



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월07일
(11) 등록번호 10-2776201
(24) 등록일자 2025년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/00 (2006.01) B29C 45/14 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) C08K 5/3445 (2006.01)
C08K 5/50 (2006.01) C08K 5/521 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01) C08L 23/08 (2025.01)
C08L 67/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 67/00 (2013.01)
B29C 45/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7005086
(22) 출원일자(국제) 2019년09월13일
심사청구일자 2022년04월04일
(85) 번역문제출일자 2021년02월19일
(65) 공개번호 10-2021-0057015
(43) 공개일자 2021년05월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/036056
(87) 국제공개번호 WO 2020/059651
국제공개일자 2020년03월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-175503 2018년09월20일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP09263687 A*
JP2013131576 A*
KR1020080015839 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이 카부시카가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1
(72) 발명자
미야모토, 코헤이
일본국 4558502 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에 초 9-1 도레이 카부시카가이샤 나고야 플랜트 내
토죠, 유스케
일본국 4558502 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에 초 9-1 도레이 카부시카가이샤 나고야 플랜트 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 및 성형품

(57) 요약

(A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해서, (B) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지를 제외한 열가소성 수지로서, 공동 공진 섭동법으로 측정된 주파수 5.8 GHz에서의 유전정접이 0.005 이하인 열가소성 수지 45 ~ 150 중량부, (C) 에폭시기, 산 무수물기, 옥사졸린기, 이소시아네이트기 및 카르보다이미드기로부터 선택되는 적어도 1종의 반응성 관능기를 가지는 상용화제 2 ~ 20 중량부, 및 (D) 제3급 아민, 아미딘 화합물, 유기 포스핀 및 그 염, 이미다졸, 및 붕소 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 0.2 ~ 5 중량부를 배합하여 이루어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물로서, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해서, (B) 열가소성 수지와 (C) 상용화제의 합계가 50 ~ 150 중량부이고, 또한 (B) 열가소성 수지와 (C) 상용화제의 배합량의 중량비(B)/(C)가 8 ~ 50인 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물. 저유전성, 기계 특성, 및 금속 접합성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/17 (2013.01)
C08K 5/3445 (2013.01)
C08K 5/50 (2013.01)
C08K 5/521 (2013.01)
C08K 7/14 (2013.01)
C08K 9/04 (2013.01)
C08L 23/06 (2013.01)
C08L 23/08 (2013.01)
C08L 67/02 (2013.01)

(72) 발명자

요코에, 마키토

일본국 4558502 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에
 초 9-1 도레이 카부시키키가이샤 나고야 플랜트 내

시로타니, 코스케

일본국 4558502 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에
 초 9-1 도레이 카부시키키가이샤 나고야 플랜트 내

마에다, 야스오

일본국 4558502 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에
 초 9-1 도레이 카부시키키가이샤 나고야 플랜트 내

(30) 우선권주장

JP-P-2018-205386	2018년10월31일	일본(JP)
JP-P-2018-243939	2018년12월27일	일본(JP)
JP-P-2019-012697	2019년01월29일	일본(JP)
JP-P-2019-046819	2019년03월14일	일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해서, (B) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지를 제외한 열가소성 수지로서, 공동 공진 섭동법으로 측정된 주파수 5.8 GHz에서의 유전정접이 0.005 이하인 열가소성 수지 45 ~ 150 중량부, (C) 에폭시기, 산 무수물기, 옥사졸린기, 이소시아네이트기 및 카르보다이미드기로부터 선택되는 적어도 1종의 반응성 관능기를 가지는 상용화제 2 ~ 20 중량부, 및 (D) 제3급 아민, 아미딘 화합물, 유기 포스핀 및 그 염, 이미다졸, 및 붕소 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 0.2 ~ 5 중량부를 배합하여 이루어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물로서, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해서, (B) 열가소성 수지와 (C) 상용화제의 합계는 50 ~ 150 중량부이고, 또한 (B) 열가소성 수지와 (C) 상용화제의 배합량의 중량비(B)/(C)는 8 ~ 50이고,

상기 (B) 열가소성 수지는, (B-1) 폴리올레핀 수지, 및 (B-2) 액정성 폴리에스테르 수지, 폴리페닐렌설피드 수지, 폴리스티렌 수지 및 폴리페닐렌에테르 수지로부터 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지인, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀 수지는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 및 환상 올레핀 코폴리머로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리올레핀 수지인, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 폴리올레핀 수지는, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 및 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌으로부터 선택되는 적어도 1종의 미변성 폴리에틸렌인, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 5

제1항, 제3항, 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (C) 에폭시기, 산 무수물기, 옥사졸린기, 이소시아네이트기 및 카르보다이미드기로부터 선택되는 적어도 1종의 반응성 관능기를 가지는 상용화제는, (C-1) 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체인, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 6

제3항 또는 제4항에 있어서,

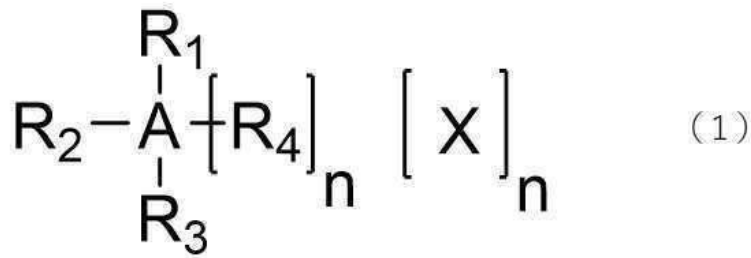
상기 (C) 에폭시기, 산 무수물기, 옥사졸린기, 이소시아네이트기 및 카르보다이미드기로부터 선택되는 적어도 1종의 반응성 관능기를 가지는 상용화제는 (C-1) 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체이고, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지, (B-1) 폴리올레핀 수지 및 (C-1) 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체의 합계를 100 체적%로 한 경우에, (B-1) 폴리올레핀 수지와 (C-1) 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체의 합계는 20 ~ 65 체적%인, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 7

제1항, 제3항, 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (D) 화합물은, 화학식(1)로 나타내는 화합물인, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

[화 1]



(식 중 R₁ ~ R₄는 수소, 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 페닐기, 벤질기로부터 선택되고, 각각 동일하거나 달라도 좋다. A는 인 또는 질소이다. X는 할로젠이다. n는 0 또는 1이다.)

청구항 8

제3항 또는 제4항에 있어서,

시차주사 열량 측정에 의해 관측되는 강온결정화 온도는, 이하의 (2) ~ (4)를 만족하는 관계에 있는, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

$$3 \leq T_{CB'} - T_{CB} < 20 \quad (2)$$

$$|T_{CA} - T_{CB}| \geq 20 \quad (3)$$

$$|T_{CA'} - T_{CB'}| \geq 20 \quad (4)$$

여기서 T_{CA}(℃)는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 성분 유래의 강온결정화 온도(T_{CA})이고, T_{CB}(℃)는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 (B-1) 폴리올레핀 수지 성분 유래의 강온결정화 온도(T_{CB})이고, T_{CA'}(℃)는 (A) 성분만을 측정할 경우에 관측되는 강온결정화 온도(T_{CA'})이고, T_{CB'}(℃)는 (B-1) 성분만을 측정할 경우에 관측되는 강온결정화 온도(T_{CB'})이다.

청구항 9

제1항, 제3항, 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (B) 열가소성 수지는, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해서, (B-1) 폴리올레핀 수지 10 ~ 140 중량부, 및 (B-2) 액정성 폴리에스테르 수지, 폴리페닐렌설피드 수지, 폴리스티렌 수지 및 폴리페닐렌에테르 수지로부터 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지 10 ~ 140 중량부로 이루어지는, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 10

제1항, 제3항, 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

(A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대하여, (F) 무기 충전제 1 ~ 100 중량부를 더 배합하여 이루어지는, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 11

제1항, 제3항, 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

인서트 성형에 의해 금속 부품과 복합화하여 사용하는 것을 특징으로 하는, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 12

제1항, 제3항, 및 제4항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물을 용융 성형하여 이루어지는 성형품.

청구항 13

제12항에 있어서,
고주파 환경 하에서 이용되는 전기 전자 부품인, 성형품.

청구항 14

제1항, 제3항, 및 제4항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물로 이루어지는 수지 부재와 금속 부품이 일체화된 금속 복합 성형품.

청구항 15

제14항에 있어서,
상기 금속 복합 성형품은 통신 기기 부품인, 금속 복합 성형품.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 및 이를 성형하여 이루어지는 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열가소성 폴리에스테르 수지는, 그 우수한 사출 성형성이나 기계 물성 등의 모든 특성을 활용하여, 기계 기구 부품, 전기·전자 부품 및 자동차 부품 등의 폭넓은 분야에 이용되고 있다. 최근에는, 초고속·대용량·초저지연 통신에 대응하는 차세대 고속 통신 안테나나, 자동차 자동 운전에 대응하는 차재 레이더 등의 고주파 대응

부재에의 적용이 기대되고 고주파수화에 대응한 전기적 특성으로서 유전손실을 억제할 수 있는 저유전성(저비유전률화, 저유전정접화)이 요구되고 있다.

[0003] 또한 요즈음의 자동차나 전기·전자기기의 각종 부품은, 보다 고도의 기능을 부여하기 위해서 전극이나 구조 부재 등의 금속 부품을 인서트 성형해 복합화된 부품(금속 복합 부품)이 많고, 예를 들면, 휴대 단말 케이스 등의 이동용 통신 기기에서는 내장된 안테나에 있어서 중요한 전파의 송수신 특성을 높이기 위해, 금속 부재에 수지 재료를 일부 포함하는 구성으로 하는 경우가 있다. 이러한 금속 복합 부품은, 고주파수대 통신시의 전송 손실 억제를 위한 수지 부재의 저유전성 외에, 낙하시의 강도나 방수성의 관점에서 수지와 금속의 접합 강도(금속 접합성)의 향상이 요구되고 있다.

[0004] 이러한 과제에 대해서, 열가소성 폴리에스테르 수지는, 분자 구조 중의 극성기에 기인하는 고주파수대의 유전손실이 일어나는 점에서 저유전화에는 한계가 있다. 이 때문에, 다른 저유전성이 우수한 열가소성 수지, 예를 들면 극성기를 갖지 않는 폴리올레핀 수지의 병용(예를 들면 특허문헌 1)이나, 저유전성이 우수한 유리 섬유 배합(예를 들면 특허문헌 2, 3)에 의한 저유전화 검토가 진행되고 있다. 열가소성 폴리에스테르 수지와 이것에 비해 저유전성이 우수한 열가소성 수지의 병용으로는, 예를 들면 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀 수지(예를 들면 특허문헌 4 ~ 6)나, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소 수지(예를 들면 특허문헌 7), 폴리스티렌 수지(예를 들면 특허문헌 8), 폴리페닐렌 설피드 수지(예를 들면 특허문헌 9), 액정성 수지(예를 들면 특허문헌 10), 폴리페닐렌에테르 수지 등이 제안되고 있다. 열가소성 폴리에스테르 수지와 상기의 열가소성 수지의 병용 수법으로는, 열가소성 폴리에스테르 수지와 상기의 열가소성 수지의 쌍방으로 반응 또는 상용하는 구조를 함유하는 화합물인 상용화제를 배합하는 방법이 알려져 있다. 또한, 우수한 금속 접합성을 위해, 열가소성 폴리에스테르 수지로서 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 이용하여 유전정접을 규정한 수지 조성물이 제안되고 있다(예를 들면 특허문헌 11).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1:일본 특허공개 2013-131576호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2:국제 공개 제2017/203467호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3:일본 특허공개 2017-52974호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4:국제 공개 제2012/147845호
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 국제 공개 제2012/147847호
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6:일본 특허공개 평 6-145481호 공보
- (특허문헌 0007) 특허문헌 7:일본 특허공표 2011-526638호 공보
- (특허문헌 0008) 특허문헌 8:일본 특허공개 2009-292897호 공보
- (특허문헌 0009) 특허문헌 9:일본 특허공개 2010-180261호 공보
- (특허문헌 0010) 특허문헌 10:일본 특허공개 2005-23095호 공보
- (특허문헌 0011) 특허문헌 11:국제 공개 제2017/115757호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문헌 4 ~ 10에서는, 개시된 수지 조성물이 저유전성을 가지는 것은 찾아내지 못했다. 특허문헌 1, 4 ~ 10에 개시된 기술에서는, 상기의 저유전성이 우수한 열가소성 수지의 병용에 따른 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 저유전화가 기대되지만, 저유전성이 우수한 열가소성 수지의 배합량이 불충분한 것에 의해, 고주파 대응 부재에 요구되는 유전특성에 대해서는 효과가 불충분하였다. 또한, 저유전성이 우수한 열가소성 수지의 배합 비율을 증가시켰을 경우에는, 저유전성이 우수한 열가소성 수지의 조대 분산화나, 수지 조성물 중의 잔

존 반응성기의 증가에 의한 기계 특성이나 내열성의 악화가 생기는 경우가 있었다. 또한 상용화제로서 유연한 엘라스토머를 사용하는 경우나, 저유전성화를 위해서 강화제로서 이용되는 유리 섬유 배합량을 저감하는 경우에는, 얻어지는 성형품의 휨 탄성률 등의 기계 특성의 저하나 내열성의 저하가 생겨 성형품의 사용 시에 강성 부족에 의한 변형이 생긴다는 과제가 있었다. 또한, 특허문헌 11에 기재된 방법에서는, 세상에서 요구되고 있는 금속 접합성 및 저유전특성이 필요한 제품에서, 아직 요구를 만족하는 것은 아니었다. 또한 저유전화를 위해서 특허문헌 1 ~ 10에 개시된 기술을 조합하였다고 해도, 저유전특성을 가지는 유리 섬유의 적용만으로는 아직 요구를 만족하지 못하고, 저유전성이 우수한 열가소성 수지의 조대 분산에 의해, 기계 특성이나 금속 접합성이 저하되는 과제가 있었다.

[0007] 본 발명은 저유전성, 기계 특성, 내열성, 및 금속 접합성이 우수한 성형품을 얻을 수 있는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 성형품을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위해서 검토를 거듭한 결과, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지에, (B) 특성의 유전특성을 가지는 열가소성 수지 및 (C) 특성의 반응성 관능기를 가지는 상용화제를 특성의 비율로 배합하고, (D) 특정 구조의 화합물을 더 배합함으로써, 상기한 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내, 본 발명에 이르렀다. 즉 본 발명은, 이하의 구성을 가진다.

