(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
2003 年2 月27 日 (27.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/016402 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08L 67/02, C08J 5/00, C08K 5/523, 5/5399, 7/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08082

(22) 国際出願日: 2002 年8 月7 日 (07.08.2002)

(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2001-241772 2001 年8 月9 日 (09.08.2001) JP
特願2001-264527 2001 年8 月31 日 (31.08.2001) JP
特願2002-24272 2002 年1 月31 日 (31.01.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜一丁目２番６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): 掛川 純子 (KAKEGAWA,Junko) [JP/JP]; 〒211-0013 神奈川県 川崎市 中原区上平間296-201 Kanagawa (JP). 前川 知文 (MAEKAWA,Tomofumi) [JP/JP]; 〒214-0023 神奈川県 川崎市 多摩区長尾1-3-1 新珠マンション 301 Kanagawa (JP). 中村 秀樹 (NAKAMURA,Hideki) [JP/JP]; 〒203-0007 神奈川県 横浜市 港南区大久保 3-36-2 旭化成大久保社宅2-211 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA,Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都 千代田区 大手町２丁目２番１号 新大手町ビル３３１ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: FLAME-RETARDANT POLYTRIMETHYLENE TEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物

(57) Abstract: A flame-retardant polytrimethylene terephthalate resin composition which comprises 30 to 99 parts by weight of (A) a polytrimethylene terephthalate resin and 1 to 70 parts by weight of at least one flame retardant selected from the group consisting of (B-1) phosphorus compound flame retardants and (B-2) nitrogenous flame retardants. The resin composition is satisfactory not only in mechanical properties, chemical resistance, electrical properties, weatherability, thermal aging resistance, and hydrolytic resistance but in moldability and molding appearance. It gives a molded article reduced in warpage or distortion. It has excellent flame retardancy and upon combustion, does not generate any hydrogen halide gas, which is highly corrosive.

(57) 要約:

（Ａ）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂３０～９９重量部及び、（Ｂ－１）リン含有難燃剤及び（Ｂ－２）窒素含有難燃剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の難燃剤１～７０重量部を含む難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物であり、機械的特性、耐薬品性、電気的特性、耐候性、耐熱老化性、耐加水分解性に加え、成形性、成形品外観が良好で成形品の反り変形が小さく、加えて難燃性に優れ、燃焼時に腐食性の高いハロゲン化水素ガスの発生がない樹脂組成物。

WO 03/016402 A1

特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明　細　書

難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物

技術分野

本発明は難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物に関する。詳しくは、成形性が良好で成形品の反り変形が小さく、成形品外観が良好で、難燃性に優れ、燃焼時に腐食性の高いハロゲン化水素ガスの発生がない難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物に関する。

背景技術

ポリエチレンテレフタレートやポリブ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は、機械特性、耐薬品性、電気的特性に優れるため、自動車部品、電気・電子部品などの広い分野でその使用が期待されている。そしてそれらの市場の多様化に伴い、高度な性能、用途に応じた特殊性能、高度な品質が求められている。ポリエステル樹脂の中でもポリトリメチレンテレフタレート樹脂は機械的特性、耐候性、耐熱老化性、加水分解性に優れ、また無機充填材で強化した時に、成形外観が損なわれず、成形品に反りが発生しにくいという優れた特性を持ち、広い分野への展開が期待される。

ポリトリメチレンテレフタレート樹脂の展開が期待される分野の一つ、電気・電子部品用途においては、アンダーライターズ・ラボラトリーのＵＬ－９４規格に基づく難燃性レベルの要求がなされている。

この要求に対し従来ハロゲン系難燃剤を配合した組成物が検討されてきた。例えば、特開昭５０－４９３６１号公報ではポリプロピレンテレフタレート又はポリブチレンテフタレートとデカブロモジフェニルエーテル、三酸化アンチモン、アスベストからなる樹脂組成物が提案されている。またＵＳ４１３１５９４号公報では、ポリトリメチレンテレフタレートとグラフトコポリマー、デカブロモビフェニルエーテル又はテロラブロモビスフェノールＡのポリカーボネートオリゴマー等のハロゲン難燃剤、酸化アンチモン、ガラス繊維からなる樹脂組成物が提案されている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤は燃焼時に腐食性のハロゲン化

水素を発生し、ダイオキシンなど有毒な物質を排出する疑いがもたれ、環境に対する配慮からハロゲン系難燃剤の配合されたプラスチック製品の使用を規制する動きがある。

このような動きの中、例えば特開２０００－１６９６８１号公報ではポリトリメチレンテレフタレートと赤リンからなる難燃性樹脂組成物が提案されている。しかしこの組成物は赤色に着色され、また加工中にホスフィンガスを発生する可能性がありその使用が限られる。また、ＥＰ０９５５３３８号公報、ＥＰ０９５５３３３号公報、及び特許第３１０２８４号公報にはポリブチレンテレフタレートとメラミンシアヌレート、ポリリン酸アンモニウム又はポリリン酸メラミン、リン酸エステル、ガラス繊維からなる樹脂組成物が提案されている。しかし、これらは成形品の反り変形が大きく、成形品外観が損なわれるために、市場要求を十分に満足することができない。

発明の開示

本発明の目的は、機械的特性、耐薬品性、電気的特性、耐候性、耐熱老化性、耐加水分解性に加え、成形性、成形品外観が良好で成形品の反り変形が小さく、加えて難燃性に優れ、燃焼時に腐食性の高いハロゲン化水素ガスの発生がない、市場要求を十分満足するポリテトラメチレンテレフタレート樹脂組成物を提供することにある。

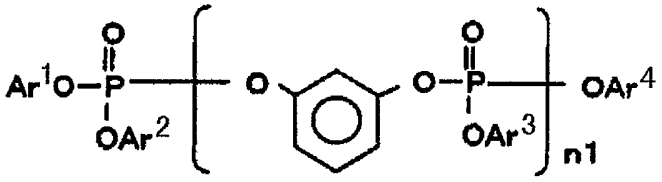
本発明者等は、（Ａ）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂と、（Ｂ－１）リン含有難燃剤及び（Ｂ－２）窒素含有難燃剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の難燃剤を含む樹脂組成物によって、成形性が良好で、成形品の反り変形が小さく、成形品外観が良好で、難燃性に優れ、燃焼時に腐食性の高いハロゲン化水素ガスの発生がない難燃性樹脂組成物を達成できることを見出し、本発明の完成に至った。

