

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6507783号
(P6507783)

(45) 発行日 令和1年5月8日(2019.5.8)

(24) 登録日 平成31年4月12日(2019.4.12)

(51) Int.Cl.		F I
C O 8 L 67/03 (2006.01)		C O 8 L 67/03
C O 8 L 63/04 (2006.01)		C O 8 L 63/04
C O 8 G 63/193 (2006.01)		C O 8 G 63/193

請求項の数 3 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2015-65414 (P2015-65414)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成27年3月27日 (2015.3.27)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2016-183308 (P2016-183308A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成28年10月20日 (2016.10.20)	(72) 発明者	宮本 皓平
審査請求日	平成29年12月4日 (2017.12.4)		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	小西 彬人
			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	濱口 美都繁
			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	岡谷 祐哉

最終頁に続く

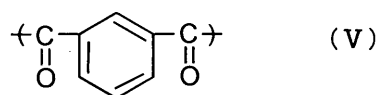
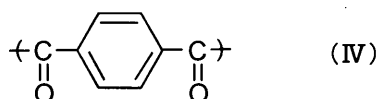
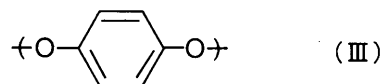
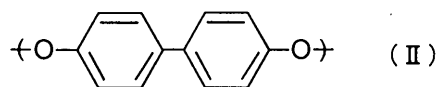
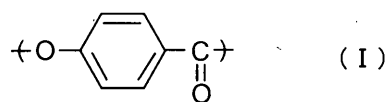
(54) 【発明の名称】 液晶性ポリエステル樹脂組成物およびその成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記構造単位 (I)、(II)、(III)、(IV) および (V) からなる液晶性ポリエステル (A) 100重量部に対し、充填材 (B) を10～100重量部、クレゾールノボラック型エポキシ化合物および下記一般式 (VI) で表される構造のエポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種のノボラック型エポキシ化合物 (C) を0.05～5重量部配合してなる液晶性ポリエステル樹脂組成物。

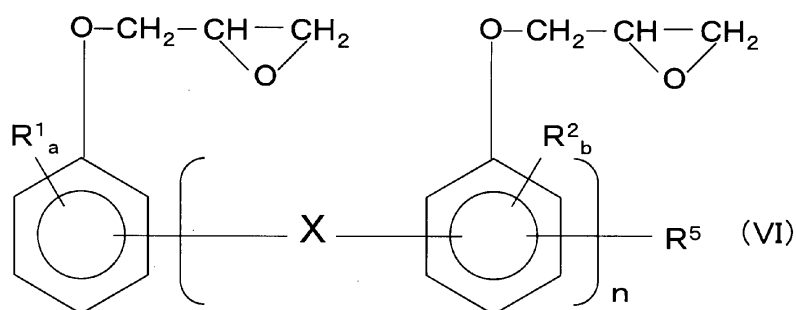
【化 1】



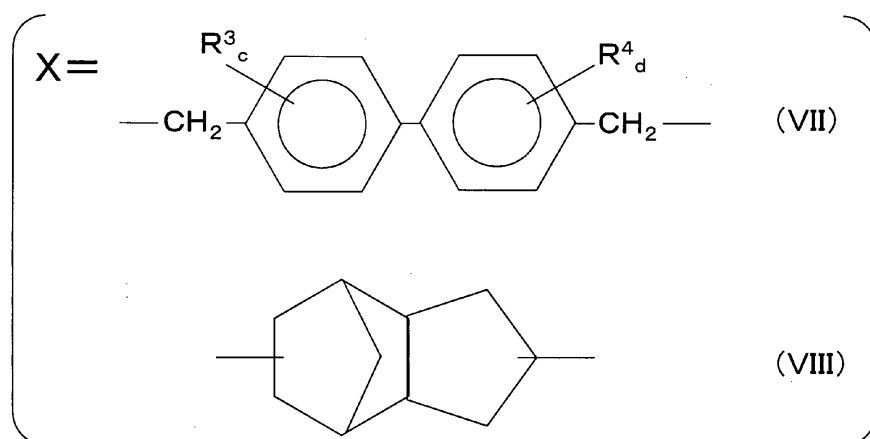
10

20

【化 2】



30



40

(上記一般式 (VI) 中、Xは上記一般式 (VII) または (VIII) で表される二価の基を表す。上記一般式 (VI) ~ (VII) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 のアルキル基または炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。 R^5 は、水素、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基または炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表す。上記一般式 (VI) 中、 n は 1 ~ 10 の自然数である。上記一般式 (VI) ~ (VII) 中、 a 、 c 、 d はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表し、 b は 0 ~ 3 の整数を表す。

50

)

【請求項2】

前記ノボラック型エポキシ化合物（C）のエポキシ当量が100～500g／当量であることを特徴とする請求項1に記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1～2のいずれかに記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物を成形してなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶性ポリエステル樹脂組成物およびそれを用いた成形品に関するものである。 10

【背景技術】

【0002】

液晶性ポリエステルは、耐熱性、流動性、寸法安定性に優れている。このため、それらの特性が要求される電気・電子部品用途を中心に需要が拡大している。それらの用途に向けて、液晶性ポリエステルにエポキシ化合物を配合することで種々の特性の向上を図る検討が進められている。例えば、液晶性ポリエステルと針状酸化チタンからなる液晶性ポリエステル樹脂組成物に、特定のエポキシ当量を有するビスフェノールA型エポキシ化合物を配合することで、流動性および界面接着性が向上し、高い弾性率および耐トラッキング破壊性能等が得られる液晶性ポリエステル樹脂組成物（例えば特許文献1参考）とする提案がなされている。また、液晶性ポリエステルと他の熱可塑性樹脂を併用した液晶性ポリエステル樹脂組成物に、2つ以上のグリシジルエステル基を有するエポキシ化合物を相溶化剤として配合した、機械強度に優れる液晶性ポリエステル樹脂組成物（例えば特許文献2参考）の提案がなされている。また、液晶性ポリエステルと無機粉末からなる液晶性ポリエステル樹脂組成物に、特定の分子量およびエポキシ当量を有するエポキシ化合物を配合させ、熱や加水分解による劣化を抑制した電気部品封止用の液晶性ポリエステル樹脂組成物（例えば特許文献3参考）とする提案がなされている。また、熱可塑性ポリエステルを含む2種以上の樹脂と難燃剤からなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に、成形品中における樹脂種の偏在を促進させるためノボラック型エポキシ化合物を配合し、難燃性とじん性を向上させた熱可塑性ポリエステル樹脂組成物（例えば特許文献4参考）の提案がな 20 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2012-31391号公報

【特許文献2】特開平5-86267号公報

【特許文献3】特開昭62-135516号公報

【特許文献4】特開2014-88515号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、かかる従来技術においては、エポキシ化合物の耐熱性が低いことやエポキシ化合物の配合量が多いことにより、液晶性ポリエステル樹脂組成物の加工時にエポキシ化合物が熱劣化し、得られた成形品の熱処理時に成形品表面が変形しふくれが発生したり、連続成形時に成形品の保圧のために成形機シリンダー先端に残す樹脂の量であるクッション量が安定せず得られる成形品の特性にばらつきが生じるといった課題があった。また、液晶性ポリエステル樹脂組成物の成形品を電気・電子部品用途で使用する際に、得られた成形品のリフロー処理時にエポキシ化合物が熱劣化し、成形品表面が変形しふくれが発生したり、液晶性ポリエステル樹脂組成物が吸水することにより電気系統の誤作動が生じるといった課題があった。そのため、従来の液晶性ポリエステル樹脂組成物は、成形品 50

の熱処理時のふくれの抑制、連続成形安定性、さらには電気・電子部品用途に用いる際に求められる成形品の熱処理時のふくれの抑制、低吸水性を同時に達成する、という課題に対し十分満足できるものではなく、更なる改良が求められている。

