



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0120104
(43) 공개일자 2007년12월21일

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) B29C 45/27 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7020891

(22) 출원일자 2007년09월12일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년09월12일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/305475

국제출원일자 2006년03월14일

(87) 국제공개번호 WO 2006/098461

국제공개일자 2006년09월21일

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00074760 2005년03월16일 일본(JP)

JP-P-2005-00205250 2005년07월14일 일본(JP)

(71) 출원인

테이진 카세이 가부시키가이샤

일본 도쿄도 지요다쿠 가스미가세키 3초메 2방 1고

(72) 발명자

오니자와 도모미츠

일본 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 1초메 2방 2고 테이진카세이 가부시키가이샤 나이

니시히로 요시히데

일본 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 1초메 2방 2고 테이진카세이 가부시키가이샤 나이

하야시다 아츠시

일본 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 1초메 2방 2고 테이진카세이 가부시키가이샤 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 수치 조성물

(57) 요약

본 발명은, 양호한 유동성을 유지하면서 높은 내약품성을 가지고, 내충격성, 내열성, 강성, 열안정성이 우수한 방향족 폴리카보네이트와 폴리에틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 수치 조성물, 그 성형체 및 차량 외장재의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 50~100중량%의 수치 성분 및 0~50중량%의 무기 충전제(D 성분)로 이루어지는 수치 조성물로서, 수치 성분은, (i) 특성의 점도 평균 분자량의 방향족 폴리카보네이트(A 성분) 및 (ii) 특성의 고유 점도(IV), 말단 카르복실기량, 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)를 가지는 폴리에틸렌테레프탈레이트(B 성분)로 이루어지고, (iii) A 성분 및 D 성분의 합계량과, B 성분의 중량비 {(A+D)/B}가 60/40~85/15인 수치 조성물, 그 성형체 및 차량 외장재의 제조 방법이다.

특허청구의 범위

청구항 1

50~100중량%의 수지 성분 및 0~50중량%의 무기 충전재 (D 성분)로 이루어지는 수지 조성물로서 수지 성분은,

- (i) 점도 평균 분자량 16,000~23,000의 방향족 폴리카보네이트 (A 성분) 및
- (ii) 고유 점도 (IV)가 0.45~0.57dl/g이고, 말단 카르복실기량이 20~35eq/ton이고, 중량 평균 분자량 (Mw)과 수평균 분자량 (Mn)의 비 (Mw/Mn)가 1.3~2.1인 폴리에틸렌테레프탈레이트 (B 성분)로 이루어지고,
- (iii) A 성분 및 D 성분의 합계량과 B 성분의 중량비 {(A+D)/B}가 60/40~85/15인 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

A 성분과 B 성분의 중량비 (A/B)가 40/60~90/10인 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

B 성분의 고유 점도 (IV)가 0.47~0.55dl/g인 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

고무질 중합체 (C 성분)를 A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대해 1~50 중량부 함유한 수지 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

C 성분이 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 메틸메타크릴레이트-부타디엔 스티렌 공중합체 및 메틸메타크릴레이트-(아크릴·실리콘 IPN 고무) 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 고무질 중합체인 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

접합 억제제 (E 성분)를 A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대해 0.01~10 중량부 함유한 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

D 성분이 플레이크상 충전재 및/또는 섬유상 충전재인 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

D 성분이 마이카, 탭크, 규회석 및 유리 섬유로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 무기 충전재인 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

D 성분이 규회석 또는 유리 섬유인 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

A 성분이 비스페놀 A 형의 방향족 폴리카보네이트인 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

B 성분이 게르마늄계 중합 촉매에 의해 중합된 폴리에틸렌테레프탈레이트인 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

70~95중량% 의 수지 성분 및 30~5중량% 의 평균 섬유직경이 $1\sim 2\mu\text{m}$, 애스펙트비가 5~9 인 규회석 (D 성분) 으로 이루어지는 수지 조성물로서, 수지 성분은,

- (i) 점도 평균 분자량 16,000~23,000 의 비스페놀 A 형의 방향족 폴리카보네이트 (A 성분) 및
- (ii) 고유 점도 (IV) 가 $0.49\sim 0.57\text{dl/g}$ 이고, 말단 카르복실기량이 $23\sim 28\text{eq/ton}$ 이고, 중량 평균 분자량 (M_w) 과 수평균 분자량 (M_n) 의 비 (M_w/M_n) 가 $1.9\sim 2.1$ 인 게르마늄계 중합 촉매에 의해 중합된 폴리에틸렌테레프탈레이트 (B 성분) 로 이루어지고,
- (iii) A 성분 및 D 성분의 합계량과 B 성분의 중량비 $\{(A+D)/B\}$ 가 $70/30\sim 80/20$ 이고,
- (iv) A 성분과 B 성분의 중량비 (A/B) 가 $65/35\sim 75/25$ 인 수지 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

55~65중량% 의 수지 성분 및 45~35중량% 의 평균 섬유직경이 $10\sim 15\mu\text{m}$, 평균 섬유길이가 $230\sim 270\mu\text{m}$ 인 유리 섬유 (D 성분) 로 이루어지는 수지 조성물로서, 수지 성분은,

- (i) 점도 평균 분자량 16,000~23,000 의 비스페놀 A 형의 방향족 폴리카보네이트 (A 성분) 및
- (ii) 고유 점도 (IV) 가 $0.49\sim 0.52\text{dl/g}$ 이고, 말단 카르복실기량이 $23\sim 28\text{eq/ton}$ 이고, 중량 평균 분자량 (M_w) 과 수평균 분자량 (M_n) 의 비 (M_w/M_n) 가 $1.9\sim 2.1$ 인 게르마늄계 중합 촉매에 의해 중합된 폴리에틸렌테레프탈레이트 (B 성분) 로 이루어지고,
- (iii) A 성분 및 D 성분의 합계량과 B 성분의 중량비 $\{(A+D)/B\}$ 가 $65/35\sim 75/25$ 이고,
- (iv) A 성분과 B 성분의 중량비 (A/B) 가 $45/55\sim 55/45$ 인 수지 조성물.

청구항 14

50~100중량% 의 수지 성분 및 0~50중량% 의 마이카, 톨크, 및 규회석으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 무기 충전재 (D 성분) 로 이루어지는 수지 조성물로서 수지 성분은,

- (i) 점도 평균 분자량 16,000~23,000 의 비스페놀 A 형의 폴리카보네이트 로 이루어지는 군에서 선택된 폴리카보네이트 (A1 성분) 및
- (ii) 고유 점도 (IV) 가 $0.45\sim 0.57\text{dl/g}$ 이고, 말단 카르복실기량이 $20\sim 35\text{eq/ton}$ 이고, 중량 평균 분자량 (M_w) 과 수평균 분자량 (M_n) 의 비 (M_w/M_n) 가 $1.3\sim 2.1$ 인 폴리에틸렌테레프탈레이트에서 선택된 폴리에틸렌테레프탈레이트 (B1 성분) 로 이루어지고,
- (iii) A 성분 및 D 성분의 합계량과 B 성분의 중량비 $\{(A+D)/B\}$ 가 $60/40\sim 85/15$ 이고,
- (iv) ISO1133 규격에 준거한 280°C , 2.16kg 하중에서의 멜트 볼륨 레이트 (MVR값) 가 $23\sim 150\text{cm}^3/10$ 분, ASTM D-790 에 준거한 굽힘 탄성률이 $2,000\sim 25,000\text{MPa}$, 또한 내약품성 시험에 있어서의 크랙 발생율이 0~20% 인

유동성 수지 조성물.

청구항 15

50~100중량% 의 수지 성분 및 0~50중량% 의 유리 섬유 (D 성분) 로 이루어지는 수지 조성물로서, 수지 성분은,

- (i) 점도 평균 분자량 16,000~23,000 의 비스페놀 A 형의 폴리카보네이트 로 이루어지는 군에서 선택된 폴리카보네이트 (A1 성분) 및
- (ii) 고유 점도 (IV) 가 0.45~0.57dl/g 이고, 말단 카르복실기량이 20~35eq/ton 이고, 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 1.3~2.1 인 폴리에틸렌테레프탈레이트에서 선택된 폴리에틸렌테레프탈레이트 (B1 성분) 로 이루어지고,
- (iii) A 성분 및 D 성분의 합계량과 B 성분의 중량비 {(A+D)/B} 가 60/40~85/15 이고,
- (iv) ISO1133 규격에 준거한 280℃, 2.16kg 하중에서의 멜트 볼륨 레이트 (MVR값) 가 10~150cm³/10 분, ASTM D-790 에 준거한 굽힘 탄성률이 8,000~25,000 MPa, 또한 내약품성 시험에 있어서의 크랙 발생율이 0~10% 인 유동성 수지 조성물.

청구항 16

제 1 항에 기재된 수지 조성물로 이루어지는 성형체.

청구항 17

제 16 항에 기재된 성형체로 이루어지는 차량 외장재.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

의장면에 있어서의 JIS B0601-1994 에 준거하여 측정된 표면 거칠도 (Ra) 가 0.001~3 μ m 이며, 23℃ 에서 측정된 고속면 충격 시험에 있어서의 파단 에너지가 3~70J 범위인 차량 외장재.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

적어도 의장면 상에 도막을 갖는 차량 외장재.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

고무질 접착제에 의해 프레임에 접착된 차량 외장재.

청구항 21

제 17 항에 있어서,

오목부 또는 관통부의 적어도 하나에, 광투과성 부재 또는 조등(照燈) 장치가 장착된 차량 외장재.

청구항 22

제 17 항에 있어서,

최대 투영 면적이 1,500~40,000cm² 범위에 있는 차량 외장재.

청구항 23

수지 조성물을 형 내에 사출 성형함으로써 차량 외장재를 제조하는 방법으로서, (i) 형은,

(i-1) 게이트-A 및 게이트-B 를 모두 가지고,

(i-2) 게이트-B 는 다른 게이트로부터 유입된 용융 수지 유동이 통과한 후에, 그 유동에 합류하도록 용융 수지가 공급되는 게이트이고, 한편, 게이트-A 는, 용융 수지 유동에 합류시키지 않고 용융 수지가 공급되는 게이트이고,

(i-3) 형 내의 각 게이트는, 외장재 표면 상의 직선 거리로 하여 적어도 20cm 이내에 다른 게이트가 존재하지 않는 범위에 설치되어 있고,

(ii) 그 차량 외장재는,

(ii-1) 표리 중 어느 한 면에 형성된 의장면과 의장면으로부터 후퇴한 오목부 및 면이 결손된 관통부로 이루어지는 군에서 선택되는 의장성이 불필요한 부위로 주로 구성되고,

(iii) 수지 조성물은,

(iii-1) 50~100중량% 의 수지 성분 및 0~50중량% 의 무기 충전재 (D 성분) 로 이루어지고, 수지 성분은,

(iii-2) 점도 평균 분자량 16,000~23,000 의 방향족 폴리카보네이트 (A 성분) 및

(iii-3) 고유 점도 (IV) 가 0.45~0.57dl/g 이고, 말단 카르복실기량이 20~35eq/ton 이고, 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 1.3~2.1 인 폴리에틸렌테레프탈레이트 (B 성분) 로 이루어지고,

(iii-4) A 성분과 D 성분의 합계량과 B 성분의 중량비 {(A+D)/B} 가 60/40~85/15 인 수지 조성물인 차량 외장재의 제조 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

형은, 추가로

(i-4) 게이트-B 는, 게이트-A 로부터 수지가 공급된 후, 게이트-B 에 연통된 유로에 설치된 공급 조정 밸브를 제어함으로써, 다른 게이트로부터 유입된 용융 수지 유동이 통과한 후에 그 유동에 합류하도록 용융 수지가 공급되는 게이트인 제조 방법.

청구항 25

제 23 항에 있어서,

형은 모든 게이트가, 오목부, 관통부, 단부 및 성형체 단부로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 의장성이 불필요한 부위에 설치되어 있는 제조 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 방향족 폴리카보네이트 (이하, PC 라고 칭하는 경우가 있다) 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 (이하, PET 라고 칭하는 경우가 있다) 로 이루어지는 수지 조성물에 관한 것이다. 또한 본 발명은, 그 조성물로 이루어지는 차량 외장재 등의 성형체 및 차량 외장재의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근, 자동차 및 OA 기기에서는, 부품의 박육화 및 경량화가 급속히 진행되고 있다. 예를 들어, 자동차에서는 경량화를 위해 펜더 등의 보디 패널로 대표되는 대형 부품을 수지 조성물을 사용하여 제조하는 시도가 이루어지고 있다.

<3> 자동차 및 OA 기기에 사용되는 수지 조성물로서 PC 와 PET 로 이루어지는 수지 조성물이 있다 (이하, PC/PET 알로이로 칭하는 경우가 있다). PC/PET 알로이는, 내충격성, 강성이 우수한 PC 의 특성, 그리고 내약품성이 우수한 PET 의 특성을 함께 갖기 때문에, 유용한 수지 조성물이며, 여러 가지의 개량이 제안되고 있다.

<4> 예를 들어, 특허 문헌 1 에는, PC, PET, 충격 개량제 및 마이카로 이루어지는 수지 조성물을 사출 성형해서 제조된 자동차용 사이드 프로텍터가 기재되어 있다. 그 수지 조성물은, PC 의 장점인 내충격성, 내열성을 살리고, 그 결점인 내약품성을 PET 로 개량한 것이다. 그러나 그 수지 조성물의 유동성에는 개량의 여지가 있

어서, 대형 부품을 성형할 때에 지장을 일으키는 경우가 있다.

- <5> 또한 특허 문헌 2 에는, PC 및 리사이클 PET 로 이루어지는 수지 조성물이 제안되고 있다. 그 수지 조성물은, PC 유래의 내충격성, 강성, 내열성 등의 이점을 갖지만, 대형이며, 박육화 및 경량화한 부품을 성형하려면, 수지 조성물의 유동성을 개량할 필요가 있다. 또한 그 수지 조성물은, 리사이클 PET 를 사용하고 있기 때문에 열안정성이 충분하지 않다.
- <6> 이들과 마찬가지로, PC 와 PET 등의 방향족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 수지 조성물의 물성을 개량하는 여러 가지의 제안이 이루어지고 있다. 예를 들어 특허 문헌 3 에는, 웰드 강도, 강성, 내충격성의 개량을 목적으로 하여, PC, 방향족 폴리에스테르, 고무질 탄성체 및 실란계 화합물로 표면 처리된 미세 섬유로 이루어지는 수지 조성물이 기재되어 있다. 또한 특허 문헌 4 에는, PC, 방향족 폴리에스테르, 규회석, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체 및 α -올레핀과 무수 말레산의 공중합체 왁스로 이루어지는 수지 조성물이 기재되어 있다. 그 문헌에 기재된 제안은, 성형체의 표면 외관, 내약품성, 내충격성, 강성의 개량을 목적으로 하는 것이다. 또한 특허 문헌 5 에는, PC, 방향족 폴리에스테르, 특정 형상의 규회석으로 이루어지는 수지 조성물이 기재되어 있다. 그 문헌에 기재된 제안은, 수지 조성물의 내충격성, 리사이클성 및 표면 외관의 개량을 목적으로 하는 것이다. 덧붙여, 특허 문헌 6 에는, PC 및 방향족 폴리에스테르로 이루어지는 수지 조성물을, 사출 압축 성형한 대형 성형체가 기재되어 있다. 그 문헌에 기재된 제안은, 수지 조성물의 치수 안정성, 내충격 강도를 개량하는 것을 목적으로 하는 것이다.
- <7> 그러나, 이들의 제안은 모두, 내충격성, 강성 등의 기계적 특성, 내열성 등의 열적 특성을 개량하는 것을 주된 목표로 하는 것으로, 박육화된 대형 부품을 성형할 때에 요구되는 수지 조성물의 유동성에 대한 검토는 충분하지 않다.
- <8> 수지 조성물의 유동성을 개량하는 기술로서 특허 문헌 7 에는, 저분자량의 폴리부틸렌테레프탈레이트, 고분자량의 폴리에스테르 및 특정의 인함유 화합물로 이루어지는 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 이 기술을 수지 성분이 상이한 PC/PET 알로이에 적용할 수는 없다. 또한 이 수지 조성물은, 강성, 내충격성, 내열성 등에 대해서 개량의 여지가 있다.
- <9> 또한, 자동차 부품용의 수지 조성물로서, 예를 들어 특허 문헌 8 에는, PC, ABS 및 탠크로 이루어지는 수지 조성물로서, 특정의 선열팽창률, 닥트 충격 강도, 및 하중 변형 온도를 만족하는 수지 조성물이 개시되어 있다.
- <10> 상기와 같이, PC/PET 알로이에 있어서는, 내충격성, 강성, 내열성, 열안정성 등의 개량에 대한 많은 제안이 이루어지고 있지만, 박육화 및 경량화가 요구되는 대형 부품을 성형할 때에 요구되는 유동성, 그리고 안정된 도장 외관이 요구되는 부품을 성형할 때에 요구되는 내약품성을 겸비하는 수지 조성물에 대한 제안은 없다.
- <11> 한편, 자동차 부품 등의 대형 성형체의 제조에는, 복수의 핫 런너 밸브를 프로그램에 따라 순서대로 열거나 닫는 시퀀셜·밸브·게이팅(Sequential Valve Gating) 법(이하 "SVG 법" 이라고 칭한다)이 적합하다(비특허 문헌 1 참조). SVG 법은, 복수의 게이트로부터 형상이 상이한 복수의 성형체를 각각 성형하는데 이용되는 경우도 있지만, 복수의 게이트로부터 1 개의 성형체를 성형하면 양질의 대형 수지 성형체가 얻어진다. 후자에서는 통상적으로 그 전의 게이트로부터 유동되어 온 용융 수지가 통과한 후에, 게이트를 개방하여 그 용융 수지의 유동에 실려서 이러한 게이트로부터 수지가 충전된다. 이러한 동작을 각 게이트에서 단계적으로 실시하여 용융 수지를 공급하는 점에서, SVG 법에 따른 성형은 통상적으로 캐스케이드 성형(cascade molding)으로 불리고 있다. 이러한 캐스케이드 성형은, 웰드 라인을 억제할 수 있어서, 게이트 점수의 자유도를 높이고, 그 결과, 대형 성형체를 비교적 낮은 형조임력으로 사출 성형할 수 있다는 이점을 갖는다. 그러므로, 이 성형 방법에 적절한 양호한 유동성을 갖는 수지 조성물이 요구되고 있다.
- <12> (특허 문헌 1) 일본 공개특허공보 평4-224920호
- <13> (특허 문헌 2) 일본 공개특허공보 2003-128905호
- <14> (특허 문헌 3) 일본 공개특허공보 평8-259789호
- <15> (특허 문헌 4) 일본 공개특허공보 평9-012847호
- <16> (특허 문헌 5) 일본 공개특허공보 2002-265769호
- <17> (특허 문헌 6) 일본 공개특허공보 2003-171564호