[0009] (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해서, (B) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지를 제외한 열가소성 수지로서, 공동 공진 섭동법으로 측정된 주파수 5.8 GHz에서의 유전정접이 0.005 이하인 열가소성 수지 45 ~ 150 중량부, (C) 에폭시기, 산 무수물기, 옥사졸린기, 이소시아네이트기 및 카르보디이미드기로부터 선택되는 적어도 1종의 반응성 관능기를 가지는 상용화제 2 ~ 20 중량부, 및 (D) 제3급 아민, 아미딘 화합물, 유기 포스핀 및 그 염, 이미다졸, 및 붕소 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 0.2 ~ 5 중량부를 배합하여 이루어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물로서, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해서, (B) 열가소성 수지와 (C) 상용화제의 합계가 50 ~ 150 중량부이고, 또한 (B) 열가소성 수지와 (C) 상용화제의 배합량의 중량비(B)/(C)가 8 ~ 50인 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물이다.

[0010] 본 발명은, 상기의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물을 용융 성형하여 이루어지는 성형품을 포함한다.

[0011] 또한, 본 발명은, 상기의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물로 이루어지는 수지 부재와 금속 부품이 일체화된 금속 복합 성형품을 포함한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, 저유전성, 기계 특성, 내열성 및 금속 접합성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에 대해서, 상세하게 설명한다.

[0014] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해서, (B) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지를 제외한 열가소성 수지로서, 공동 공진 섭동법으로 측정된 주파수 5.8 GHz에서의 유전정접이 0.005 이하인 열가소성 수지(이하, (B) 열가소성 수지라고 표기하는 경우가 있다) 45 ~ 150 중량부, (C) 에폭시기, 산 무수물기, 옥사졸린기, 이소시아네이트기 및 카르보디이미드기로부터 선택되는 적어도 1종의 반응성 관능기를 가지는 상용화제(이하, (C) 상용화제라고 표기하는 경우가 있다) 2 ~ 20 중량부, 및 (D) 제3급 아민, 아미딘 화합물, 유기 포스핀 및 그 염, 이미다졸, 및 붕소 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(이하, (D) 화합물이라고 표기하는 경우가 있다) 0.2 ~ 5 중량부를 배합하여 이루어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물로서, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해서, (B) 열가소성 수지와 (C) 상용화제의 합계가 50 ~ 150 중량부이고, 또한 (B) 열가소성 수지와 (C) 상용화제의 배합량의 중량비(B)/(C)가 8 ~ 50인 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물이다.

[0015] (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지는, 사출 성형성이 우수하고 얻어진 성형품은 기계 물성이 우수하지만, 분자 구조 중의 극성기의 존재에 의해 저유전화에는 한계가 있었다. 이 때문에 극성기를 가지지 않고 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지를 배합함으로써, 저유전화시킬 수 있다. 그러나, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지와 (B) 열가소성 수지는 상용성이 부족하기 때문에, 특성의 반응성 관능기를 가진 (C) 상용화

제를 배합시키지만, (B) 열가소성 수지 및 (C) 상용화제의 배합량이 적은 것으로, 충분한 저유전화의 효과가 얻어지지 않는 것이나, 상용성을 향상시키려면 (C) 상용화제를 다량으로 배합함으로써 상용화제 중의 미반응의 극성기의 존재에 의해서 저유전성의 악화가 생기는 경우가 있었다. 또한, 추가의 저유전화를 달성하기 위해서 고유전성인 유리 섬유 등의 강화제의 배합량을 저감시켰을 경우에는, 얻어지는 성형품의 강성의 저하에 따라 휨탄성률 등의 기계 특성이나 내열성이 저하되는 경우가 있었다. 그런데, 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지 및 (C) 상용화제의 배합량을 특정의 범위로 제어하고, 또한 특정 구조의 (D) 화합물을 배합하고, (A), (B) 및 (C) 성분의 반응성을 제어함으로써, (A) 성분 중에 대한 (B) 성분의 분산성이 향상하고, (A) 성분 및 (C) 성분이 가지는 반응성 관능기의 미반응 잔기의 양을 저감할 수 있고, 그 결과, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 저유전성, 휨탄성률 등의 기계 특성, 내열성 및 금속 접합성을 향상시킬 수 있다.

[0016] 여기서, 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, (A) 성분, (B) 성분, (C) 성분, 및 (D) 성분이 반응한 반응물을 포함하지만, 상기 반응물은 복잡한 반응에 의해 생성된 것이고, 그 구조를 특정하는 것은 실제적이 아닌 사정이 존재한다. 따라서, 본 발명은 배합하는 성분에 의해 발명을 특정하는 것이다.

[0017] 본 발명은, (A) 비액정성의 폴리에스테르 수지를 이용한다. 여기서 「비액정성」이란, 용융시에 이방성을 나타내지 않는 것을 의미한다. 본 발명에서 이용되는 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지는, (1) 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체, (2) 히드록시카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체, 및, (3) 락톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종의 잔기를 주 구조단위로 하는 중합체 또는 공중합체이다. 여기서, 「주 구조단위로 한다」는 것은, 전 구조단위 중 (1) ~ (3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종의 잔기를 50몰% 이상 가지는 것을 가리키고, 이러한 잔기를 80몰% 이상 가지는 것이 바람직한 형태이다. 이들 중에서도, (1) 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체의 잔기를 주 구조단위로 하는 중합체 또는 공중합체가, 기계 물성이나 내열성이 더 우수한 점에서 바람직하다.

[0018] 상기의 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체로서는, 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 비스(p-카르복시 페닐) 메탄, 1,4-안트라센디카르복실산, 1,5-안트라센디카르복실산, 1,8-안트라센디카르복실산, 2,6-안트라센디카르복실산, 9,10-안트라센디카르복실산, 4,4'-디페닐에테르디카르복실산, 5-테트라부틸 포스포늄 이소프탈산, 5-나트륨 술폰 이소프탈산 등의 방향족 디카르복실산, 옥살산, 숙신산, 아디핀산, 세바신산, 아제라인산, 도데칸디온산, 말론산, 글루타르산, 다이머 산 등의 지방족 디카르복실산, 1,3-시클로hex산디카르복실산, 1,4-시클로hex산디카르복실산 등의 지환식 디카르복실산 및 이들의 에스테르 형성성 유도체 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다.

[0019] 또한, 상기의 디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 데카메틸렌글리콜, 시클로hex산디메탄올, 시클로hex산디올, 다이머 디올 등의 탄소수 2 ~ 20의 지방족 또는 지환식 글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리-1,3-프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 분자량 200 ~ 100,000의 장쇄 글리콜, 4,4'-디히드록시비페닐, 하이드로퀴논, t-부틸하이드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 S, 비스페놀 F 등의 방향족 디옥시 화합물 및 이들의 에스테르 형성성 유도체 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다.

[0020] 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체를 구조단위로 하는 중합체 또는 공중합체로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌 이소프탈레이트, 폴리부틸렌 이소프탈레이트, 폴리부틸렌 나프탈레이트, 폴리프로필렌 이소프탈레이트/테레프탈레이트, 폴리부틸렌 이소프탈레이트/테레프탈레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트/나프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/테칸디카르복실레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트/5-나트륨 술폰 이소프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/5-나트륨 술폰 이소프탈레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트/폴리에틸렌글리콜, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌 테레프탈레이트/폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리프로필렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트/폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트/폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/석시네이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트/아디페이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/아디페이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트/세바케이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/세바케이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트/아디페이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트/석시네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트/아디페이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트/세바케이트 등의 방향족 폴리에스테르 수지 등을 들 수 있다. 이들의 중합체 및 공중합체는 단독으로 이

용되어도 2종 이상을 병용해도 좋다. 여기서, 「/」은 공중합체를 나타낸다.

- [0021] 이들 중에서도, 기계 물성 및 내열성을 보다 향상시키는 관점에서, 방향족 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체의 잔기와 지방족 디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체의 잔기를 주 구조단위로 하는 중합체 또는 공중합체가 보다 바람직하고, 테레프탈산, 나프탈렌디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체의 잔기와 프로필렌글리콜, 1, 4-부탄디올로부터 선택되는 지방족 디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체의 잔기를 주 구조단위로 하는 중합체 또는 공중합체가 더 바람직하다.
- [0022] 그 중에서도, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌 나프탈레이트, 폴리부틸렌 나프탈레이트, 폴리프로필렌 이소프탈레이트/테레프탈레이트, 폴리부틸렌 이소프탈레이트/테레프탈레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트/나프탈레이트 폴리부틸렌 아디페이트/테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/세바케이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트/나프탈레이트 등에서 선택되는 적어도 1종의 방향족 폴리에스테르 수지가 특히 바람직하고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 이소프탈레이트/테레프탈레이트, 폴리부틸렌테칸디카르복실레이트/테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/나프탈레이트, 폴리부틸렌/에틸렌 테레프탈레이트로부터 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다. 기계 특성과 성형 가공성의 밸런스가 우수한 점에서는, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 이소프탈레이트/테레프탈레이트, 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트/세바케이트 중에서 선택되는 적어도 1종이 더 바람직하다. 또한, 이들 2종 이상을 임의의 함유량으로 이용할 수도 있다.
- [0023] 본 발명에서 이용되는 (A) 비액정성의 폴리에스테르 수지는, 저유전성, 금속 접합성의 관점에서, 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트와 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 혼합하는 것이 더 바람직하다. 그 혼합 비율은, 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트와 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 합계 100 중량부에 대해서, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트를 60 ~ 95 중량부, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 5 ~ 40 중량부 배합하는 것이 바람직하다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 배합량을 5 중량부 이상으로 하고, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트의 배합량을 95 중량부 이하로 함으로써, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 금속 접합성이 향상한다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 9 중량부 이상, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트를 91 중량부 이하 배합하는 것이 바람직하다. 한편, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지의 배합량을 40 중량부 이하로 하고, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트 수지의 배합량을 60 중량부 이상으로 함으로써, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계 강도를 유지할 수 있다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 30 중량부 이하, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트를 70 중량부 이상 배합하는 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명에서 이용되는 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지의 카르복실기 양은, 성형성의 관점에서, 50 eq/t 이하인 것이 바람직하다. 한편, (C) 상용화제와의 반응에 의한 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 (B) 열가소성 수지의 분산성 향상의 점에서, 10 eq/t 이상이 바람직하다. 카르복실기 양의 하한치는, 0 eq/t이다. 여기서, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지의 카르복실기 양은, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지를 o-크레졸/클로로포름 용매에 용해시킨 후, 에탄올성 수산화 칼륨으로 적정해 측정된 값이다.
- [0025] 본 발명에서 이용되는 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지는, 기계 물성을 보다 향상시키는 점에서, 중량평균분자량(Mw)이 8,000 이상인 것이 바람직하다. 또한, 중량평균분자량(Mw)이 500,000 이하의 경우, 유동성을 향상시키기 때문에 바람직하다. 보다 바람직하게는 300,000 이하이고, 더 바람직하게는 250,000 이하이다. 본 발명에서, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 용매로서 헥사플루오로이소프로판올을 이용한 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 환산의 값이다.
- [0026] 본 발명에서 이용되는 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지는, 공지의 중축합법이나 개환중합법 등에 의해 제조할 수 있다. 제조 방법은, 배치중합 및 연속 중합의 어느 것이어도 좋고, 또한, 에스테르교환반응 및 직접중합에 의한 반응의 어느 것이어도 적용할 수 있지만, 생산성의 관점에서부터, 연속 중합이 바람직하고, 또한, 직접중합이 보다 바람직하게 이용된다.
- [0027] 본 발명에서 이용되는 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지가, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체를 주성분으로 하는 축합반응에 의해 얻어지는 중합체 또는 공중합체인 경우에는, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체를, 에

스테르화 반응 또는 에스테르교환반응하고, 그 다음에 중축합반응 함으로써 제조할 수 있다.

- [0028] 에스테르화 반응 또는 에스테르교환반응 및 중축합반응을 효과적으로 진행하기 위해서, 이러한 반응시에 중합반응 촉매를 첨가하는 것이 바람직하다. 중합반응 촉매의 구체예로서는, 티탄산의 메틸에스테르, 테트라-n-프로필에스테르, 테트라-n-부틸에스테르, 테트라이소프로필에스테르, 테트라이소부틸에스테르, 테트라-tert-부틸에스테르, 시클로헥실에스테르, 페닐에스테르, 벤질에스테르, 톨릴에스테르 혹은 이들의 혼합에스테르 등의 유기티탄 화합물, 디부틸주석옥시드, 메틸페닐주석옥시드, 테트라에틸주석, 헥사에틸디주석옥시드, 시클로헥사헥실디주석옥시드, 디도데실주석옥시드, 트리에틸주석히드록시드, 트리페닐주석히드록시드, 트리이소부틸주석아세테이트, 디부틸주석디아세테이트, 디페닐주석디라우레이트, 모노부틸주석트리클로라이드, 디부틸주석디클로라이드, 트리부틸주석클로라이드, 디부틸주석설피드, 부틸히드록시주석옥시드, 메틸스탄논산, 에틸스탄논산, 부틸스탄논산 등의 알킬스탄논산 등의 주석 화합물, 지르코늄 테트라-n-부톡사이드 등의 지르코니아 화합물, 삼산화안티몬 및 아세트산 안티몬 등의 안티몬화합물 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다.
- [0029] 이러한 중합반응 촉매 중에서도, 유기티탄 화합물 및 주석 화합물이 바람직하고, 티탄산의 테트라-n-부틸에스테르가 더 바람직하게 이용된다. 중합반응 촉매의 첨가량은, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해서, 0.01 ~ 0.2중량부의 범위가 바람직하다.
- [0030] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지에, (B) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지를 제외한 열가소성 수지로서, 공동 공진 섭동법으로 측정된 주파수 5.8 GHz에서의 유전정접이 0.005 이하인 열가소성 수지를 배합하여 이루어지는 것을 특징으로 한다. 전술한 바와 같이, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지를 배합함으로써, 저유전화시킬 수 있다.
- [0031] 본 발명의 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지의 유전특성으로서 공동 공진 섭동법으로 측정된 주파수가 5.8 GHz에서의 유전정접이 0.005 이하인 것으로, 고주파 환경 하에서의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 저유전화 효과를 발현한다. 여기서 공동 공진 섭동법이란, 유전특성의 측정 방법 중에서도 1 ~ 20 GHz 정도의 주파수대에서 0.01을 하회하는 유전정접의 값을 가지는 재료의 측정에 적절한 측정 방법인 공진법의 일종이고, 본 발명의 (B) 성분의 유전특성의 측정 방법으로 하였다.
- [0032] 본 발명의 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지는, 폴리올레핀 수지, 액정성 폴리에스테르 수지, 폴리페닐렌설피드 수지, 폴리스티렌 수지 및 폴리페닐렌에테르 수지로부터 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지인 것이 바람직하다. 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지가 상기 수지종으로부터 선택됨으로써, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물을 저유전화할 수 있는 동시에, 사출 성형 등의 용융 성형에의 적용이 용이해지기 때문에 바람직하다.
- [0033] 본 발명의 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지는, 상기 중에서도 적어도 (B-1) 폴리올레핀 수지를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 (B-1) 폴리올레핀 수지는, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 이소프렌, 펜텐 등의 올레핀류를 중합 또는 공중합하여 얻어지는 열가소성 수지이다. (B-1) 폴리올레핀 수지의 구체예로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리1-부텐, 폴리1-펜텐, 폴리메틸펜텐 등의 단독 중합체 및 공중합체, 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 에틸렌과 테트라시클로도데센 등의 환상 올레핀의 공중합체, 공역디엔과 비닐 방향족 탄화수소의 블록 공중합체, 및 그 블록 공중합체의 수소화물 등이 이용된다. 여기서 말하는 에틸렌/ α -올레핀 공중합체는, 에틸렌과 탄소 원자수 3 ~ 20의 α -올레핀의 적어도 1종 이상의 공중합체이고, 상기의 탄소수 3 ~ 20의 α -올레핀으로는, 구체적으로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4, 4-디메틸-1-헥센, 4, 4-디메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 9-메틸-1-데센, 11-메틸-1-도데센, 12-에틸-1-테트라데센 및 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0034] 본 발명의 (B-1) 폴리올레핀 수지는, 아미노기, 이소시아네이트기, 수산기, 메르캡토기, 우레이드기, 카르복실산기, 카르복실산 무수물기, 카르복실산에스테르기, 및 카르복실산금속염기 등의 관능기로 말단을 변성하고 있어도 좋다. 미반응의 관능기에 의한 유전특성의 악화나, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 용융 점도 증가에 의한 용융 성형 가공성의 저하를 억제하는 관점에서, 미변성의 폴리올레핀 수지가 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 (B-1) 폴리올레핀 수지는, 그 중에서도, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 및 환상 올레핀 코폴리머로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리올레핀 수지인 것이 바람직하고, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에

