

明 細 書

発明の名称：全芳香族ポリエステル及びポリエステル樹脂組成物 技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性および靱性に優れ、通常の重合装置で製造可能な全芳香族ポリエステル及びその組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 全芳香族ポリエステルとして現在市販されているものは4-ヒドロキシ安息香酸が主成分である。しかし、4-ヒドロキシ安息香酸のホモポリマーは、融点が分解点よりも高くなってしまいうため、種々の成分を共重合することにより低融点化する必要がある。

[0003] 共重合成分として、1, 4-フェニレンジカルボン酸、1, 4-ジヒドロキシベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル等を用いた全芳香族ポリエステルは、融点が350℃以上と高く、汎用の装置にて溶融加工を行うには高すぎる。また、このような高い融点のものを、汎用の溶融加工機器で加工できる温度まで融点を下げるために種々の方法が試みられているが、低融点化がある程度実現される一方で高温（融点下近傍）での機械的強度に代表される耐熱性を保てないという問題がある。

[0004] これらの問題を解決するために、特開昭59-43021号公報、特開昭59-62630号公報及び特開平2-16120号公報では、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、ジオール成分、ジカルボン酸成分を組み合わせた共重合ポリエステルが提案されている。

発明の概要

[0005] しかしながら、特開昭59-43021号公報、特開昭59-62630号公報及び特開平2-16120号公報で提案されている共重合ポリエステルは靱性が低く、成形時に成形品に割れが発生するという問題点がある。

本発明は、上記問題点を解決し、耐熱性および靱性に優れた全芳香族ポリエステルの提供を目的とする。

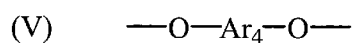
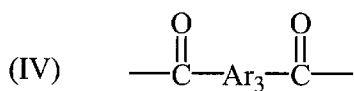
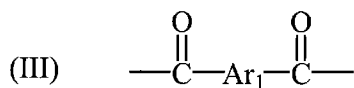
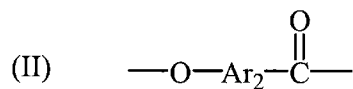
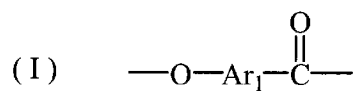
[0006] 本発明者らは上記目的を達成するため鋭意研究した結果、4-ヒドロキシ

安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、1,4-フェニレンジカルボン酸、1,3-フェニレンジカルボン酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニルで構成されるポリマーにおいて、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸および1,3-フェニレンジカルボン酸を特定の限定された量で組み合わせることが上記目的達成のために有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、必須の構成成分として下記一般式（I）、（II）、（III）、（IV）および（V）で表される構成単位からなり、全構成単位に対して（I）の構成単位が35～75モル%、（II）の構成単位が2～8モル%、（III）の構成単位が4.5～30.5モル%、（IV）の構成単位が2～8モル%、（V）の構成単位が12.5～32.5モル%、（II）+（IV）の構成単位が4～10モル%であることを特徴とする溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルである。

[0007]

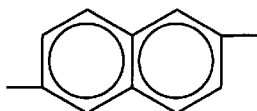
[化1]



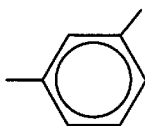
ここで、Ar₁ は



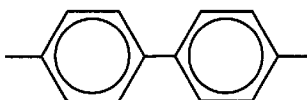
Ar₂ は



Ar₃ は



Ar₄ は



である。

[0008] 本発明で得られる特定の構成単位よりなる溶融時に異方性を示す全芳香族ポリエステル及びその組成物は、溶融時の流動性及び成形品の耐熱性が良好で、なおかつ韌性に優れており、また成形加工温度があまり高くないために、特殊な構造を持った成形機を用いずとも射出成形や押出成形、圧縮成形が

可能であり、種々の立体成形品、繊維、フィルム等加工出来る。特に、コネクタ、CPUソケット、リレースイッチ部品、ボビン、アクチュエータ、ノイズ低減フィルターケース又はOA機器の加熱定着ロール等の成形品に好適である。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は実施例で成形品の割れ評価に用いた成形品を示す図であり、(a)はその平面図、(b)はその寸法を示す図である。尚、図中の数値の単位はmmである。

