

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3983301号
(P3983301)

(45) 発行日 平成19年9月26日(2007.9.26)

(24) 登録日 平成19年7月13日(2007.7.13)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 9 C 45/00 (2006.01)
 C O 8 K 3/32 (2006.01)
 C O 8 K 5/54 (2006.01)
 C O 8 L 67/00 (2006.01)
 C O 8 L 69/00 (2006.01)

B 2 9 C 45/00
 C O 8 K 3/32
 C O 8 K 5/54
 C O 8 L 67/00
 C O 8 L 69/00

請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-524520
 (86) (22) 出願日 平成9年11月26日(1997.11.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP1997/004318
 (87) 国際公開番号 WO1998/023430
 (87) 国際公開日 平成10年6月4日(1998.6.4)
 審査請求日 平成16年4月2日(2004.4.2)
 (31) 優先権主張番号 特願平8-319000
 (32) 優先日 平成8年11月29日(1996.11.29)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者
 ポリプラスチック株式会社
 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
 (74) 代理人
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人
 弁理士 古谷 馨
 (74) 代理人
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人
 弁理士 持田 信二
 (72) 発明者 村上 治史
 神奈川県川崎市高津区溝口1-20-15
 -102
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 射出成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 異方性溶融相を形成しないポリエステル系熱可塑性樹脂99～50重量部と(B) 異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマー1～50重量部とからなる樹脂成分100重量部および(C) 燐酸の周期律表ⅠaまたはⅡa族元素からなる群より選ばれた元素の金属塩、亜燐酸の周期律表ⅠaまたはⅡa族元素からなる群より選ばれた元素の金属塩から選ばれる少なくとも1種の化合物0.01～1.0重量部よりなる熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより、(B) 異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマーが平均アスペクト比6以上の繊維状で(A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂のマトリックス中に存在している射出成形体。

【請求項2】

(C) 成分が、1%濃度の水溶液中若しくは水中に分散したスラリー状液としてのpHが8以下を示す化合物である請求項1記載の射出成形体。

【請求項3】

(A) 異方性溶融相を形成しないポリエステル系熱可塑性樹脂がポリカーボネートである請求項1記載の射出成形体。

【請求項4】

熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、更に(D) ビニルアルコキシシラン、アミノアルコキシシラン及びメルカプトアルコキシシランより選ばれる少なくとも1種のシラン化合物を0.01～3.0重量部含む請求項1記載の射出成形体。

【発明の詳細な説明】

10

20

発明の背景

発明の技術分野

本発明は異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂と異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマーとのブレンド樹脂組成物の射出成形体に関する。

従来の技術

異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマー（ＬＣＰ）は、高強度、高剛性、高耐熱性、易成形性と云った数多くの特性を有する熱可塑性樹脂であるが、分子鎖配向方向と垂直方向では成形収縮率や機械物性が異なり、更に高価格と云った、商業上の不利もある。

一方、ポリカーボネート樹脂（ＰＣ）等の異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂は、比較的安価であるが耐熱性、剛性等の物性が液晶性ポリエステルよりも劣るという不利がある。特に薄肉のハウジングに使用するには剛性が不足するため、どうしても設計上肉厚にせざるを得ないので昨今の電気、電子、通信機器分野での小型軽量化に対応するには限界があった。

10

そこで、ＬＣＰと異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂の利点を活かし、両者の持つ欠点を補うためにこれらを混合して使用する試みが行われている。しかしながら、単に熱可塑性樹脂に少量のＬＣＰをブレンドした樹脂組成物からなる射出成形体では、ＬＣＰの高強度、高剛性、耐熱性、易成形性と云った特性が活かされず、その機械的強度が著しく低下してしまう。この原因は、ＬＣＰの高い機械物性等の発現の源は溶融加工時に剪断応力、伸張応力を受けることによる分子配向であり、特に成形品表層付近で分子配向するにもかかわらず、熱可塑性樹脂と少量のＬＣＰを単にブレンドしただけの樹脂組成物では、表層以外は熱可塑性樹脂をマトリックスとしてほとんどのＬＣＰが球状に分散しただけの補強効果のない形態をしているためである。即ち、成形品内部においてＬＣＰが繊維状になることによって始めてＬＣＰが繊維状形態の長さ方向に分子配向し、補強効果のある形態となるのである。

