(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5720778号
(P5720778)

(45)発行日　平成27年5月20日(2015.5.20)　(24)登録日　平成27年4月3日(2015.4.3)

(51)Int.Cl.　F I
C08L 67/02 (2006.01)　C08L 67/02
C08K 5/3492 (2006.01)　C08K 5/3492
C08K 5/49 (2006.01)　C08K 5/49

請求項の数 8　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願2013-513524 (P2013-513524)
(86)(22)出願日　平成23年6月10日 (2011.6.10)
(65)公表番号　特表2013-532205 (P2013-532205A)
(43)公表日　平成25年8月15日 (2013.8.15)
(86)国際出願番号　PCT/CN2011/000972
(87)国際公開番号　WO2011/153827
(87)国際公開日　平成23年12月15日 (2011.12.15)
審査請求日　平成26年3月31日 (2014.3.31)
(31)優先権主張番号　201010204523.X
(32)優先日　平成22年6月11日 (2010.6.11)
(33)優先権主張国　中国 (CN)

(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
(72)発明者　上城　剛
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
(72)発明者　ジャオ　チュングイ
中華人民共和国　シャンハイ　２００２４１，ミンハン　ディストリクト，ズージュ　ハイテック　インダストリアル　デベロップメント　ゾーン，ズゥリー　ロード　５００，トーレ　アドバンスト　マテリアルズ　リサーチ　ラボラトリーズ（チャイナ）コ　リミテッド内

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およびその成形品

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）ポリエステル樹脂および（Ｂ）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を含む組成物であって、前記（Ａ）成分１００重量部に対し、前記（Ｂ）成分３５～７０重量部を含み、かつ、組成物中の前記（Ｂ）成分の最大径１５μｍ超の粒子が１００μｍ×１００μｍ断面あたり０．５個以下であり、前記（Ｂ）成分のＸ線回折スペクトルにおいて、２θ＝１１．０±０．５°に存在する回折線のうち最大ピーク強度を持つ回折線の半値幅が０．３５°以下である難燃性ポリエステル樹脂組成物。
【請求項２】
前記（Ｂ）成分の８０容量％メタノール／２０容量％ベンゼン混合溶媒による抽出物の量が０．０６重量％以下である請求項１に記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。
【請求項３】
さらに（Ｃ）燐酸エステルおよびホスフィン酸塩から選ばれた化合物を含み、前記（Ａ）成分１００重量部に対し、前記（Ｃ）成分を１～１００重量部含む請求項１に記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。
【請求項４】
前記（Ａ）成分がポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートから選ばれたポリエステルである請求項１に記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。
【請求項５】
前記（Ｃ）成分が燐酸エステルおよびホスフィン酸塩を含む請求項３に記載の難燃性ポリ

エステル樹脂組成物。
【請求項６】
前記（Ｃ）成分の燐酸エステルが芳香族燐酸エステルを少なくとも１種含む請求項３に記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。
【請求項７】
前記（Ｃ）成分のホスフィン酸塩がカルシウム、アルミニウムおよび亜鉛から選ばれる少なくとも１種の金属塩を含む請求項３に記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。
【請求項８】
請求項１～７のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物からなる成形品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリエステル樹脂に非ハロゲン系難燃剤を配合した難燃性樹脂組成物およびその成形品に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリエステル樹脂は、その優れた射出成形性や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】
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る。この場合、ＵＬ－９４規格のＶ０を示す高度な難燃性が必要とされる場合が多い。
【０００４】
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。しかしながら、この方法には、燃焼の際の発煙量が多い傾向があった。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、近年ハロゲンを全く含まない難燃剤を用いることが強く望まれるようになった。
【０００５】
これまで、ハロゲン系難燃剤を使わずに熱可塑性樹脂を難燃化する方法としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水和金属化合物を添加することが広く知られているが、充分な難燃性を得るためには、水和金属化合物を多量に添加する必要があり、樹脂本来の特性が失われるという欠点を有していた。
【０００６】
一方、このような水和金属化合物を使わずに熱可塑性樹脂を難燃化する方法として赤リンを添加することが、特許文献１～８等に開示されている。これらは、ハロゲン系難燃剤を用いない有用な難燃性樹脂材料ではあるが、特有の着色があり製品の色調から用途が制限されるという課題を有していた。
【０００７】
また、特許文献９～１３には、ＰＢＴ、ポリフェニレンエーテルなどの樹脂、および燐酸エステルを含む組成物に対し、スチレン系樹脂を配合することが開示されている。これらは、ハロゲン系難燃剤を用いない有用な難燃性樹脂材料ではあるが、ポリフェニレンエーテルなどの樹脂を配合することにより機械強度の低下、射出成形時の流動性低下、成形品が黄色に着色すること、耐加水分解性および金属汚染性に劣り用途が制限されることなどの問題点を有していた。また、特許文献１４には、ポリエステル、燐酸エステルを含む有機リン系難燃剤、ガラス繊維、およびビニル系樹脂を含む組成物が開示されている。これらは、ハロゲン系難燃剤を用いない有用な難燃性樹脂材料ではあるが、有機リン系難燃剤による耐加水分解性の低下と金属汚染性の課題を有していた。
【０００８】

また、特許文献１５には、ポリエステル系樹脂およびスチレン系樹脂を含む樹脂成分に燐酸エステルを含むリン含有化合物と特定の芳香族樹脂、芳香族ナイロン、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエポキシ樹脂、およびポリフェニレンエーテル樹脂で構成される難燃剤を配合することが開示されている。前記のポリエステル系樹脂およびスチレン系樹脂を含む樹脂成分は、ソリなどの成形性改良に有用な樹脂成分であり、また、前記の難燃剤はハロゲン系難燃剤を用いない有用な難燃剤ではあるが、リン含有化合物による耐加水分解性の低下と金属汚染性の課題を有していた。

