

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-509891

(P2006-509891A)

(43) 公表日 平成18年3月23日(2006.3.23)

(51) Int.C1.

C08L 67/02 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

F 1

C08L 67/02
C08K 3/00
C08L 67/02
C08L 21:00

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-563602 (P2004-563602)
(86) (22) 出願日 平成15年12月12日 (2003.12.12)
(85) 翻訳文提出日 平成17年6月17日 (2005.6.17)
(86) 國際出願番号 PCT/US2003/040014
(87) 國際公開番号 WO2004/058890
(87) 國際公開日 平成16年7月15日 (2004.7.15)
(31) 優先権主張番号 60/434,072
(32) 優先日 平成14年12月17日 (2002.12.17)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(74) 代理人 100077481
弁理士 谷 義一
(74) 代理人 100088915
弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】無機充填剤を含有する芳香族ポリエスチルにおける相溶性の改善

(57) 【要約】

本発明は、望ましい韌性を維持または向上させると同時に、改善された相溶性を示す結晶性熱可塑性組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、芳香族ポリエスチル(ポリブチレンテレフタレート(PBT)またはポリエチレンテレフタレート(PET)またはポリプロピレンテレフタレート(PPT)など)マトリックス材料と、無機充填剤と、エラストマーとを含む組成物に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) 約 50 ~ 90 重量% の芳香族ポリエステルのマトリックス材料；(b) 約 5 ~ 30 重量% の無機充填剤；および(c) 約 10 ~ 20 重量% のエラストマーを含むことを特徴とする改善された相溶性のための組成物。

【請求項 2】

前記芳香族ポリエステルが、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、およびポリプロピレンテレフタレート(PPT)からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記エラストマーが、熱可塑性ポリウレタン(TPU)、ポリエーテルポリエステル熱可塑性プラスチックまたは軟質エチレンポリマーを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記軟質エチレンポリマーが、エチレン酢酸ビニル(EVA)、エチレンメチルアクリレート(EMA)、エチレンブチルアクリレート-酸化炭素(EBACO)、エチレン酢酸ビニル-酸化炭素(EVACO)、エチレンブチルアクリレートグリシドールメタクリレート(EBAGMA)または他の軟質エチレンポリマーを含むことを特徴とする請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記軟質エチレンポリマーが、コポリマー、ターポリマーまたはテトラポリマーであることを特徴とする請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記無機充填剤が、炭酸カルシウム(CaCO₃)、酸化物、硫酸塩、チタン酸塩、カオリリン粘土、ケイ酸塩、水酸化マグネシウム、カーボンブラックおよびそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記酸化物が、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、および二酸化チタン(TiO₂)からなる群から選択されることを特徴とする請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記硫酸塩が、硫酸バリウムであることを特徴とする請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記無機充填剤が好ましくは、CaCO₃であることを特徴とする請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記無機充填剤が好ましくは、TiO₂であることを特徴とする請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記マトリックス材料が、ホモポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記無機充填剤がコーティング剤を含有し、前記コーティング剤が、非芳香族有機酸、塩、エステル、エーテル、エポキシ、またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 13】

約 5 から 30 重量% 未満の無機充填剤と共に芳香族ポリエステルマトリックスを含む、改善された相溶性のための組成物であって、前記充填剤が、0.05 から 4 マイクロメートル未満の範囲の平均球相当径を有し、前記無機充填剤が、エラストマー重量に対して約 0.5 から 1.5 倍未満の比率で存在し、前記エラストマーが、マトリックス樹脂に対して約 5 ~ 20 重量% の比率であることを特徴とする組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 1 4】

前記芳香族ポリエステルが、ポリブチレンテレフタレート(P B T)、ポリエチレンテレフタレート(P E T)、およびポリプロピレンテレフタレート(P P T)からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

前記エラストマーが、熱可塑性ポリウレタン(T P U)、ポリエーテルポリエステル熱可塑性プラスチックまたは軟質エチレンポリマーを含むことを特徴とする請求項 1 3 に記載の組成物。

