



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월20일
(11) 등록번호 10-2058261
(24) 등록일자 2019년12월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 77/06 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)
C08J 5/10 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 77/06 (2013.01)
C08J 5/043 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7003622
(22) 출원일자(국제) 2013년09월05일
심사청구일자 2018년09월05일
(85) 번역문제출일자 2015년02월11일
(65) 공개번호 10-2015-0054764
(43) 공개일자 2015년05월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/073950
(87) 국제공개번호 WO 2014/042068
국제공개일자 2014년03월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-203368 2012년09월14일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010001365 A*
KR1020110099325 A*
US05145904 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰비시 엔지니어링-플라스틱스 코포레이션
일본 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1-9-2
(72) 발명자
다무라 마사키
일본 가나가와켄 히라츠카시 히가시야와타 5초메
6방 2고 미쓰비시 엔지니어링-플라스틱스 코포레
이션 나이
아카시 나오히사
일본 가나가와켄 히라츠카시 히가시야와타 5초메
6방 2고 미쓰비시 엔지니어링-플라스틱스 코포레
이션 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물 및 수지 성형품

(57) 요약

수지 성형품의 기계적 강도가 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공한다. 열가소성 수지와, 열가소성 수지 100 중량부에 대하여, 모스 경도 5.5 이상을 갖는 첨가제를 0.01 ~ 30 중량부와 유리 섬유 10 ~ 200 중량부를 함유하고, 유리 섬유는 SiO₂ 와 Al₂O₃ 을 함유하며, 또한 SiO₂ 를 60 ~ 70 중량%, Al₂O₃ 을 20 ~ 30 중량% 의 비율로 함유하는 열가소성 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

C08J 5/10 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C08K 7/14 (2013.01)

C08J 2377/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

열가소성 수지와, 그 열가소성 수지 100 중량부에 대하여, 모스 경도 5.5 ~ 8.0 을 갖는 첨가제를 0.01 ~ 30 중량부와 유리 섬유 10 ~ 200 중량부를 함유하고, 그 유리 섬유는 SiO₂ 와 Al₂O₃ 을 함유하며, 또한 SiO₂ 를 60 ~ 70 중량%, Al₂O₃ 을 20 ~ 30 중량% 의 비율로 함유하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 유리 섬유의 인장 탄성률이 80 GPa 이상인 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 유리 섬유가 S 유리인 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 열가소성 수지가 폴리아미드 수지인 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 열가소성 수지의 적어도 1 종이 α, ω-직사슬 지방족 이염기산과 자일릴렌디아민의 중축합에 의해 얻어지는 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지인 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
추가로, 탭크 및 이형제의 적어도 1 종을 함유하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
모스 경도 5.5 ~ 8.0 을 갖는 첨가제가 산화티탄인 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 열가소성 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 수지 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열가소성 수지 조성물 및 이 열가소성 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 수지 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열가소성 수지에 유리 섬유가 함유된 열가소성 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 수지 성형품은 기계적 강도,

내열성, 내약품성 등이 우수하여, 자동차 분야, 전기 전자 기기 분야, 정밀 기계 분야 등의 부품으로서 이용되고 있다. 또한 이러한 열가소성 수지 조성물에는, 얻어지는 수지 조성물을 용도에 적합한 색채로 하기 위해서 모스 경도가 높은 첨가제를 배합하는 것이 요구되고 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 을 참조).

[0003] 한편, 이른바, S 유리를 배합하는 수지 조성물로서 특허문헌 2 ~ 4 에 기재된 것이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2010-1365호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2009-79212호
- (특허문헌 0003) 일본 공표특허공보 2011-503306호
- (특허문헌 0004) 일본 공표특허공보 2011-504527호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 유리 섬유와 함께 경도가 높은 색제 등의 모스 경도가 높은 첨가제를 열가소성 수지에 배합하면, 얻어지는 열가소성 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 수지 성형품의 기계적 강도가 현저히 떨어지는 경향이 있다. 이는, 경도가 높은 첨가제가 유리 섬유에 흡집을 내거나, 첨가제 자체가 수지 성형품 중의 이물질로서 기능하여, 수지 성형품의 기계적 강도에 영향을 미치는 것에 근거한다.

[0006] 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제점을 해결하는 것을 목적으로 한 것으로, 수지 성형품의 기계적 강도가 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 이러한 상황하에, 본 발명자가 예의 검토를 실시한 결과, SiO₂ 와 Al₂O₃ 을 함유하며, 또한 SiO₂ 를 60 ~ 70 중량%, Al₂O₃ 을 20 ~ 30 중량% 의 비율로 함유하는 유리 섬유를 특정 경도의 첨가제와 함께 열가소성 수지에 배합함으로써 상기 과제를 해결할 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다. 구체적으로는 이하의 수단 <1> 에 의해, 바람직하게는 <2> ~ <8> 에 의해 상기 과제는 해결되었다.

[0008] <1> 열가소성 수지와, 그 열가소성 수지 100 중량부에 대하여, 모스 경도 5.5 이상을 갖는 첨가제를 0.01 ~ 30 중량부와 유리 섬유 10 ~ 200 중량부를 함유하고, 그 유리 섬유는 SiO₂ 와 Al₂O₃ 을 함유하며, 또한 SiO₂ 를 60 ~ 70 중량%, Al₂O₃ 을 20 ~ 30 중량% 의 비율로 함유하는 열가소성 수지 조성물.

