

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C08L 67/02

(45) 공고일자 1984년09월27일  
(11) 공고번호 특1984-0001450

(21) 출원번호	특1981-0001429
(22) 출원일자	1981년04월25일
(30) 우선권주장	74188 1980년06월04일 일본(JP)
(71) 출원인	데이진 가부시끼가이샤 도쿠스에 도모오 일본국 오오사카시 히가시구 미나미혼마찌 1쵸메 11반찌
(72) 발명자	오가와 요시나리 일본국 가나가와켄 사가미하라시 나미끼 4쵸메 11-5 사카이 고오이찌 일본국 가나가와켄 사가미하라시 모또하시모도쵸 3-6 아까기 노리유키 일본국 가나가와켄 사가미하라시 세이신 7-9-19
(74) 대리인	이준구, 백락신

심사관 : 라기상 (책자공보 제975호)

(54) 수지 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

수지 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 열가소성 수지 조성물, 특히 유리섬유강화와 관련된 여러가지의 문제점을 바람직하게 해결하고 또한 우수하고 균일한 질 및 우수한 표면 성질을 갖는 성형품을 만들 수 있는 성형성이 탁월한 개량된 유리섬유강화 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

특히, 본 발명은 다음의 (A)(B)(C)(D),

즉, (A) 오르토-글로로페놀 용액중 35℃에서 측정된 고유점도가 0.4 내지 0.90이고, 전체 산성분을 기준으로할때 테레프탈산 또는 이의 에스테르-형성 유도체의 적어도 80몰%로 구성되고, 전체폴리올성분을 기준으로 할때 에틸렌글리콜 또는 이의 에스테르-형성 유도체의 적어도 80몰%로 구성된 폴리 에틸렌 테레프탈레이트 수지의 100중량부 ;

(B) 적어도 0.2mm의 평균길이를 갖는 유리섬유의 5 내지 200중량부;

(C) 다음과 같은 관계에 있는 검화가(SV) 및 중화가 (NV)을 갖는 부분적으로 에스테르화된 몬탄왁스 에스테르(montan wax ester)의 0.05 내지 3중량부;

$$50 \leq NV \leq 110 \quad (1)$$

$$100 \leq SV \leq 180 \quad (2)$$

$$10 \leq (SV - NV) \leq 100 \quad (3)$$

및

(D) 다음의 (D<sub>1</sub>)과 (D<sub>2</sub>), 즉 (D<sub>1</sub>) 2내지 28개의 탄소원자를 갖는 모노카복실산의 나트륨 또는 칼륨염의 0.01내지 3중량부 및 (D<sub>2</sub>) 일가 내지 삼가 금속이온을 함유하는, α-올레핀 및 α,β-불포화카복실산의 이온혼성 중합체의 0.1 내지 10중량부로 이루어진 그룹에서 선택된 일종이상의 성분으로 구성된 유리섬유강화 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

상술한 조성물은 착색억제제, 결정핵형성제, 착색제, 안정화제, 발화지연제, 자외선흡수제, 산화방지제, 윤활제, 충전제, 기타 수지 및 대전 방지제로 구성된 그룹에서 선택된 첨가제를 적어도 하나

포함하고 있다.

폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 선상 포화수지는 섬유, 필름, 도목공사용 플라스틱 등으로서 산업계에 충분히 받아들여지고 있다. 그 이유는 우수한 물리적 성질 및 화학적 성질과 최근에 도목공사용 플라스틱으로 개발된 점등이 특히 주목을 끌기 때문이다. 그러나 선상포화수지의 본래의 성질은 도목공사용 플라스틱에 적합하지 않으나 여러가지의 개량점은 이 수지가 도목공사용 플라스틱에 알맞는 성질을 갖도록 해준다. 예를들면, 이 수지로부터 제조된 성형품의 밀도를 증대시키고 고온에서 성형품의 치수안정성을 향상하기 위하여 금형내에서 이의 결정화 속도를 증가시키며, 성형주기를 단축함으로써 생산성을 증가시키기 위하여, 미세한 고체무기 또는 유기물질과 같은 결정핵형성제를 테레프탈산으로부터 유도된 선상포화 에스테르와 배합한다는 사실이 공지되어 있다. 결정핵형성제로서 효과적이라고 공지되어 있는 무기물질로는 금속산화물의 미세한 입자, 알칼리토금속염, 활석분말, 유리분말 및 입경이 5미크론 이하인 금속분말등이 속한다. 공지된 유기결정 핵형성제로는 긴사슬 파라핀의 금속염 또는 스테아르산, 베헬산 및 몬탄산과 같은 고급지방산 에스테르가 속한다.

수지의 결정화속도를 증가시키고 분사주기(injection cycle)를 단축시키는 것에 관해서는, 영국특허 제1,249,252호(1971. 10. 13에 공고)에 다음의 (a)(b)(c)(d)로 이루어진 입자의 조성이 발표되었는데, 즉(a) 선형포화수지, (b) 입자의 크기가 5미크론 이하인 불활성 고상무기물질이 측정된 수지 중량의 0 내지 3%, (c) 다가에폭시 화합물이 측정된 수지 중량의 0 내지 2%, 및 (d) 몬탄왁스 또는 몬탄왁스 에스테르의 중성 또는 부분적으로 중화된 염이 측정된 수지중량의 0 내지 1.5% ; 상기 입자들은 수분함량이 0.01중량% 이하이며, 페놀 및 테트라클로로에탄의 혼합비가 60:40인 용액에서 25℃로 1%용액을 측정했을때 적어도 1.25dl/g의 감소된 점성도를 가지며, 수지중량의 0.01 내지 1중량%인, 몬탄왁스 또는 몬탄왁스 에스테르의 중성 또는 부분적으로 중화된 염으로 피복되어 있다.

상기의 영국특허는 유리섬유의 투입, 기타 강화물질 및 이물질의 투입시에 유발되는 기술적인 문제점을 전혀 언급하지 않고 있다.

유리섬유의 투입에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 기계적인 성질 및 기타 물리적 성질을 개량하는 것이 공지되어 있다. 이 방법은 또한 수지조성물의 열적특성을 개량하는 데에도 이용되고 있다. 그러나, 유리섬유강화열 가소성수지조성물은 유리섬유에 의해 강화되지 않은 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 의해 발생하는 문제점과는 다른 기술적인 문제점을 야기한다. 한가지 전형적인 문제점은 유리섬유에 의한 강화의 결과로 야기된 수지조성물의 성형성이 극히 감소한다는 점이다. 예를들면, 유리섬유 강화열가소성 수지조성물이 사출 성형될때, 사출성형기의 호퍼(hopper)내로 공급된 조성물은 사출 성형기의 스크루우 홈내로 원활하게 또는 균일하게 들어가지 않는다. 따라서 이의 조절은 매우 불안정하게 된다. 이것은 단(short)분출에 의하여 성형물의 형성빈도를 증가시키게되고, 조성물은 "빈약한 공급성(feedability)"를 갖는 성형물질이 된다. 이 결정은 스크루우 또는 호퍼의 형태 또는 용융물질의 크기 및 모양을 변화시킴으로써 어느정도까지 개선할 수 있다. 그러나, 본질적으로, 조성물내에서 수지와 유리섬유 사이의 수축 차이가 조성물 표면의 두드러진 불균일성을 초래하고, 조성물의 절단면 위에, 유리섬유가 노출되며, 성형물질의 펠렛 사이의 붕괴형 침식(slippage)이 감소하기 때문에 이러한 문제점은 개선되기가 용이하지 않다.

또 다른 문제점은 상당히 높은 고유 점성도를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 이용하기가 어렵다는 점이다. 일반적으로, 유리섬유에 의해 강화되지 않은 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 중합도는 이의 기계적 및 기타 물리적 성질이 이의 중합도에 의해서 뚜렷이 영향을 받기 때문에 가능한한 많이 증대되어야만 한다. 이로인해, 이 기술에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 고유 점성도가 적어도 0.9, 특히 적어도 1이어야 된다고 믿어진다. 그러나, 폴리에스테르의 고유 점성도가 유리섬유 강화 수지 조성물에 매우 높을때, 조성물의 용융 점성도가 높아지며, 유리섬유 내에서 수지의 견고성은 빈약하다. 결과적으로 수지내에서 유리섬유의 분산성은 비균질한 성형물질을 공급하기 위하여 감소된다. 그러므로, 이 성형물질로부터 제조된 성형품의 기계적, 열적특성은 나빠지며, 어떤 용융에서 성형품이 무가치하게될 수 있는 그러한 정도까지 이특성의 변화가 일어날 수 있다.

