



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월20일
 (11) 등록번호 10-1811098
 (24) 등록일자 2017년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 67/02 (2006.01) C08G 63/183 (2006.01)
 C08J 5/00 (2006.01) C08K 5/053 (2006.01)
 C08K 5/29 (2006.01) C08K 5/35 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7026601
 (22) 출원일자(국제) 2013년03월15일
 심사청구일자 2017년04월28일
 (85) 번역문제출일자 2014년09월23일
 (65) 공개번호 10-2015-0005523
 (43) 공개일자 2015년01월14일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/058463
 (87) 국제공개번호 WO 2013/146625
 국제공개일자 2013년10월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2012-071626 2012년03월27일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2010285554 A
 JP2009155367 A

(73) 특허권자
 데이진 가부시킴가이샤
 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3쵸메
 2방 4고
 윈테크 폴리머 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 고난 2-쵸메 18반 1고
 (72) 발명자
 노노카와 류지
 일본 에히메켄 마츠야마시 기타요시다쵸 77반치
 데이진 가부시킴가이샤 마츠야마지교쵸 나이
 쇼지 신이치로
 일본 야마구치켄 이와쿠니시 히노테쵸 2방 1고 데
 이진 가부시킴가이샤 이와쿠니쵸쵸센타 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 수지 조성물

(57) 요약

본 발명의 목적은 방향족 폴리에스테르 수지를 함유하고, 내가수 분해성과 성형성을 높은 수준으로 겸비하는 수지 조성물을 제공하는 것에 있다. 본 발명은 말단 카르복실기량이 30 당량/ton 이하인 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분), 1 개의 고리 중에 카르보디이미드기를 1 개만 갖는 카르보디이미드 고리를 적어도 2 개 갖는 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 및 하이드록실가가 200 이상인 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 을 함유하는 수지 조성물이다.

(72) 발명자

야마다 신야

일본 시즈오카켄 후지시 미야지마 973번치 폴리플
라스틱스 가부시키키가이샤 나이

사카타 교우치

일본 시즈오카켄 후지시 미야지마 973번치 폴리플
라스틱스 가부시키키가이샤 나이

고시마 가즈야

일본 시즈오카켄 후지시 미야지마 973번치 폴리플
라스틱스 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 말단 카르복실기량이 30 당량/ton 이하인 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분),
- (B) A 성분 100 질량부를 기준으로 하여 0.1 ~ 3 질량부의, 1 개의 고리 중에 카르보다이미드기를 1 개만 갖는 카르보다이미드 고리를 적어도 2 개 갖고, 카르보다이미드 고리가 스피로 결합 또는 결합기를 개재하여 결합하고 있는 고리형 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 및
- (C) A 성분 100 질량부를 기준으로 하여 0.05 ~ 5 질량부의, 하이드록실가가 200 이상인, 다가 알코올 혹은 그 부분 에스테르인 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분)
- 을 함유하는 수지 조성물의 제조 방법으로서,
- (i) 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 및 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 을 용융 혼련한 후, 얻어진 혼합물에 고리형 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 을 첨가하여 용융 혼련하거나, 또는
- (ii) 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 에, 고리형 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 및 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 을 동시에 첨가하여 용융 혼련하는 공정을 포함하는 상기 수지 조성물의 제조 방법.

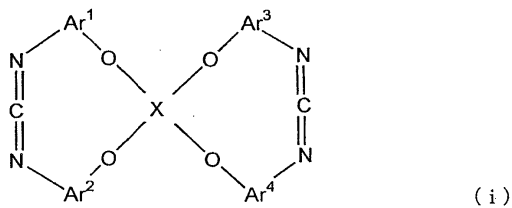
청구항 2

제 1 항에 있어서,
A 성분은 폴리부틸렌테레프탈레이트를 50 질량% 이상 포함하는 제조 방법.

청구항 3

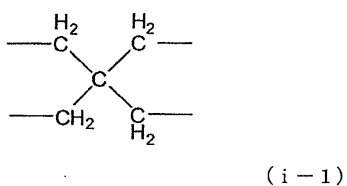
제 1 항에 있어서,
B 성분은 하기 식으로 나타내는 고리형 카르보다이미드 화합물인 제조 방법.

[화학식 1]



(식 중 X 는 하기 식 (i-1) 로 나타내는 4 개의 기이다. Ar¹ ~ Ar⁴ 는 각각 독립적으로 치환기로 치환되어 있어도 되는 오르토펜렌렌기 또는 1,2-나프탈렌-디일기이다.)

[화학식 2]



청구항 4

제 1 항에 있어서,

C 성분의 하이드록실가가 1000 이하인 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

C 성분은 다가 알코올과 탄소수 12 이상의 지방산의 부분 에스테르인 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

수지 조성물의 말단 카르복실기량이 5 당량/ton 이하인 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

수지 조성물의 온도 280 °C 에서의 용융 점도가 300 Pa·s 이하, 또한 121 °C, 100 % RH (0.2 MPa) 의 프레스셔 쿠커 테스트에 있어서, 100 시간 유지 후의 환원 점도 유지율이 50 % 이상인 제조 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

수지 조성물의 온도 260 °C 에서의 용융 점도가 300 Pa·s 이하, 또한 121 °C, 100 % RH (0.2 MPa) 의 프레스셔 쿠커 테스트에 있어서, 100 시간 유지 후의 환원 점도 유지율이 80 % 이상인 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방향족 폴리에스테르를 함유하고, 내가수 분해성과 유동성이 우수하고, 성형시에 있어서의 이소시아네이트 가스의 발생이 억제된 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등으로 대표되는 방향족 폴리에스테르 수지는 우수한 기계적 성질, 전기적 성질, 내열성, 내후성, 내수성, 내약품성, 내용제성 및 가공성을 갖기 때문에, 엔지니어링

플라스틱으로서, 자동차 부품, 전기·전자 부품 등의 다양한 용도에 널리 이용되고 있다.

- [0003] 한편, 최근의 자동차 분야에 있어서는, 환경 대책의 일환으로서의 연비 향상 목적으로, 차량 탑재 부품의 경량화가 요구되고 있으며, 수지 부품의 박육화, 경량화가 진행되고, 재료로는, 박육 부품에 대응할 수 있는 유동성이 중요시되게 되었다. 또한, 부품의 품질의 면에서는, 인장 강도 등의 기계적 강도나, 내가수 분해성 등의 습열 안정성의 추가적인 향상이 더욱 강하게 요구되고 있다.
- [0004] 최근, 방향족 폴리에스테르 수지는 시트나 필름 용도로 사용되는 경우도 많아지고 있다. 특히, 태양광 발전(태양 전지) 용도에 있어서, 이면 밀봉용 필름(백시트 필름)으로서 사용되는 경우에는, 내후성, 내가수 분해성 등, 특히, 장기간에 걸친 내가수 분해성이 요구된다.
- [0005] 방향족 폴리에스테르 수지는 불소계 수지나 폴리에틸렌계 수지에 비하여 내구성이 열등하기 때문에, 내구성 향상을 위해서 다양한 수법이 제안되어 있다.
- [0006] 예를 들어, 특허문헌 1 및 2 에서는, 방향족 폴리에스테르 수지에 폴리카르보디이미드를 첨가함으로써, 내가수 분해성이 향상되는 것이 나타나 있다.
- [0007] 그러나, 폴리카르보디이미드 화합물을 고분자 화합물의 말단 밀봉제로서 사용하면, 폴리에스테르와 가교 반응을 함으로써 현저한 점도 증가를 일으키는 것이 알려져 있다(특허문헌 3).
- [0008] 이 점도가 증가한 폴리에스테르를 성형하기 위해서는 성형 온도를 높일 필요가 있지만, 단순히 성형 온도를 상승시키면, 얻어지는 성형품에 황변이 발생하고, 설정해야 하는 온도가 지나치게 높아 성형 자체가 곤란해지는 등의 문제가 있었다.
- [0009] 또한, 카르보디이미드 화합물을 고분자 화합물의 말단 밀봉제로서 사용하면, 카르보디이미드 화합물이 폴리에스테르의 말단에 결합하는 반응에 수반하여 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 유리되고, 이소시아네이트 화합물의 독특한 냄새가 발생하여, 작업 환경을 악화시키는 것이 문제가 되고 있었다.
- [0010] 이 과제를 해결하기 위해서, 이소시아네이트 화합물을 유리하지 않는 구조의 카르보디이미드로서, 1 개의 고리 중에 카르보디이미드기를 1 개만 갖는 카르보디이미드 고리를 갖는 신규 화합물(이하, 고리형 카르보디이미드 화합물이라고 칭하는 경우가 있다)을 함유하는 수지 조성물에 대하여 제안되어 있다(특허문헌 4). 본 제안에서는, 이소시아네이트를 유리하지 않고, 내가수 분해성을 높은 수준으로 만족하는 수지 조성물이 얻어진다.
- [0011] 그러나, 열가소성 방향족 폴리에스테르로서, 상기 제안되어 있는 화합물 중, 1 개의 고리 중에 카르보디이미드기를 1 개만 갖는 카르보디이미드 고리를 적어도 2 개 갖는 고리형 카르보디이미드 화합물을 선택한 경우에는, 내가수 분해성의 개선도는 높지만, 동시에, 종래 공지된 폴리카르보디이미드 화합물을 적용한 경우와 비교하여, 용융 점도가 증가한다는, 새로운 문제가 현재화하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평8-73719호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 W02010/018662호 팜플렛
- (특허문헌 0003) 일본 특허 제3618940호
- (특허문헌 0004) 국제 공개 W02010/071213호 팜플렛

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 상기 종래 기술이 잠재적으로 가지고 있던 문제점을 해소하고, 방향족 폴리에스테르 수지를 함유하고, 내가수 분해성과 성형성을 높은 수준으로 겸비하는 수지 조성물의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자들은, 상기 종래 기술을 감안하여, 특히, 1 개의 고리 중에 카르보다이미드기를 1 개만 갖는 카르보다이미드 고리를 적어도 2 개 갖는 고리형 카르보다이미드 화합물의 적용에 대하여 검토한 결과, 방향족 폴리에스테르 수지, 고리형 카르보다이미드 화합물에 더하여, 특정한 다가 수산기 함유 화합물을 함유시킴으로써, 상기 목적을 달성할 수 있는 수지 조성물이 얻어지는 것을 알아내고, 더욱 예의 검토를 거듭하여 본 발명에 도달하였다.

[0015] 즉 본 발명의 목적은 이하의 발명에 의해 달성된다.

1. (A) 말단 카르복실기량이 30 당량/ton 이하인 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분),

(B) A 성분 100 질량부를 기준으로 하여 0.1 ~ 3 질량부의, 1 개의 고리 중에 카르보다이미드기를 1 개만 갖는 카르보다이미드 고리를 적어도 2 개 갖고, 카르보다이미드 고리가 스피로 결합 또는 결합기를 개재하여 결합하고 있는 고리형 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 및

(C) A 성분 100 질량부를 기준으로 하여 0.05 ~ 5 질량부의, 하이드록실가가 200 이상인, 다가 알코올 혹은 그 부분 에스테르인 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분)

을 함유하는 수지 조성물의 제조 방법으로서,

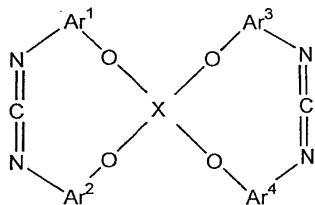
(i) 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 및 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 을 용융 혼련한 후, 얻어진 혼합물에 고리형 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 을 첨가하여 용융 혼련하거나, 또는

[0016] (ii) 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 에, 고리형 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 및 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 을 동시에 첨가하여 용융 혼련하는 공정을 포함하는 상기 수지 조성물의 제조 방법.

[0017] 2. A 성분은 폴리부틸렌테레프탈레이트를 50 질량% 이상 포함하는 상기 1 에 기재된 제조 방법.

[0018] 3. B 성분은 복수의 카르보다이미드 고리가 스피로 결합 또는 결합기를 개재하여 결합하고 있는 고리형 카르보다이미드 화합물인 상기 1 에 기재된 제조 방법.

