

(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  
2020年12月10日(10.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/246335 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08J 3/20* (2006.01)      *C08L 67/02* (2006.01)  
*C08K 5/49* (2006.01)      *C08K 3/32* (2006.01)  
 Shizuoka (JP). 五島 一也(GOSHIMA, Kazuya);  
 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリ  
 プラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/020897 (74) 代理人: 園田・小林特許業務法人 (SONODA  
 & KOBAYASHI INTELLECTUAL PROPERTY  
 LAW); 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目  
 1番1号 新宿三井ビル34階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2020年5月27日(27.05.2020)
- (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 2019-103728 2019年6月3日(03.06.2019) 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, DJ, DK, DM, DO,  
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
 HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,  
 KN, KP, KR, KW, 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,  
 ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
 US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (71) 出願人: ポリプラスチック株  
 式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP];  
 〒1088280 東京都港区港南二丁目18  
 番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松崎 流成 (MATSUZAKI, Ryusei);  
 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプ  
 ラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 坂田 耕  
 一(SAKATA, Kouichi); 〒4168533 静岡県富士市  
 宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及びその製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a resin composition suited to the production of a molded article having an excellent appearance as well as excellent thermal stability. [Solution] A resin composition that contains 0.1-1.0 mass part of a phosphorus compound per 100 total mass parts of a polybutylene terephthalate resin and a polyethylene terephthalate resin and satisfies formulas I and II. Formula I: Crystallization temperature  $T_{c1}$  (°C)  $\leq 195$  °C Formula II: [Crystallization temperature  $T_{c1}$  (°C)] - [crystallization temperature  $T_{c3}$  (°C)]  $\leq 15$  °C (in the formula,  $T_{c1}$  represents the peak temperature of the maximum endothermic peak of a DSC curve in differential scanning calorimetry in the first cycle of temperature lowering and  $T_{c3}$  represents the peak temperature (°C) of the maximum endothermic peak of the DSC curve in differential scanning calorimetry in the third cycle of temperature lowering when three cycles of a cycle consisting of raising the temperature from 40°C to 280°C at a temperature elevation rate of 10°C/min and lowering the temperature from 280°C to 40°C at a temperature lowering rate of 10°C/min are performed.

(57) 要約: 【課題】 外観性が優れかつ熱安定性にも優れている成形品の製造に適した樹脂組成物、及びその製造方法を提供する。 【解決手段】 ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂を合計100質量部に対してリン化合物を0.1~1.0質量部含有し、以下の式I及び式IIを満たす、樹脂組成物とする。式I: 結晶化温度  $T_{c1}$  (°C)  $\leq 195$  °C 式II: [結晶化温度  $T_{c1}$  (°C)] - [結晶化温度  $T_{c3}$  (°C)]  $\leq 15$  °C (式中、 $T_{c1}$ は、JIS K 7121に基づいて昇温速度10°C/分で40°Cから280°Cまで昇温させ、降温速度10°C/分で280°Cから40°Cまで降温させるサイクルを3サイクル行なったときの、1サイクル目の降温での示差走査熱量測定におけるDSC曲線の最大吸熱ピークのピーク温度を表し、 $T_{c3}$ は、3サイクル目の降温での示差走査熱量測定におけるDSC曲線の最大吸熱ピークのピーク温度(°C)を表す。)

WO 2020/246335 A1

(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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：樹脂組成物及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT樹脂）は、機械的特性、電気的特性、耐熱性、耐薬品性及び耐溶剤性等の諸特性に優れるため、エンジニアリングプラスチックとして、自動車用部品、電気・電子部品等の種々の用途に広く利用されている。

PBT樹脂は、結晶化速度が比較的高い性質を有している。そのため、成形時に金型内での樹脂の固化速度を遅くして金型面の転写性を高め、それにより成形品の外観性を向上させる目的で、PBT樹脂をポリエチレンテレフタレート樹脂（PET樹脂）等の低結晶性のポリエステル樹脂とアロイ化して用いることがある。例えば、特許文献1には、アロイ樹脂として特定のPET樹脂を含むポリブチレンテレフタレート樹脂組成物が提案されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2018-203932号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] PBT樹脂とPET樹脂とを含むポリエステル系樹脂組成物は、熔融時にPBT樹脂とPET樹脂との間でエステル交換反応が進行し易い。エステル交換反応が進行し過ぎると、樹脂組成物の融点や結晶化温度が大きく変化してしまうことがある。そうした場合は成形品の物性が低下したり、金型からの離型性などの成形性が悪化したりする等の熱安定性が低下するという問題が起こる場合がある。

[0005] 本発明は、外観性が優れかつ熱安定性にも優れている成形品の製造に適し

た樹脂組成物、及びその製造方法を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、樹脂組成物の結晶化温度が特定の条件を満たす場合に、成形品の良外観性及び熱安定性を両立できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、以下に関するものである。

[1] ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂を合計100質量部、及びリン化合物を0.1~1.0質量部含有し、以下の式I及び式IIを満たす、樹脂組成物。

式I: 結晶化温度 $T_{c1}$  (°C)  $\leq 195$ °C

式II: [結晶化温度 $T_{c1}$  (°C)] - [結晶化温度 $T_{c3}$  (°C)]  $\leq 15$ °C

(式中、 $T_{c1}$ は、JIS K7121に基づいて昇温速度10°C/分で40°Cから280°Cまで昇温させ、降温速度10°C/分で280°Cから40°Cまで降温させるサイクルを3サイクル行なったときの、1サイクル目の降温での、示差走査熱量測定(DSC)におけるDSC曲線の最大吸熱ピークのピーク温度(°C)を表し、 $T_{c3}$ は、3サイクル目の降温での、示差走査熱量測定(DSC)におけるDSC曲線の最大吸熱ピークのピーク温度(°C)を表す。)

[2] ポリエチレンテレフタレート樹脂の含有量が、ポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対して50~80質量部である、[1]に記載の樹脂組成物。

[3] 自動車用内装部品及び/又は自動車用外装部品の製造に用いられる、[1]又は[2]に記載の樹脂組成物。

[4] リン化合物が有機リン化合物を含有し、有機リン化合物の含有量が、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂の合計100質量部に対して0.1~0.2質量部である、[1]から[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[5] エステル交換促進剤をさらに含有し、エステル交換促進剤の含有量が、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂の合計100質量部に対して0.01~2質量部である、[1]から[4]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[6] ハロゲン系難燃剤を含まない、又はハロゲン系難燃剤の含有量が全樹脂組成物中に5質量%以下である、[1]から[5]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[7] [1]から[6]のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法であり、ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂とを以下の式ⅠⅠⅠを満たす条件で熱処理して樹脂混合物を得、該樹脂混合物とリン化合物とを混合して樹脂組成物を得る、樹脂組成物の製造方法。

$$\text{式ⅠⅠⅠ： } 12000 (\text{°C} \cdot \text{s}) \leq \text{温度 (°C)} \times \text{時間 (s)} \leq 180000 (\text{°C} \cdot \text{s})$$

