

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0089224
(43) 공개일자 2020년07월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 51/04 (2006.01) C08L 33/20 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 51/04 (2013.01)
C08L 33/20 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0003453
(22) 출원일자 2020년01월10일
심사청구일자 2020년01월10일
- (30) 우선권주장
JP-P-2019-005290 2019년01월16일 일본(JP)
- (71) 출원인
아사히 가세이 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠초 1초메 1방 2고
- (72) 발명자
노무라, 가즈유키
일본 100-0006 도쿄도 치요다쿠 유라쿠초 1초메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인
장수길, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 10 항

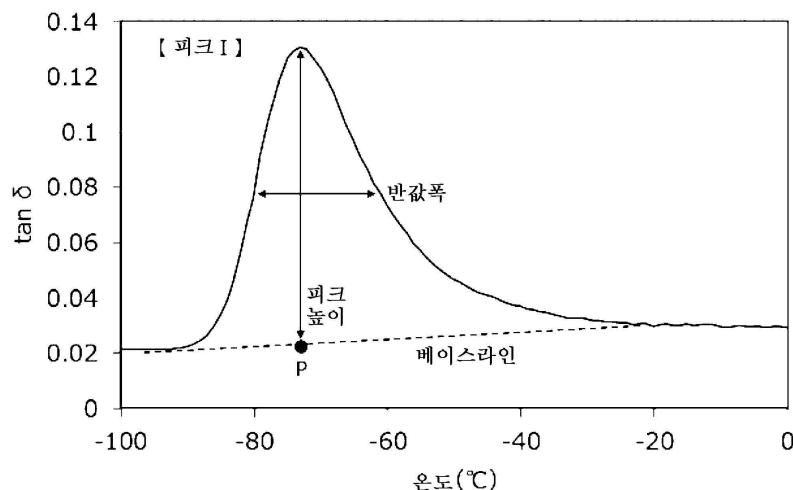
(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물 및 그의 성형품

(57) 요약

[과제] 착색되어도 우수한 내충격성을 유지하면서, 양호한 광택 및 내약품성을 갖는 성형품이 얻어지는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것.

[해결수단] 고무질 중합체를 포함하는 줄기 폴리머, 및 당해 줄기 폴리머에 그래프트 중합한 그래프트 쇄를 갖는 그래프트 공중합체 (A)와, 특정한 열가소성 수지 (B)와, 특정한 폴리에스테르 엘라스토머 (C)를 함유하고, (A) 내지 (C) 성분의 합계 100질량부에 대해서, (A) 성분의 함유량이 10 내지 45질량부, (B) 성분의 함유량이 89.5 내지 40질량부, (C) 성분의 함유량이 0.5 내지 15질량부이며, 고무질 중합체의 입자경 분포는, 질량 평균 입자경이 0.20 μ m 이상 0.50 μ m 미만인 고무질 중합체 (a1)에서 유래하는 제1 피크와, 질량 평균 입자경이 0.10 μ m 이상 0.20 μ m 미만인 고무질 중합체 (a2)에서 유래하는 제2 피크의 쌍봉성의 입자경 분포인, 열가소성 수지 조성물.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류
C08L 67/025 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

고무질 중합체를 포함하는 줄기 폴리머 및 당해 줄기 폴리머에 그래프트 중합한 그래프트 쇄를 갖는 그래프트 공중합체 (A)와,

시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 열가소성 수지 (B)와,

하드 세그먼트가 지방족 폴리에스테르이며, 소프트 세그먼트가 지방족 폴리에테르 및/또는 지방족 폴리에스테르인 폴리에스테르 엘라스토머 (C)를 함유하고,

상기 그래프트 공중합체 (A), 상기 열가소성 수지 (B) 및 상기 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 합계 100질량부에 대해서, 상기 그래프트 공중합체 (A)의 함유량이 10 내지 45질량부, 상기 열가소성 수지 (B)의 함유량이 89.5 내지 40질량부, 상기 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 함유량이 0.5 내지 15질량부이며,

상기 고무질 중합체의 입자경 분포는, 질량 평균 입자경이 $0.20\mu\text{m}$ 이상 $0.50\mu\text{m}$ 미만인 고무질 중합체 (a1)에서 유래하는 제1 피크와, 질량 평균 입자경이 $0.10\mu\text{m}$ 이상 $0.20\mu\text{m}$ 미만인 고무질 중합체 (a2)에서 유래하는 제2 피크의 쌍봉성의 입자경 분포인 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의, 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선이, 2개 이상의 피크를 갖고, 상기 2개 이상의 피크 중 적어도 하나의 피크가, -73°C 이상 -64°C 미만의 범위 내에 피크 톱을 갖는 피크 I이며,

상기 피크 I의 「반값폭/피크 높이」가, 40 이상 60 미만인 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체 (A)가 시안화비닐계 단량체 단위를 함유하고,

상기 그래프트 공중합체 (A)에 있어서, 상기 고무질 중합체 이외의 전체 단량체 단위(100질량%) 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D)가 15 내지 50질량%인 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 (B)에 있어서의 전체 단량체 단위(100질량%) 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (E)가 15 내지 55질량%인 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 고무질 중합체 (a1)의 입자경 분포에 있어서의, 하기 식 (1)로 표시되는 SD값이 $0.01\mu\text{m}$ 이상 $0.07\mu\text{m}$ 미만이고,

상기 고무질 중합체 (a2)의 입자경 분포에 있어서의, 하기 식 (1)로 표시되는 SD값이 $0.01\mu\text{m}$ 이상 $0.07\mu\text{m}$ 미만인 열가소성 수지 조성물.

$$SD = (d_{84\%} - d_{16\%}) / 2 \quad (1)$$

(식 (1) 중, $d_{16\%}$ 는, 입자경 분포에 있어서 누적 커브가 16%로 되는 점의 입자경(μm)을 나타내고, $d_{84\%}$ 는, 입자경 분포에 있어서 누적 커브가 84%로 되는 점의 입자경(μm)을 나타냄)

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 고무질 중합체 (a1)의 질량 평균 입자경과, 상기 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경의 차가 $0.10\mu\text{m}$ 이상 $0.25\mu\text{m}$ 미만인 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 쇼어 경도 D가 20 내지 80인 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체 (A)를 구성하는 고무질 중합체가,

폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-부타디엔의 블록 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 및 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 열가소성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 수지 조성물의 성형품.

청구항 10

제9항에 있어서, 화장품 용기인 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 열가소성 수지 조성물 및 그의 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스티렌계 수지, 특히 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(이하 「ABS 수지」라고도 기재함)는, 내충격성, 강성 등의 기계적 특성이나 가공 특성이 우수한 점에서, 종래부터 자동차, 주택 건축재, 가정 전기 제품, 화장품 용기 등의 다양한 용도로 사용되고 있다. 최근, 상품 가치를 더 높일 목적으로, 내충격성 등의 성능에 추가하여, 양호한 표면 광택을 겸비하는 수지 조성물이 요구되고 있다.

[0003] 그러나, 일반적으로, 내충격성 등의 특성을 높일 목적으로 수지 조성물 중에 고무질 중합체를 함유시키는 경우, 당해 고무질 중합체의 입자경을 작게 하면, 표면 광택은 양호해지지만 내충격성은 저하되고, 그 반대로, 고무질 중합체의 입자경을 크게 하면, 내충격성은 향상되지만 광택은 저하된다는 문제를 갖고 있다.

[0004] 상술한 문제를 해결하는 방법으로서, 종래, 특정한 평균 입자경 및 입자경 분포를 갖는 2종류의 고무질 중합체를 병용한 스티렌계 수지 조성물을 얻음으로써, 우수한 내충격성과 양호한 광택을 얻는 방법이 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1 및 2 참조).

[0005] 한편, ABS 수지는 약액 등이 접촉한 경우에, 침투, 흡수에 의해 용해 혹은 팽윤, 혹은 크랙 혹은 파단 등이 일어나는 것이 알려져 있다.

[0006] 특히, 공격 시약에 의한 크랙 혹은 파단의 발생은, 수지 재료로서는 큰 문제이며, 환경 응력 파괴(ESC; Environmental Stress Cracking)라고 불리고 있다. 이 환경 응력 파괴는, 성형품 내부에 잔류하는 성형 시의 변형에 의해 발생하기 때문에, 수지 재료의 성형품에 외력이 부하되지 않은 상태에서도 일어날 가능성이 있어, ABS 수지의 용도에 큰 제한을 부여하고 있다.

[0007] 최근, 옥외에서의 작업이나 레저 중에 햇빛에 노출되는 피부를, 햇볕 그늘림, 암, 및 광노화로부터 보호할 목적으로 햇볕 그늘림 방지 화장품이 사용되고 있다.

[0008] 당해 햇볕 그늘림 방지 화장품은, 수지 재료에 대한 공격성(어택성)이 높기 때문에, 햇볕 그늘림 방지 화장품이 ABS 수지를 사용한 성형품, 예를 들어 화장품 용기에 접촉하면 깨짐이 발생하여, 상품 가치를 손상시킬 우려가 있다. 이 때문에, ABS 수지를 사용한 성형품에는 높은 내약품성이 요구되고 있다.

[0009] ABS 수지를 사용한 성형품의 내약품성을 향상시키는 방법으로서, ABS 수지의 아크릴로니트릴(AN) 성분의 양을 증대시키는 방법이 개시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 3 참조).

[0010] 또한, ABS 수지를 사용한 성형품의 내약품성을 향상시키기 위한 기타 방법으로서, ABS 수지에 내약품성이 우수한 폴리에스테르를 첨가하는 방법이 알려져 있다. 예를 들어, 소정의 고유 점도의 공중합체 성분을 포함하는

수지 조성물에 포화 폴리에스테르 수지를 0.1 내지 50질량% 첨가하는 방법이 개시되어 있으며(예를 들어, 특허 문헌 4 참조), 또한 예를 들어 폴리부틸렌테레프탈레이트를 5 내지 55질량% 첨가하는 방법이 개시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 5 참조).

[0011] 또한, ABS 수지의 디엔계 고무 성분을 아크릴산에스테르계 고무 성분(아크릴계 고무)으로 치환하는 방법이 개시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 6 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평9-310002호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허공개 평9-310003호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허공고 소60-28311호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허공개 소59-219362호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허공개 평02-294347호 공보
(특허문헌 0006) 일본 특허공개 평07-331024호 공보
(특허문헌 0007) 일본 특허 평9-157470호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 그러나, 특허문헌 3에 기재되어 있는 기술은, ABS 수지에 대한 영향이 높은 햇빛 그을림 방지 화장품에 대해서는 내약품성이 불충분하다.

[0014] 또한, 특허문헌 4 및 5에 기재된 방법에서는, 폴리에스테르의 양이 많은 경우에는, 성형품 외관이나 도장 후의 외관이 현저하게 악화되거나, 내열성, 강성 등의 기계적 특성이 저하되거나 할 우려가 있어, 폴리에스테르의 양이 적은 경우에는 내약품성 향상 효과에 있어서 만족한 결과를 얻을 수 없다.

[0015] 또한, 특허문헌 6에 기재된 방법에서는, 아크릴계 고무의 탄성률이 디엔계 고무에 비하여 낮고, 탄성 회복이 느려, 소성 변형하기 쉽기 때문에, 아크릴계 고무 성분을 포함하는 수지 조성물을 성형 재료로서 사출 성형법에 의해 성형품을 제조하면, 아크릴계 고무 성분의 입자의 유동 변형 및 배향이 현저하여, 성형품의 표면에 진주와 같은 광택을 나타내거나, 플로우 마크나 색 분리를 발생시키거나 하여, 외관이 현저하게 악화되는 경우가 있다.

[0016] 또한, 상술한 바와 같이, ABS 수지에 폴리에스테르나 아크릴산에스테르계 고무(아크릴계 고무) 등의 내약 보조제를 첨가함으로써 내약품성을 높일 수 있지만, 이들 방법은, ABS 수지가 본래 갖는 외관을 손상시키거나, 기계적 특성이 저하되거나 할 우려가 있다.

[0017] 또한, 특허문헌 7에는 ABS 수지에 폴리에스테르 엘라스토머를 소량 첨가함으로써, 내약품성, 내충격성을 향상시킬 수 있음이 개시되어 있지만, 착색 시의 내충격성, 광택성에 대한 기재는 없다.

[0018] 상술한 바와 같은 종래의 수지 조성물에서는, 외장성을 부여시킬 목적으로 착색제를 첨가하면, 내충격성이 저하되어버려, 착색되어도 우수한 내충격성을 유지하면서, 양호한 광택성 및 내약품성을 갖는 성형품이 얻어지지 않는다.

[0019] 그래서, 본 발명에 있어서는, 착색되어도 우수한 내충격성을 유지하면서, 양호한 광택성 및 내약품성을 갖는 성형품, 및 그 성형품이 얻어지는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명자들은, 상술한 과제에 대해서 예의 연구를 행한 결과, 그래프트 공중합체 (A)와, 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 열가소성 수지 (B)와, 소정의 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트를 갖는 폴리에스테르 엘라스토머 (C)를, 각각 소정량 함유하는 열가소성 수지 조성물로서, 상기 그래프트 공중합체

(A)가, 고무질 중합체를 포함하는 줄기(幹) 폴리머, 및 당해 줄기 폴리머에 그래프트 중합한 그래프트 쇄를 갖고, 상기 고무질 중합체의 입자경 분포를, 질량 평균 입자경이 $0.20\mu\text{m}$ 이상 $0.50\mu\text{m}$ 미만인 고무질 중합체 (a1)에서 유래하는 제1 피크와, 질량 평균 입자경이 $0.10\mu\text{m}$ 이상 $0.20\mu\text{m}$ 미만인 고무질 중합체 (a2)에서 유래하는 제2 피크의, 쌍봉성의 입자경 분포로 함으로써, 상술한 종래 기술의 과제를 해결할 수 있다는 사실을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0021] 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0022] [1]

[0023] 고무질 중합체를 포함하는 줄기 폴리머, 및 당해 줄기 폴리머에 그래프트 중합한 그래프트 쇄를 갖는 그래프트 공중합체 (A)와,

[0024] 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 열가소성 수지 (B)와,

[0025] 하드 세그먼트가 방향족 폴리에스테르이며, 소프트 세그먼트가 지방족 폴리에테르 및/또는 지방족 폴리에스테르인 폴리에스테르 엘라스토머 (C)를 함유하고,

[0026] 상기 그래프트 공중합체 (A), 상기 열가소성 수지 (B) 및 상기 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 합계 100질량부에 대해서, 상기 그래프트 공중합체 (A)의 함유량이 10 내지 45질량부, 상기 열가소성 수지 (B)의 함유량이 89.5 내지 40질량부, 상기 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 함유량이 0.5 내지 15질량부이며,

[0027] 상기 고무질 중합체의 입자경 분포는, 질량 평균 입자경이 $0.20\mu\text{m}$ 이상 $0.50\mu\text{m}$ 미만인 고무질 중합체 (a1)에서 유래하는 제1 피크와, 질량 평균 입자경이 $0.10\mu\text{m}$ 이상 $0.20\mu\text{m}$ 미만인 고무질 중합체 (a2)에서 유래하는 제2 피크의 쌍봉성의 입자경 분포인, 열가소성 수지 조성물.

[0028] [2]

[0029] 상기 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의, 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선이, 2개 이상의 피크를 갖고, 상기 2개 이상의 피크 중 적어도 하나의 피크가, -73°C 이상 -64°C 미만의 범위 내에 피크 톱을 갖는 피크 I이며,

[0030] 상기 피크 I의 「반값폭/피크 높이」가, 40 이상 60 미만인, 상기 [1]에 기재된 열가소성 수지 조성물.

[0031] [3]

[0032] 상기 그래프트 공중합체 (A)가 시안화비닐계 단량체 단위를 함유하고,

[0033] 상기 그래프트 공중합체 (A)에 있어서, 상기 고무질 중합체 이외의 전체 단량체 단위(100질량%) 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D)가 15 내지 50질량%인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 열가소성 수지 조성물.

[0034] [4]

[0035] 상기 열가소성 수지 (B)에 있어서의 전체 단량체 단위(100질량%) 중 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (E)가 15 내지 55질량%인, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지 조성물.

[0036] [5]

[0037] 상기 고무질 중합체 (a1)의 입자경 분포에 있어서의, 하기 식 (1)로 표시되는 SD값이 $0.01\mu\text{m}$ 이상 $0.07\mu\text{m}$ 미만이고,

[0038] 상기 고무질 중합체 (a2)의 입자경 분포에 있어서의, 하기 식 (1)로 표시되는 SD값이 $0.01\mu\text{m}$ 이상 $0.07\mu\text{m}$ 미만인, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지 조성물.

[0039] $SD=(d84\%-d16\%)/2$ (1)

[0040] (식 (1) 중, d16%는, 입자경 분포에 있어서 누적 커브가 16%로 되는 점의 입자경(μm)을 나타내고, d84%는, 입자경 분포에 있어서 누적 커브가 84%로 되는 점의 입자경(μm)을 나타냄)

[0041] [6]

[0042] 상기 고무질 중합체 (a1)의 질량 평균 입자경과, 상기 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경의 차가 $0.10\mu\text{m}$ 이상 $0.25\mu\text{m}$ 미만인, 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지 조성물.

[0043] [7]

- [0044] 상기 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 쇼어 경도 D가 20 내지 80인, 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지 조성물.
- [0045] [8]
- [0046] 상기 그래프트 공중합체 (A)를 구성하는 고무질 중합체가, 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-부타디엔의 블록 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 및 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인, 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지 조성물.
- [0047] [9]
- [0048] 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지 조성물의 성형품.
- [0049] [10]
- [0050] 화장품 용기인 상기 [9]에 기재된 성형품.

