

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 77/00

(45) 공고일자 2000년04월01일
(11) 등록번호 10-0250552
(24) 등록일자 2000년01월05일

(21) 출원번호	10-1993-0004317	(65) 공개번호	특 1993-0019767
(22) 출원일자	1993년03월19일	(43) 공개일자	1993년10월18일
(30) 우선권주장	92-64088 1992년03월19일 일본(JP) 92-347190 1992년12월25일 일본(JP)		

(73) 특허권자 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 나카니시 히로유키

일본국 도쿄도 지요다구 가스미가세키 3-2-5

(72) 발명자 야마모토 사네히로

일본국 야마구찌엔 구가군 와끼쪼오 와끼 6쪼오메 1-2 미쓰이세끼유 가가꾸
고오교오 가부시키가이샤 내
스끼야마 가즈또

일본국 야마구찌엔 구가군 와끼쪼오 와끼 6쪼오메 1-2 미쓰이세끼유 가가꾸
고오교오 가부시키가이샤 내
도요따 아끼노리

일본국 야마구찌엔 구가군 와끼쪼오 와끼 6쪼오메 1-2 미쓰이세끼유 가가꾸
고오교오 가부시키가이샤 내
아미모또 요시까쓰

일본국 야마구찌엔 구가군 와끼쪼오 와끼 6쪼오메 1-2 미쓰이세끼유 가가꾸
고오교오 가부시키가이샤 내
이케자리 후미또시

일본국 야마구찌엔 구가군 와끼쪼오 와끼 6쪼오메 1-2 미쓰이세끼유 가가꾸
고오교오 가부시키가이샤 내
문두현, 문기상, 조기호

(74) 대리인

심사관 : 권오식

(54) 열가소성수지 조성을 및 그의 성형품

요약

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 280°C 이상의 융점을 갖는 폴리아미드, 특히 바람직하게는 (A-1) 300°C 이상의 융점을 갖는 특정 폴리아미드, (B) 특정 변성중합체와, (C) 500이상의 분자량과 TGA 10중량% 손실온도가 300°C 이상인 힌더드 폐놀형 산화방지제, (D) 600이상의 분자량과 TGA 10중량% 손실온도가 280°C 이상인 설퍼형 산화방지제로 구성된다.

본 발명의 성형품은 상술한 열가소성 수지조성물로 제조한다. 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 열안정성이 우수하다.

영세서

[발명의 명칭]

열가소성수지 조성을 및 그의 성형품

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 우수한 내열성을 갖는 열가소성 수지조성물과 이 조성물로 제조된 성형품에 관한 것이며, 특히 가열후에도 인성이 거의 감소되지 않고, 또한 장기간 동안 내열성이 거의 감소되지 않는 경량의 열가소성 수지조성물과 이 조성물로 제조된 성형품에 관한 것이다.

폴리아미드수지류는 그들의 우수한 내열성, 내유성, 성형성, 강성 및 인성등의 물성 때문에 전기 공구류, 통상의 산업부품류, 기계부품류, 전자부품류 자동차 내장 또는 외장부품류, 엔진실부품류 및 자동차전기 부품류 등의 각종 기능부품류를 형성하기 위한 수지로서 사용되어 왔다. 이들을 사용할 때에 폴리아미드 수지류는 극히 높은 내열성을 갖도록 요구되기 때문에 종래에 사용된 지방족 폴리아미드류가 폴리아미드 46, 폴리아미드 6T6, 폴리아미드 6T10, 폴리아미드 6T1, 폴리아미드6T16, 폴리아미드6T110, 폴리아미드 MXD6 및 폴리아미드 PXD6 등의 고융점 폴리아미드류로 교체되게 되었다.

고융점 폴리아미드류 중에서 디카복실산 성분으로서 방향족 디카복실산을 사용하여, 이 방향족 디카복실 사과 디아민을 중축합 반응시켜 얻은 폴리아미드; 즉, 방향족 폴리아미드가 융점이 특히 높고, 단기간 내 열성이 우수하다.

또한 방향족 폴리아미드는 상술한 단기간 내열성이 우수한 이외에도 저흡수율을 갖고 있기 때문에 방향족

폴리아미드로부터 제조한 성형품은 그의 흡수성과 관련하여 생기는 물성의 변동과 칫수 정밀성의 저해가 없는 장점이 있다.

그러나 방향족 폴리아미드의 가공온도는 지방족 폴리아미드보다 높다. 왜냐하면, 방향족 폴리아미드는 고융점을 갖고 있기 때문이다. 그러므로 방향족 폴리아미드로 성형품을 제조할 때, 가열열화 및 가스연소등의 문제점이 발생하는 경향이 있다.

또한 방향족 폴리아미드 단기간 내열성이 우수하지만 장기간 내열성은 그렇게 좋지 못하므로 성형품을 장기간 동안 고온에서 사용하면 잘 깨지기 쉬워진다.

방향족 폴리아미드로 제조된 성형품들중 어떤 것은 예를들어 자동차 부품과 같은 기계 부품들은 장기간 동안 고온에 노출되므로, 이들의 신뢰성을 높이기 위해 수지성형품의 장기간 내열성을 개선함이 열망되었다.

전술한 바와같이, 디카복실산 성분으로서 방향족 디카복실산과 디아민으로 형성된 폴리아미드 즉, 방향족 폴리아미드는 특히 융점이 높고, 또한 단기간 내열성이 우수하다. 이외에도 방향족 폴리아미드는 저흡수율을 갖고 있으므로 그에 위해 제조된 성형품은 흡수성에 의해 원인이 되는 물성변동과 칫수 정밀성의 저하가 없는 장점이 있다.

그러나 방향족 폴리아미드의 기계적 성질을 개선할 여지가 있으므로 연신성과 내충격성 등의 고융점 폴리아미드의 인성을 향상시키기 위한 여러 가지 제안이 있었다.

이러한 성질을 개선하고 또한 흡수율을 감소시키기 위해 방향족 폴리아미드와 폴리올레핀 또는 고무 등으로 된 폴리머알로이가 제안된 바 있었다. 폴리머알로이의 일에는 본 출원인에 의해 출원인 일본특원 평3(1991)-312733에서 제안되었다.

구체적으로 이 조성물은 폴리아미드와 특정 변성된 α -올레핀 중합체로 구성되었다.

이 조성물로 성형된 성형품은 연신성과 내충격성 등의 인성을 크게 개선한다. 즉, 고융점 폴리아미드와 폴리올레핀 또는 고무를 알로이화하면 내열성과 인성 모두가 우수한 성형품을 제조할 수 있는 수지조성물을 얻을 수 있다.

그러나 고융점 폴리아미드 또는 고융점 폴리아미드와 폴리올레핀 또는 고무의 폴리머알로이는 예를들어 조성물 제조단계 또는 성형단계 동안 고온에서 가공해야 한다. 또한 폴리아미드 또는 폴리머알로이로 제조된 성형품은 단기간 내열성이 우수하지만 장기간 내열성은 그렇게 좋지 못하므로 장기간 동안 고온에서 사용할 때 성형품이 크게 열화된다.

자동차 부품등의 기계부품들은 때때로 장기간 동안 고온에서 사용하므로 이들의 신뢰성을 높이기 위해 수지성형품의 장기간 내열성을 높임이 요망 되었다.

폴리아미드의 내열성을 개선하기 위한 방법으로 폴리아미드에 각종 안정화제를 첨가하는 공지된 방법 뿐만 아니라 폴리아미드에 다른 수지류를 첨가하는 상술한 방법이 있다.

예를들어 일특개평 2(1990)-212533, 2(1990)-214752, 2(1990)-173059 및 특개소 62(1987)-273256에는 특정 폐놀계 안정화제, 특정황계 안정화제 및 특정인계 안정화제와 폴리아미드 66 또는 폴리아미드(ϵ -카프로락탐)/66 등의 지방족 폴리아미드로 된 폴리아미드수지조성물이 개시되어 있다.

그 조성물에는 지방족 폴리아미드가 포함되고 또한 이 지방족 폴리아미드의 융점은 방향족 폴리아미드 보다 훨씬 낮다.

상술한 안정화제들과 위의 공보에 개시된 바와같은 지방족 폴리아미드로된 조성물로 제조된 성형품은 우수한 물성을 나타내지만 방향족 폴리아미드에 이들 안정화제들을 첨가할 경우 문제점이 있다. 즉, 방향족 폴리아미드의 고융점 때문에 조성물 제조 또는 조성물 성형중 안정화제가 발포하게 된다.

일본 특개소 57(1982)-123254에는 폴리아미드, 특정 폐놀계 안정화제, 특정 황계 안정화제 및 구리화합물로 된 조성물이 개시되어 있다. 이 조성물에서는 충분한 내열노후성을 나타내기 위한 필수성분으로서 구리화합물을 사용하며, 이 조성물은 구리화합물을 특정 폐놀계 안정화제와 특정 황계 안정화제와 조합하여 사용함으로써 열안정성을 개선할 수 있다. 그러나 그 조성물은 때때로 안정화제로서 첨가된 구리화합물에 의해 원인이 되는 금속의 악영향을 받는다. 다시말해 종래에 지방족 폴리아미드에 안정화제를 첨가하는 방법은 방향족 폴리아미드에 대해서도 기도 되었으나, 그것은 항상 만족할만한 것은 아니었다.

본 발명의 목적은 충격성과 내열성이 둘다 우수하고, 경량 성형품을 제조하기에 적합한 열가소성 수지조성물을 제공하고 또한 이 열가소성수지 조성물로 제조된 성형품을 제공하는데 있다.

본 발명의 또다른 목적은 조성물 제조중은 물론 조성물의 성형과정과 가은 가공과정중 발포되지 않고, 금속의 악영향이 없고 또한 성형과정중 가스연소가 없을 뿐만 아니라 내열성, 인성, 저흡수성 및 내열노후성이 우수한 성형품을 제조할 수 있는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 한편 이 열가소성 수지조성물로부터 제조되는 성형품을 제공하는데 있다.

본 발명의 열가소성수지 조성물(제1열가소성 수지조성물)은 하기 성분으로 구성된 열가소성수지 조성물이다.

(A) 280°C 이상의 융점을 갖는 폴리아미드

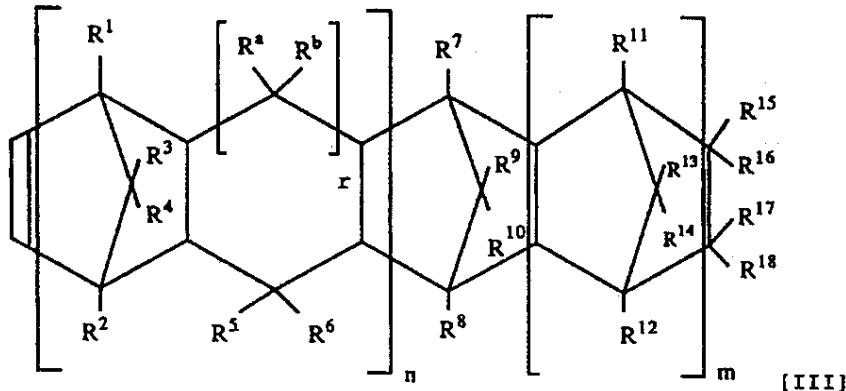
(B) 그라프트변성 α -올레핀 중합체, 하기식[III] 또는 [IV]으로 나타낸 시클로올레핀 개환 중합체의 그라프트 변성물 또는 시클로올레핀과 에틸렌의 부가 중합체인 시클로올레핀 공중합체의 그라프트변성물과 그라프트변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물과 측쇄내에 카복실산금속염과 카복실기를 함유하는 에틸렌 공중합체로 구성된 군에서 선택한 적어도 하나의 변성 중합체;

(C) 500 이상의 분자량과 공기중에서 측정한 열중량 분석곡선에서의 10% 감량온도가 300°C 이상인 힌더드

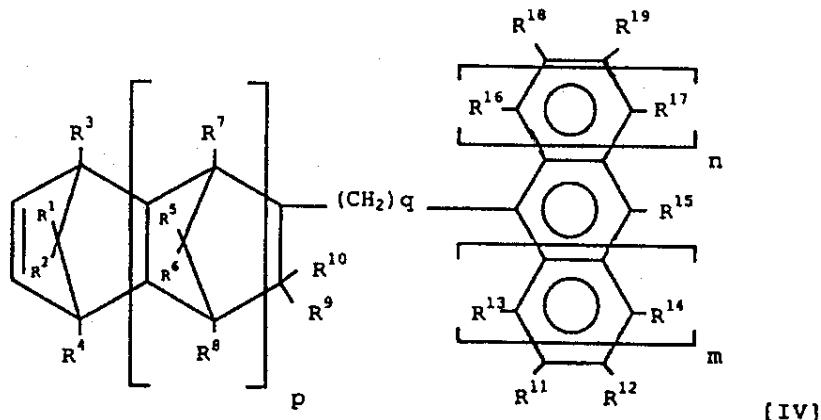
폐놀계 산화방지제,

(D) 600 이상의 분자량과 공기중에서 측정한 열중량 분석곡선에서의 10% 감량온도가 280°C 이상인 황계 산화방지제,

위에서 변성중합체(B)는 폴리아미드(A) 100 중량부에 대하여 2~100중량부 함유한다.



상기식에서 n은 0 또는 1, m은 0 또는 양의 정수, r은 0 또는 1, $R^1 \sim R^{18}$, R^a 와 R^b 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자 및 탄화수소기로 구성된 군에서 선택한 기 또는 원자이고, $R^{15} \sim R^{18}$ 은 서로 결합하여, 이 중결합을 가질수 있는 단환 또는 다환의 기를 형성할 수 있고, R^{15} 와 R^{16} 또는 R^{17} 과 R^{18} 은 함께 일킬 리덴기를 형성할 수도 있다.



상기식에서 p와 q는 0 또는 1 이상의 정수, m과 n은 0, 1 또는 2, $R^1 \sim R^{19}$ 는 각각 독립적으로 할로겐원자, 수소원자, 지방족 탄화수소기, 지환족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 및 알콕시기로 구성된 군에서 선택한 기 또는 원자이고, R^9 이 결합된 탄소원자, R^{13} 이 결합된 탄소원자, 또는 R^{10} 이 결합된 탄소원자 R^{11} 이 결합된 탄소원자가 1~3 탄소원자의 알킬렌기를 거쳐서 또는 직접 결합될 수 있고, n가 m이 각각 0일 때, R^{15} 와 R^{12} 또는 R^{15} 와 R^{19} 는 서로 결합하여 단환 또는 다환의 방향족 환을 형성할 수도 있다.

방향족 폴리아미드(A)로서 하기 특정 방향족 폴리아미드(A-1)를 사용하는 경우에, 최종조성물(본 발명의 제2열가소성 수지 조성물)은 현저히 높은 내열성을 나타낸다.

이 특정 방향족 폴리아미드(A-1)는 테레프탈산 성분단위 40~100몰%, 테레프탈산 이외의 방향족 디카복실산 성분단위 0~50몰% 및/또는 4~20 탄소원자를 갖는 지방족 디카복실산 성분단위 0~60몰%로 된 디카복실산 성분단위와 지방족 디아민 성분단위 및/또는 지환족 디아민 성분단위로 된 디아민 성분단위로 형성된 반복단위로 된 방향족 폴리아미드이며, 상기 방향족 폴리아미드는 30°C의 농황산 중에서 측정하여 0.5~3.0dL/g의 극한점도와 290°C 이상의 융점을 갖는다.

방향족 폴리아미드(A)로서 방향족 폴리아미드(A-1)를 사용하는 경우에 황계 산화방지제(D)는 하기식(VI)으로 나타낸 황계 산화 방지제가 좋다.



[VI]

식중 R^1 은 3~20 탄소원자수의 탄화수소기이고, R^2 는 1~5 탄소원자수의 2가 탄화수소기이다.

또한 황계 산화방지제(D)로는 특히 펜타(에리트리틸-테트라-β-마capt오라우릴)프로피오네이트가 좋다.

본 발명의 성형품은 상술한 제1 또는 제2열가소성 수지 조성물로 형성한다.

본 발명의 제1열가소성수지조성물은

- (A) 280°C 이상의 융점을 갖는 폴리아미드와
 - (B) 특정변성 중합체로 된 수지성분과,
 - (C) 500 이상의 분자량과 공기중에서 측정한 열중량 분석 곡선에서의 10% 감량온도가 300°C 이상인 힌더드페놀계 산화방지제와
 - (D) 600 이상의 분자량과 공기중에서 측정한 열중량 분석 곡선에서의 10% 감량온도가 280°C 이상인 황계 산화방지제를 더 포함한다. 이 성분으로 인해 조성을 제조중 가열되더라도 발포가 발생하지 않으며, 금속에 악영향이 생기지 않고, 조성을 성형시 가스연소가 되지 않는다. 더욱이 최종 수지조성을 내연성, 저흡수성, 내열노후성이 우수한 성형품을 성형할 수 있다.

본 발명의 제2열가소성수지 조성물은 상술한 제1열가소성수지 조성물에서의 폴리아미드(A)로서 특정 방향 족 폴리아미드(A-1)와 함께 안정화제로서 특정 화합물을 포함한다. 그 성분들로 인해 내열노후성이 더욱 개선되고 또한 가스연소 없이 성형품을 제조할 수 있는 수지조성물을 얻을수 있다.

또한 본 발명이 제2열가소성수지 조성물은 제1열가소성수지 조성물의 여러 우수한 물성을 갖고 있으며, 특히 내열성이 우수하다.

상술한 바와같은 열가소성수지 조성물로 형성된 본 발명의 성형품은 단기간 내열성뿐만 아니라 장기간 내열성이 우수하다.

본 발명이 열가소성수지 조성물과 그의 용도를 이하에 상세히 설명한다.

