水素添加重合体など）など〕が例示できる。

[0061] 次に、コアシェル系エラストマーは、コア層（コア部）と、このコア層（コア層の表面）の一部又は全部を被覆するシェル層とで構成された多層構造を有するポリマーである。コアシェル系エラストマーは、コア層がゴム成分（軟質成分）で構成され、特にアクリル系ゴムであることが好ましい。ゴム成分のガラス転移温度は、例えば、0℃未満（例えば、-10℃以下）、好

ましくは -20°C 以下（例えば、 $-180\sim-25^{\circ}\text{C}$ 程度）、更に好ましくは -30°C 以下（例えば、 $-150\sim-40^{\circ}\text{C}$ 程度）であってもよい。

[0062] ゴム成分としてのアクリル系ゴムは、アクリル系モノマー〔特に、アルキルアクリレート（ブチルアクリレート等のアクリル酸 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルエステル、好ましくはアクリル酸 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ アルキルエステル、更に好ましくはアクリル酸 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ アルキルエステル）等のアクリル酸エステル〕を主成分とするポリマーである。アクリル系ゴムは、アクリル系モノマーの単独又は共重合体（アクリル系モノマー同士の共重合体、アクリル系モノマーと他の不飽和結合含有モノマーとの共重合体等）であってもよく、アクリル系モノマー（および他の不飽和結合含有モノマー）と架橋製モノマーとの共重合体であってもよい。

コアシェル系エラストマーのシェル層は、ビニル系重合体が用いられる。ビニル系重合体は、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、メタクリル酸エステル系単量体、及びアクリル酸エステル単量体の中から選ばれた少なくとも一種の単量体を重合あるいは共重合させて得られる。かかるコアシェル型共重合体のゴム層とシェル層は、通常グラフト共重合によって結合されている。このグラフト共重合化は、必要な場合には、ゴム層の重合時にシェル層と反応するグラフト交差剤を添加し、ゴム層に反応基を与えた後、シェル層を形成させることによって得られる。グラフト交差剤としては、シリコーン系ゴムでは、ビニル結合を有したオルガノシロキサンあるいはチオールを有したオルガノシロキサンが用いられ、好ましくはアクロキシシロキサン、メタクリロキシシロキサン、ビニルシロキサンが使用される。

[0063] 次に、ポリエステル系エラストマーは、ポリエーテル型とポリエステル型に分類できるが、その曲げ弾性率が 1000MPa 以下、好ましくは 700MPa 以下であれば、何れも用いることができる。曲げ弾性率が 1000MPa を越えては、十分な柔軟性が得られなくなる。ポリエーテル型とは、芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、オキシアルキレングリコールの重合体とジカルボン酸からなるポリエステルをソフトセグメントとするポリエステルエラストマーで

ある。ハードセグメント中の芳香族ポリエステル単位とは、ジカルボン酸化合物とジヒドロキシ化合物の重縮合、オキシカルボン酸化合物の重縮合あるいはこれら三成分化合物の重縮合物である。例えばポリブチレンテレフタレート等がハードセグメントとして用いられる。ソフトセグメントとしては、ポリアルキレンエーテルとジカルボン酸の重縮合による化合物が用いられる。例えば、テトラヒドロフランから誘導されるポリオキシテトラメチレングリコールのエステル化合物が用いられる。上記したポリエーテルエラストマーは、例えば東洋紡績（株）製ペルプレンP-30B、P-70B、P-90B、P-280B、東レデュポン（株）製ハイトレル4057、4767、6347、7247、チコナ（株）製ライトフレックス655 などとしても市販されている。

[0064] ポリエステル型とは、芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、非晶性ポリエステルをソフトセグメントとするポリエステルエラストマーである。ハードセグメント中の芳香族ポリエステル単位は、上記ポリエーテル型と同様である。ソフトセグメントは、ラク톤の開環重合体、即ちポリラクトンか、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールより誘導される脂肪族ポリエステルである。ポリエステル型エラストマーとしては、例えば東洋紡績（株）製ペルプレンS-1002、S-2002などとしても市販されている。

