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

特許第3601214号

(P3601214)

(45)発行日　平成16年12月15日(2004.12.15)　(24)登録日　平成16年10月1日(2004.10.1)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 67/00	C08L 67/00
C08L 69/00	C08L 69/00
C08L 101/00	C08L 101/00

請求項の数 5　(全 16 頁)

(21)出願番号	特願平8-279676
(22)出願日	平成8年10月22日(1996.10.22)
(65)公開番号	特開平9-183891
(43)公開日	平成9年7月15日(1997.7.15)
審査請求日	平成14年5月7日(2002.5.7)
(31)優先権主張番号	特願平7-284153
(32)優先日	平成7年10月31日(1995.10.31)
(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　樽松　俊夫
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　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】熱可塑性樹脂組成物およびその成形品

(57)【特許請求の範囲】

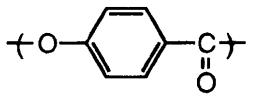
【請求項１】

樹脂組成物を１００重量％として、液晶性樹脂（Ａ）１～５０重量％、エチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノールおよびテレフタル酸の縮合単位からなり、エチレングリコール単位とシクロヘキサンジメタノール単位のモル比が２０／８０～８０／２０であり、１，４－シクロヘキサンジメタノール単位の一部であるシクロヘキサン環は、シス／トランス比が４０／６０～２５／７５であるコポリエステル（Ｂ）９９～２５重量％および上記（Ａ）、（Ｂ）以外の熱可塑性樹脂（Ｃ）０～７４重量％からなる樹脂組成物１００重量部に対して、充填剤（Ｄ）０～２００重量部を添加してなる熱可塑性樹脂組成物。

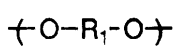
【請求項２】

液晶性樹脂（Ａ）が下記構造単位（Ｉ）　、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）　および（ＩＶ）からなり、構造単位（Ｉ）　および（ＩＩ）の合計が構造単位（Ｉ）　、（ＩＩ）および（ＩＩ）　の合計に対して３０～９５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７０～５モル％であり、構造単位（Ｉ）　と（ＩＩ）のモル比［（Ｉ）／（ＩＩ）］が７５／２５～９５／５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性ポリエステルである請求項１記載の熱可塑性樹脂組成物。

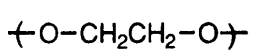
【化１】



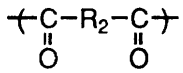
(I)



(II)

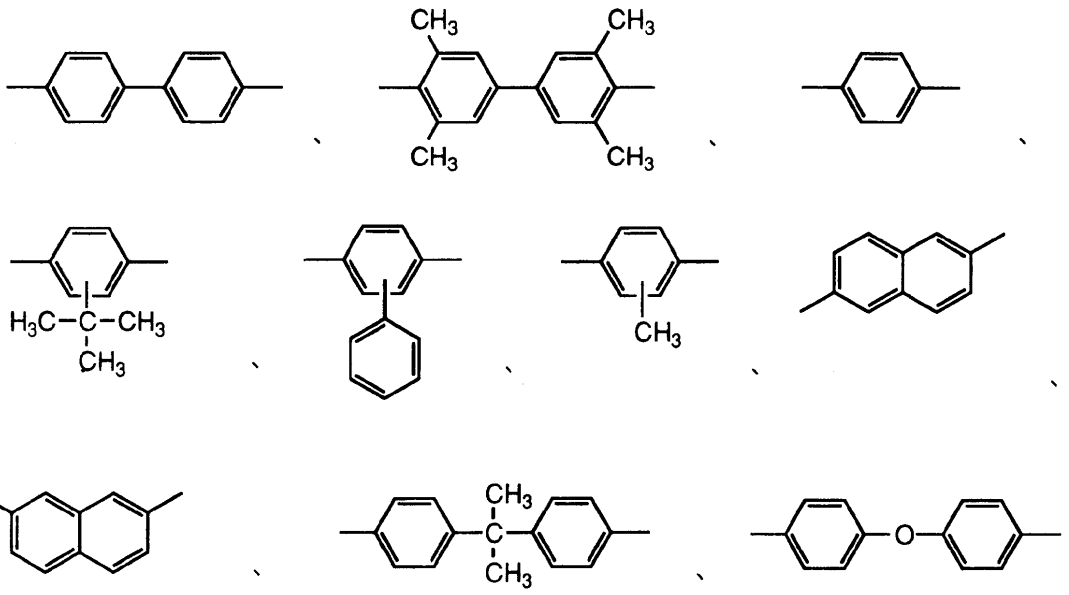


(III)

