(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3549624号
(P3549624)
(45)発行日　平成16年8月4日(2004.8.4)　(24)登録日　平成16年4月30日(2004.4.30)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 77/06	C08L 77/06
C08K 3/00	C08K 3/00
C08L 67/00	C08L 67/00
C08L 101/12	C08L 101/12

請求項の数 3　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平7-160735
(22)出願日　平成7年6月27日(1995.6.27)
(65)公開番号　特開平9-12875
(43)公開日　平成9年1月14日(1997.1.14)
審査請求日　平成14年2月22日(2002.2.22)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　岡　秀明
岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１　株式会社クラレ内
(72)発明者　須郷　望
岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１　株式会社クラレ内
(72)発明者　田村　興造
岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１　株式会社クラレ内
(72)発明者　柏村　次史
岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１　株式会社クラレ内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱可塑性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ジカルボン酸単位の６０～１００モル％がテレフタル酸単位からなり、ジアミン単位の６０～１００モル％が１，９－ノナンジアミン単位および２－メチル－１，８－オクタンジアミン単位からなり、かつ１，９－ノナンジアミン単位と２－メチル－１，８－オクタンジアミン単位のモル比が６０：４０～９９：１であるポリアミドであって、濃硫酸中３０℃で測定した極限粘度［η］が０．４～３．０ｄｌ／ｇであるポリアミド（Ａ）１００重量部に、溶融液晶高分子（Ｂ）を０．１～２００重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物。
【請求項２】
請求項１記載の熱可塑性樹脂組成物１００重量部に、充填剤を１～２００重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物。
【請求項３】
請求項１または２に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、特定の半芳香族ポリアミドおよび溶融液晶高分子からなる熱可塑性樹脂組成物、この熱可塑性樹脂組成物にさらに充填剤を配合してなる熱可塑性樹脂組成物、並びにこれらの熱可塑性樹脂組成物からなる成形品に関する。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、極

めて優れた成形加工性を有すると共に、低吸水性、寸法安定性、耐薬品性、力学強度などに優れており、これらの熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品は、産業資材、工業材料、家庭用品などの用途に好適に使用することができる。

【０００２】

【従来の技術】

従来からナイロン６、ナイロン６６などに代表される結晶性ポリアミドは、その優れた特性と溶融成形の容易さから、衣料用、産業資材用繊維、あるいは汎用のエンジニアリングプラスチックとして広く用いられているが、一方では、耐熱性不足、吸水による寸法安定性不良などの問題点も指摘されている。特に、近年の表面実装技術（ＳＭＴ）の進歩に伴うリフローハンダ耐熱性を必要とする電気・電子分野、あるいは年々耐熱性への要求が高まる自動車のエンジンルーム内の部品などにおいては、従来のポリアミドの使用が困難であり、より耐熱性、寸法安定性、機械特性、物理化学的特性に優れたポリアミドの要求が高まっている。

【０００３】

このような要求に対し、アジピン酸と１，４－ブタンジアミンからなる全脂肪族ポリアミド、テレフタル酸と１，６－ヘキサンジアミンを主成分とする半芳香族ポリアミドなどが種々提案され、一部は実用化されている。しかしながら、アジピン酸と１，４－ブタンジアミンからなるポリアミド（以下ＰＡ４－６と略称することがある）は、溶融粘度が低く、テレフタル酸と１，６－ヘキサンジアミンを主成分とする半芳香族ポリアミドに比べ、良好な成形性を有するものの、吸水率が高く、寸法安定性などの実使用時の諸物性の変動が問題視されている。

【０００４】

一方、テレフタル酸と１，６－ヘキサンジアミンからなるポリアミド（以下、ＰＡ６－Ｔと略称することがある）は、ポリマーの分解温度を超える３７０℃付近に融点があるため、溶融重合、溶融成形が困難であり、実用に耐えるものではない。そのため実際には、アジピン酸、イソフタル酸などのジカルボン酸成分、あるいはナイロン６などの脂肪族ポリアミドを３０～４０モル％共重合することにより、実使用可能温度領域、すなわち２８０～３２０℃程度にまで低融点化した組成で用いられている。このように多量の第３成分（場合によっては第４成分）を共重合することは、確かにポリマーの低融点化には有効なものの、一方では結晶化速度、到達結晶化度の低下を伴い、その結果、高温下での剛性、耐薬品性、寸法安定性などの諸物性が低下するばかりでなく、成形サイクルの延長に伴う生産性の低下をも招く。また、吸水による寸法安定性などの諸物性の変動に関しても、芳香族基の導入により、従来の脂肪族ポリアミドに比べれば多少改善されてはいるものの、実質的な問題解決のレベルまでには達していない。

【０００５】

ポリアミドの寸法安定性、耐熱性、成形性、力学強度を向上させる方法として、溶融液晶高分子（以下「ＴＬＣＰ」と略称することがある）をポリアミドにブレンドする方法が知られている。例えば、特開平２－１９９１６７号公報には、テレフタル酸およびイソフタル酸と１，６－ヘキサンジアミンとからなり、融点が３３０℃のポリアミド１００重量部に、溶融液晶高分子を１～５重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物が記載されている。特開平３－１７１５６号公報には、テレフタル酸、イソフタル酸およびアジピン酸と１，６－ヘキサンジアミンとからなり、融点が３１２℃のポリアミド１００重量部に、溶融液晶高分子を０．２～６７重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物が記載されている。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らの研究によれば、上記の特開平２－１９９１６７号公報、あるいは特開平３－１７１５６号公報に記載されている方法を追試して得られる、ＰＡ６－Ｔ系ポリアミドに溶融液晶高分子を所定量配合した熱可塑性樹脂組成物は、成形時に気泡が発生しやすいという問題点を有しており、さらに該樹脂組成物から得られる成形品の寸法安定性や耐薬品性においても、市場の厳しい要求に対し十分な性能を有しているとは言い難い。さらに、

