



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월23일
 (11) 등록번호 10-0840219
 (24) 등록일자 2008년06월16일

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7001457

(22) 출원일자 2004년01월30일

심사청구일자 2007년06월07일

번역문제출일자 2004년01월30일

(65) 공개번호 10-2004-0023701

(43) 공개일자 2004년03월18일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/007838

국제출원일자 2002년08월01일

(87) 국제공개번호 WO 2003/014224

국제공개일자 2003년02월20일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00236082 2001년08월03일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP12017153 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 22 항

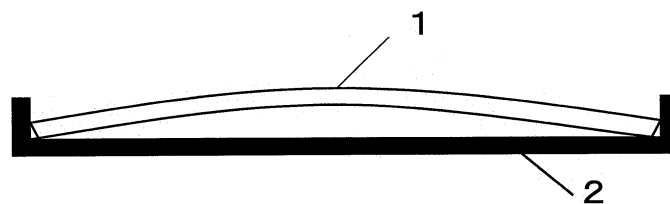
심사관 : 원용준

(54) 수지 조성물 및 그것으로 이루어진 성형품, 필름 및 섬유

(57) 요약

폴리유산 수지 및 폴리아세탈 수지를 배합하여 이루어진 수지 조성물, 나아가서는, 폴리유산 수지 및 폴리아세탈 수지가 상용화하고 있는 수지 조성물로, 이 수지 조성물은 성형성, 가공성, 기계특성, 내열성, 투명성 등이 우수한 것으로 성형품, 필름 및 섬유로 가공하여 이용할 수 있다.

대표도



(56) 선행기술조사문헌

JP06065468 A

JP05043772 A

US6025309 A

US5995402 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00340948 2001년11월06일 일본(JP)

JP-P-2002-00014948 2002년01월24일 일본(JP)

JP-P-2002-00014949 2002년01월24일 일본(JP)

JP-P-2002-00030474 2002년02월07일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

폴리유산 총량 중 80%이상이 L체인 폴리유산 수지와 총량 중 80% 이상이 D체인 폴리유산 수지 중에서 선택되는 하나 이상의 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 폴리유산 수지 99중량부 이하 60중량부 초과 및 폴리아세탈 수지 1중량부 이상 40중량부 미만을 배합하여 이루어진 수지 조성물.

청구항 2

폴리유산 총량 중 80%이상이 L체인 폴리유산 수지와 총량 중 80% 이상이 D체인 폴리유산 수지 중에서 선택되는 하나 이상의 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 폴리유산 수지 60~40중량부 및 폴리아세탈 수지 40~60중량부를 배합하여 이루어지고, 수지 조성물 중의 포름알데히드 함유량이 폴리아세탈 수지에 대하여 500ppm 미만인 수지 조성물.

청구항 3

폴리유산 총량 중 80%이상이 L체인 폴리유산 수지와 총량 중 80% 이상이 D체인 폴리유산 수지 중에서 선택되는 하나 이상의 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 폴리유산 수지 40중량부 미만 1중량부 이상 및 폴리아세탈 수지 60중량부 초과 99중량부 이하를 배합하여 이루어진 수지 조성물.

청구항 4

폴리유산 총량 중 80%이상이 L체인 폴리유산 수지와 총량 중 80% 이상이 D체인 폴리유산 수지 중에서 선택되는 하나 이상의 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지 및 결정화 촉진제를 배합하여 이루어진 수지 조성물.

청구항 5

폴리유산 총량 중 80%이상이 L체인 것과 80% 이상이 D체인 것 중에서 선택되는 하나 이상의 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지 및 그 밖의 열가소성 수지를 배합하여 이루어진 수지 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 그 밖의 열가소성 수지가 내충격 개량제인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 그 밖의 열가소성 수지가 아크릴 수지, 폴리유산 이외의 폴리에스테르 수지 및 폴리아미드 수지로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 8

폴리유산 총량 중 80%이상이 L체인 폴리유산 수지와 총량 중 80% 이상이 D체인 폴리유산 수지 중에서 선택되는 하나 이상의 폴리유산, 폴리아세탈 수지 및 강화재를 배합하여 이루어진 수지 조성물.

청구항 9

폴리유산 총량 중 80%이상이 L체인 폴리유산 수지와 총량 중 80% 이상이 D체인 폴리유산 수지 중에서 선택되는 하나 이상의 폴리유산 수지 및 폴리아세탈 수지에 대하여, 안정제 및 이형제로부터 선택된 적어도 1종을 더 배합하여 이루어진 수지 조성물.

청구항 10

폴리유산 총량 중 80%이상이 L체인 폴리유산 수지와 총량 중 80% 이상이 D체인 폴리유산 수지 중에서 선택되는 하나 이상의 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지 및 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제를 용융 혼련하여 이루어진 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 수지 조성물중에서 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지가 상용화하고 있는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 수지 조성물의 유리 전이 온도가, 사용한 폴리유산 수지 단독의 유리 전이 온도보다도 낮은 온도인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 수지 조성물의 폴리아세탈 수지 유래의 강온시의 결정화 온도가, 사용한 폴리아세탈 수지 단독의 강온시의 결정화 온도보다도 낮은 온도인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 14

제 1 항 및 제 3 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 수지 조성물 중의 포름알데히드 함유량이 폴리아세탈 수지에 대하여 500ppm 미만인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리유산 수지의 총 유산 성분중, L체가 95% 이상 포함되거나 혹은 D체가 95% 이상 포함되는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아세탈 수지가 폴리아세탈 코폴리머인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 막두께 100 μ m에서 실질적으로 투명한 필름을 형성하는 것이 가능한 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 막두께 100 μ m에서 90% 이상의 광선 투과율과 또한 50% 이하의 헤이즈 값을 갖는 필름을 형성하는 것이 가능한 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 19

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 막두께 100 μ m에서 95% 이상의 광선 투과율과 또한 10% 이하의 헤이즈 값을 갖는 필름을 형성하는 것이 가능한 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 20

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물로 이루어진 성형품.

청구항 21

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물로 이루어진 필름.

청구항 22

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물로 이루어진 섬유.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지를 배합하여 이루어지고, 성형성, 가공성, 기계 특성, 내열성, 투명성 등이 우수한 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 폴리유산은, 높은 용점을 갖고, 또 용융 성형 가능하여 실용상 우수한 생분해성 폴리머로 기대되고 있다. 그렇지만, 폴리유산은 결정화 속도가 느리고, 결정화시켜서 성형품으로서 사용하는데는 한계가 있었다. 예를 들면 사출 성형할 경우, 긴 성형 사이클 시간이나 성형후의 열처리를 필요로 할 뿐만 아니라, 성형시나 열처리시의 변형이 크다 등, 실용적으로는 큰 문제가 있었다.
- <3> 폴리아세탈 수지는, 기계 특성이나 성형성 등 밸런스에 우수한 수지로, 사출 성형품으로서, 폭넓게 사용되고 있지만, 결정화 속도가 빠르기 때문에, 필름이나 섬유로 가공하는 것이 어렵고, 이용이 한정된 것이었다.
- <4> 2종 혹은 그 이상의 폴리머를 혼합하는 것은, 폴리머 블렌드 또는 폴리머 알로이로서 폭넓게 알려져 있고, 각각의 폴리머의 결점을 개량할 목적으로 폭넓게 이용되고 있다. 그렇지만, 2종의 폴리머를 혼합한 경우, 대부분은 각각의 상으로 분리되어 있고, 그 때문에 열화된 특성을 나타내는 경향이 있다.
- <5> 한편, 드물게 2종의 폴리머가 균일한 비결정상을 형성하는 경우가 있다. 이 종류의 것은, 일반적으로 상용성(相溶性) 또는 혼화성으로서 기재되어 있고, 우수한 특성을 나타내는 것이 기대되고 있지만, 그 예는 적다.
- <6> 폴리유산과 상용성이 있는(상용화하다) 폴리머로서는, 폴리에틸렌 글리콜(예를 들면, Polymer 37(26), 5849-5857(1996))이나 폴리메틸메타크릴레이트(예를 들면, Polymer 39(26), 6891-6897(1998)) 등 몇몇 예가 알려져 있을 뿐이다. 또, 폴리아세탈과 상용화하는 폴리머로서는, 폴리비닐페놀(예를 들면, Polymer 33(4), 760-766(1992)) 등 몇몇 예가 알려져 있을 뿐이다.
- <7> 일본 특개평 제 5-43772호 공보에는, 폴리아세탈에 생분해성을 부여할 목적으로, 지방족 폴리에스테르와 미량의 포름알데히드를 함유시킨 수지 조성물이 개시되고, 그 중에서 지방족 폴리에스테르의 1예로서, 폴리유산의 사용 예가 개시되어 있지만, 폴리유산과 폴리아세탈의 상용화에 관해서는 개시되어 있지 않다. 또, 동일 공보 기재의 발명은, 특히 폴리아세탈 수지를 비교적 많이 포함하는 조성물에서의 폴리아세탈 수지의 생분해성의 부여를 주목적으로 하고 있기 때문에, 통상의 용도로 폴리아세탈 수지의 특성을 살린 조성물을 얻을려고 할 경우, 내구성이 부족하고, 실용상 바람직하지 않다.
- <8> 본 발명의 목적은, 성형성, 가공성, 기계 특성, 내열성, 투명성이 우수한 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

발명의 상세한 설명

- <9> 본 발명자들은, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지가 상용화하여, 양자를 혼합한 수지 조성물이 우수한 특성을 갖는 것을 알아냈다.
- <10> 즉, 본 발명은,
- <11> 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 폴리유산 수지 99중량부 이하 60중량부 초과 및 폴리아세탈 수지 1중량부 이상 40중량부 미만을 배합하여 이루어진 수지 조성물,
- <12> 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 폴리유산 수지 60~40중량부 및 폴리아세탈 수지 40~60중량부를 배합하여 이루어지고, 수지 조성물중의 포름알데히드 함유량이 폴리아세탈 수지에 대하여 500ppm 미만인 수지 조성물,
- <13> 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 폴리유산 수지 40중량부 미만 1중량부 이상 및 폴리아세탈 수지 60초과 99중량부 이하를 배합하여 이루어진 수지 조성물,
- <14> 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지 및 결정화 촉진제를 배합하여 이루어진 수지 조성물,
- <15> 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지 및 그 밖의 열가소성 수지를 배합하여 이루어진 수지 조성물,
- <16> 폴리유산, 폴리아세탈 수지 및 강화제를 배합하여 이루어진 수지 조성물,
- <17> 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지에 대하여, 안정제, 이형제로부터 선택된 적어도 1종을 더 배합하여 이루어진 수지 조성물,
- <18> 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지 및 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제를 용융 혼련하여 이루어진 수지 조성물이고,
- <19> 또한, 상기 어느 것에 기재된 수지 조성물로 이루어진 성형품, 필름, 섬유이다.

실시예

- <24> (발명을 실시하기 위한 최선의 형태)
- <25> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- <26> 본 발명에 사용되는 폴리유산 수지란, L-유산 및/또는 D-유산을 주된 구성 성분으로 하는 폴리머이지만, 유산 이외의 다른 공중합 성분을 포함하고 있어도 좋다. 다른 모노머 단위로서는, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄디올, 헵탄 디올, 헥산디올, 옥탄 디올, 노난 디올, 데칸디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 네오펜틸 글리콜, 글리세린, 펜타에리스리톨, 비스페놀 A, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리테트라메틸렌 글리콜 등의 글리콜 화합물, 옥살산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산, 도데카디온산, 말론산, 글루타르산, 시클로헥산디카르복실산, 텔레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 비스(p-카르복시페닐)메탄, 안트라센디카르복실산, 4,4'-디페닐에테르디카르복실산, 5-나트륨 술포이소프탈산, 5-테트라부틸포스포늄 이소프탈산 등의 디카르복실산, 글리콜산, 히드록시 프로피온산, 히드록시부티르산, 히드록시발레르산, 히드록시카프로산, 히드록시벤조산 등의 히드록시카르복실산, 카프로락톤, 발레로락톤, 프로피오락톤, 운데카락톤, 1,5-옥세판-2-온 등의 락톤류를 들 수 있다.
- <27> 본 발명에 있어서, 특히 내열성이나 상용성이 우수한 수지 조성물을 얻기 위해서는, 폴리유산 수지로서 유산 성분의 광학 순도가 높은 것을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리유산 수지의 총 유산 성분 중, L체가 80%이상 포함되거나 혹은 D체가 80%이상 포함되는 것이 바람직하고, L체가 90%이상 포함되거나 혹은 D체가 90%이상 포함되는 것이 특히 바람직하고, L체가 95%이상 포함되거나 혹은 D체가 95%이상 포함되는 것이 더욱 바람직하고, L체가 98%이상 포함되거나 혹은 D체가 98%이상 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 또, L체 또는 D체의 함유량의 상한은 통상 100%이하이다.
- <28> 또, L-유산 단위를 주성분으로 하는 폴리 L 유산 수지 및 D-유산 단위를 주성분으로 하는 폴리 D 유산 수지의 둘 모두를 함유하는 폴리유산 수지를 사용했을 경우에는, 특히 내열성, 성형성이 우수한 조성물을 얻을 수 있다. 이 경우, L-유산 단위를 주성분으로 하는 폴리 L 유산 수지 혹은, D-유산 단위를 주성분으로 하는 폴리 D 유산 수지의 광학 순도는, 상기한 범위의 것이 바람직하다.
- <29> 폴리유산 수지의 제조 방법으로서, 기지의 중합 방법을 사용할 수 있고, 유산으로부터의 직접 중합법, 락티드를 통한 개환 중합법 등을 들 수 있다.
- <30> 폴리유산 수지의 분자량이나 분자량 분포는, 실질적으로 성형 가공이 가능하면, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 중량 평균분자량으로서, 통상 1만 이상, 바람직하게는 4만 이상, 8만 이상인 것이 더욱 바람직하다. 여기에서 말하는 중량 평균분자량이란, 겔 퍼미션 크로마토그래피로 측정된 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)환산의 분자량을 말한다.
- <31> 폴리유산 수지의 용점은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 120℃ 이상인 것이 바람직하고, 150℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- <32> 본 발명에 사용되는 폴리아세탈 수지는, 옥시메틸렌 단위를 주된 반복 단위로 하는 폴리머로, 포름알데히드 혹은 트리옥산을 주원료로 하여, 중합 반응에 의하여 얻어지는, 이른바 폴리아세탈 호모폴리머이더라도, 주로서 옥시메틸렌 단위로 이루어지고, 주쇄중에 2~8개의 인접하는 탄소 원자를 갖는 옥시 알킬렌 단위를 15중량% 이하 함유하는 이른바 폴리아세탈 코폴리머 중 어느 것이라도 좋고, 또 다른 구성 단위를 함유하는 코폴리머, 즉, 블록 코폴리머, 3량체, 가교 폴리머의 어느 것이라도 좋고, 이들은 1종 또는 2종 이상으로 사용할 수 있다.
- <33> 그 중에서도, 폴리아세탈 코폴리머가 바람직하고, 주쇄중에 2개의 인접하는 탄소 원자를 갖는 옥시 알킬렌 단위를 2중량% 이하 함유하는 폴리아세탈 코폴리머 또는 주쇄중에 4개의 인접하는 탄소 원자를 갖는 옥시 알킬렌 단위를 5중량% 이하 함유하는 폴리아세탈 코폴리머가 더욱 바람직하고, 주쇄중에 2개의 인접하는 탄소 원자를 갖는 옥시 알킬렌 단위를 1.4중량% 이하 0.2% 이상 함유하는 폴리아세탈 코폴리머 또는 주쇄중에 4개의 인접하는 탄소 원자를 갖는 옥시 알킬렌 단위를 3중량% 이하 0.5% 이상 함유하는 폴리아세탈 코폴리머가 특히 바람직하다.
- <34> 본 발명에 있어서의 폴리아세탈 수지의 제조 방법은 특별히 제한은 없고, 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 폴리아세탈 호모폴리머의 대표적인 제조 방법의 예로서는, 고순도의 포름알데히드를 유기 아민, 유기 혹은 무기 주석 화합물, 금속 수산화물과 같은 염기성 중합 촉매를 함유하는 유기 용매중에 도입하여 중합하고, 중합체를 여과하여 분리한 후, 무수 아세트산 중, 아세트산 나트륨의 존재하에서 가열하여 폴리머 말단을 아세틸화하

여 제조하는 방법 등을 들 수 있다.

- <35> 또, 대표적인 폴리아세탈 코폴리머의 제조 방법으로서의 고순도의 트리옥산 및, 에틸렌 옥시드나 1,3-디옥솔란 등의 공중합 성분을 시클로헥산과 같은 유기 용매중에 도입하고, 삼불화붕소 디에틸에테르 착체와 같은 루이스 산 촉매를 사용하여 양이온 중합한 후, 촉매의 비활성화와 말단기의 안정화를 행하는 것에 의한 제조법, 혹은 용매를 전혀 사용하지 않고, 셀프 클리닝형 교반기의 중에 트리옥산, 공중합성분, 및 촉매를 도입하여 괴상 중합한 후, 불안정 말단을 더 분해 제거하여 제조하는 방법 등을 들 수 있다.
- <36> 이들 폴리머의 점도는, 성형재료로서 사용할 수 있는 정도의 것이라면 특별히 제한은 없지만, ASTM D1238법에 의한 용융 흐름 속도(MFR)를 측정 가능하고, MFR이 1.0~50g/10분의 범위인 것이 바람직하고, 1.5~35g/10분인 것이 특히 바람직하다.
- <37> 본 발명에 있어서의 폴리아세탈 수지로는, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 칼슘 리시놀레이트, 시아노 구아니딘, 헥사메틸렌비스(3,5-t-부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 멜라민-포름알데히드 수지, 나일론 6/66, 나일론 66/610/6, 나일론 612/6, 테트라키스[메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로신나메이트)]메탄, 1,6-헥산디올비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 트리에틸렌 글리콜[3-니,5-디-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐]프로피오네이트] 중 적어도 1종이 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- <38> 본 발명의 수지 조성물은, 후술하는 바와 같이 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지가 상용화하고, 그것에 의해, 통상의 상용성이 아닌 조성물의 경우에는 보여지지 않는 독특한 특성을 얻을 수 있고, 성형성, 가공성, 기계 특성, 내열성, 투명성등이 우수한 조성물을 얻을 수 있는 것을 특징으로 하지만, 폴리유산과 폴리아세탈 수지의 배합 조성에 따라서 특별히 효과를 이루는 특성이 다르다. 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 폴리유산 수지 99중량부 이하 60중량부 초과 및 폴리아세탈 수지 1중량부 이상 40중량부 미만을 배합하여 이루어진 수지 조성물, 특히 폴리유산 수지 99중량부 이하 65중량부 이상 및 폴리아세탈 수지 1중량부 이상 35중량부 이하를 배합하여 이루어진 수지 조성물에 있어서는, 폴리유산 수지의 특성을 개량하는 점에서 유용하고, 본 발명의 조성물은 특히 성형성이나 내열성의 개량에 특히 효과가 있다. 또, 이 조성에 있어서는, 폴리유산이 갖는 특성을 살려, 생분해성을 수반하여도 상관없다.
- <39> 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 폴리유산 수지 60~40중량부 및 폴리아세탈 수지 40~60중량부를 배합하여 이루어진 수지 조성물에서는, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 특성을 균형있게 겸비한 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- <40> 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 폴리유산 수지 40중량부 미만 1중량부 이상 및 폴리아세탈 수지 60중량부 초과 99중량부 이하를 배합하여 이루어진 수지 조성물에 있어서는, 폴리아세탈 수지의 특성을 개량하는 것이 가능하고, 특히 가공성이나 기계 특성의 개량에 효과가 있다.
- <41> 또한, 폴리아세탈 수지를 사용할 경우, 특히 40중량부 이상 사용할 경우에는, 폴리아세탈의 분해가 촉진됨으로써 조성물의 내구성을 손상시키는 등, 조성물 자체의 특성에 강한 영향을 줄 가능성이 높은 포름알데히드는, 배합하지 않는 것이 바람직하다. 폴리아세탈 수지 자체에 포함되는 포름알데히드를 고려해도, 수지 조성물중의 포름알데히드는 폴리아세탈 수지에 대하여, 많아도 500ppm 미만으로 그치는 것이 바람직하고, 250ppm 미만으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 100ppm 미만으로 하는 것이 특히 바람직하다. 이와 같은 포름알데히드 함유량을 달성 하는 데는, 상술한 바와 같이 폴리아세탈 호모폴리머의 중합후, 폴리머 말단을 아세틸화하거나, 폴리아세탈 코폴리머의 중합 후, 불안정 말단을 분해 제거하는 등의 방법에 의해 안정화 처리를 행한 폴리아세탈 수지를 사용하면 좋다. 상기 수지 조성물중의 포름알데히드 함유량은, 수지 조성물을 분쇄하여 얻어지는 분체를, 물중, 50℃에서 6시간 교반하여, 포름알데히드를 추출하고, 아세틸 아세톤법으로 정량하여 측정할 수 있다. 또, MBTH(3-메틸-2-벤조티아졸리논히드라존)법으로 정량함으로써 측정할 수도 있다.
- <42> 본 발명의 수지 조성물에 있어서는, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지가 상용화하고 있는 것을 특징으로 한다. 여기에서 말하는 「상용화」란, 분자 수준에서 비결정상내에 균일상을 형성하는 중합체의 혼합물을 설명하기 위해 사용된다. 배합물의 한쪽 또는 양쪽이 결정상 및 비결정상의 양쪽을 형성하는 경우에는, 상용화란, 비결정상이 분자 레벨 혼합하고 있는 것을 의미한다.
- <43> 조성물중의 상용화의 판단은, 몇 개의 방법으로 행할 수 있다.
- <44> 상용화에 대하여 판단하는 가장 일반적인 방법은, 유리 전이 온도로 판단하는 방법이다. 상용화한 조성물중에서는, 유리 전이 온도가 각각 단독의 것으로부터 변화하고, 많은 경우, 단일의 유리 전이 온도를 나타낸다. 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 배합물이라도, 이 방법을 사용할 수 있고, 본 발명의 수지 조성물에서는, 수지

조성물은 폴리유산 수지 단독의 유리 전이 온도보다도 낮은 온도를 나타낸다. 유리 전이 온도의 측정 방법으로서, 시차 주사 열량계(DSC)로 측정하는 방법, 동적 점탄성 시험에 의해 측정하는 방법 모두 사용할 수 있다.

