

(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2012-514110

(P2012-514110A)

(43) 公表日 平成24年6月21日(2012.6.21)

|                     |                  |              |             |
|---------------------|------------------|--------------|-------------|
| (51) Int.Cl.        |                  | F I          | テーマコード (参考) |
| <b>CO 8 L 67/02</b> | <b>(2006.01)</b> | CO 8 L 67/02 | 4 J 0 0 2   |
| <b>CO 8 L 69/00</b> | <b>(2006.01)</b> | CO 8 L 69/00 |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 51 頁)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 特願2011-544490 (P2011-544490)<br>(86) (22) 出願日 平成21年12月21日 (2009.12.21)<br>(85) 翻訳文提出日 平成23年8月10日 (2011.8.10)<br>(86) 国際出願番号 PCT/US2009/069076<br>(87) 国際公開番号 W02010/078124<br>(87) 国際公開日 平成22年7月8日 (2010.7.8)<br>(31) 優先権主張番号 12/346,280<br>(32) 優先日 平成20年12月30日 (2008.12.30)<br>(33) 優先権主張国 米国 (US) | (71) 出願人 508171804<br>サビック・イノベティブ・プラスチック<br>ス・アイビー・ベスローテン・フェンノー<br>トシャップ<br>オランダ国4612 ビーエックス・ベル<br>ゲン・オブ・ゾーム, プラスティクスラー<br>ン 1<br>(74) 代理人 100105924<br>弁理士 森下 賢樹<br>(72) 発明者 コフーン・ブリスター、クリステン<br>アメリカ合衆国、33558、フロリダ州<br>、ルッツ、イエロー フィンチ レーン、<br>3923 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ（ブチレンテレフタレート）組成物とその製造方法および物品

## (57) 【要約】

ある組成物は、(i) ポリ（エチレンテレフタレート）ホモポリマー、ポリ（エチレンテレフタレート）共重合体およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されたポリ（エチレンテレフタレート）成分を含む第1のポリマーから、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリ乳酸およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された第2のポリマーの存在下で、誘導され、(ii) 少なくとも1つのポリ（エチレンテレフタレート）成分残基と、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリ乳酸およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された第2のポリマーと、前記第2のポリマーから誘導された少なくとも1つの残基と、これらの組み合わせ、から構成される群から選択された要素と、を含む変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体を5～90質量%と；ポリカーボネート成分を5～90質量%と；耐衝撃性改良剤成分少なくとも1質量%と、を含む。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

組成物の合計質量に対して、

(i) ポリ(エチレンテレフタレート)ホモポリマー、ポリ(エチレンテレフタレート)共重合体およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されたポリ(エチレンテレフタレート)成分を含む第1のポリマーから、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリ乳酸およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された第2のポリマーの存在下で、誘導され、(ii) (a) 少なくとも1つのポリ(エチレンテレフタレート)成分残基と、(b) (I) ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリ乳酸およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された第2のポリマーと、(II) 前記第2のポリマーから誘導された少なくとも1つの残基と、(III) これらの組み合わせ、から構成される群から選択された要素と、を含む変性ポリ(ブチレンテレフタレート)共重合体を5~90質量%と；

ポリカーボネート成分を5~90質量%と；

耐衝撃性改良剤成分を少なくとも1質量%と、

選択的に添加剤0~5質量%と、を含むことを特徴とする組成物。

## 【請求項 2】

前記少なくとも1つのポリ(エチレンテレフタレート)成分残基は、エチレングリコール基、ジエチレングリコール基、イソフタル酸基、アンチモン含有化合物、ゲルマニウム含有化合物、チタン含有化合物、コバルト含有化合物、スズ含有化合物、アルミニウム、アルミニウム塩、1, 3-シクロヘキサジメタノール異性体、1, 4-シクロヘキサジメタノール異性体、アルカリ塩、アルカリ土類金属塩、リン含有化合物およびアニオン、硫黄含有化合物およびアニオン、ナフタレンジカルボン酸、1, 3-プロパンジオール基およびこれらの組み合わせから構成され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】

前記少なくとも1つのポリ(エチレンテレフタレート)成分残基は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、イソフタル酸基およびこれらの組み合わせの混合物から構成される群から選択されることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の組成物。

## 【請求項 4】

前記少なくとも1つのポリ(エチレンテレフタレート)成分残基は、1, 3-シクロヘキサジメタノールの*c i s*異性体、1, 4-シクロヘキサジメタノールの*c i s*異性体、1, 3-シクロヘキサジメタノールの*t r a n s*異性体、1, 4-シクロヘキサジメタノールの*t r a n s*異性体およびこれらの組み合わせから選択されることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 5】

前記少なくとも1つのポリ(エチレンテレフタレート)成分残基は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、コバルト含有化合物、アンチモン含有化合物、イソフタル酸基およびこれらの組み合わせの混合物から構成される群から選択されることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 6】

前記少なくとも1つのポリ(エチレンテレフタレート)成分残基は、エチレングリコール基、ジエチレングリコール基およびシクロヘキサジメタノール基から構成される群から選択され、その量は、前記変性ポリ(ブチレンテレフタレート)共重合体中のグリコール100モル%に対して0.1~10モル%であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 7】

前記少なくとも1つのポリ(エチレンテレフタレート)成分残基はさらに、前記変性ポリ(ブチレンテレフタレート)ランダム共重合体中の酸性官能基100モル%に対して、0~10モル%の量のイソフタル酸基を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項6のい

10

20

30

40

50

ずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

前記変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体の融点は 200℃を超え、固有粘度は 0.5～1.4 dL/gであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

前記第 2 のポリマーは、前記ポリ（エチレンテレフタレート）成分の合計質量部に対して、0 超～115 ppm未満のポリ塩化ビニルを前記第 2 のポリマーとして含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 10】

前記第 2 のポリマーは、前記ポリ（エチレンテレフタレート）成分の合計質量部に対して、0 超～575 ppm未満のポリ塩化ビニルを前記第 2 のポリマーとして含み、表面積が約 81 cm<sup>2</sup>で前記組成物から成形された Dynatup 円盤表面の黒点数は、裸眼による目視検査で数えて 50 個未満であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 11】

前記組成物は、前記ポリ（エチレンテレフタレート）成分の合計質量に対して、0 超～2.9 質量%未満の、ナイロン 6 であるポリアミドを前記第 2 のポリマーとして含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 10 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 12】

前記組成物の熱変形温度は、ASTM D648 に準拠して応力 0.455 MPa で測定して、90℃～110℃であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 11 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 13】

前記組成物は、前記ポリ（エチレンテレフタレート）成分の合計質量に対して、0 超～2.9 質量%未満の、ナイロン 6, 6 であるポリアミドを前記第 2 のポリマーとして含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 12 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 14】

前記組成物の熱変形温度は、ASTM D648 に準拠して応力 0.455 MPa で測定して、80℃～110℃であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 13 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 15】

前記組成物は、前記ポリ（エチレンテレフタレート）成分の合計質量に対して、0 超～5.75 質量%未満のポリ乳酸を前記第 2 のポリマーとして含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 14 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 16】

前記組成物の熱変形温度は、ASTM D648 に準拠して応力 1.82 MPa で測定して、80℃～90℃であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 15 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 17】

前記組成物の熱変形温度は、ASTM D648 に準拠して応力 0.455 MPa で測定して、100℃～110℃であることを特徴とする請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 18】

前記ポリカーボネートは、ビスフェノール A から誘導された単位を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 19】

前記耐衝撃性改良剤は、メタクリレート-ブタジエンスチレン共重合体、アクリレートエラストマ、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、高ゴムグラフトアクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、アクリレート-オレフィン共重合体、シリコーンゴム、シリコーン-アク

10

20

30

40

50

リルゴム、エチレンープロピレン非共役ジエンエラストマ、アクリロニトリルースチレンーエチレンープロピレン非共役ジエンエラストマ、エチレンーメチルメタクリレートーグリシジルメタクリレート共重合体およびこれらの組み合わせから構成され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 2 0】

前記添加材は、充填材、強化材、難燃剤、熱安定剤、酸化防止剤、失活剤、離型剤、ポリテトラフルオロエチレン、光吸収剤、ポリテトラフルオロエチレンーポリ（スチレンー c o ーアクリロニトリル）混合物およびこれらの組み合わせから構成され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 2 1】

0 超～5 0 0 0 p p m の失活剤成分をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 2】

0 超～1 5 質量%の難燃剤成分をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 3】

0 超～5 質量%のカルボキシ反応性成分をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 4】

請求項 1 乃至請求項 2 3 のいずれかに記載の組成物の成分を配合するステップを備えることを特徴とする組成物の製造方法。

【請求項 2 5】

請求項 1 乃至請求項 2 3 のいずれかに記載の組成物を含むことを特徴とする物品。

【請求項 2 6】

減勢装置、燃料タンクおよびトラクタフードから構成される群から選択される部材の形態をした請求項 2 4 に記載の物品。

【請求項 2 7】

請求項 1 乃至請求項 2 3 のいずれかに記載の組成物を押出または型成形によって成形するステップを備えることを特徴とする物品の製造方法。

【請求項 2 8】

（a）ポリ（エチレンテレフタレート）ホモポリマー、ポリ（エチレンテレフタレート）共重合体およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されたポリ（エチレンテレフタレート）成分を含む第 1 のポリマーから誘導された少なくとも 1 つの残基と；（b）（i）それぞれ前記ポリ（エチレンテレフタレート）成分の質量部または質量に対して、0 超～1 1 5 p p m 未満のポリ塩化ビニル、0 超～1 1 5 p p m 未満のポリ塩化ビニリデン、0 超～2 . 9 質量%未満のポリアミド、0 超～5 . 7 5 質量%未満のポリ乳酸およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された第 2 のポリマーと、（i i）前記第 2 のポリマーから誘導された少なくとも 1 つの残基と、（i i i）これらの組み合わせ、から構成される群から選択された要素と、を含み、前記ポリ（エチレンテレフタレート）成分から誘導された前記残基は、エチレングリコール基、ジエチレングリコール基、イソフタル酸基、アンチモン含有化合物、ゲルマニウム含有化合物、チタン含有化合物、コバルト含有化合物、スズ含有化合物、アルミニウム、アルミニウム塩、1, 3-シクロヘキサジメタノール異性体、1, 4-シクロヘキサジメタノール異性体、アルカリ塩、アルカリ土類金属塩、リン含有化合物およびアニオン、硫黄含有化合物およびアニオン、ナフタレンジカルボン酸、1, 3-プロパンジオール基およびこれらの組み合わせから構成される群から選択される変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体を 3 0 ～9 0 質量%と；

ポリカーボネート成分を 5 ～4 0 質量%と；

耐衝撃性改良剤を 0 超～2 0 質量%と、

熱安定剤、ペンタエリスリトール、酸化防止剤、失活剤、離型剤、ポリテトラフルオロ

10

20

30

40

50

エチレン、光吸収剤、ポリテトラフルオロエチレンーポリ（スチレンーｃｏーアクリロニトリル）混合物およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された添加剤を選択的に０～５質量％と、

難燃剤０～２０質量％と、を含むことを特徴とする組成物。

【請求項２９】

前記組成物は、充填材、成核剤およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された要素を、前記組成物の質量に対して５質量％未満含むことを特徴とする請求項２８に記載の組成物。

【請求項３０】

請求項２８または請求項２９に記載の組成物を含むことを特徴とする物品。

10

【請求項３１】

（ａ）ポリ（エチレンテレフタレート）ホモポリマー、ポリ（エチレンテレフタレート）共重合体およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されたポリ（エチレンテレフタレート）成分を含む第１のポリマーから誘導された少なくとも１つの残基と；（ｂ）（ｉ）それぞれ前記ポリ（エチレンテレフタレート）成分の質量部または質量に対して、０超～１１５ｐｐｍ未満のポリ塩化ビニル、０超～１１５ｐｐｍ未満のポリ塩化ビニリデン、０超～２．９質量％未満のポリアミド、０超～５．５７質量％未満のポリ乳酸およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された第２のポリマーと、（ｉｉ）前記第２のポリマーから誘導された少なくとも１つの残基と、（ｉｉｉ）これらの組み合わせ、から構成される群から選択された要素と、を含み、前記ポリ（エチレンテレフタレート）成分から誘導された前記残基は、エチレングリコール基、ジエチレングリコール基、アンチモン含有化合物を含むことを特徴とする変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体を５～９０質量％と；

20

ポリカーボネート成分を５～６０質量％と；

耐衝撃性改良剤を０超～２０質量％と、

熱安定剤、ペンタエリスリトール、酸化防止剤、失活剤、離型剤、ポリテトラフルオロエチレン、光吸収剤、ポリテトラフルオロエチレンーポリ（スチレンーｃｏーアクリロニトリル）混合物およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された添加剤を選択的に０～５質量％と、

難燃剤と、を含むことを特徴とする組成物。

30

【請求項３２】

前記ポリ（エチレンテレフタレート）成分から誘導された前記残基はさらにイソフタル酸を含むことを特徴とする請求項３１に記載の組成物。

【請求項３３】

前記組成物は、充填材、成核剤およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された要素を、前記組成物の質量に対して５質量％未満含むことを特徴とする請求項３１または請求項３２に記載の組成物。

【請求項３４】

組成物の合計質量に対して、

（ｉ）（ａ）ポリ（エチレンテレフタレート）ホモポリマー、ポリ（エチレンテレフタレート）共重合体およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されたポリ（エチレンテレフタレート）成分を含む第１のポリマーと、（ｂ）ポリマー複合体の質量に対して、０超～２．９質量％未満のナイロン６と、を含むポリマー複合体から誘導され、（ｉｉ）前記ポリ（エチレンテレフタレート）ホモポリマーから誘導された残基、前記ポリ（エチレンテレフタレート）共重合体から誘導された残基、前記ナイロン６から誘導された残基およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された要素を含む変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体を５～９０質量％と；

40

ポリカーボネート成分を５～６０質量％と；

耐衝撃性改良剤を少なくとも１質量％と、

選択的に添加剤０～５質量％と、を含み、

50

その熱変形温度が、ASTM D 648に準拠して応力0.455 MPaで測定して、85℃～100℃であることを特徴とする組成物。

【請求項35】

前記組成物は、充填材、成核剤およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された要素を、前記組成物の質量に対して5質量%未満含むことを特徴とする請求項34に記載の組成物。

【請求項36】

請求項34または請求項35に記載の組成物を含むことを特徴とする物品。

【請求項37】

組成物の合計質量に対して、

(i) (a) ポリ(エチレンテレフタレート)ホモポリマー、ポリ(エチレンテレフタレート)共重合体およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されたポリ(エチレンテレフタレート)成分を含む第1のポリマーと、(b) ポリマー複合体の質量に対して、0超～2.9質量%未満のナイロン6,6と、を含むポリマー複合体から誘導され、(ii) 前記ポリ(エチレンテレフタレート)ホモポリマーから誘導された残基、前記ポリ(エチレンテレフタレート)共重合体から誘導された残基、前記ナイロン6,6から誘導された残基およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された要素を含む変性ポリ(ブチレンテレフタレート)共重合体を5～90質量%と；

ポリカーボネート成分を5～90質量%と；

耐衝撃性改良剤を少なくとも1質量%と、

選択的に添加剤0～5質量%と、を含み、

その熱変形温度が、ASTM D 648に準拠して応力0.455 MPaで測定して、85℃～100℃であることを特徴とする組成物。

【請求項38】

前記組成物は、充填材、成核剤およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された要素を、前記組成物の質量に対して5質量%未満含むことを特徴とする請求項37に記載の組成物。

【請求項39】

請求項37または請求項38に記載の組成物を含むことを特徴とする物品。

【請求項40】

組成物の合計質量に対して、

(i) (a) ポリ(エチレンテレフタレート)ホモポリマー、ポリ(エチレンテレフタレート)共重合体およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されたポリ(エチレンテレフタレート)成分を含む第1のポリマーと、(b) ポリマー複合体の質量に対して、0超～20質量%未満のポリ乳酸と、を含むポリマー複合体から誘導され、(ii) 前記ポリ(エチレンテレフタレート)ホモポリマーから誘導された残基、前記ポリ(エチレンテレフタレート)共重合体から誘導された残基、前記ポリ乳酸から誘導された残基およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された要素を含む変性ポリ(ブチレンテレフタレート)共重合体を5～90質量%と；

ポリカーボネート成分を5～60質量%と；

耐衝撃性改良剤を少なくとも1質量%と、

選択的に添加剤0～5質量%と、を含み、

その熱変形温度が、ASTM D 648に準拠して応力1.82 MPaで測定して、75℃～100℃であることを特徴とする組成物。

【請求項41】

前記組成物は、充填材、成核剤およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された要素を、前記組成物の質量に対して5質量%未満含むことを特徴とする請求項40に記載の組成物。

【請求項42】

請求項40または請求項41に記載の組成物を含むことを特徴とする物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、ポリ（ブチレンテレフタレート）組成物とその製造方法および物品に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリ（ブチレンテレフタレート）（PBT）系の熱可塑性成形用組成物は、様々な用途に使用されている。従来のPBT成形用組成物は多くの顧客にとって有用でありながら、使用済み消費者用または工業用PBTスクラップ材料の大量供給が利用できないために、一般にはPBTの再利用源から製造できない。PBTと違って、ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）ははるか大量に製造されており、消費者用廃棄物からより容易に回収される。

10

## 【0003】

非再生資源の節約と未利用のスクラップPETのより効果的な再利用に対する要求が益々高まるにつれて、変性PBTと呼ばれる、スクラップPETから製造されるPBTを組み込んだ材料への関心が高まってきた。しかしながら、望ましい機械的、熱的および光学的特性を有する変性PBT組成物には課題が残されており、PET内に存在する補助的なポリマー成分およびまたは不純物をPBTへの変換前に分離しない場合には特にそうである。本開示は、変性PBT組成物の機械的・熱的特性の向上に対する現在の要求に取り組むものである。

20

## 【発明の概要】

## 【0004】

ある組成物は、その合計質量に対して、（i）ポリ（エチレンテレフタレート）ホモポリマー、ポリ（エチレンテレフタレート）共重合体およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されたポリ（エチレンテレフタレート）成分を含む第1のポリマーから、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリ乳酸およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された第2のポリマーの存在下で、誘導され、（ii）（a）少なくとも1つのポリ（エチレンテレフタレート）成分残基と、（b）（I）ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリ乳酸およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された第2のポリマーと、（II）前記第2のポリマーから誘導された少なくとも1つの残基と、（III）これらの組み合わせ、から構成される群から選択された要素と、を含む変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体を5～90質量%と；ポリカーボネート成分を5～90質量%と；耐衝撃性改良剤成分を少なくとも1質量%と、選択的に添加剤0～5質量%と、を含む。

30

## 【0005】

組成物の製造方法は、上記の組成物の成分を溶融混合するステップを備える。

## 【0006】

また、上記の組成物を含む物品も開示される。

## 【0007】

本発明のこれらおよび他の特長、様相および利点は、以下の説明および添付の特許請求の範囲を参照することによって一層よく理解されるであろう。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【0008】

我々の発明は、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドおよびポリ乳酸などの他のポリマーを含む使用済み消費者用および工業用ポリ（エチレンテレフタレート）源から、変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体を含む成形用組成物を製造することが今や可能であるとの発見に基づいている。我々はまた、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドおよびポリ乳酸を含む組成物が好適な特性を示し、商業目的に有用であるように存在し得るこれらの物質の特定の範囲を発見した。我々はまた、商業目的に不

50

適な組成物とするポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンおよびポリアミドの特定の範囲／濃度を発見した。

#### 【0009】

PETホモポリマーおよびまたはPET共重合体に加えて、少なくとも1つの第2のポリマー、例えばポリ塩化ビニルを含む再利用ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）成分から誘導された変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体を含む熱可塑性組成物が開示される。該熱可塑性組成物は、前記変性PBT成分に加えてさらに、ポリカーボネート、耐衝撃性改良剤および選択的な添加剤を含む。該混合組成物は、商業用成形用途に好適な物性、特に流動粘性、衝撃強度および引張強度を有する。一部の例では、該変性PBT成形用組成物は、未使用のPBTを含む成形用組成物と比較して、流動および機械的10  
特性が向上している。未使用PBT（モノマーから調製されたPBT）を含む従来の成形用組成物と違って、本明細書の変性PBT組成物は、ポリ（エチレンテレフタレート）残基、再利用PET成分からの第2のポリマー、およびまたは前記第2のポリマーから誘導された残基を含む。ポリ（エチレンテレフタレート）残基は、エチレングリコール基やイソフタル酸基（「未使用」のモノマー系PBTには存在しない成分）などの材料を含む。該組成物によって、PBT成形用途に対して、スクラップPETから前記第2のポリマーおよびまたは不純物を最初に分離することなく、使用済み消費者用または工業用のスクラップPET合成物の再利用の流れを活用するさらなる動機付けが与えられ、非再生資源の益々の節約と、例えばCO<sub>2</sub>などの温室効果ガスの生成が一層低減できる。

#### 【0010】

本明細書において、単数表現は複数の対象を含む。用語「組み合わせ」には、配合、混合、合金、反応生成物などが含まれる。本明細書における技術用語および科学用語は、別途明示される場合を除き、当業者が通常理解しているものと同じ意味を有する。化合物は標準名称法を用いて記述される。「およびこれらの組み合わせ」の表現には、指定された成分と、選択的に、具体的に指定されていないが本質的に同様の機能を有する他の成分の1つまたは複数が含まれる。20