上記公報には、ジアミン成分として炭素数７以上のジアミンを使用することにより、１，６－ヘキサンジアミンを使用した場合に比較して、さらに優れた性能が発現するとの具体的な開示はない。

【０００７】

本発明の目的は、顕著に改善された成形加工性を有すると共に、低吸水性、寸法安定性、耐薬品性などに優れ、かつ力学強度に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。さらに本発明の他の目的は、上記の優れた性質を有する熱可塑性樹脂組成物からなる成形品を提供することにある。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、テレフタル酸単位および１，９－ノナンジアミン単位を主成分とする半芳香族ポリアミドに２－メチル－１，８－オクタンジアミン単位を特定量共重合させた半芳香族ポリアミドに、溶融液晶高分子を特定量配合することによりはじめて、成形加工性に極めて優れると共に、低吸水性、寸法安定性、耐薬品性などに優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成した。

【０００９】

すなわち本発明は、ジカルボン酸単位の６０～１００モル％がテレフタル酸単位からなり、ジアミン単位の６０～１００モル％が１，９－ノナンジアミン単位および２－メチル－１，８－オクタンジアミン単位からなり、かつ１，９－ノナンジアミン単位と２－メチル－１，８－オクタンジアミン単位のモル比が６０：４０～９９：１であるポリアミドであって、濃硫酸中３０℃で測定した極限粘度［η］が０．４～３．０ｄｌ／ｇであるポリアミド（Ａ）１００重量部に、溶融液晶高分子（Ｂ）を０．１～２００重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物である。また、本発明は上記熱可塑性樹脂組成物１００重量部に充填剤を１～２００重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物である。更に、本発明は、上記の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品である。

【００１０】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明に用いられるポリアミドは実質的にジカルボン酸単位およびジアミン単位からなる。ジカルボン酸単位としては、テレフタル酸単位を６０モル％以上含有していることが必要であり、７５モル％以上含有していることが好ましく、９０モル％以上含有していることがより好ましい。テレフタル酸単位の含有率が６０モル％未満の場合には、得られる熱可塑性樹脂組成物の低吸水性、耐薬品性などの諸物性が低下するため好ましくない。

【００１１】

テレフタル酸単位以外の他のジカルボン酸単位としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、３，３－ジエチルコハク酸、グルタル酸、２，２－ジメチルグルタル酸、アジピン酸、２－メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸；１，３－シクロペンタンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，４－フェニレンジオキシジ酢酸、１，３－フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、４，４’－オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン－４，４’－ジカルボン酸、ジフェニルスルホン－４，４’－ジカルボン酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸から誘導される単位を挙げることができ、これらのうち１種または２種以上を含ませることができる。耐熱性などの点から、上記したジカルボン酸単位のなかでも、芳香族ジカルボン酸単位を含ませるのが好ましい。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの官能基を３個以上有する多価カルボン酸から誘導される単位を、溶融成形が可能な範囲内で含ませることができる。

【００１２】

また、ジアミン単位としては、１，９－ノナンジアミン単位および２－メチル－１，８－

オクタンジアミン単位を６０～１００モル％含有していることが必要である。
そして、１，９－ノナンジアミン単位と２－メチル－１，８－オクタンジアミン単位のモル比は６０：４０～９９：１であり、７０：３０～９９：１であることが好ましく、８０：２０～９８：２であることがより好ましい。ジアミン単位として１，９－ノナンジアミン単位および２－メチル－１，８－オクタンジアミン単位を上記の割合で含ませることにより、成形加工性、低吸水性、耐熱性、耐薬品性、力学特性がいずれも優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【００１３】

１，９－ノナンジアミン単位、２－メチル－１，８－オクタンジアミン単位以外の他のジアミン単位としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、１，４－ブタンジアミン、１，６－ヘキサンジアミン、１，８－オクタンジアミン、１，１０－デカンジアミン、１，１２－ドデカンジアミン、２－メチル－１，５－ペンタンジアミン、３－メチル－１，５－ペンタンジアミン、２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミン、２，４，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミン、５－メチル－１，９－ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン；シクロヘキサンジアミン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミンなどの脂環式ジアミン；ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミンから誘導される単位を挙げることができ、これらのうち１種または２種以上を含ませることができる。

【００１４】

本発明に用いられるポリアミド（Ａ）は、その分子鎖の末端基の１０％以上が末端封止剤により封止されていることが好ましく、末端基の４０％以上が封止されていることがより好ましく、末端基の６０％以上が封止されていることがさらに好ましい。ポリアミドの末端基を封止することにより、耐熱水性がより優れ、溶融成形時の粘度変化が小さい熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【００１５】

末端封止率を求めるにあたっては、ポリアミドに存在しているカルボキシル基末端、アミノ基末端および末端封止剤によって封止された末端の数をそれぞれ測定し、下記の式（１）により末端封止率を求めることができる。各末端基の数は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより、各末端基に対応する特性シグナルの積分値より求めるのが精度、簡便さの点で好ましい。末端封止剤によって封止された末端の特性シグナルが同定できない場合には、ポリアミドの極限粘度［η］を測定し、