또 다른 문제점은 성형품의 표면에 혼탁한 것의 발생인데, 이 결정은 유리섬유로 강화되지 않은 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 점성도보다 더 낮은 고유 점성도를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 유리섬유를 투입하기 위한 선택과 관련된 것이다. 이 현상은 유리섬유 강화폴리에틸렌 테레프탈레이트 조성물에 의해 판단되어지고, 또 이것은 수지의 소중합체의 탓이라고 추측된다. 성형내에서 조성물의 응고-결정화 동안 성형의 표면에 나타나고, 소중합체는 성형 및 성형품의 표면에 혼탁현상을 초래한다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 조성물이 성형될때, 금형의 온도는 성형중 그것의 결정화를 가속시키기 위하여 120 내지 150℃로 가열되어야 한다. 따라서, 혼탁현상은 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트 조성물에 의해서 두드러지게 나타난다. 이 현상은 성형품의 외양을 나쁘게 하며 그들의 상품가를 현저히 하락시킨다.

혼탁현상의 정도는 수지의 중합도가 감소함에 따라 증가한다. 충분히 높은 고유점성도를 갖는 수지는 상술한 유리섬유 강화수지 조성물에 사용하기가 어렵기 때문에, 이 혼탁현상은 특히 유리섬유 강화열가소성 수지에서는 증가한다.

발명의 기능이 본 출원의 것과 부분적으로 겹치는 1979년 10월 9일 출원하여 계류중인 미합중국특허 출원번호 제82970호에는 유리섬유로 강화되지 않은 수지에서 볼 수 없던 새로운 문제점, 예를들어 감소한 성형성, 충분히 높은 고유점성도를 갖는 수지의 이용에 대한 제한, 혼탁현상의 발생등을 유리하게 제거할 수 있는 유리섬유 강화열가소성 수지조성물이 제시되어 있다. 특별히 이 열가소성 수지조성물은 다음의 (a)(b)(c)(d)로 이루어진다.

(a) 35℃의 오르토-클로로페놀 용액중에서 측정한 고유 점성도가 0.4 내지 0.9인 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 100중량부,

(b) 몬탄왁스염의 0.05 내지 3 중량부,

(c) 평균길이가 적어도 0.2mm인 유리섬유의 5 내지 200 중량부 및

(d) 분자내에 적어도 두개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물의 0 내지 5중량부.

본 발명자들은 더욱 개량된 유리섬유 강화열가소성 수지조성물을 제공하기 위하여 연구를 했으며, 그리하여 우수한 결정핵 생성 활성도와 우수한 이형성을 둘다 얻기는 극히 어려우며, 이 두가지 성질을 동시에 갖는 조성물을 어떻게 제공하느냐 하는 새로운 기술적인 문제점이 있음을 발견했다.

이 새로운 기술상의 문제점을 해결하기 위해서 후속연구를 수행한 결과 다음의 사실을 발견하게 되었는데 즉, 특수한 중화가 (NV) 및 특수한 검화가 (SV) [성분(c)]을 갖는 부분적으로 에스테르화한 몬탄왁스 에스테르와, 2 내지 28개의 탄소원자를 가진 모노카복실산의 나트륨염 또는 칼륨염(D<sub>1</sub>)과 α-올레핀 및 1에서 3개의 금속이온을 갖는 α, β-불포화카복실산의 이온혼성 중합체(D<sub>2</sub>)로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 한성분 [성분(D)]의 배합물은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)를 함유하여 유리섬유 강화열가소성 수지 조성물에 우수한 결정핵생성 활성도 및 우수한 이형성을 둘다 줄 수있으며, 따라서 우수하고 균일한 질을 갖는 성형품을 만들 수 있는 더 개량된 성형성과 더 개량된 표면특성을 가진 개량조성물은 유리섬유 강화와 관련된 많은 문제점을 초래하는 일없이 제공될 수 있다.

본 발명자들의 연구는 다음을 보여주는데 즉, 2 내지 28개의 탄소수를 갖는 모노카복실산의 나트륨 또는 칼륨염과 몬탄왁스산, 또는 α-올레핀 및 α, β-불포화 카복실산의 혼성중합체와 몬탄왁스산의 두가지가 동시에 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지내에서 혼합될때, 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 중합도는 현저히 감소하며, 따라서 이들로부터 제조된 성형품은 극히 감소한 강도 및 표면 특성, 특히 표면 백화현상을 갖는다.

예상외로, 본 발명자들은 다음을 발견했는데, 상기의 후속 개량사항을 유리섬유(B)와, 특수한 중화가 및 검화가(C)를 갖는 부분적으로 에스테르화한 몬탄왁스 에스테르와 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)내로의 투입을 위하여 성분(D<sub>1</sub>) 및 (D<sub>2</sub>)로 부터 채택된 성분(D)와의 배합물을 이용함으로써 이러한 문제점이 야기될 가능성이 전혀없이 달성될 수 있다.

따라서, 상술한 여러가지의 기술상의 불리한 점을 유리하게 극복할 수 있는 유리섬유 강화열가 소성 수지 조성물을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.

본 발명의 상기 기타 목적 및 잇점은 하기 설명으로부터 더욱 분명해질 것이다.

본 발명의 조성물에 사용된 수지는 35℃의 오르토-클로로페놀에서 측정된 고유점도가 0.4 내지 0.9 [바람직하게는 0.45 내지 0.8]이며, 전체 산성분을 기준으로 할때 적어도 80몰% [바람직하게는 90몰 %]의 테레프탈산 또는 이의 에스테르-형성유도체와, 전체 폴리올 성분을 기준으로 할때 적어도 80몰 % [바람직하게는 90몰 %]의 에틸렌글리콜 또는 이의 에스테르-형성유도체로 구성된 폴리에틸렌 테레프탈레이트이다.

본 폴리에틸렌 테레프탈레이트는 공지되어 있으며, 테레프탈산 또는 이의 에스테르-형성유도체 및 에틸렌글리콜 또는 이의 에스테르 형성유도체로부터 유도될 수 있다. 이것은 폴리에틸렌 테레프탈레 이트 뿐만 아니라, 적어도 80몰%의 테레프탈산 또는 이의 에스테르-형성 유도체 및 에틸렌글리콜 또 는 이의 에스테르-형성 유도체로 이루어진 혼성 폴리에스테르와 프로필렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜 또는 테트라메틸렌글리콜과 같은 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 글리콜 및/또는 이소-프탈산 또는 나프탈렌-2,6-디카복실산과 같은 디카복실산으로 되는 것이 바람직한 잔여물로 이루어져 있다.

상기 예시에 덧붙여서, 기타 산성분 또는 기타 디올 성물의 예로는 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카 복실산, 아디프산, 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 디 에틸렌글리콜, 사이클로헥산디올, 사이클로헥산디메타놀, 1,4-비스히드록시에톡시벤젠, 비스페놀 A, 폴리에틸렌 에테르글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 및 이들 화합물의 에스테르-형성 유도체 등이 속한다.

본 발명의 조성물에 사용된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)는 35℃의 오르토-클로로페놀 용액내 에서 측정된 0.4 내지 0.9 [바람직하게는 0.45 내지 0.8]의 고유점도를 갖는다. 고유점도 0.9는 상 기 인용된 영국 특허에 구체적으로 설명된 약 1.17의 감소한 고유점도에 상응하며, 고유점도 0.8은 감소한 고유점도 1.04에 상응한다. 구체적으로 설명한 한계보다 더 낮은 고유점도를 갖는 폴리에틸 렌 테레프탈레이트를 사용하면 만족스럽지 못한 기계적 강도 및 열적 특성을 나타내는 조성물이 만 들어지며, 설명한 한계보다 더 높은 고유점도를 가진 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 사용하면 생성된 조성물의 용융 점도를 바람직하지 않게 증가시키고, 성형성 및 기타 특성을 악화시킨다. 따라서, 폴 리에틸렌 테레프탈레이트의 고유 점도는 특수한 범위내이어야만 한다.

본 발명의 조성물의 또 다른 필수 성분은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(A)의 100부 중량당 5 내지 200 중량부 내에 적어도 0.2mm의 평균길이를 갖는 유리섬유(B)이다.

수지강화를 위해 상업상 이용할 수 있는 모든 유리섬유는 유리섬유(B)로서 사용될 수 있다. 그 평균 길이 (하기 기술한 방법에 의해 측정됨)는 최소한 0.2mm, 예를들면 약 0.2 내지 10mm이다. 평균길이 가 0.2mm 이하이고 더 미세한 유리섬유의 비율이 증가할때, 생성된 조성물로부터 제조된 성형품의 기계적 강도 특히 충격 강도는 극히 감소하고, 그것의 열 비틀림 온도 또한 감소한다. 유리섬유의 직경(하기 기술한 방법에 의해 측정됨)은 알맞게 채택될 수 있는데, 예를들면 평균 약 8 내지 20미 크론이다.