【請求項 1 6】

前記無機充填剤が、炭酸カルシウム(C a C O₃)、酸化物、硫酸塩、チタン酸塩、カオリノン粘土、ケイ酸塩、水酸化マグネシウム、カーボンブラックおよびそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。 10

【請求項 1 7】

前記酸化物が、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、および二酸化チタン(T i O₂)からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 6 に記載の組成物。

【請求項 1 8】

前記無機充填剤が、無機充填剤に対して少なくとも 1 重量 % の濃度で、非芳香族有機酸、塩、エステル、エーテル、エポキシ、またはそれらの混合物のコーティング剤を有することを特徴とする請求項 1 3 または 1 6 に記載の組成物。

【請求項 1 9】

前記芳香族ポリエステルが、約 7 5 ~ 9 0 重量 % であり、前記無機充填剤が、無機充填剤の約 5 ~ 1 5 重量 % 未満であり、前記エラストマーが約 1 0 重量 % であることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。 20

【請求項 2 0】

請求項 1 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の組成物から製造された物品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、望ましい韌性を維持または向上させると同時に、改善された相溶性を示す結晶性熱可塑性組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、芳香族ポリエステル(ポリブチレンテレフタレート(P B T)またはポリエチレンテレフタレート(P E T)またはポリプロピレンテレフタレート(P P T)など)マトリックス材料と、無機充填剤と、エラストマー材料と、を含む組成物に関する。 30

【背景技術】**【0 0 0 2】**

芳香族ポリエステルなどの結晶性熱可塑性プラスチックは当技術分野でよく知られており、主に P B T 、 P P T および P E T の形で広く工業的に使用されている。

【0 0 0 3】

従来技術のポリマー - ポリマーブレンドは、向上した韌性を得るために、マトリックス樹脂と共に軟質またはエラストマー材料を含む場合が多い。時には、この向上した韌性は、ノック付衝撃に対する耐性の増加によって、時には伸び率または落錘衝撃の向上によって、時には破断することなく成形物品が曲げられる能力の向上によって表れる。軟質エラストマー材料がポリマーマトリックスを強化にするためには、まず最初に、それをよく分散し、小さな粒子にしなければならない。その小さな粒子は、射出成形など、その後の溶融加工の間、小さなかつばらの粒子として維持しなければならない。最終的に、衝撃またはゆがみ事象からのエネルギーが、マトリックスから、成形品を強化するエラストマー粒子までの境界面を横切るのを可能にするために、固体状態で付着が十分なければならない。 40

【0 0 0 4】

「相溶性」とは、ポリマーブレンド技術において、古くから、および広く使用されてい

50

る用語である。相溶性の意味は、それが使用されるコンテクストによって定義される場合が多い。したがって、相溶性の意味は、肉眼で見える相溶性の意味から、芳香族ポリエスチルと第1級アミンの場合のように、一方の成分が他方の成分を損なわないという点での化学的に相溶性という意味まで、例えば、表層剥離した射出成形品を提供することなく、高レベルでブレンド中に存在すること、分子レベルで混和性であることまで、様々である。本出願において、「より良いまたは改善された相溶性」という用語は、詳細な説明の定義セクションで定義されている。

【0005】

芳香族ポリエスチル組成物およびこれらの組成物から製造される物品の製造業者および顧客は、それに伴う低コストおよび／または改善された韌性に关心がある。したがって、経済的な極性オレフインを用いて、または比較的高価なエラストマー、例えば熱可塑性ポリウレタン(TPU)またはポリエーテルポリエスチル熱可塑性プラスチックを少なく用いて、上述のように改善された相溶性を有する、PBT、PPTおよびPETなどの芳香族ポリエスチル組成物(例えば、ブレンド)、および物品を提供することが望ましい。

【0006】

以下の開示内容は、本発明の種々の態様に関連しており、以下のように簡潔にまとめられる。

【0007】

ディラップ(Deyrup)による米国特許公報(特許文献1)には、ポリエスチルマトリックス樹脂60～97重量%、エチレン/メチルアクリレート/グリシジルメタクリレートなどのエチレンコポリマー3～40重量%を含む、並外れた韌性を特徴とする強化熱可塑性ポリエスチル成形用組成物が開示されている。