발명의 효과

- [0051] 본 발명에 따르면, 착색되어도 우수한 내충격성을 유지하면서, 양호한 광택성을 갖고, 내약품성이 우수한 성형품, 및 그 성형품이 얻어지는 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0052] 도 1은, 그래프트 공중합체의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선의 일례이다.
- 도 2는, 그래프트 공중합체의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선의 일례에 있어서의 피크 I의 피크 톱, 피크 높이, 및 반값폭을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 이하, 필요에 따라서 도면을 참조하면서, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 단순히 「본 실시 형태」라고 함)에 대하여 상세히 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시 형태로 한정되는 것이 아니라, 그 요지의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서의 「(메트)아크릴」이란 「아크릴」 및 그것에 대응하는 「메타크릴」을 의미하고, 「(메트)아크릴레이트」란 「아크릴레이트」 및 그것에 대응하는 「메타크릴레이트」를 의미한다.
- [0054] [열가소성 수지 조성물]
- [0055] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물은, 고무질 중합체를 포함하는 줄기 폴리머, 및 당해 줄기 폴리머에 그래프트 중합한 그래프트 쇄를 갖는 그래프트 공중합체 (A)(이하, (A) 성분이라 기재하는 경우가 있음)와, 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 열가소성 수지 (B)(이하, 열가소성 수지 (B), (B) 성분이라 기재하는 경우가 있음)와, 하드 세그먼트가 방향족 폴리에스테르이며, 소프트 세그먼트가 지방족 폴리에테르 및/또는 지방족 폴리에스테르인 폴리에스테르 엘라스토머 (C)를 함유한다.
- [0056] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 있어서, 상기 그래프트 공중합체 (A), 상기 열가소성 수지 (B) 및 상기 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 합계 100질량부에 대해서, 상기 그래프트 공중합체 (A)의 함유량이 10 내지 45 질량부, 상기 열가소성 수지 (B)의 함유량이 89.5 내지 40질량부, 상기 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 함유량이 0.5 내지 15질량부이다.
- [0057] 또한, 상기 고무질 중합체의 입자경 분포는, 질량 평균 입자경이 $0.20\mu\text{m}$ 이상 $0.50\mu\text{m}$ 미만인 고무질 중합체 (a1)에서 유래하는 제1 피크와, 질량 평균 입자경이 $0.10\mu\text{m}$ 이상 $0.20\mu\text{m}$ 미만인 고무질 중합체 (a2)에서 유래하는 제2 피크의, 쌍봉성의 입자경 분포이다.
- [0058] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물은, 상기 구성을 가짐으로써, 착색되어도 우수한 내충격성을 유지할 수 있어, 양호한 광택을 갖고, 내약품성이 우수한 성형품이 얻어진다.
- [0059] (그래프트 공중합체 (A))
- [0060] 상기 그래프트 공중합체 (A)는, 고무질 중합체를 포함하는 줄기 폴리머, 및 당해 줄기 폴리머에 그래프트 중합한 그래프트 쇄를 갖는다. 또한, 고무질 중합체의 입자경 분포는, 질량 평균 입자경이 $0.20\mu\text{m}$ 이상 $0.50\mu\text{m}$ 미

만인 고무질 중합체 (a1)에서 유래하는 제1 피크와, 질량 평균 입자경이 $0.10\mu\text{m}$ 이상 $0.20\mu\text{m}$ 미만인 고무질 중합체 (a2)에서 유래하는 제2 피크의, 쌍봉성의 입자경 분포이다.

[0061] 또한, 본 실시 형태에 있어서, 쌍봉성의 입자경 분포는, 입자경을 횡축, 빈도(%)를 종축으로 한 입자경 분포 중에, 산형의 피크(봉우리)가 2개 존재하는 입자경 분포이다. 2개의 산형의 피크(봉우리)는 각각 하나의 극대 입자경을 갖는다. 각 피크(봉우리)에 있어서의 극대 입자경은, 각 피크(봉우리)에 있어서 빈도가 최대인 입자경이다.

[0062] 또한, 본 실시 형태에 있어서, 질량 평균 입자경은, 후술하는 투과형 전자현미경(TEM)에 의해 촬영한 초박 절편의 임의의 범위($15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$)에 대하여, 예를 들어 100개 등의 고무질 중합체의 원 환산 입자경을 측정하여, 다음 식을 이용하여 산출한 값이다.

[0063] 질량 평균 입자경= $(\sum n_i D_i^4)/(\sum n_i D_i^3)$

[0064] (식 중의 n_i 는 원 환산 입자경 $D_i(\mu\text{m})$ 를 갖는 고무질 중합체의 개수를 나타냄)

[0065] 또한, 고무질 중합체 (a1) 및 고무질 중합체 (a2)의 합계량에 대해서, (a1)의 함유량이 20 내지 80질량%인 것이 바람직하고, 고무질 중합체 (a2)의 함유량이 80 내지 20질량%인 것이 바람직하다.

[0066] 또한, 고무질 중합체 (a1)의 입자경 분포에 있어서의, SD값 「 $(d_{84\%}-d_{16\%})/2$ 」가, $0.01\mu\text{m}$ 이상 $0.07\mu\text{m}$ 미만인 것이 바람직하고, $0.03\mu\text{m}$ 이상 $0.06\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하다. 고무질 중합체 (a2)의 입자경 분포에 있어서의, SD값 「 $(d_{84\%}-d_{16\%})/2$ 」가, $0.01\mu\text{m}$ 이상 $0.07\mu\text{m}$ 미만인 것이 바람직하고, $0.03\mu\text{m}$ 이상 $0.06\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0067] 또한, 상기 고무질 중합체 (a1)의 질량 평균 입자경과, 상기 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경의 차가 $0.10\mu\text{m}$ 이상 $0.25\mu\text{m}$ 미만인 것이 바람직하고, $0.12\mu\text{m}$ 이상 $0.23\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0068] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물은, 상술한 구성의 그래프트 공중합체 (A)를 가짐으로써, 착색되어도 내충격성 및 광택이 우수하고, 또한 햇빛 그늘림 방지 화장품을 비롯한 다양한 약품에 대한 내약품성이 우수하며, 특히, 약품이 부착되어 흐르지 않고 건조해 가서, 농도가 높아진 약품이 장시간 부착된 상태가 되는, 보다 가혹한 사용 환경에도 광범위하게 사용할 수 있는 성형품이 얻어진다.

[0069] 그래프트 공중합체 (A)를 구성하는 고무질 중합체로서는, 이하로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 디엔계 고무, 아크릴계 고무 및 에틸렌계 고무를 들 수 있다.

[0070] 구체적으로는, 이하로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-부타디엔의 블록 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴산부틸-부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌, 부타디엔-메타크릴산메틸 공중합체, 아크릴산부틸-메타크릴산메틸 공중합체, 부타디엔-아크릴산에틸 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔계 공중합체, 에틸렌-이소프렌 공중합체 및 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체를 들 수 있다.

[0071] 이들은 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0072] 이들 중, 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-부타디엔의 블록 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 및 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 고무질 중합체가, 내충격성의 관점에서 바람직하다.

[0073] 상기 고무질 중합체가 공중합체인 경우, 고무질 중합체에 있어서의 각 구성 단위의 조성(분포)은, 균일해도 되고, 서로 다른 조성이어도 되며, 또한, 연속적으로 조성이 변화되고 있는 것이어도 된다. 고무질 중합체의 각 구성 단위의 조성은, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)에 의해 확인할 수 있다. 고무질 중합체는, 줄기 폴리머를 구성하는 것이다. 그래프트 공중합체 (A) 중의 고무질 중합체는, 열가소성 수지 (B)의 연속상(바다) 중에 분산된 분산상(섬)의 형태이며, 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물은, 해도(海島) 형태를 취하고 있다. 분산된 고무질 중합체의 분산상 형상은, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 부정형, 막대형, 평판형 및 입자형을 들 수 있다. 이들 중에서는, 내충격성의 관점에서, 입자형이 바람직하다. 분산상은, 상기 열가소성 수지 (B)의 연속상 중에 하나하나 독립적으로 분산되어도 되고, 몇 개의 분산상이 응집된 집합체의 상태로 분산되어도 되지만, 내충격성의 관점에서, 하나하나가 독립적으로 분산된 쪽이 바람직하다.

[0074] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 있어서, 고무질 중합체의 입자경 분포는, 광택 및 착색 시의 내충격성

유지율의 관점에서, 질량 평균 입자경의 범위가 상이한 고무질 중합체 (a1)에서 유래하는 제1 피크와, 고무질 중합체 (a2)에서 유래하는 제2 피크의, 쌍봉성의 입자경 분포(2산(2山) 분포)이다.

[0075] 상기 고무질 중합체의 크기는, 고무질 중합체의 형상이 입자형인 경우, 고무질 중합체 (a1)의 질량 평균 입자경은, 광택 및 착색 시의 내충격성 유지율의 관점에서 $0.20\mu\text{m}$ 이상 $0.50\mu\text{m}$ 미만이고, 바람직하게는 $0.25\mu\text{m}$ 이상 $0.40\mu\text{m}$ 이하이고, 보다 바람직하게는 $0.30\mu\text{m}$ 이상 $0.40\mu\text{m}$ 이하이며, 더욱 바람직하게는 $0.30\mu\text{m}$ 이상 $0.35\mu\text{m}$ 이하이다. 한편, 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경은, 내충격성 및 착색 시의 내충격성 유지율의 관점에서 $0.10\mu\text{m}$ 이상 $0.20\mu\text{m}$ 미만이고, 바람직하게는 $0.12\mu\text{m}$ 이상 $0.20\mu\text{m}$ 미만이고, 보다 바람직하게는 $0.14\mu\text{m}$ 이상 $0.20\mu\text{m}$ 미만이며, 더욱 바람직하게는 $0.16\mu\text{m}$ 이상 $0.20\mu\text{m}$ 미만이다.

[0076] 여기서, 고무질 중합체의 질량 평균 입자경을 제어하는 방법의 일례에 대하여 이하 설명한다.

[0077] 예를 들어, 유화 중합으로 고무질 중합체를 제조하는 경우, 고무질 중합체의 질량 평균 입자경을 제어하는 방법으로서, 유화제의 농도를 조정하는, 중합 개시 전에 투입하는 모노머와 탈이온수의 비율을 조정하는 등의 방법을 들 수 있다.

[0078] 모노머와 탈이온수의 비율을 조정하는 경우, 고무질 중합체 (a1)의 중합에 있어서, 바람직한 모노머와 탈이온수의 비율은, (모노머/탈이온수)=1.20 내지 1.80이고, 보다 바람직하게는 1.30 내지 1.70이며, 더욱 바람직하게는 1.40 내지 1.60이다.

[0079] 한편, 고무질 중합체 (a2)의 중합에 있어서, 바람직한 모노머와 탈이온수의 비율은, (모노머/탈이온수)=0.95 내지 1.20이고, 보다 바람직하게는 1.00 내지 1.15이며, 더욱 바람직하게는 1.05 내지 1.10이다.

[0080] 또한, 모노머와 탈이온수의 비율은 질량 비율이며, 구체적으로 「모노머(질량부)/탈이온수(질량부)」로 정의된다.

[0081] 모노머와 탈이온수의 비율을 상기 범위로 함으로써, 고무질 중합체 (a1) 및 (a2)의 질량 평균 입자경을 바람직한 범위로 제어하는 것이 가능해진다.

[0082] 고무질 중합체((a1)+(a2)=100질량%) 중의 고무질 중합체 (a1)의 함유 비율은, 광택 및 착색 시의 내충격성 유지율의 관점에서, 바람직하게는 20 내지 80질량%이고, 보다 바람직하게는 30 내지 70질량%이고, 더욱 바람직하게는 40 내지 60질량%이며, 보다 더 바람직하게는 45 내지 55질량%이다. 한편, 고무질 중합체((a1)+(a2)=100질량%) 중의 고무질 중합체 (a2)의 함유 비율은, 내충격성 및 착색 시의 내충격성 유지율의 관점에서, 바람직하게는 20질량% 이상 80질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 30 내지 70질량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60질량%, 보다 더 바람직하게는 45 내지 55질량%이다.

[0083] 고무질 중합체 (a1)과 고무질 중합체 (a2)의 비율은, 입자경 제어의 관점에서 각 고무질 중합체를 따로따로 제작해 두고, 나중에 임의의 비율로 블렌딩함으로써, 상기 수치 범위로 제어할 수 있다.

[0084] 고무질 중합체의 입자경 분포의 지표로서, 하기 식 (1)로 표시되는 SD값을 이용하는 것이 바람직하다.

[0085]
$$SD=(d84\%-d16\%)/2 \quad (1)$$

[0086] (식 중, d16%는, 입자경 분포에 있어서 누적 커브가 16%로 되는 점의 입자경(μm)을 나타내고, d84%는, 입자경 분포에 있어서 누적 커브가 84%로 되는 점의 입자경(μm)을 나타냄)

[0087] 이 SD값이 작을수록, 입자경 분포가 좁은 것을 나타낸다.

[0088] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 있어서는, 고무질 중합체 (a1)의 입자경 분포에 있어서의, SD값 「 $(d84\%-d16\%)/2$ 」가, 광택 및 착색 시의 내충격성 유지율의 관점에서, 바람직하게는 $0.01\mu\text{m}$ 이상 $0.07\mu\text{m}$ 미만이고, 보다 바람직하게는 $0.02\mu\text{m}$ 이상 $0.07\mu\text{m}$ 미만, 더욱 바람직하게는 $0.03\mu\text{m}$ 이상 $0.07\mu\text{m}$ 미만, 보다 더 바람직하게는 $0.03\mu\text{m}$ 이상 $0.06\mu\text{m}$ 이하이다.

[0089] 한편, 고무질 중합체 (a2)의 입자경 분포에 있어서의, SD값 「 $(d84\%-d16\%)/2$ 」가, 내충격성 및 착색 시의 내충격성 유지율의 관점에서, 바람직하게는 $0.01\mu\text{m}$ 이상 $0.07\mu\text{m}$ 미만이고, 보다 바람직하게는 $0.02\mu\text{m}$ 이상 $0.07\mu\text{m}$ 미만, 더욱 바람직하게는 $0.03\mu\text{m}$ 이상 $0.07\mu\text{m}$ 미만, 보다 더 바람직하게는 $0.03\mu\text{m}$ 이상 $0.06\mu\text{m}$ 미만이다. 고무질 중합체 (a1)의 입자경 분포에 있어서의 「 $(d84\%-d16\%)/2$ 」 및 고무질 중합체 (a2)의 입자경 분포에 있어서의 SD값 「 $(d84\%-d16\%)/2$ 」는, 고무질 중합체의 중합 시에 있어서의 유화제 농도를 조정함으로써 상술한 수치 범위로 제어할 수 있다.

- [0090] 상기 고무질 중합체 (a1)의 질량 평균 입자경과, 상기 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경의 차는, 착색 시의 내충격성 유지율의 관점에서, 바람직하게는 0.10 μm 이상 0.25 μm 미만이고, 보다 바람직하게는 0.12 이상 0.23 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.14 이상 0.23 μm 이하, 보다 더 바람직하게는 0.16 이상 0.20 μm 이하이다.
- [0091] 고무질 중합체 (a1) 및 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경은, 공지된 방법으로 구해진다. 예를 들어, 하기와 같이 하여 구해진다. 우선, 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물의 성형품으로부터 초박 절편을 제작하고, 그 초박 절편을 사산화오스름, 사산화루테늄 등의 염색제로 염색 처리한다. 그 후, 염색 처리한 초박 절편을, 투과형 전자현미경(TEM)에 의해 촬영하고, 초박 절편의 입자의 범의 범위(15 μm ×15 μm)에 대하여, 화상 해석함으로써 구해진다. 화상은, 예를 들어 화상 해석 소프트웨어 「A조콘」(아사히가세이 엔지니어링 가부시키키가이샤 제조)을 이용하여 해석할 수 있다.
- [0092] 고무질 중합체((a1)+(a2)=100질량%) 중의 고무질 중합체 (a1) 및 고무질 중합체 (a2)의 함유 비율은, 상술한 바와 같이 하여 고무질 중합체 (a1) 및 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경을 측정하고, 당해 측정된, 질량 평균 입자경이 0.20 μm 이상 0.50 μm 미만인 고무질 중합체 (a1)과, 질량 평균 입자경이 0.10 μm 이상 0.20 μm 미만인 고무질 중합체 (a2)의, 이들 합계량에 대한 함유 비율을, 각각 산출함으로써 얻어진다.
- [0093] 또한, 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 포함되는 고무질 중합체 (a1)은, 고무질 중합체의 입자경 분포에 있어서, 2개 존재하는 산형의 피크(봉우리) 중대입자경측의 피크(봉우리)에 포함되는 입자경을 갖는 개개의 고무질 중합체의 집합체이다. 또한, 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 포함되는 고무질 중합체 (a2)는, 고무질 중합체의 입자경 분포에 있어서, 2개 존재하는 산형의 피크(봉우리) 중 소입자경측의 피크(봉우리)에 포함되는 입자경을 갖는 개개의 고무질 중합체의 집합체이다.
- [0094] 고무질 중합체 (a1) 및 고무질 중합체 (a2)의 입자경 분포에 있어서의, SD값 「(d84%-d16%)/2」는, 상술한 바와 같이 하여 고무질 중합체 (a1) 및 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경의 측정 방법과 마찬가지로의 방법에 의해 얻어지고, 투과형 전자현미경(TEM)에 의해 촬영된 화상을 해석하고, d84%: 입자경 분포에 있어서 누적 커브가 84%로 되는 점의 입자경(μm), 및 d16%: 입자경 분포에 있어서 누적 커브가 16%로 되는 점의 입자경(μm)을 구하고, 상기 식 (1)에 적용됨으로써 얻어진다.
- [0095] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 포함되는 그래프트 공중합체 (A)의 그래프트 쇄 유래 성분의 환원 비점도(η_{sp}/c)는, 내충격성의 관점에서 0.20 내지 0.80dL/g의 범위에 있는 것이 바람직하다. 상기 환원 비점도는, 보다 바람직하게는 0.30 내지 0.75dL/g이고, 더욱 바람직하게는 0.40 내지 0.70dL/g이며, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 0.65dL/g이다. 상기 그래프트 쇄 유래의 성분의 환원 비점도를 0.20dL/g 이상으로 함으로써 내충격성이나 강도의 저하를 보다 억제할 수 있고, 환원 비점도를 0.80dL/g 이하로 함으로써, 더욱 충분한 유동성을 얻을 수 있다. 그래프트 쇄 유래의 성분의 환원 비점도는, 측정 시료 0.25g을 2-부타는 50mL로 용해한 용액을, 30℃에 있어서의 Cannon-Fenske형 모세관을 사용하여 점도 측정함으로써 구할 수 있다.
- [0096] 그래프트 공중합체 (A)의 그래프트 쇄 유래의 성분의 환원 비점도(η_{sp}/c)는, 그래프트 중합 시에 있어서의, 개시제 및 연쇄 이동제의 첨가량을 조정함으로써, 상기 수치 범위로 제어할 수 있다.
- [0097] 그래프트 공중합체 (A)의 그래프트 쇄 유래의 성분은, 그래프트 공중합체 (A)의 산화 분해를 거쳐 얻어진다. 산화 분해의 방법으로서, 예를 들어, 오존 분해, 오스뮴산 분해 등을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 고분자 논문집(이데 후미오 등, vol. 32, No. 7, P. 439-444(July, 1975))에 기재된 방법을 이용할 수 있다. 이 문헌에서, 단리된 가지 폴리머가, 본 실시 형태에 있어서의 그래프트 쇄 유래의 성분에 해당한다.
- [0098] 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선은 2개 이상의 피크를 갖는 것이 바람직하다.
- [0099] 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선이 2개 이상의 피크를 갖는 경우, 당해 2개 이상의 피크 중 적어도 하나의 피크가, -73℃ 이상 -64℃ 미만의 범위 내에 피크 톱을 갖는 피크(이하, 「피크 I」라고 함)인 것이 바람직하다.
- [0100] 또한, 상기 2개 이상의 피크 중, 다른 적어도 하나의 피크가, 0℃ 이상 150℃ 미만의 범위 내에 피크 톱을 갖는 피크(이하, 「피크 II」라고 함)인 것이 바람직하다.
- [0101] 내충격성 및 착색 시의 내충격성 유지율의 관점에서, 피크 I의 피크 톱 위치는, -73℃ 이상 -64℃ 미만의 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하고, -73℃ 이상 -68℃ 미만의 범위 내에 있는 것이 더욱 바람직하며 -71℃ 이상 -69℃ 미만의 범위 내에 있는 것이 보다 더 바람직하다.
- [0102] 또한, 피크 II의 피크 톱 위치는, 내충격성 및 색조의 관점에서, 90℃ 이상 150℃ 미만의 범위 내에 있는 것이

바람직하고, 100℃ 이상 140℃ 미만의 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하며, 110℃ 이상 130℃ 미만의 범위 내에 있는 것이 더욱 바람직하다.

