

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4727090号  
(P4727090)

(45) 発行日 平成23年7月20日(2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月22日(2011.4.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 71/12 (2006.01)

C O 8 L 71/12

C O 8 K 3/22 (2006.01)

C O 8 K 3/22

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-270006 (P2001-270006)  
 (22) 出願日 平成13年9月6日(2001.9.6)  
 (65) 公開番号 特開2003-73560 (P2003-73560A)  
 (43) 公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)  
 審査請求日 平成20年6月12日(2008.6.12)

(73) 特許権者 303046314  
 旭化成ケミカルズ株式会社  
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地  
 (74) 代理人 100116713  
 弁理士 酒井 正己  
 (74) 代理人 100094709  
 弁理士 加々美 紀雄  
 (74) 代理人 100117145  
 弁理士 小松 純  
 (72) 発明者 加茂 弘  
 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特異なモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 成分として液晶ポリエステルを、(b) 成分としてポリフェニレンエーテル系樹脂をそれぞれ含む樹脂成分、及び酸化亜鉛から構成される樹脂組成物であって、

(a) 成分が3～20質量部であり、(b) 成分が97～80質量部であり、

樹脂成分100質量部に対して、酸化亜鉛が0.1～1質量部であり、

ポリフェニレンエーテル系樹脂が連続相を、液晶ポリエステルが分散相を形成してなり、分散相におけるTEM-EDXにより得られるZn元素の存在比(R)が0.0005以上であり、

R<sub>m</sub> = 0の場合、R<sub>d</sub> > R<sub>m</sub>を満たし、R<sub>m</sub> = 0の場合、150R<sub>m</sub> > R<sub>d</sub> > R<sub>m</sub>を満たす

10

ことを特徴とするモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物。

ここで、

Zn元素の存在比(R) = (Zn元素のL線カウント数) / (C元素のK線カウント数)

R<sub>d</sub> : 分散相におけるR

R<sub>m</sub> : 連続相におけるR

【請求項 2】

(b) 成分が、  
 - 不飽和カルボン酸あるいは、  
 - 不飽和カルボン酸無水物により官能化されたポリフェニレンエーテル系樹脂であることを特徴とする請求項1に記載

20

の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特異なモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物であって、耐衝撃性、特にダート衝撃特性に優れ、同時に耐熱性、引張り特性、難燃性が高いレベルで達成できる樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、ポリフェニレンエーテルは耐熱性、耐熱水性、寸法安定性および機械的、電気的性質などの優れた性質を有する樹脂であるが、一方、その熔融粘度が高いために成形性が悪い、すなわち流動性が悪い、または耐薬品性が悪い、耐衝撃性が低い、等の欠点を有している。ポリフェニレンエーテルのこのような欠点を改良するためポリフェニレンエーテルと他の樹脂とのアロイ化が従来から行われてきた。

【0003】

例えば、ポリフェニレンエーテルにポリスチレンやハイインパクトポリスチレンなどをアロイ化することにより、流動性が改良されることが広く知られているが、難燃性や耐熱性が低下する、等の問題があった。

一方、例えば特開昭56-115357号公報に、液晶ポリエステルにポリフェニレンエーテルなどの重合体を配合し、ポリフェニレンエーテルの熔融加工性を改良することが提案されているが、耐衝撃性において十分ではなかった。また特開平2-97555号公報には、はんだ耐熱性を向上させる目的で液晶ポリエステルに各種のポリアリレンオキサイドを配合することが提案され、さらには特開平6-122762号公報には、アミン類で変性したポリフェニレンエーテルと液晶ポリエステルを配合することが提案されているが、いずれもダート衝撃性、耐熱性、引張り特性、難燃性のバランスにおいては十分ではなかった。

【0004】

また、ポリフェニレンエーテルと液晶ポリエステルをアロイ化する際に、有機シランカップリング剤を添加することが、特開平5-117505号公報、特開平9-111103号公報に提案されているが、いずれもダート衝撃性、耐熱性、引張り特性、難燃性のバランスにおいては十分ではなかった。また特開平5-86288号公報に強度、剛性のリサイクル保持性を高める方法が提案されているが、耐衝撃性において十分ではなかった。