発明の詳細な説明

[0010] 上記(Ⅰ)～(Ⅴ)の構成単位を具現化するには通常のエステル形成能を有する種々の化合物が使用される。以下に本発明を構成する全芳香族ポリエステルを形成するために必要な原料化合物について順を追って詳しく説明する。

[0011] 構成単位(Ⅰ)は、4-ヒドロキシ安息香酸から導入される。

[0012] 構成単位(Ⅱ)は、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から導入される。

[0013] 構成単位(Ⅲ)は、1,4-フェニレンジカルボン酸から導入される。

[0014] 構成単位(Ⅳ)は、1,3-フェニレンジカルボン酸から導入される。

[0015] また、構成単位(Ⅴ)は、4,4'-ジヒドロキシビフェニルから導入される。

[0016] 本発明では、上記構成単位(Ⅰ)～(Ⅴ)を含み、全構成単位に対して(Ⅰ)の構成単位が35～75モル% (好ましくは40～65モル%)、(Ⅱ)の構成単位が2～8モル% (好ましくは3～7モル%)、(Ⅲ)の構成単位が4.5～30.5モル% (好ましくは13～26モル%)、(Ⅳ)の構成単位が2～8モル% (好ましくは3～7モル%)、(Ⅴ)の構成単位が12.5～32.5モル% (好ましくは15.5～29モル%)、(Ⅱ)+(Ⅳ)の構成単位が4～10モル% (好ましくは5～10モル%)の範囲にあることが必要である。

(Ⅰ)の構成単位が35モル%未満および75モル%より多くなると、融点が著しく高くなり、場合によっては製造時にポリマーがリアクター内で固化し

、所望の分子量のポリマーを製造することができなくなるため好ましくない。

(II) の構成単位が 2 モル%未満では、靱性が低く好ましくない。また、8 モル%より多くなるとポリマーの耐熱性が低くなるため好ましくない。

(III) の構成単位が 4.5 モル%未満および 30.5 モル%より多くなると、融点が著しく高くなり、場合によっては製造時にポリマーがリアクター内で固化し、所望の分子量のポリマーを製造することができなくなるため好ましくない。

(IV) の構成単位が 2 モル%未満では、靱性が低く好ましくない。また、8 モル%より多くなるとポリマーの耐熱性が低くなるため好ましくない。

また、(V) の構成単位が 12.5 モル%未満および 32.5 モル%より多くなると、融点が著しく高くなり、場合によっては製造時にポリマーがリアクター内で固化し、所望の分子量のポリマーを製造することができなくなるため好ましくない。

また、(II) + (IV) の構成単位が 4 モル%未満では、ポリマーの結晶化状態を示す示差熱量測定により求められるポリマーの結晶化熱量が 2.5J/g 以上となり、靱性が低くなり好ましくない。結晶化熱量の好ましい値は、2.3J/g 以下であり、より好ましくは 2.0J/g 以下である。また、10 モル%より多くなるとポリマーの耐熱性が低くなるため好ましくない。

なお、結晶化熱量とは示差熱量測定において、ポリマーを室温から 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、 $T_{m1} + 40^{\circ}\text{C}$ の温度で 2 分間保持した後、20℃/分の降温条件で測定した際に観測される発熱ピーク温度のピークより求められる発熱ピークの熱量を指す。

[0017] 尚、本発明の全芳香族ポリエステルには、本発明の目的を阻害しない範囲で少量の公知の、上記 (I) ~ (V) 以外の他の構成単位を導入することもできる。

[0018] 前述の通り、特開昭 59-43021 号公報 (特許文献 1) や特開平 2-

16120号公報（特許文献3）では、耐熱性および易加工性を兼ね備えた液晶ポリマーが提案されており、たとえば、特開平2-16120号公報（特許文献3）の実施例には、構成単位（I）を64モル%、（II）を1モル%、（III）を15.5モル%、（IV）を2モル%、（V）を17.5モル%からなる液晶ポリマーが提案されているが、この液晶ポリマーは靱性が低いという問題点があった。

