

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4716585号
(P4716585)

(45) 発行日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月8日(2011.4.8)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 5/18 (2006.01)

C O 8 J 5/18 C E Z

B 2 9 C 47/34 (2006.01)

B 2 9 C 47/34

B 2 9 C 47/92 (2006.01)

B 2 9 C 47/92

C O 8 L 71/12 (2006.01)

C O 8 L 71/12

C O 8 L 67/03 (2006.01)

C O 8 L 67/03

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-44022 (P2001-44022)
 (22) 出願日 平成13年2月20日 (2001.2.20)
 (65) 公開番号 特開2002-241515 (P2002-241515A)
 (43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)
 審査請求日 平成19年11月2日 (2007.11.2)

(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 100094709
 弁理士 加々美 紀雄
 (74) 代理人 100116713
 弁理士 酒井 正己
 (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
 会社内

審査官 岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物製シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリフェニレンエーテル系樹脂 93 ~ 99.9 重量% および (B) 液晶ポリエス
 テル 0.1 ~ 7 重量% からなり、熱収縮率が 3% 未満で、かつ厚みむらが 5% 未満である
 ことを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート。

【請求項 2】

絶縁破壊強さが 30 kV/mm 以上である請求項 1 記載のポリフェニレンエーテル系樹
 脂組成物製シート。

【請求項 3】

押出シート成形する際に、押出成形機の T ダイの直後の圧延ロールの表面温度を 120
 ~ 200 の範囲とすることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリフェニレンエー
 テル系樹脂組成物製シートの製造方法。

【請求項 4】

圧延ロールの表面温度が 120 ~ 170 の範囲である請求項 3 記載のシートの製造方
法。

【請求項 5】

圧延ロールの表面温度が 120 ~ 150 の範囲である請求項 4 記載のシートの製造方
法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、シート成形性に優れ、かつ熱時剛性、難燃性および外観に優れるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シートおよびその製造方法に関する。

【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という欠点を有している。一方これらの成形性を改良するために、ポリフェニレンエーテルにポリスチレンなどをアロイすることで成形性を改良してきたが、耐熱性が低下するという問題があった。

10

【0003】

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、100~1000(1/秒)の高いシェアレートがかかる射出成形に関するものであり、シェアレートの低い押出成形についての記載はなく、物性も十分とはいえないものであった。また特許第3117136号公報に熱可塑性樹脂に液晶ポリマーを添加したシートについての記載があるが、実質ポリエステルやポリカーボネートをマトリクスにするものであり、熱時剛性において十分ではなかった。

【0004】

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、いずれも押出成形シートの成形性についての記述はなく、物性についても十分ではなかった。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、シートにおいての記述はなく、物性も十分とはいえないものであった。

20

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、シート成形性に優れ、かつ熱時剛性、難燃性および外観に優れるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シートおよびその製造方法を提供することである。

30

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは上記課題を達成する技術を鋭意検討した結果、ポリフェニレンエーテル系樹脂と液晶ポリエステルからなり、かつ特定の熱収縮率および厚みむらを有するシートとすることで、シート成形性、熱時剛性、難燃性および外観に優れるシートを得ることができることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち本発明は、

1. (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂 93 ~ 99 . 9 重量% および (B) 液晶ポリエステル 0.1 ~ 7 重量% からなり、熱収縮率が 3 % 未満で、かつ厚みむらが 5 % 未満であることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート、
2. 絶縁破壊強さが 30 kV / mm 以上である上記 1 に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート、
3. 押出シート成形する際に、押出成形機の T ダイの直後の圧延ロールの表面温度を 120 ~ 200 の範囲とすることを特徴とする上記 1 または 2 に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シートの製造方法、
4. 圧延ロールの表面温度が 120 ~ 170 の範囲である上記 3 に記載のシートの製造方法、
5. 圧延ロールの表面温度が 120 ~ 150 の範囲である上記 4 に記載のシートの製造方法、

40

50

を提供するものである。

【 0 0 0 8 】

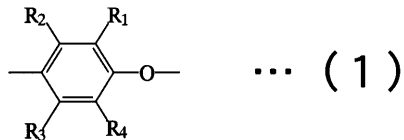
【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

