(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B1)　(11)特許番号
特許第6231243号
(P6231243)
(45)発行日　平成29年11月15日(2017.11.15)　(24)登録日　平成29年10月27日(2017.10.27)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 101/12	(2006.01)	C08L	101/12
C08K 3/04	(2006.01)	C08K	3/04
C08K 7/02	(2006.01)	C08K	7/02

請求項の数 4　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2017-143459(P2017-143459)
(22)出願日　平成29年7月25日(2017.7.25)
審査請求日　平成29年8月3日(2017.8.3)
(31)優先権主張番号　特願2016-179653(P2016-179653)
(32)優先日　平成28年9月14日(2016.9.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100106909
弁理士　棚井　澄雄
(74)代理人　100196058
弁理士　佐藤　彰雄
(74)代理人　100126664
弁理士　鈴木　慎吾
(74)代理人　100153763
弁理士　加藤　広之
(72)発明者　杉山　貴之
茨城県つくば市北原６番　住友化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液晶性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

液晶性樹脂と、フィラーと、カーボンブラックとを含有する液晶性樹脂組成物であって、

前記フィラーの含有量は、前記液晶性樹脂１００質量部に対して５質量部以上１００質量部以下であり、

前記カーボンブラックの含有量は、前記液晶性樹脂１００質量部に対して０．１質量部以上５質量部以下であり、

前記カーボンブラックに含まれる、下記表１に記載する８物質の合計の含有量は、２．５ｐｐｍ未満であることを特徴とする液晶性樹脂組成物。

【表１】

物質名	CAS 番号
Benzo(a)anthracene	56-55-3
Benzo(a)pyrene	50-32-8
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2
Benzo(k)fluoranthene	207-08-9
Chrysene	218-01-9
Dibenzo(a,h)anthracene	53-70-3
Benzo(e)pyrene	192-97-2
Benzo(j)fluoranthene	205-82-3

【請求項２】
前記フィラーが、ガラス繊維及び板状無機充填剤からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項１に記載の液晶性樹脂組成物。
【請求項３】
前記板状無機充填剤が、タルク又はマイカである請求項２に記載の液晶性樹脂組成物。
【請求項４】
前記板状無機充填剤が、マイカである請求項２に記載の液晶性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、液晶性樹脂組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、電子・電気製品の小型化・軽薄化に伴い、それに用いられるコネクターには狭ピッチ化が求められる。このため、成形材料として、溶融流動性や耐熱性、機械的性質に優れる液晶性樹脂が好ましく用いられている。液晶性樹脂は、成形時に分子鎖が流動方向に配向し易く、流動方向とその垂直方向とで成形収縮率や機械的性質に異方性が生じ易いため、これを低減するため、繊維状や板状の充填材を配合して用いられることが多い。
また、液晶性樹脂は、耐熱性に優れることから、高温下で用いられることが多い。その際、変色防止の目的で、また意匠性付与の目的で、黒色に着色して用いられることがある。例えば、特許文献１には、液晶ポリエステルに、繊維状及び／又は板状の充填材と、黒色化剤として平均粒径が５～２０ｎｍのカーボンブラックとを配合してなる組成物が開示されている。特許文献２には、液晶ポリエステルと、板状充填材と、数平均粒径が２０ｎｍを超え４５ｎｍ以下であるカーボンブラックとを含む組成物が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２００１－２７９０６６号公報
【特許文献２】特開２０１１－１５７４２２号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
従来のカーボンブラックを配合した液晶性樹脂組成物においては、溶融粘度が低下するという課題があった。
本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、溶融粘度の低下を抑制することができる液晶性樹脂組成物を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本発明は、下記の［１］～［４］を提供する。
［１］液晶性樹脂と、フィラーと、カーボンブラックとを含有する液晶性樹脂組成物であって、前記フィラーの含有量は、前記液晶性樹脂１００質量部に対して５質量部以上１００質量部以下であり、前記カーボンブラックの含有量は、前記液晶性樹脂１００質量部に対して０．１質量部以上５質量部以下であり、前記カーボンブラックに含まれる、下記表１に記載する８物質の合計の含有量は、２．５ｐｐｍ未満であることを特徴とする液晶性樹脂組成物。
【０００６】

【表１】

物質名	CAS 番号
Benzo(a)anthracene	56-55-3
Benzo(a)pyrene	50-32-8
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2
Benzo(k)fluoranthene	207-08-9
Chrysene	218-01-9
Dibenzo(a,h)anthracene	53-70-3
Benzo(e)pyrene	192-97-2
Benzo(j)fluoranthene	205-82-3