[0065] 本発明組成物には更にその目的に応じ所望の特性を付与するため、一般に熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂等に添加される公知の物質、すなわち酸化防止剤や耐熱安定剤、紫外線吸収剤等の安定剤、帯電防止剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、可塑剤及び結晶化促進剤、結晶核剤、エポキシ化合物等を本発明の効果を損なわない範囲で配合してもよい。

特に、帯電防止剤や着色剤、滑剤、可塑剤はカルボキシル基や水酸基、アミノ基を含む場合が多いが、カルボジイミド基と反応する可能性があるため、なるべくこのような官能基を含まないものが望ましい。

本発明において、成形性向上のため、離型剤を添加することも可能である。いずれの離型剤も好ましく用いられるが、例えば、オレフィン系重合体、脂肪酸アミド化合物、脂肪酸エステル化合物などが挙げられる。特に好まし

くは、カルボジイミド化合物との反応性が低いと推定されるオレフィン系重合体、油化学協会法2, 4, 9, 2-71（ピリジン・無水酢酸法）により測定される水酸基価100以下の脂肪酸エステル化合物が用いられる。

カルボキシル基、水酸基またはアミノ基を含む添加剤は用いないことが好ましい。

[0066] 本発明で用いる樹脂組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられる設備と方法を用いて容易に調製できる。例えば、1) 各成分を混合した後、1軸又は2軸の押出機により練り混み押出してペレットを調製し、しかる後成形する方法、2) 一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し成形後に目的組成の成形品を得る方法、3) 成形機に各成分の1又は2以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。また、樹脂成分の一部を細かい粉体として、これ以外の成分と混合して添加する方法は、これらの成分の均一配合を図る上で好ましい方法である。

押出機により練り込みペレット化する場合、押出機中での樹脂温度が240～300℃となるように押出機シリンダー温度を設定することが好ましい。さらに好ましくは250～270℃である。240℃より低い場合は、ポリブチレンテレフタレートとカルボジイミドの反応が不十分で耐加水分解性、耐ヒートショック性が不足したり、熔融物の粘度が高いため繊維状充填剤が折れてしまい必要な機械物性が得られないおそれがある。300℃を超える場合は樹脂の分解が生じやすくなり、耐加水分解性、耐ヒートショック性が不足するおそれがある。

成形する場合も同様に、成形機中の樹脂温度が240～300℃となるように押出機シリンダー温度を設定することが好ましい。さらに好ましくは250～270℃である。この範囲外だと上記同様、諸物性の不足するおそれがある。また、射出成形時の金型温度は、好ましくは40～100℃、さらに好ましくは60～90℃の範囲である。40℃より低いと後収縮が発生し歪が生じて目的の形状が得られなかったり、耐ヒートショック性が不足するおそれがある。100℃を超える場合は成形サイクルに長時間を要し、量産

性が低下してしまう。

[0067] また、(B)カルボジイミド化合物は、樹脂をマトリックスとするマスターバッチとして配合することも可能であり、マスターバッチを使用することが実際の取り扱いの面から容易なことも多い。ポリブチレンテレフタレート樹脂によるマスターバッチが好適に用いられるが、他の樹脂によりマスターバッチとして調製されたものを使用してもかまわない。ポリブチレンテレフタレート樹脂によるマスターバッチの場合、所定の配合量の範囲内になるように調整すればよい。マスターバッチは溶融混練時に予め投入し、均一ペレットとしてもよい。また、カルボジイミド化合物以外の成分を予め溶融混練等により均一ペレットとしておき、カルボジイミド化合物のマスターバッチペレットを成形時にドライブレンドしたペレットブレンド品を成形に用いてもよい。

[0068] 本発明の樹脂組成物は、ISO 11443に準拠した温度260°C、剪断速度1000sec⁻¹における溶融粘度を350Pa・s以下とすることが可能である。さらには300Pa・s以下とすることも可能である。溶融粘度が350Pa・s以下でないと流動性が不足し、金型に樹脂が充填されない場合がある。