본 발명의 열가소성수지 조성물은 후술하는 2 종류 이상의 수지성분 즉, 특정용점을 갖는 폴리아미드(A) 및 특정변성중합체(B)와, 2종류 이상의 산화방지제 즉, 특정힌더드 페놀계 산화방지제(C)와 특정 황계 산화방지제(D)로 되어 있다.

본 발명의 조성물용 폴리아미드(A)는 융점이 280°C 이상 바람직하게는 300°C 이상 그러나 340°C를 넘지 않는 폴리아미드가 좋다.

폴리아미드가 280°C 이상 바람직하게는 300~340°C의 융점을 가질 때, 그 조성물로 형성된 성형품은 내열 노후성이 개선될 수 있다.

상술한 바와같은 융점을 갖는 폴리아미드(A)로는

여기서 사용한 디아민류는 예를들면 다음과 같다.

1, 4-디아미노부탄, 1, 6-디아미노헥산, 1, 9-디아미노노난, 1, 10-디아미노데칸, 1, 12-디아미노도데칸, 2, 2, 4-트리메틸헥사메틸렌디아민 및 2, 4, 4-트리메틸 헥사메틸렌디아민 등의 지방족 디아민류, 1, 3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1, 4-비스(아미노메틸)시클로헥산 및 비스(P-아미노시클로헥실메탄) 등의 자화증정아민류, 글리세린디아민류, 글리세린트리아민류, 등의 벤조화증정 아민류.

기본신리를 예로들면 다음과 같다.

애디피산, 슈버린산, 도데칸디카복실산 및 세바신산 등의 지방족 디카복실산류, 시클로헥산디카복실산 등의 지환족 디카복실산류, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 나프타렌디카복실산 및 디페닐 디카복실산 등의 방향족 디카복실산류

아미노카프로사 또는 랑탄을 예로들면 *c*-카프로랑탄과 아미노카프로사 등이 있다.

상술한 디아민류와 디카복실산류로 제조된 또는 디아민류, 디카복실산류 및 아미노카프론산류 또는 락탐류로 제조된 280°C 이상의 융점을 갖는 폴리아미드류를 구체적으로 예를들면 폴리아미드 46, 폴리아미드 6T, 폴리아미드 6T1, 폴리아미드 6T6, 폴리아미드 6T110, 폴리아미드 MXD6, 폴리아미드 PXD6 및 폴리아미드(6T/6) 등이 있다. 이들은 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다.

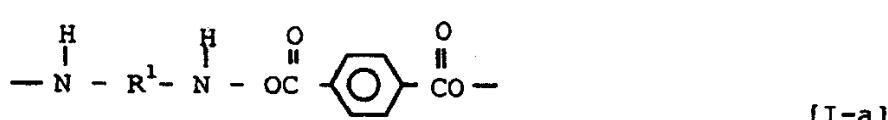
상술한 폴리아미드(A)는 30°C의 농황산 중에서 측정하여 통상 0.5~3.0 dL/g, 바람직하게는 0.5~2.8 dL/g 특히 바람직하게는 0.6~2.5 dL/g의 극한점 η_{inh} 를 갖는다.

본 발명의 열가소성수지 조성물용 폴리아미드(A)는 상술한 바와같이 280°C 이상의 융점을 가지며, 특히 폴리아미드(A)가 흡수하는 반향죽 폴리아미드(A-1)의 때 조성물은 우수한 열인정성을 갖는다.

본 발명의 폴리아미드(A)로서 사용된 방향족 폴리아미드(A-1)는 특정 디카복실산 성분단위(a)와 특정 지방족 디아민 성분단위 또는 특정 지방족 디아민 성분단위[b]로 구성된다.

폴리아미드용 특전 디카복실산 성분단위[c]는 핀수성분 단위로서 테레프탈산 성분 단위($\text{c}-1$)를 가진다.

테레프탄사 선불단의(～1)를 가는 박복단의는 학기식(1-2)으로 나타낸 수 있다



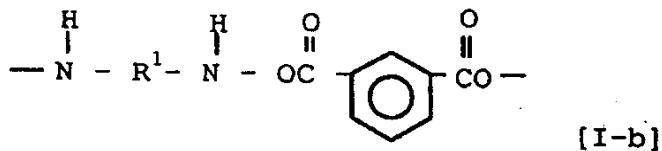
식중 B^1 은 2가 지방줄 또는 지황줄 탄하수소기 바람직하게는 4~18 탄소원 자수를 갖는 알킬레기이다.

모든 디카복실산 성분단위는 반드시 상술한 식[I-a]으로 나타낸 성분단위일 필요는 없고, 상술한 테레프탈산 성분단위(a-1)의 일부는 다른 디카복실산 성분단위일 수도 있다.

테레프탈산 성분단위 이외의 디카복실산 성분단위으로는 방향족 디카복실산 성분단위(a-2)와 지방족 디카복실산 성분단위(a-3)등이 있다.

테레프탈산 성분단이 이외의 방향족 디카복실산 성분단위(a-2)들을 예를 들면 이소프탈산 성분단위, 2-메틸테레프탈산 성분단위와 나프타렌디카복실산 성분단위 등이 있다. 테레프탈산 이외의 방향족 디카복실산으로부터 유도된 성분단위로서는 이소프탈산 성분단위가 특히 좋다.

테레프탈산 성분단위 이외의 방향족 디카복실산 성분단위(a-2)들 중에서 특히 좋은 이소프탈산 성분단위를 갖는 반복단위는 하기식 [I-b]으로 나타낼 수 있다.



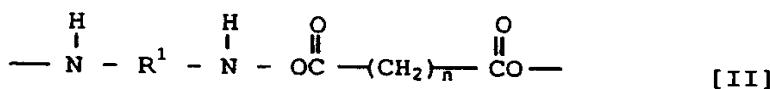
식중 R^1 은 2가 지방족 또는 지환족 탄화수소기;

바람직하게는 4~18 탄소원자수의 알킬렌기이다.

지방족 디카복실산 성분단위(a-3)는 일반적으로 4~20 탄소원자수, 바람직하게는 6~12 탄소원자수의 알킬렌기를 갖는 지방족 디카복실산으로부터 유도된 것이다.

지방족 디카복실산 성분단위(a-3)를 유도하기 위해 사용할 수 있는 지방족 디카복실산류는 예를들면 석신산, 애디핀산, 아젤란산, 세바신산 등이 있다. 본 발명에서 지방족 디카복실산 성분단위로서 특히 좋은 것은 애디핀산 성분단위와 세바신산 성분단위이다.

디카복실산 성분단위[a]를 형성하기 위한 지방족 디카복실산 성분단위(a-3)를 갖는 반복 단위는 하기식 [II]으로 나타낼 수 있다.



식중 R^1 은 상기 정의와 같고, n 은 2~18, 바람직하게는 4~10의 정수이다.

상술한 디카복실산 성분단위와 함께 방향족 폴리아미드(A-1)를 제조하기 위한 디아민 성분단위들(b)은 4~18 탄소원자의 지방족 알킬렌디아민과 지환족 디아민으로부터 유도될 수 있다.

지방족 알킬렌디아민류의 구체적인 것은 예를들면 1, 4-디아미노부탄, 1, 6-디아미노헥산, 트리메틸-1, 6-디아미노헥산, 1, 7-디아미노헵탄, 1, 8-디아미노옥탄, 1, 9-디아미노노난, 1, 10-디아미노데칸, 1, 11-디아미노운데칸 및 1, 12-디아미노도데칸 등이 있다. 지환족 디아민의 구체적인 것은 예를들면 디아미노시클로헥산이 있다.

본 발명에서 디아민 성분단위로서 특히 좋은 것은 직쇄 지방족 알킬렌 디아민류로부터 유도된 것들이다.

직쇄 지방족 알킬렌 디아민류로서는 1, 6-디아미노헥산, 1, 8-디아미노옥탄, 1, 10-디아미노데칸, 1, 12-디아미노도데칸이 좋다. 또한 그들 알킬렌 디아민류의 혼합물도 좋다.

이들중 1, 6-디아미노헥산이 특히 좋다.

방향족 폴리아미드(A-1)용의 모든 디카복실산 성분(100몰%) 중에서 테레프탈산 성분단위의 함량은 40~100몰%, 바람직하게는 45~100몰% 더욱 바람직하게는 50~100몰%, 특히 바람직하게는 50~80몰%이고, 테레프탈산 이외의 방향족 디카복실산 성분단위(a-2)의 함량은 0~50몰%, 바람직하게는 0~30몰%이고, 지방족 디카복실산 성분단위(a-3)의 함량은 0~60몰%, 바람직하게는 0~50몰% 더욱 바람직하게는 0~20몰%이다.

방향족 폴리아미드(A-1)는 상술한 방향족 디카복실산 즉, 주성분단위인 테레프탈산 성분단위 이외에 소량의 트리메리트산 또는 피로메리트산 등의 3염기성 이상의 다가카복실산으로부터 유도된 성분단위들과 테레프탈산 이외의 다른 2가 방향족 디카복실산으로부터 유도된 성분 단위들(대표적으로 이소프탈산 성분단위)과 지방족 디카복실산 성분단위들을 포함하여도 좋다. 디카복실산으로부터 유도된 성분단위들은 본 발명의 조성물용 방향족 폴리아미드(A-1)내에 일반적으로 0~5몰% 함유한다.

또한 본 발명의 조성물을 형성하기 위해 사용된 방향족 폴리아미드(A-1)는 상술한 식(I-a)으로 나타낸 반복단위를 주 반복단위로 하는 방향족 폴리아미드와 상술한 식(I-b)으로 나타낸 반복단위를 주반복 단위로 하는 방향족 폴리아미드의 혼합물일 수 있다. 이 경우에 식(I-a)으로 나타낸 반복단위를 주 반복단위로 하는 방향족 폴리아미드의 함량은 통상적으로 50중량% 이상 바람직하게는 60중량% 이상이다.

방향족 폴리아미드(A-1)는 30°C의 농황산중에서 측정하여 통상적으로 0.5~3.0dℓ/g, 바람직하게는 0.5~2.8dℓ/g, 좀더 바람직하게는 0.6~2.5dℓ/g의 극한점도[η]를 갖는다.

이 방향족 폴리아미드(A)는 종래에 사용된 지방족 폴리아미드 보다 높은 융점을 나타낸다. 구체적으로 본 발명에서 사용된 방향족 폴리아미드(A-1)는 290°C 이상 바람직하게는 300°C 이상의 융점을 갖는다. 특

히 바람직하게는 305~340°C 좀더 바람직하게는 310~340°C의 융점을 갖는 방향족 폴리아미드를 포함하는 조성물은 내열성이 아주 우수하다.

또한 이 방향족 폴리아미드는 일반적으로 비결정 부분에서 80°C 이상의 유리전이 온도를 갖는다.

상술한 범위의 융점과 유리전이 온도를 갖는 방향족 폴리아미드를 사용하는 경우에 방향족 폴리아미드를 포함하는 조성물은 그에 의해 제조된 성형품이 고온에 노출되더라도 거의 용융되지 않는다. 더욱이 상술한 방향족 폴리아미드는 성형성이 우수하기 때문에 이 방향족 폴리아미드를 포함하는 조성물로 성형품을 쉽게 형성할 수 있다. 또한 이 방향족 폴리아미드는 상술한 바와같이 비결정 부분에서 80°C 이상의 유리전이 온도를 갖기 때문에 그에 의해 제조된 성형품은 고온에 노출되더라도 칫수변동이 거의 없다.

이 방향족 폴리아미드는 종래의 지방족 방향족 폴리아미드의 문제점이 되었던 흡수성이 낮다.

본 발명의 열가소성수지 조성물은 그라프트 변성 α -올레핀중합체(B-1), 특정 시클로올레핀의 개환 중합체의 그라프트 변성을 또는 특정 시클로올레핀과 에틸렌의 부가 중합체인 시클로올레핀 공중합체의 그라프트 변성(B-2), 그라프트 변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물(B-3) 및 측쇄내에 카복실산 금속염과 카복실기를 함유하는 에틸렌계 공중합체(B-4)로 구성된 군에서 선택한 적어도 하나의 변성중합체(B)를 포함한다.

본 발명에서 변성중합체(B)로서 사용된 그라프트변성 α -올레핀중합체(B-1)는 저결정성 내지 비결정성을 갖는 그라프트 변성 α -올레핀 랜덤탄성 공중합체이다.

이 그라프트변성 α -올레핀 랜덤탄성 공중합체(B-1)는 상이한 α -올레핀으로부터 유도된 2 종류의 반복단위들이 불규칙하게 배치된 공중합체의 그라프트 변성물이다.

이 그라프트변성 α -올레핀 랜덤탄성 공중합체는 저결정성 내지 비결정성 공중합체이고 바람직하게는 실질적으로 비결정성이다.

다시말해 X-레이회절계에 의해 측정할 때 공중합체의 결정화도는 10% 이하, 바람직하게는 5%이하, 특히 바람직하게는 0%이다. 따라서 대부분의 이 그라프트변성 α -올레핀 랜덤탄성 공중합체는 뚜렷한 융점을 나타내지 않는다. 또한 이 그라프트변성 α -올레핀 랜덤탄성 공중합체는 그의 저결정성 때문에 연성이고, 또한 일반적으로 $0.1\sim20,000\text{kg}/\text{cm}^2$ 바람직하게는 $1\sim15,000\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 인장계수를 갖는다.

이 그라프트변성 α -올레핀 랜덤탄성 공중합체의 용융지수(190°C에서 측정)는 통상적으로 $0.1\sim30\text{g}/10\text{분}$, 바람직하게는 $1.0\sim20\text{g}/10\text{분}$, 특히 바람직하게는 $2.0\sim15\text{g}/10\text{분}$ 이고, GPC에 의해 측정한 M_w/M_n 값은 통상적으로 5.5 이하, 바람직하게는 4.5 이하, 특히 바람직하게는 3.5 이하이다.

또한 이 그라프트변성 α -올레핀 랜덤탄성 공중합체는 통상적으로 $-150\sim+50^\circ\text{C}$;

바람직하게는 $-80\sim-20^\circ\text{C}$ 의 유리전이온도(T_g)와 135°C 의 데카린중에서 측정하여 통상 $0.2\sim10\text{d}\ell/\text{g}$, 바람직하게는 $1\sim5\text{d}\ell/\text{g}$ 의 극한점도[η]와, 통상 $0.82\sim0.96\text{g}/\text{cm}^3$, 바람직하게는 $0.84\sim0.92\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 갖는다.

이 그라프트변성 α -올레핀 랜덤탄성 공중합체(B-1)의 구체적인 것을 예로들면 다음과 같다.

(i) 주성분으로서 에틸렌을 사용하여 제조된 그라프트 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 고무

(ii) 주성분으로서 프로필렌을 사용하여 제조된 그라프트변성 프로필렌/ α -올레핀 공중합체고무

이 그라프트변성 α -올레핀 랜덤탄성 공중합체의 상술한 대표적인 예(i)와 (ii)에 대해 좀더 상세히 개시한다.

상기 (i)의 제조에는 통상 3~20 탄소원자수의 α -올레핀을 사용한다. 그러한 α -올레핀을 예로들면 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센 및 그의 혼합물 등이 있다. 이들중 프로필렌 및/또는 1-부텐이 특히 좋다.

상기 (ii)의 제조에는 통상 4~20 탄소원자수의 α -올레핀이 사용된다. 그러한 α -올레핀을 예로들면 1-부텐, 1-펜텐, 1-색센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센 및 그의 혼합물 등이 있다.

이들중 1-부텐이 특히 좋다.

이 α -올레핀 랜덤탄성 공중합체는 그의 특성이 저해되지 않는 한, 디엔 화합물로부터 유도된 성분단위와 같은 α -올레핀으로부터 유도된 것 이외의 다른 성분단위를 포함할 수 있다.

이 α -올레핀 랜덤탄성 공중합체내에 포함될 수 있는 성분단위들을 예로들면 하기와 같다.

1, 4-헥사디엔, 1, 6-옥타디엔, 2-메틸-1, 5-헥사디엔, 6-메틸-1, 5-헵타디엔 및 7-메틸-1, 6-옥타디엔과 같은 쇄상 비공액디엔류로부터 유도된 성분단위와 시클로헥사디엔, 디시클로펜타디엔, 메틸테트라하이드로인덴, 5-비닐노르보르넨, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨 및 6-클로로메틸-5-이소프로필리덴-2-노르보르넨 등의 환상비공액 디엔으로부터 유도된 성분단위와,

2, 3-디이소프로필리덴-5-노르보르넨, 2-에틸리덴-3-이소프로피리덴-5-노르보르넨 및 2-프로페닐-2, 2-노보르나디엔 등의 디엔화합물로부터 유도된 성분단위와, 시클로올레핀류로부터 유도된 성분단위가 있다.

이들 디엔 성분단위들은 일반적으로 10몰% 이하, 바람직하게는 5몰% 이하의 양으로 α -올레핀 랜덤탄성 공중합체 중에 함유되어 있다.

그라프트 변성에틸렌/ α -올레핀공중합체 고무(i)에서 에틸렌/ α -올레핀의 몰비는 α -올레핀의 종류에 따라 다르지만 일반적으로 10/90~99/1, 바람직하게는 50/50~95/50이다.

α -올레핀이 프로필렌일 경우, 몰비는 50/50~90/100이 좋고, α -올레핀이 4 이상의 탄소원자수의 α -올레

핀일 때, 80/20~95/5의 범위가 좋다.

그라프트 변성에틸렌/ α -올레핀공중합체 고무(i)용 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 예로들면, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/1-부텐 공중합체, 에틸렌/4-메틸-1-펜텐 공중합체, 에틸렌/1-헥센 공중합체, 에틸렌/1-옥텐 공중합체 및 에틸렌/1-데센 공중합체 등의 공중합체류와,

에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔 공중합체, 에틸렌/프로필렌/디시클로펜타디엔 공중합체, 에틸렌/프로필렌/5-에틸리덴-2-노르보르넨 공중합체,

에틸렌/프로필렌/2,5-노르보르나디엔 공중합체, 에틸렌/1-부텐/디시클로펜타디엔 공중합체, 에틸렌/1-부텐/1, 4-헥사디엔 공중합체, 및 에틸렌/1-부텐/5-에틸리덴-2-노르보르넨 공중합체 등의 공중합체류가 있다.