［２］前記フィラーが、ガラス繊維及び板状無機充填剤からなる群から選ばれる少なくとも一種である［１］に記載の液晶性樹脂組成物。

［３］前記板状無機充填剤が、タルク又はマイカである［２］に記載の液晶性樹脂組成物。

［４］前記板状無機充填剤が、マイカである［２］に記載の液晶性樹脂組成物。

【発明の効果】

【０００７】

本発明によれば、溶融粘度の低下を抑制することができる液晶性樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

＜液晶性樹脂組成物＞

本発明は、液晶性樹脂と、フィラーと、カーボンブラックとを含有する液晶性樹脂組成物である。

以下、本発明を構成する各成分について説明する。

【０００９】

≪液晶性樹脂≫

液晶性樹脂は、溶融状態で液晶性を示す樹脂であり、液晶ポリエステルであることが好ましい。

液晶ポリエステルは、溶融状態で液晶性を示す液晶ポリエステルであり、４５０℃以下の温度で溶融するものであることが好ましい。なお、液晶ポリエステルは、液晶ポリエステルアミドであってもよいし、液晶ポリエステルエーテルであってもよいし、液晶ポリエステルカーボネートであってもよいし、液晶ポリエステルイミドであってもよい。液晶ポリエステルは、原料モノマーとして芳香族化合物のみを用いてなる全芳香族液晶ポリエステルであることが好ましい。

【００１０】

液晶ポリエステルの典型的な例としては、芳香族ヒドロキシカルボン酸と芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物とを重合（重縮合）させてなるもの、複数種の芳香族ヒドロキシカルボン酸を重合させてなるもの、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物とを重合させてなるもの、及びポリエチレンテレフタレート等のポリエステルと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを重合させてなるものが挙げられる。ここで、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンは、それぞれ独立に、その一部又は全部に代えて、その重合可能な誘導体が用いられてもよい。

【００１１】

芳香族ヒドロキシカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸のようなカルボキシル基を有する化合物の重合可能な誘導体の例としては、カルボキシル基をアルコキシカルボニル基又は

アリールオキシカルボニル基に変換してなるもの（エステル）、カルボキシル基をハロホルミル基に変換してなるもの（酸ハロゲン化物）、及びカルボキシル基をアシルオキシカルボニル基に変換してなるもの（酸無水物）が挙げられる。芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシアミンのようなヒドロキシル基を有する化合物の重合可能な誘導体の例としては、ヒドロキシル基をアシル化してアシルオキシル基に変換してなるもの（アシル化物）が挙げられる。芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンのようなアミノ基を有する化合物の重合可能な誘導体の例としては、アミノ基をアシル化してアシルアミノ基に変換してなるもの（アシル化物）が挙げられる。

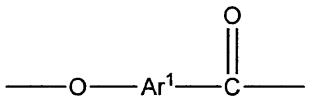
【００１２】

液晶ポリエステルは、下記式（１）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（１）」ということがある。）を有することが好ましく、繰返し単位（１）と、下記式（２）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（２）」ということがある。）と、下記式（３）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（３）」ということがある。）とを有することがより好ましい。

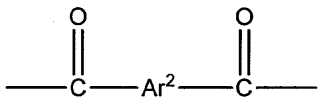
【００１３】

【化１】

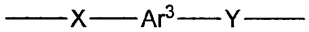
（１）



（２）



（３）

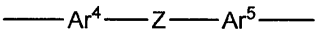


（Ar^1は、フェニレン基、ナフチレン基又はビフェニリレン基を表す。Ar^2及びAr^3は、それぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニリレン基又は下記式（４）で表される基を表す。Ｘ及びＹは、それぞれ独立に、酸素原子又はイミノ基（－ＮＨ－）を表す。Ar^1、Ar^2又はAr^3で表される前記基にある水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。）

【００１４】

【化２】

（４）



（Ar^4及びAr^5は、それぞれ独立に、フェニレン基又はナフチレン基を表す。Ｚは、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基又はアルキリデン基を表す。）

【００１５】

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。前記アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－オクチル基及びｎ－デシル基が挙げられ、その炭素数は、通常１～１０である。前記アリール基の例としては、フェニル基、ｏ－トリル基、ｍ－トリル基、ｐ－トリル基、１－ナフチル基及び２－ナフチル基が挙げられ、その炭素数は、通常６～２０である。前記水素原子がこれらの基で置換されている場合、その数は、Ar^1、Ar^2又はAr^3で表される前記基毎に、それぞれ独立に、通常２個以下であり、好まし

くは１個以下である。

【００１６】

前記アルキリデン基の例としては、メチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、ｎ－ブチリデン基及び２－エチルヘキシリデン基が挙げられ、その炭素数は通常１以上１０以下である。