유리섬유(B)의 적절한 양은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(A)의 100중량부당 5 내지 200중량부이다. 만 약, 유리섬유의 양이 상기 설명된 한계보다 적으면, 생성된 수지조성물로부터 제조된 성형품의 열 비틀림 온도 및 표면강도는 감소한다. 그것이 설명된 한계를 초과하면, 생성된 조성물은 성형되기가 어렵다.

성분(B)로서 사용된 유리섬유는 장섬유 형태(유리조방)와 단섬유의 절단 유리섬유를 포함한다.

이 유리섬유들은 결속제(예, 폴리비닐아세테이트 및 폴리에스테르형 결속제) 및 결합제(예, 실란화합물 및 보란화합물)와 같은 표면 처리제로 처리된다. 그들은 또한 열가소성 수지 및 열경화성수지와 같은 것들에 의해 피복된다. 통상적으로 장유리섬유는 폴리에틸렌 테레프탈레이트수지(A)와 함께 혼합되거던 또는 후에 소기의 길이로 절단된다.

유리섬유(B)는 분자내에 적어도 두개의 에폭시단을 갖는 에폭시 화합물로 표면이 피복되며, 그것은 본 후속발명의 조성물의 기계적 강도를 증가시키기 위하여 바람직한 일이다. 표면-피복 에폭시 화합물의 예로는 비스페놀 A와 에피클로로히드린을 반응시킴으로써 얻은 비스페놀 A-형 에폭시 화합물(평균 중합도 : 20 이하, 바람직하게는 15 이하), 4,4'-디히드록시디페닐메탄을 에피클로로히드린, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르 또는 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜에테르와 같은 폴리알킬렌 에테르글리콜디글리시딜 에테르, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르 또는 부탄디올-1,4-디글리시딜 에테르와 같은 알킬렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 솔비톨 폴리글리시딜에테르, 글리세롤 폴리글리시딜에테르, 디글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 비닐 사이클로헥산디옥사이드, 디사이클로펜타디엔 디옥사이드, 3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실메틸-3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥산 카르보네이트 등과 반응시킴으로써 얻은 비스페놀 F-형 에폭시 화합물(평균 중합도 : 20 이하, 바람직하게는 15이하), 노볼락수지 및 에피클로로히드린으로부터 유도된 노볼락-형 에폭시 화합물 등이 속한다. 이 에폭시 화합물들은 단독으로 또는 서로 배합되어 사용될 수 있다.

표면-피복 에폭시 화합물의 양은 바라는 대로 선택할 수 있다. 유리섬유(B)의 중량을 기준으로 할때, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 5중량%이다. 표면 피복방법은 적당히 선택될 수 있다. 가장 바람직한 방법은 유리섬유의 제작에 결합제의 일부 또는 전체로서 상기 에폭시 화합물을 사용하는 것이다. 이때에, 폴리비닐아세테이트와 같은 양호한 막-형성능력을 가진 다른 수지가 함께 사용되는 것이 바람직하다. 다량의 액상 에폭시 화합물의 사용 때문에 유리섬유의 피복된 표면이 끈적끈적하게 될때, 에폭시 화합물과 산무수물 또는 아민형의 결합제를 피복함으로써 유리섬유의 취급을 유리하게 만들 수 있는데, 이 피복 유리섬유가 달라붙는 것을 막기 위해서 적당한 열처리를 한다. 물론, 이들 다가 에폭시 화합물과 함께 여러가지의 결합제를 사용하는 것이 가능하다.

본 발명의 조성물에서, 성분(A) 및 (B)와 함께 성분(C)와 (D)를 배합하여 사용하는 것이 필수적이다.

(C) 다음의 관계에 있는 중화가(NV)와 검화가 (SV)을 갖는 부분적으로 에스테르화한 몬탄옥스 에스테르 중량의 0.05 내지 3중량부

$$50 \leq NV \leq 110 \quad (1)$$

$$100 \leq SV \leq 180 \quad (2)$$

$$10 \leq (SV - NV) \leq 100 \quad (3)$$

(D) (D<sub>1</sub>), (D<sub>2</sub>)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 한 성분

(D<sub>1</sub>) 2 내지 28개의 탄소원자를 갖는 모노카복실산의 나트륨염 또는 칼륨염 중량의 0.01 내지 3중량부 및 (D<sub>2</sub>) α-올레핀 및 α, β-불포화 카복실산의 이온 혼성 중합체 중량의 0.1 내지 10중량부(상기 혼성 중합체는 일가 내지 삼가 금속 이온을 함유함).

부분적으로 에스테르화된 몬탄옥스 에스테르는 몬탄옥스산의 부분적으로 에스테르화한 산물을 의미한다. 몬탄옥스산, 탄소수 20 내지 32의 쇠 길이를 갖는 포화지방족 모노카복실산의 혼합물이다. 몬탄옥스산의 일반적인 예는 혼합크롬산과 같은 산화제에 의해 몬탄옥스(갈탄을 정제함으로써 얻어짐)을 산화시킴으로써 제조한 화합물이다.

부분적으로 에스테르화된 몬탄옥스 에스테르는 몬탄옥스산을 일가 또는 이가알콜, 바람직하게는 알킬렌기내에 2 내지 4개의 탄소원자를 갖는 이가 알콜에 의해서 부분적으로 에스테르화 시킴으로써 제조되는데, 상기 식(1),(2),(3)으로 표시한 관계가 만족된다.

중화가와 검화가는 JIS K-3341에 따라서 측정된다.

에스테르화에 사용되는 이가 알콜의 예로는 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,-프로판디올, 1,3-부탄디올 및 1,4-부탄디올 등이 속한다.

부분적으로 에스테르화된 몬탄옥스 에스테르(c)는, 몬탄옥스산과 마찬가지로, 폴리에틸렌 테레프탈레이트수지(A)의 분자량에 있어서 바라지 않는 감소를 초래하지 않는다. 성분(D)와의 배합에서, 이것은 우수한 이형작용을 나타낸다.

부분적으로 에스테르화한 몬탄옥스 에스테르(c)의 NV 및 SV는 이형성과 유리섬유 강화 열가소성 수지조성물의 취하(degradation) (특히 분자량의 감소)에 크게 영향을 미친다. 이형성을 주기 위해서, NV 및 SV는 상기 식(1)과 (2)로 나타난 어떤 범위내에 존재해야 하며, 덧붙여서, (SV-NV) 값은 상기식(3)에 의해 구체화된 범위내에 있어야 한다. (SV-NV) 값이 10이하인 경우, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 분자량은 현저히 감소하고, 그 값이 100을 초과하는 경우, 이 형성은 극히 미미하다. (SV-NV)의 바람직한 범위는 20 내지 80이다.

부분적으로 에스테르화된 몬탄옥스 에스테르(C)의 양은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A) 100중량부당 0.05 내지 3중량부이다. 이 양이 0.05중량부 이하인 경우, 성분(C)는 이형체로서 감지할 수 있는 효과를 거의 나타내지 않는다. 반면에 3중량부 이상의 양이 사용되는 경우, 이의 이형효과는 포화에 도달하여 더 이상 증가하지 않으며, 오히려 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 분자량을 감

소시키는 경향이 있다.

성분(C)와 배합하여 사용되는 성분(D<sub>1</sub>)은 다음 일반식을 갖는 모노카복실산의 나트륨 또는 칼륨염이다.

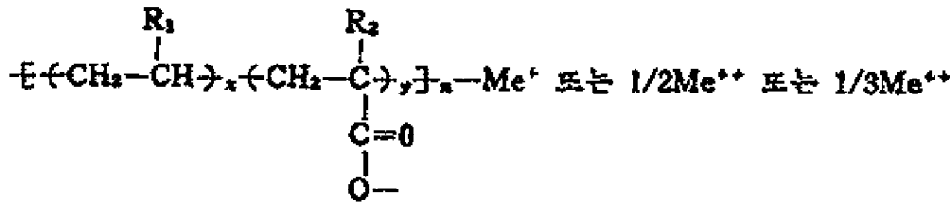


(상기식에서 R은 1 내지 27개의 탄소원자를 갖는 탄화수소기를 나타낸다). 소망하는 경우 나트륨염과 칼륨염은 함께 사용될 수 있다. 상기 일반식에서 R의 예로는 알킬기, 시클로환 또는 벤젠환을 갖는 환상 탄화수소기 및 방향족 알킬기 등이 속한다. 바람직한 R은 알킬 또는 아릴기이다. 특히, 적당한 유기 모노카복실산의 나트륨 또는 칼륨염의 예로는 아세트산, 프로피온산, 카프로산, 카프릴산, 라우르산, 미리스트산, 팔미틴산, 스테아린산 및 벤젠산과 같은 포화 지방산의 나트륨 또는 칼륨염 및 벤조산의 나트륨 및 칼륨염 등이 속한다. 이 염들은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 위한 결정핵 생성제로서 독특하게 작용하고, 다른 금속염 또는 화합물에서 볼 수 없었던 효과를 나타낸다. 성분(C)와의 배합에서, 성분(D<sub>1</sub>)은 우수한 이형성을 보여준다.