20

又、ＬＣＰの割合を多くして熱可塑性樹脂を少なくすると、今度はＬＣＰがマトリックスになり、熱可塑性樹脂が島状に分散した形態になるが、これでは熱可塑性樹脂の利点を活かすことが出来ず、利用価値が少ない。

そこで、特開平5-70700号公報や特開平5-112709号公報に記載されているように、まずＬＣＰとＰＣ等の熱可塑性樹脂が共に溶融する温度において延伸しながら押出すことによって、予めＬＣＰがアスペクト比の大きな繊維状で存在するように成形用素材を作り、成形品を成形する際には、その成形用素材をＬＣＰが溶融しないでＰＣ等の熱可塑性樹脂のみが溶融する温度で成形することによって補強効果を持つ繊維状ＬＣＰを含有する成形体を作製する方法が考えられた。

30

しかし、これらにおいては、予め延伸しながら押出してＬＣＰを繊維状に配向した状態にしておくか、初めから成形体を作製する場合には、型に樹脂組成物を充填する際にかかなりの剪断力をかけ、ＬＣＰを繊維状にさせなければならない。

前者の場合には、流動性が悪くなったり、成形条件が狭くなることが考えられ、後者の場合には、成形品形状にかなり影響されると共に、場所により十分に繊維状にならないため強度不足となる可能性がある。

さらに、特開平7-179743は磷酸エステルを配合することを開示している。しかし、磷酸エステルは比較的原料コストの高く、またその配合量も比較的多めに必要なことから、更に効果的な添加剤が求められていた。

40

また、特開平1-190750は酸化防止剤として磷酸、亜磷酸及び磷酸エステルに触れているが、具体的にはステアリン酸バリウムのみを配合している。

発明の開示

発明の概要

本発明者等は上記問題点に鑑み、成形材料として優れた特性を有する素材を得るべく鋭意探索、検討を行ったところ、熱可塑性樹脂とＬＣＰとからなる樹脂成分に対して、磷酸、亜磷酸、及びそれらの金属塩から選ばれる少なくとも１種の化合物を添加し、射出成形することにより、容易にＬＣＰが成形品中で繊維化し、従来にない極めて高い補強効果を発

50

現すること、従って得られる成形品性状が特異であり、特に機械的強度に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の大きな特徴は、従来使用していた燐化合物に比べ安価な燐酸、亜燐酸、及びそれらの金属塩を用いる点、並びに非常に少量で効果的にLCPを繊維状にさせることができ、更に機械的強度も向上させることができる点である。

即ち、本発明は、(A)異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂99～50重量部と(B)異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマー1～50重量部とからなる樹脂成分100重量部に対して、(C)燐酸、亜燐酸、及びそれらの金属塩から選ばれる少なくとも1種の化合物を0.01～1.0重量部添加してなる熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより、(B)異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマーが平均アスペクト比6以上の繊維状で(A)異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂のマトリックス中に存在していることを特徴とする射出成形体である。

また本発明は上記の(A)と(B)とからなる樹脂成分100重量部および(C)燐酸、亜燐酸及びそれらの金属塩から選ばれる少なくとも1種の化合物0.01～1.0重量部よりなる熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより、(B)異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマーが平均アスペクト比6以上の繊維状で(A)異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂のマトリックス中に存在している射出成形体であり、あるいは上記の(A)と(B)とからなる樹脂成分100重量部および(C)燐酸、亜燐酸及びそれらの金属塩から選ばれる少なくとも1種の化合物0.01～1.0重量部を混合し、その熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより、(B)異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマーが平均アスペクト比6以上の繊維状で(A)異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂のマトリックス中に存在している射出成形体を製造する方法である。

好ましくは、(C)成分は燐酸の金属塩及び亜燐酸の金属塩より選ばれた少なくとも1種以上である。その金属は周期律表ⅠaまたはⅡa族元素からなる群より選ばれた元素であることがよく、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウムである。特にナトリウム、カリウム、カルシウムが好ましい。本発明では、繊維状になった液晶性ポリマーが補強材料として作用することにより、従来のものより機械的強度に優れた成形体が提供される。

発明の詳細な説明

以下、本発明の構成を詳細に説明する。

本発明で使用される(A)異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン系(共)重合体、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、ポリカーボネート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ABS樹脂、ポリアリレーンサルファイド樹脂、ポリアクリルアリレート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサイド、およびこれらを主体とする樹脂が挙げられ、一種又は二種以上用いてもよい。

