

(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
2017年3月16日(16.03.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/043334 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/02 (2006.01) *C08L 33/16* (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/074932
- (22) 国際出願日: 2016年8月26日(26.08.2016)
- (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 2015-179169 2015年9月11日(11.09.2015) JP
特願 2015-179170 2015年9月11日(11.09.2015) JP
特願 2016-071865 2016年3月31日(31.03.2016) JP
- (71) 出願人: 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社(MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山中 康史(YAMANAKA, Yasushi); 〒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内 Kanagawa (JP). 山下 真矢(YAMASHITA, Masaya); 〒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内 Kanagawa (JP). 佐子川 広一(SAKOGAWA, Kouichi); 〒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内 Kanagawa (JP). 滝瀬修(TAKISE, Osamu); 〒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内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目5番2号 西新橋第一法規ビル 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYESTER-BASED RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: ポリエステル系樹脂組成物及びその製造方法

(57) Abstract: Provided are: a polyester-based resin composition that has excellent incombustibility and melt thermal stability and is also superior in laser printability; and a production method for same. The present invention pertains to: a polyester-based resin composition that contains 3-60 parts by mass of a brominated polyacrylate-based flame retardant (B) with respect to 100 parts by mass of a thermoplastic polyester resin (A), and that is characterized in that the brominated polyacrylate-based flame retardant (B) has a Na element concentration of 5-4000 ppm as measured by fluorescent X-ray spectroscopy; and a production method characterized by comprising rinsing the brominated polyacrylate-based flame retardant (B) with heated water having a temperature of 40-100°C, and then drying the rinsed product and mixing the dried product with the thermoplastic polyester resin (A).

(57) 要約: 難燃性と溶融熱安定性に優れ、レーザー印字性にも優れるポリエステル系樹脂組成物及びその製造方法を提供する。熱可塑性ポリエステル樹脂(A)100質量部に対し、臭素化ポリアクリレート系難燃剤(B)を3~60質量部含有する樹脂組成物であって、臭素化ポリアクリレート系難燃剤(B)の蛍光X線分析法によって測定されるNa元素濃度が5~4000ppmであることを特徴とするポリエステル系樹脂組成物、及び、臭素化ポリアクリレート系難燃剤(B)を40~100°Cの温水で洗浄後、乾燥し、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)と混合することを特徴とする製造方法。



WO 2017/043334 A1

明 細 書

発明の名称： ポリエステル系樹脂組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル系樹脂組成物及びその製造方法に関するものであり、詳しくは、難燃性と溶融熱安定性に優れ、また金属部品と近接して長時間使用しても金属部品を腐食させることが少なく、溶融熱安定性やレーザー印字性にも優れるポリエステル系樹脂組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリブチレンテレフタレートやポリエチレンテレフタレートに代表される熱可塑性ポリエステル樹脂は、機械的強度、耐薬品性及び電気絶縁性等に優れており、また優れた耐熱性、成形性、リサイクル性を有していることから、電気電子機器部品、自動車部品その他の電装部品、機械部品等に広く用いられている。

[0003] 電気電子機器部品等は、近年の著しい部品の小型化薄肉化の進展に伴い、薄肉での高度の難燃性が求められており、UL-94で規定する垂直燃焼ランクV-0を達成することが要望されている。熱可塑性樹脂を難燃化するには難燃剤が配合される。

[0004] 本出願人は、特許文献1にて、熱可塑性ポリエステル樹脂に、臭素系難燃剤を特定量含有し、遊離の臭素量が特定量以下であり、樹脂組成物のイエローインデックスが23以下であるポリエステル樹脂組成物の発明を提案した。この発明では、臭素系難燃剤として、具体的には、ペンタブロモベンジルポリアクリレート等の臭素化ベンジルポリ（メタ）アクリレート、臭素化エポキシ化合物、臭素化ポリスチレン、臭素化イミド化合物が好ましく、特に臭素化ポリスチレンが好ましいことが開示されている（特許文献1、[0022]参照）。

[0005] しかしながら、ここで好ましい難燃剤とされる臭素化ポリアクリレート系難燃剤を熱可塑性ポリエステル樹脂に配合してコンパウンディングすると、

熱可塑性ポリエステル樹脂が、分解してしまうことがあったり溶融熱安定性が悪くなりやすいことが見いだされた。

また、成形時に高温に曝されるために、成形時に腐食性ガスが発生し、金型汚染や成形品の表面外観不良などの問題を引き起こすことも見い出された。さらに電装部品などは端子など金属部品を近接して使用する場合が多くあり、長時間の使用により近接する金属部品を腐食させてしまう問題も見出された。

[0006] また、機器部品には、通常、製造会社名、銘柄名、品番または製造ロットナンバー等を明示するための印字が施されるが、最近では、印字速度の速いレーザーマーキングが多用されている。特に部品の小型化などから、より鮮明な印字特性が要求され、且つ印字速度の向上による生産性向上の観点から、レーザー印字性に優れることも求められている。

したがって、熱可塑性ポリエステル樹脂に臭素化ポリアクリレート系難燃剤を適用する場合、難燃性は勿論、溶融熱安定性に優れ、成形時のガス発生量が少ないこと、さらにレーザー印字性にも優れることが必要となる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2013-57009号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的（課題）は、難燃性、溶融熱安定性に優れ、さらにレーザー印字性にも優れるポリエステル系樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、臭素化ポリアクリレート系難燃剤中には、その製造過程でNaが混入することがあり、そのNaの量が、熱可塑性ポリエステル樹脂の熱安定性に大きく関係し、且

つレーザー印字性に影響すること、さらにそのNa元素濃度に適正值があることを見出し、本発明を完成させた。

本発明は、以下の通りである。

[0010] [1] 熱可塑性ポリエステル樹脂(A) 100質量部に対し、臭素化ポリアクリレート系難燃剤(B)を3～60質量部含有する樹脂組成物であって、臭素化ポリアクリレート系難燃剤(B)の蛍光X線分析法によって測定されるNa元素濃度が5～4000ppmであることを特徴とするポリエステル系樹脂組成物。

[2] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤(B)のNa元素濃度が100～1500ppmである上記[1]に記載のポリエステル系樹脂組成物。

[3] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤(B)のICP発光分析により測定されるMgイオン濃度が5～2000ppmであり、Alイオン濃度が5～3000ppmである上記[1]又は[2]に記載のポリエステル系樹脂組成物。

[4] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤(B)がペンタブロモベンジルポリアクリレートである上記[1]～[3]のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物。

[5] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤(B)が臭化ナトリウムを含有する上記[1]～[4]のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物。

[6] さらに、ホスフェート系安定剤(C)を含有する上記[1]～[5]のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物。

[7] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤(B)の質量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が5.5以下である上記[1]～[6]のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物。

[8] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤(B)のGPCで測定する質量平均分子量(Mw)が10000以上である上記[1]～[7]のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物。

[9] 熱可塑性ポリエステル樹脂(A) 100質量部に対し、臭素化ポリア

クリレート系難燃剤（Ｂ）を３～６０質量部含有する樹脂組成物であって、該樹脂組成物の原子吸光分析法によって測定されるＮａ元素濃度が１～４００ｐｐｍであることを特徴とするポリエステル系樹脂組成物。

〔１０〕熱可塑性ポリエステル樹脂（Ａ）１００質量部に対し、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（Ｂ）を３～６０質量部含有するポリエステル系樹脂組成物を製造する方法であって、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（Ｂ）を４０～１００℃の温水で洗浄後、乾燥し、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ａ）と混合することを特徴とするポリエステル系樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

〔００１１〕 本発明のポリエステル系樹脂組成物は、難燃性に優れ、成形時の金型腐食が少なく、金属部品と近接して長時間使用しても金属部品を腐食させることが少なく、熔融熱安定性やレーザー印字性にも優れる。

図面の簡単な説明

〔００１２〕〔図１〕図１は、実施例及び比較例で使用したペンタブロモベンジルポリアクリレートのＧＰＣチャート図である。

発明を実施するための形態

〔００１３〕 本発明の第１の態様のポリエステル系樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ａ）１００質量部に対し、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（Ｂ）を３～６０質量部含有する樹脂組成物であって、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（Ｂ）の蛍光Ｘ線分析法によって測定されるＮａ元素濃度が５～４０００ｐｐｍであることを特徴とする。

また、本発明の第２の態様のポリエステル系樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ａ）１００質量部に対し、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（Ｂ）を３～６０質量部含有する樹脂組成物であって、該樹脂組成物の原子吸光分析法によって測定されるＮａ元素濃度が１～４００ｐｐｍであることを特徴とする。

さらに、本発明のポリエステル系樹脂組成物の製造方法は、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ａ）１００質量部に対し、臭素化ポリアクリレート系難燃剤

(B) を 3 ～ 60 質量部含有するポリエステル系樹脂組成物を製造する方法であって、臭素化ポリアクリレート系難燃剤 (B) を 40 ～ 100℃ の温水で洗浄後、乾燥し、熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) と混合することを特徴とする。

[0014] 以下、本発明の内容について詳細に説明する。

以下に記載する各構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定して解釈されるものではない。なお、本願明細書において、「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用され、また、「ppm」とは質量 ppm を意味する。

[0015] [熱可塑性ポリエステル樹脂 (A)]

本発明の樹脂組成物の主成分である熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) とは、ジカルボン酸化合物とジヒドロキシ化合物の重縮合、オキシカルボン酸化合物の重縮合あるいはこれらの化合物の重縮合等によって得られるポリエステルであり、ホモポリエステル、コポリエステルの何れであってもよい。