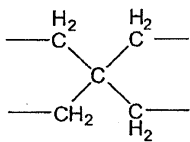
[0019] 삭제



(i)

[0020]

[0021] (식 중 X 는 하기 식 (i-1) 로 나타내는 4 개의 기이다. Ar¹ ~ Ar⁴ 는 각각 독립적으로 치환기로 치환되어 있어도 되는 오르토펜렌기 또는 1,2-나프탈렌-디일기이다)



(i - 1)

[0022]

[0023] 4. C 성분의 하이드록실가가 1000 이하인 상기 1 에 기재된 제조 방법.

[0024] 5. C 성분은 다가 알코올과 탄소수 12 이상의 지방산의 부분 에스테르인 상기 1 에 기재된 제조 방법.

[0025] 6. 수지 조성물의 말단 카르복실기량이 5 당량/ton 이하인 상기 1 에 기재된 제조 방법.

[0026] 7. 수지 조성물의 온도 280 °C 에서의 용융 점도가 300 Pa · s 이하, 또한 121 °C, 100 % RH (0.2 MPa) 의 프레스 쿨러 테스트에 있어서, 96 시간 유지 후의 환원 점도 유지율이 50 % 이상인 상기 1 에 기재된 제조 방법.

[0027] 8. 수지 조성물의 온도 260 °C 에서의 용융 점도가 300 Pa · s 이하, 또한 121 °C, 100 % RH (0.2 MPa) 의 프레스

서 쿠키 테스트에 있어서, 100 시간 유지 후의 환원 점도 유지율이 80 % 이상인 상기 2 에 기재된 제조 방법.

- [0028] 삭제
- [0029] 삭제
- [0030] 삭제
- [0031] 삭제
- [0032] 삭제
- [0033] 삭제
- [0034] 삭제

발명의 효과

[0035] 본 발명에 의해 얻어지는 수지 조성물은 내가수 분해 특성과 성형성을 높은 수준으로 겸비하고, 또한, 성형시에 있어서의 이소시아네이트 가스의 발생이 매우 적다. 수지 조성물은 장기간, 외부 환경에 노출되는 부품, 예를 들어, 태양 전지용 백시트, 태양 전지 모듈의 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한 사출 성형으로 박육 유동성이 요구되는 부품, 예를 들어 각종 하우징, 톱니바퀴, 기어 등의 기구 부품, 커넥터 등의 전기·전자 부품, 건축 부재, 토목 부재, 농업 자재, 자동차 부품 (내장, 외장 부품 등) 및 일용 부품 등의 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0037] <방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분)>
- [0038] 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분)란, 디카르복실산 화합물 및/또는 그 에스테르 형성성 유도체를 주성분으로 하는 디카르복실산 성분과, 디올 화합물 및/또는 그 에스테르 형성성 유도체를 주성분으로 하는 디올 성분의 반응에 의해 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 수지로, 디카르복실산 성분이나 디올 성분의 적어도 1 종에 방향족 화합물을 포함하는 것이다.
- [0039] 디카르복실산 성분으로는, 지방족 디카르복실산, 지환족 디카르복실산, 방향족 디카르복실산을 들 수 있다.
- [0040] 지방족 디카르복실산으로서, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜린산, 수베르산, 아젤라산, 세바크산, 운데칸 디카르복실산, 도데칸디카르복실산, 헥사데칸디카르복실산, 다이머산 등의 탄소수 4 ~ 40 의 지방족 디카르복실산, 바람직하게는 탄소수 4 ~ 14 의 지방족 디카르복실산을 들 수 있다.
- [0041] 지환족 디카르복실산으로서, 헥사하이드로프탈산, 헥사하이드로이소프탈산, 헥사하이드로테레프탈산, 하이믹산 등의 탄소수 4 ~ 40 의 지환족 디카르복실산, 바람직하게는 탄소수 8 ~ 12 의 지환족 디카르복실산을 들 수 있다.
- [0042] 방향족 디카르복실산으로서, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 메틸이소프탈산, 메틸테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 등의 나프탈렌디카르복실산, 4,4'-비페닐디카르복실산, 4,4'-디페녹시에테르디카르복실산, 4,4'-디옥시벤조산, 4,4'-디페닐메탄디카르복실산, 4,4'-디페닐케톤디카르복실산 등의 탄소수 8 ~ 16 의 방향족 디카르복실산 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 유도체로서 저급 알킬에스테르, 아릴에스테르, 산무수물 등

의 에스테르 형성 가능한 유도체를 들 수 있다.

- [0043] 이들 디카르복실산 성분은 단독 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 바람직한 디카르복실산 성분에는, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산을 들 수 있다. 특히 테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산이 바람직하다. 디카르복실산 성분 중에는, 예를 들어, 50 몰% 이상, 바람직하게는 80 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 90 몰% 이상의 방향족 디카르복실산이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라, 트리멜리트산, 피로멜리트산 등의 다가 카르복실산 또는 그 에스테르 형성 유도체 (알코올에스테르 등) 등을 병용해도 된다. 이와 같은 다관능성 화합물을 병용하면, 분기형의 열가소성 폴리에스테르 수지를 얻을 수도 있다.
- [0044] 디올 성분으로서, 지방족 디올, 폴리옥시알킬렌글리콜, 지환족 디올 등을 들 수 있다.
- [0045] 지방족 디올로서, 에틸렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 헥산디올, 옥탄디올, 데칸디올 등의 탄소수 2 ~ 12 의 지방족 디올, 바람직하게는 탄소수 2 ~ 10 의 지방족 디올을 들 수 있다.
- [0046] 폴리옥시알킬렌글리콜로서, 알킬렌기의 탄소수가 2 ~ 4 정도이고, 복수의 옥시알킬렌 단위를 갖는 글리콜을 들 수 있다. 예를 들어, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 디테트라메틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜을 들 수 있다.
- [0047] 지환족 디올로서, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 수소화비스페놀 A 를 들 수 있다.
- [0048] 또한, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 비스페놀, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(4-(2-하이드록시에톡시)페닐)프로판, 자일렌글리콜 등의 방향족 디올을 병용해도 된다.
- [0049] 이들 디올 성분은 단독 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 바람직한 디올 성분은 에틸렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올 등의 탄소수 2 ~ 10 의 알킬렌글리콜 등을 들 수 있다.
- [0050] 디올 성분 중에는, 예를 들어, 50 몰% 이상, 바람직하게는 80 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 90 몰% 이상의 탄소수 2 ~ 10 의 알킬렌글리콜이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨 등의 폴리올 또는 그 에스테르 형성성 유도체를 병용해도 된다. 이와 같은 다관능성 화합물을 병용하면, 분기형의 열가소성 폴리에스테르 수지를 얻을 수도 있다.
- [0051] 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 로는, 상기 서술한 디카르복실산 성분과 디올 성분을 2 종 이상 조합한 코폴리에스테르나, 추가로 다른 공중합 가능한 모노머 (이하, 공중합성 모노머라고 하는 경우가 있다) 로서, 옥시카르복실산 성분, 락톤 성분 등을 조합한 코폴리에스테르도 사용할 수 있다.
- [0052] 옥시카르복실산에는, 예를 들어, 옥시벤조산, 옥시나프토산, 하이드록시페닐아세트산, 글리콜산, 옥시카프론산 등의 옥시카르복실산 또는 이들의 유도체 등이 포함된다. 락톤에는, 프로피오락톤, 부티로락톤, 발레로락톤, 카프로락톤 (예를 들어, ε-카프로락톤 등) 등의 탄소수 3 ~ 12 의 락톤 등이 포함된다.
- [0053] 또한, 코폴리에스테르에 있어서, 공중합성 모노머의 비율은, 예를 들어, 0.01 몰% 이상 30 몰% 이하 정도의 범위에서 선택할 수 있고, 통상적으로, 1 몰% 이상 30 몰% 이하 정도, 바람직하게는 3 몰% 이상 25 몰% 이하 정도, 더욱 바람직하게는 5 몰% 이상 20 몰% 이하 정도이다. 또한, 호모 폴리에스테르와 코폴리에스테르를 조합하여 사용하는 경우, 호모 폴리에스테르와 코폴리에스테르의 비율은 공중합성 모노머의 비율이 전체 단량체에 대하여 0.1 몰% 이상 30 몰% 이하 (바람직하게는 1 몰% 이상 25 몰% 이하 정도, 더욱 바람직하게는 5 몰% 이상 25 몰% 이하 정도) 가 되는 범위이고, 통상적으로, 전자/후자 = 99/1 ~ 1/99 (질량비), 바람직하게는 95/5 ~ 5/95 (질량비), 더욱 바람직하게는 90/10 ~ 10/90 (질량비) 정도의 범위에서 선택할 수 있다.
- [0054] 바람직한 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 에는, 알킬렌테레프탈레이트, 알킬렌나프탈레이트 등의 알킬렌알릴레이트 단위를 주성분 (예를 들어, 50 ~ 100 몰%, 바람직하게는 75 ~ 100 몰% 정도) 으로 하는 호모 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르를 들 수 있다.
- [0055] 폴리알킬렌테레프탈레이트로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트 (PTT), 폴리부틸렌테레프탈레이트 (PBT) 등의 알킬렌 부분의 탄소수가 2 ~ 4 인 폴리알킬렌테레프탈레이트, 1,4-시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트 (PCT) 를 들 수 있다.
- [0056] 폴리알킬렌나프탈레이트로서, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌나프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트 등의

알킬렌 부분의 탄소수가 2 ~ 4 인 폴리알킬렌나프탈레이트를 들 수 있다. 이들을 1 종 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

