

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08L 71/04  
C08L 77/00  
C08L 25/00

(45) 공고일자 1995년08월28일  
(11) 공고번호 특1995-0009756

(21) 출원번호	특1987-0002822	(65) 공개번호	특1987-0008938
(22) 출원일자	1987년03월27일	(43) 공개일자	1987년10월22일
(30) 우선권주장	61-70579 1986년03월28일 일본(JP)		
(71) 출원인	니혼 고오세이 고무 가부시끼가이샤 요시미쓰 히사시 일본국 도오쿄도 주오구 쓰끼지 2쵸메 11반 24고		

(72) 발명자                    마와따리 마사야끼  
일본국 도오쿄도 주오구 쓰끼지 2쵸메 11반 24고 니혼 고오세이 고무 가부시끼가이샤내  
이또 데쓰오  
일본국 도오쿄도 주오구 쓰끼지 2쵸메 11반 24고 니혼 고오세이 고무 가부시끼가이샤내  
쓰찌가와 슈지  
일본국 도오쿄도 주오구 쓰끼지 2쵸메 11반 24고 니혼 고오세이 고무 가부시끼가이샤내  
기무라 시니찌  
일본국 도오쿄도 주오구 쓰끼지 2쵸메 11반 24고 니혼 고오세이 고무 가부시끼가이샤내

(74) 대리인                   장수길, 이주기, 이세진

**심사관 : 정순성 (책자공보 제4104호)**

**(54) 열가소성 수지 조성물**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]  
열가소성 수지 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 가공성, 내충격성 및 내열성이 우수한 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

폴리페닐렌에테르계 수지는, 기계적 성질, 전기적 성질 및 내열성이 우수하며, 또한 치수 안정성이 양호한 것 등의 성질을 갖고 있기 때문에, 광범위한 용도에 적합한 수지로서 주목되고 있지만, 성형 가공성, 내충격 강도가 저하되는 것이 큰 결점이다.

이 폴리페닐렌에테르계 수지의 성형 가공성을 개량하기 위하여 폴리아미드를 배합하는 것이 일본국 특허공고(소) 제45-997호에 제안되고 있다. 그러나, 폴리페닐렌에테르계 수지와 폴리아미드는 상용성이 대단히 나쁘기 때문에, 얻어진 수지 조성물은 기계적 특성이 저하되고(특히, 폴리아미드 함유량이 20%를 초과하면 현저하게 저하됨), 이 수지 조성물의 사출성형에 의하여 얻은 성형품은 내충격성이 대단히 낮은 것이었다.

또한, 상기 수지 조성물의 내충격성을 개량할 엘라스토머 성분으로서 에틸렌-프로필렌계 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체를 첨가하였으나, 내충격성은 거의 개선되지 않았다.

그리하여, 무수 말레산 등으로 변성된 에틸렌-프로필렌계 공중합체를 사용함으로써 내충격성이 개량되는 것이 발견되어, 이미 이것에 관한 특허출원이 출원되고 있다.

그러나, 당해 기술로 얻어진 것은, 내충격성, 특히 박육성형품(薄肉成形品)의 낙추 강도와 성형 가공성의 밸런스가 약간 저하되는 경우가 있었다.

본 발명자들은, 박육성형품의 내충격 강도, 가공성, 내열성이 우수하고, 광범위한 용도에 사용할 수 있는 수지 조성물을 얻기 위해 예의 검토한 결과, 폴리페닐렌에테르계 수지, 폴리아미드, 고무상 중

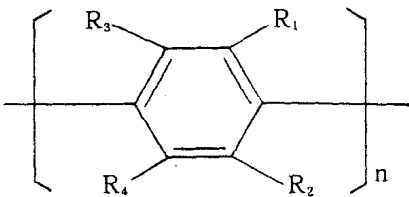
합체로 이루어진 조성물을 제조할 때에, 특정 관능기를 갖는 불포화화합물과 과산화물을 존재시킴으로써, 종래에 없었던 성능을 갖는 열가소성 수지 조성물을 얻어지는 것을 발견하고, 이러한 발견에 기초해서 본 발명에 도달하였다.

즉, 본 발명은,

- (a) 폴리페닐렌에테르계 수지 4-95중량%
  - (b) 폴리아미드 4-95중량%
  - (c) 고무상 중합체 1-50중량%
- 및, 필요에 따라서
- (d) 스티렌계 수지 91중량% 이하

를, 불포화 카르복실산 무수물 및(또는) 불포화 산과 과산화물과의 존재하에 용융 혼합하고, (a), (b) 및 (c) 성분의 적어도 1종이 조성물 중에 분산해 있고, 그 분산 입자의 중량 평균 입자경이 5 $\mu$ m 이하인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명에 사용하는 (a) 성분의 폴리페닐렌에테르계 수지는, 일반식

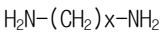


(식중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 서로 동일 또는 상이한 것으로서, 알킬기, 아릴기, 할로겐, 수소 등의 잔기를 나타내고, n은 중합도를 나타낸다)으로 표시되는 중합체이며, 그 구체적 예로서는, 폴리(2, 6-디메틸페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2, 3, 6-트리메틸페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2, 6-디에틸페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2, 6-디프로모페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2-메틸-6-에틸페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2-클로로-6-에틸페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2-메틸-6-이소프로필페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2, 6-디-n-프로필페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2-클로로-6-브로모페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2-클로로-6-에틸페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2-메틸페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2-클로로페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2-페닐페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2-페닐-6-페닐페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2-브로모-6-페닐페닐렌-1, 4-에테르), 폴리(2, 4'-메틸페닐페닐렌-1, 4-에테르) 등, 또는 이들의 공중합체 및 이들의 스트린계 화합물 그래프트 공중합체이다.

