

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-105433

(P2020-105433A)

(43) 公開日 令和2年7月9日(2020.7.9)

(51) Int.Cl.

C08L 67/00 (2006.01)
C08L 71/08 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01)

F 1

C08L 67/00
C08L 71/08
C08K 7/14
C08K 3/22
C08L 27/18

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2018-246921 (P2018-246921)

(22) 出願日

平成30年12月28日 (2018.12.28)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県周南市開成町4560番地

(71) 出願人 592060237

株式会社鈴裕化学

茨城県守谷市百合ヶ丘1丁目2420番地

(74) 代理人 100090918

弁理士 泉名 謙治

(74) 代理人 100082887

弁理士 小川 利春

(74) 代理人 100181331

弁理士 金 鎮文

(74) 代理人 100183597

弁理士 比企野 健

最終頁に続く

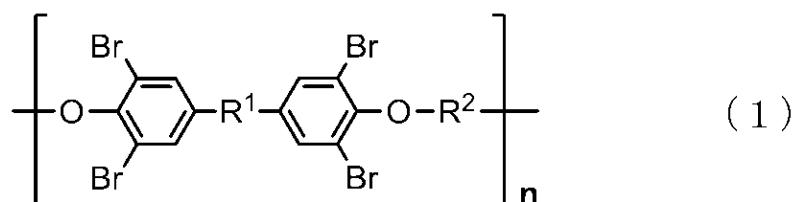
(54) 【発明の名称】難燃性ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性が優れるとともに、流動性を向上させたポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリエステル樹脂(A)と、該ポリエステル樹脂(A)100重量部に対し、下記の一般式(1)で示される臭素系難燃剤(B)1~80重量部と、ガラス繊維(C)10~100重量部と、アンチモン系難燃助剤(D)1~30重量部と、を含んでなることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【化1】



(式中、R¹は、C1~C6のアルキレン基、-S-、又は-SO₂-を示す。R²は、C2~C4のアルキレン基を示す。nは、平均値として1以上であり、臭素系難燃剤(B)の標準ポリスチレン換算における重量平均分子量が572以上となる数を示す。)

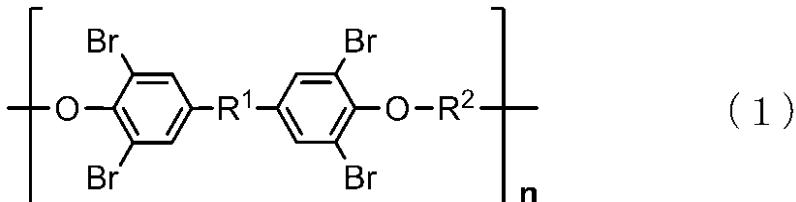
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエステル樹脂(A)と、該ポリエステル樹脂(A) 100 重量部に対し、下記の一般式(1)で示される臭素系難燃剤(B) 1 ~ 80 重量部と、ガラス纖維(C) 10 ~ 100 重量部と、アンチモン系難燃助剤(D) 1 ~ 30 重量部と、を含んでなることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【化 1】



(式中、R¹は、C1 ~ C6のアルキレン基、-S-、又は-SO₂-を示す。R²は、C2 ~ C4のアルキレン基を示す。nは、平均値として1以上であり、臭素系難燃剤(B)の標準ポリスチレン換算における重量平均分子量が572以上となる数を示す。)

【請求項 2】

ポリエステル樹脂(A)が、ポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 3】

無機強化剤(C)がガラス纖維であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】

アンチモン系難燃助剤(D)が三酸化アンチモンであることを特徴とする請求項1 ~ 3のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】

さらに、滴下防止剤(E)を、ポリアミド樹脂(A) 100 重量部に対し、0.1 ~ 10 重量部含むことを特徴とする請求項1 ~ 4のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 6】

滴下防止剤(E)が、ポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項5に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項1 ~ 6のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物で形成された成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は難燃性が優れるとともに、成形加工時の樹脂の流動性を向上させたポリエステル樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリブチレンテレフタレート(PBT)等のポリエステル樹脂は高い機械的安定性、および良好な加工性のために、自動車用部品や、電気・電子部品の分野で重要な役割を担うプラスチック材料である。近年では自動車部品の使用環境がより高温下になるだけでなく、電気、電子部品等の小型化や、軽量化が進み、これらの用途において、ポリエステル樹脂には高い難燃性が求められている。そのため、ポリエステル樹脂には難燃剤を添加し、難燃性を付与する場合が多い。例えば、ポリエステル樹脂へ添加する一般的な臭素系難燃剤として、エポキシ系難燃剤が知られている(特許文献1 ~ 4)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