【０００９】

また、特許文献１６～２１には、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。これらは、ハロゲン系難燃剤を用いない有用な難燃性樹脂材料ではあるが、機械特性と難燃性のバランスを得るのが困難と言う問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】特開昭５１－１５０５５３号公報
【特許文献２】特開昭５８－１０８２４８号公報
【特許文献３】特開昭５９－８１３５１号公報
【特許文献４】特開平５－７８５６０号公報
【特許文献５】特開平５－２８７１１９号公報
【特許文献６】特開平５－２９５１６４号公報
【特許文献７】特開平５－３２０４８６号公報
【特許文献８】特開平５－３３９４１７号公報
【特許文献９】特開平１０－７７３９６号公報
【特許文献１０】特開平１０－１４７６９９号公報
【特許文献１１】特開平１０－１８２９５５号公報
【特許文献１２】特開平１０－１８２９５６号公報
【特許文献１３】特開２０００－２６７１０号公報
【特許文献１４】特開２０００－２１２４１２号公報
【特許文献１５】特開２００１－４９０９６号公報
【特許文献１６】特開平３－２８１６５２号公報
【特許文献１７】特開平５－７０６７１号公報
【特許文献１８】特開平７－２３３３１１号公報
【特許文献１９】特開平８－７３７１３号公報
【特許文献２０】特開平１０－１２０８８１号公報
【特許文献２１】ＷＯ２００４／０２９１５４

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明は、ハロゲン系難燃剤を用いないで、難燃性と機械特性のバランスに優れた難燃性ポリエステル樹脂組成物および成形品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

すなわち、本発明は、（Ａ）ポリエステル樹脂および（Ｂ）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を含む組成物であって、前記（Ａ）成分１００重量部に対し、前記（Ｂ）成分３５～７０重量部を含み、かつ、組成物中の前記（Ｂ）成分の最大径１５μｍ超の粒子が１００μｍ×１００μｍ断面あたり０．５個以下である難燃性ポリエステル樹脂組成物および該難燃性ポリエステル樹脂組成物からなる成形品である。

【発明の効果】

【００１３】

本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物からなる成形品は、環境に及ぼす影響が少ないとされる非ハロゲン系難燃剤を用い、機器内部の電気火炎に対する安全性および成形品自体の火災に対する高度な難燃性を有しているため、電気・電子部品、機械機構部品、および自動車部品に有用である。具体的には、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、コイルボビン、コネクター、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、レーザーディスクなどの音声部品、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、自動車用コネクター、および各種自動車用電装部品などが挙げられる。

【００１４】

本発明においては、特に難燃性、耐加水分解性、および金属汚染に対し、優れた性能を有する信頼性の高い成形品が得られることから、リレー、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などの電気・電子部品にとりわけ有用である。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

本発明の樹脂組成物において、（Ａ）成分であるポリエステル樹脂とは、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、ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成誘導体およびラクトンから選択された一種以上の構造単位を主構造単位とする重合体または共重合体である。ポリエステル樹脂としては市販品を使用することもできる。中でもポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、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（ＰＢＴ）、ポリシクロヘキサン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好ましい。さらに機械特性、難燃性およびコストのバランスから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およびポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートから選ばれるポリエステル樹脂が好ましく、特にポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートから選ばれたポリエステル樹脂が好ましい。これらの２種以上の芳香族ポリエステル樹脂を任意の混合量で用いることも好ましい。

【００１６】

また樹脂組成物の成形性、難燃性および機械特性のバランスが優れることからＰＥＴとＰＢＴを併用することが好ましい。特に成形性および難燃性のバランスからＰＥＴ／ＰＢＴ＝０／１００～８０／２０重量％が好ましく、０／１００～６０／４０重量％であればより好ましい。

【００１７】

本発明の樹脂組成物において、（Ｂ）成分である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系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である。トリアジン系化合物のうち、シアヌール酸またはイソシアヌール酸と塩を形成しないものは除外される。また、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のうち、特にメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、２－アミド－４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン、モノ（ヒドロキシメチル）メラミン、ジ（ヒドロキシメチル）メラミン、トリ（ヒドロキシメチル）メラミン

の塩が好ましく、とりわけメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンの塩が好ましい。これらの塩は、公知の方法で製造される。例えば、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および乾燥することにより、一般には粉末状の塩が得られる。また、上記の塩は完全に純粋である必要は無く、多少未反応のトリアジン系化合物、シアヌール酸、またはイソシアヌール酸が残存していても良い。また、樹脂に配合される前の塩の平均粒径は、成形品の難燃性、機械的強度、耐湿熱特性、滞留安定性および表面性の点から０．０１～１００μｍが好ましく、１～８０μｍであればより好ましい。また、上記の塩の分散性が悪い場合には、トリス（β－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートなどの分散剤や公知の表面処理剤などを併用してもかまわない。また、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の塩の配合量は、難燃性と機械特性の点からポリエステル樹脂１００重量部に対し、１～７０重量部が好ましく、３５～７０重量部であればより好ましい。前記塩の含有量が７０重量部より多いと、樹脂組成物の難燃性および機械特性が十分でないため、好ましくない。

【００１８】

本発明の樹脂組成物において、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の最大径１５μｍ超の粒子が１００μｍ×１００μｍ断面あたり平均１個以下であることが必要である。前記塩の粒子の個数が少ないほど樹脂組成物およびその成形品の機械物性や難燃性が良くなるため、平均０．５個以下が好ましく、平均０．２個以下であればさらに好ましい。ここで平均とは、１種類の樹脂組成物あたり少なくとも５箇所の断面観察結果を平均したものとする。前記塩の最大径とは断面写真で観察される前記塩の粒子の最大の長さを意味する。例えば粒子が楕円状であればその長径を意味し、四角形であれば長い対角線を意味する。断面は光学顕微鏡または透過型電子顕微鏡により観察される。観察に用いる光学顕微鏡または透過型電子顕微鏡装置は特に限定される物ではなく通常使用されている装置であれば良い。断面写真のサンプルの前処理は、特に限定されものではなく、観察を容易にするために染色などを行うことも可能である。光学顕微鏡または透過型電子顕微鏡観察には超薄切片の作製が必要となるが、サンプルの状態により樹脂で包埋することも可能である。光学顕微鏡または透過型電子顕微鏡での観察倍率は、倍率が小さすぎると粒子の観察が困難になり、大きすぎると局所的な観察になってしまうため、２００～１，０００倍で行う。また観察結果の精度を高めるために、同じ観察部位で低倍率と高倍率での観察結果と組み合わせることも好ましい。

