

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5315683号
(P5315683)

(45) 発行日 平成25年10月16日(2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日(2013.7.19)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 67/02	(2006.01)	CO8L 67/02
CO8K 5/06	(2006.01)	CO8K 5/06
CO8K 7/02	(2006.01)	CO8K 7/02
CO8K 13/02	(2006.01)	CO8K 13/02
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00

請求項の数 10 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-324187 (P2007-324187)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成19年12月17日(2007.12.17)	(72) 発明者	石井 博光 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
(65) 公開番号	特開2009-74019 (P2009-74019A)	(72) 発明者	長尾 孝 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
(43) 公開日	平成21年4月9日(2009.4.9)	(72) 発明者	大目 裕千 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
審査請求日	平成22年12月9日(2010.12.9)	審査官	岡▲崎▼ 忠
(31) 優先権主張番号	特願2007-224964 (P2007-224964)		
(32) 優先日	平成19年8月31日(2007.8.31)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、(B) 熱可塑性ポリエステル樹脂以外の樹脂1~100重量部、(C) 難燃剤1~100重量部、(D) 3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含み、1官能基当たりのアルキレンオキシド単位数が0.5~2.3である多価アルコール化合物0.01~10重量部および(E) 繊維強化材1~150重量部を配合してなる難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】

(C) 難燃剤がリン系難燃剤、窒素化合物系難燃剤、臭素系難燃剤、塩素系難燃剤、シリコン系難燃剤、その他の無機系難燃剤およびフェノール樹脂から選ばれる一種以上の難燃剤である請求項1に記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】

(B) 熱可塑性ポリエステル樹脂以外の樹脂が非晶性熱可塑性樹脂の芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂およびビニル系樹脂から選ばれる一種以上の熱可塑性樹脂である請求項1または2に記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】

(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂が、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートから選ばれる一種以上の芳香族ポリエステル樹脂である請求項1~3のいずれかに記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】

さらに、(H)フッ素系化合物を0.05～10重量部配合してなる請求項1～4のいずれか1項に記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 6】

さらに、(G)アルカリ土類金属化合物を0.1～10重量部配合してなる請求項1～5のいずれか1項に記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 7】

さらに、(F)エポキシ化合物を0.1～10重量部配合してなる請求項1～6のいずれか1項に記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 8】

ビニル系樹脂がエポキシ化ビニル系樹脂である請求項3に記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 9】

(A)熱可塑性ポリエステル樹脂のカルボキシル末端基量が50eq/t以下である請求項1～8のいずれか1項に記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項1～9のいずれか1項に記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる機械機構部品、電気電子部品および自動車部品から選ばれた成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物であり、射出成形時の流動性、機械特性および難燃性に優れ、また、高温雰囲気下においてもブリードアウトが発生し難く、また、繊維強化材を配合した場合の課題であるソリや歪みの原因となる異方性に優れ、機械機構部品、電気・電子部品、および自動車部品として有用な成形品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

芳香族ポリエステル樹脂は、その優れた機械物性などの諸特性を生かし、機械機構部品、電気・電子部品、自動車部品などの幅広い分野に利用されている。

【0003】

芳香族ポリエステル樹脂は本質的に可燃性であるため、機械機構部品、電気・電子部品、自動車部品などの工業用材料として使用するには一般の化学的、物理的諸特性のバランス以外に火炎に対する安全性、すなわち難燃性が要求され、UL-94規格のV-0を示す高度な難燃性が必要とされる場合が多い。

【0004】

芳香族ポリエステル樹脂に難燃性を付与する方法としては、難燃剤としてハロゲン系有機化合物、さらに難燃助剤としてアンチモン化合物を樹脂にコンパウンドする方法が一般的であるが、難燃助剤のアンチモン化合物の影響により流動性が低下する課題があった。

【0005】

また、環境意識の高まりから、ハロゲン系難燃材料の環境に及ぼす影響を懸念する動きがある。そこで、近年これらハロゲンを全く含まない非ハロゲン系難燃剤を用いることが強く望まれるようになった。

【0006】

例えば、特許文献1には、非ハロゲン系難燃剤として、芳香族燐酸エステルとメラミンシアヌレートとを配合することが開示されているが、射出成形で得られた成形品は流動性に劣るという課題があった。

【0007】

また、特許文献2には、芳香族燐酸エステルとメラミンシアヌレートに難燃性向上のためペンタエリスリトールなどの水酸基を有する化合物を配合することにより腐食性ガスと

10

20

30

40

50

黒鉛の抑制や成形時や長期使用時に昇華物や分解物が生じないという難燃性樹脂組成物が開示されていたが、射出成形時の流動性については検討されていない。

【0008】

また、特許文献3には、熱可塑性ポリエステル、ポリフェニレンエーテルおよびポフェニレンスルフィドの混合物に芳香族燐酸エステルとメラミンシアヌレートを配合することが開示されている。ポリフェニレンエーテルおよびポフェニレンスルフィド樹脂は熱可塑性ポリエステル樹脂よりも難燃性に優れていることは知られており、熱可塑性ポリエステルの難燃助剤として活用され、高度な難燃性が得られ、かつ加熱時のブリードアウトを防止する作用があるが、ポリフェニレンエーテルおよびポフェニレンスルフィドの混合物は流動性に劣る課題があった。また、芳香族ポリカーボネート樹脂を熱可塑性ポリエステルに配合した場合も、前記と同じく難燃性には優れるが流動性に劣るという課題があった。

10

【特許文献1】特開平3-281652号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開平8-73713号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特許第3484803号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

つまり、高度な難燃性と機械特性を維持しながら、加熱してもブリードアウトが生じない成形品と優れた射出成形時の流動性に優れる難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物が求められていた。

20

【0010】

また、ガラス繊維などの繊維強化材を配合した材料は、異方性（成形品の縦と横の成形収縮率差）に課題があった。例えば、異方性の大きい薄肉の成形品の場合、成形品がソリや歪みのある成形品となる課題があり、ソリや歪みの原因となる異方性に優れる難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物が求められていた。

【0011】

すなわち本発明は、高温雰囲気下においてもブリードアウトが発生し難く、また、繊維強化材を配合した場合の課題であるソリや歪みの原因となる異方性に優れる樹脂組成物を提供すること、および機械機構部品、電気・電子部品、および自動車部品に有用な成形品を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

すなわち本発明は、

(1) (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂 100重量部に対し、(B) 熱可塑性ポリエステル樹脂以外の樹脂 1~100重量部、(C) 難燃剤 1~100重量部、(D) 3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含み、1官能基当たりのアルキレンオキシド単位数が0.5~2.3である多価アルコール化合物 0.01~10重量部および(E) 繊維強化材 1~150重量部を配合してなる難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、

(2) (C) 難燃剤がリン系難燃剤、窒素化合物系難燃剤、臭素系難燃剤、塩素系難燃剤、シリコン系難燃剤、その他の無機系難燃剤およびフェノール樹脂から選ばれる一種以上の難燃剤である前記(1)に記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、

40

(3) (B) 熱可塑性ポリエステル樹脂以外の樹脂が非晶性熱可塑性樹脂の芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂およびビニル系樹脂から選ばれる一種以上の熱可塑性樹脂からなる前記(1)または(2)に記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、

(4) (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂がポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートから選ばれる一種以上の芳香族ポリエステル樹脂である前記(1)~(3)のいずれかに記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、

50

(5) さらに、(H) フッ素系化合物を 0 . 0 5 ~ 1 0 重量部配合してなる前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、
 (6) さらに、(G) アルカリ土類金属化合物を 0 . 1 ~ 1 0 重量部配合してなる前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、
 (7) さらに、(F) エポキシ化合物を 0 . 1 ~ 1 0 重量部配合してなる前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、
 (8) ビニル系樹脂がエポキシ化ビニル系樹脂である前記 (3) に記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、
 (9) (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂のカルボキシル末端基量が 5 0 e q / t 以下である前記 (1) ~ (8) のいずれか 1 項に記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、
 (1 0) 前記 (1) ~ (9) のいずれかに記載の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる機械機構部品、電気電子部品および自動車部品から選ばれた成形品である。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、高温雰囲気下においてもブリードアウトが発生し難く、射出成形時の流動性にすぐれ、また、繊維強化材を配合した場合の課題であるソリや歪みの原因となる異方性に優れ、機械機構部品、電気・電子部品、および自動車部品に有用な成形品である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

20

以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

本発明で使用する (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂とは、(イ) ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体、(ロ) ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体、(ハ) ラクトンから選択された一種以上を主構造単位とする重合体または共重合体である。

【 0 0 1 6 】

上記ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、ビス (p - カルボキシフェニル) メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸、5 - テトラブチルホスホニウムイソフタル酸、5 - ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

30

【 0 0 1 7 】

また、上記ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体としては、炭素数 2 ~ 2 0 の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオール、ダイマージオールなど、あるいは分子量 2 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ - 1, 3 - プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど、芳香族ジオキシ化合物すなわち、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、t - ブチルヒドロキノン、ビスフェノール A、ビスフェノール S、ビスフェノール F およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

40

【 0 0 1 8 】

(イ) ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体を構造単位とする重合体または共重合体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサ

50

ジメチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリプロピレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンイソフタレート、ポリヘキシレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート/ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート、ポリエチレンテレフタレート/シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/5 - ナトリウムスルホイソフタレート、ポリプロピレンテレフタレート/5 - ナトリウムスルホイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート/5 - ナトリウムスルホイソフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート/ポリエチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート/ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート/イソフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート/サクシネート、ポリプロピレンテレフタレート/サクシネート、ポリブチレンテレフタレート/サクシネート、ポリエチレンテレフタレート/アジペート、ポリプロピレンテレフタレート/アジペート、ポリブチレンテレフタレート/アジペート、ポリエチレンテレフタレート/セバケート、ポリプロピレンテレフタレート/セバケート、ポリブチレンテレフタレート/セバケート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート/アジペート、ポリプロピレンテレフタレート/イソフタレート/アジペート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート/サクシネート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート/アジペート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート/セバケートなどの芳香族ポリエステル樹脂、ポリエチレンオキサレート、ポリプロピレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリエチレンサクシネート、ポリプロピレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリネオペンチルグリコールアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンセバケート、ポリブチレンセバケート、ポリエチレンサクシネート/アジペート、ポリプロピレンサクシネート/アジペート、ポリブチレンサクシネート/アジペートなどの脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。

10

20

30

【0019】

また、上記ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、p - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられ、(ロ) これらを構造単位とする重合体または共重合体としては、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリグリコール酸/乳酸、ポリヒドロキシ酪酸/ヒドロキシ酪酸/ヒドロキシ吉草酸などの脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。

40

【0020】

また、上記ラクトンとしてはカプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1, 5 - オキセパン - 2 - オンなどが挙げられ、(ハ) これらを構造単位とする重合体または共重合体としては、ポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリプロピオラクトン、ポリカプロラクトン/バレロラクトンなどが挙げられる。

【0021】

これらの中で、(イ) ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主構造単位とする重合体または共重合体が好ましく、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主構造単位とする重合体または共重合体がより好ましく、テレフタル酸または

50

そのエステル形成性誘導体とエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールから選ばれる脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主構造単位とする重合体または共重合体がさらに好ましく、中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート/ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/ナフタレートなどの芳香族ポリエステル樹脂が特に好ましく、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートから選ばれる一種以上の芳香族ポリエステル樹脂が最も好ましい。

10

【0022】

本発明において、上記(イ)ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主構造単位とする重合体または共重合体中の全ジカルボン酸に対するテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体の割合が30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがさらに好ましい。

【0023】

本発明において、熱可塑性ポリエステル樹脂として、熔融時に異方性を形成し得る液晶性ポリエステルを用いても良い。液晶性ポリエステルの構造単位としては、芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族および/または脂肪族ジカルボニル単位、アルキレンジオキシ単位、芳香族イミノオキシ単位などが挙げられる

20

また、本発明において、流動性、機械物性の点で、2種類以上のポリエステル樹脂を用いることが好ましく、非液晶性ポリエステルと液晶性ポリエステルの組み合わせが特に好ましい。

【0024】

本発明で用いる(A)熱可塑性ポリエステルのカルボキシル末端基量は、特に限定されないが、流動性、耐加水分解性および耐熱性の点で、50eq/t以下であることが好ましく、30eq/t以下であることがより好ましく、20eq/t以下であることがさらに好ましく、10eq/t以下であることが特に好ましい。0eq/tであってもよい。なお、本発明において、(A)熱可塑性樹脂のカルボキシル末端基量は、o-クレゾール/クロロホルム溶媒に溶解させた後、エタノール性水酸化カリウムで滴定し測定した値である。

