(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0045601
(43) 공개일자 2023년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B29C 45/00* (2006.01) *C08F 212/00* (2006.01)
*C08F 220/42* (2006.01) *C08F 222/40* (2006.01)
*C08F 8/32* (2006.01) *C08L 35/06* (2006.01)
*B29L 31/30* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*B29C 45/0001* (2013.01)
*C08F 212/00* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7006227
(22) 출원일자(국제) 2021년07월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년02월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/027153
(87) 국제공개번호 WO 2022/024878
국제공개일자 2022년02월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-126772 2020년07월27일 일본(JP)

(71) 출원인
**덴카 주식회사**
일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2초메, 1-1
(72) 발명자
**나카니시, 소이치로**
일본 1038338 도쿄도 츄오쿠 니혼바시무로마치 2쵸메 1방 1고 덴카 주식회사 내
**마츠모토, 마사노리**
일본 1038338 도쿄도 츄오쿠 니혼바시무로마치 2쵸메 1방 1고 덴카 주식회사 내
**니시노, 고헤이**
일본 1038338 도쿄도 츄오쿠 니혼바시무로마치 2쵸메 1방 1고 덴카 주식회사 내
(74) 대리인
**장수길, 신수범, 이석재**

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **말레이미드계 공중합체, 말레이미드계 공중합체 조성물, 수지 조성물 및 사출 성형체**

## (57) 요 약

본 발명의 과제는, 내열 부여성, 내충격성의 밸런스를 유지하면서, 유동성이 뛰어나고, 또한 황색도(YI)가 낮은 수지 조성물이 얻어지는 말레이미드계 공중합체 및 이것을 사용한 말레이미드계 공중합체 조성물, 수지 조성물 및 사출 성형체를 제공하는 것이다. 본 발명에 따르면, 방향족 비닐 단량체 단위, 시안화 비닐 단량체 단위 및 말레이미드 단량체 단위를 함유하는 말레이미드계 공중합체이며, 중량평균 분자량이 5만~11만이고, JIS K-7121에 준거하여 측정된 중간점 유리 전이 온도가 165℃~200℃인 말레이미드계 공중합체가 제공된다.

(52) CPC특허분류
***C08F 220/42*** (2013.01)
***C08F 222/40*** (2022.08)
***C08F 8/32*** (2013.01)
***C08L 35/06*** (2013.01)
*B29L 2031/3005* (2013.01)
*B29L 2031/3055* (2013.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

방향족 비닐 단량체 단위, 시안화 비닐 단량체 단위 및 말레이미드 단량체 단위를 함유하는 말레이미드계 공중합체이며, 중량평균 분자량이 5만~11만이며, JIS K-7121에 준거하여 측정된 중간점 유리 전이 온도가 165℃~200℃인 말레이미드계 공중합체.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

JIS K-7373에 준거하여 측정된 황색도가 0.5~3.5인 말레이미드계 공중합체.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 말레이미드계 공중합체는, 상기 말레이미드계 공중합체를 구성하는 단량체 단위로서, 방향족 비닐 단량체 단위 40~60질량%, 시안화 비닐 단량체 단위 5~20질량%, 말레이미드 단량체 단위 30~50질량%를 함유하는 말레이미드계 공중합체.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 말레이미드계 공중합체 100질량부와, 상기 말레이미드계 공중합체 이외의 공중합체로서, 시안화비닐 단량체 단위 및 방향족 비닐 단량체 단위를 함유하는 공중합체 0~20질량부를 함유하는 말레이미드계 공중합체 조성물.

### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 말레이미드계 공중합체 5~40질량%와, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴계 고무 공중합 수지, 아크릴로니트릴-에틸렌·프로필렌계 고무-스티렌 공중합 수지 또는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합 수지로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수지 60~95질량%를 함유하는 수지 조성물.

### 청구항 6

제4항에 기재된 말레이미드계 공중합체 조성물 5~40질량%와, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴계 고무 공중합 수지, 아크릴로니트릴-에틸렌·프로필렌계 고무-스티렌 공중합 수지 또는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합 수지로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수지 60~95질량%를 함유하는 수지 조성물.

### 청구항 7

제5항 또는 제6항에 기재된 수지 조성물을 사용한 사출 성형체.

### 청구항 8

제7항에 있어서,

자동차의 내장 부재 또는 외장 부재로서 사용되는 사출 성형체.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 말레이미드계 공중합체, 말레이미드계 공중합체 조성물, 수지 조성물 및 사출 성형체에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지(ABS 수지)는, 그 뛰어난 기계적 강도, 외관, 내약품성, 성형성 등을 활용하여, 자동차, 가전, OA 기기, 주택건재, 일용품 등에 폭넓게 사용되고 있다. 자동차의 내장재와 같이 내열성이 요구되는 용도에서는, 내열 부여재로서 말레이미드계 공중합체를 함유하는 ABS 수지도 사용되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1, 특허문헌 2).

[0003] 말레이미드계 공중합체를 함유하는 ABS 수지는 내약품성이 낮다는 결점이 있고, 이를 극복하기 위해 시안화비닐 단량체를 공중합한 말레이미드계 공중합체가 제안되고 있다(예를 들면 특허문헌 3, 특허문헌 4).

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본특허공개 쇼57-98536호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 쇼57-125242호 공보

(특허문헌 0003) 일본특허공개 제2004-339280호 공보

(특허문헌 0004) 일본특허공개 제2007-9228호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 현재 제안되고 있는 시안화비닐 단량체를 공중합한 말레이미드계 공중합체는, 높은 내열성을 갖는 한편, 성형시의 유동성을 향상시키는 것이 요구되고 있었다. 또한, 시안화비닐 단량체를 함유하는 말레이미드계 공중합체는 황색으로 착색하는 경향이 있고, 특히 성형품을 백색 제품 용도로 사용하는 경우에 과제가 있었다.

[0006] 하여 본 발명에서는, 내열 부여성, 내충격성의 밸런스를 유지하면서, 유동성이 뛰어나고, 또한 황색도(YI)가 낮은 수지 조성물이 얻어지는 말레이미드계 공중합체 및 이를 사용한 말레이미드계 공중합체 조성물, 수지 조성물 및 사출 성형체를 제공하는 것을 과제로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 즉, 본 발명은 이하의 요지를 갖는다.

