

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ C08F 212/04 C08L 25/00		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2001년03월02일 10-0282964 2000년12월04일
(21) 출원번호	10-1995-0703573	(65) 공개번호	특 1996-0701107
(22) 출원일자	1995년08월24일	(43) 공개일자	1996년02월24일
번역문제출일자	1995년08월24일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 95/00013	(87) 국제공개번호	WO 95/18837
(86) 국제출원일자	1995년01월10일	(87) 국제공개일자	1995년07월13일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 오스트레일리아 대한민국 미국 중국		
(30) 우선권 주장	평6-000989 1994년01월10일 일본(JP) 평6-065147 1994년04월01일 일본(JP) 평6-170358 1994년06월30일 일본(JP) 평6-201545 1994년08월04일 일본(JP)		
(73) 특허권자	미쓰비시 레이온 가부시끼가이샤 나가이 야타로		
(72) 발명자	일본 도쿄도 미나토구 고난 1쵸메 6방 41고 모리히로시 일본국 히로시마켄 오다케시 미유키초 20-1 미쓰비시레이온 가부시끼가이샤 오다케지교쇼 나이 이이야스아키 일본국 히로시마켄 오다케시 미유키초 20-1 미쓰비시레이온 가부시끼가이샤 오다케지교쇼 나이 요코하마하시야 일본국 히로시마켄 오다케시 미유키초 20-1 미쓰비시레이온 가부시끼가이샤 오다케지교쇼 나이 쓰네시게야스노리 일본국 히로시마켄 오다케시 미유키초 20-1 미쓰비시레이온 가부시끼가이샤 오다케지교쇼 나이 후지세이쵸 일본국 히로시마켄 오다케시 미유키초 20-1 미쓰비시레이온 가부시끼가이샤 오다케지교쇼 나이 나카자토타카노리 일본국 히로시마켄 오다케시 미유키초 20-1 미쓰비시레이온 가부시끼가이샤 오다케지교쇼 나이		
(74) 대리인	박희규		

심사관 : 김장강

(54) 말레이미드계 공중합체 및 그 수지조성물

요약

말레이미드계 단량체 단위 (a-1) 15~65중량%, 방향족 비닐계 단량체 단위(a-2) 35~85중량% 및 다른 비닐계 단량체 단위 (a-3) 35중량% 이하(다만, (a-1)~(a-3) 단위 성분의 합계량 100중량%)를 함유하는 말레이미드계 공중합체이며,

(Ⅰ) 이 공중합체중 잔존 말레이미드계 단량체의 함유량이 0.1중량% 이하이고, 또 말레이미드계 단량체 이외의 총 휘발분이 0.5중량% 이하이고,

(Ⅱ) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로 측정한 중량 평균분자량이 200~1000의 범위인 말레이미드계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 기타의 비닐계 단량체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 얻어지는 화합물이 2~10중량% 함유되고,

(Ⅲ) 이 공중합체의 옐로 인덱스가 30이하이며,

(Ⅳ) 이 공중합체의 고유점도가 0.3~1.5인 말레이미드계 공중합체, 또 이 말레이미드계 공중합체(A)와 고무상 중합체 5~80중량%의 존재하에서, 방향족 비닐계 단량체, (메타)아크릴산 에스텔계 단량체 및 그 유도체, 및 시안화 비닐계 단량체로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 비닐계 단량체를 중합

시켜서 된 고무질그래프트 중합체(B)를 함유하는 말레이미드 수지 조성물

명세서

[발명의 명칭]

말레이미드계 공중합체 및 그 수지조성물

[기술분야]

본 발명은 내열성, 투명성, 기계적 강도가 우수하고, 가공성이 뛰어난 말레이미드계 공중합체 및 그 수지 조성물에 관한 것이다.

[배경기술]

전기기기나 자동차 산업분야에 있어서는 최근에 의장성을 중요시하는 제품의 성향이 점차 높아지고 있으며, 이에 사용되어지는 재료에 있어서도 상기한 바와 같은 수요경향에 대응하여 고도의 기계적 성능, 경량성 및 우수한 외관이 요구되어지고 있다.

이와 같은 요구를 충족시키기 위하여 투명성이 요구되는 재료분야에서는 엔지니어링 플라스틱이라고 불려지는 폴리카보네이트 수지가 사용되어지거나 스티렌과 N-페닐말레이미드와의 공중합체인 SMI 수지가 개발사용되어지고 있다.

이들 수지는 내열성에 있어서는 우수한 성능을 갖고 있으나, 종래에 사용되었던 AS 수지와 비교하면 성형성이 떨어지고, 또 가격면에서 싸다고 볼 수는 없는 것이다. 특히, 최근의 수지제품은 의장성이 요구되어지기 때문에 복잡한 형상을 가지며, 또 경량화를 위해서 두께를 얇게 하는 박육화(薄肉化)가 진행되어지고 있을 뿐 아니라, 성형가공시의 취급성은 수율향상, 에너지 절약, 자원절약 등의 면에서도 재료성능의 일부로서 크게 고려되어 왔었다.

이와 같은 관점에서 종래에 많은 분야에서 폭넓게 사용되어오던 AS 수지의 취급상의 용이성과 엔지니어링 플라스틱과 같은 내열성을 겸비한 새로운 수지재료가 요구되어져 왔다.

따라서, 상기와 같은 요구에 대응하는 것으로, 변성 폴리페닐렌에틸 수지가 사용되어지거나, ABS수지의 내열성을 향상시킨 내열 ABS 수지가 개발되어 사용되어지고 있다.

특히, 내열 ABS 수지는 각종 개량방법이 개발되어 다른 엔지니어링 플라스틱과 대비할때 성형성, 내후성이 우수하며 가격면에서 유리하므로 내열성 수지 재료로 널리 사용되어지고 있다.

ABS 수지중의 AS 수지 성분의 내열성을 향상시키기 위하여 아크릴로니트릴과 스티렌을, 특히 α -메틸스티렌과 함께 중합시켜서 얻은 아크릴로니트릴-스티렌- α -메틸스티렌 3원 공중합체 또는 아크릴로니트릴-스티렌- α -메틸스티렌-N-페닐말레이미드 4원 공중합체와 고무 강화수지를 브랜드하여 수지 조성물을 얻는 그래프트 브랜딩 방법이 일반적으로 채택사용되고 있다.

이 경우에는 α -메틸스티렌을 함유하는 것이 내열성 향상에 기여되며, 그 함유량이 적은 경우에는 충분한 내열성을 얻을 수 없고, 많은 경우에는 중합속도가 늦어지기 때문에 중합도가 높은 수지를 얻기가 어렵다. 또한, 연쇄구조가 생성되기 때문에 가공시 열분해하기가 쉬운 결점이 있다.

이와 같은 α -메틸스티렌을 사용하는 것의 결점을 극복하기 위한 목적으로 말레이미드계의 공중합체를 사용한 내열 ABS 수지가 개발되었다(일본국 특개소 61-16955호 공보 등).

또 내충격성이 뛰어난 말레이미드계 공중합체 수지 조성물을 제공하는 방법으로서, 특정의 말레이미드계 공중합체를 사용하는 수지 조성물이 일본의 특개평 2-51514호 공보와 특개평 2-196849호 공보에 개시되어 있다.

그러나, 말레이미드계 공중합체는 내열성은 높으나, 종래의 AS 수지에 비하여 용융시 유동성이 떨어지기 때문에 성형가공성이 좋지 않은 결점이 있다. 성형가공성을 개량하기 위하여 일반적으로 가소제, 활제 등을 첨가하나 이들 첨가물의 수지중의 분산상태를 일정하게 할 필요가 있으며, 성형가공시에 성형품의 표면에 첨가물이 부출되어 성형품의 외관을 손상케 하거나, 본래의 목적인 내열성을 떨어지게 하는 문제점이 있다.

자동차의 램프 하우징등 차량의 외부부품등에 사용되는 수지는 내충격성 이외에도 내열성과 내후성이 우수한 열가소성 수지이어야 한다는 것이 요구되어지고 있다. 내충격성의 열가소성 수지로서 대표적인 것으로 ABS 수지를 들 수 있다.

이 ABS 수지의 내열성을 높일 목적으로 최근에는 메트릭스 수지로서 말레이미드 화합물과 불포화시아나화합물 및 방향족 비닐화합물을 공중합시킨 말레이미드계 공중합체가 사용되어지고 있다. 또, 이 말레이미드계 공중합체를 배합시킨 내열성 ABS 수지의 성형가공성이 나쁜 것을 개량하기 위하여 일본국 특원평 6-989호에 기재되어 있는 올리고머 성분을 함유시킨 말레이미드계 공중합체를 사용하는 기술이 제안된 바 있다.

한편, ABS 수지는 고무 성분으로 공액디엔계 고무(Conjugated diene rubber)인 폴리부타디엔을 사용하나, 이것은 자외선에 의해 분해하기 쉬우므로 내후성이 떨어지는 결점이 있다.

이 내후성이 나쁜 것을 개량시키기 위하여 아크릴산 에스텔계 고무를 고무성분으로 하는 AAS 수지가 사용되어지고 있으나, AAS 수지는 ABS 수지에 비하여 내충격성이 떨어진단다.

AAS 수지의 내충격성을 향상시킬 목적으로 예를 들면, 일본국 특공평 3-66329호 공보에 기재된 바와 같이 열위량의 공액디엔계 고무와 우위량의 아크릴산 에스텔계 고무를 복합화시킨 고무를 사용한 특수 AAS 수지가 제안되고 있다.

따라서, 내열성과 내후성이 뛰어난 열가소성 수지를 얻는 방법으로서, 말레이미드계 공중합체와 특수 AAS 수지를 배합시키는 경우를 생각할 수 있다.

그러나, 말레이미드계 공중합체와 특수 AAS 수지를 배합시킨 열가소성 수지 조성물은 내후성과 내열성은 견비하고 있으나 성형품의 표면외관이 나쁘다는 문제점이 있다. 즉, 성형가공 한 제품의 표면이 밝지 못하거나, 부분적으로 광택이 없어 광택의 반점이 나타나게 되어 외관불량이 발생되는 문제점이 있다.

[발명의 개시]

본 발명자는 이와 같은 사항을 감안하여 내열성을 손상하지 않고 성형가공성이 우수한 말레이미드계 공중합체 및 그 수지 조성물에 대하여 예의 검토한 결과, 본 발명을 완성한 것이다.

즉, 본 발명이 요지로 하는 바는 말레이미드계 단량체 단위(a-1) 10~65중량%, 바람직하기는 15~65중량%, 방향족 비닐계 단량체 단위(a-2) 35~85중량% 및 다른 비닐계 단량체 단위(a-3) 35중량% 이하 (다만, (a-1)~(a-3) 단위 성분의 합계량 100중량%)를 함유하는 말레이미드계 공중합체 (A)로서,

(I) 이 공중합체중의 잔존 말레이미드계 단량체의 함유량이 0.1중량% 이하이고, 말레이미드계 단량체 이외의 총 휘발분이 0.5중량% 이하이며,

(II) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(Gel permeation chromatography)로 측정 한 중량 평균 분자량이 200~1000의 범위에 있는 말레이미드계 단량체, 방향족 비닐단량체 및 그 이외의 비닐계 단량체로 이루어진 군으로 부터 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 얻어진 화합물이 2~10중량% 함유되고,

(III) 이 공중합체의 옐로 인덱스(yellow index)가 30 이하이며,

(IV) 이 공중합체의 고유점도가 0.3~1.5 임을 특징으로 하는 말레이미드계 공중합체 및 그 말레이미드계 공중합체(A)와 고무질 그래프트 공중합체 (B)와의 수지 조성물인 것이다.

[발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

본 발명에 사용되는 말레이미드계 단량체로는 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-프로필말레이미드, N-이소프릴말레이미드, N-시크로헥실말레이미드, N-페닐말레이미드, N-톨루일말레이미드, N-키시릴말레이미드, N-나프틸말레이미드, N-t-부틸말레이미드, N-올소클로르페닐말레이미드, N-올소메톡시페닐말레이미드, N-올소브로모페닐말레이미드 등을 들 수 있다.