- <45> 그렇지만, 폴리아세탈 수지는 고결정성이기 때문에, 폴리아세탈 수지의 함유량이 많을 경우에는, 유리 전이 온도가 불명확하게 된다고 하는 문제가 있다. 이 경우, 상용화의 판단으로서, 폴리아세탈 수지의 결정화 온도를 사용할 수 있다. 폴리아세탈 수지가 그 자체보다도 결정화 속도가 느린 수지와 상용성 배합물을 형성한 경우, 폴리아세탈 수지의 결정화 속도가 단체인 경우보다도 저하된다. 이 결정화 속도의 저하를, DSC로 측정한 강온(降溫)시의 결정화 온도로 판단할 수 있다.
- <46> 예를 들면, Polymer 38(25), 6135-6143(1997)에는, 지방족 폴리에스테르인 폴리(3-히드록시부틸레이트)와 폴리메틸렌옥시드(폴리아세탈)의 블렌드가 비상용성인 것으로 보고되어 있는데, 이 경우, DSC로 측정한 조성물중의 폴리아세탈의 강온시의 결정화 온도는, 폴리아세탈 단체의 결정화 온도와 거의 변함이 없다는 것이 나타나 있다. 한편, Polymer 33(4), 760-766(1992)에는, 폴리아세탈과 폴리비닐 페놀이 상용화하는 것이 보고되어 있지만, 이 경우, 조성물중의 폴리아세탈의 강온시의 결정화 온도가, 폴리아세탈 단체의 결정화 온도에 비하여 저하되는 것이 나타나고 있다.
- <47> 본 발명의 수지 조성물에서는, 수지 조성물중의 폴리아세탈 수지의 강온시의 결정화 온도가, 폴리아세탈 수지 단독의 결정화 온도보다도 낮은 온도를 나타낸다. 바람직한 결정화 온도의 저하는 조성에 따라서 다르다. 그리고, 이 결정화 온도는, 사용하는 폴리유산 수지의 광학 순도가 높아지면, 저하의 정도가 커진다.
- <48> 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 폴리유산 수지 99중량부 이하 60중량부 초과 및 폴리아세탈 수지 1중량부 이상 40중량부 미만을 배합하는 경우에는, DSC에 의해 강온 속도 20℃/분으로 측정한 결정화 온도의 저하가 5℃ 이상인 것이 바람직하고, 7℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계를 100 중량부로 했을 때에, 폴리유산 수지 60~40중량부 및 폴리아세탈 수지 40~60중량부를 배합할 경우에는, 결정화 온도의 저하는 2℃ 이상인 것이 바람직하고, 4℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계를 100 중량부로 했을 때에, 폴리유산 수지 40중량부 미만 1중량부 이상 및 폴리아세탈 수지 60중량부 초과 99중량부 이하를 배합한 경우에는, 결정화 온도의 저하는 0.2℃ 이상인 것이 바람직하고, 0.5℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- <49> 또, 상용화한 조성물로부터 필름을 작성할 경우, 광학적으로 투명한 것인 것에 대하여, 비상용인 조성물로부터 작성한 필름은 일반적으로 불투명하다. 이 방법도, 상용화의 판단으로서 사용할 수 있다. 그렇지만, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 배합물과 같이, 양자가 결정성 수지인 경우에는, 어느 한쪽의 결정화에 의해 불투명하게 되는 경우가 있기 때문에, 필름이 불투명하다고 해서, 비상용인 것을 나타내고 있는 것은 아니지만, 본 발명에 있어서, 폴리유산의 함유량이 비교적 많은 경우에는, 상용화의 판단으로서 유효하다.
- <50> 예를 들면, 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 폴리유산의 함유량이 많은 영역 특히 60중량부 초과인 경우에는, 용융 상태에서 0℃로 급냉함으로써, 막두께 100 μ m에서 필름의 반대측이 확실하게 보이는 실질적으로 투명한 필름을 형성할 수 있고, 나아가서는, 막두께 100 μ m에서 95%이상 100%이하의 광선 투과율, 10%이하 0%이상의 헤이즈 값을 갖는 필름을 형성할 수 있다. 또, 폴리유산의 함유량이 적은 영역, 특히 60중량부 이하인 경우에도, 막두께 100 μ m에서 90%이상 100%이하의 광선 투과율, 50%이하 0%이상의 헤이즈 값을 갖는 필름을 형성할 수 있고, 더욱 낮은 온도로 급냉함으로써, 폴리유산의 함유량이 적은 영역에서도, 실질적으로 투명한 필름을 얻을 수 있다.
- <51> 또, 이와 같이 하여 얻어진 실질적으로 투명한 필름은, 상용화하고 있는 폴리머 양이 많기 때문에, 인성이 우수하고, 연신 등의 후 가공성이 우수한 특징이 있다. 또, 동일한 것은, 섬유 등의 다른 성형품에도 적합하다.
- <52> 본 발명에 있어서는, 결정화 촉진제를 더 배합하는 것이 바람직하다. 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 결정화 촉진제를 배합하는 것으로, 성형성 및 내열성이 우수한 수지 조성물 및 성형품을 얻을 수 있고, 특히, 통상의 사출 성형에 있어서도 폴리유산 수지가 충분히 결정화하고, 내열성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다. 또, 결정화 촉진제로서 가소제를 사용한 경우에 문제가 되는 블리드 아웃에 대해서도, 우수한 내 블리드 아웃성을 갖는 수지 조성물 및 성형품을 얻을 수 있다.
- <53> 본 발명에서 사용하는 결정화 촉진제는, 많은 종류의 화합물로부터 선택할 수 있지만, 폴리머의 결정핵의 형성을 촉진하는 결정핵제나, 폴리머를 유연화하여 움직이기 쉽게 결정의 성장을 촉진하는 가소제를 바람직하게 사용할 수 있다.
- <54> 본 발명에서 사용하는 결정화 촉진제의 배합량은, 폴리유산 수지 및 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했

을 때에, 30중량부 이하 0.01 중량부이상인 것이 바람직하고, 20중량부 이하 0.05중량부 이상인 것이 더욱 바람직하다.

<55> 본 발명에서 결정화 촉진제로서 사용하는 결정핵제로서는, 일반적으로 폴리머 결정핵제로서 사용되는 것을 특별히 제한없이 사용할 수 있고, 무기계 결정핵제 및 유기계 결정핵제 모두 사용할 수 있다. 무기계 결정핵제의 구체예로서는, 탈크, 카올리나이트, 몬몰릴로나이트, 합성 마이카, 클레이, 제올라이트, 실리카, 그라파이트, 카본블랙, 산화 아연, 산화 마그네슘, 산화 티탄, 황화 칼슘, 질화 붕소, 탄산 칼슘, 황산 바륨, 산화 알루미늄, 산화 네오디뮴 및 페닐 포스포네이트의 금속염 등을 들 수 있다. 이들 무기계 결정핵제는, 조성물중에서의 분산성을 높이기 위해, 유기물로 변형되어 있는 것이 바람직하다.

<56> 또, 유기계 결정핵제의 구체예로서는, 벤조산 나트륨, 벤조산 칼륨, 벤조산 리튬, 벤조산 칼슘, 벤조산 마그네슘, 벤조산 바륨, 테레프탈산 리튬, 테레프탈산 나트륨, 테레프탈산 칼륨, 옥살산 칼슘, 라우르산 나트륨, 라우르산 칼륨, 미리스트산 나트륨, 미리스트산 칼륨, 미리스트산 칼슘, 옥타코사노 나트륨, 옥타코사노산 칼슘, 스테아르산 나트륨, 스테아르산 칼륨, 스테아르산 리튬, 스테아르산 칼슘, 스테아르산 마그네슘, 스테아르산 바륨, 몬탄산 나트륨, 몬탄산 칼슘, 툴루엔산 나트륨, 살리실산 나트륨, 살리실산 칼륨, 살리실산 아연, 알루미늄 디벤조에이트, 칼륨 디벤조에이트, 리튬 디벤조에이트, 나트륨 β-나프탈레이트, 나트륨 시클로hex산 카르복실레이트 등의 유기 카르복실산 금속염, p-톨루엔술폰산 나트륨, 술폰이소프탈산 나트륨 등의 유기 술폰산염, 스테아르산 아마이드, 에틸렌비스라우르산 아마이드, 팔미트산 아마이드, 히드록시스테아르산 아마이드, 엘카산 아마이드, 트리메신산 트리스(t-부틸아מיד) 등의 카르복실산 아마이드, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소프로필렌, 폴리부텐, 폴리-4-메틸펜텐, 폴리-3-메틸부텐-1, 폴리비닐시클로알칸, 폴리비닐트리알킬실란, 고흡점 폴리유산 등의 폴리머, 에틸렌-아크릴산 또는 메타크릴산 코폴리머의 나트륨염, 스티렌-무수말레산 코폴리머의 나트륨염 등의 카르복실기를 갖는 중합체의 나트륨염 또는 칼륨염(이른바 아이오노머), 벤질리텐 소르비톨 및 그 유도체, 나트륨-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트 등의 인 화합물 금속염, 및 2,2-메틸비스(4,6-디-t-부틸페닐)나트륨 등을 들 수 있다.

<57> 본 발명에서 사용하는 결정핵제로서는, 상기에 예시한 것 중에서도, 특히 탈크 및 유기 카르복실산 금속염으로부터 선택된 적어도 1종이 바람직하다. 본 발명에서 사용하는 결정핵제는, 1종만이라도 좋고 또 2종 이상의 병용을 행해도 좋다.

<58> 또, 결정핵제의 배합량은, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계 100 중량부에 대하여, 0.01~30중량부의 범위가 바람직하고, 0.05~10중량부의 범위가 보다 바람직하고, 0.1~5중량부의 범위가 더욱 바람직하다.

<59> 본 발명에서 사용하는 가소제로서는, 일반적으로 잘 알려져 있는 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 폴리에스테르계 가소제, 글리세린계 가소제, 다가카르복실산에스테르계 가소제, 인산에스테르계 가소제, 폴리알킬렌 글리콜계 가소제 및 에폭시계 가소제 등을 들 수 있다.

<60> 폴리에스테르계 가소제의 구체적인 예로서는, 아디프산, 세바스산, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 디페닐디카르복실산 등의 산 성분과, 프로필렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 등의 디올 성분으로 이루어진 폴리에스테르나, 폴리카프로락톤 등의 히드록시카르복실산으로 이루어진 폴리에스테르 등을 들 수 있다. 이들 폴리에스테르는 단관능 카르복실산 혹은 단관능 알콜로 말단 봉쇄되어 있어도 좋고, 또 에폭시 화합물 등으로 말단 봉쇄되어 있어도 좋다.

<61> 글리세린계 가소제의 구체예로서는, 글리세린 모노아세토모노라우레이트, 글리세린 디아세토모노라우레이트, 글리세린 모노아세토모노스테아레이트, 글리세린 디아세토모노올레이트 및 글리세린 모노아세토모노몬타네이트 등을 들 수 있다.

<62> 다가 카르복실산계 가소제의 구체예로서는, 프탈산 디메틸, 프탈산 디에틸, 프탈산 디부틸, 프탈산 디옥틸, 프탈산 디헥틸, 프탈산 디벤질, 프탈산 부틸벤질 등의 프탈산 에스테르, 트리멜리트산 트리부틸, 트리멜리트산 트리옥틸, 트리멜리트산 트리헥실 등의 트리멜리트산 에스테르, 아디프산 디이소데실, 아디프산 n-옥틸-n-데실 아디프산 에스테르 등의 아디프산 에스테르, 아세틸시트르산 트리에틸, 아세틸시트르산 트리부틸 등의 시트르산 에스테르, 아젤라산 디-2-에틸헥실 등의 아젤라산 에스테르, 세바스산 디부틸, 및 세바스산 디-2-에틸 헥실 등의 세바스산 에스테르 등을 들 수 있다.

<63> 인산 에스테르계 가소제의 구체예로서는, 인산 트리부틸, 인산 트리-2-에틸 헥실, 인산 트리옥틸, 인산 트리페닐, 인산 디페닐-2-에틸헥실 및 인산 트리크레실 등을 들 수 있다.

<64> 폴리알킬렌 글리콜계 가소제의 구체예로서는, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리(에틸렌옥사이드·프

로필렌옥시드) 블록 및/또는 랜덤 공중합체, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 비스페놀류의 에틸렌옥시드 부가중합체, 비스페놀류의 프로필렌옥시드 부가중합체, 비스페놀류의 테트라히드로푸란 부가중합체 등의 폴리알킬렌 글리콜 혹은 그 에폭시 변성 화합물, 에스테르 변성 화합물, 및 에테르 변성 화합물 등의 말단 봉쇄 화합물 등을 들 수 있다.

- <65> 에폭시계 가소제란, 일반적으로는 에폭시스테아르산 알킬과 대두유로 이루어진 에폭시트리글리세리드 등을 가르 키지만, 그 밖에도, 주로 비스페놀A와 에피클로로히드린을 원료로 하는, 이른바 에폭시 수지도 사용할 수 있다.
- <66> 그 밖의 가소제의 구체예로서는, 네오펜틸글리콜디벤조에이트, 디에틸렌글리콜디벤조에이트, 트리에틸렌글리콜 디-2-에틸부틸레이트 등의 지방족 폴리올의 벤조산 에스테르, 스테아르산 아미드 등의 지방산 아미드, 올레산 부틸 등의 지방족 카르복실산 에스테르, 아세틸리시놀산 메틸, 아세틸리시놀산 부틸 등의 옥시산 에스테르, 펜 타에리스리톨, 각종 소르비톨, 폴리아크릴산 에스테르, 실리콘 오일, 및 파라핀류 등을 들 수 있다.
- <67> 본 발명에서 사용하는 가소제로서는, 상기에 예시한 것중에서도, 특히 폴리에스테르계 가소제 및 폴리알킬렌 글 리콜계 가소제로부터 선택한 적어도 1종이 바람직하다. 본 발명에 사용하는 가소제는, 1종만이라도 좋고 또는 2 종 이상의 병용을 행해도 좋다.
- <68> 또, 가소제의 배합량은, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계 100중량부에 대하여, 0.01~30중량부의 범위가 바람직하고, 0.1~20중량부의 범위가 보다 바람직하고, 0.5~10중량부의 범위가 더욱 바람직하다.
- <69> 본 발명에 있어서는, 결정핵제와 가소제를 각각 단독으로 사용해도 좋지만, 양자를 병용하여 사용하는 것이 바람 직하다.
- <70> 본 발명에 있어서는, 내충격 개량제를 더 배합하는 것이 바람직하다. 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 내충격 개량제를 배합하는 것으로, 충격 강도, 성형성, 기계 특성 및 내열성이 우수한 수지 조성물 및 성형품을 얻을 수 있다.
- <71> 본 발명에서 사용한 내충격 개량제란, 열가소성 수지의 내충격성 개량에 사용하는 것이 가능한 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 하기의 각종 내충격 개량제 등으로부터 선택된 적어도 1종의 것을 사용할 수 있다.
- <72> 즉, 내충격 개량제의 구체예로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌 공중합체, 에틸렌프로필렌 비공 역 디엔 공중합체, 에틸렌부텐-1 공중합체, 각종 아크릴 고무, 에틸렌-아크릴산 공중합체 및 그 알칼리 금속염 (이른바 아이오노머), 에틸렌-글리시딜(메타)아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산 알킬 에스테르 공중합체 (예를 들면, 에틸렌-아크릴산 에틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산 부틸 공중합체), 산 변성 에틸렌-프로필렌 공중 합체, 디엔 고무(예를 들면 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리클로로프렌), 디엔과 비닐 단량체와의 공중합체 (예를 들면 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공 중합체, 스티렌-이소프렌 랜덤 공중합체, 스티렌-이소프렌 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합 체, 폴리부타디엔에 스티렌을 그래프트 공중합시킨 것, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체), 폴리이소부틸렌, 이소부틸렌과 부타디엔 또는 이소프렌과의 공중합체, 천연고무, 티오클 고무, 다황화 고무, 폴리우레탄 고무, 폴리에테르 고무, 에피클로로히드린 고무 등을 들 수 있다.
- <73> 더욱이, 각종의 가교도를 갖는 것이나, 각종의 마이크로 구조, 예를 들면 시스 구조, 트랜스 구조 등을 갖는 것, 비닐기 등을 갖는 것이나, 코어층과 그것을 덮는 1이상의 셀 층으로 구성되고, 또 인접하여 접하는 층이 이 층의 중합체로부터 구성되는 이른바 코어 셀 형이라고 불리는 다층 구조 중합체 등도 사용할 수 있다.
- <74> 또, 상기 구체예로 들었던 각종의 (공)중합체는, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 및 그래프트 공중합체 등의 어 느 것이라도, 본 발명의 내충격 개량제로서 사용할 수 있다.
- <75> 나아가서는, 이들의 (공)중합체를 만들는데 즈음하여, 다른 올레핀류, 디엔류, 방향족 비닐 화합물, 아크릴산, 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르 등의 단량체를 공중합하는 것도 가능하다.
- <76> 이들 내충격 개량제 중에서도, 아크릴 단위를 포함하는 중합체나, 산무수물기 및/또는 글리시딜기를 갖는 단위 를 포함하는 중합체가 바람직하다. 여기에서 말하는 아크릴 단위의 매우 적합한 예로서는, 메타크릴산 메틸 단 위, 아크릴산 메틸 단위, 아크릴산 에틸 단위 및 아크릴산 부틸 단위를 들 수 있고, 산무수물기나 글리시딜기를 갖는 단위의 매우 적합한 예로서는, 무수 말레산 단위 및 메타크릴산 글리시딜 단위를 들 수 있다.
- <77> 또, 내충격 개량제는, 코어층과 그것을 덮는 1이상의 셀 층으로 구성되고, 또 인접하여 접하는 층이 이층의 중 합체로부터 구성되는, 이른바 코어 셀 형이라고 불리는 다층 구조 중합체인 것이 바람직하고, 메타크릴산 메틸

단위 또는 아크릴산 메틸 단위를 셀 층에 포함하는 다층 구조 중합체인 것이 더욱 바람직하다. 이와 같은 다층 구조 중합체로서는, 아크릴 단위를 포함하는 것이나, 산무수물기 및/또는 글리시딜기를 갖는 단위를 포함하는 것이 바람직하고, 아크릴 단위의 매우 적합한 예로서는, 메타크릴산 메틸 단위, 아크릴산 메틸 단위, 아크릴산 에틸 단위 및 아크릴산 부틸 단위를 들 수 있고, 산무수물 기나 글리시딜기를 갖는 단위의 매우 적합한 예로서는, 무수 말레산 단위나 메타크릴산 글리시딜 단위를 들 수 있다. 특히, 메타크릴산 메틸 단위, 아크릴산 메틸 단위, 무수물 말레산 단위 및 메타크릴산 글리시딜 단위로부터 선택된 적어도 1개를 셀 층에 포함하고, 아크릴산 부틸 단위, 아크릴산 에틸헥실 단위, 스티렌 단위 및 부타디엔 단위로부터 선택된 적어도 1개를 코어 층에 포함하는 다층 구조체가 바람직하게 사용된다.

- <78> 또, 상기 내충격 개량제는, 실질적으로 음이온이 검출되지 않는 것이, 폴리아세탈 수지의 안정성의 관점에서 바람직하다.
- <79> 그리고, 상기 내충격 개량제의 유리 전이 온도는, -20℃ 이하인 것이 바람직하고, -30℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- <80> 내충격 개량제의 배합량은, 폴리유산 수지 및 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 120중량부 이하 0.5중량부 이상인 것이 바람직하고, 60중량부 이하 1중량부 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- <81> 본 발명에 있어서는, 아크릴 수지, 폴리유산 이외의 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지로부터 선택된 적어도 1종을 더 배합하는 것이 바람직하다. 이들의 수지를 배합하는 것으로, 우수한 특성을 갖는 성형품을 얻을 수 있다.
- <82> 본 발명에 사용되는 아크릴 수지로서는, 일반적으로 탄소수 1~4의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴산 알킬 단위를 주성분으로 하는 아크릴 수지를 바람직하게 들 수 있다. 또, 탄소수 1~4의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴산 알킬로는, 탄소수 1~4의 알킬기를 갖는 다른 아크릴산 알킬이나 스티렌 등의 방향족 비닐 화합물을 공중합해도 좋다. 또한, 상기 아크릴 수지에 있어서, 주성분이란 전체 단위에 대하여, 50몰% 초과를 갖는 것을 의미한다.
- <83> 상기의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴산 알킬의 예로서는, 아크릴산 메틸, 메타크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 메타크릴산 에틸, 아크릴산 부틸, 메타크릴산 부틸, 아크릴산 시클로헥실 및 메타크릴산 시클로헥실 등을 들 수 있다.
- <84> 본 발명에서 사용하는 아크릴 수지로서는, 유리 전이 온도가 0℃ 이상인 것이 바람직하고, 20℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- <85> 본 발명에서 사용하는 아크릴 수지로서는, 특히 메타크릴산 메틸로 이루어진 폴리메틸 메타크릴레이트가 바람직하다.
- <86> 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 아크릴 수지의 배합량에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 상용화나 특성의 향상을 위해서는, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지 및 아크릴 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 아크릴 수지 49중량부 이하 0.5 중량부 이상, 특히 40중량부 이하 0.5중량부 이상의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- <87> 본 발명에 있어서, 아크릴 수지를 배합하는 것으로, 성형성, 가공성, 기계 특성 및 내열성이 우수한 수지 조성물 및 성형품을 얻을 수 있다.
- <88> 본 발명에서 사용하는 폴리에스테르 수지는, (가) 디카르복실산 혹은 그 에스테르 형성성 유도체와 디올 혹은 그 에스테르 형성성 유도체, (나) 히드록시카르복실산 혹은 그 에스테르 형성성 유도체, (다) 락톤으로부터 선택된 1종 이상을 중축합하여 이루어진 중합체 또는 공중합체이고, 폴리유산 수지 이외의 열가소성 폴리에스테르 수지이다.
- <89> 상기 디카르복실산 혹은 그 에스테르 형성성 유도체로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 1,5-나프탈렌 디카르복실산, 비스(p-카르복시페닐)메탄, 안트라센 디카르복실산, 4,4'-디페닐에테르 디카르복실산, 5-테트라부틸포스포늄 이소프탈산, 5-나트륨 술폰이소프탈산 등의 방향족 디카르복실산, 옥살산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산, 도데칸디온산, 말론산, 글루타르산, 다이머 산 등의 지방족 디카르복실산, 1,3-시클로헥산 디카르복실산, 1,4-시클로헥산 디카르복실산 등의 지환식 디카르복실산 단위 및 이들 에스테르 형성성 유도체 등을 들 수 있다.
- <90> 또, 상기 디올 혹은 그의 에스테르 형성성 유도체로서는, 탄소수 2~20의 지방진 글리콜 즉, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 데카메틸렌 글리콜, 시클로헥산

디메탄올, 시클로헥산디올, 다이머 디올 등, 혹은 분자량 200~100000의 긴쇄 글리콜, 즉 폴리에틸렌 글리콜, 폴리-1,3-프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜 등, 방향족 디옥시 화합물 즉, 4,4'-디히드록시 비페닐, 히드로퀴논, t-부틸히드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 S, 비스페놀 F 등, 및 이들의 에스테르 형성성 유도체를 들 수 있다.

<91> 또, 상기 히드록시카르복실산으로서는, 글리콜산, 히드록시프로피온산, 히드록시부티르산, 히드록시발레르산, 히드록시카프로산, 히드록시벤조산, p-히드록시벤조산, 6-히드록시-2-나프토산 및 이들의 에스테르 형성성 유도체를 들 수 있다. 상기 락톤으로서는 카푸로락톤, 발레로락톤, 프로피오락톤, 운데카락톤, 1,5-옥세판-2-온 등을 들 수 있다.

