(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3562122号

(P3562122)

(45)発行日　平成16年9月8日(2004.9.8)　(24)登録日　平成16年6月11日(2004.6.11)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 67/00	C08L 67/00
C08K 7/20	C08K 7/20
C08L 77/12	C08L 77/12

請求項の数 5　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平8-78931
(22)出願日　平成8年4月1日(1996.4.1)
(65)公開番号　特開平8-325446
(43)公開日　平成8年12月10日(1996.12.10)
審査請求日　平成14年2月25日(2002.2.25)
(31)優先権主張番号　特願平7-75331
(32)優先日　平成7年3月31日(1995.3.31)
(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　田中　美紀
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　中村　清一
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】ガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

異方性溶融相を形成する液晶性ポリエステル樹脂および／または液晶性ポリエステルアミド樹脂（Ａ）１００重量部および、ガラスビーズ（Ｂ）５～２００重量部からなる組成物であり、該組成物中のガラスビーズの平均中心粒径が１０～５０μｍであり、中心粒径が１００μｍ以下のガラスビーズの比率が該ガラスビーズの８０重量％以上（ただし１００重量％は除く）であることを特徴とするガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物。

【請求項２】

該組成物中のガラスビーズの９０重量％以上が下記式（１）を満足し、中心粒径が１μｍ以下のガラスビーズの比率が該ガラスビーズの５重量％未満である請求項１記載のガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物。

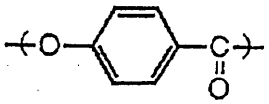
（ｄ－２０）μｍ≦Ｄ≦（ｄ＋２０）μｍ …（１）

（ただし、式中のｄはガラズビーズの平均中心粒径、Ｄはガラスビーズの中心粒径を示し、（ｄ－２０）≦１の時は（ｄ－２０）＝１とする。）

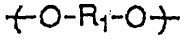
【請求項３】

液晶性ポリエステル樹脂（Ａ）が下記構造単位(I)、(II)、(IV)からなる液晶ポリエステル樹脂、(I)、(II)、(III)、(IV)からなる液晶ポリエステル樹脂および(I)、(III)、(IV)からなる液晶性ポリエステル樹脂から選ばれた一種類以上である請求項１記載のガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物。

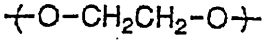
【化１】



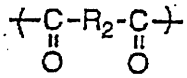
(I)



(II)



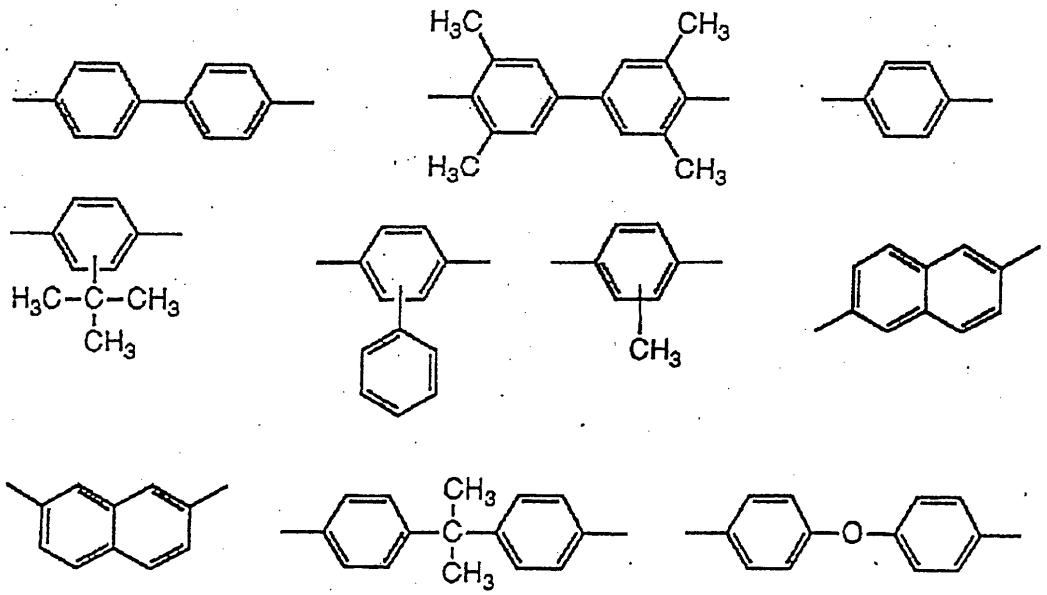
(III)