[0009] <2> 상기 유리 섬유의 인장 탄성률이 80 GPa 이상인, <1> 에 기재된 열가소성 수지 조성물.

[0010] <3> 상기 유리 섬유가 S 유리인, <1> 또는 <2> 에 기재된 열가소성 수지 조성물.

[0011] <4> 상기 열가소성 수지가 폴리아미드 수지인, <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지 조성물.

[0012] <5> 상기 열가소성 수지의 적어도 1 종이 α, ω-지방족 이염기산과 자일릴렌디아민의 중축합에 의해 얻어지는 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지인, <1> ~ <4> 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지 조성물.

[0013] <6> 추가로, 텔크 및/또는 이형체를 함유하는, <1> ~ <5> 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지 조성물.

[0014] <7> 모스 경도 5.5 이상을 갖는 첨가제가 산화티탄인, <1> ~ <6> 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지 조성물.

[0015] <8> <1> ~ <7> 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 수지 성형품.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 의하면, 수지 성형품의 기계적 강도가 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하에 있어서, 본 발명의 내용에 대해서 상세히 설명한다. 또, 본원 명세서에 있어서 「~」란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0018] <열가소성 수지 조성물>

[0019] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 열가소성 수지와, 열가소성 수지 100 중량부에 대하여, 모스 경도 5.5 이상을 갖는 첨가제를 0.01 ~ 30 중량부와 유리 섬유 10 ~ 200 중량부를 함유하고, 유리 섬유가 SiO₂ 와 Al₂O₃ 을 함유하며, 또한 SiO₂ 를 60 ~ 70 중량%, Al₂O₃ 을 20 ~ 30 중량% 의 비율로 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0020] <열가소성 수지>

[0021] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 열가소성 수지를 함유한다. 열가소성 수지의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 폴리카보네이트 수지, 폴리페닐렌에테르 수지와 폴리스티렌계 수지의 엘로이, 폴리페닐렌에테르 수지와 폴리아미드 수지의 엘로이, 열가소성 폴리에스테르 수지, 메틸메타크릴레이트/아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 공중합 수지, 메틸메타아크릴레이트/스티렌 공중합 수지, 메틸메타아크릴레이트 수지, 고무 강화 메틸메타아크릴레이트 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리락트산계 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리페닐렌술폰과이드 수지 등을 들 수 있다.

[0022] 본 발명에서는, 폴리아미드 수지, 열가소성 폴리에스테르 수지, 폴리페닐렌술폰과이드 수지가 바람직하게 사용되고, 폴리아미드 수지가 더욱 바람직하다. 열가소성 수지는 1 종류만을 사용해도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다.

[0023] 폴리아미드 수지는, 그 분자 중에 산아미드기 (-CONH-) 를 갖는, 가열 용융할 수 있는 폴리아미드 중합체이다. 구체적으로는 락탐의 중축합물, 디아민 화합물과 디카르복실산 화합물의 중축합물, ω-아미노카르복실산의 중축합물 등의 각종 폴리아미드 수지, 또는 이들의 공중합 폴리아미드 수지나 블렌드물 등이다.

[0024] 폴리아미드 수지의 중축합의 원료인 락탐으로는, 예를 들어, ε-카프로락탐, ω-라우로락탐 등을 들 수 있다.

[0025] 디아민 화합물로는, 예를 들어, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, (2,2,4- 또는 2,4,4-)트리메틸헥사메틸렌디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민, 메타자일릴렌디아민 (MXDA), 파라자일릴렌디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 비스(아미노프로필)피페라진, 아미노에틸피페라진 등의 지방족, 지환식, 방향족의 디아민 등을 들 수 있다.

[0026] 디카르복실산 화합물로는, 예를 들어, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세마크산, 도데칸산, 테레프탈산, 이소프탈산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 5-메틸이소프탈산, 5-나트륨술폰이소프탈산, 헥사하이드로테레프탈산, 헥사하이드로이소프탈산 등의 지방족, 지환식, 방향족의 디카르복실산 등을 들 수 있다.

[0027] ω-아미노카르복실산으로는, 예를 들어, 6-아미노카프로산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산, 파라아미노메틸벤조산 등의 아미노산을 들 수 있다.

[0028] 이들 원료로부터 중축합되어 이루어지는 폴리아미드 수지의 구체예로는, 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, 폴리아미드 46, 폴리아미드 66, 폴리아미드 610, 폴리아미드 612, 폴리헥사메틸렌테레프탈아미드 (폴리아미드 6T), 폴리헥사메틸렌이소프탈아미드 (폴리아미드 6I), 폴리메타자일릴렌아디프아미드 (폴리아미드 MXD6), 폴리메타자일릴렌도데카아미드, 폴리아미드 9T, 폴리아미드 9MT 등을 들 수 있다. 본 발명에서는, 이들 폴리아미드 호모폴리머 또는 코폴리머를 각각 단독 또는 혼합물의 형태로 사용할 수 있다.

