

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5280281号
(P5280281)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 101/12 (2006.01) CO8L 101/12
CO8K 7/02 (2006.01) CO8K 7/02
CO8K 7/00 (2006.01) CO8K 7/00
CO8K 9/02 (2006.01) CO8K 9/02
CO8J 5/00 (2006.01) CO8J 5/00 C E Z

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2009-91965 (P2009-91965)
 (22) 出願日 平成21年4月6日(2009.4.6)
 (65) 公開番号 特開2010-241950 (P2010-241950A)
 (43) 公開日 平成22年10月28日(2010.10.28)
 審査請求日 平成23年11月29日(2011.11.29)

(73) 特許権者 000189659
 上野製薬株式会社
 大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100084146
 弁理士 山崎 宏
 (74) 代理人 100106518
 弁理士 松谷 道子
 (74) 代理人 100127638
 弁理士 志賀 美苗
 (74) 代理人 100138911
 弁理士 櫻井 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ポリマー組成物およびそれからなる成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液晶ポリマー、および、液晶ポリマー 100 重量部に対して 0.1 ~ 200 重量部のチタニア担持炭酸カルシウムを含む、液晶ポリマー組成物。

【請求項 2】

液晶ポリマー 100 重量部に対して 0.1 ~ 100 重量部のチタニア担持炭酸カルシウムを含む、請求項 1 に記載の液晶ポリマー組成物。

【請求項 3】

さらに、液晶ポリマー 100 重量部に対して 0.1 ~ 200 重量部の、チタニア担持炭酸カルシウム以外の繊維状、板状、または粉状の充填剤から選択される一種以上の充填剤を含む、請求項 1 または 2 の何れかに記載の液晶ポリマー組成物。

【請求項 4】

チタニア担持炭酸カルシウム以外の充填剤が、ガラス繊維、ミルドガラス、シリカアルミナ繊維、アルミナ繊維、炭素繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウムウイスカ、ホウ酸アルミニウムウイスカ、およびウォラストナイトからなる群より選択される繊維状の充填剤、ならびにタルク、マイカ、グラファイト、炭酸カルシウム、ドロマイト、クレイ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、硫酸バリウム、および酸化チタンからなる群より選択される板状あるいは粉状の充填剤からなる群より選択される 1 種以上の充填剤である、請求項 3 に記載の液晶ポリマー組成物。

【請求項 5】

チタニア担持炭酸カルシウム以外の充填剤がガラス繊維である請求項4に記載の液晶ポリマー組成物。

【請求項6】

長さ64mm、幅12.7mm、厚み0.4mmの曲げ試験片金型を用い、中央にウェルドラインが出来るように試験片金型の両サイドから、請求項1～5の何れかに記載の液晶ポリマー組成物を充填して得た試験片を用いて、JIS K7171に従い測定したウェルド曲げ強度が50MPa以上である、請求項1～5の何れかに記載の液晶ポリマー組成物。

【請求項7】

請求項1～6の何れかに記載の液晶ポリマー組成物を成形して得られた、ウェルド部を有する成形品。

10

【請求項8】

液晶ポリマーまたは液晶ポリマー組成物に、液晶ポリマー100重量部に対して0.1～200重量部のチタニア担持炭酸カルシウムを配合することを特徴とする、液晶ポリマーまたは液晶ポリマー組成物の成形品のウェルド部の強度改良方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶ポリマー組成物に関し、特にウェルド部の強度に優れた液晶ポリマー組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

液晶ポリマーは、耐熱性、剛性等の機械物性、耐薬品性、寸法精度等に優れており、成形品用途のみならず、繊維やフィルムといった各種用途にその使用が拡大しつつある。

【0003】

特にパーソナル・コンピューターや携帯電話等の情報・通信分野においては、部品の高集積度化、小型化、薄肉化、低背化等から、薄い肉厚部が形成されるケースが多い。したがってかかる分野においては、液晶ポリマーの優れた成形性、すなわち流動性が良好であり、かつバリが出ないという他の樹脂にない特徴を生かして、その使用量が大幅に増大している。