【００１７】

繰返し単位（１）は、所定の芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し単位である。繰返し単位（１）としては、Ar^1がｐ－フェニレン基であるもの（ｐ－ヒドロキシ安息香酸に由来する繰返し単位）、及びAr^1が２，６－ナフチレン基であるもの（６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸に由来する繰返し単位）が好ましい。

【００１８】

繰返し単位（２）は、所定の芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し単位である。繰返し単位（２）としては、Ar^2がｐ－フェニレン基であるもの（テレフタル酸に由来する繰返し単位）、Ar^2がｍ－フェニレン基であるもの（イソフタル酸に由来する繰返し単位）、Ar^2が２，６－ナフチレン基であるもの（２，６－ナフタレンジカルボン酸に由来する繰返し単位）、及びAr^2がジフェニルエーテル－４，４’－ジイル基であるもの（ジフェニルエーテル－４，４’－ジカルボン酸に由来する繰返し単位）が好ましい。

【００１９】

繰返し単位（３）は、所定の芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシルアミン又は芳香族ジアミンに由来する繰返し単位である。繰返し単位（３）としては、Ar^3がｐ－フェニレン基であるもの（ヒドロキノン、ｐ－アミノフェノール又はｐ－フェニレンジアミンに由来する繰返し単位）、及びAr^3が４，４’－ビフェニリレン基であるもの（４，４’－ジヒドロキシビフェニル、４－アミノ－４’－ヒドロキシビフェニル又は４，４’－ジアミノビフェニルに由来する繰返し単位）が好ましい。

【００２０】

繰返し単位（１）の含有量は、全繰返し単位の合計量（液晶ポリエステルを構成する各繰返し単位の質量をその各繰返し単位の式量で割ることにより、各繰返し単位の物質量相当量（モル）を求め、それらを合計した値）に対して、３０モル％以上が好ましく、３０モル％以上８０モル％以下がより好ましく、４０モル％以上７０モル％以下が特に好ましく、４５モル％以上６５モル％以下が極めて好ましい。繰返し単位（２）の含有量は、全繰返し単位の合計量に対して、３５モル％以下が好ましく、１０モル％以上３５モル％以下がより好ましく、１５モル％以上３０モル％以下が特に好ましく、１７．５モル％以上２７．５モル％が極めて好ましい。繰返し単位（３）の含有量は、全繰返し単位の合計量に対して、３５モル％以下が好ましく、１０モル％以上３５モル％以下がより好ましく、１５モル％以上３０モル％以下が特に好ましく、１７．５モル％以上２７．５モル％以下が特に好ましい。繰返し単位（１）の含有量が多いほど、溶融流動性や耐熱性や強度・剛性が向上し易いが、あまり多いと、溶融温度や溶融粘度が高くなり易く、成形に必要な温度が高くなり易い。

【００２１】

繰返し単位（２）の含有量と繰返し単位（３）の含有量との割合は、［繰返し単位（２）の含有量］／［繰返し単位（３）の含有量］（モル／モル）で表して、通常０．９／１～１／０．９、好ましくは０．９５／１～１／０．９５、より好ましくは０．９８／１～１／０．９８である。

【００２２】

なお、液晶ポリエステルは、繰返し単位（１）～（３）を、それぞれ独立に、２種以上有してもよい。また、液晶ポリエステルは、繰返し単位（１）～（３）以外の繰返し単位を有してもよいが、その含有量は、全繰返し単位の合計量に対して、１０モル％以下が好ましく、５モル％以下がより好ましい。

【００２３】

液晶ポリエステルは、繰返し単位（３）として、Ｘ及びＹがそれぞれ酸素原子であるも

のを有すること、すなわち、所定の芳香族ジオールに由来する繰返し単位を有することが、溶融粘度が低くなり易いので、好ましく、繰返し単位（３）として、Ｘ及びＹがそれぞれ酸素原子であるもののみを有することが、より好ましい。

【００２４】

液晶ポリエステルは、それを構成する繰返し単位に対応する原料モノマーを溶融重合させ、得られた重合物（以下、「プレポリマー」ということがある。）を固相重合させることにより、製造することが好ましい。これにより、耐熱性や強度・剛性が高い高分子量の液晶ポリエステルを操作性良く製造することができる。溶融重合は、触媒の存在下に行ってもよく、この触媒の例としては、酢酸マグネシウム、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、三酸化アンチモン等の金属化合物や、４－（ジメチルアミノ）ピリジン、１－メチルイミダゾール等の含窒素複素環式化合物が挙げられ、含窒素複素環式化合物が好ましく用いられる。