#### 【0011】

本明細書における「ランダム共重合体」は、所定のモノマー単位を該共重合体の骨格鎖の任意の所定サイトに見出す可能性が、隣接する単位の性質とは無関係である巨大分子を含む共重合体を指す。30

#### 【0012】

作用例以外あるいは別途明示される場合を除いて、明細書と特許請求の範囲で使用される、分量や反応条件などを表すすべての数あるいは表現は、すべての場合において用語「約」で修飾されると理解されものとする。本出願では種々の数値範囲が開示されている。これらの範囲は連続しているため、最小値と最大値間のすべての数値が含まれる。同じ特性または成分に関するすべての範囲の終了点は互いに独立に組み合わせ可能であり、該終点を含む。別途明示される場合を除き、本出願における種々の数値範囲は近似である。「0超～」ある量との表現は、指定された成分が0を上回るある量から指定された大きな数値（その数値を含む）まで存在することを意味する。40

#### 【0013】

別途明示される場合を除き、すべてのASTM試験およびデータは、ASTM標準2003年版からのものである。

#### 【0014】

例えばある分子中の基の質量%を示すために用いられる「テレフタル酸基」、「イソフタル酸基」、「エチレングリコール基」、「ブタンジオール基」および「ジエチレングリコール基」に関し、「イソフタル酸基」は、式（-O（CO）C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>（CO）-）を有するイソフタル酸の基または残基を、「テレフタル酸基」は、式（-O（CO）C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>（CO）-）を有するテレフタル酸の基または残基を、「ジエチレングリコール基」は、式（-O（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）O（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）-）を有するジエチレングリコールの基または残基を、「ブタンジオール基」は、式（-O（C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>）-）を有するブタンジオールの基ま50

たは残基を、そして、「エチレングリコール基」は、式  $(-O(C_2H_4)-)$  を有するエチレングリコールの基または残基を意味する。

#### 【0015】

一般に、変性PBT共重合体（PET変性PBTまたはPET由来PBTとも呼ぶ）は、1,4-ブタンジオールと、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリ乳酸あるいはこれらの組み合わせから選択された少なくとも1つの第2のポリマーと、の存在下でPET成分を解重合し、その後、解重合されたPET成分を1,4-ブタンジオールおよび触媒で重合するプロセスで製造される。

#### 【0016】

変性PBT共重合体が製造されるPET成分は種々の形態であり得る。一般に、PET成分は、フレーク状、パウダー／チップ状、フィルム状あるいはペレット状の再利用（スクラップ）PETを含む。一般に、該PETを使用前に処理して補助的なポリマー成分およびまたは、紙、接着剤、例えばポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリ塩化ビニル（PVC）、ナイロン、ポリ乳酸（脂肪族ポリエステル）および他の混入物質などの不純物を除去する。しかしながら、本明細書での実施例では、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ乳酸および他のポリマー混入物質などの第2のポリマーは、変性PBTで形成される組成物の物性に大きく悪影響を及ぼすことなく、再利用PETの変性PBTへの変換プロセスの間存在し得る、ことが示される。該PET成分は、フレーク状、チップ状あるいはペレット状の廃棄物ではないPETも含み得る。このように、通常はゴミ廃棄場に捨てられるPETは、今や生産的にそして有効に使用できる。該PET成分はさらに、芳香族ジカルボン酸から誘導された他のポリエステルおよびまたはポリエステル共重合体も含み得る。こうした材料には、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）、テレフタレートエステルとシクロヘキサンジメタノールおよびエチレングリコールを含むモノマーとのコポリエステル、テレフタル酸とシクロヘキサンジメタノールおよびエチレングリコールを含むモノマーとのコポリエステル、ポリ（ブチレンテレフタレート）、ポリ（キシリレンテレフタレート）、ポリ（ジアノールテレフタレート）、ポリ（トリメチレンテレフタレート）、ポリエステルナフタレートおよびこれらの組み合わせなどのポリ（アルキレンテレフタレート）が含まれる。

#### 【0017】

該変性PBT共重合体成分の製造に用いられる1,4-ブタンジオールはそのすべてまたは一部を、バイオマス、例えばトウモロコシ由来の1,4-ブタンジオールあるいはセルロース系材料から誘導される1,4-ブタンジオールから誘導できる。「バイオマス」とは、通常は非再生炭化水素源から誘導される有用な化学物質に直接あるいは以降に変換可能な、生きたあるいは死んだ生体物質を意味する。バイオマスにはとりわけ、セルロース系材料、穀物、穀物由来デンプン、脂肪酸、植物油が含まれ得る。この実施形態を用いれば、該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）を含む組成物の製造によって、PBTを化石燃料由来モノマーから製造する場合に通常発生するCO<sub>2</sub>排出量をさらに削減できる。またこれによって、PBT製造に用いる非再生炭化水素源量がさらに低減される。

#### 【0018】

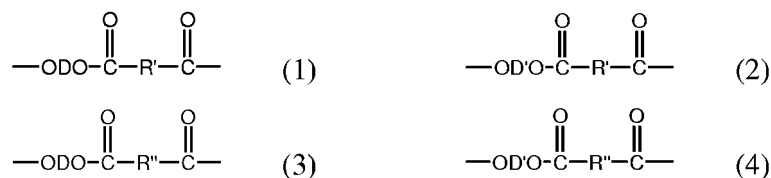
該変性PBT共重合体のある製造プロセスでは、PET成分は、(a) 1,4-ブタンジオールと、触媒と、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ乳酸およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された少なくとも1つの第2のポリマーと、の存在下で解重合される。該解重合ステップによって、エチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、ブチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、ブチレンイソフタレート基を含むオリゴマおよび前述の基を少なくとも2つ含む共有結合オリゴマ部分から成る溶融混合物が得られる。この解重合の実現に好適な条件には、少なくとも大気圧である圧力と180℃～230℃の範囲の温度が含まれる。解重合混合物は選択的に不活性雰囲気下で攪拌される。このように、我々のプロセスで

は、ポリ（エチレンテレフタレート）をその構成モノマーまたはオリゴマに分解することによって、ポリ（エチレンテレフタレート）廃棄物、例えばPET成分を変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体に変換する。

#### 【0019】

次のステップ（b）では、該溶融混合物を加熱し圧力を減圧状態まで下げて、下式（1）、（2）、（3）、（4）から選択されるポリエステル単位を含む変性PBT共重合体を形成する。

#### 【化1】



10

式中、Dは1，4-ブチレン（—（C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>）—）であり、D'はエチレン（—（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）—）であり、R'はテレフタリレン（—1，4—（C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>）—）であり、R''はイソフタリレン（—1，3—（C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>）—）である。

#### 【0020】

20

1，4-ブタンジオールは解重合の間、連続的にリアクタ内に還流できる。ある実施形態では、1，4-ブタンジオールは解重合（ステップ（a））の間、リアクタ内に還流される。別の実施形態では、過剰の1，4-ブタンジオール、エチレングリコールおよびトラヒドロフランは、重合（ステップ（b））の間に除去される。

#### 【0021】

該PET成分と1，4-ブタンジオール成分は、一般に大気圧下で混合される。また、例えば100kPa～500kPa絶対などの大気圧より高い圧力を用いることも可能である。例えばある実施形態では、PET成分と1，4-ブタンジオールが受ける圧力は200kPa（2気圧）またはそれ以上である。圧力の上昇に伴って、解重合は230℃より高温で起こり得る。

30

#### 【0022】

PET成分、1，4-ブタンジオールおよび前記少なくとも1つの第2のポリマーの混合・反応温度は、該PET成分の、ポリ（エチレンテレフタレート）オリゴマおよびポリ（ブチレンテレフタレート）オリゴマ、1，4-ブタンジオールおよびエチレングリコールなどの成分への解重合の促進に十分なものとする。より具体的には、該PET成分は、エチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、ブチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、ブチレンイソフタレート基を含むオリゴマおよび前述の部分を含少なくとも2つ含む共有結合オリゴマ部分に解重合する。該PET成分および1，4-ブタンジオール成分を混合する温度は一般に180℃～230℃である。

40

#### 【0023】

1，4-ブタンジオールは一般に、PET成分に対して過剰量用いられる。ある実施形態では、1，4-ブタンジオールの過剰モル量は、ポリ（エチレンテレフタレート）繰り返し単位のモル数に対して2～20である。

#### 【0024】

PET成分と1，4-ブタンジオールとの混合・反応プロセス（ステップ（a））の初期段階で、該PET成分は溶融混合物に解重合する。上記の通り、該溶融混合物は少なくとも、ポリ（エチレンテレフタレート）オリゴマ、ポリ（ブチレンテレフタレート）オリゴマ、1，4-ブタンジオールおよびエチレングリコールを含む。一般に、1，4-ブタ

50

ンジオールとエチレングリコールを再循環させて、テトラヒドロフランを本プロセスのこのステップの間に蒸留する。ある実施形態では、該PET成分は、ブタンジオールの代わりに、エチレングリコールまたはプロパンジオールでも解重合される。

#### 【0025】

解重合ステップの継続時間は、使用装置、生産ニーズ、所望の最終特性などの要因に依存するが、少なくとも30分である。ある実施形態では、解重合ステップは少なくとも2時間行なわれ、別の実施形態では、2～5時間行なわれる。

#### 【0026】

該プロセスにはさらに、溶融混合物を減圧下、少なくとも230℃、より具体的には230℃～260℃まで加熱して重合させ、PET成分由来の変性PBT共重合体を形成するステップ（ステップ（b））が含まれる。

10

#### 【0027】

一般に、該溶融混合物は、第1の圧力より低い第2の圧力下に置かれる。ある実施形態では、第1の圧力は、第2の圧力である13.3kPa～0.0067kPaに連続的に下げられる。別の実施形態では、第1の圧力は、第2の圧力である1.33kPa～0.0134kPaに連続的に下げられる。より具体的には、第2の圧力は0.3kPa絶対未満である。好都合なことに、該溶融混合物は、それからいかなる材料の分離や分解を行うことなく減圧状態下に置くことができる。このステップを回避出来ることによって、本プロセスの実用性が大いに高められる。該重合は不活性雰囲気下で攪拌しながら行われる。

20

#### 【0028】

前記溶融混合物を減圧状態下とする温度は、前記オリゴマ類（例えば、エチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、ブチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、ブチレンイソフタレート基を含むオリゴマおよび前述の部分の少なくとも2つを含む共有結合オリゴマ部分）、1,4-ブタンジオールおよびエチレングリコールの重合を促進させるのに十分に高いものとする。より具体的には、温度は230℃～260℃である。

#### 【0029】

該溶融混合物を減圧状態下に置き加熱するステップの間に、過剰の1,4-ブタンジオール、エチレングリコールおよびテトラヒドロフラン（THF）はリアクタから除去され、オリゴマの分子量を形成する。連続的に攪拌して低沸点成分を容易に除去できるようにする。十分な分子量が得られた後、生成した溶融PBTポリマーをリアクタから滴下させ、冷却、撚り合わせした後ペレットに裁断する。

30

#### 【0030】

前記溶融混合物が、オリゴマ類、1,4-ブタンジオールおよびエチレングリコールの混合物から重合するステップの継続時間は、使用装置、生産ニーズおよび所望の最終特性などの要因に依存して変えられる。ある実施形態では、該重合は少なくとも60分間行われ、別の実施形態では、2～5時間行なわれる。生成した混合物は、変性PBTと少なくとも1つのポリ（エチレンテレフタレート）成分残基を含む。該変性PBTはさらに、前記少なくとも1つの第2のポリマーと、該第2のポリマーから誘導された少なくとも1つの残基あるいはこれらの組み合わせを含む。

40

#### 【0031】

該プロセスの2つのステップは同一のリアクタ内で行なうことができる。しかしながら、ある実施形態では、該プロセスは、少なくとも2つの別個のリアクタ内で行われ、その場合には、ステップ（a）が第1のリアクタ内で行われ、溶融混合物の形成後に、この溶融混合物を第2のリアクタに入れてステップ（b）が行われる。別の実施形態では、該プロセスを3つ以上のリアクタ内で行うことができる。別の実施形態では、該プロセスを連続した一連のリアクタ内で行なうことができる。

#### 【0032】

50

触媒を用いてこの反応を促進できる。典型的な触媒としては、アンチモン化合物、スズ化合物、チタン化合物、これらの化合物の組み合わせ、および文献で開示された他の多くの金属触媒とその組み合わせが挙げられる。触媒量は、具体的な反応成分や条件に依存して変化するが、1～5000ppmあるいはそれ以上とすることができる。触媒成分は通常、ステップ（a）において、PET成分、1,4-ブタンジオールおよびイオン性モノマーの初期混合の間に添加される。別の実施形態では、触媒成分は、PET成分と1,4-ブタンジオールを混合・反応させた後に形成する溶融混合物に添加できる。前記解重合と重合の2つのステップの間に触媒を添加することもできる。

#### 【0033】

変性PBT共重合体の製造プロセスは好適には攪拌状態下で行われる。「攪拌状態」または「攪拌」とは、該PET成分、少なくとも1つの第2のポリマーおよび1,4-ブタンジオールをステップ（a）において、それらの物理的混合を含みPETの解重合を促進する状態に置くこと、およびまたは、該溶融混合物をステップ（b）において、それを物理的に混合して重合を促進させ、オリゴマ類、1,4-ブタンジオールおよびエチレングリコールの混合物からの変性PBTの形成を含む状態に置くことを指す。該物理的な混合は当分野で既知の方法で実現できる。ある実施形態では、回転軸とそれに垂直な羽根を備えたミキサを用いることができる。

#### 【0034】

本プロセスは、アルカリ金属を含む塩基性化合物を、解重合ステップ（a）、重合ステップ（b）あるいはこれらの組み合わせステップにおいてリアクタに添加することによって、本プロセス中に生成するTHF量を低減するステップを備えることができ、これによってTHF形成が低減される。該塩基性化合物はアルカリ金属を含んでおり、例えばナトリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、カリウムアルコキシド、水酸化カリウム、酢酸カリウム、炭酸カリウム、重炭酸カリウム、リチウムアルコキシド、水酸化リチウム、酢酸リチウム、炭酸リチウム、重炭酸リチウム、カルシウムアルコキシド、水酸化カルシウム、酢酸カルシウム、炭酸カルシウム、重炭酸カルシウム、マグネシウムアルコキシド、水酸化マグネシウム、酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、重炭酸マグネシウム、アルミニウムアルコキシド、水酸化アルミニウム、酢酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、重炭酸アルミニウムおよびこれらの組み合わせなどであり得る。混合物に添加される塩基性化合物の量は、変性ポリ（1,4-ブチレンテレフタレート）共重合体の質量部に対して、一般に少なくとも0.1ppmであり、具体的には0.1～50ppmであり、より具体的には1～10ppmである。アルカリ金属を含む塩基性化合物の添加によって、本プロセスを塩基性化合物なしに行う場合と比較してTHFの合計生成量を低減できる。ある実施形態では、本プロセス中に生成するTHFの合計量は、塩基性化合物を使用しないプロセスと比較して少なくとも10%低減し、別の実施形態では、少なくとも10%～50%あるいはそれ以上低減する。別の実施形態では、THF量は少なくとも10%～50%低減する。

#### 【0035】

THFの形成低減の目的で、二官能性エポキシ化合物を選択的に添加できる。該エポキシ化合物は二官能性エポキシ類の群から選択できる。好適な二官能性エポキシ化合物の例としては、3,4-エポキシシクロヘキシル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、アジピン酸ビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ビスフェノール-Aジグリシジルエーテルなどのビスフェノールジグリシジルエーテル、テトラプロモビスフェノール-Aジグリシジルエーテル、グリシドール、ジグリシジルのアミンまたはアミド付加物、フタル酸のグリシジルエステルおよびヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステルなどのジグリシジルのカルボン酸付加物、および、アジピン酸ビス（3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）、ブタジエンジエポキシド、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロペンタジエンジエポキシドなどが挙げられる。3,4-エポキシシクロヘキシル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートは特に好適である。混合物に添加されるエポキシの量は、変性

ポリ（１，４－ブチレンテレフタレート）共重合体の質量に対して、一般に少なくとも０．０５質量％であり、具体的には０．１～１質量％であり、より具体的には０．２～０．５質量％である。

#### 【００３６】

該変性ＰＢＴ共重合体の別の製造方法では、３ステッププロセスが用いられる。このプロセスでは、ＰＥＴ成分は、（ａ）前記少なくとも１つの第２のポリマー、エチレングリコール、プロピレングリコールまたはこれらの組み合わせの存在下、エチレンテレフタレート部分を含むオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、トリメチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、トリブチレンイソフタレート基を含むオリゴマおよび前述の基を少なくとも２つ含む共有結合オリゴマ基から成る第１の溶融混合物を得るための効果的な条件下で解重合される。該第１の溶融混合物は、前記少なくとも１つの第２のポリマー、前記第２のポリマーから誘導された残基あるいはこれらの組み合わせをさらに含む。この解重合の実現に好適な条件には、少なくとも大気圧である圧力と、１９０℃～２５０℃の範囲の温度と、不活性雰囲気と、が含まれる。該ＰＥＴ成分の解重合は種々の時間に亘って行うことができる。ある実施形態では、解重合は少なくとも２５分間行われる。

10

#### 【００３７】

該３ステッププロセスのステップ（ｂ）において、エチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、トリメチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、トリメチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、ブチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、ブチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、前述の基を少なくとも２つ含む共有結合オリゴマ部分およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された成分を含む第２の溶融混合物の形成に効果的な条件下で、１，４－ブタンジオールを該第１の溶融混合物に添加する。該第２の溶融混合物は、前記少なくとも１つの第２のポリマー、前記第２のポリマーから誘導された残基あるいはこれらの組み合わせをさらに含む。該第２溶融混合物の形成に好適な状態は、触媒が存在する、温度１９０℃～２４０℃のリアクタ内に存在する。

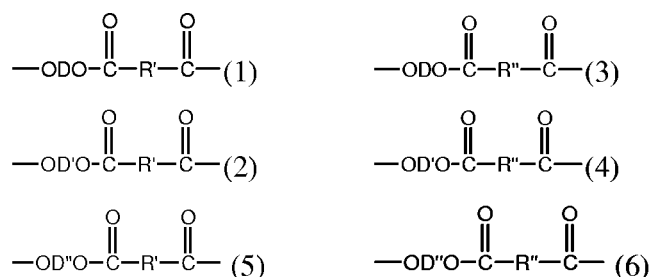
20

#### 【００３８】

該３ステッププロセスの次のステップ（ｃ）において、溶融混合物を加熱し圧力を減圧下状態にまで下げて、以下の式（１）、（２）、（３）、（４）、（５）および（６）から選択されるポリエステル単位を含む変性ＰＢＴ共重合体を形成する。

30

#### 【化２】



40

式中、Dは１，４－ブチレン（－（C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>）－）であり、D'はエチレン（－（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）－）であり、D''は１，２－トリプロピレン、１，３－トリプロピレンまたはこれらの組み合わせであり、R'はテレフタリレン（－１，４－（C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>）－）であり、R''はイソフタリレン（－１，３－（C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>）－）である。

#### 【００３９】

前記第１および第２の溶融混合物中の成分は、３ステッププロセスの解重合ステップ（ａ）で使用したジオールに依存して変わり得ることは理解されるであろう。該ＰＥＴ成分がエチレングリコールで解重合される場合、第１の溶融混合物は、エチレンテレフタレー

50

ト基を含むオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、前述の基を少なくとも2つ含む共有結合オリゴマ部分、エチレングリコールおよびこれらの組み合わせを含む。該P E T成分がプロピレングリコールで解重合される場合、第1の溶融混合物は、エチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、ジエチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、トリメチレンテレフタレート基を含むオリゴマ、トリメチレンイソフタレート基を含むオリゴマ、前述の基を少なくとも2つ含む共有結合オリゴマ部分、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびこれらの組み合わせを含む。該プロピレングリコールは、1, 3-または1, 2-プロピレングリコールのいずれか、あるいはこれらの組み合わせであり得る。

10

#### 【0040】

前記ジオール成分（エチレングリコール、プロピレングリコールおよびこれらの組み合わせ）のこの3ステップ実施形態のステップ（a）におけるモル量は、P E T成分中のエチレングリコール部分の量の少なくとも25%であり、あるいは少なくとも50%である。

#### 【0041】

前記2ステップまたは3ステッププロセスで使用される化合物は、プロセスの進行に伴って再利用およびまたは収集できる。ある実施形態では、エチレングリコール、プロピレングリコールあるいはこれらの組み合わせ、および1, 4-ブタンジオールは、ステップ（b）において容器に除去され収集される。別の実施形態では、ステップ（b）において、1, 4-ブタンジオールはリアクタ内に還流され、過剰の1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラヒドロフランあるいはこれらの組み合わせは除去される。ステップ（b）の継続時間も変えられる。ステップ（b）を十分長い時間行って、前記第2の溶融混合物からエチレングリコールの少なくとも65%を削減する。ある実施形態では、ステップ（b）を少なくとも45分間行う。ステップ（b）を行う圧力は変えられる。ある実施形態では、ステップ（b）は大気圧状態で行われ、別の実施形態では、減圧状態で行われる。異なる組み合わせも可能である。ある実施形態では、ステップ（b）は、過剰の1, 4-ブタンジオールを用い、30 kPa ~ 150 kPa（300 ~ 1500 mbar）絶対の範囲の圧力で行われる。ステップ（b）の間に使用される1, 4-ブタンジオールは、ステップ（c）で得られる変性P B T共重合体に導入される1, 4-ブタンジオール部分のモル量に対して、過剰に、例えば少なくとも1.1倍の過剰モル量で添加できる。別の実施形態では、1, 4-ブタンジオールの過剰モル量は1.1 ~ 5である。

