

(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
2023年8月10日(10.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/149484 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/00 (2006.01) C08K 5/103 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/003262
- (22) 国際出願日: 2023年2月1日(01.02.2023)
- (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 2022-017526 2022年2月7日(07.02.2022) JP
- (71) 出願人: 東洋紡エムシー株式会社(TOYOBO MC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).
- (72) 発明者: 古川 香織 (FURUKAWA Kaori); 〒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). 鮎澤 佳孝 (AYUZAWA Yoshitaka); 〒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). 清水 隆浩 (SHIMIZU Takahiro); 〒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: 弁理士法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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.
- (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, CV, 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, ME, 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

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂組成物

(57) Abstract: The present invention pertains to a polyester resin composition, wherein sufficient mold releasability is achieved and fogging and bleed-out are suppressed even when the composition is molded into a product having a complex shape or thin-walled parts. The polyester resin composition contains 0.01-4 parts by mass of a release agent (B) per 100 parts by mass of a polyalkylene terephthalate resin (A), and the release agent (B) contains two or more kinds of fatty acid ester compounds each composed of a polyhydric aliphatic alcohol and a fatty acid. It is preferable that the release agent (B) contains a fatty acid ester compound (B1) composed of a hexahydric aliphatic alcohol and a C5-30 fatty acid, and a fatty acid ester compound (B2) composed of a dihydric to tetrahydric aliphatic alcohol and a C5-30 fatty acid.

(57) 要約: 本発明は、複雑な形状や薄肉部を有する形状の成形品であっても、十分な離型性を付与しつつ、フォギングやブリードアウトを抑制したポリエステル樹脂組成物であり、ポリアルキレンテレフタレート樹脂 (A) 100質量部に対し、離型剤 (B) 0.01~4質量部含有し、前記離型剤 (B) が多価脂肪族アルコールと脂肪酸とからなる脂肪酸エステル化合物を2種類以上含有するポリエステル樹脂組成物である。前記離型剤 (B) が、6価の脂肪族アルコールと炭素数5~30の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物 (B1) と2~4価の脂肪族アルコールと炭素数5~30の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物 (B2) を含むことが好ましい。

WO 2023/149484 A1

明 細 書

発明の名称： ポリエステル樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、良離型性、低フォギング性、耐ブリードアウト性に優れたポリエステル樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 熱可塑性ポリエステルの中で代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリブチレンテレフタレートは、成形性、機械強度、耐熱性、耐薬品性、電気的特性に優れるため、自動車部品、電気・電子部品等の射出成形用途に広く使用されている。

[0003] しかしながら、ポリブチレンテレフタレートの収縮に伴う金型への抱きつきが発生し、離型しないという現象が起こることがあった。そのため、ポリブチレンテレフタレートにパラフィンオイル、脂肪族金属セッケン、長鎖脂肪族エステル等の離型剤を添加して金型との滑り性を改善するのが一般的な方法であった。

[0004] しかし近年では自動車部品や電気・電子部品の小型化に伴い、成形品が複雑な形状であったり、薄肉部を有する形状であったりする場合が増加しており、成形時の離型不良による成形品の変形、外観の悪化、割れが発生してしまう場合があった。一方でこのような離型不良を改善するために、離型剤の量を増やすとガスの発生による金型や乾燥機の汚染やブリードアウト等の問題が発生する場合があった。

[0005] 特許文献1は、ポリブチレンテレフタレートに特定の分子量をもつ3～6価の脂肪族アルコールと脂肪酸からなる脂肪族エステルを配合することでガスの発生やブリードアウトを抑制できることを提案しているが、離型性に関する議論はされていない。

[0006] 特許文献2では、ポリブチレンテレフタレートに3～6価の脂肪族アルコ

ールと脂肪酸からなる脂肪族エステルとオレフィン系エラストマーを配合することで離型性を維持しつつ、低フォギング性の組成物が提案されている。特許文献3では、ポリブチレンテレフタレートに特定の共重合ポリブチレンテレフタレートと3～6価の脂肪族アルコールと脂肪酸からなる脂肪族エステルを配合することで離型性を維持しつつ、低フォギング性に優れる組成物が提案されている。しかしながら、いずれも特定の成分を脂肪酸エステルと併用することで脂肪酸エステルの分解物の表面への析出を抑えて低フォギング性を向上させることを提案しているのみであり、離型性の向上については言及されていない。

[0007] 特許文献4では、ポリブチレンテレフタレートに高水酸基価のグリセリン脂肪酸エステルと低水酸基価の多価アルコール脂肪酸エステルを配合することで機械特性を維持しつつ、流動性に優れる組成物が提案されているが、離型性や低ガス性、低フォギング性については言及されていない。