<92> 이들 중합체 내지는 공중합체의 구체적인 예로서는, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌(테레프탈레이트/이소프탈레이트), 폴리프로필렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌(테레프탈레이트/이소프탈레이트), 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌(테레프탈레이트/이소프탈레이트), 비스페놀 A(테레프탈레이트/이소프탈레이트), 폴리부틸렌 나프탈레이트, 폴리부틸렌(테레프탈레이트/나프탈레이트), 폴리프로필렌 나프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트, 폴리시클로헥산디메틸렌(테레프탈레이트/이소프탈레이트), 폴리(시클로헥산 디메틸렌/에틸렌)테레프탈레이트, 폴리(시클로헥산디메틸렌/에틸렌)(테레프탈레이트/이소프탈레이트), 폴리부틸렌(테레프탈레이트/이소프탈레이트)/비스페놀 A, 폴리에틸렌(테레프탈레이트/이소프탈레이트)/비스페놀 A 등의 방향족 폴리에스테르나, 폴리부틸렌(테레프탈레이트/숙시네이트), 폴리에틸렌(테레프탈레이트/숙시네이트), 폴리부틸렌(테레프탈레이트/아디페이트), 폴리에틸렌(테레프탈레이트/아디페이트), 폴리에틸렌(테레프탈레이트/술폰이소프탈레이트/아디페이트), 폴리부틸렌(테레프탈레이트/세바케이트), 폴리에틸렌(테레프탈레이트/세바케이트), 폴리부틸렌 테레프탈레이트·폴리에틸렌 글리콜의 폴리에테르 에스테르 공중합체, 폴리에틸렌 테레프탈레이트·폴리에틸렌 글리콜의 폴리에테르에스텔 공중합체, 폴리부틸렌 테레프탈레이트·폴리(테트라메틸렌옥시드)글리콜 블록 공중합체, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트·폴리(테트라메틸렌옥시드)글리콜 블록 공중합체, 폴리부틸렌 테레프탈레이트·폴리(프로필렌옥시드/에틸렌 옥시드)글리콜 블록 공중합체, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트·폴리(프로필렌옥시드/에틸렌옥시드)글리콜 블록 공중합체, 폴리부틸렌 테레프탈레이트·폴리부틸렌 아디페이트 블록 공중합체, 폴리부틸렌 테레프탈레이트·폴리-ε-카프로락톤 공중합체 등 폴리에테르 혹은 지방족 폴리에스테르를 방향족 폴리에스테르에 공중합한 공중합체나, 폴리에틸렌 옥살레이트, 폴리부틸렌 옥살레이트, 폴리네오펜틸글리콜 옥살레이트, 폴리에틸렌 숙시네이트, 폴리부틸렌 숙시네이트, 폴리부틸렌 아디페이트, 폴리에틸렌 아디페이트, 폴리부틸렌(숙시네이트/아디페이트), 폴리에틸렌(숙시네이트/아디페이트), 폴리히드록시부티르산 및 β-히드록시부티르산과 β-히드록시발레르산과의 코폴리머 등의 폴리히드록시 알카노에이트, 폴리카프로락톤 등의 지방족 폴리에스테르, 폴리부틸렌 숙시네이트·카보네이트 등의 지방족 폴리에스테르 카보네이트, p-옥시 벤조산/폴리에틸렌 테레프탈레이트, p-옥시벤조산/6-옥시-2-나프토산 등의 공중합 폴리에스테르 등의 액정성 폴리에스테르를 들 수 있다.

<93> 이들 중에서, 방향족 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 지방족 디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체를 주성분으로 하여 중축합하여 이루어진 중합체가 바람직하고, 구체적으로는, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리(시클로헥산디메틸렌/에틸렌)테레프탈레이트, 폴리부틸렌 나프탈레이트, 폴리부틸렌(테레프탈레이트/이소프탈레이트), 폴리에틸렌(테레프탈레이트/이소프탈레이트), 폴리부틸렌 테레프탈레이트·폴리에틸렌 글리콜의 폴리에테르 에스테르 공중합체, 폴리에틸렌 테레프탈레이트·폴리에틸렌 글리콜의 폴리에테르 에스테르 공중합체, 폴리부틸렌 테레프탈레이트·폴리(테트라메틸렌 옥시드)글리콜의 폴리에테르 에스테르 공중합체, 폴리에틸렌 테레프탈레이트·폴리(테트라메틸렌 옥시드)글리콜의 폴리에테르 에스테르 공중합체, 폴리부틸렌(테레프탈레이트/아디페이트), 폴리에틸렌(테레프탈레이트/아디페이트)을 바람직하게 들 수 있다. 상기 방향족 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 지방기 디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체를 주성분으로 하여 중축합하여 이루어진 중합체중의 전체 디카르복실산에 대한 방향족 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체의 비율이 50몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 60몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

<94> 또, 이들 중에서는, 테레프탈산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 부탄디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체를 주성분으로 하여 중축합하여 이루어진 중합체가 더욱 바람직하고, 구체적으로는, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌(테레프탈레이트/이소프탈레이트), 폴리부틸렌 테레프탈레이트·폴리에틸렌 글리콜의 폴리에테르 에스테르 공중합체, 폴리부틸렌 테레프탈레이트·폴리(테트라메틸렌 옥시드)글리콜의 폴리에테르 에스테르 공중합체, 폴리부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트·폴리(테트라메틸렌 옥시드)글리콜의 폴리에테르 에스테르

르 공중합체, 폴리부틸렌(테레프탈레이트/아디페이트)을 바람직하게 들 수 있다. 상기 테레프탈산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 부탄디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체를 주성분으로 하여 중축합하여 이루어진 중합체중의 전체 디카르복실산에 대한 테레프탈산 또는 그 에스테르 형성성 유도체의 비율이 50몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 60몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

- <95> 또, 본 발명에서 사용하는 열가소성 폴리에스테르 수지의 바람직한 예로서는, 폴리에스테르 카보네이트나 폴리히드록시알카노에이트를 들 수 있고, 구체적으로는 폴리부틸렌 숙시네이트·카보네이트, 폴리히드록시부티르산 및 β-히드록시 부티르산과 β-히드록시발레르산과의 코폴리머를 바람직하게 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용해도 2종 이상 혼합하여 사용해도 좋다.
- <96> 열가소성 폴리에스테르 수지의 배합량은, 폴리유산 수지 및 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 100중량부 이하 1중량부 이상인 것이 바람직하고, 70중량부 이하 3중량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 50중량부 이하 5중량부 이상인 것이 특히 바람직하다.
- <97> 본 발명에 있어서, 열가소성 폴리에스테르를 배합하는 것으로, 성형성, 기계 특성, 내열성, 내약품성이 우수한 수지 조성물 및 성형품을 얻을 수 있다.
- <98> 본 발명에서 사용하는 폴리아미드 수지란, 아미노산, 락탐 혹은 디아민과 디카르복실산을 출발 원료로 한 아미드 결합을 갖는 열가소성 중합체이다.
- <99> 아미노산으로서, 6-아미노카프로산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸 산, 파라아미노메틸벤조산 등을 들 수 있고, 락탐으로서, ε-카프로락탐, ω-라우로락탐 등을 들 수 있다.
- <100> 디아민으로서, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 5-메틸도나메틸렌디아민, 2,4-디메틸옥타메틸렌디아민, 메타크실일렌디아민, 파라크실일렌디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1-아미노-3-아미노 메틸-3,5,5-트리메틸 시클로 헥산, 3,8-비스(아미노메틸)트리시클로데칸, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 비스(아미노프로필)피페라진, 아미노에틸피페라진 등을 들 수 있다.
- <101> 디카르복실산으로서, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸2산, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸 테레프탈산, 5-메틸이소프탈산, 5-나트륨솔포이소프탈산, 헥사히드로테레프탈산, 헥사히드로이소프탈산, 디글리콜산 등을 들 수 있다.
- <102> 본 발명에서 사용되는 폴리아미드의 바람직한 것으로서는, 폴리카프로아미드(나일론 6), 폴리테트라메틸렌 아디파미드(나일론 46), 폴리헥사메틸렌 아디파미드(나일론 66), 폴리헥사메틸렌 세바사미드(나일론 610), 폴리헥사메틸렌 도데카미드(나일론 612), 폴리운데카메틸렌 아디파미드(나일론 116), 폴리운데칸아미드(나일론 11), 폴리도데칸아미드(나일론 12), 폴리트რი메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드, 폴리헥사메틸렌 이소프탈아미드(나일론 61), 폴리헥사메틸렌 테레프탈/이소프탈아미드(나일론 6T/6I), 폴리비스(4-아미노시클로헥실)메탄 도데카미드(나일론 PACM12), 폴리비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄도데카미드(나일론 디메틸 PACM12), 폴리메타크실일렌 아디파미드(나일론 MXD6), 폴리운데카메틸렌 테레프탈아미드(나일론 11T), 폴리운데카메틸렌 헥사히드로테레프탈아미드(나일론 11T(H)) 및 이들 공중합 폴리아미드, 혼합 폴리아미드 등이다. 이들 중에서, 나일론 6, 나일론 66, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 610, 나일론 612, 나일론 116 및 이들의 공중합 폴리아미드, 혼합 폴리아미드가 바람직하고, 나일론 6, 나일론 11, 나일론 12가 특히 바람직하다.
- <103> 또, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 열안정성의 문제로부터, 사용하는 폴리아미드 수지의 용점은 90℃ 이상 240℃ 이하인 것이 바람직하고, 100℃ 이상 230℃ 이하인 것이 바람직하다.
- <104> 폴리아미드 수지의 배합량은, 폴리유산 수지 및 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 100중량부 이하 1중량부 이상인 것이 바람직하고, 70중량부 이하 3중량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 50중량부 이하 5중량부 이상인 것이 특히 바람직하다.
- <105> 본 발명에 있어서, 폴리아미드 수지를 배합하는 것으로, 성형성, 기계 특성, 내열성, 인성, 마찰 특성이 우수한 수지 조성물 및 성형품을 얻을 수 있다.
- <106> 본 발명에 있어서, 또한 강화재를 배합하는 것이 바람직하다. 강화재를 배합하는 것으로, 기계 특성, 내열성이 상당히 우수한 성형품을 얻을 수 있다.

- <107> 본 발명에서 사용하는 강화제로서는, 통상 열가소성 수지의 강화에 사용되는 섬유상, 판상, 입상, 분말상의 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 유리 섬유, 석면 섬유, 탄소 섬유, 그래파이트 섬유, 금속 섬유, 티탄산칼륨 휘스커, 봉산알루미늄 휘스커, 마그네슘계 휘스커, 규소계 휘스커, 왈라스테나이트, 세피올라이트, 석면, 슬러그 섬유, 조노라이트, 엘레스타다이트, 석고 섬유, 실리카 섬유, 실리카·알루미나 섬유, 지르코니아 섬유, 질화 붕소 섬유, 질화 규소 섬유 및 붕소 섬유 등의 무기 섬유상 강화제, 폴리에스테르 섬유, 나일론 섬유, 아크릴 섬유, 재생 셀룰로스 섬유, 아세테이트 섬유, 양마, 모시, 목면, 황마, 마, 사이잘, 아마, 리넨, 견, 마닐라삼, 사탕수수, 목재 펄프, 휴지 및 울 등의 유기 섬유상 강화제, 유리 플레이크, 비팽창성 운모, 그래파이트, 금속박, 세라믹 비즈, 탈크, 클레이, 마이카, 세리사이트, 제올라이트, 벤토나이트, 도로마이트, 카올린, 미분 규산, 장식 분, 티탄산 칼륨, 시라스벌룬, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 황산 바륨, 산화 칼슘, 산화 알루미늄, 산화 티탄, 규산 알루미늄, 산화 규소, 석고, 노바쿨라이트, 도소나이트 및 백토 등등의 판상이나 입상의 강화제를 들 수 있다. 이들 강화제중에서는, 무기 섬유상 강화제가 바람직하고, 특히 유리 섬유, 왈라스테나이트, 봉산 알루미늄 휘스커 및 티탄산 칼륨 휘스커가 바람직하다. 또, 유기 섬유상 강화제의 사용도 바람직하고, 폴리에스터 수지의 생분해성을 살린다고 하는 관점에서는 천연 섬유나 재생 섬유가 더욱 바람직하다. 또, 섬유상 강화제의 아스펙트비는 5이상인 것이 바람직하고, 10이상인 것이 더욱 바람직하고, 20이상인 것이 더욱 바람직하다.
- <108> 상기의 강화제는, 에틸렌/아세트산 비닐 공중합체 등의 열가소성 수지나, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지로 피복 또는 집속 처리되어 있어도 좋고, 아미노 실란이나 에폭시 실란 등의 커플링제 등으로 처리되어 있어도 좋다.
- <109> 또, 강화제의 배합량은, 폴리에스터 수지 및 폴리아세탈 수지의 합계 100중대부에 대하여, 200중량부 이하 0.1중량부 이상이 바람직하고, 100중량부 이하 0.5중량부 이상이 더욱 바람직하다.
- <110> 본 발명에 있어서는, 층간에 존재하는 교환성 양이온이 유기 오염 이온으로 교환된 층상 규산염을 더 배합하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서의 층간에 존재하는 교환성 양이온이 유기 오염 이온으로 교환된 층상 규산염이란, 교환성의 양이온을 층간에 갖는 층상 규산염의 교환성의 양이온을, 유기 오염 이온으로 치환한 포접 화합물이다.
- <111> 교환성의 양이온을 층간에 갖는 층상 규산염은, 폭 0.05~0.5 μ m, 두께 6~15 옹스트롬의 판상물이 적층한 구조를 갖고, 그 판상물의 층간에 교환성의 양이온을 갖고 있다. 그 양이온 교환 용량은 0.2~3meq/g인 것을 들 수 있고, 바람직하게는 양이온 교환 용량이 0.8~1.5meq/g인 것이다.
- <112> 층상 규산염의 구체예로서는 몬몰릴로나이트, 베이텔라이트, 논트로나이트, 사포나이트, 핵토라이트, 소코나이트 등의 스멕타이트계 점토 광물, 버미큘라이트, 할로이사이트, 카네마이트, 케나이트, 인산 지르코늄, 인산 티타늄 등의 각종 점토 광물, Li형 불소 테니오라이트, Na형 불소 테니오라이트, Na형 사규소불소 운모, Li형 사규소불소 운모 등의 팽창성 운모 등을 들 수 있고, 천연의 것이라도 합성된 것이라도 좋다. 이들 중에서도 몬몰릴로나이트, 핵토라이트 등의 스멕타이트계 점토 광물이나 Na형 사규소 불소 운모, Li형 불소 테니오라이트 등의 팽창성 합성 운모가 바람직하다.
- <113> 유기 오염 이온으로서서는 암모늄 이온이나 포스포늄 이온, 술포늄 이온 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 암모늄 이온과 포스포늄 이온이 바람직하고, 특히 암모늄 이온이 즐겨 사용된다. 암모늄 이온으로서서는, 1차 암모늄, 2차 암모늄, 3차 암모늄, 4차 암모늄중 어느 것이라도 좋다.
- <114> 1차 암모늄 이온으로서서는 데실암모늄, 도데실암모늄, 옥타데실암모늄, 올레일암모늄, 벤질 암모늄 등을 들 수 있다.
- <115> 2차 암모늄 이온으로서서는 메틸도데실암모늄, 메틸옥타데실암모늄 등을 들 수 있다.
- <116> 3차 암모늄 이온으로서서는 디메틸도데실암모늄, 디메틸옥타데실암모늄 등을 들 수 있다.
- <117> 4차 암모늄 이온으로서서는 벤질트리메틸암모늄, 벤질트리에틸암모늄, 벤질 트리부틸암모늄, 벤질디메틸도데실암모늄, 벤질디메틸옥타데실암모늄, 벤잘코늄 등의 벤질 트리알킬암모늄이온, 트리메틸옥틸암모늄, 트리메틸도데실암모늄, 트리메틸옥타데실암모늄 등의 알킬트리메틸암모늄 이온, 디메틸디옥틸암모늄, 디메틸디도데실암모늄, 디메틸디옥타데실암모늄 등의 디메틸디알킬암모늄 이온, 트리옥틸메틸암모늄, 트리도데실메틸암모늄 등의 트리알킬메틸암모늄 이온, 벤젠 고리를 2개 갖는 벤제토늄 이온 등을 들 수 있다.
- <118> 또, 이들 외에도 아닐린, p-페닐렌디아민, α -나프틸아민, p-아미노디메틸 아닐린, 벤지딘, 피리딘, 피페리딘,

6-아미노카프르산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산, 말단에 아미노기를 갖는 폴리알킬렌 글리콜 등으로 부터 유도되는 암모늄 이온 등도 들 수 있다.

- <119> 이들 암모늄 이온중에서도, 바람직한 화합물로서는, 트리옥틸메틸암모늄, 벤질디메틸도데실암모늄, 벤질디메틸 옥타데실암모늄, 벤잘코늄 등이 들 수 있다. 이들 암모늄 이온은, 일반적으로는, 혼합물로서 입수 가능하고, 상기의 화합물 명칭은 소량의 유사체를 포함하는 대표 화합물의 명칭이다. 이들은, 1 종류로 사용해도 좋고, 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- <120> 또, 반응성의 관능기를 갖는 것이나 친화성이 높은 것이 바람직하고, 12-아미노도데칸산, 말단에 아미노기를 갖는 폴리알킬렌 글리콜 등으로부터 유도되는 암모늄 이온 등도 바람직하다.
- <121> 본 발명에서 사용되는 층간에 존재하는 교환성 양이온이 유기 오늄 이온으로 교환된 층상 규산염은 교환성의 양이온을 층간에 갖는 층상 규산염과 유기 오늄 이온을 공지의 방법으로 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 구체적으로는, 물, 메탄올, 에탄올 등의 극성 용매중에서의 이온 교환 반응에 의한 방법이나, 층상 규산염에 액상 혹은 용융시킨 암모늄염을 직접 반응시키는 것에 의한 방법 등을 들 수 있다.
- <122> 본 발명에 있어서, 층상 규산염에 대한 유기 오늄 이온의 양은, 층상 규산염의 분산성, 용해시의 열안정성, 성형시의 가스, 냄새의 발생 억제 등의 점에서, 층상 규산염의 양이온 교환 용량에 대하여 통상, 0.4~2.0당량의 범위이지만, 0.8~1.2당량인 것이 바람직하다.
- <123> 또, 이들 층상 규산염은 상기의 유기 오늄염에 가하여, 반응성 관능기를 갖는 커플링제로 예비 처리하여 사용하는 것은, 보다 우수한 기계적 강도를 얻기 위해 바람직하다. 이같은 반응성 관능기를 갖는 커플링제로서는, 이소시아네이트계 화합물, 유기 실란계 화합물, 유기 티타네이트계 화합물, 유기 보란계 화합물, 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.
- <124> 본 발명에 있어서, 층간에 존재하는 교환성 양이온이 유기 오늄 이온으로 교환된 층상 규산염의 양은, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지의 합계 100중량부에 대하여, 0.1~40 중량부, 바람직하게는 0.5~30중량부, 특히 바람직하게는 1~10중량부가 되는 범위이다.
- <125> 본 발명에 있어서는, 안정제, 이형제로부터 선택된 적어도 1종을 더 배합하는 것이 바람직하다. 이들을 배합하는 것으로, 우수한 특성의 성형품을 얻을 수 있다.
- <126> 본 발명에서 사용하는 안정제로서는, 통상 열가소성 수지의 안정제로 사용되는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 산화 방지제, 광안정제, 포름알데히드 스캐빈저, 포름산 스캐빈저 등을 들 수 있는데, 산화 방지제나 광안정제를 바람직하게 사용할 수 있다.
- <127> 본 발명에서 사용하는 산화 방지제로서는 힌더드 페놀계 화합물, 포스파이트 화합물, 티오에테르 화합물 등을 들 수 있다.
- <128> 힌더드 페놀 화합물의 예로서는, n-옥타데실-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)-프로피오네이트, n-옥타데실-3-(3'-메틸-5'-t-부틸-4'-히드록시페닐)-프로피오네이트, n-테트라데실-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트, 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트], 1,4-부탄디올-비스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트], 2,2'-메틸렌 비스-(4-메틸-t-부틸페놀), 트리에틸렌 글리콜-비스[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트], 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 3,9-비스[2-{3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시}-1,1-디메틸에틸]2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸, N,N'-비스-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오닐헥사메틸렌 디아민, N,N'-테트라 메틸렌-비스-3-(3'-메틸-5'-t-부틸-4'-히드록시페놀)프로피오닐 디아민, N,N'-비스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐]히드라진, N-살리실로일-N'-살리실리덴 히드라진, 3-(N-살리실로일)아미노-1,2,4-트리아졸, N,N'-비스[2-{3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐옥시}에틸]옥시 아미드 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 트리에틸렌 글리콜-비스-[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트] 및 테트라키스[메틸렌-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄이다.
- <129> 포스파이트계 화합물로서는, 적어도 1개의 P-O 결합이 방향족기에 결합하고 있는 것이 바람직하고, 구체예로서는, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 테트라 키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 포스포나이트, 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)옥틸 포스파이트,

4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-t-부틸페닐-디-트리데실)포스파이트, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-디트리데실포스파이트-5-t-부틸페닐)부탄, 트리스(믹스드 모노 및 디-노닐페닐)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 4,4'-이소프로필리덴비스(페닐-디알킬포스파이트)를 들 수 있고, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)옥틸 포스파이트, 비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 포스포나이트 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

<130> 티오에테르계 화합물의 구체적인 예로서는, 디라우로일티오 디프로피오네이트, 디트리데실티오 디프로피오네이트, 디미리스틸티오 디프로피오네이트, 디스테아릴티오 디프로피오네이트, 펜타에리스리톨 테트라키스(3-라우릴티오 프로피오네이트), 펜타에리스리톨 테트라키스(3-도데실티오 프로피오네이트), 펜타에리스리톨 테트라키스(3-옥타데실티오 프로피오네이트), 펜타에리스리톨 테트라키스(3-미리스틸티오 프로피오네이트), 펜타에리스리톨 테트라키스(3-스테아릴티오 프로피오네이트) 등을 들 수 있다.

<131> 본 발명에서 사용하는 광안정제로서는, 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 방향족 벤조에이트계 화합물, 옥살산 아닐리드계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물 및 힌더드 아민계 화합물 등을 들 수 있다.

<132> 벤조 페논계 화합물의 구체적인 예로서는 벤조페논, 2,4-디히드로벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논, 2-히드록시-4-도데실옥시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시-5-술포벤조페논, 5-클로로-2-히드록시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시-5-술포벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시-2'-카르복시벤조페논, 2-히드록시-4-(2-히드록시-3-메틸-아크릴옥시 이소프로폭시벤조페논 등을 들 수 있다.

<133> 벤조트리아졸계 화합물의 구체적인 예로서는, 2-(2'-히드록시-5'-메틸 페닐)-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3,5-디-tert-아밀페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-이소아밀페닐)벤조트리아졸, (2-히드록시-5-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-3',5'-비스(α, α-디메틸벤질)페닐]벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-3',5'-비스(α, α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-4'-옥톡시페닐)벤조트리아졸 등을 들 수 있다.

<134> 방향족 벤조에이트계 화합물의 구체적인 예로서는, p-t-부틸페닐 살리실레이트, p-옥틸페닐 살리실레이트 등의 알킬페닐 살리실레이트류를 들 수 있다.

<135> 옥살산 아닐리드계 화합물의 구체적인 예로서는, 2-에톡시-2'-에틸옥살릭 아시드 비스아닐리드, 2-에톡시-5-t-부틸-2'-에틸옥살릭 아시드 비스아닐리드, 2-에톡시-3'-도데실옥살릭 아시드 비스아닐리드 등을 들 수 있다.

<136> 시아노아크릴레이트계 화합물의 구체적인 예로서는, 에틸-2-시아노-3,3'-디페닐-아크릴레이트, 2-에틸헥실-2-시아노-3,3'-디페닐-아크릴레이트 등을 들 수 있다.

