

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5447440号
(P5447440)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 67/00 (2006.01) CO8L 67/00
CO8K 7/00 (2006.01) CO8K 7/00
HO1R 13/46 (2006.01) HO1R 13/46 3O1B

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2011-128109 (P2011-128109)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成23年6月8日(2011.6.8)		住友化学株式会社
(62) 分割の表示	特願2001-92319 (P2001-92319) の分割		東京都中央区新川二丁目27番1号
原出願日	平成13年3月28日(2001.3.28)	(74) 代理人	100113000
(65) 公開番号	特開2011-190461 (P2011-190461A)		弁理士 中山 亨
(43) 公開日	平成23年9月29日(2011.9.29)	(74) 代理人	100151909
審査請求日	平成23年6月16日(2011.6.16)		弁理士 坂元 徹
		(72) 発明者	永野 聡
			茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(72) 発明者	山内 宏泰
			茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		審査官	米村 耕一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ポリエステル樹脂組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

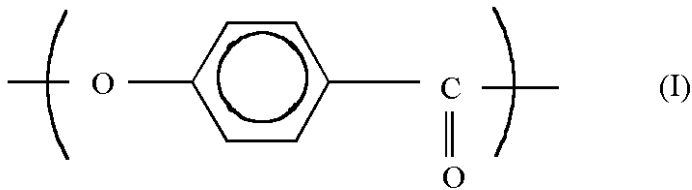
液晶ポリエステル樹脂100重量部に対し、繊維状無機充填材10～100重量部および板状無機充填材10～100重量部を配合することにより、 1000 sec^{-1} の剪断速度かつ流動温度+40の温度における見かけの熔融粘度が $10\sim100\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ である液晶ポリエステル樹脂組成物を製造する方法であって、液晶ポリエステル樹脂が、液晶ポリエステル樹脂(A)100重量部および液晶ポリエステル樹脂(B)10～150重量部からなり、液晶ポリエステル樹脂(A)の流動温度が $310\sim400$ であり、液晶ポリエステル樹脂(B)の流動温度が $270\sim370$ であり、かつ液晶ポリエステル樹脂(A)の流動温度は液晶ポリエステル樹脂(B)の流動温度より高く、その差が $10\sim60$ であり、液晶ポリエステル樹脂(A)および(B)が、それぞれ下記の構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)からなり、それぞれ構造単位(I)を少なくとも30モル%含み、(II)/(I)のモル比率が0.2以上1.0以下、(III)+(IV)/(II)のモル比率が0.9以上1.1以下、(IV)/(III)のモル比率が0より大きく1以下であって、液晶ポリエステル樹脂(A)の(IV)/(III)のモル比率()と、液晶ポリエステル樹脂(B)の(IV)/(III)のモル比率()との比であるモル比率()/モル比率()が0.1以上0.5以下であり、繊維状無機充填材がガラス繊維、ウォラストナイト、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウムウイスカから選ばれる少なくとも1種であり、板状無機充填材がマイカ、タルクから選ばれる少なくとも1種であり、繊維状無機充填材の平均繊維径が $0.1\sim$

10

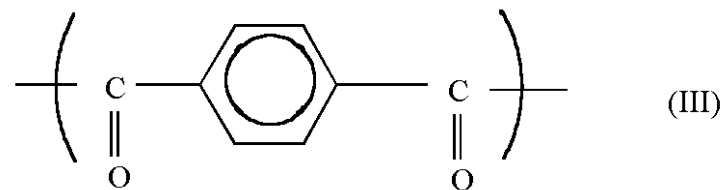
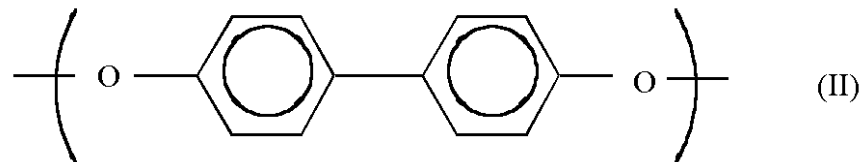
20

10 μm かつ数平均繊維長が 1 ~ 100 μm であり、板状無機充填材の平均粒径が 5 ~ 20 μm であり、繊維状無機充填材の配合量 (F) と板状無機充填材の配合量 (P) との比 (F/P) が、 $0 < F/P < 0.5$ または $1.6 < F/P < 10$ であることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

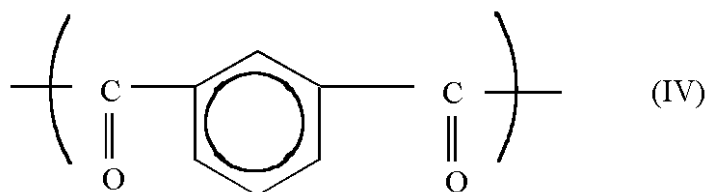
【化 1】



10



20



【請求項 2】

請求項 1 記載の製造方法により液晶ポリエステル樹脂組成物を得、この液晶ポリエステル樹脂組成物を成形することを特徴とする最小肉厚が 0.2 mm 以下である成形体の製造方法。

