(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08L 27/06
C08L 51/04

(11) 공개번호 10-2004-0043104
(43) 공개일자 2004년05월22일

(21) 출원번호 10-2003-7007765
(22) 출원일자 2003년06월11일
번역문 제출일자 2003년06월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/010429
(87) 국제공개번호 WO 2003/033595
(86) 국제출원출원일자 2002년10월08일
(87) 국제공개일자 2003년04월24일

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00315771 2001년10월12일 일본(JP)

(71) 출원인 카네카 코포레이션
일본국 오사카 오사카시 키타구 나카노시마 3쪼메 2-4

(72) 발명자 다까끼아끼라
일본효고껭고베시나다꾸고또꾸쵸1-2-13-202

사또아끼오
일본효고껭고베시나가따꾸와까마쯔쵸1-4-13-105

미즈따도시오
일본효고껭다까사고시아라이쵸고마쯔바라5-4-12

미야따께노부오
일본효고껭아까시시우오즈미쵸가나가사끼560-37

유이고지
일본효고껭고베시니시꾸이가와다니쵸아리세344-309

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 내충격성이 우수한 열가소성 수지조성물

요약

(A) 부타디엔계 고무라텍스 30 95 중량부 (고형분) 의 존재하에 메타크릴산메틸 50 100 중량% 및 이와 공중합가능한 다른 비닐계 단량체 50 0 중량% 로 이루어지는 단량체 성분 70 5 중량부를 1 단 또는 다단으로 중합하여 얻어지는 그라프트공중합체로서, 수용성 전해질을 사용하여 입자를 응집 비대시키면서 그라프트중합함으로써, 부타디엔계 고무의 평균입자경 (a) 에 대한 얻어지는 그라프트공중합체의 평균입자경 (b) 의 비, b/a 비가 2.9 이상이 되도록 제어한 그라프트공중합체 1 30 중량부와, (B) 열가소성 수지 99 70 중량부로 이루어지는 내충격성이 우수한 열가소성 수지조성물.

명세서

기술분야

본 발명은 내충격성이 우수한 열가소성 수지조성물에 관한 것이다.

배경기술

열가소성 수지의 내충격성을 개량하기 위해 종래부터 다양한 제안이 이루어지고 있다. 예컨대, 대표적인 열가소성 수지인 염화비닐계 수지의 경우, 부타디엔계 고무에 메타크릴산메틸이나 스티렌 등을 그라프트공중합한, 소위 MBS 수지가 내충격성 개량제로 사용되고 있다. 부타디엔계 고무의 입자경을 크게 함으로써 MBS 수지의 내충격성 부여효과가 더욱 향상되는 것으로 알려져 있어 다양한 입자경 비대 (증대) 기술이 제안되어 있다. 예컨대 일본 특허공보 소42-22541호, 일본 특허공보 소47-49191호, 일본 특허공개공보 평4-170458호 등에 입자경 비대의 기술이 개시되어 있다. 공지된 입자경 비대기술의 대부분은 입자경을 비대화시키기 위해 사용하는 응집제나 응집제를 사용한 중합방법에 적합하다. 이 분야에서의 내충격성 향상에 대한 요망은 여전히 강하여 MBS 수지의 개량이 거듭 요구되고 있다.

본 발명의 목적은 염화비닐계 수지 등의 열가소성 수지의 내충격성을 크게 향상시킬 수 있는 내충격성 개량제를 제공하는 것이다.

또한 본 발명의 목적은 내충격성이 크게 향상된 열가소성 수지조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 크게 향상된 내충격성 부여효과를 갖는 부타디엔계 고무함유 그라프트공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 개시

본 발명자들은 부타디엔계 고무라텍스의 존재하에, 메타크릴산메틸 50 100 중량% 및 이와 공중합가능한 다른 비닐계 단량체 50 0 중량% 로 이루어지는 단량체 성분을 1 단 또는 다단으로 중합하여 그라프트공중합체를 제조할 때에, 부타디엔계 고무라텍스 중 고무입자의 평균입자경에 대해 얻어지는 라텍스 중 그라프트공중합체 입자의 평균입자경이 2.9 배 이상이 되도록 응집제에 의해 중합계중의 중합체 입자를 응집 비대시킴으로써, 동일한 평균입자경을 갖는 공지된 것과 비교하여 부타디엔 고무함유 그라프트공중합체의 내충격성 부여효과를 크게 향상시킬 수 있음을 발견하였다.

