

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6885687号
(P6885687)

(45) 発行日 令和3年6月16日(2021.6.16)

(24) 登録日 令和3年5月17日(2021.5.17)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L	67/00	(2006.01)	CO8L 67/00
CO8K	7/08	(2006.01)	CO8K 7/08
CO8K	3/04	(2006.01)	CO8K 3/04
CO8K	3/22	(2006.01)	CO8K 3/22

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2016-149973 (P2016-149973)
 (22) 出願日 平成28年7月29日(2016.7.29)
 (65) 公開番号 特開2018-16753 (P2018-16753A)
 (43) 公開日 平成30年2月1日(2018.2.1)
 審査請求日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(73) 特許権者 000189659
 上野製薬株式会社
 東京都千代田区平河町二丁目5番6号
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100106518
 弁理士 松谷 道子
 (72) 発明者 木原 正博
 大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号
 上野製薬株式会社内

最終頁に続く

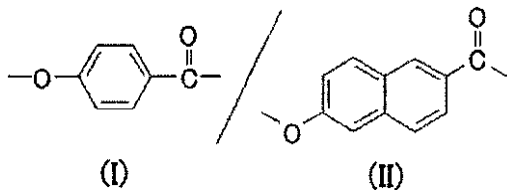
(54) 【発明の名称】 液晶ポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

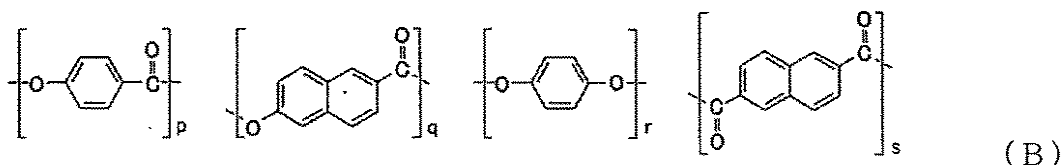
【請求項1】

液晶ポリマー100重量部に対して、繊維状酸化チタン1~150重量部を含有する液晶ポリマー組成物であって、該液晶ポリマーが式(I)および(II)で表される繰返し単位を含み、かつ、式(B)~(C)のいずれかの単量体組成比で構成される全芳香族液晶ポリエステルである液晶ポリマー組成物。

【化1】



【化2】



〔式中、p、q、r、およびsは、各繰返し単位の液晶ポリマー樹脂中での組成比(モル

%) であり、以下の式を満たす；

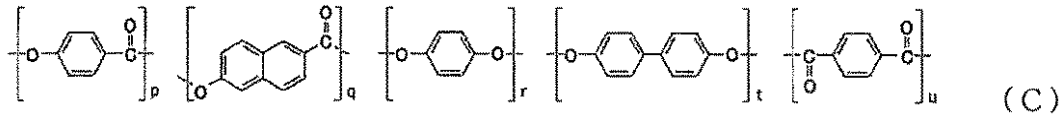
$$60 \leq p + q \leq 78$$

$$0.05 \leq q \leq 3$$

$$1 \leq r \leq 20$$

$$1 \leq s \leq 20$$

【化3】



10

[式中、p、q、r、t および u は、各繰返し単位の液晶ポリマー樹脂中での組成比（モル%）を示し、以下の条件を満たす：

$$25 \leq p \leq 45 ;$$

$$2 \leq q \leq 10 ;$$

$$10 \leq r \leq 20 ;$$

$$10 \leq t \leq 20 ;$$

$$20 \leq u \leq 40 ;$$

$$r > t ;$$

$$p + q + r + t + u = 100]$$

【請求項2】

20

繊維状酸化チタンが、数平均繊維長（L） $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 、数平均繊維径（D） $0.05 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、かつ L/D が $3 \sim 50$ である、請求項1に記載の液晶ポリマー組成物。

【請求項3】

カーボンブラックを更に含む、請求項1または2に記載の液晶ポリマー組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の液晶ポリマー組成物から構成される成形品。

【請求項5】

成形品が電子部品である、請求項4に記載の成形品。

【請求項6】

30

電子部品が、コネクタ、スイッチ、リレー、コンデンサ、コイル、トランス、カメラモジュール、アンテナおよびチップアンテナからなる群より選択されるものを構成する部品である、請求項5に記載の成形品。

【請求項7】

電子部品が超音波洗浄を必要とする電子部品である、請求項5または6に記載の成形品。

【請求項8】

電子部品が摺動部材用電子部品である、請求項5～7のいずれかに記載の成形品。

【請求項9】

電子部品がカメラモジュールを構成する光学電子部品である、請求項5～8のいずれかに記載の成形品。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超音波洗浄した際のパーティクル発生が抑制された液晶ポリマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ポリマーは、機械特性、成形性、耐薬品性、ガス遮断性、耐湿性、電気特性などに優れるため、多種多様な分野の部品に用いられている。特に、耐熱性、薄肉成形性に優れ

50

ることから、精密機器等の電子部品への使用が拡大している。

【0003】

一方、液晶ポリマーの成形品は、超音波洗浄や他部材との摺動によって、樹脂表面が剥離し、毛羽立つ現象（以下、「フィブリル化」と称する）が生じることが知られている。

【0004】

精密機器、特にレンズがあるような光学機器の場合、わずかなゴミや埃が機器性能に影響を与える。例えば、カメラモジュールのような光学機器に用いられる部品においては、小さなゴミ、油分、埃などがレンズに付着すると、カメラモジュールの光学特性を著しく低下させる原因となる。

【0005】

このような光学特性の低下を防ぐ目的で、通常、レンズバレル部、マウントホルダー部、CMOS（イメージセンサー）の枠、シャッター及び、シャッターボビン部などのカメラモジュールを構成する光学電子部品（以下、「カメラモジュール用部品」とも称する）は、組み立て前に超音波洗浄され、表面に付着している小さなゴミや埃等が除去される。