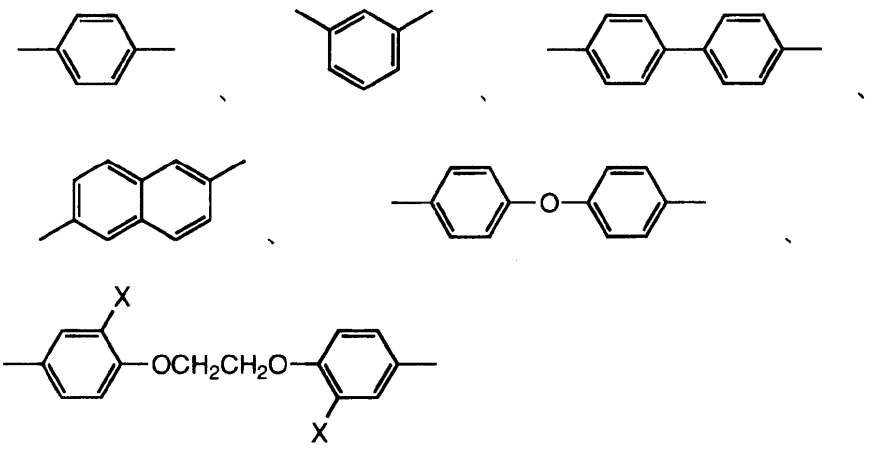


(IV)

（ただし式中のＲ$_1$　は
【化２】



から選ばれた１種以上の基を示し、Ｒ$_2$　は
【化３】

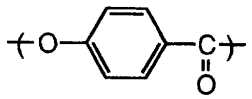


から選ばれた１種以上の基を示す。ただし式中Ｘは水素原子または塩素原子を示す。）
【請求項３】

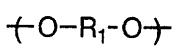
コポリエステル（Ｂ）のエチレングリコール単位と１，４－シクロヘキサンジメタノール単位のモル比が２５／７５～７５／２５であることを特徴とする請求項１または２記載の熱可塑性樹脂組成物。
【請求項４】
熱可塑性樹脂（Ｃ）がポリカーボネートであることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項記載の熱可塑性樹脂組成物。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか１項記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品であり、該成形品がハウジング部品である成形品。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は電気・電子部品、自動車部品、機械部品、ハウジング部品などとして有用な面衝撃性などの機械物性、および成形性に優れた熱可塑性樹脂組成物およびその成形品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物性を有する点で注目されている。しかしながら、分子鎖配向方向と垂直な方向では成形収縮率や機械物性が異なり、面衝撃性に劣り、また価格が高いなどの理由で用途が制限されているのが現状である。
【０００３】
一方、多くの熱可塑性ポリマーは液晶ポリマーと比較して、機械物性および成形時の流動性に劣り、耐熱性も必ずしも十分でないことが知られている。
【０００４】
そこで、両者のもつ欠点を解決するために、液晶ポリエステルと熱可塑性樹脂のブレンドが注目されている（たとえば、特開昭５７－２５３５４号公報）。しかしながら、両ポリマーを単純にブレンドしても相溶性が十分でないことから十分な機械物性が得られないばかりか、面衝撃性に劣るという欠点を有していた。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は上述の問題を解決し、機械特性および成形時の流動性に優れ、面衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物およびその成形品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。
【０００７】
すなわち、本発明は樹脂組成物を１００重量％として、液晶性樹脂（Ａ）１～５０重量％、エチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノールおよびテレフタル酸の縮合単位からなり、エチレングリコール単位とシクロヘキサンジメタノール単位のモル比が２０／８０～８０／２０であり、１，４－シクロヘキサンジメタノール単位の一部であるシクロヘキサン環は、シス／トランス比が４０／６０～２５／７５であるコポリエステル（Ｂ）９９～２５重量％および上記（Ａ）、（Ｂ）以外の熱可塑性樹脂（Ｃ）０～７４重量％からなる樹脂組成物１００重量部に対して、充填剤（Ｄ）０～２００重量部を添加してなる熱可塑性樹脂組成物、
液晶性樹脂（Ａ）が下記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)からなり、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３０～９５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７０～５モル％であり、構造単位(I)と(II)のモル比[(I)/(II)]が７５／２５～９５／５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性ポリエステルである上記熱可塑性樹脂組成物、

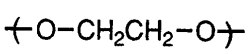
【化４】



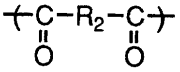
(I)



(II)