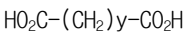
본 발명의 열가소성 수지 조성물에 있어서 폴리페닐렌에테르계 수지의 사용량은 4-95중량%이고, 바람직하기로는 5-60중량%, 더욱 바람직하기로는 5-50중량%이다.

폴리페닐렌에테르계 수지의 양은 4중량% 미만에서는 내열성의 개량에 현저한 효과가 보이지 않고, 95중량%를 초과하면 가공성이 저하된다.

본 발명에 사용하는 (b) 성분의 폴리아미드는, 통상 하기 식



(식중, x는 4-12의 정수이다)으로 표시되는 선상 디아민과, 하기 식



(식중, y는 2-12의 정수이다)으로 표시되는 선상 카르복실산과의 축합에 의해서 제조된 것이나 또는 락탐의 개환축합에 의해서 제조된 것 등을 사용할 수 있다. 이들 폴리아민의 바람직한 예로서는, 나일론 6, 6, 나일론 6, 9, 나일론 6, 10, 나일론 6, 12, 나일론 6, 나일론 12, 나일론 11, 나일론 4, 6 등이 있다.

또한, 나일론 6/6, 6, 나일론 6/6, 10, 나일론 6/12, 나일론 6/6, 12, 나일론 6/6, 6/6, 10, 나일론 6/6, 6/12 등의 공중합 폴리아미드류도 사용된다.

또한, 나일론 6/6, T(T : 테레프탈산 성분), 테레프탈산, 이소프탈산과 같은 방향족 다카르복실산과 메타크실렌디아민, 또는 지환족 디아민으로부터 얻어지는 반방향족(半芳香族) 폴리아미드류, 메타크실렌디아민과 상기 선상 카르복실산으로부터 얻어지는 폴리아미드류, 폴리에스테르아미드, 폴리에테르아미드 및 폴리에스테르에테르아미드를 열거할 수 있다. 또한 폴리아미드는 단독으로 사용해도 좋고, 또한 두 종류 이상의 폴리아미드를 변용할 수도 있다.

성분 (b)의 사용량은 4-95중량%, 바람직하기로는 40-90중량%, 더욱 바람직하기로는 50-90중량%이다. (b) 성분의 사용량이 95중량%를 초과하면 내열성의 개량에 현저한 효과를 보이지 않고, 4중량% 미만에서는 가공성이 저하된다.

본 발명의 고무상 중합체(c)로서는, 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 공중합체(스티렌 함량 5-60중량%가 바람직함), 스티렌-이소프렌 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체, 에틸렌- $\alpha$ -올레핀-폴리엔 공중합체, 아크릴 고무, 폴리이소프렌 등의 고무질 중합체, 또한 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌 블록 공중합체, 수소화 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 스티렌 그래프트 에틸렌-프로필렌 엘라스토머, 에틸렌계 아이오노머 수지의 열가소성 열

라스토머가 있다.

스티렌-부타디엔 블럭 공중합체 및 스티렌-이소프렌 블럭 공중합체에는 AB형, ARA형, ABA테이퍼형, 래디알 테레블럭형의 구조를 갖는 것 등이 포함된다.

상기 본 발명의 고무상 중합체는 1종 또는 2종 이상으로 사용할 수 있다.

또한, 상기 고무상 중합체(c)는, 카르복실기, 산 무수물기, 에폭시기, 히드록실기, 아미노기 등으로 변성된 것이라도 좋다.

내충격성 면에서, 바람직한 고무상 중합체(c)로서는 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 공중합체, 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체, 스티렌-부타디엔 블럭 공중합체 등이며, 더욱 바람직하기로는 스티렌-부타디엔 공중합체, 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체, 스티렌-부타디엔 블럭 공중합체 등이다.

여기에서 사용되는 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체에 있어서, 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 중량비는 95 : 5-5 : 95, 바람직하기로는 95 : 5-20 : 80, 더욱 바람직하기로는 92 : 8-60 : 40, 특히 바람직하기로는 85 : 15-70 : 30이다. 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 중량비가 80 : 20-75 : 27범위에서, 특히 내충격성이 좋다.

에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체의 무니 점도(M<sub>L</sub><sup>1-4, 100°C</sup>)는, 내충격성 면에서 5-200, 바람직하기로는 5-100, 더욱 바람직하기로는 5-50이다. 무니 점도가 10-30의 범위에서 특히 내충격성이 좋다.

또한, 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체의 시클로hexan 불용성분량은, 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 가공성과 내충격성에 영향을 주며, 50중량% 이하, 바람직하기로는 5중량% 이하이다. 여기에서 사용되는  $\alpha$ -올레핀은 탄소 원자수 3-20개를 갖는 불포화 탄화수소 화합물이고, 구체적인 예로서는, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 4-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐 등을 열거할 수 있다. 이 중에서 특히 바람직한 것은 프로필렌이다.

상기 (c) 성분의 사용량은 1-50중량%이고, 바람직하기로는 2-30중량%, 더욱 바람직하기로는 2-25중량%이다. 1중량% 미만에서는 내충격성이 개량 효과가 보이지 않고, 또한 50중량%를 초과하면 가공성이 저하된다.

본 발명의 (d) 성분인 스티렌계 수지로서는, 방향족 비닐화합물로부터 이루어지는 중합체, 또는 방향족 비닐 화합물과 공중합이 가능한 다른 비닐 단량체와의 공중합체이다.

여기에서 사용되는 방향족 비닐 화합물로서는, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 메틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 모노브로모스티렌, 디브로모스티렌, p-tert-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐나프탈렌 등이 있고, 이들은 1종 또는 2종 이상으로 사용된다. 이 중에서 특히 바람직한 것은 스티렌이다.