30

【0025】

本発明で用いる(A)熱可塑性ポリエステルのヒドロキシル末端基量は、特に限定されないが、成形性および流動性の点で、50eq/t以上であることが好ましく、80eq/t以上であることがより好ましく、100eq/t以上であることがさらに好ましく、120eq/t以上であることが特に好ましい。上限は、特に限定されないが、180eq/tである。

【0026】

本発明で用いる(A)熱可塑性ポリエステルの粘度は、熔融混練が可能であれば特に限定されないが、成形性の点で、o-クロロフェノール溶液を25で測定したときの固有粘度が0.36~1.60dl/gの範囲であることが好ましく、0.50~1.50dl/gの範囲であることがより好ましい。

40

【0027】

本発明で用いる(A)熱可塑性ポリエステルの分子量は、耐熱性の点で、重量平均分子量(Mw)8000を超え50000以下の範囲であることが好ましく、8000を超え30000以下の範囲であることがより好ましく、8000を超え25000以下の範囲であることがさらに好ましい。本発明において、ポリエステル樹脂のMwは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラ

50

フィー（GPC）で測定したポリメチルメタクリレート（PMMA）換算の値である。

【0028】

本発明で用いる（A）熱可塑性ポリエステル樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の重縮合法や開環重合法などにより製造することができ、バッチ重合および連続重合のいずれでもよく、また、エステル交換反応および直接重合による反応のいずれでも適用することができるが、カルボキシル末端基量を少なくすることができ、かつ、流動性向上効果が大きくなるという点で、連続重合が好ましく、コストの点で、直接重合が好ましい。

【0029】

本発明で用いる（A）熱可塑性ポリエステル樹脂が、（イ）ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である場合には、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを、エステル化反応またはエステル交換反応し、次いで重縮合反応することにより製造することができる。なお、エステル化反応またはエステル交換反応および重縮合反応を効果的に進めるために、これらの反応時に重合反応触媒を添加することが好ましく、重合反応触媒の具体例としては、チタン酸のメチルエステル、テトラ-n-プロピルエステル、テトラ-n-ブチルエステル、テトライソプロピルエステル、テトライソブチルエステル、テトラ-tert-ブチルエステル、シクロヘキシルエステル、フェニルエステル、ベンジルエステル、トリルエステル、あるいはこれらの混合エステルなどの有機チタン化合物、ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキシド、シクロヘキサヘキシルジスズオキシド、ジドデシルスズオキシド、トリエチルスズハイドロオキシド、トリフェニルスズハイドロオキシド、トリエチルサルファイト、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズジクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイトおよびブチルヒドロキシルスズオキシド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸などのアルキルスタンノン酸などのスズ化合物、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシドなどのジルコニア化合物、三酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物などが挙げられるが、これらの内でも有機チタン化合物およびスズ化合物が好ましく、さらに、チタン酸のテトラ-n-プロピルエステル、テトラ-n-ブチルエステルおよびテトライソプロピルエステルが好ましく、チタン酸のテトラ-n-ブチルエステルが特に好ましい。これらの重合反応触媒は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもできる。重合反応触媒の添加量は、機械特性、成形性および色調の点で、（A）熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.005～0.5重量部の範囲が好ましく、0.01～0.2重量部の範囲がより好ましい。

【0030】

本発明で使用する（B）熱可塑性ポリエステル樹脂以外の樹脂とは、熱可塑性ポリエステル樹脂以外の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれも用い得るが、成形性の点から熱可塑性ポリエステル樹脂以外の熱可塑性樹脂が好ましい。（B）熱可塑性ポリエステル樹脂以外の樹脂の具体例としては、低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン系樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、芳香族および脂肪族ポリケトン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、熱可塑性澱粉樹脂、ポリウレタン樹脂、MS樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリエーテルイミド樹脂、酢酸セルロース樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂などを挙げることができる。

【0031】

その他にはエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重

10

20

30

40

50

合体、エチレン - ブテン - 1 共重合体、各種アクリルゴム、エチレン - アクリル酸共重合体およびそのアルカリ金属塩（いわゆるアイオノマー）、エチレン - グリシジル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン - アクリル酸アルキルエステル共重合体（たとえば、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、エチレン - アクリル酸ブチル共重合体）、酸変性エチレン - プロピレン共重合体、天然ゴム、チオコールゴム、多硫化ゴム、アクリルゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム、エピクロロヒドリンゴムなども挙げられ、更に、各種の架橋度を有するものや、各種のミクロ構造、例えばシス構造、トランス構造等を有するもの、ビニル基などを有するもの、或いは各種の平均粒径（樹脂組成物中における）を有するものや、コア層とそれを覆う 1 以上のシェル層から構成され、また隣接し合った層が異種の重合体から構成されるいわゆるコアシェルゴムと呼ばれる多層構造重合体なども使用することができ、さらにシリコン化合物を含有したコアシェルゴムも使用することができる。

10

【 0 0 3 2 】

また、上記具体例に挙げた各種の（共）重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体およびグラフト共重合体などのいずれであっても用いることができ、1 種で用いても、2 種以上併用して用いてもかまわない。

【 0 0 3 3 】

上記（B）熱可塑性ポリエステル樹脂以外の樹脂の中では、特性の改善効果が高いことから、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、芳香族ポリケトン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、尿素樹脂、シリコン化合物含有コアシェルゴムが好ましく、中でも、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、およびビニル系樹脂の非晶性の熱可塑性樹脂が特に好ましく、1 種以上で用いられる。前記の特に好ましい、非晶性熱可塑性樹脂の芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂およびビニル系樹脂は、結晶構造を持たない非晶性の熱可塑性樹脂であり、成形品中から液状物が留出するブリードアウト現象を防止する効果がある。また、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂およびポリスルホン樹脂などの非晶性熱可塑性樹脂も同様な効果が期待でき、1

20

30

【 0 0 3 4 】

（B）熱可塑性ポリエステル樹脂以外の樹脂の配合量は、機械特性やブリードアウト防止効果の観点から、（A）熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対し、1 ~ 100 重量部、好ましくは 2 ~ 80 重量部、より好ましくは 3 ~ 60 重量部である。

【 0 0 3 5 】

前記の芳香族ポリカーボネート樹脂としては、芳香族二価フェノール系化合物とホスゲン、または炭酸ジエステルとを反応させることにより得られる芳香族ホモまたはコポリカーボネートが挙げられる。該芳香族ホモまたはコポリカーボネート樹脂は、重量平均分子量が、10000 ~ 110000 の範囲のものであり、ガラス転移温度が約 150、重量平均分子量が 10000 ~ 100000 の範囲であれば、重量平均分子量の異なるポリカーボネート樹脂を併用しても良い。重量平均分子量 60000 ~ 110000 の範囲の芳香族ポリカーボネート樹脂がとくに好ましく用いられる。重量平均分子量とは、溶媒にテトラヒドロフランを用い、ゲル透過クロマトグラフィーにより、ポリスチレン換算で測定して得られるものであり、重量平均分子量が 10000 以下では、本発明の優れた機械特性が損なわれるため好ましくなく、重量平均分子量が 110000 以上では、成形時の流動性が損なわれるため好ましくない。

40

【 0 0 3 6 】

また、300 の温度で荷重 1.2 kg の条件で ASTM D 1238 に準じてメルトインデキサーで測定した溶融粘度指数（メルトフローインデックス）が 1 ~ 100 g / 1

50

0分の範囲のものであり、とくに機械特性の点から1～50g/10分の芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましく用いられる。

【0037】

また、前記の芳香族二価フェノール系化合物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、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)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキササン、1-フェニル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等が使用でき、これら単独あるいは混合物として使用することができる。しかし、芳香族ポリカーボネート樹脂を100重量部を越す量を配合すると射出成形時の流動性が大きく低下するため好ましくない。なお、本発明の特性を損なわない範囲の量であれば、芳香族ポリカーボネート樹脂オリゴマーを併用配合しても良く、三菱瓦斯化学(株)社製から重量平均分子量約4000のユーピロンALなどが市販されている。

10

【0038】

また、前記の芳香族ポリカーボネート樹脂を配合する際に、さらに酸性燐酸エステルを少量配合することによって、(A)熱可塑性ポリエステルと芳香族ポリカーボネート樹脂のエステル交換防止に有用であり、とくに熱変形温度などの低下を防止する。前記の酸性燐酸エステルとは、アルコール類と燐酸との部分エステル化合物の総称で、低分子量のものは無色液体、高分子量のものは白色ロウ状、フレーク状固体であり、燐酸の水素をアルキル基やアリル基などで置換した後述の(C)成分のリン系難燃剤の燐酸エステルとは区別して用いられる。

20

【0039】

前記の酸性燐酸エステルの具体例としては、限定されるものではないが、モノメチルアシッドホスフェート、モノエチルアシッドホスフェート、モノイソプロピルアシッドホスフェート、モノブチルアシッドホスフェート、モノラウリルアシッドホスフェート、モノステアリルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノベヘニルアシッドホスフェート、ジメチルアシッドホスフェート、ジエチルアシッドホスフェート、ジイソプロピルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ジステアリルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジベヘニルアシッドホスフェート、トリメチルアシッドホスフェート、トリエチルアシッドホスフェート、および前記のモノとジの混合物、モノ、ジおよびトリとの混合物や前記化合物の一種以上の混合物であっても良い。好ましく用いられる酸性燐酸エステルとしては、モノおよびジステアリルアシッドホスフェートの混合物などの長鎖アルキルアシッドホスフェート化合物が挙げられ、旭電化社(株)から“アデカスタブ”AX-71の名称で市販され、融点を持つフレーク状固体である。

30

【0040】

また、前記の酸性燐酸エステルの配合量は、熱変形温度と機械特性の点から、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、0.01～5重量部、好ましくは0.02～4重量部、より好ましくは0.03～3重量部である。

40

【0041】

前記のポリフェニレンエーテル樹脂としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-2フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-2フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジトリル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジベンジル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,5-

50

ジメチル - 1, 4 - フェニレン) エーテルなどが具体例として挙げられ、とくにポリ(2, 6 - ジプロピル - 1, 4 - フェニレン) エーテルが好ましく用いられ、トリメチルフェノールなどの共重合成分を共重合したポリフェニレンエーテル樹脂でも良い。また、変性ポリフェニレンエーテル樹脂を用いても良く、限定されるものではないが、ハイインパクトポリスチレンをグラフト重合した変性ポリフェニレンエーテル樹脂などが用いられる。

【0042】

ポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法は公知であり、例えば塩基系金属塩を触媒として、2, 6 - キシレノールを酸化カップリングする製造方法などを用いることができる。ポリフェニレンエーテル樹脂の粘度は、クロロホルムを溶剤として30 で測定される固有粘度0.15 ~ 0.7 dl / gの範囲にあることが好ましく、0.15 dl / g未満では機械特性の低下が大きく、0.7 dl / gを超すと流動性が大きく損なわれるため好ましくない。しかし、ポリフェニレンエーテル樹脂を100重量部を越す量を配合すると射出成形時の流動性が大きく低下するため好ましくない。

10

【0043】

前記のビニル系樹脂としては、ポリスチレン、スチレン/ブタジエン、(“- / -”は共重合を表す。以下同じ。)、スチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソプレン/スチレン、スチレン/エチレン/ブタジエン/スチレン、ハイインパクトスチレン、スチレン/アクリロニトリル(A S樹脂)、スチレン/アクリロニトリル/スチレン、ポリメタクリル酸メチルアクリレート(P M M A樹脂)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン、スチレン/メタクリル酸メチル/ブタジエン/アクリロニトリル、アクリロニトリル/アクリルゴム/スチレン、アクリロニトリル/エチレン系ゴム/スチレンおよび前記のA S樹脂やP M M A樹脂などのビニル系樹脂をシェル層にしてアクリルゴムなどのゴムをコア層としたコアシェルゴムなどが挙げられる。

20

【0044】

また、無水マレイン酸などの酸無水物やグリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有ビニル系単量体をグラフト重合もしくは共重合されたビニル系樹脂およびエポキシ化剤でエポキシ変性されたビニル系樹脂でも良く、エポキシ化A S樹脂、エポキシ化スチレン/ブタジエン/スチレンおよびエポキシ化スチレン/エチレン/ブタジエン/スチレン、無水マレイン酸/スチレンなどが挙げられ、特にグリシジルメタクリレートやエポキシ化剤でエポキシ変性されたエポキシ化ビニル系樹脂が好ましく用いられる。