【0005】

本発明は、成形品の熱処理時のふくれを抑制するための耐熱性、連続成形時のクッション量のばらつきを抑制する連続成形安定性、および低吸水性に優れる液晶性ポリエステル樹脂組成物およびそれを用いた成形品を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の構造単位を有する液晶性ポリエステルに充填材、および特定の構造を有するエポキシ化合物を配合する液晶性ポリエステル樹脂組成物により、特異的に成形品の熱処理時のふくれの発生を抑制し、連続成形安定性、成形品の低吸水性に優れ、電気・電子部品用途への使用に適した成形品を得ることができることを見出し、本発明に到達した。

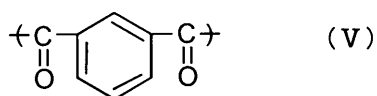
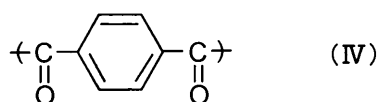
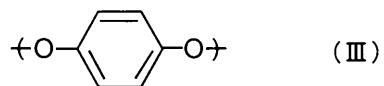
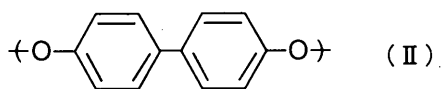
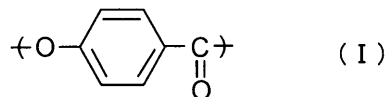
【0007】

即ち、本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、本発明の実施形態は、以下に挙げる構成の少なくとも一部を含み得る。

(1) 下記構造単位 (I)、(II)、(III)、(IV) および (V) からなる液晶性ポリエステル (A) 100重量部に対し、充填材 (B) を10～100重量部、クレゾールノボラック型エポキシ化合物および下記一般式 (VI) で表される構造のエポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種のノボラック型エポキシ化合物 (C) を0.05～5重量部配合してなる液晶性ポリエステル樹脂組成物。

【0008】

【化1】



【0010】

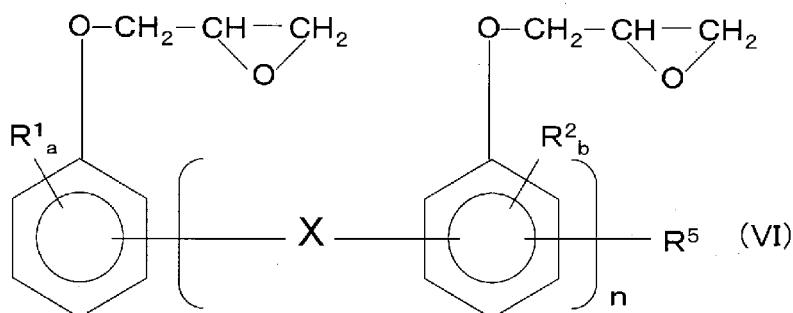
10

20

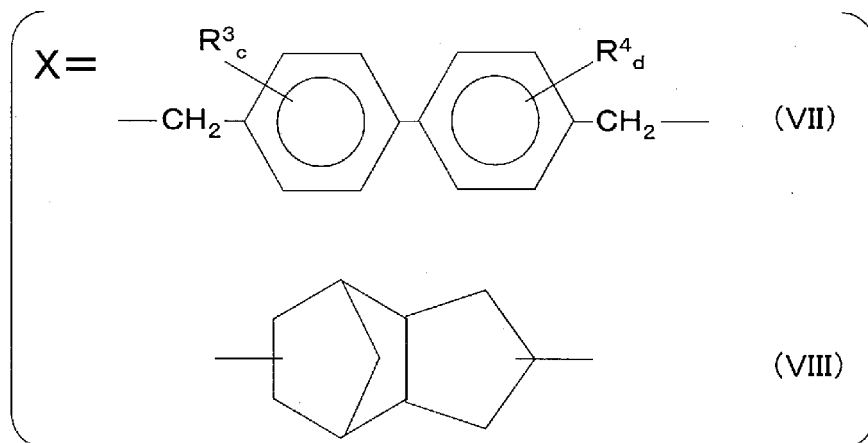
30

40

【化 2】



10



20

【0011】

(上記一般式 (V I) 中、Xは上記一般式 (V I I) または (V I I I) で表される二価の基を表す。上記一般式 (V I) ~ (V I I) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 のアルキル基または炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。 R^5 は、水素、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基または炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表す。上記一般式 (V I) 中、 n は 1 ~ 10 の自然数である。上記一般式 (V I) ~ (V I I) 中、 a 、 c 、 d はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表し、 b は 0 ~ 3 の整数を表す。)

30

(2) 前記ノボラック型エポキシ化合物 (C) のエポキシ当量が 100 ~ 500 g / 当量であることを特徴とする (1) に記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物。

(3) (1) ~ (2) のいずれかに記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物を成形してなる成形品。

【発明の効果】

【0012】

本発明の液晶性ポリエステル樹脂組成物により、成形品の熱処理時におけるふくれの発生を抑制し、連続成形安定性に優れ、低吸水性に優れる成形品を得ることができる。これら成形品は、特に、コネクタやリレーなどの電気・電子部品用途に好適である。

40

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】

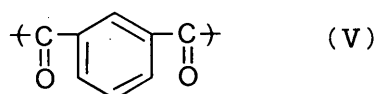
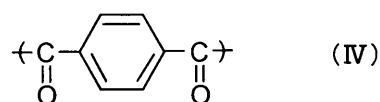
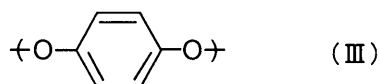
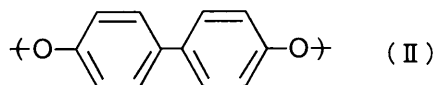
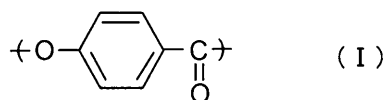
[液晶性ポリエステル]

本発明で使用される液晶性ポリエステル (A) は、溶融時に光学的異方性を示すサーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルであり、下記構造単位 (I)、(I I)、(I I I)、(I V) および (V) から構成される。

50

【0015】

【化3】



10

20

【0016】

上記構造単位 (I) を構成する原料モノマーは、構造単位 (I) を形成しうる構造であれば特に限定されないが、p-ヒドロキシ安息香酸やその水酸基のアシル化物、カルボキシル基のエステル化物、酸ハロゲン化物、酸無水物などのカルボン酸誘導体などが挙げられ、p-ヒドロキシ安息香酸が好ましい。構造単位 (II) を構成する原料モノマーは、構造単位 (II) を形成しうる構造であれば特に限定されないが、4,4'-ジヒドロキシビフェニルやその水酸基のアシル化物などが挙げられ、4,4'-ジヒドロキシビフェニルが好ましい。構造単位 (III) を構成する原料モノマーは、構造単位 (III) を形成しうる構造であれば特に限定されないが、ヒドロキノンやその水酸基のアシル化物などが挙げられ、ヒドロキノンが好ましい。構造単位 (IV) を構成する原料モノマーは、構造単位 (IV) を形成しうる構造であれば特に限定されないが、テレフタル酸やそのカルボキシル基のエステル化物、酸ハロゲン化物、酸無水物などのカルボン酸誘導体などが挙げられ、テレフタル酸が好ましい。構造単位 (V) を構成する原料モノマーは、構造単位 (V) を形成しうる構造であれば特に限定されないが、イソフタル酸やそのカルボキシル基のエステル化物、酸ハロゲン化物、酸無水物などのカルボン酸誘導体などが挙げられ、イソフタル酸が好ましい。

30

【0017】

本発明で使用される液晶性ポリエステル (A) は、上記の構造単位から構成されることで、得られる液晶性ポリエステル樹脂組成物は、耐熱性に優れ、ガス発生量が抑制される。したがって、その液晶性ポリエステル樹脂組成物を用いた成形品は、成形品の熱処理時のふくれの発生を抑制し、連続成形安定性、低吸水性に優れる。