[0069] また、本発明の樹脂組成物によれば、ISO 527による引張り強さ120MPa以上、特に130 MPa以上を達成することができる。

[0070] 本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、各種インサート射出成形品に特に有用である。

実施例

[0071] 以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1～9、比較例 1～5

表 1 に示す成分を秤量後ドライブレンドし、30mmφ 2 軸押出機（（株）日本製鋼所製TEX-30）を用いて溶融混練しペレットを作成した（シリンダー温度260°C、吐出量15kg/h、スクリュウ回転数150rpm）。次いで、このペレットから各試験片を作成し、各種物性を測定した。結果をあわせて表 1 に示す。

[0072] また、使用した成分の詳細、物性評価の測定法は以下の通りである。

(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂

・(A-1) ウィンテックポリマー（株）製、固有粘度0.69、末端カルボキシル基量24meq/kg

・(A-2) ウィンテックポリマー（株）製、固有粘度0.70、末端カルボキシル基量44meq/kg

(B) カルボジイミド化合物

・(B-1) 芳香族カルボジイミド化合物；ラインケミージャパン（株）製、スタバックゾールP

・(B-2) 芳香族カルボジイミド化合物；ラインケミージャパン（株）製、スタバックゾールP400

(C) ガラス繊維

・(C-1) 日本電気硝子（株）製、ECS03-T127

(D) 熱可塑性樹脂

・(D-1) 帝人化成（株）、L-1225（ポリカーボネート樹脂）

・(D-2) 帝人ファイバー（株）製、FK-DCX（ポリエチレンテレフタレート樹脂）

(E) リン系安定剤

・(E-1) 第一リン酸カルシウム

・(E-2) 旭電化工業（株）製 アデカスタブPEP-36

(F) エラストマー

・(F-1) （株）クラレ製、セプトン4055（ポリスチレンーポリ（エチレンーエチレン／プロピレン）ブロック・ポリスチレン共重合体）

(G) 離型剤

・(G-1) コグニスジャパン（株）製 ロキシオールVPG861 水酸基価20以下（ペンタエリスリトールステアリン酸エステル）

・(G-2) 三和化成工業（株）製 サンワックス165P（低分子量ポリエチレン）

・(G-3) 理研ビタミン(株)製 リケマールB-150 水酸基価80(ソルビタン脂肪酸エステル)

[溶融粘度特性]

I S O 1 1 4 4 3 に準拠しシリンダー温度260℃、剪断速度1000sec⁻¹で測定した。

[耐ヒートショック性]

ペレットを用いて、樹脂温度260℃、金型温度65℃、射出時間25秒、冷却時間10秒で、試験片成形用金型(縦22mm、横22mm、高さ51mmの角柱内部に縦18mm、横18mm、高さ30mmの鉄芯をインサートする金型)に、一部の樹脂部の最小肉厚が1mmとなるようにインサート射出成形し、インサート成形品を製造した。得られたインサート成形品について、冷熱衝撃試験機を用いて140℃にて1時間30分加熱後、-40℃に降温して1時間30分冷却後、さらに140℃に昇温する過程を1サイクルとする耐ヒートショック試験を行い、成形品にクラックが入るまでのサイクル数を測定し、耐ヒートショック性を評価した。

[プレッシャークッカーテスト]

ペレットを用いて、樹脂温度260℃、金型温度80℃、射出時間15秒、冷却時間15秒で、I S O 3 1 6 7 引張り試験片を射出成形し、I S O 5 2 7 により引張り強さを測定した。次いで、引張り試験片をプレッシャークッカー試験機で121℃、100%RH条件で50hrおよび100hr暴露する。暴露前後の引張り強さから引張り強さ保持率を計算した。

[そり性]

ペレットを用いて、樹脂温度260℃、金型温度65℃、射出時間25秒、冷却時間10秒で、平板成形用金型(80×80×1.5mmt、ゲート幅2mm)にて平板を射出成形し、24時間後の平面度を測定した。

[0073]