【００１９】

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のＸ線回折スペクトルにおいて、２θ＝１１．０±０．５°に強度の強い回折線が存在する。発明者らは、この回折線が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の樹脂中の分散に大きく影響していることを見出した。そのピークの半値幅は０．５°以下であることが好ましく、０．４°以下であることがより好ましく、０．３５°以下であることがさらに好ましい。当該回折線のピークの半値幅が小さいことは、塩の結晶構造がそろっていることを意味する。発明者らは、理由は、はっきりしないが、当該ピークの半値幅が０．４°以下であると、当該塩が特に凝集しにくく、樹脂中に分散しやすくなることを見出した。半値幅が０．４°より大きいと、当該塩の凝集による樹脂中への偏在を引き起こし、機械特性が十分でないため、好ましくない。

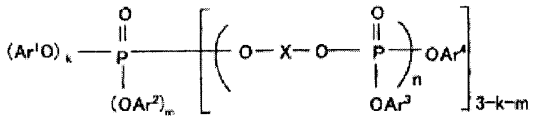
【００２０】

また、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は、有機溶剤（メタノール、ベンゼン、クロロホルム等）により低分子量成分および不純物が抽出される。当該塩の凝集による樹脂中の偏在を抑制するためには、この抽出物の量が少ないことが好ましい。メタノール８０容量％／ベンゼン２０容量％混合溶媒による抽出物の量は０．１重量％以下が好ましく、０．０６重量％以下がより好ましく、０．０５重量％以下がさらに好ましい。抽出物の量が０．１重量％を超えると、当該塩の凝集による樹脂中への偏在を引き起こし、機械特性が十分でないため、好ましくない。

【００２１】
本発明の樹脂組成物においては、さらに（Ｃ）成分として（Ｂ）成分以外の非ハロゲン難燃剤を一種以上添加することが可能であり、燃焼時の燃焼時間短縮もしくは燃焼時の発生ガスの低減が期待できる。かかる他の非ハロゲン難燃剤としては、限定されるものではないが、例えば、燐酸エステル、ホスフィン酸塩、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイト、硼酸、硼酸カルシウム、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、水酸化亜鉛水和物、亜鉛錫水酸化物、亜鉛錫水酸化物水和物、赤リン、加熱膨張黒鉛およびドーソナイトなどが挙げられる。また、熱硬化性メラミン樹脂、熱硬化性フェノール樹脂、熱硬化性エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が混合あるいは表面に被覆されていても良い。また、カップリング剤、エポキシ化合物、あるいはステアリン酸などの油脂類などが混合あるいは表面に被覆されていても良い。中でも燐酸エステルおよびホスフィン酸塩から選ばれた化合物は機械特性や難燃性のバランスが良く好ましく用いられる。また燐酸エステルおよびホスフィン酸塩を併用すると、さらに効果が高められ好ましい。（Ｃ）成分の含有量は、難燃性、耐加水分解性および金属汚染性を考慮すると、ポリエステル１００重量部に対し、１～１００重量部が好ましく、１０～４０重量部であればより好ましい。１００重量部を超えると、金型汚れを引き起こすため、好ましくない。

【００２２】
燐酸エステルとしては、特に限定されるものではないが、一般に市販されているものや合成したリン酸エステルが使用できる。具体例としては、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、クレジルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス・イソプロピルビフェニルホスフェート、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、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、オルトフェニルフェノール系燐酸エステル、ペンタエリスリトール系リン酸エステル、ネオペンチルグリコール系リン酸エステル、置換ネオペンチルグリコールホスホネート、含窒素系リン酸エステル、および下記（１）式の芳香族燐酸エステルなどが挙げられる。中でも芳香族燐酸エステルが好ましく、特に下記（１）式の芳香族燐酸エステルが好ましく用いられる。

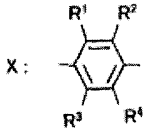
【化１】



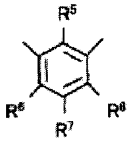
（１）

上式において、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。また、Ｘは下記の（２）～（４）式から選択される構造を示す。下記（２）～（４）式中、Ｒ[1]～Ｒ[8]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、SO_2、$C(CH_3)_2$、CH_2および$CHPh$から選ばれる基を表し、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、かかる芳香族燐酸エステルは、異なるｎや、異なる構造を有する芳香族燐酸エステルの混合物であってもよい。

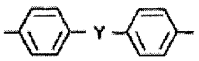
【化２】



（２）



（３）



（４）

【００２３】

さらに詳しくは、前記式（１）の式中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。ｎは好ましくは０～１０、特に好ましくは０～５である。

【００２４】

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。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。

【００２５】

また前記式（２）～（４）の式中、R^1～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、ｎ－イソプロピル、ネオペンチル、ｔｅｒｔ－ペンチル基、２－イソプロピル、ネオペンチル、ｔｅｒｔ－ペンチル基、３－イソプロピル、ネオペンチル、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ネオイソプロピル、ネオペンチル、ｔｅｒｔ－ペンチル基などが挙げられる。中でも、水素、メチル基およびエチル基から選ばれる基が好ましく、とりわけ水素が好ましい。

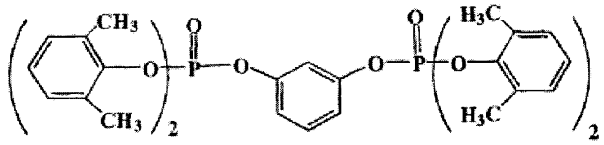
【００２６】

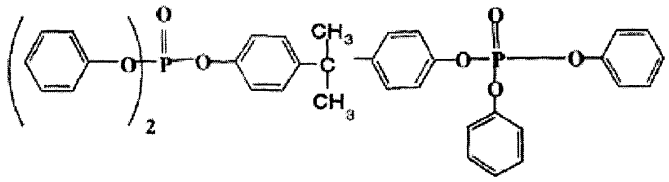
またAr^1、Ar^2、Ar^3、Ar^4は同一または相異なる、ハロゲンを含有しない芳香族基を表す。かかる芳香族基としては、ベンゼン骨格、ナフタレン骨格、インデン骨格およびアントラセン骨格から選ばれる骨格を有する芳香族基が挙げられ、なかでもベンゼン骨格、あるいはナフタレン骨格を有するものが好ましい。これらはハロゲンを含有しない有機残基、好ましくは炭素数１～８の有機残基、で置換されていてもよい。置換基を有する場合、置換基の数にも特に制限はないが、１～３個であることが好ましい。Ar^1、Ar^2、Ar^3、Ar^4の具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル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