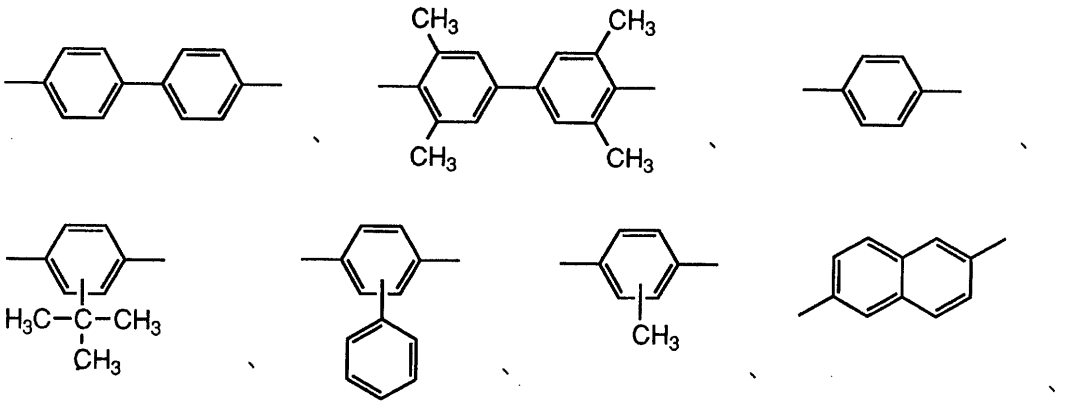
(III)



(IV)

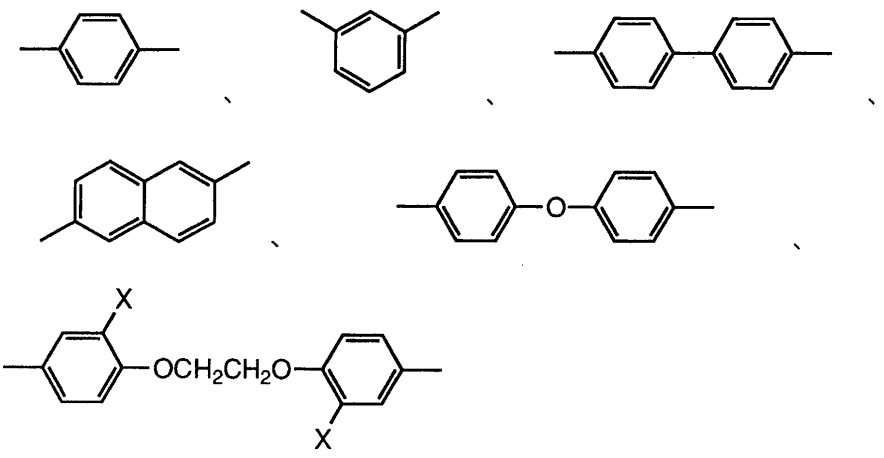
（ただし式中のR_1 は

【化５】



から選ばれた１種以上の基を示し、R_2 は

【化６】



から選ばれた１種以上の基を示す。

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。）
コポリエステル（Ｂ）のエチレングリコール単位と１，４－シクロヘキサンジメタノール単位のモル比が２５／７５～７５／２５であることを特徴とする上記熱可塑性樹脂組成物、
熱可塑性樹脂（Ｃ）がポリカーボネートであることを特徴とする上記熱可塑性樹脂組成物、および
上記熱可塑性樹脂組成物からなる成形品であり、ハウジング部品である成形品を提供するものである。

【０００８】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる液晶性樹脂（Ａ）とは、溶融時に異方性を形成し得る樹脂であり、例えば液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミド、液晶ポリエステルカーボネート、液晶ポリエステルエラストマーなどが挙げられ、なかでも液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミドなどが好ましく用いられる。

【０００９】

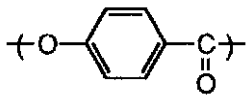
上記液晶性ポリエステルとしては、芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、エチレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成するポリエステルを挙げることができ、液晶性ポリエステルアミドとしては、上記構造単位と芳香族イミノカルボニル単位、芳香族ジイミノ単位、芳香族イミノオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成するポリエステルアミドを挙げることができる。

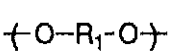
【００１０】

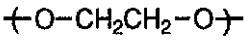
本発明に好ましく使用できる液晶性ポリエステルはエチレンジオキシ単位を必須成分とする液晶性ポリエステルであり、さらに好ましくは下記構造単位（Ｉ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）あるいは（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）の構造単位からなるポリエステルであり、最も好ましいのは（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）の構造単位からなるポリエステルである。

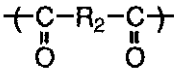
【００１１】

【化７】


(I)

