

(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2004-18585  
(P2004-18585A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08L 67/00</b>	C08L 67/00	4F071
<b>C08J 5/00</b>	C08J 5/00	4J002
<b>C08K 5/5357</b>	C08K 5/5357	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2002-172650 (P2002-172650)	(71) 出願人	000215888 帝人化成株式会社 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号
(22) 出願日	平成14年6月13日 (2002. 6. 13)	(74) 代理人	100099678 弁理士 三原 秀子
		(72) 発明者	山中 克浩 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社内
		(72) 発明者	竹谷 豊 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社内
		F ターム (参考)	4F071 AA22 AA22X AA26 AA34X AA41 AA42 AA45 AA46 AA76 AB28 AC15 AE07 AF47 BC07

最終頁に続く

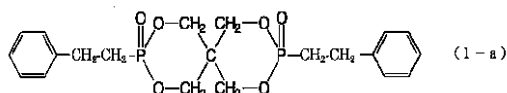
(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂成形物およびそれからの成形品

(57) 【要約】

【課題】ハロゲンを実質的に含有しない組成物であり、UL - 94 規格によるV - 2 レベル、好適条件下ではV - 0 レベルが容易に達成しうる難燃性のポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分(A成分)100重量部、(B) 下記式(1-a)で示される化合物を好適例とする特定の有機リン化合物(B-1成分)1~100重量部、(C) 難燃性改良樹脂(C成分)0~50重量部および、(D) 充填剤(D成分)0~200重量部からなる難燃性樹脂組成物およびその組成物からの成形品。

【化1】



【選択図】 なし







ポリブチレンテレフタレート（以下PBTと略する）をはじめとする熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂は優れた機械特性、耐熱性、耐薬品性等を有するため、電気・電子分野、機械構成部品分野、自動車分野などの用途の成形品として広く使用されている。

【0003】

これらの中でも、難燃性が要求される用途は非常に多く、従来は主にハロゲン含有化合物およびアンチモン化合物をそれぞれ難燃剤および難燃助剤とし、難燃性を付与した樹脂が提供されている。

【0004】

しかしながら、ハロゲン含有難燃剤は分解生成物が電気製品中の金属を腐食する場合があります、さらに近年、一部のハロゲン含有難燃剤は環境への影響が問題となっており、樹脂成形品は欧州を中心として非ハロゲン化の動きが盛んになってきた。そのため難燃剤においても非ハロゲンの需要が高まり、各樹脂に対する非ハロゲンの難燃剤の開発が盛んになった。ポリエステル樹脂に関しても種々の非ハロゲンによる難燃化技術が報告されているが、種々の問題から、実用化には至っていない。

10

【0005】

非ハロゲン難燃剤としては、リン含有化合物が一般に用いられることが多く、本分野では赤リンやトリフェニルホスフェート（以下TPPと略する）等のリン酸エステルがよく用いられている。しかしながら、PBTなどのポリエステル樹脂は比較的加工温度が高く赤リンでは毒性の高いホスフィンガスの発生が指摘され、また、赤リンを用いた場合には組成物が赤リン特有の褐色になり、その使用範囲が限定されるという問題もある。一方、低分子量のTPPではブリードアウトの問題があり、さらに、TPPに代表される芳香族リン酸エステルは一般に可塑効果を有するため、組成物の耐熱性が著しく低下する問題があった。

20

【0006】

次にリン含有化合物を難燃剤として使用した難燃性樹脂組成物の改良技術について知られた文献を紹介する。例えば特開平7-126498号公報にポリエステル樹脂、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物並びにフェノール樹脂および/またはエポキシ基と反応しうる官能基を有するリン、窒素、ホウ素系化合物とを熔融反応してなる、ポリエステル樹脂用の非ハロゲン難燃剤が開示されている。特開平7-278267号公報には上記非ハロゲン難燃剤5～50重量部をポリエステル樹脂100重量部に添加した難燃性ポリエステル樹脂組成物が開示されている。しかしながら、かかる樹脂組成物は難燃性が未だ不十分であるだけでなく、流動性に劣り、さらにコスト的にも不利であるという問題がある。

30

【0007】

特開平8-208884号公報にはポリスチレンやポリエステルの如き熱可塑性樹脂にリン酸エステルや亜リン酸エステルの如きリン含有化合物（具体的にはトリフェニルホスフェート）とオルト位もしくはパラ位が置換されたフェノール樹脂類を併用添加することにより得られる難燃性樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物はブリードアウトや耐熱性低下の問題のみならず、十分な難燃性が得られないという欠点がある。

【0008】

また、特公平2-37370号公報にはポリエチレンテレフタレートの如き150以上の軟化点を有する熱可塑性ポリエステル樹脂99～34重量部、熱硬化性樹脂により被覆された赤リン1～25重量部、および強化充填剤10～55重量部からなる難燃性ポリエステル樹脂組成物が開示されている。しかしながら、この樹脂組成物は先にも述べたように着色に関する問題、成形時におけるホスフィンガス発生の問題がある。

40

【0009】

さらに、特開昭50-58319号公報には繊維形成性線状ポリエステル、アリアルスピロホスフェート、および少なくとも40%の塩素原子または臭素原子を含有するハロゲン含有難燃剤からなる難燃性ポリエステル繊維組成物が開示されている。この公報は、具体的にはポリエチレンテレフタレートにアリアルスピロホスフェートおよびハロゲン含有化

50

合物を難燃成分として併用し配合した繊維の難燃性が示されている。

【0010】

また、特開昭52-12329号公報（ドイツ特許第2630693および英国特許第1515223号）にはポリエステル繊維に特定の有機リン含有化合物を配合することによって、難燃性が発現することが開示されている。具体的にはポリエチレンテレフタレートと特定の有機リン化合物を混合して繊維を得て、この繊維から織物とし、その難燃性（例えば酸素指数）が僅かに向上する例が記載されている。この公報に記載された技術は、ポリエチレンテレフタレート繊維の難燃化に関し教示しているに過ぎない。

【0011】

また、米国特許3,866,405号明細書では、特定のポリエステル樹脂とハロゲン含有スピロジホスフェートからなる難燃性繊維組成物が開示されている。この公報は、具体的にはポリエチレンナフタレート樹脂にハロゲン元素を含有するスピロジホスフェートを配合し、得られた繊維の難燃性が示されている。しかしながら、この米国特許は繊維に関するものであり、ポリエステル繊維の難燃性の向上が見られるけれども、ハロゲン含有難燃剤を使用しており、前述したように環境への影響が問題となる。

10

【0012】

また、米国特許4,257,931号明細書ではポリエステル樹脂とメラミンピロホスフェートと有機環状リン化合物からなる難燃性樹脂組成物が開示されている。この公報では、上記2種の難燃剤を併用することにより高い難燃効果が得られている。この難燃効果はメラミンピロホスフェートによるものが大きい、このメラミンピロホスフェートを用いた場合には、成形品の外観不良が起こるため、実用化が困難であるという問題がある。

20

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第1の目的は、高度な難燃性を有し、且つ工業的に有用な耐熱性および機械的特性等のバランスを兼ね備えたポリエステル樹脂組成物およびそれからの成形品を提供することにある。

【0014】

本発明の第2の目的は、実質的にハロゲンを含有しないで、UL94規格のV-2レベル以上、好適条件下ではV-0レベル以上の高度な難燃性を達成することができるポリエステル樹脂組成物およびそれからの成形品を提供することにある。

30

【0015】

本発明の他の目的は、家電製品部品、電気・電子部品、機械構成部品、自動車部品などに有利に利用できる難燃性のポリエステル樹脂組成物およびそれからの成形品を提供することにある。

【0016】

本発明のさらに他の目的は、透明性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明者らの研究によれば、前記本発明の目的は、

- (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分(A成分)100重量部、  
 (B) 下記一般式(1)で表される有機リン化合物(B-1成分)1~100重量部、  
 (C) 難燃性改良樹脂(C成分)0~50重量部および、  
 (D) 充填剤(D成分)0~200重量部  
 からなる難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品により達成される。

40

【0018】

【化5】



## 【0025】

芳香族ポリエステル樹脂（A-1成分）の好ましい例としては、主たるジカルボン酸成分がテレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸と、主たるジオール成分がエチレングリコール、トリメチレングリコール、およびテトラメチレングリコールから選ばれる少なくとも1種のジオールからなるエステル単位を有するポリエステルである。

## 【0026】

具体的な芳香族ポリエステル樹脂（A-1成分）は、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチルテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂およびポリトリメチレンナフタレート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

10

## 【0027】

特に好ましくは、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレンナフタレート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である。とりわけポリブチレンテレフタレート樹脂が特に好ましい。

## 【0028】

また、本発明の芳香族ポリエステル樹脂（A-1成分）として、上記繰り返し単位をハードセグメントの主たる繰り返し単位とするポリエステルエラストマーを用いることもできる。

20

## 【0029】

テトラメチレンテレフタレートまたはテトラメチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートハードセグメントの主たる繰り返し単位とするポリエステルエラストマーのソフトセグメントとしては、例えばジカルボン酸がテレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸およびアジピン酸より選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸からなり、ジオール成分が炭素数5~10の長鎖ジオールおよび $H(OCH_2CH_2)_iOH$  ( $i=2\sim5$ )よりなる群から選ばれる少なくとも1種のジオールからなり、さらに融点が100以下または非晶性であるポリエステルまたはポリカプロラクトンからなるものを用いることができる。