30

【0045】

また、エチレンにアクリル樹脂あるいはスチレン樹脂などのビニル系樹脂ユニットをグラフトにより含む高分子化合物も用いることができ、具体例としては、ポリエチレン - g - ポリメタクリル酸メチル(P E - g - P M M A) (“- g -”は、グラフトを表す。以下同じ。)、ポリプロピレン - g - ポリメタクリル酸メチル(P P - g - P M M A)、ポリ(エチレン/プロピレン) - g - ポリメタクリル酸メチル(E P M - g - P M M A)、ポリ(エチレン/アクリル酸エチル) - g - ポリメタクリル酸メチル(E E A - g - P M M A)、ポリ(エチレン/酢酸ビニル) - g - ポリメタクリル酸メチル(E V A - g - P M M A)、ポリ(エチレン/グリシジルメタクリレート) - g - ポリメタクリル酸メチル(E / G M A - g - P M M A)、ポリ(アクリル酸エチル/グリシジルメタクリレート) - g - ポリメタクリル酸メチル(E A / G M A - g - P M M A)、ポリカーボネート - g - ポリメタクリル酸メチル(P C - g - P M M A)、ポリエチレン - g - ポリスチレン(P E - g - P S)、ポリプロピレン - g - ポリスチレン(P P - g - P S)、ポリ(エチレン/プロピレン) - g - ポリスチレン(E P M - g - P S)、ポリ(エチレン/アクリル酸エチル) - g - ポリスチレン(E E A - g - P S)、ポリ(エチレン/酢酸ビニル) - g - ポリスチレン(E V A - g - P S)、ポリ(エチレン/グリシジルメタクリレート) - g - ポリスチレン(E / G M A - g - P S)、ポリ(エチレン/無水マレイン酸) - g - ポリスチレン(E / M A H - g - P S)、ポリ(アクリル酸エチル/グリシジルメタクリレート) - g - ポリスチレン(E A / G M A - g - P S)、ポリ(アクリル酸エチル/無水マレイン酸) - g - ポリスチレン(E A / M A H - g - P S)、ポリカーボネート

40

50

- g - ポリスチレン (P C - g - P S)、ポリエチレン - g - アクリロニトリル / スチレン (P E - g - A S)、ポリプロピレン - g - アクリロニトリル / スチレン (P P - g - A S)、ポリ (エチレン / プロピレン) - g - アクリロニトリル / スチレン (E P M - g - A S)、ポリ (エチレン / アクリル酸エチル) - g - アクリロニトリル / スチレン (E E A - g - A S)、ポリ (エチレン / 酢酸ビニル) - g - アクリロニトリル / スチレン (E V A - g - A S)、ポリ (エチレン / グリシジルメタクリレート) - g - アクリロニトリル / スチレン (E / G M A - g - A S)、ポリ (エチレン / グリシジルメタクリレート) - g - アクリロニトリル / スチレン (E / G M A - g - A S)、ポリ (アクリル酸エチル / 無水マレイン酸) - g - アクリロニトリル / スチレン (E A / M A H - g - A S)、ポリカーボネート - g - アクリロニトリル / スチレン (P C - g - A S) などが挙げられ、とくにポリ (エチレン / グリシジルメタクリレート) - g - ポリメタクリル酸メチル (E / G M A - g - P M M A)、ポリ (エチレン / グリシジルメタクリレート) - g - ポリスチレン (E / G M A - g - P S)、ポリ (エチレン / グリシジルメタクリレート) - g - アクリロニトリル / スチレン (E / G M A - g - A S)、ポリ (エチレン / 無水マレイン酸) - g - ポリスチレン (E / M A H - g - P S) などが好ましい例として挙げられ、エチレンにアクリル樹脂あるいはスチレン樹脂などのビニル系樹脂をグラフトにより含むビニル系樹脂は、1 種または 2 種以上で用いてもよく、先に述べた A S 樹脂や P M M A 樹脂との混合物であっても単品であってもよく、とくに、グリシジルメタクリレートを含むエチレンにアクリル樹脂あるいはスチレン樹脂などのビニル系樹脂ユニットをグラフトにより含む高分子化合物は、エポキシ化ビニル系樹脂として活用することができる。

10

20

【 0 0 4 6 】

エチレンにアクリル樹脂あるいはスチレン樹脂などのビニル系樹脂をグラフトにより含むビニル系樹脂の市販品としては、例えば、日本油脂 (株) 製 " モディパー " などが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

また、ビニル系樹脂は前記の芳香族ポリカーボネート樹脂やポリフェニレンエーテル樹脂よりも難燃性を低下させるため、ビニル系樹脂の配合量は、難燃性の点から、(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂 1 0 0 重量部に対し、1 ~ 1 0 0 重量部、好ましくは 2 ~ 4 5 重量部、より好ましくは 3 ~ 4 0 重量部である。

【 0 0 4 8 】

本発明で使用する (C) 難燃剤とは、樹脂に難燃性を付与する目的で添加される物質であれば特に限定されるものではなく、具体的には、臭素系難燃剤、塩素系難燃剤、リン系難燃剤、窒素化合物系難燃剤、シリコン系難燃剤、無機系難燃剤およびフェノール樹脂などが挙げられ、これら少なくとも一種以上を選択して用いることができる。

30

【 0 0 4 9 】

本発明で用いられる臭素系難燃剤の具体例としては、デカブロモジフェニルオキシド、オクタブロモジフェニルオキシド、テトラブロモジフェニルオキシド、テトラブromo無水フタル酸、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス (2 , 4 , 6 - トリブロモフェノキシ) エタン、エチレンビステトラブromoフタルイミド、ヘキサブromoベンゼン、1 , 1 - スルホニル [3 , 5 - ジブromo - 4 - (2 , 3 - ジブromoプロポキシ)] ベンゼン、ポリジブromoフェニレンオキシド、テトラブromoビスフェノール - S、トリス (2 , 3 - ジブromoプロピル - 1) イソシアヌレート、トリブromoフェノール、トリブromoフェニルアリルエーテル、トリブromoネオペンチルアルコール、ブromo化ポリスチレン、ブromo化ポリエチレン、テトラブromoビスフェノール - A、テトラブromoビスフェノール - A 誘導体、テトラブromoビスフェノール - A - エポキシオリゴマーまたはポリマー、テトラブromoビスフェノール - A - カーボネートオリゴマーまたはポリマー、ブromo化フェノールノボラックエポキシなどのブromo化エポキシ樹脂、テトラブromoビスフェノール - A - ビス (2 - ヒドロキシジエチルエーテル)、テトラブromoビスフェノール - A - ビス (2 , 3 - ジブromoプロピルエーテル)、テトラブromoビスフェノール - A - ビス (アリルエーテル)、テトラブromoシクロオクタン、エチレンビスペンタブromoジフェニル、トリス (トリ

40

50

プロモネオペンチル)ホスフェート、ポリ(ペンタプロモベンジルポリアクリレート)、オクタプロモトリメチルフェニルインダン、ジプロモネオペンチルグリコール、ペンタプロモベンジルポリアクリレート、ジプロモクレジルグリシジルエーテル、N, N' - エチレン - ビス - テトラプロモフタルイミドなどが挙げられる。なかでも、テトラプロムビスフェノール - A - エポキシオリゴマー、テトラプロムビスフェノール - A - カーボネートオリゴマー、プロム化エポキシ樹脂が好ましい。

【0050】

本発明で用いられる塩素系難燃剤の具体例としては、塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレン、パークロロシクロペンタデカン、テトラクロロ無水フタル酸などが挙げられる。

【0051】

本発明で用いられるリン系難燃剤は特に限定されることはなく、通常一般に用いられるリン系難燃剤を用いることができ、代表的にはリン酸エステル、縮合リン酸エステル、ポリリン酸塩などの有機リン系化合物や赤リンなどが挙げられる。

【0052】

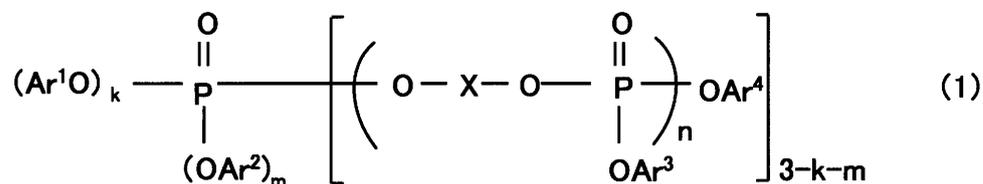
上記のリン酸エステルの具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(フェニルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチルなどを挙げるができる。

【0053】

上記の縮合リン酸エステルとしては、下記(1)式の縮合リン酸エステルを挙げることができる。

【0054】

【化1】



【0055】

(上式において、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴は、同一または相異なる、ハロゲンを含む芳香族基を表す。また、Xは下記の(2)~(4)式から選択される構造を示し、下記(2)~(4)式中、R¹~R⁸は同一または相異なる水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表し、Yは直接結合、O、S、SO₂、C(CH₃)₂、CH₂、CHPhを表し、Phはフェニル基を表す。また、(1)式のnは0以上の整数である。また、(1)式のk、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、かつ(k+m)は0以上2以下の整数である。)なお、かかる芳香族縮合リン酸エステルは、異なるnや、異なる構造を有する芳香族縮合リン酸エステルの混合物であってもよい。

【0056】

10

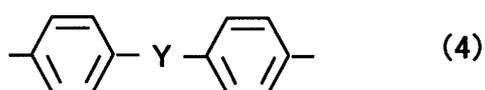
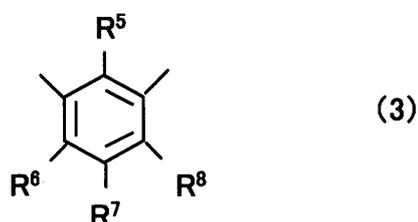
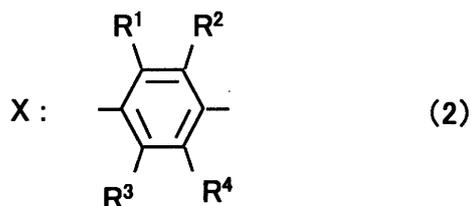
20

30

40

50

【化2】



10

20

【0057】

前記式(1)中、 n は0以上の整数であり、上限は難燃性の点から40以下が好ましい。好ましくは0~10、特に好ましくは0~5である。また k 、 m は、それぞれ0以上2以下の整数であり、かつ $k+m$ は、0以上2以下の整数であるが、好ましくは k 、 m はそれぞれ0以上1以下の整数、特に好ましくは k 、 m はそれぞれ1である。

【0058】

また前記式(2)~(4)中、 $R^1 \sim R^8$ は同一または相異なる水素または炭素数1~5のアルキル基を表す。ここで炭素数1~5のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ネオペンチル基などが挙げられるが、水素、メチル基、エチル基が好ましく、とりわけ水素が好ましい。

30

【0059】

また Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は同一または相異なる、ハロゲンを含有しない芳香族基を表す。かかる芳香族基としては、ベンゼン骨格、ナフタレン骨格、インデン骨格、アントラセン骨格を有する芳香族基が挙げられ、なかでもベンゼン骨格、あるいはナフタレン骨格を有するものが好ましい。これらはハロゲンを含有しない有機残基(好ましくは炭素数1~8の有機残基)で置換されていてもよく、置換基の数にも特に制限はないが、1~3個であることが好ましい。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基などの芳香族基が挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基が好ましく、特にフェニル基、トリル基、キシリル基が好ましい。

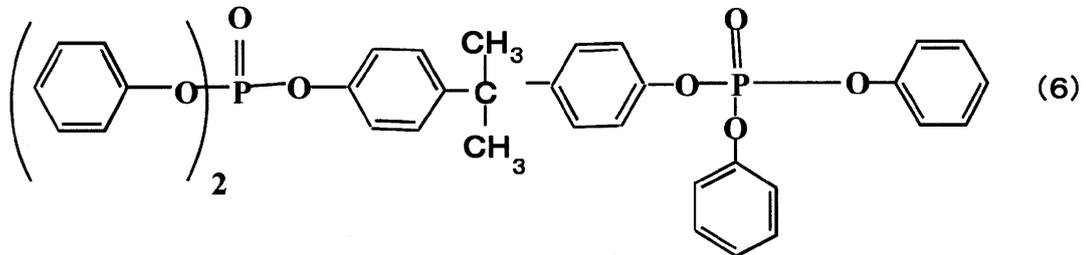
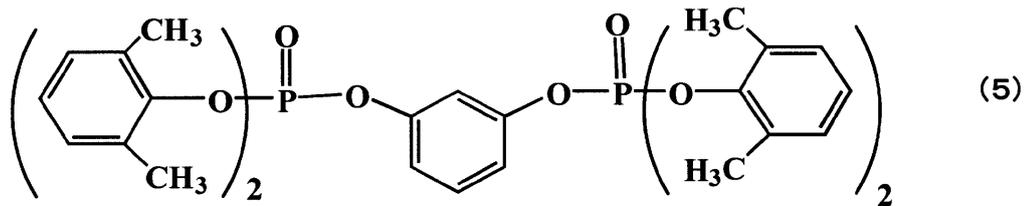
40