20

30

#### 【0042】

該3ステッププロセスのステップ（c）も用途に応じて変更して行うことができる。ある実施形態では、例えば、過剰1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラヒドロフランあるいはこれらの組み合わせの群から選択された成分は、ステップ（c）の間に除去される。ステップ（c）が行われる圧力も変えられる。ある実施形態では、ステップ（c）は10 mbar未満の圧力で行われる。

40

#### 【0043】

該3ステッププロセスは同一のリアクタ内で行うことができる。あるいは、少なくとも2つのリアクタ内で行うこともできる。

#### 【0044】

さらにT H F生成量を低減するために、該3ステッププロセスには、上記のように、ステップ（a）、ステップ（b）、ステップ（c）あるいはこれらの組み合わせのステップの間に、塩基性化合物を添加するステップが選択的に含まれ得る。あるいは、上記の量の二官能性エポキシ化合物をステップ（b）の間に選択的に加えることもできる。好都合なことに、該3ステッププロセスでは、エチレングリコール、プロピレングリコールあるいはこれらの組み合わせに代えて、1, 4-ブタンジオールでP E T成分を解重合する2ス

50

テッププロセスでのテトラヒドロフラン生成量と比較して、その量を少なくとも30%低減できる。

#### 【0045】

前述のプロセスのいずれかで、固相重合ステップを選択的に用いることができる。固相重合は一般に、溶融混合物から形成された変性PBT共重合体を不活性雰囲気下または減圧下に置き、十分長い時間加熱して該変性PBT共重合体の分子量を形成するステップを備える。一般に、該変性PBT共重合体の加熱温度はその融点未満であり、例えば、変性PBT共重合体の融点より5～60℃低い。ある実施形態では、こうした温度は150～210℃の範囲である。固相重合が起こる好適な時間は、反応成分、条件および使用装置に依存して2～20時間の範囲であってもよい。固相重合は一般に十分な攪拌状態で行って、変性PBT共重合体の好適な分子量への重合を一層促進させる。こうした攪拌状態を、変性PBT共重合体を攪拌することによって、すなわち、系内に不活性ガスをポンプで注入し、例えばペレット状、チップ状、フレーク状、パウダー状などのポリマー粒子の流動を促進させることによって作ってもよい。固相重合は、大気圧下およびまたは101 kPa～0.1 kPa（1気圧～1 mbar）の範囲の減圧下で行える。

#### 【0046】

上記の方法で形成された変性PBT共重合体は、PET成分から誘導された少なくとも1つの残基を有するポリエステル単位を含む。PET成分から誘導された残基は、エチレングリコール残基、ジエチレングリコール残基、イソフタル酸残基、アンチモン含有化合物、ゲルマニウム含有化合物、チタン含有化合物、コバルト含有化合物、スズ含有化合物、アルミニウム含有化合物、アルミニウム、アルミニウム塩、1,3-シクロヘキサンジメタノール異性体、1,4-シクロヘキサンジメタノール異性体（cis-1,3-シクロヘキサンジメタノール、cis-1,4-シクロヘキサンジメタノール、trans-1,3-シクロヘキサンジメタノールおよびtrans-1,4-シクロヘキサンジメタノールを含む）、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウム塩類を含むアルカリ塩、アルカリ土類金属塩、リン含有化合物およびアニオン、硫黄含有化合物およびアニオン、ナフタレンジカルボン酸、1,3-プロパンジオール基およびこれらの組み合わせから構成される群から選択できる。

#### 【0047】

ポリ（エチレンテレフタレート）あるいはポリ（エチレンテレフタレート）共重合体のどちらが使用されたかなどの要因に依存して、PET成分から誘導された残基には種々の組み合わせが含まれ得る。ある実施形態では、例えば、該残基はエチレングリコールとジエチレングリコールの混合物を含む。別の実施形態では、該残基は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、イソフタル酸あるいはこれらの組み合わせを含む。別の実施形態では、少なくとも1つのポリ（エチレンテレフタレート）残基は、1,3-シクロヘキサンジメタノールのcis異性体、1,4-シクロヘキサンジメタノールのcis異性体、1,3-シクロヘキサンジメタノールのtrans異性体、1,4-シクロヘキサンジメタノールのtrans異性体あるいはこれらの組み合わせを含む。別の実施形態では、該残基は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、イソフタル酸残基、シクロヘキサンジメタノールのcis異性体、シクロヘキサンジメタノールのtrans異性体およびこれらの組み合わせから成る混合物であり得る。ある実施形態では、ポリ（エチレンテレフタレート）から誘導された残基は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、コバルト含有化合物、アンチモン含有化合物、イソフタル酸基あるいはこれらの組み合わせを含む。

#### 【0048】

前記変性PBT共重合体のポリマー骨格中のエチレングリコール基（つまり残基）、ジエチレングリコール基およびイソフタル酸基の量は変えられ、例えば、少なくとも0.1モル%、具体的には0または0.1～10モル%（0または0.07～7質量%）の量のイソフタル酸基を含むことができる。該変性PBT共重合体は、少なくとも0.1モル%で0.1～10モル%（0.02～2質量%）の量のエチレングリコールを含むことがで

きる。別の実施形態では、該変性PBT共重合体のエチレングリコール含量は0.85質量%を超え、あるいは0.1~2質量%である。該変性PBT共重合体は、0.1~10モル% (0.04~4質量%) の量のジエチレングリコールも含むことができる。ブタンジオール基の量は一般に約98モル%であり、一部の実施形態では、95~99.8モル%の範囲で変えられる。テレフタル酸基の量は一般に約98モル%であり、一部の実施形態では、90~99.9モル%の範囲で変えられる。より具体的には、該ポリ(エチレンテレフタレート)成分残基は、エチレングリコール基、ジエチレングリコール基およびシクロヘキサンジメタノール基から構成される群から選択され、その量は、変性ポリ(ブチレンテレフタレート)共重合体中のグリコール100モル%に対して0.1~10モル%である。該ポリ(エチレンテレフタレート)成分残基はさらに、該変性ポリ(ブチレンテレフタレート)ランダム共重合体中の酸性官能基100モル%に対して、0~10モル%の量のイソフタル酸基を含むことができる。

10

#### 【0049】

別途明示される場合を除き、イソフタル酸基およびまたはテレフタル酸基のモル量はすべて、該組成物中の酸性官能基(二酸/ジエステル)の合計モル数に対するものである。別途明示される場合を除き、該ブタンジオール、エチレングリコールおよびジエチレングリコール基のモル量のすべては、該組成物中のジオールの合計モル数に対するものである。上記の質量%の測定は、テレフタル酸基、イソフタル酸基、エチレングリコール基およびジエチレングリコール基が本明細書で定義された方法に基づいている。

20

#### 【0050】

該変性PBT共重合体中のポリ(エチレンテレフタレート)残基の合計量は変えられる。例えば、該残基の合計量を1.8~2.5質量%にでき、あるいは0.5~2質量%にでき、あるいは1~4質量%にできる。エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノール基の量は、該変性PBT共重合体のグリコール100モル%に対して、個々にあるいは組み合わせて0.1~10モル%にできる。イソフタル酸基の量は、該変性PBT共重合体中の二酸/ジエステル100モル%に対して0.1~10モル%にできる。

#### 【0051】

融点(T<sub>m</sub>)が少なくとも200℃の変性PBT共重合体の製造が望ましい場合、ジエチレングリコール、エチレングリコールおよびイソフタル酸基の合計量を調整して所望のT<sub>m</sub>を実現できる。このように、ある実施形態では、該変性PBT共重合体中のジエチレングリコール、エチレングリコールおよびイソフタル酸基の合計量は、変性PBT共重合体中のジオール100当量および二酸基100当量の合計に対して0超~23当量以下である。別の実施形態では、イソフタル酸基、エチレングリコール基およびジエチレングリコール基の合計量は、変性PBT共重合体中のジオール100当量および二酸基100当量の合計に対して3~23当量以下である。別の実施形態では、イソフタル酸基、エチレングリコール基およびジエチレングリコール基の合計量は、変性PBT共重合体中のジオール100当量および二酸基100当量の合計に対して3~10当量である。別の実施形態では、イソフタル酸基、エチレングリコール基およびジエチレングリコール基の合計量は、変性PBT共重合体中のジオール100当量および二酸基100当量の合計に対して10~23当量である。ある実施形態では、ジエチレングリコール、エチレングリコール、およびまたはイソフタル酸は本プロセスの間に添加できる。

30

40

#### 【0052】

変性PBT共重合体中のエチレングリコール基、イソフタル酸基およびジエチレングリコール基の合計は、用途ニーズに依存して変えられる。ある実施形態では、エチレングリコール基、イソフタル酸基およびジエチレングリコール基から構成される群から選択されたモノマーの該組成物の合計含量は、変性PBT共重合体中のジオール100当量および二酸基100当量の合計に対して0超~17当量以下にできる。好都合なことに、こうした組成物は、80℃を上回る熱変形温度などの有用な特性を維持できる。

#### 【0053】

50

P E T成分から誘導される無機残基の合計量は、変性P B T共重合体の質量部に対して、0超ppmから1000ppmまでとすることができる。こうした無機残基の例としては、アンチモン含有化合物、ゲルマニウム含有化合物、チタン含有化合物、コバルト含有化合物、スズ含有化合物、アルミニウム含有化合物、アルミニウム、アルミニウム塩、アルカリ土類金属塩、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウム塩類を含むアルカリ塩、リン含有化合物およびアニオン、硫黄含有化合物およびアニオン、およびこれらの組み合わせなどが挙げられる。別の実施形態では、無機残基の量は250～1000ppmに、具体的には500～1000ppmにできる。

#### 【0054】

上記の通り、前記少なくとも1つの第2のポリマーは、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリ乳酸あるいはこれらの組み合わせであり得る。該第2のポリマーは潜在的に、解重合ステップおよびまたは重合ステップの間、該変性P B T中に存在し得るポリマーのオリゴマを含む残基も生成できる。

#### 【0055】

ポリアミドは、アミド基(C(O)NH-)の存在で特徴付けられる、ナイロンとして既知の樹脂の総称ファミリー名である。ナイロン-6およびナイロン-6,6は一般に用いられるポリアミドであり、種々の販売元から入手できる。しかしながら、トリアミン含量が0.5質量%未満の、ナイロン-4,6、ナイロン-12、ナイロン-6,10、ナイロン-6,9、ナイロン6/6Tおよびナイロン-6,6/6Tなどの他のポリアミドは、非晶質ナイロンなどの他のものと同様に、特定の用途に対しては有用であり得る。具体的なポリアミドはナイロン6とナイロン-6,6である。例えばナイロン-6はカプロラクタムの重合生成物である。ナイロン-6,6は、アジピン酸と1,6-ジアミノヘキサンの縮合生成物である。同様に、ナイロン-4,6は、アジピン酸と1,4-ジアミノブタンの縮合生成物である。アジピン酸に加えて、ナイロンの調製に有用な他の二酸としては、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、およびテレフタル酸、イソフタル酸などがある。他の有用なジアミンとしては、とりわけ、m-キシリレンジアミン、ジ-(4-アミノフェニル)メタン、ジ-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ジ-(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ジ-(4-アミノシクロヘキシル)プロパンが挙げられる。カプロラクタムと二酸およびジアミンとの共重合体も有用である。それ自体が再利用プロセスの生成物であるポリアミドは使用可能である。ポリアミドの量は、ポリ(エチレンテレフタレート)成分の合計質量部に対して、0超～5.7質量%未満、0超～4.6質量%未満、0超～2.9質量%未満あるいは0超～1.45質量%未満にできる。

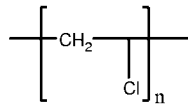
#### 【0056】

ポリアミドからの可能性のある残基としては、ポリアミドのオリゴマ；カプロラクタム、アミノ酸モノマー、ジアミンモノマー、トリアミンモノマーおよびジカルボン酸モノマー；アミンとテレフタル酸またはイソフタル酸またはエステルとの縮合反応で形成された、モノマーまたはオリゴマテレフタルイミド、テレフタルアミド、イソフタルイミドおよびイソフタルアミド；エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコールおよびまたはシクロヘキサジメタノールと、ポリアミドの調製で使用したジカルボン酸との反応で形成された、モノマーまたはオリゴマエステル；およびこれらの組み合わせが含まれる。

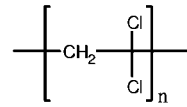
#### 【0057】

ポリ塩化ビニル(PVC)およびポリ塩化ビニリデン(PVDC)は、それぞれ一般式(7)および(8)で表されるホモポリマーを含む。

## 【化 3】



(7)



(8)

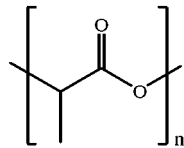
式中、 $n$ は、PVCとPVCのポリマーおよび共重合体中の繰り返し単位数である。PVCおよびPVCから誘導される潜在的な残基としては、PVCおよびPVC骨格の脱塩化水素で形成されたエンおよびポリエン残基、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよびシクロヘキサジメタノールによるPVCまたはPVCの塩素基の置換によって形成されたエーテル残基、およびこれらの組み合わせが含まれる。該PVCまたはPVCの量は、ポリ（エチレンテレフタレート）成分の合計質量部に対して、0超～575ppm未満、0超～290ppm未満、あるいは0超～115ppm未満とすることができる。

10

## 【0058】

アルキルポリエステルであるポリ乳酸（PLA）には、一般式（9）で表されるPLAホモポリマーと、

## 【化 4】



(9)

20

その共重合体が含まれる。可能性のあるPLA残基には、ラクチド；ポリ乳酸のオリゴマ；テレフタレート基を有する乳酸エステルを含むオリゴマ；イソフタレート基を有する乳酸エステルを含むオリゴマ；エチレン乳酸基を含むオリゴマ；ジエチレン乳酸基を含むオリゴマ；プロピレン乳酸基を含むオリゴマ；トリメチレン乳酸基を含むオリゴマ；前述の基を少なくとも2つ含む共有結合オリゴマ部分、およびこれらの組み合わせが含まれる。該ポリ乳酸の量は、ポリ（エチレンテレフタレート）成分に対して0超～20質量%あるいはそれ以下にできる。別の実施形態では、ポリ乳酸の量は、ポリ（エチレンテレフタレート）成分の合計質量部に対して0超～8質量%未満、あるいは0超～5.75質量%未満にできる。

30

## 【0059】

該変性PBT共重合体の物性は、要求される性能特性、使用装置、プロセスパラメータ、前記第2のポリマーの独自性などの要因に依存して変えられる。該変性PBT共重合体の分子量は、広くは少なくとも3,000g/molにでき、具体的には10,000～40,000g/molにでき、より具体的には15,000～30,000g/molにできる。

## 【0060】

該変性PBTの固有粘度（IV）は少なくとも0.4dL/gにでき、具体的には0.5～1.3dL/gにでき、より具体的には0.4～1.2dL/gにできる。本出願における固有粘度はすべて、温度25℃の、フェノール60質量%および1,1,2,2-テトラクロロエタン40質量%の溶液中で測定したものを指す。

40

## 【0061】

該変性PBT共重合体の融点は、少なくとも200℃、少なくとも205℃、または少なくとも210℃にできる。別の実施形態では、融点は200℃～230℃に、または210℃～230℃にできる。

## 【0062】

該変性PBT共重合体の曲げ弾性率は、ASTM790またはISO178に準拠して測定して、少なくとも1000MPaに、具体的には1000MPa～5000MPaに

50

、より具体的には2000MPa～2500MPaにできる。該変性PBTの引張強度（降伏点応力）は、ASTM D638に準拠して少なくとも30MPaに、具体的には30MPa～100MPaにできる。該変性PBT共重合体の引張伸び率（降伏点）は、ASTM D638に準拠して少なくとも2%である。

#### 【0063】

該変性PBT共重合体の引張伸び率（破断）は、ASTM D638に準拠して測定して少なくとも2%に、より具体的には100～400%にできる。3.2mm棒の応力1.82MPaにおける熱変形温度は、ASTM D648に準拠して測定して40℃～120℃に、具体的には40℃～60℃にできる。3.2mm棒の応力0.455MPaにおける熱変形温度は、ASTM D648に準拠して測定して40℃～130℃に、具体的には100℃～1200℃にできる。

10

#### 【0064】

該変性PBT共重合体のノッチ付アイゾッド強度は、ASTM D256に準拠して温度23℃で測定して、少なくとも20J/mに、具体的には20J/m～70J/mに、より具体的には30～70J/mにできる。該変性PBT共重合体のノッチなしアイゾッド強度は、ASTM D256に準拠して温度23℃で測定して、少なくとも500J/mに、具体的には500J/m～3000J/mに、より具体的には600～2500J/mにできる。

#### 【0065】

該変性PBT共重合体の特性は、この製造に用いられる前記第2のポリマーの独自性に応じて変わる。例えば、ポリ塩化ビニルの量が、ポリ（エチレンテレフタレート）成分の合計質量部に対して0超～290ppm未満の場合、該変性PBT共重合体の成形サンプルのノッチなしアイゾッド強度は、ASTM D256に準拠して測定して1500～2500J/mにでき、破断引張伸び率は、ASTM D638に準拠して測定して少なくとも100%にできる。前記第2のポリマーがナイロン6であり、その量がポリ（エチレンテレフタレート）成分の合計質量に対して0超～5.7質量%未満の場合、該変性PBT共重合体の成形サンプルの破断引張伸び率は、ASTM D638に準拠して測定して少なくとも100%にできる。前記第2のポリマーがナイロン6であり、その量がポリ（エチレンテレフタレート）成分の合計質量に対して0超～1.45質量%未満の場合、該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体の成形サンプルの応力0.455MPaにおける熱変形温度は、ASTM D648に準拠して測定して少なくとも90℃にできる。前記第2のポリマーがナイロン6、6であり、その量がポリ（エチレンテレフタレート）成分の合計質量に対して0超～5.7質量%未満の場合、該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体の成形サンプルの破断引張伸び率は、ASTM D638に準拠して測定して少なくとも100%にできる。前記第2のポリマーがナイロン6、6であり、その量がポリ（エチレンテレフタレート）成分の合計質量に対して0超～4.6質量%未満の場合、該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体の成形サンプルの応力0.455MPaにおける熱変形温度は、ASTM D648に準拠して測定して少なくとも70℃にできる。前記第2のポリマーがポリ乳酸であり、その量がポリ（エチレンテレフタレート）成分の合計質量に対して0超～8質量%未満の場合、該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体の成形サンプルの初期破断引張伸び率の保持率は、温度80℃、相対湿度100%×24時間のヒドロ老化後で少なくとも50%にできる。

20

30

40

#### 【0066】

より具体的な実施形態では、該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体は、（a）ポリ（エチレンテレフタレート）成分から誘導された少なくとも1つの残基と；（b）（i）ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリ乳酸およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された第2のポリマーと、（ii）ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリ乳酸から構成される群から選択されたポリマーから誘導された少なくとも1つの残基と、（iii）これらの組み合わせ、から構成される群から選択された要素と、を含み、前記変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体は、

50

前記ポリ（エチレンテレフタレート）成分の質量部または質量に対してそれぞれ、0 超～290 ppm未満のポリ塩化ビニルと、0 超～5.7 質量%未満のナイロン6と、0 超～5.7 質量%未満のナイロン6, 6と、0 超～8 質量%未満のポリ乳酸、から構成される群から選択された第2のポリマーを含むポリ（エチレンテレフタレート）混合物から誘導され、前記ポリ（エチレンテレフタレート）成分から誘導された前記残基は、エチレングリコール基、ジエチレングリコール基、イソフタル酸基、アンチモン含有化合物、ゲルマニウム含有化合物、チタン含有化合物、コバルト含有化合物、スズ含有化合物、アルミニウム、アルミニウム塩、1, 3-シクロヘキサジメタノール異性体、1, 4-シクロヘキサジメタノール異性体、アルカリ塩、アルカリ土類金属塩、リン含有化合物およびアニオン、硫黄含有化合物およびアニオン、ナフタレンジカルボン酸、1, 3-プロパンジオール基およびこれらの組み合わせから構成される群から選択される。より具体的には、前記ポリ（エチレンテレフタレート）成分から誘導される前記少なくとも1つの残基は、エチレングリコールとジエチレングリコールの混合物を含む。

10

#### 【0067】

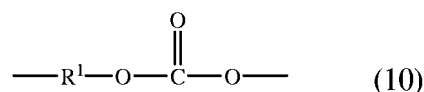
該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体の固有粘度は一般に0.5～1.4 dL/gである。ある実施形態では、該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体の固有粘度は0.5～1.2 dL/gである。該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体の融点は一般に少なくとも200℃であり、200℃～235℃の範囲とすることができる。ある実施形態では、融点は少なくとも210℃である。ある実施形態では、該ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体の融点は210℃～235℃にできる。