[0029] 상기 서술한 바와 같은 폴리아미드 수지 중에서도, 성형성, 내열성의 관점에서 폴리아미드 6, 폴리아미드 66, 또는 α, ω-직사슬 지방족 이염기산과 자일릴렌디아민의 중축합에 의해 얻어지는 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지 (MX 나일론) 가 보다 바람직하게 사용된다. 이들 중에서도 MX 나일론이 내열성, 난연성의 관점에서 더욱 바람직하다. 또한, 폴리아미드 수지가 혼합물인 경우에는, 폴리아미드 수지 중의 MX 나일론의 비율이 50 중량% 이상인 것이 바람직하고, 80 중량% 이상인 것이 보다 바람직하다.

- [0030] MX 나일론은 폴리아미드 66, 폴리아미드 6, 폴리아미드 46, 폴리아미드 9T 등의 지방족계 폴리아미드 수지와 비교하여 결정화 속도가 약간 느리기 때문에, MX 나일론을 사용하는 경우에는, 성형 사이클을 단축하기 위해서 MX 나일론에 지방족계 폴리아미드 수지를 배합하여 사용하는 것이 바람직하다. 성형 사이클 단축의 목적에서 배합하는 경우에 사용되는 지방족계 폴리아미드 수지로는, 폴리아미드 66, 폴리아미드 6, 폴리아미드 46, 폴리아미드 9T 등의 결정화 속도가 빠른 폴리아미드 수지나, 폴리아미드 66/6T, 66/6T/6I 등의 고용점 폴리아미드 수지를 들 수 있고, 경제성의 관점에서 폴리아미드 66 또는 폴리아미드 6 이 바람직하다. 성형성 및 물성의 밸런스에서, 그 지방족계 폴리아미드 수지의 함유율은 전체 폴리아미드 수지 중의 50 중량% 미만이 바람직하고, 1 ~ 20 중량% 가 보다 바람직하다. 지방족계 폴리아미드 수지의 함유율을 50 중량% 미만으로 함으로써 내열성을 보다 양호하게 유지할 수 있다. 또, MX 나일론을 사용함으로써 본 발명의 효과가 보다 효과적으로 발휘되는 경향이 있다.
- [0031] MX 나일론의 원료인 α, ω -직사슬 지방족 이염기산 중에서는, 탄소수 6 ~ 20 의 α, ω -직사슬 지방족 이염기산, 예를 들어, 아디프산, 세바크산, 수베르산, 도데칸이산, 에이코디온산 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 이들 α, ω -직사슬 지방족 이염기산 중에서도, 성형성, 성형품 성능 등의 밸런스를 고려하면 아디프산 이 특히 바람직하다.
- [0032] MX 나일론의 또 하나의 원료로 사용되는 자일릴렌디아민이란, 메타자일릴렌디아민, 또는 파라자일릴렌디아민과 메타자일릴렌디아민의 혼합 자일릴렌디아민이다. 혼합 자일릴렌디아민 중의 메타자일릴렌디아민과 파라자일릴렌디아민의 몰 비율 (메타자일릴렌디아민/파라자일릴렌디아민) 은 55/45 ~ 100/0 이 바람직하고, 70/30 ~ 100/0 이 보다 바람직하다. 파라자일릴렌디아민의 몰 비율을 45 몰% 미만으로 함으로써 폴리아미드 수지의 용점을 낮게 유지하여, MX 나일론의 중합이나 MX 나일론을 함유하는 조성물의 성형 가공이 용이해지기 때문에 바람직하다.
- [0033] 열가소성 폴리에스테르 수지로는, 일본 공개특허공보 2010-174223호의 단락번호 0013 ~ 0016 의 기재를 참조할 수 있고, 이들 내용은 본원 명세서에 포함된다. 예를 들어, 폴리에스테르 수지로는, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지가 60 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상을 차지하는 혼합물을 들 수 있다.
- [0034] 폴리페닐렌술폰아이드 수지로는, 일본 공개특허공보 평10-292114호의 단락번호 0014 ~ 0016 의 기재, 일본 공개특허공보 평10-279800호의 단락번호 0011 ~ 0013 의 기재, 일본 공개특허공보 2009-30030호의 단락번호 0011 ~ 0015 의 기재를 참조할 수 있고, 이들 내용은 본원 명세서에 포함된다.
- [0035] 본 발명의 열가소성 수지 조성물 중에 있어서의 열가소성 수지의 배합량은 합계로 35 중량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 40 중량% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0036] <유리 섬유>
- [0037] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 유리 섬유를 추가로 함유한다. 유리 섬유를 배합함으로써, 수지 성형품의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 유리 섬유를 배합함으로써, 치수 정밀도도 보다 향상시킬 수 있다. 유리 섬유는 1 종류만을 사용해도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다.
- [0038] 본 발명에서 사용되는 유리 섬유는 조성물로서 SiO₂ 와 Al₂O₃ 을 함유하며, 또한 SiO₂ 를 60 ~ 70 중량%, Al₂O₃ 을 20 ~ 30 중량% 의 비율로 함유하는 것이다. 또한, 본 발명에서 사용되는 유리 섬유는 SiO₂ 와 Al₂O₃ 과 함께 B (붕소)를 추가로 함유하고 있어도 되고, 이 경우, B (붕소) 의 함유량이 1 중량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에서 사용되는 유리 섬유는 인장 탄성률이 80 GPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0039] 구체적으로는 본 발명에서 사용되는 유리 섬유는 S 유리 (high strength glass : 고강도 유리) 가 예시된다. 이러한 조성의 유리 섬유를 사용함으로써, 얻어지는 수지 성형품의 기계적 강도 (예를 들어, 휨 응력, 휨 탄성률, 샤르피 충격 강도 (노치 있음, 노치 없음) 등) 를 양호하게 할 수 있다.
- [0040] 종래에 열가소성 수지 조성물에는 E 유리 (electrical glass) 가 사용되고 있었지만, 본원 발명자가 검토한 결과, E 유리를 사용하면, 얻어지는 수지 성형품의 기계적 강도를 높게 유지하기가 곤란한 것을 알 수 있었다. 한편 본 발명에서 사용하는, SiO₂ 와 Al₂O₃ 을 함유하며, 또한 SiO₂ 를 60 ~ 70 중량%, Al₂O₃ 을 20 ~ 30 중량% 의 비율로 함유하는 유리 섬유를 사용하면, 얻어지는 수지 성형품의 기계적 강도를 양호하게 할 수 있다.
- [0041] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시형태로서, 유리 섬유 성분이 실질적으로 SiO₂ 와 Al₂O₃ 을 함유하며, 또한 SiO₂