【0006】

しかしながら、液晶ポリマー組成物からなる成形品は、成形品表面が剥離しやすく、超音波洗浄すると表面が剥離して起毛するフィブリル化が生じやすい。そして、このフィブリル化した部分からは樹脂組成物からなる小さな粉や塵（以下、パーティクルと称する）が発生しやすくなる。そして、発生したパーティクルは、ごく微小であっても、カメラモジュール組立時およびカメラ使用時に異物となり、カメラモジュールの光学特性を著しく低下させるという問題があった。

【0007】

パーティクル発生を抑えた液晶ポリマー組成物として、液晶ポリマーに特定の充填材（タルク、ガラス繊維、カーボンブラックなど）やオレフィン系共重合体などを含有させた樹脂組成物が提案されている（特許文献1～6）。しかし、これらについては、無機充填材と液晶ポリマーとの濡れ性が悪く、超音波洗浄した際のパーティクル発生抑制効果が不十分であった。

【0008】

したがって、超音波洗浄に際して、パーティクルの発生が抑制された液晶ポリマー組成物が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許第5826411号

【特許文献2】特開2015-021110号公報

【特許文献3】特開2015-000949号公報

【特許文献4】特開2012-193270号公報

【特許文献5】特開2009-242453号公報

【特許文献6】特開2009-242456号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、成形品を超音波洗浄した際のパーティクル発生が抑制された液晶ポリマー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】

【0011】

本発明者らは、液晶ポリマー組成物の成形品を超音波洗浄した際のパーティクル発生について鋭意検討した結果、特定の液晶ポリマーに対して繊維状酸化チタンを含有させることにより、液晶ポリマー組成物から構成された成形品を超音波洗浄した際、パーティクル発生が抑制されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

20

30

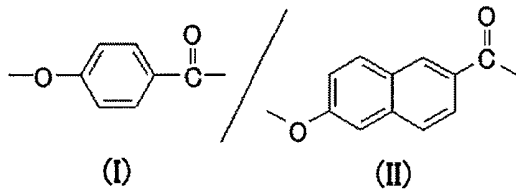
40

50

【 0 0 1 2 】

すなわち本発明は、液晶ポリマー 100 重量部に対して繊維状酸化チタン 1 ~ 150 重量部を含有する液晶ポリマー組成物であって、該液晶ポリマーが式 (I) および (I I) で表される繰返し単位を含む、液晶ポリマー組成物を提供する。

【化 1】



10

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明の液晶ポリマー組成物は、成形品を超音波洗浄した際のパーティクル発生を抑制することができるため、電子部品、特に超音波洗浄を必要とする電子部品の成形用樹脂として好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】図 1 は、パーティクル数測定において試験片を円筒ガラス容器へ設置した状態を模式的に示す。

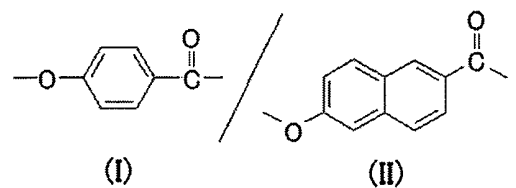
20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

本発明の液晶ポリマー組成物に使用される液晶ポリマーは、異方性溶融相を形成するものであり、当業者にサーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるものであって、式 (I) および (I I) で表される繰返し単位を含むものであれば、特に制限されない。

【化 2】



30

【 0 0 1 6 】

本明細書および特許請求の範囲において、「式 (I) および式 (I I) で表される繰返し単位を含む液晶ポリマー」とは、液晶ポリマーがその構成成分として式 (I) および式 (I I) で表される繰返し単位の他に、他の繰返し単位を含有していてもよいことを意味する。

【 0 0 1 7 】

異方性溶融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することができる。より具体的には、異方性溶融相の確認は、L e i t z 偏光顕微鏡を使用し、L e i t z ホットステージにのせた試料を窒素雰囲気下で 40 倍の倍率で観察することにより実施できる。本発明における液晶ポリマーは光学的に異方性を示すもの、即ち、直交偏光子の間で検査したときに光を透過させるものである。試料が光学的に異方性であると、たとえ静止状態であっても偏光は透過する。

40

【 0 0 1 8 】

式 (I) で表される繰返し単位を与える単量体としては、4 - ヒドロキシ安息香酸ならびに、そのアシル化物、エステル誘導体、酸ハロゲン化物などのエステル形成性の誘導体が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

式 (I I) で表される繰返し単位を与える単量体としては、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフ

50

トエ酸ならびに、そのアシル化物、エステル誘導体、酸ハロゲン化物などのエステル形成性の誘導体が挙げられる。

【0020】

本発明の液晶ポリマー組成物に使用される液晶ポリマーは、耐熱性および薄肉成形性に優れる点で、式(I)で表される繰返し単位および式(II)で表される繰返し単位の合計が25モル%以上であることが好ましい。

【0021】

本発明の液晶ポリマー組成物に使用される液晶ポリマーは、式(I)で表される繰返し単位および式(II)で表される繰返し単位以外のオキシカルボニル繰返し単位を含んでいてもよい。

10

【0022】

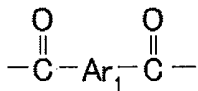
オキシカルボニル繰返し単位を与える単量体の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、5-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4'-ヒドロキシフェニル-4-安息香酸、3'-ヒドロキシフェニル-4-安息香酸、4'-ヒドロキシフェニル-3-安息香酸、これらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、ならびにこれらのアシル化物、エステル誘導体、酸ハロゲン化物などのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0023】

さらに、本発明の液晶ポリマー組成物に使用される液晶ポリマーは、式(III)で表されるジカルボニル繰返し単位および/または式(IV)で表されるジオキシ繰返し単位を含んでいてもよい。

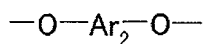
20

【化3】



(III)

【化4】



(IV)

30

[式中、Ar₁ および Ar₂ はそれぞれ2価の芳香族基を表す。]

【0024】

ここで、式(III)および式(IV)はそれぞれ、複数種のAr₁およびAr₂を含み得る。また、「芳香族基」は、6員の単環または環数2もしくは3の縮合環である芳香族基を示す。

