

(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
2016年5月19日(19.05.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/076136 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/02 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/080639
- (22) 国際出願日: 2015年10月30日(30.10.2015)
- (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 2014-231251 2014年11月14日(14.11.2014) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中川 知英 (NAKAGAWA, Tomohide); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 風早 信昭, 外 (KAZAHAYA, Nobuaki et al.); 〒5500001 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目6番20号 新栄ビル 6階 Osaka (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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: POLYESTER RESIN COMPOSITION HAVING FLEXIBILITY AND HIGH FLUIDITY

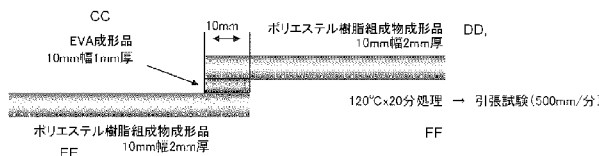
(54) 発明の名称: 柔軟で高流動性のポリエステル樹脂組成物

AA 図1: ポリエステル樹脂組成物と酢酸ビニル共重合体 (EVA) との接着性評価方法

BB

<試験方法>

- ① 10mm幅x2mm厚のポリエステル樹脂組成物の成形品間に10mmx1mm厚のEVA成形品を挟み込む。
- ② 120°C20分間 熱溶着させた後に、速度500mm/分の速度で引張試験を実施した。



AA Figure 1: Method for evaluating adhesiveness between polyester resin composition and vinyl acetate copolymer (EVA)

BB <Test method>

- (1) Place a 10-mm-wide x 1-mm-thick EVA molded article between 10-mm-wide x 2-mm-thick polyester resin composition molded articles.
- (2) After heat-fusing for 20 minutes at 120°C, a tensile test was conducted at a rate of 500 mm/min.

CC EVA molded article, 10 mm wide, 1 mm thick

DD, EE Polyester resin composition molded article, 10 mm wide, 2 mm thick

FF 120°C x 20 minutes -> tensile test (500 mm/min)

(57) Abstract: Provided is a polyester resin composition endowed with flexibility and a good balance between fluidity, hydrolysis resistance, adhesiveness with other resins, and low-temperature impact properties, the polyester resin composition being suitable as a molded article for exterior automobile parts. A polyester resin composition in which 0.1-5 parts by mass of a carbodiimide compound (D) is combined per 100 parts by mass of a resin composition comprising 40-65 parts by mass of a polybutylene terephthalate resin (A), 15-50 parts by mass of a crystalline polyester elastomer (B), and 5-20 parts by mass of a modified olefinic resin (C), wherein the polyester resin composition is characterized by having an MFR (g/10 min) of 20 or higher under load conditions of 2,160 g at a temperature of 260°C.

(57) 要約: 柔軟で、流動性、耐加水分解性と異樹脂との接着性、低温衝撃性をバランス良く兼ね備え、自動車外装部用成型品として好適なポリエステル樹脂組成物を提供する。ポリブチレンテレフタレート樹脂 (A) 40~65質量部、結晶性ポリエステルエラストマー (B) 15~50質量部、及び変性オレフィン系樹脂 (C) 5~20質量部からなる樹脂組成物100質量部に対してカルボジイミド化合物 (D) を0.1~5質量部配合したポリエステル樹脂組成物であって、260°Cの温度、2160gの荷重条件でのMFR (g/10分) が20以上であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

組成物であって、260°Cの温度、2160gの荷重条件でのMFR (g/10分) が20以上であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

WO 2016/076136 A1

明 細 書

発明の名称： 柔軟で高流動性のポリエステル樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリブチレンテレフタレート（P B T）樹脂の優れた物性、耐熱性、耐薬品性を損なうことなく、柔軟でかつ流動性、接着性に優れたポリエステル樹脂組成物に関し、特にエチレン酢酸ビニル共重合樹脂（E V A）との熱溶着性に優れ、溶着後の塗装性や衝撃特性に優れ、自動車部品として極めて有用であるポリエステル樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] P B Tは広く自動車用途に使用されているが、その非強化成型品は耐衝撃性が不足している。また、P B T骨格を持つ共重合エラストマーは結晶性エラストマー故に耐薬品性は高いが、価格が高いたけでなく、熱溶着などの接着性が悪い欠点もある。さらに、P B T系の共重合エラストマーは低温環境で衝撃値が低く、特に−30℃における衝撃値が自動車部品として大きく不足している。

[0003] 特許文献1では、ポリエステルブロック共重合体とP B Tと相溶化剤の組み合わせで薄肉成型用のポリエステル共重合体樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物は、低温環境で衝撃耐性が高く、成型性に優れるが、ブロック共重合体の比率が高いため材料コストは高く、融点も低いため耐熱性に劣る。また、異樹脂との接着性は考慮されていないため接着を必要とする部品には不適である。

[0004] 特許文献2では、P B TまたはP B T共重合体とポリエステルエラストマーに安定剤と一定量のコアシェル型エラストマーを添加したポリブチレンテレフタレート樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物は、柔軟で加水分解性が改良されているが、架橋タイプのコアシェルゴムを使用しているため異樹脂との接着性が悪い欠点がある。