これらの中では、耐熱性の点でポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂又はポリアリレーンサルファイド樹脂が好ましく、成形収縮率と線膨張率が比較的低いポリカーボネート樹脂が特に好ましい。また、ポリエステル系樹脂、特にポリカーボネート樹脂において、(C)成分の配合効果が大きい。

尚、熱可塑性樹脂に対し、核剤、カーボンブラック等の顔料、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、滑剤、離型剤および難燃剤等の添加剤を添加して、所望の特性を付与した熱可塑性樹脂も本発明という熱可塑性樹脂の範囲に含まれる。

次に、本発明に用いられる(B)液晶性ポリマーとは、光学異方性溶融相を形成し得る性質を有する溶融加工性ポリマーを指す。

異方性溶融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することができる。より具体的には、異方性溶融相の確認は、Leitz偏光顕微鏡を使用し、Leitzホットステージにのせた溶融試料を窒素雰囲気下で40倍の倍率で観察することにより実施できる。本発明のポリマーは直交偏光子の間で検査したときにたとえ溶融静止状態であっても偏光は透過し、光学的に異方性を示す。

10

20

30

40

50

本発明に使用するのに適した液晶性ポリマーは、一般溶剤には実質的に不溶である傾向を示し、したがって溶液加工には不向きである。しかし、既に述べたように、これらのポリマーは普通の熔融加工法により容易に加工することができる。

本発明で用いられる液晶性ポリマーは、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリエステルアミドが好ましく、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリエステルアミドを同一分子鎖中に部分的に含むポリエステルも好ましい例である。

特に好ましくは、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシルアミン、芳香族ジアミンの群から選ばれた少なくとも1種以上の化合物を構成成分として有する液晶性芳香族ポリエステル、液晶性芳香族ポリエステルアミドである。

より具体的には、

10

1)主として芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上からなるポリエステル、ポリエステルアミド

2)主として

a)芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

b)芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

c)芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオール及びその誘導体の1種又は2種以上

とからなるポリエステル、ポリエステルアミド

20

3)主として

a)芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

b)芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン及びその誘導体の1種又は2種以上と

c)芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上

とからなるポリエステルアミド

4)主として

a)芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

30

b)芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン及びその誘導体の1種又は2種以上と

c)芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

d)芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオール及びその誘導体の1種又は2種以上

とからなるポリエステルアミド

5)主として

a)芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

b)芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上

40

とからなるポリエステル、ポリエステルアミド

6)主として

a)芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

b)芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオール及びその誘導体の1種又は2種以上

とからなるポリエステル、ポリエステルアミド

が挙げられる。

更に上記の構成成分に必要な応じ分子量調整剤を併用しても良い。分子量調整剤としては

50

、例えば、安息香酸、フェノール、p - フェニルフェノールなどの単官能成分が挙げられる。

本発明の液晶性ポリマーを構成する具体的化合物の好ましい例としては、

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、5 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸；

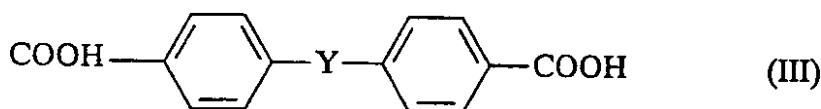
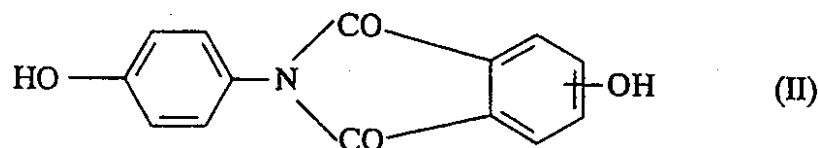
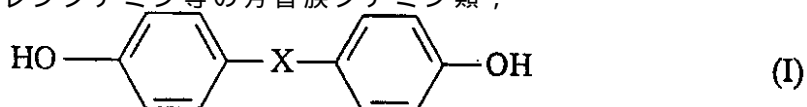
p - アミノ安息香酸、m - アミノ安息香酸等の芳香族アミノカルボン酸；

2,6 - ジヒドロキシナフタレン、1,4 - ジヒドロキシナフタレン、1,5 - 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' - ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、レゾルシン、下記一般式(I)及び(II)で表される化合物等の芳香族ジオール；