를 60 ~ 70 중량%, Al_2O_3 을 20 ~ 30 중량% 의 비율로 함유하는 유리 섬유만으로 이루어지는 형태가 예시된다.

- [0042] 본 발명에서 사용되는 유리 섬유는, 예를 들어, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란 등의 실란 커플링제로 표면 처리되어 있어도 된다. 실란 커플링제의 부착량은 통상 유리 섬유 중량의 0.01 ~ 1 중량% 이다. 추가로 필요에 따라서, 지방산아미드 화합물, 실리콘 오일 등의 윤활제, 제4급 암모늄염 등의 대전 방지제, 에폭시 수지, 우레탄 수지 등의 피막 형성능을 갖는 수지, 피막 형성능을 갖는 수지와 열안정제, 난연제 등의 혼합물로 표면 처리된 것을 사용해도 된다.
- [0043] 본 발명에서 사용되는 유리 섬유는 평균 직경이 20 μm 이하인 것이 바람직하고, 나아가 1 ~ 15 μm 인 것이 물성 밸런스 (강도, 강성, 내열강성, 충격강도) 를 한층 더 높이는 점, 그리고 성형 휘어짐을 한층 더 저감시키는 점에서 바람직하다. 또한, 본 발명에서 사용하는 유리 섬유의 단면 형상은 특별히 한정되지 않고, 원형, 눈썹형, 타원형, 장원 (長圓) 형, 사각형 등의 것을 채용할 수 있지만, 원형인 것이 바람직하다. 상기 소정의 조성을 만족하면서, 또한 원형 단면을 갖는 유리 섬유를 사용함으로써, 본 발명의 효과가 보다 효과적으로 발휘되는 경향이 있다.
- [0044] 유리 섬유의 길이는 특별히 한정되지 않고, 장섬유 타입 (로빙) 이나 단섬유 타입 (썬드 스트랜드) 등에서부터 선택하여 사용할 수 있다. 이러한 유리 섬유에 있어서의 집속 개수는 100 ~ 5000 개 정도인 것이 바람직하다. 또한, 열가소성 수지 조성물을 혼련한 후의 열가소성 수지 조성물 중의 유리 섬유의 길이가 평균 0.1 mm 이상으로 얻어지면, 이른바 밀드 화이버, 유리 파우더라고 불리는 스트랜드의 분쇄품이어도 되고, 또한 유리 섬유는 연속 단섬유계의 슬라이버인 것이어도 된다.
- [0045] 본 발명의 열가소성 수지 조성물에 있어서의 유리 섬유의 배합량은 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 통상 10 ~ 200 중량부이고, 20 ~ 190 중량부인 것이 바람직하며, 30 ~ 180 중량부인 것이 보다 바람직하고, 40 ~ 150 중량부인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명에서는, SiO_2 와 Al_2O_3 을 함유하며, 또한 SiO_2 를 60 ~ 70 중량%, Al_2O_3 을 20 ~ 30 중량% 의 비율로 함유하는 유리 섬유 이외의 다른 유리 섬유 (예를 들어, E 유리 등) 를 함유하고 있어도 된다. 단, 다른 유리 섬유는 본 발명의 조성물에 함유되는 유리 섬유의 5 중량% 이하인 것이 바람직하고, 1 중량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다른 무기 섬유를 함유하고 있어도 된다. 또 본 발명의 열가소성 수지 조성물에서는, 열가소성 수지와 무기 섬유 (바람직하게는 유리 섬유, 보다 바람직하게는 SiO_2 와 Al_2O_3 을 함유하며, 또한 SiO_2 를 60 ~ 70 중량%, Al_2O_3 을 20 ~ 30 중량% 의 비율로 함유하는 유리 섬유) 로 전체 성분의 70 중량% 이상을 차지하는 것이 바람직하고, 전체 성분의 80 중량% 이상을 차지하는 것이 보다 바람직하다.
- [0046] <모스 경도 5.5 이상을 갖는 첨가제>
- [0047] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 모스 경도 5.5 이상을 갖는 첨가제를 추가로 함유하고 있다. 본 발명에서는, 소정의 유리 섬유를 사용함으로써 이러한 딱딱한 첨가제를 배합해도, 우수한 기계적 강도를 유지 가능해진다. 모스 경도 5.5 이상을 갖는 첨가제의 모스 경도는 5.5 ~ 8.0 인 것이 바람직하고, 5.8 ~ 7.5 인 것이 보다 바람직하다. 이러한 범위로 함으로써, 본 발명의 효과를 보다 효과적으로 발휘할 수 있는 경향이 있다.
- [0048] 본 발명에서 사용하는 모스 경도 5.5 이상을 갖는 첨가제로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 산화철, 산화티탄, 구리크롬산화물, 알루미늄, 텅스텐카바이트를 들 수 있다. 특히 산화티탄은 백색도를 높게 할 뿐만 아니라, 은폐성이나 표면 반사율을 높게 할 수 있어 바람직하다.
- [0049] 본 발명의 열가소성 수지 조성물에 있어서의 모스 경도 5.5 이상을 갖는 첨가제의 배합량은 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 30 중량부이고, 바람직하게는 0.1 ~ 25 중량부이며, 더욱 바람직하게는 1 ~ 15 중량부이다. 특히, 산화티탄의 배합량을 이러한 범위로 함으로써, 가열 처리 후의 반사율의 저하를 보다 억제하는 것이 가능해진다.
- [0050] 산화티탄으로는, 일반적으로 시판되고 있는 것 중에서는 백색도와 은폐성의 면에서 산화티탄을 80 중량% 이상 함유하는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용하는 산화티탄으로는, 예를 들어, 일산화티탄 (TiO), 삼산화티탄 (Ti_2O_3), 이산화티탄 (TiO_2) 등을 들 수 있고, 이들 중 어느 것을 사용해도 되지만, 이산화티탄이 바람직하다. 또한, 산화티탄으로는 루틸형의 결정 구조를 갖는 것이 바람직하게 사용된다.