30

【請求項 3】

請求項 1 記載の製造方法により液晶ポリエステル樹脂組成物を得、この液晶ポリエステル樹脂組成物を成形することを特徴とする最小肉厚が 0.2 mm 以下であるコネクタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶ポリエステル樹脂組成物およびそれを用いた成形体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、優れた耐熱性を維持したまま、薄肉流動特性に優れ、低反り性を有する成形体を製造し得る液晶ポリエステル樹脂組成物およびそれを用いた成形体の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

液晶ポリエステルは、分子が剛直なため熔融状態でも絡み合いを起こさず液晶状態を有するポリドメインを形成し、成形時の剪断により分子鎖が樹脂の流動方向に著しく配向する挙動を示し、一般に熔融液晶型 (サーモトロピック液晶) ポリマーと呼ばれている。液晶ポリエステルは、この特異な挙動のため熔融流動性に優れ、分子構造によっては高い荷重たわみ温度、連続使用温度を有し、260 以上の熔融ハンダに浸漬しても変形や発泡が生じない。このため液晶ポリエステルに、ガラス繊維に代表される繊維状補強材やタル

50

クに代表される無機充填材などを充填した樹脂組成物は、薄肉部あるいは複雑な形状の電気・電子部品に好適な材料である。

【0003】

しかしながら、近年、製品の小型化、薄肉化が進み、電気・電子部品、とりわけコネクタ部品においては耐熱性、機械的特性や流動性を維持したまま、更なる低ソリ性が求められている。例えば、特許第3045065号公報には、液晶ポリエステル樹脂に数平均繊維長0.12～0.25mmのガラス繊維を充填してなる液晶ポリエステル樹脂組成物が開示されているが、数平均繊維長が長いガラス繊維を使用しているため、0.2mm以下の薄肉部を有する成形体を製造する際には、流動性が悪く、反り量が大きくなるという問題があった。また、特開2000-178443号公報には、液晶ポリマーに繊維状充填材及び粒状充填材を配合してなる液晶ポリマー組成物が開示されているが、液晶ポリマー組成物の熔融粘度が高いため、成形時の残留応力によるソリが発生し、ソリ低減効果が不十分となる、という問題があった。さらに、特開平10-219085号公報には、液晶ポリエステルに繊維状及び板状の無機充填材を配合比(繊維状/板状)1.7で配合した液晶ポリエステル樹脂組成物が開示されているが、流動性および成形体とした場合の反り量については、なお改善の余地が残されていた。従って、優れた耐熱性を維持したまま、流動性に優れ、低反り性を有する成形体を製造し得る樹脂組成物の開発が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第3045065号公報

【特許文献2】特開2000-178443号公報

【特許文献3】特開平10-219085号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、優れた耐熱性を維持したまま、薄肉流動性に優れ、低反り性を有する成形体を製造し得る液晶ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記したような問題点がない液晶ポリエステル樹脂組成物を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の流動温度を有する液晶ポリエステル樹脂に、特定の繊維状および板状の無機充填材を、特定の重量比で配合してなる液晶ポリエステル樹脂組成物が、優れた耐熱性を維持したまま、薄肉流動性に優れ、低反り性を有する成形体を製造し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、液晶ポリエステル樹脂100重量部に対し、繊維状無機充填材10～100重量部および板状無機充填材10～100重量部を配合することにより、 1000 sec^{-1} の剪断速度かつ流動温度+40の温度における見かけの熔融粘度が $10\sim100\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ である液晶ポリエステル樹脂組成物を製造する方法であって、液晶ポリエステル樹脂が、液晶ポリエステル樹脂(A)100重量部および液晶ポリエステル樹脂(B)10～150重量部からなり、液晶ポリエステル樹脂(A)の流動温度が $310\sim400$ であり、液晶ポリエステル樹脂(B)の流動温度が $270\sim370$ であり、かつ液晶ポリエステル樹脂(A)の流動温度は液晶ポリエステル樹脂(B)の流動温度より高く、その差が $10\sim60$ であり、液晶ポリエステル樹脂(A)および(B)が、それぞれ下記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)からなり、それぞれ構造単位(I)を少なくとも30モル%含み、(III)/(I)のモル比率が0.2以上1.0以下、(III)+(IV)/(II)のモル比率が0.9以上1.1以下、(IV)/(III)のモル比率が0より大きく1以下であって、液晶ポリエステル樹脂

(A)の(IV)/(III)のモル比率()と、液晶ポリエステル樹脂(B)の(IV)/(III)のモル比率()との比であるモル比率()/モル比率()が0.1以上0.5以下であり、繊維状無機充填材がガラス繊維、ウォラストナイト、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウムウイスカから選ばれる少なくとも1種であり、板状無機充填材がマイカ、タルクから選ばれる少なくとも1種であり、繊維状無機充填材の平均繊維径が0.1~10 μ mかつ数平均繊維長が1~100 μ mであり、板状無機充填材の平均粒径が5~20 μ mであり、繊維状無機充填材の配合量(F)と板状無機充填材の配合量(P)との比(F/P)が、 $0 < F/P < 0.5$ または $1.6 < F/P < 10$ であることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

10

【0008】

本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物を用いることにより、耐熱性を維持したまま、薄肉流動性に優れ、低反り性を有する成形体を得ることが可能となる。よって、従来よりも容易に0.2mm以下の薄肉部を持つ超薄肉成形品、とりわけコネクタを効率よく製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】コネクタ金型の斜視図

