



(10) 授权公告号 CN 116438245 B

(45) 授权公告日 2024.08.27

(21) 申请号 202180072488.7

(22) 申请日 2021.10.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116438245 A

(43) 申请公布日 2023.07.14

(30) 优先权数据
2020-181592 2020.10.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.04.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/039272 2021.10.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/092015 JA 2022.05.05

(73) 专利权人 大塚化学株式会社
地址 日本大阪府

(72) 发明人 八木洋

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 张岑尧

(51) Int.Cl.
C08L 101/12 (2006.01)
C08L 67/03 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C08K 7/04 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2019208381 A1, 2019.10.31
CN 101080665 A, 2007.11.28

审查员 徐立超

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

液晶聚合物组合物、液晶聚合物成型体和电气电子设备

(57) 摘要

本发明涉及一种遮光性能优异、能够提高抗冲击性等机械强度的液晶聚合物组合物,该液晶聚合物组合物的特征在于,含有液晶聚合物(A)、颗粒状碳材料(B)和增强材料(C),上述颗粒状碳材料(B)的一次粒径为10nm以上、50nm以下,上述增强材料(C)的表面的至少一部分被由疏水性表面处理剂构成的处理层覆盖。

1. 一种液晶聚合物组合物,其特征在于,
含有液晶聚合物(A)、颗粒状碳材料(B)和增强材料(C),
所述颗粒状碳材料(B)为碳黑,
所述颗粒状碳材料(B)的一次粒径为10nm以上、50nm以下,
所述增强材料(C)的表面的至少一部分被处理层覆盖,所述处理层由疏水性表面处理剂构成,
所述疏水性表面处理剂为具有碳原子数为8以上的烷基的烷氧基硅烷。
2. 如权利要求1所述的液晶聚合物组合物,其特征在于,
所述增强材料(C)的平均纤维长度为 $1\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ 。
3. 如权利要求1或2所述的液晶聚合物组合物,其特征在于,
所述增强材料(C)是钛酸钾纤维和硅灰石纤维中的至少一者。
4. 如权利要求1或2所述的液晶聚合物组合物,其特征在于,
所述颗粒状碳材料(B)相对于所述增强材料(C)的质量比以颗粒状碳材料(B)/增强材料(C)计为 $1/400 \sim 10$ 。
5. 如权利要求1或2所述的液晶聚合物组合物,其特征在于,
所述液晶聚合物(A)为液晶聚酯。
6. 如权利要求1或2所述的液晶聚合物组合物,其特征在于,
所述组合物用于摄像模组。
7. 一种液晶聚合物成型体,其特征在于,
所述成型体是权利要求1~6中任一项所述的液晶聚合物组合物的成型体。
8. 如权利要求7所述的液晶聚合物成型体,其特征在于,
所述液晶聚合物成型体为摄像模组用器件。
9. 一种电气电子设备,其特征在于,
具备权利要求7或权利要求8所述的液晶聚合物成型体,具有拍摄功能。
10. 如权利要求9所述的电气电子设备,其特征在于,
所述电气电子设备是装配有所述拍摄功能的智能手机或平板电脑型终端。

液晶聚合物组合物、液晶聚合物成型体和电气电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶聚合物组合物、使用了该液晶聚合物组合物的液晶聚合物成型体、以及使用了该液晶聚合物成型体的电气电子设备。

背景技术

[0002] 液晶聚合物由于其机械强度、成型性、尺寸精度、耐化学药品性、耐湿性、电气性能等优异,而被用于各种器件。特别是由于其制造工艺中的耐热性、薄壁成型性优异,因此目前正研究其在例如摄像模组等精密仪器等的电子器件中的应用。

[0003] 当液晶聚合物制成的液晶聚合物成型体用于摄像模组时,一旦微小异物、灰、尘等附着于透镜或图像传感器等之上,就会导致光学性能降低。因此,出于防止这种光学性能降低的目的,在组装摄像模组应用器件之前,通常会进行超声波清洗,以去除附着在表面的微小异物、灰、尘等。然而,已知在液晶聚合物成型体中,由于液晶聚合物的结晶取向性高,因此液晶聚合物成型体表面容易剥离,当进行超声波清洗时,表面会发生剥离,出现起毛现象(纤丝化)。纤丝化部分易于产生微小粉体(微粒),存在生产率降低的问题。

[0004] 另一方面,摄像模组被集成到智能手机、平板电脑终端等许多设备中,具有自动对焦(AF)机构、光学抖动校正(OIS)机构等的致动器机构的摄像模组得到广泛普及。

[0005] 近年来,随着设备和器件的小型化和薄型化的推进,设备的携带频率增加,除了抑制由于自动聚焦(AF)机构和光学抖动校正(OIS)机构的摄像模组应用器件与透镜相对滑动时产生的颗粒的之外,改善设备和器件的抗冲击性等机械强度和抑制在碰撞和坠落等时所产生的颗粒也成为一个课题。

[0006] 因此,以确保摄像模组应用器件的遮光性,防止空气中的异物和灰的附着为目的,出现了给液晶聚合物赋予黑度和特别是抗冲击性等机械强度、抑制碰撞和坠落等时所产生的颗粒的功能的需求。为了赋予树脂黑度或抗静电性等功能性,通常采用添加有碳黑、碳纳米管等颗粒状碳材料的树脂,但已知由于这些颗粒状碳材料的结构非常复杂且易于以团聚体的形态存在,因此,在对液晶聚合物熔融混炼时,该团聚体会在粘度低的熔融树脂中呈漂浮态,混炼时不易被剪切,特别难以进行分散。其结果是,当发生了分散不良时,应力将集中于团聚体而成为破坏起点,因此,机械强度有可能显著降低,而难以达到预期目的。例如,在使用碳黑的情况下,缩聚苯环排列成被称为类石墨结构的晶粒,该晶粒聚集形成一次颗粒,一次颗粒通过融合形成聚集态结构,团聚体作为该聚集态结构彼此之间进一步通过范德华力结合的结构体存在。

[0007] 例如,在专利文献1中,公开了一种涉及含有热塑性树脂和规定平均纤维直径以下的微细碳纤维的导电树脂组分的导电性热塑性树脂组合物成型而得的抗静电树脂成型品的发明。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2003—213140号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 然而,专利文献1中并未公开出于防止空气中的异物、灰在液晶聚合物上的附着,防止成型时器件粘附到模具上,确保摄像模组应用器件等成型品的遮光性能等目的,赋予液晶聚合物黑度或抗静电性能的技术手段。特别是并未公开赋予抗冲击性等机械强度,抑制碰撞时和坠落时等情形下所产生的颗粒的技术手段。

[0013] 本发明的目的在于解决上述问题,提供具有遮光性能优异,特别是能够提高抗冲击性等机械强度的液晶聚合物组合物,使用了该液晶聚合物组合物的液晶聚合物成型体,以及使用了该液晶聚合物成型体的电气电子设备。

[0014] 用于解决课题的技术方案

[0015] 本发明人等为了解决上述课题反复进行了深入研究,结果发现:通过含有液晶聚合物(A)、颗粒状碳材料(B)和增强材料(C),使颗粒状碳材料(B)的一次粒径为10nm以上、50nm以下,使增强材料(C)的表面的至少一部分被由疏水性表面处理剂构成的处理层覆盖,能够实现遮光性能优异,在含有碳黑等颗粒状碳材料的树脂成型品往往不足的机械强度——特别是抗冲击性——方面优异的效果,从而完成了本发明。即,本发明的要点如下。

[0016] 第1项:一种液晶聚合物组合物,其特征在于,含有液晶聚合物(A)、颗粒状碳材料(B)和增强材料(C),上述颗粒状碳材料(B)的一次粒径为10nm以上、50nm以下,上述增强材料(C)的表面的至少一部分被由疏水性表面处理剂构成的处理层覆盖。

[0017] 第2项:如第1项所述的液晶聚合物组合物,其特征在于,上述疏水性表面处理剂为下述通式(I)表示的烷氧基硅烷,

[0018] $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ 式(I)

[0019] [在通式(I)中,n表示选自1~3的任意整数, R^1 表示烷基、烯基或芳基, R^2 表示烷基。]

