

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3900673号

(P3900673)

(45) 発行日 平成19年4月4日(2007.4.4)

(24) 登録日 平成19年1月12日(2007.1.12)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 101/12 (2006.01)

C O 8 L 101/12

C O 8 K 3/02 (2006.01)

C O 8 K 3/02

C O 8 K 3/22 (2006.01)

C O 8 K 3/22

C O 8 L 67/03 (2006.01)

C O 8 L 67/03

C O 8 L 77/12 (2006.01)

C O 8 L 77/12

請求項の数 11 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-119700

(22) 出願日 平成10年4月28日(1998.4.28)

(65) 公開番号 特開平11-310725

(43) 公開日 平成11年11月9日(1999.11.9)

審査請求日 平成15年9月30日(2003.9.30)

(73) 特許権者 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者 真壁 芳樹

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 北島 教雄

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 梅津 秀之

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

審査官 佐々木 秀次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

液晶性樹脂(A)と、融点が液晶性樹脂(A)の融点-5 以下である液晶性樹脂(B)の合計100重量部に対して赤燐0.01~30重量部を含有してなる難燃性樹脂組成物を製造する方法であって、まず、液晶性樹脂(B)100重量部に対して赤燐0.5~100重量部を含有してなる高濃度液晶性樹脂組成物(C)を熔融混練により製造し、その後、液晶性樹脂(A)100重量部に対して高濃度液晶性樹脂組成物(C)0.5~100重量部を熔融混練して所望の赤燐含有量に調整することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】

液晶性樹脂(B)の熔融混練時の粘度が液晶性樹脂(A)よりも低いことを特徴とする請求項1記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】

液晶性樹脂(A)および(B)のいずれかまたはいずれもが液晶性ポリエステルおよび/または液晶性ポリエステルアミドからなる液晶性樹脂である請求項1または2記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】

液晶性樹脂(A)および(B)のいずれかまたはいずれもがエチレンジオキシド単位を含有する液晶性ポリエステルおよび/またはエチレンジオキシド単位を含有する液晶性ポリエステルアミドからなる液晶性樹脂である請求項1~3いずれか1項記載の難燃性樹脂組

10

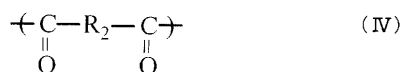
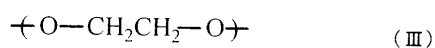
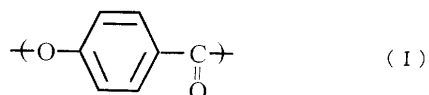
20

成物の製造方法。

【請求項 5】

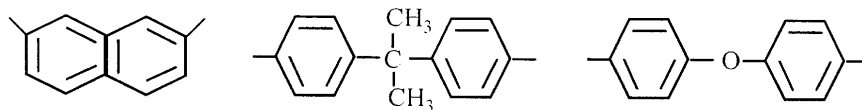
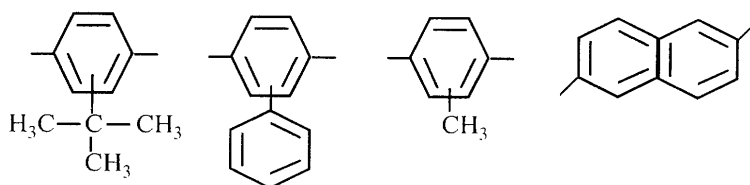
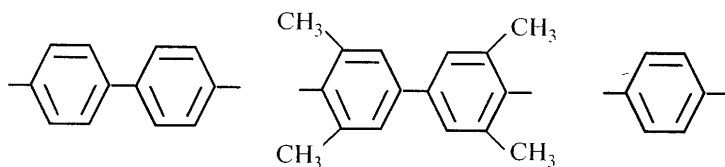
液晶性樹脂 (A) および (B) のいずれかまたはいずれもが下記構造単位 (I)、(II)、(III) および (IV) からなり、構造単位 (I) と (II) の合計が構造単位 (I) と (II) と (III) の合計に対して 60 ~ 95 モル %、構造単位 (III) が構造単位 (I) と (II) と (III) の合計に対して 40 ~ 5 モル % であり、構造単位 (I) と構造単位 (II) のモル比 [(I)/(II)] が 75 / 25 ~ 95 / 5 である液晶性ポリエステルである請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。

【化 1】



(ただし式中の R 1 は

【化 2】



から選ばれた 1 種以上の基を示し、R 2 は

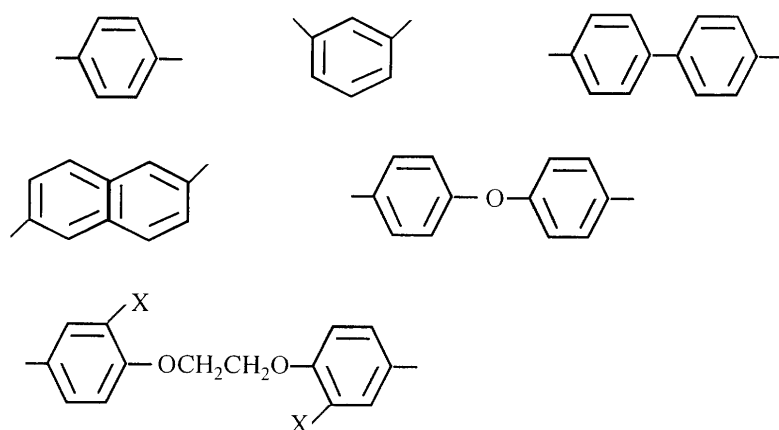
10

20

30

40

【化 3】



10

から選ばれた 1 種以上の基を示す。ただし式中 X は水素原子または塩素原子を示す。また構造単位 (IV) は構造単位 (II) と (III) の合計と実質的に等モルである。)