【0025】

式(III)で表されるジカルボニル繰返し単位を与える単量体の具体例としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸および4,4'-ジカルボキシビフェニル等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、フマル酸、マレイン酸およびヘキサヒドロテレフタル酸等の脂肪族ジカルボン酸、およびこれらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体ならびにこれらのエステル誘導体、酸ハロゲン化物などのエステル形成性誘導体が挙げられる。

40

【0026】

式(IV)で表されるジオキシ繰返し単位を与える単量体の具体例としては、例えば、

50

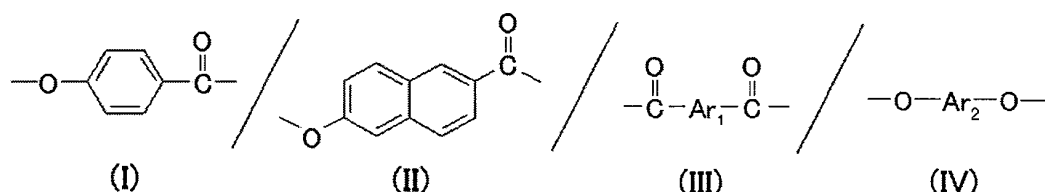
ハイドロキノン、レゾルシン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、3,3'-ジヒドロキシビフェニル、3,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよび4,4'-ジヒドロキシビフェニルエ-テル等の芳香族ジオール、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよび1,6-ヘキサジオール等の脂肪族ジオール、およびこれらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体ならびにこれらのアシル化物などのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0027】

さらに、本発明の液晶ポリマー組成物に使用される液晶ポリマーとしては、流動性および機械特性に優れる点で、式(I)~(IV)で表される繰返し単位から構成される全芳香族液晶ポリエステルが好適に使用される。

10

【化5】



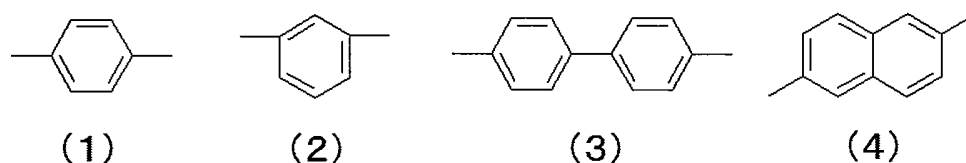
[式中、Ar₁およびAr₂はそれぞれ2価の芳香族基を表す。]

【0028】

20

流動性および機械特性に優れる点で、Ar₁およびAr₂はそれぞれ、互いに独立して、下記の式(1)~(4)で表される芳香族基から選択される1種以上であることがより好ましい。

【化6】



さらに、耐熱性、結晶融解温度、成形性を適度なレベルに調整しやすい点から、Ar₁が式(4)で表される芳香族基であり、Ar₂が式(1)で表される芳香族基である、式(I)~(IV)で表される繰返し単位から構成される全芳香族液晶ポリエステル、または、Ar₁が式(1)で表される芳香族基であり、Ar₂が式(1)および/または式(3)で表される芳香族基である、式(I)~(IV)で表される繰返し単位から構成される全芳香族液晶ポリエステル、が好適に使用される。

30

【0029】

Ar₁が式(4)で表される、式(III)で表される繰返し単位を与える単量体としては、2,6-ナフタレンジカルボン酸ならびに、そのエステル誘導体、酸ハロゲン化物などのエステル形成性の誘導体が挙げられる。

【0030】

40

Ar₁が式(1)で表される、式(III)で表される繰返し単位を与える単量体としては、テレフタル酸ならびに、そのエステル誘導体、酸ハロゲン化物などのエステル形成性の誘導体が挙げられる。

【0031】

Ar₂が式(1)で表される、式(IV)で表される繰返し単位を与える単量体としては、ハイドロキノンならびにそのアシル化物などのエステル形成性の誘導体が挙げられる。

【0032】

Ar₂が式(3)で表される、式(IV)で表される繰返し単位を与える単量体としては、4,4'-ジヒドロキシビフェニルならびにそのアシル化物などのエステル形成性の

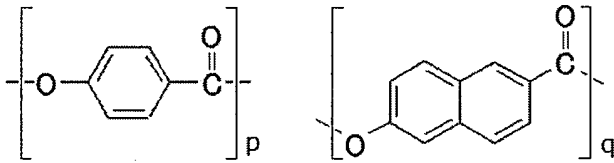
50

誘導体が挙げられる。

【0033】

本発明の液晶ポリマー組成物に使用される液晶ポリマーの好ましい一つの態様として、下記の単量体組成比で構成される全芳香族液晶ポリエステルが挙げられる。

【化7】



10

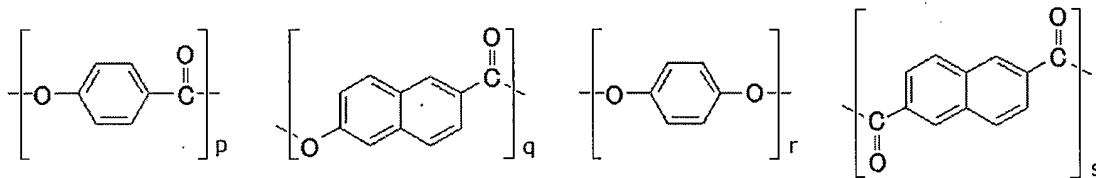
[p および q は、各繰返し単位の液晶ポリマー樹脂中での組成比 (モル%) であり、以下の式を満たす；

$$\begin{array}{l} 90 \quad p + q \quad 100 \\ 20 \quad p \quad 80 \\ 20 \quad q \quad 80 \end{array}$$

