



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0148830
(43) 공개일자 2024년10월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 33/06 (2006.01) *A63H 33/00* (2006.01)
B65D 1/22 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08K 5/134 (2006.01) *C08K 5/36* (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 33/06 (2013.01)
A63H 33/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7026504
- (22) 출원일자(국제) 2023년02월07일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년08월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/003952
- (87) 국제공개번호 WO 2023/153391
 국제공개일자 2023년08월17일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2022-019717 2022년02월10일 일본(JP)
 JP-P-2022-019718 2022년02월10일 일본(JP)

- (71) 출원인
 미쯔비시 케미컬 주식회사
 일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
- (72) 발명자
 하마다, 유지로
 일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
- (74) 대리인
 한상욱, 이제형, 박보현

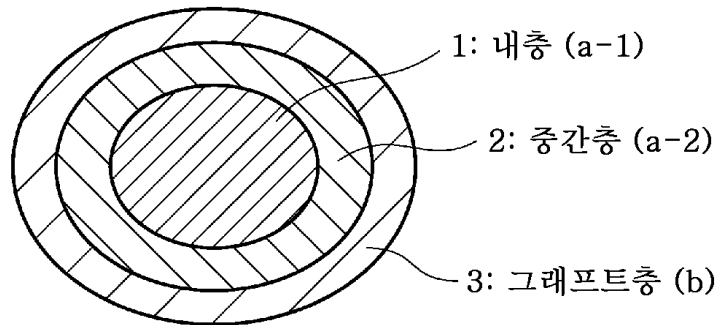
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **조성물 및 수지 성형체**

(57) 요약

(메트)아크릴계 중합체 (A)와 산화 방지제 (B)와 고무 입자 (C)를 포함하고, 상기 고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비가, 8보다 크고 1000보다 작은, 조성물. (메트)아크릴계 중합체 (A), 고무 입자 (C) 및 산화 방지제 (B)를 포함하는 조성물을 성형하여 수지 성형체를 제조하는 방법이며, 상기 조성물은, 상기 고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비가, 8보다 크고 1000보다 작은 조성물인, 수지 성형체의 제조 방법.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B65D 1/22 (2013.01)
C08K 5/005 (2013.01)
C08K 5/1345 (2013.01)
C08K 5/36 (2013.01)
C08L 51/003 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(메트)아크릴계 중합체 (A)와 산화 방지제 (B)와 고무 입자 (C)를 포함하고, 상기 고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비가 8보다 크고 1000보다 작은, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고무 입자 (C)가 2층 구조 이상의 입자인, 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 고무 입자 (C)가 3층 구조 이상의 입자인, 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고무 입자 (C)의 함유 비율이, 상기 조성물 총 질량에 대하여 1질량% 이상 90질량% 이하인, 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물 중에 추가로, 알킬벤젠술폰산의 알칼리 금속염 및/또는 알킬벤젠술폰산의 알칼리 금속염의 유도체를 함유하는, 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 알킬벤젠술폰산의 알칼리 금속염의 알킬기의 탄소수가 8 이상 14 이하인, 조성물.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 알킬벤젠술폰산이 도데실벤젠술폰산인, 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물 중에, 추가로 티오황산의 알칼리 금속염 및/또는 티오황산의 알칼리 금속염의 유도체를 함유하는, 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화 방지제 (B)가 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제 및 황계 산화 방지제의 적어도 하나에서 선택되는, 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 산화 방지제 (B)가 페놀계 산화 방지제인, 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (메트)아크릴계 중합체 (A) 중의 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위의 함유 비율이 80질량% 이상인, 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비가 10 이상 450 이하인, 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비가 20 이상 350 이하인, 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 식품 포장 용기용 조성물인, 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 조성물의 식품 포장 용기 또는 완구에의 사용.

청구항 16

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 성형하여 이루어지는, 수지 성형체.

청구항 17

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 성형하여 이루어지는, 식품 포장 용기.

청구항 18

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 성형하여 이루어지는, 완구.

청구항 19

(메트)아크릴계 중합체 (A), 고무 입자 (C) 및 산화 방지제 (B)를 포함하는 조성물을 성형하여 수지 성형체를 제조하는 방법이며,

상기 조성물은, 상기 고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비가 8보다 크고 1000보다 작은 조성물인, 수지 성형체의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 성형이 사출 성형인, 수지 성형체의 제조 방법.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 기재된 수지 성형체의 제조 방법에 의해 식품 포장 용기를 제조하는, 식품 포장 용기의 제조 방법.

청구항 22

제19항 또는 제20항에 기재된 수지 성형체의 제조 방법에 의해 완구를 제조하는, 완구의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 조성물 및 수지 성형체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] (메트)아크릴 수지는, 그 우수한 외관, 투명성, 치수 안정성, 내약품성으로부터, 세면대, 욕조, 수세 변기 등의 주택 설비 대상 재료; 건축 재료; 차량의 내외장 재료 등의 차량용 부재 등, 많은 용도에 널리 사용되고 있다. 한편으로, (메트)아크릴 수지는, 내충격성이 불충분하다.

[0003] (메트)아크릴 수지의 내충격성을 향상시키기 위해서, 고무 성분을 첨가하여 강화하는 방법이 종종 사용된다. 그러나, 고무 성분을 배합한 것은, 물이나 알코올 유지 성분 등을 모방한 용매에 침지시켰을 때에 수지 조성물 성분의 용출이 현저하고, 사용 용도가 한정적이었다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 성형성, 내충격성이 우수한 메타크릴계 수지 조성물로서, 특정 단량체 조성비의 메타크릴계 열가소성 중합체 (B)와 특정 구조의 아크릴계 다중 중합체 입자 (A)와 특징의 첨가제를 조합하여 배합한 메타크릴계 수지 조성물이 개시되어 있지만, 이 수지 조성물은, 용매에 침지시켰을 때의 수지 조성물 성분의

용출량이 많은 과제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2012-180454호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이렇게 투명성과 내충격성과 내용매 용출성을 모두 충족하는 재료가 요구되고 있지만, 상기한 바와 같이, (메트)아크릴계 수지는 투명성이 우수하지만 내충격성에 과제가 있다. 내충격성의 향상을 위하여 고무 성분을 배합한 것은 용매에 침지시켰을 때의 수지 조성물 성분의 용출량이 많다. 이 때문에, 얻어지는 수지 성형체는 예를 들어, 식품 포장 용기 용도나 유아가 입에 넣는 것과 같은 완구 용도로서 사용할 수 없었다.

[0007] 본 발명의 목적은, 내충격성 개선을 위한 고무 입자를 포함하는 조성물이며, (메트)아크릴 수지 본래의 투명성이 우수하고, 내용매 용출성이 우수한 조성물 및 수지 성형체를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제는, 이하의 본 발명에 의해 해결된다.

[0009] [1] (메트)아크릴계 중합체 (A)와 산화 방지제 (B)와 고무 입자 (C)를 포함하고, 상기 고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비가, 8보다 크고 1000보다 작은, 조성물.

[0010] [2] 상기 고무 입자 (C)가 2층 구조 이상의 입자인, [1]에 기재된 조성물.

[0011] [3] 상기 고무 입자 (C)가 3층 구조 이상의 입자인, [2]에 기재된 조성물.

[0012] [4] 상기 고무 입자 (C)의 함유 비율이, 상기 조성물 총 질량에 대하여, 1질량% 이상 90질량% 이하인, [1] 내지 [3]의 어느 것에 기재된 조성물.

[0013] [5] 상기 조성물 중에 추가로, 알킬벤젠술폰산의 알칼리 금속염 및/또는 알킬벤젠술폰산의 알칼리 금속염의 유도체를 함유하는, [1] 내지 [4]의 어느 것에 기재된 조성물.

[0014] [6] 상기 알킬벤젠술폰산의 알칼리 금속염의 알킬기 탄소수가 8 이상 14 이하인, [5]에 기재된 조성물.

[0015] [7] 상기 알킬 벤젠술폰산이 도데실벤젠술폰산인, [5] 또는 [6]에 기재된 조성물.

[0016] [8] 상기 조성물 중에, 추가로 티오황산의 알칼리 금속염 및/또는 티오황산의 알칼리 금속염의 유도체를 함유하는, [1] 내지 [7]의 어느 것에 기재된 조성물.

[0017] [9] 상기 산화 방지제 (B)가, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제 및 황계 산화 방지제의 적어도 하나에서 선택되는, [1] 내지 [8]의 어느 것에 기재된 조성물.

[0018] [10] 상기 산화 방지제 (B)가 페놀계 산화 방지제인, [9]에 기재된 조성물.

[0019] [11] 상기 (메트)아크릴계 중합체 (A) 중의 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위의 함유 비율이 80질량% 이상인, [1] 내지 [10]의 어느 것에 기재된 조성물.

[0020] [12] 상기 고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비가, 10 이상 450 이하인, [1] 내지 [11]의 어느 것에 기재된 조성물.

[0021] [13] 상기 고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비가, 20 이상 350 이하인, [12]에 기재된 조성물.

[0022] [14] 식품 포장 용기용 조성물인, [1] 내지 [13]의 어느 것에 기재된 조성물.