[8] ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂とを加熱容器内で溶融し滞留させることにより熱処理し、引き続き加熱容器内にリン化合物を添加して加熱混合し樹脂組成物を得る、[7]に記載の製造方法。

[9] ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂とを溶融押出しすることにより、熱処理された樹脂混合物を得、次いで該樹脂混合物とリン化合物とを加熱混合し樹脂組成物を得る、[7]に記載の製造方法。

[10] [1]から[6]のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法であり、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂を混合し樹脂混合物を得ること、前記樹脂混合物を以下の式ⅠⅠⅠを満たす条件で熱処理すること、

$$\text{式ⅠⅠⅠ： } 12000 (\text{°C} \cdot \text{s}) \leq \text{温度 (°C)} \times \text{時間 (s)} \leq 180000 (\text{°C} \cdot \text{s})$$

及び、熱処理された前記樹脂混合物とリン化合物とを混合すること、を含

む、樹脂組成物の製造方法。

[11] [1] から [6] のいずれかに記載の樹脂組成物を用いた成形品。

[12] 自動車用内装部品又は自動車用外装部品である、[11] に記載の成形品。

### 発明の効果

[0007] 本発明によれば、外観性が優れかつ熱安定性にも優れている成形品の製造に適した樹脂組成物、及びその製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]外観性の評価に用いた射出成形品（自動車アウトードアハンドルエスカッション）の形状を示す模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

[0010] [樹脂組成物]

本実施形態に係る樹脂組成物は、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、及びリン化合物を含有する。

[0011] (ポリブチレンテレフタレート樹脂)

ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT樹脂）は、少なくともテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体（ $C_{1-6}$ のアルキルエステルや酸ハロゲン化物等）を含むジカルボン酸成分と、少なくとも炭素原子数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性誘導体（アセチル化物等）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樹脂である。本実施形態において、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（つまりブチレンテレフタレート単位が100モル%）に限らず、ブチレンテレフタレート単位を60モル%以上含有する共重合体であればよく、ブチレンテレフタレート単位を75モル%以上95モル%以下含有する共重合体とすることもできる。ポリ

ブチレンテレフタレート単位が60モル%未満の場合、結晶化速度が遅く、離型性が低下する。

[0012] 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、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されないが、 $30\text{ meq/kg}$ 以下が好ましく、 $25\text{ meq/kg}$ 以下がより好ましい。

[0013] ポリブチレンテレフタレート樹脂の固有粘度（ $IV$ ）は本発明の目的を阻害しない範囲で特に制限されないが、 $0.60\text{ dL/g}$ 以上 $1.2\text{ dL/g}$ 以下であるのが好ましく、さらに好ましくは $0.65\text{ dL/g}$ 以上 $0.9\text{ dL/g}$ 以下である。かかる範囲の固有粘度のポリブチレンテレフタレート樹脂を用いる場合には、得られるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物が特に成形性に優れたものとなる。また、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して、固有粘度を調整することもできる。例えば、固有粘度 $1.0\text{ dL/g}$ のポリブチレンテレフタレート樹脂と固有粘度 $0.7\text{ dL/g}$ のポリブチレンテレフタレート樹脂とをブレンドすることにより、固有粘度 $0.9\text{ dL/g}$ のポリブチレンテレフタレート樹脂を調製することができる。ポリブチレンテレフタレート樹脂の固有粘度（ $IV$ ）は、例えば、 $\alpha$ -クロロフェノール中で温度 $35^\circ\text{C}$ の条件で測定することができる。

[0014] ポリブチレンテレフタレート樹脂の調製において、モノマー成分としてテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を用いる場合、例えば、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル等の $C_{8-14}$ の芳香族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の $C_{4-16}$ のアルカンジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の $C_{5-10}$ のシクロアルカンジカルボン酸；これらのジカルボン酸成分のエステル形成性誘導体（ $C_{1-6}$ のアルキルエステル誘導体や酸ハロゲン化物等）を用いることができる。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

- [0015] これらのジカルボン酸成分の中では、イソフタル酸等の $C_{8-12}$ の芳香族ジカルボン酸、及び、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の $C_{6-12}$ のアルカンジカルボン酸がより好ましい。
- [0016] ポリブチレンテレフタレート樹脂の調製において、コモノマー成分として1, 4-ブタンジオール以外のグリコール成分を用いる場合、例えば、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-オクタンジオール等の $C_{2-10}$ の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等のポリオキシアルキレングリコール；シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールA等の脂環式ジオール；ビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル等の芳香族ジオール；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モル付加体等の、ビスフェノールAの $C_{2-4}$ のアルキレンオキサイド付加体；又はこれらのグリコールのエステル形成性誘導体（アセチル化物等）を用いることができる。これらのグリコール成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。
- [0017] これらのグリコール成分の中では、エチレングリコール、トリメチレングリコール等の $C_{2-6}$ のアルキレングリコール、ジエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール、又は、シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ジオール等がより好ましい。
- [0018] ジカルボン酸成分及びグリコール成分の他に使用できるコモノマー成分としては、例えば、4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4-カルボキシ-4'-ヒドロキシビフェニル等の芳香族ヒドロキシカルボン酸；グリコール酸、ヒドロキシカプロン酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン（ $\epsilon$ -カプロラクトン等）等の $C_{3-12}$ ラクトン；これらのコモノマー成分のエステル形成性誘導体（ $C_{1-6}$ のアルキルエス

テル誘導体、酸ハロゲン化物、アセチル化物等)が挙げられる。

[0019] ポリブチレンテレフタレート樹脂の結晶化温度  $T_{c1\_PBT}$  は、樹脂組成物の外観性をより高める点で、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $140^{\circ}\text{C}\sim 198^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $160^{\circ}\text{C}\sim 195^{\circ}\text{C}$ であることがさらに好ましく、 $180\sim 195^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。なお、結晶化温度  $T_{c1\_PBT}$  は、JIS K7121に基づいてDSC (示差走査熱量測定)により測定される、 $40^{\circ}\text{C}$ から昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で  $260^{\circ}\text{C}$ まで昇温後、降温速度  $-10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて  $40^{\circ}\text{C}$ まで降温する操作を3回繰り返した際の、1サイクル目の結晶化温度のピークとする。なお、ポリブチレンテレフタレート樹脂は溶融混練により結晶化温度が上昇することがある。例えば  $1\text{V}$ が  $0.70\text{dL}/\text{g}$ のホモポリブチレンテレフタレート樹脂について重合直後は結晶化温度が  $176^{\circ}\text{C}$ だったものを溶融混練すると押出条件次第で  $198^{\circ}\text{C}$ まで上昇することなどがある。したがって、前記温度は溶融混練後の値であり、例えば日本製鋼所製TEX30の2軸押出機を用いた場合、 $260^{\circ}\text{C}$ 、 $15\text{kg}/\text{hr}$ 、 $130\text{rpm}$ の条件で溶融混練した後のポリブチレンテレフタレート樹脂の結晶化温度を指す。