【請求項 6】

赤燐が不活性物質で被覆した赤燐である請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。

20

【請求項 7】

赤燐の平均粒径が 5 ~ 100 μm である請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】

赤燐 1 当量に対して酸化チタン 0.5 ~ 10 当量をさらに配合してなる請求項 1 ~ 7 いずれか 1 項記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】

液晶性樹脂 (A) 100 重量部に対して、充填材 1 ~ 200 重量部をさらに配合してなる請求項 1 ~ 8 いずれか 1 項記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 10】

高濃度液晶性樹脂組成物 (C) を製造する際に二軸押出機を使用して溶融混練することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。

30

【請求項 11】

液晶性樹脂 (A) と高濃度液晶性樹脂組成物 (C) を溶融混練する際に二軸押出機を使用することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気・電子部品、OA・AV 部品などとして有用な難燃性と耐熱性、耐加水分解性、色調に優れた難燃性樹脂組成物の製造方法に関するものである。

40

【0002】

【従来の技術】

プラスチックの高性能化の要求に対して、種々の新規性能を有するポリマーが数多く開発されているが、中でも分子鎖の平行な配列を特徴とする溶融時に光学異方性を示す液晶性樹脂が優れた流動性と寸法安定性、機械物性を有する点で注目されている。液晶性樹脂はその分子構造から難燃性の高い樹脂であるが、近年安全に対する要求の高まりから難燃性の規制が厳しくなると液晶性樹脂にも難燃剤を添加する必要がでてきた。ところが、粉末状の赤燐を液晶性樹脂に添加する場合、液晶性樹脂の粘度が非常に低いために赤燐の分散が十分でなく、色調などの表面外観が悪くなるばかりでなく、難燃性も悪くなることがわ

50

かった。

【 0 0 0 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は上述の問題を解決し、赤燐が均一に分散し色調などの表面外観と難燃性に優れた液晶性樹脂組成物の製造方法を得ることを課題とする。

【 0 0 0 4 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【 0 0 0 5 】

即ち、本発明は

(1) 液晶性樹脂 (A) と、融点が液晶性樹脂 (A) の融点 - 5 以下である液晶性樹脂 (B) の合計 1 0 0 重量部に対して赤燐 0 . 0 1 ~ 3 0 重量部を含有してなる難燃性樹脂組成物を製造する方法であって、まず、液晶性樹脂 (B) 1 0 0 重量部に対して赤燐 (B) 0 . 5 ~ 1 0 0 重量部を含有してなる高濃度液晶性樹脂組成物 (C) を熔融混練により製造し、その後、液晶性樹脂 (A) 1 0 0 重量部に対して高濃度液晶性樹脂組成物 (C) 0 . 5 ~ 1 0 0 重量部を熔融混練して所望の赤燐含有量に調整することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

【 0 0 0 6 】

【 発明の実施の形態 】

本発明で用いる液晶性樹脂 (A) 、液晶性樹脂 (B) とは、熔融時に異方性を形成し得る樹脂であり、液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミド、液晶ポリエステルカーボネート、液晶ポリエステルエラストマーなどが挙げられ、なかでも液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミドなどが好ましく用いられる。

【 0 0 0 7 】

上記液晶性ポリエステルとしては、芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、エチレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成するポリエステルを挙げることができ、液晶性ポリエステルアミドとしては、上記構造単位と芳香族イミノカルボニル単位、芳香族ジイミノ単位、芳香族イミノオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成するポリエステルアミドを挙げることができる。

【 0 0 0 8 】

芳香族オキシカルボニル単位としては、例えば、p - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸から生成した構造単位、芳香族ジオキシ単位としては、例えば、4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、t - ブチルハイドロキノンから生成した構造単位、芳香族ジカルボニル単位としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸から生成した構造単位、芳香族イミノオキシ単位としては、例えば、4 - アミノフェノールから生成した構造単位が挙げられる。

【 0 0 0 9 】

本発明においては、(A) および (B) 成分のうちいずれか一方、あるいはいずれもがエチレンジオキシ単位を含有する液晶性ポリエステルであることが好ましく、さらに好ましくは下記構造単位 (I) 、(III) 、(IV) あるいは (I) 、(II) 、(III) 、(IV) の構造単位からなるポリエステルであり、最も好ましいのは (I) 、(II) 、(III) 、(IV) の構造単位からなるポリエステルである。

【 0 0 1 0 】

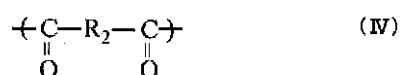
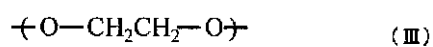
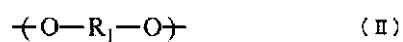
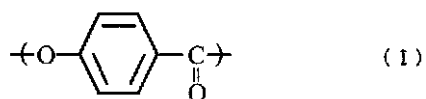
【 化 4 】