(IV)

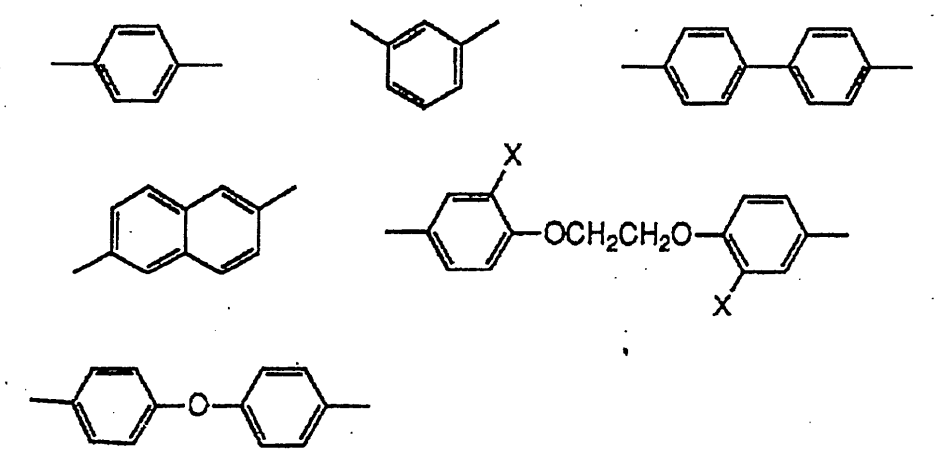
（ただし式中のR_1は

【化２】



から選ばれた一種以上の基を示し、R_2は

【化３】



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)＋(III)］と構造単位(IV)は実質的に等モルである。）

【請求項４】

請求項１記載のガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物を成形してなる成形品。

【請求項５】

請求項１記載のガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物を含んでなるコネクター。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成形性、寸法精度、機械的特性に優れ、とりわけ流動性が良好で異方性が極めて改良され、表面外観の優れた成形品を与え得る液晶性樹脂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ている。

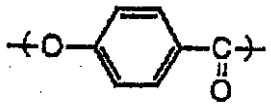
【０００３】

これら異方性溶融相を形成するポリマーとしては、例えばｐ－ヒドロキシ安息香酸にポリエチレンテレフタレートを共重合した液晶ポリマー（特開昭４９－７２３９３号公報）、ｐ－ヒドロキシ安息香酸と６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸を共重合した液晶ポリマー（特開昭５４－７７６９１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テレフタル酸、イソフタル酸を共重合した液晶ポリマー（特公昭５７－２４４０７号公報）などの液晶性ポリエステル樹脂、また、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、Ｐ－アミノフェノールとテレフタル酸から生成した液晶ポリマー（特開昭５７－１７２９２１号公報）、Ｐ－ヒドロキシ安息香酸、４，　４’－ジヒドロキシビフェノールとテレフタル酸、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液晶ポリマー（特開昭６４－３３１２３号公報）などの液晶性ポリエステルアミド樹脂が知られている。

【０００４】

また、液晶ポリマーの耐熱性と機械的強度、寸法精度を向上させる目的でガラス繊維などの無機フィラーを配合することが知られている。また、無機フィラーの一つであるガラスビーズも同様の目的で液晶ポリマーに配合されることが知られている（特開昭６３－１６