【発明を実施するための形態】

【0010】

20

本発明で使用される液晶ポリエステル樹脂は、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あり、(1)1種または2種以上の芳香族ヒドロキシカルボン酸からなるもの、(2)芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの、(3)芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および芳香族ジオールの組み合わせからなるもの、(4)ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させたもの、等が挙げられ、400以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよび芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体を使用されることもある。

【0011】

30

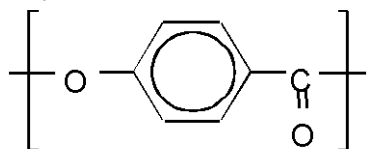
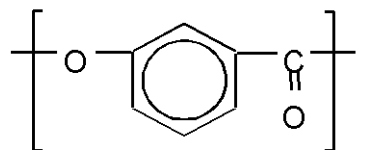
該液晶ポリエステルの繰り返し構造単位としては下記のを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0012】

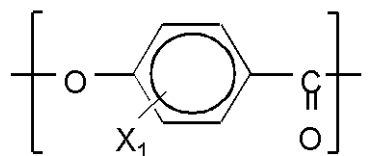
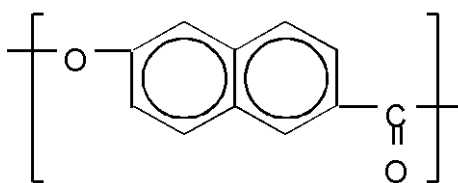
芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：

【0013】

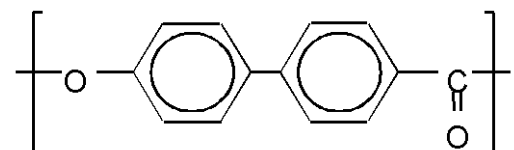
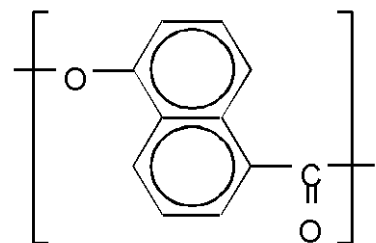
【化 1】

A₁

10

(X₁ : ハロゲン, アルキル)A₂

20



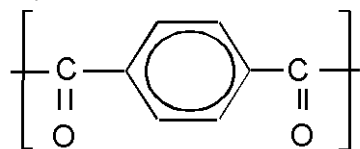
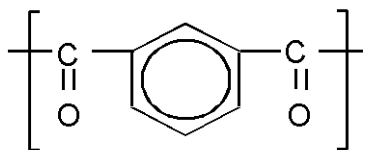
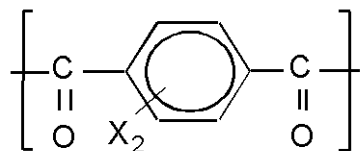
30

【 0 0 1 4 】

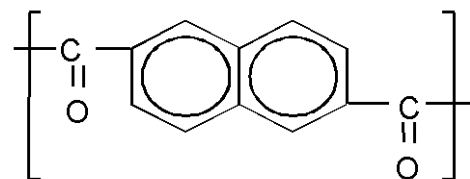
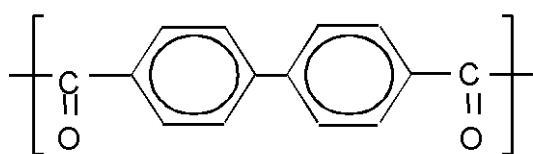
芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：

【 0 0 1 5 】

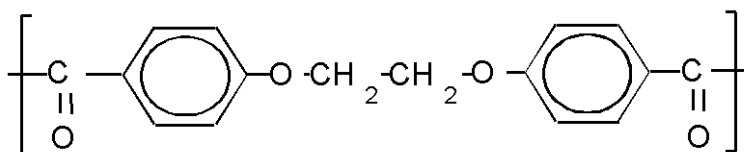
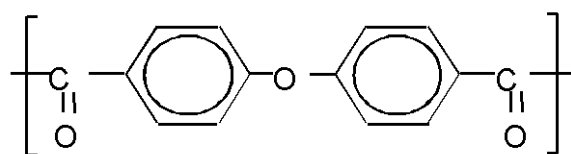
【化 2】

B₁B₂(X₂ : ハロゲン, アルキル, アリル)

