

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3692732号

(P3692732)

(45) 発行日 平成17年9月7日(2005.9.7)

(24) 登録日 平成17年7月1日(2005.7.1)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 L 67/00

C O 8 L 67/00

C O 8 K 3/02

C O 8 K 3/02

C O 8 K 3/22

C O 8 K 3/22

C O 8 K 7/14

C O 8 K 7/14

C O 8 K 9/04

C O 8 K 9/04

請求項の数 9 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平9-277112
 (22) 出願日 平成9年10月9日(1997.10.9)
 (65) 公開番号 特開平10-237276
 (43) 公開日 平成10年9月8日(1998.9.8)
 審査請求日 平成15年9月30日(2003.9.30)
 (31) 優先権主張番号 特願平8-273800
 (32) 優先日 平成8年10月16日(1996.10.16)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平8-273801
 (32) 優先日 平成8年10月16日(1996.10.16)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平8-344325
 (32) 優先日 平成8年12月24日(1996.12.24)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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2番1号
 (72) 発明者 山内 幸二
 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 松岡 英夫
 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 井上 俊英
 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 森川 聡

最終頁に続く

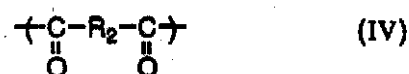
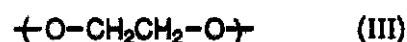
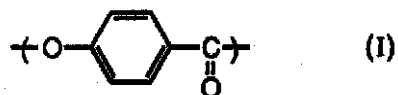
(54) 【発明の名称】 難燃化液晶ポリエステル組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

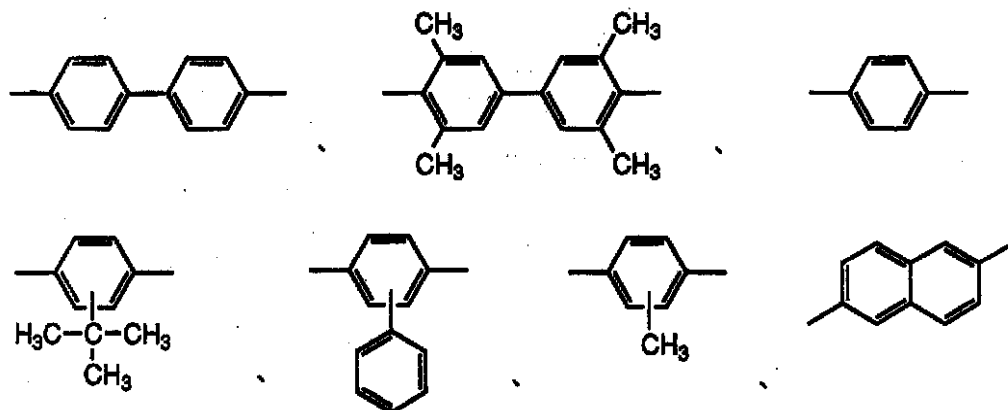
(A) 下記構造単位(I)、(II)、(III) および(IV)からなる液晶ポリエステル100重量部および