30

【0004】

しかし、液晶ポリマーは、優れた特性を有するものではあるが、成形時の強い分子配向に起因するウェルド部の強度の弱さや成形品の異方性が欠点として認識されており、ウェルド部の強度の改良方法について種々の検討がなされている。

【0005】

ウェルド部の強度の改良方法としては、たとえばホウ酸アルミニウムウイスカ、または酸化チタンウイスカなどの繊維状の充填剤を液晶ポリエステル樹脂に配合する方法が知られている(特許文献1および2を参照)。しかし、これらのウイスカは高価であることに加え、ウェルド部の強度の改良効果についても十分ではなかった。

【0006】

40

本発明者らは、先に液晶ポリマーに焼成処理された珪藻土を配合することによりウェルド部の強度を改善させる方法を提案した(特許文献3を参照)。この方法によると、ウェルド部の強度はある程度改善されるものの、射出成形の際、射出パージ時に熔融物に発泡が生じるという問題があり、更なる改良が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平3-59067号公報

【特許文献2】特開平3-281656号公報

【特許文献3】特開2008-111034号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、ウェルド部の強度に優れる液晶ポリマー組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、液晶ポリマーのウェルド部の強度改良について鋭意検討した結果、二酸化チタン粒子が炭酸カルシウム粒子表面に担持された二酸化チタン-炭酸カルシウム複合粒子（以下、「チタニア担持炭酸カルシウム」という）を液晶ポリマーに配合することにより、機械強度や成形加工性などの他の物性が低下することなく、ウェルド部の強度を向上し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0010】

すなわち、本発明は第1の態様において、液晶ポリマー、および、液晶ポリマー100重量部に対して0.1~200重量部のチタニア担持炭酸カルシウムを含む、液晶ポリマー組成物を提供する。

【0011】

本発明の第1の態様において、「液晶ポリマー組成物」とは、以下に説明する液晶ポリマーおよびチタニア担持炭酸カルシウムを必須に含み、所望により、チタニア担持炭酸カルシウム以外の充填剤、添加剤、液晶ポリマー以外の他の樹脂を含んでいてもよい組成物を意味する。

20

【0012】

また、本発明は第2の態様において、液晶ポリマーまたは液晶ポリマー組成物に、液晶ポリマー100重量部に対して0.1~200重量部のチタニア担持炭酸カルシウムを配合することを特徴とする、液晶ポリマーまたは液晶ポリマー組成物の成形品のウェルド部の強度改良方法を提供する。

【0013】

本発明の第2の態様において、「液晶ポリマー組成物」とは、以下に説明する液晶ポリマーを必須に含み、さらに、チタニア担持炭酸カルシウム以外の充填剤、添加剤、液晶ポリマー以外の他の樹脂から選択される1種以上の成分を含む組成物であって、チタニア担持炭酸カルシウムを含まない組成物を意味する。

30

【0014】

以下、明細書中特にことわりのない限り、「液晶ポリマー組成物」とは、第1の態様において定義した組成物、即ち、液晶ポリマーおよびチタニア担持炭酸カルシウムを含む組成物をいう。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、ウェルド部の曲げ強度測定用試験片の作成の模式図である。

【図2】図2は、ウェルド部の曲げ強度測定用試験片の形状を示す。

【発明を実施するための形態】

40

【0016】

本明細書および特許請求の範囲において、ウェルド部とは、液晶ポリマーまたは液晶ポリマー組成物の成形時に、二以上の方向から流れる溶融した液晶ポリマーまたは液晶ポリマー組成物が、金型内で合流する部分を意味する。

【0017】

本発明において用いる液晶ポリマーは、異方性溶融相を形成するポリエステルまたはポリエステルアミドであり、当業者にサーモトロピック液晶ポリエステルまたはサーモトロピック液晶ポリエステルアミドと呼ばれるものであれば特に制限されない。