以下、本願発明について具体的に説明する。

本発明の (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂とは、下記式 (1) の繰返し単位構造

【 0 0 0 9 】

【 化 1 】



10

【 0 0 1 0 】

(R₁、R₄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、アミノアルキルまたは炭化水素オキシを表す。R₂、R₃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またはフェニルを表す。) からなり、還元粘度 (0 . 5 g / d l、クロロホルム溶液、30 測定) が、0 . 1 5 ~ 1 . 0 d l / g の範囲にあるホモ重合体および / または共重合体である。さらに好ましい還元粘度は、0 . 2 0 ~ 0 . 7 0 d l / g の範囲、最も好ましくは 0 . 4 0 ~ 0 . 6 0 の範囲である。

20

【 0 0 1 1 】

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。

30

【 0 0 1 2 】

本発明で使用する (A) ポリフェニレンエーテルの製造方法の例として、米国特許第 3 3 0 6 8 7 4 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 3 3 0 6 8 7 5 号、同第 3 2 5 7 3 5 7 号および同第 3 2 5 7 3 5 8 号の明細書、特公昭 5 2 - 1 7 8 8 0 号および特開昭 5 0 - 5 1 1 9 7 号および同 6 3 - 1 5 2 6 2 8 号の各公報等に記載された方法も (A) ポリフェニレンエーテルの製造方法として好ましい。

本発明の (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂は、重合行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、窒素ガス雰囲気下あるいは非窒素ガス雰囲気下、脱揮下あるいは非脱揮下にて熔融混練することでペレット化して用いてもよい。

40

【 0 0 1 3 】

本発明の (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂は、種々のジエノフィル化合物により官能化されたポリフェニレンエーテルも含まれる。ジエノフィル化合物には、例えば無水マレイン酸、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。さらにこれらジエノフィル化合物により官能化する方法としては、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する方法、あるいはラジカル発生剤存在下あるいは非存在下で、非熔融状態にて官能化する方法などが挙げられる。

50

【 0 0 1 4 】

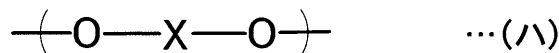
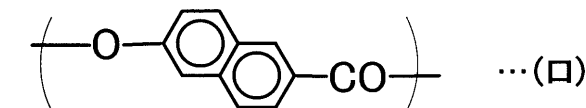
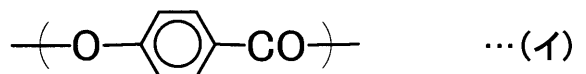
本発明の（Ａ）ポリフェニレンエーテル系樹脂には、ポリフェニレンエーテル樹脂単独またはポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との混合物であり、さらに他の樹脂が混合されたものも含まれる。芳香族ビニル系重合体とは、例えば、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、アクリロニトリル - スチレン共重合体などが挙げられる。ポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との混合物を用いる場合は、ポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との合計量に対して、ポリフェニレンエーテル樹脂が 70 w t % 以上、好ましくは 80 w t % 以上、さらに好ましくは 90 w t % 以上である。

【 0 0 1 5 】

本発明の（Ｂ）液晶ポリエステル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 - ナフトエ酸を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 4, 4' - ジヒドロキシビフェニルならびにテレフタル酸を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（Ｂ）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 2】



【 0 0 1 7 】

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）を使用することで、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、下記式（２）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 1 8 】