【化1】



(ただし式中のR1は

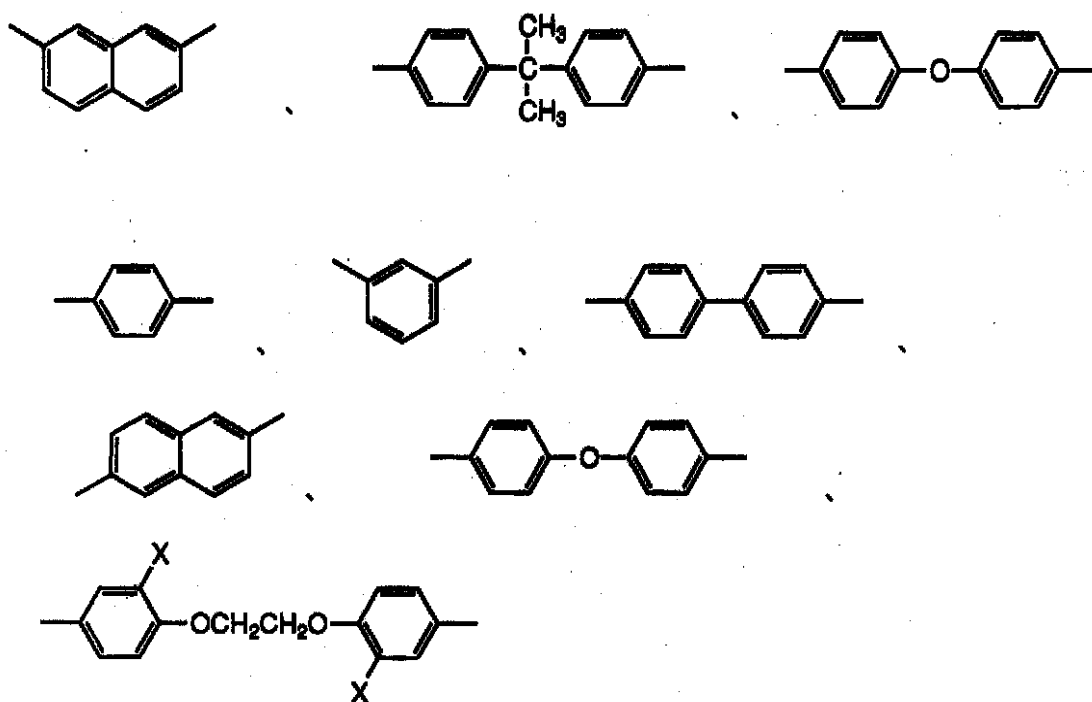
【化 2】



10

から選ばれた 1 種以上の基を示し、R² は

【化 3】



20

30

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。))

(B) 赤リン 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部を含有する難燃化液晶ポリエステル組成物。

【請求項 2】

(A) 液晶ポリエステルが、構造単位 (I) および (II) の合計が構造単位 (I) 、 (II) および (III) の合計に対して 77 ~ 93 モル %、構造単位 (III) が構造単位 (I) 、 (II) および (III) の合計に対して 23 ~ 7 モル % であり、構造単位 (IV) が構造単位 (II) および (III) の合計と実質的に等モルである液晶ポリエステルである請求項 1 記載の難燃化液晶ポリエステル組成物。

40

【請求項 3】

赤リン (B) が熱硬化性樹脂で被覆された赤リンである請求項 1 または 2 記載の難燃化液晶ポリエステル組成物。

【請求項 4】

液晶ポリエステル (A) 100 重量部に対して充填材 5 ~ 140 重量部をさらに含有してなる請求項 1 ~ 3 いずれか記載の難燃化液晶ポリエステル組成物。

【請求項 5】

充填材がガラス繊維である請求項 4 記載の難燃化液晶ポリエステル組成物。

50

【請求項 6】

液晶ポリエステル（Ａ）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項１～５のいずれか記載の難燃化液晶ポリエステル組成物。

【請求項 7】

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一種または二種以上である請求項６記載の難燃化液晶ポリエステル組成物。

【請求項 8】

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種以上の混合物である請求項６または７記載の難燃化液晶ポリエステル組成物。

10

【請求項 9】

請求項１～８のいずれか記載の難燃化液晶ポリエステル組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】**【０００１】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、高度な難燃性を有し、かつ良好な機械的特質、耐熱性、流動性、耐湿性および成形品の非着色性に優れた難燃化液晶ポリエステル組成物に関するものである。

【０００２】**【従来の技術】**

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ポリマが優れた成形性と機械的性質を有する点で注目され、機械部品、電気・電子部品などに用途が拡大されつつある。

20

【０００３】

一方、これらの工業材料には、一般の化学的、物理的諸特性のバランス以外に、火炎に対する安全性、すなわち難燃性が強く要求されている。特に難燃性に関しては、近年成形品の軽量化・小型化に伴い成形品の薄肉化が進んでおり、高度な難燃性が要求されている。

【０００４】

一般に液晶ポリマは、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。

30

【０００５】

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０．８ｍｍ）での難燃性が不十分であることがわかった。

【０００６】

特公昭５６－１８０１６号公報記載のポリマ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。

40

【０００７】

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。

【０００８】

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リンを添加する方法（特開平６－２９９０５０号公報）が知られている。

【０００９】**【発明が解決しようとする課題】**

50

ところが、特開平 3 - 1 3 4 0 2 1 号公報に記載の方法では十分な耐熱性が得られなかった。また、特開平 3 - 1 3 7 1 5 4 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 9 4 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り、また難燃性樹脂組成物が着色、高温湿熱処理により赤リン分解物がブリードアウトするなどの問題点を有していた。

【 0 0 1 0 】

よって本発明は薄肉成形品においても高度な難燃性を有し、かつ耐熱性、機械的性質、耐湿性および流動性に優れると共に、非着色性に優れた難燃化液晶ポリエステル組成物を得ることを課題とする。

10

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは以上の状況を鑑み、鋭意検討を重ねた結果、特定構造の液晶性ポリエステル樹脂に、極めて少量の赤リンを配合することで、薄肉成形品においても高度な難燃性を有し、かつ耐熱性、機械的性質、耐湿性および流動性に優れると共に、非着色性に優れた難燃化液晶ポリエステル組成物が得られることを見だし、本発明に到達した。

