



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I761611 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：107136366

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08L67/00 (2006.01)

C08G63/64 (2006.01)

C08G63/664 (2006.01)

C08K9/04 (2006.01)

C08K7/14 (2006.01)

H05K5/02 (2006.01)

(30)優先權：2017/10/18 日本

2017-202083

(71)申請人：日商上野製藥股份有限公司(日本) UENO FINE CHEMICALS INDUSTRY, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：土谷仁志 TSUCHIYA, HITOSHI (JP)；內田博人 UCHIDA, HIROTO (JP)；木原正博 KIHARA, MASAHIRO (JP)；深澤正寬 FUKAZAWA, MASAHIRO (JP)；大杉健太 OSUGI, KENTA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW I230178

CN 107236265A

審查人員：呂易理

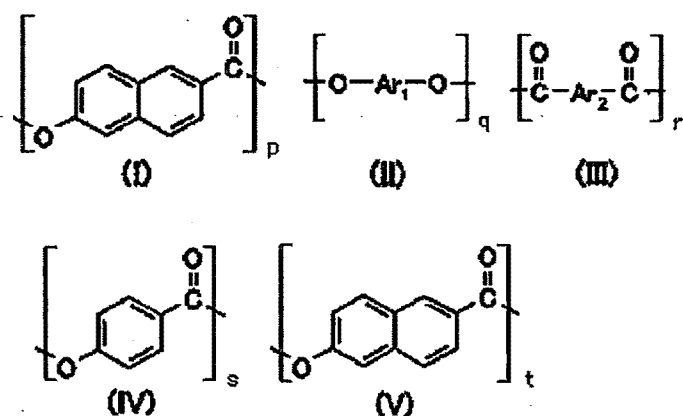
申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 32 頁

(54)名稱

液晶聚酯樹脂組成物

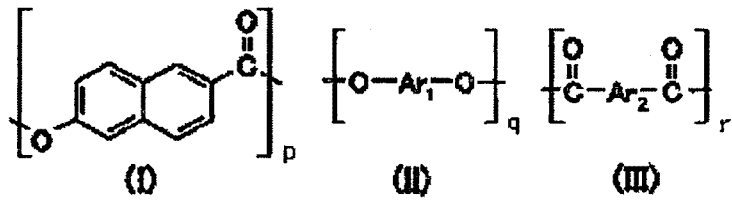
(57)摘要

本發明之課題在於提供一種高剛性與高強度之平衡性優異的液晶聚酯樹脂組成物、及由液晶聚酯樹脂組成物所構成之成形品。本發明對於上述課題之解決手段為一種液晶聚酯樹脂組成物，該液晶聚酯樹脂組成物係含有：包含式(I)至(III)所示之重複單元的液晶聚酯(A)、包含式(IV)及式(V)所示之重複單元的液晶聚酯(B)、及表面具有環氧樹脂的表面處理玻璃纖維(C)，

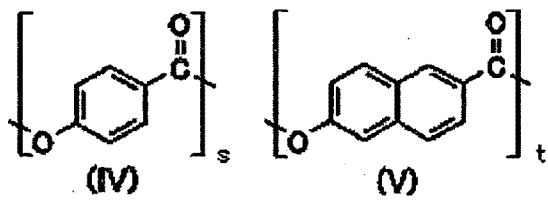


其中，(A)與(B)的質量比[A/B]為 90/10 至 45/55，相對於(A)與(B)的合計量 100 質量份，(C)的含量為 10 至 130 質量份，於使用長條狀的成形品(長度 127mm，寬度 12.7mm，厚度 0.5mm)之彎曲試驗中，彎曲強度為 330MPa 以上，彎曲彈性模數為 20GPa 以上。

The object of the present invention is to provide a liquid crystal polyester resin composition well-balanced between high rigidity and high strength, and a molded article composed of the liquid crystal polyester resin composition. The present invention relates to a liquid crystal polyester resin composition, comprising a liquid crystal polyester (A) including repeating units represented by formulae (I) to (III),

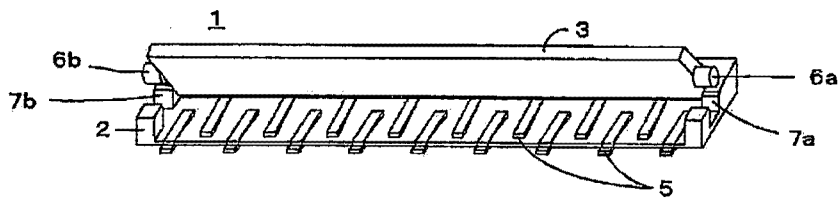


a liquid crystal polyester (B) including repeating units represented by formulae (IV) and (V),



and surface-treated glass fibers (C) including an epoxy resin on the surface thereof, wherein the mass ratio of (A) to (B) [A/B] is from 90/10 to 45/55, the content of (C) is from 10 to 130 parts by mass relative to 100 parts by mass of the total amount of (A) and (B), and as measured in a bending test using a strip-like molded article (length: 127 mm, width: 12.7 mm, thickness: 0.5 mm), the bending strength and the bending elastic modulus of the liquid crystal polyester resin composition are equal to or more than 330 MPa and equal to or more than 20 GPa, respectively.

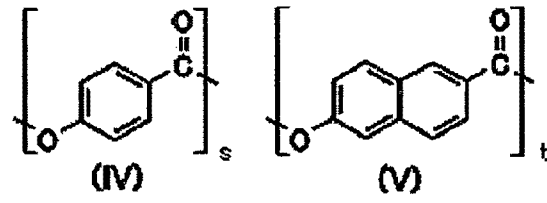
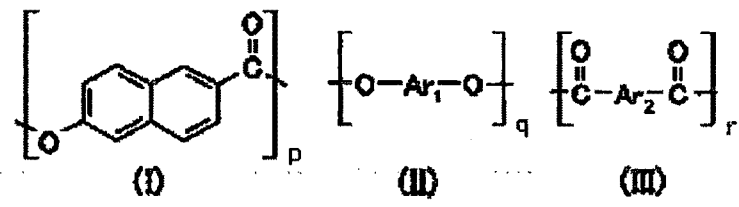
指定代表圖：



【第1圖】

特徵化學式：

- 符號簡單說明：
- 1 . . . 試驗片
 - 2 . . . 殼體零件
 - 3 . . . 致動器零件
 - 5 . . . 接頭
 - 6a、6b . . . 固定部
 - 7a、7b . . . 卡止部