[0005] 特許文献3では、P B Tに変性したエラストマーとカルボジイミド化合物

を配合して、レーザー溶着性に優れた樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物は、レーザーによって高い接着性を得ることができるが、PBT比率が多く、接着のためにはPBTが溶融する熱量が必要となり、PBTの溶融温度以下の熱処理や接着工法では十分な接着強度を得ることができない。

[0006] 特許文献4では、PBTにポリエステルエラストマーと3つ以上の官能基を有する多官能性化合物を配合した流動性、強靱性に優れた樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物は、エラストマー成分の添加量が不十分なため、耐衝撃性はある程度付与されるが大きな変形に耐える程の柔軟性を確保できていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2012-126832号公報

特許文献2：特開2009-263648号公報

特許文献3：WO2010/122915号公報

特許文献4：特開2009-173899号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上述の従来技術の現状に鑑み創案されたものであり、その目的は、ポリブチレンテレフタレート（PBT）に結晶性ポリエステルエラストマーと変性オレフィン系樹脂を一定割合で配合することによって、PBT樹脂の優れた物性、耐熱性、耐薬品性を損なうことなく、柔軟でかつ流動性、接着性に優れた柔軟なポリエステル樹脂組成物を提供することにある。特に本発明は、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂（EVA）との熱溶着性にすぐれ、さらには塗装性や衝撃特性も良好な、自動車部品として極めて有用であるポリエステル樹脂組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、PBT樹脂に

結晶性ポリエステルエラストマーを添加することによって耐薬品性を落とさずに弾性率を下げ、さらに変性オレフィン系樹脂を併用することによってさらに弾性率を下げると同時に -30°C の衝撃特性と酢酸ビニル共重合樹脂（EVA）との熱接着性を向上させることを見出し、本発明の完成に至った。

[0010] 即ち、本発明は、以下の（１）～（７）の構成を有するものである。

（１）ポリブチレンテレフタレート樹脂（Ａ）４０～６５質量部、結晶性ポリエステルエラストマー（Ｂ）１５～５０質量部、及び変性オレフィン系樹脂（Ｃ）５～２０質量部からなる樹脂組成物１００質量部に対してカルボジイミド化合物（Ｄ）を０．１～５質量部配合したポリエステル樹脂組成物であって、 260°C の温度、 2160g の荷重条件でのMFR（ $\text{g}/10\text{分}$ ）が２０以上であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

（２）ポリブチレンテレフタレート樹脂（Ａ）の固有粘度が 0.50dl/g 以上 0.65dl/g 未満であることを特徴とする（１）に記載のポリエステル樹脂組成物。

（３）曲げ弾性率が 1.5GPa 以下であることを特徴とする（１）または（２）に記載のポリエステル樹脂組成物。

（４）前記変性オレフィン系樹脂（Ｃ）が、無水マレイン酸またはメタクリル酸グリシジル $0.01\sim15\text{質量}\%$ を共重合したエチレン共重合体から選択される一種以上のエチレン系樹脂であることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

（５）結晶性ポリエステルエラストマー（Ｂ）が、芳香族ジカルボン酸と脂肪族又は脂環族ジオールとから構成される結晶性ポリエステルからなるハードセグメントと、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリカーボネートからなる群から選択される少なくとも１種のソフトセグメントとを含有し、前記ソフトセグメント成分の含有量が $10\sim85\text{質量}\%$ であることを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

（６）酢酸ビニル共重合体と熱溶着させた後の接着強度が 4MPa 以上であ

ることを特徴とする（１）～（５）のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

（７）（１）～（６）のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物からなることを特徴とする自動車外装用成型品。

発明の効果

[0011] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、柔軟で低温での耐衝撃性に優れ、かつ酢酸ビニル共重合体との良好な接着特性を併せ持つ。また、耐加水分解性も良好で異樹脂との接着性、低温衝撃性をバランス良く兼ね備えていることから、自動車外装部材や外装鋼板や外装樹脂成型品の穴をふさぐプラスチック成型品として好適に使用することができる。さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物は、極めて高い流動特性を特徴とするため、マイルドな成型条件で多数の製品を一度に成型することができる。そのためガスによる金型汚れやせん断発熱による樹脂劣化が少なく、リサイクルも可能となる。成型におけるコスト抑制効果が高く経済的にも優位である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、本発明のポリエステル樹脂組成物と酢酸ビニル共重合体との接着性評価方法の模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明のポリエステル樹脂組成物について詳述する。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリブチレンテレフタレート樹脂（Ａ）、結晶性ポリエステルエラストマー（Ｂ）、変性オレフィン樹脂（Ｃ）、及びカルボジイミド化合物（Ｄ）が特定の質量割合で配合されたものであり、２６０℃の温度、２１６０ｇの荷重条件でＭＦＲ（ｇ／１０分）が２０以上であることを特徴とする。

[0014] ポリブチレンテレフタレート樹脂（Ａ）は、公知の重縮合法や開環重合法などにより製造することができ、バッチ重合および連続重合のいずれでもよい。エステル交換反応や直接重合も適用できる。カルボキシル末端基量を少なくでき、流動性を制御できる観点から連続重合が好ましく、コスト面から

