



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 67/03, 77/12, C08K 3/00 // (C08K 3/00, 3:02, 3:32)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/49232</p> <p>(43) 国際公開日 1998年11月5日(05.11.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01747</p> <p>(22) 国際出願日 1998年4月16日(16.04.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/109906 1997年4月25日(25.04.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)(JP/JP] 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 梅津秀之(UMETSU, Hideyuki)(JP/JP] 〒458-0044 愛知県名古屋市長区池上台1丁目82番地 C-1-6 Aichi, (JP)</p> <p>真壁芳樹(MAKABE, Yoshiki)(JP/JP] 〒458-0044 愛知県名古屋市長区池上台1丁目82番地 E-3-6 Aichi, (JP)</p> <p>井上俊英(INOUE, Toshihide)(JP/JP] 〒491-0927 愛知県一宮市大和町戸塚字宮崎西23-40 Aichi, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: LIQUID-CRYSTAL RESIN COMPOSITION AND MOLDINGS</p> <p>(54)発明の名称 液晶性樹脂組成物および成形品</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A liquid-crystal resin composition comprising 100 parts by weight of a partially aromatic liquid-crystal polyester and/or a partially aromatic liquid-crystal polyester amide, 0.001 to 5 parts by weight of at least one compound selected from among phosphorous acid, hypophosphorous acid and metal salts of these acids and 0.01 to 10 parts by weight of red phosphorus. This composition is useful as a material for engineering plastics because of its low anisotropy, and excellent flame retardancy, thermal resistance and hydrolytic resistance.</p>		

(57)要約

半芳香族液晶ポリエステルおよび／または半芳香族液晶ポリエステルアミド 100重量部に亜リン酸、次亜リン酸およびそれらの金属塩の少なくとも1種以上の化合物 0.001～5重量部および赤燐 0.01～10重量部を添加してなる液晶性樹脂組成物は、難燃性かつ低異方性で耐熱性、耐加水分解性に優れているので、エンジニアプラスチックとして有用な材料である。

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

明 細 書

液晶性樹脂組成物および成形品

技術分野

本発明は、液晶性樹脂の改質に関するものであり、さらに詳しくは難燃性、低異方性、耐熱性、耐加水分解性が向上した液晶性樹脂組成物および成形品に関するものである。

背景技術

近年プラスチックの高性能化に対する要求がますます高まり、種々の新規性能を有するポリマーが数多く開発され、市場に供されているが、中でも分子鎖の平行な配列を特徴とする光学異方性の液晶性ポリマーが優れた流動性と機械的性質を有する点で注目され、特に高い剛性を有することから電気・電子分野や事務機器分野などで小型成形品としての需要が大きくなってきている。

また、*p*-ヒドロキシ安息香酸とポリエチレンテレフタレートとを共重合した液晶性ポリマー（特公昭56-18016号公報）や*p*-ヒドロキシ安息香酸に4,4'-ジヒドロキシビフェニルと*t*-ブチルヒドロキノンとテレフタル酸を共重合した液晶性ポリマー（特開昭62-164719号公報）、*p*-ヒドロキシ安息香酸に4,4'-ジヒドロキシビフェニルとイソフタル酸とテレフタル酸を共重合した液晶性ポリマー（特公昭57-24407号公報、特開昭60-25046号公報）、*p*-ヒドロキシ安息香酸に6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸を共重合した液晶性ポリマー（特開昭54-77691号公報）などが知られている。

しかしながら、これらは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のような一般のポリエステルに比較して高い融点を有するため、重合時および成形時に着色したり、熱劣化して機械的特性が低下する問題があった。その対策として特開平2-51524号公報では、重合時に有機リン化合物、ヒンダードフェノールなどの耐熱安定剤を添加して長期の耐熱性を向上させる方法が提

案されている。

また、一般に液晶ポリマーは、耐燃焼性を持っており、直接火炎にさらされると自己発泡的に炭化層を形成する性質があることが知られている。

しかしながら、液晶ポリエステルとして代表的なアルキレングリコールとジカルボン酸から得られるポリエステルにアシルオキシ芳香族カルボン酸を共重合した液晶ポリエステル（例えば特公昭 56-18016 号公報記載のポリマ）は薄肉成形品（厚み 0.8 mm）での難燃性が不十分であることがわかった。

特公昭 56-18016 号公報記載のポリマーに難燃性を付与する方法としては、有機臭素化合物とアンチモン化合物を併用する方法（特開平 1-118567 号公報）などが知られている。しかしながら、この方法には、燃焼の際の発煙量が多いといった問題点を有していた。

そこで、近年これらハロゲン系難燃剤の持つ欠点を克服するためにハロゲンを全く含まない難燃剤を用いることが強く望まれるようになった。

ハロゲン系難燃剤を用いずに前記ポリマを難燃化する方法としては、リン化合物の共重合（特開平 3-134021 号公報）やエチレンテレフタレート単位と p-ヒドロキシ安息香酸残基単位からなる液晶ポリエステルのような半芳香族液晶ポリエステルに赤燐を添加する方法（特開平 6-299050 号公報）が知られている。

ところが、特公平 2-51524 号公報に記載されている耐熱剤は滞留時の熱安定性や熱劣化による効果が必ずしも十分でなく、特開平 3-134021 号公報に記載の方法は十分な耐熱性が得られなかった。また、特開平 3-137154 号公報の半芳香族ポリエステルからなる難燃性樹脂組成物は耐熱性や成形流動性に劣るといった問題点だけでなく UL 94 試験における難燃性評価では、厚み 0.8 mm では難燃性 V-0 となるものの、さらに薄肉の成形品に加工した場合難燃性が不十分であるという問題点を有していることがわかった。

よって本発明は、上述の問題を解消し、薄肉成形品においても高度な難燃性を有し、成形時の滞留安定性や乾熱劣化特性などの熱特性に優れ、かつ耐加水分解性などの新たな特性をも付与した樹脂組成物およびおよび成形品の取得を課題とする。

発明の開示

第1の発明は、半芳香族液晶ポリエステルおよび／または半芳香族液晶ポリエステルアミド100重量部に亜リン酸、次亜リン酸およびそれらのI族またはII族の金属塩から選ばれた少なくとも1種以上の化合物0.001～5重量部および赤燐0.01～10重量部を添加してなる液晶性樹脂組成物である。

第2の発明は、半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または半芳香族液晶性ポリエステルアミドと他の物質からなる組成物であって、組成物中のリン含有量が0.01～15重量%、I族および／またはII族の金属含有量が5～15000ppmでかつ、リン含有量(a)とI族またはII族の金属含有量(b)との含有比率(a/b)が1.5以上である液晶性樹脂組成物である。