틸렌, 및 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌으로부터 선택되는 적어도 1종의 미변성 폴리에틸렌이 보다 바람직하다. 폴리올레핀 수지가 상술의 수지로 구성됨으로써, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계 특성과 내열성의 밸런스가 우수하기 때문에 바람직하다. 또한 본 발명의 (B-1) 폴리올레핀 수지는 2종 이상을 병용하고 있어도 좋다.

[0036] 본 발명의 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지는, (B-1) 폴리올레핀 수지, 및 (B-2) 액정성 폴리에스테르 수지, 폴리페닐렌설피드 수지, 폴리스티렌 수지 및 폴리페닐렌에테르 수지로부터 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지로 이루어지는 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지가 상기 (B-1) 및 (B-2)으로 이루어지는 것으로, 저유전성화를 위해서 (B) 성분의 배합량을 증가시켰을 경우에도, (B-1) 및 (B-2)가 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지의 매트릭스상 중에 미세하게 분산하기 쉽고, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계 특성, 및 내열성이 향상하기 때문에 바람직하다. 또한, (B-1) 폴리올레핀 수지 유래의 저유전성과 (B-2) 열가소성 수지종 유래의 내열성 등의 특성을 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에 부여시킬 수 있기 때문에, 바람직하다. 또한, (B-1) 성분으로서 복수 종류의 수지를 병용해도 상관없고, (B-2) 성분으로서 복수 종류의 수지를 병용해도 상관없다.

[0037] 본 발명의 (B-2) 액정성 폴리에스테르 수지는, 용융시에 이방성을 형성하는 폴리에스테르 수지이다. 액정성 폴리에스테르 수지의 구조 단위로는, 예를 들면, 방향족 옥시카르보닐 단위, 방향족 디옥시 단위, 방향족 및/또는 지방족 디카르보닐 단위, 알킬렌디옥시 단위 및 방향족 이미노옥시 단위 등을 들 수 있다.

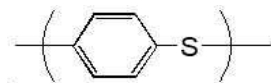
[0038] 본 발명의 (B-2) 액정성 폴리에스테르 수지는, 지방족 디올로부터 유래하는 구조 단위를 가지는 반방향족 액정성 폴리에스테르 수지인 것이 바람직하다. 액정성 폴리에스테르 수지가 반방향족 액정성 폴리에스테르 수지인 것으로, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지의 매트릭스상 중에 미세하게 분산하기 쉽고, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계 특성이 향상하기 때문에 바람직하다.

[0039] 본 발명의 (B-2) 액정성 폴리에스테르 수지의 용점은, 내열성의 관점에서 200℃ 이상이 바람직하고, 250℃ 이상이 보다 바람직하다. 한편, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조성, 가공성의 관점에서 350℃ 이하가 바람직하고, 330℃ 이하가 보다 바람직하다. 또한 액정성 폴리에스테르 수지의 용점은, 시차주사 열량 측정에 의해 관측되는 흡열 피크 온도에서 구해진다.

[0040] 또한, 본 발명의 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지는, (B-2)로서 폴리페닐렌설피드 수지를 배합하고 있어도 좋다.

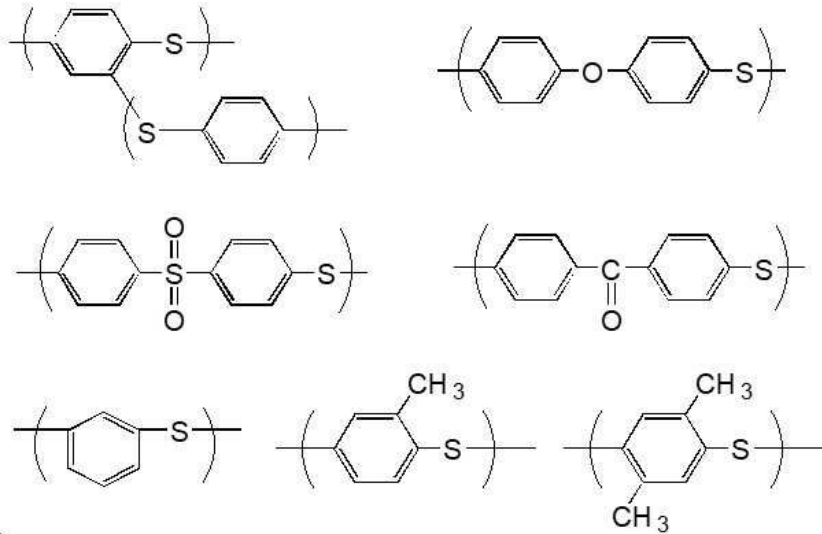
[0041] 본 발명의 (B-2) 폴리페닐렌설피드 수지는, 하기 구조식으로 나타내는 반복 단위를 가지는 중합체이다. 내열성의 관점에서, 하기 구조식으로 나타내는 반복 단위를 70 몰% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 90 몰% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0042] [화 1]



[0043] 또한, (B-2) 폴리페닐렌설피드 수지는, 그 반복 단위의 30 몰% 미만 정도가, 하기 구조식으로 나타내는 반복 단위 등으로 구성되어 있어도 좋다. 이러한 반복 단위를 일부 가지는 것으로, 폴리페닐렌설피드 수지의 용점이 낮아지기 때문에, 성형성의 점에서 유리하게 된다.

[0045] [화 2]



[0046]

[0047] 본 발명의 (B-2) 폴리페닐렌설피드 수지는, 가교제를 이용한 가교 처리에 의해 고분자량화해 이용해도 좋다. 한편, 충격 강도 등 기계 물성을 향상하는 관점에서, 가교 처리에 의한 고분자량화를 행하지 않는, 실질적으로 직쇄상의 폴리페닐렌설피드 수지이어도 좋다.

[0048] 또한, 본 발명의 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지는, (B-2)로서 폴리스티렌 수지를 배합하고 있어도 좋다.

[0049] 본 발명의 (B-2) 폴리스티렌 수지는, 폴리스티렌, 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체 및 고무 변성 스티렌계 수지 등을 들 수 있다. 고무 변성 스티렌계 수지의 구체예로는, 예를 들면, 내충격성 폴리스티렌(HIPS), ABS 수지(아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 공중합체), AAS 수지(아크릴로니트릴/아크릴/스티렌 공중합체), 및 AES 수지(아크릴로니트릴/에틸렌 프로필렌/스티렌 공중합체) 등을 들 수 있다.

[0050] 본 발명의 (B-2) 폴리스티렌 수지는, 메탈로센 촉매를 이용하여 중합 함으로써 형성되는 신지오타틱 구조를 가지고 있어도 좋다.

[0051] 또한, 본 발명의 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지는, (B-2)로서 폴리페닐렌에테르 수지를 배합하고 있어도 좋다.

[0052] 본 발명의 (B-2) 폴리페닐렌에테르 수지는, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌에테르와 다른 수지의 알로이인 변성 폴리페닐렌에테르를 들 수 있다. 변성 폴리페닐렌에테르에 이용되는 알로이 수지로는, 고무 변성 스티렌계 수지, 폴리아미드, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설피드 등을 들 수 있다.

[0053] 본 발명의 (B-2) 폴리페닐렌에테르 수지는, 산 무수물기, 이미드기 등의 관능기를 가지는 치환 올레핀 화합물에 의해 변성되어 있어도 좋다.

[0054] 본 발명의 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지는, 상술한 (B-2) 성분 중에서도, 내열성의 관점에서는 액정성 폴리에스테르 수지를, 치수 안정성의 관점에서는 폴리스티렌 수지를 배합하는 것이 바람직하다.

[0055] 본 발명의 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지의 배합량은, 상기 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대하여, 45 ~ 150 중량부이다. (B) 성분의 배합량이 45 중량부 미만의 경우, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 저유전화가 불충분하다. 보다 바람직하게는 60 중량부 이상이다. 한편, (B) 성분의 배합량이 150 중량부를 초과하면, 기계 특성, 내열성이 저하한다. 보다 바람직하게는 120 중량부 이하이고, 더 바람직하게는 100 중량부 이하이다.

[0056] 본 발명의 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지가, (B-1) 폴리올레핀 수지, 및 (B-2) 액정성 폴리에스테르 수지, 폴리페닐렌설피드 수지, 폴리스티렌 수지 및 폴리페닐렌에테르 수지로부터 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지로 이루어지는 경우의 배합량은, (B-1)는, 상기 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해서 10 ~ 140 중량부인 것이 바람직하다. 저유전성의 관점에서 15 중량부 이상이 보다 바람직하고, 30 중량부 이상이 더 바람직하다. 한편, 기계 특성, 내열성의 관점에서, 100 중량부 이하가 보다 바람직하고, 75

중량부 이하가 더 바람직하다. 또한, (B-2)는, 상기 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해서 10 ~ 140 중량부인 것이 바람직하다. 저유전성, 내열성의 관점에서 15 중량부 이상이 보다 바람직하고, 30 중량부 이상이 더 바람직하다. 한편, 기계 특성의 관점에서, 100 중량부 이하가 보다 바람직하고, 75 중량부 이하가 더 바람직하다.

[0057] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지에, 또한 (C) 에폭시기, 산 무수물기, 옥사졸린기, 이소시아네이트기 및 카르보디이미드기로부터 선택되는 적어도 1종의 반응성 관능기를 가지는 상용화제를 배합하여 이루어지는 것을 특징으로 한다. 전술한 바와 같이, 상기 반응성 관능기를 가지는 (C) 상용화제를 배합하는 것으로 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지와 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지와의 상용성이 향상하고, 용융혼련시 및 성형시의 (A) 성분의 매트릭스상 중의 (B) 성분의 미분산화에 의한 기계 특성, 내열성 및 금속 접합성의 향상이 가능해진다.

[0058] 본 발명의 (C) 상용화제는, 분자 내의 주쇄, 측쇄, 또는 말단에, 에폭시기, 산 무수물기, 옥사졸린기, 이소시아네이트기 및 카르보디이미드기로부터 선택되는 적어도 1종의 반응성 관능기를 가지는 화합물이고, 단량체이어도, 중합체이어도 좋다. 중합체는 블록, 그래프트, 랜덤 중 어느 하나의 공중합체이어도 좋다. 또한 상용화제는, 상기 반응성 관능기 이외의 관능기를 가지고 있어도 좋다. 상용화제는, 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한 본 발명의 (C) 상용화제가, 공동 공진 섭동법으로 측정된 주파수 5.8 GHz에서의 유전정접이 0.005 이하이고, 또한 상기의 반응성 관능기를 가지는 열가소성 수지인 경우는, (B) 성분으로서 취급한다.

[0059] 본 발명의 (C) 상용화제는, 반응성의 제어의 관점에서 에폭시기를 함유하는 상용화제가 바람직하다. 반응성 관능기로서 에폭시기를 가지는 화합물로는, 글리시딜에테르 화합물, 글리시딜에스테르 화합물, 글리시딜아민 화합물, 글리시딜이미드 화합물 및 지환식 에폭시 화합물의 어느 하나이어도 좋다. 그 중에서도, 글리시딜에스테르 화합물인, 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체가 특히 바람직하다.

[0060] 본 발명의 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체는, 에틸렌과 α , β -불포화 글리시딜에스테르의 공중합체인 것이 바람직하다. α , β -불포화 글리시딜에스테르로는, 예를 들면, 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜, 에타크릴산글리시딜, 이타콘산글리시딜 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다. 그 중에서도 메타크릴산글리시딜이 바람직하게 사용된다.

[0061] 본 발명의 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체는, 에틸렌 구조 단위와 α , β -불포화 글리시딜에스테르 구조 단위의 배합비가, 공중합체를 구성하는 전성분의 합계를 100 중량%로 한 경우에, 에틸렌 구조 단위가 60 ~ 98 중량%, α , β -불포화 글리시딜에스테르 구조 단위가 2 ~ 40 중량%의 범위인 것이 바람직하다. 특히 에틸렌 구조 단위가 86 ~ 95 중량%, α , β -불포화 글리시딜에스테르 구조 단위가 5 ~ 14 중량%의 범위인 것이, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계 특성, 내열성의 관점에서 보다 바람직하다.

[0062] 또한, 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체는, 에틸렌 및 α , β -불포화 글리시딜에스테르 외에 α , β -불포화산에스테르를 더 공중합하고 있어도 좋다. α , β -불포화산에스테르는, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 노말 부틸, 이소부틸, 터셔리부틸 등의 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르류를 들 수 있다.