- [0057] 특히 바람직한 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 는 에틸렌테레프탈레이트, 트리메틸렌테레프탈레이트, 테트라메틸렌테레프탈레이트, 테트라메틸렌-2,6-나프탈레이트 등의 알킬렌 부분의 탄소수가 2 ~ 4 인 알킬렌알틸레이트 단위를 80 몰% 이상 (특히 90 몰% 이상) 포함하는 호모 폴리에스테르 수지 또는 코폴리에스테르 수지를 들 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리테트라메틸렌-2,6-나프탈렌디카르복실레이트 수지 등을 들 수 있다. 이들 중, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지가 바람직하고, 특히 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지가 바람직하다.
- [0058] 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 는 폴리부틸렌테레프탈레이트를 50 질량% 이상 포함하는 것이 바람직하다.
- [0059] 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 의 말단 카르복실기량은 30 당량/ton 이하이다. 보다 바람직한 말단 카르복실기량은 25 당량/ton 이하이다.
- [0060] 본 발명에 의하면, 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 의 사용에 의해, 수지 조성물의 내가수 분해성을 높일 수 있지만, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 의 말단 카르복실기량이 지나치게 많으면, 수지 조성물의 내가수 분해성은 충분히 높아지지 않는다. 따라서, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 의 말단 카르복실기량을 30 당량/ton 이하로 할 필요가 있다.
- [0061] 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 의 고유 점도 (IV) 는 0.6 dl/g 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.7 dl/g 이상이어도 된다. 또한, 상기 고유 점도는 1.3 dl/g 이하인 것이 바람직하고, 1.2 dl/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 상이한 고유 점도를 갖는 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 를 블렌드함으로써, 예를 들어 고유 점도 1.5 dl/g 과 0.5 dl/g 의 방향족 폴리에스테르 수지를 블렌드함으로써, 0.6 ~ 1.3 dl/g 이하의 고유 점도를 실현해도 된다. 고유 점도 (IV) 는 α -클로로페놀 중 혹은 페놀/테트라클로로에탄 (질량비 60/40) 의 혼합 용매, 온도 35 °C 의 조건으로 측정할 수 있다. 이와 같은 범위의 고유 점도를 갖는 방향족 폴리에스테르 수지를 사용하면, 충분한 내가수 분해성의 부여와 용융 점도의 저감을 효율적으로 실현하기 쉽다. 고유 점도가 지나치게 작으면, 충분한 내가수 분해성의 향상 효과가 얻어지지 않을 가능성이 있고, 고유 점도가 지나치게 크면, 성형시의 용융 점도가 높아져, 경우에 따라 성형 금형 내에서 수지의 유동 불량, 충전 불량을 일으킬 가능성이 있다.
- [0062] 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 는 시판품을 사용해도 되고, 디카르복실산 성분 또는 그 반응성 유도체와, 디올 성분 또는 그 반응성 유도체와, 필요에 따라 공중합 가능한 모노머를, 관용의 방법, 예를 들어 에스테르 교환 반응법이나, 직접 에스테르화법 등에 의해 공중합 (중축합) 함으로써 제조한 것을 사용해도 된다.
- [0063] 본 발명에 의해 얻어지는 수지 조성물은 말단 카르복실기량이 5 당량/ton 이하인 것이 바람직하다. 이 범위에 있을 때에는 특히 양호한 내가수 분해성을 갖는다. 또한, 더욱 바람직한 말단 카르복실기량은 3 당량/ton 이하이다.
- [0064] 수지 조성물은, 121 °C, 100 % RH (0.2 MPa) 의 프레스 쿠키 테스트에 있어서, 100 시간 후의 환원 점도 유지율이 50 % 이상인 것이 바람직하다. 환원 점도 유지율이 50 % 이상이면, 최종적으로 얻어지는 필름, 성형품은 현저하게 기계 강도를 저하시키지 않고, 충분한 내가수 분해성을 갖는다.
- [0065] 본 발명에 의하면, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 의 전체 질량을 기준으로 하여, 폴리부틸렌테레프탈레이트가 50 질량% 이상을 차지하는 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물로서, 온도 260 °C 에서의 용융 점도가 300 Pa·s 이하, 또한 121 °C, 100 % RH (0.2 MPa) 의 프레스 쿠키 테스트에 있어서, 100 시간 후의 환원 점도 유지율이 80 % 이상인 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물이 얻어진다.
- [0066] 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물에 있어서, 폴리부틸렌테레프탈레이트는 A 성분의 전체 질량을 기준으로 하여 50 질량% 이상을 차지한다. 폴리부틸렌테레프탈레이트의 특성을 발휘하기 위해서는 바람직하게는 90 질량% 이상, 특히 바람직하게는 95 질량% 이상, 가장 바람직하게는 97.5 질량% 이상이다.
- [0067] 본 발명에 의해 얻어지는 수지 조성물은 온도 260 °C 에서의 용융 점도가 1000 Pa·s 이하인 것이 바람직하고, 300 Pa·s 이하인 것이 보다 바람직하다. 260 °C 에서의 용융 점도가 1000 Pa·s 이하, 특히 300 Pa·s 이하이면, 사출 성형도 용이하고, 용융 막 제조, 용융 성형시에 황변을 일으키는 일이 없다.

[0068] <고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분)>

[0069] 수지 조성물은, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 에 대하여, 1 개의 고리 중에 카르보디이미드기를 1 개만 갖는 카르보디이미드 고리를 적어도 2 개 갖고, 카르보디이미드 고리가 스피로 결합 또는 결합기를 개재하여 결합하고 있는 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 을 함유한다.

[0070] 본 발명에 있어서, 「카르보디이미드 고리」란, 복수의 원자가 고리 구조를 취하도록 결합한 화합물, 이른바 고리형 화합물에 있어서, 카르보디이미드기가 1 개만 존재하는 고리를 의미하고, 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 전체로는, 1 분자 중에는, 1 개의 고리 중에 카르보디이미드기 (-N=C=N-) 를 1 개만 갖는 카르보디이미드 고리를, 적어도 2 개 갖는 화합물이다. 이와 같은 구조를 갖는 화합물은, 특히, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 의 습열 내구성 향상 효과가 현저하고, 또한, 말단 밀봉 반응에 의해, 이소시아네이트 화합물이 발생하지 않는다.

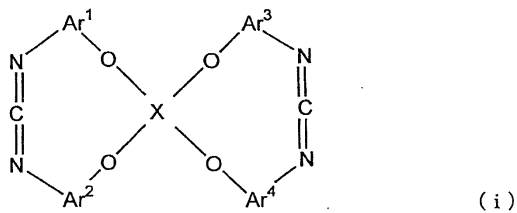
[0071] 카르보디이미드 고리를 구성하는 고리형 구조 중의 원자수는 바람직하게는 8 ~ 50, 보다 바람직하게는 10 ~ 30, 더욱 바람직하게는 10 ~ 20, 특히 바람직하게는 10 ~ 15 이다.

[0072] 여기서, 고리형 구조 중의 원자수란, 고리 구조를 직접 구성하는 원자의 수를 의미하고, 예를 들어, 8 원자 고리이면 8, 50 원자 고리이면 50 이다. 고리형 구조 중의 원자수가 8 이상이면, 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 의 안정성이 높기 때문에, 보관, 사용이 쉽다. 또한 반응성의 관점에서는 고리 원자수의 상한치에 관해서는 특별한 제한은 없지만, 50 이하의 원자수의 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 은 합성이 용이하기 때문에, 비용이 크게 상승하는 것을 억제할 수 있다.

[0073] 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 의 분자량은 바람직하게는 100 ~ 1,000 이다. 100 이상이면, 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 에 대하여 구조의 안정성이나 휘발성이 유리해진다. 또한 1,000 이하이면, 고리형 카르보디이미드의 제조상, 회색계에서의 합성이 불필요하고, 수율도 잘 저하되지 않기 때문에, 비용면에서 유리해진다. 이러한 관점에서, 보다 바람직하게는 100 ~ 750 이고, 더욱 바람직하게는 250 ~ 750 이다. 여기서, 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 의 분자량이란, 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 이 분자량 분포를 갖는 것인 경우에는, 중량 평균 분자량을 가리킨다.

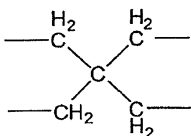
[0074] 또한, B 성분은, 복수의 카르보디이미드 고리가 스피로 결합 또는 결합기를 개재하여 결합하고 있는 고리형 카르보디이미드 화합물이다. 이와 같은 구조를 취하는 경우에는, 또한, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 의 습열 내구성 향상 효과를 높일 수 있다.

[0075] 특히, 하기 식으로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.



[0076]

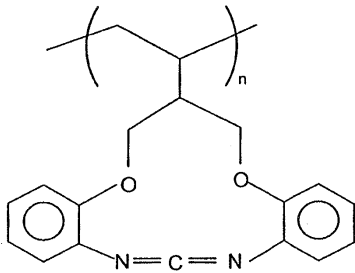
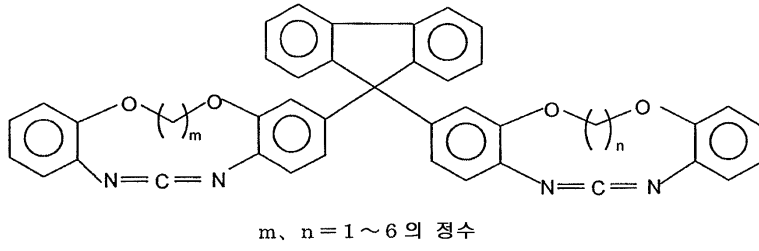
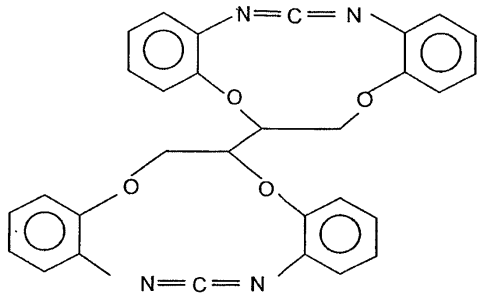
[0077] (식 중 X 는 하기 식 (i-1) 로 나타내는 4 개의 기이다. Ar¹ ~ Ar⁴ 는 각각 독립적으로 치환기로 치환되어 있어도 되는 오르토펜렌기 또는 1,2-나프탈렌-디일기이다.)



(i - 1)

[0078]

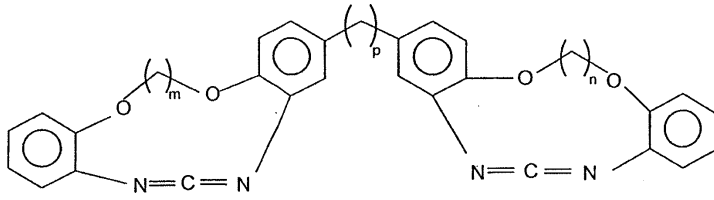
[0079] 본원에서 사용할 수 있는, 1 개의 고리 중에 카르보디이미드기를 1 개만 갖는 카르보디이미드 고리를 적어도 2 개 갖는 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 로서, 구체적으로는 하기에 나타내는 화합물을 예시할 수 있다.



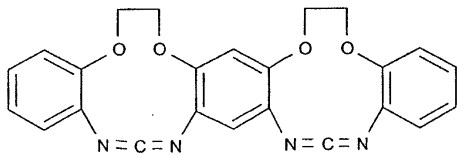
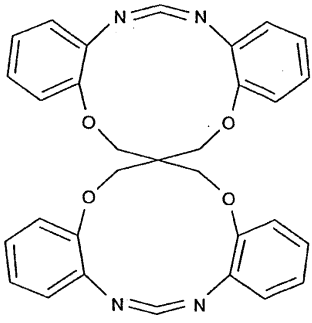
[0080]

[0081]

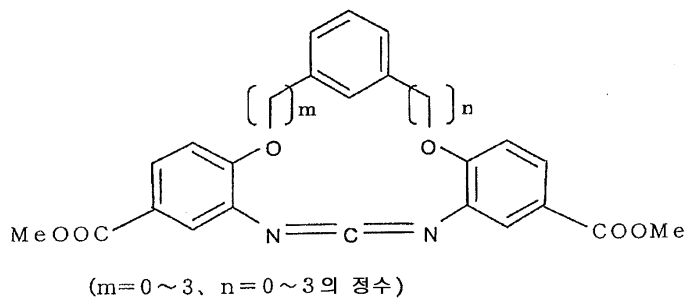
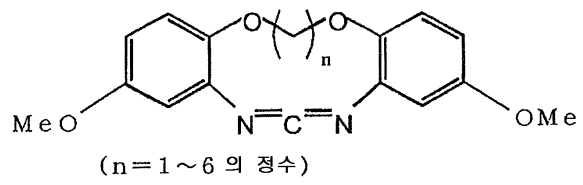
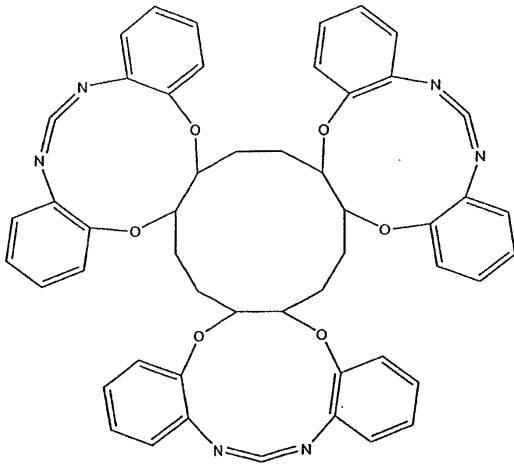
(폴리머의 주사슬에 고리형 카르보디이미드 화합물이 부가되어 있는 경우로, n 은 폴리머의 반복 단위의 수이다.)