유기 모노카복실산(D<sub>1</sub>)의 나트륨 또는 칼륨염의 바람직한 양은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 100중량부당 0.01중량부이다. 이의양이 0.01중량부 이하인 경우, 결정핵 생성제로서의 어떠한 효과도 내지 못한다. 한편, 그것이 3중량부를 초과한 양으로 사용된다 할지라도, 결정핵 생성제로서의 효과가 증가하지 않는다. 오히려 이것은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 분자량 감소를 막는 효과를 손상시킨다.

성분(D<sub>2</sub>)는 수지를 위한 공지의 첨가제인도, 일본특허 공고번호 제6810/1964호 (영국특허 제1011981호, 1029035호, 1034268호, 1063436호와 상응)에 기술된 방법에 의하여 제조될 수 있다.

다음 일반식의 반복단위를 갖는 혼성 중합체가 이온 혼성중합체(D<sub>2</sub>)로서 사용될 수 있다.

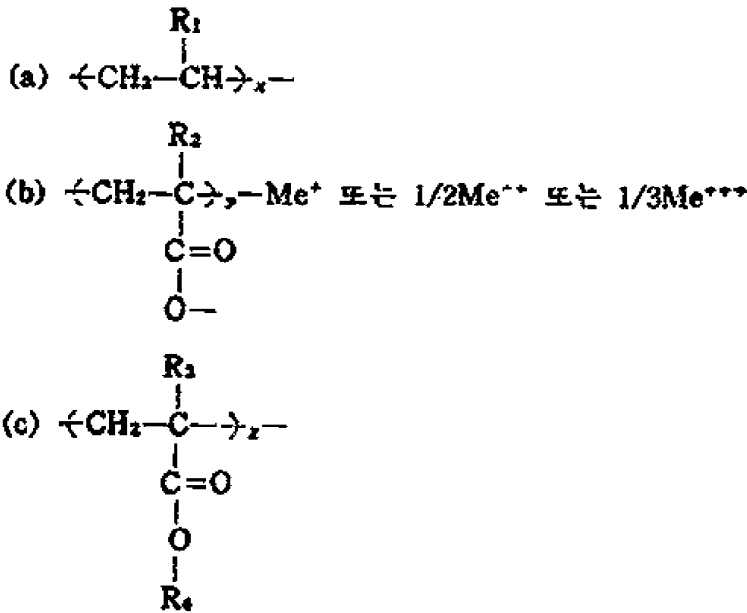


상기일반식중에서, R<sub>1</sub>은 수소, 1 내지 12개의 탄소원자를 갖는 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고; R<sub>2</sub>는 메틸 또는 에틸기를 나타내고; Me<sup>+</sup>는 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>+</sup>, 및 Cu<sup>+</sup>와 같은 1가 금속이온을 나타내고; Me<sup>++</sup>는 Be<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Cd<sup>++</sup>, Hg<sup>++</sup>, Sn<sup>++</sup>, Pb<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, 및 Zn<sup>++</sup>과 같은 2가 금속이온을 나타내고; Me<sup>+++</sup>는 Al<sup>+++</sup>, Sc<sup>+++</sup>, Fe<sup>+++</sup> 및 Yt<sup>+++</sup>과 같은 3가 금속이온을 나타내고; 및

X, Y 및 n은 양수인데, 예를들어 1 ≤ x ≤ 100, 1 ≤ y ≤ 100, 10 ≤ n ≤ 10000이다.

공지의 그래프트 혼성 중합체도 이온 혼성 중합체로서 사용될 수 있다. 이 그래프트 혼성 중합체는 공지의 방법, 즉, α, β-불포화 카복실산을 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌에 융합시키고, 융합된 화합물을 검화시키며, 이 검화한 화합물을 알칼리 금속수산화물과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 이러한 혼성중합체에서, 올레핀의 함량은 적어도 50중량%가 바람직하며 특히 80 내지 99중량%가 바람직하다.

다음의 단위(a),(b), 및 (c)를 함유하는 중합체 또한 이온 혼성중합체(D<sub>2</sub>)로서 사용될 수 있다.



상기일반식에서

R<sub>1</sub>은 수소, 1 내지 12개의 탄소원자를 갖는 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고;

R<sub>2</sub>는 수소 또는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고;

R<sub>3</sub>는 수소 또는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고;

R<sub>4</sub>는 수소 또는 1 내지 12개의 탄소원자를 갖는 알킬기를 표시하고; 및

x, y 및 z는 양수인데, 예를들면 1 ≤ x ≤ 100, 1 ≤ y ≤ 100, 1 ≤ z ≤ 100이다.

상기(a),(b) 및 (c)를 함유하는 이온 혼성중합체는 적어도 50중량%의 올레핀 함량을 갖는것이 바람직하며, 특히 80 내지 90중량%가 바람직하다. 바람직하게는, 에스테르 성분의 전체량 및 이온 혼성중합체내의 이온의 함량은 적어도 10중량%이며, 이온 성분의 비율은 이온 혼성 중합체의 중량을 기준으로 했을때 적어도 3중량%이다.

성분(D<sub>2</sub>)의 이온 혼성중합체 부분의 특수한 예로는 에틸렌/아크릴산혼성중합체, 에틸렌/메타아크릴산혼성중합체, 에틸렌/이타콘산혼성중합체, 에틸렌/말레산혼성중합체, 에틸렌/모노메틸말레이트 혼성중합체, 에틸렌/아크릴산/메틸메타크릴레이트 혼성중합체, 에틸렌/메타크릴산/에틸아크릴레이트 혼성중합체, 에틸렌/이타콘산/메틸메타크릴레이트 혼성중합체, 에틸렌/모노메틸말레이트/에틸아크릴레이트 혼성중합체, 에틸렌/메타크릴산/비닐아세테이트/혼성중합체, 에틸렌/아크릴산/비닐알코올 혼성중합체, 에틸렌/프로필렌/아크릴산혼성 중합체, 에틸렌/스티렌/아크릴산 혼성중합체, 에틸렌/메타크릴산/아크릴로니트릴 혼성중합체, 에틸렌/푸말산/비닐메틸에테르 혼성중합체, 에틸렌/비닐클로라이드/아크릴산혼성 중합체, 에틸렌/비닐리덴클로라이드/아크릴산 혼성중합체, 에틸렌/비닐플루오라이드/메타크릴산 혼성중합체, 에틸렌/클로로트리플루오로에틸렌/메타크릴산 혼성중합체, 폴리에틸렌/아크릴산 그래프트 혼성중합체, 폴리에틸렌/메타크릴산 그래프트 혼성중합체, 폴리에틸렌/프로필렌/아크릴산 그래프트 폴성중합체, 폴리에틸렌/부텐-1/메타크릴산 그래프트 혼성중합체, 폴리프로필렌/아크릴산 그래프트 혼성중합체, 폴리-3-프로필렌/메타크릴산 그래프트 혼성중합체, 폴리부텐/아크릴산 그래프트 혼성중합체, 폴리-3-메틸부텐/아크릴산 그래프트 혼성중합체, 및 폴리에틸렌/아크릴산/에틸아크릴레이트 그래프트 혼성중합체 등이 속한다.

이온 혼성중합체(D<sub>2</sub>)내의 카복실기 전부가 금속이온으로 중화될 필요가 있는 것은 아니다. 그러나, 카복실기의 적어도 10%가 금속이온으로 중화되는 것이 바람직하다. 알카리 금속이온, 특히 나트륨이온이 금속 이온으로서 편리하게 사용된다.

이온 혼성중합체로서 특히 편리한 혼성중합체는 에틸렌 및 (메타) 아크릴산 및 포함된 알칼리금속이온, 특히 나트륨 이온으로 구성된 이온 혼성중합체이다.

본 발명의 조성물에 투입되는 이온혼성 중합체(D<sub>2</sub>)의 양은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 100중량부당 0.1 내지 10중량부이다. 그 양이 0.1중량부 이하인 경우, 결정핵 생성체로서의 효과는 거의 감지되지 않는다. 한편, 이의 양이 10중량부를 초과하는 경우, 결정핵 생성체로서의 효과는 증가하지 않고, 오히려 폴리 에틸렌테레프탈레이트 수지(A)의 분자량감소를 방지하는 효과를 주는 결과가 된다.