【0018】

異方性溶融相の性質は直交偏向子を利用した通常の偏向検査法、すなわちホットステー

50

ジにのせた試料を窒素雰囲気下で観察することにより確認できる。

【0019】

本発明に用いる液晶ポリマーを構成する繰返し単位としては、芳香族オキシカルボニル繰返し単位、芳香族ジカルボニル繰返し単位、芳香族ジオキシ繰返し単位、芳香族アミノオキシ繰返し単位、芳香族ジアミノ繰返し単位、芳香族アミノカルボニル繰返し単位、芳香族オキシジカルボニル繰返し単位、および脂肪族ジオキシ繰返し単位などが挙げられる。

【0020】

これらの各繰返し単位から構成される液晶ポリマーは構成成分およびポリマー中の組成比、シークエンス分布によっては、異方性溶融相を形成するものとしめないものが存在するが、本発明に使用される液晶ポリマーは異方性溶融相を形成するものに限られる。

10

【0021】

芳香族オキシカルボニル繰返し単位を与える単量体の具体例としては、例えば、4-ヒドロキシ安息香酸、メタヒドロキシ安息香酸、オルトヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、5-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4'-ヒドロキシフェニル-4-安息香酸、3'-ヒドロキシフェニル-4-安息香酸、4'-ヒドロキシフェニル-3-安息香酸、これらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、ならびにこれらのアシル化物、エステル誘導体、酸ハロゲン化物などのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの中では、パラヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が得られる液晶ポリマーの特性や融点を調整しやすいという点から好ましい。

20

【0022】

芳香族ジカルボニル繰返し単位を与える単量体の具体例としては、例えば、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、1,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシビフェニル等の芳香族ジカルボン酸、これらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、ならびにそれらのエステル誘導体、酸ハロゲン化物などのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの中では、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が得られる液晶ポリマーの機械物性、耐熱性、融点温度、成形性を適度なレベルに調整しやすいことから好ましい。

30

【0023】

芳香族ジオキシ繰返し単位を与える単量体の具体例としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、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、1,6-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、3,3'-ジヒドロキシビフェニル、3,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシビフェニルエーテル等の芳香族ジオール、これらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、ならびにそれらのアシル化物などのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの中では、ハイドロキノンおよび4,4'-ジヒドロキシビフェニルが重合時の反応性や得られる液晶ポリマーの特性などの点から好ましい。

40

【0024】

芳香族アミノオキシ繰返し単位を与える単量体の具体例としては、例えば、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、4-アミノ-1-ナフトール、5-アミノ-1-ナフトール、8-アミノ-2-ナフトール、4-アミノ-4'-ヒドロキシビフェニル等の芳香族ヒドロキシアミン、これらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、ならびにそれらのアシル化物などのエステルまたはアミド形成性誘導体が挙げられる。

【0025】

芳香族ジアミノ繰返し単位を与える単量体の具体例としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン等の芳香族ジアミン、これらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、ならびにそれらのアシル化物などのアミド形成性誘導体が挙げられる。

50

【0026】

芳香族アミノカルボニル繰返し単位を与える単量体の具体例としては、例えば、p - アミノ安息香酸、m - アミノ安息香酸、6 - アミノ - 2 - ナフトエ酸等の芳香族アミノカルボン酸、これらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、ならびにそれらのアシル化物、エステル誘導体、酸ハロゲン化物などのエステルまたはアミド形成性誘導体が挙げられる。

【0027】

芳香族オキシジカルボニル繰返し単位を与える単量体の具体例としては、例えば、3 - ヒドロキシ - 2 , 7 - ナフタレンジカルボン酸、4 - ヒドロキシイソフタル酸、および5 - ヒドロキシイソフタル酸等のヒドロキシ芳香族ジカルボン酸、これらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、ならびにそれらのアシル化物、エステル誘導体、酸ハロゲン化物などのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0028】

脂肪族ジオキシ繰返し単位を与える単量体の具体例としては、例えば、エチレングリコール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 6 - ヘキサジオールなどの脂肪族ジオール、ならびにそれらのアシル化物が挙げられる。また、ポリエチレンテレフタレートや、ポリブチレンテレフタレートなどの脂肪族ジオキシ繰返し単位を含有するポリエステルを、前記の芳香族オキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、芳香族アミノカルボン酸、芳香族オキシジカルボン酸およびそれらのアシル化物、エステル誘導体、酸ハロゲン化物などと反応させることによっても、脂肪族ジオキシ繰返し単位を含む液晶ポリマーを得ることができる。