이들중 N-시크로헥실말레이미드, N-올소클로르페닐말레이미드, N-올소브로모말레이미드, N-페닐말레이미드 등이 바람직하고 특히, N-페닐말레이미드가 바람직스럽다. 이들 말레이미드계 단량체는 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 말레이미드계 공중합체중 말레이미드계 단량체 단위(-1)의 함유량은 10~65중량%, 바람직하게는 15~65중량%, 또는 10~50중량%, 보다 바람직하기는 20~50중량%의 범위이다.

말레이미드계 단량체 단위의 함유량이 10중량%에 미달하는 경우에는 본래의 목적인 내열성이 떨어지고, 65중량%를 초과하는 경우에는 유동성이 떨어져 성형시에 성형품을 얻을 수 없거나, 또 취약한 수지가 되어 급랭으로부터 성형품을 떼어낼 때 갈라지는 등의 문제점이 있으므로 바람직하지 않다.

본 발명에 사용되는 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌, 파라메틸스티렌, t-부틸스티렌, 클로르스티렌, 브로모스티렌, 비닐톨루엔 등을 들 수 있다.

이들 방향족 비닐계 단량체는 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 말레이미드계 공중합체 중의 방향족 비닐계 단량체 단위(a-2)의 함유량은 35~85중량%, 바람직하기는 40~70중량% 범위이다. 방향족 비닐계 단량체 단위의 함유량이 15중량% 미만에서는 얻어지는 말레이미드계 공중합체의 유동성이 떨어져 성형 가공성이 나쁘며, 85중량%를 초과하는 경우에는 내열성이 낮아져 바람직하지 않다.

또한, 본 발명에 있어서 임의 성분(a-3)으로 사용되는 타의 비닐계 단량체로서는 시안화 비닐계 단량체, 아크릴산 에스테르계 단량체, 메타크릴산계 단량체, 불포화 디 칼본산 무수물계 단량체 및 비닐 칼본산계 단량체 등을 들 수 있다. 시안화 비닐계 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등을 들 수 있고, 아크릴로니트릴이 가장 바람직하다.

아크릴산 에스테르계 단량체로는 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산시크로헥실 등을 들 수 있다. 메타크릴산에스테르계 단량체로는 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산부틸, 메타크릴산페닐, 메타크릴산이소보르닐, 메타크릴산벤질, 메타크릴산트리클로로메틸 등을 들 수 있으며, 메타크릴산메틸이 가장 바람직하다. 더욱이, 불포화디칼본산 무수물계 단량체로서는 말레인산, 이타콘산, 시트라콘산의 무수물들을 들 수 있으며, 말레인산 무수물이 가장 바람직하다. 또 비닐칼본산계 단량체로는 아크릴산, 메타크릴산 등을 들 수 있고, 메타크릴산이 바람직하다. 이들 다른 비닐계 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있는 것이다.

본 발명의 말레이미드 공중합체 중의 다른 비닐계 단량체 단위(a-3)의 함유량은 0~35중량%이고, 바람직스럽기는 0~25중량% 또는 10~35중량%이다. 다른 비닐계 단량체 단위가 35중량%를 초과하면 얻어지는 말레이미드계 공중합체의 내열성, 투명성, 내충격성, 가공성 등이 손상된다.

더욱이, 본 발명의 말레이미드계 공중합체에 있어서는 공중합체 중의 잔존 말레이미드계 단량체의 함유량이 0.1중량% 이하, 바람직스럽기는 0.05중량% 이하이며, 또 말레이미드계 단량체 이외의 총 휘발성분은 0.5중량% 이하, 바람직스럽기는 0.4중량% 이하이다.

잔존 말레이미드계 단량체의 함유량이 0.1중량%를 초과하면 이 공중합체의 착색은 현저하게 투명성이 떨어지며 가공시 열착색되거나 착색된 색이 번져나오는 등의 문제가 발생하기 쉬워 바람직하지 않다.

또한, 이 공중합체중의 말레이미드계 단량체 이외의 총 휘발분으로는 구성성분의 단량체와 유기용제 및 필요에 따라 사용된 중합개시제, 연쇄이동제의 잔사들을 들 수 있으나, 이들의 총량이 0.5중량%를 초과하면 공중합체의 내열성을 손상시키고, 성형가공시 실버스트리크(silver streaks)를 발생시키는 등의 문제가 있어 바람직하지 않다.

또한, 본 발명의 말레이미드계 공중합체는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로 측정한 중량 평균분자량이 200~1000의 범위이며, 말레이미드계 단량체, 방향족 비닐단량체 및 그 이외의 비닐계 단량체로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체로 부터 얻어진 화합물을 2~10중량%, 바람직하기는 3~9중량%의 범위에서 함유된다.

이 화합물의 함유량은 GPC의 용출곡선에 대응하는 범위에 있는 피이크의 면적과 전 피이크의 면적의 비율로부터 구할 수 있다. 또, 이 화합물을 구성하는 단량체 성분은 GPC에 의해 분리채취한 이 화합물 성분의 용출액을 건조하여 용매를 제거한 후 원소분석에 의해 구할 수 있다.

이 화합물의 구성단위로서는 말레이미드계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 기타의 비닐계 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체의 단위이고, 특히 말레이미드계 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

이 화합물로서는 분자량이 200 이상인 것이 필요로 되어지고 200에 조금 못 미치는 화합물 성분은 성형시 실버 스트리크의 원인이 되므로 바람직하지 않고, 분자량이 1000을 초과하는 화합물 성분은 유동성 향상에 기여되지 않고, 본 발명의 목적에 부합하지 않으므로 바람직스럽지 않다.

이 화합물의 함유량이 2중량%에 조금 못미칠 경우에는 이 공중합체의 용융시 유동성이 떨어져 성형가공성이 좋지 않게 되어 바람직하지 않고, 또 이 화합물 성분의 함유량이 10중량%를 초과하면 이 공중합체의 내열성 및 기계적 강도를 저하시킬과 동시에 가열시 착색을 발생하기 쉽게 되므로 바람직스럽지 않다.

또한, 본 발명의 말레이미드계 공중합체의 옐로인덱스(황색도:YI)는 30이하, 바람직하기는 25 이하이다. 이 황색도(YI)는 이 공중합체로부터 얻어진 성형판에 대하여 측정한 것이다.

이 공중합체중의 잔존 말레이미드계 단량체와 다른 비닐계 단량체로서 시안화 비닐계 단량체를 쓴 경우에는 그 잔존량 및 이 공중합체중의 폴리머 중에 있는 시안화 비닐계 단량체 단위의 함유량과 밀접한 관계가 있다.

또 전술한 바와 같이 과도한 화합물 성분이 함유된 경우에도 YI에 영향이 있다. 이 경우에는 YI가 30을 초과하는 것은 가공시 열처리에 의해 열착색을 일으켜 성형품의 외관을 손상시키기 때문에 바람직하지 못하다.

또한, 본 발명의 말레이미드계 공중합체의 고유점도는 0.3~1.5dl/g, 바람직하게는 0.5~1.2dl/g의 범위다. 고유점도는 말레이미드계 공중합체를 N,N-디메틸포름아미드에 용해하여 25℃에서 우베로데형 점도계(Ubbelohde's Viscometer)로 구한다.

0.3dl/g에 못미치는 고유점도의 말레이미드계 공중합체는 실용적인 기계적 강도가 떨어져 실제 사용에 지장이 있고, 1.5dl/g를 초과하는 고유점도의 말레이미드계 공중합체로는 용융시 유동성이 나빠 성형가공성이 떨어진다.

본 발명의 말레이미드계 공중합체는 상술한 바와 같이 잔존 말레이미드계 단량체의 량, 말레이미드계 단량체 이외의 총 휘발분의 량, GPC로 측정한 중량 평균분자량이 200~1000의 범위의 것이고, 말레이미드계 단량체, 방향족 비닐단량체 및 기타의 비닐계 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체로 부터 얻어지는 화합물의 량, YI 및 고유점도의 요건을 전적으로 만족시키는 것이 필요한 것이다.

본 발명의 말레이미드계 공중합체 (A)를 제조하는 방법은 일반에 공지된 방법을 채택할 수 있다. 또, 본 발명의 공중합체를 제조함에 있어서는 필요에 따라 중합개시제, 연쇄이동제, 열안정제 등을 첨가할 수 있다.

본 발명의 공중합체를 제조함에 있어서, 필요에 따라 사용할 수 있는 중합 개시제로는 일반에 공지된 유기과산화물, 아조화합물을 들 수 있다. 유기과산화물로서는 케톤퍼옥시드류, 퍼옥시케타놀류, 하이드로퍼옥시드류, 디알킬퍼옥시드류, 디알실퍼옥시드류, 퍼옥시세스텔류, 퍼옥시디카보네이트류 등이 사용된다.

메틸에틸케톤퍼옥시드, 메틸이소부틸케톤퍼옥시드, 메틸시클로헥사노퍼옥시드, 아세틸아세톤퍼옥시드, 1,1-디부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-디부틸퍼옥시시클로헥산, 2,2-디-*t*-부틸퍼옥시부탄, 2,2,4-트리메틸펜탄-2-하이드로퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디-(*t*-부틸퍼옥시)헥산, *t*-부틸쿠밀퍼옥시드, 디-*t*-부틸퍼옥시드, 트리스-(*t*-부틸퍼옥시)트리아진, 디-*t*-부틸퍼옥시헥사하이드로테레프탈레이트 등을 들 수 있다.

아조 화합물로서는 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카아보니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부틸로니트릴), 2,2'-아조비스이소부틸로니트릴, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디히드로클로라이드, 아조디-*t*-옥탄-2-시아노-2-프로필아조포름아마이드, 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피네이트), 2,2'-아조비스(2-히드록시메틸프로피오니트릴) 등을 들 수 있다.

본 발명의 공중합체를 제조함에 있어서 필요에 따라 사용되는 연쇄이동제는 공지의 것이 사용된다. 예를 들면 메르캅탄류(mercaptans), 테르펜유(terpene oils), α -메틸스티렌 다이머 등을 들 수 있다.

본 발명의 공중합체를 제조함에 있어서 필요에 따라 사용되어지는 열안정제 등의 첨가제로는 일반적으로 공지된 것을 사용할 수 있으나, 중합을 저해하거나 착색에 피해를 주지 않는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 고무질 그래프트 중합체(B)는 고무상 중합체의 존재하에서 비닐계 단량체를 그래프트 중합시킨 것이다.

이 고무상 중합체로는 디엔계 고무, 아크릴계 고무, EPDM 고무, 염소화 폴리에틸렌고무, 실리콘고무, 실리콘-아크릴 복합고무 등의 엘라스토머가 사용된다. 내충격성면에서 디엔계 고무, 특히 부타디엔계 고무

가 바람직하다.

이 부타디엔계 고무는 1,3-부타디엔 50중량% 이상 100중량% 이하 및 이와 공중합 가능한 비닐리덴기($\text{CH}_2=\text{C} < \text{C}$)를 갖는 단량체 50중량%이하 (합계 100중량%)로 부터 이루어진다. 다시 말하면 1,3-부타디엔 단독 중합체 또는 1,3-부타디엔 단위 50% 이상으로 구성되는 공중합체이다.

이 부타디엔계 고무의 구체적인 예시로는 폴리부타디엔 고무, 부타디엔-스티렌 공중합체 고무, 부타디엔-비닐톨루엔 공중합체 고무, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체 고무, 부타디엔-메타크릴로니트릴 공중합체 고무, 부타디엔-아크릴산 메틸 공중합체 고무, 부타디엔-아크릴산2-에틸헥실 공중합체 고무, 부타디엔-메타크릴산 메틸공중합체 고무, 부타디엔-메타크릴산에틸 공중합체 고무 등을 들 수 있다.

이들 부타디엔 고무에는 1,3-부타디엔 단위 50중량% 이상으로 구성된 3원 공중합체 고무도 포함되며 유리전이온도(glass transition temperature)는 0°C 이하의 것이다.

