(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年9 月10 日 (10.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/076524 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08G 63/183

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002201

(22) 国際出願日: 2004 年2 月25 日 (25.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-053427 2003 年2 月28 日 (28.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目33番8号 Tokyo (JP). 田尻 敏之 (TAJIRI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内 Kanagawa (JP). 庄司 英和 (SHOUJI, Hidekazu) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 正規 (YAMAMOTO, Masanori) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 岸下 稔 (KISHISHITA, Minoru) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).

(74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目10番1号九段勧業ビル6階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2004/076524 A1

(54) Title: POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE AND POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリブチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレート組成物

(57) Abstract: A polybutylene terephthalate (PBT), characterized in that it has a concentration of a terminal methoxycarbonyl group of 0.5 μ eq/g or less and a concentration of a terminal carboxylic group of 0.1 to 10.0 μ eq/g; and a composition of the polybutylene terephthalate. The PBT and a composition of the PBT are excellent in color, the resistance to hydrolysis, thermal stability, transparency and formability, and also are low in toxicity and reduced in the content of a foreign matter of an oligomer, and thus can be suitably used for producing a film, a monofilament, a fiber, electric or electronic parts, automobile parts and the like.

(57) 要約: 末端メトキシカルボニル基濃度が０．５μｅｑ／ｇ以下であり、末端カルボキシル基濃度が０．１～１０．０μｅｑ／ｇであるポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）及びその組成物。斯かるＰＢＴ及びその組成物は、色調、耐加水分解性、熱安定性、透明性、成形性に優れ、しかも、毒性が低く異物やオリゴマーが低減され、フィルム、モノフィラメント、繊維、電気電子部品、自動車部品などに好適に使用することが出来る。

明 細 書

ポリブチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレート組成物

技術分野

本発明は、ポリブチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレート組成物に関し、詳しくは、色調、耐加水分解性、熱安定性、透明性、成形性に優れ、しかも、異物やオリゴマーが低減された、フィルム、モノフィラメント、繊維、電気電子部品、自動車部品などに好適に使用することが出来るポリブチレンテレフタレート及び当該ポリブチレンテレフタレートを含有し且つ各種機能を有するポリブチレンテレフタレート組成物に関する。

背景技術

熱可塑性ポリエステル樹脂の中で代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリブチレンテレフタレートは、成形加工の容易さ、機械的物性、耐熱性、耐薬品性、保香性、その他の物理的、化学的特性に優れていることから、自動車部品、電気･電子部品、精密機器部品などの射出成型品に広く使用されている。近年は、その優れた性質を活かし、フィルム、シート、モノフィラメント、繊維などの分野でも広く使用される様になってきた。

一般に、ポリエステルは末端カルボキシル基濃度が高いほど耐加水分解性が悪化することが知られており（例えば、飽和ポリエステル樹脂ハンドブック（１９８９年１２月２２日、日刊工業新聞社発行、第１９２～１９３頁参照）、ポリブチレンテレフタレートにおいても、末端カルボキシル基濃度が高いほど湿熱下での加水分解反応速度が大きく、加水分解による分子量低下、ひいては機械的物性などの低下を招くことが大きな問題である。

上記の問題を解決するため、溶融重合で得られたポリブチレンテレフタレートを一旦固化させ、その融点以下の温度で固相重合させることによって、末端

カルボキシル基濃度を低減させることが広く行われている（例えば特許文献１参照）。ところが、通常の溶融成形はポリブチレンテレフタレートの融点以上で行われるため、従来のポリブチレンテレフタレートでは、固相重合によって末端カルボキシル基濃度を低減させても、成型時に再び末端カルボキシル基濃度の上昇が起こり、成形後の製品になった時点では、固相重合の効果が小さくなってしまうという問題がある。

一方、特に、フィルム、シート、モノフィラメント、繊維などの用途では、異物、ヘイズ、着色などによって商品価値が大きく左右されるため、これらの低減や改良が強く求められている。ポリブチレンテレフタレートにおける異物やヘイズは、一般的にヤケや目ヤニと呼ばれる樹脂の劣化物の他、触媒として添加する金属化合物の失活物質や凝集物質が原因と考えられている。

そこで、テレフタル酸と１，４－ブタンジオールを連続的にエステル化する反応を２段階に分け、第１段階のエステル化反応では有機スズ化合物のみを添加し、第２段階のエステル化反応で有機チタン化合物を添加し、触媒由来の異物やヘイズを低減する方法が提案されている（例えば特開平９－３１６１８３号公報参照）。

ところが、上記の方法によってもポリブチレンテレフタレート中に残存する触媒または触媒残渣のため、異物やヘイズの低減効果は、限定的であり、これら金属化合物によるポリマー色調の悪化や耐熱性の悪化を招くという問題がある（例えば、特開平１０－３３０４６８号公報参照）。また、前述した溶融時の末端カルボキシル基濃度の上昇は、残存触媒によって加速されるため、結果的に耐加水分解性の悪化を招くという欠点もある。

また、ポリブチレンテレフタレートの分子末端には、水酸基、カルボキシル基、ビニル基の他に、原料由来のメトキシカルボニル基が残存していることがあり、特に、テレフタル酸ジメチルを原料とする場合には多く残存することがある。ところで、メトキシカルボニル末端は、固相重合、混練、成型などによる熱により、メタノール、ホルムアルデヒド、蟻酸を発生し、特に、食品用途

に使用される場合には、これらの毒性が問題になっている。また、蟻酸は金属製の成形機器や真空関連機器などを痛めることが問題となっている。

更に、ポリブチレンテレフタレート中に含まれるオリゴマー成分、特に、環状２量体や環状３量体は、成形中に昇華し、金型汚れやロール汚れの原因となったり、フィルム表面にブリードアウトしたりするだけでなく、食品包装などの用途ではその溶出が問題となるため、大幅な低減が求められている。

発明の開示

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、色調、耐加水分解性、熱安定性、透明性、成形性に優れ、しかも、異物やオリゴマー、毒性の低減された、フィルム、モノフィラメント、繊維、電気電子部品、自動車部品などに好適に使用することが出来るポリブチレンテレフタレート及び当該ポリブチレンテレフタレートを含有し且つ各種機能を有するポリブチレンテレフタレート組成物を提供することにある。

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、チタン触媒および原料を特定の態様で供給してエステル化反応を行うならば、驚くべきことに、チタン触媒の利用効率が高められるためにチタン触媒の使用量を著しく低減でき、溶融重合に続いて固相重合することによって、末端メトキシカルボニル濃度および末端カルボキシル基濃度が特定範囲である新規なポリブチレンテレフタレートが得られ、これにより、上記の課題を容易に解決し得ることを見出し、本発明の完成に至った。

本発明は、上記の知見に基づき完成されたものであり、その第１の要旨は、末端メトキシカルボニル基濃度が０．５μｅｑ／ｇ以下であり、末端カルボキシル基濃度が０．１～１０μｅｑ／ｇであることを特徴とするポリブチレンテレフタレートに存する。

本発明の第２の要旨は、第１の要旨に係るポリブチレンテレフタレート（Ａ）１００重量部に対し、エポキシ化合物（Ｂ）０．０１～２０重量部および強化

充填剤（C）０～２００重量部を含有することを特徴とする耐加水分解性ポリブチレンテレフタレート組成物に存する。

本発明の第３の要旨は、第１の要旨に係るポリブチレンテレフタレート（A）１００重量部に対し、エポキシ化合物（B）０．０１～２０重量部、耐衝撃改良材（D）０．５～４０重量部および強化充填剤（C）０～２００重量部を含有することを特徴とする耐衝撃性ポリブチレンテレフタレート組成物に存する。

本発明の第４の要旨は、第１の要旨に係るポリブチレンテレフタレート（A）１００重量部に対し、臭素化芳香族化合物系難燃剤（E）３～５０重量部、アンチモン化合物（F）１～３０重量部、滴下防止剤（G）０～１５重量部および強化充填材（C）０～２００重量部を含有することを特徴とする難燃性ポリブチレンテレフタレート組成物に存する。

本発明の第５の要旨は、第１の要旨に係るポリブチレンテレフタレート（A）５０～９５重量部とポリフェニレンエーテル樹脂（H）５～５０重量部の合計１００重量部に対し、相溶化剤（I）０．０５～１０重量部、リン酸エステル又はホスホニトリルから選ばれる少なくとも１種の化合物（J）２～４５重量部、強化充填材（C）０～２００重量部、滴下防止剤（G）０～１５重量部、シアヌル酸メラミン（K）０～４５重量部および硼酸金属塩（L）０～５０重量部を含有することを特徴とする非ハロゲン難燃性ポリブチレンテレフタレート組成物に存する。

図面の簡単な説明

図１は本発明で採用するエステル化反応工程またはエステル交換反応工程の一例の説明図、図２は本発明で採用するエステル化反応工程またはエステル交換反応工程の他の一例の説明図、図３は本発明で採用するエステル化反応工程またはエステル交換反応工程の他の一例の説明図、図４は本発明で採用する重縮合工程の一例の説明図、５は本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説明図、図６は本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説明図、図７は本発明で

採用する重縮合工程の他の一例の説明図である。

発明を実施するための最良の形態

＜ポリブチレンテレフタレート＞

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポリブチレンテレフタレート（以下、ＰＢＴと略記する）とは、テレフタル酸単位および１，４－ブタンジオール単位がエステル結合した構造を有し、ジカルボン酸単位の５０モル％以上がテレフタル酸単位から成り、ジオール単位の５０モル％以上が１，４－ブタンジオール単位から成る高分子を言う。全ジカルボン酸単位中のテレフタル酸単位の割合は、好ましくは７０モル％以上、更に好ましくは８０モル％以上、特に好ましくは９５モル％以上であり、全ジオール単位中の１，４－ブタンジオール単位の割合は、好ましくは７０モル％以上、更に好ましくは８０モル％以上、特に好ましくは９５モル％以上である。テレフタル酸単位または１，４－ブタンジオール単位が５０モル％より少ない場合は、ＰＢＴの結晶化速度が低下し、成形性の悪化を招く。

本発明において、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分には特に制限はなく、例えば、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'－ジフェニルエーテルジカルボン酸、４，４'－ベンゾフェノンジカルボン酸、４，４'－ジフェノキシエタンジカルボン酸、４，４'－ジフェニルスルホンジカルボン酸、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、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、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることが出来る。これらのジカルボン酸成分は、ジカルボン酸として、または、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハライド等のジカルボン酸誘導体を原料として、ポリマー骨格に導入できる。

本発明において、１，４－ブタンジオール以外のジオール成分には特に制限はなく、例えば、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、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジブチレングリコール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール等の脂肪族ジオール、１，２－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，１－シクロヘキサンジメチロール、１，４－シクロヘキサンジメチロール等の脂環式ジオール、キシリレングリコール、４，４'－ジヒドロキシビフェニル、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）スルホン等の芳香族ジオール等を挙げることが出来る。

本発明においては、更に、乳酸、グリコール酸、ｍ－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－ナフタレンカルボン酸、ｐ－β－ヒドロキシエトキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、安息香酸、ｔ－ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸などの単官能成分、トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール等の三官能以上の多官能成分などを共重合成分として使用することが出来る。

本発明のＰＢＴは、１，４－ブタンジオールとテレフタル酸（又はテレフタル酸ジアルキル）とのエステル化反応（又はエステル交換反応）の際に触媒としてチタン触媒を使用することが好ましい。

チタン触媒としては、通常、チタン化合物が使用され、その具体例としては、酸化チタン、四塩化チタン等の無機チタン化合物、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタンアルコラート、テトラフェニルチタネート等のチタンフェノラート等が挙げられる。これ

らの中ではテトラアルキルチタネートが好ましく、その中ではテトラブチルチタネートが好ましい。

チタンの他に、スズが触媒として使用されていてもよい。スズは、通常、スズ化合物として使用され、その具体例としては、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキサイド、シクロヘキサヘキシルジスズオキサイド、ジドデシルスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、トリフェニルスズハイドロオキサイド、トリイソブチルスズアセテート、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、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイド、ブチルヒドロキシスズオキサイド、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が挙げられる。

また、チタンの他に、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキサイド、燐酸水素マグネシウム等のマグネシウム化合物、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、カルシウムアルコキサイド、燐酸水素カルシウム等のカルシウム化合物の他、三酸化アンチモン等のアンチモン化合物、二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物、マンガン化合物、亜鉛化合物、ジルコニウム化合物、コバルト化合物、正燐酸、亜燐酸、次亜燐酸、ポリ燐酸、それらのエステルや金属塩などの燐化合物、水酸化ナトリウム、安息香酸ナトリウムなどの反応助剤を使用してもよい。

前記の触媒や反応助剤は、エステル化反応（又はエステル交換反応）が複数の槽からなる場合は分割添加してもよく、また、続く重縮合反応の段階で追添加してもよい。

本発明のＰＢＴのチタン含有量は、特に制限されないが、チタン原子として好ましくは８０ｐｐｍ以下である。上記の値はＰＢＴに対する原子の重量比である。

本発明において、上記のチタン含有量の下限は、通常１ｐｐｍ、好ましくは

３ｐｐｍ、更に好ましくは５ｐｐｍ、特に好ましくは８ｐｐｍ、一層好ましくは１５ｐｐｍである。チタン含有量の上限は、更に好ましくは６０ｐｐｍ、特に好ましくは５０ｐｐｍ、一層好ましくは４０ｐｐｍ、特に一層好ましくは３３ｐｐｍである。チタンの含有量が多い場合は、色調、耐加水分解性、透明性、成形性などが悪化し、しかも、異物も増加する傾向にあり、１ｐｐｍより少ない場合は重合性が悪化することがある。

本発明においては、前述の通り、チタン触媒と共にスズ触媒を使用することが出来る。一般的に、スズ触媒は、チタン触媒に比べて触媒能が低いため、チタン触媒に比べ添加量を多くする必要がある。しかしながら、スズ触媒の使用量が多過ぎると色調の悪化を招き、しかも、スズは毒性もある。従って、スズ触媒の使用量は、通常１００ｐｐｍ以下、好ましくは５０ｐｐｍ以下、更に好ましくは２０ｐｐｍ以下であり、最も好ましい態様はスズ触媒を使用しないことである。チタン原子などの含有量は、湿式灰化などの方法でポリマー中の金属を回収した後、原子発光、原子吸光、Ｉｎｄｕｃｅｄ　Ｃｏｕｐｌｅｄ　Ｐｌａｓｍａ（ＩＣＰ）等の方法を使用して測定することが出来る。

本発明のＰＢＴの固有粘度は、通常０．６０～２．００ｄＬ／ｇ、好ましくは０．６０～１．５０ｄＬ／ｇ、更に好ましくは０．６５～１．３０ｄＬ／ｇ、特に好ましくは０．８０～１．３０、一層好ましくは０．９０～１．３０である。固有粘度が０．６０ｄＬ／ｇ未満の場合は成形品の機械的強度が不十分となり、２．００ｄＬ／ｇを超える場合は溶融粘度が高くなり、流動性が悪化して、成形性が悪化する傾向にある。上記の固有粘度は、フェノール／テトラクロルエタン（重量比１／１）の混合溶媒を使用し、３０℃で測定した値である。

本発明のＰＢＴの末端カルボキシル基濃度は、０．１～１０μｅｑ／ｇであることが必要であり、好ましくは０．５～８μｅｑ／ｇ、更に好ましくは１～６μｅｑ／ｇ、特に好ましくは２～５μｅｑ／ｇとされる。末端カルボキシル基濃度が高すぎる場合はＰＢＴの耐加水分解性が悪化する。

また、ＰＢＴの末端カルボキシル基濃度を下げても、混練時や成型時の熱に

より上昇すると、結果的に製品の耐加水分解性を悪化させるだけでなく、テトラヒドロフラン等のガスの発生を招く。従って、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下に２４５℃で４０分間熱処理した際の加水分解反応を除く末端カルボキシル基濃度の上昇は、通常０．１～３０μｅｑ／ｇ、好ましくは１～１０μｅｑ／ｇ、更に好ましくは１～６μｅｑ／ｇ特に好ましくは２～５μｅｑ／ｇとするのがよい。一般的には、触媒物質の含有量が低い方が、また、分子量が高い方が、熱を加えた際の末端カルボキシル基濃度の上昇が小さい傾向にある。

上記の評価法において温度と時間を規定したのは、温度が低すぎたり時間が短すぎたりすると末端カルボキシル基濃度の上昇の速度が小さすぎ、逆の場合は大きすぎて評価が不正確になるためである。また、極端に高い温度で評価すると、末端カルボキシル基が生成する以外の副反応が併発し、評価が不正確になることも理由の一つである。該熱処理条件では、ＰＢＴに含まれる水分が引き起こす加水分解反応以外の反応による数平均分子量の低下は無視することが可能であり、加水分解反応による末端カルボキシル基濃度の上昇分は、熱処理前後の末端水酸基濃度の上昇分とほぼ同じと見做すことが出来るため、混練時や成型時に問題となる加水分解反応以外の熱分解反応による末端カルボキシル基濃度の上昇分は以下の式（Ｉ）で求めることが出来る。

$$\Delta AV(d) = \Delta AV(t) - \Delta AV(h) = \Delta AV(t) - \Delta OH \quad (I)$$

ここで、ΔＡＶ（ｄ）は熱分解反応による末端カルボキシル基濃度の変化量、ΔＡＶ（ｔ）は熱処理前後の末端カルボキシル基濃度の全変化量、ΔＡＶ（ｈ）は加水分解反応による末端カルボキシル基濃度の変化量、ΔＯＨは熱処理前後の末端水酸基濃度の変化量を表す。

熱分解反応評価の信頼性の観点からは、加水分解反応が少ない方が好ましいため、熱処理に用いるＰＢＴの含水量は、通常３００ｐｐｍ以下が推奨される。熱処理前後の末端水酸基濃度は、^{1}Ｈ－ＮＭＲによって定量することが出来る。