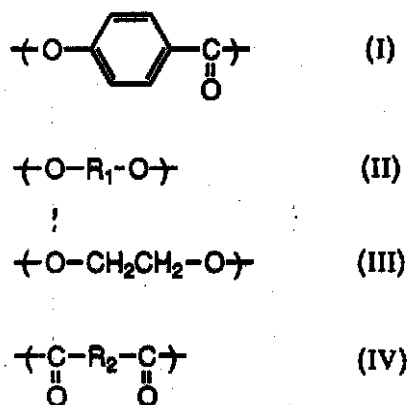
【 0 0 1 2 】

すなわち本発明は、

(1) (A) 下記構造単位 (I) 、 (II) 、 (III) および (IV) からなる液晶ポリエステル 1 0 0 重量部および

20

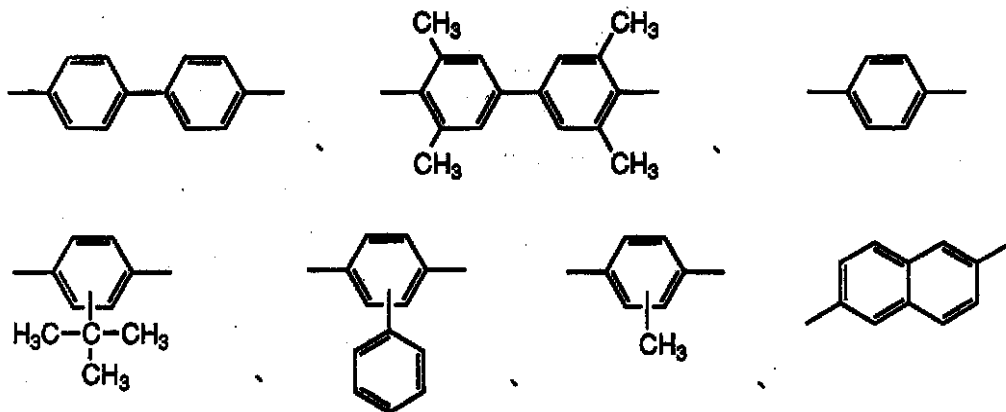
【化 4 】



30

(ただし式中の R 1 は

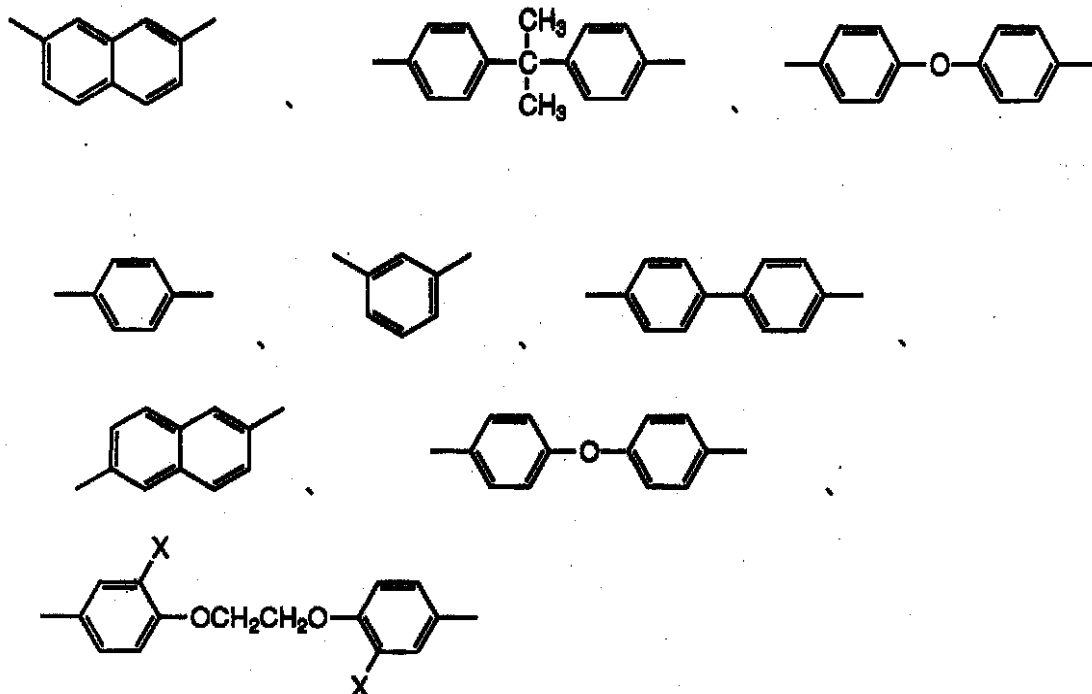
【化 5 】



40

から選ばれた 1 種以上の基を示し、 R 2 は

【化 6 】



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。) 20

(B) 赤リン 0.01 ~ 10 重量部を含有する難燃化液晶ポリエステル組成物、
(2) (A) 液晶ポリエステルが、構造単位(I) および(II)の合計が構造単位(I)、(II) および(III)の合計に対して 77 ~ 93 モル%、構造単位(III) が構造単位(I)、(II) および(III)の合計に対して 23 ~ 7 モル%であり、構造単位(IV)が構造単位(II)および(III)の合計と実質的に等モルである液晶ポリエステルである上記(1)記載の難燃化液晶ポリエステル組成物、

