



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08L 67/02, C08K 9/04 // (C08L 67/02, 61:10)	A1	(11) 国際公開番号 WO98/30632 (43) 国際公開日 1998年7月16日(16.07.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00013 (22) 国際出願日 1998年1月6日(06.01.98) (30) 優先権データ 特願平9/3021 1997年1月10日(10.01.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 鈴木美緒子(SUZUKI, Mioko)[JP/JP] 〒267 千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号 帝人株式会社 千葉研究センター内 Chiba, (JP) 斎木紀次(SAIKI, Noritsugu)[JP/JP] 〒191 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社 東京研究センター内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 大島正孝(OHSHIMA, Masataka) 〒160 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION (54)発明の名称 難燃性樹脂組成物 (57) Abstract A halogen-free flame-retardant polyester resin composition which exhibits excellent flame retardance in spite of the use of a reduced amount of a flame retardant, can give a molded article not causing dropping in burning, is excellent in mechanical strengths and kneading properties, and is freed from annealing bleed-out. This composition comprises 100 parts by weight of a polyester such as polytetramethylene terephthalate, 1 to 15 parts by weight of a coated red phosphorus powder, and 3 to 70 parts by weight of a phenolic novolak.		

(57) 要約

少量の難燃剤量で高度の難燃性を有し、かつ燃焼時の滴下の生じない成型品が得られ、機械強度、樹脂混練性に優れ、アニールによるブリードアウトのない非ハロゲン系難燃性ポリエステル樹脂組成物であって、ポリテトラメチレンテレフタレート等のポリエステル100重量部、被覆赤燐粉末1～15重量部およびノボラック型フェノール樹脂3～70重量部よりなる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GB	英国	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ギニア	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GN	ギニア・ビサオ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサオ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MW	モザンビーク	US	米国
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CA	カナダ	IL	イスラエル	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	JP	日本	PL	ポーランド		
CI	コートジボワール	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KG	キルギス	RO	ルーマニア		
CN	中国	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
CU	キューバ	KR	韓国	SD	スーダン		
CY	キプロス	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
CZ	チェコ	LC	セント・ルシア	SG	シンガポール		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SI	スロヴェニア		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SK	スロヴァキア		
EE	エストニア	LR	リベリア	SL	シエラ・レオネ		
ES	スペイン	LS	レソト				

明 細 書

難燃性樹脂組成物

技術分野

本発明は難燃性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、高度な難燃性を有し、
5 かつ燃焼したときに熔融した樹脂の滴下（ドリップ）が生じることがなく、機械
強度、樹脂混練加工性が良好であり、かつアニールにより成型品表面にブリード
アウトが生じない非ハロゲン系の難燃性樹脂組成物に関する。

背景技術

ポリブチレンテレフタレートを始めとするポリエステル樹脂は優れた機械的特
10 性、耐熱性、耐薬品性等を有するため、電気・電子分野、自動車分野などの用途
の成型品として広く使用されている。

これらの中で難燃性が要求される用途は多く、主にハロゲン化合物、アンチモン
化合物を難燃剤、難燃助剤に使用して難燃性を付与した樹脂が供されている。

しかし、ハロゲン系難燃剤は分解生成物が電気製品である金属を腐食する場合
15 があり、また一部のハロゲン系難燃剤は環境への影響が問題となったことから、
非ハロゲン系の難燃性樹脂が求められている。

非ハロゲン系の難燃剤としてリン化合物があり、代表的な有機リン化合物とし
てトリフェニルホスフェート（ＴＰＰ）等の低分子のリン酸エステルが従来から
よく使用されている。しかしながら、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエ
20 ステル樹脂は、比較的加工温度が高く、低分子量のリン酸エステルの場合、ブ
リードアウトや耐熱性の問題があった。

また特開平７－１２６４９８号公報には、ポリエステル系樹脂、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得る官能基を有するリン、窒素、ホウ素系化合物の中から選
25 ばれた１種以上の非ハロゲン系難燃性化合物とを熔融反応してなる、ポリエス

ル樹脂用非ハロゲン系難燃剤が開示されている。

特開平7-278267号公報には、上記非ハロゲン系難燃剤5～50重量部をポリエステル系樹脂100重量部に配合した難燃性ポリエステル系樹脂組成物が開示されている。

- 5 上記非ハロゲン系難燃剤は分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を用いている点で特徴的である。

特開平8-188717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、リン酸エステルや亜リン酸エステルの如きリン化合物およびフェノール類（例えばクレゾール）とアラルキルハライド（例えば α, α -ジクロロ-*p*-キシレン）の反応生成物の如きフェノールアラルキル樹脂からなる難燃性樹脂組成物が開示されている。

- 10 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、磷酸エステルや亜リン酸エステルの如きリン化合物およびオルト位もしくはパラ位が置換されたフェノール類からのフェノール樹脂からなる難燃性樹脂組成物が開示されている。

