

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4118425号
(P4118425)

(45) 発行日 平成20年7月16日 (2008. 7. 16)

(24) 登録日 平成20年5月2日 (2008. 5. 2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 101/12 (2006. 01)

C O 8 L 101/12

C O 8 K 7/02 (2006. 01)

C O 8 K 7/02

C O 8 K 7/16 (2006. 01)

C O 8 K 7/16

C O 8 L 77/12 (2006. 01)

C O 8 L 77/12

H O 1 R 13/46 (2006. 01)

H O 1 R 13/46 3 O 1 B

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-360695
 (22) 出願日 平成10年12月18日 (1998. 12. 18)
 (65) 公開番号 特開2000-178443 (P2000-178443A)
 (43) 公開日 平成12年6月27日 (2000. 6. 27)
 審査請求日 平成17年1月14日 (2005. 1. 14)

(73) 特許権者 390006323
 ポリプラスチックス株式会社
 東京都港区港南二丁目18番1号
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100063897
 弁理士 古谷 馨
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100091845
 弁理士 持田 信二
 (72) 発明者 村上 治史
 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラス
 チックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コネクター用液晶性ポリマー組成物およびコネクター

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液晶性ポリマー (A) 100重量部に、平均繊維径 0.5 ~ 20 μ m かつ平均アスペクト比 5 ~ 10 の繊維状充填材 (B) を 10 ~ 50 重量部、および平均粒径 0.1 ~ 50 μ m の粒状充填材 (C) を 10 ~ 50 重量部配合してなる、充填材の総添加量が 70 重量部以下である、製品長さ (L) と製品平均肉厚 (t) の比率 (L / t) が 100 以上であり、かつ製品長さ (L) と製品高さ (h) の比率 (L / h) が 10 以上であるコネクター用液晶性ポリマー組成物。

【請求項 2】

更に平均繊維径 5 ~ 20 μ m かつ平均アスペクト比 15 以上の繊維状充填材 (D) を液晶性ポリマー (A) 100重量部に対し 10 ~ 50 重量部配合してなることを特徴とする請求項 1 記載の液晶性ポリマー組成物。

10

【請求項 3】

粒状充填材 (C) の平均粒径が 0.1 ~ 25 μ m であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の液晶性ポリマー組成物。

【請求項 4】

繊維状充填材 (B) がミルドファイバー、ウォラストナイトから選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項記載の液晶性ポリマー組成物。

【請求項 5】

粒状充填材 (C) がタルク、酸化チタンから選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特

20

徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項記載の液晶性ポリマー組成物。

【請求項 6】

粒状充填材 (C) がガラスビーズであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項記載の液晶性ポリマー組成物。

【請求項 7】

液晶性ポリマー (A) がポリエステルアミドであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の液晶性ポリマー組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項記載の液晶性ポリマー組成物から製造された製品長さ (L) と製品平均肉厚 (t) の比率 (L / t) が 100 以上であり、かつ製品長さ (L) と製品高さ (h) の比率 (L / h) が 10 以上であるコネクター。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繊維状充填材および粒状充填材を配合した液晶性ポリマーに関するものであり、更に詳しくはこのような液晶性ポリマー組成物から成形したそり変形に優れたコネクターに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマーは、熱可塑性樹脂の中でも寸法精度の良い材料として知られている。ところが、近年の電気および電子部品分野では、高精度化、省力化、低コスト化のため、その要求はますます厳しくなり、更に軽量・小型化のため樹脂部品での耐熱性と成形品の高温時における寸法安定性が求められている。特に、液晶性ポリマーの場合、耐熱性、流動性等の特性から、製品長さ (L) と製品平均肉厚 (t) の比率 (L / t) が 100 以上であり、かつ製品長さ (L) と製品高さ (h) の比率 (L / h) が 10 以上であるような端子の多いコネクターに使用されている。つまり、L / t が 70 未満の通常のコネクターでは、単なるガラス繊維充填の液晶性ポリマーでも、あまりそり変形の問題は生じないが、L / t が 70 以上の形状では、ゲート付近と流動末端での成形収縮差および液晶性ポリマーの性質から生じる流動方向と流動直角方向の配向差による成形後或いは I R リフロー後のそり変形が急激に増加する傾向にある。また、L / t が 100 以上でも、L / h が 10 以下の製品では、リブ効果により、そり変形は、あまり発生しないが、L / h が 10 以上となる形状では、そり変形が顕著に現れてくる。つまり、成形後或いは I R リフロー後のコネクターがそり変形し、実装に供せない場合がある。

