

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)



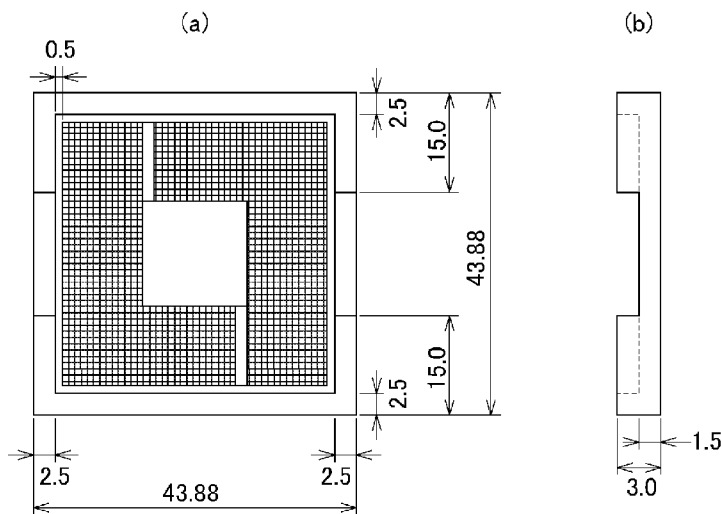
(10) 国際公開番号
WO 2014/050370 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/00 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08K 7/00 (2006.01) *H01R 13/46* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072224
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 20 日(20.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-213668 2012 年 9 月 27 日(27.09.2012) JP
- (71) 出願人: ポリプラスチック株式会社 (POLY-PLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目 1 8 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大竹 峰生(OHTAKE, Mineo); 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 龍 和博(RYU, Kazuhiro); 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 田口 吉昭(TAGUCHI, Yoshiaki); 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 深津 博樹(FUKATSU, Hiroki); 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 - 12 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITE RESIN COMPOSITION AND FLAT CONNECTOR MOLDED FROM SAME

(54) 発明の名称: 複合樹脂組成物及び該複合樹脂組成物から成形される平面状コネクタ

【図1】



(57) Abstract: Provided are: a composite resin composition that has good flatness and fluidity and can produce a flat connector having suppressed warpage and excellent crack resistance; and a flat connector molded from this composite resin composition. The invention is a composite resin composition containing a liquid-crystal polymer (A), glass fibers (B), and one or more inorganic fillers (C) selected from the group consisting of talc and milled fibers. The liquid-crystal polymer (A) contains as essential structural components the following structural units: (I) 4-hydroxybenzoic acid, (II) 2-hydroxy-6-naphthoic acid, (III) terephthalic acid, (IV) isophthalic acid, and (V) 4,4'-dihydroxybiphenyl.

(57) 要約: 平面度及び流動性が良好であり、そり変形が抑制されており、耐クラック性が優れた平面状コネクタが得られる複合樹脂組成物、及び当該複合樹脂組成物から成形された平面状コネクタを提供すること。本発明は、(A) 液晶性ポリマーと、(B) ガラス繊維と、(C) タルク及びミルドファイバー

からなる群より選択される 1 以上の無機充填材と、を含む複合樹脂組成物であって、上記 (A) 液晶性ポリマーは、必須の構成成分として、下記の構成単位: (I) 4-ヒドロキシ安息香酸、(II) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、(III) テレフタル酸、(IV) イソフタル酸及び (V) 4,4'-ジヒドロキシビフェニルを含む。

明 細 書

発明の名称：

複合樹脂組成物及び該複合樹脂組成物から成形される平面状コネクタ－ 技術分野

[0001] 本発明は、複合樹脂組成物及び該複合樹脂組成物から成形される平面状コネクタ－に関する。

背景技術

[0002] 液晶性ポリマーは、寸法精度、流動性等に優れる熱可塑性樹脂である。このような特徴を有するため、液晶性ポリマーは、従来より各種電子部品の材料として採用されてきた。

[0003] 特に、近年のエレクトロニクス機器の高性能化に伴い、高耐熱性等を有する電子部品（コネクタ－等）に対するニーズがある。例えば、特許文献1には、ガラス繊維で強化された液晶性ポリマー組成物から成形される平面状コネクタ－が開示されている。また、特許文献2には、ガラス繊維及びタルクで強化された液晶性ポリマー組成物から成形される平面状コネクタ－が開示されている。このようなコネクタ－は、高い高耐熱性等が要求される、外枠内部に格子構造を有する平面状コネクタ－（CPUソケット等）として採用されている。

[0004] 近年は、平面状コネクタ－の集積率の増加等に伴い、平面状コネクタ－について要求される形状が変化している。例えば、平面状コネクタ－の形状として、コネクタ－ピン数の増加、格子部の幅がより薄肉である形状等が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-276758号公報

特許文献2：特開2010-3661号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、従来の液晶性ポリマーを含む組成物から、上記のニーズに沿った平面状コネクタを成形すると、組成物の流動性が十分ではなく、加工性に劣るうえに、得られる平面状コネクタの格子部に割れ（「クラック」とも呼ばれる）が生じることがあった。従って、耐クラック性が高い平面状コネクタが得られにくかった。また、十分な平面度を有し、そり変形が低減された平面状コネクタを得ることも困難であった。

[0007] 本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、平面度及び流動性が良好であり、そり変形が抑制されており、耐クラック性が優れた平面状コネクタが得られる複合樹脂組成物、及び当該複合樹脂組成物から成形された平面状コネクタ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

[0008] 本発明者らは、特定の構成単位を所定量含む液晶性ポリマーと、ガラス繊維と、所定の無機充填材と、を組み合わせることで上記の課題を解決できることを見出した。具体的には、本発明は、以下のようなものを提供する。