は直接重合が好ましい。成分と構成に関しては、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である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ことが好ましい。ポリブチレンテレフタレート樹脂（A）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80モル%以上含有する共重合体であってもよい。

[0015] ポリブチレンテレフタレート樹脂（A）は、通常は、1，1，2，2－テトラクロロエタン／フェノール＝1／1（質量比）の混合溶媒を用いて、温度30℃で測定した固有粘度（ η_{sp}/c ）は、0.50以上0.65未満であることが好ましい。固有粘度の上限はより好ましくは0.64、さらに好ましくは0.63、下限はより好ましくは0.52、さらに好ましくは0.55である。前記範囲未満のものを用いると樹脂組成物の機械的強度が低下し、逆に固有粘度が前記範囲より大きいものを用いると樹脂組成物の目的とする流動性が得られないおそれがある。また、ポリブチレンテレフタレート系樹脂（A）は、固有粘度を異にする2種類以上のものを併用して、上述の固有粘度となるように調整してもよい。

[0016] ポリブチレンテレフタレート樹脂（A）は、流動性、耐加水分解性の観点からカルボキシル末端基量が30 meq/kg以下であることが好ましい。カルボキシル末端基量は、ポリブチレンテレフタレート樹脂を粉碎し、ベンジルアルコール中で200℃で溶解後、0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液の滴定で求められる。

[0017] 結晶性ポリエステルエラストマー（B）は、芳香族ジカルボン酸と脂肪族又は脂環族ジオールとから構成される結晶性ポリエステルからなるハードセグメントと、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリカーボネートからなる群から選択される少なくとも1種のソフトセグメントとを主たる（70質量%以上）構成成分とすることが好ましく、前記ソフトセグメント成分の含有量が10～85質量%であることが好ましい。

[0018] 結晶性ポリエステルエラストマー（B）において、ハードセグメントのポリエステルを構成する芳香族ジカルボン酸は通常芳香族ジカルボン酸が広く用いられ、特に限定されないが、主たる芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸又はナフタレンジカルボン酸であることが望ましい。その他の酸成分としては、ジフェニルジカルボン酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの脂環族ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。これらは樹脂の融点を大きく低下させない範囲で用いられ、その量は全酸成分の30モル%未満、好ましくは20モル%未満である。

[0019] また、結晶性ポリエステルエラストマー（B）において、ハードセグメントのポリエステルを構成する脂肪族又は脂環族ジオールは一般の脂肪族又は脂環族ジオールが広く用いられ、特に限定されないが、主として炭素数2～8のアルキレングリコール類であることが望ましい。具体的にはエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。1,4-ブタンジオール及び1,4-シクロヘキサンジメタノールが最も好ましい。

[0020] 上記のハードセグメントのポリエステルを構成する成分としては、ブチレンテレフタレート単位あるいはブチレンナフタレート単位よりなるものが物性、成形性、コストパフォーマンスの点で好ましい。

[0021] また、結晶性ポリエステルエラストマー（B）において、ハードセグメントを構成するポリエステルとして好適な芳香族ポリエステルは、通常ポリエステルの製造法に従って容易に得ることができる。また、かかるポリエステルは、数平均分子量10000～40000を有するものが好ましい。

[0022] 結晶性ポリエステルエラストマー（B）において、ソフトセグメント成分である脂肪族ポリエーテルは、ポリ（エチレンオキシド）グリコール、ポリ

(プロピレンオキシド) グリコール、ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコール、ポリ (ヘキサメチレンオキシド) グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ポリ (プロピレンオキシド) グリコールのエチレンオキシド付加重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体などのポリ (アルキレンオキシド) グリコールなどが挙げられる。

[0023] 上記脂肪族ポリエーテルの中でも、ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコール、ポリ (プロピレンオキシド) グリコールのエチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体グリコールが好ましく、より好ましくは、ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコール、ポリ (プロピレンオキシド) グリコールのエチレンオキシド付加物である。また、これらのソフトセグメントの数平均分子量としては、共重合された状態において300～6000程度であることが好ましい。

[0024] 結晶性ポリエステルエラストマー (B) のソフトセグメントの共重合量は10～85質量%が好ましく、より好ましくは20～85質量%である。

[0025] 結晶性ポリエステルエラストマー (B) は、従来公知の方法で製造することができる。例えば、ジカルボン酸の低級アルコールジエステル、過剰量の低分子量グリコール、およびソフトセグメント成分を触媒の存在下エステル交換反応せしめ、得られる反応生成物を重縮合する方法、ジカルボン酸と過剰量のグリコールおよびソフトセグメント成分を触媒の存在下エステル化反応せしめ、得られる反応生成物を重縮合する方法を採用することができる。