20

30

これまで機械的性質や表面性の改良を目的とした試みとして、従来各種の充填材を配合することが行われてきた。しかし、そり変形を目的とした充填材の検討はあまり行われていない。

例えば、各種充填材の使用が特開昭 63 - 146958 号公報に開示されている。この特許では、充填材の添加量および種類を規定しているが、液晶性ポリエステル樹脂組成物の表面特性改良を目的としており、そり変形に対する配慮と考察がなされていない。また、充填材の量と種類を変化させているが、その何れもが十分に低そり変形を達成しているとは考え難い。

40

したがって、製品長さ (L) と製品平均肉厚 (t) の比率 (L / t) が 100 以上であり、かつ製品長さ (L) と製品高さ (h) の比率 (L / h) が 10 以上であるようなコネクターに適した、曲げ特性のような機械的性質の大きな低下を伴うことなく、寸法精度が良く更にそり変形量の小さい材料が求められている。

【0003】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記問題点に鑑み、そり変形に関し優れた特性を有する素材を鋭意探索、検討を行ったところ、液晶ポリマー (A) と 1 種以上の充填材を、特定の配合量でブレンドすることにより、機械的性質を大きく低下させることなくそり変形を低減させ得ること

50

を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、液晶性ポリマー（Ａ）１００重量部に、平均繊維径０．５～２０μｍかつ平均アスペクト比５～１０の繊維状充填材（Ｂ）を１０～５０重量部、および平均粒径０．１～５０μｍの粒状充填材（Ｃ）を１０～５０重量部配合してなる、充填材の総添加量が７０重量部以下である、製品長さ（Ｌ）と製品平均肉厚（ｔ）の比率（Ｌ／ｔ）が１００以上であり、かつ製品長さ（Ｌ）と製品高さ（ｈ）の比率（Ｌ／ｈ）が１０以上であるコネクター用液晶性ポリマー組成物を提供するものである。

【０００４】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用する液晶性ポリマー（Ａ）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、Ｌｅｉｔｚ偏光顕微鏡を使用し、Ｌｅｉｔｚ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ポリマー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。

前記のような液晶性ポリマー（Ａ）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（ $I \cdot V$ ）を有するものが使用される。

本発明に適用できる液晶性ポリマー（Ａ）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。

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などが挙げられる。さらに上記の構成成分に必要な応じ分子量調整剤を併用してもよい。

【０００５】

本発明に適用できる前記液晶性ポリマー（Ａ）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、

10

20

30

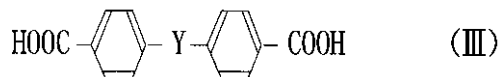
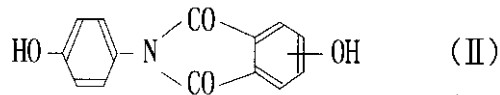
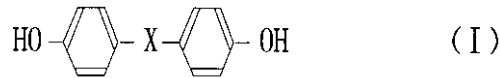
40

50

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。

【0006】

【化1】



10

20

【0007】

本発明が適用される特に好ましい液晶性ポリマー (A) 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、テレフタル酸および p - アミノフェノールを主構成単位成分とする芳香族ポリエステルアミドである。

【0008】

本発明の目的である低そり変形を達成するためには、液晶性ポリマー (A) 100重量部に、平均繊維径 0.5 ~ 20 μm かつ平均アスペクト比 10 以下の繊維状充填材 (B) を 5 ~ 100重量部、および平均粒径 0.1 ~ 50 μm の粒状充填材 (C) を 5 ~ 100重量部配合する必要がある。

30

本発明において平均繊維径 0.5 ~ 20 μm かつ平均アスペクト比 10 以下の繊維状充填材としては、ガラスミルドファイバー、炭素ミルドファイバー、ウォラストナイト、ウィスカー、金属繊維、無機系繊維および鉱石系繊維等の各種有機繊維が使用可能である。

炭素ミルドファイバーとしては、ポリアクリロニトリルを原料とする PAN 系、ピッチを原料とするピッチ系繊維が用いられる。

ウィスカーとしては、窒化珪素ウィスカー、三室化珪素ウィスカー、塩基性硫酸マグネシウムウィスカー、チタン酸バリウムウィスカー、炭化珪素ウィスカー、ボロンウィスカー等が用いられ、金属繊維としては、軟鋼、ステンレス、鋼およびその合金、黄銅、アルミおよびその合金、鉛等の繊維が用いられる。