Ｍｎ＝２１９００［η］－７９００　　（Ｍｎは数平均分子量を表す）

分子鎖末端基総数（ｅｑ／ｇ）＝２／Ｍｎ

の関係を用いて分子鎖末端基総数を算出する。さらに、滴定によりポリアミドのカルボキシル基末端の数（ｅｑ／ｇ）〔ポリアミドのベンジルアルコール溶液を０．１Ｎ水酸化ナトリウムで滴定する〕およびアミノ基末端の数（ｅｑ／ｇ）〔ポリアミドのフェノール溶液を０．１Ｎ塩酸で滴定する〕を測定し、下記の式（１）により末端封止率を求めることができる。

【００１６】

末端封止率（％）＝［（Ａ－Ｂ）÷Ａ］×１００　　……（１）

〔式中、Ａは分子鎖末端基総数（これは通常、ポリアミド分子の数の２倍に等しい）を表し、Ｂはカルボキシル基末端およびアミノ基末端の合計数を表す〕

【００１７】

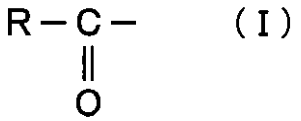
末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基と反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性および封止末端の安定性などの点から、モノカルボン酸またはモノアミンが好ましく、取扱いの容易さなどの点から、モノカルボン酸がより好ましい。その他、無水フタル酸などの酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類なども使用できる。

【００１８】
末端封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、α－ナフタレンカルボン酸、β－ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらのうち、反応性、封止末端の安定性、価格などの点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸が特に好ましい。

【００１９】
ポリアミドの末端基をモノカルボン酸で封止する場合は、ポリアミドの製造に際してジカルボン酸成分に対するジアミン成分の使用モル数をわずかに多くして、ポリアミドの両末端がアミノ基になるようにし、モノカルボン酸を末端封止剤として加えるのがよい。

【００２０】
ポリアミドのアミノ基末端は、これらのモノカルボン酸で封止されることにより、下記の一般式（Ｉ）で示される封止末端を形成する。

【００２１】
【化１】



（Ｉ）

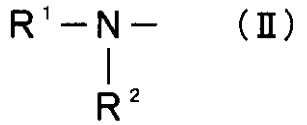
（式中、Ｒは上記のモノカルボン酸からカルボキシル基を除いた残基であり、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基である。）

【００２２】
末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミンなどの芳香族モノアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらのうち、反応性、沸点、封止末端の安定性および価格などの点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが特に好ましい。

【００２３】
ポリアミドの末端基をモノアミンで封止する場合は、ポリアミドの製造に際してジカルボン酸成分に対するジアミン成分の使用モル数をわずかに少なくして、ポリアミドの両末端がカルボキシル基になるようにし、モノアミンを末端封止剤として加えるのがよい。

【００２４】
ポリアミドのカルボキシル基末端は、これらのモノアミンで封止されることにより、下記の一般式（ＩＩ）で示される封止末端を形成する。

【００２５】
【化２】



（式中、R^1は上記のモノアミンからアミノ基を除いた残基であり、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基である。R^2は水素原子または上記のモノアミンからアミノ基を除いた残基であり、好ましくは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基である。）

【００２６】

ポリアミドを製造する際に用いられる末端封止剤の使用量は、用いる末端封止剤の反応性、沸点、反応装置、反応条件などによって変化するが、通常、ジカルボン酸とジアミンの総モル数に対して０．１～１５モル％の範囲内で使用されるのが好ましい。

【００２７】

本発明に用いられるポリアミドは、従来よりポリアミドを製造する方法として知られている、溶融重合法、溶液重合法、反応型押出機を使用する重合法などの方法を用いて製造することができる。本発明者らの研究によれば、触媒および必要に応じて末端封止剤を、最初にジアミンおよびジカルボン酸に一括して添加し、ナイロン塩を製造した後、いったん２８０℃以下の温度において濃硫酸中３０℃における極限粘度［η］が０．１０～０．６０ｄｌ／ｇのプレポリマーとし、さらに固相重合するか、あるいは溶融押出機を用いて重合を行うことにより、容易にポリアミドを得ることができる。プレポリマーの極限粘度［η］が０．１０～０．６０ｄｌ／ｇの範囲内であると、後重合の段階においてカルボキシル基とアミノ基のモルバランスのずれや重合速度の低下が少なく、さらに分子量分布の小さな、各種性能や成形性に優れたポリアミドが得られる。重合の最終段階を固相重合により行う場合、減圧下または不活性ガス流通下に行うのが好ましく、重合温度が１８０～２８０℃の範囲内であれば、重合速度が大きく、生産性に優れ、着色やゲル化を有効に押さえることができるので好ましい。重合の最終段階を溶融押出機により行う場合、重合温度が３７０℃以下であるとポリアミドの分解がほとんどなく、劣化の無いポリアミドが得られるので好ましい。

【００２８】

ポリアミドの製造の際に用いることができる触媒としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、またはそれらのアンモニウム塩、それらの金属塩（カリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモンなどの金属塩）、それらのエステル類（エチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアリルエステル、フェニルエステル）などを挙げることができる。