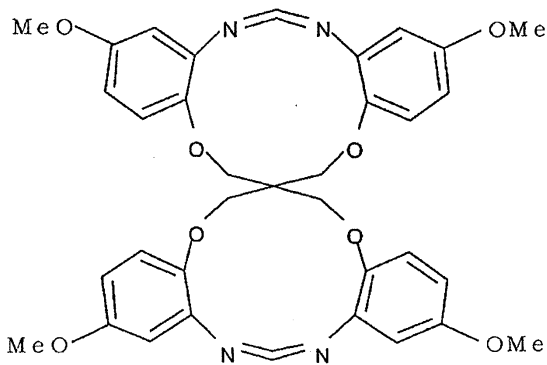
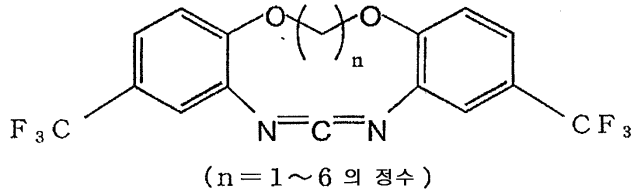
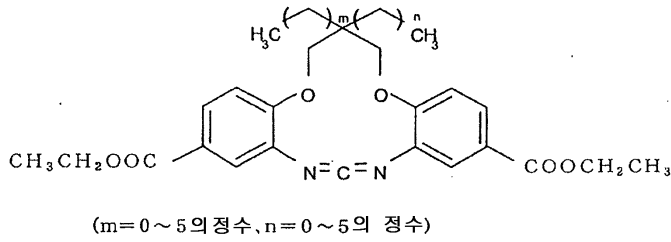
(p , m , $n = 1 \sim 6$ 의 정수)



[0082]



[0083]



[0084]

[0085]

이들 화합물은 국제 공개 W02010/071211호 팜플렛의 기재, 일본 공개특허공보 2011-256139호의 기재에 따라 제조할 수 있다.

[0086]

수지 조성물 중의 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 의 함유량은, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 100 질량부에 대하여, 0.1 ~ 3 질량부, 바람직하게는 0.3 ~ 2 질량부, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 1.5 질량부이다. B 성분의 함유량이 상기 범위이면, 기질의 특성을 변성시키지 않고, 카르보디이미드의 효과를 얻을 수 있다.

[0087]

<다가 수산기 함유 화합물 (C 성분)>

[0088]

다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 은 1 분자 중에 수산기를 2 개 이상 갖는 화합물이다. 또한, 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 은, 후술하는 바와 같이, 하이드록실가가 200 이상이다. 하이드록실가가 200 이상인 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 은 1 종 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0089]

이 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 은 수지 조성물의 유동성을 높인다. 통상적으로, 방향족 폴리에스테르 수지에 유동성을 높이는 성분을 첨가하면, 유동성을 향상시킬 수 있어도, 방향족 폴리에스테르 수지 그 자체가 갖는 기계적 강도나 인성 등의 특성의 저하를 피할 수 없다. 그러나, 하이드록실가가 200 이상인 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 을 사용함으로써, 방향족 폴리에스테르 수지의 특성을 높은 레벨로 유지하면서 수지 조성물의 용융시의 유동성을 효율적으로 향상시킬 수 있다.

[0090]

또한, 하이드록실가 200 이상의 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 은, 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 이 배합되는 수지 조성물에 있어서, B 성분에 의한 수지 조성물의 내가수 분해성 향상 효과를 촉진시키는 내가수 분해성 향상 보조제로서도 작용한다. 이 원인은 확실하지 않지만, 하이드록실가가 200 이상의 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 이, 수지 조성물의 점도 상승을 억제함으로써 용융 혼련성이 향상되고, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 와 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 의 반응이 효율적으로 실시되기 때문인 것으로 생각된다.

[0091]

따라서, 하이드록실가 200 이상의 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 이, 수지 조성물에 포함됨으로써, 방향족

폴리에스테르 수지 (A 성분)의 특성을 살림과 함께, 수지 조성물의 유동성을 높이면서, 수지 조성물의 내가수 분해성도 높일 수 있다.

- [0092] 하이드록실가 200 이상의 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분)은 종래 공지된 방법으로 제조한 것을 사용해도 되고, 시판품을 구입하여 사용해도 된다.
- [0093] 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분)의 하이드록실가는 200 이상이다. 또한, 바람직한 하이드록실가는 250 이상이다. 상기 하이드록실가가 200 이상이면, 상기 유동성 향상의 효과가 보다 높아지는 경향이 있다.
- [0094] 한편, 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분)의 하이드록실가는 바람직하게는 1000 이하, 보다 바람직하게는 800 이하, 더욱 바람직하게는 600 이하, 특히 바람직하게는 500 이하이다. 상기 하이드록실가가 1000 이하이면, 얻어지는 수지 조성물의 성형시에 몰드 디포지트 (금형 부착)가 발생하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다는 추가적인 효과를 발휘할 수 있다.
- [0095] 더하여, 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분)과 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분)의 반응이 과잉으로 진행되는 것이 억제되기 때문에, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분)의 분자량이 잘 저하되지 않고, 기계 특성이나 내가수 분해성, 내열성, 내약품성 등의 특성이 유지되기 쉽다.
- [0096] 또한, 분원에 있어서, 하이드록실가란, 일본 유화학회법 2.3.6.2-1996 (피리딘·무수 아세트산법) (일본 유화학회 제정 기준 유지 분석 시험법)에 의해 측정된 것을 말한다.
- [0097] 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분)은, 다가 알코올 혹은 그 부분 에스테르이다. C 성분은 다가 알코올과 탄소수 12 이상의 지방산의 부분 에스테르가 바람직하다.
- [0098] 다가 알코올로서 하이드록시메틸기를 동일 분자 내에 2 개 이상 갖는 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 트리메틸올메탄, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 각종 소르비톨류 등을 들 수 있다. 이들에서 선택된 적어도 1 종으로 이루어지는 것을 바람직하게 사용할 수 있고, 1 종만이어도 되고 또한 2 종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0099] 다가 알코올의 부분 에스테르의 지방산으로는, 탄소수 12 이상의 것이 유동성의 관점에서, 바람직하다. 탄소수 12 이상의 지방산으로서, 라우르산, 올레산, 팔미트산, 스테아르산, 12-하이드록시스테아르산, 베헨산, 몬탄산 등을 들 수 있다. 바람직하게는 탄소수 12 ~ 32 의 지방산이고, 특히 바람직하게는 탄소수 12 ~ 22 의 지방산이다. 구체적으로는, 라우르산, 스테아르산, 12-하이드록시스테아르산 또는 베헨산이 특히 바람직하다. 탄소수 12 이상의 지방산을 사용함으로써, 수지의 내열성을 충분히 유지할 수 있는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 탄소수가 32 이하이면, 상기 유동성 개선의 효과가 높기 때문에 바람직하다.
- [0100] 수지 조성물에 용융시의 유동성을 부여하는 관점, 얻어지는 성형체가 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분)의 물성을 거의 저하시키지 않고 유지하는 관점에서, 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분)로서, 글리세린 지방산 에스테르 또는 디글리세린에 산화알킬렌을 부가 중합하여 얻어지는 에테르가 바람직하다.
- [0101] 이하, 글리세린 지방산 에스테르, 디글리세린에 산화알킬렌을 부가 중합하여 얻어지는 에테르를 설명한다. 글리세린 지방산 에스테르는 글리세린 및/또는 그 탈수 축합물과 지방산으로 구성되는 에스테르이다.
- [0102] 글리세린 지방산 에스테르 중에서도, 탄소수 12 이상의 지방산을 이용하여 얻어지는 것이 바람직하다. 탄소수 12 이상의 지방산으로서, 라우르산, 올레산, 팔미트산, 스테아르산, 12-하이드록시스테아르산, 베헨산, 몬탄산 등을 들 수 있다. 바람직하게는 탄소수 12 ~ 32 의 지방산이고, 특히 바람직하게는 탄소수 12 ~ 22 의 지방산이다.
- [0103] 바람직한 글리세린 지방산 에스테르를 예시하면, 글리세린모노스테아레이트, 글리세린모노베헨네이트, 디글리세린모노스테아레이트, 트리글리세린모노스테아레이트, 트리글리세린스테아르산 부분 에스테르, 테트라글리세린스테아르산 부분 에스테르, 데카글리세린라우르산 부분 에스테르, 글리세린모노12-하이드록시스테아레이트 등을 들 수 있다.
- [0104] 디글리세린에 산화알킬렌을 부가 중합하여 얻어지는 에테르란, 예를 들어, 디글리세린에 산화프로필렌을 부가 중합하여 얻어지는 폴리옥시프로필렌디글리세릴에테르나, 디글리세린에 산화에틸렌을 부가 중합하여 얻어지는 폴리옥시에틸렌디글리세릴에테르를 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 이들 에테르 중에서도, 특히, 폴리옥시에틸렌디글리세릴에테르의 사용이 바람직하다.

- [0105] 수지 조성물 중의 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 의 함유량은, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 100 질량부에 대하여, 0.05 ~ 5 질량부, 바람직하게는 0.1 ~ 3 질량부, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 2 질량부이다. 다가 수산기 함유 화합물의 함유량이 0.05 질량부 이상이면, 유동성 향상의 효과가 충분히 얻어지는 경향이 있기 때문에 바람직하고, 5 질량부 이하이면, 성형시의 가스 발생에 의한 성형품의 외관 불량이나 금형 오염을 일으킬 우려가 거의 없기 때문에 바람직하다.
- [0106] <수지 조성물의 제조 방법>
- [0107] 수지 조성물은 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분), 고리형 카르보다이미드 화합물 (B 성분), 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 을 용융 혼련하여 제조할 수 있다.
- [0108] 여기서, 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 의 계 내로의 첨가 시기는 중요하여, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 에 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 을 첨가하기 전에 하이드록실가가 200 이상인 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 을 첨가하지 않으면, C 성분 첨가에 의한 증점 억제 효과를 발휘하기 전에, 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 에 의한 증점이 일어나기 때문에, B 성분 첨가 후에, C 성분을 나중에 첨가했다고 해도 본 발명의 수지 조성물은 잘 얻어지지 않는다.
- [0109] 따라서,
- [0110] (I) 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 와 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 의 공존하에서 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 을 첨가하여 용융 혼련하거나, 또는,
- [0111] (II) 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 에 대하여 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 과 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 을 동시에 첨가하여 용융 혼련하면 된다.
- [0112] 상기 (I) 에 있어서, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 와 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 을 공존시킨 경우에는, 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 을 첨가하기 전에, C 성분을 분산시켜 둔다는 관점에서, 미리 용융 혼련해 두는 것이 바람직하다.
- [0113] 혼련에 있어서는, 용융 상태에서의 혼련법이 생산성, 균일 혼련성의 관점에서 바람직하다. 혼련 장치로는, 특별히 한정은 없고, 종래 공지된 중형의 반응 용기, 혼합조, 혼련조 혹은 횡치형의 1 축식 혼련 장치 또는 다축식의 혼련 장치, 예를 들어 1 축식 혹은 다축식의 루더, 니더 등이 예시된다. 용융 혼련 시간은 특별히 지정은 없고, 혼합 장치, 혼합 온도에 따라 다르기도 하지만, 0.1 분간 내지 2 시간, 바람직하게는 0.2 분간 내지 60 분간, 보다 바람직하게는 0.2 분간 내지 30 분간이 선택된다.
- [0114] 고리형 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 에 의한, 방향족 폴리에스테르 수지의 카르복실기의 밀봉 반응은 실온 (25 ℃) ~ 300 ℃ 정도의 온도에서 가능하지만, 반응 효율의 관점에서 50 ℃ ~ 280 ℃, 보다 바람직하게는 100 ℃ ~ 280 ℃ 의 범위에서는 보다 촉진되기 때문에 바람직하다.
- [0115] 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 는 용융되어 있는 온도에서는 보다 반응이 진행되기 쉽지만, 고리형 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 의 회산, 분해 등을 억제하기 위해서, 300 ℃ 보다 낮은 온도에서 반응시키는 것이 바람직하다. 또한 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 의 용융 온도를 저하, 교반 효율을 높이기 위해서도, 용매를 적용하는 것은 효과가 있다.
- [0116] 밀봉 반응은 무촉매로 충분히 신속하게 진행되지만, 밀봉 반응을 촉진시키는 촉매를 사용할 수도 있다. 촉매로는, 종래의 선형 카르보다이미드 화합물을 이용하여 밀봉 반응을 실시할 때에 사용되는 촉매를 적용할 수 있다. 이들은 1 종 또는 2 종 이상 사용할 수 있다. 촉매의 첨가량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 열가소성 방향족 폴리에스테르와 고리형 카르보다이미드의 합계 100 질량부에 대하여, 0.001 ~ 1 질량부가 바람직하고, 또한 0.01 ~ 0.1 질량부가 보다 바람직하고, 나아가 0.02 ~ 0.1 질량부가 가장 바람직하다.
- [0117] <안정제>
- [0118] 수지 조성물에는, 안정제를 함유할 수 있다. 안정제로는 통상적인 열가소성 수지의 안정제에 사용되는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어 산화 방지제, 광 안정제 등을 들 수 있다. 이들 제를 배합함으로써 기계적 특성, 성형성, 내열성 및 내구성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.
- [0119] 산화 방지제로는 힌더드 페놀계 화합물, 힌더드 아민계 화합물, 포스파이트계 화합물 등의 인계 화합물, 티오에테르계 화합물 등을 들 수 있다.

