(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0023639
(43) 공개일자 2023년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 283/12 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08L 33/04 (2006.01) *C08L 51/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 283/12 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7042886
(22) 출원일자(국제) 2021년06월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년12월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/022362
(87) 국제공개번호 WO 2021/251496
국제공개일자 2021년12월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-102397 2020년06월12일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
구와하라, 아츠시
일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
아라이, 히로야
일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한상욱, 이제형, 박보현

전체 청구항 수 : 총 21 항

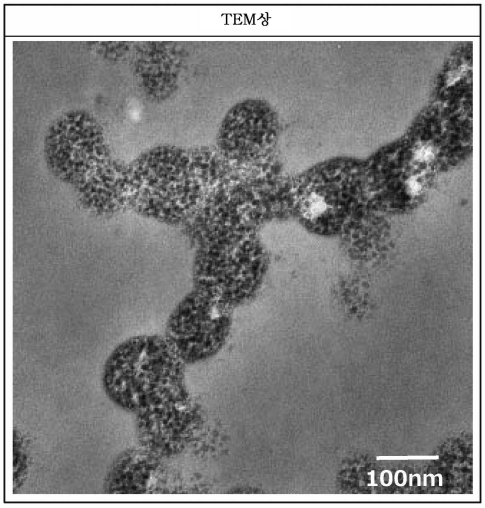
(54) 발명의 명칭 **폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군, 조성물, 수지 조성물 및 성형체**

(57) 요 약

본 발명의 일 양태에 관한 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군은, 폴리오르가노실록산(A1)과 제1 비닐 중합체(A2)를 포함하는 중합체(A)와, 제2 비닐 중합체(B)를 포함하고, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군을 수지 중에 분산시켜서 얻어진 수지편의 단면을 투과형 전자 현미경으로 관찰했을 때의 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 각각의 입자의 직경을 L이라 하고, 상기 폴리오르가노실록산(A1)의 최대 도메인 길이를 M이라 한 경우, 하기 식 (1)을 충족하는 입자의 개수의 비율이 60% 미만이다.

$M/L>0.1$ … (1)

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08L 33/04 (2013.01)
C08L 51/085 (2013.01)
(72) 발명자
기와, 아이
일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
마츠오카, 신지
일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리오르가노실록산(A1)과 제1 비닐 중합체(A2)를 포함하는 중합체(A)와, 제2 비닐 중합체(B)를 포함하는 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군이며,

상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군을 수지 중에 분산시켜서 얻어진 수지편의 단면을 투과형 전자 현미경으로 관찰했을 때의 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 각각의 입자의 직경을 L이라 하고, 상기 폴리오르가노실록산(A1)의 최대 도메인 길이를 M이라 한 경우, 하기 식 (1)을 충족하는 입자의 비율이 60% 미만인, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

$M/L>0.1$ … (1)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 100질량%에 대하여, 상기 폴리오르가노실록산(A1)의 비율이 1질량% 이상 50질량% 이하인, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 100질량%에 대하여, 상기 폴리오르가노실록산(A1)의 비율이 1질량% 이상 10질량% 이하인, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 수 평균 입자경이 10nm 이상 150nm 이하인, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 각각의 입자의 일부가 테트라히드로푸란에 불용이며, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 100질량%에 대하여, 테트라히드로푸란에 불용인 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군의 비율이, 80질량% 이상 100질량% 미만인, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 각각의 입자의 일부가 테트라히드로푸란에 가용이고, 테트라히드로푸란에 가용인 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군의 중량 평균 분자량이 2만 이상 50만 이하인, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지편의 단면을 투과형 전자 현미경으로 관찰했을 때, 상기 중합체(A)가, 상기 폴리오르가노실록산(A1)을 바다 성분, 상기 제1 비닐 중합체(A2)를 섬 성분으로 하는 해도 구조를 갖고,

상기 해도 구조에 있어서, 상기 폴리오르가노실록산(A1)의 도메인에 상기 제1 비닐 중합체(A2)의 도메인이 복수 포함되는, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지편의 단면을 투과형 전자 현미경으로 관찰했을 때, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 각각의 입자가, 상기 폴리오르가노실록산(A1)을 바다 성분, 상기 제1 비닐 중합체(A2)를 제1 섬 성분, 상기 제2 비닐 중합체(B)를 제2 섬 성분으로 하는 해도 구조를 갖는, 폴리오르

가노실록산 함유 중합체 입자군.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 100질량%에 대하여, 상기 중합체(A)의 비율이 60질량% 이상 95질량% 이하인, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 비닐 중합체(A2)를 구성하는 비닐 단량체 성분(a2)이 단관능의 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 비닐 중합체(B)를 구성하는 비닐 단량체 성분(b)이 (메트)아크릴레이트 단량체 및 방향족 비닐 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

상기 비닐 단량체 성분(b) 100질량%에 대하여, 상기 (메트)아크릴레이트 단량체 및 상기 방향족 비닐 단량체의 합계 비율이 50질량% 이상인, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 비닐 중합체(B)를 구성하는 비닐 단량체 성분(b)이 메틸메타크릴레이트를 포함하고,

상기 비닐 단량체 성분(b) 100질량%에 대하여, 상기 메틸메타크릴레이트의 비율이 50질량% 이상인, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체(A)가, 상기 폴리오르가노실록산(A1)을 포함하는 라텍스의 존재 하에서, 상기 제1 비닐 중합체(A2)를 구성하는 비닐 단량체 성분(a2)이 중합된 중합체인, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군과, 인산 화합물 및 그 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 성분을 포함하는, 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 인산 화합물의 알칼리 금속염이, 알킬인산의 알칼리 금속염 및 알킬아릴인산의 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 조성물.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 인산 화합물의 알칼리 금속염이, 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산의 알칼리 금속염인, 조성물.

청구항 17

제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군과 상기 인산 화합물 및 그 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 성분의 합계 100질량%에 대하여, 상기 성분에 포함되는 인 원자의 비율이 100질량ppm 이상인, 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군과, 열가소성 수지를 포함하는 수지 조성물.

청구항 19

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 조성물과, 열가소성 수지를 포함하는 수지 조성물.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 상기 열가소성 수지가, 방향족 폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리염화비닐, 폴리페닐렌술피드 및 폴리아세탈로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 수지 조성물.

청구항 21

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군을 포함하는 성형체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군, 조성물, 수지 조성물 및 성형체에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2020년 6월 12일에, 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2020-102397호에 기초해서 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배 경 기 술

[0003] 고무질 중합체에 대하여 비닐 단량체가 중합된 고무 함유 중합체는, 소정의 고무 입자경, 고무 구조를 유지한 채 다종 다양한 수지에 분산시킬 수 있으므로, 충격 강도가 요구되는 수지에 적합하게 사용된다.

[0004] 일반적으로, 고무의 탄성률이 낮고, 푸아송비가 높은 고무질 중합체를 사용하는 것이, 충격 강도 개량의 면에서 바람직하다. 부타디엔 고무 및 실리콘계 고무는, 푸아송비가 0.5로 매우 높고, 탄성률도 낮으므로, 고무질 중합체로서 적합하게 사용된다.

[0005] 그 중에서도 실리콘계 고무는, 부타디엔 고무에 비해서, 열이나 자외선에 의한 경화나 착색을 일으키기 어렵고, 내구성이 우수하므로, 건축재나 자동차 부재 등의 장기적으로 기계 특성을 유지할 것이 요구되는 용도에 적합하게 사용된다. 실리콘계 고무로서는, 폴리디메틸실록산으로 대표되는 폴리오르가노실록산이 사용된다.

[0006] 그러나, 폴리오르가노실록산은, 부타디엔 고무보다 고가이다. 또한, 폴리오르가노실록산 함유 중합체를, 폴리오르가노실록산 함유 중합체에 비하여 고굴절률의 수지(폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 등)에 배합하여, 성형체로 했을 때, 성형체의 투명성이 저하되어, 착색 외관, 특히 깊이가 있는 농색을 발현하는 것이 곤란해지는 문제가 있었다.

[0007] 특허문헌 1에는, 염화비닐 수지나 폴리카르보네이트 수지, 폴리에스테르 수지 등의 각종 열가소성 수지와, 폴리오르가노실록산 함유 그래프트 공중합체를 포함하는 수지 조성물이 기재되어 있다. 특허문헌 1에서는, 폴리오르가노실록산 함유 그래프트 공중합체의 수 평균 입자경을 5 내지 80nm로 하고, 또한 100nm보다 큰 입자의 체적을 전체 입자 체적의 10% 이하로 함으로써, 얻어지는 성형체의 안료 착색성을 개량하고 있다.

[0008] 특허문헌 2에는, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체와, 폴리오르가노실록산 함유 그래프트 공중합체를 포함하는 수지 조성물이 기재되어 있다. 또한, 폴리오르가노실록산 함유 그래프트 공중합체의 중량 평균 입자경을 110nm 이하로 하는 것이 기재되어 있다.

[0009] 특허문헌 3에는, 폴리메틸메타크릴레이트 수지와, 폴리오르가노실록산 함유 그래프트 공중합체를 포함하는 수지 조성물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평6-116471호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2009-155421호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2000-327880호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 그러나, 어느 선행 기술에서든, 얻어지는 성형체의 충격 강도가 충분하지 않다는 과제가 있었다.

[0012] 본 발명의 목적은, 충격 강도가 우수한 성형체가 얻어지는 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군, 조성물 및 수지 조성물을 제공하는 데 있다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은, 충격 강도가 우수한 성형체를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은, 이하의 양태를 갖는다.

[0015] 〔1〕 폴리오르가노실록산(A1)과 제1 비닐 중합체(A2)를 포함하는 중합체(A)와, 제2 비닐 중합체(B)를 포함하는 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군이며,

[0016] 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군을 수지 중에 분산시켜서 얻어진 수지편의 단면을 투과형 전자 현미경으로 관찰했을 때의 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 각각의 입자의 직경을 L이라 하고, 상기 폴리오르가노실록산(A1)의 최대 도메인 길이를 M이라 한 경우, 하기 식 (1)을 충족하는 입자의 비율이 60% 미만인, 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

[0017] $M/L>0.1 \cdots (1)$

[0018] 〔2〕 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 100질량%에 대하여, 상기 폴리오르가노실록산(A1)의 비율이, 1질량% 이상 50질량% 이하인, 상기 〔1〕의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

[0019] 〔3〕 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 100질량%에 대하여, 상기 폴리오르가노실록산(A1)의 비율이, 1질량% 이상 10질량% 이하인, 상기 〔1〕 또는 〔2〕의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

[0020] 〔4〕 수 평균 입자경이 10nm 이상 150nm 이하인, 상기 〔1〕 내지 〔3〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

[0021] 〔5〕 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 각각의 입자의 일부가 테트라히드로푸란에 불용이며, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 100질량%에 대하여, 테트라히드로푸란에 불용인 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군의 비율이, 80질량% 이상 100질량% 미만인, 상기 〔1〕 내지 〔4〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

[0022] 〔6〕 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 각각의 입자의 일부가 테트라히드로푸란에 가용이며, 테트라히드로푸란에 가용인 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군의 중량 평균 분자량이 2만 이상 50만 이하인, 상기 〔1〕 내지 〔5〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

[0023] 〔7〕 상기 수지편의 단면을 투과형 전자 현미경으로 관찰했을 때, 상기 중합체(A)가, 상기 폴리오르가노실록산(A1)을 바다 성분, 상기 제1 비닐 중합체(A2)를 섬 성분으로 하는 해도 구조를 갖고,

[0024] 상기 해도 구조에 있어서, 상기 폴리오르가노실록산(A1)의 도메인에 상기 제1 비닐 중합체(A2)의 도메인이 복수 포함되는, 상기 〔1〕 내지 〔6〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

[0025] 〔8〕 상기 수지편의 단면을 투과형 전자 현미경으로 관찰했을 때, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 각각의 입자가, 상기 폴리오르가노실록산(A1)을 바다 성분, 상기 제1 비닐 중합체(A2)를 제1 섬 성분, 상기 제2 비닐 중합체(B)를 제2 섬 성분으로 하는 해도 구조를 갖는, 상기 〔1〕 내지 〔7〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

[0026] 〔9〕 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군 100질량%에 대하여, 상기 중합체(A)의 비율이, 60질량% 이상 95질량% 이하인, 상기 〔1〕 내지 〔8〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

[0027] 〔10〕 상기 제1 비닐 중합체(A2)를 구성하는 비닐 단량체 성분(a2)이 단관능의 (메트)아크릴레이트 단량체를 포

함하는, 상기 〔1〕 내지 〔9〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

[0028] 〔11〕 상기 제2 비닐 중합체(B)를 구성하는 비닐 단량체 성분(b)이 (메트)아크릴레이트 단량체 및 방향족 비닐 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

[0029] 상기 비닐 단량체 성분(b) 100질량%에 대하여, 상기 (메트)아크릴레이트 단량체 및 상기 방향족 비닐 단량체의 합계 비율이 50질량% 이상인, 상기 〔1〕 내지 〔10〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

[0030] 〔12〕 상기 제2 비닐 중합체(B)를 구성하는 비닐 단량체 성분(b)이 메틸메타크릴레이트를 포함하고,

[0031] 상기 비닐 단량체 성분(b) 100질량%에 대하여, 상기 메틸메타크릴레이트의 비율이 50질량% 이상인, 상기 〔11〕 내지 〔11〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

[0032] 〔13〕 상기 중합체(A)가, 상기 폴리오르가노실록산(A1)을 포함하는 라텍스의 존재 하에서, 상기 제1 비닐 중합체(A2)를 구성하는 비닐 단량체 성분(a2)이 중합된 중합체인, 상기 〔1〕 내지 〔12〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군.

[0033] 〔14〕 상기 〔1〕 내지 〔13〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군과, 인산 화합물 및 그 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 성분을 포함하는, 조성물.

[0034] 〔15〕 상기 인산 화합물의 알칼리 금속염이, 알킬인산의 알칼리 금속염 및 알킬아릴인산의 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 상기 〔14〕의 조성물.

[0035] 〔16〕 상기 인산 화합물의 알칼리 금속염이, 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산의 알칼리 금속염인, 상기 〔14〕 또는 〔15〕의 조성물.

[0036] 〔17〕 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군과 상기 인산 화합물 및 그 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 성분의 합계 100질량%에 대하여, 상기 성분에 포함되는 인 원자의 비율이 100질량ppm 이상인, 상기 〔14〕 내지 〔16〕의 어느 것의 조성물.

[0037] 〔18〕 상기 〔1〕 내지 〔13〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군과, 열가소성 수지를 포함하는 수지 조성물.

[0038] 〔19〕 상기 〔14〕 내지 〔17〕의 어느 것의 조성물과, 열가소성 수지를 포함하는 수지 조성물.

[0039] 〔20〕 상기 열가소성 수지가, 방향족 폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리염화비닐, 폴리페닐렌술피드 및 폴리아세탈으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 〔18〕 또는 〔19〕의 수지 조성물.

[0040] 〔21〕 상기 〔1〕 내지 〔13〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군을 포함하는 성형체.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군에 의하면, 충격 강도가 우수한 성형체가 얻어진다.

[0042] 본 발명의 조성물에 의하면, 충격 강도가 우수한 성형체가 얻어진다.

[0043] 본 발명의 수지 조성물에 의하면, 충격 강도가 우수한 성형체가 얻어진다.

[0044] 본 발명의 성형체는, 충격 강도가 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-1)의 투과형 전자 현미경(TEM)상이다.

도 2는 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-1)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 3은 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-3)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 4는 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-4)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 5는 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-6)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 6은 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-7)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 7은 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-8)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 8은 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-11)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 9는 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-12)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 10은 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-13)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 11은 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-14)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 12는 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-15)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 13은 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-17)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 14는 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-18)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 15는 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-19)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

도 16은 [실시예]에서 제조한 중합체 입자군(C-20)의 투과형 전자 현미경(TEM)상으로부터 명도 화상 해석을 행한 화상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서 상세하게 설명한다.

[0047] 본 발명에 있어서, 비닐 단량체는, 중합성 이중 결합을 갖는 화합물이다.

[0048] 「(메트)아크릴레이트」는, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이다.

[0049] 본 명세서에서는, 「투과형 전자 현미경」을 「TEM」이라고도 기재한다.

[0050] 〔폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군〕

[0051] 본 발명의 일 양태에 관한 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군(이하, 「중합체 입자군(C)」이라고도 기재함)은, 중합체(A)와, 제2 비닐 중합체(B)(이하, 「비닐 중합체(B)」라고도 기재함)를 포함한다. 중합체(A)는, 폴리오르가노실록산(A1)과 제1 비닐 중합체(A2)(이하, 「비닐 중합체(A2)」라고도 기재함)를 포함한다.

[0052] 폴리오르가노실록산(A1), 비닐 중합체(A2), 중합체(A), 비닐 중합체(B)에 대해서는 나중에 상세하게 설명한다.

[0053] 전형적으로는, 중합체 입자군(C) 각각의 입자가, 중합체(A)와 비닐 중합체(B)를 포함한다.

[0054] 중합체 입자군(C)은, 중합체 입자군(C)을 수지 중에 분산시켜서 얻어진 수지편의 단면을 TEM으로 관찰했을 때의 중합체 입자군(C) 각각의 입자의 직경(㎛)을 L이라 하고, 폴리오르가노실록산(A1)의 최대 도메인 길이(㎛)를 M이라 한 경우, 하기 식 (1)을 충족하는 입자의 비율(이하, 「Z값」이라고도 기재함)이, 60% 미만이다.

[0055] $M/L>0.1$ … (1)

[0056] Z값이 60% 미만임으로써, 중합체 입자군(C)을 포함하는 성형체의 충격 강도, 착색 외관 및 내후성이 우수하다. Z값은, 50% 이하인 것이 바람직하고, 30% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20% 이하인 것이 더욱 바람직하고,

10% 이하인 것이 특히 바람직하다. Z값은 작을수록 바람직하고, 하한은 특별히 한정되지 않는다.

[0057] 중합체 입자군(C)은, 상기 수지편의 단면을 TEM으로 관찰했을 때, 중합체(A)가, 폴리오르가노실록산(A1)을 바다 성분, 비닐 중합체(A2)를 섬 성분으로 하는 해도 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이렇게 폴리오르가노실록산(A1)과 비닐 중합체(A2)가 복합된 해도 구조를 취함으로써, 중합체 입자군(C)을 포함하는 성형체의 충격 강도, 착색 외관 및 내후성이 보다 우수하다.

[0058] 중합체 입자군(C) 각각의 입자는, 상기 수지편의 단면을 TEM으로 관찰했을 때, 폴리오르가노실록산(A1)을 바다 성분, 비닐 중합체(A2)를 제1 섬 성분, 비닐 중합체(B)를 제2 섬 성분으로 하는 해도 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이렇게 폴리오르가노실록산(A1)과 비닐 중합체(A2)와 비닐 중합체(B)가 복합된 해도 구조를 가짐으로써, 성형체의 충격 강도와 착색 외관이 보다 우수하다.

[0059] 상기와 같이 폴리오르가노실록산(A1)과 비닐 중합체(A2)와 비닐 중합체(B)가 복합된 해도 구조는, 예를 들어 중합체 입자군(C)의 제조 시에, 비닐 중합체(B)를 구성하는 비닐 단량체 성분(b)의 적어도 일부를 중합체(A)에 함침하여 중합함으로써 형성할 수 있다.

[0060] 비닐 단량체 성분(b)의 적어도 일부를 중합체(A)에 함침하기 위해서는, 예를 들어 비닐 단량체 성분(b)의 적어도 일부에, 30℃에서의 물에 대한 용해도가 1.0g/L 이하인 비닐 단량체를 사용하면 된다.

[0061] 30℃에서의 물에 대한 용해도가 1.0g/L 이하인 비닐 단량체로서는, 예를 들어 후술하는 비닐 단량체 중, 스티렌, 알킬 치환 스티렌, 알킬 치환 이소프로페닐벤젠, 1,1-디페닐에틸렌 등을 들 수 있다.

[0062] 제1 섬 성분과 제2 섬 성분을 구별하는 방법으로서는, 예를 들어, 염색 조건(구체적으로는 염색제종, 염색 시간)을 조정한 TEM 관찰이나, 에너지 분산형 X선 분광법, 전자 에너지 손실 분광법 등에 의한 원소 분석을 들 수 있다.

[0063] 중합체 입자군(C) 각각의 입자는, 제2 섬 성분을 형성하고 있지 않은 비닐 중합체(B)를 포함하고 있어도 된다. 제2 섬 성분을 형성하지 않는 비닐 중합체(B)(중합체(A)에 함침되지 않은 비닐 단량체 성분(b)이 중합된 비닐 중합체(B))는, 중합체 입자군(C) 각각의 입자에 있어서, 그래프트 중합체(중합체(A)에 공유 결합한 중합체) 또는 프리 중합체(중합체(A)와는 공유 결합하지 않고 물리적으로 흡착되어 있는 중합체)로서 중합체(A)의 외면에 존재한다.

[0064] 상기 수지편의 단면의 TEM상은, 구체적으로는, 이하의 수순에 따라서 취득할 수 있다.

[0065] (1) 먼저, 중합체 입자군(C)을 폴리에틸렌 캡슐 선단에 취하여, 액상의 미경화 에폭시 수지를 주입하고, 25℃에서 12시간 정치해서 경화시켜, 수지편을 얻는다.

[0066] (2) 이어서, 얻어진 수지편에 대하여, 사산화오스뮴 수용액(23℃, 12시간)에 의한 염색을 행한다.

[0067] (3) 이어서, 사산화오스뮴 수용액에 의한 염색 후의 수지편에 대하여, 사산화루테늄 수용액(23℃, 5시간)에 의한 염색을 행한다.

[0068] (4) 이어서, 사산화루테늄 수용액에 의한 염색 후의 수지편으로부터, 마이크로톰을 사용해서 절편을 잘라내어, 지지막을 구비한 구리 그리드 상에 회수한다. 절편의 두께는 50nm로 한다.

[0069] (5) 이어서, TEM에 의해, 절편의 표면(수지편의 단면)의 무작위로 선택된 0.5μm^2 이상의 범위의 화상(TEM상)을 취득한다. 화상의 취득 배율은 20만배로 한다.

[0070] 얻어지는 TEM상에서는, 도 1에 도시하는 바와 같이, 연속상으로서, 에폭시 수지 경화물의 영역(이하, 「수지 영역」이라고도 기재함)이 관찰되고, 수지 영역 내에 분산한 분산상으로서, 중합체 입자군(C) 각각의 입자의 영역(이하, 「입자 영역」이라고도 기재함)이 관찰된다. 또한, TEM상에 있어서는, 도 1에 도시하는 바와 같이, 입자 영역 중 폴리오르가노실록산(A1)의 영역(이하, 「폴리오르가노실록산(A1) 도메인」이라고도 기재함)이 명 콘트라스트로 확인되고, 비닐 중합체(A2) 또는 비닐 중합체(B)의 영역(이하, 「비닐 중합체 도메인」이라고도 기재함)이 암 콘트라스트로 확인된다.

[0071] 또한, 도 1의 「TEM상」의 화상은, 후술하는 실시예에서 제조한 중합체 입자군(C-1)에 대해서 취득한 TEM상이다.

[0072] 얻어진 TEM상으로부터, 도 2에 도시하는 바와 같이, 화상 해석 소프트웨어(예를 들어 ImageJ)를 사용하여, 입자

영역, 폴리오르가노실록산(A1) 도메인 및 비닐 중합체 도메인을 각각 추출할 수 있다.

[0073] 구체적으로는, TEM상에 대해서, 입자 영역의 콘트라스트를 라인 프로파일 측정으로 추출한다. 라인 프로파일 측정에서는, 1개의 입자 영역에서의 최대 피렛 직경을 긴 직경, 최소 피렛 직경을 짧은 직경으로 하고, 그 긴 직경과 짧은 직경이 교차하는 점(이하, 「중앙점」이라고도 기재함)을 통과하여, 입자경을 절단하도록 라인을 긋는다. 최대 피렛 직경과 최소 피렛 직경이 동일한 값으로 되는 경우는, 동 피렛 직경을 나타내는 복수의 라인을 임의로 정하고, 그것들의 교점으로부터 중앙점을 구할 수 있다. 또한 라인은, 라인의 양단이, 인접하는 입자 영역에 접하지 않도록 긋는다. 그은 라인의 길이를 입자 영역의 직경(L)으로 한다. 이에 더하여, 라인은 상기 규정을 충족하는 개소에서 임의로 그을 수 있는데, 1개의 입자 영역에서 복수의 라인을 긋고, 입자 영역의 직경(L)과, 후술하는 방법에 의해 구해지는 폴리오르가노실록산(A1)의 최대 도메인 길이(M)의 비(이하, 「M/L값」이라고도 기재함)가 가장 큰 값을 나타내는 라인을, 그 입자 영역에서의 라인 프로파일에 채용하는 것이 바람직하다. 복수 긋는 라인은, 먼저 임의로 1개째의 라인을 긋고, 이어서, 얻어진 1개째의 라인과 중앙점에서 이루는 각(여기서, 이루는 각이란 90° 이하로 되는 각을 가리킴)이 30° 이상, 60° 이하로 되는 2개째의 라인을 긋고, 또한 2개째의 라인과 중앙점에서 직교하는 3개째의 라인을 그음으로써, 합계 3개의 라인을 평가하여, 가장 큰 M/L값을 나타내는 라인을 선택하는 것이 바람직하다. 단, 상기 규정을 충족하는 라인을 복수 그을 수 없을 경우는, 3개에 미치지 못한 라인을 평가해서 얻어진 M/L값을 채용할 수 있다.

[0074] 이때, 하기에 해당하는 입자 영역은 1입자로서 판별할 수 없기 때문에, 라인 프로파일을 측정하는 입자 영역으로서 선택하지 않는다.

[0075] (i) 화상의 끝에서 다 볼 수 있는 입자 영역.

[0076] (ii) 평균 입자경의 8할에 미치지 못하는 사이즈의 입자 영역.

[0077] (iii) 3방향 이상에 인접하는 입자 영역이 존재하고 있고, 각 입자 영역의 경계가 불명료한 입자 영역.

[0078] 화상에 확인되는 나머지 입자 영역을 모두 측정하여, 합계 50개 이상의 입자 영역에 대해서 라인 프로파일 측정을 행한다. 1매의 TEM상 중에서 상기 (i) 내지 (iii)에 해당하지 않는 입자 영역을 50개 이상 측정할 수 없는 경우는, 다른 관찰 장소에서 취득한 복수매의 TEM상으로부터 측정해서 합계한다.

[0079] 상기 (ii)에서의 평균 입자경은, 화상에 확인되는 입자 영역의 원 상당 직경의 평균값이다.

[0080] 이어서, 입자 영역에 그은 라인의 일단부터 타단까지의 거리를 횡축(X축)에 취하고, 라인 상의 콘트라스트(Gray Value)를 Y값으로 해서 종축(Y축)에 플롯하여, 1개의 입자 영역 중에서의 Y값의 최댓값과, 최댓값의 75%의 값(YA값으로 함)을 구한다. YA값보다도 큰 Y값을 나타내는 개소를, HGV 개소라고 규정한다. 여기서, 색이 밝을(옅을)수록 Y값이 큰 점, 폴리오르가노실록산(A1) 도메인이 명 콘트라스트, 비닐 중합체 도메인이 암 콘트라스트로 확인되는 점에서, HGV 개소를 폴리오르가노실록산(A1) 도메인이라고 판별할 수 있다.

[0081] HGV 개소 중, 1개의 입자 영역 내에서의 최대 연속 길이를 갖는 것을, 그 입자 영역 중의 폴리오르가노실록산(A1)의 최대 도메인이라고 규정하고, 그 HGV 개소의 연속 길이를 최대 도메인 길이(M)로 한다. 여기서, HGV 개소의 연속 길이란, Gray Value가 YA값을 초과하는 피크에 있어서, YA값으로 그은 선(도 2에 파선으로 나타냄)과의 교점간 거리를 말한다.

[0082] 라인 프로파일 측정을 행한 입자 영역 중, 상기 식 (1)을 충족하는 입자 영역의 개수를 Z1, 상기 식 (1)을 충족하지 않는 입자 영역의 개수를 Z2로 하여, 하기 식 (2)로부터 Z값을 산출한다.

[0083] $Z값=\{Z1/(Z1+Z2)\}\times 100$ … (2)

[0084] 도 2 중, 「TEM상」은, 후술하는 실시예에서 제조한 중합체(C-1)에 대해서 취득한 TEM상에 대해서, ImageJ로 라인 프로파일 측정을 행한 화상이다.

[0085] 도 2 중, 「해석예」는, 중합체(C-1)에 대해서, ImageJ를 사용해서 라인 프로파일 측정을 행한 결과를 그래프화하여 해석한 예이다.

[0086] 「해석예」에서는, 다른 입자경의 입자 영역을 간편하게 비교하기 위해서, 라인의 길이(직경(L))를 1로 변환한 것을 나타내고 있다. 후술하는 도 3 내지 16에서도 마찬가지이다.

[0087] 상기한 해도 구조에 있어서, 비닐 중합체 도메인의 평균 직경은, 50nm 이하인 것이 바람직하고, 30nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 20nm 이하인 것이 특히 바람직하다. 비닐 중합체 도메인의 평균 직경이 50nm 이하이면,

성형체의 충격 강도가 보다 우수하다.

[0088] 비닐 중합체 도메인의 평균 직경의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 2nm이다.

[0089] 상기한 해도 구조에서는, 성형체의 충격 강도의 관점에서, 폴리오르가노실록산(A1) 도메인 중에 비닐 중합체 도메인이 복수 포함되는 것이 바람직하다. 또한, 비닐 중합체 도메인의 평균 직경은, 50nm 이하인 것이 바람직하고, 30nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 비닐 중합체(A2) 도메인의 평균 직경의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 2nm이다.

[0090] 비닐 중합체 도메인은, 비닐 중합체(A2)의 도메인만이어도 되고, 비닐 중합체(A2)의 도메인 및 비닐 중합체(B)의 도메인 양쪽이어도 된다.

[0091] 비닐 중합체 도메인이 비닐 중합체(A2)의 도메인만일 경우, 비닐 중합체 도메인의 평균 직경은, 비닐 중합체(A2)의 도메인의 평균 직경이다.

[0092] 비닐 중합체 도메인의 평균 직경은, 다양한 방법에 의해 확인할 수 있지만, 예를 들어 상기한 TEM상으로부터 확인할 수 있다. 구체적으로는, 이하의 수순에 따라서 확인할 수 있다.

