

(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
2012 年 10 月 11 日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/137637 A1

- (51) 国際特許分類:
H01R 13/46 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) *H01R 33/76* (2006.01)
C08K 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058051
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012)
- (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 2011-081763 2011 年 4 月 1 日(01.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリ
プラスチック株式会社 (POLYPLASTICS 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大竹峰生
(OHTAKE Mineo) [JP/JP]; 〒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). 横田俊明(YOKOTA Toshiaki) [JP/JP];
〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地ポリプ
ラプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 深津博樹
(FUKATSU Hiroki) [JP/JP]; 〒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).

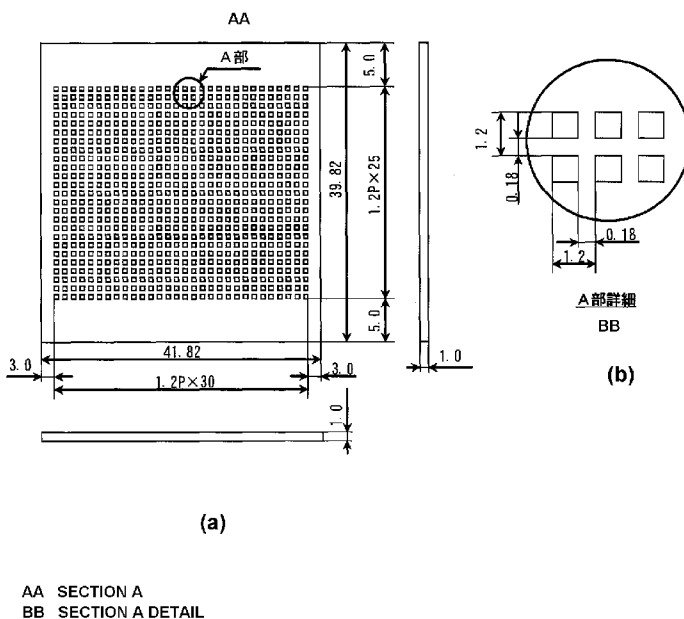
- (74) 代理人: 古谷聡, 外(FURUYA Satoshi et al.); 〒
1030007 東京都中央区日本橋浜町 2 - 1 7 -
8、6 F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, 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, MD, 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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PLANAR CONNECTOR

(54) 発明の名称: 平面状コネクタ

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a planar connector made of a liquid crystalline polymer having excellent resistance to cracking such that splitting does not occur in the lattice section subsequent to molding. The planar connector has a lattice structure on the inside of a frame, the pitch interval of the lattice section being 1.5 mm or less, and is formed from a composite resin composition comprising: (A) a wholly aromatic polyester having optical anisotropy when melted, and comprising respective specific amounts of (I) a constituent unit introduced by 4-hydroxybenzoic acid, (II) a constituent unit introduced by 6-hydroxy-2-naphthoic acid, (III) a constituent unit introduced by 1,4-phenylenedicarboxylic acid, (IV) a constituent unit introduced by 1,3-phenylenedicarboxylic acid, and (V) a constituent unit introduced by 4,4'-dihydroxybiphenyl; (B) an inorganic filler of plate form; and (C) glass fibers. Component (B) constitutes 15-25 wt% of the total composition, component (C) constitutes 10-25 wt% of the total composition, and the sum of component (B) and component (C) constitutes 30-40 wt% of the total composition.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/137637 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、成形後に格子部に割れが生じないという耐クラック性に優れた液晶性ポリマー製平面状コネクターを提供する。(A)4-ヒドロキシ安息香酸から導入される構成単位 (I)、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から導入される構成単位 (II)、1, 4-フェニレンジカルボン酸から導入される構成単位 (III)、1, 3-フェニレンジカルボン酸から導入される構成単位 (IV)、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルから導入される構成単位 (V) のそれぞれ特定量からなり熔融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステル、(B)板状の無機充填剤及び(C)ガラス繊維からなり、(B)成分が組成物全体に対し 15~25 重量%、(C)成分が組成物全体に対し 10~25 重量%、且つ(B)成分と(C)成分の合計が組成物全体に対し 30~40 重量%である複合樹脂組成物から形成され、外枠の内部に格子構造を有し、格子部のピッチ間隔が 1.5mm 以下の構造に特徴がある平面状コネクター。

明 細 書

発明の名称：平面状コネクタ

技術分野

[0001] 本発明は、CPUソケット等の外枠内部に格子構造を有す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、熱可塑性樹脂の中でも寸法精度、制振性、流動性に優れ、成形時のバリ発生が極めて少ない材料として知られている。従来、このような特徴を活かし、液晶性ポリマーが各種電子部品の材料として多く採用されてきた。

特に、近年のエレクトロニクス機器の高性能化に伴う、コネクタの高耐熱化（実装技術による生産性向上）、高密度化（多芯化）、小型化という時代の要請もあり、上記液晶性ポリマーの特徴を活かし、ガラス繊維で強化された液晶性ポリマー組成物がコネクタとして採用されている（「全調査エンジニアリングプラスチック’92-’93」、182～194頁、1992年発行、特開平9-204951号公報）。CPUソケットに代表される外枠内部に格子構造を有する平面状コネクタにおいては、上記高耐熱化、高密度化、小型化の傾向が顕著であり、ガラス繊維で強化された液晶性ポリマー組成物が多く採用されている。

