

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5446692号
(P5446692)

(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
C O 8 L 67/00 (2006. 01)	C O 8 L 67/00
C O 8 K 3/40 (2006. 01)	C O 8 K 3/40
C O 8 K 7/04 (2006. 01)	C O 8 K 7/04

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-229362 (P2009-229362)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成21年10月1日 (2009. 10. 1)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2011-74301 (P2011-74301A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成23年4月14日 (2011. 4. 14)	(72) 発明者	松原 知史
審査請求日	平成24年8月27日 (2012. 8. 27)		愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72) 発明者	藤野 慎吾
			愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72) 発明者	長谷 隆行
			愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		審査官	渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶性ポリエステル樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 液晶性ポリエステル樹脂 100重量部に対して、(B) 微細ガラスフレークを 5 ~ 50重量部含み、使用される微細ガラスフレークの数平均粒子径が 5 ~ 50 μm であり、アスペクト比が 100 以下であり、厚みが 0.1 ~ 1 μm である液晶性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】

さらに (A) 液晶性ポリエステル樹脂 100重量部に対し (C) 繊維状無機充填材を 5 ~ 50重量部含む請求項 1 に記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】

レーザー溶着用樹脂である請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 つに記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、極小・極薄肉の成形品においても成形加工性を損なうことなく良好な低ソリ性、低ブリスタ性を有し、レーザー透過性に優れた成形品を得ることができる液晶性ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年プラスチックの高性能化に対する要求がますます高まり、種々の新規性能を有するポリマーが数多く開発され、市場に供されているが、中でも分子鎖の平行な配列を特徴とする光学異方性の液晶性ポリエステルなどの液晶性樹脂が優れた成形性と機械的性質を有する点で注目され、機械部品、電気・電子部品などに用途が拡大されつつある。中でも良流動性を必要とするコネクタなどの電気・電子部品に用いられている。

【0003】

このような液晶性樹脂の良流動性を生かした薄肉成形品や複雑な形状の成形品では、近年、機器の小型化や軽量化に伴い、さらなる薄肉化や形状の複雑化が進みつつある。このような電気・電子部品や機械部品に用いられる薄肉部を有する成形品では、低ソリ性、低ブリスタ性が要求されるために、種々の方法が検討されている。

10

【0004】

また、製品形状の複雑化に伴い各パーツの接合においては、接着剤による接合が一般的であった。しかしながら、接着剤では硬化するまでの時間がかかる上に、接着剤に含まれる溶剤から発生するガスが周辺の機能部品に影響を与えることなどが問題になっている。一方、熱板溶着などの外部加熱溶着や、振動溶着、超音波溶着などの摩擦熱溶着に関しては、短時間での接合が可能であり、上記接着剤から発生するガスの問題もなく、ポリマーを融点以上に上げて熔融させた後に接合させる方法として、注目を受けている。しかしながら、液晶性樹脂は融点以下であっても、流動開始温度異常ではせん断により流動が生じるため、溶着工程中のせん断力により、液晶性樹脂が流動して、接合部位がせん断方向にズレはじめ、漏れ出す問題があり、十分な接合強度を保持できない場合があった。

20

【0005】

このような問題点を克服する方法として、レーザー溶着法があり、これは重ね合わせた樹脂成形体にレーザー光を照射し、照射した一方を透過させてもう一方で吸収させ溶融、融着させる工法であり、非接触加工であるため樹脂の漏れ出しがなく、微小範囲での溶着が可能などといった優れた特長があり、近年急速に普及しつつある。

【0006】

例えば、特許文献1、特許文献2にはレーザー溶着用樹脂組成物の製造方法、特許文献3、特許文献4、特許文献5には低ソリ性液晶性樹脂組成物の製造方法などが開示されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2004-292526号公報（特許請求の範囲、実施例）

【特許文献2】特開2004-250621号公報（特許請求の範囲、実施例）

【特許文献3】特開2006-274068号公報（特許請求の範囲、実施例）

【特許文献4】特許第4161611号公報（特許請求の範囲、実施例）

【特許文献5】特開2003-268252号公報（特許請求の範囲、実施例）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

40

しかしながらマイカやタルクを添加する公知の方法では、低ソリ性がある程度向上するが、マイカやタルクの透明性が低いためレーザー透過性が下がってしまうことから溶着強度が十分でなく、また0.1mm以下の薄肉部を有するようなコネクタなどの精密成形品においては、流動性がまだ十分ではない。