## 【0030】

なお、主たる成分とは、全ジカルボン酸成分または全グリコール成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上の成分であり、主たる繰り返し単位とは、全繰り返し単位の80モル%以上、好ましくは90モル%以上の繰り返し単位である。

30

## 【0031】

本発明における芳香族ポリエステル樹脂の分子量は、通常成形品として使用しうる固有粘度を有していればよく、35、オルトクロロフェノール中で測定した固有粘度が好ましくは0.5~1.6 dl/g、さらに好ましくは0.6~1.5 dl/gである。

## 【0032】

また芳香族ポリエステル樹脂は、末端カルボキシル基(-COOH)量が1~60当量/T(ポリマー1トン)であるのが有利である。この末端カルボキシル基量は、例えばm-クレゾール溶液をアルカリ溶液で電位差滴定法により求めることができる。

40

## 【0033】

本発明の構成樹脂(A成分)は、前記芳香族ポリエステル樹脂(A-1成分)の他に他の熱可塑性樹脂(A-2成分)を含有していてもよい。前述したように他の樹脂(A-2成分)はA成分に基づいて40重量%未満であり、好ましくは30重量%未満である。

## 【0034】

このA-2成分としての熱可塑性樹脂としてはポリフェニレンエーテル樹脂(PPE)、ポリカーボネート樹脂(PC)、ポリアミド樹脂(PA)、ポリオレフィン樹脂(PO)、スチレン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂(PPS)およびポリエーテルイミド樹脂(PEI)からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらA-2成

50

分のうち、好ましいのはポリフェニレンエーテル樹脂（PPE）、ポリカーボネート樹脂（PC）、ポリアミド樹脂（PA）、ポリオレフィン樹脂（PO）およびスチレン系樹脂である。

【0035】

次のこのA-2成分としての熱可塑性樹脂について具体的に説明する。

【0036】

A-2成分としてのポリフェニレンエーテル樹脂としては、通常PPE樹脂として知られたものが使用できる。かかるPPEの具体例としては、(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレン)エーテル等の単独重合体および/あるいは共重合体が挙げられ、特に好ましくはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルが挙げられる。また、これらのPPEにスチレン化合物がグラフト重合した共重合体であっても良い。かかるPPEの製造法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3,306,874号記載の方法による第一銅塩とアミン類の錯体を触媒として用い、2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造できる。

10

【0037】

PPE樹脂の分子量の尺度である還元粘度  $\eta_{sp}/C$  (0.5 g/dl、トルエン溶液、30 測定)は、0.2~0.7 dl/gであり、好ましくは0.3~0.6 dl/gである。還元粘度がこの範囲のPPE樹脂は成形加工性、機械物性のバランスがよく、PPE製造時の触媒量等を調整する事により、容易に還元粘度を調整することが可能である。

20

【0038】

A-2成分としてのポリカーボネート系樹脂（PC）とは、塩化メチレン等の溶媒を用いて種々のジヒドロキシアリアル化合物とホスゲンとの界面重合反応によって得られるもの、またはジヒドロキシアリアル化合物とジフェニルカーボネートとのエステル交換反応により得られるものが挙げられる。代表的なものとしては、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとホスゲンの反応で得られるポリカーボネートである。

【0039】

ポリカーボネートの原料となるジヒドロキシアリアル化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロパン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどがある。これらのジヒドロキシアリアル化合物は単独でまたは2種以上組み合わせ使用できる。

30

40

【0040】

好ましいジヒドロキシアリアル化合物には、耐熱性の高い芳香族ポリカーボネートを形成するビスフェノール類、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ジ

50

ヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシジフェニルケトンなどである。特に好ましいジヒドロキシアリール化合物には、ビスフェノール A 型芳香族ポリカーボネートを形成する 2, 2' - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンである。

【0041】

なお、耐熱性、機械的強度などを損なわない範囲であれば、ビスフェノール A 型芳香族ポリカーボネートを製造する際、ビスフェノール A の一部を、他のジヒドロキシアリール化合物で置換してもよい。

【0042】

ポリカーボネート樹脂の分子量は特に制限する必要はないが、あまりに低いと強度が十分でなく、あまりに高いと熔融粘度が高くなり成形し難くなるので、粘度平均分子量で表して通常 10,000 ~ 50,000、好ましくは、15,000 ~ 30,000 である。ここでいう粘度平均分子量 (M) は塩化メチレン 100 ml にポリカーボネート樹脂 0.7 g を 20 で溶解した溶液から求めた比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) を次式に挿入して求めたものである。

10

$$\eta_{sp} / C = [ \quad ] + 0.45 \times [ \quad ]^2 C$$

$$[ \quad ] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

(但し [ ] は極限粘度、C はポリマー濃度で 0.7)

【0043】

ポリカーボネート樹脂を製造する基本的な手段を簡単に説明する。カーボネート前駆物質としてホスゲンを用いる界面重合法(溶液重合法)では、通常酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができ、分子量調節剤として例えばフェノールや p - t e r t - ブチルフェノールのようなアルキル置換フェノール等の末端停止剤を用いることが望ましい。反応温度は通常 0 ~ 40、反応時間は数分 ~ 5 時間、反応中の pH は 10 以上に保つのが好ましい。尚結果として得られた分子鎖末端の全てが末端停止剤に由来の構造を有する必要はない。

20

【0044】

カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応(熔融重合法)では、不活性ガスの存在下に所定割合の二価フェノールを炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌し、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行う。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点等により異なるが、通常 120 ~ 350 の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。かかる反応の初期段階で二価フェノール等と同時にまたは反応の途中段階で末端停止剤を添加させる。また反応を促進するために現在公知のエステル交換反応に用いられる触媒を用いることができる。このエステル交換反応に用いられる炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

30

40

【0045】

A - 2 成分としてのポリアミド樹脂 (PA) としては、例えば、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重合物、二塩基酸とジアミンとの重縮合物などが挙げられ、具体的にはナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 46、ナイロン 610、ナイロン 612、ナイロン 11、ナイロン 12 などの脂肪族ポリアミドおよびポリ(メタキシレンアジパミド)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド)、ポリ(テトラメチレンイソフタルアミド)などの脂肪族 - 芳香族ポリアミド、およびこれらの共重合体や混合物を挙げることができる。本発明に使用できるポリアミドとしては特に限定されるものではない。

【0046】

50

このようなポリアミド樹脂の分子量としては特に限定されるものではないが、98%硫酸中、濃度1%、25 で測定する相対粘度が1.7~4.5を使用することができ、好ましくは、2.0~4.0、特に好ましくは2.0~3.5である。

【0047】

A-2成分としてのポリオレフィン樹脂とは、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィン類の単重合体もしくは共重合体、あるいはこれらのオレフィン類と共重合可能な単量体成分との共重合体である。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン- -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体等が挙げられる。これらポリオレフィン樹脂の分子量に関しては特に限定されるものではないが、高分子量のものほど難燃性が良好となる。

10

【0048】

A-2成分としてのスチレン系樹脂とは、スチレン、 -メチルスチレンまたはビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体の単独重合体または共重合体、これらの単量体とアクリロニトリル、メチルメタクリレート等のビニル単量体との共重合体、ポリブタジエン等のジエン系ゴム、エチレン・プロピレン系ゴム、アクリル系ゴムなどにスチレンおよび/またはスチレン誘導体、またはスチレンおよび/またはスチレン誘導体と他のビニルモノマーをグラフト重合させたものである。スチレン系樹脂の具体例としては、例えばポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS樹脂)、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体(MBS樹脂)、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(MABS樹脂)、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン共重合体(AAS樹脂)、アクリロニトリル・エチレンプロピレン系ゴム・スチレン共重合体(AES樹脂)等の樹脂、またはこれらの混合物が挙げられる。耐衝撃性の観点からは、ゴム変性スチレン系樹脂が好ましく、ゴム変性スチレン系樹脂はビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体、必要に応じてビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合または乳化重合することにより得られる。

20

30

【0049】

前記ゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴムおよび上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソpreneゴム、クロロpreneゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、およびエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPDM)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0050】

上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト共重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 -メチルスチレン、パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましい。

40

【0051】

必要に応じて添加することが可能な、ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メチルメタクリレート等が挙げられる。

【0052】

ゴム変性スチレン樹脂におけるゴム状重合体は、1~50重量%、好ましくは2~40重量%である。グラフト重合可能な単量体混合物は、99~50重量%、好ましくは98~60重量%である。

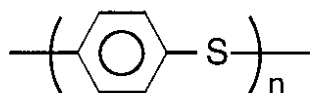
【0053】

A-2成分としてのポリフェニレンサルファイド樹脂(PPS)は下記式で表される繰返し単位を有する。

50

【 0 0 5 4 】

【 化 6 】



【 0 0 5 5 】

式中、 $n$ は1以上の整数であり、50～500の整数が好ましく100～400の整数がより好ましく、直鎖状、架橋状いずれであってもよい。

【 0 0 5 6 】

ポリフェニレンサルファイド樹脂の製造方法の例としてはジクロロベンゼンと二硫化ナトリウムとを反応させる方法が挙げられる。架橋状のものは低重合度のポリマーを重合ののち、空気の存在下で加熱し、部分架橋を行い高分子量化する方法で製造することができ、直鎖状のものは重合時に高分子量化する方法で製造することができる。