[0093] 먼저, 상기한 수순에 의해 TEM상을 얻는다.

[0094] 이어서, 얻어진 TEM상으로부터, 화상 해석 소프트웨어(예를 들어, 상품명 「Image-Pro(등록 상표) Plus」, (주)닛폰 로퍼 제조)를 사용하여, 입자 영역, 폴리오르가노실록산(A1) 도메인 및 비닐 중합체 도메인을 각각 추출한다. 구체적으로는, TEM상에 대해서, 배경의 휘도 얼룩의 평탄화 및 노이즈의 제거를 행한 후, 주위의 수지 영역이 선택되지 않는 최대 휘도를 경계로 한 2치화를 행함으로써, 입자 영역, 폴리오르가노실록산(A1) 도메인 및 비닐 중합체 도메인을 각각 추출할 수 있다.

[0095] 확인된 입자 영역 중 30% 이상이면서 또한 100개 이상을, 면적이 큰 것부터 선택하여, 측정 대상으로 한다. 이때 선택하는 입자 영역의 비율은, 화상에 확인되는 원 상당 직경 10nm 이상의 입자 영역의 전체 개수에 대한, 선택하는 입자 영역의 개수의 비율을 말한다.

[0096] 선택한 측정 대상의 입자 영역 각각에 대해서, 그 영역 내에 존재하는 비닐 중합체 도메인 중, 원 상당 직경 10nm 이상의 비닐 중합체 도메인을 선택하고, 그것들의 비닐 중합체 도메인의 원 상당 직경의 평균값을 평균 직경으로 한다. 모든 측정 대상의 입자 영역에 대해서 구한 평균 직경의 평균값을, 비닐 중합체 도메인의 평균 직경으로 할 수 있다.

[0097] 중합체 입자군(C) 100질량%에 대한 폴리오르가노실록산(A1)의 비율은, 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 40질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 20질량% 이하인 것이 더욱 보다 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 6질량% 이하인 것이 가장 바람직하고, 한편, 1질량% 이상인 것이 바람직하다. 폴리오르가노실록산(A1)의 비율이 상기 하한값 이상이면, 성형체의 충격 강도가 보다 우수하고, 상기 상한값 이하이면, 성형체의 착색 외관이 보다 우수하다.

[0098] 중합체 입자군(C) 100질량%에 대한 중합체(A)의 비율은, 60질량% 이상인 것이 바람직하고, 65질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 한편, 95질량% 이하인 것이 바람직하고, 90질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 85질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 중합체(A)의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 성형체의 충격 강도가 보다 우수하고, 상기 상한값 이하이면, 중합체 입자군(C)의 열가소성 수지에 대한 분산성이 보다 우수하여, 얻어지는 성형체의 외관이 보다 우수하다.

[0099] 중합체 입자군(C) 100질량%에 대한 중합체(A)의 비율은, 예를 들어 60 내지 95질량%이면 되고, 60 내지 90질량%이면 되고, 65 내지 90질량%이면 되고, 65 내지 85질량%이면 된다.

[0100] 중합체 입자군(C) 100질량%에 대한 비닐 중합체(B)의 비율은, 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15양% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 한편, 40질량% 이하인 것이 바람직하고, 35질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 비닐 중합체(B)의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 중합체 입자군(C)의 열가소성 수지에 대한 분산성이 보다 우수하여, 얻어지는 성형체의 외관이 보다 우수하고, 상기 상한값 이하이면, 성형체의 충격 강도가 보다 우수하다.

[0101] 중합체 입자군(C) 100질량%에 대한 비닐 중합체(B)의 비율은, 예를 들어 5 내지 40질량%이면 되고, 10 내지 40질량%이면 되고, 10 내지 35질량%이면 되고, 15 내지 35질량%이면 된다.

[0102] 전형적으로는, 중합체 입자군(C) 각각의 입자의 일부는 테트라히드로푸란(이하, 「THF」라고도 기재함)에 불용이다. 바꾸어 말하면, 중합체 입자군(C) 각각의 입자의 일부는 THF에 가용이다.

[0103] 이하, 중합체 입자군(C) 각각의 입자의 THF에 불용인 부분을 「THF 불용분」이라고도 하고, THF에 가용인 부분을 「THF 가용분」이라고도 한다.

[0104] 중합체 입자군(C) 100질량%에 대한 THF 불용분의 비율은, 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 85질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90양% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 93질량% 이상인 것이 특히 바람직하고, 한편, 100질량% 미만인 것이 바람직하고, 99질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. THF 불용분의 비율이 상기 하한값 이상이면, 중합체 입자군(C)의 열가소성 수지에 대한 분산성이 보다 우수하여, 얻어지는 성형체의 충격 강도 및 외관이 보다 우수하다. THF 불용분의 비율이 100질량% 미만이면, 충격 강도와 발색성의 밸런스가 보다 우수하고, 99질량% 이하이면, 열가소성 수지에 첨가했을 때의 용융 유동성이 보다 우수하다.

[0105] 중합체 입자군(C) 100질량%에 대한 THF 불용분의 비율은, 80질량% 이상 100질량% 미만이어도 되고, 85질량% 이상 100질량% 미만이어도 되고, 90양% 이상 99질량% 이하이어도 되고, 93질량% 이상 99질량% 이하이어도 된다.

[0106] THF 불용분은 이하의 (1-1) 내지 (1-5)의 조작을 행함으로써 측정된다.

[0107] (1-1) 시료(중합체 입자군(C)) 0.5g을 THF 50mL(44.5g)에 첨가하여, 혼합 용액을 조제하고, 25℃에서 8시간 정치 후, 30분간 교반기로 교반하여, THF 가용분을 용해시킨다.

[0108] (1-2) 상기 혼합 용액을, 질량을 측정한 원심관에 넣고, 원심 분리기(16000rpm, 4시간)로 THF 불용분과 THF 가용분을 포함하는 액을 원심 분리한다.

[0109] (1-3) 상청액을 제거한 후, 새롭게 THF를 첨가해서 섞은 뒤, 다시 상기 (1-2)와 마찬가지로 원심 분리를 행하여, THF 불용분을 세정한다.

[0110] (1-4) 상기 (1-3)을 2회 반복한 후, 상청액을 제거한다. THF 불용분이 남은 원심관을 온수 배스에 담가(80℃, 8시간), THF를 휘발시킨 후, 65℃, 6시간 진공 건조하여, 건조 시료(원심관에 부착된 THF 불용분)를 얻는다.

[0111] (1-5) 얻어진 건조 시료의 질량(THF 불용분+원심관)을 측정하여, 다음 식에 의해 THF 불용분의 비율(w_{ais})(%)을 산출한다.

[0112] $w_{ais}=(w_{c1}-w_{as})/wt\times100$

[0113] wt: 측정에 제공한 중합체 입자군(C)의 질량,

[0114] w_{as}: 원심관의 질량,

[0115] w_{c1}: THF 불용분의 질량(원심관을 포함하는 질량).

[0116] 중합체 입자군(C) 중의 THF 불용분의 비율을 상기한 범위 내로 하는 관점에서, 비닐 중합체(A2)가 충분히 가교되어, 폴리오르가노실록산(A1)과 비닐 중합체(A2)가 공유 결합하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 비닐 중합체(B)가 중합체(A)와 공유 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0117] 중합체 입자군(C)의 THF 가용분의 중량 평균 분자량은, 2만 이상인 것이 바람직하고, 5만 이상인 것이 보다 바람직하고, 한편, 50만 이하인 것이 바람직하고, 35만 이하인 것이 보다 바람직하고, 20만 이하인 것이 더욱 바람직하고, 15만 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0118] THF 가용분의 중량 평균 분자량이 2만 이상 50만 이하이면, 중합체 입자군(C)의 열가소성 수지에 대한 분산성이 우수하여, 얻어지는 성형체의 충격 강도 및 외관이 우수하다. 그 중에서도, THF 가용분의 중량 평균 분자량이 5만 이상 15만 이하이면, 중합체 입자군(C)의 열가소성 수지에 대한 분산성이 특히 양호해지고, 혼련 레벨이 낮은 경우도 포함하여, 폭넓은 성형 조건에서, 얻어지는 성형체의 충격 강도 및 외관이 우수하다.

[0119] 중합체 입자군(C)의 THF 가용분의 중량 평균 분자량은, 2만 이상 50만 이하이어도 되고, 2만 이상 35만 이하이어도 되고, 5만 이상 20만 이하이어도 되고, 5만 이상 15만 이하이어도 된다.

[0120] THF 가용분의 중량 평균 분자량은, 이하의 (2-1) 내지 (2-3)의 조작을 행함으로써 측정된다.

[0121] (2-1) 상기한 THF 불용분의 비율의 측정에서 채취한 THF 가용분을 포함하는 액으로부터, 로터리 증발기를 사용

해서 THF를 감압 증류 제거하여, THF 가용분을 얻는다.

[0122] (2-2) 상기 (2-1)에서 얻어진 THF 가용분을, 시료 농도: 0.1 내지 0.3질량%가 되도록 THF에 다시 용해시켜, THF 가용분의 THF 용액을 얻는다.

[0123] (2-3) 상기 (2-2)에서 얻어진 THF 가용분의 THF 용액에 대해서, 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 측정을 행하여, 표준 폴리스티렌에 의한 검량선으로부터 중량 평균 분자량(Mw)을 구한다.

[0124] GPC의 측정 조건은, 후술하는 실시예에 기재된 바와 같다.

[0125] THF 가용분의 중량 평균 분자량은, 비닐 중합체(B)를 구성하는 비닐 단량체 성분(b)을 중합할 때의, 개시제량이나 환원제량, 중합 온도 및 연쇄 이동제의 사용에 의해 조정할 수 있다. 예를 들어, 개시제량, 환원제량의 증량이나 중합 온도의 고온화 등에 의한 라디칼 발생의 증진이나, 연쇄 이동제의 첨가 및 첨가량의 증량에 의한 연쇄 이동 반응의 촉진에 의해, THF 가용분의 중량 평균 분자량은 저하된다.

[0126] 중합체 입자군(C)의 수 평균 입자경은, 10nm 이상인 것이 바람직하고, 30nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 50nm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 70nm 이상인 것이 특히 바람직하고, 한편, 800nm 이하인 것이 바람직하고, 500nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 200nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 150nm 이하인 것이 특히 바람직하고, 130nm 이하인 것이 특별히 바람직하고, 100nm 이하인 것이 가장 바람직하다. 수 평균 입자경이 상기 하한값 이상이면, 성형체의 충격 강도가 보다 우수하고, 상기 상한값 이하이면, 성형체의 착색 외관이 보다 우수하다.

[0127] 중합체 입자군(C)의 수 평균 입자경은, 예를 들어 10 내지 800nm이면 되고, 30 내지 500nm이면 되고, 50 내지 200nm이면 되고, 50 내지 150nm이면 되고, 70 내지 130nm이면 되고, 70 내지 100nm이면 된다.

[0128] 중합체 입자군(C)의 수 평균 입자경의 측정 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이하의 방법으로 측정된다.

[0129] 중합체 입자군(C)의 라텍스를 탈이온수로 농도 약 3%로 희석한 것을 시료로 해서, 캐필러리 방식의 입도 분포계(미국 MATEC사 제조 CHDF2000형 입도 분포계)를 사용해서 개수 기준의 입도 분포를 측정하여, 메디안 직경을 수 평균 입자경으로 한다.

[0130] 입도 분포의 측정은, MATEC사가 권장하는 하기의 표준 조건에서 행할 수 있다.

[0131] 카트리지: 전용의 입자 분리용 캐필러리식 카트리지(상품명: C-202),

[0132] 캐리어액: 전용 캐리어액(상품명: 2XGR500),

[0133] 캐리어액의 액성: 중성,

[0134] 캐리어액의 유속: 1.4mL/분,

[0135] 캐리어액의 압력: 약 4,000psi(2,600kPa),

[0136] 측정 온도: 35℃,

[0137] 시료 사용량: 0.1mL.

[0138] 또한, 표준 입자경 물질로서는, 미국 DUKE사 제조의 입자경이 기지인 단분산 폴리스티렌으로, 40 내지 800nm의 입자경의 범위 내의 12종류의 입자가 사용된다.

[0139] 중합체 입자군(C)의 수 평균 입자경은, 예를 들어 중합체 입자군(C)을 유화 중합에 의해 제조하는 경우, 유화제의 양에 의해 조정할 수 있다.

[0140] (폴리오르가노실록산(A1))

[0141] 폴리오르가노실록산(A1)은, 오르가노실록산 단위를 포함하는 중합체이다. 폴리오르가노실록산(A1)은, 오르가노실록산을 포함하는 오르가노실록산 혼합물을 중합함으로써 얻을 수 있다. 오르가노실록산 혼합물은, 필요에 따라 사용되는 성분을 더 포함하고 있어도 된다.

[0142] 필요에 따라 사용되는 성분으로서는, 실록산계 가교제, 실록산계 교차제 및 말단 봉쇄기를 갖는 실록산 올리고머로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다.

[0143] 오르가노실록산으로서는, 쇄상 오르가노실록산, 알콕시실란 화합물, 환상 오르가노실록산 등을 들 수 있고, 어느 것이든 사용할 수 있다. 그 중에서도, 알콕시실란 화합물, 환상 오르가노실록산이 바람직하고, 특히, 중합

안정성이 높고, 중합 속도가 큰 점에서, 환상 오르가노실록산이 바람직하다.

[0144] 알콕시실란 화합물로서는, 2관능성 알콕시실란 화합물이 바람직하며, 예를 들어 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에톡시디에틸실란, 디프로폭시디메틸실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 메틸페닐디에톡시실란 등을 들 수 있다. 이것들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0145] 환상 오르가노실록산으로서는, 3 내지 7원환의 것이 바람직하며, 예를 들어 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 트리메틸트리페닐시클로트리실록산, 테트라메틸테트라페닐시클로테트라실록산, 옥타페닐시클로테트라실록산 등을 들 수 있다. 이것들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 입자경 분포를 제어하기 쉬운 점에서, 옥타메틸시클로테트라실록산이 바람직하다.

[0146] 오르가노실록산으로서는, 성형체의 충격 강도를 보다 높게 할 수 있는 중합체 입자군(C)을 얻는 점에서, 환상 디메틸실록산 및 2관능성 디알킬실란 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0147] 환상 디메틸실록산이란, 규소 원자에 메틸기를 2개 갖는 환상 실록산이며, 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산 등을 들 수 있다. 이것들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0148] 2관능성 디알킬실란 화합물이란, 규소 원자에 알콕시기와 알킬기를 각각 2개 갖는 실란 화합물이며, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에톡시디에틸실란, 디프로폭시디메틸실란 등을 들 수 있다. 이것들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0149] 실록산계 가교제로서는, 실록시기를 갖는 것이 바람직하다. 실록산계 가교제로서는, 예를 들어 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시페닐실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라부톡시실란 등의 3관능성 또는 4관능성의 실란계 가교제를 들 수 있다. 그 중에서도, 4관능성의 가교제가 바람직하고, 테트라에톡시실란이 보다 바람직하다.

[0150] 오르가노실록산 혼합물 100질량%에 대한 실록산계 가교제의 비율은, 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0질량%이어도 된다. 실록산계 가교제의 함유율이 10질량% 이하이면, 성형체의 충격 강도를 보다 양호하게 할 수 있는 중합체 입자군(C)을 얻을 수 있다.

[0151] 실록산계 교차제는, 실록시기(-Si-O-)를 가짐과 함께 비닐 단량체와 중합 가능한 관능기를 갖는 것이다. 실록산계 교차제로서는, 예를 들어 하기 식 (I)로 표현되는 실록산을 들 수 있다.

[0152] $R\text{-}Si(R^{1})_{n}(OR^{2})_{(3-n)}$ (I)

[0153] 식 (I) 중, R^{1}은, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 페닐기를 나타낸다. R^{2}는, 탄화수소기 등의 유기기를 나타내며, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 페닐기가 바람직하다. n은, 0, 1 또는 2를 나타낸다. R은, 하기 식 (I-1) 내지 (I-4)의 어느 것으로 표현되는 관능기를 나타낸다.

[0154] $CH_{2}=C(R^{3})\text{-}COO\text{-}(CH_{2})_{p}\text{-}$ (I-1)

[0155] $CH_{2}=C(R^{4})\text{-}C_{6}H_{4}\text{-}$ (I-2)

[0156] $CH_{2}=CH\text{-}$ (I-3)

[0157] $HS\text{-}(CH_{2})_{p}\text{-}$ (I-4)

[0158] 이들 식 중, R^{3} 및 R^{4}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, p는 1 내지 6의 정수를 나타낸다.

[0159] 식 (I-1)로 표현되는 관능기로서는, 예를 들어 메타크릴로일옥시알킬기를 들 수 있다. 이 기를 갖는 실록산으로서는, 예를 들어 이하의 것을 들 수 있다. β-메타크릴로일옥시에틸디메톡시메틸실란, γ-메타크릴로일옥시프로필메톡시디메틸실란, γ-메타크릴로일옥시프로필디메톡시메틸실란, γ-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴로일옥시프로필에톡시디에틸실란, γ-메타크릴로일옥시프로필디에톡시메틸실란, δ-메타크릴로

일옥시부틸디에톡시메틸실란 등.

[0160] 식 (I-2)로 표현되는 관능기로서는, 예를 들어 비닐페닐기를 들 수 있다. 이 기를 갖는 실록산으로서는, 예를 들어 비닐페닐에틸디메톡시실란을 들 수 있다.

[0161] 식 (I-3)으로 표현되는 관능기를 갖는 실록산으로서는, 예를 들어 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란을 들 수 있다.

[0162] 식 (I-4)로 표현되는 관능기로서는, 머캅토알킬기를 들 수 있다. 이 기를 갖는 실록산으로서, 예를 들어 이하의 것을 들 수 있다. γ-머캅토프로필디메톡시메틸실란, γ-머캅토프로필메톡시디메틸실란, γ-머캅토프로필디에톡시메틸실란, γ-머캅토프로필에톡시디메틸실란, γ-머캅토프로필트리메톡시실란 등.

[0163] 실록산계 교차제는 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0164] 실록산계 교차제로서는, 폴리오르가노실록산(A1)과 비닐 중합체(A2)가 복합화했을 때 해도 구조를 형성하기 쉬운 점에서, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란이 바람직하다.

[0165] 오르가노실록산 혼합물 100질량%에 대한 실록산계 교차제의 비율은, 0.05질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.1질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 한편, 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 실록산계 그래프트 교차제의 비율이 상기 상한값 및 상기 하한값의 범위 내이면, 폴리오르가노실록산(A1)과 비닐 중합체(A2)의 공유 결합을 충분히 형성할 수 있어, 충격 강도가 양호한 중합체 입자군(C)을 얻을 수 있다.

[0166] 오르가노실록산 혼합물 100질량%에 대한 실록산계 교차제의 비율은, 예를 들어 0.05 내지 20질량%이면 되고, 0.1 내지 10질량%이면 되고, 0.5 내지 5질량%이면 된다.

[0167] 폴리오르가노실록산(A1)의 수 평균 입자경은, 1nm 이상인 것이 바람직하고, 10nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 30nm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 한편, 500nm 이하인 것이 바람직하고, 300nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 150nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 100nm 이하인 것이 특히 바람직하고, 80nm 이하인 것이 특별히 바람직하고, 60nm 이하인 것이 가장 바람직하다. 폴리오르가노실록산(A1)의 수 평균 입자경이 상기 상한값 및 상기 하한값의 범위 내이면, 중합체 입자군(C)의 수 평균 입자경을 상기한 바람직한 상한값 및 하한값의 범위 내로 조정하기 쉽다.

[0168] 폴리오르가노실록산(A1)의 수 평균 입자경은, 예를 들어 1 내지 500nm이면 되고, 1 내지 300nm이면 되고, 10 내지 150nm이면 되고, 10 내지 100nm이면 되고, 30 내지 80nm이면 되고, 30 내지 60nm이면 된다.

[0169] 폴리오르가노실록산(A1)의 질량 평균 입자경(nm)/수 평균 입자경(nm)으로 표현되는 비(이하, 「Dw/Dn」이라고도 기재함)는, 1.0 이상인 것이 바람직하고, 한편, 1.7인 것이 바람직하다. Dw/Dn이 상기 상한값 및 상기 하한값의 범위 내이면, 중합체 입자군(C)과 열가소성 수지를 포함하는 수지 조성물의 착색성이 보다 우수하여, 수지 조성물을 사용한 성형체의 착색 외관이 보다 우수하다.

[0170] 폴리오르가노실록산(A1)의 수 평균 입자경(Dn)의 측정 방법은, 상기한 폴리오르가노실록산(A1)의 수 평균 입자경의 측정 방법과 마찬가지이다.

[0171] 폴리오르가노실록산(A1)의 질량 평균 입자경(Dw)의 측정 방법은, 개수 기준의 입도 분포 대신에 질량 기준의 입도 분포를 측정하는 것 이외는, 상기한 폴리오르가노실록산(A1)의 수 평균 입자경의 측정 방법과 마찬가지이다. 즉, 폴리오르가노실록산(A1)의 라텍스를 탈이온수로 농도 약 3%로 희석한 것을 시료로 해서, 캐필러리 방식의 입도 분포계(미국 MATEC사 제조 CHDF2000형 입도 분포계)를 사용해서 질량 기준의 입도 분포를 측정하여, 메디안 직경을 질량 평균 입자경으로 한다.

[0172] <폴리오르가노실록산(A1)의 제조 방법>

[0173] 폴리오르가노실록산(A1)의 제조 방법으로서는 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 이하의 제조 방법을 채용할 수 있다.

[0174] 먼저, 오르가노실록산, 필요에 따라 실록산계 가교제, 필요에 따라 실록산계 교차제 및 필요에 따라 말단 봉쇄기를 갖는 실록산 올리고머를 포함하는 오르가노실록산 혼합물을, 유화제와 물에 의해 유화시켜서 에멀션을 조제하고, 이 에멀션 중에서, 산 촉매의 존재 하, 오르가노실록산 혼합물을 고온에서 중합시키고, 그 후, 알칼리성 물질에 의해 산 촉매를 중화해서 폴리오르가노실록산의 라텍스를 얻는 제조 방법.

[0175] 또한, 이하의 제조 방법의 설명에서는, 중합용 원료로서 「오르가노실록산 혼합물」을 사용한 경우에 대해서 설명하지만, 「오르가노실록산」을 사용한 경우에 대해서도 마찬가지의 제조 프로세스를 적용할 수 있다.

[0176] 이 제조 방법에 있어서, 에멀션의 조제 방법으로서는, 고속 회전에 의한 전단력으로 미립자화하는 호모믹서를 사용하는 방법; 고압 발생기에 의한 분출력으로 미립자화하는 호모지나이저 등을 사용해서 고속 교반에 의해 혼합하는 방법 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 호모지나이저를 사용하는 방법은, 폴리오르가노실록산의 라텍스의 입자경의 분포가 좁아지므로 바람직하다.

[0177] 중합 시의 산 촉매의 혼합 방법으로서는, (1) 오르가노실록산 혼합물, 유화제 및 물과 함께 산 촉매를 일괄해서 첨가하여, 혼합하는 방법, (2) 오르가노실록산 혼합물의 에멀션 중에 산 촉매 수용액을 일괄해서 첨가하는 방법, (3) 오르가노실록산 혼합물의 에멀션을 고온의 산 촉매 수용액 중에 일정 속도로 적하해서 혼합하는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리오르가노실록산의 입자경을 제어하기 쉬운 점에서, 오르가노실록산 혼합물의 에멀션을 고온의 산 촉매 수용액 중에 일정 속도로 적하해서 혼합하는 방법이 바람직하다.

[0178] 중합 온도는, 50℃ 이상이 바람직하고, 70℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 중합 온도의 상한은, 예를 들어 100℃이다.

[0179] 중합 시간은, 오르가노실록산 혼합물의 에멀션을 고온의 산 촉매 수용액 중에 일정 속도로 적하해서 중합할 경우에는, 통상 2시간 이상, 바람직하게는 5시간 이상이다.

[0180] 또한, 30℃ 이하의 온도에서는, 실라놀간의 가교 반응이 진행되므로, 폴리오르가노실록산의 가교 밀도를 높이기 위해서, 50℃ 이상의 고온에서 중합시킨 후에, 생성한 라텍스를, 30℃ 이하의 온도에서 5시간 내지 100시간 정도 유지할 수도 있다.

[0181] 오르가노실록산 혼합물의 중합 반응은, 라텍스를 포함하는 반응계를 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아 수용액 등의 알칼리성 물질로 pH6 이상 8 이하로 중화하여, 종료시킬 수 있다.

[0182] 상기 제조 방법에서 사용되는 유화제로서는, 오르가노실록산 혼합물을 유화할 수 있으면 특별히 제한되지 않지만, 음이온계 유화제 또는 비이온계 유화제가 바람직하다.

[0183] 음이온계 유화제로서는, 예를 들어 알킬벤젠술폰산나트륨, 알킬디페닐에테르디술폰산나트륨, 알킬황산나트륨, 폴리옥시에틸렌알킬황산나트륨, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르황산나트륨 등을 들 수 있다.

[0184] 비이온계 유화제로서는, 예를 들어 이하의 것을 들 수 있다. 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌디스티렌화 페닐에테르, 폴리옥시에틸렌트리벤질페닐에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜 등을 들 수 있다.

[0185] 이들 유화제는 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0186] 유화제의 사용량은, 오르가노실록산 혼합물 100질량부에 대하여, 0.05질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.1질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 한편, 20질량부 이하인 것이 바람직하고, 10질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 유화제의 사용량에 따라, 폴리오르가노실록산의 라텍스의 입자경을 원하는 값으로 조정하는 것이 가능하다. 유화제의 사용량이 상기 하한값 이상이면, 오르가노실록산 혼합물의 에멀션의 유화 안정성을 높일 수 있다. 유화제의 사용량이 상기 상한값 이하이면, 성형체의 내열변색성 및 표면 외관이 보다 우수하다.

[0187] 오르가노실록산 혼합물의 중합에 사용되는 산 촉매로서는, 지방족 술폰산, 지방족 치환 벤젠술폰산, 지방족 치환 나프탈렌술폰산 등의 술폰산류 및 황산, 염산, 질산 등의 무기산류를 들 수 있다. 이들 산 촉매는, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 황산, 염산, 질산 등의 무기산을 사용하면, 폴리오르가노실록산 라텍스의 입자경 분포를 좁게 할 수 있고, 또한, 폴리오르가노실록산 라텍스 중의 유화제 성분에 기인하는 문제(성형체의 내열분해성의 저하, 외관 불량 등)의 발생을 억제할 수 있다.

[0188] 산 촉매의 사용량은, 오르가노실록산 100질량부에 대하여 0.005질량부 이상 40질량부 이하인 것이 바람직하다. 산 촉매의 사용량이 0.005질량부 이상이면, 오르가노실록산 혼합물을 단시간에 중합할 수 있다. 산 촉매의 사용량이 40질량부 이하이면, 성형체의 내열변색성 및 표면 외관이 보다 우수하다.

[0189] 또한, 산 촉매의 사용량이 폴리오르가노실록산(A1)의 입자경을 결정하는 인자가 되기 때문에, 후술하는 입자경의 폴리오르가노실록산(A1)을 얻기 위해서는, 산 촉매의 사용량을, 오르가노실록산 100질량부에 대하여 1질량부 이상 30질량부 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0190] 상기 방법에 의해 얻어지는 폴리오르가노실록산의 라텍스에는, 기계적 안정성을 향상시킬 목적으로, 필요에 따라 유화제를 첨가해도 된다. 유화제로서는, 상기 예시한 것과 마찬가지의 음이온계 유화제, 비이온계 유화제가 바람직하다.

[0191] (비닐 중합체(A2))

[0192] 비닐 중합체(A2)는, 비닐 단량체 성분(a2)이 중합된 중합체이며, 비닐 단량체에 기초하는 단위를 포함한다.

[0193] 비닐 중합체(A2)를 구성하는 비닐 단량체 성분(a2)은, 1종 이상의 비닐 단량체를 포함한다.

[0194] 비닐 단량체 성분(a2)은, 성형체의 충격 강도의 관점에서, 단관능의 (메트)아크릴레이트 단량체(이하, 「단량체(a2-1)」라고도 기재함)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0195] 비닐 단량체 성분(a2)은, 단량체(a2-1) 이외에, 단량체(a2-1)와 공중합할 수 있는 단량체(a2-1)와는 다른 기타 단관능 단량체(이하, 「단량체(a2-2)」라고도 기재함) 및 단량체(a2-1)와 공중합할 수 있는 다관능 단량체(이하, 「단량체(a2-3)」라고도 기재함)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하고 있어도 된다.

[0196] 비닐 단량체 성분(a2)은, 성형체의 충격 강도의 관점 및 중합체 입자군(C) 중의 THF 불용분의 비율을 상기한 범위 내로 하는 관점에서, 단량체(a2-1)와 단량체(a2-3)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0197] 단량체(a2-1)로서는, 예를 들어 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트 등의 알킬아크릴레이트; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, i-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 트리데실메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트 등의 알킬메타크릴레이트를 들 수 있다.

[0198] 그 중에서도, 성형체의 충격 강도가 보다 양호해지는 점에서, 단량체(a2-1)는, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 및 n-옥틸아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상의 단량체를 포함하는 것이 바람직하고, n-부틸아크릴레이트를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0199] 이들 단량체(a2-1)는 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0200] 단량체(a2-2)로서는, 예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌 등의 방향족 비닐 단량체, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화비닐 단량체, (메트)아크릴기 변성 실리콘 등의 각종 비닐 단량체를 들 수 있다. 이들 단량체(a2-2)는 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0201] 단량체(a2-3)로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 디비닐벤젠, 다관능 (메트)아크릴기 변성 실리콘, 알릴메타크릴레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트 등, 트리알릴트리멜리테이트 등을 들 수 있다.

[0202] 그 중에서도, 성형체의 충격 강도가 보다 양호해지는 점에서, 단량체(a2-3)는, 알릴메타크릴레이트, 트리알릴시아누레이트 및 트리알릴이소시아누레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 알릴메타크릴레이트가 보다 바람직하다.

[0203] 이들 단량체(a2-3)는 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0204] 비닐 단량체 성분(a2) 100질량%에 대한 단량체(a2-1)의 비율은, 성형체의 충격 강도의 관점에서, 60질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0205] 비닐 단량체 성분(a2) 100질량%에 대한 단량체(a2-1)의 비율은, 100질량% 이어도 되지만, 99.9질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0206] 비닐 단량체 성분(a2) 100질량%에 대한 단량체(a2-2)의 비율은, 성형체의 충격 강도의 관점에서, 40질량% 이하인 것이 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 0질량%이어도 된다.