[0019] これに対し、本発明では、構成単位（I）～（V）の量、並びに構成単位（II）+（IV）の量を上記範囲に規制することにより、耐熱性、易加工性、製造性、靱性の何れにも優れた全芳香族ポリエステルを得ることができたものである。

[0020] 本発明の全芳香族ポリエステルは、直接重合法やエステル交換法を用いて重合され、重合に際しては、熔融重合法、溶液重合法、スラリー重合法、固相重合法等が用いられる。

本発明では、重合に際し、重合モノマーに対するアシル化剤や、酸塩化物誘導体として末端を活性化したモノマーを使用できる。アシル化剤としては、無水酢酸等の酸無水物等が挙げられる。

これらの重合に際しては種々の触媒の使用が可能であり、代表的なものはジアルキル錫酸化物、ジアリール錫酸化物、二酸化チタン、アルコキシチタンけい酸塩類、チタンアルコラート類、カルボン酸のアルカリ及びアルカリ土類金属塩類、BF₃の如きルイス酸塩等が挙げられる。触媒の使用量は一般にはモノマーの全重量に基いて約0.001乃至1重量%、特に約0.003乃至0.2重量%が好ましい。

[0021] また、溶液重合又はスラリー重合を行う場合、溶媒としては流動パラフィン、高耐熱性合成油、不活性鉱物油等が用いられる。

[0022] 反応条件としては、反応温度200～380℃、最終到達圧力0.1～760Torr（即ち、13～101,080Pa）である。特に熔融反応では、反応温度260～380℃、好ましくは300～360℃、最終到達圧力1～100Torr（即ち、133～13,300Pa）、好ましくは1～50Torr（即ち、133～6,670Pa）である。

- [0023] 反応は、全原料モノマー、アシル化剤及び触媒を同一反応容器に仕込んで反応を開始させる（一段方式）こともできるし、原料モノマー（I）、（II）及び（V）のヒドロキシル基をアシル化剤によりアシル化させた後、（III）及び（IV）のカルボキシル基と反応させる（二段方式）こともできる。
- [0024] 溶融重合は、反応系内が所定温度に達した後、減圧を開始して所定の減圧度にして行う。攪拌機のトルクが所定値に達した後、不活性ガスを導入し、減圧状態から常圧を経て、所定の加圧状態にして反応系からポリマーを排出する。
- [0025] 上記重合方法により製造されたポリマーは更に常圧又は減圧、不活性ガス中で加熱する固相重合により分子量の増加を図ることができる。固相重合反応の好ましい条件は、反応温度230～350℃、好ましくは260～330℃、最終到達圧力10～760Torr（即ち、1,330～101,080Pa）である。
- [0026] 溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーであることは、本発明において熱安定性と易加工性を併せ持つ上で不可欠な要素である。上記構成単位（I）～（V）からなる全芳香族ポリエステルは、構成成分およびポリマー中のシーケンス分布によっては、異方性溶融相を形成しないものも存在するが、本発明に係わるポリマーは溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルに限られる。
- [0027] 溶融異方性の性質は直交偏光子を利用した慣用の偏光検査方法により確認することができる。より具体的には溶融異方性の確認はオリンパス社製偏光顕微鏡を使用しリンカム社製ホットステージにのせた試料を溶融し、窒素雰囲気下で150倍の倍率で観察することにより実施できる。上記ポリマーは光学的に異方性であり、直交偏光子間に挿入したとき光を透過させる。試料が光学的に異方性であると、例えば溶融静止液状態であっても偏光は透過する。
- [0028] 本発明の加工性の指標としては液晶性及び融点（液晶性発現温度）が考えられる。液晶性を示すか否かは溶融時の流動性に深く係わり、本願のポリエステルは溶融状態で液晶性を示すことが不可欠である。
- [0029] ネマチックな液晶性ポリマーは融点以上で著しく粘性低下を生じるので、

一般的に融点またはそれ以上の温度で液晶性を示すことが加工性の指標となる。融点（液晶性発現温度）は、出来得る限り高い方が耐熱性の観点からは好ましいが、ポリマーの溶融加工時の熱劣化や成形機の加熱能力等を考慮すると、300～390℃であることが好ましい目安となる。なお、より好ましくは、380℃以下である。