[0008] (1) 방향족 비닐 단량체 단위, 시안화 비닐 단량체 단위 및 말레이미드 단량체 단위를 함유하는 말레이미드계 공중합체이며, 중량평균 분자량이 5만~11만이며, JIS K-7121에 준거하여 측정된 중간점 유리 전이 온도가 165℃~200℃인 말레이미드계 공중합체.

[0009] (2) JIS K-7373에 준거하여 측정된 황색도가 0.5~3.5인 (1)에 기재된 말레이미드계 공중합체.

[0010] (3) 상기 말레이미드계 공중합체는, 상기 말레이미드계 공중합체를 구성하는 단량체 단위로서, 방향족 비닐 단량체 단위 40~60질량%, 시안화 비닐 단량체 단위 5~20질량%, 말레이미드 단량체 단위 30~50질량%를 함유하는 (1) 또는 (2)에 기재된 말레이미드계 공중합체.

[0011] (4) (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 말레이미드계 공중합체 100질량부와, 상기 말레이미드계 공중합체 이외의 공중합체로서, 시안화비닐 단량체 단위 및 방향족 비닐 단량체 단위를 함유하는 공중합체 0~20질량부를 함유하는 말레이미드계 공중합체 조성물.

[0012] (5) (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 말레이미드계 공중합체 5~40질량%와, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴계 고무 공중합 수지, 아크릴로니트릴-에틸렌·프로필렌계 고무-스티렌 공중합 수지 또는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합 수지로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수지 60~95질량%를 함유하는 수지 조성물.

[0013] (6) (4)에 기재된 말레이미드계 공중합체 조성물 5~40질량%와, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴계 고무 공중합 수지, 아크릴로니트릴-에틸렌·프로필렌계 고무-스티렌 공중합 수

지 또는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합 수지로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수지 60~95질량%를 함유하는 수지 조성물.

[0014] (7) (5) 또는 (6)에 기재된 수지 조성물을 사용한 사출 성형체.

[0015] (8) 자동차의 내장 부재 또는 외장 부재로서 사용되는 (7)에 기재된 사출 성형체.

## 발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 내열 부여성, 내충격성의 밸런스를 유지하면서, 유동성이 뛰어나고, 또한 황색도(YI)가 낮은 수지 조성물이 얻어지는 말레이미드계 공중합체 및 이것을 사용한 말레이미드계 공중합체 조성물, 수지 조성물 및 사출 성형체가 제공된다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] <용어 설명>

[0018] 본원 명세서에 있어서, 예를 들면, "A~B"라는 기재는, A 이상이고 B 이하인 것을 의미한다.

[0019] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해 상세하게 설명한다. 본 발명의 말레이미드계 공중합체는 방향족 비닐 단량체, 시안화 비닐 단량체 및 말레이미드 단량체를 공중합하여 얻어지는 것이다.

[0020] 말레이미드계 공중합체에 사용할 수 있는 방향족 비닐 단량체는, 말레이미드계 공중합체의 색상을 향상시키기 위해서 사용하는 것이며, 예를 들면, 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 에틸스티렌, p-tert-부틸스티렌, α-메틸스티렌, α-메틸-p-메틸스티렌 등이 있다. 이들 중에서도 색상을 향상시키는 효과가 높은 스티렌이 바람직하다. 방향족 비닐 단량체는 단독이어도 되지만, 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0021] 말레이미드계 공중합체 100질량% 중에 함유되는 방향족 비닐 단량체 단위의 양은, 40~60질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 45~55질량%이다. 구체적으로는 예를 들면 40, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 55, 60질량%이며, 여기에 예시한 수치 중 어느 2개 사이의 범위 내이어도 된다. 방향족 비닐 단량체 단위의 양이 40질량%에 못 미치면 말레이미드계 공중합체의 황색도(YI)가 높아지는 경우가 있고, 60질량%를 초과하면 말레이미드계 공중합체의 내열성이 저하되는 경우가 있다.

[0022] 말레이미드계 공중합체에 사용할 수 있는 시안화비닐 단량체는, 말레이미드계 공중합체의 유동성이나 내약품성을 향상시키기 위해서 사용하는 것이며, 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등이 있다. 이들 중에서도 내약품성을 향상시키는 효과가 높은 아크릴로니트릴이 바람직하다. 시안화 비닐 단량체는 단독이어도 되지만 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0023] 말레이미드계 공중합체 100질량% 중에 함유되는 시안화비닐 단량체 단위의 양은 5~20질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 7~15질량%이다. 구체적으로는 예를 들면 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20질량%이며, 여기서 예시한 수치 중 어느 2개 사이의 범위 내이어도 된다. 시안화비닐 단량체 단위의 양이 5질량%에 미치지 못하면 내약품성을 향상시키는 효과를 얻을 수 없는 경우가 있고, 20질량%를 초과하면 말레이미드계 공중합체의 황색도(YI)가 높아지는 경우가 있다.

[0024] 말레이미드계 공중합체에 사용할 수 있는 말레이미드 단량체는, 말레이미드계 공중합체의 내열성을 향상시키기 위해서 사용되는 것이며, 예를 들면, N-메틸말레이미드, N-부틸말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 N-알킬말레이미드, 및 N-페닐말레이미드, N-클로르페닐말레이미드, N-메틸페닐말레이미드, N-메톡시페닐말레이미드, N-트리브로모페닐말레이미드 등이 있다. 이들 중에서도 내열성을 향상시키는 효과가 높은 N-페닐말레이미드가 바람직하다. 말레이미드 단량체는, 단독이어도 되지만 2종류 이상을 병용해도 된다. 말레이미드계 공중합체에 말레이미드 단량체 단위를 함유시키기 위해서는, 예를 들어 말레이미드 단량체로 이루어지는 원료를 다른 단량체와 공중합시켜도 된다. 또는, 불포화 디카르복실산 단량체로 이루어지는 원료를 다른 단량체와 공중합시킨 공중합체를 암모니아 또는 제1급 아민으로 이미드화해도 된다.

[0025] 말레이미드계 공중합체 100질량% 중에 함유되는 말레이미드 단량체 단위의 양은 30~50질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 37~45질량%이다. 구체적으로는 예를 들면 30, 35, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50질량%이며, 여기에 예시한 수치 중 어느 2개 사이의 범위 내이어도 된다. 말레이미드 단량체 단위의 양이 30질량%에 미치지 못하면 내열성을 향상시키는 효과를 얻을 수 없는 경우가 있고, 50질량%를 초과하면 말레이미드계

공중합체의 충격 강도가 저하되는 경우가 있다.