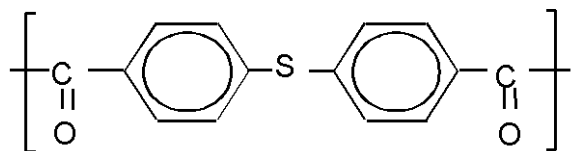
10

B₃

20



30



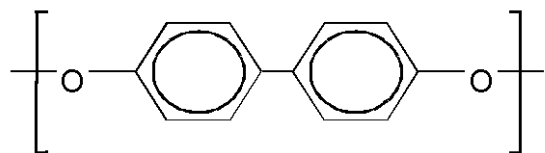
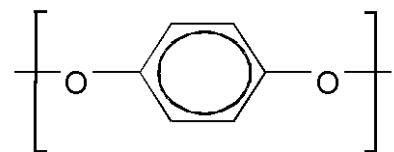
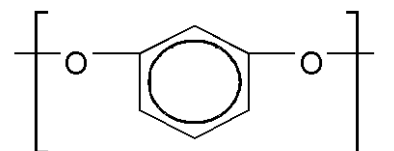
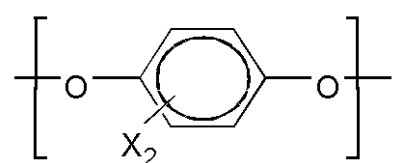
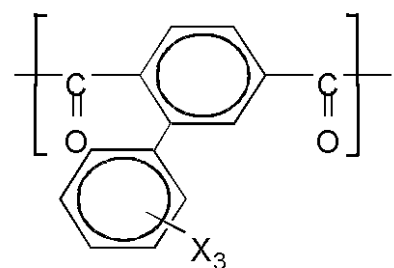
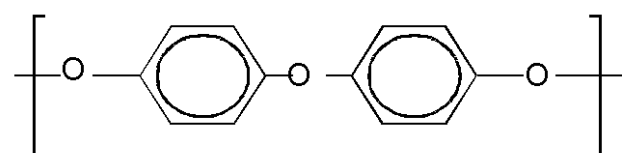
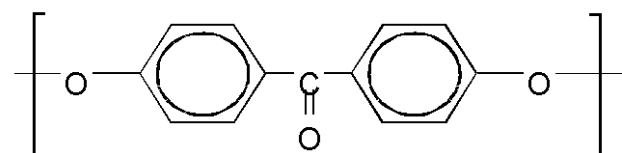
【 0 0 1 6 】

芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位：

【 0 0 1 7 】

40

【化 3】

 C_1  C_2  C_3  $(\text{X}_2 : \text{ハロゲン, アルキル, アリル})$  $(\text{X}_3 : \text{H, ハロゲン, アルキル})$ 

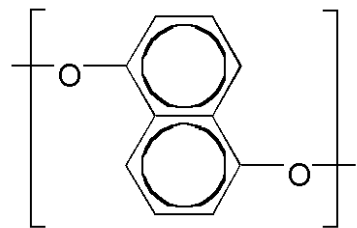
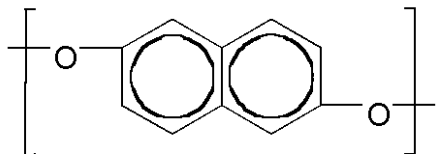
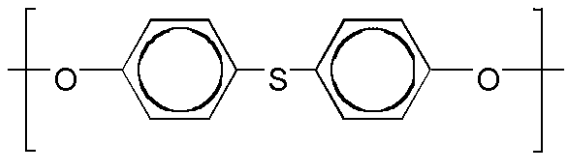
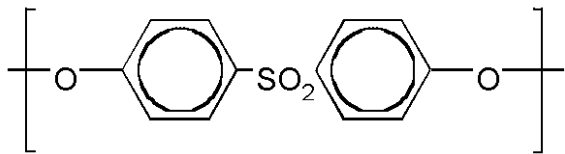
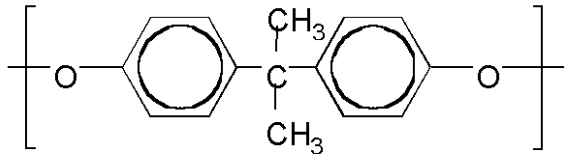
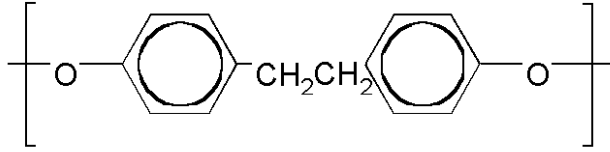
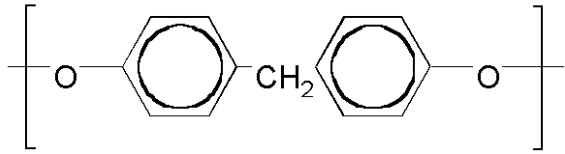
【 0 0 1 8 】

10

20

30

【化 4】



10

20

30

【 0 0 1 9 】

ここで、式中、 X_1 はハロゲン原子、アルキル基を表し、 X_2 はハロゲン原子、アルキル基、アリル基を表し、 X_3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。アルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基などの直鎖脂肪族基、*t*-ブチル基などの分岐脂肪族基が挙げられる。アリール基としては、炭素数6～20のアリール基が挙げられ、例えば、ベンゼン基、ナフタレン基などが挙げられる。

40

【 0 0 2 0 】

耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから、本発明で使用する液晶ポリエステルは、前記(A₁)で表される繰返し構造単位を少なくとも30モル%含むものである。具体的には、繰返し構造単位の組み合わせとしては、下記(a)～(f)のものが挙げられる。

50

(a) : (A₁)、(B₁)、(C₁)、または(A₁)、(B₁)と(B₂)の混合物、(C₁)。

(b) : (A₁)、(A₂)。

(c) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、A₁の一部をA₂で置きかえたもの。

(d) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、B₁の一部をB₃で置きかえたもの。

(e) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、C₁の一部をC₃で置きかえたもの。

(f) : (b)の構造単位の組み合わせのものに、B₁とC₂の構造単位を加えたもの。

10

【0021】

本発明で用いる液晶ポリエステル樹脂の製造方法は、公知の方法を採用することができる。例えば、上記(a)、(b)の液晶ポリエステル樹脂の製造方法については、特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報等に記載されている。