10

20

30

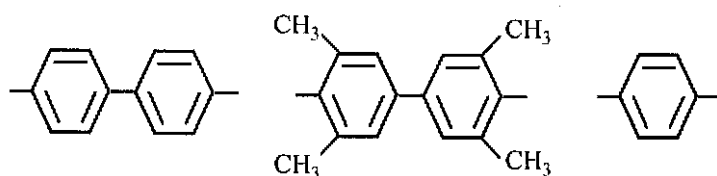
40



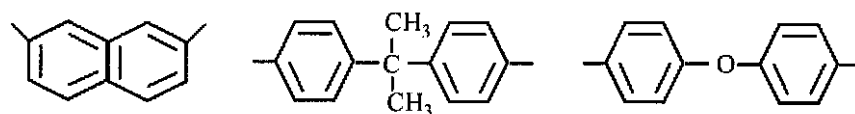
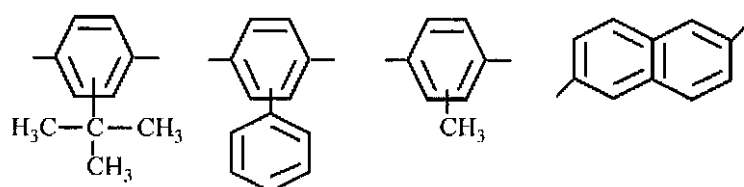
10

(ただし式中の R_1 は

【化5】



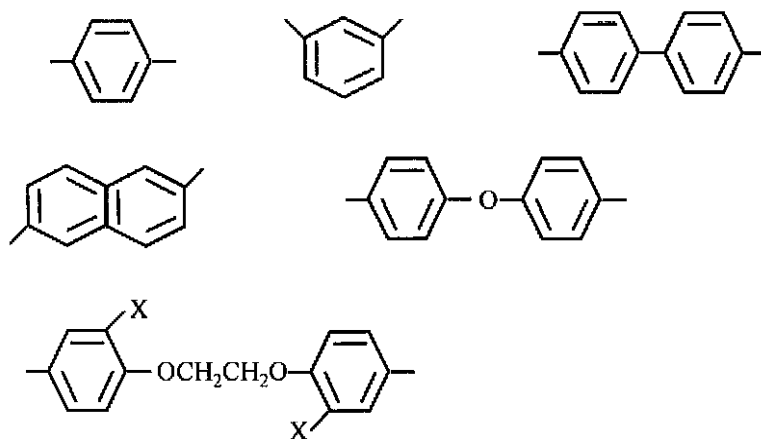
20



30

から選ばれた一種以上の基を示し、 R_2 は

【化6】



40

から選ばれた一種以上の基を示す。また、式中 X は水素原子または塩素原子を示し、構造単位 (II) および (III) の合計と構造単位 (IV) は実質的に等モルである。)

【0011】

50

上記構造単位(I)はp-ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステルの構造単位であり、構造単位(II)は4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、t-ブチルハイドロキノン、フェニルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルから選ばれた一種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物から生成した構造単位を、構造単位(III)はエチレングリコールから生成した構造単位を、構造単位(IV)はテレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸および4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸から選ばれた一種以上の芳香族ジカルボン酸から生成した構造単位を各々示す。これらのうちR₁が

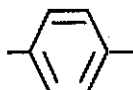
10

【化7】



であり、R₂が

【化8】



20

であるものが特に好ましい。

【0012】

本発明に好ましく使用できる液晶性ポリエステルは、上記構造単位(I)、(III)、(IV)または(I)、(II)、(III)、(IV)からなる共重合体であり、上記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)の共重合量は任意である。しかし、流動性の点から次の共重合量であることが好ましい。

【0013】

すなわち、上記構造単位(I)、(III)、(IV)からなる共重合体の場合は、上記構造単位(I)は構造単位(I)および(III)の合計に対して30~95モル%が好ましく、40~95モル%がより好ましい。また、構造単位(IV)は構造単位(III)と実質的に等モルである。

30

【0014】

一方、上記構造単位(I)、(II)、(III)、(IV)からなる共重合体の場合は、耐熱性、難燃性および機械的特性の点から上記構造単位(I)および(II)の合計は構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して60~95モル%が好ましく、80~92モル%がより好ましい。また、構造単位(III)は構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して40~5モル%が好ましく、20~8モル%がより好ましい。また、構造単位(I)と(II)のモル比[(I)/(II)]は耐熱性と流動性のバランスの点から好ましくは75/25~95/5であり、より好ましくは78/22~93/7である。また、構造単位(IV)は構造単位(II)および(III)の合計と実質的に等モルである。

40

【0015】

また液晶性ポリエステルアミドとしては、上記構造単位(I)~(IV)以外にp-アミノフェノールから生成したp-イミノフェノキシ単位を含有した異方性熔融相を形成するポリエステルアミドが好ましい。

【0016】

上記好ましく用いることができる液晶性ポリエステル、液晶性ポリエステルアミドは、上記構造単位(I)~(IV)を構成する成分以外に3,3'-ジフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸など

50

の脂環式ジカルボン酸、クロルヒドロキノン、3,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,4'-ジヒドロキシビフェニル等の芳香族ジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族、脂環式ジオールおよびm-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびp-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸などを本発明の目的を損なわない程度の少割合の範囲でさらに共重合せしめることができる。

【0017】

本発明における液晶性樹脂の製造方法は特に制限はなく、例えば液晶性ポリエステル、液晶性ポリエステルアミドの製造方法は、公知のポリエステルあるいはポリエステルアミドの重縮合法に準じて製造できる。

【0018】

例えば、上記好ましく用いられる液晶性ポリエステルの製造において、次の製造方法が好ましく挙げられる。

【0019】

(1) p-アセトキシ安息香酸、4,4'-ジアセトキシビフェニル、ジアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化物とテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸およびポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルのポリマ、オリゴマまたはビス(4-ヒドロキシエチル)テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス(4-ヒドロキシエチル)エステルから脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

【0020】

(2) p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、無水酢酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルのポリマ、オリゴマまたはビス(4-ヒドロキシエチル)テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス(4-ヒドロキシエチル)エステルとを脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