(B) 成分の使用量は、ポリブチレンテレフタレート樹脂 (A) 40～65質量部に対して15～50質量部である。

[0026] 変性オレフィン系樹脂 (C) は、無水マレイン酸またはメタクリル酸グリシジル0.01～15質量%を共重合したエチレン共重合体から選択される一種以上のエチレン系樹脂であることが好ましい。さらにはエチレン (共) 重合体に無水マレイン酸またはメタクリル酸グリシジル0.01～15質量%、好ましくは0.01～10質量%を共重合した変性エチレン共重合体であることが好ましい。これらは従来公知の方法で製造することが可能であり

、通常の共重合により製造する方法でも、グラフト共重合により製造する方法でもよい。

[0027] また、変性オレフィン系樹脂（C）は、未変性のエチレン共重合体と変性エチレン共重合体からそれぞれ選択されるものの混合物で使用されてもよい。使用される少なくとも一種のガラス転移温度が -30°C 以下であることが低温での耐衝撃性の向上に好ましい。（B）成分の使用量は、少なすぎると得られる組成物の衝撃強度の低下を招き、多すぎると得られる組成物の優れた成形性が損なわれるため、ポリブチレンテレフタレート樹脂（A）40～65質量部及び結晶性ポリエステルエラストマー（B）15～50質量部に対して変性オレフィン系樹脂（C）5～20質量部が好ましい。これら樹脂の配合割合は、ポリブチレンテレフタレート樹脂（A）45～65質量部及び結晶性ポリエステルエラストマー（B）25～45質量部に対して変性オレフィン系樹脂（C）5～15質量部がより好ましい。

[0028] カルボジイミド化合物（D）とは、1分子内に $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ の構造を2つ以上有するカルボジイミドであり、脂肪族系カルボジイミド、脂環族系カルボジイミド、芳香族系カルボジイミドやこれらの構造の共重合体などが挙げられる。

[0029] カルボジイミド化合物（D）は、例えば、ジイソシアネート化合物の脱二酸化炭素反応により作製されるが、ジイソシアネートは、4，4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4，4-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1，3-フェニレンジイソシアネート、1，4-フェニレンジイソシアネート、2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、1，5-ナフチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサ-1，4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1，3，5-トリイソプロピルフェニレン-2，4-ジイソシアネートなどを単独又は二種以上を共重合させて使用すること

ができる。また、分岐構造を導入したり、カルボジイミド基やイソシアネート基以外の官能基を共重合により導入したりしても良い。さらに、末端のイソシアネートの一部もしくは全部を封鎖させることにより、重合度の制御および末端イソシアネートの封鎖を行なうことができる。末端封鎖剤としては、フェニルイソシアネート、トリスイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどのモノイソシアネート化合物、 $-OH$ 基、 $-COOH$ 基、 $-SH$ 基、 $-NH-R$ （ R は水素原子またはアルキル基）などを有する化合物を用いることができる。

[0030] カルボジイミド化合物（D）のカルボジイミド基数は安定性と取り扱い性の点で2～50が好ましく、より好ましくは5～30である。カルボジイミド化合物（D）は、室温付近で固形であると、粉末化されて熱可塑性ポリエステルエラストマーとの混合時の作業性や相溶性に優れ、均一反応性、耐ブリードアウト性の点でも好ましい。

[0031] カルボジイミド化合物（D）は、ポリブチレンテレフタレート樹脂（A）、結晶性ポリエステルエラストマー（B）、および変性オレフィン系樹脂（C）の合計量を100質量部とすると0.1～5質量部配合することが好ましく、より好ましくは0.5～5質量部、さらに好ましくは1～4質量部である。配合量が上記範囲を超えると、柔軟性や、機械的特性、耐熱性、熔融粘度が低下するため好ましくない。また、上記範囲未満であると、組成物中の $-N=C=N-$ 量が少なくなり、耐加水分解性向上効果に劣るため好ましくない。

[0032] 本発明のポリエステル樹脂組成物には安定剤を添加することが好ましく、例えばヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。具体的には、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、*n*-オクタデシル- β -(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、1, 3, 5-トリメチル-2,

4, 6'-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、カルシウム(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-モノエチル-フォスフェート)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンテリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{ β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ビス[3, 3-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル)酪酸]グリコールエステル、トリフェノール、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2, 2'-オキサミドビス[エチル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 1, 3-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-S-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミックアヒドトリエステル、ウイズ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-S-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)、N, N-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナアミド)などを挙げることができる。これらの中でも特に、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンのような分子量が500以上のものを使用することができる。

[0033] また、硫黄系酸化防止剤も安定剤として好ましい。具体的には、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ジミリスチル-3, 3'-チオジウロピオン酸エステル、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ラウリルステアリル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、

ジラウリルチオジプロピオネート、ジオクタデシルサルファイド、ペンタエリストリールテトラ（ β -ラウリルチオプロピオネート）エステルなどを挙げることができる。これらの中でも特に、チオジプロピオンエステル系化合物が好ましい。

[0034] 本発明に使用することができる安定剤は前述のものに限定されないし、他の複数の安定剤を同時に併用することも問題ない。安定剤は、ポリブチレンテレフタレート樹脂（A）、結晶性ポリエステルエラストマー（B）、および変性オレフィン樹脂（C）の合計量を100質量部とすると、0.01～5質量部配合することが好ましく、より好ましくは0.05～3質量部、さらに好ましくは0.1～1.5質量部である。配合量が上記範囲未満では耐熱性改良効果が低く、上記範囲を超えるとブリードアウトし外観が悪くなる可能性がある。