すなわち本発明は、以下の発明に関する。

１．（Ａ）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂３０～９９重量部及び、（Ｂ－１）リン含有難燃剤及び（Ｂ－２）窒素含有難燃剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の難燃剤１～７０重量部を含む難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

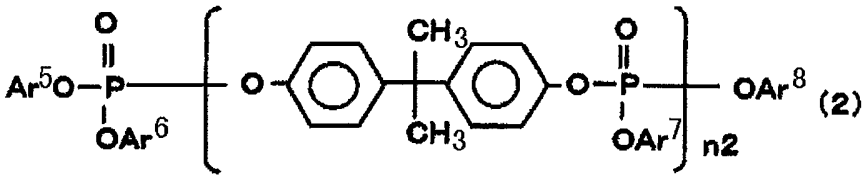
２．前記（Ｂ－１）リン含有難燃剤が、リン酸エステル化合物又は縮合リン酸エステル化合物である上記１記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

３．前記（Ｂ－１）リン含有化合物が、一般式（１）



(1)

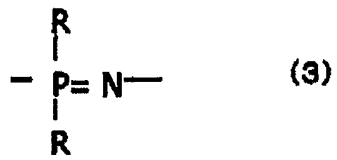
又は一般式（２）



(2)

（ここで、式（１）及び式（２）において、Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}及びＡｒ^{5}～Ａｒ^{8}はそれぞれ同一又は異なっていてもよく、フェニル基、又はハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を示す；ｎ１及びｎ２は数平均重合度を表す）で表される縮合リン酸エステル化合物である上記２記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

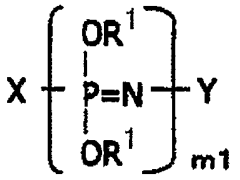
４．前記（Ｂ－１）リン含有難燃剤が、一般式（３）



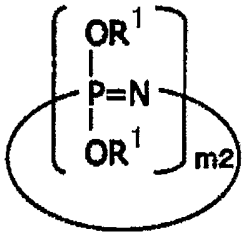
(3)

（ここで、式（３）において、Ｒは、同一又は異なっていてもよく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基又はアミノ基を示す）で表される繰り返し単位からなるホスファゼン化合物である上記１記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

５．前記（Ｂ－１）リン含有化合物が、一般式（４）で表される直鎖状ホスファゼン及び／又は一般式（５）で表される環状ホスファゼン



(4)



(5)

（ここで、式（４）及び（５）において、ｍ１は３～１０００の整数、ｍ２は３～２５の整数、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}は同一又は異なっていてもよく、炭素数１～６のアルキル基及びアリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種が置換したフェニル基、又は無置換フェニル基を示す；Ｘは基－Ｎ＝Ｐ（ＯＲ^{1}）$_{3}$又は基－Ｎ＝Ｐ（Ｏ）ＯＲ^{1}を示す；Ｙは基－Ｐ（ＯＲ^{1}）$_{4}$又は基－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ^{1}）$_{2}$を示す）である上記４記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

６．前記（Ｂ－２）窒素含有難燃剤が、メラミン系化合物又は、シアヌル酸若しくはイソシアヌル酸とメラミン系化合物との塩である上記１～５のいずれかに記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

７．前記（Ｂ－２）窒素含有難燃剤が、リン酸又はポリリン酸類とアンモニア又はメラミン系化合物との塩から選ばれる上記１～５のいずれかに記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

８．前記（Ｂ－２）窒素含有難燃剤がポリリン酸メラミンである上記７記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

９．前記難燃剤が前記（Ｂ－１）リン含有難燃剤の少なくとも一種及び前記（Ｂ－２）窒素含有難燃剤の少なくとも一種を含む上記１記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

１０．（Ａ）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂３０～９９重量部及び、難燃剤全量に対して３～７５重量％の（Ｂ－１）リン含有難燃剤の少なくとも一種と

２５～９７重量%の（Ｂ－２）窒素含有難燃剤の少なくとも一種からなる難燃剤１～７０重量部を含む上記９記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

１１．（Ａ）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂３０～９８重量部、（Ｂ－１）リン含有難燃剤の少なくとも一種１～２５重量部、（Ｂ－２）窒素含有難燃剤の少なくとも一種１～４５重量部を含む上記１０記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

１２．（Ａ）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物３０～９９重量部、（Ｂ－１）リン含有難燃剤及び／又は（Ｂ－２）窒素含有難燃剤１～７０重量部の合計１００重量部に対して、さらに（Ｃ）無機質充填材を５～１５０重量部、含む上記１記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

１３．前記（Ｃ）無機質充填材が、ガラス繊維である上記１２記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

１４．上記１～１３のいずれかに記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物からなる成形品。

１５．成形品が射出成形品である、上記１４記載の成形品。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物について詳細に説明する。

本発明のポリトリメチレンテレフタレート（以下、「ＰＴＴ」と略称することがある。）とは、酸成分としてテレフタル酸を用い、グリコール成分としてトリメチレングリコールを用いたポリエステルポリマーを示している。

ここで、トリメチレングリコールとしては、１，３－プロパンジオール、１，２－プロパンジオール、１，１－プロパンジオール、２，２－プロパンジオール又はこれらの混合物の中から選ばれるが、結晶化速度の観点から１，３－プロパンジオールが特に好ましい。

なお、本発明の目的を損なわない範囲で、酸成分として、テレフタル酸以外にも、フタル酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン

酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；ε－オキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシジカルボン酸を、また、グリコール成分として、トリメチレングリコール以外にも、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、キシリレングリコール、ジエチレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、ハイドロキノン等を用いて共重合により得られたものも、本発明におけるＰＴＴに含まれる。

共重合を行う場合、共重合成分の量は、本発明の目的を損なわない範囲であれば特に制限はないが、通常、全酸成分の２０モル%以下、あるいは全グリコール成分の２０モル%以下とすることが好ましい。

