(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0089665
(43) 공개일자 2020년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/40 (2006.01) *C08G 63/64* (2006.01)
C08G 63/685 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/40 (2013.01)
C08G 63/64 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7013760
(22) 출원일자(국제) 2018년11월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년05월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/042981
(87) 국제공개번호 WO 2019/103036
국제공개일자 2019년05월31일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-227144 2017년11월27일 일본(JP)

(71) 출원인
스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2쵸메 27-1
(72) 발명자
하라 도모유키
일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2쵸메 27-1 스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **액정 폴리에스테르 수지 조성물 및 성형체**

(57) 요 약

액정 폴리에스테르 수지 100 질량부와, 유리 성분 5 질량부 이상 100 질량부 이하를 포함하고, 이 유리 성분은, 길이가 50 ㎛ 초과의 유리 섬유와, 길이가 4 ㎛ 이상 50 ㎛ 이하의 유리제의 미분을 포함하고, 이 유리 섬유의 수평균 섬유 길이가 200 ㎛ 이상 400 ㎛ 이하이며, 이 미분의 함유 비율이, 이 유리 성분의 총수에 대해 20 % 이상 95 % 이하인 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

(52) CPC특허분류
C08G 63/685 (2013.01)
C08K 7/14 (2013.01)
C08L 67/00 (2013.01)
C08K 2201/004 (2013.01)
C08L 2205/025 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

액정 폴리에스테르 수지 100 질량부와,

유리 성분 5 질량부 이상 100 질량부 이하를 포함하고,

상기 유리 성분은, 길이가 50 ㎛ 초과의 유리 섬유와, 길이가 4 ㎛ 이상 50 ㎛ 이하의 유리제의 미분을 포함하고,

상기 유리 섬유의 수평균 섬유 길이가 200 ㎛ 이상 400 ㎛ 이하이며,

상기 미분의 함유 비율이, 상기 유리 성분의 총수에 대해 20 % 이상 95 % 이하인 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 미분은, 길이가 4 ㎛ 이상 40 ㎛ 이하의 제 1 미분과, 40 ㎛ 초과 50 ㎛ 이하의 제 2 미분으로 구성되어 있고,

상기 제 1 미분의 함유 비율이, 상기 유리 성분의 총수에 대해 40 % 이상 90 % 미만인 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 미분의 함유 비율이, 상기 유리 성분의 총수에 대해 70 % 이상 90 % 이하인 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액정 폴리에스테르 수지가, 하기 식 (1) ~ (3) 으로 나타내는 반복 단위를 함유하는 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

(1) -O-Ar^1-CO-

(2) -CO-Ar^2-CO-

(3) -X-Ar^3-Y-

[Ar^1 은 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 비페닐릴렌기를 나타낸다.

Ar^2 및 Ar^3 은, 서로 독립적으로 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐릴렌기 또는 하기 식 (4) 로 나타내는 기를 나타낸다.

X 및 Y 는, 서로 독립적으로 산소 원자 또는 이미노기 (-NH-) 를 나타낸다.

Ar^1, Ar^2 또는 Ar^3 으로 나타내는 상기 기 중의 적어도 1 개의 수소 원자는, 각각 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기로 치환되어 있어도 된다.]

(4) -Ar^4-Z-Ar^5-

[Ar^4 및 Ar^5 는, 서로 독립적으로 페닐렌기 또는 나프틸렌기를 나타낸다. Z 는, 산소 원자, 황 원자, 카르보

닐기, 술포닐기 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬리덴기를 나타낸다.

Ar^4 또는 Ar^5 로 나타내는 상기 기 중의 적어도 1 개의 수소 원자는, 각각 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기로 치환되어 있어도 된다.]

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 Ar^1 은 1,4-페닐렌기이며, 상기 Ar^2 는 1,4-페닐렌기 및 1,3-페닐렌기이며, 상기 Ar^3 은 비페닐릴렌기이며, 상기 X 및 상기 Y 는 각각 산소 원자인 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위와 상기 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위의 몰비율 (3)/(1) 이 0.2 이상 1.0 이하이며,

상기 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위와 상기 식 (2) 로 나타내는 반복 단위의 몰비율 (2)/(3) 이 0.9 이상 1.1 이하인 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 7

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (2) 로 나타내는 반복 단위의 몰비율 y/x 가 0 을 초과하고 1 이하인 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

[x 는, 상기 Ar^2 가 1,4-페닐렌기인 반복 단위의 몰 함유량을 나타낸다.

y 는, 상기 Ar^2 가 1,3-페닐렌기인 반복 단위의 몰 함유량을 나타낸다.]

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 액정 폴리에스테르 수지는, 제 1 액정 폴리에스테르 수지와, 제 2 액정 폴리에스테르 수지를 포함하고, α/β 가 0.1 이상 0.6 이하인 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

[α 는, 상기 제 1 액정 폴리에스테르 수지의 몰비율 y/x 를 나타낸다.

β 는, 상기 제 2 액정 폴리에스테르 수지의 몰비율 y'/x' 를 나타낸다.]

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 폴리에스테르 수지 조성물로 형성되는 성형체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 액정 폴리에스테르 수지 조성물 및 성형체에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2017년 11월 27일에, 일본에 출원된 일본 특허출원 2017-227144호에 근거해 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배 경 기 술

[0003] 액정 폴리에스테르 수지는, 용융 유동성이 매우 우수하고, 구조에 따라서는 300 ℃ 이상의 내열 변형성을 갖는다. 액정 폴리에스테르 수지는, 이와 같은 특성을 살려, 전자 부품을 비롯해, OA, AV 부품, 내열 식기 등의 용도로 성형체에 이용되고 있다.

[0004] 전자 부품 분야는, 소형화·정밀화가 진행되고 있고, 액정 폴리에스테르 수지를 사용하여 얻어지는 성형체의 두께도 매우 얇아지고 있다. 성형체의 두께가 얇아짐으로써, 성형체의 강도의 저하나 액정 폴리에스테르 수지의 이방성의 제어 등이 문제가 되어 오고 있다. 이들 문제를 해결하기 위해, 액정 폴리에스테르 수지에 섬유상 충전재를 배합한 액정 폴리에스테르 수지 조성물이 사용되고 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 ~ 3).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평6-240115호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2009-191088호

(특허문헌 0003) 국제 공개 제2012/090410호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그런데, 폐재를 적게 한다는 환경 보호의 관점이나 비용 삭감의 관점에서, 사출 성형 시에 발생하는 러너나 스프루 등의 성형체를 분쇄하고, 분쇄한 성형체를 원료로서 성형체의 제조에 재이용하거나, 분쇄한 성형체의 일부를 성형체의 제조에 사용하고 있지 않은 원료에 혼합해 원료로서 성형체의 제조에 재이용하거나 하는 리사이클 방법이 검토되기 시작하고 있다.

[0007] 이하, 본 명세서에서는, 성형체를 분쇄하여 성형체의 제조에 사용하는 원료로서 재생시키는 것을 「리그라인드」라고 부르고, 얻어진 분쇄물을 「리그라인드재」라고 칭한다. 이것에 대해, 성형체의 제조에 사용하고 있지 않은 원료를 「버진재」라고 칭한다.

[0008] 리그라인드재는, 일반적으로 버진재와 비교해 물성이 저하하는 것이 알려져 있다. 리그라인드재는 버진재보다 열이력이 많다. 그 때문에, 열에 의한 수지의 열화가 리그라인드재를 사용한 성형체의 기계적 강도를 저하시킨다고 생각되고 있다. 또, 리그라인드재는 분쇄에 의해 제조된다. 그 때문에, 충전재의 물리적 파괴가 리그라인드재를 사용한 성형체의 기계적 강도를 저하시킨다고 생각되고 있다.

[0009] 그래서, 리그라인드재를 유효하게 이용하기 위해, 리그라인드재를 사용한 성형체의 기계적 강도가 버진재를 사용한 성형체의 기계적 강도에 대해 저하하기 어렵고, 성형체에 사용 가능한 범위에서 유지할 수 있는 액정 폴리에스테르 수지 조성물 (버진재) 이 요구되고 있다.

[0010] 특허문헌 1 ~ 3 에 기재된 수지 조성물은, 리그라인드 시에 있어서의 기계적 강도의 유지율이 반드시 높지 않다.

[0011] 또한, 본 명세서에 있어서 「기계적 강도」란 인장 강도 및 Izod 충격 강도이다. 또, 「기계적 강도의 유지율」이란, 버진재를 사용한 성형체의 기계적 강도의 물성값에 대한 리그라인드재를 사용한 성형체의 기계적 강도의 물성값을 산출한 값이다.

[0012] 본 발명은 이와 같은 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 리그라인드 시에 있어서의 기계적 강도의 유지율이 높은 액정 폴리에스테르 수지 조성물 및 성형체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 일 양태는, 액정 폴리에스테르 수지 100 질량부와, 유리 성분 5 질량부 이상 100 질량부 이하를 포함하고, 상기 유리 성분은, 길이가 50 ㎛ 초과의 유리 섬유와, 길이가 4 ㎛ 이상 50 ㎛ 이하의 유리제의 미분을 포함하고, 유리 섬유의 수평균 섬유 길이가 200 ㎛ 이상 400 ㎛ 이하이며, 상기 미분의 함유 비율이, 상기 유리 성분의 총수에 대해 20 % 이상 95 % 이하인 액정 폴리에스테르 수지 조성물을 제공한다.

[0014] 본 발명의 일 양태에 있어서는, 상기 미분은, 길이가 4 ㎛ 이상 40 ㎛ 이하의 유리제의 제 1 미분과, 40 ㎛ 초과 50 ㎛ 이하의 제 2 미분으로 이루어지고, 제 1 미분을, 유리 성분의 총수에 대해 40 % 이상 90 % 이하 포

함하는 구성으로 해도 된다.

[0015] 본 발명의 일 양태에 있어서는, 상기 미분의 함유 비율이, 상기 유리 성분의 총수에 대해 70 % 이상 90 % 이하인 구성으로 해도 된다.

[0016] 본 발명의 일 양태에 있어서는, 상기 미분의 직경이 9 ㎛ 이상 12 ㎛ 이하이며, 상기 미분의 어스펙트비가 0.3 이상 5.6 이하인 구성으로 해도 된다.

[0017] 본 발명의 일 양태에 있어서는, 상기 액정 폴리에스테르 수지가, 하기 식 (1) ~ (3) 으로 나타내는 반복 단위를 함유하는 구성으로 해도 된다.

[0018] (1) $-O-Ar^1-CO-$

[0019] (2) $-CO-Ar^2-CO-$

[0020] (3) $-X-Ar^3-Y-$

[0021] [Ar^1 은 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 비페닐릴렌기를 나타낸다.

[0022] Ar^2 및 Ar^3 은, 서로 독립적으로 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐릴렌기 또는 하기 식 (4) 로 나타내는 기를 나타낸다.

[0023] X 및 Y 는, 서로 독립적으로 산소 원자 또는 이미노기 (-NH-) 를 나타낸다.

[0024] Ar^1, Ar^2 또는 Ar^3 으로 나타내는 기 중의 1 개 이상의 수소 원자는, 서로 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기로 치환되어 있어도 된다.]

[0025] (4) $-Ar^4-Z-Ar^5-$

[0026] [Ar^4 및 Ar^5 는, 서로 독립적으로 페닐렌기 또는 나프틸렌기를 나타낸다. Z 는, 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기, 술포닐기 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬리덴기를 나타낸다.

[0027] Ar^4 또는 Ar^5 로 나타내는 기 중의 1 개 이상의 수소 원자는, 서로 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기로 치환되어 있어도 된다.]

[0028] 본 발명의 일 양태에 있어서는, Ar^1 은 1,4-페닐렌기이며, Ar^2 는 1,4-페닐렌기 및 1,3-페닐렌기이며, Ar^3 은 비페닐릴렌기이며, X 및 Y 는 각각 산소 원자인 구성으로 해도 된다.

[0029] 본 발명의 일 양태에 있어서는, 식 (1) 로 나타내는 반복 단위와 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위의 몰비율 (3)/(1) 이 0.2 이상 1.0 이하이며, 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위와 식 (2) 로 나타내는 반복 단위의 몰비율 (2)/(3) 이 0.9 이상 1.1 이하인 구성으로 해도 된다.

[0030] 본 발명의 일 양태에 있어서는, 식 (2) 로 나타내는 반복 단위의 몰비율 y/x 가 0 을 초과하고 1 이하인 구성으로 해도 된다.

[0031] [x 는, Ar^2 가 1,4-페닐렌기인 반복 단위의 몰 함유량을 나타낸다. y 는, Ar^2 가 1,3-페닐렌기인 반복 단위의 몰 함유량을 나타낸다.]

[0032] 본 발명의 일 양태에 있어서는, 상기 액정 폴리에스테르 수지는, 제 1 액정 폴리에스테르 수지와, 제 2 액정 폴리에스테르 수지를 포함하고, α/β 가 0.1 이상 0.6 이하인 구성으로 해도 된다.

[0033] [α 는, 제 1 액정 폴리에스테르 수지의 몰비율 y/x 를 나타낸다. β 는, 제 2 액정 폴리에스테르 수지의 몰비율 y/x 를 나타낸다.]

[0034] 본 발명의 일 양태는, 상기 액정 폴리에스테르 수지 조성물을 형성 재료로 하는 성형체를 제공한다.

[0035] 즉, 본 발명은 이하의 양태를 포함한다.