しかし、ある程度流動性の良いガラス繊維強化液晶性ポリマー組成物であっても、近年要求されている格子部のピッチ間隔が2mm以下、端子を保持する格子部の樹脂部分の幅が0.5mm以下という非常に薄肉の平面状コネクタとして使用するには性能が不十分であった。即ち、このような格子部の非常に幅が薄肉の平面状コネクタにおいては、格子部へ樹脂を充填しようとする、流動性が十分でないために充填圧が高くなり、結果として得られる平面状コネクタのそり変形量が多くなるという問題がある。

この問題を解決するには、ガラス繊維の添加量を少なくした流動性の良好な液晶性ポリマー組成物の使用が考えられるが、このような組成物では強度

不足となり、実装時のリフローにより変形するという問題が生じる。

このように、未だ性能バランスの優れた液晶性ポリマー製平面状コネクタは得られていないのが現状である。

[0003] そこで、本発明者らは、特開２００５－２７６７５８号公報にて、配合する繊維状充填剤の重量平均長さと配合量が一定の関係にある特定の複合樹脂組成物から構成される平面状コネクタを提案した。上記特開２００５－２７６７５８号公報によれば、薄肉の平面状コネクタについても、成形性、平面度、そり変形、耐熱性等の性能において優れたものが得られる。しかしながら、最近の平面状コネクタにおける集積率の増加等に伴う形状変化、特にコネクタピン数の増加、格子部の幅の更なる薄肉化等の要因により、上記特開２００５－２７６７５８号公報では対処しきれない場合があることが判明した。

そこで更に本発明者らは、特開２０１０－３６６１号公報にて、特定の液晶性ポリマーに対し板状充填剤と繊維状充填剤を併用配合した特定の複合樹脂組成物から構成される平面状コネクタを提案した。

発明の概要

[0004] 上記特開２０１０－３６６１号公報によれば、薄肉の平面状コネクタについても、成形性、平面度、そり変形、耐熱性等の性能において優れたものが得られ、更に最近の平面状コネクタにおける集積率の増加等に伴う形状変化、特にコネクタピン数の増加、格子部の幅の更なる薄肉化等に対しても対処し得るものが得られる。しかしながら、特開２０１０－３６６１号公報の技術では、ポリマーの製造バラツキ、成形条件等の微細な製造条件の変化によって、格子部に成形後クラック（割れ）を生じることがあり、耐クラック性において顧客の満足を得るには十分とは言えなかった。

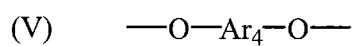
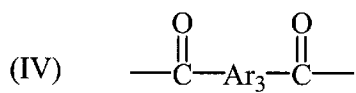
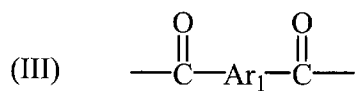
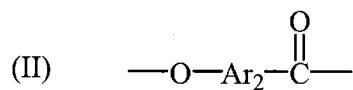
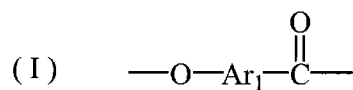
[0005] 本発明者等は上記問題点に鑑み、最近の平面状コネクタの形状で安定的に良好な性能が得られる、特に成形後に格子部に割れが生じないという耐クラック性に優れた液晶性ポリマー製平面状コネクタを提供すべく鋭意探索、検討を行ったところ、(A)特定の構造からなる全芳香族液晶性ポリマーに、

(B)板状の無機充填剤及び(C)特定の繊維状充填剤を特定比率で併用配合した複合樹脂組成物を用いることにより、成形性良く、平面度、そり変形、耐熱性、耐クラック性等の性能の全てに優れた平面状コネクタが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

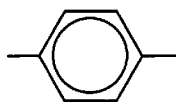
即ち本発明は、(A)必須の構成成分として下記一般式 (I) , (II) , (III) , (IV) および (V) で表される構成単位からなり、全構成単位に対して (I) の構成単位が35～75モル%、(II) の構成単位が2～8モル%、(III) の構成単位が4.5～30.5モル%、(IV) の構成単位が2～8モル%、(V) の構成単位が12.5～32.5モル%、(II) + (IV) の構成単位が4～10モル%であることを特徴とする溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステル、(B)板状の無機充填剤及び(C)ガラス繊維からなり、(B)成分が組成物全体に対し15～25重量%、(C)成分が組成物全体に対し10～25重量%、且つ(B)成分と(C)成分の合計が組成物全体に対し30～40重量%である複合樹脂組成物から形成され、外枠の内部に格子構造を有し、格子部のピッチ間隔が1.5mm以下の構造に特徴がある平面状コネクタである。

[0006]

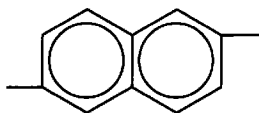
[化1]