[0020] ポリブチレンテレフタレート樹脂の含有量は、樹脂組成物の全質量の  $5\sim 80$ 質量%であることが好ましく、 $10\sim 70$ 質量%であることがより好ましく、 $15\sim 60$ 質量%であることがさらに好ましい。

[0021] (ポリエチレンテレフタレート樹脂)

ポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET樹脂)としては、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体 ( $\text{C}_{1-6}$ アルキルエステルや酸ハロゲン化物等)と、ジオール成分としてエチレングリコール又はそのエステル形成性誘導体 (アセチル化物等)とを、公知の方法に従って重縮合して得られるポリエチレンテレフタレート樹脂を用いることができる。

[0022] ポリエチレンテレフタレート樹脂は、変性成分としてテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体以外の他の芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体 ( $\text{C}_{1-6}$ アルキルエステルや酸ハロゲン化物等)に由来する繰り返し

し単位を、例えばジカルボン酸成分由来の全繰り返し単位に対して、0モル%を超え15モル%以下有していてもよい。

また、ポリエチレンテレフタレート樹脂は、変性成分としてエチレングリコール又はそのエステル形成性誘導体以外の他のジオール又はそのエステル形成性誘導体（アセチル化物等）に由来する繰り返し単位を、例えばジオール成分由来の全繰り返し単位に対して0モル%を超え1モル%以下有していてもよい。

[0023] テレフタル酸以外の他の芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル等の $C_{8-14}$ の芳香族ジカルボン酸、又はこれらのジカルボン酸成分のエステル形成性誘導体（ $C_{1-6}$ のアルキルエステル誘導体や酸ハロゲン化物等）が挙げられる。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0024] エチレングリコール以外の他のグリコール又はそのエステル形成性誘導体としては、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、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-オクタンジオール等の $C_{2-10}$ の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等のポリオキシアルキレングリコール；シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノールA等の脂環式ジオール；ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等の芳香族ジオール；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モル付加体等の、ビスフェノールAの $C_{2-4}$ のアルキレンオキサイド付加体；又はこれらのグリコールのエステル形成性誘導体（アセチル化物等）が挙げられる。これらのグリコール成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0025] ポリエチレンテレフタレート樹脂の結晶化温度 $T_c$   $1_{PET}$ は、樹脂組成物の外観性をより高める点で、210℃以下であることが好ましく、205℃以

下であることがより好ましく、200℃以下であることがさらに好ましい。  
なお、結晶化温度 $T_{c1\_PET}$ は、JIS K7121に基づいてDSC（示差走査熱量測定）により測定される、40℃から昇温速度10℃/分で280℃まで昇温後、降温速度-10℃/分にて40℃まで降温する操作を3回繰り返した際の、1サイクル目の結晶化温度のピークとする。

[0026] ポリエチレンテレフタレート樹脂の含有量は、ポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対して、ポリエチレンテレフタレート樹脂50～80質量部であることが好ましく、55～75質量部であることがより好ましく、60～70質量部であることがさらに好ましい。ポリエチレンテレフタレート樹脂の含有量を上記範囲にすることで、成形性を高めることができるとともに、成形時に金型面の転写性をより高めて成形品の外観性をより高めることができる。

[0027] 一実施形態において、樹脂組成物は、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂を主成分とすることが好ましい。「主成分」とは、樹脂組成物中にポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂を合計50質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、又は90質量%以上含有することを意味している。

[0028] 樹脂組成物は、発明の効果を阻害しない範囲で、PBT樹脂及びPET樹脂以外に、ポリカーボネート樹脂（PC樹脂）、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂（PTT樹脂）、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート樹脂（PCT樹脂）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリルスチレン-ブタジエン共重合体（ABS樹脂）、ポリスチレン樹脂（PS樹脂）等の他の非晶性樹脂を含んでいてもよい。これらの非晶性樹脂は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0029] 但し、非晶性樹脂がポリエステル系樹脂である場合、PBT樹脂やPET樹脂とのエステル交換により、成形性や機械的物性に影響を与える可能性があるため、ポリエステル系の非晶性樹脂を含有する場合は、樹脂組成物全体

の10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0030] (リン化合物)

リン化合物としては、有機リン化合物（例えば、有機ホスフェート、有機ホスファイト、有機ホスホネート、及び／又は有機ホスホナイト等）、及び無機リン化合物（アルカリ金属リン酸塩、及び／又はアルカリ土類金属リン酸塩等）等が挙げられ、これらから選択された少なくとも1種を用いることができる。リン化合物は、液状又は固体状のいずれであってもよい。リン化合物を含有することで、熱安定性を高め、良外観性と優れた熱安定性とを両立することができる。

[0031] 有機ホスフェートとしては、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乃至ジC<sub>6-24</sub>アルキルエステル等）、リン酸のモノ乃至トリアリールエステル（モノ又はジフェニルホスフェート等のモノ又はジC<sub>6-10</sub>アリールエステル等）等が挙げられる。

[0032] 有機ホスファイトとしては、例えば、ビス（2，4-ジ-*t*-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、ビス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）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が挙げられる。

[0033] 有機ホスホネートとしては、ジステアリルホスホネート等のモノ又はジアリールホスホネート（C<sub>6-24</sub>アルキルホスホネート等）；ジフェニルホスホネート、ジ（*n*-ニルフェニル）ホスホネート等のアリール基に置換基を有していてもよいアリールホスホネート（C<sub>6-10</sub>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<sub>6-10</sub>アリール-C<sub>1-6</sub>アルキル）ホスホネート等）等が挙げられる。

[0034] 有機ホスホナイトとしては、例えば、テトラキス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）-4，4'-ピフェニレンホスホナイト等が挙げられる。

[0035] アルカリ金属リン酸塩としては、リン酸塩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を例示することができる。

アルカリ土類金属リン酸塩としては、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）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。アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩は、無水物又は含水物のいずれであってもよい。

[0036] これらのリン化合物のうち、より優れた外観性の観点では有機リン系安定剤を用いることが好ましい。

[0037] リン化合物の含有量は、PBT樹脂とPET樹脂の含有量の合計100質量部に対して0.1～1.0質量部であり、より好ましくは0.1～0.9質量部である。リン化合物の含有量を上記範囲内にすることで、熱安定性をより高めることができる。リン化合物が無機リン化合物を含有する場合、無機リン化合物の含有量は、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂の合計100質量部に対して、好ましくは0.2～0.8質量部であり、より好ましくは0.3～0.6質量部である。リン化合物が有機リン化合物を含有する場合、有機リン化合物の含有量は、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂の合計100質量部に対して好ましくは0.1～0.2質量部である。