【0029】

本発明に用いる液晶ポリマーは本発明の目的を損なわない範囲で、チオエステル結合を含むものであってもよい。このような結合を与える単量体としては、メルカプト芳香族カルボン酸、および芳香族ジチオールおよびヒドロキシ芳香族チオールなどが挙げられる。これらの単量体の使用量は、芳香族オキシカルボニル繰返し単位、芳香族ジカルボニル繰返し単位、芳香族ジオキシ繰返し単位、芳香族アミノオキシ繰返し単位、芳香族ジアミノ繰返し単位、芳香族アミノカルボニル繰返し単位、芳香族オキシジカルボニル繰返し単位、および脂肪族ジオキシ繰返し単位を与える単量体の合計量に対して10モル%以下であるのが好ましい。

【0030】

以上、本発明において用いる液晶ポリマーに含まれる繰返し単位とそれを与える単量体について説明したが、本発明において用いる液晶ポリマーとしては、芳香族オキシカルボニル繰返し単位である、4 - オキシベンゾイル繰返し単位および/または6 - オキシ - 2 - ナフトイル繰返し単位を含むものを用いるのがより好ましい。

【0031】

4 - オキシベンゾイル繰返し単位および/または6 - オキシ - 2 - ナフトイル繰返し単位を含む液晶ポリマーの中でも、好ましいものとしては、例えば下記のモノマー構成単位からなる共重合体が挙げられる。

- 1) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸共重合体
- 2) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / 4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニル共重合体
- 3) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / イソフタル酸 / 4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニル共重合体
- 4) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / イソフタル酸 / 4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニル / ハイドロキノン共重合体
- 5) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / ハイドロキノン共重合体
- 6) 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / ハイドロキノン共重合体
- 7) 4 - 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 / 4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニル共重合体

- 8) 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体
- 9) 4 - 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 / ハイドロキノン共重合体
- 10) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体
- 11) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 / ハイドロキノン共重合体
- 12) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 / ハイドロキノン共重合体
- 13) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 / 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 / ハイドロキノン共重合体
- 14) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 / ハイドロキノン / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体
- 15) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / 4 - アミノフェノール共重合体
- 16) 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / 4 - アミノフェノール共重合体
- 17) 4 - 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 / 4 - アミノフェノール共重合体
- 18) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル / 4 - アミノフェノール共重合体
- 19) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / エチレングリコール共重合体
- 20) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル / エチレングリコール共重合体
- 21) 4 - 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 / エチレングリコール共重合体
- 22) 4 - 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 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル / エチレングリコール共重合体。

【0032】

これらの中では、成形加工性や機械的性質に優れることから、1)、9)および13)の共重合体を液晶ポリマーとして用いるのが特に好ましい。

【0033】

本発明における液晶ポリマーは、成形時の流動性を改良するなどの目的で、2種以上の液晶ポリマーをブレンドしたものをを用いてもよい。

【0034】

以下、本発明において用いる液晶ポリマーの製造方法について説明する。

本発明において用いる液晶ポリマーの製造方法に特に制限はなく、前記の単量体の組み合わせからなるエステル結合またはアミド結合を形成させる公知の重縮合方法、例えば溶融アシドリシス法、スラリー重合法などを用いることができる。

【0035】

溶融アシドリシス法とは、最初に単量体を加熱して反応物質の溶融液を形成し、反応を継続することにより溶融ポリマーを得る方法であり、本発明で用いる液晶ポリマーの製造方法として好ましい方法である。なお、縮合の最終段階で副生する揮発物（例えば、酢酸、水等）の除去を容易にするために真空を適用してもよい。