- [0103] 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선에 있어서, 피크 I의 「반값폭/피크 높이」는, 내충격성 및 착색 시의 내충격성 유지율의 관점에서, 40 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 42 이상, 더욱 바람직하게는 44 이상이다. 또한, 피크 I의 「반값폭/피크 높이」는, 광택 및 착색 시의 내충격성 유지율의 관점에서, 60 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 58 이하, 더욱 바람직하게는 56 이하이다. 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선에 있어서, 피크 I의 반값폭/피크 높이는, 후술하는 방법에 의해, 상기 수치 범위로 제어할 수 있다.
- [0104] 또한, 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선에 있어서, 피크 I의 피크 톱 위치는, 후술하는 방법에 의해, 상기 수치 범위로 제어할 수 있다.
- [0105] 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선에 있어서, -73℃ 이상 -64℃ 미만의 범위 내에 2개 이상의 피크를 갖는 경우, 즉 피크 I가 2개 이상 존재하는 경우, 모든 피크 I가 상기 범위를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0106] 여기서, 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선에 있어서의 피크 I의 「반값폭/피크 높이」 및 피크 톱 위치를 제어하는 방법의 일례에 대하여 이하 설명한다.
- [0107] 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선에 있어서의 피크 I의 「반값폭/피크 높이」를, 원하는 수치 범위로 제어하는 방법으로서, (1) 그래프트 공중합체 (A)의 그래프트율을 조정하는 방법, (2) 고무질 중합체의 가교도를 조정하는 방법을 들 수 있으며, 상기 (1) 또는 (2)의 방법을 단독으로, 또는 조합하여 사용하는 것이 가능하다.
- [0108] 상기 (1)의 방법의 경우, 그래프트 공중합체 (A)의 그래프트율은, 그래프트 중합에서의 중합 개시제 및 연쇄 이동제의 첨가량을 조정함으로써 제어할 수 있다. 그래프트 공중합체 (A)의 그래프트율을 후술하는 수치 범위인 10% 이상 200% 이하로 함으로써, 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선에 있어서의 피크 I의 「반값폭/피크 높이」를 바람직한 범위로 제어하는 것이 가능해진다.
- [0109] 상기 (2)의 방법의 경우, 고무질 중합체의 가교도의 조정 시에는, 고무질 중합체의 가교도를 나타내는 지표로서 팽윤 지수를 사용할 수 있다.
- [0110] 고무질 중합체의 팽윤 지수는 10 내지 50%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 내지 40%이며, 더욱 바람직하게는 20 내지 30%이다.
- [0111] 고무질 중합체의 팽윤 지수를 상기 범위로 조정함으로써, 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선에 있어서의 피크 I의 「반값폭/피크 높이」를 바람직한 범위로 제어하는 것이 가능해진다.
- [0112] 고무질 중합체의 팽윤 지수의 제어는, 예를 들어 유화 중합으로 고무질 중합체를 제조하는 경우, 연쇄 이동제의 첨가량을 늘리고, 중합 온도를 높게 하고, 중합 종료 시의 중합 전화율을 높이고, 중합 중의 모노머/폴리머 비율을 작게 하여 중합하는 등의 방법을 채용할 수 있으며, 이와 같이 하면, 고무질 중합체의 팽윤 지수가 작아져서 가교도를 높일 수 있다. 또한, 가교성의 모노머, 예를 들어 디비닐벤젠 등을 공중합하여 사용함으로써, 팽윤 지수를 작게 할 수도 있다.
- [0113] 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선에 있어서의 피크 I의 피크 톱 위치를, 원하는 온도 범위가 되도록 제어하는 방법으로서, 고무질 중합체의 각 구성 단위에 있어서의 디엔계 단량체의 함유율을 조정하는 방법을 들 수 있다.
- [0114] 예를 들어, 고무질 중합체가 스티렌-부타디엔 공중합체의 경우, 바람직한 부타디엔 함유율은 50 내지 99질량%이고, 보다 바람직하게는 80 내지 97질량%이며, 더욱 바람직하게는 90 내지 95질량%이다. 부타디엔 함유율이 이 범위로 조정함으로써, 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선에 있어서의 피크 I의 피크 톱 위치를 바람직한 범위로 제어하는 것이 가능해진다.
- [0115] 도 1은, 그래프트 공중합체의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선의 일례이며, 도 2는, 그래프트 공중합체의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선의 일례에 있어서의 피크 I의 피크 톱, 피크 높이, 및 반값폭을 나타내는 도면이다.
- [0116] 도 1 및 2에 있어서, 횡축에 온도를 나타내고, 종축에 $\tan \delta$ 를 나타낸다.

- [0117] 도 2에 도시한 바와 같이, 피크 I의 베이스라인(도 2 중의 파선)과, 피크 I의 피크 톱으로부터의 수선의 교점을 점 P라 한다.
- [0118] 피크 I의 피크 높이는, 피크 I의 피크 톱에 있어서의 $\tan \delta$ 와 점 P에 있어서의 $\tan \delta$ 의 차로부터 구해지고, 또한 피크 I의 「반값폭/피크 높이」가 구해진다.
- [0119] 예를 들어, 피크 높이: 0.5, 반값폭: 20℃인 경우, 「반값폭/피크 높이」=20/0.5=50을 산출할 수 있다.
- [0120] 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선은, 하기와 같이 하여 측정할 수 있다.
- [0121] 그래프트 공중합체 (A)를 포함하는 열가소성 수지 조성물 혹은 그래프트 공중합체 (A)를 포함하는 성형품을 설정 온도 240℃의 히트 프레스에 의해 두께 0.1 내지 0.3mm의 시트상으로 성형하고, 길이 30mm×폭 10mm로 잘라내어 측정 샘플을 제작한다.
- [0122] 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여, 샘플의 긴 변의 양쪽 단 각 5mm 부분을 인장 지그로 고정하고, 이하의 조건에서 측정한다.
- [0123] 측정 장치: 동적 점탄성 측정 장치(이플렉서(EPLEXOR) 500N GABO사 제조)
- [0124] 모드: 인장
- [0125] 주파수: 8Hz
- [0126] 승온 속도: 3℃/분
- [0127] 측정 온도: -100 내지 150℃
- [0128] 본 실시 형태에 있어서, 그래프트 공중합체 (A)는, 줄기 폴리머인 고무질 중합체에, 시안화비닐계 단량체와, 그 시안화비닐계 단량체와 공중합 가능한 1종 이상의 단량체를 포함하는 단량체의 혼합물을 그래프트 중합한 그래프트 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0129] 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 그래프트율은, 10% 이상 200% 이하인 것이 바람직하다. 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 그래프트율은, 보다 바람직하게는 20% 이상 150% 미만, 더욱 바람직하게는 30% 이상 100% 이하, 보다 더 바람직하게는 40% 이상 70% 이하이다. 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 그래프트율을 이 범위로 함으로써, 그래프트 공중합체 (A) 유래의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선에 있어서의 피크 I의 「반값폭/피크 높이」를 바람직한 범위로 제어할 수 있다.
- [0130] 그래프트율은, 줄기 폴리머의 질량에 대한 그래프트 쇄의 질량의 비율로 정의된다. 그래프트율의 측정 방법은 하기와 같다.
- [0131] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물을 아세톤에 용해하고, 원심분리기에 의해 아세톤 가용분과 아세톤 불용분으로 분리한다. 이때, 아세톤에 불용인 성분은, 고무질 중합체를 포함하는 줄기 폴리머와, 그 줄기 폴리머에 그래프트 중합한 그래프트 쇄이며, 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 있어서의 그래프트 공중합체 (A)를 포함하는 것이다. 아세톤에 가용인 성분은, 열가소성 수지 (B)를 포함하는 것이다. 아세톤에 불용인 성분을, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)에 의해 분석함으로써, 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 줄기 폴리머 및 그래프트 쇄의 구성비가 얻어지고, 그 결과를 기초로 하여, 그래프트 공중합체 (A)의 그래프트율을 구할 수 있다.
- [0132] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 있어서, 그래프트 공중합체 (A)와, 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 열가소성 수지 (B)와, 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 합계량을 100질량부로 했을 때, 그래프트 공중합체 (A)의 함유 비율은 10 내지 45질량부이며, 바람직하게는 15 내지 43질량부이며, 보다 바람직하게는 20 내지 40질량부이며, 더욱 바람직하게는 22 내지 38질량부이다. (A) 내지 (C) 성분의 합계 100질량부에 대해서, 그래프트 공중합체 (A)의 함유 비율을 10질량부 이상으로 하는 것은, 내충격성의 관점에서 바람직하다. 한편, (A) 내지 (C) 성분의 합계 100질량부에 대해서, 그래프트 공중합체 (A)의 함유 비율을 45질량부 이하로 하는 것은, 유동성의 관점에서 바람직하다.
- [0133] 또한, 그래프트 공중합체 (A) 중의 고무질 중합체 이외의 구성 단위의 조성(구성 단위의 종류 및 함유 비율, 이하 마찬가지로)과, 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 열가소성 수지 (B)의 조성을 제어하여 상용성을 높이면, 고무질 중합체의 분산 상태가 더욱 양호해지고, 성형품의 내충격성, 외관성의 밸런스를 한층 더 향상시킬 수 있다. 상기 상용성을 높이기 위해서는, 예를 들어 그래프트 공중합체 (A) 중의 고무질

중합체 이외의 구성 단위의 종류와, 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 열가소성 수지 (B)의 구성 단위의 종류를 동일한 것으로 하거나, 각각의 구성 단위의 함유 비율을 접근하거나 하는, 바람직하게는 동일하게 하거나 하는 방법을 들 수 있다.

[0134] 그래프트 공중합체 (A)에 있어서, 고무질 중합체에 그래프트 중합되는 단량체로서 바람직한 시안화비닐계 단량체로서는, 이하로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴을 들 수 있다. 시안화비닐계 단량체 단위는, 적어도 일부가, 이것과 공중합 가능한 1종 이상의 단량체 단위와 공중합하고 있어도 된다. 시안화비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체로서는, 이하로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌, o-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 에틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 비닐나프탈렌 등의 방향족 비닐계 단량체; (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산부틸 등의 (메트)아크릴산에스테르; (메트)아크릴산 등의 아크릴산류; N-페닐말레이미드, N-메틸말레이미드 등의 N-치환 말레이미드계 단량체; 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 글리시딜기 함유 단량체를 들 수 있으며, 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서 바람직한 단량체는, 강도 및 내열성의 관점에서, 스티렌, α -메틸스티렌, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 메타크릴산메틸, N-페닐말레이미드, 글리시딜메타크릴레이트이며, 강도의 관점에서, 특히 바람직하게는 스티렌이다.

[0135] 그래프트 공중합체 (A)에 있어서, 시안화비닐계 단량체 단위를 함유하는 경우, 고무질 중합체 이외의 전체 단량체 단위(100질량%) 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D)는, 내충격성 및 착색 시의 내충격성 유지율의 관점에서, 15질량% 이상인 것이 바람직하고, 색조의 관점에서 50질량% 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 20 내지 45질량%, 더욱 바람직하게는 25 내지 40질량%, 보다 더 바람직하게는 30 내지 38질량%, 보다 더 바람직하게는 32 내지 36질량%이다.

[0136] (시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 열가소성 수지 (B))

[0137] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물은, 그래프트 공중합체 (A)와의 상용성의 관점에서, 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 열가소성 수지 (B)를 포함한다. 당해 열가소성 수지 (B) 중에 함유되어 있는 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 구성하는 시안화비닐계 단량체로서는, 이하로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴을 들 수 있다. 시안화비닐계 단량체 단위는, 이것과 공중합 가능한 1종 이상의 단량체 단위와 공중합하고 있어도 된다. 시안화비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체로서는, 이하로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌, o-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 에틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 비닐나프탈렌 등의 방향족 비닐계 단량체; (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산부틸 등의 (메트)아크릴산에스테르; (메트)아크릴산 등의 아크릴산류; N-페닐말레이미드, N-메틸말레이미드 등의 N-치환 말레이미드계 단량체; 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 글리시딜기 함유 단량체를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들 중에서 바람직한 단량체는, 강도 및 내열성의 관점에서, 스티렌, α -메틸스티렌, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 메타크릴산메틸, N-페닐말레이미드, 글리시딜메타크릴레이트이며, 강도의 관점에서, 특히 바람직하게는 스티렌이다.

[0138] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물은, (B) 열가소성 수지 중에, 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체 이외의 열가소성 수지를 더 함유해도 된다.

[0139] 당해 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체 이외의 열가소성 수지 (기타 열가소성 수지라고 기재하는 경우가 있음)는, 사출 성형 가능한 수지여도 되며, 사출 성형품에 실용상 필요한 강도, 경도, 내열성을 부여할 수 있는 것이어도 된다.

[0140] 당해 기타 열가소성 수지로서는, 그래프트 공중합체 (A)와의 혼화성의 관점에서, 비정질성의 열가소성 수지가 바람직하다.

[0141] 또한, 기타 열가소성 수지가, 90 내지 300℃의 유리 전이 온도(Tg)를 가짐으로써, 실용상 필요한 강도, 경도, 내열성도 갖는 사출 성형품을, 보다 유효하고도 확실하게 얻을 수 있다.

[0142] 이와 같은 기타 열가소성 수지로서는, 이하로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌 수지, 메타크릴 수지, 메틸메타크릴레이트-스티렌 수지, 폴리카르보네이트 수지, 방향족 폴리에테르 수지, 비정질성 폴리에스테르를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0143] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 함유되어 있는 열가소성 수지 (B)는, 시안화비닐계 단량체 단위를 포함

하는 중합체를 함유하고 있다. 열가소성 수지 (B)에 있어서의 전체 단량체 단위(100질량%) 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (E)는, 내충격성 및 착색 시의 내충격성 유지율의 관점에서, 15질량% 이상인 것이 바람직하고, 색조의 관점에서, 55질량% 이하인 것이 바람직하다. 이 함유 비율 (E)는, 보다 바람직하게는 20 내지 50질량%, 더욱 바람직하게는 25 내지 45질량%, 보다 더 바람직하게는 30 내지 42질량%, 보다 더 바람직하게는 35 내지 42질량%이다.

[0144] 또한, 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 고무질 중합체의 함유 비율, 고무질 중합체 이외의 전체 단량체 단위 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D), 열가소성 수지 (B)에 있어서의 전체 단량체 단위 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (E)는, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)에 의해 구할 수 있다. 예를 들어, 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 고무질 중합체 이외의 전체 단량체 단위 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D)는, 미리 고무질 중합체에 있어서의 전체 단량체 단위 중의 각 단량체 단위의 함유 비율(조성비)을 구하고, 그 후, 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 전체 단량체 단위 중의 각 단량체 단위의 함유 비율(조성비)을 FT-IR에 의해 구하고, 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 고무질 중합체와 고무질 중합체에 그래프트 중합한 그래프트 쇄의 함유 비율을 감안함으로써, 구할 수 있다.

[0145] 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 고무질 중합체의 함유 비율, 고무질 중합체 이외의 전체 단량체 단위 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D), 열가소성 수지 (B)에 있어서의 전체 단량체 단위 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (E)는, 그래프트 공중합체 (A), 열가소성 수지 (B)의 중합 공정에서의, 시안화비닐계 단량체의 첨가량, 중합 시간 등의 중합 조건을 조정함으로써 제어할 수 있다.

[0146] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 사용하는 열가소성 수지 (B)의 환원 비점도(η_{sp}/c)는, 내충격성의 관점에서 0.20 내지 1.50dL/g의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이 열가소성 수지 (B)의 환원 비점도는, 보다 바람직하게는 0.30 내지 0.80dL/g이며, 더욱 바람직하게는 0.40 내지 0.75dL/g이며, 보다 더 바람직하게는 0.50 내지 0.65dL/g이다. 열가소성 수지 (B)의 환원 비점도를 0.20dL/g 이상으로 함으로써 내충격성이나 강도의 저하를 보다 억제할 수 있고, 열가소성 수지 (B)의 환원 비점도를 1.50dL/g 이하로 함으로써, 더욱 충분한 성형성을 얻을 수 있다.