[0030] 更に、融点より10～40℃高い温度で、剪断速度 1000sec^{-1} における溶融粘度が $1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。更に好ましくは $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上で $1 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。これらの溶融粘度は液晶性を具備することで概ね実現される。

[0031] 次に本発明のポリエステルは使用目的に応じて各種の繊維状、粉粒状、板状の無機及び有機の充填剤を配合することができる。

[0032] 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、チタン酸カリ繊維、ウォラストナイトの如き珪酸塩の繊維、硫酸マグネシウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、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。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維である。尚、ポリアミド、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維状物質も使用することが出来る。

[0033] 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、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。

[0034] 又、板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、タルク、各種の金属箔等が挙げられる。

- [0035] 有機充填剤の例を示せば芳香族ポリエステル繊維、液晶性ポリマー繊維、芳香族ポリアミド、ポリイミド繊維等の耐熱性高強度合成繊維等である。
- [0036] これらの無機及び有機充填剤は一種又は二種以上併用することが出来る。繊維状充填剤と粒状又は板状充填剤との併用は特に機械的強度と寸法精度、電氣的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。無機充填剤の配合量は、全芳香族ポリエステル100重量部に対し、120重量部以下、好ましくは20～80重量部である。
- [0037] 特に好ましくは、繊維状充填剤としてガラス繊維、板状充填剤としてマイカ及びタルクであり、その配合量は、全芳香族ポリエステル100重量部に対し30～80重量部である。なお、ガラス繊維の繊維長は、200 μ m以上であることが好ましい。このようなガラス繊維は上記配合量で含む組成物は、熱変形温度、機械的物性等の向上が特に顕著である。
- [0038] これらの充填剤の使用にあたっては必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することができる。
- [0039] 更に本発明のポリエステルには、本発明の企図する目的を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂を補助的に添加してもよい。
- [0040] この場合に使用する熱可塑性樹脂の例を示すと、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等の芳香族ジカルボン酸とジオール等からなる芳香族ポリエステル、ポリアセタール（ホモ又はコポリマー）、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ABS、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、フッ素樹脂等を挙げることができる。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。

実施例

- [0041] 以下に実施例をもって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例中の物性測定の方法は以下の通りである。

[融点]

Perkin Elmer社製DSCにて、ポリマーを室温から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、($T_{m1} + 40$) °Cの温度で2分間保持した後、20℃／分の降温条件で室温まで一旦冷却した後、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の温度を測定した。

[結晶化温度]

Perkin Elmer社製DSCにて、ポリマーを室温から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、($T_{m1} + 40$) °Cの温度で2分間保持した後、20℃／分の降温条件で測定した際に観測される発熱ピーク温度を測定した。

[結晶化熱量]

Perkin Elmer社製DSCにて、ポリマーを室温から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、($T_{m1} + 40$) °Cの温度で2分間保持した後、20℃／分の降温条件で測定した際に観測される発熱ピーク温度のピークより求められる発熱ピークの熱量を測定した。

[溶融粘度]

融点よりも10～20℃高い温度で、内径1 mm、長さ20mmのオリフィスを用いて東洋精機製キャピログラフで測定し、剪断速度1000sec⁻¹での溶融粘度を算出した。

[軟化温度]

調製したポリエステルから、ホットプレスで厚さ1 mmの円盤を成形し、この成形品に12.7MPaの一定荷重をかけながらホットプレート上で20℃／分で昇温し、荷重のかかった直径1 mmの針が成形品厚みの5 %に到達した時の温度を軟化温度とした。

[0042] 実施例 1

攪拌機、還流カラム、モノマー投入口、窒素導入口、減圧／流出ラインを備えた重合容器に、以下の原料モノマー、金属触媒、アシル化剤を仕込み、窒素置換を開始した。

- (I) 4-ヒドロキシ安息香酸142 g (48モル%) (HBA)
- (II) 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸12 g (3モル%) (HNA)
- (III) テレフタル酸77 g (21.7モル%) (TA)
- (IV) イソフタル酸11 g (3モル%) (IA)
- (V) 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル97 g (24.3モル%) (BP)