[0023] [15] [1] 내지 [13]의 어느 것에 기재된 조성물의 식품 포장 용기 또는 완구에의 사용.

[0024] [16] [1] 내지 [14]의 어느 것에 기재된 조성물을 성형하여 이루어지는, 수지 성형체.

- [0025] [17] [1] 내지 [14]의 어느 것에 기재된 조성물을 성형하여 이루어지는, 식품 포장 용기.
- [0026] [18] [1] 내지 [14]의 어느 것에 기재된 조성물을 성형하여 이루어지는, 완구.
- [0027] [19] (메트)아크릴계 중합체 (A), 고무 입자 (C) 및 산화 방지제 (B)를 포함하는 조성물을 성형하여 수지 성형체를 제조하는 방법이며,
- [0028] 상기 조성물은, 상기 고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비가, 8보다 크고 1000보다 작은 조성물인, 수지 성형체의 제조 방법.
- [0029] [20] 상기 성형이 사출 성형인, [19]에 기재된 수지 성형체의 제조 방법.
- [0030] [21] [19] 또는 [20]에 기재된 수지 성형체의 제조 방법에 의해 식품 포장 용기를 제조하는, 식품 포장 용기의 제조 방법.
- [0031] [22] [19] 또는 [20]에 기재된 수지 성형체의 제조 방법에 의해 완구를 제조하는, 완구의 제조 방법.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 조성물 및 수지 성형체는, 내충격성 개선을 위한 고무 입자를 포함하는 조성물이며, (메트)아크릴 수지 본래의 투명성이 우수하고, 또한 용매에 침지시켰을 때의 수지 조성물 성분의 용출량이 적다.
- [0033] 본 발명의 조성물 및 그 수지 성형체는, 용매에 침지시켰을 때의 수지 조성물 성분의 용출량이 적고, 내충격성, 투명성이 우수하다는 점에서, 컵이나 터퍼, 음용 보틀, 포유 보틀 등의 식품에 접촉하는 용기나 완구에 적합하게 사용된다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은, 본 발명에 관한 고무 입자 (C)의 개요를 설명하는 모식적 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 이하의 설명은, 본 발명의 실시 양태의 일례이고, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이하의 기재 내용에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴 수지」는, 「아크릴 수지」 및 「메타크릴 수지」에서 선택되는 적어도 1종을 의미한다. 「(메트)아크릴계 중합체」는, 「아크릴계 중합체」 및 「메타크릴계 중합체」에서 선택되는 적어도 1종을 의미한다. 「(메트)아크릴레이트」는, 「아크릴레이트」 및 「메타크릴레이트」에서 선택되는 적어도 1종을 의미한다. 「(메트)아크릴산」은, 「아크릴산」 및 「메타크릴산」에서 선택되는 적어도 1종을 의미한다. 「(메트)아크릴로니트릴」 「(메트)아크릴아미드」에 대해서도 마찬가지이다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 「단량체(모노머)」는 미중합의 화합물을 의미하고, 「반복 단위」는 단량체가 중합함으로써 형성된 상기 단량체에서 유래되는 단위를 의미한다. 반복 단위는, 중합 반응에 의해 직접 형성된 단위여도 되고, 중합체(폴리머)를 처리함으로써 상기 단위의 일부가 다른 구조로 변환된 단위여도 된다.
- [0038] 본 명세서에 있어서, 「질량%」 및 「질량부」와 「중량%」 및 「중량부」는 각각 동일한 의미이고, 「질량%」는, 전체량 100질량% 중에 포함되는 소정의 성분의 함유 비율을 나타낸다.
- [0039] 특별히 언급하지 않는 한, 본 명세서에 있어서 「내지」를 사용하여 표시되는 수치 범위는, 「내지」의 전후에 기재된 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다. 예를 들어, 「A 내지 B」는, A 이상 B 이하인 것을 의미한다.
- [0040] [조성물]
- [0041] 본 발명의 조성물(이하, 「본 발명의 조성물」이라고 칭하는 경우가 있음)은 (메트)아크릴계 중합체 (A)와 산화 방지제 (B)와 고무 입자 (C)를 포함하고, 상기 고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비가, 8보다 크고 1000보다 작은, 조성물이다.
- [0042] <(메트)아크릴계 중합체 (A)>
- [0043] (메트)아크릴계 중합체 (A)는, 본 발명의 조성물 구성 성분의 하나이다.

- [0044] 본 발명에 관한 (메트)아크릴계 중합체 (A)로서는, 바람직하게는 메틸메타크릴레이트의 단독 중합체, 또는, (메트)아크릴 중합체 (A)의 총 질량 100질량%에 대하여, 메틸메타크릴레이트 유래의 반복 단위(이하, 「MMA 단위」라고 함) 80질량% 이상 100질량% 미만을 함유하는 메틸메타크릴레이트 공중합체를 사용할 수 있다. 사용되는 메틸메타크릴레이트는, 공업적으로 생산된 것을 사용하는 것이 일반적이지만, (메트)아크릴 중합체를 리사이클하여 얻어지는 것을 사용해도 된다.
- [0045] 상기 (메트)아크릴계 중합체 (A)는, 얻어지는 수지 성형체의 기계적 강도 또는 내열 분해성이 양호해지는 관점에서, MMA 단위 80질량% 이상 100질량% 미만과 메틸메타크릴레이트 이외의 알킬(메트)아크릴레이트(M) 유래의 반복 단위(이하, 「알킬(메트)아크릴레이트(M) 단위」라고 함) 0질량%를 초과하고 20질량% 이하를 포함하는 공중합체로 할 수 있다. 해당 공중합체로서는, MMA 단위 80질량% 이상 99.5질량% 이하와 알킬(메트)아크릴레이트(M) 단위 0.5질량% 이상 20질량% 이하를 포함하는 공중합체가 보다 바람직하고, MMA 단위 90질량% 이상 98질량% 이하와 알킬(메트)아크릴레이트(M) 단위 2질량% 이상 10질량% 이하를 포함하는 공중합체가 더욱 바람직하다.
- [0046] 혹은 또한, 상기 (메트)아크릴계 중합체 (A)는, 얻어지는 수지 성형체의 투명성이 양호해지는 관점에서, MMA의 단독 중합체여도 된다.
- [0047] 상기 알킬(메트)아크릴레이트(M)로서는, 예를 들어 이하의 a)를 들 수 있다.
- [0048] a) 메틸아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, iso-프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, iso-부틸(메트)아크릴레이트, sec-부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 트리데실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 테트라히드포푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 노르보르닐(메트)아크릴레이트, 아다만틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 테트라시클로도데카닐(메트)아크릴레이트, 시클로헥산디메탄올모노(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 부톡시에틸(메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시메틸-2-메틸비시클로헵탄, 4-(메트)아크릴로일옥시메틸-2-메틸-2-에틸-1,3-디옥솔란, 4-(메트)아크릴로일옥시메틸-2-메틸-2-이소부틸-1,3-디옥솔란 등의, 메틸메타크릴레이트 이외의 (메트)아크릴레이트 화합물;
- [0049] 이들 알킬(메트)아크릴레이트(M)는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0050] 상기 알킬(메트)아크릴레이트(M) 중에서도, (메트)아크릴 수지 본래의 성능을 손상시키기 어렵고, 얻어지는 수지 성형체의 내열 분해성, 내후성, 가열 성형성이 양호해지는 점에서, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트가 보다 바람직하고, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트가 더욱 바람직하다.
- [0051] 본 발명에 관한 (메트)아크릴계 중합체 (A)는, MMA 단위 및 알킬(메트)아크릴레이트(M) 단위 이외의 이들과 공중합 가능한 다른 단량체 단위를 (메트)아크릴계 중합체 (A) 본래의 특성을 손상시키지 않는 범위에서, 예를 들어 (메트)아크릴계 중합체 (A) 중에 30질량% 이하의 비율로 함유하고 있어도 된다. 다른 단량체로서는, 메틸메타크릴레이트와 공중합 가능한 단량체라면 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 이하의 b) 내지 h)를 들 수 있다.
- [0052] b) (메트)아크릴산;
- [0053] c) (메트)아크릴로니트릴;
- [0054] d) (메트)아크릴아미드, N-디메틸(메트)아크릴아미드, N-디에틸(메트)아크릴아미드, N-부틸(메트)아크릴아미드, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-메톡시메틸(메트)아크릴아미드, N-부톡시메틸(메트)아크릴아미드, 히드록시에틸(메트)아크릴아미드, 메틸렌비스(메트)아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드 화합물;
- [0055] e) 스티렌, α-메틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물;