또한, 방향족 비닐 화합물과 공중합이 가능한 비닐 단량체로서는, 아크릴로니트릴, 메타크릴니트릴 등의 비닐시안 화합물, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 등의 아크릴산 알킬 에스테르, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트 등의 메타크릴산 알킬에스테르, 말레이미드, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 말레이미드 화합물, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 크로톤산, 계피산등의 불포화산, 무수말레산, 무수 이타콘산, 클로로 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 부테닐 무수 호박산, 테트라히드로 무수 프탈산 등의 불포화 카르복실산 무수물, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 알릴글리시딜에테르, 2-메틸알릴글리시딜에테르, 스티렌-p-글리시딜 에테르, 3, 4-에폭시부텐, 3, 4-에폭시-3-메틸-1-부텐, 3, 4-에폭시-1-펜텐, 3, 4-에폭시-3-메틸펜텐, 5, 6-에폭시-1-헥센, 비닐 시클로hexan모옥시드, p-글리시딜스티렌 등의 에폭시기 함유 불포화 화합물, 알릴아민, 메타크릴산 아미노에틸, 메타크릴산 아미노프로필, 아미노스티렌 등의 아미노기 함유 불포화 화합물, 3-히드록시-1-프로펜, 4-히드록시-1-부텐, 시스-4-히드록시-2-부텐, 트랜스-4-히드록시-2-부텐, 2-히드록시-2-메틸-1-프로펜, 시스-5-히드록시-2-펜텐, 트랜스-5-히드록시-2-펜텐, 시스-1, 4-히드록시-2-부텐, 트랜스-1, 4-히드록시-2-부텐, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 3-히드록시프로필아크릴레이트, 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 2-히드록시에틸크로토네이트, 2, 3, 4, 5, 6-펜타히드록시헥실아크릴레이트, 2, 3, 4, 5, 6-펜타히드록시헥실메타크릴레이트, 2, 3, 4, 5-테트라히드록시펜틸아크릴레이트, 2, 3, 4, 5-테트라히드록시펜틸메타크릴레이트 등의 히드록실기 함유 불포화 화합물 등의 열거할 수 있고, 이들의 방향족 비닐 화합물과 공중합이 가능한 다른 비닐 단량체는 1종 또는 2종 이상으로 사용된다.

스티렌계 수지(d)에 있어서, 방향족 비닐 화합물과 이것과 공중합이 가능한 비닐 단량체와의 바람직한 조합으로서, 스티렌-무수 말레산 공중합체, 스티렌-아크릴산 공중합체, 스티렌-메타크릴산 공중합체, 스티렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체 등이다.

또한, 본 발명의 스티렌계 수지(d)는, 상기 고무상 중합체 존재하에서 중합된 것도 포함된다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물에 있어서, 상기 스티렌계 수지(d)의 사용량은 91중량% 이하, 바람직하기로는 1-50중량%이다. 91중량%를 초과하면 내열성이 저하된다.

본 발명의 스티렌계 수지(D)는 공지의 중합법인 유화 중합, 용액 중합, 괴상 중합, 현탁 중합, 괴상-용액 중합, 괴상-현탁 중합 등으로 제조할 수 있다.

본 발명의 목적인 박육성형품의 내충격 강도, 가공성, 내열성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 얻기 위해서는, 당해 조성물 제조시에 관능기를 함유한 불포화 화합물과 과산화물을 존재시키는 것이 필요하다.

여기에서 사용되는 관능기를 갖는 불포화 화합물로서는 카르복실기, 산 무수물기, 에폭시기, 히드록실기, 아미노기 및 아미드기에서 선택된 적어도 1종의 관능기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물이다.

여기에서 사용되는 카르복실기 함유 불포화 화합물로서는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 계피산, 이타콘산, 말레산 등이 있고, 바람직하기로는 아크릴산, 메타크릴산이다. 이들은 1종 또는 2종 이상으로 사용된다.

산 무수물기 함유 불포화 화합물로서는 무수 말레산, 무수 이타콘산, 클로로 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 부테닐 무수 호박산, 테트라히드로 무수 프탈산 등이 있고, 특히 바람직한 불포화 산 무수물은 무수 말레산이다. 이들은 1종 또는 2종 이상으로 사용된다.

에폭시기 함유 불포화 화합물로서는 분자 중에 올레핀 및 에틸렌계 불포화 화합물과 공중합할 수 있는 불포화기와 에폭시기를 각각 갖는 화합물이다.

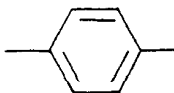
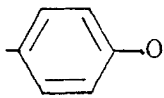
예를 들면, 하기 일반식(III), (IV) 및 (V)로 표시되는 것과 같은 불포화 글리시딜에스테르류, 불포화 글리시딜에테르류, 에폭시알켄류, p-글리시딜스티렌류 등의 불포화 에폭시 화합물이다.



(식중, R은 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 C<sub>2-18</sub>의 탄산수소이다.



(식중, R은 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 C<sub>2-18</sub>의 탄화수소이고, X는 -CH<sub>2</sub>-O-,



또는

이다.



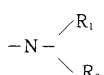
(식중, R은 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 C<sub>1-18</sub>의 탄화수소기이고, R' 는 수소 또는 메틸기이다).

구체적으로는 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 이타콘산글리시딜에스테르류, 부텐카르복실산에스테르류, 알릴글리시딜에테르, 2-메틸알릴글리시딜에테르, 스티렌-p-글리시딜에테르, 3, 4-에폭시부텐, 3, 4-에폭시-3-메틸-1-부텐, 3, 4-에폭시-1-펜텐, 3, 4-에폭시-3-메틸펜텐, 5, 6-에폭시-1-헥센, 비닐시클로헥센모노옥시드, p-글리시딜스티렌 등이 열거된다. 이들은 1종 또는 2종 이상이 사용된다.