[0038] （エステル交換促進剤）

樹脂組成物は、エステル交換促進剤を含有することができる。エステル交換促進剤を含有することで、樹脂組成物がリン化合物として無機リン化合物（アルカリ金属リン酸塩、アルカリ土類金属リン酸塩等）を含有する場合に

優れた外観性を維持することができる。

[0039] エステル交換促進剤としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ピロアンチモン酸ナトリウム等のアンチモン化合物；二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物；テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタンアルコラート、テトラフェニルチタネート等のチタンフェノラート等のチタン化合物；ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキシド、シクロヘキサヘキシルジスズオキシド、ジドデシルスズオキシド、トリエチルスズヒドロキシド、トリフェニルスズヒドロキシド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイド、ブチルヒドロキシルスズオキシド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸等のスズ化合物；酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、燐酸水素マグネシウム等のマグネシウム化合物；酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、カルシウムアルコキシド、燐酸水素カルシウム等のカルシウム化合物等のアルカリ土類金属化合物の他、マンガン化合物、亜鉛化合物等を挙げることができる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0040] エステル交換促進剤の含有量は、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂の合計100質量部に対して0.01~2質量部であることが好ましく、0.02~1質量部であることがより好ましく、0.04~0.5質量部であることがさらに好ましい。

[0041] 一実施形態において、樹脂組成物は、リン化合物として無機リン化合物を含む場合、さらにエステル交換促進剤を含有することが好ましく、エステル交換促進剤としてアンチモン化合物を含有することがより好ましい。例えば、樹脂組成物は、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタ

レート樹脂、無機リン化合物、及びアンチモン化合物を含有するように構成することができる。この場合の各成分の含有量等は上記のとおりである。

[0042] 一実施形態において、樹脂組成物は、リン化合物として有機リン化合物を含む場合、エステル交換促進剤を含まないか、樹脂組成物中に0.01質量%以下とするように構成することができる。なお、この記載は、樹脂組成物がリン化合物として有機リン化合物を含む場合に、さらにエステル交換促進剤を含むことを排除するものではない。

[0043] (ハロゲン系難燃剤)

樹脂組成物は、ハロゲン系難燃剤を含まない、又はハロゲン系難燃剤の含有量が全樹脂組成物中に5質量%以下、又は1質量%以下であるように構成することができる。上記したエステル交換促進剤として用いられるアンチモン化合物は、一般的に、ハロゲン系難燃剤と共に用いられる難燃助剤としてポリブチレンテレフタレート樹脂を含む樹脂組成物に添加されることがある。しかし、本実施形態において、アンチモン化合物は難燃助剤ではなくエステル交換促進剤として用いることを主たる目的とするので、樹脂組成物はハロゲン系難燃剤を含んでいなくともよい。なお、本実施形態において、ハロゲン系難燃剤を含有することを排除するものではなく、樹脂組成物は所望の特性に応じてハロゲン系難燃剤等の公知の難燃剤を含有していてもよい。ハロゲン系難燃剤を含有する場合は、アンチモン化合物は、エステル交換促進剤として作用する他に、難燃助剤として作用することもできる。

[0044] ハロゲン系難燃剤としては、有機ハロゲン化物が挙げられる。有機ハロゲン化物としては、ハロゲン含有アクリル系樹脂、ハロゲン含有スチレン系樹脂、ハロゲン含有ポリカーボネート系樹脂、ハロゲン含有エポキシ化合物、ハロゲン含有フェノキシ樹脂、ハロゲン含有リン酸エステル、ハロゲン含有トリアジン化合物、ハロゲン含有イソシアヌル酸化合物、ハロゲン化ポリアリールエーテル化合物、ハロゲン化芳香族イミド化合物等が挙げられる。

[0045] (その他の添加剤)

樹脂組成物は、必要に応じて、樹脂組成物の流動性を向上させるための高

流動化剤を含有することができる。流動性を向上させることで、成形性を高めることができる。

高流動化剤としては、多価水酸基含有化合物が挙げられる。多価水酸基含有化合物としては、多価アルコールと脂肪酸の部分エステルを用いることができ、例えばグリセリンモノ12ヒドロキシステアレート、グリセリンモノステアレート、トリグリセリンモノステアレート、ペンタエリスリトールやジペンタエリスリトールの脂肪酸エステル等が挙げられ、これらから選択される1以上を用いることができる。

高流動化剤の含有量は、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂の合計100質量部に対して、0.1~4.0質量部であることが好ましく、0.5~3.0質量部であることがより好ましい。

[0046] 樹脂組成物は、必要に応じて、無機充填剤を含有することができる。無機充填剤を含有することで、高い機械的強度を付与することができる。

無機充填剤としては、ガラス繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維等の繊維状充填剤；カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、炭酸カルシウム等の粉粒状充填剤；マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等の板状充填剤等が挙げられる。無機充填剤の添加量は特に限定されず、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂の合計100質量部に対して200質量部以下であることが好ましく、150質量部以下であることがより好ましい。

[0047] 樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、離型剤、酸化防止剤、耐候安定剤、分子量調整剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、染料、顔料、潤滑剤、結晶化促進剤、結晶核剤、近赤外線吸収剤、有機充填剤等を含有することができるが、添加剤はこれらに限定されない。添加剤の含有量は、特に限定されず、樹脂組成物中、10質量%以下、又は5質量%以下とすることができる。

[0048] (結晶化温度)

樹脂組成物は、以下の式 I 及び式 II を満たす。

式 I : 結晶化温度  $T_{c1}$  (°C)  $\leq 195$  °C

式 II : 結晶化温度  $T_{c1}$  (°C) - 結晶化温度  $T_{c3}$  (°C)  $\leq 15$  °C

式 I, II 中の  $T_{c1}$  は、JIS K7121 に基づいて昇温速度  $10$  °C / 分で  $40$  °C から  $280$  °C まで昇温させ、降温速度  $10$  °C / 分で  $280$  °C から  $40$  °C まで降温させるサイクル試験を 3 サイクル行なったときの、1 サイクル目の降温での、示差走査熱量測定 (DSC) における DSC 曲線の最大吸熱ピークのピーク温度 (°C) を表し、式 II 中の  $T_{c3}$  は、上記サイクル試験における 3 サイクル目の降温での、示差走査熱量測定 (DSC) における DSC 曲線の最大吸熱ピークのピーク温度 (°C) を表す。なお、式 I において、 $T_{c1}$  の値は小数点第 1 位を四捨五入したものとする。同様に、式 II において、 $T_{c1} - T_{c3}$  の値は小数点第 1 位を四捨五入したものとする。