<137> 힌더드 아민계 화합물의 구체적인 예로서는, 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-스테아릴옥시-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-크실렌, 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-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐옥시}부틸]-4-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐옥시]2,2,6,6-테트라 메틸피페리딘, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산과 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디놀과 β, β, β', β'-테트라메틸-3,9-[2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸]디에탄올과의 축합물 등을 들 수 있다.

- <138> 본 발명에서 사용하는 포름알데히드 스캐빈저로서는, 포름알데히드 반응성 질소를 포함하는 중합체 또는 화합물, 아미노 치환기를 갖는 포름알데히드 반응성 질소 원자를 포함하는 화합물 등을 들 수 있다.
- <139> 포름알데히드 반응성 질소를 포함하는 중합체 또는 화합물의 구체적인 예로서는, 나일론 46, 나일론 6, 나일론 66, 나일론 610, 나일론 612, 나일론 12 등의 폴리아미드 수지, 및 이들의 중합체, 예를 들면, 나일론 6/6-6/6-10, 나일론 6/6-12 등을 들 수 있다. 또, 아크릴아미드 및 그 유도체, 아크릴아미드 및 그 유도체와 다른 비닐 모노머와의 공중합체로서는, 아크릴아미드 및 그 유도체와 다른 비닐 모노머를 금속 알콜레이트의 존재하에서 중합하여 얻어진 폴리-β-알라닌 공중합체를 들 수 있다.
- <140> 아미노 치환기를 갖는 포름알데히드 반응성 질소 원자를 포함하는 화합물의 구체적인 예로서는, 2,4-디아미노-sym-트리아진, 2,4,6-트리아미노-sym-트리아진, N-부틸멜라민, N-페닐멜라민, N,N-디페닐멜라민, N,N-디알틸멜라민, N,N',N'-트리페닐멜라민, 메렘, 멜론, 메람, 벤조구아나민(2,4-디아미노-6-페닐-sym-트리아진), 아세토구아나민(2,4-디아미노-6-메틸-sym-트리아진), 2,4-디아미노-6-부틸-sym-트리아진, 2,4-디아미노-6-벤질옥시-sym-트리아진, 2,4-디아미노-6-부톡시-sym-트리아진, 2,4-디아미노-6-시클로헥실-sym-트리아진, 2,4-디아미노-6-클로로-sym-트리아진, 2,4-디아미노-6-메르캅토-sym-트리아진, 2,4-디옥시-6-아미노-sym-트리아진, 2-옥시-4,6-디아미노-sym-트리아진, N,N,N',N'-테트라시아노에틸벤조구아나민, 숙시노구아나민, 멜라민, 에틸렌디멜라민, 트리구아나민, 멜라민시아누레이드, 에틸렌디멜라민 시아누레이드, 트리구아나민 시아누레이드, 암멜린, 아세토구아나민, 벤조구아나민 등을 들 수 있다.
- <141> 본 발명에서 사용하는 포름산 스캐빈저로서는, 상기의 아미노 치환 트리아진이나 아미노 치환 트리아진과 포름알데히드와의 중축합물, 예를 들면 멜라민 포름알데히드 중축합물 등을 들 수 있다. 또, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류금속의 수산화물, 무기산염, 카르복실산염 또는 알콕시드 등도 들 수 있고, 예를 들면, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 혹은 바륨 등의 수산화물, 상기 금속의 탄산염, 인산염, 규산염, 붕산염, 카르복실산염이다. 카르복실산으로서, 10~36개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지방족 카르복실산이 바람직하고, 이들 카르복실산은 수산기로 치환되어 있어도 좋다. 지방족 카르복실산으로서, 카프르산, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라킨산, 베헨산, 리그노세린산, 세로틴산, 헵타코사논산, 몬탄산, 멜리신산, 락세르산, 운데실렌산, 올레산, 에라이딘산, 세토레산, 엘카산, 브러시딘산, 소르브산, 리놀산, 리놀렌산, 아라키돈산, 프로피온산, 스테아로린산, 12-히드록시데칸산, 3-히드록시데칸산, 16-히드록시헵사데칸산, 10-히드록시헵사데칸산, 12-히드록시옥타데칸산, 10-히드록시-8-옥타데칸산, d1-에리트르-9,10-디히드록시옥타데칸산 등을 들 수 있다. 그 중에서, 탄소수 12~22의 지방산으로 이루어진 디지방산 칼슘이 바람직하고, 구체적인 예로서는, 디미리스트산 칼슘, 디팔미트산 칼슘, 디헵타데실산 칼슘, 디스테아르산 칼슘, (미리스트산-팔미트산)칼슘, (미리스트산-스테아르산)칼슘, (팔미트산-스테아르산)칼슘 등을 들 수 있다.
- <142> 본 발명에 있어서 상기 안정제는, 1 종류로 사용해도 좋고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- <143> 또, 안정제의 배합량은, 폴리유산 수지 및 폴리아세탈 수지의 합계 100 중량부에 대하여, 3중량부 이하 0.01 중량부 이상이 바람직하고, 2중량부 이하 0.03 중량부 이상이 더욱 바람직하다.
- <144> 본 발명에 있어서, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 안정제를 함유하는 것으로, 각각 단독의 수지에 안정제를 첨가한 것보다도, 성형성, 기계 특성 및 내열성, 내후성이 우수한 수지 조성물 및 성형품을 얻을 수 있다.
- <145> 본 발명에서 사용하는 이형제로서는, 통상 열가소성 수지의 이형제로 사용되는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 지방산, 지방산 금속염, 옥시 지방산, 지방산 에스테르, 지방족 부분 비누화 에스테르, 파라핀, 저분자량 폴리올레핀, 지방산 아미드, 알킬렌비스 지방산 아미드, 지방족 케톤, 지방산 저급 알콜 에스테르, 지방산 다가 알콜 에스테르, 지방산 폴리글리콜 에스테르, 변성 실리콘 등을 들 수 있다.
- <146> 지방산으로서, 탄소수 6~40의 것이 바람직하고, 구체적으로는, 올레산, 라우르산, 스테아르산, 히드록시스테아르산, 베헨산, 아라키돈산, 리놀산, 리놀렌산, 리시놀산, 팔미트산, 스테아르산, 몬탄산 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 지방산 금속염으로서, 탄소수 6~40의 지방산의 알칼리 금속염 혹은 알칼리 토류 금속염이 바람직하고, 구체적으로는 스테아르산 칼슘, 몬탄산 나트륨, 몬탄산 칼슘등을 들 수 있다. 옥시 지방산으로서, 1,2-옥시 스테아르산 등을 들 수 있고, 지방산 에스테르로서는, 스테아르산 에스테르, 올레산 에스테르, 리놀산 에스테르, 리놀렌산 에스테르, 아디프산 에스테르, 베헨산 에스테르, 아라키돈산 에스테르, 몬탄산 에스테르, 이소스테아르산 에스테르, 중합산의 에스테르, 지방족 부분 비누화 에스테르로서는 몬탄산 부분 비누화 에스테르 등을 들 수 있다. 파라핀으로서, 탄소수 18 이상의 것이 바람직하고, 유동 파라핀, 천연 파라핀, 마이크로

결정체 왁스, 페트로라툼 등을 들 수 있고, 저분자량 폴리올레핀으로서는 예를 들면 분자량 5000 이하인 것이 바람직하고, 구체적으로는 폴리에틸렌 왁스, 말레산 변성 폴리에틸렌 왁스, 산화 타입 폴리에틸렌 왁스, 염소화 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스 등을 들 수 있고, 지방산 아마이드로서는, 탄소수 6 이상의 것이 바람직하고, 구체적으로는 올레산아미드, 엘카산아미드, 베헨산아미드 등을 들 수 있고, 알킬렌비스지방산 아마이드로서는, 탄소수 6 이상의 것이 바람직하고, 구체적으로는 메틸렌비스스테아릴 아마이드, 에틸렌비스스테아릴 아마이드, N,N-비스(2-히드록시 에틸)스테아릴아민 등을 들 수 있고, 지방족 케톤으로서는, 고급 지방족 케톤 등을 들 수 있고, 지방산 저급알콜 에스테르로서는, 탄소수 6 이상의 것이 바람직하고, 에틸 스테아레이트, 부틸스테아레이트, 에틸베헤네이트, 라이스 왁스 등을 들 수 있고, 지방산 다가알콜 에스테르로서는, 글리세린 모노스테아레이트, 펜타에리스리톨 모노스테아레이트, 펜타에리스리톨 테트라스테아레이트, 펜타에리스리톨 아디프산 스테아레이트, 디펜타에리스리톨 아디프산 스테아르산, 솔비탄모노베헤네이트 등을 들 수 있고, 지방산 폴리글리콜 에스테르로서는, 폴리에틸렌 글리콜 지방산 에스테르나 폴리프로필렌 글리콜 지방산 에스테르를 들 수 있고, 변성 실리콘으로서는, 메틸스티릴 변성 실리콘, 폴리 에테르 변성 실리콘, 고급 지방산 알콕시 변성 실리콘, 고급 지방산 함유 실리콘, 고급 지방산 에스테르 변성 실리콘, 메타크릴 변성 실리콘, 불소 변성 실리콘 등을 들 수 있다.

- <147> 상기중, 지방산, 지방산 금속염, 옥시 지방산, 지방산 에스테르, 지방산 부분 비누화 에스테르, 파라핀, 저분자량 폴리올레핀, 지방족 아마이드, 알킬렌 비스 지방산 아마이드를 바람직하게 사용할 수 있다.
- <148> 그 중에서도, 몬탄산 에스테르, 몬탄산 부분 비누화 에스테르, 폴리에틸렌 왁스, 산화 폴리에틸렌 왁스, 소르비탄 지방산 에스테르, 엘카산아미드, 에틸렌 비스 스테아릴아미드가 바람직하고, 특히 몬탄산 에스테르, 몬탄산 부분 비누화 에스테르, 폴리에틸렌 왁스, 엘카산아미드, 에틸렌 비스 스테아릴 아마이드가 바람직하다.
- <149> 본 발명에 있어서 상기 이형제는, 1 종류로 사용해도 좋고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- <150> 또, 이형제의 배합량은, 폴리유산 수지 및 폴리아세탈 수지의 합계 100 중량부에 대하여, 3중량부 이하 0.01중량부 이상이 바람직하고, 2중량부 이하 0.03 중량부 이상이 더욱 바람직하다.
- <151> 본 발명에 있어서, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 이형제를 함유하는 것으로, 각각 단독의 수지에 이형제를 첨가한 것보다도, 성형성, 기계 특성, 내열성 및 이면 특성이 우수한 수지 조성물 및 성형품을 얻을 수 있다.
- <152> 본 발명에 있어서는, 또한 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제를 용융 혼련한 것이 바람직하고, 이것에 의해, 우수한 특성의 성형품을 얻을 수 있다.
- <153> 본 발명에서 사용하는 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제로서는, 폴리머의 카르복실 말단기를 봉쇄하는 것이 가능한 화합물이라면 특별히 제한은 없고, 폴리머의 카르복실 말단의 봉쇄제로서 사용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서 이같은 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제는, 폴리유산 수지의 말단을 봉쇄할 뿐만 아니라, 폴리아세탈 수지나 폴리아세탈 수지의 열분해나 가수분해 등으로 생성하는 유산이나 포름산 등의 산성 저분자 화합물의 카르복실기도 봉쇄할 수 있다. 또, 상기 말단 봉쇄제는, 열분해에 의해 산성 저분자 화합물이 생성하는 수산기 말단도 봉쇄할 수 있는 화합물인 것이 더욱 바람직하다.
- <154> 이와 같은 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제로서는, 에폭시 화합물, 옥사졸린 화합물, 옥사진 화합물, 카르보디이미드 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- <155> 본 발명에 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제로서 사용할 수 있는 에폭시 화합물로서는, 글리시딜 에테르 화합물, 글리시딜 에스테르 화합물, 글리시딜 아민 화합물, 글리시딜 이미드 화합물, 지환식 에폭시 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- <156> 글리시딜 에테르 화합물의 예로서는, 부틸 글리시딜 에테르, 스테아릴 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, o-페닐페닐 글리시딜 에테르, 에틸렌옥시드 라우릴 알콜 글리시딜 에테르, 에틸렌 옥시드 페놀 글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 네오펜틸글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리테트라메틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 시클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 트리글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 펜타에리스리톨 폴리글리시딜 에테르, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)술폰 등의 비스페놀류와 에피클로로히드린과의 축합 반응으로 얻어지는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르형 에폭시 수지, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르형 에폭시 수지, 비스페놀 S 디글리시딜 에테르형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비스페놀 A 디글리시딜 에

테르형 에폭시 수지가 바람직하다.

- <157> 글리시딜 에스테르 화합물의 예로서는, 벤조산 글리시딜 에스테르, p-톨루일산 글리시딜 에스테르, 시클로헥산 카르복실산 글리시딜 에스테르, 스테아르산 글리시딜 에스테르, 라우르산 글리시딜 에스테르, 팔미트산 글리시딜 에스테르, 바사트산 글리시딜 에스테르, 올레산 글리시딜 에스테르, 리놀산 글리시딜 에스테르, 리놀렌산 글리시딜 에스테르, 테레프탈산 디글리시딜 에스테르, 이소프탈산 디글리시딜 에스테르, 프탈산 디글리시딜 에스테르, 나프탈렌 디카르복실산 디글리시딜 에스테르, 비벤조산 디글리시딜 에스테르, 메틸테레프탈산 디글리시딜 에스테르, 헥사히드로프탈산 디글리시딜 에스테르, 테트라히드로프탈산 디글리시딜 에스테르, 시클로헥산 디카르복실산 디글리시딜 에스테르, 아디프산 디글리시딜 에스테르, 숙신산 디글리시딜 에스테르, 세바스산 디글리시딜 에스테르, 도데칸디온산 디글리시딜 에스테르, 옥타데칸디카르복실산 디글리시딜 에스테르, 트리멜리트산 트리글리시딜 에스테르, 피로멜리트산 테트라글리시딜 에스테르 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 벤조산 글리시딜 에스테르나 바사트산 글리시딜 에스테르가 바람직하다.
- <158> 글리시딜 아민화합물의 예로서는, 테트라글리시딜아미노디페닐메탄, 트리글리시딜파라아미노페놀, 트리글리시딜메타아미노페놀, 디글리시딜아닐린, 디글리시딜톨루이딘, 테트라글리시딜메타크실일렌디아민, 디글리시딜트리브로모아닐린, 테트라글리시딜 비스아미노메틸시클로헥산, 트리글리시딜시아누레이트, 트리글리시딜이소시아누레이트 등을 들 수 있다.
- <159> 글리시딜 이미드화합물의 예로서는, N-글리시딜프탈이미드, N-글리시딜-4-메틸프탈이미드, N-글리시딜-4,5-디메틸프탈이미드, N-글리시딜-3-메틸프탈이미드, N-글리시딜-3,6-디메틸 프탈이미드, N-글리시딜-4-에폭시 프탈이미드, N-글리시딜-4-클로로프탈이미드, N-글리시딜-4,5-디클로로프탈이미드, N-글리시딜-3,4,5,6-테트라브로모프탈이미드, N-글리시딜-4-n-부틸-5-브로모프탈이미드, N-글리시딜숙신이미드, N-글리시딜헥사히드로프탈이미드, N-글리시딜-1,2,3,6-테트라히드로프탈이미드, N-글리시딜말레이미드, N-글리시딜- α , β -디메틸숙신이미드, N-글리시딜- α -에틸숙신이미드, N-글리시딜- α -프로필숙신이미드, N-글리시딜벤즈아미드, N-글리시딜-p-메틸벤즈아미드, N-글리시딜나프타미드, N-글리시딜스테라미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, N-글리시딜프탈이미드가 바람직하다.
- <160> 지환식 에폭시 화합물의 예로서는, 3,4--에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥실카르복실레이트, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트, 비닐시클로헥센디에폭시드, N-메틸-4,5-에폭시시클로헥산-1,2-디카르복실산 이미드, N-에틸-4,5-에폭시시클로헥산-1,2-디카르복실산 이미드, N-페닐-4,5-에폭시시클로헥산-1,2-디카르복실산 이미드, N-나프틸-4,5-에폭시시클로헥산-1,2-디카르복실산 이미드, N-톨릴-3-메틸-4,5-에폭시시클로헥산-1,2-디카르복실산 이미드 등을 들 수 있다.
- <161> 또, 그 밖의 에폭시 화합물로서, 에폭시화 대두유, 에폭시화 아마인유, 에폭시화 경유 등의 에폭시 변성 지방산 글리세리드, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다.
- <162> 본 발명에서 사용하는 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제로서 사용할 수 있는 옥사졸린 화합물의 예로서는, 2-메톡시-2-옥사졸린, 2-에톡시-2-옥사졸린, 2-프로폭시-2-옥사졸린, 2-부톡시-2-옥사졸린, 2-펜틸옥시-2-옥사졸린, 2-헥실옥시-2-옥사졸린, 2-헵틸옥시-2-옥사졸린, 2-옥틸옥시-2-옥사졸린, 2-노닐옥시-2-옥사졸린, 2-데실옥시-2-옥사졸린, 2-시클로헵틸옥시-2-옥사졸린, 2-시클로헥실옥시-2-옥사졸린, 2-알틸옥시-2-옥사졸린, 2-메타알틸옥시-2-옥사졸린, 2-크로틸옥시-2-옥사졸린, 2-페녹시-2-옥사졸린, 2-크레실-2-옥사졸린, 2-o-에틸페녹시-2-옥사졸린, 2-o-프로필페녹시-2-옥사졸린, 2-o-페닐페녹시-2-옥사졸린, 2-m-에틸페녹시-2-옥사졸린, 2-m-프로필페녹시-2-옥사졸린, 2-p-페닐페녹시-2-옥사졸린, 2-메틸-2-옥사졸린, 2-에틸-2-옥사졸린, 2-프로필-2-옥사졸린, 2-부틸-2-옥사졸린, 2-펜틸-2-옥사졸린, 2-헥실-2-옥사졸린, 2-헵틸-2-옥사졸린, 2-옥틸-2-옥사졸린, 2-노닐-2-옥사졸린, 2-데실-2-옥사졸린, 2-시클로헵틸-2-옥사졸린, 2-시클로헥실-2-옥사졸린, 2-알틸-2-옥사졸린, 2-메타알틸-2-옥사졸린, 2-크로틸-2-옥사졸린, 2-페닐-2-옥사졸린, 2-o-에틸페닐-2-옥사졸린, 2-o-프로필페닐-2-옥사졸린, 2-o-페닐페닐-2-옥사졸린, 2-m-에틸페닐-2-옥사졸린, 2-m-프로필페닐-2-옥사졸린, 2-p-페닐페닐-2-옥사졸린, 2,2'-비스(2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-에틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4,4'-디에틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-프로필-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-부틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-헥실-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-페닐-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-시클로헥실-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-벤질-2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-m-페닐렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-o-페닐렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-m-페닐렌비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-m-페닐렌비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-에틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-테트라메틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-헥사메틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-옥타메틸렌비스

(2-옥사졸린), 2,2'-데카메틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-에틸렌비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-테트라메틸렌비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-9,9'-디페녹시에탄비스(2-옥사졸린), 2,2'-시클로헥실렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-디페닐렌비스(2-옥사졸린) 등을 들 수 있다. 나아가서는, 상기한 화합물을 모노머 단위로서 포함하는 폴리옥사졸린 화합물 등도 들 수 있다.

<163> 본 발명에서 사용할 수 있는 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제로서의 옥사진 화합물의 예로서는, 2-메톡시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-에톡시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-프로폭시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-부톡시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-펜틸옥시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-헥실옥시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-헵틸옥시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-옥틸옥시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-노닐옥시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-데실옥시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-시클로펜틸옥시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-시클로헥실옥시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-알릴옥시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-메타알릴옥시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진, 2-크로틸옥시-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진 등을 들 수 있고, 나아가서는, 2,2'-비스(5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진), 2,2'-메틸렌비스(5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진), 2,2'-에틸렌비스(5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진), 2,2'-프로필렌비스(5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진), 2,2'-부틸렌비스(5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진), 2,2'-헥사메틸렌비스(5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진), 2,2'-p-페닐렌비스(5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진), 2,2'-m-페닐렌비스(5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진), 2,2'-나프틸렌비스(5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진), 2,2'-p,p'-디페닐렌비스(5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진) 등을 들 수 있다. 나아가서는, 상기한 화합물을 모노머 단위로서 포함하는 폴리옥사진 화합물 등을 들 수 있다.

<164> 상기 옥사졸린화합물이나 옥사진 화합물 중에서는, 2,2'-m-페닐렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌비스(2-옥사졸린)이 바람직하다.

<165> 본 발명에서 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제로서 사용할 수 있는 카르보디이미드 화합물이란, 분자내에 적어도 하나의 (-N=C=N-)로 표시되는 카르보디이미드기를 갖는 화합물로, 예를 들면 적당한 촉매의 존재하에, 유기 이소시아네이트를 가열하여, 탈탄산 반응으로 제조할 수 있다.

<166> 카르보디이미드 화합물의 예로서는, 디페닐카르보디이미드, 디시클로헥실카르보디이미드, 디-2,6-디메틸페닐카르보디이미드, 디이소프로필카르보디이미드, 디옥틸테실카르보디이미드, 디-o-톨릴카르보디이미드, 디-p-톨릴카르보디이미드, 디-p-니트로페닐카르보디이미드, 디-p-아미노페닐카르보디이미드, 디-p-히드록시페닐카르보디이미드, 디-p-클로로페닐카르보디이미드, 디-o-클로로페닐카르보디이미드, 디-3,4-디클로로페닐카르보디이미드, 디-2,5-디클로로페닐카르보디이미드, p-페닐렌-비스-o-톨루일카르보디이미드, p-페닐렌-비스-디시클로헥실카르보디이미드, p-페닐렌-비스-디-p-클로로페닐카르보디이미드, 2,6,2',6'-테트라이소프로필디페닐카르보디이미드, 헥사메틸렌-비스-시클로헥실카르보디이미드, 에틸렌-비스-디페닐카르보디이미드, 에틸렌-비스-디시클로헥실카르보디이미드, N,N'-디-o-톨릴카르보디이미드, N,N'-디페닐카르보디이미드, N,N'-디옥틸테실카르보디이미드, N,N'-디-2,6-디메틸페닐카르보디이미드, N-톨릴-N'-시클로헥실카르보디이미드, N,N'-디-2,6-디이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-2,6-디-tert-부틸페닐카르보디이미드, N-톨릴-N'-페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-니트로페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-아미노페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-히드록시페닐카르보디이미드, N,N'-디시클로헥실카르보디이미드, N,N'-디-p-톨릴카르보디이미드, N,N'-벤질카르보디이미드, N-옥타데실-N'-페닐카르보디이미드, N-벤질-N'-페닐카르보디이미드, N-옥타데실-N'-톨릴카르보디이미드, N-시클로헥실-N'-톨릴카르보디이미드, N-페닐-N'-톨릴카르보디이미드, N-벤질-N'-톨릴카르보디이미드, N,N'-디-o-에틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-에틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-o-이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-o-이소부틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-이소부틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-2,6-디에틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-2-에틸-6-이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-2-이소부틸-6-이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-2,4,6-트리메틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-2,4,6-트리이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-2,4,6-트리이소부틸페닐카르보디이미드 등의 모노 또는 디카르보디이미드 화합물, 폴리(1,6-헥사메틸렌 카르보디이미드), 폴리(4,4'-메틸렌비스시클로헥실카르보디이미드), 폴리(1,3-시클로헥실렌 카르보디이미드), 폴리(1,4-시클로헥실렌카르보디이미드), 폴리(4,4'-디페닐메탄카르보디이미드), 폴리(3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄카르보디이미드), 폴리(나프틸렌 카르보디이미드), 폴리(p-페닐렌카르보디이미드), 폴리(m-페닐렌카르보디이미드), 폴리(톨릴카르보디이미드), 폴리(디이소프로필카르보디이미드), 폴리(메틸-디이소프로필페닐렌카르보디이미드), 폴리(트리에틸페닐렌카르보디이미드), 폴리(트리아이소프로필페닐렌카르보디이미드) 등의 폴리카르보디이미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, N,N'-디-2,6-디이소프로필페닐카르보디이미드, 2,6,2',6'-테트라이소프로필디페닐카르보디이미드가 바람직하다.