히드록시 함유 불포화 화합물로서는, 적어도 1개의 불포화결합(이중 결합, 삼중 결합)을 갖고, 또한 히드록실기를 함유하는 화합물이다. 이것의 대표적인 것으로는, 이중 결합을 갖는 알코올, 삼중 결합을 갖는 알코올, 1가 또는 2가의 불포화 카르복실산과 비치환 2가 알코올과의 에스테르, 이 불포화 카르복실산의 비치환 3가 알코올과의 에스테르, 비치환 4가 알코올과의 에스테르 및 비치환 5가 이상의 알코올과의 에스테르를 열거할 수 있다.

본 발명에 있어서 사용되는 히드록실계 화합물 중, 적합한 것의 대표 예로서는, 3-히드록시-1-프로펜, 4-히드록시-1-부텐, 시스-4-히드록시-2-부텐, 트랜스-4-히드록시-2-부텐, 3-히드록시-2-메틸-1-프로펜, 시스-5-히드록시-2-펜텐, 트랜스-5-히드록시-2-펜텐, 시스-1, 4-디히드록시-2-부텐, 트랜스-1, 4-디히드록시-2-부텐, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 3-히드록시프로필아크릴레이트, 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 2-히드록시에틸크로토네이트, 2, 3, 4, 5, 6-펜타히드록시헥실아크릴레이트, 2, 3, 4, 5, 6-펜타히드록시헥실메타크릴레이트, 2, 3, 4, 5-테트라히드록시펜틸아크릴레이트, 2, 3, 4, 5-테트라히드록시펜틸메타크릴레이트를 열거할 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상으로 사용된다.

아미노기 또는 아마이드기 함유 불포화 화합물로서는, 하기 일반식



(단, 식중, R<sub>1</sub>은 수소, 메틸기, 에틸기를 나타내고, R<sub>2</sub>는 수소, 탄소원자수 1-12의 알킬기, 탄소 원자수 2-12의 알카노일기, 탄소 원자수 6-12의 페닐기, 탄소 원자수 6-12의 시클로알킬기 또는 이들의 유도체류를 나타낸다)으로 표시되는 아미노기 또는 치환 아미노기의 적어도 1종을 갖는 비닐계 단량체이며, 구체적인 예로서는 아크릴산 아미노에틸, 아크릴산 프로필아미노에틸, 메타크릴산 디에틸아미노에틸, 메타크릴산 아미노프로필, 메타크릴산 페닐아미노에틸 및 메타크릴산 시클로헥실아미노에틸 등의 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬에스테르계 유도체류, N-비닐디에틸아민 및 N-아세틸비닐아민 등의 비닐아민계 유도체류, 알릴아민, 메타크릴아민 및 N-메틸알릴아민 등의 알릴아민계

유도체류, 아크릴아미드 및 N-메틸아크릴아미드 등의 아크릴아미드계 유도체 및 p-아미노스티렌 등의 아크릴아미드계 유도체 및 p-아미노스티렌등의 아미노스티렌류 등이 사용된다. 그 중에서도 알릴아민, 메타크릴산 아미노에틸, 메타크릴산 아미노프로필 및 아미노스티렌 등이, 공업적 규모로 경제적이므로 특히 바람직하게 사용된다. 이들 아미노기 또는 치환 아미노기 함유 불포화 화합물은 1종 또는 2종 이상으로 사용된다.

이들 관능기를 함유하는 불포화 화합물은 1종 또는 2종 이상으로 사용된다. 이들 중 바람직한 것은 카르복실기 및(또는) 산무수물기를 갖는 것이고, 특히 바람직한 것은 무수물기를 갖는 것(불포화 카르복실산 무수물)이며, 그의 특히 바람직한 구체적 예는 무수 말레산이다.

여기에서 사용되는 불포화 화합물의 양은, 본 발명의 (a), (b), (c), (d) 성분의 합계량에 대해서 0.001-10중량%의 범위이고, 바람직하기로는 0.005-5중량%, 더욱 바람직하기로는 0.005-1중량%이다. 그 사용량이 상기 범위보다 너무 많거나, 너무 적거나 한 경우에는 내충격성이 저하된다.

과산화물로서는 공지의 유기 과산화물이 모두 사용된다. 그 구체적인 예로서는, 2, 5-디메틸-2, 5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산-3, 2, 5-디메틸-2, 5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산, 2, 2'-비스(tert-부틸퍼옥시)-p-디이소프로필벤젠디쿠밀퍼옥사이드, 디-tert-부틸퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, 1, 1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3, 3, 5-트리메틸시클로헥산, 2, 4-디클로로벤조일퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, p-클로로벤젠일퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴 등이며, 바람직하기로는 2, 5-디메틸-2, 5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산, 2, 5-디메틸-2, 5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산-3이다.

여기에서 사용되는 유기 과산화물량은, 본 발명의 (a), (b), (c), (d) 성분의 합계량에 대해서 0.001-5중량% 범위이고, 바람직하기로는 0.005-2중량%, 더욱 바람직하기로는 0.005-1중량%이다. 이 사용량이 상기 범위보다 너무 많거나, 너무 적거나 한 경우에는 내충격성이 저하된다.

또한, 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 제조에 있어서, 필요에 따라 공지의 산화 방지제를 첨가할 수 있다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물의 제조는, 각종 압출기, 뱀버리 믹서, 니더, 로울러 등을 사용해서, 200°-350°C, 바람직하기로는 230°-330°C, 더욱 바람직하기로는 260°-330°C 범위로 각 성분을 혼련함으로써 행할 수 있다. 바람직하기로는 압출기를 사용하는 방법이고, 특히 바람직한 것은 2축 압출기이다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물의 제조에 있어서는 각종 폴리머 성분을 일괄로 혼합하는 방법으로 행하여도 좋고, 다만 첨가 방식으로 혼합하는 방법으로 행하여도 좋다.

바람직한 각종 폴리머 첨가 방법은 다음과 같다.