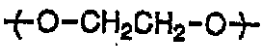
２７５号公報）。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、ガラス繊維などの無機フィラーを配合した液晶ポリマーとしてこれまで知られているものは液晶ポリマーの耐熱性や機械的強度や異方性はある程度改良されているものの、成形時の流動性や寸法精度、成形品の外観が必ずしも十分でなかった。また、ガラスビーズについてはその粒径には様々なものがあるため、添加しても粒径が不揃いであったり、粒径が不適当な場合は効果が十分発揮しないという問題があった。本発明は上記の問題を解決し、成形時の流動性と寸法精度、機械的異方性、表面外観の優れたガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物を得ることを課題とする。
【０００６】
【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。すなわち、本発明は異方性溶融相を形成する液晶性ポリエステル樹脂および／または液晶性ポリエステルアミド樹脂（Ａ）１００重量部および、平均中心粒径が１０～５０μｍのガラスビーズ（Ｂ）５～２００重量部からなる組成物であり、該組成物中の中心粒径が１００μｍ以下のガラスビーズの比率が該ガラスビーズの８０重量％以上（ただし１００重量％は除く）であることを特徴とするガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物、さらに該組成物中のガラスビーズの９０重量％以上が下記式（１）を満足し、中心粒径が１μｍ以下のガラスビーズの比率が該ガラスビーズの５重量％未満であることを特徴とする上記ガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物、（ｄ－２０）μｍ≦Ｄ≦（ｄ＋２０）μｍ …（１）
（ただし、式中のｄはガラズビーズの平均中心粒径、Ｄはガラスビーズの中心粒径を示し、（ｄ－２０）≦１の時は（ｄ－２０）＝１とする。）
上記ガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物を成形してなる成形品および上記ガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物を含んでなるコネクターである。
【０００７】
【発明の実施の形態】
本発明でいう液晶性ポリエステル樹脂とは、異方性溶融相を形成するポリエステルであり、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ポリエステルであり、液晶性ポリエステルアミド樹脂とは異方性溶融相を形成するポリエステルアミドであり、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ポリエステルアミドである。
【０００８】
本発明においては、下記構造単位（Ｉ）　、（ＩＩ）、（ＩＶ）からなる液晶性ポリエステル樹脂、（Ｉ）　、（ＩＩＩ）　、（ＩＶ）からなる液晶性ポリエステル樹脂および（Ｉ）　、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）　、（ＩＶ）の構造単位からなる液晶性ポリエステル樹脂から選ばれた一種類以上の液晶性ポリエステル樹脂を好ましく用いることができる。さらに好ましくは下記構造単位（Ｉ）　、（ＩＩ）、（ＩＶ）からなる液晶性ポリエステル樹脂および／または（Ｉ）　、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）　、（ＩＶ）からなる液晶性ポリエステル樹脂である。
【０００９】
【化４】



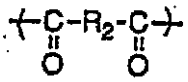
(I)



(II)