[0207] 비닐 단량체 성분(a2) 100질량%에 대한 단량체(a2-3)의 비율은, 0.1질량% 이상 4질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0208] 비닐 단량체 성분(a2) 100질량%에 대한 단량체(a2-3)의 비율은, 성형체의 충격 강도를 보다 높이는 관점에서는, 0.1질량% 이상 2질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1질량% 이상 1질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0209] 비닐 단량체 성분(a2) 100질량%에 대한 단량체(a2-3)의 비율은, 성형체의 착색 외관을 보다 높이는 관점에서는, 0.5질량% 이상 4질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1질량% 이상 4질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0210] 비닐 단량체 성분(a2) 100질량%에 대한 단량체(a2-3)의 비율은, 성형 시의 용융 유동성의 관점과, 성형체의 착색 외관 및 충격 강도의 밸런스를 취하는 관점에서는, 0.3질량% 이상 3질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.5질량% 이상 2.5질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0211] (중합체(A))

[0212] 중합체(A)는, 폴리오르가노실록산(A1)과 비닐 중합체(A2)를 포함한다.

[0213] 중합체(A) 중, 폴리오르가노실록산(A1)/비닐 중합체(A2)로 표현되는 질량비(이하, 「A1/A2」라고도 기재함)는, 성형체의 충격 강도의 관점에서, 1/99 내지 60/40이 바람직하고, 1/99 내지 40/60이 보다 바람직하고, 2/98 내지 30/70이 더욱 바람직하다.

[0214] <중합체(A)의 제조 방법>

[0215] 중합체(A)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 성형체의 충격 강도가 보다 우수하다는 점에서, 폴리오르가노실록산(A1)을 포함하는 라텍스의 존재 하에서, 비닐 중합체(A2)를 구성하는 비닐 단량체 성분(a2)을 중합하는 방법이 바람직하다.

[0216] 폴리오르가노실록산(A1)을 포함하는 라텍스의 존재 하에서 비닐 단량체 성분(a2)을 중합하는 방법은 특별히 한정되지 않고, (i) 폴리오르가노실록산(A1)을 포함하는 라텍스에 비닐 단량체 성분(a2)을 적하해서 중합하는 방법, (ii) 폴리오르가노실록산(A1)을 포함하는 라텍스에, 비닐 단량체 성분(a2)의 일부를, 중합이 개시하지 않는 조건 하에서 투입하여, 폴리오르가노실록산(A1)의 입자에 함침시킨 후, 중합을 개시시키고, 그 후, 비닐 단량체 성분(a2)의 잔부를 적하 또는 일괄 투입해서 중합하는 방법, (iii) 폴리오르가노실록산(A1)을 포함하는 라텍스에, 비닐 단량체 성분(a2)의 전량을, 중합이 개시하지 않는 조건 하에서 투입하여, 폴리오르가노실록산(A1)의 입자에 함침시킨 후, 중합하는 방법을 들 수 있다.

[0217] 중합체(A)의 제조 방법으로서는, 상기한 것 중에서도, 성형체의 충격 강도가 보다 우수하다는 점에서, 폴리오르가노실록산(A1)을 포함하는 라텍스에, 비닐 단량체 성분(a2)의 전량을, 중합이 개시하지 않는 조건 하에서 투입하여, 폴리오르가노실록산(A1)의 입자에 함침시킨 후, 중합하는 방법이 바람직하다.

[0218] 중합체(A)의 제조 방법으로서는, 이하의 공정 i 내지 iv를 갖는 제조 방법이 특히 바람직하다. 이 제조 방법에 의하면, 폴리오르가노실록산(A1)을 바다 성분, 비닐 중합체(A2)를 섬 성분으로 하는 해도 구조를 갖고, 폴리오르가노실록산(A1)의 도메인에 복수의 비닐 중합체(A2)의 도메인을 갖고, Z값이 60% 미만인 중합체 입자군(C)을 달성할 수 있는 중합체(A)가 얻어지기 쉽다.

[0219] 공정 i:

[0220] 임의의 조건 하에서, 폴리오르가노실록산(A1)의 라텍스를 제조한다.

[0221] 폴리오르가노실록산(A1)의 라텍스는, 상기한 방법에 의해 제조할 수 있다. 이때, 폴리오르가노실록산(A1)은, 오르가노실록산과 실록산계 교차제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0222] 공정 ii:

[0223] 공정 i에서 얻은 폴리오르가노실록산(A1)의 라텍스에, 비닐 단량체 성분(a2)의 전량과 라디칼 중합 개시제를, 비닐 단량체 성분(a2)의 중합이 개시하지 않는 조건 하에서 투입하여, 폴리오르가노실록산(A1)의 입자에 함침시킨다.

[0224] 이때, 비닐 단량체 성분(a2)의 전량을 투입함으로써, 성형체의 충격 강도가 보다 우수하다.

[0225] 비닐 단량체 성분(a2)이, 복수종의 비닐 단량체를 포함하는 경우, 예를 들어 단량체(a2-1)와, 단량체(a2-2) 및 단량체(a2-3)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 경우, 이들 단량체의 투입 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 단량체(a2-1)와 단량체(a2-2) 또는/및 단량체(a2-3)를 동시에 투입해도 되고, 단량체(a2-1)와 단량체(a2-2) 또는/및 단량체(a2-3)를 별도로 투입해도 된다.

[0226] 비닐 단량체 성분(a2)이 단량체(a2-3)를 포함하는 경우, 적절한 가교 구조를 얻는 관점에서, 단량체(a2-1) 또는/및 단량체(a2-2)와 혼합해서 투입하는 것이 바람직하다.

[0227] 라디칼 중합 개시제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 아조 화합물, 과산화물, 디할로겐 등을 들 수 있다. 이것들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0228] 아조 화합물로서는, 예를 들어 이하의 것을 들 수 있다.

[0229] 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-부티로니트릴) 등의 유용성 아조계 개시제; 4,4'-아조비스(4-시아노발레릭애시드), 2,2'-아조비스[N-(2-카르복시메틸)-2-메틸프로피오나미딘]하이드레이트, 2,2'-아조비스-(N,N'-디메틸렌이소부틸아미딘)이염산염, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]이염산염 등의 수용성 아조계 개시제 등. 이것들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0230] 라디칼 중합 개시제로서 아조 화합물을 사용하는 경우, 아조 화합물의 사용량은, 중합하고자 하는 단량체의 합계 100질량%에 대하여 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 한편, 3질량% 이하인 것이 바람직하고, 1질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.5질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 아조 화합물의 사용량을 상기 상한값 및 상기 하한값의 범위 내로 함으로써, 중합 속도가 과도하게 높아지는 것을 억제할 수 있어, 상기한 해도 구조를 구축하기 쉬워진다.

[0231] 과산화물로서는, 예를 들어 이하의 것을 들 수 있다.

[0232] 과산화수소, 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 무기 과산화물; 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, p-멘탄하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 석시닉애시드퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시네오헵타노에이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 유기 과산화물 등. 이것들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 그 중에서도, 유화 중합 시의 취급이 용이하게 되는 점에서, 10시간 반감기 온도가 25℃ 내지 105℃의 사이에 있는 것이 바람직하다.

[0233] 라디칼 중합 개시제로서 과산화물을 사용하는 경우, 과산화물의 사용량은, 중합하고자 하는 단량체의 합계 100질량%에 대하여 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 한편, 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.2질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 과산화물의 사용량을 상기 상한값 및 상기 하한값의 범위 내로 함으로써, 중합 속도가 과도하게 높아지는 것을 억제할 수 있어, 상기한 해도 구조를 구축하기 쉬워진다.

[0234] 라디칼 중합 개시제로서는, 중합 속도의 제어가 용이하고, 성형체의 충격 강도가 보다 우수하다는 점에서, 과산화물이 바람직하다.

[0235] 라디칼 중합 개시제로서 과산화물을 사용하는 경우에, 과산화물의 분해를 촉진할 목적으로 환원제를 병용할 수 있다.

[0236] 환원제로서는, 술파이트, 히드로겐술파이트, 알칼리 금속 비술파이트, 아세톤비술파이트, 알칼리 금속 디술파이트, 메타비술파이트 및 그의 염 등의 황 화합물; 티오황산염, 술핀산, 히드록실알킬술핀산, 히드록실메틸술핀산 및 2-히드록시-2-술핀아세트산, 포르마진술핀산, 프로필술핀산, 이소프로필술핀산, 페닐술핀산 등의 유기 황 화합물; 포름알데히드술폭실레이트 및 그의 염, 히드록실아민, 히드록실아민히드로술페이트, 히드록실암모늄염, 폴리아민, 디메틸아닐린 등의 환원성 질소 화합물; 소르보오스, 프럭토오스, 글루코오스, 락토오스, 덱스트로오스 등의 환원 당류; 아스코르브산 및 이소아스코르브산 등의 엔디올 등을 들 수 있다. 「염」으로서는, 예를 들어 나트륨 이온, 칼륨 이온, 암모늄 이온 및 아연 이온을 들 수 있다.

[0237] 또한, 주기율표의 제3족 내지 제11족의 사이에 존재하는 전이 금속의 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염 및 염화물도, 환원제로서 유용하다. 전이 금속으로서는, 제3족의 Ce 등, 제4족의 Ti 등, 제5족의 V 등, 제6족의 Cr, Mo 등, 제7족의 Mn 등, 제8족의 Fe 등, 제9족의 Co 등, 제10족의 Ni 등, 제11족의 Cu, Ag 등을 들 수

있다.

[0238] 환원제로서는, 공업적으로 입수하기 쉬운 점, 성형체의 내열변색성 및 표면 외관이 보다 우수하다는 점에서, 포름알데히드술폭실산나트륨, L(+)-타르타르산, 이아황산나트륨, 이소아스코르브산나트륨 및 L-아스코르브산, 황산제1철로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0239] 환원제의 사용량은, 비닐 단량체 성분(a2)의 중합에 사용하는 과산화물의 2.0몰 당량 이하로 하는 것이 바람직하고, 1.0몰 당량 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.6몰 당량 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 0몰 당량이어도 된다. 환원제의 사용량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 중합 속도가 과도하게 높아지는 것을 억제할 수 있어, 상기한 해도 구조를 구축하기 쉬워진다.

[0240] 전이 금속염을 환원제로서 사용할 때는, 그 반응성을 높일 목적으로, 킬레이트화제를 병용할 수 있다.

[0241] 킬레이트화제로서는, 대상의 전이 금속 원자와 배위 결합을 형성할 수 있는, 2개 이상의 전자 공여체 원자를 포함하는 화합물을 사용할 수 있으며, 예를 들어 에틸렌디아민사아세트산, 히드록시에틸에틸렌디아민삼아세트산, 니트릴로삼아세트산, 시트르산, 타르타르산, 글루콘산, 5-술포살리실산, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 트리아미노트리에틸아민, 트리에탄올아민, N-히드록시에틸에틸렌디아민, 옥살산나트륨 및 이들의 금속염 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 중합의 안정성이 우수하다는 점에서, 에틸렌디아민사아세트산 및 그의 금속염이 바람직하다.

[0242] 킬레이트화제의 사용량은, 중합 반응성 제어의 면에서, 환원제에 대하여 0.5몰 당량 이상인 것이 바람직하고, 1.0 당량 이상인 것이 보다 바람직하고, 한편, 5.0몰 당량 이하인 것이 바람직하고, 2.5몰 당량 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0243] 공정 ii에서, 필요에 따라, 폴리오르가노실록산(A1)의 라텍스에, 수계 매체를 투입해도 된다.

[0244] 수계 매체로서는, 물, 및 물과 유기 용제의 혼합 매체를 들 수 있다. 혼합 매체에서의 유기 용제로서는, 물과 혼화 가능한 것이면 되며, 예를 들어 메탄올, 에탄올을 들 수 있다.

[0245] 공정 ii에서, 필요에 따라, 폴리오르가노실록산(A1)의 라텍스에 유화제를 투입해도 된다.

[0246] 유화제로서는, 특별히 제한되지 않고, 상기한 폴리오르가노실록산(A1)의 제조에 사용되는 유화제와 마찬가지의 유화제를 사용할 수 있다. 그 중에서도 음이온계 유화제 또는 비이온계 유화제가 바람직하다.

[0247] 또한, 공정 ii에서 유화제를 투입하지 않고, 폴리오르가노실록산(A1)의 라텍스 중에 포함되는 유화제만으로 중합을 행해도 된다.

[0248] 비닐 단량체 성분(a2)을 중합할 때, 연쇄 이동제를 사용해도 된다.

[0249] 연쇄 이동제로서는, n-도데실머캅탄, t-도데실머캅탄, n-옥틸머캅탄, n-테트라데실머캅탄, n-헥실머캅탄, n-부틸머캅탄 등의 머캅탄류; 사염화탄소, 브롬화에틸렌 등의 할로겐 화합물; α-메틸스티렌 다이머 등을 들 수 있다. 이들 연쇄 이동제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0250] 연쇄 이동제의 사용량은, 비닐 단량체 성분(a2) 100질량%에 대하여, 1.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 0질량%이어도 된다. 연쇄 이동제의 사용량을 1.0질량% 이하로 함으로써, 중합체 입자군(C)의 THF 불용분 비율의 저하가 억제되어, 성형체의 충격 강도가 보다 우수하다.

[0251] 공정 iii:

[0252] 공정 ii에서 비닐 단량체 성분(a2)과 라디칼 중합 개시제를 투입한 폴리오르가노실록산(A1)의 라텍스에 대해서, 하기 식 (아)를 충족하는 조건에서 비닐 단량체 성분(a2)의 중합을 개시시킨다.

[0253] $T_{10}>(T_{in}+10)$ … (아)

[0254] 여기서, T_{10}은, 사용한 라디칼 중합 개시제의 10시간 반감기 온도를 나타내고, T_{in}은, 비닐 단량체 성분(a2)의 중합을 개시시키는 온도를 나타낸다. 복수의 라디칼 중합 개시제를 조합해서 사용하는 경우는, 가장 낮은 10시간 반감기 온도를 나타내는 라디칼 중합 개시제의 T_{10}값을 사용한다.

[0255] 식 (아)를 충족하는 것, 바꾸어 말하면, 비닐 단량체 성분(a2)의 중합을 개시시키는 온도(T_{in})(이하, 중합 온도(T_{in})로 함)를, 라디칼 중합 개시제의 10시간 반감기 온도(T_{10})보다 10℃ 이상 낮은 온도로 함으로써, 중합 속도

를 억제할 수 있어, 상기한 폴리오르가노실록산(A1)과 비닐 중합체(A2)가 복합된 해도 구조를 구축하기 쉬워지고, 얻어지는 성형체의 충격 강도를 보다 양호하게 할 수 있는 중합체 입자군(C)을 얻을 수 있다.

[0256] 중합 온도(T_{in})는, 라디칼 중합 개시제의 10시간 반감기 온도(T_{10})보다, 15℃ 이상 낮은 온도인 것이 바람직하고, 20℃ 이상 낮은 온도인 것이 보다 바람직하다.

[0257] 중합 온도(T_{in})의 하한값은 특별히 한정되지 않지만, 중합 개시의 안정성의 관점에서, 라디칼 중합 개시제의 10시간 반감기 온도(T_{10})로부터 50℃ 이상 낮지 않은 것이 바람직하다.

[0258] 중합 시간은, 중합 온도(T_{in})에 따라서도 다르지만, 예를 들어 0.1 내지 30시간이다.

[0259] 10시간 반감기 온도(T_{10})란, 사용하는 라디칼 중합 개시제의 50몰%가 10시간동안 열분해할 때의 온도이다. 예를 들어, 하기 수학식 (이)와 하기 수학식 (우)에, 라디칼 중합 개시제의 전화율(X)=50[%], 시간(t)=36000[s](=10시간), 기체 상수(R)=8.314[J/Kmol], 빈도 인자(A) 및 활성화 에너지(E)에 대해서는 문헌값 또는 계산값을 대입함으로써, 라디칼 중합 개시제의 10시간 반감기 온도(T_{10})를 산출할 수 있다. 10시간 반감기 온도(T_{10})로서, 문헌값을 사용해도 된다.

[0260] $X=100\times\exp(-kdt)$ … (이)

[0261] $kd=A\times\exp(-E/RT)$ … (우)

[0262] (X[%]: 전화율, kd[1/S]: 반응 속도, t[s]: 시간, A[1/S]: 빈도 인자, E[J/mol]: 활성화 에너지, R[J/Kmol]: 기체 상수, T[K]: 온도)

[0263] 예를 들어, 과황산칼륨의 10시간 반감기 온도는 67℃이고, t-부틸하이드로퍼옥사이드(상품명 퍼부틸 H69, 니혼유시(주) 제조)의 10시간 반감기 온도는 167℃이다.

[0264] 공정 iv:

[0265] 공정 iii에서 중합을 개시시킨 뒤의 중합 거동에 있어서, 비닐 단량체 성분(a2)의 중합에서 도달한 계 내의 최고 온도를 T_p(℃), 계 내의 온도가 $T_{in}+1$(℃)에 도달하고 나서, $T_{in}+\{(T_p-T_{in})/3\}$(℃)에 도달할 때까지 요한 시간을 S_p(초)(이하, 중합 속도(S_p)로 함)로 했을 때, 이하의 식 (에)를 충족하도록 중합을 행한다.

[0266] $S_p\geq 80$ … (에)

[0267] 중합 속도(S_p)를 80초 이상으로 함으로써, 상기한 폴리오르가노실록산(A1)과 비닐 중합체(A2)가 복합된 해도 구조를 구축하기 쉬워져, 얻어지는 성형체의 충격 강도를 보다 양호하게 할 수 있는 중합체 입자군(C)을 얻을 수 있다. 중합 속도(S_p)는, 100초 이상인 것이 보다 바람직하고, 120초 이상인 것이 더욱 바람직하고, 150초 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0268] 중합 속도(S_p)는, 상기 라디칼 중합 개시제의 종류, 양, 중합 개시 온도(T_{in}) 외에, 중합 시의 서열 시스템에 의해 조정할 수 있다.

[0269] (비닐 중합체(B))

[0270] 비닐 중합체(B)는, 비닐 단량체 성분(b)이 중합된 중합체이며, 비닐 단량체에 기초하는 단위를 포함한다.

[0271] 비닐 중합체(B)를 구성하는 비닐 단량체 성분(b)은, 1종 이상의 비닐 단량체를 포함한다.

[0272] 비닐 단량체 성분(b)을 구성하는 비닐 단량체로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 (메트)아크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체, 시안화비닐 단량체 등의 각종 비닐계 단량체를 들 수 있다.

[0273] (메트)아크릴레이트 단량체로서는, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, i-부틸메타크릴레이트 등의 알킬메타크릴레이트; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트 등의 알킬아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0274] 방향족 비닐 단량체로서는, 스티렌, 알킬 치환 스티렌(p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, o-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,5-디메틸스티렌, 3,4-디메틸스티렌, 3,5-디메틸스티렌, p-에틸스티렌, m-에틸스티렌, o-에틸스티렌

등), 알킬 치환 이소프로페닐벤젠(이소프로페닐벤젠(α-메틸스티렌), 이소프로페닐톨루엔, 이소프로페닐에틸벤젠, 이소프로페닐프로필벤젠, 이소프로페닐부틸벤젠, 이소프로페닐펜틸벤젠, 이소프로페닐헥실벤젠, 이소프로페닐옥틸벤젠 등), 1,1-디페닐에틸렌 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 파유리의 발생을 억제할 수 있는 점에서, 스티렌 및 α-메틸스티렌이 바람직하다.

[0275] 시안화비닐 단량체로서는, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 들 수 있다.

[0276] 이것들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0277] 비닐 단량체 성분(b)은, 성형체의 내후성이 보다 우수한 점에서는, (메트)아크릴레이트 단량체 및 방향족 비닐 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.

[0278] 비닐 단량체 성분(b) 100질량%에 대한, (메트)아크릴레이트 단량체 및 방향족 비닐 단량체의 합계 비율은, 50질량% 이상인 것이 바람직하다.

[0279] 비닐 단량체 성분(b)은, (메트)아크릴레이트 단량체 및 방향족 비닐 단량체 중에서도, 성형체의 내후성이 특히 우수하다는 점에서, 메틸메타크릴레이트 및 스티렌의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0280] 비닐 단량체 성분(b) 100질량%에 대한, 메틸메타크릴레이트 및 스티렌의 합계 비율은, 50질량% 이상인 것이 바람직하다.

[0281] 비닐 단량체 성분(b)은, 중합체 입자군(C)의 열가소성 수지에 대한 분산성 및 성형체의 내후성이 보다 우수한 점에서는, (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0282] 비닐 단량체 성분(b) 100질량%에 대한 (메트)아크릴레이트 단량체의 비율은, 50질량% 이상인 것이 바람직하다.

[0283] 비닐 단량체 성분(b)은, (메트)아크릴레이트 단량체 중에서도, 중합체 입자군(C)의 열가소성 수지에 대한 분산성 및 성형체의 내후성이 특히 우수하다는 점에서, 메틸메타크릴레이트를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0284] 비닐 단량체 성분(b) 100질량%에 대한 메틸메타크릴레이트의 비율은, 50질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0285] 비닐 중합체(B)의 유리 전이 온도(이하, 「Tg」라고도 기재함)는, 70℃ 이상인 것이 바람직하고, 80℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 90℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 한편, 105℃ 이하인 것이 바람직하다. 비닐 중합체(B)의 Tg가 상기 하한값 이상이면, 중합체 입자군(C)의 분체의 특성(분체의 유동성이나 입자경)이 양호해진다.

[0286] 비닐 중합체(B)의 Tg는, 비닐 단량체 성분(b)을 구성하는 비닐 단량체의 종류와 비율에 따라 조정할 수 있다.

[0287] 비닐 중합체(B)의 Tg는, FOX의 식에 의해 구해진다. 이때, 비닐 단량체 성분(b)을 구성하는 비닐 단량체의 단독 중합체의 Tg는, 예를 들어 「POLYMER HANDBOOK」(Wiley Interscience사/1999년)에 기재된 값을 사용할 수 있다. 이 문헌에 기재가 없는 비닐 단량체의 단독 중합체의 Tg는, Bicerano의 방법 「Prediction of Polymer Properties」(MARCEL DEKKER사/2002년)를 사용해서 산출할 수 있다.

[0288] (중합체 입자군(C)의 제조 방법)

[0289] 중합체 입자군(C)은, 예를 들어 중합체(A)의 존재 하에서 비닐 단량체 성분(b)을 중합(그래프트 중합)하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 이에 의해, 중합체(A)에 비닐 중합체(B)의 일부 또는 전부가 그래프트된 중합체가 얻어진다.

[0290] 중합체 입자군(C)의 제조 방법으로서는, 중합체(A)의 라텍스에 비닐 단량체 성분(b)을 첨가하여, 라텍스 중에서 비닐 단량체 성분(b)을 중합하는 방법이 바람직하다.

[0291] 중합체(A)의 라텍스는, 상기한 바와 같이, 폴리오르가노실록산(A1)을 포함하는 라텍스의 존재 하에서, 비닐 단량체 성분(a2)을 중합함으로써 제조하는 것이 바람직하다.

[0292] 비닐 단량체 성분(b)을 중합하는 온도(이하, 「중합 온도(T_b)」라고도 기재함)는, 특별히 한정되지 않고 관용의 조건을 적용할 수 있으며, 예를 들어 45 내지 95℃, 중합 시간은 0.1 내지 10시간의 조건을 들 수 있다.

[0293] 중합체(A)의 라텍스에의 비닐 단량체 성분(b)의 첨가 방법은 특별히 한정되지 않지만, 파유리의 발생을 억제하고, 중합체(A)와 비닐 단량체 성분(b)의 그래프트화율이 양호해지는 점에서, 적하 첨가하는 것이 바람직하다. 이때, 비닐 단량체 성분(b)의 전량을 연속적으로 적하해도 되고, 사이에 비닐 단량체 성분(b)을 적하하지 않는

유지 시간을 마련하면서 복수회로 나누어서 적하해도 된다.

[0294] 비닐 단량체 성분(b)이 복수종의 비닐 단량체를 포함하는 경우에, 비닐 단량체 성분(b)의 전량을 연속적으로 적하하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 동일한 조성의 혼합물을 연속적으로 첨가하는 방법, 파워 피드 중합과 같이 연속적으로 조성을 변화시키면서 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 비닐 단량체 성분(b)이 복수종의 비닐 단량체를 포함하는 경우에, 사이에 유지 시간을 마련하면서 복수회로 나누어서 적하 첨가하는 방법으로서는, 동일한 조성의 혼합물을 복수회로 나누어서 첨가하는 방법이나, 각 성분 단체 및/또는 다른 조성의 혼합물을 복수회로 나누어서 첨가하는 방법을 들 수 있다.

[0295] 비닐 단량체 성분(b)이 (메트)아크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화비닐 단량체를 포함하는 경우는, (메트)아크릴레이트 단량체를 중합하고, 다음에 방향족 비닐 단량체 및 시안화비닐 단량체를 중합하는 것이 바람직하다. 이 방법으로 중합함으로써, 중합 후에 분체 회수 공정을 행해서 얻어지는 중합체 입자군(C)의 분체의 특성(분체의 유동성이나 입자경)이 양호해진다.

[0296] 비닐 단량체 성분(b)은, 폴리오르가노실록산(A1)에 포함되는 실록산계 교차제에 기초하는 단위 및/또는 비닐 중합체(A2)에 포함되는 단량체(a2-3)에 기초하는 단위와 화학 결합함으로써, 중합체(A)와의 그래프트 중합물을 형성할 수 있다.

[0297] 이 그래프트화의 효율을 향상시키기 위해서, 비닐 단량체 성분(b)의 첨가 전에, 예를 들어 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 디비닐벤젠, 다관능 (메트)아크릴기 변성 실리콘, 알릴메타크릴레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트 등, 트리알릴트리멜리테이트 등의 다관능 단량체를 미리 중합할 수 있다.

[0298] 비닐 단량체 성분(b)을 중합할 때 사용하는 유화제는, 특별히 제한되지 않고, 폴리오르가노실록산(A1)의 제조 및/또는 비닐 중합체(A2)의 제조에 사용한 것과 동일한 유화제를 사용할 수 있는데, 음이온계 유화제 또는 비이온계 유화제가 바람직하다. 또한, 비닐 단량체 성분(b)을 중합할 때 특별히 유화제를 추가하지 않고, 비닐 중합체(A2) 라텍스 중에 포함되는 유화제만으로 중합을 행해도 된다.

[0299] 폴리오르가노실록산(A1)의 제조, 비닐 중합체(A2)의 제조 및 비닐 단량체 성분(b)의 중합 시에 사용하는 유화제의 총량은, 중합체 입자군(C)을 형성하는 모든 단량체의 합계 100질량부에 대하여, 0.05질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.1질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 한편, 10질량부 이하인 것이 바람직하고, 5질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 유화제의 총량에 의해, 중합체 입자군(C)의 라텍스의 입자경을 원하는 값으로 조정하는 것이 가능하다. 유화제의 총량이 상기 하한값 이상이면, 폴리오르가노실록산(A1)의 라텍스, 중합체(A)의 라텍스, 중합체(C)의 라텍스 각각의 안정성을 충분히 높일 수 있다. 유화제의 총량이 상기 상한값 이하이면, 중합체 입자군(C)의 분체 중에 잔존하는 유화제의 양을 충분히 저감할 수 있어, 중합체 입자군(C)과 열가소성 수지를 포함하는 수지 조성물을 사용한 성형체의 내열분해성 및 표면 외관의 저하를 억제할 수 있다.

[0300] 비닐 단량체 성분(b)을 중합할 때는, THF 가용분의 조정, 분자량의 조정 등을 목적으로 연쇄 이동제를 사용해도 된다.

[0301] 연쇄 이동제로서는, n-도데실머캅탄, t-도데실머캅탄, n-옥틸머캅탄, n-테트라데실머캅탄, n-헥실머캅탄, n-부틸머캅탄 등의 머캅탄류; 사염화탄소, 브롬화에틸렌 등의 할로겐 화합물; α-메틸스티렌 다이머 등을 들 수 있다. 이들 연쇄 이동제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0302] 연쇄 이동제의 사용량은, 비닐 단량체 성분(b) 100질량%에 대하여, 2.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 0질량%이어도 된다. 연쇄 이동제의 사용량을 2.0질량% 이하로 함으로써, 중합체 입자군(C)의 THF 불용분의 비율 저하가 억제되어, 성형체의 충격 강도가 보다 우수하다.

[0303] 비닐 단량체 성분(b)을 중합한 후, 얻어진 중합체 입자군(C)의 라텍스로부터, 중합체 입자군(C)을 분체로서 회수해도 된다.

[0304] 중합체 입자군(C)을 분체로서 회수할 경우에는, 분무 건조법 등의 직접 건조법 또는 응고법을 사용할 수 있다. 응고법에서는, 응석 후의 세정 공정에서, 중합 시에 사용한 유화제 및 그 응석염, 개시제 등, 얻어지는 분체 중에 포함되는 중합 보조제 잔존물을 저감할 수 있다. 한편, 직접 건조법에서는, 중합 시에 첨가한 보조제류를 대략 얻어지는 분체 중에 잔존시킬 수 있다. 이들 분체 회수법은, 중합체 입자군(C)을 열가소성 수지에 첨가했

을 때, 바람직한 잔존 상태로 하기 위해서 적절히 선택할 수 있다.

[0305] 분무 건조법은, 중합체 입자군(C)의 라텍스를 건조기 중에 미소 액적 상태로 분무하고, 이것에 건조용 가열 가스를 가해서 건조시키는 방법이다. 미소 액적을 발생시키는 방법으로서는, 예를 들어, 회전 원반 형식, 압력 노즐식, 이류체 노즐식, 가압 이류체 노즐식을 들 수 있다. 건조기의 용량은, 실험실에서 사용하는 소규모 용량부터, 공업적으로 사용하는 대규모 용량의 어느 것이어도 된다. 건조용 가열 가스의 온도는 200℃ 이하가 바람직하고, 120 내지 180℃가 보다 바람직하다. 각각 별도로 제조된 2종 이상의 그래프트 공중합체 라텍스를, 함께 분무 건조할 수도 있다. 나아가, 분무 건조 시의 블로킹, 부피 비중 등의 분말 특성을 향상시키기 위해서, 중합체 입자군(C)의 라텍스에, 실리카 등의 임의 성분을 첨가해서 분무 건조할 수도 있다.