[0020] 第3项:如第1项或第2项所述的液晶聚合物组合物,其特征在于,上述增强材料(C)的平均纤维长度为 $1\mu m \sim 300\mu m$ 。

[0021] 第4项:如第1项~第3项中任一项所述的液晶聚合物组合物,其特征在于,上述增强材料(C)是钛酸钾纤维和硅灰石纤维中的至少一者。

[0022] 第5项:如第1项~第4项中任一项所述的液晶聚合物组合物,其特征在于,上述颗粒状碳材料(B)是碳黑和碳纳米管中的至少一者。

[0023] 第6项:如第1项~第5项中任一项所述的液晶聚合物组合物,其特征在于,上述颗粒状碳材料(B)相对于上述增强材料(C)的质量比“颗粒状碳材料(B)/增强材料(C)”为 $1/400 \sim 10$ 。

[0024] 第7项:如第1项~第6项中任一项所述的液晶聚合物组合物,其特征在于,上述液晶聚合物(A)为液晶聚酯。

[0025] 第8项:如第1项~第7项中任一项所述的液晶聚合物组合物,其特征在于,上述组合物用于摄像模组。

[0026] 第9项:一种液晶聚合物成型体,其特征在于,上述成型体是根据第1项~第8项中任一项所述的液晶聚合物组合物的成型体。

[0027] 第10项:如第9项所述的液晶聚合物成型体,其特征在于,上述液晶聚合物成型体

为摄像模组用器件。

[0028] 第11项:一种电气电子设备,其特征在于,具备第9项或第10项所述的液晶聚合物成型体,具有拍摄功能。

[0029] 第12项:如第11项所述的电气电子设备,其特征在于,上述电气电子设备是装配有拍摄功能的智能手机或平板电脑型终端。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明,能够提供遮光性能优异、抗冲击性等机械强度能够得到提高的液晶聚合物组合物,使用了该液晶聚合物组合物的液晶聚合物成型体,以及使用了该液晶聚合物成型体的电气电子设备。

具体实施方式

[0032] 以下,对于实施了本发明的优选方式的一例进行说明。但是,以下的实施方式单纯为举例说明。本发明并不受下述实施方式任何限定。

[0033] <液晶聚合物组合物>

[0034] 本发明的液晶聚合物组合物含有液晶聚合物(A)、颗粒状碳材料(B)和增强材料(C),根据需要,还可以进一步含有硫酸钡(D)、固体润滑剂和其它添加剂。

[0035] 以下对本发明的液晶聚合物组合物的各组成成分进行说明。

[0036] <液晶聚合物组合物的必需组分>

[0037] (液晶聚合物(A))

[0038] 本发明的液晶聚合物组合物含有液晶聚合物(A)(以下又简称为“成分(A)”)。液晶聚合物(A)是指具有能够形成光学各向异性熔融相的性质的熔融加工性聚合物。光学各向异性熔融相可以通过利用正交偏光器的常规偏光检查法进行确认。液晶聚合物(A)是分子形状细长且扁平,沿着分子的长链具有刚度高的分子链(被称为“介晶基团(mesogenic group)”)的聚合物,液晶聚合物(A)可以在高分子主链或侧链中任一方向或两方具有介晶基团,如果要求更高的耐热性,则所得液晶聚合物成型体优选在分子主链具有介晶基团。

[0039] 作为成分(A),可以举出液晶聚酯、液晶聚酯酰胺、液晶聚酯醚、液晶聚酯碳酸酯、液晶聚酯酰亚胺、液晶聚酰胺等,其中,从得到强度更优异的液晶聚合物成型体的角度,优选液晶聚酯、液晶聚酯酰胺或液晶聚酰胺,从能够得到更低吸水性的液晶聚合物成型体的角度,优选液晶聚酯或液晶聚酯酰胺,更优选为液晶聚酯。更具体而言,可以举出以下(A1)~(A6)等液晶聚合物,选自其中的液晶聚合物可以单独使用,也可以两种以上组合用作成分(A)。

[0040] 可以举出:

[0041] (A1)由式(1)所示的重复单元构成的液晶聚酯;

[0042] (A2)由式(2)所示的重复单元和式(3)所示的重复单元构成的液晶聚酯;

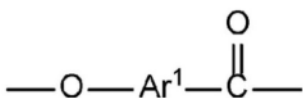
[0043] (A3)由式(1)所示的重复单元、式(2)所示的重复单元和式(3)所示的重复单元构成的液晶聚酯;

[0044] (A4)将(A1)中的式(1)所示的重复单元的一部分或全部替换为式(4)所示的重复单元而成的液晶聚酯酰胺或液晶聚酰胺;

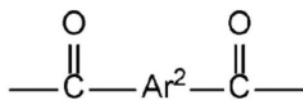
[0045] (A5)将(A2)中的式(3)所示的重复单元的一部分或全部替换为式(5)所示的重复

单元和/或式(6)所示的重复单元而成的液晶聚酯酰胺或液晶聚酰胺;

[0046] (A6) 将(A3)中的式(3)所示的重复单元的一部分或全部替换为式(5)所示的重复单元和/或式(6)所示的重复单元而成的液晶聚酯酰胺等液晶聚合物。选自其中的液晶聚合物可以单独使用,也可以将两种以上组合用作液晶聚合物(A)。



式(1)

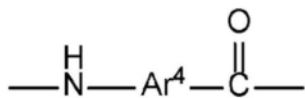


式(2)

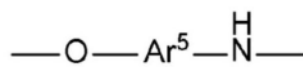


式(3)

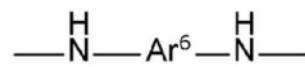
[0047]



式(4)



式(5)



式(6)

[0048] 式中,Ar¹和Ar⁴分别独立表示1,4-亚苯基、2,6-萘二基或4,4-亚联苯基。Ar²、Ar³、Ar⁵和Ar⁶分别独立表示1,4-亚苯基、2,6-萘二基、1,3-亚苯基或4,4-亚联苯基。另外,Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵和Ar⁶的芳香环上的氢原子的一部分或全部可以被卤原子、烷基、芳基取代。

[0049] 式(1)所示的重复单元是衍生自芳香族羟基羧酸的重复单元,作为该芳香族羟基羧酸,可以举出4-羟基苯甲酸、3-羟基苯甲酸、6-羟基-2-萘甲酸、7-羟基-2-萘甲酸、6-羟基-1-萘甲酸、4-羟基联苯基-4-羧酸、或这些芳香族羟基羧酸所具有的芳香环上的氢的一部分或全部被烷基、芳基、卤原子取代而形成的芳香族羟基羧酸。

[0050] 式(2)所示的重复单元是衍生自芳香族二元羧酸的重复单元,作为该芳香族二元羧酸,可以举出对苯二甲酸、邻苯二甲酸、4,4-二苯基二羧酸、2,6-萘二羧酸、间苯二甲酸、或这些芳香族二元羧酸所具有的芳香环上的氢的一部分或全部被烷基、芳基、卤原子取代而形成的芳香族二羧酸。

[0051] 式(3)所示的重复单元是衍生自芳香族二羟基化合物的重复单元,作为该芳香族二羟基化合物,可以举出氢醌、间苯二酚、萘-2,6-二酚、4,4-亚联苯基二酚、3,3-亚联苯基二酚、4,4-二羟基二苯醚、4,4-二羟基二苯基砜或这些芳香族二羟基化合物所具有的芳香环上的氢的一部分或全部被烷基、芳基、卤原子取代而形成的芳香族二羟基化合物。

[0052] 式(4)所示的重复单元是衍生自芳香族氨基羧酸的重复单元,作为该芳香族氨基羧酸,可以举出4-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、6-氨基-2-萘甲酸、或这些芳香族氨基羧酸所具有的芳香环上的氢的一部分或全部被烷基、芳基、卤原子取代而形成的芳香族氨基羧酸。

[0053] 式(5)所示的重复单元是衍生自具有羟基的芳香族胺的重复单元,可以举出4-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基-1-萘酚、4-氨基-4-羟基二苯基、或这些具有羟基的芳香族胺所具有的芳香环上的氢的一部分或全部被烷基、芳基、卤原子取代而形成的芳香族

羟基胺。

[0054] 式(6)所示的重复单元是衍生自芳香族二胺的结构单元,可以举出1,4-苯二胺、1,3-苯二胺或这些芳香族二胺所具有的芳香环上的氢的一部分或全部被烷基、芳基、卤原子取代而形成的芳香族二胺。