그라프트 변성 프로필렌/ α -올레핀 공중합체 고무(ii)에서 프로필렌/ α -올레핀의 몰비는 α -올레핀의 종류에 따라 다르지만 50/50~95/5의 범위내가 좋다. α -올레핀이 1-부텐일 때, 몰비는 50/50~90/10의 범위내가 좋고, α -올레핀이 5 이상의 탄소원자수의 α -올레핀일 때 몰비는 80/20~95/5의 범위내가 좋다.

그라프트 변성프로필렌/ α -올레핀 공중합체 고무(ii)용 프로필렌/ α -올레핀 공중합체를 예로들면, 프로필렌/1-부텐 공중합체, 프로필렌/4-메틸-1-펜텐 공중합체, 프로필렌/1-헥센 공중합체, 프로필렌/1-옥텐 공중합체, 프로필렌/1-데센 공중합체, 프로필렌/디시클로펜타디엔 공중합체, 프로필렌/5-에틸리덴-2-노르보르넨 공중합체 및 프로필렌/2, 5-노르보르나디엔 공중합체 등의 공중합체류와 프로필렌/1-부텐/디시클로펜타디엔 공중합체, 프로필렌/1-부텐/1, 4-헥사디엔 공중합체, 및 프로필렌/1-부텐/5-에틸리덴-2-노르보르넨 공중합체 등의 공중합체가 있다.

본 발명의 조성물용 그라프트 변성 α -올레핀랜덤탄성공중합체(B-1)는 불포화 카복실산류 불포화 카복실산 무수물류 또는 불포화 카복실산 유도체를 사용하여 상술한 바와 같은 미변성 α -올레핀랜덤탄성 공중합체를 그라프트 변성시켜 제조한다.

여기서 사용된 불포화 카복실산류를 예로들면 아크릴산, 메타크릴산, α -에틸아크릴산, 말레인산, 휴마린산, 이타콘산, 시트라콘산, 테트라하이드로프탈산, 메틸 테트라하이드로프탈산, 엔도시스-비시클로[2.2.1] 헵토-5-엔-2, 5-디카복실산(나딕산:상품명) 및 메틸-엔도시스-비시클로[2.2.1.] 헵토-5-엔-2, 5-디카복실산(메틸나딕산:상품명) 등이 있다.

바람직하게 사용되는 불포화 카복실산 무수물류를 예로들면 무수 말레인산, 무수 시트라콘산, 무수 나딕산 및 무수 메틸나딕산 등이 있다. 불포화 카복실산 유도체류를 예로들면 상술한 불포화 카복실산의 산활로겐 화합물류(예, 말레일 클로라이드), 그의 이미드 화합물류(예, 말레이미드) 및 그의 에스터 화합물류(예, 모노메틸 말레이아이트, 디메틸 말레이아이트 및 글리시딜 말레이아이트) 등이 있다.

상술한 그라프트 변성제들은 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다.

그라프트 변성제들중에서 불포화카복실산 무수물류가 바람직하게 사용되며, 이들중 무수 말레인산 또는 무수 나딕산이 특히 좋다.

미변성 α -올레핀-랜덤탄성 공중합체를 그라프트 변성제로서 그라프트 변성시키기 위한 공지된 방법으로서는 미변성 α -올레핀랜덤 탄성 공중합체를 용매중에 혼탁 또는 용해시킨 다음 그 혼탁용액에 그라프트 변성제를 첨가하여 그라프트 반응을 행하는 방법(용액법)과 미변성 α -올레핀랜덤 탄성 공중합체와 그라프트 변성제의 혼합물을 용융시켜 그라프트 반응을 행하는 방법(용융법)이 있다.

상기 방법들의 그라프트 반응에서 그라프트 변성제의 양은 그의 반응성을 고려하여 결정하며, 그의 양은 미변성 α -올레핀랜덤 탄성 공중합체 100중량부를 기준으로 1~10 중량부의 범위내이다.

상술한 그라프트 반응을 통해 비반응 α -올레핀랜덤 탄성 공중합체 100중량부당 0.01~10중량부, 바람직하게는 0.05~5 중량부의 양으로 그라프트 변성제가 그라프트 중합된 그라프트 변성 α -올레핀랜덤 탄성 공중합체를 얻을 수 있다.

그라프트 반응에서 라디칼 개시제를 사용하여 그라프트 효율을 향상시키는 것이 좋다.

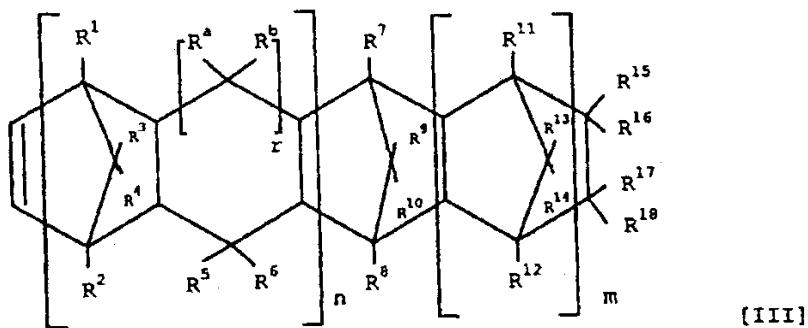
여기서 사용되는 라디칼 개시제를 예로들면 유기퍼옥사이드류, 유기파에스터류 및 아조화합물등의 종래에 공지된 라디칼 개시제들이 있다. 라디칼 개시제를 사용하는 경우에 그의 양은 미변성 α -올레핀랜덤 탄성 공중합체 100중량부당 0.01~20 중량부의 범위내가 일반적이다.

상술한 그라프트 변성 α -올레핀랜덤 탄성 공중합체(B-1)중에서 비결정성이며, 35~50몰%의 에틸렌 함량을 갖는 그라프트 변성 에틸렌/프로필렌랜덤공중합체고무 또는 그라프트 변성에틸렌/ α -올레핀랜덤 탄성 공중합체를 사용함으로서 인성이 높은 성형품을 얻을 수 있다.

본 발명에서 변성중합체(B)로서 사용하는 시클로올레핀공중합체의 그라프트 변성물 또는 시클로올레핀개환 중합체의 그라프트 변성물(B-2)은 시클로올레핀과 에틸렌의 부가 중합체인 시클로올레핀 공중합체를 그라프트 변성시켜 얻은 변성중합체 또는 특정 시클로올레핀의 개환 중합체의 그라프트 변성물이다. 이후, 이들 두 변성물(B-2)은 “그라프트 변성 시클로올레핀 중합체”라 한다. 본 발명에서 [B] 성분으로서 사용하는 이 그라프트 변성 시클로올레핀 중합체는 비결정질이며, 이 중합체를 함유하는 조성물은 다른 변성 폴리올레핀을 함유하는 폴리아미드 조성물과 비교할 때, 고강성을 유지하면서 비틀림이 더욱 줄어든 우수한 특성을 갖는다.

여기서 사용되는 시클로올레핀은 하기식 [III] 또는 [IV]으로 나타낸 화합물이다.

우선 하기식 [III]으로 나타낸 시클로올레핀을 설명한다.



상기식 [III]에서, n 은 0 또는 1, m 은 0 또는 양의 정수, r 은 0 또는 10이다. r 이 1일 때, r 을 사용하여 나타낸 환은 6원환이고, r 이 0일 때 환은 5-원환이다.

$R^1 \sim R^{18}$, R^a 및 R^b 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자 또는 탄화수소기이다.

할로겐원자를 예로들면 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요드원자 등이 있다.

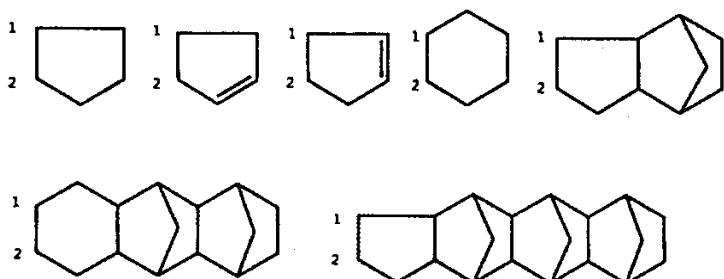
탄화수소기를 예로들면 1~20 탄소원자수를 갖는 알킬기와 3~15 탄소원자수를 갖는 시클로알킬기 등이 있다.

알킬기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 아밀기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기 등이 있다.

시클로알킬기의 구체적인 예로는 시클로헥실기가 있다.

또한 상기식 [III]에서 R^{15} 와 R^{16} , R^{17} 과 R^{18} , R^{15} 와 R^{17} , R^{16} 과 R^{18} , R^{15} 와 R^{18} 또는 R^{16} 과 R^{17} 은 서로 결합(서로 공동으로)하여 단환 또는 다환구조를 형성할 수 있고, 그렇게 형성된 단환 또는 다환 구조는 2중결합구조를 가질 수도 있다.

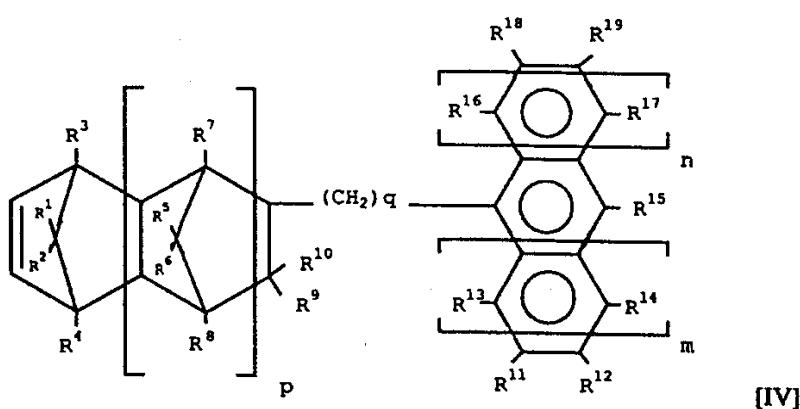
단환 또는 다환구조를 예로들면 아래와 같다.



상기에서 예시한 구조에서 숫자 1과 2가 붙은 탄소원자들은 식[III]에서 R^{15} (R^{16})과 R^{17} (R^{18})로 나타낸 기들이 결합된 지환구조의 탄소원자를 나타낸다.

또한 R^{15} 와 R^{16} 또는 R^{17} 과 R^{18} 은 함께 알킬리덴기를 형성할 수 있다. 이 알킬리덴기는 일반적으로 2~20 탄소원자의 알킬리덴기이고, 그러한 알킬리덴기의 구체적인 예로는 에틸리덴기, 프로필리덴기 및 이소프로필리덴기 등이 있다.

다음 하기식 [IV]으로 나타낸 시클로올레핀을 설명한다.



상기식 [IV]에서 P 는 0 또는 양의 정수, 바람직하게는 0 또는 1~3의 정수, m 과 n 은 각각 0, 1 또는 2, q

는 0 또는 양의 정수, 바람직하게는 0 또는 10이다.

$R^1 \sim R^{19}$ 는 각각 수소원자, 할로겐원자 또는 탄화수소기이다.

할로겐원자를 예를들면 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요드원자 등이 있다. 탄화수소기의 예로는 1~10 탄소원자의 알킬기, 5~15 탄소원자의 시클로알킬기, 6~12 탄소원자의 방향족기 및 1~10 탄소원자의 알콕시기 등이 있다.

알킬기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 이소부틸기, n-아킬기, 네오페닐기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기 및 2-에틸헥실기 등이 있다. 시클로알킬기의 구체적인 예로는 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기 및 에틸 시클로헥실기 등이 있다.

방향족기의 구체적인 예로는 아릴기와 아랄킬기 등이 있고, 더 구체적으로는 페닐기, 토릴기, 나프틸기, 벤질기, 페닐에틸기 및 비페닐기 등을 들 수 있다.

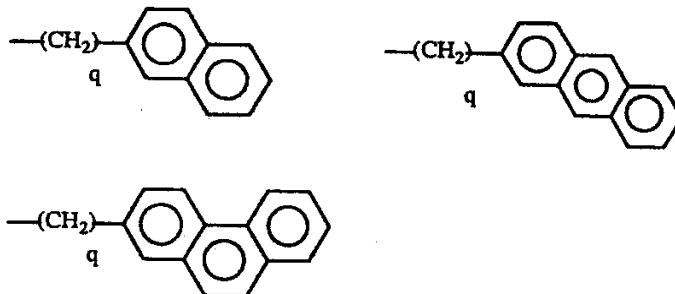
이 기들은 저급알킬기를 가질 수 있다. 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시기, 에톡시기 및 프로폭시기 등이 있다.

이들 기는 할로겐 원자들로 치환될 수 있다.

상기식(IV)에서 R^9 과 R^{10} 이 결합된 탄소원자는 R^{13} 이 결합된 탄소원자 또는 R^{11} 이 결합된 탄소원자에 직접 또는 1~3 탄소원자를 갖는 알킬렌기를 거쳐서 결합될 수 있다.

상기 2 탄소원자가 알킬렌기를 거쳐서 결합될 때, R^9 과 R^{13} 또는 R^{10} 과 R^{11} 은 함께(서로 공동으로) 메틸렌기 ($-\text{CH}_2-$), 에틸렌기 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 및 프로필렌기 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 중 어떤 알킬기를 형성하는 것이 바람직하다.

또한 n 과 m 각각이 0일 때, R^{15} 와 R^{12} 또는 R^{15} 와 R^{19} 는 서로 결합하여 단환 또는 다환의 방향족환을 형성할 수 있다. 이 경우의 바람직한 예를들면 n 과 m 이 0일 때, R^{15} 와 R^{12} 가 방향족 환을 더 형성하는 하기와 같은 기들이다.



상기 식에서 q 는 상술한 식(IV)에서 정의한 것과 동일한 의미를 갖는다.

상술한 식(III) 또는 (IV)으로 나타낸 시클로 올레핀은 디엘스-알더반응(Diels-Alder reaction)을 이용하여 시클로펜타디엔과 상응하는 시클로올레핀 또는 올레핀을 축합시켜 제조할 수 있다.

본 발명에서 사용할 수 있는 식[III] 또는 [IV]으로 나타낸 시클로올레핀의 구체적인 예로서는 하기 화합물들과 그들의 유도체들을 들 수 있다.

비시클로[2.2.1]헵토-2-엔 유도체,

트리시클로[4.3.0.1^{2.5}]-3-데센 유도체,

트리시클로[4.3.0.1^{2.5}]-3-운데센 유도체,

테트라시클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-도데센 유도체,

펜타시클로[6.6.1, 1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-헥사데센 유도체,

펜타시클로[6.5.1, 1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}]-4-헥사데센 유도체,

펜타시클로[7.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-펜타데센 유도체,

펜타시클로 펜타데카디엔 유도체,

펜타시클로[8.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-펜타데센 유도체,

헥사시클로[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-5-헵타데센 유도체,

헵타시클로[8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}]-4-에이코센 유도체,

헵타시클로[8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.17}.0^{2.7}.0^{11.16}]-5-에이코센 유도체,

헵타시클로[8.8.0.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]-5-헵에이코센 유도체,

헵타시클로[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.18}.0^{3.8}.0^{12.17}]-5-헵에이코센 유도체,

옥타시클로[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]-5-도코센 유도체,

노나시클로[10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}]-5-펜타코센 유도체,

노나시클로[10.10.1.1^{5.8}.1^{14.21}.1^{16.19}.0^{2.11}.0^{4.9}.0^{13.22}.0^{15.20}]-5-헥사코센 유도체,

1, 4-메타노-1, 4, 4a, 9a-테트라하이드로후루오렌 유도체,

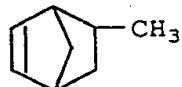
1, 4-메타노-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-헥사하이드로안트라센 유도체,

시클로펜타디엔-아세나프틸렌 부가물.

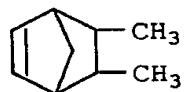
식(III) 또는 (IV)로 나타낸 시클로올레핀화합물의 구체적인 예는 하기와 같다.