[0063] 본 발명의 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체는, 그 에폭시 당량이, 700 ~ 7500 g/eq의 범위인 것이 바람직하다. 그 중에서도 미반응잔기의 존재에 의한 성형성의 저하 및 유전특성의 악화를 억제하는 관점에서 5000 g/eq 이하가 보다 바람직하다. 한편, (B) 성분의 미분산화에 의한 기계 특성, 내열성의 향상의 관점에서 1000 g/eq 이상이 보다 바람직하다.

[0064] 본 발명의 (C) 상용화제의 배합량은, 상기 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대하여, 2 ~ 20 중량부이다. (C) 성분의 배합량이 2 중량부 미만의 경우, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지의 매트릭스상 중에서 (B) 성분이 조대 분산화해, 기계 특성, 내열성 및 금속 접합성이 저하한다. 보다 바람직하게는 3 중량부 이상이고, 더 바람직하게는 5 중량부 이상이다. 한편, (C) 성분의 배합량이 20 중량부를 초과하면 상용화제의 미반응의 반응성 관능기로부터 유래하는 유전특성의 악화가 생긴다. 보다 바람직하게는 15 중량부 이하이고, 더 바람직하게는 10 중량부 이하이다.

[0065] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지에, (D) 제3급 아민, 아미딘 화합물, 유기 포스핀 및 그 염, 이미다졸, 및 붕소 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(이하, (D) 화합물이라고 표기하는 경우가 있다)를 더 배합하여 이루어지는 것을 특징으로 한다. 상기 (D) 화합물을 배합함으로써, 질소나 인, 붕소의 원소를 포함한 (D) 성분이 반응 촉매로서 작용하고, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 유래의 카르복실기와 (C) 상용화제 중의 반응성 관능기의 반응이 촉진된다. 이 때문에, 얻

어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, (A) 성분 및 (C) 성분이 가지는 반응성 관능기의 미반응잔기의 양을 저감할 수 있고, 또한 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지의 분산성이 향상한다. 그 결과, 금속 접합성을 향상시킬 수 있다. 특히, 추가의 저유전화를 달성하는 것을 목적으로, 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지의 배합량을 증가시켰을 경우에, 저유전성이나 기계 특성, 내열성을 유지하면서, 금속 접합성을 특이적으로 향상시킬 수 있다.

[0066] 제3급 아민으로는, 예를 들면, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필 아민, 디소프로필 에틸아민, 피리딘, 4-(디메틸 아미노) 피리딘, 벤질 디메틸 아민, 2-(디메틸 아미노메틸) 페놀, 2, 4, 6-트리스(디아미노메틸) 페놀, 등을 들 수 있다.

[0067] 아미딘 화합물로는, 예를 들면, 1, 8-디아자비시클로 [5.4.0] -7-운데센, 1, 5-디아자비시클로 [4.3.0] -5-노넨, 5, 6-디부틸 아미노-1, 8-디아자비시클로 [5.4.0] -7-운데센, 7-메틸-1, 5, 7-트리아자비시클로 [4.4.0] -5-데센 등을 들 수 있다. 또한, 상기 아미딘 화합물은, 1, 8-디아자비시클로 [5.4.0] -7-운데센·테트라페닐 보레이트 등의 무기산 혹은 유기산과의 염의 형태로도 사용할 수 있다.

[0068] 유기 포스핀 및 그 염으로는, 예를 들면, 트리페닐 포스핀, 트리오르토틸포스핀, 트리메타톨릴포스핀, 트리파라톨릴포스핀, 트리스-4-메톡시 페닐 포스핀, 트리스클로헥실 포스핀, 트리-n-부틸 포스핀, 트리터셔리부틸 포스핀, 테트라부틸포스포늄브로마이드, 메틸트리페닐포스포늄브로마이드, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드, 부틸트리페닐포스포늄브로마이드, 벤질트리페닐포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄테트라페닐보레이트, 트리페닐포스핀트리페닐보란, 트리페닐 포스핀 1, 4-벤조퀴논 부가물 등을 들 수 있다.

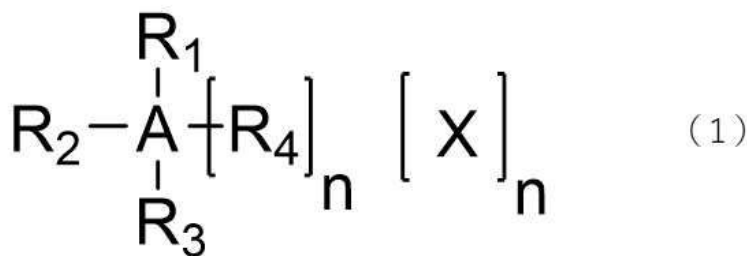
[0069] 이미다졸로는, 예를 들면, 2-메틸 이미다졸, 2-아미노이미다졸, 2-메틸-1-비닐 이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 2-헵타데실 이미다졸, 2-페닐 이미다졸, 2-운데실 이미다졸, 1-알릴 이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸 이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실 이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸류트리멜리테이트, 1-벤질-2-메틸 이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸 이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸류트리멜리테이트, 1-도데실-2-메틸-3-벤질 이미다졸류 클로라이드, 2-메틸 이미다졸류 이소시아누레이드, 2-페닐 이미다졸류 이소시아누레이드, 2, 4-디아미노-6-[2-(2-메틸-1-이미다졸릴) 에틸] -1, 3, 5-트리아진, 1, 3-디벤질-2-메틸 이미다졸류 클로라이드, 1, 3-디아자-2, 4-시클로펜타디엔, 1-시아노에틸-2-페닐-4, 5-디(시아노에톡시메틸) 이미다졸, 2-페닐-4, 5-디히드록시 메틸 이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시 메틸 이미다졸, 2, 4-디아미노-6-[2-(2-운데실-1-이미다졸릴) 에틸] -1, 3, 5-트리아진 등을 들 수 있다.

[0070] 붕소 화합물로는, 예를 들면, 3 불화 붕소-n-헥실아민, 3 불화 붕소-모노에틸아민, 3 불화 붕소-벤질 아민, 3 불화 붕소-디에틸 아민, 3 불화붕소피페리딘, 3 불화 붕소-트리에틸아민, 3 불화 붕소-아닐린, 4 불화 붕소-n-헥실아민, 4 불화 붕소-모노에틸아민, 4 불화 붕소-벤질 아민, 4 불화 붕소-디에틸 아민, 4 불화붕소피페리딘, 4 불화 붕소-트리에틸아민, 4 불화 붕소-아닐린 등을 들 수 있다.

[0071] 본 발명의 (D) 성분으로서 이들을 2종 이상 배합해도 좋다.

[0072] 본 발명의 (D) 성분인 화합물은, 하기 화학식(1)로 나타내는 구조인 것이 바람직하다.

[0073] [화 3]



[0074] .

[0075] (식 중 R₁ ~ R₄는 수소, 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 페닐기, 벤질기로부터 선택되고, 각각 동일하거나 달라도 좋다. A는 인 또는 질소이다. X는 할로젠이다. n는 0 또는 1이다.)

[0076] 상기 식(1)로 나타내는 화합물은, 식 중 R₁ ~ R₄ 중 한쪽이 페닐기 또는 벤질기를 하나 이상 포함하는 구조이고,

A는 인이고, X는 염소 또는 브롬이고, n는 1인 것이 더 바람직하다.

- [0077] 본 발명의 (D) 성분이 상기의 바람직한 구조인 것으로, 특히 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지의 배합량이 많은 경우나, (C) 상용화제의 배합량이 적은 경우에도, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지의 매트릭스 상 중에 (B) 성분이 미분산화해, 그 결과, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 저유전성, 기계 특성, 내열성 및 금속 접합성을 향상할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 (D) 제3급 아민, 아미딘 화합물, 유기 포스핀 및 그 염, 이미다졸, 붕소 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물의 배합량은, 상기 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대하여, 0.2 ~ 5 중량부이다. (D) 성분의 배합량이 0.2 중량부 미만의 경우, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은 (B) 성분이 조대 분산화해, 기계 특성, 내열성 및 금속 접합성이 저하한다. 보다 바람직하게는 0.25 중량부 이상이고, 더 바람직하게는 0.3 중량부 이상이다. 한편, (D) 성분의 배합량이 5 중량부를 초과하면, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지의 분자량 저하가 촉진된다. 보다 바람직하게는 3 중량부 이하이고, 더 바람직하게는 1 중량부 이하이다.
- [0079] 본 발명의 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지와 (C) 상용화제의 배합량의 합계는, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해 50 ~ 150 중량부이다. 또한, (B) 열가소성 수지와 (C) 상용화제의 배합량의 중량비(B)/(C)가 8 ~ 50이다. (B) 성분 및 (C) 성분의 배합량이 상기 관계인 것으로, 저유전성, 기계 특성 및 내열성이 우수한 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물이 얻어진다.
- [0080] (B) 성분과 (C) 성분의 배합량의 합계가 50 중량부 미만의 경우, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 저유전성은 불충분하다. 보다 바람직하게는 60 중량부 이상이고, 더 바람직하게는 70 중량부 이상이다. 한편, (B) 성분과 (C) 성분의 배합량의 합계가 150 중량부를 초과하면 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계 특성, 금속 접합성의 저하가 생긴다. 보다 바람직하게는 120 중량부 이하이고, 더 바람직하게는 100 중량부 이하이다.
- [0081] (B) 성분과 (C) 성분의 배합량의 중량비(B)/(C)가 8 미만인 경우, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의, (C) 상용화제 유래의 미반응의 반응성 관능기의 양이 많아지기 때문에, 저유전성이 악화된다. 또한, 유연한 (C) 성분의 증가에 의한 강성의 저하 때문에, 휨 탄성률 등의 기계 특성의 악화가 생긴다. (B)/(C)가 12 이상이 보다 바람직하고, 15 이상이 더 바람직하다. 한편, (B)/(C)가 50을 초과하는 경우, 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지의 상용성이 불충분하기 때문에, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중에서 (B) 성분의 분산성이 악화되어, 기계 특성, 내열성, 금속 접합성이 저하한다. (B)/(C)가 30 이하가 보다 바람직하고, 24 이하가 더 바람직하고, 20 이하가 특히 바람직하다.
- [0082] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, (B) 열가소성 수지로서 (B-1) 폴리올레핀 수지를, (C) 에폭 시기, 산 무수물기, 옥사졸린기, 이소시아네이트기 및 카르보디이미드기로부터 선택되는 적어도 1종의 반응성 관능기를 가지는 상용화제로서 (C-1) 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체를 이용한 경우에서, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지, (B-1) 폴리올레핀 수지 및 (C-1) 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체의 합계를 100 체적%로 한 경우에, (B-1) 폴리올레핀 수지와 (C-1) 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체의 합계가 20 ~ 65 체적%인 것이 바람직하다.
- [0083] (B-1) 성분 및 (C-1) 성분의 체적분율이 상기 범위인 것으로, 저유전성과 기계 특성, 내열성의 밸런스가 우수한 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물을 얻을 수 있다. 상기 체적분율이 20 체적% 미만의 경우, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 저유전성이 악화된다. 바람직하게는 30 체적% 이상이고, 보다 바람직하게는 40 체적% 이상이다. 한편, 상기 체적분율이 65 체적%를 초과하면, 기계 특성, 내열성 및 성형성이 저하하고, 또한 금속 접합성이 저하한다. 바람직하게는 63 체적% 이하이고, 보다 바람직하게는 60 체적% 이하이고, 더 바람직하게는 55 체적% 이하이다. 또한 상기 체적분율은, 각 성분의 배합 비율과 각 성분의 비중으로부터 산출할 수 있다.
- [0084] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, 시차주사 열량 측정에 의해 관측되는 강온결정화 온도가, 이하의 (2) ~ (4)를 만족하는 관계에 있는 것이 바람직하다.
- [0085] $3 \leq T_{CB} - T_{CB} < 20$ (2)
- [0086] $|T_{CA} - T_{CB}| \geq 20$ (3)

- [0087] $|T_{CA'} - T_{CB'}| \geq 20$ (4)
- [0088] 여기서 T_{CA} ($^{\circ}\text{C}$)는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 성분 유래의 강온결정화 온도(T_{CA})이고, T_{CB} ($^{\circ}\text{C}$)는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 (B-1) 폴리올레핀 수지 성분 유래의 강온결정화 온도(T_{CB})이고, $T_{CA'}$ ($^{\circ}\text{C}$)는 (A) 성분만을 측정할 경우에 관측되는 강온결정화 온도($T_{CA'}$)이고, $T_{CB'}$ ($^{\circ}\text{C}$)는 (B-1) 성분만을 측정할 경우에 관측되는 강온결정화 온도($T_{CB'}$)이다.
- [0089] (B-1) 성분 유래의 강온결정화 온도가 상기의 범위인 경우, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 (A) 성분과 (C) 성분의 반응의 촉진에 의해, (B-1) 폴리올레핀 수지가 미분산되어 있기 때문에, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계 특성, 내열성이 우수하기 때문에 바람직하다.
- [0090] $T_{CB'}$ 로부터 T_{CB} 를 뺀 값이 3°C 이상, 20°C 미만인 경우, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 중의 (B-1) 폴리올레핀 수지의 분산성이 우수하기 때문에, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계 특성, 내열성 및 금속 접합성이 우수하다. 5°C 이상인 것이 보다 바람직하고, 7°C 이상인 것이 더 바람직하다. 한편, $T_{CB'}$ 로부터 T_{CB} 를 뺀 값이 20°C 이상인 경우, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 (B-1) 성분의 변질에 의한 기계 특성, 및 내열성의 저하가 생기기 때문에 바람직하지 않다.
- [0091] T_{CB} 와 T_{CA} 의 차이가 20°C 이상인 것으로, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 고체화 특성이 제어되고 (B-1) 성분의 분산성이 향상하기 때문에 바람직하다. 여기서 T_{CB} 와 T_{CA} 의 차이는 절대치로서 얻고, T_{CB} 및 T_{CA} 의 어느 온도가 높아도 좋다. T_{CB} 와 T_{CA} 의 차이는 35°C 이상이 보다 바람직하고, 70°C 이상이 더 바람직하다. 한편, T_{CB} 와 T_{CA} 의 차이는 200°C 이하가 바람직하다.
- [0092] 또한, (B-1) 성분만을 측정할 경우에 관측되는 강온결정화 온도($T_{CB'}$)와 (A) 성분만을 측정할 경우에 관측되는 강온결정화 온도($T_{CA'}$)의 차이가 20°C 이상인 것이 바람직하다. $T_{CB'}$ 와 $T_{CA'}$ 의 차이가 20°C 이상인 것으로, 결정성이 제어된 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물이 용이하게 얻어지기 때문에 바람직하다. $T_{CB'}$ 와 $T_{CA'}$ 의 차이는 절대치로서 얻고, $T_{CB'}$ 및 $T_{CA'}$ 의 어느 온도가 높아도 좋다. $T_{CB'}$ 와 $T_{CA'}$ 의 차이는 35°C 이상이 보다 바람직하고, 70°C 이상이 더 바람직하다. 한편, $T_{CB'}$ 와 $T_{CA'}$ 의 차이는 200°C 이하가 바람직하다.
- [0093] $T_{CB'}$ 와 $T_{CA'}$ 의 관계에 대해서, 단체의 (A) 성분의 온도 $T_{CA'}$, (B-1) 성분의 온도 $T_{CB'}$ 의 어느 온도가 높아도 좋지만, 통상의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 결정 특성에서는, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 중의 (A) 성분 유래의 온도 T_{CA} 와 (B-1) 성분 유래의 온도 T_{CB} 의 관계는, 단체로 측정할 경우의 (A) 성분의 온도 $T_{CA'}$ 및 (B-1) 성분의 온도 $T_{CB'}$ 의 고저순으로 역전하는 것은 아니다.
- [0094] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물이, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르와 (B-1) 폴리올레핀 수지 외에 (C) 특성의 반응성 관능기를 가지는 상용화제, 및 특정 구조의 (D) 화합물을 배합하여 이루어지는 것에 의해서, (A) 성분과 (C) 성분의 반응이 촉진되고 (B-1) 성분이 미분산화함으로써 T_{CA} , T_{CB} 가 상기의 범위인 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0095] 또한 여기서, T_{CA} , T_{CB} , $T_{CA'}$, $T_{CB'}$ 는 이하와 같이 하여 구할 수 있다. 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물을 시차주사 열량 측정에서, 실온으로부터 20°C / 분의 승온 조건에서 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지의 용점+ 20°C 의 온도까지 가열하고, 5분간 유지한 후, 20°C / 분의 강온조건에서 실온까지 냉각한 경우에 관측되는 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 유래의 결정화 발열 피크 온도를 T_{CA} , 및 (B-1) 폴리올레핀 수지 유래의 결정화 발열 피크 온도를 T_{CB} 로 한다. 또한 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지, 또는 (B-1) 폴리올레핀 수지의 단체를, 승온 후의 도달 온도를 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지, 또는 (B-1) 폴리올레핀 수지의 용점+ 20°C 로 변경한 이외는 마찬가지로의 조건에서 측정할 경우의 결정화 발열 피크 온도를 각각 $T_{CA'}$, $T_{CB'}$ 로 한다.
- [0096] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 에폭시기 농도가 10 ~ 30 eq/t의 범위인 것이 바람직하다. 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 에폭시기 농도가 10 eq/t 이상