【0060】

なかでも下記化合物(5)、(6)が好ましく、特に化合物(5)が好ましい。

【0061】

【化3】



10

【0062】

また、上記の縮合リン酸エステル在市販品としては、大八化学工業(株)社製PX-200、PX-201、PX-130、PX-202、CR-733S、TPP、CR-741、CR747、TCP、TXP、CDP、SH-0890、(株)アデカ社製PFR、FP-500、FP-600、FP-700およびT-1317Fなどから選ばれる1種または2種以上が使用することができ、とくに大八化学工業(株)社製PX-200、CR-741、(株)アデカ社製FP-600などを使用することが得られる成形品の加水分解性や金属汚染性の観点から好ましく用いられる。

20

【0063】

また、ホスファフェナントレン骨格を有するリン系難燃剤も使用することができ、市販品としては、三光(株)社製HCA、HCA-HQ、BCA、SANKO-220、MEster-HP等が挙げられる。

【0064】

また、リン酸、ポリリン酸と周期律表IA族~IVB族の金属、アンモニア、脂肪族アミン、芳香族アミンとの塩からなるポリリン酸塩を挙げることもできる。ポリリン酸塩の代表的な塩として、金属塩としてリチウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、鉄(II)塩、鉄(III)塩、アルミニウム塩など、脂肪族アミン塩としてメチルアミン塩、エチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリエチルアミン塩、エチレンジアミン塩、ピペラジン塩などがあり、芳香族アミン塩としてはピリジン塩、トリアジン塩、メラミン塩、アンモニウム塩などが挙げられる。

30

【0065】

また、赤リンとしては、未処理の赤リンのみでなく、熱硬化性樹脂被膜、金属水酸化物被膜、金属メッキ被膜から成る群より選ばれる1種以上の化合物被膜により処理された赤リンを好ましく使用することができる。熱硬化性樹脂被膜の熱硬化性樹脂としては、赤リンを被膜できる樹脂であれば特に制限はなく、例えば、フェノール-ホルマリン系樹脂、尿素-ホルマリン系樹脂、メラミン-ホルマリン系樹脂、アルキッド系樹脂などが挙げられる。金属水酸化物被膜の金属水酸化物としては、赤リンを被膜できる樹脂であれば特に制限はなく、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンなどを挙げる事ができる。金属メッキ被膜の金属としては、赤リンを被膜できる樹脂であれば特に制限はなく、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Mn、Ti、Zr、Alまたはこれらの合金などが挙げられる。さらに、これらの被膜は2種以上組み合わせ、あるいは2種以上に積層されていてもよい。

40

【0066】

50

上記リン系難燃剤の中でも、縮合リン酸エステル、ポリリン酸塩、赤リンが好ましく、縮合リン酸エステル、ポリリン酸塩が特に好ましく、縮合リン酸エステルがさらに好ましく、芳香族縮合リン酸エステルが特に好ましい。

【 0 0 6 7 】

上記の窒素化合物系難燃剤としては、脂肪族アミン化合物、芳香族アミン化合物、含窒素複素環化合物、シアン化合物、脂肪族アミドや芳香族アミド、尿素、チオ尿素、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミンおよびホスファゼン化合物などを挙げることができる。

【 0 0 6 8 】

前記の脂肪族アミンとしては、エチルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、ブチレンジアミン、トリエチレントトラミン、1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、1, 2 - ジアミノシクロオクタンなどを挙げることができる。

【 0 0 6 9 】

前記の芳香族アミンとしては、アニリン、フェニレンジアミンなどを挙げることができる。

【 0 0 7 0 】

前記の含窒素複素環化合物としては、尿酸、アデニン、グアニン、2, 6 - ジアミノプリン、2, 4, 6 - トリアミノピリジン、トリアジン化合物などを挙げることができる。

【 0 0 7 1 】

前記のシアン化合物としては、ジシアンジアミドなどを挙げることができる。また、前記の脂肪族アミドや芳香族アミドとしては、N, N - ジメチルアセトアミドやN, N - ジフェニルアセトアミドなどを挙げることができ、さらにはリン原子と窒素原子を含む構造を有するリン酸エステルアミドを挙げることができ、リン酸エステルアミドは高い融点を持つ常温で粉末状の物質であり、配合時のハンドリング性に優れ、熱変形温度の高い難燃性ポリエステル樹脂が得られ、市販品としては、四国化成(株)社製SP - 703などが好ましく用いられる。

【 0 0 7 2 】

前記のポリリン酸アンモニウムとしては、ポリリン酸アンモニウム、メラミン変性ポリリン酸アンモニウム、およびカルバミルポリリン酸アンモニウムなどが挙げられ、熱硬化性を示すフェノール樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、およびユリア樹脂などの熱硬化性樹脂などによって被覆されていても良く、1種で用いても2種以上で用いても良い。

【 0 0 7 3 】

前記のポリリン酸メラミンとしては、リン酸メラミンやピロリン酸メラミンなどのポリリン酸メラミンが挙げられ、1種で用いても2種以上で用いても良い。

【 0 0 7 4 】

前記のホスファゼン化合物としては、ホスホニトリル線状ポリマー及び/または環状ポリマーであり、特に直鎖状のフェノキシホスファゼンを主成分とするものが好ましく用いられ、前記のホスホニトリル線状ポリマー及び/または環状ポリマーは、著者梶原『ホスファゼン化合物の合成と応用』などに記載されている公知の方法で合成することができ、例えば、りん源として五塩化リンあるいは三塩化リン、窒素源として塩化アンモニウムあるいはアンモニアガスを公知の方法で反応させて(環状物を精製してもよい)、得られた物質をアルコール、フェノールおよびアミン類で置換することで合成することができる。

【 0 0 7 5 】

前記の含窒素複素環化合物において例示したトリアジン化合物は、トリアジン骨格を有する含窒素複素環化合物であり、トリアジン、メラミン、ベンゾグアナミン、メチルグアナミン、シアヌル酸、メラミンシアヌレート、メラミンイソシアヌレート、トリメチルトリアジン、トリフェニルトリアジン、アメリン、アメリド、チオシアヌル酸、ジアミノメルカプトトリアジン、ジアミノメチルトリアジン、ジアミノフェニルトリアジン、ジアミノイソプロポキシトリアジンなどを挙げることができ、メラミンシアヌレートとメラミン

10

20

30

40

50

イソシアヌレートが好ましく用いられる。前記のメラミンシアヌレートまたはメラミンイソシアヌレートとしては、シアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン化合物との付加物が好ましく、通常は1対1（モル比）、場合により1対2（モル比）の組成を有する付加物を挙げることができる。また、公知の方法で製造されるが、例えば、メラミンとシアヌール酸またはイソシアヌール酸の混合物を水スラリーとし、良く混合して両者の塩を微粒子状に形成させた後、このスラリーを濾過、乾燥後に一般には粉末状で得られる。また、上記の塩は完全に純粋である必要は無く、多少未反応のメラミンないしシアヌール酸、イソシアヌール酸が残存していても良い。また、分散性が悪い場合には、トリス（
-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートなどの分散剤やポリビニルアルコールおよびシリカなどの金属酸化物などの公知の表面処理剤などを併用してもよい。また、樹脂に配合される前の平均粒径は、成形品の難燃性、機械的強度、表面性の点から100～0.1μmが好ましく、好ましくは50～0.5μmであり、さらに好ましくは10～1μmであり、平均粒径はレーザーマイクロサイザー法による累積分布50%粒子径で測定される平均粒径である。

10

【0076】

前記の窒素化合物系難燃剤の中では、ポリリン酸メラミン、ホスファゼン化合物およびメラミンシアヌレートなどのトリアジン化合物が好ましい。

【0077】

上記のシリコン系難燃剤としては、シリコン樹脂、シリコンオイルを挙げることができる。前記シリコン樹脂は、 SiO_2 、 R_2SiO_3 、 R_2SiO 、 $R_3SiO_{1/2}$ の構造単位を組み合わせてできる三次元網状構造を有する樹脂などを挙げることができる。ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、または、フェニル基、ベンジル基等の芳香族基、または上記置換基にビニル基を含有した置換基を示す。前記シリコンオイルは、ポリジメチルシロキサン、およびポリジメチルシロキサンの側鎖あるいは末端の少なくとも1つのメチル基が、水素元素、アルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、アミノ基、エポキシ基、ポリエーテル基、カルボキシル基、メルカプト基、クロロアルキル基、アルキル高級アルコールエステル基、アルコール基、アラルキル基、ビニル基、またはトリフロロメチル基の選ばれる少なくとも1つの基により変性された変性ポリシロキサン、またはこれらの混合物を挙げることができる。

20

【0078】

上記のその他の無機系難燃剤としては、水酸化マグネシウム水和物、水酸化アルミニウム水和物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、ヒドロキシル酸亜鉛、スズ酸亜鉛、メタスズ酸、酸化スズ、酸化スズ塩、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、硼酸カルシウム水和物、硼酸亜鉛、硼酸亜鉛水和物、水酸化亜鉛酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化第一錫、酸化第二スズ、ホウ酸アンモニウム、オクタモリブデン酸アンモニウム、タングステン酸の金属塩、タングステンとメタロイドとの複合酸化物酸、スルファミン酸アンモニウム、臭化アンモニウム、ジルコニウム系化合物、グアニジン系化合物、フッ素系化合物、黒鉛、膨潤性黒鉛などを挙げることができる。中でも、水酸化マグネシウム、フッ素系化合物、膨潤性黒鉛が好ましい。

30

【0079】

上記のフェノール樹脂とは、燃焼時に表面に移動し、炭化層形成を助ける難燃助剤として効果があり、上記のリン系難燃剤、窒素化合物系難燃剤、シリコン系難燃剤およびその他の無機系難燃剤から選択される少なくとも1種以上と共に併用して好ましく用いられる。また、フェノール樹脂としては、フェノール性水酸基を複数有する高分子であれば任意であり、例えばノボラック型、レゾール型および熱反応型の樹脂、あるいはこれらを変性した樹脂が挙げられる。これらは硬化剤未添加の未硬化樹脂、半硬化樹脂、あるいは硬化樹脂であってもよい。中でも、硬化剤未添加で、非熱反応性であるノボラック型フェノール樹脂またはメラミン変性ノボラック型フェノール樹脂が難燃性、機械特性、経済性の点で好ましい。

40

【0080】

50

また、形状は特に制限されず、粉碎品、粒状、フレーク状、粉末状、針状、液状などいずれも使用でき、必要に応じ、1種または2種以上使用することができる。また、フェノール系樹脂は特に限定するものではなく市販されているものなどが用いられる。例えば、ノボラック型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1:0.7~1:0.9となるような比率で反応槽に仕込み、更にシュウ酸、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸等の触媒を加えた後、加熱し、所定の時間還流反応を行う。生成した水を除去するため真空脱水あるいは静置脱水し、更に残っている水と未反応のフェノール類を除去する方法により得ることができる。これらの樹脂あるいは複数の原料成分を用いることにより得られる共縮合フェノール樹脂は単独あるいは二種以上用いることができる。

【0081】

また、レゾール型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1:1~1:2となるような比率で反応槽に仕込み、水酸化ナトリウム、アンモニア水、その他の塩基性物質などの触媒を加えた後、ノボラック型フェノール樹脂と同様の反応および処理をして得ることができる。

【0082】

ここで、フェノール類としてはフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、チモール、p-tert-ブチルフェノール、tert-ブチルカテコール、カテコール、イソオイゲノール、o-メトキシフェノール、4,4'-ジヒドロキシフェニル-2,2-プロパン、サルチル酸イソアミル、サルチル酸ベンジル、サルチル酸メチル、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。これらのフェノール類は一種または二種以上用いることができる。一方、アルデヒド類としてはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレン、トリオキサン等が挙げられる。これらのアルデヒド類は必要に応じて一種または二種以上用いることができる。

【0083】

フェノール樹脂の分子量は、特に限定されないが好ましくは数平均分子量で200~2,000であり、特に400~1,500の範囲のものが機械的物性、流動性、経済性に優れ好ましい。なおフェノール系樹脂の分子量は、テトラヒドラフラン溶液、ポリスチレン標準サンプルを使用することによりゲルパーミエションクロマトグラフィー法で測定できる。

【0084】

上記難燃剤の中では、リン系難燃剤、窒素化合物系難燃剤、シリコーン系難燃剤、その他の無機系難燃剤およびフェノール樹脂から選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましく、リン系難燃剤、窒素化合物系難燃剤、シリコーン系難燃剤、その他の無機系難燃剤およびフェノール樹脂から選択される少なくとも2種を組み合わせ用いることがさらに好ましい。