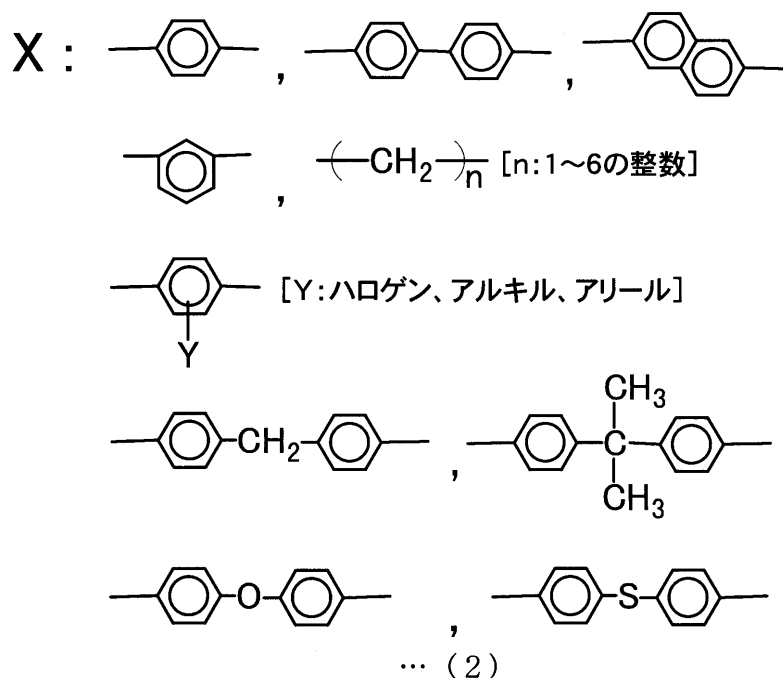
【化 3】

10

20

30

40



10

20

【0019】

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、イソフタル酸である。

【0020】

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、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。

30

【0021】

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量は2成分中、好ましくは40wt%以上、さらに好ましくは60wt%以上、特に好ましくは80wt%以上である。テレフタル酸量を2成分中40wt%以上とすることで、比較的流動性、耐熱性が良好な樹脂組成物となる。液晶ポリエステル(B)成分中の構造単位(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)の使用分割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。

40

【0022】

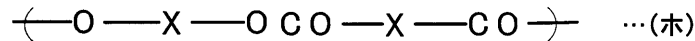
また、構造単位(ハ)、(ニ)からなる構造単位(ホ)を、(B)成分中の構造単位として使用することもできる。具体的には、1)エチレングリコールとテレフタル酸から生成した構造単位、2)ハイドロキノンとテレフタル酸から生成した構造単位、3)4,4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸から生成した構造単位、4)4,4'-ジヒドロキシビフェニルとイソフタル酸から生成した構造単位、5)ビスフェノールAとテレフ

50

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 3 】

【 化 4 】



【 0 0 2 4 】

本発明の (B) 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。本発明の (B) 成分の溶融時の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 1 5 0 ~ 3 5 0 、さらに好ましくは 1 8 0 ~ 3 2 0 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色調と耐熱性と成形加工性バランスの良いものとする。

10

【 0 0 2 5 】

本発明の (B) 液晶ポリエステル成分の 2 5 、 1 M H z における誘電正接 (t a n) は、好ましくは 0 . 0 3 以下であり、さらに好ましくは 0 . 0 2 5 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、こ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 2 5 、高周波数領域下、すなわち 1 ~ 1 0 G H z 領域において、誘電正接 (t a n) は、好ましくは 0 . 0 3 以下であり、さらに好ましくは 0 . 0 2 5 以下である。

20

【 0 0 2 6 】

本発明の (B) 液晶ポリエステル成分の見かけの溶融粘度 (液晶開始温度 + 3 0 でずり速度 1 0 0 / 秒) は、好ましくは 1 0 ~ 3 , 0 0 0 P a ・ s 、さらに好ましくは 1 0 ~ 2 , 0 0 0 P a ・ s 、特に好ましくは 1 0 ~ 1 , 0 0 0 P a ・ s である。見かけの溶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する。

【 0 0 2 7 】

本発明における (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂の配合量は、 5 1 ~ 9 9 . 9 重量部で、好ましくは 6 0 ~ 9 9 重量部で、さらに好ましくは 7 0 ~ 9 8 重量部である。この配合量が 9 9 . 9 重量部より多いと、流動性が大きく低下し、Tダイ部にめやにが発生しやすくなり、成形安定性の低下を招く。この配合量が 5 1 重量部より少ないと、シートの厚みむらの悪化、熱収縮性の悪化を招く。ここで、めやにとは、押出成形の際、Tダイのうち溶融樹脂が吐出される直近部位に異物として析出する分解オリゴマーや樹脂の架橋物などのことである。このめやには、時々シートに付着することで、生産安定性に悪影響を及ぼす。

30

【 0 0 2 8 】

本発明における (B) 成分の液晶ポリエステルの配合量は、 0 . 1 ~ 4 9 重量部で、好ましくは 1 ~ 4 0 重量部で、さらに好ましくは 2 ~ 3 0 重量部である。この配合量が 4 9 重量部より多いと、液晶ポリマーの異方性のため、シートの厚みむらの悪化や熱収縮性の悪化を招いてしまう。この配合量が 0 . 1 重量部より少ないと、流動性が大きく低下し、めやに発生を招いたり、押出成形機の負荷の関係上で吐出量を小さくしなければならず、生産の低下などの問題がある。