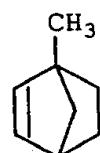
비시클로[2.2.1]헵트-2-엔



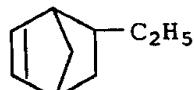
6-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔



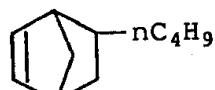
5,6-디메틸비시클로[2.2.1]-헵트-2-엔



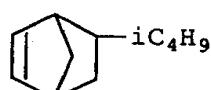
1-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔



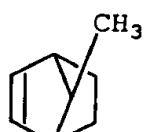
6-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔



6-n-부틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔

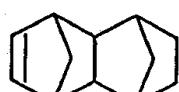


6-이소부틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔

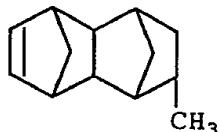


7-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;

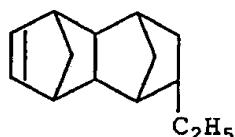
등의 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 유도체;



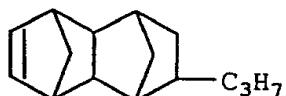
테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



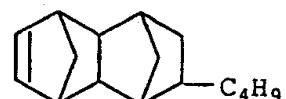
8-메틸테트라시클로
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



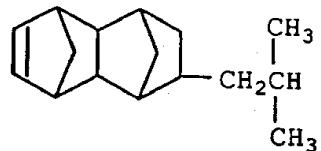
8-에틸테트라시클로
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



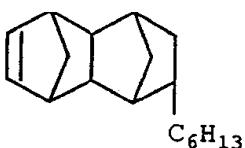
8-프로필 테트라시클로
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



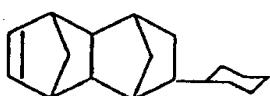
8-부틸테트라시클로
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



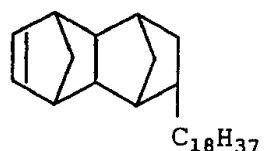
8-이소부틸테트라시클로 -
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



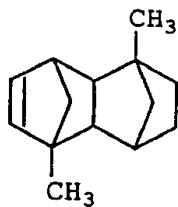
8-헥실테트라시클로 -
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



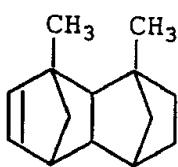
8-시클로헥실테트라시클로 -
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



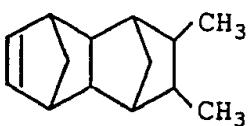
8-스테아릴테트라시클로 -
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



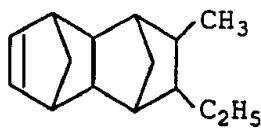
5,10-디메틸테트라시클로-
[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]-3-도데센



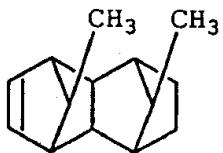
2,10-디메틸테트라시클로-
[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]-3-도데센



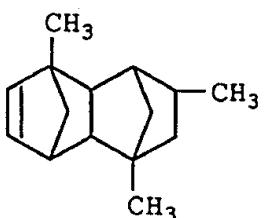
8,9-디메틸테트라시클로-
[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]-3-도데센



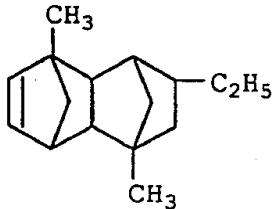
8-메틸-9-에틸테트라시클로-
[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]-3-도데센



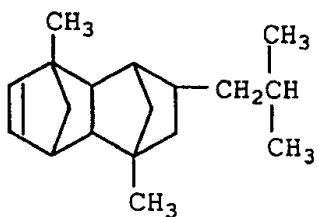
11,12-디메틸테트라시클로-
[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]-3-도데센



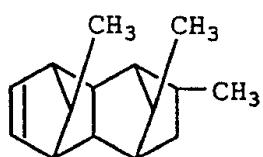
2,7,9-트리메틸테트라시클로-
[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]-3-도데센



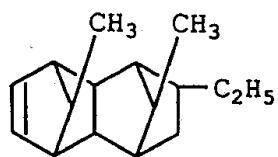
9-에틸-2,7-
디메틸테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



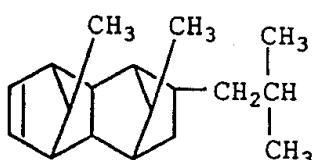
9-이소부틸-2,7-
디메틸테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



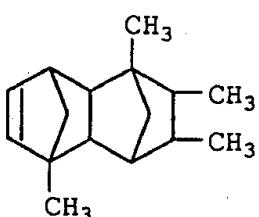
9,11,12-트리메틸테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



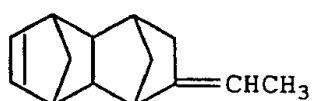
9-에틸-11,12-
디메틸테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



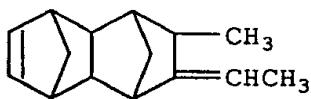
9-이소부틸-11,12-
디메틸테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



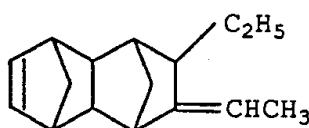
5,8,9,10-
테트라메틸테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



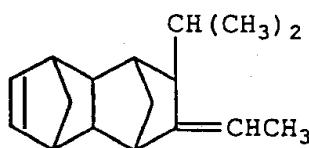
8-에틸리덴테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



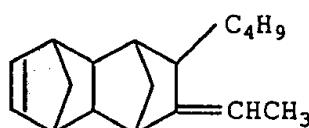
8-에틸리덴-9-
메틸테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



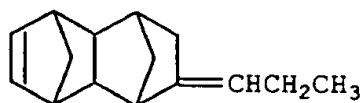
8-에틸리덴-9-
에틸테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



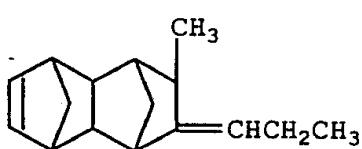
8-에틸리덴-9-
이소프로필테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



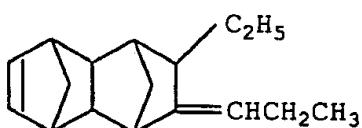
8-에틸리덴-9-
부틸테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



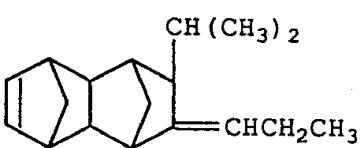
8-n-프로필리덴테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센



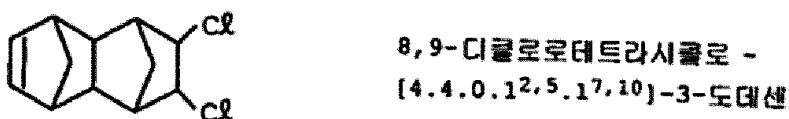
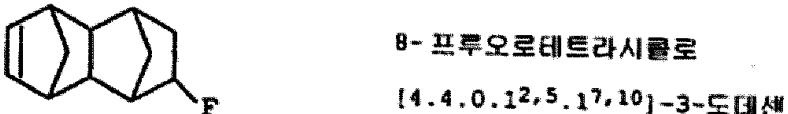
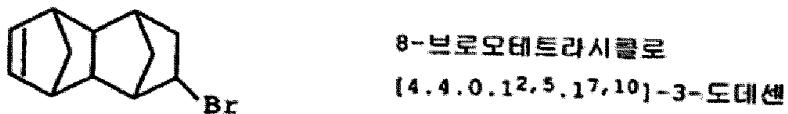
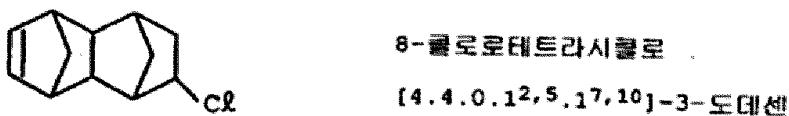
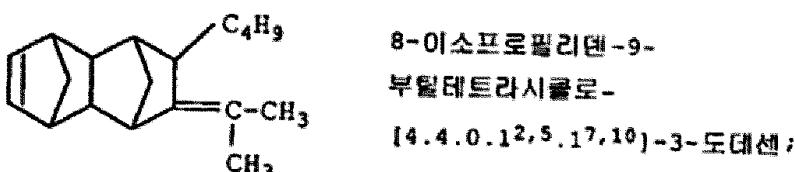
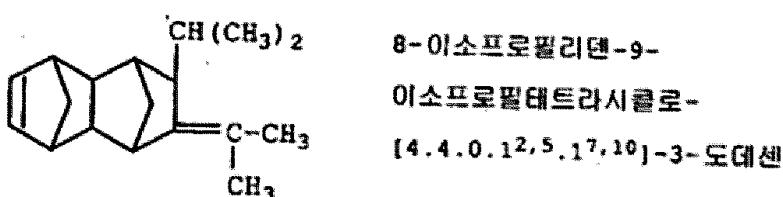
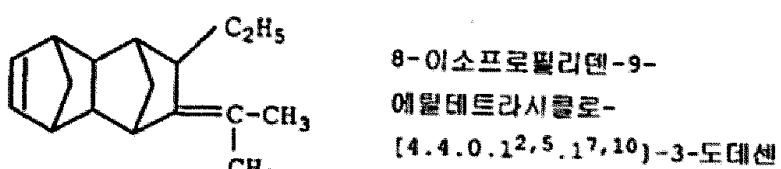
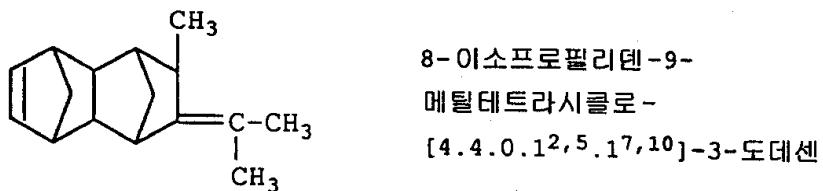
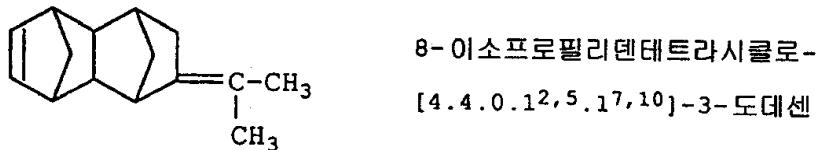
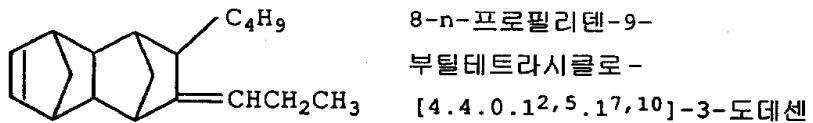
8-n-프로필리덴-9-
메틸테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센

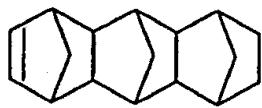


8-n-프로필리덴-9-
에틸테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센

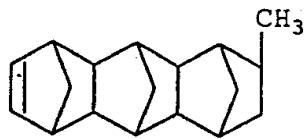


8-n-프로필리덴-9-
이소프로필테트라시클로-
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센

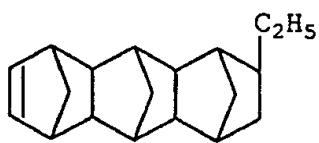


동의 테트라시클로[4.4.0.1².5.1⁷.10]-3-도데센 유도체 :

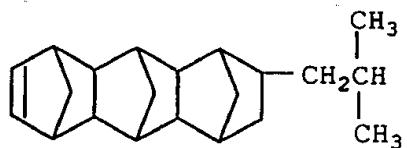
헥사시클로
[6.6.1.1³, 6.1¹⁰, 13.0², 7.0⁹, 14]
-4-헵타데센



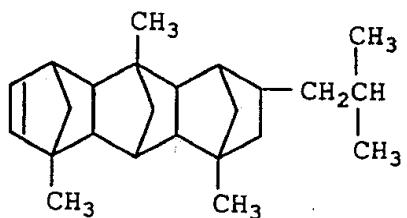
12-메틸헥사시클로
[6.6.1.1³, 6.1¹⁰, 13.0², 7.0⁹, 14]
-4-헵타데센



12-에틸헥사시클로
[6.6.1.1³, 6.1¹⁰, 13.0², 7.0⁹, 14]
-4-헵타데센



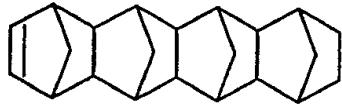
12-이소부틸헥사시클로
[6.6.1.1³, 6.1¹⁰, 13.0², 7.0⁹, 14]
-4-헵타데센



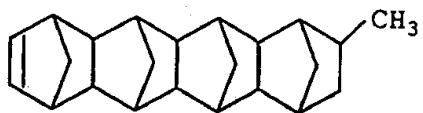
1,6,10-트리메틸-12-
이소부틸헥사시클로
[6.6.1.1³, 6.1¹⁰, 13.0², 7.0⁹, 14]
-4-헵타데센

동의 헥사시클로[6.6.1.1³, 6.1¹⁰, 13.0², 7.0⁹, 14]-4-

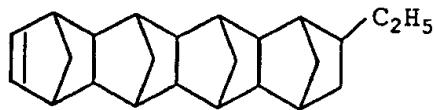
헵타데센 유도체 :



옥타시클로
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.111,18.113,16.
0^{3,8}.012,17]-5-도코센

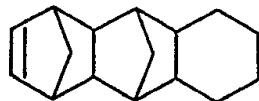


15-메틸옥타시클로
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.111,18.
113,16.0^{3,8}.012,17]-5-도코센

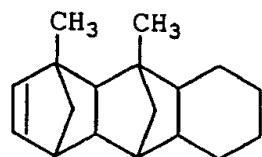


15-에틸옥타시클로
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.111,18.
113,16.0^{3,8}.012,17]-5-도코센;

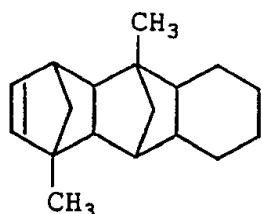
등의 옥타시클로[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.111,18.113,16.0^{3,8}.012,17]-5-도코센 유도체;



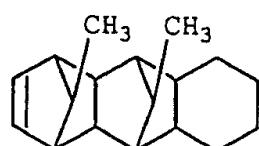
펜타시클로
[6,6,1,1^{3.6},02.7,09.14]-4-
헥사데센



1,3-디메틸펜타시클로-
[6,6,1,1^{3.6},02.7,09.14]-4-
헥사데센



1,6-디메틸펜타시클로-
[6,6,1,1^{3.6},02.7,09.14]-4-
헥사데센

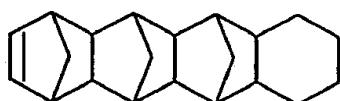


15,16-디메틸펜타시클로-
[6,6,1,1^{3.6},02.7,09.14]-4-
헥사데센;

등의 펜타시클로[6,6,1,1^{3.6},02.7,09.14]-4-헥사데센 유도체;

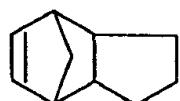


헵타시클로[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-에이코센

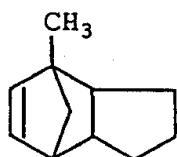


헵타시클로[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-헵에이코센

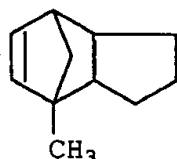
등의 헵타시클로-5-에이코센 유도체 또는 헵타시클로-5-헵에이코센 유도체 ;



트리시클로[4.3.0.1^{2,5}]-3-데센

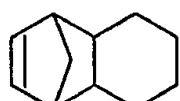


2-메틸트리시클로[4.3.0.1^{2,5}]-3-데센

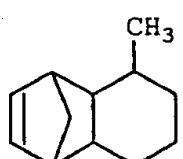


5-메틸트리시클로[4.3.0.1^{2,5}]-3-데센 ;

등의 트리시클로[4,3,0,1^{2,5}]-3-데센 유도체 ;

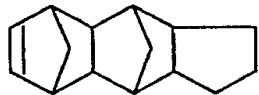


트리시클로[4.4.0.1^{2,5}]-3-운데센

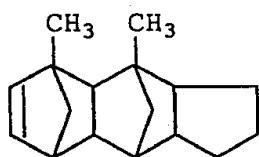


10-메틸트리시클로[4.4.0.1^{2,5}]-3-운데센 ;

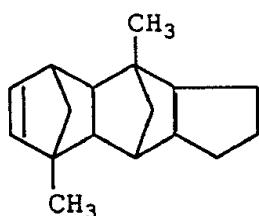
등의 트리시클로[4.4.0.1^{2,5}]-3-운데센 유도체 ;



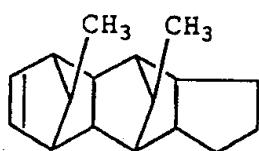
펜타시클로[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-펜타데센



1, 3-디메틸펜타시클로-[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-펜타데센



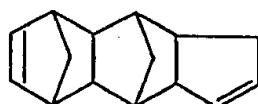
1, 6-디메틸펜타시클로-[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-펜타데센



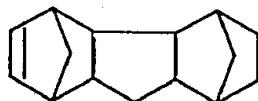
14, 15-디메틸펜타시클로-[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-펜타데센 ;

등의 펜타시클로[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-펜타데센

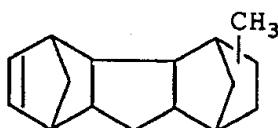
유도체 :



펜타시클로[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4,10-펜타데카디엔 등의 디엔 화합물 ;

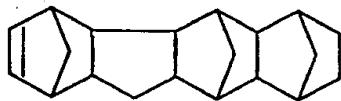


펜타시클로[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-펜타데센

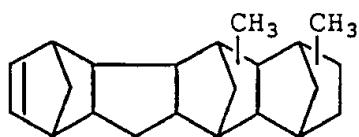


메틸 치환펜타시클로[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-펜타데센 ;

등의 펜타시클로[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-펜타데센
유도체 ;



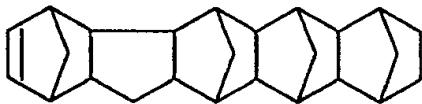
헵타시클로[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-에이코센



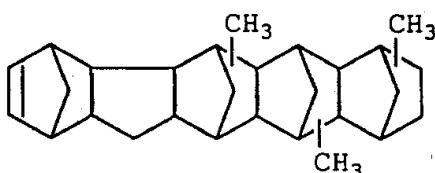
디메틸치환헵타시클로[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-에이코센;

등의 헵타시클로[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-

에이코센 유도체 :

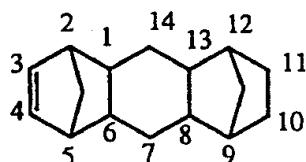


노나시클로[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-펜타코센

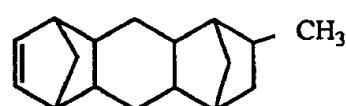


트리메틸치환노나시클로-[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-펜타코센

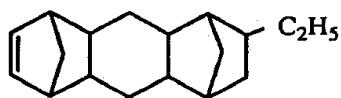
등의 노나시클로[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-펜타코센 유도체 :



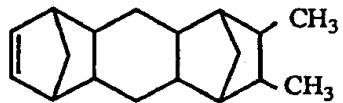
펜타시클로[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-헥사데센



11-메틸펜타시클로[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-헥사데센



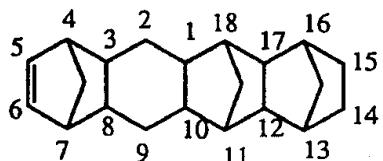
11-에틸펜타시클로[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-헥사데센



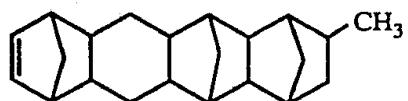
10,11-디메틸펜타시클로
[8.4.0.1²,5.1⁹,12.0⁸,13]-3-
헥사데센

등의 펜타시클로[8.4.0.1²,5.1⁹,12.0⁸,13]-3-헥사데센

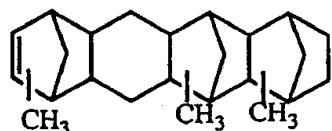
유도체 :



헵타시클로
[8.8.0.1⁴,7.1¹¹,18.
1¹³,16.0³,8.0¹²,17]-5-
헵에이코센



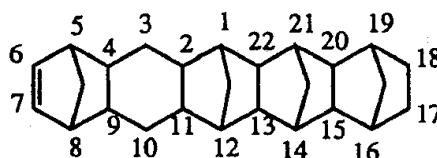
15-메틸헵타시클로
[8.8.0.1⁴,7.1¹¹,18.
0³,8.0¹²,17]-5-헵에이코센



트리메틸치환헵타시클로
[8.8.0.1⁴,7.1¹¹,18.
1¹³,16.0³,8.0¹²,17]-5-
헵에이코센

등의 헵타시클로[8.8.0.1⁴,7.1¹¹,18.1¹³,16.0³,8.0¹²,17]

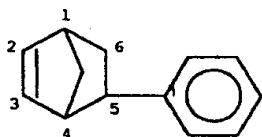
-5-헵에이코센 유도체 ;



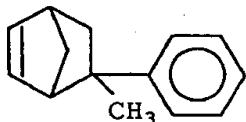
노나시클로[10.10.1.1⁵,8.1¹⁴,21.
1¹⁶,19.0²,11.0⁴,9.0¹³,22.
0¹⁵,20]-6-헥사코센

등의 노나시클로[10.10.1.1⁵,8.1¹⁴,21.1¹⁶,19.0²,11.0⁴,9.