[0008] 特許文献5では、ポリエステル樹脂に対して離型性の高い脂肪酸グリセリントリエステルと内部滑性効果の大きい脂肪酸グリセリンモノエステルの併用をすることで離型性を高めると同時に、低フォギング性を向上させることができるポリエステル樹脂組成物が提案されているが、離型性の向上はグリセリン脂肪酸エステル成分の総量が増加することによるものである。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2017-179204号公報
特許文献2：特開2019-59801号公報
特許文献3：特開2020-105311号公報
特許文献4：特開2017-101108号公報
特許文献5：特開2005-97563号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] そこで本発明は、複雑な形状や薄肉部を有する形状の成形品であっても、十分な離型性を付与しつつ、フォギングやブリードアウトを抑制したポリエステル樹脂組成物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

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するためにポリエステル樹脂組成物の構成と特性を鋭意検討した結果、特定の2種以上の離型剤を配合することで離型性向上の相乗効果を発現させることにより、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の構成を有するものである。

[0012] [1] ポリアルキレンテレフタレート樹脂(A) 100質量部に対し、離型剤(B) 0.01～4質量部含有し、前記離型剤(B)が多価脂肪族アルコールと脂肪酸とからなる脂肪酸エステル化合物を2種類以上含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

[2] 前記離型剤(B)が、6価の脂肪族アルコールと炭素数5～30の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物(B1)と2～4価の脂肪族アルコールと炭素数5～30の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物(B2)を含む[1]に記載のポリエステル樹脂組成物。

[3] 前記脂肪酸エステル化合物(B1)の、熱重量測定における300℃の重量減少率が4.5%以下であることを特徴とする、[2]に記載のポリエステル樹脂組成物。

[4] 前記脂肪酸エステル化合物(B2)の、熱重量測定における300℃の重量減少率が1.5%以下であることを特徴とする、[2]または[3]に記載のポリエステル樹脂組成物。

[5] 前記脂肪酸エステル化合物(B2)が、グリセリンと炭素数5～30の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物である[2]～[4]のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

[6] 前記脂肪酸エステル化合物(B2)が、グリセリンと炭素数12～30の脂肪酸からなる脂肪酸トリエステル化合物である[5]に記載のポリ

エステル樹脂組成物。

〔7〕 前記脂肪酸エステル化合物（B1）が、ジペンタエリスリトールまたはテトラグリセリンと炭素数5～30の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物である〔2〕～〔6〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

〔8〕 前記脂肪酸エステル化合物（B1）が、ジペンタエリスリトールと炭素数12～30の脂肪酸からなる脂肪酸ヘキサエステル化合物である〔7〕に記載のポリエステル樹脂組成物。

発明の効果

〔0013〕 本発明によれば、離型剤の組み合わせによって、離型性を向上させる相乗効果がもたらされることで離型性に優れ、乾燥時や成形時のガス発生を抑制できることから、乾燥機や金型の汚染を抑制でき、低フォギング性や耐ブリードアウト性にも優れるポリエステル樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔0014〕 〔図1〕離型性評価を行った成形品の概略図であり、〔X〕は横から見た図であり、〔Y〕は下から見た図であり、〔Z〕は金型可動側から見た図である。

発明を実施するための形態

〔0015〕 以下、本発明を詳細に説明する。

〔0016〕 本発明に用いられるポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）は、ジカルボン酸化合物および／またはそのエステル形成誘導体を主成分とするジカルボン酸成分と、ジオール化合物および／またはそのエステル形成誘導体を主成分とするジオール成分を重縮合反応させるなどの一般的な重合反応により得られる熱可塑性ポリエステルのうち、ジカルボン酸成分がテレフタル酸および／またはそのエステル形成性誘導体を主成分とし、ジオール成分としてアルキレングリコールおよび／またはそのエステル形成誘導体を主成分とするものである。ここでアルキレングリコールとしては、炭素数2～8のアルキレングリコールであることが好ましい。具体的には、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，6-

ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられ、これらのいずれかであることが好ましく、中でもエチレングリコール、トリメチレングリコール、および1,4-ブタンジオールのいずれかがより好ましい。

[0017] ジカルボン酸成分100モル%中、テレフタル酸および／またはそのエステル形成性誘導体が80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましく、95モル%以上であることがさらに好ましく、100モル%であっても良い。ジオール成分100モル%中、アルキレングリコールおよび／またはそのエステル形成誘導体が80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましく、95モル%以上であることがさらに好ましく、100モル%であっても良い。

[0018] 主成分（テレフタル酸）以外のジカルボン酸成分、すなわち共重合成分としては、脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸）、脂環族ジカルボン酸（例えば、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸）、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸（例えば、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸）、又はこれらの誘導体（例えば、低級アルキルエステル、アリアルエステル、酸無水物などのエステル形成可能な誘導体）などを挙げることができる。これらの共重合成分は単独で用いてもよいし、2種以上用いてもよい。

[0019] 主成分として用いたジオール成分以外のジオール成分を共重合成分として用いても良い。使用可能なジオール成分は、上記の例示の通りである。共重合成分は、単独で用いてもよいし、2種以上用いてもよい。共重合成分として、重合中に副生するジオール成分の縮合物（例えば、エチレングリコールの場合、ジエチレングリコール等）を含んでも良い。

[0020] 好ましいポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などのホモポリエステル、前記共重合