【0009】

よって本発明は、上述の問題を解決し、極薄肉の成形品においても良好な低ソリ性を有しつつ流動性に優れた液晶性ポリエステル樹脂組成物が得られ、かつレーザー透過性に優れた成形品を得ることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

50

すなわち本発明は、

1. (A) 液晶性ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、(B) 微細ガラスフレークを 5 ~ 50 重量部含み、使用される微細ガラスフレークの数平均粒子径が 5 ~ 50 μm であり、アスペクト比が 100 以下であり、厚みが 0.1 ~ 1 μm である液晶性ポリエステル樹脂組成物、

2. さらに (A) 液晶性ポリエステル樹脂 100 重量部に対し (C) 繊維状無機充填材を 5 ~ 50 重量部含むことを特徴とする (1) に記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物、

3. レーザー溶着用樹脂である (1) ~ (2) のいずれか 1 つに記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物、

である。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明の液晶性ポリエステル樹脂組成物は、極小・極薄肉の成形品においても成形加工性を損なうことなく良好な低ソリ性、低ブリスタ性を有し、レーザー透過性に優れた成形品を得ることができる。本発明の液晶性ポリエステル樹脂組成物は、形状が複雑で薄肉の電気・電子部品や機械部品に用いられる成形品に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1aは、寸法特性評価用成形品の斜視図であり、図1bは該成形品のソリ量の測定部位を示す概念図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、特定の液晶性ポリエステル 100 重量部に対して、特定の微細ガラスフレークを 5 ~ 50 重量部含有する液晶性ポリエステル組成物である。

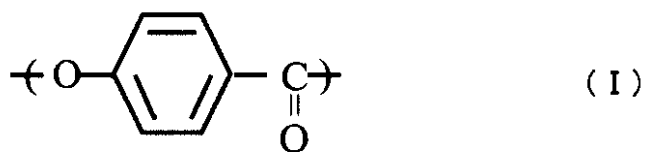
【0014】

本発明において用いる液晶性ポリエステル(A)は、下記の(I)、(II)および(IV)の構造単位からなる液晶ポリエステル、(I)、(II)、(III)および(IV)の構造単位からなる液晶ポリエステル、または(I)、(III)および(IV)の構造単位からなる液晶ポリエステルなどが挙げられる。

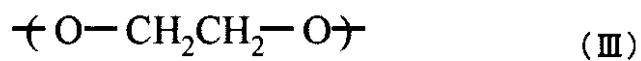
【0015】

30

【化 1】



10



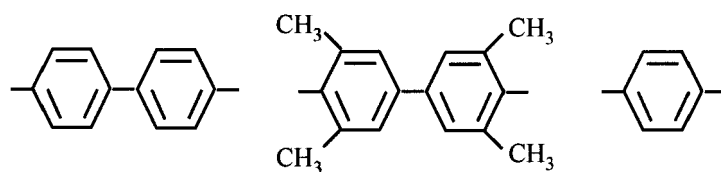
20

【 0 0 1 6 】

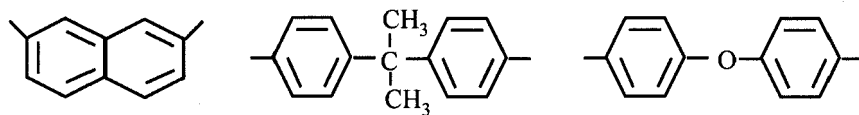
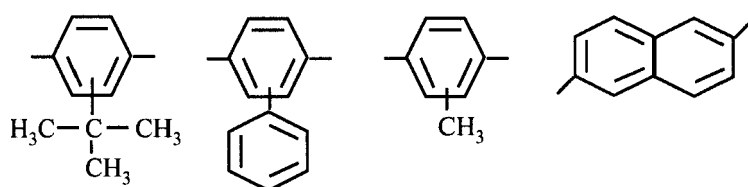
(ただし式中の R 1 は