- [0120] 힌더드 페놀계 화합물로는, n-옥타데실-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)-프로피오네이트, n-옥타데실-3-(3'-메틸-5'-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)-프로피오네이트, n-테트라데실-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)-프로피오네이트, 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트], 1,4-부탄디올-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트], 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-tert-부틸페놀), 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-tert-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트], 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 3,9-비스[2-{3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시}-1,1-디메틸에틸]2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸 등을 들 수 있다.
- [0121] 힌더드 아민계 화합물로서, N,N'-비스-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오닐헥사메틸렌디아민, N,N'-테트라메틸렌-비스[3-(3'-메틸-5'-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오닐]디아민, N,N'-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오닐]히드라진, N-살리실로일-N'-살리실리덴히드라진, 3-(N-살리실로일)아미노-1,2,4-트리아졸, N,N'-비스[2-{3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시}에틸]옥시아미드 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-tert-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트], 및 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄 등을 들 수 있다.
- [0122] 포스파이트계 화합물로는, 적어도 1 개의 P-O 결합이 방향족기에 결합하고 있는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 트리스(2,6-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 테트라키스(2,6-디-tert-부틸페닐)4,4'-비페닐렌포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트, 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-tert-부틸페닐-디-트리데실)포스파이트, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-디트리데실포스파이트-5-tert-부틸페닐)부탄, 트리스(믹스드 모노 및 디-노닐페닐)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 4,4'-이소프로필리덴비스(페닐-디알킬포스파이트) 등을 들 수 있다.
- [0123] 그 중에서도 트리스(2,6-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨-디포스파이트, 테트라키스(2,6-디-tert-부틸페닐)4,4'-비페닐렌포스파이트 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0124] 티오에테르계 화합물의 구체예로서, 디라우릴티오디프로피오네이트, 디트리데실티오디프로피오네이트, 디미리스틸티오디프로피오네이트, 디스테아릴티오디프로피오네이트, 펜타에리트리톨-테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트), 펜타에리트리톨-테트라키스(3-도데실티오프로피오네이트), 펜타에리트리톨-테트라키스(3-옥타데실티오프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-미리스틸티오프로피오네이트), 펜타에리트리톨-테트라키스(3-스테아릴티오프로피오네이트) 등을 들 수 있다.
- [0125] 광 안정제로는, 구체적으로는 예를 들어, 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 방향족 벤조에이트계 화합물, 옥살산아닐리드계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물 및 힌더드 아민계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0126] 벤조페논계 화합물로는, 벤조페논, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2,2'-디하이드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시-5-술포벤조페논, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-도데실옥시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시-5-술포벤조페논, 5-클로로-2-하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시-2'-카르복시벤조페논, 2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-메틸-아크릴옥시)이소프로폭시)벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0127] 벤조트리아졸계 화합물로는, 2-(5-메틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3,5-디-tert-부틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3,5-디-tert-아밀-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-tert-부틸-4'-메틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3,5-디-tert-아밀-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(5-tert-부틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3',5'-비스(α, α-디메틸벤질)페닐]벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3',5'-비스(α, α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(4'-옥톡시-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸 등을 들 수 있다.
- [0128] 방향족 벤조에이트계 화합물로는, p-tert-부틸페닐살리실레이트, p-옥틸페닐살리실레이트 등의 알킬페닐살리실레이트류를 들 수 있다.
- [0129] 옥살산아닐리드계 화합물로는, 2-에톡시-2'-에틸옥살릭 애시드 비스아닐리드, 2-에톡시-5-tert-부틸-2'-에틸옥살릭 애시드 비스아닐리드, 2-에톡시-3'-도데실옥살릭 애시드 비스아닐리드 등을 들 수 있다.
- [0130] 시아노아크릴레이트계 화합물로는, 에틸-2-시아노-3,3'-디페닐아크릴레이트, 2-에틸헥실-시아노-3,3'-디페닐아

크릴레이트 등을 들 수 있다.

- [0131] 힌더드 아민계 화합물로는, 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-아크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(페닐아세톡시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-옥타데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-벤질옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-페녹시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(에틸카르바모일옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(시클로헥실카르바모일옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(페닐카르바모일옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)카보네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)옥살레이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)말로네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아디페이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)테레프탈레이트, 1,2-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜옥시)-에탄, α, α'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜옥시)-p-자일렌, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-톨릴렌-2,4-디카르바메이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-헥사메틸렌-1,6-디카르바메이트, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-벤젠-1,3,4-트리카르복실레이트, 1-2-{3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시}-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산과 1,2,2,6,6-헵타메틸-4-피페리디놀과 β, β', β'-테트라메틸-3,9-[2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸]디메탄올의 축합물 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서 안정제 성분은 1 종류로 사용해도 되고 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한 안정제 성분으로서, 힌더드 페놀계 화합물 및/또는 벤조트리아졸계 화합물이 바람직하다.
- [0132] 안정제의 함유량은 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 100 질량부당, 바람직하게는 0.01 ~ 3 질량부, 보다 바람직하게는 0.03 ~ 2 질량부이다.
- [0133] <결정화 촉진제>
- [0134] 수지 조성물은 유기 혹은 무기의 결정화 촉진제를 함유할 수 있다. 결정화 촉진제를 함유함으로써, 기계적 특성, 내열성, 및 성형성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.
- [0135] 즉, 결정화 촉진제의 적용에 의해, 성형성, 결정성이 향상되고, 통상적인 사출 성형에 있어서도 충분히 결정화하여 내열성, 내습열 안정성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다. 더하여, 성형품을 제조하는 제조 시간을 대폭 단축시킬 수 있어, 그 경제적 효과는 크다.
- [0136] 본 발명에서 사용하는 결정화 촉진제는 일반적으로 결정성 수지의 결정화 핵제로서 사용되는 것을 사용할 수 있으며, 무기계의 결정화 핵제 및 유기계의 결정화 핵제 중 어느 것도 사용할 수 있다.
- [0137] 무기계의 결정화 핵제로서, 탭크, 카올린, 실리카, 합성 마이카, 클레이, 제올라이트, 그라파이트, 카본 블랙, 산화아연, 산화마그네슘, 산화티탄, 탄산칼슘, 황산칼슘, 황산바륨, 황화칼슘, 질화붕소, 몬모릴로나이트, 산화네오디뮴, 산화알루미늄, 페닐포스포네이트 금속염 등을 들 수 있다. 이들 무기계의 결정화 핵제는 조성물 중에서의 분산성 및 그 효과를 높이기 위해서, 각종 분산 보조제로 처리되어, 1 차 입자직경이 0.01 ~ 0.5 μm 정도의 고도로 분산 상태에 있는 것이 바람직하다.
- [0138] 유기계의 결정화 핵제로는, 벤조산칼슘, 벤조산나트륨, 벤조산리튬, 벤조산칼륨, 벤조산마그네슘, 벤조산바륨, 옥살산칼슘, 테레프탈산디나트륨, 테레프탈산디리튬, 테레프탈산디칼륨, 라우르산나트륨, 라우르산칼륨, 미리스트산나트륨, 미리스트산칼륨, 미리스트산칼슘, 미리스트산바륨, 옥탄산나트륨, 옥탄산칼슘, 스테아르산나트륨, 스테아르산칼륨, 스테아르산리튬, 스테아르산칼슘, 스테아르산마그네슘, 스테아르산바륨, 몬탄산나트륨, 몬탄산칼슘, 툴루일산나트륨, 살리실산나트륨, 살리실산칼륨, 살리실산아연, 알루미늄디벤조에이트, β-나프토산나트륨, β-나프토산칼륨, 시클로헥산카르복실산나트륨 등의 유기 카르복실산 금속염, p-톨루엔술폰산나트륨, 술폰이소프탈산나트륨 등의 유기 술폰산 금속염을 들 수 있다.
- [0139] 또한, 스테아르산아미드, 에틸렌비스라우르산아미드, 팔미트산아미드, 하이드록시스테아르산아미드, 에루크산아미드, 트리메신산트리스(tert-부틸아미드) 등의 유기 카르복실산아미드, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리이소프로필렌, 폴리부텐, 폴리-4-메틸펜텐, 폴리-3-메틸부텐-1, 폴리비닐시클로알칸, 폴리비닐트리알킬실란, 고유점 폴리락트산, 에틸렌-아크릴산 코폴리머의 나트륨염, 스티렌-무수 말레산 코폴리머의 나트륨염 (이른바 아이오노머), 벤질리텐소르비톨 및 그 유도체, 예를 들어 디벤질리텐소르비톨 등을 들 수 있다.
- [0140] 이들 중에서 탭크, 및 유기 카르복실산 금속염에서 선택된 적어도 1 종이 바람직하게 사용된다. 본 발명에