【００２９】

本発明に用いられるポリアミドは、濃硫酸中３０℃で測定した極限粘度［η］が０．４～３．０ｄｌ／ｇの範囲内であり、０．６～２．０ｄｌ／ｇの範囲内のものが好ましく、０．８～１．６ｄｌ／ｇの範囲内のものがより好ましい。ポリアミドの極限粘度［η］が上記の範囲内であれば、成形性に優れるだけでなく、力学特性、耐熱特性などの諸物性に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【００３０】

本発明に用いられるポリアミドは、極限粘度［η］が０．４～３．０ｄｌ／ｇの範囲内で、極限粘度［η］と剪断速度１０００s^{-1}で測定した溶融粘度（ＭＶ）との間に、下記の式（２）で示される関係が成立する。

ｌｏｇＭＶ＝１．９［η］＋Ａ　……（２）
（ここでＡは温度により変化する数である。）
【００３１】
本発明に用いられる好ましいポリアミドの場合、３４０℃でのＡ値は０．６～１．０であり、３３０℃でのＡ値と３５０℃でのＡ値との差は０．１～０．６である。一方、従来のＰＡ６－Ｔ系ポリアミドの場合、極限粘度［η］の係数は本発明に用いられるポリアミドとほぼ同じであるが、３４０℃でのＡ値は１．３～１．７であり、３３０℃でのＡ値と３５０℃でのＡ値との差は０．７～１．１である。このように、成形温度として好ましい３３０～３５０℃において、本発明に用いられるポリアミドは従来のＰＡ６－Ｔ系ポリアミドに比較して、同じ極限粘度［η］であっても溶融粘度が小さく、成形温度の変化にともなう溶融粘度の変化も小さい。さらに、本発明に用いられるポリアミドは、成形時の滞留時間中での溶融粘度の変化が小さいという特性をも有しており、従来のＰＡ６－Ｔ系ポリアミドに比較すると成形性が顕著に向上している。
【００３２】
本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記のポリアミドに、溶融液晶高分子を特定量配合させる必要ある。溶融液晶高分子を特定量配合させることにより、力学強度、低吸水性、耐薬品性などに優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。溶融液晶高分子の配合割合は、ポリアミド１００重量部に対して、０．１～２００重量部である必要があり、０．５～１５０重量部であるのが好ましく、１～１００重量部であるのがより好ましい。
【００３３】
本発明に用いられる溶融液晶高分子は、溶融相において液晶を形成する（すなわち光学的異方性を示す）性質を有しており、ペンタフルオロフェノール中６０℃で測定した極限粘度［η］が０．１～５ｄｌ／ｇであるのが好ましい。溶融相におけるこのような光学的異方性の確認は、加熱装置を備えた偏光顕微鏡を用いて、直交ニコル下で試料の薄片、好ましくは厚み５～２０μｍ程度の薄片をカバーグラス間に挟み、一定の昇温速度下で観察し、一定の温度以上で光を透過することを見ることにより行い得る。なお、観察中に、高温度下でカバーグラス間に挟んだ試料に軽く圧力を加えるか、あるいはカバーグラスをずり動かすことによって、より確実に偏光の透過を観察し得る。偏光の透過し始める温度が、光学的に異方性の溶融相への転移温度であり、本発明に用いられる溶融液晶高分子の転移温度は、溶融成形の容易さの点から４００℃以下であることが好ましく、３５０℃以下であることがより好ましい。
【００３４】
本発明に用いられる溶融液晶高分子は、上記の条件を満たすものなら特にその構造を問わないが、代表的な例として、実質的に芳香族ヒドロキシカルボン酸単位からなるポリエステル；実質的に芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位および芳香族ジオール単位からなるポリエステル；実質的に芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位および脂肪族ジオール単位からなるポリエステル；実質的に芳香族ヒドロキシカルボン酸単位および芳香族アミノカルボン酸単位からなるポリエステルアミド；実質的に芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位および芳香族ジアミン単位からなるポリエステルアミド；実質的に芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族アミノカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位および芳香族ジオール単位からなるポリエステルアミド；実質的に芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族アミノカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位、脂肪族ジオール単位からなるポリエステルアミドなどを挙げることができる。
【００３５】
溶融液晶高分子を構成する芳香族ヒドロキシカルボン酸単位としては、例えば、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、ｍ－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、７－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸などから誘導される単位を挙げることができる。芳香族アミノカルボン酸単位としては、ｐ－アミノ安息香酸、ｍ－アミノ安息香酸、６－アミノ－２－ナフトエ酸、７－アミノ－２－ナフトエ酸などから誘導される単位を挙げることができる。

芳香族ジカルボン酸単位としては、テレフタル酸、イソフタル酸、クロロ安息香酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、４，４’－オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン－４，４’－ジカルボン酸、ジフェニルスルホン－４，４’－ジカルボン酸などから誘導される単位を挙げることができる。芳香族ジオール単位としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、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、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルメタン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホンなどから誘導される単位を挙げることができる。脂肪族ジオール単位としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１１－ウンデカンジオール、１，１２－ドデカンジオールなどから誘導される単位を挙げることができる。芳香族ジアミン単位としては、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノビフェニル、２，６－ジアミノナフタレン、２，７－ジアミノナフタレンなどから誘導される単位を挙げることができる。

【００３６】

本発明に用いられる溶融液晶高分子の好ましい例としては、例えば、ｐ－ヒドロキシ安息香酸単位および６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸単位からなるポリエステル；ｐ－ヒドロキシ安息香酸単位、４，４’－ジヒドロキシビフェニル単位およびテレフタル酸単位からなるポリエステル；ｐ－ヒドロキシ安息香酸単位、エチレングリコール単位およびテレフタル酸単位からなるポリエステル；ｐ－ヒドロキシ安息香酸単位、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸単位およびｐ－アミノ安息香酸単位からなるポリエステルアミドなどを挙げることができる。