【 0 0 1 7 】

【化 2】



30



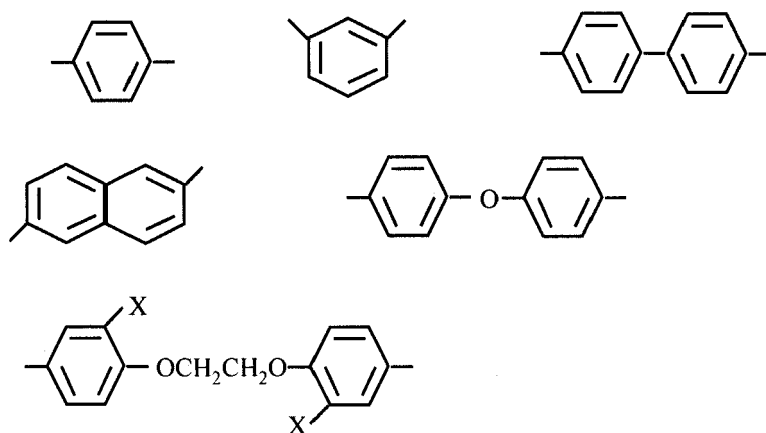
40

【 0 0 1 8 】

から選ばれた 1 種以上の基を示し、R 2 は

【 0 0 1 9 】

【化 3】



10

【 0 0 2 0 】

から選ばれた 1 種以上の基を示す。ただし式中 X は水素原子または塩素原子を示す。) からなる。

【 0 0 2 1 】

これらのうち R 1 としては、

20

【 0 0 2 2 】

【化 4】



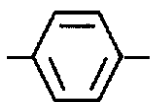
【 0 0 2 3 】

が、R2としては

【 0 0 2 4 】

30

【化 5】



【 0 0 2 5 】

が最も好ましい。

【 0 0 2 6 】

上記構造単位(Ⅰ)は、好ましくは、p-ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステルの構造単位であり、構造単位(Ⅱ)は、好ましくは、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、t-ブチルハイドロキノン、フェニルハイドロキノン、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、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルなどから選ばれた芳香族ジオールから生成した構造単位を、構造単位(Ⅲ)は、好ましくは、エチレングリコールから生成した構造単位を、構造単位(Ⅳ)は、好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸および4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸

40

50

などから生成した構造単位を示す。

【0027】

本発明に好ましく使用できる液晶性ポリエステルは、上記構造単位(I)、(II)および(IV)からなる共重合体、または、(I)、(II)、(III)および(IV)からなる共重合体であり、上記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)の共重合量は任意である。しかし、流動性の点から次の共重合量であることが好ましい。

【0028】

すなわち、上記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)からなる共重合体である場合は、耐熱性、難燃性および機械的特性の点から、上記構造単位(I)および(II)の合計は、構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して60~95モル%が好ましく、75~93モル%がより好ましい。また、構造単位(III)は、構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して40~5モル%が好ましく、25~7モル%がより好ましい。また、構造単位(I)の構造単位(II)に対するモル比 $[(I)/(II)]$ は、耐熱性と流動性のバランスの点から好ましくは75/25~95/5であり、より好ましくは78/22~93/7である。また、構造単位(IV)は構造単位(II)および(III)の合計と実質的に等モルである。

【0029】

一方、上記構造単位(I)、(II)および(IV)からなる共重合体である場合は、流動性の点から上記構造単位(I)は構造単位(I)および(II)の合計に対して40~90モル%であることが好ましく、60~88モル%であることが特に好ましい。構造単位(IV)は構造単位(II)と実質的に等モルである。

【0030】

なお、上記において「実質的に等モル」とは、末端を除くポリマー主鎖を構成するユニットとしてはジオキシ単位とジカルボニル単位が等モルであるが、末端を構成するユニットとしては必ずしも等モルとは限らないことを意味する。

【0031】

上記構造単位(I)~(IV)を構成する成分以外に3,3'-ジフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等の芳香族ジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族、脂環式ジオールおよびm-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびp-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸などを本発明の目的を損なわない程度の少割合の範囲でさらに共重合せしめることができる。

【0032】

本発明において使用する上記液晶性ポリエステルの製造方法は、公知のポリエステルの重縮合法に準じて製造できる。

【0033】

例えば、上記液晶性ポリエステルの製造において、次の製造方法が好ましく挙げられる。

【0034】

(1) p-アセトキシ安息香酸、4,4'-ジアセトキシビフェニル、ジアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化物とテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸およびポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルのポリマー、オリゴマまたはビス(-ヒドロキシエチル)テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス(-ヒドロキシエチル)エステルから脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

