

(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
2010 年 6 月 17 日(17.06.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/067561 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/12 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01) *B29K 67/00* (2006.01)
C08K 3/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/006629
- (22) 国際出願日: 2009 年 12 月 4 日(04.12.2009)
- (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 2008-316142 2008 年 12 月 11 日(11.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチックス株式会社(Polyplastics Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目 1 8 番 1 号 Tokyo (JP). 大芝浩一(OHSHIBA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 渡辺一史(WATANABE, Kazufumi) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木信彰(SASAKI, Nobuaki) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 正林真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1700013 東京都豊島区東池袋 1 丁目 2 5 番 8 号 タカセビル本館 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, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: LIQUID CRYSTALLINE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 液晶性樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is a technique whereby the measuring time of a liquid crystalline resin composition containing glass fibers can be shortened and stabilized and the cushion content thereof can be reduced and stabilized while sustaining the good physical properties of the composition. To a mixture comprising a liquid crystalline resin and glass fibers, glass beads are further added in an amount of 4 mass% to 7 mass % relative to the total mass of the liquid crystalline resin composition. It is particularly preferable to add the glass fibers in an amount of 20 mass% to 40 mass % relative to the total mass of the liquid crystalline resin composition. Thus, the measuring time of the liquid crystalline resin composition containing glass fibers can be shortened and stabilized and the cushion content thereof can be reduced and stabilized while sustaining the good physical properties of the composition even in the case of injection molding using a liquid crystalline resin material having a high melting point and a low viscosity.

(57) 要約: ガラス繊維を含む液晶性樹脂組成物の良好な物性を維持したまま、計量時間を短く安定させ、クッション量を少なく安定させる技術を提供する。液晶性樹脂と、ガラス繊維と、を含む混合物に対して、さらにガラスビーズを液晶性樹脂組成物全量中 4 質量%から 7 質量%になるように配合する。特に、前記ガラス繊維を、前記液晶性樹脂組成物全量中 20 質量%から 40 質量%配合することが好ましい。本発明によれば、融点が高く粘度の低い液晶性樹脂材料を用いた射出成形の際にも、ガラス繊維を含む液晶性樹脂組成物の良好な物性を維持したまま、計量時間を短く安定させ、クッション量を少なく安定させることができる。

WO 2010/067561 A1

明 細 書

発明の名称： 液晶性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス繊維を含む液晶性樹脂組成物を射出成形する際の計量時間を安定させる技術に関する。

背景技術

[0002] 液晶性ポリエステル樹脂に代表される液晶性樹脂は、優れた機械的強度、耐熱性、耐薬品性、電気的性質等をバランス良く有するため高機能エンジニアリングプラスチックとして広く利用されている。特に液晶性樹脂の大部分は射出成形に使用されている。

[0003] 液晶性樹脂にガラス繊維や炭素繊維に代表される繊維状補強材や、シリカ、マイカ、クレー、ガラスビーズ等の無機粉粒体等を充填した液晶性樹脂は、流動性と機械的強度とのバランスが良好であるため、薄肉部又は複雑な形状を有する電気・電子部品に好適な材料となる。例えば、リレー部品、コイルボビン、コネクタ、ボリューム部品、コンミテーターやセパレーター等のモーター部品、又はコイル、水晶振動子、ＩＣチップ等の素子等の封止材等に使用されている。

[0004] 上記のようなガラス繊維等の無機充填剤を含む薄肉部の機械特性に優れ、寸法安定性、耐熱性に優れた液晶性樹脂組成物として、二種類以上のガラス繊維を含む液晶性樹脂組成物が開示されている（特許文献１）。

[0005] また、無機充填剤の一つであるガラスビーズもガラス繊維と同様の目的で液晶性樹脂組成物に配合されることが知られている。ガラス繊維等の無機フィラーを配合した液晶ポリマーとしてこれまで知られているものは、液晶ポリマーの耐熱性や機械的強度や異方性はある程度改良されているものの、成形時の流動性や寸法精度、成形品の外観が必ずしも十分でなかった。そこで、液晶性樹脂１００質量部と、ガラスビーズ５質量部から２００質量部とかなる液晶性樹脂組成物が開示されている（特許文献２）。

- [0006] ところで、上記特許文献に記載されているような液晶性樹脂組成物からなる成形品の大部分は射出成形により成形されている。射出成形法は、複雑な形状の樹脂成形品であっても容易に成形することができるからである。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2008-13702号公報