【００３７】

上記の熱可塑性樹脂組成物１００重量部に対して、さらに充填剤を１～２００重量部配合することができる。このような割合で充填剤を配合することにより、成形性、力学特性、熱変形温度などの特性がより向上した熱可塑性樹脂組成物が得られるので好ましい。充填剤の配合割合は、ポリアミド１００重量部に対して、１～１５０重量部であるのがより好ましく、２～１００重量部であるのがさらに好ましい。

【００３８】

充填剤としては、従来より知られている粉末状、繊維状、クロス状などの各種形態を有する充填剤を用いることができる。

【００３９】

粉末状充填剤としては、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、窒化ホウ素、タルク、マイカ、チタン酸カリウム、ケイ酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ホウ酸アルミニウム、アスベスト、ガラスビーズ、カーボンブラック、グラファイト、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレンなどを挙げることができる。このような粉末状充填剤としては、通常、平均粒径が０．１μｍ～２００μｍの範囲ものを用いるのが好ましく、１μｍ～１００μｍの範囲のものを用いるのがより好ましい。これらの粉末状充填剤を用いると、熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品の寸法安定性、機械特性、耐熱特性、物理化学的特性、摺動特性などが向上する。

【００４０】

繊維状充填剤としては、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維、ポリメタフェニレンテレフタルアミド繊維、ポリパラフェニレンイソフタルアミド繊維、ポリメタフェニレンイソフタルアミド繊維、ジアミノジフェニルエーテルとテレフタル酸またはイソフタル酸との縮合物から得られる繊維などの全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族液晶ポリエステル繊維などの有機系の繊維状充填剤；あるいはガラス繊維、炭素繊維またはホウ素繊維などの無機系の繊維状充填剤が挙げられる。このような繊維状充填剤を使用すると、熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品の力学強度が向上するだけでなく、寸法安定性、低吸水性

などが向上するので好ましい。このような繊維状充填剤としては、通常、平均長が０．０５～５０ｍｍの範囲のものを用いるのが好ましい。さらに、成形性が良好であり、得られる成形品の摺動特性、耐熱性、機械的特性がより向上する点で、平均長が１～１０ｍｍの範囲のものを用いるのがより好ましい。これらの繊維状充填剤は、クロス状などに二次加工されていてもよい。

【００４１】

これらの充填剤は、１種または２種以上混合して使用することができる。特に、上記の繊維状充填剤と、粉末状充填剤とを組合わせて使用することにより、成形性、表面美麗性、力学特性、および耐熱性がより優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることができるので好ましい。また、これらの充填剤として、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤などで表面処理した物を使用することもできる。充填剤の表面をこれらのカップリング剤で処理したものを使用すると、得られる成形品の力学特性が優れる点で好ましい。シランカップリング剤のなかでも、得られる成形品の力学特性が特に優れることから、アミノシラン系のカップリング剤を使用することがより好ましい。

【００４２】

その他必要に応じて、銅化合物などの安定剤；着色剤；紫外線吸収剤；光安定化剤；ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、リン系、チオ系などの酸化防止剤；帯電防止剤；臭素化ポリマー、酸化アンチモン、金属水酸化物などの難燃剤；結晶核剤；可塑剤；潤滑剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、顔料、染料、天然油、合成油およびワックスなどをポリアミドの重縮合反応時、またはその後に添加することもできる。

【００４３】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記のポリアミドと溶融液晶高分子とを、さらに、必要に応じて上記の充填剤や添加剤を、所望の方法で混合することにより製造することができる。例えば、樹脂材料の混合に通常用いられるような縦型または水平型の混合機を用いて予備混合した後、一軸または二軸の押出機、ニーダー、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどの混練装置を用いて、加熱下に溶融混練することにより、本発明の熱可塑性樹脂組成物が製造される。

【００４４】

上記のようにして製造した樹脂組成物を用いて、通常の溶融成形法、例えば、圧縮成形法、射出成形法、押出成形法などにより所望の形状の成形品を製造することができる。

【００４５】

例えば、本発明の熱可塑性樹脂組成物を、シリンダ温度が２８０～３５０℃に調節された射出成形機のシリンダ内で樹脂を溶融させ、所定の形状の金型内に導入（射出）することにより成形品を製造することができる。また、上記のシリンダ温度に調節された押出機内で熱可塑性樹脂組成物を溶融させ、口金ノズルより紡出することにより、繊維を製造することができる。さらに、上記のシリンダ温度に調節された押出機内で熱可塑性樹脂組成物を溶融させ、Ｔダイから樹脂を押出すことにより、フィルムを製造することができる。さらに、インフレーション成形、吹き込み成形などによってもフィルムやボトルなどの成形品を得ることができる。