40

【0018】

液晶性ポリエステル (A) が、上記の構造単位を有さない場合は、耐熱性が低くなるため成形品の熱処理時にふくれが発生し、連続成形安定性が悪化し、また、低吸水性も悪化する。または、液晶性ポリエステルの融点の増加によって液晶性ポリエステル樹脂組成物の成形加工温度が高くなることで、成形加工時に液晶性ポリエステルの末端基やノボラック型エポキシ化合物が熱劣化して、成形品の熱処理時にふくれが発生し、連続成形安定性が悪化し、また低吸水性も悪化する。

【0019】

50

本発明の液晶性ポリエステル(A)における構造単位(I)の含有量は、構造単位(I)、(II)および(III)の含有量の合計に対して65モル%以上が好ましく、68モル%以上がより好ましい。一方、構造単位(I)の含有量は、構造単位(I)、(II)および(III)の含有量の合計に対して80モル%以下が好ましく、78モル%以下がより好ましい。

【0020】

また、構造単位(II)の含有量は、構造単位(II)および(III)の含有量の合計に対して55モル%以上が好ましく、58モル%以上がより好ましい。一方、構造単位(II)の含有量は、構造単位(II)および(III)の含有量の合計に対して85モル%以下が好ましく、78モル%以下がより好ましく、73モル%以下がさらに好ましい。

10

【0021】

また、構造単位(IV)の含有量は、構造単位(IV)および(V)の含有量の合計に対して50モル%以上が好ましく、55モル%以上がより好ましく、60モル%以上がさらに好ましい。一方、構造単位(IV)の含有量は、構造単位(IV)および(V)の含有量の合計に対して95モル%以下が好ましく、90モル%以下がより好ましく、85モル%以下がさらに好ましい。

【0022】

上記構造単位(I)～(V)の含有量を上記範囲とすることにより、耐熱性、機械的特性および低ガス性に優れた液晶性ポリエステルが容易に得られるため好ましい。また、それを用いた液晶性ポリエステル樹脂組成物は、成形品の熱処理時のふくれの発生を抑制し、連続成形時のクッション量のばらつきを抑制することができるため好ましい。

20

【0023】

また、構造単位(II)および(III)の合計と、構造単位(IV)および(V)の合計とは実質的に等モルである。ここでいう「実質的に等モル」とは、末端を除くポリマー主鎖を構成する構造単位が等モルであることを示す。このため、末端を構成する構造単位まで含めた場合には必ずしも等モルとはならない態様も、「実質的に等モル」の要件を満たしうる。

【0024】

本発明の液晶性ポリエステル(A)について、各構造単位の含有量の算出法を以下に示す。まず、液晶性ポリエステルのNMR(核磁気共鳴)試験管に量りとり、液晶性ポリエステルが可溶な溶媒(例えば、ペンタフルオロフェノール/重テトラクロロエタン-d₂混合溶媒)に溶解する。次に、溶液について、¹H-NMRスペクトル測定を行い、各構造単位由来のピーク面積比から算出することができる。

30

【0025】

本発明の液晶性ポリエステル(A)の融点(T_m)は、耐熱性の観点から220℃以上が好ましく、270℃以上がより好ましく、300℃以上がさらに好ましい。一方、加工性の観点から液晶性ポリエステルの融点(T_m)は、350℃以下が好ましく、345℃以下がより好ましく、340℃以下がさらに好ましい。

【0026】

融点(T_m)の測定は、示差走査熱量測定により行う。具体的には、まず、重合を完了したポリマーを室温から20℃/分の昇温条件で加熱することにより吸熱ピーク温度(T_{m1})を観測する。吸熱ピーク温度(T_{m1})の観測後、吸熱ピーク温度(T_{m1})+20℃の温度でポリマーを5分間保持する。その後、20℃/分の降温条件で室温までポリマーを冷却する。そして、20℃/分の昇温条件でポリマーを加熱することにより吸熱ピーク温度を観測する。融点(T_m)とは、該吸熱ピーク温度を指す。

40

【0027】

本発明で使用される液晶性ポリエステル(A)の数平均分子量は、機械的強度の観点から3,000以上が好ましく、8,000以上がより好ましい。一方、流動性の観点から、液晶性ポリエステルの数平均分子量は、50,000以下が好ましく、30,000以

50

下がより好ましく、20,000以下がさらに好ましい。

【0028】

数平均分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフ）／LALLS法により測定することが可能である。この方法においては、液晶性ポリエステルが可溶な溶媒を溶離液として使用する。液晶性ポリエステルが可溶な溶媒としては、例えば、ハロゲン化フェノール類、ハロゲン化フェノールと一般有機溶媒との混合溶媒が挙げられる。好ましくはペンタフルオロフェノール、およびペンタフルオロフェノールとクロロホルムの混合溶媒であり、なかでもハンドリング性の観点からペンタフルオロフェノール／クロロホルム混合溶媒が好ましい。

【0029】

GPC測定は、例えば、Waters社製のGPC装置と、Waters社製の示差屈折率検出器RI2410と、昭和電工社製のカラムShodex K-806M（2本）、K-802（1本）を使用して行う。溶離液としては、ペンタフルオロフェノール／クロロホルム（35／65w/w%）を使用する。GPC測定は、測定温度23℃、流速0.8mL／分、試料注入量200μL（濃度：0.1%）の条件で測定することができる。また、LALLS測定は、例えば、Chromatix製の低角度レーザー光散乱光度計KMx-6を使用し、検出器波長633nm（He-Ne）、検出器温度23℃の条件により測定することができる。

【0030】

本発明で使用される液晶性ポリエステル（A）の熔融粘度は、機械的強度の観点から1Pa・s以上が好ましく、5Pa・s以上がより好ましく、15Pa・s以上がさらに好ましい。一方、流動性の観点から、液晶性ポリエステルの熔融粘度は、200Pa・s以下が好ましく、100Pa・s以下がより好ましく、50Pa・s以下がさらに好ましい。

【0031】

なお、この熔融粘度は、液晶性ポリエステルの融点（Tm）+20℃の温度で、かつ、せん断速度1000／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。

【0032】

本発明で使用される液晶性ポリエステル（A）を製造する方法は、特に制限がなく、公知のポリエステルの重縮合法に準じて製造できる。公知のポリエステルの重縮合法としては、例えばp-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよびハイドロキノンとテレフタル酸、イソフタル酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアセチル化した後、脱酢酸重縮合することによって液晶性ポリエステルの製造方法が挙げられる。

【0033】

上記製造方法により液晶性ポリエステルの製造方法が、液晶性ポリエステルの末端構造の制御および重合度の制御に工業的に優れる点から、好ましく用いられる。

【0034】

以下、本発明で使用される液晶性ポリエステル（A）の製造方法を、構造単位（I）を有する化合物としてp-ヒドロキシ安息香酸、構造単位（II）を有する化合物として4,4'-ジヒドロキシビフェニル、構造単位（III）を有する化合物としてハイドロキノン、構造単位（IV）を有する化合物としてテレフタル酸、構造単位（V）を有する化合物としてイソフタル酸を用いた場合を例に挙げて具体的に説明する。

【0035】

上記製造方法において、無水酢酸の使用量は、重合反応を速やかに進行させる観点からp-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよびハイドロキノンのフェノール性水酸基の合計の1.00モル当量以上であることが好ましく、1.03モル当量以上がより好ましく、1.05モル当量以上がさらに好ましい。一方、液晶性ポリエステルの末端構造制御の観点から、無水酢酸の使用量は、p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよびハイドロキノンのフェノール性水酸基の合計の1.1

