



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월14일
(11) 등록번호 10-2499911
(24) 등록일자 2023년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 59/00 (2006.01) C08K 3/26 (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01) C08K 5/20 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 59/00 (2013.01)
C08K 3/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7021373
(22) 출원일자(국제) 2021년03월03일
심사청구일자 2022년08월02일
(85) 번역문제출일자 2022년06월23일
(65) 공개번호 10-2022-0117242
(43) 공개일자 2022년08월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/008193
(87) 국제공개번호 WO 2021/182242
국제공개일자 2021년09월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-042784 2020년03월12일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
W02001005558 A1
JP2019065221 A

(73) 특허권자
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 짜요다구 마루노우찌 2-쪼메 5-2
(72) 발명자
스나가 다이스케
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쪼메 5반 2고
미쯔비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤 내
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **폴리아세탈 수지 조성물, 압출 성형품 및 사출 성형품**

(57) 요약

본 발명은, 폴리아세탈 수지를 포함하고, 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서, (A) 1.0~50g/10분(190℃, 2.16kg)의 멜트 플로 레이트를 갖는 저밀도 폴리에틸렌을 0.05~5.5중량부, (B) 지방산 화합물(스테아르산 칼슘을 제외한다)을 0.05~2.0중량부, 및 (C) 하기 일반식(1)로 표시되는 층상 복수산화물을 0.001~1.0중량부 추가로 포함하는 폴리아세탈 수지 조성물을 제공한다. $[(M^{2+})_x(M^{3+})_y(OH)_{2(x+y)}](A^{n-})_{x/n} \cdot z(H_2O)$ (1)(식(1) 중, M^{2+} 는 2가의 금속 이온을 나타내고, M^{3+} 는 3가의 금속 이온을 나타내고, A^{n-} 는 n가의 음이온을 나타내며, 해당 음이온은 층상 복수산화물 중에 1개 또는 복수 포함되어 있고, x는 $0 < x \leq 6.0$ 의 범위의 수이고, n은 1, 2, 또는 3이고, y 및 z는 0 이상의 수이다.).

(52) CPC특허분류

C08K 5/101 (2013.01)

C08K 5/20 (2013.01)

C08L 23/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아세탈 수지를 포함하는 폴리아세탈 수지 조성물로서,

상기 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서,

- (A) 1.0~50g/10분(190℃, 2.16kg)의 멜트 플로 레이트를 갖는 저밀도 폴리에틸렌을 0.05~5.5중량부,
- (B) 지방산 화합물(스테아르산 칼슘을 제외한다)을 0.05~2.0중량부, 및
- (C) 하이드로탈사이트를 0.001~1.0중량부

추가로 포함하고,

상기 지방산 화합물은, 지방산 에스터, 지방산 아마이드, 또는 이들의 조합인, 상기 폴리아세탈 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 저밀도 폴리에틸렌은, 3.0~50g/10분(190℃, 2.16kg)의 멜트 플로 레이트를 갖는 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌인, 폴리아세탈 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 지방산 에스터는, 스테아르산 스테아릴, 베헨산 베헨일, 펜타에리트리톨 다이스테아레이트, 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되며,

상기 지방산 아마이드는, 에틸렌 비스스테아르산 아마이드, 에틸렌 비스올레산 아마이드, 스테아르산 모노아마이드, 및 올레산 모노아마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 폴리아세탈 수지 조성물.

청구항 4

폴리아세탈 수지를 포함하는 폴리아세탈 수지 조성물로서,

상기 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서,

- (A) 3.0~50g/10분(190℃, 2.16kg)의 멜트 플로 레이트를 갖는 저밀도 폴리에틸렌을 0.1~5.0중량부,
- (B) 지방산 화합물(스테아르산 칼슘을 제외한다)을 0.1~1.0중량부, 및
- (C) 하이드로탈사이트를 0.005~0.1중량부

추가로 포함하고,

상기 지방산 화합물은, 지방산 에스터, 지방산 아마이드, 또는 이들의 조합이고,

상기 지방산 에스터는, 스테아르산 스테아릴, 베헨산 베헨일, 펜타에리트리톨 다이스테아레이트, 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되며,

상기 지방산 아마이드는, 에틸렌 비스스테아르산 아마이드, 에틸렌 비스올레산 아마이드, 스테아르산 모노아마이드, 및 올레산 모노아마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 상기 폴리아세탈 수지 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 저밀도 폴리에틸렌은, 3.0~50g/10분(190℃, 2.16kg)의 멜트 플로 레이트를 갖는 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌인, 폴리아세탈 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 및 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아세탈 수지 조성물의 멜트 플로 레이트가, 1.0~5.0g/10분(190℃, 2.16kg)인, 폴리아세탈 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 및 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물을 포함하는 압출 성형품.

청구항 8

제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 및 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물을 포함하는 사출 성형품.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 폴리아세탈 수지 조성물, 폴리아세탈 수지 조성물을 포함하는 압출 성형품 및 사출 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리아세탈 수지는, 기계 물성의 균형이 우수한 엔지니어링 플라스틱이며, 일반적으로, 이른바 환봉(丸棒)이나 판 등의 절삭 가공용 소재에 이용되고 있다. 폴리아세탈 수지는 결정성이 높아, 고화 시의 수축이 비교적 크다. 그 때문에, 폴리아세탈 수지를 용융시키고 나서 절삭 가공용 소재를 성형하는 경우, 성형품 내부에, 물성상 바람직하지 않은 보이드나, 외관상 바람직하지 않은 백화가 생겨 버리는 경우가 있다.