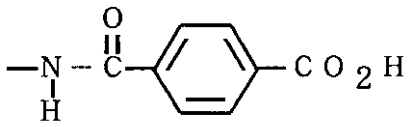
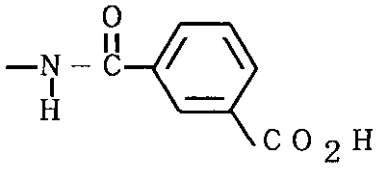
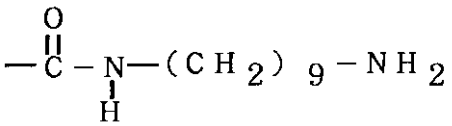
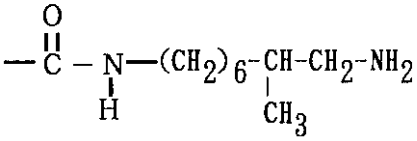
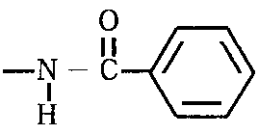
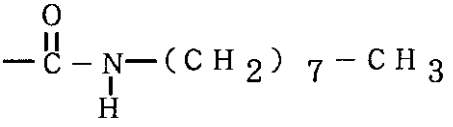
【００４６】

上記のような成形品は、さらに表面に塗料、金属層、あるいは他種ポリマーなどで被覆した状態で使用することもできる。

【００４７】

本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品としては、例えば、電動工具、一般工業用部品、ギヤ、カムなどの機械部品、コネクタ、スイッチ、リレー、ＭＩＤ、プリント配線板、電子部品のハウジングなどのような電子部品、フィルム、シート、繊維など種々の形態の成形品を挙げることができる。特に、自動車用途の成形品、例えば、自動車の内外装部品、自動車のエンジンルーム内の部品、自動車の電装部品などに好適に使用することができる。

【００４８】
【実施例】
以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、以下の例において、ポリアミドの末端封止率、極限粘度、融点；熱可塑性樹脂組成物の溶融粘度；成形品の引張強度、吸水率、線膨脹係数、耐アルコール性、耐熱水性は下記の方法により測定または評価した。
【００４９】
末端封止率：
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，重水素化トリフルオロ酢酸中、５０℃で測定）を用い、各末端基ごとの特性シグナルの積分値よりカルボキシル基末端、アミノ基末端および封止末端の数をそれぞれ測定し、前記の式（１）から末端封止率を求めた。測定に用いた代表的なシグナルの化学シフト値を以下に示す。
【００５０】
【表１】

末端基の種類	特性シグナルの化学シフト値
	δ８．３ｐｐｍ
	δ８．６ｐｐｍ
	δ３．３ｐｐｍ
	δ３．１ｐｐｍ
	δ７．６ｐｐｍ
	δ０．９ｐｐｍ

【００５１】
極限粘度［η］：
濃硫酸中、３０℃にて、０．０５，０．１，０．２，０．４ｇ／ｄｌの濃度の試料の固有粘度（ηｉｎｈ ）を測定し、これを濃度０に外挿した値を極限粘度［η］とした。
ηｉｎｈ ＝［ｌｎ（ｔ$_{1}$／ｔ$_{0}$）］／ｃ
〔式中、ηｉｎｈ は固有粘度（ｄｌ／ｇ）、ｔ$_{0}$は溶媒の流下時間（秒）、ｔ$_{1}$は試料

溶液の流下時間（秒）、ｃは溶液中の試料の濃度（ｇ／ｄｌ）を表す。〕

【００５２】

融点：

示差走査熱量計（メトラー社製「ＤＳＣ３０」）を用いて、試料を１００℃／分の速度で昇温して完全に融解させた後、１０℃／分の降温速度で５０℃まで冷却し、再び１０℃／分の速度で昇温した時に現れる吸熱ピークの位置の温度を測定し、これを融点とした。

【００５３】

溶融流動性：

ＫＡＹＮＥＳＳ製「キャピラリーレオメーター、ＧＡＬＡＸＹＶ　ＭＯＤＥＬ８０５２」（ダイ径１ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝１０）を使用して、３４０℃における、剪断速度１０００s^{-1}での溶融粘度（ｐｏｉｓｅ）を測定し、成形加工性の指標とした。

【００５４】

吸水率：

８０×８０×３ｍｍの射出成形品を、２３℃の水中に２４時間浸漬した。浸漬前後の成形品の重量変化から吸水率（％）を求めた。

【００５５】

引張強度：

ＪＩＳ１号ダンベル型射出成形片を用い、ＪＩＳ　Ｋ　７１１３に準拠して測定した。

【００５６】

線膨脹係数：

８０×８０×３ｍｍの射出成形品から、３×３×３ｍｍの試験片を作製し、１０℃／分で昇温した時の、５０～７０℃の温度領域における機械軸方向（ＭＤ方向）の寸法変化を、熱機械分析（ＴＭＡ）装置（メトラー社製「ＴＭＡ４０」）を用いて測定し、下記の式（３）により線膨張係数を求めた。

【００５７】

線膨脹係数（１／℃）＝（L_1-L_2）／〔（T_1-T_2）×L_0〕　　（３）

（式中、L_0は初期の試料長（ｍｍ）、L_1は７０℃における試料長（ｍｍ）、L_2は５０℃における試料長（ｍｍ）、T_1は７０（℃）、T_2は５０（℃）を示す。）

【００５８】

耐アルコール性：

ＪＩＳ１号ダンベル型射出成形片を、２３℃のメタノール中に１週間浸漬した。浸漬前後の成形品の引張強度を測定し、引張強度の保持率（％）を求めた。

【００５９】

耐熱水性：

ＪＩＳ１号ダンベル型射出成形片を、耐圧オートクレーブ中でスチーム処理し（１２０℃、２気圧で１２０時間）、さらにその試料を１２０℃で１２０時間真空乾燥した。処理前後の成形品の引張強度を測定し、引張強度の保持率（％）を求めた。