1) (a), (c) 성분 및 필요에 따라서 (d) 성분과 불포화 화합물 및 과산화물을 혼련한 후, (b) 성분을 첨가한다.

2) (a), (b) 성분과 본 발명의 불포화 화합물 및 과산화물을 혼련한 후, (b) 성분 및 필요에 따라서 (d) 성분을 첨가한다.

또한 다단방식의 혼련 방법을 사용할 경우, 혼련 조건은 1단계 보다 2단계 이후를 강하게 하는 혼련 방법을 택하는 것이 바람직한 결과를 준다.

본 발명의 조성물 중에는, (a), (b) 및 (c) 성분의 적어도 한 성분이 분산되어 있다.

본 발명의 열가소성 수지의 각 성분에 있어서, 그 성분의 배합 비율에 의해서, (a), (c) 성분이 분산 입자로 되는 경우와, (b), (c) 성분이 분산 입자로 된 것이 바람직하다. 분산 입자의 중량 평균 입자경은 5 $\mu$ m 이하인 것이 내충격성의 면에서 바람직하고, 더욱 바람직하기로는 3 $\mu$ m 이하, 특히 바람직하기로는 0.1-2 $\mu$ m이다.

또한, 본 발명의 (c) 성분은, 분산된 (a) 성분 또는 (b) 성분 중 혼입된 형태를 택하는 경우도 있고, 또 연속상에 별개로 분산된 형태 및 양 형태가 혼합된 형태를 택한 각종 형태가 존재하지만, 어느 것이나 바람직하다. 이들의 형태, 분산 입자경은 전자현미경에 의해서 관찰할 수 있다.

본 발명에 의해서 얻어진 열가소성 수지 조성물의 사용에 있어서, 유리섬유, 탄소섬유, 금속섬유, 유리비드(glass bead), 아스베스토, 규회석, 탄산칼슘, 황석, 황산바륨 등의 충전제를 단독 또는 변용하여 사용할 수 있다. 이들 충전제 중, 유리섬유, 탄소섬유의 형상으로서는 6-60 $\mu$ m의 섬유경과 30 $\mu$ m 이상의 섬유장을 갖는 것이 바람직하다.

이들 충전제는, 열가소성 수지 조성물 100중량부에 대해서 5-150중량부를 가지는 것이 바람직하다.

또한, 공지의 난연제, 산화 방지제, 가소제, 착색제, 활제 등의 첨가물을 첨가하여 사용할 수 있다. 바람직한 난연제 및 산화 방지제는 인계 화합물이다.

또한, 요구되는 성능에 따라서, 다른 중합제, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리술폰, 폴리테트라술폰, 폴리아미드, 폴리페닐렌술폰(PPS), 폴리에테르에테르케톤, 플루오르화비닐리덴 중합체 등을 적당히 혼합할 수 있다.

본 발명에 의해서 얻어진 열가소성 수지 조성물은 사출성형, 시이트 압출, 진공성형, 이형성형(異形成形), 발포성형 등에 의해서 각종 성형품으로 성형할 수 있다.

상기 성형법에 의해서 얻어진 각종 성형품은 그 우수한 성질을 이용하여 자동차의 외장, 내장 부재 및 전기·전자 관련 각종 부품, 하우징 등으로 사용할 수 있다.

이하, 실시예, 제조예에 의하여, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 이들은 어느 것이나 예시적인 것이며, 본 발명의 내용을 한정하는 것은 아니다.

또한, 이하의 각 예에 있어서 부 및 %는 각각 중량부 및 중량%를 나타낸다.

#### [제조예-1]

실시에, 비교예에서 사용하는 폴리페닐렌에테르계를 아래의 방법으로 얻었다.

##### 1) 중합체 A-1(폴리페닐렌에테르)의 제조

2, 6-크실레놀, 촉매로서 브롬화제2구리, 디-n-부틸아민을 사용하고, 톨루엔 용액중에 30℃에서 산소를 취입시키면서 중합반응을 행하였다.

중합반응 종료 후, 에틸렌디아민4초산 3나트륨 수용액을 첨가해서, 촉매를 제거했다.

얻어진 생성 혼합물로부터 원심 분리에 의해서 중합체 용액상을 취하였다. 중합체 용액상에 심하게 교반하면서, 메탄올을 서서히 첨가하여 슬러리 상태로 하였다. 고형분을 분별한 후, 메탄올로 충분히 세정하여 건조해서 중합체 A-1을 얻었다.

용매로서 클로로포름을 사용해서 30℃에서 측정된 중합체 A-1의  $[\eta]$ 는 0.40이었다.

##### 2) 중합체 A-2(폴리페닐렌에테르계)의 제조

중합체 A-1의 제조 조건에 있어서, 페놀 화합물을 2, 6-크실레놀로부터 2, 6-크실레놀/2, 3, 6-트리메틸페놀=90/10(몰비)의 혼합물로 대체시켜 중합을 행하여 중합체 A-2를 얻었다. 중합체 A-1과 같이 측정된 중합체 A-2의  $[\eta]$ 는 0.4이었다.

#### [제조예-2]

실시에, 비교예에 사용하는 본 발명의 (d) 성분을 아래의 방법으로 얻었다.

##### 1) 중합체 D-1(스티렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체)의 제조

교반기 부착 스테인레스제 반응용기 내부를 질소로 치환한 후, 질소 기류 중에서 스티렌 45부, 글리시딜메타크릴레이트 5부, tert-도데실메르캅탄 0.43부, 도데실벤젠술폰산소오다 1.0부, 이온교환수 140부를 첨가하였다. 자켓에 70℃의 온수를 순환시키면서, 에틸렌디아민4초산나트륨염 0.1부, 황산제1철 0.003부, 포름알데히드 슬록실레이트2수염 0.2부, 이온교환수 15부로 이루어진 수용액과 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.3부를 첨가하여, 2시간 중합 반응을 행한후, 스티렌 45부, 글리시딜메타크릴레이트 5부, tert-도데실메르캅탄 0.43부, 도데실벤젠술폰산소오다 1.0부, 이온 교환부 90부, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.3부를 첨가한후, 다시 3시간 중합반응을 행하였다. 얻어진 중합체 라텍스에 염화칼슘 수용액을 첨가하여, 세정, 탈수, 건조해서 중합체 D-1을 얻었다.