また、上述のポリエステル成分に、分岐成分、例えばトリカルバリル酸、トリメシン酸、トリメリット酸等の三官能又は四官能のエステル形成能を持つ酸、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三官能又は四官能のエステル形成能を持つアルコールを共重合させてもよい。その場合、これらの分岐成分の量は全酸成分又は全グリコール成分の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%以下である。更に、ＰＴＴはこれら共重合成分を２種類以上組み合わせて使用しても構わない。

本発明に用いられるＰＴＴの製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、特開昭５１－１４０９９２号公報、特開平５－２６２８６２号公報、特開平８－３１１１７７号公報等に記載されている方法に従って得ることができる。

例えば、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体（例えばジメチルエステル、モノメチルエステル等の低級アルキルエステル）とトリメチレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とを、触媒の存在下、好適な温度・時間で加熱反応させ、更に、得られたテレフタル酸のグリコールエステルを触媒の存在下、好適な温度・時間で所望の重合度まで重縮合反応させる方法が挙げられる。

重合方法についても、特に限定されず、溶融重合、界面重合、溶液重合、塊状

重合、固相重合、及びこれらを組み合わせた方法を利用することができる。

本発明で用いられるＰＴＴには、必要に応じて、各種の添化剤、例えば、熱安定剤、消泡剤、整色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、蛍光増白剤、艶消し剤等を共重合又は混合してもよい。

本発明のＰＴＴの極限粘度［η］については特に制限はないが、機械特性、疲労特性の面から０．５０以上であることが好ましく、０．６０以上がより好ましく、０．７０以上が最も好ましい。

極限粘度［η］については、オストワルド粘度計を用い、３５℃において、樹脂をｏ－クロロフェノール中に溶質（ＰＴＴ成分）濃度が１．００ｇ／ｄｌになるように溶解させ、不溶分（無機質充填材等）が沈殿した後、その上澄み液を用いて比粘度ηｓｐを測定し、下記式により求めることができる。

［η］＝０．７１３×（ηｓｐ／Ｃ）＋０．１０８６

Ｃ＝１．００ｇ／ｄｌ

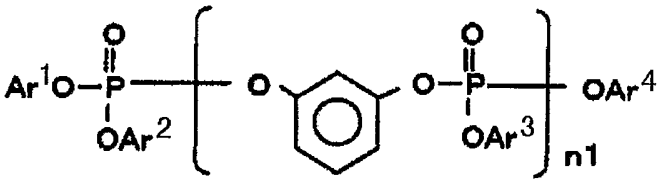
次に、本発明の（Ｂ－１）リン含有難燃剤としては、リン酸エステル化合物、縮合リン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物、ホスフィン化合物、ホスフィンオキシド化合物などが挙げられる。

本発明で用いることのできるリン酸エステル化合物としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリルジフェニルホスフェート、トリルジキシリルホスフェート、トリス（ノニルフェニル）ホスフェート、（２－エチルヘキシル）ジフェニルホスフェート、レゾルシノールジフェニルホスフェート、ヒドロキノンジフェニルホスフェート等を挙げることができる。なかでも、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート等の芳香族リン酸エステル化合物が好ましい。

縮合リン酸エステル化合物としては、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、ヒドロキノンビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノール－Ａビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノール－Ｓビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルホスフェート）、ヒドロキノンビス

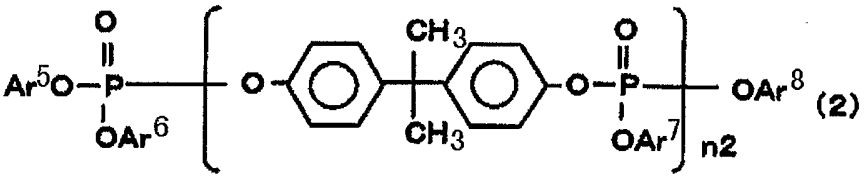
（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノールーＡビス（ジキシレニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジトリルホスフェート）、ビスフェノールーＡビス（ジトリルホスフェート）等を挙げることができる。

これらの縮合リン酸エステル化合物の中でも、特に一般式（１）



(1)

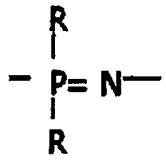
又は一般式（２）



(2)

（ここで、式（１）及び式（２）において、Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}及びＡｒ^{5}～Ａｒ^{8}は同一又は異なっていてもよく、フェニル基、又はハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を示す；ｎ１及びｎ２は数平均重合度を表す）で表される縮合リン酸エステル化合物が好ましい。Ａｒ^{1}～Ａｒ^{8}としては、フェニル基、トリル基、キシリル基がより好ましく用いられ、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノールーＡビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールーＡビス（ジキシレニルホスフェート）（いずれもｎ１及びｎ２が１のときの呼称）等が特に好ましい。縮合リン酸エステルは工業的には異なる重合度の化合物の混合体として得られ、ｎ１及びｎ２は数平均重合度を表し、それぞれ０．５～５であることが好ましい。

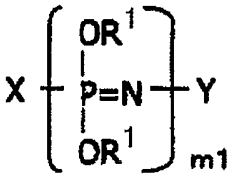
また、本発明の（Ｂ－１）リン含有難燃剤として、一般式（３）



(3)

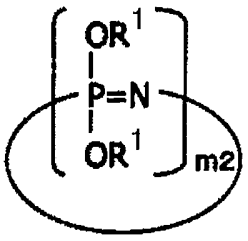
で表される、繰り返し単位からなるホスファゼン化合物を用いることができる。ここで、Rは、ハロゲン化合物を除けば、いかなる化学構造式の官能基でもかまわない。具体的には、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基及びアミノ基が挙げられる。これらの官能基はそれぞれ独立で用いてもよいし、２種類以上組み合わせて用いることもできる。また、上式で表される繰り返し単位は、環状に結合していてもよく、鎖状に結合していてもよい。さらに上式で表される繰り返し単位からなるホスファゼン化合物は、オリゴマーであってもポリマーであってもよい。例としては、Ｊａｍｅｓ　Ｅ．Ｍａｒｋ，ＨａｒｒｙＲ．Ａｌｌｃｏｃｋ，Ｒｏｂｅｒｔ　Ｗｅｓｔ著“Ｉｎｏｒｇａｎｉｃ　Ｐｏｌｉｍｅｒｓ”（Ｐｒｅｎｔｉｃｅ－Ｈａｌｌ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ，Ｉｎｃ．，１９９２）第６１～１４０頁に記載されているホスファゼン化合物等を挙げることができる。