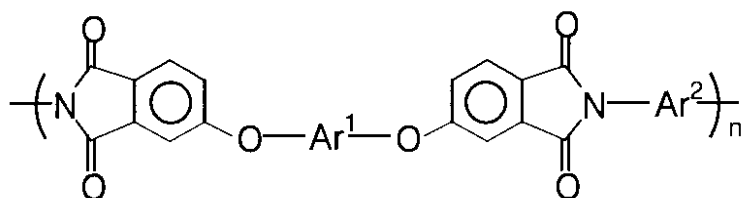
10

【 0 0 5 7 】

A - 2成分としてのポリエーテルイミド樹脂 (PEI) は、下記式で表される繰返し単位を有する。

【 0 0 5 8 】

【 化 7 】



20

【 0 0 5 9 】

式中の  $Ar^1$  は芳香族ジヒドロキシ化合物残基を示し、 $Ar^2$  は芳香族ジアミン残基を示す。芳香族ジヒドロキシ化合物としては、前述したポリカーボネート樹脂の説明で示した芳香族ジヒドロキシ化合物が挙げられ、特にビスフェノールAが好ましい。芳香族ジアミンとしては *m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニル、3,4'-ジアミノジフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンおよびジアミノジフェニルスルフィド等が挙げられる。

30

【 0 0 6 0 】

前記式中の  $n$  は5～1,000の整数を示し、10～500の整数が好ましい。

【 0 0 6 1 】

また、ポリエーテルイミド樹脂の製造方法の例は、米国特許第3,847,867号、米国特許第3,847,869号、米国特許第3,850,885号、米国特許第3,852,242号および米国特許第3,855,178号などに記載されている。

40

【 0 0 6 2 】

前述した種々のA - 2成分のうち、ポリフェニレンエーテル樹脂 (PPE)、ポリカーボネート樹脂 (PC)、ポリアミド樹脂 (PA) またはスチレン系樹脂が好ましい。

【 0 0 6 3 】

本発明の難燃性樹脂組成物では、下記一般式 (1) で表される有機リン化合物 (B - 1成分) が難燃剤として使用される。

【 0 0 6 4 】

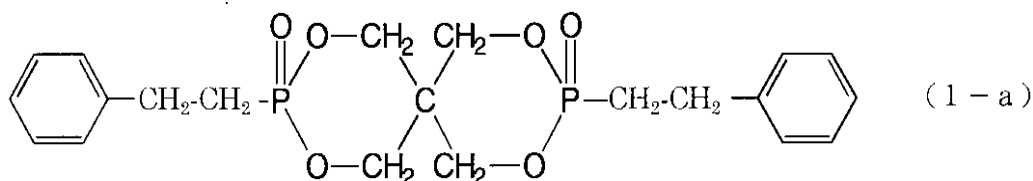
【 化 8 】



本発明の難燃性樹脂組成物における難燃剤としての有機リン化合物（B - 1成分）は、前記一般式（1）で表されるが、最も好ましい代表的化合物は下記式（1 - a）で示される化合物である。

【0071】

【化9】



10

【0072】

次に本発明における前記有機リン化合物（B - 1成分）の合成法について説明する。B - 1成分は、以下に説明する方法以外の方法によって製造されたものであってもよい。

【0073】

B - 1成分は例えばペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、続いて酸化させた反応物を、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属化合物により処理し、次いでアラルキルハライドを反応させることにより得られる。

【0074】

また、ペンタエリスリトールにアラルキルホスホン酸ジクロリドを反応させる方法や、ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させることによって得られた化合物にアラルキルアルコールを反応させ、次いで高温でArbuzov転移を行う方法により得ることもできる。後者の反応は、例えば米国特許第3,141,032号明細書、特開昭54-157156号公報、特開昭53-39698号公報に開示されている。

20

【0075】

B - 1成分の具体的合成法を以下説明するが、この合成法は単に説明のためであって、本発明において使用されるB - 1成分は、これら合成法のみならず、その改変およびその他の合成法で合成されたものであってもよい。より具体的な合成法は後述する調製例に説明される。

(i) B - 1成分中の前記(1 - a)の有機リン化合物；

30

ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、次いでターシャリーブタノールにより酸化させた反応物を、ナトリウムメトキシドにより処理し、2 - プロモエチルベンゼンを反応させることにより得ることができる。

【0076】

前述したB - 1成分は、その酸価が好ましくは0.7 mg KOH / g 以下、より好ましくは0.5 mg KOH / g 以下であるものが使用される。酸価がこの範囲のB - 1成分を使用することにより、難燃性および色相に優れた成形品が得られ、かつポリエステル樹脂の分解が起り難く熱安定性の良好な成形品が得られる。B - 1成分は、その酸価が0.4 mg KOH / g 以下のものが最も好ましい。ここで酸価とは、サンプル（B - 1成分）1 g 中の酸成分を中和するのに必要なKOHの量（mg）を意味する。

40

【0077】

さらに、B - 1成分は、そのHPLC純度が、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%であるものが使用される。かかる高純度のものは成形品の難燃性や色相に優れ好ましい。ここでB - 1成分のHPLC純度の測定は、以下の方法を用いることにより効果的に測定が可能となる。

【0078】

カラムは野村化学（株）製Develosil ODS - 7 300 mm x 4 mm を用い、カラム温度は40 とした。溶媒としてはアセトニトリルと水の6 : 4（容量比）の混合溶液を用い、5 μl を注入した。検出器はUV - 260 nmを用いた。

【0079】

50

B - 1 成分中の不純物を除去する方法としては、特に限定されるものではないが、水、メタノール等の溶剤でリパルプ洗浄（溶剤で洗浄、ろ過を数回繰り返す）を行う方法が最も効果的で、且つコスト的にも有利である。

【0080】

前記 B - 1 成分は、樹脂成分（A 成分）100 重量部に対して 1 ~ 100 重量部、好ましくは 5 ~ 90 重量部、より好ましくは 10 ~ 70 重量部の範囲で配合される。特に 15 ~ 50 重量部の範囲が好ましい。B - 1 成分の配合割合は、所望する難燃性レベル、樹脂成分（A 成分）の種類および充填剤の種類とその配合量などによりその好適範囲が決定される。さらに難燃性改良樹脂、他の難燃剤またはフッ素含有樹脂の使用によっても B - 1 成分の配合量を変えることができ、多くの場合、これらの使用により B - 1 成分の配合割合を低減することができる。

10

【0081】

次に本発明の難燃性樹脂組成物に配合することができる難燃性改良樹脂（C 成分）について説明する。C 成分の配合により難燃性を向上することができる。難燃性改良樹脂としてはフェノール樹脂（C - i 成分）、エポキシ樹脂（C - i i 成分）またはスチレン系樹脂（C - i i i 成分）成分が好適である。以下これら C - i 成分 ~ C - i i i 成分について具体的に説明する。

【0082】

C - i 成分として使用されるフェノール樹脂とは、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、硬化剤未添加で非反応性であるフェノールノボラック樹脂が難燃性、耐衝撃性、経済性の点で好ましい。また、形状は特に限定されず、粉碎品、粒状、フレーク状、粉末状、針状、液状など何れも使用できる。上記フェノール樹脂は必要に応じて 1 種または 2 種以上の混合物として使用することができる。

20

【0083】

フェノール樹脂は特に限定するものではなく、一般に市販されているものを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 となるように反応槽に仕込み、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に加熱、還流反応を行う。生成した水を除去するため真空脱水あるいは静置脱水し、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ことにより得られる。これらの樹脂は複数の原料成分を用いることにより、共縮合フェノール樹脂を得ることができ、これについても同様に使用することができる。

30

【0084】

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 となるように反応槽に仕込み、さらに水酸化ナトリウム、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操作を行うことにより得ることができる。

【0085】

ここで、フェノール類とはフェノール、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必要に応じて 1 種または 2 種以上の混合物として用いることができる。一方、アルデヒド類とは、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についても必要に応じて 1 種または 2 種以上の混合物として用いることができる。

40

【0086】

フェノール樹脂の分子量についても、特に限定されるものではないが、好ましくは数平均

50

分子量 200 ~ 2,000、さらに好ましくは 400 ~ 1,500 の範囲のものが機械的物性、成形加工性、経済性に優れ好ましい。

【0087】

C - i i 成分として使用されるエポキシ樹脂とは、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A D 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらのエポキシ樹脂は、その使用にあたって 1 種類のみ限定されるものではなく、2 種類以上の併用または、各種変性されたものでも使用可能である。

10

【0088】

難燃性改良樹脂としての C - i i i 成分と使用されるスチレン系樹脂としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンまたはビニルトルエンなどの芳香族ビニル単量体の単独重合体またはこれらの共重合体の他に、これら単量体とビニルモノマーとの共重合体が挙げられる。C - i i i 成分としてのスチレン系樹脂は、前記芳香族ビニル単量体成分の含有量が 50 重量%以上、好ましくは 60 重量%以上、特に好ましくは 70 重量%以上のものが好適である。