【００２５】

液晶ポリエステルは、その流動開始温度が、２７０℃以上が好ましく、２７０℃以上４００℃以下がより好ましく、２８０℃以上３８０℃以下が特に好ましい。流動開始温度が高いほど、耐熱性や強度・剛性が向上し易いが、あまり高いと、溶融温度や溶融粘度が高くなり易く、その成形に必要な温度が高くなり易い。

【００２６】

なお、流動開始温度は、フロー温度又は流動温度とも呼ばれ、毛細管レオメーターを用いて、９．８ＭＰａ（１００ｋｇ／ｃｍ^2）の荷重下、４℃／分の速度で昇温しながら、液晶ポリエステルを溶融させ、内径１ｍｍ及び長さ１０ｍｍのノズルから押し出すときに、４８００Ｐａ・ｓ（４８０００ポイズ）の粘度を示す温度であり、液晶ポリエステルの分子量の目安となるものである（小出直之編、「液晶ポリマー－合成・成形・応用－」、株式会社シーエムシー、１９８７年６月５日、ｐ．９５参照）。

【００２７】

≪フィラー≫

フィラーは、無機充填材であってもよいし、有機充填材であってもよい。また、その形状は繊維状であってもよいし、粒状であってもよいし、板状であってもよい。

繊維状無機充填材の例としては、ガラス繊維；パン系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等の炭素繊維；シリカ繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維等のセラミック繊維；及びステンレス繊維等の金属繊維が挙げられる。また、チタン酸カリウムウイスカー、チタン酸バリウムウイスカー、ウォラストナイトウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカー、窒化ケイ素ウイスカー、炭化ケイ素ウイスカー等のウイスカーも挙げられる。

粒状無機充填材の例としては、シリカ、アルミナ、ガラスビーズ、ガラスバルーン、窒化ホウ素、炭化ケイ素及び炭酸カルシウムが挙げられる。

板状無機充填材の例としては、タルク、マイカ、グラファイト、ウォラストナイト、ガラスフレーク、硫酸バリウム及び炭酸カルシウムが挙げられる。マイカは、白雲母であってもよいし、金雲母であってもよいし、フッ素金雲母であってもよいし、四ケイ素雲母であってもよい。

繊維状有機充填材の例としては、ポリエステル繊維及びアラミド繊維が挙げられる。

【００２８】

本発明においては、液晶性樹脂組成物の溶融粘度の低下をより抑制できる観点から、フィラーは、ガラス繊維及び板状無機充填剤からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。すなわち、ガラス繊維及び板状無機充填材のいずれか一方又は両方を含有することがより好ましい。板状無機充填剤の中でも、タルク又はマイカが好ましく、マイカが特に好ましい。

【００２９】

本発明において、フィラーの含有量は、前記液晶性樹脂１００質量部に対して、５質量部以上１００質量部以下であり、１０質量部以上９０質量部以下が好ましく、１５質量部以上８０質量部以下がより好ましく、２０質量部以上７０質量部以下が特に好ましい。

フィラーの含有量を上記特定の範囲とすることにより、液晶性樹脂組成物の溶融粘度の低下を抑制することができる。

【００３０】

≪カーボンブラック≫

「カーボンブラック」とは、表面に様々な官能基を有する炭素微粒子である。カーボンブラックには、多環芳香族炭化水素（以下、「ＰＡＨ」と記載することがある）が含まれことが知られている。

カーボンブラックは、炭素主体の微粒子成分であり、その例としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ランプブラックが挙げられる。

【００３１】

本発明に用いるカーボンブラックに含まれる、下記表２に記載する８物質の合計の含有量は２．５ｐｐｍ未満であり、２．２ｐｐｍ以下が好ましく、２．０ｐｐｍ以下がより好ましく、１．８ｐｐｍ以下が特に好ましい。

本明細書において、「ｐｐｍ」は、質量について１００万分のいくら、すなわち、１ｋｇあたりに含まれるｍｇ数（ｍｇ／ｋｇ）と等価であり、「質量ｐｐｍ」とも表しうる。

【００３２】

本発明に用いるカーボンブラックに含まれる、下記表２に記載する８物質のうち、ベンゾ（ａ）ピレンと、ベンゾ（ｅ）ピレンの合計の含有量が１．５ｐｐｍ未満であることが好ましく、１．０ｐｐｍ以下がより好ましく、０．５ｐｐｍ以下が特に好ましい。

【００３３】

【表２】

物質名	CAS 番号
Benzo(a)anthracene	56-55-3
Benzo(a)pyrene	50-32-8
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2
Benzo(k)fluoranthene	207-08-9
Chrysene	218-01-9
Dibenzo(a,h)anthracene	53-70-3
Benzo(e)pyrene	192-97-2
Benzo(j)fluoranthene	205-82-3