酢酸カリウム触媒15mg

無水酢酸224 g

原料を仕込んだ後、反応系の温度を140℃に上げ、140℃で1時間反応させた。その後、更に360℃まで5.5時間かけて昇温し、そこから20分かけて10 Torr (即ち1330Pa) まで減圧にして、酢酸、過剰の無水酢酸、その他の低沸分を留出させながら溶融重合を行った。攪拌トルクが所定の値に達した後、窒素を導入して減圧状態から常圧を経て加圧状態にして、重合容器の下部からポリマーを排出した。

得られたポリマーの融点は361℃、結晶化温度は311℃、結晶化熱量は1.4J/g、軟化温度は271℃、溶融粘度は10Pa・sであった。

[0043] 実施例 2 ～ 8

原料モノマーの種類、仕込み比率 (モル%) を表 1 に示す通りとした以外は、実施例 1 と同様にしてポリマーを得た。これら結果を表 1 に示す。

[0044] 比較例 1 ～ 12

原料モノマーの種類、仕込み比率 (モル%) を表 1 に示す通りとした以外は、実施例 1 と同様にしてポリマーを得た。これら結果を表 1 に示す。尚、比較例 8 ～ 9 については、製造時にポリマーがリアクター内で固化し、所望の分子量のポリマーを製造することができなかった。表中の APAP は 4-アセトキシアミノフェノールである。

[0045]

[表1]

		HBA	HNA	TA	IA	BP	APAP	計	融点 (°C)	結晶化温 度(°C)	結晶化熱 量(J/g)	溶融粘度 (Pa·s)	軟化温度 (°C)	HNA+IA
実施例	1	48	3	21.7	3	24.3		100	361	311	1.4	10	271	6
	2	57	3	15	5	20		100	322	276	1.8	13	211	8
	3	40	3	25.7	3	28.3		100	382	335	1.6	6	282	6
	4	65	3	13.2	3	15.8		100	327	280	1.9	14	230	6
	5	40	5.3	24.5	3	27.2		100	358	308	1.4	8	247	8
	6	40	7	23.7	3	26.3		100	340	290	2.1	11	232	10
	7	56.7	3	17.3	3	20		100	336	288	1.8	11	238	6
	8	40	3	21.5	7	28.5		100	350	300	1.9	9	231	10
比較例	1	40	10	22.2	3	24.8		100	315	260	2.4	16	203	13
	2	65	10	9.7	3	12.3		100	268	224	1.3	40	142	13
	3	40	3	18.7	10	28.3		100	317	266	1.7	8	191	13
	4	65	3	6.2	10	15.8		100	272	228	1.4	29	130	13
	5	40	10	15.2	10	24.8		100	259	200	0.5	32	120	20
	6	65	10	2.7	10	12.3		100	228	184	1.0	164	107	20
	7	52.5	6.5	14.2	6.5	20.3		100	269	228	1.3	27	158	13
	8	80	3	5.5	3	8.5		100	NG	NG	—	—	—	6
	9	30	3	30.5	3	33.5		100	NG	NG	—	—	—	6
	10	60		13.5	6.5	20		100	344	287	3.1	12	237	7
	11	60	5	17.5		12.5	5	100	334	290	2.7	18	230	5
	12	64	1	15.5	2	17.5		100	358	308	2.9	13	291	3

攪拌機、還流カラム、モノマー投入口、窒素導入口、減圧／流出ラインを備えた重合容器に、以下の原料モノマー、金属触媒、アシル化剤を仕込み、窒素置換を開始した。

(I) 4-ヒドロキシ安息香酸1041 g (48モル%) (HBA)

(II) 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸89 g (3モル%) (HNA)

(III) テレフタル酸565 g (21.7モル%) (TA)

(IV) イソフタル酸78 g (3モル%) (IA)

(V) 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル711 g (24.3モル%) (BP)