10

20

30

40

50

【0035】

(2) p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、無水酢酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルのポリマー、オリゴマまたはビス(4-ヒドロキシエチル)テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス(4-ヒドロキシエチル)エステルとを脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

【0036】

これらの重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸カリウムおよび酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウムなどの金属化合物を添加した方が好ましいときもある。

10

【0037】

また、酸化防止剤および熱安定剤としては、例えばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類、ホスフィナート類およびこれらの置換体などが用いられ、これらの中でも、ホスファイト類およびホスフィナート類の化合物が好ましく使用され、亜リン酸、次亜リン酸の金属塩がより好ましく使用される。

【0038】

かかる亜リン酸、次亜リン酸の金属塩の金属種については、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属(I族の金属)、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属(II族の金属)が好ましく使用され、より好ましくはアルカリ金属が使用される。

20

【0039】

これらの酸化防止剤および熱安定剤の中でも、さらに具体的には、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸カルシウムなどが好ましく使用され、特に好ましくは、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウムなどのナトリウム金属塩が使用される。

【0040】

本発明で用いる液晶性ポリエステルは、ペンタフルオロフェノール中で対数粘度を測定することが可能であり、その際には0.1 g/dlの濃度で60℃で測定した値で0.3 dl/g以上が好ましく、0.5~3.0 dl/gが特に好ましい。

【0041】

また、本発明における液晶性ポリエステルの熔融粘度は、10~20,000ポイズが好ましく、特に20~10,000ポイズがより好ましい。

30

【0042】

なお、この熔融粘度は融点(T_m)+10℃の条件で、ずり速度1,000(1/秒)の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

【0043】

ここで、融点(T_m)とは示差熱量測定において、重合を完了したポリマーを室温から20℃/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、 $T_{m1}+20$ ℃の温度で5分間保持した後、20℃/分の降温条件で室温まで一旦冷却した後、再度20℃/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_{m2})を指す。

40

【0044】

本発明の液晶性ポリエステル組成物は、(B)特定の微細ガラスフレークを5~50重量部含有する。

【0045】

微細ガラスフレークの添加量は、液晶性ポリエステル100重量部当たり5~50重量部であり、好ましくは、10~40重量部であり、より好ましくは、15~35重量部である。添加量が5重量部よりも少ないと低ソリ効果が不十分となり、また50重量部より多いときには流動性が低下する。

【0046】

50

本発明で用いられる微細ガラスフレークは、平均粒子径が、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、好ましくは、 $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ である。ここで言う平均粒径とは、数平均粒径である。数平均粒径はレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置（HORIBA社製“LA-300”）において測定した。本発明で用いる微細ガラスフレークの平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ よりも小さいと低ソリ効果が不十分となり、また $50 \mu\text{m}$ より大きいときには流動性が低下する。

【0047】

また、本発明で用いる微細ガラスフレークの厚みは、好ましくは、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは、 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは、 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ である。厚みは、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した微細ガラスフレークの画像から無作為に10個を選び、厚みを測定し、その平均値を本発明で用いる微細ガラスフレークの厚みとした。微細ガラスフレークの厚みが $0.1 \mu\text{m}$ よりも小さいと低ソリ効果が不十分となる場合があり、また $3 \mu\text{m}$ よりも厚いと流動性が低下する場合がある。

10

【0048】

測定した平均粒子径と厚みから微細ガラスフレークのアスペクト比を算出した。本発明で用いる微細ガラスフレークのアスペクト比は、100以下であり、好ましくは、80以下、より好ましくは、60以下である。アスペクト比が100よりも大きくなると流動性が低下する。

【0049】

本発明において（B）成分として用いられる微細ガラスフレークは、本発明の液晶性ポリエステル樹脂組成物の樹脂中における分散性を向上させるという観点からアルカリ成分の含有量が少ないEガラスが好ましいが、アルカリ成分を含有するCガラスも用いることができる。

20

【0050】

上記のような微細ガラスフレークの製造方法は、例えば、溶融したガラスを風船のように膨らませ、急冷させた後に粉碎する方法やガラスを溶融槽で加熱溶融し、その槽底から溶融ガラス素地を引き出し、この溶融ガラス素地内に気体を吹き込むことで中空薄膜上に成形したものを押圧ローラーにて粉碎するなどが挙げられる。