(3) 赤リン(B)が熱硬化性樹脂で被覆された赤リンである上記(1)または(2)記載の難燃化液晶ポリエステル組成物、

(4) 液晶ポリエステル(A) 100 重量部に対して充填材 5 ~ 140 重量部をさらに含有してなる上記(1) ~ (3)いずれか記載の難燃化液晶ポリエステル組成物、 30

(5) 充填材がガラス繊維である上記(4)記載の難燃化液晶ポリエステル組成物、

(6) 液晶ポリエステル(A) 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上記(1) ~ (5)のいずれか記載の難燃化液晶ポリエステル組成物、

(7) 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一種または二種以上である上記(6)記載の難燃化液晶ポリエステル組成物。

【0013】

(8) 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 種以上の混合物である上記(6)または(7)記載の難燃化液晶ポリエステル組成物、および 40

(9) 上記(1) ~ (8)のいずれか記載の難燃化液晶ポリエステル組成物からなる成形品である。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の難燃化液晶ポリエステル組成物について具体的に説明する。

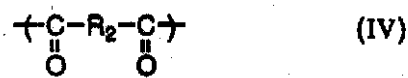
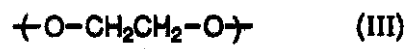
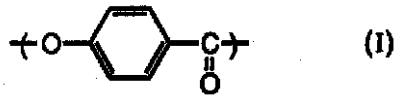
【0015】

本発明において用いる(A)成分の液晶ポリエステルは下記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)からなる液晶ポリエステルである。

【0016】

50

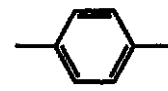
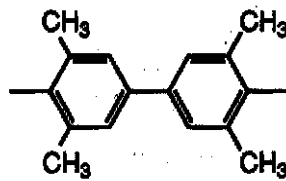
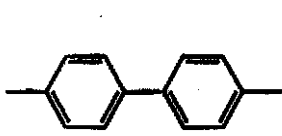
【化 7】



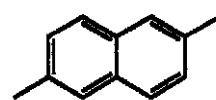
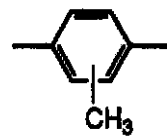
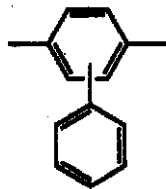
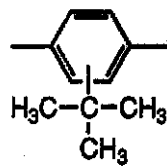
10

(ただし式中の R₁ は

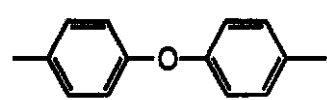
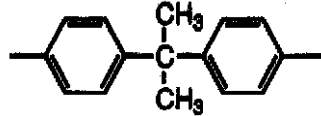
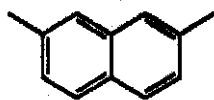
【化 8】



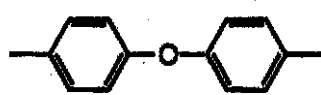
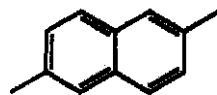
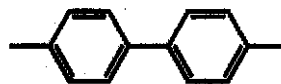
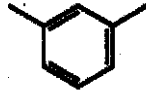
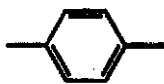
20

から選ばれた 1 種以上の基を示し、R₂ は

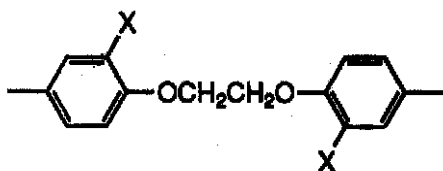
【化 9】



30



40

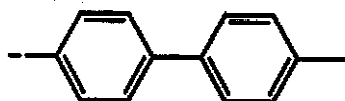


から選ばれた 1 種以上の基を示す。ただし式中 X は水素原子または塩素原子を示す。)

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 (I) 50

I)は4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、t-ブチルヒドロキノン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよびフェニルヒドロキノンから選ばれた芳香族ジオール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、4,4'-ジフェニルカルボン酸、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'-ジカルボン酸から生成した構造単位を示す。これらのうちR1としては

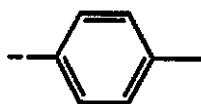
【化10】



10

が、R2としては

【化11】



が最も好ましい。

【0017】

本発明において用いられる(A)成分の液晶ポリエステルは上記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)の共重合量は下記のもの好ましい。

【0018】

すなわち、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77~93モル%であることが好ましい。構造単位(III)は構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して23~7モル%であることが好ましい。構造単位(I)および(II)の合計が構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対する割合が大きすぎると流動性が低下する傾向があり、場合によっては重合時に固化することもある。小さすぎると耐熱性が劣る傾向にあり、またポリマー自身の難燃性も低下する傾向にある。また、構造単位(I)と(II)のモル比[(I)/(II)]は、耐熱性、流動性の点から75/25~95/5が好ましく、さらに好ましくは78/22~93/7である。

20

30

【0019】

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、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。