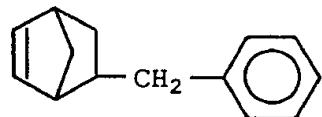
0¹³,22.0¹⁵,20]-6-헥사코센 유도체류.



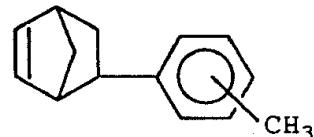
5-페닐-비시클로[2.2.1]헵트-
2-엔



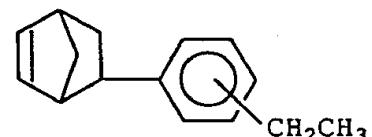
5-메틸-5-페닐-비시클로
[2.2.1]-헵트-2-엔



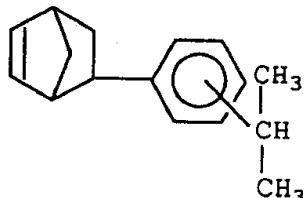
5-벤질-비시클로[2.2.1]헵트-
2-엔



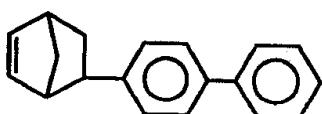
5-톨일-비시클로[2.2.1]헵트-
2-엔



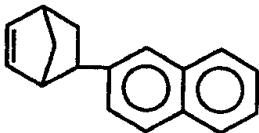
5-(에틸페닐)-
비시클로[2.2.1]헵트-2-엔



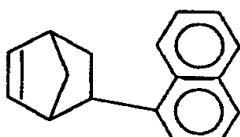
5-(이소프로필페닐)-
비시클로[2.2.1]-헵트-2-엔



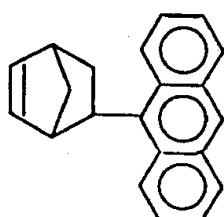
5-(비페닐)-비시클로[2.2.1]
헵트-2-엔



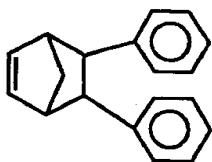
5-(β -나프틸)-
비시클로[2.2.1]헵트-2-엔



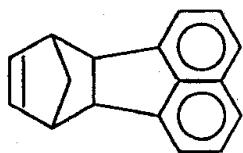
5-(α -나프틸)-
비시클로[2.2.1]헵트-2-엔



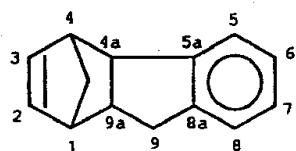
5-(안트라세닐)-
비시클로[2.2.1]헵트-2-엔



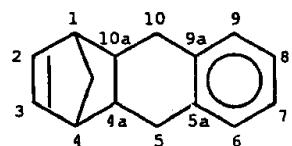
5, 6-디페닐-비시클로[2.2.1]
헵트-2-엔



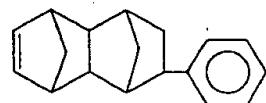
시클로펜타디엔-
아세나프틸렌 부가물들



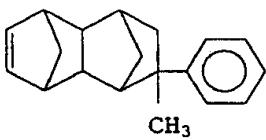
1, 4-메타노-1, 4, 4a, 9a-
테트라하이드로-플루오렌



1, 4-메타노-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-
헥사하이드로안트라센



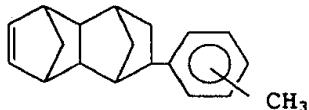
8-페닐테트라시클로
[4.4.0.1²,5.1^{7,10}]-3-도데센



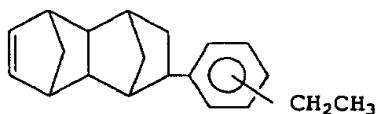
8-메틸-8-페닐-테트라시클로
[4.4.0.1²,5.1^{7,10}]-3-도데센



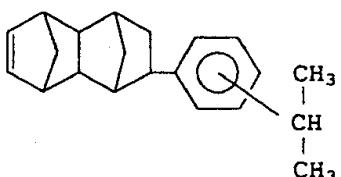
8-벤질-테트라시클로
[4.4.0.1²,5.1^{7,10}]-3-도데센



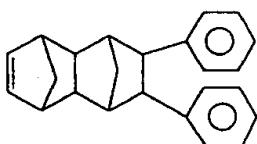
8-톨릴-테트라시클로
[4.4.0.1²,5.1^{7,10}]-3-도데센



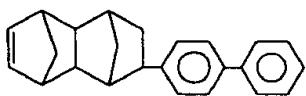
8-(에틸페닐)-테트라시클로
[4.4.0.1²,5.1^{7,10}]-3-도데센



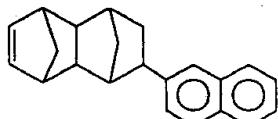
8-(이소프로필페닐)
테트라시클로[4.4.0.1²,5.1^{7,10}]
-3-도데센



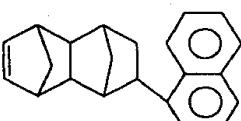
8,9-디페닐-테트라시클로
[4.4.0.1²,5.1^{7,10}]-3-도데센



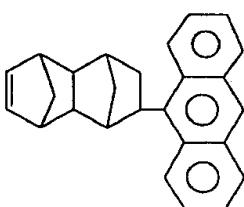
8-(비페닐)-테트라시클로
[4.4.0.1²,5.1^{7,10}]-3-도데센



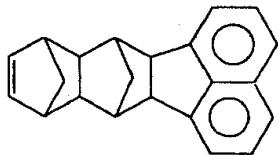
8-(β -나프틸)-테트라시클로
[4.4.0.1²,5.1^{7,10}]-3-도데센



8-(α -나프틸)-테트라시클로
[4.4.0.1²,5.1^{7,10}]-3-도데센

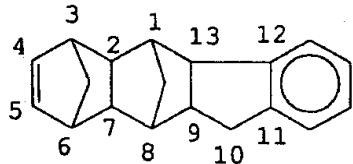


8-(안트라세닐)-테트라시클로
[4.4.0.1²,5.1^{7,10}]-3-도데센

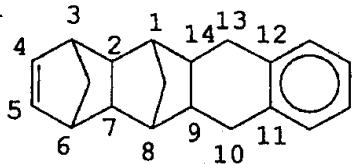


시클로펜타디엔-아세나프틸렌

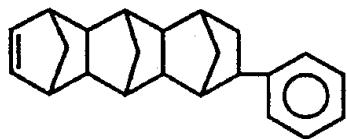
부가물에 시클로펜타디엔을
더 부가한 화합물



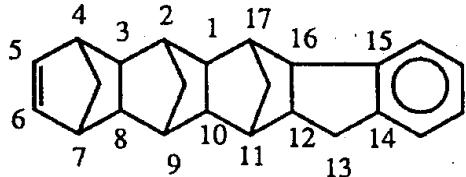
11,12- 벤조 -펜타시클로
[6.5.1.1³,6.0²,7.0⁹,13]-
4- 펜타데센



11,12- 벤조 -펜타시클로
[6.5.1.1³,6.0²,7.0⁹,14]-
4- 헥사데센



11- 페닐 -헥사시클로
[6.6.1.1³,6.0²,7.0⁹,14]-
4- 헥타데센



14,15- 벤조 -헵타시클로
[8.7.0.1²,9.1⁴,7.1¹¹,17.
0³,8.0¹²,16]-5-에이코센

본 발명에서는 식[III]과 [IV]으로 나타낸 시클로올레핀들 중에서 식[III]으로 나타낸 시클로올레핀을 사용하는 것이 바람직하다.

식[III]으로 나타낸 시클로올레핀은 쉽게 입수할 수 있고, 이 시클로올레핀으로부터 유도된 반복단위를 갖는 그라프트 변성물을 포함하는 폴리아미드수지 조성물은 성형성이 우수하다.

상술한 시클로올레핀들은 단독 또는 조합하여 사용할 수도 있다.

본 발명에서 사용하는 시클로올레핀 공중합체는 에틸렌과 상술한 시클로올레핀의 공중합체이다. 에틸렌으로부터 유도된 반복단위와 시클로올레핀으로부터 유도된 반복단위간의 물비는 최종 시클로올레핀 공중합체의 특성을 고려하여 적당히 결정하고, 일반적으로 40:60~80:20 바람직하게는 50:50~75:25의 범위내가 좋다.

본 발명에서 사용하는 시클로올레핀 공중합체는 에틸렌, 시클로올레핀 및 에틸렌 이외의 다른 올레핀 화합물의 공중합체일 수도 있다.

상술한 식으로 나타낸 시클로올레핀 및 에틸렌과 공중합 할 수 있는 올레핀 화합물을 예로들면,

프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센 등의 3~20 탄소원자수를 갖는 α -올레핀류와,

시클로펜텐, 시클로헥센, 3-메틸시클로헥센, 시클로옥тен 및 3a, 5, 6, 7a-테트라하이드로-4, 7-메타노-1H-인덴 등의 시클로올레핀류와,

1, 4-헥사디엔, 4-메틸-1, 4-헥사디엔, 5-메틸-1, 4-헥사디엔, 1, 7-옥타디엔, 디시클로펜타디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨 및 5-비닐-2-노르보르넨 등의 비공액 디엔류와,

2-노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 5-에틸-2-노르보르넨, 5-이소프로필-2-노르보르넨, 5-n-부틸-2-노르보르넨, 5-i-부틸-2-노르보르넨,

5, 6-디메틸-2-노르보르넨, 5-클로로-2-노르보르넨, 2-후루오로-2-노르보르넨 및 5, 6-디클로로-2-노르보르넨 등의 노르보르넨류 등이 있다.

식[III] 또는 [IV]으로 나타낸 시클로올레핀과 에틸렌이 반응은 일반적으로 탄화수소용매 중에서 행한다.

여기서 사용하는 탄화수소 용매를 예로들면 헥산, 햄탄, 옥탄 및 케로신 등의 지방족 탄화수소류와 시클로헥산 및 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소와 벤젠, 토루엔 및 크시렌 등의 방향족 탄화수소류 등이 있다.

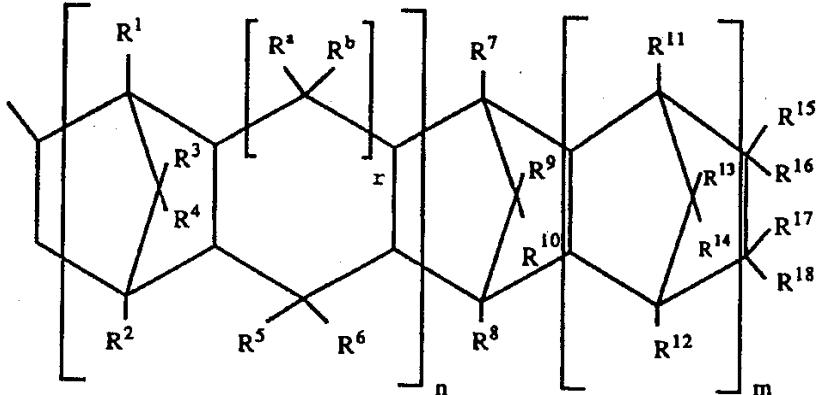
또한 반응용매로서 사용할 수 있는 것은 시클로올레핀 공중합체를 제조하기 위해 사용하는 불포화 단량제

들중 반응온도에서 액체인 화합물들이다.

상술한 용매들은 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다.

식[III] 또는 [IV]으로 나타낸 시클로올레핀과 에틸렌의 반응에는 반응용매로서 사용하는 탄화수소용매 중에 용해될 수 있는 바나듐 화합물과 유기알미늄 화합물로 된 촉매 또는 다른 촉매를 사용한다.

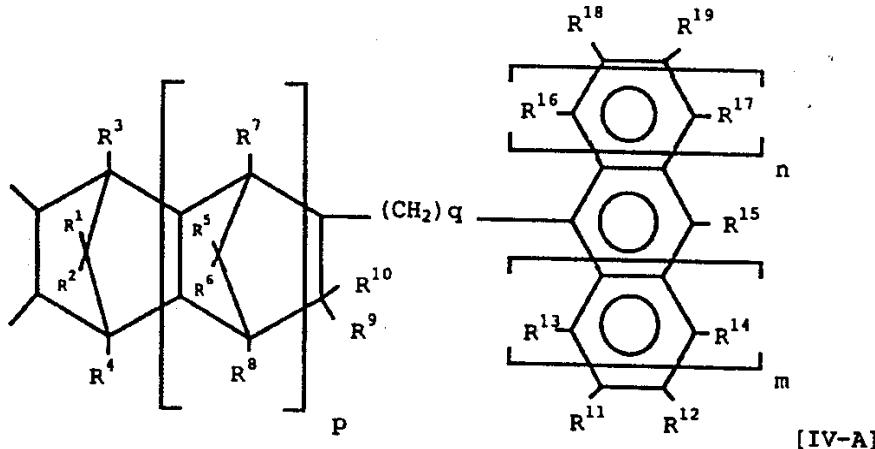
식[III]으로 나타낸 시클로올레핀으로부터 유도된 반복단위는 이 시클로올레핀이 에틸렌과 반응할 때, 하기식 [III-A]로 나타낸 구조를 갖는 것으로 생각된다.



[III-A]

상기식 [III-A]에서 m, n, r, R¹~R¹⁸, R^a 및 R^b는 전술한 식[III]에서 정의한 것과 동일한 의미를 갖는다.

한편, 식[IV]으로 나타낸 시클로올레핀으로부터 유도된 반복단위는 이 시클로올레핀이 에틸렌과 반응할 때, 하기식[IV-A]로 나타낸 구조를 갖는 것으로 생각된다.



[IV-A]

상기식[IV-A]에서 n, m, p, q 및 R¹~R¹⁹는 전술한 식[IV]에서 정의한 것과 동일한 의미를 갖는다.

시클로올레핀 공중합체에서 식[III] 또는 식[IV]로 나타난 시클로올레핀으로부터 유도된 상기식[III-A] 또는 [IV-A]로 나타낸 반복단위들은 에틸렌으로부터 유도된 반복단위들에 불규칙적으로 결합되어 있다. 이는 시클로올레핀 공중합체의 ¹³C-NMR 스펙트럼을 측정하여 얻은 결과들로부터 확인할 수 있다.

상술한 바와같이 제조한 시클로올레핀계수지는 필요한 경우 탈회(deashing)공정, 여과공정, 석출공정 등을 행하여 정제할 수 있다. 예를들어 탈회공정은 반응용액을 알칼리 수용액과 접촉시켜 수지중에 남아 있는 잔존 촉매를 제거하는 것이다.

예를들어 석출공정은 반응용액을 수지에 대한 불량용매 중에 투입하여 반응용매중에 용해된 수지를 석출하는 것이다.

이 시클로올레핀 공중합체는 통상 5 이하, 바람직하게는 1 이하의 요드값과 135°C의 데카린 중에서 측정하여 통상 0.01~20dℓ/g, 바람직하게는 0.05~10dℓ/g, 좀더 바람직하게는 0.08~8dℓ/g의 극한점도[η]를 갖는다.

시클로올레핀 공중합체는 일반적으로 비결정성 또는 저결정성이고, 바람직하게는 비결정성이다. 따라서 이 시클로올레핀 공중합체는 고투명성을 갖는다. 또한 시클로올레핀 공중합체의 결정화도를 X레이에 의해 측정하면 결정화도는 통상 5% 이하, 대부분의 경우 0%이다. 그러므로 시차주사 열량계(DSC)를 사용하여 융점을 측정하려고 하더라도 융점을 측정할 수 없다.

상술한 바와같은 시클로올레핀 공중합체는 유리전이온도(T_g)와 연화온도(TMA)가 높은 다른 특징을

갖는다.