- [0056] f) 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르, 2-히드록시에틸비닐에테르 등의 비닐에테르 화합물;
- [0057] g) 아세트산비닐, 부티르산비닐 등의 카르복실산비닐 화합물;
- [0058] h) 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 이소부텐 등의 올레핀 화합물.
- [0059] (메트)아크릴계 중합체 (A)의 제조 방법으로서, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 괴상 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법, 용액 중합법 등을 들 수 있다. 이들 중합 방법 중에서도, 생산성이 우수한 관점에서, (메트)아크릴계 중합체 (A)는 괴상 중합법, 현탁 중합법에 의해 제조되는 것이 바람직하고, 괴상 중합에 의해 제조되는 것이 보다 바람직하다.
- [0060] (메트)아크릴계 중합체 (A)의 질량 평균 분자량은, 20,000 내지 200,000이 바람직하고, 50,000 내지 150,000이 보다 바람직하다.
- [0061] (메트)아크릴계 중합체 (A)의 질량 평균 분자량이 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 수지 성형체의 기계 특성이 우수한 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 용융 성형 시의 유동성이 우수한 경향이 있다.
- [0062] 본 명세서에 있어서, 질량 평균 분자량은, 표준 시료로서 표준 폴리스티렌을 사용하고, 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정된 값으로 한다.
- [0063] 본 발명의 조성물의 전체의 질량(100질량%)에 포함되는 (메트)아크릴계 중합체 (A)의 함유 비율의 하한값은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 30질량% 이상이 바람직하고, 40질량% 이상이 보다 바람직하고, 50질량% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, (메트)아크릴계 중합체 (A)의 함유 비율의 상한값은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 99질량% 이하가 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하고, 80질량% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0064] 혹은 또한, 본 발명의 조성물 전체의 질량(100질량%)에 차지하는 (메트)아크릴계 중합체 (A)의 함유 비율은, 30질량% 이상 99질량% 이하가 바람직하고, 50질량% 이상 90질량% 이하가 보다 바람직하고, 60질량% 이상 80질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0065] 본 발명의 조성물의 전체의 질량(100질량%)에 차지하는 (메트)아크릴계 중합체 (A)의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 수지 성형체는 투명성, 내열성 및 내후성 등의 (메트)아크릴 수지 본래의 성능을 손상시키기 어렵고, 상기 상한값 이하이면, 얻어지는 수지 성형체가 내충격성을 손상시키기 어려운 경향이 있다.
- [0066] <산화 방지제 (B)>
- [0067] 본 발명에 관한 산화 방지제 (B)로서는 특별히 제한은 없지만, 얻어지는 수지 성형체의 투명성의 관점에서 바람직한 것으로서, 페놀계 산화 방지제, 황계 산화 방지제, 인계 산화 방지제를 들 수 있다. 이들 중, 페놀계 산화 방지제가 보다 바람직하고, 그 중에서도 힌더드 페놀계 산화 방지제가 특히 바람직하다. 이들의 산화 방지제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0068] 힌더드 페놀계 산화 방지제는, 페놀 OH기의 오르토 위치에 치환기를 갖는 페놀 화합물이다. 힌더드 페놀계 산화 방지제로서는, 트리에틸렌글리콜-비스 [3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥산디올-비스 [3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,4-비스-(n-옥틸)-6-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 펜타에리트리톨-테트라키스 [3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,2-티오-디에틸렌비스 [3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-히드로신남아미드), 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트-디에틸에스테르, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 트리스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질-이소시아누레이트, 옥틸화디페닐아민, 2,4-비스[(옥틸티오)메틸]-o-크레졸 및 이소옥틸-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트를 들 수 있다.
- [0069] 이들 중에서도, 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트(예를 들어 ADEKA사제, 아데카스텝 A0-50) 및 펜타에리트리톨-테트라키스 [3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] (예를 들어 ADEKA사제, 아데카스텝 A0-60)가 바람직하다.
- [0070] 인계 산화 방지제로서는, 예를 들어 트리페닐포스파이트, 디페닐이소데실포스파이트, 페닐다이소데실포스파이트, 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-t-부틸페닐디트리데실)포스파이트, 사이클릭 네오펜탄테트라일비스(노닐페닐)포스파이트, 사이클릭 네오펜탄테트라일비스(디노닐페닐)포스파이트, 사이클릭네오펜탄테트라일트리스(디노닐페닐)포스파이트, 10-(2,5-디히드록시페닐)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드, 디이소데실펜타에리트리톨디포스파이트, 트리스(2,4-디-t-

부틸페닐)포스파이트 등을 들 수 있다.

- [0071] 황계 산화 방지제로서, 예를 들어 디라우릴-(3,3-티오디프로피오네이트, 디미리스틸-3,3-티오디프로피오네이트, 디스테아릴-3,3-티오디프로피오네이트, 라우릴-스테아릴3,3-티오디프로피오네이트, 펜타에리트리틸-테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 디스테아릴-3,3-티오디프로피오네이트(예를 들어 BASF사제, Irganox PS 802FL)가 바람직하다.
- [0072] 본 발명의 메타크릴계 수지 조성물의 전체의 질량(100질량%)에 포함되는 산화 방지제 (B)의 함유 비율의 하한값은 0.1질량% 보다 많은 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.25질량% 이상이다. 산화 방지제 (B)의 함유 비율의 상한값은 5.0질량% 미만인 것이 바람직하고, 2.0질량% 이하가 바람직하고, 1.5질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0073] 혹은 또한, 본 발명의 메타크릴계 수지 조성물의 전체의 질량(100질량%)에 차지하는 산화 방지제 (B)의 함유 비율은, 0.1질량% 초과 5.0질량% 미만인 것이 바람직하고, 0.2질량% 이상 2.0질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.25질량% 이상 1.5질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0074] 본 발명의 메타크릴계 수지 조성물의 전체의 질량(100질량%)에 차지하는 산화 방지제 (B)의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 수지 성형체를 용매에 침지시켰을 때의 용출량이 작고, 상기 상한값 이하이면 얻어지는 수지 성형체의 투명성을 손상시키기 어려운 경향이 있다.
- [0075] <고무 입자 (C)>
- [0076] 본 발명에 관한 고무 입자 (C)는, 수지 성형체의 유연성의 관점에서 2층 구조 이상의 입자인 것이 바람직하고, 또한 3층 구조 이상의 입자인 것이 바람직하다. 2층 이상의 다층 구조의 입자인 경우에는, 수지 성형체의 투명성의 관점에서, 메틸메타크릴레이트 단위, 메틸메타크릴레이트 이외의 알킬(메트)아크릴레이트 단위 및 방향족 비닐 단위에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 내층 (a)와, 메틸메타크릴레이트 단위를 포함하는 그래프트층 (b)를 적어도 갖는 2층 이상의 다층 구조를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0077] 3층 구조 이상의 입자인 경우에는, 상기 내층 (a)로서, 최내층 (a-1)(이하, 단순히 「내층 (a-1)」이라고 칭함)과 중간층 (a-2)를 갖는 것, 즉, 내층 (a-1), 중간층 (a-2) 및 그래프트층 (b)를 적어도 포함하는 3층 이상의 다층 구조를 포함하는 것인 것이 바람직하다.
- [0078] 고무 입자 (C)의 고무부의 유리 전이 온도는 -20℃ 이하가 바람직하고, -25℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, -30℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, -35℃ 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0079] 상기 다층 구조에 있어서의 각 층은, 예를 들어 도 1에 도시하는 바와 같이 중심층으로부터, 내층 (a-1)(1), 중간층 (a-2)(2) 및 외층의 그래프트층 (b)(3)의 3층 구조를 구성한다.
- [0080] 이하, 이 다층 구조를 갖는 중합체에 대하여 각 층마다 설명한다.
- [0081] 본 발명에 관한 고무 입자 (C)에 있어서의 내층 (a-1)은, 메틸메타크릴레이트 단위 40 내지 80질량%, 특히 45 내지 70질량%와, 메틸메타크릴레이트 이외의 알킬(메트)아크릴레이트 단위 1 내지 60질량%, 특히 10 내지 50질량%와, 방향족 비닐 단위 0 내지 10질량%, 특히 1 내지 7질량%와, 공중합성의 가교성 단량체 단위(이하, 「다관능성 단량체」라고 칭하는 경우가 있음) 0.01 내지 1질량%, 특히 0.02 내지 0.8질량%를 포함하여 이루어지는 가교 중합체를 포함하는 내층 (a-1)을 형성할 수 있다.
- [0082] 이 내층 (a-1)은, 메틸메타크릴레이트와 메틸메타크릴레이트 이외의 알킬(메트)아크릴레이트와 공중합성의 가교성 단량체와, 필요에 따라서 사용되는 방향족 비닐 화합물을 포함하는 단량체 혼합물을 상기 단량체 조성을 포함하도록 중합함으로써 형성할 수 있다.
- [0083] 내층 (a-1)을 구성하는 단량체의 조성 및 그 함유량을 상기 범위로 함으로써, 본 발명의 조성물에 있어서, 우수한 내충격성 및 투명성을 얻을 수 있다. 특히, 상기 단량체 혼합물에 있어서의 알킬기의 탄소수가 1 내지 4의 알킬메타크릴레이트의 사용량이 40질량% 이상이면, 보다 고도의 투명성을 갖는 수지 조성물이 얻어진다. 또한, 내층 (a-1)에 사용하는 다관능성 단량체의 함유량이, 상기 단량체 혼합물 100질량부에 대하여, 0.01 내지 1질량부인 것이, 내충격성과 투명성의 밸런스의 점에서, 바람직하다.
- [0084] 또한, 단일의 단량체를 포함하는 것이어도, 편의적으로 「단량체 혼합물」이라고 한다.
- [0085] 상기 내층 (a-1)의 메틸메타크릴레이트 이외의 알킬(메트)아크릴레이트 단위에 사용하는 메틸메타크릴레이트 이

외의 알킬(메트)아크릴레이트로서는, 알킬기의 탄소수가 2 내지 4의 알킬메타크릴레이트 또는 알킬기의 탄소수가 1 내지 8의 알킬아크릴레이트가 얻어지는 수지 성형체의 투명성의 관점에서 바람직하다.