[0049] 式 I に関し、結晶化温度  $T_{c1}$  は、 $195$  °C 以下であり、好ましくは  $190$  °C 以下であり、より好ましくは  $185$  °C 以下である。結晶化温度  $T_{c1}$  を  $195$  °C 以下にすることで、成形品の外観性を高めることができる。

式 II に関し、結晶化温度  $T_{c1}$  と結晶化温度  $T_{c3}$  との差 [結晶化温度  $T_{c1}$  (°C)] - [結晶化温度  $T_{c3}$  (°C)] は、 $15$  °C 以下であり、好ましくは  $10$  °C 以下であり、より好ましくは  $5$  °C 以下である。結晶化温度  $T_{c1}$  と結晶化温度  $T_{c3}$  との差を  $15$  °C 以下にすることで、熱安定性を高めることができる。

[0050] 樹脂組成物の結晶化温度  $T_{c1}$ ,  $T_{c3}$  の調整は、PET 樹脂の結晶化温度及び／又は含有量で調整することの他、リン化合物の種類及び／又は含有量、及び／又は PBT 樹脂と PET 樹脂とのエステル交換反応を促進する添加剤 (エステル交換促進剤) を添加する等により行うことができる。

[0051] 例えば、リン化合物の含有量を少なくすると、結晶化温度  $T_{c1}$  は低くなる傾向にある。また、例えば、リン化合物として無機リン化合物を用いると、結晶化温度  $T_{c3}$  は高くなる傾向にある。さらに、エステル交換促進剤と

して三酸化アンチモンを用いると、結晶化温度  $T_c 1$  と  $T_c 3$  との差が大きくなる傾向にある。

[0052] 或いは、樹脂組成物の製造方法を工夫することによって、得られる樹脂組成物の結晶化温度  $T_c 1$  ,  $T_c 3$  を調整することもできる。製造方法については、後述する。

[0053] (用途)

樹脂組成物は、外観性が優れかつ熱安定性にも優れている成形品を製造することができるので、自動車用内装部品及び／又は外装部品、例えばドアミラーステー、インナー又はアウトドアハンドル、ベンチレーターフィン等の、外観面に露出する成形品用途に好適に用いることができる。こうした成形品の製造方法は、特に限定されず、例えば従来公知の射出成形、圧縮成形等によって形成することができる。

[0054] [製造方法]

樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではなく、当該技術分野で知られている設備及び方法を用いて製造することができる。例えば、必要な成分を混合し、1軸又は2軸の押出機又はその他の熔融混練装置を使用して混練し、成形用ペレットとして調製することができる。押出機又はその他の熔融混練装置は複数使用してもよい。また、全ての成分をホッパから同時に投入してもよいし、一部の成分はサイドフィード口から投入してもよい。

[0055] 本実施形態に係る樹脂組成物の製造方法において、得られる樹脂組成物の結晶化温度  $T_c 1$  ,  $T_c 3$  を製造方法で調整する観点から、ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂とを以下の式(1)を満たす条件で熱処理して樹脂混合物を得、その後、該樹脂混合物とリン化合物とを混合して樹脂組成物を得るように構成することができる。

[0056] 式(1) :  $12000 (\text{°C} \cdot \text{s}) \leq \text{温度} (\text{°C}) \times \text{時間} (\text{s}) \leq 180000 (\text{°C} \cdot \text{s})$

なお、式(1)において、温度(°C)は、加熱容器内の温度又は押出温度とし、時間(s)は、加熱容器内に樹脂を滞留させる時間とする。

[0057] 熱処理の温度（℃）及び時間（s）の積が12000℃・s以上となる条件でPBT樹脂とPET樹脂とを加熱処理した後にリン化合物を添加することで、 $T_c1$ が高くなり過ぎることを防ぐことができる。

熱処理の温度（℃）及び時間（s）の積が18000℃・s以下となる条件でPBT樹脂とPET樹脂とを加熱処理した後にリン化合物を添加することで、分解により粘度が低下し過ぎるのを防ぐことができる。

PBT樹脂とPET樹脂とを熱処理する際の樹脂の流量 $Q$ （kg/h）は、例えば、10～20kg/hとすることができ、回転数 $N$ （rpm）は、例えば、100～150rpmとすることができ。

[0058] PBT樹脂及びPET樹脂を含む樹脂混合物とリン化合物とを混合する際の条件は、特に限定されず、例えば、PBT樹脂又はPET樹脂の示差走査熱量計で測定される融点よりも10～30℃高い温度で60～240秒間溶融混練することができる。

溶融混練する際の樹脂の流量 $Q$ （kg/h）は、例えば、10～20kg/hとすることができ、回転数 $N$ （rpm）は、例えば、100～150rpmとすることができ。

[0059] PBT樹脂及びPET樹脂を事前に熱処理して樹脂混合物を得る方法、及び樹脂混合物とリン化合物とを混合する方法は、特に限定されず、公知の押出機又は溶融混練装置を用いて行うことができる。熱処理して樹脂混合物を得る工程は、通常は、加熱混練（加熱混合）しながら行われ、PBT樹脂とPET樹脂との樹脂アロイが得られる。PBT樹脂とPET樹脂とを熱処理して樹脂混合物を得る工程（以下、「熱処理する工程」ともいう。）と、樹脂混合物とリン化合物とを混合して樹脂組成物を得る工程（以下、「溶融混練する工程」ともいう。）とは、一連の工程としてもよく、別々の工程としてもよい。

[0060] 熱処理する工程と溶融混練する工程とを一連の工程とする方法としては、例えば、プラストミル等を用いてPBT樹脂とPET樹脂とを加熱容器内で溶融滞留させることにより熱処理した後、次いで加熱容器内にリン化合物を

添加して溶融混練することにより樹脂組成物を得る方法が挙げられる。

[0061] 熱処理する工程と溶融混練する工程とを別々の工程とする方法としては、例えば、押出機を用いてPBT樹脂とPET樹脂とを溶融押出しすることによりPBT樹脂及びPET樹脂を含む組成物ペレットを得た後、押出機又は溶融混練装置を用いて該組成物ペレットとリン化合物とを溶融混練して樹脂組成物を得る方法が挙げられる。熱処理する工程においてPBT樹脂とPET樹脂とを溶融押出しする回数は、得られる組成物の固有粘度の観点から選択することができ、例えば、1～10回とすることができる。

[0062] なお、その他の樹脂、無機充填及び／又はその他の添加剤等を添加するタイミングは、特に限定されず、PBT樹脂及びPET樹脂を事前に熱処理する工程で樹脂組成物に添加してもよいし、リン化合物を添加して溶融混練する工程で樹脂組成物に添加してもよい。