【0034】

本発明の液晶ポリマー組成物に使用される液晶ポリマーの好ましい一つの態様として、下記の単量体組成比で構成される全芳香族液晶ポリエステルが挙げられる。

【化8】



20

[p、q、r、および s は、各繰返し単位の液晶ポリマー樹脂中での組成比 (モル%) であり、以下の式を満たす；

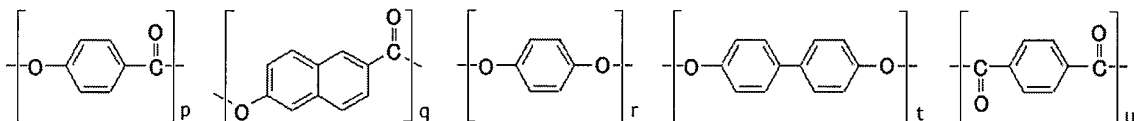
$$\begin{array}{l} 60 \quad p + q \quad 78 \\ 0.05 \quad q \quad 3 \\ 11 \quad r \quad 20 \\ 11 \quad s \quad 20 \end{array}$$

30

【0035】

本発明の液晶ポリマー組成物に使用される液晶ポリマーの好ましい一つの態様として、下記の単量体組成比で構成される全芳香族液晶ポリエステルが挙げられる。

【化9】



[式中、p、q、r、t および u は、各繰返し単位の液晶ポリマー樹脂中での組成比 (モル%) を示し、以下の条件を満たす；

$$\begin{array}{l} 25 \quad p \quad 45 ; \\ 2 \quad q \quad 10 ; \\ 10 \quad r \quad 20 ; \\ 10 \quad t \quad 20 ; \\ 20 \quad u \quad 40 ; \\ r > t ; \\ p + q + r + t + u = 100 \end{array}$$

40

【0036】

本発明の液晶ポリマー組成物に使用される液晶ポリマーの結晶融解温度は、式 (I) お

50

よび(II)で表される繰返し単位を含むものであれば特に限定されないが、200~360であるものが好ましい。

【0037】

本発明の液晶ポリマー組成物に使用される液晶ポリマーは、キャピラリーレオメーターで測定した溶融粘度が1~1000Pa・sであるものが好ましく、5~300Pa・sであるものがより好ましい。

【0038】

以下、本発明の液晶ポリマー組成物に使用される液晶ポリマーの製造方法について説明する。

【0039】

本発明に用いる液晶ポリマーの製造方法に特に限定はなく、前記の単量体成分によるエステル結合を形成させる公知のポリエステル重縮合法、たとえば溶融アシドリシス法、スラリー重合法などを用いることができる。

【0040】

溶融アシドリシス法とは、本発明に用いる液晶ポリマーを製造するのに適した方法であり、この方法は、最初に単量体を加熱して反応物質の溶融液を形成し、反応を継続することにより溶融ポリマーを得るものである。なお、縮合の最終段階で副生する揮発物(たとえば酢酸、水など)の除去を容易にするために真空を適用してもよい。

【0041】

スラリー重合法とは、熱交換流体の存在下で反応させる方法であって、固体生成物は熱交換媒質中に懸濁した状態で得られる。

【0042】

溶融アシドリシス法およびスラリー重合法のいずれの場合においても、液晶ポリマーを製造する際に使用する重合性単量体成分は、常温において、ヒドロキシル基をアシル化した変性形態、すなわち低級アシル化物として反応に供することもできる。低級アシル基は炭素原子数2~5のものが好ましく、炭素原子数2または3のものがより好ましい。特に好ましくは前記単量体成分のアセチル化物を反応に用いる方法が挙げられる。

【0043】

単量体の低級アシル化物は、別途アシル化して予め合成したものをを用いてもよいし、液晶ポリマーの製造時にモノマーに無水酢酸等のアシル化剤を加えて反応系内で生成せしめることもできる。

【0044】

溶融アシドリシス法またはスラリー重合法のいずれの場合においても反応時、必要に応じて触媒を用いてもよい。

【0045】

触媒の具体例としては、ジアルキルスズオキシド(たとえばジブチルスズオキシド)、ジアルキルスズオキシドなどの有機スズ化合物;二酸化チタン、三酸化アンチモン、アルコキシチタンシリケート、チタンアルコキシドなどの有機チタン化合物;カルボン酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩(たとえば酢酸カリウム);ルイス酸(たとえばBF₃)、ハロゲン化水素(たとえばHCl)などの気体状酸触媒などが挙げられる。

【0046】

触媒の使用割合は、通常モノマーに対し10~1000ppm、好ましくは20~200ppmである。

【0047】

このような重縮合反応によって得られた液晶ポリマーは、溶融状態で重合反応槽より抜き出された後に、ペレット状、フレーク状、または粉末状に加工される。

【0048】

ペレット状、フレーク状、または粉末状の液晶ポリマーは、分子量を高め耐熱性を向上させる目的などで、減圧下、真空下、または窒素、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下において、実質的に固相状態で熱処理を行ってもよい。

10

20

30

40

50

【0049】

固相状態において行う熱処理の温度は、液晶ポリマーが溶融しない限り特に限定されないが、200～350、好ましくは230～320で行うのがよい。

【0050】

本発明の液晶ポリマー組成物における繊維状酸化チタンの含有量は、液晶ポリマー100重量部に対して1～150重量部であり、2～120重量部が好ましく、5～110重量部がより好ましく、10～80重量部が特に好ましい。含有量が1重量部未満であるとパーティクル発生の抑制効果が不十分であり、150重量部超であると流動性が不十分となるうえに、成形機のシリンダーや金型の磨耗が大きくなる。

【0051】

液晶ポリマーに繊維状酸化チタンを含有させると、液晶ポリマーと繊維状酸化チタンとの界面の濡れ性が良いことから、超音波洗浄によるパーティクル発生を抑制すると考えられる。パーティクルには、本発明の液晶ポリマー組成物から構成される成形品から剥落した樹脂や充填材などが含まれる。

【0052】

本発明における繊維状酸化チタンの数平均繊維長(L)については、1 μ m～50 μ mであることが好ましく、2 μ m～40 μ mであることがより好ましく、3 μ m～30 μ mであることがさらに好ましい。繊維状酸化チタンの数平均繊維長(L)が1 μ m未満であると機械強度が維持できない傾向があり、50 μ m超であるとパーティクル発生の抑制効果が不十分となる傾向がある。