【0036】

スラリー重合法とは、熱交換流体の存在下で反応させる方法であって、固体生成物は熱交換媒質中に懸濁した状態で得られる。

【0037】

溶融アシドリシス法およびスラリー重合法の何れの場合においても、液晶ポリマーを製造する際に使用する重合性単量体成分は、ヒドロキシル基および/またはアミノ基をアシル化した変性形態、すなわち低級アシル化物として反応に供することもできる。低級アシ

10

20

30

40

50

ル基は炭素原子数 2 ~ 5 のものが好ましく、炭素原子数 2 または 3 のものがより好ましい。特に好ましくは前記単量体のアセチル化物を反応に用いる方法が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

単量体のアシル化物は、別途アシル化して予め合成したものをを用いてもよいし、液晶ポリマーの製造時に単量体に無水酢酸等のアシル化剤を加えて反応系内で生成せしめることもできる。

【 0 0 3 9 】

溶融アシドリシス法またはスラリー重合法の何れの場合においても反応時、必要に応じて触媒を用いてもよい。

【 0 0 4 0 】

触媒の具体例としては、ジアルキルスズオキシド（たとえばジブチルスズオキシド）、ジアリールスズオキシドなどの有機スズ化合物；三酸化アンチモン；二酸化チタン；アルコキシチタンシリケート、チタンアルコキシドなどの有機チタン化合物；カルボン酸のアルカリまたはアルカリ土類金属塩（たとえば酢酸カリウム）；無機酸塩類（たとえば硫酸カリウム）；ルイス酸（例えば三フッ化硼素）；ハロゲン化水素（例えば塩化水素）などの気体状酸触媒などが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

触媒の使用割合は、通常モノマー重量に対して 1 0 ~ 1 0 0 0 p p m、好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 p p m である。

【 0 0 4 2 】

このような重縮合反応によって得られた液晶ポリマーは、それぞれ溶融状態で重合反応槽より抜き出された後に、ペレット状、フレーク状、または粉末状に加工される。

【 0 0 4 3 】

ペレット状、フレーク状、または粉末状に加工された液晶ポリマーは、分子量を高めて耐熱性を向上させるために、減圧下または窒素、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下において、実質的に固相状態で熱処理を行ってもよい。

【 0 0 4 4 】

固相状態で熱処理を行う場合の処理温度は、液晶ポリマーが溶融しない限り特に限定されないが、2 6 0 ~ 3 5 0、好ましくは 2 8 0 ~ 3 2 0 で行うのがよい。

【 0 0 4 5 】

なお、本発明に用いる液晶ポリマーとしては、示差走査熱量計により測定される結晶融解温度（ T_m ）が 2 7 0 ~ 3 8 0 のものが好ましく、2 8 0 ~ 3 4 0 のものがより好ましい。

【 0 0 4 6 】

結晶融解温度（ T_m ）は、以下に記載する方法により測定されるものである。

結晶融解温度測定方法

液晶ポリマーの試料を、室温から 2 0 / 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} ）の測定後、 T_{m1} より 2 0 ~ 5 0 高い温度で 1 0 分間保持する。次いで、2 0 / 分の降温条件で室温まで試料を冷却し、さらに再度 2 0 / 分の昇温条件で測定した際の吸熱ピークを観測し、そのピークトップを示す温度を液晶ポリマーの結晶融解温度（ T_m ）とする。

【 0 0 4 7 】

このようにして得られた液晶ポリマーは、チタニア担持炭酸カルシウムを配合され、本発明の第 1 の態様の液晶ポリマー組成物とされる。

【 0 0 4 8 】

チタニア担持炭酸カルシウムは、二酸化チタン粒子が合成炭酸カルシウム粒子表面に直接担持されている二酸化チタン - 炭酸カルシウム複合粒子であり、炭酸カルシウム粒子 1 0 0 重量部に対して、0 . 1 ~ 0 . 5 μm の粒子径の二酸化チタンが 0 . 1 ~ 5 0 重量部担持されたものが好ましい。