40

【 0 0 2 9 】

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、フォスファゼン系化合物、シリコン系化合物) 、エラストマー、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、ポリオレフィン用造核剤、スリッパ剤、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわない。

【 0 0 3 0 】

50

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。

本発明のシートとは、厚みが0.010～1.0mmのものであり、好ましくは0.050～0.50mmであり、場合によってはフィルムと呼ばれることもある。

【0031】

本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シートは、上記で得られた樹脂組成物を原料とし、押出シート成形により得られる。Tダイ押出成形、インフレーション成形が好ましく、さらに熱収縮率、厚みむらの観点からTダイ押出成形が好ましい。無延伸のまま用いてもよいし、1軸延伸してもよいし、2軸延伸することによっても得られる。

本発明のシートの製造方法は、押出成形機のTダイの直後の圧延ロールの表面温度を120～200の範囲内から選ぶことが好ましい。この表面温度は、さらに好ましくは130～180であり、よりさらに好ましくは150～170である。また設定温度はブレはばが小さいことが好ましく、そのはばは、±10以内、好ましくは±5以内、さらに好ましくは±2以内である。このはばは小さければ小さいほど、厚みむらおよび熱収縮率の観点から好ましい。

【0032】

本発明の熱収縮率は、MD（流動方向）とTD（流動方向に対して直角方向）に各片が平行になるように、150mm×150mmの大きさにカットしたシートを150に設定したオープン中に5時間セットし、冷却後、23、湿度50%雰囲気にて24時間調整した後、MD、TD各々加熱前後の寸法を測定し、以下の式に従って求めることができる。

熱収縮率(%) = (1 - (加熱後の辺の長さ / 加熱前の辺の長さ)) × 100

本発明において「熱収縮率が3%未満」とはMD（流動方向）とTD（流動方向に対して直角方向）の収縮率のいずれもが3%未満であることを意味する。

【0033】

本発明の厚みむらDtは、MDとTDに各片が平行になるように、150mm×150mmの大きさにカットしたシートの9カ所の厚みを測定し、以下の式に従って求めることができる。

$Dt(\%) = (T_{max} - T_{av}) / T_{av} \times 100$

T_{max} : 9カ所の厚みのうち、最大のもの。

T_{av} : 9カ所の厚みの平均値。

【0034】

本発明の本質は、シートの熱収縮率と厚みむらDtがある特定の範囲に限定されたものが、シートの外観、剛性、熱時剛性が同時に高いレベルで満足されうることを見出した点にある。すなわち、本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物のシート成形を実施するにあたり、押出成形機のTダイの直後の圧延ロールの表面温度を120～200の範囲内から選び、シートの熱収縮率が3%未満で、かつ厚みむらDtが5%未満になるように制御することにより、外観、剛性、熱時剛性が同時に高いレベルで満足されうるシートが得られる点にある。

【0035】

本発明の絶縁破壊強さは、シートサンプルを用いて、JIS K6911に準拠して測定することで求めることができる。また本発明のシートはポリフェニレンエーテル系樹脂製シートであり、優れた絶縁破壊強さを有することを特徴としている。その絶縁破壊強さは、30kV/mm以上であり、好ましくは40kV/mm以上であり、さらに好ましくは50kV/mm以上であり、もっとさらに好ましくは60kV/mm以上である。

【0036】

こうして得られた本発明のシートは、難燃性、外観、熱時剛性に優れ、さらに絶縁破壊強

10

20

30

40

50

さに優れるものである。従って、これらの特性が要求される以下の用途に用いることができる。パソコンや携帯電話や冷蔵庫やファクシミリや複写機などに代表される家電やOAに関連する製品の中の機構部品、プリント基板、あるいはリチウムイオン電池の絶縁ワッシャーと呼ばれる絶縁部品、などが挙げられる。