ＰＢＴの末端には、水酸基、カルボキシル基、ビニル基の他に、原料由来の

メトキシカルボニル基が残存していることがあり、特に、テレフタル酸ジメチルを原料とする場合には多く残存することがある。ところで、メトキシカルボニル末端は、固相重合、混練、成型などによる熱により、メタノール、ホルムアルデヒド、蟻酸を発生し、特に、食品用途に使用される場合には、これらの毒性が問題になる。また、蟻酸は金属製の成形機器や真空関連機器などを痛める。そこで、本発明における末端メトキシカルボニル基濃度は、０．５μｅｑ／ｇ以下であることが必要であり、好ましくは０．３μｅｑ／ｇ以下、更に好ましくは０．２μｅｑ／ｇ以下、特に好ましくは０．１μｅｑ／ｇ以下とされる。

上記の各末端基濃度は、重クロロホルム／ヘキサフルオロイソプロパノール＝７／３（体積比）の混合溶媒にＰＢＴを溶解させ、^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定することによって定量することが出来る。この際、溶媒シグナルとの重なりを防ぐため、重ピリジン等の塩基性成分などを極少量添加してもよい。

本発明のＰＢＴの降温結晶化温度は、通常１７０～２００℃、好ましくは１７０～１９０℃、更に好ましくは１７２～１８５℃、特に好ましくは１７５～１８０℃とされる。本発明における降温結晶化温度とは、示差走査熱量計を使用して樹脂が溶融した状態から降温速度２０℃／ｍｉｎで冷却した際に現れる結晶化による発熱ピークの温度である。降温結晶化温度は、結晶化速度と対応し、降温結晶化温度が高いほど結晶化速度が速いため、射出成形に際して冷却時間を短縮し、生産性を高めることが出来る。降温結晶化温度が低い場合は、射出成形に際して結晶化に時間が掛かり、射出成形後の冷却時間を長くせざるを得なくなり、成形サイクルが伸びて生産性が低下する傾向にある。

本発明のＰＢＴの溶液ヘイズは、特に制限されないが、フェノール／テトラクロロエタン混合溶媒（重量比３／２）２０ｍＬにＰＢＴ２．７ｇを溶解させて測定した際の溶液ヘイズとして、通常１０％以下、好ましくは５％以下、更に好ましくは３％以下、特に好ましくは１％以下とされる。溶液ヘイズが高い場合は、透明性が悪化し、異物も増加する傾向があるため、フィルム、モノフィ

ラメント、繊維など、特に透明性が要求される用途においては、商品価値を著しく落とす。溶液ヘイズは、触媒含有量が多かったり、触媒の失活が大きい場合に上昇する傾向がある。

本発明のＰＢＴにおける環状２量体の含有量は、ＰＢＴに対する重量比として、通常１５００ｐｐｍ以下、好ましくは１２００ｐｐｍ以下、更に好ましくは１０００ｐｐｍ以下、特に好ましくは６００ｐｐｍ以下とされ、その下限値は通常１０ｐｐｍである。また、環状３量体の含有量は、通常１０００ｐｐｍ以下、好ましくは８００ｐｐｍ以下、更に好ましくは６００ｐｐｍ以下、特に好ましくは３００ｐｐｍ以下とされ、その下限値は通常１０ｐｐｍである。環状２量体および環状３量体の含有量が上記の範囲を超える場合は、金型汚れやロール汚れが惹起され、フィルム表面にブリードアウトし、食品包装などの用途ではその溶出が問題となる。

また、本発明のＰＢＴ中に含まれる長さ５μｍ以上の異物は、通常６０個／１０ｇポリマー以下とされる。特に、フィルム、モノフィラメント等の原料ＰＢＴ樹脂中の異物が製品品質を大きく左右する用途においては、好ましくは５０個以下、更に好ましくは４０個以下、特に好ましくは３０個以下とされる。

上記の異物量は、例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール／クロロホルム＝２／３（体積比）の混合溶媒にＰＢＴ１０ｇを２０重量％の濃度で溶解させ、孔径５μｍのポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルターで濾過した後、当該混合溶媒で十分洗浄し、フィルター上に残った異物量（数）を光学顕微鏡で観察して計数する方法で求めることが出来る。

次に、本発明のＰＢＴの製造方法について説明する。ＰＢＴの製造方法は、原料面から、ジカルボン酸を主原料として使用するいわゆる直接重合法と、ジカルボン酸ジアルキルを主原料として使用するエステル交換法とに大別される。前者は初期のエステル化反応で水が生成し、後者は初期のエステル交換反応でアルコールが生成するという違いがある。

また、ＰＢＴの製造方法は、原料供給またはポリマーの払い出し形態から回

分法と連続法に大別される。初期のエステル化反応またはエステル交換反応を連続操作で行って、それに続く重縮合を回分操作で行ったり、逆に、初期のエステル化反応またはエステル交換反応を回分操作で行って、それに続く重縮合を連続操作で行う方法もある。

本発明においては、原料の入手安定性、留出物の処理の容易さ、原料原単位の高さ、本発明による改良効果という観点から、直接重合法が好ましい。また、本発明においては、生産性や製品品質の安定性、本発明による改良効果の観点から、連続的に原料を供給し、連続的にエステル化反応またはエステル交換反応を行う方法を採用する。そして、本発明においては、エステル化反応またはエステル交換反応に続く重縮合反応も連続的に行ういわゆる連続法が好ましい。

本発明においては、エステル化反応槽（又はエステル交換反応槽）にて、チタン触媒の存在下、少なくとも一部の１，４－ブタンジオールをテレフタル酸（又はテレフタル酸ジアルキル）とは独立にエステル化反応槽（又はエステル交換反応槽）に供給しながら、テレフタル酸（又はテレフタル酸ジアルキル）と１，４－ブタンジオールとを連続的にエステル化（又はエステル交換）する工程が好ましく採用される。

すなわち、本発明においては、触媒に由来するヘイズや異物を低減し、触媒活性を低下させないため、原料スラリー又は溶液として、テレフタル酸またはテレフタル酸ジアルキルエステルと共に供給される１，４－ブタンジオールとは別に、しかも、テレフタル酸またはテレフタル酸ジアルキルとは独立に１，４－ブタンジオールをエステル化反応槽またはエステル交換反応槽に供給する。以後、当該１，４－ブタンジオールを「別供給１，４－ブタンジオール」と称することがある。

上記の「別供給１，４－ブタンジオール」には、プロセスとは無関係の新鮮な１，４－ブタンジオールを当てることが出来る。また、「別供給１，４－ブタンジオール」は、エステル化反応槽またはエステル交換反応槽から留出した１，４－ブタンジオールをコンデンサ等で捕集し、そのまま、または、一時タ

ンク等へ保持して反応槽に還流させたり、不純物を分離、精製して純度を高めた１，４－ブタンジオールとして供給することも出来る。以後、コンデンサ等で捕集された１，４－ブタンジオールから構成される「別供給１，４－ブタンジオール」を「再循環１，４－ブタンジオール」と称することがある。資源の有効活用、設備の単純さの観点からは、「再循環１，４－ブタンジオール」を「別供給１，４－ブタンジオール」に当てることが好ましい。

また、通常、エステル化反応槽またはエステル交換反応槽より留出した１，４－ブタンジオールは、１，４－ブタンジオール成分以外に、水、アルコール、テトラヒドロフラン、ジヒドロフラン等の成分を含んでいる。従って、上記の留出物した１，４－ブタンジオールは、コンデンサ等で捕集した後、または、捕集しながら、水、アルコール、テトラヒドロフラン等の成分と分離、精製し、反応槽に戻すことが好ましい。

そして、本発明においては、「別供給１，４－ブタンジオール」の内、１０重量％以上を反応液液相部に直接戻すことが好ましい。ここで、反応液液相部とは、エステル化反応槽またはエステル交換反応槽中の気液界面の液相側を示し、反応液液相部に直接戻すとは、配管などを使用して「別供給１，４－ブタンジオール」が気相部を経由せずに直接液相部分に供給されることを表す。反応液液相部に直接戻す割合は、好ましくは３０重量％以上、更に好ましくは５０重量％以上、特に好ましくは８０重量％以上、最も好ましくは９０重量％以上である。反応液液相部に直接戻す「別供給１，４－ブタンジオール」が少ない場合は、異物が多くなる傾向にある。

また、反応器に戻す際の「別供給１，４－ブタンジオール」の温度は、通常５０～２２０℃、好ましくは１００～２００℃、更に好ましくは１５０～１９０℃とされる。「別供給１，４－ブタンジオール」の温度が高過ぎる場合はテトラヒドロフランの副生量が多くなる傾向にあり、低過ぎる場合は熱負荷が増すためエネルギーロスを招く傾向がある。

また、本発明においては、触媒に由来するヘイズや異物を低減し、触媒活性

を低下させないため、エステル化反応（又はエステル交換反応）に使用されるチタン触媒の内、１０重量％以上をテレフタル酸（又はテレフタル酸ジアルキル）とは独立に反応液液相部に直接供給することが好ましい。ここで、反応液液相部とは、エステル化反応槽またはエステル交換反応槽中の気液界面の液相側を示し、反応液液相部に直接供給するとは、配管などを使用し、チタン触媒が反応器の気相部を経由せずに直接液相部分に供給されることを表す。反応液液相部に直接添加するチタン触媒の割合は、好ましくは３０重量％以上、更に好ましくは５０重量％以上、特に好ましくは８０重量％以上、最も好ましくは９０重量％以上である。

上記のチタン触媒は、溶媒などに溶解させたり又は溶解させずに直接エステル化反応槽またはエステル交換反応槽の反応液液相部に供給することも出来るが、供給量を安定化させ、反応器の熱媒ジャケット等からの熱による変性などの悪影響を軽減するためには、１，４－ブタンジオール等の溶媒で希釈することが好ましい。この際の濃度は、溶液全体に対するチタン触媒の濃度として、通常０．０１～２０重量％、好ましくは０．０５～１０重量％、更に好ましくは０．０８～８重量％とされる。また、異物低減の観点から、溶液中の水分濃度は、通常０．０５～１．０重量％とされる。溶液調製の際の温度は、失活や凝集を防ぐ観点から、通常２０～１５０℃、好ましくは３０～１００℃、更に好ましくは４０～８０℃とされる。また、触媒溶液は、劣化防止、析出防止、異物抑制の点から、別供給１，４－ブタンジオールと配管などで混合してエステル化反応槽またはエステル交換反応槽に供給することが好ましい。

直接重合法を採用した連続法の一例は、次の通りである。すなわち、テレフタル酸を主成分とする前記ジカルボン酸成分と１，４－ブタンジオールを主成分とする前記ジオール成分とを原料混合槽で混合してスラリーとし、単数または複数のエステル化反応槽内で、チタン触媒の存在下に、通常１８０～２６０℃、好ましくは２００～２４５℃、更に好ましくは２１０～２３５℃の温度、また、通常１０～１３３ｋＰａ、好ましくは１３～１０１ｋＰａ、更に好まし

くは６０～９０ｋＰａの圧力下で、通常０．５～１０時間、好ましくは１～６時間で、連続的にエステル化反応させ、得られたエステル化反応生成物としてのオリゴマーを重縮合反応槽に移送し、単数または複数の重縮合反応槽内で、重縮合触媒の存在下に、好ましくは連続的に、通常２１０～２８０℃、好ましくは２２０～２６５℃の温度、通常２７ｋＰａ以下、好ましくは２０ｋＰａ以下、更に好ましくは１３ｋＰａ以下の減圧下で、攪拌下に、通常２～１０時間、好ましくは２～５時間で重縮合反応させる。重縮合反応により得られたポリマーは、通常、重縮合反応槽の底部からポリマー抜き出しダイに移送されてストランド状に抜き出され、水冷されながら又は水冷後、カッターで切断され、ペレット状、チップ状などの粒状体とされる。

直接重合法の場合は、テレフタル酸と１，４－ブタンジオールとのモル比は、以下の式（II）を満たすことが好ましい。

ＢＭ／ＴＭ＝１．１～４．５（ｍｏｌ／ｍｏｌ）　　(II)

但し、ＢＭは単位時間当たりにエステル化反応槽に外部から供給される１，４－ブタンジオールのモル数、ＴＭは単位時間当たりにエステル化反応槽に外部から供給されるテレフタル酸のモル数を示す。

上記のＢＭ／ＴＭの値が１．１より小さい場合は、転化率の低下や触媒失活を招き、４．５より大きい場合は、熱効率が低下するだけでなく、テトラヒドロフラン等の副生物が増大する傾向にある。ＢＭ／ＴＭの値は、好ましくは１．５～４．０、更に好ましくは２．０～３．８、特に好ましくは２．５～３．５である。

エステル交換法を採用した連続法の一例は、次の通りである。すなわち、単数または複数のエステル交換反応槽内で、チタン触媒の存在下に、通常１１０～２６０℃、好ましくは１４０～２４５℃、更に好ましくは１８０～２２０℃の温度、また、通常１０～１３３ｋＰａ、好ましくは１３～１２０ｋＰａ、更に好ましくは６０～１０１ｋＰａの圧力下で、通常０．５～５時間、好ましくは１～３時間で、連続的にエステル交換反応させ、得られたエステル交換反応

生成物としてのオリゴマーを重縮合反応槽に移送し、単数または複数の重縮合反応槽内で、重縮合反応触媒の存在下に、好ましくは連続的に、通常２１０～２８０℃、好ましくは２２０～２６５℃の温度、通常２７ｋＰａ以下、好ましくは２０ｋＰａ以下、更に好ましくは１３ｋＰａ以下の減圧下で、攪拌下に、通常２～１２時間、好ましくは３～１０時間で重縮合反応させる。

エステル交換法の場合、テレフタル酸ジアルキルと１，４－ブタンジオールとのモル比は、次の式（III）を満たすことが好ましい。

ＢＭ／ＤＭ＝１．１～２．５（ｍｏｌ／ｍｏｌ）　　(III)

但し、ＢＭは単位時間当たりにエステル交換反応槽に外部から供給される１，４－ブタンジオールのモル数、ＤＭは単位時間当たりにエステル交換反応槽に外部から供給されるテレフタル酸ジアルキルのモル数を示す。

上記のＢＭ／ＤＭの値が１．１より小さい場合は、転化率の低下や触媒活性の低下を招き、２．５より大きい場合は、熱効率が低下するだけでなく、テトラヒドロフラン等の副生物が増大する傾向にある。ＢＭ／ＤＭの値は、好ましくは１．１～１．８、更に好ましくは１．２～１．５である。

上記の「エステル化反応槽に外部から供給される１，４－ブタンジオール」とは、原料スラリー又は溶液として、テレフタル酸またはテレフタル酸ジアルキルエステルと共に供給される１，４－ブタンジオールの他、これらとは独立に供給する１，４－ブタンジオール、触媒の溶媒として使用される１，４－ブタンジオール等、反応槽外部から反応槽内に入る１，４－ブタンジオールの総和である。

本発明において、エステル化反応またはエステル交換反応は、反応時間短縮のため、１，４－ブタンジオールの沸点以上の温度で行うことが好ましい。１，４－ブタンジオールの沸点は反応の圧力に依存するが、１０１．１ｋＰａ（大気圧）では２３０℃、５０ｋＰａでは２０５℃である。

エステル化反応槽またはエステル交換反応槽としては、公知のものが使用でき、縦型攪拌完全混合槽、縦型熱対流式混合槽、塔型連続反応槽などの何れの

型式であってもよく、また、単数槽としても、同種もしくは異種の槽を直列させた複数槽としてもよい。中でも、攪拌装置を有する反応槽が好ましく、攪拌装置としては、動力部、軸受、軸、攪拌翼から成る通常のタイプの他、タービンステーター型高速回転式攪拌機、ディスクミル型攪拌機、ローターミル型攪拌機などの高速回転するタイプも使用することが出来る。

攪拌の形態は、特に制限されず、反応槽中の反応液を反応槽の上部、下部、横部などから直接攪拌する通常の攪拌方法の他、配管などで反応液の一部を反応器の外部に持ち出してラインミキサー等で攪拌し、反応液を循環させる方法も採ることが出来る。

攪拌翼の種類は、公知のものが選択でき、具体的には、プロペラ翼、スクリュー翼、タービン翼、ファンタービン翼、ディスクタービン翼、ファウドラー翼、フルゾーン翼、マックスブレンド翼などが挙げられる。

ＰＢＴの製造においては、通常、複数の反応槽を使用し、好ましくは２～５の反応槽を使用し、順次に分子量を上昇させていく。通常、初期のエステル化反応またはエステル交換反応に引き続き、重縮合反応が行われる。

ＰＢＴの重縮合反応工程は、単数の反応槽を使用しても、複数の反応槽を使用してもよいが、好ましくは複数の反応槽を使用する。反応槽の形態は、縦型攪拌完全混合槽、縦型熱対流式混合槽、塔型連続反応槽などの何れの型式であってもよく、また、これらを組み合わせることも出来る。中でも、攪拌装置を有する反応槽が好ましく、攪拌装置としては、動力部、軸受、軸、攪拌翼から成る通常のタイプの他、タービンステーター型高速回転式攪拌機、ディスクミル型攪拌機、ローターミル型攪拌機などの高速回転するタイプも使用することが出来る。

攪拌の形態は、特に制限されず、反応槽中の反応液を反応槽の上部、下部、横部などから直接攪拌する通常の攪拌方法の他、配管などで反応液の一部を反応器の外部に持ち出してラインミキサー等で攪拌し、反応液を循環させる方法も採ることが出来る。中でも、少なくとも重縮合反応槽の１つは、水平方向に