發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

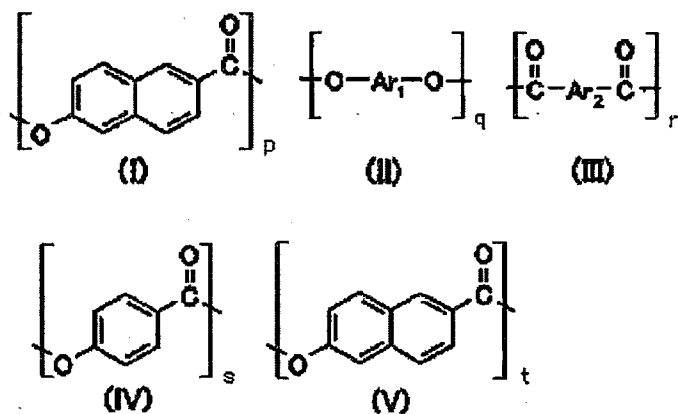
液晶聚酯樹脂組成物

LIQUID CRYSTAL POLYESTER RESIN COMPOSITION

【中文】

本發明之課題在於提供一種高剛性與高強度之平衡性優異的液晶聚酯樹脂組成物、及由液晶聚酯樹脂組成物所構成之成形品。

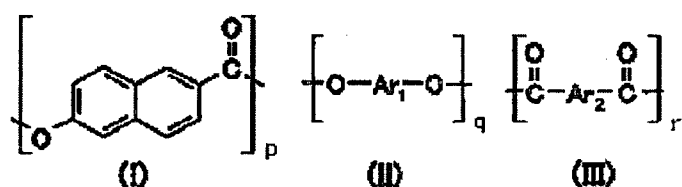
本發明對於上述課題之解決手段為一種液晶聚酯樹脂組成物，該液晶聚酯樹脂組成物係含有：包含式(I)至(III)所示之重複單元的液晶聚酯(A)、包含式(IV)及式(V)所示之重複單元的液晶聚酯(B)、及表面具有環氧樹脂的表面處理玻璃纖維(C)，



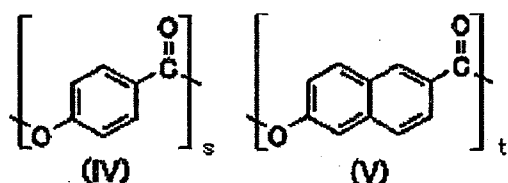
其中，(A)與(B)的質量比[A/B]為 90/10 至 45/55，相對於(A)與(B)的合計量 100 質量份，(C)的含量為 10 至 130 質量份，於使用長條狀的成形品(長度 127mm，寬度 12.7mm，厚度 0.5mm)之彎曲試驗中，彎曲強度為 330MPa 以上，彎曲彈性模數為 20GPa 以上。

【英文】

The object of the present invention is to provide a liquid crystal polyester resin composition well-balanced between high rigidity and high strength, and a molded article composed of the liquid crystal polyester resin composition. The present invention relates to a liquid crystal polyester resin composition, comprising a liquid crystal polyester (A) including repeating units represented by formulae (I) to (III),



a liquid crystal polyester (B) including repeating units represented by formulae (IV) and (V),



and surface-treated glass fibers (C) including an epoxy resin on the surface thereof, wherein the mass ratio of (A) to (B) [A/B] is from 90/10 to 45/55, the content of (C) is from 10 to 130 parts by mass relative to 100 parts by mass of the total amount of (A) and (B), and as measured in a bending test using a strip-like molded article (length: 127 mm, width: 12.7 mm, thickness: 0.5 mm), the bending strength and the bending elastic modulus of the liquid crystal polyester resin composition are equal to or more than 330 MPa and equal to or more than 20 GPa, respectively.

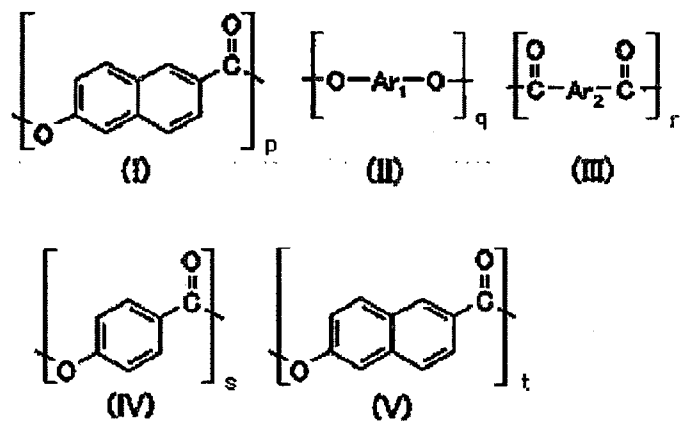
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 試驗片
- 2 殼體零件
- 3 致動器零件
- 5 接頭
- 6a、6b 固定部
- 7a、7b 卡止部

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

液晶聚酯樹脂組成物

LIQUID CRYSTAL POLYESTER RESIN COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於高剛性且高強度之液晶聚酯樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】 液晶聚酯具有流動性良好和不易產生毛邊(burr)之特徵，且耐熱性、剛性等機械物性、耐藥品性、尺寸精度等亦優異，因此於具有複雜的形狀之電性/電子零件中，其使用量正在增加。其中，尤其是伴隨電性/電子機器的高性能化而有對安裝化(耐迴焊性)、高密度化/小型化(流動性、低毛邊)之要求，而特別多地使用於連接器(connector)。

【0003】 近年來，連接器係進一步的進行薄型化/小型化，而對於構成連接器之樹脂材料也要求更進一步的性能提升。例如，在為了連接印刷基板與可撓性印刷電路(Flexible Printed Circuit, FPC)或可撓性扁平電纜(Flexible Flat Cable, FFC)而使用之 FPC 或 FFC 用連接器等之中，顯然有此種傾向。

【0004】 FPC 或 FFC 用連接器皆是由橫向寬度較寬的殼體(housing)零件與致動器零件所構成。致動器零件係在鎖定位位置與解鎖位置之間旋轉操作自如地被殼體支撐，

且於鎖定位位置會對已插入至插入開口的 FPC 或 FFC 施加接觸壓力而予以固定。

【0005】 此時，理想為僅對致動器零件的一端部施加壓力而予以固定，惟樹脂材料之剛性若是不足，則會有致動器零件破損、FPC 或 FFC 的固定變得不充分之問題。因此，尋求以高剛性的樹脂材料來構成致動器零件。

【0006】 就高剛性的液晶聚酯樹脂組成物而言，有提案為於液晶聚酯調配氧化矽微粒子而成之樹脂組成物(專利文獻 1)、由雲母及特定的碳纖維調配而成之樹脂組成物(專利文獻 2)等。

【0007】 然而，此等樹脂組成物之剛性改善效果並不充分，而且有流動性和機械強度較差之問題。

【0008】 一般而言，咸認為在液晶聚酯樹脂組成物中，剛性與強度兩者為相反之傾向，而難以平衡性良好地兼顧兩者。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻 1]日本特開 2007-138143 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2011-094116 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

【0010】 本發明的目的在於提供一種高剛性與高強度之平衡性優異的液晶聚酯樹脂組成物、及由液晶聚酯樹

脂組成物所構成之成形品。

【0011】 本發明者等有鑑於上述課題，而就液晶聚酯樹脂之剛性及強度精心檢討，結果發現藉由將由特定的重複單元所成之 2 種液晶聚酯予以調和，並調配特定的玻璃纖維，能夠得到彎曲彈性模數及彎曲強度經提升的液晶聚酯樹脂組成物，遂完成本發明。