特許文献2：特開平08-325446号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 液晶性樹脂は粘度が低いという特徴を有するが、粘度の低さから溶融した液晶性樹脂組成物が、スクリー先端に設けられた逆流防止弁をすり抜けて逆流してしまい計量時間が安定しないことが問題となっている。
- [0009] また、通常の射出成形ではホッパーから投入された樹脂材料はスクリーの回転により溶かされながらスクリーの前部へ送られるが、液晶性樹脂を含む樹脂材料は融点の高いものが多く、スムーズに樹脂材料が溶けず、樹脂材料同士が溶着してしまい、計量時間が長くなる問題が生じている。
- [0010] さらに、融点が高く、粘度の低い液晶性樹脂材料では、スクリーの回転によりスムーズにスクリー前部に溶融樹脂材料を送ることができず、溶融樹脂材料が空気を抱き込んだ状態でスクリー前部に送られてしまうという問題が生じている。空気を抱き込んだまま溶融樹脂材料がスクリー前部に送られると、その抱き込んだ空気のみで充填密度が小さくなり成形品の品質がバラつく等の不具合が生じるからである。
- [0011] また、保圧を有効に効かすために射出時にスクリー先端部の溶融樹脂を少量残す。この先端に残る樹脂量をクッション量というが、このクッション量がショット毎にバラつくと高品質な成形品を安定的に成形することができない。また、この先端に残る樹脂は、次の成形に使われるため、クッション量が多くなると、次の成形で射出される多くの樹脂が高温状態で長時間置か

れることになり成形品の物性の低下につながる。

[0012] 上記の通り、計量時間を短く安定させ、クッション量を少なく安定させることが求められるが、上記の点を改良しようとする、他の物性の低下を招いてしまい、良好な物性を維持したまま、計量時間を短く安定させ、クッション量を少なく安定させることができない。

[0013] 本発明は以上のような課題を解決するためになされたものであり、その目的は、ガラス繊維を含む液晶性樹脂組成物の良好な物性を維持したまま、計量時間を短く安定させ、クッション量を少なく安定させる技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、液晶性樹脂とガラス繊維との混合物に対して、さらにガラスビーズを4質量%から7質量%配合することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には本発明は以下のものを提供する。

[0015] (1) 液晶性樹脂と、ガラス繊維と、ガラスビーズと、を含み、前記ガラスビーズの配合量が、4質量%から7質量%であることを特徴とする射出成形用液晶性樹脂組成物。

[0016] (2) 前記ガラス繊維が、前記射出成形用液晶性樹脂組成物全量中20質量%から40質量%配合されていることを特徴とする(1)に記載の射出成形用液晶性樹脂組成物。

[0017] (3) 前記液晶性樹脂は、融点が320℃以上であり、380℃でのせん断速度1000 sec⁻¹における粘度が55 Pa・sec以下であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の射出成形用液晶性樹脂組成物。

[0018] (4) 380℃でのせん断速度1000 sec⁻¹における熔融粘度が35 Pa・sec以上である請求項1から3のいずれかに記載の射出成形用液晶性樹脂組成物を成形してなり、ISO 75-1, 2に準拠する方法で測定した1.8 MPaにおける荷重たわみ温度が300℃以上である成形体。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、液晶性樹脂と、ガラス繊維と、ガラスビーズと、を含む射出成形用液晶性樹脂組成物中に、上記ガラスビーズが4質量%から7質量%配合されていることで、ガラス繊維を含む液晶性樹脂組成物の良好な物性を維持したまま、計量時間を短く安定させ、クッション量を少なく安定させることができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0021] 本発明は、液晶性樹脂と、ガラス繊維と、ガラスビーズと、を含む射出成形用液晶性樹脂組成物中にガラスビーズが4質量%から7質量%配合されていることを特徴とする。

[0022] <液晶性樹脂組成物>

本発明に用いる液晶性樹脂組成物は、液晶性樹脂と、ガラス繊維と、ガラスビーズと、を含む。以下、液晶性樹脂、ガラス繊維、ガラスビーズの順で液晶性樹脂組成物について説明する。

[0023] [液晶性樹脂]