40

無機系繊維としては、ロックウール、ジルコニア、アルミナシリカ、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、炭化珪素、アルミナ、シリカ、高炉スラグ等の各種ファイバーが用いられる。

鉱石系繊維としては、アスベスト、ウォラストナイト等が使用される。

その中でも性能の面から、ミルドファイバーおよびウォラストナイトが好ましい。

ミルドファイバーとしては、通常ミルドファイバーの他にニッケル、銅等金属コートしたミルドファイバー、シランファイバー等が使用可能である。尚、この場合平均アスペクト比が 10 を越えると、繊維配向の影響で異方性が大きくなりそり変形量が大きくなる。低そり変形を達成するには繊維状充填材の添加量が多いほど良いが、添加量過多は押出性および成形性、特に流動性を悪化させ、更には機械的強度を低下させる。また、添加量が

50

少なすぎても低そり変形が発現されない。そのため繊維状充填材の添加量は、液晶性ポリマー（Ａ）１００重量部に対して、５～１００重量部、好ましくは１０～７０重量部である。

【０００９】

本発明において粒状充填材（Ｃ）としては、繊維状、板状、短冊状の如き特定の方向への広がりを持たない粒状体を意味し、平均アスペクト比が１～２であるようなものを指す。その平均粒径は、０．１～５０μmである。粒状充填材としては、具体的には、カオリン、クレー、パーミキュライト、タルク、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、長石粉、酸性白土、ロウ石クレー、セリサイト、シリマナイト、ペントナイト、ガラス粉、ガラスビーズ、スレート粉、シラン等の珪酸塩、炭酸カルシウム、胡粉、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、バライト粉、ブランフィックス、沈降性硫酸カルシウム、焼石膏、硫酸バリウム等の硫酸塩、水和アルミナ等の水酸化物、アルミナ、酸化アンチモン、マグネシア、酸化チタン、亜鉛華、シリカ、珪砂、石英、ホワイトカーボン、珪藻土等の酸化物、二硫化モリブデン等の硫化物、金属粉粒体等の材質からなるものである。

その中でも価格と性能の面から、ガラスビーズ、タルクおよび酸化チタンが好ましい。低そり変形を達成するには粒状充填材の添加量が多いほど良いが、添加量過多は押出性および成形性を悪化させ、更には機械的強度を低下させる。また、添加量が少なすぎても低そり変形が発現されない。そのため粒状充填材の添加量は、液晶性ポリマー（Ａ）１００重量部に対して、５～１００重量部、好ましくは１０～７０重量部である。

【００１０】

この場合、繊維状充填材（Ｂ）はそり変形および機械的性質を向上させるのに役立つが、添加量が多すぎると材料の異方性を大きくする。粒状充填材（Ｃ）はそり変形および異方性を改善させるのに役立つが、添加量が多すぎると押出性、成形性を悪化させ材料を脆くする。従って、（Ｂ）、（Ｃ）成分の総添加量は１５０重量部以下、好ましくは１００重量部以下にする必要がある。

【００１１】

また、機械特性を向上させるために、更に平均繊維径５～２０μmかつ平均アスペクト比１５以上の繊維状充填材（Ｄ）を５～１００重量部配合することもできる。繊維状充填材（Ｄ）は、平均アスペクト比が（Ｂ）成分より多く、異方性を大きくするため、添加量は１０～５０重量部が好ましい。１００重量部を越えると、そり変形量が大きくなり、好ましくない。繊維状充填材（Ｄ）としては、ガラス繊維、炭素繊維等が使用可能である。炭素繊維としては、ポリアクリロニトリルを原料とするPAN系、ピッチを原料とするピッチ系繊維が用いられる。

その中では、価格と性能の面からガラス繊維が好ましい。更に（Ｄ）成分を添加する場合も、充填材の総添加量は１５０重量部以下、好ましくは１００重量部以下にする必要がある。

【００１２】

本発明において使用する繊維状充填材、粒状充填材はそのままでも使用できるが、一般的に用いられる公知の表面処理剤、収束剤を併用することができる。

【００１３】

なお、液晶性ポリマー組成物に対し、核剤、カーボンブラック等の顔料、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液晶性ポリマー組成物の範囲に含まれる。

【００１４】

本発明の液晶性ポリマー組成物は、２種若しくは３種以上の充填材を用いることにより各々の欠点を補い合うことにより機械的性質を損なうことなく、低そり変形の材料を得るものであり、更には成形体中の各充填材が均一に分散し、繊維充填材の間に粒状充填材が存在するような分散状態で、より高性能が発揮される。