의 경우, (A) 성분과 (B) 성분의 상용화에 필요한 (C) 성분의 양이 충분하고, (A) 성분 중의 (B) 성분의 미분산화가 진행하기 때문에, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계 특성, 내열성 및 금속 접합성이 우수하기 때문에 바람직하다. 15eq/t 이상이 보다 바람직하다. 한편, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 에폭시기 농도가 30 eq/t 이하의 경우, 미반응 에폭시기에 의한 성형 체류시의 과잉 반응에 의한 기계 특성의 저하가 억제되기 때문에 바람직하다. 27eq/t 이하가 보다 바람직하다. 또한 열가소성 폴리에스테르 조성물 중의 에폭시기 농도는, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물을 o-크레졸/클로로포름(2/1, vol/vol) 혼합 용액에 용해시킨 후, 아세트산 및 브롬화 트리에틸 암모늄/아세트산 용액을 가하고 0.1mol/L 과염소산 아세트산에 의해서 전위차 적정함으로써 산출할 수 있다.

[0097] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지의 매트릭스상에 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지의 도상(島相)이 분산경 0.01 ~ 10 μ m로 분산되어 있는 것이 바람직하다. (B) 성분의 분산경이 상기 범위인 것으로, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계 특성, 내열성이 향상하기 때문에 바람직하다. 또한 성형품의 치수 안정성을 향상할 수 있기 때문에 바람직하다. (B) 성분의 분산경은, 생산성의 관점에서 0.1 μ m 이상이 바람직하다. 한편, 기계 특성, 내열성의 관점에서 7 μ m 이하가 보다 바람직하고, 5 μ m 이하가 더 바람직하다. (B) 성분이 2종 이상으로 이루어지는 경우는, 어느 (B) 성분도 상기 범위의 분산경인 것이 바람직하다.

[0098] 또한 여기서 말하는 (B) 성분의 분산경은, 이하의 방법에 따라 구한다. 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 성형품 중앙부를 수지의 흐름 방향에 대해서 수직 방향으로 절단한 단면에 대하여, 주사형 전자현미경을 이용하여 1000 ~ 20000배 정도의 배율로 관찰하고, 임의의 50개의 (B) 성분의 분산상에 대해 각각의 최대경과 최소경의 평균치를 구하고, 이것들을 평균한 값을 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 (B) 성분의 분산경으로 한다. 주사형 전자현미경으로의 관찰시, 에너지 분산형 X선 분광법(EDX)에 의한 (B) 성분의 매핑을 실시해도 좋다.

[0099] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에는, (E) 유기 인산 에스테르 금속염을 더 배합할 수 있다. (E) 유기 인산 에스테르 금속염을 배합함으로써, 저유전성, 기계 특성 및 내열성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0100] 상기 (E) 유기 인산 에스테르 금속염으로는, 일반적으로 수지 조성물의 조핵제로서 이용되고 있는 화합물을 사용할 수 있다. 유기 인산 에스테르 금속염의 구체예로서 예를 들면, 나트륨-2, 2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸 페닐) 포스페이트, 나트륨-2, 2'-메틸렌비스(4, 6-디-t-부틸 페닐) 포스페이트, 리튬-2, 2'-메틸렌비스(4, 6-디-t-부틸 페닐) 포스페이트, 나트륨-2, 2'-에틸리덴비스(4, 6-디-t-부틸 페닐) 포스페이트, 리튬-2, 2'-에틸리덴비스(4, 6-디-t-부틸 페닐) 포스페이트, 알루미늄-히드록시-비스 [2, 2'-메틸렌비스(4, 6-디-t-부틸 페닐) 포스페이트], 알루미늄-히드록시-비스 [2, 2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸 페닐) 포스페이트], 알루미늄-히드록시-비스 [2, 2'-에틸리덴비스(4, 6-디-t-부틸 페닐) 포스페이트] 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 사용하는 상기의 유기 인산 에스테르 금속염은, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0101] 본 발명에서 이용되는 (E) 유기 인산 에스테르 금속염은, 시판의 화합물을 사용해도 좋고, 예를 들면 ADEKA(주) 제 "ADEKASTAB"(등록상표) NA-11, NA-21, NA-71 등을 들 수 있다.

[0102] 본 발명에서 이용되는 (E) 유기 인산 에스테르 금속염의 배합량은, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해 0.01 ~ 5 중량부인 것이 바람직하다. (E) 유기 인산 에스테르 금속염을 0.01 중량부 이상 배합함으로써, 저유전성과 기계 강도, 내열성을 보다 향상시킬 수 있다. 0.05 중량부 이상이 보다 바람직하고, 0.1 중량부 이상이 더 바람직하다. 한편, (E) 유기 인산 에스테르 금속염을 5 중량부 이하 배합함으로써, 인성을 보다 향상시킬 수 있다. 2 중량부 이하가 보다 바람직하고, 1 중량부 이하가 더 바람직하다.

[0103] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에는, (F) 무기 충전제를 더 배합하는 것이 바람직하다. (F) 무기 충전제에 의해, 기계 강도와 내열성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0104] 상기 (F) 무기 충전제의 구체예로는, 예를 들면, 섬유 형상, 위스커 형상, 칩 형상, 알갱이 형상, 분말 형상 및 층 형상의 무기 충전제를 들 수 있고, 구체적으로는, 유리 섬유, PAN계나 피치계의 탄소섬유, 스텐레스 섬유, 알루미늄 섬유나 황동 섬유 등의 금속 섬유, 방향족 폴리아미드 섬유나 액정성 폴리에스테르 섬유 등의 유기 섬유, 석고 섬유, 세라믹 섬유, 아스베스토(asbestos) 섬유, 지르코니아 섬유, 알루미나 섬유, 실리카 섬유, 산화 티탄 섬유, 탄화 규소 섬유, 암면, 티탄산칼륨 위스커, 티탄산바륨 위스커, 붕산 알루미늄 위스커, 질화 규소 위스커, 황산칼슘 위스커, 침상 산화 티탄, 유리 비즈, 밀드 화이버, 유리 플레이크, 월래스토나이트, 실리카,

카올린, 탈크, 탄산칼슘, 산화 아연, 산화 마그네슘, 산화 알루미늄, 산화 마그네슘과 산화 알루미늄의 혼합물, 미분 규산, 규산 알루미늄, 산화 규소, 스택타이트계 점토 광물(몬토릴로나이트, 헥트라이트), 바미큐라이트, 마이카, 불소테니오라이트, 인산 지르코늄, 인산 티타늄, 및 돌로마이트 등을 들 수 있다. 본 발명에 사용하는 상기의 무기 충전제는, 그 표면이 공지의 커플링제(예를 들면, 실란계 커플링제, 티타네이트계 커플링제 등), 그 외의 표면 처리제로 처리되어 있어도 좋다. 또한, 본 발명에 사용하는 상기의 무기 충전제는, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0105] 본 발명에서 이용되는 (F) 무기 충전제는, 특히 기계 강도, 내열성의 점에서 유리 섬유가 바람직하다. 유리 섬유로는, 캅트 스트랜드타입이나 로빙타입의 유리 섬유이고, 그 표면을 아미노실란 화합물이나 에폭시실란 화합물 등의 실란 커플링제 및/또는 우레탄, 아크릴산/스티렌 공중합체 등의 아크릴산으로 이루어지는 공중합체, 아크릴산 메틸/메타크릴산 메틸/무수 말레산 공중합체 등의 무수 말레산으로 이루어지는 공중합체, 아세트산비닐, 비스페놀 A 디글리시딜에테르나 노볼락계 에폭시 화합물 등의 1종 이상의 에폭시 화합물 등을 함유한 집속제로 처리된 유리 섬유가 바람직하게 이용된다.

[0106] 본 발명에서 이용되는 (F) 무기 충전제는, 에폭시 화합물 등을 함유한 집속제로 처리된 유리 섬유가, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지와 반응성이 우수하고 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 기계 특성, 내열성이 우수한 점에서, 더 바람직하다. 실란 커플링제 및/또는 집속제는 에멀전액에 혼합되어 사용되고 있어도 좋다. 또한, 섬유상 강화제의 섬유径은 통상 1 ~ 30 μ m의 범위가 바람직하다. 유리 섬유의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 분산성의 관점에서, 그 하한치는 바람직하게는 5 μ m이다. 기계 강도의 관점에서 또한 한치는 바람직하게는 15 μ m이다. 또한, 상기 섬유 단면은 통상 원형 형상이지만, 임의의 종횡비의 타원형 유리 섬유, 편평유리 섬유 및 눈썹형 형상 유리 섬유 등 임의인 단면을 가지는 섬유상 강화제를 이용할 수도 있고, 사출 성형시의 유동성 향상과 휘어짐이 적은 성형품이 얻어지는 특징이 있다. 또한, 유리 섬유의 종류로는 일반적으로 수지의 강화제로서 이용하는 것이면 특별히 한정은 없지만, 기계 특성, 내열성이 우수한 E 유리나, 저유전성이 우수한 저유전유리가 바람직하다.

[0107] 본 발명에서 이용되는 유리 섬유는, 공동 공진기법에서 주파수 1 GHz로 측정된 경우의 비유전률이 7 미만인 것이 바람직하고, 5 미만인 것이 바람직하다. 유리 섬유의 비유전률이 상술의 범위인 것으로, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 비유전률 및 유전정점을 낮게 억제할 수 있다.

[0108] 본 발명에서 이용되는 (F) 무기 충전제의 배합량은, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대해 1 ~ 100 중량부인 것이 바람직하다. (F) 무기 충전제를 1 중량부 이상 배합함으로써, 기계 강도와 내열성을 보다 향상시킬 수 있어 성형품의 치수 안정성을 향상할 수 있다. 30 중량부 이상이 보다 바람직하고, 40 중량부 이상이 더 바람직하고, 50 중량부 이상이 특히 바람직하다. 한편, (F) 무기 충전제를 100 중량부 이하 배합함으로써, 성형성을 보다 향상시킬 수 있다. 90 중량부 이하가 보다 바람직하고, 80 중량부 이하가 더 바람직하다.

[0109] 또한, 본 발명에서 이용되는 (F) 무기 충전제로서 상기의 유리 섬유 이외에 예를 들면 밀드 섬유, 유리 조각, 카올린, 탈크 및 마이카를 이용한 경우는, 이방성 저감에 효과가 있기 때문에 휘어짐이 적은 성형품이 얻어진다. 또한, 탄산칼슘, 산화 아연, 산화 마그네슘, 산화 알루미늄, 산화 마그네슘과 산화 알루미늄의 혼합물, 미분 규산, 규산 알루미늄 및 산화 규소를(A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 1 중량부의 범위에서 배합한 경우는, 체류 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0110] 알갱이 형상, 분말 형상 및 층 형상의 무기 충전제의 평균 입경은, 충격 강도의 점에서 0.1 ~ 20 μ m인 것이 바람직하다. 무기 충전제의 수지 중에서의 분산성의 관점에서, 특히 0.2 μ m 이상인 것이 바람직하고, 기계 강도의 관점에서 10 μ m 이하인 것이 바람직하다.

[0111] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에는, 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서, (A) 성분 및 (B) 성분 이외의 열가소성 수지를 배합해도 좋고, 성형성, 치수 정밀도, 성형 수축 및 인성 등을 향상시킬 수 있다. (A) 성분 및 (B) 성분 이외의 열가소성 수지로는, 예를 들면, 비닐계 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리우레탄 수지, 방향족 또는 지방족 폴리케톤 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리아미드 수지, 열가소성 전분 수지, 방향족 폴리카보네이트 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리설폰 수지, 폴리에테르설폰 수지, 페녹시 수지, 폴리에테르이미드 수지, 아세트산셀룰로오스 수지, 폴리비닐 알코올 수지 등을 들 수 있다. 또한 (A) 성분 및 (B) 성분 이외의 열가소성 수지를 배합하는 경우, 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 수지중에서, (A) 성분 또는 (B) 성분의 비율이 가장 많은 것이 바람직하다.