本発明で使用する液晶性樹脂とは、光学異方性溶融相を形成し得る性質を有する溶融加工性ポリマーを指す。異方性溶融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することが出来る。より具体的には、異方性溶融相の確認は、L e i t z 偏光顕微鏡を使用し、L e i t z ホットステージに載せた溶融試料を窒素雰囲気下で40倍の倍率で観察することにより実施できる。本発明に適用できる液晶性樹脂は直交偏光子の間で検査したときに、たとえ溶融静止状態であっても偏光は通常透過し、光学的に異方性を示す。

[0024] 上記のような液晶性樹脂としては特に限定されないが、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドであることが好ましく、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドを同一分子鎖中に部分的に含むポリエステ

ルもその範囲にある。これらは60℃でペンタフルオロフェノールに濃度0.1重量%で溶解したときに、好ましくは少なくとも約2.0dl/g、さらに好ましくは2.0～10.0dl/gの対数粘度（I.V.）を有するものが使用される。

[0025] 本発明に適用できる液晶性樹脂としての芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドとして特に好ましくは、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンの群から選ばれた少なくとも1種以上の化合物を構成成分として有する芳香族ポリエステル、芳香族ポリエステルアミドである。

[0026] より具体的には、

（1）主として芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上からなるポリエステル；

（2）主として（a）芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、（b）芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、（c）芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールおよびその誘導体の少なくとも1種又は2種以上、とからなるポリエステル；

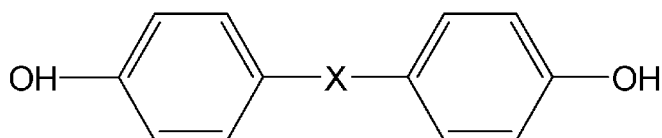
（3）主として（a）芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、（b）芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンおよびその誘導体の1種又は2種以上と、（c）芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上、とからなるポリエステルアミド；

（4）主として（a）芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、（b）芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンおよびその誘導体の1種又は2種以上と、（c）芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、（d）芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールおよびその誘導体の少なくとも1種又は2種以上、とからなるポリエステルアミド等が挙げられる。さらに上記の構成成

分に必要に応じ分子量調整剤を併用してもよい。

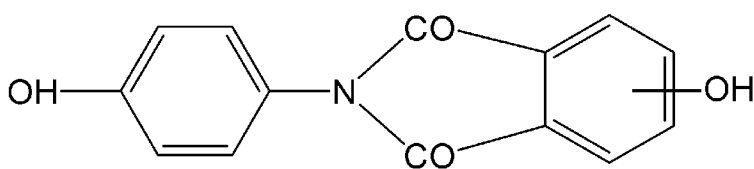
[0027] 本発明に適用できる前記液晶性樹脂を構成する具体的化合物の好ましい例としては、*p*-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、レゾルシン、下記一般式(I)および下記一般式(II)で表される化合物等の芳香族ジオール；テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸および下記一般式(III)で表される化合物等の芳香族ジカルボン酸；*p*-アミノフェノール、*p*-フェニレンジアミン等の芳香族アミン類が挙げられる。

[化1]

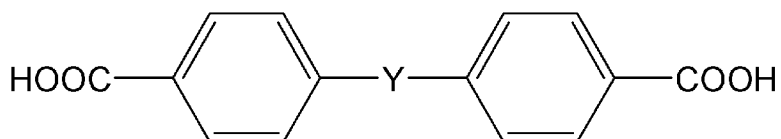


(X：アルキレン(C₁～C₄)、アルキリデン、-O-、-SO-、-SO₂-、-S-、-CO-より選ばれる基である。)

[化2]



[化3]



(Y：-(CH₂)_n- (n=1～4)、-O(CH₂)_nO- (n=1～4))

より選ばれる基である。)

[0028] 本発明は、計量時間を短く安定させ、クッション量を短く安定させることが特徴である。融点の高い液晶性樹脂を用いた場合には、樹脂ペレット等の樹脂材料を、スクリー前部へスムーズに送ることができない傾向にある。これは、融点の高い液晶性樹脂を含む樹脂ペレットは溶けづらく、ペレット同士が溶着して詰まってしまい計量時間が長くなるからである。上記問題の発生しやすい液晶性樹脂の融点は 320°C 以上のものである。本発明のように液晶性樹脂組成物に特定量のガラスビーズを配合することで、上記融点以上の液晶性樹脂を含む樹脂材料であっても、スムーズに樹脂材料をスクリー前部に送ることができ、計量時間を短く安定させることができる。