[0009] （１） （Ａ）液晶性ポリマーと、（Ｂ）ガラス繊維と、（Ｃ）タルク及びミルドファイバーからなる群より選択される１以上の無機充填材と、を含む複合樹脂組成物であって、

上記（Ａ）液晶性ポリマーは、必須の構成成分として、下記の構成単位；

（Ⅰ）４－ヒドロキシ安息香酸、（ⅠⅠ）２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸、（ⅠⅠⅠ）テレフタル酸、（ⅠⅤ）イソフタル酸及び（Ⅴ）４，４’－ジヒドロキシビフェニルを含み、

全構成単位に対して（Ⅰ）の構成単位は３５～７５モル％であり、

全構成単位に対して（ⅠⅠ）の構成単位は２～８モル％であり、

全構成単位に対して（ⅠⅠⅠ）の構成単位は４．５～３０．５モル％であり、

全構成単位に対して（ⅠⅤ）の構成単位は２～８モル％であり、

全構成単位に対して（Ⅴ）の構成単位は１２．５～３２．５モル％であり

、

全構成単位に対して（ⅠⅠ）及び（ⅠⅤ）の構成単位の総量は４～１０モル％であり、

上記（Ａ）液晶性ポリマーは、複合樹脂組成物全体に対して４５～６０質量％であり、

上記（Ｂ）ガラス繊維は、複合樹脂組成物全体に対して３５～５０質量％であり、

上記（Ｃ）タルク及びミルドファイバーからなる群より選択される１以上の無機充填材は、複合樹脂組成物全体に対して０～１５質量％である複合樹脂組成物。

[0010] （２） 上記（Ｂ）ガラス繊維の繊維長及び上記（Ｃ）ミルドファイバーの繊維長の平均ガラス繊維長は２００～５００μmである（１）に記載の複合樹脂組成物。

[0011] （３） （１）又は（２）に記載の複合樹脂組成物から成形され、
外枠部の内部に格子構造を有し、上記格子構造の内部に開口部を有し、
上記格子構造における格子部のピッチ間隔が１．５mm以下であり、
上記外枠部と上記格子部の厚み比率が１．０以下であり、
ピン挿入穴が異形穴である、平面状コネクタ。

[0012] （４） ＩＳＯ１７８に準拠して測定された曲げ弾性率が１７ＧＰa以上である（３）に記載の平面状コネクタ。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、平面度及び流動性が良好であり、そり変形が抑制されており、耐クラック性が優れた平面状コネクタが得られる複合樹脂組成物、及び当該複合樹脂組成物から成形された平面状コネクタが提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図１]実施例で成形した平面状コネクタを示す図であり、（a）は平面図、（b）は右側面図である。なお、図中の数値の単位はmmである。

[図２]実施例で成形した平面状コネクタのゲート位置を示す図であり、（a

）は平面図、（b）は右側面図である。なお、図中の数値の単位はmmである。

[図3]実施例で行ったコネクタ平面度の測定における測定点を示す図である。なお、図中の数値の単位はmmである。

[図4]実施例で行った耐クラック性の評価において使用した評価用射出成形品を示す図である。なお、図中の数値の単位はmmである。

[図5]本発明の平面状コネクタの格子部における異形穴であるピン挿入穴の形状の例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について具体的に説明する。

[0016] [複合樹脂組成物]

本発明の複合樹脂組成物は、特定の液晶性ポリマーとガラス繊維と無機充填材とを所定量ずつ含む。以下、本発明の複合樹脂組成物を構成する成分について説明する。

[0017] (液晶性ポリマー)

本発明における液晶性ポリマーは、必須の構成成分として、下記の構成単位；（I）4-ヒドロキシ安息香酸（「HBA」とも呼ばれる）、（II）2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸（「HNA」とも呼ばれる）、（III）テレフタル酸（「TA」とも呼ばれる）、（IV）イソフタル酸（「IA」とも呼ばれる）及び（V）4,4'-ジヒドロキシビフェニル（「BP」とも呼ばれる）を含む。

[0018] 本発明における液晶性ポリマーには、上記の構成単位が特定の割合で含まれる。すなわち、全構成単位に対して（I）の構成単位は35～75モル%（好ましくは40～65モル%）である。全構成単位に対して（II）の構成単位は2～8モル%（好ましくは3～7モル%）である。全構成単位に対して（III）の構成単位は4.5～30.5モル%（好ましくは13～26モル%）である。全構成単位に対して（IV）の構成単位は2～8モル%（好ましくは3～7モル%）である。全構成単位に対して（V）の構成単位

は 12.5～32.5 モル%（好ましくは 15.5～29 モル%）である。
全構成単位に対して（ⅠⅠ）及び（ⅠⅤ）の構成単位の総量は 4～10 モル%（好ましくは 5～10 モル%）である。

[0019] 全構成単位に対して（Ⅰ）の構成単位が 35 モル%未満又は 75 モル%超であると、液晶性ポリマーの融点が著しく高くなり、平面状コネクター等の成形品を製造する際に液晶性ポリマーがリアクター内で固化し、所望の分子量の液晶性ポリマーを製造することができなくなる可能性があるため好ましくない。

[0020] 全構成単位に対して（ⅠⅠ）の構成単位が 2 モル%未満であると、平面状コネクター等の成形品を製造する際に、格子部等に割れが発生する可能性があるため好ましくない。また、全構成単位に対して（ⅠⅠ）の構成単位が 8 モル%超であると、液晶性ポリマーの耐熱性が低くなるため好ましくない。

[0021] 全構成単位に対して（ⅠⅠⅠ）の構成単位が 4.5 モル%未満又は 30.5 モル%超であると、液晶性ポリマーの融点が著しく高くなり、平面状コネクター等の成形品を製造する際に液晶性ポリマーがリアクター内で固化し、所望の分子量の液晶性ポリマーを製造することができなくなる可能性があるため好ましくない。