一方、ジャーナル・オブ・ファイア・リーターダント・ケミストリー（Journal of Fire Retardant Chemistry）vol. 7, 69-76, 1980年には、ポリスチレンが赤燐とフェノール樹脂によって難燃化されることが開示されている。

- 20 また、特開平2-37370号公報には、ポリエチレンテレフタレータの如き150℃以上の軟化点を有する熱可塑性ポリエステル系樹脂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系樹脂組成物が開示されている。

発明の開示

- 25 それ故、本発明の目的は、新規な組成からなる難燃性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、非ハロゲン系難燃剤のより少ない難燃剤量によって高度

な難燃性を有し、かつ燃焼したときに、熔融した樹脂の滴下（ドリップ）が生じることのない成型品を与える難燃性樹脂組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、機械強度、樹脂混練加工性が良好で、かつアニールによって成型品表面にブリードアウトを生じることのない難燃性ポリエステル

5 樹脂組成物を提供することである。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、

- | | |
|---------------------|---------|
| (A) 熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂 | 100重量部 |
| (B) ノボラック型フェノール樹脂 | 3～70重量部 |

10 および

- | | |
|---------------------------------|---------|
| (C) 硬化樹脂の被膜を持つ c o a t e d 赤磷粉末 | 1～15重量部 |
|---------------------------------|---------|

からなる難燃性樹脂組成物によって達成される。

- 本発明において、熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂（A）は芳香族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分としそして炭素数2～10の脂肪族ジオールを主たるグリコール成分とするポリエステルである。好ましくはジカルボン酸成分の80モル%以上、より好ましくは90モル%以上が芳香族ジカルボン酸成分からなる。また、グリコール成分は、好ましくはグリコール成分の80モル%以上、より好ましくは90モル%以上が炭素数2～10の脂肪族ジオールからなる。

- 芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸等を好ましいものとして挙げることができる。これらは1種または2種以上一緒に用いることができる。芳香族ジカルボン酸以外の従たるジカルボン酸としては、例えばアジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族または脂環族ジカルボン酸等を挙げることができる。

炭素数2～10の脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラ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ジオールおよび1,4-シクロヘキサジメタ

ノール等の脂環族ジオールを挙げることができる。これらの脂肪族ジオールは1種または2種以上一緒に用いることができる。炭素数2～10の脂肪族ジオール以外の従たるグリコールとしては、例えばp,p'-ジヒドロキシエトキシビスフェノールA、ポリオキシエチレングリコール等を挙げることができる。

- 5 熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂(A)としては、これらのうち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よりなる群から選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸でありそして主たるジオール成分がエチレングリコールおよびテトラメチレングリコールよりなる群から選ばれる少なくとも1種のジオールであるエステル単位からなるポリエステルまたはポリエ
- 10 ルエラストマーが好ましい。

これらのうち、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を、主たる繰返し単位とするポリエステルまたはハードセグメントの主たる繰返し単位とするポリエステルエラストマーがさらに好ましい。

- 15 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をハードセグメントの主たる繰返し単位とするポリエステルエラストマーのソフト成分としては、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なる群から選択される1種以上のジカルボン酸からなりそしてジオール成分が炭素数5～10の長鎖ジオールおよびH
- 20 $(OCH_2CH_2)_iOH$ ($i=2\sim5$)よりなる群から選ばれる1種以上のジオールからなりしかも融点が100℃以下または非晶性であるポリエステルからなるかまたはポリカプロラクトンからなるものが好ましい。

- 本発明における熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂の35℃、オルトクロロフェノール中で測定した固有粘度は0.5～1.4が好ましく、さらに好ましくは0.6
- 25 ～1.2である。固有粘度が0.5未満では得られる組成物の機械強度が低くなるため好ましくなく、1.4を超えると得られる組成物の流動性等が低下するため好ましくない。

本発明において用いられるノボラック型フェノール樹脂はフェノールとホルム

アルデヒドとを酸触媒の存在下に重縮合せしめて得られる。その重量平均分子量は600～13,000が好ましく、650～7,000がより好ましい。

- ノボラック型フェノール樹脂の添加量は熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂 (A) 100重量部に対して3～70重量部である。添加量が3重量部未満の場合、難燃性が十分でなく、70重量部を超える場合成型品の機械的特性が低くなる。好ましい添加量は5～50重量部である。

本発明において赤燐は硬化樹脂の被膜を持つ被覆赤燐粉末として用いられる。赤燐単独では高温、機械的ショックなどにより発火やホスフィン発生などの危険性がある。

- 10 被覆赤燐粉末の被膜の硬化樹脂は、好ましくはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂およびアニリン樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の硬化性樹脂の硬化物からなる。

- 被覆赤燐粉末は、さらに、被膜の硬化樹脂中に、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛およびチタンの水酸化物よりなる群から選ばれる無機化合物が分散含有されていることができ、また水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛およびチタンの水酸化物よりなる群から選ばれる無機化合物の被膜を上記硬化樹脂の被膜の下に赤燐と接触してさらに有することもできる。