20

#### 【0068】

該熱可塑性組成物はポリカーボネートも含む。本明細書での「ポリカーボネート」は、式（10）のカーボネート繰り返し構造単位を有する組成物を意味する。

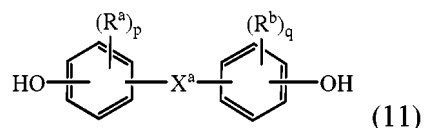
#### 【化5】



ここで、 $\text{R}^1$  基の総数の少なくとも60%は芳香族部分を含んでおり、残りは脂肪族、脂環式あるいは芳香族である。ある実施形態では、 $\text{R}^1$  はそれぞれ $\text{C}_{6-30}$  芳香族基であり、すなわち、少なくとも1つの芳香族部分を含む。 $\text{R}^1$  は、式（11）の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導できる。

30

#### 【化6】



式中、 $\text{R}^a$  および  $\text{R}^b$  はそれぞれハロゲンまたは $\text{C}_{1-12}$  アルキル基を表わし、同じであっても異なっても良く、 $p$  と  $q$  はそれぞれ独立に0～4の整数である。 $p$  が0の場合、 $\text{R}^a$  は水素であり、同様に  $q$  が0の場合、 $\text{R}^b$  は水素であることは理解されるであろう。また、式（11）において、 $\text{X}^a$  は、2つの水酸基置換芳香族基を結合する架橋基であって、該架橋基と各 $\text{C}_6$  アリーレン基の水酸基置換基は、 $\text{C}_6$  アリーレン基上で互いにオルト、メタあるいはパラ（具体的にはパラ）の位置に配置されている架橋基を表す。ある実施形態では、該架橋基 $\text{X}^a$  は、単結合の $\text{---O---}$ 、 $\text{---S---}$ 、 $\text{---S(O)---}$ 、 $\text{---S(O)}_2\text{---}$ 、 $\text{---C(O)---}$ あるいは $\text{C}_{1-18}$  有機基である。該 $\text{C}_{1-18}$  有機架橋基は、環式であっても非環式であっても、また芳香族であっても非芳香族であってもよく、また、ハロゲン、酸素、窒素、硫黄、シリコン、あるいはリンなどのヘテロ原子をさらに含むことができる。該 $\text{C}_{1-18}$  有機基は、これに結合した $\text{C}_6$  アリーレン基がそれぞれ共通のアルキリデン炭素に、あるいは $\text{C}_{1-18}$  有機架橋基の異なる炭素に結合するように配置で

40

50

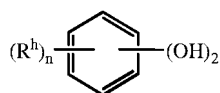
きる。ある実施形態では、 $p$ と $q$ はそれぞれ1であり、 $R^a$ と $R^b$ はそれぞれ $C_{1-3}$ アルキル基、具体的にはメチルであり、各アリーレン基の水酸基に対してメタの位置に配置されている。ある実施形態では、 $X^a$ は、置換または未置換 $C_{3-18}$ シクロアルキリデン、 $R^c$ と $R^d$ がそれぞれ独立に、水素、 $C_{1-12}$ アルキル、 $C_{1-12}$ シクロアルキル、 $C_{7-12}$ アリールアルキル、 $C_{1-12}$ ヘテロアルキルあるいは環式 $C_{7-12}$ ヘテロアリールアルキルである式： $-C(R^c)(R^d)-$ を有する $C_{1-25}$ アルキリデン、あるいは、 $R^e$ が二価の $C_{1-12}$ 炭化水素基である式： $-C(=R^e)-$ を有する基である。この種類の典型的な基としては、メチレン、シクロヘキシルメチレン、エチリデン、ネオペンチリデン、イソプロピリデン、2-[2.2.1]-ビスシクロヘプチリデン、シクロヘキシリデン、シクロペンチリデン、シクロドデシリデンおよびアダマンチリデンなどが挙げられる。別の実施形態では、 $X^a$ は、 $C_{1-18}$ アルキレン基、 $C_{3-18}$ シクロアルキレン基、縮合 $C_{6-18}$ シクロアルキレン基、あるいは、 $B^1$ および $B^2$ が同じであっても異なってもよい $C_{1-6}$ アルキレン基であり、 $W$ が $C_{3-12}$ シクロアルキリデン基または $C_{6-16}$ アリーレン基である式： $-B^1-W-B^2-$ を有する基である。

10

# 【0069】

他の典型的な芳香族ジヒドロキシ化合物には、式(12)の化合物が含まれる。

# 【化7】



(12)

20

式中、 $R^h$ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、 $C_{1-10}$ アルキル基などの $C_{1-10}$ ヒドロカルビル、ハロゲン置換 $C_{1-10}$ アルキル基、 $C_{6-10}$ アリール基あるいはハロゲン置換 $C_{6-10}$ アリール基であり、 $n$ は0~4である。該ハロゲンは通常臭素である。

# 【0070】

具体的な芳香族ジヒドロキシ化合物の実例としては、4,4'-ジヒドロキシビフェニール、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナフチルメタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、1,1-ビス(ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソブテン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、trans-2,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブテン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、 $\alpha$ , $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)トルエン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アセトニトリル、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-n-プロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-isoプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-sec-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチレン、1,1-ジブromo-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチレン、

30

40

50

1, 1-ジクロロ-2, 2-ビス(5-フェノキシ-4-ヒドロキシフェニル)エチレン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノン、1, 6-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 6-ヘキサンジオン、エチレングリコールビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フッ素、2, 7-ジヒドロキシビレン、6, 6'-ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3'-テトラメチルスピロ(ビス)インダン(「スピロビインダンビスフェノール」)、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミド、2, 6-ジヒドロキシジベンゾ-p-ダイオキシン、2, 6-ジヒドロキシチアントレン、2, 7-ジヒドロキシフェノキサチン、2, 7-ジヒドロキシ-9, 10-ジメチルフェナジン、3, 6-ジヒドロキシジベンゾフラン、3, 6-ジヒドロキシジベンゾチオフェン、2, 7-ジヒドロキシカルバゾール、レゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、5-エチルレゾルシノール、5-プロピルレゾルシノール、5-ブチルレゾルシノール、5-tert-ブチルレゾルシノール、5-フェニルレゾルシノール、5-クミルレゾルシノール、2, 4, 5, 6-テトラフルオロレゾルシノール、2, 4, 5, 6-テトラブロモレゾルシノールなどの置換レゾルシノール化合物；カテコール；ヒドロキノン；2-メチルヒドロキノン、2-エチルヒドロキノン、2-プロピルヒドロキノン、2-ブチルヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2-クミルヒドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラメチルヒドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロヒドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラブロモヒドロキノンなどの置換ヒドロキノン、あるいは前述のジヒドロキシ化合物の少なくとも1つを含む組み合わせなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

#### 【0071】

式(12)のビスフェノール化合物の具体的な例としては、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「ビスフェノールA」あるいは「BPA」)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)プロパン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-フェニル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン(PPBP)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン(DMBPC)などが挙げられる。前述のジヒドロキシ化合物の少なくとも1つを含む組み合わせも使用できる。ある具体的な実施形態では、該ポリカーボネートは、式(12)のA<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>のそれぞれがp-フェニレンであり、Y<sup>1</sup>がイソプロピリデンであるビスフェノールAから誘導された直鎖ホモポリマーである。

#### 【0072】

該ポリカーボネートの固有粘度は、温度25℃のクロロホルム中で測定して、約0.3～約1.5dl/gmに、具体的には約0.45～約1.0dl/gmにできる。該ポリカーボネートの質量平均分子量は、架橋スチレン-ジビニルベンゼンカラムを用いポリカーボネート標準で校正したゲルパーミエションクロマトグラフ(GPC)で測定して、約10,000～約200,000ダルトンにでき、具体的には約20,000～約100,000ダルトンにできる。GPCサンプルは約1mg/mlの濃度に調製し、流量約1.5ml/分で溶離させる。

#### 【0073】

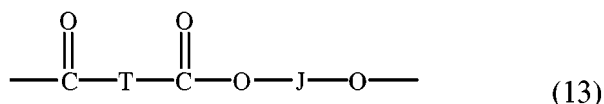
本明細書の「ポリカーボネート」には、ホモポリカーボネート(この場合、ポリマー中のR<sup>1</sup>はそれぞれ同じである)、カーボネート中に異なるR<sup>1</sup>部分を含む共重合体(以後、「コポリカーボネート」と呼ぶ)、カーボネート単位とシロキサン単位やエステル単位

などの他の種類のポリマー単位とを含む共重合体、およびホモポリカーボネートおよびまたはコポリカーボネートの少なくとも1つを含む組み合わせが含まれる。本明細書の「組み合わせ」は、ブレンド、混合、合金、反応生成物などを含む。

#### 【0074】

特定の種類の共重合体は、ポリエステルポリカーボネートとしても既知のポリエステルカーボネートである。こうした共重合体は、式(10)の反復性カーボネート鎖単位に加えて、式(13)の繰り返し単位をさらに含む。

#### 【化8】



10

式中、Jはジヒドロキシ化合物から誘導される二価基であり、例えば $\text{C}_{2-10}$ アルキレン基、 $\text{C}_{6-20}$ 脂環式基、 $\text{C}_{6-20}$ 芳香族基、あるいはアルキレン基が2～約6個の炭素原子、具体的には2、3または4個の炭素原子を含むポリオキシアルキレン基であり得、Tはジカルボン酸から誘導される二価基であり、例えば $\text{C}_{2-10}$ アルキレン基、 $\text{C}_{6-20}$ の脂環式基、 $\text{C}_{6-20}$ アルキル芳香族基あるいは $\text{C}_{6-20}$ 芳香族基であり得る。異なるTおよびまたはJ基の組み合わせを含む共重合体は使用できる。該ポリエステルは分枝鎖であっても直鎖であってもよい。

20

#### 【0075】

ある実施形態では、Jは、直鎖、分枝鎖あるいは環式(多環式を含む)構造を有する $\text{C}_{2-30}$ アルキレン基である。別の実施形態では、Jは上記の式(11)の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される。

#### 【0076】

該ポリエステル単位の調製に使用できる典型的な芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸またはテレフタル酸、1,2-ジ(p-カルボキシフェニル)エタン、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ビス安息香酸あるいは前述の酸を少なくとも1つ含む組み合わせなどが挙げられる。1,4-, 1,5-または2,6-ナフタレンジカルボン酸などの縮合環を含む酸も使用できる。具体的なジカルボン酸には、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸あるいは前述の酸を少なくとも1つ含む組み合わせなどが含まれる。具体的なジカルボン酸は、イソフタル酸とテレフタル酸の組み合わせを含んでおり、イソフタル酸とテレフタル酸の質量比は約91:9～約2:98である。別の具体的な実施形態では、Jは $\text{C}_{2-6}$ アルキレン基であり、Tは、p-フェニレン、m-フェニレン、ナフタレン、二価脂環式基あるいはこれらの組み合わせである。このクラスのポリエステルはポリ(アルキレンテレフタレート)を含む。

30

#### 【0077】

該共重合体中のエステル単位とカーボネート単位のモル比は、最終組成物の所望の特性に依存して広範囲に変えられ、例えば1:99～99:1にでき、具体的には10:90～90:10にでき、より具体的には25:75～75:25にできる。

40

#### 【0078】

ある具体的な実施形態では、ポリエステルポリカーボネートのポリエステル単位は、イソフタル二酸およびテレフタル二酸(あるいはそれらの誘導体)の組み合わせとレゾルシノールとの反応から誘導される。別の具体的な実施形態では、ポリエステルポリカーボネートのポリエステル単位は、イソフタル酸およびテレフタル酸の組み合わせとビスフェノールAとの反応から誘導される。具体的な実施形態では、該ポリカーボネート単位はビスフェノールAから誘導される。別の具体的な実施形態では、該ポリカーボネート単位は、レゾルシノールカーボネート単位とビスフェノールAカーボネート単位のモル比が1:99～99:1のレゾルシノールとビスフェノールAから誘導される。

50

## 【0079】

該ポリカーボネート（ポリエステルーポリカーボネートを含む）の量は具体的な用途に応じて変わる。該ポリカーボネートの量は、該変性PBT共重合体組成物の合計質量に対して一般に5～90質量%であり、具体的には20～70質量%である。

## 【0080】

上記のポリカーボネートに加えて、該変性PBT共重合体とポリエステルの組み合わせも使用できる。有用なポリエステルには、例えば式(13)の繰り返し単位を有するポリエステルが含まれ得る。その中には、ポリ（アルキレンジカルボキシレート）、液晶性ポリエステルおよびポリエステル共重合体が含まれる。ここでのポリエステルは一般に、該ポリカーボネートと混合されるとそれに完全に混和する。

## 【0081】

有用なポリエステルには、芳香族ポリエステル、ポリ（アルキレンアリレート）を含むポリ（アルキレンエステル）およびポリ（シクロアルキレンジエステル）が含まれ得る。芳香族ポリエステルは式(16)のポリエステル構造を持つことができる。式中、JとTはそれぞれ上記の芳香族基である。ある実施形態では、有用な芳香族ポリエステルとして、例えば、ポリ（イソフタレートーテレフタレートーレゾルシノール）エステル、ポリ（イソフタレートーテレフタレートービスフェノールA）エステル、ポリ〔（イソフタレートーテレフタレートーレゾルシノール）エステルーcoー（イソフタレートーテレフタレートービスフェノールA）〕エステルまたはこれらの少なくとも1つを含む組み合わせなどが挙げられる。また、該ポリエステルの合計質量に対して少量の、例えば約0.5～約10質量%の、コポリエステルを作る脂肪族二酸およびまたは脂肪族ポリオールから誘導された単位を有する芳香族ポリエステルも考慮される。ポリ（アルキレンアリレート）は式(16)のポリエステル構造を有することができる。式中Tは、芳香族ジカルボキシレート、脂環式ジカルボン酸あるいはこれらの誘導体から誘導された基を含む。具体的に有用なT基の例としては、1,2-、1,3-、および1,4-フェニレン；1,4-および1,5-ナフチレン；cis-またはtrans-1,4-シクロヘキシレンなどが挙げられる。具体的には、Tが1,4-フェニレンの場合、該ポリ（アルキレンアリレート）はポリ（アルキレンテレフタレート）である。また、ポリ（アルキレンアリレート）に対して、具体的に有用なアルキレン基Jには、例えばエチレン、1,4-ブチレン、およびcis-およびまたはtrans-1,4-シクロヘキサンジメチレンを含むビスー（アルキレンー二置換シクロヘキサン）が含まれる。ポリ（アルキレンテレフタレート）には、ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）、ポリ（1,4-ブチレンテレフタレート）（PBT）およびポリ（プロピレンテレフタレート）（PPT）などが含まれる。また、ポリ（エチレンナフタノエート）（PEN）およびポリ（ブチレンナフタノエート）（PBN）などのポリ（アルキレンナフタノエート）も有用である。具体的に有用なポリ（シクロアルキレンジエステル）はポリ（シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）（PCT）である。前述のポリエステル類を少なくとも1つ含む組み合わせも使用できる。

## 【0082】

アルキレンテレフタレート繰り返しエステル単位と他のエステル基との共重合体も有用であり得る。具体的に有用なエステル単位には、該ポリマー鎖中に個々の単位として、あるいはポリ（アルキレンテレフタレート）のブロックとして存在し得る、異なったアルキレンテレフタレート単位が含まれ得る。この種類の典型的な共重合体として、ポリ（シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）ーcoーポリ（エチレンテレフタレート）が挙げられるが、これはポリ（エチレンテレフタレート）を50モル%以上含む場合にはPETGと略記され、ポリ（1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）を50モル%超含む場合にはPCTGと略記される。

## 【0083】

ポリ（シクロアルキレンジエステル）は、ポリ（シクロアルキレンシクロヘキサンジカルボキシレート）も含むことができる。これらのうち、具体的なものとしては、ポリ（1,4-シクロヘキサンジメチレン1,4-シクロヘキサンジカルボキシレート）（PCC

D) が挙げられる。

【0084】

該変性PBT共重合体ではない付加的なポリエステル成分の量は、該変性PBT共重合体組成物の合計質量に対して、一般に少なくとも1質量%であり、具体的には5質量%～90質量%である。

【0085】

該組成物は耐衝撃性改良剤も含む。耐衝撃性改良剤成分は一般にはゴム系材料であり、好適な量で使用されれば、組成物にエネルギー吸収特性を付与する。好適なゴム系耐衝撃性改良剤としては、メタクリレートブタジエンスチレン共重合体、アクリレートエラストマ、アクリロニトリルースチレンーアクリレート共重合体、高ゴムグラフトアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、アクリレートオレフィン共重合体、シリコーンゴム、シリコーンーアクリルゴム（例えば三菱レイヨン（株）社製のMETABLEN（登録商標）S）、エチレンープロピレン非共役ジエンエラストマ、アクリロニトリルースチレンーエチレンープロピレン非共役ジエンエラストマ、エチレンーメチルメタクリレートーグリシジルメタクリレート共重合体およびこれらの組み合わせをなどが挙げられる。ある実施形態では、該耐衝撃性改良剤は、メタクリレートブタジエンスチレン共重合体、アクリレートエラストマ、アクリロニトリルースチレンーアクリレートゴム、高ゴムグラフトアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、シリコーンーアクリル共重合体およびこれらの組み合わせから構成される群から選択される。

【0086】

他の典型的な耐衝撃性改良剤は、以下の材料あるいはこれらの材料の2つ以上の配合物である。（1）ブチルアクリレートーメチルメタクリレートコアーシェルゴムであるPARALOID EXL3300；（2）アクリロニトリルースチレンーブチルアクリレート共重合体であるASA-HRG；（3）アクリロニトリルースチレンーEPDM共重合体（EPDMはエチレンープロピレン非共役ジエンエラストマ）であるAES；および（4）メタクリレート含量が約8%のエチレンーメタクリレートーグリシジルメタクリレート共重合体であるLOTADER AX8900。

【0087】

耐衝撃性改良剤の量は、組成物の合計質量に対して一般に少なくとも1質量%である。ある実施形態では、耐衝撃性改良剤の量は、組成物の合計質量に対して1質量%～50質量%である。別の実施形態では、耐衝撃性改良剤の量は、組成物の合計質量に対して5質量%～25質量%である。

【0088】

該成形用組成物はさらに、タルク、雲母およびステアリン酸ナトリウムなどの成核剤、強化材、難燃剤、熱安定剤、失活剤、離型剤、ポリテトラフルオロエチレン、光吸収剤、ポリテトラフルオロエチレンーポリ（スチレンーc oーアクリロニトリル）混合物およびこれらの組み合わせなどの添加剤を選択的に含む。成核剤には、これに限定されないが、ポリエチレンおよびポリプロピレン、リン酸塩安定剤、充填材、タルク、雲母、ステアリン酸ナトリウムなどが含まれる。より具体的には、成形用組成物にはさらに紫外線調整剤が含まれていてもよい。好適な紫外線吸収剤としては、例えばサリチル酸紫外線吸収剤、ベンゾフェノン紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール紫外線吸収剤、シアノアクリレート紫外線吸収剤およびこれらの混合物などがある。好適な熱安定剤としては、これに限定されないが、フェノール安定剤、有機チオエーテル安定剤、有機リン酸塩安定剤、ヒンダードアミン安定剤、エポキシ安定剤およびこれらの混合物などがある。

【0089】

ある実施形態では、該組成物中の充填材の量は、その合計質量に対して一般に5質量%未満である。別の実施形態では、成核剤の量は一般に0～1質量%未満である。別の実施形態では、該組成物には、充填材、成核剤およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された要素が、その質量に対して5質量%未満含まれる。

【0090】

10

20

30

40

50

典型的な失活剤には、リン酸、遷移金属リン酸塩および他の非酸性種が含まれる。失活剤の具体的な例としては、リン酸亜鉛、第1リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、45%亜リン酸水溶液およびこれらの組み合わせなどが挙げられる。該失活剤の量は0超～5000ppmとすることができる。消光剤の有効量は文献で周知である。有効量は、通常50～500ppmあるいはそれ以上であろう。ある実施形態では、有効量は1～5000ppmである。失活剤は、該変性ポリ(ブチレンテレフタレート)ランダム共重合体、ポリカーボネート成分および耐衝撃性改良剤を含む組成物で特に有用である。

#### 【0091】

有用な難燃剤は、リン、臭素およびまたは塩素を含む有機化合物を含む。例えば、有機リン酸塩やリン-窒素結合を含む有機化合物などの非臭素化および非塩素化リン含有難燃剤は、規制上の理由から、特定の分野では好適であり得る。

10

#### 【0092】

典型的な難燃性芳香族リン酸塩としては、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、イソプロピル化リン酸トリフェニル、リン酸フェニルビス(ドデシル)、リン酸フェニルビス(ネオペンチル)、リン酸フェニルビス(3, 5, 5'-トリメチルヘキシル)、リン酸エチルジフェニル、リン酸2-エチルヘキシルジ(p-トリル)、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)p-トリル、リン酸トリトリル、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)フェニル、リン酸トリ(ノニルフェニル)、リン酸ビス(ドデシル)p-トリル、リン酸ジブチルフェニル、リン酸2-クロロエチルジフェニル、リン酸p-トリルビス(2, 5, 5'-トリメチルヘキシル)およびリン酸2-エチルヘキシルジフェニルなどが挙げられる。例えば二リン酸レゾルシノールテトラフェニル(RDP)、ヒドロキノンのリン酸ビス(ジフェニル)およびビスフェノールAのリン酸ビス(ジフェニル)のそれぞれ、およびそれらのオリゴマおよびポリマー対応物などの二官能性または多官能性芳香族リン含有化合物も有用である。リン-窒素結合を含む難燃性化合物の典型的な例としては、塩化ホスホニトリル、リンエステルアミド、リン酸アミド、ホスホン酸アミド、ホスフィン酸アミドおよびトリス(アジリジニル)ホスフィンオキシドなどが挙げられる。リン含有難燃剤の量は、いかなる充填材も含みず、組成物の合計質量に対して0超～15質量%とすることができる。