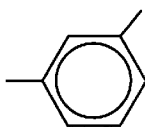
ここで、Ar₁ は



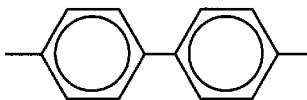
Ar₂ は



Ar₃ は



Ar₄ は



である。

[0007] 本発明によれば、成形性良く、平面度、そり変形、耐熱性、耐クラック性等の性能の全てに優れた平面状コネクタを提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1] 図1は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A部の詳細図である。尚、図中の数値の単位はmmである。

[図2]図2は実施例で成形品の耐クラック性評価に用いた成形品を示す図であり、(a)はその平面図、(b)はその寸法を示す図である。尚、図中の数値の単位はmmである。

発明の詳細な説明

[0009] 以下、本発明を詳細に説明する。先ず、本発明に用いられる(A)全芳香族液晶性ポリマーとは、(I)～(V)の構成単位からなるものであり、上記(I)～(V)の構成単位を具現化するには通常のエステル形成能を有する種々の化合物が使用される。以下に本発明を構成する全芳香族ポリエステルを形成するために必要な原料化合物について順を追って詳しく説明する。

[0010] 構成単位(I)は、4-ヒドロキシ安息香酸から導入される。

[0011] 構成単位(II)は、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から導入される。

[0012] 構成単位(III)は、1,4-フェニレンジカルボン酸から導入される。

[0013] 構成単位(IV)は、1,3-フェニレンジカルボン酸から導入される。

[0014] また、構成単位(V)は、4,4'-ジヒドロキシビフェニルから導入される。

[0015] 本発明では、上記構成単位(I)～(V)を含み、全構成単位に対して(I)の構成単位が35～75モル%（好ましくは40～65モル%）、(II)の構成単位が2～8モル%（好ましくは3～7モル%）、(III)の構成単位が4.5～30.5モル%（好ましくは13～26モル%）、(IV)の構成単位が2～8モル%（好ましくは3～7モル%）、(V)の構成単位が12.5～32.5モル%（好ましくは15.5～29モル%）、(II)+(IV)の構成単位が4～10モル%（好ましくは5～10モル%）の範囲にあることが必要である。

(I)の構成単位が35モル%未満および75モル%より多くなると、融点が著しく高くなり、場合によっては製造時にポリマーがリアクター内で固化し、所望の分子量の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。

(II)の構成単位が2モル%未満では、充填剤の種類、配合量を考慮して

も平面状コネクタを成形した際に格子部に割れが発生するため好ましくない。また、8モル%より多くなるとポリマーの耐熱性が低くなるため好ましくない。

(III)の構成単位が4.5モル%未満および30.5モル%より多くなると、融点が著しく高くなり、場合によっては製造時にポリマーがリアクター内で固化し、所望の分子量の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。

(IV)の構成単位が2モル%未満では、充填剤の種類、配合量を考慮しても平面状コネクタを成形した際に格子部に割れが発生するため好ましくない。また、8モル%より多くなるとポリマーの耐熱性が低くなるため好ましくない。

また、(V)の構成単位が12.5モル%未満および32.5モル%より多くなると、融点が著しく高くなり、場合によっては製造時にポリマーがリアクター内で固化し、所望の分子量の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。

また、(II) + (IV)の構成単位が4モル%未満では、ポリマーの結晶化状態を示す示差熱量測定により求められるポリマーの結晶化熱量が2.5J/g以上となり、充填剤の種類、配合量を考慮しても平面状コネクタを成形した際に格子部に割れが発生するため好ましくない。結晶化熱量の好ましい値は、2.3J/g以下であり、より好ましくは2.0J/g以下である。また、10モル%より多くなるとポリマーの耐熱性が低くなるため好ましくない。

なお、結晶化熱量とは示差熱量測定において、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、 $T_{m1}+40^{\circ}\text{C}$ の温度で2分間保持した後、20℃/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。

[0016] 尚、本発明の全芳香族液晶性ポリマーには、本発明の目的を阻害しない範囲で少量の公知の、上記(Ⅰ)～(Ⅴ)以外の他の構成単位を導入することも

できる。

[0017] 特開昭59-43021号公報や特開平2-16120号公報では、耐熱性および易加工性を兼ね備えた液晶ポリマーが提案されており、特開平2-16120号公報の実施例には、構成単位(I)を64モル%、(II)を1モル%、(III)を15.5モル%、(IV)を2モル%、(V)を17.5モル%からなる液晶性ポリマーが提案されているが、この液晶性ポリマーは本願発明と同じ充填剤の種類、配合量の組成物としても平面状コネクタを成形した際に格子部に割れが発生するという問題点がある。

[0018] これに対し、本発明では、構成単位(I)～(V)の量、並びに構成単位(II)+(IV)の量を上記範囲に規制することにより、成形性良く、平面度、そり変形、耐熱性、耐クラック性等の性能の全てに優れた平面状コネクタを得ることができたものである。

[0019] 本発明の全芳香族液晶性ポリマーは、直接重合法やエステル交換法を用いて重合され、重合に際しては、溶融重合法、溶液重合法、スラリー重合法、固相重合法等が用いられる。