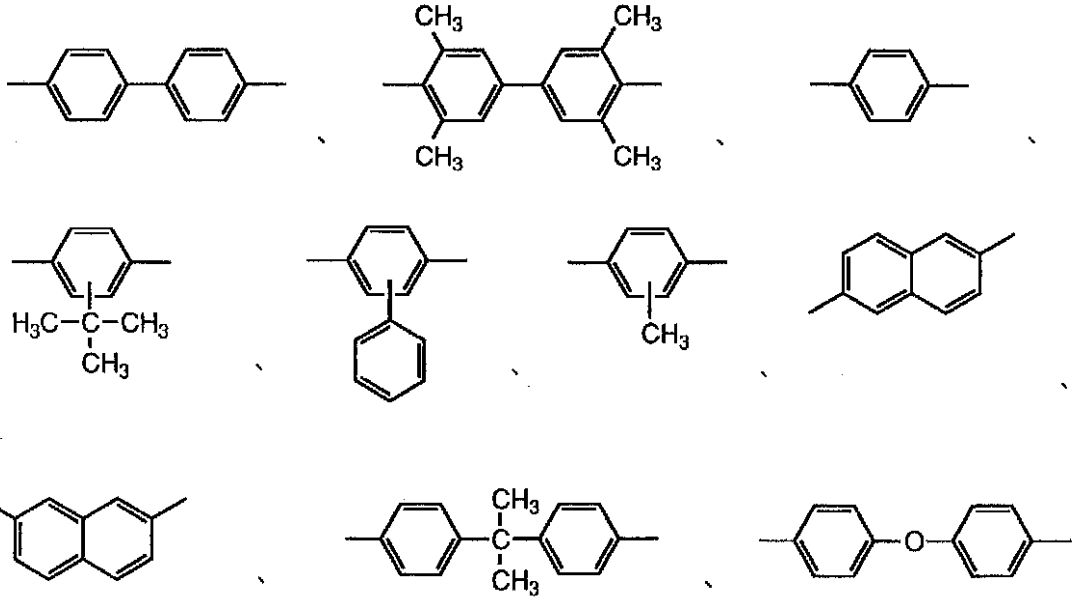

(II)


(III)


(IV)

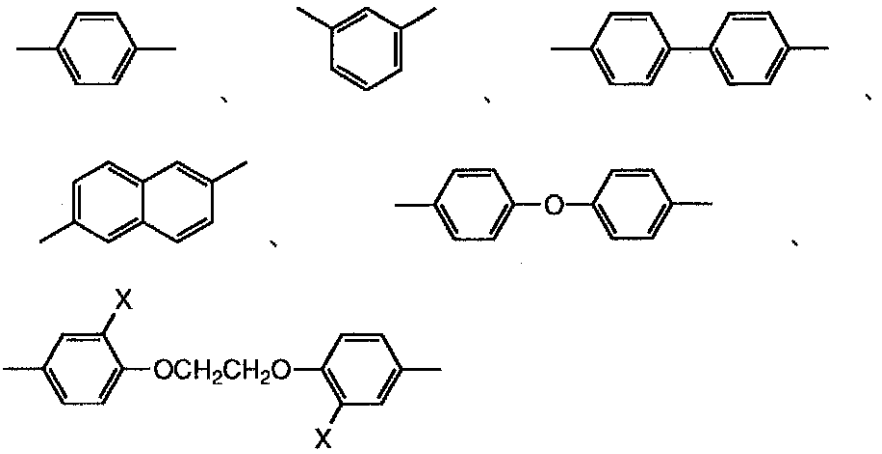
（ただし式中のＲ$_1$　は

【化８】



から選ばれた一種以上の基を示し、R_2 は

【化９】



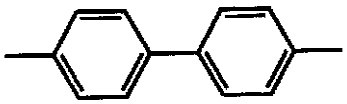
から選ばれた一種以上の基を示す。）

なお、エステル結合を形成する観点からジヒドロキシ成分とジカルボニル成分は実質的に等モルであることが好ましい。

【００１２】

上記構造単位（Ｉ）　はｐ－ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位であり、構造単位（ＩＩ）は４，４′－ジヒドロキシビフェニル、３，３′，５，５′－テトラメチル－４，４′－ジヒドロキシビフェニル、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１種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物から生成した構造単位を、構造単位（ＩＩＩ）　はエチレングリコールから生成した構造単位を、構造単位（ＩＶ）はテレフタル酸、イソフタル酸、４，４′－ジフェニルジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，２－ビス（フェノキシ）エタン－４，４′－ジカルボン酸、１，２－ビス（２－クロルフェノキシ）エタン－４，４′－ジカルボン酸および４，４’－ジフェニルエーテルジカルボン酸から選ばれた１種以上の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R_1　が

