

(56) 선행기술조사문헌

JP2005330468 A

JP2007016071 A

JP2009191088 A

JP2009242455 A

JP2009520059 A

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 열방성(thermotropic) 액정 중합체를 포함하는 열가소성 조성물로서,

상기 중합체 내의 나프텐 하이드록시카복실산 또는 나프텐 다이카복실산으로부터 유도되는 반복 단위의 총량이 15몰% 이하이고,

상기 열가소성 조성물이 하나 이상의 하이드록시-작용성 화합물 및 하나 이상의 방향족 다이카복실산을 추가로 포함하며,

상기 조성물중 방향족 다이카복실산에 대한 하이드록시-작용성 화합물의 중량비가 0.1 내지 30이고,

상기 열가소성 조성물이, 1000초⁻¹의 전단 속도 및 조성물의 용점보다 15℃ 더 높은 온도에서 ISO 시험법 11443에 따라 결정할 때 0.5 내지 100Pa·s의 용융 점도를 갖는, 열가소성 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 조성물중 방향족 다이카복실산에 대한 하이드록시-작용성 화합물의 중량비가 1 내지 30인, 열가소성 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 하이드록시-작용성 화합물이 열가소성 조성물의 0.05중량% 내지 4중량%를 구성하는, 열가소성 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 하이드록시-작용성 화합물이 방향족 다이올, 수화물, 또는 이들의 조합을 포함하는, 열가소성 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 하이드록시-작용성 화합물이, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 4,4'-바이페놀 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방향족 다이올을 포함하는, 열가소성 조성물.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 하이드록시-작용성 화합물이 알루미나 삼수화물을 포함하는, 열가소성 조성물.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 열가소성 조성물이 방향족 다이올과 수화물의 혼합물을 함유하는, 열가소성 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 혼합물중 방향족 다이올에 대한 수화물의 중량비가 0.5 내지 8인, 열가소성 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 중합체가, 4-하이드록시벤조산, 테레프탈산, 하이드로퀴논, 4,4'-바이페놀, 아세트아미노펜 또는 이들의 조합으로부터 유도되는 단량체 단위를 함유하는, 열가소성 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 중합체가 추가로, 6-하이드록시-2-나프토산으로부터 유도되는 단량체 단위를 15몰% 이하의 양으로 함유하는, 열가소성 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이, 1000초⁻¹의 전단 속도 및 조성물의 용점보다 15℃ 더 높은 온도에서 ISO 시험법 11443에 따라 결정할 때 1 내지 80Pa·s의 용융 점도를 갖는, 열가소성 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이, 1 내지 400 μ m의 부피 평균 길이를 갖는 섬유를 추가로 포함하는, 열가소성 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 열방성 액정 중합체가 조성물의 20중량% 내지 90중량%를 구성하고, 상기 하이드록시-작용성 화합물이 조성물의 0.05중량% 내지 4중량%를 구성하며, 상기 방향족 다이카복실산이 조성물의 0.001중량% 내지 0.5중량%를 구성하는, 열가소성 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 중합체 내의 나프텐 하이드록시카복실산 또는 나프텐 다이카복실산으로부터 유도되는 반복 단위의 총량이 10몰% 이하인, 열가소성 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항중 어느 한 항에 따른 열가소성 조성물을 포함하는 성형 부품.

청구항 16

하나 이상의 치수가 500 μ m 이하인 성형 부품으로서,

상기 부품이, 하나 이상의 열방성 액정 중합체를 포함하는 열가소성 조성물을 함유하고,

상기 중합체 내의 나프텐 하이드록시카복실산 또는 나프텐 다이카복실산으로부터 유도되는 반복 단위의 총량이 15몰% 이하이며,

상기 열가소성 조성물이 하나 이상의 하이드록시-작용성 화합물 및 하나 이상의 방향족 다이카복실산을 추가로 포함하며,

상기 조성물중 방향족 다이카복실산에 대한 하이드록시-작용성 화합물의 중량비가 0.1 내지 30인, 성형 부품.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 부품이 500 μ m 이하의 폭을 갖는, 성형 부품.

청구항 18

대향하는 벽을 포함하는 전기 커넥터(connector)로서,
 상기 대향하는 벽 사이에서 접속 핀을 수용하기 위한 통로가 한정되고,
 상기 벽중 하나 이상이 제 16 항에 따른 성형 부품을 함유하는, 전기 커넥터.

청구항 19

제 16 항에 있어서,
 상기 부품이 500 μ m 이하의 두께를 갖는, 성형 부품.

청구항 20

제 16 항에 있어서,
 하나 이상의 전도성 요소가 상기 부품에 적용되는, 성형 부품.

청구항 21

제 20 항에 있어서,
 상기 전도성 요소가 공진 안테나 요소, 역-F 안테나 구조체, 폐쇄 및 개방 슬롯 안테나 구조체, 루프 안테나 구조체, 모노폴(monopole), 다이폴(dipole), 평면 역-F 안테나 구조체 또는 이들의 조합인, 성형 부품.

청구항 22

제 21 항에 따른 성형 부품을 포함하는 안테나 구조체를 포함하는 핸드헬드(handheld) 장치.

청구항 23

제 20 항에 따른 성형 부품을 포함하는 집적 회로.

청구항 24

제 16 항에 따른 성형 부품을 포함하는 전자 구성요소(component).

청구항 25

제 24 항에 있어서,
 상기 전자 구성요소가 휴대폰, 랩탑 컴퓨터, 소형 휴대용 컴퓨터, 손목 시계 장치, 펜던트 장치, 헤드폰 또는 이어폰 장치, 무선 통신 기능을 갖는 미디어 플레이어, 핸드헬드 컴퓨터, 원격 제어기, 위성 위치 확인 시스템, 핸드헬드 게임 장치, 배터리 커버, 스피커, 집적 회로, 전기 커넥터, 카메라 모듈 또는 이들의 조합인, 전자 구성요소.

청구항 26

제 25 항에 있어서,
 상기 전자 구성요소가 전기 커넥터인, 전자 구성요소.

청구항 27

제 25 항에 있어서,
 상기 전자 구성요소가 카메라 모듈인, 전자 구성요소.

청구항 28

제 25 항에 있어서,

상기 전자 구성요소가 휴대폰인, 전자 구성요소.

청구항 29

제 16 항에 따른 성형 부품을 포함하는 프린터 부품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 치수 공차가 작은 성형 부품에 사용하기 위한 저-나프텐 액정 중합체 조성물에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원

[0003] 본원은 2011년 11월 15일자로 출원된 미국 특허 가출원 제 61/559,822 호 및 2012년 8월 1일자로 출원된 미국 특허 가출원 제 61/678,267 호에 기초한 우선권을 주장하며, 상기 두 특허원을 본원에 참고로 인용한다.

배경 기술

[0004] 전기 구성요소는 흔히 액정 열가소성 수지로부터 제조되는 성형 부품을 함유한다. 최근 전자 산업에서는 이러한 구성요소의 크기를 감소시켜 목적하는 성능 및 공간 절감을 달성할 것을 요구해 왔다. 그러나, 불행하게도, 흔히 대부분의 통상적인 액정 중합체로는 작은 치수의 주형강을 적절하게 채우기가 어렵다. 예를 들어, 종래의 배합물은 일반적으로 방향족 하이드록시 산 단량체(예를 들어, 하이드록시벤조산("HBA") 또는 6-하이드록시-2-나프토산("HNA"))로부터만 유도되거나 또는 이산(예를 들어, 테레프탈산("TA") 또는 아이소프탈산("IA")) 및/또는 다이올(예컨대, 하이드록시퀴논("HQ"), 아세트아미노펜("APAP") 및 4,4'-바이페놀("BP")) 같은 다른 방향족 단량체와 함께 상기 방향족 하이드록시 산 단량체로부터 유도된다. 불행하게도, 이러한 중합체는 매우 높은 고체-액체 변이 온도("융점")를 나타내는 경향이 있는데, 이는 이들 중합체가 분해 온도 미만의 온도에서 잘 유동하지 못하게 한다.

[0005] 융점을 억제하고 유동할 수 있는 물질을 생성시키기 위하여, 추가적인 단량체를 흔히 반복 단위로서 중합체 주쇄에 혼입시킨다. 하나의 통상적으로 사용되는 융점 억제제는 나프탈렌-2,6-다이카복실산("NDA")이며, 이는 통상적으로 중합체 주쇄의 선형 특성을 파괴함으로써 융점을 감소시키는 것으로 생각된다. 테레프탈산, 하이드로퀴논 및 p-하이드록시벤조산의 폴리에스터중 테레프탈산 부분을 NDA로 대체함으로써 완전히 방향족인 액정 폴리에스터의 융점을 낮출 수 있다. NDA에 덧붙여, 다른 나프텐산도 융점 억제제로서 사용해 왔다. 예를 들면, 6-하이드록시-2-나프토산("HNA")을 방향족 다이올과 방향족 다이카복실산으로부터 제조되는 폴리에스터에 대한 융점 억제제로서 사용해 왔다. 달성되는 이점에도 불구하고, 전술한 중합체는 여전히 다양한 단점을 갖는다. 예를 들어, 다른 단량체 구성성분과 나프텐산의 반응성은 중합체 조성물의 최종 기계적 특성 및 열 특성에 의도치 않은 결과를 야기할 수 있다. 이는 치수 공차가 작은 성형 부품의 경우에 특히 문제가 된다. 기능적 문제에 덧붙여, 나프텐산의 높은 비용도 지적인 문제들에 대한 다른 해결책을 요구한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이로써, 치수가 작은 주형강을 용이하게 채울 수 있으면서 여전히 우수한 기계적 특성을 획득하는 저나프텐 액정 열가소성 조성물이 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 열방성(thermotropic) 액정 중합체를 포함하는 열가소성 조성물이 개시된다. 나프텐 하이드록시카복실산 또는 나프텐 다이카복실산으로부터 유도되는 중합체 내 반복 단위의 총량은 15몰% 이하이다. 열가소성 조성물은 하나 이상의 하이드록시-작용성 화합물 및 하나 이상의 방향족 다이카복실산을 추가로 포함하며, 이 때 조성물중 하이드록시-작용성 화합물 대 방향족 다이카복실산의 중량비는 약

0.1 내지 약 30이다. 또한, 열가소성 조성물은 1000초⁻¹의 전단 속도 및 조성물의 용점보다 15℃ 더 높은 온도에서 ISO 시험법 11443에 따라 결정할 때 약 0.5 내지 약 100Pa-s의 용융 점도를 갖는다.

[0008] 본 발명의 다른 실시양태에 따라, 하나 이상의 치수가 약 500 μ m 이하인 성형 부품이 개시된다. 이 부품은 하나 이상의 열방성 액정 중합체를 포함하는 열가소성 조성물을 함유한다. 나프텐 하이드록시카복실산 또는 나프텐 다이카복실산으로부터 유도되는 중합체 내 반복 단위의 총량은 15몰% 이하이다. 열가소성 조성물은 하나 이상의 하이드록시-작용성 화합물 및 하나 이상의 방향족 다이카복실산을 추가로 포함하며, 이 때 조성물중 하이드록시-작용성 화합물 대 방향족 다이카복실산의 중량비는 약 0.1 내지 약 30이다.

[0009] 본 발명의 다른 특징 및 양태는 아래에 더욱 상세하게 기재된다.

도면의 간단한 설명

[0010] 당 업자에게 있어서의 최선의 방식을 비롯한 본 발명의 충분하고 실행가능한 개시내용이, 첨부 도면의 인용을 비롯한 본원의 나머지 부분에 더욱 구체적으로 기재된다.

도 1은 본 발명에 따라 제조될 수 있는 미세 피치 전기 커넥터(fine pitch electrical connector)의 한 실시양태의 분해 사시도이다.

도 2는 도 1의 미세 피치 전기 커넥터의 대향하는 벽의 정면도이다.

도 3은 본 발명의 열가소성 조성물을 제조하는데 사용될 수 있는 압출기 축(screw)의 한 실시양태의 개략도이다.

도 4 및 도 5는 본 발명의 한 실시양태에 따라 제조되는 안테나 구조체를 사용할 수 있는 전자 구성요소의 정면 사시도 및 배면 사시도이다.

도 6 및 도 7은 본 발명의 한 실시양태에 따라 제조될 수 있는 콤팩트 카메라 모듈("CCM")의 사시도 및 정면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 당 업자는 본 논의가 예시적인 실시양태를 설명할 뿐이고 본 발명의 보다 넓은 양태를 한정하고자 하지 않음을 알아야 한다.