[0306] 응고법은, 중합체 입자군(C)의 라텍스를 응석하여, 중합체 입자군(C)을 분리하고, 회수하여, 건조시키는 방법이다. 우선, 응고제를 용해한 열수 중에 중합체(C)의 라텍스를 투입하고, 염석하여, 응고시킴으로써 중합체 입자군(C)을 분리한다. 이어서, 분리한 습윤 상태의 중합체 입자군(C)에 대하여, 탈수 등을 행하여, 수분량이 저하된 중합체 입자군(C)을 회수한다. 회수된 중합체 입자군(C)은 압착 탈수기나 열풍 건조기를 사용해서 건조된다.

[0307] 응고제로서는, 염화알루미늄, 황산알루미늄, 황산나트륨, 황산마그네슘, 질산나트륨, 아세트산칼슘 등의 무기염이나, 황산 등의 산 등을 들 수 있고, 아세트산칼슘이 특히 바람직하다. 이들 응고제는 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0308] 상기 응고제는 통상, 수용액으로서 사용된다. 응고제 수용액의 농도는, 중합체 입자군(C)을 안정적으로 응고시켜, 회수하는 관점에서, 0.1질량% 이상, 특히 1질량% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 회수된 중합체 입자군(C) 중에 잔존하는 응고제의 양을 적게 해서 성형체의 성형 외관의 저하를 방지하는 관점에서, 응고제 수용액의 농도는 20질량% 이하, 특히 15질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0309] 응고제 수용액의 양은 특별히 한정되지 않지만, 중합체 입자군(C)의 라텍스 100질량부에 대하여 10질량부 이상, 500질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0310] 중합체 입자군(C)의 라텍스를 응고제 수용액에 접촉시키는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 통상, 하기의 방법을 들 수 있다.

[0311] (1) 응고제 수용액을 교반하면서, 그 안에 라텍스를 연속적으로 첨가해서 일정 시간 유지하는 방법,

[0312] (2) 응고제 수용액과 라텍스를, 일정 비율로 교반기를 구비한 용기 내에 연속적으로 주입하면서 접촉시켜, 응석된 중합체와 물을 포함하는 혼합물을 용기로부터 연속적으로 발출하는 방법.

[0313] 라텍스를 응고제 수용액에 접촉시킬 때의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 30℃ 이상, 100℃ 이하인 것이 바람직하다. 접촉 시간은 특별히 한정되지 않는다.

[0314] 응석된 중합체 입자군(C)은, 중합체 입자군(C)의 1 내지 100질량배 정도의 물로 세정되어, 여과 분별된다. 여과 분별된 습윤 상태의 중합체 입자군(C)은, 유동 건조기나 압착 탈수기 등을 사용해서 건조된다. 건조 온도, 건조 시간은 얻어지는 중합체 입자군(C)에 따라 적절히 정하면 된다.

[0315] 또한, 압착 탈수기나 압출기로부터 배출된 중합체 입자군(C)을 회수하지 않고, 직접, 수지 조성물을 제조하는 압출기나 성형기에 보내어, 열가소성 수지와 혼합해서 성형체를 얻는 것도 가능하다.

[0316] 〔조성물〕

[0317] 본 발명의 일 양태에 관한 조성물(이하, 「본 조성물」이라고도 기재함)은, 중합체 입자군(C)과, 인산 화합물 및 그 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 성분(이하, 「성분(D)」이라고도 기재함)을 포함한다.

[0318] 성분(D)은, 중합체 입자군(C)을 포함하는 수지 조성물을 가소화하여, 성형 시의 수지 조성물의 유동성을 향상시킨다. 또한, 수지 조성물의 분자량 저하를 억제하여, 성형 안정성을 향상시킨다.

[0319] 성분(D)에서의 인산 화합물로서는, 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산 등의 알킬인산; 폴리옥시알킬렌알킬페닐에테르인산 등의 알킬아릴인산 등을 들 수 있다.

[0320] 폴리옥시알킬렌알킬페닐에테르인산 및 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산에 있어서, 폴리옥시알킬렌기로서는, 폴리옥시에틸렌기 등을 들 수 있고, 폴리옥시에틸렌기가 바람직하다. 폴리옥시에틸렌기에서의 옥시에틸렌 단위의 유

닛수는, 예를 들어 2 내지 14이며, 바람직하게는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 8, 더욱 바람직하게는 2 내지 6이다. 알킬기의 탄소수는, 예를 들어 1 내지 20이며, 바람직하게는 5 내지 18, 보다 바람직하게는 7 내지 16, 더욱 바람직하게는 10 내지 16이다.

[0321] 알칼리 금속염으로서는, 나트륨염, 칼륨염 등을 들 수 있다.

[0322] 성분(D)으로서는, 후술하는 인 원자 함유량의 조정이 용이한 점에서, 인산 화합물의 알칼리 금속염이 바람직하고, 알킬인산의 알칼리 금속염 및 알킬아릴인산의 알칼리 금속염이 보다 바람직하다. 그 중에서도, 성형 시의 수지 조성물의 유동성과 성형 안정성의 관점에서, 폴리옥시알킬렌알킬페닐에테르인산의 알칼리 금속염, 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산의 알칼리 금속염이 바람직하고, 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산의 알칼리 금속염이 보다 바람직하다.

[0323] 폴리옥시알킬렌알킬페닐에테르인산의 알칼리 금속염으로서는, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르인산의 알칼리 금속염이 바람직하다.

[0324] 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산의 알칼리 금속염으로서는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산의 알칼리 금속염이 바람직하다.

[0325] 이들 중에서도, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산의 알칼리 금속염이 바람직하다.

[0326] 이들 화합물은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0327] 본 조성물 중의 성분(D)의 함유량은, 중합체 입자군(C)과 성분(D)의 합계 100질량%에 대한, 성분(D)에 포함되는 인 원자의 비율(이하, 「인 함유량」이라고도 기재함)을 고려해서 설정된다.

[0328] 인 함유량은, 성형 시의 수지 조성물의 유동성과 성형 안정성의 관점에서, 10질량ppm 이상인 것이 바람직하고, 50질량ppm 이상인 것이 보다 바람직하고, 100질량ppm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 200질량ppm 이상인 것이 특히 바람직하고, 300질량ppm 이상인 것이 가장 바람직하다. 인 원자 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 2000질량ppm 이하, 바람직하게는 1500질량ppm 이하이다.

[0329] 본 조성물은, 성분(D) 이외의 다른 유화제를 더 포함하고 있어도 된다. 다른 유화제로서는, 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 중합체 입자군(C)의 제조에 사용한 것과 동일한 유화제를 사용할 수 있다.

[0330] 본 조성물 100질량%에 대한, 중합체 입자군(C)과 성분(D)의 합계 비율은, 90질량% 이상인 것이 바람직하고, 95질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 98질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0331] 본 조성물의 바람직한 일 양태는, 중합체 입자군(C)과 유화제를 포함하고, 유화제의 적어도 일부가 상기 인산 화합물의 알칼리 금속염인 라텍스로부터 분체 회수된 것이다.

[0332] 이러한 조성물은, 예를 들어 중합체 입자군(C)의 라텍스(다른 유화제를 포함하고 있어도 됨)에 인산 화합물의 알칼리 금속염을 첨가하여, 분체 회수하는 것이나, 중합체 입자군(C)의 중합 과정(중합체(A) 또는 비닐 중합체(B)의 중합 시)에 인산 화합물의 알칼리 금속염을 첨가하여, 분체 회수함으로써 제조할 수 있다. 분체 회수 방법으로서는, 상기한 중합체 입자군(C)의 라텍스로부터 중합체 입자군(C)을 분체로서 회수하는 방법과 마찬가지의 방법을 들 수 있다.

[0333] 단, 본 조성물은 이것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 중합체 입자군(C)의 분체와 성분(D)을 혼합한 것이어도 된다.

[0334] 〔수지 조성물〕

[0335] 본 발명의 일 양태에 관한 수지 조성물(이하, 「본 수지 조성물」이라고도 기재함)은, 중합체 입자군(C)과, 열가소성 수지(이하, 「열가소성 수지(E)」라고도 기재함)를 포함한다.

[0336] 본 수지 조성물은, 중합체 입자군(C) 대신에 본 조성물을 포함하는 것이어도 된다. 이 경우, 본 수지 조성물은, 중합체 입자군(C)과 성분(D)과 열가소성 수지(E)를 포함한다.

[0337] 열가소성 수지(E)로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 엔지니어링 플라스틱(방향족 폴리카르보네이트 등), 스티렌계 수지, 폴리에스테르 수지, 올레핀계 수지(폴리에틸렌 등), 열가소성 엘라스토머, 생분해성 수지, 할로겐계 수지(염화비닐 수지 등), 아크릴계 수지 등을 들 수 있다.

[0338] 엔지니어링 플라스틱으로서는, 공지의 각종 열가소성 엔지니어링 플라스틱을 특별히 제한없이 사용할 수 있다.

[0339] 엔지니어링 플라스틱으로서는, 폴리페닐렌에테르, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르계 중합체(폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등), 신디오택틱 폴리스티렌, 나일론계 중합체(6-나일론, 6,6-나일론 등), 폴리아릴레이트, 폴리페닐렌술피드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아세탈을 예시할 수 있다.

[0340] 또한, 고도로 내열성이 우수하고, 용융 유동성이 필요해지는 내열 ABS 등의 특수한 스티렌계 수지나 내열 아크릴계 수지 등도, 본 발명에서의 엔지니어링 플라스틱으로서 예시할 수 있다. 이들 중에서도, 강도 발현성이 보다 요구되는 경우에는, 방향족 폴리카르보네이트나 폴리부틸렌테레프탈레이트가 보다 바람직하다.

[0341] 방향족 폴리카르보네이트로서는, 예를 들어 4,4'-디히드록시디페닐-2,2-프로판(즉 비스페놀 A)계 폴리카르보네이트 등의 4,4'-디옥시디아릴알칸계 폴리카르보네이트를 들 수 있다.

[0342] 올레핀계 수지로서는, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌과 기타 α-올레핀의 공중합체; 폴리프로필렌, 프로필렌과 기타 α-올레핀의 공중합체; 폴리부텐, 폴리-4-메틸펜텐-1 등을 들 수 있다.

[0343] 열가소성 엘라스토머로서는, 스티렌계 엘라스토머, 우레탄계 엘라스토머, 폴리올레핀계 엘라스토머, 폴리아미드계 엘라스토머, 불소계 엘라스토머, 염소화 PE계 엘라스토머, 아크릴계 엘라스토머 등을 들 수 있다.

[0344] 스티렌계 엘라스토머로서는, 스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체(SBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 공중합체(SIS), 스티렌-에틸렌·부텐 공중합체(SEB), 스티렌-에틸렌·프로필렌 공중합체(SEP), 스티렌-에틸렌·부텐-스티렌 공중합체(SEBS), 스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 공중합체(SEPS), 스티렌-에틸렌·에틸렌·프로필렌-스티렌 공중합체(SEEPS), 스티렌-부타디엔·부틸렌-스티렌 공중합체(스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체의 부분 수소 첨가물: SBBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 공중합체의 부분 수소 첨가물, 스티렌-이소프렌·부타디엔-스티렌 공중합체의 부분 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 「-」는, 「-」로 연락된 단위를 형성하는 단량체가 공중합된 것인 것을 나타내고, 「·」은, 공중합 후에 수소 첨가 등에 의해 랜덤하게 변성되어 존재하는 것을 나타낸다.

[0345] 우레탄계 엘라스토머로서는, 고분자 디올과 유기 디이소시아네이트와 쇄 신장제의 반응 생성물을 들 수 있다.

[0346] 고분자 디올로서는, 폴리에스테르디올, 폴리에테르디올, 폴리에스테르에테르디올, 폴리카르보네이트디올, 폴리에스테르폴리카르보네이트디올 등을 들 수 있다.

[0347] 유기 디이소시아네이트로서는, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트, 수소화 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트), 이소포론디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이들 유기 디이소시아네이트 중에서도 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트가 바람직하다.

[0348] 쇄 신장제로서는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 1,9-노난디올, 시클로헥산디올, 1,4-비스(β-히드록시에톡시)벤젠 등을 들 수 있다.

[0349] 폴리올레핀계 엘라스토머로서는, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 부틸 고무, 부타디엔 고무, 프로필렌-부텐 공중합체, 에틸렌-아크릴산에스테르 공중합체 등을 들 수 있다.

[0350] 스티렌계 수지로서는, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-α-메틸스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트-스티렌-α-메틸스티렌 공중합체, ABS 수지, AS 수지, MABS 수지, MBS 수지, AAS 수지, AES 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌-α-메틸스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌-α-메틸스티렌 공중합체, 스티렌-무수 말레산 공중합체, 스티렌-말레이미드 공중합체, 스티렌-N-치환 말레이미드 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-N-치환 말레이미드 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌-β-이소프로페닐나프탈렌 공중합체 및 아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌-α-메틸스티렌-말레이미드 공중합체 등을 들 수 있다.

[0351] 폴리에스테르 수지는, 다염기산과 다가 알코올의 중합체이며, 열가소성을 갖는 것을 조건으로 해서 특별히 한정되지 않는다. 다염기산으로서는, 테레프탈산, 나프탈디카르복실산, 시클로헥실디카르복실산 및 그것들의 에스테르 등을 들 수 있다. 다가 알코올로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 헥산디올, 옥탄디올, 데칸디올, 시클로헥산디메탄올, 하이드로퀴논, 비스페놀 A, 2,2-비스(4-히드록시에톡시페닐)프로판, 1,4-디메틸올테트라브로모벤젠, 테트라브로모 비스페놀 A 비스(2-히드록시에틸)에테르(TBA-EO)

등을 들 수 있다.

[0352] 폴리에스테르계 수지는, 단독 중합체, 공중합체 또는 이들 2종 이상의 블렌드물이어도 된다.

[0353] 폴리에스테르계 수지로서는, 이스트만 케미컬 제조의 상품명 「PETG」 등의 시판품을 사용해도 된다.

[0354] 생분해성 수지로서는, 미생물계 폴리머, 화학 합성계 폴리머, 천연물계 폴리머 등을 들 수 있다.

[0355] 미생물계 폴리머로서는, 폴리히드록시부틸레이트/발레레이트(PHB/V) 등의 바이오 폴리에스테르, 박테리아 셀룰로오스, 미생물 다당(풀루란, 커들란 등) 등을 들 수 있다.

[0356] 화학 합성계 폴리머로서는, 지방족 폴리에스테르(폴리카프로락톤, 폴리부틸렌숙시네이트, 폴리에틸렌숙시네이트, 폴리글리콜산, 폴리락트산 등), 폴리비닐알코올, 폴리아미노산류(PMLG 등) 등을 들 수 있다.

[0357] 천연물계 폴리머로서는, 키토산, 셀룰로오스, 전분, 아세트산셀룰로오스 등을 들 수 있다.

[0358] 할로겐계 수지로서는, 예를 들어 염화비닐의 단독 중합체, 염화비닐이 80질량% 이상의 비율로 함유되는 공중합체, 고염소화폴리염화비닐 등의 염화비닐 수지를 들 수 있다. 공중합체의 성분으로서는, 염화비닐 이외에, 에틸렌, 아세트산비닐, 메틸메타크릴레이트 및 부틸아크릴레이트 등의 모노비닐리덴 화합물을 예시할 수 있다. 공중합체 중에는 이들 화합물이 그 합계량으로 20질량% 이하의 비율로 함유되어도 된다.

[0359] 할로겐계 수지로서는, 염화비닐 수지 이외에, 불소화 중합체, 브롬화 중합체, 요오드화 중합체 등도 들 수 있다.

[0360] 아크릴계 수지로서는, 예를 들어 메틸메타크릴레이트와 공중합 가능한 비닐 단량체가 중합된 공중합체 등을 들 수 있다. 공중합 가능한 비닐 단량체로서는, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, i-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 알킬아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트 등의 알킬메타크릴레이트, 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔 등의 방향족 비닐 화합물 등을 들 수 있다.

[0361] 폴리페닐렌에테르, 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 신디오택틱 폴리스티렌, 6-나일론 및 6,6-나일론 등의 폴리아미드계 수지, 폴리아릴레이트, 폴리페닐렌술피드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아세탈 등의 엔지니어링 플라스틱과, 다른 열가소성 수지와의 폴리머 알로이도 본 발명에서의 열가소성 수지(E)의 범위에 포함된다.

[0362] 이들 열가소성 수지(E)는 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0363] 열가소성 수지(E)는, 공업적으로 입수하기 쉬운 점, 성형체의 충격 강도와 착색성의 밸런스가 보다 우수하다는 점에서, 방향족 폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리염화비닐, 폴리페닐렌술피드 및 폴리아세탈로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 폴리메틸메타크릴레이트 및 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0364] 본 수지 조성물은, 상기 이외에, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 주지의 다양한 첨가제를 포함할 수 있다.

[0365] 첨가제로서는, 난연제(인계, 브롬계, 실리콘계, 유기 금속염계 등), 드립 방지제(예를 들어, 불소화폴리올레핀, 실리콘 및 아라미드 섬유), 활제(예를 들어, 스테아르산마그네슘 등의 장쇄 지방산 금속염 등), 이형제(예를 들어, 펜타에리트리톨테트라스테아레이트 등), 성핵제, 대전 방지제, 안정제(예를 들어, 페놀계 안정제, 황계 안정제, 인계 안정제, 자외선 흡수제, 아민계 광안정제 등), 충전재(산화티타늄, 탈크, 마이카, 카올린, 탄산칼슘, 유리 플레이크 등), 가소제, 강화제(예를 들어, 유리 섬유, 탄소 섬유 등), 색소 및 안료 등을 들 수 있다.

[0366] 페놀계 안정제는, 페놀성 히드록실기를 갖는 안정제이며, 그 중에서도, 페놀성 히드록실기가 결합한 방향환의 탄소 원자에 인접하는 1개 또는 2개의 탄소 원자가, 탄소수 4 이상의 치환기에 의해 치환되어 있는, 힌더드 페놀계 산화 방지제를 적합하게 사용할 수 있다. 이때, 탄소수 4 이상의 치환기는, 방향환의 탄소 원자와 탄소-탄소 결합에 의해 결합하고 있어도 되고, 탄소 이외의 원자를 통해서 결합하고 있어도 된다.

[0367] 페놀계 안정제로서는, 예를 들어 p-시클로헥실페놀, 3-t-부틸-4-메톡시페놀, 4,4'-이소프로필리덴디페놀, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산 등의 비힌더드 페놀계 산화 방지제, 2-t-부틸-4-메톡시페놀, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 2,4,6-트리-t-부틸페놀, 4-히드록시메틸-2,6-디-t-부틸페놀, 스티렌화페놀, 2,5-디-t-부틸하이드로퀴논, 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 트리에틸렌글리콜비스[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥산디올비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-t-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(1,3,5-트리메틸헥실)페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 2,6-비스(2-히드록시-3-t-부틸-5-메틸벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스[2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐]부탄, 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, 트리스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐옥시에틸]이소시아누레이트, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀), 티오비스(β-나프톨) 등의 힌더드 페놀계 산화 방지제를 들 수 있다. 특히, 힌더드 페놀계 산화 방지제는, 그 자체가 안정 라디칼로 되기 쉽기 때문에, 라디칼 트랩제로서 적합하게 사용할 수 있다. 이들 페놀계 안정제는, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0368] 본 수지 조성물 100질량%에 대한, 페놀계 안정제의 함유량은, 0.001질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.003질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 한편, 2질량% 이하인 것이 바람직하고, 1질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 페놀계 안정제의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 산화 방지 효과가 보다 우수하고, 상기 상한값 이하이면, 수지 조성물의 산화 열안정성이나 용융 혼련 시의 수지 분해를 보다 억제할 수 있다.

[0369] 황계 안정제는, 페놀성 히드록실기를 갖지 않고, 황 원자를 갖는 안정제이며, 열가소성 수지의 열화로 생기는 히드로퍼옥시드의 분해제로서 작용함으로써 수지 조성물의 내열노화성을 개량하여, 색조, 인장 강도, 신장도 등의 유지율을 향상시키는 효과를 갖는다. 황계 안정제는, 단체로 사용할 수도 있지만, 상기 페놀계 안정제와 조합해서 사용함으로써, 더욱 장기 열안정성을 개량할 수 있다.

[0370] 황계 안정제로서는, 예를 들어 디도데실티오디프로피오네이트, 디테트라데실티오디프로피오네이트, 디옥타데실티오디프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-도데실티오프로피오네이트), 티오비스(N-페닐-β-나프틸아민), 2-머캅토벤조티아졸, 2-머캅토벤즈이미다졸, 테트라메틸티우람모노설파이드, 테트라메틸티우람디술파이드, 니켈디부틸디티오카르바메이트, 니켈이소프로필크산테이트, 트리라우릴트리티오포스파이트 등을 들 수 있다. 특히, 티오에테르 구조를 갖는 티오에테르계 안정제는, 산화된 물질로부터 산소를 수취해서 환원하기 때문에, 적합하게 사용할 수 있다. 이들 황계 안정제는, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0371] 본 수지 조성물 100질량%에 대한, 황계 안정제의 함유량은, 0.001질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.003질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 한편, 2질량% 이하인 것이 바람직하고, 1질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 황계 안정제의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 열안정화 효과가 보다 우수하고, 상기 상한값 이하이면, 수지 조성물의 용융 혼련 시의 수지 분해를 보다 억제할 수 있다.

[0372] 인계 안정제란, 인 원자를 갖는 안정제이며, $P(OR)_3$ 구조를 갖는 아인산에스테르 화합물이다. 여기서, R은, 알킬기, 알킬렌기, 아릴기, 아릴렌기 등이며, 3개의 R은 동일하여도 달라도 되고, 2개의 R이 환 구조를 형성하고 있어도 된다. 또한, 1분자 중에 $P(OR)_3$ 구조를 복수 가져도 된다. 인계 안정제는, 열가소성 수지의 열화로 생기는 히드로퍼옥시드의 분해제로서 작용함으로써, 수지 조성물의 내열노화성을 개량하여, 색조, 인장 강도, 신장도 등의 유지율을 향상시키는 효과를 갖는다. 인계 안정제는 단체로 사용할 수도 있지만, 상기 페놀계 안정제와 조합해서 사용함으로써, 특히 장기 열안정성을 개량할 수 있음과 함께, 페놀계 안정제 유래의 황변을 억제할 수 있다.

[0373] 아인산에스테르 화합물로서는, 예를 들어 트리아릴포스파이트(트리페닐포스파이트, 트리크레실포스파이트, 트리크실레닐포스파이트, 트리나프틸포스파이트 등), 디아릴알킬포스파이트(디페닐이소옥틸포스파이트, 디페닐데실포스파이트 등의 디아릴 C1-18 알킬포스파이트 등), 아릴디알킬포스파이트(페닐디이소옥틸포스파이트 등의 아릴 C1-18 디알킬포스파이트 등), 트리알킬포스파이트(트리메틸포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리-n-부틸포스파이트, 트리이소옥틸포스파이트, 트리데실포스파이트, 트리이소데실포스파이트 등의 트리 C1-18 알킬포스파이트 등), 디알킬포스파이트(디라우릴포스파이트 등의 디 C1-18 알킬포스파이트 등), 알킬아릴 단위를 포함하는 포스파이트[트리스(2,4-t-부틸페닐)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리스(디노닐페닐)포스파이트, 디노닐페닐-o-비페닐포스파이트 등의 트리스(C1-18 알킬-아릴)포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)옥틸

포스파이트 등], 지방족 카르복실산아인산에스테르(트리스테아릴포스파이트 등의 C1-18 지방족 카르복실산아인산에스테르 등), 알킬렌옥시드 단위를 포함하는 포스파이트(폴리디프로필렌글리콜노닐페닐포스페이트, 테트라페닐디프로필렌글리콜포스파이트 등), 사이클릭 네오펜탄 단위를 포함하는 포스파이트[사이클릭 네오펜탄테트라일비스(옥타데실)포스파이트, 사이클릭 네오펜탄테트라일비스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 사이클릭 네오펜탄테트라일비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)포스파이트 등], 디포스파이트류(디이소데실펜타에리트리톨디포스파이트, 디도데실펜타에리트리톨디포스파이트, 4,4'-이소프로필리덴디페닐디도데실디포스파이트 등), 트리포스파이트류[헵타시스디프로필렌글리콜트리포스파이트, 헥사·트리데실-1,1,3-트리(3-t-부틸-6-메틸-4-옥시페닐)-3-메틸프로판트리포스파이트 등] 등을 들 수 있다. 이들 아인산에스테르 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0374] 그 중에서도, 열가소성 수지(E)로서 폴리카르보네이트 수지나 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아세탈 수지 등, 폴리머 구성 단위에 탄산에스테르 결합이나 에스테르 결합, 아미드 결합, 아세탈 결합을 포함하는 수지를 사용하는 경우, 이들 열가소성 수지의 내습열분해성의 저하를 억제하는 등의 관점에서, 내가수분해성이 높은 인계 안정제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0375] 그 중에서도, 1분자 중의 인 원자수가 1이며, 또한 각 에스테르부의 탄소수(복수의 에스테르부가 환을 형성하고 있는 경우는, 에스테르 결합 사이에 끼워진 영역에 있는 합계 탄소수를 각 탄소수로 함)가 8 이상인 아인산에스테르 화합물, 또는 1분자 중에 복수의 인 원자를 갖고, 또한 각 인 원소의 사이에 있는 에스테르부의 탄소수가 8 이상인 아인산에스테르 화합물이 바람직하며, 예를 들어 트리 C6-18 알킬포스파이트(트리이소데실포스파이트 등), 분지 C3-6 알킬기(t-부틸기 등)를 포함하는 포스파이트[트리스(2,4-t-부틸페닐)포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)옥틸포스파이트 등], 테트라알킬(C12-15)-4,4'-이소프로필리덴디페닐디포스파이트 등을 들 수 있다.

[0376] 본 수지 조성물 100질량%에 대한, 인계 안정제의 함유량은, 0.001질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.003질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 한편, 2질량% 이하인 것이 바람직하고, 1질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 인계 안정제의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 열안정화 효과가 보다 우수하고, 상기 상한값 이하이면, 수지 조성물의 용융 혼련 시의 수지 분해나 내습열분해성의 저하를 보다 억제할 수 있다.

[0377] 본 수지 조성물에 있어서, 페놀계 안정제와 황계 안정제 및/또는 인계 안정제를 병용시킬 경우, 황계 안정제와 인계 안정제의 합계 첨가 질량은, 페놀계 안정제의 첨가 질량에 대하여 0.1배 이상인 것이 바람직하고, 0.2배 이상인 것이 더욱 바람직하고, 한편, 5배 이하인 것이 바람직하고, 3배 이하인 것이 보다 바람직하다. 황계 안정제와 인계 안정제의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 내열노화성의 향상 효과가 보다 우수하고, 상기 상한값 이하이면, 수지 조성물의 용융 혼련 시의 수지 분해를 보다 억제할 수 있다.

[0378] 본 수지 조성물에 있어서, 페놀계 안정제와 황계 안정제 및/또는 인계 안정제를 함유시키는 경우, 안정제의 함유량의 합계는, 수지 조성물 100질량%에 대하여 2질량% 이하인 것이 바람직하다. 안정제의 함유량의 합계를 2질량% 이하로 함으로써, 용융 혼련 시에 수지의 분해를 보다 억제할 수 있다.

[0379] 색소 또는 안료로서는, 무기계 안료라면, 예를 들어 산화철, 군청, 산화티타늄, 카본 블랙 등을 들 수 있다. 유기계 안료라면, 예를 들어 프탈로시아닌계나 안트라퀴논계의 청색 안료, 페릴렌계나 퀴나크리돈계의 적색 안료, 이소인돌리논계의 황색 안료 등을 들 수 있다. 또한, 특수 안료로서 형광 안료, 금속분 안료, 펄 안료 등을 들 수 있다. 염료라면, 니그로신계, 페리논계, 안트라퀴논계의 염료를 들 수 있다. 이들 색소 및 안료는, 요구되는 색에 따른 다양한 그레이드가 시판되고 있어, 그것들을 사용할 수 있다. 이것들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0380] 본 수지 조성물 100질량%에 대한 중합체 입자군(C) 또는 본 조성물의 비율은, 0.5질량% 이상인 것이 바람직하고, 1질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 2질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 한편, 60질량% 이하인 것이 바람직하고, 50질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 중합체 입자군(C) 또는 본 조성물의 비율이 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 성형체의 충격 강도가 보다 우수하고, 상기 상한값 이하이면, 수지 조성물의 유동성이나 내열변형 온도의 저하를 억제할 수 있다.

[0381] 본 수지 조성물 100질량%에 대한 열가소성 수지(E)의 비율은, 40질량% 이상인 것이 바람직하고, 50질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 한편, 99.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 99질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 98질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 열가소성 수지(E)의 비율이 상기 하한값 이상이면, 수지 조성물의 유동성이나 내열변형 온도의 저하를 억제할 수 있고, 상기 상한값 이하이면, 얻어지는 성형체의 충격

강도가 보다 우수하다.

[0382] (수지 조성물의 제조 방법)

[0383] 수지 조성물은, 중합체 입자군(C) 또는 본 조성물과, 열가소성 수지(E)와, 필요에 따라 첨가제를 혼합함으로써 제조할 수 있다.

[0384] 각 재료의 혼합 방법으로서는, 공지의 블렌드 방법을 들 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 텀블러, V형 블렌더, 슈퍼 믹서, 나우타 믹서, 밴버리 믹서, 혼련 롤, 압출기 등으로 혼합, 혼련하는 방법을 들 수 있다.

[0385] 본 발명의 수지 조성물의 제조 방법의 일례로서, 중합체 입자군(C) 또는 본 조성물과, 펠릿상의 열가소성 수지(E)와, 필요에 따라 첨가제를 압출기를 사용해서 혼합하여, 스트랜드 형상으로 압출하고, 회전식 커터 등으로 펠릿상으로 커트하는 방법을 들 수 있다. 이 방법에 의해, 펠릿상의 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0386] 〔성형체〕

[0387] 본 발명의 일 양태에 관한 성형체(이하, 「본 성형체」라고도 기재함)는, 중합체 입자군(C)을 포함한다.

[0388] 본 성형체는, 성분(D)을 더 포함하고 있어도 된다.