また特開平4-202462号公報に、エポキシ基を含有するポリマーにより相溶化し、耐衝撃性を向上させることが提案されているが、ダート衝撃性、耐熱性、引張り特性、難燃性のバランスにおいては十分ではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特異なモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物であって、耐衝撃性、特にダート衝撃特性に優れ、同時に耐熱性、引張り特性、難燃性を高いレベルで達成できる樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を達成するため鋭意研究を重ねた結果、2種以上の異なる熱可塑性樹脂に亜鉛化合物を必須成分とし、各樹脂成分の特定範囲の組み合わせにより、Zn元素の存在が特異なモルフォロジーを形成しうることを見だし、それが耐衝撃性、特にダート衝撃特性に優れた効果を発揮することを見出し、さらに耐衝撃性、耐熱性、引張り特性、難燃性を高いレベルで達成できることがわかり、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は下記の通りである。

【0007】

1. (a)成分として液晶ポリエステルを、(b)成分としてポリフェニレンエーテル

10

20

30

40

50

系樹脂をそれぞれ含む樹脂成分、及び酸化亜鉛から構成される樹脂組成物であって、  
 ( a ) 成分が 3 ~ 2 0 質量部であり、( b ) 成分が 9 7 ~ 8 0 質量部であり、  
 樹脂成分 1 0 0 質量部に対して、酸化亜鉛が 0 . 1 ~ 1 質量部であり、  
 ポリフェニレンエーテル系樹脂が連続相を、液晶ポリエステルが分散相を形成してなり、  
 分散相における T E M - E D X により得られる Z n 元素の存在比 ( R ) が 0 . 0 0 0 5 以  
 上であり、

$R_m = 0$  の場合、 $R_d > R_m$  を満たし、 $R_m = 0$  の場合、 $1.50 R_m > R_d > R_m$  を満た  
 す

ことを特徴とするモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物。

ここで Z n 元素の存在比 ( R ) = ( Z n 元素の L 線カウント数 ) / ( C 元素の K 線  
 カウント数 )、 $R_d$  : 分散相における R、 $R_m$  : 連続相における R、

【 0 0 1 0 】

2 . ( b ) 成分が、  
 - 不飽和カルボン酸あるいは、  
 - 不飽和カルボン酸無水  
 物により官能化されたポリフェニレンエーテル系樹脂であることを特徴とする上記 1 に記  
 載の樹脂組成物。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

以下、本願発明について具体的に説明する。

本発明で使用する樹脂組成物は、2 種以上の異なる熱可塑性樹脂と亜鉛化合物を必須成  
 分とする必要がある。さらに透過型電子顕微鏡 ( 以下、T E M と略することがある。 ) により  
 得られるモルフォロジーにおいて、分散相における T E M - E D X ( 一般に透過型電子  
 顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分光装置と呼ばれるもので、T E M 観察において、各相に  
 おける存在する元素の定性、定量を可能とするもの。 ) により得られる Z n 元素の存在比  
 ( R ) が 0 . 0 0 0 5 以上であり、 $R_m = 0$  の場合、 $R_d > R_m$  を満たし、 $R_m = 0$  の場  
 合、 $1.50 R_m > R_d > R_m$  を満たすことを特徴とするモルフォロジーを形成しうる。こ  
 こで Z n 元素の存在比 ( R ) = ( Z n 元素の L 線カウント数 ) / ( C 元素の K 線カウ  
 ント数 )、 $R_d$  : 分散相における R、 $R_m$  : 連続相における R。

【 0 0 1 2 】

ここで Z n 元素の存在比 ( R ) は、以下のように定義される。すなわち、射出成形により  
 得られた、厚み 3 . 2 mm、長さ 2 1 6 mm の A S T M 規格に従ったダンベル状試験片  
 の中央部のコア部を約 1 0 0 nm の厚みに切削し、無染色にて T E M 観察を実施し、分散  
 相及び連続相を各々、T E M - E D X を用い、Z n 元素、および C 元素の K 線のカウン  
 ト数を測定する。そして各相において、異なるスポットを 1 0 点、点分析し、その 1 0 点  
 の平均カウント数をとる。また、この時のスポットサイズは、分散相を測定する場合、分  
 散相の粒子径より小さくなるよう設定して測定を行う。この平均カウント数を、Z n 元素  
 の L 線カウント数、C 元素の K 線カウント数とする。そして以下の式に従って、Z n  
 元素の存在比 ( R ) が与えられる。

Z n 元素の存在比 ( R ) =

( Z n 元素の L 線カウント数 ) / ( C 元素の K 線カウント数 )