[0012] 일반적으로, 본 발명은 조성물의 기계적 특성을 희생시키지 않으면서 낮은 용융 점도를 획득하는데 도움이 되는 유동 개질제의 조합과 블렌딩된 저나프텐 열방성 액정 중합체를 포함하는 열가소성 조성물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 유동 개질제중 하나는 하나 이상의 하이드록실 작용기를 함유하는 하이드록시-작용성 화합물이다. 임의의 이론에 의해 한정하고자 하지 않으면서, 하이드록실 작용기는 중합체 쇄와 반응하여 그의 길이를 단축하고 따라서 용융 점도를 감소시킬 수 있는 것으로 생각된다. 방향족 다이카복실산도 열가소성 조성물에서 유동 개질제로서 사용된다. 다시, 임의의 이론에 의해 한정하고자 하지 않으면서, 이러한 산은 중합체가 하이드록시-작용성 화합물에 의해 절단된 후 중합체의 더 작은 쇄를 함께 조합할 수 있는 것으로 생각된다. 이는 용융 점도가 감소된 후에도 조성물의 기계적 특성을 유지하는데 도움이 된다. 목적하는 특성을 달성하는데 도움을 주기 위하여, 조성물중 방향족 다이카복실산에 대한 하이드록시-작용성 화합물의 중량비는 전형적으로 0.1 내지 약 30, 일부 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 30, 몇몇 실시양태에서는 약 1 내지 약 30, 몇몇 실시양태에서는 약 2 내지 약 25, 일부 실시양태에서는 약 5 내지 약 20이다.

[0013] 본 발명의 결과, 열가소성 조성물의 용융 점도는 일반적으로 작은 치수를 갖는 주형의 강 내로 용이하게 유동될 수 있도록 하기에 충분히 낮다. 예를 들어, 하나의 구체적인 실시양태에서, 열가소성 조성물은 약 0.5 내지 약 100Pa-s, 일부 실시양태에서는 약 1 내지 약 80Pa-s, 일부 실시양태에서는 약 5 내지 약 50Pa-s의 용융 점도를 가질 수 있다. 용융 점도는 1000초⁻¹의 전단 속도 및 조성물의 용점(예컨대, 350℃)보다 15℃ 더 높은 온도에서 ISO 시험법 11443에 따라 결정될 수 있다.

[0014] 통상적으로, 상기 나타난 이렇게 낮은 점도를 갖는 열가소성 조성물은 또한 특정 유형의 용도에 사용할 수 있도록 하기에 충분히 우수한 열 특성 및 기계적 특성을 갖지 않는 것으로 생각되었다. 그러나, 이러한 종래의 생각과는 달리, 본 발명의 열가소성 조성물은 탁월한 열 특성 및 기계적 특성을 둘 다 갖는 것으로 밝혀졌다. 예

를 들어, 조성물은 높은 충격 강도를 가질 수 있고, 이는 작은 부품을 제조할 때 유용하다. 조성물은 예컨대 ISO 시험법 179-1에 따라 23°C에서 측정될 때 약 4kJ/m²보다 큰 샤르피 노치 충격 강도(Charpy notched impact strength), 일부 실시양태에서는 약 5 내지 약 40kJ/m², 몇몇 실시양태에서는 약 6 내지 약 30kJ/m²의 샤르피 노치 충격 강도를 가질 수 있다. 조성물의 인장 및 굴곡 기계적 특성도 우수하다. 예를 들면, 열가소성 조성물은 약 20 내지 약 500MPa, 일부 실시양태에서는 약 50 내지 약 400MPa, 일부 실시양태에서는 약 100 내지 약 350MPa의 인장 강도; 약 0.5% 이상, 일부 실시양태에서는 약 0.6% 내지 약 10%, 일부 실시양태에서는 약 0.8% 내지 약 3.5%의 인장 파단 변형률; 및/또는 약 5,000MPa 내지 약 20,000MPa, 일부 실시양태에서는 약 8,000MPa 내지 약 20,000MPa, 일부 실시양태에서는 약 10,000MPa 내지 약 15,000MPa의 인장 모듈러스를 나타낼 수 있다. 인장 특성은 23°C에서 ISO 시험법 527(ASTM D638과 기술적으로 동등함)에 따라 결정될 수 있다. 열가소성 조성물은 또한 약 20 내지 약 500MPa, 일부 실시양태에서는 약 50 내지 약 400MPa, 몇몇 실시양태에서는 약 100 내지 약 350MPa의 굴곡 강도; 약 0.5% 이상, 일부 실시양태에서는 약 0.6% 내지 약 10%, 일부 실시양태에서는 약 0.8% 내지 약 3.5%의 굴곡 파단 변형률; 및/또는 약 5,000MPa 내지 약 20,000MPa, 몇몇 실시양태에서는 약 8,000MPa 내지 약 20,000MPa, 일부 실시양태에서는 약 10,000MPa 내지 약 15,000MPa의 굴곡 모듈러스를 나타낼 수 있다. 굴곡 특성은 23°C에서 ISO 시험법 178(ASTM D790과 기술적으로 동등함)에 따라 결정될 수 있다.

[0015] 조성물의 용점은 마찬가지로 약 250°C 내지 약 400°C, 일부 실시양태에서는 약 270°C 내지 약 380°C, 몇몇 실시양태에서는 약 300°C 내지 약 360°C일 수 있다. 용점은 ISO 시험법 11357에 의해 결정되는 것과 같이 시차 주사 열계량법("DSC")을 이용하여 당 업계에 널리 공지되어 있는 바와 같이 결정될 수 있다. 이러한 용점에서조차도, 단기 내열성의 척도인 하중하 편향 온도("DTUL") 대 용점의 비는 여전히 비교적 높게 유지될 수 있다. 예를 들면, 이 비는 약 0.65 내지 약 1.00, 일부 실시양태에서는 약 0.66 내지 약 0.95, 일부 실시양태에서는 약 0.67 내지 약 0.85일 수 있다. 구체적인 DTUL 값은 예컨대 약 200°C 내지 약 300°C, 일부 실시양태에서는 약 210°C 내지 약 280°C, 몇몇 실시양태에서는 약 215°C 내지 약 260°C일 수 있다. 이러한 높은 DTUL 값은 특히 치수 공차가 작은 구성요소의 제조 동안 흔히 사용되는 고속 공정의 이용을 가능케 할 수 있다.

[0016] 열방성 액정 중합체는 일반적으로 주형의 작은 공간을 효과적으로 채울 수 있도록 하는 높은 결정화도를 갖는다. 이러한 액정 중합체의 양은 전형적으로 열가소성 조성물의 약 20중량% 내지 약 90중량%, 일부 실시양태에서는 약 30중량% 내지 약 80중량%, 몇몇 실시양태에서는 약 40중량% 내지 약 75중량%이다. 적합한 열방성 액정 중합체는 방향족 폴리에스터, 방향족 폴리(에스터아마이드), 방향족 폴리(에스터카본에이트), 방향족 폴리(아마이드) 등을 포함할 수 있고, 마찬가지로 하나 이상의 방향족 하이드록시카복실산, 방향족 다이카복실산, 방향족 다이올, 방향족 아미노카복실산, 방향족 아민, 방향족 다이아민 등과 이들의 조합으로부터 제조되는 반복 단위를 함유할 수 있다.

[0017] 예를 들어 (1) 둘 이상의 방향족 하이드록시카복실산, (2) 하나 이상의 방향족 하이드록시카복실산, 하나 이상의 방향족 다이카복실산 및 하나 이상의 방향족 다이올, 및/또는 (3) 하나 이상의 방향족 다이카복실산 및 하나 이상의 방향족 다이올을 중합시킴으로써 방향족 폴리에스터를 수득할 수 있다. 적합한 방향족 하이드록시카복실산의 예는 4-하이드록시벤조산, 4-하이드록시-4'-바이페닐카복실산, 2-하이드록시-6-나프토산, 2-하이드록시-5-나프토산, 3-하이드록시-2-나프토산, 2-하이드록시-3-나프토산, 4'-하이드록시페닐-4-벤조산, 3'-하이드록시페닐-4-벤조산, 4'-하이드록시페닐-3-벤조산 등, 및 이들의 알킬, 알콕시, 아릴 및 할로젠 치환기를 포함한다. 적합한 방향족 다이카복실산의 예는 테레프탈산, 아이소프탈산, 2,6-나프탈렌다이카복실산, 다이페닐에터-4,4'-다이카복실산, 1,6-나프탈렌다이카복실산, 2,7-나프탈렌다이카복실산, 4,4'-다이카복시바이페닐, 비스(4-카복시페닐)에터, 비스(4-카복시페닐)뷰테인, 비스(4-카복시페닐)에테인, 비스(3-카복시페닐)에터, 비스(3-카복시페닐)에테인 등, 및 이들의 알킬, 알콕시, 아릴 및 할로젠 치환기를 포함한다. 적합한 방향족 다이올의 예는 하이드로퀴논, 레조르시놀, 2,6-다이하이드록시나프탈렌, 2,7-다이하이드록시나프탈렌, 1,6-다이하이드록시나프탈렌, 4,4'-다이하이드록시바이페닐, 3,3'-다이하이드록시바이페닐, 3,4'-다이하이드록시바이페닐, 4,4'-다이하이드록시바이페닐 에터, 비스(4-하이드록시페닐)에테인 등, 및 이들의 알킬, 알콕시, 아릴 및 할로젠 치환기를 포함한다. 이들 및 다른 방향족 폴리에스터의 합성 및 구조는 미국 특허 제 4,161,470 호; 제 4,473,682 호; 제 4,522,974 호; 제 4,375,530 호; 제 4,318,841 호; 제 4,256,624 호; 제 4,219,461 호; 제 4,083,829 호; 제 4,184,996 호; 제 4,279,803 호; 제 4,337,190 호; 제 4,355,134 호; 제 4,429,105 호; 제 4,393,191 호; 제 4,421,908 호; 제 4,434,262 호; 및 제 5,541,240 호에 더욱 상세하게 기재되어 있을 수 있다.

[0018] 마찬가지로, (1) 하나 이상의 방향족 하이드록시카복실산 및 하나 이상의 방향족 아미노카복실산; (2) 하나 이

상의 방향족 하이드록시카복실산, 하나 이상의 방향족 다이카복실산, 및 임의적으로 페놀성 하이드록시기를 갖는 하나 이상의 방향족 아민 및/또는 다이아민; 및 (3) 하나 이상의 방향족 다이카복실산 및 임의적으로 페놀성 하이드록시기를 갖는 하나 이상의 방향족 아민 및/또는 다이아민을 중합함으로써 액정 폴리에스터아마이드를 수득할 수 있다. 적합한 방향족 아민 및 다이아민은 예를 들어 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 1,4-페닐렌다이아민, 1,3-페닐렌다이아민 등, 및 이들의 알킬, 알콕시, 아틸 및 할로젠 치환기를 포함할 수 있다. 하나의 구체적인 실시양태에서, 방향족 폴리에스터아마이드는 2,6-하이드록시나프토산, 테레프탈산 및 4-아미노페놀로부터 유도되는 단량체 단위를 함유한다. 다른 실시양태에서, 방향족 폴리에스터아마이드는 2,6-하이드록시나프토산, 및 4-하이드록시벤조산 및 4-아미노페놀, 및 다른 임의적인 단량체(예컨대, 4,4'-다이하이드록시바이페닐 및/또는 테레프탈산)로부터 유도되는 단량체 단위를 함유한다. 이들 및 다른 방향족 폴리(에스터아마이드)의 합성 및 구조는 미국 특허 제 4,339,375 호; 제 4,355,132 호; 제 4,351,917 호; 제 4,330,457 호; 제 4,351,918 호; 및 제 5,204,443 호에 더욱 상세하게 기재되어 있을 수 있다.

[0019] 상기 나타낸 바와 같이, 액정 중합체는 나프탈렌-2,6-다이카복실산("NDA"), 6-하이드록시-2-나프토산("HNA") 또는 이들의 조합 같은 나프텐 하이드록시카복실산 및 나프텐 다이카복실산으로부터 유도되는 반복 단위를 최소 함량으로 함유하는 한 "저나프텐" 중합체이다. 즉, 나프텐 하이드록시카복실산 및/또는 다이카복실산(예를 들어, NDA, HNA, 또는 HNA와 NDA의 조합)으로부터 유도되는 반복 단위의 총량은 전형적으로 중합체의 15몰% 이하, 일부 실시양태에서는 약 13몰% 이하, 일부 실시양태에서는 약 10몰% 이하, 몇몇 실시양태에서는 약 8몰% 이하, 몇몇 실시양태에서는 0몰% 내지 약 5몰%(예컨대, 0몰%)이다. 높은 수준의 통상적인 나프텐산이 존재하지 않음에도 불구하고, 생성되는 "저나프텐" 중합체는 상기 기재된 바와 같이 여전히 우수한 열 특성 및 기계적 특성을 나타낼 수 있는 것으로 생각된다.