10

20

30

40

50

【特許文献 1】特開昭 57-12054 号公報
 【特許文献 2】特開平 11-140287 号公報
 【特許文献 3】特開平 5-17669 号公報
 【特許文献 4】特開平 8-157701 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、エポキシ系難燃剤は、ポリエステル樹脂へ多量に添加すると、高い難燃性を得ることはできるものの、末端エポキシ基の架橋反応のために、樹脂の流動性が著しく低下する問題があった。これを克服するために、特許文献 2 では、流動性維持のために、別途共重合体樹脂を添加しているものの、難燃性維持のために多量の難燃剤が必要である。特許文献 3 では、高価かつ取扱いの困難なホスホニウム化合物の添加により流動性を維持しなくてはならない。特許文献 4 においても、ステアリン酸ナトリウムといった、末端エポキシ基の開環触媒の添加が別途必要である。このように、高い難燃性を付与したポリエステル樹脂の流動性悪化を防ぐためには、難燃剤以外の添加物によって問題を克服する必要があった。

【課題を解決するための手段】

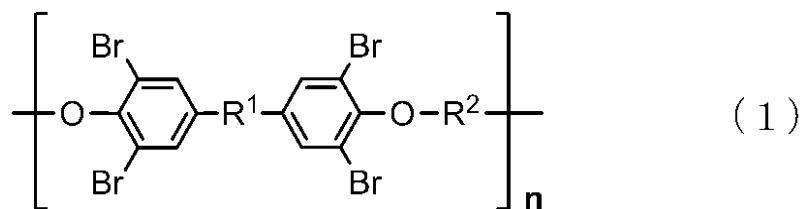
【0005】

本発明者らは、上記課題に関し鋭意検討した結果、ポリエステル樹脂、特定の臭素系難燃剤、ガラス繊維、難燃助剤、そして、好ましくは滴下防止剤を含んでなるポリエステル樹脂組成物が、高い難燃性を示すだけでなく、高い流動性示すことを見出した。

【0006】

即ち、本発明は、ポリエステル樹脂 (A) と、該ポリエステル樹脂 (A) 100 重量部に対し、下記の一般式 (1) で示される臭素系難燃剤 (B) 1 ~ 80 重量部と、ガラス繊維 (C) 10 ~ 100 重量部と、アンチモン系難燃助剤 (D) 1 ~ 30 重量部と、を含んでなることを特徴とするポリエステル樹脂組成物により達成される。

【化1】



(式中、R¹ は、C 1 ~ C 6 のアルキレン基、-S-、又は-SO₂-を示す。R² は、C 2 ~ C 4 のアルキレン基を示す。n は、平均値として 1 以上であり、臭素系難燃剤 (B) の標準ポリスチレン換算における重量平均分子量が 572 以上となる数を示す。)

【発明の効果】

【0007】

本発明のポリエステル樹脂組成物は流動性低下が少なく、流動性維持のための添加物添加が不要となるため、樹脂の難燃性、流動性を向上させることができるという効果を奏する。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物は、流動性維持のための添加物添加が不要となるため、処方の自由度を高められ、樹脂の機械物性を向上させることができるという効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で用いられるポリエステル樹脂 (A) は、特に制限はなく、以下に示すようなジカルボン酸化合物と、ジオール化合物から構成される。なお、ジカルボン酸化合物及びジオール化合物については、それぞれ単独で用いても良いし、二種以上を組合せて用いて

10

20

30

40

50

も良い。

【0009】

ジカルボン化合物：フタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、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類、またはコハク酸、マロン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、スペリン酸などの脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0010】

ジオール化合物：1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリブロピレングリコール等の脂肪族ジオール類、1,2-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式ジオール、またはキシリレングリコール、4,4'-ジヒドロキシフェニル、2,2-ビス(4-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)スルホンなどの芳香族ジオール等が挙げられる。