成分を含有するコポリエステルが含まれ、これらを1種単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。中でも、ポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）から選ばれる1種以上であることが好ましい。

[0021] ポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）の分子量の尺度としては、還元粘度（0.1gの樹脂をフェノール／テトラクロロエタン（質量比6／4）の混合溶媒25mlに溶解し、ウベローデ粘度管を用いて30℃で測定）がある。ポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）の還元粘度は、0.3～1.6dl／gの範囲が好ましく、0.45～1.35dl／gの範囲がより好ましい。本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂の還元粘度が0.3～1.6dl／gであることにより、機械的特性および成形性が良好となる。

[0022] さらに、ポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）は、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の熱可塑性樹脂と共に使用することができる。他の熱可塑性樹脂を用いる場合の他の熱可塑性樹脂の使用量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されないが、典型的には、ポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）100質量部に対して100質量部以下が好ましく、80質量部以下がより好ましく、50質量部以下が特に好ましい。

[0023] 本発明において使用できる、好適な他の樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、MXDナイロン等のポリアミド樹脂；ポリスチレン；ポリ塩化ビニル；ポリアクリロニトリル；環状オレフィンポリマー、環状オレフィンコポリマー等環状オレフィン系樹脂；アクリル樹脂；ポリカーボネート樹脂；AS樹脂；ABS樹脂；ポリオキシメチレン等のアセタール樹脂；ポリフェニレンオキシド；ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドケトン、ポリビフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン等のポリ

フェニレンスルフィド樹脂；ポリ（エーテルスルホン）、ポリ（4，4′-ビスフェノールエーテルスルホン）等のポリスルホン樹脂；ポリエーテルケトン樹脂；ポリエーテルエーテルケトン樹脂；液晶性ポリマー；フッ素樹脂等を挙げることができる。またこれらの他の熱可塑性樹脂は2種以上使用することができる。

[0024] 本発明で使用される離型剤（B）は、多価脂肪族アルコールと脂肪酸とから構成される脂肪酸エステル化合物を含む。本発明では、この脂肪族エステル化合物を2種以上用いる。脂肪酸エステルとしては、部分ケン化されていないことが、ブリードアウト抑制の観点から好ましく、本発明では、部分ケン化物は脂肪酸エステル化合物には分類しない。

[0025] 多価脂肪族アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、グリセリン、1，2，4-ブタントリオール、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、トリグリセリン、ジペンタエリスリトール、テトラグリセリン等が挙げられる。これらの多価脂肪族アルコールは、単独または二種以上組み合わせて使用できる。多価脂肪族アルコールとしては、3～6価の脂肪族アルコールが好ましく、例えばグリセリン、ジペンタエリスリトールが特に好ましい。

[0026] 脂肪酸としては、炭素数5以上30以下の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪酸が好ましく、例えば、ペンタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸等が挙げられる。

[0027] これらの多価脂肪族アルコールと脂肪酸とから構成される脂肪酸エステル化合物のうち、6価の脂肪族アルコールと炭素数5～30の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物（B1）と2～4価の脂肪族アルコールと炭素数5～30の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物（B2）を含むことが、離型性の相乗効果発現のために好ましい。

上記の特定構造を有する化合物を併用することにより、相乗効果が得られる理由については定かではないが、以下のように考えられる。

脂肪酸エステル化合物（B 1）はエステル化合物であり、ポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）と一定の相溶性があるものの、疎水性の基（炭素数5～30）が多いため、成形品の最表層に集まる傾向が強く、離型性に大きく寄与する。しかし、ポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）との相溶性はそれほど高くないため、高温下において脂肪酸エステル化合物（B 1）の分子運動が活発化すると、ガスとして系外に排出されてしまい、フォギングを起こす傾向がある。

脂肪酸エステル化合物（B 2）もエステル化合物であり、ポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）と相溶性があるものの、疎水性の基（炭素数5～30）が脂肪酸エステル化合物（B 1）ほど多くないため、成形品の表層付近には集まるが、最表層に集まっておらず、離型性に大きく寄与することはない。しかし、脂肪酸エステル化合物（B 1）に比べて、ポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）との相溶性が高いため、高温下において脂肪酸エステル化合物（B 2）の分子運動が活発化しても樹脂内に留まることができ、系外への排出が抑制される傾向にある。

脂肪酸エステル化合物（B 1）と脂肪酸エステル化合物（B 2）は類似の構造であるため、相互作用し合うものと考えられる。脂肪酸エステル化合物（B 1）と脂肪酸エステル化合物（B 2）が共存することで、脂肪酸エステル化合物（B 1）が成形品の最表層に集まり、離型性に非常に良く寄与する一方、表層付近に存在する脂肪酸エステル化合物（B 2）が、ポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）と脂肪酸エステル化合物（B 1）の相溶性を補うことによって、脂肪酸エステル化合物（B 1）の系外への排出を抑制する。すなわち、これら脂肪酸エステル化合物を併用することによって相乗効果が得られ、最大限の離型性を発現しながら、低フォギング性についても著しく改善できると考えられる。