10

20

30

40

50

5モル当量以下が好ましく、1.12モル当量以下がより好ましい。さらに、無水酢酸の使用量を上記範囲にすることにより、アセチル化反応速度の小さいハイドロキノンのアセチル化率を制御して、液晶性ポリエステル末端構造を容易に制御することができる。それにより、ガス発生量がより少ない液晶性ポリエステルを得ることができ、成形品の熱処理時のふくれの発生が抑制され、連続成形安定性、低吸水性に優れた液晶性ポリエステル樹脂組成物を得ることができる。

【0036】

液晶性ポリエステル(A)を脱酢酸重縮合反応により製造する方法は、液晶性ポリエステルが溶融する温度で、減圧して反応させることにより、重縮合反応を完了させる溶融重合法が挙げられる。溶融重合法は、均一なポリマーを製造するために有利な方法であり、

10

【0037】

液晶性ポリエステル(A)を脱酢酸重縮合反応により製造する方法は、以下の方法が挙げられる。所定量のp-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンを、テレフタル酸、イソフタル酸および無水酢酸を、反応容器中に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら加熱して水酸基をアセチル化させる。なお、反応容器は、攪拌翼、留出管を備え、下部に吐出口を備える。その後、混合物を液晶性ポリエステルの溶融温度まで昇温させた後に減圧することにより、重縮合させ、反応を完了させる。

【0038】

アセチル化させる温度は、反応を促進させる観点から130℃以上が好ましく、135℃以上がより好ましい。一方、反応の過剰進行を抑制する観点から、アセチル化させる温度は、300℃以下が好ましく、200℃以下がより好ましい。また、アセチル化反応時間は、反応率を高める観点から、1時間以上が好ましい。一方、生産性の観点から、アセチル化反応時間は、6時間以下が好ましく、4時間以下がより好ましい。アセチル化反応は常圧下で行ってもよいし、加圧下で行ってもよい。

20

【0039】

重縮合させる温度は、液晶性ポリエステルの溶融温度、例えば、250～370℃の範囲であり、好ましくは液晶性ポリエステルの融点+10℃以上の温度である。

【0040】

重縮合させるときの圧力は、生産性の観点から0.1mmHg(13.3Pa)以上が好ましい。一方、重縮合反応の促進の観点から、重縮合させるときの圧力は、20mmHg(2660Pa)以下が好ましく、10mmHg(1330Pa)以下がより好ましく、5mmHg(665Pa)以下がさらに好ましい。

30

【0041】

なお、アセチル化と重縮合は同一の反応容器で連続して行ってもよく、アセチル化と重縮合を異なる反応容器で行ってもよい。

【0042】

重合終了後、得られたポリマーを反応容器から取り出す方法としては、具体的には以下の方法が挙げられる。その方法は、ポリマーが溶融する温度で反応容器内を加圧し、反応容器に設けられた吐出口よりポリマーを吐出させ、吐出させたポリマーを冷却水中で冷却する方法である。上記反応容器内の加圧は、例えば、0.02～0.5MPaとすることができる。上記吐出口は、反応容器下部に設けてもよい。また、ポリマーは、吐出口からストランド状に吐出させてもよい。冷却液中で冷却したポリマーをペレット状に切断することで、樹脂ペレットを得ることができる。

40

【0043】

本発明で使用される液晶性ポリエステル(A)の製造方法として、固相重合法により重縮合反応を完了させることも可能である。固相重合法による処理としては、例えば、以下の方法が挙げられる。まず、液晶性ポリエステル(A)のポリマーまたはオリゴマーを粉砕機で粉砕する。粉砕したポリマーまたはオリゴマーを、窒素気流下、または、減圧下において加熱し、所望の重合度まで重縮合することで、反応を完了させる。上記加熱は、液

50

晶性ポリエステル（Ａ）の融点－５０℃～融点－５℃（例えば、２００～３００℃）の範囲で１～５０時間行うことができる。

【００４４】

液晶性ポリエステル（Ａ）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触媒として使用することもできる。

【００４５】

〔充填材〕

本発明の液晶性ポリエステル樹脂組成物は、充填材（Ｂ）を配合することを特徴とする。本発明で使用される充填材（Ｂ）は、特に限定されるものではないが、例えば、繊維状、10
ウィスカー状、板状、粉末状、粒状などの充填材を挙げることができる。具体的には、繊維状、ウィスカー状充填材としては、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や液晶性ポリエステル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、ホウ酸アルミニウムウィスカー、窒化ケイ素ウィスカー、および針状酸化チタンなどが挙げられる。板状充填材としては、マイカ、タルク、カオリン、ガラスフレーク、クレー、二硫化モリブデン、およびワラストナイトなどが挙げられる。粉状、粒状の充填材としては、シリカ、ガラスビーズ、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウムおよび黒鉛などが挙げられる。本20
発明に使用される上記の充填材は、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されていてもよい。また、本発明に使用される上記の充填材は、２種以上を併用してもよい。

【００４６】

これら充填材のなかで、特に機械的強度、耐熱性の点からガラス繊維が好ましい。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ば特に限定はなく、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および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。

【００４７】

本発明で使用されるガラス繊維としては、弱アルカリ性のものが機械的強度の点で好ましい。特に酸化ケイ素含有量が５０～８０重量％のガラス繊維が好ましく用いられ、より好ましくは酸化ケイ素含有量が６５～７７重量％のガラス繊維である。また、ガラス繊維はエポキシ系、ウレタン系、アクリル系などの被覆あるいは収束剤で処理されていることが好ましく、エポキシ系が特に好ましい。30

【００４８】

また、ガラス繊維は、シラン系、チタネート系などのカップリング剤や、その他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、アミノシラン系のカップリング剤が特に好ましい。なおガラス繊維は、エチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂や、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。40

【００４９】

充填材（Ｂ）の配合量は、液晶性ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、１０～１００重量部であることを特徴とする。充填材の配合量を１０重量部以上とすることにより、耐熱性および機械的強度をより向上させることができ、成形品の熱処理時のふくれの発生を抑制し、低吸水性に優れる。充填材の配合量は、１５重量部以上が好ましく、２０重量部以上がより好ましい。また、充填材の配合量を１００重量部以下とすることにより、流動性、柔軟性を向上させることができ、連続成形時のクッション量のばらつきを抑制することができ連続成形安定性が向上する。充填材の配合量は、８０重量部以下が好ましく、60
６０重量部以下がより好ましい。

【００５０】

充填材（Ｂ）の配合量が、液晶性ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して１０重量部50

より少ない、または充填材を配合しない場合であると、液晶性ポリエステル樹脂組成物の耐熱性、機械強度が十分でなく、成形品の熱処理時のふくれが増加する。また、吸水量が増加する。一方、充填材の配合量が液晶性ポリエステル（A）100重量部に対して100重量部を超える場合、液晶性ポリエステル樹脂組成物の流動性、柔軟性が低下し、連続成形時のクッション量ばらつきが増大し、連続成形安定性が低下する。

【0051】

〔ノボラック型エポキシ化合物〕

本発明の液晶性ポリエステル樹脂組成物は、ノボラック型エポキシ化合物（C）を配合することを特徴とする。ノボラック型エポキシ化合物（C）が液晶性ポリエステルの末端基を封鎖することで、液晶性ポリエステルの末端基が熱劣化することによる分解ガスの発生を抑制し、成形品の熱処理時のふくれの発生を抑制し、また、連続成形安定性が向上する。さらに、ノボラック型エポキシ化合物（C）が液晶性ポリエステルの末端基を封鎖することで、液晶性ポリエステルが吸水により末端基から劣化することを抑制し、低吸水性に優れたものとなる。