回転軸を有する表面更新とセルフクリーニング性に優れた横型の反応器を使用することが推奨される。

また、着色や劣化を抑え、ビニル基などの末端の増加を抑制するため、少なくとも１つの反応槽において、通常１．３ｋＰａ以下、好ましくは０．５ｋＰａ以下、更に好ましくは０．３ｋＰａ以下の高真空下で、通常２２５～２５５℃、好ましくは２３０～２５０℃、更に好ましくは２３３～２４５℃の温度で行うのがよい。

更に、本発明におけるＰＢＴの重縮合反応工程は、一旦、溶融重縮合で比較的分子量の小さい、例えば、固有粘度０．１～１．０ｄＬ／ｇ程度のＰＢＴを製造した後、引き続き、ＰＢＴの融点以下の温度で固相重縮合（固相重合）させることにより行なうのが好ましい。斯かる方法は、末端カルボキシル基低減、オリゴマー低減、色調改良などの点で効果的である。

固相重合は、ＰＢＴの酸化劣化を防止するため、通常、減圧下または不活性ガス気流下で行われ、その温度は、特に制限されないが、高すぎると末端カルボキシル基の低減効果が小さくなる傾向があり、低すぎると実用的な速度で分子量が上昇しないため、通常１２０～２３０℃、好ましくは１５０～２２０℃、更に好ましくは１８０℃～２１５℃、特に好ましくは１９０～２１０℃である。固相重合の時間は、特に制限されないが、末端カルボキシル基をより低減したい場合や融点が低い共重合系のＰＢＴの場合には、低温で長時間の条件が選択され、生産効率を上げたい場合には高温で短時間の条件が選択される。一般的には、所定の温度に達した後、２～２０時間、好ましくは３～１５時間、特に好ましくは４～１２時間である。

本発明のＰＢＴは、触媒由来の異物が飛躍的に低減されているため、当該異物を除去しなくてもよいが、ポリマー前駆体やポリマーの流路にフィルターを設置することにより、更に品質の優れたポリマーが得られる。本発明においては、上述の理由により、従来のＰＢＴの製造設備で使用されているものと同じ目開きのフィルターを使用した場合は、その交換までの寿命を長くすることが

可能である。また、交換までの寿命を同じに設定するならば、更に目開きの小さいフィルターを設置することが可能になる。

フィルターの設置位置が製造プロセスの余りにも上流側の場合は、下流側で発生する異物の除去が行えず、下流側の粘度が高い所ではフィルターの圧力損失が大きくなり、流量を維持するためには、フィルターの目開きを大きくしたり、フィルターの濾過面積や配管などの設備を過大にする必要があったり、また、流体通過時に高剪断を受けるため、剪断発熱によるＰＢＴの劣化が不可避となる。従って、フィルターの設置位置は、ＰＢＴ又はその前駆体の固有粘度が通常０．１～０．９ｄＬ／ｇ、好ましくは０．２～０．９ｄＬ／ｇ、更に好ましくは０．５～０．９ｄＬ／ｇの位置が選択される。

フィルターを構成する濾材としては、金属ワインド、積層金属メッシュ、金属不織布、多孔質金属板などの何れでもよいが、濾過精度の観点から、積層金属メッシュ又は金属不織布が好ましく、特に、その目開きが焼結処理により固定されているものが好ましい。フィルターの形状としては、バスケットタイプ、ディスクタイプ、リーフディスクタイプ、チューブタイプ、フラット型円筒タイプ、プリーツ型円筒タイプ等の何れの型式であってもよい。また、プラントの運転に影響を与えない様にするため、複数のフィルターを設置して切り替えて使用したり、オートスクリーンチェンジャー等を設置することが好ましい。

フィルターの絶対濾過精度は、特に制限されないが、通常０．５～２００μｍ、好ましくは２～１００μｍ、更に好ましくは５～５０μｍ、特に好ましくは１０～３０μｍである。絶対濾過精度が大きすぎる場合は製品中の異物低減効果がなくなり、小さすぎる場合は生産性の低下やフィルター交換頻度の増大を招く。

以下、添付図面に基づき、ＰＢＴの製造方法の好ましい実施態様を説明する。図１は、本発明で採用するエステル化反応工程またはエステル交換反応工程の一例の説明図、図２及び図３は、本発明で採用するエステル化反応工程またはエステル交換反応工程の他の一例の説明図、図４は、本発明で採用する重縮合

工程の一例の説明図、図５～７は、本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説明図である。

図１において、原料のテレフタル酸は、通常、原料混合槽（図示せず）で１，４－ブタンジオールと混合され、原料供給ライン（１）からスラリーの形態で反応槽（Ａ）に供給される。テレフタル酸ジアルキルエステルの場合は、通常、１，４－ブタンジオールとは混合されずに反応槽（Ａ）に供給される。一方、チタン触媒は、好ましくは触媒調整槽（図示せず）で１，４－ブタンジオールの溶液とした後、触媒供給ライン（３）から供給される。図１では再循環１，４－ブタンジオールの再循環ライン（２）に触媒供給ライン（３）を連結し、両者を混合した後、反応槽（Ａ）の液相部に供給する態様を示した。

反応槽（Ａ）から留出するガスは、留出ライン（５）を経て精留塔（Ｃ）で高沸成分と低沸成分とに分離される。通常、高沸成分の主成分は１，４－ブタンジオールであり、低沸成分の主成分は、直接重合法の場合は水およびテトラヒドロフラン、エステル交換法の場合は、アルコール、テトラヒドロフラン、水である。

精留塔（Ｃ）で分離された高沸成分は抜出ライン（６）から抜き出され、ポンプ（Ｄ）を経て、一部は再循環ライン（２）から反応槽（Ａ）に循環され、一部は循環ライン（７）から精留塔（Ｃ）に戻される。また、余剰分は抜出ライン（８）から外部に抜き出される。一方、精留塔（Ｃ）で分離された軽沸成分はガス抜出ライン（９）から抜き出され、コンデンサ（Ｇ）で凝縮され、凝縮液ライン（１０）を経てタンク（Ｆ）に一時溜められる。タンク（Ｆ）に集められた軽沸成分の一部は、抜出ライン（１１）、ポンプ（Ｅ）及び循環ライン（１２）を経て精留塔（Ｃ）に戻され、残部は、抜出ライン（１３）を経て外部に抜き出される。コンデンサ（Ｇ）はベントライン（１４）を経て排気装置（図示せず）に接続されている。反応槽（Ａ）内で生成したオリゴマーは、抜出ポンプ（Ｂ）及び抜出ライン（４）を経て抜き出される。

図１に示す工程においては、再循環ライン（２）に触媒供給ライン（３）が

連結されているが、両者は独立していてもよい。また、原料供給ライン（１）は反応槽（Ａ）の液相部に接続されていてもよい。

図２に示す工程は、図１に示す工程に比し、精留塔（Ｃ）にリボイラ（Ｈ）が装備され、更に、外部から精留塔（Ｃ）へ液を供給する供給ライン（１５）が設けられている点が異なる。リボイラ（Ｈ）の設置により精留塔（Ｃ）の運転制御が容易になる。

図３に示す工程は、図１に示す工程に比し、循環ライン（７）から分岐させたバイパスライン（１６）が反応槽（Ａ）の気相部に接続されている点が異なる。従って、図３に示す工程の場合、再循環１，４－ブタンジオールの一部は、反応槽（Ａ）の気相部を経由して反応液に戻る。

図４において、前述の図１～図３に示す抜出ライン（４）から供給されたオリゴマーは、第１重縮合反応槽（ａ）で減圧下に重縮合されてプレポリマーとなった後、抜出用ギヤポンプ（ｃ）及び抜出ライン（Ｌ１）を経て第２重縮合反応槽（ｄ）に供給される。第２重縮合反応槽（ｄ）では、通常、第１重縮合反応槽（ａ）よりも低い圧力で更に重縮合が進みポリマーとなる。得られたポリマーは、抜出用ギヤポンプ（ｅ）及び抜出ライン（Ｌ３）を経てダイスヘッド（ｇ）から溶融したストランドの形態で抜き出され、水などで冷却された後、回転式カッター（ｈ）で切断されてペレットとなる。符号（Ｌ２）は第１重縮合反応槽（ａ）のベントライン、符号（Ｌ４）は第２重縮合反応槽（ｄ）のベントラインである。

図５に示す工程は、図４に示す工程に比し、抜出ライン（Ｌ３）の流路にフィルター（ｆ）が装備されている点が異なる。

図６に示す工程は、図４に示す工程に比し、第２重縮合反応槽（ｄ）の後に第３重縮合反応槽（ｋ）が設けられている点が異なる。第３重縮合反応槽（ｋ）は、複数個の攪拌翼ブロックで構成され、２軸のセルフクリーニングタイプの攪拌翼を具備した横型の反応槽である。抜出ライン（Ｌ３）を通じて第２重縮合反応槽（ｄ）から第３重縮合反応槽（ｋ）に導入されたポリマーは、ここで

更に重縮合が進められた後、抜出用ギヤポンプ（m）及び抜出ライン（Ｌ５）を経てダイスヘッド（g）から溶融したストランドの形態で抜き出され、水などで冷却された後、回転式カッター（h）で切断されてペレットとなる。符号（Ｌ６）は第３重縮合反応槽（k）のベントラインである。

図７に示す工程は、図６に示す工程に比し、第２重縮合反応槽（d）と第３重縮合反応槽（k）との間の抜出ライン（Ｌ３）の途中にフィルター（f）が装備されている点が異なる。

＜前記のポリブチレンテレフタレートを含有する一般的な組成物＞

本発明のＰＢＴには、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－オクチルフェノール、ペンタエリスリチル－テトラキス〔３－（３’，５’－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕等のフェノール化合物、ジラウリル－３，３’－チオジプロピオネート、ペンタエリスリチル－テトラキス（３－ラウリルチオジプロピオネート）等のチオエーテル化合物、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト等の燐化合物などの抗酸化剤、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、モンタン酸やモンタン酸エステルに代表される長鎖脂肪酸およびそのエステル、シリコーンオイル等の離型剤などを添加してもよい。

本発明のＰＢＴには、強化充填材を配合することが出来る。強化充填材としては、特に制限されないが、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、シリカ･アルミナ繊維、ジルコニア繊維、ホウ素繊維、窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素チタン酸カリウム繊維、金属繊維などの無機繊維、芳香族ポリアミド繊維、フッ素樹脂繊維などの有機繊維などが挙げられる。これらの強化充填材は、２種以上を組み合わせて使用することが出来る。上記の強化充填材の中では、無機充填材、特にガラス繊維が好適に使用される。

強化充填材が無機繊維または有機繊維である場合、その平均繊維径は、特に制限されないが、通常１～１００μm、好ましくは２～５０μm、更に好まし

くは3～３０μm、特に好ましくは５～２０μmである。また、平均繊維長は、特に制限されないが、通常０．１～２０mm、好ましくは１～１０mmである。

強化充填材は、ＰＢＴとの界面密着性を向上させるため、収束剤または表面処理剤で表面処理して使用することが好ましい。収束剤または表面処理剤としては、例えば、エポキシ系化合物、アクリル系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物などの官能性化合物が挙げられる。強化充填材は、収束剤または表面処理剤により予め表面処理しておくことが出来、または、ＰＢＴ組成物の調製の際に、収束剤または表面処理剤を添加して表面処理することも出来る。強化充填材の添加量は、ＰＢＴ樹脂１００重量部に対し、通常１５０重量部以下、好ましくは５～１００重量部である。

本発明のＰＢＴには、強化充填材と共に他の充填材を配合することが出来る。配合する他の充填材としては、例えば、板状無機充填材、セラミックビーズ、アスベスト、ワラストナイト、タルク、クレー、マイカ、ゼオライト、カオリン、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。板状無機充填材を配合することにより、成形品の異方性およびソリを低減することが出来る。板状無機充填材としては、例えば、ガラスフレーク、雲母、金属箔などを挙げることが出来る。これらの中ではガラスフレークが好適に使用される。

本発明のＰＢＴには、難燃性を付与するために難燃剤を配合することが出来る。難燃剤としては、特に制限されず、例えば、有機ハロゲン化合物、アンチモン化合物、リン化合物、その他の有機難燃剤、無機難燃剤などが挙げられる。有機ハロゲン化合物としては、例えば、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、臭素化ポリフェニレンエーテル樹脂、臭素化ポリスチレン樹脂、臭素化ビスフェノールA、ポリ（ペンタブロモベンジルアクリレート）等が挙げられる。アンチモン化合物としては、例えば、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等が挙げられる。リン化合物としては、例えば、リン酸エステル、ポリリン酸、ポリリン酸アンモニウ

ム、赤リン等が挙げられる。その他の有機難燃剤としては、例えば、メラミン、シアヌール酸などの窒素化合物などが挙げられる。その他の無機難燃剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ケイ素化合物、ホウ素化合物などが挙げられる。

本発明のＰＢＴには、必要に応じ、慣用の添加剤などを配合することが出来る。斯かる添加剤としては、特に制限されず、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤などの安定剤の他、滑剤、フィラー、離型剤、触媒失活剤、結晶核剤、結晶化促進剤などが挙げられる。これらの添加剤は、重合途中または重合後に添加することが出来る。上記の結晶核剤としては、タルク、カオリン、窒化硼素などが挙げられ、上記のフィラーとしては、層状珪酸塩、ゼオライト、シリカ等が挙げられる。更に、ＰＢＴに、所望の性能を付与するため、紫外線吸収剤、耐候安定剤などの安定剤、染顔料などの着色剤、帯電防止剤、発泡剤、可塑剤、耐衝撃性改良剤などを配合することが出来る。

本発明のＰＢＴには、必要に応じて、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸エステル、ＡＢＳ樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、液晶ポリエステル、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサイド等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を配合することが出来る。これらの熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂は、２種以上を組み合わせて使用することも出来る。

前記の種々の添加剤や樹脂の配合方法は、特に制限されないが、ベント口から脱揮できる設備を有する１軸または２軸の押出機を混練機として使用する方法が好ましい。各成分は、付加的成分を含めて、混練機に一括して供給することが出来、あるいは、順次供給することも出来る。また、付加的成分を含めて、各成分から選ばれた２種以上の成分を予め混合しておくことも出来る。

＜前記のポリブチレンテレフタレートを含有する特定の組成物＞

本発明のＰＢＴは、前述の様に、樹脂分野における通常の方法で一般的な樹

脂組成物として使用することが出来るが、更に、本発明のＰＢＴは、特定の添加剤と組合せて各種機能を有する特定のポリブチレンテレフタレート組成物として使用することが出来る。以下、これらの樹脂組成物について説明する。

（耐加水分解性ＰＢＴ組成物）

本発明の耐加水分解性ＰＢＴ組成物は、前記のＰＢＴ（Ａ）１００重量部に対し、エポキシ化合物（Ｂ）０．０１～２０重量部および強化充填剤（Ｃ）０～２００重量部を含有することを特徴とする。

本発明で使用するエポキシ化合物（Ｂ）は、単官能性、二官能性、三官能性または多官能性の何れでも、また、これらの中の２種類以上の混合物でもよい。特に、二官能性、三官能性、多官能性のエポキシ化合物、すなわち、１分子中に２個以上のエポキシ基を有する化合物が好ましい。また、エポキシ化合物（Ｂ）は、アルコール、フェノール系化合物またはカルボン酸とエピクロロヒドリンとの反応から得られるグリシジル化合物、脂環式エポキシ化合物などの何れでもよい。

エポキシ化合物（Ｂ）の具体例としては、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル；ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル；安息香酸グリシジルエステル、ソルビン酸グリシジルエステル等の脂肪酸グリシジルエステル；アジピン酸ジ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、オルトフタル酸ジグリシジルエステル等のジグリシジルエステル；３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキシルカルボキシレート等の脂環式ジエポキシ化合物などが挙げられる。中でも、ビスフェノールＡとエピクロロヒドリンとの反応か

ら得られるグリシジルエーテル化合物、特にビスフェノールＡジグリシジルエーテルが好ましい。

本発明で使用する強化充填材（Ｃ）の種類としては、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、ホウ素繊維、窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素チタン酸カリウム繊維、金属繊維などの無機繊維、芳香族ポリアミド繊維、フッ素樹脂繊維などの有機繊維などが挙げられる。これらの強化充填材は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの中では無機充填材が好適に使用され、特にガラス繊維が好適に使用される。

強化充填材（Ｃ）が無機繊維または有機繊維である場合、その平均繊維径は、通常１～１００μｍ、好ましくは２～５０μｍ、更に好ましくは３～３０μｍ、特に好ましくは５～２０μｍである。また、平均繊維長は、通常０．１～２０ｍｍ、好ましくは１～１０ｍｍである。

強化充填材（Ｃ）は、ＰＢＴとの界面密着性を向上させるために、収束剤または表面処理剤で表面処理して使用するのが好ましい。収束剤または表面処理剤としては、例えば、エポキシ系化合物、アクリル系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物などの官能性化合物が挙げられる。強化充填材（Ｃ）は、収束剤または表面処理剤により予め表面処理しておくことが出来、また、ＰＢＴ組成物の調製の際に、収束剤または表面処理剤を添加して表面処理することも出来る。

本発明で使用するガラス繊維としては、例えば、Ｅガラス、Ｃガラス、Ａガラス、Ｓガラス、Ｓ－２ガラス等の各種のガラス繊維が挙げられる。これらの中では、アルカリ分が少なく、電気的特性が良好なＥガラスのガラス繊維が好適である。

ガラス繊維の平均繊維径は、通常１～１００μｍ、好ましくは２～５０μｍ、更に好ましくは３～３０μｍ、特に好ましくは５～２０μｍである。平均繊維径が１μｍ未満のガラス繊維は、製造が容易でなく、コスト高になる恐れがあ