본 발명의 유리섬유 강화열가소성 수지 조성물은 결정핵생성체, 착색제, 발화지연제, 자외선흡수제, 산화방지제, 착색억제제, 충전제, 다른 수지 및 대전 방지제로부터 채택된 적어도 하나의 첨가제를 더욱 함유할 수 있다.

결정핵생성제의 예로는 활석, 점토, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, 흑연, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, ZnO, CaSO<sub>4</sub> 및 알루미늄 실리케이트와 같은 무기물질의 분말이 있다. 결정핵 생성제의 양은 적절히 채택된다. 예를들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(A)의 중량을 기준으로 할때 약 0.01 내지 5중량%이다. 결정핵 생성제는 20미크론 이하 특히 5미크론 이하의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다.

착색제의 예로는 아조형 및 안트라퀴논 염료와 같은 염료, 아조안료, 프탈로시아닌 및 퀴나크리논 안료와 같은 유기안료, 산화티나늄, 카아본 블랙, 붉은 산화철 및 황화카드뮴과 같은 무기안료 등이 있다. 착색제의 양은 적절히 채택된다. 예를들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 중량을 기준으로 할때 약 0.01 내지 5중량% [바람직하게는 약 0.005 내지 2중량%]이다.

발화 지연제의 예로는 브롬화 이페닐에테르, 비스페놀 A의 고리-브롬화 생성물로부터 생성된 폴리카 아보네이트와 같은 할로겐-함유화합물들, 인원소, 트리페닐포스피이트, 인-질소 결합을 갖는 화합물 (예를들면 포스포라미드 같은 물질)과 같은 인화합물들이 있다. 발화지연제의 양은 적절히 채택되는데 예를들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 중량을 기준으로 할때 약 0.5 내지 50중량% [바람직하게는 약 3 내지 25중량%]이다.

자외선 흡수제의 예로는 2-히드록시-4-메톡시벤조페논과 같은 벤조페논 화합물, (2-히드록시-5-메틸페닐) 벤조트리아졸과 같은 벤조트리아졸 화합물, 페닐살리실레이트와 같은 살리실레이트 화합물 등이 속한다. 자외선 흡수제의 양은 적절히 채택되는데, 예를들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 중량을 기준으로 할때 약 0.01 내지 2중량% [바람직하게는 약 0.05 내지 1중량%]이다.

산화방지제의 예로는 2,4,6-트리-3급 부틸페놀과 같은 입체장애 페놀 화합물, 디라우릴 티오디프로 피오네이트와 같은 황 함유 화합물, 페닐- $\alpha$ -나프틸아민과 같은 아민 화합물들이 속한다. 산화방지제의 양은 적절히 채택된다. 예를들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 중량을 기준으로 할때 약 0.01 내지 2중량% [바람직하게는 약 0.05 내지 1중량%]이다.

착색 억제제의 예로는 인화합물 및 입체장애 페놀화합물이 속한다. 착색억제제로서의 인화합물의 특수한 예로는 인산과 트리메틸인산염, 메틸디에틸인산염, 트리에틸인산염, 트리아이소부틸인산염, 트리부틸인산염 및 트리페닐인산염과 같은 인산에스테르와 아인산과 트리메틸아인산염, 트리에틸아인산염, 트리페닐아인산염과 같은 아인산 에스테르와 포스폰산과 페닐포스폰산염과 같은 포스폰산유도체와 포스핀산과 디메틸 포스핀산과 같은 포스핀산 유도체들이 속한다. 이들 중에서, 트리메틸 또는 트리페닐포스피이트와 같은 인산염이 특히 바람직하다. 입체장애 페놀 화합물의 특수한 예로는 2,6-디-3급부틸-P-크레졸, 2,4,6-트리-3급 부틸페놀, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-3급부틸-4-히드록시벤질) 벤젠, n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-3급 부틸페놀) 프로피오네이트 및 테트라키스 [메틸렌-3-(3,5-디-3급부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트] 메탄 등이 속한다. 이 인화합물과 입체장애 페놀 화합물은 단독으로 사용될 수도 있으나, 서로 배합하여 사용될때 더 좋은 효과를 낸다. 착색억제제의 양은, 예를들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 중량 100부당 0.01 내지 2중량부이다.

충전재의 예로는 석면, 탄소섬유, 폴리아미드 섬유, 석고위스키 및 칼륨타타네이트 위스키와 같은 섬유상충전재와 운모, 점토, 활석, 탄화칼슘, 실리카, 장석, 황산칼슘, 이산화티타늄, 흑연, 카본블랙, 유리구슬, 유리편상, 페라이트, 아황산칼슘 및 산화마그네슘과 같은 비섬유상충전재가 있다. 충전재의 양은 적절히 채택된다. 예를들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 중량을 기준으로 할때 약 1 내지 80중량% [바람직하게는 5 내지 50중량%]이다.

대전방지제의 예로는 스테아라미도 프로필 디메틸- $\beta$ -히드록시메틸 암모늄 나이트레이트와 같은 양이온성 표면활성제와 알킬아릴 황산염과 같은 음이온성 표면 활성제와 폴리에틸렌 옥사이드와 같은 무이온성 표면 활성제 등이 속한다. 대전 방지제의 양은 적절히 채택되는데, 예를들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 중량을 기준으로 할때 약 0.01 내지 5중량% (바람직하게는 0.05 내지 2중량%)이다.

소망하는 경우, 본 발명의 수지 조성물은 스티렌수지, 아크릴수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 플루오로카본 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지 및 폴리술폰 등과 같은 열가소성 수지와 페놀수지, 멜라민수지, 불포화폴리에스테르수지 및 실리콘수지와 같은 열경화성 수지와 에틸렌/비닐아세테이트 혼성중합체, 폴리에스테르 탄성중합체 및 에틸렌/프로필렌/디엔터폴리머와 같은 열가소성 수지를 포함하는 다른 수지의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 100중량부에 필적하는 적은 양을 함유한다.

본 발명의 유리섬유 강화 열가소성 수지조성물은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)와 유리섬유(B)와 부분적으로 에스테르화된 몬탄왁스 에스테르(C)와 화합물(D) 및 임의로 선택한 첨가제들을 가능한한 균일하게 혼합함으로써 제조할 수 있다.

어떤 소망하는 방법에 의해서 혼합은 효과적일 수가 있다. 통상적으로, 이 재료들을 가능한한 균일하게 분산시키는 것이 바람직하다. 모든 재료들은 동시에 또는 균일하게 혼합하기 위한 혼합기, 반죽기, 로울, 압출기 또는 그 유사품 등에 의해서 각각 혼합되는 것이 바람직하다. 또한 적어도 두가지의 혼합재료가 혼합기, 반죽기, 로울, 압출기 또는 그 유사품에 의해서 혼합되고, 생성된 혼합물을 균일하게 혼합하기 위한 압출기 내에서, 잔류하는 재료와 함께 용융 혼련하는 데에 이 방법이 바람직하게 사용된다. 더욱 바람직하기로는 부분적으로 에스테르화된 몬탄왁스 에스테르(C)는 조성물의 내부로 일률적으로 투입된다. 가장 일반적인 방법은 먼저 건조-혼합된 조성물을 가열된 압출기 내에서 용융 혼련시키고, 그 균질한 조성물을 와이어(wire) 형태로 압출시키고, 그것을 입자를 형성하기 위하여 소망하는 길이로 절단하는 것이다. 생성된 성형조성물은 보통 완전히 건조된 상태로 유지되며, 성형하기 위해서 성형기의 호퍼내로 주입된다.

또 하나의 방법은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(A)의 생산에서, 축 중합 전, 도중 또는 후에 다른 재료를 첨가 혼합하는 것이다.

훈련시 유리섬유의 과도한 파손을 방지하고 조성물 제조시의 작업성을 향상시키기 위하여 유리섬유는 압출기내에서 다른 재료들과 함께 용융 훈련시키지 않고 건조-혼합될 수 있다. 예를들면, 압출기내에서 만들어진 유리섬유 미합유의 입상 폴리에틸렌 테레프탈레이트는 미리 조절된 양의 절단 유리섬유 또는 미리 제조된 유리 섬유 고풍유의 다른 열경화성수지와 함께 성형기의 호퍼내로 투입되는 수도 있다.

바람직하게, 성분(D)는 수지를 용융-압출시키는 때에 다른 혼합재료와 함께 첨가되거나, 또는 입상의 수지조성물을 성형시킬때에 성형기의 호퍼내로 입상의 수지와 함께 공급된다.