エチレングリコール、1,4 - ブタンジオールに代表される脂肪族ジオール；

テレフタル酸、イソフタル酸、4,4' - ビフェニルジカルボン酸、3,4' - 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、1,4 - ナフタレンジカルボン酸、1,5 - ナフタレンジカルボン酸、下記一般式(III)で表される化合物等の芳香族ジカルボン酸；

p - アミノフェノール、m - アミノフェノール、1,4 - フェニレンジアミン、1,3 - フェニレンジアミン等の芳香族ジアミン類；



(但し、X:アルキレン($C_1 \sim C_4$)、アルキリデン、-O-、-SO-、-SO₂-、-S-、-CO-より選ばれる基

Y:-(CH₂)_n (n=1 ~ 4)、-O(CH₂)_n O(n=1 ~ 4)より選ばれる基)

又、本発明に使用される液晶性ポリエステルは、上述の構成成分の他に同一分子鎖中に部分的に異方性溶融相を示さないポリアルキレンテレフタレートであってもよい。この場合のアルキル基の炭素数は2乃至4である。

上述の構成成分の内、ナフタレン化合物、ビフェニル化合物、パラ位置換ベンゼン化合物より選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を必須の構成成分として含むものが更に好ましい例である。又、p - 位置換ベンゼン化合物の内、p - ヒドロキシ安息香酸、メチルハイドロキノン及び1 - フェニルエチルハイドロキンは特に好ましい例である。

構成成分となるエステル形成性の官能基を有する化合物の具体例及び本発明で用いられるのに好ましい異方性溶融相を形成するポリエステルの具体例については特公昭63-36633号公報に記載されている。

上記の芳香族ポリエステル及びポリエステルアミドはまた、60 でペンタフルオロフェノールに0.1重量%濃度で溶解したときに、少なくとも約2.0dl/g、たとえば約2.0~10.0dl/gの対数粘度(I.V.)を一般に示す。

本発明におけるブレンド組成中の(B)液晶性ポリマーの量は、(A)異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂との合計100重量部中、1～50重量部である。

本発明の場合、射出成形時に(B)液晶性ポリマーがマトリックス相中で平均アスペクト比6以上の繊維状になり、機械的物性を向上させるためには、予めマトリックス相中で(B)液晶性ポリマーがミクロ分散していると効率的である。

本発明の化合物(C)を配合する効果としては、(B)液晶性ポリマーがマトリックス相中でミクロ分散するための分散助剤として非常に効果が高く、従来の燐化合物(燐酸エステル)に比べて機械的物性の向上が大きい。

本発明で使用する(C)燐酸、亜燐酸、及びそれらの金属塩としては、メタリン酸、オルトリン酸、メタリン酸塩、オルトリン酸塩、オルトリン酸水素塩等が挙げられ、金属塩を構成する金属としては、周期律表ⅠaまたはⅡa族元素であることが配合効果の点で好ましい。例えば、メタリン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、第一リン酸カルシウム、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、リン酸一カリウム、リン酸二カリウム、リン酸三カリウム等の金属塩が好ましく使用される。

また、(C)成分としては、1%濃度の水溶液中若しくは水中に分散したスラリー状液としてのpHが8以下を示す化合物であることが好ましい。pHが8以下を示すものが好ましい理由としては、一般的に液晶性ポリマーは強アルカリ性を示す物質に弱く、その濃度及び温度条件によっては主鎖分解を引き起こす可能性があり、pHが8以下を示すものだと分解の可能性が比較的小ないためである。

この(C)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分とからなる樹脂成分100重量部に対して、(C)0.01～1.0重量部であり、好ましくは0.03～0.2重量部である。配合量が0.01重量部未満であると成形中での液晶性ポリマーを繊維化する効果が少なく、1.0重量部を越えて配合すると機械的物性が悪くなる。

また、本発明においては、更に(D)ビニルアルコキシシラン、アミノアルコキシシラン及びメルカプトアルコキシシランより選ばれる少なくとも1種のシラン化合物を配合することが好ましい。(D)成分の配合により、成形体表面での剥離の少ない射出成形体を得られる。

ビニルアルコキシシランとしては、例えばビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン等が、アミノアルコキシシランとしては、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメエキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等が、メルカプトアルコキシシランとしては、例えばγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