[0035] さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物には、上記の安定剤以外に、本発明の効果を阻害させない範囲において、目的に応じて種々の添加剤を配合することができる。添加剤としては、公知のヒンダードアミン系、トリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、ニッケル系、サリチル系等の光安定剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、過酸化物等の分子調整剤、金属不活性剤、有機及び無機系の核剤、中和剤、制酸剤、防菌剤、蛍光増白剤、充填剤、難燃剤、難燃助剤、有機及び無機系の顔料などを添加することができる。これらの添加剤は合計で、ポリブチレンテレフタレート樹脂（A）、結晶性ポリエステルエラストマー（B）、および変性オレフィン樹脂（C）の合計量を100質量部とすると、40質量部以下の範囲で配合することが可能である。

[0036] 本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法としては、本発明におけるポリブチレンテレフタレート樹脂（A）、結晶性ポリエステルエラストマー（B）、変性オレフィン系樹脂（C）、カルボジイミド化合物（D）などの各成分を所定の配合割合で混合した後に、溶融混練すればよい。混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダーなどが使用でき、溶融

混練は、バンバリーミキサー、ニーダー式加熱機、単軸もしくは二軸の溶融混練押出機などを使用することができる。

[0037] 本発明のポリエステル樹脂組成物のMFR（g／10分）は、実施例の[MFR]に記載の方法により測定され、その範囲は20以上である。MFRをこの範囲にすることにより、非常に優れた流動性が期待できる。MFRをこの範囲にするためには、ポリエステル樹脂組成物を上記の配合とし、特にポリブチレンテレフタレート樹脂（A）の固有粘度（IV）が0.50以上0.65dl／g未満であることが重要である。MFRは21以上40以下であることがより好ましい。

[0038] 本発明のポリエステル樹脂組成物の曲げ弾性率は、ISO178に準じて測定される。本発明のポリエステル樹脂組成物の曲げ弾性率は、1.5GPa以下であることが好ましい。曲げ弾性率をこの範囲にすることにより、製品の柔軟性を得ることが期待できる。曲げ弾性率をこの範囲にするためには、ポリエステル樹脂組成物を上記の配合とすることが重要である。曲げ弾性率は、1.0GPa以下であることがより好ましく、0.9GPa以下であることがさらに好ましい。

[0039] 本発明のポリエステル樹脂組成物の、酢酸ビニル共重合体と熱溶着させた後の接着強度は、実施例の「EVA接着性」に記載の方法で測定される。本発明のポリエステル樹脂組成物の、酢酸ビニル共重合体と熱溶着させた後の接着強度は、4MPa以上が好ましい。接着強度をこの範囲にするためには、ポリエステル樹脂組成物を上記の配合とすることが重要である。

[0040] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、射出成型によって成型されることが好ましい。射出成型は溶融による熱可塑性、成型、冷却の効率に優れており、短時間で大量の成型品を生産することが可能である。形状デザインの自由度にも優れており、本発明のポリエステル樹脂の特性を最大限に引き出す形状設計をすることができる。

[0041] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、上述のように作製されているので、その成型品は曲げ弾性率が低く柔軟で低温での衝撃性に優れ、耐加水分解性

も良好でEVAのような異樹脂との良好な接着性を持つ。また、高い流動性を持つので、マイルドな成型条件で多数の製品を一度に成型可能である。従って、自動車外装部材や外装鋼板や外装樹脂成型品の穴をふさぐプラスチック成型品として好適に使用することができる。

実施例

[0042] 以下、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合しうる範囲で変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。なお、本明細書において各測定は、以下の方法に従った。

[0043] [結晶性ポリエステルエラストマーの組成分析]

熱可塑性ポリエステルエラストマーの組成は、重クロロホルム溶媒中でヴァリアン社製核磁気共鳴分析計（NMR）ジェミニー200を用いて、¹H-NMR分析を行なってその積分比より決定した。

[0044] [結晶性ポリエステルエラストマーの還元粘度]

樹脂0.05gを25mLの混合溶媒（フェノール／テトラクロロエタン＝60／40）に溶かし、オストワルド粘度計を用いて30℃で測定した。

[0045] [結晶性ポリエステルエラストマーの融点（T_m）]

50℃で15時間減圧乾燥した樹脂を示差走査熱量計DSC-50（島津製作所製）を用いて室温から20℃／分の昇温速度で測定し、融解による吸熱のピーク温度を融点とした。なお、測定試料は、アルミニウム製パン（TA Instruments社製、品番900793.901）に10mg計量し、アルミニウム製蓋（TA Instruments社製、品番900794.901）で密封状態にして、アルゴン雰囲気中で測定した。

[0046] [曲げ弾性率]

ISO178に準じて測定した。

[0047] [MFR]