【００２７】

芳香族燐酸エステルの具体例としては、下記化合物（６）または（７）が好ましく、特に（６）が好ましい。

【化３】


(6)


(7)

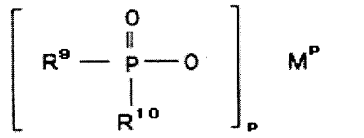
【００２８】

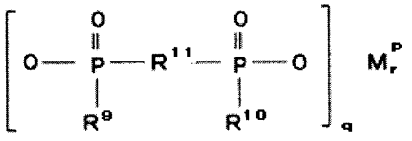
市販の燐酸エステルとしては、大八化学社製ＰＸ－２００、ＰＸ－２０１、ＰＸ－１３０、ＣＲ－７３３Ｓ、ＴＰＰ、ＣＲ－７４１、ＣＲ７４７、ＴＣＰ、ＴＸＰおよびＣＤＰから選ばれる１種または２種以上が使用することができる。好ましくはＰＸ－２００、ＴＰＰ、ＣＲ－７３３Ｓ、ＣＲ－７４１およびＣＲ７４７から選ばれる１種または２種以上、特に好ましくはＰＸ－２００、ＣＲ－７３３ＳおよびＣＲ－７４１から選ばれたものを使用することができる。この中でＰＸ－２００は、ビニル系樹脂およびアルカリ土類金属化合物と併用した場合に、特に耐加水分解性および接点汚染性の向上効果が大きいため最も好ましい。

【００２９】

本発明におけるホスフィン酸塩としては、ホスフィン酸塩、ジホスフィン酸塩およびこれらのポリマーから選ばれる少なくとも一種以上からなる難燃剤が好ましい。ホスフィン酸塩は、カルシウム、アルミニウムおよび亜鉛から選ばれる金属の塩であることが好ましい。特に好ましくは、下記（８）式のホスフィン酸塩、下記（９）式のジホスフィン酸塩およびこれらのポリマーの一種以上からなる難燃剤である。

【化４】


（８）


（９）

式中のＲ^{9}とＲ^{10}は、同じかまたは異なり、Ｃ１～Ｃ６のアルキル基もしくはアリール基である。Ｒ^{9}とＲ^{10}は、直鎖であっても分岐であってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、およびフェニル基などが挙げられる。また、Ｒ^{11}は、直鎖状または枝分かれしたＣ１～Ｃ１０のアルキレン基もしくはＣ６～Ｃ１０のアリーレン基、アルキルアリーレン基またはアリールアルキレン基であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ｎ－ブチレン基、ｔｅｒｔ－ブチレン基、ペンチレン基、オクチレン基、ドデシレン基、フェニル基、ナフチレン基、メチルフェニレン基、エチルフェニレン基、メチルナフチレン基、エチルナフチレン基、ｔｅｒｔ－ブチルフェニレン基、およびｔ

ｅｒｔ－ブチルナフチレン基などが挙げられる。Ｍは、カルシウム、アルミニウムまたは亜鉛である。Ｍとしては、アルミニウムが好ましい。また、ｐは１～４、ｑは１～４、ｒは１～４である。

【００３０】

市販品としては、クラリアントジャパン社の「Ｅｘｏｌｉｔ」（登録商標）ＯＰ１２３０やＯＰ１２４０などが挙げられる。また、同社からは、ホスフィン酸塩、ジホスフィン酸塩およびこれらのポリマーから選ばれる少なくとも一種以上からなる難燃剤と窒素含有化合物および／またはホウ素含有化合物を含む混合物も市販されており、市販品の例としてはＯＰ１３１２が挙げられる。ＯＰ１２４０を好ましく用いることができる。

【００３１】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、さらにエポキシ化合物を配合することができる。かかるエポキシ化合物としては、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、これらの一種以上を用いることができる。耐加水分解性に優れた改善効果を発現するには、エポキシ当量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である。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。また、上記の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が好ましく用いられる。特に、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から、単官能のグリシジルエステル化合物がより好ましい。グリシジルエステル化合物の具体例としては、限定されるものではないが、安息香酸グリシジルエステル、ｔ－ブチル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、バーサティ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、ビ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。また、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、ｏ－フェニルフェニルグリシジルエーテル、１，４－ビス（β，γ－エポキシプロポキシ）ブタン、１，６－ビス（β，γ－エポキシプロポキシ）ヘキサン、１，４－ビス（β，γ－エポキシプロポキシ）ベンゼン、１－（β，γ－エポキシプロポキシ）－２－エトキシエタン、１－（β，γ－エポキシプロポキシ）－２－ベンジルオキシエタン、２，２－ビス－［ｐ－（β，γ－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）メタンなどのビスフェノールとエピクロル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。また、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、ポリエステル１００重量部に対し、０．１～５重量部が好ましく、特に好ましくは０．３～４重量部である。

【００３２】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、機械強度を向上させるために、繊維強化材を配合することが可能である。かかる繊維強化材としては、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。ガラス繊維としては、通常のポリエステル樹脂の強化材として使用される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、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。また、繊維強化材を配合する場合の配合量は、ポリエステル樹脂組成物の成形時の流動性と成形機および金型の耐久性、組成物の機械特性の点から、ポリエステル１００重量部に対し、０～１００重量部が好ましく、２５～９０重量部であればより好ましい。

【００３３】

さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物には、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ために、繊維強化材以外の無機充填剤をさらに配合することができる。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る。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、チタン酸カリウィスカー、硫酸カルシウムウィスカー、ワラステナイト、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）、バーミキュライト、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、一種以上が用いられる。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０．１～２０μｍであることが好ましく、特に０．２～１０μｍ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、成形時の組成物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計してポリエステル１００重量部に対し０～１００重量部が好ましい。