【化１０】



であり、R_2　が
【化１１】



であるものが特に好ましい。
【００１３】
本発明に好ましく使用できる液晶性ポリエステルは、上記構造単位（Ｉ）　、（ＩＩＩ）　、（ＩＶ）または（Ｉ）　、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）　、（ＩＶ）からなる共重合体であり、上記構造単位（Ｉ）　、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）　および（ＩＶ）の共重合量は任意である。しかし、流動性の点から次の共重合量であることが好ましい。
【００１４】
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）　は構造単位（Ｉ）　および（ＩＩＩ）　の合計に対して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。
【００１５】
一方、上記構造単位（Ｉ）　、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）　、（ＩＶ）からなる共重合体の場合は、耐熱性、難燃性および機械的特性の点から上記構造単位（Ｉ）　および（ＩＩ）の合計は構造単位（Ｉ）　、（ＩＩ）および（ＩＩＩ）　の合計に対して３０～９５モル％が好ましく、６０～９５モル％がより好ましく、さらに好ましくは８０～９２モル％である。また、構造単位（ＩＩＩ）　は構造単位（Ｉ）　、（ＩＩ）および（ＩＩＩ）　の合計に対して７０～５モル％が好ましく、４０～５モル％がより好ましく、さらに好ましくは２０～８モル％である。また、構造単位（Ｉ）　と（ＩＩ）のモル比［（Ｉ）／（ＩＩ）］　は耐熱性と流動性のバランスの点から好ましくは７５／２５～９５／５であり、より好ましくは７８／２２～９３／７である。また、構造単位（ＩＶ）は構造単位（ＩＩ）および（ＩＩＩ）　の合計と実質的に等モルである。
【００１６】
また液晶性ポリエステルアミドとしては、上記構造単位（Ｉ）　～（ＩＶ）以外にｐ－アミノフェノールから生成したｐ－イミノフェノキシ単位を含有した異方性溶融相を形成するポリエステルアミドが好ましい。
【００１７】
上記好ましく用いることができる液晶性ポリエステル、液晶性ポリエステルアミドは、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、３，４’－ジヒドロキシビフェニル、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およびｐ－アミノ安息香酸などを液晶性を損なわない程度の範囲でさらに共重合せしめることができる。
【００１８】

本発明における液晶性樹脂の製造方法は特に制限はなく、例えば液晶性ポリエステルおよび／または液晶性ポリエステルアミドの製造方法は、公知のポリエステルあるいは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、次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およびポリエチレンテレフタレ－トなどのポリエステルのポリマ、オリゴマまたはビス（β－ヒドロキシエチル）テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス（β－ヒドロキシエチル）エステルから脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

【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、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－トなどのポリエステルのポリマ、オリゴマまたはビス（β－ヒドロキシエチル）テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス（β－ヒドロキシエチル）エステルとを脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

【００２２】

（３）（１）または（２）の製造方法において出発原料の一部に特開平３－５９０２４号公報のように１，２－ビス（４－ヒドロキシベンゾイル）エタンを用いる方法。

【００２３】

重縮合反応に使用する触媒としては、液晶性樹脂の重縮合触媒として公知のものを使用することができる。

【００２４】

本発明において用いられる液晶性樹脂は、ペンタフルオロフェノール中で対数粘度を測定することが可能なものもあり、その際には０．１ｇ／ｄｌの濃度で６０℃で測定した値で０．３以上が好ましく、構造単位（ＩＩＩ）　を含む場合は０．５～３．０ｄｌ／ｇ、構造単位（ＩＩＩ）　を含まない場合は１．０～１５．０ｄｌ／ｇが特に好ましい。

【００２５】

また、本発明における液晶性樹脂の溶融粘度は１～２，０００Ｐａ・ｓが好ましく、特に２～１，０００Ｐａ・ｓがより好ましい。かかる溶融粘度は融点（Ｔｍ）＋１０℃の温度で、ずり速度１０００（１／秒）の条件下で高化式フローテスターによって測定することができる。

【００２６】

本発明で用いるコポリエステル（Ｂ）はエチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノールおよびテレフタル酸の縮合単位からなり、エチレングリコール単位と１，４－シクロヘキサンジメタノール単位のモル比が２０／８０～８０／２０、好ましくは２５／７５～７５／２５であるコポリエステルである。上記モル比が２０／８０より小さかったり、８０／２０より大きかったりすると面衝撃性が低下するため本発明を達成することができない。

【００２７】

また、コポリエステル中（Ｂ）の１，４－シクロヘキサンジメタノール単位の一部であるシクロヘキサン環は、シス構造とトランス構造の比率であるシス／トランス比（モル比）は４０／６０～２５／７５の範囲である。

【００２８】

本発明において用いられるコポリエステル（Ｂ）は、フェノールテトラクロロエタンの６０／４０混合溶媒もしくは類似の溶媒中で２５℃で測定したときの対数粘度が好ましくは０．４～２．０ｄｌ／ｇ、より好ましくは、０．６～１．２ｄｌ／ｇである。

【００２９】

また、本発明において用いられるコポリエステル（Ｂ）はその酸成分またはジオール成分の２０モル％以下、好ましくは１０モル％以下の範囲で、イソフタル酸、オルトフタル酸、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、１，５－ナフタレンジカルボン酸、メチルテレフタル酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、２，２’－ビフェニルジカルボン酸、１，２－ビス（４－カルボキシフェノキシ）－エタン、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカジオン酸、オクタデカンジカルボン酸、ダイマー酸および１，４－シクロヘキサンジカルボン酸などの他のジカルボン酸またはプロピレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，１０－デカンジオール、１，３－シクロヘキサンジメタノール、１，２－シクロヘキサンジメタノール、および２，２－ビス（２’－ヒドロキシエトキシフェニル）プロパンなどの他のジオールで置換したものも用いることができる。