硬化樹脂の被膜を持つ被覆赤燐粉末の平均粒径は、好ましくは5～40 μm の範囲にあり、より好ましくは25～35 μm の範囲にある。

- 20 被覆赤燐粉末 (C) は芳香族ポリエステル樹脂 (A) 100重量部に対し、1～15重量部の範囲となるように配合される。1重量部未満では難燃性が不十分であり、15重量部を超えると、難燃性樹脂組成物から得られる成型品の機械特性が低下し好ましくない。

- 被覆赤燐粉末は赤燐単独に比べて取り扱いなどの安全性の点で著しく改善されているが、使用に際してはさらに安全性を期すため、熱可塑性樹脂と予め熔融混練されたマスターペレットとして用いることが好ましい。また、マスターペレットを用いることにより、得られる成型品の機械強度が優れた樹脂組成物を与えることができる。

この場合の熱可塑性樹脂としては特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、EPDM、エチレンエチルアクリレート、エチレンメチルアクリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネートなどが挙げられる。通常は(A)成分として用いられる熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂が望ましい。

- 5 マスターペレット中の被覆赤磷粉末(C)の含有量は15~35重量%が好ましい。15重量%未満では添加するマスターペレットの量が相対的に増えるため、35重量%より多いとマスターペレット化が困難であるのと、安全性が低下する危険性があるためである。

- 10 このようにして得られたマスターペレットは芳香族ポリエステル樹脂(A) 100重量部に対し、5~70重量部添加される。5重量部未満では望ましい難燃性が得られず、70重量部を超えるとポリエステル樹脂本来の特性が損なわれるためである。

本発明の難燃性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、無機充填剤をさらに含有することができる。

- 15 かかる無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、酸化チタン、長石系鉱物、クレー、ホワイトカーボン、カーボンブラック、ガラスビーズ等の如き粒状または無定形の充填剤；カオリンクレー、タルク等のごとき板状の充填剤；ガラスフレーク、マイカ、グラファイトなどの如き鱗片状の充填剤；ガラス繊維、ウラストナイト、チタン酸カリウムの如き繊維状の充填剤を挙げることができる。

- 20 無機充填剤は、芳香族ポリエステル樹脂(A) 100重量部に対し5~150重量部の範囲で含有されるのが好ましい。

- さらに、本発明の難燃性樹脂組成物は、フッ素樹脂を含有することができる。フッ素樹脂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/エチレン共重合体等が例示される。フッ素樹脂の好ましい添加量は芳香族ポリエステル樹脂(A) 100重量部に対し、0.01~10重量部である。10重量部を超える場合、成型加工性の点から好ましくない。フッ素樹脂の添加により、樹脂組成物の燃焼時間の短縮をはかることができる。
- 25

さらに、本発明の難燃性樹脂組成物は、シリコンパウダーを含有することが

できる。シリコンパウダーはシリカにシランおよびシリコンを担持させた構造を有する。シリコンパウダーの好ましい添加量は、芳香族ポリエステル樹脂 (A) 100重量部に対して0.01~10重量部である。添加量が10重量部を超えると成型加工性の点から好ましくない。

- 5 本発明の難燃性樹脂組成物は、その他、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、核剤、可塑剤、離型剤、顔料、各種エラストマーの如き衝撃改良剤等の通常使用される添加剤をさらに含有することができる。

本発明の難燃性樹脂組成物の製造方法としては、ポリエステル樹脂、被覆赤磷粉末または赤磷マスターペレット、ノボラック型フェノール樹脂、ガラス繊維など各成分をエクストルーダーを用いて同時に熔融混練する方法が挙げられる。また、いずれかが予め熔融混練されていてもよい。

エクストルーダーで熔融混練して得られた樹脂組成物はペレタイザーによりペレット状にカットした後、成型されるが、その方法は射出成型、ブロー成型などいかなる成型方法をとってもかまわない。

- 15 本発明の難燃性樹脂組成物は、家電、OA機器などの電子・電気部品などの射出成型品などに好適に使用される。具体的には、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、コイルボビン、コネクター、リレーケース、フューズケースなどに用いることができる。

以下、実施例により本発明をさらに詳述する。なお、実施例中、「部」は「重量部」を示す。固有粘度はオルトクロロフェノール溶媒を用いて35℃で測定した。また、各試験は下記の方法に従って評価した。

難燃性：UL94Vの試験法により、1/8インチ、1/16、1/32の厚みの試験片を用いて難燃性を評価した。難燃性はUL94に記載の評価方法に従ってV-0、V-1、V-2、HBの4種類に分類した。なお、この判定方法に加えて、滴下のデータも記載した。フッ素樹脂とシリコンパウダーの効果については1回当たりの平均燃焼時間を記載した。