[0055] 作为上述的结构单元所具有的取代基例示的烷基,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、己基、环己基、辛基、癸基等碳数1~10的直链状、支链状或脂环状的烷基。作为芳基,可以举出苯基、萘基等碳数6~10的芳基。作为卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0056] 成分(A)之中,选自(A1)~(A3)中的至少一种液晶聚酯因能够得到耐热性和尺寸稳定性更优异的液晶聚合物成型体而为优选,特别优选为(A1)或(A3)的液晶聚酯。

[0057] 成分(A)中还优选为用毛细管流变仪在比熔点高20℃~40℃的熔融温度下测得的剪切速率 $1.0 \times 10^3 \text{sec}^{-1}$ 下的熔融粘度为 $1.0 \times 10^3 \text{mPa} \cdot \text{s}$ ~ $1.0 \times 10^5 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 的液晶聚合物。例如,根据热变形温度的不同,液晶聚合物中荷载挠曲温度在260℃以上的液晶聚合物被称为I型,荷载挠曲温度在210℃以上、低于260℃的液晶聚合物被称为II型,I型液晶聚合物在高于其熔点30℃的温度下测量,II型液晶聚合物在高于其熔点40℃的温度下测量。

[0058] 成分(A)的形状没有特别限制,只要能够熔融混炼即可,例如,可以使用粉末状、颗粒状、粒料状中的任意形状。

[0059] 在液晶聚合物组合物总量100质量%中,本发明的液晶聚合物组合物中的成分(A)的含量优选为40质量%~98质量%,更优选为60质量%~94质量%,进一步优选为70质量%~90质量%。

[0060] (颗粒状碳材料(B))

[0061] 本发明的液晶聚合物组合物中的颗粒状碳材料(B)(以下又简称为“成分(B)”)没有特别的限制,是出于例如确保摄像模组应用器件等液晶聚合物成型体的遮光性能的目的而使用的材料,可适当使用树脂着色所用的普通的可获得材料。

[0062] 作为颗粒状碳材料(B),可以使用例如石墨;乙炔黑、炉法碳黑、灯烟法碳黑、热解法碳黑、槽法碳黑、滚筒法碳黑、圆盘法碳黑等碳黑;碳纳米管;碳原纤维等。从进一步提高使用本发明的液晶聚合物组合物成型的液晶聚合物成型体的遮光性能的角度,颗粒状碳材料(B)优选为碳黑。需要说明的是,这些颗粒状碳材料(B)可以单独使用1种,也可以并用多种。

[0063] 在本发明中,颗粒状碳材料(B)的一次粒径为10nm以上、50nm以下。

[0064] 当颗粒状碳材料(B)的一次粒径为10nm以上、50nm以下时,在制造本发明的液晶聚合物组合物或由本发明的液晶聚合物组合物成型的液晶聚合物成型体时,易于将颗粒状碳材料(B)分散到液晶聚合物组合物中。此外,由于能够充分降低由本发明的液晶聚合物组合物成型的液晶聚合物成型体的表面电阻值,因此可以抑制液晶聚合物成型体中的带电量的增加。在这样得到的液晶聚合物成型体中,易于实现液晶聚合物成型体表面的表面电阻值均匀。其结果是在液晶聚合物成型体表面内的任意位置都可以抑制带电量的增加。颗粒状碳材料(B)的一次粒径优选为15nm以上、45nm以下,更优选为20nm以上、45nm以下。

[0065] 在本发明中,颗粒状碳材料(B)的一次粒径可以采用使用透射型电子显微镜测量的一次粒径平均值的算术平均粒径(数量平均值)。

[0066] 在本发明中,颗粒状碳材料(B)的DBP吸油量优选为 $90\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上,优选为 $550\text{cm}^3/100\text{g}$ 以下。

[0067] 颗粒状碳材料(B)的DBP吸油量越高,意味着颗粒状碳材料(B)表面附近的空隙越多。当颗粒状碳材料(B)表面附近的空隙多时,在液晶聚合物组合物中,颗粒状碳材料(B)容易彼此钩挂、连结。

[0068] 当颗粒状碳材料(B)的DBP吸油量为 $90\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上时,由液晶聚合物组合物成型的液晶聚合物成型体在颗粒状碳材料(B)的连结部分易于实现充分通电。其结果是能够进一步充分降低成型体的表面电阻值。因此,能够进一步充分抑制成型体中带电量的增加。然而,当颗粒状碳材料(B)的DBP吸油量过高时,颗粒状碳材料(B)表面附近的空隙过多,液晶聚合物组合物(B)中的颗粒状碳材料(B)易于彼此强钩挂。在将液晶聚合物(A)、颗粒状碳材料(B)、增强材料(C)以及根据需要添加的添加剂进行熔融混炼之际,这些混合物的熔融粘度有可能变高。其结果是可能会使得混合物变得难以混炼,制造液晶聚合物组合物变得困难。当颗粒状碳材料(B)的DBP吸油量为 $550\text{cm}^3/100\text{g}$ 以下时,在将液晶聚合物(A)、颗粒状碳材料(B)、增强材料(C)以及根据需要添加的添加剂进行熔融混炼之际,这些混合物的粘度不会变得过高。其结果是混合物造粒趋于容易,更易于制造本发明的液晶聚合物组合物。颗粒状碳材料(B)的DBP吸油量优选为 $90\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上,更优选为 $92\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上,优选为 $550\text{cm}^3/100\text{g}$ 以下,更优选为 $525\text{cm}^3/100\text{g}$ 以下。

[0069] 在本发明中,DBP吸油量采用邻苯二甲酸二丁酯吸收计根据JIS K6221测量的值。

[0070] 在本发明中,颗粒状碳材料(B)的BET比表面积优选为 $75\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $95\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $1350\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0071] 在本发明中,BET比表面积采用使用BET比表面积测量仪在液氮温度下吸附氮气,测量吸附量,由BET法计算得出的值。作为BET比表面积测量仪,可以使用例如Micromeritics公司制“AccuSorb 2100E”。

[0072] 当颗粒状碳材料(B)的BET比表面积为上述下限值以上时,由本发明的液晶聚合物组合物成型的液晶聚合物成型体在颗粒状碳材料(B)的连结部分易于实现充分通电。其结果是能够进一步降低液晶聚合物成型体的表面电阻值。因此,能够进一步抑制成型体中带电量的增加。

[0073] 在制造本发明的液晶聚合物组合物和成型体时,当颗粒状碳材料(B)的BET比表面积在上述上限值以下时,在将液晶聚合物(A)、颗粒状碳材料(B)、增强材料(C)以及根据需要添加的添加剂进行熔融混炼之际,这些混合物的熔融粘度不会变得过高。其结果是混合物变得更易于混炼,能够更易于制造本发明的液晶聚合物组合物。

[0074] 本发明的液晶聚合物组合物中成分(B)的含量优选在液晶聚合物组合物总量100质量%中为0.1质量%~5.0质量%的范围,更优选为1.0质量%~4.5质量%,进一步优选为2.0质量%~4.0质量%。当成分(B)的配合量过少时,有可能出现所得液晶聚合物组合物的黑度降低,无法充分确保遮光性能的情形。

[0075] 另外,当成分(B)的配合量过多时,则团聚体(颗粒状碳材料(B)凝集而成的细小的疹状突起物)在熔融混炼时粘度低的熔融液晶聚合物形成的树脂中呈漂浮态,混炼时不易被剪切,发生分散不良情形的可能性变高,团聚体将出现应力集中,成为破坏起点,因此,液晶聚合物成型体的机械强度有可能显著降低,而难以达到本来的目的。

[0076] 通过将成分(B)的含量设定在0.1质量%~5.0质量%的范围内,可以提高液晶聚合物组合物的分散性,进一步提高所得液晶聚合物成型体的耐热性、机械强度,特别是抗冲击性能。

[0077] 当增强材料(C)为下述硅灰石纤维时,本发明的液晶聚合物组合物中的成分(B)的含量优选在液晶聚合物组合物总量100质量%中为0.1质量%~5.0质量%的范围,更优选为1.0质量%~4.5质量%,进一步优选为2.5质量%~4.0质量%。在该情况下,可以进一步降低所得液晶聚合物成型体的动摩擦系数和/或静摩擦系数。

