

(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
2020年4月2日(02.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/067564 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 67/03 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/038468

(22) 国際出願日: 2019年9月30日(30.09.2019)

(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 2018-183368 2018年9月28日(28.09.2018) JP

(71) 出願人: ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP];
〒1088280 東京都港区港南二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 斎藤 樹 (SAITO Itsuki); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 牛島 隆二 (USHIJIMA Ryuji); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 五島 一也 (GOSHIMA Kazuya); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 園田・小林特許業務法人 (SONODA & KOBAYASHI INTELLECTUAL PROPERTY LAW); 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新宿三井ビル34階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FLAME RETARDANT POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a polybutylene terephthalate resin containing an alkali metal inorganic compound and having excellent flame retardancy. [Solution] The problem is solved by using a flame retardant polybutylene terephthalate resin composition characterized by including: a polybutylene terephthalate resin having a terminal carboxyl group content of 50 meq/kg or less; an alkali metal inorganic compound; a brominated epoxy-based flame retardant; and anti-mony trioxide, wherein the total content of an epoxy group in the overall composition is 0.010-0.020 mol/kg.

(57) 要約: 【課題】 アルカリ性の金属無機化合物を含有する、難燃性に優れたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を提供することを課題とする。【解決手段】 末端カルボキシル基量が50 meq/kg以下のポリブチレンテレフタレート樹脂と、アルカリ性の金属無機化合物と、臭素化エポキシ系難燃剤と、三酸化アンチモンとを含み、組成物全体におけるエポキシ基の総含有量が0.010 mol/kg以上、0.020 mol/kg以下であることを特徴とする、難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いることにより上記の課題を解決する。



WO 2020/067564 A1

明 細 書

発明の名称： 難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物、黒色異物抑制剤、黒色異物抑制方法、難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法、難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物から得られた成形品に関する。

背景技術

[0002] ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT樹脂）は、各種の電気的特性に優れるため、エンジニアリングプラスチックとして、電気・電子部品等の種々の用途に広く利用されている。これらの用途では、トラッキング等による発火を防ぐため、使用される材料には難燃性が要求されている。ポリブチレンテレフタレート樹脂は、それ自体では難燃性が不足するため、難燃剤を添加した難燃性樹脂組成物として使用されている。

[0003] 特許文献1には、臭素化エポキシ化合物系難燃剤の製造方法が紹介されている。この製造方法は、芳香核含有アルコール類のジグリシジルエーテル、多価フェノール類のジエーもしくはポリグリシジルエーテル、芳香族二塩基酸のジグリシジルエステル、アルキルフェノール類のモノグリシジルエーテル、ヒドロキシ安息香酸のモノグリシジルエーテルエステル、p-アミノフェノールの（ β -メチル）エピクロルヒドリン付加生成物、または芳香族ジエーもしくはポリアミン類などをベースとするポリグリシジルアミンなどの芳香族を有するエポキシ化合物、あるいはそれらの前駆体であるクロルヒドリン化合物に対して臭素添加による臭素化を行い、得られた臭素化ブロムヒドリン化合物または臭素化クロルヒドリン化合物を、アルカリ金属の水酸化物を用いて、脱臭化水素または脱塩化水素を経て閉環エポキシ化することを特徴としている。

[0004] 特許文献2には、エンジニアリング熱可塑性プラスチック用の臭素化エポ

キシ化合物系難燃剤が紹介されている。この難燃剤の分子量は7,000～50,000ダルトンであり、エポキシ当量は10,000 g/eqを超えることが好ましいとされている。