- <18> (특허 문헌 7) 일본 공개특허공보 평6-279664호
- <19> (특허 문헌 8) 일본 공개특허공보 평2-294358호
- <20> (비특허 문헌 1) Plastics Technology, Dec.2003, p38

발명의 상세한 설명

- <21> 발명의 개시
- <22> 자동차 및 OA 기기의 부품과 같이 박육화 및 경량화가 요구되는 부품을 성형하는 경우, 수지 조성물은 높은 유동성을 갖는 것이 필요하다. 또한, 우수한 외관이 요구되는 성형체에는, 도장이 이루어지는 것이 일반적이고, 안정된 도장 외관의 발현에는, 도료 중의 시너 등의 유기 용제에 대한 높은 내약품성이 필요하다.
- <23> 또한 동시에 높은 강성, 내충격성, 내열성, 열안정성 등이 요구되는 경우가 많다.
- <24> 그래서 본 발명은, 양호한 유동성을 유지하면서 높은 내약품성을 가지고, 내충격성, 내열성, 강성, 열안정성이 우수한, PC 및 PET 를 주성분으로 하는 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 본 발명은 그 조성물로 이루어지는 차량 외장재 등의 성형체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 나아가 본 발명은 차량 외장재의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <25> 일반적으로, 수지 조성물의 유동성을 향상시키려면, 구성 수지의 분자량을 저하시키면 된다. 그러나, 수지의 분자량을 저하시키면, 내충격성, 강성, 내열성 등의 기계적 특성, 열적 특성이 저하된다. 한편, PC/PET 알로이에 있어서, 내약품성을 향상시키려면, PC 보다 내약품성이 우수한 PET 의 함유량을 늘리면 된다. 그러나, PET 의 함유량을 증가시키면, 내충격성, 내열성 등의 기계적 특성, 열적 특성이 저하된다.
- <26> 그래서, 본 발명자는, PC/PET 알로이에 있어서, 내충격성, 강성, 내열성 및 열안정성 등의 저하를 억제하면서, 그 유동성을 향상시키는 방법에 대해 검토하였다. 그 결과, PC/PET 알로이의 PET 성분으로서 종래에 없던 저점도의 PET 를 사용함에 따라, 내충격성, 내열성, 강성 및 열안정성 등의 특성을 저하시키지 않고, 유동성을 향상시킬 수 있는 것을 알아내어 본 발명을 완성하였다. 또한 본 발명자는, 놀랍게도, 저점도의 PET 를 사용하면, PET 의 함유량을 증가시키지 않고, 내약품성의 향상을 달성할 수 있는 것을 알아냈다. 또한 본 발명자는, 저점도의 PET 를 사용한 수지 조성물을 SVG 법에 따라 성형하면, 내충격성, 저선 팽창 계수 및 우수한 외관 (특히 도장 외관) 을 갖는 차량 외장재가 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하였다.
- <27> 즉 본 발명은, 50~100중량% 의 수지 성분 및 0~50중량% 의 무기 충전재 (D 성분) 로 이루어지는 수지 조성물로서, 수지 성분은,
- <28> (i) 점도 평균 분자량 16,000~23,000 의 방향족 폴리카보네이트 (A 성분) 및
- <29> (ii) 고유 점도 (IV) 가 0.45~0.57dl/g 이고, 말단 카르복실기량이 20~35eq/ton 이고, 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 1.3~2.1 인 폴리에틸렌테레프탈레이트 (B 성분) 로 이루어지고,
- <30> (iii) A 성분 및 D 성분의 합계량과 B 성분의 중량비 {(A+D)/B} 가 60/40~85/15 인 수지 조성물이다. 본 발명은, 그 수지 조성물로 이루어지는 성형체를 포함한다. 또한 그 성형체로 이루어지는 차량 외장재를 포함한다.
- <31> 또한 본 발명은, 수지 조성물을 형 내에 사출 성형함으로써 차량 외장재를 제조하는 방법으로서, (i) 형은,
- <32> (i-1) 게이트-A 및 게이트-B 를 모두 가지고,
- <33> (i-2) 게이트-B 는, 다른 게이트로부터 유입된 용융 수지 유동이 통과한 후에, 그 유동에 합류하도록 용융 수지가 공급되는 게이트이고, 한편, 게이트-A 는, 용융 수지 유동에 합류시키지 않고 용융 수지가 공급되는 게이트이고,
- <34> (i-3) 형 내의 각 게이트는, 외장재 표면 상의 직선 거리로 하여 적어도 20cm 이내에 다른 게이트가 존재하지 않는 범위에 설치되어 있고,
- <35> (ii) 그 차량 외장재는,
- <36> (ii-1) 표리 중 어느 한 면에 형성된 의장면과 의장면으로부터 후퇴한 오목부 및 면이 결손된 관통부로 이루어지는 군에서 선택되는 의장성이 불필요한 부위로 주로 구성되고,

- <37> (iii) 수지 조성물은,
- <38> (iii-1) 50~100중량% 의 수지 성분 0~50중량% 의 무기 충전재 (D 성분) 로 이루어지고, 수지 성분은,
- <39> (iii-2) 점도 평균 분자량 16,000~23,000 의 방향족 폴리카보네이트 (A 성분) 및
- <40> (iii-3) 고유 점도 (IV) 가 0.45~0.57dl/g 이고, 말단 카르복실기량이 20~35eq/ton 이고, 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 1.3~2.1 인 폴리에틸렌테레프탈레이트 (B 성분) 로 이루어지고,
- <41> (iii-4) A 성분과 D 성분의 합계량과 B 성분의 중량비 {(A+D)/B} 가 60/40~85/15 인 수지 조성물인 차량 외장재의 제조 방법이다.
- <42> 본 발명에 사용하는 PET 의 고유 점도는, 일반적인 PC/PET 알로이에 사용되는 PET 의 고유 점도에 비해 매우 낮다. 즉, 일반적인 PC/PET 알로이에 사용되는 PET 의 고유 점도는 0.65~1.5dl/g 정도인 반면, 본 발명에 사용하는 PET 의 고유 점도는 0.45~0.57dl/g 이다. 통상적으로, 성형체의 제조에는, 중축합 반응에 의해 얻어진 PET 를 더욱 고상 중합시켜 중합도를 높인 PET 가 사용되고 있다. 그러나, 본 발명에 있어서는 B 성분으로서 고상 중합하기 전의, 고유 점도가 낮은 PET 를 사용하는 것이 바람직하다.

실시예

- <254> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 서술한다.
- <255> I. 원료
- <256> (A 성분)
- <257> PC1 : 점도 평균 분자량 19,700 의 직사슬상 방향족 폴리카보네이트 파우더 (테이진 화성 (주) 제조 판라이트 L-1225 WX (상품명))
- <258> PC2 : 점도 평균 분자량 16,000 의 직사슬상 방향족 폴리카보네이트 파우더 (테이진 화성 (주) 제조 판라이트 CM-1000 (상품명))
- <259> PC3 : 점도 평균 분자량 20,900 의 직사슬상 방향족 폴리카보네이트 파우더 (테이진 화성 (주) 제조 판라이트 L-1225 WS (상품명))
- <260> PC4 : 점도 평균 분자량 19,700 의 직사슬상 방향족 폴리카보네이트 펠릿 (테이진 화성 (주) 제조 판라이트 L-1225 L (상품명))
- <261> (B 성분)
- <262> PET1 : 게르마늄 화합물의 중합 촉매를 사용하여 중합된 IV값 0.51, 말단 카르복실기량이 26.3eq/ton, Mw/Mn 가 2.0 인 폴리에틸렌테레프탈레이트 (테이진 화성 (주) 제조, TR-MB)
- <263> PET2 : 게르마늄 화합물의 중합 촉매를 사용하여 중합된 IV값 0.56, 말단 카르복실기량이 23.2eq/ton, Mw/Mn 이 2.1 인 폴리에틸렌테레프탈레이트 (테이진 화성 (주) 제조, TR-L)
- <264> (B 성분 이외)
- <265> PET3 : 게르마늄 화합물의 중합 촉매를 사용하여 중합된 IV값 0.70, 말단 카르복실기량이 22.0eq/ton, Mw/Mn 가 1.9 인 폴리에틸렌테레프탈레이트 (테이진 화성 (주) 제조, TR-4550 (상품명))
- <266> PET4 : 게르마늄 화합물의 중합 촉매를 사용하여 중합된 IV값 0.83, 말단 카르복실기량이 18.0eq/ton, Mw/Mn 가 2.1 인 폴리에틸렌테레프탈레이트 (테이진 화성 (주) 제조, TR-8580 (상품명))
- <267> (C 성분)
- <268> IM1 : 부타디엔 · 메타크릴산 알킬 · 스티렌 공중합체 (롬 앤드 하스사 제조, BTA712 (상품명))
- <269> IM2 : 부타디엔 · 아크릴산 알킬 · 메타크릴산 알킬 공중합체 (롬 앤드 하스사제조, 파라로이드 EXL2602 (상품명))
- <270> (D 성분)
- <271> WSN1 : 규회석 (NYCO사 제조, NYGLOS4 (상품명))

- <272> WSN2 : 규회석 (가와테츠 공업 (주) 제조, PH-330 (상품명))
- <273> GF : 유리 화이버 (닛토보 (주) 제조, 3PE-944 (상품명))
- <274> (E 성분)
- <275> WAX : 1-알켄 · 무수 말레산 공중합체 (미즈비시 화학 (주) 제조 다이아카르나 30M (상품명))
- <276> (그 외)
- <277> PBT1 : IV값 0.87 의 폴리부틸렌테레프탈레이트 (폴리플라스틱스 (주) 제조, 주라넥스 500FP (상품명))
- <278> ST1 : 인계 안정제 (아사히 전화 공업 (주) 제조, 아데카스타브 PEP-8 (상품명))
- <279> ST2 : 인계 안정제 (아사히 전화 공업 (주) 제조, 아데카스타브 PEP-24G (상품명))
- <280> UV : 자외선 흡수제 (시프로 화성 (주) 제조, 시소브701 (상품명))
- <281> CB : 카본블랙 마스터 (코시가야 화성 공업 (주) 제조, 로얄 블랙 904S (상품명))
- <282> COL : 상기 PC 1 에 이산화탄 (타이옥사이드재팬 (주) 제조, RTC30) 25중량% 및 카본블랙 (미즈비시 화학 (주) 제조 #970) 0.5중량% 를 첨가하여 합계 100중량% 으로 하고, 슈퍼 믹서로 드라이 블렌드하여 균일하게 분산시킨 것
- <283> II. 시험편의 제조
- <284> 제조된 수지 조성물의 펠릿을 120℃ 에서 4 시간, 열풍 건조기에 의해 건조시켜, 형조입력 1470kN 의 성형기 (FANUC사 제조 : T-150D) 로 실린더 온도 270℃ , 금형 온도 70℃ 에서 성형하였다. 시험편 형상은 각각의 규격에 준거한 시험편으로 하였다.
- <285> III. 수지 조성물의 특성 평가
- <286> (i) MVR (단위 : $\text{cm}^3/10$ 분) : 제조된 수지 펠릿을 사용하여, ISO1133 규격에 준거한 280℃ , 2.16kg 하중에서의 펠트 볼륨 레이트 (MVR값) 를 측정하였다. 측정시에 펠릿은 미리 120℃ 에서 4 시간, 열풍 건조기에 의해 건조시켰다. 측정에는 (주) 토요 정기 제조 펠트 인텍서 2A 를 사용하였다.
- <287> (ii) 하중 변형 온도 (단위 : ℃) : 상기의 방법으로, 시험편을 제조하여 ASTM D-648 에 준거하여 0.45MPa 하중에서 하중 변형 온도를 측정하였다.
- <288> (iii) 굽힘 탄성률 (단위 : MPa) : 상기의 방법으로, 시험편을 제조하여 ASTM D-790 에 준거하여 굽힘 탄성률을 측정하였다.
- <289> (iv) 내충격성 (단위 : J/m) : 상기의 방법으로, 시험편을 제조하여 ASTM D -256 에 준거하여 23℃ 의 아이조드 충격치 (노치 부착) 를 측정하였다.
- <290> (v) 내약품성 : 상기의 방법으로, ASTM D-638 에 준거하여 인장 시험편을 제조하였다. 시험편을 3 점 굽힘 지그로 변형 0.5% 를 가하고, 23℃ 에서 가솔린 (엡소(주) 제조, 레귤러 가솔린) 에 10 분간 침지시켰다. 각 10 개 시험을 실시하여, 크랙 등의 발생이 없었던 갯수를 기재하였다.
- <291> (vi) 열안정성 : 실린더 온도를 280℃ 으로 하는 것 이외에는, 상기의 시험편의 제조의 항과 동일한 방법으로, 모서리판 (150×150×3mmt) 을 연속으로 20 쇼트 성형한 후, 성형 사이클을 의도적으로 정지시키고 10 분간 체류를 실시하였다. 체류 후 1 쇼트~3 쇼트까지의 성형체 외관을 확인하여 하기의 평가를 실시하였다.
- <292> ◎ 성형체 표면에 실버 등의 발생은 확인되지 않는다.
- <293> ○ 1 쇼트째에는 실버가 확인되지만, 2 및 3 쇼트째에는 실버 등의 발생은 확인되지 않는다.
- <294> <실시예 1~6 (수지 조성물의 제조)>
- <295> 표 1 에 나타내는, 종류 및 양의 원료를 사용하여 압출기에 의해 수지 조성물의 펠릿 (E1)~(E6) 을 제조하였다. 압출기는 토시바 기계 (주) 제조 TEM-48 SS (L/D=50, 배럴수 13) 를 사용하였다. A 성분에서 파우더의 것은 패들 드라이어를 사용하고, 또한 펠릿의 것은 호퍼 드라이어를 사용하여 미리 120℃ 에서 4 시간 이상 건조시켜 메인 피더로부터 투입하였다. B 성분은 미리 호퍼 드라이어로 120℃ 에서 4 시간 이상 건조시켜 메인 피더로부터 투입하였다. D 성분 및 WAX 는 미리 혼합하여, B 성분과는 다른 계량기를 사용하

여 사이드 피더로부터 투입하였다. 그 이외의 성분에는 대해서는, 사전에 헨셀 믹서로 프리 블렌드하여 메인 피더로부터 투입하였다. 또한 10 배럴째에는 벤트를 설정하여, 6kPa 이하의 진공도로 흡인을 실시하였다.