[0147] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 있어서, 그래프트 공중합체 (A)와, 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 열가소성 수지 (B)와, 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 합계량을 100질량부로 했을 때, 열가소성 수지 (B)의 함유 비율은 89.5 내지 40질량부이며, 바람직하게는 84 내지 47질량부이며, 보다 바람직하게는 78.5 내지 54질량부이며, 더욱 바람직하게는 76 내지 58.3질량부이다. 열가소성 수지 (B)의 함유 비율을 89.5질량부 이하로 하는 것은, 내충격성의 관점에서 바람직하다. 한편, 열가소성 수지 (B)의 함유 비율을 40질량부 이상으로 하는 것은, 유동성의 관점에서 바람직하다.

[0148] (폴리에스테르 엘라스토머 (C))

[0149] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 함유되어 있는 폴리에스테르 엘라스토머 (C)는 하드 세그먼트가 방향족 폴리에스테르이며, 소프트 세그먼트가 지방족 폴리에테르 및/또는 지방족 폴리에스테르이다.

[0150] 방향족 폴리에스테르로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 폴리부틸렌테레프탈레이트가 바람직하다.

[0151] 지방족 폴리에테르로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리헥사메틸렌글리콜, 폴리헥사메틸렌글리콜 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 혹은 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 이들의 공중합체도 사용할 수 있다.

[0152] 지방족 폴리에스테르로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리카프로락톤, 폴리에난트락톤, 폴리카프로락톤, 폴리에틸렌아디페이트, 폴리부틸렌아디페이트 등의 아디프산과 알킬렌글리콜의 폴리에스테르; 폴리에틸렌숙시네이트 등의 숙신산과 알킬렌글리콜의 폴리에스테르; 폴리시클로헥산디메틸렌숙시네이트 등의 디카르복실산과 시클로헥산디메틸렌글리콜의 폴리에스테르 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 혹은 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 이들의 공중합체도 사용할 수 있다.

[0153] 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 소프트 세그먼트로서는 지방족 폴리에테르가 바람직하다.

[0154] 폴리에스테르 엘라스토머 (C) 중에 있어서의 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 구성비는, 하드 세그먼트가 20 내지 70질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 내지 60질량%, 소프트 세그먼트가 30 내지 80질량%가 바

람직하며, 보다 바람직하게는 40 내지 70질량%의 범위이다.

- [0155] 하드 세그먼트의 구성 비율이 20질량% 이상이면 내약품성의 관점에서 바람직하고, 70질량% 이하이면 내충격성의 관점에서 바람직하다.
- [0156] 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 경도는 쇼어 경도 D이며 20 내지 80이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 내지 70, 더욱 바람직하게는 35 내지 55이다.
- [0157] 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 쇼어 경도 D가 20 이상이면 내약품성의 관점에서 바람직하고, 80 이하이면 내충격성의 관점에서 바람직하다.
- [0158] 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 쇼어 경도 D는, 예를 들어 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 비율에 의해 상기 범위로 제어할 수 있고, 90℃에서 3시간 이상 열풍 건조한 펠릿을, 사출 성형기를 사용하여, 소정의 실린더 온도와 금형 온도의 성형 조건에서, 120mm×75mm×2mm 두께의 각판(角板)을 성형하고, JIS K 7215에 따라서 측정할 수 있다.
- [0159] 상기 폴리에스테르 엘라스토머 (C)로서는, 이하로 한정되지 않지만, 예를 들어 디카르복실산 화합물과 디히드록시 화합물의 중축합, 옥시카르복실산 화합물의 중축합, 락톤 화합물의 개환 중축합, 또는 이들 각 성분의 혼합물의 중축합 등에 의해 얻어지는 폴리에스테르를 들 수 있으며, 호모폴리에스테르여도 되며, 코폴리에스테르여도 된다.
- [0160] 폴리에스테르 엘라스토머 (C)를 구성하는 디카르복실산 화합물로서는, 이하로 한정되지 않지만, 예를 들어 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 나프탈렌-2,7-디카르복실산, 디페닐-4,4-디카르복실산, 디페녹시에탄 디카르복실산, 3-술포이소프탈산나트륨 등의 방향족 디카르복실산; 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 디시클로헥실-4,4-디카르복실산 등의 지방족 디카르복실산; 디페닐에테르디카르복실산, 디페닐에탄디카르복실산, 숙신산, 옥살산, 아디프산, 세바스산, 도데칸디카르복실산 등의 지방족 디카르복실산; 및 이들 디카르복실산의 혼합물을 들 수 있으며, 이들의 알킬, 알콕시, 또는 할로겐 치환체도 포함된다. 또한, 이들 디카르복실산 화합물은, 에스테르 형성 가능한 유도체, 예를 들어 디메틸에스테르와 같은 저급 알코올 에스테르의 형태로 사용하는 것도 가능하다. 본 실시 형태에 있어서는, 이들의 디카르복실산 화합물을 단독으로, 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 테레프탈산, 이소프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 세바스산, 아디프산 및 도데칸디카르복실산이 바람직하다.
- [0161] 폴리에스테르 엘라스토머를 구성하는 디히드록시 화합물로서는, 이하로 한정되지 않지만, 예를 들어 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 부텐디올, 히드로퀴논, 레조르신, 디히드록시디페닐에테르, 시클로헥산디올 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 등을 들 수 있으며, 이들 폴리옥시알킬렌글리콜 및 이들 알킬, 알콕시 또는 할로겐 치환체여도 된다.
- [0162] 이들 디히드록시 화합물은, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0163] 폴리에스테르 엘라스토머를 구성하는 옥시카르복실산 화합물로서는, 이하로 한정되지 않지만, 예를 들어 옥시벤조산, 옥시나프토산 및 디페닐렌옥시카르복실산을 들 수 있으며, 이들의 알킬, 알콕시 및 할로겐 치환체여도 된다.
- [0164] 이들 옥시카르복실산 화합물은, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0165] 폴리에스테르 엘라스토머의 제조를 위해서, ϵ -카프로락톤 등의 락톤 화합물을 사용해도 된다.
- [0166] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 있어서, 그래프트 공중합체 (A)와, 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 열가소성 수지 (B)와, 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 합계량을 100질량부로 했을 때, 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 함유 비율은 0.5 내지 15질량부이며, 바람직하게는 1 내지 15질량부이며, 보다 바람직하게는 1.5 내지 10질량부이며, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 6질량부, 가장 바람직하게는 1.8 내지 3.7질량부이다. 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 함유 비율을 0.5질량% 이상으로 하는 것은, 내약품성의 관점에서 바람직하다. 한편, 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 함유 비율을 15질량부 이하로 하는 것은, 내열성 및 상 박리의 방지의 관점에서 바람직하다.
- [0167] (기타 성분)
- [0168] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물은, 그래프트 공중합체 (A)와, 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 열가소성 수지 (B)와, 폴리에스테르 엘라스토머 (C) 외에, 필요에 따라서, 활제 등의 기타 임의

성분의 1종 이상을 포함하고 있어도 된다.

- [0169] 상기 활제로서는, 이하로 한정되지 않지만, 예를 들어 지방산 금속염, 폴리올레핀류, 및 폴리아미드 엘라스토머를 들 수 있다.
- [0170] 이들 활제를 배합하는 경우, 그 바람직한 양은, 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물을 100질량부로 했을 때, 0.01질량부 이상 10질량부 이하이다. 0.01질량부 이상이면, 유동성이나 이형성의 관점에서 바람직하고, 10질량부 이하이면 내충격성이나 강성 등의 기계 물성의 관점에서 바람직하다.
- [0171] 상기 지방산 금속염으로서, 이하로 한정되지 않지만, 예를 들어 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 및 아연으로부터 선택되는 적어도 1종이 포함된 금속과 지방산의 염을 들 수 있다.
- [0172] 상기 지방산 금속염으로서, 이하로 한정되지 않지만, 예를 들어 스테아르산나트륨, 스테아르산마그네슘, 스테아르산칼슘, 스테아르산알루미늄(모노, 디, 트리), 스테아르산아연, 몬탄산나트륨, 몬탄산칼슘, 리시놀산칼슘, 및 라우르산칼슘을 들 수 있다. 이들 중에서도, 스테아르산나트륨, 스테아르산마그네슘, 스테아르산칼슘, 스테아르산아연 등의 스테아르산계의 금속염인 것이 바람직하다.
- [0173] 상기 스테아르산계의 금속염 중에서도, 성형 시의 실버 스트로크 억제의 관점에서 스테아르산칼슘이 보다 바람직하다.
- [0174] 상기 폴리올레핀류로서는, 이하로 한정되지 않지만, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, α -올레핀 등 중 적어도 1종으로 생성되는 폴리머를 들 수 있으며, 이들은 당해 폴리머를 원료에 유도된 폴리머도 포함한다.
- [0175] 구체적으로는, 이하로 한정되지 않지만, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌(고밀도, 저밀도, 직쇄상 저밀도), 산화형 폴리올레핀 및 그래프트 중합 폴리올레핀을 들 수 있다.
- [0176] 이들 중에서도, 산화형 폴리올레핀 왁스, 스티렌계 수지를 그래프트한 폴리올레핀이 바람직하고, 폴리프로필렌 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 산화형 폴리프로필렌 왁스, 산화형 폴리에틸렌 왁스, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 그래프트 폴리프로필렌, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 그래프트 폴리에틸렌, 스티렌 중합체 그래프트 폴리프로필렌 및 스티렌 중합체 그래프트 폴리에틸렌이 보다 바람직하다.
- [0177] 활제로서의 폴리아미드 엘라스토머는, 이하로 한정되지 않지만, 예를 들어 탄소수 6 이상의 아미노카르복실산 혹은 락탐 및 $m+n$ 이 12 이상인 나일론 mn 염을 들 수 있으며, 하드 세그먼트(X)로서는, 이하로 한정되지 않지만, 예를 들어 ω -아미노카프로산, ω -아미노에넨산, ω -아미노카프틸산, ω -아미노베르곤산, ω -아미노카프르산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산 등의 아미노카르복실산; 카프로락탐, 라우로락탐 등의 락탐류, 나일론 6, 6, 나일론 6, 10, 나일론 6, 12, 나일론 11, 6, 나일론 11, 10, 나일론 12, 6, 나일론 11, 12, 나일론 12, 10, 나일론 12, 12 등의 나일론염을 들 수 있다.
- [0178] 또한, 폴리올 등의 소프트 세그먼트(Y)로서는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리(1,2- 및 1,3-프로필렌옥사이드)글리콜, 폴리(테트라메틸렌옥사이드)글리콜, 폴리(헥사메틸렌옥사이드)글리콜, 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 블록 또는 랜덤 공중합체, 에틸렌옥사이드와 테트라히드로푸란의 블록 또는 랜덤 공중합체를 들 수 있다.
- [0179] 이들 소프트 세그먼트(Y)의 수 평균 분자량은 2.0×10^2 내지 6.0×10^3 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.5×10^2 내지 4.0×10^3 이다. 상기 수 평균 분자량은 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 표준 폴리스티렌과의 비교로부터 폴리스티렌 환산 분자량으로서 측정할 수 있다.
- [0180] 또한, 폴리(알킬렌옥사이드)글리콜의 양쪽 말단을, 아미노화 또는 카르복실화하여 사용해도 된다.
- [0181] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물에 활제를 첨가하는 경우에는, 그 상용성을 향상시킬 목적으로, 추가로 산 변성 또는 에폭시 변성한 변성 수지를 혼합해도 된다.
- [0182] [열가소성 수지 조성물의 제조 방법]
- [0183] (그래프트 공중합체 (A)의 제조 방법)
- [0184] 그래프트 공중합체 (A)는, 당해 그래프트 공중합체 (A)에 포함되는 고무질 중합체에, 소정의 비닐 단량체를 그래프트 중합시킴으로써 얻어진다. 그래프트 공중합체 (A)에 포함되는 고무질 중합체의 제조 방법으로서, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 괴상 중합법, 용액 중합법, 현탁 중합법, 괴상 현탁 중합법, 유화 중합 등의 방법을 이용할 수 있다. 이들 중, 입자 형상의 고무 성분(분산상)이 얻어지고, 그 입자경의 제어가 용이한 점

에서, 유화 중합법, 현탁 중합법, 괴상 현탁 중합법이 바람직하게 사용된다. 유화 중합으로 고무질 중합체를 제조하는 경우, 열에 의해 라디칼을 발생하는 열분해형의 개시제나, 래독스형의 개시제를 사용할 수 있다.

[0185] 또한, 별도 유화 중합에 의해 얻은 고무질 중합체를 사용하고, 추가로 비닐 단량체를 그래프트 중합시키는 방법 등을 이용해도 된다. 여기에서 얻어진 그래프트 쇠로서는, 열가소성 수지 (B)와 상용하는 것이, 내충격성의 관점에서 바람직하다. 또한, 입자형의 고무질 중합체를 제조한 후, 동일한 반응기로 연속적으로 상기 그래프트 중합을 행해도 되고, 고무 입자를 일단 라텍스로서 단리한 다음, 재차 그래프트 중합을 행해도 된다.

[0186] 구체적으로는, 유화 중합에 의해 얻은 폴리부타디엔 라텍스에, 방향족 비닐계 단량체, 시안화비닐계 단량체 및 아크릴계 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체를 라디칼 중합함으로써, 그래프트 공중합체를 얻는 방법을 들 수 있다. 상기 1종 이상의 단량체로서는, 이하로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 스티렌 및 아크릴로니트릴; 스티렌 및 메타크릴산메틸; 스티렌; 메타크릴산메틸; 및 아크릴로니트릴을 들 수 있다.

[0187] (시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 열가소성 수지 (B)의 제조 방법)

[0188] 열가소성 수지 (B)의 제조 방법으로서, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 괴상 중합법, 용액 중합법, 현탁 중합법, 괴상 현탁 중합법, 유화 중합 등의 방법을 들 수 있다. 예를 들어, 방향족 비닐계 단량체, 시안화비닐계 단량체 및 아크릴계 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 2종 이상의 단량체를 사용하여, 라디칼 중합에 의해 공중합체를 제조함으로써, 시안화비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체 및 필요에 따라 그 이외의 열가소성 수지를 함유하는 열가소성 수지 (B)를 제조할 수 있다. 또한, 열가소성 수지 (B)는, 그래프트 공중합체 (A)를 제조할 때 더불어 제조되어도 된다. 예를 들어, 그래프트 공중합체 (A)를 제조할 때 고무질 중합체에 그래프트 중합시키기 위해서 첨가하는 단량체 자체가 중합하여, 열가소성 수지 (B)를 형성해도 된다.

[0189] (폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 제조 방법)

[0190] 폴리에스테르 엘라스토머 (C)는 공지된 중합 방법에 의해 제조할 수 있다. 통상은 방향족 디카르복실산과 저분자량의 폴리알킬렌글리콜에테르 및 저분자 디올을 2단계에서 용융 에스테르 교환함으로써 제조할 수 있으며, 그 제법은 연속 또는 배치 프로세스가 사용되는 것이 바람직하다.

[0191] (열가소성 수지 조성물의 제조 방법)

[0192] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물은, 상기 그래프트 공중합체 (A), 열가소성 수지 (B), 폴리에스테르 엘라스토머 (C) 및 기타 임의의 재료를 혼합함으로써 얻어진다. 그래프트 공중합체 (A)와 열가소성 수지 (B)와 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 혼합(혼련) 방법으로서, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 오픈 롤, 인텐시브 믹서, 인터널 믹서, 코더, 2축 로터를 갖는 연속 혼련기, 압출기 등의 혼화기를 사용한 용융 혼련 방법을 들 수 있다. 압출기로서는, 단축 또는 2축의 압출기 중 어느 것을 사용할 수도 있다. 그래프트 공중합체 (A)와 열가소성 수지 (B)와 폴리에스테르 엘라스토머 (C)를 용융 혼련기에 공급하는 방법에 대하여, 그들 전부를 동일한 공급구에 한번에 공급해도 되고, 그들을 각각 상이한 공급구로부터 공급해도 된다. 예를 들어, 투입구를 2군데 갖는 압출기를 사용하여, 스크루 근원측에 설치한 메인 투입구로부터 그래프트 공중합체 (A)를 공급하고, 메인 투입구와 압출기 선단의 사이에 설치한 서브 투입구로부터 열가소성 수지 (B)와 폴리에스테르 엘라스토머 (C)를 공급하여, 용융 혼련해도 된다.

[0193] 또한, 그래프트 공중합체 (A)와 열가소성 수지 (B)와 폴리에스테르 엘라스토머 (C)를 동일한 공급구로부터 공급하는 경우, 미리 양자를 혼합한 후, 압출기 호퍼에 투입해도 되며, 또한, 각각 별개로 투입한 후에 혼련해도 된다.

[0194] 바람직한 용융 혼련 온도는, 열가소성 수지 (B)의 종류에 따라 상이하고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 아크릴로니트릴-스티렌 수지를 용융 혼련하는 경우, 실린더 설정 온도로 180 내지 270℃ 정도이면 바람직하다. 용융 혼련 온도를 이러한 범위로 함으로써, 고무질 중합체의 분산 상태가 양호하게 되어, 성형품의 내충격성, 외관성의 밸런스를 향상시킬 수 있다.

[0195] 또한, 압출기를 사용하는 경우, 실린더 온도 중, 공급 존의 온도를 30 내지 200℃로 하는 것이 바람직하고, 용융 혼련이 행해지는 혼련 존의 온도를, 결정성 수지의 경우는 그 용점+30 내지 100℃, 비정질성 수지의 경우는 그 Tg+60 내지 150℃의 범위로 하는 것이 바람직하다. 온도 설정을 이와 같이 2단계로 함으로써, 그래프트 공중합체 (A)와 열가소성 수지 (B)와 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 혼련이 보다 원활하게 행해지고, 성형품, 특히 사출 성형품의 표면 평활성이 향상되어, 외관성이 한층 더 우수한 것으로 된다. 또한, 실린더 온도를 상술의 범위로 함으로써, 한층 더 우수한 외관성이 얻어진다.