【００３４】

本発明では、カーボンブラックとして、その数平均粒子径が２０ｎｍを超え４５ｎｍ以下であるものが好ましく用いられる。より好ましくは、２２ｎｍ以上であり、また、好ましくは４０ｎｍ以下である。カーボンブラックの数平均粒子径は、カーボンブラックを電子顕微鏡で観察することにより測定することができる。

【００３５】

本発明においては、カーボンブラックのジブチルフタレート吸収量は、１５０ｃｍ^3／１００ｇ以下であることが好ましい。カーボンブラックのジブチルフタレート吸収量は、ＪＩＳ　Ｋ６２２１に従って測定することができる。

【００３６】

本発明においては、カーボンブラックの比表面積は、２００ｍ^2／ｇ以下であることが好ましく、１５０ｍ^2／ｇ以下であることがより好ましい。カーボンブラックの比表面積は、ＪＩＳ　Ｋ６２１７に従って、窒素吸着量からＳ－ＢＥＴ式で測定することができる。

【００３７】

本発明においては、カーボンブラックの揮発成分は、２重量％以下であることが好ましく、１．５重量％以下であることがより好ましい。カーボンブラックの揮発成分としては、原料由来の未分解品、カーボンブラックの表面官能基等がある。カーボンブラックの揮発成分は、カーボンブラックを９５０℃で７分間加熱した際の減量割合として測定できる

。
【００３８】
　また、本発明においては、カーボンブラックは、中性又は塩基性であることが好ましい。
【００３９】
　本発明に用いるカーボンブラックの入手方法は、上記表２に示す８物質の含有量が少ない市販のカーボンブラックを購入してもよく、トルエンなどの有機溶媒を用いてカーボンブラックから上記表２に示す８物質を除去することにより、上記表２に示す８物質の合計量を２．５ｐｐｍ以下に調整したものを用いてもよい。
　また、上記表２に示す８物質の合計含有量を２．５ｐｐｍ未満に制御する方法として、カーボンブラックを加熱処理することにより、カーボンブラックに含まれるＰＡＨの一部を気化・分解させることによって制御してもよい。
　カーボンブラック中の上記表２に示す８物質の含有量は、ＧＣ－ＭＳによって測定すればよい。
　また、本発明は、特定の多環芳香族炭化水素の合計含有量が２．５ｐｐｍ未満であるカーボンブラックを用いているため、ＰＡＨの含有量が少ない液晶性樹脂組成物を提供することができる。
【００４０】
　本発明において、カーボンブラックの含有量は、前記液晶性樹脂１００質量部に対して、０．１質量部以上５質量部以下であり、０．２質量部以上４質量部以下が好ましく、０．３質量部以上３質量部以下がより好ましく、０．４質量部以上２質量部以下が特に好ましい。
【００４１】
　８物質の合計の含有量は、表２に記載する物質のすべてまたは任意の数の合計量とすることができる。例えば、表２に記載する８物質すべての合計含有量であってもよく、表２に記載する物質の１種若しくは２種以上の合計含有量であってもよい。
【００４２】
　本実施形態によれば、表２に記載された８物質の合計の含有量が２．５ｐｐｍ未満であるカーボンブラックの含有量を上記特定の範囲としたことにより、液晶性樹脂組成物の溶融粘度の低下を抑制することができる。
【００４３】
　カーボンブラックに含まれるＰＡＨ等の物質は、カーボンブラックと液晶性樹脂との間において相互作用しうる。このため、ＰＡＨ等の物質は、液晶性樹脂組成物の溶融粘度の増減に影響を与えると考えられる。
　表２に記載の物質は、すべて複数のベンゼン骨格を基本構造とする無置換の化合物であり、構造が近似した物質である。
　表２に記載の物質はいずれも化学構造が近似しているため、表２に記載する物質のすべてまたは任意の数の合計量を２．５ｐｐｍ未満とすることにより、液晶性樹脂組成物の溶融粘度の低下を抑制することができると推察される。
【００４４】
　液晶性樹脂組成物は、液晶性樹脂、フィラー、カーボンブラック及び必要に応じて用いられる他の成分を、押出機を用いて溶融混練し、ペレット状に押し出すことにより調製することが好ましい。押出機としては、シリンダーと、シリンダー内に配置された１本以上のスクリュウと、シリンダーに設けられた１箇所以上の供給口とを有するものが、好ましく用いられ、さらにシリンダーに設けられた１箇所以上のベント部を有するものが、より好ましく用いられる。
【００４５】
　また、液晶性樹脂、フィラー、カーボンブラック及び必要に応じて用いられる他の成分とをブレンドし、マスターバッチペレットを作製し、これを成形加工時にナチュラルペレットとドライブレンドし、所定の含有量の製品を得る方法を用いることもできる。