【 0 0 1 3 】

また  $R_m = 0$  の場合、 $R_d > R_m$  を満たし、 $R_m = 0$  の場合、 $1.50 R_m > R_d > R_m$  を  
 満たすことから、本発明において添加される亜鉛化合物由来の亜鉛元素が連続相中よりも  
 、分散相中の方に多く偏在することが特徴である。さらに、分散相中に存在する亜鉛元素  
 の割合は、ある特定の範囲内にあることが重要であり、このことが特にダート衝撃性特性  
 の発現に大いに効果を発揮するものである。よってダート衝撃性の観点から、分散相にお  
 ける Z n 元素の存在比 ( R ) は、0 . 0 0 0 5 以上であることが好ましく、さらに 0 . 0  
 0 1 以上であることが好ましい。そしてダート衝撃性の観点から、 $R_m = 0$  の場合は、 $R$   
 $d > R_m$  であることが好ましい。そして  $R_m = 0$  の場合は、 $1.50 R_m > R_d > R_m$  であ  
 ることが好ましく、 $1.00 R_m > R_d > 2 R_m$  がより好ましく、さらには  $5.0 R_m > R_d$   
 $> 4 R_m$  であることが特に好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

ここで本発明で使用する亜鉛化合物は、亜鉛元素を含む化合物である。具体的には、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、金属亜鉛などが挙げられる。さらに酸化亜鉛である  $ZnO$  が好ましく用いられる。

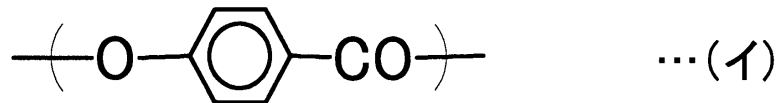
さらに分散相は主に液晶ポリエステル (a) から構成され、連続相は主に (a) 成分と異なる熱可塑性樹脂 (b) から構成されることが好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

本発明の (a) 液晶ポリエステルとは、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、公知のものを使用できる。例えば、p - ヒドロキシ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートの主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p - ヒドロキシ安息香酸および 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸の主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p - ヒドロキシ安息香酸、ならびに 4, 4' - ジヒドロキシビフェニルおよびテレフタル酸の主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステルなどが挙げられ、特に制限はない。本発明で使用される (a) 液晶ポリエステルとしては、下記構造単位 (イ)、(ロ)、および必要に応じて (ハ) および / または (ニ) からなるものが好ましく用いられる。

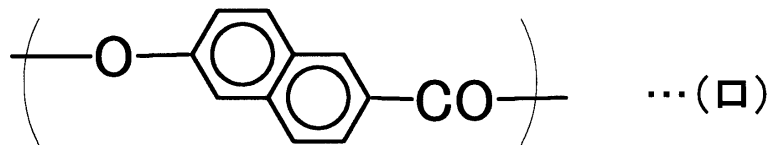
## 【 0 0 1 6 】

## 【 化 1 】



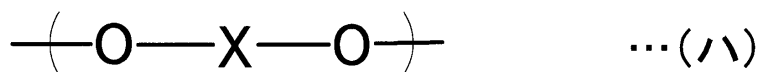
## 【 0 0 1 7 】

## 【 化 2 】



## 【 0 0 1 8 】

## 【 化 3 】



## 【 0 0 1 9 】

## 【 化 4 】



## 【 0 0 2 0 】

ここで、構造単位 (イ)、(ロ) はそれぞれ、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と、2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸から生成した構造単位である。構造単位 (イ)、(ロ) を使用することにより、優れた耐熱性、流動性や剛性などの機械的特性のバランスに優れた本発明の熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。上記構造単位 (ハ)、(ニ) 中の X は、下記 (1) よりそれぞれ任意に 1 種あるいは 2 種以上選択することができる。