【0085】

また、リン系難燃剤と併用する窒素化合物系難燃剤としては含窒素複素環化合物が好ましく、中でもトリアジン化合物が好ましく、さらにメラミンシアヌレートが好ましい。また、リン系難燃剤と併用するシリコーン系難燃剤としてはシリコーン樹脂が好ましい。また、リン系難燃剤と併用するその他の無機系難燃剤としてはホウ酸亜鉛または膨潤性黒鉛が好ましい。

【0086】

また、リン系難燃剤と窒素化合物系難燃剤、シリコーン系難燃剤またはその他の無機系難燃剤を併用する場合、リン系難燃剤100重量部に対して、窒素化合物系難燃剤、シリコーン系難燃剤またはその他の無機系難燃剤を100~1重量部用いることが好ましい。

【0087】

リン系難燃剤としては、縮合リン酸エステル、ポリリン酸塩、赤リンの何れか1種以上、なかでも縮合リン酸エステル、ポリリン酸塩の何れか1種以上が好ましい。また、縮合リン酸エステルと窒素化合物系難燃剤を併用するか、ポリリン酸塩と窒素化合物系難燃剤を併用することがさらに好ましく、窒素化合物系難燃剤を縮合リン酸エステルやポリリン

10

20

30

40

50

酸塩よりも少ない量で用いることが難燃効果が高く好ましい。窒素化合物系難燃剤としては、メラミンシアヌレートが好ましい。

【0088】

また、(C)難燃剤の添加量は、難燃性、加水分解性、および金属汚染の点から、本発明の(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、1~100重量部、好ましくは2~80重量部、より好ましくは3~60重量部である。上記難燃剤は、1種で用いても、2種以上併用して用いてもかまわない。

【0089】

本発明で使用する(D)3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物とは、本発明の難燃性熱可塑性ポリエステルの流動性を向上させるために必要な成分であり、低分子化合物であってもよいし、重合体であってもよい。また、3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物としては、3官能性化合物、4官能性化合物および5官能性化合物などの3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物であれば、いずれでも好ましく用いられる。また、3つ以上の官能基の官能基とは、水酸基、アルデヒド基、カルボン酸基、スルホ基、アミノ基、グリシジル基、イソシアネート基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、オキサジン基、エステル基、アミド基、シラノール基、シリルエーテル基から選択された少なくとも1種類以上であることが好ましく、これらの中から同一あるいは異なる3つ以上の官能基を有していることが好ましく、とくに流動性、機械物性、耐久性、耐熱性および生産性の点で、同一の官能基であることが好ましい。

【0090】

また、(D)3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物のアルキレンオキシド単位の好ましい例として、炭素原子数1~4である脂肪族アルキレンオキシド単位が有効であり、具体例としてはメチレンオキシド単位、エチレンオキシド単位、トリメチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位、テトラメチレンオキシド単位、1,2-ブチレンオキシド単位、2,3-ブチレンオキシド単位若しくはイソブチレンオキシド単位などを挙げることができ、本発明においては、特に、流動性、リサイクル性、耐久性、耐熱性および機械物性に優れるという点で、アルキレンオキシド単位としてエチレンオキシド単位又はプロピレンオキシド単位が含まれる化合物を使用するのが好ましく、耐加水分解性および靱性(引張破断伸度)に優れるという点で、プロピレンオキシド単位が含まれる化合物を使用することが特に好ましく、アルキレンオキシド単位数については、流動性および機械物性に優れるという点で、1官能基当たりのアルキレンオキシド単位が0.1~20であることが好ましく、0.5~10であることがより好ましく、1~5であることがさらに好ましい。

【0091】

(D)3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物の好ましい例として、官能基が水酸基の場合は、(ポリ)オキシメチレングリセリン、(ポリ)オキシエチレングリセリン、(ポリ)オキシトリメチレングリセリン、(ポリ)オキシプロピレングリセリン、(ポリ)オキシエチレン-(ポリ)オキシプロピレングリセリン、(ポリ)オキシテトラメチレングリセリン、(ポリ)オキシメチレンジグリセリン、(ポリ)オキシエチレンジグリセリン、(ポリ)オキシトリメチレンジグリセリン、(ポリ)オキシプロピレンジグリセリン、(ポリ)オキシメチレントリメチロールプロパン、(ポリ)オキシエチレントリメチロールプロパン、(ポリ)オキシトリメチレントリメチロールプロパン、(ポリ)オキシプロピレントリメチロールプロパン、(ポリ)オキシエチレン-(ポリ)オキシプロピレントリメチロールプロパン、(ポリ)オキシテトラメチレントリメチロールプロパン、(ポリ)オキシメチレンジトリメチロールプロパン、(ポリ)オキシエチレンジトリメチロールプロパン、(ポリ)オキシトリメチレンジトリメチロールプロパン、(ポリ)オキシプロピレンジトリメチロールプロパン、(ポリ)オキシメチレンペンタエリスリトール、(ポリ)オキシエチレンペンタエリスリトール

ル、(ポリ)オキシトリメチレンペンタエリスリトール、(ポリ)オキシプロピレンペンタエリスリトール、(ポリ)オキシエチレン-(ポリ)オキシプロピレンペンタエリスリトール、(ポリ)オキシテトラメチレンペンタエリスリトール、(ポリ)オキシメチレンジペンタエリスリトール、(ポリ)オキシエチレンジペンタエリスリトール、(ポリ)オキシトリメチレンジペンタエリスリトール、(ポリ)オキシプロピレンジペンタエリスリトール、(ポリ)オキシメチレングルコース、(ポリ)オキシエチレングルコース、(ポリ)オキシトリメチレングルコース、(ポリ)オキシプロピレングルコース、(ポリ)オキシエチレン-(ポリ)オキシプロピレングルコース、(ポリ)オキシテトラメチレングルコース等を挙げることができる。

【0092】

(D) 3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物の好ましい例として、官能基がカルボン酸の場合は、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む2-メチルプロパン-1, 2, 3-トリスカルボン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む2-メチルプロパン-1, 2, 3-トリスカルボン酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む2-メチルプロパン-1, 2, 3-トリスカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む2-メチルプロパン-1, 2, 3-トリスカルボン酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む2-メチルプロパン-1, 2, 3-トリスカルボン酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むトリメシ酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むトリメシ酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むトリメシ酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むトリメシ酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むトリメシ酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むヘミメリット酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むヘミメリット酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むヘミメリット酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むヘミメリット酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むヘミメリット酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むピロメリット酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むピロメリット酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むピロメリット酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むピロメリット酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むピロメリット酸、(ポリ)メチレンオキシド単位を含むシクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むシクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含むシクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むシクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含むシクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

また、(D)成分の3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物の好ましい例として、官能基がアミノ基の場合は(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 2, 3-トリアミノプロパン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 2, 3-トリアミノプロパン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 2, 3-トリアミノプロパン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 2, 3-トリアミノプロパン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 2, 3-トリアミノプロパン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 2, 3-トリアミノ-2-メチルプロパン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 2, 3-トリアミノ-2-メチルプロパン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 2, 3-トリアミノ-2-メチルプロパン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 2, 3-トリアミノ-2-メチルプロパン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 2, 3-トリアミノ-2-メチルプロパン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノブタン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノブタン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノブタン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノブタン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノブタン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 2, 3, 4-テトラミノブタン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 2, 3, 4-テトラミノブタン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 2, 3, 4-テトラミノブタン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 2, 3, 4-テトラミノブタン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 2, 3, 4-テトラミノブタン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 2, 4, 5-テトラミノシクロヘキサン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 2, 4, 5-テトラミノシクロヘキサン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4, 5-テトラミノシクロヘキサン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 2, 4, 5-テトラミノシクロヘキサン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4, 5-テトラミノシクロヘキサン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノベンゼン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノベンゼン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノベンゼン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノベンゼン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノベンゼン、(ポリ)メチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノベンゼン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノベンゼン、(ポリ)トリメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノベンゼン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノベンゼン、(ポリ)テトラメチレンオキシド単位を含む1, 2, 4-トリアミノベンゼン等を挙げることができる。

【 0 0 9 4 】

(D)3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物の好ましい例として、官能基がエステル基の場合は、脂肪族酸エステルまたは芳香族酸エステルやエステル誘導体などが挙げられる。

【 0 0 9 5 】

(D)3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコー

10

20

30

40

50

ル化合物の好ましい例として、官能基がアミド基の場合は、アミド誘導体などが挙げられる。

【0096】

また、難燃性ポリエステル樹脂組成物の流動性の点から、(D) 3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物の特に好ましい例として、官能基が水酸基の場合は、(ポリ)オキシエチレングリセリン、(ポリ)オキシプロピレングリセリン、(ポリ)オキシエチレンジグリセリン、(ポリ)オキシプロピレンジグリセリン、(ポリ)オキシエチレントリメチロールプロパン、(ポリ)オキシプロピレントリメチロールプロパン、(ポリ)オキシエチレンジトリメチロールプロパン、(ポリ)オキシプロピレンジトリメチロールプロパン、(ポリ)オキシエチレンペンタエリスリトール、(ポリ)オキシプロピレンペンタエリスリトール、(ポリ)オキシエチレンジペンタエリスリトール、(ポリ)オキシプロピレンジペンタエリスリトールが挙げられ、官能基がカルボン酸の場合は、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むトリメリット酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むトリメシン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むトリメシン酸、(ポリ)エチレンオキシド単位を含むシクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含むシクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸が挙げられ、官能基がアミノ基の場合は(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 2, 3-トリアミノプロパン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 2, 3-トリアミノプロパン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、(ポリ)エチレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノベンゼン、(ポリ)プロピレンオキシド単位を含む1, 3, 5-トリアミノベンゼンが挙げられる。

【0097】

本発明で用いる(D) 3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物は、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂と反応し、(A)成分の主鎖および側鎖に導入されていても良く、(A)成分と反応せずに、配合時の構造を保っていても良い。

【0098】

本発明で用いる(D) 3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物の粘度は、25において15000 m・Pa以下であることが好ましく、流動性、機械物性の点から5000 m・Pa以下であることがさらに好ましく、2000 m・Pa以下であることが特に好ましい。下限は特にないが、成形時のブリード性の点から100 m・Pa以上であることが好ましい。25における粘度が15000 m・Paよりも大きいと流動性改良効果が不十分であるため好ましくない。

【0099】

本発明で用いる(D) 3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物の分子量または重量平均分子量(Mw)は、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定され、ポリメチルメタクリレート(PMMA)換算値で数値化された値が、流動性の点で、50~10000の範囲であることが好ましく、150~8000の範囲であることがより好ましく、200~6000の範囲であることがさらに好ましい。

【0100】

本発明で用いる(D) 3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物の含水分は1%以下であることが好ましい。より好ましくは含水分0.5%以下であり、さらに好ましくは0.1%以下である。(B)成分の含水分の下限は特にない。含水分が1%よりも高いと機械物性の低下を引き起こすため好ましくない。

10

20

30

40

50

【0101】

本発明における(D)3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物の配合量は、(A)成分100重量部に対し、0.01~10重量部の範囲であることが必須であり、流動性と機械特性の観点から、0.05~8重量部の範囲で配合することが好ましく、0.1~5重量部の範囲で配合することがより好ましく、0.2~4重量部の範囲で配合することがさらに好ましい。

【0102】

本発明で使用する(E)繊維強化材とは、ガラス繊維、アラミド繊維、および炭素繊維などが挙げられる。上記のガラス繊維としては、チョップドストランドタイプやロービングタイプのガラス繊維でありアミノシラン化合物やエポキシシラン化合物などのシランカップリング剤および/またはウレタン、酢酸ビニル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ノボラック系エポキシ化合物などの一種以上のエポキシ化合物などを含有した集束剤で処理されたガラス繊維が好ましく用いられる。また、上記のシランカップリング剤および/または集束剤はエマルジョン液で使用されていても良い。

10

【0103】

また、(E)繊維強化材は本発明組成物の機械強度を向上させるのに大きな効果があり、その配合量は、射出成形時の流動性と射出成形機や金型の耐久性の点から、本発明の(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、1~150重量部、好ましくは2~130重量部、より好ましくは3~110重量部である。

【0104】

また、本発明においては、さらに繊維強化材以外の無機充填剤を配合することができ、本発明の成形品の結晶化特性、耐アーク性、異方性、機械強度、難燃性あるいは熱変形温度などの一部を改良するものであり、とくに、異方性に効果があるためソリの少ない成形品が得られる。かかる繊維強化材以外の無機充填剤としては、限定されるものではないが針状、粒状、粉末状および層状の無機充填剤が挙げられ、具体例としては、ガラスビーズ、ミルドファイバー、ガラスフレーク、チタン酸カリウスイスカー、硫酸カルシウムウスイスカー、ワラストナイト、シリカ、カオリン、タルク、スメクタイト系粘土鉱物(モンモリロナイト、ヘクトライト)、パーミキュライト、マイカ、フッ素テニオライト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウム、およびドロマイトなどが挙げられ、一種以上で用いられる。とくに、ガラスビーズ、ガラスフレーク、カオリン、タルクおよびマイカを用いた場合は、異方性に効果があるためソリの少ない成形品が得られる。