본 발명의 유리섬유 강화열가소성 수지 조성물은 성형 펠렛트와 같은 성형 입상물질의 형태로, 또한 소망하는 형상의 성형품의 형태로 될 수 있다. 성형은 사출성형 및 압축 성형과 같은 공지의 방법에 의해서 수행될 수 있다.

성형온도 및 성형시간은 조성물의 유형, 성형의 유형등에 의해서 적당히 채택될 수 있다. 예를들면, 사출성형에서, 실린더의 온도는 250 내지 300℃이고 성형주기는 15 내지 120초이며 사출 압력은 600 내지 1400kg/cm<sup>2</sup>이다. 금형은 특별히 가열될 필요가 없으며, 그러나 성형이 100 내지 150℃ 바람직하게는 120 내지 150℃에서 가열된 금형내에서 수행되어질때, 결정화속도는 성분(D)의 작용에 의해서 증진되며, 내부와 외부가 모두 균질한 상태의 성형품을 얻을 수 있다.

다음의 실시예들은 본 발명을 더욱 명확하게 설명하기 위해서 기술한 것이다.

유리섬유의 평균길이 및 직경이 아래의 방법에 의해서 측정된다.

[평균길이]

조성물의 펠렛트의 약 0.57 내지 0.7g을 100ml의 오르토-클로로페놀에 용해시킨다. 용해되지 않고 남은 유리섬유는 여과에 의해 분리되어 길이 측정에 사용된다.

출발 유리섬유 또는 펠렛트로부터 독단적으로 분리된 유리섬유를 슬라이드 글라스위에 놓고, 만능 프로젝터(Profile Projector 6CT-2 : NIHON KOGAKU K.K.)를 사용하여 50배의 규모로 사진을 찍는다. 1000개의 유리섬유의 각각의 길이가 측정되며, 측정치를 기준으로 하여, 실제 길이로서 0.02mm의 크기를 갖는 유리섬유의 분포를 보여주는 도표를 작성한다.

이 분포도표로부터, 각 섬유의 길이와 이 각각의 길이에 해당하는 섬유의 갯수를 곱한 값들이 측정되며, 섬유의 길이들에 대한 각각의 곱은 모두 더해져서 분모가 된다. 한편, 각 섬유 길이의 제곱과 이 각각의 길이에 해당하는 섬유의 갯수를 곱한 값들이 측정되며, 섬유의 길이들에 대한 각각의 곱은 모두 더해져서 분자가 된다. 따라서 평균 섬유길이를 다음 등식으로부터 산출할 수 있다.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n (Li)^2 \cdot ni}{\sum_{i=1}^n Li \cdot nix}$$

상기식에서,  $\bar{x}$  은 평균 섬유길이이고, Li는 각 섬유길이이며 또한 ni는 길이 Li를 갖는 섬유의 수이다.

[섬유직경]

펠렛트내 유리섬유의 직경은 상술한 50배의 사진에서 측정할 수 있다. 그것은 성형에 의해서 변화하지 않기 때문에, 출발유리섬유의 직경과 일치한다.

성형성, 표면흔탁도, 플래쉬(FLASHES)의 발생 및 강도등은 시험을 하여 다음과 같은 판단을 내릴 수가 있다. :

성형동안의 이 형성 및 정적 강도는 달리 명시하지 않는 한 아래의 방법에 의해서 측정된다.

[이형성(Mold releasability)]

견본용 성형펠렛트는 140℃에서 4시간동안 열풍 건조되면, 즉시, 하기 조건하에서 5-온스의 사출성형기에 의해서 상자형의 성형물(저부의 바깥쪽 면적 128mm × 68mm, 높이 39mm ; 두께 2mm)로 성형된다.

**실린더의 온도 : 275°C**

**냉각시간 : 25초**

**사출압 : 800kg/cm<sup>2</sup>**

**전체주기 : 40초**

**금형온도 : 140°C**

본 실시예에서 사용된 성형기에는 압출 플레이트와 압출핀과의 사이에 동적 측정기(dynamic strain gauge)를 설치하여 금형으로부터 성형품을 이형시키기 위하여 한 성형주기의 마지막에 금형을 열때, 금형을 열때, 금형을 이형시키는데 필요한 힘(이형력이라 함)을 금형의 녹아웃핀과 성형기의 압출핀을 통하여 동적 측정기에 의해서 측정한다.

그러므로 이형성의 난이 정도는 이형력에 의해서 표시될 수 있다. 수지 미합유의 빈금형의 개봉시 동적 측정기에 의해서 측정된 그힘은 0.5kg-중이고, 금형으로부터 그속의 성형품을 이형시키는데 필요

한 힘은(측정치-0.5)kg-중이다.

이수치는 이형지수라고 부르며, 이형도를 표시하는데 사용된다. 따라서 이형지수가 낮을수록 이형성은 더 우수하다.

이형지수를 측정함에 있어서, 이형력은 연속성형 개시후 11회 발사에서 20회 발사까지에서 얻어진 성형품에 관해서 측정된다. 측정된 이형력의 평균치가 계산되고, 그 평치에서 0.5를 뺀다.

정적 강도(Static strength)

건본용 성형 펠렛트는 140℃의 열풍에서 4시간동안 가열되며, 물성측정용 금형이 부착된 5-온스 사출 성형기에 의해 하기의 조건에서 성형된다.

**실린더온도 : 280°C**

**사출압력 : 1000kg/cm<sup>2</sup>**

**금형온도 : 140°C**

**냉각시간 : 20초**

**전체성형주기 : 35초**

상기 생성 시편을 사용하여 인장시험(ASTM D-638) 및 굴곡시험(ASTM D-790)을 실시한다.

이 실시예의 모든 부는 종량이다.

[실시에 1,2 및 비교실시에 1에서 5]

3mm의 길이를 갖는 절단 유리섬유 30중량부와 다음 표 1에 지시한 양으로 다음 표 1에 기재된 각종의 이형제들을 고유점도 0.64를 가지며 120℃에서 5시간 건조된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 70중량부에 첨가한다. 이들은 V-형 혼합기에 의하여 균일하게 혼합된다.

이 혼합물은 스크루우 직경이 65mm이며 바렐온도가 280℃인 압출기 내에서 용융 혼합한다. 염료로부터 압출된 실은 성형 펠렛트를 형성하기 위하여 냉각 절단된다. 유리섬유의 평균 길이는 약 0.36mm이다.

소듐 아세테이트 분말 0.1중량부 [성분 D]가 펠렛트의 100중량부에 첨가되어 V-형 혼합기에 의하여 균일하게 혼합된다. 혼합물은 성형되어진다. 성형시 펠렛트의 이형성 및 성형품의 고유점도 및 정적 강도가 다음 표 1에 요약되어 있다.

모든 성형품은 우수한 표면특성 및 같은 정도의 광택과 미려한 외관을 갖지만, 그러나 이형성 및 정적강도는 사용된 성분(C)의 양 및 형태에 따라 변한다.

[표 1]

실시에(Ex.) 또는 비교실시에(CEx.)	성분(C)				
	형	NV	SV	SV-NV	양(부)
비교실시에 1	왁스-S	148	156	8	0.5
실시에 1	왁스-S/1,3-부탄디올 에스테르	91	152	61	0.5
실시에 2	왁스-S/1,3-부탄디올 에스테르	68	150	82	0.5
비교실시에 2	왁스-S/1,3-부탄디올 에스테르	18	147	129	0.5
비교실시에 3	왁스-S/1,3-부탄디올 에스테르	91	152	61	4
비교실시에 4	스테아르산	204	206	2	0.5
비교실시에 5	스테아르산/n-부탄올 에스테르	56	193	137	0.5

[표 1(계속)]

실시에(Ex.) 또는 비교실시에(CEx.)	성형품의 특성				
	이형지수 (kg-중)	고유점성도	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	요곡강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	요곡탄성률 (kg/cm <sup>2</sup> )
비교실시에 1	6	0.52	1320	1760	97,000
실시에 1	8	0.59	1510	2070	98,000
실시에 2	11	0.60	1500	2090	99,000
비교실시에 2	58	0.60	1420	2070	98,000
비교실시에 3	5	0.48	1210	1740	96,000
비교실시에 4	47	0.51	1230	1770	97,000
비교실시에 5	72	0.57	1430	1990	96,000

비교실시에 1에서 사용된 왁스-S(Wax-S ; 독일연방공화국 Hoechst AG의 제품임)는 상술한 몬탄왁스

산이다. 왁스-S를 사용하면 이 형성이 양호해지며, 생성된 형성품의 고유정도가 두드러지게 감소하며, 이로인해, 성형품의 정적강도가 완전히 감소하는 것을 알 수 있다.