고무질 그래프트 공중합체(B)의 그래프트 중합에 있어서 사용되어지는 비닐계 단량체는 방향족 비닐계 단량체, 아크릴산 에스테르계 단량체 및 그 유도체와 시안화 비닐계 단량체로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 비닐계 단량체이다.

본 발명에 사용되는 방향족 비닐계 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌, t-부틸스티렌 등의 알킬스티렌; 클로로스티렌이나 브로모스티렌(bromostyrene)등의 할로겐화 스티렌; 비닐톨루엔 등이 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용한다. 스티렌 또는 α -메틸스티렌을 단독 또는 2종을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 사용하는 (메타)아크릴산에스테르계 단량체 및 그 유도체는 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 에타크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산에틸, 에타크릴산에틸, 아크릴산프로필, 메타크릴산프로필, 아크릴산부틸, 메타크릴산부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산2-에틸헥실 등과 이들의 유도체이다.

이들은 단독 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸 등이 바람직하다.

또 본 발명에 사용되는 시안화 비닐계 단량체로는 아크릴로니트릴, 할로겐화 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 푸마로니트릴(Fumaronitrile) 등과 이들의 유도체이다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

보다 바람직하기는 아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴로니트릴을 들 수 있다. 또 본 발명에 있어서는 필요에 따라 다른 비닐계 단량체, 예를 들면 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-페닐말레이미드 등의 말레이미드계의 단량체 및 그 유도체, 아크릴아미드 및 그의 유도체를 사용할 수 있다.

따라서, 본 발명은 또 상술한 말레이미드계 공중합체 (A)와 고무상 중합체의 존재하에 방향족 비닐계 단량체, (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 및 그의 유도체와 시안화비닐계 단량체로 이루어지는 군으로 부터 선택된 적어도 1종 이상의 비닐계 단량체를 중합하여서 되는 고무질 그래프트 공중합체 (B)를 함유하는 말레이미드계 수지 조성물에 관한 것이다.

여기서 (B) 성분은 수지조성물의 내충격성을 발현시키기 위한 고무 강화수지 성분의 역할을 한다. 이 말레이미드계 수지 조성물의 말레이미드계 공중합체 (A)와 고무질 그래프트 공중합체 (B)와의 구성비율은 (A) 5~95중량%, 바람직스럽기는 40~95중량%에 대하여 (B) 5~95중량% 바람직스럽기는 5~60중량%이다. 다만, (A)와 (B)의 합계량을 100중량%로 한 것이다.

고무질 그래프트 공중합체 (B)에 대한 고무상 중합체와 비닐계 단량체와의 구성비율은, 고무상 중합체 5~80중량%, 바람직스럽기는 5~70중량%, 보다 바람직하기는 35~70중량%, 보다 더욱 바람직하기는 40~65중량%에 대하여 비닐계 단량체 20~95중량%, 바람직스럽기는 30~95중량%, 보다 바람직스럽기는 30~65중량%, 보다 더욱 바람직스럽기는 35~60중량%이다. 다만, 고무상 중합체와 비닐계 단량체의 합계량을 100중량%로 한 것이다.

고무상 중합체가 5중량% 미만의 경우에는 내충격성이 불충분하고, 80중량%를 초과하는 경우에는 수지의 경도가 부족하여 바람직하지 않다.

본 발명에 있어서, 사용되는 부타디엔계 고무의 고무상 중합체의 수평균 입자경은 0.15~0.4 μm 의 범위가 바람직하고, 보다 바람직스럽기는 0.2~0.35 μm 의 범위이다. 부타디엔계 고무의 수평균입자경이 0.15 μm 미만이면 말레이미드계 수지 조성물의 내충격성이 떨어지고 또 0.4 μm 를 초과하면 성형외관이나 내충격성이 떨어진다.

고무질 그래프트 공중합체(B)중에 함유된 미그래프트 중합체의 고유점도는 0.4~1.2d1/g의 범위가 바람직하고, 보다 바람직스럽기는 0.5~0.9d1/g의 범위이다. 미 그래프트 공중합체의 고유점도가 0.4d1/g 미만이면 말레이미드계 수지 조성물의 내충격성이 떨어지게 되고 또, 한편 미그래프트 공중합체의 고유점도가 1.2d1/g를 초과하면 말레이미드계 수지 조성물의 유동성이 낮아져 성형 가공성이 떨어지게 된다.

고무질 그래프트 공중합체 (B)의 그래프트율은 20~80%, 바람직하기는 20~60%, 보다 바람직스럽기는 25~50% 범위이며, 보다 더욱 바람직스럽기는 30~45%의 범위이다.

그래프트 공중합체의 그래프트율이 20% 미만이면 그래프트 공중합체의 응집이 일어나기 쉽고, 그 때문에 말레이미드계 수지 조성물의 외관이 나쁘게 된다. 또, 그래프트 공중합체의 그래프트율이 80%를 초과하면 말레이미드계 수지 조성물의 내충격성이 떨어지게 된다.

바람직하게는 고무질 그래프트 공중합체(B)는 부타디엔계고무(b-1)의 존재하에서 아크릴로니트릴(b-2) 및 스티렌(b-3)을 그래프트 중합하여 얻은 것(B₁)이다. 고무질 그래프트 공중합체(B₁)중의 부타디엔계 고무(b-1)의 함유량은 (b-1)~(b-3) 성분의 합계 100중량%중 35~70중량%, 바람직하게는 40~65중량%의 것이

필요로 된다.

35중량% 미만의 함유량으로는 말레이미드계 수지 조성물의 내면충격성(face impact resistance)을 높이기 위하여 수지 조성물중의 고무 강화수지를 다량 배합시키지 않으면 안되고, 그 때문에 말레이미드계 수지 조성물의 내열성이 떨어지게 된다. 한편, 70중량%를 초과하면 말레이미드계 수지 조성물의 성형 외관은 나쁘게 된다.

또 고무강화수지 (B₁) 중의 아크릴로니트릴 및 스티렌의 함유량은 아크릴로니트릴 (b-2)이 7.5~29.25중량%, 스티렌(b-3)이 16.5~48.75중량%의 범위이어야 하고, 또 (((아크릴로니트릴 (b-2))/(아크릴로니트릴 (b-2)+스티렌 (b-3))))로 표시되는 비율은 0.25~0.45이어야 한다.

(((아크릴로니트릴 (b-2))/(아크릴로니트릴 (b-2)+스티렌 (b-3))))의 비율이 0.25미만 및 0.45를 초과하면 말레이미드계 공중합체 (A)와의 상용성이 나빠져서 얻어지는 말레이미드계 수지 조성물의 면 충격강도가 떨어지게 된다.

또, 바람직하게는 고무질 그래프트 공중합체 (B)는 아래와 같이 2단 그래프트 중합에 의하여 조정된 것 (B₂)이다. 즉, 부타디엔계 고무 35~70중량%의 존재하에서 아크릴로니트릴 10~40중량%, 스티렌 30~90중량% 및 α-메틸스티렌 45중량% 이하, 바람직하게는 35중량% 이하를 중합하여 얻은 그래프트 중합체로서,

(I) 이 그래프트 중합체의 부타디엔계 고무의 수평균입자경이 0.15~0.4μm의 범위이고,

(II) 이 그래프트 중합체는, (아크릴로니트릴의 중량)÷((아크릴로니트릴의 중량)+(스티렌의 중량))으로 표시되는 중량비가 0.1~0.4인 단량체 혼합물 (d) 40~60중량부를 중합시킨 다음, (아크릴로니트릴의 중량)÷((아크릴로니트릴의 중량)+(스티렌 또는 α-메틸스티렌의 중량))으로 표시되는 중량비가 0.1~0.4인 단량체 혼합물 (e) 40~60중량부를 중합시켜서 얻어진 그래프트 중합체이다 (단량체 혼합물 (d)과 단량체 혼합물 (e)과의 합계 100중량부).

(III) 이 그래프트 중합체 중에 함유된 미그래프트 중합체의 고유점도가, 단량체 혼합물 (d)을 중합시킨 후 0.5~1.3dl/g가 되고, 단량체 혼합물 (e)을 중합시킨 후에는 0.3~1.0dl/g이 되며, 고유점도가 (d) 중합후보다 (e) 중합후가 낮아지는 중합체이다.

(IV) 이 그래프트 중합체의 그래프트율이 단량체 혼합물 (d) 중합후 3~80%이고, 단량체 혼합물 (e) 중합후 20~70%인 것 (B₂)이 바람직하다.

중량비가 단량체 혼합물 (d) 40중량부 미만, 단량체 혼합물 (e) 60중량부를 초과하면, 최종 수지 조성물의 내충격성이 떨어지므로 바람직하지 않다. 또, 중량비가 단량체 혼합물 (d)이 60중량부를 초과하고, 단량체 혼합물 (e) 40중량부 미만일 경우에는 최종 수지 조성물의 성형외관이 떨어지기 때문에 바람직하지 않다.

또, 바람직하기는 단량체 혼합물 (d) 중합후의 미그래프트 중합체의 고유점도가 0.6~1.0dl/g, 단량체 혼합물 (e) 중합후의 미그래프트 중합체의 고유점도가 0.4~0.8dl/g이다.

미그래프트 중합체의 고유점도가 단량체 혼합물 (d) 중합후 0.5미만, 단량체 혼합물 (e) 중합후 0.3 미만이면 본 발명이 나타내는 내충격성은 떨어져 미그래프트 중합체의 고유점도가 단량체 혼합물 (d) 중합후 1.3을 초과하고, 단량체 혼합물 (e) 중합후 1.0을 초과하면 성형가공성은 현저하게 떨어지므로 바람직하지 않다.

단량체 혼합물 (e) 보다 단량체 혼합물 (d) 중합후의 고유점도가 떨어지면 얻어지는 최종수지 조성물의 내충격성, 성형가공성이 떨어지므로 바람직하지 못하다.

본 발명의 고무질 그래프트 중합체 (B)의 제조방법은 유화중합, 괴상중합, 현탁중합, 용액중합, 유화현탁중합, 유화괴상중합등 일반적으로 공지된 방법이 채택되어지나, 유화중합이 보다 많이 이용된다. 또, 본 발명에 있어서 임의 성분으로 상기 말레이미드계 공중합체 (A) 및 고무질 그래프트 공중합체 (B) 이외에 다른 경질 열가소성 수지 (C)를 사용할 수 있다.

이 (C) 성분은 수지 조성물의 성형가공성, 외관, 기계적 성능을 향상시키기 위하여 사용되는 성분으로 그 예로는 아크릴로니트릴-스티렌공중합체(AS수지), α-메틸스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (αSAN), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 메틸메타크릴레이트-스티렌공중합체 (MS 수지)등을 들 수 있다.

본 발명의 수지 조성물은 상술한 말레이미드 공중합체 (A)와 고무질 그래프트 공중합체 (B)를, 전자가 5~95중량부, 바람직하게는 40~95중량부, 후자는 5~95중량부, 바람직하기는 5~60중량부의 범위로 하고 (A)성분과 (B) 성분의 합계가 100중량부가 되도록 한 것이다.

고무질 그래프트 공중합체 (B)의 배합량이 5중량부 미만이면 얻어진 수지 조성물의 내충격성은 충분하지 못하고, 또 95중량부를 초과하는 배합량에서는 얻어지는 수지조성물의 내열성이 떨어지게 된다. 또한, 임의 성분으로 배합한 다른 경질 열가소성 수지(C)의 사용량은 상기 (A)의 성분과 (B)성분의 합계 100중량부에 대해서 0~300중량부이다. 300중량부를 초과하여 사용하면 최종적으로 얻어진 수지 조성물의 내열성과 내충격성의 향상을 기대할 수 없게 된다.

본 발명 수지 조성물의 열안정성 개량을 위하여 힌더어드(hindered) 페놀계 항산화제나 포스페이트계 안정제를, 내후성 개량을 목적으로 해서 벤조페논계 자외선 흡수제나 힌더어드 아민계 안정제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제를, 가공성 개량을 목적으로 하여 에틸렌비스스테아릴아미드 등의 아미드계 활제나 금속비누 등을 단독으로, 또는 병용으로 배합하여 사용할 수 있다. 더우기 난연제를 배합해서 난연성 수지 조성물을 얻을 수도 있다.