10

【0052】

上記の効果は、ノボラック型エポキシ化合物が耐熱性に優れており、また当該化合物の構造が液晶性ポリエステルとの反応性に優れるためと推察される。

【0053】

ノボラック型エポキシ化合物（C）とは、フェノールやクレゾールを出発原料として得られるノボラック樹脂にエポキシ基が付与された構造をとるエポキシ化合物である。例えば、フェノールノボラック型エポキシ化合物や、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン骨格を有するノボラック型エポキシ化合物、ビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ化合物、ナフトール骨格を有するノボラック型エポキシ化合物、トリフェニルメタン骨格を有するノボラック型エポキシ化合物などが挙げられる。

20

【0054】

本発明で使用されるエポキシ化合物（C）の構造がノボラック型エポキシではない場合、得られた樹脂組成物は成形品の熱処理時のふくれの発生が増加し、また連続成形時のクッション量ばらつきが増加し、吸水量も増加する。これは、エポキシ化合物の耐熱性が不足しているため、および液晶性ポリエステルとの反応性に劣るためと推察される。

【0055】

本発明で使用されるノボラック型エポキシ化合物（C）は、2種以上を併用してもよい。

30

【0056】

本発明で使用されるノボラック型エポキシ化合物（C）の配合量は、液晶性ポリエステル（A）100重量部に対して、0.05～5重量部であることを特徴とする。ノボラック型エポキシ化合物の配合量を0.05重量部以上とすることにより、液晶性ポリエステルの末端基の封鎖率を向上することができ、成形品の熱処理時のふくれの発生を抑制し、連続成形安定性、低吸水性に優れる。ノボラック型エポキシ化合物の配合量は、0.1重量部以上が好ましく、0.3重量部以上がより好ましい。一方、ノボラック型エポキシ化合物の配合量を5重量部以下とすることにより、液晶性ポリエステルの末端基と未反応のエポキシ化合物の量を抑制されるので樹脂組成物中に過剰にエポキシ化合物が存在することがなく、成形品の熱処理時のふくれの発生を抑制し、連続成形安定性に優れる。ノボラック型エポキシ化合物の配合量は、4重量部以下が好ましく、3重量部以下がより好ましい。

40

【0057】

ノボラック型エポキシ化合物の配合量が0.05重量部より少ない、またはノボラック型エポキシ化合物を配合しない場合であると、液晶性ポリエステルの末端封鎖効果が不十分であり、液晶性ポリエステルの末端基由来の発生ガスが増加することにより、成形品の熱処理時にふくれが増加し、連続成形時のクッション量がばらつく。また、吸水時に液晶性ポリエステルの末端基が分解、劣化しやすく、成形品の吸水量が増加する。一方、ノボ

50

ラック型エポキシ化合物の配合量が5重量部よりも多いと、液晶性ポリエステル末端基と反応できないノボラック型エポキシ化合物が増加するため、未反応のノボラック型エポキシ化合物の熱劣化により、成形品の熱処理時のふくれが増加し、また連続成形時のクッション量がばらつく。また、未反応のノボラック型エポキシ化合物が存在することで、成形品の吸水量が増加する。

【0058】

本発明で使用するノボラック型エポキシ化合物（C）のエポキシ当量は、100～500g／当量の範囲であることが好ましい。

【0059】

なお、ここで言うエポキシ当量とは、1当量のエポキシ基を含むエポキシ化合物のグラム数（g／当量）である。エポキシ当量は、次の方法により算出することができる。エポキシ化合物0.5gに無水トリフルオロ酢酸1gを加え、密栓中80℃で1時間処理した後、開栓してさらに1時間処理したものをテトラヒドロフラン10mLに希釈してサンプル溶液を作製する。東ソー株式会社製“HLC-8220GPC”にて、東ソー株式会社製カラム“TSK-GEL G2000HXL”、“TSK-GEL 3000HXL”、“TSK-GEL 4000HXL”、検出器RI（示差屈折計）を用いて数平均分子量を測定する。カラム温度は40℃、展開溶媒としてテトラヒドロフランを使用する。得られた数平均分子量と、エポキシ化合物中のエポキシ基数より、エポキシ当量を算出する。

【0060】

ノボラック型エポキシ化合物のエポキシ当量が100g／当量以上であると、エポキシ化合物の耐熱性が優れ、液晶性ポリエステル樹脂組成物の製造、加工時のエポキシ化合物の熱劣化が抑制されるため、成形品の熱処理時のふくれの発生が抑制され、また連続成形安定性、低吸水性に優れる。一方、ノボラック型エポキシ化合物のエポキシ当量が500g／当量以下であると、液晶性ポリエステルの末端基を封鎖するために必要なエポキシ化合物を配合する量が低減できるため、成形品の熱処理時のふくれの発生が抑制され、また連続成形安定性、低吸水性に優れる。

【0061】

本発明で使用するノボラック型エポキシ化合物（C）は、下記一般式（VI）で表される構造であることが好ましい。

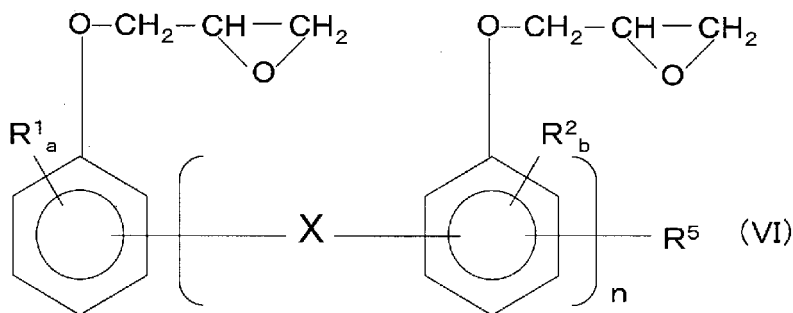
【0062】

10

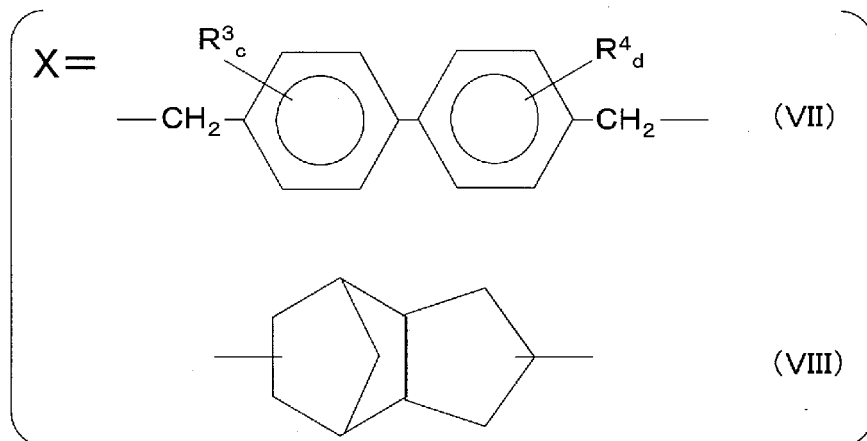
20

30

【化 4】



10



20

【0063】

(上記一般式 (VI) 中、Xは上記一般式 (VII) または (VIII) で表される二価の基を表す。上記一般式 (VI) ~ (VII) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 のアルキル基または炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。 R^5 は、水素、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基または炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表す。上記一般式 (VI) 中、 n は 1 ~ 10 の自然数である。上記一般式 (VI) ~ (VII) 中、 a 、 c 、 d はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表し、 b は 0 ~ 3 の整数を表す。)

30

【0064】

本発明で使用するノボラック型エポキシ化合物 (C) が上記一般式で表される構造を有していると、得られる液晶性ポリエステル樹脂組成物の耐熱性、連続成形安定性、低吸水性が特異的に向上するため好ましい。これは、エポキシ化合物と液晶性ポリエステルとの反応性がより向上するためと推察される。

【0065】

本発明で使用するノボラック型エポキシ化合物 (C) は、市場で入手が可能であり、具体的な商品名としては、XD-1000 (日本化薬製)、NC-3000-H (日本化薬製) などが挙げられる。