より好ましいホスファゼン化合物としては、下記一般式（４）又は（５）で表される直鎖状・環状ホスファゼン化合物、及びこれらをフェニレン基、ビフェニレン基等で架橋した架橋ホスファゼン化合物を挙げることができる。



(4)

（式中、ｍ１は３～１０００の整数を示す。２つのＲ^{1}は同一又は異なっていてもよく、炭素数１～６のアルキル基及びアリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種が置換したフェニル基、又は無置換フェニル基を示す。Ｘは基－Ｎ＝Ｐ（ＯＲ^{1}）$_{3}$又は基－Ｎ＝Ｐ（Ｏ）ＯＲ^{1}を示す。Ｙは基－Ｐ（ＯＲ^{1}）$_{4}$又は基－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ^{1}）$_{2}$を示す。）



(5)

(式中、ｍ２は３～２５の整数を示す。Ｒ^{1}は上記に同じ。)

ハロゲン元素を含まないホスファゼン化合物は、１種を単独で使用又は２種以上を併用することができる。環状ホスファゼン化合物と直鎖状ホスファゼン化合物との混合物であってもよい。

上記一般式（４）の直鎖状ホスファゼン化合物及び一般式（５）の環状ホスファゼン化合物の具体例としては、例えば、塩化アンモニウムと五塩化リンを１２０～１３０℃程度の温度で反応させて得られるヘキサクロルシクロトリホスファゼン、オクタクロルシクロテトラホスファゼン等の環状及び直鎖状のクロルホスファゼン混合物にフェノキシ基及び／又はアルコキシ基が置換したホスファゼン化合物、前記クロルホスファゼン混合物からヘキサクロルシクロトリホスファゼン、オクタクロルシクロテトラホスファゼン、デカクロルシクロペンタホスファゼン等の単一物を取り出し、これにフェノキシ基及び／又はアルコキシ基を置換したヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、デカフェノキシシクロペンタホスファゼン、ヘキサアルコキシシクロトリホスファゼン、オクタアルコキシシクロテトラホスファゼン、デカアルコキシシクロペンタホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物を挙げることができる。また、ヘキサクロルシクロトリホスファゼンの加熱（２２０～２５０℃）開環重合により得られるジクロルホスファゼンにフェノキシ基及び／又はアルコキシ基を置換した直鎖状ホスファゼン化合物を挙げることができる。

これらの中でも、一般式（４）の直鎖状ホスファゼン化合物において、ｍ１が３～２５の整数のもの、一般式（５）の環状ホスファゼン化合物において、ｍ２が３～８の整数のもの等が特に好ましい。

ホスファゼン化合物の純度は、その原料、製造法及び製造条件により異なるが、通常９８～９９％程度である。本発明で用いることのできるホスファゼン化合物

の純度は、特に制限されないが、９０％以上、好ましくは９５％以上である。純度がこの範囲であれば、簡便にしかも短時間に粉末化を行うことができ、より一層粉末状態の良好なホスファゼン化合物の粉末が得られる。

本発明に用いることのできるホスフィン化合物としては、トリラウリルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等が挙げられる。

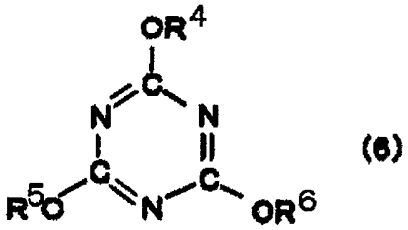
ホスフィンオキシド化合物としては、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド等が挙げられる。

これらのリン含有難燃剤は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の（Ｂ－２）窒素含有難燃剤としては、メラミン系化合物又は、シアヌル酸又はイソシアヌル酸とメラミン化合物との塩又は、リン酸又はポリリン酸類とアンモニア又はメラミン系化合物との塩などが挙げられる。

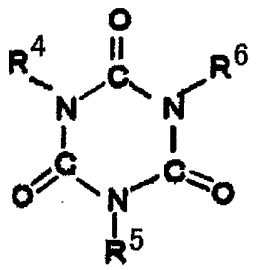
メラミン系化合物とは、メラミンをはじめ、メラミン誘導体、メラミンと類似の構造を有する化合物、メラミンの縮合物等であり、具体的には、メラミン、アンメリド、アンメリン、ホルモグアナミン、グアニルメラミン、シアノメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、サクシノグアナミン、メラム、メレム、メトン、メロン等のトリアジン骨格を有する化合物、及びこれらの硫酸塩、メラミン樹脂等を挙げることができる。特にメラミン及びメレムが好ましい。

シアヌル酸又はイソシアヌル酸とは、一般式（６）



(6)

又は、一般式（７）



(7)

（式中のＲ^4、Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、それぞれ水素原子又はアルキル基であり、同一であっても異なっていてもよい）で表される化合物である（以下、シアヌル酸類又はイソシアヌル酸類とも言う）。一般式（６）で表される化合物の具体例としては、シアヌル酸、トリメチルシアヌレート、トリエチルシアヌレート、トリ（ｎ－プロピル）シアヌレート、メチルシアヌレート、ジエチルシアヌレートなどが挙げられ、一般式（７）で表される化合物の具体例としては、イソシアヌル酸、トリメチルイソシアヌレート、トリエチルイソシアヌレート、トリ（ｎ－プロピル）イソシアヌレート、ジエチルイソシアヌレート、メチルイソシアヌレートなどが挙げられる。