本発明では、重合に際し、重合モノマー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使用できる。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。

これらの重合に際しては種々の触媒の使用が可能であり、代表的なものは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及びアルカリ土類金属塩類、BF₃の如きルイス酸塩等が挙げられる。触媒の使用量は一般にはモノマーの全重量に基いて約0.001乃至1重量%、特に約0.003乃至0.2重量%が好ましい。

[0020] また、溶液重合又はスラリー重合を行う場合、溶媒としては流動パラフィン、高耐熱性合成油、不活性鉱物油等が用いられる。

[0021] 反応条件としては、反応温度200～380℃、最終到達圧力0.1～760Torr(即ち、13～101,080Pa)である。特に溶融反応では、反応温度260～380℃、好ま

しくは300～360℃、最終到達圧力1～100Torr（即ち、133～13,300Pa）、好ましくは1～50Torr（即ち、133～6,670Pa）である。

[0022] 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（一段方式）こともできるし、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（二段方式）こともできる。

[0023] 溶融重合は、反応系内が所定温度に達した後、減圧を開始して所定の減圧度にして行う。攪拌機のトルクが所定値に達した後、不活性ガスを導入し、減圧状態から常圧を経て、所定の加圧状態にして反応系からポリマーを排出する。

[0024] 上記重合方法により製造されたポリマーは更に常圧又は減圧、不活性ガス中で加熱する固相重合により分子量の増加を図ることができる。固相重合反応の好ましい条件は、反応温度230～350℃、好ましくは260～330℃、最終到達圧力10～760Torr（即ち、1,330～101,080Pa）である。

[0025] 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は、本発明において熱安定性と易加工性を併せ持つ上で不可欠な要素である。上記構成単位（I）～（V）からなる全芳香族ポリエステルは、構成成分および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、本発明に係わるポリマーは溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルに限られる。

[0026] 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。より具体的には溶融異方性の確認はオリンパス社製偏光顕微鏡を使用しリンカム社製ホットステージ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実施できる。上記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は透過する。

[0027] 本発明の加工性の指標としては液晶性及び融点（液晶性発現温度）が考えられる。液晶性を示すか否かは溶融時の流動性に深く係わり、本願のポリマ

ーは溶融状態で液晶性を示すことが不可欠である。

[0028] ネマチックな液晶性ポリマーは融点以上で著しく粘性低下を生じるので、一般的に融点またはそれ以上の温度で液晶性を示すことが加工性の指標となる。融点（液晶性発現温度）は、出来得る限り高い方が耐熱性の観点からは好ましいが、ポリマーの溶融加工時の熱劣化や成形機の加熱能力等を考慮すると、390℃以下であることが望ましい目安となる。なお、より好ましくは、380℃以下である。

[0029] 更に、融点より10～40℃高い温度で、剪断速度1000sec⁻¹における溶融粘度が1×10⁵ Pa・s以下であることが格子部の流動性を確保する上で好ましい。更に好ましくは5 Pa・s以上で1×10²Pa・s以下である。これらの溶融粘度は液晶性を具備することで概ね実現される。

[0030] 本発明に使用する複合樹脂組成物は、上記(A)全芳香族液晶性ポリマー、(B)板状の無機充填剤及び(C)ガラス繊維からなるものである。

本発明に使用する(B)板状充填剤としては、タルク、マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられるが、タルク、マイカより選ばれる1種以上であることが好ましい。また、(B)板状充填剤の平均粒径については特に限定されないが、薄肉部の流動性を考慮すると小さい方が望ましいが、そり変形を小さくするためには一定の大きさを維持している必要がある。具体的には、1～100μm、望ましくは5～50μmが好ましい。

[0031] 本発明に使用する(C)ガラス繊維は、重量平均繊維長が250～800μmであることが好ましい。重量平均繊維長が800μmを超えると、流動性が悪化し成形不可能か、たとえ成形できても優れた平面度のコネクターとはならなかったり、重量平均繊維長が250μm未満の場合は、耐クラック性が劣り成形品の格子部に割れが生じ好ましくない場合がある。

また、(C)ガラス繊維の繊維径は特に制限されないが、一般的に5～15μm程度のものが使用される。

[0032] また、本発明に使用する複合樹脂組成物は、(B)成分が組成物全体に対し15～25重量%、(C)成分が組成物全体に対し10～25重量%、且つ(B)成分と(C)成

分の合計が組成物全体に対し30～40重量%（好ましくは30～35重量%）であることが必要である。

（B）成分が15重量%より少ないとそり変形量が大きくなり好ましくなく、25重量%より多いと耐クラック性が劣り成形品の格子部に割れが生じ好ましくない。（C）成分が10重量%より少なかったり、25重量%より多いと耐クラック性が劣り成形品の格子部に割れが生じ好ましくない。また、（B）成分と（C）成分の合計が組成物全体に対し30重量部より少ないと耐熱性が低下し好ましくなく、40重量部より多いと耐クラック性が劣り成形品の格子部に割れが生じ好ましくない。