【0012】 亦即，本發明提供一種液晶聚酯樹脂組成物，係含有：

包含式(I)至(III)所示之重複單元的液晶聚酯(A)、

包含式(IV)及式(V)所示之重複單元的液晶聚酯(B)、

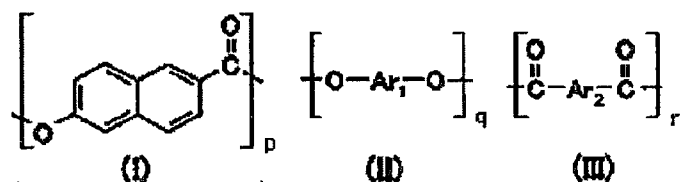
及

表面具有環氧樹脂的表面處理玻璃纖維(C)，

該液晶聚酯樹脂組成物中，(A)與(B)的質量比[A/B]為 90/10 至 45/55，

相對於(A)與(B)的合計量 100 質量份，(C)的含量為 10 至 130 質量份，

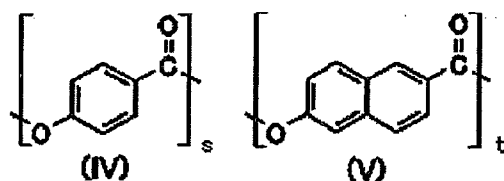
於使用長條狀的成形品(長度 127mm、寬度 12.7mm、厚度 0.5mm)之彎曲試驗中，彎曲強度為 330MPa 以上，彎曲彈性模數為 20GPa 以上。



[式中，Ar₁ 及 Ar₂ 分別表示 1 種或 2 種以上之 2 價芳香族基，p、q 及 r 分別為液晶聚酯(A)中之各重複單元的組成

比(莫耳%)，且滿足下述條件：

$$35 \leq p \leq 90、5 \leq q \leq 30、及 5 \leq r \leq 30]。$$



[式中，s 及 t 分別為液晶聚酯(B)中之各重複單元的組成比(莫耳%)，且滿足下述條件： $80/20 \leq s/t \leq 60/40$]。

[發明的效果]

【0013】 本發明的液晶聚酯樹脂組成物係彎曲彈性模數及彎曲強度優異，因此能夠適合使用於各種通訊機器、電子元件等之機殼或封裝等，例如能夠適合使用於 FPC 或 FFC 用連接器之致動器零件等電性電子零件的用途。

【圖式簡單說明】

【0014】

第 1 圖表示致動器零件固定確認試驗所使用的試驗片之概略圖，其中，致動器零件係位於解鎖位置。

第 2 圖表示致動器零件固定確認試驗所使用的試驗片之概略圖，其中，致動器零件係位於鎖定位置。

【實施方式】

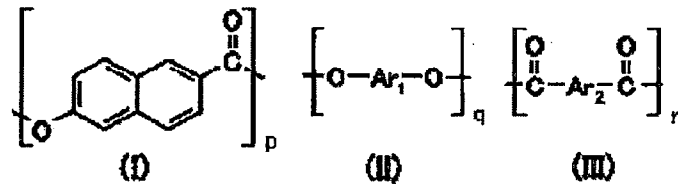
【0015】 使用於本發明的液晶聚酯樹脂組成物之液晶聚酯(A)及液晶聚酯(B)，係被所屬技術領域中具有通常知識者稱為熱致性(thermotropic)液晶聚酯之形成各向異性熔融相的液晶聚酯。

【0016】 液晶聚酯的各向異性熔融相之性質，可藉

由利用正交偏光器之一般的偏光檢查法，亦即在氮氣環境下觀察載置於熱載台(hot stage)的試料，而予以確認。

【0017】 以下，說明液晶聚酯(A)。

【0018】 本發明所使用之液晶聚酯(A)係使用包含式(I)至(III)所示之重複單元者。



[式中， Ar_1 及 Ar_2 分別表示 1 種或 2 種以上之 2 價芳香族基， p 、 q 及 r 分別為液晶聚酯(A)中之各重複單元的組成比(莫耳%)，且滿足下述條件：

$$35 \leq p \leq 90, \quad 5 \leq q \leq 30, \quad \text{及} \quad 5 \leq r \leq 30]$$

【0019】 式(I)之組成比 p 係以 40 至 85 莫耳%為較佳，以 45 至 80 莫耳%為更佳，以 50 至 65 莫耳%為又更佳。

【0020】 就式(II)之組成比 q 與式(III)之組成比 r 而言，係分別以 7.5 至 30 莫耳%為較佳，以 10 至 27.5 莫耳%為更佳，以 17.5 至 25 莫耳%為又更佳。 q 與 r 係以等莫耳量為較佳。

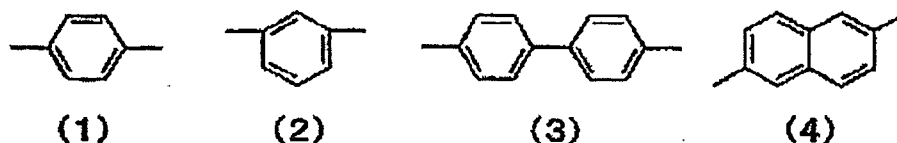
【0021】 上述重複單元中，例如 Ar_1 (或 Ar_2)表示 2 種以上之 2 價芳香族基，係意指「對應於 2 價芳香族基的種類而在液晶聚酯中包含 2 種以上的式(II)(或(III))所示之重複單元」。此時，式(II)之組成比 q (或式(III)之組成比 r)表示 2 種以上的重複單元所合計之組成比。

【0022】 能夠供給式(I)所示之重複單元的單體之具體例可列舉：6-羥基-2-萘甲酸、以及其鹽化物、酯衍生物、酸鹵化物等酯形成性衍生物。

【0023】 能夠供給式(II)所示之重複單元的單體之具體例，可列舉例如：屬於芳香族二醇之對苯二酚(hydroquinone)、間苯二酚(resorcin)、2,6-二羥萘、2,7-二羥萘、1,6-二羥萘、1,4-二羥萘、4,4'-二羥聯苯、3,3'-二羥聯苯、3,4'-二羥聯苯、4,4'-二羥聯苯醚等、及其等之烷基、烷氧基或鹵取代產物、以及此等之鹽化物等酯形成性衍生物。

【0024】 能夠供給式(III)所示之重複單元的單體之具體例，可列舉例如：屬於芳香族二羧酸之對苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、4,4'-二羧基聯苯等、及其等之烷基、烷氧基或鹵取代產物、以及此等之酯衍生物、酸鹵化物等酯形成性衍生物。

【0025】 其中，就液晶聚酯(A)而言，尤其能夠較好地使用式(II)及式(III)所示之重複單元的 Ar_1 及 Ar_2 互相獨立地包含選自由式(1)至(4)所示之芳香族基所組成之群組的 1 種或 2 種以上者。