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

二酸化チタン粒子を担持する炭酸カルシウムの形状としては特に限定されず、立方体状、柱状または紡錘状のものが使用できるが、二酸化チタンを効率よく担持させることから、長径1～15 μm、短径0.1～1 μmの紡錘状炭酸カルシウムが好ましい。

【0050】

このようなチタニア担持炭酸カルシウムとしては、例えば、日鉄鉱業(株)製のチタニカル(登録商標)が好適に使用される。

【0051】

チタニア担持炭酸カルシウムは、平均粒子径0.1～15 μmのものが好ましく、0.3～10 μmのものがより好ましい。

【0052】

本発明において、チタニア担持炭酸カルシウムの配合量は、液晶ポリマー100重量部に対して、0.1～200重量部、好ましくは0.1～150重量部、より好ましくは1～100重量部、さらに好ましくは10～50重量部である。

【0053】

チタニア担持炭酸カルシウムの配合量が0.1重量部を下回ると、ウェルド度の強度の改善効果が十分に得られず、200重量部を上回ると、熔融粘度が急激に上昇する傾向がある。

【0054】

本発明において用いるチタニア担持炭酸カルシウムは、液晶ポリマーに添加され、バンバリーミキサー、ニーダー、一軸もしくは二軸押出機などを用いて、液晶ポリマーの結晶融解温度近傍ないし結晶融解温度+30 で熔融混練して本発明の第1の態様の液晶ポリマー組成物とされる。

【0055】

本発明の第1および第2の態様の液晶ポリマー組成物は、機械物性の向上などの目的で、チタニア担持炭酸カルシウム以外の充填剤を配合してもよい。チタニア担持炭酸カルシウム以外の充填剤の形状は、本発明の目的を損なわない限り特に制限されないが、繊維状、板状、または粉状の充填剤から選択される一種以上のものを使用するのが好ましい。

【0056】

チタニア担持炭酸カルシウム以外の繊維状の充填剤としては、例えば、ガラス繊維、ミルドガラス、シリカアルミナ繊維、アルミナ繊維、炭素繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウムウイスカ、ホウ酸アルミニウムウイスカ、ウォラストナイトなどが挙げられる。また、チタニア担持炭酸カルシウム以外の板状あるいは粉状の充填剤としては、例えばタルク、マイカ、グラファイト、炭酸カルシウム、ドロマイト、クレイ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、硫酸バリウム、酸化チタンなどが挙げられる。

【0057】

これらの中でも、ガラス繊維をチタニア担持炭酸カルシウムと併用した場合、ウェルド部の強度が著しく向上すると共に、機械強度や成形加工性に優れることから特に好ましい。

【0058】

チタニア担持炭酸カルシウム以外の充填剤を本発明の第1および第2の態様の液晶ポリマー組成物に用いる場合の配合量は、液晶ポリマー100重量部に対して、0.1～200重量部であるのが好ましく、0.1～150重量部であるのがより好ましく、0.1～100重量部であるのが特に好ましい。

【0059】

本発明の第1および第2の態様の液晶ポリマー組成物は、チタニア担持炭酸カルシウムおよびチタニア担持炭酸カルシウム以外の充填剤の他に、本発明の効果を損なわない範囲でさらに、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、ポリシロキサン、フッ素樹脂などの離型改良剤；染料、顔料などの着色剤；酸化防止剤；熱安定剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；界面活性剤などの1種または2種以上の添加剤を組み合わせて含んでいてもよい。

10

20

30

40

50

これらの添加剤の配合量は、液晶ポリマー 100 重量部に対して、0.01 ~ 5 重量部であるのが好ましい。

【0060】

高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸金属塩、フルオロカーボン系界面活性剤などの外部滑剤効果を有するものについては、成形に際して予め、液晶ポリマーのペレットの表面に付着せしめてもよい。ここで、高級脂肪酸とは炭素原子数 10 ~ 25 のものをいう。

【0061】

また、本発明の第 1 および第 2 の態様の液晶ポリマー組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、液晶ポリマー以外のその他の樹脂成分、たとえばポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、およびその変性物、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドなどの熱可塑性樹脂や、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂の 1 種または 2 種以上を組み合わせ含んでいてもよい。