【0051】

また、本発明では、微細ガラスフレークの表面に被膜を形成してもよい。被膜は金属および金属酸化物から選ばれる少なくとも一方を含んでいることが好ましく、金属はニッケル、金、銀、白金およびパラジウムから選ばれる少なくとも1種が好適である。金属酸化物はチタン、アルミニウム、鉄、コバルト、クロム、ジルコニウム、亜鉛およびスズから選ばれる少なくとも1種の酸化物が好適である。代表的な透光性の被膜としては二酸化チタンが挙げられる。

30

【0052】

微細ガラスフレークの一例として、日本板硝子（株）社製MTD010FYX、MTD025FYXなどから選ばれる1種もしくは2種以上の市販品が使用することができる。これらの中でも、MTD025FYXが好ましく用いられる。

【0053】

本発明の液晶性ポリエステル樹脂組成物は、（C）繊維状無機充填材を含有してもよい。繊維状無機充填材の添加量は、液晶性ポリエステル100重量部当り $5 \sim 50$ 重量部が好ましく、より好ましくは、 $10 \sim 40$ 重量部であり、さらにより好ましくは、 $20 \sim 35$ 重量部である。添加量が5重量部よりも少ないと機械物性が不十分である場合があり、また、50重量部より多い場合には流動性が低下する場合がある。

40

【0054】

本発明において（C）成分として用いられる繊維状無機充填材は、ガラス繊維、ミルドガラス繊維、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウム繊維、石膏繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、セラミック繊維、ボロンウィスカー繊維、アスベスト繊維などが挙げられ、特にこの中でもガラス繊維を用いることが好ましく、ミルドガ

50

ラス繊維を用いることがより好ましい。

【0055】

なお、本発明において、有機臭素化合物、好ましくは臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシポリマー、臭素化ポリフェニレンエーテルを少量併用してもよく、有機リン化合物が臭素原子を含有した有機リン化合物であってもよい。

【0056】

また、本発明の液晶性ポリエステル組成物に対して繊維状充填材以外の充填材を添加することにより、機械的特性、耐熱性をいっそう改善することができる。

【0057】

本発明の液晶性ポリエステル組成物には、本発明の目的を損なわない程度の範囲で、グラファイト、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスマイクロバルーン、クレー、ワラストナイト、酸化チタン、二硫化モリブデン、等の粉状、粒状あるいは板状の無機フィラーを添加することができる。酸化防止剤および熱安定剤（たとえばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など）、紫外線吸収剤（たとえばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど）、染料（たとえばニトロシンなど）および顔料（たとえば硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど）を含む着色剤、可塑剤、帯電防止剤などの通常の添加剤や他の熱可塑性樹脂も本発明の目的を損なわない程度の範囲で添加して、所定の特性を付与することができるが、レーザー透過性を低下させる可能性があるため、添加量に注意が必要である。

【0058】

これらを添加する方法は熔融混練することが好ましく、熔融混練には公知の方法を用いることができる。たとえば、バンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、200～350の温度で熔融混練して組成物とすることができる。本発明の液晶性樹脂組成物は微細ガラスフレーク、無機繊維状充填材を均質に分散性良く混練するため押出機を用いることが好ましく、二軸押出機を用いることがより好ましく、なかでも中間添加口を有する二軸押出機を用いることが特に好ましい。

【0059】

このようにして得られる本発明の液晶性樹脂組成物は薄肉流動性に優れ、かつ機械特性も損なうことがないため、公知の成形法により各種成形品に成形されるが、その優れた薄肉流動性を活かして、射出成形することが好ましい。

【0060】

かくして得られる成形品はレーザー透過性に優れていることからレーザー溶着が可能であり、レーザー光線透過側に用いることができる。また、耐熱性に優れ、低ソリ性、低ブリスタ性を有することからリフロー実装される用途の成形品として使用できる。具体例としては表示装置のワク・ハウジング、コイル封止部品、気体・液体・固体等を封入した容器、リレー部品、金属インサート部品、カードコネクタ、FPCコネクタ、精密部品搬送用容器、光ピックアップレンズホルダ、リモコン内部接合部品、電装部品のモジュール品、エンジンルーム内のモジュール部品、インテークマニホールド、アンダーフード部品、ラジエター部品、インパネなどに用いるコックピットモジュール部品m、あるいは筐体、その他情報通信分野において電磁波などの遮蔽性を必要とする設置アンテナなどの部品、あるいは建築部材で高寸法精度を必要とする用途に用いられる成形体などが挙げられる。