##### 2) 중합체 D-2

다이라크®232(아이코폴리머 제품, 스티렌-무수 말레산 공중합체)

##### 3) 부타디엔-n-부틸아크릴레이트 공중합체 고무 라텍스의 제조

4단 페달 날개를 갖춘 스테인레스제 반응용기 내부를 질소로 충분히 치환시킨 후, 여기에 1, 3-부타디엔 50부, n-부틸아크릴레이트 50부, 이온교환수 75부, 라우르산칼륨 1.0부, 스테아르산칼륨 0.2부, 알킬나트탈렌술폰산나트륨 0.1부, 수산화칼륨 0.12부, 염화칼륨 1.5부, tert-도데실메르캅탄 0.2부 및 과황산칼륨 0.25부를 넣은 후, 200rpm의 교반하에서 자켓에 55℃의 온수를 순환시키면서 반응을 개시했다. 15시간 후에 60℃, 20시간 후에 65℃, 25시간 후에 70℃로 승온시켰다. 반응 개시부터 60시간 중합을 행한 후, 디에틸히드록시아민 0.1부를 첨가하여 반응을 정지시키고, 수증기 증류에 의해 미반응 모노머를 실질적으로 증류 제거하여 고무질 중합체 라텍스를 얻었다. 나노사이자(日化機社製)를 사용해서 측정된 평균 입자경은 2800Å이었다.

##### 4) 중합체 D-3의 제조

스테인레스제 반응용기 내부를 질소로 충분히 치환시킨 후, 여기에 상기 고무질 중합체 라텍스 40부(고형분으로서), 도데실벤젠술폰산소오다 0.25부, 수산화칼륨 0.03부, 이온교환부 100부, 스티렌 25부를 넣고, 이어서 자켓에 75℃의 온수를 순환시키면서 내부온도 60℃에서 피롤린산소오다 0.2부, 포도당 0.25부, 황산제1철 0.004부, 이온교환수 10부로 이루어진 수용액과 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.3부를 첨가하여 1시간 동안 중합반응을 행하였다. 그후, 여기에 스티렌 35부, 도데실벤젠술폰산소오다 0.5부, 수산화칼륨 0.03부, 이온교환수 50부로 이루어진 유탁액과 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.25부를 4시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하면서 중합반응을 행했다. 이어서, 피롤린산소오다 0.07부, 포도당 0.08부, 황산제1철 0.001부, 이온교환수 3부로 이루어진 수용액과 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.05부를 첨가해서 1시간 동안 중합반응을 행했다. 중합종료 후, 반응 생성물을 냉각하고, 산화방지제를 첨가했다. 염화칼륨을 사용해서 응고시키고, 응고물을 수세, 탈수시킨 후 건조해서 중합체 D-3을 얻었다.

##### 5) 중합체 D-4의 제조

페달형 교반 날개를 갖춘 스테인레스제 반응용기 내부를 질소로 치환시킨후, 여기에 요오드가 15, 무니점도 65, 프로필렌 함유율 43%, 폴리엔으로서 5-에틸리덴-2-노르보르넨을 함유하는 고무질 중합체(JSR EP-24) 30부, 스티렌 70부, 톨루엔 110부를 넣고, 50℃에서 고무가 완전히 용해될 때까지 교반하고, 여기에 tert-도데실메르캅탄 0.1부, 디벤조일퍼옥사이드 0.2부, tert-부틸퍼옥시-1-프로필카르보네이트 0.2부, 디쿠밀퍼옥사이드 0.1부를 첨가한 후, 교반 회전수 100rpm으로 승온시키고, 80℃에서 3시간, 100℃로 승온시켜서 3시간, 또 125℃로 승온시켜서 3시간, 거의 중합전환율 100%까지 중합반응을 행했다. 수증기 증류에 의해서 미반응 단량체와 용매를 증류시켜 제거한 후, 분쇄, 건조하고, 벤트식 압출기로 펠리트화해서 중합체 D-4를 얻었다.

6) 중합체 D-5

폴리스티렌(미쓰이도아쓰 카부시끼가이샤(三井東壓株式會社)제품, TOPOREX ®565)를 사용했다.

상기 중합체 D의 조성 비율 및 평가 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

[표 1]

조성비율(부)								불포화 화합물의 사용량(%)	과산화물의 사용량(%)	평가결과			
(a) 성분		(b) 성분		(c) 성분		(d) 성분				아이조드 충격강도 (kg·cm/cm)	낙추 충격강도 (kg·cm)	가공성 (g/10분)	내열성 (°C)
종류	양	종류	양	종류	양	종류	양						
A-2(1)	21.2	나일론 46 (2)	47.7	C-3(1)	2	D-1(1) D-3(1) D-5(1)	2 15 12.1	무수말레산 0.08	0.04	26	220	132	130
A-2(1)	21.2	나일론 46 (2)	47.7	C-3(1)	2	D-1(1) D-4(1) D-5(1)	2 20 7.1	무수말레산 0.008	0.04	28	220	128	131
A-2(1)	32.4	나일론 46 (2)	48.6	C-3(1)	2	D-1(1) D-3(1)		무수말레산 0.08	0.04	32	240	110	176

주 : 1) 가공성 : 300°C에서 측정했다.

2) 입자경은 3개 모두 0.8µm이었다.