【0021】

(3) (1)または(2)の製造方法において出発原料の一部に特開平3-59024号公報のように1,2-ビス(4-ヒドロキシベンゾイル)エタンを用いる方法。

【0022】

重縮合反応に使用する触媒としては、液晶性樹脂の重縮合触媒として公知のものを使用することができる。また、公知の熱安定剤、酸化防止剤を重合時に添加することができる。熱安定剤、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノールなどの有機化合物や亜硫酸や亜リン酸、次亜リン酸などの無機金属塩が挙げられるが、なかでも次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カルシウムが好ましい。

【0023】

本発明において用いられる液晶性樹脂は、ペンタフルオロフェノール中で対数粘度を測定することが可能なものもあり、その際には0.1g/dlの濃度で60℃で測定した値で0.3以上が好ましく、構造単位(III)を含む場合は0.5~3.0dl/g、構造単位(III)を含まない場合は1.0~15.0dl/gが特に好ましい。

【0024】

また、本発明における液晶性樹脂の熔融粘度は1~2,000Pa・sが好ましく、特に2~1,000Pa・sがより好ましい。なお、熔融粘度は融点+10℃、剪断速度1000/sのときの値であり、融点は、例えば、パーキン・エルマー社製DSCを用いて昇温速度20℃/分で測定したときの融解ピークの温度として測定することができるものである。

【0025】

本発明において、液晶性樹脂(A)および(B)は異なる液晶性樹脂であり、異なる例としては、液晶性樹脂を構成する構造単位の種類、組合せ等が異なる場合、構造単位は同一

10

20

30

40

50

であって、共重合割合が異なる場合あるいは構造単位および共重合割合が同一であって、重合度が異なる場合等のいずれであってもよい。

【0026】

本発明においては、例えば液晶性樹脂(B)の溶融混練時の粘度が液晶性樹脂(A)の粘度よりも低くなるよう(A)および(B)を選択することが好ましい。溶融混練時の粘度とは、液晶性樹脂(A)に対して高濃度液晶性樹脂組成物(C)を溶融混練して所望の赤燐含有量の難燃性樹脂組成物を製造するときの溶融粘度である。液晶性樹脂の溶融混練時の粘度の目安としては、高化式フロースターを用いて液晶性樹脂(A)の融点+10で切断速度1000/秒の溶融粘度(Pa・s)で比較することができる。溶融粘度の測定法の代表例としては、(株)島津製作所製高化式フロースターCFT-500を使用し、ノズル径0.5mm×10mmで融点+10で測定し、切断速度1000/秒で測定する方法が挙げられる。このように液晶性樹脂(A)よりも溶融混練時の粘度の低い液晶性樹脂(B)を使用した高濃度液晶性樹脂組成物を用いることにより、赤燐の分散性がさらに向上し、難燃性、色調が向上する。

10

【0027】

また、液晶性樹脂(B)の融点は液晶性樹脂(A)の融点-5以下であるが、融点-10以下となるよう(A)および(B)を選択することが好ましい。このように液晶性樹脂(B)を使用した高濃度液晶性樹脂組成物(C)を用いることにより、赤燐の分散性がさらに向上し、難燃性、色調が向上する。

【0028】

20

本発明で使用される赤燐は、そのままでは不安定であり、また、水に徐々に溶解したり、水と徐々に反応する性質を有するので、これを防止する処理を施したものが好ましく用いられる。このような赤燐の処理方法としては、特開平5-229806号公報に記載の赤燐の粉碎を行わず、赤燐表面に水や酸素との反応性が高い破砕面を形成させずに赤燐を微粒子化する方法、赤燐に水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムを微量添加して赤燐の酸化を触媒的に抑制する方法、赤燐をパラフィンやワックスで被覆し、水分との接触を抑制する方法、-カプロラクタムやトリオキサンと混合することにより安定化させる方法、赤燐をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法、赤燐を銅、ニッケル、銀、鉄、アルミニウムおよびチタンなどの金属塩の水溶液で処理して、赤燐表面に金属リン化合物を析出させて安定化させる方法、赤燐を水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化チタン、水酸化亜鉛などで被覆する方法、赤燐表面に鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、スズなどで無電解メッキ被覆することにより安定化させる方法およびこれらを組合せた方法が挙げられるが、好ましくは、赤燐の粉碎を行わずに赤燐表面に破砕面を形成させずに赤燐を微粒子化する方法、赤燐をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法、赤燐を水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化チタン、水酸化亜鉛などで被覆することにより安定化させる方法であり、特に好ましくは、赤燐表面に破砕面を形成させずに赤燐を微粒子化する方法、赤燐をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法である。これらの熱硬化性樹脂の中で、フェノール系熱硬化性樹脂、エポキシ系熱硬化性樹脂で被覆された赤燐が耐湿性の面から好ましく使用することができ、特に好ましくはフェノール系熱硬化性樹脂で被覆された赤燐である。

30

40

【0029】

赤燐の平均粒径は色調などの表面外観の点から5μm以上、難燃性の点から100μm以下、すなわち5~100μmが好ましく、より好ましくは10~50μmである。かかる平均粒径は、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置により測定することが可能である。粒度分布測定装置には、湿式法と乾式法があるが、いずれを用いてもかまわない。湿式法の場合は、赤燐の分散媒として、水を使用することができる。そのとき、アルコールや中性洗剤により赤燐の表面処理を行ってもよい。また、分散剤として、ヘキサメタリン酸