## 【 0 0 2 1 】

## 【 化 5 】

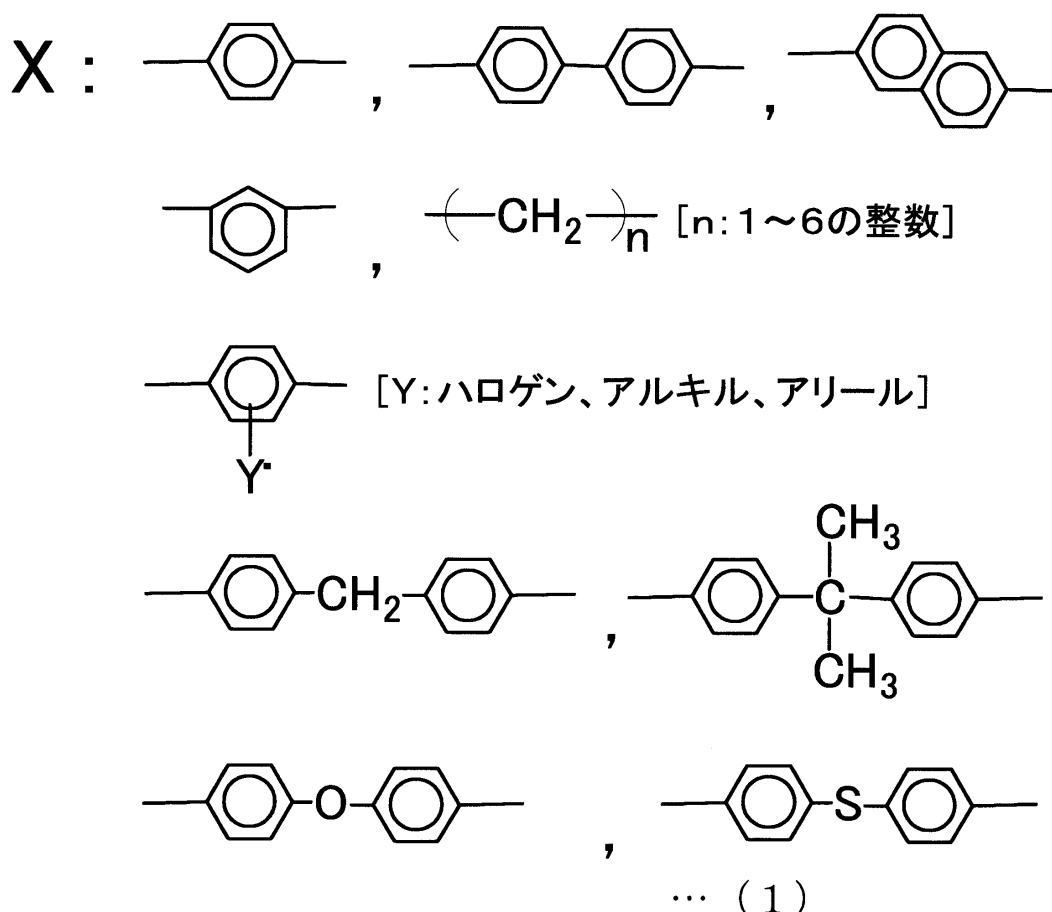
10

20

30

40

50



10

20

## 【 0 0 2 2 】

構造式(八)において好ましいのは、エチレングリコール、ハイドロキノン、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、ビスフェノールAのそれぞれから生成した構造単位であり、さらに好ましいのは、エチレングリコール、4,4-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンのそれぞれから生成した構造単位であり、特に好ましいのは、エチレングリコール、4,4-ジヒドロキシビフェニルのそれぞれから生成した構造単位である。構造式(二)において好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ジカルボキシナフタレンのそれぞれから生成した構造単位であり、さらに好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸のそれぞれから生成した構造単位である。

30

## 【 0 0 2 3 】

構造式(八)および構造式(二)は、上記に挙げた構造単位を少なくとも1種あるいは2種以上を併用することができる。具体的には、2種以上併用する場合として、構造式(八)においては、1)エチレングリコールから生成した構造単位/ハイドロキノンから生成した構造単位、2)エチレングリコールから生成した構造単位/4,4-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、3)ハイドロキノンから生成した構造単位/4,4-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、などを挙げることができる。

40

## 【 0 0 2 4 】

また、構造式(二)においては、1)テレフタル酸から生成した構造単位/イソフタル酸から生成した構造単位、2)テレフタル酸から生成した構造単位/2,6-ジカルボキシナフタレンから生成した構造単位、などを挙げることができる。ここでテレフタル酸の量は2成分中、好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上、特に好ましくは80質量%以上である。テレフタル酸の量を2成分中40質量%以上とすることにより、比較的流動性、耐熱性が良好な樹脂組成物となる。(a)液晶ポリエステル成分中の構造単位(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)の使用量の割合は特に限定されない。ただし、構造単位(ハ)と(ニ)は基本的にほぼ等モル量となる。

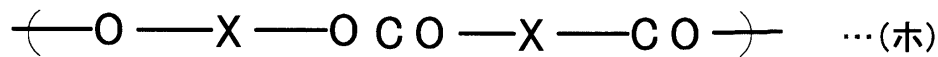
50

## 【 0 0 2 5 】

また、構造単位（ハ）、（ニ）からなる構造単位（ホ）を、（a）成分中の構造単位として使用することもできる。具体的には、1）エチレングリコールとテレフタル酸から生成した構造単位、2）ハイドロキノンとテレフタル酸から生成した構造単位、3）4，4 - ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸から生成した構造単位、4）4，4 - ジヒドロキシビフェニルとイソフタル酸から生成した構造単位、5）ビスフェノール A とテレフタル酸から生成した構造単位、などを挙げることができる。