[0026] 말레이미드계 공중합체는, 방향족 비닐 단량체, 시안화비닐 단량체 및 말레이미드 단량체 이외의 공중합 가능한 단량체를 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 공중합시켜도 된다. 말레이미드계 공중합체에 공중합 가능한 단량체란, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 아코니트산 무수물 등의 불포화 디카르복실산 무수물 단량체, 메틸아크릴산 에스테르, 에틸아크릴산 에스테르, 부틸아크릴산 에스테르 등의 아크릴산 에스테르 단량체, 메틸메타크릴산 에스테르, 에틸메타크릴산 에스테르 등의 메타크릴산 에스테르 단량체, 아크릴산, 메타크릴산 등의 비닐카르복실산 단량체, 아크릴산 아미드 및 메타크릴산 아미드 등을 들 수 있다. 말레이미드계 공중합체에 공중합 가능한 단량체는 단독이어도 되지만 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0027] 말레이미드계 공중합체에 공중합 가능한 단량체로서는, 불포화 디카르복실산 무수물 단량체가 바람직하다. 말레이미드계 공중합체 100질량% 중에 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 단위를 0.5질량% 이상 함유시킴으로써, 불포화 디카르복실산 단량체가 아미노기나 알코올기 말단을 갖는 기타 폴리머와 반응하여 상용화제로서의 효과를 얻을 수 있다. 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 단위가 10질량% 이하이면, 열 안정성이 뛰어나기 때문에 바람직하고, 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 단위가 5질량% 이하이면, 더욱 열 안정성이 뛰어나기 때문에 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10질량%이며, 여기에 예시한 수치 중 어느 2개 사이의 범위 내이어도 된다.

[0028] 말레이미드계 공중합체의 황색도(YI)는, 0.5~3.5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.0~3.0이다. 구체적으로는 예를 들면 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5이며, 여기에 예시된 수치 중 어느 2개 사이의 범위 내이어도 된다.

[0029] 말레이미드계 공중합체의 황색도는, 예를 들면 말레이미드계 공중합체의 중량평균 분자량에 의해 조절할 수 있다. 말레이미드계 공중합체의 중량평균 분자량을 작게 함으로써 황색도가 낮아지지만, 황색도가 0.5 미만이면, 말레이미드계 공중합체의 내열성이 저하된다. 또한, 말레이미드계 공중합체의 중량평균 분자량을 크게 함으로써 황색도가 높아지지만, 황색도가 3.5를 초과하면 말레이미드계 공중합체의 유동성이 저하된다. 그 밖에, 말레이미드계 공중합체 중에 함유되는 방향족 비닐 단량체 단위나 시안화 비닐 단량체 단위의 양, 및 잔존 말레이미드 단량체의 양을 조절함으로써도 황색도를 조절하는 것이 가능하다.

[0030] 말레이미드계 공중합체의 황색도(YI)는, JIS K-7373에 준거하여 이하의 순서로 측정한 값이다.

[0031] 말레이미드계 공중합체 1g을 25 mL의 테트라히드로푸란에 용해시킨다. 용해 후, 측정용 큐벳 셀로 옮긴다. 온도 23℃, 습도 50%의 조건에서, CIE 표준의 D65 광원을 사용한 투과법에 의해, 테트라히드로푸란 용액의 큐벳 셀을 블랭크로서 색차를 구하고, 그 값을 황색도로 한다.

[0032] 장치명: SE7700 분광색채계(니혼덴쇼쿠공업주식회사 제조)

[0033] 측정 셀: A02277A 10X36X55H 큐벳 셀 2면 투과(니혼덴쇼쿠공업주식회사 제조)

[0034] 말레이미드계 공중합체의 용융질량흐름률은, 25~90g/10분인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 65~80g/10분이다. 구체적으로는 예를 들면 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 80, 85, 90g/10분이며, 여기에 예시된 임의의 수치 중 2개 사이의 범위 내이어도 된다. 25g/10분에 미치지 못하면 혼합 수지의 유동성이 저하되는 경우가 있고, 90g/10분을 초과하면 내충격성이 저하되는 경우가 있다. 용융질량흐름률은, JIS K-7210에 준거하여, 265℃, 10kg에서 측정한 값이다.

[0035] 말레이미드계 공중합체에 포함되는 잔존 말레이미드 단량체량은 300ppm 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200ppm 미만이다. 잔존 말레이미드 단량체량이 300ppm 이상 존재하면, 얻어지는 말레이미드계 공중합체의 황색도(YI)가 높아지는 경우가 있다.

[0036] 잔존 말레이미드 단량체량은, 이하 기재의 조건으로 측정한 값이다.

[0037] 장치명: 가스 크로마토그래프 GC-2010(주식회사시마츠제작소 제조)

[0038] 칼럼: 모세관 칼럼 DB-5ms(아질렌트테크놀로지주식회사 제조)

[0039] 온도: 주입구 280℃, 검출기 280℃

[0040] 칼럼 온도 80℃(초기)에서 승온 분석을 실시한다.

[0041] (승온 분석 조건) 80℃: 홀드 12분

[0042] 80~280℃: 20℃/분으로 승온 10분

[0043] 280℃: 홀드 10분

[0044] 검출기: FID

[0045] 절차: 말레이미드계 공중합체 0.5g을 운데칸(내부 표준물질) 함유 1,2-디클로로탄 용액 (0.014g/L) 5ml에 용해시킨다. 그 후, n-헥산 5ml를 첨가하여 진탕기로 10~15분간 진탕하고, 불용 성분(공중합체 성분)을 석출시킨다. 불용 성분을 석출·침전시킨 상태에서 상청액만을 가스 크로마토그래프에 주입한다. 얻어진 말레이미드 단량체의 피크 면적으로부터 내부 표준물질로부터 구한 계수를 이용하여 정량값을 산출한다.

[0046] 말레이미드계 공중합체의 중량평균 분자량은 5만~11만이고, 바람직하게는 7만~10만이다. 구체적으로는, 예를 들면 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11만이며, 여기에 예시한 수치 중 어느 2개 사이의 범위 내이어도 된다. 중량평균 분자량이 5만 미만이면 내충격성이 저하되고, 11만을 초과하면 유동성이 저하된다.

[0047] 중량평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정되는 폴리스티렌 환산의 값이며, 이하의 조건으로 측정할 수 있다.