(D)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分とからなる樹脂成分100重量部に対して、0.01～3.0重量部であり、好ましくは0.03～1.5重量部である。(D)成分の配合量が0.01重量部未満では射出成形体の表層剥離改善効果が殆どなく、3.0重量部を越えると弾性率の低下をもたらす。

次に本発明のブレンド組成物成形品には、使用目的に応じて各種の繊維状、粉粒状、板状の無機の充填剤を配合することが出来る。

繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質が挙げられる。

一方、粉粒状充填剤としては、カーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ミルドガラスファイバー、ガラスバルーン、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、ウォラストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウ

10

20

30

40

50

ム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他フェライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。

また、板状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられる。

これらの無機充填剤は一種又は二種以上併用することが出来る。

また本発明に用いられる無機充填剤は、所望される物性によっては公知の表面処理剤を併用することが可能である。例を示せば、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、チタネート系化合物、シラン系化合物等の官能性化合物である。好ましくは、エポキシ系化合物またはポリアミド系化合物などアミノ系化合物以外の化合物で処理したものが良い。これらの充填剤はあらかじめ表面処理を施して用いるか、又は材料の調製の際同時に添加しても良い。

10

ここで、無機充填剤の配合量は組成物全量に対し1～50重量%が好ましい。

また、難燃剤を配合し、難燃化することも可能であり、難燃剤としては、有機ハロゲン化合物等が用いられるが、特に芳香族臭素化合物が好ましく、また難燃助剤としては、三酸化アンチモン、ハロゲン化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属酸化物や水酸化物等が用いられる。

尚、この樹脂組成物は、成形品内部においてLCPが平均アスペクト比6以上の繊維状になっているのが好ましく、特に平均アスペクト比8以上が好ましい。平均アスペクト比が6未満では、この樹脂組成物の特徴である高強度、高弾性率が得られず、特に軽量化、小型化のための薄肉成形品では十分な剛性が得られない。

20

本発明の組成物は、一般に合成樹脂組成物の調製に用いられる設備と方法により調製することができる。例えば、必要な成分を混合し、一軸又は二軸の押出機を使用し、混練押出して成形用ペレットを調製し、しかる後成形する方法、一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法等が挙げられる。即ち、本発明は成形時にLCPを繊維化するのであり、成形前の組成物の調製法は何れの方法でもよい。尚、PCに含まれるLCPは、成形時の剪断力によって流動する温度、特にLCPの融点以上の温度で成形するのが好ましい。LCPの融点以上の温度であれば、LCPの剪断力によって容易に流動するという特性が生かされ、剪断力によって容易に繊維化する。

実施例

30

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1～4

ポリブチレンテレフタレート樹脂〔ポリプラスチック(株)製、(IV=1.0)〕と液晶性ポリマー(ユニチカ(株)製、ロッドランLC3000)とを表1に示す割合で配合した樹脂成分100重量部に対して、表1に示す化合物(C)0.06重量部を添加し、30mmの2軸押出機にて樹脂温度260℃で溶融混練し、ペレット化した。次いで、該ペレットを射出成形にて成形温度260℃で試験片に成形し、曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度、繊維化の状況、表層剥離を評価した。評価結果を表1に示す。

尚、評価方法などは以下の通りである。

40

〔化合物(C)のpH測定方法〕

容量200mlのビーカーに水100mlを入れる。それに化合物(C)を1g加え、マグネチックスターラーで5分間攪拌した後、ガラス電極pH計にて測定した。

〔曲げ弾性率〕

ASTM D 790に従い、0.8mmの肉厚を持った曲げ試験片の曲げ弾性率(kg/cm²)を測定した。

〔アイゾット衝撃強度〕

ASTM D 256に従い、6.4mmの肉厚を持ったアイゾット試験片のノッチ付き衝撃強度(kg・cm/cm)を測定した。

〔繊維状液晶性ポリマーの平均アスペクト比(長さ/太さ)〕

50

曲げ弾性率の測定で用いた試験片を流動方向に平行な面が出るように切削した後、断面を鏡面研磨し、その表面を電子顕微鏡により観察して評価した。即ち、任意に選んだ繊維化している液晶性ポリマー50本の長さ/太さを測定して平均値を出した。尚、長さについては、表面上で観察できる長さを測定した。結果は、平均アスペクト比6以上のものを○で、平均アスペクト比6未満のものを×で表した。