[0063] 一実施形態において、製造方法は、以下の工程を有するように構成することもできる。

i) ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂を混合し樹脂混合物を得る工程、

ii) 前記樹脂混合物を以下の式(1)を満たす条件で熱処理する工程、  
式(1)： $12000(\text{°C} \cdot \text{s}) \leq \text{温度}(\text{°C}) \times \text{時間}(\text{s}) \leq 180000(\text{°C} \cdot \text{s})$

iii) 熱処理された前記樹脂混合物とリン化合物とを混合する工程

[0064] 工程i)において樹脂を混合する方法は、特に限定されず、例えば、公知の攪拌混合装置、押出機又は溶融混練装置等を用いて行うことができる。

工程ii)において熱処理する方法、及び工程iii)において樹脂混合物とリン化合物とを混合する方法は、既に述べたPBT樹脂及びPET樹脂を事前に熱処理して樹脂混合物を得る方法、及び樹脂混合物とリン化合物とを混合する方法と、それぞれ同じ方法で行うことができる。

[0065] [成形品]

本実施形態に係る成形品は、上記した樹脂組成物を用いて成形された成形

品である。この成形品は、上記した樹脂組成物を用いているので、外観性が優れ、かつ熱安定性にも優れている。熱安定性に優れているので、成形性の悪化や溶融成形後の物性の低下を抑制することができる。成形品は、外観性及び熱安定性に優れているので、自動車用内装部品及び／又は自動車用外装部品、例えばドアミラーステー、インナー／アウトードアハンドル、ベンチレーターフィン等の、外観面に露出する成形品として好適に用いることができる。成形品の製造方法は、特に限定されず、例えば従来公知の射出成形、圧縮成形等によって形成することができる。

### 実施例

[0066] 以下に実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、これらの実施例により本発明の解釈が限定されるものではない。

[0067] 実施例及び比較例で用いた材料は、以下のとおりである。

ポリブチレンテレフタレート樹脂 (PBT) : 長春応化有限公司製、 $IV = 0.77$

ポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET) : Guangdong I V L PET Polymer 社製、 $IV = 0.76$

有機リン化合物 : ビス(2, 6-ジ-tert-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、ADEKA 社製、「アデカスタブPEP36」

無機リン化合物 : リン酸二水素ナトリウム、米山化学工業社製、「リン酸一ナトリウム」

三酸化アンチモン : 日本精鉱社製、「PATOX-M」

ガラス繊維 : 日本電気硝子社製、「ECS03T-187」

カーボンブラック : 三菱化学社製、「#750B」

高流動化剤 : グリセリンモノ12ヒドロキシステアレート、理研ビタミン社製、「リケマール HC-100」

離型剤 : ペンタエリスリトールステアリン酸エステル、日油社製、「ユニスターH476」

## [0068] [実施例 1、比較例 1～3]

表 1 に示す成分を表 1 に示す組成（質量部）でブレンドし、30 mm φ のスクリーを有する 2 軸押出機（（株）日本製鋼所製）にホッパから供給してシリンダー温度 260℃ で滞留時間が 50 秒間となるように熔融混練し、ペレット状の PBT 樹脂組成物を得た。

## [実施例 2]

PBT、PET を表 1 の「熱処理 1」に示す組成（質量部）でブレンドし、30 mm φ のスクリーを有する 2 軸押出機（（株）日本製鋼所製）にホッパから供給して表 1 記載の温度で熔融混練し、ペレット状の樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物と表 1 の「熱処理 2」に示す成分を表 1 の「熱処理 2」に示す組成（質量部）でブレンドし、同様の押出機でシリンダー温度 260℃ にて滞留時間が 50 秒間になるように熔融混練し、ペレット状の樹脂組成物を得た。

## [0069] [実施例 3～5、比較例 4～13]

表 1 の組成、熱処理条件及び熔融混練条件とした以外は、実施例 2 と同じ方法で樹脂組成物を得た。

## [0070] [実施例 6]

PBT、PET を表 1 に示す組成（質量部）でブレンドし、東洋精機社製ラボプラストミルを用いて、シリンダー温度 280℃、スクリー回転数 100 rpm にて、10 分間熔融混練させた。混練後リン化合物を表 1 に示す組成（質量部）となるよう添加し、2 分間混練し、樹脂組成物を得た。

## [0071] [実施例 7]

表 1 の熱処理条件及び熔融混練条件とした以外は、実施例 6 と同じ方法で樹脂組成物を得た。

## [0072] [物性]

（結晶化温度  $T_c 1$ ,  $T_c 3$ ）

上記で得られた樹脂組成物を用いて、JIS K7121 に基づき、DSC（示差走査熱量測定）により、昇温速度 10℃/分 で 40℃ から 280℃

まで昇温させ、降温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $280^{\circ}\text{C}$  から  $40^{\circ}\text{C}$  まで降温させるサイクルを3サイクル行なったときの、1サイクル目の降温での、DSC曲線の最大吸熱ピークのピーク温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) を  $T_{c1}$  として求め、3サイクル目の降温での、示差走査熱量測定 (DSC) におけるDSC曲線の最大吸熱ピークのピーク温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) を  $T_{c3}$  として求めた。結果を表1に示す。

なお、表1の実施例、比較例はPBTとPETアロイの組成物であり、融点  $T_m$  のピークが2つ認められたものは上段、下段と2つ記載している。また、結晶化温度  $T_c$  は何れの場合もピークが一つしか確認できなかった。

[0073] (固有粘度: IV)

上記で得られた樹脂組成物について、フェノール/テトラクロロエタン (質量比  $60/40$ ) の混合溶媒を用い、 $35^{\circ}\text{C}$  でウベローデ粘度管を使用して固有粘度 (IV) を測定した。結果を表1に示す。

[0074] [評価]

(外観性)

上記により得た実施例、比較例の各樹脂組成物を、 $140^{\circ}\text{C}$  で3時間乾燥させた後、住友重機械工業 (株) 製SG-150U SYCAP-MIVにより、シリンダー温度  $265^{\circ}\text{C}$ 、金型温度  $95^{\circ}\text{C}$ 、射出速度  $35\text{ mm/s}$ 、保圧力  $80\text{ MPa}$  の条件で、図1に示す自動車アウトードアハンドルエスカッションモデル (外観面に (株) 棚澤八光社のシボ規格TH-113のシボ加工を施したものを) を射出成形し、成形開始から約10ショット後の成形が安定した段階での成形品について、目視によりシボの転写状態を観察した。観察結果を以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

良: シボ面全体において良好な転写状態が確認されたもの

不良: シボの転写ムラが見られたもの

[0075] (熱安定性)

上記で測定した結晶化温度  $T_{c1}$ 、 $T_{c3}$  から  $\Delta T_c$  ( $T_{c1} - T_{c3}$ ) の値を算出し、以下の基準で熱安定性を評価した。結果を表1に示す。