【００４６】
液晶性樹脂組成物の成形体である製品・部品の例としては、光ピックアップボビン、トランスボビン等のボビン；リレーケース、リレーベース、リレースプルー、リレーアーマチャー等のリレー部品；ＲＩＭＭ、ＤＤＲ、ＣＰＵソケット、Ｓ／Ｏ、ＤＩＭＭ、Ｂｏａｒｄ　ｔｏ　Ｂｏａｒｄコネクター、ＦＰＣコネクター、カードコネクター等のコネクター；ランプリフレクター、ＬＥＤリフレクター等のリフレクター；ランプホルダー、ヒーターホルダー等のホルダー；スピーカー振動板等の振動板；コピー機用分離爪、プリンター用分離爪等の分離爪；カメラモジュール部品；スイッチ部品；モーター部品；センサー部品；ハードディスクドライブ部品；オーブンウェア等の食器；車両部品；航空機部品；及び半導体素子用封止部材、コイル用封止部材等の封止部材が挙げられる。
【００４７】
液晶樹脂組成物の成形体の成形法としては、溶融成形法が好ましく、その例としては、射出成形法、Ｔダイ法やインフレーション法等の押出成形法、圧縮成形法、ブロー成形法、真空成形法及びプレス成形が挙げられる。中でも射出成形法が好ましい。
【実施例】
【００４８】
以下、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。
【００４９】
［流動開始温度の測定］
液晶ポリエステルの流動開始温度は、（株）島津製作所製の流動特性評価装置「フローテスターＣＦＴ－５００型」を用いて測定した。粉末状の試料約２ｇを内径１ｍｍ、長さ１０ｍｍのダイスを取り付けた毛細管型レオメーターに充填し、９．８ＭＰａ（１００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}）の荷重下において昇温速度４℃／分で液晶ポリエステルをノズルから押し出すときに、溶融粘度が４８００Ｐａ・ｓ（４８０００ポアズ）を示す温度を流動開始温度とした。
【００５０】
［溶融粘度］
溶融粘度は、得られたペレットについて（株）東洋機械製作所製の流れ特性試験機（キャピログラフ１Ｄ）を用いて、表４、表５にそれぞれ示す測定温度に対して、ノズルの孔径０．５ｍｍ、せん断速度１０００ｓ$^{-1}$、５０００ｓ$^{-1}$、１００００ｓ$^{-1}$の各条件で測定した。
【００５１】
［カーボンブラック中の８物質の測定］
本実施例では、下記のカーボンブラックを用いた。下記のカーボンブラックのそれぞれに含まれる、下記表３に示す８物質の含有量を測定した。表３中「＜０．２」とは、検出下限界以下であることを示す。
・カーボンブラック　＃４５ＬＢ、三菱化学（株）製
・カーボンブラック　＃４５Ｂ、三菱化学（株）製
【００５２】
前記カーボンブラック＃４５ＬＢ、前記カーボンブラック＃４５Ｂをそれぞれ０．５ｇをダイオキシン類分析用トルエン（関東化学（株）製）２０ｍｌに添加した後、超音波抽出を１時間実施した。抽出後、遠心分離沈殿処理を行い、上澄み液を用いて内部標準法にてＧＣ－ＭＳ測定を実施した。
装置：Ａｇｉｌｅｎｔ　７８９０（アジレントテクノロジー製）
カラム：Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｓｅｌｅｃｔ　ＰＡＨ
　　長さ１５ｍ，内径０．１５ｍｍ，膜厚０．１０μｍ（アジレントテクノロジー製）
検出器：Ａｇｉｌｅｎｔ　５９７５Ｃ（アジレントテクノロジー製）
昇温プログラム：７０℃（０．４分保持）　→　（昇温：７０℃／分）　→　１８０℃

→ （昇温：７℃／分） → ２３０℃ （７分保持）
→（昇温：５０℃／分） → ２８０℃（７分保持）
→ （昇温：３０℃／分）→ ３５０℃（４分保持）
注入量：１μＬ
注入口温度：３００℃
インターフェース温度：３２０℃
イオン源温度　　：３００℃
四重極温度　　：１８０℃
内部標準：ＰＡＨ　ＳＵＲＲＯＧＡＴＥ（ＣＩＬ社製）