- [0051] 산화티탄의 평균 입자 직경은 1 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.001 ~ 0.5 μm 의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 0.002 ~ 0.1 μm 의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다. 산화티탄의 평균 입자 직경을 이러한 범위로 하고, 배합량을 상기 서술한 범위 내로 함으로써, 백색도가 높고, 표면 반사율이 높은 성형품을 제공하는 열가소성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0052] 산화티탄으로는 표면 처리를 실시한 것을 사용해도 된다. 표면 처리제로는 무기 재료 및/또는 유기 재료가 바람직하다. 구체적으로는, 실리카, 알루미늄, 산화아연 등의 금속 산화물, 실란 커플링제, 티탄 커플링제, 유기산, 폴리올, 실리콘 등의 유기 재료 등을 들 수 있다. 또한, 산화티탄은 시판되고 있는 것을 사용해도 된다. 그리고, 산화티탄은 덩어리상인 것이나 평균 입자 직경이 큰 것을 적절히 분쇄하고, 필요에 따라서 체 등에 의해 분급하여, 상기 서술한 평균 입자 직경이 되도록 한 것을 사용해도 된다.
- [0053] 본 발명에서는 또한, 모스 경도가 4.5 이하인 첨가제 (특히, 무기 안료) 의 배합량이, 모스 경도가 5.5 이상인 첨가제의 배합량의 20 중량% 이하인 것이 바람직하고, 10 중량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 5 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0054] <텔크>
- [0055] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 텔크를 추가로 함유하고 있어도 된다. 텔크를 배합함으로써 치수 안정성, 제품 외관을 양호하게 할 수 있다. 또한, 텔크를 배합함으로써 열가소성 수지의 결정화 속도를 빠르게 할 수 있다. 텔크는 폴리오르가노하이드로겐실록산류 및 오르가노폴리실록산류로부터 선택되는 화합물의 적어도 1 종으로 표면 처리된 것을 사용해도 된다. 이 경우, 텔크에 있어서의 실록산 화합물의 부착량은 텔크의 0.1 ~ 5 중량% 인 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 열가소성 수지 조성물에 있어서의 텔크의 배합량은 열가소성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 10 중량부인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 8 중량부인 것이 보다 바람직하고, 0.5 ~ 5 중량부인 것이 더욱 바람직하다. 또, 텔크가 실록산 화합물로 표면 처리되어 있는 경우에는, 실록산 화합물로 표면 처리된 텔크의 배합량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0057] <이형제>
- [0058] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 이형제를 추가로 함유하고 있어도 된다. 이형제는 주로 수지 조성물의 성형시의 생산성을 향상시키기 위해서 사용되는 것이다. 이형제로는, 예를 들어, 지방족 카르복실산아미드계, 지방족 카르복실산, 지방족 카르복실산과 알코올의 에스테르, 수평균 분자량 200 ~ 15000 의 지방족 탄화수소 화합물, 폴리실록산계 실리콘 오일 등을 들 수 있다. 이들 이형제 중에서는, 특히 카르복실산아미드계 화합물이 바람직하다.
- [0059] 지방족 카르복실산아미드계로는, 예를 들어, 고급 지방족 모노카르복실산 및/또는 다염기산과 디아민의 탈수 반응에 의해 얻어지는 화합물을 들 수 있다.
- [0060] 고급 지방족 모노카르복실산으로는, 탄소수 16 이상의 포화 지방족 모노카르복실산 및 하이드록시카르복실산이 바람직하고, 예를 들어, 팔미트산, 스테아르산, 베헨산, 몬탄산, 12-하이드록시스테아르산 등을 들 수 있다.
- [0061] 다염기산으로는, 예를 들어, 말론산, 숙신산, 아디프산, 세바크산, 피멜산, 아젤라산 등의 지방족 디카르복실산, 프탈산, 테레프탈산 등의 방향족 디카르복실산, 시클로헥산디카르복실산, 시클로헥실숙신산 등의 지환족 디카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0062] 디아민으로는, 예를 들어, 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 헥사메틸렌디아민, 메타자일렌디아민, 톨렌디아민, 파라자일렌디아민, 페닐렌디아민, 이소포론디아민 등을 들 수 있다.
- [0063] 카르복실산아미드계 화합물로는, 스테아르산과 세바크산과 에틸렌디아민을 중축합하여 이루어지는 화합물이 바람직하고, 스테아르산 2 몰과 세바크산 1 몰과 에틸렌디아민 2 몰을 중축합시킨 화합물이 더욱 바람직하다. 또, N,N'-메틸렌비스스테아르산아미드나 N,N'-에틸렌비스스테아르산아미드와 같은 디아민과 지방족 카르복실산을 반응시켜 얻어지는 비스아미드계 화합물 외에, N,N'-디옥타데실테레프탈산아미드 등의 디카르복실산아미드 화합물도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0064] 지방족 카르복실산으로는, 예를 들어, 포화 또는 불포화의 지방족 1 가, 2 가 또는 3 가 카르복실산을 들 수 있다. 여기서 지방족 카르복실산이란, 지환식의 카르복실산도 포함한다. 이들 중에서 바람직한 지방족 카르복실산은 탄소수 6 ~ 36 의 1 가 또는 2 가 카르복실산이고, 탄소수 6 ~ 36 의 지방족 포화 1 가 카르복실