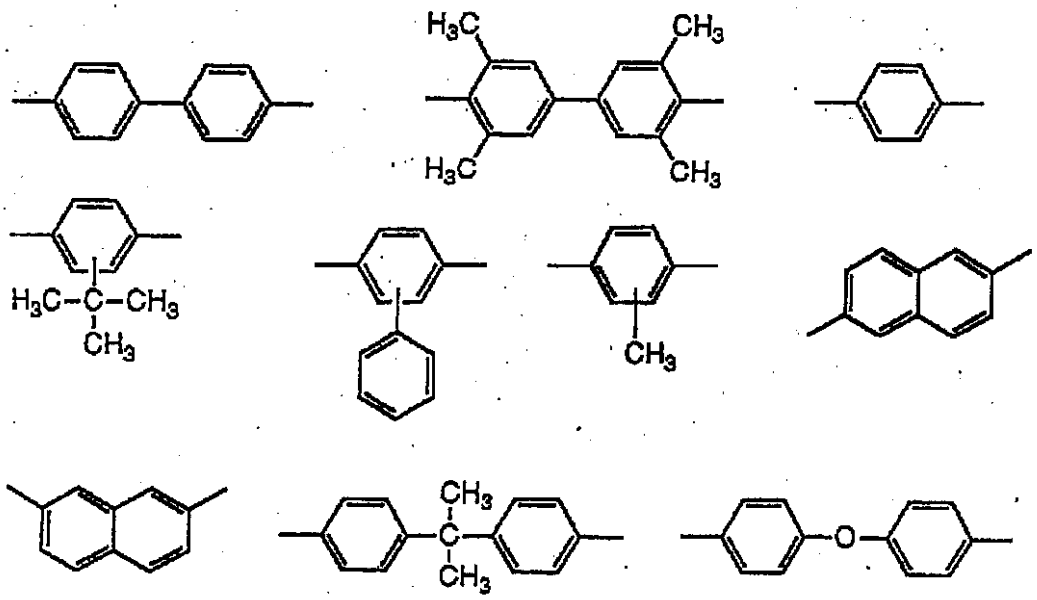


(III)

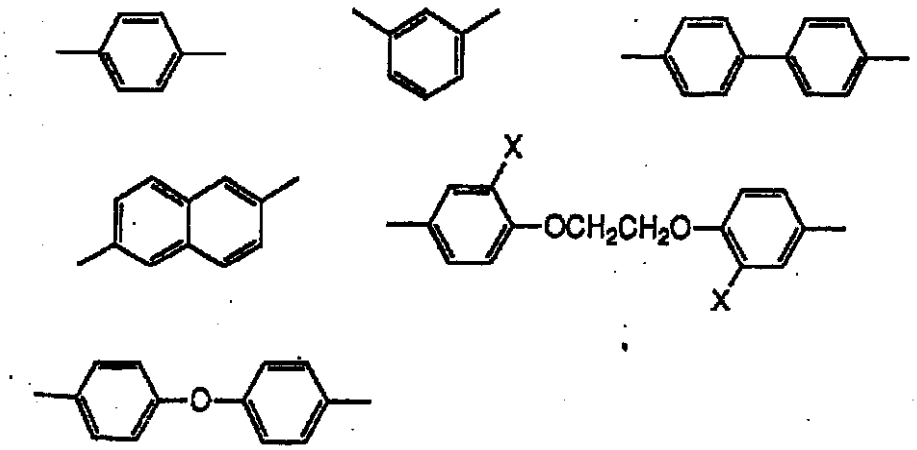


(IV)

（ただし式中のＲ$_1$　は
【化５】



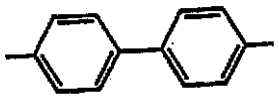
から選ばれた一種以上の基を示し、Ｒ$_2$　は
【化６】



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）＋（ＩＩＩ）　］と構造単位（ＩＶ）は実質的に等モルである。）
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。これらのうち上記構造単位（Ｉ）　、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）　、（ＩＶ）からなる共重合体の場合Ｒ１　が、

【化７】



であるものが構造単位（ＩＩ）の７０モル％以上を占め、Ｒ２　が

【化８】

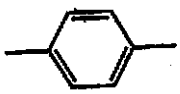


であるものが構造単位（ＩＶ）の７０モル％以上を占めるものが特に好ましい。

【００１０】

また、上記構造単位（Ｉ）　、（ＩＩＩ）　、（ＩＶ）からなる共重合体の場合Ｒ２　が、

【化９】

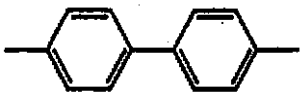


であるものが特に好ましい。

【００１１】

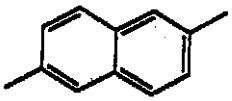
上記構造単位（Ｉ）　、（ＩＩ）、（ＩＶ）からなる共重合体の場合Ｒ１　が、

【化１０】



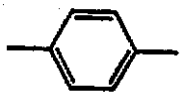
および／または

【化１１】



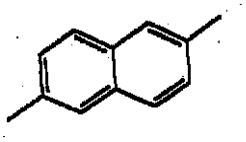
Ｒ２　が

【化１２】



および／または

【化１３】



であるものが特に好ましい。

【００１２】

上記構造単位（Ｉ）　～（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［（Ｉ）　＋（ＩＩＩ）　］の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。