[0078] 当增强材料(C)为下述钛酸钾纤维时,本发明的液晶聚合物组合物中的成分(B)的含量优选在液晶聚合物组合物总量100质量%中为0.1质量%~5.0质量%的范围,更优选为1.0质量%~4.5质量%,进一步优选为1.5质量%~4.0质量%。在该情况下,可以进一步降低所得液晶聚合物成型体的动摩擦系数和/或静摩擦系数。

[0079] (增强材料(C))

[0080] 本发明的液晶聚合物组合物含有增强材料(以下又简称为“成分(C)”)。作为成分(C),有纤维状增强材料、板状增强材料等,优选为纤维状增强材料。作为纤维状增强材料的具体例,可以举出碳纤维、玻璃纤维、钛酸钾纤维、硅灰石纤维、硼酸铝、硼酸镁、硬硅钙石、氧化锌、碱性硫酸镁、氧化铝纤维、碳化硅纤维、硼纤维等无机纤维;芳纶纤维、聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维等有机纤维,优选为无机纤维。这些增强材料(C)可以单独使用1种,也可以多种并用。

[0081] 成分(C)优选为由纤维状颗粒组成的粉末。从进一步减少颗粒产生的角度,平均纤维长度优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $300\mu\text{m}$,更优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$,进一步优选为 $3\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$,特别优选为 $5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 。平均长径比优选为3~200,更优选为3~100,进一步优选为3~50,特别优选为3~40。

[0082] 本发明中的纤维状颗粒是指,当将与颗粒外接的长方体中具有最小体积的长方体(外接长方体)的最长边定义为长径L、次长边定义为短径B、最短边定义为厚度T($B>T$)时,L/B和L/T值均为3以上的颗粒,长径L相当于纤维长度,短径B相当于纤维直径。

[0083] 从进一步提高液晶聚合物成型体的滑动性能的角度,成分(C)优选为莫氏硬度5,例如可以举出钛酸钾纤维、硅灰石纤维、硼酸铝、硼酸镁、硬硅钙石、氧化锌、碱性硫酸镁等。从进一步提高机械强度的角度,成分(C)优选为钛酸钾纤维和硅灰石纤维中的至少一者。莫氏硬度是一种表示物质硬度的指标,将矿物相互摩擦,将受损的一方为硬度小的物质。

[0084] 作为钛酸钾纤维,可广泛使用现有已知的纤维,可以举出例如四钛酸钾纤维、六钛酸钾纤维、八钛酸钾纤维等。钛酸钾纤维的尺寸没有特别的限制,只要在上述尺寸范围内即可,平均纤维长度优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$,更优选为 $3\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$,进一步优选为 $3\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 。平均纤维直径优选为 $0.01\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$,更优选为 $0.05\mu\text{m}$ ~ $0.8\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $0.7\mu\text{m}$ 。平均长径比优选为10以上,更优选为10~100,进一步优选为15~35。这些纤维增强材料也可以使用市售品,例如可以使用大塚化学株式会社制“TISMO D”(平均纤维长度 $15\mu\text{m}$,平均纤维直径 $0.5\mu\text{m}$)、“TISMO N”(平均纤维长度 $15\mu\text{m}$,平均纤维直径 $0.5\mu\text{m}$)等。

[0085] 硅灰石纤维是由偏硅酸钙形成的无机纤维。硅灰石纤维的尺寸没有特别的限制,只要在上述纤维增强材料的尺寸范围内即可,平均纤维长度优选为 $5\mu\text{m}$ ~ $180\mu\text{m}$,更优选为 $10\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$,进一步优选为 $20\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ 。平均纤维直径优选为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$,更优选为 $1\mu\text{m}$

~10 μm ,进一步优选为2 μm ~7 μm 。平均长径比优选为3以上,更优选为3~30,进一步优选为3~15。这些纤维增强材料也可以使用市售品,例如可以使用大塚化学株式会社制“BISTAL W”(平均纤维长度25 μm ,平均纤维直径3 μm)等。

[0086] 上述平均纤维长度和平均纤维直径可以通过扫描型电子显微镜的观察进行测量,平均长径比(平均纤维长度/平均纤维直径)可以根据平均纤维长度和平均纤维直径计算得出。例如,可以通过扫描电子显微镜拍摄多个纤维增强材料样品,从其观察图像中任意选择300个样品,测量其纤维长度和纤维直径,将累计全部纤维长度后除以个数的值作为平均纤维长度,将累计全部纤维直径后除以个数的值作为平均纤维直径。

[0087] 为了提高与成分(A)和成分(B)的浸润性,进一步提高所得液晶聚合物成型体的黑度和机械强度等物性,可以在成分(C)的表面形成含有表面处理剂的处理层。

[0088] 更具体而言,成分(C)优选为表面中的至少一部分被由疏水性表面处理剂构成的处理层覆盖的增强材料。需要说明的是,处理层优选覆盖增强材料表面的50%以上,更优选覆盖80%以上。当然,特别优选为处理层覆盖增强材料的整个表面。

[0089] 作为疏水性表面处理剂,可以举出例如硅烷偶联剂、钛偶联剂、铝酸盐系偶联剂等。其中,优选为硅烷偶联剂,更适合使用疏水性烷基系硅烷偶联剂。

[0090] 作为疏水性硅烷偶联剂,只要是具有烷基、芳基等本质上为疏水性的官能团,和生成能够与增强材料表面的亲水性基团反应的基团的水解性官能团的硅烷偶联剂即可,作为这样的疏水性烷基系硅烷偶联剂的代表例,可以举出例如通式(I)表示的烷氧基硅烷。

[0091] $\text{R}^1_n\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$ …式(I)

[0092] (在通式(I)中,n表示选自1~3的任意整数, R^1 表示烷基、烯基或芳基,这些基团也可以具有取代基。当存在多个 R^1 时,这些 R^1 可相同也可不同。 R^2 表示烷基,这些烷基也可以具有取代基,当存在多个 R^2 时,这些 R^2 可相同也可以不同。)

[0093] 作为 R^1 所示的烷基,可以举出例如庚基、辛基、壬基、癸基、十二碳烷基、十六碳烷基、十八碳烷基、二十碳烷基等烷基。从进一步提高所得液晶聚合物成型体的抗冲击性的角度,上述烷基的碳数优选为8以上,更优选为10以上。此外,从进一步降低所得液晶聚合物成型体的动摩擦系数和/或静摩擦系数的角度,上述烷基的碳数更优选为12以上、特别优选为14以上。需要说明的是,烷基的碳数的上限值没有特别的限定,可以是例如20以下。

[0094] 这些烷基可具有环状结构,也可具有支链结构,通常,直链碳数越多,疏水程度越高。该烷基可以在任意位置具有1个~4个下述取代基(优选为1个~3个,更优选为1个)。

[0095] 作为 R^1 所示的烯基,可以举出例如乙烯基、丁烯基等,这些烯基可具有环状结构,也可具有支链结构。该烯基可以在任意位置具有1个~4个下述取代基(优选为1个~3个,更优选为1个)。

[0096] 作为 R^1 所示的芳基,可以举出例如苯基、萘基等。这些芳基可以在任意位置具有1个~4个下述取代基(优选为1个~3个,更优选为1个)。

[0097] 上述 R^1 所示的基团可分别具有取代基,只要不妨碍其疏水性即可。作为该取代基,可以举出例如氟原子、(甲基)丙烯酰氧基等疏水性取代基。

[0098] 此外,上述烷基可具有上述丙烯基作为疏水性取代基,上述丙烯基可具有烷基作为疏水性取代基。

[0099] 作为 R^2 所示的烷基,可以举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、

壬基、癸基、十二碳烷基、十六碳烷基、十八碳烷基、二十碳烷基等。由于通式(1)表示的烷氧基硅烷中的烷氧基(OR²)为水解性基团,因此,从水解性的角度,R²适合为碳数4以下的低级烷基,更优选为乙基或甲基,最优选为甲基。n表示选自1~3的任意整数,从与增强材料颗粒表面的反应性和疏水性的角度,优选为1。