本発明で用いることのできるシアヌル酸又はイソシアヌル酸とメラミン系化合物との塩とは、前記のシアヌル酸類又はイソシアヌル酸類とメラミン系化合物との等モル反応物であって、例えばシアヌル酸の水溶液とメラミンの水溶液とを混合し、９０～１００℃で撹拌下反応させ、生成した沈殿をろ別することにより白色固体として得ることができる。またシアヌル酸メラミン中のアミノ基又は水酸基のいくつかが他の置換基で置換されたものも用いることができる。これらのシアヌル酸又はイソシアヌル酸とメラミン系化合物との塩の中で、メラミンシアヌレートが最も好ましい。

さらに本発明の窒素含有難燃剤として用いることのできる、リン酸又はポリリン酸類とアンモニア又はメラミン系化合物との塩としては、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミンなどが挙げられる。

例えば、工業的に入手できるポリリン酸アンモニウムとしては、ポリリン酸アンモニウムをメラミン樹脂等で処理し、水に難溶性としたタイエンＳ［商標、太

平化学産業（株）製］、スミセーフP、スミセーフPM［以上、商標、住友化学工業（株）製］、Ｅｘｏｌｉｔ ４６２（商標、ヘキスト社製）、AMGARD MC（商標、アルブライト アンド ウイルソン社製）等を挙げることができる。

更に、ポリリン酸アンモニウムに他の補助成分を加えてより難燃効果を改良したＥｘｏｌｉｔ ＶＰ ＩＦＲ－２３（商標、ヘキスト社製）、ＳＰＩＮＦＬＡＭ ＭＦ８０／ＰＰ、ＳＰＩＮＦＬＡＭ ＭＦ８２／ＰＰ、ＳＰＩＮＦＬＡＭ ＭＦ８２／ＰＳ（以上、商標、モンテカチーニ社製）等も挙げることができる。

また、リン酸メラミンを構成するリン酸としては、具体的にはオルトリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸等が挙げられ、特にオルトリン酸を用いた付加物が好ましい。

ポリリン酸メラミンを構成するポリリン酸とはいわゆる縮合リン酸と呼ばれるものであり、鎖状ポリリン酸、環状ポリメタリン酸が挙げられる。これらポリリン酸の縮合度は通常３～５０であるが、本発明では、これら縮合度を特に制約しない。

本発明に用いることのできるポリリン酸系メラミンとは、メラミンと上記リン酸、ピロリン酸又はポリリン酸との実質的に等モルから形成されるメラミン付加物を意味し、一部酸官能基が一部遊離の状態にあってもよい。かかるメラミン付加物は例えば、メラミンと上記のリン酸との混合物を水スラリーとし、よく混合して両者の付加物を微粒子状に形成させた後、このスラリーを濾過、洗浄、乾燥し、得られた固形物を粉砕して得られる粉末である。メラミン付加物の粉末としては、粒径１００μｍ以下、好ましくは５０μｍ以下に粉砕した粉末を用いるのがよい。粒径０．５～２０μｍの粉末を用いると、高い難燃性を発現するばかりでなく成形品の強度が著しく高くなるので特に好ましい。

これらの窒素含有難燃剤は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物における各成分の割合は、（Ａ）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂が３０～９９重量部、（Ｂ－１）リン含有難燃剤及び（Ｂ－２）窒素含有化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の難燃剤が１～７０重量部の範囲が好ましい。更に好ましい範囲は

（A）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂が４０～９６重量部、（Ｂ－１）リン含有難燃剤及び（Ｂ－２）窒素含有化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の難燃剤が４～６０重量部である。（A）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂が３０重量部未満では成形加工性、機械的物性が損なわれる。また、（Ｂ－１）リン含有難燃剤及び（Ｂ－２）窒素含有化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の難燃剤が１重量部未満では難燃効果が充分でなく、７０重量部を超えると混練時分解ガスが発生したり、成形加工時に成形金型に汚染性物質が付着するなどの問題が生じ、また、機械的物性の著しい低下や、成形品外観の悪化の原因ともなる。

更に、本発明の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物において、難燃剤として（Ｂ－１）リン含有難燃剤の少なくとも一種と（Ｂ－２）窒素含有化合物の少なくとも一種を併用することにより難燃効果を高めることができる。この時、難燃剤全量に対する各難燃剤の割合はリン含有難燃剤（Ｂ－１）が３～７５重量%、窒素含有難燃剤（Ｂ－２）が２５～９７重量%であることが好ましい。更に好ましくは（A）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂３０～９８重量部、（Ｂ－１）リン含有難燃剤の少なくとも一種１～２５重量部、（Ｂ－２）窒素含有難燃剤の少なくとも一種１～４５重量部である。

次に、本発明で用いることのできる（C）無機充填剤について説明する。

本発明における無機充填材としては、目的に応じて、繊維状無機充填材、粉粒状無機充填材及び板状無機充填剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機充填剤を用いることができる。

繊維状無機充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウムウィスカー、ウォラストナイト、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物等の繊維状無機充填材が挙げられる。なお、無機充填材とともに、ポリアミド、フッ素樹脂、アクリル樹脂等の高融点有機質繊維状物質も併用することができる。

ここで、繊維状無機充填剤の平均繊維長（以下、「Ｌ」ともいう）、平均繊維径（以下、「Ｄ」ともいう）、及びアスペクト比（以下、「Ｌ／Ｄ」ともいう）

については、特に限定されないが、平均繊維長は機械的特性及び疲労特性の点から５０μｍ以上であることが好ましく、平均繊維径は５μｍ以上であることが好ましく、アスペクト比は１０以上であることが好ましい。

また、炭素繊維については、平均繊維長（Ｌ）が１００～７５０μｍ、平均繊維径（Ｄ）が３～３０μｍ、アスペクト比（Ｌ／Ｄ）が１０～１００であるものが好ましく用いられる。さらに、ウォラストナイトは、平均繊維長が１０～５００μｍ、平均繊維径が、３～３０μｍ、アスペクト比（Ｌ／Ｄ）が３～１００のものが好ましく用いられる。

粉粒状無機充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、クレー、硅藻土などの硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナなどの金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの金属の硫酸塩、その他、炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末が挙げられる。なお、タルク、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムについては平均粒径が０．１～１００μｍのものが最も好ましく用いられる。