る。平均繊維径が１００μｍを超えるガラス繊維は、ガラス繊維の引張強度が低下する恐れがある。ガラス繊維の平均繊維長は、通常０．１～２０mm、好ましくは１～１０mmである。平均繊維長が０．１mm未満の場合は、ガラス繊維による補強効果が十分に発現しない恐れがあり、平均繊維長が２０mmを超える場合は、ＰＢＴとの溶融混練やＰＢＴ組成物の成形が困難になる恐れがある。

ガラス繊維は、表面処理剤による処理がなされたガラス繊維であることが好ましい。表面処理剤でガラス繊維の表面を処理することにより、ＰＢＴとガラス繊維との界面に強固な接着または結合が生じ、ＰＢＴからガラス繊維に応力が伝達されてガラス繊維による補強効果が発現する。

使用する表面処理剤としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン等のクロロシラン系化合物、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン系化合物、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系化合物、アクリル系化合物、イソシアネート系化合物、チタネート系化合物、エポキシ系化合物などが挙げられる。

また、ガラス繊維は、収束剤による処理がなされたガラス繊維であることが好ましい。収束剤でガラス繊維を処理することにより、ガラス繊維の取り扱い作業性を向上させ、ガラス繊維の損傷を防ぐことが出来る。使用する収束剤としては、例えば、酢酸ビニル樹脂、エチレン･酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂などの樹脂エマルジョン等が挙げられる。

本発明の耐加水分解性ＰＢＴ組成物において、エポキシ化合物（Ｂ）の含有量は、ＰＢＴ１００重量部に対し、０．０１～２０重量部、好ましくは０．０３～１０重量部である。エポキシ化合物（Ｂ）の含有量が０．０１重量部未満

の場合は耐加水分解性向上効果が殆どなく、２０重量部を超える場合は、他の機械的物性が低下したり、溶融熱安定性が悪化したりする。

また、本発明の耐加水分解性ＰＢＴ組成物において、強化充填材（Ｃ）の含有量は、ＰＢＴ１００重量部に対し、０～２００重量部、好ましくは０～１５０重量部である。強化充填材（Ｃ）の含有量が２００重量部を超える場合は、溶融混練や樹脂組成物の成形が困難になる恐れがある。

（耐衝撃性ＰＢＴ組成物）

本発明の耐衝撃性ＰＢＴ組成物は、前記のＰＢＴ（Ａ）１００重量部に対し、エポキシ化合物（Ｂ）０．０１～２０重量部、耐衝撃改良材（Ｄ）０．５～４０重量部および強化充填剤（Ｃ）０～２００重量部を含有することを特徴とする。

本発明で使用する耐衝撃改良剤（Ｄ）とは、アイゾット衝撃値、シャルピー衝撃値、面衝撃値などの衝撃値を向上させるものであり、例えば、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴム、シリコーン系ゴム等が挙げられる。特にアクリル系ゴムが好ましい。アクリル系ゴムは、アクリル酸エステルの重合またはそれを主体とする共重合により得られるゴム状弾性体であり、代表的なものとしては、ブチルアクリレートの様なアクリル酸エステルと、少量のブチレンジアクリレートの様な架橋性モノマーを重合させて得た重合体に、メチルメタクリレートの様なグラフト重合性モノマーをグラフト重合させて得たゴム状の重合体が挙げられる。

上記のアクリル酸エステルとしては、ブチルアクリレートの他に、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。また、架橋性モノマーとしては、ブチレンジアクリレートの他に、ブチレンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートの様なポリオールとアクリル酸またはメタクリル酸のエステル類、ジビニルベンゼン、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレートの様なビニル化合物、アリルアクリレート、アリルメタクリレー

ト、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート、モノアリルマレート、モノアリルフマレート、トリアリルシヌレートの様なアリル化合物などが挙げられる。

また、上記グラフト重合性モノマーとしては、メチルメタクリレートの他に、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートの様なメタクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル等が挙げられる。このグラフト重合性モノマーは、その一部を、上記アクリル酸エステルと架橋性モノマーとを重合させて重合体を製造する際に使用して共重合させることも出来る。

本発明の耐衝撃性ＰＢＴ組成物において、耐衝撃改良剤（Ｄ）の含有量は、ＰＢＴ１００重量部に対し、０．５～４０重量部、好ましくは１～３５重量部、更に好ましくは２～３０重量部である。耐衝撃改良剤（Ｄ）の含有量が０．５重量部未満の場合は耐衝撃性や耐ヒートショック性の向上が認められず、４０重量部を超える場合は、引張強度、曲げ強度などの機械的特性の低下が著しい。

本発明の耐衝撃性ＰＢＴ組成物において、エポキシ化合物（Ｂ）及び強化充填材（Ｃ）の種類および含有量は、前述の耐加水分解性ＰＢＴ組成物において説明したのと同様の種類および含有量とされる。

（難燃性ＰＢＴ組成物）

本発明の難燃性ＰＢＴ組成物は、前記のＰＢＴ（Ａ）１００重量部に対し、臭素化芳香族化合物系難燃剤（Ｅ）３～５０重量部、アンチモン化合物（Ｆ）１～３０重量部、滴下防止剤（Ｇ）０～１５重量部および強化充填材（Ｃ）０～２００重量部を含有することを特徴とする。

本発明で使用する臭素化芳香族化合物系難燃剤（Ｅ）としては、樹脂に使用される臭素系難燃剤として知られている芳香族系化合物であり、例えば、テトラブロモビスフェノールＡのエポキシオリゴマー、ポリ（ペンタブロモベンジルアクリレート）、ポリブロモフェニルエーテル、ブロム化ポリスチレン、ブロム化エポキシ、ブロム化イミド、ブロム化ポリカーボネート等が挙げられる。

本発明で使用するアンチモン化合物（Ｆ）としては、例えば、酸化アンチモンやアンチモン酸塩が挙げられ、具体例としては、三酸化アンチモン（Sb_2O_3）、四酸化アンチモン（Sb_2O_4）、五酸化アンチモン（Sb_2O_5）等の酸化物またはアンチモン酸ナトリウム等のアンチモン酸塩が挙げられる。

本発明で使用する滴下防止剤（Ｇ）とは、燃焼時の樹脂の滴下を防止する性質を有する化合物を指し、その具体的例としては、シリコンオイル、シリカ、アスベスト、フッ素樹脂、タルクの他、マイカ等の層状珪酸塩などが挙げられる。特に、組成物の難燃性の観点から好ましい滴下防止剤は、フッ素含有ポリマー又は層状珪酸塩である。

滴下防止剤（Ｇ）として使用されるフッ素樹脂の具体例としては、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、フッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素化ポリオレフィン等が挙げられる。これらの中では、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／エチレン共重合体が好ましく、ポリテトラフルオロエチレン、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が更に好ましい。

ポリテトラフルオロエチレンとしては、フィブリル形成能を有するものが好ましい。すなわち、樹脂中に容易に分散し、且つ重合体同士が結合して繊維状材料を作る傾向を示すものであり、滴下防止剤として機能する。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、ＡＳＴＭ規格でタイプ３に分類され、例えば、ダイキン化学工業（株）の「ポリフロンＦＡ－５００」又は「Ｆ－２０１Ｌ」、旭硝子（株）の「フルオンＣＤ－１２３」、三井・デュポンフロロケミカル（株）の「テフロン（Ｒ）６Ｊ」として商業的に入手できる。

滴下防止剤（Ｇ）として使用されるフッ素樹脂の３５０℃における溶融粘度

は、通常１．０×１０^{2}～１．０×１０^{15}（Ｐａ・ｓ）、好ましくは１．０×１０^{3}～１．０×１０^{14}（Ｐａ・ｓ）、更に好ましくは１．０×１０^{10}～１．０×１０^{12}（Ｐａ・ｓ）である。溶融粘度が１．０×１０^{2}（Ｐａ・ｓ）未満の場合は燃焼時の滴下防止能が不充分であり、１．０×１０^{15}（Ｐａ・ｓ）より大きい場合は組成物の流動性が著しく低下する。

滴下防止剤（Ｇ）として層状珪酸塩を使用することは、本発明の樹脂組成物の溶融時の流動性の観点から好ましい。層状珪酸塩としては、層状珪酸塩、変性層状珪酸塩（層間に４級有機オニウムカチオンを挿入した層状珪酸塩）、反応性官能基を付与した層状珪酸塩または変性層状珪酸塩が挙げられるが、層状珪酸塩の本発明樹脂組成物への分散性および滴下防止能の観点から、変性層状珪酸塩、反応性官能基を付加した層状珪酸塩または変性層状珪酸塩が好ましく、特にはエポキシ基、アミノ基、オキサゾリン基、カルボキシル基、酸無水物等の反応性官能基を付加した層状珪酸塩または変性層状珪酸塩が好適に使用される。官能基付与方法としては、官能化試薬（シランカップリング剤）で処理する方法が簡単で好ましい。

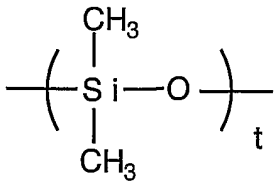
官能化試薬としては、例えは、エポキシ基を有するクロロシラン類、カルボキシル基を有するクロロシラン類、メルカプト基を有するクロロシラン類、アミノ基を有するアルコキシシラン類、エポキシ基を有するアルコキシシラン類などが挙げられる。特に、３－グリシジルオキシプロピルジメチルクロロシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルジメチルクロロシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリクロロシラン等のエポキシ基を有するクロロシラン類、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するアルコキシシラン類、３－グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシシラ

ン類が好ましい。これら官能化試薬の層状珪酸塩への接触は、無溶媒または極性溶媒中での混合により行なうのが好ましい。

本発明で使用する層状珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サポナイト、バイデライト、スブチンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物、Ｌｉ型フッ素テニオライト、Ｎａ型フッ素テニオライト、Ｎａ型四珪素フッ素雲母、Ｌｉ型四珪素フッ素雲母などの膨潤性合成雲母、バーミキュライト、フッ素バーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられ、天然品、合成品の何れでもよい。特に、モンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Ｌｉ型フッ素テニオライト、Ｎａ型フッ素テニオライト、Ｎａ型四珪素フッ素雲母などの膨潤性合成雲母が好ましい。

本発明で使用する変性層状珪酸塩の層間に挿入される４級オニウムカチオンとしては、例えば、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム等のトリメチルアルキルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジテトラアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム等のジメチルジアルキルアンモニウム等が挙げられる。

滴下防止剤（Ｇ）としてはシリコンオイルも好ましい。シリコンオイルとしては、下記一般式（１）で表されるジメチルポリシロキサン骨格を有する化合物であり、末端または側鎖の一部もしくは全部がアミノ変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、メタクリル変性、メルカプト変性、フェノール変性、ポリエーテル変性、メチルスチリル変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、高級アルコキシ変性、フッ素変性を受け官能基化されていてもよい。



(1)

滴下防止剤（G）として使用するシリコンオイルの粘度は、２５℃において、通常１０００～３００００（ｃｓ．）、好ましくは２０００～２５０００（ｃｓ．）、更に好ましくは３０００～２００００（ｃｓ．）である。粘度が１０００（ｃｓ．）未満の場合は、燃焼中の滴下防止作用が充分でなくなり難燃性が大きく低下し、３００００（ｃｓ．）より大きい場合は、増粘効果により組成物の流動性が著しく低下する。

本発明の難燃性ＰＢＴ組成物において、臭素化芳香族化合物系難燃剤（Ｅ）の含有量は、ＰＢＴ１００重量部に対し、３～５０重量部、好ましくは５～４０重量部、更に好ましくは６～３０重量部である。臭素化芳香族化合物系難燃剤（Ｅ）の含有量が３重量部未満の場合は難燃効果が不十分であり、５０重量部を超える場合は、機械的強度が低下し、溶融時の熱安定性が低下し易い。

本発明の難燃性ＰＢＴ組成物において、アンチモン化合物（Ｆ）の含有量は、ＰＢＴ１００重量部に対し、１～３０重量部、好ましくは２～２５重量部、更に好ましくは３～２０重量部である。アンチモン化合物（Ｆ）の含有量が１重量部未満の場合は充分な難燃効果が得られず、３０重量部を超える場合は、機械的強度が低下し、溶融時の熱安定性が低下し易い。

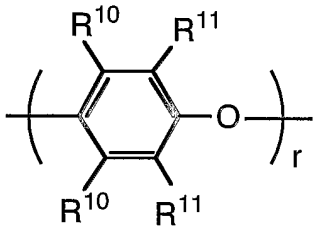
本発明の難燃性ＰＢＴ組成物において、滴下防止剤（Ｇ）の含有量は、ＰＢＴ１００重量部に対し、０～１５重量部である。滴下防止剤（Ｇ）の含有量が１５重量部を超える場合は、流動性や機械的物性の低下を招く恐れがある。

本発明の難燃性ＰＢＴ組成物において、強化充填材（Ｃ）の種類および含有量は、前述の耐加水分解性ＰＢＴ組成物において説明したのと同様の種類および含有量とされる。

（非ハロゲン難燃性ＰＢＴ組成物）

本発明の難燃性ＰＢＴ組成物は、前記のＰＢＴ（Ａ）５０～９５重量部とポリフェニレンエーテル樹脂（Ｈ）５～５０重量部の合計１００重量部に対し、相溶化剤（Ｉ）０．０５～１０重量部、リン酸エステル又はホスホニトリルから選ばれる少なくとも１種の化合物（Ｊ）２～４５重量部、強化充填材（Ｃ）０～２００重量部、滴下防止剤（Ｇ）０～１５重量部、シアヌル酸メラミン（Ｋ）０～４５重量部および硼酸金属塩（Ｌ）０～５０重量部を含有することを特徴とする。

本発明で使用するポリフェニレンエーテル樹脂（Ｈ）（以下ＰＰＥと略記する）とは、下記一般式（２）で示される構造を有する単独重合体または共重合体である。



（２）

（式中、R^{10}は、水素原子、第一級もしくは第二級アルキル基、アリール基、アミノアルキル基または炭化水素オキシ基を表し、R^{11}は、第一級もしくは第二級のアルキル基、アリール基またはアルキルアミノ基を表す。ｒは１０以上の整数を表す。）

R^{10}で示される第一級アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－アミル基、ｎ－ヘキシル基、イソアミル基、２－メチルブチル基、２，３－ジメチルブチル基、２－，３－若しくは４－メチルペンチル基またはヘプチル基が挙げられる。第二級アルキル基の好適な例としては、イソプロピル基、ｓｅｃ－ブチル基または１－エチルプロピル基が挙げられる。好適なＰＰＥの単独重合体としては、例えば、２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル単位から成るものである。好適な共重合体

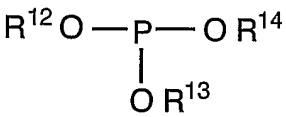
としては、上記単位と２，３，６－トリメチル－１，４－フェニレンエーテル単位の組合せからなるランダム共重合体である。

本発明で使用するＰＰＥ（Ｈ）のクロロホルム中で測定した３０℃における固有粘度は、通常０．２～０．８ｄＬ／ｇ、好ましくは０．２５～０．７ｄＬ／ｇ、更に好ましくは０．３～０．６ｄＬ／ｇである。固有粘度が０．２ｄＬ／ｇ未満の場合は組成物の耐衝撃性が不充分となり、０．８ｄＬ／ｇを超える場合は、ゲル成分が多く、成形品外観が悪化する傾向がある。

本発明で使用する相溶化剤（Ｉ）とは、ＰＢＴ中におけるＰＰＥの分散性を向上させる化合物であり、ポリカーボネート樹脂、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、酸アミド基、イミド基、酸無水物基、エポキシ基、オキサゾリニル基、アミノ基、水酸基の群から選ばれる官能基を一つ以上有する化合物、亜リン酸エステル化合物などが使用できる。

官能基を有する化合物の具体例としては、エポキシ基付加ＰＰＥ樹脂、ヒドロキシアルキル化ＰＰＥ樹脂、末端オキサゾリン化ＰＰＥ樹脂、ポリスチレンによりカルボキシル基末端が変性されたポリエステル、ポリエチレンによりＯＨ基末端が変性されたポリエステル等が挙げられる。

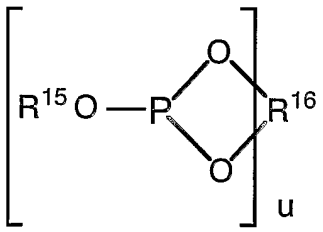
相溶化剤（Ｉ）としては、本発明組成物の耐加水分解性、結晶性、機械的物性、難燃性の観点から、亜リン酸エステル又はポリカーボネート樹脂が好ましく、亜リン酸エステルにおいては亜リン酸トリエステルが好ましく、特に、下記の一般式（３）又は（４）で表される亜リン酸トリエステルが好ましい。



（３）

（式中、R^{12}～R^{14}は、各々独立して、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでいてもよい、炭素数１～２０のアルキル基または炭素数６～３０の置換もしくは非置換アリール基を示す。）

一般式（３）の具体例としては、トリオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリイソ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、トリス（２，４－ジノニルフェニル）ホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（オクチルフェニル）ホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジラウリルフェニルホスファイト、ジイソデシルフェニルホスファイト、ビス（ノニルフェニル）フェニルホスファイト、ジイソオクチルフェニルホスファイト等が挙げられる。