40

【0020】

本発明において使用する上記液晶ポリエステルの製造方法は、特に制限がなく、公知のポリエステル重縮合法に準じて製造できる。

【0021】

例えば、上記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。

【0022】

50

(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(- 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(- 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。

【0023】

(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(- 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(- 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。

10

【0024】

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添加した方が好ましいときもある。

【0025】

本発明で用いる液晶ポリエステルは、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であり、その際には0.1 g/dlの濃度で60 で測定した値で0.5 dl/g以上が好ましく、1.0 ~ 3.0 dl/gが特に好ましい。

【0026】

20

また、本発明における液晶ポリエステルの熔融粘度は1 ~ 2, 000 Pa・sが好ましく、特に2 ~ 1, 000 Pa・sがより好ましい。

【0027】

なお、この熔融粘度は融点(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。

【0028】

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。

30

【0029】

次に本発明で使用される赤リン(B)について説明する。

【0030】

本発明で使用される赤リン(B)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。このような赤リンの処理方法としては、特開平5 - 229806号公報に記載の赤リンの粉碎を行わず、赤リン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リンを微粒子化する方法、赤リン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リン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、 - 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、赤リンをフェノール系、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、赤リンを銅、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、赤リン表面に金属リン化合物を析出させて安定化させる方法、赤リン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、赤リン表面に鉄、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、赤リンの粉碎を行わずに赤リン表面に破砕面を形成させずに赤リンを微粒子化する方法、赤リンをフェノール系、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、赤リンを水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化チタ

40

50

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、赤リン表面に破砕面を形成させずに赤リンを微粒子化する方法、赤リンをフェノール系、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リン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リンである。

【0031】

また、樹脂に配合される前の赤リン(B)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50~0.01 μ mのものが好ましく、さらに好ましくは、45~0.1 μ mのものである。

10

【0032】

また、本発明で使用される赤リン(B)の熱水中で抽出処理した時の導電率(ここで導電率は赤リン5gに純水100mLを加え、オートクレープ中、121で100時間抽出処理し、赤リンろ過後のろ液を250mL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 μ S/cmであり、好ましくは0.1~800 μ S/cm、さらに好ましくは0.1~500 μ S/cmである。

【0033】

また、本発明で使用される赤リン(B)のホスフィン発生量(ここでホスフィン発生量は、赤リン5gを窒素置換した内容量500mLの例えば試験管などの容器に入れ、10mmHg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760mmHg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、溶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100ppm以下のものが用いられ、好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは20ppm以下である。

20

【0034】

このような好ましい赤リン粒径、導電率およびホスフィン発生量を示す市販品の赤リンとしては、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。

30

【0035】

本発明における赤リン(C)の添加量は、液晶性ポリエステル樹脂100重量部に対して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0.1~0.2重量部である。

【0036】

本発明の難燃性樹脂組成物はさらに赤リン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リンの分散性を向上させる効果を有する。

40

【0037】

金属酸化物の添加量は機械物性、成形性の面から液晶性ポリエステル樹脂(A)100重量部に対して0.01~20重量部が好ましく、より好ましくは0.1~10重量部、特に好ましくは0.1~5重量部である。

50

【0038】

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。

10

【0039】

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、さらに好ましくは0.2~3重量部である。

【0040】

本発明の難燃性樹脂組成物はさらに繊維状および/または粒状の充填材を添加することにより、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。

20

【0041】

本発明において用いることができる充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウム繊維、石膏繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、セラミック繊維、ボロンウィスカー繊維、アスベスト繊維、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、ワラステナイト、酸化チタン、二硫化モリブデン、等の繊維状、粉状、粒状あるいは板状の無機フィラーが挙げられる。又、これらの充填剤についてはシラン系、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。

【0042】

これらの添加量は液晶性ポリエステル樹脂(A)100重量部に対して5~140重量部が好ましく、特に好ましくは5~100重量部である。

30

【0043】

本発明の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。

【0044】

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。

40

【0045】

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。

【0046】

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

50

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。

【0047】

また、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100～0.01 μ mが好ましく、さらに好ましくは80～10 μ mである。また、上記塩の分散性が悪い場合には、トリス（-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。

【0048】

上記塩の使用量は液晶性ポリエステル樹脂（A）100重量部に対して通常、0～50重量部、好ましくは0.1～40重量部、さらに好ましくは0.5～30重量部である。

【0049】

本発明の難燃性樹脂組成物は通常公知の方法で製造される。

【0050】

例えば、液晶性ポリエステル（A）、赤リン（B）およびその他の必要な添加剤を予備混合して、またはせずに押出機などに供給して十分熔融混練することにより調製されるが、好ましくは、ハンドリング性や生産性の面から、液晶性ポリエステル（A）の一部と赤リン（B）を一旦熔融混練して、実際に難燃性樹脂組成物に配合されるべき赤リン量よりも赤リン濃度の高い樹脂組成物（C）を製造し、残りの液晶性ポリエステル（A）と赤リン濃高濃度樹脂組成物（C）およびその他の任意に用いることができる添加剤を熔融混練することにより調製される。

