

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-40248

(P2015-40248A)

(43) 公開日 平成27年3月2日(2015.3.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 67/00 (2006.01)</b>	CO8L 67/00	4J002
<b>CO8K 3/34 (2006.01)</b>	CO8K 3/34	
<b>CO8K 7/14 (2006.01)</b>	CO8K 7/14	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-171542 (P2013-171542)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成25年8月21日 (2013.8.21)	(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	100183243 弁理士 野呂 祐司
		(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 上野製薬株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ポリマー組成物

(57) 【要約】

【課題】成形時の流動性に優れるとともに、高温で処理した場合にも反りの発生が少ない液晶ポリマー組成物を提供すること。

【解決手段】液晶ポリマー100重量部に対して、以下のタルク(A)およびタルク(B)を、(A)および(B)の合計量が10~250重量部となり、かつ、(A)/(B)の重量比が1/9~9/1となるように配合してなる液晶ポリマー組成物を提供する：

(A) 平均粒子径が5~100 $\mu$ mであるタルク

(B) 平均粒子径が0.1~5 $\mu$ mであるタルク。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

液晶ポリマー 100 重量部に対して、以下のタルク (A) およびタルク (B) を、(A) および (B) の合計量が 10 ~ 250 重量部となり、かつ、(A) / (B) の重量比が 1 / 9 ~ 9 / 1 となるように配合してなる液晶ポリマー組成物：

(A) 平均粒子径が 5 ~ 100  $\mu\text{m}$  であるタルク

(B) 平均粒子径が 0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$  であるタルク。

## 【請求項 2】

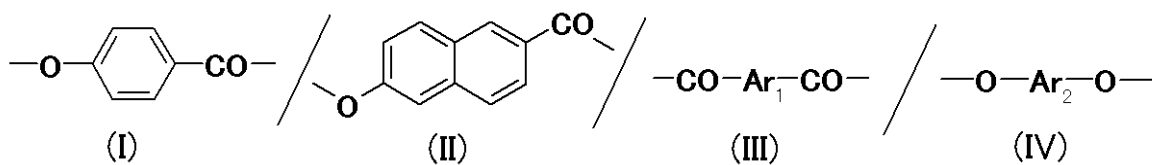
さらに、液晶ポリマー 100 重量部に対して、ガラス繊維を 10 ~ 100 重量部配合してなる、請求項 1 に記載の液晶ポリマー組成物。

10

## 【請求項 3】

液晶ポリマーが、式 (I) ~ (IV) の繰返し単位から構成される液晶ポリエステル樹脂である請求項 1 または 2 に記載の液晶ポリマー組成物。

## 【化 1】



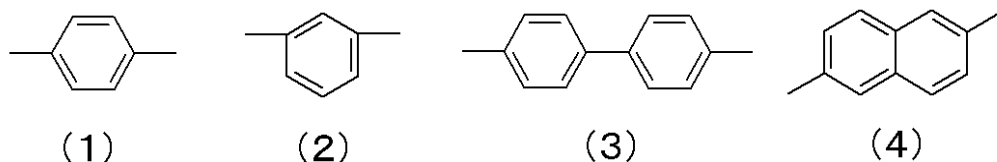
20

[ 式中、Ar<sub>1</sub> および Ar<sub>2</sub> はそれぞれ 2 価の芳香族基を表す。 ]

## 【請求項 4】

Ar<sub>1</sub> および Ar<sub>2</sub> が、下記の芳香族基 (1) ~ (4) から選択される 1 種以上のものである、請求項 3 に記載の液晶ポリマー組成物。

## 【化 2】



30

## 【請求項 5】

Ar<sub>1</sub> が請求項 4 に記載の式 (1) および / または (4) で表される芳香族基であり、Ar<sub>2</sub> が請求項 4 に記載の式 (1) および / または (3) で表される芳香族基である、請求項 4 に記載の液晶ポリマー組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の液晶ポリマー組成物であって、(1) 該液晶ポリマー組成物を成形して得られる、長さ 55.0 mm × 幅 9.0 mm × 厚さ 0.5 mm のコネクタ形状試験片の初期反り量が 0.1 mm 以下であり、かつ、(2) 該試験片に対して 250 以上で 20 ~ 30 秒間リフロー処理を行った場合の、該処理前後における反り量の変化量が 0.01 mm 以下であることを特徴とする、液晶ポリマー組成物。