[0028] 前記脂肪酸エステル化合物（B 1）の6価の脂肪族アルコールとしては、

ジペンタエリスリトール、テトラグリセリン等が挙げられるが、ジペンタエリスリトールが好ましい。脂肪酸エステル化合物（B 1）の炭素数 5 ～ 30 の脂肪酸としては、炭素数 12 ～ 30 の脂肪酸が好ましく、炭素数 18 ～ 28 の脂肪酸がより好ましい。この脂肪酸には、水酸基等が置換していても良い。

脂肪酸エステル化合物（B 1）としては、ジペンタエリスリトールまたはテトラグリセリンと炭素数 5 ～ 30 の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物であることが好ましく、ジペンタエリスリトールと炭素数 12 ～ 30 の脂肪酸からなる脂肪酸ヘキサエステル化合物であることがより好ましい。

[0029] 前記脂肪酸エステル化合物（B 2）の 2 ～ 4 価の脂肪族アルコールとしては、エチレングリコール、グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール等が挙げられるが、グリセリンおよびペンタエリスリトールが好ましく、グリセリンがより好ましい。脂肪酸エステル化合物（B 2）の炭素数 5 ～ 30 の脂肪酸としては、炭素数 12 ～ 30 の脂肪酸が好ましく、炭素数 12 ～ 28 の脂肪酸がより好ましい。この脂肪酸には、水酸基等が置換していても良い。

[0030] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、脂肪酸エステル化合物を 2 種類以上配合し、そのうちの脂肪酸エステル化合物（B 1）が、熱重量測定（重量検出方式でサンプル量 10 mg を 20℃/分で測定）における 300℃の重量減少率が 4.5%以下であることが金型や乾燥機の低汚染性と低フォギング性、耐ブリードアウト性などの観点から好ましく、同様の理由で、脂肪酸エステル化合物（B 2）が、熱重量測定（重量検出方式でサンプル量 10 mg を 20℃/分で測定）における 300℃の重量減少率が 1.5%以下であることが好ましい。

[0031] さらに本発明で使用される脂肪酸エステル化合物（B 2）は、グリセリンと炭素数 5 ～ 30 の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物が好ましく、離型の面からグリセリンと炭素数 12 ～ 30 の脂肪酸からなる脂肪酸トリエステル化合物であることがより好ましい。

- [0032] (B)成分の合計の含有量は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂(A) 100質量部に対し、0.01～4質量部である。(B)成分の含有量が、0.01質量部以上の場合は離型性が良好になる傾向があり4質量部以下の場合、金型や乾燥機の汚染やフォギング、ブリードアウトが抑制できる傾向にある。含有量の下限値は、0.1質量部以上が好ましく、0.2質量部以上がより好ましく、0.3質量部以上がさらに好ましい。また、含有量の上限値は3.5質量部以下が好ましく、2質量部以下がより好ましく、1質量部以下がさらに好ましく、0.6質量部以下が特に好ましい。(B)成分中の前記脂肪酸エステル化合物(B1)と前記脂肪酸エステル化合物(B2)の質量割合は、(B1)成分と(B2)成分の合計に対し、(B1)成分が40～90質量%であることが好ましく、45～80質量%であることがより好ましい。
- [0033] 本発明の樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲であれば、多価脂肪酸アルコールと脂肪酸とからなる脂肪酸エステル化合物以外の離型剤を含有してもよい。
- [0034] その他、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、本発明としての特性を損なわない範囲において、公知の各種添加剤を含有させることができる。公知の添加剤としては、例えば顔料等の着色剤、強化材、耐熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、変性剤、帯電防止剤、難燃剤、染料等が挙げられる。これらの含有量に関しては、強化材は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂(A) 100質量部に対し、0～200質量部、強化材以外の添加剤は合計で、ポリアルキレンテレフタレート樹脂(A) 100質量部に対し、0.1～60質量部であることが好ましい。
- [0035] 本発明のポリエステル樹脂組成物を製造する方法としては、上述した各成分及び必要に応じて各種添加剤を混合し、溶融混練することによって製造できる。溶融混練方法は当業者に周知のいずれの方法を用いることが可能であり、単軸押出機、二軸押出機、加圧ニーダー、バンバリーミキサー等を使用することができる。中でも二軸押出機を使用することが好ましい。

[0036] 本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形方法は、特に制限されず、射出成形法、ガスアシスト成形法、冷熱サイクル成形法、ブロー成形法、押出成形法等の公知の方法が使用でき、これらの方法により、成形品を得ることができる。中でも、汎用性の面から射出成形法が好ましい。

実施例

[0037] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例に記載された測定値は、以下の方法によって測定したものである。

[0038] [樹脂および離型剤の評価方法]

(1) ポリアルキレンテレフタレート樹脂の還元粘度

0.1 g の樹脂をフェノール／テトラクロロエタン（質量比 6／4）の混合溶媒 25 ml に溶解し、ウベローデ粘度管を用いて 30℃ で測定した。（単位：dl／g）