40

【0066】

本発明の液晶性ポリエステル樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲でさらに酸化防止剤、熱安定剤 (例えば、ヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など)、紫外線吸収剤 (例えば、レゾルシノール、サリシレート)、亜リン酸塩、次亜リン酸塩などの着色防止剤、滑剤および離型剤 (モンタン酸およびその金属塩、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)、染料または顔料を含む着色剤、導電剤あるいは着色剤としてカーボンブラック、結晶核剤、可塑剤、難燃剤 (臭素系難燃剤、燐系難燃剤、赤燐、シリコン系難燃剤など)、難燃助剤、および帯電防止剤から選択される通常の添加剤

50

を配合することが出来る。あるいは、液晶性ポリエステル以外の重合体を配合して、所定の特性をさらに付与することができる。

【0067】

本発明の液晶性ポリエステル樹脂組成物に、充填材、エポキシ化合物、および他の添加剤等を配合する方法としては、特に限定されるものではない。例えば、液晶性ポリエステルの固体状の充填材、エポキシ化合物、およびその他の添加剤等を配合するドライブレンド法や、液晶性ポリエステル、充填材に液体状のエポキシ化合物、その他の添加剤等を配合する溶液配合法、また、充填材、エポキシ化合物、およびその他の添加剤を液晶性ポリエステルの重合時に添加する方法や、液晶性ポリエステルと充填材、エポキシ化合物、およびその他の添加剤を熔融混練する方法などを用いることができ、なかでも熔融混練が好ましい。熔融混練には公知の方法を用いることができる。たとえば、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、液晶性ポリエステルの融点+50℃以下で熔融混練して液晶性ポリエステル樹脂組成物とすることができる。なかでも二軸押出機が好ましい。

10

【0068】

二軸押出機については、液晶性ポリエステルと充填材との分散性を向上させ、エポキシ化合物の反応性を向上させるため、ニーディング部を1箇所以上設けていることが好ましく、2箇所以上設けていることがより好ましい。ニーディング部の設置箇所は、例えば、充填材をサイドフィーダーから添加する場合、液晶性ポリエステルの可塑化を促進させるために、充填材のサイドフィーダーより上流側に1箇所以上、液晶性ポリエステルと充填材との分散性を向上させるため、サイドフィーダーよりも下流側に1箇所以上の計2箇所以上設置することが好ましい。

20

【0069】

また、二軸押出機中の水分や混練中に生じた分解物を除去するため、ベント部を設けていることが好ましく、2箇所以上設けていることがより好ましい。ベント部の設置箇所は、例えば、充填材をサイドフィーダーから添加する場合、液晶性ポリエステルの付着水分を除去するために、充填材を投入するサイドフィーダーより上流側に1箇所以上、熔融混練時の分解ガス成分、充填材供給時の持ち込み空気を除去するため、サイドフィーダーよりも下流側に1箇所以上の計2箇所以上設置することが好ましい。ベント部は、常圧下としてもよく、減圧下としてもよい。

30

【0070】

二軸押出機については、エポキシ化合物の熱劣化を抑制し、液晶性ポリエステルの末端基との反応性を向上させるため、最も下流側のベント部をニーディング部の下流側に隣接させて設け、ニーディング部のシリンダー設定温度をベント部のシリンダー設定温度よりも小さく設定することが好ましい。ニーディング部とベント部のシリンダー設定温度を上記範囲とすることで、ニーディング部でのせん断発熱によるエポキシ化合物の熱劣化を抑制しながら、液晶性ポリエステルの末端基とエポキシ化合物との反応を促進させることができるため好ましい。また、ガス発生量の増加の原因となる未反応のエポキシ化合物や熱分解したエポキシ化合物を液晶性ポリエステル樹脂組成物中に取り込むことなく、ベント部で除去することができるため好ましい。

40

【0071】

混練方法としては、1) 液晶性ポリエステル(A)、充填材(B)、ノボラック型エポキシ化合物(C)、およびその他の添加剤を元込めフィーダーから一括で投入して混練する方法(一括混練法)、2) 液晶性ポリエステル(A)、ノボラック型エポキシ化合物(C)、およびその他の添加剤を元込めフィーダーから投入して混練した後、充填材(B)およびその他添加剤をサイドフィーダーから添加して混練する方法(サイドフィード法)、3) 液晶性ポリエステル(A)とエポキシ化合物(C)、その他の添加剤を高濃度に含むマスターペレットを作製し、次いで規定の濃度になるようにマスターペレットを液晶性ポリエステル(A)および充填材(B)と混練する方法(マスターペレット法)など、どの方法を用いてもかまわない。

50

【0072】

本発明の液晶性ポリエステル樹脂組成物は、射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、紡糸などの公知の溶融成形を行うことによって、優れた表面外観（色調）および機械的性質、耐熱性、難燃性を有する成形品に加工することが可能である。ここでいう成形品としては、射出成形品、押出成形品、プレス成形品、シート、パイプ、未延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルムなどの各種フィルム、未延伸糸、超延伸糸などの各種繊維などが挙げられる。特に加工性の観点から射出成形であることが好ましい。

【0073】

このようにして得られる液晶性ポリエステル樹脂組成物からなる成形品は、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、ソケット、抵抗器、リレーケース、リレーベース、リレー用スプール、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、サーマルプロテクター、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（登録商標）・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、ライトディマー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、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキバット磨耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、エアコン用モーターインシュレーター、パワーウィンド等の車載用モーターインシュレーター、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、ランプベゼル、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に代表される自動車・車両関連部品などに用いることができる。

【0074】

本発明の成形品は、上記各種用途の中でも、耐熱性に優れ熱処理時のふくれの発生を抑制し、連続成形安定性、低吸水性に優れる点を生かして、小型の電気・電子部品に有用であり、例えば、コネクタやリレーケースなどに用いられる。

【実施例】

【0075】

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

【0076】

各実施例および比較例に用いた液晶性ポリエステル（A）を次に示す。

【0077】

液晶性ポリエステル組成分析および特性評価は以下の方法により行った。

【0078】

(1) 液晶性ポリエステルの組成分析

液晶性ポリエステルの組成分析は、 ^1H -核磁気共鳴スペクトル (^1H -NMR) 測定により実施した。液晶性ポリエステルのNMR試料管に50mg秤量し、溶媒(ペンタフルオロフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン- d_2 = 65/35 (重量比) 混合溶媒) 800 μL に溶解して、UNITY INOVA 500型NMR装置(バリアン社製)を用いて観測周波数500MHz、温度80℃で ^1H -NMR測定を実施し、7~9.5ppm付近に観測される各構造単位に由来するピーク面積比から組成を分析した。

10

【0079】

(2) 液晶性ポリエステルの融点 (T_m) 測定

示差走査熱量計DSC-7(パーキンエルマー製)により、液晶性ポリエステルの室温から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、 $T_{m1} + 20^\circ\text{C}$ 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、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を融点(T_m)とした。以下の製造例においては、融点を T_m と記載する。

【0080】

(3) 液晶性ポリエステルの溶融粘度測定

高化式フローテスターCFT-500D(オリフィス0.5 ϕ ×10mm)(島津製作所製)を用い、液晶性ポリエステルの融点+20℃に設定された高化式フローテスター炉内で、液晶性ポリエステルの溶融させるため液晶性ポリエステルを装填してから5分間保持した後に、せん断速度1000/秒で溶融粘度を測定した。

20

【0081】

製造例1 液晶性ポリエステル樹脂(A-1)

攪拌翼、留出管を備えた5Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸932重量部、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル251重量部、ハイドロキノン99重量部、テレフタル酸284重量部、イソフタル酸90重量部および無水酢酸1252重量部(フェノール性水酸基合計の1.09当量)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら145℃で1時間反応させた後、ジャケット温度を145℃から350℃まで4時間で昇温させた。その後、重合温度を350℃に保持し、1.0時間で1.0mmHg(133Pa)に減圧し、更に反応を続け、攪拌に要するトルクが20kg・cmに到達したところで重合を完了させた。次に反応容器内を1.0kg/cm²(0.1MPa)に加圧し、直径10mmの円形吐出口を1ヶ持つ口金を経由してポリマーをストランド状物に吐出し、カッターによりペレタイズして液晶性ポリエステル(A-1)を得た。