【0022】

本発明で使用される液晶ポリエステル樹脂は、流動温度が270～400である液晶ポリエステル樹脂であり、流動温度が280～380である液晶ポリエステル樹脂であることが好ましい。液晶ポリエステルの流動温度が270未満である場合、耐熱性が不十分となる。また、流動温度が400より大きい場合、液晶ポリエステルの熱分解等により成形加工が困難となり良好な成形品を得ることができない。

20

【0023】

また、本発明で使用される液晶ポリエステル樹脂は、流動温度が310～400である液晶ポリエステル樹脂(A)と、流動温度が270～370である液晶ポリエステル樹脂(B)との混合物であってもよい。この場合、液晶ポリエステル樹脂(A)の流動温度は液晶ポリエステル樹脂(B)の流動温度よりも高く、液晶ポリエステル樹脂(A)の流動温度と液晶ポリエステル樹脂(B)の流動温度との差が10～60が好ましく、20～60であることがより好ましい。流動温度の差が10未満である場合、目的とする低ソリ性、薄肉流動性などの改良効果が得られない傾向がある。また、流動温度の差が60より大きい場合、液晶ポリエステル樹脂(B)の熱分解等により成形加工が困難となり良好な成形品を得ることができなくなる傾向がある。

30

【0024】

上述の液晶ポリエステル樹脂(A)と液晶ポリエステル樹脂(B)とを混合して用いる場合、液晶ポリエステル樹脂(A)および(B)が、それぞれ前記の構造単位(I)、(II)、(III)、および(IV)からなり、それぞれ(II)/(I)のモル比率が0.2以上1.0以下であることが好ましく、(III)+(IV)/(II)のモル比率が0.9以上1.1以下であることが好ましく、(IV)/(III)のモル比率が0より大きく1以下であることが好ましく、液晶ポリエステル(A)の(IV)/(III)のモル比率()と、液晶ポリエステル(B)の(IV)/(III)のモル比率()との比、モル比率()/モル比率()が0.1以上0.5以下であることが好ましい。

40

【0025】

上述の液晶ポリエステル樹脂(A)と液晶ポリエステル樹脂(B)とを混合して用いる場合、その配合比率は、液晶ポリエステル(A)100重量部に対し、液晶ポリエステル(B)10～150重量部であることが好ましく、より好ましくは10～100重量部である。液晶ポリエステル(B)の配合比率が10重量部未満の場合、目的とする低ソリ性、薄肉流動性などの改良効果が得られない傾向があり、また、液晶ポリエステル(B)の配合比率が150重量部よりも大きい場合、耐熱性が低下したり、機械物性が低下する傾向がある。

【0026】

本発明で用いられる繊維状の無機充填材は、平均繊維径が0.1～10μmであり、好

50

ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。平均繊維径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満である場合、目的とする低反り性と耐熱性の向上効果が不十分となる。また、平均繊維径が $10 \mu\text{m}$ より大きい場合、流動性と低反り性の向上効果が不十分となる。また、数平均繊維長は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $5 \sim 90 \mu\text{m}$ である。数平均繊維長が $1 \mu\text{m}$ 未満である場合、目的とする耐熱性、力学的強度の向上効果が不十分となる。また、平均繊維長が $100 \mu\text{m}$ より大きい場合、低ソリ性の向上効果が低下し、成形品の外観、成形品中での均一分散性が悪くなる。

【0027】

繊維状の無機充填材としては、例えば、ガラス繊維、ウォラストナイト、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウムウイスカ、シリカアルミナ繊維、アルミナ繊維、炭素繊維などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中で、ガラス繊維、ウォラストナイト、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウムウイスカが好ましく使用される。これらは、単独で用いても、2種以上を同時に用いてもよい。

10

【0028】

本発明で用いられる板状の無機充填材とは、化学結合によって平面層状の結晶構造を持ち、各層間は弱いファンデルワールス力で結合しているため、へき開が生じやすく、粉砕時に粒子が板状になる無機物である。ここで、板状とは、長径と厚みとの比が2以上であることを意味する。

【0029】

本発明で使用される板状の無機充填材の平均粒径は、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $10 \sim 20 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 未満の場合、目的とする低反り性、耐熱性の向上効果が不十分となる。また、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ より大きい場合、成形品の外観、成形品中での均一分散性などの問題が生じる。

20

【0030】

板状の無機充填材としては、例えば、タルク、マイカ、カオリンクレー、ドロマイトなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中で、タルク、マイカが好ましく使用される。これらは、単独で用いても、2種以上を同時に使用してもよい。