서 사용하는 결정화 촉진제는 1 종만이어도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

- [0141] 결정화 촉진제의 함유량은, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 100 질량부당, 바람직하게는 0.01 ~ 30 질량부, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 20 질량부이다.
- [0142] <충전제>
- [0143] 수지 조성물은 유기 혹은 무기의 충전제를 함유할 수 있다. 충전제 성분을 함유함으로써, 기계적 특성, 내열성, 및 금형 성형성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.
- [0144] 유기 충전제로서, 왕겨, 목재 칩, 비지, 고지 (古紙) 분쇄재, 의료 분쇄재 등의 칩상의 것, 면 섬유, 마 섬유, 대나무 섬유, 목재 섬유, 케나프 섬유, 주트 섬유, 바나나 섬유, 코코넛 섬유 등의 식물 섬유 혹은 이들 식물 섬유로부터 가공된 펄프나 셀룰로오스 섬유 및 비단, 양모, 양골라, 캐시미어, 낙타 등의 동물 섬유 등의 섬유상의 것, 폴리에스테르 섬유, 나일론 섬유, 아크릴 섬유 등의 합성 섬유, 종이 분말, 나무 분말, 셀룰로오스 분말, 왕겨 분말, 과일 껍질 분말, 키틴 분말, 키토산 분말, 단백질, 전분 등의 분말상의 것을 들 수 있다. 성형성의 관점에서 종이 분말, 나무 분말, 대나무 분말, 셀룰로오스 분말, 케나프 분말, 왕겨 분말, 과일 껍질 분말, 키틴 분말, 키토산 분말, 단백질 분말, 전분 등의 분말상의 것이 바람직하고, 종이 분말, 나무 분말, 대나무 분말, 셀룰로오스 분말, 케나프 분말이 바람직하다. 종이 분말, 나무 분말이 보다 바람직하다. 특히 종이 분말이 바람직하다.
- [0145] 이들 유기 충전제는 천연물로부터 직접 채취한 것을 사용해도 되지만, 고지, 폐재목 및 헌옷 등의 폐재를 리사이클한 것을 사용해도 된다.
- [0146] 또한 목재로서 소나무, 삼나무, 노송나무, 전나무 등의 침엽수재, 너도밤나무, 모밀잣밤나무, 유칼립투스 등의 활엽수재 등이 바람직하다.
- [0147] 종이 분말은 성형성의 관점에서 접착제, 특히, 종이를 가공할 때에 통상적으로 사용되는 아세트산비닐 수지계에 에멀션이나 아크릴 수지계 에멀션 등의 에멀션계 접착제, 폴리비닐알코올계 접착제, 폴리아미드계 접착제 등의 핫 멜트 접착제 등을 포함하는 것이 바람직하게 예시된다.
- [0148] 본 발명에 있어서 유기 충전제의 배합량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 성형성 및 내열성의 관점에서, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 100 질량부당, 바람직하게는 1 ~ 300 질량부, 보다 바람직하게는 5 ~ 200 질량부, 더욱 바람직하게는 10 ~ 150 질량부, 특히 바람직하게는 15 ~ 100 질량부이다. 유기 충전제의 배합량이 1 질량부 미만이면, 조성물의 성형성 향상 효과가 작고, 300 질량부를 초과하는 경우에는 충전제의 균일 분산이 곤란해지거나, 혹은 성형성, 내열성 이외에도 재료로서의 강도, 외관이 저하될 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0149] 수지 조성물은 무기 충전제를 함유해도 된다. 무기 충전제 함유에 의해, 기계 특성, 내열성, 성형성이 우수한 조성물을 얻을 수 있다. 본 발명에서 사용하는 무기 충전제로는, 통상적인 열가소성 수지의 강화에 사용되는 섬유상, 판상, 분말상의 것을 사용할 수 있다.
- [0150] 구체적으로는 예를 들어, 카본 나노 튜브, 유리 섬유, 아스베스토 섬유, 탄소 섬유, 그래파이트 섬유, 금속 섬유, 티탄산칼륨 위스커, 붕산알루미늄 위스커, 마그네슘계 위스커, 규소계 위스커, 윌라스토나이트, 이모골라이트, 세피오라이트, 아스베스토, 슬러그 섬유, 조놀라이트, 석고 섬유, 실리카 섬유, 실리카·알루미늄 섬유, 지르코니아 섬유, 질화붕소 섬유, 질화규소 섬유 및 붕소 섬유 등의 섬유상 무기 충전제, 층상 규산염, 유기 오염이온으로 교환된 층상 규산염, 유리 플레이크, 비팽윤성 운모, 그래파이트, 금속박, 세라믹 비즈, 탭크, 클레이, 마이카, 세리사이트, 제올라이트, 벤토나이트, 돌로마이트, 카올린, 분말 규산, 장식 분말, 티탄산칼륨, 시러스 별론, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산바륨, 산화칼슘, 산화알루미늄, 산화티탄, 규산알루미늄, 산화규소, 석고, 노베콜라이트, 도오소나이트 및 백토 플러렌 등의 카본 나노 입자 등의 판상이나 입자상의 무기 충전제를 들 수 있다.
- [0151] 층상 규산염의 구체예로는, 몬모릴로나이트, 바이펠라이트, 논트로나이트, 사포나이트, 헥토라이트, 소코나이트 등의 스멕타이트계 점토 광물, 버미큘라이트, 할로사이트, 카네마이트, 케나이트 등의 각종 점토 광물, Li 형 불소 테니오라이트, Na 형 불소 테니오라이트, Li 형 4 규소 불소 운모, Na 형 4 규소 불소 운모 등의 팽윤성 운모 등을 들 수 있다. 이들은 천연의 것이어도 되고 합성의 것이어도 된다. 이들 중에서 몬모릴로나이트, 헥토라이트 등의 스멕타이트계 점토 광물이나 Li 형 불소 테니오라이트, Na 형 4 규소 불소 운모 등의 팽윤성 합성 운모가 바람직하다.

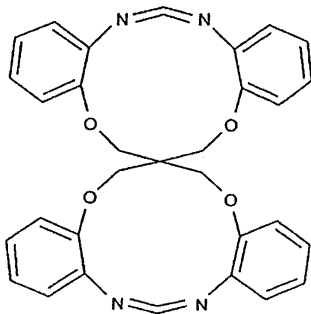
- [0152] 이들 무기 충전제 중에서는 섬유상 혹은 판상의 무기 충전제가 바람직하고, 특히 유리 섬유, 윌라스토나이트, 봉산알루미늄 위스커, 티탄산칼륨 위스커, 마이카, 및 카올린, 양이온 교환된 층상 규산염이 바람직하다. 또한 섬유상 충전제의 어스펙트비는 5 이상인 것이 바람직하고, 10 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0153] 이러한 충전제는 에틸렌/아세트산비닐 공중합체 등의 열가소성 수지나 에폭시 수지 등의 열경화성 수지로 피복 또는 수축 처리되어 있어도 되고, 또한 아미노실란이나 에폭시실란 등의 커플링제로 처리되어 있어도 된다.
- [0154] 무기 충전제의 함유량은, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 ~ 200 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 100 질량부, 더욱 바람직하게는 1 ~ 50 질량부, 특히 바람직하게는 1 ~ 30 질량부, 가장 바람직하게는 1 ~ 20 질량부이다.
- [0155] <이형제>
- [0156] 수지 조성물은 이형제를 함유할 수 있다. 본 발명에 있어서 사용하는 이형제는 통상적인 열가소성 수지에 사용되는 것을 사용할 수 있다.
- [0157] 이형제로서 구체적으로는, 지방산, 지방산 금속염, 옥시 지방산, 파라핀, 저분자량의 폴리올레핀, 지방산 아미드, 알킬렌비스 지방산 아미드, 지방족 케톤, 변성 실리콘 등을 들 수 있다. 이들을 배합함으로써 기계 특성, 성형성, 내열성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.
- [0158] 이형제는 1 종류로 이용해도 되고 2 종 이상을 조합해도 된다. 이형제의 함유량은, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 ~ 3 질량부, 보다 바람직하게는 0.03 ~ 2 질량부이다.
- [0159] <대전 방지제>
- [0160] 수지 조성물은 대전 방지제를 함유할 수 있다. 대전 방지제로서, (β -라우라미도프로피오닐)트리메틸암모늄 술페이트, 도데실벤젠술포산나트륨 등의 제 4 급 암모늄염계, 술포산염계 화합물, 알킬포스페이트계 화합물 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서 대전 방지제는 1 종류로 이용해도 되고 2 종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0161] 대전 방지제의 함유량은, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.05 ~ 5 질량부, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 5 질량부이다.
- [0162] <가소제>
- [0163] 수지 조성물은 가소제를 함유할 수 있다. 가소제로는 일반적으로 공지된 것을 사용할 수 있다. 가소제는 1 종만이어도 되고 또한 2 종 이상을 병용할 수도 있다. 가소제의 함유량은, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 100 질량부당, 바람직하게는 0.01 ~ 30 질량부, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 20 질량부, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 10 질량부이다. 본 발명에 있어서 결정화 촉진제와 가소제를 각각 단독으로 사용해도 되고, 양자를 병용하여 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0164] <내충격 개량제>
- [0165] 수지 조성물은 내충격 개량제를 함유할 수 있다. 내충격 개량제란 열가소성 수지의 내충격성 개량에 사용할 수 있는 것으로, 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 이하의 내충격 개량제 중에서 선택되는 적어도 1 종을 사용할 수 있다.
- [0166] 내충격 개량제의 구체예로는, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔 공중합체, 에틸렌-부텐-1 공중합체, 각종 아크릴 고무, 에틸렌-아크릴산 공중합체 및 그 알칼리 금속염 (이른바 아이오노머), 에틸렌-글리시딜(메트)아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산에스테르 공중합체 (예를 들어 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산부틸 공중합체), 변성 에틸렌-프로필렌 공중합체, 디엔 고무 (예를 들어 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리클로로프렌), 디엔과 비닐 공중합체 (예를 들어 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌 랜덤 공중합체, 스티렌-이소프렌 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체, 폴리부타디엔에 스티렌을 그래프트 공중합시킨 것, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체), 폴리이소부틸렌, 이소부틸렌과 부타디엔 또는 이소프렌의 공중합체, 천연 고무, 티오펀 고무, 다황화 고무, 폴리우레탄 고무, 폴리테트라메틸렌 고무, 에피클로로하이드린 고무 등을 들 수 있다.

- [0167] 또한 각종 가교도를 갖는 것이나 각종 마이크로 구조, 예를 들어 시스 구조, 트랜스 구조 등을 갖는 것이나 코어층과 그것을 덮는 1 이상의 쉘층으로 구성되고, 또한 인접하는 층이 이중 중합체로 구성되는 이른바 코어 쉘형이라고 불리는 다층 구조 중합체 등도 사용할 수 있다.
- [0168] 또한 상기 구체예에서 예시한 각종 (공) 중합체는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 및 블록 공중합체 등 중 어느 것이어도, 내충격 개량제로서 사용할 수 있다.
- [0169] 내충격 개량제의 함유량은, 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 1 ~ 30 질량부, 보다 바람직하게는 5 ~ 20 질량부, 더욱 바람직하게는 10 ~ 20 질량부이다.
- [0170] <그 외>
- [0171] 수지 조성물은, 본 발명의 취지에 반하지 않는 범위에 있어서, 페놀 수지, 멜라민 수지, 실리콘 수지, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지를 함유시켜도 된다. 또한 수지 조성물에는, 본 발명의 취지에 반하지 않는 범위에 있어서, 브롬계, 인계, 실리콘계, 안티몬 화합물 등의 난연제를 함유시켜도 된다. 또한 유기, 무기계의 염료, 안료를 포함하는 착색제, 예를 들어, 이산화티탄 등의 산화물, 알루미늄 화이트 등의 수산화물, 황화아연 등의 황화물, 감청 등의 페로시아나화물, 징크 크로메이트 등의 크롬산염, 황산바륨 등의 황산염, 탄산칼슘 등의 탄산염, 군청 등의 규산염, 망간 바이올렛 등의 인산염, 카본 블랙 등의 탄소, 브론즈 분말이나 알루미늄 분말 등의 금속 착색제 등을 함유시켜도 된다. 또한, 나프톨 그린 B 등의 니트로소계, 나프톨 옐로우 S 등의 니트로계, 나프톨 레드, 크로모프탈 옐로우 등의 아조계, 프탈로시아닌 블루나 퍼스트 스카이블루 등의 프탈로시아닌계, 인덴트론 블루 등의 축합 다고리계 착색제 등, 그라파이트, 불소 수지 등의 접동성 개량제 등의 첨가제를 함유시켜도 된다. 이들 첨가제는 단독으로 혹은 2 중 이상을 병용할 수도 있다.
- [0172] <성형품>
- [0173] 수지 조성물로 이루어지는 성형품은 사출 성형, 압출 성형, 진공, 압공 성형 및 블로우 성형 등에 의해 성형할 수 있다. 성형품으로서 펠릿, 섬유, 천, 섬유 구조체, 필름, 시트, 시트 부직포 등을 들 수 있다.
- [0174] 수지 조성물로 이루어지는 펠릿은 그 용융 성형법은 전혀 한정되지 않고, 공지된 펠릿 제조법에 의해 제조된 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 즉, 스트랜드, 혹은 판상으로 압출된 수지 조성물을, 수지가 완전하게 고화한 후, 혹은 완전하게는 고화되지 않고, 아직 용융 상태에 있을 때, 공기 중, 혹은 수중에서 커팅하는 등의 수법이 종래 공지인데, 본 발명에 있어서는 모두 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0175] 사출 성형은 사출 성형시, 성형품의 결정화, 성형 사이클을 높이는 관점에서, 실린더 온도 230 ~ 290 ℃, 금형 온도는 바람직하게는 30 ~ 120 ℃, 보다 바람직하게는 40 ~ 110 ℃ 이다.
- [0176] 또한 이들 성형품은 각종 하우징, 톱니바퀴, 기어 등의 기구 부품, 커넥터 등의 전기·전자 부품, 건축 부재, 토목 부재, 농업 자재, 자동차 부품 (내장, 외장 부품 등) 및 일용 부품 등을 들 수 있다.
- [0177] 또한, 필름, 시트는 종래 공지된 방법에 의해 성형된 것이다. 예를 들어 필름, 시트에 있어서는, 압출 성형, 캐스트 성형 등의 성형 수법을 사용할 수 있다. 즉, T 다이, 원형 다이 등이 장착된 압출기 등을 이용하여, 미연신 필름을 압출하고, 또한 연신, 열처리하여 성형할 수 있다. 이 때, 미연신의 필름은 시트로서 그대로 실용에 제공할 수도 있다. 필름화에 있어서, 사전에 수지 조성물 및 전술한 각종 성분을 용융 혼련한 재료를 사용할 수도 있고, 압출 성형시에 용융 혼련을 거쳐 성형할 수도 있다. 미연신 필름을 압출할 때에, 용융 수지에 술폰산 4 급 포스포늄염 등의 정전 밀착제를 배합하여 표면 결합이 적은 미연신 필름을 얻을 수 있다.
- [0178] 또한, 수지 조성물 및 첨가제 성분을 공통 용매, 예를 들어 클로로포름, 2 염화메틸렌 등의 용매를 이용하여, 용해, 캐스트, 건조 고화함으로써 미연신 필름을 캐스트 성형할 수도 있다.
- [0179] 미연신 필름을 기계적 흐름 방향으로 종 1 축 연신, 기계적 흐름 방향에 직교하는 방향으로 횡 1 축 연신할 수 있고, 또한 롤 연신과 텐터 연신의 축차 2 축 연신법, 텐터 연신에 의한 동시 2 축 연신법, 튜블러 연신에 의한 2 축 연신법 등에 의해 연신함으로써 2 축 연신 필름을 제조할 수 있다. 또한 그 필름은, 열수축성 등의 억제제를 위하여 연신 후, 통상적으로 열고정 처리를 실시한다. 이렇게 하여 얻어진 연신 필름에는, 원하는 바에 따라 종래 공지된 방법으로, 표면 활성화 처리, 예를 들어 플라즈마 처리, 아민 처리, 코로나 처리를 실시하는 것도 가능하다.
- [0180] 필름, 시트는 단일의 형태인 것 이외에, 타종류의 필름, 시트와 혼용할 수도 있다. 혼용의 양태로는, 타종