【0089】

かかる C - i i i 成分としてのスチレン系樹脂としては、例えばポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS)、アクリロニトリル・スチレン共重合体 (AS 樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (ABS 樹脂)、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体 (MBS 樹脂)、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (MABS 樹脂)、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン共重合体 (AAS 樹脂)、アクリロニトリル・エチレンプロピレン系ゴム・スチレン共重合体 (AES 樹脂) 等の樹脂、またはこれらの混合物が挙げられる。

20

【0090】

前記難燃性改良樹脂 (C 成分) を配合する場合、その割合は、A 成分 100 重量部に対して 0.01 ~ 45 重量部、好ましくは 0.1 ~ 40 重量部、特に好ましくは 0.5 ~ 35 重量部である。C 成分が C - i i i 成分である場合、その配合割合が A 成分 100 重量部に対して 0.01 ~ 10 重量部、好ましくは 0.1 ~ 5 重量部の少量であっても、難燃性が著しく改良される。

30

【0091】

本発明の難燃性樹脂組成物には、充填剤 (D 成分) を配合することができる。充填剤は成形品の物性、殊に機械的特性を改良する目的で配合されるものであればよく、無機あるいは有機の充填剤いずれであってもよい。好ましくは繊維状の充填剤である。

【0092】

充填剤 (D 成分) としては、例えばガラスチョップドファイバー、ガラスミルドファイバー、ガラスロービングストランド、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラス粉末等のガラス系充填剤；カーボンファイバー、カーボンミルドファイバー、カーボンロービングストランド、カーボンフレーク等のカーボン系充填剤；タルク、マイカ、ワラストナイト、カオリン、モンモリロナイト、ベントナイト、セピオライト、ゾノトライト、クレー、シリカ等の無機充填剤；アラミドファイバー等の有機充填剤；酸化チタン等の無機顔料、カーボンブラック等が挙げられ、これらのなかから選択するか、またはこれらの組み合わせとすることができる。また、樹脂組成物を補強する目的では、繊維状の充填剤を配合することが好ましく、ガラス繊維、または炭素繊維、もしくはこれらの混合物を配合することが好ましい。

40

【0093】

これらの無機充填剤は必要に応じて収束剤または表面処理剤を用いることができる。収束剤または表面処理剤の種類としては特に限定はされないが、一般に官能性化合物、例えばエポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等が挙げられ、樹脂に適したも

50

のを選択することが好ましい。好ましくはエポキシ系化合物、より好ましくはビスフェノール A 型またはノボラック型エポキシ樹脂である。

【0094】

前記充填剤（D成分）を配合する場合、その割合は前記樹脂成分（A成分）100重量部に対して、1～200重量部、好ましくは1～150重量部、より好ましくは1～100重量部である。200重量部より多く配合すると樹脂組成物の難燃性および物性低下の原因となり、また操作性、成形性についても困難となる場合がある。

【0095】

本発明の難燃性樹脂組成物にはフッ素含有樹脂（E成分）を配合することができる。E成分の配合により成形品の難燃性が改良される。殊に成形品の燃焼テストにおける滴下が抑制される。

10

【0096】

E成分として使用するフッ素含有樹脂としては、フィブリル形成能を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えばテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニルフルオライド、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン等のフッ素含有モノマーの単独または共重合体が挙げられる。特に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が好ましい。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としてはテトラフルオロエチレンを乳化重合して得られるラテックスを凝析および乾燥した粉末（いわゆるポリテトラフルオロエチレンのファインパウダーであり、ASTM規格においてタイプ3に分類されるもの）が挙げられる。あるいはそのラテックスに界面活性剤を加え濃縮および安定化して製造される水性分散体（いわゆるポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン）が挙げられる。

20

【0097】

かか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の分子量は、標準比重から求められる数平均分子量において100万～1,000万、より好ましくは200万～900万である。

【0098】

さらにかか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、1次粒子径が0.05～1.0μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは0.1～0.5μmである。ファインパウダーを使用する場合の2次粒子径としては1～1,000μmのものが使用可能であり、さらに好ましくは10～500μmのものをを用いることができる。

30

【0099】

かかるポリテトラフルオロエチレンはUL規格の垂直燃焼テストにおいて試験片の燃焼テスト時に溶融滴下防止性能を有しており、かか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としては具体的には、例えば三井・デュポンフロロケミカル（株）製のテフロン6Jおよびテフロン30J、ダイキン化学工業（株）製のポリフロンMPAFA-500、ポリフロンF-201LおよびポリフロンD-1、および旭アイシーアイフロロポリマーズ（株）製のCD076などを挙げることができる。

【0100】

かかるポリテトラフルオロエチレンはファインパウダーにおいて、2次凝集を防止するために各種の処理を施したものがより好ましく使用される。かかる処理としては、ポリテトラフルオロエチレンの表面を焼成処理することが挙げられる。またかかる処理としては、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の表面を非フィブリル形成能のポリテトラフルオロエチレンで被覆することが挙げられる。本発明においてより好ましいのは後者の処理を行ったポリテトラフルオロエチレンである。前者の場合には、目的とするフィブリル形成能が低下しやすいためである。かかる場合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が全体量の70～95重量%の範囲であることが好ましい。またフィブリル非形成能ポリテトラフルオロエチレンとしては、その分子量が標準比重から求められる数平均分子量において1万～100万、より好ましくは1万～80万である。

40

【0101】

50

かかるポリテトラフルオロエチレン（以下 P T F E と称することがある）は、上記の通り固体形状の他、水性分散液形態のものも使用可能である。

【0102】

かかるポリテトラフルオロエチレンは、通常の固体形状の他、水性エマルジョン、およびディスパーション形態のものも使用可能であるが、分散剤成分が耐湿熱性に悪影響を与えやすいため、特に固体状態のものが好ましく使用できる。

【0103】

またかか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樹脂中での分散性を向上させ、さらに良好な外観および機械的特性を得るために、ポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンとビニル系重合体のエマルジョンとの凝集混合物も好ましい形態として

10

【0104】

ここでビニル系重合体としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、H I P S、A S 樹脂、A B S 樹脂、M B S 樹脂、M A B S 樹脂、A A S 樹脂、ポリメチル（メタ）アクリレート、スチレンおよびブタジエンからなるブロック共重合体およびその水添共重合体、スチレンおよびイソプレンからなるブロック共重合体、およびその水添共重合体、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体、エチレン - プロピレンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレン - ブテンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレンと - オレフィンの共重合体、エチレン - ブチルアクリレート等のエチレン - 不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、ブチルアクリレート - ブタジエン等のアクリル酸

20

【0105】

かかる凝集混合物を調製するためには、平均粒子径  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  を有する上記ビニル系重合体の水性エマルジョンを、平均粒子径  $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に  $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$  を有するポリテトラフルオロエチレンの水性エマルジョンと混合する。かかるポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンは、含フッ素界面活性剤を用いる乳化重合でポリテトラフルオロエチレンを重合させることにより得られる。な

30

【0106】

なお、かかる凝集混合物を得る際には、適当なポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンは通常  $40 \sim 70$  重量%、特に  $50 \sim 65$  重量%の固形分含量を有し、ビニル系重合体のエマルジョンは  $25 \sim 60$  重量%、特に  $30 \sim 45$  重量%の固形分を有するものが使用される。さらに凝集混合物中のポリテトラフルオロエチレンの割合は、凝集混合物に使用されるビニル系重合体との合計  $100$  重量%中、 $1 \sim 80$  重量%、特に  $1 \sim 60$  重量%のものが好ましく使用できる。上記のエマルジョンを混合後、攪拌混合し塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固させることにより分

40

【0107】

また、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のエマルジョンとビニル系重合体のエマルジョンとの凝集混合物の形態は種々のものが使用可能であり、例えばポリテトラフルオロエチレン粒子の周りをビニル系重合体を取り囲んだ形態、ビニル系重合体の周りをポリテトラフルオロエチレンが取り囲んだ形態、1つの粒子に対して、数個の粒子が凝集した形態などを挙げることができる。

【0108】

さらに、凝集混合物のさらに外層に、同じまたは別の種類のビニル系重合体がグラフト重

50

合したものも使用可能である。かかるビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ドデシル、アクリロニトリル、アクリル酸-2-エチルヘキシルを好ましく挙げることができ、これらは単独でもまた共重合することも可能である。

【0109】

上記の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のエマルジョンとビニル系重合体のエマルジョンとの凝集混合物の市販品としては、三菱レイヨン(株)よりメタブレン「A3000」、およびGEスペシャリティーケミカルズ社より「BLEND EX 449」を代表例として挙げるができる。

【0110】

E成分を配合する場合その割合は、A成分100重量部に対して0.01~10重量部が好ましく、より好ましくは0.1~5重量部である。0.01重量部以上では十分な溶融滴下防止性能が得られ易く、10重量部以下では外観不良や分散不良を起こし難くなり、さらに経済的にも有利となるため好ましい。

【0111】

次に本発明の難燃性樹脂組成物における実施態様のいくつかについて説明する。

【0112】

その一つの実施態様は、下記(A)~(E)の成分よりなる難燃性樹脂組成物であり、この態様による組成物はE成分としてフッ素含有樹脂が含有され、成形品の燃焼テストにおいて、滴下防止効果が優れている。