시클로올레핀 공중합체의 유리전이온도(T_g)는 통상 230°C 이하, 바람직하게는 $50\sim230^{\circ}\text{C}$ 이고, 대부분의 경우에 $100\sim200^{\circ}\text{C}$ 이다.

본 발명에서는 통상 $70\sim180^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $90\sim180^{\circ}\text{C}$ 의 연화오도를 갖는 시클로올레핀 공중합체를 사용한다.

시클로올레핀 공중합체의 열분해 온도는 통상 $350\sim420^{\circ}\text{C}$ 대부분의 경우 $370\sim400^{\circ}\text{C}$ 이다.

시클로올레핀 공중합체는 기계적 특성으로서 통상 $1\times10^4\sim5\times10^4\text{kg/cm}^2$ 의 인장계수와 통상 $300\sim1500\text{kg/cm}^2$ 의 인장강도를 갖는다.

공중합체의 밀도는 통상 $0.86\sim1.10\text{g/cm}^3$, 대부분의 경우 $0.88\sim1.08\text{g/cm}^3$ 이다.

본 발명에서 변성중합체(B)로서 사용하는 그라프트변성 시클로올레핀 공중합체(B-2)는 불포화카복실산류, 불포화카복실산 무수물류 또는 불포화 카복실산 유도체류를 사용하여 상술한 미변성 시클로올레핀 공중합체를 그라프트 변성하여 제조한다. 여기서 사용하는 불포화카복실산류, 불포화카복실산 무수물류 또는 불포화 카복실산 유도체류를 예로들면 미변성 α -올레핀 랜덤 탄성 공중합체를 변성하기 위해 사용하는 전술한 그라프트변성제들을 들 수 있다.

이들 그라프트변성제들은 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다.

그라프트 변성제들중에서 불포화 카복실산 무수물들이 바람직하고, 그들 중에서 특히 무수말레인산 또는 무수나디산이 좋다.

상술한 그라프트 변성제와 미변성 시클로올레핀 공중합체의 그라프트 중합을 위해서는 전술한 α -올레핀 랜덤 탄성 공중합체를 변성하기 위한 것과 동일한 용액법 또는 용융법을 사용할 수 있다.

그라프트 반응을 위해 사용하는 그라프트 변성제의 양은 그라프트 변성제의 반응성을 고려하여 결정하고, 그의 양은 통상 미변성 시클로올레핀 공중합체 100중량부당 1~10중량부이다. 이 그라프트 반응에서 유기페온사이드류, 유기페에스터류 및 아조화합물류 등의 라디칼 개시제들을 전술한 바와같이 사용할 수 있다.

그라프트 반응을 통해 그라프트 변성제를 비반응 시클로올레핀 공중합체 100중량부당 통상 0.01~10중량부, 바람직하게는 0.05~5중량부의 양으로 그라프트 종합한 그라프트 변성 시클로올레핀 공중합체를 얻을 수 있다.

그라프트 반응에서 라디칼 개시제를 사용하여 그라프트 효율을 개선할 수 있다.

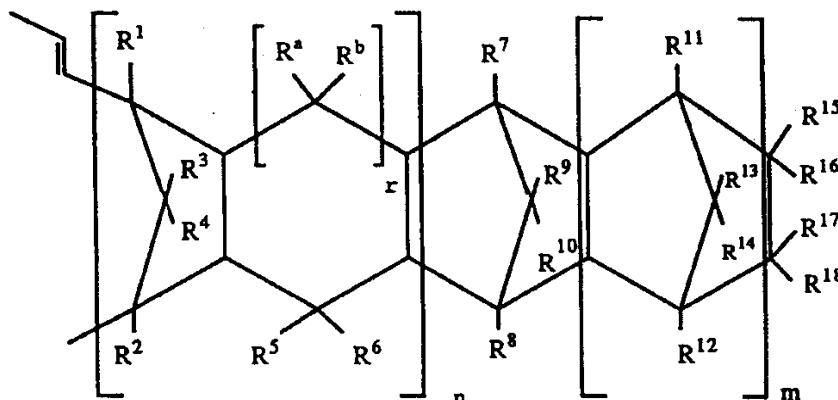
여기서 사용할 수 있는 라디칼 개시제를 예로들면 유기페온사이드류, 유기페에스터류 및 아조화합물류 등의 라디칼 개시제들이 공지되어 있다. 라디칼 개시제는 일반적으로 미변성 시클로올레핀 공중합체 100 중량부당 0.01~20중량부의 양을 사용한다.

그라프트 변성물은 미변성 시클로올레핀 공중합체와 거의 동일한 특성을 갖는다.

시클로올레핀의 개환 중합체의 그라프트 변성물(B-2)은 상기 식[III] 또는 [IV]으로 나타낸 시클로올레핀을 개환(공)중합시켜 시클로올레핀 개환 중합체를 제조한 후, 이를 그라프트 변성제와 반응시켜 얻은 그라프트 변성물이다.

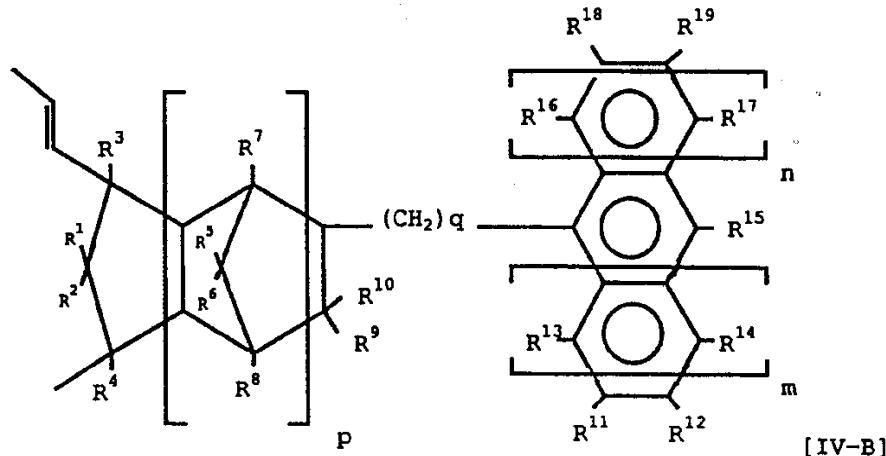
시클로올레핀 개환 중합체는 예를들어 루터늄, 로늄, 팔라늄, 오스뮴, 인듐 또는 플라티늄과 같은 금속의 할로겐화물, 그의 질산염 또는 그의 아세틸아세톤 화합물과 환원제로된 촉매 존재하에서 또는 티타늄, 팔라듐, 지르코늄 또는 몰리브데늄과 같은 금속의 할로게화물 또는 아세틸아세톤 화합물과 유기알미늄으로 된 촉매 존재하에서 개환(공)중합시켜 제조할 수 있다.

시클로올레핀 개환 공중합체에서 식[III]으로 나타낸 시클로올레핀의 적어도 일부는 하기식[III-B]로 나타낸 구조를 갖는 것으로 생각된다.



상기식[III-B]에서 n , m , r , $R^1 \sim R^{18}$, R^a 및 R^b 는 전술한 식[III]에서 정의한 것과 동일 의미를 갖는다.

또한 시클로올레핀 개환 공중합체에서, 식[IV]으로 나타낸 시클로올레핀의 적어도 일부는 하기식 [IV-B]로 나타낸 구조를 갖는 것으로 생각된다.



상기식[IV-B]에서 m , n , p , q 및 $R^1 \sim R^{19}$ 는 전술한 식[IV]에서 정의한 것과 동일 의미를 갖는다.

상술한 바와같은 시클로올레핀 개환중합체는 그 분자내의 이중결합을 수소화하여 사용할 수도 있다.

그라프트변성 개환 중합체(B-2)는 불포화 카복실산류, 불포화 카복실산 무수물류 또는 불포화 카복실산 유도체류를 사용하여 상술한 미변성개환 중합체를 그라프트 변성하여 제조한다.

여기서 사용하는 불포화 카복실산류, 불포화 카복실산 무수물류 또는 불포화 카복실산 유도체류를 예를들면 미변성 α -올레핀 랜덤 탄성 공중합체를 변성하기 위해 사용하는 전술한 그라프트 변성제들이다.

이들 그라프트 변성제들은 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다. 그라프트 변성제들중에서 불포화 카복실산 무수물들을 사용하는 것이 좋으며, 특히 무수말레인산 또는 무수나딕산이 좋다.

상술한 그라프트 변성제와 미변성개환 중합체를 그라프트 중합시킴에는 전술한 α -올레핀 랜덤 탄성 공중합체를 변성시키는 방법과 동일한 용액법 또는 용융법을 사용할 수 있다.

그라프트 반응을 위해 사용하는 그라프트 변성제의 양은 그라프트 변성제의 반응성을 고려하여 결정하며, 그의 양은 통상적으로 미변성 개환 중합체 100중량부 당 1~10중량부이다. 이 그라프트 반응에서는 유기퍼옥사이드류, 유기퍼에스터류 및 아조화합물류 등의 라디칼 개시제들을 전술한 바와같이 사용할 수 있다.

그라프트 반응을 통해 미변성 개환중합체 100중량부당 통상적으로 0.01~10 중량부, 바람직하게는 0.05~5 중량부의 그라프트 변성제를 그라프트 중합한 그라프트 변성개환 중합체를 얻을 수 있다.

그라프트 반응에 라디칼 개시제를 사용함으로서, 그라프트 효율을 개선할 수 있다.

여기서 사용할 수 있는 라디칼 개시제를 예로들면 유기퍼옥사이드류, 유기퍼에스터류 및 아조화합물류 등의 라디칼 개시제들이 공지되어 있다. 라디칼 개시제는 일반적으로 미변성 개환 중합체 100중량부 당 0.01~20중량부의 양을 사용한다.

본 발명에서 사용한 그라프트 변성개환 중합체는 135°C의 데카린 중에서 측정하여 통상 0.01~20d ℓ /g, 바람직하게는 0.05~10d ℓ /g, 더욱 바람직하게는 0.08~8d ℓ /g의 극한점도[η]를 갖는다.

이 그라프트 변성 개환중합체는 일반적으로 비결정성 또는 저결정성이며, 바람직하게는 비결정성이 좋고, 고투명성을 갖는다. 또한 그라프트 변성개환 중합체의 결정화도를 X레이에 의해 측정할 때, 결정화도는 통상적으로 5% 이하, 대부분의 경우에 0%이다.

그러므로 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 융점을 측정하려고 하더라도 그라프트변성 개환중합체들이 대부분은 측정할 수 없다.

또한 그라프트 변성개환 중합체는 230°C 이하, 바람직하게는 50~230°C; 대부분의 경우에 100~200°C의 유리전이온도(T_g)를 갖는다. 본 발명에서는 통상적으로 70~180°C 바람직하게는 90~180°C의 연화온도를 갖는 그라프트변성 개환 중합체를 사용한다.

그라프트 변성 개환 중합체의 열분해온도는 통상 350~420°C 대부분의 경우 370~400°C이다.

또한 그라프트변성 개환 중합체는 통상적으로 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 의 인장계수와 $300 \sim 1500 \text{ kg/cm}^2$ 의 인장강도를 갖는다.

개환중합체의 밀도는 통상 $0.86 \sim 1.10 \text{ g/cm}^3$, 대부분의 경우 $0.88 \sim 1.08 \text{ g/cm}^3$ 이다.

본 발명에서 변성중합체(B)로서 사용한 그라프트 변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물(B-3)은 방향족 비닐계 탄화수소와 공액디엔 화합물의 랜덤 또는 블록 공중합체의 그라프트 변성을 또는 랜덤 또는 블록 공중합체 수소화물의 그라프트 변성을이다.

방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물을 구체적으로 예로들면 스티렌/부타디엔 블록 공중합체고무; 스티렌/부타디엔/스티렌 블록공중합체고무, 스티렌/이소프렌 블록 공중합체고무, 스티렌/이소프렌/스티렌 블록공중합체고무, 수소화스티렌/부타디엔/스티렌 블록 공중합체고무, 수소화 스티렌/이소프렌/스티렌 블록 공중합체고무 및 스티렌/부타디엔 랜덤 공중합체 고무등이 있다.

이들 공중합체들에서 방향족 비닐계 탄화수소로부터 유도된 반복단위들과 공액디엔으로부터 유도된 반복단위들의 몰비(방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔)는 통상적으로 10/90~70/300이다.

수소화 공중합체 고무는 상술한 공중합체 고무에 남아 있는 2중결합의 전부 또는 일부를 수소화하여 얻은 공중합체이다.

방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔공중합체 또는 수소화물의 극한점도[η]는 135°C의 데카린 중에서 측정하여 통상 0.01~10dL/g, 바람직하게는 0.08~7dL/g이고, 그의 유리전이온도(Tg)는 일반적으로 0°C 이하, 바람직하게는 -10°C 이하, 특히 바람직하게는 -20°C 이하이다.

또한 그의 결정화도는 X-레이 회절계에 의해 특정하여 0~10%, 좀 더 바람직하게는 0~7%, 특히 바람직하게는 0~5%이다.

본 발명에서 사용한 그라프트변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체는 전술한 그라프트 변성 α -올레핀 랜덤 탄성 공중합체(B-1)를 제조하기 위한 방법과 동일한 방식으로 불포화카복실산류, 불포화카복실산 무수물류 또는 불포화카복실산 유도체류를 사용하여 상술한 미변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체를 그라프트 변성하여 제조한다.

여기서 사용한 불포화카복실산류, 불포화카복실산 무수물류와 불포화카복실산 유도체류를 예르를면 전술한 그라프트변성 α -올레핀랜덤 탄성 공중합체를 제조하기 위해 사용하는 화합물들(그라프트 변성제들)이다. 이 그라프트 변성제들은 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다.

그라프트 변성제들중 불포화카복실산 무수물들이 바람직하며, 특히 무수말레이산 또는 무수나딕산이 좋다.

상술한 그라프트 변성제와 미변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물의 그라프트 중합을 위해 전술한 α -올레핀랜덤 탄성 공중합체를 변성하기 위해 기술한 것과 같은 용액법 또는 용융법을 사용할 수 있다.

그라프트 반응을 위해 사용하는 그라프트 변성제의 양은 그라프트 변성제의 반응성을 고려하여 결정하며, 통상적으로 미변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물 100 중량부당 1~10 중량부이다.

이 그라프트 반응에서 전술한 바와같이 유기퍼옥사이드류, 유기퍼에스터류 및 아조화합물류와 같은 라디칼 개시제들을 사용할 수 있다.

그라프트 반응을 통해 비반응 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물 100 중량부당 통상적으로 0.01~10 중량부, 바람직하게는 0.05~5 중량부의 그라프트 변성제를 그라프트 중합시켜 그라프트 변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물을 얻을 수 있다.

상술한 바와같이 얻은 그라프트 변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물은 저결정성 또는 비결정성 공중합체이며, 실질적으로 비결정성이 좋다.

즉, 본 발명에서 사용하는 그라프트 변성 공중합체의 결정화도는 X-레이 회절계로 측정하여 10% 이하, 바람직하게는 7% 이하, 특히 바람직하게는 5% 이하이다. 가장 바람직하게는 실질적으로 0%의 결정화도를 갖는 것을 사용한다.

따라서 대부분의 그라프트 변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물은 명확한 융점을 나타내지 않는다.

또한 그라프트 변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물은 저결정화도 때문에 연성이며, 통상적으로 0.1~20,000kg/cm², 바람직하게는 1~15,000kg/cm²의 인장계수를 갖는다.

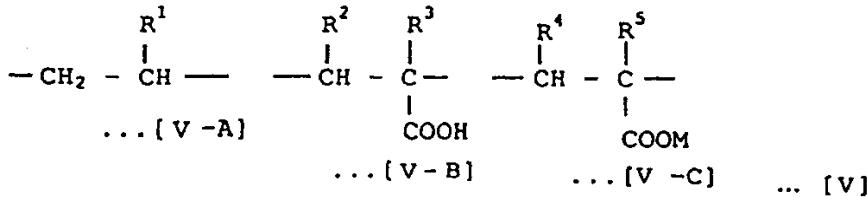
그라프트 변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물의 용융지수(190°C에서 측정)는 통상적으로 0.1~30g/10분, 바람직하게는 1.0~20g/10분, 특히 바람직하게는 2.0~15g/10분이다.

그라프트 변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물의 유리전이온도(Tg)는 통상적으로 -150~+50°C, 바람직하게는 -80~20°C이며, 극한점도[η]는 135°C의 데카린 중에서 측정하여 통상적으로 0.01~10dL/g, 바람직하게는 1~5dL/g이다.

상술한 그라프트 변성방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물을 사용함으로써 고인성을 갖는 성형품을 얻을 수 있다.

전술한 그라프트 변성 α -올레핀 중합체(B-1)와 상술한 그라프트 변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물(B-3)은 원하는 변성물을 얻기 위해 미변성 중합체와 변성제등의 양을 조정하여 제조한 그라프트 변성물 또는 원하는 그라프트율을 얻기 위해 고그라프트율을 갖는 그라프트 변성물을 우선 제조한 후, 미변성 중합체와 희석하여 얻은 그라프트 변성물일 수 있다.

본 발명에서 변성중합체(B)로서 사용한 카복실기 및 카복실산 금속염기를 측쇄에 갖는 에틸렌 공중합체(B-4)는 하기식 [V]으로 나타낸 복수의 반복단위들을 갖는다.



상기 식에서 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 는 1~5 탄소원자수를 갖는 알킬기 또는 수소원자이며, M은 주기율표에서 Ia, Ib, IIa, IIb 또는 IIIa족의 금속 이온으로서 구체적으로 Na, K, Mg, Zn 등이다.

카복실기 및 카복실산 금속염기를 측쇄에 갖는 에틸렌계 공중합체(B-4)는 예를들어 에틸렌(메드) 아크릴산과 공중합하고 상술한 금속이온을 최종 공중합체의 카복실기들의 일부에 도입하여 제조할 수 있다.