[0389] 본 성형체는, 열가소성 수지(E)를 더 포함하고 있어도 된다.

[0390] 본 성형체는, 상기한 본 수지 조성물을 포함하는 것인 것이 바람직하다.

[0391] 본 성형체는, 예를 들어 중합체 입자군(C), 본 조성물 또는 본 수지 조성물을 성형함으로써 제조할 수 있다.

[0392] 성형 방법으로서는, 통상의 열가소성 수지 조성물의 성형에 사용되는 성형법, 예를 들어 사출 성형법, 압출 성형법, 블로우 성형법, 캘린더 성형법 등을 들 수 있다.

[0393] 본 성형체는, 자동차 분야, OA 기기 분야, 가전, 전기·전자 분야, 건축 분야, 생활·화장품 분야, 의료용품 분야 등의 다양한 재료로서, 공업적으로 널리 이용할 수 있다. 보다 구체적으로는 전자 기기 등의 하우징, 각종 부품, 피복재, 자동차 구조 부재, 자동차 내장 부품, 광 반사판, 건물 구조 부재, 창호 등으로서 사용할 수 있다. 더욱 구체적으로는, 퍼스컴 하우징, 휴대 전화 하우징, 휴대 정보 단말기 하우징, 휴대 게임기 하우징, 프린터, 복사기 등의 내장·외장 부재, 도전체 피복재, 자동차 내장·외장 부재, 건물 외장재, 수지 창틀 부재, 바닥재, 배관 부재 등으로서 사용할 수 있다.

[0394] 본 발명의 다른 양태를 이하에 나타낸다.

[0395] 〔1〕 폴리오르가노실록산(A1)과 제1 비닐 중합체(A2)를 포함하는 중합체(A)와, 제2 비닐 중합체(B)를 포함하는 폴리오르가노실록산 함유 중합체이며,

[0396] 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체를 액상의 에폭시 수지 중에 분산시켜, 경화시켜서 수지편으로 하고, 그 단면을 투과형 전자 현미경으로 관찰했을 때, 상기 중합체(A)가, 상기 폴리오르가노실록산(A1)을 바다 성분, 상기 제1 비닐 중합체(A2)를 섬 성분으로 하는 해도 구조를 갖고, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체의 입자 직경을 L, 상기 입자에 포함되는 상기 폴리오르가노실록산(A1)의 최대 도메인 길이를 M이라 한 경우, 모든 상기 입자의 개수에 대하여, 하기 식 (1)을 충족하는 입자의 개수 비율이 60% 미만인, 폴리오르가노실록산 함유 중합체.

[0397] $M/L>0.1$ … (1)

[0398] 〔2〕 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 100질량%에 대하여, 상기 폴리오르가노실록산(A1)의 비율이, 1질량% 이상 50질량% 이하인, 상기 〔1〕의 폴리오르가노실록산 함유 중합체.

[0399] 〔3〕 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 100질량%에 대하여, 상기 폴리오르가노실록산(A1)의 비율이, 1질량% 이상 10질량% 이하인, 상기 〔1〕 또는 〔2〕의 폴리오르가노실록산 함유 중합체.

[0400] 〔4〕 수 평균 입자경이 10nm 이상 150nm 이하인, 상기 〔1〕 내지 〔3〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체.

[0401] 〔5〕 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체의 일부가 테트라히드로푸란에 불용이며, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 100질량%에 대하여, 테트라히드로푸란에 불용인 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체의 비율이,

80질량% 이상 100질량% 미만인, 상기 〔1〕 내지 〔4〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체.

[0402] 〔6〕 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체의 일부가 테트라히드로푸란에 가용이고, 테트라히드로푸란에 가용인 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체의 중량 평균 분자량이 2만 이상 50만 이하인, 상기 〔1〕 내지 〔5〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체.

[0403] 〔7〕 상기 해도 구조에 있어서, 상기 폴리오르가노실록산(A1)의 도메인에 상기 제1 비닐 중합체(A2)의 도메인이 복수 포함되는, 상기 〔1〕 내지 〔6〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체.

[0404] 〔8〕 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체를 액상의 에폭시 수지 중에 분산시켜, 경화시켜서 수지편으로 하고, 그 단면을 투과형 전자 현미경으로 관찰했을 때, 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체가, 상기 폴리오르가노실록산(A1)을 바다 성분, 상기 제1 비닐 중합체(A2)를 제1 섬 성분, 상기 제2 비닐 중합체(B)를 제2 섬 성분으로 하는 해도 구조를 갖는, 상기 〔1〕 내지 〔7〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체.

[0405] 〔9〕 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체 100질량%에 대하여, 상기 중합체(A)의 비율이 60질량% 이상 95질량% 이하인, 상기 〔1〕 내지 〔8〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체.

[0406] 〔10〕 상기 제1 비닐 중합체(A2)를 구성하는 비닐 단량체 성분(a2)이 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는, 상기 〔1〕 내지 〔9〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체.

[0407] 〔11〕 상기 제2 비닐 중합체(B)를 구성하는 비닐 단량체 성분(b)이 (메트)아크릴레이트 단량체 및 방향족 비닐 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

[0408] 상기 비닐 단량체 성분(b) 100질량%에 대하여, 상기 (메트)아크릴레이트 단량체 및 상기 방향족 비닐 단량체의 합계 비율이 50질량% 이상인, 상기 〔1〕 내지 〔10〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체.

[0409] 〔12〕 상기 제2 비닐 중합체(B)를 구성하는 비닐 단량체 성분(b)이 메틸메타크릴레이트를 포함하고,

[0410] 상기 비닐 단량체 성분(b) 100질량%에 대하여, 상기 메틸메타크릴레이트의 비율이 50질량% 이상인, 상기 〔1〕 내지 〔11〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체.

[0411] 〔13〕 상기 중합체(A)가, 상기 폴리오르가노실록산(A1)을 포함하는 라텍스의 존재 하에서, 상기 제1 비닐 중합체(A2)를 구성하는 비닐 단량체 성분(a2)이 중합된 중합체인, 상기 〔1〕 내지 〔12〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체.

[0412] 〔14〕 상기 〔1〕 내지 〔13〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체와, 인산 화합물 및 그 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 성분을 포함하는, 조성물.

[0413] 〔15〕 상기 인산 화합물의 알칼리 금속염이, 알킬인산의 알칼리 금속염 및 알킬아릴인산의 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 상기 〔14〕의 조성물.

[0414] 〔16〕 상기 인산 화합물의 알칼리 금속염이, 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산의 알칼리 금속염인, 상기 〔14〕 또는 〔15〕의 조성물.

[0415] 〔17〕 상기 폴리오르가노실록산 함유 중합체와 상기 인산 화합물 및 그 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 성분의 합계 100질량%에 대하여, 상기 성분에 포함되는 인 원자의 비율이 100질량ppm 이상인, 상기 〔14〕 내지 〔16〕의 어느 것의 조성물.

[0416] 〔18〕 상기 〔1〕 내지 〔13〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체와, 열가소성 수지를 포함하는 수지 조성물.

[0417] 〔19〕 상기 〔14〕 내지 〔17〕의 어느 것의 조성물과, 열가소성 수지를 포함하는 수지 조성물.

[0418] 〔20〕 상기 열가소성 수지가, 방향족 폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리염화비닐, 폴리페닐렌술피드 및 폴리아세탈로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 〔18〕 또는 〔19〕의 수지 조성물.

[0419] 〔21〕 상기 〔1〕 내지 〔13〕의 어느 것의 폴리오르가노실록산 함유 중합체를 포함하는 성형체.

[0420] [실시예]

[0421] 이하, 제조예 및 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 제조예 1-1 내지 1-2, 2-1 내지 2-20은,

폴리오르가노실록산(A1), 중합체(A), 중합체 입자군(C) 및 조성물의 제조예이다. 또한, 「부」는 「질량부」를 의미하고, 「%」는 「질량%」를 의미하고, 「ppm」은 「질량ppm」을 의미한다. 또한, 하기에, 각종 측정 방법에 대해서 기재한다.

[0422] [고형분의 측정]

[0423] 질량 w1의 폴리오르가노실록산 라텍스를 180℃의 열풍 건조기에서 30분간 건조시키고, 건조 후의 잔사 질량 w2를 측정하여, 하기 식(오)에 의해 고형분[%]을 산출한다.

[0424] 고형분[%]=w2/w1×100 … (오)

[0425] [입자경의 측정]

[0426] 「폴리오르가노실록산(A1) 라텍스」 또는 「중합체 입자군(C) 라텍스」를 탈이온수로 고형분 농도 약 3%로 희석한 것을 시료로 하고, 상술한 미국 MATEC사 제조 CHDF2000형 입도 분포계를 사용하여, 하기 조건을 사용해서 수 평균 입자경(Dn) 및 질량 평균 입자경(Dw)을 측정했다.

[0427] 카트리지: 전용의 입자 분리용 캐필러리식 카트리지(상품명; C-202),

[0428] 캐리어액: 전용 캐리어액(상품명; 2XGR500),

[0429] 캐리어액의 액성: 중성,

[0430] 캐리어액의 유속: 1.4mL/분,

[0431] 캐리어액의 압력: 4,000psi(2,600kPa),

[0432] 측정 온도: 35℃,

[0433] 시료 사용량: 0.1mL.

[0434] [분체 회수 방법]

[0435] 중합체 입자군(C)의 분체 회수는, 하기에 나타내는 응석법(표 1 및 2에서, G라고 기재) 또는 분무 회수법(동일, S라고 기재)의 어느 것에 의해 행하였다.

[0436] 응석법: 아세트산칼슘의 농도가 0.8%의 수용액 630부를 50℃로 가열하여, 교반하면서, 이 수용액 중에 중합체 입자군(C) 라텍스를 서서히 적하해서 응고시켰다. 얻어진 중합체 입자군(C)을 여과, 세정, 탈수한 후, 건조시켜서 중합체 입자군(C)의 분체를 얻었다.

[0437] 분무 회수법: 중합체 입자군(C) 라텍스를, 하기 처리 조건에서 아토마이저식 분무 건조기(오카와라카코우키(주) 제조, L8 스프레이 드라이어)를 사용하여, 분무 건조 처리해서 중합체 입자군(C)의 분체를 얻었다.

[0438] <분무 건조 처리 조건>

[0439] 분무 방식: 회전 디스크식

[0440] 디스크 회전수: 25000rpm

[0441] 열풍 온도 입구 온도: 130℃, 출구 온도: 60℃

[0442] [THF 불용분의 측정]

[0443] 중합체 입자군(C)에 대해서, 이하의 방법에 따라 THF 불용분의 측정을 행했다.

[0444] (1-1) 시료 0.5g을 THF 50mL(44.5g)에 첨가하여, 혼합 용액을 조제했다. 25℃에서 8시간 정치 후, 30분간 교반기로 교반하여, THF 가용분을 용해시킨다.

[0445] (1-2) 상기 혼합 용액을, 질량을 측정한 원심관에 넣고, 원심 분리기(16000rpm, 4시간)로 THF 불용분과 THF 가용분을 포함하는 액을 원심 분리한다.

[0446] (1-3) THF 가용분을 포함하는 상청액을 분리한 후, 새롭게 THF를 첨가해서 교반하고, 다시 상기 (1-2)와 마찬가지로 원심 분리를 행하여, THF 불용분을 세정한다.

[0447] (1-4) 상기 (1-3)을 2회 반복한 후, 상청액을 제거한다. THF 불용분이 남은 원심관을 온수 배스에 담가(80℃, 8시간), THF를 휘발시킨 후, 65℃에서 6시간 진공 건조하여, 건조 시료(원심관에 부착된 THF 불용분)를 얻는다.

[0448] (1-5) 얻어진 건조 시료의 질량(THF 불용분+원심관)을 측정하여, 다음 식 (가)에 의해 THF 불용분의 함유 비율(w_{ais})(%)을 산출한다.

[0449] $w_{ais}=(w_{c1}-w_{as})/wt\times100$ … (가)

[0450] wt: 측정에 제공한 폴리오르가노실록산 함유 중합체 입자군(C)의 질량

[0451] w_{as}: 원심관의 질량

[0452] w_{c1}: THF 불용분의 질량(원심관을 포함하는 질량)

[0453] [THF 가용분의 중량 평균 분자량의 측정]

[0454] THF 가용분의 중량 평균 분자량은 이하의 (2-1) 내지 (2-3)의 조작을 행함으로써 측정했다.

[0455] (2-1) 전항 [THF 불용분의 측정]에서 채취한 THF 가용분을 포함하는 액으로부터, 로터리 증발기를 사용해서 THF를 감압 증류 제거하여, THF 가용분을 얻는다.

[0456] (2-2) 상기 (2-1)에서 얻어진 THF 가용분을, 시료 농도: 0.1 내지 0.3%가 되도록 THF에 다시 용해시켜, THF 가용분의 THF 용액을 얻는다.

[0457] (2-3) 상기 (2-2)에서 얻어진 THF 가용분의 THF 용액에 대해서, 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 측정을 행하여, 표준 폴리스티렌에 의한 검량선으로부터 중량 평균 분자량(Mw)을 구한다.

[0458] GPC의 측정 조건은 하기와 같다.

[0459] 장치: 도소(주) 제조 「HLC8220」,

[0460] 칼럼: 도소(주) 제조 「TSKgel SuperMultipore HZ-H」(내경 4.6mm×길이 15cm×2개, 배제 한계 4×10^7(추정)),

[0461] 용리액: THF,

[0462] 용리액 유량: 0.35mL/분,

[0463] 측정 온도: 40℃,

[0464] 시료 주입량: 10μL.

[0465] [TEM상의 취득 및 화상 해석]

[0466] 중합체 입자군(C)을 폴리에틸렌 캡슐에 취하고, 액상의 에폭시 수지(에피폼(등록 상표) R-2100, H-105, 소마르(주) 제조)를 주입하여, 교반했다. 25℃에서 12시간 방치하여, 상기 에폭시 수지를 경화시켰다. 얻어진 수지편을, 울트라 마이크로톰 Leica EM UC7(라이카 마이크로시스템즈(주) 제조)을 사용해서 표면 형성하여, 트리밍했다.

[0467] 얻어진 수지편을, 사산화오스뮴 수용액(23℃, 12시간)으로 염색을 행하고, 그 후, 사산화루테늄 수용액(23℃, 5시간)을 사용해서 염색을 행했다. 염색 후의 수지편으로부터, 절삭 온도 23℃, 절삭 속도 0.4mm/초, 박편 두께 50nm의 조건에서 절편을 잘라내어, 지지막을 구비한 구리 그리드 상에 회수했다.

[0468] 회수한 절편의 표면의 무작위로 선택된 $0.5\mu m^2$ 이상의 범위를, TEM(히타치(주) 제조, H-7600)에 의해, 가속 전압 80kV, 배율 20만배의 조건에서 관찰하여, TEM상을 취득했다. 얻어진 TEM상에서는, 에폭시 수지 경화물의 영역(수지 영역)과, 이 영역 내에 분산된 입자 영역이 관찰되었다. 또한, 입자 영역에서는, 폴리오르가노실록산(A1) 부분이 명 콘트라스트, 비닐 중합체 부분이 암 콘트라스트로 확인되었다.

[0469] 1매의 TEM 관찰 화상에 관찰되는 입자 영역 중, 하기 (i) 내지 (iii)에 해당하는 입자 영역을 제외했다.

[0470] (i) 화상의 끝에서 다 볼 수 있는 입자 영역.

[0471] (ii) 평균 입자경의 8할에 미치지 못하는 사이즈의 입자 영역.

[0472] (iii) 3방향 이상에 인접하는 입자 영역이 존재하고 있고, 각 입자 영역의 경계가 불명료한 입자 영역.

[0473] 나머지 입자 영역 중 80% 이상이면서 또한 50개 이상의 입자 영역에 대해서, 이하의 수순으로 콘트라스트의 라

인 프로파일 측정을 행하여 Z값을 산출하고, 그것들의 평균값을 구했다. 이때 선택하는 입자 영역의 비율은, 화상에 확인되는 입자 영역의 전체 개수에 대한, 선택하는 입자 영역의 개수의 비율을 말한다.

[0474] 얻어진 TEM상으로부터, 화상 해석 소프트웨어(ImageJ)를 사용하여, 입자 영역의 직경(L) 및 폴리오르가노실록산(A1)의 최대 도메인 길이(M)를 산출했다.

[0475] 입자 영역의 직경(L)은, 상기한 바와 같이, 1개의 입자 영역의 긴 직경과 짧은 직경을 연결하는 중앙점을 통과하여, 입자경을 절단하도록 라인 프로파일을 행함으로써 구했다.

[0476] 최대 도메인 길이(M)는, 상기한 바와 같이, 라인 프로파일에 의해 얻어진 1입자 영역 중에서의 콘트라스트 값(Gray Value)에 대해서, 최댓값의 75% 이상의 값을 연속적으로 나타내는 개소 중에서, 최대 연속 길이를 갖는 것으로부터 구했다.

[0477] 얻어진 직경(L) 및 최대 도메인 길이(M)로부터, 하기 식 (1)을 충족하는 입자 영역의 개수를 Z1, 충족하지 않는 입자 영역의 개수를 Z2라고 규정하고, 하기 식 (2)로부터 Z값[%]을 산출했다.

[0478] $M/L>0.1$ … (1)

[0479] $Z값[\%]=\{Z1/(Z1+Z2)\}\times100$ … (2)

[0480] <제조예1-1>

[0481] (폴리오르가노실록산(A1-1)의 제조)

[0482] 환상 오르가노실록산 혼합물(신에쓰 실리콘(주) 제조, 제품명: DMC, 3 내지 6원환의 환상 오르가노실록산의 혼합물) 98부 및 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란(신에쓰 실리콘(주) 제조, 제품명: KBM-502) 2부를 혼합해서 오르가노실록산 혼합물 100부를 얻었다. 탈이온수 300부 중에 도데실벤젠술폰산나트륨(DBSNa, (주)가오 제조, 제품명: 네오펠렉스 G-15, 고형분 환산) 0.7부를 용해한 수용액을, 상기 혼합물 중에 첨가하여, 호모믹서로 10,000rpm으로 5분간 교반한 후, 호모지나이저에 20MPa의 압력으로 2회 통과시켜서, 안정한 예비 혼합 에멀션을 얻었다.

[0483] 이어서, 냉각 콘덴서를 구비한 용량 5리터의 세퍼러블 플라스크 내에, 탈이온수 90부 중에 도데실벤젠술폰산(DBSH, (주)가오 제조, 제품명: 네오펠렉스 GS) 15부를 용해한 수용액을 넣은 후, 이 수용액을 온도 80℃로 가열하고, 이어서, 상기 에멀션을 240분간에 걸쳐 연속적으로 투입해서 중합 반응시킨 후, 25℃로 냉각하고, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가해서 반응액을 pH7.0으로 중화하여, 폴리오르가노실록산 라텍스(A1-1)를 얻었다.

[0484] 폴리오르가노실록산 라텍스(A1-1)의 고형분은 20%이었다. 또한, 이 라텍스의 캐필러리 입도 분포계에 의한 수 평균 입자경(Dn)은 26nm, 질량 평균 입자경(Dw)은 35nm이며, Dw/Dn은 1.35이었다.

[0485] <제조예 1-2>

[0486] (폴리오르가노실록산(A1-2)의 제조)

[0487] 환상 오르가노실록산 혼합물(신에쓰 실리콘(주) 제조, 제품명: DMC, 3 내지 6원환의 환상 오르가노실록산의 혼합물) 98부 및 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란(KBM-502) 2부를 혼합해서 오르가노실록산 혼합물 100부를 얻었다. 탈이온수 350부 중에 도데실벤젠술폰산나트륨(DBSNa) 0.7부를 용해한 수용액을, 상기 혼합물 중에 첨가하여, 호모믹서로 10,000rpm으로 5분간 교반한 후, 호모지나이저에 20MPa의 압력으로 2회 통과시켜서, 안정한 예비 혼합 에멀션을 얻었다.

[0488] 이어서, 냉각 콘덴서를 구비한 용량 5리터의 세퍼러블 플라스크 내에, 탈이온수 40부 중에 도데실벤젠술폰산(DBSH) 4부를 용해한 수용액을 넣은 후, 해당 수용액을 온도 80℃로 가열하고, 이어서, 상기 에멀션을 240분간에 걸쳐 연속적으로 투입해서 중합 반응시킨 후, 25℃로 냉각하고, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가해서 반응액을 pH7.0으로 중화하여, 폴리오르가노실록산 라텍스(A1-2)를 얻었다.

[0489] 폴리오르가노실록산 라텍스(A1-2)의 고형분은 18질량%이었다. 또한, 이 라텍스의 캐필러리 입도 분포계에 의한 수 평균 입자경(Dn)은 67nm, 질량 평균 입자경(Dw)은 83nm이며, Dw/Dn은 1.24이었다.

[0490] <제조예 2-1>

[0491] (중합체 입자군(C-1)의 제조)

[0492] 제조예 1-1에서 얻은 폴리오르가노실록산 라텍스(A1-1) 18부(폴리머 환산으로 3.0부)를 용량 5리터의 세퍼러블

플라스크 내에 채취하고, 탈이온수 170부를 첨가해서 혼합했다. 이어서 이 세퍼러블 플라스크 내에, n-부틸아크릴레이트(nBA) 76.6부, 알릴메타크릴레이트(AMA) 0.4부, 도데실벤젠술폰산나트륨(DBSNa) 0.3부를 첨가하여, 질소 기류를 통하게 함으로써 플라스크 내 분위기의 질소 치환을 행하고, 액온을 43℃까지 승온시켜 1시간 교반했다.

[0493] 과황산칼륨(KPS) 0.15부를 첨가해서 라디칼 중합을 개시시키고, 10시간 교반해서 중합 발열 피크를 확인한 후, 25℃로 냉각해서 15시간 유지함으로써 중합을 완결시켜, 복합 고무 라텍스를 얻었다.

[0494] 이 복합 고무 라텍스를 80℃로 승온하고, 메틸메타크릴레이트(MMA) 20부를 0.6부/분의 속도로 이 라텍스 중에 적하하여, 그래프트 중합 반응을 개시시켰다. 적하 종료 후, 온도 80℃에서 1시간 유지한 뒤, 25℃로 냉각하여, 중합체 입자군(C-1)의 라텍스를 얻었다.

[0495] 이 라텍스의 고형분은 35%이며, 중합률은 99.9% 이상이었다. 이 중합률은, 복합 고무의 제조부터 그래프트 중합까지의 전 공정에서 사용된 단량체 성분의 중합률이다. 이 라텍스의 캐필러리 입도 분포계에 의한 수 평균 입자경(Dn)은 94nm, 질량 평균 입자경(Dw)은 105nm이며, Dw/Dn은 1.12이었다.

[0496] 이어서, 상기 응석법에 의해, 중합체 입자군(C-1)의 분체를 얻었다. 중합체 입자군(C-1)의 THF 불용분의 비율은 95%이었다. 또한, THF 가용분의 중량 평균 분자량은 23만이었다.

[0497] 도 2에 도시한 바와 같이, 중합체 입자군(C-1)은, 폴리오르가노실록산(A1)을 바다 성분, 비닐 중합체(A2)를 섬 성분으로 하는 해도 구조를 갖고 있었다. 또한, Z값은 8%이었다.

[0498] <제조예 2-2>

[0499] (중합체 입자군(C-2)의 제조)

[0500] 제조예 2-1에서 얻어진 중합체 입자군(C-1)의 라텍스를, 상기 분무 건조법으로 분체 회수함으로써 중합체 입자군(C-2)을 얻었다. 중합 후의 라텍스가 동일하므로, 입자경, THF 불용분의 비율, THF 가용분의 중량 평균 분자량 및 Z값은, 중합체 입자군(C-1)과 동일해진다.

[0501] <제조예 2-3 내지 2-6>

[0502] (중합체 입자군(C-3) 내지 (C-6)의 제조)

[0503] 사용하는 단량체의 양 및 분체 회수 방법을 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외는, 제조예 2-1과 마찬가지로 하여, 중합체 입자군(C-3) 내지 (C-6)을 얻었다. 응석법으로 중합체 분체를 얻을 때의 응고 온도는, 얻어지는 분체 성상에 맞춰서 50 내지 85℃의 사이에서 적절히 변경했다.

[0504] <제조예 2-7>

[0505] (중합체 입자군(C-7)의 제조)

[0506] 제조예 1-1에서 얻은 폴리오르가노실록산 라텍스(A1-1) 18부(폴리머 환산으로 3.0부)를 용량 5리터의 세퍼러블 플라스크 내에 채취하여, 탈이온수 170부를 첨가해서 혼합했다. 이어서 이 세퍼러블 플라스크 내에, n-부틸아크릴레이트(nBA) 66.0부, 알릴메타크릴레이트(AMA) 1.0부, 도데실벤젠술폰산나트륨(DBSNa) 0.3부를 첨가하여, 질소 기류를 통하게 함으로써 플라스크 내 분위기의 질소 치환을 행하고, 액온을 43℃까지 승온시켜 1시간 교반했다.

[0507] 과황산칼륨(KPS) 0.15부를 첨가해서 라디칼 중합을 개시시키고, 10시간 교반해서 중합 발열 피크를 확인한 후, 25℃로 냉각해서 15시간 유지함으로써 중합을 완결시켜, 복합 고무 라텍스를 얻었다.

[0508] 이 복합 고무 라텍스를 80℃로 승온하고, 메틸메타크릴레이트(MMA) 7.5부를 0.6부/분의 속도로 이 라텍스 중에 적하하여, 그래프트 중합 반응을 개시시켰다. 적하 종료 후, 온도 80℃에서 1시간 유지했다. 이어서, 과황산칼륨(KPS) 0.04부를 첨가해서 15분간 교반한 후, 아크릴로니트릴(AN) 5.6부, 스티렌(St) 16.9부, n-옥틸머캅탄(nOM) 0.015부의 혼합 용액을 0.3부/분의 속도로 이 라텍스 중에 적하하여, 다시 그래프트 중합 반응을 개시시켰다. 적하 종료 후, 온도 80℃에서 2시간 유지하고, 과황산칼륨(KPS) 0.04부를 첨가해서 또한 2시간 교반한 후, 25℃로 냉각하여, 중합체 입자군(C-7)의 라텍스를 얻었다.

[0509] 이 라텍스의 고형분은 35%이며, 중합률은 99.9% 이상이었다. 이 중합률은, 복합 고무의 제조부터 그래프트 중합까지의 전 공정에서 사용된 단량체 성분의 중합률이다. 이 라텍스의 캐필러리 입도 분포계에 의한 수 평균

입자경(Dn)은 90nm, 질량 평균 입자경(Dw)은 112nm이며, Dw/Dn은 1.25이었다.

[0510] 이어서, 상기 응석법에 의해, 중합체 입자군(C-7)의 분체를 얻었다. 중합체 입자군(C-7)의 THF 불용분의 비율은 95질량%이었다. 또한, THF 가용분의 중량 평균 분자량은 40만이었다.

[0511] 도 6에 도시한 바와 같이, 중합체 입자군(C-7)은, 폴리오르가노실록산(A1)을 바다 성분, 비닐 중합체(A2)를 섬 성분으로 하는 해도 구조를 갖고 있었다. 또한, Z값은 8%이었다.

[0512] <제조예 2-8>

[0513] (중합체 입자군(C-8)의 제조)

[0514] 사용하는 단량체의 양을 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외는, 제조예 2-7과 마찬가지로 하여 중합체 입자군(C-8)의 분체를 얻었다.

[0515] <제조예 2-9, 2-10>

[0516] (조성물(C-9), (C-10)의 제조)

[0517] 제조예 2-1에서 얻어진 중합체 입자군(C-1)의 라텍스에, 성분(D)으로서 표 1에 기재한 양의 트리데실옥시에틸렌인산나트륨(RS-610Na, 도호 가가쿠 고교(주) 제조, 제품명: 포스파놀(등록 상표) RS-610Na, 고형분 환산, 알킬기가 트리데실기인 폴리옥시에틸렌알킬인산염, 폴리옥시에틸렌기에서의 옥시에틸렌 단위의 유닛수: 6)을 첨가하여, 조성물(C-9)의 라텍스 및 조성물(C-10)의 라텍스를 얻었다.

[0518] 이어서, 각 라텍스를 상기 응석법에 의해 분체화하여, 조성물(C-9)의 분체 및 조성물(C-10)의 분체를 얻었다.

[0519] 조성물(C-9) 및 (C-10)에서의, 중합체 입자군(C-1)의 THF 불용분의 비율은 95%, THF 가용분의 중량 평균 분자량은 23만, Z값은 8%이었다.

[0520] 중합체 입자군(C-1)과 추가 유화제의 합계 질량에 대한 인 원자 함유량은, 조성물(C-9)에서는 230ppm, 조성물(C-10)에서는 490ppm이었다. 또한, 제조예 2-1에서 얻어진 중합체(C-1)의 인 원자 함유량은 16ppm 미만이었다.

[0521] <제조예 2-11, 2-12>

[0522] (중합체 입자군(C-11), (C-12)의 제조)

[0523] 사용하는 폴리오르가노실록산 라텍스, 단량체 및 유화제의 종류 및 양을 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외는, 제조예 2-1과 마찬가지로 하여 중합체 입자군(C-11), (C-12)의 분체를 얻었다. 각 분체를 얻기 위한 응석 온도는, 얻어지는 분체 성상에 맞춰서 55 내지 95℃의 사이에서 적절히 변경했다.

[0524] <제조예 2-13 내지 2-15>

[0525] (중합체 입자군(C-13) 내지 (C-15)의 제조)

[0526] 사용하는 폴리오르가노실록산 라텍스, 단량체 및 유화제의 종류 및 양을 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외는, 제조예 2-7과 마찬가지로 하여 중합체 입자군(C-13) 내지 (C-15)의 분체를 얻었다. 각 분체를 얻기 위한 응석 온도는, 얻어지는 분체 성상에 맞춰서 55 내지 75℃의 사이에서 적절히 변경했다.

[0527] <제조예 2-16>

[0528] (중합체 입자군(C-16)의 제조)

[0529] n-부틸아크릴레이트(nBA) 5.0부, 알릴메타크릴레이트(AMA) 0.03부, 도데실벤젠술폰산나트륨(DBSNa) 0.3부 및 탈이온수 160부를 용량 5리터의 세퍼러블 플라스크 내에 투입하고, 질소 기류를 통하게 하면서 1시간 교반함으로써 플라스크 내 분위기의 질소 치환을 행했다.