40

## 【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る成形品。

## 【請求項 8】

スイッチ、リレー、コネクタ、チップ、光ピックアップ、インバータトランスおよびコイルピンからなる群より選択される、請求項 7 に記載の成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、成形加工時の流動性や機械物性に優れ、かつ、反りが少ない液晶ポリマー組成物に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

サーモトロピック液晶ポリマー（以下、液晶ポリマーまたはLCPと略称する）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いるため、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、低背化等が急速に進んでおり、非常に薄い肉厚部が形成されるケースが多い。そこで、LCPはその優れた成形性、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活かして、その使用量が大幅に増大している。

10

## 【0004】

しかしながら、近年、はんだの鉛フリー化により、コネクタなどの電子部品用途においてリフロー温度がより高温化しており、LCPの成形品においても高温でのリフロー処理により生じる成形品の反りが問題となっている。

## 【0005】

このような、成形品の反りの問題を解消する方法としては、液晶ポリマーに板状の充填材を配合する方法が知られており、例えば、平均粒子径が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ で、 $D/W$  5、および $3 W/H$  200であるタルクなどの板状充填材を液晶ポリマーに配合する方法が提案されている（特許文献1、Dは板状充填材の最大粒子径であり、その方向をx方向とし、Wはx方向と直角方向（y方向）の粒子径であり、Hはxy面に垂直なz方向の粒子厚である）。

20

## 【0006】

しかし、特許文献1で提案される形状のタルクは、反りの発生についてある程度の改善は見られるもののその効果は十分ではなく、さらなる反りの発生の改善が求められるものであった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】特開2001-106923号公報

30

## 【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、成形時の流動性に優れるとともに、高温で処理した場合にも反りの発生が少ない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】

本発明者等は、液晶ポリマーに配合する充填材について鋭意検討した結果、特定の粒子径を有する2種類のタルクを所定の量比で液晶ポリマーに配合することにより、得られる液晶ポリマー組成物において、流動性および反り性が著しく改善されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

40

## 【0010】

すなわち本発明は、液晶ポリマー100重量部に対して、以下のタルク（A）およびタルク（B）を、（A）および（B）の合計量が10～250重量部となり、かつ、（A）／（B）の重量比が1／9～9／1となるように配合してなる液晶ポリマー組成物を提供する：

（A）平均粒子径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であるタルク

（B）平均粒子径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であるタルク。

## 【発明の効果】

## 【0011】

50

本発明の液晶ポリマー組成物は、成形時の流動性に優れ、高温下においても反りが発生し難い性質を有するため、リフローなど高温下で加工される成形材料として好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の液晶ポリマー組成物に用いる液晶ポリマーは当業者にサーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれる異方性溶融相を形成する液晶ポリエステル樹脂または液晶ポリエステルアミド樹脂である。

【0013】

液晶ポリマーの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。

【0014】

本発明に用いる液晶ポリマーは、二種以上の液晶ポリエステル樹脂および/または液晶ポリエステルアミド樹脂をブレンドしたものであってもよい。

【0015】

本発明に用いる液晶ポリマーは、分子鎖中に脂肪族基を有する半芳香族液晶ポリマー、または分子鎖が全て芳香族基より構成される全芳香族液晶ポリマーの何れを用いてもよい。これらの液晶ポリマーの中では、難燃性や機械的物性が良好であることから全芳香族液晶ポリマー、特に全芳香族液晶ポリエステル樹脂を用いるのが好ましい。

【0016】

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。

【0017】

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、例えばパラ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。

【0018】

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。

【0019】

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、例えばヒドロキノン、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-テル等の芳香族ジオール、これらのアルキル、アル

10

20

30

40

50

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。これらの中ではヒドロキノンおよび4,4'-ジヒドロキシビフェニルが重合時の反応性、得られる液晶ポリマーの特性などの点から好ましい。

【0020】

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形成性誘導体が挙げられる。

【0021】

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。

【0022】

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形成性誘導体が挙げられる。

【0023】

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。

【0024】

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マーを、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。

【0025】

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。

【0026】

上記の繰返し単位を組み合わせたポリマーは、モノマーの構成や組成比、ポリマー中での各繰返し単位のシーケンス分布によっては、異方性溶融相を形成するものとしなくても存在するが、本発明に用い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。