20

30

【0105】

また、上記の繊維強化材以外の無機充填剤には、カップリング剤処理、エポキシ化合物、あるいはイオン化処理などの表面処理が行われていても良い。また、粒状、粉末状および層状の無機充填剤の平均粒径は衝撃強度の点から0.1~20 μm であることが好ましく、特に0.2~10 μm であることが好ましい。また、繊維強化材以外の無機充填剤の配合量は、成形時の流動性と成形機や金型の耐久性の点から繊維強化剤の配合量と合わせて1~150重量部を越えない量が好ましい。

【0106】

本発明で使用する(F)エポキシ化合物とは、グリシジルエステル化合物、グリシジルエーテル化合物、およびグリシジルエステルエーテル化合物が挙げられ、これらは一種以上で用いることができる。

40

【0107】

また、前記のグリシジルエステル化合物としては、限定されるものではないが、具体例として、安息香酸グリシジルエステル、tBu-安息香酸グリシジルエステル、p-トルイル酸グリシジルエステル、シクロヘキサンカルボン酸グリシジルエステル、ペラルゴン酸グリシジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、ラウリン酸グリシジルエステル、パルミチン酸グリシジルエステル、ベヘン酸グリシジルエステル、パーサティック酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル、リノール酸グリシジルエステル、リノレイン酸グリシジルエステル、ベヘノール酸グリシジルエステル、ステアロール酸グリ

50

シジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、ピ安息香酸ジグリシジルエステル、メチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、ドデカンジオン酸ジグリシジルエステル、オクタデカンジカルボン酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル、ピロメリット酸テトラグリシジルエステルなどが挙げられ、これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0108】

また、前記のグリシジルエーテル化合物としては、限定されるものではないが、具体例として、フェニルグリシジルエーテル、P-フェニルフェニルグリシジルエーテル、1,4-ビス(, -エポキシプロポキシ)ブタン、1,6-ビス(, -エポキシプロポキシ)ヘキサン、1,4-ビス(, -エポキシプロポキシ)ベンゼン、1-(, -エポキシプロポキシ)-2-エトキシエタン、1-(, -エポキシプロポキシ)-2-ベンジルオキシエタン、2,2-ビス-[(, -エポキシプロポキシ)フェニル]プロパンおよびビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタンなどのその他のビスフェノールとエピクロロヒドリンの反応で得られるジグリシジルエーテルなどが挙げられ、これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0109】

好ましく用いられる(F)エポキシ化合物としては、単官能のグリシジルエステル化合物とグリシジルエーテル化合物を併用したエポキシ化合物あるいは単官能のグリシジルエステル化合物、さらに好ましくは、単官能のグリシジルエステル化合物が得られる組成物の粘度安定性と耐加水分解性のバランスに優れている。また、(F)エポキシ化合物のエポキシ当量は、500未満のエポキシ化合物が好ましく、さらにはエポキシ当量400未満のエポキシ化合物が特に好ましい。ここで、エポキシ当量とは、1グラム当量のエポキシ基を含むエポキシ化合物のグラム数が500未満のエポキシ化合物であり、エポキシ当量は、エポキシ化合物をピリジンに溶解し、0.05N塩酸を加え45で加熱後、指示薬にチモールブルーとクレゾールレッドの混合液を用い、0.05N苛性ソーダで逆滴定する方法により求めることができる。

【0110】

また、(F)エポキシ化合物は本発明の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の加水分解性を向上させることに大きな効果があり、(F)エポキシ化合物の配合量は機械特性と耐加水分解性の面から、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、0.1~10重量部、好ましくは0.2~9重量部、より好ましくは0.3~8重量部である。

【0111】

本発明においては、さらに耐加水分解性改良を目的に、オキサゾリン化合物、およびカルボジイミド化合物などを配合でき、(F)エポキシ化合物を超えない範囲の配合量で、(F)エポキシ化合物と併用して用いることが好ましい。

【0112】

本発明で使用する(G)アルカリ土類金属化合物とは、マグネシウム、カルシウム、およびバリウムなどのアルカリ土類金属の化合物が好ましく挙げられる。また、前記のアルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、リン酸塩等の無機酸塩、酢酸塩、乳酸塩、オレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびモンタン酸などの有機酸塩が挙げられる。また、前記のアルカリ土類金属化合物具体例としては、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、乳酸マグネシウム、乳酸カルシウム、乳酸バリウム、さらにはオレイン酸、パルミチン酸

10

20

30

40

50

、ステアリン酸およびモンタン酸などの有機酸のマグネシウム塩、カルシウム塩、およびバリウム塩などが挙げられる。この中で、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩が好ましく用いられ、特に、水酸化マグネシウムおよび炭酸カルシウムが好ましく用いられ、より好ましくは炭酸カルシウムが用いられる。かかるアルカリ土類金属は1種または2種以上で用いることができる。また、上記の炭酸カルシウムは製造方法により、コロライド炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、湿式粉碎微粉重質炭酸カルシウム、湿式重質炭酸カルシウム（白亜）などが知られており、いずれも本発明に包含される。これらのアルカリ土類金属化合物は、シランカップリング剤、有機物および無機物などのも一種以上の表面処理剤で処理されていても良く、形状は粉末状、板状あるいは繊維状であっても構わないが、10 μm以下の粉末状で用いることが分散性などから好ましい。さらに粒径が細かいと加水分解性の向上効果が大きく好ましい。

10

【0113】

また、(G)アルカリ土類金属化合物を配合する効果としては、非ハロゲン難燃剤として有効な(C)難燃剤の中のリン系難燃剤を用いた場合、分解したリン酸により(A)成分が加水分解され易いため、耐加水分解性に劣るという欠点を有しているが、(G)アルカリ土類金属化合物を添加することにより、前記の加水分解されたリン酸エステル結合から生じる酸をトラップすることによって加水分解性を向上しているものと推定される。一般に、ポリエステルは加水分解は酸やアルカリが触媒となって加速されることが知られている。アルカリ金属化合物は、アルカリ性を有する場合が多く通常はポリエステルの加水分解を促進するため、その添加は好ましくない。従って、本発明のアルカリ土類金属化合物は、中性状態では水に難溶性であり、リン酸エステルが分解して系が酸性になった場合に酸性環境下で溶解し中和作用を示すものが好ましく用いられる。中性状態の溶解度は、例えば化学便覧、丸善株式会社発行（昭和41年）等の便覧に記載されており、水への溶解度が1g/100g水以下が好ましく、さらに好ましくは 10^{-1} g/100g水以下、特に好ましくは 10^{-2} g/100g水以下である。ちなみに最も好ましく用いられる炭酸カルシウムの水に対する溶解度は 5.2×10^{-3} g/100g水以下である。

20

【0114】

さらには、(F)エポキシ化合物と(G)アルカリ土類金属化合物を併用して用いることで極めて高い耐加水分解性向上と金属汚染性の改良効果が得られる。

【0115】

また、(G)アルカリ土類金属化合物の配合量は、機械特性と耐加水分解性の点から、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、0.1~10重量部、好ましくは0.2~9重量部、より好ましくは0.3~8重量部である。

30

【0116】

本発明で使用する(H)フッ素系化合物とは、物質分子中にフッ素を含有する化合物であり、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、(テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体、(テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル)共重合体、(テトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体、(ヘキサフルオロプロピレン/プロピレン)共重合体、ポリビニリデンフルオライド、(ビニリデンフルオライド/エチレン)共重合体などが挙げられるが、中でもポリテトラフルオロエチレン、(テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル)共重合体、(テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体、(テトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体、ポリビニリデンフルオライドが好ましく、特にポリテトラフルオロエチレン、(テトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体が好ましい。

40

【0117】

また、(H)フッ素系化合物を配合する効果として、燃焼時の難燃性樹脂組成物が溶融落下することを抑制し、さらに難燃性を向上させることができる。また、(H)フッ素系化合物を配合する場合の配合量は、難燃性と機械特性の点から、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、0.05~10重量部、好ましくは0.1~9重量部、よ

50

り好ましくは0.2～8重量部である。

【0118】

本発明においては、さらに本発明の組成物が長期間高温にさらされても極めて良好な耐熱エージング性を与える安定剤としてヒンダードフェノール系酸化防止剤および/またはホスファイト系酸化防止剤を配合でき、ヒンダードフェノール系酸化防止剤および/またはホスファイト系酸化防止剤を配合する場合の配合量は、耐熱エージング性と難燃性の点から、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、0.01～5重量部、好ましくは0.02～4重量部、より好ましくは0.03～3重量部である。

【0119】

また、前記のヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、ビスもしくはトリス(3-t-ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、N,N'-トリメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)などが挙げられる。

【0120】

また、前記のホスファイト系安定剤との例としては、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルオスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、アルキルアリル系ホスファイト、トリアルキルホスファイト、トリアリルホスファイト、ペンタエリスリトール系ホスファイト化合物などが挙げられる。

【0121】

本発明においては、さらに滑剤を一種以上添加することにより成形時の離型性を改良することが可能である。かかる滑剤としては、ステアリン酸カルウシム、ステアリン酸バリウムなどの金属石鹸、脂肪酸エステル、脂肪酸エステルの塩(一部を塩にした物も含む)、エチレンビスステアロアמידなどの脂肪酸アミド、エチレンジアミンとステアリン酸およびセバシン酸からなる重縮合物あるいはフェニレンジアミンとステアリン酸およびセバシン酸の重縮合物からなる脂肪酸アミド、ポリアルキレンワックス、酸無水物変性ポリアルキレンワックスおよび上記の滑剤とフッ素系樹脂やフッ素系化合物の混合物が挙げられるがこれに限定されるものではない。滑剤を配合する場合の添加量は、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、0.01～5重量部、好ましくは0.02～4重量部、より好ましくは0.03～3重量部である。

【0122】

本発明においては、さらに、カーボンブラック、酸化チタン、および種々の色の顔料や染料を1種以上配合することにより種々の色に樹脂を調色、耐候(光)性、および導電性を改良することも可能であり、顔料や染料の配合量は、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、0.01～5重量部、好ましくは0.02～4重量部、より好ましくは0.03～3重量部である。

【0123】

また、前記のカーボンブラックとしては、限定されるものではないが、チャンネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック、アントラセンブラック、油煙、松煙、および、黒鉛などが挙げられ、平均粒径500nm以下、ジブチルフタレート吸油量50～400cm³/100gのカーボンブラックが好ましく用いられ、処理剤として酸化ア

10

20

30

40

50

ルミニウム、酸化珪素、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、ポリオール、シランカップリング剤などで処理されていても良い。

【0124】

また、上記の酸化チタンとしては、ルチル形、あるいはアナターゼ形などの結晶形を持ち、平均粒子径5 μm以下の酸化チタンが好ましく用いられ、処理剤として酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、ポリオール、シランカップリング剤などで処理されていても良い。また、上記のカーボンブラック、酸化チタン、および種々の色の顔料や染料は、本発明の難燃性樹脂組成物との分散性向上や製造時のハンドリング性の向上のため、種々の熱可塑性樹脂と熔融ブレンドあるいは単にブレンドした混合材料として用いても良い。とくに、前記の熱可塑性樹脂としては、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂が好ましく用いられる。

10

【0125】

さらに、本発明の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物および成形品に対して本発明の目的を損なわない範囲で、イオウ系酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、および帯電防止剤などの公知の添加剤や前記以外の熱可塑性樹脂を1種以上配合された材料も用いることができる。

【0126】

本発明の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる機械機構部品、電気電子部品または自動車部品の成形品とは、本発明の難燃性、機械特性、および射出成形性に優れる特徴を活かした成形品であり、機械機構部品、電気・電子部品、自動車部品の具体的な成形品としては、ブレーカー、電磁開閉器、フォーカスケース、フライバックトランス、複写機やプリンターの定着機用成形品、一般家庭電化製品、OA機器などのハウジング、バリコンケース部品、各種端子板、変成器、プリント配線板、ハウジング、端子ブロック、コイルピン、コネクタ、リレー、ディスクドライブシャーシー、トランス、スイッチ部品、コンセント部品、モーター部品、ソケット、プラグ、コンデンサー、各種ケース類、抵抗器、金属端子や導線が組み込まれる電気・電子部品、コンピューター関連部品、音響部品などの音声部品、照明部品、電信・電話機器関連部品、エアコン部品、VTRやテレビなどの家電部品、複写機用部品、ファクシミリ用部品、光学機器用部品、自動車点火装置部品、自動車用コネクタ、および各種自動車用電装部品などの成形品が挙げられる。