第3の発明は、半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または半芳香族液晶性ポリエステルアミドの重合完結前に亜リン酸、次亜リン酸およびそれらの金属塩の少なくとも1種以上の化合物を半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または半芳香族液晶性ポリエステルアミド100重量部に対して0.001～5重量部添加し、重合完結後に赤燐を0.01～10重量部添加することを特徴とする液晶性樹脂組成物の製造方法である。

第4の発明は、上記第1または2の発明の組成物を成形した成形品である。

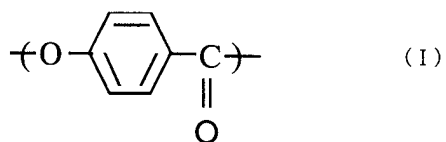
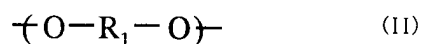
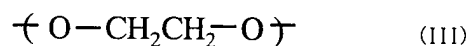
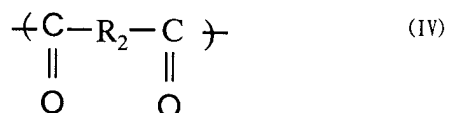
発明を実施するための最良の形態

本発明における液晶性樹脂組成物は半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または半芳香族液晶性ポリエステルアミドを含有するものであるが、半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または半芳香族液晶性ポリエステルアミドを組成物全量に対し、好ましくは30重量%以上、特に好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは過半量以上含有する組成物である。

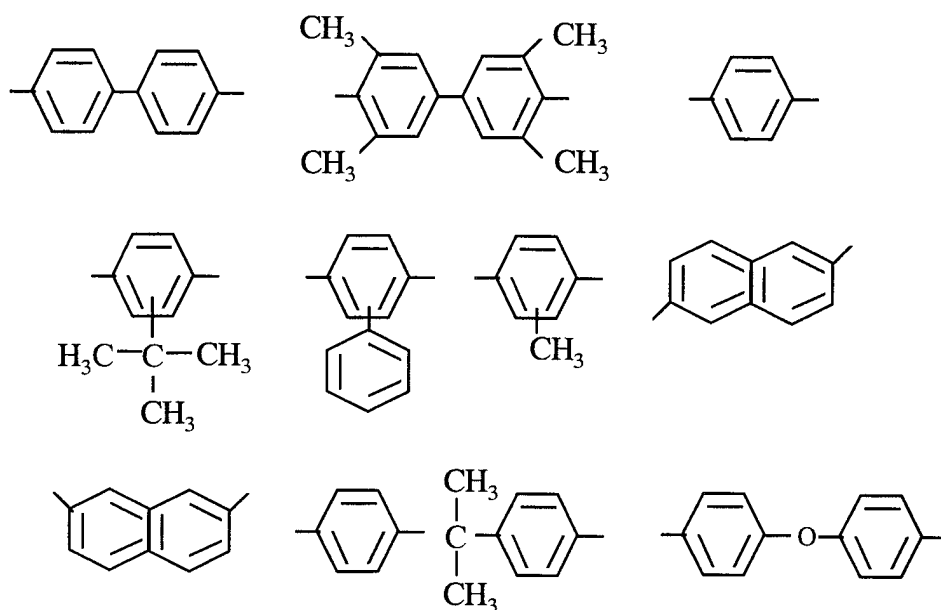
本発明に用いる半芳香族液晶性ポリエステル、半芳香族液晶性ポリエステルアミドとは、芳香族基を含む構造単位と非芳香族基を含む構造単位の両方を含む、異方性溶融相を形成する（液晶性の）ポリエステルおよび／またはポリエステルアミドであり、例えば芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香

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半芳香族液晶性ポリエステルあるいは、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半芳香族液晶性ポリエステルアミドが挙げられる。

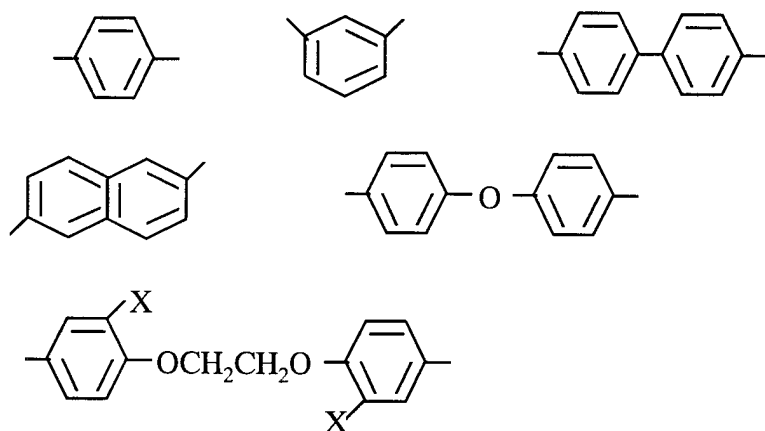
異方性溶融相を形成する半芳香族液晶性ポリエステルの例としては、(I)、(II)、(III) および (IV) からなる異方性溶融相を形成する半芳香族液晶性ポリエステル、(I)、(III) および (IV) の構造単位からなる異方性溶融相を形成する半芳香族液晶性ポリエステルなどが挙げられる。これらは1種以上で用いることができる。



(ただし、式中の R_1 は、



から選ばれた 1 種以上の基を示し、 R_2 は、



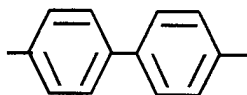
から選ばれた 1 種以上の基を示す。また、式中 X は水素原子または塩素原子を示す。)

なお、上記構造単位 (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ことが好ましい。

上記構造単位 (I) は p -ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位であり、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、ヒドロキノン、 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



であり、R₂が



であるものが特に好ましい。

また、半芳香族液晶性ポリエステルアミドの例としては、p-ヒドロキシ安息香酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸、p-アミノ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートから生成した半芳香族液晶性ポリエステルアミド(特開昭64-33123号公報参照)などが挙げられる。

本発明で好ましく使用できる半芳香族液晶性ポリエステルは、上記構造単位(I)、(III)および(IV)からなる共重合体、または、(I)、(II)、(III)および(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。

すなわち、上記構造単位(II)を含む場合は、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、75～93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40～50モル%が好ましく、25～70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。

また上記構造単位(II)を含まない場合は上記構造単位(I)が(I)、(III)、(IV)の合計に対して30～80モル%が好ましく、45～75モル%がより好ましい。

なお、本発明で好ましく使用できる上記半芳香族液晶性ポリエステル、半芳香族液晶ポリエステルアミドを重縮合する際には上記した構造単位(I)～(IV)等の構造単位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の脂環式ジカルボン酸、クロルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、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等の芳香族ジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサン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-アミノフェノールなどを液晶性を損なわない程度の範囲でさらに共重合せしめることができる。