- [0005] また、エポキシ化合物の増粘については、分子量やエポキシ当量などが影響することは従来から知られていた。その増粘により生成する炭化物が成形品に混入する黒色異物（BS：Black Speck）を抑制するため、分子量やエポキシ当量の範囲を調整するということは従来からなされていた。例えば特許文献3では、エポキシ当量が600～1500 g/eqのエポキシ化合物を用いることにより、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の成形品における黒色異物の発生を抑制できることが紹介されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特公昭60-016952号公報
特許文献2：特許第5143419号公報
特許文献3：特許第6100983号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、アルカリ性の金属無機化合物を含有する、難燃性に優れたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、上記の課題を解決するための研究の過程において鋭意検討の結果、末端カルボキシル基量が50 meq/kg以下のポリブチレンテレフタレート樹脂と、アルカリ性の金属無機化合物と、三酸化アンチモンとを含み、組成物全体におけるエポキシ基の総含有量が0.010 mol/kg以上、0.020 mol/kg以下であることを特徴とする、難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いることにより上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明は以下の（１）～（９）に関する。

（１）末端カルボキシル基量が 50 meq/kg 以下のポリブチレンテレフタレート樹脂と、アルカリ性の金属無機化合物と、臭素化エポキシ系難燃剤と、三酸化アンチモンとを含み、組成物全体におけるエポキシ基の総含有量が 0.010 mol/kg 以上、 0.020 mol/kg 以下であることを特徴とする、難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

（２）アルカリ性の金属無機化合物がハイドロタルサイト及び／又はタルクである、（１）に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

（３）アルカリ性の金属無機化合物の含有量が、ポリブチレンテレフタレート樹脂 100 質量部に対し 0.01 質量部以上 25 質量部以下である、（１）又は（２）に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

（４）アルカリ性の金属無機化合物として、ポリブチレンテレフタレート樹脂 100 質量部に対し 0.01 質量部以上 5.0 質量部未満のハイドロタルサイトを含む、（３）に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

（５）アルカリ性の金属無機化合物として、ポリブチレンテレフタレート樹脂 100 質量部に対し 5.0 質量部以上 25 質量部以下のタルクを含む、（３）に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

（６）（１）から（５）のいずれか一項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物からなる黒色異物抑制剤。

（７）（１）から（５）のいずれか一項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いた黒色異物抑制方法。

（８）（１）から（５）のいずれか一項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法。

（９）（１）から（５）のいずれか一項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物から得られた成形品。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、アルカリ性の金属無機化合物を含有する、難燃性に優れ

たポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

[0012] [難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物]

以下、本実施形態の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の各成分の詳細を例を挙げて説明する。

[0013] (ポリブ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 (PBT樹脂) は、少なくともテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体 (C_{1-6} のアルキルエステルや酸ハロゲン化物等) を含むジカルボン酸成分と、少なくとも炭素原子数4のアルキレングリコール (1, 4-ブタンジオール) 又はそのエステル形成性誘導体 (アセチル化物等) を含むグリコール成分とを重縮合して得られるポリブチレンテレフタレート樹脂である。本実施形態において、ポリブチレンテレフタレート樹脂はホモポリブチレンテレフタレート樹脂に限らず、ブチレンテレフタレート単位を60モル%以上含有する共重合体であってもよい。

[0014] 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50 meq/kg以下であるが、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、30 meq/kg以下が好ましく、25 meq/kg以下がより好ましい。

[0015] ポリブチレンテレフタレート樹脂の固有粘度は本発明の目的を阻害しない範囲で特に制限されないが、0.60 dL/g以上1.2 dL/g以下であるのが好ましく、0.65 dL/g以上0.9 dL/g以下であるのがより好ましい。このような範囲の固有粘度のポリブチレンテレフタレート樹脂を用いる場合には、得られるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物が特に成形性に優れたものとなる。また、異なる固有粘度を有するポリブチレンテレフタレート樹脂をブレンドして、固有粘度を調整することもできる。例えば、固有粘度1.0 dL/gのポリブチレンテレフタレート樹脂と固有粘度0

、7 dL/g のポリブチレンテレフタレート樹脂とをブレンドすることにより、固有粘度0.9 dL/g のポリブチレンテレフタレート樹脂を調製することができる。ポリブチレンテレフタレート樹脂の固有粘度は、例えば、 α -クロロフェノール中で温度35℃の条件で測定することができる。