[0033] 本発明の複合樹脂組成物を成形することにより、各種平面状コネクタを得ることができるが、従来、工業的に実用性のあるものが提供されていなかった、格子部のピッチ間隔が1.5mm以下、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に特に有効である。

このような平面状コネクタをより詳細に説明するならば、実施例で成形した図1に示すようなコネクタであり、厚みが4.0mm以下の外枠部と厚みが4.0mm以下の格子部からなり、格子部に40mm×40mm×1mm程度の製品中に数百のピン孔数を有するものである。図1に示すように、格子部のピッチ間隔が1.5mm以下、端子を保持する樹脂部分の幅が0.5mm以下という、射出成形が非常に困難な形状となっている。なお、本発明で言う平面状コネクタは、格子部の中に適当な大きさの開口部を有しているものも含まれる。

[0034] 本発明の複合樹脂組成物を用いることにより、図1に示すように、格子部のピッチ間隔が1.5mm以下（1.2mm）、端子を保持する格子部の樹脂部分の幅が0.5mm以下（0.18mm）という、格子部の樹脂部分の幅が非常に薄肉の平面状コネクタを成形性良く成形することが可能であり、その平面度も優れている。

この平面度を数値的に規定するならば、ピーク温度230～280℃で表面実装のためのIRリフロー工程を経る前の平面度が0.05mm以下であり、なおかつ

リフロー前後の平面度の差が0.10mm以下であるものは、実用上優れた平面度を有するものと言える。

[0035] このような優れた平面度を有するコネクタを得る成形方法としては、特に制限はないが、経済的な射出成形方法が好ましく用いられる。射出成形でこのような優れた平面度を有するコネクタを得るためには、前記の液晶性ポリマー組成物を用いることが重要であるが、残留内部応力のない成形条件を選ぶことが好ましい。充填圧を低くし、得られる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 $T^{\circ}\text{C}$ 以上の温度が好ましく、またシリンダー温度が高すぎると樹脂の分解等に伴うシリンダーノズルからの鼻タレ等の問題が発生するため、シリンダー温度は $T^{\circ}\text{C} \sim (T + 30)^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $T^{\circ}\text{C} \sim (T + 15)^{\circ}\text{C}$ である。また、金型温度は $70 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましい。金型温度が低いと充填樹脂組成物が流動不良を起こし好ましくなく、金型温度が高すぎると、バリ発生等の問題が生じ好ましくない。射出速度については、 $150\text{mm}/\text{sec}$ 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場合や、たとえ完全に充填した成形品が得られたとしても充填圧が高く残留内部応力の大きい成形品となり、平面度の悪いコネクタしか得られない場合がある。

[0036] なお、複合樹脂組成物に対し、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、離型剤および難燃剤等の添加剤を添加して、所望の特性を付与した組成物も本発明で言う複合樹脂組成物の範囲に含まれる。

実施例

[0037] 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。尚、実施例中の物性の測定および試験は次の方法で行った。

(1) 見掛け溶融粘度

$L = 20\text{mm}$ 、 $d = 1\text{mm}$ の（株）東洋精機製キャピログラフ1B型を使用し、

融点よりも10～20℃高い温度で、剪断速度1000/sでISO 11443に準拠して、見掛け熔融粘度を測定した。

(2) コネクター平面度の測定

樹脂組成物ペレットから、下記成形条件で、図1に示すような、全体の大さき39.82mm×41.82mm×1mm t、格子部ピッチ間隔1.2mmの平面状コネクター（ピン孔数750ピン）を射出成形した。

尚、ゲートは長さの長い辺（41.82mmの辺）からのフィルムゲートを用い、ゲート厚みは0.3mmとした。

得られたコネクターを水平な机の上に静置し、コネクターの高さをミットヨ製クイックビジョン404PROCNC画像測定機により測定した。その際、コネクター端面より、0.5mmの位置を10mm間隔で測定し、最大高さと最小高さの差を平面度とした。

更に、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、リフロー前後の平面度の差を求めた。

[IRリフロー条件]

測定機；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RF-300（遠赤外線ヒーター使用）

試料送り速度；140mm/sec

リフロー炉通過時間；5min

温度条件 プレヒートゾーン；150℃、リフローゾーン；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）360℃－365℃－340℃－330℃（実施例1～6、比較例8）

370℃－370℃－370℃－380℃（比較例1～2）

350℃－350℃－340℃－330℃（比較例3～7）

金型温度；80℃

射出速度；300mm/sec

保圧力；50MPa

保圧時間；2 sec

冷却時間；10sec

スクリー回転数；120rpm

スクリー背圧；1.2MPa

[0038] (3) 液晶性ポリマーの融点

Perkin Elmer社製DSCにて、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}+40）℃の温度で2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の温度を測定した。

(4) 最小充填圧

図1の平面状コネクター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を最小充填圧とした。

[0039] (5) 荷重たわみ温度

下記成形条件で、板状充填剤及びガラス繊維を含む液晶性ポリマー組成物をそれぞれ射出成形し、IS075-1,2に準拠して測定した。

[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）360℃－370℃－370℃－360℃－340℃－330℃（実施例1～6、比較例8）