[0003] 일본 특허 3087911호는, 폴리옥시메틸렌 수지 100중량부에 대해서, 힌더드 페놀 0.05~2중량부, 멜트 인덱스가 0.2~100g/10분인 저밀도 폴리에틸렌 0.01~5중량부, 칼슘 이온이 50중량ppm 이하이고 염소 이온이 100중량ppm 이하인 탄소수 10~36의 지방산의 칼슘염 0.01~1.0중량부, 및 폼알데하이드 반응성 질소 원자를 갖는 비중합 화합물 및 폼알데하이드 반응성 질소 원자를 갖는 중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폼알데하이드 반응성 물질 0~2.0중량부를 배합하여 이루어지는 폴리옥시메틸렌 수지 조성물로서, 압출 성형 가공품이 우수하고, 압출 성형에 있어서 압출기 스크루로의 수지 조성물의 물림이 양호하며, 백화 부분이나, 마이크로 보이드 등으로 이루어지는 등지 부분이 현저하게 적은, 물성 및 외관이 우수한 압출 성형품을 얻을 수 있는 수지 조성물을 개시한다.

[0004] 일본 특허공개 2004-149670호 공보는, 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서, 폴리에틸렌 또는 에틸렌과 아크릴계 화합물의 공중합체 0.1~5중량부, 입체 장애성 페놀 0.01~5중량부, 아민 치환 트리아진 화합물 0.01~7중량부, 알칼리 금속 혹은 알칼리 토류 금속의 수산화물, 무기산염 또는 알콕사이드로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 함유 화합물 0.004~5중량부를 포함하고, 또한 멜트 인덱스가 1.0~30.0g/10분인 압출 성형용 폴리아세탈 수지 조성물로서, 압출 성형성이 우수하고, 특히 압출 성형 시의 중심부에 생기는 보이드나 백화, 그 중에서도 특히 외관상 바람직하지 않은 백화의 발생을 저감할 수 있는 폴리아세탈 수지 조성물을 개시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 종래의 폴리아세탈 수지 조성물을 이용하여 제조한 성형품에는, 폴리아세탈 수지 조성물에 비해 멜트 플로 레이트가 상승하는 문제(점도 저하의 문제), 내부 중심축 부근에 생기는 백화에 의한 외관 불량(흰색 심(芯)의 문제), 및 표면에 생기는 물결치는 형상의 외관 불량의 문제(물결치는 요철의 문제)가 존재한다.

[0006] 그래서, 본 발명은, 이들 문제가 해소 또는 저감되는 성형품을 제조할 수 있는 폴리아세탈 수지 조성물, 및 상기 폴리아세탈 수지 조성물을 이용하여 제조한 압출 성형품 및 사출 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에는 이하의 태양이 포함된다.

[0008] [1]

[0009] 폴리아세탈 수지를 포함하는 폴리아세탈 수지 조성물로서,

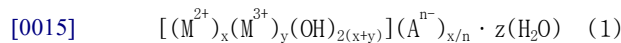
[0010] 상기 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서,

[0011] (A) 1.0~50g/10분(190℃, 2.16kg)의 멜트 플로 레이트를 갖는 저밀도 폴리에틸렌을 0.05~5.5중량부,

[0012] (B) 지방산 화합물(스테아르산 칼슘을 제외한다)을 0.05~2.0중량부, 및

[0013] (C) 하기 일반식(1)로 표시되는 층상 복수산화물(複水酸化物)을 0.001~1.0중량부

[0014] 추가로 포함하는 상기 폴리아세탈 수지 조성물.



[0016] (식(1) 중, M^{2+} 는 2가의 금속 이온을 나타내고, M^{3+} 는 3가의 금속 이온을 나타내고, A^{n-} 는 n가의 음이온을 나타내며, 해당 음이온은 상기 층상 복수산화물 중에 1개 또는 복수 포함되어 있고, x는 $0 < x \leq 6.0$ 의 범위의 수이고, n은 1, 2, 또는 3이고, y 및 z는 0 이상의 수이다.)

[0017] [2]

[0018] 상기 저밀도 폴리에틸렌은, 3.0~50g/10분(190℃, 2.16kg)의 멜트 플로 레이트를 갖는 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌인, 상기 [1]에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물.

[0019] [3]

[0020] 상기 지방산 화합물은, 지방산 에스터, 지방산 아마이드, 또는 이들의 조합이고,

[0021] 상기 지방산 에스터는, 스테아르산 스테아릴, 베헨산 베헨일, 펜타에리트리톨 다이스테아레이트, 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되며,

[0022] 상기 지방산 아마이드는, 에틸렌 비스스테아르산 아마이드, 에틸렌 비스올레산 아마이드, 스테아르산 모노아마이드, 및 올레산 모노아마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물.

[0023] [4]

[0024] 상기 층상 복수산화물은, 하이드로탈사이트인, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물.