50

ナトリウムやピロリン酸ナトリウムなどのリン酸塩を使用することも可能である。また、分散装置として超音波バスを使用することも可能である。

【0030】

本発明で使用される赤燐の熱水中で抽出処理した時の導電率（ここで導電率は赤燐 5 g に純水 100 mL を加え、オートクレーブ中、121 で 100 時間抽出処理し、赤燐ろ過後のろ液を 250 mL に希釈して測定することができる）は、得られる成形品の、難燃性、耐湿性、機械的強度、耐トラッキング性および非着色性の点から通常 0.1 ~ 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、好ましくは 0.1 ~ 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、さらに好ましくは 0.1 ~ 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ である。

【0031】

また、本発明で使用される赤燐のホスフィン発生量（ここでホスフィン発生量は、赤燐 5 g を窒素置換した内容量 500 mL の例えば試験管などの容器に入れ、10 mmHg に減圧後、280 で 10 分間加熱処理し、25 に冷却し、窒素ガスで試験管内のガスを希釈して 760 mmHg に戻したのちホスフィン（リン化水素）検知管を用いて測定し、つぎの計算式で求める。ホスフィン発生量（ppm）= 検知管指示値（ppm）× 希釈倍率）は、得られる組成物の発生ガス量、押出し、成形時の安定性、熔融滞留時機械的強度、成形品の表面外観性、成形品による端子腐食、成形品の耐湿性などの点から通常 100 ppm 以下のものが用いられ、好ましくは 50 ppm 以下、さらに好ましくは 20 ppm 以下である。

【0032】

このような好ましい赤燐粒径、導電率およびホスフィン発生量を示す市販品の赤燐としては、燐化学工業（株）製“ノーバエクセル”140、“ノーバエクセル”F5 が挙げられる。

【0033】

本発明で製造する難燃性樹脂組成物における赤燐の含有量は、液晶性樹脂（A）と液晶性樹脂（B）の合計 100 重量部に対して 0.01 ~ 30 重量部であり、より好ましくは 0.05 ~ 3 重量部である。少なすぎると難燃性が得られず、多すぎると表面外観が低下するとともに機械物性も低下する。

【0034】

本発明の難燃性樹脂組成物はさらに赤燐の安定剤として金属酸化物を添加することにより、押出し、成形時の安定性や強度、耐熱性、成形品の端子腐食性などを向上させることができる。このような金属酸化物の具体例としては、酸化カドミウム、酸化亜鉛、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化スズおよび酸化チタンなどが挙げられるが、なかでも酸化カドミウム、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化チタンが好ましく、より好ましくは酸化第一銅、酸化第二銅、酸化チタン、特に好ましくは酸化チタンである。特に酸化チタンは押出し、成形時の安定性や強度、耐熱性、成形品の端子腐食性の他に、得られる樹脂組成物の非着色性や赤燐の分散性を向上させる効果を有する。

【0035】

金属酸化物の添加量は赤燐 1 当量に対して 0.5 ~ 10 当量が好ましく、より好ましくは 1 ~ 5 当量である。酸化チタンの添加方法はどのような方法でもよいが、酸化チタンの粉体と赤燐を混合機などで混ぜ合わせた後、液晶性樹脂（B）と熔融混練させる方法が好ましい。

【0036】

また本発明の難燃性樹脂組成物は、薄肉成形品の難燃性をより向上させるために、さらにフッ素系樹脂を添加することができる。そのようなフッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、（テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン）共重合体、（テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル）共重合体、（テトラフルオロエチレン/エチレン）共重合体、（ヘキサフルオロプロピレン/プロピレン）共重合体、ポリビニリデンフルオライド、（ビニリデンフル

10

20

30

40

50

オリイド／エチレン）共重合体などが挙げられるが、中でもポリテトラフルオロエチレン、（テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル）共重合体、（テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン）共重合体、（テトラフルオロエチレン／エチレン）共重合体、ポリビニリデンフルオリドが好ましく、特に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）共重合体が好ましい。

【 0 0 3 7 】

フッ素系樹脂の添加量は機械物性、成形性の面から液晶ポリエステル樹脂（Ａ）１００重量部に対して通常０．０１～１０重量部であり、好ましくは０．１～５重量部、さらには好ましくは０．２～３重量部である。

【 0 0 3 8 】

本発明の難燃性樹脂組成物は、さらに充填材を配合することが可能である。充填材としては、ガラス繊維、石英ガラス繊維、ＰＡＮ系やピッチ系の炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、液晶ポリエステル繊維、チタン酸カリウムウイスキー繊維、チタン酸バリウムウイスキー繊維、ホウ酸アルミニウムウイスキー繊維、窒化ケイ素ウイスキー繊維、石膏繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維、スチール繊維、セラミック繊維、ボロンウイスキー繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウールなどの繊維状の充填材、グラファイト、マイカ、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、ワラストナイト、二硫化モリブデン等の粉状、粒状あるいは板状の充填材が挙げられる。これらの充填材はシラン系、チタネート系などのカップリング剤、その他の表面処理剤で処理されたものを用いてもよい。