【0027】

本発明の液晶ポリマー組成物に使用される液晶ポリマーとしては、下記式(I)~(IV)の繰返し単位から構成される全芳香族液晶ポリエステル樹脂が好適に使用される。

10

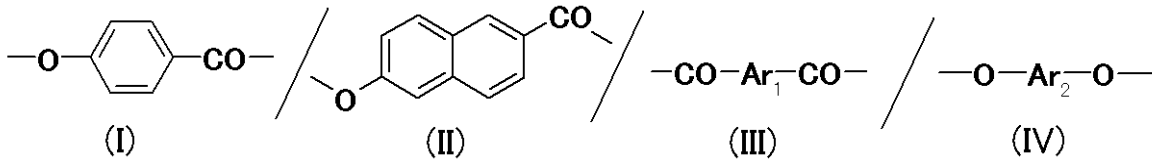
20

30

40

50

## 【化1】



[ 式中、 $Ar_1$  および  $Ar_2$  はそれぞれ 2 価の芳香族基を表す。 ]

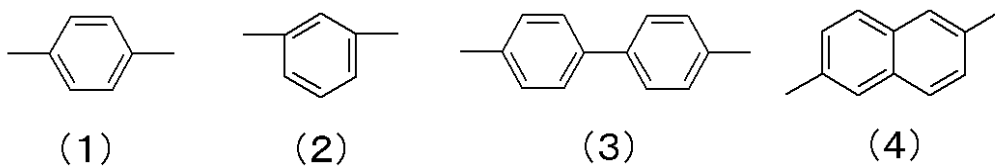
ここで、「芳香族基」は、6 員の単環または環数 2 の縮合環である芳香族基を示す。

## 【0028】

10

$Ar_1$  および  $Ar_2$  は、下記の芳香族基 (1) ~ (4) から選択される 1 種以上のものであるのがより好ましく、 $Ar_1$  が式 (1) および / または (4) で表される芳香族基であり、 $Ar_2$  が式 (1) および / または (3) で表される芳香族基であるのが特に好ましい。

## 【化2】



20

## 【0029】

本発明に用いる好ましい液晶ポリマーの具体例としては、例えば下記のモノマー構成単位からなるものが挙げられる。

- 1) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - 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) 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 / ハイドロキノン共重合体
- 7) 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / ハイドロキノン共重合体
- 8) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - 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) 2 - ヒドロキシ - 6 - 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
- 10) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / ハイドロキノン共重合体
- 11) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / ハイドロキノン / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体
- 12) 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
- 13) 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
- 14) 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
- 15) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - 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
- 16) 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

30

40

50

ドロキノン / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体

17) 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

18) 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / 4 - アミノフェノール共重合体

19) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / 4 - アミノフェノール共重合体

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 / 4 - アミノフェノール共重合体

21) 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

22) 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

23) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸 / テレフタル酸 / エチレングリコール共重合体

24) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / 2 - ヒドロキシ - 6 - 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

25) 4 - ヒドロキシ安息香酸 / テレフタル酸 / 2, 6 - ナフトレンジカルボン酸 / 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル共重合体。

#### 【0030】

以下、本発明に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、前記の単量体を、該単量体間の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に供することにより、本発明に用いる液晶ポリマーを得ることができる。

#### 【0031】

溶融アシドリシス法とは、本発明で用いる液晶ポリマーを製造するのに好ましい方法である。この方法は、最初に単量体を加熱して反応物質の溶融液を形成し、次いで縮重合反応を続けて溶融ポリマーを得るものである。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。

#### 【0032】

スラリー重合法とは、熱交換流体の存在下で単量体を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。

#### 【0033】

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単量体成分は、常温において、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。

#### 【0034】

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。

#### 【0035】

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、重合反応は、温度 150 ~ 400、好ましくは 250 ~ 370 で、常圧および／または減圧下で行うのがよく、必要に応じて触媒を用いてもよい。

#### 【0036】

触媒の具体例としては、ジアルキルスズオキシド（例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；二酸化チタンなどの金属酸化物；三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物；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（例えば酢酸カリウム）；無機酸塩類（例えば硫酸カリウム）；ルイス酸（例えば三フッ化硼素）；ハロ