【００３４】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、さらにフッ素系樹脂を配合することにより、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。フッ素系樹脂とは、分子中にフッ素を含有する樹脂であり、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。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。また、フッ素系樹脂を配合する場合の配合量は、難燃性と機械特性の点から、ポリエステル１００重量部に対し０．０２～５重量部が好ましく、０．２～２重量部であればより好ましい。

【００３５】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、さらにポリカーボネート樹脂を配合することにより、さらに難燃性を向上させることができる。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、１０，０００～１，１００，０００の範囲のものが好ましく、ガラス転移温度が約１５０℃かつ重量平均分子量が１０，０００～１，００

０，０００の範囲のものがより好ましい。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６０，０００～１，１００，０００の範囲のポリカーボネート樹脂が特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る。重量平均分子量が１０，０００未満では、ポリエステル樹脂組成物の機械特性が低下するため好ましくなく、重量平均分子量が１１０，０００を超えると、成形時の組成物の流動性が損なわれるため好ましくない。また、３００℃の温度で荷重１．２ｋｇの条件でＡＳＴＭ　Ｄ１２３８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１～１００ｇ／１０分の範囲のものが好ましく、特に機械特性の点から１～１５ｇ／１０分のポリカーボネート樹脂が好ましく用いられる。

【００３６】

また、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。ポリエステル１００重量部に対し２０重量部を越える量のポリカーボネート樹脂を配合すると耐加水分解性が大きく低下することがあるため注意が必要である。ポリカーボネート樹脂の配合量は、耐加水分解性と難燃性から、ポリエステル１００重量部に対し０．１～１０重量部が好ましい。また、本発明の特性を損なわない範囲の量であれば、ポリカーボネート樹脂オリゴマーを配合しても良い。

【００３７】

また、ポリカーボネート樹脂を配合する際に、酸性燐酸エステルを少量配合することによって、ポリエステルとポリカーボネート樹脂のエステル交換防止剤として有用であり、特に熱変形温度などの低下を防止する。酸性燐酸エステルとしては、アルコール類と燐酸との部分エステルのアルキルアシッドホスフェート化合物が好ましく、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またはフレーク状固体である。

【００３８】

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る。このような化合物は、旭電化社から“アデカスタブ（登録商標）”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。また、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、ポリエステル１００重量部に対し、０．０１～０．５重量部が好ましく、０．０２～０．３重量部であればより好ましい。

【００３９】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、さらにシリコーン化合物、フェノール樹脂、ホスホニトリル化合物、ポリ燐酸アンモニウム、および燐酸メラミンなどの難燃性を助ける

難燃助剤を配合でき、１種以上が用いられる。また、難燃助剤を配合する場合の配合量は、難燃性と機械特性の点から、ポリエステル１００重量部に対し、０．１～１０重量部が好ましく、０．２～７．５重量部であればより好ましい。

【００４０】

シリコーン化合物としては、シリコーン樹脂、シリコーンオイルおよびシリコーンパウダーが挙げられる。シリコーン樹脂としては、飽和または不飽和一価炭化水素基、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アリール基、ビニルまたはアリル基から選ばれる基とシロキサンが化学的に結合されたポリオルガノシロキサンが挙げられる。室温で約２００～３００，０００，０００センチポイズの粘度を有するものが好ましいが、それに限定されるものではなく、製品形状がオイル状、パウダー状およびガム状であっても良い。官能基としてエポキシ基、メタクリル基およびアミノ基が導入されていても良く、２種以上のシリコーン樹脂との混合物であっても良い。また、シリコーンオイルとしては、飽和または不飽和一価炭化水素基、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アリール基、ビニル基またはアリル基から選ばれる基とシロキサンが化学的に結合されたポリオルガノシロキサンが挙げられる。室温で約０．６５～１００，０００センチストークスの粘度を有するものが好ましいが、それに限定されるものではなく、製品形状がオイル状、パウダー状およびガム状であっても良く、官能基としてエポキシ基、メタクリル基およびアミノ基が導入されていても良い。２種以上のシリコーンオイルあるいはシリコーン樹脂との混合物であっても良い。また、シリコーンパウダーとしては、上記のシリコーン樹脂および／またはシリコーンオイルに無機充填剤を配合したものが挙げられる。無機充填剤としてはシリカなどが好ましく用いられる。

【００４１】

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、機械特性および経済性の点で好ましい。また、形状は特に制限されず、粉砕品、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市販されているものなども使用することができる。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、さらにシュウ酸、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い、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、さら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、ノボラック型フェノール樹脂を得ることができる。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２種以上用いることができる。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。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１種または２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１種または２種以上用いることができる。フェノール系樹脂の分子量は、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、流動性および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、テトラヒドロフラン溶液とし、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ーションクロマトグラフィ法で測定できる。

【００４２】

また、ホスホニトリル化合物としては、ホスホニトリル線状ポリマーおよび／または環状ポリマーを主成分とするホスホニトリル化合物が挙げられ、直鎖状、環状のいずれかあるいは混合物であってもかまわない。ホスホニトリル線状ポリマーおよび／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る。例えば、燐源として五塩化燐あるいは三塩化燐、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。

【００４３】

また、ポリ燐酸アンモニウムとしては、ポリ燐酸アンモニウム、メラミン変性ポリ燐酸アンモニウム、およびカルバミルポリ燐酸アンモニウムなどが挙げられる。ポリ燐酸アンモニウムは、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種を用いても２種以上を用いても良い。また、ポリ燐酸メラミンとしては、燐酸メラミンやピロ燐酸メラミンなどのポリ燐酸メラミンが挙げられ、１種を用いても２種以上を用いても良い。