本発明において使用する上記半芳香族液晶性ポリエステル、半芳香族液晶ポリエステルアミドの製造方法は、特に制限がなく、公知の半芳香族液晶性ポリエステル、半芳香族液晶性ポリエステルアミドの重縮合法に準じて製造できる。

例えば、上記好ましい半芳香族液晶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。

(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(β-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(β-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。

(2) p-ヒドロキシ安息香酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイ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(β-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(β-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。

これらの重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸カリウムおよび酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウムなどの金属化合物を使用することもできる。

本発明で用いる半芳香族液晶ポリエステルおよび／または半芳香族液晶ポリエステルアミドは、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0.1 g/dlの濃度で60℃で測定した値で0.3以上が好ましく、0.5～10.0 dl/gが特に好ましい。

また、本発明における半芳香族液晶ポリエステルおよび／または半芳香族液晶ポリエステルアミドの溶融粘度は10～20,000ポイズが好ましく、特に20～10,000ポイズがより好ましい。

なお、この溶融粘度は融点(T_m) + 10℃の条件で、ずり速度1,000 (1/秒)の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

ここで、融点(T_m)とは示差熱量測定において、重合を完了したポリマを室温から20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度(T_{m1})の観測後、T_{m1} + 20℃の温度で5分間保持した後、20℃/分の降温条件で

室温まで一旦冷却した後、再度 20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度 (T_{m2}) を指す。

本発明における液晶性樹脂組成物は、組成物中のリン含有量 0.01～15 重量%および、I 族の金属およびII族の金属から選ばれる 1 種または 2 種以上の金属の含有量 (これを以下、「I 族および/またはII族の金属含有量」という)

(ただし I 族の金属とII族の金属の両者が存在する場合はその合計の含有量) 5～15000 ppmである場合でかつ、リン含有量(a)と I 族および/またはII族の金属含有量(b)の液晶性組成物中の含有比率(a/b) が 1.5 以上である場合にのみ、難燃性、耐熱性、耐加水分解性が向上した液晶性樹脂組成物が得られる。リン含有量は、0.01～15 重量%であり、好ましくは 0.03～10 重量%、より好ましくはリン含有量 0.06～8 重量%である。I 族および/またはII族の金属含有量は、5～15000 ppmであり、好ましくは 10～12000 ppm、より好ましくは 50～10000 ppmである。また、リン含有量(a)と I 族および/またはII族の金属含有量(b)の液晶性組成物中の含有比率(a/b) は好ましくは 5 以上である。リン含有量が少なすぎる場合、難燃性が改良されず、多すぎると物性が低下し、また燃焼促進剤として働く傾向がある。

組成物中のリン成分は、通常、半芳香族液晶性ポリエステルおよび/または半芳香族液晶性ポリエステルアミドにリンを含有する化合物を添加することにより組成物中に含有せしめることができる。かかるリンを含有する化合物としては例えば亜リン酸、次亜リン酸、あるいはそれらの金属塩などのリン化合物、あるいは赤燐などが好ましく挙げられるが、特に赤燐、亜リン酸の I 族の金属塩、次亜リン酸の I 族の金属塩が好ましい。

また、組成物中の I 族および/またはII族の金属成分は、例えば亜リン酸の I 族の金属塩、亜リン酸のII族の金属塩、次亜リン酸の I 族の金属塩、次亜リン酸のII族の金属塩などの上記した亜リン酸、次亜リン酸などの金属塩の他、亜リン酸および次亜リン酸以外の I 族の金属塩、亜リン酸および次亜リン酸以外のII族の金属塩、赤燐を被覆するために用い得る I 族の金属水酸化物、赤燐を被覆するために用い得るII族の金属水酸化物、赤燐の安定剤として用い得る I 族の金属酸化物、赤燐の安定剤として用い得るII族の金属酸化物などから選択された金属含

有化合物を添加することにより組成物中に I 族および／またはII族の金属成分を含有せしめることができる。

I 族および／またはII族の金属成分の具体例としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウムなどが好ましい。I 族および／またはII族の金属含有量が少なすぎると、耐熱性、耐加水分解性などの改良効果が現れず、多すぎると機械物性が低下する傾向にある。

本発明においてポリマー中のリン含有量および I 族および／またはII族の金属含有量の測定方法は、蛍光 X 線を用いて予め検量線を作成し、それをもとに測定する。

本発明の液晶性樹脂組成物に添加しうる、亜リン酸、次亜リン酸およびそれらの金属塩としては亜リン酸および次亜リン酸およびそれらの金属塩から選ばれた少なくとも 1 種以上の化合物であり、亜リン酸金属塩、次亜リン酸金属塩の金属種についてはリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属（I 族の金属）、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属（II族の金属）が好ましく、より好ましくはアルカリ金属である。さらに具体的には、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸バリウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸バリウム、亜リン酸ナトリウムなどが挙げられる。最も好ましいものは次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウムなどのナトリウム金属塩である。

また、亜リン酸、次亜リン酸およびそれらの金属塩の添加量は、耐熱性および耐加水分解性の向上効果、機械的特性の観点から、通常、半芳香族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 100 重量部当り 0.001～5 重量部、好ましくは 0.01～3 重量部である。

亜リン酸、次亜リン酸およびそれらの金属塩の添加時期については、液晶性ポリエステルあるいは液晶性ポリエステルアミドの重合完結前、あるいは重合完結後のいずれでもよいが、重合完結前に添加する方が重合完結後に添加したものに比べて耐熱性および耐加水分解性の改良効果が大きい。重合完結前に添加する方法としては、液晶性ポリエステルあるいは液晶性ポリエステルアミドを重合する際に原料と共に添加する方法が簡便である。

また、亜リン酸、次亜リン酸およびそれらの金属塩は固体としてまたは亜リン酸、次亜リン酸およびそれらの金属塩の融点以上の温度で液体として加えることができる。配合を低い温度で行う場合、亜リン酸、次亜リン酸およびそれらの金属塩を溶液として加えることも可能である。

本発明においてはさらに滞留安定性を向上させるために亜リン酸および次亜リン酸以外の金属塩を添加することができる。亜リン酸および次亜リン酸以外の金属塩としては有機または無機のものを用いることができるが、硫酸、ハロゲン化水素、硝酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸、酢酸、シュウ酸、安息香酸などのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩を用いることが好ましい。更に具体的には硫酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、安息香酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウムなどの金属塩を用いることができる。