그 외의 압출 조건은, 실린더 설정 온도 : 260℃, 다이 설정 온도 : 270℃, 토출률 : 200kg/시, 및 스크루 회전수 : 250rpm 이었다. 얻어진 펠릿 (E1)~(E6) 의 특성을 표 1 에 나타낸다.

<비교예 1~7>

표 1 에 나타내는, 종류 및 양의 원료를 사용한 것 이외에는 실시예 1~6 과 동일한 조작을 실시하여, 수지 조성물의 펠릿 (CE1)~(CE7) 을 제조하였다. 펠릿 (CE1)~(CE7) 의 특성을 표 1 에 나타낸다.

표 1

성분명	과목	단위	실시예										비교예						
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7				
A 성분	PC1	중량부		57.2		57.2	51.6	28.92		27.2		63.5	57.2		28.92				
	PC2	"								30									
	PC3	"	63.5						63.5										
	PC4	"			57.2														
B 성분	PET1	"	30	24	24		20	30											
	PET2	"				24													
B 이외	PET3	"							30	24					30				
	PET4	"									30	30	24	24					
C 성분	IM1	"		3	3	3				3			3	3					
	IM2	"	5						5		5	5							
D 성분	WSN1	"		10	10	10				10									
	WSN2	"					25												
E 성분	GF	"						40											
	WAX	"		0.6	0.6	0.6	1.5			0.6				0.6	0.6				
기타	PBT1	"		3	3	3				3				3	3				
	ST1	"	0.2	0.2	0.2	0.2		0.08	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2				
	ST2	"					0.4												
	UV	"	0.3						0.3		0.3	0.3							
	CB	"	1				1.5	1	1	1	1	1			1				
	COL	"		2	2	2				2			2	2					
MVR			26	27	26	25	24	10	20	22	12	16	13	17	5				
회전 변형 온도			133	137	137	136	138	230 이상	135	136	132	129	136	134	230 이상				
균질 단성률			2240	3330	3300	3310	6080	11800	2200	3230	2190	2070	3190	3120	10900				
내충격성			440	100	90	100	50	90	630	90	680	160	140	80	90				
내약품성			10	10	10	10	10	10	7	7	3	0	4	2	8				
열안정성			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
펠릿 변형			—	(E1)	(E2)	(E3)	(E4)	(E5)	(E6)	(CE1)	(CE2)	(CE3)	(CE4)	(CE5)	(CE6)	(CE7)			

표 1 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 수지 조성물은 높은 유동성 (MVR) 을 가지고, 또한 높은 내약품성을 가지며, 탄성, 내충격성, 열안정성이 우수하다.

<실시예 7~12 (성형체의 제조)>

펠릿 (E1)~(E6) 를 120℃ 에서 4시간 건조시켜, 도 1 에 나타내는 차량 외장재용의 성형체를 성형하였다. 성형에는 (주) 닛폰 제강소 제조 : J1300E-C5를 사용하였다. 실린더 설정 온도는 270℃, 금형 온도는 60℃ 로 하였다. 스프루의 선단은 모두 핫 런너의 밸브 게이트에 연결되어 있고 각 게이트에 연결된 밸브 게이트

의 열림은 다음의 순서로 실시하였다. 즉 성형체의 탑정부의 게이트 (16) 와 대칭축 상에 존재하는 하부의 게이트 (15) 를 첫번째로 열었다. 그 후 게이트 (16) 로부터 용융 수지가 게이트 (11) 를 통과한 직후에 게이트 (11) 로부터 용융 수지가 공급되도록 밸브를 열었다. 또한 게이트 (15) 로부터 용융 수지가 게이트 (14) 를 통과한 직후에 게이트 (14) 로부터 용융 수지가 공급되도록 밸브를 열었다. 게이트 (16) 에서 게이트 (11) 까지의 외장재 표면 상의 직선 거리는 약 33.5cm 이며, 게이트 (15) 에서 게이트 (14) 까지의 외장재 표면상의 직선 거리는 약 26.8cm 이었다. 각 실시예에서 사용한 펠릿의 번호를 표 2에 나타낸다.

표 2

실시에 번호	7	8	9	10	11	12
펠릿 번호	(E1)	(E2)	(E3)	(E4)	(E5)	(E6)

<비교예 8~14>

펠릿 (CE1)~(CE7) 를 사용한 것 이외에는 실시예 7~12 와 동일한 조작을 실시하여 도 1 에 나타내는 성형체를 성형하였다. 각 비교예에서 사용한 펠릿의 번호를 표 3 에 나타낸다.

표 3

비교예 번호	8	9	10	11	12	13	14
펠릿 번호	(CE1)	(CE2)	(CE3)	(CE4)	(CE5)	(CE6)	(CE7)

(성형성의 평가)

실시예 7~12, 비교예 8~9 에서는, SVG 법에 따른 캐스케이드 성형으로, 의장면에 거의 웰드 라인이 확인되지 않는 성형체가 얻어졌다. 의장면의 웰드 라인은 강한 광원 하에서의 관찰에 의해 인식되는 정도이며, 또한 그 길이도 1cm 정도의 것이었다. 또한 JIS B0601-1994 에 준거하여, 의장면에 있어서의 표면 거칠도 (Ra) 를 5 지점 샘플링하여 측정한 결과, 모두 0.15~0.20 μ m 의 사이였다. 의장면의 외관이 균일하기 때문에, 어느 부분도 이러한 값을 만족할 수 있는 것이라고 판단하였다. 실시예 12 에 대해서는 성형 온도를 300℃ 로 함으로써 성형체를 얻을 수 있었다.

한편, 펠릿 (CE3)~(CE6) 을 사용한 비교예 10~13 에서는, 수지 조성물의 유동성이 부족하기 때문에, 동일한 조건에서 성형해도 의장면에 명확한 웰드 라인이 발생하였다. 이러한 웰드 라인은, 실린더 설정 온도를 300℃ 까지 설정하면 소실되었지만, 의장면에 실버 스트리크가 발생하여, 외관이 양호한 성형체는 얻어지지 않았다.

펠릿 (CE7) 을 사용한 비교예 14 에 대해서는, 성형 온도 300℃ 에서도 유동성이 부족하여, 성형체는 얻어지지 않았다.

(도장성의 평가)

양호한 성형체가 얻어진 실시예 7~12 {펠릿 (E1)~(E6)}, 비교예 8~9 {펠릿 (CE1)~(CE2)} 의 성형체에 대해 도장을 실시하였다. 도장의 베이킹 온도는 120℃ 로 하였다. 이러한 도장 후, 비교예 8~9 의 성형체는 게이트부에서 크랙이 발생하고, 그 부분에 도장이 흡입되어, 이른바 도장 흡입이 생겨 외관이 저하되었다. 실시예 7~12 의 성형체에 대해서는, 도장 외관이 양호한 도장품을 얻을 수 있었다.

발명의 효과

본 발명의 수지 조성물은, 양호한 유동성을 유지하면서 높은 내약품성을 가지고, 내충격성, 내열성, 강성, 열안정성이 우수하다. 또한 본 발명의 성형체는, 내충격성, 내열성, 강성, 열안정성, 내약품성 및 외관이 우수하다. 본 발명의 차량 외장재의 제조 방법에 의하면, 웰드 라인의 발생이 억제되어 우수한 외관 및 표면을 갖는 차량 외장재를 얻을 수 있다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 수지 조성물은, 내충격성, 강성, 내열성이 우수하기 때문에, 자동차 분야, OA 기기 분야, 전자·전기

기기 분야, 건재 분야, 농업 자재 분야, 어업 자재 분야 등 폭 넓은 산업 분야에서 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <43> 도 1 은 실시예에서 작성한 차량 외장재의 정면 개략도 ([A]), 측면 개략도 ([B]) 및 A-A' 측에 있어서의 단면 개략도 ([C]) 이다.
- <44> 부호의 설명
- <45> 1 차량 외장재 본체 (세로 방향의 투영 길이 : 850mm, 가로 방향의 투영 길이 : 1,000mm, 및 두께 : 4.5mm)
- <46> 2 의장면
- <47> 3 창 탑재부 (비의장면)
- <48> 4 등구 부착을 위한 오목부
- <49> 5 손잡이 부착을 위한 오목부
- <50> 11 프레임 내 상부 게이트
- <51> 12 게이트 (11) 에 연결된 스프루 (스프루 선단은 핫 런너 밸브에 연결된다)
- <52> 13 프레임 내 하부 게이트
- <53> 14 게이트 (13) 에 연결된 스프루 (스프루 선단은 핫 런너 밸브에 연결된다)
- <54> 15 손잡이 부착을 위한 오목부 게이트 (좌우 대칭축 상에 위치하는 다이렉트 게이트이고, 그 선단은 핫 런너 밸브에 연결된다)
- <55> 16 성형체 탑재부 게이트 (좌우 대칭축 상에 위치한다)
- <56> 17 게이트 (16) 에 연결된 스프루 (스프루 선단은 핫 런너 밸브에 연결된다)
- <57> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- <58> <수지 조성물>
- <59> (A 성분 : PC)
- <60> A 성분인 PC 는, 2 가 페놀과 카보네이트 전구체를 반응시켜 얻어지는 것이다. 반응 방법으로는 계면 중축합법, 용융 에스테르 교환법, 카보네이트 프리폴리머의 고상 에스테르 교환법, 및 고리형 카보네이트 화합물의 개환 중합법 등을 들 수 있다.
- <61> 2 가 페놀로서, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(통칭 비스페놀 A 라고 한다), 2,2-비스{(4-히드록시-3-메틸)페닐}프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-3-메틸부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-3,3-디메틸부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-4-메틸펜탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, α, α' -비스(4-히드록시페닐)- m -디소프로필벤젠등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- <62> A 성분은, 실질적으로 비스페놀 A 로 이루어지는 2 가 페놀을 사용하여 제조한 비스페놀 A 형 PC 가 바람직하다. 즉, 2 가 페놀로서 바람직하게는 90~100몰%, 보다 바람직하게는 95~100몰% 의 비스페놀 A 를 사용하여 제조한 비스페놀 A 형 PC 가 바람직하다.
- <63> 카보네이트 전구체로서는 카르보닐할라이드, 카보네이트에스테르 또는 할로포르메이트 등이 사용되고, 구체적으로는 포스겐, 디페닐카보네이트 또는 2 가 페놀의 디할로포르메이트 등을 들 수 있다.
- <64> A 성분은, 비스페놀 A 형 PC 이외에도, 다른 2 가 페놀을 사용하여 중합된, 고내열성 또는 저흡수율의 각종 PC 이어도 된다. PC 는 어떠한 제조 방법에 따라 제조된 것이어도 되고, 계면 중축합의 경우에는, 통상적으로, 1 가 페놀류의 말단 정지제가 사용된다. PC 는 또한 3 관능 페놀류를 중합시킨 분지 PC 이어도 되고, 또한 지방족 디카르복실산이나 방향족 디카르복실산, 또는 2 가 지방족 또는 지환족 알코올을 공중합시킨 공중합 PC 이어도 된다. 그러나, 비스페놀 A 의 단독 중합체로 이루어지는 PC 는, 내충격성이 우수한 점에서 특히 바람직하다. A 성분의 상세한 것에 대해서는, W003/080728호 팜플렛에 기재되어 있다.

- <65> 다른 2 가 페놀을 사용하여 중합된, 고내열성 또는 저흡수율의 PC 의 구체예로는, 하기의 것이 바람직하게 예시된다.
- <66> (1) PC 를 구성하는 2 가 페놀성분 100몰% 중, 4,4'-(m-페닐렌디이소프로필리덴)디페놀 (이하 "BPM" 이라고 약칭) 성분이, 바람직하게는 20~80몰%, 보다 바람직하게는 40~75몰%, 더욱 바람직하게는 45~65몰% 이며, 또한 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌 (이하 "BCF" 라고 약칭) 성분이, 바람직하게는 20~80몰%, 보다 바람직하게는 25~60몰%, 더욱 바람직하게는 35~55몰% 인 공중합 PC.
- <67> (2) PC 를 구성하는 2 가 페놀성분 100몰% 중, 비스페놀 A 성분이, 바람직하게는 10~95몰%, 보다 바람직하게는 50~90몰%, 더욱 바람직하게는 60~85몰% 이며, 또한 BCF 성분이, 바람직하게는 5~90몰%, 보다 바람직하게는 10~50몰%, 더욱 바람직하게는 15~40몰% 인 공중합 PC.
- <68> (3) PC 를 구성하는 2 가 페놀성분 100몰% 중, BPM 성분이, 바람직하게는 20~80몰%, 보다 바람직하게는 40~75몰%, 더욱 바람직하게는 45~65몰% 이며, 또한 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산성분이, 바람직하게는 20~80몰%, 보다 바람직하게는 25~60몰%, 더욱 바람직하게는 35~55몰% 인 공중합 PC.
- <69> 이들 특수한 PC 는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 적절하게 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 이들을 범용되고 있는 비스페놀 A 형의 PC 와 혼합하여 사용할 수도 있다.
- <70> 이들의 특수한 PC 의 제법 및 특성에 대해서는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평6-172508호, 일본 공개특허공보 평8-27370호, 일본 공개특허공보 2001-55435호 및 일본 공개특허공보 2002-117580호 등에 자세하게 기재되어 있다.
- <71> A 성분으로서는, 버진 원료뿐만 아니라, 사용이 끝난 제품으로부터 재생된 PC, 이른바 머테리얼 리사이클된 PC 의 사용도 가능하다. 사용이 끝난 제품으로는 방음벽, 유리 창, 투광 지붕재, 및 자동차 선루프 등으로 대표되는 각종 그레이징재, 방풍이나 자동차 헤드 램프 렌즈 등의 투명 부재, 물병 등의 용기, 그리고 광기록 매체 등을 바람직하게 들 수 있다. 이들은 다량의 첨가제나 다른 수지 등을 함유하지 않고, 목적하는 품질이 안정적으로 얻어지기 쉽다. 특히 자동차 헤드 램프 렌즈나 광기록 매체 등은 대량으로 소비되어 재생물이 안정적으로 얻어지는 점에서 바람직한 양태로서 들 수 있다. 또한, 상기의 버진 원료란, 그 제조 후에 아직도 시장에서 사용되고 있지 않는 원료이다.
- <72> A 성분의 점도 평균 분자량은 16,000~23,000, 바람직하게는 16,000~22,000이며, 보다 바람직하게는 18,000~21,000 이다. 이러한 바람직한 범위의 점도 평균 분자량을 갖는 PC 는, 유동성, 강도, 및 내열성의 밸런스가 우수해진다.
- <73> 또한, 이러한 점도 평균 분자량은 A 성분 전체로서 만족하면 되고, 분자량이 상이한 2 종 이상의 혼합물에 의해 이러한 범위를 만족하는 것을 포함한다. 특히 점도 평균 분자량이, 바람직하게는 50,000, 보다 바람직하게는 80,000 이상, 더욱 바람직하게는 100,000 이상인 PC 의 혼합은, 용융 시의 엔트로피 탄성을 높이는 점에서 유리한 경우가 있다. 예를 들어, 젯팅의 저감, 가스 인젝션 성형, 발포 성형 (초임계 유체에 의한 것을 포함한다), 및 사출 프레스 성형성의 개량 등에 효과를 발휘한다. 따라서, 점도 평균 분자량이 50,000 이상인 PC 의 혼합은, 이들의 개량이 요구되는 경우 및 이들의 성형법을 적용하는 경우에, 바람직한 선택의 하나가 된다. 이러한 효과는, PC 의 분자량이 높을수록 현저해지지만, 실용상, 분자량의 상한은, 바람직하게는 200만, 보다 바람직하게는 30만, 더욱 바람직하게는 20만이다. 이러한 고분자량 성분의 혼합은, 그 배합에 따라 GPC (겔 투과 크로마토그래피) 등의 측정법에서 2 피크 이상의 분자량 분포를 관찰할 수 있는 양으로 하는 것이 바람직하다.
- <74> 또한 PC (A 성분) 에 있어서, 그 페놀성 수산기 양은 30eq/ton 이하가 바람직하고, 25eq/ton 이하가 보다 바람직하고, 20eq/ton 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 이러한 값은 충분히 말단 정지제를 반응시킴으로써 실질적으로 0eq/ton 으로 할 수도 있다. 또한, 페놀성 수산기 양은, ¹H-NMR 측정을 실시하여, 카보네이트 결합을 갖는 2 가 페놀유닛, 페놀성 수산기를 갖는 2 가 페놀유닛, 및 말단 정지제의 유닛의 몰비를 산출하고, 거기에 기초해서 폴리머 중량당의 페놀성 수산기 양으로 환산하는 것으로 구해진다.
- <75> 본 발명에서 말하는 점도 평균 분자량은, 먼저 다음식에서 산출되는 비점도를, 염화메틸렌 100ml 에 PC 0.7g 을 20℃ 에서 용해한 용액으로부터 오스트발트 점도계를 사용해서 구하고,