【0008】

フォースカーム(Forschirm)による米国特許公報(特許文献2)には、熱可塑性ポリマー、超高分子量ポリエチレンを含有する潤滑系、ポリエスチル、酸性金属塩、カルシウム塩、酸化防止剤および安定剤の溶融ブレンドとして特徴付けられる、自己潤滑性ポリマー組成物が開示されている。その組成物は、向上した耐表面摩耗性および摩擦係数を示す、造形品に製造することができる。

【0009】

【特許文献1】米国特許第4,753,980号明細書

30

【特許文献2】米国特許第5,641,824号明細書

20

【特許文献3】国際公開第02/14429号パンフレット

【特許文献4】米国特許出願第09/641149号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0010】

簡潔に述べると、本発明の一態様に従って、(a)約50～90重量%の芳香族ポリエスチルのマトリックス材料；(b)約5～30重量%の無機充填剤；および(c)約10～20重量%のエラストマーを含有する、改善された相溶性のための組成物を含む組成物が提供される。

40

【0011】

本発明の他の態様に従って、約5から30重量%の無機充填剤と共に芳香族ポリエスチルマトリックスを含む、改善された相溶性のための組成物を含む組成物が提供され、その充填剤は、0.05から4マイクロメートル未満の範囲の平均球相当径を有し、前記無機充填剤は、エラストマー重量に対して約0.5から1.5倍未満の比率で存在し、エラストマーは、マトリックス樹脂に対して約5～20重量%の比率である。

【0012】

本発明の他の態様に従って、先の2つのパラグラフに記載の組成物から製造される物品が提供される。

【0013】

50

本発明はその好ましい実施形態と関連して説明されるが、その実施形態に本発明を制限することを意図するものではないことは理解されよう。一方、添付の特許請求の範囲により定義される本発明の精神および範囲内に含まれるように、すべての代替形態、変更、および等価物を包含することが意図される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

(定義) :

以下の定義は、それらがこの明細書のコンテキストおよび添付の特許請求の範囲においていかに使用されるかに従って、参照として提供される。

1. 改善された相溶性：本発明においてアイソッド衝撃試験によって示される韌性を改善するのに、いかにポリマーブレンド中の無機充填剤が役立つかを述べる。10

2. エラストマー：特定の条件下にて、芳香族ポリエステルマトリックスを強化することができる軟質の第2相ポリマーとして定義される。

3. 本出願の目的のために、本明細書に含まれる文章および実施例に使用される材料の説明と一致する大文字を示す以下の記号が提供される。

【0015】

【表1】

A	ニューヨーク州ニューヨークのスペシャリティーミネラルズ社 (Specialty Minerals Inc., New York, NY) により製造された、0.7ミクロンの沈降炭酸カルシウム、2重量%ステアリン酸コーティング	20
B	本願特許出願人により製造された、19°CのTFA/MC(トリフルオロ酢酸/塩化メチレン)の1:1(重量)溶液中0.4重量%でIV1.19を有するポリブチレンテレフタート(PBT)	
C	本願特許出願人により製造された、エチレン/ブチルアクリレート/グリシドールメタクリレートターポリマー(EBAGMA), 67/28/5重量%、メルトイインデックス15	30

【0016】

本発明によって、無機充填剤と共に、芳香族ポリエステル中にエラストマーまたは極性オレフィンを組み込むことによって、従来技術のポリマーと比較して特性が改善される。本発明は、ポリマー・ポリマーブレンドの韌性の向上を含む相溶性の改善のために、芳香族ポリエステルマトリックス材料(例えば、PBT(つまり、上記の記号でB)、PPTまたはPET)の他に、エラストマーまたは極性オレフィンおよび無機充填剤を含む三元組成物を開示する。三元組成物の韌性の向上は、本発明の驚くべきかつ意外な結果である。無機充填剤と共に本発明のエラストマー材料は、本発明の韌性の望ましい向上をもたらすと考えられる。40

【0017】

本発明のポリエステルは、添加剤、例えば：安定剤、酸化防止剤、離型剤、潤滑剤、カーボンブラック、可塑剤、顔料、核剤、難燃剤、ガラス纖維、および当技術分野で通常用いられる他の公知の添加剤を含み得る。