그것의 카보닐기를 부분적으로 에스테르화하기 위하여 1,3-부탄디올과 반응하는 왁스-S가 성분(C)로서 사용될때, 이형성 및 정적강도에 대한 그것의 효과는 에스테르화의 정도에 따라 크게 달라진다. 실시예 1과 2에서, 에스테르화 산물은 1,3-부탄디올 0.35 또는 0.5당량과 함께 왁스-S를 에스테르화함으로써 얻어진다.

이 에스테르화 산물들이 성분(C)로서 사용될때, 이형성과 정적강도가 둘다 우수하다.

1,3-부탄디올 0.83당량과 함께 왁스-S를 부분적으로 에스테르화함으로써 얻어진 산물이 성분(C)로서 사용되는 비교실시에 2에 따르면, 정적강도에 있어서의 감소는 두드러지지 않으나, 이형성은 매우 빈약하고 성형품을 금형으로부터 이형시키는 동안 금형의 맞춤형의 압력에 의해서 성형품은 매우 팽창한다. 비교실시에 3에서, 실시예 1에서 사용된 왁스-S의 에스테르 화산물은 다량이 첨가된다. 이 경우에, 이형성은 만족할만 하지만, 정적강도에 있어서의 격렬한 감소는 두드러지게 나타난다.

비교실시에 4와 5에서, 스테아린산과 0.7당량의 1,3-부탄디올과 스테아린산을 에스테르화 시킴으로써 얻어지는 에스테르화산물이 각각 사용된다. 이 두경우에 있어서, 이형성은 둘다 매우 빈약하다. 특히, 스테아린산의 첨가는 성형품의 고유정도 및 정적강도의 감소를 초래한다.

[비교실시에 6과 7]

3mm의 길이를 갖는 절단 유리섬유 30부와 비교실시에 1에서 사용된 왁스-S의 0.3부, 또는 비교실시에 2에서 사용된 1,3-부탄디올과 반응한 왁스-S의 부분적인 에스테르가, 35℃의 오르토-클로로페놀에서 측정된 0.90의 고유정도를 가지며 130℃에서 3시간 건조된 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지 70중량에 첨가되어, 균질하게 혼합된다. 배기구멍으로부터 공기를 제거하는 동안 스크루우 직경이 3mm인 배기구멍이 부착된 압출기에 의해서 그 혼합물은 반죽되고 압출된다. 압출과정동안, 바렐온도는 270℃로 유지되며, 평균 압출량은 약 2kg/hr이다. 압출된 것은 냉각수를 통과하여 성형 펠릿을 형성하기 위한 절단기에 의해 절단된다. 유리섬유의 평균길이는 0.28mm이다.

소듐 아세테이트 분말(0.1부)가 펠릿 100부에 첨가되어 V-형 혼합기 내에서 균질하게 혼합된다. 혼합물은 실린더의 온도가 250℃로 되는 것만을 제외하고 실시예 1에서와 같은 성형조건으로 성형되어진다. 성형품의 이형성과 정적 강도를 측정하여 그 결과를 다음 표 2에 나타냈다.

[표 2]

비 교 실시예	성 분(C)			이형지수	성형품의 고유점성도	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	요곡강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	요곡탄성율 (kg/cm <sup>2</sup> )
	형	NV	SV					
6	왁스-S	148	156	9	0.72	1350	1760	101000
7	왁스-S 에스테르	18	147	8	0.85	1450	1900	98000

폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지를 위한 왁스-S의 사용은 또한 비교실시에 1과 2에서 같이 정적 강도를 감소시킴을 알 수 있다. 그러나 왁스-S의 에스테르화 산물을 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지에 대하여 매우 낮은 이형효과를 나타내지만, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지에 대해서는 큰 이형효과를 보여준다. 따라서, 조성물의 이형성에 대한 몬탄왁스 에스테르의 에스테르화 정도에 있어서 변화의 효과는 테레프탈레이트에스테르 중합체가 되는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지와 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지 사이에 있어서 크게 다르다. 따라서, 본 발명에서 상세히 설명한 몬탄왁스 에스테르의 중화가 및 검화가 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지에 한정된다.

[실시에 3]

고유정도가 0.72이고 120℃에서 5시간 건조된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 100부, 길이가 3mm인 절단유리섬유 42부, n-부탄올 0.5당량의 왁스-S를 부분에스테르화하여 얻은 에스테르화 산물 0.3중량부, 및 스테아린산 나트륨 0.15부를 텀블러에 의하여 균질하게 혼합한 다음, 성형 펠릿을 형성하기 위하여 실시예 1과 동일한 조건으로 반죽하고 압출시킨다. 유리섬유의 평균길이는 약 0.34mm이다.

성분(C)로서 사용된 왁스-S 에스테르는 중화가 65와 검화가 143을 갖는다.

성형펠릿트는 성형품을 형성하기 위하여 실시예 1과 동일한 조건에서 성형된다. 성형품은 광택이 나는 매우 양호한 표면성을 갖는다. 성형품의 이형지수 및 정적 강도가 측정되는데, 그 결과는 다음과 같다.

**이형지수 : 12kg-weight**

**요곡강도 : 2030kg/cm<sup>2</sup>**

**인장강도 : 1540kg/cm<sup>2</sup>**

**요곡탄성율 : 97000kg/cm<sup>2</sup>**

[실시에 4]

0.723의 고유정도를 갖고 120℃에서 5시간 건조된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 100부, 섬유길이가 3mm인 절단 유리섬유 14부, 활석 28부, 포타슘 벤조에이트 0.15부, 에틸렌글리콜 0.4당량과 왁스-S를 부분 에스테르화하여 얻은 에스테르화 산물(NV=99, SV=153) 0.3부를 V-형 혼합기로 균질하게

혼합하여, 성형 펠렛트를 형성하기 위하여 실시예 1과 동일한 조건으로 반죽하고 압출시킨다.

유리섬유의 평균길이는 0.38mm이다.

펠렛트는 성형되어진다. 성형품의 이형성은 매우 양호하며 성형함에 있어서 어떠한 문제점도 발생하지 않는다. 생성된 성형품은 광택이 나는 미려한 표면을 갖는다. 성형품의 이형지수, 고유점도 및 정적 강도가 측정되며, 그 결과치는 다음과 같다.

**이형지수 : 4kg-weight**

**요곡강도 : 1390kg/cm<sup>2</sup>**

**인장강도 : 1010kg/cm<sup>2</sup>**

**고유점성도 : 0.65**

[실시예 4,5,6 및 비교실시예 8에서 12]

고유점도가 0.64이고 120°C에서 5시간 건조된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 70부, 길이가 3mm인 절단 유리섬유 30부 및 표 3에 나타난 양만큼의 성분(C) 각각을 V-형 혼합기내에서 균질하게 혼합한다.

혼합물은 스쿠루우 직경이 65mm이고, 바렐온도가 280°C인 압출기내에서 용융-혼합되며, 그 틀로부터 압출된 실은 냉각되고 성형펠렛트를 형성하기 위하여 절단된다. 유리섬유의 평균길이는 약 0.33mm이다.

성형 펠렛트의 100부가 이온 혼성중합 체분말(성분 D) (에틸렌 90부와 그것의 카보닐가 나트륨 이온에 의해 중화되는 메타크릴산 10부로 구성된 이온혼성 중합체; 혼성 중합체는 ASTM-D1238-57T에 따라 측정된 0.1/10분의 용융지수 및 300내지 500미크론의 입자크기를 갖는다) 5부와 함께 V-형 혼합기 내에서 균질하게 혼합된다. 혼합물은 성형된다. 성형동안 성형품의 이형성 및 성형품의 고유점도와 정적 강도를 다음 표 3에 요약하여 나타냈다.

[표 3]

실시예(Ex.) 또는 비교실시예(CEx.)	성분(C)				
	형	NV	SV	SV-NV	양(부)
비교실시예 8	왁스-S	148	156	8	0.5
실시예 5	왁스-S/1,3-부탄디올 에스테르	91	152	61	0.5
실시예 6	왁스-S/1,3-부탄디올 에스테르	68	150	82	0.5
실시예 9	왁스-S/1,3-부탄디올 에스테르	18	147	129	0.5
비교실시예 10	왁스-S/1,3-부탄디올 에스테르	91	152	61	4
비교실시예 11	스택아르산	204	206	2	0.5
비교실시예 12	스테아르산/n-부탄올 에스테르	56	193	137	0.5

[표 3(계속)]

실시예(Ex.) 또는 비교실시예(CEx.)	성형품의 특성				
	이형지수 (kg-중)	고유점도	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	요곡강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	요곡탄성률 (kg/cm <sup>2</sup> )
비교실시예 8	5	0.53	1310	1720	90,000
실시예 5	6	0.57	1520	2050	91,000
실시예 6	9	0.60	1500	2090	92,000
비교실시예 9	57	0.60	1490	2050	91,000
비교실시예 10	4	0.45	1210	1720	89,000
비교실시예 11	45	0.50	1220	1750	90,000
비교실시예 12	71	0.56	1420	1970	89,000

이 실시예에서 얻어진 모든 성형품은 광택이 나고 미려한 표면을 갖는 우수한 표면 특성을 갖지만, 이들의 이형성 및 정적 강도는 첨가된 성분(C)의 양 및 형태에 따라 달라진다.