10

20

30

40

50

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。

【0037】

触媒を使用する場合、該触媒の量は、単量体全量に対し、好ましくは1～1000ppm、より好ましくは2～100ppmである。

【0038】

重縮合反応により得られた液晶ポリマーは、通常、熔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。

【0039】

ペレット状、フレーク状、または粉末状の液晶ポリマーは、分子量を高め耐熱性を向上させる目的などで、減圧下、真空下、または不活性ガス雰囲気下において、実質的に固相状態において熱処理を行ってもよい。

【0040】

固相状態で行う熱処理の温度は、液晶ポリマーが熔融しない限り特に限定されないが、好ましくは260～350、より好ましくは280～320である。

【0041】

また、本発明に用いる液晶ポリマーの、ASTM D648に準拠して測定される荷重撓み温度は、好ましくは200～310、より好ましくは210～300、さらに好ましくは220～290である。

【0042】

なお、荷重撓み温度は以下に記載する方法により測定されるものである。

#### 荷重撓み温度測定方法

射出成形機（例えば日精樹脂工業（株）製UH1000-110）を用いて長さ127mm、幅12.7mm、厚さ3.2mmの短冊状試験片を成形し、これを用いてASTM D648に準拠し、荷重1.82MPa、昇温速度2 /分で所定の撓み量（0.254mm）に達する温度を測定する。

【0043】

本発明の液晶ポリマー組成物は、上記のようにして得られる液晶ポリマー100重量部に対して、以下のタルク（A）およびタルク（B）を、（A）および（B）の合計量が10～250重量部となり、かつ、（A）/（B）の重量比が1/9～9/1となるように配合することによって得られる：

（A）平均粒子径が5～100μmであるタルク

（B）平均粒子径が0.1～5μmであるタルク。

【0044】

本発明において、タルクの「平均粒子径」とは、レーザー回折法により測定されるメジアン径である。

【0045】

タルク（A）の平均粒子径は、好ましくは10～50μmであり、より好ましくは15～30μmである。

【0046】

タルク（B）の平均粒子径は、好ましくは0.3～4μmであり、より好ましくは0.5～3μmである。

【0047】

液晶ポリマー100重量部に対する、タルク（A）とタルク（B）の合計量は、10～250重量部であればよく、15～100重量部であるのが好ましく、30～70重量部であるのがより好ましい。液晶ポリマー100重量部に対するタルク（A）およびタルク（B）の合計量が10重量部を下回ると、成形品における反り抑制効果が不十分となる傾向があり、該合計量が液晶ポリマー100重量部に対し250重量部を上回ると液晶ポリマー組成物の流動性が低下する傾向があるため好ましくない。

【0048】

10

20

30

40

50



タルク(A)とタルク(B)の重量比((A)/(B))は、1/9~9/1であればよく、好ましくは2/8~8/2、より好ましくは3/7~7/3である。タルク(A)とタルク(B)の重量比が1/9を下回るかもしくは9/1を上回る場合、成形品における反り改善効果が不十分となる傾向がある。

【0049】

また、本発明の液晶ポリマー組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、上述した2種類のタルク(A)および(B)以外に、更なる無機充填材を配合してもよい。

【0050】

本発明の液晶ポリマー組成物に配合し得る更なる無機充填材は、繊維状、板状または粒状(粉末状)のものであってよく、たとえばガラス繊維、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、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、硫酸バリウム、および酸化チタンが挙げられる。これらの中では、ガラス繊維が物性とコストのバランスが優れている点で好ましい。これら充填材は、2種以上を併用してもよい。

10

【0051】

本発明の液晶ポリマー組成物における更なる無機充填材の合計量は、液晶ポリマー100重量部に対して、好ましくは10~100重量部、より好ましくは15~50重量部である。

【0052】

本発明の液晶ポリマー組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、他の添加剤、例えば、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(ここで高級脂肪酸とは炭素原子数10~25のものをいう)、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；界面活性剤などを配合してもよい。これら添加剤は1種のみを配合してもよく、2種以上を組み合わせて配合してもよい。

20

【0053】

本発明の液晶ポリマー組成物における他の添加剤の合計量は、液晶ポリマー100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.5~5重量部である。他の添加剤の合計量が液晶ポリマー100重量部に対して10重量部を超える場合には、液晶ポリマー組成物の成形加工性が低下する傾向や、熱安定性が悪くなる傾向がある。