## 【 0 0 2 6 】

## 【化 6】



10

## 【 0 0 2 7 】

（a）液晶ポリエステル成分には、必要に応じて本発明の特徴と効果を損なわない程度の少量の範囲で、他の芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸から生成する構造単位を導入することができる。（a）成分が熔融時に液晶状態を示し始める温度（以下「液晶開始温度」という）は、好ましくは 150 ~ 350 、さらに好ましくは 180 ~ 320 である。液晶開始温度をこの範囲にすることは、得られる樹脂組成物を好ましい耐熱性と成形加工性バランスの良いものとし得る。

## 【 0 0 2 8 】

（a）液晶ポリエステル成分の 25 、1 MHz における誘電正接（tan δ）は、好ましくは 0.03 以下であり、さらに好ましくは 0.025 以下である。この誘電正接の値が小さければ小さいほど、誘電損失は小さくなり、本発明の樹脂組成物を電気・電子部品の原料として用いる時、発生する電氣的ノイズが抑制され好ましい。特に 25 、高周波数領域下、すなわち 1 ~ 10 GHz 領域において、誘電正接（tan δ）は、好ましくは 0.03 以下であり、さらに好ましくは 0.025 以下である。

20

## 【 0 0 2 9 】

（a）液晶ポリエステル成分の見かけの熔融粘度（液晶開始温度 + 30 、かつずり速度 100 / 秒）は、好ましくは 100 ~ 30,000 ポイズ、さらに好ましくは 100 ~ 20,000 ポイズ、特に好ましくは 100 ~ 10,000 ポイズである。見かけの熔融粘度をこの範囲にすることは、得られる組成物の流動性を好ましいものとし得る。

30

## 【 0 0 3 0 】

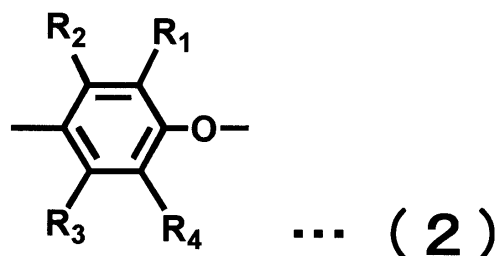
次に本発明で使用する（b）成分は、前述の（a）成分と異なる熱可塑性樹脂であることが好ましい。熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリシクロヘキサメチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル、ポリアミド 6、ポリアミド 66 等に代表されるポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリル - スチレン共重合体、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体等に代表されるポリスチレン系樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリシクロオレフィン等に代表されるポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。これらの単独あるいは 2 種以上の組合せが用いられる。中でもダート衝撃特性、耐熱性、引張り特性、難燃性の観点からポリフェニレンエーテル系樹脂が好ましい。

40

ここで本発明で使用されるポリフェニレンエーテル系樹脂とは、（2）の繰り返し単位構造

## 【 0 0 3 1 】

## 【化 7】



## 【 0 0 3 2 】

( $R_1$ 、 $R_4$ は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、アミノアルキル、炭化水素オキシを表わす。 $R_2$ 、 $R_3$ は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニルを表わす。)

からなり、還元粘度(0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30 測定)が、好ましくは0.15~1.0 dl/gの範囲にあるホモ重合体、及び/または共重合体である。より好ましい還元粘度は、0.20~0.70 dl/gの範囲で、最も好ましくは0.40~0.60の範囲である。

## 【 0 0 3 3 】

このポリフェニレンエーテル系樹脂の具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)、等が挙げられ、さらに、2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

本発明で使用するポリフェニレンエーテル系樹脂の製造方法の例として、米国特許第3306874号明細書記載の第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、2,6-キシレノールを酸化重合する方法がある。米国特許第3306875号、同第3257357号および同第3257358号の明細書、特公昭52-17880号、特開昭50-51197号および同63-152628号の各公報等に記載された方法もポリフェニレンエーテル系樹脂の製造方法として好ましい。

ポリフェニレンエーテル系樹脂は、重合工程後のパウダーのまま用いてもよいし、押出機などを用いて、 $N_2$ ガス雰囲気下あるいは非 $N_2$ ガス雰囲気下、脱気下あるいは非脱気下にて熔融混練することによりペレット化して用いてもよい。