【００１４】

上記構造単位（Ｉ）　、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）　、（ＩＶ）からなる共重合体の場合は、上記構造単位［（Ｉ）　＋（ＩＩ）］は［（Ｉ）　＋（ＩＩ）＋（ＩＩＩ）　］の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［（Ｉ）　＋（ＩＩ）＋（ＩＩＩ）　］の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）　／（ＩＩ）のモル比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）＋（ＩＩＩ）　］と実質的に等モルである。

【００１５】

上記構造単位（Ｉ）　、（ＩＩ）、（ＩＶ）からなる共重合体の場合は流動性の点から上記構造単位（Ｉ）　は［（Ｉ）　＋（ＩＩ）］の４０～９０モル％であることが好ましく、６０～８８モル％であることが特に好ましく、構造単位（ＩＶ）は構造単位（ＩＩ）と実質的に等モルである。

【００１６】

なお、本発明で好ましく使用できる上記液晶性ポリエステルを重縮合する際には上記構造単位（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の脂環式ジカルボン酸、クロルハイドロキノン、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、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】

また、好ましい液晶性ポリエステルアミドとしては、上記のような液晶性ポリエステルにおいてｐ－アミノフェノール、ｐ－アミノ安息香酸等を共重合したものなどが挙げられる。

【００１８】

本発明における液晶性ポリエステル、液晶性ポリエステルアミドの反応機構的製造方法は、特に制限がなく、公知の液晶性ポリエステル、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。

【００１９】

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、上記構造単位（Ｉ

ＩＩ）　を含まない場合は（１）および（２）、構造単位（ＩＩＩ）　を含む場合は（３）の製造方法が好ましく挙げられる。

【００２０】

（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から脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

【００２１】

（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、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

【００２２】

（３）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）エステルの存在下で（１）または（２）の方法により製造する方法。

【００２３】

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。

【００２４】

また、本発明における液晶性ポリエステル、液晶ポリエステルアミドの溶融粘度は１～２，０００Ｐａ・ｓが好ましく、特に２～１，０００Ｐａ・ｓがより好ましい。

【００２５】

なお、この溶融粘度は融点（Ｔｍ）＋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。

【００２６】

ここで、融点（Ｔｍ）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（Ｔｍ１　）の観測後、Ｔｍ１　＋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（Ｔｍ２　）を指す。

【００２７】

本発明のガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物中のガラスビーズは平均中心粒径が１０～５０μｍであり、１２～３５μｍが好ましく、１５～２０μｍがさらに好ましい。また、組成物中の中心粒径が１００μｍ以下のガラスビーズの比率は該ガラスビーズの８０重量％以上（ただし１００重量％は除く）であり、中心粒径が１００μｍ以上のガラスビーズの比率が該ガラスビーズの２０重量％を越えると、成形性が低下し、表面外観も悪化するので好ましくない。平均中心粒径が５０μｍを越える場合は成形性が低下し、成形品の表面外観が損なわれるため好ましくない。一方、平均中心粒径が１０μｍより小さい場合は、異方性が大きくなるので好ましくない。また、該ガラスビーズの９０重量％以上が下記式（１）を満足することが成形品間の寸法のばらつきを抑制する点からさらに好ましい。また、組成物中の中心粒径が１μｍ以下のガラスビーズの比率は該ガラスビーズの５重量％未満であり、３重量％未満が好ましい。