[0048] 측정명: SYSTEM-21 Shodex(쇼와덴코주식회사 제조)

[0049] 칼럼: PL gel MIXED-B(Polymer Laboratories Ltd. 제조)를 3개 직렬

[0050] 온도: 40℃

[0051] 검출: 시차 굴절률

[0052] 용매: 테트라히드로푸란

[0053] 농도: 2질량%

[0054] 검량선: 표준 폴리스티렌(PS)(Polymer Laboratories Ltd. 제조)을 이용하여 작성

[0055] 말레이미드계 공중합체의 중량평균 분자량을 조정하기 위해서는, 공중합체 조정 방법 시에 연쇄 이동제를 첨가하는 방법이나 개시제를 증량하는 방법, 또는 얻어진 공중합체를 열분해에 의해 저분자량화 하는 방법이 알려져 있다.

[0056] 말레이미드계 공중합체의 중간점 유리 전이 온도(Tmg)는, ABS 수지나 ASA 수지 등의 혼련 혼합하는 수지의 내열성을 효율적으로 향상시킨다는 관점에서, 165℃~200℃이며, 바람직하게는 170℃~200℃이다. 구체적으로는 예를 들면 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 180, 185, 190, 195, 200℃이며, 여기서 예시한 수치 중 어느 2개 사이의 범위 내이어도 된다. 중간점 유리 전이 온도(Tmg)가 165℃에 미치지 못하면, 내열부여 효과가 저하되고, 200℃를 초과해 버리면 내충격성 및 혼련성이 저하된다.

[0057] 중간점 유리 전이 온도(Tmg)는 JIS K-7121에 준거하여 하기 기재의 측정 조건에 있어서의 측정값이다.

[0058] 장치명: 시차주사 열량계 Robot DSC6200(Seiko Instruments Inc 제조)

[0059] 승온 속도: 10℃/분

[0060] 말레이미드계 공중합체의 중간점 유리 전이 온도(Tmg)를 조정하기 위해서는, 말레이미드 단량체 단위의 함유량을 늘리거나, 중간점 유리 전이 온도(Tmg)가 높은 모노머를 공중합시키면 된다.

[0061] 말레이미드계 공중합체의 중합 양식은, 예를 들어 용액 중합, 괴상 중합 등이 있다. 분첨 등을 실시하면서 중합함으로써, 공중합 조성이 보다 균일한 말레이미드계 공중합체를 얻을 수 있다는 관점에서, 용액 중합이 바람직하다. 용액 중합의 용매는 부생성물이 생성되기 어렵고, 악영향이 적다는 관점에서 비중합성인 것이 바람직하다. 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논 등의 케톤류, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, N-메틸-2-피롤리돈 등이며, 말레이미드계 공중합체의 탈휘 회수 시에 있어서의 용매 제거의 용이성으로부터, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤이 바람직하다. 중합 공정은 연속 중합식, 배치식(회분식), 반회분식 중 어느 하나를 적용할 수 있다.

[0062] 말레이미드계 공중합체의 제조 방법으로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 라디칼 중합에 의해 얻을 수 있고, 중합 온도는 80~150℃의 범위인 것이 바람직하다. 중합 개시제로서는 특별히 한정되는 것은 아니

지만, 예를 들면 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴, 아조비스메틸프로피오니트릴, 아조비스메틸부티로니트릴 등의 공지의 아조 화합물이나, 벤조일 퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, t-부틸퍼옥시이소프로필 모노카보네이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, 디-t-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 에틸-3,3-디-(t-부틸퍼옥시)부틸레이트 등의 공지의 유기 과산화물을 사용할 수 있으며, 이들 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 중합의 반응 속도나 중합률 제어의 관점에서, 10시간 반감기가 70~120℃인 아조 화합물이나 유기 과산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 중합 개시제의 사용량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 전체 단량체 단위 100질량%에 대하여 0.1~1.5질량% 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1~1.0질량%이다. 중합 개시제의 사용량이 0.1질량% 이상이면, 충분한 중합 속도가 얻어지기 때문에 바람직하다. 중합 개시제의 사용량이 1.5질량% 이하이면, 중합 속도를 억제할 수 있기 때문에 반응 제어가 용이해지고, 목표 분자량을 얻기 용이해진다.

[0063] 말레이미드계 공중합체의 제조에는 연쇄 이동제를 사용할 수 있다. 사용되는 연쇄 이동제로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄, α-메틸스티렌다이머, 티오글리콜산에틸, 리모넨, 타피놀렌 등이 있다. 연쇄 이동제의 사용량은, 목표 분자량이 얻어지는 범위이면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 전체 단량체 단위 100질량%에 대하여 0.01~0.8질량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1~0.5질량%이다. 연쇄 이동제의 사용량이 0.01질량%~0.8질량%이면, 목표 분자량을 용이하게 얻을 수 있다.

[0064] 말레이미드계 공중합체의 말레이미드 단량체 단위의 도입 방법으로서는, 말레이미드 단량체, 방향족 비닐 단량체, 시안화 비닐 단량체를 공중합하는 방법(직접법), 혹은 불포화 디카르복실산 무수물, 방향족 비닐 단량체, 시안화 비닐 단량체를 미리 공중합해 두고, 나아가 암모니아 또는 제1급 아민으로 불포화 디카르복실산 무수물기를 반응시킴으로써 불포화 디카르복실산 무수물기를 말레이미드 단량체 단위로 변환하는 방법(후 이미드화법)이 있다. 후 이미드화 방법이 공중합체 중의 잔존 말레이미드 단량체량이 적어지기 때문에 바람직하다.

[0065] 후 이미드화법에서 사용하는 제1급 아민이란, 예를 들면, 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, iso-프로필아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-옥틸아민, 시클로헥실아민, 데실아민 등의 알킬아민 및 클로르 또는 브롬 치환 알킬아민, 아닐린, 톨루이딘, 나프틸아민 등의 방향족 아민이 있으며, 그 중에서도 아닐린, 시클로헥실아민이 바람직하다. 이들 제1급 아민은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 제1급 아민의 첨가량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 불포화 디카르복실산 무수물기에 대하여 바람직하게는 0.7~1.1몰 당량, 더욱 바람직하게는 0.85~1.05몰 당량이다. 말레이미드계 공중합체 중의 불포화 디카르복실산 무수물기에 대하여 0.7몰 당량 이상이면, 열 안정성이 양호해지기 때문에 바람직하다. 또한, 1.1몰 당량 이하이면, 말레이미드계 공중합체 중에 잔존하는 제1급 아민량이 저감되기 때문에 바람직하다.