【 0 0 3 9 】

充填材の含有量は液晶性樹脂（Ａ）１００重量部に対して１～２００重量部が好ましく、より好ましくは１０～１００重量部である。

【 0 0 4 0 】

本発明にはさらに有機臭素化物や燐化合物などの公知の赤燐以外の難燃剤を使用することができる。有機臭素化物としては通常難燃剤として使用される有機臭素化合物を含み、特に臭素含量２０重量％以上のものが好ましい。具体例としてはヘキサブromoベンゼン、ペンタブromoトルエン、ヘキサブromoビフェニル、デカブromoビフェニル、ヘキサブromoシクロデカン、デカブromoジフェニルエーテル、オクタブromoジフェニルエーテル、ヘキサブromoジフェニルエーテル、ビス（ペンタブromoフェノキシ）エタン、エチレン・ビス（テトラブromoフタルイミド）、テトラブromoビスフェノールＡなどの低分子量有機臭素化合物、臭素化ポリカーボネート（例えば臭素化ビスフェノールＡを原料として製造されたポリカーボネートオリゴマーあるいはそのビスフェノールＡとの共重合体）、臭素化エポキシ化合物（例えば臭素化ビスフェノールＡとエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジエポキシ化合物や臭素化フェノール類とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるものエポキシ化合物）、ポリ（臭素化ベンジルアクリレート）、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノールＡ、塩化シアヌルおよび臭素化フェノールの縮合物、臭素化ポリスチレン（ポリ臭素化スチレンを含む）、架橋臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリ－メチルスチレンなどのハロゲン化されたポリマーやオリゴマーあるいは、これらの混合物が挙げられ、なかでもエチレンビス（テトラブromoフタルイミド）、臭素化エポキシオリゴマーまたはポリマー、臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルおよび臭素化ポリカーボネートが好ましく、臭素化ポリスチレンが最も好ましく使用できる。

【 0 0 4 1 】

更に、本発明の液晶性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない程度の範囲で、酸化防止剤および熱安定剤（例えば、ヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など）、紫外線吸収剤（たとえばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、ポリエチ

10

20

30

40

50

レンおよびポリエチレンワックスなど)、染料(たとえばニトロシンなど)および顔料(たとえば硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど)を含む着色剤、エポキシ化合物などの相溶化剤、可塑剤、帯電防止剤、結晶核剤、難燃剤、難燃助剤などの通常の添加剤を添加して、所定の特性を付与することができる。

【0042】

本発明の難燃性樹脂組成物の製造方法は、まず、液晶性樹脂(A)と、融点が液晶性樹脂(A)の融点-5以下である液晶性樹脂(B)に赤燐を含有してなる高濃度液晶性樹脂組成物(C)を熔融混練により製造したものをを用いることが特徴である。高濃度液晶性樹脂組成物(C)は液晶性樹脂(B)100重量部に対して赤燐を0.5~100重量部、より好ましくは1~20重量部含有してなるように調整する。赤燐量が少なすぎると生産効率が悪くなるだけでなく、赤燐の分散性が悪くなり難燃性、表面外観が低下し、多すぎると難燃性樹脂組成物を製造する際の高濃度液晶性樹脂組成物の添加量が少なくなるために分散不良を起こし、難燃性、表面外観が低下する。

10

【0043】

本発明の高濃度液晶性樹脂組成物(C)は液晶性樹脂(B)と赤燐を熔融混練することにより製造するが、熔融混練には公知の方法を用いることができる。たとえば、パンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、熔融混練して組成物とすることができる。

【0044】

好ましい方法としては、二軸押出機を使用し、液晶性樹脂(B)および赤燐あるいはさらに酸化チタンを元込めにして熔融混練する方法が挙げられる。

20

【0045】

本発明の難燃性樹脂組成物の製造方法は、液晶性樹脂(A)に対して上記のようにして製造した高濃度液晶性樹脂組成物(C)を熔融混練して所望の赤燐含有量に調整することが特徴である。難燃性樹脂組成物は液晶性樹脂(A)100重量部に対して高濃度液晶性樹脂組成物(C)を0.5~100重量部、より好ましくは1~20重量部含有してなるように調整する。(C)の量が少なすぎると生産効率が悪くなるだけでなく、赤燐の分散性が悪くなり難燃性、表面外観が低下し、多くしすぎると高濃度液晶性樹脂組成物(C)の赤燐含有量を少なくするため分散不良を起こし、難燃性、表面外観が低下する。

【0046】

本発明の難燃性樹脂組成物は液晶性樹脂(A)と高濃度液晶性樹脂組成物(C)を熔融混練することにより製造するが、熔融混練には公知の方法を用いることができる。たとえば、パンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、熔融混練して組成物とすることができる。

30

【0047】

好ましい方法としては、二軸押出機を使用し、液晶性樹脂(A)および高濃度液晶性樹脂組成物(C)などを元込めにして液晶性樹脂を溶融させたところに、充填材などをサイドフィーダーにより供給し、混練する方法が挙げられる。二軸押出機のスクリュアレンジとしては、充填材をできるだけ折損しないようにサイドフィーダー供給部以降の練りはあまり強くしないことが望ましい。

40

【0048】

なお、フッ素系樹脂、充填剤、赤燐以外の難燃剤あるいは添加剤を配合する場合の方法は熔融混練することが好ましく、具体的には、高濃度液晶性樹脂組成物(C)を製造する際に同時に熔融混練する方法、高濃度液晶性樹脂組成物(C)と液晶性樹脂(A)を熔融混練する際同時に熔融混練する方法、あるいは高濃度液晶性樹脂組成物(C)と液晶性樹脂(A)を熔融混練した後、それと上記赤燐以外の難燃剤、添加剤と熔融混練する方法等いずれでもよい。熔融混練には公知の方法を用いることができる。たとえば、パンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、熔融混練して組成物とすることができる。

【0049】

50

かくしてなる本発明の難燃性樹脂組成物は、優れた成形性を有し、通常の成形方法（射出成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、インジェクションプレス成形など）により、三次元成形品、シート、容器パイプなどに加工することができ、特に射出成形により得られた精密成形品に有効である。