また、亜リン酸および次亜リン酸以外の金属塩の添加量は、半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または半芳香族液晶性ポリエステルアミド 100 重量部当り 0.001～5 重量部が好ましく、特に 0.01～3 重量部が好ましい。

また、亜リン酸および次亜リン酸以外の金属塩は固体としてまたはその融点以上の温度で液体として加えることができる。配合を低い温度で行う場合は溶液として加えることも可能である。

本発明の液晶性樹脂組成物は赤燐を添加せしめることができるが、かかる赤燐は、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、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、赤リン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、ε-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等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物あるいは水酸化チタン、水酸化亜鉛等のその他の金

属の水酸化物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や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る。特にフェノール系および水酸化チタンによる被覆が好ましく用いられる。

また、液晶性樹脂に配合される前の赤燐の平均粒径は、成形品の難燃性、機械的強度や表面外観性の点から $50 \sim 0.01 \mu\text{m}$ のものが好ましく、さらに好ましくは、 $45 \sim 0.1 \mu\text{m}$ のものである。

また、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°C 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 $0.1 \sim 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 800 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 500 \mu\text{S}/\text{cm}$ である。

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°C で 10 分間加熱処理し、 25°C 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 ） $\times$ 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。

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、燐化学工業社製“ノーバエクセル140”、“ノーバエクセルF5”が挙げられる。

本発明における赤燐の添加量は、半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または

半芳香族液晶性ポリエステルアミド 100 重量部に対して通常 0.01～10 重量部、好ましくは 0.05～5 重量部、より好ましくは 0.06～1 重量部、さらに好ましくは 0.08～0.5 重量部、特に好ましくは 0.1～0.3 重量部である。赤燐添加量が少なすぎるとでは難燃性が発現せず、多すぎると物性低下するとともに難燃効果とは逆に燃焼促進剤として働く傾向にある。

本発明の液晶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、酸化チタンなどの I 族および／または II 族の金属以外の金属酸化物が好ましく、特に酸化第一銅、酸化第二銅、酸化チタンが好ましいが、I 族および／または II 族の金属酸化物であってもよい。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、非着色性をさらに向上させるためには酸化チタンが最も好ましい。

金属酸化物の添加量は機械物性、成形性の面から半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または半芳香族液晶性ポリエステルアミド 100 重量部に対して 0.01～20 重量部が好ましく、特に好ましくは 0.1～10 重量部である。

また、本発明の液晶性樹脂組成物は、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、(ビニリデンフルオライド／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ライドが好ましく、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。

フッ素系樹脂の添加量は機械物性、成形性の面から半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または半芳香族液晶性ポリエステルアミド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、さらに好ましくは0.2～3重量部である。

本発明に用いる赤燐の添加方法は、半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または半芳香族液晶性ポリエステルアミドの重合完結後に赤燐単独および／またはその他の充填材とともに熔融混練することが好ましく、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、バンバリーミキサー、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、200～370℃の温度で熔融混練して組成物とすることができ、好ましくは1つ以上のニーディングブロックを有した2軸押出機で行う。

本発明において用いる充填剤は、特に限定されるものではないが、繊維状、板状、粉末状、粒状などの充填剤を使用することにより強度、剛性、耐熱性、成形収縮、燃焼時のポリマー融液の落下現象などを大幅に向上させることができる。具体的には例えば、ガラス繊維、PAN系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維、石膏繊維、セラミック繊維、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、チタン酸カリウムウィスカー、チタン酸バリウムウィスカー、ほう酸アルミウィスカー、窒化ケイ素ウィスカーなどの繊維状、ウィスカー状充填剤、マイカ、タルク、カオリン、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、二硫化モリブデン、ワラストナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウム、グラファイトなどの粉状、粒状あるいは板状の充填剤が挙げられる。上記充填剤中、ガラス繊維が好ましく使用される。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。また、上記の充填剤は2種以上を併用して使用する

ることもできる。なお、本発明に使用する上記の充填剤はその表面を公知のカップリング剤（例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など）、その他の表面処理剤で処理して用いることもできる。

また、ガラス繊維はエチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

上記の充填剤の添加量は亜リン酸、次亜リン酸およびそれらのI族またはII族の金属塩から選ばれた少なくとも1種以上の化合物および赤燐等を添加した液晶性樹脂組成物100重量部に対し200重量部以下であり、好ましくは10～200重量部、より好ましくは20～150重量部である。

本発明の液晶性樹脂組成物は薄肉成形品の難燃性をより向上させる目的および燃焼時の発煙量を低減させる目的で、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩をさらに添加することができる。

このようなトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩とは、シアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン系化合物との付加物であり、通常は1対1（モル比）、場合により1対2（モル比）の組成を有する付加物である。トリアジン系化合物のうち、シアヌール酸またはイソシアヌール酸と塩を形成しないものは除外される。

上記トリアジン系化合物の具体例としてはメラミン、メレム、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、2-アミド-4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、モノ（ヒドロキシメチル）メラミン、ジ（ヒドロキシメチル）メラミン、トリ（ヒドロキシメチル）メラミンの塩が使用することができ、好ましくはメラミン、メレム、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンであり、とりわけメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンが好ましい。

トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩は、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の混合物を水スラリーとなし、良く混合して両者の塩を微粒子状に形成させた後、このスラリーを濾過、乾燥して得られる粉末であり、単なる混合物とは異なる。この塩は完全に純粋である必要は無く、多少未反応のトリアジン系化合物ないしシアヌール酸、イソシアヌール酸が残存していても良い。

また、液晶性樹脂に配合される前の塩の平均粒径は、成形品の難燃性、機械的強度や表面性の点から $100 \sim 0.01 \mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $80 \sim 10 \mu\text{m}$ である。また、上記塩の分散性が悪い場合には、トリス（ β -ヒドロキシエチル）イソシアヌレートなどの分散剤を併用してもかまわない。

上記塩の使用量は半芳香族液晶性ポリエステル樹脂および／または半芳香族液晶性ポリエステルアミド100重量部に対して通常、 $0 \sim 50$ 重量部、好ましくは $0.1 \sim 40$ 重量部、さらに好ましくは $0.5 \sim 30$ 重量部である。

本発明の液晶性樹脂組成物には、酸化防止剤および熱安定剤（たと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、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど）、染料（たとえばニグロシンなど）および顔料（たとえば硫化カドミウム、フタロシアニンなど）を含む着色剤、結晶核剤、可塑剤、帯電防止剤などの通常の添加剤を添加して、所定の特性をさらに付与することができる。

これらを添加する方法は熔融混練することが好ましく、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、バンバリーミキサー、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、 $200 \sim 380^\circ\text{C}$ の温度で熔融混練して組成物とすることができる。