【００６０】

参考例１

テレフタル酸３２５６．２ｇ（１９．６０モル）、１，９－ノナンジアミン３１６５．８ｇ（２０．０モル）、安息香酸９７．７ｇ（０．８０モル）、次亜リン酸ナトリウム一水和物６．５ｇ（原料に対して０．１重量％）および蒸留水２．２リットルを内容積２０リットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。１００℃で３０分間撹拌し、２時間かけて内部温度を２１０℃に昇温した。この時、オートクレーブは２２ｋｇ／cm^2まで昇圧した。そのまま１時間反応を続けた後２３０℃に昇温し、その後２時間、２３０℃に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を２２ｋｇ／cm^2に保ちながら反応させた。次に、３０分かけて圧力を１０ｋｇ／cm^2まで下げ、更に１時間反応させて、極限粘度［η］が０．２５ｄｌ／ｇのプレポリマーを得た。これを、１００℃、減圧下で１２時間乾燥し、２ｍｍ以下の大きさまで粉砕した。これを２３０℃、０．１ｍｍＨｇ下にて、１０時間固相重合し、融点が３１７℃、極限粘度［η］が１．１０ｄｌ／ｇ、末端封止率が９０％

である白色のポリアミドを得た。

【００６１】

参考例２～８

ジカルボン酸成分、ジアミン成分および末端封止剤（安息香酸）を、下記の表２に示した割合で用いる以外は、参考例１と同様にして製造することによりポリアミドを得た。得られたポリアミドの極限粘度［η］、末端封止率および融点を併せて下記の表２に示す。

【００６２】

【表２】

	ポリアミド用原料							ポリアミド物性	
	ジカルボン酸成分		ジアミン成分		末端封止剤			極限粘度［η］(dl/g)	融点(℃)
	種類	モル数	種類	モル数	種類	モル数	封止率(%)		
参考例１	TA	19.60	NMDA	20.0	BA	0.80	90	1.10	317
参考例２	TA	19.60	NMDA/MODA	17.0/3.0	BA	0.80	88	1.13	307
参考例３	TA	19.68	NMDA/MODA	16.0/4.0	BA	0.64	71	1.03	303
参考例４	TA	20.0	NMDA	20.0	BA	0.40	43	1.12	317
参考例５	TA	20.24	NMDA/MODA	17.0/3.0	BA	0.16	20	1.16	308
参考例６	TA	20.4	NMDA	20.0	—	0	0	1.20	317
参考例７	TA	19.0	NMDA/MODA	17.0/3.0	BA	3.00	70	0.35	308
参考例８	TA/IA	14.0/6.0	HMDA	20.0	BA	0.20	45	1.04	320

［略号の内容］
TA　：テレフタル酸
IA　：イソフタル酸
NMDA：１，９－ノナンジアミン
MODA：２－メチル－１，８－オクタンジアミン
HMDA：１，６－ヘキサンジアミン
BA　：安息香酸

【００６３】

実施例１～３、比較例１～３および参考例９、１０

参考例１～８で得られたポリアミドと、下記の表４に示した溶融液晶高分子（ＴＬＣＰ）とを、下記の表４に示した割合で混合し、東洋精機製作所製の二軸押出機「ラボプラストミル２Ｄ２５Ｗ」を使用して、シリンダー温度をポリアミドの融点よりも２０～４０℃高い温度に設定し、４０ｒｐｍの回転速度で溶融状態で押出すことにより熱可塑性樹脂組成物を得た。この熱可塑性樹脂組成物を、日精樹脂工業製の射出成形機「ＦＳ８０Ｓ１２ＡＳＥ」を用いて、シリンダー温度を樹脂の融点よりも２０～４０℃高い温度に、金型温度を１５０℃に設定して射出成形した。得られた成形品について評価した結果を下記の表４に示す。なお、下記の表４～６に記載されている、溶融液晶高分子の略称は下記の表３のとおりである。

【００６４】

【表３】

ＴＬＣＰ　Ａ：ｐ－ヒドロキシ安息香酸単位および６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸単位からなるポリエステル （ポリプラスチックス製「ベクトラＡ９５０」）
ＴＬＣＰ　Ｂ：ｐ－ヒドロキシ安息香酸単位および６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸単位からなるポリエステル （ポリプラスチックス製「ベクトラＣ９００Ｆ」）
ＴＬＣＰ　Ｃ：ｐ－ヒドロキシ安息香酸単位、エチレングリコール単位およびテレフタル酸単位からなるポリエステル （ユニチカ製「ロッドランＬＣ－５０００」）

【００６５】
【表４】

		参考例９	実施例１	実施例２	参考例10	実施例３	比較例１	比較例２	比較例３
組成	ポリアミド　種類 ポリアミド　配合量（重量部）	参考例１ １００	参考例２ １００	参考例３ １００	参考例４ １００	参考例５ １００	参考例６ １００	参考例７ １００	参考例８ １００
	ＴＬＣＰ　種類 ＴＬＣＰ　配合量（重量部）	Ａ １０	Ａ １０	Ｂ １０	Ｃ １０	Ａ １０	Ａ １０	Ａ １０	Ａ １０
組成物物性	溶融粘度（poise） （340℃、1000 s^{-1}）	９００	７２０	７７０	９１０	７５０	９８０	＊１	１７３０
成形品物性	引張強度（kg/cm^2）	１５５０	１４９０	１４８０	１５３０	１４８０	１５２０	＊２	１３３０
	吸水率（％）	０．１３	０．１２	０．１３	０．１４	０．１３	０．１４	＊２	０．５７
	線膨張係数（１／℃）	3×10^{-5}	3×10^{-5}	3×10^{-5}	3×10^{-5}	3×10^{-5}	3×10^{-5}	＊２	4×10^{-5}
	耐アルコール性（％）	７８	７８	７５	７２	７０	６６	＊２	３８
	耐熱水性　　（％）	９８	９９	９５	９０	７５	５３	＊２	４２