【0011】

ポリエステル樹脂(A)としては、ポリブチレンテレフタレートが最も好ましい。
本発明で用いられる臭素系難燃剤(B)は、上記一般式(1)で示されるものであり、特に限定するものではないが、例えば、テトラブロモビスフェノール化合物とハロゲン化アルキル化合物とから得られる縮重合物が挙げられる。

【0012】

臭素系難燃剤(B)については、特に限定するものではないが、例えば、テトラブロモビスフェノールFと二塩化エタンから得られる重合物、テトラブロモビスフェノールAと二塩化エタンから得られる重合物、テトラブロモビスフェノールFと1,3-ジクロロプロパンから得られる重合物、テトラブロモビスフェノールAと1,3-ジクロロプロパンから得られる重合物、テトラブロモビスフェノールFと1,4-ジクロロブタンから得られる重合物、又はテトラブロモビスフェノールAと1,4-ジクロロブタンから得られる重合物等が挙げられる。これらのうち、樹脂組成物のリサイクル性が優れる点で、テトラブロモビスフェノールAと二塩化エタンから得られる縮重合物、すなわち、R¹がC3のアルキレン基であり、R²が、C2のアルキレン基である縮重合物が好ましい。

【0013】

また、上記一般式(1)におけるnは、平均値として1以上であり、一般式(1)で示される臭素系難燃剤の標準ポリスチレン換算における重量平均分子量が572以上になることを特徴とする。

上記一般式(1)で示される臭素系難燃剤の分子量は、より高い耐熱性を示すことを考えると、標準ポリスチレン換算における重量平均分子量が2,000以上であることが好ましく、4,000以上であることがより好ましく、6,000以上であることがより好ましく、7,500以上であることがさらに好ましい。

臭素系難燃剤(B)の配合量は、ポリエステル樹脂(A)100重量部に対し、1~80重量部であることを特徴とするが、樹脂の機械特性の観点から、好ましくは10~60重量部である。

【0014】

本発明で用いられる無機強化剤(C)としては、特に限定するものではないが、例えば、ガラス纖維、炭素纖維、ステンレス纖維、セラミックス纖維、タルク、シリカ、ガラスビーズ、ガラスフレーク等の無機強化剤が挙げられる。これらのうち、樹脂の機械特性の観点から、ガラス纖維が好ましい。

無機強化剤(C)の配合量は、ポリエステル樹脂(A)100重量部に対し、10~1

10

20

30

40

50

00重量部であることを特徴とするが、樹脂の機械特性の観点から、好ましくは15~80重量部である。

【0015】

本発明で用いられるアンチモン系難燃助剤(D)としては、特に限定するものではないが、例えば、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム等が挙げられる。これらのうち、樹脂の難燃性の観点から、三酸化アンチモンが好ましい。アンチモン系難燃助剤(D)の配合量は、ポリエステル樹脂(A)100重量部に対し、1~30重量部であることを特徴とするが、樹脂の難燃性の観点から、好ましくは10~20重量部である。

【0016】

本発明のポリエステル樹脂組成物については、さらに滴下防止剤(E)が含まれていても良い。滴下防止剤(E)は、樹脂の燃焼時に樹脂のドリップを抑制するものであり、特に限定するものではない。例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン共重合体、ポリヘキサフルオロプロピレン等の含フッ素滴下防止剤が挙げられる。

滴下防止剤(E)の配合量は、特に限定するものではないが、例えば、ポリエステル樹脂(A)100重量部に対し、0.1~10重量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~5重量部である。

【0017】

本発明のポリエステル樹脂組成物については、特に限定するものではないが、例えば、ワイヤーハーネスコネクター等の自動車部品や、電気・電子部品のコネクタ等の用途に用いることができる。

【実施例】

【0018】

以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

【0019】

参考例1

<臭素系難燃剤(B-1)の合成>

500mLのガラス製ナス型フラスコに、テトラブロモビスフェノールA 30.0g(55.2mmol)、炭酸水素ナトリウム 11.6g(138mmol)、二塩化エタン 55.0g(556mmol)、ジメチルホルムアミド 170mLを、この順序にて室温中加えてから混合下に90まで昇温させた。同温にて3時間攪拌後、130まで昇温させ、未反応の二塩化エタンを留去した。次いで、室温まで放冷させた後、テトラブロモビスフェノールA 30.0g(55.2mmol)、炭酸水素ナトリウム 9.27g(110mmol)、ジメチルホルムアミド 170mLを加えた。その後、130にて17時間攪拌後、室温まで放冷させた。水を加えた後、析出した固体をろ過、洗浄後に乾燥させて、重量平均分子量10,000の白色固体(ポリマー)を收率96%を得た。