【0031】

繊維状の無機充填材の配合割合は、液晶ポリエステル樹脂100重量部に対し、 $10 \sim 100$ 重量部であり、好ましくは $10 \sim 70$ 重量部である。また、板状の無機充填材の配合割合は、液晶ポリエステル100重量部に対し、 $10 \sim 100$ 重量部であり、好ましくは $10 \sim 70$ 重量部である。繊維状または板状の無機充填材の配合割合が10重量部未満の場合、薄肉流動性の改良効果はあるものの、低反り性と耐熱性の向上効果が不十分となる。また、繊維状または板状の無機充填材の配合割合が100重量部よりも多い場合は、薄肉流動性の改良効果が不十分となるうえ、成形機のシリンダーや金型の磨耗が大きくなる。

30

【0032】

該繊維状無機充填材の配合量(F)と該板状無機充填材の配合量(P)との比(F/P)は $0 < F/P < 0.5$ 、もしくは $1.6 < F/P < 10$ であり、好ましくは $0.1 < F/P < 0.5$ 、もしくは $1.6 < F/P < 6$ である。該繊維状無機充填材の配合量(F)と該板状無機充填材の配合量(P)との比(F/P)が $0.5 < F/P < 1.6$ である場合、および $F/P = 10$ である場合、低ソリ性と熔融粘度の安定性とのバランスが悪くなる。

40

【0033】

本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物において、下記に定義される流動温度+40の温度における剪断速度が $1000 \text{ s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}^{-1}$ の見かけの熔融粘度が $10 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}$ であり、 $10 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}$ であることが好ましく、 $10 \sim 30 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}$ であることがより好ましい。 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}$ よりも見かけの熔融粘度が高い場合、薄肉流動性が悪くなり、ショートショット不良や金型内のコアピン破損のおそれがある。また、 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}$ よりも見かけの熔融粘度が低い場合、バリ不良などの問題が生じる。こ

50

こで、流動温度は、内径 1 mm、長さ 10 mm のノズルを持つ毛細管レオメータを用い、 100 kg/cm^2 の荷重下において、4 / 分の昇温速度で加熱溶融体をノズルから押し出すときに、溶融粘度が $4800\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を示す温度を意味する。

【0034】

なお、本発明で用いられる液晶ポリエステル樹脂組成物に対して、本発明の目的を損なわない範囲でガラスビーズなどの無機充填材；フッ素樹脂、金属石鹸類などの離型改良剤；染料、顔料などの着色剤；酸化防止剤；熱安定剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；界面活性剤などの通常の添加剤を添加してもよい。また、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸金属塩、フルオロカーボン系界面活性剤等の外部滑剤効果を有するものを添加してもよい。

10

【0035】

さらに、少量の熱可塑性樹脂、たとえば、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル及びその変性物、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドなど、あるいは少量の熱硬化性樹脂、たとえば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などを添加してもよい。

【0036】

本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物を得るための原料成分の配合手段は特に限定されない。液晶ポリエステル、繊維状および板状の無機充填材、さらに必要に応じて無機充填材、離型改良剤、熱安定剤などの各成分を各々別々に溶融混合機に供給するか、またはこれらの原料成分を乳鉢、ヘンシェルミキサー、ボールミル、リボンブレンダーなどを利用して予備混合してから溶融混合機に供給してもよい。また、液晶ポリエステルと繊維状無機充填材、液晶ポリエステルと板状無機充填材とを別個に溶融混合機に供給してペレット化し、ペレット状態で両者を混合して、所定の配合量とすることもできる。

20

【0037】

本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物を用いることにより、優れた耐熱性を維持したまま、優れた薄肉流動性および低反り性を有する成形体を製造することが可能となり、従来より容易に肉厚が 0.2 mm 以下の超薄肉成形品を製造することが可能となる。このようにして得られる超薄肉成形品は、反り量が 0.05 mm 未満の低反り性を有する成形体である。

30

【0038】

よって、本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物は、コネクタ、ソケット、リレー部品、コイルボビン、光ピックアップ、発振子、プリント配線板、コンピュータ関連部品等の電気・電子部品；VTR、テレビ、アイロン、エアコン、ステレオ、掃除機、冷蔵庫、炊飯器、照明器具等の家庭電気製品部品；ランプリフレクター、ランプホルダー等の照明器具部品；コンパクトディスク、レーザーディスク、スピーカー等の音響製品部品；光ケーブル用フェルル、電話機部品、ファクシミリ部品、モデム等の通信機器部品；分離爪、ヒータホルダー等の複写機、印刷機関連部品；インペラー、ファン歯車、ギヤ、軸受け、モーター部品及びケース等の機械部品；自動車用機構部品、エンジン部品、エンジンルーム内部品、電装部品、内装部品等の自動車部品、マイクロ波調理用鍋、耐熱食器等の調理用器具；床材、壁材などの断熱、防音用材料、梁、柱などの支持材料、屋根材等の建築資材、または土木建築用材料；航空機、宇宙機、宇宙機器用部品；原子炉等の放射線施設部材、海洋施設部材、洗浄用治具、光学機器部品、バルブ類、パイプ類、ノズル類、フィルター類、膜、医療用機器部品及び医療用材料、センサー類部品、サニタリー備品、スポーツ用品、レジャー用品などに好適に用いられる。

40

【実施例】

【0039】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。なお、実施例中の物性は以下の方法により測定した。