【００４４】

本発明においては、さらに組成物の衝撃強度などの靭性を改良する目的でエチレン（共）重合体を配合することができる。かかるエチレン（共）重合体としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンなどのエチレン重合体およびエチレン共重合体が挙げられる。エチレン共重合体とは、エチレンおよびそれと共重合可能なモノマーを共重合して得られるものである。共重合可能なモノマーとしては、プロピレン、ブテン－１、酢酸ビニル、イソプレン、ブタジエンあるいはアクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸類あるいはこれらのエステル酸類、マレイン酸、フマル酸あるいはイタコン酸等のジカルボン酸類等が挙げられる。エチレン共重合体は公知の方法で製造することが可能である。エチレン共重合体の具体例としては、エチレン／プロピレン、エチレン／ブテン－１、エチレン／酢酸ビニル、エチレン／エチルアクリレート、エチレン／メチルアクリレートおよびエチレン／メタクリル酸エチルアクリレートなどが挙げられる。また、上記のエチレン（共）重合体に酸無水物あるいはグリシジルメタクリレートをグラフトもしくは共重合された共重合体も好ましく用いられる。これらの一種または二種以上が使用される。エチレン（共）重合体のなかでもポリエチレンに酸無水物あるいはグリシジルメタクリレートがグラフトもしくは共重合された共重合体がポリエステル成分との相溶性が良く好ましく用いられる。

【００４５】

また、エチレン（共）重合体を配合する場合の配合量は、得られる組成物の難燃性と衝撃強度の点から、ポリエステル１００重量部に対し１～１０重量部が好ましく、２～７．５重量部であればより好ましい。

【００４６】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、さらに耐加水分解性改良材のフェノキシ樹脂、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、特にフェノキシ樹脂が好ましく用いられる。耐加水分解性改良材を配合する場合の配合量は、得られる組成物の耐加水分解性と難燃性の点から、ポリエステル１００重量部に対し、０．１～７．５重量部が好ましく、０．２～５重量部がより好ましい。

【００４７】

また、フェノキシ樹脂としては、芳香族二価フェノール系化合物とエピクロルヒドリンとを各種の配合割合で反応させることにより得られるフェノキシ樹脂が挙げられる。フェノキシ樹脂の分子量は、特に制限はないが、粘度平均分子量が１，０００～１００，００

０の範囲のものが好ましい。ここで、芳香族二価フェノール系化合物の例としては、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－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）シクロヘキサン、１－フェニル－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）メタン等が使用でき、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。また、フェノキシ樹脂の形状は特に制限されず、粉砕品、粒状、フレーク状、粉末状、液状などいずれも使用できる。これらのフェノキシ樹脂は必要に応じて１種または２種以上用いることができる。

【００４８】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、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ように、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る。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、ポリエステル１００重量部に対し、０．１～１重量部が好ましく、０．２～０．５重量部であればより好ましい。配合量が０．１重量部より少ないと耐熱エージング性が十分でなく、１重量部を越えると機械特性および難燃性を損ねるため、好ましくない。

【００４９】

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－ヒドロキシベンジル）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－ヒドロシンナマミド）、Ｎ，Ｎ’－トリメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナマミド）などが挙げられる。

【００５０】

また、ホスファイト系安定剤の例としては、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）オクチルホスファイト、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。

【００５１】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、さらに滑剤を１種以上添加することにより、成形時の流動性や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、ステアリン酸カルシウム、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マイド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、ポリエステル１００重量部に対し、０．０５～２重量部であることが好ましく、０．１～１重量部であればより好ましい。

【００５２】
本発明のポリエステル樹脂組成物には、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することができ、また、耐候（光）性、および導電性を改良することも可能である。顔料や染料を配合する場合の配合量は、得られる組成物の機械特性の点から、ポリエステル１００重量部に対し、０．１～１０重量部が好ましく、０．１～５重量部であればより好ましい。
【００５３】
また、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る。平均粒径５００ｎｍ以下、ジブチルフタレート吸油量５０～４００ｃｍ^3／１００ｇのカーボンブラックが好ましく用いられる。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、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５μｍ以下の酸化チタンが好ましく用いられる。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、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溶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。特に、熱可塑性樹脂としては、ポリアルキレンテレフタレートが好ましく用いられる。
【００５４】
さらに、本発明の難燃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を１種以上配合された材料も用いることができる。
【００５５】
なお、本発明においては、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂の添加は、さらに難燃性を向上させるが、耐トラッキング性、耐加水分解性および金属汚染性が低下する場合があり配合しない方が好ましい。配合する場合は、５重量％を越えないようにすることが好ましい。
【００５６】
本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物および成形品は、公知の方法で製造される。例えば、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂、燐酸エステル、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、アルカリ土類金属化合物、および必要に応じてエポキシ化合物、ガラス繊維などの繊維強化材、さらに必要に応じて繊維強化材以外の無機充填剤、フッ素系化合物、ポリカーボネート樹脂、種々の難燃助剤、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、ホスファイト系酸化防止剤、およびその他の必要な添加剤、顔料や染料などの着色剤を予備混合して、または予備混合せずに混練機などに供給して十分溶融混練することにより難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物が調製される。予備混合の例として、ドライブレンド、ならびに、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混合装置を用いて混合することが挙げられる。また、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。
【００５７】
また、混練機としては、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”タイプのスクリューを備えた単軸押出機、二軸押出機、三軸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。
【００５８】

かくして得られる難燃性ポリエステル樹脂組成物は、公知の方法で成形することができる。例えば射出成形、押出成形、圧縮成形、シート成形、フィルム成形などによって、あらゆる形状の成形品とすることができる。なかでも射出成形が好適であり、金属部品の一部を直接成形品と一体化させるインサート成形を行うこともできる。

【実施例】

【００５９】

以下実施例により本発明の効果をさらに詳細に説明する。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、参考例の「／」は、共重合を意味する。