- [0086] 이 중, 알킬기의 탄소수가 2 내지 4의 알킬메타크릴레이트로서는, 구체적으로, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0087] 알킬기의 탄소수가 1 내지 8의 알킬아크릴레이트로서는, 구체적으로, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, i-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중 n-부틸아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0088] 상기 내층 (a-1)의 방향족 비닐 단위에 사용하는 방향족 비닐 화합물로서는, 상기의 단량체와 공중합 가능하면 특별히 제한되지 않지만, 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔 등의 방향족 비닐 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중 스티렌을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 공중합능나 관능기를 2 이상 갖는 단량체는 이하에 나타내는 다관능 단량체로 분류하고, 방향족 비닐 화합물로는 분류하지 않는 것으로 한다.
- [0089] 상기 내층 (a-1)에 사용하는 다관능 단량체로서는, 구체적으로, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부탄디올디아크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올디메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 트리알릴시아누레이드, 말레산디알릴, 디비닐벤젠, 프탈산디알릴, 푸마르산디알릴, 트리멜리트산트리알릴 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중 1,3-부탄디올디메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0090] 본 발명에 관한 고무 입자 (C)에 있어서의 중간층 (a-2)는, 알킬(메트)아크릴레이트 단위 60 내지 99.8질량%, 특히 70 내지 90질량%와, 방향족 비닐 단위 0 내지 39.8질량%, 특히 5.0 내지 20.0질량%와, 공중합성의 가교성 단량체(다관능성 단량체) 단위 0.2 내지 10.0질량%, 특히 0.5 내지 5.0질량%를 포함하여 이루어지는 탄성 공중합체를 포함하는 층인 것이 바람직하다. 이 중간층 (a-2)는, 상기 내층 (a-1)의 존재 하에, 알킬(메트)아크릴레이트와, 방향족 비닐 화합물과, 다관능성 단량체를 상기 단량체 단위 조성을 포함하도록 중합함으로써 형성할 수 있다.
- [0091] 중간층 (a-2)의 형성에 사용하는 알킬(메트)아크릴레이트로서는, 알킬기의 탄소수가 1 내지 8의 알킬아크릴레이트가 바람직하다. 알킬기의 탄소수가 1 내지 8의 알킬아크릴레이트로서는, 상술한 내층 (a-1)에 사용할 수 있는 알킬기의 탄소수가 1 내지 8의 알킬아크릴레이트로서 예시한 것과 마찬가지로의 것을, 구체적으로 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중 n-부틸아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0092] 중간층 (a-2)의 형성에 사용하는 방향족 비닐 화합물로서는, 상술한 내층 (a-1)에 사용할 수 있는 방향족 비닐 화합물로서 예시한 것과 마찬가지로의 것을, 구체적으로 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중 스티렌을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0093] 중간층 (a-2)의 형성에 사용하는 다관능 단량체로서는, 상술한 내층 (a-1)에 사용할 수 있는 다관능 단량체로서 예시한 것과 마찬가지로의 것을, 구체적으로 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중 1,3-부탄디올디메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0094] 본 발명에 관한 고무 입자 (C)에 있어서의 그래프트층 (b)는, 메틸메타크릴레이트 단위 70 내지 100질량%, 특히 80 내지 100질량%와, 메틸메타크릴레이트 이외의 알킬(메트)아크릴레이트 단위 1 내지 30질량%, 특히 1 내지 20질량%를 포함하여 이루어지는 비가교성의 경질 중합체를 포함하는 층인 것이 바람직하다. 이 그래프트층 (b)는, 상술한 중간층 (a-2)까지 형성한 중합체의 존재 하, 즉, 내층 (a-1)의 존재 하에서 단량체 성분을 중합하여 얻어진 내층 (a-1)/중간층 (a-2) 다층 구조체의 존재 하에, 메틸메타크릴레이트와 필요에 따라서 사용되는 메틸메타크릴레이트 이외의 알킬(메트)아크릴레이트를 상기 단량체 단위 조성을 포함하도록 중합함으로써 형성할 수 있다.
- [0095] 그래프트층 (b)를 구성하는 단량체 단위의 조성 및 그 함유량을 상기 범위로 함으로써, 본 발명의 조성물을 우수한 내충격성을 갖는 것으로 할 수 있다. 특히, 메틸메타크릴레이트 단위의 비율이 70 내지 100질량%임으로써, 고도의 내충격성을 갖는 조성물이 얻어진다.
- [0096] 그래프트층 (b)의 메틸메타크릴레이트 이외의 알킬(메트)아크릴레이트 단위로서 사용하는 메틸메타크릴레이트

이외의 알킬(메트)아크릴레이트로서는, 알킬기의 탄소수가 2 내지 4의 알킬메타크릴레이트 또는 알킬기의 탄소수가 1 내지 8의 알킬아크릴레이트가 수지 성형체의 투명성의 관점에서 바람직하다. 이러한 알킬(메트)아크릴레이트로서는, 내층 (a-1)에 사용하는 메틸메타크릴레이트 이외의 알킬(메트)아크릴레이트 또는 알킬기의 탄소수가 1 내지 8의 알킬아크릴레이트로서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 구체적으로 들 수 있고, 바람직한 것도 마찬가지이다.

[0097] 그래프트층 (b)를 구성하는 단량체로서, 상기의 단량체에 추가하여 방향족 비닐 화합물을 조합하여 사용해도 된다. 상기 그래프트층 (b)에 사용하는 방향족 비닐 화합물로서는, 상술한 내층 (a-1)에 사용할 수 있는 방향족 비닐 화합물로서 예시한 것과 마찬가지로의 것을, 구체적으로 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중 스티렌을 사용하는 것이 바람직하다.

[0098] 상기 내층 (a-1), 중간층 (a-2), 그래프트층 (b)를 얻는 각각의 단량체 성분에는, 상기 단량체 이외의 성분을 함유하고 있어도 된다. 이러한 성분으로서, 이들의 단량체 성분의 중합, 특히 고무 입자 (C)를 얻기 위한 단량체 성분의 중합에 있어서, 매트릭스 수지가 되는 (메트)아크릴계 중합체 (A)와의 상용성, 유동성, 내충격성을 양호하게 하기 위하여 사용하는 알킬머캡탄 등의 연쇄 이동제를 들 수 있다. 알킬머캡탄으로서, 구체적으로, n-부틸머캡탄, n-옥틸머캡탄, n-도데실머캡탄, t-도데실머캡탄 등을 들 수 있다. 연쇄 이동제의 사용량은, 사용되는 단량체 성분 100질량부에 대하여 0.1 내지 2질량부 등으로 할 수 있다.

[0099] 고무 입자 (C)에 있어서의 상기 내층 (a-1)과 중간층 (a-2)의 질량비 (a-1)/(a-2)는 10/90 내지 90/10이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15/85 내지 25/75이다. 내층 (a-1)과 중간층 (a-2)의 합계의 질량에 있어서 내층 (a-1)의 질량 백분 비율이 10 이상이면, 본 발명의 조성물을 포함하는 수지 성형체에 충격이 가해졌을 때의 백화가 억제된다. 이 비율이 90 이하이면 조성물의 내충격성이 충분한 것이 된다.

[0100] 또한, 본 발명의 고무 입자 (C)에 있어서의 중간층 (a-2)까지 형성한 중합체를 100질량부로 했을 때의 그래프트층 (b)는 30 내지 100질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 내지 80질량부이다. 그래프트층 (b)의 함유량이, 중간층 (a-2)까지 형성한 중합체를 100질량부로 했을 때 30 내지 100질량부이면, 본 발명의 조성물의 내충격성이 충분한 것이 된다.

[0101] 여기서, 각 층의 질량은, 각 층을 구성하는 단량체 성분의 질량 총합으로서 산출한다.

[0102] 본 발명에 관한 고무 입자 (C)의 제조 방법으로서, 상기 각 층의 중합체의 구성 단위를 형성하는 단량체 성분을 유화 중합에 의해, 각각 각 층을 구성하는 중합체의 라텍스를 순차 얻고, 거기에서 다층 구조를 갖는 그래프트 중합체로서 회수하는 방법을 들 수 있다. 유화 중합은 공지된 방법에 준하여 행할 수 있다.

[0103] 상기 고무 입자 (C)의 각 층의 중합체를 형성하기 위한 중합 반응에 사용하는 중합 개시제로서, 예를 들어 벤조일퍼옥사이드, 쿠멘히드로퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 과산화수소 등의 과산화물; 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물; 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 과황산 화합물; 과염소산 화합물; 과붕산 화합물 등의 라디칼 중합 개시제를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0104] 이들 과산화물 등의 개시제는, 아황산의 알칼리 금속염, 티오황산의 알칼리 금속염, 나트륨포름알데히드술폭실레이트, 아스코르브산, 히드록시아세톤산, 황산제1철, 황산제1철과 에틸렌디아민4아세트산2나트륨의 착체 등의 환원제와 조합한 산화 환원계 개시제로서 사용해도 된다.