[0022] 全構成単位に対して（ⅠⅤ）の構成単位が 2 モル%未満であると、平面状コネクター等の成形品を製造する際に、格子部等に割れが発生する可能性があるため好ましくない。また、全構成単位に対して（ⅠⅤ）の構成単位が 8 モル%超であると、液晶性ポリマーの耐熱性が低くなるため好ましくない。

[0023] 全構成単位に対して（Ⅴ）の構成単位が 12.5 モル%未満又は 32.5 モル%超であると、液晶性ポリマーの融点が著しく高くなり、平面状コネクター等の成形品を製造する際に液晶性ポリマーがリアクター内で固化し、所望の分子量の液晶性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。

[0024] 全構成単位に対して（ⅠⅠ）及び（ⅠⅤ）の構成単位の総量が 4 モル%未満であると、液晶性ポリマーの結晶化熱量が 2.5 J/g 以上となり得る。

この場合、平面状コネクタ等の成形品を製造する際に、格子部等に割れが発生する可能性があるため好ましくない。液晶性ポリマーの結晶化熱量の好ましい値は、 2.3 J/g 以下であり、より好ましくは 2.0 J/g 以下である。なお、結晶化熱量は、液晶性ポリマーの結晶化状態を示し、示差熱量測定によって求められる値である。具体的には、液晶性ポリマーを室温から $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 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、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 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。

[0025] また、全構成単位に対して（ⅠⅠ）及び（ⅠⅤ）の構成単位の総量が10モル%超であると、液晶性ポリマーの耐熱性が低くなるため好ましくない。

[0026] なお、本発明における液晶性ポリマーには、本発明の目的を阻害しない範囲で公知の他の構成単位を導入することもできる。

[0027] 本発明における液晶性ポリマーは、上記の構成単位を、直接重合法、エステル交換法、熔融重合法、溶液重合法、スラリー重合法、固相重合法等によって重合させることで得られる。

[0028] 上記の構成単位の重合においては、上記の構成単位にくわえて、上記の構成単位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併用できる。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。

[0029] 上記の構成単位の重合においては、種々の触媒を使用でき、例えば、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金属塩類、アルカリ土類金属塩類、ルイス酸塩（ BF_3 等）等が挙げられる。触媒の使用量は、上記の構成単位の総量に対して約0.001～1質量%、好ましくは約0.003～0.2質量%であってもよい。

[0030] 重合反応の条件としては、上記の構成単位の重合が進行する条件であれば特に限定されず、例えば、反応温度 $200\sim 380^\circ\text{C}$ 、最終到達圧力0.1

～760 Torr（すなわち、13～101，080 Pa）であってもよい。

[0031] 重合反応は、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方法（一段方式）でもよく、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方法（二段方式）でもよい。

[0032] 上記の構成単位（I）乃至（V）から得られる液晶性ポリマーは、構成成分及び液晶性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、熱安定性と易加工性を併せ持つ点で、本発明における液晶性ポリマーは、異方性溶融相を形成するもの、すなわち、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が好ましい。

[0033] 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。具体的には、溶融異方性は、偏光顕微鏡（オリンパス（株）製等）を使用し、ホットステージ（リンカム社製等）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確認できる。溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーは、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が透過する。

[0034] さらに、融点より10～40℃高い温度で、剪断速度1000／秒における、液晶性ポリマーの溶融粘度が $1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下（さらに好ましくは、 $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上かつ $1 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下）であることが、平面状コネクタの格子部の成形時において、複合樹脂組成物の流動性を確保し、充填圧力が過度にならない点で好ましい。

[0035] 本発明の複合樹脂組成物は、上記の液晶性ポリマーを、複合樹脂組成物中に、複合樹脂組成物全体に対して45～60質量%含む。液晶性ポリマーの含有量が、複合樹脂組成物全体に対して45質量%未満であると、流動性が悪化するため好ましくない。液晶性ポリマーの含有量が、複合樹脂組成物全

体に対して60質量%超であると、複合樹脂組成物から得られる平面状コネクタ等の成形品の曲げ弾性率及び耐クラック性が低下するため好ましくない。本発明の複合樹脂組成物は、上記の液晶性ポリマーを、複合樹脂組成物中に、複合樹脂組成物全体に対して50～60質量%含むことが好ましい。

[0036] (ガラス繊維)

本発明の複合樹脂組成物は、上記の液晶性ポリマーとガラス繊維とを含むため、当該複合樹脂組成物を成形して得られた成形品は高い耐クラック性を有する。

[0037] 本発明の複合樹脂組成物は、ガラス繊維を、複合樹脂組成物中に、複合樹脂組成物全体に対して35～50質量%含む。ガラス繊維の含有量が、複合樹脂組成物全体に対して35質量%未満であると、複合樹脂組成物から得られる成形品の曲げ弾性率が低く、成形品が平面状コネクタ等である場合には、その格子部等に割れが発生する可能性があるため好ましくない。ガラス繊維の含有量が、複合樹脂組成物全体に対して50質量%超であると、組成物の流動性が悪化するため好ましくない。本発明におけるガラス繊維は、複合樹脂組成物中に、複合樹脂組成物全体に対して40～50質量%含まれることが好ましい。

[0038] (無機充填材)

本発明の複合樹脂組成物には、タルク及びミルドファイバーからなる群より選択される1以上の無機充填材がさらに含まれる。これらの成分がガラス繊維とともに複合樹脂組成物に含まれることにより、複合樹脂組成物の流動性を悪化させることなく、そり変形が抑制された成形体を得ることができる。これらの成分は、その総量が複合樹脂組成物全体に対して0～15質量%含まれる。