- <167> 상기 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제는 1종 또는 2종 이상의 화합물을 임의로 선택하여 사용할 수 있다.
- <168> 본 발명의 수지 조성물에서는, 성형품으로 하여 사용하는 용도에 따라서 적당하게 카르복실 말단이나 산성 저분자 화합물의 봉쇄를 행하면 좋지만, 구체적인 카르복실 말단이나 산성 저분자 화합물의 봉쇄의 정도로서는 조성물중의 산 농도가 10당량/10⁶kg 이하인 것이 내 가수분해성의 점에서 바람직하고, 5당량/10⁶g 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1당량/10⁶g 이하인 것이 특히 바람직하다. 폴리머 조성물중의 산 온도는, 폴리머 조성물을 적당한 용매에 용해시킨 후, 농도 기지의 수산화나트륨 등의 알칼리 화합물 용액에서 적정함으로써 측정하거나, NMR에 의해 측정할 수 있다.
- <169> 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제의 양은, 폴리유산 수지 및 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 10중량부 이하 0.01중량부 이상인 것이 바람직하고, 5중량부 이하 0.05중량부 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- <170> 본 발명에 있어서는, 또한 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제의 반응 촉매를 첨가하는 것이 바람직하다. 여기에서 말하는 반응 촉매란, 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제와, 폴리머 말단이나 산성 저분자 화합물의 카르복실기와의 반응을 촉진하는 효과가 있는 화합물로, 소량의 첨가로 반응을 촉진하는 효과가 있는 화합물이 바람직하다. 이와 같은 화합물의 예로서는 알칼리금속 화합물, 알칼리 토류금속 화합물, 3차 아민 화합물, 이미다졸 화합물, 제 4차 암모늄염, 포스핀 화합물, 포스포늄염, 인산 에스테르, 유기산, 루이스산을 들 수 있고, 그 구체예로서는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화세슘, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산나트륨, 탄산 칼륨, 탄산 리튬, 아세트산 나트륨, 아세트산 칼륨, 아세트산 리튬, 스테아르산 나트륨, 스테아르산 칼륨, 스테아르산 리튬, 수소화붕소 나트륨, 수소화붕소 리튬, 페닐화붕소 나트륨, 벤조산 나트륨, 벤조산 칼륨, 벤조산 리튬, 인산 수소 2나트륨, 인산 수소 2칼륨, 인산 수소 2리튬, 비스페놀 A의 2나트륨염, 그것의 2칼륨염, 그것의 2리튬염, 페놀의 나트륨염, 그것의 칼륨염, 그것의 리튬염, 그것의 세슘염 등의 알칼리금속 화합물, 수산화칼슘, 수산화바륨, 수산화마그네슘, 수산화스트론튬, 탄산수소칼슘, 탄산바륨, 탄산마그네슘, 탄산스트론튬, 아세트산칼슘, 아세트산 바륨, 아세트산 마그네슘, 아세트산 스트론튬, 스테아르산 칼슘, 스테아르산 마그네슘, 스테아르산 스트론튬 등의 알칼리 토류금속 화합물, 트리에틸 아민, 트리부틸 아민, 트리헥실 아민, 트리아릴 아민, 트리에탄올 아민, 디메틸 아미노 에탄올, 트리에틸렌 디아민, 디메틸 페닐 아민, 디메틸 벤질아민, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 디메틸아닐린, 피리딘, 피콜린, 1,8-디아자비시클로(5,4,0)운데센-7 등의 3차 아민, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 4-페닐-2-메틸이미다졸 등의 이미다졸 화합물, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 트리메틸벤질암모늄클로라이드, 트리에틸벤질암모늄클로라이드, 트리프로필벤질암모늄클로라이드, N-메틸피리디늄 클로라이드 등의 제 4차 암모늄염, 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀 등의 포스핀화합물, 테트라메틸 포스포늄브로마이드, 테트라부틸포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄브로마이드, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드, 트리페닐벤질포스포늄브로마이드 등의 포스포늄염, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리부톡시에틸포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리카레실포스페이트, 트리카실레닐포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 트리(p-히드록시)페닐포스페이트, 트리(p-메톡시)페닐포스페이트 등의 인산 에스테르, 옥살산, p-톨루엔 술폰산, 디노닐나프탈렌디술폰산, 도데실벤젠 술폰산 등의 유기산, 3불화 붕소, 4염화 알루미늄, 4염화 티탄, 4염화 주석 등의 루이스산 등을 들 수 있고, 이들은 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다. 그 중에서도, 알칼리금속 화합물, 알칼리 토류금속 화합물, 인산 에스테르를 사용하는 것이 바람직하고, 특히 알칼리 금속, 또는 알칼리 토류금속의 유기염을 바람직하게 사용할 수 있다. 특히 바람직한 화합물은, 스테아르산 나트륨, 스테아르산 칼륨, 스테아르산 칼슘, 스테아르산 마그네슘, 벤조산 나트륨, 아세트산 나트륨, 아세트산 칼륨, 아세트산 칼슘, 아세트산 마그네슘이다. 또한 알칼리 금속 또는 알칼리 토류금속의 탄소수 6 이상의 유기염이 바람직하고, 스테아르산 나트륨, 스테아르산 칼륨, 스테아르산 칼슘, 스테아르산 마그네슘, 벤조산 나트륨을 어느 것 1종 이상 사용하는 것이 바람직하다.
- <171> 반응 촉매의 첨가량은, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 폴리유산 수지 및 폴리아세탈 수지의 합계를 100 중량부로 했을 때에, 0.001~1중량부가 바람직하고, 또 0.01~0.1 중량부가 보다 바람직하고, 나아가서는 0.02~0.1 중량부가 가장 바람직하다.
- <172> 본 발명에 있어서는, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지 등의 폴리올레핀계 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리우레탄 수지, 염소화 폴리에틸렌 수지, 염소화 폴리프로필렌 수지, 방향족 및 지방족 폴리케톤수지, 불소 수지, 폴리페닐렌술폰수지, 폴리에테르 에테르 케톤 수지, 폴리이미드 수지, 열가소성 전분 수지, AS 수지, ABS 수지, AES 수지, ACS 수지, 폴리염화 비닐계 수지, 폴리염화 비닐리덴 수지, 비닐 에스테르계 수지, 폴리우레탄

수지, MS 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리술폰 수지, 폴리에테르술폰 수지, 페녹시 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리에테르이미드 수지, 아세트산 셀룰로스 수지, 폴리비닐 알콜 수지 등의 열가소성 수지를 함유할 수 있고, 함유량은, 폴리유산 수지 및 폴리아세탈 수지의 합계를 100중량부로 했을 때에, 100중량부 이하 1중량부 이상인 것이 바람직하고, 70중량부 이하 3중량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 50중량부 이하 5중량부 이상인 것이 특히 바람직하다.

- <173> 또, 페놀 수지, 멜라민 수지, 폴리에스테르 수지, 실리콘 수지, 에폭시 수지등 열경화성 수지를 더욱 함유한 것도 가능하다.
- <174> 본 발명에 대하여, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 윤활제, 난연제(브롬계 난연제, 인계 난연제, 안티몬 화합물 등), 염료 및 안료를 포함하는 착색제 등을 첨가할 수 있다.
- <175> 본 발명의 조성물의 제조 방법은, 예를 들면 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지 및 필요에 따라서 그 밖의 첨가제를 미리 블렌딩한 후, 용점 이상에서, 1축 또는 2축 압출기로, 균일하게 용융 혼련하는 방법이나 용액중에서 혼합한 후에 용매를 제거하는 방법 등이 바람직하게 사용된다.
- <176> (실시예)
- <177> 다음에, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 이들은 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- <178> 예 1(실시예, 비교 실시예)
- <179> D체의 함유량이 1.2%이고, PMMA 환산의 중량 평균분자량이 16만인 폴리 L 유산 수지 및 190℃에서 측정된 멜트 인덱스 값이 27g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S731)를 표 1에 나타낸 비율로 배합하고, 40mm 지름의 1축 압출기로, 온도 210℃, 회전수 50rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.
- <180> 얻어진 수지 조성물의 유리 전이 온도(Tg) 및 폴리아세탈 수지의 강온시의 결정화 온도(Tc)를 시차 주사 열량계(DSC: 퍼킨엘머사제)를 사용하여, 승강온(昇降溫) 속도 20℃/분으로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다. Tg는 폴리아세탈 수지의 함유량의 증가와 함께 저하되고 있다. 또, Tc는 폴리유산 수지의 함유량의 증가와 함께 저하되고 있다.
- <181> 또, 얻어진 조성물을 200℃로 2분간 가열 후, 프레스를 행하고, 그 후 얼음물중에서 냉각하는 것으로 두께가 100μm인 필름을 얻고, 필름의 투명성을 육안으로 판단했다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 실험 No. 1-1, 1-7은 비교 데이터이다.또, 실험 No. 1-1, 1-2, 1-4, 1-5, 1-7에서 얻어진 필름의 사진을 도 1에 나타낸다. 도중, 왼쪽 위가, 폴리유산/폴리아세탈의 조성비가 90/10인 필름(실험 No. 1-2), 왼쪽 가운데가 조성비 70/30인 필름(실험 No. 1-4), 왼쪽 아래가 조성비 50/50(실험 No. 1-5)인 필름이다. 또, 오른쪽 위가 폴리유산 단독의 필름(실험 No. 1-1)이고, 오른쪽 아래가 폴리아세탈 단독의 필름(실험 No. 1-7)이다. 조성비가 90/10인 필름, 조성비 70/30인 필름, 폴리유산 단독의 필름은 바탕이 명확하게 보이고 있고, 투명성이 높지만, 나머지 필름은 불투명하고 바탕이 보이지 않는다.이 방법으로는, 폴리아세탈 함유량 30%까지는 투명한 필름을 얻을 수 있다.
- <182> 또, 얻어진 필름의 광선 투과율 및 헤이즈 값을 JIS-K6714에 준하여, 적분 구식 H.T.R 미터를 사용하여 측정했다. 결과를 표 2에 나타낸다. 조성비가 90/10인 필름, 80/20인 필름, 70/30인 필름, 폴리유산 단독의 필름은, 광선 투과율이 95%이상이고 헤이즈 값이 10%이하이다. 또, 조성비가 50/50인 필름, 30/70인 필름에서도, 광선 투과율이 90%이상이고 헤이즈 값이 50%이하인데 대하여, 폴리아세탈 단독의 필름에서는 광선 투과율이 90%이하이고 헤이즈 값은 82%이다.
- <183> 또, 얻어진 수지 조성물을 실린더 온도 210℃, 금형 온도 40℃로 사출 성형을 행하여, 인장 시험편을 얻고, ASTM법 D638에 준하여, 인장 시험을 행했다. 또, 인장시험편을 140℃, 1시간 가열했을 때의 시험편의 변형의 정도를 육안으로 관찰했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 본 발명의 수지 조성물은, 각각 단독의 것에 비교하여, 우수한 기계 특성, 내열성을 갖고 있다.

표 1

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
폴리양산	100	90	80	70	50	30	0
폴리아세탈	0	10	20	30	50	70	100
Tg	67	58	48				
Tc	-	119	124	130	134	138	140
필름투명성	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
역안 관찰	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명

표 2

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
폴리우산	100	90	80	70	50	30	0
폴리아세탈	0	10	20	30	50	70	100
필름투명성	96	96	96	96	92	91	88
광전투과율	5	6	6	8	24	45	82
헤이즈							

표 3

폴리유산 표본	폴리아세탈 표본	1-1 크기(평균) * mm	1-2 변형률 %	1-3 변형률 %	1-4 변형률 %	1-5 변형률 %	1-6 변형률 %	1-7 변형률 %
과량	과량	100	90	80	70	50	30	0
중량	중량	0	10	20	30	50	70	100
강도 MPa	강도 MPa	66	65	64	65	56	56	50
탄성률 %	탄성률 %	2.4	2.5	2.6	2.6	2.5	2.4	2.3
파단신도	파단신도	3	3	3	3	14	23	50
가정하의 변형	역안관찰	크기(평균) * mm	변형률 %	변형률 %	변형률 %	변형률 %	변형률 %	변형률 %

* 폭방향으로 크게 휘어진다.

<186>

<187>

예 2(실시예, 비교실시예)

<188>

D체의 함유량이 1.2%이고, PMMA 환산의 중량 평균분자량이 28만인 폴리 L 유산 수지 및 190℃에서 측정된 벨트 인덱스 값이 9g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S761)를, 표 4의 비율로 배합한 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물의 Tg 및 조성물의 폴리아세탈 수지의 Tc를 예1과 동일하게 하여 측정했다. 결과를 표 4에 나타낸다. 또한, 시험 No. 2-1 및 2-5는 비교 데이터이다. 예 1과 동일하게 Tg의 저하와 Tc의 저하가 나타난다.

<189>

또, 얻어진 수지조성물에 대하여, 방사 온도 210℃, 방사 속도 1000m/분으로 용융 방사를 행한 바, 폴리아세탈 수지 단독(2-5) 이외는 방사성이 양호했지만, 폴리아세탈 수지 단독에서는 실 끊어짐이 나타났다.

표 4

		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
폴리유산	중량부	100	80	50	20	0
폴리아세탈	중량부	0	20	50	80	100
Tg	°C	68	50	불명확	불명확	불명확
Tc	°C	-	127	135	138	139

<190>

<191>

예 3(실시예, 비교 실시예)

<192>

D체의 함유량이 8%이고, PMMA 환산의 중량 평균 분자량이 18만인 폴리 L 유산 수지 및 190°C에서 측정된 벨트 인덱스값이 27g/10분이고, 용점이 170°C인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시킴이샤 아밀러스 S731)를, 표 5의 비율로 배합한 이외는, 예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물의 Tg 및 조성물 중의 폴리아세탈 수지의 Tc를 예 1과 동일하게 하여 측정했다. 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, 시험 No. 3-1 및 3-5는 비교 데이터이다. 예 1과 동일하게 Tg의 저하와 Tc의 저하가 나타났는데, 저하의 정도는 작다.

표 5

		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
폴리유산	중량부	100	80	50	20	0
폴리아세탈	중량부	0	20	50	80	100
Tg	°C	62	50	불명확	불명확	불명확
Tc	°C	-	130	138	139	140

<193>

<194>

예 4(비교 실시예)

<195>

D체의 함유량이 1.2%이고, PMMA 환산의 중량 평균 분자량이 16만인 폴리 L 유산 수지 80중량부 및 나일론 6(도레이 아밀란 CM1010) 20중량부를 40mm 지름의 1축 압출기로, 온도 240°C, 회전수 50rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여 수지 조성물을 얻었다.

<196>

얻어진 수지 조성물의 폴리 L 유산 수지의 Tg는 66°C이었다. 따라서, 폴리 L 유산 수지와 나일론 6은 비상용성이라고 생각된다. 또, 얻어진 조성물을 230°C에서 2분간 가열 후, 프레스를 행하고, 그 후 얼음물중에서 냉각하는 것으로 두께가 100 μ m인 필름을 얻었다. 필름은 불투명하고, 필름의 광선 투과율은 69%, 헤이즈값은 92%이었다.

<197>

예 5(비교 실시예)

<198>

190°C로 측정된 벨트 인덱스 값이 27g/10분이고 용점이 170°C인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시킴이샤제 아밀러스 S731) 80중량부 및 230°C로 측정된 벨트 인덱스값이 35g/10분인 폴리메타크릴산 메틸 수지(스미토모 가가쿠 가부시킴이샤제 스미펙스 LG35) 20중량부를 40mm 지름의 1축 압출기로, 온도 200°C, 회전수 50rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.

<199>

얻어진 수지 조성물중의 폴리아세탈 수지의 Tc는 140°C이었다. 따라서, 폴리아세탈 수지와 폴리 메타크릴산 메틸 수지는 비상용성이라고 생각된다. 또, 얻어진 조성물을 200°C로 2분간 가열 후 프레스를 행하고, 그 후 얼음물중에서 냉각하는 것으로 두께가 100 μ m인 필름을 얻었다. 필름은 불투명하고, 필름의 광선 투과율은 59%, 헤이즈 값은 90%이었다.

<200>

예 6(실시예)

<201>

예 1~3에서 얻어진 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지를 배합하여 이루어진 수지 조성물을 분쇄하여 얻어진 분체 1g을, 물 100ml중, 50°C에서 6시간 교반하여 포름알데히드를 추출했다. 이것을 아세틸 아세톤법으로 정량한 결과를 표 6에 나타내었다. 모든 조성물중의 포름알데히드량은 폴리아세탈 수지에 대하여 250ppm 미만이었다.

표 6

	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	2-2	2-3	2-4	3-2	3-3	3-4
폴리유산	90	80	70	50	30	80	50	20	80	50	20
폴리아세탈	10	20	30	50	70	20	50	80	20	50	80
포름알데히드량	70	50	90	50	30	30	40	40	90	70	80
	ppm										

<202>

<203> 예 7(비교예)

<204> D체의 함유량이 1.2%이고, PMMA 환산의 중량 평균분자량이 16만인 폴리 L 유산 수지 50중량부 및 190℃로 측정된 멜트 인덱스 값이 9g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(주쇄중에 2개의 인접하는 탄소 원자를 갖는 옥시 알킬렌 단위를 1.5중량% 함유) 50중량부, 30중량%의 포르말린 수용액을 0.001 중량부 배합하고, 40mm 지름의 1축 압출기로, 온도 200℃, 회전수 50rpm의 조건으로 용융 혼련을 행한 바, 발포가 생기지만, 예 6과 동일하게 하여 측정된 포름알데히드량이 500ppm인 수지 조성물을 얻었다. 그렇지만, 가공시에도 냄새를 동반하는 발포가 현저하게 생기고, 필름이나 성형품으로 할 수 없어, 특성을 평가할 수는 없었다.

<205> 예 8(비교예)

<206> D체의 함유량이 8%이고, PMMA 환산의 중량 평균분자량이 16만인 폴리 L 유산 수지를 사용한 이외는, 예 7과 동일하게 하여 포름알데히드량이 500ppm인 수지 조성물을 얻었다. 그렇지만, 가공시에도 냄새를 동반하는 발포가 현저하게 생기고, 필름이나 성형품으로 할 수 없어, 특성을 평가할 수는 없었다.

- <207> 예 9(실시예, 비교 실시예)
- <208> D체의 함유량이 2%이고, PMMA 환산의 중량 평균분자량이 17만인 폴리 L 유산 수지, 190℃에서 측정된 벨트 인덱스 값이 27g/10분이고, 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S731), 표 7에 나타낸 각종 결정화 촉진제를, 각각 표 7에 나타낸 비율로 혼합하고, 40mm 지름의 1축 압출기로, 온도 210℃, 회전수 50rpm의 조건으로 용융 혼련을 행함으로써 수지 조성물을 얻었다.
- <209> 여기에서 사용한 결정화 촉진제의 내용은 하기와 같다.
- <210> A-1: 폴리에틸렌 글리콜(가타야마 가가쿠사제, 분자량 2000)
- <211> A-2: 폴리부틸렌아디페이트(산요 가세이사제, 분자량 1000)
- <212> A-3: 네오펜틸글리콜디벤조에이트(산요 가세이사제)
- <213> B-1: 탈크(후지 탈크사제, LMS300)
- <214> B-2: 합성 마이카(코프 케미컬사제 ME-100)
- <215> B-3: 스테아르산 바륨(가타야마 가가쿠사제)
- <216> 얻어진 수지 조성물에 대하여, 유리 전이 온도(Tg) 및 폴리아세탈 수지의 강온시의 결정화 온도(Tc)를, DSC(세이코 덴시사제)를 사용하여, 승강은 속도 20℃/분으로 측정된 결과를 표 7에 병합하여 나타낸다. 또한, 폴리아세탈 수지 단독의 강온시의 결정화 온도는 140℃이었다.
- <217> 또, 얻어진 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지를 배합하여 이루어진 수지 조성물을 분쇄하여 얻어진 분체 1g을, 소정량의 물중, 50℃에서 6시간 교반하여, 포름알데히드를 추출했다. 이것을 3-메틸-2-벤조티아졸리논히도라존 염산염을 주 시약으로 사용하는 MBTH 비색법으로 정량한 결과를 표 7에 병합하여 나타낸다.
- <218> 또, 얻어진 수지 조성물을, 실린더 온도 210℃, 금형 온도 90℃의 조건으로 사출 성형을 행하여 시험편을 얻었다. 얻어진 시험편에 대하여, ASTM법 D638에 준하여 인장 강도를, ASTM법 D648에 준하여 열변형 온도(하중 0.45MPa), 각각의 측정을 행했다. 또, 시험편을 140℃에서 10시간 열처리한 후에, 시험편의 인장 강도를 측정하고, 시험편 표면의 블리드 아웃의 모양을 육안으로 관찰했다. 결과를 표 7에 병합하여 나타낸다.

표 7

	실시에				비교 실시예			
	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6	9-7	9-8
폴리유산	80	80	80	80	80	80	80	100
폴리아세탈	20	20	20	20	20	20	20	100
가소제	A-1	-	-	A-1	A-2	A-3	A-1	A-2
결정핵제	3	-	-	3	3	3	3	3
중류	-	B-1	B-2	B-1	B-1	B-1	B-3	B-1
중량부	-	1	1	1	1	1	1	1
온도	38	39	39	38	39	39	38	62
강온경화온도	124	125	125	124	125	125	124	-
포름알데히드량	40	100	100	150	200	150	100	-
인장강도	53	59	61	53	55	55	54	65*
열변형온도	66	73	75	135	85	82	101	57
블리드아웃(열처리후)	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	있음
인장강도(열처리후)	48	53	53	48	48	47	50	64*

* 금형온도 90 °C에서는 시험편의 변형이 크기때문에, 금형온도 60°C에서 측정
 A-1 폴리에틸렌글리콜(가타야마 가가쿠제 분자량 2000)
 A-2 폴리부틸렌아디페이트(산요 가세이제 분자량 1000)
 A-3 네오펜틸글리콜 디벤조에이트(산요 가세이제)
 B-1 탈크(우지탈크제 LMS300)
 B-2 합성마이크로캡슐 케미칼사제 ME-100)
 B-3 스타이르산 바륨(가타야마 가가쿠제)

- <219>
- <220>
- <221>
- <222>
- <223>

표 7의 결과로부터 명확하게 된 바와 같이, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 결정화 촉진제로 이루어진 수지 조성물 및 성형품은, 우수한 성형성, 내블리드 아웃성 및 내열성을 갖고 있다.