- [0112] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 난연제를 배합할 수 있다. 난연제로는, 예를 들면, 인계 난연제, 브롬계 난연제 등의 할로겐계 난연제, 트리아진계 화합물과 시아누르산 또는 이소시아누르산의 염, 실리콘계 난연제 및 무기계 난연제 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 배합해도 좋다.
- [0113] 난연제의 배합량은, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대하여, 1 ~ 50 중량부가 바람직하다. 난연성의 관점에서, 5 중량부 이상이 보다 바람직하고, 내열성의 관점에서 40 중량부 이하가 보다 바람직하다.
- [0114] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에는, 이형제를 배합할 수 있어 용융 가공시에 금형으로부터의 이형성을 좋게 할 수 있다. 이형제로는, 몬탄산이나 스테아린산 등의 고급 지방산 에스테르계 왁스, 폴리올레핀계 왁스, 에틸렌비스스테아로아미드계 왁스등을 들 수 있다.
- [0115] 이형제의 배합량은, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 1 중량부가 바람직하다. 이형성의 관점에서, 0.03 중량부 이상이 보다 바람직하고, 내열성의 관점에서 0.6 중량부 이하가 보다 바람직하다.
- [0116] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에는, 카본 블랙, 산화 티탄 및 여러 가지의 색 안료나 염료를 1종 이상 더 배합할 수 있어 여러 가지의 색에의 조색이나, 내후(광)성 및 도전성을 개량할 수도 있다. 카본 블랙으로는, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 아세틸렌 블랙, 안트라센블랙, 그을음, 송연, 및 흑연 등을 들 수 있다. 카본 블랙은, 평균 입경이 500 nm 이하이고, 디부틸 프탈레이트 흡유량이 50 ~ 400 cm³/100 g인 것이 바람직하게 이용된다. 산화 티탄으로는, 루틸형 혹은 아나타제형 등의 결정형을 가지고, 평균 입경 5 μ m 이하의 산화 티탄이 바람직하게 이용된다.
- [0117] 이들 카본 블랙, 산화 티탄 및 여러 가지의 색 안료나 염료는, 산화 알루미늄, 산화 규소, 산화 아연, 지르코니아, 폴리올, 및 실란 커플링제 등으로 처리되어 있어도 좋다. 또한, 본 발명의 수지 조성물에서의 분산성 향상이나 제조시의 핸들링성의 향상을 위해, 여러 가지의 열가소성 수지와 용융 블렌드 혹은 단지 블렌드 한 혼합재료로서 이용해도 좋다.
- [0118] 안료나 염료의 배합량은, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 3 중량부가 바람직하다. 착색 불균일 방지의 관점에서, 0.03 중량부 이상이 보다 바람직하고, 기계 강도의 관점에서 1 중량부 이하가 보다 바람직하다.
- [0119] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에는, 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서, 산화 방지제, 열안정제, 자외선 흡수제, 광안정제, 결정핵제, 가소제, 난연조제, 및 대전 방지제 등의 임의의 첨가제를 1종 이상 배합해도 좋다.
- [0120] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, 예를 들면, 상기 (A) ~ (D) 성분 및 필요에 따라서 그 외의 성분을 용융혼련하여 얻을 수 있다.
- [0121] 용융혼련방법으로는, 예를 들면, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지, 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지, (C) 상용화제, 특정 구조의 (D) 화합물, 및 각종 첨가제 등을 예비 혼합하여, 압출기 등으로 공급해 충분히 용융혼련하는 방법, 혹은 중량 피더 등의 정량 피더를 이용하여 각 성분을 소정량 압출기 등으로 공급해 충분히 용융혼련하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0122] 상기의 예비 혼합의 예로서 드라이블렌드 하는 방법이나, 텀블러, 리본 믹서 및 헨셀 믹서 등의 기계적인 혼합장치를 이용하여 혼합하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, (F) 무기 충전제를 배합하는 경우는, 2축 압출기 등의 다축 압출기의 브리치-로딩(breach-loading)부와 벤트부의 도중에 사이드 피더를 설치해 첨가해도 좋다. 또한, 액체의 첨가제의 경우는, 2축 압출기 등의 다축 압출기의 브리치-로딩부와 벤트부의 도중에 액첨노즐을 설치해 플러저 펌프를 이용하여 첨가하는 방법이나, 브리치-로딩부 등에서 정량 펌프로 공급하는 방법 등을 이용해도 좋다.
- [0123] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, 펠렛화하고 나서 성형 가공하는 것이 바람직하다. 펠렛화의 방법으로서 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물을 구성하는 각 성분을, 예를 들면 "Uni-melt" 혹은 "Dulmage" 타입의 스크류를 구비한 단축 압출기, 2축 압출기, 3축 압출기, 코니칼 압출기 및 니더 타입의 혼련기 등을 이용하여, 스트랜드 형상으로 토출하고, 스트랜드 커터로 커팅하는 방법을 들 수 있다.
- [0124] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물을 용융 성형함으로써, 필름, 섬유 및 그 외 각종 형상의 성형품

을 얻을 수 있다. 용융 성형 방법으로는, 예를 들면, 사출 성형, 압출 성형 및 블로우 성형 등을 들 수 있고, 사출 성형이 특히 바람직하게 이용된다.

- [0125] 사출 성형의 방법으로는, 통상의 사출 성형 방법 이외에도 가스 어시스트 성형, 2색 성형, 샌드위치 성형, 인몰드 성형, 인서트 성형 및 인젝션 프레스 성형 등이 알려져 있지만, 어느 성형 방법도 적용할 수 있다.
- [0126] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은, 인서트 성형에 의해 금속과 복합화하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0127] 본 발명에서 사용하는 금속에는 특별히 제한은 없지만, 알루미늄, 구리, 철, 니켈, 크롬, 마그네슘, 몰리브덴, 금, 은, 아연, 주석 및 이들을 주성분으로 하는 합금이 바람직하게 이용되고, 그 중에서도 알루미늄, 구리, 철, 니켈, 크롬, 마그네슘, 몰리브덴, 및 이들의 합금이 특히 바람직하게 이용된다.
- [0128] 본 발명에서 사용하는 금속의 형상이나 가공 방법에는 특별히 제한은 없지만, 절단, 절삭, 굽힘, 조임 등의 가공, 즉, 튕가공, 밀링 가공, 방전 가공, 드릴 가공, 프레스 가공, 연삭가공, 연마 가공 등의 기계 가공에 의해, 소망한 형상, 구조로 가공할 수 있다. 이러한 기계 가공에 의해, 부품으로서 필요한 형상·구조를 가지는 금속 부품을 얻을 수 있다. 이 금속 부품이 사출 성형에서의 인서트품이 된다. 필요한 형상, 구조로 가공된 금속 부품은, 접착해야 할 면이 두꺼운 산화막, 수산화막 등이 형성되어 있지 않은 것이 바람직하다. 녹 이외의 이물, 즉, 금속 가공 공정에서 부착한 표면의 가공유, 손가락 기름, 절삭분 등, 운반으로 부착한 손가락 기름 등은 탈지 공정에서 제외된 것이 바람직하다.
- [0129] 본 발명에서 사용하는 금속은, 금속 접합성을 향상시키기 위해서 표면을 조면화 처리하고 있는 것이 바람직하다. 조면화 처리 방법으로는, 특별히 한정시키는 것이 아니고, 블러스트 가공, 레이저 가공 등의 물리적 조면화 처리, 화학 에칭, 양극 산화법 등의 화학적조면화 처리를 사용할 수 있고, 1종 또는 2종 이상 사용해도 좋다.
- [0130] 구체적으로는 예를 들면, 금속 표면에, 특정의 트리아진 화합물과 상기 특정의 트리아진 화합물과 화학반응이 가능한 유기 화합물을 포함하는 밀착제를 이용하여 접착층을 형성하는 TRI(TOADENKA Co., LTD., 등록상표) 시스템이나, 금속 표면을 알칼리성 용액에 의한 탈지 처리, 산성 용액에 의한 중화 처리, 히드라진계 특수 용액에 의한 침지 처리, 수세·건조 등의 후처리를 순서로 실시하여 금속 표면에 미세 요철을 형성하는 NMT(Taiseiplas co.,ltd., 등록상표), 금속 표면을 특수 에칭 용액 중에서 처리하는 AMALPHA(MEC COMPANY LTD., 등록상표) 라고 칭해지는 표면 처리 기술에 의해도 표면 처리를 촉진할 수 있다.
- [0131] 본 발명의 성형품은, 자동차 부품, 전기·전자 부품, 건축 부재, 각종 용기, 일용품, 생활 잡화 및 위생 용품 등 각종 용도에 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 성형품은, 저유전이 우수하기 때문에, 특히 무선 LAN, ETC, 위성통신용 안테나나 차재 레이더 등의 고주파 영역에 대응한 전기·전자 부품, 자동차 부품에 유용하다. 또한, 인서트 성형에 의해 금속 부품과 복합화하여 사용되는 성형품에 유용하다.
- [0132] 구체적인 용도로는, 에어 플로우 미터, 에어 펌프, 이그니션보빈, 이그니션 케이스, 클러치보빈, 센서 하우징, 아이들 스피드 컨트롤 밸브, 진공 스위칭 밸브, ECU 하우징, 인히비터스위치, 회전 센서, 가속도 센서, 디스트리뷰터 캡, 코일 베이스, ABS용 액츄에이터 케이스, 에어클리너 하우징, 브레이크 부스터 부품, 각종 케이스, 각종 튜브, 각종 탱크, 각종 호스, 각종 클립, 각종 밸브, 각종 파이프 등의 자동차용 언더 후드 부품, 토르크 컨트롤 레버, 레지스트 블레이드, 워셔 레버, 윈드 레귤레이터 핸들, 윈드 레귤레이터 핸들의 노브, 패싱 라이트 레버, 선 바이저 브래킷, 각종 모터 하우징 등의 자동차용 내장 부품, 루프 레일, 펜더(fender), 가니쉬, 범퍼, 도어 미러 스테이, 그릴 에이프런 커버 프레임, 램프 반사경, 램프베젤, 도어 핸들 등의 자동차용 외장 부품, 와이어하네스 커넥터, SMJ 커넥터, PCB 커넥터 등 각종 자동차용 커넥터, 전기용 커넥터, 릴레이 케이스, 코일보빈, 광픽업새시, 모터 케이스, 노트북컴퓨터 하우징 및 내부 부품, CRT 디스플레이 하우징, 및 내부 부품, 프린터 하우징 및 내부 부품, 휴대 전화, 모바일 PC, 핸드헬드형 모바일 등의 휴대 단말 하우징 및 내부 부품, 기록 매체(CD, DVD, PD, FD 등) 드라이브의 하우징 및 내부 부품, 복사기의 하우징 및 내부 부품, 팩시밀리의 하우징 및 내부 부품 등으로 대표되는 전기·전자 부품을 들 수 있다. 또한, VTR 부품, 텔레비전 부품, 다리미, 헤어-드라이어, 밥솥 부품, 전자 렌지 부품, 음향 부품, 비디오 카메라, 프로젝터 등의 영상 기기 부품, 레이저 디스크(등록상표), 콤팩트 디스크(CD), DVD-ROM, DVD-R, 블루 레이 디스크 등의 광기록 매체의 기관, 조명 부품, 냉장고 부품, 에어컨 부품 등으로 대표되는 가정·사무 전기제품 부품을 들 수 있다. 또한, 전자 악기, 가정용 게임기, 휴대형 게임기 등의 하우징이나 내부 부품, 각종 기어-, 각종 케이스, 센서, 커넥터, 소켓, 저항기, 릴레이 케이스, 스위치, 코일보빈, 콘덴서, 광픽업, 발전자, 각종 단자판, 프린트 배선

판, 스피커, 헤드폰, 소형 모터, 자기 헤드 베이스, 파워 모듈, 반도체, 액정, FDD 새시, 모터 브러시 홀더, 트랜스 부재 등의 전기·전자 부품, 샷시 호차(戶車), 블라인드 커튼 부품, 배관 조인트, 커튼 라이너, 블라인드 부품, 가스 미터 부품, 수도 미터 부품, 온수기 부품, 루프 패널, 천장 고정 도구 등의 건축 부재, 베어링, 레버, 캠(cam), 라쳇(Ratchet), 롤러, 급수 부품, 완구 부품, 팬, 세정용 치구, 모터 부품, 현미경, 쌍안경, 카메라, 시계 등의 기계 부품 등으로서 유용하다.

[0133] 본 발명의 수지 조성물은, 기계 강도 및 금속 접합 강도를 겸비하는 점에서, 상기 중에서도 이그니션보빈, 이그니션케이스, 클러치보빈, 센서 하우징, 아이들 스피드 컨트롤 밸브, 진공 스위칭 밸브, ECU 하우징, 진공 펌프 케이스, 인히비터스위치 등의 자동차 부품 용도 및 전기용 커넥터, 릴레이 케이스, 코일보빈, 광픽업새시, 모터 케이스, 노트북컴퓨터 하우징 및 내부 부품, 휴대 전화, 모바일 PC, 핸드헬드형 모바일 등의 휴대 단말 하우징 및 내부 부품에 특히 유용하다. 또한 본 발명의 수지 조성물은, 저유전특성이 우수하기 때문에, 인서트 성형에 의해 금속 부품과 일체화해 금속 복합 성형품을 구성한다. 관계되는 금속 복합 성형품은, 이동용 통신 기기 부품에 적합하게 사용할 수 있다.

[0134] 실시예

[0135] 이어서, 실시예에 의해 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에 대한 효과를, 구체적으로 설명한다. 실시예 및 비교예에 이용되는 원료를 다음에 나타낸다. 여기서 % 및 부란, 특별한 기재가 없는 한 중량% 및 중량부를 나타내고, 하기의 수지명 중의 「/」은 공중합을 의미한다.

[0136] (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지

[0137] <A-1>폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지: Toray Industries Inc. 제, 카르복실기 양 30 eq/t, 고유 점도 0.85, 비중 1.31, 강온결정화 온도(T_{CA}) 175°C의 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지를 이용하였다.

[0138] <A-2>폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트 수지(중량비: 테레프탈산/이소프탈산=90/10): Toray Industries Inc. 제, 고유 점도 0.85, 비중 1.31, 강온결정화 온도(T_{CA}) 145°C의 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지를 이용하였다.

[0139] <A-3>폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지: Toray Industries Inc. 제, 카르복실기 양 40 eq/t, 고유 점도 0.65, 비중 1.38, 강온결정화 온도(T_{CA}) 173°C의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 이용하였다.