【0020】

以下、樹脂組成物の難燃性及び流動性の測定に用いた材料を以下に示す。

<ポリエステル樹脂(A)>

ポリブチレンテレフタレート樹脂：三菱エンジニアプラスチック(株)製、(商標名)ノバデュラン。

<臭素系難燃剤(B)>

エポキシ系難燃剤(以下、B-2と記す)：Woojin Copolymer製、(商標名)CXB-2000H。

【0021】

<無機強化剤(C)>

ガラス纖維：日東紡(株)製チョップドストランド、(商標名)CSF3PE-455S。

10

20

30

40

50

< アンチモン系難燃助剤 (D) >

三酸化アンチモン：(株)鈴裕化学製、(商標名) A T 3 C N。

< 滴下防止剤 (E) >

ポリテトラフルオロエチレン：三菱ケミカル(株)製、(商標名) メタンブレン。

【0022】

実施例1

難燃剤として、上記の臭素系難燃剤 (B-1) を用い、表1に記載の個々の成分を、二軸押出機 (ZSK-26、Cooperation製) に投入し、230～325の温度で混合し、ストランドとして排出し、ペレット化した。得られたポリエステル樹脂組成物のペレットを270～330の温度で成形加工して、難燃性試験のための標準試験片 (縦12mm×横12mm×厚み1.5mmまたは縦126mm×横12mm×厚み0.8mm)を得た。

難燃性試験UL94V法を実施し、前記標準試験片の難燃性を評価した。難燃性が優れる方からV-0、V-1、V-2で表される。結果を表1に示した。

【0023】

上記で作製したペレットについて、メルトイインデクサ (TP-401、テスター産業(株)製)を使用して、JIS K 7210-1995に準拠(測定条件は温度250、荷重1.20kg、滞留時間6分)してメルトフローレート(流動性を表し、以下、MFRと記す。)を測定した。MFRの数値が高いほど樹脂の流動性に優れることを表す。結果を表1に示した。

【0024】

比較例1

難燃剤として上記のエポキシ系難燃剤 (B-2) を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って難燃性及び流動性を評価した。結果を表1に示した。

【0025】

比較例2

難燃剤 (B-2)、ガラス繊維 (C)、三酸化アンチモン (D)、及びテトラフルオロエチレン (E) を使用しなかった以外は、実施例1と同様の操作を行って難燃性を評価した。結果を表1に示した。

【0026】

【表1】

		実施例1	比較例1	比較例2
難燃剤		B-1	B-2	無し
部数	ポリエステル(A)	100	100	100
	難燃剤(B)	40	40	—
	ガラス繊維(C)	66	66	—
	三酸化アンチモン(D)	13	13	—
	テトラフルオロエチレン(E)	1	1	—
難燃性	UL94	試験片厚み1.5mm	V-0	V-0
		試験片厚み0.8mm	V-0	V-0
流動性	MFR値(g/min)	49.4	9.1	18.0

【0027】

表1から、臭素系難燃剤 (B-1) を用いた本発明のポリエステル樹脂組成物は、比較例1、2に示した組成物よりも高いMFR値を示しており、流動性が大きく向上していることが分かる。これは臭素系難燃剤 (B-1) を用いた本発明組成物が、ポリエステル樹脂に対し、架橋反応を起こさず、さらに可塑性を示すからであると考えられる。即ち、ポ

10

20

30

40

50

リエスチル樹脂の流動性を改善させる添加剤を用いずとも、高い難燃性と流動性を同時に付与したポリエスチル樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(74)代理人 100161997

弁理士 横井 大一郎

(72)発明者 神原 武志

山口県周南市開成町 4560 番地 東ソー株式会社 南陽事業所内

(72)発明者 在田 知央

山口県周南市開成町 4560 番地 東ソー株式会社 南陽事業所内

(72)発明者 椎葉 洋章

茨城県守谷市百合ヶ丘 1 丁目 2420 番地 株式会社鈴裕化学

F ターム(参考) 4J002 BD153 BD163 CF031 CF041 CF051 CF061 CF071 CF081 CF091 CH062

DE097 DL006 FA046 FD016 FD132 FD137 FD203 GN00 GQ00