카복실기 및 카복실산 금속염기를 측쇄에 갖는 에틸렌계 공중합체(B-4)를 예로들면 이오노머(ionomer) 수지이다.

카복실기 및 카복실산 금속염기를 측쇄에 갖는 에틸렌계 공중합체(B-4)에서 상기식[V-A], [V-B] 및 [V-C]로 나타낸 반복단위들의 양은 적당히 결정할 수 있다. 식 [V-B]으로 나타낸 반복단위는 식[V-A]으로 나타낸 반복단위 1몰을 기준으로 하여, 통상적으로 0.03~0.30몰의 양을 함유하고, 식[V-C]으로 나타낸 반복단위는 통상적으로 0.01~0.20 몰을 함유한다.

본 발명에서는 그라프트 변성 α -올레핀 공중합체(B-1), 시클로올레핀 개환 중합체의 그라프트 변성을 또는 시클로올레핀 공중합체 그라프트 변성물(B-2), 그라프트 변성을 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물(B-3) 및 카복실기 및 카복실산 금속염기를 측쇄에 갖는 에틸렌계 공중합체(B-4)는 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다. 우수한 내후성을 갖는 성형품을 얻기 위해 그라프트 변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물(B-3)을 사용하는 것이 좋다.

변성중합체(B)는 그들의 특성을 손상시키지 않는한 상술한 것들 이외의 다른 중합체들 또는 공중합체들을 함유할 수 있다.

본 발명의 열가소성수지 조성물에서는 변성중합체(B)를 폴리아미드(A) 및/또는 방향족 폴리아미드(A-1) 100 중량부당 2~100 중량부, 바람직하게는 2~50중량부, 보다 바람직하게는 5~20중량부, 특히 바람직하게는 7~13중량부를 함유하는 것이 좋다. 변성 중합체(B)를 상술한 양으로 첨가하면, 인성, 내열성 및 저흡수성 등의 여러특성이 잘 균형을 이루 성형품을 형성할 수 있는 조성물을 얻을 수 있다.

상술한 중합체(B)를 사용함으로써 성형품이 가열열화에 의해 인성이 감소하는 것을 효율적으로 억제할 수 있다.

본 발명의 열가소성 수지조성물은 특정 힌더드 페놀계 산화방지제(C)와 특정 황계산화방지제(D)를 더 함유한다.

본 발명에서 사용된 힌더드 페놀계 산화방지제(C)는 분자량이 500 이상, 바람직하게는 540 이상, 더욱 바람직하게는 600 이상이다.

또한 힌더드 페놀계 산화방지제(C)는 대기중에서 측정한 열중량 분석곡선에서의 10% 감량온도가 300°C 이상, 바람직하게는 320°C 이상, 더욱 바람직하게는 350°C 이상이다.

여기서 사용한 용어 “열중량분석곡선”은 열분석장치(리가구 덴끼사제 모델 No. TG-DTA)를 사용하여 10°C/분의 승온속도의 조건하에서 측정하여 얻은 곡선을 뜻한다.

상술한 힌더드 페놀계 산화방지제 이외의 다양한 페놀계 산화방지제가 있다. 그러나 힌더드 페놀계 산화방지제 이외의 다른 페놀계 산화방지제를 사용하는 경우에 성형품의 열안정성을 충분히 개선할 수 없다.

또한 500 이하의 분자량을 갖고, 공기중에서 측정한 열중량분석 곡선에서의 10% 감량온도가 300°C 이하인 힌더드 페놀계 산화방지제를 사용하면, 최종 조성물은 그의 제조중 또는 성형과정중 가열시에 분해하기 때문에 산화안정화 기능을 상실한다.

더욱이 이러한 산화방지제의 분해는 조성물을 발포시키는 원인이 되기 때문에 그로부터 형성된 성형물은 결함을 갖는 경향이 있다.

상술한 특성을 갖는 힌더드 페놀계 산화방지제는 예를들면;

n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3', 5'-디-t-부틸페닐)프로피오네이트(분자량:530, TGA 10% 감량온도:305°C),

1, 1, 3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄(분자량:544, TGA 10% 감량온도:323°C),

1, 3, 5-트리메틸-2, 4, 6-트리스(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)벤질벤젠(분자량:744, TGA 10% 감량온도:338°C),

1, 3, 5-트리스(4-히드록시-3, 5-디-t-부틸벤질)-S-트리아진-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-트리온(분자량:783 TGA 10% 감량온도:347°C),

에틸렌 글리콜-비스[3, 3-비스(3'-t-부틸-4'-히드록시페닐)부티레이트](분자량:794, TGA 10% 감량온도:344°C),

테트라카스[메틸렌-3(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄(분자량:1,176, TGA 10% 감량온

도:355°C),

3, 9-비스[2-{3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐) 프로피오닐옥시}-1, 1-디메틸에틸]2, 4, 8, 10-테트라옥사스파로[5, 5]운데칸(분자량:741, TGA 10% 감량온도:372°C),

1, 6-헥산디올-비스[3-(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](분자량:639, TGA 10% 감량온도:314°C),

트리에틸렌 글리콜-비스[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] (분자량:587, TGA 10% 감량온도:311°C),

N, N' -헥사메틸렌비스(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시신남아미드) (분자량:637, TGA 10% 감량온도:330°C),

N, N' -비스[3-(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오닐] 히드라진 (분자량:553, TGA 10% 감량온도:304°C),

2, 2' -옥사미드-비스-에틸-3(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트] (분자량:697, TGA 10% 감량온도:323°C),

2, 2' -메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페놀)테레프탈레이트 (분자량:810, TGA 10% 감량온도:327°C),

1, 3, 5-트리스[(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오닐옥시에틸] 이소시아누레이트 (분자량:1,045, TGA 10% 감량온도:346°C),

2, 2' -티오-디에틸렌비스[3-(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트 및

2, 2-비스[4-{2-(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시히드로신남오일옥시)} 에톡시페닐] 프로판(분자량:836) 등이 있다.

이들 화합물은 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다.

상술한 힌더드 페놀계 산화방지제들 중에서 2관능 이상의 페놀계 산화방지제들이 좋고,

특히 3, 9-비스[2-{3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐) 프로피오닐옥시}-1, 1-디메틸에틸] 2, 4, 8, 10-테트라옥사스파로[5, 5]운데칸, N, N' -헥사메틸렌비스(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시신남아미드), 1, 1, 3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸 페닐) 부탄 및 n-옥타데실-3-(4' -히드록시-3', 5' -디-t-부틸페닐) 프로피오네이트가 좋다.

본 발명의 수지조성물은 상술한 힌더드 페놀계 산화방지제(C) 뿐만 아니라 황계 산화방지제(D)를 함유한다.

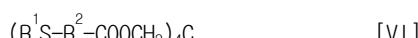
본 발명에서 사용하는 황계 산화방지제(D)는 분자량이 600이상, 바람직하게는 620 이상, 좀더 바람직하게는 650 이상이다.

또한 이 황계 산화방지제(D)는 공기중에서 측정한 열중량 분석곡선에서의 10% 감량온도가 280°C 이상, 바람직하게는 290°C 이상, 좀더 바람직하게는 300°C 이상이다.

600 이하의 분자량을 갖거나 또는 공기중에서 측정한 열중량 분석곡선에서의 10% 감량온도가 280°C 이하인 황계 산화방지제를 사용하면 그 최종 조성물은 그의 제조중 또는 성형과정중 가열하에서 황계 산화방지제가 분해되기 때문에 산화안정화 기능을 상실한다.

또한 이러한 가열하에서 산화방지제의 분해는 조성물을 발포시키기 때문에 그에 의해 제조한 성형품은 결함을 갖는 경향이 있다.

본 발명에서 바람직하게 사용하는 황계 산화방지제는 하기식[VI]으로 나타낸 화합물이다.



상기 식중 R¹은 일반적으로 3~20 탄소원자수, 바람직하게는 5~20 탄소원자수를 갖는 탄화수소기, R²는 일반적으로 1~5 탄소원자수, 바람직하게는 1~3 탄소원자수를 갖는 2가 탄화수소기이며, 탄소원자에 결합된 4개의 황함유기들은 동일 또는 서로 다를 수 있다.

상기식[VI]으로 나타낸 화합물의 구체적인 예로서 펜타(에리스리틸-테트라-β-머캅토라우릴) 프로피오네이트(분자량:1,160, TGA 10% 감량온도:300°C)가 있다.

상기식[VI]으로 나타낸 화합물 이외의 황계 산화방지제로서 하기식 [VII]으로 나타낸 화합물을 또한 사용할 수 있다.



상기식에서 R³은 일반적으로 15~30 탄소원자수 바람직하게는 18~30 탄소원자수를 갖는 알킬기, R⁴는 황원자를 함유할 수 있다.

R⁴는 알킬기를 갖는 2가 방향족기, 알킬기를 갖는 2가 지환식 알킬기, 2가알킬기 또는 단일결합이다.

상기식 (VII)으로 표시되는 화합물의 구체예로는

디스테아릴티오-디-1, 1' -메틸프로피오네이트

(분자량:696, TGA 10% 감량온도:296°C),

미리스틸스테아릴티오디프로피오네이트

(분자량:626, TGA 10% 감량온도:284°C),

디스테아릴티오디프로피오네이트

(분자량:682, TGA 10% 감량온도:292°C),

디스테아릴티오디부티레이트

(분자량:710, TGA 10% 감량온도:296°C),

등이 있다.

상술한 황계 산화방지제들(D) 중에서,

식(VII)으로 나타낸 화합물을 전술한 특정 방향족 폴리아미드(A-1)에 첨가하면 특히 우수한 열안정성을 나타낸다.

본 발명의 수지 조성물에서, 힌더드페놀계 산화방지제(C)와 황계 산화방지제(D)의 합계량은 수지조성물 100 중량부당 0.2~4 중량부, 바람직하게는 0.5~2 중량부이다.

또한, 본 발명의 수지조성물에서 힌더드페놀계 산화방지제(C)와 황계 산화방지제(D)간의 중량비는 1:5~5:1, 바람직하게는 1:3~3.5:1, 좀더 바람직하게는 1:1~3:10이다.

상술한 힌더드 페놀계 산화방지제(C)와 황계 산화방지제(D)은 서로 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 그 조성물이 특성에 악영향을 주지 않는한 무기 충전제류, 유기충전제류, 열안정화제류, 내후안정화제류, 정전방지제류, 슬립방지제류, 앤티블록킹제류, 흐림방지제류, 활제류, 안료류, 염료류, 천연유류, 합성유류 및 왁스류와 같은 각종 첨가제들을 더 함유할 수 있다.

예를들어, 바람직하게 사용할 수 있는 무기충전제류로서 유리섬유, 탄소 섬유 및 봉소섬유들이 있다. 이들 섬유상 충전제류들중, 유리섬유가 특히 좋다.

유리섬유를 사용함으로써, 조성물의 성형성을 개선할 수 있고 또한 그것으로 제조한 성형품의 인장강도, 만곡강도 및 만곡계수와 같은 기계적 특성과 열변형과 같은 내열특성을 개선할 수 있다. 유리섬유는 평균 길이가 통상적으로 0.1~20mm, 바람직하게는 0.3~6mm이고: 바람직하게는 30~600의 아스펙트비(aspect ratio)를 갖는다. 본 발명에서는 상술한 바와같은 평균길이와 아스펙트비를 갖는 유리섬유들을 사용하는 것이 좋다. 유리섬유류는 수지조성물 100 중량부당 일반적으로 200 중량부 이하 바람직하게는 5~180중량부, 좀더 바람직하게는 5~150 중량부를 사용하는 것이 좋다.

무기 섬유상 충전제류 이외에, 입자형, 과립형, 판형, 침형, 크로스형 및 매트형과 같은 다른 각종형의 충전제들을 사용할 수 있다.

그러한 충전제류를 예로들면, 입자 또는 판형으로 실리카, 실리카알루미나, 알루미나, 산화티타늄, 탈크, 규조토, 점토, 카오린, 유리, 마이카, 석고, 레드옥사이드, 아연화 등의 무기화합물류:

침형의 티탄산카리와 같은 무기화합물류;

폴리파라페닐렌 테레프탈아미드

폴리메타페닐렌 테레프탈아미드

폴리파라페닐렌 이소프탈아미드

폴리메타페닐렌 이소프탈아미드 및

디아미노디페닐 에테르의 테레프탈산류(또는 이소프탈산류)의 축합물류, 그리고 파리-(또는 메타-) 아미노벤조인산류의 축합물류와 같은 모든 방향족 폴리아미드류;

디아미노페닐 에테르류와 무수트리멜리트산 또는 무수피로멜리트산의 축합물류와 같은 모든 방향족 폴리아미도아미드;

모든 방향족 폴리에스터류, 모든 방향족 폴리아이미드류, 폴리벤즈이미다졸 및 폴리아이미다조펜안트롤린과 같은 복소환 함유화합물들, 및

폴리테트라후루오로에틸렌 등이 있다.

상술한 충전제류는 입자, 판, 섬유 및 크로스들과 같은 각종 형들로 사용할 수 있다.

이들 충전제들중, 입자충전제를 사용하는 것이 좋고, 특히 탈크가 좋다.

상기 충전제들은 2 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다. 또한 그들은 실란결합제류 또는 티타늄 결합제류로 처리한 후 사용할 수 있다.

입자충전제류의 평균입경은 통상적으로 0.1~200 μm ; 바람직하게는 1~100 μm 이다.

입자충전제는 조성물중에 함유된 수지성분 100 중량부당 일반적으로 200중량부 이하, 바람직하게는 100 중량부 이하, 특히 바람직하게는 0.5~50 중량부를 사용한다.

본 발명의 조성물은 또한 그의 특성이 손상되지 않는한 내열성 수지류를 더 함유할 수 있다.

내열 열가소성수지류를 예로들면, PPS(폴리페닐렌 설파이드), PPE(폴리페닐렌 에테르), PES(폴리에테르 설폰), PEI(폴리에테르 아미드) 및 LCP(액정 충합체) 등이 있다.

또한 이 수지류의 변성물들을 사용할 수도 있다. 조성물중에서 내열열가소성 수지의 함량은 통상적으로 5중량% 이하 바람직하게는 0~40중량%이다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 예를 들어 방향족 폴리아미드(A), 변성중합체(B), 특정힌더드 폐놀계 산화방지제(C) 및 특정황계 산화방지제(D)를 혼합한 다음 그 혼합물을 훈련하여 제조할 수 있다.

훈련공정의 온도는 일반적으로 최고융점을 갖는 수지의 융점 이상의 온도 즉, 방향족 폴리아미드(A)의 융점이상의 온도로 설정한다.

훈련물의 훈련을 위해, 공지된 용융훈련장치를 사용할 수 있다.

그 훈련을 통해, 변성중합체(B)가 방향족 폴리아미드(A) 중에 미세하게 분산된 상태로 된다.

소위 “폴리머알로이”를 형성한다.

상술한 방향족 폴리아미드(A), 변성중합체(B) 특정 힌더드 폐놀계 산화방지제(C), 특정황계 산화방지제(D)로 된 본 발명의 열가소성 수지조성물은 그의 제조중 발포하지 않고 금속의 악영향이 없고, 그의 성형공정중 가스연소가 않는다. 또한 이 조성물에서 얻은 성형품은 내열성이 우수하고, 흡수성이 낮고, 내열노후성이 우수하다.

상술한 바와같은 성분들로된 열가소성 수지조성물은 통상적으로 70~150°C, 바람직하게는 80~120°C의 열변형온도(가열변형온도, 18.6kg의 부하에서 측정함)를 갖는다. 이 수지조성물은 폴리아미드 수지조성물이 열가소성이지만 상당히 높은 내열성을 나타낸다.

또한 이 수지조성물은 통상적으로 1.05~1.12 대부분의 경우, 약 1.08~1.10의 비중을 갖는다. 따라서, 성형품을 제조하기 위한 수지로서 널리 사용된 약 1.31의 비중을 갖는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 약 1.140이 비중을 갖는 나일론 66과의 비교로부터 명백히 알 수 있는 바와같이, 본 발명의 수지조성물로 형성된 성형품은 경량이다.

상술한 바와같이 제조한 열가소성 수지조성물을 사용하면, 압축성형, 사출성형 또는 압출성형과 같이 일반적으로 사용되는 용융 성형법에 의해 원하는 형상을 갖는 성형품을 제조할 수 있다.

예를들어, 본 발명의 수지조성물을 280~350°C의 실린더온도를 갖는 사출기속에 넣어 용융시킨후, 용융된 조성물을 소정형상의 모울드속에 넣어 성형품을 제조한다.

본 발명의 열가소성 수지로 제조된 성형품의 형상에는 특별한 제한이 없으며, 예를들어, 본 발명의 조성물을 전기 기구류, 통상의 산업부품류, 기어, 캠 등의 기계부품류, 인쇄회로기판등의 전기부품류 및 전기부품용함체 제조용 수지로 사용할 수 있다.

또한 본 발명의 수지조성물은 자동차 내장 또는 외장부품류, 엔진실 부품류 및 자동차 전기부품류 제조용 수지로서 적합하다.

상술한 바와같이 수지류와 산화방지제류를 조합한 본 발명의 수지조성물은 나일론 66과 같은 지방족 폴리아미드를 사용하는 경우에 얻을 수 없는 크게 개선된 내열노후성을 나타낸다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 전자회로들을 서로 접속하기 위한 콘넥터를 제조하기 위한 수질서 아주 유용하다.

즉, 사출성형기등을 사용하여 본 발명의 수지조성물에 의해 형성한 콘넥터는 우수한 내열성뿐만 아니라 일시적인 가열후 인성의 감소가 거의 없다.