[0100] 作为上述烷氧基硅烷的具体例,可以举出甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、庚基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、壬基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十二碳烷基三甲氧基硅烷、十六碳烷基三甲氧基硅烷、十八碳烷基三甲氧基硅烷、二十碳烷基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、庚基三乙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、壬基三乙氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、十二碳烷基三乙氧基硅烷、十六碳烷基三乙氧基硅烷、十八碳烷基三乙氧基硅烷、二十碳烷基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷等,这些烷氧基硅烷可单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0101] 本发明中表面处理剂的疏水性程度可以通过用表面处理剂处理玻璃板表面,测量该处理面的表面自由能来表示。本发明中的表面自由能可以通过将用甲醇稀释10倍后的表面处理剂均匀涂敷在玻璃板上,在85°C的温度下加热1小时后,在110°C的温度下进行1小时的加热处理,测量涂敷了表面处理剂的表面与水和癸烷的双组分静态接触角,计算得出表面自由能来测量。例如,癸基三甲氧基硅烷的表面自由能为28mN/m、 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷的表面自由能为55mN/m、3-氨基丙基三乙氧基硅烷的表面自由能为68mN/m。

[0102] 作为本发明所使用的表面处理剂,虽然没有特别限定,但优选为使液晶聚合物的成型加工温度下热稳定性好,物理、化学性能稳定且在玻璃板上均匀处理后的表面自由能为50mN/m以下,下限值没有特别的限定,优选为1mN/m。需要说明的是,即使是表面自由能超过50mN/m的表面处理剂,通过混合两种以上,也可以使表面自由能为50mN/m以下。

[0103] 当表面处理剂的表面自由能高于50mN/m时,表面自由能比液晶聚合物(A)的还高,无法控制混炼、成型加工时,增强材料(C)的破损所导致的从破损面熔析金属离子,因此存在会促使液晶聚合物水解的情形。为此,优选将表面自由能的范围调节至50mN/m以下的增强材料(C)填充至液晶聚合物(A)。

[0104] 而且,增强材料(C)的表面处理后的吸油量优选为130ml/100g以下,更优选为80ml/100g~130ml/100g。

[0105] 当吸油量超过130ml/100g时,与液晶聚合物(A)的相容性急剧降低,生产率显著降低,而且还有可能出现无法增加经过表面处理的增强材料(C)的填充量的问题。

[0106] 此外,增强材料(C)的经表面处理剂表面处理后的吸油量的测量可以采用精炼亚麻油法[JIS K5101-13-1]进行测量。

[0107] 在本发明中,作为增强材料(C)的表面处理方法,作为预先用偶联剂对增强材料(C)的表面进行处理的方法,已知有干式法和湿式法,任一种方法均可使用。此时的表面处理浓度为,相对于增强材料(C)为0.1质量%~3.0质量%,优选为0.5质量%~1.5质量%的程度是适合的。

[0108] 作为在成分(C)表面形成含有表面处理剂的处理层的方法,可以使用已知的表面处理方法,例如,可以采用将增强材料投入亨舍尔混炼机这样的能够实现高速搅拌的装置中,在搅拌下,向增强材料喷涂表面处理剂(液体的情况下)或表面处理剂溶解至促进水解

的溶剂(例如水、醇或它们的混合溶剂)中而得的溶液的干式法等。

[0109] 用表面处理剂对本发明所用增强材料(C)的表面进行处理时的该表面处理剂的量没有特别限定,在干式法的情况下,按照例如相对于增强材料(C)100质量份,表面处理剂为0.1质量份~20质量份,优选为0.1质量份~10质量份,更优选为0.3质量份~5质量份,进一步优选为0.5质量份~3质量份,最优选为0.8质量份~1.2质量份的比例喷涂表面处理剂的溶液即可。

[0110] 通过将表面处理剂的量设定在上述范围内,可以进一步提高成分(A)和成分(B)的附着力,进一步提高增强材料(C)的分散性。

[0111] 本发明的液晶聚合物组合物中成分(C)的含量优选为在液晶聚合物组合物总量100质量%中为0.5质量%~40质量%,更优选为5质量%~25质量%,进一步优选为10质量%~25质量%。

[0112] 通过使成分(C)的含量在0.5质量%~40质量%的范围内,可以进一步提高耐热性、机械强度,特别是抗冲击性能。

[0113] 本发明的液晶聚合物组合物中成分(B)与成分(C)的质量比((B):(C)(颗粒状碳材料(B)/增强材料(C)))优选为0.1:40~5:0.5(1/400~10)、更优选为0.5:25至5:5(1/50~1)、进一步优选为2:25~4:10(2/25~2/5)。通过使成分(B)与成分(C)的质量比为0.1:40~5:0.5(1/400~10)的范围,可以进一步提高黑度、导电性、耐热性、机械强度,特别是抗冲击性能。

[0114] 本发明的液晶聚合物组合物包括上述液晶聚合物(A)、颗粒状碳材料(B)、增强材料(C),因而遮光性能优异,特别是能够提高抗冲击性等机械强度。

[0115] <液晶聚合物组合物的可选组分>

[0116] (硫酸钡(D))

[0117] 本发明的液晶聚合物组合物可以根据需要含有硫酸钡(D)(以下又简称为“成分(D)”)。成分(D)包括被称为重晶石的矿物粉碎后脱铁清洗,并用水簸机淘洗得到的淘制硫酸钡(重晶石粉),和人工合成的沉降性硫酸钡。沉降性硫酸钡能够根据合成时的条件来控制颗粒的大小,制造作为目标的粗大颗粒含量少的微细的硫酸钡。从进一步减少杂质、使粒度分布更均匀的角度,优选使用沉降性硫酸钡。

[0118] 成分(D)优选为粉末,其平均粒径优选为0.1 μm ~50 μm ,更优选为0.1 μm ~30 μm ,进一步优选为0.1 μm ~5 μm ,更进一步优选为0.3 μm ~1.2 μm ,特别优选为0.3 μm ~0.8 μm ,最优选为0.3 μm ~0.5 μm 。通过将平均粒径控制在上述范围,能够进一步减小滑动时的摩擦系数。

[0119] 成分(D)的平均粒径可以通过激光衍射-散射法测量,它是通过激光衍射-散射法测量的粒度分布中的体积基准累计50%时的粒径(体积基准累计50%粒径),即 D_{50} (中值粒径)。该体积基准累计50%粒径(D_{50})是按照体积基准求得粒度分布,在以总体积为100%的累积曲线中,从颗粒尺寸小的颗粒开始计算颗粒数,累积值达到50%点时的粒径。

[0120] 成分(D)的颗粒形状没有特别限定,只要是球状、柱状、板状、棒状、圆柱状、块状、不规则形状等非纤维状颗粒即可,优选为球状或不规则形状。硫酸钡的颗粒形状可以通过例如扫描型电子显微镜(SEM)观察来分析。成分(D)也可以进行表面处理,作为其处理剂,可以举出包覆剂、分散剂、改性剂等,具体可举出脂肪酸、蜡、非离子表面活性剂、环氧化合物、异氰酸酯化合物、硅烷化合物、钛酸盐(酯)化合物、磷化合物、氧化铝等铝盐、二氧化硅等硅

酸盐、二氧化钛等钛盐。这些处理剂可以单独使用1种,也可以两种以上并用。

[0121] 本发明的液晶聚合物组合物中成分(D)的含量优选为液晶聚合物组合物总量100质量%中为1质量%~30质量%,更优选为1质量%~20质量%,进一步优选为1质量%~15质量%,最优选为1.5质量%~2.5质量%。通过将成分(D)的含量控制在1质量%~30质量%的范围,可以进一步减少颗粒的生成。

[0122] (固体润滑剂)

[0123] 在本发明的液晶聚合物组合物中,在无损于其优选物性的范围内,可以添配固体润滑剂。作为固体润滑剂,可以举出低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯等聚烯烃树脂、有机硅树脂、石墨、二硫化钼、二硫化钨、氮化硼、作为具有重复单元 $-(CF_2-CF_2)-$ 的聚合物的聚四氟乙烯树脂和引入了全氟烷基醚基 $(-C_pF_{2p}-O-)$ 或多氟烷基 $(H(CF_2)_q)$ 的改性聚四氟乙烯树脂等,其中,p是1~4的整数,q是1~20的整数,这些固体润滑剂可配合一种或2种以上。本发明的液晶聚合物组合物中的固体润滑剂的含量优选为液晶聚合物组合物总量100质量%中为0.5质量%~20质量%,更优选为1质量%~15质量%。