[0530] 액온을 80℃까지 승온시킨 후, 과황산칼륨(KPS) 0.05부를 첨가해서 180분간 교반한 후, 25℃까지 냉각해서 18시간 정치했다.

[0531] 이어서, n-부틸아크릴레이트(nBA) 74.6부, 알릴메타크릴레이트(AMA) 0.37부 및 도데실벤젠술폰산나트륨(DBSNa) 0.4부를 첨가하여, 질소 기류를 통하게 하면서 25℃에서 90분간 교반한 후, 액온을 43℃까지 승온시켜 1시간 교반했다.

[0532] 과황산칼륨(KPS) 0.15부를 첨가해서 라디칼 중합을 개시시키고, 10시간 교반해서 중합 발열 피크를 확인한 후,

25℃로 냉각해서 15시간 유지함으로써 중합을 완결시켜, 복합 고무 라텍스를 얻었다.

[0533] 이 복합 고무 라텍스를 80℃로 승온하고, 메틸메타크릴레이트(MMA) 20부를 0.6부/분의 속도로 이 라텍스 중에 적하하여, 그래프트 중합 반응을 개시시켰다. 적하 종료 후, 온도 80℃에서 1시간 유지한 뒤, 25℃로 냉각하여, 중합체 입자군(C-16)의 라텍스를 얻었다.

[0534] 이 라텍스의 고형분은 35%이며, 중합률은 99.9% 이상이었다. 이 중합률은, 아크릴 고무의 제조부터 그래프트 중합까지의 전 공정에서 사용된 단량체 성분의 중합률이다. 이 라텍스의 캐필러리 입도 분포계에 의한 수 평균 입자경(Dn)은 88nm, 질량 평균 입자경(Dw)은 94nm이며, Dw/Dn은 1.07이었다.

[0535] 이어서, 상기 응석법에 의해 분체화하여, 중합체 입자군(C-16)의 분체를 얻었다. 중합체 입자군(C-16)의 THF 불용분의 비율은 96%이었다. 또한, THF 가용분의 중량 평균 분자량은 17만이었다. 또한, 중합체 입자군(C-16)은 폴리오르가노실록산(A1)을 함유하지 않고, 비닐 중합체(A2)만의 중합체이므로, TEM 관찰은 행하지 않았다.

[0536] <제조예 2-17>

[0537] (중합체 입자군(C-17)의 제조)

[0538] 사용하는 단량체의 양을 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외는, 제조예 2-1과 마찬가지로 하여 중합체 입자군(C-17)의 라텍스를 얻었다.

[0539] 이 라텍스의 고형분은 35%이며, 중합률은 99.9% 이상이었다. 또한, 캐필러리 입도 분포계에 의한 수 평균 입자경(Dn)은 98nm, 질량 평균 입자경(Dw)은 108nm이며, Dw/Dn은 1.11이었다.

[0540] 이어서, 상기 응석법에 의해 분체화하여, 중합체 입자군(C-17)의 분체를 얻었다. 중합체 입자군(C-17)의 THF 불용분의 비율은 79%이었다. 또한, THF 가용분의 중량 평균 분자량은 41만이었다. 또한, Z값은 68%이었다.

[0541] <제조예 2-18>

[0542] (중합체 입자군(C-18)의 제조)

[0543] 제조예 1-1에서 얻은 폴리오르가노실록산 라텍스(A1-1) 18부(폴리머 환산으로 3.0부)를 용량 5리터의 세퍼러블 플라스크 내에 채취하고, 탈이온수 220부를 첨가해서 혼합했다. 이어서 이 세퍼러블 플라스크 내에, n-부틸아크릴레이트(nBA) 76.6부, 알릴메타크릴레이트(AMA) 0.4부, 도데실벤젠술폰산나트륨(DBSNa) 0.3부를 첨가하여, 질소 기류를 통하게 함으로써 플라스크 내 분위기의 질소 치환을 행하고, 액온을 65℃까지 승온시켜 1시간 교반했다.

[0544] 과황산칼륨(KPS) 0.25부를 첨가해서 라디칼 중합을 개시했다. 그 후, 액온을 80℃로 승온하고, 1시간 유지해서 중합을 완결시켜, 복합 고무 라텍스를 얻었다.

[0545] 이 라텍스의 액온을 80℃로 유지하면서, 메틸메타크릴레이트(MMA) 20부를 0.6부/분의 속도로 이 라텍스 중에 적하하여, 그래프트 중합 반응을 개시시켰다. 적하 종료 후, 온도 80℃에서 1시간 유지한 뒤, 25℃로 냉각하여, 중합체 입자군(C-18)의 라텍스를 얻었다.

[0546] 라텍스의 고형분은 30질량%이며, 중합률은 99.9% 이상이었다. 또한, 캐필러리 입도 분포계에 의한 수 평균 입자경(Dn)은 98nm, 질량 평균 입자경(Dw)은 113nm이며, Dw/Dn은 1.16이었다.

[0547] 이어서, 아세트산칼슘의 농도가 0.8질량%의 수용액 630부를 70℃로 가열하여, 교반하면서, 이 수용액 중에 얻어진 그래프트 공중합체 라텍스를 서서히 적하해서 응고시켰다. 얻어진 그래프트 공중합체를 여과, 세정, 탈수한 후, 건조시켜서 중합체 입자군(C-18)의 분체를 얻었다. 중합체 입자군(C-18)의 THF 불용분율은 93질량%이었다. 또한, THF 가용분의 중량 평균 분자량은 19만이었다. 또한, Z값은 66%이었다.

[0548] <제조예 2-19>

[0549] (중합체 입자군(C-19)의 제조)

[0550] 제조예 1-1에서 얻은 폴리오르가노실록산 라텍스(A1-1) 18부(폴리머 환산으로 3.0부)를 용량 5리터의 세퍼러블 플라스크 내에 채취하고, 탈이온수 155부를 첨가해서 혼합했다. 이어서 이 세퍼러블 플라스크 내에, n-부틸아크릴레이트(nBA) 76.6부, 알릴메타크릴레이트(AMA) 0.4부, t-부틸하이드로퍼옥사이드(t-BH) 0.15부, 도데실벤젠술폰산나트륨(DBSNa) 0.3부를 첨가하여, 질소 기류를 통하게 함으로써 플라스크 내 분위기의 질소 치환을 행하

고, 액온을 50℃까지 승온시켜 1시간 교반했다.

[0551] 황산제1철 · 칠수화물(Fe) 0.0005부, 에틸렌디아민사아세트산이나트륨염 · 이수화물(EDTA) 0.0015부, 나트륨포름알데히드술폭실레이트(SFS) 0.2부를 용해한 탈이온수 5부를 일괄 첨가하여, 라디칼 중합을 개시했다. 그 후, 1시간 유지해서 중합을 완결시켜, 복합 고무 라텍스를 얻었다.

[0552] 이 라텍스의 액온을 50℃에서 유지하면서, 메틸메타크릴레이트(MMA) 20부 및 t-부틸하이드로퍼옥사이드(t-BH) 0.05부의 혼합액을 0.6부/분의 속도로 이 라텍스 중에 적하하여, 그래프트 중합 반응을 개시시켰다. 적하 종료 후, 온도 50℃에서 1시간 유지한 뒤, 25℃로 냉각하여, 중합체 입자군(C-19)의 라텍스를 얻었다.

[0553] 라텍스의 고형분은 35질량%이며, 중합률은 99.9% 이상이었다. 또한, 이 라텍스의 캐필러리 입도 분포계에 의한 수 평균 입자경(Dn)은 96nm, 질량 평균 입자경(Dw)은 106nm이며, Dw/Dn은 1.11이었다.

[0554] 이어서, 아세트산칼슘의 농도가 0.8질량%의 수용액 630부를 70℃로 가열하여, 교반하면서, 이 수용액 중에 얻어진 그래프트 공중합체 라텍스를 서서히 적하해서 응고시켰다. 얻어진 그래프트 공중합체를 여과, 세정, 탈수한 후, 건조시켜서 중합체 입자군(C-19)의 분체를 얻었다. 중합체 입자군(C-19)의 THF 불용분율은 93질량%이었다. 또한, THF 가용분의 중량 평균 분자량은 17만이었다. 또한, Z값은 96%이었다.

[0555] <제조예 2-20>

[0556] (중합체 입자군(C-20)의 제조)

[0557] 사용하는 단량체의 종류 및 양을 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외는, 제조예 2-19와 마찬가지로 하여 중합체 입자군(C-20)의 분체를 얻었다. 중합체 입자군(C-20)의 THF 불용분율은 85질량%이었다. 또한, THF 가용분의 중량 평균 분자량은 15만이었다. 또한, Z값은 68%이었다.

표 1

		제조예									
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
중합체 입자군(C) 또는 조성물		(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-4)	(C-5)	(C-6)	(C-7)	(C-8)	(C-9)	(C-10)
폴리오르가노실록산(A1): 폴리머양 환산	(A1-1)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	(A1-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비닐 단량체 성분(a2)	nBA	76.6	76.6	66.7	66.0	66.0	56.7	66.0	66.0	76.6	76.6
	AMA	0.4	0.4	0.3	1.0	1.0	0.3	1.0	1.0	0.4	0.4
추가 유화제	DBSNa	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
비닐 단량체 성분(a2)의 중합 개시제	KPS	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	tBH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
환원제류	Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	EDTA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SFS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
중합 온도(Tin)[℃]		43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
중합 속도(Sp)[초]		211	211	143	185	186	115	185	185	211	211
비닐 단량체 성분(b)	MMA	20	20	30	30	30	40	7.5	9.3	20	20
	AN	-	-	-	-	-	-	5.6	3.1	-	-
	St	-	-	-	-	-	-	16.9	17.6	-	-
	nOM	-	-	-	-	-	-	0.015	0.015	-	-
비닐 단량체 성분(b)의 중합 개시제	KPS	-	-	-	-	-	-	0.08	0.08	-	-
	tBH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
중합 온도(Tb)[℃]		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
추가 유화제	RS-610NA	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	1.6
중합 특성	고형분[%]	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	중합률[%]	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>
입자경	Dn[nm]	94	94	92	94	93	95	90	89	94	94
	Dw[nm]	105	105	103	105	111	105	112	112	105	105
	Dw/Dn	1.12	1.12	1.11	1.12	1.19	1.11	1.25	1.25	1.12	1.12
분체 회수 방법		G	S	G	G	S	G	G	G	G	G
THF 불용분의 비율[wt%]		95	95	96	96	96	88	95	95	95	95
THF 가용분의 중량 평균 분자량[만]		23	23	28	17	17	34	40	27	23	23
Z값[%]		8	8	24	13	13	44	8	2	8	8

[0558]

표 2

		제조예									
		2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18	2-19	2-20
중합체 입자군(C) 또는 조성물		(C-11)	(C-12)	(C-13)	(C-14)	(C-15)	(C-16)	(C-17)	(C-18)	(C-19)	(C-20)
폴리오르가노실록산(A1): 폴리머양 환산	(A1-1)	5.0	10.0	14.0	-	-	-	3.0	3.0	3.0	3.0
	(A1-2)	-	-	-	20.0	30.0	-	-	-	-	-
비닐 단량체 성분(a2)	nBA	74.6	69.7	51.8	49.3	39.4	79.6	46.8	76.6	76.6	46.8
	AMA	0.4	0.4	0.8	0.7	0.6	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2
추가 유화제	DBSNa	0.03	-	0.2	-	-	0.7	0.3	0.3	0.3	0.3
비닐 단량체 성분(a2)의 중합 개시제	KPS	0.15	0.15	0.08	0.08	0.08	0.15	0.15	0.15	-	-
	tBH	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	0.15
환원제류	Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0005	0.0005
	EDTA	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0015	0.0015
	SFS	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.2
중합 온도(Tin)[℃]		43	43	43	43	43	43	43	65	43	43
중합 속도(Sp)[초]		146	104	124	116	101	222	75	75	51	46
비닐 단량체 성분(b)	MMA	20	20	6	6	6	20	50	20	20	-
	AN	-	-	4.11	3.6	3.6	-	-	-	-	12.5
	St	-	-	23.29	20.4	20.4	-	-	-	-	37.5
	nOM	-	-	0.02	0.02	0.02	-	-	-	-	-
비닐 단량체 성분(b)의 중합 개시제	KPS	-	-	0.08	0.08	0.08	-	-	-	-	-
	tBH	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.06
중합 온도(Tb)[℃]		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
추가 유화제	RS-610NA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
중합 특성	고형분[%]	34	33	33	33	33	35	35	30	35	35
	중합률[%]	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>	99.9>
입자경	Dn[nm]	92	79	77	103	99	88	98	98	96	91
	Dw[nm]	99	86	82	114	107	94	108	113	106	99
	Dw/Dn	1.08	1.09	1.06	1.11	1.09	1.07	1.11	1.16	1.11	1.09
분체 회수 방법		G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
THF 불용분의 비율[wt%]		95	91	89	92	93	96	79	93	93	85
THF 가용분의 중량 평균 분자량[만]		23	23	20	21	19	17	41	19	17	15
Z값[%]		22	52	36	42	54	-	68	66	96	68

[0559]

[0560] <실시예 1 내지 14, 비교예 1 내지 11>

[0561] 상기 제조예에서 얻어진 중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 카본 블랙(CB, 미쓰비시 케미컬(주) 제조, 제품명: #960B) 및 스테아르산마그네슘(MgST, 나카라이테스크(주) 제조)을 표 3 내지 6의 비율로 배합하여, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 배럴 온도 240℃로 가열한 탈휘식 2축 압출기(도시바 기까이사 제조, TEM-35B(상품명))에 공급해서 혼련하여, 각 수지 조성물의 펠릿을 제작했다.

[0562] 여기서, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로서는, 이하의 것을 사용했다.

[0563] SAN-1: 테크노 UMG(주) 제조, 제품명: SR-56B(AN 함유율 33%).

[0564] SAN-2: 테크노 UMG(주) 제조, 제품명: AP-H(AN 함유율 27%).

[0565] SAN-3: 테크노 UMG(주) 제조, 제품명: AP-A(AN 함유율 30%).

[0566] AN 함유율은, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 100%에 대한 아크릴로니트릴 단위의 질량 비율이다.

[0567] 각 펠릿을 하기 조건에서 사출 성형하여, 평가용 시험편을 제작했다.

[0568] 사출 성형기: 스미또모 주기까이 고교(주) 제조, SE100DU(상품명)

[0569] 실린더 온도: 240℃, 금형 온도: 80℃

[0570] 시험편의 사양:

[0571] 시험편 A: 길이 80mm×폭 10mm×두께 4mm

[0572] 시험편 B: 길이 100mm×폭 50mm×두께 2mm

[0573] [샤르피 충격 시험]

[0574] 시험편 A에 대하여, ISO 179-1에 준거한 TYPE A의 노치를 새기고, 23℃ 및 -30℃에서 샤르피 충격 강도를 측정했다. 수치가 높을수록 내충격성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

[0575] [발색성 시험]

[0576] 착색 외관의 지표로서, 시험편 B의 명도(L*, JIS Z8781-4에 기초함)를, 분광 색차계(닛폰 덴쇼쿠 고교(주) 제조, SE7700(상품명))를 사용하여, C 광원, 2도 시야의 조건에서 반사광 측정법으로 측정했다. 본원 실시예에서는, 흑색으로 착색되어 있는 점에서, 수치가 낮을수록, 착색 외관(칠흑성)이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

[0577] [내후성 시험]

[0578] 상기, 발색성 시험과 마찬가지의 성형체(평판)를 사용하여, 하기 조사 조건에서 내후성 시험을 행했다.

[0579] 「조사 조건」

[0580] 시험 장치: 다이플라 윈테스(주) 제조, 다이 플라·메탈 웨더, 형식 KW-R5TP-A, 5

[0581] 조내 온도: 50℃ 설정,

[0582] 자외선 조사 조건: 65mW/cm^2 설정,

[0583] (우시오덴키(주) 제조, 조도계 UIT-101/UVD-365PD, 측정 파장 330 내지 390nm, 피크 감도 파장 365nm)에서 측정,

[0584] 필터: KF-1 필터(투과 파장 영역: 295nm 내지 780nm),

[0585] 시험 분위기: 20시간 조사만, 4시간 암흑(24시간/1사이클),

[0586] 시험 시간: 96시간(4사이클).

[0587] 내후성 시험 전후의 황색도(YI, JIS K7105에 준거), 명도(L*) 및 색도(a*, b*)(JIS Z8781-4에 기초함)를, 분광 색차계(닛폰 덴쇼쿠 고교(주) 제조, SE7700(상품명))를 사용하여, C 광원, 2도 시야의 조건에서 반사광 측정법으로 측정했다.

[0588] 내후성 시험 전의 황색도(YI_1)를 초기 황색도(YI)로 했다.

[0589] 황색도 변화(ΔYI)를, 내후성 시험 전의 황색도(YI_1) 및 내후성 시험 후의 황색도(YI_2)로부터 하기 식 (하)에 의해 산출했다. 또한, 색차(ΔE^*_{ab})를, 내후성 시험 전의 명도(L^*_1) 및 색도(a^*_1, b^*_1), 그리고 내후성 시험 후의 명도(L^*_2) 및 색도(a^*_2, b^*_2)로부터 하기 식 (니)에 의해 산출했다.

[0590] 식 (하): $\Delta YI=YI_2-YI_1$

[0591] 식 (니): $\Delta E^*_{ab}=((L^*_2-L^*_1)+(a^*_2-a^*_1)+(b^*_2-b^*_1))^{0.5}$

[0592] 초기 황색도가 낮을수록, 성형 시의 내열변색성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다. 또한, 황색도 변화 및 색차가 작을수록, 내후성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

표 3

		실시예						비교예				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
열가소성 수지(E) [%]	SAN-1	60	60	60	60	60	60	100	60	60	60	60
중합체 입자군(C)	종류	(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-6)	(C-11)	(C-12)	-	(C-16)	(C-17)	(C-18)	(C-19)
	양[%]	40	40	40	40	40	40	-	40	40	40	40
첨가제 [%]	CB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	MgST	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m²]	29	28	24	18	28	22	1.1	8.6	13	17	13
	-30℃ [kJ/m²]	7.6	7.8	8.0	4.4	7.0	6.5	0.6	2.0	2.3	4.1	3.8
발색성	명도 L*[-]	8.4	8.3	8.4	8.4	8.7	9.4	5.0	9.9	11.2	10.1	9.7

[0593]

[0594] 실시예 1 내지 6은, 충격 강도 및 착색 외관이 우수하다.

[0595] 비교예 1에서는, 중합체 입자군(C)을 포함하지 않기 때문에, 충격 강도가 극히 저위(低位)였다.

[0596] 비교예 2에서는, 폴리오르가노실록산을 함유하지 않는 아크릴계 중합체를 사용했기 때문에, 충격 강도가 저위였다.

[0597] 비교예 3 내지 5에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도 및 착색 외관이 저위였다.

표 4

		실시예						비교예
		7	8	9	10	11	12	6
열가소성 수지(E) [%]	SAN-1	70	70	70	70	70	70	70
중합체 입자군(C)	종류	(C-1)	(C-4)	(C-5)	(C-7)	(C-8)	(C-12)	(C-18)
	양[%]	30	30	30	30	30	30	30
첨가제 [%]	CB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	MgST	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m²]	14	9.8	9.8	12	14	12	9.3
	-30℃ [kJ/m²]	6.1	3.6	3.6	4.6	4.7	5.8	2.5
발색성	명도 L*[-]	8.6	8.2	8.2	7.0	7.0	9.7	10.0

[0598]

[0599] 실시예 7 내지 12는, 충격 강도 및 착색 외관이 우수했다.

[0600] 비교예 6에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도 및 착색 외관이 저위였다.

표 5

[0601]

		실시예	비교예		
		13	7	8	9
열가소성 수지(E) [%]	SAN-2	60	100	60	60
중합체 입자군(C)	종류	(C-1)	-	(C-18)	(C-19)
	양[%]	40	-	40	40
첨가제 [%]	CB	0.5	0.5	0.5	0.5
	MgST	0.2	0.2	0.2	0.2
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m^2]	25	1.0	16	12
	-30℃ [kJ/m^2]	7.2	0.9	5.0	4.0
발색성	명도 L*[-]	8.4	4.8	8.9	8.7

[0602] 실시예 13은, 충격 강도 및 착색 외관이 우수했다.

[0603] 비교예 8, 9에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도 및 착색 외관이 저위였다.

표 6

[0604]

		실시예	비교예	
		14	10	11
열가소성 수지(E) [%]	SAN-3	60	60	60
중합체 입자군(C)	종류	(C-1)	(C-18)	(C-19)
	양[%]	40	40	40
첨가제 [%]	CB	-	-	-
	MgST	0.2	0.2	0.2
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m^2]	36	22	15
	-30℃ [kJ/m^2]	11	7.6	4.4
내후성	초기 황색도 YI[-]	8	9	10
	황색도 변화 ΔYI[-]	42	44	51
	색차 ΔE*[-]	24	25	29

[0605] 실시예 14는, 충격 강도 및 내후성이 우수했다.

[0606] 비교예 10, 11에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도, 착색 외관, 내열변색성 및 내후성이 저위였다.

[0607] <실시예 15 내지 25, 비교예 12 내지 19>

[0608] 상기 제조예에서 얻어진 각 폴리오르가노실록산 함유 중합체, 메타크릴 수지(PMMA) 및 각종 유기 염료를 표 7 및 표 8의 비율로 배합하여, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 배럴 온도 250℃로 가열한 탈휘식 2축 압출기(도

시바 기까이사 제조, TEM-35B(상품명))에 공급해서 혼련하여, 각 수지 조성물의 펠릿을 제작했다.

[0609] 여기서, 메타크릴 수지(PMMA)로서는, 아크리페트 VH001(상품명, 메틸메타크릴레이트 단위를 90% 이상 함유, 미쓰비시 케미컬(주) 제조)을 사용했다.

[0610] 또한, 착색제로서는 이하의 것을 사용했다.

[0611] (OD-1): 유기 염료, 미쓰비시 케미컬(주) 제조, 다이아레진 그린 C.

[0612] (OD-2): 유기 염료, 미쓰비시 케미컬(주) 제조, 다이아레진 레드 A.

[0613] (OD-3): 유기 염료, 미쓰비시 케미컬(주) 제조, 다이아레진 블루 G.

[0614] CB: 카본 블랙, 미쓰비시 케미컬(주) 제조, #960B.

[0615] 수지 조성물의 펠릿을 하기 조건에서 사출 성형하여, 평가용 시험편을 제작했다.

[0616] 사출 성형기: 도시바 기카이(주) 제조 사출 성형기, EC20PNII(상품명)

[0617] 실린더 온도: 250℃, 금형 온도: 60℃

[0618] 시험편의 사양:

[0619] 시험편 A: 길이 80mm×폭 10mm×두께 4mm

[0620] 시험편 C: 길이 50mm×폭 50mm×두께 3mm

[0621] [샤르피 충격 강도]

[0622] 시험편 A에 대하여, ISO 179-1에 준거한 TYPE A의 노치를 새기고, 23℃ 및 -30℃에서 샤르피 충격 강도를 측정했다. 수치가 높을수록, 내충격성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

[0623] [발색성 시험]

[0624] 수지 조성물의 착색 외관의 지표로서, 하기 방법에 따라서 명도(L*)를 평가했다. 분광 색채계(상품명: SD7000, 닛폰 덴쇼쿠 고교(주) 제조)를 사용하여, 상기 시험편 C를 SCE 방식으로 색상 측정을 행하고, ISO11664-4에 준거해서 L*를 구했다. 본원 실시예에서는, 흑색으로 착색되어 있는 점에서, 수치가 낮을수록 착색 외관(칠흑성)이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

표 7

[0625]

		실시예				비교예			
		15	16	17	18	12	13	14	15
열가소성 수지(E) [%]	PMMA	60	60	60	60	100	60	60	60
중합체 입자군(C)	종류	(C-1)	(C-3)	(C-4)	(C-8)	-	(C-18)	(C-19)	(C-20)
	양[%]	40	40	40	40	-	40	40	40
첨가제 [%]	(OD-1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	(OD-2)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	(OD-3)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m²]	12	11	10	10	1.0	9.3	7.4	8.4
	-30℃ [kJ/m²]	6.2	4.9	4.7	4.4	1.0	3.0	3.3	2.0
발색성	명도 L*[-]	5.4	3.1	1.4	1.0	1.0	5.5	5.6	2.5

[0626] 실시예 15 내지 18은, 충격 강도 및 착색 외관이 우수했다.

[0627] 비교예 12에서는, 중합체 입자군(C)을 포함하지 않기 때문에, 충격 강도가 극히 저위였다.

[0628] 비교예 13 내지 15에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도 및 착색 외관의 밸런스가 저위였다.

표 8

		실시예							비교예			
		19	20	21	22	23	24	25	16	17	18	19
열가소성 수지(E) [%]	PMMA	70	70	70	70	70	70	70	100	70	70	70
중합체 입자군(C)	종류	(C-4)	(C-5)	(C-7)	(C-8)	(C-13)	(C-14)	(C-15)	-	(C-18)	(C-19)	(C-20)
	양[%]	30	30	30	30	30	30	30	-	30	30	30
첨가제 [%]	CB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m²]	7.5	7.5	9.2	9.4	8.7	9.6	9.4	1.1	6.9	5.2	6.3
	-30℃ [kJ/m²]	2.5	2.5	2.9	2.9	3.5	6.5	7.2	1.0	2.4	2.1	2.4
발색성	명도 L*[-]	3.9	3.9	3.5	3.1	4.4	4.7	5.0	5.4	6.5	5.2	5.3

[0629]

[0630] 실시예 19 내지 25는, 충격 강도 및 착색 외관이 우수했다.

[0631] 비교예 16에서는, 중합체 입자군(C)을 포함하지 않기 때문에, 충격 강도가 극히 저위였다.

[0632] 비교예 17 내지 19에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도 및 착색 외관이 저위였다.

[0633] <실시예 26 내지 31, 비교예 20 내지 34>

[0634] 상기 제조예에서 얻어진 각 폴리오르가노실록산 함유 중합체, 각종 보조제 및 각종 열가소성 수지를 표 9 내지 12의 비율로 배합하여, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 탈휘식 2축 압출기(이께가이사 제조, PCM-30(상품명))에 공급해서 혼련하여, 각 수지 조성물의 펠릿을 제작했다.

[0635] 여기서, 열가소성 수지로서는 이하의 것을 사용했다.

[0636] PC: 폴리카르보네이트 수지(유피론 S-2000F, 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱(주) 제조, 점도 평균 분자량 24,000).

[0637] SAN-2: 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(AP-H, 테크노 UMG(주) 제조).

[0638] PET: 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(TRN8550FF, 데이진(주) 제조).

[0639] PCGF-1: 유리 섬유 첨가 폴리카르보네이트 수지(유피론 GS2020MR2, 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱(주) 제조, 유리 섬유 20질량% 첨가).

[0640] 수지 조성물의 펠릿을 사출 성형하여, 평가용 시험편을 제작했다.

[0641] 사출 성형기: 스미또모 주기까이 고교(주) 제조, SE100DU(상품명)

[0642] 시험편의 사양:

[0643] 시험편 A: 길이 80mm×폭 10mm×두께 4mm

[0644] 시험편 D: 길이 127mm×폭 12.7mm×두께 1.6mm

[0645] 이때, 압출 조건, 사출 성형 조건은 이하와 같이, 성형 수지의 유동성을 감안해서 적절히 변경했다.

[0646] (실시예 26, 비교예 20 내지 22)

[0647] 압출 배럴 온도 280℃, 사출 실린더 온도: 280℃, 금형 온도: 80℃.

[0648] (실시예 27 내지 28, 비교예 23 내지 26)

[0649] 압출 배럴 온도 260℃, 사출 실린더 온도: 260℃, 금형 온도: 80℃.

[0650] (실시예 29 내지 30, 비교예 27 내지 30)

[0651] 압출 배럴 온도 280℃, 사출 실린더 온도: 300℃, 금형 온도: 70℃.

[0652] (실시예 31, 비교예 31 내지 34)

[0653] 압출 배럴 온도 300℃, 사출 실린더 온도: 300℃, 금형 온도: 90℃.

[0654] [샤르피 충격 강도]

[0655] 시험편 A에 대하여, ISO 179-1에 준거한 TYPE A의 노치를 새겨 샤르피 충격 강도를 측정했다. 수치가 높을수록, 내충격성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

[0656] 또한, 본 실시예에서는, 일부 충격 시험에서 내충격성이 높아 시험편이 완전 파단되지 않는 경우가 있었다. 이 경우, 정확한 충격값을 산출할 수 없으므로, 표 중 N.B.라고 표기했다.

표 9

[0657]

		실시예	비교예		
		26	20	21	22
열가소성 수지(E) [%]	PC	95	100	95	95
중합체 입자군(C)	종류	(C-1)	-	(C-18)	(C-19)
	양[%]	5	-	5	5
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m²]	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.
	-30℃ [kJ/m²]	29	14	21	16

[0658] 실시예 26은, 충격 강도가 우수했다.

[0659] 비교예 20에서는, 중합체 입자군(C)을 포함하지 않기 때문에, 충격 강도가 극히 저위였다.

[0660] 비교예 21 내지 22에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도가 저위였다.

표 10

[0661]

		실시예		비교예			
		27	28	23	24	25	26
열가소성 수지(E) [%]	PC	70	70	75	70	70	70
	SAN-2	22.5	22.5	25.0	22.5	22.5	22.5
중합체 입자군(C)	종류	(C-1)	(C-7)	-	(C-18)	(C-19)	(C-20)
	양[%]	7.5	7.5	-	7.5	7.5	7.5
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m²]	N.B.	N.B.	7.4	N.B.	N.B.	N.B.
	-30℃ [kJ/m²]	24	22	5.9	19	18	15

[0662] 실시예 27 내지 28은, 충격 강도가 우수했다.

[0663] 비교예 23에서는, 중합체 입자군(C)을 포함하지 않기 때문에, 충격 강도가 극히 저위였다.

[0664] 비교예 24 내지 26에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도가 저위였다.

표 11

[0665]

		실시예		비교예			
		29	30	27	28	29	30
열가소성 수지(E) [%]	PC	54	54	60	54	54	54
	PET	36	36	40	36	36	36
중합체 입자군(C)	종류	(C-1)	(C-7)	-	(C-18)	(C-19)	(C-20)
	양[%]	10	10	-	10	10	10
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m²]	39	30	7.9	24	14	22
	-30℃ [kJ/m²]	14	14	5.3	11	10	9.4

[0666] 실시예 29 내지 30은, 충격 강도가 우수했다.