30

【0054】

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添加剤については、液晶ポリマー組成物を成形するに際して、予め、液晶ポリマー組成物のペレットの表面に付着せしめてもよい。

【0055】

また、本発明の液晶ポリマー組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、さらに、他の樹脂成分を配合してもよい。他の樹脂成分としては、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、およびその変性物、ならびにポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミドなどの熱可塑性樹脂や、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が挙げられる。他の樹脂成分は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせて配合することができる。他の樹脂成分の配合量は特に限定的ではなく、液晶ポリマー組成物の用途や目的に応じて適宜定めればよい。一つの典型的な例において、他の樹脂成分の合計量は、液晶ポリマー100重量部に対して0.1~100重量部、特に0.1~80重量部である。

40

【0056】

本発明の液晶ポリマー組成物は、上述したタルク(A)およびタルク(B)を、所望により更なる無機充填材、他の添加剤、他の樹脂成分などと共に、液晶ポリマー中に添加し、パンバリーミキサー、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から結晶融解温度+20 までの温度範囲で溶融混練して得ることが

50

できる。

【0057】

本発明の液晶ポリマー組成物は、極めて少ない反り量を示すものである。一つの好ましい態様において、本発明の液晶ポリマー組成物は、以下に記載する反り量測定方法によって測定される、長さ55.0mm×幅9.0mm×厚さ0.5mmのコネクタ形状試験片の初期反り量が0.1mm以下、特に好ましくは0.08mm以下であり、かつ、該試験片に対して250以上で20～30秒間リフロ-処理を行った場合の、該処理前後における反り量の変化量が0.01mm以下であることを特徴とするものである。かかるリフロ-処理におけるピーク温度は、好ましくは260～265である。

10

反り量の定義および測定方法

本明細書において、「反り量」とは、射出成形機（例えば日精樹脂株式会社製UH-1000-110）を用いて、長さ55.0mm×幅9.0mm×厚さ0.5mmのコネクタ形状試験片を成形し、3次元測定器（例えば株式会社ミットヨ製QH V 250）を用いて、測定器ステージ面から該試験片上面までの距離を測定し、該距離から試験片の厚み0.5mmを差し引いた値をいうものとする。また、該試験片を23、相対湿度50%の条件で24時間静置した後に測定した反り量の値を「初期反り量」とする。次いで、リフロ-装置（例えば千住金属工業社製SAI-2604等のIRリフロ-装置）を用い、該試験片に対して所望の条件でリフロ-処理を行い、該リフロ-処理前後における反り量の変化量（処理前後の反り量の差（絶対値））を求めることにより、高温による反りの発生程度を評価することができる。

20

【0058】

本発明の液晶ポリマー組成物は、通常、射出成形機、押出機などを用いる公知の成形方法によって、成形品、フィルム、シート、および不織布などに加工される。

【0059】

本発明の液晶ポリマー組成物は、成形時の流動性に優れ、高温条件下においても反りが発生し難いものである為、リフロ-など高温下で加工される、スイッチ、リレー、コネクタ、チップ、光ピックアップ、インパータランス、コイルボビン、アンテナ、基板などの成形材料として好適に用いることができる。

【0060】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【実施例】

【0061】

まず、実施例および比較例において使用する液晶ポリマーの合成例を記す。

【0062】

以下、合成例における略号は以下の化合物を表す。

〔液晶ポリマー合成に用いた単量体〕

POB：パラヒドロキシ安息香酸  
 BON6：6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸  
 HQ：ハイドロキノン  
 BP：4,4'-ジヒドロキシビフェニル  
 TPA：テレフタル酸  
 NDA：2,6-ナフタレンジカルボン酸

40

【0063】

[合成例1(LCP-1)]

トルクメーター付き攪拌装置および留出管を備えた反応容器に、POB：386.0g（43モル%）、BON6：183.5g（15モル%）、HQ：150.3g（21モル%）およびTPA：226.7g（21モル%）を仕込み、さらに全モノマーの水酸基