[0016] ポリブチレンテレフタレート樹脂の調製において、モノマー成分としてテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を用いる場合、例えば、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル等の C_{8-14} の芳香族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の C_{4-16} のアルカンジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の C_{5-10} のシクロアルカンジカルボン酸；これらのジカルボン酸成分のエステル形成性誘導体（ C_{1-6} のアルキルエステル誘導体や酸ハロゲン化物等）を用いることができる。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0017] これらのジカルボン酸成分の中では、イソフタル酸等の C_{8-12} の芳香族ジカルボン酸、及び、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の C_{6-12} のアルカンジカルボン酸がより好ましい。

[0018] ポリブチレンテレフタレート樹脂の調製において、モノマー成分として1,4-ブタンジオール以外のグリコール成分を用いる場合、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-オクタンジオール等の C_{2-10} のアルキレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール；シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールA等の脂環式ジオール；ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等の芳香族ジオール；ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド3モル付加体等の、ビスフェノールAの C_{2-4} のアルキレンオキサイド付加体；又はこれらの

グリコールのエステル形成性誘導体（アセチル化物等）を用いることができる。これらのグリコール成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0019] これらのグリコール成分の中では、エチレングリコール、トリメチレングリコール等の C_{2-6} のアルキレングリコール、ジエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール、又は、シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ジオール等がより好ましい。

[0020] ジカルボン酸成分及びグリコール成分の他に使用できるモノマー成分としては、例えば、4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4-カルボキシ-4'-ヒドロキシビフェニル等の芳香族ヒドロキシカルボン酸；グリコール酸、ヒドロキシカプロン酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン（ ϵ -カプロラクトン等）等の C_{3-12} ラクトン；これらのモノマー成分のエステル形成性誘導体（ C_{1-6} のアルキルエステル誘導体、酸ハロゲン化物、アセチル化物等）が挙げられる。

[0021] ポリブチレンテレフタレート樹脂の含有量は、樹脂組成物の全質量の30～90質量%であることが好ましく、40～80質量%であることがより好ましく、50～70質量%であることがさらに好ましい。

[0022] 本発明の臭素化エポキシ系難燃剤に用いられるエポキシ化合物は、1分子中にエポキシ基を1つ以上含有している。エポキシ化合物としては、熱安定性と耐加水分解性を高める観点から、芳香族エポキシ化合物を用いることが好ましい。芳香族エポキシ化合物の例としては、ビフェニル型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物などが挙げられる。またエポキシ化合物として、2種以上の化合物を任意に組み合わせ使用することも可能である。

[0023] 上記のエポキシ化合物のエポキシ当量は30,000g/当量（g/eq）以上であることが好ましく、32,000g/eq以上であることがより

好ましく、34,000g/eq以上であることがさらに好ましく、36,000g/eq以上であることがよりさらに好ましく、36,500g/eq以上であることが特に好ましい。エポキシ当量をこの範囲にすることにより、本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物から得られた成形品の外観を良好なものとすることができ、成形時の押出機や成形機のスクリーへの付着物の発生を抑制することができる。

[0024] (アルカリ性の金属無機化合物)

本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物に含有されるアルカリ性の金属無機化合物としては、層状ケイ酸塩が好ましい。層状ケイ酸塩としては、タルク、ハイドロタルサイトなどが好ましい。また、本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物に含有されるアルカリ性の金属無機化合物としては、金属酸化物も好ましい。金属酸化物としては、酸化マグネシウム、酸化亜鉛が好ましい。

[0025] 本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物においては、アルカリ性の金属無機化合物の含有量が、ポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対し0.01質量部以上25質量部以下であることが好ましい。また、アルカリ性の金属無機化合物としてハイドロタルサイトを用いる場合、その含有量はポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対し0.01質量部以上5.0質量部未満であることが好ましい。さらに、アルカリ性の金属無機化合物としてタルクを用いる場合、その含有量はポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対し5.0質量部以上25質量部以下であることが好ましい。

[0026] (エポキシ化合物)