【0062】

その他の樹脂成分の配合量は特に限定されず、樹脂の用途や目的に応じて適宜定めればよい。典型的には本発明の液晶ポリマー 100 重量部に対する他の樹脂成分の配合量が 1 ~ 200 重量部、特に 10 ~ 100 重量部となる範囲において配合される。

【0063】

これらのチタニア担持炭酸カルシウム以外の充填剤、添加剤および他の樹脂などは、チタニア担持炭酸カルシウムと同様に、パンバリミキサー、ニーダー、一軸もしくは二軸押出機などを用いて、液晶ポリマーの結晶融解温度近傍ないし結晶融解温度 + 30 で熔融混練して液晶ポリマーに配合すればよい。

【0064】

本発明において、チタニア担持炭酸カルシウムは、単独の液晶ポリマーに対して配合してもよいし、事前に、チタニア担持炭酸カルシウム以外の繊維状、板状、または粉状の充填剤、他の樹脂成分、種々の添加剤などを配合して調製された本発明の第 2 の態様による液晶ポリマー組成物に対して配合してもよい。

【0065】

本発明の第 1 の態様による液晶ポリマー組成物は、長さ 64 mm、幅 12.7 mm、厚み 0.4 mm の曲げ試験片金型を用い、中央にウェルドラインが出来るように試験片金型の両サイドから、該液晶ポリマー組成物を充填して得た試験片を用いて、JIS K 7171 に従い曲げ強度を測定した場合に、曲げ強度が 50 MPa 以上を示すものである。

【0066】

本発明はまた、本発明の第 1 の態様の液晶ポリマー組成物を成形して得られた、ウェルド部を有する成形品を提供する。

【0067】

チタニア担持炭酸カルシウムを配合した本発明の液晶ポリマー組成物を用いて得られたウェルド部を有する成形品は、ウェルド部の強度が著しく改良されると共に機械強度や成形加工性に優れるものであり、ウェルド部の高い強度が要求される電気部品、電子部品、機械部品などとして特に好適に用いられるものである。

【0068】

本発明は第 2 の態様において、液晶ポリマーまたは液晶ポリマー組成物に、液晶ポリマー 100 重量部に対して 0.1 ~ 200 重量部のチタニア担持炭酸カルシウムを配合する、液晶ポリマーまたは液晶ポリマー組成物を用いて得られる成形品のウェルド部の強度改良方法を提供する。

【0069】

本発明の第 2 の態様において、液晶ポリマーまたは液晶ポリマー組成物に対して液晶ポリマー 100 重量部に対してチタニア担持炭酸カルシウムが 0.1 ~ 200 重量部となるように配合することによって、液晶ポリマーまたは液晶ポリマー組成物を用いて得られる

10

20

30

40

50

成形品のウェルド部の強度が著しく改良される。

【実施例 1】

【0070】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0071】

〔実施例 1～4、および比較例 1～3〕

実施例および比較例において、液晶ポリマーは、LCP1として、UENO LCP 2000（上野製薬株式会社製、4-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/ヒドロキノン共重合体、結晶融解温度325）を、LCP2として、UENO LCP 2500（上野製薬株式会社製、4-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/ヒドロキノン共重合体、結晶融解温度330）を使用した。

10

【0072】

液晶ポリマー組成物作成例

液晶ポリマー100重量部に対し、表2に記載の種類および量の充填剤を、2軸押出し機PCM-30（株式会社池貝製）を用い、シリンダー温度、330-320-320-310、スクリュ回転数150rpmの条件で溶融混練し、液晶ポリマー組成物のペレットを作成した。

【0073】

試験片作成例

液晶ポリマー組成物作成例により得られた、液晶ポリマー組成物のペレットを用いて、以下の表1に記載の成形条件により、厚み0.4mmの曲げ試験片金型を用いて、試験片中央部にウェルドラインが出来るように試験片金型の両サイドから樹脂を充填し、図1に示す形状のウェルド部を有する試験片を射出成形により作成した。