【0026】 其中，就式(II)所示之重複單元而言，因為

容易將聚合時之反應性及所得之液晶聚酯(A)的機械物性、耐熱性、結晶熔解溫度及成形加工性調整至適當的程度，故尤其以式(1)及式(3)所示之芳香族基為更佳。能夠供給此等重複單元的單體可列舉：4,4'-二羥聯苯及對苯二酚、以及其之酯形成性衍生物。

【0027】 此外，就式(III)所示之重複單元而言，因為容易將所得之液晶聚酯(A)的機械物性、耐熱性、結晶熔解溫度及成形加工性調整至適當的程度，故以式(1)所示之芳香族基為更佳。能夠供給此等重複單元的單體可列舉：對苯二甲酸以及其酯形成性衍生物。

【0028】 再者，就液晶聚酯(A)而言，尤其能夠較好地使用：式(II)所示之重複單元包含式(1)及式(3)之重複單元之至少 2 種，而且於式(III)所示之重複單元 100 莫耳%中，所包含的式(1)之重複單元較佳為 80 至 99.9 莫耳%、更佳為 85 至 99 莫耳%、又更佳為 90 至 98 莫耳%者。

【0029】 本發明的液晶聚酯(A)中，重複單元的組成比之合計 $[p+q+r]$ 較佳為 100 莫耳%，惟可在不損及本發明的目的之範圍內進一步包含其他的重複單元。

【0030】 就能夠供給其他的重複單元的單體而言，可列舉：其他的芳香族羥基羧酸、芳香族羥基胺、芳香族二胺、芳香族胺基羧酸、芳香族羥基二羧酸、脂肪族二醇、脂肪族二羧酸、芳香族巰基羧酸、芳香族二硫醇、芳香族巰基苯酚及此等之組合等。

【0031】 其他的芳香族羥基羧酸之具體例，可列舉

例如：4-羥基苯甲酸、3-羥基苯甲酸、2-羥基苯甲酸、5-羥基-2-萘甲酸、3-羥基-2-萘甲酸、4'-羥基苯基-4-苯甲酸、3'-羥基苯基-4-苯甲酸、4'-羥基苯基-3-苯甲酸及其等之烷基、烷氧基或鹵取代產物、以及此等之鹽化物、酯衍生物、酸鹵化物等酯形成性衍生物。

【0032】 由此等其他的單體成分所能供給的重複單元的組成比之合計，以於重複單元整體中係 10 莫耳%以下為較佳。

【0033】 本發明所使用之液晶聚酯(A)的結晶熔解溫度並無特別限定，但以 310 至 360℃ 為較佳。

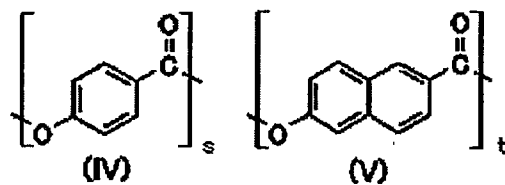
【0034】 又，本說明書及申請專利範圍中，所謂「結晶熔解溫度」係指藉由示差掃描熱析儀(Differential Scanning Calorimeter，以下簡稱為 DSC)，由以昇溫速度 20℃/分鐘測定時的結晶熔解譜峰溫度所求得者。更具體而言，對於液晶聚酯的試料，在觀測於由室溫以 20℃/分鐘的昇溫條件下測定時所觀測到的吸熱譜峰溫度(T_{m1})之後，以較 T_{m1} 更高 20 至 50℃ 之溫度保持 10 分鐘，其次，以 20℃/分鐘之降溫條件將試料冷卻至室溫後，再次觀測於 20℃/分鐘的昇溫條件下測定時之吸熱譜峰，並將表示該譜峰頂端的溫度設為液晶聚酯的結晶熔解溫度。測定用機器可使用例如 Seiko Instruments 股份有限公司之 Exstar6000 等。

【0035】 關於本發明所使用之液晶聚酯(A)，藉由毛细管流變儀(capillary rheometer)(東洋精機股份有限公司

製 CAPILOGRAPH 1D)，使用 $0.7\text{mm } \phi \times 10\text{mm}$ 的毛細管，在剪切速度 1000s^{-1} 之條件下，於結晶溶解溫度 $+30^\circ\text{C}$ 時測定到的熔融黏度係以 1 至 $1000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 者為較佳，以 5 至 $300\text{Pa} \cdot \text{s}$ 者為更佳。

【0036】 繼而，說明液晶聚酯(B)。

本發明所使用之液晶聚酯(B)係使用包含式(IV)及式(V)所示之重複單元者。



[式中，s 及 t 分別為液晶聚酯(B)中之各重複單元的組成比(莫耳%)，且滿足下述條件： $80/20 \leq s/t \leq 60/40$]。

【0037】 液晶聚酯(B)中，式(IV)所示之重複單元及式(V)所示之重複單元的莫耳比率[s/t]為 80/20 至 60/40，較佳為 75/25 至 70/30。

【0038】 就能夠供給液晶聚酯(B)之式(IV)所示之重複單元的單體之具體例而言，可列舉：4-羥基苯甲酸、以及其鹽化物、酯衍生物、酸鹵化物等酯形成性衍生物。

【0039】 就能夠供給液晶聚酯(B)之式(V)所示之重複單元的單體之具體例而言，可列舉：6-羥基-2-萘甲酸、以及其鹽化物、酯衍生物、酸鹵化物等酯形成性衍生物。

【0040】 液晶聚酯(B)中，重複單元的組成比之合計[s+t]較佳為 100 莫耳%，但可在不損及本發明的目的之範圍內進一步含有其他的重複單元。

【0041】 就能夠供給構成液晶聚酯(B)之其他的重複單元的單體而言，可列舉：其他的芳香族羥基羧酸、芳香族二醇、芳香族二羧酸或者芳香族羥基二羧酸、芳香族羥基胺、芳香族二胺、芳香族胺基羧酸、芳香族巰基羧酸、芳香族二硫醇、芳香族巰基苯酚及此等的組合等。

【0042】 就其他的芳香族羥基羧酸之具體例而言，例如可列舉：3-羥基苯甲酸、2-羥基苯甲酸、5-羥基-2-萘甲酸、3-羥基-2-萘甲酸、4'-羥基苯基-4-苯甲酸、3'-羥基苯基-4-苯甲酸、4'-羥基苯基-3-苯甲酸及其等之烷基、烷氧基或鹵取代產物、以及此等之鹽化物、酯衍生物、酸鹵化物等酯形成性衍生物。

【0043】 就屬於能夠供給其他的重複單元的單體之芳香族二醇之具體例而言，係與前述作為能夠供給式(II)的重複單元的單體者相同。

【0044】 就屬於能夠供給其他的重複單元的單體之芳香族二羧酸之具體例而言，係與前述作為能夠供給式(III)的重複單元的單體者相同。

【0045】 由此等其他的單體成分所能供給的重複單元的組成比之合計，於重複單元整體中係以 10 莫耳%以下為較佳。

【0046】 本發明所使用之液晶聚酯(B)的結晶熔解溫度並無特別限定，但例如以 250 至 300℃ 為較佳。

【0047】 關於本發明所使用之液晶聚酯(B)，藉由毛細管流變儀(東洋精機股份有限公司製 CAPILOGRAPH

1D)，使用 $0.7\text{mm } \phi \times 10\text{mm}$ 的毛細管，在剪切速度 1000s^{-1} 之條件下，於結晶溶解溫度 $+40^{\circ}\text{C}$ 時測定到的熔融黏度係以 1 至 $1000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 為較佳，5 至 $300\text{Pa} \cdot \text{s}$ 為更佳。