[0016] 熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) を構成するジカルボン酸化合物としては、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体が好ましく使用される。

芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、ビフェニル-3, 3'-ジカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルイソプロピリデン-4, 4'-ジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、アントラセン-2, 5-ジカルボン酸、アントラセン-2, 6-ジカルボン酸、p-ターフェニレン-4, 4'-ジカルボン酸、ピリジン-2, 5-ジカルボン酸等が挙げられ、

テレフタル酸が好ましく使用できる。

[0017] これらの芳香族ジカルボン酸は2種以上を混合して使用してもよい。これらは周知のように、遊離酸以外にジメチルエステル等をエステル形成性誘導体として重縮合反応に用いることができる。

なお、少量であればこれらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸や、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及び1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸を1種以上混合して使用することができる。

[0018] 熱可塑性ポリエステル樹脂(A)を構成するジヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等の脂環式ジオール等、及びそれらの混合物等が挙げられる。なお、少量であれば、分子量400~6000の長鎖ジオール、すなわち、ポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を1種以上共重合せしめてもよい。

また、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族ジオールも用いることができる。

[0019] また、上記のような二官能性モノマー以外に、分岐構造を導入するためトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等の三官能性モノマーや分子量調節のため脂肪酸等の単官能性化合物を少量併用することもできる。

[0020] 熱可塑性ポリエステル樹脂(A)としては、通常は主としてジカルボン酸とジオールとの重縮合からなるもの、即ち樹脂全体の50質量%、好ましくは70質量%以上がこの重縮合物からなるものを用いる。ジカルボン酸とし

ては芳香族カルボン酸が好ましく、ジオールとしては脂肪族ジオールが好ましい。

[0021] 中でも好ましいのは、酸成分の95モル%以上がテレフタル酸であり、アルコール成分の95質量%以上が脂肪族ジオールであるポリアルキレンテレフタレートである。その代表的なものはポリブチレンテレフタレート及びポリエチレンテレフタレートである。これらはホモポリエステルに近いもの、即ち樹脂全体の95質量%以上が、テレフタル酸成分及び1,4-ブタンジオール又はエチレングリコール成分からなるものであるのが好ましい。

[0022] 熱可塑性ポリエステル樹脂(A)の固有粘度は、0.3~2dl/gであるものが好ましい。固有粘度が0.3dl/gより低いものを用いると、得られる樹脂組成物が機械的強度の低いものとなりやすい。また2dl/gより高いものでは、樹脂組成物の流動性が悪くなり成形性が悪化したりする場合がある。固有粘度は、成形性及び機械的特性の点からして、より好ましくは0.4dl/g以上、さらには0.5dl/g以上、特には0.6dl/g以上が好ましく、また、より好ましくは1.5dl/g以下、さらには1.2dl/g以下、特には0.8dl/g以下が好ましい。

なお、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)の固有粘度は、テトラクロロエタンとフェノールとの1:1(質量比)の混合溶媒中、30℃で測定する値である。

[0023] 熱可塑性ポリエステル樹脂(A)の末端カルボキシル基量は、適宜選択して決定すればよいが、通常、60eq/ton以下であり、50eq/ton以下であることが好ましく、30eq/ton以下であることがさらに好ましい。50eq/tonを超えると、樹脂組成物の溶融成形時にガスが発生しやすくなる。末端カルボキシル基量の下限值は特に定めるものではないが、通常3eq/ton、好ましくは5eq/ton、より好ましくは10eq/tonである。

[0024] なお、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)の末端カルボキシル基量は、ベンジルアルコール25mlに樹脂0.5gを溶解し、水酸化ナトリウムの0.

0.1 モル／l ベンジルアルコール溶液を用いて滴定により測定する値である。末端カルボキシル基量を調整する方法としては、重合時の原料仕込み比、重合温度、減圧方法などの重合条件を調整する方法や、末端封鎖剤を反応させる方法等、従来公知の任意の方法により行えばよい。

[0025] 中でも、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）は、ポリブチレンテレフタレート樹脂を含むものであることが好ましく、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）中の50質量%以上がポリブチレンテレフタレート樹脂であることが好ましい。

[0026] ポリブチレンテレフタレート樹脂は、テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分又はこれらのエステル誘導体と、1,4-ブタンジオールを主成分とするジオール成分を、回分式又は通続式で溶融重合させて製造することができる。また、溶融重合で低分子量のポリブチレンテレフタレート樹脂を製造した後、さらに窒素気流下又は減圧下固相重合させることにより、重合度（又は分子量）を所望の値まで高めることができる。

[0027] ポリブチレンテレフタレート樹脂は、テレフタル酸を主成分とする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ジオール成分とを、通続式で溶融重縮合する製造法が好ましい。

[0028] エステル化反応を遂行する際に使用される触媒は、従来から知られているものであってよく、例えば、チタン化合物、錫化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物などを挙げることができる。これらの中で特に好適なものは、チタン化合物である。エステル化触媒としてのチタン化合物の具体例としては、例えば、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などのチタンアルコール、テトラフェニルチタネートなどのチタンフェノールなどを挙げることができる。

[0029] ポリブチレンテレフタレート樹脂は、共重合により変性したポリブチレンテレフタレート樹脂（以下、「変性ポリブチレンテレフタレート樹脂」ということもある。）であってもよいが、その具体的な好ましい共重合体としては、ポリアルキレングリコール類（特にポリテトラメチレングリコール）

を共重合したポリエステルエーテル樹脂や、ダイマー酸共重合ポリブチレンテレフタレート樹脂、イソフタル酸共重合ポリブチレンテレフタレート樹脂が挙げられる。

[0030] 変性ポリブチレンテレフタレート樹脂として、ポリテトラメチレングリコールを共重合したポリエステルエーテル樹脂を用いる場合は、共重合体中のテトラメチレングリコール成分の割合は3～40質量%であることが好ましく、5～30質量%がより好ましく、10～25質量%がさらに好ましい。

変性ポリブチレンテレフタレート樹脂として、ダイマー酸共重合ポリブチレンテレフタレート樹脂を用いる場合は、全カルボン酸成分に占めるダイマー酸成分の割合は、カルボン酸基として0.5～30モル%であることが好ましく、1～20モル%がより好ましく、3～15モル%がさらに好ましい。

変性ポリブチレンテレフタレート樹脂として、イソフタル酸共重合ポリブチレンテレフタレート樹脂を用いる場合は、全カルボン酸成分に占めるイソフタル酸成分の割合は、カルボン酸基として1～30モル%であることが好ましく、1～20モル%がより好ましく、3～15モル%がさらに好ましい。

変性ポリブチレンテレフタレート樹脂の中でも、ポリテトラメチレングリコールを共重合したポリエステルエーテル樹脂、イソフタル酸共重合ポリブチレンテレフタレート樹脂が好ましい。

[0031] ポリブチレンテレフタレート樹脂の固有粘度は、0.5～2 dl/gであるものが好ましい。成形性及び機械的特性の点からして、0.6～1.5 dl/gの範囲の固有粘度を有するものがより好ましい。固有粘度が0.5 dl/gより低いものを用いると、得られる樹脂組成物が機械的強度の低いものとなりやすい。また2 dl/gより高いものでは、樹脂組成物の流動性が悪くなり成形性が悪化する場合がある。

[0032] ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量は、適宜選択して決定すればよいが、通常、60 eq/ton以下であり、50 eq/ton

n以下であることが好ましく、 $40 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であることがより好ましく、 $30 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であることがさらに好ましい。 $50 \text{ eq} / \text{ton}$ を超えると、樹脂組成物の熔融成形時にガスが発生しやすくなる。末端カルボキシル基量の下限值は特に定めるものではないが、ポリブチレンテレフタレート樹脂の製造の生産性を考慮し、通常、 $10 \text{ eq} / \text{ton}$ である。

[0033] なお、ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基量は、ベンジルアルコール25 mLにポリアルキレンテレフタレート樹脂0.5 g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用いて滴定により測定する値である。末端カルボキシル基量を調整する方法としては、重合時の原料仕込み比、重合温度、減圧方法などの重合条件を調整する方法や、末端封鎖剤を反応させる方法等、従来公知の任意の方法により行えばよい。

[0034] 熱可塑性ポリエステル樹脂(A)としては、ポリブチレンテレフタレートホモポリマーと前記変性ポリブチレンテレフタレート樹脂とを含むものも好ましい。変性ポリブチレンテレフタレート樹脂を特定量含有することにより、ウエルド強度が向上しやすくなり好ましい。

ポリブチレンテレフタレートホモポリマーと変性ポリブチレンテレフタレート樹脂とを含有する場合の含有量は、ポリブチレンテレフタレートホモポリマーと変性ポリブチレンテレフタレート樹脂の合計100質量%に対して、変性ポリブチレンテレフタレート樹脂が、好ましくは5～50質量%であり、より好ましくは10～40質量%であり、さらに好ましくは15～30質量%である。

[0035] さらに、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)は、ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂とを含有することも好ましい。

ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂とを含有する場合の含有量は、ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂の合計100質量%に対して、ポリエチレンテレフタレート樹脂が、好ましくは5～50質量%であり、より好ましくは10～45

質量%であり、さらに好ましくは15～40質量%である。

[0036] ポリエチレンテレフタレート樹脂は、全構成繰返し単位に対するテレフタル酸及びエチレングリコールからなるオキシエチレンオキシテレフタロイル単位を主たる構成単位とする樹脂であり、オキシエチレンオキシテレフタロイル単位以外の構成繰返し単位を含んでいてもよい。ポリエチレンテレフタレート樹脂は、テレフタル酸又はその低級アルキルエステルとエチレングリコールとを主たる原料として製造されるが、他の酸成分及び／又は他のグリコール成分を併せて原料として用いてもよい。

[0037] テレフタル酸以外の酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸及びこれらの構造異性体、マロン酸、コハク酸、アジピン酸等のジカルボン酸及びその誘導体、p-ヒドロキシ安息香酸、グリコール酸等のオキシ酸又はその誘導体が挙げられる。

[0038] また、エチレングリコール以外のジオール成分としては、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環式グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族ジヒドロキシ化合物誘導体等が挙げられる。

[0039] 更に、ポリエチレンテレフタレート樹脂は、分岐成分、例えばトリカルバリル酸、トリメリシン酸、トリメリット酸等の如き三官能、もしくはピロメリット酸の如き四官能のエステル形性能を有する酸、又はグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット等の如き三官能もしくは四官能のエステル形成能を有するアルコールを1.0モル%以下、好ましくは0.5モル%以下、更に好ましくは0.3モル%以下を共重合せしめたものであってもよい。

[0040] ポリエチレンテレフタレート樹脂の固有粘度は、好ましくは0.3～1.