酢酸カリウム触媒110mg

無水酢酸1645 g

原料を仕込んだ後、反応系の温度を140℃に上げ、140℃で1時間反応させた。その後、更に360℃まで5.5時間かけて昇温し、そこから20分かけて5 Torr (即ち667Pa) まで減圧にして、酢酸、過剰の無水酢酸、その他の低沸分を留出させながら溶融重合を行った。攪拌トルクが所定の値に達した後、窒素を導入して減圧状態から常圧を経て加圧状態にして、重合容器の下部からポリマーを排出し、ストランドをペレタイズしてペレット化した。

得られたポリマーの融点は358℃、結晶化温度は307℃、結晶化熱量は1.6J/g、溶融粘度は9 Pa・sであった。

[0047] このペレット100重量部に対してマイカ；(株)山口雲母工業製AB-25S、平均粒径25 μ mを33.3重量部を二軸押出機により配合混練し、ペレット形状の全芳香族ポリエステル組成物を得た。この全芳香族ポリエステル組成物を140℃で3時間乾燥後、射出成形機を用いて図1に示す成形品を下記の成形条件で射出成形したところ、成形性は良好で、成形品の割れは発生せず良好な靱性特性を示した。結果を表2に示す。

図1に示す評価用射出成形品は、外周が直径：23.6mmで内部に31個の ϕ 3.2mmの孔が開いており、孔間距離の最小肉厚が0.16mmである。ゲートは図1の矢印部の3点ゲートを採用した。成形品割れ観察は実体顕微鏡を使用し、倍率5倍で孔周りの割れ発生状況を観察し、成形品に割れが発生していた場合は

“×”、発生していなかった場合は“○”と判断した。

[成形条件]

成形機；住友重機械工業SE30DUZ

シリンダー温度；

(ノズル) 370℃－375℃－360℃－350℃ (実施例 9)

340℃－340℃－330℃－320℃ (実施例 10～11)

355℃－355℃－345℃－335℃ (比較例 13)

350℃－350℃－340℃－330℃ (比較例 14)

370℃－375℃－360℃－350℃ (比較例 15)

金型温度；140℃

射出速度；50mm/min

保圧力；100MPa

保圧時間；2sec

冷却時間；10sec

スクリー回転数；120rpm

スクリー背圧；1.2MPa

[0048] 実施例 10

攪拌機、還流カラム、モノマー投入口、窒素導入口、減圧／流出ラインを備えた重合容器に、以下の原料モノマー、金属触媒、アシル化剤を仕込み、窒素置換を開始した。

(I) 4-ヒドロキシ安息香酸：1266 g (57モル%) (HBA)

(II) 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸：91 g (3モル%) (HNA)

(III) テレフタル酸：401 g (15モル%) (TA)

(IV) イソフタル酸：134 g (5モル%) (IA)

(V) 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル599 g (20モル%) (BP)

酢酸カリウム触媒110mg

無水酢酸1691 g

原料を仕込んだ後、反応系の温度を140℃に上げ、140℃で1時間反応させ

た。その後、更に360℃まで5.5時間かけて昇温し、そこから20分かけて5 Torr（即ち667Pa）まで減圧にして、酢酸、過剰の無水酢酸、その他の低沸分を留出させながら溶融重合を行った。攪拌トルクが所定の値に達した後、窒素を導入して減圧状態から常圧を経て加圧状態にして、重合容器の下部からポリマーを排出し、ストランドをペレタイズしてペレット化した。

[0049] 得られたポリマーの融点は323℃、結晶化温度は274℃、結晶化熱量は1.8J/g、溶融粘度は10 Pa・sであった。

[0050] また、このペレット100重量部に対しマイカ11.1重量部を二軸押出機により配合混練し、ペレット形状の全芳香族ポリエステル組成物を得た。この全芳香族ポリエステル組成物を140℃で3時間乾燥後、射出成形機を用いて実施例9と同様に成形品を射出成形したところ、成形性は良好で、成形品の割れは発生せず、良好な靱性特性を示した。結果を表2に示す。

実施例 1 1

実施例10と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーの融点は319℃、結晶化温度は273℃、結晶化熱量は1.9J/g、溶融粘度は8 Pa・sであった。