[0036] [1] 액정 폴리에스테르 수지 100 질량부와,

[0037] 유리 성분 5 질량부 이상 100 질량부 이하를 포함하고,

[0038] 상기 유리 성분은, 길이가 50 ㎛ 초과의 유리 섬유와, 길이가 4 ㎛ 이상 50 ㎛ 이하의 유리제의 미분을 포함하고,

[0039] 상기 유리 섬유의 수평균 섬유 길이가 200 ㎛ 이상 400 ㎛ 이하이며,

[0040] 상기 미분의 함유 비율이, 상기 유리 성분의 총수에 대해 20 % 이상 95 % 이하인 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

[0041] [2] 상기 미분은, 길이가 4 ㎛ 이상 40 ㎛ 이하의 유리제의 제 1 미분과, 40 ㎛ 초과 50 ㎛ 이하의 제 2 미분으로 구성되어 있고,

[0042] 상기 제 1 미분의 함유 비율이, 상기 유리 성분의 총수에 대해 40 % 이상 90 % 미만인 [1] 에 기재된 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

[0043] [3] 상기 미분의 함유 비율이, 상기 유리 성분의 총수에 대해 70 % 이상 90 % 이하인 [1] 또는 [2] 에 기재된 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

[0044] [4] 상기 액정 폴리에스테르 수지가, 하기 식 (1) ~ (3) 으로 나타내는 반복 단위를 함유하는 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

[0045] (1) -O-Ar^1-CO-

[0046] (2) -CO-Ar^2-CO-

[0047] (3) -X-Ar^3-Y-

[0048] [Ar^1 은 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 비페닐릴렌기를 나타낸다.

[0049] Ar^2 및 Ar^3 은, 서로 독립적으로 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐릴렌기 또는 하기 식 (4) 로 나타내는 기를 나타낸다.

[0050] X 및 Y 는, 서로 독립적으로 산소 원자 또는 이미노기 (-NH-) 를 나타낸다.

[0051] Ar^1, Ar^2 또는 Ar^3 으로 나타내는 상기 기 중의 적어도 1 개의 수소 원자는, 각각 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기로 치환되어 있어도 된다.]

[0052] (4) -Ar^4-Z-Ar^5-

[0053] [Ar^4 및 Ar^5 는, 서로 독립적으로 페닐렌기 또는 나프틸렌기를 나타낸다. Z 는, 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기, 술포닐기 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬리덴기를 나타낸다.

[0054] Ar^4 또는 Ar^5 로 나타내는 상기 기 중의 적어도 1 개의 수소 원자는, 각각 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기로 치환되어 있어도 된다.]

[0055] [5] 상기 Ar^1 은 1,4-페닐렌기이며, 상기 Ar^2 는 1,4-페닐렌기 및 1,3-페닐렌기이며, 상기 Ar^3 은 비페닐릴렌기이며, 상기 X 및 상기 Y 는 각각 산소 원자인 [4] 에 기재된 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

[0056] [6] 상기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위와 상기 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위의 몰비율 (3)/(1) 이 0.2 이상 1.0 이하이며,

[0057] 상기 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위와 상기 식 (2) 로 나타내는 반복 단위의 몰비율 (2)/(3) 이 0.9 이상 1.1 이하인 [4] 또는 [5] 에 기재된 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

[0058] [7] 상기 식 (2) 로 나타내는 반복 단위의 몰비율 y/x 가 0 을 초과하고 1 이하인 [4] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

[0059] [x 는, 상기 Ar^2 가 1,4-페닐렌기인 반복 단위의 몰 함유량을 나타낸다.

[0060] y 는, 상기 Ar^2 가 1,3-페닐렌기인 반복 단위의 몰 함유량을 나타낸다.]

[0061] [8] 상기 액정 폴리에스테르 수지는, 제 1 액정 폴리에스테르 수지와, 제 2 액정 폴리에스테르 수지를 포함하고, α/β 가 0.1 이상 0.6 이하인 [7] 에 기재된 액정 폴리에스테르 수지 조성물.

[0062] [α 는, 상기 제 1 액정 폴리에스테르 수지의 몰비율 y/x 를 나타낸다.

[0063] β 는, 상기 제 2 액정 폴리에스테르 수지의 몰비율 y'/x' 를 나타낸다.]

[0064] [9] [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 액정 폴리에스테르 수지 조성물로 형성되는 성형체.

발명의 효과

[0065] 본 발명의 일 양태에 의하면, 리그라인드 시에 있어서의 기계적 강도의 유지율이 높은 액정 폴리에스테르 수지 조성물 및 성형체가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066] <액정 폴리에스테르 수지 조성물>

[0067] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 액정 폴리에스테르 수지와, 유리 성분을 포함한다.

[0068] [액정 폴리에스테르 수지]

[0069] 본 실시형태에 관련된 액정 폴리에스테르 수지의 전형적인 예로는, 방향족 디올, 방향족 하이드록시아민 및 방향족 디아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물과, 방향족 하이드록시카르복실산과, 방향족 디카르복실산을 축중합 (중축합) 시켜 이루어지는 중합체 ; 복수종의 방향족 하이드록시카르복실산을 중합시켜 이루어지는 중합체 ; 방향족 디올, 방향족 하이드록시아민 및 방향족 디아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물과, 방향족 디카르복실산을 중합시켜 이루어지는 중합체 ; 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르와, 방향족 하이드록시카르복실산을 중합시켜 이루어지는 중합체를 들 수 있다.

[0070] 그 중에서도, 방향족 디올, 방향족 하이드록시아민 및 방향족 디아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물과, 방향족 하이드록시카르복실산과, 방향족 디카르복실산을 축중합 (중축합) 시켜 이루어지는 중합체가 바람직하다.

[0071] 여기서, 방향족 하이드록시카르복실산, 방향족 디카르복실산, 방향족 디올, 방향족 하이드록시아민 및 방향족 디아민은, 서로 독립적으로 그 일부 또는 전부 대신에, 그 중합 가능한 에스테르 형성 유도체여도 된다.

[0072] 방향족 하이드록시카르복실산 및 방향족 디카르복실산과 같은, 카르복시기를 갖는 화합물의 중합 가능한 유도체의 예로는, 에스테르, 산 할로겐화물, 및 산 무수물을 들 수 있다. 상기 서술한 에스테르로는, 카르복시기를 알콕시카르보닐기 또는 아릴옥시카르보닐기로 변환하여 이루어지는 화합물을 들 수 있다. 상기 서술한 산 할로겐화물로는, 카르복시기를 할로포르밀기로 변환하여 이루어지는 화합물을 들 수 있다. 상기 서술한 산 무수물로는, 카르복시기를 아실옥시카르보닐기로 변환하여 이루어지는 화합물을 들 수 있다.

[0073] 방향족 하이드록시아민 및 방향족 디아민과 같은, 아미노기를 갖는 화합물의중합 가능한 유도체의 예로는, 아미노기를 아실화하여 아실아미노기로 변환하여 이루어지는 화합물 (즉, 아미노기의 아실화물) 을 들 수 있다.

[0074] 예시한 중합 가능한 유도체의 예 중에서도, 액정 폴리에스테르 수지의 원료 모노머로는, 방향족 하이드록시카르복실산 및 방향족 디올을 아실화하여 얻어지는 아실화물이 바람직하다.

[0075] 본 실시형태에 관련된 액정 폴리에스테르 수지는, 하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위 (이하, 「반복 단위 (1)」 이라고 하는 경우가 있다.) 를 갖는 것이 바람직하다. 또, 액정 폴리에스테르 수지는, 반복 단위 (1) 과, 하기 식 (2) 로 나타내는 반복 단위 (이하, 「반복 단위 (2)」라고 하는 경우가 있다.) 와, 하기 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위 (이하, 「반복 단위 (3)」이라고 하는 경우가 있다.) 를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0076] (1) $-O-Ar^1-CO-$

[0077] (2) $-CO-Ar^2-CO-$

[0078] (3) $-X-Ar^3-Y-$

[0079] [식 (1) ~ 식 (3) 중, Ar^1 은, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 비페닐릴렌기를 나타낸다.

[0080] Ar^2 및 Ar^3 은, 서로 독립적으로 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐릴렌기 또는 하기 식 (4) 로 나타내는 기를 나타낸다. X 및 Y 는, 서로 독립적으로 산소 원자 또는 이미노기 (-NH-) 를 나타낸다.

[0081] Ar^1, Ar^2 또는 Ar^3 으로 나타내는 상기 기 중의 적어도 1 개의 수소 원자는, 각각 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기로 치환되어 있어도 된다.]

[0082] (4) $-Ar^4-Z-Ar^5-$

[0083] [식 (4) 중, Ar^4 및 Ar^5 는, 서로 독립적으로 페닐렌기 또는 나프틸렌기를 나타낸다. Z 는, 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기, 술포닐기 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬리덴기를 나타낸다.

[0084] Ar^4 또는 Ar^5 로 나타내는 상기 기 중의 적어도 1 개의 수소 원자는, 각각 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기로 치환되어 있어도 된다.]

[0085] 수소 원자와 치환 가능한 상기 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.

[0086] 수소 원자와 치환 가능한 상기 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기의 예로는, 메틸기, 에틸기, 1-프로필기, 이소프로필기, 1-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 1-헥실기, 2-에틸헥실기, 1-옥틸기 및 1-데실기 등을 들 수 있다.

[0087] 수소 원자와 치환 가능한 상기 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기의 예로는, 페닐기, 오르토톨릴기, 메타톨릴기, 파라톨릴기 등과 같은 단고리형 방향족기나, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등과 같은 축고리형 방향족기를 들 수 있다.

[0088] Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4 또는 Ar^5 로 나타내는 상기 기에 있어서, 적어도 1 개의 수소 원자가, 상기 서술한 치환기로 치환되어 있는 경우, 상기 치환기의 수는, Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4 또는 Ar^5 로 나타내는 기마다, 서로 독립적으로 1 개 또는 2 개인 것이 바람직하다. 또, 상기 치환기의 수는, Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4 또는 Ar^5 로 나타내는 기마다, 1 개인 것이 보다 바람직하다.

[0089] 상기 탄소수 1 ~ 10 의 알킬리덴기의 예로는, 메틸렌기, 에틸리덴기, 이소프로필리덴기, 1-부틸리덴기 및 2-에틸헥실리덴기 등을 들 수 있다.

[0090] 반복 단위 (1) 은, 소정의 방향족 하이드록시카르복실산에서 유래하는 반복 단위이다.

[0091] 또한, 본 명세서에 있어서 「유래」란, 원료 모노머가 중합하기 때문에 화학 구조가 변화하고, 그 밖의 구조 변화를 일으키지 않는 것을 의미한다.

[0092] 상기 방향족 하이드록시카르복실산으로는, 예를 들어, 4-하이드록시벤조산, 메타하이드록시벤조산, 2-하이드록시-6-나프토산, 2-하이드록시-3-나프토산, 1-하이드록시-5-나프토산, 4-하이드록시-4'-카르복시디페닐에테르나, 이들 방향족 하이드록시카르복실산의 방향 고리에 있는 수소 원자의 일부가, 알킬기, 아릴기 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 이루어지는 방향족 하이드록시카르복실산을 들 수 있다.

[0093] 상기 방향족 하이드록시카르복실산은, 액정 폴리에스테르 수지의 제조에 있어서, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0094] 반복 단위 (1) 로는, Ar^1 이 1,4-페닐렌기인 단위 (예를 들어, 4-하이드록시벤조산에서 유래하는 반복 단위), 및 Ar^1 이 2,6-나프틸렌기인 단위 (예를 들어, 6-하이드록시-2-나프토산에서 유래하는 반복 단위) 가 바람직하고, 1,4-페닐렌기인 단위가 보다 바람직하다.

[0095] 반복 단위 (2) 는, 소정의 방향족 디카르복실산에서 유래하는 반복 단위이다.

[0096] 상기 방향족 디카르복실산으로는, 예를 들어, 테레프탈산, 이소프탈산, 비페닐-4,4'-디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산, 디페닐티오에테르-4,4'-디카르복실산이나, 이들 방향족 디카르복실산의 방향 고리에 있는 수소 원자의 일부가, 알킬기, 아릴기 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되

는 치환기로 치환되어 이루어지는 방향족 디카르복실산을 들 수 있다.

[0097] 상기 방향족 디카르복실산은, 액정 폴리에스테르 수지의 제조에 있어서, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0098] 반복 단위 (2) 로는, Ar^2 가 1,4-페닐렌기인 단위 (예를 들어, 테레프탈산에서 유래하는 반복 단위), Ar^2 가 1,3-페닐렌기인 단위 (예를 들어, 이소프탈산에서 유래하는 반복 단위), Ar^2 가 2,6-나프틸렌기인 단위 (예를 들어, 2,6-나프탈렌디카르복실산에서 유래하는 반복 단위), 및 Ar^2 가 디페닐에테르-4,4'-디일기인 단위 (예를 들어, 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산에서 유래하는 반복 단위) 가 바람직하고, 1,4-페닐렌기인 단위 및 1,3-페닐렌기인 단위가 보다 바람직하다.

[0099] 반복 단위 (3) 은, 소정의 방향족 디올, 방향족 하이드록시아민 또는 방향족 디아민에서 유래하는 반복 단위이다.

[0100] 방향족 디올, 방향족 하이드록시아민 또는 방향족 디아민으로는, 예를 들어, 4,4'-디하이드록시비페닐, 하이드로퀴논, 레조르신, 4,4'-디하이드록시디페닐케톤, 4,4'-디하이드록시디페닐에테르, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 1,2-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 4,4'-디하이드록시디페닐술폰, 4,4'-디하이드록시디페닐티오에테르, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 4-아미노페놀, 1,4-페닐렌디아민, 4-아미노-4'-하이드록시비페닐, 4,4'-디아미노비페닐을 들 수 있다.