20

【0074】

【表1】

成形機	日精樹脂工業株式会社製 UH-1000
シリンダー温度	350-350-350-310-290 (°C)
金型温度	70 (°C)
射出速度	200mm/sec
保圧	500kg/cm ²
射出時間	2sec
冷却時間	7sec
スクリュ回転数	150rpm
スクリュ背圧	5kg/cm ²

30

【0075】

ウェルド部の曲げ強度測定

JIS K7171に従い、試験片作成例により得られた試験片のウェルド部曲げ強度を測定した。実施例1～4および比較例1～3の液晶ポリマー組成物のウェルド部曲げ強度の測定結果を表2に示す。

40

【0076】

発泡現象確認

試験片作成のための射出成形に際し、射出パージ時に溶融物に発生する発泡を目視にて観察し、溶融物が膨張していれば発泡現象有(×)、膨張していなければ発泡現象無()とした。結果を表2に示す。

【0077】

充填剤として、チタニア担持炭酸カルシウムのみを配合したもの（実施例1および2）、及びチタニア担持炭酸カルシウムとガラス繊維を併用したもの（実施例3および4）は

50

、ウェルド部の曲げ強度が高く、また射出時に発泡現象の生じないものであった。

【0078】

一方、充填剤として珪藻土を配合したもの（比較例1および2）は、ウェルド部の曲げ強度は高いものの、射出時に発泡現象の生じるものであり、充填剤としてガラス繊維のみを配合したもの（比較例3）は、発泡現象の生じないものの、ウェルド部の曲げ強度が低いものであった。

【0079】

【表2】

	液晶ポリマー／ 使用量 (重量部)	充填材		ウェルド部 曲げ強度 (MPa)	射出時の発 泡現象
		種類	配合量 (重量部)		
実施例1	LCP1／ 100	チタニア担持炭酸 カルシウム*1	43	51	○
実施例2	LCP2／ 100	チタニア担持炭酸 カルシウム*1	43	53	○
実施例3	LCP2／ 100	チタニア担持炭酸 カルシウム*1／ ガラス繊維*2	33.3／ 33.3	68	○
実施例4	LCP2／ 100	チタニア担持炭酸 カルシウム*1／ ガラス繊維*2	21.5／ 21.5	55	○
比較例1	LCP1／ 100	焼成珪藻土 *3	43	54	×
比較例2	LCP2／ 100	融剤焼成珪藻土 *4	43	49	×
比較例3	LCP2／ 100	ガラス繊維*2	43	35	○

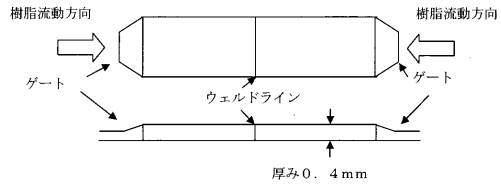
*1：日鉄鉱業株式会社製、チタニカル（登録商標）ST-20（平均粒子径：3.3μm）

*2：日東紡績株式会社製、CS 3J-454S

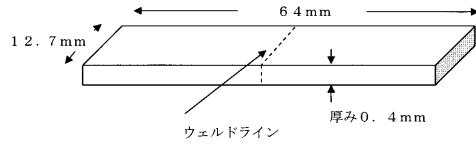
*3：イーグルピッチャー社製、Celatom（登録商標）FP-2（平均粒子径12.8μm）

*4：イーグルピッチャー社製、Celatom（登録商標）FW-20（平均粒子径33.0μm）

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 内田 博人
大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号 上野製菓株式会社内
- (72)発明者 藤原 久成
大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号 上野製菓株式会社内
- (72)発明者 土谷 仁志
大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号 上野製菓株式会社内
- (72)発明者 加藤 博行
大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号 上野製菓株式会社内

審査官 河野 隆一朗

- (56)参考文献 特開2008-111034(JP,A)
特開2006-509894(JP,A)
特開2008-231368(JP,A)
特開平10-219042(JP,A)
特開2001-240765(JP,A)
特開2002-284523(JP,A)
特開2002-180399(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)