[0105] 특히, 티오황산나트륨 등의 티오황산의 알칼리 금속염을 사용하는 것이, 얻어지는 수지 성형체의 투명성의 관점에서 바람직하다. 따라서, 상술한 개시제를 사용함으로써 얻어지는 조성물 중에는, 개시제 유래의 화합물을 함유하게 된다. 얻어지는 수지 성형체를 식품에 모방한 용매에 침지시켰을 때의 용출량의 관점에서, 조성물 중에는, 티오황산의 알칼리 금속염 및/또는 티오황산의 알칼리 금속염의 유도체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0106] 이들 라디칼 중합 개시제의 첨가량은, 사용하는 라디칼 중합 개시제나 단량체 성분의 종류나 배합비에 의해 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어 단량체 성분 100질량부에 대하여 0.01 내지 10질량부 정도로 할 수 있다.

[0107] 상기 고무 입자 (C)를 얻기 위한 각 층의 중합체를 구성하는 단량체 성분의 유화 중합에 있어서, 사용하는 유화제로서는 음이온계, 양이온계, 비이온계의 모두 사용할 수 있다. 이들 중 특히 음이온계의 유화제가 바람직하다.

[0108] 음이온계의 유화제로서는 구체적으로, 올레산칼륨, 스테아르산나트륨, 미리스트산나트륨, N-라우로일사르코신산나트륨, 알케닐숙신산디칼륨 등의 카르복실산염, 라우릴황산나트륨 등의 황산에스테르염, 디옥틸술포숙신산나트

를, 알킬벤젠술폰산나트륨, 알킬디페닐에테르디술폰산나트륨 등의 술폰산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산나트륨 등의 인산에스테르염 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

- [0109] 특히, 알킬벤젠술폰산의 알칼리 금속염, 그 중에서 알킬벤젠술폰산나트륨을 사용하는 것이, 얻어지는 수지 성형체를 식품에 모방한 용매에 침지시켰을 때의 용출량의 관점에서 바람직하다. 사용하는 알킬벤젠술폰산의 알칼리 금속염의 알킬기의 탄소수는, 8 이상 14 이하가 바람직하다. 알킬벤젠술폰산의 알칼리 금속염으로서는, 도데실벤젠술폰산나트륨을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0110] 따라서, 상술한 유화제를 사용함으로써 얻어지는 조성물 중에는, 유화제 유래의 화합물을 함유하게 된다. 얻어지는 수지 성형체를 식품에 모방한 용매에 침지시켰을 때의 용출량의 관점에서, 조성물 중에는, 알킬벤젠술폰산의 알칼리 금속염을 포함하는 것이 바람직하고, 또한 도데실벤젠술폰산의 알칼리 금속염을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0111] 상기의 라텍스로부터 다층 구조의 중합체를 회수하는 방법으로서, 산 응고법, 염 응고법, 동결 응고법, 분무 건조법 등의 각종 방법을 사용할 수 있다. 염 응고법에서 사용하는 회수제로서는, 염화알루미늄, 황산알루미늄, 황산나트륨, 황산마그네슘, 질산나트륨, 아세트산칼슘 등의 무기염을 들 수 있지만, 회수되는 다층 구조의 고무 입자 (C)를 충격 강도 개질제로서 사용한 조성물을 성형하여 얻어지는 수지 성형체의 착색을 억제하기 위해서는, 아세트산칼슘이 특히 바람직하다.
- [0112] 이들의 회수제는, 수용액으로서 사용할 수 있다. 회수제 수용액 중의 회수제 농도는 0.1 내지 20질량%가 바람직하고, 1 내지 15질량%가 보다 바람직하다. 회수제 수용액 중의 회수제 농도가 0.1질량% 이상이면, 안정적으로 고무 입자 (C)를 회수하는 것이 가능하고, 20질량% 이하의 농도이면, 회수된 다층 구조의 고무 입자 (C)에 다량의 회수제가 혼재하는 경우가 없고, 이것을 포함하는 조성물의 수지 성형체에 있어서, 착색이 커지는 등 성능의 저하를 억제할 수 있다.
- [0113] 회수한 고무 입자 (C)는 건조시켜서 분체로서 얻을 수 있다. 고무 입자 (C)를 건조시켜서 분체로서 얻은 후에, 고무 입자 (C)의 블로킹을 억제하고, 취급성의 향상을 도모하기 위해서, 실리카겔 미립자 등의 활제를 고무 입자 (C)에 첨가, 혼합할 수도 있다.
- [0114] 본 발명에 관한 고무 입자 (C)의 내층 (a-1)의 중합체의 질량 평균 입자경은, 150 내지 250nm, 특히 170 내지 200nm인 것이 바람직하다. 내층 (a-1)의 중합체의 질량 평균 입자경이 상기 하한 이상이면 얻어지는 수지 성형체의 내충격성이 양호하고, 상기 상한 이하이면 얻어지는 수지 성형체의 투명성이 양호하다.
- [0115] 내층 (a-1)에 추가로 중간층 (a-2)를 형성한 중합체의 질량 평균 입자경은, 220 내지 300nm, 특히 240 내지 280nm인 것이 바람직하다. 중간층 (a-2)까지를 형성한 중합체의 질량 평균 입자경이 상기 하한 이상이면 얻어지는 수지 성형체의 내충격성이 양호하고, 상기 상한 이하이면 얻어지는 수지 성형체의 투명성이 양호하다.
- [0116] 내층 (a-1), 중간층 (a-2) 및 그래프트층 (b)를 형성하여 이루어지는 본 발명의 고무 입자 (C)의 질량 평균 입자경은, 240 내지 400nm, 특히 260 내지 320nm인 것이 바람직하다. 고무 입자 (C)의 질량 평균 입자경이 상기 하한 이상이면 얻어지는 수지 성형체의 내충격성이 양호하고, 상기 상한 이하이면 얻어지는 수지 성형체의 투명성이 양호하다.
- [0117] 여기서, 내층 (a-1), 고무 입자 (C) 등의 질량 평균 입자경은, 뒤에 게시하는 실시예의 항에 기재된 방법으로 측정된 값이다.
- [0118] 본 발명의 조성물 전체의 질량(100질량%)에 포함되는 고무 입자 (C)의 함유 비율의 하한값은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 1질량% 이상이 바람직하고, 10질량% 이상이 보다 바람직하고, 20질량% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 고무 입자 (C)의 함유 비율의 상한값은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 90질량% 이하가 바람직하고, 70질량% 이하가 보다 바람직하고, 50질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0119] 혹은 또한, 본 발명의 조성물의 전체의 질량(100질량%)에 차지하는 고무 입자 (C)의 함유 비율은, 1질량% 이상 90질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이상 70질량% 이하가 보다 바람직하고, 20질량% 이상 50질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0120] 본 발명의 조성물의 전체의 질량(100질량%)에 차지하는 고무 입자 (C)의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 수지 성형체의 내충격성을 높일 수 있고, 상기 상한값 이하이면, 얻어지는 수지 성형체의 투명성, 내열성 및 내후성 등의 (메트)아크릴 수지 본래의 성능을 충분히 유지할 수 있고, 용매에 침지시켰을 때의 용출량

이 작아지는 경향이 있다.