50

量（モル）に対して1.025倍モルの無水酢酸を仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。

窒素ガス雰囲気下に室温～145℃まで1時間で昇温し、145℃にて30分間保持した。次いで、副生する酢酸を留去させつつ350℃まで7時間かけて昇温した後、80分かけて10mmHgにまで減圧した。所定のトルクを示した時点で重合反応を終了し、反応容器から内容物を取り出し、粉碎機により液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の留出酢酸量は、ほぼ理論値どおりであった。

【0064】

[合成例2（LCP-2）]

トルクメーター付き攪拌装置および留出管を備えた反応容器に、POB：314.2g（35モル%）、BON6：61.2g（5モル%）、BP：169.4g（14モル%）、HQ：114.5g（16モル%）およびTPA：323.9g（30モル%）を仕込み、さらに全モノマーの水酸基量（モル）に対して1.03倍モルの無水酢酸を仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。

窒素ガス雰囲気下に室温～145℃まで1時間かけて昇温し、145℃で30分保持した。次いで、副生する酢酸を留出させつつ350℃まで7時間かけて昇温した後、80分かけて5mmHgにまで減圧した。所定のトルクを示した時点で重合反応を終了し、反応容器から内容物を取り出し、粉碎機により液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の留出酢酸量は、ほぼ理論値どおりであった。

【0065】

[合成例3（LCP-3）]

トルクメーター付き攪拌装置および留出管を備えた反応容器に、POB：628.4g（70モル%）、BON6：24.5g（2モル%）、HQ：100.2g（14モル%）およびNDA196.7g（14モル%）を仕込み、さらに全モノマーの水酸基量（モル）に対して1.03倍モルの無水酢酸を仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。

窒素ガス雰囲気下に室温～145℃まで1時間かけて昇温し、145℃で30分保持した。次いで、副生する酢酸を留出させつつ345℃まで7時間かけて昇温した後、80分かけて10mmHgにまで減圧した。所定のトルクを示した時点で重合反応を終了し、反応容器から内容物を取り出し、粉碎機により液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の留出酢酸量は、ほぼ理論値どおりであった。

【0066】

実施例および比較例において用いたタルク（A）、タルク（B）および繊維状無機充填材を以下に示す。

タルク（A）

富士タルク株式会社製、NK-64（平均粒子径19.0μm、含水量0.50重量%）

タルク（B）

日本タルク株式会社製、D-800（平均粒子径0.8μm、含水量0.60重量%）

繊維状無機充填材

ガラス繊維：CPI社製、ECS3010A（平均繊維長10.5μm）

【0067】

[実施例1～4、比較例1～2]

液晶ポリマーとしてLCP-1を用い、液晶ポリマー100重量部に対して、表1に記載の量のタルク（A）、タルク（B）および繊維状無機充填材（ガラス繊維）を配合し、二軸押出機（株式会社池貝社製、PCM-30）にて溶融混練したものをペレット化し、液晶ポリマー組成物を調製した。

得られた液晶ポリマー組成物のペレットについて、荷重撓み温度（DTUL）、引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率、Izod強度、流動長および反り量を以下に示す方法にて測定した。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

【 表 1 】

表 1

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2	
LCP (重量部)	100	100	100	100	100	100	
タルク (A) (重量部)	25	50	25	35	15	50	
タルク (B) (重量部)	25	—	25	15	35	—	
ガラス繊維 (重量部)	—	—	25	25	25	25	
DTUL (°C)	220	216	248	247	245	250	
引張強度 (MPa)	105	101	110	110	108	116	
曲げ強度 (MPa)	130	128	160	160	157	167	
曲げ弾性率 (GPa)	10	10	14	14	14	14	
Izod強度 (J/m)	27	28	40	41	42	43	
流動長 (mm)	22.8	20.8	17.6	17.9	18.0	15.0	
反り量 (mm)	初期	0.064	0.103	0.058	0.060	0.055	0.110
	変化量	0.009	0.012	0.007	0.007	0.006	0.014

10

【 0 0 6 9 】

( 1 ) 荷重撓み温度 (DTUL)

射出成形機 (日精樹脂工業 (株) 製 UH - 1000 - 110) を用いて、表 2 に記載の条件で、長さ 127 mm、幅 12.7 mm、厚さ 3.2 mm の短冊状試験片を成形し、これを用いて ASTM D648 に準拠し、荷重 1.82 MPa、昇温速度 2 / 分で所定の撓み量 (0.254 mm) に達する温度を測定した。