5 d l / g、さらに好ましくは0.3 ~ 1.2 d l / g、特に好ましくは0.4 ~ 0.8 d l / gである。

[0041] また、ポリエチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基の濃度は、3 ~ 50 eq / t o n、中でも5 ~ 40 eq / t o n、更には10 ~ 30 eq / t o nであることが好ましい。

なお、ポリエチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基濃度は、ベンジルアルコール25 mLにポリエチレンテレフタレート樹脂0.5 g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することにより求める値である。

末端カルボキシル基量を調整する方法としては、重合時の原料仕込み比、重合温度、減圧方法などの重合条件を調整する方法や、末端封鎖剤を反応させる方法等、従来公知の任意の方法により行えばよい。

[0042] [臭素化ポリアクリレート系難燃剤 (B)]

本発明のポリエステル系樹脂組成物は、難燃剤として臭素化ポリアクリレート系難燃剤 (B) を含有する。臭素化ポリアクリレート系難燃剤 (B) としては、臭素原子を含有するアクリレートモノマー、特にベンジル (メタ) アクリレートを単独で重合、又は2種以上を共重合、もしくは他のビニル系モノマーと共重合させることによって得られる重合体であることが好ましく、臭素原子は、ベンゼン環に付加しており、付加数はベンゼン環1個あたり1 ~ 5個、中でも4 ~ 5個付加したものであることが好ましい。

[0043] 臭素原子を含有するベンジルアクリレートとしては、ペンタブロモベンジルアクリレート、テトラブロモベンジルアクリレート、トリブロモベンジルアクリレート、又はそれらの混合物等が挙げられる。また、臭素原子を含有するベンジルメタクリレートとしては、上記したアクリレートに対応するメタクリレートが挙げられる。

[0044] 臭素原子を含有するベンジル (メタ) アクリレートと共重合させるために使用される他のビニル系モノマーとしては、具体的には、例えばアクリル酸や、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ベン

ジルアクリレートのようなアクリル酸エステル類；メタクリル酸や、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレートのようなメタクリル酸エステル類；スチレン、アクリロニトリル、フマル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸又はその無水物；酢酸ビニル、塩化ビニル等が挙げられる。

[0045] 共重合させるために使用される他のビニル系モノマーは、通常、臭素原子を含有するベンジル（メタ）アクリレートに対して等モル量以下、中でも0.5倍モル量以下で用いることが好ましい。

[0046] また、他のビニル系モノマーとしては、キシレンジアクリレート、キシレンジメタクリレート、テトラブロモキシレンジアクリレート、テトラブロモキシレンジメタクリレート、ブタジエン、イソプレン、ジビニルベンゼン等を使用することもでき、これらは通常、臭素原子を含有するベンジルアクリレート又はベンジルメタクリレートに対し、0.5倍モル量以下が使用できる。

[0047] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）としては、ペンタブロモベンジルポリアクリレートが、高臭素含有量であること、電気絶縁特性（耐トラッキング特性）の点で好ましい。

[0048] 本発明では、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）として、蛍光X線分析法によって測定されるNa元素濃度が5～4000ppmの範囲にあるものを使用する。Na元素濃度が5ppmより少ないものでは、ポリエステル樹脂組成物より得られる成形体のレーザー印字性が悪く、Na元素濃度が4000ppmを超えるとポリエステル組成物製造時に樹脂の溶融熱安定が不良となり、粘度保持性が低下してしまう。

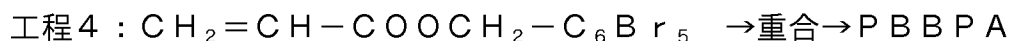
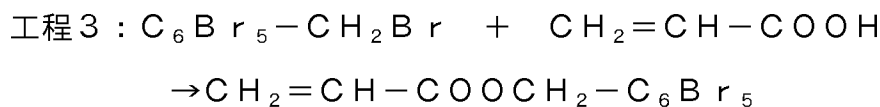
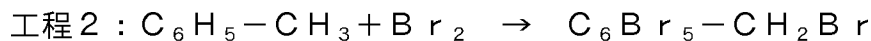
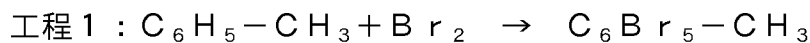
Na元素濃度の下限は、好ましくは10ppmであり、より好ましくは30ppmであり、さらに好ましくは50ppmであり、中でも100ppm、特には500ppmが好ましい。上限は好ましくは3500ppmであり、より好ましくは3000ppmであり、さらには2500ppm、中でも2000ppm、特には1500ppmが好ましく、1000ppmが最も

好ましい。

臭素化ポリアクリレート系難燃剤（Ｂ）中のＮａ元素濃度は、蛍光Ｘ線分析法により測定される。なお、Ｎａ元素濃度が低濃度で、仮に蛍光Ｘ線分析法にて非検出となった場合は、高周波誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）を光源とする発光分光分析法であるＩＣＰ発光分光分析法により改めて測定を行う。

[0049] 上記したＮａ元素濃度が５～４０００ｐｐｍの臭素系難燃剤は、好ましくは、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（Ｂ）を４０～１００℃の温水で洗浄することによって製造することができる。

[0050] 臭素系難燃剤として、ペンタブロモベンジルポリアクリレート（以下、ＰＢＢＰＡともいう。）を例に本発明で用いる臭素化ポリアクリレート系難燃剤（Ｂ）の好ましい製造方法を説明すると、本発明で使用されるＰＢＢＰＡは、好ましくは以下の工程１～４からなる方法で製造される。



この製造方法によれば、臭素濃度の高いＰＢＢＰＡを、高収率で得ることができる。そして、得られたＰＢＢＰＡを水洗浄する。上記工程３において、ＨＢｒ、ＮａＯＨ、無水炭酸Ｎａ等を添加することが行われ、そのため得られるＰＢＢＰＡにはＮａが残存する。

水洗浄は温度が４０～１００℃の温水で洗浄することが好ましく、水洗浄後は、乾燥してＮａ元素濃度が５～４０００ｐｐｍのＰＢＢＰＡを得ることができる。水洗浄の代わりにメタノール洗浄では上記範囲のＮａ元素濃度に調整することは難しくなるので好ましくない。水洗浄の際の温水は６０～１００℃が好ましく、より好ましくは８５～１００℃である。

[0051] また、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（Ｂ）は、高周波誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）を光源とする発光分光分析法であるＩＣＰ発光分光分析により

測定されるMgイオン濃度が5～2000ppmであることが好ましい。また、Alイオン濃度が5～3000ppmであることが好ましい。Mgイオン濃度がこのような範囲にあることでPBT樹脂組成物の滞留熱安定性が良好となり。また、Alイオン濃度が上記範囲にあることで成形加工性の点から良好となる。

[0052] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定する質量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）が5.5以下であるものが好ましい。Mw/Mnが5.5以下であるものを用いることで、難燃性に優れ、成形時のガス発生量が少なく金型汚染が低減されやすく、また熔融熱安定性やレーザー印字性にも優れた樹脂組成物となりやすい。その理由は、未だ十分には解明できてはいないが、Mw/Mnが5.5以下という狭い分子量分布であることで、ガス発生原因となりやすい低分子量成分が少ないことに起因しているものと考えられる。Mw/Mnは、より好ましくは5.0以下であり、さらに好ましくは4.5以下であり、また、より好ましくは3.0以上である。

[0053] また、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）の質量平均分子量（Mw）は、大きい方が発生する腐食性ガスは少なくなるため好ましい。具体的には、10000以上が好ましく、15000以上がより好ましく、20000以上がさらに好ましい。質量平均分子量（Mw）に上限はないが、大きすぎると熔融分散が十分にできないことが考えられるので、ある程度は小さい方が好ましく、具体的には200000以下が好ましく、100000以下であればより好ましく、50000以下であればさらに好ましい。

数平均分子量（Mn）も考え方は上記した質量平均分子量（Mw）と同様に、大きい方が発生する腐食性ガスは少ないと考えられるので好ましい。具体的には3000以上が好ましく、4500以上であればより好ましく、6000以上であればさらに好ましい。数平均分子量（Mn）に上限はないが、これも質量平均分子量（Mw）と同様に大きすぎると熔融分散が十分に

できないことが考えられるので、ある程度は小さい方が好ましく、具体的には30000以下が好ましく、20000以下であればより好ましく、10000以下であればさらに好ましい。