[0025] [5]

[0026] 상기 하이드로탈사이트는, 상기 일반식(1)에 있어서의 M^{2+} 가 Mg^{2+} 이고, M^{3+} 가 Al^{3+} 이고, A^{n-} 가 CO_3^{2-} 및/또는 OH^- 인 화합물인, 상기 [4]에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물.

[0027] [6]

[0028] 폴리아세탈 수지를 포함하는 폴리아세탈 수지 조성물로서,

[0029] 상기 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서,

[0030] (A) 3.0~50g/10분(190℃, 2.16kg)의 멜트 플로 레이트를 갖는 저밀도 폴리에틸렌을 0.1~5.0중량부,

[0031] (B) 지방산 화합물(스테아르산 칼슘을 제외한다)을 0.1~1.0중량부, 및

[0032] (C) 하이드로탈사이트를 0.005~0.1중량부

- [0033] 추가로 포함하고,
- [0034] 상기 지방산 화합물은, 지방산 에스터, 지방산 아마이드, 또는 이들의 조합이고,
- [0035] 상기 지방산 에스터는, 스테아르산 스테아릴, 베헨산 베헨일, 펜타에리트리톨 다이스테아레이트, 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되며,
- [0036] 상기 지방산 아마이드는, 에틸렌 비스스테아르산 아마이드, 에틸렌 비스올레산 아마이드, 스테아르산 모노아마이드, 및 올레산 모노아마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 상기 폴리아세탈 수지 조성물.
- [0037] [7]
- [0038] 상기 폴리아세탈 수지 조성물의 멜트 플로 레이트가, 1.0~5.0g/10분(190℃, 2.16kg)인, 상기 [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물.
- [0039] [8]
- [0040] 상기 [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물을 포함하는 압출 성형품.
- [0041] [9]
- [0042] 상기 [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물을 포함하는 사출 성형품.

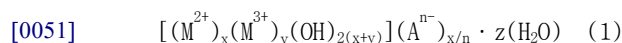
발명의 효과

[0043] 본 발명의 폴리아세탈 수지 조성물을 이용함으로써, 성형품의 점도 저하의 문제, 흰색 심의 문제, 및 표면에 생기는 물결치는 요철의 문제를 해소 또는 저감할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

폴리아세탈 수지 조성물

- [0044] 본 발명의 폴리아세탈 수지 조성물은, 폴리아세탈 수지를 포함하고,
- [0045] 상기 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서,
- [0046] (A) 1.0~50g/10분(190℃, 2.16kg)의 멜트 플로 레이트를 갖는 저밀도 폴리에틸렌을 0.05~5.5중량부,
- [0047] (B) 지방산 화합물(스테아르산 칼슘을 제외한다)을 0.05~2.0중량부, 및
- [0048] (C) 하기 일반식(1)로 표시되는 층상 복수산화물을 0.001~1.0중량부
- [0049] 추가로 포함한다.



[0051] (식(1) 중, M^{2+} 는 2가의 금속 이온을 나타내고, M^{3+} 는 3가의 금속 이온을 나타내고, A^{n-} 는 n가의 음이온을 나타내며, 해당 음이온은 상기 층상 복수산화물 중에 1개 또는 복수 포함되어 있고, x는 0<x≤6.0의 범위의 수이고, n은 1, 2, 또는 3이고, y 및 z는 0 이상의 수이다.)

[0052] 폴리아세탈 수지 조성물은, 폴리아세탈 수지에 (A)~(C)의 첨가제(필요에 따라서 기타의 첨가제)를 첨가하고 혼합·혼련하는 것에 의해 조제할 수 있다. 혼합·혼련 방법에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 공지된 혼합·혼련 장치를 사용하는 방법을 들 수 있다. 혼련은, 폴리아세탈 수지가 용융되는 온도 이상, 구체적으로는, 원료인 폴리아세탈 수지의 용해 온도 이상(일반적으로는 180℃ 이상)에서 행하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 폴리아세탈 수지 조성물은, 폴리아세탈 수지에 (A)~(C)의 첨가제를 첨가한 후, 텀블러형 블렌더 등에 의해 혼합하고, 얻어진 혼합물을 1축 또는 2축 압출기로 용융 혼련하여 스트랜드상으로 압출하고, 펠릿화해도 된다. 폴리아세탈 수지 조성물의 펠릿화에 있어서, 폴리아세탈 수지 조성물의 펠릿의 멜트 플로 레이트를 조정하기 위해서, 연쇄 이동제의 첨가량을 조정하도록 해도 된다.

[0053] 폴리아세탈 수지 조성물은, ISO1133 규격에 따라 측정되는 1.0~5.0g/10분(190℃, 2.16kg)의 멜트 플로 레이트를 갖는다. 폴리아세탈 수지 조성물의 멜트 플로 레이트가 1.0g/10분(190℃, 2.16kg)보다도 작으면, 성형할 때의 압출 성형기 및 사출 성형기의 부하가 커지고, 또한 전단 발열도 커져, 열분해가 일어나기 쉬워진다. 한편,

폴리아세탈 수지 조성물의 멜트 플로 레이트가 30g/10분(190℃, 2.16kg)보다 크면, 성형 시의 배압에 의해 압출기 내에 있어서의 백 플로가 발생하기 쉬워져, 성형성이 저하된다.