【0050】

本発明の難燃性樹脂組成物は各種ギア、各種ケース、センサー、LEDランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケーススイッチコイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、光コネクタ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶ディスプレイ部品、FDD 10 キャリッジ、FDDシャーシ、HDD部品、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、分離爪、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタ 20 ネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、ライトディヤール用ポテンショメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアークノズルスノーケル、インターマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキパッド摩耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター 30 ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケースなどの自動車・車両関連部品、その他各種用途に有用である。

【0051】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳述するが、本発明の骨子は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

【0052】

参考例1 (A-1)

p-ヒドロキシ安息香酸 995 重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 126 重量部 40、テレフタル酸 112 重量部、固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 216 重量部及び無水酢酸 960 重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重合を行い、液晶開始温度 293、融点 315、325、1000/秒での熔融粘度が 60 Pa・s の液晶性樹脂 (A-1) を得た。

【0053】

参考例2 (A-2)

p-ヒドロキシ安息香酸 966 重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 179 重量部、テレフタル酸 160 重量部、固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 155 重量部、次亜リン酸ナトリウム 0.2 重量部及び無水酢酸 1001 重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重合を行い、液晶開始温度 295、融点 330 50

、340 での熔融粘度が25 Pa・sの液晶性樹脂(A-2)を得た。

【0054】

参考例3(B)

p-ヒドロキシ安息香酸995重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル126重量部、テレフタル酸112重量部、固有粘度が約0.6 dl/gのポリエチレンテレフタレート216重量部及び無水酢酸950重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重合を行い、液晶開始温度293、融点314、325、1000/秒での熔融粘度が22 Pa・s、340、1000/秒での熔融粘度が11 Pa・sの液晶性樹脂(B)を得た。

【0055】

比較例1

熱風オーブンで150、3時間乾燥した参考例3で得た液晶性樹脂(B)100重量部と熱硬化性フェノール樹脂で被覆した平均粒径35 μmの赤燐(“ノーバエクセル”140)11重量部をL/D=45の60mm 二軸押出機を用いてシリンダー温度325、スクリー回転数200rpmの条件で熔融混練したのち、ストランドカットして高濃度液晶性樹脂組成物(C-1)のペレットを得た。なお、液晶性樹脂(B)、赤燐共二軸押出機の元込め位置から供給した。

【0056】

続いてそれぞれ熱風オーブンで150、3時間乾燥した参考例1で得た液晶性樹脂(A-1)100重量部と高濃度液晶性樹脂組成物(C-1)2重量部、直径9 μm、長さ3mmのチョップドストランドのガラス繊維54重量部をL/D=45の30mm 二軸押出機を用いてシリンダー温度325、スクリー回転数100rpmの条件で熔融混練した後、ストランドカットして液晶性樹脂(A-1)100重量部に対して赤燐0.2重量部を含有してなる難燃性樹脂組成物のペレットを得た。なお、液晶性樹脂(A-1)と高濃度液晶性樹脂組成物(C-1)は二軸押出機の元込め位置から供給し、ガラス繊維は液晶性樹脂が熔融した位置からサイドフィーダーにより供給した。熱風乾燥後、このペレットを住友ネスタ-ル射出成形機プロマツト40/25(住友重機械工業(株)製)に供し、シリンダー温度320、金型温度90に設定し、以下に示す測定用テストピースを射出成形して得た。測定方法とその結果を以下に示す。

【0057】

(1) 難燃性

上記の成形機を用いて、0.4mm厚×12.7mm巾×127mm長の燃焼試験片を成形した。この試験片を用いてUL94規格に従い垂直型燃焼テストを行った。5本中ドリップ及び綿発火した本数は0本であり、トータル燃焼時間は35秒であった。

【0058】

(2) 表面外観・色調

上記試験片の表面外観を目視で観察した後、色調をスガ試験機製カラーコンピューターにより測定した。表面外観は均一で斑がなく、イエローインデックスは31であった。

【0059】

(3) 耐熱性

上記の成形機を用いて、3.2mm厚のASTM1号ダンベルを成形した。この試験片を260の熱風オーブンに1000時間静置した。試験前後の引張特性をASTM D638に従って測定し、引張強さの保持率を求めた。引張強度保持率は92%であった。

【0060】

(4) 耐加水分解性

上記ASTM1号ダンベルを耐圧容器中で水に浸漬させ、120、72時間加熱した。試験前後の引張特性をASTM D638に従って測定し、引張強さの保持率を求めた。引張強度保持率は78%であった。

【0061】

比較例2

10

20

30

40

50

熱風オーブンで150℃、3時間乾燥した参考例1で得た液晶性樹脂(A-1)100重量部と熱硬化性フェノール樹脂で被覆した平均粒径35μmの赤燐(“ノーバエクセル”140)0.2重量部、直径9μm、長さ3mmのチョップドストランドのガラス繊維54重量部をL/D=45の30mm二軸押出機を用いてシリンダー温度325℃、スクリー回転数100rpmの条件で熔融混練した後、ストランドカットして難燃性樹脂組成物のペレットを得た。なお、液晶性樹脂(A-1)と赤燐は二軸押出機の元込め位置から供給し、ガラス繊維は液晶性樹脂が熔融した位置からサイドフィーダーにより供給した。このペレットを使用して実施例1と同様の方法で射出成形し、難燃性、表面外観・色調、耐熱性、耐加水分解性を評価した。難燃性は、5本中5本ドリップした。トータル燃焼時間は51秒であった。表面外観は一部赤燐が凝縮した斑模様が見られ、イエローインデックスは39であった。耐熱試験の引張強度保持率は85%であり、耐加水分解性試験の引張強度保持率は73%であった。