산이 더욱 바람직하다. 이러한 지방족 카르복실산의 구체예로는, 팔미트산, 스테아르산, 카프로산, 카프르산, 라우르산, 아라키드산, 베헨산, 리그노세르산, 세로틴산, 멜리스산, 테트라트리아콘탄산, 몬탄산, 아디프산, 아젤라산 등을 들 수 있다.

[0065] 지방족 카르복실산과 알코올의 에스테르에 있어서의 지방족 카르복실산으로는, 예를 들어, 지방족 카르복실산과 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 알코올로는, 예를 들어, 포화 또는 불포화의 1 가 또는 다가 알코올을 들 수 있다. 이들 알코올은 불소 원자, 아릴기 등의 치환기를 가지고 있어도 된다. 이들 중에서는, 탄소수 30 이하의 1 가 또는 다가의 포화 알코올이 바람직하고, 탄소수 30 이하의 지방족 또는 지환식 포화 1 가 알코올 또는 지방족 포화 다가 알코올이 더욱 바람직하다.

[0066] 이러한 알코올의 구체예로는, 옥탄올, 데칸올, 도데칸올, 스테아릴알코올, 베헤닐알코올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린, 펜타에리트리톨, 2,2-디하이드록시피플루오로프로판올, 네오펜틸렌글리콜, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨 등을 들 수 있다.

[0067] 지방족 카르복실산과 알코올의 에스테르의 구체예로는, 밀랍 (미리실팔미테이트를 주성분으로 하는 혼합물), 스테아르산스테아릴, 베헨산베헤닐, 베헨산스테아릴, 글리세린모노팔미테이트, 글리세린모노스테아레이트, 글리세린디스테아레이트, 글리세린트리스테아레이트, 펜타에리트리톨모노팔미테이트, 펜타에리트리톨모노스테아레이트, 펜타에리트리톨디스테아레이트, 펜타에리트리톨트리스테아레이트, 펜타에리트리톨테트라스테아레이트 등을 들 수 있다.

[0068] 수평균 분자량 200 ~ 15000 의 지방족 탄화수소로는, 예를 들어, 유동 파라핀, 파라핀 왁스, 마이크로 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 피서트롭쉬 왁스, 탄소수 3 ~ 12 의 α -올레핀 올리고머 등을 들 수 있다. 또, 여기서 지방족 탄화수소로는 지환식 탄화수소도 포함된다. 또한, 지방족 탄화수소의 수평균 분자량은 바람직하게는 5000 이하이다.

[0069] 이형제의 함유량은 열가소성 수지와 유리 섬유와의 합계 100 중량부에 대하여 통상 0.001 중량부 이상, 바람직하게는 0.01 중량부 이상이고, 또한, 통상 2 중량부 이하, 바람직하게는 1.5 중량부 이하이다. 이형제의 함유량을, 열가소성 수지와 유리 섬유와의 합계 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 이상으로 함으로써, 이형성을 양호하게 할 수 있다. 또한, 이형제의 함유량을, 열가소성 수지와 유리 섬유와의 합계 100 중량부에 대하여 2 중량부 이하로 함으로써, 내가수분해성의 저하를 방지할 수 있고, 또한, 사출 성형시의 금형 오염을 방지할 수 있다.

[0070] <그 밖의 첨가제>

[0071] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 추가로 여러 가지 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 이러한 첨가제로는, 알칼리, 열안정제, 난연제, 광 안정제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 염안료, 형광 증백제, 적하 방지제, 대전 방지제, 방담제, 활제, 안티블로킹제, 유동성 개량제, 가스제, 분산제, 향균제, 레이저 다이렉트 스트러처링 첨가제 (LDS 첨가제) 등을 들 수 있다. 이들 성분은 1 종류만을 사용해도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다.