【0048】 以下說明液晶聚酯(A)及液晶聚酯(B)之製造方法。

【0049】 本發明所使用之液晶聚酯(A)及液晶聚酯(B)之製造方法並無特別限制，可使用會形成由前述單體的組合所構成之酯鍵等之周知的聚縮合方法，例如：熔融酸解(melt acidolysis)法、漿液聚合(slurry polymerization)法等。

【0050】 熔融酸解法為適合製造本發明中所用之液晶聚酯的方法，此方法係在一開始將單體加熱而形成反應物質的熔融液，並藉由持續反應而得到熔融聚酯。又，為了使於縮合的最後階段所副生成之揮發物(例如醋酸、水等)容易除去，亦可應用真空。

【0051】 漿液聚合法係於熱交換流體存在下使反應進行之方法，且會得到狀態為懸浮於熱交換媒質中之固體生成物。

【0052】 無論是在熔融酸解法及漿液聚合法中之任一情形下，就製造液晶聚酯時所使用之聚合性單體成分而言，於常溫中，可為羥基經醯化之改性形態，亦即能以低級醯化物的形式而供於反應。低級醯基以碳原子數 2 至 5 者為較佳，以碳原子數 2 或 3 者為更佳。尤其較佳者可列舉：將前述單體成分之乙醯化物用於反應之方法。

【0053】 單體之低級鹽化物可使用另行鹽化並預先合成者，亦可係在製造液晶聚酯時於單體添加醋酸酐等鹽化劑而在反應系內生成者。

【0054】 於熔融酸解法或漿液聚合法之任一情形下，反應時均可視所需而使用觸媒。

【0055】 觸媒之具體例可列舉例如：有機錫化合物(氧化二丁錫等氧化二烷基錫、氧化二芳基錫等)、有機鈦化合物(二氧化鈦、三氧化銻、烷氧鈦矽酸鹽、烷氧化鈦等)、羧酸之鹼及鹼土金屬鹽(醋酸鉀、醋酸鈉等)、路易斯酸(BF_3 等)、鹵化氫等氣體狀酸觸媒(HCl 等)等。

【0056】 相對於單體質量，觸媒的使用量係以 10 至 1000ppm 為較佳，20 至 200ppm 為更佳。

【0057】 此種藉由聚縮合反應所得之液晶聚酯，係以熔融狀態從聚合反應槽抽出後，被加工成顆粒狀、片狀或粉末狀，而被供至成形加工、熔融混練。

【0058】 顆粒狀、片狀、或粉末狀的液晶聚酯，亦可為了提高分子量、提升耐熱性之目的，而於減壓下、真空下或非活性氣體的氮、氬等氣體環境下，以實質上為固相之狀態進行熱處理。

【0059】 以此種方式所得到的被加工成顆粒狀、片狀、或粉末狀之液晶聚酯(A)及液晶聚酯(B)，可使用班布里混合機、捏揉機、一軸或二軸擠出機等，而被熔融混練作成本發明的液晶聚酯樹脂組成物。

【0060】 液晶聚酯(A)與液晶聚酯(B)之質量比[A/B]

為 90/10 至 45/55，較佳為 85/15 至 75/25。

【0061】 [A/B]若超過 90/10，則液晶聚酯樹脂組成物的彎曲強度未充分地改善；[A/B]若未達 45/55，則液晶聚酯樹脂組成物不僅是耐熱性變低，還會變得無法得到充分的彎曲彈性模數。

【0062】 液晶聚酯(A)與液晶聚酯(B)之質量比可在預先藉由熔融混練等而製成熔融調和樹脂時進行調整，亦可在(A)及(B)個別或同時與玻璃纖維(C)調配而製成液晶聚酯樹脂組成物時進行調整。

【0063】 本發明所使用之表面具有環氧樹脂的表面處理玻璃纖維(C)係經環氧樹脂被覆及集束處理者。就被覆及集束用樹脂材料而言，尚有胺酯樹脂、環氧胺酯樹脂等，惟就藉由對於液晶聚酯之潤濕性優異而能夠得到高剛性及高強度之點而言，係使用經環氧樹脂處理者。再者，為了提升玻璃纖維的表面與被覆及集束用樹脂材料之接著性，玻璃纖維亦可由矽烷系偶合劑等處理其表面。

【0064】 本發明所使用之玻璃纖維(C)之樹脂組成物中的數量平均纖維長度較佳為 100 至 600 μm ，更佳為 150 至 450 μm 。數量平均纖維長度若未達 100 μm ，則會有剛性及強度較差之傾向，若超過 600 μm ，則會有流動性降低之傾向。玻璃纖維(C)通常是在與液晶聚酯等調配時，藉由凹折、弄碎等而成為上述液晶聚酯樹脂組成物中之數量平均纖維長度。製造本發明的液晶聚酯樹脂組成物時，可使用具有較上述液晶聚酯樹脂組成物中之數量平均纖維長度更

長之數量平均纖維長度的玻璃纖維，例如具有 1 至 10mm 的數量平均纖維長度之玻璃纖維。

【0065】 本發明所使用之玻璃纖維(C)之數量平均纖維直徑係 5 至 15 μm ，較佳為 6 至 12 μm 。數量平均纖維直徑若未達 5 μm ，則會有剛性及強度較差之傾向。

【0066】 又，玻璃纖維之數量平均纖維直徑及數量平均纖維長度，可藉由以顯微鏡觀察而測定。首先，採取液晶聚酯樹脂組成物 1.0g 至坩堝，於電爐內以 500℃ 處理 5 小時使其灰化，並使其殘渣分散於甲醇並在載玻片上展開而作為試料。繼而，於顯微鏡視野之玻璃纖維的投影像中，將長方向之長度設為纖維長度、正交於長方向的方向之長度設為纖維直徑而進行讀取，並算出算術平均值而求出。平均值之母數係設為 200 以上。

【0067】 本發明的液晶聚酯樹脂組成物中，相對於液晶聚酯(A)及液晶聚酯(B)的合計量 100 質量份，玻璃纖維(C)的含量為 10 至 130 質量份，較佳為 20 至 100 質量份，更佳為 30 至 60 質量份。

【0068】 玻璃纖維(C)的含量若未達 10 質量份，則難以得到液晶聚酯樹脂組成物之剛性及強度，玻璃纖維(C)的含量若超過 130 質量份，則成形加工性會降低、成形機之缸筒(cylinder)和模具的磨耗會變大。