(A)芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分(A成分)100重量部、

(B)前記一般式(1)で表される有機リン化合物(B-1成分)1~100重量部、

(C)難燃性改良樹脂(C成分)0~50重量部、

(D)充填剤(D成分)0~200重量部、および

(E)フッ素含有樹脂(E成分)0.01~10重量部からなる難燃性樹脂組成物。

【0113】

他の実施態様は、下記(A)~(E)よりなりかつ熱安定性(MVRの変化率)が20%以下、好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下、特に好ましくは5%以下である難燃性樹脂組成物であり、この態様による組成物はB-1成分の純度(とりわけ酸価またはHPLC純度)が優れていることに起因して成形品の熱安定性(殊に機械的強度の熱による安定性)が優れている。ここで熱安定性の測定は、後述する方法に従って調べられる。

(A)芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分(A成分)100重量部、

(B)前記一般式(1)で表される有機リン化合物(B-1成分)1~100重量部、

(C)難燃性改良樹脂(C成分)0~50重量部、

(D)充填剤(D成分)0~200重量部および、

(E)フッ素含有樹脂(E成分)0~10重量部からなる難燃性樹脂組成物。

【0114】

さらに他の実施態様は、下記(A)、(B)、(C)および(E)の成分よりなり全光線透過率が80%以上、好ましくは83%以上、より好ましくは85%以上である透明性を有する難燃性樹脂組成物である。この態様による組成物は、実質的に充填剤を含有していない透明性の良好な成形品を与える。B-1成分の有機リン化合物は無着色の粉末であり、A成分の樹脂に対する相溶性にも優れているので、この組成物の成形品は透明性に優れしかも顔料や染料を添加した場合、鮮やかな着色を有する透明性成形品が得られる。

(A)芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分(A成分)100重量部、

(B)前記一般式(1)で表される有機リン化合物(B-1成分)1~100重量部、

(C)難燃性改良樹脂(C成分)0~50重量部および

10

20

30

40

50

(E) フッ素含有樹脂 (E成分) 0 ~ 10 重量部からなる難燃性樹脂組成物。

【0115】

前記した本発明の難燃性樹脂組成物は、ハロゲンを実質的に含有しない組成物であり、V - 2 レベル以上は当然のこと、大部分の実施態様ではV - 0 レベルの難燃性が達成される。本発明の樹脂組成物は、具体的には厚さ1.6mmの成形品においてUL - 94規格の難燃レベルV - 0を達成することができ、また好適条件では、厚さ0.8mmの成形品においてもV - 0を達成することができる。

【0116】

本発明の難燃性樹脂組成物において、これら組成物を構成するA成分、B成分、C成分、D成分およびE成分については既に説明したが、これら成分以外であっても必要に応じて他の成分を本発明の目的を損なわない限り、使用することができる。以下添加することができる他の成分について説明する。

【0117】

(1) リンまたはリン化合物 (F成分) ;

本発明の難燃性樹脂組成物において、有機リン化合物 (B成分) 以外に、難燃剤としてそれ自体公知のリンまたはリン化合物 (F成分) を使用することができる。B成分にF成分を併用することにより、難燃効果、物理的強度または耐熱性を改良することもでき、さらにコストを低減できる効果がある。

【0118】

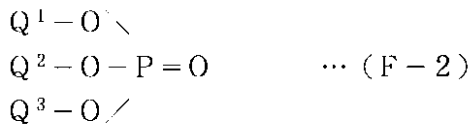
F成分としては下記 (F - 1) ~ (F - 5) を例示することができる。

(F - 1) ; 赤リン

(F - 2) ; 下記一般式 (F - 2) で表されるトリアリールホスフェート

【0119】

【化10】

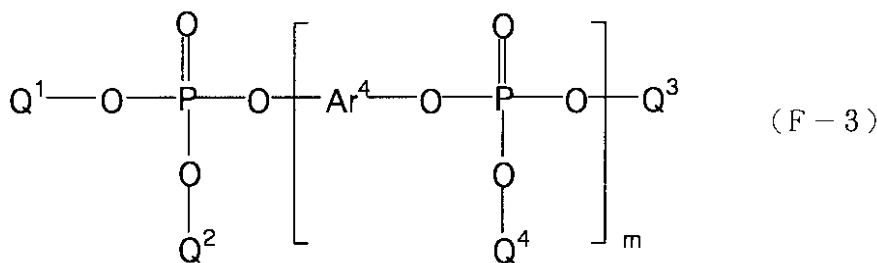


【0120】

(F - 3) ; 下記一般式 (F - 3) で表される縮合リン酸エステル

【0121】

【化11】



【0122】

(F - 4) ; 下記一般式 (F - 4) で表される縮合リン酸エステル

【0123】

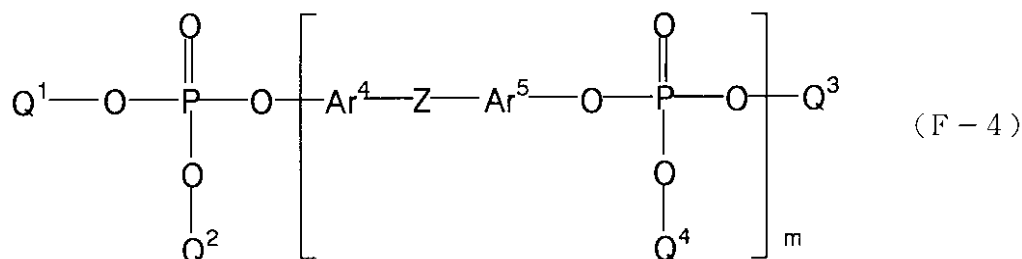
【化12】

10

20

30

40



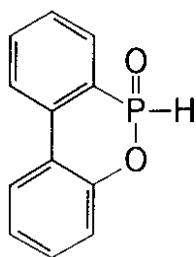
【0124】

(F-5) ; 下記一般式 (F-5) で表される有機リン化合物

10

【0125】

【化13】



(F-5)

20

【0126】

前記式 (F-2) ~ (F-4) 中  $Q^1 \sim Q^4$  は、それぞれ同一もしくは異なってもよく、炭素数 6 ~ 15 のアリール基、好ましくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。このアリール基の具体例としてはフェニル基、ナフチル基、またはアントリル基が挙げられる。これらアリール基は 1 ~ 5 個、好ましくは 1 ~ 3 個の置換基を有していてもよく、その置換基としては、(i) 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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基およびノニル基の如き炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 9 のアルキル基、(ii) メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基およびペントキシ基の如き炭素数 1 ~ 12 のアルキルオキシ基、好ましくは炭素数 1 ~ 9 のアルキルオキシ基、(iii) メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基およびペンチルチオ基の如き炭素数 1 ~ 12 のアルキルチオ基、好ましくは炭素数 1 ~ 9 のアルキルチオ基および (iv)  $Ar^6 - W^1 -$  式で表される基 (ここで  $W^1$  は -O-、-S- または炭素数 1 ~ 8、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を示し、 $Ar^6$  は炭素数 6 ~ 15、好ましくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基を示す) が挙げられる。

30

【0127】

式 (F-3) および (F-4) において、 $Ar^4$  および  $Ar^5$  は、両者が存在する場合 (F-4 の場合) には同一または異なってもよく、炭素数 6 ~ 15 のアリーレン基、好ましくは炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基を示す。具体例としては、フェニレン基またはナフチレン基が挙げられる。このアリーレン基は 1 ~ 4 個、好ましくは 1 ~ 2 個の置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、(i) 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、sec-ブチル基および tert-ブチル基の如き炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、(ii) ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基およびクミル基の如き炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、(iii)  $Q^5 - W^2 -$  式で示される基 (ここで  $W^2$  は -O- または -S- を示し、 $Q^5$  は炭素数 1 ~ 4、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基または炭素数 6 ~ 15、好ましくは 6 ~ 10 のアリール基を示す) および (iv) フェニル基の如き炭素数 6 ~ 15 のアリール基が挙げられる。

40

【0128】

式 (F-3) および (F-4) において、 $m$  は 1 ~ 5 の整数、好ましくは 1 ~ 3 の整数を示し、特に好ましくは 1 である。

50

## 【0129】

式(F-4)においてZはAr<sup>4</sup>およびAr<sup>5</sup>を結合する単結合もしくは基であり、-Ar<sup>4</sup>-Z-Ar<sup>5</sup>-は通常ビスフェノールから誘導される残基である。かくしてZは単結合、-O-、-CO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-または炭素数1~3のアルキレン基を示し、好ましくは単結合、-O-、またはイソプロピリデンである。

## 【0130】

前記(F-1)~(F-5)のリンまたはリン化合物以外のリン化合物であってもB成分と併用することができる。

## 【0131】

前記(F-1)~(F-5)のリンもしくはリン化合物(F成分)を樹脂組成物に配合する場合、その割合は、有機リン化合物(B成分)100重量部当たり、好ましくは1~100重量部、より好ましくは5~80重量部、特に好ましくは10~60重量部の範囲が適当である。前記(F-1)~(F-5)のリンもしくはリン化合物の内、好ましくは(F-2)~(F-5)のリン化合物である。