【0053】

繊維状酸化チタンの数平均繊維径(D)については、0.05 μ m～2.0 μ mであることが好ましく、0.1 μ m～1.5 μ mであることがより好ましく、0.1～1.0 μ mであることがさらに好ましい。繊維状酸化チタンの数平均繊維径(D)が0.05 μ m未満であると機械強度が維持できない傾向があり、2.0 μ m超であるとパーティクル発生の抑制効果が不十分となる傾向がある。

【0054】

また、剛性とパーティクル発生抑制をバランスよく実現するためには、数平均繊維長(L)と数平均繊維径(D)の比L/Dが、3～50であることが好ましく、3.5～40であることがより好ましく、4～30であることがさらに好ましい。L/Dが3未満であると機械強度が維持できない傾向があり、50超であるとパーティクル発生の抑制効果が不十分となる傾向がある。

【0055】

なお、数平均繊維長(L)および数平均繊維径(D)の測定方法は、走査型電子顕微鏡(日立製作所製S2100A)を用いて、10000倍で写真撮影し、ランダムに500本サンプリングし、各繊維(粒子)の最長部の長さの数平均値を数平均繊維長、最短部の長さの数平均値を数平均繊維径とした。

【0056】

本発明に使用する繊維状酸化チタンとしては、針状酸化チタンおよび棒状酸化チタンが挙げられる。

本発明に使用する繊維状酸化チタンの結晶構造は、特に限定されないが、ルチル型、アナターゼ型およびブルサイト型からなる群から選択される一種以上のものを用いることができ、超音波洗浄した際のパーティクル発生低減効果に優れる点でルチル型が好ましい。また、樹脂への分散を良くするためにマグネシウム、カルシウムなど他の金属酸化物がドーパされたものであってもよい。

【0057】

本発明に使用する繊維状酸化チタンは、その表面を公知のカップリング剤(例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミ系カップリング剤など)、その他の表面処理剤で処理して用いることもできる。

【0058】

本発明の液晶ポリマー組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、更に、以下に説明する無機または有機充填材、他の添加剤、および他の樹脂成分から選択される一種以上を配合してもよい。

【0059】

本発明の液晶ポリマー組成物に配合してもよい無機または有機充填材は、繊維状、板状または粒状のものであってよく、たとえばガラス繊維、ミルドガラス、粒状酸化チタン等の非繊維状酸化チタン、シリカアルミナ繊維、アルミナ繊維、炭素繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウムウイスカ、ホウ酸アルミニウムウイスカ、ウォラストナイト、タルク、マイカ、グラファイト、炭酸カルシウム、ドロマイト、クレイ、ガラスフレーク、ガラスビーズおよび硫酸バリウムなどが挙げられる。これらの中では、ガラス繊維、ミルドガラスもしくは粒状酸化チタンが物性とコストのバランスが優れている点で好ましい。これらの充填材は、2種以上を併用してもよい。

10

【0060】

本発明の液晶ポリマー組成物が無機または有機充填材を含有する場合、本発明の液晶ポリマー組成物における無機または有機充填材の含有量は特に限定的ではないが、液晶ポリマー100重量部に対して、通常0.1~100重量部であるのが好ましい。

【0061】

本発明において液晶ポリマー組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の添加剤、例えば高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩（ここで高級脂肪酸とは、炭素原子数10~25のものをいう）、ポリシロキサン、フッ素樹脂などの離型改良剤；染料、顔料、カーボンブラックなどの着色剤；酸化防止剤；熱安定剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；界面活性剤などを配合してもよい。これらの中では、成型品について黒色が選好される点においてカーボンブラックが好ましい。これらの添加剤は1種のみを配合してもよく、または2種以上を組み合わせて配合してもよい。

20

【0062】

液晶ポリマー組成物における他の添加剤の含有量は、液晶ポリマー100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.5~7重量部である。他の添加剤の含有量が液晶ポリマー100重量部に対して10重量部を超える場合には、液晶ポリマー組成物の成形加工性が低下する傾向や、熱安定性が悪くなる傾向がある。他の添加剤の合計量が0.1重量部を下回る場合、添加剤の機能を実現することができない。

30

【0063】

また、本発明の液晶ポリマー組成物を成形するに際し、上記他の添加剤のうち高級脂肪酸、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添加剤を、予め、液晶ポリマーおよび/または液晶ポリマー組成物のペレットの表面に付着せしめてもよい。

【0064】

本発明の液晶ポリマー組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、本発明に係る液晶ポリマーと同様の温度域で成形加工可能である他の樹脂成分を添加してもよい。他の樹脂成分としては、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、およびその変性物、ならびにポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミドなどの熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂が挙げられる。他の樹脂成分は、単独で、または2種以上を組み合わせて含有することができる。液晶ポリマー組成物が他の樹脂成分を含む場合、他の樹脂成分の含有量は特に限定的ではないが、液晶ポリマー100重量部に対して通常0.1~30重量部、特に0.5~10重量部であるのがよい。

40

【0065】

上述した繊維状酸化チタンや他の充填材等は、液晶ポリマー中に添加され、バンパリーミキサー、ニーダー、一軸もしくは二軸押出機などを用いて、液晶ポリマーの結晶融解温度近傍ないし結晶融解温度+20 までの温度で溶融混練して液晶ポリマー組成物とすることができる。

50

【 0 0 6 6 】

このようにして得られた本発明の液晶ポリマー組成物は、射出成形機、押出機などを用いる公知の成形方法によって、射出成形品、フィルム、シート、および不織布などに加工される。