[0054] また、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）の分子量分布は、シングルピークであることが好ましい。図1は、実施例及び比較例で使用したペンタブロモベンジルポリアクリレートのGPCチャートであるが、後記する実施例に使用したPBBPA9やPBBPA2のようにその分子量分布曲線はシングルピークであるものが好ましく、比較例として用いたPBBPA4のように2山分布（ダブルピーク）を示すものは好ましくない。さらに、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）の分子量分布がシングルピークであって、且つその最大ピーク位置は分子量20000～50000の範囲にあることがより好ましい。

[0055] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）の分子量分布 M_w/M_n を5.5以下に、また、さらに好ましくはシングルピークに調整するには、各種の公知の方法で可能であるが、原料臭素化アクリレート単量体をジクミルパーオキサイド等の重合開始剤にて重合する際の攪拌速度を調整する方法とか、アルキルリチウム重合開始剤を用いてアニオン重合する方法、あるいはアルキルマグネシウムブロミド等のグリニヤール試薬を重合開始剤として重合する方法等が挙げられる。

また、市販されているものの中から、本発明で規定する条件を満たすものを適宜選択して使用することでも可能である。

[0056] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）100質量部に対し、3～60質量部であり、好ましくは5質量部以上、より好ましくは8質量部以上、さらには10質量部以上が好ましく、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、さらには30質量部以下が好ましい。含有量が3質量部を下回ると難燃性が低下傾向となり、またレーザー印字性が悪くなる。逆に、60質量部を超えると発生ガスが多く、金型汚染ならびに成形品においても接点汚染等の原因となり、

またポリエステル組成物製造時に樹脂の溶融熱安定が不要となり、粘度保持性が低下してしまう。

[0057] [ホスフェート系安定剤 (C)]

本発明の樹脂組成物は安定剤を含有することが好ましい。

ポリエステル系樹脂用の安定剤としては、リン系安定剤、フェノール系安定剤、硫黄系安定剤等、種々の安定剤があるが、同じリン系安定剤でもホスファイト系安定剤等では効果は不十分となりやすく、本発明のポリエステル系樹脂組成物ではホスフェート系安定剤またはフェノール系安定剤を含有することが好ましく、特にホスフェート系安定剤を含有することが好ましい。

[0058] ホスフェート系安定剤 (C) としては、下記一般式 (1) で表される有機ホスフェート化合物又はその金属塩が好ましい。



(一般式 (1) 中、 R^1 はアルキル基又はアリール基を表す。 n は 0～2 の整数を表す。なお、 n が 0 のとき、3 つの R^1 は同一でも異なってもよく、 n が 1 のとき、2 つの R^1 は同一でも異なってもよい。)

金属塩としては、 Zn 塩、 Al 塩、 Mg 塩、 Ca 塩等が好ましく、 Zn 塩又は Al 塩が好ましく、 Zn 塩が好ましい。

[0059] 上記一般式 (1) において、 R^1 はアルキル基又はアリール基を表すが、 R^1 は、炭素数が 1 以上、好ましくは 2 以上であり、通常 30 以下、好ましくは 25 以下のアルキル基、又は、炭素数が 6 以上、通常 30 以下のアリール基であることがより好ましいが、 R^1 は、アリール基よりもアルキル基が好ましい。なお、 R^1 が 2 以上存在する場合、 R^1 同士はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

[0060] 一般式 (1) で示される有機ホスフェート化合物として、より好ましくは、 R^1 が炭素原子数 8～30 の長鎖アルキルアシッドホスフェート化合物が挙げられる。炭素原子数 8～30 のアルキル基の具体例としては、オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テト

ラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、トリアコンチル基等が挙げられる。

[0061] 長鎖アルキルアシッドホスフェートとしては、例えば、オクチルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、デシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、オクタデシルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、ベヘニルアシッドホスフェート、フェニルアシッドホスフェート、ノニルフェニルアシッドホスフェート、シクロヘキシルアシッドホスフェート、フェノキシエチルアシッドホスフェート、アルコキシポリエチレングリコールアシッドホスフェート、ビスフェノールAアシッドホスフェート、ジメチルアシッドホスフェート、ジエチルアシッドホスフェート、ジプロピルアシッドホスフェート、ジイソプロピルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジラウリルアシッドホスフェート、ジステアリルアシッドホスフェート、ジフェニルアシッドホスフェート、ビスノニルフェニルアシッドホスフェート等が挙げられる。

また、これらの金属塩も同様に挙げられ、特にZn塩、Al塩が好ましい。

[0062] これらの中でも、オクタデシルアシッドホスフェートが好ましく、このものはADEKA社製の商品名「アデカスタブAX-71」として市販されている。また、オクタデシルアシッドホスフェートの亜鉛塩も好ましく、城北化学工業社製の商品名「JP-518Zn」として市販されている。

なお、ホスフェート系安定剤(C)は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

[0063] ホスフェート系安定剤(C)の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)100質量部に対し、0.01~1.5質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~1質量部、さらに好ましくは0.05~0.8質量部である。

[0064] [フェノール系安定剤]

フェノール系安定剤としては、ヒンダードフェノール系安定剤が好ましく、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、チオジエチレンビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオナミド]、2, 4-ジメチル-6- (1-メチルペンタデシル) フェノール、ジエチル [[3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフェニル] メチル] ホスフォネート、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''- (メシチレン-2, 4, 6-トリイル) トリーp-クレゾール、4, 6-ビス (オクチルチオメチル) -o-クレゾール、エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3- (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル) プロピオネート]、ヘキサメチレンビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6- (1H, 3H, 5H) -トリオン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4- (4, 6-ビス (オクチルチオ) -1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ) フェノール、2- [1- (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル) エチル] -4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート等が挙げられる。

[0065] なかでも、ペンタエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス- (β -ラウリル-チオプロピオネート) が好ましい。このようなフェノール系酸化防止剤としては、具体

的には、例えば、BASF社製（商品名、以下同じ）「イルガノックス1010」、「イルガノックス1076」、ADEKA社製「アデカスタブAO-50」、「アデカスタブAO-60」、「アデカスタブAO-412S」等が挙げられる。

なお、ヒンダードフェノール系安定剤は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

[0066] フェノール系安定剤の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）100質量部に対し、0.01～1質量部であることが好ましい。含有量が0.01質量部未満であると、熱安定性が低下する傾向にあり、1質量部を超えると、発生ガス量が増大する場合がある。より好ましい含有量は、0.05～0.8質量部であり、さらに好ましくは0.1～0.6質量部である。

本発明においては、上記一般式（1）で表されるリン系安定剤とフェノール系安定剤を併用することが、滞留熱安定性と耐熱性の観点から好ましい。

[0067] [アンチモン化合物]

本発明の樹脂組成物は、難燃助剤であるアンチモン化合物を含有することが好ましい。

アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）、五酸化アンチモン（ Sb_2O_5 ）、アンチモン酸ナトリウム等が挙げられる。特に、三酸化アンチモンが好ましい。

アンチモン化合物の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは0.5～20質量部であり、より好ましくは0.7～18質量部、さらに好ましくは1～15質量部、特に2～13質量部、最も好ましくは3～10質量部である。

[0068] 本発明の樹脂組成物中の臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）由来の臭素原子と、アンチモン化合物由来のアンチモン原子の質量濃度は、両者の合計で通常3～25質量%であり、4～22質量%であることが好ましく、5～16質量%であることがより好ましく、6～15質量%であることがさらに好ましい。3質量%未満であると難燃性が低下する傾向があり、25質量

%を超えると機械的強度や耐トラッキング特性が低下する場合がある。また、臭素原子とアンチモン原子の質量比 ($B r / S b$) は、0.3～5であることが好ましく、0.3～4であることがより好ましい。

[0069] [硼酸金属塩]

本発明の樹脂組成物は硼酸金属塩を含有することも好ましく、その含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 100質量部に対し、0.3～10質量部であることが好ましい。また、(i) 三酸化アンチモンと (ii) 硼酸金属塩の含有量の質量比 (i / ii) が1～20の範囲にあることが好ましい。硼酸金属塩をこのような量と質量比で含有することで、熔融混練時のフィード性、樹脂組成物の分散性、燃焼性を高めることが可能となり、また、レーザー印字性にも優れる。上記 (i) / (ii) 比は好ましくは2～18、より好ましくは4～16である。

[0070] 硼酸金属塩を形成する硼酸としては、オルト硼酸、メタ硼酸等の非縮合硼酸；ピロ硼酸、四硼酸、五硼酸及び八硼酸等の縮合硼酸；並びに塩基性硼酸等が好ましい。これらと塩を形成する金属はアルカリ金属でもよいが、中でもアルカリ土類金属、遷移金属、周期律表2B族金属等の多価金属が好ましい。また、硼酸金属塩は水和物であることが好ましい。

[0071] 硼酸金属塩としては、非縮合硼酸金属塩、縮合硼酸金属塩、及び、塩基性硼酸金属塩があり、非縮合硼酸金属塩としては、オルト硼酸カルシウム、メタ硼酸カルシウム等のアルカリ土類金属硼酸塩；オルト硼酸マンガン、メタ硼酸銅等の遷移金属硼酸塩；メタ硼酸亜鉛、メタ硼酸カドミウム等の周期律表2B族金属の硼酸塩などが挙げられる。これらのなかではメタ硼酸塩が好ましい。