[제조예-3]

비교에서 사용하는 무수 말레산 변성 에틸렌-프로필렌 고무를 다음과 같은 방법으로 얻었다.

[중합체 C-1]

에틸렌-프로필렌 고무(니혼고오세이 고무(주) 제품, JSR EP-02P, 무니 점도 ML<sub>1+4, 100°C</sub> 24) 100부에 대해서, 무수 말레산 1부, 유기 퍼옥사이드(카야(化藥) 누우리(주) 제품, 카야핵사 AD) 0.3부를 미리 혼합하고, 55mmφ 압출기(1축, 폴플라이트타입 스크류)를 사용하여 200°C, 스크류 회전수 30rpm(체류시간 약 4분)으로 열처리 하였다. 얻어진 중합체를 필름상으로 형성하고, 적외분광분석에 의해 무수말레산의 그래프트양을 구하였다. 그래프트율은 에틸렌-프로필렌 공중합체 100중량부에 대해서 0.5중량부이었다.

[중합체 C-2]

중합체 C-1의 제조 조건에 있어서, 무수 말레산의 첨가량을 5부로 변경하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 100중량부에 대해서 무수말레산의 그래프트양이 2.0부인 중합체 C-2를 얻었다.

또한 실시예, 비교예에 사용하는 (b), (c) 성분으로서, 아래의 중합체를 사용하였다.

(b) 성분 : B-1 도레주식회사(東レ株式會社)제품, 나일론 6, 6, 아밀란®CM3006

B-2 : 미합중국 특허 제4, 463, 166호의 방법으로 얻은 상대점도 3.5(97% 황산 100ml중에 물리머 1g을 용해한 용액에 대해서 30°C에서 측정)의 것을 사용하였다.

(c) 성분 : C-3 : 니혼고오세이 고무(주) 제품, JSR EP-02P

C-4 : 니혼고오세이 고무(주) 제품, JSR TR-2000(스티렌-부타디엔-스티렌 블럭 공중합체, 스티렌 함량 40중량%)

[실시예 1-30, 비교예 1-11]

상기 각종 중합체를 하기 표 2에 기재된 조성 비율로 혼합하였다. 표 2의 1단 성분, 2단 성분이란, 1단 성분의 폴리머 성분을 첨가한 후, 2단 성분의 도중 첨가한 것을 나타낸다. 압출기로서 이께가이텍고 주식회사(池見鐵工株式會社) 제품의 PCM-45(2축 압출기)를 사용해서, 1단계 성분 첨가에서 2단계 성분 첨가 사이에 고혼련 존을 사용하고, 또한 2단계 성분 첨가후, 또한 혼련을 필한 존을 사용하여 펠릿트화 하였다. 압출기의 바렐 온도는 제일 높은 곳에서 320°C로 설정하고, 스크류 회전수 300rpm으로 행하였다.

얻어진 펠릿트상의 열가소제 수지 조성물을 진공 건조기로 충분히 건조한 후, 사출 성형기로 시험편을 제작하고, 내충격성, 내열성을, 또한 건조후의 펠릿트를 사용해서 가공성을 평가하였다. 평가 결과를 표 2에 나타냈다.

또한 불포화 화합물 및 과산화물의 사용량은 (a), (b), (c), (d) 성분의 합계량에 대한 것이다. 과산화물로서 상기 카야핵사 AD를 사용하였다.

[평가방법]

[내충격성]

아이조드 충격강도 : ASTM D256에 따라서, 두께 1/4", 낮치 부착, 23°C에서 측정하였다.

낙추 충격 강도 : 튜핑식 임팩트테스터로 선단 R=1/2"의 타격봉을 사용하여, 두께 1.6mm의 성형품의 낙추 충격강도를 구했다.

내열성 : ASTM D648에 따라서, 두께 1/2", 하중 18.6kg/cm<sup>2</sup>에서 측정하였다.

가공성 : JIS K7210에 따라서, 280℃, 하중 10kg에서 측정하였다.(또한 실시예 18에만 300℃에서 측정하였다.)

[분산 입자경]

수지 조성물의 질편 시료를 제작하여 이것을 투과형 전자 현미경 사진에 의하여 500개 이상의 입자를 측정해서, 중량 평균 입자경을 측정하였다.

$$\text{중량 평균 입자경} (\bar{R} = \frac{\sum n_i R_i^4}{\sum n_i R_i^3})$$

$n_i$  : 분산 입자경,  $R_i$  :  $n_i$ 의 입자 직경

비교예 1, 2는 무수 말레산으로 변성된 에틸렌-프로필렌 공중합체를 사용한 것이며, 실시예 2, 9와 비교해서 박육성형품의 낙추강도가 떨어졌다.

비교예 5에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 불포화 화합물, 과산화물을 사용하지 않은 것은, 내충격성이 현저히 떨어진다.

[표 2]