【 0 0 6 7 】

本発明の液晶ポリマー組成物は、超音波洗浄した際のパーティクル発生を抑制することができるため、精密機器等の電子部品として好適に使用される。

【 0 0 6 8 】

本発明の液晶ポリマー組成物が使用される電子部品としては、コネクタ、スイッチ、リレー、コンデンサ、コイル、トランス、カメラモジュール、アンテナおよびチップアンテナからなる群から選択されるものを構成する部品が挙げられる。

10

特に、超音波洗浄を必要とする電子部品、例えばカメラモジュール等を構成する光学電子部品や、他の部材との摺動を伴う摺動部材用電子部品、例えばコネクタ、スイッチ、リレー、カメラモジュールからなる群から選択されるものを構成する部品の製造に好適に使用される。

【 0 0 6 9 】

これらの中でも、本発明の液晶ポリマーは、成形品表面のフィブリル化に起因する光学特性の低下を阻止することから、カメラモジュールを構成する光学電子部品の製造に特に好適に使用される。カメラモジュールを構成する光学電子部品としては、レンズバレル部（レンズが載る部分）、マウントホルダー部（バレルを装着し、基板に固定する部分）、

20

【 実施例 】

【 0 0 7 0 】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例中の結晶融解温度、熔融粘度、荷重たわみ温度、引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率、I z o d 衝撃強度およびパーティクル発生数の測定、評価は以下に記載の方法で行った。

【 0 0 7 1 】

結晶融解温度

30

示差走査熱量計としてセイコーインスツルメンツ株式会社製 E x s t a r 6 0 0 0 を用いて、試料を室温から 2 0 / 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 m 1) を測定した後、 T m 1 より 5 0 高い温度で 1 0 分間保持する。次いで、 2 0 / 分の降温条件で室温まで試料を冷却し、さらに再度 2 0 / 分の昇温条件で測定した際の吸熱ピークを観測し、そのピークトップを示す温度を結晶融解温度 (T m) とした。

【 0 0 7 2 】

熔融粘度

熔融粘度測定装置（東洋精機（株）製キャピログラフ 1 D ）により、 1 . 0 m m × 1 0 m m のキャピラリーを用いて、切断速度 1 0 0 0 s e c ⁻¹ の条件下、試料の結晶融解温度 (T m) + 2 0 での熔融粘度をそれぞれ測定した。

40

【 0 0 7 3 】

荷重たわみ温度

射出成形機（日精樹脂工業（株）製 U H 1 0 0 0 - 1 1 0 ）を用いて、短冊状試験片（長さ 1 2 7 m m × 幅 1 2 . 7 m m × 厚さ 3 . 2 m m ）を成形し、これを用いて 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 / 分で所定たわみ量（ 0 . 2 5 4 m m ）になる温度を測定した。

【 0 0 7 4 】

引張強度

射出成形機（日精樹脂工業（株）製 U H 1 0 0 0 - 1 1 0 ）を用いて結晶融解温度 + 2 0 ~ 4 0 のシリンダー温度、金型温度 7 0 で射出成形し、 A S T M 4 号ダンベル試験

50

片を作製した。INSTRON 5567 (インストロンジャパン カンパニイリミテッド社製万能試験機) を用いて、ASTM D 638 に準拠して測定した。

【0075】

曲げ強度、曲げ弾性率

荷重たわみ温度の測定に用いた試験片と同じ試験片を用いて ASTM D 790 に準拠して測定した。

【0076】

Izod 衝撃強度

荷重たわみ温度測定に用いた試験片と同じ試験片を用いて、試験片の中央を長さ方向に垂直に切断し、ノッチを付けた。長さ 63.5 mm、幅 12.7 mm、厚さ 3.2 mm の短冊状試験片を得、ASTM D 256 に準拠して測定した。

10

【0077】

パーティクル発生数

樹脂組成物のペレットを型締め圧 15 t の射出成形機 (住友重機械工業株式会社製 MINIMAT M26/15) を用いて、#8000 相当の鏡面仕上げを施した金型により、結晶融解温度 (T_m) よりも 20 高いシリンダー温度および金型温度 70 で、長さ 64 mm、幅 12.7 mm、厚み 2 mm の短冊状曲げ試験片を作製し、パーティクル数測定の試験片とした。

純水 50 mL を備えた外径 50 mm、内径 45 mm、高さ 100 mm の円筒ガラス容器に、図 1 の通り各試験片 1 個をゲート部が水に浸からないように載置した後、円筒ガラス容器を、水 1000 mL を備えた縦 140 mm、横 240 mm、深さ 100 mm の超音波洗浄槽 (株式会社エヌエヌディ製 US-102) に設置した。

20

38 kHz、100 W の出力で 10 分間超音波洗浄を行った後、純水 1 mL 中に含まれる粒子径が 2 μ m 以上である粒子 (試験片から剥落した脱落物 (パーティクル)) の数を、パーティクルカウンター (スペクトリス社製 LiQuilaz-05) を使用して 3 回測定し、平均値を測定結果とした。

【0078】

実施例および比較例において下記の略号は以下の化合物を表す。

POB: 4-ヒドロキシ安息香酸

BON6: 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸

BP: 4,4'-ジヒドロキシビフェニル

HQ: ハイドロキノン

TPA: テレフタル酸

NDA: 2,6-ナフタレンジカルボン酸

30

【0079】

[合成例 1 (LCP-1)]

トルクメーター付き攪拌装置および留出管を備えた反応容器に、POB: 641.9 g (71.5 モル%)、BON6: 30.6 g (2.5 モル%)、HQ: 93.0 g (13 モル%) および NDA 182.7 g (13 モル%) を仕込み、さらに全モノマーの水酸基量 (モル) に対して 1.03 倍モルの無水酢酸を仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。

40

【0080】

窒素ガス雰囲気下に室温 ~ 145 まで 1 時間かけて昇温し、145 で 30 分保持した。次いで、副生する酢酸を留出させつつ 345 まで 7 時間かけて昇温した後、80 分かけて 10 mmHg にまで減圧した。所定のトルクを示した時点で重合反応を終了し、反応容器から内容物を取り出し、粉碎機により液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の留出酢酸量は、ほぼ理論値どおりであった。得られたペレットの結晶融解温度 (T_m) は 321 であった。