[0029] また、粘度の低い液晶性樹脂を用いた場合にはスクリー前部へ送られた熔融樹脂が逆流防止弁をすり抜けて逆流したり、クッション量が安定しなかったりする傾向にある。このような問題の発生しやすい液晶性樹脂の粘度は、 $55\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。本発明のように液晶性樹脂組成物に特定の量のガラスビーズを配合することにより、上記のような粘度を持つ液晶性樹脂であっても、熔融樹脂の逆流やクッション量の不安定を容易に解消することができる。

[0030] [ガラス繊維]

本発明の液晶性樹脂組成物に含まれるガラス繊維としては、繊維長、繊維径等は特に限定されず従来公知のものを使用することができる。ガラス繊維の繊維長、繊維径は所望の物性に応じて適宜変更されるものである。

[0031] 繊維径 $5\mu\text{m}$ から $15\mu\text{m}$ 、繊維長 3mm のチョップドストランドのガラス繊維あるいはミドルファイバーを用いると、通常重量平均繊維長が $50\mu\text{m}$ から $700\mu\text{m}$ のガラス繊維になり、そのガラス繊維を含む液晶性樹脂材料を樹脂ペレット等にして原料に用いると、計量時間が長くなったり、計量時間が不安定になったり、クッション量が不安定になったりしやすい。本発明のように特定量のガラスビーズを液晶性樹脂とガラス繊維との混合物に配合し液晶性樹脂組成物にすることにより、上記のようなガラス繊維を含む液

晶性樹脂材料の問題も容易に解消することができる。

[0032] 液晶性樹脂組成物に含まれるガラス繊維の含有量は特に限定されないが、液晶性樹脂組成物中に20質量%から40質量%含有すると、計量時間が長くなったり、計量時間が不安定になったり、クッション量が不安定になったりしやすい。また、ガラス繊維の含有量が20質量%から40質量%の液晶性樹脂組成物を成形してなる成形品は機械的特性等の種々の特性をバランス良く有し様々な用途に使用されているため、計量時間等の改善が求められていたが、ガラスビーズを特定量配合することで、上記の問題を容易に解消することができる。

[0033] [ガラスビーズ]

本発明の液晶性樹脂組成物は、ガラスビーズを組成物全量100質量%に対して4質量%から7質量%含むことが特徴である。液晶性樹脂組成物中にガラスビーズが上記範囲で含まれることにより、ガラス繊維を含む液晶性樹脂組成物の良好な物性を維持したまま、計量時間を短く安定させ、クッション量を少なく安定させることができる。ガラスビーズの含有量が4質量%未満になると計量時間、クッション量のバラつきが大きくなるため好ましくない。また、ガラスビーズの含有量が7質量%よりも多くなると熔融粘度増加による成形性の悪化、液晶性樹脂組成物を成形してなる成形体の物性の低下等の問題が発生するため好ましくない。好ましくは380℃でせん断速度1000 s^{-1} における熔融粘度が55 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。

[0034] ガラスビーズの平均粒径は特に限定されないが5 μm から30 μm であることが好ましい。ガラスビーズの平均粒径は、通常5 μm 以上であり、ガラスビーズの平均粒径が30 μm 以下であれば薄肉流動性の観点から好ましい。

[0035] [液晶性樹脂組成物]

本発明の液晶性樹脂組成物は、上述の液晶性樹脂と、ガラス繊維と、ガラスビーズと、を含む。液晶性樹脂とガラス繊維とを含む混合物に対して、さらにガラスビーズを組成物全量100質量%に対して4質量%から7質量%

配合した液晶性樹脂組成物にすることで、ガラス繊維を含む液晶性樹脂組成物の良好な物性を維持したまま、計量時間を短く安定させ、クッション量を少なく安定させることができる。

[0036] 上記のような効果が得られるのは、ガラスビーズを配合することにより、液晶性樹脂組成物が軟化してから溶融するまでの温度幅が狭くなるためと推測される。以上のような特性を示す「適度な溶融粘度」として好ましい溶融粘度は、 380°C でのせん断速度 1000 s e c^{-1} における溶融粘度が $35\text{ Pa} \cdot \text{s e c}$ 以上、より好ましくは $40\text{ Pa} \cdot \text{s e c}$ 以上であり、最も好ましくは $50\text{ Pa} \cdot \text{s e c}$ 以上である。