[0055] 폴리아세탈 수지 조성물은, 압출 성형 또는 사출 성형하여, 봉상 및 판상 등의 여러 가지 형상의 성형품을 제조하는 데 이용할 수 있다. 성형품은, 성형 후, 그대로 제품으로서 사용되거나, 추가로 절삭 가공 등의 가공을 실시하여 각종 부품 등의 제조에 이용할 수 있다. 예를 들면, 폴리아세탈 수지 조성물을 이용하여, 직경 10~200mm의 봉상 성형품이나, 10~100mm의 두께의 판상 성형품 등을 제조할 수 있다.

[0056] 본 발명의 폴리아세탈 수지 조성물은, 압출 성형성 및 사출 성형성이 우수하고, 성형품의 점도 저하의 문제, 흰색 심의 문제, 및 표면에 생기는 요철의 문제를 해소 또는 저감한다. 종래의 폴리아세탈 수지 조성물에 비해, 점도 저하의 문제를 해소 또는 저감하는 것에 의해 성형 시의 토출 속도 및 생산 안정성이 향상되고, 흰색 심의 문제 및 표면 요철의 문제를 해소 또는 저감하는 것에 의해 성형품의 물성적 신뢰성 및 외관이 향상된다.

[0057] 폴리아세탈 수지

[0058] 폴리아세탈 수지 조성물에 포함되는 폴리아세탈 수지는, 아세탈 결합(-O-CRH-(R은 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다))을 반복 단위에 갖는 고분자이며, 통상은 R이 수소 원자인 옥시메틸렌기(-OCH₂-)를 주된 구성 단위로 한다. 폴리아세탈 수지는, 옥시메틸렌기 이외의 반복 구성 단위를 1종 이상 포함하는 코폴리머(블록 코폴리머) 또는 터폴리머여도 된다. 폴리아세탈 수지는, 선상 구조를 갖는 것이어도 되고, 글라이시딜 에터 화합물, 에폭시 화합물, 또는 알릴 에터 화합물 등을 코모노머 및/또는 터모노머로서 이용한 분기 구조 또는 가교 구조를 갖고 있어도 된다.

[0059] 옥시메틸렌기 이외의 구성 단위는, 옥시에틸렌기(-OCH₂CH₂- 또는 -OCH(CH₃)-), 옥시프로필렌기(-OCH₂CH₂CH₂-, -OCH(CH₃)CH₂- 또는 -OCH₂CH(CH₃)-), 또는 옥시부틸렌기(-OCH₂CH₂CH₂CH₂-, -OCH(CH₃)CH₂CH₂-, -OCH₂CH(CH₃)CH₂-, -OCH₂CH₂CH(CH₃)-, -OCH(C₂H₅)CH₂-, 또는 -OCH₂CH(C₂H₅)-) 등의 탄소수 2~10의 분기하고 있어도 되는 옥시알킬렌기이다. 바람직하게는, 옥시메틸렌기 이외의 구성 단위는, 탄소수 2~4의 분기하고 있어도 되는 옥시알킬렌기, 또는 옥시에틸렌기(-OCH₂CH₂-)여도 된다. 또한, 폴리아세탈 수지 중에 있어서의, 옥시메틸렌기 이외의 구성 단위(옥시알킬렌기)의 함유량은, 0.1~20중량%이고, 바람직하게는 0.5~15중량%, 보다 바람직하게는 0.5~6.0중량%이다.

[0060] 폴리아세탈 수지의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지된 방법에 의해 제조하면 된다. 예를 들면, 옥시메틸렌기와 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기를 구성 단위로 하는 폴리아세탈 수지의 제조 방법으로서, 폼알데하이드의 3량체(트라이옥세인)나 4량체(테트라옥세인) 등의 옥시메틸렌기의 환상 아세탈과, 에틸렌 옥사이드, 1,3-다이옥솔레인, 1,3,6-트라이옥소케인, 1,3-다이옥세페인 등의 탄소수 2~5의 옥시알킬렌기를 포함하는 환상 아세탈을 공중합하는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0061] (A) 저밀도 폴리에틸렌

[0062] 폴리아세탈 수지 조성물에 포함되는 (A) 저밀도 폴리에틸렌은, 고압법 저밀도 폴리에틸렌(LDPE, 밀도 0.910~0.930g/cm³) 또는 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE, 밀도 0.910~0.925g/cm³)이고, ISO1133 규격(190℃, 2.16kg)에 따라 측정되는 1.0~50g/10분의 멜트 플로 레이트를 갖는다. 바람직하게는, 저밀도 폴리에틸렌은, 3.0~50g/10분, 3.6~50g/10분, 1.0~45g/10분, 3.0~45g/10분, 3.6~45g/10분, 10~45g/10분, 15~45g/10분, 20~45g/10분, 22~45g/10분, 3.0~40g/10분, 3.0~30g/10분, 3.0~25g/10분, 3.6~22g/10분, 10~30g/10분, 20~25g/10분, 또는 21~23g/10분의 멜트 플로 레이트(190℃, 2.16kg)를 갖는다. 저밀도 폴리에틸렌으로서, LDPE와 LLDPE를 조합한 것을 이용해도 된다.