本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物に用いられるエポキシ化合物は、1分子中にエポキシ基を1つ以上含有している。エポキシ化合物としては、熱安定性と耐加水分解性を高める観点から、芳香族エポキシ化合物を用いることが好ましい。芳香族エポキシ化合物の例としては、ビフェニル型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ化合物、フェノールノボラ

ック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物などが挙げられる。またエポキシ化合物として、2種以上の化合物を任意に組み合わせて使用することも可能である。

[0027] 本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物においては、組成物全体におけるエポキシ基の総含有量が 0.010 mol/kg 以上、 0.020 mol/kg 以下であるが、 0.012 mol/kg 以上、 0.018 mol/kg 以下であることが好ましく、 0.014 mol/kg 以上、 0.016 mol/kg 以下であることがより好ましい。

エポキシの総含有量をこの範囲にすることにより、本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物から得られた成形品の外観を良好なものとすることができ、成形時の押出機や成形機のスクリーへの付着物の発生を抑制することができる。また、本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物から得られた成形品の耐加水分解性を良好なものとするができる。

[0028] (難燃助剤)

本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、難燃助剤をさらに含有することが好ましい。難燃助剤としては特に限定されないが、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウムからなる群から選択される難燃助剤が好ましい。

[0029] (非晶性樹脂)

本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、非晶性樹脂をさらに含有することが好ましい。非晶性樹脂をさらに含有することにより、難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物から得られた成形品の反りを抑制することが可能である。非晶性樹脂としては、アクリロニトリルースチレン共重合体樹脂が好ましい。

[0030] (充填剤)

本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物には必要に応じて充填剤が使用される。このような充填剤は、機械的強度、耐熱性、寸法安定

性、電氣的性質等の性能に優れた性質を得るためには配合することが好ましく、特に剛性を高める目的で有効である。これは目的に応じて繊維状、粉粒状又は板状の充填剤が用いられる。

[0031] 繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、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、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、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などが挙げられる。なお、ポリアミド、フッ素樹脂、アクリル樹脂などの高融点の有機質繊維状物質も使用することができる。

[0032] 粉粒状充填剤としては、カーボンブラック、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、ウォラストナイトなどの珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、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、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。

[0033] また、板状無機充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種金属箔等が挙げられる。

[0034] 充填剤の種類は特に限定されず、1種又は複数種以上の充填剤を添加することができる。特に、チタン酸カリ繊維、マイカ、タルク、ウォラストナイトを使用することが好ましい。

[0035] 充填剤の添加量は特に規定されるものではないが、ポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対して200質量部以下が好ましい。充填剤を過剰に添加した場合は成形性に劣り靱性の低下が見られる。

[0036] (添加剤)

さらに本発明の組成物には、その目的に応じ、難燃性以外の所望の特性を付与するために、一般に熱可塑性樹脂等に添加される公知の物質を添加併用することができる。例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の安定剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、染料や顔料等の着色剤、可塑剤等いずれも配

合することが可能である。特に耐熱性を向上させるための酸化防止剤の添加は効果的である。

[0037] [黒色異物抑制剤、黒色異物抑制方法]

本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、黒色異物抑制剤として好適に用いることができる。また本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、黒色異物抑制方法に好適に用いることができる。

[0038] [難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法]

本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の形態は、粉粒体混合物であってもよいし、ペレット等の溶融混合物（溶融混練物）であってもよい。本発明の一実施形態のポリブ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るものではなく、当該技術分野で知られている設備及び方法を用いて製造することができる。例えば、必要な成分を混合し、1軸又は2軸の押出機又はその他の溶融混練装置を使用して混練し、成形用ペレットとして調製することができる。押出機又はその他の溶融混練装置は複数使用してもよい。また、全ての成分をホッパから同時に投入してもよいし、一部の成分はサイドフィード口から投入してもよい。

[0039] また、本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、真空乾燥（真空引き）により製造することが好ましい。真空乾燥には、一般的に用いられているエバポレーターや、オーブンなどを用いることができる。

[0040] [難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物から得られた成形品]