[0037] 従来から得られる成形体の物性の向上を目的として、様々な無機充填剤が配合されている。液晶性樹脂に添加可能な無機充填剤としては例えば、繊維状充填剤として、ガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物等の無機質繊維状物質が挙げられる。粉粒状充填剤としては、カーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ミルドガラスファイバー、ガラスバルーン、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、ウォラストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他フェライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。また、板状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられる。本発明は、ガラス繊維とガラスビーズとの組み合わせにより実現することができる。その他の組み合わせでは、液晶性樹脂組成物が軟化してから溶融するまでの温度幅が十分に狭くならないため本発明と同様の効果を得ることはできないと推測される。

[0038] 本発明の特徴の一つは上記の通り、ガラス繊維を含む液晶性樹脂組成物の

良好な物性を維持できることである。「良好な物性を維持」とは、ガラスビーズを配合することにより全く物性が低下しないことが好ましい。低下しやすい物性としては、例えば液晶性樹脂組成物を成形してなる成形体の荷重たわみ温度や曲げ強度に代表される機械的特性等が挙げられる。

[0039] <射出成形>

本発明の液晶性樹脂組成物を材料にして、射出成形法により成形して成形体を作製する。射出成形は、例えば、計量工程、射出工程、保圧・冷却工程に分けることができる。なお、使用する成形装置は従来公知の一般的な射出成形装置を使用することができる。

[0040] [計量工程]

計量工程は、樹脂を可塑化するとともに計量する工程である。上述の液晶性樹脂組成物からなる樹脂ペレットが、スクリーンの回転によりホッパー側からノズル方向側に移送される。そして溶融した液晶性樹脂組成物がスクリーン前部に溜められる。

[0041] 従来の液晶性樹脂組成物は、粘度が低いため溶融樹脂が空気を抱き込んだまま移送されることがあり、充填不足やソリが発生する等の不具合が生じていたが、本発明では、液晶性樹脂組成物中にガラスビーズを4質量%から7質量%配合することで、溶融した液晶性樹脂組成物に上述の適度な粘度が付与され空気の抱きこみを防ぐことができる。

[0042] 上記のように溶融樹脂が空気を抱き込んだままスクリーン前部に送られた場合には、背圧により空気を抜く。「背圧」とは、先端に送られる溶融樹脂によってスクリーンが後退する際スクリーンの後退方向とは逆に射出方向に働かせて樹脂を加圧する圧力のことをいう。スクリーン前部には溶融した樹脂が逆流しないように逆流防止弁が設けられているが、溶融した液晶性樹脂組成物は通常、粘度が低いため逆流防止弁をすり抜けてしまうという問題がある。しかし、本発明では上記の通り溶融した液晶性樹脂組成物に対して適度な粘度が付与されているため逆流を防止することができる。本発明の液晶性樹脂組成物を材料として射出成形を行う場合には背圧は、1 MPaから5

MPaであることが好ましい。

[0043] また、液晶性樹脂組成物を射出成形する場合には、複数の樹脂ペレット同士が移送の途中で溶着しやすい傾向にある。溶着により生じる樹脂ペレットの塊の大きさと比べてスクリュウの溝が浅いと成形材料の移送が上手くいかなくなる。移送が上手くいかなくなると計量時間が長くなり、射出成形品の生産性が低下する。また、移送がスムーズに進まないでショット毎の計量時間の差が大きくなる。計量時間がバラつくことによって得られる射出成形品の品質に影響を与える。本発明では、液晶性樹脂とガラス繊維との混合物に対してガラスビーズを組成物全量100質量%に対して4質量%から7質量%になるように配合し液晶性樹脂組成物とすることで上記の問題を解消し計量時間を安定させることができる。

[0044] 「計量時間の安定」とは、ショット毎の計量時間が全く同じ場合の他、30ショット内の最大計量時間と最小計量時間とのバラつきが5秒以内のことをいう。軽量時間のバラつきが上記範囲内であれば、生産性の低下を十分に解消でき、さらに得られる成形品の品質にもほとんど影響を与えないからである。

[0045] [射出工程]

射出工程とは、熔融した樹脂をシリンダーから金型内へ押出す工程である。射出速度や射出圧力は、用いる成形材料によって好ましい射出速度で射出する。

[0046] 射出後、保圧を有効に効かすためにスクリュウ先端部に熔融樹脂を少量残す。この先端に残る樹脂量をクッション量という。クッション量が多くなると、この先端に残る樹脂は、次の成形に使われるので樹脂が高温状態で長時間置かれることになり物性の低下につながる。また、クッション量のバラつきは、成形品の品質に影響を与える。本発明の液晶性樹脂組成物を用いることで、他の物性を良好に保ちつつ、クッション量のばらつきを1.0mm以下に抑えることができる。なお、上記好ましいクッション量のバラつきは、30ショット分測定し最大値と最小値との差を指す。