【0037】

前述したように、本発明において、(A)成分と(B)成分とを配合した樹脂組成物を用い、特定の温度範囲の圧延ロールを用いることで押出成形することにより、難燃性、外観、熱時剛性、厚み均一性に優れ、さらに熱収縮率が小さく、優れた絶縁破壊強さが得られる。それらの理由については、かならずしも明らかではないが、以下のように考えることができる。ポリフェニレンエーテル系樹脂そのものは本来熔融粘度が高く、押出成形機中で高トルクになり、より高いせん断発熱を伴い、より高温にさらされることで、ポリフェニレンエーテル樹脂の好まれざる架橋などの副反応を起こす。しかしながら本発明の(B)成分である液晶ポリエステルを配合することで、熔融粘度を下げることができ、せん断発熱が抑制され、本来ポリフェニレンエーテル系樹脂が有するリニアな分子鎖を保持できる。さらにおどろくべきことに本発明では、めやにの発生がきわめて少なくなるが、これは、液晶ポリエステルの熔融時の異方性のために、Tダイスを熔融樹脂が通過する際、滑り現象がおき、樹脂の滞留が抑制され、架橋などの副反応が抑制されるため、と考えることができる。そしてこれらのおかげで、さらに難燃性、外観、熱時剛性、厚み均一性に優れ、さらに熱収縮率が小さく、絶縁破壊強さに優れる、と考えられる。

【0038】

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。

実施例で用いた成分

(ポリフェニレンエーテル)

PPE-1: 2, 6 - ジメチルフェノールを酸化重合して得た還元粘度0.42のパウダー状のポリ(2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル)。

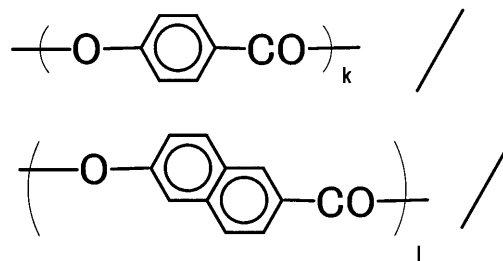
(液晶ポリエステル)

LCp-1: 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、無水酢酸を仕込み、加熱熔融し、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を得た。

なお、組成の成分比はモル比を表す。

【0039】

【化5】



$$k/l = 0.73/0.27$$

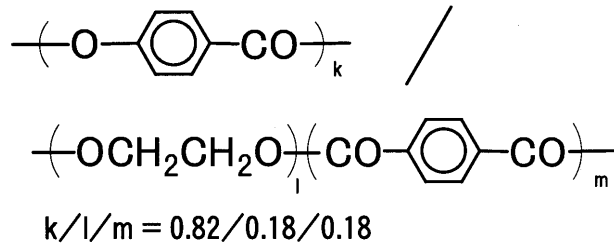
【0040】

LCp-2: 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、無水酢酸を仕込み、加熱熔融し、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を得た。

なお組成の成分比はモル比を表す。

【0041】

【化6】



【 0 0 4 2 】

各樹脂組成物のシート成形と物性評価を、以下の方法に従って実施した。

10

(1) シート成形

得られたペレットを、シリンダー温度 3 0 0 、Tダイス温度 3 0 0 に設定したスクリー径 6 5 mm の単軸押出機を用い、吐出量 6 0 k g / h r 、引き取り速度 4 . 2 ~ 4 . 8 m / 分、ダイクリアランス 0 . 5 mm 、圧延ローラークリアランス 0 . 2 5 ~ 0 . 3 0 mm 、の条件下にて押出シート成形を実施した。

【 0 0 4 3 】

(2) 成形性

(2 - 1) シート成形性

上記 (1) の条件下にて、押出シート成形を実施した際、シート成形性を以下の判断基準にて判定した。

20

：押出機のトルクは問題なく、3 0 分以上連続的に安定して均一な厚みのシートが成形できた。

：押出機のトルクは問題ないが、圧延ロール部で樹脂だまりが発生し、均一なシート成形が困難であった。

×：押出機のトルクに問題があり、成形できなかった。

【 0 0 4 4 】

(2 - 2) めやに量

押出成形時のTダイ部に発生するめやには、Tダイのリップ部に析出し、時々シート側に付着し、シート中に褐色異物として混入した。そこで、そのめやに量について、以下の判断基準にて判定した。