비교실시예 8에서 사용된 왁스-S (독일연방공화국의 Hoechst AG 제품임)는 상술한 몬탄왁스산이다. 이 왁스산을 사용하여 얻은 이형성은 매우 양호하지만 이의 사용은 생성된 성형품의 고유점도 및 정적 강도를 두드러지게 감소시킨다.

왁스-S의 카복실기를 1,3-부탄디올과 함께 부분적으로 에스테르화하여 얻은 에스테르화산물이 사용될때, 이형성 및 정적강도에 대한 그들의 효과는 에스테르화의 정도에 따라 변한다 - 실시예 5와 6에서는, 1,3-부탄디올 0.35당량 및 0.5당량을 왁스-S와 함께 에스테르화하여 얻은 에스테르화 산물이 성분(C)로서 사용되며, 이형성 및 정적강도 모두 우수하게 얻어진다.

그러나, 왁스-S를 1,3-부탄디올 0.83당량과 반응시켜 얻은 부분 에스테르화된 산물이 사용되는 비교 실시예 9에서, 주목할만한 정적 강도의 감소가 없다. 그러나 생성된 성형품의 이형성은 매우 빈약하며 성형품은 이형동안 녹아웃 핀(Knockout pin)의 압력에 의하여 팽창된다.

비교실시예 10에서는, 실시예 5에 사용된 왁스-S 에스테르가 다량으로 첨가된다. 이 경우에, 성형성에는 어떠한 문제점도 발생하지 않으나, 정적 강도에는 주목할만한 격렬한 감소가 있다.

비교실시예 11 및 12에서, 스테아린산 및 스테아린산과 1,3-부탄디올 0.7당량을 에스테르화시켜 얻은 산물이 각각 사용된다. 이 두 실시예에서, 이형성은 모두 빈약하다. 특히, 스테아린산의 첨가는 성형품의 고유점도 및 정적 강도의 감소를 초래하는 결과를 낳는다.

[비교실시예 13 및 14]

0.90의 고유점도를 갖고 130°C에서 3시간 건조된 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지 70부, 길이가 3mm인 절단유리섬유 30부, 비교실시예 8에서 사용된 왁스-S 0.3부 및 왁스-S와 1,3-부탄디올의 부분 에스테르화 산물이 균질하게 혼합된다. 혼합물은 배기구멍으로부터 공기를 제거하는 동안, 스크루우 직경이 30mm인 배기구멍-부착압출기내에서 반죽되어 압출된다. 압출동안, 바렐온도는 270°C로 유지되며, 평균 압출량은 약 2kg/hr로 유지된다. 압출물은 냉각수를 통과하며, 성형 펠렛트를 만들기 위하여 절단기에 의해 절단된다.

펠렛트 100부와 실시예 5에서 사용된 것과 동일한 이온혼성 중합체 분말 5부가 첨가되어 V-형 혼합기내에서 균질하게 혼합되며, 그 혼합물은 실시예 5와 동일한 조건하에서 성형된다. 성형품의 이형성 및 정적강도가 측정되며, 그값을 다음 표 4에 나타냈다.

[표 4]

비 교 실시예	성 분(C)			이형지수	성형품의 특성			
	형	NV	SV		고유점성도	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	요곡강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	요곡탄성율 (kg/cm <sup>2</sup> )
13	왁스-S	148	156	7	0.72	1340	1710	940000
14	왁스-S 에스테르	18	147	6	0.85	1460	1920	910000

비교실시예 6 및 7에서 얻는 것과 유사한 결과치가 얻어진다.

[실시예 7]

0.72의 고유점도를 가지며 120°C에서 5시간 건조된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 100부, 길이가 3mm인 절단유리섬유 42부, 왁스-S와 0.5당량 n-부탄올과의 에스테르화산물 0.3부 및 고압 폴리에틸렌에 6%의 아크릴산을 합체시키고 생성된 합체혼성 중합체를 수산화나트륨으로 중화시킴으로써 얻은 이온혼성중합체(입자크기 약 500미크론) 25부를 텀블러에서 균질하게 혼합시킨 다음, 성형 펠렛트를 만들기 위해 실시예 5와 동일한 조건하에 반죽하고 압출시킨다.

성분(C)로 사용된 왁스-S는 65의 중화가 및 143의 비누화가를 갖는다.

펠렛트를 사용하여 얻은 성형품은 광택이 나는 매우 양호한 외관을 갖는다. 성형품의 이형지수 및 정적강도는 다음과 같다.

**이형지수 : 12kg-weight**

**요곡강도 : 1920kg/cm<sup>2</sup>**

**인장강도 : 1510kg/cm<sup>2</sup>**

**요곡탄성율 : 90,000kg/cm<sup>2</sup>**

[실시예 8]

0.72의 고유점도를 가지며 120°C에서 5시간 건조된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 100부, 길이가 3mm인 절단유리섬유 14부, 활석 28부 및 이온혼성중합체(에틸렌 90부와 그것의 카복실기가 AST-D-1238-57T에 따라 측정된 0.1g/10분 이하의 용융지수를 갖는 나트륨 이온에 의해 중화되며, 입경인 300 내지 500미크론인 메타크릴산 10부로 구성됨) 3부 및 왁스-S와 에틸렌글리콜(NV=69, SV=153) 0.4당량과의 부분적인 에스테르화 산물의 0.3부를 V-형 혼합기내에서 균질하게 혼합한 다음, 성형 펠렛트를 만들기 위해 실시예 5에서와 같은 조건하에서 반죽하고 압출시킨다.

펠렛트는 실시예 5와 동일한 조건에서 성형된다. 성형동안 성형품의 이형성은 매우 양호하며, 성형에는 어떠한 문제점도 발생하지 않는다.

생성된 성형품은 광택이 있는 미려한 외관을 갖는다.

성형품의 이형지수, 고유점도 및 정적 강도는 아래와 같다;

**이형지수 : 4kg-weight**

**요곡강도 : 1420kg/cm<sup>2</sup>**

**인장강도 : 1060kg/cm<sup>2</sup>**

**고유점도 : 0.63**

다음에 본 발명의 실시태양을 나타낸다.

본 발명의 첫번째 실시태양에 따라서, 유리섬유 강화열가소성 수지조성물은 결정핵생성제, 착색제,

안정제, 발화지연제, 자외선 흡수제, 산화방지제, 윤활제, 착색억제제, 충전제, 기타수지류 및 대전 방지제등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 일종이상의 첨가제를 더욱 함유할 수 있다.

또한 본 발명의 두번째 실시태양에 따라서, 유리섬유 강화열가소성 수지조성물은 유리섬유를 분자내 에 적어도 두개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물과 함께 표면처리할 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

(A) 35℃ 오르토-클로로페놀에서 측정된 0.4 내지 0.9의 고유점도를 지니며, 전체산성분을 기준으로 할때 테레프탈산 또는 이의 에스테르-형성유도체의 적어도 80몰%, 또한 전체폴리올 성분을 기준으로 할때 에틸렌글리콜 또는 이의 에스테르형성 유도체의 적어도 80몰%로 이루어진 폴리에틸렌 테레프탈 레이트의 100중량부 ; (B) 적어도 0.2mm의 평균길이를 갖는 유리섬유의 5 내지 200중량부; (C) 다음의 관계식으로 표시한 중화가 (NV) 및 검화가 (SV)를 갖는 부분적으로 에스테르화한 몬탄왁스 에스 테르의 0.05 내지 3중량부;

$$50 \leq NV \leq 110 \quad (1)$$

$$100 \leq SV \leq 180 \quad (2)$$

$$10 \leq (SV - NV) \leq 100 \quad (3)$$

(D) 다음의 (D<sub>1</sub>)과 (D<sub>2</sub>), 즉, (D<sub>1</sub>) 2내지 28개의 탄소수를 갖는 모노카복실산의 나트륨 또는 칼륨염 의 0.01내지 3중량부 및 (D<sub>2</sub>) α-올레핀 및 α, β-불포화카복실산의 이온혼성 중합체의 0.1 내지 10 중량부(상기 혼성중합체는 일가 내지 삼가의 금속이온을 함유함)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 일종 이상의 성분; 으로 구성된 것을 특징으로 하는 유리섬유 강화열가소성 수지조성물.