[0020] 하나의 구체적인 실시양태에서는, 예를 들어 4-하이드록시벤조산 및 테레프탈산으로부터 유도되는 단량체 반복 단위를 함유하는 "저나프텐" 방향족 폴리에스터를 제조할 수 있다. 4-하이드록시벤조산("HBA")으로부터 유도되는 단량체 단위는 중합체의 약 40몰% 내지 약 95몰%, 일부 실시양태에서는 약 45몰% 내지 약 90몰%, 몇몇 실시양태에서는 약 50몰% 내지 약 80몰%를 구성할 수 있는 한편, 테레프탈산("TA") 및/또는 아이소프탈산("IA")으로부터 유도되는 단량체 단위는 각각 중합체의 약 1몰% 내지 약 30몰%, 몇몇 실시양태에서는 약 2몰% 내지 약 25몰%, 몇몇 실시양태에서는 약 3몰% 내지 약 20몰%를 구성할 수 있다. 방향족 다이올(예컨대, 4,4'-바이페놀, 하이드로퀴논 등) 같은 다른 단량체 단위를 임의적으로 사용할 수 있다. 예를 들면, 하이드로퀴논("HQ"), 4,4'-바이페놀("BP") 및/또는 아세트아미노펜("APAP")은 각각 사용되는 경우 약 1몰% 내지 약 30몰%, 몇몇 실시양태에서는 약 2몰% 내지 약 25몰%, 몇몇 실시양태에서는 약 3몰% 내지 약 20몰%를 구성할 수 있다. 요구되는 경우, 중합체는 또한 상기 나타낸 범위 내의 소량의 6-하이드록시-2-나프토산("HNA")을 함유할 수 있다.

[0021] 적절한 단량체(들)(예를 들어, 방향족 하이드록시카복실산, 방향족 다이카복실산, 방향족 다이올, 방향족 아민, 방향족 다이아민 등)를 반응기 용기 내로 도입하여 중축합 반응을 개시함으로써 액정 중합체를 제조할 수 있다. 이러한 반응에 이용되는 구체적인 조건 및 단계는 널리 공지되어 있으며, 캘런단(Calundann)의 미국 특허 제 4,161,470 호; 린스티드 3세(Linstid, III) 등의 미국 특허 제 5,616,680 호; 린스티드 3세 등의 미국 특허 제 6,114,492 호; 셰퍼드(Shepherd) 등의 미국 특허 제 6,514,611 호; 및 바고너(Waggoner)의 WO 2004/058851 호에 더욱 상세하게 기재되어 있을 수 있고, 이들 문헌은 본원에 참고로 인용된다. 반응에 이용되는 용기는 특별하게 제한되지 않지만, 고점도 유체의 반응에 통상적으로 이용되는 용기를 사용할 것이 전형적으로 요구된다. 이러한 반응 용기의 예는 고정장치 유형, 다단계 유형, 나선형-리본 유형, 스크류 축 유형 등 또는 이들의 변형된 형상과 같은 다양한 형상의 교반 블레이드를 갖는 진탕기를 갖는 교반 탱크형 장치를 포함할 수 있다. 이러한 반응 용기의 다른 예는 반죽기, 롤 밀, 밴버리(Banbury) 혼합기 등과 같은, 수지 반죽에 통상적으로 사용되는 혼합 장치를 포함할 수 있다.

[0022] 요구되는 경우, 상기 인용되고 당 업계에 공지되어 있는 바와 같이, 단량체의 아세틸화를 통해 반응을 진행시킬 수 있다. 아세틸화(예를 들어, 아세트산 무수물)를 단량체에 첨가함으로써 이를 달성할 수 있다. 아세틸화는 보통 약 90°C에서 개시된다. 아세틸화의 초기 단계 동안, 환류를 이용하여 증기상 온도를 아세트산 부산물과 무수물이 증류되기 시작하는 지점 미만으로 유지할 수 있다. 아세틸화 동안의 온도는 전형적으로 90°C 내지 150°C, 일부 실시양태에서는 약 110°C 내지 약 150°C이다. 환류가 이용되는 경우, 증기상 온도는 전형적으로 아세트산의 비점을 초과하지만 잔류하는 아세트산 무수물을 보유하기에 충분히 낮게 유지된다. 예를 들어, 아세트산 무수물은 약 140°C에서 기화된다. 그러므로, 약 110°C 내지 약 130°C에서 증기상 환류를 반응기에 제공하는 것이 특히 바람직하다. 반응을 확실하게 실질적으로 종결시키기 위하여, 과량의 아세트산 무수물을 사용할 수 있다. 과량의 무수물의 양은 환류의 존재 또는 부재를 비롯한 이용되는 특정 아세틸화 조건에 따라 달라진

다. 존재하는 반응물 하이드록실기의 총 몰수에 기초하여 약 1 내지 약 10몰% 과량의 아세트산 무수물을 사용하는 것이 통상적이다.

[0023] 아세틸화는 별도의 반응기 용기에서 이루어질 수 있거나, 또는 아세틸화는 중합 반응기 용기 내에서 동일 반응계 내에서 이루어질 수 있다. 별도의 반응기 용기가 사용되는 경우에는, 하나 이상의 단량체를 아세틸화 반응기에 도입한 다음 중합 반응기로 옮길 수 있다. 마찬가지로, 하나 이상의 단량체를 또한 예비-아세틸화 없이 바로 반응기 용기로 도입할 수도 있다.

[0024] 단량체 및 임의적인 아세틸화제에 덧붙여, 다른 성분도 반응 혼합물 내에 포함시켜 중합을 용이하게 하는데 도움을 줄 수 있다. 예를 들면, 금속 염 촉매(예를 들어, 아세트산마그네슘, 아세트산주석(I), 테트라뷰틸 티타네이트, 아세트산납, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨 등) 및 유기 화합물 촉매(예를 들어, N-메틸이미다졸) 같은 촉매를 임의적으로 사용할 수 있다. 이러한 촉매는 전형적으로 반복 단위 전구체의 총 중량에 기초하여 약 50 내지 약 500ppm의 양으로 사용된다. 별도의 반응기가 사용되는 경우에는, 전형적으로 촉매를 중합 반응기보다는 아세틸화 반응기에 가하는 것이 바람직하지만, 이것이 요구조건은 아니다.

[0025] 반응 혼합물을 통상 중합 반응기 용기 내에서 승온으로 가열하여 반응물의 용융 중축합을 개시한다. 중축합은 예를 들어 약 210°C 내지 약 400°C, 몇몇 실시양태에서는 약 250°C 내지 약 350°C에서 이루어질 수 있다. 예를 들어, 방향족 폴리에스터를 제조하는 한 가지 적합한 기법은 전구체 단량체(예를 들어, 4-하이드록시벤조산 및 2,6-하이드록시나프토산) 및 아세트산 무수물을 반응기 내로 넣고, 혼합물을 약 90°C 내지 약 150°C로 가열하여 단량체의 하이드록실기를 아세틸화시키고(예를 들어, 아세톡시를 형성시키고), 이어 온도를 약 210°C 내지 약 400°C로 높여 용융 중축합을 수행함을 포함할 수 있다. 최종 중합 온도에 도달함에 따라, 목적하는 분자량이 용이하게 달성될 수 있도록 반응의 휘발성 부산물(예를 들어, 아세트산)을 또한 제거할 수 있다. 반응 혼합물을 통상적으로는 중합동안 진탕시켜 열 및 물질 전달을 우수하게 하고, 이어 물질 균질성을 우수하게 한다. 진탕기의 회전 속도는 반응 과정 동안 변할 수 있으나, 전형적으로는 약 10 내지 약 100rpm, 몇몇 실시양태에서는 약 20 내지 약 80rpm이다. 용융물 중에서 분자량을 측정하기 위하여, 중합 반응을 또한 진공하에서 수행할 수도 있는데, 진공을 가하면 중축합의 최종 단계 동안 형성되는 휘발성 물질의 제거를 용이하게 한다. 약 5 내지 약 30psi, 몇몇 실시양태에서는 약 10 내지 약 20psi 같은 흡입 압력을 가함으로써 진공을 발생시킬 수 있다.

[0026] 용융 중합 후에는, 전형적으로는 목적하는 형상의 다이에 장치된 압출 개구를 통해, 용융된 중합체를 반응기로부터 방출시키고 냉각시킨 다음 수거할 수 있다. 통상적으로는, 진공된 다이를 통해 용융물을 방출시켜 수욕에서 견져지는 스트랜드를 형성하고 펠렛화시킨 후 건조시킨다. 수지는 또한 스트랜드, 과립 또는 분말의 형태일 수도 있다. 불필요하기는 하지만, 후속 고상 중합을 수행하여 분자량을 추가로 증가시킬 수 있음을 또한 알아야 한다. 용융 중합에 의해 수득된 중합체 상에서 고상 중합을 수행하는 경우에는, 전형적으로 용융 중합에 의해 수득된 중합체를 고화시킨 후 분말화시켜 분말상 또는 박편상 중합체를 생성시킨 다음, 불활성 대기(예를 들어, 질소) 하에 200°C 내지 350°C에서 열처리하는 것과 같은 고체 중합 방법을 수행하는 방법을 선택하는 것이 바람직하다.

[0027] 이용되는 특정 방법과 무관하게, 생성되는 액정 중합체는 전형적으로 1몰당 약 2,000g 이상, 몇몇 실시양태에서는 1몰당 약 4,000g 이상, 몇몇 실시양태에서는 1몰당 약 5,000 내지 약 30,000g의 높은 수 평균 분자량(M_n)을 가질 수 있다. 물론, 본 발명의 방법을 이용하여 1몰당 약 2,000g 미만 같은 보다 낮은 분자량을 갖는 중합체를 생성시킬 수도 있다. 통상 분자량에 비례하는 중합체의 고유 점도도 비교적 높을 수 있다. 예를 들어, 고유 점도는 약 4dL/g 이상, 일부 실시양태에서는 약 5dL/g 이상, 일부 실시양태에서는 약 6 내지 약 20dL/g, 몇몇 실시양태에서는 약 7 내지 약 15dL/g일 수 있다. 펜타플루오로페놀 및 헥사플루오로아이소프로판올의 50/50(v/v) 혼합물을 사용하여 ISO-1628-5에 따라 고유 점도를 결정할 수 있다.

[0028] 상기 나타낸 바와 같이, 본 발명의 열가소성 조성물은 또한 유동 개질제로서 하나 이상의 하이드록시-작용성 화합물도 함유한다. 이러한 화합물은 중합체 쇄와 반응하여 중합체 쇄의 길이를 단축시키고 따라서 용융 점도를 감소시킬 수 있는 하나 이상의 하이드록실 작용기를 함유한다. 하이드록시-작용성 화합물은 전형적으로 열가소성 조성물의 약 0.05중량% 내지 약 4중량%, 일부 실시양태에서는 약 0.1중량% 내지 약 2중량%, 몇몇 실시양태에서는 약 0.2중량% 내지 약 1중량%를 구성한다. 적합한 하이드록시-작용성 화합물의 일례는 하이드로퀴논, 레조르시놀, 4,4'-바이페놀 등, 및 이들의 조합 같은 방향족 다이올이다. 사용되는 경우, 이러한 방향족 다이올은 열가소성 조성물의 약 0.01중량% 내지 약 1중량%, 몇몇 실시양태에서는 약 0.05중량% 내지 약 0.4중량%를 구성할 수 있다. 물도 적합한 하이드록시-작용성 화합물이고, 단독으로 또는 다른 하이드록시-작용성 화합물과 함께 사용될 수 있다. 요구되는 경우, 공정 조건하에서 물을 생성시키는 형태로 물을 첨가할 수 있다. 예를 들

면, 공정 조건(예를 들어, 고온) 하에서 효과적으로 물을 "상실"하는 수화물로서 물을 첨가할 수 있다. 이러한 수화물은 알루미늄 삼수화물, 황산구리 이수화물, 염화바륨 이수화물, 황산칼슘 탈수화물 등 및 이들의 조합을 포함한다. 사용되는 경우, 수화물은 열가소성 조성물의 약 0.02중량% 내지 약 2중량%, 일부 실시양태에서는 약 0.05중량% 내지 약 1중량%를 구성할 수 있다.

[0029] 하나의 구체적인 실시양태에서는, 방향족 다이올과 수화물의 혼합물을 조성물의 하이드록시-작용성 화합물로서 사용한다. 본 발명자들은 이 구체적인 화합물의 조합이 기계적인 특성에 유해한 효과를 갖지 않으면서 용융 점도를 감소시키고 유동을 개선할 수 있음을 발견하였다. 전형적으로, 혼합물중 방향족 다이올에 대한 수화물의 중량비는 약 0.5 내지 약 8, 일부 실시양태에서는 약 0.8 내지 약 5, 일부 실시양태에서는 약 1 내지 약 5이다.

[0030] 방향족 다이카복실산도 열가소성 조성물에 사용된다. 임의의 이론에 의해 한정하고자 하지 않으면서, 이러한 산은 하이드록시-작용성 화합물에 의해 절단된 후 중합체의 더 작은 쇄를 함께 조합할 수 있는 것으로 생각된다. 이는 용융 점도가 감소된 후에도 조성물의 기계적 특성을 유지하는데 도움이 된다. 이러한 목적에 적합한 방향족 다이카복실산은 예를 들어 테레프탈산, 2,6-나프탈렌다이카복실산, 아이소프탈산, 4,4'-다이벤조산, 2-메틸테레프탈산 등, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다이카복실산은 전형적으로 열가소성 조성물의 약 0.001중량% 내지 약 0.5중량%, 일부 실시양태에서는 약 0.005중량% 내지 약 0.1중량%를 구성한다.