[0063] 폴리아세탈 수지 조성물 중의 (A) 저밀도 폴리에틸렌은, 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서, 0.05~5.5중량부 포함된다. 바람직하게는, 폴리아세탈 수지 조성물 중의 (A) 저밀도 폴리에틸렌은, 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서, 0.05~5.0중량부, 0.05~3.0중량부, 0.05~2.0중량부, 0.1~5.0중량부, 0.1~3.0중량부, 0.1~2.0중량부, 1.0~5.5중량부, 1.0~5.0중량부, 1.0~3.0중량부, 또는 1.0~2.0중량부 포함되고, 보다 바람직하게는 0.1~5.0중량부 포함된다.

[0064] (B) 지방산 화합물

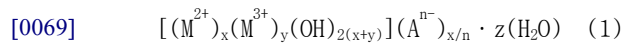
[0065] 폴리아세탈 수지 조성물에 포함되는 (B) 지방산 화합물(스테아르산 칼슘을 제외한다)은, 지방산 에스터, 지방산

아마이드, 또는 이들의 조합이다. 지방산 에스터는, 스테아르산 스테아릴, 베헨산 베헨일, 펜타에리트리톨 다이스테아레이트, 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 지방산 아마이드는, 에틸렌 비스스테아르산 아마이드, 에틸렌 비스올레산 아마이드, 스테아르산 모노아마이드, 및 올레산 모노아마이드로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0066] 폴리아세탈 수지 조성물 중의 (B) 지방산 화합물은, 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서, 0.05~2.0중량부 포함된다. 바람직하게는, 폴리아세탈 수지 조성물 중의 (B) 지방산 화합물은, 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서, 0.05~1.5중량부, 0.05~1.0중량부, 0.1~2.0중량부, 0.1~1.5중량부, 0.1~1.0중량부, 0.3~2.0중량부, 0.3~1.5중량부, 또는 0.1~1.0중량부 포함되고, 보다 바람직하게는 0.1~1.0중량부 포함된다.

[0067] (C) 층상 복수산화물

[0068] 폴리아세탈 수지 조성물에 포함되는 (C) 층상 복수산화물은, 음이온 교환능을 가지는, 금속 수산화물층을 갖는 화합물로서, 하기 일반식(1)로 표시되는 화합물이다.



[0070] (식(1) 중, M^{2+} 는 2가의 금속 이온을 나타내고, M^{3+} 는 3가의 금속 이온을 나타내고, A^{n-} 는 n가의 음이온을 나타내며, 해당 음이온은 상기 층상 복수산화물 중에 1개 또는 복수 포함되어 있고, x는 $0 < x \leq 6.0$ 의 범위의 수이고, n은 1, 2, 또는 3이고, y 및 z는 0 이상의 수이다.)

[0071] 2가의 금속 이온(M^{2+})은, 알칼리 토류 금속 이온(Mg^{2+} 등), Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , 또는 Zn^{2+} 이다. 3가의 금속 이온(M^{3+})은, Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , 또는 In^{3+} 이다. n가의 음이온(An^{-})은, OH^{-} , F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , NO_3^{-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, CH_3COO^{-} , 옥살산 이온, 또는 살리실산 이온이다.

[0072] 층상 복수산화물은, 바람직하게는 하이드로탈사이트이다. 하이드로탈사이트는, 상기 일반식(1)에 있어서, 2가의 금속 이온(M^{2+})이 알칼리 토류 금속 이온이고, 3가의 금속 이온(M^{3+})이 Al^{3+} 이고, n가의 음이온(An^{-})이 CO_3^{2-} 및/또는 OH^{-} 인 화합물이다. 또, 하이드로탈사이트 중에서도, 상기 일반식(1)에 있어서의 2가의 금속 이온(M^{2+})이 Mg^{2+} 이고, 3가의 금속 이온(M^{3+})이 Al^{3+} 이고, n가의 음이온(An^{-})이 CO_3^{2-} 및/또는 OH^{-} 로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0073] 하이드로탈사이트의 예로서는, $Mg_{1.5}Al_{0.5}(OH)_4(CO_3)_{0.75} \cdot 1.0H_2O$ 로 나타나는 천연 하이드로탈사이트, 또는 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 로 나타나는 합성 하이드로탈사이트가 있다. 예를 들면 하이드로탈사이트로서, 클라리언트 케미컬즈 주식회사제, Hycite 713($Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 1.5H_2O$)을 사용할 수 있다.

[0074] 폴리아세탈 수지 조성물 중의 (C) 층상 복수산화물은, 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서, 0.001~1.0중량부 포함된다. 바람직하게는, 폴리아세탈 수지 조성물 중의 (C) 층상 복수산화물은, 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서, 0.001~0.8중량부, 0.001~0.5중량부, 0.001~0.2중량부, 0.001~0.1중량부, 0.005~0.8중량부, 0.005~0.5중량부, 0.005~0.2중량부, 0.005~0.1중량부, 0.01~0.8중량부, 0.01~0.5중량부, 0.01~0.2중량부, 또는 0.01~0.1중량부 포함되고, 보다 바람직하게는 0.005~0.1중량부 포함된다.