## 【 0 0 3 5 】

ポリフェニレンエーテル系樹脂は、ダート衝撃性の観点から、以下の官能化化合物により官能化されたものが好ましい。すなわち、ここで官能化化合物は、不飽和結合を有する化合物であり、特に二重結合を有する化合物が好ましい。具体例としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ステアリルアクリレート、スチレンなどの化合物が挙げられる。そしてさらにダート衝撃性の観点から、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸無水物が好ましい。すなわちさらに具体的にはマレイン酸、フマル酸、あるいは無水マレイン酸などが挙げられる。特に無水マレイン酸がより好ましく用いられる。

## 【 0 0 3 6 】

これらの官能化化合物により官能化する方法として、ラジカル発生剤存在下あるいは非存在下で押出機などを用い、脱揮下あるいは非脱揮下にて熔融状態で官能化してもよい。

## 【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

また、ポリフェニレンエーテル系樹脂は、本発明の特徴と効果を損なわない範囲にて、必要に応じて芳香族ビニル系重合体を含んでいてもよい。芳香族ビニル系重合体として、例えば、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリル - スチレン共重合体などが挙げられる。

#### 【0038】

本発明で使用する (a) 液晶ポリエステルの好ましい配合量は、1 ~ 50 質量部で、好ましくは 2 ~ 40 質量部で、さらに好ましくは 3 ~ 20 質量部である。この配合量が 50 質量部より多いと、十分な耐衝撃性が得られない。この配合量が 1 質量部より少ないと、十分な流動性が得られない。

本発明で使用する (b) (a) と異なる熱可塑性樹脂の配合量は、99 ~ 50 質量部で、好ましくは 98 ~ 60 質量部で、さらに好ましくは 97 ~ 80 質量部である。この配合量が 99 質量部より多いと、流動性が低下してしまう。この配合量が 1 質量部より少ないと、十分な引張り伸び特性と外観が得られない。

#### 【0039】

本発明で使用する亜鉛化合物の配合量は、(a) 成分と (b) 成分の合計量 100 質量部に対して、0.001 ~ 3 質量部が好ましく、さらに 0.01 ~ 2 質量部が好ましく、さらに 0.1 ~ 1 質量部が好ましい。この配合量が 0.001 質量部より少ないと、十分なダート衝撃性が発現しにくく、3 質量部より多いと、比重が大きくなってしまっただけである。

#### 【0040】

本発明では、上記の成分の他に、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の附加的成分、例えば、酸化防止剤、難燃剤（有機リン酸エステル系化合物、無機リン系化合物、芳香族ハロゲン系難燃剤など）、エラストマー（エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体、ABSなどのオレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマー、未官能化ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体、未官能化ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物）、可塑剤（オイル、低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類、等）、難燃助剤、耐候（光）性改良剤、スリップ剤、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわない。また本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて、無機フィラーを添加してもよい。ここで、無機フィラーとは、ガラス繊維、カーボン繊維、ウイスキー、マイカ、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、ワラストナイト、導電性金属繊維、導電性カーボンブラック、等である。中でもガラス繊維が好ましい。また、ガラス繊維などの繊維状充填剤はエチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、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。

#### 【0041】

本発明の樹脂組成物は種々の方法で製造することができる。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンパリーミキサー等による加熱溶融混練方法が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた溶融混練方法が最も好ましい。この際の溶融混練温度は、特に限定されるものではないが、通常 150 ~ 350 の中から任意に選ぶことができる。

このようにして得られる本発明の樹脂組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形、押出成形、中空成形により、各種部品の成形体として成形できる。特に射出成形は、その高い剪断力を利用しやすいため、(a) 成分の液晶ポリエステルをより繊維状に形成させやすいため、非常に好ましい成形方法である。これらの各種部品は、例えば自動車部品や電子・電気部品に代表される家電・OA部品などに適している。

#### 【0042】



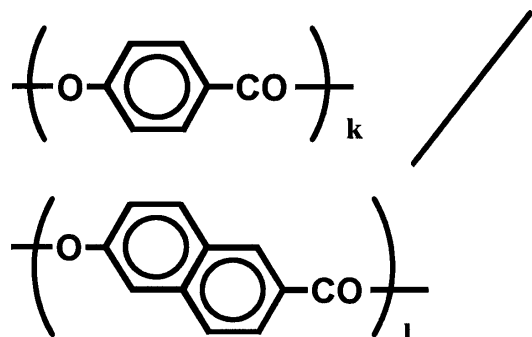
本発明を以下、実施例に基づいて説明する。但し本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