[0101] 상기 방향족 디올, 방향족 하이드록시아민 또는 방향족 디아민은, 액정 폴리에스테르 수지의 제조에 있어서, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0102] 반복 단위 (3) 으로는, Ar^3 이 1,4-페닐렌기인 단위 (예를 들어, 하이드로퀴논, 4-아미노페놀 또는 1,4-페닐렌디아민에서 유래하는 반복 단위), 및 Ar^3 이 4,4'-비페닐릴렌기인 단위 (예를 들어, 4,4'-디하이드록시비페닐, 4-아미노-4'-하이드록시비페닐 또는 4,4'-디아미노비페닐에서 유래하는 반복 단위) 가 바람직하고, 4,4'-비페닐릴렌기인 단위가 보다 바람직하다.

[0103] 반복 단위 (3) 으로는, X 및 Y 가 각각 산소 원자인 단위가 바람직하다.

[0104] 또한, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물로부터 얻어지는 성형체가, 특히 양호한 내열성이나 열안정성이 요구되는 경우에는, 반복 단위 (1) ~ (3) 이 갖는 치환기의 수는 적은 편이 바람직하다. 또, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물로부터 얻어지는 성형체가, 특히 양호한 내열성이나 열안정성이 요구되는 경우에는, 열에 약한 치환기 (예를 들어, 알킬기) 는 가지지 않는 것이 바람직하다.

[0105] 본 실시형태에 있어서 성형체의 내열성이란, 고온 환경하에 있어서 성형체의 형성 재료인 수지가 연화하기 어려운 성질을 말한다. 본 실시형태에 있어서, 성형체의 내열성은, 수지의 하중 굴곡 온도를 측정함으로써 분명히 할 수 있다. 본 실시형태에 있어서의 하중 굴곡 온도는, ASTM D648 에 준거하여, 1.82 MPa 의 하중하에서 측정된다. 이와 같이 하여 측정되는 수지의 하중 굴곡 온도가 높을수록, 성형체의 내열성이 높다고 할 수 있다.

[0106] 또, 본 실시형태에 있어서 성형체의 열안정성이란, 수지를 성형 가공하는 온도 (즉, 용융 온도) 에서 성형체를 유지했을 때에, 수지의 분해나 열화가 생기기 어려운 성질을 말한다.

[0107] 다음으로, 본 실시형태에 적용하는 데에 특히 바람직한 액정 폴리에스테르 수지에 관하여, 그 반복 단위의 조합에 대해, 상기 서술한 반복 단위의 예시를 기초로 상세히 서술한다.

[0108] 본 실시형태에 관련된 바람직한 액정 폴리에스테르 수지의 구체예로는, 예를 들어 하기 모노머에서 유래하는 반복 단위로 이루어지는 수지를 들 수 있다.

[0109] (a) 4-하이드록시벤조산/2-하이드록시-6-나프토산 공중합체

[0110] (b) 4-하이드록시벤조산/테레프탈산/4,4'-디하이드록시비페닐 공중합체

[0111] (c) 4-하이드록시벤조산/테레프탈산/이소프탈산/4,4'-디하이드록시비페닐 공중합체

[0112] (d) 4-하이드록시벤조산/테레프탈산/이소프탈산/4,4'-디하이드록시비페닐/하이드로퀴논 공중합체

[0113] (e) 4-하이드록시벤조산/테레프탈산/하이드로퀴논 공중합체

[0114] (f) 2-하이드록시-6-나프토산/테레프탈산/하이드로퀴논 공중합체

[0115] (g) 4-하이드록시벤조산/2-하이드록시-6-나프토산/테레프탈산/4,4'-디하이드록시비페닐 공중합체

[0116] (h) 2-하이드록시-6-나프토산/테레프탈산/4,4'-디하이드록시비페닐 공중합체

[0117] (i) 4-하이드록시벤조산/2-하이드록시-6-나프토산/테레프탈산/하이드로퀴논 공중합체

[0118] (j) 4-하이드록시벤조산/2-하이드록시-6-나프토산/테레프탈산/하이드로퀴논/4,4'-디하이드록시비페닐 공중합체

[0119] (k) 4-하이드록시벤조산/2,6-나프탈렌디카르복실산/4,4'-디하이드록시비페닐 공중합체

[0120] (l) 4-하이드록시벤조산/테레프탈산/2,6-나프탈렌디카르복실산/하이드로퀴논 공중합체

[0121] (m) 4-하이드록시벤조산/2,6-나프탈렌디카르복실산/하이드로퀴논 공중합체

[0122] (n) 4-하이드록시벤조산/2-하이드록시-6-나프토산/2,6-나프탈렌디카르복실산/하이드로퀴논 공중합체

[0123] (o) 4-하이드록시벤조산/테레프탈산/2,6-나프탈렌디카르복실산/하이드로퀴논/4,4'-디하이드록시비페닐 공중합체

[0124] (p) 4-하이드록시벤조산/테레프탈산/4-아미노페놀 공중합체

[0125] (q) 2-하이드록시-6-나프토산/테레프탈산/4-아미노페놀 공중합체

[0126] (r) 4-하이드록시벤조산/2-하이드록시-6-나프토산/테레프탈산/4-아미노페놀 공중합체

[0127] (s) 4-하이드록시벤조산/테레프탈산/4,4'-디하이드록시비페닐/4-아미노페놀 공중합체

[0128] (t) 4-하이드록시벤조산/테레프탈산/에틸렌글리콜 공중합체

[0129] (u) 4-하이드록시벤조산/테레프탈산/4,4'-디하이드록시비페닐/에틸렌글리콜 공중합체

[0130] (v) 4-하이드록시벤조산/2-하이드록시-6-나프토산/테레프탈산/에틸렌글리콜 공중합체

[0131] (w) 4-하이드록시벤조산/2-하이드록시-6-나프토산/테레프탈산/4,4'-디하이드록시비페닐/에틸렌글리콜 공중합체

[0132] (x) 4-하이드록시벤조산/테레프탈산/2,6-나프탈렌디카르복실산/4,4'-디하이드록시비페닐 공중합체

[0133] 상기 예시 중에서도, (b), (c) 가 바람직하고, (c) 가 보다 바람직하다. 즉, 상기 Ar^1 은 1,4-페닐렌기이며, 상기 Ar^2 는 1,4-페닐렌기 및 1,3-페닐렌기이며, 상기 Ar^3 은 비페닐릴렌기이며, 상기 X 및 상기 Y 는 각각 산소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0134] 액정 폴리에스테르 수지의 반복 단위 (1) 의 함유율은, 액정 폴리에스테르 수지를 구성하는 전체 반복 단위의 합계량에 대해, 바람직하게는 30 몰% 이상, 보다 바람직하게는 30 몰% 이상 80 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 30 몰% 이상 70 몰% 이하, 특히 바람직하게는 35 몰% 이상 65 몰% 이하이다. 액정 폴리에스테르 수지를 구성하는 전체 반복 단위의 합계량은, 액정 폴리에스테르 수지를 구성하는 각 반복 단위의 질량을 그 각 반복 단위의 식량으로 나눔으로써, 각 반복 단위의 물질량 상당량 (몰) 을 구하고, 그것들을 합계한 값이다.

[0135] 액정 폴리에스테르 수지의 반복 단위 (1) 의 함유율이 30 몰% 이상이면, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물로부터 얻어지는 성형체의 내열성과 경도가 향상되기 쉽다. 또, 반복 단위 (1) 의 함유율이 80 몰% 이하이면, 용융 점도를 낮게 할 수 있다. 그 때문에, 액정 폴리에스테르 수지의 성형에 필요한 온도가 낮아지기 쉽다.

[0136] 액정 폴리에스테르 수지의 반복 단위 (2) 의 함유율은, 액정 폴리에스테르 수지를 구성하는 전체 반복 단위의 합계량에 대해, 바람직하게는 35 몰% 이하, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상 35 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 15 몰% 이상 35 몰% 이하, 특히 바람직하게는 17.5 몰% 이상 32.5 몰% 이하이다.

[0137] 액정 폴리에스테르 수지의 반복 단위 (3) 의 함유율은, 액정 폴리에스테르 수지를 구성하는 전체 반복 단위의 합계량에 대해, 바람직하게는 35 몰% 이하, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상 35 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 15 몰% 이상 35 몰% 이하, 특히 바람직하게는 17.5 몰% 이상 32.5 몰% 이하이다.

[0138] 하나의 측면으로서, 액정 폴리에스테르 수지의 반복 단위 (1), (2) 및 (3) 의 합계량은 100 몰% 를 초과하지 않는다.

[0139] 액정 폴리에스테르 수지에 있어서는, 반복 단위 (2) 의 함유율과 반복 단위 (3) 의 함유율의 비율은, [반복 단위 (2) 의 함유율]/[반복 단위 (3) 의 함유율] (몰%/몰%) (몰비율 (2)/(3) 이라고 하는 경우가 있다) 로 나타내고, 바람직하게는 0.9 이상 1.1 이하, 보다 바람직하게는 0.95 이상 1.05 이하, 더욱 바람직하게는 0.98 이상 1.02 이하이다.

[0140] 액정 폴리에스테르 수지에 있어서는, 반복 단위 (3) 의 함유율과 반복 단위 (1) 의 함유율의 비율은, [반복 단위 (3) 의 함유율]/[반복 단위 (1) 의 함유율] (몰%/몰%) (몰비율 (3)/(1) 이라고 하는 경우가 있다) 로 나타내고, 바람직하게는 0.2 이상 1.0 이하, 보다 바람직하게는 0.25 이상 0.85 이하, 더욱 바람직하게는 0.3 이상 0.75 이하이다.

[0141] 액정 폴리에스테르 수지에 있어서는, 반복 단위 (2) 의 몰비율 y/x 가 0 을 초과하고 1 이하인 것이 바람직하고, 0.1 이상 0.9 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.2 이상 0.8 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0142] x 는, Ar^2 가 1,4-페닐렌기인 반복 단위의 몰 함유량을 나타낸다.

[0143] y 는, Ar^2 가 1,3-페닐렌기인 반복 단위의 몰 함유량을 나타낸다.

[0144] 또한, 상기 액정 폴리에스테르 수지는, 반복 단위 (1) ~ (3) 을, 서로 독립적으로 1 종만 가져도 되고, 2 종 이상 가져도 된다. 또, 액정 폴리에스테르 수지는, 반복 단위 (1) ~ (3) 이외의 반복 단위를 1 종 또는 2 종 이상 가져도 되는데, 그 함유율은, 전체 반복 단위의 합계량에 대해, 바람직하게 0 몰% 이상 10 몰% 이하, 보다 바람직하게는 0 몰% 이상 5 몰% 이하이다.

[0145] [액정 폴리에스테르 수지 혼합물]

[0146] 본 실시형태에서는, 복수종의 액정 폴리에스테르 수지가 혼합된 액정 폴리에스테르 수지 혼합물을 사용할 수도 있다. 이로써, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 용융 유동성을 한층 양호하게 하여, 얻어지는 성형체의 휨을 충분히 억제할 수 있다.

[0147] 여기서, 액정 폴리에스테르 수지 혼합물로서, 유동 개시 온도가 서로 상이한 액정 폴리에스테르 수지의 혼합물을 상정한다. 액정 폴리에스테르 수지 혼합물에 있어서, 유동 개시 온도가 높은 쪽을 제 1 액정 폴리에스테르 수지로 하고, 유동 개시 온도가 낮은 쪽을 제 2 액정 폴리에스테르 수지로 한다.

[0148] 하나의 측면으로서, 본 실시형태에 관련된 액정 폴리에스테르 수지는, 액정 폴리에스테르 수지 혼합물이어도 된다.

[0149] 다른 측면으로서, 본 실시형태에 관련된 액정 폴리에스테르 수지는, 제 1 액정 폴리에스테르 수지와 제 2 액정 폴리에스테르 수지를 포함해도 되고, 상기 제 1 액정 폴리에스테르 수지의 유동 개시 온도는 상기 제 2 액정 폴리에스테르 수지의 유동 개시 온도보다 높다.

[0150] 상기 제 1 액정 폴리에스테르 수지의 유동 개시 온도는, 300 ℃ 이상이 바람직하고, 310 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 315 ℃ 이상이 더욱 바람직하다. 또, 상기 제 1 액정 폴리에스테르 수지의 유동 개시 온도는, 400 ℃ 이하가 바람직하고, 360 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 345 ℃ 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다.

[0151] 하나의 측면으로서, 상기 제 1 액정 폴리에스테르 수지의 유동 개시 온도는, 300 ℃ 이상 400 ℃ 이하가 바람직하고, 310 ℃ 이상 360 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 315 ℃ 이상 345 ℃ 이하가 더욱 바람직하다.

[0152] 상기 제 1 액정 폴리에스테르 수지의 유동 개시 온도가 상기 범위 내이면, 수지의 용융 유동성과, 얻어지는 성형체의 내열성을 양립시킬 수 있는 경향이 있다.

[0153] 한편, 상기 제 2 액정 폴리에스테르 수지의 유동 개시 온도는, 260 ℃ 이상이 바람직하고, 270 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 285 ℃ 이상이 더욱 바람직하다. 또, 상기 제 2 액정 폴리에스테르 수지의 유동 개시 온도는, 350 ℃ 이하가 바람직하고, 320 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 315 ℃ 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다.

[0154] 하나의 측면으로서, 상기 제 2 액정 폴리에스테르 수지의 유동 개시 온도는, 260 ℃ 이상 350 ℃ 이하가 바람직하고, 270 ℃ 이상 315 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 285 ℃ 이상 315 ℃ 이하가 더욱 바람직하다.

[0155] 상기 제 2 액정 폴리에스테르 수지의 유동 개시 온도가 상기 범위 내이면, 금형의 박육부의 유동성 (즉, 박육

유동성) 이 양호하게 되기 쉽고, 얻어지는 성형체의 하중 굴곡 온도가 충분히 높아지는 경향이 있다.