また、このペレット100重量部に対しマイカ33.3重量部を二軸押出機により配合混練し、ペレット形状の全芳香族ポリエステル組成物を得た。この全芳香族ポリエステル組成物を140℃で3時間乾燥後、射出成形機を用いて実施例9と同様に成形品を射出成形したところ、成形性は良好で、成形品の割れは発生せず、良好な靱性特性を示した。結果を表2に示す。

実施例 1 2

実施例9と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーの融点は358℃、結晶化温度は307℃、結晶化熱量は1.6J/g、溶融粘度は9 Pa・sであった。

また、このペレット100重量部に対し、タルク：松村産業(株)製クラウンタルクPP、平均粒径12.8μmを23.1重量部及びガラス繊維：日本電気硝子(株)製ECS03T-786H、繊維径10μm、長さ3mmのチョブドストランド30.8重量部を二軸押出機により配合混練し、ペレット形状の全芳香族ポリエステル組成物

を得た。この全芳香族ポリエステル組成物を140℃で3時間乾燥後、射出成形機を用いて実施例9と同様に成形品を射出成形したところ、成形性は良好で、成形品の割れは発生せず、良好な靱性特性を示した。結果を表2に示す。

実施例13

攪拌機、還流カラム、モノマー投入口、窒素導入口、減圧／流出ラインを備えた重合容器に、以下の原料モノマー、金属触媒、アシル化剤を仕込み、窒素置換を開始した。

(I) 4-ヒドロキシ安息香酸：1041 g (48モル%) (HBA)

(II) 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸：89 g (3モル%) (HNA)

(III) テレフタル酸：553 g (21.2モル%) (TA)

(IV) イソフタル酸：91 g (3.5モル%) (IA)

(V) 4,4'-ジヒドロキシビフェニル：710 g (24.3モル%) (BP)

酢酸カリウム触媒110mg

無水酢酸1644 g

原料を仕込んだ後、反応系の温度を140℃に上げ、140℃で1時間反応させた。その後、更に360℃まで5.5時間かけて昇温し、そこから20分かけて5 Torr (即ち667Pa) まで減圧にして、酢酸、過剰の無水酢酸、その他の低沸分を留出させながら溶融重合を行った。攪拌トルクが所定の値に達した後、窒素を導入して減圧状態から常圧を経て加圧状態にして、重合容器の下部からポリマーを排出した。

得られたポリマーの融点は354℃、結晶化温度は303℃、結晶化熱量は1.6J/g、溶融粘度は10Pa・sであった。

また、このペレット100重量部に対し、ガラス繊維66.7重量部を二軸押出機により配合混練し、ペレット形状の全芳香族ポリエステル組成物を得た。この全芳香族ポリエステル組成物を140℃で3時間乾燥後、射出成形機を用いて実施例9と同様に成形品を射出成形したところ、成形性は良好で、成形品の割れは発生せず、良好な靱性特性を示した。結果を表2に示す。

[0051] 比較例13～15

原料モノマーの種類、仕込み比率（モル％）を表2に示す通り、それぞれ比較例10、比較例11、比較例12として実施例9と同様にして重合した。得られた比較例13のポリマーの融点は338℃、結晶化温度は286℃、結晶化熱量は2.6J/g、溶融粘度は10Pa・sであった。得られた比較例14のポリマーの融点は335℃、結晶化温度は291℃、結晶化熱量は3.1J/g、溶融粘度は20Pa・sであった。得られた比較例15のポリマーの融点は356℃、結晶化温度は306℃、結晶化熱量は3.0J/g、溶融粘度は12Pa・sであった。

また、このペレット100重量部に対し、それぞれマイカを11.1、25.0、33.3重量部になるよう二軸押出機により配合混練し、ペレット形状の全芳香族ポリエステル組成物を得た後、実施例9と同様に成形品を射出成形し靱性（成形品の割れ）を評価した。これら結果を表2に示す。

何れの場合も成形品の割れが発生した。

[0052] 比較例16～17

比較例14と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーの融点は335℃、結晶化温度は291℃、結晶化熱量は3.1J/g、溶融粘度は20Pa・sであった。