【実施例】

【0061】

以下、実施例により本発明の効果をさらに詳細に説明する。ここで%および部とはすべて重量%および重量部をあらわす。

【0062】

(A) 液晶性ポリエステル樹脂

(A-1) 参考例1に記載した。

10

20

30

40

50

【0063】

[参考例1]

攪拌翼、留出管を備えた5 Lの反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸870重量部(6.30モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル327重量部(1.89モル)、ハイドロキノン89重量部(0.81モル)、テレフタル酸292重量部(1.76モル)、イソフタル酸157g(0.95モル)および無水酢酸1367重量部(フェノール性水酸基合計の1.03当量)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら145℃で2時間反応させた後、320℃まで4時間で昇温した。その後、重合温度を320℃に保持し、1.0時間で1.0mmHg(133Pa)に減圧し、更に90分間反応を続け、トルクが15kg・cmに到達したところで重縮合を完了させた。次に反応容器内を1.0kg/cm²(0.1MPa)に加圧し、直径10mmの円形吐出口を1ヶ持つ口金を経由してポリマーをストランド状物に吐出し、カッターによりペレタイズした。この全芳香族液晶性ポリエステルはp-オキシベンゾエート単位がp-オキシベンゾエート単位、4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して70モル%、4,4'-ジオキシビフェニル単位が4,4'-ジオキシビフェニル単位および1,4-ジオキシベンゼン単位の合計に対して70モル%、テレフタレート単位がテレフタレート単位およびイソフタレート単位の合計に対して65モル%からなり、T_mは314℃で、液晶開始温度は295℃であった。数平均分子量12,000であり、高化式フローテスター(オリフィス0.5×10mm)を用い、温度324℃、剪断速度1,000/sで測定した熔融粘度が20Pa・sであった。

10

20

【0064】

なお、融点(T_m)は示差熱量測定において、ポリマーを室温から40℃/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}+20℃の温度で5分間保持した後、20℃/分の降温条件で室温まで一旦冷却した後、再度20℃/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_{m2})とした。

【0065】

また、分子量は液晶性ポリエステルが可溶な溶媒であるペンタフルオロフェノールを使用してGPC-LS(ゲル浸透クロマトグラフ-光散乱)法により測定し、数平均分子量を求めた。

【0066】

(A-2)参考例2に記載した。

30

【0067】

[参考例2]

p-ヒドロキシ安息香酸994重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル184重量部、テレフタル酸165重量部、固有粘度が約0.6dl/gのポリエチレンテレフタレート156重量部を攪拌翼、留出管を備えた重合容器に計量し、重合容器上部に設けられ、重合容器の上部と配管で結ばれた攪拌設備を有する重合容器とは別の容器(重合容器の容積の1/10)に調整した次亜リン酸ナトリウムを0.3g/mLの濃度で溶解した酢酸溶液を、重合容器に添加される次亜リン酸ナトリウムが2.6重量部(液晶性ポリエステル樹脂100重量部に対して0.2重量部)になるように計量して重合容器に添加した。

40

【0068】

さらに無水酢酸1031重量部を重合容器に仕込み、145℃で1時間、145℃~250℃で4時間、250℃~330℃で1.5時間反応させた後、330℃、1.5時間で0.5mmHgに減圧し、さらに10分間反応させ重縮合を行った。その結果、芳香族オキシカルボニル単位80モル当量、芳香族ジオキシ単位11モル当量、エチレンジオキシ単位9モル当量、芳香族ジカルボン酸単位20モル当量からなる融点330℃、熔融粘度20Pa・s(せん断速度1000/s、融点+10℃)の液晶性ポリエステル樹脂を得た。