- [0121] [고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비]
- [0122] 본 발명의 조성물은, [고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비]로 표시되는 비율이 8보다 크고 1000 미만이다.
- [0123] 투명성의 관점에서 [고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비]는 1000 미만이고, 바람직하게는 450 이하이고, 보다 바람직하게는 350 이하이고, 또한 250 이하가 바람직하고, 특히 230 이하가 바람직하다. 한편, 내급흡성의 관점에서 [고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비]는 8보다 크고, 바람직하게는 10 이상, 보다 바람직하게는 20 이상, 더욱 바람직하게는 30 이상, 특히 바람직하게는 35 이상이다.
- [0124] 상기의 바람직한 상한 및 바람직한 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, [고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비]는, 8보다 크고 1000 미만의 범위이고, 바람직하게는 10 이상 450 이하이고, 20 이상 350 이하가 보다 바람직하고, 30 이상 250 이하가 더욱 바람직하고, 35 이상 230 이하가 특히 바람직하다.
- [0125] [고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비]를 상기 범위 내로 하는 것에 의한 본 발명의 효과의 메커니즘에 대해서는 분명치는 않지만, 이하와 같이 생각된다.
- [0126] 상기 비율의 범위에서, 산화 방지제 (B)와 고무 입자 (C)를 (메트)아크릴계 중합체 (A)에 혼합함으로써, 용매에 침지시켰을 때의 용출량을 작게 할 수 있다. 이것은 본 발명의 조성물 중에 고무 입자 (C)를 많이 함유할수록, 광이나 열의 에너지를 받음으로써 조성물 중에는 수지 조성물 유래의 라디칼이나 불활성 물질이 발생한다. 상기 라디칼은 조성물 중의 중합체를 절단 또는 분해함으로써 얻어진 수지 성형체를 용매에 침지시켰을 때, 용출량이 많아지는 것으로 생각된다. 이 점에 있어서, [고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비]를 1000 미만의 범위로 함으로써, 산화 방지제 (B)가 조성물 중에 발생한 라디칼이나 불활성 물질을 보충하고, 결과로서 얻어지는 수지 성형체를 용매에 침지시켰을 때 용출량을 억제할 수 있는 것으로 생각된다. 한편으로 [고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비]를 8보다 큰 범위로 함으로써, 산화 방지제 (B) 자체의 용출의 억제 또는, 산화 방지제 (B) 자체가 갖는 색감에 의한 영향을 방지하고, 얻어지는 수지 성형체의 투명성을 유지하는 것이 가능하게 된다.
- [0127] <그 밖의 성분>
- [0128] 본 발명의 조성물은, 상기 (메트)아크릴계 중합체 (A), 산화 방지제 (B) 및 고무 입자 (C) 이외의 그 밖의 성분을, 본 발명의 목적을 손상시키는 일이 없는 범위에서 함유할 수 있다.
- [0129] 본 발명의 조성물이 함유할 수 있는 그 밖의 성분으로서는, 자외선 흡수제, 광안정제, 이형제, 안료, 염료 등을 들 수 있다.
- [0130] 이들 그 밖의 성분은, 본 발명의 조성물 중에 5.0질량% 이하의 범위로 함유시킬 수 있다.
- [0131] <알킬벤젠설포산의 알칼리 금속염 · 티오황산의 알칼리 금속염>
- [0132] 본 발명의 조성물은, 본 발명에 관한 고무 입자 (C)의 제조에 있어서, 각각, 유화제 및 중합 개시제로서 알킬벤젠설포산의 알칼리 금속염 및 티오황산의 알칼리 금속염을 사용함으로써, 알킬벤젠설포산의 알칼리 금속염 및/또는 알킬벤젠설포산의 알칼리 금속염의 유도체, 티오황산의 알칼리 금속염 및/또는 티오황산의 알칼리 금속염의 유도체가 고무 입자 (C) 중에 포함되어서 본 발명의 조성물에 함유된다.
- [0133] 본 발명의 조성물에 있어서의 알킬벤젠설포산의 알칼리 금속염 및/또는 알킬벤젠설포산의 알칼리 금속염의 유도체 함유량은, 0.01 내지 10.0질량%, 특히 0.05 내지 5.0질량%인 것이 바람직하다. 알킬벤젠설포산의 알칼리 금속염 및/또는 알킬벤젠설포산의 알칼리 금속염의 유도체의 함유량이 상기 하한 이상이면 중합 시의 라텍스 안정성이 양호하고, 상기 상한 이하이면 얻어지는 수지 성형체의 투명성이 양호하다.
- [0134] 또한, 본 발명의 조성물에 있어서의 티오황산의 알칼리 금속염 및/또는 티오황산의 알칼리 금속염의 유도체 함유량은, 0.001 내지 5.0질량%, 특히 0.005 내지 1.0질량%인 것이 바람직하다. 티오황산의 알칼리 금속염 및/또는 티오황산의 알칼리 금속염의 유도체의 함유량이 상기 하한 이상이면 얻어지는 수지 성형체를 용매에 침지시켰을 때의 용출량이 작게 억제되고, 상기 상한 이하이면 얻어진 수지 성형체의 투명성이 양호해진다.
- [0135] 본 발명에 있어서, 알킬벤젠설포산의 알칼리 금속염 및/또는 알킬벤젠설포산의 알칼리 금속염의 유도체 및 티오황산의 알칼리 금속염 및/또는 티오황산의 알칼리 금속염의 유도체를 포함하는 조성물이면 용매에 침지시켰을 때의 수지 조성물 성분의 용출량이 적고, 투명성 및 내충격성이 우수한 것이 된다. 이 이유로서는, 이하와 같

이 추정된다.

- [0136] 알킬벤젠설폰산의 알칼리 금속염은, 고무 입자 (C) 제조 시의 유화제로서 사용되지만, 임계 미셀 농도가 작고 고무 입자 (C)의 제조에 필요한 유화제량이 소량이기 때문에, 용매에 침지시켰을 때의 유화제 용출량을 적게 억제되는 것이 추정된다. 알킬벤젠설폰산의 유도체는 열 안정성이 우수하고, (메트)아크릴계 중합체 (A) 및 고무 입자 (C)의 분해를 촉진하는 물질이 발생하지 않기 때문에, 용매에 침지시켰을 때의 수지 조성물 성분의 용출량이 적게 억제된다고 추정된다.
- [0137] 티오황산의 알칼리 금속염은, 환원제로서 작용 산화 환원 반응에 의해 산화될 때에, 아황산의 알칼리 금속염이나 황산의 알칼리 금속염을 생성하지만, (메트)아크릴계 중합체 (A) 및 고무 입자 (C)의 분해를 촉진하는 물질을 생성하지 않고 반응이 진행된다. 따라서, 용매에 침지시켰을 때의 수지 조성물 성분의 용출량이 적게 억제된다고 추정된다.
- [0138] <조성물의 제조 방법>
- [0139] 본 발명의 조성물은, 상술한 (메트)아크릴계 중합체 (A), 산화 방지제 (B) 및 고무 입자 (C)와, 필요에 따라서 사용되는 그 밖의 성분을 소정의 배합비로 블렌드함으로써 제조할 수 있다.
- [0140] 이때의 (메트)아크릴계 중합체 (A), 산화 방지제 (B), 고무 입자 (C) 및 필요에 따라서 사용되는 그 밖의 성분의 혼합 순서에는 특별히 제한은 없고, 모든 성분을 일괄하여 혼합해도 되고, 각각의 성분을 순차 혼합해도 되고, 일부의 성분을 미리 혼합한 후, 다른 성분과 혼합해도 된다.
- [0141] <자외부 극대 흡광도>
- [0142] 본 발명의 조성물은, 용매에 침지시켰을 때의 수지 조성물 성분의 용출량이 적고, 바람직하게는 하기 (I)를 충족한다.
- [0143] (I) 본 발명의 조성물을 성형한 수지 성형체를, 미국 식품 의약품국(FDA)의 21CFR의 Part177, section177.1010에 준하여 추출 용매로서 8질량% 에탄올 수용액을 사용하여, 화씨 120도의 온도에서 24시간 추출한 추출액의 자외부 극대 흡광도가 1.5 미만인 것이다.
- [0144] 즉, 상기의 추출액의 자외부 극대 흡광도가 큰 것은, 추출액 중에 수지 조성물 성분이 많이 용출하고 있는 것을 나타내지만, 본 발명의 조성물은, 상기 자외부 극대 흡광도가 1.5 미만으로, 수지 조성물 성분의 용출이 억제된 조성물이다. 상기 (I)의 자외부 극대 흡광도는 바람직하게는 1.0 이하, 보다 바람직하게는 0.95 이하, 더욱 바람직하게는 0.90 이하이다.
- [0145] <용도>
- [0146] 본 발명의 조성물은, 용매에 침지시켰을 때의 수지 조성물 성분의 용출량이 적고, 내충격성, 투명성이 우수하다는 점에서, 특히 식품 포장 용기용 또는 유아가 입에 넣는 것과 같은 완구 용도용 조성물로서 바람직하고, 특히 식품 포장 용기용 조성물로서 적합하게 사용된다.
- [0147] [수지 성형체]
- [0148] 본 발명의 조성물을 성형함으로써, 용매에 침지시켰을 때의 수지 조성물 성분의 용출량이 적고, 투명성 및 내충격성이 우수한 아크릴 수지 성형체를 얻을 수 있다.
- [0149] 본 발명의 조성물을 성형하여 본 발명의 수지 성형체를 얻기 위한 성형 방법으로서, 예를 들어 사출 성형, 압출 성형, 가압 성형 등을 들 수 있다. 또한, 얻어진 수지 성형체를, 추가로 압공 성형이나 진공 성형 등의 2차 성형해도 된다. 이들 중, 특히 복잡한 형상에도 대응할 수 있는 점에서 사출 성형이 바람직하다.
- [0150] 성형 온도, 성형 압력 등의 성형 조건은, 적절히 설정하면 된다.
- [0151] 본 발명의 조성물을 포함하는 본 발명의 수지 성형체는, 바람직하게는 ISO 17223에 준거하여 측정된 성형편 두께 3mm에 있어서의 옐로우 인덱스가 1.5 이하인 것과 같은 우수한 투명성을 갖는다. 이 옐로우 인덱스는, 보다 바람직하게는 1.4 이하, 더욱 바람직하게는 1.3 이하이다.
- [0152] 본 발명의 수지 성형체는, 용매에 침지시켰을 때의 수지 조성물 성분의 용출량이 적고, 내충격성 및 투명성이 우수하다는 점에서, 컵이나 터퍼, 음용 보틀, 포유 보틀 등의 식품 포장 용기 용도나 유아가 입에 넣는 것과 같은 완구 용도에 적합하다.