【0081】

[合成例 2 (LCP-2)]

50

トルクメーター付き攪拌装置および留出管を備えた反応容器に、POB : 323.2 g (36モル%)、BON6 : 48.9 g (4モル%)、BP : 169.4 g (14モル%)、HQ : 114.5 g (16モル%) およびTPA : 323.9 g (30モル%) を仕込み、さらに全モノマーの水酸基量(モル)に対して1.03倍モルの無水酢酸を仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。

【0082】

窒素ガス雰囲気下に室温~145℃まで1時間かけて昇温し、145℃で30分保持した。次いで、副生する酢酸を留出させつつ350℃まで7時間かけて昇温した後、80分かけて5mmHgにまで減圧した。所定のトルクを示した時点で重合反応を終了し、反応容器から内容物を取り出し、粉碎機により液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の留出酢酸量は、ほぼ理論値どおりであった。得られたペレットの結晶融解温度(Tm)は335℃であった。

10

【0083】

[合成例3(LCP-3)]

トルクメーター付き攪拌装置および留出管を備えた反応容器に、POB : 655.4 g (73モル%) およびBON6 : 330.2 g (27モル%) を仕込み、さらに全モノマーの水酸基量(モル)に対して1.02倍モルの無水酢酸を仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。

【0084】

窒素ガス雰囲気下に室温~145℃まで1時間で昇温し、145℃にて30分間保持した。次いで、副生する酢酸を留去させつつ320℃まで時間かけて昇温した後、80分かけて10mmHgにまで減圧した。所定のトルクを示した時点で重合反応を終了し、反応容器から内容物を取り出し、粉碎機により液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の留出酢酸量は、ほぼ理論値どおりであった。得られたペレットの結晶融解温度(Tm)は279℃であった。

20

【0085】

以下の実施例および比較例で使用した充填材を示す。

繊維状酸化チタン(A-1) : 石原産業(株)社製、針状酸化チタン「FTL-400」(数平均繊維長(L) = 10.2 μm、数平均繊維径(D) = 0.5 μm、L/D = 20)

30

繊維状酸化チタン(A-2) : 石原産業(株)社製、棒状酸化チタン「PFR404」(数平均繊維長(L) = 2.41 μm、数平均繊維径(D) = 0.54 μm、L/D = 4.5)

タルク : 富士タルク(株)社製、「DS-34」(数平均粒径23 μm)

ガラス繊維 : 日東紡績(株)製PF70E-001(数平均繊維長(L) = 58 μm、数平均繊維径(D) = 10.4 μm)

カーボンブラック : 三菱化学(株)製三菱カーボンブラック #950

オレフィン系共重合体 : 住友化学(株)社製ポンドファーストBF-2C

【0086】

実施例1~5及び比較例1~7

40

熱風乾燥器中で130℃にて6時間乾燥したLCP-1と充填材を表1に記載の組成にて混合し、この混合物を、シリンダーの最高温度360℃に設定した2軸押出機((株)池貝社製PCM-30)を用い熔融混練して液晶ポリマー組成物のペレットを得た。得られたペレットを用いて、前記の試験方法にて、各物性の測定を行った。結果を表1に示す。

【0087】

【表 1】

		実施例					比較例						
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
LCP	LCP-1 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
充填材 (重量部)	繊維状酸化チタン (A-1)	5.4	11.5	44.8	-	106.4	-	0.52	-	-	-	-	-
	繊維状酸化チタン (A-2)	-	-	-	44.8	-	-	-	-	-	-	-	-
	タルク	-	-	-	-	-	-	-	44.8	-	22.4	21.7	-
	ガラス繊維	-	-	-	-	-	-	-	-	44.8	22.4	14.5	-
	カーボンブラック	3.3	3.4	4.5	4.5	6.4	-	3.1	7.2	4.5	4.5	4.3	-
	オレフィン系共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.3	-
物性	熔融粘度 (Pa・s)	23	23	38	20	49	23	23	145	29	30	26	32
	荷重たわみ温度 (°C)	259	261	265	262	268	259	259	270	260	289	277	250
	引張強度 (MPa)	174	177	172	169	173	170	173	175	111	172	150	115
	曲げ強度 (MPa)	156	160	181	168	192	154	154	205	136	217	184	138
	曲げ弾性率 (GPa)	9	9	12	11	13	9	9	14	9	14	11	7
	Izod衝撃強度 (J/m)	511	467	227	139	121	630	593	95	104	86	79	90
	パーテイクル発生数	473	157	65	41	104	1050	1045	1150	3510	1880	2350	2880

【0088】

実施例 6 及び比較例 8

熱風乾燥器中で 130 にて 6 時間乾燥した LCP-2 と充填材を表 2 に記載の組成にて混合し、この混合物を、シリンダーの最高温度 360 に設定した 2 軸押出機 (株) 池貝社製 PCM-30) を用い溶融混練して液晶ポリマー組成物のペレットを得た。得られたペレットを用いて、前記の試験方法にて、各物性の測定を行った。結果を表 2 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 9 】

【 表 2 】

		実施例6	比較例8
LCP	LCP-2 (重量部)	100	100
充填材 (重量部)	繊維状酸化チタン (A-1)	44.8	—
	カーボンブラック	4.5	—
物性	熔融粘度 (Pa·s)	32	20
	荷重たわみ温度 (°C)	270	245
	引張強度 (MPa)	155	170
	曲げ強度 (MPa)	153	140
	曲げ弾性率 (GPa)	11	8
	Izod 衝撃強度 (J/m)	135	220
	パーティクル発生数	93	1220

10

【 0 0 9 0 】

実施例7 (参考例) 及び比較例9

熱風乾燥器中で130にて6時間乾燥したLCP-3と充填材を表3に記載の組成にて混合し、この混合物を、シリンダーの最高温度300に設定した2軸押出機((株)池貝社製PCM-30)を用い熔融混練して液晶ポリマー組成物のペレットを得た。得られたペレットを用いて、前記の試験方法にて、各物性の測定を行った。結果を表3に示す。