ISO1133に準じてA法で測定した。温度、荷重条件は260℃×2

160gで測定した。

[0048] 〔流動性〕

MFRが20g／10分以上の場合に流動性良好（○）と判定し、20g／10分未満の場合に流動性悪い（×）と判定した。

[0049] 〔シャルピー衝撃値〕

ISO179に準じて測定した。

[0050] 〔耐加水分解性：高温高湿処理試験〕

ISO527に準拠した引張試験を、80℃×95%×1000時間処理後に実施し、長尺伸び200%以上の伸度となった場合に耐加水分解性良好（○）と判定し、伸び200%未満となった場合に耐加水分解性悪い（×）と判定した。

[0051] 〔EVA接着性〕

この評価で用いられるポリエステル樹脂組成物および酢酸ビニル共重合体（EVA）の成型品は、それぞれの融点+（10～50）℃のシリンダー温度設定で射出成型された幅100mm×長さ100mm×厚み2mm、および幅100mm×長さ100mm×厚み1mmの平板から必要な試験片形状を切り出したものを使用した。

図1のようにポリエステル樹脂組成物の幅10mm×長さ100mm×厚み2mmの成型品に酢酸ビニル共重合体（EVA）幅10mm×長さ10mm×厚み1mmの成型品をはさみ、120℃×20分間熱溶着させた後、500mm／分の引張速度で引張試験を実施し、最大荷重をEVAの接着面積で割り返した値を接着強度とした。接着強度が4Mpa以上でEVAが破断した場合に接着性良好（○）と判定し、接着強度が4Mpa未満もしくは破壊がEVAと成型品の接着界面剥離のみ起こりEVAの破断を伴わない場合に接着性悪い（×）と判定した。前述の接着試験はエチレン酢酸ビニル共重合体として日本ポリエチレン株式会社製、ノバテックEVALV342を使用した。

[0052] 〔耐塩化カルシウム性〕

(i) 80℃×95%×4時間処理、(ii) 23℃飽和塩化カルシウム水溶液を塗布し30分放置、(iii) 100℃×2時間処理、(iv) 23℃室温×18時間静置。前述の(i)～(iv)を1サイクルとして10サイクル処理を実施したあとに曲げ強度とクラック観察を実施した。曲げ強度の保持率が80%以上でかつクラックない場合に耐塩化カルシウム性良好(○)と判定し、曲げ強度保持率が80%未満もしくは表面にクラックが発生した場合に耐塩化カルシウム性悪い(×)と判定した。

[0053] [総合評価]

シャルピー衝撃値が10kJ/m²以上、流動性良好(MFRが20(g/10分)以上)(○)、曲げ弾性率が1.5GPa以下、耐加水分解性良好(○)、EVA接着性良好(○)、耐塩化カルシウム性良好(○)の条件のすべてを満たす場合に総合評価(○)とし、いずれかの条件を満たさない場合に総合評価(×)とした。

[0054] [ポリブチレンテレフタレート樹脂(PBT)(A)]

A-1: 1200-211AL 固有粘度=0.61dl/g、カルボキシル末端=14meq/kg (CHANG CHUN PLASTICS CO., LTD.)

A-2: 1200-211E 固有粘度=0.68dl/g、カルボキシル末端=21meq/kg (CHANG CHUN PLASTICS CO., LTD.)

A-3: 1200-211D 固有粘度=0.74dl/g、カルボキシル末端=14meq/kg (CHANG CHUN PLASTICS CO., LTD.)

A-4: 1200-211M 固有粘度=0.84dl/g、カルボキシル末端=12meq/kg (CHANG CHUN PLASTICS CO., LTD.)

[ポリアミド(PA6)]

PA6: Akulon K122 相対溶液粘度(ギ酸)=2.25、K

1 2 2 (DSM社、オランダ)

[0055] [結晶性ポリエステルエラストマー (B)]

ジメチルテレフタレート、1, 4-ブタンジオール、及び数平均分子量が1000のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを原料として、表1に示す組成の結晶性ポリエステルエラストマー (B-1)、(B-2)を合成した。得られたポリエステルエラストマーの組成と各種物性を表1に示す。

[0056]

[表1]

表1

略号	組成(質量%)		物性	
	PBT	PTMG	還元粘度 (dl/g)	融点(°C)
B-1	56	44	1.92	200
B-2	64	36	1.75	203

PBT:ポリブチレンテレフタレート
PTMG:ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール

[0057] [変性オレフィン系樹脂 (C)]

C-1: ボンドファースト7M (住友化学工業社製 エチレン/アクリル酸メチル/グリシジルメタクリレート共重合体、ガラス転移温度 -33°C GMA含有量6%)

C-2: ボンドファースト7L (住友化学工業社製 エチレン/アクリル酸メチル/グリシジルメタクリレート共重合体、ガラス転移温度約 -33°C GMA含有量3%)

C-3: タフマーMH5020 (三井化学株式会社製 エチレン/ブテン-1/無水マレイン酸共重合体 ガラス転移温度約 -60°C)

[0058] [カルボジイミド化合物 (D-1)]

4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (以下HMDIとも記載する) 262gに、カルボジイミド化触媒として3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド (以下、カルボジイミド化触媒と略す) 1.5gを加え、窒素をバブリングしながら、 185°C で28時間縮合反応させることにより、HMDI由来のポリカルボジイミド (D-1) (重合度=20、イソシアネート基含有率1.8%)を得た。