- <76> 비점도 (η_{SP}) = $(t-t_0)/t_0$
- <77> [t_0 는 염화메틸렌의 낙하 초수, t 는 시료 용액의 낙하 초수]
- <78> 구해진 비점도를 다음식에서 삽입하여 점도 평균 분자량 M 을 구한다.
- <79> $\eta_{SP/c} = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c$ (단 $[\eta]$ 는 극한 점도)
- <80> $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$
- <81> $c = 0.7$
- <82> (B 성분 : PET)
- <83> PET (B 성분) 는, 테레프탈산을 주된 디카르복실산 성분으로 한다. PET 는, 테레프탈산 성분 이외의 디카르복실산 성분을 공중합 성분으로서 함유하는 것 이어도 된다. 즉, PET 는, 디카르복실산 성분의 전체량을 100몰% 로 했을 때, 바람직하게는 70~100몰%, 보다 바람직하게는 80~100몰%, 더욱 바람직하게는 90~100몰% 가 테레프탈산인 PET 이다. 또한, B 성분의 구성 단위에 관련되는 "aa성분" 의 표기 ("aa" 는 화합물명을 나타낸다) 의 기재는, 그 화합물 "aa" 또는 그 에스테르 형성성 유도체에서 유래하는 폴리머 구성 단위를 나타낸다. 예를 들어, 디카르복실산 성분이란, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체에서 유래하는 구성 단위를 나타낸다.
- <84> 다른 디카르복실산 성분의 예로서 이소프탈산, 2-클로로테레프탈산, 2,5-디클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 4,4-스틸벤디카르복실산, 4,4-비페닐디카르복실산, 오르토프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 비스 벤조산, 비스(p-카르복시페닐)메탄, 안트라센디카르복실산, 4,4-디페닐에테르디카르복실산, 4,4-디페녹시에탄디카르복실산, 5-Na술포이소프탈산, 에틸렌-비스-p-벤조산 등에서 유래하는 구성 단위를 들 수 있다. 이들 디카르복실산 성분은 단독으로 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 다른 디카르복실산 성분은, 디카르복실산 성분의 전체량을 100몰% 로 했을 때, 바람직하게는 0~30몰%, 보다 바람직하게는 0~20몰%, 더욱 바람직하게는 0~10몰% 이다.
- <85> 또한 B 성분에는, 상기 방향족 디카르복실산 성분 이외에, 30몰% 미만의 지방족 디카르복실산 성분을 공중합할 수 있다. 그 성분의 구체예로서 아디프산, 세바스산, 아제라인산, 도데칸2산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산 디카르복실산 등에서 유래하는 구성 단위를 들 수 있다.
- <86> 또한 PET 는, 에틸렌글리콜 성분 이외의 디올 성분을 공중합 성분으로서 함유하는 것 이어도 된다. PET 는, 디올 성분의 전체량을 100몰% 로 했을 때, 바람직하게는 70~100몰%, 보다 바람직하게는 80~100몰%, 더욱 바람직하게는 90~100몰% 가 에틸렌글리콜 성분인 PET 이다.
- <87> 다른 디올 성분으로는, 예를 들어 디에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 트랜스-또는-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-시클로부탄디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 데카메틸렌글리콜, 시클로헥산 디올, p-자일렌디올, 비스페놀A, 테트라브로모비스페놀A, 테트라브로모비스페놀A-비스(2-히드록시에틸에테르)등에서 유래하는 구성 단위를 들 수 있다. 이들은 단독으로도 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 다른 디올 성분은, 디올 성분의 전체량을 100몰% 로 했을 때, 바람직하게는 0~30몰%, 보다 바람직하게는 0~20몰%, 더욱 바람직하게는 0~10몰% 이다.
- <88> 또한 디올 성분으로 약간 폴리에틸렌글리콜 성분을 공중합한 폴리에틸렌테레프탈레이트도 사용할 수 있다. 폴리에틸렌글리콜 성분의 분자량으로서는 150~6,000 의 범위가 바람직하다.
- <89> 폴리에틸렌글리콜 성분의 조성 비율로서는, 디올 성분 100중량% 중, 5중량% 이하가 바람직하고, 3중량% 이하가 보다 바람직하고, 2중량% 이하가 더욱 바람직하다. 한편 하한으로서는, 0.5중량% 이상이 바람직하고, 1중량% 이상이 보다 바람직하다.
- <90> 또한 B 성분 중에는, 통상적으로 중합시의 부반응 생성물로서 디올 성분 100몰% 중, 약 0.5몰% 이상의 디에틸렌글리콜 성분이 함유되어 있지만, 이러한 디에틸렌글리콜 성분은 6몰% 이하가 바람직하고, 5몰% 이하가 더욱 바람직하다.
- <91> B 성분에 있어서, 테레프탈산 성분의 일부를 이소프탈산 성분으로 한 폴리에틸렌테레프탈레이트/이소프탈레이트

공중합체 (이하, TA/IA 공중합체라고 약칭하는 경우가 있다.) 에 있어서의 테레프탈산 성분과 이소프탈산 성분의 비율은, 전체 디카르복실산 성분을 100몰% 로 했을 때, 테레프탈산 성분이 70~99.9몰%, 바람직하게는 75~99몰%, 더욱 바람직하게는 80~99몰% 이다. 또한, 이소프탈산 성분은 0.1~30몰%, 바람직하게는 1~25몰%, 더욱 바람직하게는 1~20몰% 이다.

<92> 또한 이 TA/IA 공중합체에는, 테레프탈산 성분과 이소프탈산 성분 이외의, 나프탈렌디카르복실산 등 상기의 방향족 디카르복실산 성분을 10몰% 이하, 바람직하게는 5몰% 이하, 또한 아디프산 등의 상기의 지방족 디카르복실산 성분을 5몰% 이하, 바람직하게는 3몰% 이하 공중합할 수 있지만, 디카르복실산 성분으로서 테레프탈산 성분과 이소프탈산 성분만으로 이루어지는 것이 가장 바람직하다. 또한, TA/IA 공중합체에 있어서의 디올 성분으로서 에틸렌글리콜 성분 단독이 가장 바람직하지만, 에틸렌글리콜 이외의 디올 성분을 공중합할 수도 있다.

<93> B 성분에 있어서 에틸렌글리콜 성분의 일부를 네오펜틸글리콜 성분으로 한 폴리에틸렌/네오펜틸테레프탈레이트 공중합체 (이하, EG/NPG 공중합체라고 약칭하는 경우가 있다.) 에 있어서의 에틸렌글리콜 성분과 네오펜틸글리콜 성분의 비율은, 전체 디올 성분 100몰% 로 했을 때에 에틸렌글리콜 성분이 90~99몰%, 바람직하게는 95~99몰%, 더욱 바람직하게는 97~99몰% 이다. 또한, 네오펜틸글리콜 성분은 1~10몰%, 바람직하게는 1~8몰%, 더욱 바람직하게는 1~5몰% 이다. 또한 에틸렌글리콜과 네오펜틸글리콜 이외의 디올 성분을 공중합할 수도 있다.

<94> 이 EG/NPG 공중합체에는, 테레프탈산 성분 이외의 이소프탈산이나 나프탈렌 디카르복실산 등, 상기의 방향족 디카르복실산 성분을 10몰% 이하, 바람직하게는 5몰% 이하, 또 아디프산 등의 상기의 지방족 디카르복실산 성분을 5몰% 이하, 바람직하게는 3몰% 이하 공중합할 수 있지만, 디카르복실산 성분이 테레프탈산 성분 단독의 것이 가장 바람직하다. 또한 지방족 디카르복실산 성분을 공중합할 수도 있다.

<95> B 성분은, 통상적인 방법에 따라, 티탄, 게르마늄, 안티몬 등을 함유하는 중축합 촉매의 존재하에, 가열하면서 디카르복실산 성분을 유도하는 화합물과 상기 디올 성분을 유도하는 화합물을 중합시켜, 부생하는 물 또는 저급 알코올을 계외로 배출함으로써 제조할 수 있다. 중축합 촉매로서는 게르마늄계 중합 촉매가 바람직하다. 게르마늄계 중합 촉매로는, 게르마늄의 산화물, 수산화물, 할로겐화물, 알코올레이트, 페놀레이트 등을 예시할 수 있고, 더욱 구체적으로는, 이산화게르마늄, 수산화게르마늄, 4염화게르마늄, 테트라메톡시게르마늄 등이 예시된다. 또한 그 외, 3산화안티몬 등의 비용성 촉매가 예시된다. 특히, 게르마늄계 중합 촉매에 의해 중합된 PET 를 사용하면, 내약품성, 열안정성이 양호해진다.

<96> 또한 본 발명에서는, 종래 공지된 중축합의 전단계인 에스테르 교환 반응에서 사용되는, 망간, 아연, 칼슘, 마그네슘 등의 화합물을 함께 사용할 수 있고, 그리고 에스테르 교환 반응 종료 후에 인산 또는 아인산의 화합물 등에 의해, 이러한 촉매를 실효시켜 중축합할 수도 있다. PET 의 제조 방법은, 배치식, 연속 중합식의 어느 방법을 취할 수도 있다.

<97> B 성분은, 일반의 PC/PET 알로이에 사용되는 PET 에 비해 고유 점도가 낮은 것을 특징으로 한다. 즉, B 성분의 고유 점도 (IV) 는, 0.45~0.57dl/g, 바람직하게는 0.47~0.55dl/g, 더욱 바람직하게는 0.49~0.52dl/g 이다. IV 값이 높은 경우에는 유동성이 저하되는 것 외에, 내약품성의 향상 효과가 발현되기 어렵다는 문제가 있다. 한편 IV 값이 너무 낮은 경우에는, 강도 저하가 큰 것 외에, PET 의 말단기량이 많은 영향에 의해 열가소성 수지의 열안정성이 저하된다. 또한 IV 값이 낮은 PET 의 생산은, 스펀트가 부서져 버리기 때문에 펠릿화가 곤란하다는 문제도 있다.

<98> B 성분의 고유 점도 (IV) 는, o-클로로페놀 중 25℃ 에서 측정된 값이다. 즉, PET 1.2g 을 o-클로로페놀 15 cm³ 중에 가열 용해한 후, 냉각하여 25℃ 에서 측정된 용액 점도로부터 산출된다. 또한 중축합 반응 공정 후에 얻어진 PET 의 밀도는, 1.35~1.41g/cm³ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.37~1.39g/cm³ 이다. 본 발명에 있어서, PET 의 밀도는, JIS K7112 의 D 법에 준거한 질산 칼슘 용액을 사용한 밀도 구배관법에 의해 23℃ 의 온도에서 측정된다.

<99> 통상적으로 성형체의 제조에는, 중축합 반응에 의해 얻어진 PET 를 더욱 고상 중합시켜 중합도를 높인 PET 가 사용되고 있다. 그러나, 본 발명에 있어서는 B 성분으로서 고상 중합되어 있지 않은 중합도가 낮은 PET 를 사용할 수 있다.

<100> B 성분은, 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 는 1.3~2.1, 바람직하게는 1.5~2.1, 보다 바람직하게는 1.7~2.0 이다.

- <101> Mw/Mn 은, GPC (겔 투과 크로마토그래피) 법에 따라 구할 수 있다. 즉, 온도 23℃, 상대 습도 50% 의 청정한 공기의 환경 하에 놓여진 GPC 측정 장치를 사용하고, 칼럼으로 폴리머라보토리스사 제조 MIXED-C (길이 300 mm, 내경 7.5mm), 이동상으로서 클로로포름, 표준 물질로서 폴리머라보토리스사 제조 이지칼 PS-2, 및 검출기로서 UV 검출기 (파장 254nm) 를 사용하고, 전개 용매로서 클로로포름을 사용하여, PET 시료를 일단 클로로포름 : 헥사플루오로이소프로판올=1:1 (vol) 혼합 용액에 용해 후, 클로로포름으로 희석한 농도 0.3mg/ml 의 용액을 GPC 측정 장치에 100 μ l 에 주입하고, 칼럼 온도 35℃ 및 유량 1ml/min 의 조건에 의해 GPC 측정을 실시하여, 시료의 수평균 분자량 (Mn), 중량 평균 분자량 (Mw) 및 Mw/Mn 를 산출한다. 또한 그 때, GPC 측정 피크 중, 저분자량 영역에서 발생하는 미반응 모노머나 불순물에서 유래하는 미세한 피크는 제외하고, 폴리머 유래의 메인 피크만을 사용하여 산출한다.
- <102> 최근, 리사이클 PET 를 수치 조성물에 재사용하는 것이 행해지고 있다. 리사이클 PET 는, Mw/Mn 가 큰 경우가 있어, 본 발명의 B 성분으로서 사용하는 경우에는 주의를 요한다.
- <103> B 성분의 말단 카르복실기량은 20~35eq/ton, 바람직하게는 22~30eq/ton, 보다 바람직하게는 23~28eq/ton 이다.
- <104> B 성분은, 디옥시에틸렌테레프탈레이트 단위의 함유율이, 바람직하게는 1.0~5.0몰%, 보다 바람직하게는 1.0~2.5몰% 의 범위에 있다. 중축합 반응에 의해 얻어진 PET 는, 통상적으로 용융 압출 성형법에 따라 입상 (칩상) 으로 성형된다. 이러한 입상의 PET 는, 바람직하게는 2~5mm, 보다 바람직하게는 2.2~4mm 의 평균 입자 직경을 갖는다. PET 는, 이와 같이 하여 액상 중축합 공정을 거친 입상의 PET 를 그대로 사용하는 것이 바람직하다.
- <105> (C 성분 : 고무질 중합체)
- <106> C 성분의 고무질 중합체란, 유리 전이 온도가, 바람직하게는 10℃ 이하, 보다 바람직하게는 -10℃ 이하, 더욱 바람직하게는 -30℃ 이하의 고무 성분으로 이루어지는 중합체, 그리고 그 고무 성분으로 이루어지는 중합체에 다른 폴리머사슬이 결합되어 이루어지는 공중합체를 말한다. 또한 그 고무 성분이 고무질 중합체 100중량% 중, 바람직하게는 35중량% 이상, 보다 바람직하게는 45중량% 이상 함유하는 중합체를 말한다. 고무 성분의 함유량의 상한은, 실용상 90중량% 정도가 적절하다.
- <107> 고무질 중합체는, 다른 폴리머사슬이 결합되어 이루어지는 공중합체가 보다 바람직하다. 고무 성분에 다른 폴리머사슬이 그래프트 결합되어 이루어지는 고무질 중합체의 제조에 있어서는, 고무 성분에 그래프트되지 않은 중합체 또는 공중합체가 많이 생성되는 것은 널리 알려져 있다. 본 발명의 C 성분은 이러한 유리된 중합체 또는 공중합체를 함유하는 것이어도 된다.
- <108> C 성분의 고무질 중합체로서 보다 구체적으로는, SB (스티렌-부타디엔) 공중합체, ABS (아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, MBS (메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌) 공중합체, MABS (메틸메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, MB (메틸메타크릴레이트-부타디엔) 공중합체, ASA (아크릴로니트릴-스티렌-아크릴 고무) 공중합체, AES (아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌 고무-스티렌) 공중합체, MA (메틸메타크릴레이트-아크릴 고무) 공중합체, MAS (메틸메타크릴레이트-아크릴 고무-스티렌) 공중합체, 메틸메타크릴레이트-아크릴·부타디엔 고무 공중합체, 메틸메타크릴레이트-아크릴·부타디엔 고무-스티렌 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-(아크릴·실리콘 IPN 고무) 공중합체 등을 들 수 있다. 이들의 공중합체는 모두 고무 성분으로 이루어지는 중합체의 코어에 상기 단량체로 이루어지는 폴리머사슬이 결합된 코어 쉘 타입의 그래프트 공중합체인 것이 바람직하다. 그 중에서도 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 및 메틸메타크릴레이트-(아크릴·실리콘 IPN 고무) 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 고무질 중합체가 바람직하다.
- <109> 고무질 중합체의 고무 입자 직경은, 중량 평균 입자 직경에 있어서 0.05~2 μ m 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~1 μ m, 특히 바람직하게는 0.1~0.5 μ m 이다. 이러한 고무 입자 직경의 분포는 단일의 분포인 것 및 2 이상의 복수의 분포를 갖는 것 모두를 사용할 수 있고, 또한 그 모르폴로지에 있어서도 고무 입자가 단일의 상을 이루는 것이어도 되고, 고무 입자의 주위에 오크루드상을 함유함으로써 살라미 구조를 갖는 것이어도 된다.
- <110> 그래프트 공중합체의 고무질 중합체에서는, 그 그래프트된 성분의 고무 기질에 대한 중량 비율 (그래프트율 (중량%)) 은, 10~100% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15~70%, 더욱 바람직하게는 15~40% 이다.