（４）

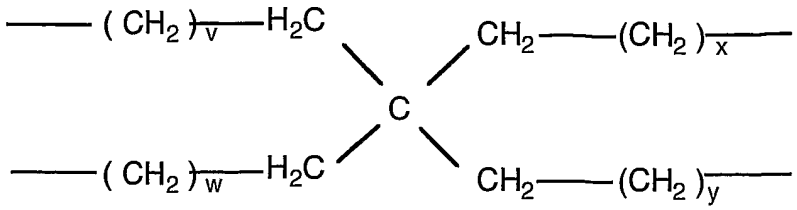
（式中、ｕは１又は２であり、Ｒ[15]は、同じ又は異なって、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を含んでいてもよい、炭素数１～２０のアルキル基または炭素数６～３０の置換もしくは非置換アリール基を示す。Ｒ[16]は、ｕが１の場合、炭素数１～２０のアルキレン基または炭素数６～３０の置換もしくは非置換アリーレン基を示し、ｕが２の場合、炭素数４～１８のアルキルテトライル基を示す。）　Ｒ[15]の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソオクチル基、イソデシル基、デシル基、ステアリル基、ラウリル基、フェニル基、２－，３－若しくは４－メチルフェニル基、２，４－若しくは２，６－ジメチルフェニル基、２，３，６－トリメチルフェニル基、２－、３－若しくは４－エチルフェニル基、２－，４－若しくは２－，６－ジエチルフェニル基、２，３，６－トリエチルフェニル基、２－，３－若しくは４－ｔｅｒｔ

－ブチルフェニル基、２，４－若しくは２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェニル基、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－エチルフェニル基、オクチルフェニル基、イソオクチルフェニル基、２－，３－若しくは４－ノニルフェニル基、２，４－ジノニルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。特に、置換または非置換アリール基類が好ましい。

R^{16}としては、一般式（４）で、ｕ＝１のとき、１，２－フェニレン基、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン等のポリメチレン基が挙げられる。

一般式（４）の化合物の具体例としては、ｕが１の場合、例えば（フェニル）（１，３－プロパンジオール）ホスファイト、（４－メチルフェニル）（１，３－プロパンジオール）ホスファイト、（２，６－ジメチルフェニル）（１，３－プロパンジオール）ホスファイト、（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）（１，３－プロパンジオール）ホスファイト、（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）（１，３－プロパンジオール）ホスファイト、（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）（１，３－プロパンジオール）ホスファイト、（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェニル）（１，３－プロパンジオール）ホスファイト、（フェニル）（１，２－エタンジオール）ホスファイト、（４－メチルフェニル）（１，２－エタンジオール）ホスファイト、（２，６－ジメチルフェニル）（１，２－エタンジオール）ホスファイト、（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）（１，２－エタンジオール）ホスファイト、（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）（１，２－エタンジオール）ホスファイト、（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェニル）（１，２－エタンジオール）ホスファイト、（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェニル）（１，４－ブタンジオール）ホスファイト等が挙げられる。

また、ｕ＝２のとき、R^{16}は下記一般式（５）に示すペンタエリスリチル構造のテトライル基などが挙げられる。



(5)

（式中、ｖ、ｗ、ｘ、ｙはそれぞれ０～６の整数を示す。）。

具体例としては、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ジラウリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（３－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジメチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジメチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，３，６－トリメチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（３－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－エチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（ビフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジナフチルペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

上記の亜リン酸トリエステルの中では、式（４）において、ｕが１又は２で

示される化合物が好ましく、更には、式（4）のｕ＝２で、R^{16}が一般式（5）に示すペンタエリスリチル構造のテトライル基などである化合物がより好ましい。その中でも、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－4－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト等がより好ましく、特にはビス（2，4－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－4－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましい。なお、本発明の組成物は、これら亜リン酸トリエステルの分解（加水分解、熱分解など）により生じた化合物を含んでいてもよい。

本発明において相溶化剤（Ｉ）として使用するポリカーボネート樹脂としては、芳香族ジヒドロキシ化合物またはこれと少量のポリヒドロキシ化合物をホスゲン又は炭酸のジエステルと反応させることによって製造される分岐していてもよい熱可塑性芳香族ポリカーボネート重合体または共重合体が挙げられる。

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン（＝ビスフェノールA）、テトラメチルビスフェノールA、ビス（4－ヒドロキシフェニル）－ｐ－ジイソプロピルベンゼン、ハイドロキノン、レゾルシノール、4，4－ジヒドロキシジフェニル等が挙げられ、好ましくはビスフェノールAである。

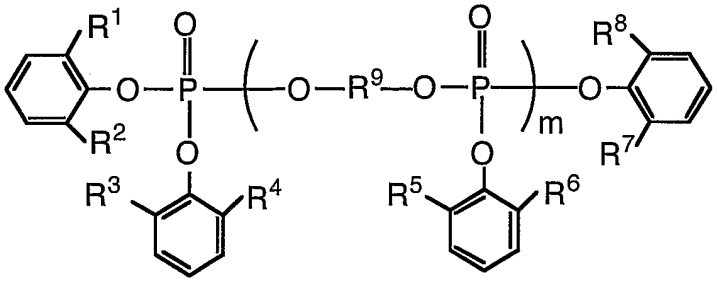
分岐したポリカーボネート樹脂を得るには、フロログルシン、4，6－ジメチル－2，4，6－トリ（4－ヒドロキシフェニル）ヘプテン－2、4，6－ジメチル－2，4，6－トリ（4－ヒドロキシフェニル）ヘプタン、2，6－ジメチル－2，4，6－トリ（4－ヒドロキシフェニル）ヘプテン－3、1，3，5－トリス（4－ヒドロキシフェニル）ベンゼン、1，1，1－トリス（4－ヒドロキシフェニル）エタン等で示されるポリヒドロキシ化合物、または、3，3－ビス（4－ヒドロキシアリール）オキシインドール（＝イサチン

ビスフェノール）、５－クロルイサチン、５，７－ジクロルイサチン、５－ブロムイサチン等を前記芳香族ジヒドロキシ化合物の一部として使用すればよく、その使用量は、通常０．０１～１０モル％、好ましくは０．１～２モル％である。

芳香族ポリカーボネート樹脂としては、好ましくは、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンから誘導されるポリカーボネート樹脂、または、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンと他の芳香族ジヒドロキシ化合物とから誘導されるポリカーボネート共重合体が挙げられる。

相溶化剤（Ｉ）として使用するポリカーボネート樹脂の分子量は、溶媒としてメチレンクロライドを使用し、温度２５℃で測定した溶液粘度より換算した粘度平均分子量として、通常１６，０００～３０，０００、好ましくは１８，０００～２３，０００である。ポリカーボネート樹脂としては、２種以上のポリカーボネート樹脂を混合して使用することも出来る。

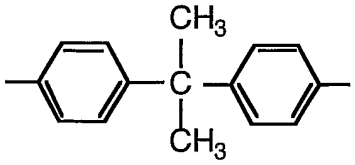
本発明で使用するリン酸エステル化合物（Ｊ）としては、広範囲のリン酸エステルが包含される。その具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート等が挙げられるが、特に、下記一般式（６）で表される化合物が好ましい。

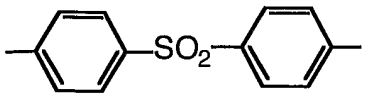


（６）

（式中、Ｒ１～Ｒ８は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数１～６のアルキル基を示し、ｍは０又は１～４の整数である。Ｒ９は、ｐ－フェニレン基、

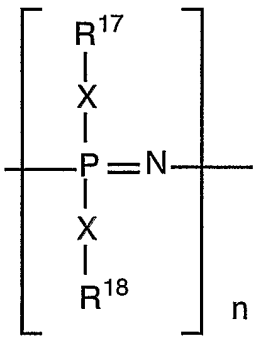
m－フェニレン基、４，４’－ビフェニレン基または以下から選ばれる２価の基である。）





前記の一般式（６）において、Ｒ[1]～Ｒ[8]は、本発明組成物の耐加水分解性を向上させる観点から、好ましくは炭素数６以下のアルキル基、更に好ましくは炭素数２以下のアルキル基、特に好ましくはメチル基である。mは、好ましくは１～３、更に好ましくは１である。Ｒ[9]は、好ましくはｐ－フェニレン基またはm－フェニレン基、更に好ましくはm－フェニレン基である。

また、成分（Ｌ）としては下記一般式（７）で表される基を有するホスホニトリル化合物も好適に使用される。



（７）

（式中、Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＨ－または直接結合を表す。Ｒ[17]及びＲ[18]は、炭素数１～２０のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基を示す。Ｒ[17]－Ｘ－、Ｒ[18]－Ｘ－は同一でも異なっていてもよい。ｎは１～１２の整数を示す。）

一般式（７）において、Ｒ[17]及びＲ[18]の具体例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、ベンジル等の置換されていてもよいアルキル基、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル等のアリール基が挙

げられる。nは、好ましくは３～１０であり、更に好ましくは３又は４である。一般式（７）のホスホニトリル化合物は、線状重合体であっても環状重合体であってもよいが、環状重合体が好ましい。Ｘは、－Ｏ－又は－ＮＨ－が好ましく、特に－Ｏ－が好ましい。

一般式（７）で示されるホスホニトリル化合物の具体例としては、ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン、ヘキサ（ヒドロキシフェノキシ）シクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、オクタ（ヒドロキシフェノキシ）シクロテトラホスファゼン等が挙げられる。

本発明で使用するシアヌル酸メラミン（Ｋ）とは、シアヌル酸とメラミンの略等モル反応物であって、例えば、シアヌル酸の水溶液とメラミンの水溶液とを混合し、９０～１００℃の温度で攪拌下反応させ、生成した沈澱を濾過することにより得ることが出来る。シアヌル酸メラミンの粒径は、通常０．０１～１０００μm、好ましくは０．０１～５００μmである。シアヌル酸メラミンのアミノ基または水酸基の幾つかが他の置換基で置換されていてもよい。

本発明で使用する硼酸金属塩（Ｌ）とは、通常使用する処理条件下で安定であり、揮発成分のないものが好ましい。硼酸金属塩（Ｌ）としては、硼酸のアルカリ金属塩（例えば、四硼酸ナトリウム、メタ硼酸カリウム等）、アルカリ土類金属塩（例えば、硼酸カルシウム、オルト硼酸マグネシウム、オルト硼酸バリウム、硼酸亜鉛など）等が挙げられる。これらの中では硼酸亜鉛が好ましい。硼酸亜鉛は、一般に、$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot xH_2O$（ｘ＝３．３～３．７）で示される。水和硼酸亜鉛としては、好ましくは、$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$の式で表され且つ２６０℃又はそれより高い温度まで安定なものである。

本発明の非ハロゲン難燃ＰＢＴ組成物において、ポリフェニレンエーテル（Ｈ）（ＰＰＥ）の含有量は、ＰＢＴ：ＰＰＥの重量比として、９５：５～５０：５０、好ましくは９２：８～５５：４５、更に好ましくは９０：１０～６０：４０である。ＰＰＥの比率が５未満の場合は、組成物の難燃性や耐加水分

解性が不充分になり、５０を超える場合は組成物の流動性や耐薬品性が著しく低下する。

本発明の非ハロゲン難燃ＰＢＴ組成物において、相溶化剤（Ｉ）の含有量は、ＰＢＴとＰＰＥとの合計１００重量部に対し、０．０５～１０重量部、好ましくは０．１～８重量部、更に好ましくは０．３～５重量部である。相溶化剤（Ｉ）の含有量が０．０５重量部未満の場合は、組成物の物性、特に機械的強度や難燃性が低下し、１０重量部を超える場合は、難燃性、製品の表面外観が低下する。

本発明の非ハロゲン難燃ＰＢＴ組成物において、リン酸エステル又はホスホニウム（Ｊ）の含有量は、ＰＢＴとＰＰＥとの合計１００重量部に対し、２～４５重量部、好ましくは３～４０重量部、更に好ましくは５～３０重量部である。リン酸エステル又はホスホニウム（Ｊ）の含有量が２重量部未満の場合は組成物の難燃性が不充分になり、４５重量部を超える場合は、機械的物性、耐加水分解性、成形性が著しく低下する。

本発明の非ハロゲン難燃ＰＢＴ組成物において、強化充填材（Ｃ）の種類および含有量は、前述の耐加水分解性ＰＢＴ組成物において説明したのと同様の種類および含有量とされる。

本発明の非ハロゲン難燃ＰＢＴ組成物において、滴下防止剤（Ｇ）の種類および含有量は、前述の難燃ＰＢＴ組成物において説明したのと同様の種類および含有量とされる。

本発明の非ハロゲン難燃ＰＢＴ組成物において、滴下防止剤（Ｇ）が層状珪酸塩の場合、その含有量は、ＰＢＴとＰＰＥとの合計１００重量部に対し、０～１５重量部、好ましくは０．３～１２重量部、更に好ましくは０．５～１０重量部である。層状珪酸塩の含有が１５重量部を超える場合は流動性や機械的物性が極端に低下する。なお、層状珪酸塩は１種類を使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

本発明の非ハロゲン難燃ＰＢＴ組成物において、滴下防止剤（Ｇ）がシリコ

ンオイルの場合、その含有量は、ＰＢＴとＰＰＥとの合計１００重量部に対し、０～１５重量部であり、好ましくは0．００５～８重量部、更に好ましくは0．００５～５重量部である。シリコンオイルの含有が１５重量部を超える場合は、流動性、機械的性質が著しく低下する。

本発明の非ハロゲン難燃ＰＢＴ組成物において、シアヌル酸メラミン（K）の含有量は、ＰＢＴとＰＰＥとの合計１００重量部に対し、０～４５重量部、好ましくは３～４０重量部、更に好ましくは５～３０重量部である。シアヌル酸メラミン（K）の含有量が４５重量部を超える場合は、靭性や延性を低下させたり、ブリードアウトやプレートアウトを引き起こしたりする。

本発明の非ハロゲン難燃ＰＢＴ組成物において、リン酸エステル又はホスホニトリルから選ばれる少なくとも１種の化合物（Ｊ）とシアヌル酸メラミン（K）の比率は、通常１：９～９：１、好ましくは２：８～８：２、更に好ましくは2．５：７．５～７．５：２．５である。

本発明の非ハロゲン難燃ＰＢＴ組成物において、硼酸金属塩（Ｌ）の含有量は、ＰＢＴとＰＰＥとの合計１００重量部に対し、０～５０重量部、好ましくは２～４５重量部、更に好ましくは３～４０重量部である。硼酸金属塩（Ｌ）の含有量が５０重量部を超える場合は機械的物性が低下し易い。

本発明において、ＰＢＴに各種添加剤を含有させる方法としては、溶融混練により添加剤を添加する方法が好ましい。溶融混練法としては、熱可塑性樹脂について常用される混練方法を適用することが出来る。例えば、各成分を、必要により付加的に添加される成分と共に、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Ｖ型ブレンダー等により均一に混合した後、一軸混練押出機、多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサー、ブラベンダー等を使用して混練する。

各成分は、付加的成分を含め、混練機に一括して供給することが出来、または、順次供給することも出来る。また、付加的成分を含め、各成分から選ばれた２種以上の成分を予め混合しておくことも出来る。ガラス繊維などの強化系充填材は、押出機の途中から樹脂が溶融した後に添加することにより、破砕を

避け、高い特性を発揮させることが出来る。また、液状のエポキシ化合物を添加する場合は、押出機の途中からエポキシ化合物をＰＢＴが溶融混練されている中へ圧入することにより添加してもよい。

本発明のＰＢＴ及びその組成物の成形加工方法は、特に制限されず、熱可塑性樹脂について一般に使用されている成形法、すなわち、射出成形、中空成形、押し出し成形、プレス成形などの成形法を適用することが出来る。

本発明のＰＢＴは、色調、耐加水分解性、熱安定性、透明性、成形性に優れているため、電気、電子部品、自動車用部品などの射出成形部品として好適である。

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の諸例で採用した物性および評価項目の測定方法は次の通りである。

（１）エステル化率：

以下の計算式（IV）によって酸価およびケン化価から算出した。酸価は、ジメチルホルムアミドにオリゴマーを溶解させ、０．１NのＫＯＨ／メタノール溶液を使用して滴定により求めた。ケン化価は０．５NのＫＯＨ／エタノール溶液でオリゴマーを加水分解し、０．５Ｎの塩酸で滴定し求めた。

エステル化率＝［（ケン化価－酸価）／（ケン化価）］×１００　　(IV)

（２）末端カルボキシル基濃度：

ベンジルアルコール２５mLにＰＢＴ又はオリゴマー０．５ｇを溶解し、水酸化ナトリウムの０．０１モル／Ｌベンジルアルコール溶液を使用して滴定した。

（３）固有粘度（ＩＶ）：

ウベローデ型粘度計を使用し次の要領で求めた。すなわち、フェノール／テトラクロロエタン（重量比１／１）の混合溶媒を使用し、３０℃において、濃度１．０ｇ／ｄＬのポリマー溶液および溶媒のみの落下秒数を測定し、以下の式（V）より求めた。

$$[IV] = ((1+4K_H\eta_{sp})^{0.5}-1)/(2K_HC) \qquad (V)$$

但し、$\eta_{sp}=\eta/\eta_0-1$であり、ηはポリマー溶液落下秒数、η_0は溶媒の落下秒数、Cはポリマー溶液濃度（ｇ／ｄＬ）、K_Hはハギンズの定数である。K_Hは０．３３を採用した。

（４）ＰＢＴ中のチタン濃度：

電子工業用高純度硫酸および硝酸でＰＢＴを湿式分解し、高分解能ＩＣＰ（Induced Coupled Plasma）－ＭＳ（Mass Spectrometer）（サーモクエスト社製）を使用して測定した。

（５）末端メトキシカルボニル基濃度、末端ビニル基濃度および末端水酸基濃度：

重クロロホルム／ヘキサフルオロイソプロパノール＝７／３（体積比）の混合溶媒１ｍＬにＰＢＴ約１００ｍｇを溶解させ、重ピリジン３６μＬを添加し、５０℃で^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し求めた。ＮＭＲ装置には日本電子（株）製「α－４００」又は「ＪＮＭ２７０」を使用した。