[0124] (其它添加剂)

[0125] 本发明的液晶聚合物组合物,在无损于其优选的物性的范围内,可含有其它添加剂。作为其它添加剂,可以举出无机填料(例如碳酸钙、云母、云母(mica)、绢云母、伊利石、滑石、高岭土、蒙脱石、勃姆石、蒙皂石、蛭石、坡缕石、叶蜡石、埃洛石(halloysite)、硅藻土、二氧化钛等);激光直接成型添加剂(例如 $MgAl_2O_4$ 、 $ZnAl_2O_4$ 、 $FeAl_2O_4$ 、 $CuFe_2O_4$ 、 $CuCr_2O_4$ 、 $MnFe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ 、 $TiFe_2O_4$ 、 $FeCr_2O_4$ 、 $MgCr_2O_4$ 等);导电填料(例如金属颗粒(例如铝薄片)、金属纤维、金属氧化物颗粒、碳纤维、离子性液体、表面活性剂等);抗静电剂(例如阴离子型抗静电剂、阳离子型抗静电剂、非离子型抗静电剂等);抗氧化剂和热稳定剂(例如受阻酚类、氢醌类、亚磷酸酯类和这些化合物的取代物等);紫外线吸收剂(例如间苯二酚类、水杨酸酯系、苯并三唑类、二苯甲酮类、三嗪类等);光稳定剂(例如受阻酚类等);耐候剂;耐光剂;脱模剂(例如高级脂肪酸、高级脂肪酸酯、高级脂肪酸酰胺、高级脂肪酸金属盐(这里的高级脂肪酸是指碳原子数10~25的脂肪酸)、脂肪酸、脂肪酸金属盐等);润滑剂;流动性改善剂;塑化剂(例如聚酯系塑化剂、甘油系塑化剂、多元羧酸酯系塑化剂、磷酸酯系塑化剂、聚亚烷基二醇系塑化剂、环氧系塑化剂);抗冲击性改善剂;阻燃剂(例如磷系化合物、磷酸酯、缩合磷酸酯、无机磷系、卤素系、有机硅系阻燃剂、金属氧化物系阻燃剂、金属氢氧化物系阻燃剂、有机金属盐系阻燃剂、氮系阻燃剂、硼化合物系阻燃剂等);防滴落剂;成核剂;分散剂;抗振剂;中和剂;抗粘连剂等,能够含有其中的1种或2种以上。

[0126] 当本发明的液晶聚合物组合物含有其它添加剂时,其配合量没有特别的限制,只要在不损于本发明的液晶聚合物组合物的优选物性的范围即可。添加剂的配合量在液晶聚合物组合物总量100质量%中为10质量%以下,优选为5质量%以下。

[0127] <液晶聚合物组合物的制造方法>

[0128] 本发明的液晶聚合物组合物可以通过将含有液晶聚合物(A)、颗粒状碳材料(B)和增强材料(C),根据需要含有硫酸钡(D)、固体润滑剂、其它添加剂的混合物通过加热和混合(特别是通过熔融混炼)来制造。

[0129] 熔融混炼可以使用例如双螺杆挤出机等已知的熔融混炼装置。具体可以通过:(1)

利用混合机(转鼓、亨舍尔混合机等)将各成分预备混合,用熔融混炼装置进行熔融混炼,用造粒装置(造粒机等)进行造粒的方法;(2)调制所需成分的母料,根据需要混合其它成分,利用熔融混炼装置进行熔融混炼,并进行造粒的方法;(3)将各成分供给至熔融混炼装置,进行造粒的方法等进行制造。

[0130] 熔融混炼中的加工温度没有特别限制,只要是能够使液晶聚合物(A)熔融的温度即可。通常,将用于熔融混炼的熔融混炼装置的料筒温度调节到该范围。这样,就可以制造能够发挥所需效果的本发明的液晶聚合物组合物。

[0131] <液晶聚合物成型体的制造方法和用途>

[0132] 本发明的液晶聚合物组合物可以根据目标液晶聚合物成型体的种类、用途、形状等,通过注射成型、插入成型、压缩成型、吹塑成型、吹胀成型等已知的树脂成型方法进行成型,形成液晶聚合物成型体,优选为注射成型、插入成型。此外,还可以采用将上述成型方法组合的成型方法。将本发明的液晶聚合物组合物成型而得的液晶聚合物成型体的遮光性能优异,特别是抗冲击性等机械强度优异。此外,抗静电性能优异,能够抑制碰撞时或坠落时产生颗粒。

[0133] 使用本发明的液晶聚合物组合物成型的液晶聚合物成型体可适当用作精密仪器电子器件制造中所用的构件。作为具有上述液晶聚合物成型体的器件,适合用于伴随与其它构件的相对滑动的滑动构件用电子器件的制造,例如适合用于构成选自连接器、天线、开关、继电器、摄像模组的器件的构件的制造。其中,本发明的液晶聚合物成型体由于有望阻止液晶聚合物成型体表面的纤丝化导致的光学性能的降低,因此特别适合用于构成摄像模组的光学电子器件(摄像模组用构件)的制造。作为构成摄像模组的光学电子器件,可以举出镜筒部(镜头搭载部分)、间隔件、安装支承部(将镜筒装配并固定于基板的部分)、底座、镜筒、CMOS(图像传感器)框架、快门、快门板、快门轴部、光圈环、止动部(可压住镜头的部分)等。

[0134] 本发明的电气电子设备具备上述液晶聚合物成型体,具有拍摄功能。特别是本发明的电气电子设备可适于用作搭载了拍摄功能的智能手机或平板电脑终端。

[0135] 实施例

[0136] 以下,基于实施例和比较例具体说明本发明,但本发明并非受此任何限定。需要说明的是,本实施例和比较例中使用的原材料具体如下。

[0137] 液晶聚合物1:熔融粘度 $2.4 \times 10^4 \text{mPa} \cdot \text{s}$,熔点 280°C ,上野制药社制,商品名“UENO LCP A-5000”,

[0138] 液晶聚合物2:熔融粘度 $2.0 \times 10^4 \text{mPa} \cdot \text{s}$,熔点 320°C ,上野制药社制,商品名“UENO LCP A-6000”,

[0139] 碳黑(CB):一次粒径 24nm 、BET比表面积 $110\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $95\text{cm}^3/100\text{g}$,三菱化学株式会社制、商品名“MA100RB”,

[0140] 硅灰石纤维:平均纤维长度 $9.3\mu\text{m}$ 、平均纤维直径 $2.4\mu\text{m}$ 、长径比3.9,

[0141] 钛酸钾纤维:平均纤维长度 $15\mu\text{m}$,平均纤维直径 $0.5\mu\text{m}$,大塚化学株式会社制,商品名“Tismo N”,

[0142] 硫酸钡:平均粒径 $0.28\mu\text{m}$,堺化学工业株式会社制,商品名“沉降性硫酸钡B-31”,

[0143] 滑石:平均粒径(D_{50}) $19\mu\text{m}$,富士滑石工业株式会社制,商品名“RG319”。

[0144] 液晶聚合物的熔融粘度使用熔融粘度测量装置(株式会社东洋精机制作所制,商品名“CAPILLOGRAPH 1D”),对于液晶聚合物1是在比其熔点高40℃的温度下、对于液晶聚合物2是在比其熔点高30℃的温度下测量的剪切速率为 $1.0 \times 10^3 \text{sec}^{-1}$ 条件下,使用 $\phi 1.0\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的毛细管流变仪分别测得的熔融粘度。碳黑的一次粒径根据透射型电子显微镜(由日本电子株式会社制,制品型号“JEM2010”)测得的作为一次粒径的平均值的算术平均粒径(数量平均值)求得。DBP吸油量利用邻苯二甲酸二丁酯吸收计,根据JIS K 6221进行了测量。BET比表面积根据JIS K 6217进行了测量。

[0145] 硅灰石纤维或钛酸钾纤维的平均纤维长度、平均纤维直径和长径比是由扫描型电子显微镜观察测量的任意1000个的平均值求得。平均粒径由激光衍射粒度分布测量装置(岛津制作所株式会社制造,商品名“SALD-2100”)测得。