[0075] 기타의 첨가제

[0076] 본 발명의 폴리아세탈 수지 조성물은, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위 내에서, 입체 장애성 페놀 및/또는 질소 함유 화합물을 추가로 포함하는 것이어도 된다. 입체 장애성 페놀 및/또는 질소 함유 화합물을 추가로 포함함으로써, 폴리아세탈 수지 조성물의 열안정성이 향상되거나, 또한, 에스터기를 분자 중에 갖지 않는 입체 장애성 페놀은, 폴리아세탈 수지에 원래 포함되어 있는 헤미폼알 말단기 및 폼산 에스터 말단기가 가수분해되어 생긴 헤미폼알 말단기의 산화 분해를 억제할 수 있다.

[0077] 입체 장애성 페놀로서는, 일반적으로 산화 방지제로서 사용되는 것이고, 예를 들면, 1,3,5-트라이메틸-2,4,6-트리스(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠(BASF사제, Irganox 1330(등록상표)), 에틸렌 비스(옥시에틸렌)비스-(3-5-t-부틸-4-하이드록시-m-톨릴)프로피오네이트(BASF사제, Irganox 245(등록상표)), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-t-부틸페닐)뷰테인(ADEKA사제, AO-30), 트라이에틸렌 글라이콜-비스-3-(3-t-부틸-4-하이드록

시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 펜타에리트리틸-테트라키스-3-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 및 1,6-헥세인다이올-비스 [3-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트] 등을 들 수 있다. 이들 입체 장애성 페놀은, 1종류를 단독으로 이용해도, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0078] 폴리아세탈 수지 조성물 중의 입체 장애성 페놀의 함유량은 한정되지 않지만, 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서, 0.01~10중량부, 0.1~2.0중량부, 0.1~1.0중량부, 0.2~0.4중량부 포함되어 있어도 된다. 입체 장애성 페놀(D)의 함유량은, 0.01중량부 이상이면 폴리아세탈 수지 조성물의 열안정성이 향상되고, 10중량부 이하이면 현저한 금형 오염을 수반하지 않고서 열안정성이 향상된다.

[0079] 질소 함유 화합물은, 예를 들면 아미노 치환 트리아진 화합물이다. 아미노 치환 트리아진 화합물로서는, 예를 들면, 구아나민, 멜라민, N-부틸멜라민, N-페닐멜라민, N,N-다이페닐멜라민, N,N-다이알릴멜라민, N,N',N"-트라이페닐멜라민, N,N',N"-트라이메틸올멜라민 등의 메틸올멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민 등의 알킬화 멜라민류, 벤조구아나민, 2,4-다이아미노-6-메틸-sym-트리아진, 2,4-다이아미노-6-부틸-sym-트리아진, 2,4-다이아미노-6-벤질옥시-sym-트리아진, 2,4-다이아미노-6-부톡시-sym-트리아진, 2,4-다이아미노-6-사이클로헥실-sym-트리아진, 2,4-다이아미노-6-클로로-sym-트리아진, 2,4-다이아미노-6-머캅토-sym-트리아진, 또는 아멜린(N,N,N',N"-테트라사이아노에틸벤조구아나민) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 멜라민, 메틸올멜라민, 알킬화 멜라민, 벤조구아나민, 또는 수용성의 멜라민-폼알데하이드 수지가 바람직하다. 상기한 아미노 치환 트리아진 화합물은, 1종류를 단독으로 이용해도, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 아미노 치환 트리아진 화합물은, 열안정제로서 사용된다.

[0080] 폴리아세탈 수지 조성물 중의 질소 함유 화합물의 함유량은 한정되지 않지만, 폴리아세탈 수지 100중량부에 대해서, 0.01~5.0중량부, 0.01~3.0중량부, 0.02~2.0중량부, 0.05~1.0중량부, 또는 0.1~1.0중량부이다. 질소 함유 화합물의 함유량이 0.01중량부 이상이면 폴리아세탈 수지 조성물의 열안정성이 향상되고, 5.0중량부 이하이면 인장 신도나 내충격성의 현저한 저하를 수반하지 않고서 열안정성이 향상된다.

[0081] **실시예**

[0082] 이하에 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명한다. 실시예 및 비교예에서 이용한 재료 등을 이하에 나타낸다.

[0083] 폴리아세탈 수지

[0084] 실시예 및 비교예에 있어서, 다음의 방법에 의해 조제한 폴리아세탈 수지를 이용했다. 즉, 온도를 65℃로 설정한 재킷을 갖는 셀프 클리닝형 패들을 갖는 2축의 연속 중합기에, 트라이옥세인을 100중량부 및 1,3-다이옥솔레인 4중량부, 촉매로서 삼불화 붕소 다이에틸 에테레이트를 전체 모노머(즉 트라이옥세인 및 1,3-다이옥솔레인) 1mol에 대해서 0.05mmol이 되는 양을 벤젠 용액으로서, 및 분자량 조절제로서 메틸알을 전체 모노머에 대해서 500ppm가 되는 양을 벤젠 용액으로서, 연속적으로 첨가하면서 중합을 행함으로써, 폴리아세탈 수지를 조제한다.

[0085] (A) 저밀도 폴리에틸렌

[0086] 실시예 및 비교예에 있어서 이용한 (A) 저밀도 폴리에틸렌은, 이하의 것이다.