10

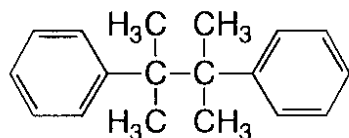
## 【0132】

(2)ビスクミル化合物；

本発明の難燃性樹脂組成物には、さらに下記式で示されるビスクミル化合物を配合することができる。

## 【0133】

## 【化14】



20

## 【0134】

このビスクミル化合物を樹脂組成物に配合する場合、その割合は、樹脂成分(A成分)100重量部に対して0.01~3重量部の範囲が好ましく、0.02~2重量部の範囲がより好ましく、0.03~1重量部の範囲が特に好ましい。

## 【0135】

(3)難燃助剤；

本発明の難燃性樹脂組成物には、さらに知られた難燃助剤を配合することができる。難燃助剤としては、例えばシリコーンオイルを挙げることができる。かかるシリコーンオイルとしては、ポリジオルガノシロキサンを骨格とし、好ましくはポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、あるいはそれらの任意の共重合体または混合物であり、なかでもポリジメチルシロキサンが好ましく用いられる。その粘度は好ましくは0.8~5,000センチポイズ(25℃)、より好ましくは10~1,000センチポイズ(25℃)、さらに好ましくは50~500センチポイズ(25℃)であり、かかる粘度の範囲のものは難燃性に優れ好ましい。かかるシリコーンオイルの配合量は、樹脂成分(A成分)100重量部に対して、0.5~10重量部の範囲が好ましい。

30

40

## 【0136】

(4)相溶化剤；

本発明の難燃性樹脂組成物には、必要に応じて、相溶化剤を添加しても良い。本相溶化剤の種類に関しては特に限定されるものではなく、A成分中のA-1成分とA-2成分、またはA成分およびC成分を2種以上の混合物として使用する際に、重合体同士、A成分および/またはC成分の樹脂成分とその他の添加剤を相溶化できるものが好ましい。相溶化剤を添加することによって、本発明の難燃性樹脂組成物の機械物性等を向上させるのみならず、難燃性についても向上させることが可能である。相溶化剤の添加量に関しては、特に限定されるものではなく、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

50

## 【0137】

(5) 添加剤；

本発明の難燃性樹脂組成物には、種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤などの劣化防止剤、滑剤、帯電防止剤、離型剤、可塑剤、着色剤（顔料）などを添加しても良い。前記添加剤の使用量は、難燃性、耐熱性、耐衝撃性、機械的強度などを損なわない範囲で、添加剤の種類および目的に応じて適当に選択できる。

## 【0138】

本発明の難燃性樹脂組成物の調製は、樹脂成分（A成分）、有機リン化合物（B成分）および必要に応じてその他成分を、V型ブレンダー、スーパーミキサー、スーパーフローター、ヘンシェルミキサーなどの混合機を用いて予備混合し、かかる予備混合物は混練機に供給し、熔融混合する方法が好ましく採用される。混練機としては、種々の熔融混合機、例えばニーダー、単軸または二軸押出機などが使用でき、なかでも二軸押出機を用いて樹脂組成物を220～280、好ましくは230～270の温度で熔融して、サイドフィーダーにより液体成分を注入し、押出し、ペレタイザーによりペレット化する方法が好ましく使用される。

## 【0139】

本発明の難燃性樹脂組成物は、実質的にハロゲン含有せず、非常に高い難燃性能を有し、家電製品部品、電気・電子部品、自動車部品、機械・機構部品、化粧品容器などの種々の成形品を成形する材料として有用である。具体的には、ブレーカー部品、スイッチ部品、モーター部品、イグニッションコイルケース、電源プラグ、電源コンセント、コイルボビン、コネクタ、リレーケース、ヒューズケース、フライバクトランス部品、フォーカスブロック部品、ディストリビューターキャップ、ハーネスコネクタなどに好適に用いることができる。さらに、薄肉化の進むハウジング、ケーシングまたはシャーシ、例えば、電子・電気製品（例えば電話機、パソコン、プリンター、ファックス、コピー機、ビデオデッキ、オーディオ機器などの家電・OA機器またはそれらの部品など）のハウジング、ケーシングまたはシャーシに有用である。特に優れた耐熱性、難燃性が要求されるプリンターの筐体、定着ユニット部品、ファックスなど家電・OA製品の機械・機構部品などとしても有用である。

## 【0140】

成形方法としては射出成形、ブロー成形、プレス成形等、特に限定されるものではないが、好ましくはペレット状の樹脂組成物を射出成形機を用いて、射出成形することにより製造される。

## 【0141】

## 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、評価は下記の方法で行った。

(1) 難燃性（UL-94評価）

難燃性は厚さ1/16インチ（1.6mm）および1/32インチ（0.8mm）のテストピースを用い、難燃性の評価尺度として、米国UL規格のUL-94に規定されている垂直燃焼試験に準じて評価を行った。どの試験片も炎を取り去った後の燃焼が10秒以内で消火し、且つ、滴下物が綿着火をおこさないものがV-0、燃焼が30秒以内で消火し、且つ、滴下物が綿着火をおこすものがV-2であり、この評価基準以下のものをnot Vとした。

(2) 難燃性（OI試験）

JIS-K-7201に準拠して行った。数値が高いほど難燃性に優れる。

(3) 酸価

JIS-K-3504に準拠して測定を実施した。

(4) MVR（流動性試験）

ISO-1133に準拠して測定を実施した。

(5) 熱安定性（MVRの変化率）

10

20

30

40

50

ペレットを130 で24時間処理した。処理前後のペレットのMVRを230、3.8kg荷重の条件で測定し、次式によりその変化率(Y)を求めた。

$$\Delta Y = (|Y_2 - Y_1| / Y_1) \times 100 (\%)$$

$Y_1$ : 処理前のMVR (cm<sup>3</sup>/10min)

$Y_2$ : 処理後のMVR (cm<sup>3</sup>/10min)

#### 【0142】

次に実施例において使用した有機リン化合物の調製例を示した。

#### 【0143】

##### 調製例1

2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジホスファスピロ [ 5, 5 ] ウンデカン, 3, 9 - ジ ( 2 - フェニルエチル ) - 3, 9 - ジオキサイド ( FR - 1 ) の調製  
 温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器にペンタエリスリトール6.81部、ピリジン0.16部、トルエン8.65部を仕込み、攪拌した。該反応容器に三塩化リン13.76部を該滴下ロートを用い添加し、添加終了後、60にて加熱攪拌を行った。反応後、室温まで冷却し、得られた反応物に塩化メチレン26.50部を添加し、氷冷しながらターシャリーブタノール7.42部および塩化メチレン1.25部を滴下した。得られた結晶をトルエンおよび塩化メチレンにて洗浄しろ過した。得られたる取物を80、1.33 × 10<sup>2</sup> Paで12時間乾燥し、白色の固体10.76部を得た。得られた固体は<sup>31</sup>P NMR、<sup>1</sup>H NMRスペクトルにより2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジホスファスピロ [ 5, 5 ] ウンデカン, 3, 9 - ジヒドロ - 3, 9 - ジオキサイドである事を確認した。

10

20

#### 【0144】

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器に得られた2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジホスファスピロ [ 5, 5 ] ウンデカン, 3, 9 - ジヒドロ - 3, 9 - ジオキサイド7.31部、DMF47.22部を仕込み、攪拌した。該反応容器に氷冷下ナトリウムメトキシド3.53部を添加した。氷冷にて2時間攪拌した後に、室温にて5時間攪拌を行った。さらにDMFを留去した後に、DMF18.89部を添加し、該反応混合物に氷冷にて(2-プロモエチル)ベンゼン11.84部を滴下した。氷冷下3時間攪拌した後DMFを留去し、水およびメタノールにて洗浄しろ過した。得られたる取物を120、1.33 × 10<sup>2</sup> Paで19時間乾燥し、白色の固体11.3部を得た。得られた固体は<sup>31</sup>P NMR、<sup>1</sup>H NMRスペクトルおよび元素分析により2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジホスファスピロ [ 5, 5 ] ウンデカン, 3, 9 - ジ ( 2 - フェニルエチル ) - 3, 9 - ジオキサイドである事を確認した。<sup>31</sup>P NMR純度は99%であった。また、本文記載の方法で測定したHPLC純度は99%であった。酸価は0.03mg KOH / gであった。

30

#### 【0145】

<sup>1</sup>H - NMR ( CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz ) : 7.1 - 7.4 ( m, 10 H ), 3.85 - 4.65 ( m, 8 H ), 2.90 - 3.05 ( m, 4 H ), 2.1 - 2.3 ( m, 4 H )、<sup>31</sup>P - NMR ( CDCl<sub>3</sub>, 120 MHz ) : 31.5 ( S )、融点: 245 - 246、元素分析 計算値: C, 57.80; H, 6.01、測定値: C, 58.00; H, 6.07

40

#### 【0146】

##### 調製例2

2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジホスファスピロ [ 5, 5 ] ウンデカン, 3, 9 - ジ ( 2 - フェニルエチル ) - 3, 9 - ジオキサイド ( FR - 2 ) の調製  
 攪拌機、温度計、コンデンサーを有する反応容器に、3, 9 - ジ ( 2 - フェニルエトキシ ) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジホスファスピロ [ 5, 5 ] ウンデカン436.4g ( 1.0 mol ) および2 - フェニルエチルブロマイド370.1g ( 2.