〔テープ剥離試験〕

曲げ弾性率の測定で用いた試験片と同様のものを用い、ゲート付近を中心に粘着テープ（面積 5 cm^2 ）を張り付ける。それを一定速度で引き剥がし、粘着テープに付着した樹脂部の面積を測定する。結果は、剥離面積 0.5 cm^2 未満のものを○で、 $0.5\sim 1.0\text{ cm}^2$ のものを○で、 1.0 cm^2 より多いものを×で表した。

10

比較例 1～2

ポリブチレンテレフタレート樹脂〔ポリプラスチックス（株）製、（IV=1.0）〕70重量部と液晶性ポリマー（ユニチカ（株）製、ロッドランLC3000）30重量部とからなる樹脂成分100重量部に対して、燐化合物（亜燐酸エステル）としてビス（2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト0.3重量部または1.2重量部を添加し、前記実施例と同様にして試験片を製造し、評価した。評価結果を表1に示す。

実施例 5～6

ポリブチレンテレフタレート樹脂〔ポリプラスチックス（株）製、（IV=1.0）〕70重量部と液晶性ポリマー（ユニチカ（株）製、ロッドランLC3000）30重量部とからなる樹脂成分100重量部に対して、表1に示す化合物(C)0.06重量部と更にγ-アミノプロピルトリエトキシシラン0.1重量部を添加し、前記実施例と同様にして試験片を製造し、評価した。評価結果を表1に示す。

20

実施例 7

ポリブチレンテレフタレート樹脂〔ポリプラスチックス（株）製、（IV=1.0）〕70重量部と液晶性ポリマー（ポリプラスチックス（株）製、ベクトラA950）30重量部とからなる樹脂成分100重量部に対して、表2に示す化合物(C)0.06重量部を添加し、前記実施例と同様にして試験片を製造し、評価した。評価結果を表2に示す。

比較例 3

ポリブチレンテレフタレート樹脂〔ポリプラスチックス（株）製、（IV=1.0）〕70重量部と液晶性ポリマー（ポリプラスチックス（株）製、ベクトラA950）30重量部とからなる樹脂成分100重量部に対して、燐化合物（亜燐酸エステル）としてビス（2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト0.3重量部を添加し、前記実施例と同様にして試験片を製造し、評価した。評価結果を表2に示す。

30

実施例 8～12

ポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製、L1225）70重量部と液晶性ポリマー（ポリプラスチックス（株）製、ベクトラA950）30重量部とからなる樹脂成分100重量部に対して、表3に示す化合物(C)0.06重量部を添加し、前記実施例と同様にして試験片を製造し、評価した。評価結果を表3に示す。

比較例 4

ポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製、L1225）70重量部と液晶性ポリマー（ポリプラスチックス（株）製、ベクトラA950）30重量部とから前記実施例と同様にして試験片を製造し、評価した。評価結果を表3に示す。

40

比較例 5

ポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製、L1225）70重量部と液晶性ポリマー（ポリプラスチックス（株）製、ベクトラA950）30重量部とからなる樹脂成分100重量部に対して、表3に示す化合物(C)1.5重量部を添加し、前記実施例と同様にして試験片を製造し、評価した。評価結果を表3に示す。

比較例 6

ポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製、L1225）70重量部と液晶性ポリマー（ポ

50

リプラスチック（株）製、ベクトラ A 9 5 0 ）30重量部とからなる樹脂成分100重量部に対して、燐化合物（亜燐酸エステル）としてビス（2,6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェニル）ペンタエリスリトール - ジホスファイト0.3重量部を添加し、前記実施例と同様にして試験片を製造し、評価した。評価結果を表3に示す。

比較例 7

ポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製、L 1 2 2 5 ）70重量部と液晶性ポリマー（ポリプラスチック（株）製、ベクトラ A 9 5 0 ）30重量部とからなる樹脂成分100重量部に対して、ステアリン酸バリウム0.3重量部を添加し、前記実施例と同様にして試験片を製造し、評価した。評価結果を表3に示す。