그리고, 본 발명은 (A) 부타디엔계 고무라텍스 30 95 중량부 (고형분) 의 존재하에 메타크릴산메틸 50 100 중량% 및 이와 공중합가능한 다른 비닐계 단량체 50 0 중량% 로 이루어지는 단량체 성분 70 5 중량부를 중합하여 얻어지는 그라프트공중합체로서, 부타디엔계 고무라텍스의 평균입자경 (a) 에 대한 그라프트공중합체의 평균입자경 (b) 의 비, b/a 비가 2.9 이상이 되도록 수용성 전해질을 사용하여 중합계중의 중합체 입자를 응집 비대시킨 그라프트공중합체 1 30 중량부 및, (B) 열가소성 수지 99 70 중량부 [(A) 및 (B)의 합계가 100 중량부] 로 이루어지 는 열가소성 수지조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 부타디엔계 고무라텍스를 제조하고, 부타디엔계 고무라텍스 30 95 중량부 (고형분) 및 수용성 전해질의 존재하에, 메타크릴산메틸 50 100 중량% 및 이와 공중합가능한 다른 비닐계 단량체 50 0 중량% 로 이루어지는 단량체 성분 70 5 중량부를 유화중합하여 (부타디엔계 고무와 단량체 성분의 합계가 100 중량부), 부타디엔계 고무라텍스의 평균입자경에 대해 2.9 배 이상의 평균입자경을 갖는 그라프트공중합체를 얻는 것으로 이루어지는 현저하게 내충격성 부여효과가 개량된 그라프트공중합체의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 의한 그라프트공중합체는 다양한 열가소성 수지, 특히 염화비닐을 50 중량% 이상 함유하는 염화비닐계 수지에 바람직하다.

그라프트중합에 사용되는 부타디엔계 고무라텍스는 평균입자경 (a) 가 0.065㎛ 이하 (65㎚ 이하), 그 중에서도 0.060㎛ 이하, 특히 0.055㎛ 이하이며, b/a 비가 3.5 이상, 특히 4 이상이 되도록 그라프트중합중에 입자경을 증대시키는 것이 바람직하다.

또한, 그라프트중합에 의해 얻어지는 라텍스중의 그라프트공중합체의 평균입자경 (b) 는 0.1㎛ 이상 (100㎚ 이상), 특히 0.12㎛ 이상인 것이 바람직하다.

발명을 실시하기 위한 최량의 형태

본 발명에 사용되는 부타디엔계 고무는 부타디엔 60 100 중량%, 이와 공중합가능한 비닐계 단량체 40 0 중량% 및, 가교성 단량체 0 5 중량% 로 이루어진다. 이 고무의 라텍스는 공지된 유화중합법에 의해 제조할 수 있다. 고무라텍스의 평균입자경은 사용하는 유화제량과 중합개시제량에 의해 제어된다. 고무라텍스의 평균입자경은 0.08 0.04㎛, 특히 0.07 0.05㎛ 이다.

부타디엔과 공중합가능한 비닐계 단량체로는, 예컨대 스티렌 등의 방향족 비닐화합물, 아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐화합물, 아크릴산부틸 등의 탄소수 1 5 의 알킬기를 갖는 아크릴산알킬 및, 그 외의 비닐계 단량체를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나 2 종 이상 병용해도 된다.

부타디엔계 고무는 가교 고무, 비가교 고무 중 어느 것이어도 된다. 가교성 단량체로는, 분자중에 2 개 이상의 중합성기를 갖는, 가교제로서 공지된 화합물 모두 사용할 수 있고, 예컨대 메타크릴산알릴, 디비닐벤젠, 디알릴프탈레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나 2 종 이상 병용해도 된다. 가교성 단량체의 사용량은 단량체의 합계에 대해 0 5 중량% 이다. 사용량이 5 중량% 를 초과하면 고무가 딱딱해져 내충격성이 저하된다.