[0072] 縮合硼酸金属塩としては、四硼酸三マグネシウム、ピロ硼酸カルシウム等のアルカリ土類金属硼酸塩；四硼酸マンガン、二硼酸ニッケル等の遷移金属硼酸塩；四硼酸亜鉛、四硼酸カドミウム等の周期律表2B族金属の硼酸塩等が挙げられる。

塩基性硼酸金属塩としては塩基性硼酸亜鉛、塩基性硼酸カドミウム等の周

期律表 2 B 族金属の塩基性硼酸塩等が挙げられる。またこれらの硼酸塩に対応する硼酸水素塩（例えばオルト硼酸水素マンガン等）も使用できる。

[0073] 本発明に用いる硼酸金属塩としては、アルカリ土類金属または周期律表 2 B 族金属の塩、例えば硼酸亜鉛類や硼酸カルシウム類を用いるのが好ましい。硼酸亜鉛類には、硼酸亜鉛（ $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3$ ）や硼酸亜鉛・3.5 水和物（ $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ ）等が含まれ、硼酸カルシウム類には硼酸カルシウム無水物（ $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3$ ）等が含まれる。硼酸カルシウム類としては、コレマナイト（主に硼酸カルシウムからなる無機化合物であり、通常、化学式 $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ で表される水和物）を用いてもよい。

これら硼酸亜鉛類や硼酸カルシウム類の中でも水和物が好ましい。また、中でも、硼酸亜鉛類が好ましい。

[0074] 上記の中でも、硼酸金属塩は、硼酸金属塩中のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量が 2,000 質量 ppm 以下であるものが、滞留熱安定性の点から好ましい。アルカリ金属及びアルカリ土類金属としては、K、Na、Ca、Mg 等がその例として挙げられるが、これらの中でも K 及び／又は Ca の含有量が 2,000 質量 ppm 以下であるものが好ましく、より好ましくは 1,500 質量 ppm 以下、さらに好ましくは 1,000 質量 ppm 以下、中でも 800 質量 ppm 以下のものが好ましい。

硼酸金属塩中のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量は、蛍光 X 線分析法により測定することができる。

[0075] また、ポリエステル系樹脂組成物の製造に用いる硼酸金属塩は、平均粒子径が $4 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $6 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $8 \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。平均粒子径の上限は、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15 \mu\text{m}$ である。硼酸金属塩の平均粒子径が $4 \mu\text{m}$ 未満であると、溶融混練時のフィード性が悪化したり、得られる樹脂組成物の分散状態が悪化したりしやすく、燃焼性も悪化する傾向となる等好ましくない。一方、平均粒子径が $30 \mu\text{m}$ を超

えると、機械的物性が低下したり、表面外観が著しく損なう場合があり好ましくない。なお、硼酸金属塩の平均粒子径は、レーザー回折法により測定されるメジアン径（D50）をいう。

[0076] さらに、硼酸金属塩は、シランカップリング剤等の表面処理剤によって、表面処理されたものを用いてもよい。表面処理剤としては、従来公知の任意のものを使用でき、具体的には、例えばシランカップリング剤としては、アミノシラン系、エポキシシラン系、ア릴シラン系、ビニルシラン系等の表面処理剤が挙げられる。

[0077] これらの中では、アミノシラン系表面処理剤が好ましい。アミノシラン系カップリング剤としては、具体的には例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン及び γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランが、好ましい例として挙げられる。

[0078] 硼酸金属塩の表面処理剤としては、本発明の効果を損ねない範囲であれば、上記シランカップリング剤等の表面処理剤に、他の成分、具体的には例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、帯電防止剤、潤滑剤及び撥水剤等を含んでいてもよい。

[0079] この様な表面処理剤による表面処理方法としては、表面処理剤により予め表面処理してもよく、又は本発明の樹脂組成物を調製の際に、未処理の硼酸金属塩とは別に、表面処理剤を添加して表面処理することもできる。

[0080] 硼酸金属塩の含有量は、前記したように（A）ポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対し、好ましくは0.3～10質量部であるが、0.5質量部以上がより好ましく、また、7質量部以下がより好ましく、5質量部以下であることがさらに好ましい。

[0081] [離型剤]

本発明の樹脂組成物は、更に、離型剤を含有することも好ましい。離型剤としては、熱可塑性ポリエステル樹脂に通常使用される既知の離型剤が利用可能であるが、中でも、ポリオレフィン系化合物、脂肪酸エステル系化合物

及びシリコン系化合物から選ばれる１種以上の離型剤が好ましい。

[0082] ポリオレフィン系化合物としては、パラフィンワックス及びポリエチレンワックスから選ばれる化合物が挙げられ、中でも、質量平均分子量が、７００～１００００、更には９００～８０００のものが好ましい。また、側鎖に水酸基、カルボキシル基、無水酸基、エポキシ基などを導入した変性ポリオレフィン系化合物も特に好ましい。

[0083] 脂肪酸エステル系化合物としては、グリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル類等の脂肪酸エステル類やその部分鹼化物等が挙げられ、中でも、炭素原子数１１～２８、好ましくは炭素原子数１７～２１の脂肪酸で構成されるモノ又はジ脂肪酸エステルが好ましい。具体的には、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンジベヘネート、グリセリンー１２ーヒドロキシモノステアレート、ソルビタンモノベヘネート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート等が挙げられる。

[0084] また、シリコン系化合物としては、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ａ）との相溶性等の点から、変性されている化合物が好ましい。変性シリコンオイルとしては、ポリシロキサンの側鎖に有機基を導入したシリコンオイル、ポリシロキサンの両末端及び／又は片末端に有機基を導入したシリコンオイル等が挙げられる。導入される有機基としては、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、カルビノール基、メタクリル基、メルカプト基、フェノール基等が挙げられ、好ましくはエポキシ基が挙げられる。変性シリコンオイルとしては、ポリシロキサンの側鎖にエポキシ基を導入したシリコンオイルが特に好ましい。

[0085] 離型剤の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ａ）１００質量部に対し、０．０５～２質量部であることが好ましい。０．０５質量部未満であると、熔融成形時の離型不良により表面性が低下する傾向があり、一方、２質量部を超えると、樹脂組成物の練り込み作業性が低下し、また成形品表面に曇りが見られる場合がある。離型剤の含有量は、好ましくは０．１～１．５質

量部、更に好ましくは0.3～1.0質量部である。

[0086] [滑剤]

本発明の樹脂組成物は、滑剤を含有することも好ましい。滑剤としては、パラフィン油、固形パラフィン等のパラフィン、ステアリン酸等の高級脂肪酸、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸の金属塩、ステアリン酸ブチル、グリセリンモノステアレート、ジエチレングリコールモノステアレート等の脂肪酸エステル、ステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オキシステアリン酸のエチレンジアミド、メチロールアミド、オレイルアミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド等の脂肪酸アミド等、カルナウバワックス、モンタンワックス等のワックス類などが挙げられる。この中でもステアリン酸カルシウムが特に好ましい。

滑剤の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）100質量部に対し、好ましくは0.01～2質量部であり、より好ましくは0.05～0.5質量部である。

[0087] [その他含有成分]

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、上記した以外の種々の添加剤を含有していても良い。このような添加剤としては、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）以外の難燃剤、アンチモン化合物以外の難燃助剤、紫外線吸収剤、充填材、帯電防止剤、防曇剤、染顔料、蛍光造白剤、アンチブロッキング剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤等が挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。

臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）以外の難燃剤としては、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ化合物、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。

[0088] また、本発明のポリエステル系樹脂組成物には、熱可塑性ポリエステル樹

脂（Ａ）以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を著しく損わない範囲で含有することができる。その他の熱可塑性樹脂としては、具体的には、例えばポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアセタール樹脂、スチレン系樹脂（ＡＢＳ樹脂等を含む）、ポリフェニレンサルファイドエチレン樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。また、耐衝撃性改良の点から各種のエラストマーを含有することも好ましい。

[0089] [樹脂組成物の製造]

本発明の樹脂組成物の製造は、各成分を混合し溶融混練して製造する。具体的には、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ａ）と臭素化ポリアクリレート系難燃剤（Ｂ）、さらに必要により配合する各成分を、タンブラーやヘンシェルミキサーなどの各種混合機を用い予め混合した後、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸混練押出機、二軸混練押出機、ニーダーなどで溶融混練することによって樹脂組成物を製造することができる。この際、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（Ｂ）を４０～１００℃の温水で洗浄後、乾燥し、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ａ）と混合することが好ましい。

[0090] また、例えば、各成分を予め混合せずに、または、一部の成分のみを予め混合し、フィーダーを用いて押出機に供給して溶融混練して、本発明の樹脂組成物を製造することもできる。

さらに、例えば、一部の成分を予め混合し押出機に供給して溶融混練することで得られる樹脂組成物をマスターバッチとし、このマスターバッチを再度残りの成分と混合し、溶融混練することによって本発明の樹脂組成物を製造することもできる。

なお、充填材としてガラス繊維等の繊維状のものを用いる場合には、押出機のシリンダー途中のサイドフィーダーから供給することも好ましい。

[0091] 本発明の第２の態様のポリエステル系樹脂組成物は、前述したように、熱可塑性ポリエステル樹脂（Ａ）１００質量部に対し、臭素化ポリアクリレー

ト系難燃剤（Ｂ）を３～６０質量部含有する樹脂組成物であって、該ポリエステル系樹脂組成物の原子吸光分析法によって測定されるＮａ元素濃度が１～４００ｐｐｍであることを特徴とする。