【００６０】

参考例１　ポリブチレンテレフタレート樹脂（以下、ＰＢＴと略す）

１１００Ｓ　（東レ社製）固有粘度が０．８５（２５℃、オルソクロロフェノール溶媒）のＰＢＴを用いた。

【００６１】

参考例２　ポリエチレンテレフタレート樹脂（以下、ＰＥＴと略す）

三井ＰＥＴｊ００５（三井ペット樹脂社製）固有粘度が０．６５（２５℃、フェノール／テトラクロロエタンの１：１の混合溶媒）のＰＥＴを用いた。

【００６２】

参考例３　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

＜Ｂ－１＞ＭＣＡ－１２（四川精細化工研究院製）

＜Ｂ－２＞ＭＣ－１５（四川精細化工研究院製）

＜Ｂ－３＞ＭＣ４０００（日産化学社製）

＜Ｂ－４＞ＭＣ４５００（日産化学社製）

＜Ｂ－５＞ＭＣ６０００（日産化学社製）

これらの塩のＸ線回析スペクトルを、Ｘ線回析装置（リガク（株）製，Ｍｕｌｔｉｆｌｅｘ）を用いて測定した。得られたＸ線回折スペクトルのうち、２θ＝１１．０±０．５°に存在する回折線のうち最大ピーク強度を持つ回折線の半値幅を測定した。また、メタノール／ベンゼン抽出は、サンプル５ｇをメタノール８０容量％／ベンゼン２０容量％混合溶媒２００ｍｌに入れ、７０℃４時間撹拌加熱により抽出し、その後冷却、ろ過し、ろ液を乾固したものの重量より求めた。Ｘ線回折スペクトルにおける２θ＝１１．０±０．５°回折線の最大ピーク半値幅と、メタノール／ベンゼン抽出量を表１に示す。

【００６３】

【表１】

【表1】

		半値幅※（°）	メタノール／ベンゼン抽出量（%）
B-1	MCA-12	0.31	0.05
B-2	MC-15	0.30	0.05
B-3	MC4000	0.57	0.16
B-4	MC4500	0.44	0.09
B-5	MC6000	0.66	0.07

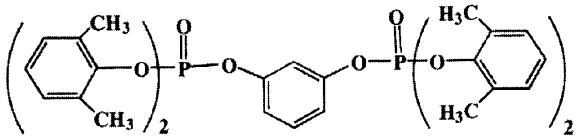
※2θ＝11.0±0.5°に存在する回折線の最大ピーク

【００６４】

参考例４　燐酸エステル

下記の（１０）式の芳香族燐酸エステル（第八化学社製ＰＸ－２００）を用いた。

【化５】



（１０）

【００６５】
参考例５　ホスフィン酸塩
ホスフィン酸金属塩としてクラリアント社製“Ｅｘｏｌｉｔ　ＯＰ１２４０”を使用した。
【００６６】
参考例６　ポリカーボネート樹脂（以下、ＰＣと略す）“ユーピロン”Ｓ３０００（三菱エンジニアリングプラスチックス社製）を用いた。
【００６７】
参考例７　ポリフェニレンスルフィド“トレリナ”Ｍ２５８８（東レ社製）（以下、ＰＰＳと略す）を用いた。
【００６８】
参考例８　繊維強化材
繊維径約１３μｍのガラス繊維（以下、ＧＦと略す）“ＥＣＳ　Ｔ－１８７”（日本電気ガラス社製）を用いた。
【００６９】
参考例９　フッ素系化合物
ポリテトラフルオロエチレン“テフロン（登録商標）６－Ｊ”（三井デュポンフロロケミカル社製）を用いた（以下、テフロンと略す）。全ての実施例の樹脂材料に０．２重量部添加した。
【００７０】
参考例１０　シリコーン化合物
シリコーンパウダー“ＤＣ４－７１０５”（東レ・ダウコーニングシリコーン社製）を使用した。全ての実施例の樹脂材料に０．２重量部添加した。
【００７１】
参考例１１　アルカリ土類金属化合物
炭酸カルシウム“ＫＳＳ１０００”（同和カルファイン社製）を全ての実施例の樹脂材料に０．２重量部添加した。
【００７２】
参考例１２　ヒンダードフェノール系酸化防止剤
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］のヒンダードフェノール系酸化防止剤“ＩＲ－１０１０”（チバスペシャリティケミカルズ社製）を使用した。全ての実施例の樹脂材料に０．２重量部添加した。
【００７３】
実施例１、３、５～９および比較例１～８
スクリュー径３０ｍｍ、Ｌ／Ｄ３５の同方向回転ベント付き２軸押出機（日本製鋼所製、ＴＥＸ－３０α）を用いて表２～４に示した配合組成で各種原料を混合し、元込め部から添加した。また、ＧＦを配合した例においては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ＧＦを添加し、ＧＦ以外の原料を元込め部から添加した。混練温度２７０℃、スクリュー回転１５０ｒｐｍの押出条件で溶融混合を行い、溶融混合物を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。
【００７４】
得られたペレットを用いて、もしくは得られたペレットを乾燥後それぞれの試験片を成

形して、下記の物性を測定した。表２～４にその結果を示した。各特性の測定方法は以下の通りである。

【００７５】

（１）難燃性

東芝機械製ＩＳ５５ＥＰＮ射出成形機を用いて、成形温度２７０°Ｃ、金型温度７０℃の条件で難燃性評価用試験片の射出成形を行い、ＵＬ９４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の順に低下する。また、試験片の厚みは１／３２インチ、１／１６インチ、１／８インチ厚みを用いた。一般に、同じＶ－０ランクでも、薄い試験片でも評価基準を満たす方が、素材の難燃性は高い。

【００７６】

（２）引張試験

東芝機械製ＩＳ５５ＥＰＮ射出成形機を用いて、成形温度２７０℃、金型温度７０℃の条件で４ｍｍ厚みのＩＳＯ５２７ダンベル試験片の射出成形を行い、ＩＳＯ５２７－１，２に従い、引張強度および引張伸びを測定した。

【００７７】

（３）曲げ試験

東芝機械製ＩＳ５５ＥＰＮ射出成形機を用いて、成形温度２７０℃、金型温度７０℃の条件で４ｍｍ厚みのＩＳＯ５２７ダンベル試験片の射出成形を行い、ＩＳＯ５２７－１，２に従い、曲げ強さを測定した。

【００７８】

（４）シャルピー衝撃試験

東芝機械製ＩＳ５５ＥＰＮ射出成形機を用いて、成形温度２６０℃、金型温度７０℃の条件で４ｍｍ厚みの短冊形成形品の射出成形を行い、ＩＳＯ１７９に従い、シャルピー衝撃強さ（ノッチ付）を測定した。