【0069】

(B)微細ガラスフレーク

50

(B - 1) 日本板硝子(株)社製“MTD010FYX”を用いた。

数平均粒子径：10 μ m、厚み：0.4 μ m、アスペクト比：2.5

(B - 2) 日本板硝子(株)社製“MTD025FYX”を用いた。

数平均粒子径：25 μ m、厚み：0.4 μ m、アスペクト比：6.3

(B - 3) 日本板硝子(株)社製“MTD160FYX”を用いた。

数平均粒子径：160 μ m、厚み：0.4 μ m、アスペクト比：400

(B - 4) 日本板硝子(株)社製“REFG-114”を用いた。

数平均粒子径：600 μ m、厚み：5 μ m、アスペクト比：120

【0070】

(C) 無機繊維状

日本電気硝子(株)社製“ミルドファイバー EPG70-01N”を用いた。

【0071】

(D) 鱗片状充填材(マイカ)

山口雲母工業所(株)社製“マイカ粉 NJ-030”を用いた。

数平均粒子径：30 μ m、厚み：1 μ m、アスペクト比：30

また、各特性の測定方法は以下の通りである。

【0072】

[各特性の測定方法]

ファナックロボショット - 30℃(ファナック(株)社製)を用いて、シリンダ - 温度を液晶性ポリエステル(融点+10)に設定し、金型温度90の条件で射出成形を行い、図1aに示す端子間ピッチ(Lp)が0.3mm、製品の最小肉厚部(Lt)(隔壁部3)が0.1mm、外形寸法が幅3mm×高さ1mm×長さ23mm、平均肉厚が0.2mmのコネクタ型の長尺成形品(コネクタ成形品1)の連続成形を行った。図1aは上記コネクタ成形品1の斜視図であり、ピッチ間距離0.3mmで、0.1mmの最小肉厚部である隔壁部3を有する箱形のコネクタ成形品1の片側の短尺面2に設置したピンゲートG1(ゲート径0.3mm)から樹脂を充填し、成形品を得た。

【0073】

前記のコネクタを用い、リフローシミュレーターを用いてソリ量を測定した。

【0074】

(1) 低ソリ性

コネクタ製品のソリ量を測定した。なお、長尺成形品の長尺方向の両端を直線で結んだ線を基準とし、そこからの寸法差をソリ量とした。図1bは上記長尺成形品においてソリ量の測定部位を示す概念図であり、A-B面を基準面aとして、最大変形面bとの差をソリ量とした。ソリ量が0.05mm以下のものを「優れる」(○)、0.10mm以下のものを「良好」(△)、それよりも大きいものを「劣る」(×)とした。

【0075】

(2) 低ブリスタ性

コネクタ成形品を以下に示す条件で吸湿処理を行い、リフローテストを実施した。

・吸湿処理：85℃, 85%RH, 162hrで処理(恒温恒湿槽プラチナスKシリーズPR-1ST; エスベック社製)した。

・リフローテスト：250℃に加熱されたオープン中に上記コネクタ成形品200個を10分間放置し、フクレ発生率を測定した。試験片表面に一個でもフクレが存在した場合にはフクレ発生とし、すなわち(フクレ発生率) = (フクレが一個でも発生した試験片) / (フクレがなかった試験片) [%]である。フクレ発生率が、1%以下のものを「優れる」(○)、5%以下のものを「良好」(△)、それよりも大きいものを「劣る」(×)とした。

【0076】

(3) 流動性

ファナックロボショット - 30℃(ファナック(株)社製)を用いて、シリンダ - 温度を液晶性ポリエステル(融点+10)に設定し、金型温度90の条件で射出成形を行

10

20

30

40

50

い、図 1 に示すコネクタ形状の成形品を得た。この成形品を成形したときのピーク圧力を測定した。流動性の評価として 80 MPa より小さい場合には「流動性が優れている()」、80 MPa から 100 MPa の間であれば「流動性が良好である()」、ピーク圧力が 100 MPa よりも大きい場合には「流動性が劣っている(×)」とした。

【0077】

(4) レーザー透過性

ファナックロボショット - 30℃(ファナック(株)社製)を用いて、シリンダ - 温度を液晶性ポリエステル(融点 + 10)に設定し、金型温度 90 の条件で射出成形を行い、縦 80 mm、横 80 mm、厚み 0.5 mm の角板試験片を得た。その角板試験片から、紫外近赤外分光光度計(島津製作所製 UV - 3100)と積分球の検出器を用いて透過率を測定した。透過率は波長が 940 nm である透過光量と入射光量の比を百分率で表す。透過率が大きいものほどレーザー溶着性は良好である。レーザー透過性の評価として透過率が 15% より大きい場合には「透過性が優れている()」、13% ~ 15% の間であれば「透過性が良好である()」、13% よりも小さい場合には「透過性が劣っている(×)」とした。