【0069】 再者，本發明的液晶聚酯樹脂組成物於不損及本發明的目的之範圍內，可含有上述玻璃纖維(C)以外之例如其他的纖維狀、板狀、粒狀的無機填充材或有機填

充材。較佳為本發明的液晶聚酯樹脂組成物僅包含玻璃纖維(C)作為填充材。

【0070】 其他的纖維狀填充材可列舉例如：磨碎玻璃(milled glass)、氧化矽氧化鋁纖維、氧化鋁纖維、碳纖維、芳綸(aramid)纖維、聚芳酯纖維、聚苯并咪唑纖維、鈦酸鉀晶鬚(potassium titanate whisker)、硼酸鋁晶鬚、矽灰石(wollastonite)等，此等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0071】 其他的板狀填充材可列舉例如：滑石、雲母、高嶺土、黏土、蛭石、矽酸鈣、矽酸鋁、長石粉、酸性白土、凍石黏土、絹雲母、矽線石(sillimanite)、膨土、玻璃片、板岩(slate)粉、矽烷等矽酸鹽、碳酸鈣、胡粉、碳酸鋇、碳酸鎂、白雲石(dolomite)等碳酸鹽、重晶石粉、沉澱硫酸鈣、燒石膏、硫酸鋇等硫酸鹽、水合氧化鋁等氫氧化物、氧化鋁、氧化銻、氧化鎂、氧化鈦、氧化鋅、氧化矽、矽砂、石英、白碳、矽藻土等氧化物、二硫化鉬等硫化物、板狀的矽灰石等，此等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0072】 其他的粒狀的填充材可列舉例如：碳酸鈣、玻璃珠粒、硫酸鋇、氧化鈦等，此等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0073】 再者，本發明的液晶聚酯樹脂組成物可於不損及本發明效果之範圍內含有其他的添加劑。

【0074】 其他的添加劑可列舉例如：屬於滑劑之高級脂肪酸、高級脂肪酸酯、高級脂肪酸醯胺、高級脂肪酸

金屬鹽(其中，高級脂肪酸係指例如碳原子數 10 至 25 者)等；屬於離型改良劑之聚矽氧烷、氟樹脂等；屬於著色劑之染料、顏料、碳黑等；阻燃劑、抗靜電劑、界面活性劑；屬於抗氧化劑之磷系抗氧化劑、苯酚系抗氧化劑、硫系抗氧化劑等；耐候劑、熱安定劑、中和劑等。此等添加劑可單獨使用，或是亦可將 2 種以上併用。

【0075】 相對於液晶聚酯 100 質量份，此等其他的添加劑之含量較佳為 0.1 至 10 質量份，更佳為 0.5 至 5 質量份。此等其他的添加劑之含量若超過 10 質量份，則會有成形加工性降低、熱安定性變差之傾向。

【0076】 就高級脂肪酸、高級脂肪酸酯、高級脂肪酸金屬鹽、氟碳系界面活性劑等具有外部滑劑效果者而言，亦可在將液晶聚酯樹脂組成物成形之際，預先使其附著於液晶聚酯樹脂組成物顆粒的表面。

【0077】 再者，本發明的液晶聚酯樹脂組成物中，亦可於不損及本發明的目的之範圍內，再含有其他的樹脂成分。其他的樹脂成分可列舉例如：屬於熱塑性樹脂之聚醯胺、聚酯、聚縮醛、聚苯醚(polyphenylene ether)及其改性物、聚砜、聚醚砜、聚醚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺等，或屬於熱硬化性樹脂之苯酚樹脂、環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂等。

【0078】 其他的樹脂成分可單獨含有、或同時含有 2 種以上。其他的樹脂成分的含量並無特別限定，若是配合液晶聚酯樹脂組成物之用途、目的而適宜地決定即可。典

型者為相對於液晶聚酯 100 質量份，在其他的樹脂的合計含量較佳成為 0.1 至 100 質量份，特佳成為 0.1 至 80 質量份之範圍添加。

【0079】 將液晶聚酯(A)、液晶聚酯(B)及玻璃纖維(C)與視期望之其他的無機填充材及/或有機填充材、其他的添加劑和其他的樹脂成分等以既定的組成調配，並使用班布里混合機、捏揉機、一軸或二軸擠出機等進行熔融混練，藉此可製成液晶聚酯樹脂組成物。

【0080】 此等玻璃纖維(C)、其他的填充材、其他的添加劑和其他的樹脂成分等之調配，可以是對液晶聚酯(A)及液晶聚酯(B)中之任一者或兩者進行，或者可以是對包含(A)及(B)之調和樹脂進行。

【0081】 以此方式所得之本發明的液晶聚酯樹脂組成物，能夠藉由使用射出成形機、擠出機等之周知的成形方法而被成形乃至加工。

【0082】 使用本發明的液晶聚酯樹脂組成物之長條狀的試驗片(長度 127mm，寬度 12.7mm，厚度 3.2mm)而得之負重撓曲溫度(ASTM D648，負重 1.82MPa)較佳為 240℃ 以上，更佳為 250℃ 以上，又更佳為 260℃ 以上，且通常為 300℃ 以下。

【0083】 再者，本發明的液晶聚酯樹脂組成物於使用長條狀的試驗片(長度 127mm、寬度 12.7mm、厚度 0.5mm)之彎曲試驗中，彎曲強度為 330MPa 以上，較佳為 335MPa 以上，更佳為 340MPa 以上；彎曲彈性模數為 20GPa

以上，較佳為 21GPa 以上，更佳為 22GPa 以上。上述彎曲強度之上限值並無特別限定，惟例如為 400MPa。再者，上述彎曲彈性模數之上限值並無特別限定，惟例如為 30GPa。因此，本發明的液晶聚酯樹脂組成物之上述彎曲強度例如為 330 至 400MPa、335 至 400MPa、340MPa 至 400MPa，而上述彎曲彈性模數例如為 20 至 30GPa、21 至 30GPa、22 至 30GPa 等。

【0084】 又，彎曲試驗除了將試驗片的厚度設為 0.5mm、試驗速度設為 8.33mm/分鐘以外，可依 ASTM D790 進行。

【0085】 本發明的液晶聚酯樹脂組成物係剛性及強度優異，因此能夠適合使用於連接器、繼電器(relay)、開關等電子零件，尤其是於厚度 0.1 至 1.0mm 之薄壁成形品之剛性及強度顯著提升，因此特別能夠適合使用來作為 FPC 或 FFC 用連接器之殼體零件和 FPC 或 FFC 用致動器零件之樹脂材料。

(實施例)

【0086】 以下係藉由實施例說明本發明，惟本發明並不受以下實施例任何限定。

【0087】 實施例中之熔融黏度、負重撓曲溫度、彎曲強度、彎曲彈性模數、結晶溶解溫度及致動器零件固定確認之測定及評估係依以下所記載的方法進行。

【0088】 (1)熔融黏度

藉由熔融黏度測定裝置(東洋精機股份有限公司製

CAPILOGRAPH 1D)，對合成例之液晶聚酯使用 $0.7\text{mm } \phi \times 10\text{mm}$ 的毛細管、對實施例 1 至 5 及比較例 1 至 8 之液晶聚酯樹脂組成物使用 $1.0\text{mm } \phi \times 10\text{mm}$ 的毛細管，於剪切速度 1000sec^{-1} 、 350°C (對 LCP-2 為 320°C) 之條件下分別測定熔融黏度。