【0051】

あるいは液晶性ポリエステル（A）の一部と赤リン（B）およびその他の任意に用いることができる添加剤を一旦熔融混練して、実際に難燃性樹脂組成物に配合されるべき赤リン量よりも赤リン濃度の高い樹脂組成物（C）を製造し、残りの液晶性ポリエステル（A）に、赤リン濃高濃度樹脂組成物（C）および赤リン濃度の高い樹脂組成物（C）の段階で添加した任意に用いることができる添加剤以外の添加剤を熔融混練することにより調製される。

【0052】

上記のように実際に難燃性樹脂組成物に配合されるべき赤リン量よりも赤リン濃度の高い樹脂組成物（C）を製造する段階で、その他の任意に用いることができる添加剤を配合する場合、これらの任意に用いることができる添加剤はあらかじめ赤リンと混合しておくことが好ましい。

【0053】

特に任意に用いることができる添加剤の中でも、赤リンの安定剤として使用される金属酸化物、特に酸化チタンを添加する場合、酸化チタンは赤リン高濃度品（C）を製造する段階で配合することが好ましく、さらにあらかじめ赤リンと酸化チタンをヘンシェルミキサー等の機械的な混合装置を用いて混合しておく、赤リンの安定性、赤リンの分散性や得られる樹脂組成物の非着色性を向上することができる。

【0054】

かかる赤リン高濃度樹脂組成物（C）は、いわゆるマスターペレットの形態で好ましく用いられるが、それに限定されず、いわゆるチップ状、粉末状、あるいはそれらの混合物の形態であってもよい。またかかる赤リン高濃度組成物と配合する液晶性ポリエステル（A）はペレット状であることが好ましいが、それに限定されず、いわゆるチップ状、粉末状あるいは、チップ状と粉末状の混合物であってもよい。さらに、赤リン高濃度樹脂組成物（C）と、それと配合する液晶性ポリエステル（A）の形態、大きさ、形状はほぼ同等、あるいは互いに似通っていることが均一に混合し得る点で好ましい。樹脂組成物を製造するに際し、例えば“ユニメルト”タイプのスクリュウを備えた単軸押出機、二軸、三軸押出機およびニーダタイプの混練機などを用いることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

また、本発明の製造方法によって得られた液晶性樹脂または液晶性樹脂組成物ペレットは各種ギヤー、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、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、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、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、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、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、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。

【 0 0 5 6 】

【 実施例 】

以下、実施例により本発明をさらに詳述する。

【 0 0 5 7 】

参考例 1

p - ヒドロキシ安息香酸 994 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 960 重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。

【 0 0 5 8 】

まず、窒素ガス雰囲気下に 100 ~ 250 で 5 時間、250 ~ 300 で 1.5 時間反応させた後、315、1 時間で 0.5 mmHg に減圧し、更に 1.25 時間反応させ、重合を完結させたところ、ほぼ理論量の酢酸が留出し、下記の理論構造式を有する液晶ポリエステル (A-1) を得た。

【 0 0 5 9 】

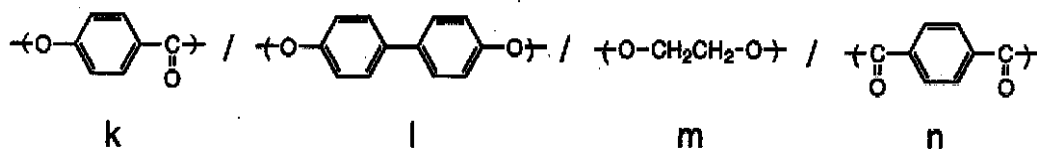
【 化 1 2 】

10

20

30

40



k / l / m / n = 80 / 7.5 / 12.5 / 20 (モル比) (A - 1)

また、この液晶ポリエステルを偏光顕微鏡の試料台にのせ、昇温して光学異方性の確認を行った結果、液晶開始温度は、293 であり、良好な光学異方性を示した。また、融点 (T_m) は314 であった。この液晶ポリエステルの対数粘度 (0.1 g / dl の濃度でペンタフルオロフェノール中、60 で測定) は1.98 dl / gであり、324 、

10

【0060】

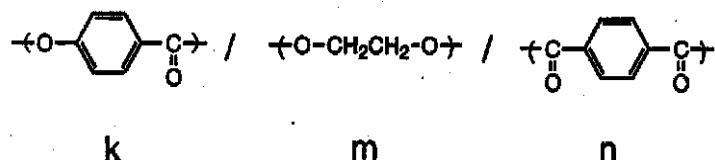
参考例 2

特開平 7 - 299050 の実施例 1 ~ 10 記載の方法により、ポリエチレンテレフタレートと p - アセトキシ安息香酸からなる液晶ポリエステルを合成した。すなわちポリエチレンテレフタレートと p - アセトキシ安息香酸とを溶融混合してアシドリシス反応を行い、ポリエステルフラグメントを形成させた後、減圧して重縮合反応を行って高重合度化し、下記理論構造を有する液晶ポリエステル (B - 1) を得た。