[0072] <열가소성 수지 조성물의 제조 방법>

[0073] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 상기한 각 구성 성분을 공지된 방법에 따라서 배합함으로써 조제할 수 있다. 예를 들어, 열가소성 수지의 중축합 반응시에 각 성분을 첨가하는 방법, 열가소성 수지와 그 밖의 성분을 드라이 블렌드하는 방법, 압출기를 사용하여 각 구성 성분을 용융 혼련하는 방법 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 조각이 용이한 점, 균일한 조성물이 얻어지는 점 등에서, 압출기를 사용하여 각 구성 성분을 용융 혼련하는 방법이 바람직하다. 이 때에 사용되는 압출기는 2 축 스크루형인 것이 바람직하고, 용융 혼련 온도로는 열가소성 수지의 용점보다 5 °C 높은 온도 이상부터 350 °C 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2007-302866호의 기재를 참작할 수 있고, 이러한 내용이 본원 명세서에 포함된다.

[0074] <수지 성형품>

[0075] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 목적으로 하는 성형품의 종류, 용도, 형상 등에 따라서 사출 성형, 압출 성형, 프레스 성형, 블로우 성형, 캘린더 성형, 유연 성형 등의 일반적으로 열가소성 수지 조성물에 대해 사용되는 성형 방법에 의해, 각종 수지 성형품으로 할 수 있다. 또한 상기 서술한 성형 방법을 조합한 성형 방법을 채용할 수도 있다. 특히, 성형의 용이함, 양산성, 비용 등의 면에서 사출 성형이 바람직하다.

[0076] 본 발명의 열가소성 수지 조성물로부터 얻어지는 수지 성형품은, 예를 들어, 커넥터, 스위치, 릴레이, 프린트

배선관 등의 전자 부품, 램프 리플렉터 등의 반사경, 기어, 캠 등과 같은 슬라이딩 부품, 에어인테이크 매니폴드 등의 자동차 부품, 싱크대 등의 수역 관련 부품, 여러 가지 장식 부품, 또는, 필름, 시트, 섬유 등의 여러 가지 용도에 사용할 수 있다.

[0077] 실시예

[0078] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 순서 등은 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한, 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다.

[0079] <열가소성 수지>

[0080] PAMXD6 (미쯔비시 가스 화학 (주) 제조)

[0081] STABAMID26AE1K : 폴리아미드 66 (PA66) (로디아사 제조)

[0082] 산 변성 폴리페닐렌에테르 (산 변성 PPE) (미쯔비시 엔지니어링 플라스틱 (주) 제조)

[0083] <유리 섬유>

[0084] S 유리 (인장 탄성률 : 86 GPa, SiO₂ : 65 중량%, Al₂O₃ : 25 중량%, B (붕소) : 0.001 ~ 0.01 중량%)

[0085] 03T-296GH : 유리 섬유 (E 유리 (인장 탄성률 : 72 GPa)) (닛폰 덴키 가라스 제조)

[0086] <산화티탄>

[0087] 이산화티탄 : CR63 (이시하라 산업 제조), 모스 경도 7.0

[0088] <산화철>

[0089] 산화제2철 : 120ED (토다 공업 제조), 모스 경도 6.0

[0090] <황화아연>

[0091] 황화아연 : 사크토리스 HDS (사크토레벤사 제조), 모스 경도 3.0

[0092] <탈크>

[0093] 탈크 : 마이크론화이트 5000S (하야시 화학 제조)

[0094] <이형제>

[0095] 라이트 아마이드 WH-255 (쿄에이사 화학 (주) 제조)

[0096] <컴파운드>

[0097] 후술하는 표에 나타내는 조성이 되도록 각 성분을 각각 칭량하고, 유리 섬유를 제외한 성분을 텀블러로 블렌드 하여, 2 축 압출기 (도시바 기계사 제조, TEM26SS) 의 밑에서부터 투입하고, 용융한 후에, 유리 섬유를 사이드 피드하여 수지 펠릿을 제조하였다. 압출기의 온도 설정은 280 °C 에서 실시하였다.

[0098] <ISO 인장 시험편의 제조>

[0099] 상기한 제조 방법에 의해 얻어진 펠릿을 80 °C 에서 5 시간 건조시킨 후, 파낙사 제조의 사출 성형기 (100T) 를 사용하여, 실린더 온도 280 °C, 금형 온도 130 °C 의 조건으로 ISO 인장 시험편 (4 mm 두께) 을 사출 성형하였다.

[0100] 사출 속도: ISO 인장 시험편 중앙부의 단면적으로부터 수지 유속을 계산하여 300 mm/s 가 되도록 설정하였다. 약 95 % 충전시에 VP 절환이 되도록 보압으로 절환하였다. 보압은 버가 나타나지 않는 범위에서 높지 않게 500 kgf/cm² 를 25 초로 하였다.

[0101] <휨 응력 및 휨 탄성률>

[0102] ISO178 에 준거하여, 상기 ISO 인장 시험편 (4 mm 두께) 을 사용해서, 23 °C 의 온도에서 휨 응력 (단위 : MPa) 및 휨 탄성률 (단위 : GPa) 을 측정하였다.