本発明において、亜リン酸、次亜リン酸あるいはそれらの金属塩および赤燐、さらには必要に応じて添加する添加剤を添加する場合、亜リン酸、次亜リン酸およびそれらの金属塩を半芳香族液晶性ポリエステル、半芳香族液晶性ポリエステルアミドの重合時に添加し、ポリマー重合後、赤燐、あるいはその他の添加剤を添加して熔融混練することが好ましい。

かくして得られる樹脂組成物は射出成形、押出成形、圧縮成形など通常の成形に供することができ、各種成形品として電気・電子部品、精密部品、自動車部品などに極めて有用である。また、耐熱性、耐加水分解性に優れるため、着色剤を配合することにより、優れた着色成形品とすることができる。

かくして得られた組成物および成形品は優れた耐熱性、優れた耐加水分解性、色調に優れていることから三次元成形品、シート、容器パイプなどに加工することが可能であり、例えば、各種ギヤー、各種ケース、センサー、L E P 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、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、FDD キャリッジ、FDD シャーシ、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、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；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、I C レギュレーター、ライトディヤール用ポテンシオメーターベース、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、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、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、キャブレタースパーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアセンサー、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、ブレーキパット磨耗センサー、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、デュートリビュター、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

ネクター、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、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。

なかでも、優れた耐熱性、耐加水分解性を生かして小型成形部品、例えば5 cc以下の小型部品に使用される小型の成形品として極めて実用的に使用できる。特にSIMMソケットなどのコネクター、CDピックアップレンズホルダー、各種小型ギアなどの小型の組み込み部品となる成形品に極めて実用的である。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳述するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

参考例 1

LC P 1: p-ヒドロキシ安息香酸 11.05 kg、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 1.40 kg、テレフタル酸 1.25 kg、固有粘度が約0.6 dl/gのポリエチレンテレフタレート 2.40 kg および無水酢酸 10.67 kg を圧力容器に仕込み、窒素ガス雰囲気下に100~250℃で1.5時間反応させた後、315℃、1時間で66 Paに減圧し、さらに1.25時間反応させ、重縮合を完結させたところ、ほぼ理論量の酢酸が留出し、芳香族オキシカルボニル単位80モル当量、芳香族ジオキシ単位7.5モル当量、エチレンジオキシ単位12.5モル当量、芳香族ジカルボン酸単位20モル当量からなる融点314℃のペレットを得た。

LC P 2: p-ヒドロキシ安息香酸 11.05 kg、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 1.40 kg、テレフタル酸 1.25 kg、固有粘度が約0.6 dl/gのポリエチレンテレフタレート 2.40 kg および無水酢酸 10.38 kg、次亜リン酸ナトリウム 28.6 g を圧力容器に仕込み、LC P 1と同様の条件で重合を行い、芳香族オキシカルボニル単位80モル当量、芳香族ジオキシ単位7.5モル当量、エチレンジオキシ単位12.5モル当量、芳香族ジカルボン酸単位20モル当量からなる融点312℃のペレットを得た。

LCP 3: p-ヒドロキシ安息香酸 10.01 kg、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 1.40 kg、テレフタル酸 1.25 kg、固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 3.84 kg および無水酢酸 9.56 kg、亜リン酸ナトリウム 28.6 g を圧力容器に仕込み、LCP 1 と同様の条件で重合を行い、芳香族オキシカルボニル単位 72.5 モル当量、芳香族ジオキシ単位 7.5 モル当量、エチレンジオキシ単位 20 モル当量、芳香族ジカルボン酸単位 27.5 モル当量からなる融点 312℃ のペレットを得た。

LCP 4: p-ヒドロキシ安息香酸 11.05 kg、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 1.40 kg、テレフタル酸 1.25 kg、固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 2.40 kg および無水酢酸 10.38 kg、次亜リン酸ナトリウム 57.2 g を圧力容器に仕込み、LCP 1 と同様の条件で重合を行い、芳香族オキシカルボニル単位 80 モル当量、芳香族ジオキシ単位 7.5 モル当量、エチレンジオキシ単位 12.5 モル当量、芳香族ジカルボン酸単位 20 モル当量からなる融点 312℃ のペレットを得た。

LCP 5: p-ヒドロキシ安息香酸 11.05 kg、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 1.49 kg、テレフタル酸 1.33 kg、固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 2.31 kg および無水酢酸 10.78 kg を圧力容器に仕込み、窒素ガス雰囲気下に 100～250℃ で 1.5 時間反応させた後、325℃、1 時間で 66 Pa に減圧し、さらに 1.25 時間反応させ、重縮合を完結させたところ、ほぼ理論量の酢酸が留出し、芳香族オキシカルボニル単位 80 モル当量、芳香族ジオキシ単位 8 モル当量、エチレンジオキシ単位 12 モル当量、芳香族ジカルボン酸単位 20 モル当量からなる融点 319℃ のペレットを得た。

LCP 6: p-ヒドロキシ安息香酸 11.05 kg、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 1.49 kg、テレフタル酸 1.33 kg、固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 2.31 kg および無水酢酸 10.49 kg、次亜リン酸ナトリウム 25 g を圧力容器に仕込み、LCP 1 と同様の条件で重合を行い、芳香族オキシカルボニル単位 80 モル当量、芳香族ジオキシ単位 8 モル当量、エチレンジオキシ単位 12 モル当量、芳香族ジカルボン酸単位 20 モル当量からな

る融点 315℃ のペレットを得た。

LCP7: p-ヒドロキシ安息香酸 10.70 kg、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 1.40 kg、テレフタル酸 1.25 kg、固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 2.88 kg および無水酢酸 10.10 kg、次亜リン酸ナトリウム 32 g を圧力容器に仕込み、窒素ガス雰囲気下に 100~250℃ で 1.5 時間反応させた後、290℃、1 時間で 66 Pa に減圧し、さらに 1.25 時間反応させ、重縮合を完結させたところ、芳香族オキシカルボニル単位 7.5 モル当量、芳香族ジオキシ単位 7.5 モル当量、エチレンジオキシ単位 1.5 モル当量、芳香族ジカルボン酸単位 22.5 モル当量からなる融点 281℃ のペレットを得た。

LCP8: p-ヒドロキシ安息香酸 11.05 kg、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 1.49 kg、テレフタル酸 1.33 kg、固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 2.40 kg および無水酢酸 10.49 kg、次亜リン酸ナトリウム 50 g を圧力容器に仕込み、LCP1 と同様の条件で重合を行い、芳香族オキシカルボニル単位 80 モル当量、芳香族ジオキシ単位 8 モル当量、エチレンジオキシ単位 12 モル当量、芳香族ジカルボン酸単位 20 モル当量からなる融点 315℃ のペレットを得た。