20

#### 【0093】

例えば、以下に代表されるビスフェノール等のハロゲン化材料も難燃剤として使用できる。以下の代表とは、2, 2-ビス-(3, 5-ジクロロフェニル)-プロパン; ビス-(2-クロロフェニル)-メタン; ビス(2, 6-ジブromoフェニル)-メタン; 1, 1-ビス-(4-ヨードフェニル)-エタン; 1, 2-ビス-(2, 6-ジクロロフェニル)-エタン; 1, 1-ビス-(2-クロロ-4-ヨードフェニル)-エタン; 1, 1-ビス-(2-クロロ-4-メチルフェニル)-エタン; 1, 1-ビス-(3, 5-ジクロロフェニル)-エタン; 2, 2-ビス-(3-フェニル-4-ブromoフェニル)-エタン; 2, 6-ビス-(4, 6-ジクロロナフチル)-プロパン; 2, 2-ビス-(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンおよび2, 2-ビス-(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンである。他の典型的なハロゲン化材料には、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジブromoベンゼン、1, 3-ジクロロ-4-ヒドロキシベンゼン、2, 2'-ジクロロビフェニルなどのビフェニル、ポリ臭素化1, 4-ジフェノキシベンゼン、2, 4'-ジブromoビフェニル、2, 4'-ジクロロビフェニルおよびデカブromoジフェニル酸化物、および、ビスフェノールAとテトラブromoビスフェノールAとのコポリカーボネートや例えばホスゲンなどのカーボネート前駆体などのオリゴマおよびポリマーハロゲン化芳香族化合物が含まれる。例えば酸化アンチモンなどの金属相乗剤も難燃剤と共に使用できる。ハロゲン含有難燃剤が存在する場合、その量は、いかなる充填材も含みず、組成物の合計質量に対して0超～15質量%とすることができる。

30

40

#### 【0094】

あるいは、該熱可塑性組成物は、本質的に塩素と臭素を含まないものにできる。本明細書での「本質的に塩素と臭素を含まない」とは、いかなる充填材も含みず、組成物の合

50

計質量部に対して、臭素およびまたは塩素の含量が100ppm以下、75ppm以下あるいは50ppm以下と定義される。

#### 【0095】

例えば、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム（リマー（R i m a r）塩）、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸テトラエチルアンモニウムおよびジフェニルスルホンスルホン酸カリウムなどの $C_{1-16}$ アルキルスルホン酸塩や； $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $BaCO_3$ などの塩、あるいは $Li_3AlF_6$ 、 $BaSiF_6$ 、 $KBF_4$ 、 $K_3AlF_6$ 、 $KAlF_4$ 、 $K_2SiF_6$ およびまたは $Na_3AlF_6$ などのフルオロアニオン複合体などの、無機難燃剤も使用できる。無機難燃剤が存在する場合、その量は、いかなる充填材も含まずに、全組成物の100質量部に対して0.01～100質量部、より具体的には0.02～10質量部である。

10

#### 【0096】

該組成物は、0超～5質量%のカルボキシ反応性成分も選択的に含むことができる。該カルボキシ反応性材料は、ポリマーか非ポリマーのいずれかであり得る単官能性または多官能性カルボキシ反応性材料である。カルボキシ反応性基には、エポキシド、カルボジイミド、オルトエステル、オキサゾリン、オキシラン、アジリジンおよび無水物などが含まれる。該カルボキシ反応性材料にはまた、上記の処理条件下で反応性または非反応性のいずれかの他の官能基も含まれ得る。反応性部分の制限しない例としては、反応性シリコン含有材料、例えばエポキシ変性シリコンおよびシランモノマーやポリマーなどが挙げられる。所望であれば、触媒か共触媒系を使用して、該カルボキシ反応性材料とポリエステルとの反応を加速できる。

20

#### 【0097】

カルボキシ反応性材料に関連する「多官能性」とは、材料の各分子に少なくとも2つのカルボキシ反応性基が存在することを意味する。特に有用な多官能性カルボキシ反応性材料には、少なくとも2つの反応性エポキシ基を有する材料が含まれる。多官能性エポキシ材料は芳香族およびまたは脂肪族残基を含むことができる。この材料の例としては、エポキシノボラック樹脂、エポキシ化植物（例えば大豆、アマニ）油、テトラフェニルエチレンエポキシド、ペンダントグリシジル基を含むスチレンーアクリル共重合体、グリシジルメタクリレート含有ポリマーおよび共重合体、および3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどの二官能性エポキシ化合物などが挙げられる。

30

#### 【0098】

ある実施形態では、多官能性カルボキシ反応性材料は、本明細書ではオリゴマを含むエポキシ官能性ポリマーである。複数のエポキシ基を有する典型的なポリマーには、1つまたは複数のエチレン系不飽和化合物（例えばスチレン、エチレンなど）とエポキシ含有エチレン系不飽和モノマー（例えばグリシジル $C_{1-4}$ （アルキル）アクリレート、アリルグリシジルエタクリレートおよびイタコン酸グリシジルなど）との反応生成物が含まれる。

#### 【0099】

例えば、ある実施形態では、多官能性カルボキシ反応性材料は、側鎖として導入されたグリシジル基を含有するスチレンーアクリル共重合体（オリゴマを含む）である。この反応性材料のいくつかの有用な例が、Johnson Polymer 社出願の特許出願WO 03/066704 A1号に記載されており、その全体は参照により本明細書に援用される。これらの材料は、側鎖として導入されたグリシジル基を含むスチレンとアクリレート構成成分を有する共重合体系である。ポリマー鎖当たりのエポキシ基の数は、好適には少なくとも約10であり、例えば約15超あるいは約20超である。これらのポリマー材料の分子量は一般に約3000超であり、好適には約4000超であり、より好適には約6000超である。これらの材料は、Johnson Polymer 社からJONCRYL（登録商標）の商標名で、具体的にはJONCRYL（登録商標）ADR4368と

40

50

して販売されている。

#### 【0100】

カルボキシ反応性共重合体の別の例としては、エポキシ官能性  $C_{1-4}$  (アルキル) アクリルモノマーと、非官能性スチレン系モノマーおよびまたは  $C_{1-4}$  (アルキル) アクリレートモノマーおよびまたはオレフィンモノマーと、の反応生成物が挙げられる。ある実施形態では、該エポキシポリマーは、エポキシ官能性 (メタ) アクリルモノマーと、非官能性スチレン系モノマーおよびまたは (メタ) アクリレートモノマーと、の反応生成物である。これらのカルボキシ反応性材料は、比較的分子量であることで特徴付けられる。別の実施形態では、カルボキシ反応性材料は、エポキシ官能性 (メタ) アクリルモノマーとスチレンから製造されたエポキシ官能性スチレン (メタ) アクリル共重合体である。本明細書での「(メタ) アクリル」には、アクリルモノマーとメタクリルモノマーの両方が含まれ、「(メタ) アクリレート」には、アクリレートモノマーとメタクリレートモノマーの両方が含まれる。エポキシ官能性 (メタ) アクリルモノマーの具体的な例としては、これに限定されないが、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートなどの、1, 2-エポキシ基を含むものなどが挙げられる。

10

#### 【0101】

好適な  $C_{1-4}$  (アルキル) アクリレートモノマーには、これに限定されないが、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*s*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、*i*-アミルアクリレート、イソボニルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-デシルアクリレート、メチルシクロヘキシルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-プロピルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、*i*-アミルメタクリレート、*s*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルブチルメタクリレート、メチルシクロヘキシルメタクリレート、シンナミルメタクリレート、クロチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロペンチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレートおよびイソボニルメタクリレートなどのアクリレートモノマーおよびメタクリレートモノマーが含まれる。前述のコモノマーを少なくとも1つ含む組み合わせも使用できる。

20

30

#### 【0102】

好適なスチレン系モノマーには、これに限定されないが、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、*o*-クロロスチレンおよびこれらのものを少なくとも1つ含む混合物などが含まれる。ある実施形態では、該スチレン系モノマーはスチレンおよびまたは  $\alpha$ -メチルスチレンである。

#### 【0103】

別の実施形態では、カルボキシ反応性材料は、2つの末端エポキシ官能基と、選択的に追加されるエポキシ (あるいは他の) 官能基と、を有するエポキシ化合物である。該化合物は、炭素、水素および酸素のみをさらに含むことができる。二官能性エポキシ化合物、特に、炭素、水素および酸素のみを含むものは、分子量を約 1000 g/mol 未満としてポリエステル樹脂との配合を容易にすることができる。ある実施形態では、該二官能性エポキシ化合物は、シクロヘキサン環に少なくとも1つのエポキシド基を有する。典型的な二官能性エポキシ化合物には、これに限定されないが、3, 4-エポキシシクロヘキシル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、アジピン酸ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ビスフェノール-A ジグリシジルエーテル、テトラプロモビスフェノール-A ジグリシジルエーテル、グリシドール、ジグリシジルのアミンおよびアミド付加物、ジグリシジルのフタル酸エステルおよびジグリシジルのヘキサヒドロフタル酸エステルなどのジグリシジルのカルボン酸付加

40

50

物、アジピン酸ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）、ブタジエンジエポキシド、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロペンタジエンジエポキシドなどが含まれる。３，４－エポキシシクロヘキシル－３，４エポキシシクロヘキシルカルボキシレートは特に好適である。

#### 【０１０４】

二官能性エポキシド化合物は当業者に周知の方法で製造できる。例えば、対応するα－またはβ－ジヒドロキシ化合物を脱水して該エポキシド基を生成でき、あるいは、過酢酸などの過酸を用い、周知の方法で処理して、対応する不飽和化合物をエポキシ化することができる。該化合物は市販もされている。

#### 【０１０５】

複数のエポキシ基を有する他の好適な材料は、側鎖として導入されたグリシジル基を含むアクリルおよびまたはポリオレフィン共重合体およびオリゴマである。好適なエポキシ官能性材料は、Dow Chemical社からD. E. R. 332、D. E. R. 661およびD. E. R. 667の商標名で；Resolution Performance Products社からEPON Resin1001F、1004F、1005F、1007Fおよび1009Fの商標名で；Shell Oil社からEPON826、828および871の商標名で；Ciba-Giegy社からCY-182およびCY-183の商標名で；Dow Chemical社からERL-4221およびERL-4299の商標名でそれぞれ販売されている。Johnson Polymer社は、ADR4368および4300として既知のエポキシ官能性材料の供給元である。多官能性カルボキシ反応性材料のさらなる例として、Arkema社からLOTADER（登録商標）の商標名で販売されている、エチレンおよびグリシジルメタクリレート（GMA）の単位を含む共重合体または三元重合体が挙げられる。

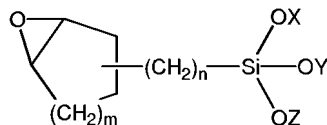
#### 【０１０６】

さらに別の実施形態では、カルボキシ反応性材料は、２つ以上の反応基を有する多官能性材料であり、その反応基の少なくとも１つはエポキシ基であり、また少なくとも１つは該ポリエステルと反応するが、エポキシ基でない。この第２の反応基は、水酸基、イソシアネート基およびシラン基などであり得る。

#### 【０１０７】

こうした多官能性カルボキシ反応性材料には、エポキシ官能基とシラン官能基、好適には末端エポキシ基と末端シラン基の組み合わせを有する材料が含まれる。該エポキシシランは一般に、エポキシが分子の一端に存在して脂環式基に結合し、シランが分子の他端に存在することを特徴とする任意の種類のエポキシシランである。この一般的な記載の範囲内で所望のエポキシシランは下式のものである。

#### 【化９】



式中、mは１、２、３のいずれかの整数であり、nは１～６（１および６を含む）の整数であり、X、YおよびZは同じであっても異なってもよいが、好適には同じであっても、炭素原子数が１～２０（１および２０を含む）個のアルキル基、炭素原子数が４～１０（４および１０を含む）個のシクロアルキル、アルキレンの炭素原子数が１～１０（１および１０を含む）個のアルキレンフェニル、および、アルキルの炭素原子数が１～６（１および６を含む）個のフェニレンアルキルである。この範囲内で所望のエポキシシランは、mが２であり、nは１または２であるが望ましくは２であり、X、Y、Zは同じで、炭素原子数が１、２、３個のいずれかのアルキルである化合物である。この範囲内で、特に使用可能なエポキシシランは、mが２であり、nが２であり、X、Y、Zが同じでメチルまたはエチルであるものである。

## 【0108】

こうした材料には、例えば、Momentive Performance Materials社からCoatOSil1770の商標名で販売されているβ-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランが含まれる。他の例としては、Momentive Performance Materials社からSilquest A-186の商標名で販売されているβ-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランや、Momentive Performance Materials社からSilquest Y-15589の商標名で販売されている3-グリシドオキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

## 【0109】

10

カルボキシ反応性材料は、視覚上およびまたは計測上の物性向上に有効な量でポリエステル組成物に添加される。ある実施形態では、カルボキシ反応性材料は、組成物の耐溶剤性向上、特に耐燃料性向上に有効な量でポリエステル組成物に添加される。当業者であれば、過度の実験をすることなく、本明細書で提示されたガイドラインを用いて、任意の所定のカルボキシ反応性材料の最適な種類および量を決定してもよい。

## 【0110】

該カルボキシ反応性材料の種類および量は、組成物の所望の特性、使用ポリエステルの種類、組成物中の他の添加剤の種類と量および同様の検討事項に依存するが、一般には、合計組成物の質量に対して少なくとも0.01質量%である。ある実施形態では、カルボキシ反応性材料の量は0.01~20質量%である。ある実施形態では、カルボキシ反応性材料の量は0.01~30質量%あるいはそれ以上である。

20

## 【0111】

成形用組成物のある製造方法は、該変性PBTを含む任意の組成物の成分を溶融混合するステップを備える。該組成物を含む物品、例えば減勢装置、燃料タンク、およびトラクタフードなどの車両外装部品なども開示される。物品の製造方法は、溶融混合された組成物を押出または型成形によって成形し物品を製造するステップを備える。熱成形物品の製造方法は、該変性PBTを含む任意の組成物を熱成形して熱成形物品を製造するステップを備える。

## 【0112】

成形用組成物のより具体的な例は、30~90質量%の前記変性ポリ(ブチレンテレフタレート)ランダム共重合体と、5~40質量%のポリカーボネートと、0超~20質量%の耐衝撃性改良剤成分と、選択的に0~5質量%の添加剤と、選択的に0~20質量%の難燃剤と、を含む。前記変性ポリ(ブチレンテレフタレート)共重合体は、(a)ポリ(エチレンテレフタレート)ホモポリマー、ポリ(エチレンテレフタレート)共重合体およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されたポリ(エチレンテレフタレート)成分を含む第1のポリマーから誘導された少なくとも1つの残基と、(b)(i)それぞれ前記ポリ(エチレンテレフタレート)成分の質量部または質量に対して、0超~115ppm未満のポリ塩化ビニル、0超~115ppm未満のポリ塩化ビニリデン、0超~2.9質量%未満のポリアミド、0超~5.75質量%未満のポリ乳酸およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された第2のポリマーと、(ii)前記第2のポリマーから誘導された少なくとも1つの残基と、(iii)これらの組み合わせと、から構成される群から選択された要素と、を含み、前記ポリ(エチレンテレフタレート)成分から誘導された前記残基は、エチレングリコール基、ジエチレングリコール基、イソフタル酸基、アンチモン含有化合物、ゲルマニウム含有化合物、チタン含有化合物、コバルト含有化合物、スズ含有化合物、アルミニウム、アルミニウム塩、1,3-シクロヘキサジメタノール異性体、1,4-シクロヘキサジメタノール異性体、アルカリ塩、アルカリ土類金属塩、リン含有化合物およびアニオン、硫黄含有化合物およびアニオン、ナフタレンジカルボン酸、1,3-プロパンジオール基およびこれらの組み合わせから構成される群から選択される。前記添加剤は、熱安定剤、ペンタエリスリトール、酸化防止剤、失活剤、離型剤、ポリテトラフルオロエチレン、光吸収剤、ポリテトラフルオロエチレンーポリ(

30

40

50

スチレンーｃｏーアクリロニトリル)混合物およびこれらの組み合わせから構成される群から選択される。別の実施形態では、物品は該組成物を含む。

#### 【0113】

成形用組成物の別の具体的な例は、5～90質量%の前記変性ポリ(ブチレンテレフタレート)ランダム共重合体と、5～40質量%のポリカーボネートと、0超～20質量%の耐衝撃性改良剤成分と、選択的に0～5質量%の添加剤と、選択的に0～20質量%の難燃剤と、を含む。前記変性PBT共重合体は、(a)ポリ(エチレンテレフタレート)ホモポリマー、ポリ(エチレンテレフタレート)共重合体およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されたポリ(エチレンテレフタレート)成分を含む第1のポリマーから誘導された少なくとも1つの残基と、(b)(i)それぞれ前記ポリ(エチレンテレフタレート)成分の質量部または質量に対して、0超～115ppm未満のポリ塩化ビニル、0超～115ppm未満のポリ塩化ビニリデン、0超～2.9質量%未満のポリアミド、0超～5.75質量%未満のポリ乳酸およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された第2のポリマーと、(ii)前記第2のポリマー誘導された少なくとも1つの残基と、(iii)これらの組み合わせと、から構成される群から選択された要素を含み、前記ポリ(エチレンテレフタレート)成分から誘導された前記残基は、エチレングリコール基、ジエチレングリコール基およびアンチモン含有化合物を含む。ある実施形態では、前記ポリ(エチレンテレフタレート)成分から誘導された前記残基はさらにイソフタル酸を含む。

10

#### 【0114】

別の具体的な実施形態では、成形用組成物は、40～70質量%の前記変性ポリ(ブチレンテレフタレート)ランダム共重合体と、20～40質量%のポリカーボネートと、少なくとも1質量%の耐衝撃性改良剤成分と、選択的に0～5質量%の添加剤と、選択的に0～20質量%の難燃剤と、を含む。前記変性ポリ(ブチレンテレフタレート)共重合体は、(a)ポリ(エチレンテレフタレート)ホモポリマー、ポリ(エチレンテレフタレート)共重合体およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されたポリ(エチレンテレフタレート)成分を含む第1のポリマーと、(b)ポリマー合成物の質量に対して、0超～2.9質量%未満のナイロン6と、を含むポリマー合成物から誘導される。また、前記変性ポリ(ブチレンテレフタレート)共重合体は、前記ポリ(エチレンテレフタレート)ホモポリマーから誘導された残基と、前記ポリ(エチレンテレフタレート)共重合体から誘導された残基と、前記ナイロン6から誘導された残基と、これらの組み合わせと、から構成される群から選択された要素も含む。該組成物の熱変形温度は、ASTM D648に準拠して応力0.455MPaで測定して85℃～100℃である。ある実施形態では、物品は該組成物を含む。

20

30

#### 【0115】

さらに別の具体的な例では、成形用組成物は、5～90質量%の前記変性ポリ(ブチレンテレフタレート)ランダム共重合体と、5～90質量%のポリカーボネート成分と、少なくとも1質量%の耐衝撃性改良剤成分と、選択的に0～5質量%の添加剤と、を含む。前記変性ポリ(ブチレンテレフタレート)共重合体は、(a)ポリ(エチレンテレフタレート)ホモポリマー、ポリ(エチレンテレフタレート)共重合体およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されるポリ(エチレンテレフタレート)成分を含む第1のポリマーと、(b)ポリマー合成物の質量に対して、0超～2.9質量%未満のナイロン6, 6と、を含むポリマー合成物から誘導される。また、前記変性ポリ(ブチレンテレフタレート)共重合体は、前記ポリ(エチレンテレフタレート)ホモポリマーから誘導された残基、前記ポリ(エチレンテレフタレート)共重合体から誘導された残基、前記ナイロン6, 6から誘導された残基およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された要素も含む。該組成物の熱変形温度は、ASTM D648に準拠して応力0.455MPaで測定して85℃～100℃である。ある実施形態では、物品は該組成物を含む。

40

#### 【0116】

さらにより具体的には、前記成形用組成物は、30～45質量%の前記変性PBTと、

50

ビスフェノール A から誘導された、40～60 質量%のポリカーボネートと、10～20 質量%の前記耐衝撃性改良剤と、を含む。

#### 【0117】

ポリカーボネートを含む前記成形用組成物の物性も、要求される性能特性、使用装置、プロセスパラメータ、前記第2のポリマーなどの要因に依存して変えられる。

#### 【0118】

ポリカーボネートを含む該成形用組成物の成形サンプルの曲げ弾性率は、ASTM 790 または ISO 178 に準拠して測定して少なくとも 2000 MPa にでき、具体的には 2000 MPa～5000 MPa にでき、より具体的には 2000 MPa～2500 MPa にできる。該変性 PBT の引張応力（降伏点）は、ASTM 638 に準拠して測定して少なくとも 30 MPa にでき、具体的には 30 MPa～100 MPa にできる。該変性 PBT 共重合体の引張伸び率（降伏点）は、ASTM 638 に準拠して測定して少なくとも 2% にでき、より具体的には少なくとも 3% にできる。