また、このペレット100重量部に対し、それぞれ表2に示す通りの配合量を二軸押出機により配合混練し、ペレット形状の全芳香族ポリエステル組成物を得た後、実施例9と同様に成形品を射出成形し靱性（成形品の割れ）を評価した。これら結果を表2に示す。

何れの場合も成形品の割れが発生した。

[0053]

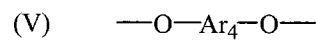
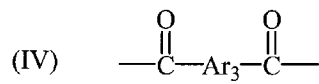
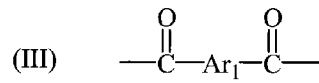
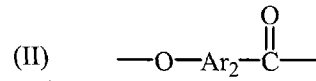
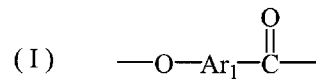
[表2]

		HBA	HNA	TA	IA	BP	APAP	マイカ(重量部)	タルク(重量部)	ガラス(重量部)	融点(°C)	結晶化温度(°C)	結晶化熱量(J/g)	溶解粘度(Pa·s)	成形品の割れ	HNA+IA
実施例	9	48	3	21.7	3	24.3		33.3			359	326	1.3	12	○	6
	10	57	3	15	5	20		11.1			322	282	1.0	16	○	8
	11	57	3	15	5	20		33.3			319	286	1.3	10	○	8
	12	48	3	21.7	3	24.3			23.1	30.8	356	333	0.5	22	○	6
	13	48	3	21.2	3.5	24.3				66.7	348	305	0.7	30	○	6.5
比較例	13	60		13.5	6.5	20		11.1			355	280	1.6	14	×	7
	14	60	5	17.5		12.5	5	25			338	307	1.5	30	×	5
	15	64	1	15.5	2	17.5		33.3			361	328	1.5	15	×	3
	16	60	5	17.5		12.5	5		23.1	30.8	336	313	0.9	45	×	5
	17	60	5	17.5		12.5	5			66.7	332	295	0.9	45	×	5

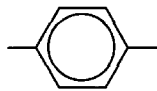
請求の範囲

- [請求項1] 必須の構成成分として下記一般式 (I), (II), (III), (IV) および (V) で表される構成単位からなり、全構成単位に対して (I) の構成単位が35～75モル%、(II) の構成単位が2～8モル%、(III) の構成単位が4.5～30.5モル%、(IV) の構成単位が2～8モル%、(V) の構成単位が12.5～32.5モル%、(II) + (IV) の構成単位が4～10モル%であることを特徴とする溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステル。

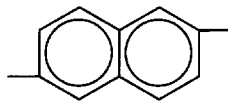
[化1]



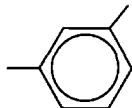
ここで、Ar₁ は



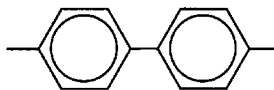
Ar₂ は



Ar₃ は



Ar₄ は



である。

[請求項2] 全芳香族ポリエステルの融点より10～40℃高い温度で、剪断速度1000 sec⁻¹における溶融粘度が1 × 10⁵ Pa・s以下である請求項1記載の全芳香族ポリエステル。

[請求項3] 融点が300～390℃である請求項1又は2記載の全芳香族ポリエステル。

[請求項4] 請求項1～3の何れか1項記載の全芳香族ポリエステル100重量部に

対し無機又は有機充填剤を120重量部以下配合してなるポリエステル樹脂組成物。

- [請求項5] 無機充填剤がガラス繊維、マイカ及びタルクから選ばれた1種又は2種以上であり、その配合量が全芳香族ポリエステル100重量部に対し20～80重量部である請求項4記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1～3の何れか1項記載の全芳香族ポリエステルもしくは請求項4又は5記載のポリエステル樹脂組成物を成形したポリエステル成形品。
- [請求項7] 成形品が、コネクタ、CPUソケット、リレースイッチ部品、ボビン、アクチュエータ、ノイズ低減フィルターケース又はOA機器の加熱定着ロールである請求項6記載のポリエステル成形品。
- [請求項8] 成形品が、ポリエステル繊維である請求項6記載のポリエステル成形品。
- [請求項9] 成形品が、ポリエステルフィルムである請求項6記載のポリエステル成形品。