[0156] 또, 액정 폴리에스테르 수지 혼합물에 있어서, 상기 제 1 액정 폴리에스테르 수지 100 질량부에 대해, 상기 제 2 액정 폴리에스테르 수지의 함유량이 10 ~ 150 질량부인 것이 바람직하고, 30 ~ 120 질량부가 보다 바람직하고, 50 ~ 100 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0157] 상기 제 1 액정 폴리에스테르 수지에 대한 상기 제 2 액정 폴리에스테르 수지의 함유량은, 액정 폴리에스테르 수지 혼합물의 하중 굴곡 온도와 박육 유동성의 밸런스가 원하는 상태가 되도록, 적절히 설정하면 된다.

[0158] 액정 폴리에스테르 수지 혼합물은, 상기 제 1 액정 폴리에스테르 수지 및 상기 제 2 액정 폴리에스테르 수지 이외의 액정 폴리에스테르 수지를 함유할 수도 있다. 그 경우, 상기 수지 혼합물에 있어서, 유동 개시 온도가 가장 높은 수지를 상기 제 1 액정 폴리에스테르 수지로 하고, 유동 개시 온도가 가장 낮은 수지를 상기 제 2 액정 폴리에스테르 수지로 하면 된다.

[0159] 제 1 액정 폴리에스테르 수지와 제 2 액정 폴리에스테르 수지의 합계량이, 액정 폴리에스테르 수지 혼합물의 총 질량에 대해, 80 질량% 이상 100 질량% 이하인 액정 폴리에스테르 수지 혼합물이 바람직하다.

[0160] 액정 폴리에스테르 수지 혼합물에 있어서, α/β 가 0.1 이상 0.6 이하의 범위인 것이 바람직하고, 0.3 이상 0.6 이하의 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0161] α 는, 제 1 액정 폴리에스테르 수지의 몰비율 y/x 를 나타낸다.

[0162] β 는, 제 2 액정 폴리에스테르 수지의 몰비율 y'/x' 를 나타낸다.

[0163] x 는, 제 1 액정 폴리에스테르 수지에 있어서, Ar^2 가 1,4-페닐렌기인 반복 단위의 몰 함유량을 나타낸다.

[0164] y 는, 제 1 액정 폴리에스테르 수지에 있어서, Ar^2 가 1,3-페닐렌기인 반복 단위의 몰 함유량을 나타낸다.

[0165] x' 는, 제 2 액정 폴리에스테르 수지에 있어서, Ar^2 가 1,4-페닐렌기인 반복 단위의 몰 함유량을 나타낸다.

[0166] y' 는, 제 2 액정 폴리에스테르 수지에 있어서, Ar^2 가 1,3-페닐렌기인 반복 단위의 몰 함유량을 나타낸다.

[0167] [액정 폴리에스테르 수지의 제조 방법]

[0168] 다음으로, 본 실시형태에 관련된 액정 폴리에스테르 수지의 제조 방법의 일례에 대해 설명한다.

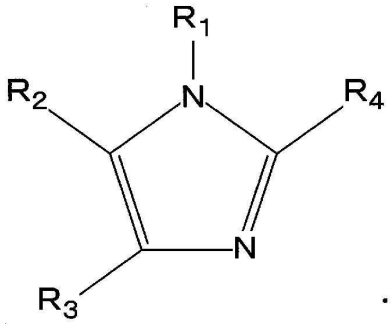
[0169] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지는, 이하의 아실화 공정 및 중합 공정에 의해 제조하는 것이 바람직하다.

[0170] 아실화 공정이란, 원료인 모노머가 갖는 페놀성의 하이드록시기를 지방산 무수물 (예를 들어 무수 아세트산 등) 에 의해 아실화함으로써, 아실화물을 얻는 공정이다.

[0171] 중합 공정에서는, 아실화 공정에서 얻어진 아실화물의 아실기와, 방향족 디카르복실산 및 방향족 하이드록시카르복실산의 아실화물의 카르복시기를, 에스테르 교환을 일으키도록 중합함으로써, 액정 폴리에스테르 수지를 얻으면 된다.

[0172] 상기 아실화 공정 및 중합 공정은, 이하에 나타낸 바와 같은 복소 고리상 유기 염기 화합물 (이미다졸 유도체로 칭하는 경우가 있다) 의 존재하에 실시해도 된다.

[0173] [화학식 1]

[0174] 

· · · (5)

[0175] 상기 식 (5) 에 있어서, R_1 ~ R_4 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 하이드록시메틸기, 시아노기, 알킬기의 탄소수가 1 ~ 4 인 시아노알킬기, 알콕시기의 탄소수가 1 ~ 4 인 시아노알콕시기, 카르복시기, 아미노기, 탄소수 1 ~ 4 의 아미노알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 아미노알콕시기, 페닐기, 벤질기, 페닐프로필기 또는 포르밀기를 나타내고 있다.

[0176] 상기 식 (5) 의 복소 고리상 유기 염기 화합물로는, R_1 이 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이며, R_2 ~ R_4 가 각각 수소 원자인 이미다졸 유도체인 것이 바람직하다.

[0177] 이로써, 상기 아실화 공정에 있어서의 아실화 반응이나 상기 중합 공정에 있어서의 에스테르 교환 반응의 반응성을 보다 향상시킬 수 있다. 또, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물을 사용하여 얻어지는 성형체의 색조를 보다 양호하게 할 수 있다.

[0178] 복소 고리상 유기 염기 화합물 중에서도, 입수가 용이한 점에서, 1-메틸이미다졸과 1-에틸이미다졸의 어느 일방 또는 양방이 특히 바람직하다.

[0179] 또, 복소 고리상 유기 염기 화합물의 사용량은, 액정 폴리에스테르 수지의 원료 모노머 (즉, 방향족 디카르복실산, 방향족 디올 및 방향족 하이드록시카르복실산) 의 총량을 100 질량부로 했을 때에, 0.005 ~ 1 질량부가 되도록 하는 것이 바람직하다. 또, 성형체의 색조나 생산성의 관점에서는, 원료 모노머 100 질량부에 대해 0.05 ~ 0.5 질량부로 하는 것이, 보다 바람직하다.

[0180] 상기 복소 고리상 유기 염기 화합물은, 아실화 반응 및 에스테르 교환 반응 시의 일시기에 존재하고 있으면 되고, 그 첨가 시기는, 아실화 반응 개시의 직전이어도 되고, 아실화 반응의 도중이어도 되고, 아실화 반응과 에스테르 교환 반응 동안이어도 된다. 이와 같이 하여 얻어지는 액정 폴리에스테르 수지는, 용융 유동성이 매우 높고, 또한, 열안정성이 우수하다.

[0181] 지방산 무수물 (예를 들어 무수 아세트산 등) 의 사용량은, 원료 모노머인 방향족 디올 및 방향족 하이드록시카르복실산의 사용량을 고려해 결정해야 한다. 구체적으로는, 지방산 무수물의 사용량은, 이들 원료 모노머에 포함되는 페놀성 하이드록시기의 합계에 대해, 1.0 배 당량 이상 1.2 배 당량 이하로 하는 것이 바람직하고, 1.0 배 당량 이상 1.15 배 당량 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 1.03 배 당량 이상 1.12 배 당량 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 1.05 배 당량 이상 1.1 배 당량 이하로 하는 것이 특히 바람직하다.

[0182] 원료 모노머에 포함되는 페놀성 하이드록시기의 합계에 대해, 지방산 무수물의 사용량이 1.0 배 당량 이상이면, 아실화 반응이 진행되기 쉽고, 후의 중합 공정에 있어서 미반응의 원료 모노머가 잔존하기 어렵고, 결과적으로 중합이 효율적으로 진행된다. 또, 이와 같이 아실화 반응이 충분히 진행되면, 아실화되어 있지 않은 원료 모노머가 승화하여, 중합 시에 사용하는 분류기 (分留器) 가 폐색할 가능성이 적다. 한편, 상기 지방산 무수물의 사용량이 1.2 배 당량 이하이면, 얻어지는 액정 폴리에스테르 수지가 착색하기 어렵다.

[0183] 상기 서술한 아실화 공정에 있어서의 아실화 반응은, 130 ℃ ~ 180 ℃ 의 온도 범위에서 30 분간 ~ 20 시간 실시하는 것이 바람직하고, 140 ℃ ~ 160 ℃ 에서 1 ~ 5 시간 실시하는 것이 보다 바람직하다.

[0184] 상기 서술한 중합 공정에서 사용하는 방향족 디카르복실산은, 아실화 공정 시에 반응계 중에 존재시켜 두어도 된다. 즉, 아실화 공정에 있어서, 방향족 디올, 방향족 하이드록시카르복실산 및 방향족 디카르복실산을, 동일한 반응계 중에 존재시켜 두어도 된다. 이것은, 방향족 디카르복실산에 있는 카르복시기 및 임의로 치환되어도 되는 치환기는, 모두, 지방산 무수물에 의해 아무런 영향을 받지 않기 때문이다.

[0185] 따라서, 방향족 디올, 방향족 하이드록시카르복실산 및 방향족 디카르복실산을 반응기에 주입한 후에 아실화 공정 및 중합 공정을 순차 실시하는 방법이어도 되고, 방향족 디올 및 방향족 디카르복실산을 반응기에 주입하여 아실화 공정를 실시한 후에 방향족 디카르복실산을 추가로 반응기에 주입하여 중합 공정을 실시하는 방법이어도 된다. 제조 공정을 간편화한다는 관점에서는, 전자의 방법이 바람직하다.

[0186] 상기 서술한 중합 공정에 있어서의 에스테르 교환 반응은, 승온 속도 0.1 ~ 50 ℃/분으로 130 ℃ 부터 400 ℃ 까지 승온하면서 실시하는 것이 바람직하고, 승온 속도 0.3 ~ 5 ℃/분으로 150 ℃ 부터 350 ℃ 까지 승온하면서 실시하는 것이 더욱 바람직하다.

[0187] 또, 중합 공정의 에스테르 교환 반응을 실시할 때에는, 평형을 어긋나게 하기 위해서, 부생하는 지방산 (예를 들어 아세트산 등) 및 미반응의 지방산 무수물 (예를 들어 무수 아세트산 등) 을, 증발시켜 계 외로 증류 제거시키는 것이 바람직하다. 이때, 유출 (留出) 하는 지방산의 일부를 환류시켜 반응기로 되돌리는 것에 의해,

지방산과 동반하여 증발 또는 승화하는 원료 모노머 등을 응축 또는 역승화시켜 반응기로 되돌릴 수도 있다.

[0188] 아실화 공정의 아실화 반응 및 중합 공정의 에스테르 교환 반응에서는, 반응기로서, 회분 장치를 사용해도 되고, 연속 장치를 사용해도 된다. 어느 반응 장치를 사용하여도, 본 실시형태에 사용하는 것이 가능한 액정 폴리에스테르 수지를 얻을 수 있다.

[0189] 상기 서술한 중합 공정 후에, 이 중합 공정에서 얻어진 액정 폴리에스테르 수지를 고분자량화하기 위한 공정을 실시해도 된다. 예를 들어, 중합 공정에서 얻어진 액정 폴리에스테르 수지를 냉각한 후에 분쇄함으로써 분체상의 액정 폴리에스테르 수지를 제조하고, 또한 이 분체를 가열하는 것으로 하면, 액정 폴리에스테르 수지의 고분자량화가 가능하다.

[0190] 또, 냉각 및 분쇄로 얻은 분체상 액정 폴리에스테르 수지를 조립 (造粒) 함으로써 펠릿상의 액정 폴리에스테르 수지를 제조하고, 그 후에 이 펠릿상 액정 폴리에스테르 수지를 가열함으로써, 액정 폴리에스테르 수지의 고분자량화를 실시해도 된다. 이들 방법을 사용한 고분자량화는, 상기 기술 분야에서는, 고상 중합이라고 칭해지고 있다.

[0191] 고상 중합은, 액정 폴리에스테르 수지를 고분자량화하는 방법으로는, 특히 유효하다.

[0192] 액정 폴리에스테르 수지를 고분자량화하는 것에 의해, 후술하는 바와 같은 바람직한 유동 개시 온도를 갖는 액정 폴리에스테르 수지를 얻는 것이 용이하게 된다.

[0193] 상기 고상 중합의 반응 조건으로는, 고체 상태의 수지를 불활성 기체 분위기하 또는 감압하에, 1 ~ 20 시간 열처리하는 방법이 통상 채용된다. 이 고상 중합에 관련된 중합 조건은, 상기 용융 중합에서 얻어진 수지의 유동 개시 온도를 구하고 나서 적절히 최적화할 수 있다. 또한, 상기 열처리에 사용되는 장치로는, 예를 들어, 이미 알려진 건조기, 반응기, 이너트 오븐, 전기로를 들 수 있다.

[0194] 액정 폴리에스테르 수지의 유동 개시 온도는, 바람직하게는 270 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 270 ~ 400 ℃, 더욱 바람직하게는 280 ~ 380 ℃ 이다. 상기 유동 개시 온도가, 이와 같은 범위인 액정 폴리에스테르 수지를 사용하면, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물로부터 얻어지는 성형체의 내열성을 보다 양호하게 할 수 있다. 또, 상기 액정 폴리에스테르 수지 조성물로부터 성형체를 얻을 때의 용융 성형에 있어서, 액정 폴리에스테르 수지의 열안정성이 향상되어, 열열화를 회피할 수 있다.

[0195] 또한, 유동 개시 온도는, 플로우 온도 또는 유동 온도라고도 불리고, 모세관 레오미터를 사용하여, 9.8 MPa 의 하중하, 4 ℃/분의 속도로 승온하면서, 액정 폴리에스테르 수지를 용융시키고, 내경 1 ㎜ 및 길이 10 ㎜ 의 노즐로부터 압출할 때에, 4800 Pa·s (48000 포이즈) 의 점도를 나타낼 때의 온도이며, 액정 폴리에스테르 수지의 분자량의 기준이다 (예를 들어, 코이데 나오유키 편저, 「액정 폴리머 -합성·성형·응용-」, 95-105 페이지, 시엠시, 1987년 6월 5일 발행을 참조).