10

#### 【0119】

別の実施形態では、ポリカーボネートを含む該成形用組成物の成形サンプルの引張伸び率（破断）は、ASTM 638 に準拠して測定して少なくとも 25% にでき、より具体的には 50～400% にでき、さらにより具体的には 100～400% にできる。

#### 【0120】

3. 2 mm 棒の成形サンプルの応力 1. 82 MPa における熱変形温度は、ASTM 648 に準拠して測定して 40℃～120℃ にでき、具体的には 100℃～120℃ にできる。また、3. 2 mm 棒の応力 0. 455 MPa における熱変形温度は、ASTM 648 に準拠して測定して 100℃～140℃ にでき、具体的には 100℃～120℃ にできる。

20

#### 【0121】

ポリカーボネートを含む該成形用組成物の成形サンプルのノッチ付アイゾッド強度は、ASTM D 256 に準拠して温度 23℃ で測定して少なくとも 100 J/m にでき、具体的には 100 J/m～1200 J/m にでき、より具体的には 500 J/m～1000 J/m にできる。ノッチなしアイゾッド強度は、ASTM D 256 に準拠して温度 23℃ で測定して少なくとも 1800 J/m にでき、より具体的には 1800～3000 J/m にできる。

30

#### 【0122】

前記第2のポリマーの具体的な変形例に関して、該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体が、該ポリ（エチレンテレフタレート）成分に対して、0 超～290 ppm 未満の量のポリ塩化ビニルを含む混合物から誘導される場合、ポリカーボネートを含む組成物の成形サンプルのノッチなしアイゾッド強度は、ASTM D 256 に準拠して測定して 1500～2500 J/m である。該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体が、該ポリ（エチレンテレフタレート）成分に対して、0 超～2. 9 質量%未満の量のナイロン6を含む混合物から誘導される場合、ポリカーボネートを含む該組成物の成形サンプルの応力 0. 455 MPa における熱変形温度は 90～110℃ である。該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体が、該ポリ（エチレンテレフタレート）成分に対して、0 超～2. 9 質量%未満の量のナイロン6、6を含む混合物から誘導される場合、ポリカーボネートを含む該組成物の成形サンプルの応力 0. 455 MPa における熱変形温度は 80～110℃ である。該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体が、該ポリ（エチレンテレフタレート）成分に対して、0 超～5. 75 質量%未満の量のポリ乳酸を含む混合物から誘導される場合、ポリカーボネートを含む該組成物の成形サンプルの応力 0. 455 MPa における熱変形温度は 100～110℃ であり、応力 1. 82 MPa におけるそれは 80～90℃ である。

40

#### 【0123】

該成形用組成物は、イソフタル酸基やエチレングリコール基を含む構造的に異なる材料を使用しているにもかかわらず、PBT 系の組成物と同等に作用することができる。該成

50

形用組成物は、従来調製されたPBTを必要としないので、本発明によってPET使用の必要性が高まり、ゴミ廃棄場へのスクラップPETの廃棄や焼却による処分の必要性が低減される。

#### 【0124】

さらに、該組成物に使用されるPET由来のランダム変性PBT共重合体の製造プロセスでは好都合なことに、二酸化炭素排出量と固形廃棄物量が実質的に削減される。本発明的プロセスで製造されたPET由来ポリエステルランダム変性PBT共重合体は、モノマーからではなくスクラップPETから製造されるため、該プロセスによって、二酸化炭素排出量と固形廃棄物の量は著しく低減される。ポリエステルの製造に通常使用されるジメチルテレフタレートあるいはテレフタル酸を構成する炭素を使用せず、PET成分、すなわち、スクラップポリエステルで代用するために、炭素排出削減（あるいは原油節約）ができる。原油からDMTまたはTPAを製造するプロセスは極めてエネルギー集約的であり、その結果、CO<sub>2</sub>の大気中への実質的な排出が非再生可能エネルギーの燃焼によって生じる。該変性PBTの製造にはDMTまたはTPAを使用しないために、二酸化炭素の排出が削減される。ある実施形態では、モノマーから未使用のPBTホモポリマーを製造するプロセスと比較して、変性PBTの製造プロセスによって、当プロセスで製造される変性PBT 1 kg 当たり少なくとも1 kg のCO<sub>2</sub> 排出が削減される。別の実施形態では、モノマーから未使用のPBTホモポリマーを製造するプロセスと比較して、変性PBTの製造プロセスによって、当発明的プロセスで製造される変性PBT 1 kg 当たり1 kg ~ 1.5 kg あるいはそれ以上のCO<sub>2</sub> 排出量が削減される。さらに、エチレングリコール副産物を回収し、製造時の通常のエチレングリコールの代わりに使用すれば、省エネルギー／二酸化炭素排出量削減ができる。

#### 【0125】

さらに、BDOの出所がコハク酸などのバイオマス由来の材料である場合には、二酸化炭素削減量が2つの理由からさらに向上する。バイオマス由来コハク酸は、化石燃料の炭素源に対して、大気中の炭素から誘導された砂糖や他のバイオ由来炭化水素から製造されるため、バイオマス源からのコハク酸に基づくBDOから誘導されたポリマーの環境影響が低減する。また、コハク酸の生成発酵では入力として二酸化炭素が必要なため、さらに二酸化炭素の低減に繋がる。

#### 【0126】

好都合なことに、該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）ランダム共重合体を含む成形用組成物はCO<sub>2</sub> 排出低減指数を有する。本明細書で定義するCO<sub>2</sub> 排出低減指数とは、該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）ランダム共重合体を含む成形用組成物 1 kg を製造する場合に、該組成物をモノマー由来のポリ（ブチレンテレフタレート）製造する場合のCO<sub>2</sub> 発生量（kg）と比較して、削減されたCO<sub>2</sub> 量（kg）を指す。我々の組成物のCO<sub>2</sub> 排出低減指数は一般に約0.06 kg 超であり、その範囲を0.06 kg ~ 2.25とすることができる。

#### 【0127】

この特長の根拠について以下に議論する。未使用のモノマー由来PBTを作る通常のプロセスと、1 kg の該変性ポリ（ブチレンテレフタレート）ランダム共重合体を作るプロセス中に発生するCO<sub>2</sub> 量の差は1.3 kg ~ 2.5 kg とすることができ、より好適には1.7 kg ~ 2.2 kg とすることができる。この差は、原油からスタートしてモノマー、そしてPCTに至るプロセス対スクラップPETからオリゴマ、そして変性PBTに至るプロセスのすべてについて計算して求めたものであることは注目されるべきである。言い換えれば、1 kg の変性ポリ（ブチレンテレフタレート）ランダム共重合体を作るプロセスでは、原油から1 kg の未使用PBTを作るプロセスと比較して、CO<sub>2</sub> 発生量は1.3 ~ 2.5 kg 少ない。我々の組成物（変性PBTランダム共重合体量は5 ~ 90 質量%）に対するCO<sub>2</sub> 発生低減指数の範囲を求めるには、該組成物中のポリ（ブチレンテレフタレート）の下限量（%）を1.3 倍（0.05 × 1.3 = 0.065）し、上限量を2.5 倍（0.90 × 2.5 = 2.25）すればよい。

## 【0128】

これらの結果は、材料とエネルギーの収支計算（化学工学分野では周知の計算）を用いることによって、またPETからの変性PBTランダム共重合体の製造に使用したエネルギー量と、テレフタル酸からのPBT製造に使用したエネルギー量とを比較することによって、導出され実証される。

## 【0129】

好都合なことに、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリ乳酸などの他のポリマーを含む使用済み消費者用および工業用ポリ（エチレンテレフタレート）源からの変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体を含む成形用組成物の製造が今や可能である。これは、他の材料を含む消費済みの消費者用および工業用ポリ（エチレンテレフタレート）源を高価な処理ステップで処理する必要がないことを意味する。また、有効量のポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドおよびポリ乳酸を有する変性ポリ（ブチレンテレフタレート）共重合体で、成形用組成物を製造することも今や可能である。

## 【0130】

該変性PBT組成物を下記の具体的な実施例でさらに説明するが、そこでの部およびパーセントは、別途明示される場合を除き、すべて質量である。

## 【実施例】

## 【0131】

この実施例で使用される成分を表1にリストアップする。

## 【表1】

表1

| 略記          | 内容                                                                                | 供給元                      |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| PET         | 再利用ポリ（1，4－エチレンテレフタレート）ペレット                                                        | 非適用                      |
| PBT-1       | ポリ（1，4－ブチレンテレフタレート）、温度25℃のフェノール／テトラクロロエタン60：40質量%混合液中で測定したIV＝0.66dl/g             | サビック<br>イノベティブ<br>プラスチック |
| PBT-2       | ポリ（1，4－ブチレンテレフタレート）、温度25℃のフェノール／テトラクロロエタン60：40質量%混合液中で測定したIV＝1.0dl/g              | サビック<br>イノベティブ<br>プラスチック |
| PBT-3       | ポリ（1，4－ブチレンテレフタレート）、温度25℃のフェノール／テトラクロロエタン60：40質量%混合液中で測定したIV＝1.2dl/g              | サビック<br>イノベティブ<br>プラスチック |
| MBS         | コアシェル構造を有するメタクリレート－ブタジエンスチレンエマルジョン共重合体耐衝撃性改良剤                                     | サビック<br>イノベティブ<br>プラスチック |
| Seenox 412S | チオエステル、SEENOX 412-Sとして販売されているペンタエリスリトールテトラキス（3－（ドデシルチオ）プロピオネート）                   | クロンプトン                   |
| AO          | 酸化防止剤、IRAGANOX（登録商標）1010として販売されているペンタエリスリトールテトラキス（3－5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシヒドロシナメート） | チバガイギー                   |
| Phosphite   | 亜リン酸塩、IRGAPHOS（登録商標）168として販売されている2，4－ジ－tert－ブチルフェノール亜リン酸（3：1）                     | チバガイギー                   |
| PC-1        | ビスフェノールAポリカーボネートLEXAN（登録商標）；ポリスチレン標準を用いたGPCでのMn（数平均分子量）＝29kg/mol                  | サビック<br>イノベティブ<br>プラスチック |
| PC-2        | ビスフェノールAポリカーボネートLEXAN（登録商標）；ポリスチレン標準を用いたGPCでのMn（数平均分子量）＝22kg/mol                  | サビック<br>イノベティブ<br>プラスチック |
| 亜リン酸        | 45%亜リン酸蒸留水溶液                                                                      | 非適用                      |
| PVC         | ポリ塩化ビニル                                                                           | 非適用                      |
| TPT         | チタンテトライソプロポキシド                                                                    | デュポン                     |
| BDO         | 1，4－ブタンジオール                                                                       | BASF                     |
| ナイロン6       | -                                                                                 | 非適用                      |
| ナイロン6,6     | -                                                                                 | 非適用                      |
| PLA         | ポリ乳酸                                                                              | 非適用                      |

## 【0132】

## 試験方法

固有粘度（IV）を、温度25℃の、フェノール60質量%および1，1，2，2－テトラクロロエタン40質量%溶液中で測定した。

## 【0133】

ペレット（測定前に120℃×2時間乾燥）上の溶融体積速度（MVR）を、ISO 1133法に準拠して、温度250℃、負荷5kgf、滞留時間240秒および0.0825インチ（2.1mm）オリフィスで測定した。

#### 【0134】

溶融流動性の別の指標である毛细管粘度を、ASTM D3835またはISO D11433に準拠して測定した。乾燥ペレットを毛细レオメータから押し出し、異なるせん断速度での力を求めてせん断粘度を算出した。

#### 【0135】

ノッチ付アイゾッド衝撃（NII）強度を、ASTM D256に準拠して3×1/2×1/8インチ（76.2×12.7×3.2mm）の射出成形棒で測定した。加熱熟成前に棒にノッチを入れ、サンプルを室温（23℃）で試験した。

#### 【0136】

破断引張伸び率（TE）を、ASTM D638に準拠して、室温、クロスヘッド速度をガラス充填サンプルでは2インチ/分（50.8mm/分）、無充填サンプルでは0.2インチ/分（5.08mm/分）とし、7×1/8インチ（177.8×3.3mm）の射出棒で測定した。

#### 【0137】

曲げ特性（曲げ弾性率、5%歪み時の曲げ応力、降伏点応力）をASTM 790に準拠して測定した。

#### 【0138】

計装衝撃試験と呼ばれることもある2軸衝撃試験を、ASTM D3763に準拠して、4×1/8インチ（101.6×3.2mm）の射出円盤を用いて測定した。サンプルに吸収された全エネルギーをft-lbsまたはJ単位で表す。試験は、成形後あるいは加熱熟成後のサンプルを用い室温で行った。

#### 【0139】

熱変形温度（HDT）を、ASTM D648に準拠して、大きさが5×0.5×0.125インチ（127×12.7×3.2mm）の棒5本で測定した。面積が約81cm<sup>2</sup>となる直径のDynatup円盤表面の黒点の数を目視で（裸眼で）数えた。

#### 【0140】

すべての関連する試験と試験方法の概要を表2に示す。

#### 【表2】

表2

| 特性          | 試験法標準      | サンプル種類              | 単位    |
|-------------|------------|---------------------|-------|
| 曲げ試験        | ASTM D790  | 棒-127×12.7×3.2mm    | MPa   |
| HDT         | ASTM D648  | 棒-127×12.7×3.2mm    | ℃     |
| 充填材入り引張試験   | ASTM D638  | ASTM タイプI 引張試験棒     | MPa   |
| 温度23℃でのNII  | ASTM D256  | 棒-63.5×12.7×3.2mm   | J/m   |
| 多軸衝撃        | ASTM D3763 | 円盤-101.6mm直径×3.2mm厚 | J     |
| 収縮          | -          | 円盤-101.6mm直径×3.2mm厚 | %     |
| MVR         | ASTM D1238 | ペレット                | g/10分 |
| 最大衝撃荷重エネルギー | ASTM D3763 | 円盤-101.6mm直径×3.2mm厚 | J     |
| 衝撃破壊エネルギー   | ASTM D3763 | 円盤-101.6mm直径×3.2mm厚 | J     |
| 全エネルギー      | ASTM D3763 | 円盤-101.6mm直径×3.2mm厚 | J     |

#### 【0141】

実施例1～8：PVCを含む変性PBT共重合体成形用組成物

実施例1～8は、以下の変性PBT共重合体組成物の特性を示す。

実施例1：115ppmのPVCを含むPETから製造された変性PBT

実施例2：287ppmのPVCを含むPETから製造された変性PBT

実施例3：575ppmのPVCを含むPETから製造された変性PBT

実施例4：1150ppmのPVCを含むPETから製造された変性PBT

実施例 5 : 115 ppm の PVC を含む PET から合成された変性 PBT から製造された衝撃性改良組成物

実施例 6 : 287 ppm の PVC を含む PET から合成された変性 PBT から製造された衝撃性改良組成物

実施例 7 : 575 ppm の PVC を含む PET から合成された変性 PBT から製造された衝撃性改良組成物

実施例 8 : 1150 ppm の PVC を含む PET から合成された変性 PBT から製造された衝撃性改良組成物

実施例 1 および 3 を容量 65 ガロン (約 200 l) のヘリコーンリアクタで調製し、実施例 2 および 4 を容量 10 ガロン (約 40 l) のヘリコーンリアクタで調製した。

10

#### 【0142】

実施例 1 ~ 4 の変性 PBT 共重合体の調製に使用した原材料を表 3 に要約する。

#### 【表 3】

表 3

| パラメータ              | 単位  | 1       | 2       | 3       | 4       |
|--------------------|-----|---------|---------|---------|---------|
| ポリエステル種類           |     | 再利用 PET | 再利用 PET | 再利用 PET | 再利用 PET |
| PET 成分の質量部に対する PVC | ppm | 115     | 287     | 575     | 1150    |
| BDO : PET モル比      |     | 3:1     | 3:1     | 3:1     | 3:1     |
| PET                | Kgs | 45.4    | 11.4    | 45.4    | 11.4    |
| BDO                | Kgs | 63.6    | 15.9    | 63.6    | 15.9    |
| PVC                | gms | 5.2     | 3.25    | 26      | 13      |
| TPT (Ti 成分として)     | ppm | 60      | 60      | 60      | 60      |

20

実施例 1 および 3 : 200 L パイロットプラントプロセス (BDO : PET = 3 : 1)

#### 【0143】

該ヘリコーンリアクタは、容量が 200 l で、特別設計の 270°ねじれた 2 つの対向ヘリカル翼を備え、16 g 研磨仕上げした 316 ステンレス製であった。翼回転数は 1 ~ 65 rpm の範囲で変えられた。攪拌機を、交流電圧 230 / 460 V、3 相、周波数 60 Hz で作動するトルク一定のインバータモータに接続した。これらの攪拌機によって、溶融ポリマーの分子量形成のための良好な表面積が得られた。また、該ヘリコーンリアクタは上部に凝縮器を備えるように設計されており、解糖、エステル化 (もしあれば) および重合段階での蒸気を凝縮した。

30

#### 【0144】

再利用 PET ペレット 100 lbs (45.4 kg) とブタンジオール (BDO) 140 lbs (63.6 kg) (モル比 2.9 : 1) を該ヘリコーンリアクタに入れた。チタンテトライソプロポキシド (TPT) 触媒 18.8 ml (Ti として 60 ppm) も該リアクタ混合物に添加した。PVC ペレットを秤量し (実施例 1 および 3 に対してそれぞれ 5.2 g および 26 g)、同様にリアクタに添加した。加熱油 (ヘリコーンリアクタ用の) の温度を 250 °C に設定した。攪拌機の回転数を最大の 67 % に設定した。ブタンジオールを 2 時間リアクタ内に還流させた。上部凝縮器システムが配置されているために、ブタンジオールの完全な還流はできなかった。その結果、初期段階で導出されたブタンジオール約 5 ~ 10 lbs (2.3 ~ 4.5 kg) が還流できなかった。その後導出されたブタンジオールは、リアクタ内に完全に還流できた。

40

#### 【0145】

重合段階では、ヘリコーンリアクタを真空にしてブタンジオールのリアクタへの還流を中断した。攪拌機の回転数を最大の 60 % に設定し、モータの目標電流を 3.5 A とした。系の圧力を真空ポンプで 0.5 Torr (0.066 kPa) まで下げた。ポリマー物質が第 3 構造に達するまで反応を継続した。第 3 構造になって 15 分後に反応を停止し、ポリマーを粒状に注型した。その後、生成物を乾燥してペレットに粉碎した。IV 測定、NMR 分析および DSC 分析をポリマーサンプルで行った。

50

## 【0146】

実施例2および4：40Lパイロットプラントプロセス（BDO：PET＝3：1）

ヘリコンリアクタは、容量が40lで、特別設計さの270°ねじれた2つの対向ヘルカル翼を備え、16g研磨仕上げしたSUS316製であった。翼回転数は1～65rpmの範囲で変えられた。攪拌機を、交流電圧230／460V、3相、周波数60Hzで作動する7.5HPトルク一定のインバータモータに接続した。これらの攪拌機によって、熔融ポリマーの分子量形成のための良好な表面積が得られた。また、該ヘリコンリアクタは上部に凝縮器を備えるように設計されており、解糖、エステル化（もしあれば）および重合段階での蒸気を凝縮した。

## 【0147】

再利用PETペレット25lbs（11.4kg）とブタンジオール35lbs（15.9kg）（モル比2.9：1）を該ヘリコンリアクタに入れた。TPT触媒4.6ml（Tiとして60ppm）も該リアクタ混合物に添加した。PVCペレットを秤量し（実施例2および4に対してそれぞれ3.25gおよび13g）、同様にリアクタに添加した。加熱油（ヘリコンリアクタ用の）の温度を250℃に設定した。攪拌機の回転数を最大の67％に設定した。ブタンジオールを2時間リアクタ内に還流させた。上部凝縮器システムが配置されているために、ブタンジオールの完全な還流は出来なかった。その結果、初期段階で導出されたブタンジオール約5～10lbs（2.3～4.5kg）が還流できなかった。その後導出されたブタンジオールは、リアクタ内に完全に還流できた。

## 【0148】

重合段階では、ヘリコンリアクタを真空にしてブタンジオールのリアクタへの還流を中断した。攪拌機の回転数を最大の60％に設定し、モータの目標電流を3.5Aとした。系の圧力を真空ポンプで0.066kPa（0.5Torr）まで下げた。ポリマー物質が第3構造に達するまで反応を継続した。第3構造になって15分後に反応を停止し、ポリマーを粒状に注型した。その後、生成物を乾燥してペレットに粉碎した。ポリマーの分子量形成に伴う攪拌機の回転数変化のロジックを表4に示す。

【表4】

表4

| 段階     | 形成   | 攪拌数   | 目標アンペア | Rpm |
|--------|------|-------|--------|-----|
| エステル交換 | 非適用  | 66.7% | 非適用    | 34  |
| 重合     | 第1段階 | 60%   | 3.5    | 32  |
|        | 第2段階 | 30%   | 3.8    | 16  |
|        | 第3段階 | 18%   | 4.5    | 9   |