(製造例1) 液晶ポリエステル(LCP-1)の製造例

窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、無水酢酸を加熱溶融し、重縮合することにより、以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル(LCP-1)を得た。なお、組成の成分比はモル比を表す。

【0043】

【化8】



$$k/l=0.73/0.27$$

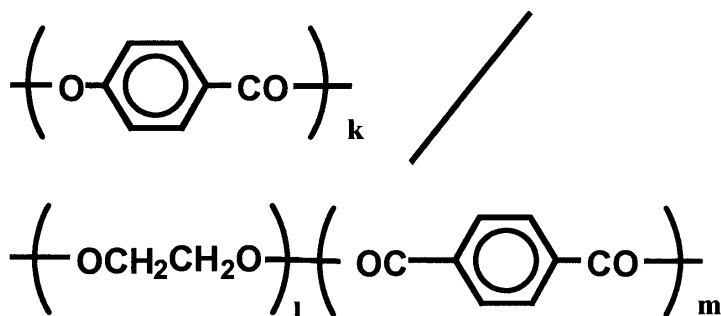
10

20

(製造例2) 液晶ポリエステル(LCP-2)の製造例

窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、ポリエチレンテレフタレート、無水酢酸を加熱溶融し、重縮合することにより、以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル(LCP-2)を得た。なお組成の成分比はモル比を表す。

【化9】



$$k/l/m=0.82/0.18/0.18$$

30

【0044】

(製造例3) ポリフェニレンエーテル(PPE-2)の製造例

2,6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た還元粘度0.43のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である。

40

各樹脂組成物の成形と物性評価を、以下の方法に従って実施した。

(1) 成形

得られたペレットを、シリンダー温度330/330/320/310、射速85%、金型温度90に設定した射出成形機[IS-80EPN: 東芝機械(株)社製]を用いて成形を行った。

【0045】

(2) Zn元素の存在比

上記(1)の成形条件にて、射出成形により、厚み3.2mm、長さ216mmのASTM規格に従ったダンベル状試験片を得た。この試験片の中央部あたりの厚み方向の中心

50

部を流動方向に、ウルトラミクロトームを用い、切片厚み100nmに切り出し、無染色にて観察した。測定機器は日本電子(株)製、透過型電子顕微鏡JEM 2010を用い、加速電圧100kVで実施した。EDX装置は、NORAN INSTRUMENTS社製、形式：VANTAGE DS 400xを用いた。条件は、TEM加速電圧200kV、測定時間は、CK カウント数が430,000カウントを超える時間まで実施した。分散相及び連続相を各々、TEM-EDXを用い、Zn元素においてはL線についてのカウント数、およびC元素においてはK線についてのカウント数を測定した。そして各相において、異なるスポットを10点、点分析し、その10点の平均カウント数をとった。また、この時のスポットサイズは、分散相を測定する場合、分散相の粒子径より小さくなるよう設定して測定を行った。この平均カウント数を、Zn元素のL線カウント数、C元素のK線カウント数とした。そして以下の式に従って、Zn元素の存在比(R)を求めた。

#### 【0046】

Zn元素の存在比(R) =

(Zn元素のL線カウント数) / (C元素のK線カウント数)

ここで、Rd：分散相におけるR、Rm：連続相におけるR、とした。そして、Rm = 0の場合、Rd > Rmを満たすものを、満たさないものをx、とした。またRm = 0の場合、150Rm > Rd > Rmを満たすものを、満たさないものをx、とした。

#### 【0047】

(3) 耐衝撃性(ダート衝撃および延性破壊の再現性)

得られたペレットを上記(1)の成形条件にて、厚さ2.5mm、縦100mm、幅50mmの平板試験片に成形し、ダートインパクトテスター(東洋精機(株)製)を用い、落下荷重6.5kg、落下高さ100cmにて測定を行い、破壊の際の亀裂エネルギーと伝播エネルギーの和である全吸収エネルギーの値をダート衝撃(J)とした。大きい方が、耐衝撃性に優れることを意味する。また、破壊試験後の平板試験片を厚み方向から見たときに、おもりの落下した部分が延びたように変形しているものを延性破壊、完全にくりぬかれ、変形がなく、フラットなものを脆性破壊と定義する。以下の判断基準に基づいて延性破壊性の判定を行った。試験回数n = 5とした。