[0146] <液晶聚合物组合物和液晶聚合物成型体的制造>

[0147] <配合例1~配合例8和比较配合例1~比较配合例4>

[0148] 将液晶聚合物组合物按照表1所示配合比例,使用双螺杆挤出机进行熔融混炼,分别制成粒料。需要说明的是,双螺杆挤出机的料筒温度为300℃。

[0149] 需要说明的是,在配合例1中,采用了将硅灰石纤维投入亨舍尔混合器,按照辛基三乙氧基硅烷(烷基碳数:8)相对于硅灰石纤维为1.0质量%的比例以干式法对硅灰石纤维进行了表面处理后的增强材料(硅灰石纤维A)。在配合例2、配合例4和配合例5中,采用了将硅灰石纤维投入亨舍尔混合器,按照癸基三甲氧基硅烷(烷基碳数:10)相对于硅灰石纤维为1.0质量%的比例以干式法对硅灰石纤维进行了表面处理后的增强材料(硅灰石纤维B)。在配合例3中,采用了将硅灰石纤维投入亨舍尔混合器,按照十六碳烷基三甲氧基硅烷(烷基碳数:16)相对于硅灰石纤维为1.0质量%的比例以干式法对硅灰石纤维进行了表面处理后的增强材料(硅灰石纤维C)。在比较配合例3中,采用了将硅灰石纤维投入亨舍尔混合器,按照3-氨基丙基三乙氧基硅烷相对于硅灰石纤维为1.0质量%的比例以干式法对硅灰石纤维进行了表面处理后的增强材料(硅灰石纤维D)。需要说明的是,在比较配合例1和比较配合例2中,直接使用了未经表面处理的未处理的硅灰石纤维(未处理硅灰石纤维)。

[0150] 在配合例6~配合例8中,采用了将钛酸钾纤维投入亨舍尔混合器,按照癸基三甲氧基硅烷(烷基碳数:10)相对于钛酸钾纤维为1.0质量%的比例以干式法对钛酸钾纤维进行了表面处理后的增强材料(钛酸钾纤维A)。在比较配合例4中,采用了将钛酸钾纤维投入亨舍尔混合器,按照 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷相对于钛酸钾纤维为1.0质量%的比例以干式法对钛酸钾纤维进行了表面处理后的增强材料(钛酸钾纤维B)。

[0151] <液晶聚合物成型体的机械物性的相关评价>

[0152] <实施例1~实施例8和比较例1~比较例4>

[0153] 用注射成型机将配合例1~配合例8和比较配合例1~比较配合例4所得粒料成型为平板(均为长90mm、宽50mm、厚3mm)和JIS试验片,作为评价样品(液晶聚合物成型体)。需要说明的是,注射成型机的料筒温度为310℃,模具温度为120℃。

[0154] <评价>

[0155] (拉伸强度和断裂伸长率)

[0156] 根据JIS K7162,利用AutoGraph AG-5000(岛津制作所株式会社制)测量了拉伸强度和断裂伸长率。

[0157] (弯曲强度、弯曲弹性模量和弯曲挠度)

[0158] 根据JIS K7171,利用AutoGraph AG-5000(岛津制作所株式会社制),以支点间距离60mm的3点弯曲试验测量了弯曲强度、弯曲弹性模量和弯曲挠度。结果示于表1。

[0159] (缺口悬臂梁(IZOD)冲击值)

[0160] 根据JIS K7110,用2号试验片进行了测量。结果示于表1。

[0161] (亨特白度)

[0162] 使用色差计(商品名:ZE6000,日本电色株式会社制)测量了刚刚成型后的平板的亨特白度。结果示于表1。

[0163] (成型收缩率)

[0164] 使用千分尺精确测量拉伸试验测量用JIS试验片的长度方向尺寸,将其与模具尺寸的误差比率作为成型收缩率(%)。即,按照式(II)计算出成型收缩率(%)。

[0165] 成型收缩率(%) = [(模具尺寸 - 成型品尺寸) / 模具尺寸] × 100...式(II)

[0166] (摩擦系数)

[0167] 使用静摩擦试验机(协和界面科学株式会社制,型号“TRIBOSTAR TS 501”),在载荷50g、速度1mm/sec、移动距离10mm、不锈钢球(SUS304, φ 3mm)、滑动次数1000次的条件下,进行了相对于硬质金属的滑动试验,测量了平板的静摩擦系数(μs)和动摩擦系数(μk)。

[0168] 结果示于表1。

[0169] [表1]

[0170]

研究例		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
配合成分	配合组成	配合例1 (CB1.0%)	配合例2 (CB1.0%)	配合例3 (CB1.0%)	配合例4 (CB2.0%)	配合例5 (CB3.0%)	配合例6 (CB1.0%)	配合例7 (CB2.0%)	配合例8 (CB3.0%)	比较配合例1 (CB0%)	比较配合例2 (CB3.0%)	比较配合例3 (CB3.0%)	比较配合例4 (CB3.0%)
	单位	79.0	79.0	79.0	78.0	77.0	79.0	78.0	77.0	80.0	77.0	77.0	77.0
液晶聚合物成型体的物性评价项目	(A)液晶聚合物	79.0	79.0	79.0	78.0	77.0	79.0	78.0	77.0	80.0	77.0	77.0	77.0
	(B)颗粒状碳材料	1.0	1.0	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0	0	3.0	3.0	3.0
	液晶聚合物	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0							
	碳黑												
	硅灰石纤维A												
	硅灰石纤维B												
	硅灰石纤维C												
	硅灰石纤维D												
	未处理硅灰石纤维												
	硅酸钾纤维A												
硅酸钾纤维B													
拉申强度	MPa	155	175	165	172	183	226	229	221	188	175	167	231
断裂伸长率	%	7.0	9.0	8.3	9.1	9.6	10.3	10.4	10.4	8.3	6.6	5.7	7.4
弯曲强度	MPa	164	157	162	158	159	177	176	180	173	183	179	222
弯曲弹性模量	GPa	9.2	8.8	9.2	9.1	9.2	10.5	10.5	10.7	8.7	9.2	9.4	11.2
弯曲挠度	%	7.0	6.5	6.7	6.5	6.4	6.3	6.4	6.4	6.5	6.4	5.2	5.8
IZOD冲击值 (缺口悬臂梁)	J/m	288	385	383	446	560	628	667	689	224	196	208	220
亨特白度	—	22.0	22.8	22.3	17.7	18.1	25.7	19.9	16.5	79.8	14.6	15.3	18.2
成型收缩率	%	0.1	-0.1	0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.0	0.0	-0.1
静摩擦系数 (μs)	—	0.48	0.40	0.11	0.45	0.15	0.26	0.12	0.11	0.49	0.48	0.49	0.47
动摩擦系数 (μk)	—	0.43	0.39	0.11	0.41	0.18	0.19	0.09	0.12	0.38	0.44	0.39	0.42

[0171] 如表1所示,关于比较例1和比较例2,相对于比较例1的液晶聚合物成型体的亨特白度79.8,比较例2的液晶聚合物成型体的亨特白度降低至14.6,因此可知:通过添加颗粒

状碳材料,遮光性能有所改善。另一方面,如表1所示,根据比较例1与比较例2的对比可知:当配合了颗粒状碳材料和增强材料(无表面处理)时,或许是因颗粒状碳材料的脆性的影响,液晶聚合物成型体的IZOD冲击值(缺口悬臂梁)略有恶化。

[0172] 从表1可知:在实施例1~实施例3中,通过使用具有碳数8以上的疏水性烷基的烷基系烷氧基硅烷偶联剂表面处理过的增强材料,液晶聚合物成型体的IZOD冲击值(缺口悬臂梁)实现了优异的改善效果。由实施例5与比较例2的对比可知:通过使用具有碳数10的疏水性烷基的癸基三甲氧基硅烷对增强材料进行表面处理,与未经表面处理的情形相比,不但没有使成型体的IZOD冲击值(缺口悬臂梁)恶化,竟然还得到了意想不到的优异的改善效果。由实施例5与比较例3的对比、实施例8与比较例4的对比可知:即使是使用没有碳数8以上的疏水性烷基的烷基系烷氧基硅烷偶联剂进行了表面处理的增强材料,液晶聚合物成型体的IZOD冲击值(缺口悬臂梁)也没有改善效果。