## 【0149】

固有粘度測定、NMR分析および示差走査熱量（DSC）分析を実施例1～4について行い、表5に要約した。比較実施例Aは、そのモノマーから製造されたPBT-3である。

。

【表 5】

表 5

| 項目                           | パラメータ                    | 単位    | 比較実施例 A | 1     | 2     | 3     | 4     |
|------------------------------|--------------------------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|
| PET成分に対するPVC                 |                          | ppm   | -       | 115   | 287   | 575   | 1150  |
| DSCデータ                       | 融点                       | °C)   | 229.1   | 218.6 | 219.2 | 220.5 | 221.2 |
|                              | 結晶化温度                    | °C)   | 167.3   | 178.6 | 168.4 | 169.7 | 161.1 |
|                              | 融解熱                      | kJ/kg | 37.9    | 32.5  | 23.6  | 27.8  | 21.6  |
|                              | 結晶化熱                     | kJ/kg | 44.9    | 39.7  | 36.7  | 41.2  | 36.3  |
| 固有粘度                         | IV                       | dl/g  | 1.0     | 1.13  | 1.06  | 1.04  | 1.12  |
| ジオールおよび二酸の合計単位に対するNMR分析による組成 | エチレングリコール (EG) 繰り返し単位    | モル%   | 0.0     | 0.7   | 1.6   | 0.6   | 0.9   |
|                              | ジエチレングリコール (DEG) 繰り返し単位  | モル%   | 0.0     | 0.2   | 0.4   | 0.2   | 0.3   |
|                              | 1,4-ブタンジオール (BDO) 繰り返し単位 | モル%   | 50.0    | 48.8  | 48.4  | 48.9  | 49.1  |
|                              | イソフタル酸繰り返し単位             | モル%   | 0.0     | 1.0   | 1.1   | 1.0   | 1.0   |
|                              | テレフタル酸繰り返し単位             | モル%   | 50.0    | 49.1  | 49.0  | 48.9  | 50.3  |
|                              | コモノマー合計                  | モル%   | 0.0     | 1.9   | 3.1   | 1.8   | 2.2   |
|                              | コモノマー当量合計                | **    | 0.0     | 2.8   | 6.2   | 3.6   | 4.4   |

\*\*ジオール100当量および二酸100当量の合計に対する残存当量

## 【0150】

モノマーから製造されたPBTの分子量と同程度の分子量を有する変性PBT共重合体が、ここで説明したプロセスで得られることは上記の実施例から明らかである。

## 【0151】

実施例1～4のそれぞれの物理的・機械的特性も測定し表6に要約した。

【表 6】

表 6

| 特性(単位)                | 比較実施例 A | 1       | 2      | 3      | 4     |
|-----------------------|---------|---------|--------|--------|-------|
| PET成分に対するPVC (ppm)    | -       | 115     | 287    | 575    | 1150  |
| 弾性率 (MPa)             | 2600    | 2650    | 2830   | 2760   | 2450  |
| 降伏点応力 (MPa)           | 53.9    | 54.4    | 48.98  | 49.9   | 48.3  |
| 破断応力 (MPa)            | 31.5    | 38.7    | 48.1   | 49.6   | 51.8  |
| 降伏点引張伸び率 (%)          | 3.4     | 3.2     | 2.8    | 2.8    | 2.6   |
| 破断引張伸び率 (%)           | 390.5   | 331.2   | 2.6    | 3.1    | 2.6   |
| 応力0.455MPaにおけるHDT(°C) | 111     | 86.65   | 111.6  | 119.2  | 54.3  |
| 応力1.82MPaにおけるHDT(°C)  | 46.9    | 43.4    | 47.3   | 48.6   | 44.9  |
| ノッチ付アイゾッド (J/m)       | 55.8    | 59.2    | 54.4   | 53.9   | 54.4  |
| ノッチなしアイゾッド (J/m)      | 1979    | 2090.98 | 623.55 | 720.36 | 947   |
| 曲げ弾性率 (MPa)           | 2350    | 2380    | 2440   | 2460   | 2410  |
| 5%歪み時の曲げ応力 (MPa)      | 78.6    | 75.7    | 82.4   | 81.8   | 78.6  |
| 降伏点曲げ応力 (MPa)         | 79.6    | 75.8    | 82.9   | 82.2   | 78.6  |
| 最大衝撃荷重エネルギー (J)       | 28.6    | 2.52    | 2.86   | 1.64   | 2.42  |
| 衝撃破壊エネルギー (J)         | 53.7    | 2.86    | 3.2    | 2.1    | 2.98  |
| 全エネルギー (J)            | 54.3    | 3.72    | 3.6    | 3.3    | 3.02  |
| 最大荷重 (kN)             | 3.961   | 1.078   | 1.132  | 0.799  | 0.788 |
| 最大荷重における変形 (mm)       | 14      | 4.46    | 4.68   | 4.44   | 6.1   |
| 平行方向の成形収縮 (%)         | 1.74    | 1.17    | 2.12   | 1.93   | 1.55  |
| 垂直方向の成形収縮 (%)         | 1.83    | 1.13    | 2.09   | 1.92   | 1.48  |
| MVR (cc/10分)          | 17.8    | 28.9    | 29.5   | 23.6   | 20.9  |

## 【0152】

上記の実施例から、変性PBT共重合体サンプルのノッチなしアイゾッド衝撃強度および破断伸び率は、PET成分中のPVC濃度が115ppmを上回る場合（実施例3およ

び４）、実質的に低下することが実証される。

#### 【０１５３】

実施例５～８：衝撃性改良成形用組成物

PVC不純物を含む変性PBT実施例１～４を用いて表７に要約したポリカーボネート成形用組成物実施例５～８を調製した。比較実施例Ｂを、モノマーから調製されたPBT－３を使用して調製した。組成物はそれぞれ、組成物の合計重量に対して１５．２０質量％のMBS耐衝撃性改良剤を含んでいた。

#### 【表７】

表 7

| 成分（質量％）             | 比較実施例B | 5      | 6      | 7      | 8      |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| PBT-3               | 37.3 % |        |        |        |        |
| 実施例 1               |        | 37.3 % |        |        |        |
| 実施例 2               |        |        | 37.3 % |        |        |
| 実施例 3               |        |        |        | 37.3 % |        |
| 実施例 4               |        |        |        |        | 37.3 % |
| PC-1（PC105、100グレード） | 47.05% | 47.05% | 47.05% | 47.05% | 47.05% |
| Seenox 412S         | 0.20%  | 0.20%  | 0.20%  | 0.20%  | 0.20%  |
| 亜リン酸                | 0.05%  | 0.05%  | 0.05%  | 0.05%  | 0.05%  |
| AO                  | 0.20%  | 0.20%  | 0.20%  | 0.20%  | 0.20%  |
| MBS                 | 15.20% | 15.20% | 15.20% | 15.20% | 15.20% |

#### 【０１５４】

実施例５～８を、回転式乾燥機で種々の成分を乾燥混合した後、２つの供給機と真空孔付の混合スクリュとを備えた３０mm二軸スクリュ押出機（最大能力：７５ｌｂｓ／時）に該混合物を押出して調製した。押出温度を通常２４０～２６０℃間に維持した。押出品を水浴を通して冷却し、その後ペレット化した。試験用部品を、設定温度を約２４０～２６５℃としたvan Dorn成形機に射出成形して製造した。射出成形前に、ペレットを強制循環式オープンで１２０℃×３～４時間乾燥させた。すべての標準部品の厚みは３．１２mm（０．１２５インチ）とした。

#### 【０１５５】

実施例５～８および比較実施例Ｂの成形用組成物の機械的特性を表８に示す。

【表 8】

表 8

| PVC含量／特性（単位）                                | 比較実施例B | 5     | 6     | 7     | 8     |
|---------------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| PET成分のppmに対するPVC                            | -      | 115   | 287   | 575   | 1150  |
| 弾性率（MPa）                                    | 2200   | 2000  | 1970  | 1990  | 1960  |
| 降伏点応力（MPa）                                  | 45     | 48.1  | 48.3  | 48.1  | 47.2  |
| 破断応力（MPa）                                   | 46     | 39    | 37    | 37.7  | 37.1  |
| 降伏点引張伸び率（％）                                 | 4      | 4.2   | 4.11  | 4.2   | 4.1   |
| 破断引張伸び率（％）                                  | 140    | 79.9  | 56.6  | 59.2  | 67.8  |
| 応力0.455MPaにおけるHDT(°C)                       | 104    | 107.1 | 102.3 | 106.7 | 107.2 |
| 応力1.82MPaにおけるHDT(°C)                        | 83     | 74.6  | 74    | 78.3  | 69.8  |
| ノッチ付アイゾッド（J/m）                              | 700    | 685   | 668   | 672   | 704   |
| ノッチなしアイゾッド（J/m）                             |        | 2080  | 1960  | 2090  | 2110  |
| 曲げ弾性率（MPa）                                  | 2000   | 1980  | 2030  | 2050  | 1960  |
| 降伏点曲げ応力（MPa）                                | 74     | 70.3  | 71.2  | 71.9  | 68.6  |
| 破断曲げ応力（MPa）                                 |        | 71.3  | 71.8  | 72.7  | 69.5  |
| 最大衝撃荷重エネルギー（J）                              |        | 50.3  | 41.4  | 46.1  | 44.2  |
| 衝撃破壊エネルギー（J）                                |        | 55.5  | 46    | 51.8  | 48.8  |
| 全エネルギー（J）                                   | 50     | 55.5  | 46.2  | 51.8  | 48.8  |
| 最大荷重（kN）                                    |        | 4.499 | 4.157 | 4.471 | 4.252 |
| 最大荷重における変形（mm）                              |        | 20.6  | 18.6  | 19.4  | 19.5  |
| 平行方向の成形収縮（％）                                |        | 0.87  | 0.94  | 0.97  | 0.85  |
| 垂直方向の成形収縮（％）                                |        | 0.88  | 0.96  | 0.97  | 0.87  |
| 表面積（Dynatup円盤の表面積）81cm <sup>2</sup> 当たりの黒点数 | 0      | 25    | 非適用   | >50   | >50   |

10

20

## 【0156】

上記のデータから、PET成分中のPVC濃度が287ppmを超えて上昇する（実施例7および8）につれて、該成形用組成物で作られた部品の黒点が増加することが実証される。

## 【0157】

実施例9～16：ナイロン6を含む変性PBTから製造された成形用組成物

異なる濃度のナイロン6を含む変性PBT樹脂でいくつかの成形用組成物を製造した。

実施例9：1.15質量%のナイロン6を含むPETから製造した変性PBT

30

実施例10：1.44質量%のナイロン6を含むPETから製造した変性PBT

実施例11：2.9質量%のナイロン6を含むPETから製造した変性PBT

実施例12：5.7質量%のナイロン6を含むPETから製造した変性PBT

実施例13：1.15質量%のナイロン6を含むPETから合成した変性PBTから製造した衝撃性改良組成物

実施例14：1.44質量%のナイロン6を含むPETから合成した変性PBTから製造した衝撃性改良組成物

実施例15：2.9質量%のナイロン6を含むPETから合成した変性PBTから製造した衝撃性改良組成物

実施例16：5.75質量%のナイロン6を含むPETから合成した変性PBTから製造した衝撃性改良組成物

40

## 【0158】

実施例9～12（変性PBT）を容量65ガロン（約200l）のヘリコンリアクタで調製した。原料量は表9に示す。

【表 9】

表 9

| パラメータ             | 単位  | 9    | 10   | 11   | 12   |
|-------------------|-----|------|------|------|------|
| PET成分の質量に対するナイロン6 | %   | 1.15 | 1.44 | 2.9  | 5.75 |
| PET種類             |     | 再利用  | 再利用  | 再利用  | 再利用  |
| BDO : PETモル比      |     | 3:1  | 3:1  | 3:1  | 3:1  |
| PET               | Kgs | 45.4 | 45.4 | 45.4 | 45.4 |
| BDO               | Kgs | 63.6 | 15.9 | 63.6 | 15.9 |
| ナイロン6             | gms | 520  | 650  | 1300 | 2600 |
| Ti成分としてのTPT       | ppm | 60   | 60   | 60   | 60   |

10

【0159】

上記と同様の試験手順により特性を測定した。DSC、IVおよびNMRによる組成物データを表10に示す。

【表 10】

表 10

| 項目                           | パラメータ           | 単位    | 比較実施例A | 9     | 10    | 11    | 12    |
|------------------------------|-----------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| PET成分の%としてのナイロン6             |                 | %     | -      | 1.15  | 1.44  | 2.9   | 5.75  |
| DSCデータ                       | 融点              | °C    | 229.1  | 215.8 | 213.1 | 214.6 | 209.7 |
|                              | 結晶化温度           | °C    | 167.3  | 174.2 | 173   | 173   | 167.9 |
|                              | 融解熱             | °C    | 37.9   | 32.1  | 32.6  | 31.8  | 33    |
|                              | 結晶化熱            | kJ/kg | 44.9   | 41.3  | 41.8  | 40.5  | 42.4  |
| IV                           |                 | dl/g  | 1.0    | 1.06  | 1     | 0.95  | 0.88  |
| ジオールおよび二酸の合計単位に対するNMR分析による組成 | エチレングリコール繰返し単位  | モル%   | 0.0    | 1.4   | 1.9   | 1.4   | 0.7   |
|                              | ジエチレングリコール繰返し単位 | モル%   | 0.0    | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.2   |
|                              | ブタンジオール繰返し単位    | モル%   | 50.0   | 48.3  | 47.5  | 47.5  | 46.7  |
|                              | イソフタル酸繰返し単位     | モル%   | 0.0    | 1.1   | 1.2   | 1.1   | 1     |
|                              | テレフタル酸繰返し単位     | モル%   | 50.0   | 49.1  | 49.0  | 48.9  | 50.3  |
|                              | コモノマー合計         | モル%   | 0.0    | 2.8   | 3.4   | 2.8   | 1.9   |
|                              | コモノマー当量合計       | **    | 0.0    | 5.6   | 6.8   | 5.6   | 3.8   |
|                              | ナイロン6           | 質量%   |        | 0.9   | 1.1   | 2.1   | 4.4   |

\*\* ジオール100当量および二酸100当量の合計に対する残存当量

20

【0160】

モノマーから調製されるPBTと同等の分子量を有する変性PBTを製造できることは、上記の実施例から明らかである。重合プロセスでは、ナイロン6材料の実質的な分解は見られなかった。驚くことに、ナイロン6は重合プロセスの間、別個のポリマーとしてその独自性を保持するように見える。実施例9～12の物理的・機械的特性も測定した。結果を表11に示す。

30

【表 1 1】

表 1 1

| 特性(単位)                         | 比較実施例A | 9     | 10    | 11    | 12    |
|--------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| P E T成分に対するナイロンー 6             | -      | 1.15  | 1.44  | 2.9   | 5.75  |
| 弾性率 (MP a)                     | 2600   | 2620  | 2660  | 2628  | 2630  |
| 降伏点応力 (MP a)                   | 53.9   | 54.6  | 55.7  | 55.4  | 57.3  |
| 破断応力 (MP a)                    | 31.5   | 30.6  | 28    | 29.8  | 56.3  |
| 降伏点引張伸び率 (%)                   | 3.4    | 3.2   | 3.2   | 3     | 3.2   |
| 破断引張伸び率 (%)                    | 390.5  | 374.8 | 284.4 | 259.5 | 3.5   |
| 応力 0. 4 5 5 MP aにおけるH D T (°C) | 111    | 108.6 | 60.8  | 61.3  | 64.5  |
| 応力 1. 8 2 MP aにおけるH D T (°C)   | 46.9   | 45.9  | 45.1  | 44.8  | 46.9  |
| ノッチ付アイゾッド (J/m)                | 55.8   | 61.2  | 56.8  | 54.3  | 46.6  |
| ノッチなしアイゾッド (J/m)               | 1979   | 1981  | 2000  | 2130  | 2000  |
| 曲げ弾性率 (MP a)                   | 2350   | 2300  | 2350  | 2350  | 2400  |
| 5 %歪み時の曲げ応力 (MP a)             | 78.6   | 73.8  | 77.8  | 77.3  | 82    |
| 降伏点曲げ応力 (MP a)                 | 79.6   | 74    | 77.9  | 77.4  | 82    |
| 最大衝撃荷重エネルギー (J)                | 28.6   | 28.7  | 31.6  | 27    | 13.6  |
| 衝撃破壊エネルギー (J)                  | 53.7   | 47.1  | 51.9  | 41.3  | 20.2  |
| 全エネルギー (J)                     | 54.3   | 47.4  | 52.4  | 41.8  | 20.3  |
| 最大荷重 (k N)                     | 3.961  | 3.874 | 4.212 | 3.814 | 2.516 |
| 最大荷重における変形 (mm)                | 14     | 14.3  | 15    | 13.4  | 8.94  |
| 平行方向の成形収縮 (%)                  | 1.74   | 1.41  | 1.52  | 1.57  | 1.47  |
| 垂直方向の成形収縮 (%)                  | 1.83   | 1.36  | 1.48  | 1.54  | 1.44  |
| M V R (c c / 1 0 分)            | 17.8   |       | 51.5  | 55.3  | 79.8  |

10

20

## 【 0 1 6 1】

上記の実施例から、P E T成分中のナイロン 6 濃度が 1. 4 4 質量%の変性 P B T の熱変形温度（応力 0. 4 5 5 MP aにおける）が実質的に低下していることがわかる。これらの実施例はまた、P E T成分中のナイロン 6 濃度が 5. 7 質量%の変性 P B T の破断引張伸び率が実質的に低下していることも示している。このために、P E T成分中のナイロン 6 濃度が 5. 7 質量%では、変性 P B T は商業的には利用されない。

## 【 0 1 6 2】

変性 P B T（ナイロン 6 不純物を有する）を有する実施例 1 3～1 6 の衝撃性改良成形用組成物を、実施例 5～8 で説明した一軸スクリュ押出機で調製した。成分を表 1 2 に示す。

30

【表 1 2】

表 1 2

| 成分 (質量%)               | 比較実施例B | 13     | 14     | 15     | 16     |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| P E T成分の質量%としてのナイロンー 6 | -      | 1.15   | 1.44   | 2.9    | 5.75   |
| PBT-3                  | 37.3 % |        |        |        |        |
| 実施例 9                  |        | 37.3 % |        |        |        |
| 実施例 1 0                |        |        | 37.3 % |        |        |
| 実施例 1 1                |        |        |        | 37.3 % |        |
| 実施例 1 2                |        |        |        |        | 37.3 % |
| PC-1                   | 47.05% | 47.05% | 47.05% | 47.05% | 47.05% |
| Seenox 412S            | 0.20%  | 0.20%  | 0.20%  | 0.20%  | 0.20%  |
| 亜リン酸                   | 0.05%  | 0.05%  | 0.05%  | 0.05%  | 0.05%  |
| AO                     | 0.20%  | 0.20%  | 0.20%  | 0.20%  | 0.20%  |
| MBS                    | 15.20% | 15.20% | 15.20% | 15.20% | 15.20% |

40

## 【 0 1 6 3】

実施例 1 3～1 6 の成形用組成物の機械的特性を、比較実施例 B と共に、表 1 3 に示す。

。

【表 1 3】

表 1 3

| 特性(単位)                | 比較実施例B | 13    | 14    | 15    | 16    |
|-----------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| PET成分の%としてのナイロンー6     | -      | 1.15  | 1.44  | 2.9   | 5.75  |
| 弾性率(MPa)              | 2200   | 2000  | 2000  | 1990  | 2060  |
| 降伏点応力(MPa)            | 45     | 48.4  | 47.8  | 47.7  | 47.4  |
| 破断応力(MPa)             | 46     | 45.4  | 39.4  | 41.6  | 30.6  |
| 降伏点引張伸び率(%)           | 4      | 4.1   | 3.9   | 3.4   | 3.4   |
| 破断引張伸び率(%)            | 140    | 137.6 | 130.7 | 160.4 | 160.1 |
| 応力0.455MPaにおけるHDT(°C) | 104    | 97.8  | 97.6  | 72.1  | 69.2  |
| 応力1.82MPaにおけるHDT(°C)  | 83     | 67    | 66.5  | 59.9  | 61.4  |
| ノッチ付アイゾッド(J/m)        | 700    | 683   | 650   | 644   | 778   |
| ノッチなしアイゾッド(J/m)       |        | 2070  | 2130  | 2115  | 2100  |
| 曲げ弾性率(MPa)            | 2000   | 1950  | 1960  | 1980  | 2010  |
| 降伏点曲げ応力(MPa)          | 74     | 67.6  | 68.8  | 68.7  | 69.1  |
| 破断曲げ応力(MPa)           |        | 68.1  | 69.2  | 68.7  | 69.2  |
| 最大衝撃荷重エネルギー(J)        |        | 51.8  | 49.2  | 45.1  | 42.7  |
| 衝撃破壊エネルギー(J)          |        | 58.2  | 56.8  | 54.1  | 51.7  |
| 全エネルギー(J)             | 50     | 58.2  | 56.8  | 54.1  | 51.7  |
| 最大荷重(kN)              |        | 4.488 | 4.4   | 4.162 | 4.03  |
| 最大荷重における変形(mm)        |        | 20.8  | 20.1  | 19.8  | 19.1  |
| 平行方向の成形収縮(%)          |        | 0.67  | 0.74  | 0.57  | 0.51  |
| 垂直方向の成形収縮(%)          |        | 0.67  | 0.75  | 0.55  | 0.48  |

## 【0164】

上記のデータから、PET成分中のナイロン6濃度が1.44質量%を上回って上昇する場合（実施例15および16）、成形用組成物の機械的特性（応力0.455MPaにおけるHDTなど）の実質的低下が見られることがわかる。このように、変性PBTが、PET成分に対して1.44質量%の量のナイロン6を含む場合、該変性PBTを含む組成物の熱変形温度が低下するため、該成形用組成物は商業用途には不適となる。