（６）環状２量体および環状３量体の測定：

ヘキサフルオロイソプロパノール／クロロホルム＝２／３（体積比）３ｍＬにＰＢＴ０．１ｇを溶解させた後、クロロホルム２０ｍＬ、メタノール１０ｍＬを加えてポリマーを沈殿させる。続いて濾別した上澄み液を乾固した後、ジメチルホルムアミド２ｍＬに溶解させ、２重量％の酢酸水／アセトニトリルの混合溶媒を溶離液とし、高速液体クロマトグラフィー（カラム：三菱化学（株）製「ＭＣＩ－ＧＥＬ　ＯＤＳ－１ＬＵ」）で測定して求めた。環状２量体や環状３量体が少ない方が成型時の金型汚染などが少ない。

（７）降温結晶化温度（Ｔｃ）：

示差走査熱量計［パーキンエルマー社、型式ＤＳＣ７］を使用し、昇温速度２０℃／ｍｉｎで室温から３００℃まで昇温した後、降温速度２０℃／ｍｉｎで８０℃まで降温し、発熱ピークの温度を降温結晶化温度とした。Ｔｃが高いほど結晶化速度が速く、成形サイクルが短くなる。

（８）溶液ヘイズ：

フェノール／テトラクロロエタン＝３／２（重量比）の混合溶媒２０ｍＬにＰＢＴ２．７０ｇを１１０℃で３０分間溶解させた後、３０℃の恒温水槽で１５分間冷却し、日本電色（株）製濁度計（ＮＤＨ－３００Ａ）を使用し、セル長１０ｍｍで測定した。値が低いほど透明性が良好であることを示す。

（９）ペレット色調：

日本電色（株）製色差計（Ｚ－３００Ａ型）を使用し、イエローインデックスｂ値を算出し評価した。値が低いほど黄ばみが少なく色調が良好であることを示す。

（１０）熱分解による末端カルボキシル基濃度の上昇（Δ［ＣＯＯＨ］）：

ＰＢＴを水分３００ｐｐｍ以下に真空乾燥させた後、ガラス管中、乾燥窒素雰囲気下、２４５℃のオイルバスで４０分間熱処理し、熱処理前後の末端カルボキシル基濃度および末端水酸基濃度を測定し、前述の式（Ｉ）で算出した。

（１１）引張強度および引張破断伸度：

射出成形機（住友重機械（株）製：型式Ｓ－７５ＭⅢ）を使用し、シリンダー温度２５０℃、金型温度８０℃にて、樹脂組成物のＩＳＯ試験片を成形し、ＩＳＯ５２７に従い、引張強度（ＴＳ）及び引張破断伸度を測定した。これらは、何れも、５回の平均値を採用した。

（１２）耐加水分解性（加水分解試験後の強度保持率）：

上記と同じＩＳＯ試験片を、純水を張った圧力容器に直接水に触れない様に入れ、密閉した後、１２１℃の加圧下で１００時間処理し、上記と同様に引張試験を行う（処理後の引張強度の平均をＴＳ’とする）。そして、以下の式（VI）により強度保持率を算出する。但し、湿熱処理は、強化充填材を含む樹脂組成物の場合１００時間、強化充填材を含まない樹脂組成物の場合は６０時間とした。強度保持率が大きいほど耐加水分解性が良好なことを示す。

強度保持率（％）＝（ＴＳ’／ＴＳ）×１００　　(VI)

（１３）ＰＢＴ中の５μｍ以上の異物数：

ヘキサフルオロイソプロパノール／クロロホルム＝２／３（体積比）の混合溶媒にＰＢＴ１０ｇを２０重量％の濃度で溶解させ、孔径５μｍのポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルターで濾過した後、上記の混合溶媒で十分洗浄し、フィルター上に残った異物数を光学顕微鏡で観察して計数した。

（１４）シャルピー衝撃強さ：

前記と同じＩＳＯ試験片にノッチ加工を施した後、ＩＳＯ１７９に従い、シャルピー衝撃強さを測定した。

実施例１：

図１に示すエステル化工程と図４に示す重縮合工程を通し、次の要領でＰＢＴの製造を行った。先ず、テレフタル酸１．００モルに対して、１，４－ブタンジオール１．８０モルの割合で混合した６０℃のスラリーをスラリー調製槽から原料供給ライン（１）を通じ、予め、エステル化率９９％のＰＢＴオリゴマーを充填したスクリュー型攪拌機を有するエステル化のための反応槽（Ａ）に、２８．５ｋｇ／ｈとなる様に連続的に供給した。同時に、再循環ライン（２）から１８５℃の精留塔（Ｃ）の塔底成分を１２．０ｋｇ／ｈで供給し、触媒供給ライン（３）から触媒として６５℃のテトラブチルチタネートの６．０重量％１，４－ブタンジオール溶液を６９ｇ／ｈで供給した（理論ポリマー収量に対し３０ｐｐｍ）。この溶液中の水分は０．２０重量％であった。

反応槽（Ａ）の内温は２３０℃、圧力は７８ｋＰａとし、生成する水とテトラヒドロフラン及び余剰の１，４－ブタンジオールを、留出ライン（５）から留出させ、精留塔（Ｃ）で高沸成分と低沸成分とに分離した。系が安定した後の塔底の高沸成分は、９８重量％以上が１，４－ブタンジオールであり、精留塔（Ｃ）の液面が一定になる様に、抜出ライン（８）を通じてその一部を外部に抜き出した。一方、低沸成分は塔頂よりガスの形態で抜き出し、コンデンサ（Ｇ）で凝縮させ、タンク（Ｆ）の液面が一定になる様に、抜出ライン（１３）より外部に抜き出した。

反応槽（Ａ）で生成したオリゴマーの一定量は、ポンプ（Ｂ）を使用し、抜

出ライン（4）から抜き出し、反応槽（A）内液の平均滞留時間が3．3ｈｒになる様に液面を制御した。抜出ライン4から抜き出したオリゴマーは、第1重縮合反応槽（a）に連続的に供給した。系が安定した後、反応槽（A）の出口で採取したオリゴマーのエステル化率は９７．１％であった。

第1重縮合反応槽（a）の内温は２４０℃、圧力2．１ｋＰａとし、滞留時間が１２０分になる様に液面制御を行った。減圧機（図示せず）に接続されたベントライン（Ｌ2）から、水、テトラヒドロフラン、１，４－ブタンジオールを抜き出しながら、初期重縮合反応を行った。抜き出した反応液は第2重縮合反応槽（d）に連続的に供給した。

第2重縮合反応槽（d）の内温は２４３℃、圧力１４０Ｐａとし、滞留時間が１２０分になる様に液面制御を行い、減圧機（図示せず）に接続されたベントライン（Ｌ4）から、水、テトラヒドロフラン、１，４－ブタンジオールを抜き出しながら、更に重縮合反応を進めた。得られたポリマーは、抜出用ギヤポンプ（e）により抜出ライン（Ｌ3）を経由し、ダイスヘッド（g）からストランド状に連続的に抜き出し、回転式カッター（h）でカッティングした。

得られたポリマーを内容積１００Ｌのダブルコーン型のジャケット付き固相重合装置に仕込み、減圧／窒素置換を3回繰り返した。次に、圧力を１３０Ｐａにコントロールし、２０７℃まで昇温させた。内温が２０７℃に達してから6時間後にジャケット熱媒を冷却し始め、内温が４０℃以下になった時点で内容物を取り出した。得られたＰＢＴのＩＶは1．２７ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度は4．６μｅｑ／ｇで、末端メトキシカルボニル基濃度は検出限界の0．１μｅｑ／ｇ以下であった。他の分析値はまとめて表1に示した。異物、オリゴマー及び末端メトキシカルボニル基が少なく、色調に優れ、透明性が良好で熱安定性や耐加水分解性に優れたＰＢＴが得られた。

実施例２：

実施例1において、図5に示す溶融重縮合工程を採用した以外は実施例1と同様に行った。図5に示す重縮合工程のフィルター（ｆ）としては、金属不織

布から成る絶対濾過精度２０μｍのプリーツ型円筒タイプのフィルターを使用した。実施例１より更に異物の低減されたＰＢＴが得られた。分析値はまとめて表１に示した。

実施例３：

実施例１において、ポリマー中のＴｉ含有量が表１の通りとなる様にテトラブチルチタネートの供給量を調節し、第２重縮合反応槽（ｄ）の内温を２４０℃、固相重合温度を２００℃にした以外は、実施例１と同様に行った。異物が少なく、色調に優れ、透明性が良好で熱安定性に優れたＰＢＴが得られた。分析値はまとめて表１に示した。

実施例４：

実施例１において、再循環ライン（２）から反応槽（Ａ）に供給する精留塔（Ｃ）の塔底成分の割合を５．６ｋｇ／ｈに変更し、第２重縮合反応槽の圧力を１２０Ｐａ、固相重合温度を２１０℃とした以外は、実施例１と同様に行った。異物が少なく、色調に優れ、透明性が良好で熱安定性に優れたＰＢＴが得られた。分析値はまとめて表１に示した。

比較例１：

実施例１において、図１に示すエステル化工程の触媒供給ライン（３）を原料供給ライン（１）に連結させ、再循環ライン（２）を反応槽（Ａ）の気相部に位置させ、そして、テトラブチルチタネートの１，４－ブタンジオール溶液の供給量を４０８ｇ／ｈとし、第２重縮合反応槽の滞留時間を１００分、固相重合温度を２０２℃、固相重合時間を５時間にした以外は、実施例１と同様に行った。得られたＰＢＴは、末端カルボキシル基が１８．５μｅｑ／ｇと多く、ヘイズ及び色調が悪く、異物も多かった。分析値はまとめて表１に示した。

比較例２：

タービン型攪拌翼を具備した内容積２００Ｌのステンレス製反応容器に、テレフタル酸ジメチル（ＤＭＴ）２７２．９ｍｏｌ、１，４－ブタンジオール３２７．５ｍｏｌ、テトラブチルチタネート０．１０１モル（チタン量として理

論収量ポリマー当たり８０ｐｐｍ）を仕込み十分窒素置換させた。続いて、系を昇温し、６０分後に温度２１０℃、窒素下大気圧で、生成するメタノール、１，４－ブタンジオール、テトラヒドロフランを系外に留出させながら、２時間エステル交換反応させた（反応開始時間は、所定温度、所定圧力に達した時点とした）。

ベント管およびダブルヘリカル型攪拌翼を有する内容積２００Ｌのステンレス製反応器に、上記で得られたオリゴマーを移送した後、温度２４５℃、圧力１００Ｐａまで６０分かけて到達させ、その状態のまま２時間重縮合反応を行った。反応終了後、ポリマーをストランド状に抜き出し、ペレット状に切断した後、実施例１と同様に固相重合させた。但し、固相重合温度は２００℃、固相重合時間は5時間とした。得られたポリマーの末端カルボキシル基濃度は１９．７μｅｑ／ｇと高く、熱安定性にも劣っており、Ｔｃも低かった。また、オリゴマーが多く、末端メトキシカルボニル基が１．９μｅｑ／ｇ残存していた。分析値はまとめて表１に示した。

比較例３：

比較例２において、重縮合反応を３時間とし、固相重合を行わなかった以外は、比較例２と同様に行った。得られたポリマーは、ＩＶが０１．２０ｄＬ／ｇ、末端カルボキシル基濃度が３６．５μｅｑ／ｇと高く、熱安定性にも劣っており、Ｔｃも低かった。また、環状オリゴマー濃度や末端ビニル基濃度が高く、末端メトキシカルボニル基も１．５μｅｑ／ｇ残存していた。分析値はまとめて表１に示した。

表1

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
B／T	mol/mol	3.35	3.35	3.35	2.52	3.35	1.20	1.20
Ｔｉ含有量	ppm	30	30	60	30	180	80	80
ＩＶ	dL/g	1.27	1.27	1.25	1.25	1.25	1.26	1.20
末端 加ﾎﾞｷｼﾙ 基濃度	μｅｑ/ｇ	4.6	4.6	8.5	4.8	18.5	19.7	36.5
Ｔｃ	℃	175.7	175.7	176.3	178.9	181.2	168.0	167.5
末端ﾋﾞﾆﾙ 基濃度	μｅｑ/ｇ	6.8	6.8	6.0	7.1	7.5	8.5	11.2
末端 ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ 基濃度	μｅｑ/ｇ	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下	1.9	1.5
環状２量体	ppm	550	550	460	580	620	850	3500
環状３量体	ppm	230	230	150	250	260	510	2550
溶液Ｈａｚｅ	%	0.3	0.3	5.0	1.0	77.4	0.1	0.1
Δ［ＣＯＯＨ］	μｅｑ/ｇ (40分)	2.6	2.6	4.1	2.2	5.1	5.1	4.1
ペレットｂ値		−0.1	−0.1	0.5	0.2	2.5	2.0	3.0
5μm以上異物数	個／10gﾎﾟﾘﾏｰ	11	5	25	22	67	15	18

実施例５～８並びに比較例４及び５（耐加水分解性ＰＢＴ組成物）：

実施例１、実施例３、比較例１、比較例２の各ＰＢＴのペレット１００重量部に対し、以下の（１）及び（２）の成分を表２及び表３の組成で配合し、スクリュー径３０mmのベント付き二軸押出機［（株）日本製鋼所：ＴＥＸ３０Ｃ］により、温度２６０℃、スクリュー回転数２００ｒｐｍの条件で溶融混練してストランド状に押し出してペレット化した。そして、表２及び表３に示す評価を行い、結果を同表に示す。

（１）ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル（旭電化（株）製、商品名：アデカサイザーＥＰ－１７）

（２）ガラス繊維（日本電気硝子社製：銘柄名Ｔ－１８７、直径１３μm、繊維長３mm）

上記のペレットからＩＳＯ試験片を成形し、耐加水分解性を評価した。また、離型性も評価した。これらの結果を表２及び表３に示す。

表2

			実施例			
			5	6	7	8
配合組成（重量部）		実施例1-PBT	100	100	100	-
		実施例3-PBT	-	-	-	100
		比較例1-PBT	-	-	-	
		比較例2-PBT	-	-	-	-
		ガラス繊維	-	18	-	-
		エポキシ化合物	0.30	0.35	0.60	0.30
ペレットb値			4.7	8.7	5.5	5.2
耐加水分解性	引張強度：MPa	湿熱処理前	51	98	50	49
		湿熱処理後	42	77	43	38
	強度保持率（%）		83	79	86	78

表３

			比較例	
			4	5
配合組成（重量部）		実施例 1-PBT	-	-
		実施例 3-PBT	-	-
		比較例 1-PBT	100	-
		比較例 2-PBT	-	100
		ガラス繊維	-	-
		エポキシ化合物	0.30	0.30
ペレット b 値			6.9	6.7
耐加水分解性	引張強度：MPa	湿熱処理前	48	49
		湿熱処理後	35	36
	強度保持率（%）		73	73

表２及び表３に示した通り、実施例のＰＢＴに強化系充填材（ガラス繊維）及びエポキシ化合物を配合することにより、ペレットのｂ値が低く抑えられ、しかも、耐加水分解性に優れた強化系ＰＢＴ組成物を得ることが出来た。

実施例９～１２並びに比較例６及び７（耐衝撃性ＰＢＴ組成物）：

実施例１、実施例３、比較例１の各ＰＢＴのペレット１００重量部に対し、以下の（１）～（３）の成分を表４及び表５の組成で配合し実施例５と同様の方法でペレット化した。

（１）ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル（実施例５で使用したのと同じ）

（２）アクリルゴム（化学名：アクリル酸アルキル・メタクリル酸アルキル共

重合物、呉羽化学工業（株）製、商品名：クレハ　パラロイド　ＥＸＬ２３１５）

（３）ガラス繊維（実施例５で使用したのと同じ）

上記のペレットから射出成形機によりＩＳＯ試験片を作製し、引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率、シャルピー衝撃値を測定した。また、耐加水分解性を評価した。結果を表４及び表５に示す。

表４

			実施例			
			9	10	11	12
配合組成（重量部）		実施例1-PBT	100	100	100	-
		実施例3-PBT	-	-	-	100
		比較例1-PBT	-	-	-	-
		アクリルゴム	11.5	13.4	25.1	11.5
		ガラス繊維	-	20.1	-	-
		エポキシ化合物	0.33	0.40	0.37	0.33
引張破断伸度		%	160.0	4.2	142.0	155.0
ｼｬﾙﾋﾟｰ衝撃強度		KJ/m	8.2	9.0	9.2	7.9
耐加水分解性	引張強度：MPa	湿熱処理前	45	89	45	44
		湿熱処理後	37	69	38	34
	強度保持率（%）		82	78	84	77

表５

			比較例	
			6	7
配合組成（重量部）		実施例 1-PBT	-	-
		実施例 3-PBT	-	-
		比較例 1-PBT	100	100
		アクリルゴム	11.5	-
		ガラス繊維	-	-
		エポキシ化合物	0.33	0.30
引張破断伸度		%	98.0	102.0
ｼｬﾙﾋﾟｰ衝撃強度		KJ/m	6.8	4.7
耐加水分解性	引張強度：MPa	湿熱処理前	46	45
		湿熱処理後	32	30
	強度保持率（%）		70	67

表４及び表５に示した通り実施例のＰＢＴに、耐衝撃改良剤（アクリルゴム）、強化充填材（ガラス繊維）及びエポキシ化合物を含有させることにより、引張破断伸度、シャルピー強度および耐加水分解性に優れたＰＢＴ組成物を得ることが出来た。

実施例１３及び１４並びに比較例８及び９（難燃性ＰＢＴ組成物）：

実施例１、比較例１、比較例２の各ＰＢＴのペレット１００重量部に対し、以下の（１）～（４）の成分を表６の組成で配合し、実施例５と同様の方法でペレット化した。

（１）臭素化芳香族化合物：ポリ（ペンタブロモベンジルアクリレート）（ブ

ロモケム・ファーイースト社，商品名：ＰＢＢＰＡ－ＦＲ１０２５）

（２）三酸化アンチモン（森六社製）

（３）ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）（ダイキン工業社製、商品名：ポリフロンＦＡ－５００）