예 10(실시에, 비교 실시예)

D체의 함유량이 1.2%이고, PMMA 환산의 중량 평균분자량이 16만인 폴리 L 유산 수지(C-1) 또는 D체의 함유량이 1%이고, PMMA 환산의 중량 평균분자량이 20만인 폴리 L 유산 수지(C-2), 190°C에서 측정된 멜트 인덱스 값이 27g/10분이고 용점이 170°C인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S731)(D-1) 또는 190°C에서 측정된 멜트 인덱스 값이 9g/10분이고 용점이 170°C인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S761)(D-2), 및 하기에 나타난 각종 내충격 개량제를, 각각 표 8에 나타난 비율로 혼합하고, 30mm 지름의 2축 압출기에 의해, 실린더 온도 210°C, 회전수 150rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.

또한, 표 8에서의 내충격 개량제의 부호는, 다음 내용을 나타내는 것이다.

- <224> E-1: 에틸렌/글리시딜 메타크릴레이트 공중합체(스미토모 가가쿠사제 본드 페스트 E)
- <225> E-2: 에틸렌/에틸아크릴레이트 공중합체(미쓰이 듀폰 케미칼사제 에바플렉스 A709)
- <226> E-3: 코어 셀형 엘라스토머(가네가후치 가가쿠사제 가네에스 M-511)
- <227> E-4: 코어 셀형 엘라스토머(미쓰비시 레이온사제 메타블렌 KS0205)
- <228> 얻어진 수지 조성물에 대하여, 유리 전이 온도(Tg) 및 폴리아세탈 수지의 강온시의 결정화 온도(Tc)를, DSC(세이코 텐시사제)를 사용하여, 승강온 속도 20℃/분으로 측정된 결과를 표 8에 병합하여 나타낸다. 또, 예 9와 동일하게 하여, 폴리아세탈 수지와 폴리아세탈 수지를 포함하는 수지 조성물중의 포름알데히드량을 측정된 결과를 표 8에 병합하여 나타낸다. 또, 얻어진 수지 조성물에 대하여, 실린더 온도 210℃, 금형 온도 40℃로 사출 성형을 행했다. 이 때, 성형시의 시험편의 변형을 육안으로 관찰했다. 또, 얻어진 시험편을 사용하여, ASTM법 D638에 준하여 인장 시험을, ASTM법 D256에 준하여 아이조드 충격 시험을 행했다. 또한, 시험편을 80℃에서 1시간 열처리한 경우의 변형을 육안으로 관찰했다. 이들 결과를 표 8에 병합하여 나타낸다.

표 8A

	실시예									
	10-1	10-2	10-3	10-4	10-5	10-6	10-7			
폴리유산	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-2	C-2			
중량부	80	80	80	80	50	31	31			
폴리아세탈	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-2	D-2			
중량부	20	20	20	20	50	69	69			
충격개량제	E-1	E-2	E-3	E-4	E-3	E-3	E-4			
중량부	25	25	25	25	25	25	25			
유리전이온도	39	39	41	41	—	—	62			
강온결정화온도	125	125	130	125	133	135	135			
포름알데히드량	150	200	100	150	50	100	100			
성형시의 변형	약간변형	약간변형	약간변형	약간변형	변형없음	변형없음	변형없음			
인장강도	45	39	39	41	36	33	32			
충격강도(노치)	78	88	420	730	350	168	195			
열처리시의 변형	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음			

E-1 에틸렌/글리시딜 메타크릴레이트 공중합체(스미토모 가가쿠사제 본드페스트 E)
 E-2 에틸렌/에틸 아크릴레이트 공중합체(미쓰이 듀폰 케미칼사제 에바플렉스 A709)
 E-3 코어 셀형 엘라스토머(가네가후치 가가쿠사제 가네에스 M-511)
 E-4 코어 셀형 엘라스토머(미쓰비시 레이온사제 메타블렌 KS0205)

<229>

표 8B

비교 실시예						
10-1	10-2	10-3	10-4	10-5	10-6	
C-1 100	C-1 100	C-1 100	-	-	-	
-	-	-	D-1 100	D-2 100	D-2 100	
-	E-1 25	E-2 25	-	-	E-3 25	
39	62	62	-	-	-	
-	-	-	140	138	138	
-	-	-	-	-	-	
변형 없음	크게 변형됨*	크게 변형됨*	변형 없음	변형 없음	변형 없음	
65	47	41	62	60	30	
28	54	60	70	74	120	
크게 변형됨	크게 변형됨	크게 변형됨	변형 없음	변형 없음	변형 없음	

* 두께 방향으로 크게 휘어진다.

<230>

<231>

표 8의 결과로부터 명확하게 된 바와 같이, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 내충격 개량제로 이루어진 수지 조성물은, 비교 실시예에 나타난 것보다도, 높은 충격 강도를 나타내고 있고, 성형이나 열처리시의 변형도 적아, 우수한 충격 강도, 성형성, 기계 특성 및 내열성을 갖고 있다.

<232>

예 11(실시예, 비교 실시예)

<233>

D체의 함유량이 1.2%이고, PMMA 환산의 중량 평균분자량이 16만인 폴리 L 유산 수지, 190℃에서 측정된 멜트 인덱스 값이 27g/10분이고, 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S731), 및 230℃에서 측정된 멜트 인덱스 값이 35g/10분인 폴리메타크릴산 메틸 수지(스미토모 가가쿠 가부시키가이샤제 스미펙스 LG35)를 표 9에 나타낸 비율로 혼합하고, 40mm 지름의 1축 압출기로, 온도 210℃, 회전수 50rpm의 조건으로 용융 혼련을 행함으로써, 수지 조성물을 얻었다.

<234>

얻어진 수지 조성물의 유리 전이 온도(Tg), 폴리아세탈 수지의 강온시의 결정화 온도(Tc)를, DSC를 사용하여, 승강온 속도 20g/분의 조건으로 측정했다. 이들 결과를 표 9에 나타낸다. 또, 예 9와 동일하게 하여, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지를 포함하는 수지 조성물중의 포름알데히드량을 측정된 결과를 표 9에 병합하여 나타낸다.

<235>

또, 얻어진 조성물을 200℃에서 2분간 가열 후, 프레스를 행하고, 그 후 얼음물중에서 냉각함으로써, 두께가 100μm인 필름을 얻고, 이 필름의 투명성을 육안으로 판단했다. 이 결과를 표 9에 병합하여 나타낸다.

<236>

한편, 얻어진 각 수지 조성물에 대하여, 실린더 온도 210℃, 금형 온도 40℃의 조건으로 사출 성형을 행함으로써, 인장 시험편을 얻고, ASTM법 D638에 준하여, 인장 시험을 행했다. 또, 인장 시험편을 140℃, 1시간 가열했을 때의 시험편의 변형의 정도를 육안으로 관찰했다. 이들의 결과를 표 9에 나타낸다.

표 9

	실시에				비교실시에				
	11-1	11-2	11-3	11-4	11-5	11-1	11-2	11-3	11-4
폴리유산, 중량부	80	70	60	40	15	100	0	0	80
폴리아세탈, 중량부	10	10	20	30	70	0	100	0	0
폴리메타크릴산메틸, 중량부	10	20	20	30	15	0	0	100	20
유리전이온도, °C	62	65	불명확	불명확	불명확	65	불명확	105	68
강온시결화온도, °C	122	110	115	140	140	-	140	-	-
필름투명성, 육안 관찰	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명	투명
포름알데히드량, ppm	100	100	100	50	50	-	-	-	-
강도, MPa	69	73	72	64	62	66	60	65	65
탄성률, GPa	2.5	2.6	2.7	2.5	2.4	2.4	2	2.4	2.4
피단신도, %	4	4	4	4	10	3	30	3	3
가열후의 변형, 육안 관찰	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	크게 변형됨*	변형없음	크게 변형됨*	변형없음

* 폭 방향으로 크게 휘어진다.

<237>

<238>

표 9의 결과로부터 명확하게 된 바와 같이, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 아크릴 수지로 이루어진 수지 조성물은, 각각 단독 또는 2종 조합시킨 것에 비교하여, 우수한 성형성, 가공성, 기계 특성 및 내열성을 갖고 있다.

<239>

예 12(실시에, 비교 실시에)

<240>

D체의 함유량이 1.2%이고, 헥사 플루오로이소프로판올을 용매로 사용하여 겔 퍼미션 크로마토그래피로 측정된 PMMA 환산의 중량 평균분자량이 16만인 폴리 L 유산 수지, ASTM법 D1238에 준하여 190°C에서 측정한 멜트 인덱스 값이 27g/10분이고 용점이 170°C인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S731) 및 하기에 나타낸 각종 열가소성 폴리에스테르 수지를, 각각 표 10에 나타낸 비율로 혼합하고, 30mm 지름의 2축 압출기에 의해, 실린더 온도 210°C(단, 열가소성 폴리에스테르 수지로서 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 사용한 경우는 230°C), 회전수 200rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.

<241>

또한, 표 10에서의 열가소성 폴리에스테르 수지의 부호는, 다음 내용을 나타내는 것이다.

<242>

F-1: 폴리부틸렌 테레프탈레이트(도레이사제 "도레이콘" 1401×31)

- <243> F-2: 폴리부틸렌 테레프탈레이트·폴리(테트라메틸렌옥시드)(도레이 듀폰사제 "하이트렐" 4047)
- <244> F-3: 폴리부틸렌(테레프탈레이트/아디페이트)(BASF사제 "에코플렉스")
- <245> F-4: 폴리부틸렌숙시네이트·카보네이트(미쓰비시 가스 가가쿠사제 "유팩")
- <246> F-5: 폴리히드록시 부티르산(미쓰비시 가스 가가쿠사제 "비오그린").
- <247> 얻어진 수지 조성물의 유리 전이 온도(Tg) 및 폴리아세탈 수지의 강온시의 결정화 온도(Tc)를, DSC(세이코 덴시사제)를 사용하여, 승강은 속도 20℃/분의 조건으로 측정했다. 이들 결과를 표 10에 나타낸다. 또, 예 9와 동일하게 하여, 폴리아세탈 수지와 폴리아세탈 수지를 포함하는 수지 조성물중의 포름알데히드량을 측정했다. 또, 얻어진 수지 조성물에 대하여, 실린더 온도 220℃, 금형 온도 60℃로 사출 성형을 행했다. 이 때, 성형시의 시험편의 변형을 육안으로 관찰했다. 또, 얻어진 시험편을 사용하여, ASTM법 D638에 준하여 인장 시험을 행하고, 인장 강도와 인장 탄성률을 측정했다. 또, 얻어진 시험편을 아세톤에 7일간 함침한 후, 인장 강도를 측정하고 인장 강도 유지율을 구했다. 또, 시험편을 열풍 오븐 중, 140℃로 1시간 처리한 후의 시험편의 변형을 육안으로 관찰했다. 이들 결과를 표 10에 병합하여 나타낸다.

표 10A

	실시에							
	12-1	12-2	12-3	12-4	12-5	12-6	12-7	12-8
폴리유산수지 증량부	80	80	80	80	80	80	80	80
폴리아세탈수지 증량부	20	20	20	20	20	20	20	20
폴리에스테르수지 증량부	F-1 20	F-2 20	F-3 20	F-4 20	F-5 20	F-1 60	F-1 3	- -
유리전이온도 ℃	40	41	39	39	38	40	39	39
강온결정화온도 ℃	128	127	127	125	128	129	125	125
포름알데히드량 ppm	200	100	100	100	200	200	200	50
성형시의 변형	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형있음	변형있음
인장강도 MPa	62	51	45	48	59	53	62	64
인장탄성률 MPa	2680	2220	2150	2220	2700	2540	2570	2550
열처리 후의 변형	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음
인장강도유지율 %	80	69	70	62	60	82	45	41

F-1: 폴리부틸렌테레프탈레이트(도레이사제 "도레이콘" 1401x31)
 F-2: 폴리부틸렌테레프탈레이트·폴리(테트라메틸렌옥시드)글리콜(도레이듀폰사제 "하이트렐" 4047)
 F-3: 폴리부틸렌(테레프탈레이트/아디페이트)(BASF사제 "에코플렉스")
 F-4: 폴리부틸렌숙시네이트·카보네이트(미쓰비시가스 가가쿠사제 "유팩")
 F-5: 폴리히드록시 부티르산(미쓰비시 가스 가가쿠사제 "비오그린")

<248>

표 10B

비교실시에		12-2	12-3	12-4	12-5	12-6
12-1	100	100	100	100	100	100
—	—	—	—	—	—	—
—	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	
—	20	20	20	20	20	
62	60	62	61	61	61	61
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
크게변형됨 *	변형있음	크게변형됨 *	크게변형됨 *	변형있음	변형있음	변형있음
65	62	51	45	49	59	
2400	2450	2020	1930	2020	2510	
크게변형됨 **	변형있음	변형있음	변형있음	변형있음	변형있음	변형있음
25	35	25	33	25	28	

* 두께방향으로 크게 휘어진다.
 ** 폭방향으로 크게 휘어진다.

- <249>
- <250> 표 10의 결과로부터 명확하게 된 바와 같이, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 열가소성 폴리에스테르 수지의 3자를 함유하는 본 발명의 수지 조성물은, 비교 실시예에 나타난 것보다도, 높은 내약품성을 나타내고 있고, 성형이나 열처리시의 변형도 적고, 탄성률도 높아, 우수한 성형성, 기계 특성, 내열성, 내약품성을 갖고 있다.
- <251> 예 13(실시예, 비교 실시예)
- <252> D체의 함유량이 1.2%이고, 헥사플루오로이소프로판올을 용매로 사용하여 겔 퍼미션 크로마토그래피로 측정된 PMMA 환산의 중량 평균분자량이 16만인 폴리 L 유산 수지, ASTM법 D1238에 준하여 190℃에서 측정된 멜트 인덱스 값이 9g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S761) 및 하기에 나타난 각종 열가소성 폴리에스테르 수지를, 각각 표 11에 나타난 비율로 혼합하여, 30mm 지름의 2축 압출기에 의해, 실린더 온도 220℃(단, 열가소성 폴리에스테르 수지로서 A-1을 사용한 경우는 230℃), 회전수 150rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.
- <253> 또한, 표 11에서의 열가소성 폴리에스테르 수지의 부호는, 다음 내용을 나타내는 것이다.
- <254> F-1: 폴리부틸렌 테레프탈레이트(도레이사제 "도레이콘" 1401×31)
- <255> F-2: 폴리부틸렌테레프탈레이트·폴리(테트라메틸렌옥시드)(도레이 듀폰사제 "하이트렐" 4047).
- <256> 얻어진 수지 조성물에 대하여, 폴리아세탈 수지의 강온시의 결정화 온도(Tc)를, DSC를 사용하여, 승강온 속도 20℃/분으로 측정된 결과를 표 11에 병합하여 나타낸다. 또, 예 9와 동일하게 하여, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지를 포함하는 수지 조성물중의 포름알데히드량을 측정했다.
- <257> 또, 얻어진 수지 조성물에 대하여, 실린더 온도 220℃, 금형 온도 40℃로 사출 성형을 행했다. 이 때, 성형시의 시험편의 변형을 육안으로 관찰했다. 또, 얻어진 시험편을 사용하여, ASTM법 D638에 준하여 인장 시험을 행했다. 또, 얻어진 전체 길이 21cm의 인장 시험편을 도 2에 나타난 바와 같이 20cm의 지그에 구부러 장착하고, 이것을 20%의 염산 수용액에 침지하여, 크랙이 생성되는 시간을 측정했다. 도 2는 시험편을 지그에 장착한 개념도이고, 시험편 1은 지그 2에 구부러 장착되어 있다.
- <258> 또, 시험편을 열풍 오븐 중, 140℃로 1시간 처리한 후의 시험편의 변형을 육안으로 관찰했다. 결과를 표 11에 병합하여 나타낸다.

표 11

	실시에				비교실시에			
	13-8	13-9	13-10	13-11	13-8	13-9	13-10	13-11
폴리유산수지 중량부	20	20	20	20	-	-	-	-
폴리아세탈수지 중량부	80	80	80	80	100	100	100	100
폴리에스테르수지 중량부	F-1 25	F-2 25	F-1 60	F-1 3	-	F-1 25	F-2 25	F-2 25
강온경화온도	138	138	139	138	140	140	140	140
포름알데히드량	150	100	200	150	-	-	-	-
성형시의 변형	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음
인장강도	55	45	46	59	62	45	35	35
인장탄성률	2200	1570	2120	2150	1920	2050	1350	1350
크랙발생시간	90	140	100	70	60	30	50	50
열처리후의 변형	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음

F-1: 폴리부탈렌테레프탈레이트(도레이사제"도레이콘"1401X31)
 F-2: 폴리부탈렌테레프탈레이트-폴리(테트라메틸렌옥시드)(도레이듀론사제"하이트켈"4047)

- <259>
- <260> 표 11의 결과로부터 명확하게 된 바와 같이, 폴리아세탈 수지, 폴리유산 수지, 열가소성 폴리에스테르 수지의 3자를 함유하는 본 발명의 수지 조성물은, 비교 실시예에 나타난 것보다도, 높은 내약품성, 기계 특성을 나타내고 있다.
- <261> 예 14(실시에, 비교 실시예)
- <262> D체의 함유량이 1.8%이고, 용매로서 헥사플루오로 이소프로판올을 사용하여 겔 퍼미션 크로마토그래피로 측정된 PMMA 환산의 중량 평균분자량이 18만인 폴리 L 유산 수지, ASTM D 1238법에 준하여 190℃로 측정된 멜트 인덱스 값이 27g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S731), 하기에 나타난 각종 폴리아미드 수지, 충상 규산염, 내충격성 개량체를, 각각 표 12에 나타난 비율로 혼합하여, 30mm 지름의 2축 압출기에 의해, 실린더 온도 220℃(나일론 6을 사용한 경우에만 230℃), 회전수 150rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.
- <263> 또한, 표 12에서의 폴리아미드 수지(G-1~3), 충상 규산염(H-1~2) 및 내충격성 개량체(E-1)의 부호는, 다음 내용을 나타내는 것이다.
- <264> G-1: 나일론 6(도레이사제 "아밀란" CM1001)
- <265> G-2: 나일론 11(도레이사제 "릴산" BMN)
- <266> G-3: 나일론 12(도레이사제 "릴산" AMN)
- <267> H-1: 12-아미노도데칸산 염산염으로 교환된 몬몰릴로나이트

- <268> H-2: 팽창성 합성 운모(코프 케미컬사제 ME-100)
- <269> E-1: 에틸렌/글리시딜 메타크릴레이트 공중합체(스미토모 가가쿠사제 "본드페스트" E)
- <270> 또한, H-1의 12-아미노도데칸산 염산염으로 교환된 몬몰리로나이트는, Na형 몬몰리로나이트(쿠니미네 고교사제 쿠니피아 F, 양이온 교환 용량 120m 당량/100g) 100g를 온수 10리터에 교반 분산하고, 여기에 12-아미노도데칸산 염산염 30.2g(양이온 교환 용량과 등량)를 용해시킨 온수 2L를 첨가하여 1시간 교반하고, 생긴 침전의 여과 분리, 온수 세척을 3회 행하고, 얻어진 고체를 80℃로 진공 건조하여 얻었다.
- <271> 얻어진 수지 조성물에 대하여, DSC(세이코 텐시사제)를 사용하여, 유리 전이 온도(Tg) 및 폴리아세탈 수지의 강온시의 결정화 온도(Tc)를, 승강온 속도 20℃/분으로 측정하고, 얻어진 폴리유산 유래의 유리 전이 온도, 폴리아세탈 수지 유래의 강온시의 결정화 온도를 표 12에 병합하여 나타낸다. 또, 예 9와 동일하게 하여, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지를 포함하는 수지 조성물중의 포름알데히드량을 측정했다.
- <272> 또, 얻어진 수지 조성물에 대하여, 실린더 온도 220℃, 금형 온도 60℃로 사출 성형을 행했다. 이때, 성형시의 시험편의 변형을 육안으로 관찰했다. 얻어진 시험편을 사용하여, ASTM법 D790에 준하여 굽힘 시험을, ASTM법 D256에 준하여 아이조드 충격 시험(언 노치)을 행했다. 또, 얻어진 시험편을 열풍 오븐중 140℃, 1시간 열처리를 행하여, 시험편의 변형을 육안으로 관찰했다. 이들 결과를 표 12에 병합하여 나타낸다.

표 12A

	실시에							
	14-1	14-2	14-3	14-4	14-5	14-6	14-7	14-8
폴리유산수지 중량부	80	80	80	80	80	80	80	80
폴리아세탈수지 중량부	20	20	20	20	20	20	20	20
폴리아미드수지 중량부	G-1 25	G-2 25	G-3 25	G-3 60	G-3 3	G-1 25	G-1 25	G-1 25
총상규산염 중량부	-	-	-	-	-	H-1 3	H-2 3	H-1 3
내충격개량제 중량부	-	-	-	-	-	-	-	E-1 14
유리전이온도 °C	39	38	40	40	39	39	38	39
강은결정화온도 °C	128	127	127	127	125	130	130	131
포름알데히드량 ppm	100	50	50	50	100	200	200	200
성형시의 변형	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형있음*	변형없음	변형없음	변형없음
균형 탄성율 MPa	3810	3520	3530	3200	3900	4470	4350	3450
충격강도 kJ/m ²	28	38	45	31	17	25	23	45
열처리후의 변형	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음

G-1: 나일론 6(노레이사제"아밀란"CM1001)

G-2: 나일론 11(노레이사제"릴산"BMN)

G-3: 나일론 12(노레이사제"릴산"AMN)

H-1: 12-아미노도데칸산 염산염으로 교환된 몬올로 나이트

H-2: 팽창성합성모(코프케미칼사제 ME-100)

E-1: 에틸렌/클리시탈메타크릴레이트공중합체(스미토모가가쿠사제"본드페스트"E)

표 12B

비교 실시예										
14-1	14-2	14-3	14-4	14-5	14-6	14-7				
100	100	100	100	100	100	100				
-	G-1	G-2	G-3	-	-	-				
-	25	25	25	-	-	-				
-	-	-	-	H-1	H-2	-				
-	-	-	-	3	3	-				
-	-	-	-	-	-	E-1				
-	-	-	-	-	-	10				
62	60	61	61	62	62	62				
-	-	-	-	-	-	-				
-	-	-	-	-	-	-				
크게변형됨*	변형있음*	크게변형됨*	크게변형됨*	크게변형됨*	크게변형됨*	크게변형됨*				
3800	3540	3240	3250	3950	3930	2970				
15	18	22	24	12	11	45				
크게변형됨**	변형없음	변형있음**	변형있음**	변형있음**	변형있음**	변형있음**				

* 시험편의 두께 방향으로 휘어진다.
 ** 시험편의 폭방향으로 휘어진다.

<274>

<275>

표 12의 결과로부터 명확하게 된 바와 같이, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리아미드 수지의 3자를 함유하는 본 발명의 수지 조성물은, 비교 실시예에 나타난 것보다도, 높은 인성을 나타내고 있고, 성형시나 열처리시의 변형도 적어, 우수한 성형성, 기계 특성, 내열성, 인성을 갖고 있다. 또, 층상 규산염을 사용한 경우에는, 또한 기계 강도가 향상되고, 내충격성 개량제를 사용한 경우에는, 높은 기계 특성과 인성을 갖고 있다는 것을 알 수 있다.