30

：連続 3 0 分間成形されたシート中に、褐色異物が全く検出されなかった。

×：連続 3 0 分間成形されたシート中に、褐色異物が 1 個以上検出された。

【 0 0 4 5 】

(3) 難燃性

(3 - 1) 最大燃焼時間

上記 (1) の条件下で得られたシートを長さ 2 0 0 mm × 幅 5 0 mm のサイズに切り取り、Underwriters Laboratories の U L - 9 4 フィルム規格に基づき、燃焼試験を実施した。すなわち、径 1 3 mm の筒状にシートを巻いて固定し、上部の輪の部分をつさぎ、垂直にした状態で下部に接炎した。5 本の試験片について燃焼試験を実施し、3 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_1 (秒) とし、再び 3 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_2 (秒) とした。各 5 本の t_1 と t_2 、すなわちあわせて 1 0 点の中から最大の燃焼時間を選んだ。

40

【 0 0 4 6 】

(3 - 2) 合計燃焼時間

上記燃焼試験時、各 5 本の t_1 と t_2 、すなわちあわせて 1 0 点の燃焼時間を合計した。

(3 - 3) 燃焼距離

筒状サンプルの最下部から 1 2 5 mm の距離ところに標線を記入し、以下の判定基準にて判定した。

：1 0 点とも標線より下で自己消火したもの。

×：1 点でも標線より上まで燃焼するものがあったもの。

50

【 0 0 4 7 】

(4) 外 観

上記 (1) で得られたシートの表面を以下の判定基準にて判定した。

：表面が平滑で、シルバーストリークスもなく、小さなくぼみも認められないもの。

×：表面にシルバーストリークスや小さなくぼみが認められたもの。

【 0 0 4 8 】

(5) 引張特性 (熱時剛性)

オートグラフ (A G - 5 0 0 0 、 島津製作所 (株) 社製) を用い、上記 (1) で得られたシートを幅 6 mm のたんざく状に切り取り、チャック間距離 8 0 mm、試験速度 5 0 mm / m i n で引っ張り試験を実施し、引張強度 (T S) を測定した。試験片の長さ方向が M D と T D 各々測定を実施した。測定温度雰囲気は 2 3 、 1 5 0 各々測定を実施した。

【 0 0 4 9 】

(6) 厚みむら (D t)

上記 (1) で得られたシートを、M D (流動方向) と T D (流動方向に対して直角方向) に各片が平行になるように、1 5 0 mm × 1 5 0 mm の大きさにカットし、9 カ所の厚みをマイクロゲージを用いて測定し、以下の式に従って求めた。

$$D t (\%) = (T_{\max} - T_{av}) / T_{av} \times 1 0 0$$

T_{\max} : 9 カ所の厚みのうち、最大のもの。

T_{av} : 9 カ所の厚みの平均値。

【 0 0 5 0 】

(7) 熱収縮率

上記 (1) で得られたシートを、M D と T D に各片が平行になるように、1 5 0 mm × 1 5 0 mm の大きさにカットし、1 5 0 に設定したオープン中に 5 時間セットし、冷却後、2 3 、湿度 5 0 % 雰囲気にて 2 4 時間調整する。M D 、 T D 各々加熱前後の寸法を測定し、以下の式に従って求めた。

$$\text{熱収縮率} (\%) = (\text{加熱前の辺の長さ} - \text{加熱後の辺の長さ}) / (\text{加熱前の辺の長さ}) \times 1 0 0$$

【 0 0 5 1 】

(8) 絶縁破壊強さ

上記 (1) で得られたシートを 1 0 0 mm × 1 0 0 mm にカットし、J I S K 6 9 1 1 に準拠し、耐電圧試験機 (S D - 1 2 型、東芝 (株) 製) を用いて、測定を実施した。測定温度雰囲気は 2 3 。

【 0 0 5 2 】

【 実施例 1 】

ポリフェニレンエーテル (P P E - 1) と液晶ポリエステル (L C P - 1) を表 1 に示す割合 (重量部) で、2 5 0 ~ 3 0 0 に設定したベントポート付き二軸押出機 (Z S K - 2 5 ; W E R N E R & P F L E I D E R E R 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、シート成形加工した。圧延ロールの表面温度を 1 3 0 に制御した。安定してシートが得られ、T ダイ部のめやにの発生はほとんど認められなかった。シートの平均厚みは 0 . 3 8 mm であった。これらのシートを、上に示した方法に従って物性評価を実施した。その結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 3 】