[0066] 말레이미드 단량체 단위를 후 이미드화법으로 도입할 때에 촉매를 사용해도 된다. 촉매는 암모니아 또는 제1급 아민과 불포화 디카르복실산 무수물기의 반응, 특히 불포화 디카르복실산 무수물기로부터 말레이미드기로 변환하는 반응에 있어서, 탈수 폐환 반응을 향상시킬 수 있다. 촉매의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 제3급 아민을 사용할 수 있다. 제3급 아민으로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린 등을 들 수 있다. 제3급 아민의 첨가량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 불포화 디카르복실산 무수물기에 대하여, 0.01몰 당량 이상이 바람직하다. 본 발명에 있어서의 이미드화 반응의 온도는 바람직하게는 100~250℃이고, 더욱 바람직하게는 120~200℃이다. 이미드화 반응의 온도가 100℃ 이상이면, 반응 속도가 충분히 빨라 생산성의 면에서 바람직하다. 이미드화 반응의 온도가 250℃ 이하이면, 말레이미드계 공중합체의 열 열화에 의한 물성 저하를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0067] 후 이미드화법으로 중합하는 경우, 방향족 비닐 단량체, 시안화 비닐 단량체, 불포화 디카르복실산 무수물 단량체를 중합 초기에 전량 투입하여 중합할 수도 있지만, 방향족 비닐 단량체와 불포화 디카르복실산 무수물 단량체는 교호 공중합성이 강하기 때문에, 중합 초기에 방향족 비닐 단량체와 불포화 디카르복실산 무수물 단량체가 소비되어 버려, 중합 후기에 시안화 비닐 단량체 단위가 많은 공중합체가 생성되기 쉬워지는 경우가 있다. 그 결과, 얻어지는 말레이미드계 공중합체의 색상이 악화되는 경우나 조성 분포가 커져 ABS 수지 등 혼련 혼합했을 때, 상용성이 결여되어 물성상 바람직하지 않은 것이 되는 경우가 있다. 그 때문에, 색상이 양호하고 조성 분포가 작은 말레이미드계 공중합체를 얻기 위해서는, 이하의 각 공정을 거치는 것이 바람직하다.

[0068] 초기 중합 공정: 시안화 비닐 단량체의 투입량의 전량, 방향족 비닐 단량체의 투입량의 10~90질량%, 불포화 디카르복실산 무수물 단량체의 투입량의 0~30질량%를 혼합하여 중합 초기에 투입하여 공중합을 개시시킨다.

[0069] 중기 중합 공정: 방향족 비닐 단량체의 투입량의 나머지와, 불포화 디카르복실산 무수물 단량체의 투입량의 나머지를, 각각 분할 또는 연속적으로 첨가시키면서 공중합을 계속한다.

[0070] 종기 중합 공정: 방향족 비닐 단량체의 분할 또는 연속적으로 첨가하는 양의 1/10 이상을 불포화 디카르복실산 무수물 단량체의 전량을 투입 종료한 후 첨가하여 중합시킨다.

[0071] 이미드화 공정: 얻어진 방향족 비닐-시안화 비닐-불포화 디카르복실산 무수물 공중합체를 암모니아 또는 제1급 아민으로 이미드화하여 말레이미드계 공중합체를 얻는다.

[0072] 말레이미드계 공중합체의 용액 중합 종료 후의 용액 혹은 후 이미드화 종료 후의 용액으로부터 용액 중합에 사용한 용매나 미반응의 단량체 등의 휘발 성분을 제거하는 방법(탈휘 방법)은 공지의 수법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 히터를 구비한 진공 탈휘조나 벤트 부착의 탈휘 압출기를 사용할 수 있다. 탈휘된 용융 상태의 말레이미드계 공중합체는, 조립 공정으로 이송되어, 다공 다이로부터 스트랜드 형상으로 압출, 콜드 컷 방식이나 공중 핫 컷 방식, 수중 핫 컷 방식으로 펠릿 형상으로 가공할 수 있다.

[0073] 말레이미드계 공중합체에, 당해 말레이미드계 공중합체 이외의 공중합체로서, 시안화비닐 단량체 단위 및 방향족 비닐 단량체 단위를 함유하는 공중합체를 더 첨가하여, 말레이미드계 공중합체 조성물로 해도 된다. 얻어지는 말레이미드계 공중합체 조성물에서는, 혼련하는 수지에의 상용성이 더욱 향상된다. 공중합체의 첨가량은, 혼련하는 수지 등에 의해 적절히 조정 가능하지만, 예를 들면, 말레이미드계 공중합체 100질량부에 대한 공중합체의 첨가량은 0~20질량부이며, 바람직하게는, 0~10질량부이다. 또한, 일 형태에 있어서는, 말레이미드계 공중합체 100질량부에 대한 공중합체의 첨가량은, 0.1질량부 이상이어도 된다.

[0074] 말레이미드계 공중합체 조성물은, 상술한 바와 같이, 말레이미드계 공중합체에 시안화비닐 단량체 단위 및 방향족 비닐 단량체 단위를 함유하는 공중합체를 추가로 첨가함으로써 얻을 수 있다(후첨가). 말레이미드계 공중합체의 중합 중에 생성하는 공중합체를 제거하지 않고 존재시킴으로써도 얻을 수 있다. 말레이미드계 공중합체 조성물은 방향족 비닐 단량체 단위, 시안화 비닐 단량체 단위 및 말레이미드 단량체 단위를 함유하는 공중합체로서, 당해 말레이미드 단량체 단위의 함유량이 30질량% 미만인 공중합체도 함유할 수 있다. 또한, 말레이미드계 공중합체 조성물은, 실질적으로 시안화비닐 단량체 단위 및 방향족 비닐 단량체 단위만으로 구성되는 공중합체도 함유할 수 있다. 말레이미드계 공중합체 조성물은, 이러한 공중합체를 말레이미드계 공중합체로부터 제거하지 않고 공존시킴으로써 얻을 수 있다.

[0075] 이와 같이 하여 얻어지는 말레이미드계 공중합체는, 각종 수지와 혼련 혼합함으로써, 얻어지는 수지 조성물의 내열성을 향상시킬 수 있다. 각종 수지로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지(ABS 수지), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴계 고무 공중합 수지(ASA 수지), 아크릴로니트릴-에틸렌·프로필렌계 고무-스티렌 공중합 수지(AES 수지), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합 수지(SAN 수지)가 있다. 말레이미드계 공중합체와 이들 수지는 뛰어난 상용성을 갖기 때문에, 높은 내열 부여 효과가 얻어진다. 말레이미드계 공중합체와 이들 수지의 배합 비율은, 말레이미드계 공중합체 5~40질량%, ABS 수지, ASA 수지, AES 수지 및 SAN 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 수지 60~95질량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 말레이미드계 공중합체 10~30질량%, ABS 수지, ASA 수지, AES 수지 및 SAN 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 수지 70~90질량%이다. 말레이미드계 공중합체의 배합 비율이 이 범위이면, 수지 조성물의 내열성을 향상시키는 효과가 얻어지고, 또한, 수지 조성물의 내충격성이나 색상이 저하되지 않는다.