本発明の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物は、例えば、リレー、スイッチ、コネクタ、アクチュエータ、センサー、トランスボビン、端子台、カバー、スイッチ、ソケット、コイル、プラグ等の電気・電子部品、特に電源周り部品として好ましく使用できる。さらに、ECUボックス、コネクタボックス等の車載部品ケース・車載電装部品等の自動車部品の成形材料としても、好適に使用される。

[0041] この難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いて成形品を得る方法としては、特に限定はなく、公知の方法を採用することができる。例え

ば、難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を押出機に投入して熔融混練してペレット化し、このペレットを所定の金型を装備した射出成形機に投入し、射出成形することで作製することができる。

[0042] 上記の成形品の燃焼性UL 94規格に準拠した0.8mm tの燃焼性は、V-0であることが好ましい。燃焼性がV-0であることは、垂直に保持した試料の下端に10秒間ガスバーナーの炎を接炎させ、燃焼が30秒以内に止まったら、さらに10秒間接炎させ、以下の基準を満たすことにより確認できる。

- ・ いずれの接炎の後も、10秒以上燃焼を続ける試料がない。
- ・ 5個の試料に対する10回の接炎に対する総燃焼時間が50秒を超えない。
- ・ 固定用クランプの位置まで燃焼する試料がない。
- ・ 試料の下方に置かれた脱脂綿を発火させる燃焼する粒子を落下させる試料がない。
- ・ 2回目の接炎の後、30秒以上赤熱を続ける試料がない。

[0043] (実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

[0044] (1) 難燃性

表1に示す成分、組成(質量部)でドライブレンドした材料を、30mmφのスクリーを有する2軸押出機((株)日本製鋼所製)に供給して260℃で熔融混練し、得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物のペレットを、140℃で3時間乾燥させた後、シリンダー温度250℃、金型温度70℃にて射出成形し、UL 94に準拠し、厚さ1.6mmおよび0.8mmの試験片を作製して燃焼性を評価し、V-0を満たすものを「○」、満たさないものを「×」とした。結果を表1に示す。

[0045] (2) 滞留M I

難燃性の評価と同様にして得たポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の

ペレットのメルトフローレート ($\text{g}/10\text{min}$) を、ISO 1133-1 又は ISO 1133-2 に準拠し、 260°C 、荷重 2.16kg 、滞留時間 7 分、15 分、30 分、45 分で測定した。結果を表 1 に示す。

[0046] (3) スクリュー付着物

難燃性の評価と同様にして得たポリブチレンテレフタレート樹脂組成物のペレットを、 140°C で 3 時間乾燥させた後、以下の手順で熔融混練し、黒色付着物の量を目視観察し、付着物の発生が著しいものを「×」、比較的少ないものを「△」、少ないものを「○」、ほとんど見られないものを「◎」とした。結果を表 1 に示す。

手順 1：東洋精機社製ラボプラストミルを用いて、シリンダー温度 275°C 、スクリーン回転数 20rpm にて、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を 10 分間押し出す。

手順 2：シリンダー温度 275°C のままスクリーンを停止し、シリンダー内のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を 120 分間滞留させる。

手順 3：シリンダー温度 275°C 、スクリーン回転数 20rpm として、ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物にて 10 分間パージする。

手順 4：シリンダー温度 275°C 、スクリーン回転数 60rpm として、ポリエチレン樹脂にて 5 分間パージする。

手順 5：シリンダー温度 200°C 、スクリーン回転数 60rpm として、トーヨーカラー社製パージ材「リオクリン Z」にて 5 分間パージする。

手順 6：スクリーンを引き抜き、綿ネルで軽く拭き、パージ材を除去した後、スクリーンの黒色付着物の量を観察する。

[0047] (4) 耐加水分解性

難燃性の評価と同様にして得たポリブチレンテレフタレート樹脂組成物のペレットを、 140°C で 3 時間乾燥させた後、シリンダー温度 260°C 、金型温度 80°C にて ISO 3167 の引張り特性評価用試験片を射出成形し、ISO 527-1, 2 に準拠して引張強度試験を行った。次いで、上述の試験片を 121°C 、 2atm (飽和水蒸気圧) で 150 時間湿熱処理したもの