본 발명의 그라프트공중합체는 상기 라텍스상 부타디엔계 고무의 존재하에 메타크릴산메틸 50 100 중량% 와 이와 공중합가능한 다른 비닐계 단량체 50 0 중량% 로 이루어지는 단량체 성분을 수용성 전해질을 사용하여 현저하게 입자를 비대 (입경 증대) 시키면서, 1 단 또는 다단으로 첨가 · 중합하여 얻어진다. 그라프트중합은 통상적인 방법에 따라 실시된다.

부타디엔계 고무라텍스의 사용량은 라텍스 고형분 (부타디엔 고무) 과 단량 체 성분의 합계 100 중량부에 대해 고형분으로 30 95 중량부, 바람직하게는 65 85 중량부이다. 사용량이 30 중량부 미만이 되면 염화비닐계 수지의 내충격성 개량효과가 작아지고, 95 중량부를 초과하면 그라프트공중합체가 라텍스로부터의 응고회수시에 괴상화 (塊狀化) 되어 분말수지가 되지 않는다.

그라프트공중합체의 제조에 사용되는 메타크릴산메틸과 공중합가능한 다른 비닐계 단량체로는, 스티렌이나 스티렌 유도체 (α-메틸스티렌, 클로로스티렌 등) 등의 방향족 비닐 단량체, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 단량체, 아크릴산에틸이나 아크릴산부틸 등의 탄소수 1 12, 특히 1 5 의 알킬기를 갖는 아크릴산알킬에스테르, 메타크릴산메틸 이외의 메타크릴산알킬 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용해도 된다.

상기 수용성 전해질은 고무입자를 그라프트중합중에 응집 비대시키기 위해 사용되는 것으로, 예컨대 Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, H^{+} 등이나, Cl^{-}, Br^{-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, NO_2^{-}, NO_3^{-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, OH^{-} 등의 이온에 해리되는 화합물 등을 들 수 있다. 무기산이나 유기산 등의 전해질보다 중합계에 첨가해도 시스템을 중성으로 유지할 수 있는 무기산염 등의 중성 전해질이 본 발명의 효과가 현저하므로 바람직하다. 이러한 전해질의 구체예로는, 예컨대 NaCl, KCl, Na_2SO_4, $CaCl_2$, $AlCl_3$ 등을 들 수 있다. 전해질의 첨가량은 부타디엔계 고무와 그라프트 단량체 성분의 합계 100 중량부에 대해 0.5 5 중량부가 바람직하다. 첨가량이 0.5 중량부 미만이면 잘 응집 비대되지 않고, 5 중량부를 초과하면 라텍스의 안정성이 부족하여 중합스케일이 많아진다. 전해질은 통상, 그라프트중합 개시전에 중합계에 첨가하고, 그 후 신속하게 중합을 개시한다. 이러한 조작에 의해 중합체 입자가 응집 비대되면서 그라프트중합이 진행된다.

상기 조건하에서 그라프트중합함으로써 그라프트중합중에 중합체 입자의 응집이 일어나 입경이 증대된 그라프트공중합체를 얻을 수 있다. 응집 비대는 부타디엔계 고무입자의 평균입자경을 a 로 하고, 그라프트공중합체의 평균입자경을 b 로 하여, b/a 의 값이 2.9 이상, 바람직하게는 3.5 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상이 되도록 실시한다. b/a 의 값이 2.9 미만인 경우에는 종래의 내충격성 개량제의 내충격성 개량수준에 그친다. b/a 의 값이 2.9 를 초과하면 그라프트공중합체의 내충격성 부여효과는 크게 향상된다. b/a 의 값을 2.9 이상으로 하기 위해서는, 비대전에 고무라텍스의 평균입자경 (a) 를 작게 하는 방법과 제조해야 하는 그라프트공중합체의 평균입자경 (b) 를 크게 하는 방법, 또 그것들의 조합이 있다. b 의 값을 0.2㎛ 이상으로 하는 경우에는 중합스케일이 발생하는 문제가 있다. 일반적인 방법에 의해 얻어지는 부타디엔계 고무의 평균입자경 (a) 는 통상 0.07㎛ 이상이지만, 부타디엔계 고무중합에서의 유화제의 증량이나 중합개시제의 증량 등에 따라 0.065㎛ 이하, 바람직하게는 0.060㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 0.055㎛ 이하로 하는 것이 바람직하다. 부타디엔계 고무의 평균입자경 및 얻어지는 그라프트공중합체의 평균입자경은 동적 광산란법에 의한 체적 평균입경으로 측정된다.