## 【0165】

実施例17～20：ナイロン6，6を含む変性PBTから製造された成形用組成物

異なる濃度のナイロン6，6を含む変性PBT樹脂から以下の組成物を製造した。生成した実施例は以下のものである。

実施例17：2.9質量%のナイロン6，6を含むPETから製造した変性PBT

実施例18：4.6質量%のナイロン6，6を含むPETから製造した変性PBT

実施例19：5.75質量%のナイロン6，6を含むPETから製造した変性PBT

実施例20：2.9質量%のナイロン6，6を含むPETから合成した変性PBTから製造した衝撃性改良成型用組成物

## 【0166】

上記の通り、実施例17および19を容量65ガロンのヘリコンリアクタで生成し、実施例18を容量10ガロンのヘリコンリアクタで生成した。原料量を表14に示す。実験方法も前記と同様である。

【表 1 4】

表 1 4

| パラメータ                 | 単位  | 17     | 18     | 19     |
|-----------------------|-----|--------|--------|--------|
| PET成分の質量%としてのナイロンー6，6 | %   | 2.9    | 4.6    | 5.75   |
| ポリエステル種類              |     | 再利用PET | 再利用PET | 再利用PET |
| BDO：PETモル比            |     | 3:1    | 3:1    | 3:1    |
| PET質量                 | Kgs | 45.4   | 11.4   | 45.4   |
| BDO質量                 | Kgs | 63.6   | 15.9   | 63.6   |
| ナイロン6，6質量             | gms | 1300   | 650    | 2080   |
| Ti成分としてのTPT           | ppm | 60     | 60     | 60     |

## 【0167】

実施例 17 および比較実施例 A の DSC、IV および NMR によるデータを表 15 に示す。

【表 15】

表 15

| 項目                             | パラメータ           | 単位    | 比較実施例 A | 17    | 18    | 19    |
|--------------------------------|-----------------|-------|---------|-------|-------|-------|
| PET 成分の%としてのナイロンー 6, 6         |                 |       | -       | 2.9   | 4.6   | 5.75  |
| DSC データ                        | 融点              | °C    | 229.1   | 215.2 | 210.1 | 206.7 |
|                                | 結晶化温度           | °C    | 167.3   | 164.2 | 168.3 | 148.8 |
|                                | 融解熱             | kJ/kg | 37.9    | 23.7  | 32.3  | 24.9  |
|                                | 結晶化熱            | kJ/kg | 44.9    | 38.6  | 40.8  | 33.4  |
| 固有粘度                           |                 | dl/g  | 1.0     | 1.0   | 0.84  | 1.00  |
| ジオールおよび二酸の合計単位に対する NMR 分析による組成 | エチレングリコール繰返し単位  | モル%   | 0.0     | 0.4   |       | 0.9   |
|                                | ジエチレングリコール繰返し単位 | モル%   | 0.0     | 0.2   |       | 0.2   |
|                                | ブタンジオール繰返し単位    | モル%   | 50.0    | 49.3  |       | 47.5  |
|                                | イソフタル酸繰返し単位     | モル%   | 0.0     | 1.1   |       | 1.1   |
|                                | テレフタル酸繰返し単位     | モル%   | 50.0    | 49    |       | 48.3  |
|                                | コモノマー合計         | モル%   | 0.0     | 1.7   |       | 2.2   |
|                                | コモノマー当量合計       | **    | 0.0     | 3.4   |       | 4.4   |

\*\* ジオール 100 当量および二酸 100 当量の合計に対する残存当量

#### 【0168】

上記の実施例から、市販の PBT と同程度の分子量を有する、ナイロン 6, 6 を含む変性 PBT が製造できることは明らかである。重合プロセスでは、ナイロン 6, 6 材料の実質的な分解は見られなかったことも留意されるべきである。驚くことに、ナイロン 6, 6 は重合プロセスの間、別個のポリマーとしてその独自性を保持するように見える。

#### 【0169】

実施例 17 および比較実施例 A (PBT-3) の物理的・機械的特性を表 16 に示す。

【表 16】

表 16

| 特性(単位)                     | 比較実施例 A | 17    | 18   | 19   |
|----------------------------|---------|-------|------|------|
| PET 成分の質量%としてのナイロンー 6, 6   | -       | 2.9   | 4.6  | 5.75 |
| 弾性率 (MPa)                  | 2600    | 2830  |      | 2430 |
| 降伏点応力 (MPa)                | 53.9    | 50.4  |      | 54.6 |
| 破断応力 (MPa)                 | 31.5    | 40.1  |      | 53.3 |
| 降伏点引張伸び率 (%)               | 3.4     | 3.1   |      | 3.3  |
| 破断引張伸び率 (%)                | 390.5   | 320.6 |      | 3.4  |
| 応力 0.455 MPa における HDT (°C) | 111     | 99.1  | 56   | 59   |
| 応力 1.82 MPa における HDT (°C)  | 46.9    | 48.1  | 43.5 | 42.1 |
| ノッチ付アイゾッド (J/m)            | 55.8    | 51.9  | 45.3 | 30.8 |
| ノッチなしアイゾッド (J/m)           | 1979    | 1780  | 1940 | 1290 |
| 曲げ弾性率 (MPa)                | 2350    | 2400  | 2300 | 2260 |
| 5%歪み時の曲げ応力 (MPa)           | 78.6    | 81.5  | 74.9 | 72.7 |
| 降伏点曲げ応力 (MPa)              | 79.6    | 81.9  | 75.1 | 72.9 |
| 最大衝撃荷重エネルギー (J)            | 28.6    | 27.6  |      | 9.9  |
| 衝撃破壊エネルギー (J)              | 53.7    | 43.2  |      | 10.7 |
| 全エネルギー (J)                 | 54.3    | 44    |      | 10.7 |
| 最大荷重 (kN)                  | 3.961   | 3.72  |      | 2.4  |
| 最大荷重における変形 (mm)            | 14      | 13.4  |      | 8.5  |
| 平行方向の成形収縮 (%)              | 1.74    | 1.8   |      | 1.7  |
| 垂直方向の成形収縮 (%)              | 1.83    | 1.79  |      | 1.6  |
| MVR (cc/10分)               | 17.8    | 55.4  |      | 46.3 |

#### 【0170】

この表から、PET 成分中のナイロンー 6, 6 濃度が 5.75 質量%では、変性 PBT

の、応力 0.455 MPa における HDT やノッチなしアイゾッドなどの特性が実質的に低下することがわかる。このように、変性 PBT が、PET 成分に対して 5.75 質量%の量のナイロン 6, 6 を含む場合、該変性 PBT の熱変形温度および靱性が低下するため、該成形用組成物は商業用途には不適となる。

#### 【0171】

ナイロン 6, 6 含有変性 PBT から製造された実施例 20 の衝撃性改良成形組成物を、表 17 に示した成分を用いて、上記の通り、二軸スクリュ押出機で調製した。実施例 18 の成形用組成物および比較実施例 B の機械的特性を表 18 に示す。

#### 【表 17】

表 17

| 成分                      | 比較実施例 B | 20     |
|-------------------------|---------|--------|
| PET 成分の質量%としてのナイロン-6, 6 | -       | 2.9    |
| PBT-3                   | 37.3 %  |        |
| 実施例 17                  |         | 37.3 % |
| PC-1                    | 47.05%  | 47.05% |
| Seenox 412S             | 0.20%   | 0.20%  |
| 垂リン酸                    | 0.05%   | 0.05%  |
| AO                      | 0.20%   | 0.20%  |
| MBS                     | 15.20%  | 15.20% |

#### 【表 18】

表 18

| 特性(単位)                     | 比較実施例 B | 20   |
|----------------------------|---------|------|
| PET 成分の質量%としてのナイロン-6, 6    | -       | 2.9  |
| 弾性率 (MPa)                  | 2200    | 2010 |
| 降伏点応力 (MPa)                | 45      | 48   |
| 破断応力 (MPa)                 | 46      | 32.6 |
| 降伏点引張伸び率 (%)               | 4       | 3.6  |
| 破断引張伸び率 (%)                | 140     | 25.4 |
| 応力 0.455 MPa における HDT (°C) | 104     | 69.8 |
| 応力 1.82 MPa における HDT (°C)  | 83      | 61.5 |
| ノッチ付アイゾッド (J/m)            | 700     | 1000 |
| ノッチなしアイゾッド (J/m)           |         | 1930 |
| 曲げ弾性率 (MPa)                | 2000    | 2060 |
| 降伏点曲げ応力 (MPa)              | 74      | 70   |
| 破断曲げ応力 (MPa)               |         | 70.1 |
| 最大衝撃荷重エネルギー (J)            |         | 51.6 |
| 衝撃破壊エネルギー (J)              |         | 63.1 |
| 全エネルギー (J)                 | 50      | 63.2 |
| 最大荷重 (kN)                  |         | 4.33 |
| 最大荷重における変形 (mm)            |         | 21.1 |
| 平行方向の成形収縮 (%)              |         | 0.62 |
| 垂直方向の成形収縮 (%)              |         | 0.61 |

#### 【0172】

上記のデータから、PET 成分中のナイロン 6, 6 の濃度が 2.9 質量%まで高くなると、成形組成物の機械的特性 (HDT など) の実質的低下が見られることがわかる。このように、変性 PBT を含む成形用組成物が、PET 成分に対して 2.94 質量%の量のナイロン 6, 6 を含む場合、該成形用組成物の熱変形温度は低下するため、該成形用組成物は商業用途には不適となる。

#### 【0173】

実施例 21～24：ポリ乳酸 (PLA) を含む変性 PBT から製造された成形用組成物

異なる濃度の PLA を含む変性 PBT 樹脂から製造された数種の成形用組成物

実施例 21：1.44 質量%の PLA を含む PET から製造された変性 PBT

実施例 22：2.9 質量%の PLA を含む PET から製造された変性 PBT

実施例 23：5.75質量%のPLAを含むPETから製造された変性PBT

実施例 24：8質量%のPLAを含むPETから製造された変性PBT

実施例 25：2.9質量%のPLAを含むPETから合成された変性PBTから製造された衝撃性改良成形用組成物

実施例 26：5.75質量%のPLAを含むPETから合成された変性PBTから製造された衝撃性改良成形用組成物

#### 【0174】

上記の通り、実施例 21、23および24を、容量65ガロンのヘリコンリアクタで生成し、実施例 22を容量10ガロンのヘリコンリアクタで生成した。使用した成分を表19に示す。

#### 【表19】

表19

| パラメータ           | 単位  | 21     | 22     | 23     | 24     |
|-----------------|-----|--------|--------|--------|--------|
| (PET成分に対する) PLA | 質量% | 1.44   | 2.9    | 5.75   | 8      |
| ポリエステル種類        | -   | 再利用PET | 再利用PET | 再利用PET | 再利用PET |
| BDO：PETモル比      | -   | 3:1    | 3:1    | 3:1    | 3:1    |
| PET質量           | Kgs | 45.4   | 11.4   | 45.4   | 45.4   |
| BDO質量           | Kgs | 64.6   | 15.9   | 64.6   | 64.6   |
| PLA質量           | g   | 654    | 331    | 2590   | 3630   |
| Ti成分としてのTPT     | ppm | 60     | 60     | 60     | 60     |

#### 【0175】

これらの実験方法は上記のものと同様である。実施例 22、23、24および比較実施例 A (PBT-2) のDSC、IVおよびNMRによる組成物データを表20に示す。

#### 【表20】

表20

| 項目     | パラメータ           | 単位    | 比較実施例 A | 22      | 23    | 24     |
|--------|-----------------|-------|---------|---------|-------|--------|
| PLA    | (PET成分に対する) PLA | 質量%   | 非適用     | 2.9     | 5.75  | 8      |
| DSCデータ | 融点              | °C    | 229.1   | 206.51  | 213.6 | 206.9  |
|        | 結晶化温度           | °C    | 167.3   | 145.03  | 159.8 | 163.13 |
|        | 融解熱             | °C    | 37.9    | 20.2161 | 25    | 29.17  |
|        | 結晶化熱            | kJ/kg | 44.9    | 31.2356 | 36    | 206.9  |
| 固有粘度   |                 | dl/g  | 1.0     | 1.19    | 0.949 | 0.97   |

\*\* ジオール100当量および二酸100当量の合計に対する残存当量

#### 【0176】

上記の実施例から、市販のPBTと同程度の分子量を有する変性PBTが製造できることは明らかである。実施例 21～24および比較実施例 A の物理的・機械的特性を表21に示す。

【表 2 1】

表 2 1

| 特性(単位)                            | 比較実施例 A | 21   | 22    | 23   | 24    |
|-----------------------------------|---------|------|-------|------|-------|
| P L A ( P E T 成分に対する質量%)          | 非適用     | 1.44 | 2.9   | 5.75 | 8     |
| 弾性率 (M P a)                       | 2600    | 2550 | 2760  | 2820 | 2380  |
| 降伏点応力 (M P a)                     | 53.9    | 54.6 | 50.2  | 50.2 | 54.4  |
| 破断応力 (M P a)                      | 31.5    | 33.3 | 39.1  | 41.6 | 29.1  |
| 降伏点伸び率 (%)                        | 3.4     | 3.2  | 3.1   | 3.1  | 3.6   |
| 破断伸び率 (%)                         | 390.5   | 237  | 254.3 | 93.7 | 320.4 |
| 応力 0. 4 5 5 M P a における H D T (°C) | 111     | 53.2 | 55.6  | 73   | 56.5  |
| 応力 1. 8 2 M P a における H D T (°C)   | 46.9    | 44   | 44.1  | 45.3 | 43.4  |
| ノッチ付アイゾッド (J/m)                   | 55.8    | 41.4 | 55.3  | 58.8 | 42.9  |
| ノッチなしアイゾッド (J/m)                  | 1979    | 2030 | 1590  | 1650 | 2050  |
| 曲げ弾性率 (M P a)                     | 2350    | 2400 | 2420  | 2360 | 2350  |
| 5 % 歪み時の曲げ応力 (M P a)              | 78.6    | 77.9 | 78    | 78.3 | 74.4  |
| 降伏点曲げ応力 (M P a)                   | 79.6    | 77.9 | 78.2  | 78.4 | 74.5  |
| 最大衝撃荷重エネルギー (J)                   | 28.6    | 18.1 | 30.5  | 22.5 | 23.7  |
| 衝撃破壊エネルギー (J)                     | 53.7    | 29.6 | 49.2  | 37.8 | 33.4  |
| 全エネルギー (J)                        | 54.3    | 30.2 | 49.6  | 38.3 | 33.7  |
| 最大荷重 (k N)                        | 3.961   | 2.79 | 4.11  | 3.38 | 3.76  |
| 最大荷重における変形 (mm)                   | 14      | 10.6 | 14.7  | 12.1 | 13.2  |
| 平行方向の成形収縮 (%)                     | 1.74    | 1.71 | 2.16  | 1.79 | 1.67  |
| 垂直方向の成形収縮 (%)                     | 1.83    | 1.64 | 2.18  | 1.82 | 1.62  |
| M V R (c c / 1 0 分)               | 17.8    |      | 12.9  | 35.2 |       |

10

20

## 【0 1 7 7】

上記の実験から、P E T 成分中の P L A 濃度が 8 質量%まで高くなると、変性 P B T の特性に対して、その性能の実質的に著しい傾向は見られないことがわかる。

## 【0 1 7 8】

種々の量の P L A を含む P E T 成分から製造される変性 P B T はすべて、未使用の P B T ホモポリマーと比較して、その機械的性能の実質的に著しい差異は示さなかった。P L A 含有変性 P B T 樹脂から製造される衝撃性改良成形用組成物である実施例 2 5 および 2 6 を、表 2 2 に示した成分を用い、上記の通り、二軸スクリュ押出機で調製した。

30

【表 2 2】

表 2 2

| 成分                              | 比較実施例 B | 25     | 26     |
|---------------------------------|---------|--------|--------|
| P L A ( P E T 成分の質量%)           | -       | 2.9    | 5.75   |
| PBT-3                           | 37.3 %  |        |        |
| 実施例 2 2                         |         | 37.3 % |        |
| 実施例 2 3                         |         |        | 37.3 % |
| P C - 1 ( P C 1 0 5、1 0 0 グレード) | 47.05%  | 47.05% | 47.05% |
| Seenox 412S                     | 0.20%   | 0.20%  | 0.20%  |
| 亜リン酸                            | 0.05%   | 0.05%  | 0.05%  |
| AP                              | 0.20%   | 0.20%  | 0.20%  |
| MBS                             | 15.20%  | 15.20% | 15.20% |

40

## 【0 1 7 9】

実施例 2 5、2 6 および比較実施例 B の成形用組成物の機械的特性を表 2 3 に示す。

【表 2 3】

実施例 2 3

| 特性(単位)                | 比較実施例 B | 25    | 26    |
|-----------------------|---------|-------|-------|
| PET成分の%としてのPLA        | -       | 2.9   | 5.75  |
| 弾性率(MPa)              | 2200    |       | 1990  |
| 降伏点応力(MPa)            | 45      | 46.6  | 49    |
| 破断応力(MPa)             | 46      | 36.7  | 39.6  |
| 降伏点引張伸び率(%)           | 4       | 3.6   | 4     |
| 破断引張伸び率(%)            | 140     | 115.9 | 104.4 |
| 応力0.455MPaにおけるHDT(°C) | 104     | 89    | 92.9  |
| 応力1.82MPaにおけるHDT(°C)  | 83      | 61    | 71.7  |
| ノッチ付アイゾッド(J/m)        | 700     | 685   | 670   |
| ノッチなしアイゾッド(J/m)       | -       | 2140  | 1970  |
| 曲げ弾性率(MPa)            | 2000    | 1950  | 2060  |
| 降伏点曲げ応力(MPa)          | 74      | 66.7  | 71.5  |
| 破断曲げ応力(MPa)           | -       | 66.8  | 71.8  |
| 最大衝撃荷重エネルギー(J)        | -       | 45.8  |       |
| 衝撃破壊エネルギー(J)          | -       | 51.6  | 55.2  |
| 全エネルギー(J)             | 50      | 51.6  | 55.2  |
| 最大荷重(kN)              | -       | 4.301 | 4.483 |
| 最大荷重における変形(mm)        | -       | 19.8  | 20    |
| 平行方向の成形収縮(%)          | -       | 0.7   | 0.85  |
| 垂直方向の成形収縮(%)          | -       | 0.73  | 0.87  |

10

20

## 【0180】

上記のデータから、PET成分中のPLA濃度が5.75質量%まで高いと、成形組成物の特性の実質的に著しい傾向は見られないことがわかる。このように、成形用組成物が、PET成分に対して5.75質量%の量のPLAを含む場合、該成形用組成物は商業用途に好適な特性を示した。

## 【0181】

本記載では、最良の実施形態を含めて本発明を開示するために、また、任意の装置やシステムの製造と使用、および導入された任意の方法の実施を含めて、当業者が本発明を実施できるように実施例を用いている。本発明の特許可能な範囲は特許請求の範囲によって定義され、当業者にもたらされる他の実施例も包含し得る。こうした他の実施例は、本特許請求の範囲の文言と変わらない構成要素を有する場合、あるいは特許請求の範囲との差がごくわずかな等価な構成要素を有する場合には、特許請求の範囲に入るものと意図される。

30

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2009/069076

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. C08L67/02 C08L69/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                          |                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                          |                                                    |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C08L                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                          |                                                    |
| 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)<br>EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                          |                                                    |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                          |                                                    |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                       | Relevant to claim No.                              |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | WO 2007/087346 A2 (GENERAL ELECTRIC)<br>2 August 2007 (2007-08-02)<br>claims                                                                                             | 1-23,<br>25-42                                     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | EP 1 227 075 A1 (TEIJIN LTD [JP])<br>31 July 2002 (2002-07-31)<br>abstract                                                                                               | 1-42                                               |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | DATABASE WPI Week 200245<br>Thomson Scientific, London, GB; AN<br>2002-420553<br>XP002577269<br>& JP 2002 060369 A (TEIJIN)<br>26 February 2002 (2002-02-26)<br>abstract | 1-42                                               |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                          |                                                    |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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.<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                          |                                                    |
| Date of the actual completion of the international search                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                          | Date of mailing of the international search report |
| 13 April 2010                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                          | 10/05/2010                                         |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                          | Authorized officer<br><br>Andriollo, Giovanni      |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/069076

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                                                                                                          | Publication<br>date                                                                                          |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| WO 2007087346 A2                          | 02-08-2007          | EP 1979402 A2<br>EP 2145919 A1<br>US 2007276069 A1                                                                                  | 15-10-2008<br>20-01-2010<br>29-11-2007                                                                       |
| EP 1227075 A1                             | 31-07-2002          | AT 437847 T<br>CN 1413178 A<br>WO 0130729 A1<br>JP 4067306 B2<br>MX PA02003928 A<br>TR 200201101 T2<br>TW 261597 B<br>US 6706843 B1 | 15-08-2009<br>23-04-2003<br>03-05-2001<br>26-03-2008<br>23-10-2002<br>22-11-2004<br>11-09-2006<br>16-03-2004 |
| JP 2002060369 A                           | 26-02-2002          | NONE                                                                                                                                |                                                                                                              |

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4J002 AC073 AC083 BB153 BN033 BN143 BN153 BN163 BN173 CD193 CF05W  
CF12W CF13W CF17W CF27W CF28W CG01X CG02X CG03X CG04X CP033  
FD016 FD059 FD068 FD079 FD137 FD169 FD203