[0039] (2) 離型剤の熱重量測定

熱重量測定装置（商品名：「EXSTAR 6000、株式会社日立ハイテクサイエンス製」）を用いて、重量検出方式でサンプル量 10 mg を 20℃／分の昇温速度で室温から 450℃ の間で測定した。測定結果より、300℃ での重量減少率を読み取った。

[0040] [成形品の評価方法]

(1) 離型性

(離型抵抗値)

離型性の評価は、図 1 に示す、幅 50 mm、厚み 5 mm、中心角 120°、抜き勾配 3° のアーチ形状の成形品を用いて行った。アーチの内側の面のキャビティが #12000 番のやすりで鏡面磨きされており、その面にずり応力がかかる方向に突き出す離型方式であり、離型時の圧力計測アンプ（商品名：「MOLD MARSHALLING SYSTEM MPS08」、双葉電子工業株式会社製）と接続された先端部の直径が 2 mm のエジェクタピン型圧力センサー（商品名：「MOLD MARSHALLING S

SYSTEM SSEシリーズ」、双葉電子工業株式会社製）をエジェクタピンとして、中心角 120° を 30° 毎に分けた位置に5本設けた金型を用い、射出成型機（商品名：「EC100N」、東芝機械株式会社製）を用いてシリンダー温度 260°C 、金型温度 50°C 、冷却時間10秒の条件で、離型時の突出し力（離型抵抗値）を測定した。測定値は5本のセンサー付きエジェクタピンのうち最も高い離型抵抗値をその水準の離型抵抗値とした。離型抵抗値が小さいほど、金型離型性が良好である。アーチ形状にすることで、樹脂の収縮による抱き付きの影響を軽減し、より正確な離型剤の評価が可能になっている。離型抵抗値が 80MPa を超える場合は、成形品にエジェクタピンによるへこみや変形、離型しわが発生しやすく、離型性に難があると言える。

[0041] （エジェクタピンによるへこみおよび離型しわの発生状態）

生産性の低下が生じたり、複雑形状の成形品を成形する際に問題となることがあるエジェクタピンによる成形品のへこみと鏡面部の離型しわの発生状態を目視で確認し、3段階で評価した。

○：エジェクタピンによるへこみおよび離型しわがない。

△：エジェクタピンによるへこみはないが、離型しわがある。

×：エジェクタピンによるへこみがある。

[0042] （2）フォギング

自動車内装として用いられる材料に含まれる添加剤が、高温になった車内で揮発して外気で冷えた窓ガラス内面に凝縮し、白く曇らせて視界を妨げるフォギングという現象が問題になることがある。またフォギングが発生しやすい材料は射出成形時に金型汚れや乾燥機の汚染が発生しやすくなり、成形品としての品質および生産性に悪影響を及ぼす恐れがある。

[0043] 上記フォギングの評価は以下の方法により行った。

射出成型機（商品名：「EC100N」、東芝機械株式会社製）を準備し、片面が $\#14000$ 番のやすりで磨かれた鏡面を有する金型を用い、シリンダー温度 260°C 、金型温度 50°C の条件で射出成形して得た成形品（1

00mm×100mm×2mm t（厚み））から30mm×30mm程度の大きさの小片を複数切り出した。次にこれら小片の合計10gを、アルミニウム箔を被せて底を作製したガラス筒（φ65mm×高さ80mm）に入れ、このガラス筒をホットプレート（商品名：「ネオホットプレートHT-1000」、アズワン株式会社製）上に直立させてセットした。さらに、上記ガラス筒に対し、隙間ができないようにスライドガラス（78mm×76mm×1mm）で蓋をした後、上記ホットプレートで180℃、20時間の熱処理を行った。熱処理の結果、スライドガラス内壁にポリエステル樹脂組成物より昇華した分解物などが析出し、付着するので、このスライドガラスに対してヘイズメーター（商品名：「NDH2000」、日本電色工業株式会社製）を用いてヘイズ値を測定した。ヘイズ値は、全光線透過光における拡散透過光の割合から求められ、曇り度（%）の指標とすることができる。ヘイズ値が小さい（透明である）ほど、ポリエステル樹脂組成物は低フォギング性を有することを意味する。

[0044] （3）ブリードアウト

自動車内装として用いられる材料に含まれる添加剤が、長期使用や高温環境下での使用により、表面に浮き出すことで外観の悪化や表面のべたつきが発生するブリードアウトという現象が問題になることがある。

[0045] 上記ブリードアウトの評価は以下の方法により行った。

射出成形機（商品名：「EC100N」、東芝機械株式会社製）を準備し、片面が#14000番のやすりで磨かれた鏡面を有する金型を用い、シリンダー温度260℃、金型温度50℃の条件で射出成形して得た成形品（100mm×100mm×2mm t（厚み））を公知の熱風乾燥機で、160℃で24時間、加熱処理した後の成形品の表面状態を目視で観察し、耐ブリードアウト性の評価として、白化や色ムラの発生状態を3段階で評価した。