본 발명의 수지 조성물은 사출성형, 압출성형, 진공성형 등의 각종 성형가공 분야에 이용할 수 있으며, 또 성형품에 도금처리, 진공증착처리, 스퍼터링(sputtering) 처리등의 광휘처리(sheen imparting treatment)를 할 수도 있다.

상기 2단 그래프트 중합에 의해 조정된 고무질 그래프트 공중합체 (B_2)를 사용한 말레이미드계 수지 조성물에 있어서, 바람직하게는 성분 (A)이 5~95중량%, 성분 (B)이 5~95중량%, 다른 열가소성 (C)가 75중량% 이하이고, $((B) \times (\text{부타디엔계 고무의 중량비})) / ((A) + (B) + (C))$ 로 나타내지는 고무상 성분 중량분율이 3~30중량%이다.

또 바람직하기로는 고무질 그래프트 공중합체(B)는 디엔계 고무상 공중합체와 아크릴산 에스테르계 고무상 공중합체와의 복합고무의 일종인 고무성분, 또는 디엔계 고무상 공중합체와 아크릴산에스테르계 고무상 공중합체와의 복합고무와 아크릴산에스테르계 고무상 공중합체와의 2종으로 된 고무성분 40~70중량%, 시안화비닐계 단량체 단위 15~45중량%와 방향족 비닐계 단량체 단위 85~55중량%의 공중합체로부터 그래프트 성분 60~30중량%로 구성되는 것 (B_3)이다.

이 경우에 사용되는 디엔계 고무상 중합체는 디엔 70중량% 이상과 여기에 공중합 가능한 다른 단량체 30중량% 이하로 된 공중합체이다. 디엔으로는 1,3-부타디엔, 이소프렌 및 클로로프렌을 들 수 있으며, 공중합 가능한 다른 단량체로는 아크릴로니트릴 등의 시안화비닐계 단량체나 스티렌 등의 방향족 비닐계 단량체를 들 수 있다.

디엔계 고무상 공중합체의 예로서는 폴리부타디엔고무, 아크릴로니트릴-부타디엔공중합체 고무, 스티렌-부타디엔 공중합체 고무 등을 들 수 있으며, 폴리부타디엔 고무가 가장 바람직하다.

이들은 공지의 유화 중합법에 의하여 얻어진 것을 사용한다. 디엔계 고무의 라텍스 중의 수평균 입자경은 0.2~1.0 μm 의 큰입자인 것이 수지 조성물의 내충격성을 향상시킨다.

이와 같이 큰입자의 고무가 몇단계의 시-트 중합에 의하여 충분한 시간에 걸쳐 얻어질 수도 있으나, 비대화 조작에 의해서 좋은 효율로 얻어질 수도 있다. 즉, 0.03~0.15 μm 의 기체(基休)고무 라텍스에 산기함유 공중합체의 라텍스를 첨가함으로써 소망의 크기로 비대화시킨 고무라텍스의 사용이 바람직스럽다.

산기함유 공중합체 라텍스는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 계피산(Cinnamic acid), 솔빈산 및 파라스티렌 설폰산으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 불포화산 3~40중량%와, 알킬기의 탄소수가 1~12의 아크릴산 에스테르의 1종 이상 97~60중량%를 유화 중합하여 얻을 수 있다. 이들 중 메타크릴산과 아크릴산 부틸과의 공중합체가 바람직한 예로 들 수 있다.

비대화작업을 위하여 첨가하는 산기함유 공중합체 라텍스는 기체고무인 디엔계 고무상 공중합체 라텍스 100중량부(고형분으로서)에 대하여 고형분은 0.5~8중량부이다.

0.2~1.0 μm 의 대입자로 비대화시키기 위하여 기체고무 라텍스에 pH를 9이상으로 하고, 불포화산 함유가 높은 산기함유 공중합체 라텍스를 사용할 필요가 있다. 비대화 조작으로는 전체의 기체고무가 비대화 고무로 되는 경우는 드물고, 통상적으로 비대화에 관여하지 않은 기체고무가 잔존하게 된다.

따라서, 비대화 고무는 2분산의 입자경 분포를 갖게 된다. 그러나, 소량의 미비대화 입자가 잔존해 있더라도 본 발명의 수지 조성물의 물성에는 거의 영향을 주지 않는다. 다만, 내후성의 면에서 디엔계 고무와 아크릴계 고무와의 복합고무의 1종으로 이뤄지는 고무성분, 또는 디엔계 고무와 아크릴계 고무와의 복합고무와 아크릴계 고무와의 2종으로부터 이루어지는 고무계 중합체가 바람직하다.

이 복합고무는 디엔계 고무 라텍스 5~40중량% (고형분)의 존재하에서 아크릴산 에스테르와 가교제 및 그래프트 교차제로 이루어지는 단량체 혼합물 60~95중량% (합계량 100중량%)을 시-트 중합함으로써 얻어질 수 있다. 여기에서 사용되어지는 아크릴산 에스테르는 알킬기의 탄소수가 1~12인 아크릴산 알킬에스테르나 페닐기, 벤질기 등의 벤젠환을 갖는 아크릴산 방향족 에스테르이면 좋고, 바람직한 예로서는 아크릴산 n-부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산에틸 등을 들 수 있으며, 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

또 사용량이 30중량% 이하이면, 아크릴산글리시딜(glycidyl), 아크릴산2-히드록시에틸, 아크릴산테트라하이드로푸르푸릴(tetrahydrofurfuryl), 아크릴산 디메틸아미노에틸 등의 관능기를 갖는 아크릴산에스테르 화합물을 상기한 것에 병용할 수가 있다.

또, 가교제로서 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 부틸렌글리콜디아크릴레이트, 부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리아릴시아누레이트(triallyl cyanurate), 트리아릴이소시아누레이트, 트리메티론프로판트리아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 그래프트 교차제로서는 아릴아크릴레이트, 아릴메타크릴레이트, 아릴이타콘네이트 등을 들 수 있다.

이들 가교제와 그래프트 교차제의 사용량 및 종류는 고무성분의 겔함량과 고무성분에 대한 그래프트 성분의 비율이 가장 최적한 범위가 되도록 결정한다.

디엔계 고무라텍스 존재하에서 아크릴산 에스테르 등의 단량체 혼합물을 시-트 중합시킬때 단량체 혼합물의 전부가 디엔계고무의 시-트 중합된 경우에는 디엔계 고무와 아크릴계 고무의 복합 고무만을 얻을 수 있고, 경우에 따라서 단량체 혼합물의 전부가 디엔계 고무의 시-트 중합되지 않고 일부 단독의 아크릴계 고무상 라텍스를 형성할 수도 있다. 후자의 경우에는 고무성분으로는 디엔계 고무와 아크릴계 고무의 복합고무와 아크릴계 고무와의 2종의 고무성분이 존재하게 된다. 복합고무 성분중에 있는 디엔계 고무와 아크릴계 고무(시-트된 부분과 단독으로 존재하는 부분의 합계량)의 비율은 디엔계 고무 5~40중량%와 아크릴계 고무 95~60중량%이다. 디엔계 고무의 비율이 5중량% 미만인 경우에는 수지 조성물로서의 내충격성이 떨어지고, 40중량%를 초과하면 수지 조성물의 내후성이 떨어지는 경향이 있다.

시-트 중합의 방법은 유화중합으로 이루어지고, 수시중합을 하면서 단량체 혼합물을 중합계에 떨어뜨리는 방법, 먼저 단량체 혼합물을 공액 디엔계 고무상 공중합체에 함침시킨 후에 개시제등을 첨가해서 중합시키는 방법, 단량체 혼합물을 함침시킨 후 중합시키는 조작을 각 단계에 걸쳐 단량체 혼합물의 조성을 변경하면서 몇회에 걸쳐 계속하여 행하는 방법등을 들 수 있다.

또, 시-트 중합시에는 중합계의 안정성을 향상시킬 목적으로 새로운 유화제를 첨가할 수도 있다. 시-트

중합에 의하여 얻어진 고무성분의 겔 함유량(톨루엔 불용분)은 수지조성물의 표면외관을 손상시키지 않기 위하여 85중량%이상, 바람직하게는 90중량% 이상 사용한다.

이와 같은 겔함유량은 시-트 중합시 아크릴산 에스텔과 병용하여 사용하는 가교제의 종류와 양을 최적화시키거나 중합온도나 개시제량, 또는 중합시간(단량체 혼합물을 적하시키는 경우의 적하시간)을 조정함으로써 얻어진다.

얻어진 고무성분 라텍스는 그래프트 중합에 제공되고 그래프트 중합은 고무성분 라텍스 40~70중량% (고형분)의 존재하에서 시안화비닐 단량체와 방향족비닐계 단량체로 부터 이루어지는 단량체 혼합물 60~30중량%를 중합시킴으로서 이루어진다. 고무성분이 40중량% 미만이면 수지 조성물의 내충격성을 발휘하는데 필요한 그래프트 공중합체 양이 많아지고, 그 만큼 말레이미드계 공중합체의 양이 적어져 내열성이 떨어지기 때문에 바람직하지 않다. 또, 70중량%를 초과하면 그래프트 중합 후에 이루어지는 응고공정에서 큰 입자를 발생시켜 회수가 어려워지므로 바람직스럽지 못하다.

그래프트 중합에 사용되는 시안화 비닐계 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 말레오니트릴, 푸마로니트릴 등을 들 수 있다. 특히, 아크릴로니트릴이 가장 좋은 예로 들 수 있다. 또, 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌, σ -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 할로겐화스티렌 등을 들 수 있다. 그 중 스티렌 또는 α -메틸스티렌이 가장 좋은 예로 들 수 있다.

사용하는 시안화 비닐계 단량체와 방향족 비닐계 단량체와의 비율은 수지조성물의 내충격성과 성형가공성, 내열착색성의 면에서, 불포화 시안화 화합물 15~45중량%와 방향족 비닐화합물 85~55중량%의 범위가 알맞다.

그래프트 중합 방법에 대하여는 공지의 유화중합법이 사용되어진다. 일괄적으로 단량체 혼합물을 넣고 후 중합시키는 방법, 단량체 혼합물의 일부를 먼저 넣고 잔량을 적하투입시키는 방법, 단량체 혼합물의 전량을 떨어뜨리면서 수시로 중합시키는 방법등을 1단 내지 2단 이상으로 나누어 행할 수 있다. 이때에 각 단계에 있어서 단량체 혼합물의 종류나 조성비율을 변경시키면서 행할 수도 있다.

그래프트 중합에 있어서는 단량체 혼합물의 전부를 그래프트 성분으로하여 고무성분에 그래프트 결합을 시키지 않고, 일부 자유로운 형태로 공중합체가 되는 경우도 많다.

이와 같은 공중합체는 수지 조성물내에 공중합체 (C)로서 존재하게 된다. 얻어진 그래프트 공중합체 (B₃) 라텍스는 공지의 방법으로 응고되고, 탈수, 세척, 건조 등의 공정을 거쳐 그래프트 공중합체 (B₃)가 된다.

상기 고무질 그래프트 공중합체 (B₃)를 말레이미드계 공중합체 (A)와 함께 사용하는 경우, 공중합체 (C)에 사용되어 말레이미드계 공중합체 수지 조성물을 구성할 수도 있다.

본 발명에 사용되는 공중합체 (C)는 불포화 시안화화합물 15~45중량%와 방향족 비닐 화합물 85~55중량%로 이루어지는 단량체 혼합물을 공중합시킴으로써 얻을 수 있다.

시안화 비닐계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체는 전술한 그래프트 공중합체 (B)로 사용될 수 있는 종류의 화합물과 양을 조절하여 사용한다.