[0173] 从实施例2、实施例4和实施例5的对比,或者实施例6~实施例8的对比可知:当并用颗粒状碳材料与具有8个以上碳原子的疏水性烷基的烷基系烷氧基硅烷偶联剂表面处理过的增强材料时,随着颗粒状碳材料添加量的增加,IZOD冲击值(缺口悬臂梁)方面实现了优异的改善效果。

[0174] 从实施例2、实施例4和实施例5的对比,或者实施例6~实施例8的对比可知:当并用颗粒状碳材料与具有疏水性烷基的烷基系烷氧基硅烷偶联剂表面处理过的增强材料时,颗粒状碳材料的添加量越高,动摩擦系数和/或静摩擦系数趋于越低。此外,根据实施例1~3的对比可知:当并用颗粒状碳材料与具有疏水性烷基的烷基系烷氧基硅烷偶联剂表面处理过的增强材料时,烷基的碳数越多,动摩擦系数和/或静摩擦系数趋于越低。

[0175] 另外,关于实施例6、实施例7和实施例8,由于实施例6的液晶聚合物成型体的亨特白度降低至25.7,实施例7的液晶聚合物成型体的亨特白度降低至19.9,实施例8的液晶聚合物成型体的亨特白度降低至16.5,因此可知:随着颗粒状碳材料添加量的增加,亨特白度也降低,由此可知:随着颗粒状碳材料添加量的增加,遮光性能也趋于改善。

[0176] 由此可知:当向液晶聚合物添加了颗粒状碳材料时,虽然抗冲击性降低,但通过并用具有颗粒状碳材料和由疏水性表面处理剂构成的处理层的增强材料,就能够实现保持遮光性能的同时,还显著提高抗冲击性的意想不到的效果。特别是,通过将颗粒状碳材料与具有高碳数疏水性烷基的烷基系烷氧基硅烷偶联剂表面处理过的增强材料配合成型为液晶聚合物组合物,实现了不仅显著提高了抗冲击性,而且降低了动摩擦系数和/或静摩擦系数的意想不到的效果。而且可知:当并用颗粒状碳材料与具有疏水性烷基的烷基系烷氧基硅烷偶联剂表面处理过的增强材料时,颗粒状碳材料的添加量越多,实现了不仅可以大幅提高抗冲击性,而且可以降低动摩擦系数和/或静摩擦系数的意想不到的效果。

[0177] <液晶聚合物成型体的颗粒生成量的评价>

[0178] <配合例9和比较配合例5>

[0179] 按照表2所示配合比例使用双螺杆挤出机对液晶聚合物组合物进行熔融混炼,分别制成粒料。需要说明的是,双螺杆挤出机的料筒温度为345℃。

[0180] 在配合例9中,采用了将硅灰石纤维投入亨舍尔混合器,按照十六碳烷基三甲氧基硅烷(烷基碳数:16)相对于硅灰石纤维为1.0质量%的比例以干式法对硅灰石纤维进行了表面处理后的增强材料(硅灰石纤维C)。在比较配合例5中,直接使用了未经表面处理的未

处理的硅灰石纤维(未处理硅灰石纤维)。

[0181] <实施例9和比较例5>

[0182] 用注射成型机将配合例9和比较配合例5所得粒料成型为平板1(9mm×9mm×1mm)、平板2(126mm×13mm×1.6mm)和JIS试验片,作为评价样品(液晶聚合物成型体)。需要说明的是,注射成型机的料筒温度为340℃,模具温度为120℃。

[0183] (颗粒生成量)

[0184] 测量20个平板1的重量后,投入长度40mm、内径φ18mm的容器(SUS制)中,设置于振动器(评价设备:日本分析工业(株)制“JFC-400”),在60Hz、5分钟的条件进行了振动。振动完成后,用气流除去了附着在平板1上的颗粒后,取出所有平板1并测量重量,将试验前后的重量差作为颗粒生成量。结果示于下述表2。

[0185] (关于液晶聚合物成型体粘附性能的评价)

[0186] (铆钉法附着力测量)

[0187] 以120℃×60分钟强制对流式烤箱对根据JIS标准的拉伸试验片(哑铃片)进行了干燥。干燥后,用溶剂擦拭试验部位,进行了充分脱脂。将SUS的T型铆钉(长轴径φ5.9mm、短轴径φ3.0mm、长度13.3mm)浸渍在溶剂中除去油分。在长轴径φ5.9mm的表面涂敷适量粘合剂,并粘附在拉伸试验片(哑铃片)的夹头夹持部。粘附后,在预先调节至80℃的烤箱中进行了60分钟的固化。固化后,事先用刀具等除去从粘合面明显突出的粘合剂。修整试验片后,将试验片装配到Imada公司制型号“ZTA-500N”数字测力计,以10mm/分钟的速度推压SUS铆钉,以所得测试力(N)为粘合强度。试验实施5次,以其平均值作为平均粘合强度记载于表2。需要说明的是,所用粘合剂、固化条件、测量仪器如下所示。

[0188] 粘合剂:味之素精细技术公司制低弹性快速固化型环氧粘合剂,型号“AE-740”,

[0189] 固化条件:80℃×60分钟,

[0190] 粘合层:根据JIS规格的拉伸试验片(液晶聚合物成型体塑料哑铃试验片)vs金属棒(SUS),n=5,

[0191] 测量设备:Imada公司制数字测力计,型号“ZTA-500N”。

[0192] (拉伸附着力测量)

[0193] 在120℃、60分钟的条件,以强制对流式烤箱对平板2进行了干燥。干燥后,用溶剂擦拭试验部位,进行了充分脱脂。在试验片反浇口侧的末端起20mm的部分(模具固定面)涂敷粘合剂(味之素精细技术公司制低弹性快速固化型环氧粘合剂,型号“AE-740”),将模具固定面彼此重叠20mm,在用曲别针固定的状态下,在预先调节至80℃的烤箱中进行了60分钟的固化。固化后,事先用刀具等除去从粘合面明显突出的粘合剂。修整试验片后,用岛津制作所株式会社制AutoGraph型号“AG-I”自动绘图仪,在10mm/分钟的速度下进行拉伸试验,以所得测试力(N)为粘合强度。试验实施5次,以其平均值作为平均粘合强度(拉伸附着力)记载于表2。需要说明的是,所用粘合剂、固化条件、测量仪器如下所示。

[0194] 粘合剂:味之素精细技术公司制低弹性快速固化型环氧粘合剂,型号“AE-740”

[0195] 固化条件:80℃×60分钟,

[0196] 粘合层:液晶聚合物成型体试验片20mm×13mm,

[0197] 测量仪器:岛津制造所株式会社制AutoGraph,型号“AG-I”。

[0198] 结果示于下述表2。

[0199] [表2]

研究例		单位	实施例9 (CB1.0%)	比较例5 (CB1.0%)	
配合组成			配合例9	比较配合例5	
[0200] 配合成分	(A)液晶聚合物	液晶聚合物2	69.0	69.0	
	(B)颗粒状碳材料	碳黑	1.0	1.0	
	(C)增强材料	硅灰石纤维C	20.0		
		未处理硅灰石纤维		20.0	
	可选成分	(D)硫酸Ba	2.4	2.4	
滑石		7.6	7.6		
液晶聚合物成型体的 物性评价项目	颗粒生成量		%	0.63	0.66
	铆钉法附着力		N	63.0	59.5
	拉伸附着力		MPa	23.0	18.0
	静摩擦系数 (μs)		—	0.16	0.49
	动摩擦系数 (μk)		—	0.16	0.44

[0201] 从表2可知:由于实施例9所得液晶聚合物成型体使用经具有作为碳链8以上的疏水性烷基的碳数16的烷基的十六碳烷基三甲氧基硅烷表面处理过的增强材料进行了成型,因此,与比较例5这类未经表面处理而成型的液晶聚合物成型体相比,颗粒生成量有所减少,铆钉法附着力和拉伸附着力得到了提高。

[0202] 因此,本发明的液晶聚合物组合物的液晶聚合物成型体可适用于例如构成摄像模组的光学电子器件等。