【００３０】

また、本発明に使用できる熱可塑性樹脂（Ｃ）としては上記液晶性樹脂（Ａ）およびコポリエステル（Ｂ）以外であれば特に限定はないが、具体例を挙げると、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリアリレートなどのポリエステル、ポリスチレン、ＡＢＳなどのスチレン系樹脂、ポリアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリスルフォン、フッ素樹脂等を挙げることができる。なかでもポリアリレート、ポリカーボネート、ＡＢＳが好ましく用いられ、ポリカーボネートおよび／またはＡＢＳがより好ましく用いられ、ポリカーボネートが最も好ましく用いられる。

【００３１】

また、これらの熱可塑性樹脂は２種以上混合して使用することができる。

【００３２】

本発明の熱可塑性樹脂組成物において樹脂組成物を１００重量％とした際の液晶性樹脂（Ａ）の含有量は１～５０重量％である。含有量の下限は１重量％であるが、２重量％以上、さらに３重量％以上であることが好ましい。一方、上限は５０重量％であるが、３５重量％以下、さらに２５重量％以下、特に１５重量％以下であることが好ましい。

【００３３】

また、樹脂組成物を１００重量％とした際のコポリエステル（Ｂ）の含有量は９９～２５重量％である。含有量の下限は２５重量％であるが、３０重量％以上、さらに３５重量％以上、特に４０重量％以上であることが好ましい。一方、上限は９９重量％であるが、９８重量％以下、さらに９７重量％以下であることが好ましい。

【００３４】

さらに、樹脂組成物を１００重量％とした際の、上記液晶性樹脂（Ａ）およびコポリエステル（Ｂ）以外の熱可塑性樹脂（Ｃ）の含有量は０～７４重量％である。含有量の条件は７４重量％であるが、６８重量％以下、さらに６２重量％以下、特に５７重量％以下であることが好ましい。下限は特になく、０重量％でもよい。含有せしめる場合には０．１重量％以上が好ましく、１重量％以上が特に好ましい。熱可塑性樹脂を添加する場合、樹脂組成物を１００重量％とした際に、熱可塑性樹脂（Ａ）の含有量は１～５０重量％、コポリエステル（Ｂ）は９８．９～２５重量％が好ましく、９８～２５重量％が特に好ましい。さらにコポリエステル（Ｂ）の重量を［Ｂ］、熱可塑性樹脂（Ｃ）の重量を［Ｃ］とすると［Ｃ］／［Ｂ］は６０／４０以下が好ましく、より好ましくは５０／５０以下、最も好ましくは３０／７０以下である。

【００３５】

本発明において液晶性樹脂（Ａ）、コポリエステル（Ｂ）、上記液晶性樹脂（Ａ）およびコポリエステル（Ｂ）以外の熱可塑性樹脂（Ｃ）を混合する方法としては各種の方法が適用可能である。溶融混合する装置としては混合ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機などが挙げられるが、なかでも押出機が好ましい。押出機としては単軸、または二

軸以上のスクリューを有するものいずれも使用可能であるが、特に二軸押出機を使用するのが好ましい。

【００３６】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物に対して充填剤（Ｄ）を添加することで、機械的物性をいっそう改善することができる。

【００３７】

充填剤（Ｄ）を添加する場合、液晶性樹脂（Ａ）、コポリエステル（Ｂ）、上記液晶性樹脂（Ａ）およびコポリエステル（Ｂ）以外の熱可塑性樹脂（Ｃ）１００重量部に対して、２００重量部以下であり、３～１００重量部が好ましく、さらに好ましくは５～５０重量部であり、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、ホウ酸アルミニウム繊維、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。この中でもガラス繊維、炭素繊維が好ましく用いられる。また、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。

【００３８】

これらを添加する方法は溶融混練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、溶融混練して組成物とすることができる。溶融混練の順序にも特に制限はなく、（Ａ）から（Ｃ）の熱可塑性樹脂をあらかじめ混練したあと、充填財（Ｄ）を混練してもよいし、同時に溶融混練してもよい。

【００３９】

更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、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、ポリエチレンおよびポリエチレンワックスなど）、染料（たとえばニトロシンなど）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、結晶核剤、難燃剤などの通常の添加剤を添加して、所定の特性を付与することができる。

【００４０】

これらを添加する方法は溶融混練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、溶融混練して組成物とすることができる。これら添加剤の添加方法についても特に制限はなく、前述した各成分を溶融混練する際の任意の時点で添加することも可能であるし、各成分を溶融混練して、組成物とした後、溶融成形時に添加してもよい。