10

【0062】

実施例1

熱風オーブンで150℃、3時間乾燥した参考例3で得た液晶性樹脂(B)100重量部と熱硬化性フェノール樹脂で被覆した赤燐(平均粒径15μm)2重量部、酸化チタン6重量部をL/D=45の60mm二軸押出機を用いてシリンダー温度325℃、スクリー回転数200rpmの条件で熔融混練したのち、ストランドカットして高濃度液晶性樹脂組成物(C-2)のペレットを得た。なお、赤燐と酸化チタンは予め粉末のままヘンシェルミキサーで混合し、液晶性樹脂(B)とともに二軸押出機の元込め位置から供給した。

20

【0063】

続いてそれぞれ熱風オーブンで150℃、3時間乾燥した参考例2で得た液晶性樹脂(A-2)100重量部と高濃度液晶性樹脂組成物(C-2)5重量部、直径9μm、長さ3mmのチョップドストランドのガラス繊維54重量部をL/D=45の30mm二軸押出機を用いてシリンダー温度340℃、スクリー回転数100rpmの条件で熔融混練した後、ストランドカットして液晶性樹脂(A-2)100重量部に対して赤燐0.1重量部を含有してなる難燃性樹脂組成物のペレットを得た。なお、液晶性樹脂(A-2)と高濃度液晶性樹脂組成物(C-2)は二軸押出機の元込め位置から供給し、ガラス繊維は液晶性樹脂が熔融した位置からサイドフィーダーにより供給した。このペレットを使用して実施例1と同様の方法で射出成形(シリンダー温度335℃)し、難燃性、表面外観・色調、耐熱性、耐加水分解性を評価した。難燃性は、5本中ドリップした本数は0本であり、トータル燃焼時間は19秒であった。表面外観は均一で斑がなく、イエローインデックスは25であった。耐熱試験の引張強度保持率は95%であり、耐加水分解性試験の引張強度保持率は82%であった。

30

【0064】

比較例3

熱風オーブンで150℃、3時間乾燥した参考例2で得た液晶性樹脂(A-2)100重量部と熱硬化性フェノール樹脂で被覆した赤燐(平均粒径15μm)2重量部、酸化チタン6重量部をL/D=45の60mm二軸押出機を用いてシリンダー温度340℃、スクリー回転数200rpmの条件で熔融混練したのち、ストランドカットして高濃度液晶性樹脂組成物(C-3)のペレットを得た。なお、赤燐と酸化チタンは予め粉末のままヘンシェルミキサーで混合し、液晶性樹脂(A-2)とともに二軸押出機の元込め位置から供給した。

40

【0065】

続いてそれぞれ熱風オーブンで150℃、3時間乾燥した参考例2で得た液晶性樹脂(A-2)100重量部と高濃度液晶性樹脂組成物(C-3)5重量部、直径9μm、長さ3mmのチョップドストランドのガラス繊維54重量部をL/D=45の30mm二軸押出機を用いてシリンダー温度340℃、スクリー回転数100rpmの条件で熔融混練した後、ストランドカットして液晶性樹脂(A-2)100重量部に対して赤燐0.1重

50

量部を含有してなる難燃性樹脂組成物のペレットを得た。なお、液晶性樹脂（A - 2）と高濃度液晶性樹脂組成物（C - 3）は二軸押出機の元込め位置から供給し、ガラス繊維は液晶性樹脂が熔融した位置からサイドフィーダーにより供給した。このペレットを使用して実施例 1 と同様の方法で射出成形（シリンダー温度 335）し、難燃性、表面外観・色調、耐熱性、耐加水分解性を評価した。難燃性は、5 本中ドリップした本数は 1 本であり、トータル燃焼時間は 37 秒であった。表面外観は均一で斑がなく、イエローインデックスは 32 であった。耐熱試験の引張強度保持率は 88 % であり、耐加水分解性試験の引張強度保持率は 76 % であった。

【0066】

比較例 4

熱風オーブンで 150、3 時間乾燥した参考例 2 で得た液晶性樹脂（A - 2）100 重量部と熱硬化性フェノール樹脂で被覆した赤燐（平均粒径 15 μm ）0.1 重量部、酸化チタン 6 重量部、直径 9 μm 、長さ 3 mm のチョップドストランドのガラス繊維 54 重量部を $L/D = 45$ の 30 mm 二軸押出機を用いてシリンダー温度 330、スクリュー回転数 100 rpm の条件で熔融混練した後、ストランドカットして難燃性樹脂組成物のペレットを得た。なお、赤燐と酸化チタンは予め粉末のままヘンシェルミキサーで混合し、液晶性樹脂（A - 2）とともに二軸押出機の元込め位置から供給し、ガラス繊維は液晶性樹脂が熔融した位置からサイドフィーダーにより供給した。このペレットを使用して実施例 1 と同様の方法で射出成形し、難燃性、表面外観・色調、耐熱性、耐加水分解性を評価した。難燃性は、5 本中 5 本ドリップした。トータル燃焼時間は 55 秒であった。表面外観は一部赤燐が凝縮した斑模様が見られ、イエローインデックスは 33 であった。耐熱試験の引張強度保持率は 80 % であり、耐加水分解性試験の引張強度保持率は 68 % であった。

【0067】

【発明の効果】

本発明の難燃性樹脂組成物は、難燃性と耐熱性、耐加水分解性、色調に優れた特性が得られることから、これらの特徴を有する電気・電子関連機器、精密機械関連機器、事務用機器、自動車などその他各種用途に好適な材料である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-299050(JP,A)
特開平06-087606(JP,A)
特開平10-237323(JP,A)
特開平10-237276(JP,A)
特開平10-168295(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L1/00-101/16