[0031] 상기 나타낸 구성성분에 덧붙여, 요구되는 경우 다양한 다른 첨가제를 또한 열가소성 조성물에 혼입시킬 수 있다. 예를 들어, 섬유를 열가소성 조성물에 혼입시켜 기계적 특성을 개선시킬 수 있다. 이러한 섬유는 질량에 비해 고도의 인장 강도를 갖는다. 예를 들어, 섬유의 극한 인장 강도(ASTM D2101에 따라 결정됨)는 전형적으로는 약 1,000 내지 약 15,000MPa, 일부 실시양태에서는 약 2,000MPa 내지 약 10,000MPa, 몇몇 실시양태에서는 약 3,000MPa 내지 약 6,000MPa이다. 흔히 전자 구성요소에 사용하기 바람직한 절연 특성을 유지하는데 도움을 주기 위하여, 유리, 세라믹(예를 들어, 알루미늄 또는 실리카), 아라미드[예컨대, 텔라웨이주 월빙턴 소재의 이.아이. 듀퐁 드 네모아(E. I. duPont de Nemours)에서 판매중인 케블러(Kevlar)®], 폴리올레핀, 폴리에스터 등뿐만 아니라 이들의 혼합물 같은 특성상 통상 절연성이기도 한 물질로부터 고강도 섬유를 형성시킬 수 있다. E-유리, A-유리, C-유리, D-유리, AR-유리, R-유리, S1-유리, S2-유리 등 및 이들의 혼합물 같은 유리 섬유가 특히 적합하다.

[0032] 섬유의 부피 평균 길이는 약 1 내지 약 400 μ m, 일부 실시양태에서는 약 50 내지 약 400 μ m, 몇몇 실시양태에서는 약 80 내지 약 250 μ m, 몇몇 실시양태에서는 약 100 내지 약 200 μ m, 일부 실시양태에서는 약 110 내지 약 180 μ m 일 수 있다. 섬유는 또한 좁은 길이 분포를 가질 수 있다. 즉, 섬유의 약 70부피% 이상, 일부 실시양태에서는 섬유의 약 80부피% 이상, 몇몇 실시양태에서는 섬유의 약 90부피% 이상이 약 50 내지 약 400 μ m, 일부 실시양태에서는 약 80 내지 약 250 μ m, 몇몇 실시양태에서는 약 100 내지 약 200 μ m, 일부 실시양태에서는 약 110 내지 약 180 μ m의 길이를 갖는다. 이러한 중량 평균 길이 및 좁은 길이 분포는 강도 및 유동성의 바람직한 조합을 달성하는데 추가로 도움을 줄 수 있으며, 이는 치수 공차가 작은 성형 부품에 굉장히 적합하게 만들 수 있다.

[0033] 상기 나타낸 길이 특징을 가짐에 덧붙여, 섬유는 또한 비교적 높은 중횡비(공칭 직경으로 나눈 평균 길이)를 가져서 생성되는 중합체 조성물의 기계적 특성을 개선하는데 도움을 줄 수 있다. 예를 들어, 섬유는 약 2 내지 약 50, 일부 실시양태에서는 약 4 내지 약 40의 중횡비를 가질 수 있고, 일부 실시양태에서는 약 5 내지 약 20의 중횡비가 특히 유리하다. 섬유는 예를 들어 약 10 내지 약 35 μ m, 일부 실시양태에서는 약 15 내지 약 30 μ m의 공칭 직경을 가질 수 있다.

[0034] 열가소성 조성물중 섬유의 상대적인 양은 또한 유동성 같은 조성물의 다른 특성에 불리하게 영향을 끼치지 않으면서 목적하는 기계적 특성을 달성하는데 도움이 되도록 선택적으로 제어될 수 있다. 예를 들어, 섬유는 전형적으로 열가소성 조성물의 약 2중량% 내지 약 40중량%, 일부 실시양태에서는 약 5중량% 내지 약 35중량%, 몇몇 실시양태에서는 약 6중량% 내지 약 30중량%를 구성한다. 섬유를 상기 나타낸 범위 내로 사용할 수 있으나, 본 발명의 한 가지 특히 특히 유리하고 놀라운 양태는 여전히 목적하는 기계적 특성을 달성하면서 적은 섬유 함량을 사용할 수 있다는 것이다. 임의의 이론에 의해 한정하고자 하지 않으면서, 섬유의 좁은 길이 분포가 탁월한 기계적 특성을 달성하는데 도움을 줄 수 있고 따라서 더욱 소량의 섬유를 사용할 수 있도록 하는 것으로 생각된다. 예를 들어, 약 2중량% 내지 약 20중량%, 몇몇 실시양태에서는 약 5중량% 내지 약 16중량%, 몇몇 실시양태에서는 약 6중량% 내지 약 12중량% 같은 소량으로 섬유를 사용할 수 있다.

[0035] 조성물에 포함될 수 있는 또 다른 첨가제는 예를 들어 항균제, 충전제, 안료, 산화방지제, 안정화제, 계면활성제, 왁스, 고체 용매, 및 특성과 가공성을 향상시키기 위해 첨가되는 다른 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 열가소성 조성물에 무기 충전제를 사용하여 목적하는 기계적 특성 및/또는 외관을 달성하는데 도움을 줄 수 있

다. 사용되는 경우, 이러한 무기 충전제는 전형적으로 열가소성 조성물의 약 1중량% 내지 약 40중량%, 일부 실시양태에서는 약 2중량% 내지 약 35중량%, 몇몇 실시양태에서는 약 5중량% 내지 약 30중량%를 구성한다. 점토 무기질이 본 발명에 사용하기 특히 적합할 수 있다. 이러한 점토 무기질의 예는 예컨대 활석($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), 할로이사이트($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), 카올리나이트($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), 일라이트($(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$), 몬모릴로나이트($(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$), 베어미클라이트($(MgFe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$), 팔리골스카이트($(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4(H_2O)$), 피로필라이트($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) 등 및 이들의 조합을 포함한다. 점토 무기질 대신 또는 점토 무기질에 덧붙여, 또 다른 무기 충전제도 사용할 수 있다. 예를 들면 규산칼슘, 규산알루미늄, 운모, 규조토, 윌라스토나이트 등과 같은 다른 적합한 실리케이트 충전제도 사용할 수 있다. 예를 들어 운모가 특히 적합할 수 있다. 지질학적 발생에 상당한 변화가 있는 몇 가지 화학적으로 상이한 운모 종류가 있으나, 모두 본질적으로 동일한 결정 구조를 갖는다. 본원에 사용되는 용어 "운모"는 일반적으로 무스코바이트($KA_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$), 바이오타이트($K(Mg,Fe)_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$), 플로고파이트($KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$), 레피돌라이트($K(Li,Al)_{2-3}(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$), 글로코나이트($K,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$) 등, 및 이들의 조합 같은 이러한 종류중 임의의 것을 포함하는 의미이다.

[0036] 실질적으로 분해되지 않으면서 액정 중합체의 가공 조건을 견딜 수 있는 윤활제를 또한 열가소성 조성물에 사용할 수 있다. 이러한 윤활제의 예는 지방산 에스터, 이들의 염, 에스터, 지방산 아마이드, 유기 포스페이트 에스터 및 엔지니어링 플라스틱 물질을 가공하는데 윤활제로서 통상적으로 사용되는 유형의 탄화수소 왁스(이들의 혼합물 포함)를 포함한다. 적합한 지방산은 전형적으로 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라크산, 몬탄산, 옥타데신산, 퍼린산 등과 같이, 약 12 내지 약 60개의 탄소 원자를 갖는 탄소 주쇄를 갖는다. 적합한 에스터는 지방산 에스터, 지방 알콜 에스터, 왁스 에스터, 글라이세롤 에스터, 글라이콜 에스터 및 복합 에스터를 포함한다. 지방산 아마이드는 예를 들어 팔미트산 아마이드, 스테아르산 아마이드, 올레산 아마이드, N,N'-에틸렌비스스테아르아마이드 등과 같은 지방산 1급 아마이드, 지방산 2급 아마이드, 메틸렌 및 에틸렌 비스아마이드 및 알칸올아마이드를 포함한다. 또한, 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 스테아르산마그네슘 등과 같은 지방산의 금속 염; 파라핀 왁스, 폴리올레핀 및 산화된 폴리올레핀 왁스, 및 미정질 왁스를 비롯한 탄화수소 왁스도 적합하다. 특히 적합한 윤활제는 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 스테아르산칼슘 또는 N,N'-에틸렌비스스테아르아마이드 같은 스테아르산의 산, 염 또는 아마이드이다. 사용되는 경우, 윤활제(들)는 전형적으로 열가소성 조성물의 약 0.05중량% 내지 약 1.5중량%, 일부 실시양태에서는 약 0.1중량% 내지 약 0.5중량%를 구성한다.

[0037] 액정 중합체, 유동 개질제 및 다른 임의적인 첨가제를 약 200°C 내지 약 450°C, 일부 실시양태에서는 약 220°C 내지 약 400°C, 몇몇 실시양태에서는 약 250°C 내지 약 350°C에서 함께 용융 블렌딩시켜 열가소성 조성물을 제조할 수 있다. 다양한 용융 블렌딩 기법중 임의의 기법을 본 발명에 통상적으로 이용할 수 있다. 예를 들어, 구성성분(예를 들어, 액정 중합체, 유동 개질제 등)을 별도로 또는 함께, 배럴(예를 들어, 원통형 배럴) 내에 회전가능하게 장착되어 수용된 하나 이상의 축을 포함하고 축의 길이를 따라 공급 구역 및 공급 구역 이후에 위치하는 용융 구역을 한정할 수 있는 압출기에 공급할 수 있다.

[0038] 압출기는 1축 압출기 또는 2축 압출기일 수 있다. 도 3을 참조하면, 예를 들어 하우징 또는 배럴(114) 및 적합한 드라이브(124)(전형적으로는 모터와 기어박스를 포함함)에 의해 한쪽 말단에서 회전 가능하게 구동되는 축(120)을 함유하는 1축 압출기(80)의 한 실시양태가 도시되어 있다. 요구되는 경우, 2개의 별도의 축을 함유하는 2축 압출기를 사용할 수 있다. 축의 형태는 본 발명에서 특별히 중요하지 않으며, 이는 당 업계에 공지되어 있는 바와 같이 임의의 수 및/또는 배향의 나사 및 채널을 함유할 수 있다. 도 3에 도시된 바와 같이, 예컨대 축(120)은 축(120)의 코어 둘레에서 방사상으로 연장되는 대략 나선형 채널을 형성하는 나사를 함유한다. 배럴(114)의 개구를 통해 공급 구역(132)으로 액정 중합체 및/또는 다른 물질(예컨대, 유동 개질제)을 공급하기 위하여 호퍼(40)가 드라이브(124)에 인접하여 위치된다. 드라이브(124) 반대쪽은 압출기(80)의 배출 말단(144)인데, 여기에서는 압출된 플라스틱이 추가적인 가공을 위해 배출된다.

[0039] 공급 구역(132) 및 용융 구역(134)이 축(120)의 길이를 따라 한정된다. 공급 구역(132)은 액정 중합체 및/또는 유동 개질제가 첨가되는 배럴(114)의 입구부이다. 용융 구역(134)은 액정 중합체가 고체에서 액체로 변하는 상 변화 구역이다. 압출기가 제조될 때 이들 구역의 정확하게 한정된 설계가 없기는 하지만, 당 업계의 기술 수준 내에서 공급 구역(132) 및 고체에서 액체로의 상 변화가 일어나는 용융 구역(134)을 신뢰성 있게 구분한다. 반

드시 요구되는 것은 아니지만, 압출기(80)는 또한 배럴(114)의 배출 말단에 인접하여 또한 용융 구역(134) 이후에 위치하는 혼합 구역(136)을 가질 수 있다. 요구되는 경우, 하나 이상의 분배 방식 및/또는 분산 방식 혼합 요소를 압출기의 혼합 구역 및/또는 용융 구역 내에서 이용할 수 있다. 1축 압출기에 적합한 분배 방식 혼합기는 예를 들어 삭손(Saxon), 덜미지(Dulmage), 캐비티 트랜스퍼 혼합기(Cavity Transfer mixer) 등을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 적합한 분산 방식 혼합기는 블리스터 링(Blister ring), 레로이/매독(Leroy/Maddock), CRD 혼합기 등을 포함할 수 있다. 당 업계에 널리 공지되어 있는 바와 같이, 버스 반죽기 압출기(Buss Kneader extruder), 캐비티 트랜스퍼 혼합기 및 볼텍스 인터메싱 핀 혼합기(Vortex Intermeshing Pin mixer)에 사용되는 것과 같은 중합체 용융물을 접하게 하고 재배향시키는 배럴에 핀을 사용함으로써 혼합을 추가로 개선시킬 수 있다.