20

【 0 0 9 1 】

【 表 3 】

		実施例7	比較例9
LCP	LCP-3 (重量部)	100	100
充填材 (重量部)	繊維状酸化チタン (A-1)	5.4	—
	カーボンブラック	3.3	—
物性	熔融粘度 (Pa·s)	28	21
	荷重たわみ温度 (°C)	173	170
	引張強度 (MPa)	176	225
	曲げ強度 (MPa)	162	165
	曲げ弾性率 (GPa)	9	10
	Izod 衝撃強度 (J/m)	980	1050
	パーティクル発生数	261	1350

30

【 0 0 9 2 】

表1~3に示すように、繊維状酸化チタンを所定の量で含む本発明の液晶ポリマー組成物(実施例1~7)は、タルクやガラス繊維などの繊維状酸化チタン以外の充填材を含む液晶ポリマー組成物(比較例4~7)、充填材を全く含まない液晶ポリマー(比較例1、比較例8~9)および繊維状酸化チタンを所定の量で含まない液晶ポリマー(比較例2、3)と比較して、超音波洗浄した際のパーティクル発生数が優位に抑制される。そのため、超音波洗浄を必要とする電子部品を構成する成形品等に好適に使用できる。

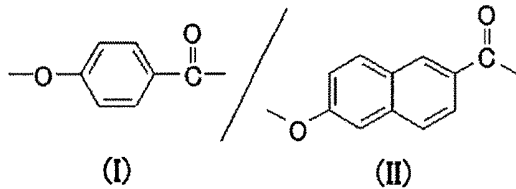
40

本発明の好ましい態様は以下を包含する。

〔1〕液晶ポリマー100重量部に対して、繊維状酸化チタン1~150重量部を含有する液晶ポリマー組成物であって、該液晶ポリマーが式(I)および(II)で表される繰返し単位を含む、液晶ポリマー組成物。

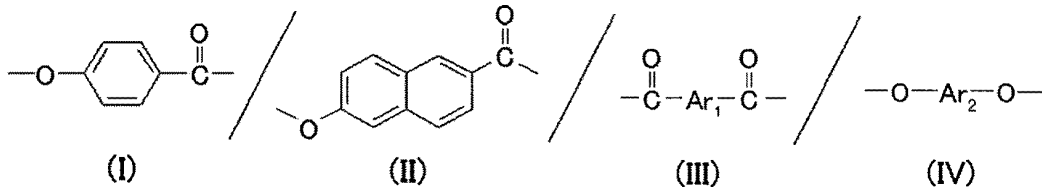
50

【化1】



〔2〕液晶ポリマーが、式（I）～（IV）で表される繰返し単位から構成される全芳香族液晶ポリエステルである、〔1〕に記載の液晶ポリマー組成物。

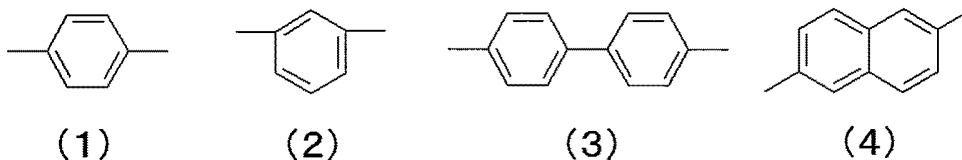
【化2】



〔式中、 Ar_1 および Ar_2 はそれぞれ2価の芳香族基を表す。〕

〔3〕 Ar_1 および Ar_2 がそれぞれ、互いに独立して、下記の式（1）～（4）で表される芳香族基から選択される1種以上である、〔2〕に記載の液晶ポリマー組成物。

【化3】



〔4〕 Ar_1 が、式（4）で表される芳香族基であり、 Ar_2 が式（1）で表される芳香族基である、〔3〕に記載の液晶ポリマー組成物。

〔5〕 Ar_1 が、式（1）で表される芳香族基であり、 Ar_2 が式（1）および/または式（3）で表される芳香族基である、〔3〕に記載の液晶ポリマー組成物。

〔6〕繊維状酸化チタンが、数平均繊維長（ L ） $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 、数平均繊維径（ D ） $0.05\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ であり、かつ L/D が $3 \sim 50$ である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の液晶ポリマー組成物。

〔7〕カーボンブラックを更に含む、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の液晶ポリマー組成物。

〔8〕〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の液晶ポリマー組成物から構成される成形品。

〔9〕成形品が電子部品である、〔8〕に記載の成形品。

〔10〕電子部品が、コネクタ、スイッチ、リレー、コンデンサ、コイル、トランス、カメラモジュール、アンテナおよびチップアンテナからなる群より選択されるものを構成する部品である、〔9〕に記載の電子部品。

〔11〕電子部品が超音波洗浄を必要とする電子部品である、〔9〕または〔10〕に記載の電子部品。

〔12〕電子部品が摺動部材用電子部品である、〔9〕～〔11〕のいずれかに記載の電子部品。

〔13〕電子部品がカメラモジュールを構成する光学電子部品である、〔9〕～〔12〕のいずれかに記載の電子部品。

【符号の説明】

【0093】

- 1 円筒ガラス容器
- 2 純水
- 3 試験片

10

20

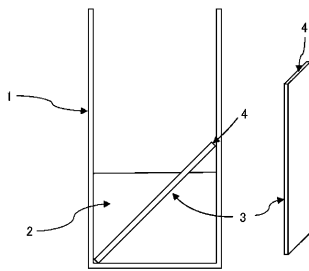
30

40

50

4 ゲート部

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 内田 博人
大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号 上野製菓株式会社内
- (72)発明者 土谷 仁志
大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号 上野製菓株式会社内
- (72)発明者 深澤 正寛
大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号 上野製菓株式会社内

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開2008-133382(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 67/00 - 67/04
C08K 3/04
C08K 3/22
C08K 7/08