20

30

【0127】

本発明の特定の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形品は、通常公知の方法で製造される。例えば、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂と、(B)(A)成分以外の熱可塑性樹脂である芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂およびビニル系樹脂から選ばれる一種以上の樹脂、(C)難燃剤および(D)3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物、さらには、必要に応じて(E)繊維強化材、(F)エポキシ化合物、(G)アルカリ土類金属化合物、および(H)フッ素系化合物、さらに必要に応じて繊維強化材以外の無機充填剤、エチレン(共)重合体、耐加水分解性改良材、ヒンダードフェノール系酸化防止剤および/またはホスファイト系酸化防止剤、滑剤およびさらに必要に応じてその他の必要な添加剤や顔料や染料などの着色剤を予備混合して、またはせずに押出機などに供給して十分熔融混練することにより本発明の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物が調製される。

40

【0128】

上記の予備混合の例として、ドライブレンドするだけでも可能であるが、タンブラー、リボンミキサーおよびヘンシェルミキサー等の機械的な混合装置を用いて混合することが挙げられる。また、(E)繊維強化材は、二軸押出機などの多軸押出機の元込め部とベント部の途中にサイドフィダーを設置して添加する方法であっても良い。また、液体の添加剤の場合は、二軸押出機などの多軸押出機の元込め部とベント部の途中に液添ノズルを設置してプランジャーポンプを用いて添加する方法や元込め部などから定量ポンプで供給する方法などであっても良い。

50

【 0 1 2 9 】

また、難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を製造するに際し、限定されるものではないが、例えば“ユニメルト”あるいは“ダルメージ”タイプのスクリュウを備えた単軸押出機、二軸押出機、三軸押出機、コニカル押出機およびニーダータイプの混練機などを用いることができる。

【 0 1 3 0 】

かくして得られる難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、通常公知の方法で射出成形することによって本発明の成形品が得られる。前記の射出成形方法としては、通常の射出成形方法以外にガスアシスト法、2色成形法、サンドイッチ成形、インモールド成形、インサート成形およびインジェクションプレス成形などが知られているが、いずれの成形方法も適用できる。

10

【 0 1 3 1 】

また、射出成形機の構造を簡単に述べると、プラスチックを加熱溶融混練後、溶融プラスチックを高圧で射出する部分と射出された溶融プラスチックを所定の形状（成形品）に冷却固化させる金型から構成されており、本発明の特定の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を射出成形する際の金型温度は、30～90の範囲の一定温度で温調されていることが不良品の少ない成形品が得られることから好ましい。

【 実施例 】

【 0 1 3 2 】

以下、実施例により本発明の効果を更に詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。ここで%および部とはすべて重量%および重量部をあらわし、下記の参考例の樹脂名中の「/」は、共重合を意味する。また、各特性の測定方法は以下の通りである。

20

【 0 1 3 3 】

[参考例]

(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂

< A - 1 > ポリエチレンテレフタレート樹脂、三井ペット樹脂（株）社製三井PET“J005”固有粘度が0.63のPETを用いた（以下、PETと略す）。

< A - 2 > ポリブチレンテレフタレート樹脂、東レ（株）社製“トレコン”1401-X31固有粘度が0.80のPBTを用いた（以下、PBTと略す）。

30

【 0 1 3 4 】

(B) 熱可塑性ポリエステル樹脂以外の熱可塑性樹脂

< B - 1 > 芳香族ポリカーボネート樹脂、出光石油化学（株）社製“A-1900”を用いた（以下、PCと略す）。

< B - 2 > ポリフェニレンエーテル樹脂、三菱エンジニアリングプラスチック（株）社製“YPX-100L”を用いた（以下、PPEと略す）。

< B - 3 > エポキシ化ビニル系樹脂、スチレン/アクリロニトリル/グリシジルメタクリレート=70/29.5/0.5重量%のエポキシ変性AS樹脂（以下、エポキシ化ASと略す）。

< B - 4 > ビニル系樹脂、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン（ABS樹脂）、東レ（株）社製“トヨラック”T-500を用いた（以下、ABSと略す）。

40

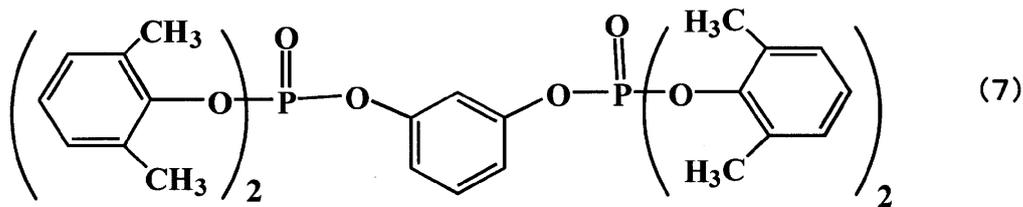
【 0 1 3 5 】

(C) 難燃剤

< C - 1 > 下記の(7)式の芳香族縮合燐酸エステル、大八化学工業（株）社製“PX-200”を用いた。

【 0 1 3 6 】

【化4】

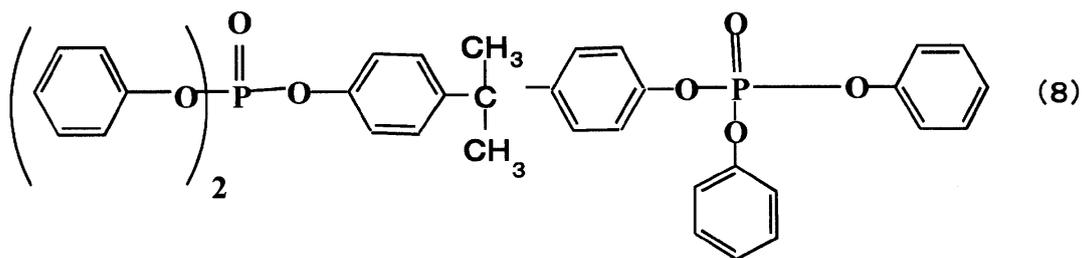


【0137】

< C - 2 > 下記の (8) 式の芳香族燐酸エステル、(株)アデカ社製“FP-600”を用いた。

【0138】

【化5】



【0139】

< C - 3 > トリアジン系化合物、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩、日産化学(株)社製“MC-440”を用いた(以下、MC塩と略す)。

< C - 4 > ポリリン酸メラミン、DSM社製“メルプア”200を用いた。

< C - 5 > ホスファゼン化合物、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン(環状3量体)とフェノールをトリエチルアミンの存在下、THF中で反応させた。得られた反応液を蒸発・乾固させ、水で洗浄して塩を除去した。収率95%。このようにして得られたホスファゼン化合物の環状ポリマーをアセトンにより再結晶精製し使用した。なお、数平均重合度nに変化はなくn=3であった。

< C - 6 > テトラプロムビスフェノール-A-ポリカーボネートオリゴマー、帝人化成(株)社製“FG-7500”を用いた。

< C - 7 > 三酸化アンチモン、日産化学(株)社製“NA-1030”を用いた。

【0140】

(D) 3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物(以下、本発明の多価アルコールと略す)

< D - 1 > ポリオキシエチレンジグリセリン(分子量410、1官能基当たりのアルキレンオキシド(エチレンオキシド)単位数1.5、阪本薬品(株)社製SC-E450)

< D - 2 > オキシエチレントリメチロールプロパン(分子量266、1官能基当たりのアルキレンオキシド(エチレンオキシド)単位数1、日本乳化剤(株)社製TMP-30U)

< D - 3 > ポリオキシエチレンペンタエリスリトール(分子量400、1官能基当たりのアルキレンオキシド(エチレンオキシド)単位数1.5、日本乳化剤(株)社製PNT-60U)

< D - 4 > ポリオキシプロピレンジグリセリン(分子量750、1官能基当たりのアルキレンオキシド(プロピレンオキシド)単位数2.3、阪本薬品(株)社製SC-P750)

< D - 5 > ポリオキシプロピレントリメチロールプロパン(分子量308、1官能基当た

10

20

30

40

50

りのアルキレンオキシド（プロピレンオキシド）単位数 1、日本乳化剤（株）社製 T M P - F 3 2)

< D - 6 > ポリオキシプロピレンペンタエリスリトール（分子量 4 5 2、1 官能基当たりのアルキレンオキシド（プロピレンオキシド）単位数 1、日本乳化剤（株）社製 P N T - F 4 0)。

【 0 1 4 1 】

(D ') 本発明に含まれない多価アルコール化合物（以下、本発明以外の多価アルコールと略す）

< D ' - 1 > グリセリン（分子量 9 2、1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位数 0、東京化成）

< D ' - 2 > トリメチロールプロパン（分子量 1 3 4、1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位数 0、A R D R I C H)

< D ' - 3 > ペンタエリスリトール（分子量 1 3 6、1 官能基当たりのアルキレンオキシド単位数 0、東京化成）。

【 0 1 4 2 】

(E) 繊維強化材

< E - 1 > 繊維径約 1 0 μ m のチョップドストランド状のガラス繊維、日東紡績（株）社製 “ C S 3 J 9 4 8 ” を用いた（以下、G F と略す）。

【 0 1 4 3 】

(F) エポキシ化合物

< F - 1 > パーサティック酸グリシジルエステル、ジャパンエポキシレジン社製 “ カージェュラー E 1 0 ” を用いた。

< F - 2 > パーサティック酸グリシジルエステル、ジャパンエポキシレジン社製 “ カージェュラー E 1 0 ” 3 0 重量% とビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ジャパンエポキシレジン社製 “ エピコート 8 2 8 ” 7 0 重量% の混合物。

【 0 1 4 4 】

(G) アルカリ土類金属化合物

< G - 1 > 水酸化マグネシウム、協和化学工業（株）社製 “ キスマ 6 E ” を用いた。

< G - 2 > 炭酸カルシウム、同和カルファイン（株）社製 “ K S S 1 0 0 0 ” を用いた。

【 0 1 4 5 】

(H) フッ素系化合物

< H - 1 > ポリテトラフルオロエチレン、三井・デュポンフロロケミカル（株）社製 “ テフロン（登録商標） ” 6 - J を用いた。

【 0 1 4 6 】

(I) その他必要に応じて配合する添加剤

< I - 1 > 繊維強化材以外の無機充填剤、タルク、富士タルク社製 “ L M S - 1 0 0 ” を用いた。

< I - 2 > エチレン（共）重合体、エチレン（約 8 8 w t % ） / グリシジルメタクリレート（約 1 2 w t % ）共重合体、住友化学（株）社製 “ B F - E ” を用いた。

【 0 1 4 7 】

[各特性の測定方法]

本実施例、比較例においては以下に記載する測定方法によって、その特性を評価した。

【 0 1 4 8 】

(1) 射出成形時の流動性

東芝機械製 I S 5 5 E P N 射出成形機を用いて、成形温度 2 7 0 、金型温度 8 0 の温度条件、射出時間と保圧時間は合わせて 1 0 秒、冷却時間 1 0 秒の成形サイクル条件で試験片厚み 1 / 3 2 インチ（約 0 . 7 9 m m ）の難燃性評価用試験片の射出成形を行い、前記の試験片が充填される成形ゲージ圧力（以下、成形下限圧力と略す。）を求めた。なお、成形下限圧力の値が低い程、流動性に優れる。

【 0 1 4 9 】

10

20

30

40

50

(2) 機械特性

東芝機械製 I S 5 5 E P N 射出成形機を用いて、成形温度 270、金型温度 80 の条件で 3 mm 厚みの A S T M 1 号ダンベルの射出成形を行い、A S T M D 6 3 8 に従い、引張強度を測定した。

【0150】

(3) 難燃性

前記(1)で得られた試験片厚み 1 / 3 2 インチ (約 0 . 7 9 mm) の難燃性評価用試験片を用い、U L 9 4 垂直試験に定められている評価基準に従い、難燃性を評価した。難燃性は V - 0 > V - 1 > V - 2 の順に低下しランク付けされる。また、燃焼性に劣り上記の V - 2 に達せず、上記の難燃性ランクに該当しなかった材料は規格外とした。

10

【0151】

(4) プリードアウト

前記(2)で得られた A S T M 1 号ダンベルを 1 2 1 × 1 0 0 % R H の温度と湿度に設定されたプレッシャーコッカー試験器に 1 0 0 h 投入し湿熱処理を行い、成形品外観の目視観察により次のプリードアウトの判定を行った。

× : 成形品の随所に液状もしくは白粉状のプリードアウトが観察される。

○ : 成形品の一部に液状もしくは白粉状のプリードアウトが観察される。

△ : 成形品に液状もしくは白粉状のプリードアウトが観察されない。

【0152】

(5) 加水分解性

前記(4)の湿熱処理された A S T M 1 号ダンベルを用い、A S T M D 6 3 8 に従い、引張強度を測定し、処理前の引張強度に対する保持率(%)を求めた。