[0040] 사용되는 경우, 섬유를 또한 호퍼(40)에 또는 그 이후의 장소에서 첨가할 수 있다. 하나의 구체적인 실시양태에서는, 섬유를 액정 중합체가 공급되는 지점 이후, 그러나 용융 구역 전의 장소에서 첨가할 수 있다. 도 3에는, 예를 들어 압출기(80)의 공급 구역(132)의 대역 내에 위치되는 호퍼(42)가 도시되어 있다. 호퍼(42)에 공급되는 섬유는 처음에는 약 1,000 내지 약 5,000 μ m, 일부 실시양태에서는 약 2,000 내지 약 4,500 μ m, 몇몇 실시양태에서는 약 3,000 내지 약 4,000 μ m의 부피 평균 길이를 갖는 것과 같이 비교적 길 수 있다. 그렇지만, 액정 중합체가 여전히 고체 상태인 장소에서 이들 장섬유를 공급함으로써, 중합체가 섬유의 길이를 상기 나타낸 부피 평균 길이 및 길이 분포로 감소시키기 위한 마모체로서 작용할 수 있다.

[0041] 요구되는 경우, 축의 길이("L") 대 직경("D")의 비는 처리량과 섬유 길이 감소 사이에서 최적 균형을 달성하도록 선택될 수 있다. L/D 값은 예를 들어 약 15 내지 약 50, 일부 실시양태에서는 약 20 내지 약 45, 몇몇 실시양태에서는 약 25 내지 약 40일 수 있다. 축의 길이는 예를 들어 약 0.1 내지 약 5m, 일부 실시양태에서는 약 0.4 내지 약 4m, 몇몇 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 2m일 수 있다. 축의 직경은 마찬가지로 약 5 내지 약 150mm, 일부 실시양태에서는 약 10 내지 약 120mm, 몇몇 실시양태에서는 약 20 내지 약 80mm일 수 있다. 섬유가 공급되는 지점 후의 축의 L/D 비도 특정 범위 내에서 조절될 수 있다. 예를 들어, 축은 섬유가 압출기에 공급되는 지점에서 축의 말단까지로 한정되는 블렌딩 길이("L_B")를 갖는데, 이 블렌딩 길이는 축의 총 길이 미만이다. 상기 나타낸 바와 같이, 액정 중합체가 용융되기 전에 섬유를 첨가하는 것이 바람직할 수 있는데, 이는 L_B/D 비가 비교적 높음을 의미한다. 그러나, 너무 높은 L_B/D 비는 중합체를 열화시킬 수 있다. 그러므로, 섬유가 공급되는 지점 후의 축의 L_B/D 비는 전형적으로 약 4 내지 약 20, 일부 실시양태에서는 약 5 내지 약 15, 몇몇 실시양태에서는 약 6 내지 약 10이다.

[0042] 길이 및 직경에 덧붙여, 압출기의 다른 양태도 목적하는 섬유 길이를 획득하는데 도움이 되도록 선택할 수 있다. 예를 들면, 목적하는 체류 시간, 전단 속도, 용융 가공 온도 등을 달성하도록 축의 속도를 선택할 수 있다. 일반적으로, 압출기 내에서 물질에 대해 축을 회전시킴으로써 가해지는 전단으로부터 마찰 에너지가 증가하고, 이 마찰 에너지의 증가는 사용되는 경우 섬유의 파쇄를 야기한다. 파쇄 정도는 적어도 부분적으로는 축 속도에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 축 속도는 약 50 내지 약 800rpm, 일부 실시양태에서는 약 70 내지 약 150rpm, 일부 실시양태에서는 약 80 내지 약 120rpm일 수 있다. 용융 블렌딩 동안 겉보기 전단 속도는 또한 약 100초⁻¹ 내지 약 10,000초⁻¹, 몇몇 실시양태에서는 약 500초⁻¹ 내지 약 5000초⁻¹, 일부 실시양태에서는 약 800초⁻¹ 내지 약 1200초⁻¹일 수 있다. 겉보기 전단 속도는 $4Q/\pi R^3$ 인데, 여기에서 Q는 중합체 용융물의 부피 유속 ("m³/s")이고, R은 용융된 중합체가 유동하는 모세관(예를 들어, 압출기 다이)의 반경("m")이다.

[0043] 상기 기재된 실시양태에서, 섬유의 길이는 압출기 내에서 감소된다. 그러나, 이것이 본 발명의 요구조건인 것은 아님을 알아야 한다. 예를 들어, 섬유를 목적하는 길이로 압출기에 간단히 공급할 수 있다. 이러한 실시양태에서는, 섬유를 예를 들어 압출기의 혼합 구역 및/또는 용융 구역에서 또는 심지어 액정 중합체와 함께 공급 구역에서 공급할 수 있다. 또 다른 실시양태에서는, 섬유를 전혀 사용하지 않을 수 있다.

[0044] 일단 제조한 후, 열가소성 조성물을 당 업계에 공지되어 있는 기법을 이용하여 다양하고 상이한 임의의 성형 부품으로 성형할 수 있다. 예를 들어, 건조 및 예열된 플라스틱 과립을 주형 내로 사출하는 단일-성분 사출 성형 공정을 이용하여 성형 부품을 성형시킬 수 있다. 이용되는 성형 기법과 무관하게, 높은 유동성과 우수한 기계적 특성의 독특한 조합을 갖는 본 발명의 열가소성 조성물은 치수 공차가 작은 부품에 특히 우수하게 적합하다. 이러한 부품은 예를 들어 통상 약 500 μ m 이하, 일부 실시양태에서는 약 100 내지 약 450 μ m, 일부 실시양태에서는 약 200 내지 약 400 μ m 같은 하나 이상의 마이크로-크기의 치수(예컨대, 두께, 폭, 높이 등)를 함유한다.

- [0045] 이러한 부품중 하나는 미세 피치 전기 커넥터이다. 더욱 구체적으로, 이러한 전기 커넥터는 흔히 중앙처리장치("CPU")를 인쇄 회로판에 분리가능하게 장착하는데 사용된다. 커넥터는 접속 핀을 수용하도록 구성되는 삽입 통로를 함유할 수 있다. 이들 통로는 대향하는 벽에 의해 한정되는데, 이들 벽은 열가소성 수지로부터 제조될 수 있다. 목적하는 전기적 성능을 달성하는데 도움을 주기 위하여, 이들 핀의 피치는 통상 소정 공간 내에 요구되는 다수개의 접속 핀을 수용하도록 작다. 이는 다시 핀 삽입 통로의 피치 및 이들 통로를 구분하는 대향 벽의 폭도 작을 것을 요구한다. 예를 들어, 벽은 약 500 μm 이하, 일부 실시양태에서는 약 100 내지 약 450 μm , 몇몇 실시양태에서는 약 200 내지 약 400 μm 의 폭을 가질 수 있다. 과거에는, 흔히 이렇게 얇은 폭의 주형을 열가소성 수지로 적절하게 채우기가 힘들었다. 그러나, 독특한 특성 때문에, 본 발명의 열가소성 조성물은 미세 피치 커넥터의 벽을 형성하는데 특히 우수하게 적합하다.
- [0046] 하나의 특히 적합한 미세 피치 전기 커넥터가 도 1에 도시되어 있다. 회로판(P)의 표면 상으로 장착될 수 있는 회로판-측 부분(C2)을 갖는 전기 커넥터(200)가 도시되어 있다. 커넥터(200)는 또한 회로판-측 커넥터(C2)에 연결됨으로써 개별적인 와이어(3)를 회로판(P)에 연결하도록 구성된 와이어링 물질-측 부분(C1)도 포함할 수 있다. 회로판-측 부분(C2)은 와이어링 물질-측 커넥터(C1)가 끼이는 조립 오목부(10a) 및 하우징(10)의 폭 방향으로 가늘고 긴 형태를 갖는 제 1 하우징(10)을 포함할 수 있다. 와이어링 물질-측 부분(C1)은 마찬가지로 하우징(20)의 폭 방향으로 가늘고 긴 제 2 하우징(20)을 포함할 수 있다. 이들 제 2 하우징(20)에는, 상부 단자-수용 강 및 하부 단자-수용 강(22)를 포함하는 2단 어레이를 형성하도록 폭 방향에 평행하게 복수개의 단자-수용 강(22)이 제공될 수 있다. 개별적인 와이어(3)의 원위 말단에 장착되는 단자(5)는 각 단자-수용 강(22) 내에 수용될 수 있다. 요구되는 경우, 회로판-측 커넥터(C2) 상의 연결 부재(도시되지 않음)에 상응하는 고정부(28)(맞물림 부분)도 하우징(20)에 제공될 수 있다.
- [0047] 상기 논의된 바와 같이 제 1 하우징(10) 및/또는 제 2 하우징(20)의 내벽은 비교적 작은 폭 치수를 가질 수 있으며, 본 발명의 열가소성 조성물로부터 제조될 수 있다. 벽은 예컨대 도 2에 더욱 상세하게 도시된다. 도시되는 바와 같이, 접속 핀을 수용할 수 있는 삽입 통로 또는 공간(225)이 대향하는 벽(224) 사이에 한정된다. 벽(224)은 상기 나타난 범위 내의 폭 "w"를 갖는다. 벽(224)이 섬유(예컨대, 요소(400))를 함유하는 열가소성 조성물로부터 제조되는 경우, 이러한 섬유는 벽의 폭에 가장 잘 매치되도록 하는 특정 범위 내의 부피 평균 길이 및 좁은 길이 분포를 가질 수 있다. 예를 들어, 벽중 하나 이상의 폭 대 섬유의 부피 평균 길이의 비는 약 0.8 내지 약 3.2, 일부 실시양태에서는 약 1.0 내지 약 3.0, 몇몇 실시양태에서는 약 1.2 내지 약 2.9이다.
- [0048] 벽에 덧붙여 또는 벽 대신에, 하우징의 임의의 다른 부분도 본 발명의 열가소성 조성물로부터 제조될 수 있음을 또한 알아야 한다. 예를 들어, 커넥터는 또한 하우징을 둘러싸는 보호막(shield)도 포함할 수 있다. 보호막중 일부 또는 전부를 본 발명의 열가소성 조성물로부터 제조할 수 있다. 예를 들어, 하우징 및 보호막은 각각 열가소성 조성물로부터 단일형으로 성형되는 원피스(one-piece) 구조체일 수 있다. 마찬가지로, 보호막은 제 1 셸(shell) 및 제 2 셸을 포함하는 두피스(two-piece) 구조체일 수 있으며, 이들 두 셸은 각각 본 발명의 열가소성 조성물로부터 제조될 수 있다.
- [0049] 물론, 열가소성 조성물을 치수 공차가 작은 매우 다양한 다른 구성요소에 사용할 수도 있다. 예를 들면, 열가소성 조성물을 전자 구성요소에 사용하기 위한 평면 기판으로 성형할 수 있다. 기판은 약 500 μm 이하, 몇몇 실시양태에서는 약 100 내지 약 450 μm , 일부 실시양태에서는 약 200 내지 약 400 μm 의 두께를 갖는 것과 같이 얇을 수 있다. 이러한 기판을 사용할 수 있는 전자 구성요소의 예는 예를 들어 휴대폰, 랩탑(laptop) 컴퓨터, 소형 휴대용 컴퓨터[예를 들어, 초소형(ultraportable) 컴퓨터, 넷북(netbook) 컴퓨터 및 태블릿(tablet) 컴퓨터], 손목 시계 장치, 펜던트(pendant) 장치, 헤드폰 및 이어폰 장치, 무선 통신 기능을 갖는 미디어 플레이어, 핸드헬드(handheld) 컴퓨터[때때로 개인 휴대 정보 단말기(personal digital assistant)로도 불림], 원격 제어기, 위성 위치 확인 시스템(GPS) 장치, 핸드헬드 게임 장치, 배터리 커버, 스피커, 집적 회로(예컨대, SIM 카드) 등을 포함한다.
- [0050] 하나의 실시양태에서는, 예를 들어 다양한 공지 기법(예컨대, 레이저 직접 성형법, 전기 도금 등)을 이용하여 하나 이상의 전도성 요소를 평면 기판에 가할 수 있다. 전도성 요소는 다양하고 상이한 목적에 공헌할 수 있다. 한 실시양태에서는, 예를 들어 전도성 요소가 SIM 카드에 사용되는 것과 같은 집적 회로를 형성한다. 다른 실시양태에서는, 전도성 요소가 패치 안테나 구조체로부터 제조되는 공진 요소를 갖는 안테나, 역-F 안테나 구조체, 패쇄 및 개방 슬롯 안테나 구조체, 루프 안테나 구조체, 모노폴(monopole), 다이폴(dipole), 평면 역-F 안테나 구조체, 이들 디자인의 혼성 구조체 등과 같은 다양하고 상이한 유형의 안테나를 구성한다. 이용 가능한 내부 공간이 비교적 작은 상기 기재된 것과 같은 비교적 소형의 휴대용 전자 구성요소의 하우징 내로 이

들 안테나 구조체를 혼입할 수 있다.