[0087] MFR 0.5: R500(우베 마루젠 폴리에틸렌 주식회사제, 0.5g/10분의 멜트 플로 레이트, 0.922g/cm³의 밀도)

[0088] MFR 3.6: 노바텍 LD LC520(니혼 폴리에틸렌 주식회사제, 3.6g/10분의 멜트 플로 레이트, 0.923g/cm³의 밀도)

[0089] MFR 22: 노바텍 LD LJ803(니혼 폴리에틸렌 주식회사제, 22g/10분의 멜트 플로 레이트, 0.921g/cm³의 밀도)

[0090] MFR 45: 노바텍 LD LJ902(니혼 폴리에틸렌 주식회사제, 45g/10분의 멜트 플로 레이트, 0.915g/cm³의 밀도)

[0091] MFR 60: J6016(우베 마루젠 폴리에틸렌 주식회사제, 60g/10분의 멜트 플로 레이트, 0.916g/cm³의 밀도)

[0092] (B) 지방산 화합물

[0093] 실시예 및 비교예에 있어서 이용한 (B) 지방산 화합물은, 이하의 것이다.

[0094] B-1: 에틸렌 비스스테아르아마이드(가오 케미컬즈 주식회사제의 카오 왁스 EB-FF)

[0095] B-2: 스테아르산 스테아릴(가오 케미컬즈 주식회사제의 엑세팔 SS)

- [0096] B-3: 스테아르산 칼슘(니치유 주식회사제)
- [0097] (C) 층상 복수산화물
- [0098] 실시예 및 비교예에 있어서 이용한 (C) 층상 복수산화물은, 이하의 것이다.
- [0099] C: 하이드로탈사이트(클라리언트 케미컬즈 주식회사제의 Hycite 713)
- [0100] 폴리아세탈 수지 조성물의 조제 및 그 환봉 성형품의 제조
- [0101] 폴리아세탈 수지 100중량부에, 하기 표 1에 나타내는 첨가제(A)~(C)를 각각 동 표에 나타내는 양(중량부) 첨가하고, 추가로 입체 장애성 페놀(BASF 주식회사제의 이르가녹스 245(등록상표))을 0.3중량부 및 멜라민(미쓰이 화학 주식회사제) 0.1중량부를 첨가한 후, 헨셀 믹서를 이용하여 혼합했다. 한편, 이들 입체 장애성 페놀과 멜라민의 첨가량은 모든 실시예 및 비교예에서 동일하게 했다. 다음으로, 2축 압출기를 이용하여, 혼합물을 210~230℃의 온도 범위에서 가열 용융하면서, 21.3kPa의 감압하에서 탈휘하여, 폴리아세탈 수지 조성물의 펠릿을 조제했다. 한편, 실시예 1, 10, 및 11에서는, 조제 후의 폴리아세탈 수지 조성물의 펠릿의 멜트 플로 레이트를 조정하기 위해서, 중합 시에 연쇄 이동제로서 다이메톡시메테인을 첨가했다. 연쇄 이동제의 첨가량은, 실시예 1에서는 250ppm, 실시예 10에서는 120ppm, 실시예 11에서는 450ppm으로 했다.
- [0102] 얻어진 폴리아세탈 수지 조성물의 펠릿을 원료로 하여, 노벤투식 40mmφ 단축 압출기(이케가이 철공소사제, 형식: VS-40)의 헤드에 냉각 다이(100mmφ 환봉, 길이 600mm)를 설치한 고화 압출 성형기에 의해, 실린더 온도를 180~195℃, 다이스 온도 195℃, 다이 냉각 온도 30℃, 수지 압력 30~35kg/cm², 압출 속도 4.0mm/분의 조건하에서, 100mmφ 환봉 성형품을 제조했다.
- [0103] 한편, 실시예 1~13 및 비교예 1~10의 폴리아세탈 수지 조성물 및 그 환봉 성형품은, 표 1에 나타내는 첨가제(A)~(C)의 종류 및 첨가량을 제외하고, 모두 동일한 방법 및 조건에 의해 조제한 것이다. 한편, 비교예 6은 첨가제(B)를 첨가하지 않았던 예이고, 비교예 7~9는 첨가제(A)를 첨가하지 않았던 예이며, 비교예 10은 첨가제(C)를 첨가하지 않았던 예이다.
- [0104] 실시예 1~13 및 비교예 1~10의 환봉 성형품의 백화의 정도, 물결치는 요철, 및 압출 전후의 ΔMFR을 평가 내지 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[표 1]

시험도 플리에탈렌(A)MFR	g/10min	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13
		22	22	22	22	22	45	3.6	22	22	22	22	22	22
양	중량부	0.1	1.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
지방산 화합물 (B-1)	양	0.3	0.3	0.3	0.1	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
지방산 화합물 (B-2)	양													
지방산 화합물 (B-3)	양												0.1	0.3
총상 복수산화물 (C)	양	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01
펠릿 MFR	g/10min.	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.1	4.5	2.5	2.5
백화의 정도	외관 평가 1~4	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
물결치는 요철	µm	7	4	9	7	3	5	4	5	4	4	4	8	6
압출 전후의 ΔMFR	g/10min	0.5	0.5	0.4	0.6	0.3	0.5	0.5	0.9	0.3	0.2	0.6	0.6	0.8