[0039] 本発明の複合樹脂組成物において、ガラス繊維の繊維長、及び、上記の無機充填材のうちミルドファイバーの繊維長から算出される平均ガラス繊維長は200～500 μ mであることが好ましい。平均繊維長が200 μ m未満であると、複合樹脂組成物から得られる平面状コネクタ等の成形品の格子

部等に割れが発生する可能性があるため好ましくない。平均繊維長が500 μm 超であると、流動性が悪化し、複合樹脂組成物の成形が困難になる可能性があるため好ましくない。

[0040] また、本発明におけるガラス繊維及びミルドファイバーの繊維径は、特に制限されないが、一般的に5～15 μm 程度のものが使用される。

[0041] (その他の成分)

本発明の複合樹脂組成物には、上記の成分の他に、核剤、カーボンブラック、無機焼成顔料等の顔料、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、滑剤、離型剤、難燃剤、及び公知の無機充填剤のうちの1種以上を配合してもよい。

[0042] 本発明の複合樹脂組成物の製造方法は、上記の液晶性ポリマーと、ガラス繊維等とを均一に混合できれば特に限定されず、従来知られる樹脂組成物の製造方法から適宜選択することができる。例えば、1軸又は2軸押出機等の溶融混練装置を用いて、各成分を溶融混練して押出した後、得られた複合樹脂組成物を粉末、フレーク、ペレット等の所望の形態に加工する方法が挙げられる。

[0043] 本発明の複合樹脂組成物は流動性に優れるため、成形時の最小充填圧力が過度になりにくく、平面状コネクタの格子部等のような複雑な形状を有する部分を好ましく成形できる。最小充填圧力は、複合樹脂組成物を成形する際に、365℃において良好な成形品を得られる最小の射出充填圧として特定される。

[0044] (平面状コネクタ)

本発明の複合樹脂組成物を成形することにより、本発明の平面状コネクタを得ることができる。平面状コネクタの形状としては、特に限定されないが、外枠部の内部に格子構造を有し、前記格子構造の内部に開口部を有し、上記格子構造における格子部のピッチ間隔が1.5mm以下であり、上記外枠部と前記格子部の厚み比率が1.0以下である平面状コネクタであってもよい。また、平面状コネクタにおける端子を保持する格子部の樹脂部分の幅が0.5mm以下、製品全体の高さが5.0mm以下という非常に薄

肉の平面状コネクタであってもよい。

[0045] 本発明の平面状コネクタの形状としては、例えば、図1に示すようなものが挙げられる。この平面状コネクタは、全体の大きさが43.88mm×43.88mm×3mm tであり、厚みが3mm以下の外枠部と、厚みが1.5mm以下の格子部と、中央部に13.88mm×13.88mmの開口部とを有する。また、この平面状コネクタのピン挿入穴は、平面状コネクタに差し込んだピンの抜けを防止するために、ピン挿入穴の幅が一部狭まってもよい。

[0046] 本発明の平面状コネクタの格子部におけるピン挿入穴の形状は特に限定されず、角形、丸形等であってもよい。本発明において好ましいピン挿入穴の形状としては、角形、丸形以外の形状（本発明において「異形」という）が挙げられ、例えば、図5に示されるような形状、星形の形状等が挙げられる。このような形状を有するピン挿入穴（本発明において「異形穴」という）は、成形が非常に困難であるだけでなく、割れが生じやすく、成形品の耐クラック性が低下しやすい。しかし、本発明の平面状コネクタはピン挿入穴が異形穴であっても、優れた耐クラック性を有する。また、本発明の平面状コネクタとしては、格子部の中に開口部を有しているものだけではなく、格子部の中に開口部を有さないものも含まれる。

[0047] 本発明の平面状コネクタを得る成形方法としては特に限定されないが、得られる平面状コネクタの変形を防ぎ、良好な平面度（後述する）を有する平面状コネクタを得るために、残留内部応力のない成形条件を選ぶことが好ましい。充填圧力を低くし、得られる平面状コネクタの残留内部応力を低下させるために、成形機のシリンダー温度は、液晶性ポリマーの融点以上の温度が好ましい。

[0048] また、金型温度は70～100℃が好ましい。金型温度が低いと、金型に充填された複合樹脂組成物が流動不良を起こす可能性があるため好ましくない。金型温度が高いと、バリ発生等の問題が生じる可能性があるため好ましくない。射出速度については、150mm/秒以上で成形することが好まし

い。射出速度が低いと、未充填成形品しか得られない可能性があり、完全に充填した成形品が得られたとしても、充填圧力が高く残留内部応力の大きい成形品となり、平面度が劣るコネクタ－しか得られない可能性がある。

[0049] 本発明の平面状コネクタ－は、良好な曲げ弾性率を有し、耐クラック性に優れる。本発明の平面状コネクタ－の曲げ弾性率は、17 GPa以上であってもよい。弾性率が17 GPa以上である平面状コネクタ－は、薄肉の格子部を有するものであっても割れを生じにくく、耐クラック性に優れる。なお、曲げ弾性率は、ISO 178に準拠して測定される。

[0050] また、本発明の平面状コネクタ－は、変形が抑制されている。平面状コネクタ－の変形の程度は、平面状コネクタ－の平面度を指標として判断する。具体的には、平面状コネクタ－を水平な机の上に静置し、平面状コネクタ－の高さを画像測定器により測定し、コネクタ－端面より、0.5 mmの位置を10 mm間隔で測定し、最大高さと最小高さの差を平面度とする。本発明の平面状コネクタ－は、IRリフローを行う前後において、平面度の変化が抑制されている。

実施例

[0051] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0052] (液晶性ポリマー1の製造方法)

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) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸；166 g (48モル%) (HNA)