[0076] 또한, 말레이미드계 공중합체 대신에 말레이미드계 공중합체 조성물을 사용한 경우에도, 마찬가지로 수지 조성물의 내열성을 향상시키는 효과가 얻어지고, 또한, 수지 조성물의 내충격성이나 색상이 저하되지 않는다.

[0077] 말레이미드계 공중합체와 각종 수지를 혼련 혼합하는 방법에 대해서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 공지의 용융 혼련 기술을 사용할 수 있다. 적합하게 사용할 수 있는 용융 혼련 장치로는, 단축 압출기, 완전 치합형 동방향 회전 이축 압출기, 완전 치합형 이방향 회전 이축 압출기, 비 또는 불완전 치합형 이축 압출기 등의 스크류 압출기, 밴버리 믹서, 코니더 및 혼합 롤 등이 있다.

[0078] 말레이미드계 공중합체와 이들 수지를 혼련 혼합할 때에, 나아가 안정제, 자외선 흡수제, 난연제, 가소제, 윤활제, 유리 섬유, 무기 충전제, 착색제, 대전 방지제 등을 첨가하여도 지장없다.

[0079] 또한, 말레이미드계 공중합체 조성물에 대해서도, 말레이미드계 공중합체와 마찬가지로 각종 수지와 혼련 혼합할 수 있고, 첨가제를 첨가하는 것이 가능하다.

[0080] [실시예]

[0081] 이하, 상세한 내용에 대하여 실시예를 이용하여 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0082] <말레이미드계 공중합체(A-1)의 제조예>

[0083] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.5질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서 스티렌 28질량부 및 말레산 무수물 25질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 12질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 종료 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 18.6질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(A-1)을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0084] <말레이미드계 공중합체(A-2)의 제조예>

[0085] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 21질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.5질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서 스티렌 28질량부 및 말레산 무수물 26질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 19.9질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(A-2)를 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0086] <말레이미드계 공중합체(A-3)의 제조예>

[0087] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.75질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서 스티렌 28질량부 및 말레산 무수물 25질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 12질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 종료 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 18.8질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(A-3)을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0088] <말레이미드계 공중합체(A-4)의 제조예>

[0089] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.2질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서 스티렌 28질량부 및 말레산 무수물 25질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 12질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 종료 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 18.7질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(A-4)를 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0090] <말레이미드계 공중합체(A-5)의 제조예>

[0091] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.5질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서 스티렌 28질량부 및 말레산 무수물 25질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 12질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 종료 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 11.9질량부, 트리에틸아민 0.2질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(A-5)를 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0092] <말레이미드계 공중합체(A-6)의 제조예>

[0093] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.5질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서 스티렌 28질량부 및 말레산 무수물 25질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 12질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 종료 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 23.0질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(A-6)을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0094] <말레이미드계 공중합체(A-7)의 제조예>

[0095] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 20질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.5질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서 스티렌 27질량부 및 말레산 무수물 28질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 25.4질량부, 트리에틸아민 0.4질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(A-7)를 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0096] <말레이미드계 공중합체(A-8)의 제조예>

[0097] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 15질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.5질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 스티렌 28질량부 및 말레산 무수물 28질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 4질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 종료 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 20.1질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(A-8)을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0098] <말레이미드계 공중합체(B-1)의 제조예>

[0099] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.025질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서 스티렌 28질량부 및 말레산 무수물 25질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질

량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 12질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 종료 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 18.6질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(B-1)을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 2에 나타낸다.

[0100] <말레이미드계 공중합체(B-2)의 제조예>

[0101] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 6질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, 메틸에틸케톤 12 질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서 스티렌 28질량부 및 말레산 무수물 24질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 12질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 종료 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 18.9질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(B-2)를 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 2에 나타낸다.

[0102] <말레이미드계 공중합체(B-3)의 제조예>

[0103] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 7질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.1질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서 스티렌 28질량부 및 말레산 무수물 23질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 12질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 종료 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 18.6질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(B-3)을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 2에 나타낸다.

[0104] <말레이미드계 공중합체(B-4)의 제조예>

[0105] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 21질량부, 말레산 무수물 8질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.025질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서 스티렌 28질량부 및 말레산 무수물 23질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 19.2질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(B-4)를 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 2에 나타낸다.

[0106] <말레이미드계 공중합체(B-5)의 제조예>

[0107] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 9질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.025질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 스티렌 28질량부 및 말레산 무수물 21질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 12질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 종료 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 18.7질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(B-5)를 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결

과를 표 2에 나타낸다.

[0108] <말레이미드계 공중합체(B-6)의 제조예>

[0109] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 10질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.025질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 스티렌 28질량부 및 말레산 무수물 20질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 12질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 종료 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 18.7질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(B-6)을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 2에 나타낸다.

[0110] <말레이미드계 공중합체(B-7)의 제조예>

[0111] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 22질량부, 말레산 무수물 13질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.5질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온했다. 승온 후 92℃를 유지하면서 스티렌 27질량부 및 말레산 무수물 18질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액을 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 19.2질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿 형태의 말레이미드계 공중합체(B-7)을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

[0112]

| 표1 | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 구성 단위 | 방향족 비닐 단량체 단위 | 질량% | 49.1 | 39.4 | 48.5 | 49.0 | 48.8 | 48.8 | 38.3 | 41.5 |
| | 시안화 비닐 단량체 단위 | 질량% | 8.0 | 14.8 | 8.2 | 7.8 | 8.1 | 8.1 | 14.2 | 12.0 |
| | 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 단위 | 질량% | 1.1 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 16.3 | 0.0 | 0.0 | 1.3 |
| | 말레이미드 단량체 단위 | 질량% | 41.8 | 44.7 | 42.2 | 42.1 | 26.8 | 43.1 | 47.5 | 45.3 |
| 분자량(만) | | Mw | 7.9 | 9.6 | 6.0 | 10.9 | 7.8 | 8.1 | 8.5 | 8.7 |
| MFR (265℃, 98N) | | g/10min | 72 | 81 | 63 | 38 | 75 | 68 | 83 | 34 |
| 용융점 유리 전이 온도 | | ℃ | 170 | 167 | 165 | 172 | 168 | 172 | 166 | 169 |
| 잔존 말레이미드 단량체량 | | ppm | 200 | 220 | 200 | 200 | 1720 | 90 | 100 | 220 |
| YI | | — | 2.0 | 3.3 | 0.8 | 3.4 | 2.0 | 2.0 | 3.2 | 2.8 |