【0018】

本発明の一実施形態において、CaCO₃またはTiO₂などの粒子状固体は、2つ以50

上のポリマーのブレンドの「相溶性」を改善することができる。従来技術では、ウェインバーグ(Weinberg)らによる(特許文献3)および米国特許公報(特許文献4)に記載のように、無機充填剤と結晶性熱可塑性ポリマーのマトリックスとを含有する二元ブレンドによって、無機充填剤を用いて剛性および韌性のどちらも改善される。本発明は、芳香族ポリエステルとエラストマーとの二元組成物と比較して、相溶性を改善し、韌性を向上させる。この向上した韌性は、 CaCO_3 または TiO_2 が第1相により溶融液(melt)にカプセル化され(通常、より軟質のエラストマー)、有効容積のゴムを増加する働きをする結果であると考えられる。場合によっては、所望の韌性を得るために、芳香族ポリエステル(つまり、PBT、PET、またはPPT)組成物のゴムレベルは、無機充填剤を使用して、ゴムの部分を置換することによって低減される(例えば、ゴム全容積は低減され、密度は増加する)。それと対照的に、一般的な二元エラストマー/マトリックスブレンドは通常、無機充填剤を添加すると、低下した韌性を示す。

【0019】

本発明の組成物は、高いレベルの高価なゴム強化剤ではなく、安価な無機充填剤を使用することによって、所望の特性(例えば、韌性)を失うことなく、コストも下げる。したがって、組成物のコストが低くなる。本発明は、ポリエーテルポリエステル熱可塑性エラストマーなどの他の高価なエラストマーにも適用可能であるが、経済的に好ましい本発明のエラストマーは、軟質エチレンポリマー、例えばエチレン酢酸ビニル(EVA)、エチレンメチルアクリレート(EMA)、およびエチレン酢酸ビニル-酸化炭素(EVACO)、エチレンブチルアクリレート-酸化炭素(EBACO)、およびエチレンブチルアクリレートグリシドールメタクリレート(EBAGMA)または他の軟質エチレンポリマーである。これらの軟質エチレンポリマーは、コポリマー、ターポリマー、テトラポリマーであることが可能である。

【0020】

上記のように、本発明において「より良いまたは改善された」という用語は、韌性の改善に、いかにポリマーブレンドが役立つかを述べるために使用されている。改善された相溶性によって、単なるゴム粒子よりもより良く組成物を強化することができるゴム粒子を有する組成物を提供できることから、本発明において韌性が改善されると考えられる。ゴム粒子のサイズは一つの因子である。場合によっては、例えばナイロン6または従来のHIPS(耐衝撃性ポリスチレン)においては、ゴム(例えば、エラストマー)粒子は小さすぎる場合がある。粒子状固体は、ゴムのキャビテーション能力を高める場合がある。粒子状固体は、溶融ポリマーブレンド中に分散されたゴム粒子と同様に、溶融ポリマーの溶融粘度も増加することができる。このように、充填剤粒子は、それらが主にゴム粒子中に位置する場合に(つまり、カプセル化されている場合)、大きなゴム粒子の原因として認識されている合体を防ぐのに役立つ。さらに、ゴムのエキスタンダーのように作用する点から、粒子状固体が系全体におけるエラストマーの有効容量を増加するため、本発明は相溶性を改善すると考えられる。

【0021】

本発明で使用するのに適した無機充填剤は、著しいオフガスを発生せず、またはそれ自体が分解せず、または射出成形の温度-時間の組合せなどの通常の処理条件でポリエステルマトリックスの分解を引き起こさない無機充填剤である。これらとしては、限定されないが:炭酸カルシウム;アルミナ、シリカおよび二酸化チタンなどの酸化物;硫酸バリウムなどの硫酸塩;チタン酸塩;カオリין粘土および他のケイ酸塩;水酸化マグネシウム、およびカーボンブラックが挙げられる。本発明において、アスペクト比(充填剤粒子の最大寸法に対する最少寸法の平均比)が約5未満の場合には、応力集中および成形品の異方性が避けられる。好ましい充填剤は、炭酸カルシウム(CaCO_3)および二酸化チタン(TiO_2)である。表1は、ステアリン酸でコーティングされた炭酸カルシウム無機充填剤の一例を提供する。(定義番号3の下での記号のAを参照)。これらの無機充填剤はコーティングすることもできるし、しなくてもよい。本発明において、コーティング剤はゴム粒子内にキャビテーションを生じさせることによって、ゴムをより強く強化するの