- [0196] 용융 혼련 시간은, 특별히 한정되지 않지만, 내충격성의 관점에서, 0.5 내지 5분 정도인 것이 바람직하다.
- [0197] 또한, 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물을 압출기에 의해 생산하고, 성형품을 사출 성형기로 제조하는 경우, 사출 성형기에 공급하는 단계에서, 열가소성 수지 조성물 중의 휘발분은 1500ppm 이하인 것이 바람직하다. 휘발분을 이러한 범위로 함으로써, 한층 더 우수한 외관성이 얻어진다. 이러한 범위의 휘발분으로 하기 위해서는, 예를 들어 2축 압출기의 실린더 중앙부에서부터 압출기 선단의 사이에 설치된 벤트 구멍으로부터, 감압도 -100 내지 -800hPa로 휘발분을 흡인하는 것이 바람직하다.
- [0198] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물을 압출기에 의해 생산하는 경우, 압출된 열가소성 수지 조성물을, 직접 절단하여 펠릿화하거나, 또는 스트랜드를 형성한 후 펠리타이저로 절단하여 펠릿화할 수 있다. 펠릿의 형상은, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 원주, 각주, 구상 등, 일반적인 형상을 취할 수 있지만, 원주 형상이 적합하다.
- [0199] [성형품]
- [0200] 본 실시 형태의 성형품은, 상기 열가소성 수지 조성물을 함유하는 성형품이며, 열가소성 수지 조성물을 포함하는 재료를 성형함으로써 얻어진다. 열가소성 수지 조성물을 포함하는 재료의 성형에는, 예를 들어 사출 성형, 사출 압축 성형, 압출 성형, 블로우 성형, 인플레이션 성형, 진공 성형, 프레스 성형 등의 방법을 이용할 수 있다.
- [0201] 특히, 사출 성형의 방법으로서, 예를 들어 사출 압축 성형, 질소 가스나 탄산 가스 등에 의한 가스 어시스트 성형, 및 금형 온도를 고온화로 하는 고속 히트 사이클 성형을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서, 바람직하게는 가스 어시스트 성형, 고속 히트 사이클 성형, 및 가스 어시스트 성형과 고속 히트 사이클 성형의 조합이다.
- [0202] 여기서, 「가스 어시스트 성형」이란, 일반적으로 공지된 질소 가스나 탄산 가스를 사용한 사출 성형이다. 예를 들어, 일본 특허공고 소57-14968호 공보 등에 기재된 바와 같이, 열가소성 수지 조성물을 금형 캐비티 내에 사출한 후에, 성형품 내부에 가압 가스를 주입하는 방법, 일본 특허 제3819972호 공보 등에 기재된 바와 같이, 열가소성 수지 조성물을 금형 캐비티 내에 사출한 후에, 성형품의 편면에 대응하는 캐비티에 가압 가스를 압입하는 방법, 일본 특허 제3349070호 공보 등에 기재된 바와 같이, 열가소성 수지 조성물에 미리 가스를 충전시켜 성형하는 방법을 들 수 있다. 이들 중, 성형품의 편면에 대응하는 캐비티에 가압 가스를 압입하는 방법이 바람직하다.
- [0203] 본 실시 형태에서는, 수축, 휨을 방지하기 위한 보압은, 가스 어시스트에 의한 보압이 바람직하다. 가스 어시스트에 의한 보압은, 수지(조성물)에 의한 보압과 비교하여, 금형 온도가 비교적 낮기 때문에, 버(burr)의 발생을 보다 억제할 수 있음과 함께, 수축이나 휨을 방지하기 위해서 필요한 보압 시간을 단축할 수 있다.
- [0204] 그래프트 공중합체 (A)와 열가소성 수지 (B)와 폴리에스테르 엘라스토머 (C)와, 또한 기타 임의 성분과의 혼련물을, 상기와 같이 하여 제조한 펠릿으로부터, 사출 성형기를 사용함으로써 사출 성형품을 제조할 수 있다. 성형기의 금형으로서, 바람직하게는 #4000번수 이상, 보다 바람직하게는 #12000번수 이상의 줄로 마무리된 금형을 사용할 수 있다. 외관성의 관점에서, 금형의 산술 평균 표면 조도 Ra는, 바람직하게는 0.02 μ m 이하, 보다 바람직하게는 0.01 μ m 이하이다.
- [0205] 금형의 산술 평균 표면 조도 Ra를 상기 범위로 하는 방법으로서, 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 다이아몬드 줄, 지석, 세라믹 지석, 루비 지석, GC 지석 등을 사용하여, 초음파 연마기 또는 수작업으로 연마하는 것을 들 수 있다. 또한, 사용하는 금형의 강재는 40HRC 이상의 켄칭하고 템퍼링한 강이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50HRC 이상이다. 금형을 연마하는 대신에, 크롬 도금한 금형을 사용해도 되고, 상술한 바와 같이 연마한 금형에 크롬 도금을 한 금형을 사용해도 된다.
- [0206] 사출 성형에 있어서의 금형 온도는, 외관성의 관점에서 그래프트 공중합체 (A)와 열가소성 수지 (B)와 폴리에스테르 엘라스토머 (C)를 포함하는 혼련물의 비켓 연화점 부근에 설정하여, 성형을 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, ISO306에 준거한 비켓 연화점에 대해서 -25 내지 +20℃가 바람직하고, 더욱 바람직하게는, -15 내지 +5℃이다. 금형 온도가 이러한 범위인 경우, 캐비티 표면으로의 전사성이 더욱 향상되어, 보다 외관성이 우수한 사출 성형품을 얻을 수 있다.
- [0207] 일반적으로, 금형(캐비티 표면) 온도를 높게 하면 냉각까지의 시간이 길어지기 때문에, 성형 사이클이 길어져버리는 문제가 있다. 그래서, 캐비티 표면을 단시간에 가열 냉각하는 고속 히트 사이클 성형법을 이용하는 것이

바람직하다. 이에 의해, 외관성의 향상과 생산성을 양립하는 것이 가능해진다. 성형품 표면은, 성형체의 외관성의 관점에서, 1 내지 100℃/초로 냉각되는 것이 바람직하다. 이 성형품 표면의 냉각 속도는, 30 내지 90℃/초가 보다 바람직하고, 40 내지 80℃/초가 더욱 바람직하다.

- [0208] 또한, 스팀 배관이나 전열선을 내장시킨 금형을 사용하여, 금형 온도를 오르내리게 하는 성형법이나, 초임계의 CO₂를 사용한 성형법도 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0209] 사출 성형 시의 열가소성 수지 조성물(상기 혼련물) 온도는, 성형되는 혼련물에 적합한 온도로 하여, 성형되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 혼련물이, ABS계 수지, 고무 변성 폴리스티렌, 및/또는 메틸메타크릴레이트계 수지를 포함하는 경우, 220 내지 260℃의 온도가 바람직하고, 폴리카르보네이트를 포함하는 경우에는 260 내지 300℃의 온도가 바람직하다.
- [0210] 본 실시 형태의 열가소성 수지 조성물의 사출 성형품의 제조 공정에 있어서는, 외관성의 관점에서, 사출 속도가 1 내지 50mm/s인 것이 바람직하고, 5 내지 30mm/s인 것이 보다 바람직하다.
- [0211] 본 실시 형태의 성형품은, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위에서, 포스파이트계, 힌더드 페놀계, 벤조트리아졸계, 벤조페논계, 벤조예이계 및 시아노아크릴레이트계의 자외선 흡수제 및 산화 방지제; 고급 지방산이나 산에스테르계 및 산아미드계, 또한 고급 알코올 등의 황제 및 가소제; 몬탄산 및 그의 염, 그의 에스테르, 그의 하프 에스테르, 스테아릴알코올, 스테아라미드 및 에틸렌 왁스 등의 이형제; 아인산염, 차아인산염 등의 착색 방지제; 핵제, 아민계, 술폰산계, 폴리테트라에틸렌계 등의 대전 방지제; 1,3-페닐렌비스(2,6-디메틸페닐-포스페이트), 테트라페닐- η -페닐렌비스포스페이트, 페녹시포스포릴, 페녹시포스파젠 등의 인계 난연제; 할로겐계 난연제 등의 임의의 첨가제를 1종 이상 포함해도 된다. 이들의 첨가량은, 내후성의 관점에서, 각각 0.01 내지 3질량%인 것이 바람직하고, 0.05 내지 1질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0212] 외관성을 부여할 목적으로, 성형품은, 이하로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 무기 안료, 유기계 안료, 메탈릭 안료, 염료를 포함할 수도 있다. 착색제 중에서는, 성형품의 색을 백, 흑, 적으로 하는 것이, 성형품의 외관에 특히 뛰어난 고급스런 느낌을 주기 때문에, 바람직하게 사용된다.
- [0213] 무기 안료로서는, 이하로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 산화티타늄, 카본 블랙, 티타늄 옐로우, 산화철계 안료, 군청, 코발트 블루, 산화크롬, 스피넬 그린, 크롬산납계 안료, 카드뮴계 안료를 들 수 있다.
- [0214] 유기 안료로서는, 이하로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 아조레이크 안료, 벤즈이미다졸론 안료, 디아릴리드 안료, 축합 아조 안료 등의 아조계 안료, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린 등의 프탈로시아닌계 안료, 이소인돌리논 안료, 퀴노프탈론 안료, 퀴나크리돈 안료, 페릴렌 안료, 안트라퀴논 안료, 페리논 안료, 디옥사진 바이올렛 등의 축합 다환계 안료를 들 수 있다.
- [0215] 메탈릭 안료로서는, 이하로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 인편상 알루미늄의 메탈릭 안료, 웰드 외관을 개량하기 위해 사용되고 있는 구상 알루미늄의 안료, 진주 색조 메탈릭 안료용 운모 가루, 기타 유리 등의 무기물의 다면체 입자에 금속을 도금이나 스퍼터링으로 피복한 것을 들 수 있다.
- [0216] 염료로서는, 이하로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 니트로소 염료, 니트로 염료, 아조 염료, 스틸벤아조 염료, 케토이민 염료, 트리페닐메탄 염료, 크산텐 염료, 아크리딘 염료, 퀴놀린 염료, 메틴/폴리메틴 염료, 티아졸 염료, 인다민/인도페놀 염료, 아진 염료, 옥사진 염료, 티아진 염료, 황화 염료, 아미노케톤/옥시케톤 염료, 안트라퀴논 염료, 인디고이드 염료, 프탈로시아닌 염료를 들 수 있다.
- [0217] 이들 착색제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들의 첨가량은, 색조의 관점에서, 그래프트 공중합체 (A) 및 열가소성 수지 (B), 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 합계 질량에 대해서, 0.05 내지 2질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1.5질량%이다.
- [0218] 본 실시 형태의 성형품은, 상기 사항의 어느 것을 조합한 것이어도 된다.
- [0219] [화장품 용기]
- [0220] 본 실시 형태의 성형품은, 특히, 화장품 용기로서 사용함으로써, 착색되어도 우수한 내충격성을 유지하면서, 양호한 광택을 갖고, 내약품성이 우수한 효과를 발휘하여, 바람직하다.
- [0221] 특히, 햇빛 그을림 방지 화장품에 대한 내약품성이 우수한 화장품 용기로서 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0222] 본 실시 형태에 의하면, 착색되어도 우수한 내충격성을 유지하면서, 양호한 광택 및 내약품성을 갖는 성형품,

및 그 성형품이 얻어지는 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[실시에]

이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 들어 본 실시 형태에 대하여 상세히 설명하지만, 본 실시 형태는 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 실시예 및 비교예에 적용한, 평가 방법 및 물성의 측정 방법은 이하와 같다.

내충격성의 평가로서, 노치 형성 샤르피 충격 강도(kJ/m^2)를 사용하였다.

((1) 노치 형성 샤르피 충격 강도(kJ/m^2))

도시바키카이제 사출 성형기(제품 번호: EC60N)를 사용하여, 열가소성 수지 조성물을 실린더 온도 250°C , 금형 온도 60°C 에서 성형하고, 세로 $8\text{cm} \times$ 가로 1cm , 두께 4mm 의 시험편을 잘라내었다. 그 후, 얻어진 시험편에 대하여, ISO179에 준하여 노치 형성 샤르피 충격 강도를 측정하였다. 노치 형성 샤르피 충격 강도가 24kJ/m^2 이상이면, 일반 기기, 가전 화장품 용기 등의 용도로 실용상 문제없이 양호하게 사용할 수 있다고 판단하고, 시험편의 내충격성에 대하여 하기와 같이 하여 평가하였다.

노치 형성 샤르피 충격 강도가 24kJ/m^2 미만인 것을 「불가」

노치 형성 샤르피 충격 강도가 24kJ/m^2 이상 26kJ/m^2 미만인 것을 「가능」

노치 형성 샤르피 충격 강도가 26kJ/m^2 이상 28kJ/m^2 미만인 것을 「양호」

노치 형성 샤르피 충격 강도가 28kJ/m^2 이상인 것을 「우량」

((2) 굽힘 탄성률(MPa))

상기 「(1) 노치 형성 샤르피 충격 강도」로 제작한 시험편을 사용하여, ISO178에 준하여 굽힘 탄성률을 측정하고, 하기와 같이 하여 평가하였다.

굽힘 탄성률이 1800MPa 미만인 것을 「불가」

굽힘 탄성률이 1800MPa 이상 2400MPa 미만인 것을 「가능」

굽힘 탄성률이 2400MPa 이상 2500MPa 미만인 것을 「양호」

굽힘 탄성률이 2500MPa 이상 2600MPa 미만인 것을 「우량」

굽힘 탄성률이 2600MPa 이상인 것을 「최우량」

((3) 광택(%))

도시바키카이제 사출 성형기(제품 번호: EC60N)를 사용하여, 열가소성 수지 조성물로부터 실린더 온도 250°C , 금형 온도 60°C 에서, $5\text{cm} \times 9\text{cm}$, 두께 2.5mm 의 평판을 성형하였다. 금형은, 10000번수의 줄로, 그 표면을 표면 조도 R_a 가 $0.01\mu\text{m}$ 가 될 때까지 연마한 것을 사용하였다. 이 평판을 온도 23°C , 상대 습도 50%의 대기 분위기 하에서 24시간 방치한 후, 스가시젠키제 변각 광택계(제품 번호: UGV-5K)를 사용하여, 입사각 60° 에서의 평판의 표면 광택을 측정하였다. 광택을 89% 이상으로 함으로써 고품위의 외관성이 얻어지기 쉬워진다고 판단하고, 하기와 같이 하여 평가하였다.

광택이 89% 미만인 것을 「불가」

광택이 89% 이상 92% 미만인 것을 「가능」

광택이 92% 이상 94% 미만인 것을 「양호」

광택이 94% 이상 95% 미만인 것을 「우량」

광택이 95% 이상인 것을 「최우량」

((4) 황색도(YI: 옐로우 인덱스))

상기 「(4) 광택」에서 제작한 평판을, 온도 23°C , 상대 습도 50%의 대기 분위기하에서 24시간 방치한 후, 스가시젠키제 다광원 분광측색계(제품 번호: MSC-5N-GV5)를 사용하여, 평판의 황색도(YI)를 측정하였다. 측정 조건은 하기와 같다.

· 분광 5nm 광학 반사

- [0249] · 광원: C 광 2° 시야
- [0250] · 정반사광을 제외한 측정(d/8) 조건
- [0251] · 관찰 시야: 직경 15mm
- [0252] 황색도를 25% 미만으로 함으로써, 고품위의 외관성, 색조가 얻어지기 쉬워진다고 판단하고, 하기와 같이 하여 평가하였다.
- [0253] 황색도가 25% 이상인 것을 「불가」
- [0254] 황색도가 24% 이상 25% 미만인 것을 「가능」
- [0255] 황색도가 23% 이상 24% 미만인 것을 「양호」
- [0256] 황색도가 22% 이상 23% 미만인 것을 「우량」
- [0257] 황색도가 22% 미만인 것을 「최우량」
- [0258] ((5) 유동성(MVR))
- [0259] 열가소성 수지 조성물의 유동성을, 펄트 볼륨 플로우 레이트(MVR)($\text{cm}^3/10\text{분}$)에 의해 평가하였다. 후술하는 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 펠릿을 사용하여, ISO1133에 준거하여, 220℃, 10kg 하중의 조건에서 MVR을 측정하고, 하기와 같이 하여 평가하였다.
- [0260] MVR이 2 미만인 것을 「불가」
- [0261] MVR이 2 이상 5 미만인 것을 「가능」
- [0262] MVR이 5 이상 8 미만인 것을 「양호」
- [0263] MVR이 8 이상인 것을 「우량」
- [0264] ((6) 착색 시의 샤르피 충격 유지율(kJ/m^2))
- [0265] 도시바기카이제 사출 성형기(제품 번호: EC60N)를 사용하여, 열가소성 수지 조성물 100질량부와 산화티타늄 1질량부를 포함하는 착색 혼련물을, 실린더 온도 250℃, 금형 온도 60℃에서 성형하고, 세로 8cm×가로 1cm, 두께 4mm의 시험편을 잘라내었다. 그 후, 얻어진 시험편에 대하여, ISO179에 준하여, 샤르피 충격 강도를 측정하였다. 당해 측정 결과로부터 시험편의 착색 시의 샤르피 충격 유지율을 산출하고, 하기와 같이 하여 평가하였다.
- [0266] 착색 시의 샤르피 충격 유지율이 85% 미만인 것을 「불가」
- [0267] 착색 시의 샤르피 충격 유지율이 85% 이상 87% 미만인 것을 「가능」
- [0268] 착색 시의 샤르피 충격 유지율이 87% 이상 89% 미만인 것을 「양호」
- [0269] 착색 시의 샤르피 충격 유지율이 89% 이상 91% 미만인 것을 「우량」
- [0270] 착색 시의 샤르피 충격 유지율이 91% 이상인 것을 「최우량」
- [0271] 또한, 착색 시의 샤르피 충격 유지율은, 상기 (1)에 기재된 방법으로 평가된 샤르피 충격 강도에 대한 (6)에 기재된 방법으로 평가된 샤르피 충격 강도의 비율(%)로 정의된다.
- [0272] ((7) 햇볕 그을림 방지 화장품에 대한 내성(성형품의 크랙))
- [0273] 3mm 두께의 컴프레션 성형품으로부터 10mm 길이의 시험편을 잘라내었다. 그 후, 얻어진 시험편에 대하여, 80℃에서 24시간 어닐한 후, 벤딩 바에 설치하고, 햇볕 그을림 방지 화장품을 도포하였다.
- [0274] 그 후, 시험편을, 실온 23℃, 습도 50%의 환경에서 24시간 정치하고, 발생한 크랙의 정지 위치(인치)를 측정하고, 하기 식으로부터 임계 변형(%)을 구하였다.
- [0275]
$$\text{임계 변형}(\%) = \left[\text{「시험편 두께(인치)」} \times \sqrt{3/[2 \times (3 + 2 \times \text{「크랙 정지 위치(인치)」})^{1.5}]} \right]$$
- [0276] 얻어진 임계 변형(%)으로부터 시험편의 햇볕 그을림 방지 화장품에 대한 내성(내약품성)을 하기의 기준에 의해 평가하였다.