[0046] （耐ブリードアウト性評価基準）

○：白化や色ムラがほとんど見られない。

△：白化や色ムラがわずかに見られる。

×：白化や色ムラが目立つ。

[0047] 実施例、比較例において使用した配合成分を次に示す。

〔ポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）〕

a-1：ポリブチレンテレフタレート樹脂（東洋紡株式会社製 還元粘度0.83dl/g）

a-2：ポリエチレンテレフタレート樹脂（東洋紡株式会社製 還元粘度0.63dl/g）

[0048] 〔離型剤（B）〕

b-1：ジペンタエリスリトールヘキサステアレート（エメリーオレオケミカルズジャパン株式会社製、ロキシオール VPG2571、300℃の重量減少率4.3%）

b-2：グリセリントリー12-ヒドロキシステアレート（理研ビタミン株式会社製、リケマール TG-12、300℃の重量減少率1.3%）

b-3：モンタン酸ペンタエリスリトールテトラエステル（クラリアントケミカルズ株式会社製、リコルブ WE40 P、300℃の重量減少率5.2%）

b-4：ジペンタエリスリトールヘキサステアレート（理研ビタミン株式会社製、リケスター L-8483、300℃の重量減少率5.0%）

b-5：モンタン酸部分けん化ワックス（クラリアントケミカルズ株式会社製、リコワックス OP P）

[0049] 〔カーボンプラック（C）〕

C：カーボンプラック（住化カラー株式会社製、ブラック EPC-8E313）

[0050] 表1、2に示す組み合わせで配合した配合成分を、シリンダー温度250～260℃に設定した同方向二軸押出機で混練を行い、得られたストランドを水冷し、ペレット化した。得られた各ペレットを130℃で4時間乾燥し、各実施例および各比較例に対応するポリエステル樹脂組成物を得た。これらのポリエステル樹脂組成物を対象にして、上述の各成形品の評価（1）～

(3) を行なった。

[0051] [表1]

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
組 成	(a-1)ポリブチレンテフタレート樹脂	質量部	100	80	80	80	80
	(a-2)ポリエチレンテフタレート樹脂	質量部		20	20	20	20
	(b-1)ジペンタエリスリトールヘキサステアレート	質量部	0.3	0.3	0.2		
	(b-2)グリセリントリ-12-ヒドロキシステアレート	質量部	0.1	0.1		0.1	0.2
	(b-3)モンタン酸ペンタエリスリトールテトラステル	質量部			0.2		0.2
(C)カーボンブラック	(b-4)ジペンタエリスリトールヘキサステアレート	質量部				0.3	
	(b-5)モンタン酸部分けん化ワックス	質量部					
		質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		MPa	78	68	70	68	78
			○	○	○	○	△
特 性	離型性	エジェクタピンによるへこみおよび離型しわの発生状態					
	フォギング	ヘイズ	4	4	5	5	4
	ブリードアウト	表面状態	○	○	○	○	○

[0052] [表2]

			単位	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	
組 成	A	(a-1)ポリブチレンテトラレート樹脂	質量部	100	100	80	80	80	80	80	80	
		(a-2)ポリエチレンテトラレート樹脂	質量部			20	20	20	20	20	20	
	B	(b-1)ジペンタエリスリトールヘキサステアレート	質量部	0.4		0.4						
		(b-2)グリセリントリ-12-ヒドロキシステアレート	質量部		0.4		0.4					
		(b-3)モンタン酸ペンタエリスリトールテトラエステル	質量部					0.4			0.1	
		(b-4)ジペンタエリスリトールヘキサステアレート	質量部						0.4			
		(b-5)モンタン酸部分けん化ワックス	質量部								0.3	0.2
	(C)カーボンブラック		質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	特 性	離型性	離型抵抗値	MPa	82	90	72	85	80	81	73	78
					△	×	○	×	△	△	○	△
		フォギング		%	5	3	5	3	5	6	3	4
		ブリードアウト		-	○	○	○	○	○	△	×	△

[0053] 表 1、2 から明らかなように、実施例 1～5 は、所定の配合に従ったため、離型剤の組み合わせによる離型性向上の相乗効果が発現しており、離型性に優れるだけでなく、低フォギング性、耐ブリードアウト性に優れる。

比較例 1 および 2 では離型剤を 1 種単独配合のため、離型性が不十分であり、これに対し、実施例 1 は、所定の配合に従って離型剤を併用することで離型性が向上する相乗効果があることが分かる。

比較例 3 では実用上問題のあるレベルではないが、これに対し、実施例 2、3 は、所定の配合に従って離型剤を併用することで離型性が向上する相乗効果があることが分かる。これにより所定の配合に従うことで離型剤の添加量を減らすことができ、低フォギング性と耐ブリードアウト性により有利な組成物が提供できると言える。