상기와 같이 하여 얻어지는 그라프트공중합체 라텍스에 산 및 (또는) 염을 첨가하여 응고시키고, 열처리, 세정, 탈수, 건조시킨 후, 염화비닐계 수지 등의 열가소성 수지 99 70 중량부에 대해, 얻어지는 분말상 그라프트공중합체 1 30 중량부 (합계 100 중량부) 를 배합함으로써 본 발명의 열가소성 수지조성물이 얻어져 성형 등에 사용된다. 본 발명의 수지조성물에는 필요에 따라 안정제, 충전제, 활제, 가소제, 착색제 등의 통상적인 첨가제가 배합된다.

본 발명에 사용되는 열가소성 수지로는, 예컨대 염화비닐계 수지, 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 카보네이트계 수지, 아미드계 수지, 에스테르계 수지, 올레핀계 수지 등을 들 수 있다. 염화비닐계 수지로는, 폴리염화비닐, 염화비닐 50 중량% 이상과 아세트산비닐이나 에틸렌 등의 염화비닐과 공중합가능한 단량체와의 공중합체, 염소화염화비닐 수지 등을 들 수 있다. 아크릴계 수지로는, 폴리메틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 50 중량% 이상과 메틸아크릴레이트나 부틸아크릴레이트나 스티렌 등의 메틸메타크릴레이트와 공중합가능한 단량체와의 공중합체를 들 수 있다. 스티렌계 수지로는, 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, α-메틸스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-말레이미드 공중합체, 스티렌-α-메틸스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-α-메틸스티렌-말레이미드-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-무수말레인산 공중합체 등을 들 수 있다. 카보네이트계 수지로는 비스페놀계 폴리카보네이트, 지방족 폴리카보네이트 등을 들 수 있다. 아미드계 수지로는, 나일론6, 나일론6·6, 나일론12 등을 들 수 있다. 에스테르계 수지로는, 폴리에틸렌테레프 탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등을 들 수 있다. 올레핀계 수지로는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 환상 폴리올레핀 등을 들 수 있다.

실시예

이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 이하의 설명 중,「부」및「%」는 특별한 기재가 없는 한「중량부」,「중량%」를 나타낸다.

실시예 1

물 200 부, 올레인산소다 1.8 부, 인산3칼륨 0.4 부, β-나프탈린술폰산포르말린 축합물의 Na 염 0.2 부, 부타디엔 100 부를 혼합한 후, 40℃ 로 승온시켰다. 40℃ 에 도달한 후, 황산 제 1 철 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 0.002 부, 에틸렌디아민테트라아세틱애시드·2Na 염 0.005 부, 포름알데히드술폭실산소다 0.2 부, 파라메탄하이드로퍼옥사이드 1.0 부를 첨가하여 20 시간 동안 중합시켰다. 평균입자경이 0.07㎛ 인 고무라텍스 (R-1) 를 얻었다.

고무라텍스 (R-1) 70 부 (고형분) 에 물 200 부와 10% Na_2SO_4 수용액 1.5 부 (고형분) 을 혼합하여 60℃ 로 승온시킨 후, 황산 제 1 철 0.001 부, 에틸렌디아민테트라아세틱애시드·2Na 염 0.004 부, 포름알데이드술폭실산소다 0.2 부를 첨가하고, 메타크릴산메틸 20 부, 스티렌 5 부, 아크릴산부틸 5 부 및 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.1 부의 혼합액을 4 시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하여, 1 시간 후 중합을 실시하여 평균입자경 0.23㎛ 의 그라프트공중합체 라텍스 (G-1) 를 얻었다.