20

【0153】

(6) 異方性

東芝機械製 I S 5 5 E P N 射出成形機を用いて、成形温度 270、金型温度 80 の条件で縦 80 mm、横 80 mm、厚み 3 mm の角板の射出成形を行い、熔融樹脂の流動方向と流動に垂直方向の成形収縮率を測定した。流動に垂直方向成形収縮率から流動方向の成形収縮率を引いた値、つまり異なる方向の成形収縮率の差を異方性とした。前記の熔融樹脂の流動方向と流動に垂直方向の成形収縮率の測定方法は、得られた角板の縦(流動方向)と横(流動に垂直方向)の寸法を日本光学(株)製ニコンプロフィルプロジェクター V - 1 2 万能投影器で測定し、角板の縦と横の金型寸法より次式で成形収縮率を求め、次いで異方性を求めた。成形収縮率(%) = (金型寸法 - 成形品の寸法) ÷ 金型寸法 × 1 0 0

30

異方性 = 横(流動に垂直方向)の成形収縮率 - 縦(流動方向)の成形収縮率。

【0154】

[参考例 1 ~ 19]、[実施例 20 ~ 41]、[比較例 1 ~ 14]

スクリュ径 30 mm、L / D 35 の同方向回転ベント付き 2 軸押出機(日本製鋼所製、T E X - 30)を用いて、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂、(B)(A)成分以外の熱可塑性樹脂として、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂およびビニル系樹脂から選ばれる一種以上の樹脂、(C)難燃剤、(D)3つ以上の官能基を有するアルキレンオキシド単位を一つ以上含む多価アルコール化合物、さらには、必要に応じて(E)繊維強化材、(F)エポキシ化合物、(G)アルカリ土類金属化合物、および(H)フッ素系化合物、さらに必要に応じて(I)繊維強化材以外の無機充填剤などを表 1 ~ 表 4 に示した配合組成で混合し、元込め部から添加した。なお、(E)繊維強化材 < E - 1 > G F は、元込め部とベント部の途中にサイドフィーダーを設置して添加した。

40

【0155】

さらに、混練温度 270、スクリュ回転 150 r p m の押出条件で熔融混合を行い、ストランド状に吐出し、冷却バスを通し、ストランドカッターによりペレット化した。得られたペレットを 130 の熱風乾燥機で 3 時間乾燥後、東芝機械製 I S 5 5 E P N 射出成形機を用い、各種成形品を得た。さらに、前記の測定方法で種々の値を測定し、同じく

50

表 1 ~ 表 4 にその結果を示した。
【 0 1 5 6 】

【表 1】

表1

参考例

組成物名	符号	単位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
(A)PET	A-1	重量部	100	100	100	100	100	100	100	50	-	100	100	100	100	100
(A)PBT	A-2	"	-	-	-	-	-	-	-	50	100	-	-	-	-	-
(B)PC	B-1	"	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
(B)PPE	B-2	"	30	30	30	30	30	30	-	30	30	30	30	30	30	30
(B)エポキシ化AS	B-3	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)ABS	B-4	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C)難燃剤	C-1	"	30	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-
(C)"	C-2	"	-	30	-	15	15	-	15	15	15	15	15	15	15	15
(C)"	C-3	"	-	-	-	15	-	15	15	15	15	15	15	15	15	15
(C)"	C-4	"	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C)"	C-5	"	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(D)本発明の多価アルコール化合物	D-1	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-
(D)"	D-2	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
(D)"	D-3	"	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-	-	-	-
(D)"	D-4	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-
(D)"	D-5	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-
(D)"	D-6	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6
射出成形時の流動性(成形下限圧力)		MPa	2.3	2.5	2.5	3.0	3.1	2.8	2.4	2.4	2.0	3.0	3.2	2.7	3.2	3.2
機械特性(引張強度)		MPa	47	46	47	43	42	43	51	46	45	45	46	43	44	46
難燃性(UL-94垂直試験)		判定	V-2													
ブリードアウト(湿熱処理後の成形品の外観観察)		目視観察	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
加水分解性(湿熱処理後の引張強度保持率)		%	30	34	32	36	35	35	33	34	32	33	34	33	34	33

【表 2】

組成物名	符号	単位	参考例							実施例						
			15	16	17	18	19	20	21	22	23	24				
(A)PET	A-1	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
(A)PBT	A-2	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(B)PC	B-1	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(B)PPE	B-2	"	25	25	25	70	-	-	30	-	30	30	30	30	30	
(B)エポキシ化AS	B-3	"	5	-	5	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(B)ABS	B-4	"	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(C)難燃剤	C-1	"	-	-	-	15	10	25	25	25	25	25	25	25	25	
(C)"	C-2	"	15	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(C)"	C-3	"	15	15	-	15	25	25	25	25	60	25	25	25	25	
(C)"	C-4	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(C)"	C-5	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(C)"	C-6	"	-	-	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(C)"	C-7	"	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(D)本発明の多価アルコール化合物	D-1	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(D)"	D-2	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(D)"	D-3	"	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	1.0	1.0	1.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
(D)"	D-4	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(D)"	D-5	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(D)"	D-6	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(E)繊維強化材	E-1	"	-	-	-	-	-	-	70	70	70	70	70	70	70	
(I)その他の添加剤	I-1	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	20	
(I)"	I-2	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	
射出成形時の流動性(成形下限圧力)		MPa	2.5	2.5	2.2	3.4	2.6	4.3	4.2	4.2	3.1	4.6	4.6	4.6	4.6	
機械特性(引張強度)		MPa	53	46	58	41	55	125	131	105	105	118	145	145	145	
難燃性(UL-94垂直試験)		判定	V-2	V-2	V-2	V-0	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-2	V-2	V-2	V-2	
ブリードアウト(湿熱処理後の成形品の外観観察)		目視観察	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
加水分解性(湿熱処理後の引張強度保持率)		%	39	37	32	42	35	35	33	45	35	35	34	34	34	
異方性(横方向の成形収縮率-縦方向の成形収縮率)		-	-	-	-	-	-	0.33	0.31	0.25	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	

【表 3】

表3

組成物名	符号	単位	比較例													
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
(A)PET	A-1	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(A)PBT	A-2	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)PC	B-1	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)PPE	B-2	"	30	30	30	-	30	30	30	30	30	30	30	30	30	15
(B)エポキシ化AS	B-3	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)ABS	B-4	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C)難燃剤	C-1	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C)"	C-2	"	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
(C)"	C-3	"	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
(C)"	C-4	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C)"	C-5	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(D')本発明以外の多価アルコール化合物	D'-1	"	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(D)"	D'-2	"	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(D)"	D'-3	"	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(D)本発明の多価アルコール化合物	D-3	"	-	-	-	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.0
(E)繊維強化材	E-1	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
射出成形時の流動性(成形下限圧力)		MPa	5.2	5.1	5.3	2.6	2.7	2.7	5.8	7.9	3.1	1.8	6.6	6.7	6.7	10.3
機械特性(引張強度)		MPa	40	41	42	45	52	42	42	33	22	16	121	122	123	95
難燃性(UL-94垂直試験)		判定	V-2	V-2	V-2	V-2	規格外	V-2	V-2	V-0	V-0	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0
ブリードアウト(湿熱処理後の成形品の外観観察)		目視観察	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
加水分解性(湿熱処理後の引張強度保持率)		%	36	37	38	33	61	35	25	5	3	33	34	35	35	28
異方性(横方向の成形収縮率-縦方向の成形収縮率)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.52	0.54	0.68	1.22

【表4】

表4

組成物名	符号	単位	実施例																	
			25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	
(A)PET	A-1	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	50	50	50	50	
(A)PBT	A-2	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50	50	50	50	
(B)PC	B-1	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	
(B)PPE	B-2	"	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	-	-	-	23	-	
(B)エポキシ化AS	B-3	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	15	7	-	
(B)ABS	B-4	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	
(C)難燃剤	C-1	"	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
(C)"	C-3	"	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	30	35	33	30	30	30	
(D)本発明の多価アルコール化合物	D-3	"	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
(E)繊維強化材	E-1	"	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
(F)エポキシ化合物	F-1	"	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(F)"	F-2	"	-	1.0	-	-	-	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
(G)アルカリ土類金属化合物	G-1	"	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(G)"	G-2	"	-	-	-	-	-	1.0	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
(H)アツ素系化合物	H-1	"	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(I)その他の添加剤	I-1	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(I)"	I-2	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
射出成形時の流動性(成形下限圧力)		MPa	4.1	4.3	4.2	4.2	4.2	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.1	3.4	3.7	3.9	3.7
機械特性(引張強度)		MPa	124	126	125	125	126	119	122	117	121	122	123	117	116	125	123	142	120	120
難燃性(UL-94垂直試験)		判定	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0												
ブリードアウト(湿熱処理後の成形品の外観観察)		目視観察	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
加水分解性(湿熱処理後の引張強度保持率)		%	52	58	43	46	83	35	84	84	88	54	48	84	78	96	91	86	89	89
異方性(横方向の成形収縮率-縦方向の成形収縮率)		-	0.36	0.38	0.36	0.36	0.33	0.28	0.26	0.25	0.22	0.25	0.25	0.25	0.25	0.18	0.21	0.22	0.21	0.21

表1の参考例1～参考例14から、これらの難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、射出成形時の流動性、機械特性および難燃性に優れ、高温高湿雰囲気下においてもブリードアウトが発生しにくい樹脂組成物と言える。

【0161】

表2の参考例15～参考例19から、これらの難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、射出成形時の流動性、機械特性および難燃性に優れ、高温高湿雰囲気下においてもブリードアウトが発生しにくい樹脂組成物と言える。

【0162】

また、表2の実施例20～実施例24から、(E)繊維強化材としてGFを配合した難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物においても、射出成形時の流動性、機械特性および難燃性に優れ、高温高湿雰囲気下においてもブリードアウトが発生しにくく、特異的にソリや歪みの原因となる異方性に優れる樹脂組成物と言える。

10

【0163】

表3の比較例1～比較例14から、本発明以外の多価アルコール化合物を配合した場合、本発明成分のいずれかを配合しない場合、あるいは特定範囲外の配合量においては、射出成形時の流動性、機械特性および難燃性あるいは高温高湿雰囲気下においてのブリードアウト発生のおいずれかまたは複数に課題のある樹脂組成物であることが明らかである。

【0164】

また、(E)繊維強化材のGFを配合した比較例10～比較例14の樹脂組成物は流動性に劣り、さらに、ソリや歪みの原因となる異方性に劣る樹脂組成物と言える。

20

【0165】

表4の実施例25～実施例35から、(F)エポキシ化合物あるいは(G)アルカリ土類金属化合物のいずれかを配合した樹脂組成物は、流動性、機械特性および難燃性あるいは高温高湿雰囲気下においてのブリードアウトが発生しない優れた性能を維持しながら、さらに加水分解性が改善され、(F)エポキシ化合物と(G)アルカリ土類金属化合物を併用配合した樹脂組成物は特異的に加水分解性に優れていると言える。

【0166】

また、(E)繊維強化材としてGFを配合した難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物においても、前記と同様な効果が得られ、さらに、特異的に異方性に優れている樹脂組成物と言える。

30

また、表4実施例36は、PET成分だけの実施例31に対し、(A)成分にPETとPBTを用いた材料であるが、射出成形時の流動性、機械特性および難燃性に優れ、高温高湿雰囲気下においてもブリードアウトが発生しにくく、特異的にソリや歪みの原因となる異方性に優れる樹脂組成物と言える。また、表4実施例37～41は、(A)成分にPETとPBTを用い、(B)成分にPC、エポキシ化AS、PPEとエポキシ化ASの併用、ABSを用いた材料であるが、前記と同様に本発明の性能を持ち合わせた樹脂組成物と言える。とくに、(B)成分にエポキシ化ASを用いた実施例38と39の材料は、特異的に本発明の性能に優れると言える。また、(B)成分にPPEとエポキシ化ASを併用した実施例40の材料は、(B)成分にPPEだけの実施例36に対し、特異的に機械特性が向上していると言える。前記の機械特性が向上した理由として、(A)成分とPPEの分散性向上にエポキシ化ASが寄与したものと推察される。

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 J 5/00 (2006.01) C 0 8 J 5/00 C F D

(56) 参考文献 特開昭 6 3 - 1 8 9 4 5 4 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 7 5 8 6 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 4 6 1 9 8 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 0 4 8 0 9 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 L 6 7 / 0 0 - 6 7 / 0 3
1 0 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 2 4
C 0 8 K 5 / 0 0 - 5 / 5 9
7 / 0 0 - 7 / 2 8
1 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8