【0078】

[実施例 1 ~ 4]

スクリー径 44 mm の同方向回転ベント付き 2 軸押出機(日本製鋼所製、TEX - 44)を用いて、表 1 に示したように、(A)液晶性ポリエステル樹脂を元込め部から添加し、(B)微細ガラスフレーク、(C)無機繊維充填材、を中間添加口から投入した。

【0079】

さらに、シリンダ - 温度を液晶性ポリエステルの融点 + 10 に設定し、スクリー回転数 250 r.p.m の条件で熔融混練したのち、ストランドカッターによりペレットを得た。

【0080】

得られたペレットを熱風乾燥後、ファナックロボショット - 30℃(ファナック(株)製)に供し、各種成形品を得た。さらに前記の測定方法で種々の値を測定し、表 1 にその結果を示した。

【0081】

[比較例 1 ~ 5]

スクリー径 44 mm の同方向回転ベント付き 2 軸押出機(日本製鋼所製、TEX - 44)を用いて、実施例 1 ~ 5 と同様にして、表 1 に示した組成物について、各種成形品を得た。さらに前記の測定方法で種々の値を測定し、表 1 にその結果を示した。

【0082】

10

20

30

【表 1】

	液晶ポリエステル樹脂		微細ガラスフレーク				無機繊維状充填材	鱗片状充填材 (マイカ)	低ソリ性		低ブリスタ性		流動性		レーザー透過性	
	A-1	A-2	B-1	B-2	B-3	B-4			mm	判定	%	判定	MPa	判定	[%]	判定
実施例1	100			30					0.02	◎	0	◎	65	◎	16.1	◎
実施例2	100		30						0.07	○	0.5	◎	72	◎	15.3	◎
実施例3	100			30					0.04	◎	0	◎	62	◎	14.2	○
実施例4		100		30					0.03	◎	3	○	58	◎	15.9	◎
比較例1	100			100					0.04	◎	12	×	127	×	19.3	◎
比較例2	100			2					0.18	×	4	○	56	◎	13.2	○
比較例3	100				30				0.08	○	0.5	◎	131	×	16.6	◎
比較例4	100					30			0.07	○	2	○	152	×	17.3	◎
比較例5	100							30	0.03	◎	30	×	83	○	12.5	×

表 1 から明らかなように、本発明の実施例 1 ～ 4 の液晶性ポリエステル組成物は、比較例 1 ～ 5 に示した液晶性ポリエステル組成物に比較して、低ソリ性、低プリスタ性、流動性、レーザー透過性に優れていることがわかる。

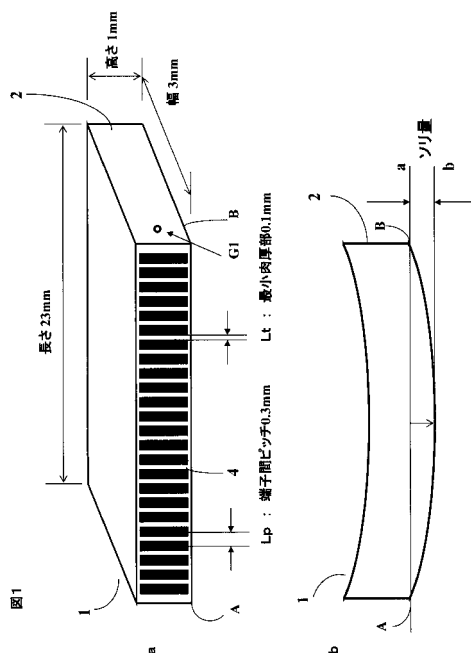
【符号の説明】

【 0 0 8 4 】

- | | |
|-----|-----------------|
| 1 | コネクタ成形品 |
| 2 | 短尺面 |
| 4 | 隔壁部 |
| G 1 | ピンゲート |
| a | 基準面 (A - B 面) |
| b | 最大変形面 |
| L p | 端子間ピッチ |
| L t | 最小肉厚部 |

10

【 図 1 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-105333(JP,A)
特開2004-315776(JP,A)
特開2004-292526(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L