- <111> 또한, 고무질 중합체로서는, 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트로 구성되는 각종 열가소성 엘라스토머를 들 수 있다. 이러한 열가소성 엘라스토머로는, 폴리에스테르엘라스토머, 폴리우레탄엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 및 올레핀계 엘라스토머 등이 예시된다.
- <112> (D 성분 : 무기 충전제)
- <113> 본 발명의 D 성분인 무기 충전제는, 플레이크상, 섬유상, 구상, 중공상을 자유롭게 선택할 수 있다. 수지 조성물의 강도나 내충격성의 향상, 및 치수 안정성을 위해서는 플레이크상 충전제 및/또는 섬유상 충전제가 바람직하다. 무기 충전제 (D 성분) 는, 실란커플링제 (알킬알콕시실란이나 폴리오르가노하이드로젠실록산 등을 함유한다), 고급 지방산 에스테르, 산 화합물 (예를 들어, 아인산, 인산, 카르복실산, 및 카르복실산 무수물 등) 그리고 왁스 등의 각종 표면 처리제로 표면 처리되어 있어도 된다. 또한 각종 수지, 고급 지방산 에스테르, 및 왁스 등의 집속제로 조립하여 과립상으로 되어 있어도 된다.
- <114> (플레이크상 충전제)
- <115> 플레이크상 충전제로는, 유리 플레이크, 금속 플레이크, 그라파이트 플레이크, 스멕타이트, 카올린클레이, 마이카, 및 텔크 등이 예시된다. 유리 벌룬 등의 중공 충전제는, 수지와 용융 혼련함으로써 파쇄해서 판상의 무기 충전제와 동일하게 강성 향상의 효과가 얻어지는 경우가 있다. 플레이크상 충전제에는 이러한 효과를 발현하는 것을 포함한다. 이들의 무기 충전제는, 이중 재료를 표면 피복한 것을 포함한다. 이중 재료로는 금속, 합금, 금속 산화물 등이 대표적이다. 금속이나 합금 등의 피복은 높은 도전성을 부여할 수 있고, 또한 의장성을 향상시키는 경우도 있다. 금속 산화물의 피복은 광도전성 등의 기능을 부여할 수 있는 경우가 있고, 또한 의장성도 향상될 수 있다.
- <116> 플레이크상 충전제는, 레이저 회절·산란법으로 측정되는 평균 입자 직경 (D50 (입자 직경 분포의 메디안 직경)) 이, 바람직하게는 0.1~50 μm , 보다 바람직하게는 0.3~30 μm , 더욱 바람직하게는 0.5~10 μm 이다. 평균 입자 두께는, 바람직하게는 0.01~1 μm , 보다 바람직하게는 0.01~0.8 μm , 더욱 바람직하게는 0.05~0.5 μm 이다.
- <117> (마이카)
- <118> 마이카는, 레이저 회절·산란법으로 측정되는 평균 입자 직경 (D50 (입자 직경 분포의 메디안 직경)) 이, 바람직하게는 1~50 μm , 보다 바람직하게는 2~20 μm , 더욱 바람직하게는 2~10 μm 이다. 마이카의 평균 입자 직경이 1 μm 미만에서는 강성에 대한 개량 효과가 충분하지 않고, 50 μm 를 초과해도 강성의 향상이 충분하지 않고, 충격 특성 등의 기계적 강도의 저하도 현저하여 바람직하지 않다. 마이카는, 전자 현미경의 관찰에 의해 실측한 두께가 바람직하게는 0.01~1 μm , 보다 바람직하게는 0.03~0.3 μm 이다. 에스펙트비는, 바람직하게는 5~200, 보다 바람직하게는 10~100 이다. 마이카는 천연 광물의 분쇄물이어도 되고, 합성품이어도 된다. 또한, 마이카의 분쇄법으로는 건식 분쇄법 및 습식 분쇄법의 어느 것으로 제조된 것이어도 된다. 건식 분쇄법이 저비용이고 일반적이지만, 한편 습식 분쇄법은 마이카를 보다 얇고 미세하게 분쇄하는데 유효하다. 그 결과 수지 조성물의 강성 향상 효과는 보다 높아진다.
- <119> (텔크)
- <120> 텔크는, 화학 조성적으로는 함수규산마그네슘이며, 일반적으로는 화학식 $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 로 표시되고, 통상적으로 층상 구조를 가진 인편상의 입자이다. 텔크는, 56~65중량% 의 SiO_2 , 28~35중량% 의 MgO 및 약 5중량% 의 H_2O 로 구성되어 있다. 그 외의 소량 성분으로 Fe_2O_3 를 0.03~1.2중량%, Al_2O_3 를 0.05~1.5중량%, CaO 를 0.05~1.2중량%, K_2O 를 0.2중량% 이하, Na_2O 를 0.2중량% 이하 함유한다. 보다 바람직한 텔크의 조성으로서는, SiO_2 : 62~63.5중량%, MgO : 31~32.5중량%, Fe_2O_3 : 0.03~0.15중량%, Al_2O_3 : 0.05~0.25중량%, 및 CaO : 0.05~0.25중량% 이다. 또한 강열 감량이 2~5.5중량% 인 것이 바람직하다.
- <121> 텔크는, 침강법에 의해 측정되는 평균 입자 직경이, 바람직하게는 0.1~50 μm , 보다 바람직하게는 0.1~10 μm , 더욱 바람직하게는 0.2~5 μm , 특히 바람직하게는 0.2~3.5 μm 이다. 부피 밀도가 0.5g/cm³ 인 텔크가 바람직하다. 텔크의 평균 입자 직경은, 액상 침강법의 하나인 X선 투과법에 의해 측정된 D50 (입자 직경 분포의 메디안 직경) 을 말한다. 이러한 측정을 실시하는 장치의 구체예로서는 마이크로메리틱스사 제조 Sedigraph5100 등을 들 수 있다.
- <122> 또한 텔크를 원석으로부터 분쇄할 때의 제법에 관해서는 특별히 제한은 없고, 축류형 밀법, 아뉴라형 밀법, 물

밀법, 볼 밀법, 제트 밀법, 및 용기 회전식 압축 전단형 밀법 등을 이용할 수 있다. 또한 분쇄 후의 탭크는, 각종 분급기에 의해 분급 처리되고, 입자 직경의 분포가 정렬된 것이 바람직하다. 분급기로는 특별히 제한은 없고, 임팩터형 관성력 분급기 (배리어블 임팩터 등), 코안다 효과 이용형 관성력 분급기 (엘보제트 등), 원심장 분급기 (다단 사이클론, 마이크로플렉스, 디스퍼전세퍼레이터, 어큐커트, 터보클라시파이어, 터보플렉스, 마이크로세퍼레이터, 및 슈퍼세퍼레이터 등) 등을 들 수 있다.

<123> 또한 탭크는, 그 취급성 등의 면에서 응집 상태인 것이 바람직하고, 이러한 제법으로는 탈기 압축에 의한 방법, 집속제를 사용하여 압축하는 방법 등이 있다. 특히 탈기 압축에 의한 방법이 간편하고 불필요한 집속제 수치성분을 본 발명의 수치 조성물 중에 혼입시키지 않는 점에서 바람직하다.

<124> (섬유상 충전제)

<125> 섬유상 충전제는, 평균 섬유직경이 바람직하게는 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 이다. 평균 섬유 길이는, 바람직하게는 $1 \sim 500 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $1 \sim 400 \mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $5 \sim 350 \mu\text{m}$ 이다.

<126> 평균 섬유직경은, 전자 현미경으로 강화 필러를 관찰하여, 개개의 섬유직경을 구해서, 그 측정치에서 수평균 섬유직경을 산출한다. 전자 현미경을 사용하는 것은, 대상으로 하는 레벨 크기를 정확하게 측정하는 것이 광학 현미경으로는 곤란하기 때문이다. 전자 현미경의 관찰로 얻어지는 화상에서 섬유직경을 측정하는 대상의 필러를 랜덤으로 추출하여, 각 필러의 중앙부에 가까운 곳에서 섬유직경을 측정한다. 얻어진 측정치에서 수평균 섬유직경을 산출한다. 관찰 배율은 약 1,000 배로 하고, 측정 갯수는 500 개 이상 (600 개 이하가 작업상 바람직하다) 으로 실시한다.

<127> 평균 섬유길이는, 필러를 광학 현미경으로 관찰하여, 개개의 길이를 구하고, 그 측정식에서 수평균 섬유길이를 산출한다. 광학 현미경의 관찰은, 필러끼리가 너무 서로 겹치지 않게 분산된 샘플을 준비하는 것에서 시작된다. 관찰은 대물 렌즈 20 배의 조건으로 실시하고, 그 관찰 이미지를 화소수가 약 25만인 CCD 카메라에 화상 데이터로서 기입한다. 얻어진 화상 데이터로부터, 화상 해석 장치를 사용하여 화상 데이터의 2 점간의 최대 거리를 구하는 프로그램을 사용하여, 섬유길이를 산출한다. 이러한 조건 하에서는 1 화소당의 크기가 $1.25 \mu\text{m}$ 의 길이에 상당하고, 측정 갯수는 500 개 이상 (600 개 이하가 작업상 바람직하다) 으로 실시한다.

<128> 섬유상 충전제로는, 유리 섬유, 탄소 섬유, 금속 섬유, 세라믹 섬유, 슬러그 섬유, 압면, 조노트라이트, 규회석, 및 각종 위스커류 (티탄산 칼륨 위스커, 봉산 알루미늄 위스커, 보론 위스커, 및 염기성 황산마그네슘 위스커 등) 등이 예시된다.

<129> (규회석)

<130> 규회석의 평균 섬유직경은, 바람직하게는 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 이다. 또한 그 애스펙트비 (평균 섬유길이/평균 섬유직경) 는, 바람직하게는 $3 \sim 30$, 보다 바람직하게는 $5 \sim 9$ 이다. 또한, 평균 섬유직경, 평균 섬유길이의 측정 방법은 상기 측정 방법과 동일하다.

<131> 규회석은, 그 본래 갖는 백색도를 충분히 수치 조성물에 반영시키기 위해, 원료 광석 중에 혼입되는 철분 그리고 원료 광석을 분쇄할 때에 기기의 마모에 의해 혼입되는 철분을 자선기에 의해 최대한 제거하는 것이 바람직하다. 이러한 자선기 처리에 의해 규회석 내의 철의 함유량은 Fe_2O_3 로 환산하여, 0.5중량% 이하인 것이 바람직하다. 또한 규회석은 천연 광물의 분쇄물이어도 되고 합성품이어도 된다.

<132> (유리 섬유)

<133> 유리 섬유로는, A 유리, C 유리, E 유리 등의 유리 조성을 특별히 한정하는 것이 아니고, 경우에 따라 TiO_2 , SO_3 , P_2O_5 등의 성분을 함유하는 것이어도 된다. 단, E 유리 (무알칼리 유리) 가 보다 바람직하다. 유리 섬유는 용융 유리를 여러 가지의 방법으로 연신하면서 급냉시켜, 소정의 섬유상으로 한 것이다. 이러한 경우의 급냉 및 연신 조건에 대해서도 특별히 한정되는 것은 아니다. 또한 단면의 형상은 진원상 이외에, 타원상, 눈썹형, 세잎형 등의 진원 이외의 형상의 것을 사용해도 된다. 또한 진원상 유리 섬유와 진원 이외의 형상의 유리 섬유가 혼합된 것이어도 된다.

<134> 유리 섬유의 평균 섬유직경은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 $1 \sim 25 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $3 \sim 17 \mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 이다. 이 범위의 평균 섬유직경을 가지는 유리 섬유를 사용했을 경우에는,

성형체 외관을 해치지 않고 양호한 내열성 등을 발현할 수 있다. 또한, 유리 강화재의 바람직한 섬유길이는, 본 발명의 수지 조성물 펠렛 또는 성형체 중에서 평균 섬유길이를 바람직하게는 50~500 μ m, 보다 바람직하게는 100~400 μ m, 더욱 바람직하게는 230~270 μ m 이다.

<135> 평균 섬유길이는, 성형체를 용제에 용해하거나 수지를 열기성 화합물로 분해한 후에 채취되는 유리 섬유의 잔사로부터 광학 현미경 관찰 등에서 화상 해석 장치에 의해 산출되는 값이다. 또한 이러한 값의 산출시에는 섬유직경 이하의 길이의 것은 카운트하지 않는 방법에 의한 값이다. 또한 유리 섬유에서 유래하는 이방성을 저감시킬 목적으로 밀드 화이버라고 불리는 $L/D \leq 10$ 의 것을 상기 유리 섬유와는 별도로 첨가할 수도 있다.

<136> 유리 섬유는 표면 피복제에 의해 피복되어 있어도 된다. 여기서 표면 피복제는

<137> (i) 에폭시기 함유 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 에폭시기 함유 화합물은 각종 수지에 대해서 반응성이 풍부하고 밀착성의 향상에 효과가 있는 한편, 반응성이 높은 축합계의 폴리머 등에 대해서도 분해 반응 등을 일으키지 않고 양호한 특성을 발휘할 수 있다. 이러한 밀착성의 향상은, 유리 섬유 사이에 존재하는 폴리머에 대해서 성형 가공시에 높은 전단력을 작용시키게 된다. 이로써 섬유의 보강 효과에 추가하여, 결정성 폴리머의 경우에 결정성을 높일 수 있어 결과적으로 양호한 내열성 및 저감된 치수의 시간 경과에 따른 변화가 달성된다.

<138> 에폭시기 함유 화합물로는 각종 것을 사용할 수 있지만, 바람직하게는 그 분자량이 500 이상인 고분자 구조를 갖는 것이고, 또한 1 분자 중에 복수의 에폭시기를 함유하는 것이다. 또한 내열성의 관점에서 방향고리 구조로 구성 되는 구조가 바람직하다.

<139> 에폭시기 함유 화합물로서 바람직한 것으로는, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 선상 크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 들 수 있다. 특히 페놀 노볼락형 에폭시 수지를 들 수 있다. 즉 페놀 노볼락형 에폭시 수지 및/또는 선상 크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 주체로 하는 것이 에폭시기 함유 화합물로서 바람직하다. 즉 에폭시기 함유 화합물 100중량% 중 70중량% 이상, 바람직하게는 80중량% 이상, 더욱 바람직하게는 90중량% 이상, 페놀 노볼락형 에폭시 수지 및/또는 선상 크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 함유하는 것을 바람직하게 들 수 있다.

<140> 표면 피복제의 양은, (ii) 유리 섬유 100중량% 당, 바람직하게는 0.1~2중량%, 보다 바람직하게는 0.5~1.5중량%, 더욱 바람직하게는 0.6~1.2중량% 이다. 0.1중량% 미만에서는 표면 피복이 불충분하여 섬유의 집속이 불충분해진다. 이러한 불충분한 집속의 문제에 대해서는 후술한다. 한편 2중량% 를 초과하면 밀착성이 포화되는 한편, 집속제가 열가소성 수지가 갖는 특성을 저하시키는 경우가 발생한다.

<141> 유리 섬유는, 그 특성으로서 (iii) 1리터의 비이커에 200g 의 유리 섬유의 3mm길이 솟트 스트랜드를 넣고, 23℃에서 교반기로 2,000rpm 로 5 분간 교반했을 경우의 풍면 발생량이 10g 이하인 것이 바람직하다. 여기서 풍면이란 교반에 의해 집속된 솟트 스트랜드가 개섬(開纖)하고, 30 메쉬 운하는 양이다. 또한 교반기로는 회전수가 표시되고, 또한 설정치의 회전수에 피드백 제어할 수 있는 것이 바람직하다(즉 회전수는 항상 일정하게 유지된다). 또한 교반기의 날개는 직경 50mm ϕ 인 3 매 날개의 마린 타입이 사용된다. 이러한 풍면 발생량은, 보다 바람직하게는 5g 이하, 더욱 바람직하게는 3g 이하이다.

<142> 통상적으로 본 발명과 같은 유리 섬유를 함유하는 수지 조성물은, 유리 섬유를 용융 혼련기에 공급함으로써 제조된다. 그 때, 원료의 유리 섬유는, (1) 원료 수지와 프리 블랜드되고, (2) 공기 수송되고, 그리고 (3) 공급기(스크루식이나 진동식 등) 및 사이드 피더를 사용하여 독립적으로 용융 혼련기에 공급되는 등의 요인에 의해, 상당한 외력을 받는다.