請求の範囲

- [請求項1] (A) 末端カルボキシル基量が30meq/kg以下であるポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し、
- (B) カルボジイミド化合物；(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量を1とした場合、カルボジイミド官能基量が0.3～2当量となる量
- (C) 繊維状充填剤；20～100重量部
- (D) ポリカーボネート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂より選ばれる1種以上の熱可塑性樹脂；15～65重量部
- を配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項2] (B) カルボジイミド化合物の分子量が2000以上である請求項1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] (B) カルボジイミド化合物が芳香族カルボジイミド化合物である請求項1又は2記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項4] (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂の固有粘度が0.67～0.90である請求項1～3の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項5] 更に(E) リン系安定剤を(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し0.02～0.5重量部配合してなる請求項1～4の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項6] 更に(F) エラストマーを(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し5～15重量部配合してなる請求項1～5の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項7] ISO 527による引張り強さが120MPa以上である請求項1～6の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物からなる成形品。
- [請求項8] 請求項1～6の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を樹脂材料とするインサート射出成形品。

- [請求項9] (A) 末端カルボキシル基量が30meq/kg以下であるポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し、
- (B) カルボジイミド化合物；(A) ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量を1とした場合、カルボジイミド官能基量が0.3～2当量となる量
- (C) 繊維状充填剤；20～100重量部
- (D) ポリカーボネート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂より選ばれる1種以上の熱可塑性樹脂；15～65重量部
- を配合することを含む請求項1～4の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を製造する方法。
- [請求項10] 請求項1～6の何れか1項記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を射出成形することを含む請求項7又は8記載の成形品を製造する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/002610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/02(2006.01)i, C08K13/04(2006.01)i

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)

C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
Y	JP 2007-112858 A (Wintech Polymer Ltd.), 10 May, 2007 (10.05.07), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0023], [0027], [0032] (Family: none)	1-10
Y	JP 60-210659 A (Polyplastics Co., Ltd.), 23 October, 1985 (23.10.85), Claims 1 to 6; page 3, upper right column, line 11 to lower left column, line 1; page 4, upper left column, line 7 to the last line & US 4859741 A & EP 157635 A2	1-10
Y	JP 9-124908 A (Teijin Ltd.), 13 May, 1997 (13.05.97), Claim 1; Par. Nos. [0011], [0019], [0034] to [0042] (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

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

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 August, 2009 (26.08.09)

Date of mailing of the international search report
08 September, 2009 (08.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/002610

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-9861 A (Teijin Ltd.), 18 January, 1994 (18.01.94), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0003], [0005], [0021] to [0023] (Family: none)	1-10
Y	JP 49-54456 A (CIBA-Geigy AG.), 27 May, 1974 (27.05.74), Claim 1; page 2, upper left column, lines 10 to 15 & GB 1386548 A & DE 2320117 A1 & FR 2181986 A	1-10
Y	JP 8-41302 A (Kuraray Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), Par. Nos. [0004], [0026] to [0027] (Family: none)	5-8, 10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L67/02 (2006.01)i, C08K13/04 (2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-112858 A (ウィンテックポリマー株式会社) 2007.05.10, 請求項 1-6, 【0023】, 【0027】, 【0032】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 60-210659 A (ポリプラスチックス株式会社) 1985.10.23, 請求項 1-6, 第3頁右上欄第11行-左下欄第1行, 第4頁左上欄第7行-末行 & US 4859741 A & EP 157635 A2	1-10
Y	JP 9-124908 A (帝人株式会社) 1997.05.13, 請求項 1, 【0011】, 【0019】, 【0034】 - 【0042】 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

2 6 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

鈴木 亨

4 J

3 5 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 請求項の番号
Y	JP 6-9861 A (帝人株式会社) 1994.01.18, 請求項 1-2, 【0003】, 【0005】, 【0021】 - 【0023】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 49-54456 A (チバ・ガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 1974.05.27, 請求項 1, 第 2 頁左上欄第 10 行-第 15 行 & GB 1386548 A & DE 2320117 A1 & FR 2181986 A	1-10
Y	JP 8-41302 A (株式会社クラレ) 1996.02.13, 【0004】, 【0026】 - 【0027】 (ファミリーなし)	5-8, 10