- [0277] 임계 변형이 0.36% 미만인 것을 「불가」
- [0278] 임계 변형이 0.36% 이상 0.40% 미만인 것을 「가능」
- [0279] 임계 변형이 0.40% 이상 0.44% 미만인 것을 「양호」
- [0280] 임계 변형이 0.44% 이상인 것을 「최량」
- [0281] 또한, 햇볕 그을림 방지 화장품으로서 시세이도제의 아네사 약용 미백 에센스 페이스 UV(SPF50+PA++++)를 사용하였다.
- [0282] (열가소성 수지 조성물을 구성하는 그래프트 공중합체, 열가소성 수지의 특성)
- [0283] <고무질 중합체 (a1), 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경의 측정 방법>
- [0284] 고무질 중합체 (a1) 및 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경을, 하기의 방법에 의해 구하였다. 우선, 열가소성 수지 조성물의 성형품으로부터 초박 절편을 제작하고, 그 초박 절편을 사산화오스륨, 사산화루테튬 등의 염색제로 염색 처리하였다. 그 후, 염색 처리한 초박 절편을, 투과형 전자현미경(TEM)에 의해 촬영하고, 초박 절편의 임의의 범위($15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$)에 대하여, 화상 해석함으로써 구하였다. 화상은, 화상 해석 소프트웨어 「A조 쿤」(아사히가세이 엔지니어링 가부시키키가이샤 제조)을 사용하여 해석하였다.
- [0285] <고무질 중합체 중의 고무질 중합체 (a1) 및 고무질 중합체 (a2)의 함유 비율>
- [0286] 상기 <고무질 중합체 (a1) 및 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경의 측정 방법>에 의해 측정된, 질량 평균 입자경이 $0.20\mu\text{m}$ 이상 $0.50\mu\text{m}$ 미만인 고무질 중합체 (a1)과, 질량 평균 입자경이 $0.10\mu\text{m}$ 이상 $0.20\mu\text{m}$ 미만인 고무질 중합체 (a2)의, 이들 합계량에 대한 함유 비율을 산출하였다.
- [0287] <고무질 중합체 (a1) 및 (a2)의 SD값 「 $(d_{84\%}-d_{16\%})/2$ 」>
- [0288] 상기 <고무질 중합체 (a1) 및 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경의 측정 방법>과 마찬가지로의 방법에 의해, 고무질 중합체 (a1) 및 고무질 중합체 (a2)의, 입자경의 측정을 행하고, 투과형 전자현미경(TEM)에 의해 촬영된 화상을 해석하고, $d_{84\%}$: 입자경 분포에 있어서 누적 커브가 84%로 되는 점의 입자경(μm) 및 $d_{16\%}$: 입자경 분포에 있어서 누적 커브가 16%로 되는 점의 입자경(μm)을 구하고, 각각의 SD값 「 $(d_{84\%}-d_{16\%})/2$ 」를 산출하였다.
- [0289] <피크 I의 「반값폭/피크 높이」 및 피크 톱 위치>
- [0290] 도 1은, 그래프트 공중합체 (A)의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선의 일례이다. 횡축에 온도를 나타내고, 종축에 $\tan \delta$ 를 나타낸다. 도 2는, 그래프트 공중합체의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선의 일례에 있어서의 피크 I의 피크 톱, 피크 높이, 및 반값폭을 나타내는 도면이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 피크 I의 베이스라인(도 2중의 파선)과, 피크 I의 피크 톱으로부터의 수선의 교점을 점 P라 하였다. 피크 I의 피크 높이를, 피크 I의 피크 톱에 있어서의 $\tan \delta$ 와 점 P에 있어서의 $\tan \delta$ 의 차로부터 구하고, 또한 피크 I의 「반값폭/피크 높이」를 구하였다.
- [0291] <그래프트율>
- [0292] 열가소성 수지 조성물을 아세톤에 용해하고, 원심분리기에 의해 아세톤 가용분과 아세톤 불용분으로 분리하였다. 이때, 아세톤에 불용의 성분은, 고무질 중합체를 포함하는 줄기 폴리머와, 그 줄기 폴리머에 그래프트 중합한 그래프트 셰이며, 열가소성 수지 조성물에 있어서의 그래프트 공중합체 (A)를 포함하는 성분이다.
- [0293] 아세톤에 가용인 성분은, 열가소성 수지 조성물에 있어서의 열가소성 수지 (B)를 포함하는 성분이다.
- [0294] 아세톤에 불용인 성분을, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)에 의해 분석함으로써, 줄기 폴리머 및 그래프트 셰의 구성비를 얻고, 그 결과를 기초로 하여, 그래프트율을 구하였다.
- [0295] <그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 전체 단량체 단위 중의 각 단량체 단위의 함유 비율(조성비)>
- [0296] 상기 <그래프트율>의 측정과 마찬가지로의 방법에 의해 얻어진 아세톤에 불용인 성분을, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)에 의해 분석함으로써, 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 전체 단량체 단위 중의 각 단량체 단위의 함유 비율(조성비)을 산출하였다.
- [0297] <그래프트 공중합체의 고무질 중합체 이외의 전체 단량체 단위 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율

(D)>

- [0298] 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의, 고무질 중합체 이외의 전체 단량체 단위 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D)는, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)에 의해 구하였다.
- [0299] 구체적으로, 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 고무질 중합체 이외의 전체 단량체 단위 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D)는, 미리 고무질 중합체에 있어서의 전체 단량체 단위 중의 각 단량체 단위의 함유 비율(조성비)을 구해 두고, 그 후, 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 전체 단량체 단위 중의 각 단량체 단위의 함유 비율(조성비)을 FT-IR에 의해 구하고, 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 고무질 중합체와 고무질 중합체에 그래프트 중합한 그래프트 쇄의 함유 비율을 감안함으로써, 구하였다.
- [0300] <열가소성 수지 (B)의 전체 단량체 단위 중의 시안화비닐 단량체 단위의 함유 비율 (E)>
- [0301] 열가소성 수지 (B)에 있어서의 전체 단량체 단위 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (E)는, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)에 의해 구하였다.
- [0302] <그래프트 공중합체 (A)의 그래프트 쇄 유래의 성분의 환원 비점도>
- [0303] 그래프트 공중합체 (A)의 그래프트 쇄 유래의 성분의 환원 비점도(η_{sp}/c)는, 측정 시료 0.25g을 2-부타논 50mL로 용해한 용액을, 30℃에 있어서, Cannon-Fenske형 모세관을 사용하여 점도 측정함으로써 구하였다. 또한, 그래프트 공중합체 (A)의 그래프트 쇄 유래의 성분은, 그래프트 공중합체 (A)의 산화 분해를 거쳐 얻었다. 산화 분해의 방법으로서, 오존 분해를 사용하였다. 구체적으로는, 고분자 논문집(이데 후미오 등, vol.32, No. 7, PP. 439-444(July. 1975))에 기재된 방법을 이용하였다. 이 문헌에 있어서, 단리된 가지 폴리머가, 그래프트 쇄 유래의 성분에 해당한다.
- [0304] <열가소성 수지 (B)의 환원 비점도>
- [0305] 열가소성 수지 (B)의 환원 비점도(η_{sp}/c)는, 측정 시료 0.25g을 2-부타논 50mL로 용해한 용액을, 30℃에 있어서, Cannon-Fenske형 모세관을 사용하여 점도 측정함으로써 구하였다.
- [0306] (제조예 1) [고무 라텍스(L-1)의 제조]
- [0307] 부타디엔 93질량부, 아크릴로니트릴 2질량부, 스티렌 5질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 67질량부, 로진산칼륨 0.54질량부, 스테아르산나트륨 0.06질량부, tert-도데실머captan 0.25질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기한 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지 상승시켜, 중합을 개시하였다.
- [0308] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨 0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 30시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.
- [0309] 얻어진 중합액 중, 고형분은 54.9질량%이며, 닛키소 가부시키가이샤 제조 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotract150)로 측정한 고형분의 질량 평균 입자경은 340nm이며, 후술하는 방법으로 측정한 팽윤 지수는 22%였다.
- [0310] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시키가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 93.1질량%, 아크릴로니트릴 단위는 1.8질량%, 스티렌 단위는 5.1질량%였다.
- [0311] (제조예 2) [고무 라텍스(L-2)의 제조]
- [0312] 부타디엔 93질량부, 아크릴로니트릴 2질량부, 스티렌 5질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 75질량부, 로진산칼륨 0.54질량부, 스테아르산나트륨 0.06질량부, tert-도데실머captan 0.25질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기한 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지 상승시켜, 중합을 개시하였다.
- [0313] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨

0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 23시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.

- [0314] 얻어진 중합액 중, 고형분은 52.6질량%이며, 닛키소 가부시키가이샤제 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotracs150)로 측정된 고형분의 질량 평균 입자경은 260nm이며, 후술하는 방법으로 측정된 팽윤 지수는 23%였다.
- [0315] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시키가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 93.2질량%, 아크릴로니트릴 단위는 1.8질량%, 스티렌 단위는 5.0질량%였다.
- [0316] (제조예 3) [고무 라텍스(L-3)의 제조]
- [0317] 부타디엔 83질량부, 아크릴로니트릴 2질량부, 스티렌 15질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 67질량부, 로진산칼륨 0.54질량부, 스테아르산나트륨 0.06질량부, tert-도데실머캅탄 0.25질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기된 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지 상승시켜, 중합을 개시하였다.
- [0318] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨 0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 30시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.
- [0319] 얻어진 중합액 중, 고형분은 54.5질량%이며, 닛키소 가부시키가이샤제 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotracs150)로 측정된 고형분의 질량 평균 입자경은 335nm이며, 후술하는 방법으로 측정된 팽윤 지수는 21%였다.
- [0320] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시키가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 83.3질량%, 아크릴로니트릴 단위는 1.9질량%, 스티렌 단위는 14.8질량%였다.
- [0321] (제조예 4) [고무 라텍스(L-4)의 제조]
- [0322] 부타디엔 93질량부, 아크릴로니트릴 2질량부, 스티렌 5질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 67질량부, 로진산칼륨 0.54질량부, 스테아르산나트륨 0.06질량부, tert-도데실머캅탄 0.35질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기된 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지 상승시켜, 중합을 개시하였다.
- [0323] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨 0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 30시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.
- [0324] 얻어진 중합액 중, 고형분은 54.0질량%이며, 닛키소 가부시키가이샤제 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotracs150)로 측정된 고형분의 질량 평균 입자경은 335nm이며, 후술하는 방법으로 측정된 팽윤 지수는 15%였다.
- [0325] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시키가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 93.1질량%, 아크릴로니트릴 단위는 1.7질량%, 스티렌 단위는 5.2질량%였다.
- [0326] (제조예 5) [고무 라텍스(L-5)의 제조]
- [0327] 부타디엔 93질량부, 아크릴로니트릴 2질량부, 스티렌 5질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 67질량부, 로진산칼륨 0.54질량부, 스테아르산나트륨 0.06질량부, tert-도데실머캅탄 0.15질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기된 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지 상승시켜, 중합을 개시하였다.
- [0328] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아

르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨 0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 30시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.

[0329] 얻어진 중합액 중, 고형분은 54.8질량%이며, 닛키소 가부시킴가이샤제 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotracer150)로 측정된 고형분의 질량 평균 입자경은 340nm이며, 후술하는 방법으로 측정된 팽윤 지수는 35%였다.

[0330] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시킴가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 93.3질량%, 아크릴로니트릴 단위는 1.7질량%, 스티렌 단위는 5.0질량%였다.

[0331] (제조예 6) [고무 라텍스(L-6)의 제조]

[0332] 부타디엔 93질량부, 아크릴로니트릴 2질량부, 스티렌 5질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 67질량부, 로진산칼륨 0.27질량부, 스테아르산나트륨 0.03질량부, tert-도데실머캅탄 0.25질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기한 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지 상승시켜, 중합을 개시하였다.

[0333] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨 0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 30시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.

[0334] 얻어진 중합액 중, 고형분은 54.4질량%이며, 닛키소 가부시킴가이샤제 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotracer150)로 측정된 고형분의 질량 평균 입자경은 330nm이며, 후술하는 방법으로 측정된 팽윤 지수는 22%였다.

[0335] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시킴가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 93.1질량%, 아크릴로니트릴 단위는 1.8질량%, 스티렌 단위는 5.1질량%였다.

[0336] (제조예 7) [고무 라텍스(L-7)의 제조]

[0337] 부타디엔 93질량부, 아크릴로니트릴 2질량부, 스티렌 5질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 60질량부, 로진산칼륨 0.54질량부, 스테아르산나트륨 0.06질량부, tert-도데실머캅탄 0.25질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기한 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지 상승시켜, 중합을 개시하였다.

[0338] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨 0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 35시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.

[0339] 얻어진 중합액 중, 고형분은 57.1질량%이며, 닛키소 가부시킴가이샤제 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotracer150)로 측정된 고형분의 질량 평균 입자경은 450nm이며, 후술하는 방법으로 측정된 팽윤 지수는 21%였다.

[0340] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시킴가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 93.3질량%, 아크릴로니트릴 단위는 1.6질량%, 스티렌 단위는 5.1질량%였다.

[0341] (제조예 8) [고무 라텍스(L-8)의 제조]

[0342] 부타디엔 93질량부, 아크릴로니트릴 2질량부, 스티렌 5질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 50질량부, 로진산칼륨 0.54질량부, 스테아르산나트륨 0.06질량부, tert-도데실머캅탄 0.25질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기한 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지 상승시켜, 중합을 개시하였다.

[0343] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 첨가하고, 4시간 후, 로

진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨 0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 40시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.

[0344] 얻어진 중합액 중, 고형분은 60.6질량%이며, 닷키소 가부시킴가이샤제 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotracs150)로 측정한 고형분의 질량 평균 입자경은 800nm이며, 후술하는 방법으로 측정한 팽윤 지수는 21%였다.

[0345] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시킴가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 93.0질량%, 아크릴로니트릴 단위는 1.9질량%, 스티렌 단위는 5.1질량%였다.

[0346] (제조예 9) [고무 라텍스(L-9)의 제조]

[0347] 부타디엔 93질량부, 아크릴로니트릴 2질량부, 스티렌 5질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 92질량부, 로진산칼륨 0.54질량부, 스테아르산나트륨 0.06질량부, tert-도데실머캅탄 0.25질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기한 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지 상승시켜, 중합을 개시하였다.

[0348] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨 0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 15시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.

[0349] 얻어진 중합액 중, 고형분은 48.3질량%이며, 닷키소 가부시킴가이샤제 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotracs150)로 측정한 고형분의 질량 평균 입자경은 180nm이며, 후술하는 방법으로 측정한 팽윤 지수는 22%였다.

[0350] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시킴가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 93.2질량%, 아크릴로니트릴 단위는 1.7질량%, 스티렌 단위는 5.1질량%였다.

[0351] (제조예 10) [고무 라텍스(L-10)의 제조]

[0352] 부타디엔 93질량부, 아크릴로니트릴 2질량부, 스티렌 5질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 92질량부, 로진산칼륨 0.27질량부, 스테아르산나트륨 0.03질량부, tert-도데실머캅탄 0.25질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기한 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지 상승시켜, 중합을 개시하였다.

[0353] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨 0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 15시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.

[0354] 얻어진 중합액 중, 고형분은 48.3질량%이며, 닷키소 가부시킴가이샤제 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotracs150)로 측정한 고형분의 질량 평균 입자경은 180nm이며, 후술하는 방법으로 측정한 팽윤 지수는 23%였다.

[0355] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시킴가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 93.0질량%, 아크릴로니트릴 단위는 1.8질량%, 스티렌 단위는 5.2질량%였다.

[0356] (제조예 11) [고무 라텍스(L-11)의 제조]

[0357] 부타디엔 93질량부, 아크릴로니트릴 2질량부, 스티렌 5질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 100질량부, 로진산칼륨 0.54질량부, 스테아르산나트륨 0.06질량부, tert-도데실머캅탄 0.25질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기한 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지 상승시켜, 중합을 개시하였다.