<276>

예 15(실시예, 비교 실시예)

<277>

D체의 함유량이 1.8%이고, 용매로서 헥사플루오로이소프로판올을 사용하여 겔 퍼미션 크로마토그래피로 측정된 PMMA 환산의 중량 평균분자량이 18만인 폴리 L 유산 수지, ASTM D1238법에 준하여 190℃에서 측정된 멜트 인덱스 값이 9g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀리스 S761), 탈크(후지 탈크제 LMS100), 하기에 나타낸 각종 폴리아미드 수지를, 각각 표 13에 나타낸 비율로 혼합하고, 30mm 지름의 2축 압출기에 의해, 실린더 온도 210℃(나일론 6을 사용한 경우는 230℃), 회전수 150rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.

<278>

또한, 표 13에서의 폴리아미드 수지의 부호는, 다음 내용을 나타내는 것이다.

<279>

G-1: 나일론 6(도레이사제 "아밀란" CM1001)

<280>

G-3: 나일론 12(도레이사제 "릴산" AMN)

<281>

얻어진 수지 조성물에 대하여, 실린더 온도 220℃, 금형 온도 60℃로 사출 성형을 행했다. 이 때, 성형시의 시험편의 변형을 육안으로 관찰했다. 다음에, ASTM D 790에 준하여 굽힘 시험을 행하고, JIS법 K7218에 준하여 평균 마찰 계수를 측정했다. 또, 얻어진 시험편을 열풍 오븐중 140℃로 1시간 열처리를 행하여, 시험편의 변형을 육안으로 관찰했다. 이들 결과를 표 13에 병합하여 나타낸다.

표 13

	실시에					비교실시에				
	15-9	15-10	15-11	15-12	15-11	15-9	15-10	15-11	15-12	15-11
폴리유산수지	중량부	10	10	10	10	—	—	—	—	—
폴리아세탈수지	중량부	90	90	90	90	100	100	100	100	100
폴리아미드수지	중량부	G-1	G-3	G-3	G-3	—	G-1	G-3	G-3	G-3
	중량부	10	10	60	3	—	10	10	3	10
탈크	중량부	27	27	40	26	25	27	27	27	27
성형시의 변형		변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음
극점탄성률	MPa	5120	5050	4350	4810	4550	4830	4680	4680	4680
마찰계수		0.38	0.36	0.43	0.55	0.58	0.48	0.47	0.48	0.47
열처리후의 변형		변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음

G-1: 나일론6(도레이사제*아릴란*CM1001)

G-3: 나일론12(도레이사제*릴산*AMN)

<282>

<283> 표 13의 결과로부터 명확하게 된 바와 같이, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리아미드 수지의 3자를 함유하는 본 발명의 수지 조성물은, 비교 실시예에서 나타난 것보다도, 높은 강성을 갖고 있고, 또 마찰 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

<284> 예 16(실시에, 비교 실시예)

<285> D체의 함유량이 2%이고, PMMA 환산의 중량 평균분자량이 17만인 폴리 L 유산 수지, 190℃에서 측정된 멜트 인덱스 값이 27g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S731), 및 표 14에 나타난 각종 강화제를 표 14에 나타난 비율로 혼합하고, 30mm 지름의 2축 압출기로, 온도 210℃, 회전수 150rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.

<286> 또한, 표 14에서의 강화제의 부호는, 다음 내용을 나타내는 것이다.

<287> I-1: 유리 섬유(닛토 보세키사제, 3J948)

<288> I-2: 왈라스테나이트(Partek사제, 워크롤)

<289> I-3: 봉산 알루미늄 휘스커(시코쿠 가세이사제, 알보렉스)

<290> I-4: 티탄산 칼륨 휘스커(오쓰카 가가쿠사제 티스모)

<291> I-5: 마이카(야마구치 마이카 고교쇼사제, 21PU)

표 14B

비교 실시예										
16-1	16-2	16-3	16-4	16-5	16-6	16-7	16-8	16-9		
100	100	100	100	100	100	100	100	100		
-	-	-	-	-	-	-	-	100		
-	-	I-1 17.6	I-1 17.6	I-2 17.6	I-3 17.6	I-4 17.6	I-5 25	I-1 17.6		
62	62	62	62	62	62	62	62	62		
-	-	-	-	-	-	-	-	140		
-	-	-	-	-	-	-	-	140		
90	40	90	40	90	90	90	90	40		
크게균어짐	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음		
-*	65	90	88	55	67	64	64	75		
-*	30	65	60	27	33	30	30	45		
-*	54	73	56	65	65	64	56	155		
-	비틀어짐	취부변형있음	취부변형없음	취부변형있음	취부변형있음	취부변형있음	취부변형있음	취부변형있음		

* 시험편의 변형이 크기때문에 미측정

- <296>
- <297> 표 14의 결과로부터, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지 및 강화제를 함유하는 수지 조성물은, 내열성, 기계 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다.
- <298> 예 17(실시예, 비교 실시예)
- <299> D체의 함유량이 2%이고, PMMA 환산의 중량 평균분자량이 17만인 폴리 L 유산 수지, 190℃로 측정된 멜트 인덱스 값이 27g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S731), 및 표 15에 나타낸 각종 안정제를 표 15에 나타낸 비율로 혼합하고, 30mm 지름의 2축 압출기로, 온도 210℃, 회전수 150rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.
- <300> 또한, 표 15에서의 안정제의 부호는, 다음 내용을 나타내는 것이다.
- <301> J-1: 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](치바가이기사제 이르가녹스 245)

- <302> J-2: 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌포스포나이트(샌드사제 샌도스터브 P-EPQ)
- <303> J-3: 펜타에리스리톨 테트라 키스(3-라우릴티오프로피오네이트)(아사히 텐카사제 A0-412S)
- <304> J-4: 펠라민(도쿄 가세이 고교사제)
- <305> J-5: 벤조구아나민(도쿄 가세이 고교사제)
- <306> 얻어진 수지 조성물의 유리 전이 온도(Tg) 및 조성물중의 폴리아세탈 수지의 강온시의 결정화 온도(Tc)를, DSC (세이코 텐카사제)를 사용하여, 승강온 속도 20℃/분으로 측정했다. 또한, 사용한 폴리아세탈 단독의 강온시의 결정화 온도는 140℃이었다. 또, 예 9와 동일하게 하여, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지를 포함하는 수지 조성물중의 포름알데히드량을 측정했다.
- <307> 또, 얻어진 수지 조성물을 실린더 온도 210℃, 금형 온도 60℃로 사출 성형을 행함으로써 인장 시험편을 얻었다. 이 성형시의 인장 시험편의 변형을 육안으로 관찰했다.
- <308> 또한, 상기에서 얻어진 인장 시험편을 사용하여, ASTM법 D638에 준하여 인장 시험을 행했다. 또, 상기 인장 시험편을 120℃의 열풍 오븐 중에서 200시간 열처리한 후의 시험편의 인장 시험을 행하여, 강도 유지율을 구했다. 이들 결과를 표 15에 병합하여 나타낸다.

표 15

	실시에					비교실시에				
	17-1	17-2	17-3	17-4	17-5	17-1	17-2	17-3	17-4	17-5
폴리유산 중량부	80	80	80	80	80	100	100	100	100	100
폴리아세탈 중량부	20	20	20	20	20	—	—	—	—	—
안정제 1 중량부	J-1 0.3	J-2 0.3	J-3 0.3	J-1 0.3	J-2 0.3	—	J-1 0.3	J-2 0.3	J-3 0.3	—
안정제 2 중량부	—	—	—	J-4 0.1	J-5 0.1	—	—	—	—	—
유리전이온도 ℃	39	39	39	39	39	62	62	62	62	62
강온결정화온도 ℃	125	125	125	125	125	—	—	—	—	—
포름알데히드량 ppm	50	50	50	10	20	—	—	—	—	—
시험편의 변형	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	크게 변형됨*	크게 변형됨*	크게 변형됨*	크게 변형됨*	크게 변형됨*
인장강도 MPa	64	63	65	63	62	68	65	64	65	65
인장탄성율 MPa	2610	2620	2590	2580	2650	2380	2450	2430	2430	2430
인장강도유지율 %	51	48	35	60	55	10	23	19	16	16

* 두께방향으로 크게 휘어진다.

J-1: 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]
 J-2: 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌포스포나이트
 J-3: 펜타에리스리톨-테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트)
 J-4: 펠라민
 J-5: 벤조구아나민

- <309>
- <310> 표 15의 결과로부터, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 안정제로 이루어진 수지 조성물은, 폴리유산 수지 단독,

폴리유산에 안정제만을 첨가한 것에 비교하여, 우수한 장기 내열성을 나타내고 있고, 또, 성형성, 기계 특성도 우수하다는 것을 알 수 있다.

- <311> 예 18(실시예, 비교 실시예)
- <312> D체의 함유량이 2%이고, PMMA 환산의 중량 평균분자량이 17만인 폴리 L 유산 수지, 190℃에서 측정된 멜트 인덱스 값이 9g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아틸러스 S761), 및 표 16에 나타난 각종 안정제를, 표 16에 나타난 비율로 혼합하고, 30mm 지름의 2축 압출기로, 온도 200℃, 회전수 150rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.
- <313> 또한, 표 16에서의 안정제의 부호는, 다음 내용을 나타내는 것이다.
- <314> J-6: 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸(치바가이기사제 티누빈 320)
- <315> J-7: 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-세바케이트(치바가이기사제 티누빈 770)
- <316> 얻어진 수지 조성물의 조성물중의 폴리아세탈 수지의 강온시의 결정화 온도(Tc)를, DSC(세이코 텐시사제)를 사용하여, 승강온 속도 20℃/분으로 측정했다. 또한, 사용한 폴리아세탈 단독의 강온시의 결정화 온도는 139℃이었다. 또, 예 9와 동일하게 하여, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지를 포함하는 수지 조성물중의 포름알데히드량을 측정했다.
- <317> 또, 얻어진 수지 조성물을 실린더 온도 200℃, 금형 온도 80℃로 사출 성형을 행함으로써 인장 시험편을 얻었다. 또한, 상기에서 얻어진 인장 시험편을 사용하여, ASTM법 D638에 준하여 인장 시험을 행했다. 또, 상기 인장 시험편을 키세논 웨더 미터, 83℃의 웨더 조건으로 1000시간 내후 시험을 실시했다. 그 후의 시험편의 인장신도를 측정하고, 신도 유지율을 구했다. 또, 시험편의 표면 상태(크랙의 유무나 색조 변화)를 광학 현미경으로 관찰하여 3단계로 평가했다(숫자가 클수록 표면성이 양호, 3: 크랙이 거의 없고, 색조 변화도 작다, 2: 크랙이 나타나고, 황색으로 변화되어 있다, 1: 크랙이 많이 있고, 황색의 변화가 현저하다). 이들 결과를 표 16에 병합하여 나타낸다.

표 16

	실시에			비교실시에		
	18-6	18-7	18-8	18-6	18-7	18-8
폴리유산	20	20	—	—	—	—
폴리아세탈	80	80	100	100	100	100
인경제	J-6	J-7	—	—	J-6	J-7
중량부	0.3	0.3	—	—	0.3	0.3
강온경화온도	137	137	139	139	137	137
포름알데히드량	100	100	—	—	—	—
시험편의 변형	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음
인장강도	60	59	62	62	62	62
인장탄성률	2250	2210	1920	1920	1990	1980
인장신도	45	38	49	49	45	42
인장신도유지율	70	65	10	10	47	45
표면상태	3	3	1	1	2	2

J-6: 2-(2' - 히드록시 -3', 5' - 디-tert-부틸 - 페닐) 벤조트리아졸
 J-7: 비스(2, 6, 6-테트라메틸 -4-피페리딘) -세바케이트

<318>

<319>

표 16의 결과로부터, 본 발명의 수지 조성물은, 종래의 폴리아세탈 수지와 비교하여 내후성이나 기계 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

<320>

예 19(실시에, 비교 실시에)

<321>

D체의 함유량이 2%이고, 용매로 헥사플루오로이소프로판올을 사용하여 겔 퍼미션 크로마토그래피로 측정된 PMMA 환산의 중량 평균분자량이 17만인 폴리 L 유산 수지, ASTM D 1238법에 준하여 190℃로 측정된 멜트 인덱스 값이 27g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S731) 및 표 17에 나타낸 각종 이형제를, 표 17에 나타낸 비율로 혼합하고, 30mm 지름의 2축 압출기로, 온도 210℃, 회전수 150rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.

<322>

또한, 표 17에서의 이형제의 부호는, 다음 내용을 나타내는 것이다.

<323>

K-1: 몬탄산 에스테르(클라리언트사제 "리코웍스" E)

<324>

K-2: 몬탄산 부분 비누화 에스테르(클라리언트사제 "리코웍스" OP)

<325>

K-3: 산화 타입 폴리에틸렌 왁스(미쓰이 가가쿠사제 "하이웍스" 320P)

<326>

K-4: 엘카산아미드(니혼유시사제 "알플로우" P10)

<327>

K-5: 에틸렌비스스테아릴아미드(니혼유시사제 "알플로우" H-50T)

<328>

얻어진 수지 조성물의 유리 전이 온도(Tg) 및 조성물중의 폴리아세탈 수지의 강온시의 결정화 온도(Tc)를, DSC(세이코 텐시사제)를 사용하여, 승강온 속도 20℃/분으로 측정했다. 또한, 사용한 폴리아세탈 단독의 강온시의 결정화 온도는 140℃이었다. 또, 예 9와 동일하게 하여, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지를 포함하는 수지 조성물중의 포름알데히드량을 측정했다.

<329> 또, 얻어진 수지 조성물을 실린더 온도 210℃, 금형 온도 60℃로 사출 성형에 의해 ASTM 1호의 인장 시험편을 성형했다. 이 때, 성형품이나 스프루가 금형에 잔류하지 않게 몇회나 연속으로 성형할 수 있는지를 구하여, 성형성을 평가했다.

<330> 또한, 상기에서 얻어진 인장시험편을 사용하여, ASTM법 D638에 준하여 인장시험을 행했다. 또, 상기에서 얻어진 인장 시험편을 사용하여, JIS K5401에 준거하여 연필 경도를 측정했다. 또, 상기 인장 시험편을 140℃의 열풍 오븐중에서 1시간 열처리한 후의 시험편의 변형을 육안으로 관찰했다. 이들 결과를 표 17에 병합하여 나타낸다.

표 17A

		실시에									
		19-1	19-2	19-3	19-4	19-5	19-6	19-7	19-8		
플리유산	중량부	80	80	80	80	80	80	80	80	55	
폴리아세탈	중량부	20	20	20	20	20	20	20	20	45	
이형제	종류	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-2	K-2	K-2	K-2	
	중량부	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	2	2	0.2	
유리전이온도	℃	39	39	39	39	39	39	38	38	불명확	
강온경화온도	℃	125	125	125	125	125	125	127	127	133	
포름알데히드량	ppm	50	50	100	50	50	50	150	150	50	
연속성형횟수		>100	>100	88	70	>100	45	70	70	85	
인장탄성율	MPa	2610	2620	2630	2620	2650	2580	2480	2450		
표면경도		H	H	H	H	H	B	H	H	H	
열처리후의 변형		변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	

- K-1: 모탄산에스테르(클라린트사"리코웍스"E)
- K-2: 모탄산부분비누화에스테르(클라린트사"리코웍스"OP)
- K-3: 신화타임플리에틸렌화스(미쓰이가가쿠사제"하이웍스"320P)
- K-4: 엘카산아미드(니혼 유시사제"알플로우"P10)
- K-5: 에틸렌비스스테아릴아미드(니혼유시사제"알플로우"H-50T)

<331>

표 17B

비교 실시예						
19-1	19-2	19-3	19-4	19-5	19-6	
100	100	100	100	100	100	100
—	—	—	—	—	—	—
—	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	
—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
62	62	62	62	62	62	62
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
1	4	4	3	3	3	3
2380	2410	2400	2430	2400	2410	2410
2B	2B	2B	2B	2B	2B	2B
크게변형됨*	크게변형됨*	크게변형됨*	크게변형됨*	크게변형됨*	크게변형됨*	크게변형됨*

* 시험편의 폭방향으로 휘어진다.

<332>

<333>

표 17의 결과로부터, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 이형제로 이루어진 수지 조성물은, 폴리유산 수지 단독, 폴리유산 수지에 이형제만을 첨가한 것에 비교하여, 우수한 성형성을 나타내고 있고, 또, 경도, 기계 특성, 내열성도 우수하다는 것을 알 수 있다.

<334>

예 20(실시예, 비교 실시예)

<335>

D체의 함유량이 1.2%이고, 핵사플루오로이소프로판올을 용매로, 겔 퍼미션 크로마토그래피로 측정된 PMMA 환산의 중량 평균분자량이 16만인 폴리 L 유산 수지, ASTM D1238법에 따라 190℃에서 측정된 멜트 인덱스 값이 27g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S731) 및 표 18에 나타낸 각종 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제, 반응 촉매를, 각각 표 18에 나타낸 비율로 혼합하고, 30mm 지름의 2축 압출기에 의해, 실린더 온도 210℃, 회전수 150rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.

<336>

또한, 표 18에서의 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제의 부호는, 다음 내용을 나타내는 것이다.

<337>

L-1: 글리시딜 에테르 화합물(재팬 에폭시 레진사제 에피코트 819)

<338>

L-2: 바사트산 글리시딜 에스테르(재팬 에폭시 레진사제 카들라 E)

<339>

L-3: 비스(2,6-디이소프로필페닐)카르보디이미드(라시히사제 스테블라이저 7000)

<340>

L-4: 2,2'-m-페닐렌 비스(2-옥사졸린)(다케다 야쿠힌사제)

<341>

M-1: 스테아르산 나트륨(가타야마 가가쿠사제)

<342>

M-2: 트리페닐 포스핀(가타야마 가가쿠사제)

<343>

얻어진 수지 조성물에 대하여, 유리 전이 온도(Tg) 및 조성물중의 폴리아세탈 수지의 강온시의 결정화 온도(Tc)를, DSC(세이코 덴시사제)를 사용하여, 승강온 속도 20℃/분으로 측정된 결과를 표 18에 병합하여 나타낸다. 또한, 사용한 폴리아세탈 수지 단독의 Tc는 140℃이었다.

<344>

또, 얻어진 수지 조성물에 대하여, 실린더 온도 210℃, 금형 온도 60℃로 사출 성형을 행했다. 이 때, 성형시의 시험편의 변형을 육안으로 관찰했다. 또, 얻어진 시험편을 사용하여, ASTM법 D638에 준하여 인장 시험을 행하고 인장 강도를 측정했다. 또한, 시험편을 온도 60℃, 습도 95%의 조건으로 200시간 습열 처리한 후, 시험편의 변형을 육안으로 관찰하는 동시에, 인장 강도를 측정하고, 인장 강도 유지율을 도출했다. 이들 결과를 표 18에 병

합하여 나타낸다.

표 18A

	실시에						
	20-1	20-2	20-3	20-4	20-5	20-6	20-7
폴리우산	중량부	80	80	80	80	80	20
폴리아세탈	중량부	20	20	20	20	20	80
말단용제제	종류	L-1	L-2	L-3	L-4	L-1	L-2
	중량부	0.8	0.5	0.5	0.5	0.8	0.5
반응축매	종류	-	-	-	-	B-1	B-2
	중량부	-	-	-	-	0.05	0.05
유리전이온도	°C	39	39	39	39	39	-
강온경화온도	°C	125	125	125	125	125	139
성형시의 변형	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음
	MPa	2670	2650	2630	2650	2690	2630
인장탄성률	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음	변형없음
	%	55	62	60	58	64	61
인장강도유지율							89

L-1: 비스페놀 A형글리시딜에테르 (재팬에폭시레진사제 에피코트819)

L-2: 바사트산글리시딜에스테르 (재팬에폭시레진사제 카돌라 E)

L-3: 비스(2,6-디이소프로필페닐)카르보디이미드 (라시히사제 스테블라이저 7000)

L-4: 2,2'-m-페닐레비스(2-옥시폴린) (다케다야쿠린사제)

M-1: 스테아르산나트륨 (가타야마가가쿠사제)

M-2: 트리페닐포스핀 (가타야마가가쿠사제)

표 18B

비교 실시예		20-1	20-2	20-3	20-4	20-5	20-6
	온도	100	100	100	100	100	—
	용매	—	L-1	L-2	L-3	L-4	100
	용매 조성	—	0.8	0.5	0.5	0.5	—
	변형도	—	—	—	—	—	—
	기계 변형도	62	62	62	62	62	—
	크기 변형도	크기 변형 없음	크기 변형 없음	크기 변형 없음	크기 변형 없음	크기 변형 없음	140
	변형도	2400	2370	2380	2380	2360	1950
	변형도	변형 있음**	변형 있음**	변형 있음**	변형 있음**	변형 있음**	변형 있음
	변형도	15	35	41	41	36	91

* : 시험편의 두께 방향으로 크게 휘어진다.
 ** : 시험편의 폭 방향으로 휘어진다.

<346>

<347>

표 18의 결과로부터 명확하게 된 바와 같이, 본 발명의 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제를 용융 혼련하여 이루어진 수지 조성물은, 비교 실시예에 나타낸, 폴리유산 수지에 카르복실기 반응성 말단 봉쇄제만을 용융 혼련한 것이나 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지만을 용융 혼련한 것보다도, 높은 가수분해 특성을 나타내고 있고, 또, 성형시나 습열 처리시의 변형도 적어, 우수한 성형성, 기계 특성, 내열성, 내가수분해성을 갖고 있다.

<348>

예 21(실시예, 비교 실시예)

<349>

D체의 함유량이 2%이고, 용매로서 헥사플루오로이소프로판올을 사용한 겔 퍼미션 크로마토그래피(GPC) 측정에 의한 PMMA 환산의 중량 평균분자량이 표 19에 나타낸 값인 폴리 L 유산 수지, L체의 함유량이 1.5%이고, PMMA 환산의 중량 평균분자량이 표 19에 나타낸 값인 폴리 D 유산 수지, ASTM D1238법에 따라 190℃에서 측정된 멜트 인덱스 값이 27g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시키가이샤제 아밀러스 S731), 결정핵제로서 탈크(후지 탈크사제 LMS300)을 표 19에 나타낸 비율로 혼합하고, 20mm 지름의 1축 압출기로, 온도 220℃, 회전수 50rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.

<350>

얻어진 수지 조성물의 유리 전이 온도, 용해 온도, 강온시의 폴리아세탈 수지의 결정화 온도, 강온시의 결정화 개시 온도를 DSC(퍼킨엘머사제)를 사용하여 승강온 속도 20℃/분으로 측정했다. 또한, 사용한 폴리아세탈 단독의 강온시의 결정화 온도는 140℃이었다. 본 실시예에서는, 유리 전이 온도와 강온시의 폴리아세탈 수지의 결정화 온도의 저하는 상용성화하고 있는 것을 의미하고, 강온시의 결정화 개시 온도의 상승은, 결정화 속도의 향상을 의미한다.

<351>

또, 얻어진 수지 조성물을, 온도 230℃에서 프레스를 행함으로써, 두께 2mm의 시트를 작성했다. 얻어진 시트로부터 폭 1cm, 길이 10cm의 단편상 시트를 잘라내고, 이 시트를 160℃의 열풍 오븐중에서 30분간 열처리하여, 시트의 변형의 상태를 육안으로 관측했다. 이들 결과를 표 19에 병합하여 나타낸다.