10

20

30

40

50

に役立つと考えられる。

【0022】

上記の定義セクション番号3の下の記号で記載される充填剤粒子のサイズは、それらの球相当径である。球相当径は、充填剤粒子と同じ容積を有する球の直径であり、セディグラフ(Sedigraph)5100(ジョージア州ノルクロスのマイクロメトリックス・インスツルメント社(Micrometrics Instrument Corporation, Norcross, GA))を使用して決定することができる。セディグラフ(Sedigraph)5100では、既知の特性を有する液体における異なるサイズの粒子の重力誘導沈降速度を測定する沈降法によって粒径が決定される。粒子が液体中を落ちる速度がストークスの法則によって得られる。最も大きい粒子が最も速く落ち、最も小さい粒子は最も遅く落ちる。沈降速度は、試料セルから検出器まで通り抜ける、低エネルギーX線の精密に平行化されたビームを使用して測定される。セル中の様々なポイントでの粒子質量の分布は、検出器に達するX線パルスの数に影響を及ぼす。このX線パルスのカウントを用いて、所定の粒径での質量%として表される粒径分布が導かれる。粒子は均一な形をほとんど示さないため、各粒径は、同じ沈降速度を有する同じ材料の球の直径である、「球相当径」として報告される。10

【0023】

本発明において、適切な粒子は、約0.05から約4マイクロメートル未満の範囲の球相当径を有する。充填剤粒子のサイズは、本発明の組成物の韌性および/または剛性に影響を及ぼし得る。大きすぎる、または小さすぎる粒子は、他の有害な影響を及ぼすことはないが、本発明の特典をもたらさない。適切な充填剤粒子は、比較的狭いサイズ分布を有し、平均粒径よりはるかに大きな粒子ができる限り少ないことに特に重点が置かれる。本発明の他の実施形態は、その平均粒径が上記の球相当径範囲内である、異なる粒子グレードの無機充填剤を合わせてブレンドすることである。20

【0024】

本発明は、それに限定されることを意図しない、以下の具体的な実施形態によってさらに説明される。表1は、本発明の種々の重量%組成物の組合せについて得られたデータを示す。

【0025】

以下の表における結果を得るために、以下の実験手順を用いた。乾燥混合前に、充填剤および樹脂を90で一晩乾燥させた。バレル温度260および以下の表1に指定される濃度で、30mm共回転二軸スクリュー押出機(ニュージャージー州ラムゼイのワーナーフライダー社(Werner & Pfleiderer, Ramsey, NJ))において、溶融ブレンドを達成した。押し出し物をペレット化した。押出されたペレットを90で一晩乾燥させ、次いで、温水で温められた金型を備えた、6オンス、150トンのヴァン・ドーン(Van Dorn)射出成形機において、ドッグボーン(dog-bone)形引張り試験片に射出成形した(タイプ試験片、ゲージ長2インチ(5.1cm);幅1/2インチ(1.3cm);厚さ1/8インチ(0.38cm))および曲げ試験片(長さ5インチ(12.7cm)、幅1/2インチ(1.3cm)、厚さ1/8インチ(0.38cm))。成形機のバレル温度は260に設定し、金型温度は90に設定した。アイゾット試験については、射出成形曲げ試験片を長さ2~1/2インチ(6.35cm)の片に分割し、一方は出口に近く、「末端付近(near end)」と呼ばれ、もう一方は出口から遠く、「末端遠位(far end)」と呼ばれる。ASTM D-256の説明に従って、TMIノッチカッターを用いて、ルート半径0.01インチ(0.03cm)のノッチを各部分に切断した。ASTM D256に従って、ノッチ付きアイゾット衝撃試験において、衝撃の応答を研究した。アイゾット試験は、個々の6つの測定の平均として計算した。表におけるアイゾット値は、フートポンド/インチで示され、括弧内はJ/mへの変換は、53.4J/M=1フートポンド/インチであった)。3040