酸素指数 (O. I.) : JIS K7201に準拠。

曲げ強度 : ASTM-D790に準拠。

撓み荷重温度：ASTM-D648-56に準拠。

ブリードアウト性：燃焼試験片を用いて150℃×72時間アニール処理を施した後、目視により成型品表面に粉体または液状の滲み出しのあるものを×、滲み出しのないものを○で評価した。

- 5 混練加工性の評価：ホッパー下でのブロッキングのある場合を×、ないものを○で評価した。

実施例1～11および比較例1～11

- 実施例1～11の組成を表1に、比較例1～11の組成を表2に示す。赤磷マスターペレットはフェノール樹脂を表面コーティングされた赤磷30重量%とポリブチレンテレフタレート樹脂70重量%を熔融混練により作成されたものを使用した。いずれも押出機には二軸押出機〔TEX44、日本製鋼所（株）製〕を使用し、シリンダー温度は実施例1～9及び比較例1～9は260℃、実施例10及び比較例10は230℃、実施例11及び比較例11は270℃、吐出量はいずれも40kg/hr、回転数150rpmにて熔融混練を行い、カッターによりチップ化した。実施例中の押出加工性はいずれもスレッド切れが殆ど起こらず安定なものであった。
- 10
15

- 得られたチップを120℃で5時間乾燥後、熔融温度を実施例1～9及び比較例1～9は260℃、金型温度は60℃、実施例10及び比較例10は熔融温度230℃、金型温度は80℃、実施例11及び比較例11は270℃、金型温度は80℃の条件に設定し、燃焼試験片、引張試験片、曲げ試験片を作成した。
- 20

これらの試験片を用いて、燃焼試験（UL94Vガラス非強化系は1/8、1/16インチ、ガラス強化系は1/8、1/16、1/32インチ、および酸素指数）、引張試験、曲げ試験、加重撓み温度試験、アニールによるブリードアウト試験を実施例した結果および混練加工性結果を表3、表4および表5に示す。

- 25 なお、表面コーティングされた被覆赤磷の製造方法は赤磷を水に懸濁し、硫酸アルミニウム水溶液を加え、十分攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、50℃に加熱して30分間保持した後、フェノール、ホルマリンを加えて80℃に加熱して攪拌下にリン酸を加え、1時間同温度で加熱攪拌後放冷、濾過、水洗、

乾燥して得られたものを使用した。

表1

組成 (部)	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
PBT	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
PBTイソタマー										100	
PET											100
ガラス繊維			60	60	60	60	60	60			60
被覆赤燐粉末									3		
赤燐スターベレット	13	20	10	20	20	65	20	20		13	20
フェノール樹脂	20	20	10	20	40	20	20	20	20	20	20
ワックス樹脂							1				
シリコンパウダー								2			

PBT: ポリトリメチレンテレフタレート 帝人 (株) 製 固有粘度 1.07

PBTイソタマー: ポリエステルポリスチレン系イソタマー 帝人 (株) 製 スベランQ4110AN 固有粘度 1.03

PET: ポリエチレンテレフタレート 帝人 (株) 製 固有粘度 0.83

ガラス繊維: 旭ガラス (株) 製 T124

被覆赤燐粉末: フェノール樹脂と水酸化アルミニウムで表面コーティングされた赤燐 ノバエックセル140 磷化学工業 (株) 製

赤燐スターベレット: フェノール樹脂と水酸化アルミニウムで表面コーティングされた赤燐 ノバエックセル140 磷化学工業 (株) 製, 熱可塑性樹脂: ポリブレン

テレフタレート 帝人 (株) 製 固有粘度 0.87

フェノール樹脂: ノバエックセルフェノール樹脂 住友ケミカル (株) 製 PR-53195

ワックス樹脂: ポリトリメチレンテレフタレート 帝人 (株) 製 FA100

シリコンパウダー: 東ダウコーニング・シリコン (株) 製 DC4-7105

表2

組成 (部)	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
PBT	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
PBTイソノマー										100	
PET											100
ガラス繊維						60	60	60	60		60
赤燐スターペレット	2	13		13	13	20	60				
リン酸エステル			20					20	20	20	20
フェノール樹脂	2	2	20					20	20	20	20
メタジメスレート				20							
ジアリルワタレート					20						
エポキシ化合物									1		

リン酸エステル：大八化学製 PX201
 酸化鉄：Fe₃O₄ 和光純薬工業 (株) 製の試薬1級
 メタジメスレート：日産化学 (株) 製 MC490
 ジアリルワタレート：ダイソー (株) 製 DAP-K
 エポキシ化合物：油化シェルエポキシ (株) 製 エポコート815

表4

特性	実施例4	実施例7	実施例8
1/8インチUL94燃焼性	V-0	V-0	V-0
平均燃焼時間(秒)	3.4	2.9	3.0
滴下(ドリップ)	0/10	0/10	0/10
1/16インチUL94燃焼性	V-0	V-0	V-0
平均燃焼時間(秒)	4.4	4.0	4.0
滴下(ドリップ)	0/10	0/10	0/10
1/32インチUL94燃焼性	V-0	V-0	V-0
平均燃焼時間(秒)	4.9	4.3	4.5
滴下(ドリップ)	0/10	0/10	0/10
酸素指数 (%)	38	37	38