【0089】 (2)負重撓曲溫度(DTUL)

對於實施例及比較例之各液晶聚酯樹脂組成物，使用射出成形機(日精樹脂工業股份有限公司製 UH1000-110)，在缸筒設定溫度 350°C 、模具溫度 70°C 下，成形為長度 127mm 、寬度 12.7mm 、厚度 3.2mm 的長條狀試驗片，並使用該試驗片而依據 ASTM D648 以負重 1.82MPa 、昇溫速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 進行測定。

【0090】 (3)彎曲強度

使用射出成形機(日精樹脂工業股份有限公司製 UH1000-110)，在缸筒設定溫度 350°C 、模具溫度 70°C 下，將長度 127mm 、寬度 12.7mm 、厚度 0.5mm 的長條狀試驗片成形，並測定彎曲強度。

關於彎曲強度之測定，除了將試驗片的厚度設為 0.5mm 、試驗速度設為 $8.33\text{mm}/\text{分鐘}$ 以外，係依據 ASTM D790 進行。

【0091】 (4)彎曲彈性模數

使用與彎曲強度測定所使用的試驗片相同的試驗片，並以與彎曲強度相同的方式進行測定。

【0092】 (5)結晶熔解溫度

使用示差掃描熱析儀(Seiko Instruments 股份有限公司 Exstar6000)，觀測由室溫於 20℃/分鐘的昇溫條件下測定時所觀測到的吸熱譜峰溫度(T_{m1})之後，以較 T_{m1} 更高 20 至 50℃ 之溫度保持 10 分鐘。繼而，於 20℃/分鐘之降溫條件下將試料冷卻至室溫為止，將於此時所觀測到的發熱譜峰之譜峰頂端的溫度設為液晶聚酯的結晶化溫度(T_c)，並且，再次觀測於 20℃/分鐘的昇溫條件下測定時之吸熱譜峰，並將表示該譜峰頂端的溫度設為液晶聚酯的結晶熔解溫度(T_m)。

【0093】 (6)致動器零件之固定確認

固定確認所使用的試驗片係示於第 1 圖。

試驗片 1 係藉由使用射出成形機(日精樹脂工業股份有限公司製 UH1000-110)，於缸筒設定溫度 350℃、模具溫度 70℃，分別進行殼體零件 2 及致動器零件 3(30mm×1mm×0.5mm 的略長條片)之成形，並將殼體零件 2 及致動器零件 3 組合而製作。

【0094】 繼而，如第 2 圖所示，於試驗片 1 之開口部分載置扁平電纜 4(flat cable 4)(厚度 0.3mm)，在已設於致動器零件 3 兩端之固定部 6a 及 6b 之中，只對固定部 6a 附近進行按壓，藉此使固定部 6a 移動而直到被殼體零件 2 之卡止部 7a 鎖定為止，而將扁平電纜 4 壓接於接頭 5。

重複該動作，測定致動器零件 3 的另一固定部 6b 無法被鎖定於卡止部 7b 為止之次數，並以表 1 所示方式評估。

【0095】 [表 1]

3 次以上	○
1 至 2 次	△
0 次	×

【0096】 以下記載實施例及比較例中使用之液晶聚酯的合成例。合成例之化合物之代號如下所示。

【0097】 [液晶聚酯合成所使用的單體]

POB：4-羥基苯甲酸

BON6：6-羥基-2-萘甲酸

BP：4,4'-二羥聯苯

HQ：對苯二酚

TPA：對苯二甲酸

【0098】 [合成例 1(LCP-1)]

於具備附扭矩計之攪拌裝置及餾出管之反應容器中，饋入 BON6：660.5g(54.0 莫耳%)、BP：254.2g(21.0 莫耳%)、HQ：14.3g(2.0 莫耳%)及 TPA：248.3g(23.0 莫耳%)，再饋入相對於全部單體的羥基量(莫耳)而言為 1.03 倍莫耳之醋酸酐，以下述條件進行脫醋酸聚合。

【0099】 於氮氣體環境下由室溫費時 1 小時昇溫至 150℃，於 150℃ 保持 60 分鐘。其次，將副生成之醋酸餾出並費時 7 小時昇溫至 350℃ 後，費時 90 分鐘減壓至 10mmHg。在顯示既定轉矩的時間點結束聚合反應，從反應容器取出內容物，並藉由粉碎機得到液晶聚酯的顆粒。

聚合時餾出的醋酸量，幾乎等於理論值。所得之顆粒的結晶溶解溫度(T_m)為 338°C ，熔融黏度為 $23\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

【0100】 [合成例 2(LCP-2)]

於具備附扭矩計之攪拌裝置及餾出管之反應容器中，饋入 POB：655.4g(73 莫耳%)及 BON6：330.2g(27 莫耳%)，再饋入相對於全部單體之羥基量(莫耳)而言為 1.02 倍莫耳的醋酸酐，並以下述條件進行脫醋酸聚合。

【0101】 於氮氣體環境下由室溫以 1 時間昇溫至 145°C 為止，並於 145°C 保持 30 分鐘。其次，將副生成之醋酸餾除並費時 7 小時而昇溫至 320°C 為止之後，費時 80 分鐘減壓至 10mmHg 。在顯示既定轉矩的時間點結束聚合反應，從反應容器取出內容物，並藉由粉碎機得到液晶聚酯的顆粒。聚合時餾出的醋酸量，幾乎等於理論值。所得之顆粒的結晶溶解溫度(T_m)為 279°C ，熔融黏度為 $21\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

【0102】 [合成例 3(LCP-3)]

於具備附扭矩計之攪拌裝置及餾出管之反應容器中，饋入 POB：323.2g(36 莫耳%)、BON6：48.9g(4 莫耳%)、BP：169.4g(14 莫耳%)、HQ：114.5g(16 莫耳%)及 TPA：323.9g(30 莫耳%)，再饋入相對於全部單體之羥基量(莫耳)而言為 1.03 倍莫耳之醋酸酐，並以下述條件進行脫醋酸聚合。

【0103】 於氮氣體環境下，由室溫費時 1 小時昇溫至 145°C 為止，並於 145°C 保持 30 分鐘。其次，將副生成之醋酸餾出並費時 7 小時昇溫至 350°C 後，費時 80 分鐘減壓

至 5mmHg 為止。在顯示既定轉矩的時間點結束聚合反應，從反應容器取出內容物，並藉由粉碎機得到液晶聚酯的顆粒。聚合時餾出的醋酸量，幾乎等於理論值。所得之顆粒的結晶熔解溫度(T_m)為 335℃，熔融黏度將為 20Pa·s。

【0104】 以下表示實施例及比較例所使用之填充材。
〈玻璃纖維〉

GF-1：日本電氣硝子股份有限公司製，ECS03T-747H
(數量平均纖維直徑 10.5 μ m、數量平均纖維長度 3mm、以環氧樹脂集束劑及矽烷系偶合劑進行表面處理)