【0026】

表1は、マトリックスとしてのPBT(例えばB)および充填剤(つまり、A)および組成物を強化するために添加されるゴム(つまり、C)を有する本発明の実施形態を説明する。その効果を強めるために、これらの実施例におけるゴムのレベルは、PBTに通常、工業的に使用されるレベルよりも低い。エラストマー、充填剤材料(例えば、炭酸カルシウム)およびPBT(ポリブチレンテレフタレート)の三元の組合せによって、例えば芳香族ポリエステル(PBT、PPTおよびPETを含む)とゴムまたはエラストマー材料との二元ポリマーブレンドと比較して、相溶性が改善される(例えば、韌性(例えば、アイゾッド)の向上によって示される)。本発明のマトリックス材料としてPPTおよびPETの例は示されていないが、二元ポリマーブレンドと比較して相溶性を改善すると考えられる。

10

20

【0027】
表1から、充填剤が増加するにしたがって、アイゾッド韌性も向上することが示されている。しかしながら、最適な充填剤対ゴム比があると思われる。0.5の低い充填剤対ゴム比(実施例2)では、韌性は対照(実施例番号1)と同じであり、実施例の標準偏差が示されている。それにもかかわらず、韌性を維持しながら、高価なマトリックス樹脂またはゴムを安価な充填剤と取り替えることが可能となることから、この結果は経済的に価値がある。1.0のより高い充填剤対ゴム比(実施例番号3)では、アイゾッド韌性は最大である。1.5の充填剤対ゴム比(実施例番号4)では、アイゾッド値は対照よりもかなり低い。したがって、この結果は、1.5の充填剤対ゴム比は、この三元組成物の改善された韌性の上限を提供することを示すと考えられる。

30

40

【0028】**【表2】****表1**

実施例番号	重量%	マトリックス	重量%	ゴム	重量%	無機充填剤	充填剤/ゴム比	試料の平均アイゾッドフートポンド/インチ(J/m)	標準偏差アイゾッドフートポンド/インチ(J/m)
対照1	90	B	10	C	0		0	9.5(507)	0.4(19)
2	85	B	10	C	5	A	0.5	9.1(486)	0.5(27)
3	80	B	10	C	10	A	1.0	10.4(555)	0.7(39)
4	85	B	10	C	15	A	1.5	4.5(240)	2.7(143)

【0029】

したがって、上記の目的および利点を完全に満たす、無機充填剤およびエラストマーを含有する芳香族ポリエステル(例えば、PBT、PETおよびPPT)三元組成物が本発明に従って提供されることは明らかである。本発明はその具体的な実施形態と共に説明されているが、多くの代替形態、変更および変形形態が当業者には理解されるであろうことは明らかである。したがって、添付の特許請求の精神および広範な範囲内にある、かかるすべての代替形態、変更および変形形態を包含することが意図される。

【手続補正書】**【提出日】**平成16年12月15日(2004.12.15)**【手続補正1】****【補正対象書類名】**特許請求の範囲**【補正対象項目名】**全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 芳香族ポリエステルのマトリックス材料を90重量%までと；(b) 0.05から4マイクロメートル未満の球相当径を有する無機充填剤を5～15重量%と；および(c) 熱可塑性ポリウレタン(TPU)、ポリエーテルポリエステル熱可塑性ポリマー、エチレン-メチルアクリレート(EMA)ポリマー、エチレン-ブチルアクリレート-酸化炭素(EBACO)ポリマー、エチレン酢酸ビニル-酸化炭素(EVACO)ポリマー、またはエチレン-ブチルアクリレートグリシドールメタクリレートポリマー(EBAGMA)を含むエラストマーを5～20重量%とを含む組成物であって、前記充填剤が前記エラストマー中にカプセル化されており、かつ前記重量%が組成物の全重量を基準にしていることを特徴とする組成物。