【００２８】

（ｄ－２０）μｍ≦Ｄ≦（ｄ＋２０）μｍ　　…（１）

（ただし、式中のｄはガラズビーズの平均中心粒径、Ｄはガラスビーズの中心粒径を示し、（ｄ－２０）≦１の時は（ｄ－２０）＝１とする。）

本発明でいうガラスビーズの中心粒径とは、ガラスビーズの中心を通る最大径のことである。

【００２９】

本発明のガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物中のガラスビーズ（Ｂ）は市販のガラスビーズを目開きが１０～５０μｍのふるいにかけ粒径別に分けることにより、目的とする中心粒径を有するガラスビーズを得ることができる。

【００３０】

充填量は液晶性ポリエステル樹脂および／または液晶性ポリエステルアミド樹脂（Ａ）１００重量部に対して５～２００重量部、好ましくは１０～１４０重量部である。充填量が２００重量部を越えると成形時の流動性が低下し好ましくない。

【００３１】

なお、ガラスビーズの中心粒径分布と平均中心粒径の測定は次の方法で行なうものとする。組成物のペレット約５ｇをるつぼ中で灰化した後、残存したガラスビーズのうちから１００ｍｇを採取し、１００ｃｃの石鹸水中に分散させる。次いで、分散液をスポイトを用いて１～２滴スライドガラスに置き、顕微鏡下に観察して、写真撮影し、写真に撮影されたガラスビーズの中心粒径を測定する。測定は５００～１０００個行い、中心粒径を１μｍ間隔で重量分布図を作成し平均中心粒径を求めた。この時、破損したガラスビーズは測定しないものとする。

【００３２】

本発明の効果はガラスビーズの平均中心粒径が１０～５０μｍの範囲にあってかつ、中心粒径が１００μｍ以下のガラスビーズの比率が該ガラスビーズの８０重量％以上１００重量％未満を満足したときに発現され、さらに好ましくは該組成物中のガラスビーズの９０重量％以上が下記式（１）を満足し、中心粒径が１μｍ以下のガラスビーズの比率が該ガラスビーズの５重量％未満である条件を同時に満足したときに発現される。それにより成形性、機械的特性、表面外観に優れ、とりわけ流動性、異方性が極めて良好であり、低反りな成形品を与え得るガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物を得ることができる。

【００３３】

（ｄ－２０）μｍ≦Ｄ≦（ｄ＋２０）μｍ　　…（１）

（ただし、式中のｄはガラスビーズの平均中心粒径、Ｄはガラスビーズの中心粒径を示し、（ｄ－２０）≦１の時は（ｄ－２０）＝１とする。）

また、本発明で使用するガラスビーズ（Ｂ）はエポキシ系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アクリル系ポリマーで被覆あるいは集束剤で処理されていることが好ましく、エポキシ系ポリマーが特に好ましい。またシラン系、チタネート系のカップリング剤、その他の表面処理剤で処理されていることが好ましく、エポキシシラン、アミノシラン系カップリング剤が特に好ましい。

【００３４】

本発明のガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物には、さらに、ガラスビーズ以外の充填剤を含有させることも可能である。

【００３５】

本発明に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、ホウ酸アルミニウム繊維、石コウ繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、セラミックス繊維、ボロンウイスカ繊維、マイカ、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、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、グラファイト等の繊維状、粉状、粒状あるいは板状の無機フィラーが挙げられる。

【００３６】

さらに、本発明の組成物には、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（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、カーボンブラックなど）を含む着色剤、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤

などの通常の添加剤や他の熱可塑性樹脂を添加して、所定の特性を付与することができる。

【００３７】

本発明のガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物は溶融混練により製造することが好ましく、溶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、２５０～３７０℃の温度で溶融混練して組成物とすることができる。

【００３８】

かくしてなる本発明のガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物は、優れた溶融流動性、成形性、光学異方性を有し、通常の成形方法により優れた耐熱性、耐薬品性、耐加水分解性、および機械的性質を有する三次元成形品、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、ＬＥＤランプ、コネクター、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、液晶ディスプレー部品、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、ワードプロセッサー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ー、ＩＣレギュレーター、ライトディヤー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、ブレーキパットウェアーセンサー、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、ブレーキバット磨耗センサー、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、タービンベイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビュター、スタータースィッチ、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、エアコンパネルスィッチ基板、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。