【００７９】

（５）試験片の断面観察

上記のＩＳＯ５２７ダンベル試験片から超薄切片を切り出した後、光学顕微鏡（Ｎｉｋｏｎ社製ＥＣＬＩＰＳＥ　ＬＶ１００）にて４００倍に拡大し、任意の３００μｍ×３００μｍについて断面の観察を行った。それぞれの観察場所で最大粒径１５μｍ超の粒子の数を調べ、１００μｍ×１００μｍあたりの粒子数に換算した。

【００８０】

（６）成形性

東芝機械製ＩＳ５５ＥＰＮ射出成形機を用いて、成形温度２７０℃、金型温度７０℃の条件で各辺３０ｍｍ、１ｍｍ厚みの箱型成形品を成形し、ランナーの抜けおよび離型性を確認した。

【００８１】

（７）金型汚れ

東芝機械製ＩＳ５５ＥＰＮ射出成形機を用いて、成形温度２７０℃、金型温度７０℃の条件で各辺３０ｍｍ、１ｍｍ厚みの箱型成形品を１０００ショット成形した後、金型の汚れ具合を確認した。

【００８２】

【表２】

【表２】

			実施例1	比較例5	実施例3	比較例6	実施例5
A	PBT	wt%	20	20		25	20
	PET	wt%	20	20	40	20	20
	その他樹脂	wt%					
B	MC塩（種類）		B-1	B-2	B-1	B-1	B-1
	MC塩（配合量）	wt%	25	25	25	15	25
C	PX200	wt%	10	10	10	15	5
	OP1240	wt%					5
D	T-187	wt%	25	25	25	25	25
物性	難燃性（UL94）		V0(1/32")	V0(1/32")	V0(1/32")	V0(1/16")	V-0(1/32")
	引張強さ	MPa	109	103	110	115	112
	曲げ強さ	MPa	166	159	165	170	169
	衝撃強さ	kJ/m^2	8.4	8.3	9.0	9.2	9.4
	粒子数	-	0.1	0.7	0.1	0.1	0.2
成形性			問題なし	問題なし	離型性やや不良	問題なし	問題なし
金型汚れ			問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし

【００８３】

【表３】

【表３】

			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例7	比較例8
A	PBT	wt%	20	40	40	25	20	60
	PET	wt%	20			20	20	
	その他樹脂	wt%		PC, 5	PPS, 5			
B	MC塩（種類）		B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	MC塩（配合量）	wt%	15	20	20	25	5	15
C	PX200	wt%	10	10	10	15	20	10
	OP1240	wt%	10				10	15
D	T-187	wt%	25	25	25	15	25	
物性	難燃性（UL94）		V-0(1/32")	V0(1/32")	V0(1/32")	V0(1/32")	V0(1/32")	V0(1/16")
	引張強さ	MPa	114	120	112	95	110	50
	曲げ強さ	MPa	169	173	167	150	171	85
	衝撃強さ	kJ/m^2	8.5	10.5	8.7	6.4	8.8	3.0
	粒子数	-	0.2	0.1	0.1	0.3	0.1	0.2
成形性			問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし
金型汚れ			金型汚れ多少あり	問題なし	問題なし	問題なし	金型汚れあり	問題なし

【００８４】

【表４】

【表4】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A	PBT	wt%	20	20	20	20
	PET	wt%	20	20	20	15
	その他樹脂	wt%				
B	MC塩（種類）		B-3	B-4	B-5	B-1
	MC塩（配合量）	wt%	25	25	25	35
C	PX200	wt%	10	10	10	5
	OP1240	wt%				
D	T-187	wt%	25	25	25	25
物性	難燃性（UL94）		V0(1/32")	V0(1/32")	V0(1/32")	V0(1/8")
	引張強さ	MPa	90	90	81	104
	曲げ強さ	MPa	144	143	127	162
	衝撃強さ	kJ/m^2	7.4	7.3	6.4	7.9
	粒子数	-	8	2	3	0.2
成形性			問題なし	問題なし	離型性やや不良	問題なし
金型汚れ			問題なし	問題なし	問題なし	問題なし

【産業上の利用可能性】

【００８５】

本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物からなる成形品は、環境に及ぼす影響が少ないとされる非ハロゲン系難燃剤を用い、機器内部の電気火炎に対する安全性、成形品自体の火災に対し、高度な難燃性を有しているため、電気・電子部品、機械機構部品、および自動車部品に有用である。具体的には、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、コイルボビン、コネクター、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、レーザーディスクなどの音声部品、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、自動車用コネクター、および各種自動車用電装部品などが挙げられる。

【００８６】

本発明においては、特に難燃性、耐加水分解性、および金属汚染に対し、優れた性能を有する信頼性の高い成形品が得られることから、リレー、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などの電気・電子部品にとりわけ有用である。

フロントページの続き

(72)発明者　リー　ホンボー
中華人民共和国　シャンハイ　２００２４１，ミンハン　ディストリクト，ズージュ　ハイテック　インダストリアル　デベロップメント　ゾーン，ズゥリー　ロード　５００，トーレ　アドバンスト　マテリアルズ　リサーチ　ラボラトリーズ（チャイナ）コ　リミテッド内
(72)発明者　パン　ユエティーン
中華人民共和国　シャンハイ　２００２４１，ミンハン　ディストリクト，ズージュ　ハイテック　インダストリアル　デベロップメント　ゾーン，ズゥリー　ロード　５００，トーレ　アドバンスト　マテリアルズ　リサーチ　ラボラトリーズ（チャイナ）コ　リミテッド内
(72)発明者　河野　俊司
中華人民共和国　シャンハイ　２００２４１，ミンハン　ディストリクト，ズージュ　ハイテック　インダストリアル　デベロップメント　ゾーン，ズゥリー　ロード　５００，トーレ　アドバンスト　マテリアルズ　リサーチ　ラボラトリーズ（チャイナ）コ　リミテッド内

審査官　藤井　勲

(56)参考文献　特開昭５６－０９３７５４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３１６８４３（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－０７７３５６（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５１６９２４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－００６９６５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０２４２７２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ　６７／００　－　６７／０８