실시예	조성비율(부)								불포화 화합물의 사용량(%)	과산화물의 사용량(%)	평가결과					
	(a) 성분		(b) 성분		(c) 성분		(d) 성분				이이조도중경강도 (kg·cm/cm)	낙추중경강도 (kg·cm)	가공성 (g/10분)	내열성 (°C)	평균입경 (μm)	
	종류	양	종류	양	종류	양	종류	양								
1	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	35	320	102	148	0.8
2	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	38	360	108	148	0.8
3	A-2(1)	36	B-1(2)	54	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	28	280	85	165	0.8
4	A-2(1)	18	B-1(2)	72	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	42	420	130	122	0.8
5	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	34	340	113	150	0.8
6	A-2(1)	27.6	B-1(2)	65.4	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	30	320	122	157	0.8
7	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	아크릴산	0.08	0.04	32	320	126	146	0.9
8	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	44	440	96	148	0.75
9	A-2(1)	24.9	B-1(2)	58.1	C-3(1)	15	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	62	520	73	132	0.75
10	A-2(1)	24.6	B-1(2)	57.4	C-3(1)	8	D-1(1)	10	무수말레산	0.08	0.04	37	350	108	150	0.8
11	A-2(1)	27	B-1(1)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	27	240	110	138	2.8
12	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	34	310	95	145	0.8
13	A-2(1)	5	B-1(2)	85	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	48	520	260	92	1.8
14	A-2(1)	85	B-1(2)	5	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	18	190	12	188	1.3
15	A-2(1)	45	B-1(2)	13	C-3(1)	10	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	102	660	18	146	1.1
16	A-2(1)	45	B-1(2)	50	C-3(1)	3	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	26	380	72	163	0.7
17	A-2(1)	27.6	B-1(2)	64.4	C-3(1)	8	-	-	무수말레산	0.08	0.04	24	160	94	128	2.4
18	A-2(1)	36	B-1(2)	54	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	32	240	105	178	0.8
19	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	22	260	124	148	0.8
20	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	히드록시에틸 아크릴레이트	0.08	0.04	28	280	116	142	0.8
21	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	알릴글리시딜 에테르	0.08	0.04	24	230	118	142	0.9
22	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	아크릴아민	0.08	0.04	22	230	118	140	0.9
23	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	아크릴아이드	0.08	0.04	30	300	100	144	0.8
24	A-2(1)	27.6	B-1(2)	64.4	C-3(1)	8	-	-	아크릴산	0.08	0.04	24	140	102	124	0.8
25	A-2(1)	27.6	B-1(2)	64.4	C-3(1)	8	-	-	히드록시에틸 아크릴레이트	0.08	0.04	18	120	94	123	0.8
26	A-2(1)	27.6	B-1(2)	64.4	C-3(1)	8	-	-	알릴글리시딜 에테르	0.08	0.04	15	120	92	123	0.9
27	A-2(1)	27.6	B-1(2)	64.4	C-3(1)	8	-	-	아크릴아민	0.08	0.04	15	120	92	121	0.9
28	A-2(1)	27.6	B-1(2)	64.4	C-3(1)	8	-	-	아크릴아이드	0.08	0.04	20	120	92	126	0.8
29	A-2(1)	18.6	B-1(2)	43.4	C-3(1)	8	D-1(1)	30	무수말레산	0.08	0.04	30	340	158	121	0.7
30	A-2(1)	14.1	B-1(2)	32.9	C-3(1)	8	D-1(1)	45	무수말레산	0.08	0.04	24	240	172	113	0.6
비교예 1	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	-	-	28	180	92	144	0.9	
2	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	-	-	58	220	62	144	0.8	
3	A-2(1)	100	-	-	-	-	-	-	-	-	5	10	0	195	-	
4	-	-	B-1(2)	100	-	-	-	-	-	-	5	280	320	77	-	
5	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	-	-	5	20	120	128	7.8	
6	A-2(1)	29.4	B-1(2)	68.6	-	-	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	6	30	160	148	0.8
7	A-2(1)	2	B-1(2)	88	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	86	520	147	72	2.2
8	A-2(1)	88	B-1(2)	2	C-3(1)	2	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	18	110	0	138	0.5
9	A-2(1)	27	B-1(2)	63	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.04	-	24	80	112	132	4.7
10	A-2(1)	27.6	B-1(2)	64.4	C-3(1)	8	-	-	-	-	22	40	32	112	3.4	
11	A-2(1)	27	B-1(2)	64	C-3(1)	8	D-1(1)	2	무수말레산	0.08	0.04	5	30	38	86	7.6

주 : 1) ( )내의 1은 1단계 성분을 나타내고, 2는 2단계 성분을 나타낸다.

2) 비교예 11은 실시예 1의 방법으로, 압출기의 혼련존 없이 이송 스크류만으로 행한 것이다.

본 발명의 제조법에 의해서 얻어지는 열가소성 수지 조성물은 특히 박육성형품의 충격강도, 성형 가공성 및 내열성이 고도로 밸런스된 우수한 수지이다.

따라서, 본 발명의 방법에 의하여 제조된 조성물은 고도로 밸런스가 채택된 물성을 갖고 있으므로 고품질이 요구되는 자동차의 외장, 내장 부재 및 전기·전자 관련 부품, 하우징 등의 성형품을 제공하는 것으로, 산업상의 이용가치는 극히 크다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

- (a) 폴리페닐렌에테르계 수지 4-95중량%
- (b) 폴리아미드 4-95중량%
- (c) 고무상 중합체 1-50중량%



및, 필요에 따라서

(d) 스티렌계 수지 91중량% 이하

를, 카르복실기, 산 무수물기, 에폭시기, 히드록실기, 아미노기 및 아미드기에서 선택된 적어도 1종의 관능기를 갖는 불포화 화합물 적어도 1종과 과산화물을 존재하는 용융 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, (a), (b) 및 (c) 성분의 적어도 1종이 조성물중에 분산하여 있고, 그 분산 입자의 중량 평균 입경이 5 $\mu$ m 이하인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 불포화 카르복실산 무수물 및 불포화 산의 합계량이 상기 (a), (b), (c) 및 (d) 성분의 합계량에 대해서 0.001-10중량인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 관능기를 갖는 불포화 화합물이 불포화 카르복실산 무수물 및(또는) 불포화 산인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 관능기를 갖는 불포화 화합물이 불포화 카르복실산 무수물인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, (a) 성분이 5-50중량%, (b) 성분이 40-90중량%인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

**청구항 7**

제2항에 있어서, 분산 입자가 (a) 성분인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 우선 (a), (c) 성분을 용융 혼합한 후, (b) 성분을 용융 혼합하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서, (a), (c) 성분을 용융 혼합할때에 관능기를 함유하는 불포화 화합물과 과산화물을 존재시키는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.