[0059] [カルボジイミド化合物 (D-2)]

市販のポリカルボジイミド (日清紡ケミカル (株) 製「HMV-15CA」)を使用した。

[0060] [酸化防止剤]

実施例、比較例の作製においてコンパウンド時にヒンダードフェノール系安定剤イルガノックス1010 (BASF社製)と硫黄系安定剤シーノックス412S (シプロ化成社製)をそれぞれ0.2質量部添加した。

[0061] [離型剤、顔料]

実施例、比較例の作成においてコンパウンド時に以下の離型剤0.6質量部、黒顔料マスター1.0質量部 (カーボンブラックとして)を添加した。

離型剤: WE40 (クラリアント社製モンタン酸エステルワックス)

黒顔料: ABF-T-9801 (レジノカラー社製 カーボンブラックマ

スターバッチ)

[0062] [実施例 1 ～ 3、比較例 1 ～ 7]

上記ポリブチレンテレフタレート樹脂 (A)、結晶性ポリエステルエラストマー (B)、変性ポリオレフィン系樹脂 (C)、カルボジイミド化合物 (D)、酸化防止剤、離型剤、黒顔料の各成分を表 2 に記載の配合比でドライブレンドし、35 mm φ 二軸押出機 (東芝機械社製) を用いて、240 ～ 260 °C の温度設定で熔融混練してストランド状に押出し、水冷してペレタイザーでペレット化した。得られたペレットを 100 °C にて 5 時間減圧乾燥しポリエステル樹脂組成物を得た。評価結果を表 2 に示す。

[0063]

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
	50	40	60	50	40 20	50	50	80	60	
(A) PBT (A1) IV=0.81 PBT (A2) IV=0.68 PBT (A3) IV=0.74 PBT (A4) IV=0.84 PA6	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
(B) ポリエステルエラストマー(B1) ポリエステルエラストマー(B2)	40	40	30	40	30	40	40		40	
(C) 変性オレフィン系樹脂(C1) 変性オレフィン系樹脂(C2) 変性オレフィン系樹脂(C3)	10	10	10	10	10	10	10	20		20
(D) カルボジイミド化合物(D1) カルボジイミド化合物(D2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5	
その他の成分	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ヒンダードフェノール系安定剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫黄系安定剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
離型剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
黒顔料	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
曲げ弾性率	0.65	0.65	0.64	0.76	0.89	0.71	0.77	0.60	0.82	0.62
MFR	25.0	22.0	26.0	8.0	11.0	3.1	4.6	1.0	55.0	3.0
流動性	○	○	○	×	×	×	×	×	○	×
シャルピー衝撃値(-30℃)	20	24	21	24	20	25	20	26	4	20
耐加水分解性	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○
EVA接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
耐塩化カルシウム性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
総合評価	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×

[0064] 表2の結果から明らかなように、実施例1～3のポリエステル樹脂組成物は、柔軟で流動性が高く、-30℃におけるシャルピー衝撃値が高いだけで

なく、耐加水分解性やEVAとの接着性に優れる。比較例1～7は、PBTをベースとしていないか、PBTをベースとしているがPBTの固有粘度や配合する成分の種類と量が適切でないため、いずれかの特性において実施例より劣る結果となっている。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、柔軟で、流動性、耐加水分解性、異樹脂との接着性、低温衝撃性をバランス良く兼ね備えていることから、自動車外装部材や外装鋼板や外装樹脂成型品の穴をふさぐプラスチック成型品として好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリブチレンテレフタレート樹脂（A）40～65質量部、結晶性ポリエステルエラストマー（B）15～50質量部、及び変性オレフィン系樹脂（C）5～20質量部からなる樹脂組成物100質量部に対してカルボジイミド化合物（D）を0.1～5質量部配合したポリエステル樹脂組成物であって、260℃の温度、2160gの荷重条件でのMFR（g／10分）が20以上であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。
- [請求項2] ポリブチレンテレフタレート樹脂（A）の固有粘度が0.50dl／g以上0.65dl／g未満であることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項3] 曲げ弾性率が1.5GPa以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項4] 前記変性オレフィン系樹脂（C）が、無水マレイン酸またはメタクリル酸グリシジル0.01～15質量％を共重合したエチレン共重合体から選択される一種以上のエチレン系樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項5] 結晶性ポリエステルエラストマー（B）が、芳香族ジカルボン酸と脂肪族又は脂環族ジオールとから構成される結晶性ポリエステルからなるハードセグメントと、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリカーボネートからなる群から選択される少なくとも1種のソフトセグメントとを含有し、前記ソフトセグメント成分の含有量が10～85質量％であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項6] 酢酸ビニル共重合体と熱溶着させた後の接着強度が4MPa以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物からなる