(II) テレフタル酸；76 g (25モル%) (TA)

(III) 4,4'-ジヒドロキシビフェニル；86 g (25モル%) (BP)

(IV) 4-ヒドロキシ安息香酸；5 g (2モル%) (HBA)

酢酸カリウム触媒；22.5 mg

無水酢酸；191 g

[0053] 重合容器に原料を仕込んだ後、反応系の温度を140℃に上げ、140℃で1時間反応させた。その後、さらに360℃まで5.5時間かけて昇温し、そこから30分かけて5 Torr（すなわち667 Pa）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。得られたペレットについて、窒素気流下、300℃で8時間の熱処理を行った。ペレットの融点は349℃、結晶化熱量は5.6 J/g、溶融粘度は23 Pa·sであった。

[0054] なお、本実施例において、溶融粘度の測定は、下記の条件で行った。

L = 20 mm、d = 1 mmの（株）東洋精機製キャピログラフ1B型を使用し、液晶性ポリマーの融点よりも10～20℃高い温度で、剪断速度1000/秒で、ISO 11443に準拠して、液晶性ポリマーの溶融粘度を測定した。

[0055] （液晶性ポリマー2の製造方法）

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；188.4 g（60モル%）（HBA）

（II）6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸；21.4 g（5モル%）（HNA）

（III）テレフタル酸；66.8 g（17.7モル%）（TA）

（IV）4,4'-ジヒドロキシビフェニル；52.2 g（12.3モル%）（BP）

（V）4-アセトキシアミノフェノール；17.2 g（5モル%）（APAP）

酢酸カリウム触媒；15 mg

無水酢酸；226.2 g

[0056] 重合容器に原料を仕込んだ後、反応系の温度を140℃に上げ、140℃で1時間反応させた。その後、さらに340℃まで4.5時間かけて昇温し、そこから15分かけて10 Torr（すなわち667 Pa）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。得られたペレットの融点は334℃、結晶化熱量は2.7 J/g、溶融粘度は18 Pa·sであった。

[0057] （液晶性ポリマー3の製造方法）

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；110 mg

無水酢酸；1645 g

[0058] 重合容器に原料を仕込んだ後、反応系の温度を140℃に上げ、140℃で1時間反応させた。その後、さらに360℃まで5.5時間かけて昇温し、そこから20分かけて10 Torr（すなわち1330 Pa）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。得られたペレットの融点は 358°C 、結晶化熱量は 1.6 J/g 、熔融粘度は $9\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

[0059] (液晶性ポリマー以外の成分)

上記で得られた各液晶性ポリマーと、下記の成分とを二軸押出機を使用して混合し、複合樹脂組成物を得た。各成分の配合量は表1及び2に示した通りである。なお、以下、表中の「%」は質量%を示す。

ガラス繊維；日本電気硝子（株）製ECS03T-786H、繊維径 $10\mu\text{m}$ 、長さ 3 mm のチョブドストランド

タルク；松村産業（株）製クラウンタルクPP、平均粒径 $10\mu\text{m}$

ミルドファイバー；日東紡（株）製PF70E001、繊維径 $10\mu\text{m}$ 、繊維長 $70\mu\text{m}$

[0060] 下記の方法に基づき、得られた液晶性ポリマー又は平面状コネクタの物性を測定した。各評価結果を表1及び2に示す。

[0061] (平均ガラス繊維長)

複合樹脂組成物ペレット 5 g を 600°C で2時間加熱し灰化した。灰化残渣を5%ポリエチレングリコール水溶液に十分分散させた後、スポイトでシャーレに移し、顕微鏡でガラス繊維を観察した。同時に画像測定器（（株）ニレコ製LUXEFS）を用いてガラス繊維の重量平均繊維長を測定した。なお、ミルドファイバーを含む組成物については、平均ガラス繊維長とは、ガラス繊維及びミルドファイバーの繊維長の平均を指す。

[0062] (曲げ弾性率)

下記成形条件で、複合樹脂組成物を射出成形し、ISO178に準拠して曲げ弾性率を測定した。

[成形条件]

成形機；住友重機械工業SE100DU

シリンダー温度（ノズル側からの温度を示す）；

$360^{\circ}\text{C}-370^{\circ}\text{C}-370^{\circ}\text{C}-360^{\circ}\text{C}-340^{\circ}\text{C}-330^{\circ}\text{C}$

℃（実施例１～６、比較例３～７）

370℃－370℃－370℃－370℃－370℃－380

℃（比較例１）

350℃－350℃－350℃－350℃－340℃－330

℃（比較例２）

金型温度；80℃

射出速度；2 m／min

保圧力；50 MPa

保圧時間；2 sec

冷却時間；10 sec

スクリー回転数；120 rpm

スクリー背圧；1.2 MPa

[0063] （コネクタ平面度）

複合樹脂組成物を図１に示すような、全体の大きさ43.88 mm×43.88 mm×3 mm t、中央部に13.88 mm×13.88 mmの開口部を有し、格子部ピッチ間隔1.0 mmの平面状コネクタ（ピン孔数1248ピン）に射出成形した。なお、ゲートは、図２に示す特殊なゲート（オーバーフロー）を使用した。

[0064] 得られたコネクタを水平な机の上に静置し、コネクタの高さをミットヨ製クイックビジョン404 PRO CNC画像測定器により測定した。その際、図３に示すように、コネクタ端面より、0.5 mmの位置を10 mm間隔で測定し、最小二乗平面からの最大高さと最小高さの差を平面度とした。

[0065] （コネクタ変形量）

下記条件のIRリフローを行い、上述の方法で平面度を測定し、リフロー前後における平面状コネクタの平面度の差をコネクタ変形量として求めた。

[IRリフロー条件]