表5

特性	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
1/8インチUL94燃焼性	V-2	HB	V-0	V-2	HB	HB	HB	V-0	V-0	V-0	V-0
滴下(ドリップ)	10/10	7/10	0/10	10/10	5/10	3/10	3/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1/16インチUL94燃焼性	HB	V-2	V-2	V-2	V-2	HB	V-2	V-1	V-2	V-2	V-1
滴下(ドリップ)	10/10	10/10	5/10	10/10	10/10	10/10	7/10	0/10	2/10	6/10	0/10
1/32インチUL94燃焼性	-	-	-	-	V-2	V-2	V-2	-	-	-	-
滴下(ドリップ)	-	-	-	-	10/10	10/10	10/10	-	-	-	-
酸素指数 (%)	23	24	28	21	22	25	25	32	29	27	33
曲げ強度 (MPa)	82	80	84	93	87	203	205	129	132	-	145
荷重たみ温度(1.82MPa)	58	60	61	64	63	213	212	165	132	-	181
アール時のブリードアクト性	○	○	×	○	×	○	○	×	×	×	×
注線加工時のブローキング性	○	○	×	○	×	○	○	×	×	×	×

実施例1はPBT樹脂100重量部に赤燐マスターベレット（以下、赤燐マスターという）13重量部と未硬化のフェノール樹脂（以下、単にフェノール樹脂という）20重量部を配合したもの、また実施例2はPBT樹脂100重量部に赤燐マスター20重量部とフェノール樹脂20重量部を配合したもので、ともに、UL-94の燃焼試験でV-0を示し、機械特性に優れ、またブリードアウトも見られなかった。

一方、比較例1はPBT樹脂100重量部に赤燐マスター2重量部とフェノール樹脂2重量部を配合したもので、赤燐マスターおよびフェノール樹脂の配合量が適当でないため、十分な難燃性が得られなかった。比較例2はPBT樹脂100重量部、赤燐マスター13重量部とフェノール樹脂2重量部からなり、フェノール樹脂の量が適当でないため十分な難燃性が得られなかった。

比較例3はPBT樹脂100重量部にリン系難燃剤として赤燐マスターに替えてリン酸エステルを20重量部およびフェノール樹脂20重量部を用いたが、1/8インチではV-0の難燃性が得られるものの、1/16インチでは十分な難燃性が得られず、またリン酸エステルを用いた場合、アニール時のブリードアウトが激しく、成型品表面に白い粉体が付着した。

比較例4ではPBT樹脂100重量部に赤燐マスター13重量部とフェノール樹脂に替えてメラミンシアヌレート（メラミン）を20重量部配合したが、メラミンシアヌレートを用いた場合、非滴下の問題が解決されず、1/8インチ、1/16インチ共に十分な難燃性が得られなかった。

また、比較例5ではPBT樹脂100重量部に赤燐マスター13重量部とフェノール樹脂に替えてジアリルフタレート（DAP）を20重量部配合したが難燃効果を有しておらず、上記実施例1、2と比較例3～5の結果から、特定量の赤燐マスターとフェノール樹脂を併用した場合に特異的に高い難燃性が得られることが確認された。

実施例3はPBT樹脂100重量部に対し、ガラス繊維60重量部、赤燐マスター10重量部、フェノール樹脂10重量部を配合し、1/32インチの厚みまでV-0の難燃性が得られた。また、高い機械特性を有し、ブリードアウトもな

く、ブロッキング性も有効であった。

同様に、実施例4はPBT樹脂100重量部に、ガラス繊維60重量部、赤燐マスター20重量部、フェノール樹脂20重量部を配合し、実施例3と同様に高い難燃性と良好なブリードアウト性およびブロッキング性を有していた。実施例5はPBT樹脂100重量部およびガラス繊維60重量部、赤燐マスター20重量部、フェノール樹脂40重量部を配合し、実施例3、4と同様に高い難燃性と良好なブリードアウト性およびブロッキング性が得られた。

実施例6はPBT樹脂100重量部にガラス繊維60重量部、赤燐マスター65重量部、フェノール樹脂20重量部を配合し、実施例3、4、5と同様な結果が得られた。

一方、比較例6ではPBT樹脂100重量部にガラス繊維60重量部と赤燐マスター20重量部を配合し、フェノール樹脂を配合しなかった結果、低い難燃性しか得られなかった。比較例7ではPBT樹脂100重量部、ガラス繊維60重量部に対し、赤燐マスターを60重量部まで増やしたが、比較例6と同様に低い難燃性しか得られず、赤燐の安全性を高めるために、コーティング剤として使用された熱硬化性フェノール樹脂はPBT樹脂に対し、十分な難燃性を付与するものではなく、未硬化性フェノール樹脂が押出混練時に添加されることで初めてV-0の難燃効果が発現することがわかった。