[0667] 비교예 27에서는, 중합체 입자군(C)을 포함하지 않기 때문에, 충격 강도가 극히 저위였다.

[0668] 비교예 28 내지 30에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도가 저위였다.

표 12

[0669]

		실시예	비교예			
		31	31	32	33	34
열가소성 수지(E) [%]	PCGF-1	95	100	95	95	95
중합체 입자군(C)	종류	(C-1)	-	(C-18)	(C-19)	(C-20)
	양[%]	5	-	5	5	5
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m²]	15	8.1	13	12	11

[0670] 실시예 31은, 충격 강도가 우수했다.

[0671] 비교예 31에서는, 중합체 입자군(C)을 포함하지 않기 때문에, 충격 강도가 극히 저위였다.

[0672] 비교예 32 내지 34에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도가 저위였다.

[0673] <실시예 32 내지 33, 비교예 35 내지 36>

[0674] 상기 제조예에서 얻어진 각 폴리오르가노실록산 함유 중합체, 각종 보조제 및 폴리아세탈 수지(POM)를 표 13의 비율로 배합하여, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 배럴 온도 180℃로 가열한 탈휘식 2축 압출기(이께가이사 제조, PCM-30(상품명))에 공급해서 혼련하여, 각 수지 조성물의 펠릿을 제작했다.

[0675] 여기서, 폴리아세탈 수지(POM)로서는, HOSTAFORM C9021(상품명, 셀라니즈 재팬(주) 제조)를 사용했다.

[0676] 또한, 각종 보조제로서는 이하의 것을 사용했다.

[0677] St-Ca: 스테아르산칼슘(칼슘 스테아레이트 GF-200, 니치유(주) 제조).

[0678] Irg245: 페놀계 산화 방지제(이르가녹스 245, 시바 재팬(주) 제조).

[0679] 수지 조성물의 펠릿을 하기 조건에서 사출 성형하여, 평가용 시험편을 제작했다.

[0680] 사출 성형기: 스미또모 주기까이 고교(주) 제조, SE100DU(상품명)

[0681] 실린더 온도: 205℃, 금형 온도: 70℃

[0682] 시험편의 사양:

[0683] 시험편 A: 길이 80mm×폭 10mm×두께 4mm

[0684] [샤르피 충격 강도]

[0685] 시험편 A에 대하여, ISO 179-1에 준거한 TYPE A의 노치를 새기고, 23℃ 및 30℃에서 샤르피 충격 강도를 측정했다. 수치가 높을수록, 내충격성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

표 13

[0686]

		실시예		비교예	
		32	33	35	36
열가소성 수지(E) [%]	POM	90	90	100	90
중합체 입자군(C)	종류	(C-1)	(C-12)	-	(C-15)
	양[%]	10	10	-	10
첨가제 [%]	St-Ca	0.2	0.2	0.2	0.2
	Irg245	0.1	0.1	0.1	0.1
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m^2]	12	11	4.6	9.4
	-30℃ [kJ/m^2]	7.4	6.8	2.2	5.6

[0687] 실시예 32 내지 33은 충격 강도가 우수했다.

[0688] 비교예 35에서는, 중합체 입자군(C)을 포함하지 않기 때문에, 충격 강도가 극히 저위였다.

[0689] 비교예 36에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도가 저위였다.

[0690] <실시예 34 내지 35, 비교예 37 내지 38>

[0691] 상기 제조예에서 얻어진 각 폴리오르가노실록산 함유 중합체 및 폴리염화비닐 수지를, 표 14의 비율로 배합하여 혼합물을 얻었다.

[0692] 여기서, 폴리염화비닐 수지로서는, 염화비닐 수지(제품명: TK-1000, 신에쯔 가가꾸 고교(주) 제조, 평균 중합도 1050) 100부, Ca/Zn계 복합 안정제(제품명: HT-547A, 니또 가세이 고교(주) 제조) 3부, 탄산칼슘(제품명: μ-powder 3S, 비호쿠훈카 고교(주) 제조) 6부, 산화티타늄(제품명: 타이페이크 R830, 이시하라 산교(주) 제조) 3부, 글리세린지방산에스테르(제품명: Loxiol GH-4, 에메리 올레오케미컬즈 재팬(주) 제조) 0.5부, 고분자 복합 에스테르(제품명: Loxiol VPN963, 에메리 올레오케미컬즈 재팬(주) 제조) 0.2부, 고분자 복합 에스테르(제품명: Loxiol G70S, 에메리 올레오케미컬즈 재팬(주) 제조) 0.3부, 폴리에틸렌 왁스(제품명: Loxiol VPN233, 에메리 올레오케미컬즈 재팬(주) 제조) 0.2부, 아크릴계 가공 보조제(제품명: 메타블렌 P-570A, 미쓰비시 케미컬(주) 제조)를 헨쉘 믹서에 공급해서 균일하게 혼합하여, 얻어진 분체를 사용했다.

[0693] 상기 염화비닐 수지와 각 폴리오르가노실록산 함유 중합체의 혼합물을, 유전 가열식 8인치 테스트 롤(간사이 롤(주) 제조)을 사용하여, 190℃, 롤 간격 0.4mm의 조건에서 5분간 용융 혼련하여 시트상 성형체를 얻었다. 얻어진 시트상 성형체를, 열 프레스기((주)쇼지 제조)를 사용하여, 190℃, 15MPa의 조건에서 5분간 가열 프레스하여, 두께 4mm의 성형체를 얻었다. 얻어진 성형체로부터 이하의 시험편을 잘라내어, 평가에 사용했다.

[0694] 시험편 A: 길이 80mm×폭 10mm×두께 4mm

[0695] [샤르피 충격 강도]

[0696] 시험편 A에 대하여, ISO 179-1에 준거한 TYPE A의 노치를 새기고, 23℃ 및 -10℃에서 샤르피 충격 강도를 측정했다. 수치가 높을수록, 내충격성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다. 또한, 본 실시예에서는, 일부 충격 시험에서 내충격성이 높아 시험편이 완전 파단되지 않는 경우가 있었다. 이 경우, 정확한 충격값을 산출할 수 없으므로, 표 중 N.B.라고 표기했다. 이때, 파단되었을 경우에 비해서 충격 강도가 우수하다고 할 수 있다.

표 14

[0697]

		실시예		비교예	
		34	35	37	38
열가소성 수지(E) [%]	PVC	95	95	100	95
중합체 입자군(C)	종류	(C-1)	(C-12)	-	(C-15)
	양[%]	5	5	-	5
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m²]	N.B.	N.B.	5.9	N.B.
	-10℃ [kJ/m²]	6.8	5.6	1.9	4.9

[0698] 실시예 34 내지 35는, 충격 강도가 우수했다.

[0699] 비교예 37에서는, 중합체 입자군(C)을 포함하지 않기 때문에, 충격 강도가 극히 저위였다.

[0700] 비교예 38에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도가 저위였다.

[0701] <실시예 36, 비교예 39 내지 40>

[0702] 상기 제조예에서 얻어진 각 폴리오르가노실록산 함유 중합체 및 폴리아미드 수지(PA)를 표 15의 비율로 배합하여, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 80℃에서 12시간 건조한 후, 배럴 온도 250℃로 가열한 탈휘식 2축 압출기(이께가이사 제조, PCM-30(상품명))에 공급해서 혼련하여, 각 수지 조성물의 펠릿을 제작했다.

[0703] 여기서, 폴리아미드 수지(PA)로서는, UBE 나일론 1022B(상품명, 폴리아미드 6, 우베 고산(주) 제조)를 사용했다.

[0704] 수지 조성물의 펠릿을 하기 조건에서 사출 성형하여, 평가용 시험편을 제작했다.

[0705] 사출 성형기: 스미또모 주기까이 고교(주) 제조, SE100DU(상품명)

[0706] 실린더 온도: 250℃, 금형 온도: 80℃

[0707] 시험편의 사양:

[0708] 시험편 A: 길이 80mm×폭 10mm×두께 4mm

[0709] [샤르피 충격 강도]

[0710] 시험편 A에 대하여, ISO 179-1에 준거한 TYPE A의 노치를 새기고, 23℃ 및 -40℃에서 절건 조건에서의 샤르피 충격 강도를 측정했다. 수치가 높을수록, 내충격성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

표 15

		실시예	비교예	
		36	39	40
열가소성 수지(E) [%]	PA	85	100	85
중합체 입자군(C)	종류	(C-1)	-	(C-19)
	양[%]	15	-	15
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m²]	18	7.1	10
	-40℃ [kJ/m²]	6.4	2.5	3.6

[0711]

[0712] 실시예 36은 충격 강도가 우수했다.

[0713] 비교예 39에서는, 중합체 입자군(C)을 포함하지 않기 때문에, 충격 강도가 극히 저위였다.

[0714] 비교예 40에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도가 저위였다.

[0715] <실시예 37, 비교예 41 내지 42>

[0716] 상기 제조예에서 얻어진 각 폴리오르가노실록산 함유 중합체 및 폴리락트산 수지(PLA)를 표 16의 비율로 배합하여, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 배럴 온도 200℃로 가열한 탈휘식 2축 압출기(이께가이사 제조, PCM-30(상품명))에 공급해서 혼련하여, 각 수지 조성물의 펠릿을 제작했다.

[0717] 여기서, 폴리락트산 수지(PLA)로서는, 인지오 바이오폴리머 2003D(상품명, 네이처 웍스 LLC사 제조)를 사용했다.

[0718] 수지 조성물의 펠릿을 하기 조건에서 사출 성형하여, 평가용 시험편을 제작했다.

[0719] 사출 성형기: 스미또모 주기까이 고교(주) 제조, SE100DU(상품명)

[0720] 실린더 온도: 200℃, 금형 온도: 30℃

[0721] 시험편의 사양:

[0722] 시험편 A: 길이 80mm×폭 10mm×두께 4mm

[0723] [샤르피 충격 강도]

[0724] 시험편 A에 대하여, ISO 179-1에 준거한 TYPE A의 노치를 새겨 23℃에서 샤르피 충격 강도를 측정했다. 어닐 있음 조건에서는, 시험편 A에 대하여, ISO 179-1에 준거한 TYPE A의 노치를 새기고, 100℃의 오븐 내에 3시간 정치한 후, 23℃로 냉각하여, 샤르피 충격 강도를 측정했다.

[0725] 모두 수치가 높을수록, 내충격성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

표 16

		실시예	비교예	
		37	41	42
열가소성 수지(E) [%]	PLA	85	100	85
중합체 입자군(C)	종류	(C-1)	-	(C-19)
	양[%]	15	-	15
샤르피 충격 강도	어닐 있음	23	4.4	10
	어닐 없음	4.7	2.1	2.3

[0726]

[0727] 실시예 37은 충격 강도가 우수했다.

[0728] 비교예 41에서는, 중합체 입자군(C)을 포함하지 않기 때문에, 충격 강도가 극히 저위였다.

[0729] 비교예 42에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도가 저위였다.

[0730] <실시예 38 내지 39, 비교예 43 내지 44>

[0731] 상기 제조예 2-10에서 얻어진 조성물 및 중합체 입자군(C-1)과, 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT, 노바듀란 5010R5, 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱(주) 제조) 및 폴리카르보네이트(PC, 유피론 S-2000F, 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱(주) 제조, 점도 평균 분자량 24,000)를 표 17의 비율로 배합하여, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 배럴 온도 260℃로 가열한 탈휘식 2축 압출기(이께가이사 제조, PCM-30(상품명))에 공급해서 혼련하여, 각 수지 조성물의 펠릿을 제작했다.

[0732] 각 펠릿을 하기 조건에서 사출 성형하여, 평가용 시험편을 제작했다.

[0733] 사출 성형기: 스미또모 주기까이 고교(주) 제조, SE100DU(상품명)

[0734] 실린더 온도: 260℃, 금형 온도: 60℃

[0735] 시험편의 사양:

[0736] 시험편 A: 길이 80mm×폭 10mm×두께 4mm

[0737] [샤르피 충격 시험]

[0738] 시험편 A에 대하여, ISO 179-1에 준거한 TYPE A의 노치를 새기고, 23℃ 및 -30℃에서 샤르피 충격 강도를 측정했다. 수치가 높을수록, 내충격성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

[0739] [용융 유동성]

[0740] 각 펠릿을 하기 조건에서 연속해서 15회 사출 성형하여, 그 스파이럴 플로 길이(SFL)를 평가했다. 15회 중 최대 SFL과 최소 SFL, 그것들의 차(ΔSFL)(최대 SFL-최소 SFL)를 표 15에 나타낸다. 수치가 높을수록, 용융 유동성이 높다고 할 수 있어 바람직하다. 또한, 최소와 최대의 차가 작을수록 성형 안정성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

[0741] 사출 성형기: 스미또모 주기까이 고교(주) 제조, SE100DU(상품명)

[0742] 실린더 온도: 300℃, 금형 온도: 70℃, 사출 속도: 20mm/sec, 사출압: 50MPa

표 17

		실시예		비교예	
		38	39	43	44
열가소성 수지(E) [%]	PBT	54	54	60	54
	PC	36	36	40	36
중합체 입자군(C) 또는 조성물	종류	(C-10)	(C-1)	-	(C-19)
	양[%]	10	10	-	10
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m^2]	N.B.	N.B.	5.9	N.B.
	-30℃ [kJ/m^2]	15	13	3.9	7.9
SFL(최소)	mm	194	157	206	125
SFL(최대)	mm	214	231	239	203
⊿SFL	mm	20	74	33	78

[0743]

[0744] 실시예 38은, 충격 강도, 용융 유동성 및 성형 안정성이 우수했다.

[0745] 실시예 39는, 충격 강도 및 용융 유동성이 우수했다. 그러나, 성분(D)을 포함하지 않기 때문에, 성형 안정성이 실시예 41에 비해서 저위였다.

[0746] 비교예 43에서는, 중합체 입자군(C)을 사용하고 있지 않기 때문에, 충격 강도가 저위였다.

[0747] 비교예 44에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도, 용융 유동성 및 성형 안정성이 저위였다.

[0748] <실시예 40 내지 42, 비교예 45 내지 46>

[0749] 상기 제조예 2-9 내지 2-10에서 얻어진 각 조성물, 중합체 입자군(C-1), 폴리카르보네이트(PC, 유피론 S-2000F, 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱(주) 제조, 점도 평균 분자량 24,000) 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET, TRN8550FF, 데이진(주) 제조)를 표 18의 비율로 배합하여, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 배럴 온도 280℃로 가열한 탈휘식 2축 압출기(이께가이사 제조, PCM-30(상품명))에 공급해서 혼련하여, 각 수지 조성물의 펠릿을 제작했다.

[0750] 각 펠릿을 하기 조건에서 사출 성형하여, 평가용 시험편을 제작했다.

[0751] 사출 성형기: 스미또모 주기까이 고교(주) 제조, SE100DU(상품명)

[0752] 실린더 온도: 300℃, 금형 온도: 70℃

[0753] 시험편의 사양:

[0754] 시험편 A: 길이 80mm×폭 10mm×두께 4mm

[0755] [샤르피 충격 시험]

[0756] 시험편 A에 대하여, ISO 179-1에 준거한 TYPE A의 노치를 새기고, 23℃ 및 -30℃에서 샤르피 충격 강도를 측정했다. 수치가 높을수록, 내충격성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

[0757] [용융 유동성]

[0758] 각 펠릿을 하기 조건에서 연속해서 15회 사출 성형하여, 그 스파이럴 플로 길이(SFL)를 평가했다. 15회 중 최대 SFL과 최소 SFL, 그것들의 차(ΔSFL)(최대 SFL-최소 SFL)를 표 15에 나타낸다. 수치가 높을수록, 용융 유동성이 높다고 할 수 있어 바람직하다. 또한, 최소와 최대의 차가 작을수록 성형 안정성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

[0759] 사출 성형기: 스미또모 주기까이 고교(주) 제조, SE100DU(상품명)

[0760] 실린더 온도: 300℃, 금형 온도: 70℃, 사출 속도: 20mm/sec, 사출압: 50MPa

표 18

		실시예			비교예	
		40	41	42	45	46
열가소성 수지(E) [%]	PC	54	54	54	60	54
	PET	36	36	36	40	36
중합체 입자군(C) 또는 조성물	종류	(C-9)	(C-10)	(C-1)	-	(C-19)
	양[%]	10	10	10	-	10
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m²]	N.B.	N.B.	39	7.9	14
	-30℃ [kJ/m²]	17	17	14	5.3	11
SFL(최소)	mm	386	393	302	257	293
SFL(최대)	mm	401	404	342	362	395
⊿SFL	mm	15	11	40	105	102

[0761]

[0762] 실시예 40 내지 41은, 충격 강도, 용융 유동성 및 성형 안정성이 우수했다.

[0763] 실시예 42는, 충격 강도 및 용융 유동성이 우수했다. 그러나, 성분(D)을 포함하지 않기 때문에, 성형 안정성이 실시예 40 내지 41에 비해서 저위였다.

[0764] 비교예 45에서는, 중합체 입자군(C)을 사용하고 있지 않기 때문에, 충격 강도와 유동성이 저위였다.

[0765] 비교예 46에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도, 용융 유동성 및 성형 안정성이 저위였다.

[0766] <실시예 43 내지 44, 비교예 47 내지 48>

[0767] 상기 제조예 2-10에서 얻어진 조성물 및 중합체(C-1)와, 유리 섬유 첨가 폴리카르보네이트 수지(PCGF-2, 유피론 GSH2030R2, 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱(주) 제조, 유리 섬유 30질량% 첨가) 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET, TRN8550FF, 데이진(주) 제조)를 표 19의 비율로 배합하여, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 배럴 온도 300℃로 가열한 탈휘식 2축 압출기(이께가이사 제조, PCM-30(상품명))에 공급해서 혼련하여, 각 수지 조성물의 펠릿을 제작했다.

[0768] 각 펠릿을 하기 조건에서 사출 성형하여, 평가용 시험편을 제작했다.

[0769] 사출 성형기: 스미또모 주기까이 고교(주) 제조, SE100DU(상품명)

[0770] 실린더 온도: 300℃, 금형 온도: 70℃

[0771] 시험편의 사양:

[0772] 시험편 A: 길이 80mm×폭 10mm×두께 4mm

[0773] [샤르피 충격 시험]

[0774] 시험편 A에 대하여, ISO 179-1에 준거한 TYPE A의 노치를 새기고, 23℃ 및 -30℃에서 샤르피 충격 강도를 측정했다. 수치가 높을수록, 내충격성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

[0775] [용융 유동성]

[0776] 각 펠릿을 하기 조건에서 연속해서 15회 사출 성형하여, 그 스파이럴 플로 길이(SFL)를 평가했다. 15회 중 최대 SFL과 최소 SFL, 그것들의 차(ΔSFL)(최대 SFL-최소 SFL)를 표 15에 나타낸다. 수치가 높을수록, 용융 유동성이 높다고 할 수 있어 바람직하다. 또한, 최소와 최대의 차가 작을수록 성형 안정성이 양호하다고 할 수 있어 바람직하다.

[0777] 사출 성형기: 스미또모 주기까이 고교(주) 제조, SE100DU(상품명)

[0778] 실린더 온도: 300℃, 금형 온도: 70℃, 사출 속도: 20mm/sec, 사출압: 50MPa

표 19

[0779]

		실시예		비교예	
		43	44	47	48
열가소성 수지(E) [%]	PCGF-2	57	57	60	57
	PET	38	38	40	38
중합체 입자군(C) 또는 조성물	종류	(C-10)	(C-1)	-	(C-19)
	양[%]	5	5	-	5
샤르피 충격 강도	23℃ [kJ/m^2]	12	11	6.5	9.1
SFL(최소)	mm	260	200	160	200
SFL(최대)	mm	273	332	201	428
⊿SFL	mm	13	132	41	228
굽힘 탄성률	[GPa]	5.2	5.2	5.5	4.9

[0780] 실시예 43은, 충격 강도, 용융 유동성 및 성형 안정성이 우수했다.

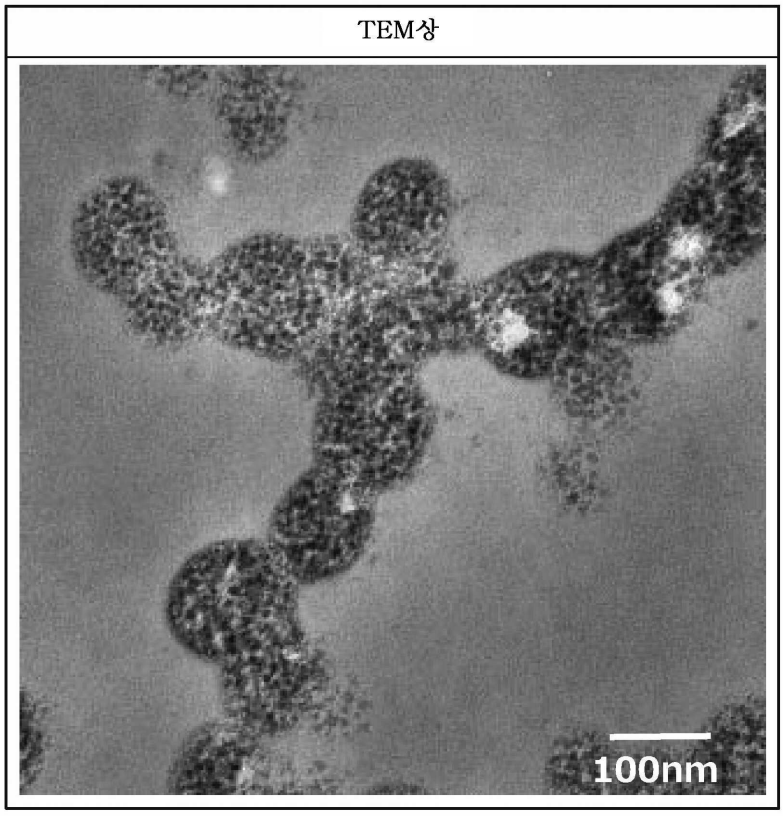
[0781] 실시예 44는, 충격 강도 및 용융 유동성이 우수했다. 그러나, 성분(D)을 포함하지 않기 때문에, 성형 안정성이 실시예 43에 비해서 저위였다.

[0782] 비교예 47에서는, 중합체 입자군(C)을 사용하고 있지 않기 때문에, 충격 강도와 유동성이 저위였다.

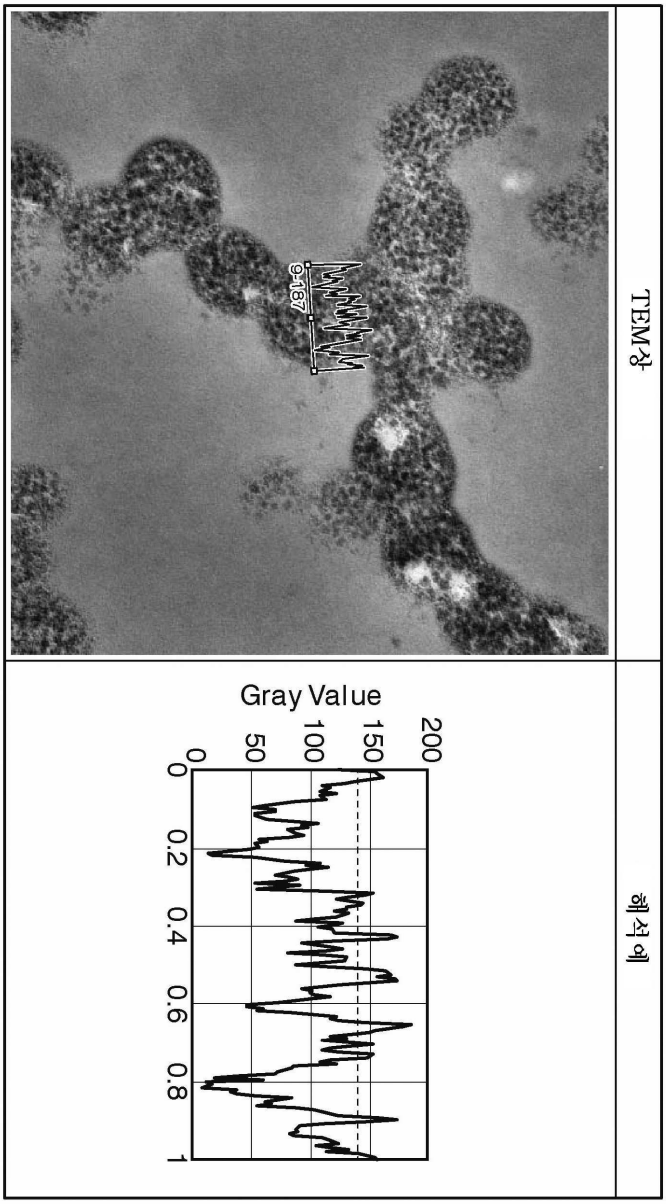
[0783] 비교예 48에서는, Z값이 60% 이상의 중합체 입자군(C)을 사용했기 때문에, 충격 강도, 용융 유동성 및 성형 안정성이 저위였다.