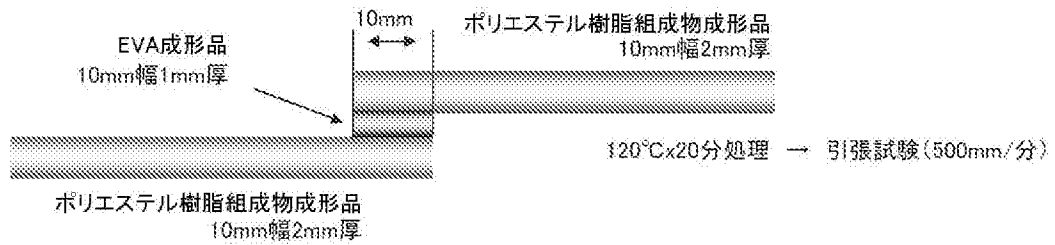
ことを特徴とする自動車外装用成型品。

[図1]

図1：ポリエステル樹脂組成物と酢酸ビニル共重合体（EVA）との接着性評価方法

<試験方法>

- ① 10mm幅x2mm厚のポリエステル樹脂組成物の成形品間に10mmx1mm厚のEVA成形品を挟み込む。
- ② 120℃20分間 熱溶着させた後に、速度500mm/分の速度で引張試験を実施した。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/080639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/02(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, C08L63/00(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)

C08L67/02, C08K5/29, C08L23/00, C08L63/00

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 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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.
X Y	JP 2009-215347 A (Wintech Polymer Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims; paragraphs [0020], [0031], [0086]; examples & WO 2009/110230 A1 & CN 101945946 A	1-6 7
Y A	JP 2009-173899 A (Toray Industries, Inc.), 06 August 2009 (06.08.2009), paragraph [0074] (Family: none)	7 1-6
A	JP 2001-31851 A (Toray Industries, Inc.), 06 February 2001 (06.02.2001), entire text (Family: none)	1-7



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

21 January 2016 (21.01.16)

Date of mailing of the international search report

02 February 2016 (02.02.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/080639

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-171478 A (Bridgestone Corp.), 05 July 2007 (05.07.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	WO 2009/150831 A1 (Wintech Polymer Ltd.), 17 December 2009 (17.12.2009), entire text & US 2011/0098388 A1 entire text & CN 102056986 A	1-7
A	WO 2011/058992 A1 (Wintech Polymer Ltd.), 19 May 2011 (19.05.2011), entire text & US 2012/0232200 A1 entire text & CN 102612540 A & TW 201124443 A	1-7
A	WO 2011/111547 A1 (Wintech Polymer Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), entire text & JP 5778659 B	1-7
A	JP 2011-207927 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2012-107155 A (Toyobo Co., Ltd.), 07 June 2012 (07.06.2012), entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2012/147811 A1 (Wintech Polymer Ltd.), 01 November 2012 (01.11.2012), entire text & US 2014/0058015 A1 entire text & CN 103492485 A & TW 201309464 A	1-7
A	JP 2014-516105 A (LG Chem, Ltd.), 07 July 2014 (07.07.2014), entire text & US 2014/0058019 A1 entire text & WO 2013/162184 A1 & EP 2805998 A1 & KR 10-2013-0124186 A & CN 103649221 A	1-7

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, C08K5/29(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, C08L63/00(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. C08L67/02, C08K5/29, C08L23/00, C08L63/00

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 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
X Y	JP 2009-215347 A (ウィンテックポリマー株式会社) 2009.09.24, 特許請求の範囲, [0020], [0031], [0086], 実施例 & WO 2009/110230 A1 & CN 101945946 A	1-6 7
Y A	JP 2009-173899 A (東レ株式会社) 2009.08.06, [0074] (ファミリーなし)	7 1-6
A	JP 2001-31851 A (東レ株式会社) 2001.02.06, 全文 (ファミリーなし)	1-7

☒ 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 1 . 0 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 2 . 2 0 1 6

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)

藤井 勲

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

4 J

9 1 2 1

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
A	JP 2007-171478 A (株式会社ブリヂストン) 2007.07.05, 全文全図 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2009/150831 A1 (ウィンテックポリマー株式会社) 2009.12.17, 全文 & US 2011/0098388 A1, 全文 & CN 102056986 A	1-7
A	WO 2011/058992 A1 (ウィンテックポリマー株式会社) 2011.05.19, 全文 & US 2012/0232200 A1, 全文 & CN 102612540 A & TW 201124443 A	1-7
A	WO 2011/111547 A1 (ウィンテックポリマー株式会社) 2011.09.15, 全文 & JP 5778659 B	1-7
A	JP 2011-207927 A (東レ・デュポン株式会社) 2011.10.20, 全文 (フ ァミリーなし)	1-7
A	JP 2012-107155 A (東洋紡績株式会社) 2012.06.07, 全文 (ファミ リーなし)	1-7
A	WO 2012/147811 A1 (ウィンテックポリマー株式会社) 2012.11.01, 全文 & US 2014/0058015 A1, 全文 & CN 103492485 A & TW 201309464 A	1-7
A	JP 2014-516105 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2014.07.07, 全 文 & US 2014/0058019 A1, 全文 & WO 2013/162184 A1 & EP 2805998 A1 & KR 10-2013-0124186 A & CN 103649221 A	1-7