<143> 여기서 상기의 시험에 따른 풍면 발생량이 많은 유리 섬유의 경우에는, 용융 혼련기에 공급했을 경우에 풍면에 의해 안정된 공급을 할 수 없는 문제가 발생한다. 또한 이러한 풍면의 부피 밀도가 낮기 때문에 용융 혼련기에 물려 들어가지 않고, 또한 백 플로우 등의 문제가 발생한다. 이들 문제는 수지의 불규칙한 용융 혼련기 내의 체류를 초래하고, 결과적으로 수지를 열 열화시킨다.

<144> 또한 유리 섬유를 공기 수송 등으로 용융 혼련기에 공급하는 경우에도, 수송중에 풍면이 발생하여 수송 배관 중이 막혀, 공기 수송을 불가능하게 하는 등의 문제가 발생한다. 또한 풍면 발생량이 많은 경우에는 열가소성 수지와 유리 섬유의 용융 혼련시에, 유리 섬유의 접힘이 발생하기 쉬워지고, 강성이나 내열성 등의 원하는 모든 특성을 발현할 수 없는 등의 문제가 있다.

- <145> 상기의 풍면 발생량의 특성을 만족하기 위해서는, 그 표면 피복제로서 에폭시 함유 화합물에 추가로, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트 또는 폴리아미드 등의 성분을 함유하여 이루어지는 표면 피복제를 병용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 것은 폴리우레탄과의 병용이다. 따라서 바람직한 표면 피복제로서는, 페놀 노볼락형 에폭시 수지 및/또는 선상 크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 주성분으로 하고, 또한 폴리우레탄을 함유하여 이루어지는 것을 들 수 있다. 여기서 페놀 노볼락형 에폭시 수지 및/또는 선상 크레졸 노볼락형 에폭시 수지는, 표면 피복제 100중량% 중, 바람직하게는 50~95중량%, 보다 바람직하게는 60~90중량% 함유한다. 특히 페놀 노볼락형 에폭시 수지를 바인더 성분 100중량% 중, 바람직하게는 50중량% 이상, 보다 바람직하게는 60중량% 이상 함유한다.
- <146> 이러한 표면 피복제로 피복하는 경우에는, 미리 유리 섬유의 표면을 아미노 실란계 커플링제나 에폭시 실란계의 커플링제로 표면 처리를 실시한 후에, 페놀 노볼락형 에폭시 수지 및/또는 선상 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 및 폴리우레탄으로 처리하는 것이 바람직하다. 또한 유리 섬유의 집속제에는, 통상 실질적으로 섬유 강화제를 묶는 성분 (표면 피복제) 외, 미끄러짐성을 부여하는 성분이나 그 외 유화제가 함유되지만, 이러한 각종 성분은 당연히 집속제 중에 함유되어도 된다. 이들 각종 성분을 함유한 에멀전 용액이 도포되고, 건조 처리되어 표면 피복제를 주로 하는 성분이 섬유 강화제 상에 잔류한다. 건조 처리나 열처리의 공정에 의해 표면 피복제의 고분자량화가 촉진되어 충분한 표면 피복제가 형성된다.
- <147> 또한 페놀 노볼락형 에폭시 수지 및/또는 선상 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 및 폴리우레탄은, 양자의 에멀전을 혼합한 액 중에 유리 섬유를 도포하는 방법을 기본으로 한다. 그러나 양자를 독립적으로 도포하는 방법이어도 된다.
- <148> 통상적으로 페놀 노볼락형 에폭시 수지만으로는 풍면 발생량이 증가한다. 그러나 본 발명에서는 에폭시 수지의 양을 조절하여 다른 집속제와 조합함에 따라, 표면 피복제가 내열성이 양호하고 또한 다수의 에폭시기를 함유하면서, 풍면 발생량이 적은 유리 섬유를 얻을 수 있게 되고, 풍면 발생량이 저감됨으로써 내열성, 치수 안정성 등이 우수한 효과를 달성할 수 있다.
- <149> 본 발명에서는, 내충격성, 외관, 치수 안정성, 및 비용 등의 면에서 마이카, 탠크, 규회석 및 유리 섬유로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 무기 충전제가 바람직하다. 특히, 규회석 또는 유리 섬유가 바람직하다.
- <150> (E 성분 : 접합 억제제)
- <151> 본 발명의 수지 조성물은, 무기 충전제 (D 성분) 의 접합이나 균열을 억제하기 위해, 또한 수지 조성물의 열안정성을 보다 향상시키기 위해, 접합 억제제를 함유할 수가 있다. 이러한 접합 억제제로는, (i) 규산염 광물과의 사이에 반응성을 갖는 관능기를 함유하는 활제, 및 (ii) 규산염 광물에 미리 표면 피복된 활제가 함유된다. 바람직한 접합 억제제는, 산성기 함유 활제, 혹은 탄소수 60 이하의 알킬기를 갖는 알킬알콕시실란 또는 알킬하이드로젠실란이다.
- <152> 산성기 함유 활제로서, 카르복실기류 함유 활제 1g 당, 카르복실기류를 바람직하게는 0.05~10meq/g, 보다 바람직하게는 0.1~6meq/g, 더욱 바람직하게는 0.5~4meq/g 의 농도로 함유하는 카르복실기류 함유 올레핀계 왁스가 바람직하다. 또한 올레핀계 왁스의 분자량은 1,000~10,000 이 바람직하다. 또한 이러한 농도 및 분자량의 조건을 만족하는 α -올레핀과 무수 말레산의 공중합체가 바람직하다. 이러한 공중합체는, 통상적인 방법에 따라 라디칼 촉매의 존재 하에, 용융 중합 혹은 벌크 중합법으로 제조할 수 있다. 여기서 α -올레핀으로는 그 탄소수가 평균치로서 10~60 인 것을 바람직하게 들 수 있다. α -올레핀으로서 보다 바람직하게는 그 탄소수가 평균치로서 16~60, 더욱 바람직하게는 25~55 인 것을 들 수 있다.
- <153> (각 성분의 비율)
- <154> 본 발명에 있어서의 각 성분의 비율에 대해 기재한다.
- <155> 본 발명의 수지 조성물은, 50~100중량%, 바람직하게는 70~95중량%, 보다 바람직하게는 55~65중량% 의 수지 성분 및 50~0중량%, 바람직하게는 30~5중량%, 보다 바람직하게는 45~35중량% 의 무기 충전제 (D 성분) 로 이루어진다.
- <156> 본 발명의 수지 조성물은, PC (A 성분) 및 무기 충전제 (D 성분) 의 합계량과 PET (B 성분) 의 중량비, 즉 (A+D)/B 가, 60/40~85/15, 바람직하게는 65/35~85/15, 보다 바람직하게는 65/35~80/20 있다.
- <157> A 성분과 B 성분의 중량비 (A/B) 는, 바람직하게는 40/60~90/10, 보다 바람직하게는 65/35~75/25 이다.

A 성분의 첨가량이 적은 경우에는, 충격 강도, 내열성이 불충분해지기 쉽고, 첨가량이 많은 경우에는 내약품성이 발현되기 어려워진다.

- <158> 고무질 중합체 (C 성분) 는, A 성분과 B 성분의 합계 100중량부에 대해서, 바람직하게는 1~50중량부, 보다 바람직하게는 1~10중량부, 더욱 바람직하게는 2~7중량부이다. 첨가량이 적은 경우에는 충격 강도의 발현이 불충분해지기 쉽고, 너무 많은 경우에는 내열성 또는 강성이 저하된다.
- <159> 접합 억제제 (E 성분) 는, A 성분과 B 성분의 합계 100중량부에 대해서, 바람직하게는 0.01~10 중량부, 보다 바람직하게는 0.1~5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.3~3 중량부이다. E 성분의 최적량은, D 성분의 함유량에 따라 변화되어, D 성분의 함유량 10중량부 당, 바람직하게는 0.05~5중량부, 보다 바람직하게는 0.1~3중량부, 더욱 바람직하게는 0.1~1중량부이다.
- <160> 본 발명의 수지 조성물은, ISO1133 규격에 준거한 280℃, 2.16kg 하중에서의 멜트 볼륨 레이트 (MVR값 : 단위 $\text{cm}^3/10 \text{ 분}$) 가, 바람직하게는 10~150, 보다 바람직하게는 13~150, 더욱 바람직하게는 18~100, 보다 더욱 바람직하게는 20~80 이다. MVR값이 작은 경우에는 충분한 유동 특성을 발현하지 못하고, 너무 큰 경우에는 내충격성이 나쁜 경우가 있다.
- <161> 수지 조성물은, ASTM D-790 에 준거한 굽힘 탄성률 (단위 : MPa) 이, 바람직하게는 2,000~25,000, 보다 바람직하게는 8,000~25,000 이다.
- <162> 수지 조성물은, 내약품성 시험에 있어서의 크랙 발생율이, 바람직하게는 0~20%, 보다 바람직하게는 0~10% 이다. 내약품성은, ASTM D-638 에 준거하여 제작된 시험편 10 개에 대해 각각, 3 점 굽힘 지그로 변형 0.5% 를 가하고, 23℃ 에서 가솔린 (엡소 제조, 레글러 가솔린) 에 10 분간 침지시키고 크랙 등의 발생이 없었던 갯수로 하였다.
- <163> 수지 조성물은, ISO 527-1 에 준거하여 작성된 시험편의 중심부에서, 흐름 방향으로 측정된 -30~80℃ 범위에서의 선팡창 계수가 $1.0 \times 10^{-5} \sim 12.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 범위이다. 이러한 선팡창 계수의 하한은 바람직하게는 $1.2 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 이다. 이러한 선팡창 계수의 상한은 바람직하게는 $5.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $3.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 이다. 이러한 범위보다 선팡창 계수가 큰 경우에는, 사용 환경 중의 온도 변화에 대해서 성형체의 치수 변화가 크고, 차량 외장재로서 적합하지 않다. 선팡창 계수가 작은 경우, 특별히 문제없지만, 실질적으로 다른 특성, 특히 성형체 외관과의 양립이 곤란하다.
- <164> 수지 조성물은, ASTM D-648 에 준거하여 0.45MPa 하중에서 측정한 하중 변형 온도가 110~145℃ 범위에 있고, 바람직하게는 120℃~145℃, 특히 바람직하게는 130℃~145℃ 이다. 하중 변형 온도가 낮은 경우에는 도장시에 변형을 일으키기 쉽다. 또한 사용 환경 하에서, 예를 들어 염천하에서 하중이 가해졌을 때에 크게 변형되어, 차량의 품질감을 저하시키기 쉽다.
- <165> 본 발명의 수지 조성물의 바람직한 양태로서 이하의 수지 조성물이 있다.
- <166> (1) 70~95중량% 의 수지 성분 및 30~5중량% 의 평균 섬유직경이 $1 \sim 2 \mu\text{m}$, 애스펙트비가 5~9 인 규회석 (D 성분) 으로 이루어지는 수지 조성물로서, 수지 성분은,
- <167> (i) 점도 평균 분자량 16,000~23,000 의 비스페놀 A 형의 방향족 폴리카보네이트 (A 성분) 및
- <168> (ii) 고유 점도 (IV) 가 $0.49 \sim 0.57 \text{dl/g}$ 이고, 말단 카르복실기량이 $23 \sim 28 \text{eq/ton}$ 이고, 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 1.9~2.1 인 게르마늄계 중합 촉매에 의해 중합된 폴리에틸렌테레프탈레이트 (B 성분) 로 이루어지고,
- <169> (iii) A 성분 및 D 성분의 합계량과 B 성분의 중량비 {(A+D)/B} 가 70/30~80/20 이고,
- <170> (iv) A 성분과 B 성분의 중량비 (A/B) 가 65/35~75/25 인 청구항 1 기재의 수지 조성물.
- <171> (2) 55~65중량% 의 수지 성분 및 45~35중량% 의 평균 섬유직경이 $10 \sim 15 \mu\text{m}$, 평균 섬유직경이 $230 \sim 270 \mu\text{m}$ 인 유리 섬유 (D 성분) 로 이루어지는 수지 조성물로서, 수지 성분은,
- <172> (i) 점도 평균 분자량 16,000~23,000 의 비스페놀 A 형의 방향족 폴리카보네이트 (A 성분) 및
- <173> (ii) 고유 점도 (IV) 가 $0.49 \sim 0.52 \text{dl/g}$ 이고, 말단 카르복실기량이 $23 \sim 28 \text{eq/ton}$ 이고, 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 1.9~2.1 인 게르마늄계 중합 촉매에 의해 중합된 폴리에틸렌테레프탈레이트 (B 성분) 로 이루어지고,

레프탈레이트 (B 성분) 로 이루어지고,

(iii) A 성분 및 D 성분의 합계량과 B 성분의 중량비 $\{(A+D)/B\}$ 가 65/35~75/25 이고,

(iv) A 성분과 B 성분의 중량비 (A/B) 가 45/55~55/45 인 청구항 1 기재의 수지 조성물.

(3) 50~100중량% 의 수지 성분 및 0~50중량% 의 마이카, 탠크, 및 규회석으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 무기 충전제 (D 성분) 로 이루어지는 수지 조성물로서, 수지 성분은,

(i) 점도 평균 분자량 16,000~23,000 의 비스페놀 A 형의 폴리카보네이트 로 이루어지는 군에서 선택된 폴리카보네이트 (A1 성분) 및

(ii) 고유 점도 (IV) 가 0.45~0.57dl/g 이고, 말단 카르복실기량이 20~35eq/ton 이고, 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 1.3~2.1 인 폴리에틸렌테레프탈레이트에서 선택된 폴리에틸렌테레프탈레이트 (B1 성분) 로 이루어지고,

(iii) A1 성분 및 D 성분의 합계량과 B1 성분의 중량비 $\{(A1+D)/B1\}$ 가 60/40~85/15 이며

(iv) ISO1133 규격에 준거한 280℃, 2.16kg 하중에서의 멜트 볼륨 레이트 (MVR값) 가 23~150cm³/10 분, ASTM D-790 에 준거한 굽힘 탄성률이 2,000~25,000MPa, 또한 내약품성 평가에 있어서의 크랙 발생율이 0~20% 인 유동성 수지 조성물.

(4) 50~100중량% 의 수지 성분 및 0~50중량% 의 유리 섬유 (D 성분) 로 이루어지는 수지 조성물로서, 수지 성분은,

(i) 점도 평균 분자량 16,000~23,000 의 비스페놀 A 형의 폴리카보네이트 로 이루어지는 군에서 선택된 폴리카보네이트 (A1 성분) 및

(ii) 고유 점도 (IV) 가 0.45~0.57dl/g 이고, 말단 카르복실기량이 20~35eq/ton 이고, 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 1.3~2.1 인 폴리에틸렌테레프탈레이트에서 선택된 폴리에틸렌테레프탈레이트 (B1 성분) 로 이루어지고,

(iii) A1 성분 및 D 성분의 합계량과 B1 성분의 중량비 $\{(A1+D)/B1\}$ 가 60/40~85/15 이고

(iv) ISO1133 규격에 준거한 280℃, 2.16kg 하중에서의 멜트 볼륨 레이트 (MVR값) 가 10~150cm³/10 분, ASTM D-790 에 준거한 굽힘 탄성률이 8,000~25,000 MPa, 또한 내약품성 평가에 있어서의 크랙 발생율이 0~10% 인 유동성 수지 조성물.

(그 외의 성분)

또한 본 발명의 수지 조성물에는, 상기 특성을 만족하는 범위에서, 추가로 B 성분 이외의 방향족 폴리에스테르, 난연제, 난연 보조제 (예를 들어, 안티몬산 나트륨, 및 삼산화안티몬 등), 차 형성 화합물 (예를 들어, 노볼락형 페놀 수지, 피치류와 포름알데히드의 축합물 등), 핵제 (예를 들어, 스테아르산 나트륨, 및 에틸렌-아크릴산 나트륨 등), 적하 방지제 (피프릴 형성능을 갖는 불소화폴리올레핀 등), 열안정제, 산화 방지제 (예를 들어, 힌더드 페놀계 산화 방지제, 및 유허계 산화 방지제 등), 자외선 흡수제, 광안정제, 이형제, 대전 방지제, 발포제, 유동 개질제, 향균제, 광촉매계 방오제 (미립자 산화티탄, 미립자 산화아연 등), 활제, 착색제, 형광증백제, 촉광 안료, 형광 염료, 적외선 흡수제, 포토크로믹제 등을 배합할 수 있다.