재료로 이루어지는 필름, 시트와의 각종 조합, 예를 들어, 적층, 라미네이트 등 외에, 타중 형태 예를 들어 사출 성형품, 섬유 구조체 등과의 조합을 예시할 수 있다.

- [0181] 실시예
- [0182] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.
- [0183] 실시예 1 ~ 3, 비교예 1 ~ 5
- [0184] 1. 본 실시예에 있어서의 각 측정치는 이하의 방법에 따라 구하였다.
- [0185] (1) 고리형 카르보디이미드 구조의 NMR 에 의한 동정
- [0186] 합성한 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 은 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의해 확인하였다. NMR 은 니혼 전자 (주) 제조 JNR-EX270 을 사용하였다. 용매는 중클로로포름을 사용하였다.
- [0187] (2) 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 의 카르보디이미드 골격의 IR 에 의한 동정
- [0188] 합성한 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 의 카르보디이미드 골격의 유무는 FT-IR 에 의해 카르보디이미드에 특징적인 $2,100 \sim 2,200 \text{ cm}^{-1}$ 의 확인을 실시하였다. FT-IR 은 서모 니콜레 (주) 제조 Magna-750 을 사용하였다.
- [0189] (3) 용융 점도
- [0190] 수지 조성물의 용융 점도는 레오미터에 의해 확인하였다. 레오미터는 TA 인스트루먼트사 제조 레오미터 ARES 를 사용하였다. 측정 조건은 온도를 $260 \text{ }^\circ\text{C}$, 전단 속도를 1 s^{-1} , 측정 분위기를 질소, 측정 시간을 6 초로 하여 측정을 실시하고, 그 때의 용융 점도를 확인하였다.
- [0191] 용융 점도 특성 (MV) 은 수지 조성물의 펠릿상 샘플을 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3 시간 건조 후, ISO11443 : 2005 에 준거하여, 캐필러그래프 1B (도요 정기 제작소사 제조) 를 이용하여, 노체 온도 $260 \text{ }^\circ\text{C}$, 캐필러리 $\phi 1 \text{ mm} \times 20 \text{ mL}$, 전단 속도 1000 sec^{-1} 로 측정하였다.
- [0192] (4) 카르복실기 농도
- [0193] 수지 조성물을 정제 o-크레졸에 질소 기류하 용해, 브로모크레졸 블루를 지시약으로 하고, 0.05 N 수산화칼륨의 에탄올 용액으로 적정하였다.
- [0194] (5) 환원 점도 유지율 (가수 분해에 대한 안정성) :
- [0195] 수지 조성물을 프레스 쿠키 시험기로, $121 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 % RH (0.2 MPa) 로 100 시간 처리했을 때의 환원 점도 유지율을 평가하였다.
- [0196] 환원 점도 (η_{sp}/c) 의 측정은 시료 40 mg 을 [테트라클로로에탄/페놀 = (1/1) 혼합 용매] 10 ml 에 용해, $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 우베로데 점도관을 사용하여 측정하고, 환원 점도 유지율은 분자를 시료 처리 후의 환원 점도, 분모를 시료 처리 전의 환원 점도로 하여 백분율로 구하였다.
- [0197] (6) 이소시아네이트 냄새의 발생 유무
- [0198] 수지 조성물에 있어서, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5 분간 용융 혼련했을 때, 관능 평가에 의해, 측정자가 이소시아네이트 냄새를 느끼는지 여부로 판정하였다. 이소시아네이트 냄새가 느껴지지 않을 때를 「무」, 이소시아네이트 냄새가 느껴질 때를 「유」 라고 하였다.
- [0199] 2. A ~ C 성분
- [0200] (1) 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분)
- [0201] 윈텍 폴리머 (주) 제조의 폴리부틸렌테레프탈레이트를 사용하였다 (이하, (A1) 로 표기하는 경우가 있다).
- [0202] 방향족 폴리에스테르 수지 (A1) 의 환원 점도는 0.84 dl/g (고유 점도는 0.69 dl/g) 이었다. 또한, 카르복실기 농도, 용융 점도, 환원 점도 유지율을 표 1 에 나타낸다.
- [0203] (2) 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분)

- [0204] 고리형 카르보다이미드 화합물 (B 성분) 은 이하의 방법으로 제조하였다.
- [0205] *o*-니트로페놀 (0.11 mol) 과 펜타에리트리톨테트라브로마이드 (0.025 mol), 탄산칼륨 (0.33 mol), *N,N*-디메틸포름아미드 200 ml 를 교반 장치 및 가열 장치를 설치한 반응 장치에 N₂ 분위기하 주입하고, 130 °C 에서 12 시간 반응 후, DMF 를 감압에 의해 제거하고, 얻어진 고형물을 디클로로메탄 200 ml 에 용해시키고, 물 100 ml 로 3 회 분액을 실시하였다. 유기층을 황산나트륨 5 g 으로 탈수하고, 디클로로메탄을 감압에 의해 제거하여, 중간 생성물 (니트로체) 을 얻었다.
- [0206] 다음으로 중간 생성물 (니트로체) (0.1 mol) 과 5 % 팔라듐카본 (Pd/C) (2 g), 에탄올/디클로로메탄 (70/30) 400 ml 를, 교반 장치를 설치한 반응 장치에 주입하고, 수소 치환을 5 회 실시하여, 25 °C 에서 수소를 상시 공급한 상태로 반응시키고, 수소의 감소가 없어지면 반응을 종료하였다. Pd/C 를 회수하고, 혼합 용매를 제거하여 중간 생성물 (아민체) 을 얻었다.
- [0207] 다음으로 교반 장치 및 가열 장치, 적하 깔때기를 설치한 반응 장치에, N₂ 분위기하, 트리페닐포스핀디브로마이드 (0.11 mol) 와 1,2-디클로로에탄 150 ml 를 주입하고 교반하였다. 거기에 중간 생성물 (아민체) (0.025 mol) 과 트리에틸아민 (0.25 mol) 을 1,2-디클로로에탄 50 ml 에 용해시킨 용액을 25 °C 에서 서서히 적하하였다. 적하 종료 후, 70 °C 에서 5 시간 반응시켰다. 그 후, 반응 용액을 여과하고, 여과액을 물 100 ml 로 5 회 분액을 실시하였다. 유기층을 황산나트륨 5 g 으로 탈수하고, 1,2-디클로로에탄을 감압에 의해 제거하여, 중간 생성물 (트리페닐포스핀체) 을 얻었다.
- [0208] 다음으로, 교반 장치 및 적하 깔때기를 설치한 반응 장치에, N₂ 분위기하, 디-*tert*-부틸디카보네이트 (0.11 mol) 와 *N,N*-디메틸-4-아미노피리딘 (0.055 mol), 디클로로메탄 150 ml 를 주입하고 교반하였다. 거기에, 25 °C 에서 중간 생성물 (트리페닐포스핀체) (0.025 mol) 을 용해시킨 디클로로메탄 100 ml 를 천천히 적하시켰다. 적하 후, 12 시간 반응시킨다. 그 후, 디클로로메탄을 제거하여 얻어진 고형물을, 정제함으로써, C 성분으로서의, 하기의 1 개의 고리 중에 카르보다이미드기를 1 개만 갖는 카르보다이미드 고리를 2 개 갖는 고리형 카르보다이미드 화합물 (B1 : 분자량 = 516) 을 얻었다. 또한, 이 고리형 카르보다이미드 화합물 (B1) 의 구조는 NMR, IR 에 의해 확인하였다.



- [0209]
- [0210] (3) 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분)
- [0211] C 성분으로서 이하를 사용하였다.
- [0212] 다가 수산기 함유 화합물 (C1) : 도쿄 화성공업 (주) 제조의 펜타에리트리톨, 하이드록실가 = 1648
- [0213] 다가 수산기 함유 화합물 (C2) : 도쿄 화성공업 (주) 제조의 트리메틸올에탄, 하이드록실가 = 1401
- [0214] 실시예 1
- [0215] 방향족 폴리에스테르 수지 (A1) 100 질량부를, 110 °C, 5 시간 진공 건조시킨 후, 고리형 카르보다이미드 화합물 (B1) 1 질량부와 하이드록실가가 200 이상인 다가 수산기 함유 화합물 (C1) 1 질량부를 첨가하고, 라보플라스트밀 ((주) 도요 정기 제작소 제조) 을 사용하여, 수지 온도 250 °C 에서 5 분간 용융 혼련하여, 수지 조성물 (M1) 을 얻었다. 수지 조성물 제조시에 이소시아네이트 냄새는 느껴지지 않았다. 이 조성물의 카르복실기 농도, 용융 점도, 환원 점도 유지율 등의 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0216] 실시예 2
- [0217] 실시예 1 에 있어서, 다가 수산기 함유 화합물 (C1) 의 양을 1 질량부에서 1.5 질량부로 변경한 것 이외에는 동

일하게 하여, 수지 조성물 (M2) 를 얻었다. 수지 조성물 제조시에 이소시아네이트 냄새는 느껴지지 않았다. 이 조성물의 카르복실기 농도, 용융 점도, 환원 점도 유지율 등의 결과를 표 1 에 나타낸다.