[0140] (B) 저유전성이 우수한 열가소성 수지

[0141] <B-1-1>직쇄상 저밀도 폴리에틸렌 수지(본원 발명의 (B-1)에 상당한다.): Prime Polymer Co., Ltd. 제 "U LT-ZEX"(등록상표) 4570, 유전정접 0.0004, 비중 0.945, 강온결정화 온도(T_{CB}) 106°C을 이용하였다.

[0142] <B-1-2>고밀도 폴리에틸렌 수지(본원 발명의 (B-1)에 상당한다.): Prime Polymer Co., Ltd. 제 "Hi-Zex"(등록상표) 2100 J, 유전정접 0.0004, 비중 0.953, 강온결정화 온도(T_{CB}) 106°C을 이용하였다.

[0143] <B-1-3>폴리프로필렌 수지(본원 발명의 (B-1)에 상당한다.): Prime Polymer Co., Ltd. 제 "Prime Polypro"(등록상표) J704UG, 유전정접 0.0005, 비중 0.91, 강온결정화 온도(T_{CB}) 118°C을 이용하였다.

[0144] <B-2-1>액정성 폴리에스테르 수지(본원 발명의 (B-2)에 상당한다.): 이하에 의해서 제조한 액정성 폴리에스테르 수지를 이용하였다.

[0145] 교반 날개, 유출관을 구비한 5 L의 반응 용기에 p-히드록시 안식향산 994 중량부, 4, 4'-디히드록시비페닐 126 중량부, 테레프탈산 112 중량부, 고유 점도가 약 0.6dl/g의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 216 중량부 및 무수 아세트산 960 중량부(폐놀성 수산기 합계의 1.10 당량)을 주입하고, 질소 가스 분위기 하에서 교반하면서 145°C에서 1시간 반응시킨 후, 145°C에서 320°C까지 4시간에 승온 시켰다. 그 후, 중합 온도를 320°C에서 유지하고, 1.0시간에 1.0 mmHg(133 Pa)로 감압하고, 반응을 더 계속해 교반에 필요로 하는 토크가 20 kg·cm에 도달하면 중합을 완료시켰다. 다음에 반응 용기 내를 직경 10 mm의 원형 도출구를 1개 가지는 구금을 경유해 폴리머를 스트랜드 형상물로 토출한, 커터에 의해 펠레타이즈하여 액정성 폴리에스테르 수지<B-2-1>을 얻었다. 이 액정 폴리에스테르 수지<B-2-1>에 대해 조성 분석을 행했는데, p-히드록시 안식향산 유래의 구조 단위의 비율이 66.7 몰%, 4, 4'-디히드록시비페닐 유래의 구조 단위의 비율이 6.3 몰%, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 유래의 에틸렌디옥시 단위의 비율이 10.4 몰%, 테레프탈산 유래의 구조 단위의 비율이 16.7 몰%이었다. 또한

용점은 313℃, 유전정접은, 0.0014이었다.

- [0146] <B-2-2>폴리페닐렌설피드 수지(본원 발명의 (B-2)에 상당한다.): Toray Industries Inc. 제 "Tolerina" (등록상표), 유전정접 0.0034의 것을 이용하였다.
- [0147] <B-2-3>폴리스티렌 수지(본원 발명의 (B-2)에 상당한다.): PS 재팬(주) 제 GPPS, HF77, 유전정접 0.0004를 이용하였다.
- [0148] <B-2-4>폴리페닐렌에테르 수지(본원 발명의 (B-2)에 상당한다.): Asahi Kasei Corporation 제 "Zylon"(등록상표) 1000 H, 유전정접 0.0003을 이용하였다.
- [0149] (C) 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체
- [0150] <C-1>에틸렌글리시딜메타크릴레이트 공중합체: 글리시딜메타크릴레이트 함유 비율 6%, 비중 0.93, Sumitomo Chemical Co., Ltd. 제 "BONDFAST"(등록상표) BF-2 C를 이용하였다.
- [0151] <C-2>산 무수물기 함유 에틸렌 공중합체: 변성률 2 중량%, 무수 말레인산 변성 에틸렌/1-부텐 공중합체, Mitsui Chemicals Inc. 제 "TAFMER"(등록상표) MH7020를 이용하였다.
- [0152] <C-3>옥사졸린기 함유 폴리스티렌 수지: 옥사졸린기양 0.27mmol/g, Nippon Shokubai Co., Ltd. 제 "EPOCROS" (등록상표) RPS-1005를 이용하였다.
- [0153] <C-4>이소시아네이트기 함유 유기 실란 화합물: 이소시아네이트기 당량 247 g/mol의 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제 KBE-9007을 이용하였다.
- [0154] <C-5>폴리카르보다이미드 화합물: 카르보다이미드기 당량 278 g/mol의 Nisshinbo Chemical Inc. 제 "Carbodilite"(등록상표) HMV-8 CA를 이용하였다.
- [0155] (D) 특정 구조의 화합물
- [0156] <D-1>유기 포스포늄염: 테트라페닐포스포늄브로마이드, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD. 제 테트라페닐포스포늄브로마이드(시약)를 이용하였다.
- [0157] <D-2>제3급 아민: 벤질 디메틸 아민, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD. 제 N,N-디메틸 벤질 아민(시약)을 이용하였다.
- [0158] <D-3>아미딘 화합물: 1, 8-디아자비시클로(5, 4, 0) 운데센-7, San-Apro Ltd. 제 "DBU"(등록상표)를 이용하였다.
- [0159] <D-4>이미다졸: 2-에틸-4-메틸 이미다졸, Shikoku Chemicals Corporation 제 2E4MZ를 이용하였다.
- [0160] <D-5>붕소 화합물: 3 불화 붕소 모노에틸아민, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD. 제 3 불화 붕소 에틸아민(시약)을 이용하였다.
- [0161] (E) 유기 인산 에스테르 금속염
- [0162] <E-1>인산 에스테르 나트륨염: ADEKA(주) 제 "ADEKASTAB"(등록상표) NA-11(나트륨-2, 2'-메틸렌비스(4, 6-디-t-부틸 페닐) 포스페이트)를 이용하였다.
- [0163] (F) 무기 충전제
- [0164] <F-1>유리 섬유: Nippon Electric Glass 제 유리 섬유 ECS03T-187, 단면의 직경 13 μ m, 섬유 길이 3 mm, 유전율(1 GHz)= 약 6.6, 에폭시계 집속제 처리품을 이용하였다.
- [0165] <F-2>유리 섬유: CPIC 제 유리 섬유 ECS303N-3 KNHL, 단면의 직경 13 μ m, 섬유 길이 3 mm, 유전율(1 GHz)= 약 4.5, 에폭시계 집속제 처리품을 이용하였다.
- [0166] [각 특성의 측정 방법]
- [0167] 실시예, 비교예에서는, 다음에 기재하는 측정 방법에 따라서, 그 특성을 평가하였다.
- [0168] 1. 유전특성
- [0169] NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL CO., LTD. 제 NEX1000 사출성형기를 이용하고, 실린더 온도 250℃, 금형 온도 80℃의 온도 조건에서, 사출 시간과 보압시간은 합해 15초, 냉각 시간 10초의 성형 사이클 조건에서, 80 mm×80 mm,

1 mm 두께(필름 게이트)의 판 형상 시험편을 얻었다. 또한, (A) 성분으로서 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 사용한 경우는, 실린더 온도를 270℃의 온도 조건으로 하였다. 얻어진 판 형상 성형품의 중심부를 수지의 흐름 방향으로 1 mm 폭으로 절삭하고 얻은 각주 형상 성형품을, Agilent Technologies(주) 제 네트워크 애널리저 E5071C 및 KANTO Electronic Application and Development Inc. 제 공동 공진기 CP521를 이용한 공동 공진 섭동법에 따라 5.8 GHz에서의 비유전률 및 유전정접을 구하였다. 각각의 값이 작을수록 저유전성이 우수하다고 판단하였다.

[0170] 2.기계 특성(휨 강도 및 휨 탄성률)

[0171] NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL CO., LTD. 제 NEX1000 사출성형기를 이용하고, 실린더 온도 250℃, 금형 온도 80℃의 온도 조건에서, 사출 시간과 보압시간은 합해 10초, 냉각 시간 10초의 성형 사이클 조건에서, 시험편 길이 127 mm, 폭 12.7 mm, 두께 3.2 mm의 휨 물성 평가용 시험편을 얻었다. 또한, (A) 성분으로서 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 사용한 경우, 실린더 온도를 270℃의 온도 조건으로 하였다. 얻어진 휨 물성 평가용 시험편을 이용하여 ASTM D790에 따라, 휨 강도 및 휨 탄성률을 측정하였다. 값은 3개의 측정치의 평균치로 하였다. 휨 강도 및 휨 탄성률의 값이 큰 재료를 기계 특성이 우수하다고 판단하였다.

[0172] 3.내열성(열변형 온도)

[0173] NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL CO., LTD. 제 NEX1000 사출성형기를 이용하고, 상기 2.항의 기계 특성의 평가와 동일한 사출 성형 조건에서, 시험편 길이 127 mm, 폭 12.7 mm, 두께 3.2 mm의 열변형 온도 평가용 시험편을 얻었다. 얻어진 열변형 온도 평가용 시험편을 이용하여 ASTM D648(2005년)에 따라, 측정하중 1.82 MPa의 조건에서 열변형 온도를 측정하였다. 값은 3개의 측정치의 평균치로 하였다. 열변형 온도가 높은 재료일수록 내열성이 우수하다고 판단하였다.

[0174] 4.금속 접합성(금속 접합 강도)

[0175] 평가용 시험편은, ISO19095-2:2015 「Overlapped test specimens(typeB)」에 준거한 형상으로 하고, NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL CO., LTD. 제 NEX1000 사출성형기를 이용하여 실시예 및 비교예의 조성의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물을 금속 부품에 인서트 성형에 의해 작성하였다. 사출 조건은, 실린더 온도 270℃, 금형 온도 140℃, 충전 시간 0.5초가 되도록 사출 속도를 조정, 보압 40 MPa, 사출 시간 15초, 냉각 시간 15초에서 실시하였다. 또한 금속 부품은, 알루미늄(A5052) 편에 TOADENKA Co., LTD.의 TRI 기술에 의한 표면 처리를 실시한 시험편을 사용하였다.

[0176] 작성한 시험편을 이용하고, ISO19095-3:2015에 따라, 수지부와 금속부의 전단 접합 강도를 측정하고, 강도가 20 MPa 이상의 것을 「A」, 15 MPa 이상 20 MPa 미만의 것을 「B」, 15 MPa 미만의 것을 「C」로 구분하고, 15 MPa 이상의 것을 합격이라고 판단하였다.

[0177] 5.(B-1) 폴리올레핀 수지의 강온결정화 온도의 특성(ΔT_{CAB} , $\Delta T_{CA' \cdot B'}$, $\Delta T_{CBB'}$)

[0178] 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 10 mg를, 시차주사 열량계 DSC-7(PerkinElmer Inc. 제)에 의해 실온부터 20℃ / 분의 승온 조건으로 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지의 용점+20℃의 온도까지 가열하고, 5분간 유지한 후, 20℃ / 분의 강온조건으로 실온까지 냉각한 경우에 관측되는 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 유래의 발열 피크 온도 및 (B-1) 폴리올레핀 수지 유래의 발열 피크 온도를 구하고, 이것들을 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 (A) 성분 유래의 강온결정화 온도 T_{CA} , 및 (B-1) 성분 유래의 강온결정화 온도 T_{CB} 로 하였다. 또한 원료인 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지의 단체 및 (B-1) 폴리올레핀 수지의 단체를 각각 이용하여, 승온 후의 도달 온도를 (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지 또는 (B-1) 폴리올레핀 수지의 용점+20℃로 변경한 이외는 마찬가지로의 조건에서 측정하고, (A) 성분 단독의 강온결정화 온도 $T_{CA'}$ 및 (B) 성분 단독의 강온결정화 온도 $T_{CB'}$ 를 구하였다. T_{CA} 와 T_{CB} 의 차이를 구하고, 그 절대치를 열가소성 폴리에스테르 수지와 폴리올레핀 수지의 강온결정화 온도의 차이(ΔT_{CAB})로 하였다(즉, $|T_{CA} - T_{CB}| = \Delta T_{CAB}$ 이다.). 또한, $T_{CA'}$ 와 $T_{CB'}$ 의 차이를 구하고, 그 절대치를 열가소성 폴리에스테르 수지의 단체와 폴리올레핀 수지의 단체의 강온결정화 온도의 차이($\Delta T_{CA' \cdot B'}$)로 하였다(즉, $|T_{CA'} - T_{CB'}| = \Delta T_{CA' \cdot B'}$ 이다.). 또한 $T_{CB'}$ 와 T_{CB} 의 차이를 구하고, 얻어진 값을 폴리올레핀 수지의 강온결정화 온도의 변화량($\Delta T_{CBB'}$)으로 하였다(즉, $T_{CB'} - T_{CB} = \Delta T_{CBB'}$ 이다.).

- [0179] 6. 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 에폭시기 농도
- [0180] 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 2 g를 o-크레졸/클로로포름(2/1, vol/vol) 30 mL 혼합 용액에 용해시킨 후, 아세트산 20 mL 및 브롬화 트리에틸 암모늄/아세트산 20 wt% 용액 10 mL를 가하고, 0.1mol/L 과염소산 아세트산에 의해서 전위차 적정함으로써 산출하였다.
- [0181] 7. 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지의 분산경
- [0182] 2. 기계 특성의 평가와 마찬가지로 조건에서 힘 물성 평가용 시험편을 얻었다. 얻어진 힘 물성 평가용 시험편 중앙부를 수지의 흐름 방향에 대해서 수직 방향으로 절단하고, 그 단면을, 주사형 전자현미경을 이용하여 1000 ~ 20000배 정도의 배율로 관찰하였다. (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지의 매트릭스상 중의, 임의의 50개의 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지의 분산상에 대해서, 각각 최대경의 평균치와 최소경의 평균치를 구하고, 이들의 평균치를 평균한 값을 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 (B) 성분의 분산경으로 하였다. (B) 성분으로서 2종 이상의 열가소성 수지를 이용하고 있는 경우는, 적절히 염색이나 원소 맵핑에 의해 도상(島相) 수지종을 판별해 각각 분산경을 구하였다. 또한 (B) 열가소성 수지상이 매트릭스상을 형성하고 있는 경우나, 공연속 형태의 구조를 형성하고 있는 경우는, 「N」라고 하였다.
- [0183] [실시에 1 ~ 29] , [비교예 1 ~ 13]
- [0184] 스크류지름 30 mm, L/D35의 동일 방향 회전 벤트 부착 2축 압출기 (The Japan Steel Works, Ltd.제, TEX-30α)를 이용하고, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수지, 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지, (C) 상용화제, (D) 화합물, 및 (E) 유기 인산 에스테르 금속염을 표 1 ~ 5에 나타낸 조성으로 혼합하고, 2축 압출기의 브리치-로딩부에 첨가하였다. 또한 (F) 무기 충전제는, 브리치-로딩부와 벤트부의 도중에 사이드 피더를 설치해 첨가하였다. 또한 혼련온도 260℃, 스크류 회전 150 rpm의 압출 조건에서 용융 혼합을 행하고, 스트랜드 형상으로 토출하고, 냉각 버스를 통해, 스트랜드 커터에 의해 펠렛화하였다.
- [0185] 얻어진 펠렛을 110℃의 온도의 열풍 건조기로 6시간 건조 후, 상기 방법으로 평가해, 표 1 ~ 5에 그 결과를 나타냈다.