比較例 4、5 では、離型剤を 1 種単独配合のため、離型性が不十分であった。

比較例 6 では 300℃の重量減少率が好ましい範囲外の離型剤を単独で配合しているため、離型性および低フォギング性が劣る結果になっている。

比較例 7 は所定の脂肪酸エステルを配合していないため、耐ブリードアウト性が劣る結果であった。

比較例 8 においては、離型抵抗値は実施例 1 および 5 と同等であったが、実施例 1 はポリアルキレンテレフタレートとして固化速度の速いポリブチレンテレフタレートを配合しているため、スキン層の形成が速く離型しわが発生しなかった。一方で実施例 5 と比較例 8 はポリブチレンテレフタレートに加え、ポリエチレンテレフタレートを配合しているため、固化速度が遅くなることで離型しわの発生が見られたが、実施例 5 は所定の脂肪酸エステルの組み合わせであったため、ブリードアウトが抑制できており、離型剤の添加量を調整することで更なる離型性の向上が望める。ただし、比較例 8 は離型剤を 2 種配合しているものの、所定の脂肪酸エステルの併用ではないため、離型剤の組み合わせによる離型性向上の相乗効果が発現しておらず、単純な離型剤の離型性効果の足し算になっており、耐ブリードアウト性が劣る結果

であった。添加量を調整しても離型性と耐ブリードアウト性を両立した組成物を提供することが難しいと言える。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明によれば、離型剤の組み合わせによって、離型性を向上させる相乗効果がもたらされることで離型性に優れ、乾燥時や成形時のガス発生を抑制できることから、乾燥機や金型の汚染を抑制できることで生産性が向上するだけでなく、得られた成形品は低フォギング性や耐ブリードアウト性に優れることから自動車や電気・電子分野の部品の小型化に伴う、複雑な形状や薄肉部を有する形状に対応できるポリエステル樹脂組成物を提供できる。