- [0358] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨 0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 13시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.
- [0359] 얻어진 중합액 중, 고형분은 46.5질량%이며, 닛키소 가부시키가이샤제 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotracs150)로 측정된 고형분의 질량 평균 입자경은 125nm이며, 후술하는 방법으로 측정된 팽윤 지수는 22%였다.
- [0360] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시키가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 93.3질량%, 아크릴로니트릴 단위는 1.9질량%, 스티렌 단위는 4.8질량%였다.
- [0361] (제조예 12) [고무 라텍스(L-12)의 제조]
- [0362] 부타디엔 93질량부, 아크릴로니트릴 2질량부, 스티렌 5질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 120질량부, 로진산칼륨 0.54질량부, 스테아르산나트륨 0.06질량부, tert-도데실머캅탄 0.25질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기한 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지 상승시켜, 중합을 개시하였다.
- [0363] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨 0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 10시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.
- [0364] 얻어진 중합액 중, 고형분은 42.5질량%이며, 닛키소 가부시키가이샤제 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotracs150)로 측정된 고형분의 질량 평균 입자경은 30nm이며, 후술하는 방법으로 측정된 팽윤 지수는 21%였다.
- [0365] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시키가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 93.0질량%, 아크릴로니트릴 단위는 1.7질량%, 스티렌 단위는 5.3질량%였다.
- [0366] (제조예 13) [고무 라텍스(L-13)의 제조]
- [0367] 부타디엔 100질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 67질량부, 로진산칼륨 0.54질량부, 스테아르산나트륨 0.06질량부, tert-도데실머캅탄 0.25질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기한 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지 상승시켜, 중합을 개시하였다.
- [0368] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨 0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 30시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.
- [0369] 얻어진 중합액 중, 고형분은 54.9질량%이며, 닛키소 가부시키가이샤제 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotracs150)로 측정된 고형분의 질량 평균 입자경은 340nm이며, 후술하는 방법으로 측정된 팽윤 지수는 22%였다.
- [0370] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시키가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 100.0질량%였다.
- [0371] (제조예 14) [고무 라텍스(L-14)의 제조]
- [0372] 부타디엔 100질량부, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 92질량부, 로진산칼륨 0.54질량부, 스테아르산나트륨 0.06질량부, tert-도데실머캅탄 0.25질량부, 수산화나트륨 0.15질량부, 과황산나트륨 0.35질량부, 중탄산나트륨 0.5질량부를, 진공으로 탈기한 교반기를 장비한 내압 용기에 수납하여, 온도를 실온으로부터 65℃까지

상승시켜, 중합을 개시하였다.

- [0373] 중합 개시부터 7시간 경과 후, 로진산칼륨 0.72질량부, 스테아르산나트륨 0.08질량부를 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.63질량부, 스테아르산나트륨 0.07질량부를 더 첨가하고, 4시간 후, 로진산칼륨 0.18질량부, 스테아르산나트륨 0.02질량부를 더 첨가하여, 계를 80℃까지 승온한 후, 로진산칼륨 0.45질량부, 스테아르산나트륨 0.05질량부, 탈이온수 15질량부를 첨가하였다. 중합 개시부터 15시간 경과 후에 냉각시켜 중합을 종료하였다.
- [0374] 얻어진 중합액 중, 고형분은 48.3질량%이며, 닛키소 가부시키가이샤제 마이크로트랙 입도 분석계(상품명: nanotracs150)로 측정된 고형분의 질량 평균 입자경은 180nm이며, 후술하는 방법으로 측정된 팽윤 지수는 22%였다.
- [0375] 또한, 상기 고형분인 고무질 중합체에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)(니혼 분코 가부시키가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 100.0질량%였다.
- [0376] (팽윤 지수(스웰·인덱스)의 산출 방법)
- [0377] 팽윤 지수는 하기의 방법으로 구하였다. 고무 라텍스를 건조 후, 25℃의 톨루엔에 48시간 침지시킨 후, 이것을 여과하여, 소량의 톨루엔으로 세정하였다. 그 후, 얻어진 고무질 중합체의 표면에 부착되어 있는 톨루엔을 닦아내어 고무질 중합체의 질량(W1)을 측정하였다. 이어서, 60℃로 설정한 열풍 건조기에서 30분 건조하고, 그 후 60±2℃로 조정된 진공 건조기에서 14시간 건조하였다. 또한 데시케이터 내에서 30분 방랭한 후, 고무질 중합체의 질량(W2)을 측정하였다. 구한 W1 및 W2로부터 다음 식에 의해, 팽윤 지수(스웰·인덱스)를 구하였다.
- [0378]
$$\text{팽윤 지수}(\%) = [(W1 - W2) / W2] \times 100$$
- [0379] 팽윤 지수가 크면, 가교도는 작아진다.
- [0380] (제조예 15) [수지 조성물 (I-1)의 제조]
- [0381] 상기 (제조예 1)에서 얻어진 고무 라텍스(L-1) 37.5질량부(고형분) 및 상기 (제조예 9)에서 얻어진 고무 라텍스(L-9) 12.5질량부(고형분)에, 탈이온수(철 농도: 0.02ppm 미만) 125질량부를 첨가하고, 기상부를 질소 치환하였다. 거기에, 탈이온수 20질량부에 나트륨포름알데히드숏실레이트 0.080질량부, 황산제1철 0.003질량부, 에틸렌디아민테트라아세트산2나트륨염 0.020질량부를 용해하여 이루어지는 수용액을 첨가하였다(이상, 표 1 중의 「첫 첨가」). 그 후, 얻어진 용액을, 70℃로 승온하였다. 계속해서, 5시간에 걸쳐, 아크릴로니트릴 17.5질량부, 스티렌 32.5질량부와 쿠멘히드로퍼옥시드 0.1질량부와 tert-도데실머captan 0.4질량부를 포함하는 단량체 혼합액 및 탈이온수 15질량부에 나트륨 포름알데히드 숏실레이트 0.045질량부를 용해하여 이루어지는 수용액을 첨가하였다(이상, 표 1 중의 「추가 첨가」). 그들의 첨가 종료 후에, 쿠멘히드로퍼옥시드 0.02질량부를 더 첨가한 후, 또 1시간, 반응조를 70℃로 제어하면서 중합 반응을 완결시키고, 거기에 로진산칼륨 0.6질량부를 첨가하였다(이상, 표 1 중의 「샷」). 이렇게 해서 ABS 고무 라텍스를 얻었다.
- [0382] 이와 같이 하여 얻어진 ABS 고무 라텍스 100질량부에, 실리콘 수지제 소포제 0.07질량부, 및 페놀계 산화 방지제 에멀션 0.6질량부를 첨가한 후, 고형분 농도가 10질량%로 되도록 탈이온수를 첨가하여 조정하고, 70℃로 가온한 후, 황산알루미늄 수용액을 첨가하여 응고시키고, 스크류 프레스기로 고액 분리를 행하였다. 이때의 함유율은 10질량%였다. 이것을 건조시켜 수지 조성물 (I-1)을 얻었다. 이 수지 조성물 (I-1)은, 그래프트 공중합체 (I-A-1)과, 열가소성 수지 (I-B-1)을 포함하고, 아세톤 불용분, 즉 그래프트 공중합체 (I-A-1)의 함유 비율은 80.5질량%, 아세톤 가용분, 즉 열가소성 수지 (I-B-1)의 함유 비율은 19.5질량%였다. 또한, 열가소성 수지 (I-B-1)의 환원 비점도(η_{sp}/c)는 0.37dL/g이었다. 또한, 환원 비점도는, 시료 0.25g을 2-부타논 50mL로 용해한 용액을, 30℃에 있어서의 Cannon-Fenske형 모세관을 사용해서 점도 측정함으로써 구하였다. 환원 비점도의 측정 방법은, 후술하는 제조예 16 내지 31에 있어서도 마찬가지로 하였다.
- [0383] (제조예 16 내지 31) [수지 조성물 (I-2) 내지 (I-17)의 제조]
- [0384] 표 1 및 표 2에 기재된 처방으로 한 것 이외에는, 상기 (제조예 15)와 마찬가지로 하여, 수지 조성물 (I-2) 내지 (I-17)을 제조하였다. (제조예 15 내지 31)의 수지 조성물의 재료 및 투입비, 그리고 아세톤 불용분, 아세톤 가용분의 함유 비율, 아세톤 가용분의 환원 비점도를 하기 표 1 및 표 2에 나타낸다.

표 1

수지 조성물 (1)		제조예 15 I-1	제조예 16 I-2	제조예 17 I-3	제조예 18 I-4	제조예 19 I-5	제조예 20 I-6	제조예 21 I-7	제조예 22 I-8
첫 첨가 (질량부)	교무 라텍스 (고형분)	L-1 37.5	25	12.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
		L-2							
		L-3							
		L-4							
		L-5							
		L-6							
		L-7							
		L-8							
		L-13							
		L-9 12.5	25	37.5	12.5		12.5	12.5	12.5
첫 첨가 (질량부)	탈 이온수 나트륨 포름알데히드 황산 제1셀 에틸헥디아민 테트라아세트산2나트륨염	L-10 0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080
		L-11 0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
		L-12 0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
		L-14							
추가 첨가 (질량부)	모노머계	아크릴로니트릴 스티렌 루텐히드로포옥시드 tert-도데실머캅탄	17.5 32.5 0.05 0.4	17.5 32.5 0.05 0.4	17.5 32.5 0.05 0.4	15 35 0.05 0.4	17.5 32.5 0.1 0.4	17.5 32.5 0.1 0.4	17.5 32.5 0.1 0.4
		수계	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045
		나트륨 포름알데히드 술폰실레이트 탈 이온수	15	15	15	15	15	15	15
첫 (질량부)	루텐히드로포옥시드 로진산 칼륨		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
			0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
			76.2	76.2	76.2	76.2	76.2	76.2	76.2
수지 조성물 (1)	아세톤 불용분 (I-A) (질량%) 아세톤 가용분 (I-B) (질량%)		23.8	23.8	23.8	23.8	100.0	100.0	100.0
		아세톤 가용분 (I-B)의 환원 비점도 (d/g)	0.54	0.54	0.54	0.54	0.35	0.37	0.35

표 2

수지 조성물 (I)		제조예 23 I-9	제조예 24 I-10	제조예 25 I-11	제조예 26 I-12	제조예 27 I-13	제조예 28 I-14	제조예 29 I-15	제조예 30 I-16	제조예 31 I-17
첫 첨가 (질량부)	고무 라텍스 (고형분)	L-1 50			37.5	37.5			37.5	
		L-2					37.5	37.5		37.5
		L-3 L-4 L-5 L-6 L-7 L-8 L-13 L-9 L-10 L-11 L-12 L-14	50	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	탈이온수 나트륨 포름알데히드 황산 제1철 에틸렌디아민 테트라아세트산2나트륨염	125 0.080 0.003 0.020	125 0.080 0.003 0.020	125 0.080 0.003 0.020	125 0.080 0.003 0.020	125 0.080 0.003 0.020	125 0.080 0.003 0.020	125 0.080 0.003 0.020	125 0.080 0.003 0.020	125 0.080 0.003 0.020
		아크릴로니트릴 스티렌 쿠멘히드로퍼옥시드 tert-도데실머캅탄	17.5 32.5 0.1 0.4	17.5 32.5 0.1 0.4	17.5 32.5 0.1 0.4	17.5 32.5 0.1 0.4	17.5 32.5 0.1 0.4	17.5 32.5 0.1 0.4	17.5 32.5 0.1 0.4	17.5 32.5 0.1 0.4
		추가 첨가 (질량부)								
수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)
		수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)
		수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)	수지 조성물 (I)

[0386]

[0387]

(제조예 32) [수지 조성물 (I-18)의 제조]

[0388]

평균 입자경이 0.3 μ m인 폴리부타디엔 고무의 라텍스 40질량부(고형분 환산) 및 탈이온수 100질량부를 환류 냉각기를 갖는 중합조에 넣고, 기상부를 질소 치환하면서 70℃로 승온하였다. 이어서, 이것에 스티렌 36질량부, 아크릴로니트릴 24질량부, t-도데실머캅탄 0.7질량부, 쿠멘히드로퍼옥시드 0.12질량부를 포함하는 혼합액 및 탈이온수 50질량부, 나트륨포름알데히드술폰실레이트 0.2질량부, 황산제1철 0.012질량부, 에틸렌디아민테트라아세트산 2나트륨염 0.08질량부를 포함하는 수용액을, 5시간 요해서 연속 추가 첨가하여 반응시켰다. 이 동안, 중합 온도를 70℃로 조절하고, 추가 첨가 종료 후, 1시간 그 상태를 더 유지하여 중합을 완결시켜, 수지 조성물 (I-18)을 제조하였다. 중합률은 95%였다.

[0389]

(제조예 33) [열가소성 수지 (II-B-1)의 제조]

[0390]

아크릴로니트릴 43.4질량부, 스티렌 32.5질량부, 에틸벤젠 24.1질량부, α -메틸스티렌 다이머 0.3질량부, t-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트 0.01 질량부를 포함하는 단량체 혼합물을, 공기와 접촉시키지 않은 상태에서

조제하고, 연속적으로 교반기를 장비한 반응기에 공급하였다. 중합 온도는 142℃로 조정하였다. 교반기의 교반 회전수는 95회전으로 설정하여 충분히 혼합하고, 그 P/V값은 4.0kw/m³였다. 평균 체류 시간은 1.65시간으로 하였다.

[0391] 이렇게 해서 얻어진 중합물 60%, 폴리머 농도 50질량%의 중합 혼합액을, 연속적으로 반응기로부터 배출하여 제1 분리조로 이송하였다. 제1 분리조에 있어서, 열교환기에서 160℃로 중합 혼합물을 가열하고, 진공도 60Torr로 탈휘하여, 중합 혼합물 중의 폴리머 농도를 65질량%로 조정한 후, 제1 분리조로부터 배출하여 제2 분리조로 이송하였다. 제2 분리조에 있어서, 열교환기에서 260℃로 중합 혼합물을 가열하고, 진공도 32Torr로 탈휘하여, 중합 혼합물 중의 휘발성 성분의 함유 비율을 0.7질량%, 폴리머 농도를 99.4질량%로 조정한 후, 배출하여 펠릿형의 열가소성 수지 (Ⅱ-B-1)을 얻었다.

[0392] 이 열가소성 수지 (Ⅱ-B-1)에 있어서의 각 단량체 단위의 조성비는, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR, 니혼 분코 가부시기가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000. 이하 마찬가지로)를 사용한 조성 분석의 결과, 아크릴로니트릴 단위가 40.0질량%, 스티렌 단위가 60.0질량%였다. 또한, 열가소성 수지 (Ⅱ-B-1)은 아세톤에 가용이어서, 환원 비점도(η_{sp}/c)는 0.58dL/g이었다.

[0393] (제조예 34) [열가소성 수지 (Ⅱ-B-2)의 제조]

[0394] 아크릴로니트릴 33.2질량부, 스티렌 29.9질량부, 부틸아크릴레이트 8.1질량부, 에틸벤젠 28.8질량부, α -메틸스티렌 다이머 0.3질량부, t-부틸퍼옥시이소프로필 카르보네이트 0.01 질량부를 포함하는 단량체 혼합물을, 공기와 접촉시키지 않는 상태에서 조제하고, 연속적으로 교반기를 장비한 반응기에 공급하였다. 중합 온도는 142℃로 조정하였다. 교반기의 교반 회전수는 95회전으로 설정하여 충분히 혼합하고, 그 P/V값은 4.0kw/m³이었다. 평균 체류 시간은 1.65시간으로 하였다.

[0395] 이렇게 해서 얻어진 중합물 60%, 폴리머 농도 50질량%의 중합 혼합액을, 연속적으로 반응기로부터 배출해서 제1 분리조로 이송하였다. 제1 분리조에 있어서, 열교환기에서 160℃에 중합 혼합물을 가열하고, 진공도 60Torr로 탈휘하여, 중합 혼합물 중의 폴리머 농도를 65질량%로 조정한 후, 제1 분리조로부터 배출하여 제2 분리조로 이송하였다. 제2 분리조에 있어서, 열교환기에서 260℃에 중합 혼합물을 가열하고, 진공도 32Torr로 탈휘하여, 중합 혼합물 중의 휘발성 성분의 함유 비율을 0.7질량%, 폴리머 농도를 99.4질량%로 조정한 후, 배출하여 펠릿형의 열가소성 수지 (Ⅱ-B-2)를 얻었다.

[0396] 이 열가소성 수지 (Ⅱ-B-2)에 있어서의 각 단량체 단위의 조성비는, 푸리에 변환 적외 분광 광도계를 사용한 조성 분석의 결과, 아크릴로니트릴 단위가 38.6질량%, 스티렌 단위가 51.3질량%, 아크릴산부틸 단위가 10.1질량%였다. 또한, 열가소성 수지 (Ⅱ-B-2)는 아세톤에 가용이며, 환원 비점도(η_{sp}/c)는 0.42dL/g이었다.

[0397] (폴리에스테르 엘라스토머 (C))

[0398] 폴리에스테르 엘라스토머 (C)로서, 하드 세그먼트가 폴리부틸렌테레프탈레이트, 소프트 세그먼트가 지방족 폴리에테르이며, 그 쇼어 경도 D가 이하의 블록 공중합체를 사용하였다.

[0399] <폴리에스테르 엘라스토머 Ⅲ-C-1>

[0400] 쇼어 경도 D가 30인 폴리에스테르 엘라스토머

[0401] <폴리에스테르 엘라스토머 Ⅲ-C-2>

[0402] 쇼어 경도 D가 40인 폴리에스테르 엘라스토머

[0403] <폴리에스테르 엘라스토머 Ⅲ-C-3>

[0404] 쇼어 경도 D가 55인 폴리에스테르 엘라스토머

[0405] (실시예 1)

[0406] 충분히 건조하고, 수분을 제거한 후의 수지 조성물 (I-1) 30질량부 및 열가소성 수지 (Ⅱ-B-1) 68질량부, 폴리에스테르 엘라스토머 (Ⅲ-C-2) 2질량부, 에틸렌비스스테아로아마이드 1질량부를 혼합하였다. 그 후, 얻어진 혼합물을 호퍼에 투입하고, 2축 압출기(코페리온(주) 제조, ZSK25MC)를 사용하여, 실린더 설정 온도 250℃, 스크루 회전수 250rpm, 혼련물의 토출 속도 12kg/시간의 조건에서 혼련하여 열가소성 수지 조성물인 펠릿을 얻었다. 얻어진 열가소성 수지 조성물에 있어서의 각 수지의 함유 비율을 표 3에 나타낸다. 또한, 표 3 내지 표 5 중, 수지 조성물 (I)에 있어서의 그래프트 공중합체 (I-A) 및 열가소성 수지 (I-B)를, 각각 「I-A-n」, 「I-B-n」(n

은 1 내지 17의 정수)으로 나타내고 있지만, 이것은, 표 1 및 표 2에 나타낸 수지 조성물 (I-n)에 대응하는 것이다. 즉, 예를 들어 실시예 2에 있어서 사용된 표 3에 나타내는 그래프트 공중합체 (I-A-2) 및 열가소성 수지 조성물 (I-B-2)는, 표 1에 나타낸 수지 조성물 (I-2)에 포함되는 그래프트 공중합체 및 열가소성 수지를 가리킨다.