최근에 상술한 콘넥터를 갖는 전기부품류는 종종 적외선 리후로우법등을 사용하여 그들을 용접하여 사용하고 있으며, 그 때문에 종래의 콘넥터는 때때로 적외선 리후로우법의 가열에 의해 인성이 감소된다. 인성감소에 의해 콘넥터의 신율이 저하되고, 그에 의해 콘넥터들의 접속작업이 어떤 경우에 원활하게 실행될 수 없다. 또한, 콘넥터는 자동차 엔진실에서 사용할 때의 가열에 의해 인성이 감소되며, 그에 의해 콘넥터의 내구성이 감소된다. 그러나, 본 발명의 열가소성 수지 조성물로 형성한 콘넥터는 인성이 거의 감소되지 않으며 또한 콘넥터에 필요한 신율이 그것이 가열되더라도 유지될 수 있다.

따라서, 상술한 접속작업이 쉽게 행해질 수 있으며 내구성 또한 개선될 수 있다.

특히, 방향족 폴리아미드, 그라프트 변성 시클로올레핀 공중합체, 힌더드 폐놀계 산화방지제 및 황계 산화방지제로된 조성물은 엔지니어링 플라스틱에 필요한 우수한 특성을 갖는다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 특정 융점을 갖는 폴리아미드(A), 변성중합체(B), 특정 힌더드 폐놀계 산화방지제(C) 및 특정황계 산화방지제(D)로 구성된다. 이와같은 구성을 갖고 있으므로 산화방지제류는 그 조성물의 제조중 가열에 의해 전혀 분해되지 않으므로 조성물 제조중과 성형공정중 전혀 발포되지 않는다. 더욱이, 본 발명에서 사용한 산화방지제류는, 금속을 함유하지 않기 때문에 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 금속의 악영향이 없다.

또한, 특정힌더드 폐놀계 산화방지제(C)와 특정황계 산화방지제(D)는 폴리아미드(A)와 변성중합체(B)의 폴리머알로이에 대해 아주 우수한 특성을 제공한다. 그러므로, 본 발명의 수지조성물은 성형공정중 가스연소가 없으므로 이 수지조성물을 사용하면 내열성이 우수하고, 흡수성과 내열노후성이 낮은 성형품을 얻을 수 있다.

[실시예]

본 발명을 실시예들을 참조하여 좀더 설명한다. 그러나 본 발명은 이들 실시예로 제한되지 않는다.

[출발물질]

폴리아미드류로서 하기 폴리아미드들(A-1)~(A-3)을 사용했다.

방향족 폴리아미드(A-1):1, 6-디아미노헥산, 테레프탈산 및 애디핀산으로부터 유도한 방향족 폴리아미드 수지(테레프탈산과 애디핀산간의 몰비=55:45)

이 방향족 폴리아미드(A-1)의 물성은 하기와 같다.

극한점도(30°C, 농황산중에서 측정): 1.6d ℓ /g

아미노기의 함량: 0.037 밀리당량/g

(메타크레졸 용액중에서 파라톨루엔설폰산을 사용한 적정값)

융점: 312°C

유리전이온도: 80°C

방향족 폴리아미드(A-2):1, 6-디아미노헥산, 테레프탈산 및 애디핀산으로부터 유도한 방향족 폴리아미드 수지(테레프탈산과 애디핀산간의 몰비=45:55)

이 방향족 폴리아미드(A-2)의 물성은 하기와 같다.

극한점도(30°C, 농황산중에서 측정): 1.00d ℓ /g

아미노기의 함량: 0.037 밀리당량/g

(메타크레졸 용액중에서 파라톨루엔설폰산을 사용한 적정값)

융점: 305°C

유리전이온도: 77°C

방향족 폴리아미드(A-3):나일론 66,

이 방향족 폴리아미드(A-3)의 물성은 하기와 같다.

극한점도(30°C, 농황산중에서 측정): 1.26d ℓ /g

아미노기의 함량: 0.038밀리당량/g

(메타크레졸 용액중에서 파라톨루엔설폰산을 사용한 적정값)

융점: 266°C

유리전이온도: 53°C

[합성실시예]

[그라프트 변성중합체(B-1)의 제조]

스티렌/부타디엔/스티렌블록 공중합체를 수소화처리하여 얻은 수소화 스티렌/부타디엔/스티렌블록 공중합체(상표명: 타프텍 H1041, 아사히가세이 고교사제)를 무수말레인산과 그라프트 중합시켜 무수말레인산 그라프트 변성수소화 스티렌/부타디엔/스티렌블록 공중합체(B-1)를 제조하였다.

이 공중합체에서 무수말레인산의 그라프트 양은 2중량%이었다.

[그라프트변성 시클로올레핀 중합체(B-2)의 제조]

62몰%의 에틸렌함량(¹³C-MNR로 측정), 15g/10분의 MFR(260°C), 0.6d ℓ /g의 극한점도 [η](135°C의 데카린중에서 측정), 130°C의 유리전이온도를 갖는 에틸렌과 1, 4, 5, 8-디메타노-1, 2, 3, 4a, 5, 8, 8a-옥타하드로나프탈렌(또다른 이름: 테트라시클로[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}]–3-도데센 이후, 종종-DMON" 라 함)의 랜덤 공중합체 5kg에 25g의 아세톤과 50g의 무수말레이산, 3g의 유기퍼옥사이드(니쁜 유시사제퍼헥신 25B_{TM})을 첨가하고 잘 혼합했다.

그 혼합물을 250°C의 실린더온도에서 쌍 스크류압출기(PCCM 45. 이케가이테코사제)에 의해 용융하여 반응을 행한 후 반응생성물을 펠리타이저를 사용하여 펠리트화했다.

이와같이 하여 얻은 수지는 0.8중량%의 말레인산 함량, 135°C의 데카린중에서 측정하여 0.42d ℓ /g의 극한점도 [η] 및 145°C의 유리전이온도를 갖고 있었다.

이 그라프트 변성 시클로올레핀 중합체(B-2)의 특성을 하기 시험항목에 대해 측정했다.

인장강도(TS): ASTM-D-638에 따라 측정

파괴신도(EL): ASTM-D-638에 따라 측정

만곡강도: ASTM-D-790에 따라 측정

만곡계수: ASTM-D-790에 따라 측정

아이조드충격강도: ASTM-D-256에 따라 측정 (노치를 가짐, 측정온도: 23°C)

열변형온도(HDT): ASTM-D-648에 따라 측정.

결과는 표 A에 기재함.

[표 A]

특 성	특 성 값
파괴인장강도(kg/cm^2) [23°C, 절대건조]	610
파괴신도(%) [23°C, 절대건조]	3
만곡강도(kg/cm^2) [23°C, 절대건조]	1,100
만곡계수(kg/cm^2) [23°C, 절대건조]	32,000
아이조드충격강도($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$) [23°C, 노치를 가짐]	3
열변형 온도(°C) [부하 : 264 psi]	125
흡수율(%) 23°C의 수중에서 1일	<0.01

[힌더드 페놀계 산화방지제]

표 1에 기재된 화합물(C-1)~(C-4)을 힌더드 페놀계 산화방지제로서 사용하였다.

표 1에는 각 화합물의 분자량과 TGA 10% 감량온도도 기재하였다.

[표 1]

	화 합 물 명	분자량	TGA 10% 감량온도 (°C)
(C-1)	3,9-비스[2-(3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로파오닐옥시}-1,1-디메틸에틸]2,4,8,10-테트라옥사스파로[5,5]운데칸	741	372
(C-2)	N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시신남아미드)	637	330
(C-3)	1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄	544	323
(C-4)	4,4'-부틸리텐-비스(6-t-부틸-3-크레졸)	382	320

[황계 산화방지제]

표 2에 기재한 화합물들(D-1)~(D-3)을 황계 산화방지제로서 사용하였다.

표 2에는 각 화합물의 분자량과 TGA 10% 감량온도도 기재하였다.

[표 2]

	화 합 물 명	분자량	TGA 10% 감량 온도 (°C)
(D-1)	펜타(에리트리틸-테트라- β -머캅토리우릴)프로파오네이트	1,160	300
(D-2)	디스테아릴티오 디프로파오네이트	682	292
(D-3)	디트리데실티오 디프로파오네이트	542	273

[인계 안정화제]

인계 안정화제로서 비스(2, 6- $\text{Cl}-t\text{-부틸-4-메틸페닐}$) 펜타에리트리톨- Cl -포스파이트를 사용하였다.

[실시예들 1-7, 비교예들 1-6]

절술한 폴리아미드, 합성실시예에 의해 제조한 그라프트 변성종합체, 표 1에 기재한 힌더드 페놀계 산화방지제 및 표 2에 기재된 황계 산화방지제와 필요한 경우, 상술한 인계 안정화제를 표 3에 기재한 양으로

혼합했다.

최종 혼합물을 쌍스크류압출기내에서 용융 혼련한 후 펠리트화했다. 여기서 사용한 쌍스크류압출기는 이께가이 테코사제 PCM-450이었고, 실린더 온도는 320°C로 설정했다.

이와같이 얻은 펠리트들을 사출성형에 의해 성형하여 성형품을 만들었다.

별도로, 위에서 얻은 펠리트를 사용하여, 사출성형 견본을 제조하여 상술한 바와 동일 방식으로 특성을 측정했다.

또한 상기견본을 600시간과 1000시간동안 150°C에서 어니얼한후 견본의 TS와 EL을 측정하여 내열노후성을 평가했다.

그 결과는 표 4에 기재했다.

[표 3a]

		실 시 예						
		1	2	3	4	5	6	7
폴리아미드 수 지	A-1 A-2 A-3	80 - -	80 - -	80 - -	80 - -	80 - -	80 - -	- 60 -
그라프트 변성중합체	B-1 B-2	20 -	20 -	20 -	20 -	20 -	20 -	20 15 25
힌더드 페놀계 산화방지제	C-1 C-2 C-3 C-4	0.5 - - -	0.75 - - -	0.25 - - -	- 0.5 - -	- 0.5 - -	0.5 - - -	
황계산화 방지제	D-1 D-2 D-3	0.5 - -	0.25 - -	0.75 - -	0.5 - -	0.5 - -	- 0.5 -	
인계 안정화제		-	-	-	-	-	-	-

[표 3b]

		비 교 예					
		1	2	3	4	5	6
폴리아미드 수 지	A-1 A-2 A-3	- - 80	80 - -	80 - -	80 - -	80 - -	80 - -
그라프트 변성중합체	B-1 B-2	20 -	20 -	20 -	20 -	20 -	20 -
힌더드 페놀계 산화방지제	C-1 C-2 C-3 C-4	0.5 - - -	0.5 - - -	- 0.5 - -	0.5 - - -	- - - -	
황계산화 방지제	D-1 D-2 D-3	0.5 - -	- - -	0.5 - -	- 0.5 -	- - -	
인계 안정화제		-	0.5	-	-	-	-

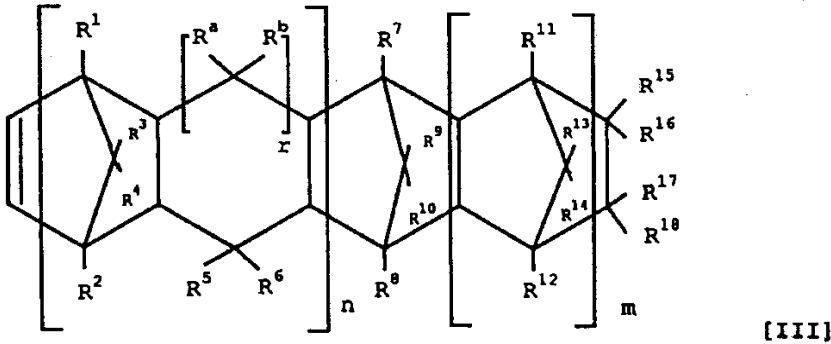
[표 4]

	실 시 예							비 교 예					
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
초 기 물 성													
열변형온도 (°C)	95	94	94	93	93	94	90	69	93	98	93	94	94
만곡강도 (kg/cm ²)	902	882	857	886	861	870	950	788	886	832	851	893	882
만곡계수 (x10 ² kg/cm ²)	213	210	206	211	207	204	220	197	211	205	210	208	210
아이조드 충격강도 (kgf·cm/cm)	94	92	93	87	91	88	10	110	100	94	89	92	92
인장강도 (kg/cm ²)	646	640	627	638	625	633	550	518	639	614	626	638	627
파괴신도 (%)	44	34	45	31	46	45	20	>50	45	33	29	48	50
150°C에서 어니일링후의 물성													
600 hrs	인장강도 (Kg/cm ²)	684	680	666	674	667	666	550	530	693	652	657	667
	파괴신도 (%)	18	18	19	16	18	15	13	8	16	17	9	6
1000 hrs	인장강도 (Kg/cm ²)	681	682	658	675	660	658	550	500	690	653	641	654
	파괴신도 (%)	15	15	12	12	13	9	10	4	12	5	5	3
조성물상태		°	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	발포	양호	양호	양호

(57) 청구의 범위

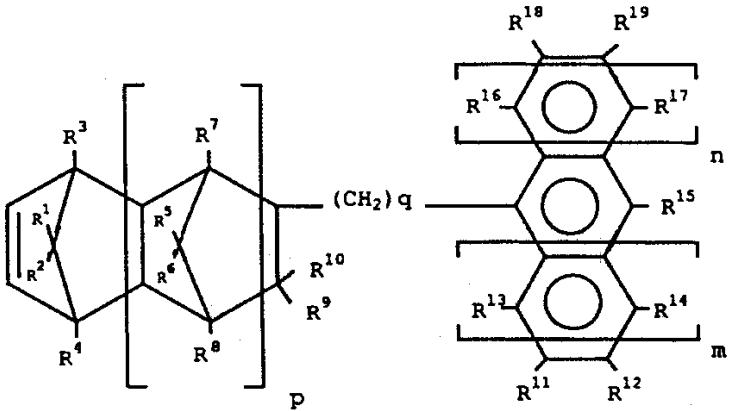
청구항 1

(A) 280°C 이상의 융점을 갖는 폴리아미드와, (B) 그라프트변성 α -올레핀 종합체, 하기식[III] 또는 [IV]으로 나타낸 시클로올레핀 개환 종합체의 그라프트 변성물 또는 시클로올레핀과 에틸렌의 부가종합체인 시클로올레핀 공중합체의 그라프트변성물, 그라프트변성 방향족 비닐계 탄화수소/공액디엔 공중합체 또는 그의 수소화물, 측쇄에 카복실기와 카복실산 금속염을 함유하는 에틸렌계 공중합체로 구성된 군에서 선택한 하나이상의 변성종합체와, (C) 500 이상의 분자량과 공기중에서 측정한 열중량 분석곡선에서의 10% 감량온도가 300°C 이상인 힌더드 페놀계 산화방지제와, (D) 600 이상의 분자량과 공기중에서 측정한 열중량 분석곡선에서의 10% 감량온도가 280°C 이상인 황계 산화방지제로 되고 상기 변성종합체(B)를 폴리아미드(A) 100중량부당 2~100중량부를 함유하는 것이 특징인 열가소성 수지 조성물.



[III]

상기 식중 n 은 0 또는 1, m 은 0 또는 양의 정수, r 은 0 또는 1, $R^1 \sim R^{18}$, R^a 와 R^b 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자 및 탄화수소기로 구성된 군에서 선택한 원자 또는 기이고, $R^1 \sim R^{18}$ 은 서로 결합하여 2종 결합을 가질 수 있는 단환 또는 다환기를 형성할 수 있고, R^{15} 와 R^{16} 또는 R^{17} 과 R^{18} 은 알킬리덴기를 형성할 수도 있다.



[IV]

상기 식중 p 와 q 는 0 또는 1 이상의 정수, m 과 n 은 0, 1 또는 2, $R^1 \sim R^{19}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 및 알콕시기로 구성된 군에서 선택한 원자 또는 기이고, R^9 이 결합된 탄소원자와 R^{13} 이 결합된 탄소원자 또는 R^{10} 이 결합된 탄소원자 R^{11} 이 결합된 탄소원자가 1~3 탄소원자의 알킬렌기를 거쳐 또는 직접 결합될 수 있고 R^{15} 와 R^{12} 또는 R^{15} 와 R^{19} 는 n 과 m 이 0일 때 서로 결합하여 단환 또는 다환 방향족환을 형성할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 힌더드 페놀계 산화방지제(C)와 황계 산화방지제(D)의 합계량은 폴리아미드(A)와 변성 중합체(B)의 합계량 100 중량부에 대하여 0.2~4 중량부이며, 상기 힌더드 페놀계 산화방지제(C)와 황계 산화방지제(D)간의 중량비는 1:5~5:1인 것이 특징인 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드(A)는 40~100몰%의 테레프탈산성분단위와, 0~50몰%의 테레프탈산 성분단위 이외의 방향족 디카복실산 성분단위 및/또는 0~60몰%의 4~20 소원자수를 갖는 지방족 디카복실산 성분단위로 된 디카복실산 성분단위와, 지방족 디아민 성분단위 및/또는 지환식 디아민 성분단위로 된 디아민 성분단위로 된 반복단위로 구성된 방향족 폴리아미드(A-1)이며, 상기 방향족 폴리아미드는 30°C의 농황산 중에서 측정하여 0.5~3.0dL/g의 극한점도와 290°C 이상의 융점을 갖는 것이 특징인 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

제1~3항중 어느한 항에 있어서, 상기 황계 산화방지제(d)는 하기식(VI)으로 나타낸 화합물인 것이 특징인 열가소성 수지 조성물



상기 식중 R^1 은 3~20 탄소원자수의 탄화수소기이고, R^2 는 1~5 탄소원자수의 2가 탄화수소기이다.

청구항 5

제1~3항중 어느한항에 있어서, 상기 황계 산화방지제(D)는 펜타(에리트리틸-테트라- β -머캅토라우릴)프로피오네이트인 것이 특징인 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 기재의 열가소성 수지조성물로 제조한 것이 특징인 수지성형품.