표 2

| 표 2 | | | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 | B-6 | B-7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 구성 단위 | 방향족 비닐 단량체 단위 | 질량% | 49.1 | 48.4 | 48.8 | 38.9 | 48.8 | 48.8 | 38.1 |
| | 시안화 비닐 단량체 단위 | 질량% | 8.0 | 8.0 | 8.2 | 16.8 | 8.1 | 8.1 | 17.6 |
| | 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 단위 | 질량% | 1.1 | 1.1 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| | 말레이미드 단량체 단위 | 질량% | 41.8 | 42.5 | 41.9 | 43.2 | 41.9 | 42.0 | 43.2 |
| 분자량(만) | | Mw | 13.7 | 15.7 | 12.6 | 13.0 | 14.0 | 14.7 | 4.6 |
| MFR (265℃, 98N) | | g/10min | 15 | 18 | 17 | 19 | 22 | 11 | 71 |
| 중간젖유리전이 온도 | | ℃ | 170 | 170 | 164 | 170 | 166 | 172 | 170 |
| 잔존 말레이미드 단량체량 | | ppm | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| YI | | — | 4.4 | 4.5 | 4.1 | 8.1 | 4.4 | 4.4 | 2.0 |

[0113]

[0114] (중량평균 분자량)

[0115] 중량평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정되는 폴리스티렌 환산의 값이며, 이하의 조건으로 측정할 수 있다.

[0116] 측정명: SYSTEM-21 Shodex(쇼와덴코주식회사 제조)

[0117] 칼럼: PL gel MIXED-B(Polymer Laboratories Ltd. 제조)를 3개 직렬

[0118] 온도: 40℃

[0119] 검출: 시차 굴절률

[0120] 용매: 테트라히드로푸란

[0121] 농도: 2질량%

[0122] 검량선: 표준 폴리스티렌(PS)(Polymer Laboratories Ltd. 제조)을 이용하여 작성

[0123] (용융질량흐름률)

[0124] JIS K-7210에 준거하여, 이하의 장치 및 측정 조건에 의해 측정하였다.

[0125] 장치명: 주식회사 야스다세이키제작소 제조 No. 120 용융흐름 시험기

[0126] 온도: 265℃

[0127] 하중: 98N

[0128] (중간점 유리 전이 온도(Tmg))

[0129] JIS K-7121에 준거하여, 하기 장치 및 측정 조건에 의해 측정하였다.

[0130] 장치명: Robot DSC6200(Seiko Instruments Inc 제조)

[0131] 승온 속도: 10℃/분

[0132] (잔존 말레이미드 단량체량)

[0133] 상기에서 얻어진 각 말레이미드계 공중합체 0.5g을 운데칸(내부 표준물질) 함유 1,2-디클로로에탄 용액(0.014g/L) 5ml에 용해시킨 후, n-헥산 5ml를 첨가하여 진탕기로 10~15분간 진탕하여 불용 성분(공중합체 성분)을 석출시켰다. 불용 성분을 석출·침전시킨 상태에서 상청액만을 가스 크로마토그래피에 주입하였다. 얻어진 말레이미드 단량체의 피크 면적으로부터 내부 표준물질로부터 구한 계수를 이용하여 정량값을 산출하였다.

[0134] 장치명: 가스 크로마토그래프 GC-2010(주식회사시마츠제작소 제조)

[0135] 칼럼: 모세관 칼럼 DB-5ms(아질렌트테크놀로지주식회사 제조)

[0136] 온도: 주입구 280℃, 검출기 280℃

[0137] 칼럼 온도 80℃(초기)에서 승온 분석을 실시한다.

[0138] (승온 분석 조건) 80℃: 홀드 12분

[0139] 80~280℃: 20℃/분으로 승온 10분

[0140] 280℃: 홀드 10분

[0141] 검출기: FID

[0142] (황색도(YI))

[0143] JIS K-7373에 준거하여 측정했다. 구체적인 절차는 다음과 같다.

[0144] 상기에서 얻어진 각 말레이미드계 공중합체 1g을 25mL의 테트라히드로푸란에 용해시켰다. 용해 후, 측정용 큐벳 셀로 옮겼다. 온도 23℃, 습도 50%의 조건에서, CIE 표준의 D65 광원을 사용한 투과법에 의해, 테트라히드로푸란 용액의 큐벳 셀을 블랭크로서 색차를 구하고, 그 값을 황색도로 했다.

[0145] 장치명: SE7700 분광색채계(니혼덴쇼쿠공업주식회사 제조)

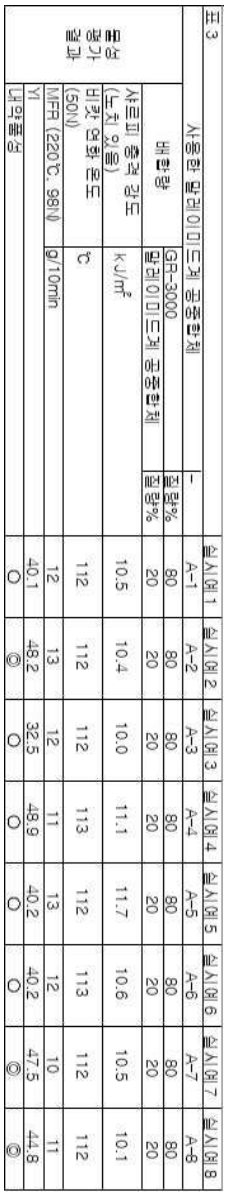
[0146] 측정 셀: A02277A 10X36X55H 큐벳 셀 2면 투과(니혼덴쇼쿠공업주식회사 제조)

[0147] <실시예·비교예>

[0148] 실시예 1~8, 비교예 1~7(말레이미드계 공중합체와 ABS 수지의 혼련 혼합)

[0149] 말레이미드계 공중합체 A-1~A-12와, 일반적으로 시판되고 있는 ABS 수지 "GR-3000"(덴카주식회사 제조)을 표 3 및 표 4에 나타낸 배합 비율로 블렌딩한 후, 이축 압출기(TEM-35B Toshiba Machinery Co., Ltd. 제조)를 사용하여 압출하여 펠릿화하였다. 이 펠릿을 사용하여 사출 성형기에 의해 시험편을 작성하여 각 물성 값의 측정을 실시했다. 결과를 표 3 및 표 4에 나타낸다.