370℃－370℃－370℃－370℃－370℃－380℃（比較例1～2）

350℃－350℃－350℃－350℃－340℃－330℃（比較例3～7）

金型温度；80℃

射出速度；2m/min

保圧力；50MPa

保圧時間 ; 2 sec

冷却時間 ; 10sec

スクリー回転数 ; 120rpm

スクリー背圧 ; 1.2MPa

[0040] (6)耐クラック性

板状充填剤及びガラス繊維を含む液晶性ポリマー組成物をそれぞれ射出成形機を用いて図2に示す成形品を下記の成形条件で射出成形した。図2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2の矢印部の3点ゲートを採用した。

射出成形後の成形品を観察し、射出速度が50mm/sec及び150mm/secで成形品に割れが生じないものを◎、射出速度が150mm/secの場合に成形品に割れが生じないものを○、いずれも場合も成形品に割れが生じる場合は×とした。

[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) 370℃ - 375℃ - 360℃ - 350℃ (実施例1 ~ 6、比較例8)

360℃ - 360℃ - 360℃ - 370℃ (比較例1 ~ 2)

350℃ - 350℃ - 340℃ - 330℃ (比較例3 ~ 7)

金型温度 ; 140℃

射出速度 ; 50mm/sec又は150mm/sec

保圧力 ; 100MPa

保圧時間 ; 2 sec

冷却時間 ; 10sec

スクリー回転数 ; 120rpm

スクリー背圧 ; 1.2MPa

[0041] 実施例1 ~ 6 および比較例1 ~ 8

下記条件にて、板状充填剤及びガラス繊維を含む液晶性ポリマー組成物の

上記試験片を作製し、評価したところ、表 1 に示す結果を得た。

[0042] (使用成分)

液晶性ポリマー 1

[製造条件]

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 22.5mg

無水酢酸 191 g

原料を仕込んだ後、反応系の温度を 140 °C に上げ、140 °C で 1 時間反応させた。その後、更に 360 °C まで 5.5 時間かけて昇温し、そこから 30 分かけて 5 Torr (即ち 667Pa) 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 °C で 8 時間の熱処理を行った。ペレットの融点は 349 °C、結晶化熱量は 5.6J/g、溶融粘度は 23Pa・s であった。

[0043] 液晶ポリマー 2

[製造条件]

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 15mg

無水酢酸 226.2 g

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、更に340℃まで4.5時間かけて昇温し、そこから15分かけて10 Torr (即ち667Pa) 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。

液晶ポリマー2の融点は334℃、結晶化熱量は2.7J/g、溶融粘度は18Pa・sであった。

[0044] 液晶ポリマー3

[製造条件]

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 110mg

無水酢酸 1645 g

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、更に360℃まで5.5時間かけて昇温し、そこから20分かけて10 Torr

r (即ち1330Pa) 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熔融重合を行った。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。

得られたポリマーの融点は358℃、結晶化熱量は1.6J/g、熔融粘度は9 Pa・sであった。

[0045] (B)板状充填剤

- ・マイカ；(株)山口雲母工業製AB-25S、平均粒径25 μm
- ・タルク；松村産業(株)製クラウンタルクPP、平均粒径10 μm

(C)ガラス繊維

- ・ガラス繊維；日本電気硝子(株)製ECS03T-786H、繊維径10 μm 、長さ3 mmのチョプドストランド・ミルドファイバー；日東紡(株)製PF70E001 (繊維径10 μm 、繊維長70 μm)

[0046]

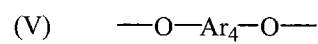
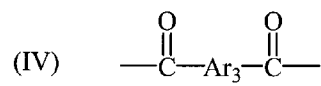
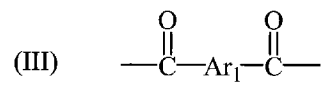
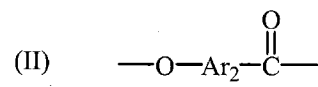
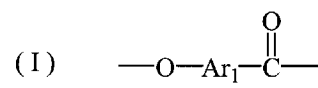
[表1]

		実施例						比較例							
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8
液晶ポリエステル1	wt%							55	68						
液晶ポリエステル2	wt%									60	55	65	70	60	
液晶ポリエステル3	wt%	65	65	60	60	60	70								55
マイカ	wt%								22						
タルク	wt%	25	15	20	25	15	15	30			30	25		40	25
ガラス繊維	wt%	10	20	20	15	25	15	15		40	15	10	30		20
ミルドファイバー	wt%								10						
溶融粘度	Pa・s	17	15	21	20	25	15	39	35	45	46	40	42	39	26
コネクタ—平面度	mm	0.039	0.040	0.030	0.030	0.045	0.045	0.053	0.048	0.055	0.040	0.053	0.062	0.035	0.035
コネクタ—変形量	mm	0.076	0.057	0.065	0.062	0.057	0.060	0.043	0.055	0.127	0.052	0.083	0.130	0.055	0.055
コネクタ—最小充填圧力	Mpa	58	71	75	67	85	66	113	75	130	145	130	130	110	80
荷重たわみ温度	°C	273	282	277	279	283	277	315	305	270	260	270	280	245	277
耐クラック性		◎	◎	○	○	◎	◎	×	×	◎	×	×	×	○	×