【００４１】

かくしてなる本発明の熱可塑性樹脂組成物は、優れた成形性を有し、通常の成形方法（射出成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、インジェクションプレス成形など）により、三次元成形品、シート、容器パイプなどに加工することができ、特に射出成形あるいはインジェクションプレスにより成形した、厚みが１．５ｍｍ以下の部分を有する成形品、より好ましくは１．２ｍｍ以下の部分を有する成形品に、さらに好ましくは１．０ｍｍ以下の部分を有する成形品に有効である。

【００４２】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は各種ギヤー、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が、とりわけ、その優れた面衝撃性を活かしてハウジング部品等に極めて適する。

【００４３】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳述する。

【００４４】

参考例１

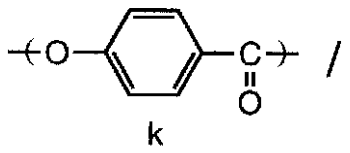
次の処方により、液晶性ポリエステルＡ－１～Ａ－２を製造した。

【００４５】

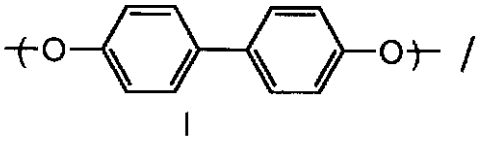
ｐ－ヒドロキシ安息香酸９０１重量部、４，４′－ジヒドロキシビフェニル１２６重量部、テレフタル酸１１２重量部、固有粘度が約０．６ｄｌ／ｇのポリエチレンテレフタレート３４６重量部及び無水酢酸８８４重量部を撹拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、窒素ガス雰囲気下に１００～２５０℃で５時間、２５０～２８０℃で１．５時間反応させた後、２８０℃、１時間で１３３Ｐａに減圧し、更に１．２５時間反応させ、重縮合を完結させたところ、ほぼ理論量の酢酸が留出し、下記の理論構造式を有する液晶性ポリエステル樹脂（Ａ－１）を得た。

【００４６】

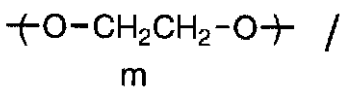
【化１２】



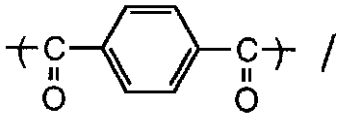
k



l



m



n

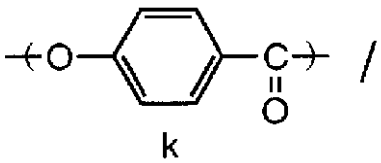
ｋ／ｌ／ｍ／ｎ＝７２．５／７．５／２０／２７．５

参考例２

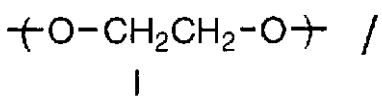
参考例１と同一装置を用い、次の条件で脱酢酸重合を行った。ｐ－アセトキシ安息香酸１２９７重量部およびポリエチレンテレフタレート３４６重量部を仕込み、窒素ガス雰囲気下に２４０℃で３時間撹拌を行った。その後２時間かけて缶内温度を２４０～３００℃にし、重合缶を９０分かけて１３３Ｐａまで減圧した。その後１時間撹拌を続け重縮合を完結させたところ、ほぼ理論量の酢酸が留出し、下記の理論構造式を有する液晶ポリエステル樹脂（Ａ－２）を得た。

【００４７】

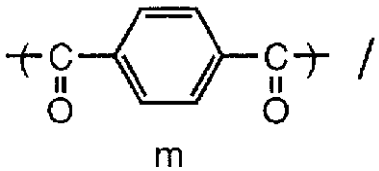
【化１３】



k



l



m

ｋ／ｌ／ｍ＝８０／２０／２０

実施例１～１２、比較例１～２０

液晶性樹脂（Ａ）Ａ－１、Ａ－２、表１記載のコポリエステル（Ｂ）、表１記載の熱可塑性樹脂（Ｃ）および表１記載の充填剤（Ｄ）をそれぞれ表１に示すとおりドライブレンド

し、２７０～２８０℃に設定した３０ｍｍφ二軸押出機で溶融押出し、水冷後ペレット化した。また、この乾燥ペレットを用いてシリンダ温度２７０～２８０℃、金型温度４０～９０℃に設定した射出成形機（住友ネスタール射出成形機プロマット（住友重機械工業（株）製）に供し、１ｍｍ 厚×７０ｍｍ×７０ｍｍの角板を成形した。その角板を用い、面衝撃性のテストとして撃芯９ｍｍφ、落下重量３００ｇを用いデュポン衝撃試験を行い、角板にひび割れの起こらない落下距離を求めた。また、流動性の評価として上記射出成形機を用いてシリンダー温度２８０℃、射出速度９９％、射出圧力４９ＭＰａの条件で０．５ｍｍ厚×１２．７ｍｍ幅の試験片の流動長さ（棒流動長）を求めた。その結果を表１に示す。