[0196] 상기 서술한 바람직한 유동 개시 온도의 액정 폴리에스테르 수지는, 상기 액정 폴리에스테르 수지를 구성하는 반복 단위를 적절히 최적화함으로써 용이하게 얻는 것이 가능하다. 즉, 액정 폴리에스테르 수지의 분자 사슬의 직선성을 향상시키도록 하면, 그 유동 개시 온도가 상승하는 경향이 있다.

[0197] 예를 들어, 테레프탈산에서 유래하는 반복 단위는 액정 폴리에스테르 수지 분자 사슬의 직선성을 향상시킨다. 한편, 이소프탈산에서 유래하는 반복 단위는 액정 폴리에스테르 수지 분자 사슬의 굴곡성을 향상시킨다 (직선성을 저하시킨다). 그 때문에, 이 테레프탈산과 이소프탈산의 공중합비를 컨트롤함으로써, 원하는 유동 개시 온도의 액정 폴리에스테르 수지를 얻을 수 있다.

[0198] 상기 서술한 액정 폴리에스테르 수지 혼합물을 사용하는 경우, 적어도 1 종의 액정 폴리에스테르 수지는, 방향족 하이드록시카르복실산을 포함하는 원료 모노머를 이미다졸 화합물의 존재하에 중합시켜 얻어진 중합체인 것이 바람직하다. 이와 같이 하여 얻어지는 액정 폴리에스테르 수지는, 용융 시의 유동성이 매우 높고, 또한, 열안정성이 우수하다.

[0199] 또, 본 실시형태에 관련된 액정 폴리에스테르 수지에 있어서는, 테레프탈산 및 이소프탈산의 공중합비를 최적화하는 것이 바람직하다. 이로써, 상기 서술한 바와 같이 액정 폴리에스테르 수지의 분자 사슬의 직선성을 컨트롤할 수 있다. 그 결과, 유동 개시 온도가 서로 상이한 복수종의 액정 폴리에스테르 수지를 각각 제조할 수 있다.

[0200] [유리 성분]

[0201] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 유리 성분은, 길이가 50 ㎛ 초과의 유리 섬유와, 길이가 4 ㎛ 이상 50 ㎛ 이하의 유리제의 미분 (이하, 간단히 「미분」이라고 칭하는 경우가 있다.) 을 포함한다.

[0202] 하나의 측면으로서, 상기 유리 성분은, 추가로 길이가 4 ㎛ 미만의 유리제의 극미분 (이하, 간단히 「극미분」이라고 칭하는 경우가 있다.) 을 포함해도 된다.

[0203] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 유리 성분의 길이는, 2 치화 처리된 주사형 전자현미경 (SEM) 화상에 있어서의 유리 성분의 외접 사각형 장경이다. 외접 사각형 장경이란, 유리 성분을 외접하는 장방형으로 둘러쌌을 때의 장변의 길이를 의미한다. SEM 을 사용한 유리 성분의 분석 방법에 대해서는 후술한다.

[0204] 하나의 측면으로서, 유리 섬유란 상기 SEM 화상에 있어서 외접 사각형 장경이 50 ㎛ 초과의 유리 성분이며, 미분이란 상기 SEM 화상에 있어서 외접 사각형 장경이 4 ㎛ 이상 50 ㎛ 이하의 유리 성분이며, 극미분이란 상기 SEM 화상에 있어서 외접 사각형 장경이 4 ㎛ 미만의 유리 성분이다.

[0205] (유리 섬유)

[0206] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 유리 섬유의 수평균 섬유 길이는 200 ㎛ 이상 400 ㎛ 이하이다.

[0207] 유리 섬유의 수평균 섬유 길이가 200 ㎛ 이상이면, 버진재를 사용한 성형체의 기계적 강도를 충분히 높게 할 수 있다. 또, 본 실시형태의 유리 섬유의 수평균 섬유 길이가 400 ㎛ 이하이면, 리그라인드 시에 있어서의 유리 섬유의 물리적 파괴가 일어나기 어렵다. 그 결과, 유리 섬유의 물리적 파괴에서 기인하는 기계적 강도의 저하가 억제된다. 따라서, 리그라인드 시에 있어서의 기계적 강도의 유지율을 충분히 높게 할 수 있다.

[0208] 상기 유리 섬유의 수평균 섬유 길이는, 210 ㎛ 이상인 것이 바람직하고, 220 ㎛ 이상인 것이 보다 바람직하고, 230 ㎛ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 상기 유리 섬유의 수평균 섬유 길이는, 380 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 350 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0209] 하나의 측면으로서, 상기 유리 섬유의 수평균 섬유 길이는, 210 ㎛ 이상 380 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 220 ㎛ 이상 350 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 230 ㎛ 이상 350 ㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 234 ㎛ 이상 314 ㎛ 이하여도 된다.

[0210] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 유리 섬유는, 직경 방향에서의 단면 형상이 대략 원형인 것이 바람직하다. 상기 유리 성분의 직경 방향에서의 단면 형상이 대략 원형인 것은, SEM 에 의해 확인할 수 있다. 상기 유리 섬유의 직경은, 5 ㎛ 이상 17 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 6 ㎛ 이상 15 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 9 ㎛ 이상 12 ㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0211] 상기 유리 섬유의 직경은, 후술하는 유리 섬유의 직경의 측정 방법에 의해 구할 수 있다.

[0212] (미분)

[0213] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 미분은, 직경 방향에서의 단면 형상이 대략 원형인 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 미분의 직경 방향은, 2 치화 처리된 SEM 화상에 있어서의 미분의 외접 사각형 단경 방향이다. 외접 사각형 단경이란, 입자를 외접하는 장방형으로 둘러쌌을 때의 단변의 길이를 의미한다. 상기 미분의 직경 방향에서의 단면 형상이 대략 원형인 것은, SEM 에 의해 확인할 수 있다.
상기 미분의 직경이 5 ㎛ 이상 17 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 6 ㎛ 이상 15 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 9 ㎛ 이상 12 ㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0214] 상기 미분의 직경은, 후술하는 <액정 폴리에스테르 수지 조성물 중의 유리 성분의 측정 2> 에 기재하는 측정 방법에 의해 구할 수 있다.

[0215] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 미분의 어스펙트비 (길이/직경) 가 0.3 이상인 것이 바람직하고, 0.5 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 미분의 어스펙트비가 5.6 이하인 것이 바람직하고, 5.3 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0216] 하나의 측면으로서, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 미분의 어스펙트비 (길이/직경) 가 0.3 이상 5.6 이하인 것이 바람직하다.

[0217] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 미분은, 길이가 4 ㎛ 이상 40 ㎛ 이하인 제 1 미분

(이하, 간단히 「제 1 미분」이라고 칭하는 경우가 있다.) 과, 길이가 40 ㎛ 초과 50 ㎛ 이하인 제 2 미분 (이하, 간단히 「제 2 미분」이라고 칭하는 경우가 있다.) 으로 구성된다.

[0218] 하나의 측면으로서, 본 실시형태에 관련된 미분은, 상기 SEM 화상에 있어서 외접 사각형 장경이 4 ㎛ 이상 40 ㎛ 이하의 유리 성분인 제 1 미분과, 상기 SEM 화상에 있어서 외접 사각형 장경이 40 ㎛ 초과 50 ㎛ 이하의 유리 성분인 제 2 미분으로 구성된다.

[0219] (함유비)

[0220] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 액정 폴리에스테르 100 질량부에 대해, 유리 성분을 5 질량부 이상 100 질량부 이하 포함한다. 유리 성분의 함유량이 5 질량부 이상 100 질량부 이하이면, 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 성형하기 용이함과, 성형체의 기계적 강도가 양립할 수 있다.

[0221] 상기 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 액정 폴리에스테르 100 질량부에 대해, 유리 성분을 10 질량부 이상 70 질량부 이하 포함하는 것이 바람직하고, 20 질량부 이상 60 질량부 이하를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0222] 다른 측면으로서, 상기 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 액정 폴리에스테르 100 질량부에 대해, 유리 성분을 29 질량부 이상 43 질량부 이하 포함해도 된다.

[0223] 하나의 측면으로서, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서의 유리 성분의 함유량은, 상기 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 총질량에 대해, 5 ~ 30 질량% 가 바람직하다.

[0224] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서의 액정 폴리에스테르 수지의 함유량은, 상기 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 총질량에 대해, 60 ~ 90 질량% 가 바람직하다.

[0225] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 유리 성분의 총수에 대해, 미분을 20 % 이상 95 % 이하 포함한다.

[0226] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서, 유리 성분의 총수에 대한 미분의 함유 비율이 20 % 이상이면, 리그라인드 시에 있어서의 유리 성분의 물리적 파괴의 영향을 적게 할 수 있다. 따라서, 리그라인드 시에 있어서의 기계적 강도의 유지율을 충분히 높게 할 수 있다.

[0227] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서, 유리 성분의 총수에 대한 미분의 함유 비율은, 50 % 이상인 것이 바람직하고, 70 % 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0228] 또, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서, 유리 성분의 총수에 대한 미분의 함유 비율이 95 % 이하이면, 버진재의 성형체의 기계적 강도를 충분히 높게 할 수 있다.

[0229] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서, 유리 성분의 총수에 대한 미분의 함유 비율은, 90 % 이하인 것이 바람직하다.

[0230] 하나의 측면에서는, 유리 성분의 총수에 대한 미분의 함유 비율이, 50 % 이상, 90 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 70 % 이상 90 % 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0231] 다른 측면으로서, 유리 성분의 총수에 대한 미분의 함유 비율은, 73 % 이상 88 % 이하여도 된다.

[0232] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 유리 성분의 총수에 대해 제 1 미분을 40 % 이상 90 % 미만 포함하는 것이 바람직하다.

[0233] 다른 측면으로서, 제 1 미분의 함유 비율은, 유리 성분의 총수에 대해 69 % 이상 85 % 이하여도 된다.

[0234] 제 1 미분의 함유 비율이 유리 성분의 총수에 대해 40 % 이상이면, 리그라인드 시에 있어서의 유리 성분의 물리적 파괴의 영향을 적게 할 수 있다. 따라서, 리그라인드 시에 있어서의 기계적 강도의 유지율을 충분히 높게 할 수 있다.

[0235] 또, 제 1 미분의 함유 비율이 유리 성분의 총수에 대해 90 % 미만이면, 버진재의 성형체의 기계적 강도를 충분히 높게 할 수 있다.

[0236] 따라서, 제 1 미분의 함유 비율이 유리 성분의 총수에 대해 40 % 이상 90 % 미만이면, 리그라인드 시에 있어서의 기계적 강도의 유지율을 높게 할 수 있다.

[0237] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서, 제 1 미분의 함유 비율의 상한값 및 하한값은, 미분의

함유 비율의 상한값 및 하한값과 가능한 범위에서 조합할 수 있다.

[0238] 하나의 측면으로서, 상기 유리 성분 중의 제 1 미분의 함유 비율은, 유리 성분 중의 상기 미분의 함유 비율을 초과하지 않는다.

[0239] 하나의 측면으로서, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서의, 제 2 미분의 함유 비율은, 유리 성분의 총수에 대해, 40 % 이상 90 % 미만인 것이 바람직하다.

[0240] (유리 성분의 분석 방법)

[0241] 유리 성분의 길이의 측정 방법에 대해 설명한다. 먼저, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물로 이루어지는 펠릿 5 g 을 머플로 (야마토 과학 주식회사 제조, 「FP410」) 에서 공기 분위기하에 있어서 600 ℃ 에서 4 시간 가열하여 수지를 제거하고, 유리 성분을 포함하는 회화 잔류물을 얻는다. 회화한 샘플 0.3 g 을 50 mL 의 순수에 투입하고, 분산성을 양호하게 하기 위해서 계면 활성제로서 0.5 체적% 의 micro-90 (시그마 알드리치 재팬 합동 회사 제조) 수용액을 첨가하여, 혼합액을 얻는다. 얻어진 혼합액에 대해 초음파를 5 분간 가하여, 회화한 샘플을 순수 중에 균일하게 분산시켜, 시료액을 얻는다.

[0242] 다음으로, 이 유리 성분을 순수 중에 분산시킨 시료액을, 피펫으로 5 mL 샘플컵에 넣고, 순수로 5 배 희석하여, 샘플액을 얻는다. 하기 조건하에서 입자 형상 화상 해석 장치 (주식회사 세이신 기업 제조의 「PITA3」) 를 사용하고, 얻어진 샘플액을 플로우 셀에 통과시켜, 액 중을 이동하는 유리 성분을 1 개씩 촬상한다. 또한, 상기 서술한 측정 방법에 있어서는, 측정 개시 시점부터 적산한 유리 성분의 개수가 5000 개에 도달한 시점을 측정 종료 시점으로 한다.

[0243] [조건]

[0244] 측정 개수 : 5000 개

[0245] 분산 용매 : 물

[0246] 분산 조건 : 캐리어액 1 및 캐리어액 2 로서 micro-90 0.5 체적% 수용액을 사용한다.

[0247] 샘플액 속도 : 2.08 μL/초

[0248] 캐리어액 1 속도 : 333.33 μL/초

[0249] 캐리어액 2 속도 : 333.33 μL/초

[0250] 관찰 배율 : 대물 10 배

[0251] 얻어진 화상을 2 치화 처리하고, 처리 후의 화상에 있어서의 유리 성분의 외접 사각형 장경을 측정하여, 유리 성분의 길이로 한다.

[0252] 본 실시형태의 유리 섬유의 수평균 섬유 길이로는, 상기 서술한 처리 후의 화상에 있어서의 길이가 50 ㎛ 초과인 유리 섬유에 대해, 그들의 측정값 (외접 사각형 장경) 의 평균값을 채용한다.