板状無機充填材としてはタルク、マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられる。

本発明の無機充填材としては、機械的特性及び疲労特性の面からガラス繊維が最も好ましく用いられる。ガラス繊維は通常、ポリエステル樹脂に配合されるものであればよく、その種類等について特に制限はない。

また、無機充填材は一種のみ用いても、二種以上を併用してもよい。ガラス繊維とガラス繊維以外の無機充填材との併用、特にガラス繊維と粒状及び／又は板状無機充填剤との併用が、機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備させる上で好ましい。

（Ｃ）無機充填材の配合量は、（Ａ）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂３０～９９重量部、及び（Ｂ－１）リン含有難燃剤及び／又は（Ｂ－１）窒素含有難燃剤１～３０重量部の合計１００重量部に対して、（Ｃ）無機質強化材５～１５０重量部の範囲が好ましい。更に好ましい範囲は（Ｄ）無機質強化材１０～１

２０重量部である。

これらの無機充填剤は、特に表面処理を施したものが好ましく用いられる。表面処理は公知のカップリング剤やフィルム形成剤を用いて行われる。好ましく用いられるカップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤が挙げられる。またフィルム形成剤としては、エポキシ系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アクリル酸系ポリマー、及びこれらの混合物が好ましく用いられる。

本発明の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物には、上記のポリトリメチレンテレフタレート樹脂、難燃剤、無機充填材に加え、各種用途及び目的に応じて、その他の成分を適宜配合することができる。

本発明の樹脂組成物に結晶核剤を更に配合すると、より機械的強度の高い組成物が得られる。結晶核剤としては、一般に使用される公知のものでよく、有機物及び無機物のいずれも使用することができる。

また、本発明の樹脂組成物に、成形性改良剤を更に配合すると、より成形加工特性及び成形品外観に優れた難燃性樹脂組成物が得られる。成形性改良剤としては、リン酸エステル類、亜リン酸エステル類、高級脂肪酸類、高級脂肪酸金属塩類、高級アルコールと高級脂肪酸とのエステル類及び多価アルコールと高級脂肪酸とのエステル類等の高級脂肪酸エステル類、高級脂肪酸アミド化合物類、ポリアルキレングリコール又はその末端変性物類、低分子量ポリエチレン又は酸化低分子量ポリエチレン類、置換ベンジリデンソルビトール類、ポリシロキサン類、カプロラクトン類が挙げられるが、特に好ましいのは、高級脂肪酸類、高級脂肪酸金属塩類、高級脂肪酸エステル類である。

また、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、通常使用される紫外線吸収剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤、衝撃強度改良剤等の添加剤を配合することもできる。

さらに、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、熱可塑性樹脂を配合してもよい。熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン系樹脂（ゴム強化ポリスチレン、アクリロニトリルーブタジエンースチレン樹脂等）等が挙げ

られる。

本発明の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法は特に限定されないが、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、難燃剤、及び必要に応じて無機充填材、添加剤等の混合物を単軸又は多軸の押出機、ニーダー、ミキシングロール、バンバリーミキサー等の公知の溶融混練機を用いて、２００～４００℃の温度で溶融混練する方法を挙げることができる。特に、押出機を用いて溶融混練することが簡便で好ましい。

本発明の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物は、従来の樹脂組成物に比較し、機械的特性、耐薬品性、電気的特性、耐候性、耐熱老化性、耐加水分解性に加え、成形性、成形品外観が良好で成形品の反り変形が小さく、加えて難燃性に優れ、燃焼時に腐食性の高いハロゲン化水素ガスの発生がないため、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形等の公知の成形方法、特に射出成形によって、例えば、コネクター、コイルボビン、ブレーカー、ホルダー、プラグ、スイッチ等の電気電子部品、自動車部品、機械機構部品用等の各種成形品に成形される。

実施例

以下実施例で本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例に記載した試料の成形方法及び諸特性の評価方法は以下の通りである。

（試料の成形方法）

試料は、射出成形機を用いて成形した。装置は日精樹脂（株）製ＰＳ４０Ｅを用い、金型温度を９５℃、シリンダー温度を２５０℃に設定して成形品を得た。

（諸特性の評価方法）

（１）極限粘度［η］（ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物）

［η］（成形品）はオストワルド粘度計を用い、３５℃、純度９８％以上のｏ－クロロフェノール中に該樹脂を溶質／溶液＝１．００ｇ／ｄｌになるように溶解させ、その上澄み液を用いて比粘度ηｓｐを測定し、下記式により求めた。

