

(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. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 67/02 (2006.01)	CO8L 67/02	4J002
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	
CO8L 21/00 (2006.01)	CO8L 67/02	
	CO8L 21:00	

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)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成15年12月12日 (2003.12.12)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成17年6月17日 (2005.6.17)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/040014		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02004/058890		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成16年7月15日 (2004.7.15)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	60/434,072		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成14年12月17日 (2002.12.17)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(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テルにおける相溶性の改善

(57) 【要約】

本発明は、望ましい靱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（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(CaCO_3)、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 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(TiO_2)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、 CaCO_3 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、 TiO_2 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 14】

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 13 に記載の組成物。

【請求項 15】

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 13 に記載の組成物。

【請求項 16】

前記無機充填剤が、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）、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。 10

【請求項 17】

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（ TiO_2 ）からなる群から選択されることを特徴とする請求項 16 に記載の組成物。

【請求項 18】

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 13 または 16 に記載の組成物。

【請求項 19】

前記芳香族ポリエステルが、約 75 ~ 90 重量%であり、前記無機充填剤が、無機充填剤の約 5 ~ 15 重量%未満であり、前記エラストマーが約 10 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 20】

請求項 1 ~ 19 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】

【0001】

本発明は、望ましい靱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（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、エラストマー材料と、を含む組成物に関する。 30

【背景技術】

【0002】

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 PBT、PPT および PET の形で広く工業的に使用されている。

【0003】

従来技術のポリマー - ポリマーブレンドは、向上した靱性を得るために、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、この向上した靱性は、ノッチ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

【0004】

「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キ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、芳香族ポリエステルと第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】

芳香族ポリエステ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/または改善された靱性に関心がある。したがって、
10 経済的な極性オレフィンを用いて、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テ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テル組成物(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、ポリエステ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
20 レートなどのエチレンコポリマー3~40重量%を含む、並外れた靱性を特徴とする強化熱可塑性ポリエステ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、ポリエステル、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

【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ゾッド衝撃試験によって示される靱性を改善するのに、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レート (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靱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 40 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。三元組成物の靱性の向上は、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、本発明の靱性の望ましい向上をもたらすと考えられる。

【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、ガラス繊維、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靱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、靱性を向上させる。この向上した靱性は、 CaCO_3 または TiO_2 が第 1 相により熔融液 (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、所望の靱性を得るために、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、低下した靱性を示す。

10

20

30

40

50

【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、靱性) 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、靱性の改善に、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、本発明において靱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、熔融ポリマーブレンド中に分散されたゴム粒子と同様に、熔融ポリマーの熔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стен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；カオリン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、ゴムをより良く強化するの

に役立つと考えられる。

【0022】

上記の定義セクション番号3の下の記事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クス・インスツルメント社 (Micrometrical 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、本発明の組成物の靱性および / 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、30 mm 共回転二軸スクリュウ押出機 (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 (I タイプ試験片、ゲージ長 2 インチ (5.1 cm) ; 幅 1/2 インチ (1.3 cm) ; 厚さ 1/8 インチ (0.38 cm)) および曲げ試験片 (長さ 5 インチ (12.7 cm) 、幅 1/2 インチ (1.3 cm) 、厚さ 1/8 インチ (0.38 cm)) 。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 (6.35 cm) 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 (0.03 cm) 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 値である。(使用される J / m への変換は、53.4 J / M = 1 フートポンド / インチであった)。

30

40

【0026】

50

表 1 は、マトリックスとしての P B T（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、P B T 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 P B T（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（P B T、P P T および P E T 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、靱性（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 P P T および P E T 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

【 0 0 2 7 】

表 1 から、充填剤が増加するにしたがって、アイゾッド靱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、靱性は対照（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、靱性を維持しながら、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、アイゾッド靱性は最大である。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靱性の上限を提供することを示すと考えられる。

20

【 0 0 2 8 】

【 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)

30

【 0 0 2 9 】

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、P B T、P E T および P P T）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。

40

【 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(CaCO_3)、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(TiO_2)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、 CaCO_3 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、 TiO_2 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（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（ CaCO_3 ）、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（ TiO_2 ）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	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 *	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 '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		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.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lauteschlaeger, S.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

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 EP 0221338 A1 JP 62091553 A	09-04-1987 13-05-1987 27-04-1987
WO 8807064	A	22-09-1988	AU 605596 B2 AU 1780988 A BR 8806241 A EP 0309575 A1 JP 1500599 T WO 8807064 A1	17-01-1991 10-10-1988 31-10-1989 05-04-1989 01-03-1989 22-09-1988
EP 0655320	A	31-05-1995	IT 1264976 B1 CN 1107169 A DE 69408794 D1 DE 69408794 T2 EP 0655320 A1 JP 7268113 A US 5902666 A	17-10-1996 23-08-1995 09-04-1998 02-07-1998 31-05-1995 17-10-1995 11-05-1999
US 4753980	A	28-06-1988	DE 3585935 D1 EP 0174343 A1 HK 77594 A JP 61501270 T WO 8503718 A1	04-06-1992 19-03-1986 12-08-1994 26-06-1986 29-08-1985
US 4598117	A	01-07-1986	AU 578994 B2 AU 5188886 A DE 3688089 D1 DE 3688089 T2 EP 0191283 A2 JP 1919290 C JP 6045746 B JP 61181858 A	10-11-1988 17-07-1986 29-04-1993 16-09-1993 20-08-1986 07-04-1995 15-06-1994 14-08-1986
US 3996173	A	07-12-1976	DE 2348177 A1 BE 820340 A1 FR 2244790 A1 GB 1479942 A JP 50105748 A	24-04-1975 25-03-1975 18-04-1975 13-07-1977 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 エドモンド 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 10

(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