50

0 mol) を充填し、室温下攪拌しながら、乾燥窒素をフローさせた。次いでオイルバスで加熱を開始し、オイルバス温度 180 で 10 時間保持した。その後オイルバスを取り除き室温まで冷却した。得られた白色固体状の反応物にメタノール 2000 ml を加えて攪拌洗浄後、ガラスフィルターを用いて白色粉末を濾別した。次いで濾別した白色粉末を 50 wt % のメタノール水溶液 2000 ml で洗浄し、得られた白色粉末を 100 Pa、120 で 8 時間乾燥させて、2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9 - ジ (2 - フェニルエチル) - 3, 9 - ジオキサイド 362.3 g を得た。生成物は質量スペクトル分析、<sup>1</sup>H、<sup>31</sup>P 核磁気共鳴スペクトル分析および元素分析でビス 2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9 - ジ (2 - フェニルエチル) - 3, 9 - ジオキサイドであることを確認した。収率 83%、HPLC 純度 99.3%、酸価 0.41 KOH mg / g であった。

【0147】

<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : 7.1 - 7.4 (m, 10H), 3.85 - 4.65 (m, 8H), 2.90 - 3.05 (m, 4H), 2.1 - 2.3 (m, 4H)、<sup>31</sup>P - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 120 MHz) : 31.5 (S)、融点 : 245 - 246

実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

【0148】

(I) ポリエステル樹脂 (A - 1 成分)

1 ポリブチレンテレフタレート (帝人 (株) 製 TRB - H) を用いた (以下 PBT - 1 と称する)。230、3.8 kg 荷重で測定した MVR 値は、9.5 cm<sup>3</sup> / 10 min であった。

2 ポリブチレンテレフタレート (帝人 (株) 製 TRB - J) を用いた (以下 PBT - 2 と称する)。230、3.8 kg 荷重で測定した MVR 値は、12.5 cm<sup>3</sup> / 10 min であった。

3 ポリエチレンテレフタレート (帝人 (株) 製 TR - 8580H) を用いた (以下 PET - 1 と称する)。280、1.2 kg 荷重で測定した MVR 値は、42.4 cm<sup>3</sup> / 10 min であった。

4 ポリエチレンテレフタレート (帝人 (株) 製 TR - 8550T) を用いた (以下 PET - 2 と称する)。280、1.2 kg 荷重で測定した MVR 値は、51.5 cm<sup>3</sup> / 10 min であった。

【0149】

(II) 熱可塑性樹脂 (A - 2 成分)

1 ポリフェニレンエーテル (旭化成工業 (株) 製 ザイロン P - 402) を用いた (以下 PPE と称する)。

2 ポリカーボネート (帝人化成 (株) 製 パンライト L - 1225WP) を用いた (以下 PC と称する)。

3 ナイロン 6 (帝人 (株) 製 NF - 8020) を用いた (以下 PA と称する)。

4 ABS 樹脂 (日本エイアンドエル (株) 製 サンタック UT - 61) を用いた (以下 ABS と称する)。

【0150】

(III) 有機リン化合物 (B - 1 成分)

1 調製例 1 で合成した 2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9 - ジ (2 - フェニルエチル) - 3, 9 - ジオキサイド { 前記一般式 (1) において、Ar<sup>1</sup> および Ar<sup>2</sup> がフェニル基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> が水素原子であり、AL<sup>1</sup> および AL<sup>2</sup> がメチレン基であり、p および q が 0 であるリン系化合物 (以下 FR - 1 と称する) }

2 調製例 2 で合成した 2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9 - ジ (2 - フェニルエチル) - 3, 9 - ジオキサイド { 前

記一般式(1)において、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  がフェニル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  が水素原子であり、 $AL^1$  および  $AL^2$  がメチレン基であり、 $p$  および  $q$  が0であるリン系化合物(以下FR-2と称する)}

## 【0151】

(IV) その他の有機リン化合物

1 トリフェニルホスフェート{大八化学工業(株)製TPP(以下TPPと称する)}

2 1,3-フェニレンビス[ジ(2,6-ジメチルフェニル)フォスフェート]{前記一般式(F-3)で $Ar^4$ がフェニレン基、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$  および  $Q^4$  が2,6-ジメチルフェニル基である有機リン酸エステル化合物、旭電化工業(株)製アデカスタブFP-500(以下FP-500と称する)} 10

## 【0152】

(V) 難燃性改良樹脂(C成分)

1 ポリスチレンGPPS(和光純薬(株)製スチレンポリマー)を用いた(以下C-1と称する)。

2 アクリロニトリル-スチレン共重合体(旭化成工業(株)製スタイラック-AS783)を用いた(以下C-2と称する)。

3 フェノール樹脂(住友ベークライト(株)製PR-53195)を用いた(以下C-3と称する)。

4 エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製エピコート828)を用いた(以下C-4と称する)。 20

## 【0153】

(VI) 充填剤(D成分)

1 ガラamilドファイバー(日東紡績(株)製PFE-301S)を用いた(以下D-1と称する)。

2 ガラスチョップドファイバー(日本電気硝子(株)製ECS03T-187H)を用いた(以下D-2と称する)。

## 【0154】

(VII) フッ素含有樹脂(E成分)

1 ポリテトラフルオロエチレン(ダイキン化学工業(株)製ポリフロンMPAFA-500)を用いた(以下E-1と称する)。 30

2 AS被覆ポリテトラフルオロエチレン(GEスペシャリティーケミカルズ社製BLEND EX 449)を用いた(以下E-2と称する)。

尚、BLEND EX 449に関しては、PTFE含有量が50%、アクリロニトリル成分含有量が10%、スチレン成分含有量が40%であった。

## 【0155】

[実施例1~33および比較例1~78]

表1~11記載の各成分を表1~11記載の量(重量部)でタンブラーにて配合し、15mm二軸押出機(テクノベル製、KZW15)にてペレット化した。なお、ガラスチョップドファイバーを添加した組成に関しては30mm単軸押出機にてペレット化した。 40  
得られたペレットを130の熱風乾燥機にて4時間乾燥を行った。乾燥したペレットを射出成形機((株)日本製鋼所製J75Si)にて成形した。成形板を用いて評価した結果を表1~11に示した。

## 【0156】

【表1】

成分	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
A-1成分	種類	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PET-1	PET-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B-1成分	種類	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-2	FR-2	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1
	重量部	15	20	15	20	15	15	20	20	25	28.6	28.6
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	D-1	D-1	D-2
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	25	42.9	42.9
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2
	ドリツブ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
	LOI	27.5	27.8	27.3	28.3	27.4	27.5	27.0	26.8	28.3	28.0	23.2

10

20

30

40

50

【表 2】

成分	単位	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
A-1成分	種類	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	100	100	95	90	71.4	71.4	71.4	71.4
A-2成分	種類	-	-	-	-	-	ABS	ABS	PPE	PPE	PPE	PPE
	重量部	-	-	-	-	-	5	10	28.6	28.6	28.6	28.6
B-1成分	種類	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1
	重量部	10	15	15	15	15	30	30	28.6	42.9	28.6	42.9
C成分	種類	C-1	C-1	C-1	C-2	C-2	-	-	-	-	-	-
	重量部	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	42.9	42.9	42.9	42.9
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	E-1	E-1	E-2	E-2
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	1.4	1.4	1.8	1.8
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	ドリッジ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	なし
	綿着火	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	L.O.I.	27.3	28.1	27.8	28.5	28.3	27.2	26.8	28.5	28.8	28.3	28.8

10

20

30

40

50

【 0 1 5 8 】

【 表 3 】

成分	単位	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33
A-1成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	64.3	71.4	100	100	100	100	100	100	100	71.4	71.4
A-2成分	種類	PC	PA	-	-	-	-	-	-	-	PPE	PPE
	重量部	35.7	28.6	-	-	-	-	-	-	-	28.6	28.6
B-1成分	種類	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-2	FR-2	FR-1	FR-1	FR-1
	重量部	42.9	42.9	60	60	20	20	20	20	28.6	42.9	42.9
C成分	種類	-	-	C-3	C-4	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	40	40	-	-	-	-	-	-	-
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	-	-	-	-	D-1	D-2	D-2
	重量部	42.9	42.9	60	60	-	-	-	-	42.9	42.9	42.9
E成分	種類	E-2	E-1	E-1	E-1	-	-	-	-	-	E-1	E-2
	重量部	1.8	1.4	2	2	-	-	-	-	-	1.4	1.8
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm
	UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	ドリツブ	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし
	綿着火	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	L.O.I.	30.0	31.5	31.2	30.8	27.8	28.3	27.5	27.8	28.0	28.8	30.0

10

20

30

40

50

【表 4】

成分	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
A-1成分	種類 重量部	PBT-1 100	PBT-2 100	PET-1 100	PET-2 100	PBT-1 100	PBT-1 100	PBT-2 100	PBT-2 100	PBT-1 100	PBT-1 100	PBT-2 100
A-2成分	種類 重量部	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
有機少 化合物	種類 重量部	- -	- -	- -	- -	TPP 5	TPP 25	TPP 5	TPP 25	FP-500 5	FP-500 25	FP-500 5
C成分	種類 重量部	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
D成分	種類 重量部	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
E成分	種類 重量部	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	notV	notV	notV	notV	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	ドリッブ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	23.2	22.2	21.3	20.7	25.1	26.1	25.3	26.0	24.8	25.9	24.8