【００５３】
【表３】

物質名	CAS 番号	カーボンブラック	
		#45LB	#45B
		PAH の含有量(ppm)	
Benzo(a)anthracene	56-55-3	<0.2	<0.2
Benzo(a)pyrene	50-32-8	<0.2	0.9
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	<0.2	0.2
Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	<0.2	<0.2
Chrysene	218-01-9	<0.2	<0.2
Dibenzo(a,h)anthracene	53-70-3	<0.2	<0.2
Benzo(e)pyrene	192-97-2	<0.2	1.6
Benzo(j)fluoranthene	205-82-3	<0.2	<0.2
PAH の合計含有量		<1.6	2.7以上3.7未満

【００５４】
＜液晶ポリエステル１（ＬＣＰ１）の製造＞
撹拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却器を備えた反応器に、ｐ－ヒドロキシ安息香酸８２８．７ｇ（６．０モル）、４，４’－ジヒドロキシビフェニル５５８．６ｇ（３．０モル）、テレフタル酸４７３．５ｇ（２．８５モル）、イソフタル酸２４．９ｇ（０．１５モル）、及び無水酢酸１４０８．８ｇ（１３．８モル）を仕込み、反応器内を十分に窒素ガスで置換した。その後、窒素ガス気流下で室温から１５０℃まで３０分かけて昇温し、同温度を保持して３時間還流させた。
次いで、副生酢酸や未反応の無水酢酸を留去しながら、１５０℃から３２０℃まで４時間かけて昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了としてプレポリマーを得た。

【００５５】
こうして得られたプレポリマーを室温まで冷却し、粗粉砕機で粉砕し、このプレポリマーの粉末を、窒素雰囲気下、室温から２５０℃まで１時間かけて昇温し、２５０℃から３１７℃まで６時間かけて昇温し、３１７℃で９時間保持することで、固相重合を行った。得られた液晶ポリエステル１の流動開始温度は３８５℃であった。

【００５６】
＜液晶ポリエステル２（ＬＣＰ２）の製造＞
撹拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却器を備えた反応器に、ｐ－ヒドロキシ安息香酸９９４．５ｇ（７．２モル）、４，４’－ジヒドロキシビフェニル４４６．９ｇ（２．４モル）、テレフタル酸２９９．０ｇ（１．８モル）、イソフタル酸９９．７ｇ（０．６モル）、及び無水酢酸１３４７．６ｇ（１３．２モル）を仕込み、１－メチルイミダゾール０．２ｇを添加し、反応器内を十分に窒素ガスで置換した。その後、窒素ガス気流下で室温から１５０℃まで３０分かけて昇温し、同温度を保持して１時間還流させた。

次いで、１－メチルイミダゾール０．９ｇを加え、副生酢酸や未反応の無水酢酸を留去しながら、１５０℃から３２０℃まで２時間５０分かけて昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了としてプレポリマーを得た。

【００５７】

こうして得られたプレポリマーを室温まで冷却し、粗粉砕機で粉砕し、このプレポリマーの粉末を、窒素雰囲気下、室温から２５０℃まで１時間かけて昇温し、２５０℃から２８５℃まで５時間かけて昇温し、２８５℃で３時間保持することで、固相重合を行った。得られた液晶ポリエステル２の流動開始温度は３２７℃であった。

【００５８】

＜液晶ポリエステル３（ＬＣＰ３）の製造＞

撹拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、ｐ－ヒドロキシ安息香酸９９４．５ｇ（７．２モル）、４，４’－ジヒドロキシビフェニル４４６．９ｇ（２．４モル）、テレフタル酸２３９．２ｇ（１．４４モル）、イソフタル酸１５９．５ｇ（０．９６モル）及び無水酢酸１３４７．６ｇ（１３．２モル）を仕込み、１－メチルイミダゾール０．２ｇを添加し、反応器内を十分に窒素ガスで置換した。その後、窒素ガス気流下で室温から１５０℃まで３０分かけて昇温し、同温度を保持して１時間還流させた。

次いで、１－メチルイミダゾール０．９ｇを加え、副生酢酸や未反応の無水酢酸を留去しながら、１５０℃から３２０℃まで２時間５０分かけて昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了としてプレポリマーを得た。

【００５９】

こうして得られたプレポリマーを室温まで冷却し、粗粉砕機で粉砕し、このプレポリマーの粉末を、窒素雰囲気下、室温から２２０℃まで１時間かけて昇温し、２２０℃から２４０℃まで０．５時間かけて昇温し、２４０℃で１０時間保持することで、固相重合を行った。得られた液晶ポリエステル３の流動開始温度は２９１℃であった。