【0061】

【化 13】

20



k / m / n = 80 / 20 / 20 (モル比) (B - 1)

実施例 1 ~ 13、比較例 1 ~ 9

参考例 1 または 2 の液晶ポリエステル 100 重量部に対し、表 1 に示した配合処方で、燐化学工業社製赤リン ("ノーバエクセル" 140、平均粒径 29.7 μ、赤リン 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、赤リンをろ過した後ろ液を250 mL に希釈し導電率計 (横河電機社製、パーソナル SC メーター) を用いて測定した時の導電率 200 μm S / cm)、燐化学工業社製赤リン ("ノーバエクセル" F5、平均粒径 4.5 μ、導電率 200 μm / cm) および燐化学工業社製赤リン ("ノーバレッド" 120、平均粒径 24.7 μ、導電率 1500 μm S / cm)、ガラス繊維およびその他の添加剤をドライブレンドし、30 mm の2軸押出機を用いて310 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射出成形機プロマット 40 / 25 (住友重機械工業 (株) 製) に供し、シリンダー温度 310 、金型温度 90 の条件で燃焼試験片 (0.5 mm × 12.7 mm × 127 mm) および ASTM 1 号ダンベル試験片を成形した。これらの試験片を用い UL 94 規格にしたがい垂直型燃焼テストを、ASTM D 638 規格にしたがい引張試験の測定をおこなった。さらにこの試験片を用い、スガ試験機 (株) 製 SM カラーコンピューター装置を用いて赤色度 (a 値) を測定した。

30

40

【0062】

また熱変形温度は ASTM D 648 規格に従い、荷重 1.8 MPa で測定した。さらに成形流動性は上記の成形機を用いて、シリンダー温度を融点 + 10 、金型温度 90 、射出速度 99 %、射出圧力 500 kg f / cm² の条件で 0.5 mm 厚 × 12.7 mm 巾の試験片の流動長 (棒流動長) を測定した。

【0063】

耐湿熱特性 (ブリードアウト) は射出成形により得た試験片を温度 121 、湿度 100 % RH の条件下で 100 時間処理した後、光学顕微鏡で試験片表面を観察した。ブリード

50

アウトのレベルは、○：析出物は観察されない、△：ほとんど観察されない、□：多少観察される、×：多量に観察されるの順に低下する。

【 0 0 6 4 】

一連の配合処方および結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 0 6 5 】

【 表 1 】

表 1	樹脂組成物（重量部）					特性					
	液晶 ポリエステル (100重量部)	赤磷種類	添加量	ガラス繊維 添加量 (重量部)	難燃性		耐熱特性	強度、色調、流動性、耐熱性			
					難燃性 厚み0.5mm UL94	燃焼 時間 (秒)		引張 強度 (MPa)	色調 a 値	流動性 流動長 (mm)	荷重たわ み温度 (1.82MPa、℃)
実施例1	A-1	"J-N"イクセル"140	0.1	45	V-0	26	◎	149	4.0	150	254
実施例2	A-1	"J-N"イクセル"140	0.15	45	V-0	23	◎	149	4.2	148	253
実施例3	A-1	"J-N"イクセル"140	0.2	45	V-0	16	◎	148	5.0	146	253
実施例4	A-1	"J-N"イクセル" F5	0.1	45	V-0	26	◎	149	3.8	151	255
実施例5	A-1	"J-N"イクセル" F5	0.15	45	V-0	23	◎	149	4.0	149	254
実施例6	A-1	"J-N"イクセル" F5	0.2	45	V-0	16	◎	148	4.8	147	253
実施例7	A-1	"J-N" レット" 120	0.1	45	V-0	26	○	149	4.0	150	254
実施例8	A-1	"J-N"イクセル"140	0.3	45	V-0	13	◎	147	6.0	146	253
実施例9	A-1	"J-N"イクセル" F5	0.3	45	V-0	13	◎	148	5.5	147	253
比較例1	A-1	—	—	45	V-2	61	◎	150	2.0	151	255
比較例2	B-1	—	—	45	V-2	65	◎	141	2.1	130	210
比較例3	B-1	"J-N"イクセル"140	0.1	45	V-2	65	△	131	4.0	120	205
比較例4	B-1	"J-N"イクセル"140	1.0	45	V-1	61	△	120	30.0	110	203
比較例5	B-1	"J-N"イクセル"140	2.0	45	V-0	48	△	115	50.0	105	200
比較例6	B-1	"J-N"イクセル" F5	0.1	45	V-2	65	△	131	4.5	116	205
比較例7	B-1	"J-N" レット" 120	0.2	45	V-1	61	×	130	5.0	116	205
比較例8	B-1	"J-N" レット" 120	1.0	45	V-1	60	×	111	32.0	100	200
比較例9	B-1	"J-N" レット" 120	1.0	45	V-1	60	×	111	32.0	100	200