이 그라프트공중합체 라텍스 (G-1) 를 염산으로 응고시키고, 열처리, 탈수, 건조를 실시하여 분말상 그라프트공중합체 (A-1) 를 얻었다.

중합도 700 의 염화비닐 수지 (가네부치 화학공업 주식회사 제조, 가네비닐 S1007) 100 부에 분말 그라프트공중합체 (A-1) 10 부, 옥틸주석메르캅타이드 2.0 부, 글리세린시놀레이트 0.5 부, 몬탄산에스테르 0.2 부를 블렌드하여 170℃ 의 롤로 5 분 동안 혼련한 후, 180℃ 의 열프레스로 15 분 동안 가압성형하여 두께 6㎜ 의 아이조드시험용 테스트피스를 얻었다. JIS-K7110 에 따라 아이조드강도를 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

실시예 2

물 600 부, 올레인산소다 4.0 부, 인산3칼륨 0.4 부, β-나프탈린술폰산포르말린 축합물의 Na 염 0.2 부, 부타디엔 100 부를 혼합한 후, 40℃ 로 승온시켰다. 40℃ 에 도달한 후, 황산 제 1 철 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 0.002 부, 에틸렌디아민테트라아세틱애시드·2Na 염 0.005 부, 포름알데히드술폭실산소다 0.2 부, 파라메탄하이드로퍼옥사이드 1.0 부를 첨가하여 12 시간 동안 중합시켰다. 평균입자경이 0.05㎛ 의 고무라텍스 (R-2) 를 얻었다.

고무라텍스 (R-2) 70 부 (고형분) 에 물 300 부와 10% Na_2SO_4 수용액 4.8 부 (고형분) 을 혼합하여 60℃ 로 승온시킨 후, 황산 제 1 철 0.001 부, 에틸렌디아민테트라아세틱애시드·2Na 염 0.004 부, 포름알데이드술폭실산소다 0.2 부를 첨가하고, 메타크릴산메틸 20 부, 스티렌 5 부, 아크릴산부틸 5 부 및 쿠멘하이드로퍼옥 사이드 0.1 부의 혼합액을 4 시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하여, 1 시간 후 중합을 실시하여 평균입자경 0.15㎛ 의 그라프트공중합체 라텍스 (G-2) 를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게 하여 아이조드강도를 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

실시예 3

고무라텍스 (R-2) 70 부 (고형분) 에 물 300 부와 10% Na_2SO_4 수용액 5.5 부 (고형분) 을 혼합하여 60℃ 로 승온시킨 후, 황산 제 1 철 0.001 부, 에틸렌디아민테트라아세틱애시드·2Na 염 0.004 부, 포름알데이드술폭실산소다 0.2 부를 첨가하고, 메타크릴산메틸 20 부, 스티렌 5 부, 아크릴산부틸 5 부 및 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.1 부의 혼합액을 4 시간에 걸쳐 연속적으로 추가하여, 1 시간 후 중합을 실시하여 평균입자경 0.18㎛ 의 그라프트공중합체 라

텍스 (G-3) 를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게 하여 아이조드강도를 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

실시예 4

고무라텍스 (R-2) 70 부 (고형분) 에 물 300 부와 10% Na_2SO_4 수용액 6.5 부 (고형분) 을 혼합하여 60℃ 로 승온시킨 후, 황산 제 1 철 0.001 부, 에틸렌디아민테트라아세틱애시드 · 2Na 염 0.004 부, 포름알데이드술폭실산소다 0.2 부를 첨가하고, 메타크릴산메틸 20 부, 스티렌 5 부, 아크릴산부틸 5 부 및 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.1 부의 혼합액을 4 시간에 걸쳐 연속적으로 추가하여, 1 시간 후 중합을 실시하여 평균입자경 0.21㎛ 의 그라프트공중합체 라텍스 (G-4) 를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게 하여 아이조드강도를 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