[0092] ポリエステル系樹脂組成物のＮａ元素濃度が１ｐｐｍより少ないものではなく、ポリエステル樹脂組成物より得られる成形体のレーザー印字性が悪く、Ｎａ元素濃度が４００ｐｐｍを超えるとポリエステル組成物製造時に樹脂の溶融熱安定性が不良となり、粘度保持性が低下してしまう。これは一般にポリエステル樹脂はアルカリ金属の存在下で加水分解が促進される現象に起因すると推測される。

Ｎａ元素濃度の上限は、好ましくは３５０ｐｐｍであり、より好ましくは３００ｐｐｍであり、さらには２５０ｐｐｍ、中でも２００ｐｐｍ、特に１５０ｐｐｍが好ましく、１００ｐｐｍが最も好ましい。

ポリエステル系樹脂組成物中のＮａ元素濃度は、原子吸光分析法により測定される。

[0093] 本発明の樹脂組成物から樹脂成形品を製造する方法は、特に限定されるものではなく、熱可塑性ポリエステル樹脂について一般に採用されている成形法、すなわち一般的な射出成形法、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、二色成形法、ガスアシストなどの中空成形法、断熱金型を用いた成形法、急速加熱金型を用いた成形法、発泡成形（超臨界流体も含む）、インサート成形、ＩＭＣ（インモールドコーティング成形）成形法、押出成形法、シート成形法、熱成形法、回転成形法、積層成形法、プレス成形法等を採用することができる。また、ホットランナー方式を用いた成形法を選択することもできる。特に射出成形が好ましい。

[0094] 本発明のポリエステル系樹脂組成物は、難燃性と溶融熱安定性に優れ、レーザー印字性にも優れるので、各種の用途に広く採用することができ、電気機器、電子機器あるいはそれ等の部品として特に好適であり、リレー、スイッチ、コネクタ、遮断器、電磁開閉器、ターミナルスイッチ、センサー、アクチュエーター、マイクロスイッチ、マイクロセンサーおよびマイクロア

クチュエーター等の有接点電気電子機器部品や電気電子機器の筐体等を好ましく挙げることができる。

実施例

[0095] 以下、実施例を示して本発明について更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定して解釈されるものではない。

以下の実施例及び比較例において、使用した成分は、以下の表 1 の通りである。

[0096]

[表1]

成分	略称	
ポリ エステル 樹脂 (A)	PBT1	ポリブチレンテレフタレート樹脂 三菱エンジニアリングプラスチックス社製 商品名:ノバデュラン(登録商標)5008, 固有粘度:0.85dl/g
	PBT2	ポリブチレンテレフタレート樹脂 三菱エンジニアリングプラスチックス社製 商品名:ノバデュラン(登録商標)5020, 固有粘度:1.20dl/g
	PBT3	ポリブチレンテレフタレート樹脂 三菱エンジニアリングプラスチックス社製 商品名:ノバデュラン(登録商標)5007, 固有粘度:0.70dl/g
ベンタ プロモ ベンジル ポリ アクリ レート (B)	PBBPA1	水洗浄 90℃×2時間 Mw=33,000 Mn=8,700, Mw/Mn=3.79, シングルピーク 臭素濃度70質量%, Na元素濃度:900ppm(蛍光X線), Mgイオン濃度1,300ppm, Alイオン濃度800ppm
	PBBPA2	水洗浄 90℃×1時間 Mw=33,000 Mn=8,700, Mw/Mn=3.79, シングルピーク 臭素濃度70質量%, Na元素濃度:1,500ppm(蛍光X線) Mgイオン濃度1,500ppm, Alイオン濃度1,600ppm
	PBBPA3	メタノール洗浄 90℃×2時間 Mw=33,000 Mn=8,700, Mw/Mn=3.79, シングルピーク 臭素濃度70質量%, Na元素濃度:4,600ppm(蛍光X線) Mgイオン濃度1,500ppm, Alイオン濃度1,200ppm
	PBBPA4	ICL社製, 商品名:FR-1025 Mw=31,000 Mn=4,200, Mw/Mn=7.38, ダブルピーク, ピーク=1,500と44,700 臭素濃度70質量%, Na元素濃度:非検出(蛍光X線), 4ppm(ICP) Mgイオン濃度:非検出(蛍光X線), 非検出(ICP) Alイオン濃度:非検出(蛍光X線), 非検出(ICP)
	PBBPA5	水洗浄 90℃×20分 Mw=33,000 Mn=8,700, Mw/Mn=3.79, シングルピーク 臭素濃度70質量%, Na元素濃度:3,600ppm(蛍光X線) Mgイオン濃度1,400ppm, Alイオン濃度1,400ppm
	PBBPA6	水洗浄 90℃×2時間×5回 Mw=33,000 Mn=8,700, Mw/Mn=3.79, シングルピーク 臭素濃度70質量%, Na元素濃度:非検出(蛍光X線), 32ppm(ICP) Mgイオン濃度1,400ppm, Alイオン濃度1,400ppm
	PBBPA7	水洗浄 98℃×2時間×5回 Mw=33,000 Mn=8,700, Mw/Mn=3.79, シングルピーク 臭素濃度70質量%, Naイオン濃度:4ppm(ICP), Mgイオン濃度1,100ppm, Alイオン濃度1,200ppm
Sb化合物		三酸化アンチモン, 鈴裕化学社製, 商品名:ファイアカットAT-3CN
安定剤	安定剤1	フェノール系安定剤 ベンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオプロピオネート) ADEKA社製, 商品名:アデカスタブAO-412S
	安定剤2	フェノール系安定剤 ベンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-セドロキシ フェニル)プロピオネート], ADEKA社製, 商品名:アデカスタブAO-60
離型剤	離型剤1	パラフィン系ワックス, 日本精糖社製, 商品名:HNP0190
	離型剤2	パラフィン系ワックス, 日本精糖社製, 商品名:FT100
滑剤		ステアリン酸カルシウム 日本油脂製, 商品名:カルシウムステアレートS
強化材		ガラス繊維 日本電気硝子社製 商品名:T127, 平均繊維径13μm, 平均繊維長3mm

[0097] なお、上記表 1 におけるペンタブロモベンジルポリアクリレート P B B P A 1 ~ 3、5 ~ 7 は、前記した工程 1 ~ 4 により製造された P B B P A を、表 1 に記載した通りの洗浄を行ったものである。

P B B P A 1 ~ 7 の N a 元素濃度は蛍光 X 線分析法で測定し、非検出であったものについては、改めて発光分光分析法（I C P）にて測定を行った。

また、M g イオン濃度と A l イオン濃度は I C P 発光分光分析法により測定した。

P B B P A の洗浄の際に使った水は、いずれも、市販の超純水製造装置日本ミリポア株式会社製「S i m p s i c i t y U V」を使って用意した（以下の実施例で水洗浄に使用した水も同様である。）。

[0098] （実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 9）

上記表 1 に記載した各成分を、以下の表 2 ~ 3 に記載した量（いずれも質量部）でブレンドし、2 軸押出機（日本製鋼所社製「T E X 3 0 α」）を用い、バレル設定温度を 2 6 0 ° C、スクリー回転数 2 0 0 r p m の条件で混練してストランド状に押し出し、水槽で急冷しペレタイザーでペレット化してペレットを得た。なお、滑剤であるステアリン酸カルシウムは、得られたペレットに、ポリブチレンテレフタレート樹脂 1 0 0 質量部に対して 0. 1 質量部の量比でドライブレンドして、外添加させて、樹脂組成物のペレットを得た。

[0099] [溶融熱安定性の評価]

（1）樹脂の固有粘度とペレットの固有粘度の測定

仕込み前の原料ポリブチレンテレフタレート樹脂（表 2 に記載の質量比の混合物）の 3 0 ° C における固有粘度 I V を測定した（「仕込み I V」という）。固有粘度は、テトラクロロエタンとフェノールとの 1 : 1（質量比）の混合溶媒中、3 0 ° C で測定する値（単位：d l / g）である。

次いで、上記で得られた樹脂組成物ペレットの固有粘度 I V を測定した（「ペレット I V」という）。

仕込み I V に対するペレット I V の百分率（[ペレット I V / 仕込み I V

] × 100) を求め、固有粘度保持率 (単位: %) とした。固有粘度保持率の値が高いものほど、樹脂の分解が少ないといえる。

[0100] (2) ペレットのMVR

得られた樹脂組成物ペレットを、120℃で6時間以上乾燥した後、ISO 1133に準拠して、測定温度250℃、荷重2.16 kgfの条件でMVR (メルトボリュームレート、単位: $\text{cm}^3 / 10 \text{ min}$) を測定した。MVRの値が高いものほど、樹脂の分解が進んでいるといえる。

[0101] [レーザー印字性]

得られた樹脂組成物ペレットを、射出成形機 (日精樹脂工業社製「NEX 80」) にて、シリンダー温度250℃、金型温度80℃の条件で100 mm × 100 mm × 2 mm厚みの平板状成形品を射出成形した。

SUNX社製「レーザーマーカ― LP-Z130」を用い、レーザー発振方式はファイバー方式にて、レーザーパワー: 100、印字パルス周期: $50 \mu\text{s}$ 、線幅: 0.07 mm、塗り潰し間隔: 0.035 mm、重ね印字回数: 1回の条件で、上記平板状成形品に20 mm × 20 mmの正方形を塗りつぶすようにレーザーマーキングを施した。レーザーマーキングに際し、そのスキンスピードは5000 mm/secにて行った。

レーザー印字性の判定は、レーザー印字処理を施した試験片を目視にて観察し、次の判断基準に基づき○、△、×のランクに分けた。

○: 鮮明な印字が成されており、容易に認識が可能。

△: 印字の認識は可能。

×: 全く印字が成されていない、若しくは印字の認識が困難である。

[0102] [難燃性]