測定器；日本パルス技術研究所製大型卓上リフローハンダ付け装置 R F - 300（遠赤外線ヒーター使用）

試料送り速度；140mm／秒

リフロー炉通過時間；5分

プレヒートゾーンの温度条件；150℃

リフローゾーンの温度条件；225℃

ピーク温度；287℃

〔成形条件〕

成形機；住友重機械工業 SE30DUZ

シリンダー温度（ノズル側からの温度を示す）；

360℃－365℃－340℃－330℃（実施例1～6、比較例3～7）

370℃－370℃－370℃－380℃（比較例1）

350℃－350℃－340℃－330℃（比較例2）

金型温度；80℃

射出速度；300mm／sec

保圧力；50MPa

保圧時間；2sec

冷却時間；10sec

スクリュウ回転数；120rpm

スクリュウ背圧；1.2MPa

[0066] （コネクタ最小充填圧力）

図1の平面状コネクタを射出成形する際に良好な成形品を得られる最小の射出充填圧力を最小充填圧力として測定した。

[0067] （耐クラック性）

図4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φ3.2mm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4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（ノズル側からの温度を示す）；

370℃－375℃－360℃－350℃（実施例1～6、比較例3～7）

360℃－360℃－360℃－370℃（比較例1）

350℃－350℃－340℃－330℃（比較例2）

金型温度；140℃

射出速度；150mm／sec

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

[0068] [表1]

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
液晶性ポリマー1	%						
液晶性ポリマー2	%						
液晶性ポリマー3	%	60	55	50	50	50	50
タルク	%				5		
ガラス繊維	%	40	45	50	45	45	40
ミルトファイバー	%					5	10
平均ガラス繊維長	μm	380	250	300	280	300	270
コネクタ平面度	mm	0.066	0.058	0.046	0.048	0.055	0.077
コネクタ変形量	mm	0.021	0.019	0.019	0.021	0.025	0.028
コネクタ最小充填圧力	MPa	135	95	140	130	135	130
曲げ弾性率	GPa	18.1	17.1	20.0	17.5	17.8	18
耐クラック性		○	○	○	○	○	○

[0069]

[表2]

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
液晶性ポリマー 1	%	55						
液晶性ポリマー 2	%		60					
液晶性ポリマー 3	%			45	65	65	55	55
タルク	%	30			20	15	15	
ガラス繊維	%	15	40	55	15	20	30	
ミルドファイバー	%							45
平均ガラス繊維長	μm	450	300	300	530	560	280	70
コネクタ平面度	mm	0.082	0.142	0.064	0.133	0.176	0.081	0.188
コネクタ変形量	mm	0.026	0.058	0.025	0.044	0.069	0.02	0.084
コネクタ 最小充填圧力	MPa	121	163	165	108	105	91	110
曲げ弾性率	GPa	12.0	16.0	20.3	12.7	12.7	14.1	16.0
耐クラック性		×	×	○	×	○	×	×

[0070] 表 1 及び 2 に示される通り、本発明の平面状コネクタは、平面度、そり変形、流動性、耐クラック性に優れ、曲げ弾性率が 17 GPa 以上であった。また、本発明の複合樹脂組成物から得られた、ピン挿入穴が異形穴（図 5 の形状を有する異形穴）である平面状コネクタについて同様の試験を行ったところ、上記同様に好ましい結果を得た。

請求の範囲

[請求項1] (A) 液晶性ポリマーと、(B) ガラス繊維と、(C) タルク及びミルドファイバーからなる群より選択される1以上の無機充填材と、を含む複合樹脂組成物であって、

前記(A) 液晶性ポリマーは、必須の構成成分として、下記の構成単位；(I) 4-ヒドロキシ安息香酸、(II) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、(III) テレフタル酸、(IV) イソフタル酸及び(V) 4, 4'-ジヒドロキシビフェニルを含み、

全構成単位に対して(I)の構成単位は35～75モル%であり、

全構成単位に対して(II)の構成単位は2～8モル%であり、

全構成単位に対して(III)の構成単位は4.5～30.5モル%であり、

全構成単位に対して(IV)の構成単位は2～8モル%であり、

全構成単位に対して(V)の構成単位は12.5～32.5モル%であり、

全構成単位に対して(II)及び(IV)の構成単位の総量は4～10モル%であり、

前記(A) 液晶性ポリマーは、複合樹脂組成物全体に対して45～60質量%であり、

前記(B) ガラス繊維は、複合樹脂組成物全体に対して35～50質量%であり、

前記(C) タルク及びミルドファイバーからなる群より選択される1以上の無機充填材は、複合樹脂組成物全体に対して0～15質量%である複合樹脂組成物。

[請求項2] 前記(B) ガラス繊維の繊維長及び前記(C) ミルドファイバーの繊維長の平均ガラス繊維長は200～500 μ mである請求項1に記載の複合樹脂組成物。