[0253] 본 실시형태의 유리 성분의 총수에 대한 미분의 함유 비율은, 상기 서술한 처리 후의 화상에 있어서, 길이가 4 ㎛ 이상 50 ㎛ 이하인 미분의 개수를 유리 성분의 총수 (예를 들어, 5000 개) 로 나눔으로써 산출할 수 있다.

[0254] 본 실시형태의 유리 성분의 총수에 대한 제 1 미분의 함유 비율은, 상기 서술한 처리 후의 화상에 있어서, 길이가 4 ㎛ 이상 40 ㎛ 이하인 제 1 미분의 개수를 유리 성분의 총수 (예를 들어, 5000 개) 로 나눔으로써 산출할 수 있다.

[0255] 본 실시형태의 유리 성분의 총수에 대한 제 2 미분의 함유 비율은, 상기 서술한 처리 후의 화상에 있어서 길이 (외접 사각형 장경) 가 40 ㎛ 초과 50 ㎛ 이하인 제 2 미분의 개수를 유리 성분의 총수 (예를 들어, 5000 개) 로 나눔으로써 산출할 수 있다.

[0256] 본 실시형태의 유리 섬유의 직경의 측정 방법에 대해 설명한다. 본 실시형태의 유리 섬유의 직경은, 상기 서술한 유리 성분을 포함하는 회화 잔류물을 SEM 으로 배율 1000 배로 관찰하고, SEM 화상으로부터 무작위로 선택한 100 개의 유리 섬유의 직경 (즉, 외접 사각형 단경의 길이) 을 각각 측정하고, 100 개의 측정값의 평균값을 채용한다.

[0257] 본 실시형태의 미분의 직경의 측정 방법에 대해 설명한다. 먼저, 상기 서술한 유리 성분을 포함하는 회화

잔류물을 SEM 으로 배율 1000 배로 관찰한다. 얻어진 화상을 2 치화 처리하고, 처리 후의 화상에 있어서 무작위로 선택한 100 개의 미분의 직경 방향의 길이 (즉, 외접 사각형 단경) 를 측정하고, 100 개의 측정값의 평균값을, 미분의 직경으로 한다.

[0258] 본 실시형태의 미분의 어스펙트비는, 상기 입자 형상 화상 해석 장치로 얻어진 화상에 있어서, 상기 서술한 방법으로 측정한 미분의 직경과 거의 일치하는 길이 방향을 미분의 직경 방향으로 하고, 이 미분에 대해 길이/직경으로 산출할 수 있다.

[0259] [유리 성분의 조제 방법]

[0260] 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 제조 시에 있어서의 용융 혼련의 조건을 조절함으로써, 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 유리 섬유의 수평균 섬유 길이를 조제할 수 있다. 예를 들어, 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 유리 섬유의 수평균 섬유 길이를 작게 하는 경우에는, 사용하는 스크루의 회전 속도를 올리는 것이나, 실린더 온도를 내리고, 용융 수지의 용융 점도를 크게 하고, 전단력을 크게 하는 수단 등이 유효하다.

[0261] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 미분은, 시판되고 있는 유리제의 섬유상 충전재 (이하, 「원섬유」라고 칭하는 경우가 있다.) 를 분쇄함으로써 제작할 수 있다. 본 실시형태에서는, 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 유리 성분의 총수에 대한 미분의 함유 비율이 20 % 이상 95 % 이하의 범위가 되도록, 미분을 액정 폴리에스테르 수지에 배합해도 된다. 또, 후술하는 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 제조 방법에 있어서, 제조 조건을 적절히 변경함으로써, 미분의 함유 비율이 유리 성분의 총수에 대해 20 % 이상 95 % 이하의 범위가 되도록 제어해도 된다.

[0262] 본 실시형태에 관련된 원섬유 (原繊維) 는, 특별히 한정되지 않지만, 장섬유 타입의 촙드 유리 섬유, 단섬유 타입의 밀드 유리 섬유 등, 여러 가지 방법으로 제조된 필러를 들 수 있다. 그 중에서도 상기 원섬유는, 촙드 유리 섬유가 바람직하다. 상기 원섬유는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용하여 사용할 수도 있다.

[0263] 상기 원섬유의 종류로는, E-유리, A-유리, C-유리, D-유리, AR-유리, R-유리, S 유리 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 E-유리는 강도가 우수하고, 또한 입수가 용이한 점에서 바람직하다.

[0264] 상기 원섬유로는, 약알칼리성의 섬유가 기계적 강도 (인장 강도 및 Izod 충격 강도) 의 점에서 우수하여 바람직하게 사용할 수 있다. 특히 산화규소 함유량이 상기 유리 섬유의 총질량에 대해 50 질량% 이상 80 질량% 이하의 유리 섬유가 바람직하게 사용되고, 65 질량% 이상 77 질량% 이하의 유리 섬유가 보다 바람직하게 사용된다.

[0265] 상기 원섬유는, 필요에 따라 실란계 커플링제 또는 티탄계 커플링제 등의 커플링제로 처리된 섬유여도 된다.

[0266] 상기 원섬유는, 우레탄 수지, 아크릴 수지, 에틸렌/아세트산비닐 공중합체 등의 열가소성 수지나, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지로 피복되어 있어도 된다. 또, 상기 원섬유는, 수속제로 처리되어 있어도 된다.

[0267] 상기 원섬유의 수평균 섬유 길이는, 20 ㎛ 이상 6000 ㎛ 이하인 것이 바람직하다.

[0268] 원섬유의 수평균 섬유 길이가 20 ㎛ 이상인 경우, 얻어지는 성형체에 대한 보강 효과가 충분히 높다. 또, 원섬유의 수평균 섬유 길이가 6000 ㎛ 이하인 경우, 용융 혼련 후의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 유리 섬유의 수평균 섬유 길이를 400 ㎛ 이하로 조정하기 쉽다.

[0269] 용융 혼련에 제공하는 원섬유의 수평균 섬유 길이는, 1000 ㎛ 이상인 것이 보다 바람직하고, 2000 ㎛ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 원섬유의 수평균 섬유 길이는, 5000 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 4500 ㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0270] 하나의 측면으로서, 용융 혼련에 제공하는 원섬유의 수평균 섬유 길이는, 1000 ㎛ 이상 5000 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 2000 ㎛ 이상 4500 ㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0271] 용융 혼련에 제공하는 원섬유의 섬유 직경 (단섬유 직경이라고도 한다) 은, 5 ㎛ 이상 17 ㎛ 이하인 것이 바람직하다. 원섬유의 섬유 직경이 5 ㎛ 이상인 경우, 얻어지는 성형체에 대한 보강 효과가 충분히 높다. 또, 원섬유의 섬유 직경이 17 ㎛ 이하인 경우, 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 용융 유동성이 충분히 높다.

[0272] 용융 혼련에 제공하는 원섬유의 섬유 직경은, 6 ㎛ 이상인 것이 보다 바람직하고, 9 ㎛ 이상이 더욱

바람직하다. 또, 원섬유의 섬유 직경은, 15 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 12 ㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0273] 하나의 측면으로서, 용융 혼련에 제공하는 원섬유의 섬유 직경은, 6 ㎛ 이상 15 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 9 ㎛ 이상 12 ㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0274] 원섬유의 섬유 직경에 대해서는, 용융 혼련 후에도 실질적으로 변화하지 않는다.

[0275] (원섬유의 수평균 섬유 길이 및 섬유 직경의 측정 방법)

[0276] 본 명세서에 있어서 「원섬유의 수평균 섬유 길이」란, 특별히 기재가 없는 한, JIS R3420 「7.8 촙드 스트랜드의 길이」에 기재된 방법으로 측정된 값을 의미한다.

[0277] 또, 본 명세서에 있어서 「원섬유의 섬유 직경」이란, 특별히 기재가 없는 한, JIS R3420 「7.6 단섬유 직경」에 기재된 방법 중, 「A 법」으로 측정된 값을 의미한다.

[0278] [다른 성분]

[0279] 액정 폴리에스테르 조성물은, 본 발명의 효과를 발휘하는 범위에서, 본 실시형태의 유리 성분 이외의 충전재, 첨가제, 액정 폴리에스테르 수지 이외의 수지 등의 다른 성분을 적어도 1 종 포함해도 된다.

[0280] 하나의 측면으로서, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서의 다른 성분의 함유량은, 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 총질량에 대해, 5 ~ 40 질량% 인 것이 바람직하다.

[0281] 실시형태의 유리 성분 이외의 충전재는, 섬유상 충전재여도 되고, 판상 충전재여도 되고, 섬유상 및 판상 이외에, 구상, 그 밖의 입상 충전재여도 된다. 또, 상기 충전재는, 무기 충전재여도 되고, 유기 충전재여도 된다.

[0282] 무기 충전재인 섬유상 충전재의 예로는, 팬계 탄소 섬유, 피치계 탄소 섬유 등의 탄소 섬유 ; 실리카 섬유, 알루미나 섬유, 실리카알루미나 섬유 등의 세라믹 섬유 ; 및 스테인리스 섬유 등의 금속 섬유를 들 수 있다. 또, 티탄산칼륨 위스커, 티탄산바륨 위스커, 월라스토나이트 위스커, 붕산알루미늄 위스커, 질화규소 위스커, 탄화규소 위스커 등의 위스커도 들 수 있다.

[0283] 유기 충전재인 섬유상 충전재의 예로는, 폴리에스테르 섬유, 아라미드 섬유, 및 셀룰로오스 섬유를 들 수 있다.

[0284] 무기 충전재인 판상 충전재의 예로는, 탤크, 마이카, 그라파이트, 월라스토나이트, 유리 플레이크, 황산바륨 및 탄산칼슘을 들 수 있다. 마이카는, 백운모여도 되고, 금운모여도 되고, 불소 금운모여도 되고, 4규소 운모여도 된다.

[0285] 무기 충전재인 입상 충전재의 예로는, 실리카, 알루미나, 산화티탄, 유리 비즈, 유리 벌룬, 질화붕소, 탄화규소 및 탄산칼슘을 들 수 있다.

[0286] 첨가제의 예로는, 통상, 수지 조성물에 사용되는 첨가제를 들 수 있다. 이와 같은 첨가제로는, 예를 들어 안정제, 자외선 흡수제, 가소제, 난연제, 난연 보조제, 대전 방지제, 계면 활성제, 착색제, 활제, 이형제 등을 들 수 있다.

[0287] 안정제로는, 예를 들어, 힌더드 페놀, 하이드로퀴논, 포스파이트류 및 이들의 치환체 등을 들 수 있다.

[0288] 자외선 흡수제로는, 예를 들어, 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸, 벤조페논 등을 들 수 있다.

[0289] 착색제로는, 니트로신 등의 염료, 및 황화카드뮴, 프탈로시아닌, 카본 블랙 등의 안료를 포함하는 재료를 들 수 있다.

[0290] 활제로는, 예를 들어, 스테아르산, 몬탄산, 그들의 에스테르, 그들의 다가 알코올과의 하프 에스테르, 스테아릴알코올, 스테아라미드 및 폴리에틸렌 왁스 등을 들 수 있다.

[0291] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 추가로 이형제를 첨가함으로써, 성형 가공성을 향상시키는 것이 가능하다. 이형제로는, 예를 들어, 몬탄산, 그 염, 그 에스테르, 그 다가 알코올과의 하프 에스테르, 스테아릴알코올, 스테아라미드 및 폴리에틸렌 왁스 등을 들 수 있고, 바람직하게는 펜타에리트리톨의 지방산 에스테르를 들 수 있다.

[0292] 이형제의 배합량은, 액정 폴리에스테르 수지 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.1 질량부 이상 0.5 질량부 이

하이며, 보다 바람직하게는 0.2 질량부 이상 0.4 질량부 이하이다. 이형제의 배합량이 0.1 질량부 이상 0.5 질량부 이하의 범위에 있으면, 사용하는 금형에의 오염이나 성형체의 팽창 등이 일어나기 어려운 경향이 있고, 또 이형 효과가 얻어지기 쉽다.

[0293] 액정 폴리에스테르 이외의 수지의 예로는, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 액정 폴리에스테르 이외의 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술파이드, 폴리에테르케톤, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌에테르, 폴리에테르이미드 등의 액정 폴리에스테르 이외의 열가소성 수지 ; 및 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 시아네이트 수지 등의 열경화성 수지를 들 수 있다. 액정 폴리에스테르 이외의 수지의 함유량은, 액정 폴리에스테르 100 질량부에 대해, 통상 0 ~ 20 질량부이다.

[0294] <액정 폴리에스테르 수지 조성물의 제조 방법>

[0295] 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 액정 폴리에스테르 수지, 유리 성분 및 원하는 바에 따라 다른 성분을, 압출기에 의해 용융 혼련하고, 펠릿상으로 압출함으로써 조제하는 것이 바람직하다.

[0296] 사용하는 유리 성분은, 미리 미분의 함유 비율이 유리 성분의 총수에 대해 20 % 이상 95 % 이하의 범위가 되도록 조제되어 있어도 된다. 또, 시판되고 있는 유리제의 섬유상 충전재를 원료로 하고, 이 섬유상 충전재가 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 제조 시에 파단됨으로써, 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 유리 성분의 총수에 대한 미분의 함유 비율이 20 % 이상 95 % 이하의 범위가 되도록 제어해도 된다.

[0297] 압출기는, 실린더와, 실린더 내에 배치된 적어도 1 개의 스크루와, 실린더에 형성된 적어도 1 지점의 공급구를 갖는 것이 바람직하고, 추가로 실린더에 형성된 적어도 1 지점의 벤트부를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0298] 또한, 본 실시형태에서는, 길이가 4 ㎛ 이상 50 ㎛ 이하인 미분을 파단하기 위해서는, 매우 큰 에너지가 필요한 점에서, 미분은 유리 섬유와 비교해 물리적 파괴가 일어나기 어려운 것이 알려져 있다. 따라서, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물을 적용한 리그라인드재에서는, 사출 성형 시의 스크루 내에서의 용융에 있어서도 미분이 변화하지 않는다고 예상된다.