[0051] 안테나 구조체를 포함하는 하나의 특히 적합한 전자 구성요소가 도 4 및 5에 도시되어 있는데, 이는 휴대폰 기능을 갖는 핸드헬드 장치(410)이다. 도 4에 도시되어 있는 바와 같이, 장치(410)는 플라스틱, 금속, 다른 적합한 유전성 물질, 다른 적합한 전도성 물질, 또는 이들 물질의 조합으로부터 제조되는 하우징(412)을 가질 수 있다. 터치 스크린 디스플레이 같은 디스플레이(414)가 장치(410)의 전면에 제공될 수 있다. 장치(410)는 또한 스피커 포트(440) 및 다른 입력-출력 포트도 가질 수 있다. 하나 이상의 버튼(438) 및 다른 사용자 입력 장치를 사용하여 사용자 입력을 수집할 수 있다. 도 5에 도시되어 있는 바와 같이, 안테나 구조체(426)가 또한 장치(410)의 배면(442)에 제공되지만, 안테나 구조체는 통상 장치의 임의의 목적하는 위치에 위치될 수 있음을 알아야 한다. 상기 나타낸 바와 같이, 안테나 구조체(426)는 본 발명의 열가소성 조성물로부터 제조되는 평면 기판을 함유할 수 있다. 안테나 구조체는 임의의 다양한 공지 기법을 이용하여 전자 장치 내의 다른 구성요소에 전기적으로 연결될 수 있다. 예를 들어, 하우징(412) 또는 하우징(412)의 일부가 안테나 구조체(426)의 전도성 접지면으로서의 역할을 할 수 있다.

[0052] 본 발명의 열가소성 조성물로부터 제조되는 평면 기판을 또한 다른 용도에 사용할 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서는, 평면 기판을 사용하여, 무선 통신 장치(예컨대, 휴대폰)에 통상적으로 사용되는 콤팩트 카메라 모듈("CCM")의 기부를 형성시킬 수 있다. 도 6 및 도 7을 인용하면, 예를 들어 콤팩트 카메라 모듈(500)의 한 구체적인 실시양태가 더욱 상세하게 도시되어 있다. 도시되어 있는 바와 같이, 콤팩트 카메라 모듈(500)은 기부(506) 위에 놓이는 렌즈 어셈블리(504)를 함유한다. 기부(506)는 다시 임의적인 메인 보드(508) 위에 놓인다. 이들의 비교적 얇은 특성 때문에, 기부(506) 및/또는 메인 보드(508)는 상기 기재된 본 발명의 열가소성 조성물로부터 제조되기에 특히 적합하다. 렌즈 어셈블리(504)는 당 업계에 공지되어 있는 바와 같은 임의의 다양한 형태를 가질 수 있고, 고정 초점-유형의 렌즈 및/또는 자동 초점-유형의 렌즈를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 예를 들어 렌즈 어셈블리(504)는 렌즈(604)를 수용하는 중공 배럴의 형태이고, 렌즈는 메인 보드(508) 상에 위치되고 회로(601)에 의해 제어되는 이미지 센서(602)와 연통되어 있다. 배럴은 직사각형, 원통형 등과 같은 다양한 임의의 형상을 가질 수 있다. 특정 실시양태에서는, 배럴도 본 발명의 열가소성 조성물로부터 제조될 수 있고, 상기 나타낸 범위 내의 벽 두께를 가질 수 있다. 카메라 모듈의 다른 부분도 본 발명의 열가소성 조성물로부터 제조될 수 있음을 알아야 한다. 예를 들면, 도시된 바와 같이, 중합체 필름(510)(예컨대, 폴리에스터 필름) 및/또는 단열 캡(502)이 렌즈 어셈블리(504)를 덮을 수 있다. 일부 실시양태에서는, 필름(510) 및/또는 캡(502)도 본 발명의 열가소성 조성물로부터 제조될 수 있다.

[0053] 프린터 부품도 본 발명의 열가소성 조성물을 함유할 수 있다. 이러한 부품의 예는 예를 들어 프린터 카트리지, 분리 클로(claw), 히터 홀더 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 조성물을 사용하여 잉크젯 프린터 또는 잉크젯 프린터의 구성요소를 제조할 수 있다. 하나의 특정 실시양태에서는, 예를 들어 잉크 카트리지가 주변 벽 구역에 고정된 한 쌍의 이격된 커버 플레이트를 갖는 단단한 외부 하우징을 함유할 수 있다. 하나의 실시양태에서는, 커버 플레이트 및/또는 벽 구역이 본 발명의 조성물로부터 제조될 수 있다.

[0054] 하기 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 잘 이해할 수 있다.

[0055] 시험 방법

[0056] 용융 점도: 용융 점도(Pa-s)는 다이니스코(Dynisco) LCR7001 모세관 유동계를 사용하여 1000초⁻¹의 전단 속도 및 용점(예컨대, 350℃)보다 15℃ 더 높은 온도에서 ISO 시험법 11443에 따라 결정될 수 있다. 유동계 개구(다이)는 1mm의 직경, 20mm의 길이, 20.1의 L/D 비 및 180°의 입구 각을 가졌다. 배럴의 직경은 9.55mm+0.005mm였고, 봉의 길이는 233.4mm였다.

[0057] 용점: 용점("Tm")은 당 업계에 공지되어 있는 바와 같이 시차 주사 열계량법("DSC")에 의해 결정되었다. 용점은 ISO 시험법 11357에 의해 결정되는 시차 주사 열계량법(DSC) 피크 용점이다. DSC 절차 하에서는, TA Q2000 기구 상에서 수행되는 DSC 측정을 이용하여 ISO 기준 10350에 언급되어 있는 바와 같이 1분당 20℃로 샘플을 가열 및 냉각시켰다.

[0058] 하중하 편향 온도("DTUL"): ISO 시험법 75-2(ASTM D648-07에 기술적으로 상응함)에 따라 하중하 편향 온도를 결정하였다. 더욱 구체적으로는, 길이 80mm, 두께 10mm 및 폭 4mm를 갖는 시험 스트립 샘플에 대해, 규정된 하중(최대 외부 섬유 응력)이 1.8MPa인 가장자리를 따른 3개 지점 굽힘 시험을 수행하였다. 시편이 0.25mm(ISO 시험법 75-2의 경우 0.32mm) 편향될 때까지 1분당 2℃로 온도를 높이는 실리콘 오일 욕 중으로 시편을 낮추었다.

[0059] 인장 모듈러스, 인장 응력 및 인장 연신율: ISO 시험법 527(ASTM D638과 기술적으로 동등함)에 따라 인장 특성

을 시험한다. 길이 80mm, 두께 10mm 및 폭 4mm를 갖는 동일한 시험 스트립 샘플 상에서 모듈러스 및 강도를 측정한다. 시험 온도는 23℃이고, 시험 속도는 1 또는 5mm/분이다.

[0060] **굴곡 모듈러스, 굴곡 응력, 및 굴곡 변형률:** ISO 시험법 178(ASTM D790에 기술적으로 상응함)에 따라 굴곡 특성을 시험한다. 64mm 지지체 전장 상에서 이 시험을 수행한다. 절단되지 않은 ISO 3167 다목적 바의 중심부에서 시험을 수행한다. 시험 온도는 23℃이고, 시험 속도는 2mm/분이다.

[0061] **노치 샤르피 충격 강도:** 노치 샤르피 특성은 ISO 시험법 179-1(ASTM D256, 방법 B에 기술적으로 상응함)에 따라 시험한다. 유형 A 노치(0.25mm 기부 반경) 및 유형 1 시편 크기(길이 80mm, 폭 10mm, 및 두께 4mm)를 사용하여 이 시험을 실행한다. 단일 톱니 밀링기를 사용하여 다목적 바의 중심으로부터 시편을 절단한다. 시험 온도는 23℃이다.

[0062] **섬유 길이:** 먼저 몇 가지 펠렛 샘플(예를 들어, 7 또는 8가지)을 420℃의 머플 로에 하룻밤동안 위치시킴으로써, 부피 평균 섬유 길이를 결정한다. 생성된 재를, 글라이세롤 계면활성제를 함유하는 수용액에 침지시켜, 유리 섬유를 분산시킨다. 이어, 수용액을 유리 슬라이드 위에 위치시키고, 이미지 분석 시스템을 통해 이미지를 수집한다. 이미지프로(ImagePro)™ 소프트웨어에 의해 이미지로부터 유리 섬유를 선택적으로 골라내고, 소프트웨어는 보정된 길이에 기초하여 선택된 유리 섬유의 길이를 자동으로 측정한다. 500개 이상의 유리 섬유가 계수될 때까지 계속 측정한다. 이어, 부피 평균 섬유 길이 및 분포를 계산한다.

[0063] **접합선 강도:** 먼저, 당 업계에 널리 공지되어 있는 바와 같이 열가소성 조성물 샘플로부터 사출 성형된 라인 그리드 어레이("LGA") 커넥터(크기 49mm×39mm×1mm)를 제조함으로써 접합선 강도를 결정한다. 제조한 후, LGA 커넥터를 샘플 홀더에 위치시킨다. 이어, 5.08mm/분의 속도로 이동하는 봉에 의해 인장력을 커넥터의 중심에 가한다. 피크 응력을 접합선 강도의 평가치로서 기록한다.

[0064] **실시예 1**

[0065] 액정 중합체 67.375중량%, 유리 섬유 10중량%, 활석 22중량%, 글라이코루브(Glycolube)™ P 0.3중량%, 알루미늄 삼산화물 0.2중량%, 4-바이페놀 0.1중량% 및 2,6-나프탈렌 다이카복실산("NDA") 0.025중량%로부터 열가소성 조성물의 샘플 3개를 제조한다. 액정 중합체는 리(Lee) 등의 미국 특허 제 5,508,374 호에 기재되어 있는 것과 같이 4-하이드록시벤조산("HBA"), 2,6-하이드록시나프토산("HNA"), 테레프탈산("TA"), 4,4'-바이페놀("BP") 및 아세트아미노펜("APAP")으로부터 제조된다. HNA를 5몰%의 양으로 사용하였다. 유리 섬유는 오웬스 코닝(Owens Corning)에서 취득하고, 4mm의 최초 길이를 가졌다.

[0066] 열가소성 조성물을 제조하기 위하여, 액정 중합체의 펠렛을 150℃에서 하룻밤동안 건조시킨다. 그 후, 중합체와 글라이코루브™ P를, 축의 길이가 750mm이고 축의 직경이 25mm이며 L/D 비가 30인 ZSK-25 WLE 동시-회전 완전 맞물림 2축 압출기의 공급 입구에 공급한다. 압출기는 각각 330℃, 330℃, 310℃, 310℃, 310℃, 310℃, 320℃, 320℃ 및 320℃로 설정될 수 있는 온도 대역 1 내지 9를 갖는다. 샘플 1 및 2의 경우에는, 대역 4 후에 용융이 일어나도록 축 디자인을 선택한다. 샘플 3의 경우에는, 대역 4 전에 용융이 시작되도록 축 디자인을 선택한다. 부피 공급기에 의해 중합체를 공급 입구에 공급한다. 유리 섬유와 활석을 아래 표에 표시되는 바와 같이 대역 4 및/또는 대역 6에 공급한다. 용융 블렌딩시킨 후, 단일-구멍 스트랜드 다이로 통해 샘플을 압출시키고 수욕을 통해 냉각시킨 다음 펠렛화시킨다.

[0067] 이어, 상기 나타난 바와 같은 방식으로 샘플을 섬유 길이에 대해 시험한다. 결과는 아래 표 1에 기재되어 있다.

표 1

	샘플 1	샘플 2	샘플 3
공급 순서	대역 4에서 유리 섬유; 대역 6에서 활석	대역 6에서 유리 섬유; 대역 4에서 활석	대역 4에서 유리 섬유; 대역 6에서 활석
GF 공급 후 L/D	7.75	3.90	6.75
GF 공급 전 L/D	0	3.85	4.80
유리 섬유 길이			
부피 평균(μm)	140	390	320
부피 표준 편차	0.07	0.27	0.20
최대치	0.41	1.56	0.98
계수	1187	1462	794
변동 계수(%)	51	96	89

[0068]

[0069]

표 1에 표시된 바와 같이, 유리 섬유가 대역 4에 공급되는 경우(샘플 1, 유리 섬유 공급 후 L/D=7.75)에는, 섬유 길이가 효과적으로 더 짧아지고 그의 분포가 더 좁다. 그러나, 대역 6(샘플 2, 유리 섬유 공급 후 L/D=3.90), 또는 대역 4, 그러나 중합체의 용융 후(샘플 3, 유리 섬유 공급 후 L/D=4.80)에 공급되는 경우에는, 길이의 유의한 변화가 관찰되지 않는다.

[0070]

샘플 1 내지 3으로부터 부품을 사출 성형하고, 이들의 열 특성 및 기계적 특성에 대해 시험한다. 결과는 아래 표 2에 기재된다.