10

20

30

40

50

【 0 1 6 0 】

【 表 5 】

成分	単位	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
A-1成分	種類	PBT-2	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-1	PBT-1
	重量部	100	100	100	100	100	100	100
A-2成分	種類	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-
有機リン化合物	種類	FP-500	-	-	-	-	TPP	TPP
	重量部	25	-	-	-	-	20	20
C成分	種類	-	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2
	重量部	-	1	1	1	1	1	1
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-2	notV	notV	notV	notV	V-2	V-2
	ドリップ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	26.2	22.5	22.3	22.0	22.2	25.5	25.3

10

20

30

【 0 1 6 1 】

【 表 6 】

成分	単位	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25	比較例26	比較例27	比較例28	比較例29
A-1成分	種類	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
有機リン化合物	種類	FP-500	FP-500	TPP	TPP	FP-500	FP-500	-	-	-	-	TPP
	重量部	20	20	20	20	20	20	-	-	-	-	28.6
C成分	種類	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2	-	-	-	-	-
	重量部	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	D-1	D-1	D-2	D-2	D-1
	重量部	-	-	-	-	-	-	25	42.9	25	42.9	42.9
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	notV	notV	notV	notV	V-2
	ドリッブ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	25.2	25.0	25.2	25.3	25.7	25.5	22.0	21.8	20.0	19.8	25.6

10

20

30

40

50

【表 7】

成分	単位	比較例30	比較例31	比較例32	比較例33	比較例34	比較例35	比較例36	比較例37	比較例38	比較例39	比較例40
A-1成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	95	90	95	90	95	90	71.4	64.3
A-2成分	種類	-	-	-	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	PPE	PPE
	重量部	-	-	-	5	10	5	10	5	10	28.6	35.7
有機化合物	種類	FP-500	TPP	FP-500	-	-	TPP	TPP	FP-500	FP-500	-	-
	重量部	28.6	28.6	28.6	-	-	30	30	30	30	-	-
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D成分	種類	D-1	D-2	D-2	-	-	-	-	-	-	D-2	D-2
	重量部	42.9	42.9	42.9	-	-	-	-	-	-	42.9	42.9
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-1	E-1
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4	1.4
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-2	notV	notV	notV	notV	V-2	V-2	V-2	V-2	notV	notV
	ドリッブ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし
	L.O.I.	26.3	22.3	22.5	22.0	21.3	25.3	25.8	26.2	26.8	21.2	23.0

10

20

30

40

50

【 0 1 6 3 】

【 表 8 】

成分	単位	比較例41	比較例42	比較例43	比較例44	比較例45	比較例46	比較例47	比較例48	比較例49	比較例50	比較例51
A-1成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	71.4	64.3	71.4	64.3	71.4	64.3	71.4	64.3	71.4	64.3	71.4
A-2成分	種類	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PC
	重量部	28.6	35.7	28.6	35.7	28.6	35.7	28.6	35.7	28.6	35.7	28.6
有機リン化合物	種類	-	-	TPP	TPP	FP-500	FP-500	TPP	TPP	FP-500	FP-500	-
	重量部	-	-	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	-
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9
E成分	種類	E-2	E-2	E-1	E-1	E-1	E-1	E-2	E-2	E-2	E-2	E-1
	重量部	1.8	1.8	1.4	1.4	1.4	1.4	1.8	1.8	1.8	1.8	1.4
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	notV	notV	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	notV
	ドリップ	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	21.0	23.2	25.3	26.9	25.6	27.3	25.4	27.1	25.4	27.1	20.8

10

20

30

40

50

【表 9】

成分	単位	比較例52	比較例53	比較例54	比較例55	比較例56	比較例57	比較例58	比較例59	比較例60	比較例61	比較例62
A-1成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	64.3	71.4	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	71.4	64.3	71.4	64.3
A-2成分	種類	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PA	PA	PA	PA
	重量部	35.7	28.6	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	28.6	35.7	28.6	35.7
有機化合物	種類	-	-	-	TPP	FP-500	TPP	FP-500	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	42.9	42.9	42.9	42.9	-	-	-	-
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9
E成分	種類	E-1	E-2	E-2	E-1	E-1	E-2	E-2	E-1	E-1	E-2	E-2
	重量部	1.4	1.8	1.8	1.4	1.4	1.8	1.8	1.4	1.4	1.8	1.8
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	notV	notV	notV	V-2	V-2	V-2	V-2	notV	notV	notV	notV
	ドリッブ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	21.3	21.1	21.3	28.2	28.3	28.5	28.7	21.5	21.8	21.7	22.2

10

20

30

40

50

【 0 1 6 5 】

【 表 1 0 】

成分	単位	比較例63	比較例64	比較例65	比較例66	比較例67	比較例68	比較例69	比較例70	比較例71	比較例72	比較例73
A-1成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	64.3	64.3	64.3	64.3	100	100	100	100	100	100	100
A-2成分	種類	PA	PA	PA	PA	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	35.7	35.7	35.7	35.7	-	-	-	-	-	-	-
有機リン化合物	種類	TPP	FP-500	TPP	FP-500	-	-	-	-	TPP	TPP	TPP
	重量部	42.9	42.9	42.9	42.9	-	-	-	-	60	60	60
C成分	種類	-	-	-	-	C-3	C-4	C-3	C-4	C-3	C-4	C-3
	重量部	-	-	-	-	40	40	40	40	40	40	40
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	42.9	42.9	42.9	42.9	60	60	60	60	60	60	60
E成分	種類	E-1	E-1	E-2	E-2	E-1	E-1	E-2	E-2	E-1	E-1	E-2
	重量部	1.4	1.4	1.8	1.8	2	2	2	2	2	2	2
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-2	V-2	V-2	V-2	notV	notV	notV	notV	V-2	V-2	V-2
	ドリツプ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	26.3	26.7	26.3	26.8	22.0	22.3	22.2	21.8	26.8	26.7	26.5

10

20

30

40

50

【表 1 1】

成分	単位	比較例74	比較例75	比較例76	比較例77	比較例78
A-1成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	100	100
A-2成分	種類	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-
有機リン化合物	種類	TPP	FP-500	FP-500	FP-500	FP-500
	重量部	60	60	60	60	60
C成分	種類	C-4	C-3	C-4	C-3	C-4
	重量部	40	40	40	40	40
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	60	60	60	60	60
E成分	種類	E-2	E-1	E-1	E-2	E-2
	重量部	2	2	2	2	2
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	ドリップ	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	26.8	27.0	26.5	26.8	27.2

10

20

## 【0167】

表1において、実施例1～3、7、8の組成について、実施例1～3に関してはシリンダー温度270、金型温度0で、実施例7、8に関してはシリンダー温度250、金型温度30で成形を行い、0.8mm厚の透明な試験片を得た。その全光線透過率について測定を行ったところ、実施例1：87%、実施例2：86%、実施例3：85%、実施例7：93%、実施例8：95%であった。

30

## 【0168】

また、実施例1、2のペレットを230、3.8kg荷重で測定したMVRはそれぞれ30.0cm<sup>3</sup>/10min、36.4cm<sup>3</sup>/10minであり、流動性が良好で実用性が高いことを示している。

## 【0169】

さらに、実施例1、2のペレットを130、24時間処理した後のサンプルのMVRを測定した結果、それぞれ30.5cm<sup>3</sup>/10min、35.6cm<sup>3</sup>/10minとなり、樹脂分解が起こっていない事を示している。実施例1のペレットのYは1.7%、実施例2のペレットのYは2.2%であった。

40

## 【0170】

## 【発明の効果】

本発明の難燃性樹脂組成物およびそれから形成された成形品は、従来の難燃性ポリエステル樹脂組成物に比べて下記の利点を得られる。

(i) 実質的にハロゲン含有難燃剤を使用することなく高度な難燃性を有するポリエステル樹脂組成物を得られる。

(ii) 難燃剤としての有機リン化合物は、ポリエステル樹脂に対して優れた難燃効果を有するので、比較的少ない使用量でもV-2レベルは達成される。またV-0レベルの難燃効果を有する組成物も容易に得られる。すなわち、V-0レベルを達成するために多くの成分の添加を必要とせず、比較的簡単な組成によりV-0レベルの組成物を得られる。

(iii) 難燃剤としての有機リン化合物は、特定の難燃性改良樹脂と組み合わせることによ

50

り、有機リン化合物の比較的少ない配合により容易にV - 0レベルのポリエステル組成物が得られる。

(iv) 難燃剤として使用する有機リン化合物の構造並びに特性に起因して、ポリエステル樹脂の成形時または成形品の使用時に、ポリエステル樹脂の熱劣化をほとんど起さず、熱安定性に優れた樹脂組成物が得られる。従って難燃性、機械的強度および熱安定性がいずれもバランスよく優れた組成物が得られる。

(v) 難燃剤としての有機リン化合物は、無色でありポリエステル樹脂に対して相溶性であるから、透明性に優れた成形品を得ることができる。従来V - 0レベルを有しかつ透明性に優れたポリエステル樹脂成形品は市販されていなかった。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB002 BC032 BC033 CC003 CD003 CF051 CF061 CF071 CG002 CH072  
CL002 CM042 CN012 DA017 DJ007 DJ037 DJ047 DJ057 DL007 EW126  
FD017 FD047 FD136 FD203 GL00 GN00 GQ00