- [0153] **실시예**
- [0154] 이하, 실시예, 비교예 및 참고예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0155] 또한, 본 실시예에 있어서 「부」 및 「%」는, 특별히 언급이 없는 한 「질량부」 및 「질량%」를 의미한다.
- [0156] 실시예, 비교예 및 참고예에 있어서의 약호, 각종 측정 및 평가 방법은, 이하와 같다.
- [0157] <약호>
- [0158] SFS: 나트륨포름알데히드술포실레이트
- [0159] Na₂S₂O₃: 티오황산나트륨(티오황산Na)
- [0160] ST: 스티렌
- [0161] BA: n-부틸아크릴레이트
- [0162] AMA: 알릴메타크릴레이트
- [0163] TBHP: t-부틸하이드로퍼옥사이드
- [0164] MMA: 메틸메타크릴레이트
- [0165] nOM: n-옥틸머캡탄
- [0166] MA: 메틸아크릴레이트
- [0167] 유화제 (D-1): 도데실벤젠술포산나트륨
- [0168] 유화제 (D-2): 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산에스테르염
- [0169] (메트)아크릴계중합체 (A-1): 아크리페트(등록 상표) VH(미쓰비시 케미컬(주)제, 질량 평균 분자량: 80,000)
- [0170] <고무 입자 (C)의 질량 평균 입자경>
- [0171] 고무 입자 (C)의 질량 평균 입자경은, 이하와 같이 측정을 행하였다. 얻어진 라텍스를 증류수로 희석하여, 고형분 농도 약 3%의 희석 라텍스로 하고, 그 0.1ml를 시료로 하여, 미국 MATEC사제 CHDF2000형 입도 분포 측정 장치를 사용하여, 유속 1.4ml/min, 압력 약 2.7MPa(약 4000psi), 온도 35℃의 조건 하에서 측정하였다. 측정으로는, 입자 분리용 모세관식 카트리지와 캐리어 액을 사용하고, 액성은 거의 중성으로 하였다. 또한, 측정 전에는, 미국 DUKE사제의 입자경 기지의 단분산 폴리스티렌을 표준 입자경 물질로 하고, 20nm로부터 800nm의 합계 12점의 입자경을 측정하여, 검량선을 작성하였다.
- [0172] <용출 시험용 시험편의 제작>
- [0173] 실시예, 비교예 및 참고예에서 얻어진 수지 조성물을, 80℃에서 약 4시간 열풍 건조한 후에, 사출 성형기(기종명: EC75SXIII-2A, 도시바 기가이샤제))를 사용하여, 실린더 온도 280℃, 금형 온도 60℃의 조건에서 사출 성형 하고, 길이 100mm, 폭 100mm, 두께 3mm의 수지 성형체를 얻었다. 이어서 미국 식품 의약품국(FDA)의 연방 규칙 집 Title21(21CFR)의 Part177, section177.1010에 준하여, 2.5인치×0.85인치가 되도록 절단하고, 용출 시험용의 시험편을 얻었다.
- [0174] <용출 시험>
- [0175] 식품 중으로의 수지 조성물 성분의 용출량의 지표로서, 용매에 침지시켰을 때의 추출액의 자외부 극대 흡광도를 자외 가시 분광 광도계(기종명: UV-1850, 시마즈 세이사쿠쇼제)에 의해 측정하였다. 미국 식품 의약품국(FDA)의 21CFR의 Part177, section177.1010에 준하여 추출 용매로서 8질량% 에탄올 수용액을 사용하여, 화씨 120도의 온도에서 24시간 추출을 실시하였다.
- [0176] <투명성: 옐로우 인덱스(YI)>
- [0177] 성형 착색의 지표로서, 분광식 색차계(기종명: SE-7700, 닛폰 덴쇼쿠 고교(주)제)를 사용하고, ISO17223에 준거하여, 상기의 용출 시험을 위해서 제작한 수지 성형체의 옐로우 인덱스(YI)를 측정하였다. 수치가 0에 가까울 수록 양호한 투명성인 것을 나타낸다. YI값이 2.0 이하라면 「○」, 2.0을 초과하는 것을 「×」로 하였다.

- [0178] <내충격성: 샤르피 충격 강도>
- [0179] 실시예, 비교예 및 참고예에서 얻어진 수지 조성물을, 80℃에서 약 4시간 열풍 건조한 후에, 사출 성형기(기종명: EC75SXIII-2A, 도시바 기카이사제))를 사용하여, 실린더 온도 250℃, 금형 온도 60℃의 조건에서 사출 성형하고, 길이 80mm, 폭 10mm, 두께 4mm의 샤르피 충격 시험용 성형편을 얻었다.
- [0180] 내충격성의 지표로서, 디지털 충격 시험기(기종명: DG-UB, 도요 세이키 세이사쿠쇼제)를 사용하고, ISO 179-1에 준거하여, 온도 23℃의 조건에서, 수지 성형체의 노치가 구비된 샤르피 충격 강도(kJ/m²)를 측정하였다. 샤르피 충격 강도가 클수록, 내충격성이 우수한 것을 의미한다.
- [0181] 관점으로서는, 2.0 이상이면 「○」, 2.0 미만이라면 「×」로 하였다.
- [0182] [제조예 1: 아크릴 고무 입자 (C-1)의 제조]
- [0183] 교반기, 환류 냉각기, 질소 취입구, 단량체 추가구, 온도계를 구비한 5인분 플라스크에, 이하의 성분 1을 넣었다.
- [0184] (성분 1)
- [0185] 탈이온수 168부
- [0186] 이어서, 계 내를 교반 혼합 하, 질소 치환하면서 80℃로 승온하고, 이하의 성분 2를 넣었다.
- [0187] (성분 2)
- [0188] 황산제1철 8.0×10^{-4} 부
- [0189] 에틸렌디아민4아세트산2나트륨 2.4×10^{-3} 부
- [0190] Na₂S₂O₃ 0.50부
- [0191] 5분 후로부터 내충 (a-1)용의 하기 조성의 혼합물 (a-1)을 2시간 걸쳐 투입하고, 80℃로 유지한 채 1시간 유지하여, 내충 (a-1)의 중합체의 중합을 완결시켰다. 얻어진 라텍스 (A-1)의 중합률(미반응된 단량체를 가스 크로마토그래피로 측정, 이하 마찬가지로)은 99% 이상이고, 내충 (a-1)용의 중합체 질량 평균 입자경은 190nm였다.
- [0192] (혼합물 (a-1))
- [0193] MMA 22.0부
- [0194] BA 16.0부
- [0195] ST 2.0부
- [0196] AMA 0.2부
- [0197] TBHP 0.07부
- [0198] 유화제 (D-1) 1.0부
- [0199] 계속해서, SFS 0.3부를 탈이온수 3.0부에 용해한 것을, 상기 라텍스 (A-1)에 첨가하여, 15분간 유지한 후, 중간층 (a-2)용의 하기 조성의 혼합물 (a-2)를 180분 걸쳐 적하하고, 2시간 유지하여 중간층 (a-2)의 중합체의 중합을 완결시켰다. 얻어진 라텍스 (A-2)의 중합률은 99% 이상이고, 중간층 (a-2)까지를 형성한 중합체의 질량 평균 입자경은 260nm였다.
- [0200] (혼합물 (a-2))
- [0201] BA 49.0부
- [0202] ST 11.0부
- [0203] AMA 1.2부
- [0204] TBHP 0.4부
- [0205] 계속해서, SFS 0.3부를 탈이온수 3.0부에 용해한 것을, 상기 라텍스 (A-2)에 첨가하여, 15분간 유지한 후, 그래

프트층 (b)용의 하기 조성의 혼합물 (b)를 120분 걸쳐서 적하하고, 1시간 유지하여 그래프트층 (b)의 중합체용의 중합을 완결시켰다. 얻어진 최종 라텍스 (B)의 중합률은 99% 이상이었다.

[0206] (혼합물 (b))

[0207]	MMA	53.0부
[0208]	BA	6.0부
[0209]	ST	1.0부
[0210]	TBHP	0.4부
[0211]	nOM	0.18부

[0212] 계속해서, 스테인리스제의 용기에 회수제 수용액으로서 1.3% 아세트산칼슘 수용액 300부를 투입하고, 혼합 교반 하 80℃로 승온하여 상기 라텍스 (B) 300부를 10분간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 그 후 92℃로 승온하여 5분간 유지하였다. 실온까지 냉각하고, 탈이온수로 세정하면서 원심 탈수(1300G, 3분간)로 여과 분별하여 습윤상의 수지를 얻고, 75℃에서 48시간 건조시켜서 백색 분체상의 아크릴 고무 입자 (C-1)을 얻었다.

[0213] 아크릴 고무 입자 (C-1)의 질량 평균 입자경은 280nm였다.

[0214] [제조예 2]

[0215] <아크릴 고무 입자 (C-2)의 제조>

[0216] Na₂S₂O₃을 SFS로 변경하고, 유화제를 유화제 (D-2)로 변경한 것 이외에는 제조예 1과 동등한 방법·조성으로 아크릴 고무 입자 (C-2)를 얻었다.

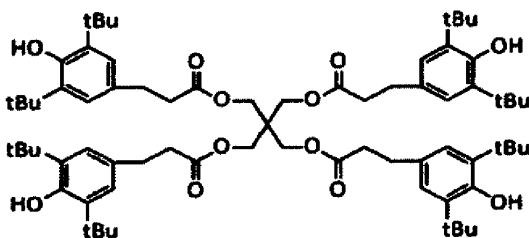
[0217] 아크릴 고무 입자 (C-2)의 질량 평균 입자경은 280nm였다.