[0047] [保圧・冷却工程]

保圧工程とは、射出工程後から冷却工程のはじめに、射出成形機から金型内の樹脂への加圧を続け、冷却に伴う収縮分の樹脂を補う工程である。特に本発明の液晶性樹脂組成物を用いると、上記の通り、クッション量が安定しているため保圧を有効に効かすことができる。

[0048] 射出成形では成形品の生産性を高めるために冷却工程で金型内の樹脂を冷却している間に、スクリューを後退させて樹脂の計量を行う。冷却に時間の掛かる樹脂であれば、計量時間が多少長くても生産性に与える影響は少ないが、液晶性樹脂は冷却時間が短いため計量時間を短く安定させる必要がある。本発明の液晶性樹脂組成物を用いることで計量時間を安定させることができる。

実施例

[0049] 以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0050] <材料>

液晶性樹脂：ベクトラ T 9 5 0（ポリプラスチックス社製）溶融粘度 4 8 P
a ・ s e c

チョップドストランドガラス繊維：E C S 0 3 T - 7 8 6 H（日本電気硝子社製）繊維径 1 0 μ m、繊維長 3 mm

ガラスビーズ：E G B 7 3 1（ポッターズバロティーニ社製）平均粒径 1 8 μ m

球状シリカ：S C 2 0 0 0 - Z D（アドマテックス社製）平均粒径 0. 5 5 μ m

タルク：クラウンタルク P P（松村産業社製）平均粒径 2. 3 μ m

[0051] <実施例>

表 1 に示す材料を表 1 に示す割合でドライブレンドした後、二軸押出機（「T E X 3 0 α 型」日本製鋼所製）を用いて混練ペレットを作製した。この実施例の液晶性樹脂組成物を用いて以下の評価を行った。

[0052] [溶融粘度の測定]

キャピラリー式レオメーター（東洋精機社製「キャピログラフ1B：ピストン径10mm」）により、温度380℃、せん断速度1000 s e c⁻¹の条件での見掛けの溶融粘度をISO 11443に準拠して測定した。測定には内径1mm、長さ20mmのオリフィスを用いた。測定結果を表1に示した。

[0053] [荷重たわみ温度の測定]

実施例の混練ペレット、成形機（住友重機械工業社製、「SE100DU」）を用いて、以下の成形条件で測定用試験片（4mm×10mm×80mm）を成形した。その後、ISO 75-1, 2に準拠した方法で荷重たわみ温度を測定した。荷重たわみ温度の測定結果を表1に示した。

（成形条件）

シリンダー温度：380℃

金型温度：90℃

背圧：1.0MPa

射出速度：33m/s e c

[0054] [計量安定性]

実施例の混練ペレット、成形機（日本製鋼所製、「J110-AD成形機（スクリー径 Φ35）」）を用い、下記の成形条件で、80mm×80mm×5t（計量ストローク50mm）の平板試験片を成形する際の計量時間とクッション量の変動を測定した。30ショット行い、平均計量時間、平均クッション量、最大計量時間と最小計量時間との差、基準となる計量位置からのズレの最大値と最小値との差を算出した。結果を表1に示した。

（成形条件）

シリンダー温度：380℃

金型温度：80℃

スクリー回転数：220 r p m

背圧：4MPa

[0055] [曲げ強度]

荷重たわみ温度の測定に用いた試験片と同様の試験片を用いて、ISO 178に準拠した方法で曲げ強度を測定した。測定結果を表1に示した。

[0056] <比較例>

表1に示す材料を表1に示す割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で混練ペレットを作製した。この比較例の混練ペレットを用いて、実施例と同様に熔融粘度、荷重たわみ温度、計量安定性等の評価を行った。これらの評価結果を表1に示した。