良:  $T_{c1} - T_{c3} \leq 15^{\circ}\text{C}$

不良： $T_{c1} - T_{c3} > 15^{\circ}\text{C}$ 

[0076] [表1-1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	
熱処理1 (PBT/PET 樹脂 混合物調製)	成分 (質量部)	PBT		60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	
		PET		40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	
		三酸化アンチモン				0.02	0.50			
		高流動化剤								
	熱処理 条件	押出温度 (加熱温度、 $^{\circ}\text{C}$ )			320	260	260	260	280	280
		押出回数(回)			1	1	1	1	-	-
		滞留時間(s)			50	50	50	50	600	1200
		温度 $\times$ 時間 ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}$ )			16000	13000	13000	13000	168000	336000
		Q(kg/h)			15	15	15	15		
		N(rpm)			130	130	130	130		
熱処理2 (溶融混練)	成分 (質量部)	PBT/PET 樹脂混合物		100	100	100.02	100.50	100	100	
		PBT	63.31							
		PET	36.69							
		ガラス繊維	103.41	104.17	104.17	104.19	104.69			
		離型剤	1.24	1.25	1.25	1.25	1.26			
		カーボンブラック	2.07	2.08	2.08	2.08	2.09			
		有機リン化合物	0.10		0.10					
		無機リン化合物		0.83		0.83	0.84	0.40	0.40	
	熱処理 条件	押出温度( $^{\circ}\text{C}$ )	260	260	260	260	260	280	280	
		押出回数(回)	1	1	1	1	1			
		滞留時間(s)	50	50	50	50	50	120	120	
		Q(kg/h)	15	15	15	15	15	-	-	
		N(rpm)	130	130	130	130	130	-	-	
		物性	DSC ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tm1	221.3 248.4	220.4 245.8	220.8 248.4	221.6 249.5	221.4 247.2	218.9 243.5
Tm2	209.4			219.7 238.3	219.6 235.8	219.2	185.9	217.7 234.1	216.1 231.1	
Tm3	204.9			218.2 232.9	219.6	215.2	179.3	214.9 229.0	214.4 229.3	
Tc1	187.5			194.2	195.4	193.6	161.8	182.9	185.0	
Tc2	180.6			189.8	190.8	186.8	151.2	178.7	182.2	
Tc3	176.7			187.0	187.9	181.6	148.7	175.3	179.9	
$\Delta T_c(T_{c1}-T_{c3})$	10.8			7.1	7.5	12.0	13.1	7.7	5.1	
IV	0.70			0.61	0.66	0.68	0.70	0.659	0.559	
評価	外観	良	良	良	良	良	良	良		
	熱安定性	良	良	良	良	良	良	良		

[表1-2]

	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	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
熱処理1 (PBT/PET 樹脂 混合物調製)	成分 (質量部)												
	PBT			60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	PET			40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	三酸化アンチモン							0.05	0.10	0.30			
	高流動化剤										0.5	1.0	3.0
	押出温度 (加熱温度、°C)				260	260	280	300	260	260	260	260	260
	押出回数(回)			1	3	1	1	1	1	1	1	1	1
	熱処理 条件												
	滞留時間(s)			50	150	50	50	50	50	50	50	50	50
	温度×時間 (°C・s)			13000	39000	14000	15000	15000	13000	13000	13000	13000	13000
Q(kg/h)			15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
N(rpm)			130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	
熱処理2 (溶融混練)	PBT/PET 樹脂混合物												
	PBT	60.0	63.3	63.31									
	PET	40.0	36.7	36.69									
	成分 (質量部)												
	ガラス繊維		103.4	103.41	104.17	104.17	104.17	104.22	104.27	104.17	104.17	104.17	104.17
	離型剤		1.2	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
	カーボンブラック		2.1	2.07	2.08	2.08	2.08	2.08	2.09	2.08	2.08	2.08	2.08
	有機リン化合物												
	無機リン化合物												
	押出温度(°C)	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260
物性	熱処理 条件												
	押出回数(回)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	滞留時間(s)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	Q(kg/h)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	N(rpm)	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
	Tm1	222.3	221.2	222.4	220.9	221.9	221.1	221.1	221.3	221.1	221.9	220.9	221.1
		250.1	248.5	249.4	249.5	249.5	247.8	247.9	249.5	249.3	249.4	247.8	249.9
	Tm2	204.3	207.2	221.6	220.6	221.5	221.1	221.1	215.8	202.8	220.5	216.6	217.0
				239.4	237.4	235.7	236.6	236.7	235.7	235.7	238.1	237.9	237.9
	Tm3	196.5	198.3	220.2	219.3	217.9	219.8	219.8	203.0	191.3	189.5	214.9	214.6
Tc1	178.0	182.1	197.4	197.9	197.2	196.1	197.9	189.4	176.6	178.4	197.3	197.8	
Tc2	167.6	180.6	171.5	195.9	195.9	191.2	195.9	178.3	158.9	146.2	196.3	195.5	
Tc3	161.9	162.4	192.8	193.7	193.8	186.5	193.6	170.3	149.7	142.1	193.3	194.6	
ΔTc(Tc1-Tc3)	16.1	19.7	4.6	4.2	3.4	9.6	4.3	19.1	26.9	36.4	4.4	2.8	
IV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
評価	外観	良	良	不良	不良	不良	不良	良	良	良	不良	不良	不良
	熱安定性	不良	不良	良	良	良	良	不良	不良	不良	良	良	良

[0077] 表1に示すように、実施例で得られた樹脂組成物を用いた成形品は、外観性が優れかつ熱安定性にも優れている。

## 符号の説明

[0078] 1 成形品

## 請求の範囲

[請求項1] ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂を合計100質量部、及びリン化合物を0.1～1.0質量部含有し、以下の式I及び式IIを満たす、樹脂組成物。

$$\text{式 I : } \quad \text{結晶化温度 } T_{c1} (\text{°C}) \leq 195 \text{°C}$$

$$\text{式 II : } \quad [ \text{結晶化温度 } T_{c1} (\text{°C}) ] - [ \text{結晶化温度 } T_{c3} (\text{°C}) ] \leq 15 \text{°C}$$

(式中、 $T_{c1}$ は、JIS K7121に基づいて昇温速度 $10\text{°C}/\text{分}$ で $40\text{°C}$ から $280\text{°C}$ まで昇温させ、降温速度 $10\text{°C}/\text{分}$ で $280\text{°C}$ から $40\text{°C}$ まで降温させるサイクルを3サイクル行なったときの、1サイクル目の降温での、示差走査熱量測定(DSC)におけるDSC曲線の最大吸熱ピークのピーク温度( $\text{°C}$ )を表し、 $T_{c3}$ は、3サイクル目の降温での、示差走査熱量測定(DSC)におけるDSC曲線の最大吸熱ピークのピーク温度( $\text{°C}$ )を表す。)