[0103] <샤르피 충격 강도>

- [0104] 상기 서술한 방법에 의해 얻어진 ISO 인장 시험편 (4 mm 두께) 을 사용해서, ISO179-1 또는 ISO179-2 에 준거하여, 23 ℃ 의 조건으로, 노치가 있는 샤르피 충격 강도 및 노치가 없는 샤르피 충격 강도를 측정하였다.
- [0105] <L 값>
- [0106] 색차계 (Spectro Color Meter SE2000) 장치 (닛폰 덴쇼쿠 공업 주식회사 제조) 를 사용해서, 60 × 60 mm 이고 두께가 2 mm 인 시험편의 L 값 (명도) 을 측정하였다. 다음과 같이 평가하였다. 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0107] ○ : L 값이 85 이상 (백색도가 양호)
- [0108] × : L 값이 85 미만 (백색도가 양호하지 않다)
- [0109] <은폐성>
- [0110] 60 × 60 mm 이고 두께 1 mm 인 시험편의 뒤쪽에서부터 LED 라이트를 쏘여, 앞쪽에서부터 라이트의 빛을 확인할 수 있는지에 의해 은폐성을 평가하였다.
- [0111] ○ : 빛이 보이지 않는다
- [0112] × : 빛이 보인다
- [0113] 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.

표 1

		실시예1	실시예2	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	참고예1	참고예2	
열가소성 수지	PAMXD6	100	100	100	100	100	100	100	100	
	STABAMD26AE1K	12	12	12	12	12	12	11	12	
	산 변성 PPE	67			67				66	
유리 섬유	S 유리	128	150			128				
	03T-2966H (E 유리)			128	150		128	114	149	
산화티탄 (모스 경도: 7)	OR-63	13		13						
산화철 (모스 경도: 6)	120ED		1		1					
동화이렌 (모스 경도: 3)	사크토리스 HDS					13	13			
멜크	5000S	3	3	3	3	3	3	2	3	
이형제	WH-255	1	1	1	1	1	1	1	1	
평가 결과	휨 응력 (MPa)		334	340	270	260	385	350	393	335
	(유지율, %)		73	87	87	78	84	87	-	-
	휨 탄성률 (GPa)		20.7	15.0	18.5	13.5	20.1	18.5	19.2	13.5
	샤르피 충격값 (kJ/m ²)	노치 있음 (유지율, %)	11	16	4	10	15	11	14	15
		노치 없음 (유지율, %)	55	80	33	60	70	60	53	80
	색차	노치 있음 (유지율, %)	77	89	53	63	97	97	-	-
		노치 없음 (유지율, %)								
	은폐성		○	○	○	○	×	×	○	○
			○	○	○	○	×	×	○	○

* (유지율): 모스 경도 5.5 이상을 갖는 첨가제가 첨가되어 있지 않을 때의 값을 기준으로 하여 계산

- [0114]
- [0115] 상기 표 1 로부터 분명한 바와 같이, 통상 사용되는 E 유리를 사용한 열가소성 수지 조성물 (참고예 1, 2) 에 대해, 수지 조성물의 착색을 목적으로 하여 산화티탄 등의 모스 경도 5.5 이상의 첨가제를 첨가하면, 유리 섬유의 강도가 손상되고, 수지 조성물의 휨 응력과 샤르피 충격값이 크게 감소한다. 구체적으로는, 참고예 1 에 산화티탄을 첨가한 조성에 상당하는 비교예 1, 참고예 2 에 산화철을 첨가한 조성에 상당하는 비교예 2 에 있어서, 각각 참고예 1 및 2 에서부터 휨 응력은 67 ~ 78 % 의 수치로 저하되고, 샤르피 충격값도 67 % 이하의 수치로 감소되어 있다.
- [0116] 한편, 유리 섬유로서 본 발명에서 규정하는 특정한 유리 섬유를 사용한 실시예 1 과 실시예 2 는, E 유리를 사용한 비교예 1, 비교예 2 에 대하여 기계적 강도는 높아지며, 모스 경도 5.5 이상의 첨가제를 사용하고 있지 않은 참고예 1, 2 에 필적하는 강도까지 회복되어 있음을 알 수 있다.
- [0117] 또, 모스 경도 3 의 첨가제와 E 유리를 사용한 조성물 (비교예 3) 과 모스 경도 3 의 첨가제와 본 발명에서 규정하는 특정한 유리 섬유를 사용한 조성물 (비교예 4) 의 기계적 강도, 특히 휨 응력과 샤르피 충격값의 차이가 작다는 점에서, 본 발명의 유리 섬유와 모스 경도가 특정 이상으로 높은 첨가제의 수지 조성물에 있어서, 특히 적으로 기계적 강도가 향상되어 있음을 알 수 있다.
- [0118] 따라서 본 발명에 의하면, 수지 성형품의 기계적 강도가 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있음을 알 수 있었다.

[0119]

또한, 재료를 백색으로 하기 위해서 모스 경도가 낮은 황화아연을 사용한 경우 (비교예 3) 에는, 휨 응력, 휨 탄성률, 샤르피 충격 강도는 유지할 수 있지만, 백색도나 은폐율이 불충분해졌다. 한편, 산화티탄을 배합한 실시예 1 에서 얻어진 열가소성 수지 조성물은 휨 응력, 휨 탄성률, 샤르피 충격 강도가 양호할 뿐만 아니라, 백색도나 은폐성도 충분해졌다.