공중합체 (C)는 그래프트 공중합체 (B₃)의 설명에서 기재한 바와 같이 그래프트 중합시 부산물로 생기는 경우도 있으나, 목적에 따라 별도로 제조된 것을 사용하여도 좋다. 공중합체 (C)를 사용하는 목적은 수지 조성물의 성형 가공성을 보다 높이기 위함이며, 따라서 분자량이 적은 공중합체를 사용한다.

가열용융시의 용융강도를 높이기 위하여 분자량이 아주 큰 공중합체를 사용하는 방법등을 들 수 있다. 공중합체 (C)는 필요에 따라 사용되고, 사용량은 0~40중량%이다. 공중합체 (C)의 제조는 공지의 중합방법에 의해 실시되지만, 용액중합법 또는 현탁중합법으로 제조된 것이 바람직하다.

본 발명의 말레이미드계 공중합체 수지 조성물은 말레이미드계 공중합체 (A) 40~85중량부와 그래프트 공중합체 (B₃) 15~50중량부 및 필요에 따라 공중합체 (C) 0~40중량부 (다만, 성분 (A), (B₃) 및 (C)의 합계는 100중량부)를 배합하여서 얻는다. 그래프트 공중합체 (B₃)의 배합량이 15중량부 미만인 경우에는 수지 조성물의 내충격성이 떨어지고, 또 50중량부를 초과하면 수지 조성물의 내열성이 떨어지는 경향이 있다.

또 말레이미드계 공중합체 (A)의 배합량이 40중량부 미만이 되면 수지조성물의 내열성이 떨어지고, 85중량부를 초과하면 수지 조성물의 내충격성이 떨어져 바람직하지 않다. 공중합체 (C)의 배합량이 40중량부를 초과하면 그래프트 공중합체 (B₃) 또는 말레이미드계 공중합체 (A)의 배합량이 상대적으로 적게 되어 수지 조성물의 내충격성과 내열성이 손상되므로 바람직하지 않다.

그래프트 공중합체 (B₃), 말레이미드계 공중합체 (A) 및 공중합체 (C)를 배합할 때에 필요에 따라 산화방지제나 광안정제 등의 각종 안정제, 활제, 가소제, 이형제, 염료, 안료, 대전방지제, 무기충진제 등을 첨가할 수 있다.

이들 혼합물은 스크류식 압출기, 믹싱로울 등을 사용하여 용융혼련시킨 다음 펠레타이저(pelletizer)에 의하여 펠레트화시킨다.

이하, 실시예 비교예에 따라 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이들 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다.

또한, 하기 기재사항중 「부」는 「중량부」를 나타내고 「%」는 「중량%」를 의미한다. 또 각종 측정법에 대하여는 아래의 방법에 따라 행한다.

(1) 공중합체중의 잔존 단량체의 양은 개스 크로마토그래피 (gas chromato-graphy)로 측정함

(2) 공중합체의 각 단량체 단위의 조성비는 원소분석에 의해 구함

(3) 옐로 인덱스(YI)는 공중합체를 1온스의 사출성형기로 실린더 온도 260℃에서 두께 3mm의 판상시편을 형성하고, ASTM D-1925의 규정에 따라 측정함

(4) (3)과 동일하게 시편을 성형하여 비케트 연화온도 (Vicat softening temperature)를 ASTM D-1525(5Kg 하중)에 의해 측정하였다. 다만, 실시예 5~7 및 비교예 8~11에 대해서는 비케트 연화온도를 1온스의 사출성형기로 실린더 온도 240℃의 2온스 사출 성형기로 성형시킨 시편을 사용하여 ASTM D-1525(5Kg하중)에 의해 측정하였다. 또 실시예 21~23 및 비교예 20에 대하여는 비케트 연화온도는 ISO R-306(단위℃)에 의해 측정함

(5) 공중합체의 고유점도(η)는 공중합체를 N,N-디메틸포름아미드에 용해하고 우베로데형 점도계(Ubbelohde viscometer)로 25℃에서 구함

(6) 유동성

6-1 성형가공성을 나타내는 지표로서, 시편 형성시의 숏트쇼트압력(Short shot pressure) 및 스파이럴 흐름장(Spiral flow distance)을 구하고 비교함.

숏트쇼트 압력은 금형내의 수지는 필요량 충전됨에 필요한 최저선의 사출압력으로서, 성형온도, 금형, 성형기, 수지의 용융점도등에 의존하지만, 일정조건하에서 성형시킬 때에는 이 압력이 낮을 수록 수지의 성형가공성이 높다고 판단됨.

스파이럴 흐름장은 폭1cm, 두께 2mm로 종단을 금형의 외부에 풀어 놓은 금형을 사용하여 일정한 사출압력에 의해 성형시킬 때 얻어지는 성형품의 길이를 측정하여 유동성을 비교하는 지표로서, 이 값이 클수록 수지의 성형가공성이 우수하다는 것을 나타낸다. 본 실시예, 비교예에서는 1온스의 성형기로 실린더 온도 260℃, 사출압력 450Kg/Cm²로 성형할 때의 성형품의 길이를 측정한 값을 나타낸다. 다만, 실시예4, 실시예 8 및 9와 비교예 6,7,12~15에 대해서는 스파이럴 흐름장이 폭 15mm, 두께 2mm로 종단을 금형 외부에 풀어 놓은 금형을 사용하고, 2온스의 성형기 실린더 온도 260℃, 사출압력 1000Kg/Cm²로 성형시킬 때의 성형품의 길이를 측정함

6-2. 멜트 인덱스(MI:Melt Index) :

JIS K 7210(220℃, 하중10Kg, g/10min)에 의해서 측정하였다. 다만 실시예 5~7 및 비교예 8~11에 대해서는, ASTM D-1238에 의해 220℃의 온도, 10Kg 하중에서 10분간의 토출량으로 구함

(7) 고무성분의 겔함유량(%) :

건조시킨 고무상 중합체 시료 0.25g를, 95℃를 톨루엔 100CC중에 6시간 침지시킨 다음, 100메쉬의 금망(金網)으로 여과시킨다. 계속하여 금망상에 남아있는 불용해물을 진공건조시켜 불용해물의 중량을 구함, 이 중량을 시료 중량으로 나눈값(%)을 구함

(8) 공액디엔계 고무상 라텍스의 평균 입자경 :

중합체 라텍스의 희석용액을 4산화 루테튬(ruthenium tetroxide)의 증기에 의해 고정화시킨 것을 투과형 전자 현미경으로 사진 촬영하고 얻어진 화상으로부터 평균 입자경을 구함

(9) 이조드 충격강도(Iz : Izod impact strength) :

ASTM D-256(1/4인치, 단위 : Kg · Cm/Cm)에 의해 측정함

(10) 광택 :

ASTM-D 523(입사각 60°)에 의해 측정함.

평가시편은 270℃에서 성형한 100mm×100mm×3mm (두께)의 평판을 사용함

(11) 내후성 :

일본의 수가시험기사(Suga Testing Machine Co. Ltd.) 제품 선샤인 슈퍼롱라이프 웨더 미터(Weather Meter), WEL-SUN-DCH형을 사용하여 블랙판넬 온도 63℃, 단속빗물(60분 싸이클 빗물12분)의 조건하에서 500시간 폭로 시킴) 이때의 표면 광택을 상기(10)의 방법으로 측정하고, 폭로 이전의 표면광택에 대한 광택지지율(%)을 평가함.

(12) 고무질 그래프트 공중합체(B)의 그래프트율 :

라텍스 중합체를 이소프로필 알콜로 응고시킨 시료를 사용하여 중합체로부터 아세톤 추출로 미그래프트 중합체를 제거하고 시료중의 그래프트 중합체 함유량을 구함(그래프트 중합체 함유율 - 고무함유율) / 고무함유율 × 100의 식에 의해 구함)

(13) 말레이미드계 공중합체(A)중의 화합물 성분의 함유량과 분자량 :

GPC에 의해 단분산 폴리스티렌을 표준으로 하여 측정함.

말레이미드계 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균분자량(Mn), 및 이들의 Mw/Mn은 GPC의 용출곡선으로부터 폴리스티렌의 표준중합체를 기준으로 하여 산출된 Mw와 Mn으로부터 산출함

(14) 고무강화수지(B)의 디엔계 고무의 수평균입자경 :

투과형 전자현미경 사진에 의해서 구함

(15) 고무강화수지(B)의 미그래프트 중량체의 고유점도 :

라텍스 중합체를 이소프로필 알콜로 응고시키고, 얻어진 중합체를 아세톤으로 추출하고, 원심분리, 여과시킨 다음 여과액중 아세톤을 증발시켜 얻은 중합체를 N, N-디메틸포름아미드에 용해시키고, 우베로데형 점도계로 25℃에서 구함.

(16) 말레이미드계 수지 조성물의 내면충격성 :

수지조성물을 2 온스 사출성형기를 써서 260℃ 에서 100mm×100mm×3mm (두께)의 시편을 성형하고 ASTM D3763에 따라 시마쓰 고속 충격 시험기(모델 HTM-1)을 사용하여 23℃에서 3.3m/sec의 속도를 측정함. 다만 스트라이커 1/2인치, 지지틀은 3인치의 것을 사용함.

(17) 열분해성 :

말레이미드계 공중합체(A)와 고무강화수지(B)를 충분히 혼합시킨 다음 30mmφ의 2축 압출기에 의해 실린더 온도 250℃에서 펠레트화 시킨다.

얻어진 수지를 실린더 온도 240℃에서 사출 성형한 시편을 써서 열분해성을 아래 방법에 의해 측정함.

1온스의 사출 성형기를 써서 300℃에서 50×80×3mm의 판을 성형하고, 그 표면에 발생하는 실버스트리크(Silver streaks)의 수로부터 아래 기준에 의거 판정하였다.

○ : 실버 스트리크가 없음 △ : 실버 스트리크 10매중 5매정도 발생

[실시에 1]

질소치환 조작을 한 20ℓ의 교반장치를 갖는 중합반응기에 N-페닐 말레이미드 20부, 스티렌 40부, 아크릴로니트릴 20부, 메틸에틸케톤 20부, 1,1'-아조비스(시크로헥산-1-카아보니트릴) 0.01부, t-도데실멜캅탄 0.05부를 펌프를 사용하여 연속적으로 공급하고 110℃에서 중합반응기내의 온도를 일정하게 유지하면서 평균 체재 시간이 2시간이 되도록 중합반응기의 저부에 있는 기어 펌프로써 중합반응액을 연속적으로 뽑아내고, 계속하여 이 중합반응액을 150℃에서 유지하는 열교환기에서 약 20분간 체재시킨 다음, 바렐온도(barrel temperature) 230℃로 제어시킨 두개의 벤트타임 30mm인 2축압출기에 도입시켜 제1벤트부를 대기압, 제2벤트부를 20토르(Torr)의 감압하에서 휘발성분을 탈취시켜 펠레타이저에서 펠레트화시키고, 말레이미드계 공중합체의 펠레트를 얻었다.

이 말레이미드계 공중합체의 각종 물성을 구하여 표1에 나타낸다.

[비교예 1]

실시에 1과 동일한 장치를 사용하여 중합반응기의 온도를 95℃로 하고, 1,1'-아조비스(시크로헥산-1-카아보니트릴)을 0.18부, t-도데실멜캅탄을 0.22부로 한 것 이외에는 모두 동일한 조작을 하여 말레이미드계 공중합체의 펠레트를 얻었다.

이 펠레트를 실시에 1과 같이 취급하여 성형하고 측정한 결과를 표1에 나타내었다.

[비교예 2]

실시에 1 및 비교예 1과 동일한 장치를 사용하여 중합체 반응기의 온도를 150℃로 하고, 1,1'-아조비스(시크로헥산-1-카아보니트릴)을 0.001부, t-도데실멜캅탄을 0.005부로 한 것 이외는 모두 동일한 조작을 하여 말레이미드계 공중합체의 펠레트를 얻었다. 이 펠레트를 실시에 1과 동일하게 취급하여 성형하고 측정한 결과를 표1에 나타낸다.