得られた樹脂組成物ペレットを、射出成形機 (日精樹脂工業社製「NEX 80」) にて、シリンダー温度250℃、金型温度80℃の条件で12.5 mm × 125 mm × 0.75 mm又は0.38 mm厚みの燃焼試験片を射出成形した。難燃性及の評価は、以下のようにして行った。

難燃性 (UL 94):

アンダーライタース・ラボラトリーズのサブジェクト 94 (UL 94) の方法に準じ、5 本の試験片 (厚み: 0.75 mm 又は 0.38 mm) を用いて難燃性を試験し、V-0、V-1 及び V-2、不適合に分類した。

[0103] [銀板腐食]

得られた樹脂組成物ペレット 50 g を内容積 120 ml の蓋付のガラス製広口瓶に入れ、樹脂組成物ペレットの上に銀板 (10 mm × 0.2 mm t) を載置し、160℃オープンで250時間保管し、銀板表面の変色程度を目視観察し、変色の程度を以下の3段階で評価した。

レベル 1 : 変色ナシあるいは殆ど変色していない。

レベル 2 : 変色しているが、程度は小さい。

レベル 3 : 明らかに変色している。

[0104] [組成物中の Na 元素濃度]

樹脂組成物を 500 mg 秤量し、硫酸／硝酸で湿式分解し、続いて硫酸／過酸化水素水で湿式分解した後、カートリッジフィルターでろ過し、原子吸光分析法にて測定した。

以上の評価結果を以下の表 2～3 に示す。

[0105]

[表2]

		実 施 例						
成分		1	2	3	4	5	6	7
PBT1		17.1	17.1	17.1	17.1			
PBT2		82.9	82.9	82.9	82.9	25	25	25
PBT3						75	75	75
PBBPA1		12.4				18.8		
PBBPA2			12.4				18.8	
PBBPA3								
PBBPA4								
PBBPA5				12.4				18.8
PBBPA6					12.4			
PBBPA7								
Sb化合物		5.5	5.5	5.5	5.5	8.3	8.3	8.3
安定剤1		0.2	0.2	0.2	0.2			
安定剤2						0.6	0.6	0.6
離型剤1		0.4	0.4	0.4	0.4			
離型剤2						0.6	0.6	0.6
滑剤		0.1	0.1	0.1	0.1			
強化材						54.4	54.4	54.4
難燃性	ランク	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	評価厚み(mmt)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.38	0.38	0.38
固有粘度	仕込 I V	1.14	1.14	1.14	1.14	0.74	0.74	0.74
	ペレット I V	1.00	0.96	0.93	1.02	0.64	0.62	0.67
	固有粘度 保持率(%)	88	84	82	89	86	84	90
MVR(cm ³ /10min)		28	33	37	37	37	37	37
レーザー印字性		○	○	○	○	○	○	○
銀板腐食(Level 1-3)		LV2	LV2	LV2	LV2	LV2	LV2	LV2
Na元素濃度(ppm)		102	162	392	3	非実施	非実施	非実施

[0106] [表3]

		比 較 例								
成分		1	2	3	4	5	6	7	8	9
PBT1		17.1	17.1	17.1	17.1	17.1				
PBT2		82.9	82.9	82.9	82.9	82.9	25	25	25	25
PBT3							75	75	75	75
PBBPA1					70					100
PBBPA2										
PBBPA3			12.4					18.8		
PBBPA4		12.4					18.8			
PBBPA5										
PBBPA6										
PBBPA7						12.4				
Sb化合物		5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
安定剤1		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2				
安定剤2							0.6	0.6	0.6	0.6
離型剤1		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4				
離型剤2							0.6	0.6	0.6	0.6
滑剤		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1				
強化材							54.4	54.4	54.4	54.4
難燃性	ランク	V-0	V-0	不適合	V-0	V-0	V-0	V-0	不適合	V-0
	評価厚み(mmt)	0.75	0.75	-	0.75	0.75	0.38	0.38	-	0.38
固有粘度	仕込 I V	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	0.74	0.74	0.74	0.74
	ペレット I V	1.05	0.91	1.12	0.87	1.04	0.70	0.58	0.72	0.55
	固有粘度保持率(%)	92	80	98	76	91	95	78	97	74
MVR(cm ³ /10min)		26	42	22	49	27	26	42	22	49
レーザー印字性		△	○	×	○	△	△	○	×	○
銀板腐食(Level1-3)		LV3	LV3	不実施	LV3	LV3	LV3	LV3	不実施	LV3
Na元素濃度(ppm)		0.4	492	非検出	420	0.3	非実施	非実施	非実施	非実施

[0107] (実施例 2 1 ~ 2 2、比較例 2 1 ~ 2 5)

前記した各成分以外に新たに使用した成分は、以下の表4の通りである。

[0108] [表4]

成分	略称	
ペンタブロモ ベンジル ポリアクリレート (B)	PBBPA8	水洗浄90℃×3時間品 臭素濃度70質量%、Na元素濃度:700ppm Mgイオン濃度1200ppm、 Alイオン濃度700ppm
ホスフェート 系安定剤	ホスフェート1	オクタデシルアシッドホスフェート ADEKA社製、商品名:アデカスタブAX-71
ホスファイト 系安定剤	ホスファイト1	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 ADEKA社製、商品名:アデカスタブPEP-36
	ホスファイト2	トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト ADEKA社製、商品名:アデカスタブ2112

[0109] なお、上記PBBPA8は、前記した工程1～4により製造されたPBBPAを、90℃の温水で3時間洗浄したものである。

PBBPA8のNa元素濃度は蛍光X線分析法で測定し、Mgイオン濃度とAlイオン濃度はICP発光分光分析法により測定した。

[0110] 各成分を、以下の表5に記載した量(いずれも質量部)でブレンドし、2軸押出機(日本製鋼所社製「TEX30α」)を用い、バレル設定温度を260℃、スクリー回転数200rpmの条件で混練してストランド状に押し出し、水槽で急冷しペレタイザーでペレット化してペレットを得た。なお、ステアリン酸カルシウムは、得られたペレットに、ポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対して0.1質量部の量比でドライブレンドして、外添加させて、樹脂組成物のペレットを得た。

前記と同様にして評価を行い、結果を以下の表5に示す。

[0111]

[表5]

		実施例		比較例				
		21	22	21	22	23	24	25
PBT1		16.6	16.6	17.1	16.6	16.6	16.6	16.6
PBT2		83.4	83.4	82.9	83.4	83.4	83.4	83.4
PBBPA8		12.5						
PBBPA1			12.5					
PBBPA3				12.4	12.5	12.5		70.0
ホスフェート1		0.6	0.6				0.6	0.6
ホスファイト1					0.6			
ホスファイト2						0.6		
Sb化合物		5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
安定剤1		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
離型剤1		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
滑剤		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
難燃性(0.75mmt)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	不適合	V-0
固有粘度	仕込みIV	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
	ペレットIV	1.10	1.06	0.91	0.97	0.98	1.13	0.90
	固有粘度保持率(%)	96	93	80	85	86	99	79
MVR(cm ³ /10min)		23	24	42	31	32	22	44
レーザー印字性		○	○	○	○	○	×	○

[0112] (実施例3 1～3 2、比較例3 1～3 2)

臭素化ポリアクリレート系難燃剤(B)として、以下の表6に記載のものを使用した。

[0113]

[表6]

成分	略称	
ペンタブロモ ベンジル ポリアクリレ- ート (B)	PBBPA9	重合時溶媒 クロロベンゼン 水洗浄 90℃×2時間×2回 Mw=27,500 Mn=7,600 Mw/Mn=3.61、シングルピーク 最大ピーク=30,500 臭素濃度70質量% Na元素濃度:非検出(蛍光X線)、7ppm(ICP) Mgイオン濃度:非検出(蛍光X線)、1ppm(ICP) Alイオン濃度:非検出(蛍光X線)、1ppm(ICP)
	PBBPA2	重合時溶媒 ジクロロエタン 水洗浄 90℃×1時間×1回 Mw=33,000 Mn=8,700 Mw/Mn=3.79、シングルピーク 最大ピーク=34,700 臭素濃度70質量% Na元素濃度:1,500ppm(蛍光X線) Mgイオン濃度1,500ppm Alイオン濃度1,600ppm
	PBBPA4	ICL社製、商品名:FR-1025 Mw=31,000 Mn=4,200 Mw/Mn=7.38、ダブルピーク ピーク=1,500と44,700 臭素濃度70質量% Na元素濃度:非検出(蛍光X線)、4ppm(ICP) Mgイオン濃度:非検出(蛍光X線)、非検出(ICP) Alイオン濃度:非検出(蛍光X線)、非検出(ICP)

[0114] なお、上記表6中のPBBPA9は、前記した工程1～4により製造されたPBBPAを、90℃の温水で2時間洗浄を2回繰り返したものである。

PBBPA9のNa元素濃度は蛍光X線分析法で測定した。

[0115] 以下の表7に記載した量(いずれも質量部)の各成分をブレンドし、2軸押出機(日本製鋼所社製「TEX30α」)を用い、バレル設定温度を260℃、スクリー回転数200rpmの条件で混練してストランド状に押し出し、水槽で急冷しペレタイザーでペレット化してペレットを得た。なお、ステアリン酸カルシウムは、得られたペレットに、ポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対して0.1質量部の量比でドライブレンドして、