【 0 0 6 6 】

【 表 2 】

10

20

30

40

表 2	樹脂組成物（重量部）										特 性					
	液晶 ポリイソ (100重量部)	赤燐種類	添 加 量	ガラス纖維 添加量 (重量部)	ジブチ 酸値	金屬酸化物		77 系系 樹脂	安定剤	難燃性		耐湿熱特性	強度、色調、流動性、耐熱性			
						種類	重量部			難燃性 厚み0.5mm UL94	燃焼 時間 (秒)		引張 強度 (MPa)	色調 a 値	流動性 流動長 (mm)	荷重たわみ 温度 (1.5MPa, °C)
実施例10	A-1	"J-N" 140	0.3	45	2	CuO	1.0	0.2	0.2	V-0	11	◎	151	5.0	150	254
実施例11	A-1	"J-N" 140	0.3	45	2	—	—	0.2	0.2	V-0	13	◎	152	5.2	148	253
実施例12	A-1	"J-N" 140	0.3	45	2	TiO ₂	1.0	0.2	0.2	V-0	11	◎	151	3.0	146	255
実施例13	A-1	"J-N" 140	0.1	45	2	TiO ₂	1.0	0.2	0.2	V-0	20	◎	153	2.0	150	253

10

20

30

40

【0067】

本発明の(I)、(II)、(III)、(IV)からなる構造単位を有する液晶性ポリエステル(A)と赤リン(B)を少量添加した場合において、特異的に高度な難燃性が得られ、かつ機械特性、耐熱性、流動性、耐湿性および非着色性のすべての特性に優れた成形品が得られる

50

。また本発明以外の(I)、(III)、(IV)からなる構造単位を有する液晶ポリエステルを用いた場合、赤リンを添加した場合の難燃効果は小さく、添加量を増加させることにより難燃性だけは付与できるものの、機械特性、耐熱性、流動性、耐湿性に劣り、さらに非着色性に劣ることがわかる。

【0068】

実施例 14

実施例 14 では参考例 1 で製造した液晶ポリエステルおよび赤リンの合計 100 重量部に対し、燐化学工業社製(“ノーバエクセル”140)を 25 重量部添加し、窒素フローを行いながら 30mm の 2 軸押出機を用いて 310 で熔融混練して液晶ポリエステルの赤リン高濃度品を製造した。該赤リン高濃度品を用い、上記実施例と同様に樹脂組成物を押出し、成形した。結果を表 3 に示す。

10

【0069】

赤リン高濃度品を用いることにより、さらに燃焼時間が短縮され、機械特性が向上し、さらに非着色性が顕著に向上することがわかる。

【0070】

【表 3】

実施例 15

実施例 15 では参考例 1 で製造した液晶ポリエステル、赤リンおよび酸化チタンの合計 100 重量部に対し、あらかじめ窒素雰囲気下、ヘンシェルミキサーで粉体混合した燐化学工業社製(“ノーバエクセル”140)2 重量部および酸化チタン 20 重量部を添加し、窒素フローを行いながら 30mm の 2 軸押出機を用いて 310 で熔融混練して液晶ポリエステルの赤リンと酸化チタンの高濃度品を製造した。該赤リンと酸化チタンの高濃度品を用い、上記実施例と同様に樹脂組成物を押出し、成形した。結果を表 3 に示す。

20

【0071】

赤リン高濃度品を用いることにより、さらに燃焼時間が短縮され、機械特性が向上し、非着色性が顕著に向上することがわかる。また赤リンと酸化チタンの高濃度品を用いることにより、さらに非着色性が顕著に向上する。

【0072】

【表 4】

表 4	樹脂組成物（重量部）					特 性					
	液晶 ポリ イマール	添加量	赤燐高濃度品 "ノバ・イタル" 140(2%) 酸化チタン(20%)	ガラス繊維 添加量(重量部)	難燃性		耐熱特性	強度、色調、流動性、耐熱性			
					難燃性厚み 0.5mmUL94	燃焼 時間 (秒)		引張 強度 (MPa)	色調 a 値	流動性 流動長 (mm)	荷重たわみ 温度 (1.02MPa, °C)
実施例15	A-1	96.1	5.0 (赤燐:0.1) (酸化チタン:1.0) (液晶ポリイマール:3.9)	45	V-0	15	◎	155	1.0	160	254

○ 内は、添加した赤燐高濃度品中の赤燐量および樹脂量を示す。

【 0 0 7 3 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の難燃化液晶ポリエステル組成物は高度な難燃性を有し、かつ耐熱性、機械的性質、成形流動性、耐湿性および成形品の非着色性のすべての特性に優れた樹脂組成物である。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-133407(JP,A)
特開平06-299050(JP,A)
特開平04-298561(JP,A)
特開昭58-108248(JP,A)
特開昭51-042746(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08L 67/00- 67/02