[0407] 이 열가소성 수지 조성물 중에 분산되는 고무질 중합체 (a1) 및 (a2)의 질량 평균 입자경을, 상기 방법에 준거하여(염색제: 사산화오스름) 구한바, 고무질 중합체 (a1)의 질량 평균 입자경이 $0.34\mu\text{m}$ 이며, 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경이 $0.18\mu\text{m}$ 였다. 또한, 고무질 중합체(100질량%) 중의 고무질 중합체 (a1) 및 (a2)의 함유 비율을, 상기 방법에 준거하여 구한바, 고무질 중합체 (a1)의 함유 비율이 75질량%이며, 고무질 중합체 (a2)의 함유 비율이 25질량%였다. 또한, 고무질 중합체 (a1) 및 (a2)의 입자경 분포에 있어서의 SD값 「 $(d_{84}\% - d_{16}\%)/2$ 」를, 상기 방법에 준거하여 구한바, 고무질 중합체 (a1)의 SD값이 $0.051\mu\text{m}$ 이며, 고무질 중합체 (a2)의 SD값이 $0.042\mu\text{m}$ 였다. 또한, 상기 고무질 중합체 (a1)의 질량 평균 입자경과, 상기 고무질 중합체 (a2)의 질량 평균 입자경의 차는 $0.16\mu\text{m}$ 였다.

[0408] 이 열가소성 수지 조성물 중의 그래프트 공중합체 (A)의 온도-손실 정점($\tan \delta$) 곡선에 있어서의 피크 I의 반값폭/피크 높이를, 상기 방법에 준거하여 구한바, 50이었다. 또한, 피크 I의 피크 톱 위치를, 상기 방법에 준거하여 구한바, -70°C 였다.

[0409] 이 열가소성 수지 조성물 중의 그래프트 공중합체 (A)에 있어서의 단량체의 조성비를, 푸리에 변환 적외 분광광도계(FT-IR)(니혼분코 가부시킴이가이샤 제조, 제품 번호: FT/IR-7000)를 사용하여 분석한 결과, 부타디엔 단위는 57.8질량%, 아크릴로니트릴 단위는 14.5질량%, 스티렌 단위는 27.7질량%이며, 고무질 중합체 이외의 전체 단량체 단위 중의 시안화비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D)는 35.1질량%이며, 그래프트율은 52%였다. 한편, 열가소성 수지 (B)에 있어서의 전체 단량체 단위 중의 아크릴로니트릴 단위의 함유 비율 (E)는 39.6질량%이며, 환원 비점도(η_{sp}/c)는 0.56dL/g 이었다. 이들 결과 및 각 평가 결과를 표 6에 나타낸다.

[0410] (실시예 2 내지 18, 비교예 1 내지 11)

[0411] 그래프트 공중합체 (A), 열가소성 수지 (B) 및 폴리에스테르 엘라스토머 (C)의 종류 및 함유 비율을 표 3 내지 표 5에 나타낸 바와 같이 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 열가소성 수지 조성물인 펠릿을 얻어, 각 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 6 내지 표 8에 나타낸다.

표 3

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
수지 조성물 (I) (질량부)	그래프트 공중합체 (I-A)	I-A-1 I-A-2 I-A-3 I-A-4 I-A-5 I-A-6 I-A-7 I-A-8 I-A-9 I-A-10 I-A-11 I-A-12 I-A-13 I-A-14 I-A-15 I-A-16 I-A-17 I-A-18	22.86	22.86	22.86	22.86	22.86	22.86	22.86	22.86	25.91
	열가소성 수지 (I-B)	I-B-1 I-B-2 I-B-3 I-B-4 I-B-5 I-B-6 I-B-7 I-B-8 I-B-9 I-B-10 I-B-11 I-B-12 I-B-13 I-B-14 I-B-15 I-B-16 I-B-17 I-B-18	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	8.09
열가소성 수지 (II-B) (질량부)			68	30 38	68	68	68	66.6	63	60	28 36
폴리에스테르 엘라스토머 (III-C) (질량부)			2	2	2	2	2	3.7	7	10	2
열가소성 수지 조성물	그래프트 공중합체(I-A)		22.86	22.86	22.86	22.86	22.86	22.86	22.86	22.86	25.91
	열가소성 수지(B)		75.14	75.14	75.14	75.14	75.14	73.44	70.14	67.14	72.09
	폴리에스테르 엘라스토머(C)		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	3.70	7.00	10.00	2.00

[0412]

표 4

			실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18
수지 조성물 (I) (결량부)	그래프트 공중합체 (I-A)	I-A-1 I-A-2 I-A-3 I-A-4 I-A-5 I-A-6 I-A-7 I-A-8 I-A-9 I-A-10 I-A-11 I-A-12 I-A-13 I-A-14 I-A-15 I-A-16 I-A-17 I-A-18	30.48	22.86	24.00	23.85	24.00	24.15	24.00	24.15	24.15
	열가소성 수지 (I-B)	I-B-1 I-B-2 I-B-3 I-B-4 I-B-5 I-B-6 I-B-7 I-B-8 I-B-9 I-B-10 I-B-11 I-B-12 I-B-13 I-B-14 I-B-15 I-B-16 I-B-17 I-B-18	9.52	7.14	6.00	6.15	6.00	5.85	6.00	5.85	5.85
열가소성 수지 (II-B) (결량부)			25 33	68	65	68	68	68	68	68	68
폴리에스테르 엘라스토머 (III-C) (결량부)			2 2 2	2	5	2	2	2	2	2	2
열가소성 수지 조성물	그래프트 공중합체 (I-A)		30.48	22.86	24.00	23.85	24.00	24.15	24.00	24.15	24.15
	열가소성 수지 (B) 폴리에스테르 엘라스토머 (C)		67.52 2.00	75.14 2.00	71.00 5.00	74.15 2.00	74.00 2.00	73.85 2.00	74.00 2.00	73.85 2.00	73.85 2.00

[0413]

표 5

			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11
수지 조성물 (I) (질량부)	그래프트 공중합체 (I-A)	I-A-1 I-A-2 I-A-3 I-A-4 I-A-5 I-A-6 I-A-7 I-A-8 I-A-9 I-A-10 I-A-11 I-A-12 I-A-13 I-A-14 I-A-15 I-A-16 I-A-17 I-A-18	24.00	24.30	24.15	24.00	23.85	24.00	24.15	24.30	64.40	7.25	
	열가소성 수지 (I-B)	I-B-1 I-B-2 I-B-3 I-B-4 I-B-5 I-B-6 I-B-7 I-B-8 I-B-9 I-B-10 I-B-11 I-B-12 I-B-13 I-B-14 I-B-15 I-B-16 I-B-17 I-B-18	6.00	5.70	5.85	6.00	6.15	6.00	5.85	5.70	15.60	1.76	39.81
열가소성 수지 (II-B) (질량부)			70	70	70	70	70	70	70	70	25	91	48.54
폴리에스테르 엘라스토머 (III-C) (질량부)													2
열가소성 수지 조성물	그래프트 공중합체 (I-A)		24.00	24.30	24.15	24.00	23.85	24.00	24.15	24.30	64.40	7.25	39.81
	열가소성 수지 (B) 폴리에스테르 엘라스토머 (C)		76.00	75.70	75.85	76.00	76.15	76.00	75.85	75.70	35.60	92.76	57.28 2.91

[0414]

표 6

열가소성 수지 조성물	그레프트 공중합체 (I-A)	고무질 중합체 a 1 (질량%)		일시에 1	일시에 2	일시에 3	일시에 4	일시에 5	일시에 6	일시에 7	일시에 8	일시에 9
		고무질 중합체 a 2 (질량%)		75	75	52	52	52	52	52	52	52
		고무질 중합체 a 1 질량 평균 입자경(μm)		25	25	48	48	48	48	48	48	48
		고무질 중합체 a 2 질량 평균 입자경(μm)		0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
		고무질 중합체 a 2 질량 평균 입자경(μm)		0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
열가소성 수지 조성물	그레프트 공중합체 (I-A)	고무질 중합체 a 1 (d84%-d15%) / 2		평분성	평분성	평분성	평분성	평분성	평분성	평분성	평분성	평분성
		고무질 중합체 a 2 (d84%-d15%) / 2		0.051	0.051	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053
		고무질 중합체 a 1과 a 2의 질량 평균 입자경 차 a 1 - a 2 (μm)		0.042	0.042	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044
		질량 평균 입자경 차 a 1 - a 2 (μm)		0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
		피크 1의 피크 폭 위치(°C)		-70	-70	-71	-71	-71	-71	-71	-71	-71
		피크 1의 「반값폭/피크 높이」		50	50	52	52	52	52	52	52	52
		고무질 중합체 이외의 전 단량체 중의 시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율(D) (질량%)		35.1	35.1	35.1	35.1	35.1	35.1	35.1	35.1	35.1
		그레프트율(%)		52	52	52	52	52	52	52	52	52
		그레프트 세 유래 성분의 함유 비점도(dI/g)		0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
		단량체의 조성비		57.8	57.8	57.4	57.4	57.4	57.4	57.4	57.4	57.4
열가소성 수지 조성물	그레프트 공중합체 (I-A)	부터디엔 아크릴로니트릴 스티렌 (질량%)		14.5	14.5	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
		전 단량체 단위의 함유 비율(B) (질량%)		27.7	27.7	27.9	27.9	27.9	27.9	27.9	27.9	27.9
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율(B) (질량%)		39.6	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6
		환원 비점도(dI/g)		0.56	0.47	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.54	0.53
		사르의 충격 강도(KJ/m ²)		37	36	37	37	37	36	37	38	43
		균형 탄성률(MPa)		2550	2450	2500	2530	2580	2500	2400	2300	2430
		평백(%)		95	91	100	100	100	98	96	92	100
		황색도(YI) (%)		22	23	20	20	20	20	20	20	20
		MVR (cm ³ /10분)		8	13	10	9	8	10	11	12	10
		착색 시의 사르의 충격 유지율(%)		98	91	97	97	97	97	96	95	97
열가소성 수지 조성물	그레프트 공중합체 (I-A)	임계 변형(%)		0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.9	1.2	1.4	0.8

표 7

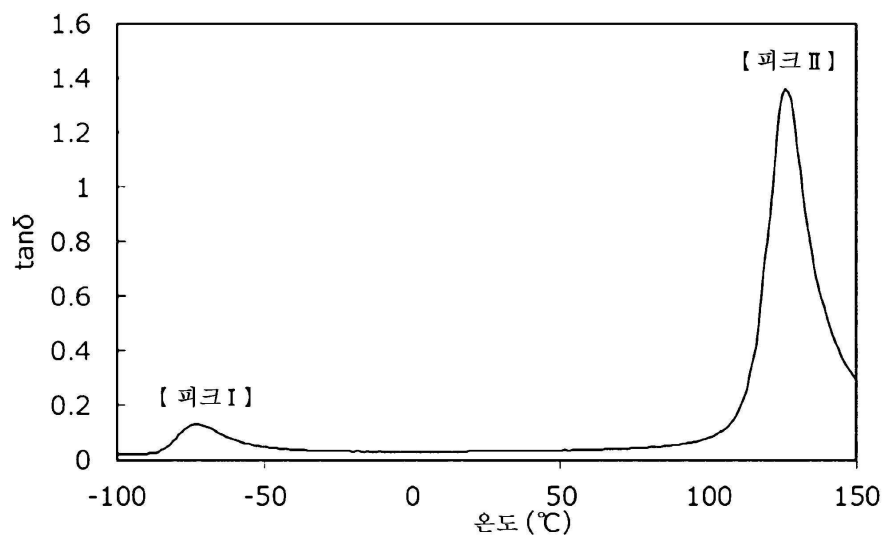
		실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18
열가소성 수지 조성물	그래프트 공중합체 (I-A)	고무질 중합체 a1 (질량%)	52	24	77	75	25	72	76	24
		고무질 중합체 a2 (질량%)	48	76	23	25	28	72	24	75
		고무질 중합체 a1 질량 평균 입자경 (μm)	0.34	0.33	0.34	0.33	0.26	0.33	0.33	0.34
		고무질 중합체 a2 질량 평균 입자경 (μm)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.13	0.18	0.18	0.18
		고무질 중합체의 분자량 분포	쌍봉성	쌍봉성	쌍봉성	쌍봉성	쌍봉성	쌍봉성	쌍봉성	쌍봉성
		고무질 중합체 a1 (D84%-d16%) /2	0.053	0.052	0.052	0.054	0.052	0.052	0.052	0.051
		고무질 중합체 a2 (D84%-d16%) /2	0.044	0.041	0.042	0.044	0.041	0.042	0.041	0.042
		고무질 중합체 a1과 a2의 질량 평균 입자경 차 a1-a2 (μm)	0.16	0.15	0.16	0.15	0.13	0.15	0.15	0.16
		피크 1의 피크 폭 위치 (°C)	-71	-71	-70	-71	-70	-65	-70	-74
		피크 1의 「반잔폭/피크 높이」	52	54	50	53	51	52	65	35
열가소성 수지 (B)	그래프트 공중합체 (I-A)	고무질 중합체 이외의 전 단량체 중의 시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	35.1	35.2	34.9	29.8	35.4	35.1	34.7	35.3
		그래프트율 (%)	52	60	60	59	60	61	60	61
		그래프트쇄 유래 성분의 함유 비점도 (dl/g)	0.54	0.37	0.35	0.37	0.37	0.34	0.35	0.37
		단량체의 조성비	57.4	58.1	58.1	58.5	58.1	51.6	58.1	62.1
		아크릴로니트릴	14.7	14.5	14.3	12.3	14.5	14.5	14.6	13.3
		스티렌	27.9	27.4	27.5	29.2	27.4	33.9	27.6	24.6
		전 단량체 단위의 시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	39.6	39.6	39.6	39.2	39.6	39.6	39.6	39.6
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	39.6	39.6	39.6	39.2	39.6	39.6	39.6	39.6
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	39.6	39.6	39.6	39.2	39.6	39.6	39.6	39.6
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	39.6	39.6	39.6	39.2	39.6	39.6	39.6	39.6
물성 평가	열가소성 수지 (B)	시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	45	31	26	28	26	24	25	30
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	45	31	26	28	26	24	25	30
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	45	31	26	28	26	24	25	30
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	45	31	26	28	26	24	25	30
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	45	31	26	28	26	24	25	30
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	45	31	26	28	26	24	25	30
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	45	31	26	28	26	24	25	30
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	45	31	26	28	26	24	25	30
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	45	31	26	28	26	24	25	30
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	45	31	26	28	26	24	25	30
		시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)	45	31	26	28	26	24	25	30

표 8

열가소성 수지 조성물	그래프트 공중합체 (I-A)	비교예 1										
		비교예 2										
		비교예 3										
		비교예 4										
		비교예 5										
고무질 중합체 a1 (질량%)		100	0	75	72	74	77	75	73	75	74	100
고무질 중합체 a2 (질량%)		0	100	25	28	26	23	25	27	25	26	0
고무질 중합체 a1 질량 평균 입자径(μm)		0.33	-	0.33	0.33	0.26	0.45	0.80	0.26	0.33	0.32	0.30
고무질 중합체 a2 질량 평균 입자径(μm)		-	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.03	0.18	0.18	-
고무질 중합체의 분자량 분포		단분성	단분성	쌍분성	쌍분성	쌍분성	쌍분성	쌍분성	쌍분성	쌍분성	쌍분성	단분성
고무질 중합체 a1 (d84%-d16%)/2		0.052	-	0.094	0.053	0.052	0.052	0.054	0.051	0.053	0.052	0.052
고무질 중합체 a2 (d84%-d16%)/2		0.041	0.041	0.043	0.082	0.043	0.042	0.041	0.042	0.041	0.043	
질량 평균 입자径 a1과 a2의 차		-	-	0.15	0.15	0.08	0.27	0.62	0.23	0.15	0.14	-
피크 1의 피크 위치 (°C)		-70	-71	-70	-71	-70	-71	-69	-71	-70	-70	-70
피크 1의 「반값폭」(°C)		48	56	49	50	51	50	52	49	50	50	48
고무질 중합체 이외의 전 단량체 중의 시안화 비닐계 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)		35.1	35.3	34.8	35.2	34.6	35.2	35.1	35.4	34.7	34.9	39.7
그래프트율 (%)		60	62	61	60	59	60	61	62	61	61	65
그래프트 색유체 성분 1의 원인 비점도 (dl/g)		0.36	0.37	0.35	0.37	0.36	0.37	0.39	0.37	0.35	0.36	0.4
단량체의 조성비		부타디엔	아크릴로니트릴	스티렌								
(질량%)		58.1	57.4	57.8	58.1	58.5	58.1	57.8	57.4	57.8	57.8	48.1
		14.4	14.7	14.4	14.5	14.1	14.5	14.5	14.8	14.4	14.4	20.8
		27.5	27.9	27.8	27.4	27.4	27.4	27.7	27.8	27.8	27.8	31.2
전 단량체 단위 중의 시안화 비닐 단량체 단위의 함유 비율 (D) (질량%)		39.6	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6	39.7	37.7	39.9	39.9
원인 비점도 (dl/g)		0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.57	0.56	0.48	0.58	0.51
차트의 온도 강도 (kJ/m ²)		29	20	32	30	26	25	25	24	40	3	38
굴절 탄성률 (MPa)		2600	2650	2590	2580	2600	2550	2540	2560	1750	3500	2160
광택 (%)		86	100	89	90	98	93	80	90	95	95	80
황색도 (YI) (%)		26	14	23	23	20	24	20	27	10	25	25
MVR (cm ³ /10 분)		8	8	8	8	7	7	8	8	0.5	15	4.3
좌측 시의 사르비 중적 유거율 (%)		84	83	82	81	83	80	65	80	95	90	83
입계 변형 (%)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6

도면

도면1



도면2