［η］＝０．７１３×ηｓｐ／Ｃ＋０．１０８６

（ただし、C＝１．００g／ｄｌ）

（２）難燃性

米国UNDER WRITERS LABORATORIESで定められたＵＬ－９４Ｖの規格に従って、厚みが１／１６インチの試験片で測定した。

（３）曲げ弾性率（ＧＰａ）

ＡＳＴＭ　Ｄ７９０に準じて行った。

（４）曲げ強度（ＭＰａ）

ＡＳＴＭ　Ｄ７９０に準じて行った。

（５）反り変形性

厚み３ｍｍ、一辺１３０ｍｍの金型を用いて射出成形した平板を水平面に置き、水平面との最大隙間間隔を測定した。

（６）成形体外観

堀場製ハンディー光沢計ＩＧ３２０を用い、ＪＩＳ－Ｋ７１５０に準じてＧｓ６０℃を測定した。数値が７０以上の場合には○、７０未満の場合には×とした。

実施例及び比較例で用いた材料を以下に記す。

（Ａ）樹脂

ａ－１：ポリトリメチレンテレフタレート樹脂［η］＝０．９０（ＰＴＴ－１）

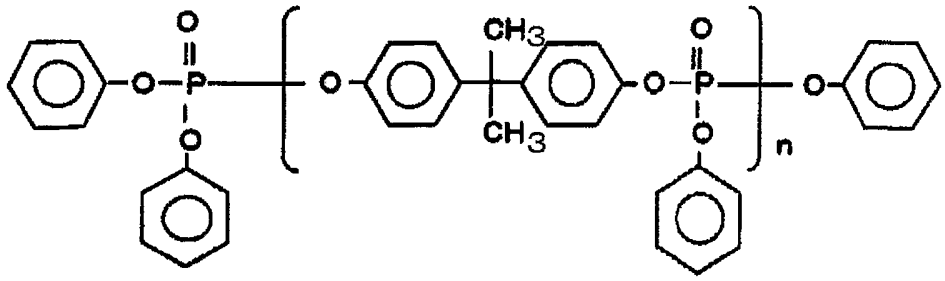
ａ－２：ポリトリメチレンテレフタレート樹脂［η］＝１．００（ＰＴＴ－２）

ａ－３：ポリブチレンテレフタレート樹脂（ＰＢＴ）、ポリプラスチックス（株）製 ジュラネックス ２００２（商標）

ａ－４：ポリエチレンテレフタレート樹脂（ＰＥＴ）、ユニチカ（株）製、ＮＥＨ－２０５

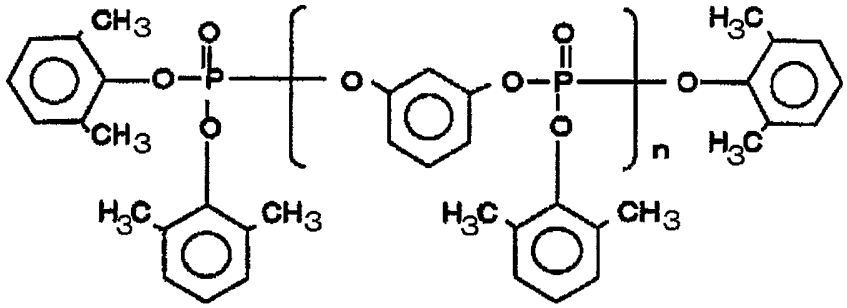
（Ｂ－１）リン含有難燃剤

ｂ－１：縮合リン酸エステル化合物



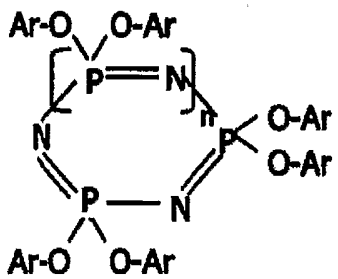
(8)

ｂ－２：縮合リン酸エステル化合物



(9)

ｂ－３：ホスファゼン化合物、日本曹達（株）製商品名Ｐ－３８００下記式（１０）で示されるフェノキシホスファゼンであり、ｎが１及び２の混合物（ここで、Ａｒはベンゼン環を示す）



(10)

（Ｂ－１）窒素含有難燃剤

ｂ－４：メラミンシアヌレート（平均粒径１．３μｍ）

ｂ－５：メレム（平均粒径１．８μｍ）

ｂ－６：ポリリン酸メラミン（平均粒径３μｍ）

（Ｃ）無機充填材

ｃ：ガラス繊維：旭ファイバーグラス社製ＦＴ１５３

実施例１～９及び比較例１～５

（A）ポリトリメ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、ポリエチレンテレフタレート樹脂、（Ｂ－１）リン含有難燃剤、（C）窒素含有難燃剤、（D）無機充填材を表１に示す配合割合で、ブレンダーを用いて予備混合後、二軸押出機（東芝機械製ＴＥＭ３５）を用いてシリンダー設定温度２５０℃、スクリュー回転数２００ｒｐｍの条件下で、溶融混練し、ストランド状に取り出し冷却後、カッターで造粒しペレットを得た。得られたペレットを前記した測定法によって諸特性を調べた。その結果を表１に示す。なお、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）を用いた比較例５においては射出成形の段階で離型不良等の成形性に問題を生じ、物性の評価をするに至らなかった。

表１

			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	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４	比較例５
組成（重量部）	(a-1)PTT 樹脂-1				40		45		35	40		70				
	(a-2)PTT 樹脂-2		50	55		35		40			65					
	(a-3)PBT 樹脂												50	40	35	
	(a-4)PET 樹脂															35
	(b-1)縮合リン酸エステル		20			15	10			5	15		20		15	15
	(b-2)縮合リン酸エステル								5							
	(b-3)ホスファゼン化合物			15				15								
	(b-4)メラミンシアヌレート					20			30						20	20
	(b-5)メレム							15								
	(b-6)ポリリン酸メラミン				30		15			25	20			30		
	(c-1)ガラス繊維		30	30	30	30	30	30	30	30	0	30	30	30	30	30
評価	曲げ弾性率	GPa	7.7	7.8	13.0	7.8	8.3	8.1	11.5	11.9	3.8	9.1	7.5	10.5	7.8	成形不可
	曲げ強度	MPa	170	175	120	130	150	135	175	180	110	206	175	120	120	成形不可
	反り変形	mm	2	2	1	1	1	1	1	1	2	2	6	5	6	成形不可
	成形体外観	(目視)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	成形不可
	難燃性	UL-94	V-2	V-2	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2 out	V-2 out	V-2 out	V-2 out	成形不可

産業上の利用の可能性

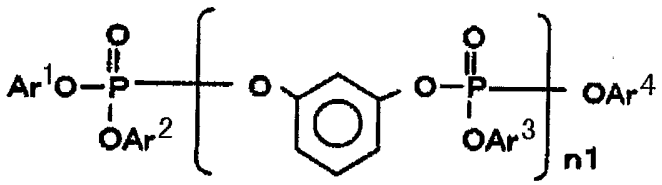
本発明の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物は、機械的特性、耐薬品性、電気的特性、耐候性、耐熱老化性、耐加水分解性に加え、成形性、成形品外観が良好で成形品の反り変形が小さく、加えて難燃性に優れ、燃焼時に腐食性の高いハロゲン化水素ガスの発生がない。したがって、コネクター、コイルボビン、ブレーカー、ホルダー、プラグ、スイッチ等の電気電子部品、自動車部品、機械機構部品用等に好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1．（A）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂３０～９９重量部及び、（B－1）リン含有難燃剤及び（B－2）窒素含有難燃剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の難燃剤１～７０重量部を含む難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