（４）ガラス繊維（実施例５で使用したのと同じ）

上記のペレットからＵＬ－９４試験片（１／３２インチ厚み）を成形し、ＵＬ－９４に従い燃焼性の試験を行った。ＵＬ－９４試験片は、射出成形機（日本製鋼所製：型式Ｊ２８ＳＡ）により、シリンダー温度２７０℃、金型温度８０℃で成形した。また、上記のペレットからＩＳＯ引張試験片を成形し、耐加水分解性を評価した。これらの結果を表６に記載した。

表６

			実施例		比較例	
			13	14	8	9
配合組成（重量部）		実施例 1-PBT	100	100	-	-
		比較例 1-PBT	-	-	100	-
		比較例 2-PBT	-	-	-	100
		ＰＢＢＰＡ	15.4	12.6	12.6	12.6
		三酸化ｱﾝﾁﾓﾝ	7.7	4.4	4.4	4.4
		ＰＴＦＥ	1.0	3.0	3.0	3.0
		ガラス繊維	21.9	-	-	-
難燃性		ＵＬ－９４	V-0	V-0	V-0	V-0
耐加水分解性	引張強度：MPa	湿熱処理前	95	52	51	52
		湿熱処理後	62	36	30	31
	強度保持率（%）		65	69	59	60

表６に示した通り、実施例のＰＢＴに、臭素化芳香族化合物系難燃剤（ＰＢＢＰＡ）、アンチモン化合物（三酸化アンチモン）、滴下防止剤（ＰＴＦＥ）、強化充填材（ガラス繊維）を配合することにより、難燃性と耐加水分解性に優れたＰＢＴ組成物を得ることが出来た。

実施例１５～１７並びに比較例１０及び１１（非ハロゲン難燃ＰＢＴ組成物）：

実施例１、比較例１、比較例２の各ＰＢＴ１００重量部に、以下の（１）～（７）の成分を表７の組成で配合し、実施例５と同様の方法でペレット化した。

（１）ポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）（三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製、商品名：ユピエース（登録商標）、固有粘度０．３６）

（２）ポリカーボネート樹脂（ＰＣ）（三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製、商品名「ノバレックス」（登録商標）、グレード７０２２ＰＪ、粘度平均分子量：約２１０００）

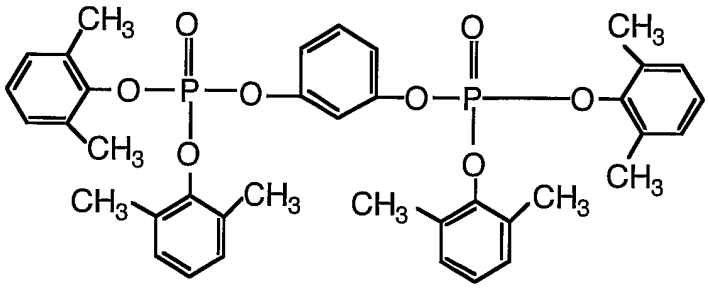
（３）下式（８）で示されるリン酸エステル

（４）シアヌル酸メラミン（三菱化学（株）製）

（５）ガラス繊維（実施例５で使用したのと同じ）

（６）ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）（ダイキン工業社製、商品名：ポリフロンＦＡ－５００）

（７）硼酸亜鉛（ボラックス・ジャパン（株）製、商品名：Firebrake ZB）



(9)

上記のペレットからＵＬ－９４試験片（１／３２インチ厚み）を成形し、Ｕ

Ｌ－９４に従い燃焼性の試験を行った。ＵＬ－９４試験片は、射出成形機（日本製鋼所製：型式Ｊ２８ＳＡ）により、シリンダー温度２７０℃、金型温度８０℃で成形した。また、上記のペレットからＩＳＯ引張試験片を成形し、耐加水分解性を評価した。これらの結果を表７に示す。

表７

			実施例			比較例	
			15	16	17	10	11
配合組成（重量部）		実施例 1-PBT	70	70	70	－	－
		比較例 1-PBT	－	－	－	70	－
		比較例 2-PBT	－	－	－	－	70
		ＰＰＥ	30	30	30	30	30
		ＰＣ	2	2	2	2	2
		ﾘﾝ 酸 ｴｽﾃﾙ	15	20	15	20	20
		ｼｱﾇﾙ 酸 ﾒﾗﾐﾝ	15	20	15	20	20
		ガラス繊維	24	－	－	－	－
		ＰＴＦＥ	1	0.5	1	0.5	0.5
		硼酸亜鉛	4	1	4	1	1
難燃性		ＵＬ－９４	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
耐加水分解性	引張強度：MPa	湿熱処理前	87	45	46	44	45
		湿熱処理後	56	33	33	26	27
	強度保持率（%）		64	73	72	59	60

表７に示した通り、実施例のＰＢＴとポリフェニレンエーテル樹脂に、相溶

化剤（ポリカーボネート）、リン酸エステル、シアヌル酸メラミン、強化充填材（ガラス繊維）、滴下防止剤（ＰＴＦＥ）、硼酸金属塩を配合することにより、難燃性と耐加水分解性に優れたＰＢＴ組成物を得ることが出来た。

産業上の利用可能性

本発明によれば、色調、耐加水分解性、熱安定性、透明性、成形性に優れ、しかも、毒性が低く、異物やオリゴマーの低減された、フィルム、モノフィラメント、繊維、電気電子部品、自動車部品などに好適に使用することが出来るポリブチレンテレフタレート及びその組成物が提供される。

請 求 の 範 囲

１．末端メトキシカルボニル基濃度が０．５μｅｑ／ｇ以下であり、末端カルボキシル基濃度が０．１～１０μｅｑ／ｇであることを特徴とするポリブチレンテレフタレート。

２．固有粘度が０．６５～１．３０ｄＬ／ｇである１に記載のポリブチレンテレフタレート。

３．チタンを含有し且つその量がチタン原子として８０ｐｐｍ以下である１又は２に記載のポリブチレンテレフタレート。

４．チタンを含有し且つその量がチタン原子として５０ｐｐｍ以下である１又は２に記載のポリブチレンテレフタレート。

５．示差走査熱量計で降温速度２０℃／ｍｉｎにて測定した降温結晶化温度が１７０～１９０℃である１～４の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート。

６．末端ビニル基濃度が０．１～１０μｅｑ／ｇである１～５の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート。

７．フェノール／テトラクロロエタン混合溶媒（重量比３／２）２０ｍＬにポリブチレンテレフタレート２．７ｇを溶解させて測定した際の溶液ヘイズが１０％以下である１～６の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート。

８．不活性ガス雰囲気下に２４５℃で４０分間熱処理した際の加水分解反応を除く末端カルボキシル基濃度の上昇が０．１～１０μｅｑ／ｇである１～７の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート。

９．環状２量体の含有量が１５００ｐｐｍ以下である１～８の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート。

１０．環状３量体の含有量が１０００ｐｐｍ以下である１～９の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート。

１１．５μｍ以上の異物が５０個／１０ｇポリマー以下である１～１０の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート。

１２．１～１１の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート（A）１００重量部に対し、エポキシ化合物（B）０．０１～２０重量部および強化充填剤（C）０～２００重量部を含有することを特徴とする耐加水分解性ポリブチレンテレフタレート組成物。

１３．１～１１の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート（A）１００重量部に対し、エポキシ化合物（B）０．０１～２０重量部、耐衝撃改良材（D）０．５～４０重量部および強化充填剤（C）０～２００重量部を含有することを特徴とする耐衝撃性ポリブチレンテレフタレート組成物。

１４．１～１１の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート（A）１００重量部に対し、臭素化芳香族化合物系難燃剤（E）３～５０重量部、アンチモン化合物（F）１～３０重量部、滴下防止剤（G）０～１５重量部および強化充填材（C）０～２００重量部を含有することを特徴とする難燃性ポリブチレンテレフタレート組成物。

１５．１～１１の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート（A）５０～９５重量部とポリフェニレンエーテル樹脂（H）５～５０重量部の合計１００重量部に対し、相溶化剤（I）０．０５～１０重量部、リン酸エステル又はホスホニトリルから選ばれる少なくとも１種の化合物（J）２～４５重量部、強化充填材（C）０～２００重量部、滴下防止剤（G）０～１５重量部、シアヌル酸メラミン（K）０～４５重量部および硼酸金属塩（L）０～５０重量部を含有することを特徴とする非ハロゲン難燃性ポリブチレンテレフタレート組成物。