を用いて同様に引張強度試験を行い、湿熱処理前に対する引張強度の保持率を求め、引張強度保持率が50%以上の場合を「◎」、50%未満45%超の場合を「○」、45%未満40%超の場合を「△」、40%未満の場合を「×」として耐加水分解性を評価した。結果を表1に示す。

[0048]

[0049] 表 1 に記載の各成分の詳細は下記の通りである。

P B T 樹脂：ウィンテックポリマー株式会社製、末端カルボキシル基濃度 18 meq/kg 、固有粘度 0.88 dL/g のポリブチレンテレフタレート樹脂

A S 樹脂：N i n g b o L G Y o n g x i n g C h e m i c a l C o . , L t d . 社製、A S R E S I N 80HF

ガラス繊維：日本電気硝子株式会社製、E C S 0 3 T - 1 2 7（直径 $13\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ 3 mm ）

臭素化エポキシ系難燃剤 1：エポキシ当量 36800 g/eq 、重量平均分子量約 18000 の臭素化エポキシ化合物

臭素化エポキシ系難燃剤 2：エポキシ当量 19900 g/eq 、重量平均分子量約 23000 の臭素化エポキシ化合物

三酸化アンチモン：日本精鉱株式会社製、P A T O X - M

P T F E（滴下防止剤）：ポリテトラフルオロエチレン

B i s - A 型エポキシ樹脂：三菱化学株式会社製、j E R 1004K（エポキシ当量 925 g/eq ）

離型剤：ペンタエリスリトールテトラステアレート（日油株式会社製「ユニスター H 4 7 6」）

カーボンブラック：三菱化学株式会社製、M A 6 0 0 B

酸化防止剤：テトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] メタン (B A S F ジャパン株式会社製「イルガノックス 1010」)

アルカリ性化合物 1：ハイドロタルサイト（協和化学工業製「D H T - 4 A - 2」）

アルカリ性化合物 2：タルク（林化成株式会社製「タルカンパウダー P K N N」）

アルカリ性化合物 3：酢酸カリウム（大東化学株式会社製「酢酸カリ液 60」）

アルカリ性化合物 4 : 酸化マグネシウム (共和化学工業株式会社製「キョーワマグMF150」)

アルカリ性化合物 5 : 酸化亜鉛 (三井金属鉱業株式会社製)

アルカリ性化合物 6 : カルボジイミド化合物 (RASCHIG製「Stabilizer 9000」)

なお、カルボジイミド化合物はアルカリ性の金属無機化合物には該当しないが、便宜上アルカリ性化合物 6 として記載する。

[0050] 表 1 に示す通り、本願請求項 1 の構成を充足する実施例 1 ~ 13 の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物から得られた成形品は、いずれも外観が優れており、成形時においてスクリーへの付着物の顕著な発生は見られなかった。また、滞留 M I の変化とスクリー付着物の相関は見られなかった。

[0051] 一方、本願請求項 1 の範囲外である比較例 1 ~ 5 のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物から得られた成形品は、いずれも外観が優れておらず、成形時においてスクリーへの付着物が発生した。また、比較例 5 のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物から得られた成形品は、耐加水分解性が劣るものであった。

[0052] また、実施例 1 ~ 3、及び 7 から、アルカリ化合物としてハイドロタルサイトを添加する場合は、添加量がポリブチレンテレフタレート樹脂 100 質量部に対し、1.0 質量部以上である場合にスクリーへの付着物抑制面で有利となり、2.5 質量部以下である場合に耐加水分解性面で有利となっていた。

[0053] さらに、実施例 4 ~ 6 から、アルカリ化合物としてタルクを添加する場合は、添加量がポリブチレンテレフタレート樹脂 100 質量部に対し、10.0 質量部以上 15.0 質量部以下である場合に、スクリーへの付着物抑制と耐加水分解性がバランス良く向上されていた。