[請求項3] 請求項1又は2に記載の複合樹脂組成物から成形され、

外枠部の内部に格子構造を有し、前記格子構造の内部に開口部を有し、

前記格子構造における格子部のピッチ間隔が1.5 mm以下であり

、

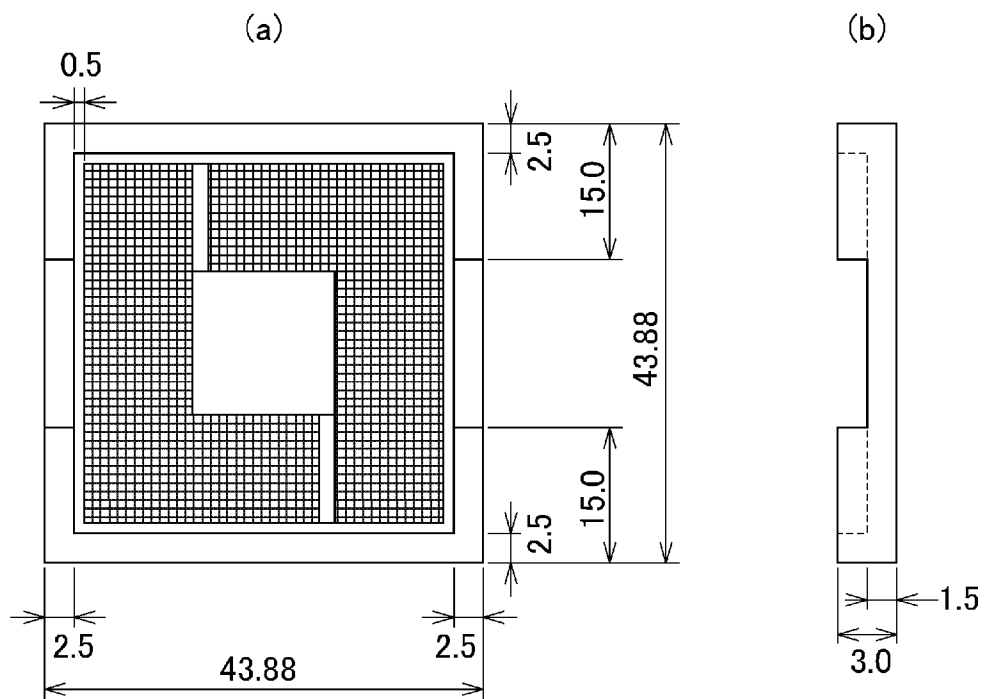
前記外枠部と前記格子部の厚み比率が1.0以下であり、

ピン挿入穴が異形穴である、平面状コネクタ。

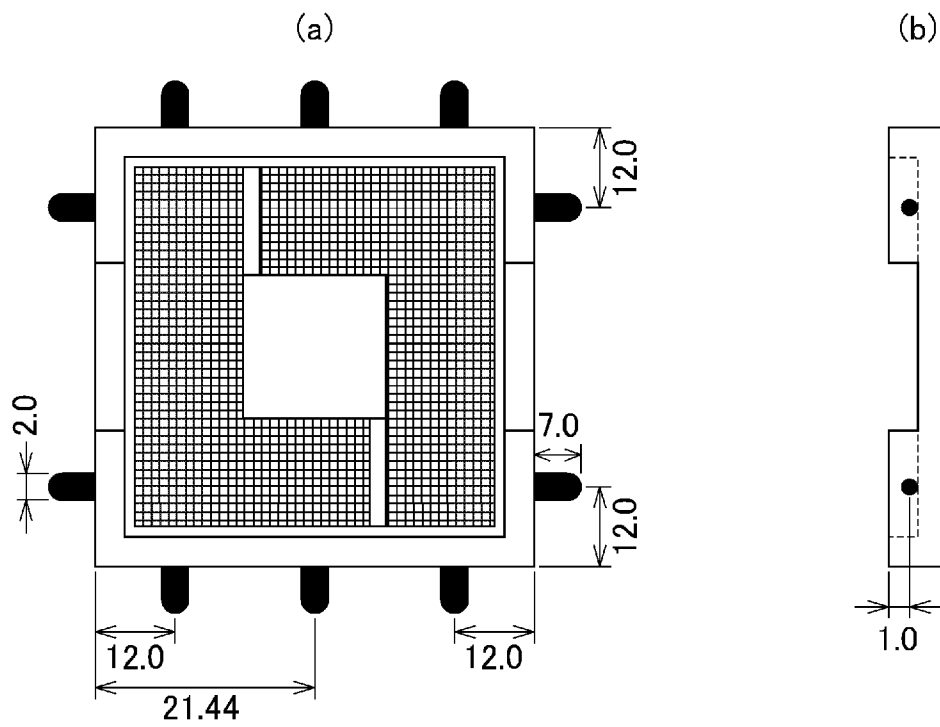
[請求項4]

ISO 178に準拠して測定された曲げ弾性率が17 GPa以上である請求項3に記載の平面状コネクタ。

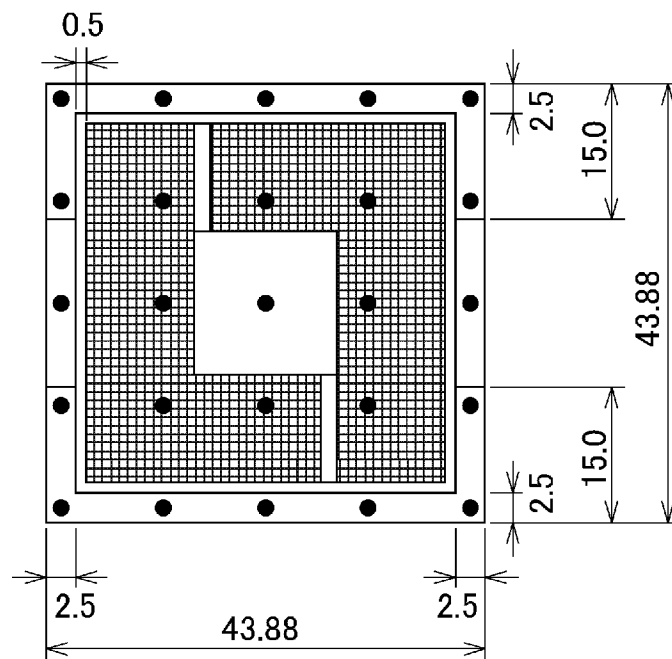
[図1]