표 2

	샘플 1	샘플 2	샘플 3
1000초 ⁻¹ 및 350℃에서의 용융 점도(Pa-s)	18.4	17.6	19.3
400초 ⁻¹ 및 350℃에서의 용융 점도(Pa-s)	23	24.9	24.2
1.8MPa에서의 DTUL(℃)	238	254	247
인장 파단 응력(MPa)	118	125	122
인장 모듈러스(MPa)	10,711	11,811	11,318
인장 파단 변형률(%)	2.6	2.1	2.4
굴곡 파단 응력(MPa)	139	166	161
굴곡 모듈러스(MPa)	10,941	11,496	12,102
굴곡 파단 변형률(%)	3.1	2.5	2.6
샤르피 노치(KJ/m ²)	7.5	18.0	9.7

[0071]

실시예 2

[0072]

[0073]

액정 중합체 67.375중량%, 유리 섬유 30중량%, 활석 20중량%, 글라이코루브™ P 0.3중량%, 알루미늄 삼수화물 0.2중량%, 4-바이페놀 0.1중량% 및 2,6-나프탈렌 다이카복실산("NDA") 0.025중량%로부터 열가소성 조성물의 샘플 6개를 제조한다. 액정 중합체 및 유리 섬유는 실시예 1에 사용된 것과 동일하다. 열가소성 조성물을 제조하기 위하여, 액정 중합체의 펠렛을 150℃에서 하룻밤동안 건조시킨다. 그 후, 중합체와 글라이코루브™ P를, 축의 길이가 750mm이고 축의 직경이 25mm이며 L/D 비가 30인 ZSK-25 WLE 동시-회전 완전 맞물림 2축 압출기의 공급 입구에 공급한다. 압출기는 각각 330℃, 330℃, 310℃, 310℃, 310℃, 310℃, 320℃, 320℃ 및 320℃로 설정될 수 있는 온도 대역 1 내지 9를 갖는다. 대역 4에서 용융이 시작되도록 축 디자인을 선택한다. 부피 공급기에 의해 중합체를 공급 입구에 공급한다. 유리 섬유와 활석을 아래 표에 표시되는 바와 같이 대역 4 및/또는 대역 6에 공급한다. 용융 블렌딩시킨 후, 단일-구멍 스트랜드 다이를 통해 샘플을 압출시키고 수욕을 통해 냉각시킨 다음 펠렛화시킨다.

[0074]

이어, 상기 나타난 방식으로 샘플을 섬유 길이에 대해 시험한다. 결과는 아래 표 3에 기재되어 있다.

표 3

	샘플 4	샘플 5	샘플 6	샘플 7	샘플 8	샘플 9
공급 순서	대역 4에서 유리 섬유; 대역 6에서 활석					
GF 공급 후 L/D	7.75	7.75	7.75	7.75	3.90	3.90
GF 공급 전 L/D	0	0	0	0	3.85	3.85
유리 섬유 길이						
부피 평균 (μm)	90	100	100	110	370	350
부피 표준 편차	0.05	0.06	0.05	0.06	0.17	0.18
최대치	0.37	0.45	0.44	0.39	1.07	1.19
계수	3038	2584	1568	2295	1046	1266
변동 계수 (%)	53	53	51	57	54	58

[0075]

[0076]

표 3에 표시된 바와 같이, 유리 섬유가 대역 4에 공급되는 경우(샘플 4 내지 7, 유리 섬유 공급 후 L/D=7.75)에는, 섬유 길이가 효과적으로 더 짧아지고 그의 분포가 더 좁다. 그러나, 대역 6에서 공급되는 경우(샘플 8 및 9, 유리 섬유 공급 후 L/D=3.90)에는, 길이의 유의한 변화가 관찰되지 않는다.

[0077]

샘플 4 내지 9로부터 부품을 사출 성형하고, 이들의 열 특성 및 기계적 특성에 대해 시험한다. 결과는 아래 표 4에 기재된다.

표 4

	샘플 4	샘플 5	샘플 6	샘플 7	샘플 8	샘플 9
1000초 ⁻¹ 및 350℃에서의 용융 점도 (Pa-s)	38.4	31.1	34.9	29.2	23.6	21.3
400초 ⁻¹ 및 350℃에서의 용융 점도 (Pa-s)	54.2	42.6	48.6	39.7	36.6	32
1.8MPa에서의 DTUL (°C)	233	235	230	238	253	251
인장 파단 응력(MPa)	92	94	89	94	108	100
인장 모듈러스(MPa)	11,725	12,093	11,060	11,404	16,270	14,736
인장 파단 변형률(%)	2.7	2.5	2.4	2.6	0.9	0.9
굴곡 파단 응력(MPa)	132	132	124	128	158	142
굴곡 모듈러스(MPa)	12,966	13,136	12,246	12,450	16,662	15,042
굴곡 파단 변형률(%)	2.3	2.2	2.3	2.3	1.24	1.3
샤르피 노치 (KJ/m ²)	3.7	4.3	3.2	3.8	6.3	5.0

[0078]

[0079]

실시예 3

[0080]

액정 중합체 49.375중량%, 글라이코루브™ P 0.3중량%, 알루미늄 삼수화물 0.2중량%, 4-바이페놀 0.1중량%, 2,6-나프탈렌 다이카복실산("NDA") 0.025중량%, 및 변하는 백분율의 유리 섬유 및 무기 충전제(활석 또는 운

모)로부터 열가소성 조성물의 샘플 6개를 제조한다. 샘플 10 내지 15의 액정 중합체는 실시예 1에 사용된 것과 동일하다. 샘플 16 및 17의 액정 중합체는 4-하이드록시벤조산("HBA"), NDA, 테레프탈산("TA"), 아이소프탈산("IA"), 하이드로퀴논("HQ") 및 아세트아미노펜("APAP")으로부터 제조된다. NDA는 12.5몰%의 양으로 사용하였다.

[0081] 열가소성 조성물을 제조하기 위하여, 액정 중합체의 펠렛을 150℃에서 하룻밤동안 건조시킨다. 그 후, 중합체와 글라이코루브™ P를, 축의 길이가 750mm이고 축의 직경이 25mm이며 L/D 비가 30인 ZSK-25 WLE 동시-회전 완전 맞물림 2축 압출기의 공급 입구에 공급한다. 압출기는 각각 330℃, 330℃, 310℃, 310℃, 310℃, 310℃, 320℃, 320℃ 및 320℃로 설정될 수 있는 온도 대역 1 내지 9를 갖는다. 대역 4에서 용융이 시작되도록 축 디자인을 선택한다. 부피 공급기에 의해 중합체를 공급 입구에 공급한다. 유리 섬유와 활석을 대역 4에 공급한다. 용융 블렌딩시킨 후, 단일-구멍 스트랜드 다이를 통해 샘플을 압출시키고 수욕을 통해 냉각시킨 다음 펠렛화시킨다.

[0082] 이어, 상기 나타낸 방식으로 샘플을 섬유 길이에 대해 시험한다. 결과는 아래 표 5에 기재되어 있다.

표 5

	샘플 10	샘플 11	샘플 12	샘플 13	샘플 14	샘플 15	샘플 16	샘플 17
무기 충전제	활석	활석	활석	활석	활석	운모	운모	활석
무기 충전제의 중량%	22.0	10	16.0	27	13	22	22.0	22.0
유리 섬유의 중량%	10.0	20	16.0	13	27	10	10.0	10.0
유리 섬유 길이								
부피 평균 (μm)	0.12	0.11	0.12	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09
부피 표준 편차	0.08	0.07	0.08	0.05	0.07	0.06	0.06	0.05
최대치	0.5	0.46	0.51	0.35	0.47	0.36	0.32	0.28
계수	1198	1893	1845	914	1390	1235	787	847
변동 계수 (%)	66	67	68	56	66	61	59	58

[0083]

[0084] 표시된 바와 같이, 충전제 비 및 충전제 함량을 바꿈에 의해서는 섬유 길이 및 분포의 유의한 변화가 관찰되지 않는다.

[0085] 샘플 10 내지 17로부터 부품을 사출 성형하고, 이들의 열 특성 및 기계적 특성에 대해 시험한다. 결과는 아래에 기재된다.

	샘플 10	샘플 11	샘플 12	샘플 13	샘플 14	샘플 15	샘플 16	샘플 17
1000초 ⁻¹ 및 350℃에서의 용융 점도 (Pa-s)	17	18	19	19	27	24	23	17
400초 ⁻¹ 및 350℃에서의 용융 점도 (Pa-s)	24	22	25	25	37	32	31	22
1.8MPa에서의 DTUL	232	235	234	241	238	243	258	238
인장 파단 응력 (MPa)	116	125	116	108	114	121	143	131
인장 모듈러스 (MPa)	10,423	11,836	11,417	11,295	12,728	13,646	15,903	12,269
인장 파단 변형률 (%)	2.74	2.67	2.85	2.49	2.48	2.09	1.87	2.18
부피 파단 응력 (MPa)	138	153	145	137	155	162	184	159
굴곡 모듈러스 (MPa)	11,019	12,065	12,047	11,835	13,364	14,773	16,372	12,196
굴곡 파단 변형률 (%)	2.93	2.9	2.7	2.6	2.51	2.41	2.25	2.91
샤르피 노치 (KJ/m ²)	15.4	24.4	14.3	5.1	12.6	5.0	4.6	12.8

[0086]

[0087]

[0088]

실시예 4

액정 중합체 64.375중량%, 유리 섬유 18중량%, 활석 18중량%, 글라이코루브™ P 0.3중량%, 알루미늄 삼수화물 0.2중량%, 4-바이페놀 0.1중량% 및 2,6-나프탈렌 다이카복실산("NDA") 0.025중량%로부터 열가소성 조성물의 샘플 2개를 제조한다. 액정 중합체 및 유리 섬유는 실시예 1에 사용된 것과 동일하다. 열가소성 조성물을 제조하기 위하여, 액정 중합체의 펠렛을 150℃에서 하룻밤동안 건조시킨다. 그 후, 중합체와 글라이코루브™ P를, 축의 길이가 750mm이고 축의 직경이 32mm이며 L/D 비가 30인 ZSK-25 WLE 동시-회전 완전 맞물림 2축 압출기의 공급 입구에 공급한다. 압출기는 각각 330℃, 330℃, 310℃, 310℃, 310℃, 310℃, 320℃, 320℃ 및 320℃로 설정될 수 있는 온도 대역 1 내지 9를 갖는다. 대역 4에서 용융이 일어나도록 축 디자인을 선택한다. 부피 공급기에 의해 중합체를 공급 입구에 공급한다. 유리 섬유와 활석을 각각 대역 4 및 대역 6에 공급한다. 용융 블렌딩시킨 후, 단일-구멍 스트랜드 다이를 통해 샘플을 압출시키고 수욕을 통해 냉각시킨 다음 펠렛화시킨다.

[0089]

이어, 상기 나타낸 방식으로 샘플을 섬유 길이에 대해 시험한다. 결과는 아래 표 6에 기재되어 있다.

표 6

	샘플 18
GF 공급 후 L/D	7.75
GF 공급 전 L/D	0
섬유의 부피 평균 길이(μm)	120
섬유의 부피 표준 편차	0.08
최대치	0.51
계수	1845
변동 계수(%)	68

[0090]

[0091]

샘플 18로부터 부품을 사출 성형하고, 그의 열 특성 및 기계적 특성에 대해 시험한다. 결과는 아래 표 7에 기재된다.

표 7

샘플 18	
1000초 ⁻¹ 및 350℃에서의 용융 점도(Pa-s)	16.5
1.8MPa에서의 DTUL(℃)	230
인장 파단 응력(MPa)	102
인장 모듈러스(MPa)	10,620
인장 파단 변형률(%)	2.60
굴곡 파단 응력(MPa)	132
굴곡 모듈러스(MPa)	11,401
굴곡 파단 변형률(%)	2.5
샤르피 노치(KJ/m ²)	4.0
접합선 강도(kPa)	58

[0092]

[0093] 실시예 5

[0094] 액정 중합체 69.375중량%, 유리 섬유 30중량%, 윤활제 0.3중량%, 알루미늄 삼수화물 0.2중량%, 4-바이페놀 0.1중량% 및 2,6-나프탈렌 다이카복실산("NDA") 0.025중량%로부터 열가소성 조성물을 제조한다. 액정 중합체는 실시예 1에 사용된 것과 동일하다. 열가소성 조성물을 제조하기 위하여, 액정 중합체의 펠렛을 150℃에서 하룻밤 동안 건조시킨 다음, 리코왁스(Licowax)TM 윤활제 0.3중량%로 코팅한다. 그 후, 첨가제를 혼합물에 가하고 완전히 균일하게 혼합시키기 위하여 진탕시킨 다음, 축의 직경이 25mm인 ZSK-25 WLE 동시-회전 완전 맞물림 2축 압출기의 공급 입구에 공급한다. 압출기는 각각 320℃, 320℃, 330℃, 310℃, 310℃, 310℃, 320℃ 및 330℃로 설정될 수 있는 온도 대역 1 내지 8을 갖는다. 부피 공급기에 의해 중합체를 공급 입구에 공급한다. 유리 섬유를 대역 4에 공급한다. 용융 블렌딩시킨 후, 단일-구멍 스트랜드 다이를 통해 샘플을 압출시키고 수욕을 통해 냉각시킨 다음 펠렛화시킨다.

[0095] LGA 커넥터를 사출 성형하고, 그의 열 특성 및 기계적 특성에 대해 시험한다. 결과는 아래 표 8에 기재된다.