[0218] [산화 방지제 (B)]

[0219] 산화 방지제로서는, 이하의 산화 방지제 (B-1) 내지 (B-3)을 사용하였다.

[0220] <산화 방지제 (B-1)>

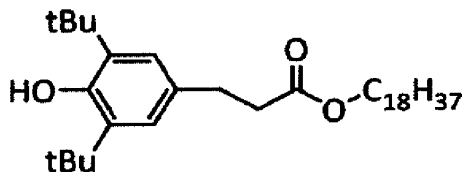
[0221] 하기 구조식으로 표시되는 ADEKA사제 「아데카스텝 AO-60」



[0222]

[0223] <산화 방지제 (B-2)>

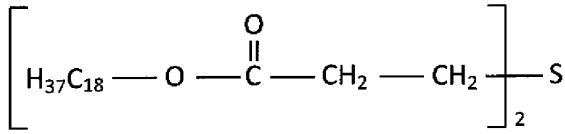
[0224] 하기 구조식으로 표시되는 ADEKA사제 「아데카스텝 AO-50」



[0225]

[0226] <산화 방지제 (B-3)>

[0227] 하기 구조식으로 표시되는 BASF사제 「Irganox PS 802FL」



[0228]

[0229] [실시에 1]

[0230] (메트)아크릴계 중합체 (A-1) 60부, 아크릴 고무 입자 (C-2) 40부, 산화 방지제 (B-1) 0.5부를 2축 압출기(기종명 「PCM30」, L/D=25, (주)이계가이제)에 공급하고, 배럴 온도 250℃, 다이 온도 250℃, 스크루 회전수 250rpm으로 혼련하고, 펠릿상의 조성물을 얻었다. 얻어진 조성물의 평가 결과를 표 1A에 나타낸다.

[0231] [실시에 2 내지 18, 비교예 1 내지 11]

[0232] 산화 방지제 (B) 및 고무 입자 (C)를 표 1A, 1B, 2A, 2B의 종류, 함유량으로 변경한 것 이외, 혹은 산화 방지제 (B)를 사용하지 않고 표 1B, 2B에 나타내는 고무 입자 (C)를 표 1B, 2B에 나타내는 함유량으로 사용한 것 이외, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 조성물을 얻었다. 각 조성물의 평가 결과를 표 1A, 1B, 2A, 2B에 나타낸다.

[0233] [참고예 1]

[0234] 아크릴 고무 입자 (C-1)을 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 조성물을 얻었다. 얻어진 조성물의 평가 결과를 표 1B 및 표 2B에 나타낸다.

[표 1B]

	실시예 10		실시예 11		실시예 12		비교예 1		비교예 2		비교예 3		비교예 4		비교예 5		참고예 1	
	(메트)아크릴계 중합체 (A)	질량부	60	60	40	60	40	60	60	40	60	60	60	60	60	60	60	60
고무 입자 (C)	(C-1)	질량부	40	40	40	—	40	—	40	—	40	—	40	—	40	—	40	—
	(C-2)	질량부	—	—	—	40	—	—	—	40	—	—	—	40	—	—	—	—
	(B-1)	질량부	0.5	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—	—	—	0.5
산화 방지제 (B)	(B-2)	질량부	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(B-3)	질량부	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	고무 입자 (B)/산화 방지제 (C) 질량비	—	80	200	80	—	—	8	—	—	8	8	8	8	8	—	—	—
용출 시험 (각외선 극대 흡광도)	측정값	0.90	0.96	0.83	1.65	1.06	1.36	1.77	1.55	0.53								
	내충격성 (kJ/m ²)	4.7	4.7	4.7	4.8	4.7	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	1.4		
투명성 (YI값)	투명성 (%)	1.2	1.1	1.2	1.2	0.8	2.5	1.0	19.0	0.5								
	판정	○	○	○	○	○	×	○	×	○								

[표 1B]

[0237]

[0238]

[표 2A]

평균 결과	투명성(YI값)	축정값 (%)	판정	실지예 13	실지예 14	실지예 15	실지예 16	실지예 17	실지예 18	
				질량부	질량부	질량부	질량부	질량부	질량부	
평가 결과	(메트)아크릴계 중합체 (A)	축정값	0.53	1.21	2.69	0.70	2.37	2.91		
		내충격성 (kJ/m ²)	2.4	5.5	7.0	2.5	5.4	7.1		
		판정	○	○	○	○	○	○		
	고무 입자 (C)	(C-1)	질량부	20	50	70	-	-	-	
		(C-2)	질량부	-	-	-	20	50	70	
		(B-1)	질량부	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	산화 방지제 (B)	(B-2)	질량부	-	-	-	-	-	-	
		(B-3)	질량부	-	-	-	-	-	-	
		고무 입자 (B)/산화 방지제 (C) 질량비	-	40	100	140	40	100	140	
	용출 시험 (자의선 구대 흡광도)	축정값	0.53	1.21	2.69	0.70	2.37	2.91		
	투명성(YI값)	축정값 (%)	0.9	1.6	1.9	0.8	1.4	1.7		
		판정	○	○	○	○	○	○		

[0239]

[0240]

[0241] [표 2B]

평가 결과	평균성		투명성 (YI값)							
	내충격성	특정값 (kJ/m ²)	판정	특정값 (%)						
					용출 시험 (지외전 극대 흡광도)					
					특정값	판정				
조성물 배합		고무 입자 (B)/산화 방지제 (C) 질량비		비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11	참고예 1
(메트)아크릴계 중합체 (A)		고무 입자 (C)		80	50	30	80	50	30	100
(C-1)		(C-2)		20	50	70	20	50	70	-
(B-1)		(B-2)		-	-	-	-	-	-	0.5
(B-3)		산화 방지제 (B)		-	-	-	-	-	-	-
고무 입자 (B)/산화 방지제 (C) 질량비		-		-	-	-	-	-	-	-
용출 시험 (지외전 극대 흡광도)		0.74		1.46	2.82	0.88	2.72	3.04	0.53	-
내충격성		2.4		5.6	6.5	2.4	5.5	6.5	1.4	X
투명성 (YI값)		0.7		1.6	1.8	0.8	1.4	1.9	0.5	O

- [0242] <평가 결과>
- [0243] 표 1A, 1B에 의해 이하를 알 수 있다.
- [0244] 실시예 1 내지 12의 조성물 및 수지 성형체는, 용매에 접촉했을 때의 용출량이 적고, 또한, 내충격성 및 투명성도 우수하였다.
- [0245] 비교예 1 및 2의 조성물 및 수지 성형체는, 산화 방지제 (B)를 함유하고 있지 않기 때문에, 투명성은 양호하지만, 용매에 접촉했을 때의 용출량이 많았다.
- [0246] 비교예 3 내지 5의 조성물은, 고무 입자 (C)/산화 방지제 (B)의 질량비가 작고, 투명성이 불충분, 또는, 용매에 접촉했을 때의 용출량이 많았다.
- [0247] 참고예 1은, 고무 입자 (C)를 포함하지 않기 때문에, 용출량이 적고, 투명성도 우수하지만, 내충격성이 떨어진다.
- [0248] 표 2A, 2B에 의해 이하를 알 수 있다.
- [0249] 실시예 13 내지 18의 조성물 및 수지 성형체는, 용매에 접촉했을 때의 용출량이 적고, 또한, 내충격성 및 투명

성도 우수하였다.

- [0251] 비교예 6 내지 11의 조성물 및 수지 성형체는, 동일한 계((메트)아크릴계 중합체 (A) 및 고무 입자 (C)의 질량 부가 동일)인 실시예 13 내지 18에 대하여, 산화 방지제 (B)를 함유하고 있지 않기 때문에, 투명성은 양호하지만, 용매에 접촉했을 때의 용출량이 많았다.
- [0252] 참고예 1은, 고무 입자 (C)를 포함하지 않기 때문에, 용출량이 적고, 투명성도 우수하지만, 내충격성이 떨어진 다.
- [0253] 이상, 본 발명의 바람직한 실시 형태 및 실시예를 설명했지만, 본 발명은 이들 실시 형태 및 실시예에 한정되는 일은 없다. 본 발명의 취지를 이탈하지 않는 범위에서, 구성의 부가, 생략, 치환 및 그 밖의 변경이 가능하다.
- [0254] 또한, 본 발명은 전술한 설명에 의해 한정되는 일 없이, 첨부된 특허 청구 범위에 의해서만 한정된다.
- [0255] 본 출원은, 2022년 2월 10일자로 출원된 일본 특허 출원2022-019717 및 일본 특허 출원2022-019718에 기초하고 있고, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

산업상 이용가능성

- [0256] 본 발명의 조성물 및 그 수지 성형체는, 용매에 침지시켰을 때의 수지 조성물 성분의 용출량이 적고, 내충격성 및 투명성이 우수하므로, 컵이나 텀퍼, 음용 보틀, 포유 보틀 등의 식품 포장 용기 용도나 유아가 입에 넣는 것 과 같은 완구 용도에 적합하다.

부호의 설명

- [0257] 1: 내층 (a-1)
- 2: 중간층 (a-2)
- 3: 그래프트층 (b)

도면

도면1