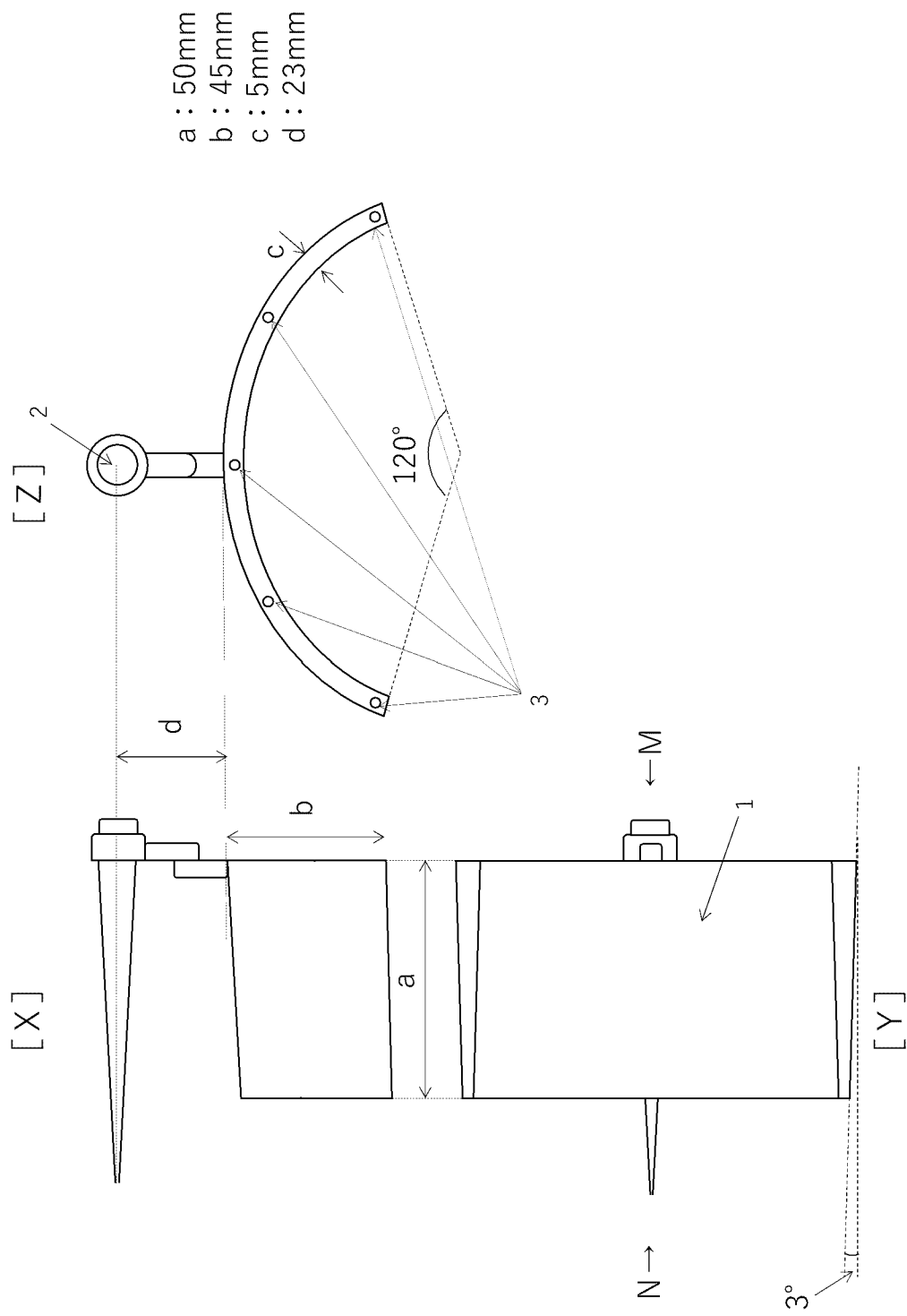
符号の説明

- [0055] M 金型可動側
N 金型固定側
1 鏡面磨きされた面
2 センサーなしのエジェクタピンの位置
3 センサー付きエジェクタピンの位置

請求の範囲

- [請求項1] ポリアルキレンテレフタレート樹脂（A）100質量部に対し、離型剤（B）0.01～4質量部含有し、前記離型剤（B）が多価脂肪族アルコールと脂肪酸とからなる脂肪酸エステル化合物を2種類以上含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。
- [請求項2] 前記離型剤（B）が、6価の脂肪族アルコールと炭素数5～30の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物（B1）と2～4価の脂肪族アルコールと炭素数5～30の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物（B2）を含む請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項3] 前記脂肪酸エステル化合物（B1）の、熱重量測定における300℃の重量減少率が4.5％以下であることを特徴とする、請求項2に記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項4] 前記脂肪酸エステル化合物（B2）の、熱重量測定における300℃の重量減少率が1.5％以下であることを特徴とする、請求項2に記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項5] 前記脂肪酸エステル化合物（B2）が、グリセリンと炭素数5～30の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項6] 前記脂肪酸エステル化合物（B2）が、グリセリンと炭素数12～30の脂肪酸からなる脂肪酸トリエステル化合物である請求項5に記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項7] 前記脂肪酸エステル化合物（B1）が、ジペンタエリスリトールまたはテトラグリセリンと炭素数5～30の脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項8] 前記脂肪酸エステル化合物（B1）が、ジペンタエリスリトールと炭素数12～30の脂肪酸からなる脂肪酸ヘキサエステル化合物である請求項7に記載のポリエステル樹脂組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/003262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08L 67/00*(2006.01)i; *C08K 5/103*(2006.01)i

FI: C08L67/00; C08K5/103

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)

C08L67/00; C08K5/103

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	JP 2017-101108 A (WINTech POLYMER LTD.) 08 June 2017 (2017-06-08)	1
A	paragraphs [0064]-[0070], table 1	2-8
X	JP 2005-97563 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 14 April 2005 (2005-04-14)	1
A	paragraphs [0081]-[0097]	2-8
X	JP 2013-10856 A (TOYOBORO CO., LTD.) 17 January 2013 (2013-01-17)	1-3, 7-8
A	paragraphs [0040]-[0043]	4-6
A	JP 2012-138537 A (NICHIREI MAGNET KK) 19 July 2012 (2012-07-19)	1-8
	paragraph [0058]	



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

10 April 2023

Date of mailing of the international search report

18 April 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 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/JP2023/003262

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-101108	A	08 June 2017	US 2018/0346712 A1 paragraphs [0064]-[0070], table 1 EP 3385328 A1 CN 108291077 A	
JP	2005-97563	A	14 April 2005	US 2006/0291215 A1 examples 27-31 US 2014/0029122 A1 GB 2419884 A GB 2435630 A KR 10-2006-0083197 A KR 10-2007-0047352 A CN 101428478 A CN 1839181 A	
JP	2013-10856	A	17 January 2013	(Family: none)	
JP	2012-138537	A	19 July 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 67/00(2006.01)i; C08K 5/103(2006.01)i FI: C08L67/00; C08K5/103		
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）） C08L67/00; C08K5/103		
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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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	JP 2017-101108 A（ウィンテックポリマー株式会社）08.06.2017（2017-06-08） [0064]-[0070], 表1	1
A		2-8
X	JP 2005-97563 A（三菱レイヨン株式会社）14.04.2005（2005-04-14） [0081]-[0097]	1
A		2-8
X	JP 2013-10856 A（東洋紡株式会社）17.01.2013（2013-01-17） [0040]-[0043]	1-3, 7-8
A		4-6
A	JP 2012-138537 A（ニチレイマグネット株式会社）19.07.2012（2012-07-19） [0058]	1-8
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 10.04.2023	国際調査報告の発送日 18.04.2023	
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） 尾立 信広 4J 8380 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/003262

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-101108	A	08.06.2017	US 2018/0346712 A1	
				[0064]-[0070], TABLE 1	
				EP 3385328 A1	
				CN 108291077 A	
JP	2005-97563	A	14.04.2005	US 2006/0291215 A1	
				Examples 27-31	
				US 2014/0029122 A1	
				GB 2419884 A	
				GB 2435630 A	
				KR 10-2006-0083197 A	
				KR 10-2007-0047352 A	
				CN 101428478 A	
JP	2012-138537	A	19.07.2012	CN 1839181 A	
JP	2013-10856	A	17.01.2013	(ファミリーなし)	
JP	2012-138537	A	19.07.2012	(ファミリーなし)	