30

【0082】

この液晶性ポリエステル(A-1)について組成分析を行なったところ、p-ヒドロキシ安息香酸由来の構造単位(構造単位(I))と4, 4'-ジヒドロキシビフェニル由来の構造単位(構造単位(II))とハイドロキノン由来の構造単位(構造単位(III))の合計に対するp-ヒドロキシ安息香酸由来の構造単位(構造単位(I))の割合は、75モル%であった。4, 4'-ジヒドロキシビフェニル由来の構造単位(構造単位(II))とハイドロキノン由来の構造単位(構造単位(III))の合計に対する4, 4'-ジヒドロキシビフェニル由来の構造単位(構造単位(II))の割合は、60モル%であった。テレフタル酸由来の構造単位(構造単位(IV))とイソフタル酸由来の構造単位(構造単位(V))の合計に対するテレフタル酸由来の構造単位(構造単位(IV))の割合は、76モル%であった。4, 4'-ジヒドロキシビフェニル由来の構造単位(構造単位(II))およびハイドロキノン由来の構造単位(構造単位(III))の合計と、テレフタル酸由来の構造単位(構造単位(IV))およびイソフタル酸由来の構造単位(構造単位(V))の合計とは、実質的に等モルであった。また、 T_m は330℃、溶融

40

50

粘度は28 Pa・sであった。

【0083】

製造例2 液晶性ポリエステル(A-2)

攪拌翼、留出管を備えた5Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸870重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル302重量部、ヒドロキノン119重量部、テレフタル酸247重量部、イソフタル酸202重量部および無水酢酸1302重量部(フェノール性水酸基合計の1.09当量)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら145℃で1時間反応させた後、ジャケット温度を145℃から330℃まで4時間で昇温させた。その後、重合温度を330℃に保持し、1.0時間で1.0mmHg(133Pa)に減圧し、更に反応を続け、攪拌に要するトルクが20kg・cmに到達したところで重合を完了させた。次に反応容器内を1.0kg/cm²(0.1MPa)に加圧し、直径10mmの円形吐出口を1ヶ持つ口金を経由してポリマーをストランド状物に吐出し、カッターによりペレタイズして液晶性ポリエステル(A-2)を得た。

10

【0084】

この液晶性ポリエステル(A-2)について組成分析を行なったところ、構造単位(I)と構造単位(II)と構造単位(III)の合計に対する構造単位(I)の割合は、70モル%であった。構造単位(II)と構造単位(III)の合計に対する構造単位(II)の割合は、60モル%であった。構造単位(IV)と構造単位(V)の合計に対する構造単位(IV)の割合は、55モル%であった。構造単位(II)および構造単位(III)の合計と、構造単位(IV)および構造単位(V)の合計とは、実質的に等モルであった。また、T_mは310℃、熔融粘度は30 Pa・sであった。

20

【0085】

製造例3 液晶性ポリエステル(A-3)

攪拌翼、留出管を備えた5Lの反応容器に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重量部および無水酢酸960重量部(フェノール性水酸基合計の1.10当量)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら145℃で1時間反応させた後、145℃から320℃まで4時間で昇温させた。その後、重合温度を320℃に保持し、1.0時間で1.0mmHg(133Pa)に減圧し、更に反応を続け、攪拌に要するトルクが20kg・cmに到達したところで重合を完了させた。次に反応容器内を1.0kg/cm²(0.1MPa)に加圧し、直径10mmの円形吐出口を1ヶ持つ口金を経由してポリマーをストランド状物に吐出し、カッターによりペレタイズして液晶性ポリエステル(A-3)を得た。

30

【0086】

この液晶性ポリエステル(A-3)について組成分析を行ったところ、構造単位(I)の割合が66.6モル%、構造単位(II)の割合が6.3モル%、ポリエチレンテレフタレート由来のエチレンジオキシ単位の割合が10.4モル%、構造単位(IV)の割合が16.7モル%であった。また、T_mは313℃、熔融粘度は13 Pa・sであった。

【0087】

製造例4 液晶性ポリエステル(A-4)

攪拌翼、留出管を備えた5Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸25重量部、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸813重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル419重量部、テレフタル酸374重量部および無水酢酸965重量部(フェノール性水酸基合計の1.05当量)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら145℃で1時間反応させた後、145℃から360℃まで4時間で昇温させた。その後、重合温度を360℃に保持し、1.0時間で1.0mmHg(133Pa)に減圧し、更に反応を続け、攪拌に要するトルクが20kg・cmに到達したところで重合を完了させた。次に反応容器内を1.0kg/cm²(0.1MPa)に加圧し、直径10mmの円形吐出口を1ヶ持つ口金を経由してポリマーをストランド状物に吐出し、カッターによりペレタイズして液晶性ポリエステル(A-4)を得た。

40

50

【0088】

この液晶性ポリエステル（A-4）について組成分析を行ったところ、構造単位（I）の割合が2モル％、6-オキシ-2-ナフタレート単位の割合が48モル％、構造単位（II）の割合が25モル％、構造単位（IV）の割合が25モル％であった。また、 T_m は350℃、溶融粘度は25 Pa・sであった。

【0089】

製造例5 液晶性ポリエステル（A-5）

攪拌翼、留出管を備えた5Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸622重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル93重量部、ヒドロキノン55重量部、テレフタル酸116重量部、2,6-ナフタレンジカルボン酸65重量部および無水酢酸622重量部（フェノール性水酸基合計の1.00当量）を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら170℃で1時間反応させた後、170℃から370℃まで4時間で昇温させた。その後、重合温度を370℃に保持し188mmHg（25kPa）まで減圧させた後、2.0時間で5.0mmHg（665Pa）まで減圧し、1時間重合を行った。次に反応容器内を1.0kg/cm²（0.1MPa）に加圧し、直径10mmの円形吐出口を1ヶ持つ口金を経由してポリマーをストランド状物に吐出し、カッターによりペレタイズして液晶性ポリエステル（A-5）を得た。

【0090】

この液晶性ポリエステル（A-5）について組成分析を行ったところ、構造単位（I）の割合が69.2モル％、構造単位（II）の割合が7.7モル％、構造単位（III）の割合が7.7モル％、構造単位（IV）の割合が10.8モル％、2,6-ジナフタレート単位の割合が4.6モル％であった。また、 T_m は350℃、溶融粘度は27 Pa・sであった。

【0091】

各実施例および比較例において用いた充填材（B）を次に示す。

（B-1）：ガラスミルドファイバー EPDE-40M-10A（日本電気硝子製）

（B-2）：マイカ AB-25S（ヤマグチマイカ製）。

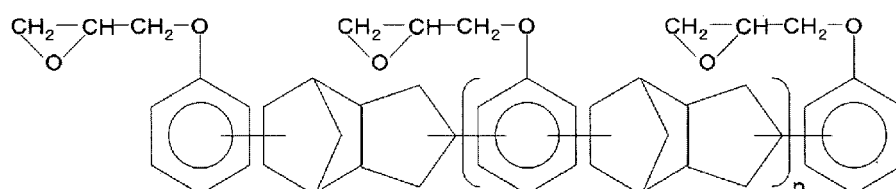
【0092】

各実施例および比較例において用いたエポキシ化合物（C）を次に示す。

（C-1）：エポキシ当量＝253 g/当量のノボラック型エポキシ化合物（XD-1000、上記〔化4〕一般式（VI）、（VII）に相当、日本化薬製）

【0093】

【化5】

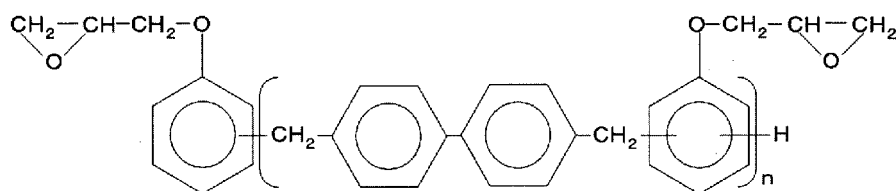


【0094】

（C-2）：エポキシ当量＝290 g/当量のノボラック型エポキシ化合物（NC-3000-H、上記〔化4〕一般式（VI）、（VII）に相当、日本化薬製）

【0095】

【化 6】



【0096】

(C-3) : エポキシ当量 = 215 g / 当量のクレゾールノボラック型エポキシ化合物 (エピクロン N-695、DIC 製) 10

(C-4) : エポキシ当量 = 925 g / 当量のビスフェノール A 型エポキシ化合物 (j E R 1004、三菱化学製)