実施例 13 ~ 20

ポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製、L 1 2 2 5 ）と液晶性ポリマー（ポリプラスチック（株）製、ベクトラ A 9 5 0 ）とを表4に示す割合で配合した樹脂成分100重量部に対して、表4に示す化合物(C)を表4に示す量添加し、更に γ - アミノプロピルトリエトキシシラン0.1重量部を添加し、前記実施例と同様にして試験片を製造し、評価した。評価結果を表4に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	実施例 5	実施例 6
熱可塑性樹脂 (PBT) (重量部)	70	70	70	80	70	70	70	70
液晶性ポリマー (重量部)	30	30	30	20	30	30	30	30
化合物 (C) 種 類 (重量部)	磷酸一ナトリウム 0.06	第一磷酸力 ルシウム 0.06	磷酸二ナトリウム 0.06	第一磷酸力 ルシウム 0.06			磷酸一ナトリウム 0.06	第一磷酸力 ルシウム 0.06
化合物 (C) の pH	4.5	4.3	9.5	4.3			4.5	4.3
燐化合物 (重量部)					0.3	1.2		
シラン化合物 (重量部)							0.1	0.1
0.8mmt 曲げ弾性率 (kg/cm ²)	63000	65000	59000	51000	59000	56000	62000	64000
ノック付きアライメント衝撃強度 (kg・cm/cm)	3.1	2.9	2.9	4.0	2.1	2.0	3.1	3.1
液晶性ポリマー線硬化	○	○	○	○	○	○	○	○
表層剥離	△	△	△	△	△	△	○	○

表 2

	実施例7	比較例3
熱可塑性樹脂 (PBT) (重量部)	70	70
液晶性ポリマー (重量部)	30	30
化合物 (C) 種 類 (重量部)	第一燐酸カルシウム 0.06	
化合物 (C) の pH	4.3	
燐化合物 (重量部)		0.3
シラン化合物 (重量部)		
0.8mmt 曲げ弾性率 (kg/cm ²)	66000	63000
ノック付きアイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	3.2	2.1
液晶性ポリマー線維化	○	○
表層剥離	△	△

表 3

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
熱可塑性樹脂 (PC) (重量部)	70	70	70	70	70	70	70	70	70
液晶性ポリマー (重量部)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
化合物 (C) 種 類	磷 酸	亜磷酸	磷酸一ナト リウム	第一磷酸力 ルシウム	磷酸二ナト リウム		磷酸二ナト リウム		ステアリン 酸バリウム
(重量部)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06		1.5		0.3
化合物 (C) の pH	3.1	2.5	4.5	4.3	9.5		9.5		--
燐化合物 (重量部)								0.3	
シラン化合物 (重量部)									
0.8mm 曲げ弾性率 (kg/cm ²)	71000	72000	74000	75000	67000	31000	49000	66000	32000
ノギ付きアイソット硬さ強度 (kg・cm/cm ²)	4.2	4.2	4.2	4.4	3.8	1.3	1.8	2.2	1.5
液晶性ポリマー線硬化	○	○	○	○	○	×	○	○	×
表層剥離	△	△	△	△	△	△	△	△	△

10

20

30

40

表 4

	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
熱可塑性樹脂 (PC) (重量部)	70	70	70	70	80	80	80	90
液晶性ポリマー (重量部)	30	30	30	30	20	20	20	10
化合物 (C) 種 類	燐 酸	亜燐酸	燐酸一ナトリウム	第一燐酸力 ルシウム	第一燐酸力 ルシウム	第一燐酸力 ルシウム	第一燐酸力 ルシウム	第一燐酸力 ルシウム
(重量部)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.1	0.3	0.06
化合物 (C) の pH	3.1	2.5	4.5	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
燐化合物 (重量部)								
シラン化合物 (重量部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
0.8mm 曲げ弾性率 (kg/cm ²)	70000	70000	72000	75000	62000	65000	67000	46000
ノック付きアゲット衝撃角度 (kg・cm/cm)	4.3	4.3	4.3	4.4	5.0	5.1	5.1	7.8
液晶性ポリマー繊維化	○	○	○	○	○	○	○	○
表層剥離	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 L 101/12 (2006.01) C 0 8 L 101/12

(72)発明者 石川 貴之
静岡県富士宮市小泉2022—1

(72)発明者 小林 和仁
静岡県富士宮市田中町903

審査官 大島 祥吾

(56)参考文献 特開平07-179743(JP, A)
特開平08-118398(JP, A)
特開平08-053605(JP, A)
特開平08-165411(JP, A)
米国特許第05182334(US, A)
欧州特許出願公開第00568945(EP, A1)
先端高分子材料シリーズ3高性能ポリマーアロイ, 日本, 丸善株式会社, 1991年 3月30
日, 223-226

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29C 45/00 ~ 45/84