LCP9: p-ヒドロキシ安息香酸 11.05 kg、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 2.04 kg、テレフタル酸 1.83 kg、固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 1.73 kg および無水酢酸 11.14 kg、次亜リン酸ナトリウム 29 g を圧力容器に仕込み、窒素ガス雰囲気下に 100~250℃ で 1.5 時間反応させた後、335℃、1 時間で 66 Pa に減圧し、さらに 1.25 時間反応させ、重縮合を完結させたところ、芳香族オキシカルボニル単位 80 モル当量、芳香族ジオキシ単位 11 モル当量、エチレンジオキシ単位 9 モル当量、芳香族ジカルボン酸単位 20 モル当量からなる融点 330℃ のペレットを得た。

LCP10: p-ヒドロキシ安息香酸 11.05 kg、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 2.04 kg、テレフタル酸 1.83 kg、固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 1.73 kg および無水酢酸 11.45 kg を圧

力容器に仕込み、窒素ガス雰囲気下に100～250℃で1.5時間反応させた後、335℃、1時間で66Paに減圧し、さらに1.25時間反応させ、重縮合を完結させたところ、芳香族オキシカルボニル単位80モル当量、芳香族ジオキシ単位11モル当量、エチレンジオキシ単位9モル当量、芳香族ジカルボン酸単位20モル当量からなる融点336℃のペレットを得た。

各評価については、次に述べる方法にしたがって測定した。

(1) I族、II族金属およびリン含有量

東芝IS-55EPNでシリンダー温度を液晶性樹脂の融点+15℃、金型温度90℃で30mmφ(厚み2mm)の円板を成形し、蛍光X線装置RIX 1000(理学電気(株)製)を用いて予め、既知のサンプルで作成した検量線に基づき、I族、II族金属およびリン含有量を求めた(なお、無機充填材量を除いた樹脂組成物に対する添加量に補正して求めた値とした)。

(2) 滞留安定性

成形滞留時間を4分間と20分間に変えた2条件で127mm×12.7mm×3.12mmの曲げ試験片を住友重機プロマット25/40でシリンダー温度融点+20℃、金型温度90℃で成形し、ASTM D790に基づき曲げ強度を測定して、成形滞留時間20分間の時の曲げ強度/成形滞留時間4分間の時の曲げ強度×100を曲げ強度保持率として求めた。

(3) 加水分解試験

ASTM 1号引張試験片を東芝IS-55EPNでシリンダー温度を液晶性樹脂の融点+15℃、金型温度90℃で成形し、得られた試験片をオートクレーブに水とともに仕込み120℃で3日間処理した後、ASTM D638に基づいて引張強度を測定し、120℃で3日間処理した時の引張強度/初期の引張強度×100を引張強度保持率とした。

(4) 異方性

70×70×1mm厚のフィルムゲート角板を成形し、樹脂の流動方向(MD)と流れ方向に垂直(TD)に幅12.7mmの短冊片に切削加工した後、ASTM D790に基づき曲げ弾性率を測定し、MD/TDを異方性とした。

(5) 難燃性

1 / 6 4 インチ 燃 焼 試 験 片 を 射 出 成 形 し て、U L 9 4 規 格 に 従 っ て 垂 直 型 燃 焼 テ ス ト を 行 っ た。

実 施 例 1 ～ 1 1、比 較 例 1 ～ 1 0

参 考 例 1 の 液 晶 ポ リ エ ス テ ル 1 0 0 重 量 部 に 対 し、表 1 に 示 し た 配 合 処 方 で、
燐 化 学 工 業 社 製 赤 燐 (“ ノ ー バ エ ク セ ル ” 1 4 0、平 均 粒 径 2 9 . 7 μ 、赤 燐 5
g に 純 水 1 0 0 m L を 加 え、オ ー ト ク レ ー プ 中、1 2 1 $^{\circ}$ C で 1 0 0 時 間 抽 出 処 理
し、赤 燐 を ろ 過 し た 後 ろ 液 を 2 5 0 m L に 希 釈 し 導 電 率 計 (横 河 電 機 社 製、パ ー
ソ ナ ル S C メ ー タ ー) を 用 い て 測 定 し た 時 の 導 電 率 2 0 0 μ m S / c m)、燐 化 学
工 業 社 製 赤 燐 (“ ノ ー バ エ ク セ ル ” F 5、平 均 粒 径 4 . 5 μ 、導 電 率 2 0 0 μ m /
c m)、ガ ラ ス 繊 維 を ド ラ イ ブ レ ン ド し、3 0 m m ϕ の 2 軸 押 出 機 を 用 い て 液 晶
性 樹 脂 の 融 点 + 1 5 $^{\circ}$ C で 溶 融 混 練 し て ペ レ ッ ト と し た。こ の ペ レ ッ ト を 住 友 ネ ス
タ ー ル 射 出 成 形 機 プ ロ マ ッ ト 4 0 / 2 5 (住 友 重 機 械 工 業 (株) 製) に 供 し、シ
リ ン ダ ー 温 度 を 液 晶 性 樹 脂 の 融 点 + 1 5 $^{\circ}$ C、金 型 温 度 9 0 $^{\circ}$ C の 条 件 で 各 評 価 項 目
ご と の 方 法 で 試 験 片 を 成 形 し た。

評 価 結 果 を 表 1 に 示 す。

表 1 の 結 果 か ら 本 発 明 の 液 晶 性 樹 脂 組 成 物 は 難 燃 性 か つ、低 異 方 性 で 滞 留 時 の
熱 安 定 性 な ど の 耐 熱 性、さ ら に 耐 加 水 分 解 特 性 も 改 良 さ れ た 材 料 を 得 る こ と が で
き る。