- [0218] 비교예 1
- [0219] 실시예 1 에 있어서, 다가 수산기 함유 화합물 (C1) 을 첨가하지 않은 것 이외에는 동일하게 하여, 수지 조성물 (M3) 을 얻었다. 수지 조성물 제조시에 이소시아네이트 냄새는 느껴지지 않았다. 이 조성물의 카르복실기 농도, 용융 점도, 환원 점도 유지율 등의 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0220] 실시예 3
- [0221] 실시예 1 에 있어서, 다가 수산기 함유 화합물로서 (C1) 대신에, (C2) 를 사용한 것 이외에는 동일하게 하여, 수지 조성물 (M4) 를 얻었다. 수지 조성물 제조시에 이소시아네이트 냄새는 느껴지지 않았다. 이 조성물의 카르복실기 농도, 용융 점도, 환원 점도 유지율 등의 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0222] 비교예 2
- [0223] 비교예 1 에 있어서, B 성분으로서의 고리형 카르보디이미드 화합물 (B1) 을 선형 구조의 폴리카르보디이미드 Sb-P (라인케미 재팬 (주) 제조 「스타박졸 (등록상표)」 P) 로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여, 수지 조성물 (M5) 를 얻었다. 수지 조성물 제조시 이소시아네이트 냄새가 느껴졌다. 이 조성물의 카르복실기 농도, 용융 점도, 환원 점도 유지율 등의 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0224] 비교예 3
- [0225] 비교예 1 에 있어서, B 성분으로서의 고리형 카르보디이미드 화합물 (B1) 을 선형 구조의 폴리카르보디이미드 LA-1 (닛신보 케미컬 (주) 제조 「카르보디라이트 (등록상표)」 LA-1) 로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여, 수지 조성물 (M6) 을 얻었다. 조성물 제조시 이소시아네이트 냄새가 느껴졌다. 이 조성물의 카르복실기 농도, 용융 점도, 환원 점도 유지율 등의 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0226] 비교예 4
- [0227] 비교예 1 에 있어서, B 성분으로서의 고리형 카르보디이미드 화합물 (B1) 을 선형 구조의 모노카르보디이미드 Sb-I (라인케미 재팬 (주) 제조 「스타박졸 (등록상표)」 I) 로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여, 수지 조성물 (M7) 을 얻었다. 조성물 제조시 이소시아네이트 냄새가 느껴졌다. 이 조성물의 카르복실기 농도, 용융 점도, 환원 점도 유지율 등의 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0228] 비교예 5
- [0229] 실시예 1 에 있어서, 하이드록실가가 200 이상인 다가 수산기 함유 화합물로서의 다가 알코올 (C1) 대신에 1 급 알코올인, 와코 준야쿠공업 (주) 제조의 스테아릴알코올을 사용한 것 이외에는 동일하게 하여, 수지 조성물 (M8) 을 얻었다. 조성물 제조시 이소시아네이트 냄새는 느껴지지 않았다. 이 조성물의 카르복실기 농도, 용융 점도, 환원 점도 유지율 등의 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

표 1

	참고	실시에			비교예					
		1	2	3	1	2	3	4	5	
조성	약호	A1								
	수지 조성물	100	100	100	100	100	100	100	100	
	엘 가소성 방향족폴리에스테르 수지 (A 성분)									
	카르보디이미드화합물 (B 성분)									
특성	다가 수산기 화합물 (C 성분)									
	카르복실기 농도	26.3	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0	0.9	
	용융 점도	80.5	95.7	56.7	113.4	112.4	152.9	75.1	>1000	
	용융 점도 특성 (MV) 셰어레이트 1000 s ⁻¹ 260℃	109	122	87	138	137	173	104	>1000	
환원 점도 유지율	37.8	92.8	91.1	88.8	99.3	52.4	50.6	85.1		
이소시아네이트염세										

[0230]

[0231]

[0232]

[0233]

[0234]

[0235]

[0236]

[0237]

실시에 4 ~ 13, 비교예 6 ~ 15

이하, 본원의 수지 조성물을 성형물로 했을 때의 성능을 확인하였다.

1. 실시에에 있어서의 각 값은 이하의 방법에 의해 구하였다.

(1) 용융 점도 특성 (MV)

수지 조성물의 펠릿상 샘플을 140 ℃ 에서 3 시간 건조 후, ISO11443 : 2005 에 준거하여, 캐필리그래프 1B (도요정기 제작소사 제조) 를 이용하여, 노체 온도 260 ℃, 캐필러리 φ 1 mm × 20 mmL, 전단 속도 1000 sec⁻¹ 로 측정하였다.

(2) 인장 강도 (TS)

수지 조성물의 펠릿상 샘플을 140 ℃ 에서 3 시간 건조 후, 수지 온도 260 ℃, 금형 온도 80 ℃, 사출 시간 15

초, 냉각 시간 15 초로, IS03167 : 2002 인장 시험편을 사출 성형하고, IS0527-1 : 1993, IS0527-2 : 1993 에 준거하여 인장 강도를 측정하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

- [0238] (3) 프레스 쿠키 테스트 (PCT)
- [0239] 인장 강도 시험에 사용한 시험편을, 프레스 쿠키 시험기로 121 °C, 100 % RH 의 조건으로 48 시간 처리하고, 처리 후의 인장 강도를 측정하여, 처리 전후에서의 강도 유지율을 구하였다. 시험 결과를 표 2 에 나타낸다. 또한, 표 2 중에서, 「불가」 는, PCT 후의 시험편의 열화가 심각하여, 인장 강도 측정시에 측정 장치에 고정시키기 위하여 단단히 조이는 시점에서 시험편이 파괴되어, 측정 불가였던 것을 나타낸다.
- [0240] (4) 고유 점도 :
- [0241] 페놀/테트라클로로에탄 (질량비 60/40) 의 혼합 용매를 이용하여, 통상적인 방법에 따라, 35 °C 에서 우베로데 점도관을 사용하여 구하였다.
- [0242] (5) 이소시아네이트 가스 발생량
- [0243] 수지 조성물의 펠릿상 샘플 30 mg 을 일정 공기 기류하 (100 ml/분) 의 가열로에 있어서 280 °C 에서 10 분간 가열하고, 발생한 이소시아네이트 가스를 포집하여 가스 크로마토그래피로 이소시아네이트 가스 발생량을 측정 하였다.
- [0244] 결과를 표 2 에 나타낸다. 또한, 표 2 에 나타내는 이소시아네이트 가스 발생량은 펠릿상 샘플 1 g 당의 값 이다.
- [0245] (6) 몰드 디포지트 (MD) 발생의 유무
- [0246] 수지 조성물의 펠릿상 샘플을 140 °C 에서 3 시간 건조 후, 수지 온도 260 °C, 금형 온도 80 °C, 사출 시간 15 초, 냉각 시간 15 초로, IS03167 : 2002 인장 시험편을 100 회 연속 성형하고, 금형에 대한 MD 발생의 유무를 육안으로 관찰하였다. 그 때, 하기의 평가 기준을 사용하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0247] ○ : 100 회 이상의 연속 성형에서도, MD 가 관찰되지 않은 경우.
- [0248] △ : 11 회 이상 99 회 이하의 연속 성형에서, MD 가 관찰된 경우.
- [0249] × : 10 회 이하의 연속 성형에서, MD 가 관찰된 경우.
- [0250] 2. A ~ C 성분
- [0251] (1) 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분)
- [0252] 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 는 실시예 1 과 동일한 것을 사용하였다.
- [0253] (2) 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분)
- [0254] 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 로서 상기 서술한 B1 외에, B2 로서 방향족 카르보디이미드 화합물 라인케미 재팬 주식회사 제조, 「스타박졸 (등록상표)」 P400 을 사용하였다.
- [0255] (3) 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분)
- [0256] 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 로서 이하의 화합물을 사용하였다.
- [0257] C3 : 글리세린모노12-하이드록시스테아르산에스테르 (하이드록실가 420, 리켄 비타민 주식회사 제조, 「리케말 (등록상표)」 HC-100)
- [0258] C4 : 트리글리세린스테아르산 부분 에스테르 (하이드록실가 280, 리켄 비타민 주식회사 제조, 「리케말 (등록상 표)」 AF-70)
- [0259] C6 : 데카글리세린모노라우레이트 (하이드록실가 600, 리켄 비타민 주식회사 제조, 「포엠 (등록상표)」 L-021)
- [0260] C7 : 프로필렌글리콜모노베헤네이트 (하이드록실가 145, 리켄 비타민 주식회사 제조, 「리케말 (등록상표)」 PB-100)
- [0261] (4) 그 외
- [0262] 산화 방지제로서 이하의 화합물을 사용하였다.

[0263] E1 : 페놀계 산화 방지제, BASF 재팬 (주) 제조 「이르가녹스 (등록상표)」 1010.

[0264] <수지 조성물의 조제>

[0265] 방향족 폴리에스테르 수지 (A1), 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분), 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 및 산화 방지제 (E1) 을, 표 2 에 나타내는 배합 조성으로 칭량 후 드라이 블렌드하고, 2 축 압출기 (주식회사 니혼 제강소 제조 TEX-30) 로, 실린더 온도를 260 ℃, 스크루 회전수를 130 rpm, 압출량을 12 kg/h 로 하여, 용융 혼련을 실시하고, 토출된 스트랜드상의 용융 수지를 냉각시키고, 펠리타이저에 의해 커팅함으로써, 수지 조성물의 펠릿상 샘플을 얻어 각종 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

표 2
실시에

	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
A1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
B2										
C3	0.5	1.0	1.5							
C4				0.5	1.0	1.5				
C1							0.5	1.0	1.5	1.0
C6										
C7										
E1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
MV (Pa·s)	220	170	110	410	320	170	120	80	10	140
TS (MPa)	61	60	58	62	61	60	61	63	35	61
POT 후의 TS 유지율 (%)	95	95	98	98	97	96	94	90	85	96
이소시아네이트 가스 발생량 (μg/g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MD (독안)	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○

[0266]

표 2(계속)

	비교예														
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15					
A1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B1	1.0	1.0	1.0												
B2				1.0								1.0	1.0	1.0	1.0
C3					1.0							1.0			
C4						1.0							1.0		
C1											1.0				1.0
C6															
C7			1.0												
E1	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
MV (Pa·s)	60	650	620	110	30	40	10	60	80	50					
TS (MPa)	62	63	59	62	60	61	28	59	60	61					
PCT 후의 TS 유지율 (%)	37	106	101	104	44	47	불가	98	97	92					
이소시아네이트 가스 발생량 (μg/g)	0	0	0	478	0	0	0	456	462	449					
MD (육안)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

- [0267]
- [0268] 실시예 14 ~ 15, 비교예 16
- [0269] (1) 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분)
- [0270] 방향족 폴리에스테르 수지 (A 성분) 로서, 테이진 (주) 제조의 폴리에틸렌테레프탈레이트 (FK-OM) 를 사용하였다 (이하, (A2) 로서 표기하는 경우가 있다).
- [0271] 방향족 폴리에스테르 수지 (A2) 의 고유 점도는 0.63 dl/g (환원 점도는 0.85 dl/g 이었다) 또한, 카르복실기 농도는 15 eq/ton, 용융 점도, 환원 점도 유지율은 표 3 에 나타난다. 또한, A 성분으로서 A2 를 사용했을 때에는, 용융 점도 측정은 280 ℃ 에서 실시하였다.
- [0272] (2) 고리형 카르보디이미드 화합물 (B 성분)
- [0273] 카르보디이미드 화합물 (B 성분) 로서 상기 서술한 B1 을 사용하였다.
- [0274] (3) 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분)
- [0275] 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 로서 이하의 화합물을 사용하였다.
- [0276] C1 : 펜타에리트리톨 (하이드록실기 1645, 칸토 화학 주식회사 제조)
- [0277] C3 : 글리세린노노12-하이드록시스테아르산에스테르 (하이드록실기 420, 리켄 비타민 주식회사 제조, 「리케말 (등록상표)」 HC-100)
- [0278] <수지 조성물의 조제>
- [0279] 방향족 폴리에스테르 수지 (A2), 고리형 카르보디이미드 화합물 (B1), 다가 수산기 함유 화합물 (C 성분) 을 표 3 에 나타내는 배합 조성으로, 칭량하고, 라보플라스트밀 ((주) 도요 정기 제작소 제조) 을 사용하여, 수지 온도 280 ℃ 에서 5 분간 용융 혼련하여, 수지 조성물 (실시예 14, 15, 비교예 16) 을 얻었다. 수지 조성물 제조시에 이소시아네이트 냄새는 느껴지지 않았다. 이 조성물의 카르복실기 농도, 용융 점도, 환원 점도 유지율 등의 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

표 3

			참고	실시에		비교예
				14	15	16
조성	A2	중량부	100	100	100	100
	B1	중량부	-	1	1	1
	C3	중량부	-	1.5	-	-
	C1	중량부	-	-	1	-
특성	카르복실기 농도	당량/ton	15	1.4	0.8	1.6
	MV	Pa·s	43.8	28	25	434
	환원 점도 유지율	%	37	56	62	52
	이소시아네이트 냄새		무	무	무	무

[0280]