【0040】

50

(1) 成形収縮率、異方性比

1 辺がフィルムゲートで、各辺 6 4 mm、厚み 3 mm の平板試験片金型を用いて試験片を作成し、成形品の各辺の長さをマイクロメーターで測定した。この測定値と常温時の金型寸法との差を金型寸法で除することにより各辺の成形収縮率を求め、樹脂の流動方向の 2 辺についての平均値を流動方向の成形収縮率 (M D)、樹脂の流動方向と直行する 2 辺についての平均値を直角方向の成形収縮率 (T D) とした。また、流動方向の成形収縮率 (M D) を直角方向の成形収縮率 (T D) で除することにより異方性比 (M D / T D) を求めた。ここで、異方性比は 1 に近いほど異方性が小さいことを示している。

【 0 0 4 1 】

(2) 引張強度

A S T M 4 号引張ダンベルを用いて、A S T M D 6 3 8 に準拠して測定した。

【 0 0 4 2 】

(3) 曲げ弾性率

幅 1 2 . 7 mm、長さ 1 2 7 mm、厚さ 6 . 4 mm の棒状試験片を用いて、A S T M D 7 9 0 に準拠して測定した。

【 0 0 4 3 】

(4) 荷重たわみ温度 (T D U L)

幅 6 . 4 mm、長さ 1 2 7 mm、厚さ 1 2 . 7 mm の棒状試験片を用いて、A S T M D 6 4 8 に準拠し、荷重 1 . 8 2 M P a、昇温速度 2 / m i n で測定した。

【 0 0 4 4 】

(5) 流動温度

内径 1 mm、長さ 1 0 mm のノズルを持つ毛細管レオメータ (島津製作所製 C F T - 5 0 0 型) を用い、測定サンプルを 2 g 秤量して装置にセットし、1 0 0 k g / c m ² の荷重下において、4 / 分の昇温速度で 2 8 0 から昇温しながら熔融粘度を測定した。熔融粘度が 4 8 0 0 P a · s を示す温度を記録し流動温度とした。

【 0 0 4 5 】

(6) 熔融粘度

内径 0 . 5 mm、長さ 1 0 mm のノズルを持つ毛細管レオメータ (東洋精機製作所製キャピログラフ 1 B) を用い、所定の温度に設定後、測定サンプルを 8 g 秤量して装置にセットし、剪断速度 1 0 0 0 s e c ⁻¹ における熔融粘度を測定した。

【 0 0 4 6 】

(7) 反り量

図 1 に示すコネクター金型を用い (端子部肉厚 0 . 1 5 mm)、射出成形機 (日精樹脂工業 (株) 製 U H - 1 0 0 0 型) で射出速度 2 0 0 mm / s e c、保持圧力 5 0 M P a の条件で試料を成形した。取り出した成形品を定盤において、ゲート側から反ゲート側まで 1 mm ごとに定盤からの高さをマイクロメーターで測定、ゲート側の位置を基準面として、各測定値の基準面からの変位を求めた。これを、最小自乗法プログラムによりソリ形状を求め、その最大値を各成形品のソリ量とし、5 個の成形品の平均値をもって反り量とした。

【 0 0 4 7 】

実施例 1

液晶ポリエステル樹脂として、パラヒドロキシ安息香酸 : 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニル : テレフタル酸 : イソフタル酸のモル比が 6 0 : 2 0 : 1 5 : 5 であり、前述の方法で定義された流動温度が 3 2 1 である L C P 1 と、パラヒドロキシ安息香酸 : 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニル : テレフタル酸 : イソフタル酸のモル比が 6 0 : 2 0 : 1 2 : 8 であり、前述の方法で定義された流動温度が 2 9 0 である L C P 2 とを 6 0 / 4 0 の比率で混合したものをを用い、これに、繊維状無機充填材として、G F 1 (ガラス繊維 : セントラル硝子 (株) 製 E F D E 5 0 - 0 1、数平均繊維長 5 0 μ m、数平均繊維径 6 μ m)、板状無機充填材として、タルク 1 (タルク : 日本タルク (株) 製 X - 5 0、平均粒径 1 4 . 5 μ m) とを表 1 に示す組成でヘンシェルミキサーで混合後、二軸押し出し機 (

10

20

30

40

50

池貝鉄工（株）製PCM-30型）を用いて、シリンダー温度330 で造粒し、液晶ポリエステル樹脂組成物を得た。

【0048】

これらの液晶ポリエステル樹脂組成物を120 で12時間乾燥後、射出成形機（日精樹脂工業（株）製PS40E5ASE型）を用いて、シリンダー温度350 、金型温度130 で64mm×64mm×3mm平板試験片、ASTM4号引張ダンベル、棒状試験片、JIS K7113（1/2）号試験片、およびコネクターを成形した。これらの試験片を用い、成形収縮率および異方性比、引張強度、曲げ弾性率、TDUL、およびソリ量の測定を行った。結果を表1に示す。

【0049】

比較例1、2

液晶ポリエステルとしてLCP1、繊維状無機充填材としてGF3（ガラス繊維：セントラル硝子（株）製EFH75-01、数平均繊維長75μm、数平均繊維径11μm）、また板状無機充填材を含まない樹脂組成物（比較例1）、および液晶ポリエステルとしてLCP1、板状無機充填材にタルク1、また繊維状無機充填材を含まない樹脂組成物（比較例2）を用いた以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、測定を行った。結果を表1に示す。