[실시에 2]

실시에 1과 동일한 장치를 사용하여 N-페닐말레이미드 30부, 스티렌 30부, 메틸에틸케톤 40부, 아조비스이소부틸니트릴 0.01부, n-옥틸 멜캅탄 0.4부를 공급하고 중합반응기 내의 온도를 120℃로 하고 평균체재 시간을 90분으로 하여, 제2의 반응장치를 사용하지 않고 2축 압출기의 바렐온도를 270℃로 한 것 이외는 실시에1과 같이 조작하여 말레이미드계 공중합체의 펠레트를 얻었다. 이 펠레트를 실시에 1과 같이 취급하여 성형 및 측정을 하였다. 그 결과를 표1에 나타낸다.

[비교예 3]

실시에 2와 동일한 장치를 사용하여 아조비스 이소부틸니트릴 0.005부, n-옥틸멜캅탄 0.3부를 공급하고, 중합반응기 내의 온도를 130℃로 한 것 이외는 실시에2와 같이 하여 조작했다.

말레이미드계 공중합체의 펠레트를 얻고 이 펠레트를 실시에 1과 같이 취급하여 성형 및 측정을 하였다.

그 결과를 표1에 나타낸다.

[비교예 4]

실시에 2과 동일한 장치를 사용하여 아조비스이소부틸니트릴 0.4부, n-옥틸멜캅탄 1부를 공급하고, 중합반응기 내의 온도를 100℃로 한 것 이외는 실시에 2와같이 조작을 하여 말레이미드계 공중합체의 펠레트를 얻었다. 이 펠레트를 실시에 1과 같이 취급하여 성형하고 측정한 결과를 표1에 나타낸다.

[실시에 3]

실시에 1과 동일한 장치를 사용하여, N-페닐말레이미드 25부, 스티렌 40부, 아크릴로니트릴 15부, 메틸에틸케톤 20부, 1,1'-아조비스(시크로헥산-1-카아보니트릴) 0.015부, t-도데실 멜캅탄 0.03부를 공급하고, 중합반응기내의 온도를 130℃로 하여 2축 압출기에 바렐온도 250℃로 한 것 이외에는 실시에 1과 같이 조작을 하여 말레이미드계 공중합체의 펠레트를 얻었다.

이 펠레트를 실시에 1과 같이 취급하여 성형 및 측정을 행하고 그 결과를 표1에 나타낸다.

[비교예 5]

실시에 1과 동일한 장치를 사용하여 1,1'-아조비스(시크로헥산-1-카아보니트릴) 0.1부, t-도데실멜캅탄 0.2부를 공급하고, 중합반응기 내의 온도를 100℃로 한 것 이외는 실시예 3과 같이 조작을 하여 말레이미드계 공중합체의 펠레트를 얻었다. 이 펠레트를 실시예 1과 같이 취급하여 성형 및 측정을 하여 그 결과를 표1에 나타낸다.

상기 펠레트 100부에 일반적으로 활제로 사용 되어지는 에틸렌비스스테아릴아מיד(가부시끼가이샤 카오 제품 : KAO WAX EBP) 1부를 가하고, 바렐온도 250℃에서 30mm 2축 압출기로 압출하여 펠레트를 얻었다.

이 펠레트를 실시예 1과 같이 조작하여 측정한 결과, YI는 45이고, 비케트 연화온도는 146℃이며 솔트쇼트 압력은 33Kg/cm² G 이고, 스파이럴 흐름장은 16cm이었다.

실시에와 비교예로부터 본 발명의 말레이미드계 공중합체는 내열성이 높고 성형가공성이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 본 발명의 범위를 벗어나 분자량 200~

*1) 측정불능

[참고예 1]

[고무질 그래프트 공중합체(B)의 제조 :]

[B-1]

5리터 교반기가 붙어있는 유리제 중합반응기에 아래 조성의 원료를 투입한다.

폴리부타디엔 라텍스 (고형분) 60부

순수한 물 140부

덱스트로오즈(Dextrose) 0.6부

피로인산소오다(Sodium pyrophosphate) 0.3부

황산제 1 철 0.002부

로딘산 칼륨(Potassium rhodinate) 1부

계속하여 중합반응기의 내용물을 60℃로 승온시키고, 아크릴로니트릴 12부, 스티렌 28부, 쿠멘히드로퍼옥사이드 0.2부 및 t-도데실멜캅탄 0.5부의 혼합액을 2시간에 걸쳐 연속첨가한 다음 60℃에서 2시간 숙성시켜 중합을 완결한다.

얻어진 폴리부타디엔 고무강화수지라텍스를 황산에 의해 응고시키고, 탈수 건조하여 폴리부타디엔 고무강화수지(B-1)의 분말을 얻는다. 사용한 폴리부타디엔 고무의 수평균입자경은 0.3 μ m이고, 얻어진 고무강화수지(B-1)의 미그라프트 중합 1000의 화합물 성분의 함유량이 적은 경우에는 유동성이 떨어지고, 또 역으로 말레이미드계 단량체를 구성 성분으로 하여 함유하는 분자량 200~1000의 화합물 성분의 함유량이 큰 경우에는 유동성은 높으나, 내열성이 떨어지고 또 가열시에 착색을 일으키기 쉬워지게 됨을 알았다. 또한 본 발명 말레이미드계 공중합체는 일반적으로 사용되어지는 활제를 첨가한 경우 예기되는 내열성 저하를 가져오지 않고 유동성을 향상시킴을 알 수 있다.

[표 1]

	공중합체의 조성 (PhMI+St+AN=100)			잔존 PhMI (%)	PhMI 이외의 휘발분 (%)	공중합체중의 화합물성분 (분자량 200~1000)				고유 점도 (dl/g)	YI	비케트 연화 온도	스파이럴 흐름장 (cm)
	PhMI (%)	St (%)	AN (%)			함유량 (%)	PhMI (%)	St (%)	AN (%)				
실시예 1	25	50	25	0.05	0.25	6	70	24	6	0.68	25	137	28
비교예 1	25	50	25	0.05	0.30	0.5 이하	-	-	-	0.65	21	138	12
비교예 2	25	50	25	0.05	0.25	13	70	24	6	0.56	36	134	36
실시예 2	62	38	-	0.05	0.4	9	45	55	-	0.46	26	184	11
비교예 3	62	38	-	0.05	0.4	14	45	55	-	0.44	36	178	14
비교예 4	62	38	-	0.05	0.4	1	45	55	-	0.50	25	192	6
실시예 3	35	50	15	0.05	0.35	7	60	30	10	0.76	22	151	22
비교예 5	35	50	15	0.05	0.4	1	62	32	8	0.78	19	153	12

* PhMI : N-페닐말레이미드, St : 스티렌, AN : 아크릴로니트릴

체의 고유점도는 0.69 dl/g이며 그래프트율은 39 이었다.

[B-2 및 B-3]

5리터의 교반기가 붙어있는 유리제 중합반응기에 표 2에 기재된 비율로 혼합액(A)을 공급하고 계속하여 중합반응기의 내용물을 60℃로 승온하여 표2에 기재된 량의 쿠멘히드로퍼옥시드를 첨가하여 중합반응기내의 발열이 없어질 때까지 중합시킨다.

중합후 60℃로 냉각시키고, 표2에 기재된 비율의 혼합액(B)을 연속적으로 공급한다. 공급종료후 중합반응기 내의 발열이 없어진 때에 쿠멘히드로퍼옥시드 0.03부를 가하고 60℃에서 0.5시간 중합을 시켜 중합을 완결한다. 얻어진 폴리부타디엔고무강화수지라텍스를 황산에 의해 응고시키고 탈수, 건조시켜 고무질 그래프트 공중합체(B-2) 및 (B-3)의 분말을 얻는다. 이때에 사용한 부타디엔 고무의 수평균입자경은 어느 것이나 0.3 μ m의 것임.

[표 2]

		B - 2	B - 3
혼 합 액 (A) (부)	폴리부타디엔라텍스 (교형분)	45	45
	아크릴로니트릴	8.8	9.7
	스티렌	18.7	17.9
	t-도데실멜캅탄	0.14	0.14
	순수한 물	140	140
	텍스트로오즈	0.35	0.35
	피로인산소오다	0.2	0.2
	황산제1천	0.006	0.006
	로던산칼륨	0.8	0.8
중합 개시제 (부)	쿠멘히드록퍼옥시드	0.06	0.06
혼합액 (B) (부)	아크릴로니트릴	8.8	9.55
	스티렌	18.7	17.85
	t-도데실멜캅탄	0.38	0.38
	쿠멘히드록퍼옥시드	0.04	0.04

[실시에 4~6, 비교예 6~9]

실시에 1~실시에 3에서 얻어진 말레이미드계 공중합체(A-1)~(A-3)와 고무질 그래프트공중합체(B-1)~(B-3)을 표3 또는 표4에 기재된 바와같은 비율로 배합하고, 각각의 배합물 100부에 대하여 안정제로 페놀계 황산화제(가와구찌 케미컬 컴퍼니 제품 : ANTAGE W-400(상품명)) 0.2부 및 포스파이트계 안정제(야사히 엘렉트로 케미컬컴퍼니제품 : ADECASTAB C(상품명)) 0.2부를 가하고 이를 충분히 혼합시킨 다음 30mm ϕ 의 2축 압출기로 250℃에서 펠레트화시켜 말레이미드계 수지조성물의 펠레트를 얻었다. 표3에 얻은 수지조성물의 성능 평가 결과를 나타낸다.

[표 3]

	수지배합조성 (부)						평 가 결 과		
	말레이미드 계 공중합체 (A)		고무질 그래프트 공중합체 (B)		경질 열가소성 수지 (C)	첨가제 (활제)	이쥔드 충격강도 (kg·cm/cm)	바케트 연화온도 (℃)	스파이럴 호름장 (mm)
실시예 4	A-1	70	B-1	30	-	-	23	122	390
비교예 6	A-2	70	B-1	30	-	-	24	123	350
비교예 7	A-3	70	B-1	30	-	-	21	118	420
실시예 8	A-4	54	B-1	46	AS 54	-	11	143	290
비교예 12	A-5	54	B-1	46	AS 54	-	7	138	305
비교예 13	A-6	54	B-1	46	AS 54	-	13	144	265
실시예 9	A-7	70	B-1	30	-	-	18	133	360
비교예 14	A-8	70	B-1	30	-	-	19	133	310
비교예 15	A-2	70	B-1	30	-	EBS 1	20	117	380

※ AS : AS 수지

EBS : 에틸헥비스스테아릴아미드 (가부시끼가이샤 카오 제품 :

KAOWAX EBP)

[표 4]

	말레이미드계 공중합체 (A)		고무강화수지 (B)		비케트 연화온도 (℃)	연충격 강도 (kgf·mm)	멜트인덱스 (g/10min)
	종 류	량 (부)	종 류	량 (부)			
실시예 5	A-1	60	B-2	40	120	4700	2.4
비교예 8	A-2	60	B-2	40	122	4600	0.9
비교예 9	A-3	60	B-2	40	112	3000	5.7
실시예 6	A-1	60	B-3	40	120	4300	2.2

[실시예 7, 비교예 10~11]

말레이미드계 공중합체(A-1)~(A-3)와 고무질 그래프트공중합체(B-1) 및 현탁중합법에 의해 제조된 아크릴로니트릴 단위 30% 및 스티렌 단위 70%로 구성된 고유점도 0.60 dl/g의 AS 수지를 표5에 기재된 바와 같은 비율로 배합하고, 그 각각의 배합물 100부에 대하여 안정제로서 페놀계 항산화제(가와구찌 케미컬 컴퍼니 제품 : ANTAGE W-400(상품명)) 0.2부 및 포스파이트계 안정제(아사히 엘렉트로 케미컬 컴퍼니 제품 : ADECASTAB C(상품명)) 0.2부를 가하고 충분히 혼합시킨 다음, 30mmφ의 2축압출기로 250℃에서 펠레트화 시키고 말레이미드계 수지조성물의 펠레트를 얻는다.

표 5에 얻어진 수지조성물의 성능 평가 결과를 나타낸다.