20

【 0 0 7 0 】

【 表 2 】

表 2

成形機	日精樹脂工業株式会社製 UH-1000-110
シリンダー温度	350-350-350-310-280 (°C)
金型温度	70 (°C)
射出速度	60 mm/sec
保圧	300 kg/cm <sup>2</sup>
射出時間	7 sec
冷却時間	9 sec
スクリー回転数	150 rpm
スクリー背圧	5 kg/cm <sup>2</sup>

30

【 0 0 7 1 】

( 2 ) 引張強度

射出成形機 (日精樹脂工業 (株) 製 UH - 1000 - 110) を用いて、表 2 に記載の条件で ASTM 4 号 ダンベル試験片を成形し、これを用いて ASTM D638 に準拠して測定した。

40

【 0 0 7 2 】

( 3 ) 曲げ強度および曲げ弾性率

荷重撓み温度の測定に用いた試験片と同じ試験片を用いて、ASTM D790 に準拠して測定した。

【 0 0 7 3 】

( 4 ) Izod 衝撃強度

荷重撓み温度測定に用いた試験片と同じ試験片を用いて、試験片の中央を長さ方向に垂

50

直に切断し、長さ63.5mm、幅12.7mm、厚さ3.2mmの短冊状試験片を得、ASTM D256に準拠して測定した。

【0074】

(5)流動性

縦127mm、横12.7mm、厚さ0.2mmの長方形バーフロー型を用い、射出成形機(日精樹脂工業株式会社製、NEX-15-1E)を用いて表3の成形条件にて射出成形し、バーフロー金型に充填した際の流動長を測定した。

【0075】

【表3】

表3

成形機	日精樹脂工業株式会社製 NEX-15-1E
シリンダー温度	350-340-280 (°C)
金型温度	80 (°C)
射出速度	300mm/sec
保圧	30MPa
射出時間	2sec
冷却時間	5sec
スクリーン回転数	150rpm
スクリーン背圧	5MPa

10

20

【0076】

(6)反り量

射出成形機(日精樹脂株式会社製、UH-1000-110)を用いて、表4の成形条件にて射出成形し、長さ55.0mm×幅9.0mm×厚さ0.5mmのコネクタ形状試験片を成形した。この試験片を23℃、相対湿度50%の条件で24時間静置した後、3次元測定器(株式会社ミットヨ製、QH-V250)を用いて、測定器ステージ面から試験片上面までの距離を測定し、該距離から試験片の厚み0.5mmを差し引いた値を初期反り量とした。次にIRリフロー装置(千住金属工業社製、SAI-2604)を用い、該試験片に対して下記の条件でリフロー処理を行った後、上記と同様に反り量を測定し、リフロー処理前後の反り量の変化量(即ち、リフロー処理前後の反り量の差(絶対値))を求めた。

30

<リフロー処理条件>

予備加熱:190℃、30~50秒、本加熱:250℃以上、20~30秒、ピーク温度:260~265℃

【0077】

【表4】

表4

成形機	日精樹脂工業株式会社製 UH-1000-110
シリンダー温度	350-350-350-310-280 (°C)
金型温度	70 (°C)
射出速度	250mm/sec
保圧	300kg/cm <sup>2</sup>
射出時間	2.5sec
冷却時間	8sec
スクリーン回転数	150rpm
スクリーン背圧	25kg/cm <sup>2</sup>

40

【0078】

50

[ 実施例 5 ~ 7、比較例 3 ~ 4 ]

液晶ポリマーとして LCP - 2 を用い、液晶ポリマー 100 重量部に対して、表 5 に記載の量のタルク (A)、タルク (B) および繊維状無機充填材 (ガラス繊維) を配合し、二軸押出機 (株式会社池貝社製、PCM - 30) にて溶融混練したものをペレット化し、液晶ポリマー組成物を調製した。

得られた液晶ポリマー組成物のペレットについて、射出成形機 (日精樹脂工業 (株) 製 UH - 1000 - 110) を用いて、表 6 に記載の条件にて射出成形し、実施例 1 と同様にして、荷重撓み温度 (DTUL)、引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率、および Izod 強度を測定した。射出成形機 (日精樹脂工業株式会社製、NEX - 15 - 1E) を用いて表 3 の成形条件にて射出成形し、実施例 1 と同様にして、流動長を測定した。射出成形機 (日精樹脂工業株式会社製、UH - 1000 - 110) を用いて、表 7 の成形条件にて射出成形し、実施例 1 と同様にして、反り量を測定した。結果を表 5 に示す。