図1

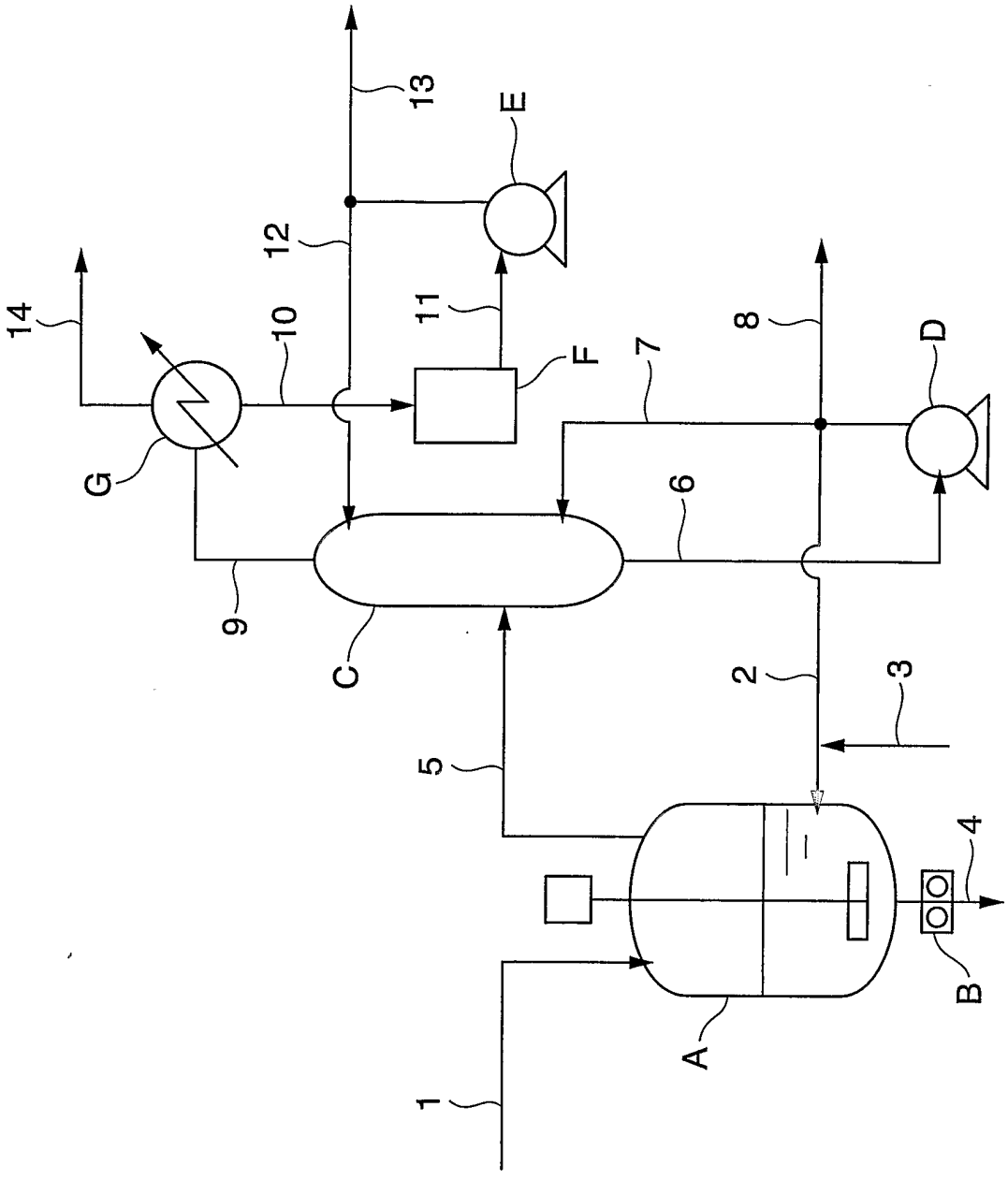


図2

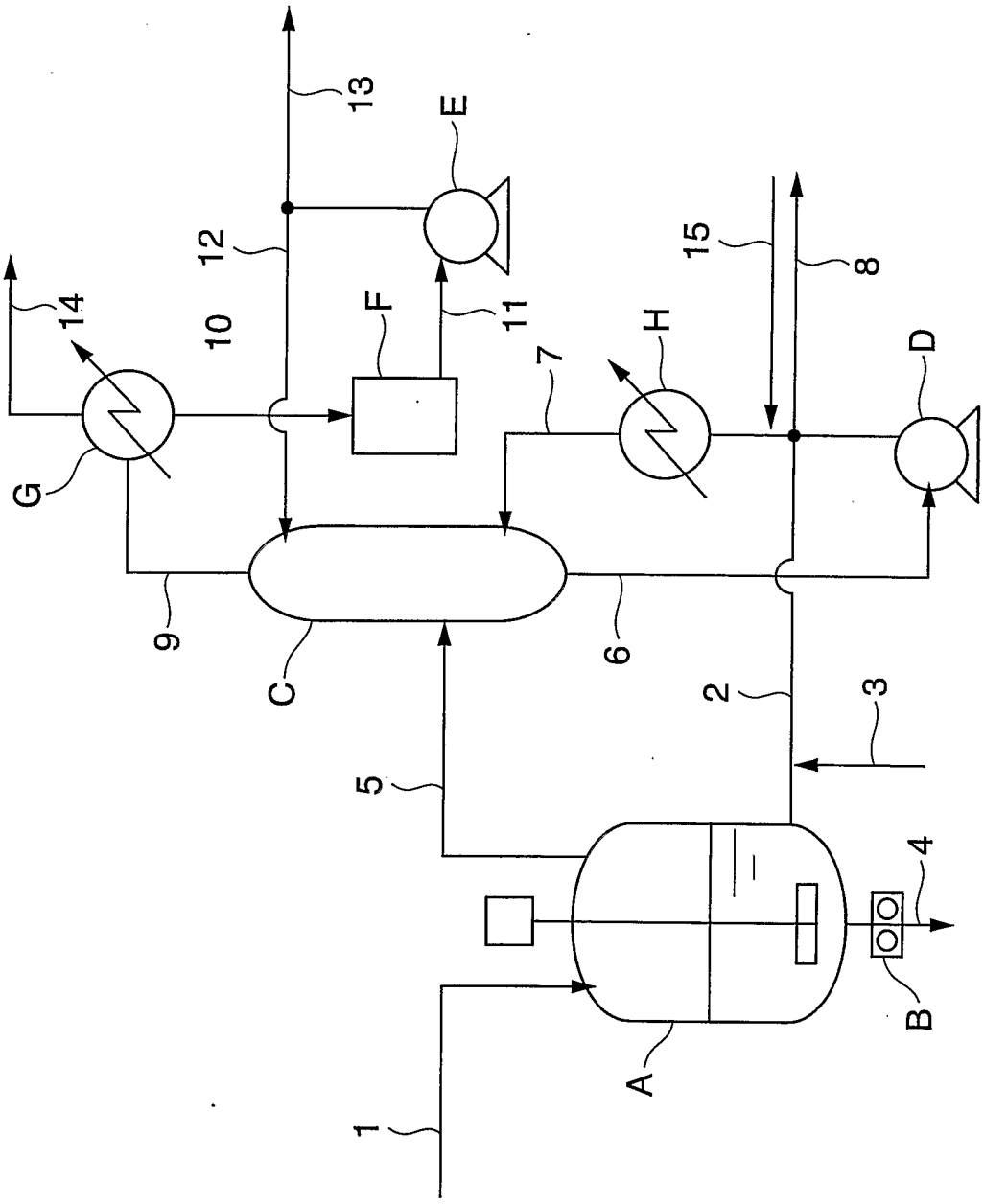


図3

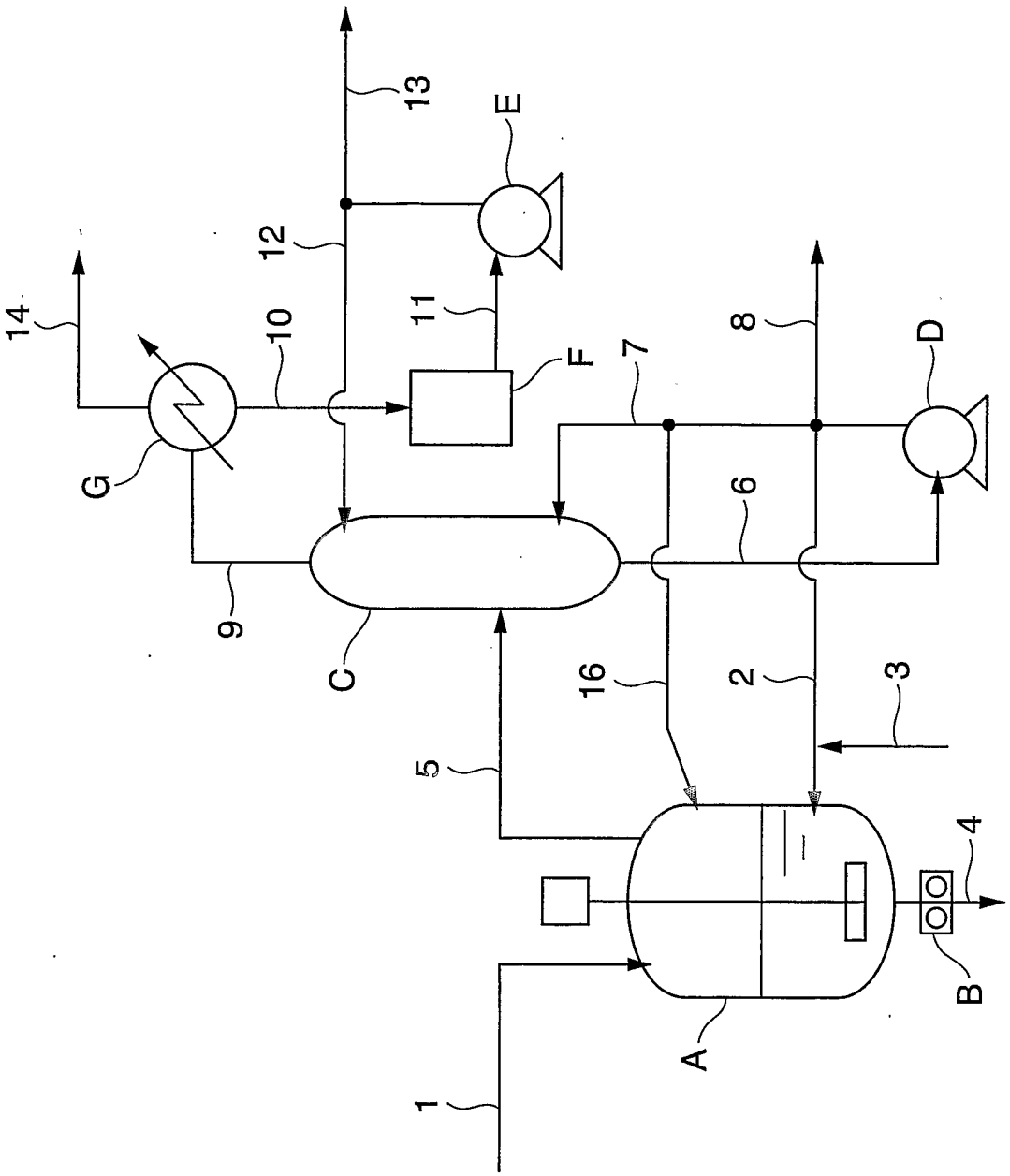


図4

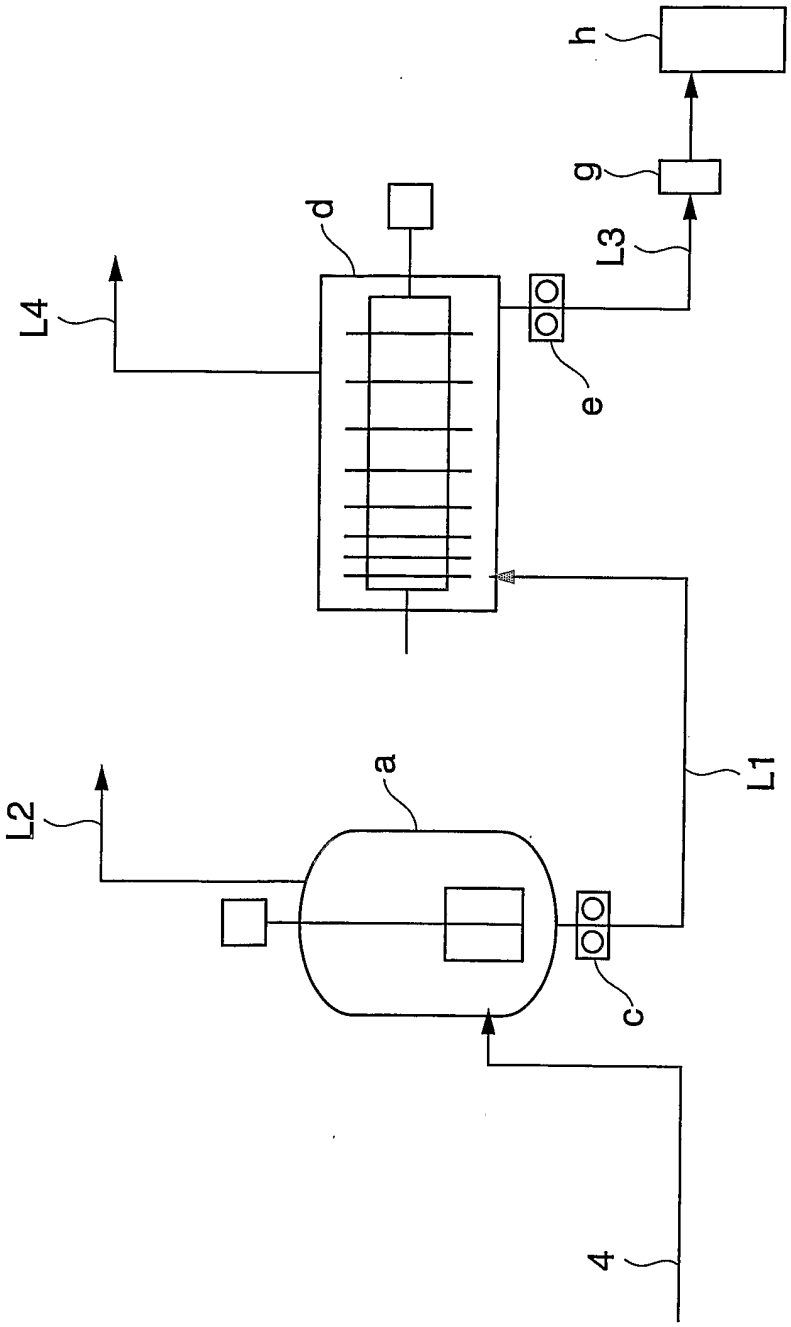


図5

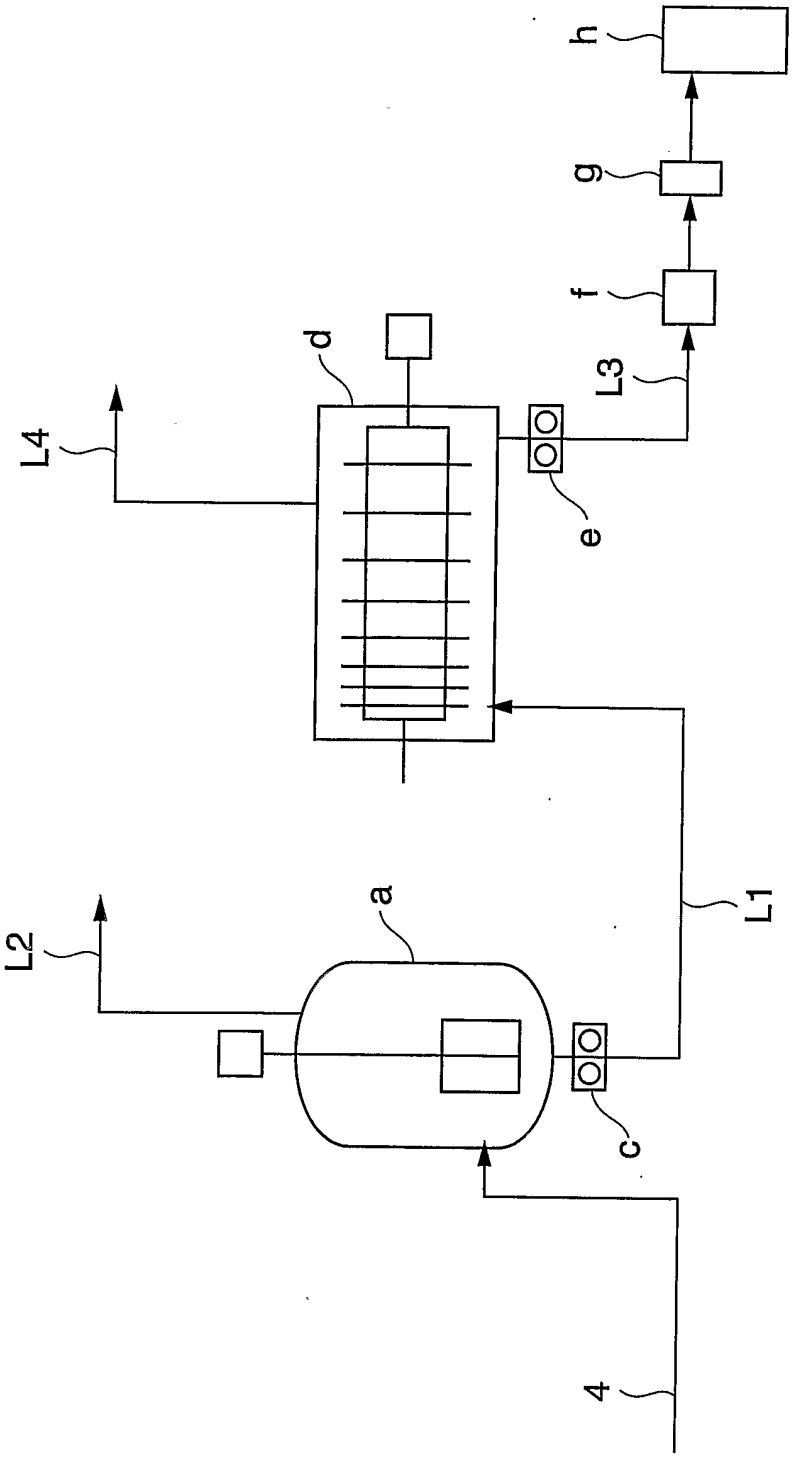


図6

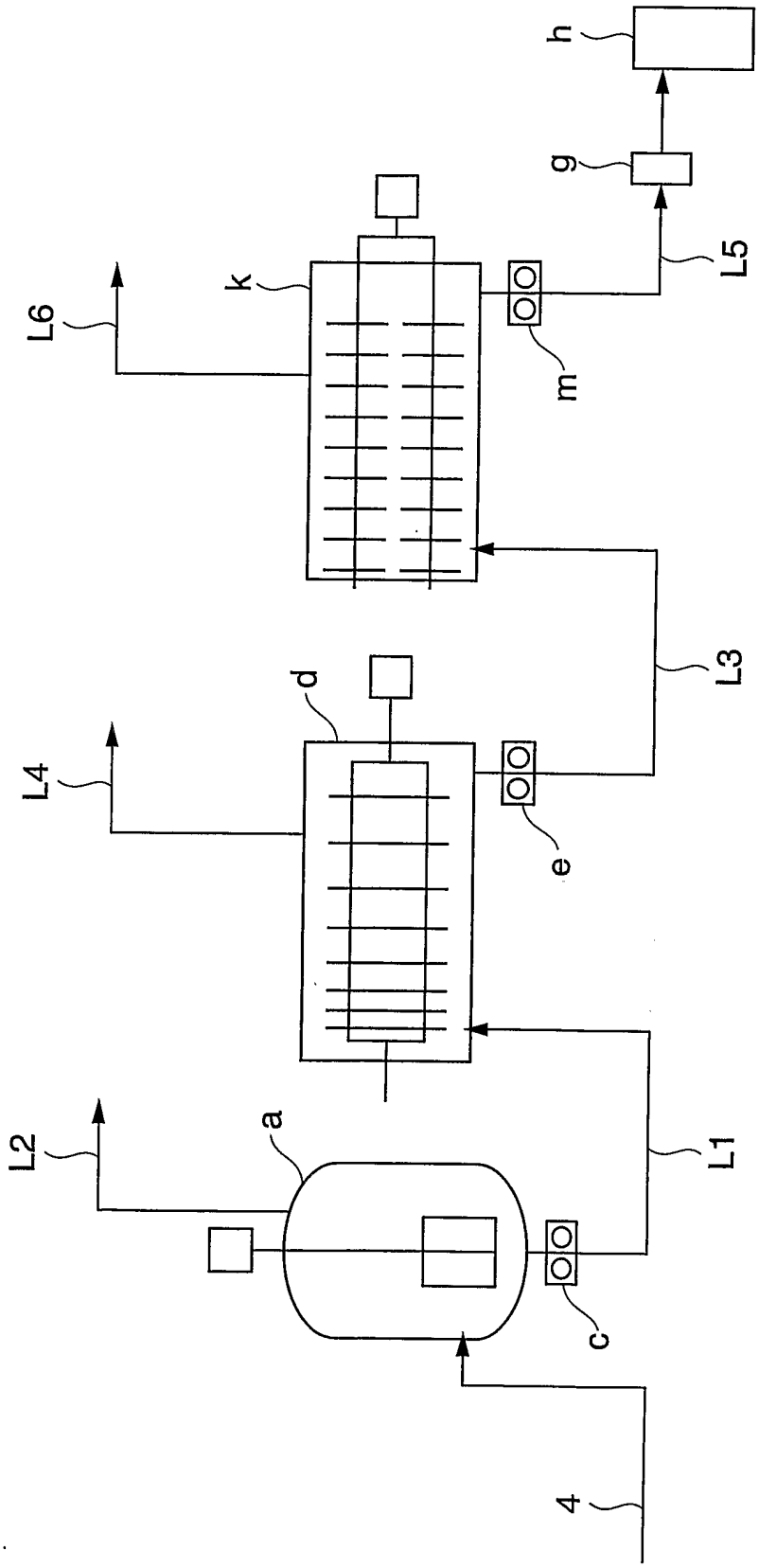
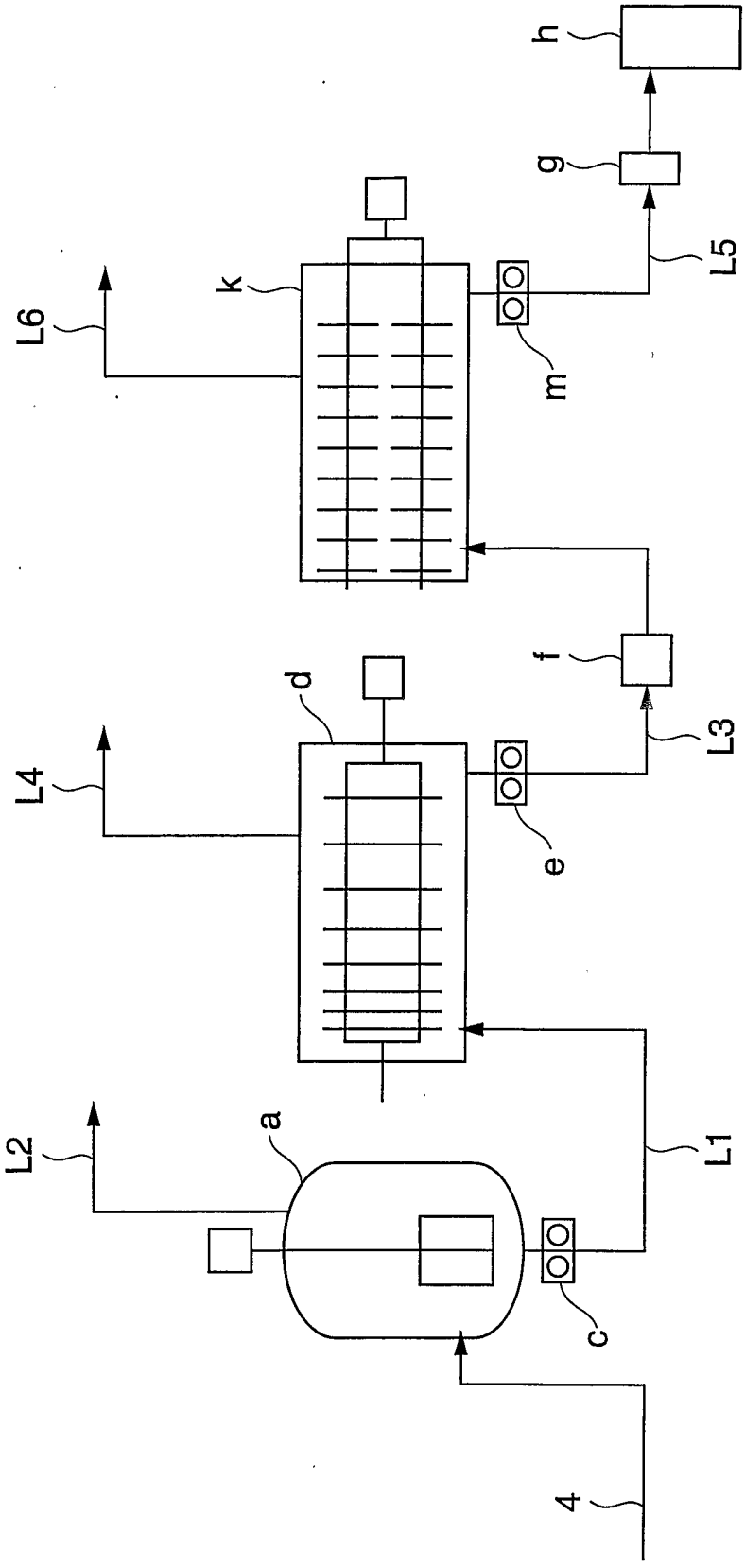


図7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/002201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08G63/183, C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-20638 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 January, 1996 (23.01.96), Column 1, lines 2 to 10; column 2, lines 6 to 12 (Family: none)	1-15
E,A	JP 2004-68001 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), Page 2, lines 2 to 30 (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 March, 2004 (11.03.04)	23 March, 2004 (23.03.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００４／００２２０１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷ Ｃ０８Ｇ　６３／１８３、Ｃ０８Ｌ　６７／０２

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷ Ｃ０８Ｇ　６３／００－　６３／９１

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報　　１９２６－２００４年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２００４年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００４年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ　８－２０６３８　Ａ（三菱化学株式会社） １９９６．０１．２３、第１欄第２－１０行、第２欄第６－１２行 （ファミリーなし）	１－１５
ＥＡ	ＪＰ　２００４－６８００１　Ａ（三菱化学株式会社） ２００４．０３．０４、第２頁第２－３０行（ファミリーなし）	１－１５

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１１．０３．２００４	23. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｊ	９２６８
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	森川　聡 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５６		