比較例8ではPBT樹脂100重量部、ガラス繊維60重量部に対し、赤燐マスターに替えてリン酸エステル20重量部とフェノール樹脂20重量部を用いたところ、十分な難燃性が得られず、またアニール後成型品表面にブリードアウトが見られ、押出時スクリュウの原料投入口上部でブロッキングが発生した。

比較例9では比較例8の組成、PBT樹脂100重量部、ガラス繊維60重量部に対し、リン酸エステル20重量部、フェノール樹脂20重量部にさらにエポキシ化合物1重量部を添加したが、ブリードアウトは抑制できなかった。

実施例9はPBT樹脂100重量部にガラス繊維60重量部、赤燐粉末3重量部およびフェノール樹脂20重量部を配合し、マスターペレット同様、難燃性、ブリードアウト性、ブロッキング性共に良好であったが、赤燐粉末の状態では危

陰物の対象となっており、衝撃に対する発火性などに問題が生じるおそれがある。

実施例10はポリエステルエラストマー100重量部に赤燐マスター13重量部、フェノール樹脂20重量部を配合したところ、難燃性、ブリードアウト性、ブロッキング性共に良好であった。

一方、比較例10はポリエステルエラストマー100重量部にリン酸エステル20重量部およびフェノール樹脂を20重量部配合したが、厚みが薄くなると難燃性が不足し、ブリードアウト性、ブロッキング性も不良であった。

実施例11はPET樹脂100重量部、ガラス繊維60重量部に赤燐マスター20重量部およびフェノール樹脂20重量部を配合した。一方、比較例11はPET繊維100重量部、ガラス繊維60重量部にリン酸エステル20重量部、フェノール樹脂20重量部を配合した。実施例11は1/32インチの厚みまでV-0の高い難燃性が得られ、機械特性、ブリードアウト性、ブロッキング性も良好であった。一方、比較例11は厚みが薄くなるに従い難燃性が低下し、機械特性、ブリードアウト性、ブロッキング性共に実施例11より劣っていた。

実施例7はPBT樹脂100重量部、ガラス繊維60重量部、赤燐マスター20重量部、フェノール樹脂20重量部にさらにフッ素樹脂1重量部を添加したところ、実施例4よりもさらに燃焼時間が短くなり、難燃性が改良されていることが確認された。

実施例8はPBT樹脂100重量部、ガラス繊維60重量部、赤燐マスター20重量部、フェノール樹脂20重量部にさらにシリコンパウダー2重量部を添加したところ、実施例4よりもさらに燃焼時間が短くなり、難燃性が改良されていることが確認された。

本発明の難燃性樹脂組成物は、非ハロゲン系の難燃性樹脂組成物であって、赤燐粉末だけでは特にポリテトラメチレンテレフタレートの難燃性の改良は困難であったのに対し、被覆赤燐粉末、さらには表面にコーティング処理を施した赤燐を含むマスターペレットとノボラック型フェノール樹脂との併用によって初めて燃焼時の滴下を抑え、かつ燃焼時間を著しく短縮させる効果がある。ノボラック型フェノール樹脂を赤燐に併用することで特異的に難燃性が改良されることが特

徴であり、従来助剤として多く使用されてきた含チッ素型のメラミンシアヌレートや、熱硬化型タイプであるジアリルフタレートでは好ましい結果は得られない。また、本発明は少量の難燃剤で高度な難燃性を有し、機械特性、樹脂混練加工性が良好であり、リン酸エステルを使用した場合に問題となるアニール処理による成型品表面へのブリードアウトの問題もないことから、その工業的価値は極めて大きい。

請求の範囲

1. (A) 熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂 100重量部
(B) ノボラック型フェノール樹脂 3～70重量部

および

- (C) 硬化樹脂の被膜を持つ被覆赤磷粉末 1～15重量部

からなる難燃性樹脂組成物。

2. 熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂 (A) が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よりなる群から選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸でありそして主たるジオール成分がエチレングリコールおよびテトラメチレングリコールよりなる群から選ばれる少なくとも1種のジオールであるエステル単位からなるポリエステルまたはポリエステルエラストマーである請求項1の組成物。

3. 熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂 (A) が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の主たる繰返し単位とするポリエステルまたはハードセグメントの主たる繰返し単位とするポリエステルエラストマーである請求項2の組成物。

4. ノボラック型フェノール樹脂 (B) の重量平均分子量が600～13,000の範囲にある請求項1の組成物。

5. 被覆赤磷粉末の被膜の硬化樹脂がフェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂およびアニリン樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の硬化性樹脂の硬化物からなる請求項1の組成物。

6. 被覆赤磷粉末の被膜の硬化樹脂中に水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛およびチタンの水酸化物よりなる群から選ばれる無機化合物が分散含有されている請求項1の組成物。