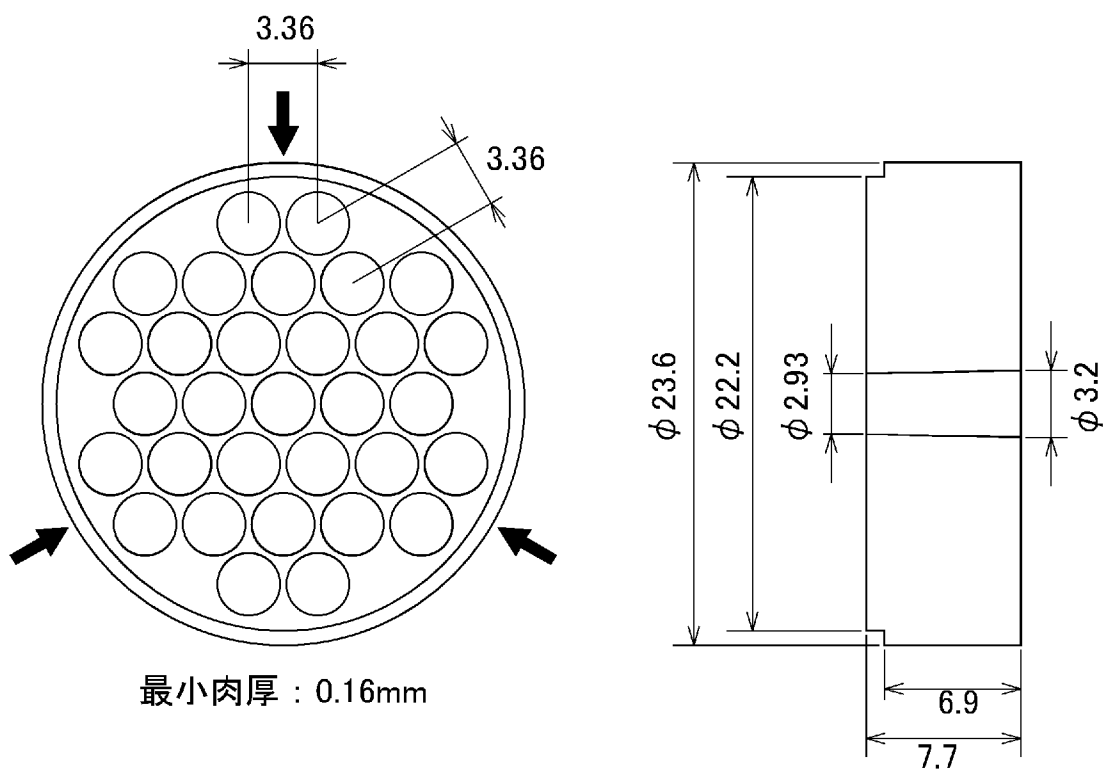
[図2]



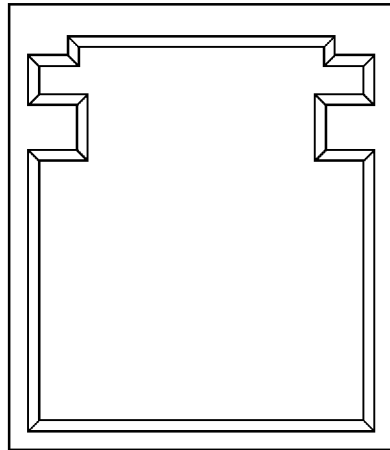
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/00(2006.01)i, C08K7/00(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i, H01R13/46(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G63/00-64/42, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-16120 A (Polyplastics Co., Ltd.), 19 January 1990 (19.01.1990), entire text & US 4983713 A & EP 350222 A2	1-4
A	JP 61-243826 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 30 October 1986 (30.10.1986), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2001-200034 A (Ticona L.L.C.), 24 July 2001 (24.07.2001), entire text & US 6222000 B1 & US 6294640 B1 & EP 1116739 A2	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November, 2013 (22.11.13)

Date of mailing of the international search report

03 December, 2013 (03.12.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072224

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-107221 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 June 2012 (07.06.2012), entire text & US 2012/0104315 A1	1-4
A	JP 2011-122148 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), entire text & US 2011/0114884 A1	1-4
A	JP 2009-127024 A (Polyplastics Co., Ltd.), 11 June 2009 (11.06.2009), entire text (Family: none)	1-4
P,X	WO 2012/137636 A1 (Polyplastics Co., Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), claims 1 to 7; paragraphs [0037], [0050], [0053] (Family: none)	1
P,A	JP 2012-214652 A (Polyplastics Co., Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), entire text & WO 2012/137637 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L67/00(2006.01)i, C08K7/00(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i, H01R13/46(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08G63/00-64/42, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2-16120 A (ポリプラスチックス株式会社) 1990.01.19, 全文 & US 4983713 A & EP 350222 A2	1-4	
A	JP 61-243826 A (旭化成工業株式会社) 1986.10.30, 全文（ファミリーなし）	1-4	
A	JP 2001-200034 A (ティコナ・エルエルシー) 2001.07.24, 全文 & US 6222000 B1 & US 6294640 B1 & EP 1116739 A2	1-4	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 2 . 1 1 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 0 3 . 1 2 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 鈴木 亨	4 J 3 5 5 6
		電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線	3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-107221 A (住友化学株式会社) 2012.06.07, 全文 & US 2012/0104315 A1	1-4
A	JP 2011-122148 A (住友化学株式会社) 2011.06.23, 全文 & US 2011/0114884 A1	1-4
A	JP 2009-127024 A (ポリプラスチックス株式会社) 2009.06.11, 全文 (ファミリーなし)	1-4
P, X	WO 2012/137636 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 2012.10.11, 請求項 1-7, [0037], [0050], [0053] (ファミリーなし)	1
P, A	JP 2012-214652 A (ポリプラスチックス株式会社) 2012.11.08, 全文 & WO 2012/137637 A1	1-4