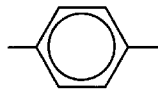
請求の範囲

- [請求項1] (A)必須の構成成分として下記一般式 (I), (II), (III), (IV) および (V) で表される構成単位からなり、全構成単位に対して (I) の構成単位が35～75モル%、(II) の構成単位が2～8モル%、(I II)の構成単位が4.5～30.5モル%、(IV) の構成単位が2～8モル%、(V) の構成単位が12.5～32.5モル%、(II) + (IV) の構成単位が4～10モル%であることを特徴とする溶融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステル、(B)板状の無機充填剤及び(C)ガラス繊維からなり、(B)成分が組成物全体に対し15～25重量%、(C)成分が組成物全体に対し10～25重量%、且つ(B)成分と(C)成分の合計が組成物全体に対し30～40重量%である複合樹脂組成物から形成され、外枠の内部に格子構造を有し、格子部のピッチ間隔が1.5mm以下の構造に特徴がある平面状コネクタ。

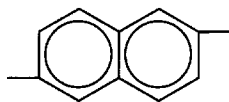
[化1]



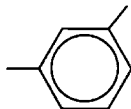
ここで、 Ar_1 は



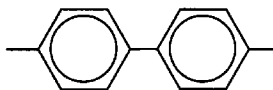
Ar_2 は



Ar_3 は



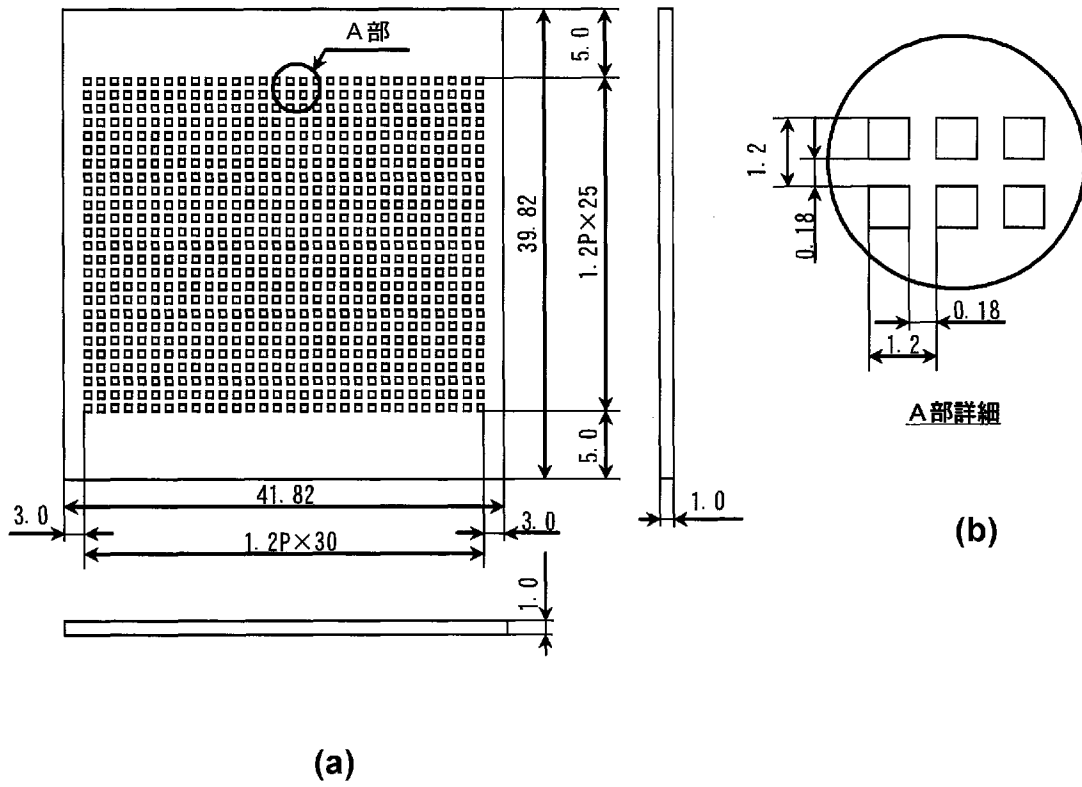
Ar_4 は



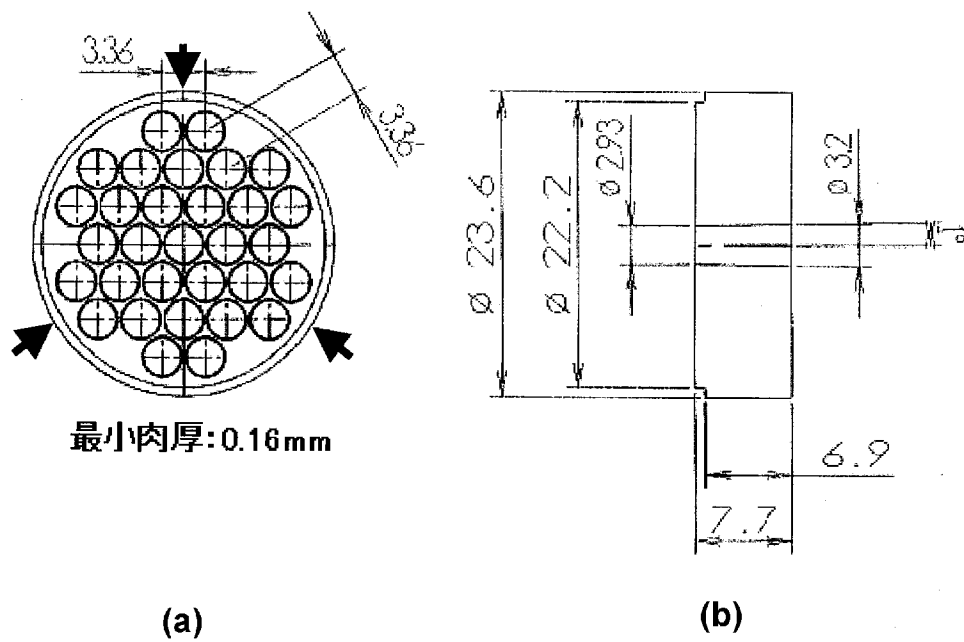
である。

[請求項2] (B)板状の無機充填剤が、タルク、マイカより選ばれる1種以上である請求項1記載の平面状コネクタ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01R13/46(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K7/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, H01R33/76(2006.01)n

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)

H01R13/46, C08K3/34, C08K7/00, C08L67/00, H01R33/76

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CA/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 59-62630 A (Celanese Corp.), 10 April 1984 (10.04.1984), claims; page 2, upper right column, line 17 to lower left column, line 1; page 3, upper right column, line 4 to page 5, upper left column, line 9; page 7, upper right column, lines 4 to 19; examples & US 4473682 A & US 4522974 A & EP 102160 A1	1, 2

☒ 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
25 May, 2012 (25.05.12)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058051

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 59-43021 A (Kabushiki Kaisha Ueno Seiyaku Oyo Kenkyusho), 09 March 1984 (09.03.1984), claims; page 1, lower right column, line 17 to page 2, upper left column, line 8; page 2, upper left column, line 15 to lower left column, line 18; page 3, upper right column, lines 3 to 14; example 3 & US 4684712 A & EP 102612 A1 & CA 1225788 A	1,2