：n = 5いずれも延性破壊したもの。

：n = 5のうち、1～4回延性破壊し、残りが脆性破壊であったもの。

x：n = 5いずれも脆性破壊したもの。

#### 【0048】

(4) 耐熱性(荷重たわみ温度)

得られたペレットを、上記(1)の成形条件にて、厚さ3.2mmのASTMタンザク試験片を成形した。得られた成形片を用いて、1.82MPa荷重下での加熱変形温度を測定した。

(5) 引張り特性

オートグラフ(AG-5000、島津製作所(株)社製)、厚み3.2mmのASTMダンベル試験片を用い、チャック間距離115mm、試験速度20mm/minで引張り試験を実施し、破断伸び(%)を測定した。

#### 【0049】

(6) 難燃性

厚み1.6mm×長さ127mm×幅12.7mmのASTMタンザク試験片に成形し、Underwriters LaboratoriesのUL-94垂直燃焼試験に基づき、燃焼試験を実施した。すなわち、5本の試験片について燃焼試験を実施し、10秒間の接炎後、炎を離してから炎が消えるまでの燃焼時間をt<sub>1</sub>(秒)とし、再び10秒間の接炎後、炎を離してから炎が消えるまでの燃焼時間をt<sub>2</sub>(秒)とし、各5本について、t<sub>1</sub>とt<sub>2</sub>の平均燃焼時間を求めた。また、UL-94の規格にしたがって、V-0、V-1、V-2の判定を実施した。

#### 【0050】

## 【実施例 1】

液晶ポリエステル（LCP-1）とポリフェニレンエーテル（PPE-2）、亜鉛化合物として酸化亜鉛（特級グレード、和光純薬（株）製、表中「ZnO」と略した。）、を表 1 に示す割合で、270～310 に設定したベントポート付き二軸押出機（ZSK-25；WERNER & PFLEIDERER 社製）を用いて熔融混練しペレットとして得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し、物性評価を実施した。その結果を表 1 に示した。

## 【0051】

## 【比較例 1】

酸化亜鉛を用いず、かつ無水マレイン化ブロック共重合体（旭化成（株）製、タフテック（登録商標）M1911、表中「m-SEBS」と略した。）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し、物性評価を実施した。その結果を表 1 に示した。

## 【0052】

## 【参考例 1、参考例 2】

無水マレイン化ブロック共重合体（旭化成（株）製、タフテック（登録商標）M1911、表中「m-SEBS」と略した。）を添加し、表 1 に示す割合で各成分を配合したこと以外は、実施例 1 と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し、物性評価を実施した。その結果を表 1 に示した。

## 【0053】

## 【表 1】

		参考例 1	参考例 2	実施例 1	比較例 1
組 成	(a) LCP-1	5	5	5	5
	LCP-2				
	(b) PPE-1				
	PPE-2	95	95	95	95
	(c) m-SEBS	1	10		1
	亜鉛化合物 ZnO	0.8	0.8	0.23	
物 性	Zn元素の存在比 分散相のR(Rd)	0.0070	0.0072	0.0019	0
	連続相のR(Rm)	0	0.0002	0.0004	0
	(Rm=0の場合) $Rd > Rm$	○	—	—	×
	(Rm≠0の場合) $150Rm > Rd > Rm$	—	○	○	—
物 性	耐衝撃性 ダート衝撃 (J)	55	53	24	6.6
	延性破壊の再現性	○	○	△	×
	耐熱性 荷重たわみ温度 (°C)	180	173	184	182
	引張り特性 破断伸び (%)	56	73	49	23
	難燃性 UL規格	V-1	V-1	V-1	V-1

## 【0054】

表 1 からわかるように、分散相に Zn 元素が存在することがダート衝撃特性に重要で、かつ分散相における Zn 元素の存在比は、連続相のそれよりも多いことが重要で、かつ分散相の存在比と連続相の存在比がある特定範囲内にあることが、ダート衝撃性、耐熱性、引張り特性、難燃性のバランスに重要であることがわかる。

## 【0055】

## 【発明の効果】

本発明により、特異なモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物であって、耐衝撃性、特にダート衝撃特性に優れ、同時に耐熱性、引張り特性、難燃性を高いレベルで達成できる樹脂組成物を提供することが可能となった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 小野 尚志

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

審査官 一宮 里枝

(56)参考文献 特開2000-119454(JP,A)

特開平07-157592(JP,A)

特開2001-192518(JP,A)

特開平02-097555(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/14

C08K 3/00- 13/08