＊１：気泡が発生し測定不能

＊２：気泡が発生し射出成形不能

【００６６】

実施例４～７、比較例４、５および参考例１１

下記の表５に示したポリアミドおよび溶融液晶高分子を、下記の表５に示した割合で混合し、東洋精機製作所製の二軸押出機「ラボプラストミル２Ｄ２５Ｗ」を使用して、シリンダー温度をポリアミドの融点よりも２０～４０℃高い温度に設定し、４０ｒｐｍの回転速度で溶融状態で押出すことにより熱可塑性組成物を得た。この熱可塑性樹脂組成物を、日

精樹脂工業製の射出成形機「ＦＳ８０Ｓ１２ＡＳＥ」を用いて、シリンダー温度を樹脂の融点よりも２０～４０℃高い温度に、金型温度を１５０℃に設定して射出成形した。得られた成形品について評価した結果を下記の表５に示す。

【００６７】

【表５】

		参考例11	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例4	比較例5
組成	ポリアミド　種類 ポリアミド　配合量（重量部）	参考例1 100	参考例2 100	参考例2 100	参考例2 100	参考例2 100	参考例1 100	参考例6 100
	ＴＬＣＰ　種類 ＴＬＣＰ　配合量（重量部）	A 5	A 30	A 50	A 100	A 150	A 300	— 0
組成物物性	溶融粘度（poise） （340℃、1000 s^{-1}）	1300	650	620	570	450	400	2020
成形品物性	引張強度（kg/cm^2）	1310	1610	1640	1630	1450	1520	920
	吸水率（%）	0.13	0.12	0.13	0.12	0.10	0.11	0.18
	線膨張係数（1／℃）	4×10^{-5}	3×10^{-5}	2×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-5}	6×10^{-5}
	耐アルコール性（%）	75	79	83	85	81	69	71
	耐熱水性　　（%）	98	99	99	95	75	65	52

【００６８】

実施例８～１０および参考例１２、１３

下記の表６に示したポリアミドおよび溶融液晶高分子を、下記の表６に示した割合で混合し、東洋精機製作所製の二軸押出機「ラボプラストミル２Ｄ２５Ｗ」を使用して、シリン

ダー温度をポリアミドの融点よりも２０～４０℃高い温度に設定し、４０ｒｐｍの回転速度で溶融状態で押出してペレット化した。こうして得られたペレットと下記の表６に示した充填剤とを、表６に示した割合で混合し、プラスチック工学研究所製の一軸押出機「ＵＴ－４０Ｈ」を用いて、シリンダー温度をポリアミドの融点よりも２０～４０℃高い温度に設定し、溶融状態で押出すことにより充填剤が配合された熱可塑性樹脂組成物を得た。この熱可塑性樹脂組成物を、日精樹脂工業製の射出成形機「ＦＳ８０Ｓ１２ＡＳＥ」を用いて、シリンダー温度を樹脂の融点よりも２０～４０℃高い温度に、金型温度を１５０℃に設定して射出成形した。得られた成形品について評価した結果を下記の表６に示す。

【００６９】

【表６】

		参考例12	実施例８	実施例９	実施例１０	参考例13
組成	ポリアミド　種類	参考例１	参考例２	参考例２	参考例２	参考例１
	ポリアミド　配合量（重量部）	１００	１００	１００	１００	１００
	ＴＬＣＰ　種類	Ａ	Ａ	Ａ	Ａ	Ａ
	ＴＬＣＰ　配合量（重量部）	１０	２５	５０	１００	２５
	充填剤　種類	ＧＦ	ＧＦ	ＧＦ	ＧＦ／タルク	タルク
	充填剤　配合量（重量部）	５５	６３	７５	７０／３０	６３
組成物物性	溶融粘度（poise）（340℃、1000 s^{-1}）	１２００	９３０	９００	８２０	８１０
成形品物性	引張強度（kg/cm^2）	２３００	２３８０	２３８０	２２３０	１５３０
	吸水率（％）	０．１０	０．０９	０．０９	０．１０	０．１１
	線膨張係数（１／℃）	5×10^{-6}	4×10^{-6}	3×10^{-6}	3×10^{-6}	5×10^{-6}
	耐アルコール性（％）	８２	７９	８３	７５	６９
	耐熱水性　（％）	８３	７９	７９	８５	８５

【００７０】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、極めて優れた成形加工性を有すると共に、低吸水性、寸法安定性、耐薬品性、力学強度などに優れており、これらの熱可塑性樹脂組成物から得られるエンジニアリング用途の部品、繊維、フィルム、シート、ボトルなどの種々の形状の成形品は、産業資材、工業材料、家庭用品などの用途に好適に使用することができる。

フロントページの続き

審査官　三谷　祥子

(56)参考文献　特開平０３－２１０３５９（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０１７１５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０２８７６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１５７６６７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０３６４５９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 77/00-77/12
C08L 67/00
C08L101/00-101/12
C08G 69/00-69/50
C08K 3/00-13/08
CA(STN)
REGISTRY(STN)