도면

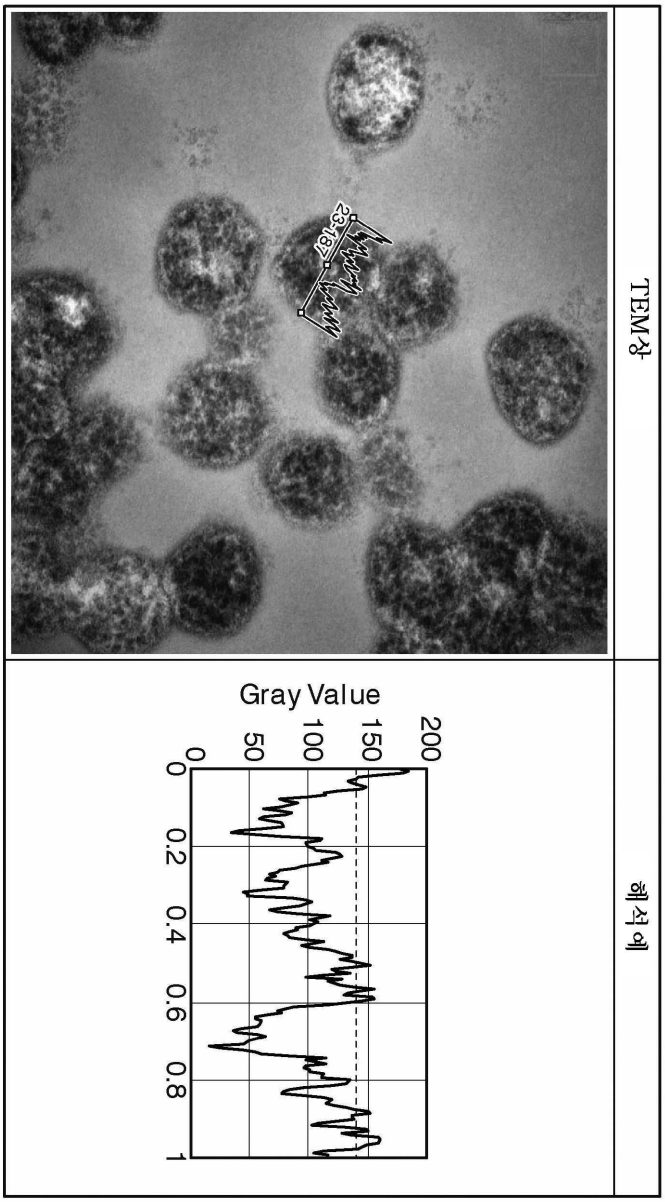
도면1



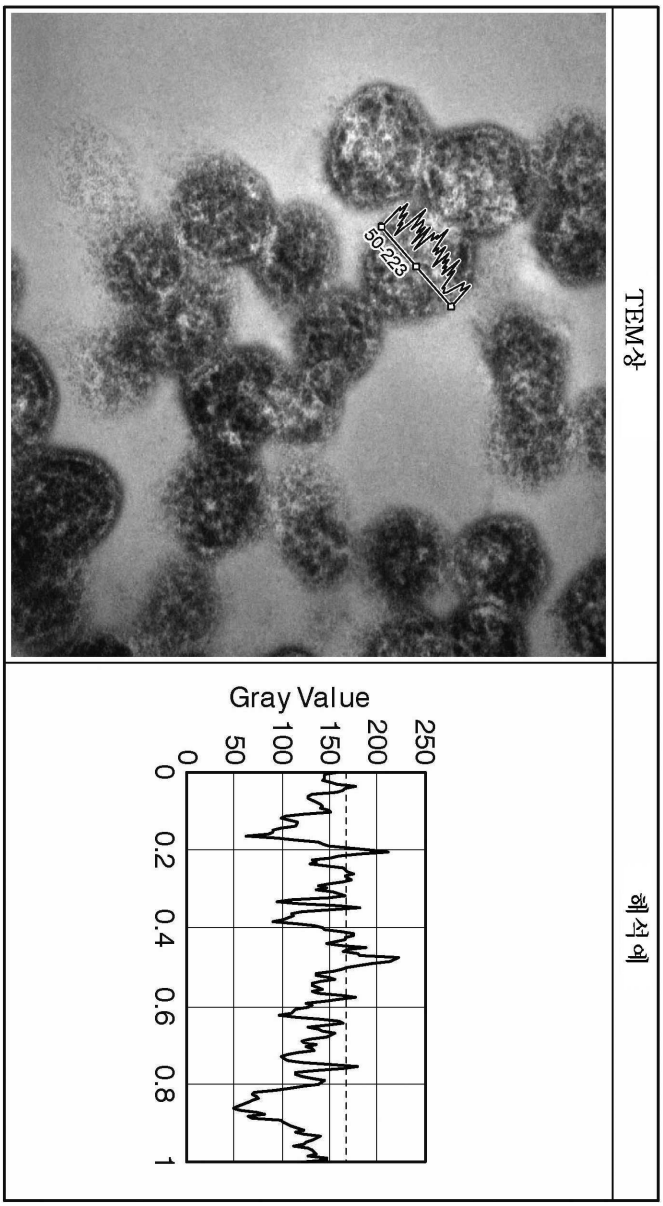
도면2



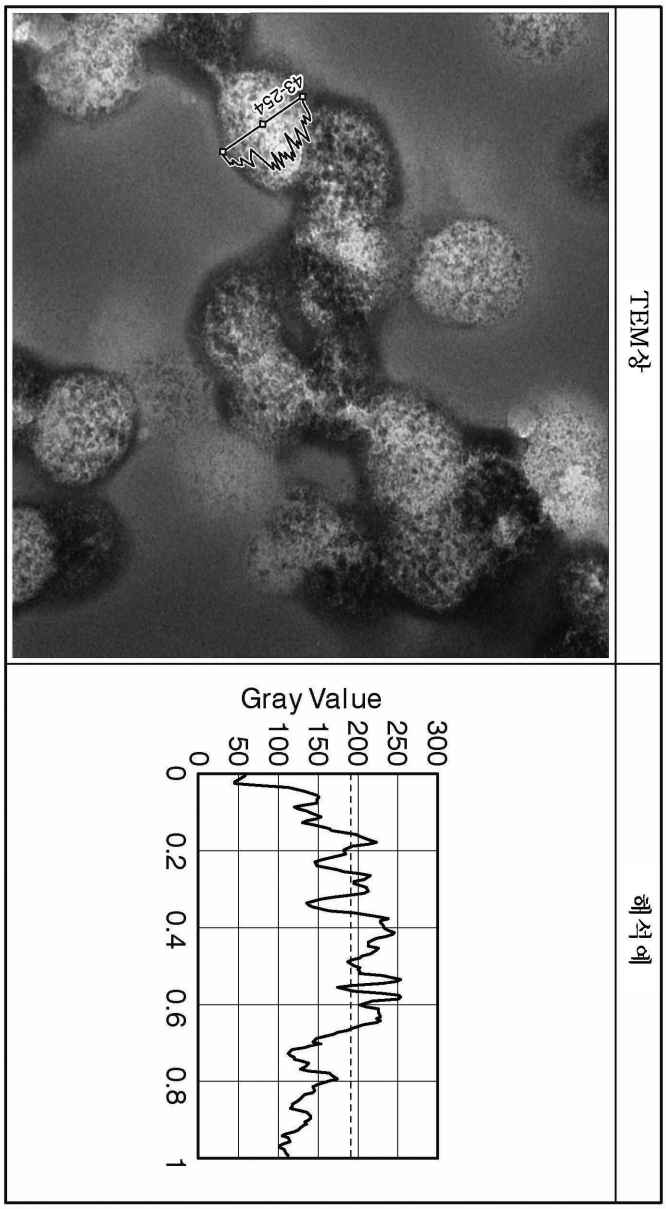
도면3



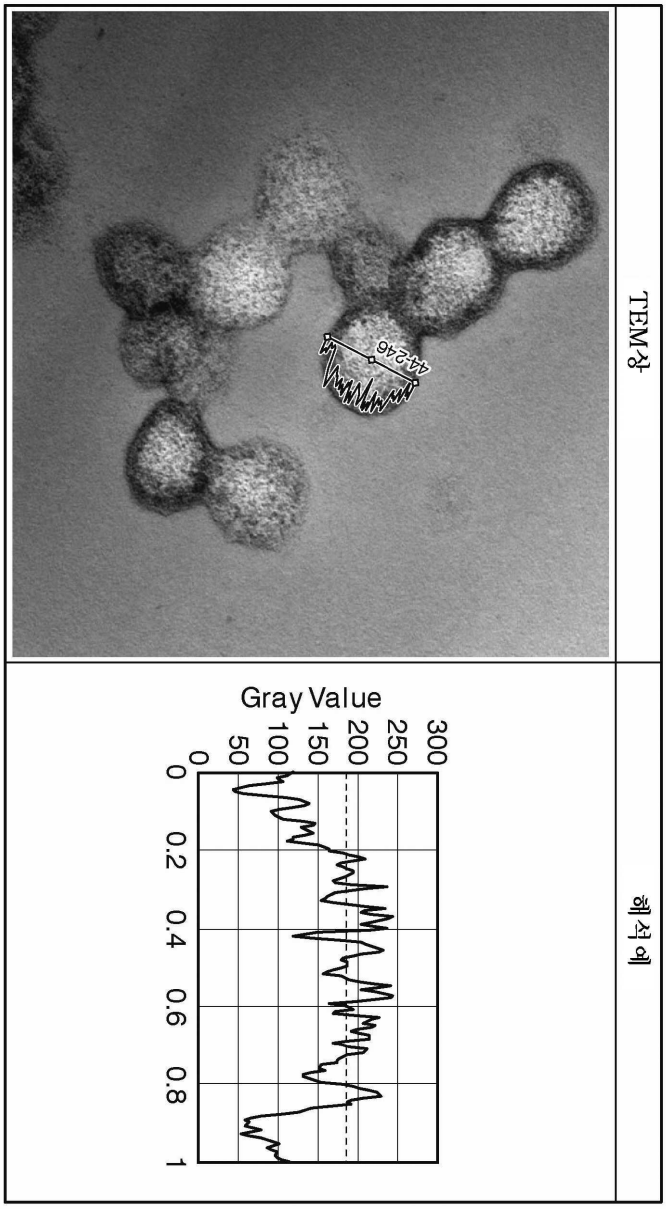
도면4



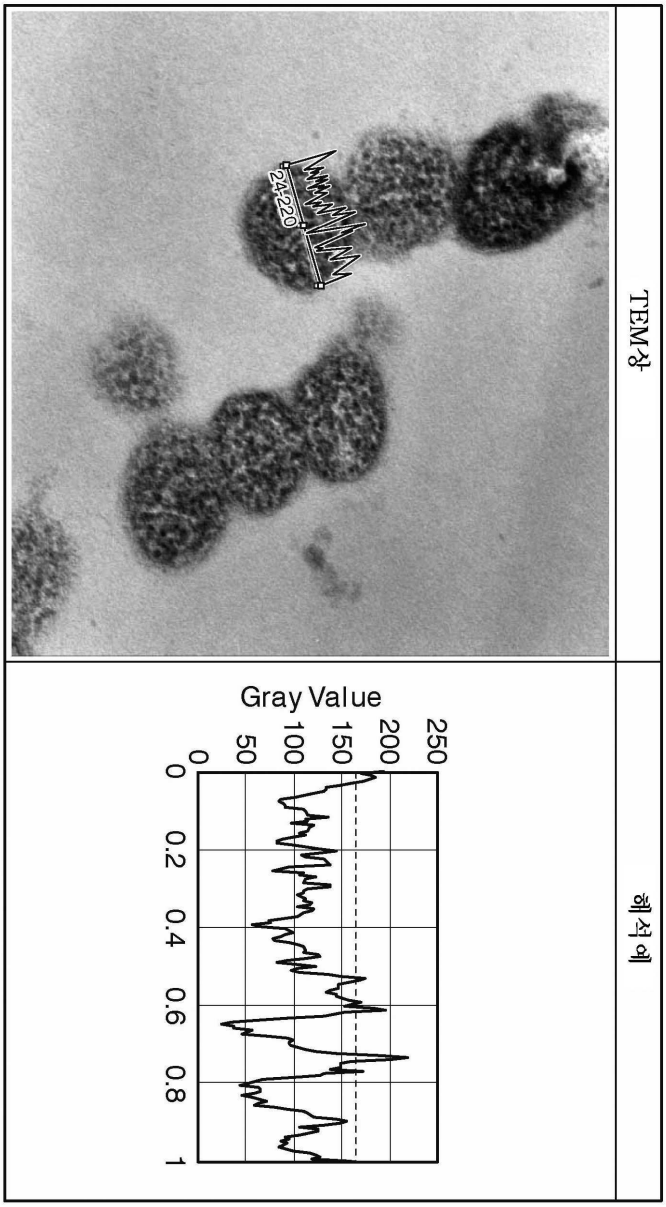
도면5



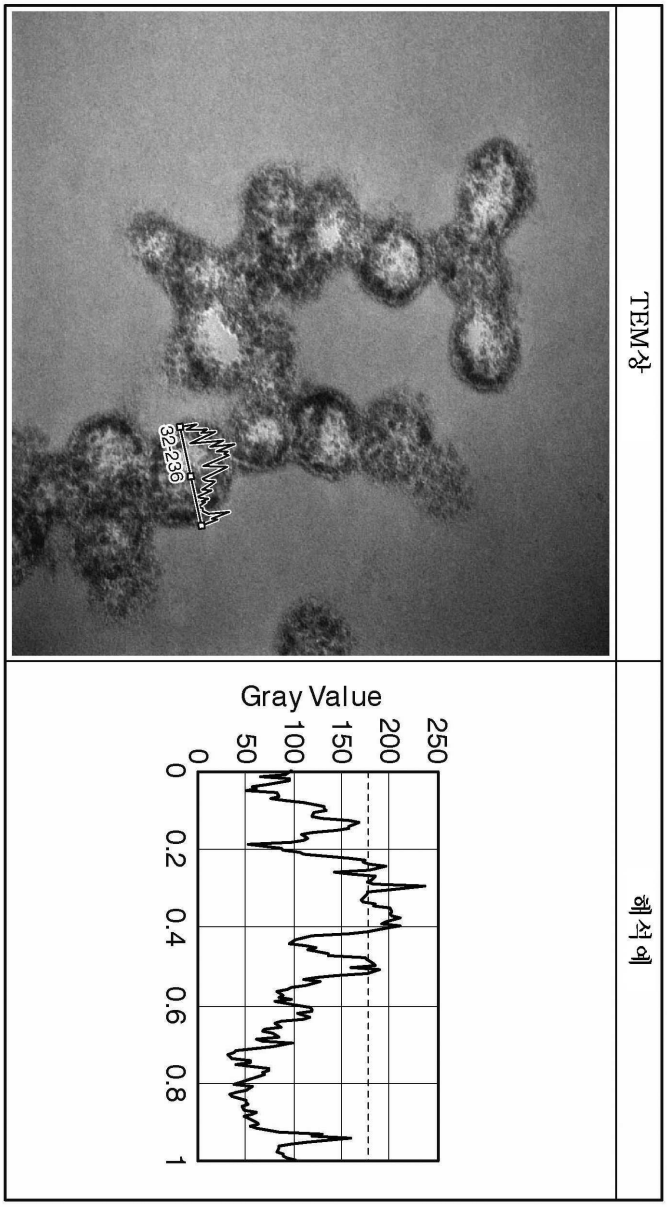
도면6



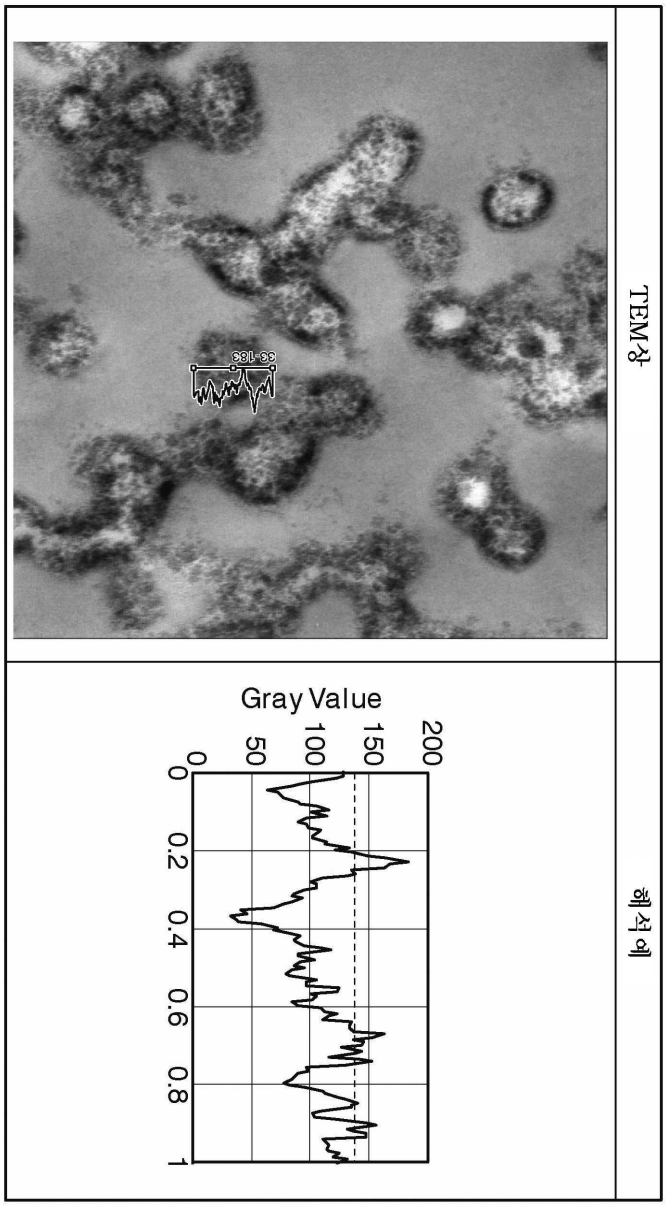
도면7



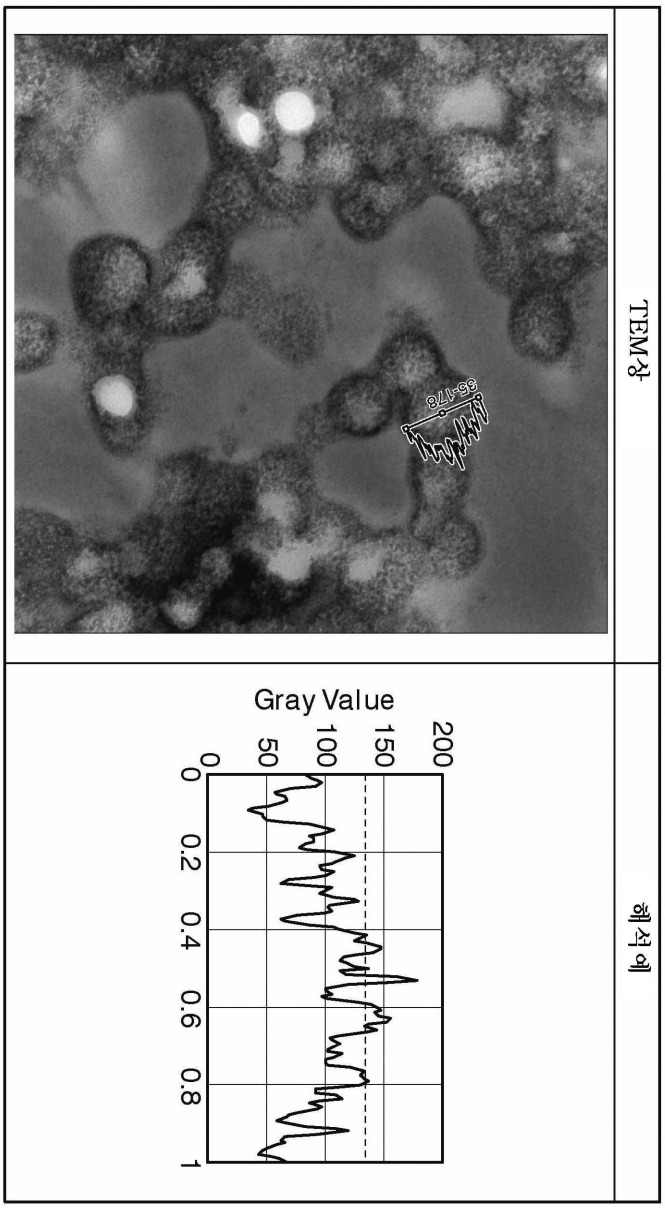
도면8



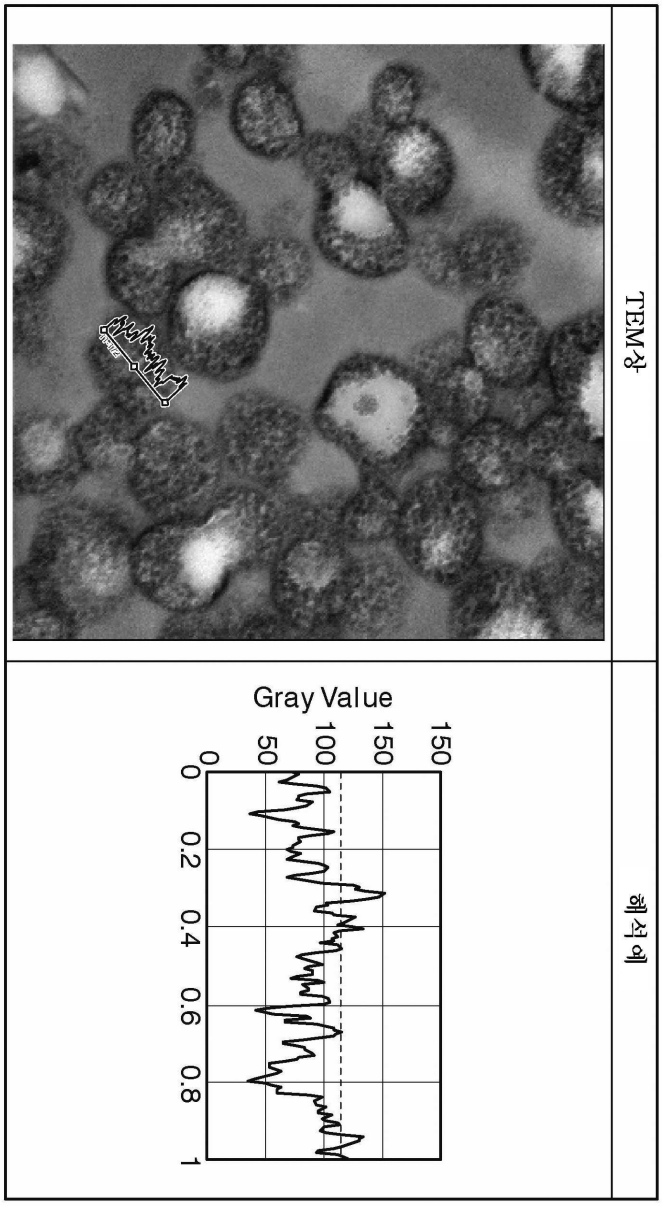
도면9



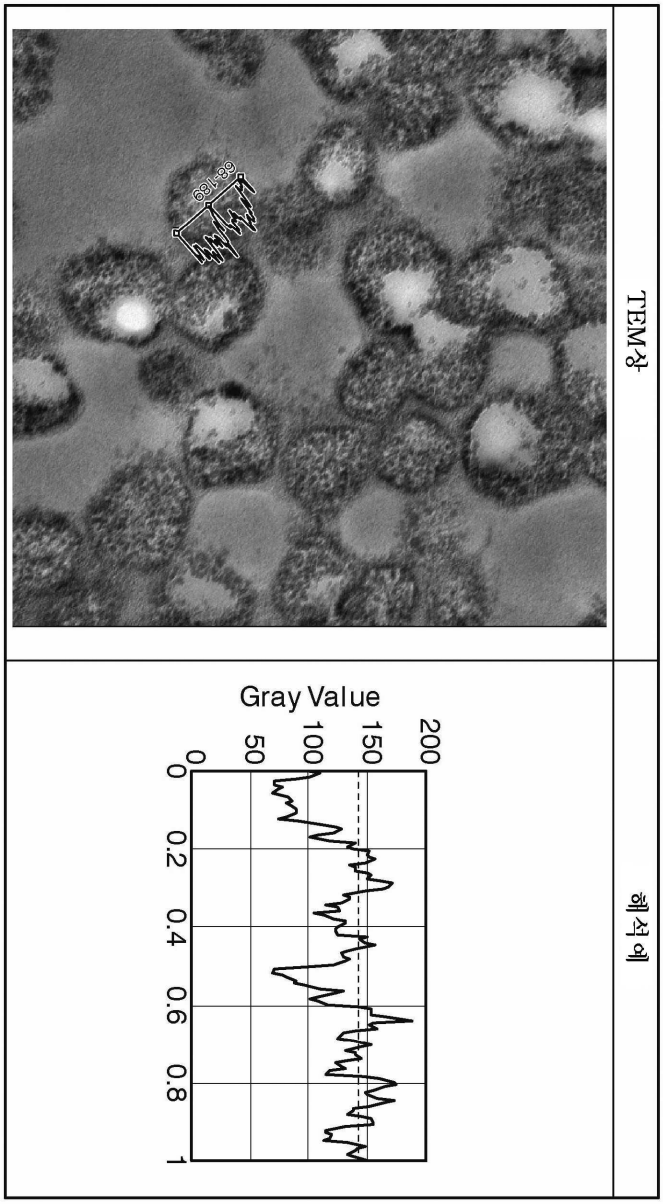
도면10



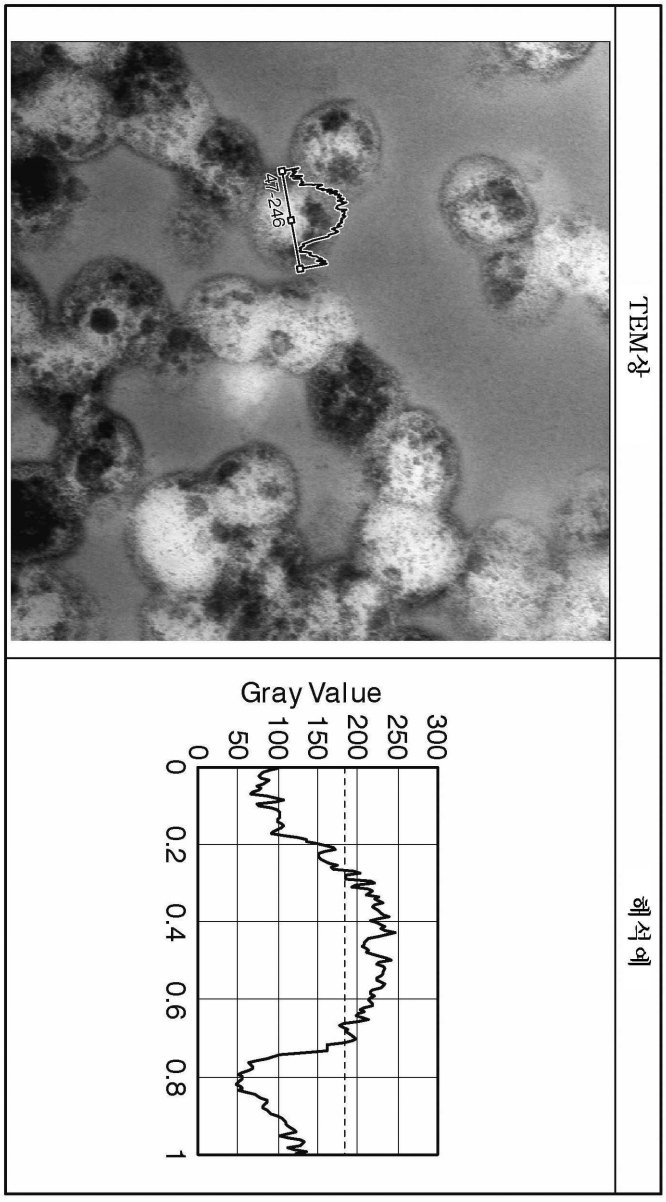
도면11



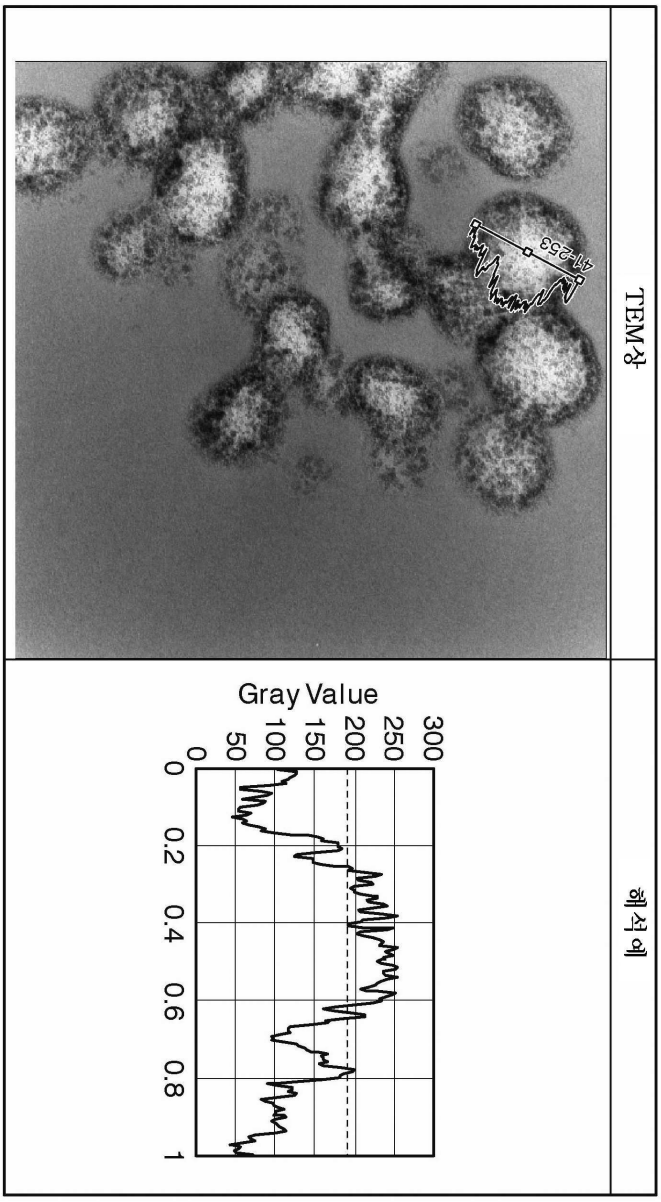
도면12



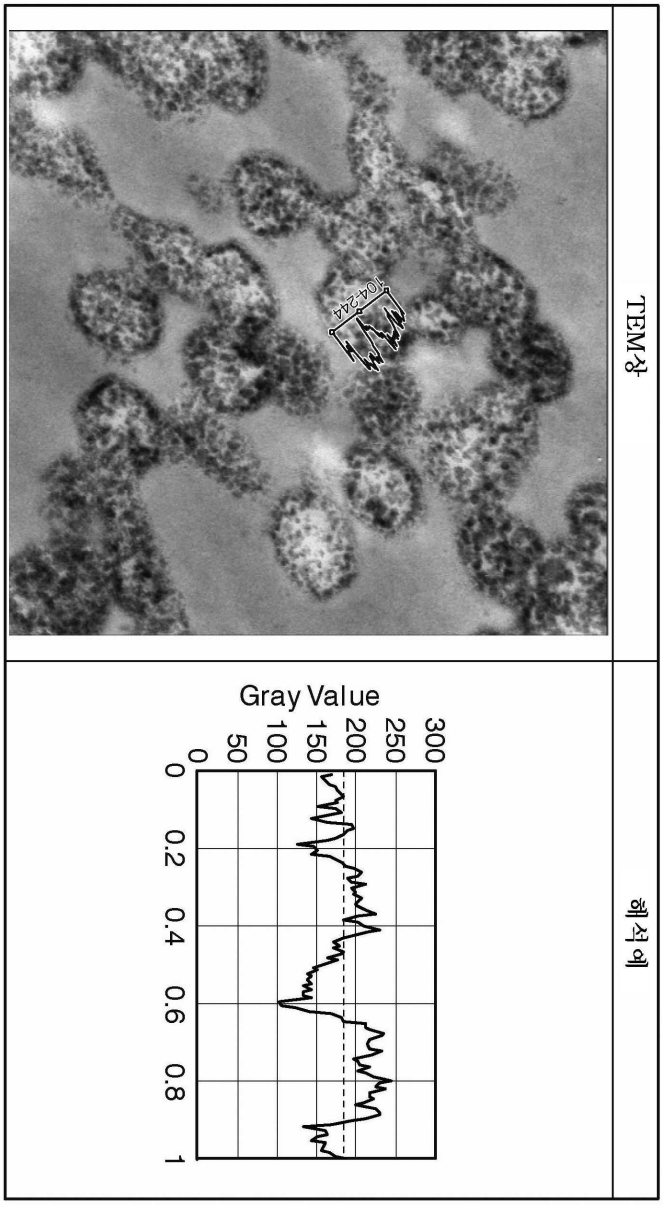
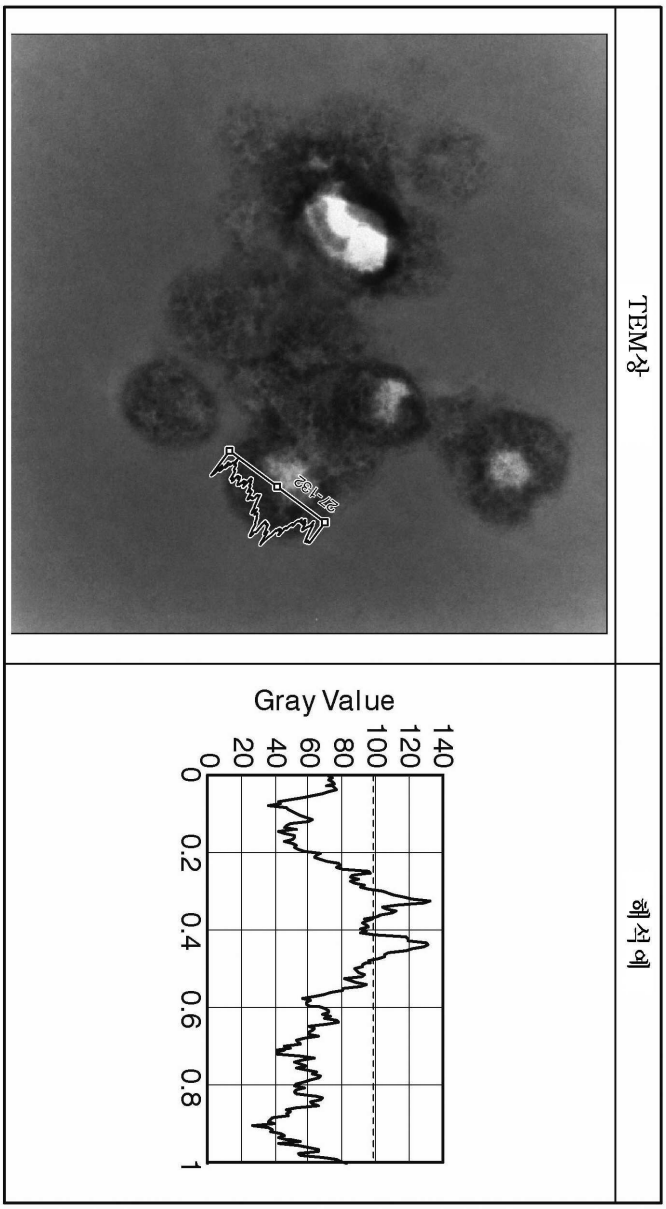
도면13



도면14



도면15



도면16