표 8

샘플 19	
1000초 ⁻¹ 및 350℃에서의 용융 점도(Pa-s)	16.6
1.8MPa에서의 DTUL(℃)	257.4
인장 파단 응력(MPa)	153
인장 모듈러스(MPa)	16,775
인장 파단 변형률(%)	1.6
굴곡 파단 응력(MPa)	214.4
굴곡 모듈러스(MPa)	15,713
굴곡 파단 변형률(%)	2.3

[0096]

[0097] 실시예 6

[0098] 실시예 5에 기재된 방식으로 액정 중합체 67.375중량%, 유리 섬유 28중량%, 윤활제 0.3중량%, 알루미늄 삼수화물 0.2중량%, 4-바이페놀 0.1중량% 및 2,6-나프탈렌 다이카복실산("NDA") 0.025중량%로부터 열가소성 조성물을 제조한다. 액정 중합체는 상기 샘플 16 및 17에 사용된 것과 동일하다. LGA 커넥터를 사출 성형하고, 그의 열 특성 및 기계적 특성에 대해 시험한다. 결과는 아래 표 9에 기재된다.

표 9

샘플 20	
1000초 ⁻¹ 및 350℃에서의 용융 점도(Pa-s)	7.9
1.8MPa에서의 DTUL(℃)	267.4
인장 파단 응력(MPa)	109.6
인장 모듈러스(MPa)	12,953
인장 파단 변형률(%)	1.1
굴곡 파단 응력(MPa)	168
굴곡 모듈러스(MPa)	12,700
굴곡 파단 변형률(%)	1.7

[0099]

[0100] **실시예 7**

[0101] 실시예 5에 기재된 방식으로 액정 중합체 68.375중량%, 유리 섬유 27중량%, 윤활제 0.3중량%, 알루미나 삼수화물 0.2중량%, 4-바이페놀 0.1중량% 및 2,6-나프탈렌 다이카복실산("NDA") 0.025중량%로부터 열가소성 조성물을 제조한다. HBA, TA, IA, APAP, HQ 및 BP로부터 액정 중합체를 제조한다. LGA 커넥터를 사출 성형하고, 그의 열 특성 및 기계적 특성에 대해 시험한다. 결과는 아래 표 10에 기재된다.

표 10

샘플 21	
1000초 ⁻¹ 및 350℃에서의 용융 점도(Pa-s)	12.8
1.8MPa에서의 DTUL(℃)	246.9
인장 파단 응력(MPa)	151.5
인장 모듈러스(MPa)	18,413
인장 파단 변형률(%)	1.2
굴곡 파단 응력(MPa)	203.3
굴곡 모듈러스(MPa)	17,306
굴곡 파단 변형률(%)	2.0

[0102]

[0103] **실시예 8**

[0104] 실시예 5에 기재된 방식으로 액정 중합체 68.375중량%, 유리 섬유 27중량%, 윤활제 0.3중량%, 알루미나 삼수화물 0.2중량%, 4-바이페놀 0.1중량% 및 2,6-나프탈렌 다이카복실산("NDA") 0.025중량%로부터 열가소성 조성물을 제조한다. HBA, TA, HQ 및 NDA(20몰%)로부터 액정 중합체를 제조한다. LGA 커넥터를 사출 성형하고, 그의 열 특성 및 기계적 특성에 대해 시험한다. 결과는 아래 표 11에 기재된다.

표 11

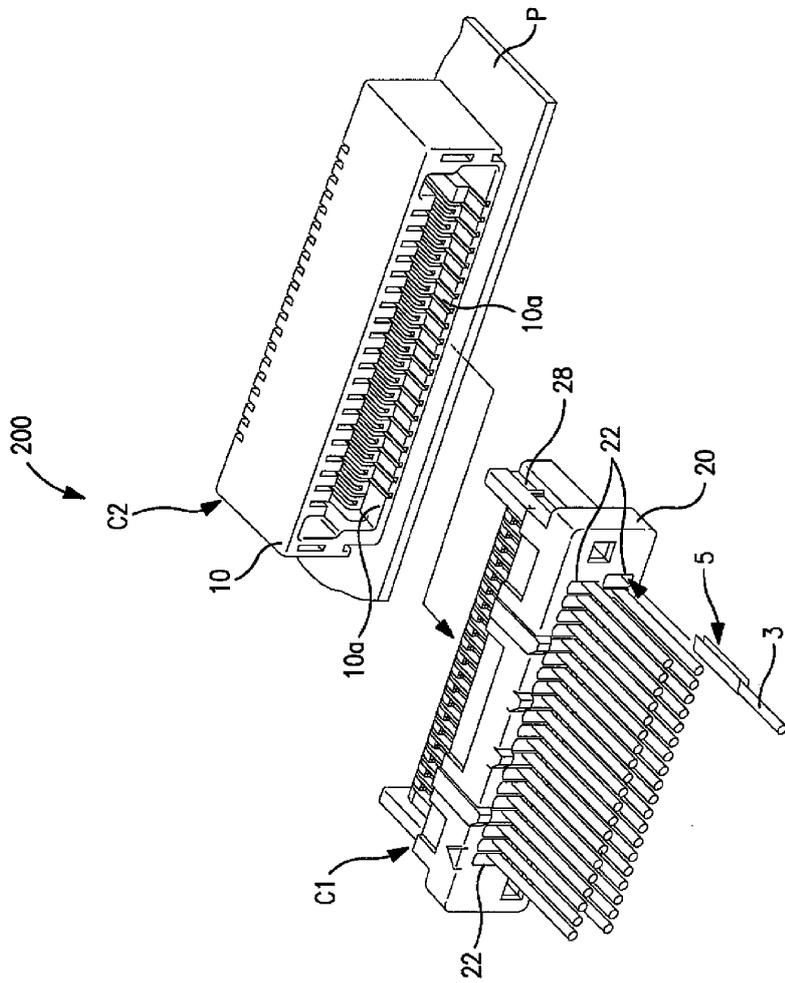
샘플 22	
1000초 ⁻¹ 및 350℃에서의 용융 점도(Pa-s)	20.8
1.8MPa에서의 DTUL(℃)	280.6
인장 파단 응력(MPa)	160.1
인장 모듈러스(MPa)	12,636
인장 파단 변형률(%)	2.9
굴곡 파단 응력(MPa)	196.2
굴곡 모듈러스(MPa)	12,292
굴곡 파단 변형률(%)	3.6

[0105]

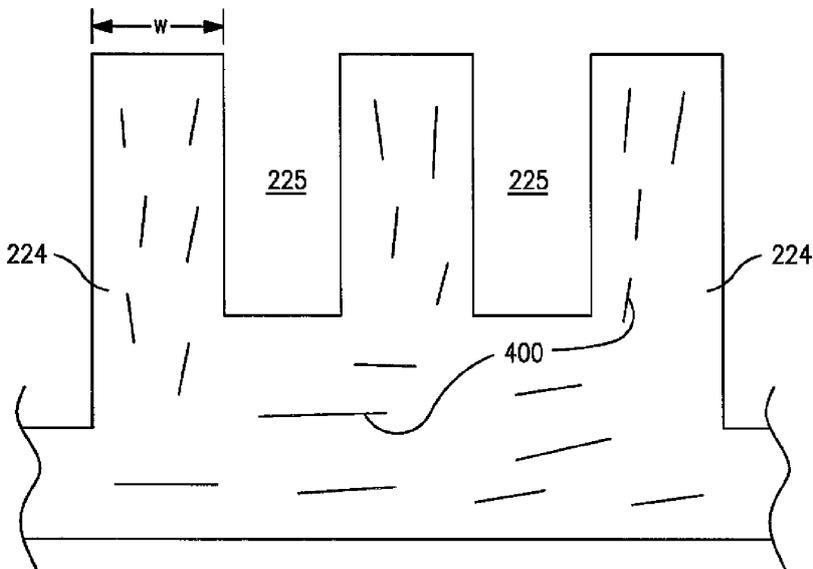
[0106] 당 업자는 본 발명의 원리 및 영역으로부터 벗어나지 않으면서 본 발명의 이들 및 다른 변화 및 변형을 실행할 수 있다. 또한, 다양한 실시양태의 양태는 전체적으로 또는 부분적으로 상호 교환될 수 있음을 알아야 한다. 뿐만 아니라, 당 업자는 상기 기재가 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명을 한정하고자 하지 않으며, 첨부된 특허청 구범위에 추가로 기재됨을 알 것이다.

도면

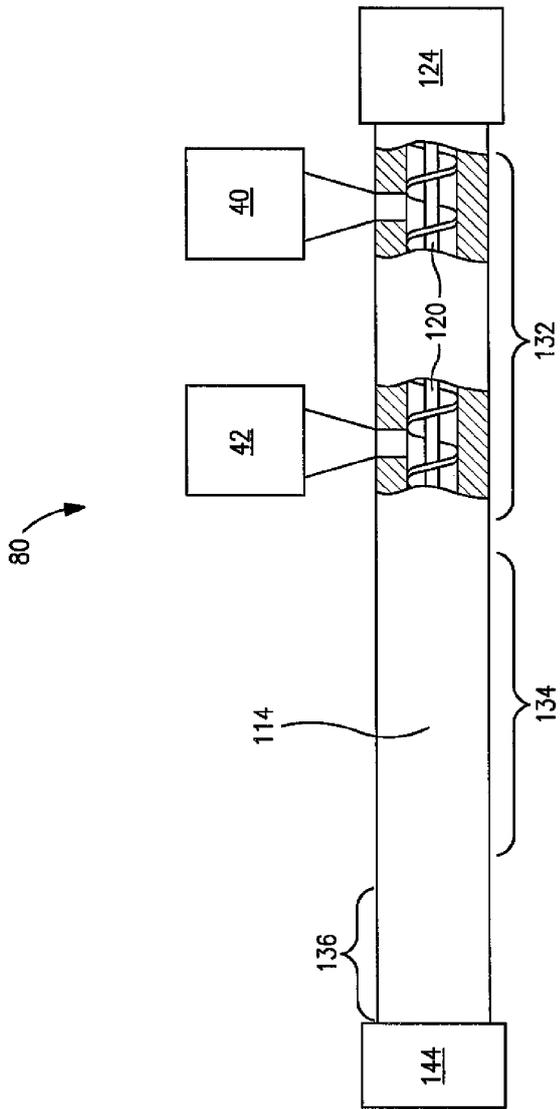
도면1



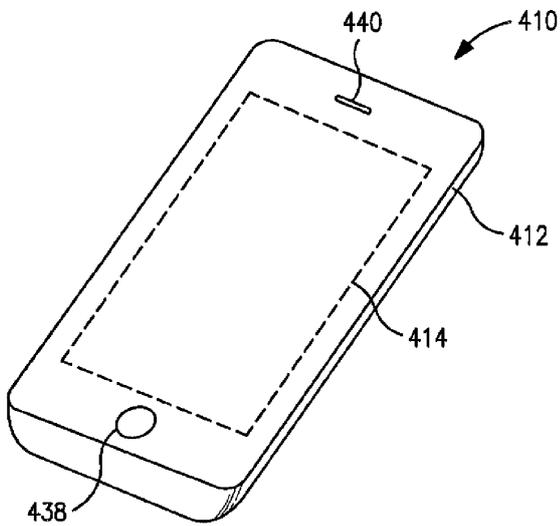
도면2



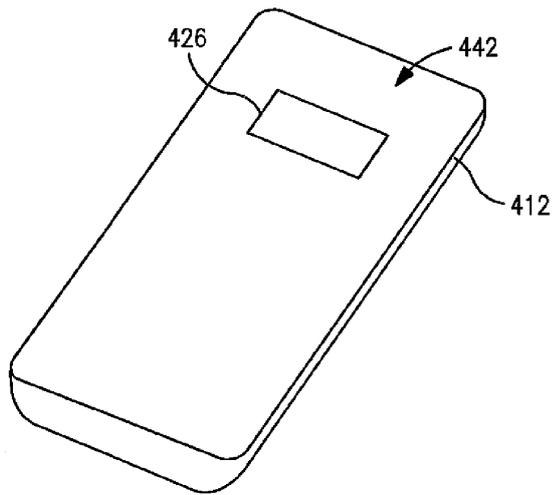
도면3



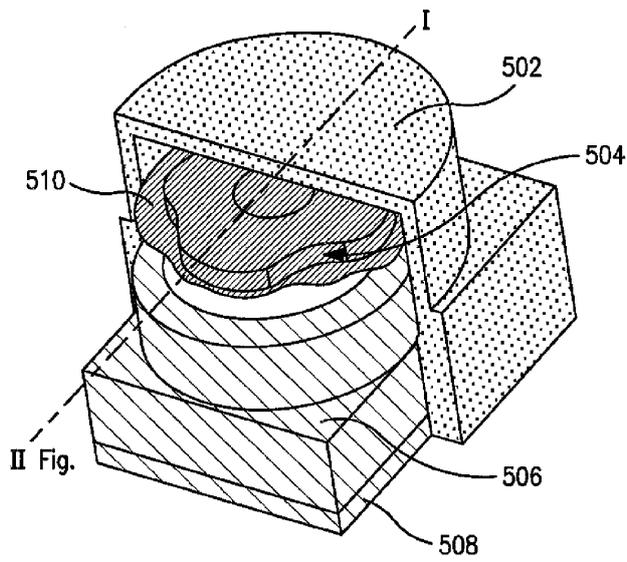
도면4



도면5



도면6



도면7