[0057] [表1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
液晶性樹脂（質量％）	65	64	70	68	62	60	64	64
ガラス繊維（質量％）	30	30	30	30	30	30	30	30
ガラスビーズ（質量％）	5	6	0	2	8	10	0	0
球状シリカ（質量％）	0	0	0	0	0	0	6	0
タルク（質量％）	0	0	0	0	0	0	0	6
熔融粘度（Pa・sec）	53	53	50	51	60	60	54	40
荷重たわみ温度（℃）	300	300	300	300	295	292	296	298
計量時間 （秒）	平均	10.8	11.2	17.9	11.2	10.0	8.8	12.5
	バラつき	3.7	1.7	20.8	4.7	1.0	1.0	8.7
クッション量 （mm）	平均	3.4	3.3	3.5	3.4	3.2	3.3	3.3
	バラつき	0.4	0.2	1.3	0.6	0.1	0.1	0.7
曲げ強度（MPa）	200	195	210	205	195	190	195	190

[0058] 表1から明らかなように、ガラスビーズの配合量が全組成物中4質量%から7質量%の範囲内にある実施例1、2では、液晶性樹脂組成物の熔融粘度が35 Pa・sec以上の範囲であり、荷重たわみ温度の低下がないにもかかわらず、平均計量時間は12秒以内と短く、さらに計量時間のバラつきも4秒以内と少ない。さらにクッション量も3.4 mm以内と多くなく、さらにクッション量のバラつきも0.4秒以内と少ない。ガラスビーズを全く配合しない比較例1では、計量時間は長く、バラつきが大きい、さらにクッション量のバラつきも大きい。また、ガラスビーズの配合量が7質量%を超えると、比較例3、4から明らかなように熔融粘度が悪くなり荷重たわみ温度が低下し始め、物性の低下が見られる。

- [0059] 実施例 2、比較例 5、6 の結果から明らかなように、ガラスビーズの代わりに球状シリカを用いた比較例 5、タルクを用いた比較例 6 は、実施例 2 と比較して平均軽量時間のバラつき、平均クッション量のバラつきが大きいことが確認された。
- [0060] 以上の結果から、ガラス繊維を含む液晶性樹脂組成物に対して、さらにガラスビーズを組成物全量 100 質量%に対して、4 質量%から 7 質量%になるように配合することで、ガラス繊維を含む液晶性樹脂組成物の良好な物性を維持したまま、計量時間を短く安定させ、クッション量を少なく安定させることができることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 液晶性樹脂と、ガラス繊維と、ガラスビーズと、を含み、
 前記ガラスビーズの配合量が、4質量%から7質量%であることを
 特徴とする射出成形用液晶性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ガラス繊維が、前記射出成形用液晶性樹脂組成物全量中20質
 量%から40質量%配合されていることを特徴とする請求項1に記載
 の射出成形用液晶性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記液晶性樹脂は、融点が320℃以上であり、380℃でのせん
 断速度1000 sec⁻¹における粘度が55 Pa・sec以下であ
 ることを特徴とする請求項1又は2に記載の射出成形用液晶性樹脂組
 成物。
- [請求項4] 380℃でのせん断速度1000 sec⁻¹における溶融粘度が3
 5 Pa・sec以上である請求項1から3のいずれかに記載の射出成
 形用液晶性樹脂組成物を成形してなり、
 ISO 75-1, 2に準拠する方法で測定した1.8 MPaにおけ
 る荷重たわみ温度が300℃以上である成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/006629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/12(2006.01)i, B29C45/00(2006.01)i, C08K3/40(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i, B29K67/00(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)

C08L101/12, B29C45/00, C08K3/40, C08K7/14, B29K67/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAPLUS (STN), 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 03-265650 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 November 1991 (26.11.1991), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2000-273292 A (Polyplastics Co., Ltd.), 03 October 2000 (03.10.2000), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2000-273320 A (Polyplastics Co., Ltd.), 03 October 2000 (03.10.2000), entire text (Family: none)	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

04 February, 2010 (04.02.10)

Date of mailing of the international search report

16 February, 2010 (16.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L101/12(2006.01)i, B29C45/00(2006.01)i, C08K3/40(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i, B29K67/00(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. C08L101/12, B29C45/00, C08K3/40, C08K7/14, B29K67/00

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 (STN), 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 03-265650 A (住友化学工業株式会社) 1991. 11. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2000-273292 A (ポリプラスチックス株式会社) 2000. 10. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2000-273320 A (ポリプラスチックス株式会社) 2000. 10. 03, 全文 (ファミリーなし)	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

0 4 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 2 . 2 0 1 0

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)

車谷 治樹

4 J

4 1 6 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7