【００１５】

このような液晶性ポリマー組成物を製造するには、両者を前記組成割合で配合し、混練すればよい。通常、押出機で混練し、ペレット状に押し出し、射出成形等に用いるが、このような押出機による混練に限定されるものではない。

【 0 0 1 6 】

【実施例】

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。なお、評価方法などは以下の通りである。

(そり変形量)

端子間ピッチが 0 . 6 mm、製品の平均肉厚 (t) が 0 . 3 mm であり、製品外形寸法が幅 4 mm × 高さ 4 mm × 長さ 6 0 mm (形状 1) および幅 4 mm × 高さ 4 mm × 長さ 2 0 mm (形状 2) であるコネクター試験金型を使用して射出成形により試験片を作成した。

10

それぞれの形状の製品長さ (L) と製品平均肉厚 (t) の比率 (L / t) および製品長さ (L) と製品高さ (h) の比率 (L / h) はそれぞれ、

形状 1 ; $L / t = 200$ 、 $L / h = 15$

形状 2 ; $L / t = 66$ 、 $L / h = 5$

である。

得られた試験片を万能投影機にて拡大し、図 1 に示すように、a 線と b 線を平行にして長手方向の底面のそり量を測定した。

(曲げ弾性率)

A S T M D 7 9 0 に従い、0 . 8 mm の厚さの曲げ試験片の曲げ弾性率 (M P a) を測定した。

20

【 0 0 1 7 】

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 5

液晶性ポリエステル (ポリプラスチック (株) 製、ベクトラ E 9 5 0 i) 1 0 0 重量部に対し、各種充填材を表 1 ~ 2 に示す割合でドライブレンドした後、二軸押出機にて熔融混練し、ペレット化した。このペレットから射出成形機により上記試験片を作製し、そり変形量および曲げ弾性率を評価したところ、表 1 ~ 2 に示す結果を得た。

【 0 0 1 8 】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
繊維状 充填材 (B)	種 類	M F	M F	ウオラストナイト	M F
	添加量 (重量部)	20	50	20	25
	平均繊維径	10 μ m	10 μ m	8 μ m	10 μ m
	平均 アスペクト比	7	7	5	7
粒状充填材 (C)	種 類	タルク	タルク	G B	酸化チタン
	添加量 (重量部)	50	20	25	20
	平均粒径	2.3 μ m	2.3 μ m	20 μ m	0.4 μ m
繊維状 充填材 (D)	種 類			G F	G F
	添加量 (重量部)			25	25
	平均繊維径			10 μ m	10 μ m
	平均 アスペクト比			30	30
曲げ弾性率	M P a	12000	12600	12100	12400
試験片形状 1 そ り 量	m m	0.020	0.045	0.058	0.028
試験片形状 2 そ り 量	m m	0.010	0.011	0.005	0.008

10

20

30

【 0 0 1 9 】

【 表 2 】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
繊維状 充填材 (B)	種 類			M F	M F	ウォラストナイト
	添加量 (重量部)			120	20	20
	平均繊維径			10 μ m	10 μ m	8 μ m
	平均 アスペクト比			7	7	5
粒状充填材 (C)	種 類	タルク		タルク	タルク	G B
	添加量 (重量部)	20		50	170	25
	平均粒径	2.3 μ m		2.3 μ m	2.3 μ m	20 μ m
繊維状 充填材 (D)	種 類	G F	G F			G F
	添加量 (重量部)	50	40			120
	平均繊維径	10 μ m	10 μ m			10 μ m
	平均 アスペクト比	30	30			30
曲げ弾性率	M P a	16500	18000	—	—	—
試験片形状 1 そ り 量	mm	0.395	0.469	押出不可	押出不可	押出不可
試験片形状 2 そ り 量	mm	0.014	0.021	押出不可	押出不可	押出不可

10

20

【 0 0 2 0 】

M F : ミルドファイバー

G F : チョップドガラス繊維

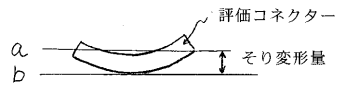
G B : ガラスビーズ

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 実施例におけるそり変形量の測定状況を示す図である。

30

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 大竹 峰生
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開平09-176377(JP,A)
特開平08-325446(JP,A)
特開平10-219085(JP,A)
特開昭63-146959(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L1/00-101/16
C08K3/00-13/08
H01R13/46-13/533