【 実施例 2 】

液晶ポリエステル (L C P - 1 および L C P - 2) と表 1 に示す割合 (重量部) にすること以外は、実施例 1 と同様に熔融混練し、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、シート成形加工した。圧延ロールの表面温度を 1 5 0 に制御した。安定してシートが得られ、T ダイ部のめやにの発生はほとんど認められなかった。シートの平均厚みは 0 . 3 5 mm であった。これらのシートを、上に示した方法に従って物性評価を実施した。その結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 4 】

【実施例 3】

ポリフェニレンエーテル系樹脂として、ポリフェニレンエーテル（PPE-1）とハイインパクトポリスチレン（H9405、A&M社製、表中「HIPS」と略した。）を用い、表1に示す割合にすること以外は、実施例1と同様に実施して、ペレットを得て、シート成形加工した。圧延ロールの表面温度を130 に制御した。安定してシートが得られ、Tダイ部のめやにの発生はほとんど認められなかった。シートの平均厚みは0.36 mmであった。これらのシートを、上に示した方法に従って物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

【0055】

【比較例 1】

耐熱グレードである変性ポリフェニレンエーテル（ザイロンX9102、旭化成（株）製）100重量部を原料とすること以外は、実施例1と同様の方法でシート成形を実施した。Tダイ部にめやにの発生が認められた。シートの平均厚みは0.34 mmであった。これらのシートを、上に示した方法に従って物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

【0056】

【比較例 2】

ポリフェニレンエーテル（PPE-1）100重量部を原料として、実施例1と同様の方法で、熔融混練し、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、シート成形加工を試みたが、同条件では押出成形機のトルク負荷が過大であったため、シート成形ができなかった。

【0057】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
組成	(A) PPE-1	95	93	92		100
	HIPS			5		
	(B) LCP-1	5	5	3		
	LCP-2		2			
	ザイロンX9102				100	
成形	シート成形性	○	○	○	△	×
	めやに量	○	○	○	×	—
シート物性	難燃性 MD 最大燃焼時間 (秒)	15	13	19	*	—
	合計燃焼時間 (秒)	59	53	64	*	—
	燃焼距離	○	○	○	×	—
	TD 最大燃焼時間 (秒)	11	10	13	*	—
	合計燃焼時間 (秒)	59	48	59	*	—
	燃焼距離	○	○	○	×	—
	外観	○	○	○	×	—
	引張強度 MD (a t 23℃)	78	93	80	72	—
	(MPa) (a t 150℃)	42	50	41	31	—
	TD (a t 23℃)	58	60	63	46	—
	(a t 150℃)	28	29	27	24	—
	厚みむら Dt (%)	0.8	1.1	0.9	5.2	—
	熱収縮率 MD (%)	0.15	0.12	0.17	2.4	—
	TD (%)	0.20	0.21	0.23	2.3	—
	絶縁破壊強さ (kV/mm)	60.3	68.1	65.6	59.0	—

*: n=5いずれも、燃焼中滴下し、自己消火性は認められなかった。

【 0 0 5 8 】

【 比較例 3 】

実施例 1 で得られたペレットを用い、圧延ロールの表面温度を 9 0 に設定したこと以外は、実施例 1 と同様にシート成形加工を実施した。圧延ロールで急冷されるため、収縮したシートと圧延ロールの間に空隙ができてしまい、安定してシート成形ができなかった。

【 0 0 5 9 】

【 比較例 4 】

実施例 1 で得られたペレットを用い、圧延ロールの表面温度を 2 2 0 に設定したこと以外は、実施例 1 と同様にシート成形加工を実施した。得られたシートの厚みは、0 . 3 1 mmであった。上記 (7) の方法に従い、熱収縮率の測定を実施した。M D の熱収縮率は、5 . 2 %であり、T D の熱収縮率は、3 . 3 %であった。

10

【 0 0 6 0 】

【 発明の効果 】

本発明により、シート成形性に優れ、難燃性、外観、熱時剛性、厚み均一性に優れ、熱収縮の小さいポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シートおよびその製造方法を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 8 6 1 9 5 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 7 9 7 6 3 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 4 1 6 0 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 5/18
B29C 47/00-47/96
C08L 67/00-67/03
71/00-71/14