표 1

	부호	단위	실시예											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
(A) 비예정성의 열가소성 폴리에스테르 수지	A-1	중량부	100	85	75	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A-2	"				100								
	A-3	"		15	25									
(B) 열가소성 수지	B-1-1	"	50.4	50.4	50.4	50.4	47.2	66.0	50.4	50.4	50.4			
	B-1-2	"										50.4		
	B-1-3	"											50.4	
(C) 상용화제	C-1	"	4.1	4.1	4.1	4.1	3.8	4.2	4.2	6.2	2.2	1.2	4.1	4.1
(D) 화합물	D-1	"	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(F) 무기충전제	F-1	"	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0
(B)+(C)		중량부	54.5	54.5	54.5	54.5	51.0	70.2	56.6	52.6	51.6	54.5	54.5	
(B)/(C)		-	12.3	12.3	12.3	12.3	12.4	15.7	8.1	22.9	42.0	12.3	12.3	
$[(B-1)+(C-1)] / [(A)+(B-1)+(C-1)] \times 100$		체적%	43	43	43	43	41	49	44	42	42	43	44	
유전특성		비유전율	2.96	2.98	2.99	2.98	2.98	2.89	2.96	2.97	2.98	2.96	2.95	
		유전정전	0.0062	0.0062	0.0062	0.0053	0.0063	0.0058	0.0064	0.0063	0.0063	0.0062	0.0058	
기계특성		인장도	134	136	137	128	136	121	127	130	124	135	126	
		인장강도	4.5	4.5	4.4	4.3	4.6	3.8	3.8	4.3	3.9	4.5	4.4	
내열성		열변형 온도	184	191	189	166	188	179	181	183	178	184	188	
금속접합성		금속접합강도	B	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	
(B) 성분의 분산경		<B-1-1> ~ <B-1-3> 성분의 분산경	1.1	1.2	1.1	1.2	1.0	1.4	1.1	1.5	2.2	1.3	3.8	
		<B-2-1> ~ <B-2-4> 성분의 분산경	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
$\Delta T_{(A)E}$		°C	69.2	66.7	66.7	39.1	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	68.9	56.8	
$\Delta T_{(A)B}$		"	87.0	72.8	72.0	66.8	92.7	84.7	92.4	85.9	83.4	84.9	74.0	
$\Delta T_{(A)F}$		"	11.7	11.3	12.7	12.5	14.2	10.4	15.1	10.7	7.7	9.9	9.6	
열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 에폭시기 농도		eq/t	22.1	22.6	22.5	21.1	21.9	22.7	28.8	20.4	16.7	20.4	22.5	

[0186]

표 2

	부호	단위	실시예																		
			12	13	14	15	16	17	18	19	20	21									
(A) 비연성성의 열가소성 폴리에스테르 수지	A-1	중량부	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
(B) 열가소성수지	B-1-1	"	32.0	38.0		32.0	32.0	32.0													
	B-2-1	"	38.0	91.0	51.0																
	B-2-2	"				38.0															
	B-2-3	"					38.0														
	B-2-4	"						38.0													
(C) 상용화제	C-1	"	4.5	5.8	5.0	4.5	4.5	4.5													
	C-2	"													4.1						
	C-3	"																4.1			
	C-4	"																			
	C-5	"																		4.1	
(D) 화합물	D-1	"	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5												0.5	
(F) 무기충진제	F-1	"	45.0	59.0	39.2	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	
(B)+(C)		중량부	74.5	134.8	56.0	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	
(B)/(C)		-	15.6	22.2	10.2	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	
$[(B-1)+(C-1)]/[A]+[(B-1)+(C-1)] \times 100$		체적%	34	38	7	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	
유전특성		-	3.14	3.21	3.33	3.16	2.94	3.02	2.97	2.97	2.97	2.97	2.97	2.97	2.97	2.97	2.97	2.97	2.97	2.97	
		-	0.0062	0.0056	0.0065	0.0065	0.0066	0.0065	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063	
기계특성		MPa	138	124	151	136	130	125	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128	
		GPa	5.0	5.5	6.8	5.0	5.1	4.5	3.9	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
내열성		°C	195	197	206	198	181	188	181	188	181	188	181	179	178	178	178	178	178	178	
금속접합성		-	B	B	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	
(B) 성분의 분산경		μm	1.2	3.1	-	1.3	1.1	1.3	3.1	3.3	3.0	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	
<B-1-1>~<B-1-3> 성분의 분산경		"	3.7	4.9	4.2	2.4	3.3	4.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
<B-2-1>~<B-2-4> 성분의 분산경		"	69.2	69.2	-	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	
ΔT _{ca1}		°C	86.4	87.9	-	89.1	91.8	87.6	83.6	86.2	84.4	82.3	82.3	82.3	82.3	82.3	82.3	82.3	82.3	82.3	
ΔT _{caB}		"	16.6	15.9	-	14.4	16.6	11.9	8.9	8.3	7.6	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
ΔT _{caB'}		"	25.3	27.9	26.6	22.8	24.9	27.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 에폭시 기 농도		eq/t																			

[0187]

표 3

	부호	단위	실시에									
			22	23	24	25	26	27	28	29		
(A) 비액정성의 열가소성 폴리 에스테르 수치	A-1	중량부	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 열가소성수지	B-1-1	"	50.4	50.4	50.4	50.4	50.4	50.4	50.4	49.6	50.4	50.4
(C) 상용화제	C-1	"	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.0	4.1	4.1
(D) 화합물	D-1	"					0.5					0.5
	D-2	"	0.5									
	D-3	"		0.5								
	D-4	"			0.5							
	D-5	"				0.5						
(E) 유기 인산에스테르 금속염	E-1	"										0.3
(F) 무기충전재	F-1	"	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	66.5				39.0
	F-2	"							39.0			
(B)+(C)		중량부	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	53.6	54.5	54.5
(B)/(C)		-	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.4	12.3	12.3
$[(B-1)+(C-1)]/[(A)+(B-1)+(C-1)] \times 100$		체적%	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
유전특성	비유전율	-	2.96	2.96	2.97	2.96	2.96	3.21	2.72	2.55	2.95	2.95
	유전장전	-	0.0063	0.0062	0.0062	0.0063	0.0067	0.0052	0.0053	0.0058	0.0058	0.0058
기계특성	활강도	MPa	124	125	122	121	152	136	49	165	165	165
	점탄성률	GPa	3.7	3.8	3.7	3.6	6.4	4.6	1.8	4.5	4.5	4.5
내열성	열변형 온도	°C	176	179	176	175	190	185	82	186	186	186
	금속전함강도	-	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
(B) 성분의 분산경	$\langle B-1-1 \rangle \sim \langle B-1-3 \rangle$ 성분의 분산경	μm	2.9	2.8	2.9	3.0	1.2	1.1	1.3	1.1	1.1	1.1
	$\langle B-2-1 \rangle \sim \langle B-2-4 \rangle$ 성분의 분산경	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ΔT_{CA}^B		°C	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2
ΔT_{CAB}		"	80.8	79.0	79.7	81.2	86.7	87.8	76.8	86.6	86.6	86.6
ΔT_{CBB}		"	6.3	3.7	4.1	5.9	12.4	12.1	10.5	9.3	9.3	9.3
열가소성 폴리에스테르 수치 조성물 중의 예측시기 온도		eq/t	25.8	26.2	26.7	27.5	24.5	20.0	25.3	23.3	23.3	23.3

[0188]

표 4

	부호	단위	비교예							
			1	2	3	4	5	6	7	
(A) 비액정상의 열가소성 폴리에스테르 수지	A-1	중량부	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 열가소성수지	B-1-1 B-2-1	"		50.4	50.4	50.4	50.4	50.4	36.0	146.0
(C) 상용화제	C-1	"	5.0		21.2	4.1	4.1	4.1	4.0	7.0
(D) 화합물	D-1	"	0.5	0.5	0.5			5.5	0.5	0.5
(F) 무기충전재	F-1	"	26.4	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	64.0
(B)+(C)		중량부	5.0	50.4	71.6	54.5	54.5	54.5	40.0	153.0
(B)/(C)		-	0.0	-	2.4	12.3	12.3	12.3	9.0	20.9
$[(B-1)+(C-1)]/[A+(B-1)+(C-1)] \times 100$		체적%	7	41	50	43	43	43	36	68
유전특성		-	3.20	2.98	3.00	2.96	2.96	2.96	3.06	2.80
		-	0.0082	0.0063	0.0071	0.0062	0.0061	0.0061	0.0068	0.0048
기계특성		MPa	180	107	98	114	107	107	151	111
		GPa	5.6	2.4	2.1	3.1	2.7	2.7	4.7	2.5
내열성		°C	194	110	107	155	137	190	122	
금속접합성		-	B	C	C	C	C	C	B	C
(B)성분의 분산경		μm	-	N	4.2	5.7	1.8	1.8	1.2	N
		"	-	-	-	-	-	-	-	-
$\Delta T_{CA'}$		°C	-	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2
ΔT_{CA}		"	-	77.4	87.8	76.5	96.5	96.5	93.6	77.6
ΔT_{CB}		"	-	2.3	12.7	0.2	20.2	20.2	19.0	1.2
열가소성 폴리에스테르 수지 조성물 중의 에폭시기 농도		eq/t	25.1	0.0	46.6	35.2	20.1	18.5	32.1	

[0189]

표 5

	부호	단위	비교예					
			8	9	10	11	12	13
(A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수치	A-1	중량부	100	100	100	100	100	100
(B) 열가소성수지	B-1-1	"	20.0	70.0	47.0	50.4	38.0	38.0
	B-2-1	"	20.0	70.0			48.0	48.0
(C) 상용화제	C-1	"	5.0	15.0	8.2	1.0	12.0	1.5
(D) 화합물	D-1	"	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(F) 무기충전재	F-1	"	37.0	64.0	39.0	39.0	48.0	48.0
(B)+(C)		중량부	45.0	155.0	55.2	51.4	98.0	87.5
(B)/(C)		-	8.0	9.3	5.7	50.4	7.2	57.3
$[(B-1)+(C-1)]/[A+(B-1)+(C-1)] \times 100$		체적%	26	54	43	42	41	35
유전특성			3.17	3.07	2.97	2.98	3.11	3.04
유전정접			0.0070	0.0052	0.0062	0.0063	0.0061	0.0055
기계특성		MPa	147	111	115	118	147	111
내열성		°C	195	124	162	165	195	122
금속접합성			B	C	C	C	C	C
(B) 성분의 분산경		μm	1.2	C	1.5	7.7	1.3	5.3
$\Delta T_{CA}^{A'}$		°C	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	69.2
$\Delta T_{CAB}^{A'}$		"	88.2	71.9	90.3	82.0	83.1	71.5
$\Delta T_{CBB}^{A'}$		"	16.4	2.1	11.7	2.7	16.0	0.8
열가소성 폴리에스테르 수치 조성물 중의 에폭시기 농도		eq/t	24.0	34.7	41.8	7.3	37.2	15.5

[0190]

[0191]

[0192]

[0193]

[0194]

실시예 1 ~ 29와 비교예 1 ~ 13의 비교에 의해, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수치 100 중량부에 대해 (B) 성분, (C) 성분 및 (D) 성분의 배합량을 특정의 범위로 함으로써, 저유전성과 기계 특성, 내열성, 금속 접합성의 밸런스가 우수한 재료가 얻어졌다.

실시예 1 ~ 4의 비교에 의해, (A) 비액정성의 열가소성 폴리에스테르 수치가 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리에틸렌 테레프탈레이트인 경우, 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트 수치인 경우에, 금속 접합성이 더 우수한 재료가 얻어졌다.

실시예 1, 10, 11의 비교에 의해, (B-1) 폴리에틸렌 수치가 고밀도 폴리에틸렌, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌으로부터 선택되는 적어도 1종의 미변성 폴리에틸렌인 경우에, 기계 특성이 더 우수한 재료가 얻어졌다.

실시예 1, 9 ~ 13의 비교에 의해, 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지가, (B-1) 폴리에틸렌 수지와 (B-2)

저유전성이 우수한 다른 열가소성 수지인 경우에, 기계 특성, 내열성이 더 우수한 재료가 얻어졌다.

- [0195] 실시예 1, 18 ~ 21의 비교예 의해, (C) 상용화제가 글리시딜기 함유 에틸렌 공중합체인 경우에, 기계 특성, 내열성이 더 우수한 재료가 얻어졌다.
- [0196] 실시예 1, 22 ~ 26의 비교예 의해, (D) 화합물이 유기 포스포늄염인 경우에, 기계 특성, 내열성이 더 우수한 재료가 얻어졌다.
- [0197] 실시예 1, 5 ~ 9와 비교예 1 ~ 3, 6 ~ 13의 비교예 의해, 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지와 (C) 상용화제를 특정량 배합함으로써 기계 특성, 내열성, 저유전성, 금속 접합성의 밸런스가 우수한 재료가 얻어졌다.
- [0198] 실시예 1, 비교예 3, 4의 비교예 의해, (D) 성분을 특정량 배합함으로써 저유전성이 우수한 (B) 열가소성 수지가 미분산화해, 기계 특성, 내열성, 금속 접합성이 우수한 재료가 얻어졌다.
- [0199] 실시예 1, 26, 28의 비교예 의해, (F) 무기 충전재를 더 배합함으로써 기계 특성, 내열성이 우수한 재료가 얻어졌다.
- [0200] 실시예 1, 27의 비교예 의해, (F) 무기 충전재로서 저유전유리를 배합함으로써 저유전성이 더 우수한 재료가 얻어졌다.
- [0201] 실시예 1, 29의 비교예 의해, (E) 유기 인산 에스테르 금속염을 배합함으로써 저유전성, 기계 특성 및 내열성이 우수한 재료가 얻어졌다.