시험도 플리에탈렌(A)MFR	g/10min	비교예 1		비교예 2		비교예 3		비교예 4		비교예 5		비교예 6		비교예 7		비교예 8		비교예 9		비교예 10	
		22	22	60	0.5	22	0.5	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
양	중량부	0.03	6.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
지방산 화합물 (B-1)	양	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
지방산 화합물 (B-2)	양																				
지방산 화합물 (B-3)	양																				
총상 복수산화물 (C)	양	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
펠릿 MFR	g/10min.	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
백화의 정도	외관 평가 1~4	4	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
물결치는 요철	µm	5	17	7	9	11	15	6	8	12	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
압출 전후의 ΔMFR	g/10min	1.4	0.3	0.6	0.5	0.6	0.7	0.4	0.4	0.4	0.7	0.4	0.4	0.7	0.4	0.4	0.7	0.4	0.7	0.4	2.0

[0105]

[0106]

[0107]

[0108]

표 1 중, 「펠릿 MFR」은, ISO1133 규격에 따라 190℃, 2.16kg의 가중하에서 측정되는 폴리아세탈 수지 조성물의 펠릿의 멜트 플로 레이트의 값(g/10분)이다.

「백화의 정도」는, 제조한 환봉 성형품의 길이 방향 중심 부근을 길이 방향과 직각으로 절단하고, 절단한 단면의 중심 부분의 백화의 정도를 육안 관찰로 확인하여, 백화의 정도를 다음의 4단계로 평가했다. 1은 백화를 확인할 수 없는 것, 2는 백화를 약간 확인할 수 있는 것, 3은 백화를 확인할 수 있는 것, 4는 백화를 현저히 확인할 수 있는 것으로 했다. 「백화의 정도」가 1~2이면 외관 평가가 합격이고, 3~4는 외관 평가가 불합격이다. 즉, 「백화의 정도」가 1~2이면, 흰색 심의 문제가 해소 또는 저감된 것을 나타낸다.

「물결치는 요철」은, 제조한 환봉 성형품의 길이 방향 중심 부근의 표면의 요철을 표면 거칠기계(키엔스사제의 삼차원 형상 측정기, 서프콤)를 이용하여 다음의 조건 「윤곽 측정 모드, 측정 거리: 40mm, 측정 속도: 1.5mm/초, 측정 위치: 랜덤」으로 계측하여, 요철의 최대 깊이(최대치)의 값으로 평가했다. 「물결치는 요철」이 10

μm 이하인 경우를 합격으로 평가했다. 즉, 「물결치는 요철」이 $10\mu\text{m}$ 이하이면, 표면에 생기는 물결치는 요철의 문제가 해소 또는 저감된 것을 나타낸다.

- [0109] 「압출 전후의 ΔMFR 」은, ISO1133 규격에 따라 190°C , 2.16kg 의 가중하에서 측정되는, 환봉 성형품의 멜트 플로 레이트로부터 폴리아세탈 수지 조성물의 펠릿의 멜트 플로 레이트(펠릿 MFR)를 뺀 값($\text{g}/10\text{분}$)이다. 「압출 전후의 ΔMFR 」이 $1.0\text{g}/10\text{분}$ 이하인 경우를 합격으로 평가했다. 즉, 「압출 전후의 ΔMFR 」이 $1.0\text{g}/10\text{분}$ 이하이면, 점도 저하의 문제가 해소 또는 저감된 것을 나타낸다.
- [0110] 실시예 1~13의 환봉 성형품은, 백화의 정도가 1~2(합격)이고, 물결치는 요철이 $3\sim 9\mu\text{m}$ (합격)이며, 압출 전후의 ΔMFR 이 $0.3\sim 0.9\text{g}/10\text{분}$ (합격)이었다. 즉, 실시예 1~13에서는, 백화의 정도, 물결치는 요철, 및 압출 전후의 ΔMFR 모두가 합격으로, 점도 저하의 문제, 흰색 심의 문제, 및 표면에 생기는 물결치는 요철의 문제 모두 해소 또는 저감할 수 있었다.
- [0111] 한편, 비교예 1은 백화의 정도가 4(불합격)이고 압출 전후의 ΔMFR 이 $1.4\text{g}/10\text{분}$ (불합격)이며, 비교예 2는 물결치는 요철이 $17\mu\text{m}$ (불합격)이고, 비교예 3 및 4는 백화의 정도가 3(불합격)이었다. 비교예 5는 물결치는 요철이 $11\mu\text{m}$ (불합격)이었다. 첨가제(B)를 포함하지 않는 비교예 6은 물결치는 요철이 $15\mu\text{m}$ (불합격)이고, 첨가제(A)를 포함하지 않는 비교예 7~9는 백화의 정도가 4(불합격)이며, 첨가제(C)를 포함하지 않는 비교예 10은 압출 전후의 ΔMFR 이 $2.0\text{g}/10\text{분}$ (불합격)이었다. 즉, 비교예 1~10에서는, 백화의 정도, 물결치는 요철, 및 압출 전후의 ΔMFR 중 1개 이상이 불합격으로, 점도 저하의 문제, 흰색 심의 문제, 및 표면에 생기는 물결치는 요철의 문제 중 1개 이상이 남은 그대로였다.