【００６０】

＜実施例１＞

上述の液晶ポリエステル１（ＬＣＰ１）に対して、下記表４に示す配合比にてガラス繊維（ＣＳ３Ｊ－２５６Ｓ、日東紡績（株）製）、及びカーボンブラック（カーボンブラック　＃４５ＬＢ、三菱化学（株）製）を配合した後、二軸押出機（東芝機械社製「ＴＥＭ－４１ＳＳ」）を用いて、ペレット状の液晶ポリエステル樹脂組成物を得た。

【００６１】

＜実施例２＞

上述の液晶ポリエステル２（ＬＣＰ２）及び液晶ポリエステル３（ＬＣＰ３）に対して、下記表５に示す配合比にて、板状フィラーとしてマイカ（ＡＢ－２５Ｓ、（株）ヤマグチマイカ製）、及びカーボンブラック（カーボンブラック　＃４５ＬＢ、三菱化学（株）製）を配合した後、二軸押出機（東芝機械社製「ＴＥＭ－４１ＳＳ」）を用いて、ペレット状の液晶ポリエステル樹脂組成物を得た。

【００６２】

＜比較例１＞

上述の液晶ポリエステル１（ＬＣＰ１）に対して、下記表４に示す配合比にてガラス繊維（ＣＳ３Ｊ－２５６Ｓ、日東紡績（株）製）、及びカーボンブラック（カーボンブラック　＃４５Ｂ、三菱化学（株）製）を配合した後、二軸押出機（東芝機械社製「ＴＥＭ－４１ＳＳ」）を用いて、ペレット状の液晶ポリエステル樹脂組成物を得た。

【００６３】

＜比較例２＞

上述の液晶ポリエステル２（ＬＣＰ２）及び液晶ポリエステル３（ＬＣＰ３）に対して、下記表５に示す配合比にて、板状フィラーとしてマイカ（ＡＢ－２５Ｓ、（株）ヤマグチマイカ製）、及びカーボンブラック（カーボンブラック　＃４５Ｂ、三菱化学（株）製）を配合した後、二軸押出機（東芝機械社製「ＴＥＭ－４１ＳＳ」）を用いて、ペレット

状の液晶ポリエステル樹脂組成物を得た。

【００６４】

【表４】

	LCP1	ガラス繊維	カーボンブラック		溶融粘度(測定温度:400℃) せん断速度		
					$1000S^{-1}$	$5000S^{-1}$	$10000S^{-1}$
	質量部	質量部	品名	質量部	Pa･s		
実施例１	100	67	#45LB	1.67	168	39	21
比較例１	100	67	#45B	1.67	124	28	16

【００６５】

【表５】

	LCP2	LCP3	板状フィラー	カーボンブラック		溶融粘度(測定温度:330℃) せん断速度		
						$1000S^{-1}$	$5000S^{-1}$	$10000S^{-1}$
	質量部	質量部	質量部	品名	質量部	Pa･s		
実施例２	55	45	33	#45LB	1.33	55	20	14
比較例２	55	45	33	#45B	1.33	38	15	11

【００６６】

表４に示すとおり、本発明を適用した実施例１の液晶ポリエステル樹脂組成物は、本発明を適用しない比較例１よりも溶融粘度が高く、カーボンブラック添加による粘度低下が抑制されており良好な結果であった。

【００６７】

表５に示すとおり、本発明を適用した実施例２の液晶ポリエステル樹脂組成物は、本発明を適用しない比較例２よりも溶融粘度が高く、カーボンブラック添加による粘度低下が抑制されており良好な結果であった。

【００６８】

以上の評価結果からわかるように、本実施例によれば、ＰＡＨの含有量が少なく、かつ、カーボンブラック添加による粘度低下が抑制された液晶性樹脂組成物を得ることができた。

【要約】

【課題】溶融粘度の低下が抑制できる液晶性樹脂組成物の提供。

【解決手段】液晶性樹脂と、フィラーと、カーボンブラックとを含有する液晶性樹脂組成物であって、前記フィラーの含有量は、前記液晶性樹脂１００質量部に対して５質量部以上１００質量部以下であり、前記カーボンブラックの含有量は、前記液晶性樹脂１００質量部に対して０．１質量部以上５質量部以下であり、前記カーボンブラックに含まれる、表１に記載する８物質の合計の含有量は、２．５ｐｐｍ未満であることを特徴とする液晶性樹脂組成物。

【選択図】なし

フロントページの続き

(72)発明者　山西　啓介
茨城県つくば市北原６番　住友化学株式会社内

審査官　水野　明梨

(56)参考文献　特開２０１１－１５７４２２（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１７９７６３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１１１６２３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－０３６４３６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ　　１／００－１０１／００
Ｃ０８Ｋ　　３／００－１３／０８