[0299] 이상과 같은 구성의 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 의하면, 리그라인드 시에 있어서의 기계적 강도의 유지율이 높은 액정 폴리에스테르 수지 조성물이 얻어진다.

[0300] <성형체>

[0301] 실시형태의 성형체는, 상기 서술한 액정 폴리에스테르 수지 조성물을 형성 재료로 한다.

[0302] 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 성형법으로는, 용융 성형법이 바람직하다. 그 예로는, 사출 성형법, T 다이법이나 인플레이션법 등의 압출 성형법, 압축 성형법, 블로우 성형법, 진공 성형법 및 프레스 성형법을 들 수 있다. 그 중에서도 사출 성형법이 바람직하다.

[0303] 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 성형체인 제품·부품의 예로는, 광 픽업 보빈, 트랜스 보빈 등의 보빈 ; 릴레이 케이스, 릴레이 베이스, 릴레이 스풀, 릴레이 아마추어 등의 릴레이 부품 ; RIMM, DDR, CPU 소켓, S/O, DIMM, Board to Board 커넥터, FPC 커넥터, 카드 커넥터 등의 커넥터 ; 램프 리플렉터, LED 리플렉터 등의 리플렉터 ; 램프 홀더, 히터 홀더 등의 홀더 ; 스피커 진동판 등의 진동판 ; 카피기용 분리조 (分離爪), 프린터용 분리조 등의 분리조 ; 카메라 모듈 부품 ; 스위치 부품 ; 모터 부품 ; 센서 부품 ; 하드 디스크 드라이브 부품 ; 오븐 웨어 등의 식기 ; 차량 부품 ; 항공기 부품 ; 및 반도체 소자용 봉지 부재, 코일용 봉지 부재 등의 봉지 부재를 들 수 있다.

[0304] 또, 이들 이외의 예로는, 분리조, 히터 홀더 등의 복사기, 인쇄기 관련 부품 ; 임펠러, 팬 기어, 기어, 베어링, 모터 부품, 케이스 등의 기계 부품 ; 자동차용 기구 부품, 연료 관계·배기계·흡기계 각종 파이프, 배기가스, 냉각수, 유온계 각종 센서, 에어콘용 서모스타트 베이스, 에어콘용 모터 인슐레이터, 라디에이터 모터용 브러시 홀더, 와이퍼 모터 관계 부품, 디스트리뷰터, 스타터 스위치, 스타터 릴레이, 트랜스미션용 와이어하네스, 에어콘 패널 스위치 기판, 연료 관계 전자기 밸브용 코일, 퓨즈용 커넥터, ECU 커넥터, 호른 터미널, 전장 부품 절연판, 램프 소켓, 램프 리플렉터, 램프 하우징, 브레이크 피스톤, 솔레노이드 보빈, 엔진 오일 필터, 점화 장치 케이스 등의 자동차·차량 관련 부품 ; 마이크로파 조리용 냄비, 내열 식기 등의 조리용 기구 ; 플로어재, 벽재 등의 단열 혹은 방음용 재료, 들보 혹은 기둥 등의 지지 재료, 지붕재 등의 건축 자재 또는 토목 건축용 재료 ; 항공기, 우주기, 우주 기기용 부품 ; 원자로 등의 방사선 시설 부재 ; 해양 시설 부재 ; 세정용 지그 ; 광학 기기 부품 ; 밸브류 ; 파이프류 ; 노즐류 ; 필터류 ; 막 ; 의료용 기기 부품 및 의료용 재료 ; 센서류 부품 ; 새

니터리 비품 ; 스포츠 용품 ; 레저 용품 등을 들 수 있다.

[0305] [성형체의 기계적 강도의 평가 방법]

[0306] 성형체의 기계적 강도는, 인장 강도 및 Izod 충격 강도를 측정함으로써 평가된다.

[0307] 성형체의 인장 강도는, 액정 폴리에스테르 수지 조성물을 사용하여 사출 성형기에 의해 제작한 ASTM4 호 시험편을 사용하여, ASTM D638 에 준거하여 측정된다.

[0308] 성형체의 Izod 충격 강도는, 액정 폴리에스테르 수지 조성물을 사용하여 사출 성형기에 의해 제작한 길이 127 mm, 폭 12.7 mm, 두께 6.4 mm 의 시험편을 장척 방향으로 2 등분하고, 얻어진 시험편을 사용하여, ASTM D256 에 준거하여 측정된다.

[0309] 이상과 같은 구성의 성형체에 의하면, 상기 서술한 액정 폴리에스테르 수지 조성물을 사용하고 있으므로, 리그라인드 시에 있어서의 기계적 강도의 유지율이 높은 성형체가 얻어진다.

[0310] 하나의 측면으로서, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물은,

[0311] 액정 폴리에스테르 수지와, 유리 성분과, 원하는 바에 따라 다른 성분을 포함하고,

[0312] 상기 액정 폴리에스테르 수지는, 4-하이드록시벤조산에서 유래하는 반복 단위와, 4,4'-디하이드록시비페닐에서 유래하는 반복 단위와, 테레프탈산에서 유래하는 반복 단위와, 이소프탈산에서 유래하는 반복 단위를 포함하는 액정 폴리에스테르이며 ;

[0313] 상기 유리 성분은, 길이가 50 ㎛ 초과의 유리 섬유와, 길이가 4 ㎛ 이상 50 ㎛ 이하의 유리제의 미분을 포함하고 ;

[0314] 상기 미분은, 길이가 4 ㎛ 이상 40 ㎛ 이하의 제 1 미분과, 길이가 40 ㎛ 초 50 ㎛ 이하의 제 2 미분으로 구성되어 있고 ;

[0315] 상기 유리 섬유의 수평균 섬유 길이는, 200 ㎛ 이상 400 ㎛ 이하이며, 바람직하게는 210 ㎛ 이상 380 ㎛ 이하, 보다 바람직하게는 220 ㎛ 이상 350 ㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 230 ㎛ 이상 350 ㎛ 이하이며, 234 ㎛ 이상 314 ㎛ 이하여도 되고 ;

[0316] 상기 미분의 직경은, 바람직하게는 5 ㎛ 이상 17 ㎛ 이하, 보다 바람직하게는 6 ㎛ 이상 15 ㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 9 ㎛ 이상 12 ㎛ 이하이며 ;

[0317] 상기 액정 폴리에스테르 수지의 함유량은, 상기 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 총질량에 대해, 60 ~ 90 질량% 이며 ;

[0318] 상기 유리 성분의 함유량은, 상기 액정 폴리에스테르 수지 100 질량부에 대해, 5 질량부 이상 100 질량부 이하이며, 바람직하게는 10 질량부 이상 70 질량부 이하, 보다 바람직하게는 20 질량부 이상 60 질량부 이하이며, 29 질량부 이상 43 질량부 이하여도 되고 ;

[0319] 상기 미분의 함유 비율은, 상기 유리 성분의 총수에 대해, 20 % 이상 95 % 이하이며, 바람직하게는 50 % 이상 90 % 이하, 보다 바람직하게는 70 % 이상 90 % 이하이며, 73 % 이상 88 % 이하여도 되고 ;

[0320] 상기 제 1 미분의 함유 비율은, 상기 유리 성분의 총수에 대해, 40 % 이상 90 % 미만이며, 69 % 이상 85 % 이하여도 되는,

[0321] 액정 폴리에스테르 수지 조성물을 들 수 있다.

[0322] 다른 측면으로서, 본 실시형태의 액정 폴리에스테르 수지 조성물은,

[0323] 후술하는 실시예에 기재된 조건으로 Izod 충격 강도 유지율을 구했을 때, 상기 Izod 충격 강도 유지율이 90 % 이상이며, 또한

[0324] 후술하는 실시예에 기재된 조건으로 인장 강도 유지율을 구했을 때, 상기 인장 강도 유지율이 90 % 이상인, 액정 폴리에스테르 수지 조성물을 들 수 있다.

[0325] 실시예

[0326] 이하에 본 발명을 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 각 측정은

이하와 같이 하여 실시하였다.

[0327] <액정 폴리에스테르 수지의 유동 개시 온도>

[0328] 플로우 테스터 (주식회사 시마즈 제작소의 「CFT-500EX 형」) 를 사용하여, 액정 폴리에스테르 약 2 g 을, 내경 1 mm 및 길이 10 mm 의 노즐을 갖는 다이를 장착한 실린더에 충전하고, 9.8 MPa 의 하중하, 4 ℃/분의 속도로 승온하면서, 액정 폴리에스테르를 용융시키고, 노즐로부터 압출하고, 4800 Pa·s (48000 포이즈) 의 점도를 나타내는 온도를 측정하였다.

[0329] <액정 폴리에스테르 수지 조성물 중의 유리 성분의 측정 1>

[0330] 먼저, 본 실시예의 액정 폴리에스테르 수지 조성물로 이루어지는 펠릿 5 g 을 머플로 (야마토 과학 주식회사 제조, 「FP410」) 로 공기 분위기하에 있어서 600 ℃ 에서 4 시간 가열하여 수지를 제거하고, 유리 성분을 포함하는 회화 잔류물을 얻었다. 회화한 샘플 0.3 g 을 50 mL 의 순수에 투입하고, 분산성을 양호하게 하기 위해서 계면 활성제로서, 0.5 체적% 의 micro-90 (시그마 알드리치 재팬 합동 회사 제조) 수용액을 첨가하여, 혼합물을 얻는다. 얻어진 혼합물에 대해 초음파를 5 분간 가하여, 회화한 샘플을 순수 중에 균일하게 분산시켜, 시료액을 얻었다.

[0331] 다음으로, 이 유리 성분을 분산시킨 시료액을, 피펫으로 5 mL 샘플컵에 넣고, 순수로 5 배 희석하여, 샘플액을 얻었다. 하기 조건하에서 입자 형상 화상 해석 장치 (주식회사 세이신 기업 제조의 「PITA-3」) 를 이용하고, 얻어진 샘플액을 플로우 셀에 통과시켜, 액 중을 이동하는 유리 성분을 1 개씩 촬상하였다.

[0332] [조건]

[0333] 측정 개수 : 5000 개

[0334] 분산 용매 : 물

[0335] 분산 조건 : 캐리어액 1 및 캐리어액 2 로서 micro-90 0.5 체적% 수용액

[0336] 샘플액 속도 : 2.08 μl/초

[0337] 캐리액 1 속도 : 333.33 μl/초

[0338] 캐리어액 2 속도 : 333.33 μl/초

[0339] 관찰 배율 : 대물 10 배

[0340] (유리 성분의 길이)

[0341] 얻어진 화상을 2 치화 처리하고, 처리 후의 화상에 있어서의 유리 성분의 외접 사각형 장경을 측정하고, 각 유리 성분의 길이로 하였다.

[0342] (유리 성분의 총수에 대한 미분의 함유 비율)

[0343] 상기 서술한 처리 후의 화상에 있어서 길이가 4 ㎛ 이상 50 ㎛ 이하인 미분의 개수를 유리 성분의 총수 (즉, 상기 예에서는 5000 개) 로 나눔으로써 유리 성분의 총수에 대한 미분량을 산출하였다.

[0344] (유리 성분의 총수에 대한 제 1 미분의 함유 비율)

[0345] 상기 서술한 처리 후의 화상에 있어서 길이가 4 ㎛ 이상 40 ㎛ 이하인 제 1 미분의 개수를 유리 성분의 총수 (즉, 상기 예에서는 5000 개) 로 나눔으로써 유리 성분의 총수에 대한 제 1 미분의 함유 비율을 산출하였다.

[0346] <액정 폴리에스테르 수지 조성물 중의 유리 성분의 측정 2> (미분의 직경)

[0347] 상기 서술한 <측정 1> 에서 얻어진 회화 잔류물을 SEM (주식회사 히타치 제작소 제조의 「S-4700」) 을 사용하여, 배율 1000 배로 관찰하였다. 얻어진 화상을 2 치화 처리하고, 처리 후의 화상에 있어서 무작위로 선택한 100 개의 미분의 직경 방향의 길이 (즉, 외접 사각형 단경) 를 측정하고, 100 개의 측정값의 평균값을, 미분의 직경으로 하였다.

[0348] (길이가 50 ㎛ 초과의 유리 섬유의 수평균 섬유 길이)

[0349] 상기 서술한 처리 후의 화상에 있어서의 길이가 30 ㎛ 초과의 유리 섬유의 측정값을 사용하여, 유리 섬유의 수평균 섬유 길이를 산출하였다.

[0350] <(A) 액정 폴리에스테르 수지의 제조>

[0351] [제조예 1 (액정 폴리에스테르 수지 (A-1))]

[0352] 교반 장치, 토크 미터, 질소 가스 도입관, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 반응기에, 4-하이드록시벤조산 994.5 g (7.2 몰), 4,4'-디하이드록시비페닐 446.9 g (2.4 몰), 테레프탈산 299.0 g (1.8 몰), 이소프탈산 99.7 g (0.6 몰) 및 무수 아세트산 1347.6 g (13.2 몰) 을 주입하고, 촉매로서 1-메틸이미다졸 0.2 g 을 첨가하고, 반응기 내를 충분히 질소 가스로 치환하였다.

[0353] 그 후, 질소 가스 기류하에서 교반하면서, 실온부터 150 ℃ 까지 30 분간에 걸쳐 승온하고, 동일 온도를 유지하여 30 분간 환류시켰다.