(C-5) : エポキシ当量 = 170 g / 当量のシクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジル (j E R 191 P、三菱化学製)。

【0097】

実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 10

サイドフィーダーを備えた東芝機械製 TEM 35 B 型 2 軸押出機で、各製造例で得られた液晶性ポリエステル (A-1) ~ (A-5)、エポキシ化合物 (C-1) ~ (C-5) を表 1 に示す配合量で元込めフィーダーから投入し、充填材 (B-1) ~ (B-2) を表 20
表 1 に示す配合量でサイドフィーダーから投入し、ニーディング部、ベント部のシリンダー設定温度を表 1 に示す条件とし、その他のシリンダー温度を液晶性ポリエステルの融点 + 10℃に設定し、熔融混練してペレットとした。得られた液晶性ポリエステル樹脂組成物のペレットを熱風乾燥後、以下 (1) ~ (3) の評価を行った。結果は表 1 に示す。

【0098】

(1) 耐熱性の評価

各実施例および比較例により得られた液晶性ポリエステル樹脂組成物を、熱風乾燥機を用いて 150℃で 3 時間乾燥した後、ファナック α 30 C 射出成形機 (ファナック製、スクリー径 28 mm) に供し、シリンダー温度を液晶性ポリエステルの融点 + 20℃、金型温度を 90℃として、100 mm 長 × 12.7 mm 幅 × 0.5 mm 厚の棒状試験片を 100 個成形した。得られた成形品を、熱風乾燥機を用いて 260℃で 10 分間熱処理を行い、表面にふくれが発生した成形品の個数を求めた。ふくれが発生した成形品の数が少ないほど、耐熱性に優れると評価した。 30

【0099】

(2) 連続成形安定性の評価

各実施例および比較例により得られた液晶性ポリエステル樹脂組成物を、熱風乾燥機を用いて 150℃で 3 時間乾燥した後、ファナック α 30 C 射出成形機 (ファナック製、スクリー径 28 mm) に供し、シリンダー温度を液晶性ポリエステルの融点 + 20℃、金型温度を 90℃として、127 mm 長 × 12.7 mm 幅 × 3.2 mm 厚の棒状成形品を 50 ショット成形した。その際の各ショットのシリンダーのクッション量 (成形品の保圧のために成形機シリンダー先端に残す樹脂量であり、シリンダー先端位置 (0 mm) からのスクリー位置で表す) の 50 ショットの標準偏差を測定した。標準偏差が小さくクッション量のばらつきが小さいほど、連続成形安定性に優れると評価した。 40

【0100】

(3) 低吸水性の評価

各実施例および比較例により得られた液晶性ポリエステル樹脂組成物を、熱風乾燥機を用いて 150℃で 3 時間乾燥した後、ファナック α 30 C 射出成形機 (ファナック製、スクリー径 28 mm) に供し、シリンダー温度を液晶性ポリエステルの融点 + 20℃、金型温度を 90℃として、127 mm 長 × 12.7 mm 幅 × 3.2 mm 厚の棒状成形品を成形した。得られた成形品を温度 85℃、相対湿度 85% の恒温恒湿槽 (エスベック製) で 50

150時間湿熱処理を行い、5個の成形品の湿熱処理前後の重量変化率の平均値を求めた。湿熱処理前後の重量変化率が小さいほど低吸水性に優れると評価した。

【0101】

【表 1】

【表 1】	液晶性 ポリエステル(A) (重量部)	充填材(B) (重量部)	エポキシ 化合物(C) (重量部)	押出機設定温度 (液晶性ポリエステル(A)の融点からの差)		耐熱性 ふくれ発生 成形品個数 (個)	連続成形安定性 クッジョン量 標準偏差	低吸水性 吸水率 (%)
				ニーディング部 (°C)	ベント部 (°C)			
実施例1	A-1(100)	B-1(43)	C-1(0.7)	+5	+10	1	0.114	0.079
実施例2	A-2(100)	B-1(43)	C-1(0.7)	+5	+10	2	0.133	0.076
実施例3	A-1(100)	B-1(43)	C-2(0.7)	+5	+10	2	0.143	0.079
実施例4	A-1(100)	B-1(43)	C-3(0.7)	+5	+10	5	0.201	0.092
実施例5	A-1(100)	B-1(43)	C-1(4.3)	+5	+10	7	0.337	0.087
実施例6	A-1(100)	B-1(43)	C-1(0.07)	+5	+10	9	0.381	0.095
実施例7	A-2(100)	B-1(43)	C-1(4.3)	+5	+10	8	0.345	0.085
実施例8	A-2(100)	B-1(43)	C-1(0.07)	+5	+10	5	0.390	0.093
実施例9	A-1(100)	B-1(43)	C-1(0.7)	+10	+10	10	0.381	0.098
実施例10	A-1(100)	B-1(82)	C-1(0.7)	+5	+10	8	0.363	0.088
実施例11	A-1(100)	B-1(11)	C-1(0.7)	+5	+10	9	0.209	0.096
実施例12	A-1(100)	B-2(25)	C-1(0.6)	+5	+10	4	0.195	0.084
比較例1	A-1(100)	B-1(43)	-	+5	+10	15	0.681	0.137
比較例2	A-1(100)	B-1(43)	C-4(0.7)	+5	+10	23	1.100	0.162
比較例3	A-1(100)	B-1(43)	C-5(0.7)	+5	+10	19	0.968	0.153
比較例4	A-1(100)	B-1(43)	C-1(6.0)	+5	+10	22	1.120	0.144
比較例5	A-1(100)	B-1(43)	C-1(0.03)	+5	+10	16	0.908	0.135
比較例6	A-2(100)	B-1(43)	C-1(6.0)	+5	+10	21	1.062	0.141
比較例7	A-2(100)	B-1(43)	C-1(0.03)	+5	+10	17	0.854	0.130
比較例8	A-3(100)	B-1(43)	C-1(0.7)	+5	+10	25	1.395	0.159
比較例9	A-4(100)	B-1(43)	C-1(0.7)	+5	+10	27	1.458	0.164
比較例10	A-5(100)	B-1(43)	C-1(0.7)	+5	+10	28	1.406	0.168

表 1 の結果から、本発明の実施形態の液晶性ポリエステル樹脂組成物は、耐熱性に優れ成形品の熱処理時のふくれの発生を抑制し、優れた連続成形安定性を有し、また低吸水性に優れていることがわかる。そのため、電気・電子部品用途への使用に適しているといえる。

【産業上の利用可能性】

【0103】

本発明の液晶性ポリエステル樹脂組成物は、成形品の熱処理時のふくれの発生が抑制され、優れた連続成形安定性、低吸水性を有しているため、電気・電子部品などに有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-146123 (JP, A)
特開2001-011296 (JP, A)
特開昭62-143964 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G
C08K
C08L