【００３９】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳述する。

【００４０】

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０．６ｄｌ／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重量部を撹拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重縮合を行い、重縮合を完結させポリマ（Ａ－１）を得た。このポリマの融点（Ｔｍ）は３１４℃であり、３２４℃、ずり速度１０００（１／秒）での溶融粘度は４００ポイズであった。

【００４１】
参考例２
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２２２重量部、２，６－ジアセトキシナフタレン１４７重量部、無水酢酸１０７８重量部およびテレフタル酸２９９重量部を攪拌翼、流出管を備えた反応容器に仕込み、重縮合を行い、重縮合を完結させポリマ（Ａ－２）を得た。このポリマの融点（Ｔｍ）は３３６℃であり、３４６℃、ずり速度１０００（１／秒）での溶融粘度は５２０ポイズであった。
【００４２】
参考例３
特開昭４９－７２３９３号公報に従って、ｐ－ヒドロキシ安息香酸１２９６重量部と固有粘度が約Ｏ．６ｄｌ／ｇのポリエチレンテレフタレート３４６重量部を攪拌翼、流出管を備えた反応容器に仕込み、重縮合を行い、重縮合を完結させポリマ（Ａ－３）を得た。このポリマの融点（Ｔｍ）は２８３℃であり、２９３℃、ずり速度１０００（１／秒）での溶融粘度は１２００ポイズであった。
【００４３】
参考例４
特開昭５４－７７６９１号公報に従って、ｐ－ヒドロキシ安息香酸９２１重量部と６－アセトキシ－ナフトエ酸４３５重量部を攪拌翼、流出管を備えた反応容器に仕込み、重縮合を行い、重縮合を完結させポリマ（Ａ－４）を得た。このポリマの融点（Ｔｍ）は２８３℃であり、２９３℃、ずり速度１０００（１／秒）での溶融粘度は２０００ポイズであった。
【００４４】
実施例１～７、比較例１～６
原料供給口と中間添加口を有する３５ｍｍφの２軸押出機を用い、参考例１～４で得た液晶性ポリエステル（Ａ－１～４）を３５ｍｍφの２軸押出機の原料供給口に供給し、次いで、中間添加口から平均中心粒径１８μｍ（実施例１～６）、４５μｍ（実施例７）、１３μｍ（比較例６）、８５μｍ（比較例１）、８μｍ（比較例２）、５８μｍ（比較例３）のガラスビーズまたは無機フィラーを表１に示した割合になるように供給し、溶融混練し樹脂組成物のペレットとした。ガラスビーズを添加した組成物については、このペレットをるつぼ中で灰化し、残存したガラスビーズの中心粒径と平均中心粒径および中心粒径の分布を前述の方法で求めた。また、下記式（１）の範囲を求め、分布図より（１）式を満たすガラズビーズの重量％を求めた。
【００４５】
（ｄ－２０）μｍ≦Ｄ≦（ｄ＋２０）μｍ　…（１）
（ただし、式中のｄはガラズビーズの平均中心粒径、Ｄはガラスビーズの中心粒径を示し、（ｄ－２０）≦１の時は（ｄ－２０）＝１とする。）
これらのペレットを住友ネスタール射出成形機プロマット４０／２５（住友重機械工業（株）製）に供し、シリンダー温度を融点＋１０℃、金型温度９０℃の条件で、７０×７０×２ｍｍの角板を成形した。
【００４６】
７０×７０×２ｍｍの角板から樹脂の流動方向（ＭＤ）および直角方向（ＴＤ）に各々１／２”巾に切り出し、ＡＳＴＭ　Ｄ７９０規格に従って曲げ弾性率を測定し、ＭＤ／ＴＤの曲げ弾性率の比を機械的異方性として求めた。
【００４７】
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℃の条件で、１／４”アイゾット衝撃試験片を４０本成形した。その中から無作為に１０本取り出しその厚みを測定し、ばらつきの最大値と最小値の差を求めた。
【００４８】
また、流動性の評価として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５００ｋｇｆ／ｃｍ^2　の条件で０．５ｍｍ厚×