表 1

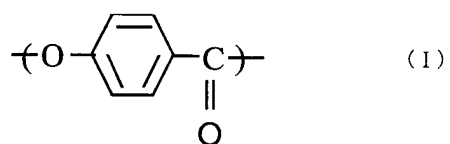
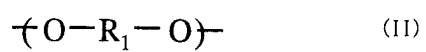
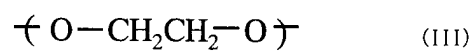
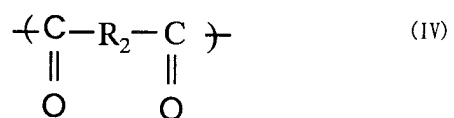
	液晶性樹脂	赤燐(添加量wt部)	ポリマー中 リン含有量 重量%	I族、II族 金属含有量 ppm	リン/I、II金属 含有比率	無機充填材 金属酸化物	滞留安定性 強度保持率 %	耐加水分解性 強度保持率 %	異方性 (MD/TD)	UL-94
実施例 1	LCP 2	/-N'イタロ140(0.1)	0.1460	Na 420	3.47	GF 50重量部	93	84	3.3	V-0
実施例 2	LCP 3	/-N'イタロ140(0.1)	0.1420	Na 400	3.55	GF 50重量部	92	83	3.3	V-0
実施例 3	LCP 4	/-N'イタロ140(0.15)	0.2610	Na 810	3.22	GF 50重量部	93	82	3.2	V-0
実施例 4	LCP 2	/-N'イタロF5 (0.2)	0.2250	Na 420	5.36	GF 50重量部	92	84	3.3	V-0
実施例 5	LCP 2	/-N'イタロF5 (0.2)	0.2240	Na 420	5.33	GF 50重量部 酸化チタン 0.2重量部	93	84	3.2	V-0
実施例 6	LCP 6	/-N'イタロ140(0.2)	0.2150	Na 360	5.97	GF 45重量部	92	85	3.5	V-0
実施例 7	LCP 7	/-N'イタロ140(0.2)	0.2430	Na 520	4.67	GF 45重量部	93	81	3.2	V-0
実施例 8	LCP 8	/-N'イタロ140(0.3)	0.3260	Na 740	4.41	GF 45重量部	91	82	3.4	V-0
実施例 9	LCP 6	/-N'イタロF5 (0.25)	0.2730	Na 360	7.58	GF 45重量部	92	84	3.5	V-0
実施例 10	LCP 6	/-N'イタロF5 (0.25)	0.2760	Na 360	7.67	GF 45重量部 酸化チタン 0.2重量部	91	84	3.3	V-0
実施例 11	LCP 9	/-N'イタロ140(0.1)	0.1350	Na 430	3.14	GF 45重量部	96	87	3.7	V-0
比較例 1	LCP 1	—	—	—	—	GF 50重量部	85	65	4.6	V-2
比較例 2	LCP 1	/-N'イタロ140(0.1)	0.0905	—	—	GF 50重量部	60	40	4.6	V-0
比較例 3	LCP 2	/-N'イタロ140(30)	28.8700	Na 300	962	GF 50重量部	40	20	3.2	V-2
比較例 4	LCP 3	—	0.0540	Na 400	1.35	GF 50重量部	94	85	3.3	V-2
比較例 5	LCP 5	—	—	—	—	GF 45重量部	88	66	4.8	V-2
比較例 6	LCP 5	/-N'イタロ140(0.2)	0.1900	—	—	GF 45重量部	80	42	4.8	V-0
比較例 7	LCP 6	/-N'イタロ140(25)	23.1105	Na 280	825	GF 45重量部	45	25	3.2	V-2
比較例 8	LCP 7	—	0.0700	Na 520	1.35	GF 45重量部	92	81	3.4	V-2
比較例 9	LCP 9	—	0.0600	Na 430	1.40	GF 45重量部	96	85	3.8	V-2
比較例 10	LCP 10	/-N'イタロ140(0.1)	0.084	—	—	GF 45重量部	88	66	4.9	V-0

産業上の利用可能性

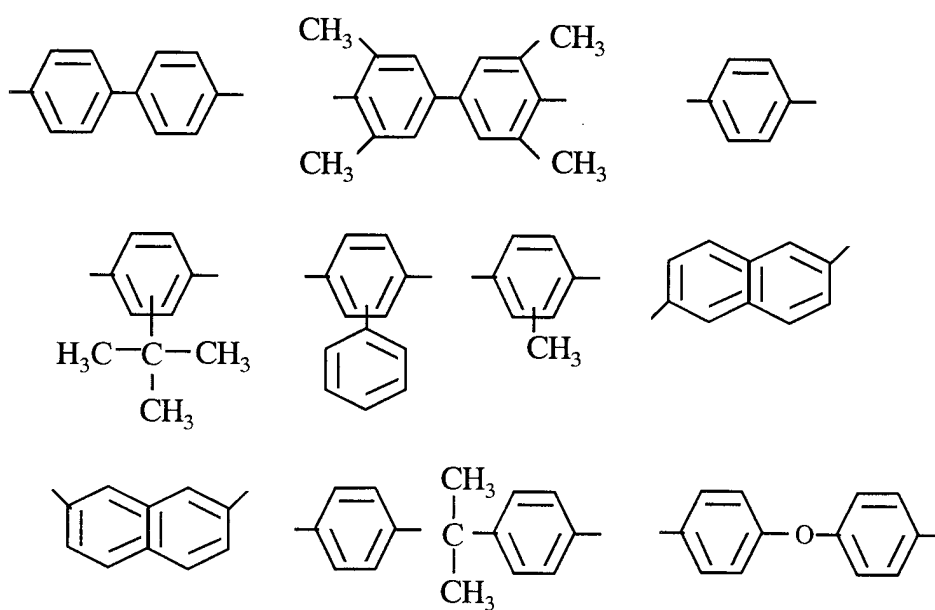
本発明の液晶性樹脂組成物および成形品は、難燃性かつ、低異方性でまた耐熱性、耐加水分解特性を有するので電気・電子関連機器、精密機械関連機器、事務用機器、自動車・車両関連部品など、その他各種用途に好適である。

請求の範囲

1. 半芳香族液晶ポリエステルおよび／または半芳香族液晶ポリエステルアミド 100 重量部に亜リン酸、次亜リン酸およびそれらの I 族または II 族の金属塩から選ばれた少なくとも 1 種以上の化合物 0.001～5 重量部および赤燐 0.01～10 重量部を添加してなる液晶性樹脂組成物。
2. 半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または半芳香族液晶性ポリエステルアミドと他の物質からなる組成物であって、組成物中のリン含有量が 0.01～15 重量％、I 族および／または II 族の金属含有量が 5～15000 ppm であつ、リン含有量(a)と I 族または II 族の金属含有量(b)との含有比率(a/b)が 1.5 以上である液晶性樹脂組成物。
3. 組成物中のリン成分が、亜リン酸、次亜リン酸およびそれらの金属塩から選ばれた少なくとも 1 種以上の化合物に由来するもの、あるいは赤燐に由来するものを含むことを特徴とする請求の範囲第 2 項記載の液晶性樹脂組成物。
4. 組成物中の I 族または II 族の金属成分が、亜リン酸の I 族または II 族の金属塩、次亜リン酸の I 族または II 族の金属塩および亜リン酸、次亜リン酸以外の化合物の I 族または II 族の金属塩から選ばれた 1 種以上の金属含有化合物に由来するものであることを特徴とする請求の範囲第 2 または 3 項記載の液晶性樹脂組成物。
5. 赤燐が熱硬化性樹脂で被覆されていることを特徴とする請求の範囲第 1～4 項のいずれか記載の液晶性樹脂組成物。
6. 請求の範囲第 1 または 2 項記載の液晶性樹脂組成物 100 重量部に対して無機充填材を 5～200 重量部さらに配合してなる請求の範囲第 1～5 項のいずれか記載の液晶性樹脂組成物。
7. 半芳香族液晶性ポリエステルが下記構造単位(I)、(III)、(IV)の構造単位を有する半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または(I)、(II)、(III)、(IV)の構造単位を有する半芳香族液晶性ポリエステルからなることを特徴とする請求の範囲第 1～6 項のいずれか記載の液晶性樹脂組成物。