【請求項2】

前記芳香族ポリエステルが、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、およびポリプロピレンテレフタレート(PPT)からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記無機充填剤が、炭酸カルシウム(CaCO₃)、酸化物、硫酸塩、チタン酸塩、カオリン粘土、ケイ酸塩、水酸化マグネシウム、カーボンブラックおよびそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記酸化物が、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、および二酸化チタン(TiO₂)からなる群から選択されることを特徴とする請求項3に記載の組成物。

【請求項5】

前記硫酸塩が、硫酸バリウムであることを特徴とする請求項3に記載の組成物。

【請求項6】

前記無機充填剤が、CaCO₃であることを特徴とする請求項3に記載の組成物。

【請求項7】

前記無機充填剤が、TiO₂であることを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項8】

前記マトリックス材料が、ホモポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項9】

前記無機充填剤がコーティング剤を含有し、前記コーティング剤が、非芳香族有機酸、塩、エステル、エーテル、エポキシ、またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項3に記載の組成物。

【請求項10】

エラストマーとポリアセタールとの総量に対して、5から15重量%未満の無機充填剤および5～20重量%のエラストマーと共に芳香族ポリエステルマトリックス材料を含む組成物であって、前記充填剤が、0.05から4マイクロメートル未満の範囲の平均球相当径を有し、前記無機充填剤が、前記エラストマー重量に対して0.5から1.5倍未満の比率で存在し、前記エラストマーが、熱可塑性ポリウレタン(TPU)、ポリエーテルポリエステル熱可塑性ポリマー、エチレン-メチルアクリレート(EMA)ポリマー、エチレン-ブチルアクリレート-酸化炭素(EBACO)ポリマー、エチレン酢酸ビニル-酸化炭素(EVACO)ポリマー、またはエチレン-ブチルアクリレートグリシドールメタクリレートポリマー(EBAGMA)を含み、かつ前記充填剤が前記エラストマー中にカプセル化されていることを特徴とする組成物。

【請求項11】

前記芳香族ポリエステルが、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテ

レフタレート(P E T)、およびポリプロピレンテレフタレート(P P T)からなる群から選択されることを特徴とする請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記無機充填剤が、炭酸カルシウム(C a C O₃)、酸化物、硫酸塩、チタン酸塩、カオリン粘土、ケイ酸塩、水酸化マグネシウム、カーボンブラックおよびそれらの組合せからなる群から選択されることを特徴とする請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記酸化物が、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、および二酸化チタン(T i O₂)からなる群から選択されることを特徴とする請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記無機充填剤が、前記無機充填剤に対して少なくとも 1 重量 % の濃度で、非芳香族有機酸、塩、エステル、エーテル、エポキシ、またはそれらの混合物のコーティング剤を有することを特徴とする請求項 10 または 12 に記載の組成物。

【請求項 15】

前記芳香族ポリエステルが 75 ~ 90 重量 % であり、前記無機充填剤が無機充填剤の 5 ~ 15 重量 % 未満であり、前記エラストマーが 10 重量 % であり、前記重量 % が組成物の全重量を基準にしていることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の組成物から製造された物品。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

【表 2】

表 1

実施例番号	重量 %	マトリックス	重量 %	ゴム	重量 %	無機充填剤	充填剤/ゴム比	試料の平均アイソッドフートポンド/インチ(J/m)	標準偏差アイソッドフートポンド/インチ(J/m)
対照 1	90	B	10	C	0		0	9.5 (507)	0.4 (19)
2	85	B	10	C	5	A	0.5	9.1 (486)	0.5 (27)
3	80	B	10	C	10	A	1.0	10.4 (555)	0.7 (39)
4	75	B	10	C	15	A	1.5	4.5 (240)	2.7 (143)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			International Application No PCT/US 03/40014
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
IPC 7 C08L67/00 C08K3/00 C08K3/26 C08K9/00			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS SEARCHED			
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L C08K			
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 practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X, Y	US 4 278 576 A (GOLDMAN THEODORE D) 14 July 1981 (1981-07-14) claims 1-24; examples LXII-LXVII; tables IX, X column 2, line 37 - line 66 column 1, line 50 - line 68	1-20	
X	EP 0 221 338 A (BAYER AG) 13 May 1987 (1987-05-13) claims 1,4,5 page 2, paragraph 4 page 7, paragraph 2 page 8, line 25, paragraph 3 -page 12 tables 1,2 ---	1-7, 11-18, 20 -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents :			
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		'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	
'E' earlier document but published on or after the international filing date		'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	
'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)		'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.	
'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		'&' document member of the same patent family	
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report	
14 April 2004		27/04/2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: 31 651 epo n, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lauteschlaeger, S.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/40014