【0050】

実施例2、3

繊維状無機充填材として、GF1に替えてウスカ1（ホウ酸アルミニウムウスカ：四国化成工業（株）製アルボレックスY、数平均繊維長20μm、数平均繊維径0.7μm）を用いたもの（実施例2）、繊維状無機充填材としてGF1に替えてGF2（ガラス繊維：セントラル硝子（株）製EFDE90-01、数平均繊維長90μm、数平均繊維径6μm）を用いたもの（実施例3）について、実施例1と同様にして試験片を作製し、測定を行った。結果を表1に示す。

【0051】

比較例3

液晶ポリエステル樹脂としてLCP1、繊維状無機充填材としてGF2、板状無機充填材にタルク2（タルク：日本タルク（株）製Sタルク、平均粒径10μm）に代えた（繊維状無機充填材/板状無機充填材との比=1.5）以外は、実施例1と同様にして試験片を作製し、測定を行なった。結果を表1に示す。

【0052】

比較例4

繊維状無機充填材としてGF4（ガラス繊維：旭ガラスファイバー（株）製CS03JAPX-1、数平均繊維長3mm、数平均繊維径10μm）、板状無機充填材としてタルク1を用いた以外は、実施例1と同様にして試験片を作製し、測定を行なった。結果を表1に示す。

【0053】

比較例5

液晶ポリエステル樹脂として、パラヒドロキシ安息香酸：4,4'-ジヒドロキシジフェニル：ハイドロキノン：テレフタル酸：イソフタル酸のモル比が40：6.9：23.1：16.4：13.6であり、前述の方法で定義された流動温度が308 であるLCP3を用い、繊維状無機充填材としてGF2、板状無機充填材としてタルク1を用いた以外は、実施例1と同様にして試験片を作製し、測定を行なった。結果を表1に示す。

【0054】

実施例1は、比較例1と比較して、異方性が強い（異方性比が小さい）にもかかわらずソリ量が小さく、優れた力学特性、耐熱性を有することがわかる。一方、比較例1はソリ量が0.05mmとなり、実用に耐えない。また、比較例2は実施例1と同様、異方性を有するが、強度が低く、ソリ量測定のためのコネクターが成形できず、実用に耐えない。実施例2、3は、実施例1と同様、優れた低ソリ性、力学特性、耐熱性を有する。比較例

10

20

30

40

50

3 は、ソリ量が 0 . 0 5 mm となり、実用に耐えない。比較例 4 は、ソリ量が 0 . 0 6 mm となり、実用に耐えない。比較例 5 は、ソリ量が 0 . 0 5 mm となり、実用に耐えない。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

		単位	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5
液晶ポリエステル	LCP1	重量部	60	60	60	100	100	100	60	－
	LCP2	重量部	40	40	40	－	－	－	40	－
	LCP3	重量部	－	－	－	－	－	－	－	100
繊維状無機充填材	GF1	重量部	17	－	－	－	－	－	－	－
	GF2	重量部	－	－	45	－	－	60	－	45
	GF3	重量部	－	－	－	67	－	－	－	－
	GF4	重量部	－	－	－	－	－	－	34	－
	ウイカ1	重量部	－	17	－	－	－	－	－	－
板状無機充填材	タルク1	重量部	50	50	22	－	82	－	20	22
	タルク2	重量部	－	－	－	－	－	40	－	－
繊維状無機充填材 /板状無機充填材の比		－	0.34	0.34	2.1	∞	0	1.5	1.7	2.1
成形収縮率	MD	%	0.20	0.11	0.15	0.18	0.20	0.22	0.11	0.10
	TD	%	0.65	0.67	0.88	1.16	0.65	0.66	0.63	0.73
異方性比	MD/TD	－	0.31	0.16	0.17	0.16	0.31	0.33	0.17	0.14
引張強度		MPa	103	114	138	147	98	126	134	148
曲げ弾性率		GPa	11.5	12.2	12.9	12.5	10.4	13.5	12.1	13.3
TDUL		℃	253	251	267	279	266	284	270	219
流動温度		℃	303	305	306	320	319	320	308	308
熔融粘度		Pa・s	27.7	24.7	22.9	33.2	38.2	49.1	53.2	115.1
(熔融粘度の測定温度)		℃	(343)	(345)	(346)	(360)	(359)	(360)	(348)	(348)
ソリ量		mm	0.01	0.01	0.03	0.05	測定 不可	0.05	0.06	0.05

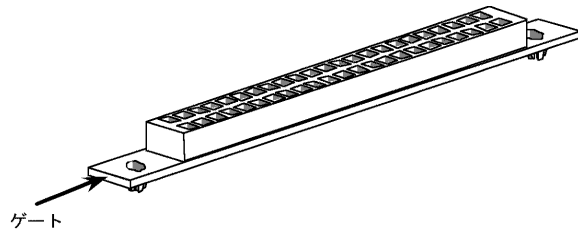
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-219085(JP,A)
特開平11-307387(JP,A)
特開平03-140221(JP,A)
特開平11-060925(JP,A)
特開2000-178443(JP,A)
特開平04-076049(JP,A)
特開2000-080290(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K	3/00 - 13/08
C08L	1/00 - 101/14