표 19

	실시에					비교실시에				
	21-1	21-2	21-3	21-4	21-5	21-6	21-1	21-2	21-3	21-4
폴리 L 유산 분자량과 중량과	20만	13만	5만	20만	20만	20만	13만	13만	13만	21-4
폴리 D 유산 분자량과 중량과	5만	13만	20만	5만	5만	5만	100	50	98	—
폴리아세탈 결정형제	40	40	40	39	20	15	—	50	—	—
유리전이온도	20	20	20	20	20	70	—	—	—	100
융해온도	—	—	—	2	—	—	—	—	2	—
강은결정화개시온도	45	46	45	48	45	본명료	62	62	63	본명료
강은결정화온도	161, 234	162, 225	162, 233	164, 231	162, 220*	169, 225	171	168, 225*	171	170
열처리후의 변형	162	155	164	170	155	154	석출안됨	석출안됨	110	145
	127	125	127	133	125	139	석출안됨	석출안됨	95	140

* : 용해피크로서는 작다

<352>

<353>

실시에에서 기재한 본 발명의 조성물에서는, 유리 전이 온도의 저하 및 폴리아세탈의 강은 결정화 온도의 저하로부터, 폴리유산 수지와 폴리아세탈 수지가 상용성인 것을 알 수 있다. 또, 비교예에 비하여 결정화 개시 온도가 높아지고 있고, 결정화 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 또, 열처리시의 변형이 없고, 내열성이 우수하다는 것도 알 수 있다.

<354>

또한, 표 19에서, 폴리 L 유산 수지와 폴리 D 유산 수지의 양쪽을 사용하여, 스테레오 콤플렉스를 형성했을 경우에는, 용해 온도가 높아지기 때문에, 220℃ 이상의 용해 온도를 나타내고 있다. 용해 온도가 2개 기재되어 있는 것중에서, 실시예 21-1~21-4, 21-6은 저온측이 폴리아세탈 수지의 용해 온도, 고온측이 폴리유산 수지의 용해 온도를 나타내고 있고, 폴리유산 수지가 스테레오 콤플렉스를 형성하고, 또한 폴리아세탈 수지를 함유하는 것으로, 결정화 속도나 내열성이 크게 개선됐다고 생각된다. 또, 실시예 21-5에서는, 높은 쪽의 용점은 폴리유산 수지의 용해 온도이지만 용해 피크는 작아 스테레오 콤플렉스의 형성량은 적은 것이지만, 폴리아세탈 수지를 함유하는 것으로 우수한 특성을 나타내고 있다.

<355>

이들 결과로부터, 본 발명의 수지 조성물은, 결정화 특성, 내열성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

- <356> 예 22(실시예, 비교 실시예)
- <357> D체의 함유량이 1.2%이고, 헥사플루오로이소프로판올을 용매로 사용하여 겔 퍼미션 크로마토그래피로 측정된 PMMA 환산의 중량 평균분자량이 16만인 폴리 L 유산 수지, ASTM법 D1238에 준하여 190℃에서 측정된 멜트 인덱스 값이 27g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레이 가부시킴이샤제 아밀러스 S731) 및 하기에 나타낸 각종 결정성 열가소성 수지를, 각각 표 20에 나타낸 비율로 혼합하고, 30mm 지름의 2축 압출기에 의해, 실린더 온도 220℃, 회전수 150rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.
- <358> 또한, 표 20에서의 열가소성 수지의 부호는, 다음 내용을 나타내는 것이다.
- <359> A-1: 폴리프로필렌(스미토모 가가쿠제 "노블렌" Y101)
- <360> A-2: 고밀도 폴리에틸렌(미쓰이 가가쿠제 "하이잭스" 2200J)
- <361> A-3: 지방족 폴리 케톤(셀사제 "카릴론" P1000).
- <362> 얻어진 수지 조성물에 대하여, 시차 주사 열량계(DSC: 세이코 덴시사제)를 사용하여, 폴리유산 수지 유래의 유리 전이 온도(Tg) 및 폴리아세탈 수지 유래의 강온시의 결정화 온도(Tc)를, 승강온 속도 20℃/분으로 측정된 결과를 표 20에 병합하여 나타낸다.
- <363> 또, 얻어진 수지 조성물에 대하여, 실린더 온도 210℃, 금형 온도 60℃로 사출 성형을 행했다. 이 때, 성형시의 시험편의 변형 및 표면 외관을 육안으로 관찰했다. 또, 얻어진 시험편을 사용하여, ASTM법 D790에 준하여 굽힘 시험을 행했다.또, 얻어진 시험편을, 열풍 오븐중에서 140℃에서 1시간 처리한 후의 변형을 육안으로 관찰했다. 이들 결과를 표 20에 병합하여 나타낸다. 또한, 시험편의 변형은 4 단계로 평가하고(변형이 없는 것을 ◎, 약간 변형이 있지만 육안으로는 거의 알수 없는 것을 ○, 육안으로 변형을 확인할 수 있는 것을 △, 변형이 커서 형태가 변한 것을 ×로 한다), 표면 외관은 이하와 같이 4단계로 평가했다.
- <364> ◎: 투명감이 없고, 광택이 있으며, 질감이 우수하다.
- <365> ○: 투명감은 없지만, 필 광택이 있다.
- <366> △: 시험편의 표면에 약간 투명감이 있다.
- <367> ×: 시험편이 투명 또는 투명폭이 있고, 질감이 떨어진다.

표 20

	실시에						비교실시에					
	22-1	22-2	22-3	22-4	22-5	22-6	22-1	22-2	22-3	22-4	22-5	22-6
폴리유산수지 중량부	80	80	80	80	20	—	100	100	100	100	—	—
폴리아세탈수지 중량부	20	20	20	20	80	—	—	—	—	100	—	100
열가소성수지 중량부	A-1	A-2	A-3	A-1	A-1	A-1	—	A-1	A-2	A-3	—	A-1
유리전이온도	10	10	10	60	10	—	—	10	10	10	—	10
강인결정화온도	39	39	41	41	—	—	62	62	62	63	—	—
성형시의 변형	127	127	127	129	137	—	—	—	—	—	140	140
표면외관	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
균형탄성률	3850	3780	3800	2970	3250	3750	3560	3400	3550	2480	2390	2390
열처리후의 변형	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

A-1: 폴리프로필렌(스미토모 가가쿠사제"노블렌" Y101)
 A-2: 고밀도폴리에틸렌(미쓰리가가쿠사제"하이팩스"2200J)
 A-3: 지방족폴리케톤(셀사제"카릴론" P1000)

<368>

<369>

표 20의 결과로부터 명확하게 된 바와 같이, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 그 밖의 열가소성 수지의 3자를 함유하는 본 발명의 수지 조성물은, 성형성, 기계 특성, 내열성, 표면 외관이 우수하다는 것을 알 수 있다.

<370>

예 23(실시에, 비교 실시에)

<371>

D체의 함유량이 1.2%이고, 핵사플루오로이소프로판올을 용매로 사용하여 겔퍼미션 크로마토그래피로 측정된 PMMA 환산의 중량 평균분자량이 16만인 폴리 L 유산 수지, ASTM법 D1238에 준하여 190℃로 측정된 멜트 인덱스 값이 9g/10분이고 용점이 170℃인 폴리아세탈 코폴리머(도레제 아밀러스 S761), 유리 섬유(닛토보제 3J948) 및 하기에 나타난 각종 열가소성 수지를, 각각 표 21에 나타난 비율로 혼합하고, 30mm 지름의 2축 압출기에 의해, 실린더 온도 220℃, 회전수 100rpm의 조건으로 용융 혼련을 행하여, 수지 조성물을 얻었다.

<372>

또한, 표 21에서의 열가소성 수지의 부호는, 다음 내용을 나타내는 것이다.

<373>

A-4: 폴리스티렌 수지(아사히 가세이제 "스틸론" 679)

<374>

A-5: AS 수지(아사히 가세이제 "스틸락" 769)

<375>

A-6: 폴리카보네이트 수지(미쯔비시 엔지니어링 플라스틱제 "유피론" H4000)

- <376> 얻어진 수지 조성물에 대하여, 시차 주사 열량계(DSC: 세이코 텐시사제)를 사용하여, 폴리유산 수지 유래의 유리 전이 온도(Tg) 및 폴리아세탈 수지 유래의 강온시의 결정화 온도(Tc)를, 승강온 속도 20℃/분으로 측정된 결과를 표 21에 병합하여 나타낸다. 또한, 그 밖의 열가소성 수지 유래의 유리 전이 온도가 있는 경우는, 그 유리 전이 온도에 대해서도 기재했다.
- <377> 또, 얻어진 수지 조성물에 대하여, 실린더 온도 210℃, 금형 온도 40℃로 사출 성형을 행하여 시험편을 얻었다. 이때, 시험편의 변형, 표면 외관을 육안으로 관찰했다. 또, 얻어진 시험편을 사용하여, ASTM D790에 준하여 굽힘 시험을 행했다. 또, 시험편을 70℃에서 12시간 결정화 처리를 행한 후의 변형을 관찰했다. 또한, 시험편의 변형은 4단계로 평가했다(변형이 없는 것을 ◎, 약간 변형이 있지만 육안으로는 거의 알수 없는 것을 ○, 육안으로 변형을 확인할 수 있는 것을 △, 변형이 커서 형태가 변한 것을 ×라고 한다). 이들 결과를 표 21에 병합하여 나타낸다. 또한, 표면 외관의 평가는 이하와 같이 4단계로 행했다.
- <378> 4: 투명감이 없고, 표면의 거침이 적다.
- <379> 3: 투명감은 없지만, 표면의 거침이 많다.
- <380> 2: 표면의 거침은 적지만, 투명감이 있다.
- <381> 1: 투명감이 있고, 표면의 거침이 많다.

표 21A

	실시에					
	23-1	23-2	23-3	23-4	23-5	
폴리유산수지 중량부	80	80	80	80	20	
폴리아세탈수지 중량부	20	20	20	20	80	
열가소성수지 종류	A-4	A-5	A-6	A-4	A-6	
	20	20	20	60	20	
유리점유 중량부	21	21	21	28	40	
유리전이온도 °C	39, 100*	41, 108*	42, 142*	39, 100*	142*	
강온결정화온도 °C	124	125	124	125	138	
성형시의 변형	◎	◎	◎	○	◎	
표면외관	4	4	4	3	4	
균형 탄성률 MPa	7080	7100	7030	7020	7030	
결정화처리후의 변형	◎	◎	◎	○	◎	

A-4: 폴리스틸렌수지(아사히가세이사제 "스틸론" 679)

A-5: AS수지(아사히가세이사제 "스틸락" 769)

A-6: 폴리카보네이트수지(미프비시엔지니아람플라스틱사제) 유포론 "H4000"

* 열가소성수지유래의 Tg

<382>

표 21B

비교실시예	비교실시예					
	23-1	23-2	23-3	23-4	23-5	23-6
	100	100	100	100	—	—
	—	—	—	—	100	100
	—	A-4 20	A-5 20	A-6 20	—	A-6 20
	18	21	21	21	32	40
	62	61, 101*	62, 110*	62, 143*	—	143*
	—	—	—	—	140	—
	X	X	△	△	⊙	○
	2	1	1	1	3	3
	6950	6910	6900	6870	7600	7520
	X	X	X	X	△	△

<383>

<384>

표 21의 결과로부터 명확하게 된 바와 같이, 폴리유산 수지, 폴리아세탈 수지, 그 밖의 열가소성 수지의 3자를 함유하는 본 발명의 수지 조성물은, 성형성, 기계 특성, 내열성, 표면 외관, 치수 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

<385>

본 발명의 수지 조성물은, 독특한 특성을 갖는 상용성의 조성물로, 사출 성형, 압출 성형 등의 방법에 의하여, 각종 성형품으로 가공하여 이용할 수 있다. 성형품으로서, 사출 성형품, 압출 성형품, 블로우 성형품, 필름, 섬유, 시트 등으로서 이용할 수 있고, 필름, 시트로서는, 미연신, 1축 연신, 2축 연신 등의 각종 필름, 시트로 하고, 섬유로서는, 미연신 사, 연신 사, 초연신 사 등 각종 섬유로하고, 직물, 편물, 부직포(스폰본드, 펠트블로우, 스테이플), 로프, 네트로서 이용할 수 있다. 사출 성형하는 경우의 금형 온도로서는, 결정화의 관점에서, 30℃ 이상이 바람직하고, 60℃ 이상이 보다 바람직하고, 80℃ 이상이 더욱 바람직하고, 시험편의 변형의 관점에서, 140℃ 이하가 바람직하고, 120℃ 이하가 보다 바람직하고, 110℃ 이하가 더욱 바람직하다. 또, 이들 물품은, 전기·전자부품, 건축 부재, 자동차 부품, 기계 부품, 일용품 등으로서 이용할 수 있다.

<386>

구체적으로는, 릴레이 케이스, 코일 보빈, 광 픽업 새시, 모터 케이스, 노트 퍼스널 컴퓨터 하우징 및 내부 부품, CRT 디스플레이 하우징 및 내부 부품, 프린터 하우징 및 내부 부품, 휴대폰, 모바일 퍼스널 컴퓨터, 핸드 헬드형 모바일 등의 휴대 단말 하우징 및 내부 부품, 기록 매체(CD, DVD, PD, FDD 등) 드라이브의 하우징 및 내부 부품, 복사기의 하우징 및 내부 부품, 팩시밀리의 하우징 및 내부 부품, 파라볼릭 안테나 등으로 대표되는 전기·전자부품을 들 수 있다. 더욱이, VTR 부품, 텔레비전 부품, 다리미, 헤어 드라이어, 밥솥 부품, 전자레인지 부품, 음향 부품, 비디오 카메라, 오디오·레이저 디스크(등록상표)·컴팩트 디스크 등의 음성 기기 부품, 조명 부품, 냉장고 부품, 에어컨 부품, 타이프라이터 부품, 워드 프로세서 부품 등으로 대표되는 가정·사무 전기제품 부품을 들 수 있다. 또 전자악기, 가정용 게임기, 휴대용 게임기 등의 하우징이나 내부 부품, 각종 기어, 각종 케이스, 센서, LEP 램프, 접속기, 소켓, 저항기, 릴레이 케이스, 스위치, 코일 보빈, 콘덴서, 콘덴서 케이스, 광 픽업, 발진자, 각종 단자판, 변성기, 플러그, 프린트 배선판, 튜너, 스피커, 마이크로폰, 헤드폰, 소형 모터, 자기 헤드 베이스, 파워 모듈, 반도체, 액정, FDD 커리지, FDD 새시, 모터 브러시 홀더, 트랜스 부재, 코일 보빈 등의 전기·전자부품, 새시 귀바퀴, 블라인드 커튼 부분, 배관 조인트, 카텐라이너, 블라인드 부품, 가스 미터 부품, 수도 미터 부품, 순간 온수기 부품, 루프 패널, 단열벽, 어드저스터, 플라스틱 플

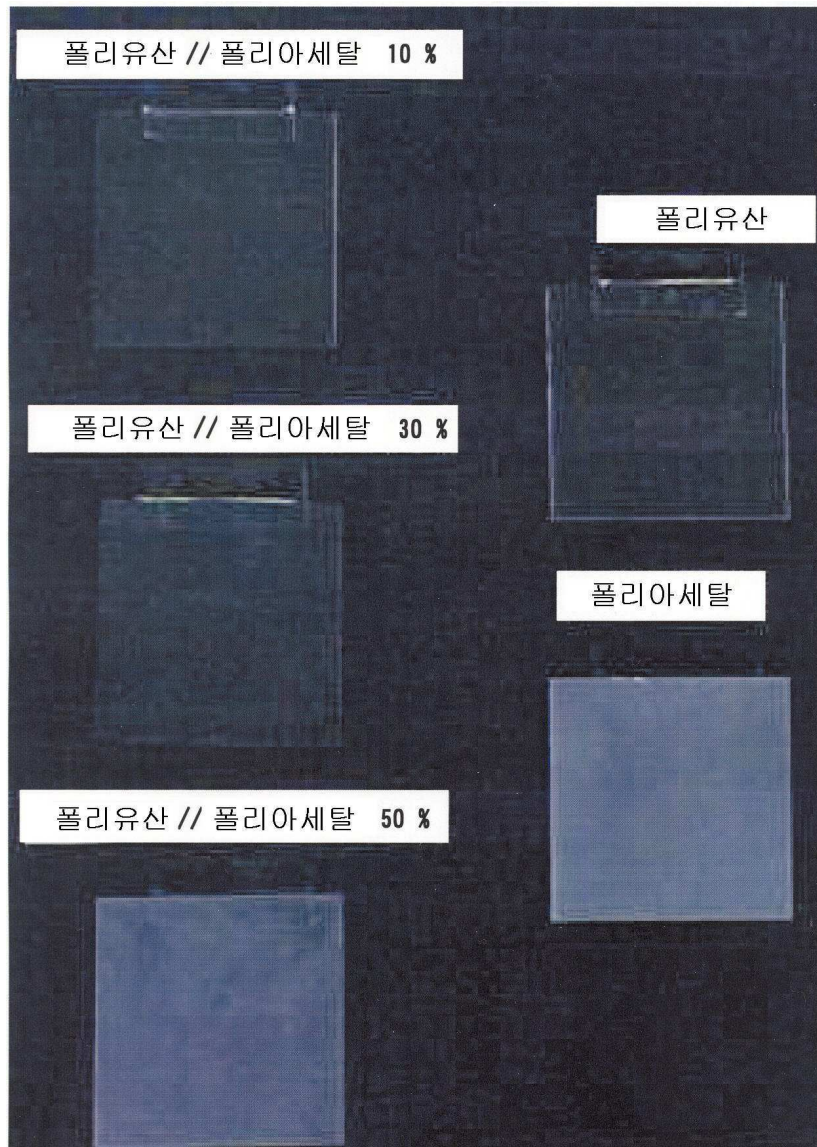
로어 포스트, 천장 행거, 계단, 도어, 마루 등의 건축 부재, 낚시줄, 어망, 해조류 양식망, 낚시밥 자루 등의 수산관련부재, 식생 매트, 식생 매트, 잡초방지 자루, 방초 매트, 양생 시트, 범면 보호시트, 날림제 압착 시트, 드레인 시트, 보수 시트, 오니·폐수 탈수 자루, 콘크리트 거푸집 등의 토목 관련 부재, 에어 플로우 미터, 에어 펌프, 서모스탯 하우징, 엔진 마운트, 이그니션 보빈, 이그니션 케이스, 클러치 보빈, 센서 하우징, 아이들 스피드 컨트롤 밸브, 진공 스위칭 밸브, ECU 하우징, 진공 펌프 케이스, 인히비터 스위치, 회전 센서, 가속도 센서, 디스트리뷰터 캡, 코일 베이스, ABS용 엑셀레이터 케이스, 라디에이터 탱크의 튜프 및 보텀, 쿨링 팬, 팬 슈라우드, 엔진 커버, 실린더 헤드 커버, 오일 캡, 오일 팬, 오일 필터, 연료 캡, 연료 스트레이너, 디스트리뷰터 캡, 증기 캐니스터 하우징, 공기 정화기 하우징, 타이밍 벨트 커버, 브레이크 증폭기 부품, 각종 케이스, 각종 튜브, 각종 탱크, 각종 호스, 각종 클립, 각종 밸브, 각종 파이프 등의 자동차용 언더후드 부품, 토크 컨트롤 레버, 안전 벨트 부품, 레지스터 블레이드, 세탁기 레버, 윈도우 조절 장치 핸들, 윈도우 조절장치 핸들의 손잡이, 패싱 라이트 레버, 선 바이저 브래킷, 각종 모터 하우징 등의 자동차용 내장 부품, 루프 레일, 펜더, 가니시, 범퍼, 도어 밀러 스테이, 스포일러, 후드 루버, 휠 커버, 휠 캡, 그릴 에이프런 커버 프레임, 램프 리플렉터, 램프 버젤, 도어 핸들 등의 자동차용 외장 부품, 와이어 하니스 접속기, SMJ 접속기, PCB 접속기, 도어 그라밋 접속기 등 각종 자동차용 접속기, 기어, 나사, 스프링, 베어링, 레버, 키 스템, 캠, 래치트, 롤러, 급수 부품, 완구 부품, 팬, 낚시용 명주실, 파이프, 세척용 지그, 모터 부품, 현미경, 쌍안경, 카메라, 시계 등의 기계 부품, 멀티 필름, 터널용 필름, 새 방지 시트, 식생 보호용 부직포, 육묘용 포트, 식생 폴, 종유 테이프, 발아 시트, 하우스 내장 시트, 농업용 폴리비닐시트의 고정기, 완효성 비료, 방근 시트, 윈예 매트, 방충 매트, 어린 연령목 매트, 프린트 라미네이트, 비료 자루, 시료 자루, 모래주머니, 수해방지 매트, 유인 노끈, 방풍망 등의 농업 부재, 종이기저귀, 생리 용품 포장재, 면봉, 물수건, 번기 시트의 위생 용품, 의료용 부직포 (봉합부 보강재, 유착 방지막, 인공 기관 보수재), 창상 피복재, 상처 테이프 붕대, 첩부재 기포, 수술용 봉합사, 골절 보강재, 의료용 필름 등의 의료용품, 캘린더, 문구, 의료, 식품 등의 포장용 필름, 트레이, 블리스터, 나이프, 포크, 스푼, 튜브, 플라스틱 캔, 파우치, 컨테이너, 탱크, 바스켓 등의 용기·식기류, 핫-필 용기류, 전자레인지 조리용 용기류, 화장품 용기, 랩, 발포 완충재, 종이 라미네이트, 샴푸 병, 음료용 병, 컵, 캔디 포장, 슈링크 라벨, 덮개재료, 창 부착 봉투, 과일바스켓, 절연 테이프, 이지-필 포장, 계란 팩, HDD용 포장, 퇴비 봉투, 기록 미디어 포장, 쇼핑 백, 전기·전자부품 등의 포장 필름 등의 용기·포장, 천연 섬유 복합, 폴로 셔츠, T 셔츠, 이너, 유니폼, 스웨터, 양말, 넥타이 등의 각종 의료, 카텐, 의자부착 패브릭, 카페트, 테이블보, 이불 직물 덮개, 벽지, 보자기 등의 인테리어용품, 캐리어 테이프, 프린트 라미네이트, 감열 공판 인쇄용 필름, 이형 필름, 다공성 필름, 컨테이너 백, 신용카드, 캐쉬카드, ID 카드, IC 카드, 종이, 피혁, 부직포 등의 열 용융 바인더, 자성체, 황화 아연, 전극 재료 등 분체의 바인더, 광학 소자, 도전성 엠보싱 테이프, IC 트레이, 골프 티, 쓰레기 봉투, 레지스터 봉투, 각종 매트, 칫솔, 문방구, 드레인 매트, 바디 타월, 핸드 타월, 티백, 배수 필터, 클리어 파일, 코팅제, 접착제, 가방, 의자, 테이블, 에어컨 박스, 갈퀴, 호스 릴, 플랜터, 호스 노즐, 식탁, 책상의 표면, 가구 패널, 부엌 캐비닛, 펜 캡, 가스 램프 등으로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

- <20> 도 1은 실시예 1에서 작성한 각종 필름의 사진의 복사이다.
- <21> 도 2는 실시예 12에서 크랙 발생시간의 평가용 시험편을 지그에 장착한 개념도이다.
- <22> 도면중의 부호는 다음과 같다.
- <23> 1: 시험편, 2: 지그

도면

도면1



도면2