A	JP 2-16120 A (Polyplastics Co., Ltd.), 19 January 1990 (19.01.1990), claims; page 2, upper left column, lines 13 to 16; page 3, lower left column, line 11 to page 4, upper left column, line 14; page 4, lower right column, lines 6 to 18; page 5, upper left column, line 15 to lower left column, line 12; page 5, lower right column, line 12 to page 6, upper left column, line 2; table 1 & US 4983713 A & EP 350222 A2	1,2
A	JP 2010-37364 A (Polyplastics Co., Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims; paragraphs [0017] to [0021], [0051] to [0054], [0058] & WO 2010/013578 A1	1,2
A	JP 2000-160030 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 13 June 2000 (13.06.2000), claims; paragraphs [0032] to [0035], [0054], [0056], [0058] (Family: none)	1,2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))			
Int.Cl. H01R13/46(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K7/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, H01R33/76(2006.01)n			
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. H01R13/46, C08K3/34, C08K7/00, C08L67/00, H01R33/76			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)			
CA/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 59-62630 A (セラニーズ・コーポレイション) 1984.04.10, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第17行-左下欄第1行、第3頁右上欄第4行-第5頁左上欄第9行、第7頁右上欄第4頁-第19行、実施例 & US 4473682 A & US 4522974 A & EP 102160 A1	1, 2	
A	JP 59-43021 A (株式会社上野製薬応用研究所) 1984.03.09, 特許請求の範囲、第1頁右下欄第17行-第2頁左上欄第8行、第2頁左上欄第15行-左下欄第18行、第3頁右上欄第3行-第14行、実施例3 & US 4684712 A & EP 102612 A1 & CA 1225788 A	1, 2	
☒ 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		国際調査報告の発送日	
2 5 . 0 5 . 2 0 1 2		0 5 . 0 6 . 2 0 1 2	
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) 佐藤 玲奈	4 J 3 6 3 9
		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 2-16120 A (ポリプラスチックス株式会社) 1990.01.19, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第13行―第16行、第3頁左下欄第11行―第4頁左上欄第14行、第4頁右下欄第6行―第18行、第5頁左上欄第15行―左下欄第12行、第5頁右下欄第12行―第6頁左上欄第2行、表1 & US 4983713 A & EP 350222 A2	1, 2
A	JP 2010-37364 A (ポリプラスチックス株式会社) 2010.02.18, 【特許請求の範囲】、【0017】―【0021】、【0051】―【0054】、【0058】 & WO 2010/013578 A1	1, 2
A	JP 2000-160030 A (大塚化学株式会社) 2000.06.13, 【特許請求の範囲】、【0032】―【0035】、【0054】、【0056】、【0058】 (ファミリーなし)	1, 2