外添加させて、樹脂組成物のペレットを得た。

前記と同様にして評価を行い、結果を以下の表 7 に示す。

[0116] [表7]

		実施例		比較例	
		31	32	31	32
PBT1		16.6	16.6	16.6	16.6
PBT2		83.4	83.4	83.4	83.4
PBBPA9			12.4		
PBBPA2		12.4			
PBBPA4					12.4
Sb化合物		5.5	5.5		5.5
離型剤1		0.4	0.4	0.4	0.4
滑剤		0.1	0.1	0.1	0.1
安定剤2		0.2	0.2	0.2	0.2
固有粘度	仕込みIV	1.14	1.14	1.14	1.14
	ペレットIV	1.10	1.16	1.18	1.18
	固有粘度保持率(%)	97	102	104	104
難燃性		V-0	V-0	不適合	V-0
銀板腐食試験		LV2	LV2	非実施	LV3

産業上の利用可能性

[0117] 本発明のポリエステル系樹脂組成物は、難燃性と溶融熱安定性に優れ、レーザー印字性にも優れるので、各種の用途に広く採用することができ、電気機器、電子機器あるいはそれ等の絶縁性部品として特に好適に使用できる。

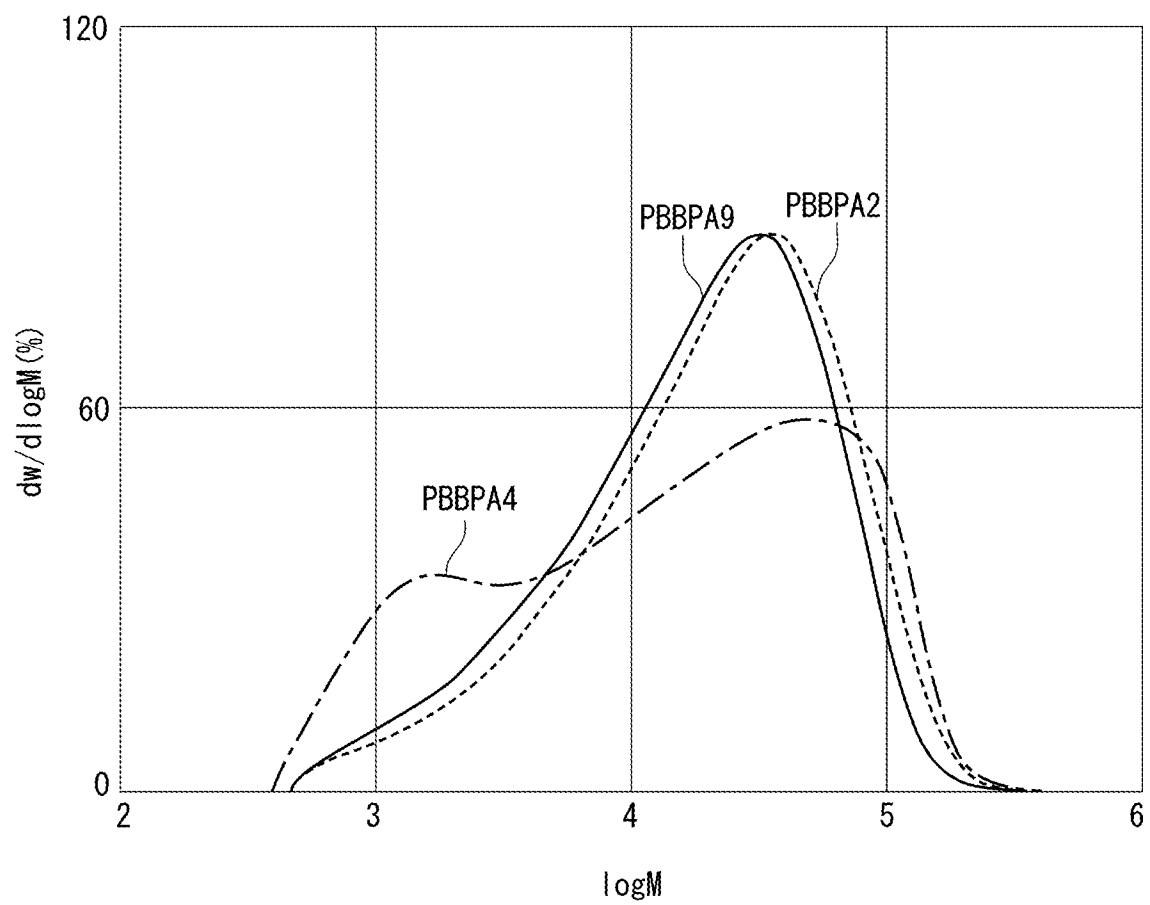
請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性ポリエステル樹脂（A）100質量部に対し、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）を3～60質量部含有する樹脂組成物であって、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）の蛍光X線分析法によって測定されるNa元素濃度が5～4000ppmであることを特徴とするポリエステル系樹脂組成物。
- [請求項2] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）のNa元素濃度が100～1500ppmである請求項1に記載のポリエステル系樹脂組成物。
- [請求項3] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）のICP発光分析により測定されるMgイオン濃度が5～2000ppmであり、Alイオン濃度が5～3000ppmである請求項1又は2に記載のポリエステル系樹脂組成物。
- [請求項4] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）がペンタブロモベンジルポリアクリレートである請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物。
- [請求項5] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）が臭化ナトリウムを含有する請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物。
- [請求項6] さらに、ホスフェート系安定剤（C）を含有する請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物。
- [請求項7] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）の質量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）が5.5以下である請求項1～6のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物。
- [請求項8] 臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）のGPCで測定する質量平均分子量（Mw）が10000以上である請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物。
- [請求項9] 熱可塑性ポリエステル樹脂（A）100質量部に対し、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）を3～60質量部含有する樹脂組成物であって、該樹脂組成物の原子吸光分析法によって測定されるNa元素

濃度が1～400ppmであることを特徴とするポリエステル系樹脂組成物。

[請求項10] 熱可塑性ポリエステル樹脂（A）100質量部に対し、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）を3～60質量部含有するポリエステル系樹脂組成物を製造する方法であって、臭素化ポリアクリレート系難燃剤（B）を40～100℃の温水で洗浄後、乾燥し、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）と混合することを特徴とするポリエステル系樹脂組成物の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/02(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08L33/16(2006.01)i

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)

C08L67/00-67/04, C08F6/00, C08F20/22-20/24, C08J3/20, C08L33/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2005-162887 A (Wintech Polymer Ltd.), 23 June 2005 (23.06.2005), (Family: none)	1-10
A	JP 11-106615 A (Teijin Ltd.), 20 April 1999 (20.04.1999), (Family: none)	1-10
A	JP 11-279381 A (Polyplastics Co., Ltd.), 12 October 1999 (12.10.1999), (Family: none)	1-10
A	JP 2005-154570 A (Wintech Polymer Ltd.), 16 June 2005 (16.06.2005), (Family: none)	1-10

☒ 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 application or patent 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
02 November 2016 (02.11.16)

Date of mailing of the international search report
15 November 2016 (15.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074932

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-57009 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 28 March 2013 (28.03.2013), (Family: none)	1-10
A	JP 2010-132930 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 June 2010 (17.06.2010), & JP 2006-45525 A & WO 2006/001475 A1 & CN 1980996 A	1-10
A	WO 2014/061010 A1 (BROMINE COMPOUNDS LTD.), 24 April 2014 (24.04.2014), & JP 2015-532350 A & US 2015/0259440 A1 & CN 104903367 A & KR 10-2015-0083837 A	1-10
A	JP 54-138531 A (Dynamit Nobel AG.), 27 October 1979 (27.10.1979), & GB 2018750 A & DE 2815035 A & FR 2424250 A & BE 875377 A & NL 7902714 A & IL 57006 A & IT 1162624 A & IT 1162624 B	1-10
P,A	JP 2016-141775 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 08 August 2016 (08.08.2016), (Family: none)	1-10
P,A	JP 2016-28120 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 25 February 2016 (25.02.2016), (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L67/02(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08L33/16(2006.01)i

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.Cl. C08L67/00-67/04, C08F6/00, C08F20/22-20/24, C08J3/20, C08L33/16

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 請求項の番号
A	JP 2005-162887 A（ウィンテックポリマー株式会社）2005.06.23 （ファミリーなし）	1-10
A	JP 11-106615 A（帝人株式会社）1999.04.20 （ファミリーなし）	1-10
A	JP 11-279381 A（ポリプラスチックス株式会社）1999.10.12 （ファミリーなし）	1-10

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

02.11.2016

国際調査報告の発送日

15.11.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2005-154570 A (ウィンテックポリマー株式会社) 2005. 06. 16 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2013-57009 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2013. 03. 28 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2010-132930 A (三菱化学株式会社) 2010. 06. 17 & JP 2006-45525 A & WO 2006/001475 A1 & CN 1980996 A	1-10
A	WO 2014/061010 A1 (BROMINE COMPOUNDS LTD.) 2014. 04. 24 & JP 2015-532350 A & US 2015/0259440 A1 & CN 104903367 A & KR 10-2015-0083837 A	1-10
A	JP 54-138531 A (ダイナミート・ノーベル・アクチエンゲゼルシヤ フト) 1979. 10. 27 & GB 2018750 A & DE 2815035 A & FR 2424250 A & BE 875377 A & NL 7902714 A & IL 57006 A & IT 1162624 A & IT 1162624 B	1-10
P, A	JP 2016-141775 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2016. 08. 08 (ファミリーなし)	1-10
P, A	JP 2016-28120 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2016. 02. 25 (ファミリーなし)	1-10