請求の範囲

- [請求項1] 末端カルボキシル基量が 50 meq/kg 以下のポリブチレンテレフタレート樹脂と、
- アルカリ性の金属無機化合物と、
- 臭素化エポキシ系難燃剤と、
- 三酸化アンチモンとを含み、
- 組成物全体におけるエポキシ基の総含有量が 0.010 mol/kg 以上、 0.020 mol/kg 以下であることを特徴とする、難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項2] アルカリ性の金属無機化合物がハイドロタルサイト及び／又はタルクである、請求項1に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項3] アルカリ性の金属無機化合物の含有量が、ポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対し 0.01 質量部以上 25 質量部以下である、請求項1又は2に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項4] アルカリ性の金属無機化合物として、ポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対し 0.01 質量部以上 5.0 質量部未満のハイドロタルサイトを含む、請求項3に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項5] アルカリ性の金属無機化合物として、ポリブチレンテレフタレート樹脂100質量部に対し 5.0 質量部以上 25 質量部以下のタルクを含む、請求項3に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1から5のいずれか一項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物からなる黑色異物抑制剤。
- [請求項7] 請求項1から5のいずれか一項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を用いた黑色異物抑制方法。

- [請求項8] 請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法。
- [請求項9] 請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の難燃性ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物から得られた成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/038468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L67/03 (2006.01) i, C08K3/22 (2006.01) i, C08K3/34 (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)

Int.Cl. C08L67/03, C08K3/22, C08K3/34

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/010337 A1 (WINTECH POLYMER LTD.) 19 January 2017 & US 2018/0201778 A1 & EP 3323854 A1 & CN 107849338 A & TW 201713719 A	1-9
A	WO 2014/199915 A1 (WINTECH POLYMER LTD.) 18 December 2014 & CN 105377983 A	1-9
A	WO 2014/069489 A1 (WINTECH POLYMER LTD.) 08 May 2014 & CN 104781342 A & TW 201430048 A & CN 109777049 A	1-9

☒ 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
28 November 2019 (28.11.2019)

Date of mailing of the international search report
10 December 2019 (10.12.2019)

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/JP2019/038468

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 2002-128998 A (TEIJIN LTD.) 09 May 2002 (Family: none)	1-9
A	JP 6-157873 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 07 June 1994 (Family: none)	1-9
A	JP 7-41651 A (OMRON CORP.) 10 February 1995 (Family: none)	1-9
A	JP 2008-115209 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 22 May 2008 (Family: none)	1-9
A	JP 2002-285002 A (SANKYO ORGANIC CHEM CO., LTD.) 03 October 2002 (Family: none)	1-9
A	JP 2007-100237 A (KANEKA CORP.) 19 April 2007 (Family: none)	1-9
A	CN 101275010 A (SHANGHAI KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 October 2008 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L67/03(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/34(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. C08L67/03, C08K3/22, C08K3/34

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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	WO 2017/010337 A1 (ウィンテックポリマー株式会社) 2017.01.19, & US 2018/0201778 A1 & EP 3323854 A1 & CN 107849338 A & TW 201713719 A	1-9
A	WO 2014/199915 A1 (ウィンテックポリマー株式会社) 2014.12.18, & CN 105377983 A	1-9
A	WO 2014/069489 A1 (ウィンテックポリマー株式会社) 2014.05.08, & CN 104781342 A & TW 201430048 A & CN 109777049 A	1-9

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

28.11.2019

国際調査報告の発送日

10.12.2019

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)

岡部 佐知子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4149

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 2002-128998 A (帝人株式会社) 2002. 05. 09, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 6-157873 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1994. 06. 07, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 7-41651 A (オムロン株式会社) 1995. 02. 10, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2008-115209 A (東レ株式会社) 2008. 05. 22, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-285002 A (三共有機合成株式会社) 2002. 10. 03, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2007-100237 A (株式会社カネカ) 2007. 04. 19, (ファミリーなし)	1-9
A	CN 101275010 A (SHANGHAI KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 2008. 10. 01, (ファミリーなし)	1-9