[표 5]

	말레이미드계 공중합체 (A)		고무강화 수지 (B)		경질열가소성 수지 (C)		비케트 연화온도 (℃)	면충격 강도 (kgf·mm)	펠트 인덱스 (g/10min)
	종류	량(부)	종류	량(부)	종류	량(부)			
실시예 7	A-1	60	B-1	40	AS	25	112	4200	3.2
비교예 10	A-2	60	B-1	40	AS	25	114	4000	1.5
비교예 11	A-3	60	B-1	40	AS	25	104	2400	6.5

※ AS : AS 수지

[실시예 8, 비교예 12~13]

실시예 2, 비교예 3~4에서 얻은 말레이미드계 공중합체(A-4)~(A-6)와 참고예(B-1)에서 얻은 고무질 그 래프트 공중합체(B-1) 및 일반적인 방법에 의한 현탁중합법에 의해 제조한 아크릴로니트릴 단위 30중량% 및 스티렌 단위 70중량%로 구성된 AS수지를 표 2에 기재된 비율로 배합하고, 얻어진 배합물 100부에 대하 여 실시예 4와 같은 안정제를 같은 량 첨가하여 압출기의 온도를 280℃로 하는 것 이외는 실시예 4와 같 이 조작하여 말레이미드계 수지조성물의 펠레트를 얻었다.

표3에 얻은 수지조성물의 성능평가 결과를 나타낸다.

[실시예 9, 비교예 14]

실시예 3 및 비교예 5에서 얻은 말레이미드계 공중합체(A-7) 및 (A-8)와 참고예(B-1)에서 얻은 고무질 그 래프트 공중합체(B-1)을 표2에서와 같은 비율로 배합시키고, 얻어진 배합물 100부에 대해 실시예 4와 같 은 안정제를 같은 량 첨가한 후, 압출기의 온도를 260℃로 하는 것 이외는 실시예 4와 같이 조작하여 말 레이미드계 수지조성물의 펠레트를 얻었다. 얻어진 수지조성물의 성능평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[비교예 15]

말레이미드계 공중합체(A-2) 70부와 고무강화수지(B-1) 30부로 이루어지는 수지에 활제로서 에틸렌 비스 스테아릴아미드(EBS) (가부시끼가이샤 카오제품 : KA0 WAX EBP) 1부와 실시예 4와 같은 안정제를 같은 량 첨가하여, 압출기 온도 250℃에서 실시예 4와 같이 조작하여 말레이미드계 수지조성물의 펠레트를 얻었다.

표3에 얻은 수지 조성물의 성능 평가 결과를 나타낸다.

[비교예 16]

[말레이미드계 공중합체의 (A-9) 제조]

5리터의 교반기가 붙어 있는 유리제 반응기에 순수한 물 200부, 도데실 벤젠설폰산나트륨 2부, 롱가릿 0.5부, 황산제1철 0.005부, 에틸렌디아민 4초산나트륨 0.01부를 넣고 60℃로 승온시킨 다음 N-페닐말레이 미드 30부, 스티렌 55부, 아크릴로니트릴 15부, 쿠멘히드로퍼옥시드 0.5부를 3시간에 걸쳐 연속해서 적하 공급하고, 적하 종료후 다시 1시간 동안 60℃에 유지한 다음 얻어진 말레이미드계 공중합체 라텍스를 황 산마그네슘에 의해 응고시키고, 탈수, 건조시켜 말레이미드 공중합체의 분말을 얻었다.

얻어진 공중합체의 조성은 N-페닐말레이미드 단위 31중량%, 스티렌 단위 54중량%, 아크릴로니트릴 단위 15중량% 이었다. 또 잔존 단위체의 함유량은 N-페닐말레이미드 0.015중량%, N-페닐말레이미드 이외의 휘 발분은 0.86중량%, 고유점도는 0.75, 비케트 연화온도는 142℃, YI는 42 이었다.

[참고예 2]

[고무강화수지(B)의 제조]

[(B-4), (B-5)의 제조방법]

5리터의 교반기가 붙어 있는 유리제 중합반응기에 다음과 같은 조성의 것을 넣는다.

폴리부타디엔 라텍스 (고형분) 45부

순수한 물 140부

덱스트로오즈(Dextrose) 0.35부

피로인산소오다(Sodium pyrophosphate) 0.2부

황산제 1 철 0.006부

로딘산 칼륨(Potassium rhodinate) 0.8부

아크릴로니트릴 8.1부

스티렌 ······ 19.9부

t-도데실멜캅탄 ······ 0.14부

폴리부타디엔의 수평균 입자경은 $0.29\mu\text{m}$ 의 것을 사용했다. 유리제 중합반응기에 넣은 것을 60°C 로 승온시키고, 쿠멘히드로퍼옥사이드 0.084부를 첨가하여 중합시킨다. 중합후 70°C 에서 냉각시키고, (B-4)는 아크릴로니트릴 7.9부, α -메틸스티렌 19.1부, 쿠멘히드로퍼옥사이드 0.1688부, 혼합액을 45분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하종료후 쿠멘히드로퍼옥사이드 0.03375부 가하여 중합을 완결시킨다. (B-5)는 아크릴로니트릴 7.9부, α -메틸스티렌 19.1부, 쿠멘히드로퍼옥사이드 0.1688부, t-도데실멜캅탄 0.18부의 혼합액을 45분간에 걸쳐 연속적으로 적하하여 얻는다.

[(B-6), (B-7)의 제조방법]

5리터의 교반기가 붙어 있는 유리제 중합반응기에 다음과 같은 조성의 것을 넣는다.

폴리부타디엔 라텍스 (고형분) ······ 45부

순수한 물 ······ 140부

덱스트로오즈(Dextrose) ······ 0.35부

피로인산소오다(Sodium pyrophosphate) ······ 0.2부

황산제 1 철 ······ 0.006부

로딘산 칼륨(Potassium rhodinate) ······ 0.8부

아크릴로니트릴 ······ 8.1부

스티렌 ······ 19.9부

t-도데실멜캅탄 ······ 0.14부

폴리부타디엔의 수평균 입자경은 $0.29\mu\text{m}$ 의 것을 사용했다. 유리제 중합반응기에 넣은 것을 60°C 로 승온시키고, 쿠멘히드로 퍼옥사이드 0.084부를 첨가하여 중합시킨다. 중합후 60°C 에서 냉각시키고, (B-6)는 아크릴로니트릴 7.9부, 스티렌 19.1부, 쿠멘히드로퍼옥사이드 0.1688부, t-도데실 멜캅탄 0.19부의 혼합액을 45분간에 걸쳐 연속적으로 적하시켜 얻었다.

(B-7)은 아크릴로니트릴 7.9부, 스티렌 19.1부, 쿠멘히드로퍼옥사이드 0.1688부, t-도데실멜캅탄 0.57부의 혼합액을 45분간 걸쳐 연속적으로 떨어뜨려 얻었다.

(B-4)~(B-7) 각 중합체의 처음 중합으로 얻은 라텍스와 나중 중합으로 얻은 라텍스 각각에 대하여 구한 그래프트율, 미그래프트 중합체의 고유점도의 결과를 표6에 나타낸다.

[표 6]

고무강화수지 (B)의 종류	B - 4	B - 5	B - 6	B - 7
고무수평균입자경 (μm)	0.29	0.29	0.29	0.29
1st조성 AN/ST (부) *AN/aMS	29/71	29/71	29/71	29/71
2nd 조성 AN/ST (부) *AN/aMS	*29/71	*29/71	29/71	29/71
1st/2nd 비율 (%)	51/49	51/49	51/49	51/49
고무상성분함유율 (부)	45	45	45	45
1st 고유점도	0.63	0.63	0.64	0.62
2nd 고유점도	0.55	0.52	0.55	0.51
1st 그래프트율 (%)	15.0	13.4	16.9	14.6
2nd 그래프트율 (%)	33.7	32.4	50.2	33.8

※ 처음의 중합을 1st, 나중의 중합을 2nd라고 표시함.

얻어진 폴리부타디엔 강화수지 라텍스에 페놀계 항산화제(가와구찌 케미컬 컴퍼니 제품 : ANTAGE W-400(상품명)) 0.4 부를 첨가하고 충분히 혼합시킨 다음 희석된 황산으로 응고시키고 탈수, 건조시켜 백색 분말의 폴리부타디엔고무 강화 수지(B)를 얻었다.

[실시예 10~13, 비교예 17]

말레이미드계 공중합체(A-1), 고무질 그래프트 공중합체(B-4)~(B-7)을 각각 표7에 기재된 비율로 배합시킨 각각의 배합물 100부에 안정제로서 페놀계 항산화제 0.2부, 포스파이트계 안정제 0.2부를 가하고 충분히 혼합시킨 후 30mm ϕ 의 2축 압출기로서 250℃에서 펠레트화 시킨다.

[표 7]

	말레이미드계 공중합체 (A) A - 9	고무질 그래프트 공중합체 (B)			
		B - 4	B - 5	B - 6	B - 7
실시예 10	60	40	-	-	-
실시예 11	60	-	40	-	-
실시예 12	60	-	-	40	-
실시예 13	60	-	-	-	40

실시예 10~13과 비교예 17의 이쥔드 충격강도가 비케트 연화온도 및 열분해성(실버 스트리크)의 결과를 표8에 나타낸다.

[표 8]

	이쥔드충격강도 kg·cm/cm	비케트 연화온도 ℃	열분해성 실버스트리크
실시예 10	24.3	120	○
비교예 17	11.2	121	△
실시예 11	25.3	120	○
실시예 12	24.2	119	○
실시예 13	24.8	117	○

[참고예 3]

[공액디엔계 고무상 공중합체의 합성]

1,3 - 부타디엔 100부

디이소프로필 벤젠 히드로퍼옥사이드 0.2부

t-도데실 멜캅탄 0.5부

올레인산 칼륨 1부

불균화 로딘산 칼륨 1부

덱스트로오즈 0.3부

무수황산나트륨 0.18부

수산화나트륨 0.02부

증류수 195부

상기한 바와 같은 모든 물질을 50리터의 고압솥(autoclave)에 넣고 격렬하게 교반하면서 55℃ 까지 승온시킨다. 여기에,

피로인산 소오다 0.5부

황산제1철 0.005부

증류수 5부

를 투입하고, 55℃에서 8시간에 걸쳐 중합시킨다.

모노머 전화율 97%, 입자경 0.08 μ m의 공액디엔계 고무상 공중합체 라텍스를 얻는다.

[산기 함유 공중합체 라텍스의 합성]

올레인산 칼륨 2.5부

디옥틸설포석신산 칼륨(Potassium dioctylsulfosuccinate) 2.5부

에틸렌디아민 4초산 디소듐(Disodium ethylenediaminetetracetate) 0.012부

황산제1철 0.004부

롱가리트 0.5부

증류수 200부

상기 조성물을 5리터의 유리제의 분리가능 플라스크에 넣고, 교반하면서 계내의 산소를 질소로 치환시킨 후 70℃까지 승온시킨다. 여기에 질소로 치환된

아크릴산 n-부틸 80부

메타크릴산 20부

쿠멘히드로퍼옥사이드 0.5부

으로 되는 단량체 혼합물을 4시간에 걸쳐 적하 투입하여 중합시켰다. 그뒤, 다시 70℃에서 1시간 유지시켜서 모노머-전화율이 97%인 산기 함유 공중합체 라텍스를 얻었다.

[고무질그래프트 공중합체(B-8)~(B-9)의 합성]

20리터의 분리가능 플라스크에 상기한 공액 디엔계 고무상 공중합체 라텍스를 고형분으로 10부 넣고, 여기에 교반하면서 상기 산기 함유 공중합체 라텍스를 고형분으로 0.2부 첨가하고 그대로 30분간 유지시킨 후, 증류수 160부를 첨가하여 비대화 조작을 행한다.

평균 입자경이 0.36 μ m인 비대화 공액 디엔계 고무상 공중합체를 얻는다.