【００４８】

【表１】

表１

例		(A)		(B) [a]		(C) [b]		(D) [c]		面衝撃性	流動性
		種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	デュポン衝撃落下距離（mm）[d]	棒流動長（mm）
実施例	1	A－1	１０	B－1	９０	－	－	－	－	１５０	５２
	2	A－1	２０	B－1	８０	－	－	－	－	１００	６３
	3	A－1	３０	B－1	７０	－	－	－	－	４０	７０
	4	A－2	１０	B－1	９０	－	－	－	－	１２０	４８
	5	A－1	１０	B－2	９０	－	－	－	－	１２０	５０
	6	A－2	１０	B－2	９０	－	－	－	－	１１０	４５
	7	A－1	１０	B－1	７０	C－1	２０	－	－	１４０	４８
	8	A－1	１０	B－1	５０	C－1	４０	－	－	１２０	４６
	9	A－1	１０	B－1	７０	C－2	２０	－	－	１３０	５０
	１０	A－1	１０	B－1	９０	－	－	D－1	２０	５０	４６
	１１	A－1	１０	B－1	９０	－	－	D－2	２０	４０	４５
	１２	A－1	１０	B－1	７０	C－1	２０	D－1	２０	４０	４０
比較例	1	A－1	100	－	－	－	－	－	－	1	１５０
	2	A－2	100	－	－	－	－	－	－	1	１４０
	3	A－1	１０	－	－	C－3	９０	－	－	２０	５０
	4	A－1	２０	－	－	C－3	８０	－	－	１０	５８
	5	A－1	１０	－	－	C－3	７０	－	－	5	６８
	6	A－2	１０	－	－	C－3	９０	－	－	１７	４８
	7	A－1	１０	－	－	C－4	９０	－	－	１５	５３
	8	A－2	１０	－	－	C－4	９０	－	－	１２	４６
	9	A－1	１０	B－1	5	C－1	８５	－	－	３２	４２
	１０	A－1	１０	－	－	C－1	９０	－	－	２５	４０
	１１	A－1	２０	－	－	C－1	８０	－	－	2	４７
	１２	A－2	１０	－	－	C－1	９０	－	－	２０	３７
	１３	A－1	１０	－	－	C－2	９０	－	－	１８	４８
	１４	A－1	１０	－	－	C－3	９０	D－1	２０	6	４２
	１５	A－1	１０	－	－	C－3	９０	D－2	２０	5	４１
	１６	A－1	１０	－	－	C－1	９０	D－1	２０	7	３６
	１７	－	－	B－1	100	－	－	－	－	１８０	３３
	１８	－	－	B－2	100	－	－	－	－	１８０	３２
	１９	－	－	B－1	100	－	－	D－1	２０	８０	２０
	２０	－	－	－	－	C－1	100	－	－	１８０	３０

[a] Ｂ－１：ポリ（エチレンシクロヘキサンジメチレンテレフタレート）、エチレングリコール単位／１，４－シクロヘキサンジメタノール単位＝３０／７０（モル比）、１，４－シクロヘキサンジメタノール単位のシス／トランス比＝３０／７０（モル比）、対数粘度０．７３

Ｂ－２：ポリ（エチレンシクロヘキサンジメチレンテレフタレート）、エチレングリコール単位／１，４－シクロヘキサンジメタノール単位＝７０／３０（モル比）、１，４－シクロヘキサンジメタノール単位のシス／トランス比＝３０／７０（モル比）、対数粘度０．７５

[b] Ｃ－１：ＰＣ、三菱エンジニアリングプラスチックス社製品　ユーピロンＳ－３００

０
Ｃ－２：ＡＢＳ、東レ社製品　Ｔ－１００
Ｃ－３：ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート　対数粘度０．７８
Ｃ－４：ポリエチレンテレフタレート　東レ社製品　対数粘度０．６５
[c] Ｄ－１：ガラス繊維、９μｍφ×３ｍｍチョップトストランド
Ｄ－２：炭素繊維、７μｍφ×６ｍｍチョップトストランド
[d] 試験片にひび割れを起こさなかった落下距離を示す。
上記表１の結果より、液晶性樹脂（Ａ）とコポリエステル（Ｂ）を含む組成物の場合、面衝撃性に優れ、流動性にも優れていることがわかる。また、比較例より液晶性樹脂（Ａ）を添加しない場合は流動性に劣り、コポリエステル（Ｂ）の代わりに他の熱可塑性樹脂を用いた比較例では面衝撃性に劣っていることがわかる。

【００４９】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、面衝撃性などに代表される機械物性、成形性に優れており、それからなる成形品は電気・電子部品、自動車部品、機械部品、ハウジング部品などとして極めて有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献　特開平０５－０７０７００（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 67/00- 67/02
C08L 77/12