[0354] 이어서, 1-메틸이미다졸 2.4 g 을 첨가하였다. 그 후, 부생 아세트산과 미반응의 무수 아세트산을 증류 제거하면서, 150 ℃ 부터 320 ℃ 까지 2 시간 50 분에 걸쳐 승온하고, 320 ℃ 에서 30 분간 유지하였다. 유지 후, 내용물을 꺼내고, 실온까지 냉각하였다.

[0355] 얻어진 고형물을, 분쇄기로 입경 0.1 ~ 1 ㎜ 로 분쇄 후, 질소 분위기하, 실온부터 250 ℃ 까지 1 시간에 걸쳐 승온하고, 250 ℃ 부터 296 ℃ 까지 5 시간에 걸쳐 승온하고, 296 ℃ 에서 3 시간 유지함으로서, 고상 중합을 실시하였다. 고상 중합 후, 냉각하여, 분말상의 액정 폴리에스테르 수지 (A-1) 을 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 수지 (A-1) 의 유동 개시 온도는 328 ℃ 였다.

[0356] [제조예 2 (액정 폴리에스테르 수지 (A-2))]

[0357] 교반 장치, 토크 미터, 질소 가스 도입관, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 반응기에, 4-하이드록시벤조산 994.5 g (7.2 몰), 4,4'-디하이드록시비페닐 446.9 g (2.4 몰), 테레프탈산 239.2 g (1.44 몰), 이소프탈산 159.5 g (0.96 몰) 및 무수 아세트산 1347.6 g (13.2 몰) 을 주입하고, 촉매로서 1-메틸이미다졸 0.2 g 을 첨가하고, 반응기 내를 충분히 질소 가스로 치환하였다.

[0358] 그 후, 질소 가스 기류하에서 교반하면서, 실온부터 150 ℃ 까지 30 분간 걸쳐 승온하고, 동일 온도를 유지하여 1 시간 환류시켰다.

[0359] 이어서, 1-메틸이미다졸 0.9 g 을 첨가하고, 부생 아세트산과 미반응의 무수 아세트산을 증류 제거하면서, 150 ℃ 부터 320 ℃ 까지 2 시간 50 분에 걸쳐 승온하고, 320 ℃ 에서 30 분간 유지하였다. 유지 후, 내용물을 꺼내고, 이것을 실온까지 냉각하였다.

[0360] 얻어진 고형물을, 분쇄기로 입경 0.1 ~ 1 ㎜ 로 분쇄 후, 질소 분위기하, 실온부터 220 ℃ 까지 1 시간에 걸쳐 승온하고, 220 ℃ 부터 241 ℃ 까지 0.5 시간에 걸쳐 승온하고, 241 ℃ 에서 10 시간 유지함으로써, 고상 중합을 실시하였다. 고상 중합 후, 냉각하여, 분말상의 액정 폴리에스테르 수지 (A-2) 를 얻었다. 얻어진 액정 폴리에스테르 수지 (A-2) 의 유동 개시 온도는 292 ℃ 였다.

[0361] 또, 이하의 실시예에 있어서는, 유리 성분으로서 하기 시판품을 사용하였다. 단, 하기 수평균 섬유 길이는, 메이커 공칭값이며, 미분을 고려하지 않는 값이다. 또한, 각 충전재에서 기재되어 있는 형상은, 각 충전재의 직경 방향에 있어서의 단면의 형상을 나타낸다.

[0362] 충전재 A : CS3J260S (닛토 방적 주식회사 제조, 대략 원형상, 직경 10 ㎛, 수평균 섬유 길이 3 ㎜)

[0363] 충전재 B : PF20E-001 (닛토 방적 주식회사 제조, 대략 원형상, 직경 10 ㎛, 수평균 섬유 길이 20 ㎛)

[0364] 또, 이하의 실시예에 있어서는, 이하의 원료를 사용하였다.

[0365] 이형제 : 록시올 VPG861 (에메리 올레오케미컬즈 재팬 주식회사 제조, 펜타에리트리톨과 스테아르산의 풀 에스테르 (테트라스테아레이트) 및 부분 에스테르의 혼합물, 5 % 중량 감소 온도 310 ℃)

[0366] <액정 폴리에스테르 수지 조성물 (버진재) 의 제조>

[0367] [실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 3]

[0368] 미리, 길이가 50 ㎛ 초과의 유리 섬유와, 미분과, 극미분을 혼합하여 유리 성분을 조제하였다. 액정 폴리에스테르 수지, 유리 성분 및 이형제를, 표 1 및 표 2 에 나타내는 비율로 2 축 압출기 (이케가이 철공 주식회사 제조, 「PCM-30HS」) 를 사용하여, 실린더 온도 340 ℃ 에서 용융 혼련하여, 펠릿상의 액정 폴리에스테르 수지 조성물을 얻었다. 또한, 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 제조는, 수봉식 진공 펌프 (신코 정기 주식회사

제조 「SW-25」) 를 이용하여, 2 축 압출기에 구비한 진공 벤트로 탈기하면서 실시하였다. 이하의 평가에서는 이것을 버진재로 하고, 이 버진재의 물성값을 초기의 물성값으로 하였다.

[0369] [비교예 4]

[0370] 액정 폴리에스테르 수지 100 질량부에 대해, 유리 성분을 122 질량부 배합한 것 이외에는 비교예 1 과 동일하게 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 제조를 검토하였다. 그러나, 용융 혼련 시의 점도가 지나치게 상승하여, 스트랜드를 제조할 수 없었다.

[0371] <리그라인드재의 제조>

[0372] 실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 3 의 펠릿상의 액정 폴리에스테르 수지 조성물을 사용하고, 후술하는 시험편을 제작할 때에 발생한 러너나 스프루를, 입단기 (粒斷機) (주식회사 하모 제조, 「SPCII750H」) 에 의해 분쇄하여, 리그라인드재를 얻었다. 이하의 평가에서는, 이 리그라인드재의 물성값을 리그라인드 후의 물성값으로 하였다.

[0373] 실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 3 의 버진재 및 리그라인드재를 130 ℃ 에서 4 시간, 열풍 건조한 후, 이하의 방법에 의해 평가하였다. 결과를 표 3 및 표 4 에 나타낸다.

[0374] <기계적 강도의 유지율>

[0375] 액정 폴리에스테르 수지 조성물로 형성된 성형체의 기계적 강도의 유지율은, 인장 강도의 유지율 및 Izod 충격 강도의 유지율을 구함으로써 평가하였다.

[0376] [인장 강도]

[0377] 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 인장 강도는, 사출 성형기 (닛세이 수지 공업 주식회사 제조 「PNX40-5A」) 를 사용하고, 성형 온도 350 ℃, 금형 온도 130 ℃, 사출 속도 75 ㎜/초의 성형 조건으로 제작한 ASTM4 호 시험편을 사용하고, ASTM D638 에 준거하여 측정하였다.

[0378] 버진재 및 리그라인드재의 인장 강도를 각각 구하고, 버진재의 인장 강도에 대한 리그라인드재의 인장 강도를 산출한 결과를 인장 강도의 유지율로 하였다.

[0379] [Izod 충격 강도]

[0380] 사출 성형기 (닛세이 수지 공업 주식회사 제조 「PNX40-5A」) 에 의해, 성형 온도 350 ℃, 금형 온도 130 ℃, 사출 속도 75 ㎜/초의 성형 조건으로 제작한 길이 127 ㎜, 폭 12.7 ㎜, 두께 6.4 ㎜ 의 시험편을 장척 방향으로 2 등분하고, 얻어진 시험편을 사용하여, ASTM D256 에 준거하여 측정하였다.

[0381] 버진재 및 리그라인드재의 Izod 충격 강도를 각각 구하고, 버진재의 Izod 충격 강도에 대한 리그라인드재의 Izod 충격 강도를 산출한 결과를 Izod 충격 강도의 유지율로 하였다.

[0382] 인장 강도의 유지율 및 Izod 충격 강도의 유지율의 결과로부터, 하기 기준으로 액정 폴리에스테르 수지 조성물을 사용한 성형체의 기계적 강도의 유지율을 평가하였다.

[0383] A : 인장 강도의 유지율이 90 % 이상, 또한 Izod 충격 강도의 유지율이 90 % 이상인 것

[0384] B : 상기 「A」의 조건을 만족하지 않는 것

[0385] <내열성>

[0386] 액정 폴리에스테르 수지 조성물의 내열성은, 하중 굴곡 온도의 유지율을 구함으로써 평가하였다.

[0387] [하중 굴곡 온도]

[0388] 사출 성형기 (닛세이 수지 공업 주식회사 제조 「PNX40-5A」) 에 의해, 성형 온도 350 ℃, 금형 온도 130 ℃, 사출 속도 75 ㎜/초의 성형 조건으로 제작한 길이 127 ㎜, 폭 12.7 ㎜, 두께 6.4 ㎜ 의 시험편을 사용하고, ASTM D648 에 준거하여, 1.82 MPa 의 하중, 승온 속도 2 ℃/분으로 측정하였다.

[0389] 버진재 및 리그라인드재의 하중 굴곡 온도를 각각 구하고, 버진재의 하중 굴곡 온도에 대한 리그라인드재의 하중 굴곡 온도를 산출한 결과를 하중 굴곡 온도의 유지율로 하였다.

표 1

[0390]

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
액정 폴리에스테르 수지 (A-1) [질량부]		55	55	55	55
액정 폴리에스테르 수지 (A-2) [질량부]		45	45	45	45
유리 성분	충전재 A [질량부]	22.6	25	21.4	17.9
	충전재 B [질량부]	6.5	17.9	21.4	25
이형제 [질량부]		0.3	0.3	0.3	0.3
제 1 미분의 함유 비율[%]		69.8	74.2	83.4	84.7
제 2 미분의 함유 비율 [%]		3.4	3.3	0.5	3.2
미분의 함유 비율 [%]		73.2	77.5	83.9	88.0
미분의 직경 [μm]		11.5	11.4	10.7	11.5
유리 섬유의 수평균 섬유 길이 [μm]		280	234	252	314

표 2

[0391]

		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
액정 폴리에스테르 수지 (A-1) [질량부]		55	55	55	55
액정 폴리에스테르 수지 (A-2) [질량부]		45	45	45	45
유리 성분	충전재 A [질량부]	42.9	6.5	-	122
	충전재 B [질량부]	-	22.6	42.9	-
이형제 [질량부]		0.3	0.3	0.3	0.3
제 1 미분의 함유 비율 [%]		12.7	97.3	93.0	-
제 2 미분의 함유 비율 [%]		0.9	1.2	3.5	-
미분의 함유 비율 [%]		13.7	98.5	96.5	-
미분의 직경 [μm]		11.1	11.6	11.1	-
유리 섬유의 수평균 섬유 길이 [μm]		299	238	104	-

표 3

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
인장 강도 [MPa]	버진재	131	129	122	120
	리그라인드재	133	130	121	119
	유지율 [%]	101.5	100.8	99.2	99.2
Izod 충격 강도 [J/m]	버진재	450	454	441	416
	리그라인드재	443	444	423	398
	유지율 [%]	98.4	97.8	95.9	95.7
기계적 강도의 평가		A	A	A	A
하중 굴곡 온도 [℃]	버진재	259	260	258	259
	리그라인드재	260	259	258	259
	유지율 [%]	100.4	99.6	100	100

[0392]

표 4

		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
인장 강도 [MPa]	버진재	128	121	105	-
	리그라인드재	120	115	92	-
	유지율 [%]	93.8	95.0	87.6	-
Izod 충격 강도 [J/m]	버진재	354	441	704	-
	리그라인드재	310	379	505	-
	유지율 [%]	87.6	85.9	71.7	-
기계적 강도의 평가		B	B	B	성형 불가
하중 굴곡 온도 [℃]	버진재	257	250	221	-
	리그라인드재	252	245	219	-
	유지율 [%]	98.1	98.0	99.1	-

[0393]

[0394] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 본 발명을 적용한 실시예 1 ~ 4 의 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 기계적 강도의 유지율이 높았다.

[0395] 이것은, 유리 섬유의 수평균 섬유 길이가 200 ㎛ 이상 400 ㎛ 의 범위 내였기 때문에, 유리 섬유의 물리적 파괴가 일어나기 어려웠다고 생각된다. 그 결과, 유리 섬유의 물리적 파괴에서 기인하는 기계적 강도의 저하가 억제되었다고 생각된다.

[0396] 또, 액정 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 유리 성분의 총수에 대한 미분의 함유 비율이 20 % 이상 95 % 이하의 범위 내였기 때문에, 리그라인드 시에 있어서의 유리 성분의 물리적 파괴의 영향을 적게 할 수 있었다고

생각된다.

[0397] 이상의 점에서, 실시예 1 ~ 4 의 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 리그라인드 시에 있어서의 기계적 강도의 유지율을 높게 할 수 있었다고 생각된다.

[0398] 또, 실시예 1 ~ 4 의 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 하중 굴곡 온도의 유지율도 높았다. 이 점에서, 실시예 1 ~ 4 의 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 리그라인드 시에 있어서의 내열성이 우수하다고 할 수 있다.

[0399] 한편, 표 4 에 나타내는 비교예 1 ~ 3 의 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 실시예 1 ~ 4 와 동일하게 하중 굴곡 온도의 유지율이 높았다. 이 점에서, 리그라인드 시에 있어서의 내열성이 우수하다고 할 수 있다. 그러나, 비교예 1 ~ 3 의 액정 폴리에스테르 수지 조성물은, 기계적 강도의 유지율이 낮았다.

[0400] 이상의 결과에 의해, 본 발명이 유용하다는 것이 확인되었다.

[0401] 산업상 이용가능성

[0402] 본 발명은, 리그라인드 시에 있어서의 기계적 강도의 유지율이 높은 액정 폴리에스테르 수지 조성물 및 성형체를 제공할 수 있으므로, 산업상 매우 유용하다.