7. 水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛およびチタンの水酸化物よりなる群から選ばれる無機化合物の被膜が硬化樹脂の被膜の下に赤磷と接触してさらに存在する請求項1の組成物。

8. 硬化樹脂の被膜を持つ被覆赤磷粉末の平均粒径が $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲にある、請求項1の組成物。

9. 無機充填剤が $5 \sim 150$ 重量部の範囲でさらに含有される請求項1の組成物。

10. フッ素樹脂が $0.01 \sim 10$ 重量部の範囲でさらに含有される請求項1の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08L67/02, C08K9/04 // (C08L67/02, C08L61:10)

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.Cl⁶ C08L67/00-08, 61/00-34, C08K3/00-40, 9/00-12

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1995

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.
X Y	JP, 58-196259, A (BASF AG.), November 15, 1983 (15. 11. 83), Claims ; page 2, upper right column, line 18 to lower left column, line 9 & EP, 92776, A1 & DE, 3215751, A	1-7 8-10
Y	JP, 8-208884, A (Denki Kagaku Kogyo K.K.), August 13, 1996 (13. 08. 96), Claims ; column 6, lines 29 to 41 (Family: none)	1-10
Y	JP, 63-156860, A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), June 29, 1988 (29. 06. 88), Claims ; page 2, lower left column, line 12 to lower right column, line 15 ; page 3, upper right column, lines 9 to 14 (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 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

March 31, 1998 (31. 03. 98)

Date of mailing of the international search report

April 14, 1998 (14. 04. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00013

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 63-110254, A (Rinkagaku Kogyo Co., Ltd.), May 14, 1988 (14. 05. 88), Claims ; page 2, upper right column, line 18 to lower left column, line 9 & EP, 249723, A1 & US, 4879067, A & US, 5026757, A & CA, 1285104, C & DE, 3780088, G	1-10
Y	JP, 61-111342, A (Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), May 29, 1986 (29. 05. 86), Claims ; page 2, lower right column, line 12 to page 3, upper right column, line 10 (Family: none)	1-10
Y	JP, 54-39200, B2 (Rinkagaku Kogyo Co., Ltd.), November 26, 1979 (26. 11. 79), Claims ; column 3, lines 7 to 22 ; column 4, lines 5 to 9 (Family: none)	1-10
Y	JP, 53-94357, A (Hitachi, Ltd.), August 18, 1978 (18. 08. 78), Claims (Family: none)	1-10
Y	JP, 52-112651, A (Rhone-Poulenc Industry), September 21, 1977 (21. 09. 77), Claims ; page 3, upper left column, line 20 to lower left column, lines 3, 13 & DE, 2625674, A & BE, 842696, A & NL, 7606151, A & SE, 7606489, A & BR, 7603657, A & DK, 7602513, A & FR, 2314221, A & GB, 1526361, A & AT, 7604206, A & CH, 612692, A & US, 4188313, A & IT, 1061667, B	1-10
Y	JP, 52-8062, A (Rhone-Poulenc Industry), January 21, 1977 (21. 01. 77), Claims ; page 4, lower left column, line 3 to lower right column, line 4 ; page 5, upper left column, lines 5, 6 & BE, 842699, A & DE, 2625673, B & NL, 7606154, A & SE, 7606492, A & DK, 7602516, A & FR, 2344615, A & BR, 7603660, A & CH, 599332, A & GB, 1526364, A & AT, 7604220, A & US, 4242240, A & IT, 1061670, B	1-10
Y	JP, 45-37125, B2 (Knapsack AG.), November 25, 1970 (25. 11. 70), Claims & DE, 1567629, A & GB, 1141213, A & CH, 500908, A & NL, 156993, B	1-10
A	JP, 59-81351, A (Kaneka Corp.), May 11, 1984 (11. 05. 84), Claims ; page 2, upper left column, line 14 to upper right column, line 17 & EP, 83768, A1 & US, 4493913, A & DE, 3278637, G	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00013

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, 59-24752, A (Kanebo, Ltd., Kanebo Gosen K.K.), February 8, 1984 (08. 02. 84), Claims ; page 2, lower right column, line 10 to page 3, upper left column, line 5 (Family: none)	1-10
A	JP, 59-8736, A (Kanebo, Ltd., Kanebo Gosen K.K.), January 18, 1984 (18. 01. 84), Claims ; page 4, upper right column, line 13 to lower left column, line 7 (Family: none)	1-10
A	JP, 58-198559, A (Kaneka Corp.), November 18, 1983 (18. 11. 83), Claims ; page 4, upper right column, line 14 to lower left column, line 12 & EP, 83768, A1 & US, 4493913, A & DE, 3278637, G	1-10
A	JP, 58-108248, A (Kaneka Corp.), June 28, 1983 (28. 06. 83), Claims ; page 3, upper left column, line 12 to upper right column, line 8 & EP, 83768, A1 & US, 4493913, A & DE, 3278637, G	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C 08 L 67/02, C 08 K 9/04// (C 08 L 67/02, C 08 L 61:10)