１２．７ｍｍ巾の試験片の流動長さを求めた。

【００４９】

反りの評価としては上記ペレットを日精Ｐ２０Ｅ２ＡＳＥ射出成形機に供し、シリンダー温度を融点＋１０℃、金型温度１３０℃の条件で、図１に示す３５×３５×２５ｍｍ、厚み２ｍｍの離型小箱を成形し、ピンゲートと反対側の中心部分の反りを観察した。図１は離型小箱２の斜視図であり、離型小箱２はピンゲート１をゲートとして射出成形されている。反りは◎：反り量０．３ｍｍ未満、×：０．３０ｍｍ以上として判定した。

【００５０】

成形品外観については目視を行ない◎：滑らかで艶がある、○：滑らか、×：粗く、流れ跡がわかるとして判定した。これらの結果を表１に示す。

【００５１】

【表１】

表１

		配合組成 液晶ポリエステル 種類	液晶ポリエステル 量（部）	ガラスビーズ 量（部）	ガラスビーズ 平均中心粒径（μ）	ガラスビーズ 中心粒径100μm以下の比率（%）	ガラスビーズ (1)を満たす中心粒径の比率（%）	ガラスビーズ 中心粒径1μm以下の比率（%）	機械的異方性比	寸法のばらつき Δt（mm）	反り量	棒流動長（mm）	成形品外観
実施例	1	A－1	100	40	16	99	97	1	2.5	0.03	◎	128	◎
	2	A－1	100	50	16	99	97	1	2.5	0.01	◎	126	◎
	3	A－1	100	60	16	99	97	1	2.0	0.01	◎	119	○
	4	A－2	100	50	16	99	97	1	2.2	0.01	◎	123	○
	5	A－3	100	50	16	99	97	1	2.4	0.01	◎	121	◎
	6	A－4	100	50	16	99	97	1	2.6	0.02	◎	115	◎
	7	A－1	100	50	42	91	86	0	2.7	0.10	◎	118	○
比較例	1	A－1	100	50	80	73	66	0	4.1	0.31	×	91	×
	2	A－1	100	50	7	100	82	12	4.5	0.15	×	98	×
	3	A－1	100	50	55	82	45	5	3.9	0.53	×	87	×
	4	A－1	100	50	（ガラス繊維添加）				3.4	0.32	×	94	×
	5	A－1	100	50	（炭素繊維添加）				6.9	0.22	×	98	×
	6	A－1	100	50	12	100	88	9	2.9	0.08	◎	114	◎

(d-20) μm≦D≦(d+20) μm…(1)
d：平均中心粒径　　(d-20)≦1の時は
D：中心粒径　　(d-20)=1とする

【００５２】

【発明の効果】

本発明のガラスビーズ強化液晶性樹脂組成物は、機械的特性、成形性に優れ、特に流動性が良好で異方性が極めて改良され、低反り、低収縮であり、また表面外観も良好のため電機・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。

【図面の簡単な説明】

【図１】反り評価をするために実施例で成形した離型小箱の斜視図である。

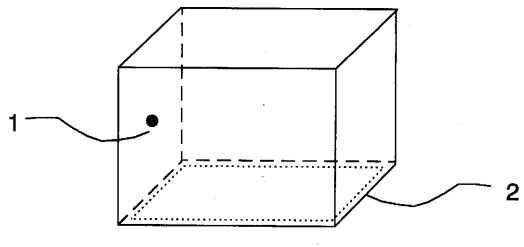
【符号の説明】

１　ピンゲート

２　反り評価箇所

【図１】

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－０５９９６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２６５６５０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 67/00- 67/04
C08L 77/12