GF-2：日本電氣硝子股份有限公司製，ECS03T-790DE
(數量平均纖維直徑 6.5 μ m、數量平均纖維長度 3mm、以環氧樹脂集束劑及矽烷系偶合劑進行表面處理)

GF-3：日東紡績股份有限公司製，CS3J256(數量平均纖維直徑 10 μ m、數量平均纖維長度 3mm、以胺酯樹脂集束劑及矽烷系偶合劑進行表面處理)

〈雲母〉

雲母：YAMAGUCHI MICA 股份有限公司製，AB-25S
(粒徑 22 μ m)

【0105】 實施例 1

以下述比例將 70 質量份的屬於液晶聚酯(A)之 LCP-1、30 質量份的屬於液晶聚酯(B)之 LCP-2 及 43 質量份的 GF-1 進行調配，使用二軸擠出機(日本製鋼股份有限公司製 TEX-30)，以 350℃ 進行熔融混練，得到液晶聚酯樹脂組成物之顆粒。藉由上述方法，就熔融黏度、負重撓曲溫度、

彎曲強度、彎曲彈性模數、及致動器零件固定確認進行測定/評估。將結果示於表 2。

【0106】 實施例 2 至 5、比較例 1 至 7

對於 LCP-1 至 3、GF-1 至 3 及雲母，係以成為表 2 記載的含量之方式調配，以與實施例 1 相同的方式得到顆粒(比較例 2 係以 300℃ 熔融混練)，並藉由上述方法進行測定/評估。將結果示於表 2。

【0107】 如表 2 所示，評估結果顯示：本發明的液晶聚酯樹脂組成物(實施例 1 至 5)之任一者均係 DTUL 為 240℃ 以上、彎曲強度為 330MPa 以上、彎曲彈性模數為 20GPa 以上，且確認到良好的致動器零件固定。

【0108】 相對於此，當於如比較例 1 至 7 之未滿足本發明的技術特徵的情況下，彎曲強度、彎曲彈性模數或其平衡性為不充分，而致動器零件固定確認之評估結果為不佳。

【0109】 [表 2]

		實施例					比較例						
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
LCP (質量份)	LCP-1	70	85	70	70	50	95	30	70	70	70	-	70
	LCP-2	30	15	30	30	50	5	70	30	30	30	30	30
	LCP-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-
		43	43	67	-	43	43	43	7	150	-	43	-
玻璃 纖維 (質量份)	GF-1	-	-	-	43	-	-	-	-	-	-	-	-
	GF-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GF-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43	-	-
雲母(質量份)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43
物性	熔融黏度 (Pa·s)	32	33	35	32	29	35	25	24	50	32	25	30
	負重撓曲溫度 (°C)	287	290	285	287	280	295	225	277	288	286	235	234
	彎曲強度 (MPa)	349	340	363	349	342	325	320	296	311	325	321	251
	彎曲彈性模數 (GPa)	21	24	25	21	21	24	15	18	25	19	18	13
	致動器零件固定確認	○	○	○	○	○	×	△	△	×	×	×	×

【符號說明】

【0110】

- 1 試驗片
- 2 殼體零件

3 致動器零件

4 扁平電纜

5 接頭

6a、6b 固定部

7a、7b 卡止部

申請專利範圍

1. 一種液晶聚酯樹脂組成物，係含有：

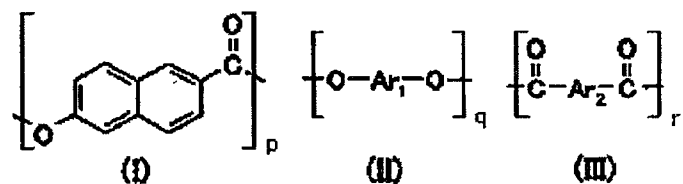
包含式(I)至(III)所示之重複單元的液晶聚酯(A)、

包含式(IV)及式(V)所示之重複單元的液晶聚酯(B)、及

表面具有環氧樹脂的表面處理玻璃纖維(C)；

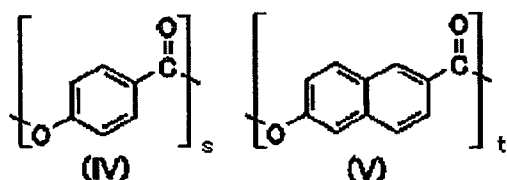
其中，(A)與(B)的質量比[A/B]為 90/10 至 45/55，
相對於(A)與(B)的合計量 100 質量份，(C)的含量為 10
至 130 質量份；

於使用長條狀的成形品(長度127mm、寬度 12.7mm、
厚度 0.5mm)之彎曲試驗中，彎曲強度為 330MPa 以上，
彎曲彈性模數為 20GPa 以上；



式中，Ar₁及 Ar₂分別表示 1 種或 2 種以上之 2 價
芳香族基，p、q 及 r 分別為液晶聚酯(A)中之各重複單
元的組成比(莫耳%)，且滿足下述條件：

$$35 \leq p \leq 90, \quad 5 \leq q \leq 30, \quad \text{及} \quad 5 \leq r \leq 30;$$

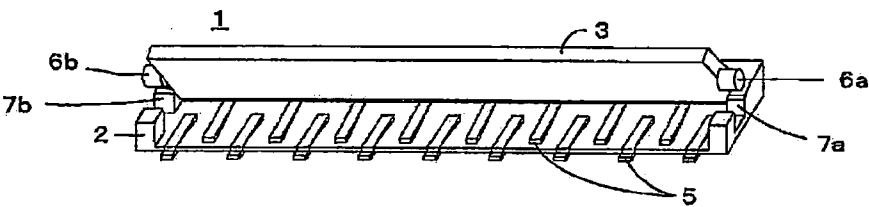


式中，s 及 t 分別為液晶聚酯(B)中之各重複單元的
組成比(莫耳%)，且滿足下述條件：

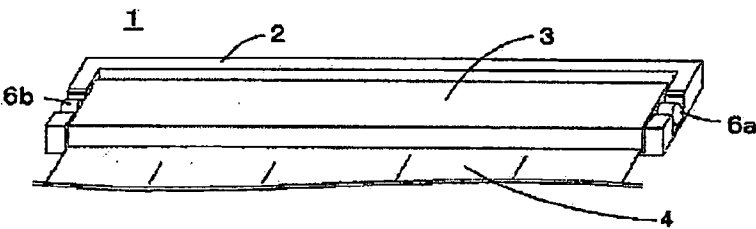
$$80/20 \leq s/t \leq 60/40。$$

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之液晶聚酯樹脂組成物，其中，負重撓曲溫度(ASTM D648，負重 1.82MPa)為 240℃ 以上。
3. 一種成形品，係由申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之液晶聚酯樹脂組成物所構成者。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之成形品，係 FPC 或 FFC 用連接器之致動器零件或其殼體零件。

【發明圖式】



【第1圖】



【第2圖】