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 88/07064 A (GEN ELECTRIC) 22 September 1988 (1988-09-22) claims 1,2,6-9,14 page 3, paragraph 4 -page 4, paragraph 1 tables 1-3 ---	1-7,11, 13-17,20
X	EP 0 655 320 A (MICHELOTTI LEOPOLDO ;MICHELOTTI MARCO (IT)) 31 May 1995 (1995-05-31) claims 1,3,4; example 2 ---	1-7, 9-11,16, 17,19,20
X	US 4 753 980 A (DEYRUP EDWARD J) 28 June 1988 (1988-06-28) claims 1,25,26; example 1 column 1, line 14,15 column 5, line 50 - line 64 ---	1-9,11, 16,19,20
X	US 4 598 117 A (LIU NAN-I ET AL) 1 July 1986 (1986-07-01) claims 1,21,22; examples 7,,5; table 1 ---	1,2,6,7, 11,16, 17,19,20
Y	US 3 996 173 A (HEICHELE FRIEDRICH ET AL) 7 December 1976 (1976-12-07) claims 1-6 column 3, paragraph 2 ---	1-20
X	DATABASE WPI Week 199327 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1993-217003 XP002276832 & JP 05 140428 A (TONEN SEKIYU KAGAKU KK) abstract -----	1,2,6,7, 11,16, 17,19,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 03/40014

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4278576	A	14-07-1981	NONE		
EP 0221338	A	13-05-1987	DE	3535985 A1	09-04-1987
			EP	0221338 A1	13-05-1987
			JP	62091553 A	27-04-1987
WO 8807064	A	22-09-1988	AU	605596 B2	17-01-1991
			AU	1780988 A	10-10-1988
			BR	8806241 A	31-10-1989
			EP	0309575 A1	05-04-1989
			JP	1500599 T	01-03-1989
			WO	8807064 A1	22-09-1988
EP 0655320	A	31-05-1995	IT	1264976 B1	17-10-1996
			CN	1107169 A	23-08-1995
			DE	69408794 D1	09-04-1998
			DE	69408794 T2	02-07-1998
			EP	0655320 A1	31-05-1995
			JP	7268113 A	17-10-1995
			US	5902666 A	11-05-1999
US 4753980	A	28-06-1988	DE	3585935 D1	04-06-1992
			EP	0174343 A1	19-03-1986
			HK	77594 A	12-08-1994
			JP	61501270 T	26-06-1986
			WO	8503718 A1	29-08-1985
US 4598117	A	01-07-1986	AU	578994 B2	10-11-1988
			AU	5188886 A	17-07-1986
			DE	3688089 D1	29-04-1993
			DE	3688089 T2	16-09-1993
			EP	0191283 A2	20-08-1986
			JP	1919290 C	07-04-1995
			JP	6045746 B	15-06-1994
			JP	61181858 A	14-08-1986
US 3996173	A	07-12-1976	DE	2348177 A1	24-04-1975
			BE	820340 A1	25-03-1975
			FR	2244790 A1	18-04-1975
			GB	1479942 A	13-07-1977
			JP	50105748 A	20-08-1975
JP 5140428	A	08-06-1993	NONE		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 エドマンド アーサー フレックスマン

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン クレストフィールド ロード 1
0

(72)発明者 マーク ゲイリー ウェインバーグ

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン チャペルクレスト ランド 5

F ターム(参考) 4J002 BB042 BB062 BB072 CD192 CF061 CF071 CF102 CK022 DA036 DE076
DE136 DE146 DE186 DE236 DG046 DJ016 DJ036 FB086 FD016