표 3



| 표 3 | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 | 실시예 7 | 실시예 8 |
| 사용한 탈라이미드계 공중합체 | | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 | A-8 |
| 배합량 | 탈라이미드계 공중합체 | 질량% | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| | GR-3000 | 질량% | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 평가 결과 | 샤르피 충격 강도 (노치 있음) | kJ/m² | 10.5 | 10.4 | 10.0 | 11.1 | 11.7 | 10.6 | 10.5 | 10.1 |
| | 비캇 연화 온도 (50N) | ℃ | 112 | 112 | 112 | 113 | 112 | 113 | 112 | 112 |
| | MFR (220℃, 98N) | g/10min | 12 | 13 | 12 | 11 | 13 | 12 | 10 | 11 |
| | YI | | 40.1 | 48.2 | 32.5 | 48.9 | 40.2 | 40.2 | 47.5 | 44.8 |
| | 내후물성 | | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |

[0150]

표 4

| 표 4 | | | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 | 비교예 4 | 비교예 5 | 비교예 6 | 비교예 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 사용한 말레이미드계 공중합체 | | - | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 | B-6 | B-7 |
| 배합량 | GR-3000 | 질량% | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| | 말레이미드계 공중합체 | 질량% | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 물성 평가 결과 | 샤르피 충격 강도 (노치 있음) | kJ/m² | 11.7 | 13.3 | 14.4 | 16.7 | 18.1 | 19.9 | 3.1 |
| | 비캇 연화 온도 (50N) | ℃ | 112 | 113 | 112 | 113 | 113 | 114 | 113 |
| | MFR (220℃, 98N) | g/10min | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 7 | 11 |
| | YI | | 54.7 | 55.4 | 52.9 | 77.7 | 55.0 | 54.8 | 40.1 |
| | 내약품성 | | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ | △ |

[0151]

[0152] (샤르피 충격 강도)

[0153] JIS K-7111에 준거하여, 노치 있는 시험편을 사용하고, 타격 방향은 엣지 와이즈(Edgewise)를 채용하여 상대 습도 50%, 분위기 온도 23℃에서 측정하였다. 또한, 측정기는 토요세이키제작소사 제조 디지털 충격시험기를 사용하였다.

[0154] (비캇 연화 온도)

[0155] JIS K-7206에 준거하여, 50법(하중 50N, 승온 속도 50℃/시간)으로 시험편은 10mm X 10mm, 두께 4mm의 것을 사용하여 측정하였다. 또한, 측정기는 주식회사 토요세이키제작소사 제조 HDT&VSPT 시험장치를 사용하였다.

[0156] (용융질량흐름률)

[0157] JIS K-7210에 준거하여, 220℃, 98N 하중에서 측정하였다.

[0158] 황색도(YI)

[0159] JIS K-7373에 준거하여 측정했다. 구체적인 절차는 다음과 같다.

[0160] 상기에서 얻어진 각 시험편 1g을 25mL의 테트라히드로푸란에 용해시켰다. 용해 후, 측정용 큐벳 셀로 옮겼다. 온도 23℃, 습도 50%의 조건에서, CIE 표준의 D65 광원을 사용한 투과법에 의해, 테트라히드로푸란 용액의 큐벳

셀을 블랭크로서 색차를 구하고, 그 값을 황색도로 했다.

[0161] 장치명: SE7700 분광색채계(니혼덴쇼쿠공업주식회사 제조)

[0162] 측정 셀: A02277A 10X36X55H 큐벳 셀 2면 투과(니혼덴쇼쿠공업주식회사 제조)

[0163] (내약품성)

[0164] 시험편 형상 316X20X2mm, 장반경 250mm, 단반경 150mm의 1/4 타원법에 의해, 23℃, 48시간 후의 균열을 관찰하였다. 시험편은 성형 변형의 영향을 배제하기 위해, 260℃에서 펠릿을 프레스 성형하고, 잘라 내어 제조하였다. 약품은 톨루엔을 사용하여 실시하였다.

[0165] 또한, 임계 변형은 하기 식으로 구하였다.

[0166] $\varepsilon = b/2a^2\{1-(a^2-b^2)X^2/a^4\}^{1.5} X t X 100$

[0167] 임계 변형: ε, 장반경: a, 단반경: b, 시험 두께: t, 균열 발생점: X

[0168] 임계 변형으로부터 하기 기준으로 내약품성을 평가하였다.

[0169] ◎: 0.8 이상, ○: 0.6~0.7, △: 0.3~0.5, ×: 0.2 이하

[0170] 본 발명의 A-1 내지 A-8의 말레이미드계 공중합체는, 실시예 1 내지 실시예 8에 나타낸 바와 같이, 조성물 중의 말레이미드 단량체 단위의 함유량을 저감시키지 않고, 분자량을 저하시킴으로써, 높은 중간점 유리 전이 온도(Tmg)와 높은 용융질량흐름률을 실현하였다. 단, 분자량을 일정 이상 낮추면, 비교예 7과 같이, 내약품성의 저하가 보였다. 본 발명의 범위에 미치지 않는 B-1 내지 B-7의 말레이미드계 공중합체는, 본 발명의 청구 범위로부터 벗어나고, 이들 말레이미드계 공중합체와 ABS 수지를 혼련 혼합한 비교예 1로부터 비교예 7의 수지 조성물은, 내충격성, 유동성, 내약품성 중 어느 하나가 열등했다.

## *산업상 이용가능성*

[0171] 본 발명의 말레이미드계 공중합체는, 상용하는 ABS 수지, ASA 수지, AES 수지 및 SAN 수지와 혼련 혼합함으로써 내약품성, 내열성, 내충격성, 유동성의 물성 밸런스가 뛰어난 수지 조성물을 얻을 수 있고, 또한 혼합 수지의 유동성을 높일 수 있기 때문에, 성형의 고속화, 생산 속도 향상을 할 수 있다. 또한, 성형품의 황색도(YI)를 저하시킬 수 있기 때문에, 백색 용도로의 전개가 가능해진다.