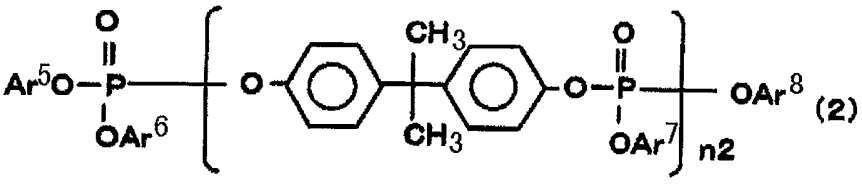
2．前記（B－1）リン含有難燃剤が、リン酸エステル化合物又は縮合リン酸エステル化合物である請求項１記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

3．前記（B－1）リン含有化合物が、一般式（1）



(1)

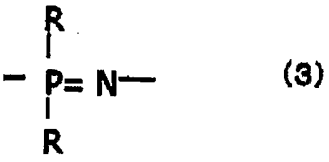
又は一般式（2）



(2)

（ここで、式（1）及び式（2）において、Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}及びＡｒ^{5}～Ａｒ^{8}はそれぞれ同一又は異なっていてもよく、フェニル基、又はハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を示す；ｎ１及びｎ２は数平均重合度を表す）で表される縮合リン酸エステル化合物である請求項２記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

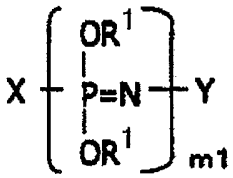
4．前記（B－1）リン含有難燃剤が、一般式（3）



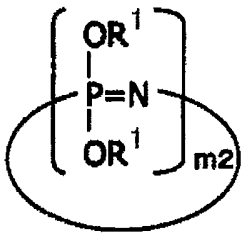
(3)

（ここで、式（３）において、Ｒは、同一又は異なっていてもよく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基又はアミノ基を示す）で表される繰り返し単位からなるホスファゼン化合物である請求項１記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

５．前記（Ｂ－１）リン含有化合物が、一般式（４）で表される直鎖状ホスファゼン及び／又は一般式（５）で表される環状ホスファゼン



(4)



(5)

（ここで、式（４）及び（５）において、ｍ１は３～１０００の整数、ｍ２は３～２５の整数、R^1、R^2は同一又は異なっていてもよく、炭素数１～６のアルキル基及びアリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種が置換したフェニル基、又は無置換フェニル基を示す；Ｘは基－Ｎ＝Ｐ（OR^1）$_3$又は基－Ｎ＝Ｐ（Ｏ）OR^1を示す；Ｙは基－Ｐ（OR^1）$_4$又は基－Ｐ（Ｏ）（OR^1）$_2$を示す）である請求項４記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

６．前記（Ｂ－２）窒素含有難燃剤が、メラミン系化合物又は、シアヌル酸若しくはイソシアヌル酸とメラミン系化合物との塩である請求項１～５のいずれか一項に記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

７．前記（Ｂ－２）窒素含有難燃剤が、リン酸又はポリリン酸類とアンモニア又はメラミン系化合物との塩から選ばれる請求項１～５のいずれか一項に記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

８．前記（Ｂ－２）窒素含有難燃剤がポリリン酸メラミンである請求項７記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

９．前記難燃剤が前記（Ｂ－１）リン含有難燃剤の少なくとも一種及び前記（Ｂ－２）窒素含有難燃剤の少なくとも一種を含む請求項１記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

１０．（Ａ）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂３０～９８重量部及び、難燃剤全量に対して３～７５重量％の（Ｂ－１）リン含有難燃剤の少なくとも一種と２５～９７重量％の（Ｂ－２）窒素含有難燃剤の少なくとも一種からなる難燃剤１～７０重量部を含む請求項９記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

１１．（Ａ）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂３０～９８重量部、（Ｂ－１）リン含有難燃剤の少なくとも一種１～２５重量部、（Ｂ－２）窒素含有難燃剤の少なくとも一種１～４５重量部を含む請求項１０記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

１２．（Ａ）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物３０～９９重量部、（Ｂ－１）リン含有難燃剤及び／又は（Ｂ－２）窒素含有難燃剤１～７０重量部の合計１００重量部に対して、さらに（Ｃ）無機質充填材を５～１５０重量部、含む請求項１記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

１３．前記（Ｃ）無機質充填材が、ガラス繊維である請求項１２記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物。

１４．請求項１～１３のいずれか一項に記載の難燃性ポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物からなる成形品。

１５．成形品が射出成形品である、請求項１４記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/08082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08L67/02, C08J5/00, C08K5/523, C08K5/5399, C08K7/14

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C08L67/00-67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

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 A	JP 2000-169681 A (Toray Industries, Inc.), 20 June, 2000 (20.06.00), Column 1, lines 2 to 8; column 22, line 48 to column 23, line 2 (Family: none)	1,12,14,15 2-11,13
A	EP 945478 A1 (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 29 September, 1999 (29.09.99), Page 33, line 25 to page 34, line 12 & JP 11-181429 A Column 1, lines 2 to 40	1-15
A	JP 8-302124 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 November, 1996 (19.11.96), Column 1, lines 2 to 11; column 5, line 35 to column 6, line 15 (Family: none)	1-15

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 November, 2002 (11.11.02)	26 November, 2002 (26.11.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP02／08082

A.　発明の属する分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl⁷ C08L 67／02、C08J 5／00、C08K 5／523、
C08K 5／5399、C08K 7／14

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl⁷ C08L 67／00－ 67／02

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　1926－2002年
日本国公開実用新案公報　1971－2002年
日本国登録実用新案公報　1994－2002年
日本国実用新案登録公報　1996－2002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	JP 2000－169681 A（東レ株式会社）2000．06．20、第1欄第2－8行、第22欄第48行－第23欄第2行（ファミリーなし）	1, 12, 14, 15
A		2-11, 13
A	EP 945478 A1（OTSUKA CHEMICAL COMPANY, LIMITED）1999．09．29、第33頁第25行－第34頁第12行 &JP 11－181429 A、第1欄第2－40行	1－15

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
11．11．02	26.11.02

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

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／０８０８２

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	ＪＰ　８－３０２１２４　Ａ（電気化学工業株式会社）１９９６．１１．１９、第１欄第２－１１行、第５欄第３５行－第６欄第１５行（ファミリーなし）	１－１５