(i) 방향족 폴리에스테르

본 발명의 수지 조성물에는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 이외의 방향족 폴리에스테르도 첨가할 수 있다. 예로는 폴리프로필렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 (PBT), 폴리헥실렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN), 폴리부틸렌나프탈레이트 (PBN), 폴리에틸렌-1,2-비스(페녹시)에탄-4,4'-디카르복실레이트 등의 외, 폴리에틸렌이소프탈레이트/테레프탈레이트수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트/이소프탈레이트 등의 공중합 폴리에스테르를 들 수 있다. 이들 방향족 폴리에스테르의 첨가량으로는 B 성분의 PET100 중량부에 대해서, 바람직하게는 1~100 중량부, 보다 바람직하게는 10~90 중량부, 더욱 바람직하게는 30~60 중량부이다.

(ii) 열안정제

본 발명의 수지 조성물에는 각종 열안정제가 배합되는 것이 바람직하다. 이러한 열안정제로서 인계 안정제가 바람직하다. 인계 안정제로는, 아인산, 인산, 아포스폰산, 포스폰산 및 이들 에스테르, 그리고 제 3 급 포

스핀 등이 예시된다. 이러한 인계 안정제는, 1 종 뿐만 아니라 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- <192> 구체적으로는 포스파이트 화합물로는, 예를 들어, 트리데실포스파이트와 같은 트리알킬포스파이트, 디데실모노페닐포스파이트와 같은 디알킬모노아릴포스파이트, 모노부틸디페닐포스파이트와 같은 모노알킬디아릴포스파이트, 트리페닐포스파이트 및 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트와 같은 트리알릴포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 및 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트 등의 펜타에리트리톨포스파이트, 그리고 2,2-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트 및 2,2'-메틸렌 비스(4,6-디-tert-부틸페닐)(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 등의 고리형 포스파이트가 예시된다.
- <193> 포스페이트 화합물로는, 트리부틸포스페이트, 트리메틸포스페이트, 트리크레질포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리에틸포스페이트, 디페닐크레질포스페이트, 디페닐모노오르토크세닐포스페이트, 트리부톡시에틸포스페이트, 및 디이소프로필포스페이트 등이 예시되고, 바람직하게는 트리페닐포스페이트, 트리메틸포스페이트이다.
- <194> 포스포나이트 화합물로는, 테트라키스(디-tert-부틸페닐)-비페닐렌디포스포나이트, 및 비스(디-tert-부틸페닐)-페닐-페닐포스포나이트가 바람직하게 예시되고, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-비페닐렌디포스포나이트, 및 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)-페닐-페닐포스포나이트가 보다 바람직하다. 이러한 포스포나이트 화합물은 상기 알킬기가 2 이상 치환된 아릴기를 갖는 포스파이트 화합물과 병용 할 수 있어 바람직하다.
- <195> 포스포네이트 화합물로서는, 벤젠포스포산디메틸, 벤젠포스포산디에틸, 및 벤젠포스포산디프로필 등을 들 수 있다. 제 3 급 포스핀으로는, 예를 들어 트리페닐포스핀이 예시된다.
- <196> 인계 안정제의 배합량은, 본 발명의 수치 조성물 100중량% 중, 바람직하게는 0.0001~1중량%, 보다 바람직하게는 0.0005~0.5중량%, 더욱 바람직하게는 0.002~0.3중량% 이다.
- <197> (iii) 산화 방지제
- <198> 본 발명의 수치 조성물에는 산화 방지제가 배합되어도 된다. 산화 방지제는, 수치 조성물의 성형 가공시의 열안정성 및 내열 노화성을 향상시킬 수 있다. 산화 방지제는, 바람직하게는 힌더드 페놀계 산화 방지제이다. 힌더드 페놀계 산화 방지제로는, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 2-tert-부틸-6-(3'-tert-부틸-5'-메틸-2'-히드록시벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 트리에틸렌글리콜-N-비스-3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 3,9-비스{2-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, N,N'-헥사메틸렌비스-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나미드), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 및 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 등이 예시된다. 이들은 모두 입수 용이하다. 그 중에서도 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트가 바람직하게 사용된다. 힌더드 페놀계 산화 방지제는, 단독으로 또는 2 종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 산화 방지제의 배합량은, 수치 조성물 100중량% 중, 0.0001~0.05중량% 가 바람직하다.
- <199> (iv) 자외선 흡수제
- <200> 자외선 흡수제로는, 자외선 흡수제로서 공지된 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 히드록시페닐트리아진계 화합물, 고리형 이미노에스테르계 화합물, 및 시아노아크릴레이트계 화합물 등이 예시된다. 보다 구체적으로는, 예를 들어 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-p-크레졸, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀, 2-[5-클로로(2H)-벤조트리아졸-2-일]-4-메틸-6-tert-부틸페놀, 2,2'-메틸렌비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀], 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-[(헥실)옥시]페놀, 2,2'-p-페닐렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 및 1,3-비스[(2-시아노-3,3-디페닐아크틸로일)옥시]-2,2-비스[[2-(2-시아노-3,3-디페닐아크틸로일)옥시]메틸]프로판 등이 예시된다. 또한 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등으로 대표되는 힌더드 아민계의 광안정제도 사용할 수 있다. 자외선 흡수제, 광안정제의 배합량은, 수치 조성물 100중량% 중, 0.01~1중량% 가 바람직하다.
- <201> (v) 이형제
- <202> 이형제로는, 올레핀계 왁스, 실리콘 오일, 불소 오일, 오르가노폴리실록산, 1 가 또는 다가 알코올과 고급 지방

산의 에스테르, 파라핀 왁스, 및 밀랍 등이 예시된다. 그 중에서도 1 가 또는 다가 알코올과 고급 지방산의 에스테르가 바람직하다. 고급 지방산은, 바람직하게는 탄소수 17 이상, 보다 바람직하게는 탄소수 17~32, 더욱 바람직하게는 탄소수 26~32 의 지방산을 60중량% 이상 함유한다. 이러한 고급 지방산으로서 몬탄산을 주성분으로 하는 고급 지방산이 바람직하게 예시된다. 이러한 고급 지방산은 통상적으로 몬탄납을 산화함으로써 제조된다. 한편, 1 가 알코올로서는, 예를 들어 도데카놀, 테트라데카놀, 헥사데카놀, 옥타데카놀, 에이코사놀, 테트라코사놀, 세틸알코올, 및 트리아콘타놀 등이 예시된다.

<203> 다가 알코올로는, 예를 들어 글리세린, 디글리세린, 폴리글리세린 (예를 들어 데카글리세린 등), 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 디에틸렌글리콜, 및 프로필렌글리콜 등을 들 수 있다. 1 가 또는 다가 알코올과 고급 지방산의 에스테르에 있어서의 알코올 성분은, 보다 바람직하게는 다가 알코올이다. 또한 이들 중에서도 글리세린, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 및 트리메틸올프로판이 바람직하고, 특히 글리세린이 바람직하다.

<204> 이형제의 배합량은, 수지 조성물 100중량% 중 바람직하게는 0.001~2중량%, 보다 바람직하게는 0.005~1중량%, 더욱 바람직하게는 0.01~1중량%, 특히 바람직하게는 0.01~0.5중량% 이다.

<205> (vi) 대전 방지제

<206> 대전 방지제로서는, 예를 들어 폴리에테르에스테르아미드, 글리세린모노스테아레이트, 나프탈린술폰산 포름알데히드 고축합물 알칼리 (토류) 금속염, 도데실벤젠술폰산 알칼리 (토류) 금속염, 도데실벤젠술폰산 암모늄염, 도데실벤젠술폰산 포스포늄염, 무수 말레산 모노글리세라이드, 및 무수 말레산 디글리세라이드 등을 들 수 있다. 대전 방지제의 배합량은, 수지 조성물 100중량% 중, 0.01~10중량%가 바람직하다.

<207> (vii) 유동 개질제

<208> 유동 개질제로서는 예를 들어, 가소제 (예를 들어 인산에스테르, 인산에스테르올리고머, 포스파젠올리고머, 지방산 에스테르, 지방족 폴리에스테르, 및 지방족 폴리카보네이트 등으로 대표된다), 고강성이면서 고유동성인 다른 열가소성 수지나 열가소성 수지 올리고머 (예를 들어, 스티렌, 아크릴로니트릴, 및 폴리메틸메타크릴레이트에서 선택된 적어도 1 종의 성분을 중합하여 이루어지는 중량 평균 분자량이 40,000 미만인 중합체, 고강성 폴리카보네이트의 올리고머 등으로 대표된다), 액정 폴리머 (예를 들어 액정 폴리에스테르 등으로 대표된다), 강직형 분자 (예를 들어 폴리 p-페닐렌 화합물 등으로 대표된다), 그리고 활제 (예를 들어 광물유, 합성유, 고급 지방산 에스테르, 고급 지방산 아미드, 폴리오르가노실록산, 올레핀계 왁스, 폴리알킬렌글리콜, 및 불소 오일 등으로 대표된다) 등이 예시된다.

<209> 유동 개질제는, 수지 조성물 100중량% 중, 바람직하게는 0.1~10중량%, 보다 바람직하게는 1~8중량% 배합할 수 있다.

<210> (viii) 난연제

<211> 난연제로는, 적린 또는 적린 표면을 공지된 열경화 수지 및/또는 무기 재료를 사용하여 마이크로 캡슐화되어 있는 안정화 적린으로 대표되는 적린계 난연제 ; 테트라브롬비스페놀 A, 테트라브롬비스페놀 A 의 올리고머, 브롬화비스페놀계 에폭시 수지, 브롬화비스페놀계 페녹시 수지, 브롬화비스페놀계 폴리카보네이트, 브롬화폴리스티렌, 브롬화가교폴리스티렌, 브롬화폴리페닐렌에테르, 폴리디브롬페닐렌에테르, 데카브로모디페닐옥사이드비스페놀 축합물 및 할로젠인산에스테르로 대표되는 할로젠계 난연제 ; 모노포스페이트 화합물로서 트리페닐포스페이트, 축합 인산에스테르로서 레졸시놀비스(디크시레닐포스페이트) 및 비스페놀 A 비스(디페닐포스페이트), 그 외 펜타에리트리톨디페닐디포스페이트 등으로 대표되는 유기 인산 에스테르계 난연제 ; 폴리인산 암모늄염, 인산 알루미늄, 인산 지르코늄 등의 무기계 인산염, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 등의 무기 금속 화합물의 수화물, 붕산 아연, 메타붕산 아연, 산화마그네슘, 산화몰리브덴, 산화지르코늄, 산화주석, 산화안티몬 등으로 대표되는 무기계 난연제 ; 퍼플루오로부탄술폰산 칼륨, 퍼플루오로부탄술폰산 칼슘, 퍼플루오로부탄술폰산 세슘, 디페닐술폰-3-술폰산 칼륨, 디페닐 술폰-3,3'-디술폰산 칼륨으로 대표되는 유기 알칼리 (토류) 금속염계 난연제 ; 아릴기 및 알콕시기를 함유하는 (폴리)오르가노실록산 화합물, 아릴기 및 Si-H 기를 함유하는 (폴리)오르가노실록산 화합물이나 (폴리)오르가노실록산과 폴리카보네이트 수지의 공중합체로 대표되는 실리콘계 난연제 ; 페녹시포스파젠올리고머나 고리형 페녹시포스파젠올리고머로 대표되는 포스파젠계 난연제 등을 들 수 있다.

<212> 난연제의 함유량은, 수지 조성물 100중량% 중, 바람직하게는 0.1~50중량%, 보다 바람직하게는 0.1~20중량% 이다.

- <213> (ix) 적하 방지제
- <214> 적하 방지제는 연소시의 용융 적하를 방지하여 난연성을 더욱 향상시킨다. 적하 방지제로는 함불소 적하 방지제가 바람직하다.
- <215> 적하 방지제로서 바람직한 함불소 적하 방지제로는, 피브릴 형성능을 갖는 함불소 폴리머를 들 수 있고, 이러한 폴리머로서는 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌계 공중합체 (예를 들어, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 등), 미국 특허 제4379910호에 나타내는 바와 같은 부분 불소화폴리머, 불소화디페놀로 제조되는 폴리카보네이트 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 폴리테트라플루오로에틸렌 (이하 PTFE 라고 칭하는 경우가 있다) 이다.
- <216> 피브릴 형성능을 갖는 PTFE 의 분자량은 매우 높은 분자량을 가지고, 전단력등의 외적 작용에 의해 PTFE 끼리를 결합하여 섬유상이 되는 경향을 나타내는 것이다. 그 수평균 분자량은, 150만~수천만의 범위이다. 하한은 보다 바람직하게는 300만이다. 이러한 수평균 분자량은, 일본 공개특허공보 평6-145520호에 개시되어 있는 바와 같이, 380℃ 에서의 폴리테트라플루오로에틸렌의 용융 점도에 기초하여 산출된다. 즉, 피브릴화 PTFE 는, 이러한 공보에 기재된 방법으로 측정되는 380℃ 에서의 용융 점도가 $10^7 \sim 10^{13}$ poise 의 범위이며, 바람직하게는 $10^8 \sim 10^{12}$ poise 의 범위이다. 이러한 PTFE 는, 고체 형상의 외, 수성 분산액 형태의 것도 사용할 수 있다. 또한 이러한 피브릴 형성능을 갖는 PTFE 는 수지 중에서의 분산성을 향상시키고, 또한 양호한 난연성 및 기계적 특성을 얻기 위해서 다른 수지와 혼합 형태의 PTFE 혼합물을 사용할 수도 있다.
- <217> 피브릴 형성능을 갖는 PTFE 의 시판품으로서 예를 들어 미츠이·듀폰 플로로케미컬 (주) 의 테플론 (등록 상표) 6J, 다이킨 화학 공업 (주) 의 폴리프론 MPA FA500, F-201L 등을 들 수 있다. PTFE 의 수성 분산액의 시판품으로서, 아사히아이스아이에 플로로폴리머즈 (주) 제조의 플루온 AD-1, AD-936, 다이킨 공업 (주) 제조의 플루온 D-1, D-2, 미츠이·듀폰 플로로케미컬 (주) 제조의 테플론 (등록 상표) 30J 등을 대표로서 들 수 있다.
- <218> 혼합 형태의 PTFE 로서는, (1) PTFE 의 수성 분산액과 유기 중합체의 수성 분산액 또는 용액을 혼합하여 공침전을 실시해서 공응집 혼합물을 얻는 방법 (일본 공개특허공보 소60-258263호, 일본 공개특허공보 소63-154744호 등에 기재된 방법), (2) PTFE 의 수성 분산액과 건조한 유기 중합체 입자를 혼합하는 방법 (일본 공개특허공보 평4-272957호에 기재된 방법), (3) PTFE 의 수성 분산액과 유기 중합체 입자 용액을 균일하게 혼합하고, 이러한 혼합물로부터 각각의 매체를 동시에 제거하는 방법 (일본 공개특허공보 평6-220210호, 일본 공개특허공보 평8-188653호 등에 기재된 방법), (4) PTFE 의 수성 분산액 중에서 유기 중합체를 형성하는 단량체를 중합시키는 방법 (일본 공개특허공보 평9-95583호에 기재된 방법), 및 (5) PTFE 의 수성 분산액과 유기 중합체 분산액을 균일하게 혼합 후, 추가로 그 혼합 분산액 중에서 비닐계 단량체를 중합시키고, 그 후 혼합물을 얻는 방법 (일본 공개특허공보 평11-29679호 등에 기재된 방법) 에 의해 얻어진 것을 사용할 수 있다. 이들의 혼합 형태의 PTFE 의 시판품으로는, 미츠비시 레이온 (주) 의 「메타블렌 A3800」 (상품명), 및 GE 스페셜티 케미컬즈사 제조 「BLENDEX B449」 (상품명) 등을 들 수 있다.
- <219> 혼합 형태에 있어서의 PTFE 의 비율로서는, PTFE 혼합물 100중량% 중, PTFE가 1~60중량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~55중량% 이다. PTFE 의 비율이 이러한 범위에 있는 경우에는, PTFE 의 양호한 분산성을 달성할 수 있다.
- <220> 적하 방지제의 함유량은, 수지 조성물 100중량% 중, 바람직하게는 0.01~10중량%, 보다 바람직하게는 0.1~3중량% 이다.
- <221> (수지 조성물의 제조)
- <222> 본 발명의 수지 조성물은, 예를 들어 A 성분, B 성분 및 다른 성분을 예비 혼합하고, 그 후, 용융 혼련해서, 펠릿화함으로써 제조할 수 있다. 예비 혼합의 수단으로서, 나우터 믹서, V 형 블렌더, 헨셀 믹서, 메카노케미컬 장치, 압출 혼합기 등을 들 수 있다. 예비 혼합에 있어서는 필요에 따라 압출 조립기나 브리켓팅 머신 등에 의해 조립을 실시할 수도 있다. 예비 혼합 후, 벤트식 2 축 압출기로 대표되는 용융 혼련기로 용융 혼련하여, 펠릿타이저 등의 기기에 의해 펠릿화하는 것이 바람직하다. 용융 혼련기로는 그 밖에 뱅버리 믹서, 혼련 롤, 향열 교반 용기 등을 들 수 있지만, 벤트식 2 축 압출기가 바람직하다.
- <223> 그 밖에, 각 성분을 예비 혼합하지 않고, 각각 독립적으로 2 축 압출기로 대표되는 용융 혼련기에 공급하는 방법도 취할 수 있다. 또한 일부의 성분을 예비 혼합한 후, 나머지 성분과 독립적으로 용융 혼련기에 공급하

는 방법을 들 수 있다. 특히 무기 충전제가 배합되는 경우에는, 무기 충전제는 압출기 도중의 공급구로부터 용융 수지 중에 사이드 피더와 같은 공급 장치를 사용하여 공급되는 것이 바람직하다. 예비 혼합의 수단이나 조립에 관해서는, 상기와 동일하다. 또한, 배합하는 성분에 액상의 것이 있는 경우에는, 용융 혼련기에 대한 공급에 이른바 액주 장치, 또는 액첨 장치를 사용할 수 있다.