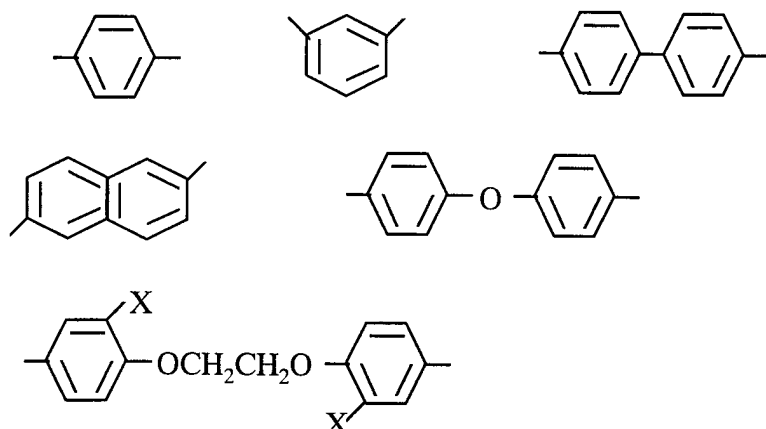


(ただし式中の R_1 は



から選ばれた一種以上の基を示し、

R₂ は



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。)

8. 半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または半芳香族液晶性ポリエステルアミド100重量部に対して金属酸化物0.01～20重量部をさらに含有してなる請求の範囲第1～7項のいずれか記載の液晶性樹脂組成物。

9. 金属酸化物が酸化カドニウム、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、酸化チタンから選ばれる1種または2種以上の化合物である請求の範囲第8項記載の液晶性樹脂組成物。

10. 金属酸化物が酸化第一銅、酸化第二銅、酸化チタンから選ばれる一種または2種以上の化合物である請求の範囲第8項記載の液晶性樹脂組成物。

11. 半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または半芳香族液晶性ポリエステルアミドの重合完結前に亜リン酸、次亜リン酸およびそれらの金属塩の少なくとも1種以上の化合物を半芳香族液晶性ポリエステルおよび／または半芳香族液晶性ポリエステルアミド100重量部に対して0.001～5重量部添加し、重合完結後に赤燐を0.01～10重量部添加することを特徴とする液晶性樹脂組成物の製造方法。

12. 請求の範囲第1～10項のいずれか記載の液晶性樹脂組成物を成形して

なる樹脂成形品。

1 3. 樹脂成形品が小型成形品である請求の範囲第 1 2 項記載の樹脂成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08L67/03, 77/12, C08K3/00 // (C08K3/00, 3:02, 3:32)

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, 77/00-12, C08K3/00-40

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

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.
Y	JP, 8-53605, A (Toray Industries, Inc.), February 27, 1996 (27. 02. 96), Claims ; column 11, lines 27 to 45 (Family: none)	1-13
Y	JP, 7-133407, A (Unitika Ltd.), May 23, 1995 (23. 05. 95), Claims ; column 3, line 44 to column 4, line 17 (Family: none)	1-13
Y	JP, 6-299050, A (Unitika Ltd.), October 25, 1994 (25. 10. 94), Claims ; column 3, lines 8 to 26 ; column 3, line 48 to column 4, line 11 (Family: none)	1-13

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
July 14, 1998 (14. 07. 98)

Date of mailing of the international search report
July 21, 1998 (21. 07. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01747

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, 54-4983, B2 (Rhone-Poulenc Industry), March 12, 1979 (12. 03. 79), Claims ; column 5, lines 13 to 26 & DE, 2625692, A & BE, 842697, A & NL, 7606152, A & SE, 7606490, A & BR, 7603658, A & DK, 7602514, A & FR, 2314219, A & CH, 598303, A & US, 4092460, A & GB, 1526362, A & AT, 7604207, A & IT, 1061668, B	8-10
A	JP, 61-38949, B2 (Kanebo, Ltd., et al.), September 1, 1986 (01. 09. 86), Claims ; column 7, lines 6 to 22 (Family: none)	1-13
A	JP, 57-59264, B2 (Teijin Ltd.), December 14, 1982 (14. 12. 82), Claims ; column 2, line 31 to column 3, line 11 ; column 5, line 42 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C08L67/03, 77/12, C08K3/00 // (C08K3/00, 3:02, 3:32)

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 C08L67/00-08, 77/00-12, C08K3/00-40

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

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
Y	JP, 8-53605, A (東レ株式会社), 27. 2月. 1996 (27. 02. 96), 特許請求の範囲, 11欄27-45行 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, 7-133407, A (ユニチカ株式会社), 23. 5月. 1995 (23. 05. 95), 特許請求の範囲, 3欄44行-4欄17行 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, 6-299050, A (ユニチカ株式会社), 25. 10月. 1994 (25. 10. 94), 特許請求の範囲, 3欄8-26行, 3欄48行-4欄11行 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, 54-4983, B2 (ローヌ・プーラン・アンデュストリイ), 12.	8-10

☒ 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

14. 07. 98

国際調査報告の発送日

21.07.98

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

印

4J 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
	3月. 1979 (12. 03. 79), 特許請求の範囲, 5欄13-26行 &DE, 2625692, A &BE, 842697, A &NL, 7606152, A &SE, 7606490, A &BR, 7603658, A &DK, 7602514, A &FR, 2314219, A &CH, 598303, A &US, 4092460, A &GB, 1526362, A &AT, 7604207, A &IT, 1061668, B	
A	JP, 61-38949, B2 (鐘紡株式会社, 外1名), 1. 9月. 1986 (01. 09. 86), 特許請求の範囲, 7欄6-22行 (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 57-59264, B2 (帝人株式会社), 14. 12月. 1982 (14. 12. 82), 特許請求の範囲, 2欄31行-3欄11行, 5欄42行 (ファミリーなし)	1-13