[請求項2] ポリエチレンテレフタレート樹脂の含有量が、ポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対して50～80質量部である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 自動車用内装部品及び／又は自動車用外装部品の製造に用いられる、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[請求項4] リン化合物が有機リン化合物を含有し、  
有機リン化合物の含有量が、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂の合計100質量部に対して0.1～0.2質量部である、請求項1から3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項5] エステル交換促進剤をさらに含有し、  
エステル交換促進剤の含有量が、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂の合計100質量部に対して0.01～2質量部である、請求項1から4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

脂組成物。

[請求項6] ハロゲン系難燃剤を含まない、又はハロゲン系難燃剤の含有量が全樹脂組成物中に5質量%以下である、請求項1から5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 請求項1から6のいずれか一項に記載の樹脂組成物の製造方法であり、

ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂とを以下の式ⅠⅠⅠを満たす条件で熱処理して樹脂混合物を得、該樹脂混合物とリン化合物とを混合して樹脂組成物を得る、樹脂組成物の製造方法。

$$\text{式ⅠⅠⅠ： } 12000 (\text{°C} \cdot \text{s}) \leq \text{温度 (°C)} \times \text{時間 (s)} \leq 180000 (\text{°C} \cdot \text{s})$$

[請求項8] ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂とを加熱容器内で溶融し滞留させることにより熱処理し、引き続き加熱容器内にリン化合物を添加して加熱混合し樹脂組成物を得る、請求項7に記載の製造方法。

[請求項9] ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂とを溶融押出しすることにより、熱処理された樹脂混合物を得、次いで該樹脂混合物とリン化合物とを加熱混合し樹脂組成物を得る、請求項7に記載の製造方法。

[請求項10] 請求項1から6のいずれか一項に記載の樹脂組成物の製造方法であり、

ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂を混合し樹脂混合物を得ること、

前記樹脂混合物を以下の式ⅠⅠⅠを満たす条件で熱処理すること、

$$\text{式ⅠⅠⅠ： } 12000 (\text{°C} \cdot \text{s}) \leq \text{温度 (°C)} \times \text{時間 (s)} \leq 180000 (\text{°C} \cdot \text{s})$$

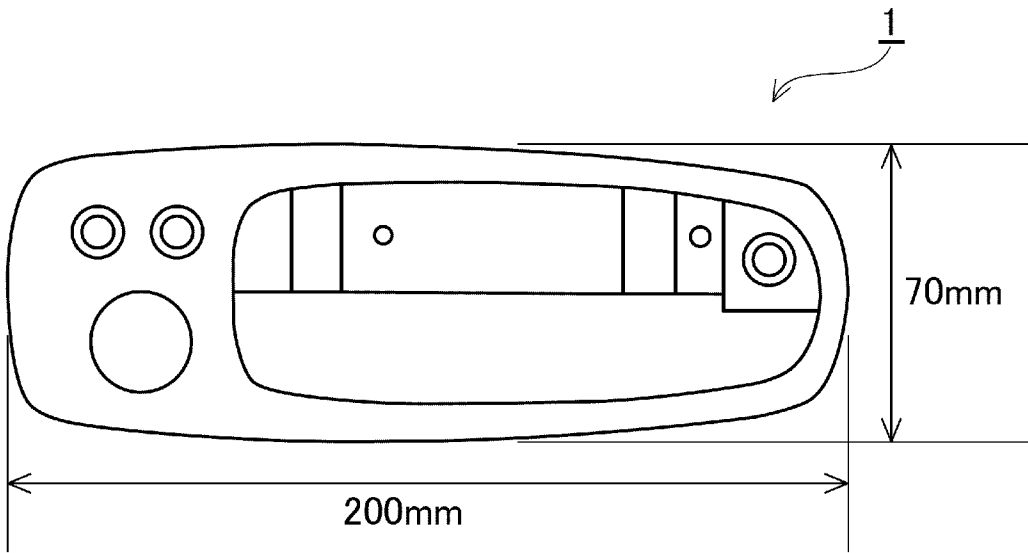
及び、熱処理された前記樹脂混合物とリン化合物とを混合すること

、を含む、樹脂組成物の製造方法。

[請求項11] 請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を用いた成形品  
。

[請求項12] 自動車用内装部品又は自動車用外装部品である、請求項 1 1 に記載  
の成形品。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/020897

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

COSJ 3/20(2006.01)i; C08K 5/49(2006.01)i; C08L 67/02(2006.01)i; C08K  
3/32(2006.01)i  
FI: C08L67/02; C08K3/32; C08K5/49; C08J3/20 Z CFD

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 A	WO 2018/225778 A1 (WINTECH POLYMER LTD.) 13.12.2018 (2018-12-13) claims, paragraph [0066], comparative examples 2, 3, table 1	1-4, 6, 11, 12 5, 7-10
A	JP 2006-219626 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) 24.08.2006 (2006-08-24) claims, examples	1-12
A	JP 11-49937 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 23.02.1999 (1999-02-23) claims, examples	1-12
A	JP 2003-55540 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 26.02.2003 (2003-02-26) claims, examples	1-12

 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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 August 2020 (03.08.2020)

Date of mailing of the international search report  
18 August 2020 (18.08.2020)

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**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/020897

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/225778 A1	13 Dec. 2018	CN 110753729 A	
JP 2006-219626 A	24 Aug. 2006	(Family: none)	
JP 11-49937 A	23 Feb. 1999	(Family: none)	
JP 2003-55540 A	26 Feb. 2003	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/20(2006.01)i; C08K 5/49(2006.01)i; C08L 67/02(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i FI: C08L67/02; C08K3/32; C08K5/49; C08J3/20 Z CFD		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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	WO 2018/225778 A1（ウィンテックポリマー株式会社）13.12.2018（2018-12-13） 請求の範囲、0066、比較例2、3、表1	1-4, 6, 11, 12
A		5, 7-10
A	JP 2006-219626 A（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社）24.08.2006 （2006-08-24） 特許請求の範囲、実施例	1-12
A	JP 11-49937 A（ポリプラスチックス株式会社）23.02.1999（1999-02-23） 特許請求の範囲、実施例	1-12
A	JP 2003-55540 A（東洋紡績株式会社）26.02.2003（2003-02-26） 特許請求の範囲、実施例	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 03.08.2020	国際調査報告の発送日 18.08.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 久保田 葵 4J 5283 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告  
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/020897

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
WO 2018/225778 A1	13.12.2018	CN 110753729 A	
JP 2006-219626 A	24.08.2006	(ファミリーなし)	
JP 11-49937 A	23.02.1999	(ファミリーなし)	
JP 2003-55540 A	26.02.2003	(ファミリーなし)	