【 0079 】

【 表 5 】

表 5

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 3	比較例 4	
LCP (重量部)	100	100	100	100	100	
タルク (A) (重量部)	25	10	40	50	48	
タルク (B) (重量部)	25	10	40	—	2	
ガラス繊維 (重量部)	25	25	25	25	25	
DTUL (°C)	256	253	245	258	255	
引張強度 (MPa)	103	115	99	106	106	
曲げ強度 (MPa)	128	120	110	127	130	
曲げ弾性率 (GPa)	9	8	8	9	9	
Izod 強度 (J/m)	55	104	42	50	51	
流動長 (mm)	18.5	23.0	15.0	17.0	17.2	
反り量 (mm)	初期	0.062	0.082	0.054	0.105	0.103
	変化量	0.008	0.007	0.005	0.013	0.012

【 0080 】

【 表 6 】

表 6

成形機	日精樹脂工業株式会社製 UH-1000-110
シリンダー温度	350-350-350-325-315 (°C)
金型温度	70 (°C)
射出速度	60 mm/sec
保圧	300 kg/cm <sup>2</sup>
射出時間	7 sec
冷却時間	9 sec
スクリーン回転数	150 rpm
スクリーン背圧	5 kg/cm <sup>2</sup>

【 0081 】

【表 7】

表 7

成形機	日精樹脂工業株式会社製 UH-1000-110
シリンダー温度	350-350-350-325-315 (°C)
金型温度	70 (°C)
射出速度	250mm/sec
保圧	300kg/cm <sup>2</sup>
射出時間	2.5sec
冷却時間	8sec
スクリー回転数	150rpm
スクリー背圧	25kg/cm <sup>2</sup>

10

## 【0082】

[ 実施例 8 ~ 10、比較例 5 ~ 6 ]

液晶ポリマーとして LCP-3 を用い、液晶ポリマー 100 重量部に対して、表 8 に記載の量のタルク (A)、タルク (B) および繊維状無機充填材 (ガラス繊維) を配合し、二軸押出機 (株式会社池貝社製、PCM-30) にて熔融混練したものをペレット化し、液晶ポリマー組成物を調製した。

得られた液晶ポリマー組成物のペレットについて、射出成形機 (日精樹脂工業 (株) 製 UH-1000-110) を用いて、表 6 に記載の条件にて射出成形し、実施例 1 と同様にして、荷重撓み温度 (DTUL)、引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率、および Izod 強度を測定した。射出成形機 (日精樹脂工業株式会社製、NEX-15-1E) を用いて表 3 の成形条件にて射出成形し、実施例 1 と同様にして、流動長を測定した。射出成形機 (日精樹脂株式会社製、UH-1000-110) を用いて、表 7 の成形条件にて射出成形し、実施例 1 と同様にして、反り量を測定した。結果を表 8 に示す。

20

## 【0083】

【表 8】

表 8

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 5	比較例 6	
LCP (重量部)	100	100	100	100	100	
タルク (A) (重量部)	35	25	15	50	—	
タルク (B) (重量部)	15	25	35	—	50	
ガラス繊維 (重量部)	50	50	50	50	50	
DTUL (°C)	283	281	280	285	280	
引張強度 (MPa)	118	115	112	118	118	
曲げ強度 (MPa)	157	162	159	160	160	
曲げ弾性率 (GPa)	14	14	14	14	14	
Izod 強度 (J/m)	44	42	41	43	43	
流動長 (mm)	13.2	13.8	14.2	12.8	14.0	
反り量 (mm)	初期	0.082	0.072	0.075	0.110	0.111
	変化量	0.007	0.006	0.009	0.013	0.012

30

40

---

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 上野製薬株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CF161 CL062 DA017 DE137 DE147 DE187 DE267 DG047 DJ007 DJ037  
DJ046 DJ057 DK007 DL007 FA017 FA042 FA047 FD012 FD016 FD017  
FD206 GP00 GQ00