비교예 1

고무라텍스 (R-1) 70 부 (고형분) 에 물 200 부와 10% Na_2SO_4 수용액 0.8 부 (고형분) 을 혼합하여 60℃ 로 승온시킨 후, 황산 제 1 철 0.001 부, 에틸렌디아민테트라아세틱애시드 · 2Na 염 0.004 부, 포름알데이드술폭실산소다 0.2 부를 첨가하고, 메타크릴산메틸 20 부, 스티렌 5 부, 아크릴산부틸 5 부 및 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.1 부의 혼합액을 4 시간에 걸쳐 연속적으로 추가하여, 1 시간 후 중합을 실시하여 평균입자경 0.10㎛ 의 그라프트공중합체 라텍스 (G-11) 를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게 하여 아이조드강도를 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

비교예 2

고무라텍스 (R-1) 70 부 (고형분) 에 물 200 부와 10% Na_2SO_4 수용액 1.2 부 (고형분) 을 혼합하여 60℃ 로 승온시킨 후, 황산 제 1 철 0.001 부, 에틸렌디아민테트라아세틱애시드 · 2Na 염 0.004 부, 포름알데이드술폭실산소다 0.2 부를 첨가하고, 메타크릴산메틸 20 부, 스티렌 5 부, 아크릴산부틸 5 부 및 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.1 부의 혼합액을 4 시간에 걸쳐 연속적으로 추가하여, 1 시간 후 중합을 실시하여 평균입자경 0.18㎛ 의 그라프트공중합체 라텍스 (G-12) 를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게 하여 아이조드강도를 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

비교예 3

고무라텍스 (R-2) 70 부 (고형분) 에 물 300 부와 10% Na_2SO_4 수용액 2.5 부 (고형분) 을 혼합하여 60℃ 로 승온시킨 후, 황산 제 1 철 0.001 부, 에틸렌디아민테트라아세틱애시드 · 2Na 염 0.004 부, 포름알데이드술폭실산소다 0.2 부를 첨가하고, 메타크릴산메틸 20 부, 스티렌 5 부, 아크릴산부틸 5 부 및 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.1 부의 혼합액을 4 시간에 걸쳐 연속적으로 추가하여, 1 시간 후 중합을 실시하여 평균입자경 0.09㎛ 의 그라프트공중합체 라텍스 (G-13) 를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게 하여 아이조드강도를 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

비교예 4

고무라텍스 (R-2) 70 부 (고형분) 에 물 300 부와 10% Na_2SO_4 수용액 3.8 부 (고형분) 을 혼합하여 60℃ 로 승온시킨 후, 황산 제 1 철 0.001 부, 에틸렌디아민테트라아세틱애시드 · 2Na 염 0.004 부, 포름알데이드술폭실산소다 0.2 부를 첨가하고, 메타크릴산메틸 20 부, 스티렌 5 부, 아크릴산부틸 5 부 및 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.1 부의 혼합액을 4 시간에 걸쳐 연속적으로 추가하여, 1 시간 후 중합을 실시하여 평균입자경 0.13㎛ 의 그라프트공중합체 라텍스 (G-14) 를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게 하여 아이조드강도를 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타 낸다.

비교예 5

물 200 부, 올레인산소다 1.2 부, 인산3칼륨 0.4 부, β-나프탈린술폰산포르말린 축합물의 Na 염 0.2 부, 부타디엔 100 부를 혼합한 후, 40℃ 로 승온시켰다. 40℃ 에 도달한 후, 황산 제 1 철 0.002 부, 에틸렌디아민테트라아세틱애시드 · 2Na 염 0.005 부, 포름알데히드술폭실산소다 0.2 부, 파라메탄하이드로퍼옥사이드 1.0 부를 첨가하여 25 시간 동안 중합시켰다. 평균입자경이 0.1㎛ 의 고무라텍스 (R-3) 를 얻었다.