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.Cl⁶ C 08 L 67/00-08, 61/00-34, C 08 K 3/00-40, 9/00-12

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 1926-1998年

日本国公開実用新案公報 1971-1995年

日本国登録実用新案公報 1994-1998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
X Y	J P, 58-196259, A (バスフ・アクチエンゲゼルシャフト), 15. 11月. 1983 (15. 11. 83), 特許請求の範囲, 2頁右上欄18行-左下欄9行 & E P, 92776, A1 & D E, 3215751, A	1-7 8-10
Y	J P, 8-208884, A (電気化学工業株式会社), 13. 8月. 1996 (13. 08. 96), 特許請求の範囲, 6欄29-41行 (ファミリーなし)	1-10
Y	J P, 63-156860, A (日本化学工業株式会社), 29. 6月. 1988 (29. 06. 88), 特許請求の範囲, 2頁左下欄12行-右下欄15行, 3頁右上欄9-14行 (ファ	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」先行文献ではあるが、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

31. 03. 98

国際調査報告の発送日

14.04.98

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)

大熊 幸治

印

4 J

9042

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 請求の範囲の番号
	ミリーなし)	
Y	J P, 63-110254, A (燐化学工業株式会社), 14. 5月. 1988 (14. 05. 88), 特許請求の範囲, 2頁右上欄18行-左下欄9行 &EP, 249723, A1 &US, 4879067, A&US, 5026757, A &CA, 1285104, C&DE, 3780088, G	1-10
Y	J P, 61-111342, A (日本化学工業株式会社), 29. 5月. 1986 (29. 05. 86), 特許請求の範囲, 2頁右下欄12行-3頁右上欄10行 (ファミリーなし)	1-10
Y	J P, 54-39200, B2 (燐化学工業株式会社), 26. 11月. 1979 (26. 11. 79), 特許請求の範囲, 3欄7-22行, 4欄5-9行 (ファミリーなし)	1-10
Y	J P, 53-94357, A (株式会社日立製作所), 18. 8月. 1978 (18. 08. 78), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-10
Y	J P, 52-112651, A (ローヌ・プーラン・アンデユスト リイ), 21. 9月. 1977 (21. 09. 77), 特許請求の 範囲, 3頁左上欄20行-左下欄3行, 3頁左下欄13行 &DE, 2625674, A&BE, 842696, A &NL, 7606151, A&SE, 7606489, A &BR, 7603657, A&DK, 7602513, A &FR, 2314221, A&GB, 1526361, A &AT, 7604206, A&CH, 612692, A &US, 4188313, A&IT, 1061667, B	1-10
Y	J P, 52-8062, A (ローヌ・プーラン・アンデユスト リイ), 21. 1月. 1977 (21. 01. 77), 特許請求の範 囲, 4頁左下欄3行-右下欄4行, 5頁左上欄5-6行 &BE, 842699, A&DE, 2625673, B &NL, 7606154, A&SE, 7606492, A &DK, 7602516, A&FR, 2344615, A &BR, 7603660, A&CH, 599332, A &GB, 1526364, A&AT, 7604220, A &US, 4242240, A&IT, 1061670, B	1-10
Y	J P, 45-37125, B2 (クナツプザツク・アクチエンゲゼ ルシャフト), 25. 11月. 1970 (25. 11. 70), 特許請求の範囲 &DE, 1567629, A&GB, 1141213, A &CH, 500908, A&NL, 156993, B	1-10
A	J P, 59-81351, A (鐘淵化学工業株式会社), 11. 5月. 1984 (11. 05. 84), 特許請求の範囲, 2頁左上欄14行-右上欄17行 &EP, 83768, A1 &US, 4493913, A&DE, 3278637, G	1-10
A	J P, 59-24752, A (鐘紡株式会社, カネボウ合繊株式会 社), 8. 2月. 1984 (08. 02. 84), 特許請求の範 囲, 2頁右下欄10行-3頁左上欄5行 (ファミリーなし)	1-10

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 請求の範囲の番号
A	J P, 59-8736, A (鐘紡株式会社, カネボウ合繊株式会社), 18. 1月. 1984 (18. 01. 84), 特許請求の範囲, 4頁右上欄13行-左下欄7行 (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 58-198559, A (鐘淵化学工業株式会社), 18. 11月. 1983 (18. 11. 83), 特許請求の範囲, 4頁右上欄14行-左下欄12行 & EP, 83768, A1 & US, 4493913, A&DE, 3278637, G	1-10
A	J P, 58-108248, A (鐘淵化学工業株式会社), 28. 6月. 1983 (28. 06. 83), 特許請求の範囲, 3頁左上欄12行-右上欄8行 & EP, 83768, A1 & US, 4493913, A&DE, 3278637, G	1-10