<224> 또한 용융 혼련 전에 A 성분, 및 B 성분에 함유되는 수분이 적은 것이 바람직하다. 따라서 각종 열풍 건조, 전자파 건조, 진공 건조 등의 방법에 의해, A 성분 또는 B 성분 중 어느 하나 또는 양자를 건조시킨 후에 용융 혼련하는 것이 보다 바람직하다. 용융 혼련 중의 벤트 흡인도는, 바람직하게는 1~60kPa, 보다 바람직하게는 2~30kPa 의 범위이다.

<225> 상기와 같이 압출된 수지 조성물은, 직접 절단하여 펠릿화하든지, 또는 스트랜드를 형성한 후, 스트랜드를 펠릿 타이저로 절단하여 펠릿화하는 것이 바람직하다. 펠릿화시에 외부의 먼지 등의 영향을 저감할 필요가 있는 경우에는, 압출기 주위의 분위기를 청정화하는 것이 바람직하다. 또한 이러한 펠릿의 제조에 있어서는, 광학 디스크용 폴리카보네이트 수지에 있어서 이미 제안되어 있는 여러 가지 방법을 사용하여, 펠릿의 형상 분포의 협소화, 미스 컷물의 저감, 운송 또는 수송시에 발생하는 미소 분말의 저감, 그리고 스트랜드나 펠릿 내부에서 발생하는 기포 (진공 기포) 의 저감을 적절하게 실시하는 것이 바람직하다. 이들의 처방에 의해 성형의 하이사이클화, 및 실버와 같은 불량 발생 비율의 저감을 실시할 수 있다. 또한 펠릿의 형상은, 원주, 각주, 및 구상 등 일반적인 형상을 취할 수 있지만, 보다 바람직하게는 원주이다. 이러한 원주의 직경은 바람직하게는 1~5mm, 보다 바람직하게는 1.5~4mm, 더욱 바람직하게는 2~3.3mm 이다. 한편, 원주의 길이는 바람직하게는 1~30mm, 보다 바람직하게는 2~5mm, 더욱 바람직하게는 2.5~3.5mm 이다.

<226> 본 발명의 수지 조성물의 펠릿을 사출 성형함으로써, 본 발명의 차량 외장재 등의 성형체를 얻을 수 있다. 또한, 펠릿은 성형체를 구성하는 모든 성분을 함유한 단일의 펠릿인 것이 바람직한데, 성분이 상이한 펠릿을 사출 성형시에 혼합하여, 성형체를 얻을 수도 있다.

<227> <성형체>

<228> 본 발명은, 상기 서술한 수지 조성물로 이루어지는 성형체를 포함한다. 성형체로서, 차량 외장재와 같은 자동차 부품, OA 기기의 부품을 들 수 있다.

<229> <차량 외장재>

<230> 본 발명은, 상기 서술한 성형체로 이루어지는 차량 외장재를 포함한다. 차량 외장재는, 표리 중 어느 한 면에 형성된 의장면과 의장면으로부터 후퇴한 오목부 및 면이 결손된 관통부로 이루어지는 군에서 선택되는 의장성의 불필요한 부위로 주로 구성된다.

<231> 차량 외장재는, 의장면에 있어서의 JIS B0601-1994 에 준거하여 측정된 표면거칠도 (Ra) 가 바람직하게는 0.001~3 μ m 이고, 보다 바람직하게는 0.01~1 μ m 이며, 23℃ 에서 측정된 고속면 충격 시험에 있어서의 파단 에너지가 3~70J 범위인 것이 바람직하다.

<232> 성형체 표면의 표면 거칠도는, 금형 표면 평활성, 성형 조건, 및 단열 금형이나 급속 가열 냉각 금형 등의 금형 설비, 그리고 성형 재료 등에 따라 의존한다. 표면 거칠도 (Ra) 가 상기 범위보다 작을 때는, 이들의 설비가 과잉이 되거나 성형의 안정성이 부족되기 쉬워진다. 한편으로 표면 거칠도 (Ra) 가 상기 범위보다 클 때에는, 차량 외장재로서 불충분해지기 쉽거나, 또는 과잉 도장을 필요로 한다. Ra 가 0.01~1 μ m 일 때에는, 특히 이들 밸런스가 우수하다.

<233> 차량 외장재는, 적어도 의장면 상에 도막을 갖는 것이 바람직하다. 즉, 차량 외장재는, 성형 후 적어도 그 의장면에 도료가 도포되고, 계속해서 100~140℃ 의 온도 범위에서 경화 처리되어 도막이 형성되는 차량 외장재인 것이 바람직하다. 이러한 온도 범위는 보다 바람직하게는 105~135℃, 더욱 바람직하게는 115~135℃ 이다. 도료의 베이킹 온도가 높을수록, 강판 부분과의 색차가 적고, 광택이 양호하여, 그 결과, 고급감이 있는 도장이 가능해진다. 본 발명의 바람직한 양태에 있어서는, 본 발명의 차량 외장재는 이러한 도장에 충분히 견딜 수 있다. 또한, 최근 환경 문제로부터, 신규 도료 (수성 도료, 및 파우더 도료 등) 도 검토되고 있지만, 본 발명의 성형체에는, 이들 신규 도료도 바람직하게 사용할 수 있다. 또한 도장리스의 목적으로 필름 인서트 성형이 활발히 검토되고 있지만, 본 발명의 성형체는, 통상적인 사출 성형체와 비교해도 필름 인서트 성형의 적성이 우수하고, 특히 딥드로잉 형상의 필름 인서트 성형에 적합한 것이다.

<234> 본 발명의 차량 외장재에 있어서의 의장면이란, 적어도 차량을 주행할 수 있는 상태로 하여 시인했을 때, 외부

로부터 인식할 수 있는 면을 말한다.

- <235> 차량 외장재는, 고무질 접착제에 의해 프레임에 접착된 것이 바람직하다. 고무질 접착제는 주지된 접착제를 사용할 수 있지만, 바람직하게는 2 액성 우레탄 접착제를 사용할 수 있다. 바람직한 2 액성 우레탄 접착제의 구체예로서는, 예를 들어 DOW AUTOMOTIVE사 제조, BETAMATE2810 (상품명, A 제와 B/S 제의 조합) 가 있다.
그 접착제에는, 바람직하게 프라이머가 사용되고, 프라이머의 바람직한 구체예로서, 예를 들어 DOW AUTOMOTIVE사 제조, BETAPRIME5404 (상품명) 가 예시된다.
- <236> 차량 외장재는, 그 오목부 또는 관통부의 적어도 1 개에, 광투과성 부재 또는 조등(照燈) 장치가 장착된 것이 바람직하다. 이로써, 차량 외장재는 보다 모듈 부품으로서의 더욱 높은 기능을 겸비할 수 있다.
- <237> 차량 외장재의 최대 투영 면적은, 바람직하게는 1,500~40,000cm², 보다 바람직하게는 2,000~20,000cm², 더욱 바람직하게는 2,200~15,000cm² 이다.
- <238> 차량 외장재로서 백 패널, 펜더, 범퍼, 도어 패널, 필러, 사이드 프로텍터, 사이드 몰, 리어 프로텍터, 리어 몰, 각종 스포일러, 보닛, 루프 패널, 트렁크, 디테처블 톱 및 윈드 리플렉터 등을 들 수 있다. 본 발명의 차량 외장재는, 펜더 및 도어 패널 등의 이른바 수직외판에 바람직하다. 또한 모터 바이크의 카울 및 트랙터의 캐빈용 패널 등이 예시된다.
- <239> 차량 외장재를 구성하는 수지 조성물은, 수지 조성물 100중량% 중, PC (A 성분) 40~90중량%, PET (B 성분) 5~35중량%, 고무질 중합체 (C 성분) 1~8중량%, 및 무기 충전재 (D 성분) 3~25중량% 을 함유하는 것이 바람직하다.
- <240> <차량 외장재의 제조 방법>
- <241> 본 발명은, 상기 서술한 수지 조성물을 사용한 차량 외장재의 제조 방법을 포함한다. 그 방법은, SVG 법에 따른 캐스케이드 성형 (cascade molding) 을 이용하는 것이다. 그 방법에 있어서 (ii) 차량 외장재 및 (iii) 수지 조성물은 상기 서술한 바와 같다. (i) 형은 이하의 특징을 갖는다.
- <242> (i) 형은, (i-1) 게이트-A 및 게이트-B 를 모두 가지고,
- <243> (i-2) 게이트-B 는, 다른 게이트로부터 유입된 용융 수지 유동이 통과한 후에, 그 유동에 합류하도록 용융 수지가 공급되는 게이트이고, 한편, 게이트-A 는, 용융 수지 유동에 합류시키지 않고 용융 수지가 공급되는 게이트이고,
- <244> (i-3) 형 내의 각 게이트는, 외장재 표면상의 직선 거리로 하여 적어도 20cm 이내에 다른 게이트가 존재하지 않는 범위에 설치되어 있다.
- <245> 형은, 모든 게이트가, 오목부, 관통부 단부 및 성형체 단부로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 의장성이 불필요한 부위에 설치되어 있는 것이 바람직하다.
- <246> 형은, 또한 (i-4) 게이트-B 는, 게이트-A로부터 수지가 공급된 후, 게이트-B 에 연통된 유로에 설치된 공급 조정 밸브를 제어함으로써, 다른 게이트로부터 유입된 용융 수지 유동이 통과한 후에 그 유동에 합류하도록 용융 수지가 공급되는 게이트인 것이 바람직하다. 이러한 조제 밸브의 제어는, 시판되는 장치를 사용하여 어떠한 방법으로 행해져도 된다. 예를 들어 시간 제어, 스크루 위치 제어, 및 캐비티 내 압력 제어 등이 예시된다.
게이트-B 에 있어서의 용융 수지의 공급은, 너무 빠르면 용융 수지의 백 플로우가 생겨 수지의 유동을 어렵히기 때문에, 외관 불량 또는 웰드 라인을 발생하게 된다. 이러한 공급이 너무 늦은 경우에는, 다른 게이트로부터의 용융 수지가 냉각되어 게이트-B 의 수지와와 큰 밀도차이가 생기기 때문에, 역시 외관 불량을 일으키기 쉽다. 따라서, 이들의 문제가 생기지 않게 적절하게 게이트의 개폐 시기를 제어할 필요가 있다. 또한 이러한 개폐 시기의 조건이, 가능한 한 관용이 되도록, 그 게이트 위치를 정하는 것이 바람직하다.
- <247> SVG 법에 따른 캐스케이드 성형에서는, 그 용융 수지가 다른 게이트를 통과하지 않는 마지막에 용융 수지가 공급되는 게이트를 제외하고, 어느 게이트로부터의 수지도, 적어도 다른 게이트까지 용융 수지가 유동될 필요가 있다. 또한 마지막에 용융 수지가 공급되는 게이트에서는, 그 제품 말단까지 용융 수지가 유동될 필요가 있다.
- <248> 본 발명에서는, 각 게이트가 상기 (i-3) 를 만족하면, 그 배치는 특별히 제한되지 않지만, 용융 수지가 공급된 게이트와 그 게이트로부터의 용융 수지가 통과하는 게이트의 거리가 일부의 게이트에서 다른 것과 비교하여 특히 짧아지는 게이트 배치나, 또는 그 배치 등의 원인으로 일부의 게이트로부터의 공급 수지량이 적어지는 경우

에는, 다음과 같은 폐해가 생기기 쉽다. (a) 게이트 개폐의 제어가 곤란해지기 쉽고, (b) 공급되는 수지량이 다른 것과 비교하여 적어지기 때문에 그 부분에서 용융 수지의 체류 시간이 길어져 수지가 열 열화된다. 또한 마지막에 용융 수지가 공급되는 게이트로부터의 공급 수지량이 적은 경우에도, 상기 (b)의 폐해가 발생한다.

- <249> 따라서, 형 내에 충전되는 수지 용량의 총량을 게이트 점수로 나눈 평균 용량 (V_{ave})에 대한 각 게이트로부터 공급되는 수지 용량 (V_i)은, 바람직하게는 $0.5 \leq V_i/V_{ave} \leq 1.5$, 보다 바람직하게는 $0.6 \leq V_i/V_{ave} \leq 1.4$, 더욱 바람직하게는 $0.7 \leq V_i/V_{ave} \leq 1.3$ 을 만족하는 것이다.
- <250> 한편으로, 이러한 바람직한 관계를 만족할 때에는, 두께가 얇은 부분일수록 게이트 사이의 거리를 길게 할 필요가 생긴다. 따라서, SVG법에 따른 캐스케이드 성형에서는, 통상의 다점 게이트의 성형으로 필요하게 되는 것보다 훨씬 양호한 유동성이 필요하게 된다. 본 발명의 수지 조성물은, 이러한 요건도 만족함으로써 SVG법에 따른 캐스케이드 성형으로, 양호한 차량 외장재를 제조할 수 있다. 또한 상기의 바람직한 관계를 만족할 경우에는, 그 성형체 두께가 전체에 걸쳐서 가능한 한 균일한 것이 바람직하게 된다. 따라서 본 발명의 차량 외장재는, 그 두께가 평균 두께의 $\pm 50\%$ 이내에 있는 것이 바람직하고, $\pm 30\%$ 이내에 있는 것이 보다 바람직하다. 또한 평균 두께는, 성형체 체적 (mm^3)을 성형체의 표면적 (mm^2)으로 나눈 값을 말한다.
- <251> 또한, 용융 수지가 공급된 게이트와 그 게이트로부터의 용융 수지가 통과하는 게이트의 거리가 너무 떨어져 있는 경우에는, 용융 수지의 유동이 부족하기 쉬워진다. 따라서, 상기 조건 (i-3)은, 형 내의 각 게이트는, 다른 게이트가 외장재 표면 상의 직선 거리로 하여, 적어도 20cm 이내에 존재하지 않고 80cm 이내에 존재하는 범위에 설치되어 있는 것이 바람직하고, 적어도 25cm 이내에 존재하지 않고 70cm 이내에 존재하는 범위에 설치되어 있는 것이 보다 바람직하고, 적어도 25cm 이내에 존재하지 않고 60cm 이내에 존재하는 범위에 설치되어 있는 것이 더욱 바람직하다.
- <252> 사출 성형은, 사출 압축 성형, 중공 성형, 급속 가열 냉각 성형, 및 2색 성형 등의 이미 알려진 성형 방법을, 차량 외장재의 일부 또는 전체에 동시에 사용할 수도 있다. 특히 성형체 두께부에 중공 성형을 병용하는 것, 및 차량 외장재의 관통부 또는 오목부에 투명 수지 재료를 2색 성형하는 것, 2색 성형하는 투명 부재가 사출 압축 성형으로 성형되는 것, 의장성이 특히 필요한 부위에 급속 가열 냉각 성형을 사용하는 것 등은 유효하다.
- <253> 본 발명의 차량 외장재의 제조 방법에 의하면, 얻어지는 성형체의 웰드 라인을 억제할 수 있다. 본 발명의 차량 외장재의 제조 방법에 의하면, 게이트 점수의 자유도를 높여서, 그 결과, 대형 성형체를 비교적 낮은 형(型)조임력으로 사출 성형할 수 있다.

도면

도면1