고무라텍스 (R-3) 70 부 (고형분) 에 물 200 부와 10% Na_2SO_4 수용액 1.5 부 (고형분) 을 혼합하여 60℃ 로 승온시킨 후, 황산 제 1 철 0.001 부, 에틸렌디아민테트라아세틱애시드 · 2Na 염 0.004 부, 포름알데이드술폭실산소다 0.2 부를 첨가하고, 메타크릴산메틸 20 부, 스티렌 5 부, 아크릴산부틸 5 부 및 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.1 부의 혼합액을 4 시간에 걸쳐 연속적으로 추가하여, 1 시간 후 중합을 실시하여 평균입자경 0.18㎛ 의 그라프트공중합체 라텍스 (G-15) 를 얻었다. 실시예 1 과 동일하게 하여 아이조드강도를 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[표 1]

	고무입자경 (a) (㎛)	그라프트입자경(b) (㎛)	전해질	b/a	아이조드강도 (J/m)
실시예 1	0.07	0.23	Na_2SO_4	3.29	300
실시예 2	0.05	0.15	Na_2SO_4	3.00	330
실시예 3	0.05	0.18	Na_2SO_4	3.60	410
실시예 4	0.05	0.21	Na_2SO_4	4.20	610
비교예 1	0.07	0.10	Na_2SO_4	1.42	100
비교예 2	0.07	0.18	Na_2SO_4	2.57	150
비교예 3	0.05	0.09	Na_2SO_4	1.80	100
비교예 4	0.05	0.13	Na_2SO_4	2.60	140
비교예 5	0.10	0.18	Na_2SO_4	1.80	120

실시예 3 및 비교예 2 의 결과로부터, 그라프트공중합체의 평균입자경이 동일해도 b/a 비를 2.9 이상으로 조정함으로써 그라프트공중합체의 내충격성 부여효과가 현저하게 향상됨을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

전해질에 의한 비대법을 채택하여 b/a 의 값을 2.9 이상으로 제어한 그라프트공중합체는 종래의 내충격성 개량제와 비교하여 현저하게 개량된 내충격성 부여효과를 갖고, 이러한 그라프트공중합체와 열가소성 수지로 이루어지는 본 발명의 수지조성물은 우수한 내충격성을 갖는 성형품을 부여한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
(A) 부타디엔계 고무라텍스 30 95 중량부 (고형분) 의 존재하에 메타크릴산메틸 50 100 중량% 및 이와 공중합가능한 다른 비닐계 단량체 50 0 중량% 로 이루어지는 단량체 성분 70 5 중량부를 중합하여 얻어지는 그라프트공중합체로서, 부타디엔계 고무라텍스의 평균입자경 (a) 에 대한 그라프트공중합체의 평균입자경 (b) 의 비, b/a 비가 2.9 이상이 되도록 수용성 전해질을 사용하여 중합계중의 중합체 입자를 응집 비대시킨 그라프트공중합체 1 30 중량부 및, (B) 열가소성 수지 99 70 중량부 [(A) 및 (B)의 합계가 100 중량부] 로 이루어지는 열가소성 수지조성물.

청구항 2.
제 1 항에 있어서, 열가소성 수지가 염화비닐을 50 중량% 이상 함유하는 염화비닐계 수지인 열가소성 수지조성물.

청구항 3.
제 1 항에 있어서, b/a 비가 3.5 이상인 열가소성 수지조성물.

청구항 4.
제 1 항에 있어서, b/a 비가 4 이상인 열가소성 수지조성물.

청구항 5.
제 1 항에 있어서, 부타디엔계 고무라텍스의 평균입자경 (a) 가 0.065㎛ 이하인 열가소성 수지조성물.

청구항 6.
제 1 항에 있어서, 부타디엔계 고무라텍스의 평균입자경 (a) 가 0.060㎛ 이하인 열가소성 수지조성물.

청구항 7.
제 1 항에 있어서, 부타디엔계 고무라텍스의 평균입자경 (a) 가 0.055㎛ 이하인 열가소성 수지조성물.