여기에,

아크릴산 n-부틸 40부

아릴메타크릴레이트 0.15부

t-부틸히드로퍼옥사이드 0.12부

로 되는 단량체 혼합물과 표3에 기재된 양의 가교제를 첨가하고 충분히 교반시킨 후, N-라우로일 살코신산 소듐(Sodium N-lauroylsarcosinate) 0.2부와 증류수 3부를 투입하고, 계내를 질소 치환하여 산소를 제거한다. 계내의 온도를 45℃까지 승온시킨 시점에서 아래 조성물을 투입한다. 중합이 시작되어 내온도가 약 70℃까지 상승시킨 다음, 75℃에서 90분간 교반하면서 시이드중합을 행한다. 얻어진 라텍스를 소량 취출하여 동결 응고시킨 다음 분리, 건조하여 겔함유량의 평가 측정을 한다.

롱가리트 0.25부

황산제1철 0.0002부

에틸렌디아민4초산 디소듐 0.0006부

증류수 3부

여기에 아래 조성물을 넣고 교반하면서 75℃까지 승온시킨다.

N-라우로일살코신산 소듐(Sodium-N-lauroylsarcosinate) 1.2부

롱가리트 0.4부

황산제1철 0.001부

에틸렌디아민4초산디소듐 0.003부

증류수 10부

계속하여 아래 단량체 혼합물을 120분에 걸쳐 적하투입하여 그래프트 중합을 행한다.

단량체혼합물 적하 투입 종료후, 1시간 교반하여 그래프트 공중합체 라텍스를 얻는다. 이 그래프트 공중합체 라텍스는 희석시킨 황산 수용액에 투입시켜 응고시킨 다음 탈수, 세척, 건조시켜 분말의 그래프트 공중합체(B-2) 및 (B-3)를 얻는다.

아크릴로니트릴 15부

스티렌 35부

t-부틸히드로퍼옥사이드 0.3부

n-옥틸멜캅탄 0.1부

[공중합체(C)의 합성]

아크릴로니트릴	30부
스티렌	70부
아조비스이소부틸로니트릴	0.15부
t-도데실멜캅탄	0.6부
인산칼슘	0.5부
증류수	150부

상기 조성물을 100리터의 고압솥에 넣고 격렬하게 교반한다. 계내의 분산을 확인한 다음 75℃로 승온시키고 3시간에 걸쳐 중합시킨다.

그뒤 110℃까지 승온시키고 30분간 숙성시킨다. 냉각후 탈수, 세척 건조하여 비드상의 공중합체(C)를 얻는다. 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(G.P.C)로 측정한 중량 평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 92000 이었다.

[실시에 14~16, 비교예 18]

[열가소성 수지 조성물의 제조]

표 9에 기재된 소정량의 그래프트 공중합체(B), 말레이미드계 공중합체(A) 및 공중합체(C)를 하기 물질과 함께 헨셀 믹서(Henschel mixer)에 투입하여 섞는다.

ADECASTAB A0-50(아사히 엘렉트로 케미컬 컴퍼니 제품) 0.3부

ADECASTAB PEP-36(아사히 엘렉트로 케미컬 컴퍼니 제품) 0.3부

ADECASTAB LA-63P(아사히 엘렉트로 케미컬 컴퍼니 제품) 1부

에틸렌 비스 스테아로아미드 1부

스테아린산 마그네슘 0.3부

실리콘오일 SH200(도오레다우코닝 실리콘 컴퍼니 제품) 0.03부

계속하여 상기 혼합물을 스크류 압출기를 사용하여, 260℃에서 용융 혼련한 다음 펠레타이저에 의해서 펠레트화 시켰다. 얻어진 펠레트를 사출 성형하여 각종 평가용 시편을 만들고 그 시편의 물성을 평가한 결과를 표9에 나타낸다.

[표 9]

	고무질 그래프트 공중합체 (B)				말레이미드계 공중합체 (A)		공중합체 (C)	Iz	MI	VST	광택	내후성
	종류	가교제*1 (부)	고무성분의 집 함유량(%)	배합 부수	종류	배합 부수	배합 부수	(kg·cm/cm)	(g/10 min)	(℃)	(%)	(광택 유적율 (%))
실시예 14	B-8	0.30	94	40	A-1	60	-	11	4.6	123	90	91
실시예 15	B-9	0.16	91	40	A-1	60	-	11	4.3	122	85	90
비교예 18	B-8	0.30	94	40	A-2	60	-	10	2.2	125	90	89
실시예 16	B-8	0.30	94	40	A-1	50	10	14	8.3	117	92	91

*1) 부티렌글리콜 디아크릴레이트를 사용함.

[산업상의 이용분야]

본 발명의 말레이미드계 공중합체 및 그 수지조성물은 우수한 내열성을 가짐과 동시에 우수한 성형가공성을 가지므로 전자, 전기기기나 자동차등 각종 산업분야에 걸쳐 성형품으로 사용할 수 있는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

말레이미드계 단량체 단위(a-1) 15~65중량%, 방향족 비닐계 단량체단위(a-2) 35~85중량% 및 다른 비닐계 단량체 단위(a-3) 35중량%이하 (다만, (a-1)~(a-3) 단위 성분의 합계량 100중량%)를 함유하는 말레이미드 공중합체로서,

(1) 이 공중합체중의 잔존 말레이미드계 단량체의 함유량이 0.1중량% 이하이며, 또 말레이미드계 단량체 이외의 총취발분이 0.5중량% 이하이고,

(Ⅱ) 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC : Gel permeation chromatography)로 측정한 중량 평균 분자량이 200~1000의 범위에 있는 말레이미드계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 그 이외의 비닐계 단량체로 이루어지는 군으로 부터 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 얻어지는 화합물을 2~10중량% 함유하고,

(Ⅲ) 이 공중합체의 엘로 인덱스가 300이하이며,

(Ⅳ) 이 공중합체의 고유점도가 0.3~1.5인 말레이미드계 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (Ⅱ)에 의한 적어도 1종의 단량체가 말레이미드계 단량체임을 특징으로 하는 말레이미드계 공중합체.

청구항 3

청구항1의 말레이미드계 공중합체(A)와 고무상 중합체 5~80 중량%의 존재하에서, 방향족 비닐계 단량체, (메타) 아크릴산에스테르계 단량체 및 그 유도체와 시안화 비닐계 단량체로 이루어지는 군으로 부터 선택된 적어도 1종 이상의 비닐계 단량체를 중합시켜서 된 고무질 그래프트 중합체(B)를 함유하는 말레이미드계 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 고무상 중합체가 부타디엔계 고무임을 특징으로 하는 말레이미드계 수지 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 (Ⅱ)에 의한 적어도 1종의 단량체가 말레이미드계 단량체임을 특징으로 하는 말레이미드계 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, (A)성분 40~95 중량부, (B)성분 60~5 중량부와 다른 경질 열가소성수지(C) 0~300중량부(상기 (A)성분과 (B)성분의 합계 100중량부에 대해서)로 이루어짐을 특징으로 하는 말레이미드계 수지 조성물.

청구항 7

제3항에 있어서, 고무질 그래프트 공중합체(B)가 부타디엔계 고무(b-1) 35~70중량%의 존재하에서 아크릴로니트릴(b-2) 7.5~29.25중량%와 스티렌(b-3) 16.5~48.75중량% (다만, (b-1)~(b-3) 성분의 합계가 100 중량%이고, 또 (b-2)/((b-2)+(b-3))가 0.25~0.45임)를 중합시켜서 된 그래프트 공중합체이고, 이 그래프트 공중합체의 부타디엔계 고무의 수평균 입자경이 0.15~0.4 μ m이고, 이 그래프트 공중합체중에 함유된 미 그래프트 중합체의 고유점도가 0.4~1.2 d l /g이고, 이 그래프트 공중합체의 그래프트율이 20~80%인 고무질 그래프트 공중합체임을 특징으로 하는 말레이미드계 수지 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 고무질 그래프트 공중합체(B)가 부타디엔계 고무(b-1) 35~70중량%의 존재하에서, 아크릴로니트릴(b-2) 7.5~29.25중량%와 스티렌(b-3) 16.5~48.75중량% (다만, (b-1)~(b-3) 성분의 합계가 100중량%이고, (b-2)/((b-2)+(b-3))가 0.25~0.45임)를 중합시켜서 된 그래프트 공중합체이고, 이 그래프트 공중합체의 부타디엔계 고무의 수평균입자경이 0.15~0.4 μ m이며, 이 그래프트 공중합체중에 함유된 미 그래프트 중합체의 고유점도가 0.4~1.2d l /g이고, 이 그래프트 공중합체의 그래프트율이 20~80%인 고무질 그래프트 공중합체임을 특징으로 하는 말레이미드계 수지 조성물.

청구항 9

제3항에 있어서, 고무질 그래프트 공중합체(B)가 부타디엔계 고무 35~70중량%의 존재하에서 아크릴로니트릴 10~40중량%, 스티렌 30~90중량%와 α -메틸스티렌 45중량% 이하를 중합시켜 얻는 그래프트 중합체로서,

(Ⅰ) 이 그래프트 중합체의 부타디엔계 고무의 수평균입자경이 0.15~0.4 μ m의 범위에 있고,

(Ⅱ) 이 그래프트 중합체는 (아크릴로니트릴의 중량)÷((아크릴로 니트릴의 중량)+(스티렌의 중량))으로 표시되는 중량비가 0.1~0.4인 단량체 혼합물(d) 40~60중량부와 중합시킨 다음, (아크릴로니트릴의 중량)÷((아크릴로니트릴의 중량)+(스티렌 또는 α -메틸스티렌의 중량))으로 표시되는 중량비가 0.1~0.4인 단량체혼합물(e) 40~60중량부와 중합하여 얻어지는 그래프트 중합체이고, (단량체 혼합물(d)과 단량체 혼합물(e)의 합계 100중량부)

(Ⅲ) 이 그래프트 중합체중에 함유된 미 그래프트 중합체의 고유점도가 단량체 혼합물(d)를 중합시킨 다음 0.5~1.3d l /g이고, 단량체 혼합물(e)를 중합시킨 다음 0.3~1.0d l /g 이며, 이 고유점도가 (d)중합보다 (e)중합후가 낮은 중합체이고,

(Ⅳ) 이 그래프트 중합체의 그래프트율이 단량체 혼합물(d) 중합후 3~80%이고, 단량체 혼합물(e) 중합후 20~70%인 고무질 그래프트 공중합체임을 특징으로 하는 말레이미드계 수지 조성물.

청구항 10

제5항에 있어서, 성분(A) 5~95중량%, 성분(B) 5~95중량%와 다른 열가소성수지(C) 0~75중량%로 이루어지고, ((B)×(부타디엔계 고무의 중량비))/((A)+(B)+(C))에 의해 표시되는 고무상 성분 중량분율이 3~30 중량%임을 특징으로 하는 말레이미드계 수지 조성물.

청구항 11

제3항에 있어서, 고무질 그래프트 공중합체(B)가 공액 디엔계 고무상 공중합체와 아크릴산 에스텔계 고무상 공중합체와의 복합고무의 1종으로 이루어지는 고무성분, 또는 공액 디엔계 고무상 공중합체와 아크릴산 에스텔계 고무상 공중합체와의 복합고무와 아크릴산 에스텔계 고무상 공중합체와의 2종으로 이루어지는 고무성분 40~70중량%와 시안화 비닐계 단량체 단위 15~45중량% 및 방향족 비닐계 단량체 단위 85~55중량%의 공중합체로 이루어지는 그래프트 성분 60~30중량%로 구성되는 그래프트 공중합체임을 특징으로 하는 말레이미드계 수지 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 성분(A) 40~85중량부, 성분(B) 15~50중량부 및 시안화 비닐계 단량체 단위 15~45중량%와 방향족 비닐계 단량체단위 85~55중량%로 이루어지는 공중합체(C) 0~40중량부로 되고 (다만, 성분(A), (B) 및 (C)의 합계량은 100중량부), 성분(B)의 고무성분 겔함유량(톨루엔 불용분)이 85중량% 이상임을 특징으로 하는 말레이미드계 수지 조성물.