



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0062344
(43) 공개일자 2020년06월03일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 279/02</i> (2006.01) <i>C08F 2/24</i> (2006.01)
 <i>C08F 220/14</i> (2006.01) <i>C08F 220/28</i> (2006.01)
 <i>C08F 265/06</i> (2006.01) <i>C08F 283/12</i> (2006.01)
 <i>C08L 25/08</i> (2006.01) <i>C08L 51/04</i> (2006.01)
 <i>C08L 67/00</i> (2006.01) <i>C08L 69/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08F 279/02</i> (2013.01)
 <i>C08F 2/24</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7014260
 (22) 출원일자(국제) 2018년12월19일
 심사청구일자 2020년05월19일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년05월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/046754
 (87) 국제공개번호 WO 2019/131374
 국제공개일자 2019년07월04일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2017-247766 2017년12월25일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 미쯔비시 케미컬 주식회사
 일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고</p> <p>(72) 발명자
 하기, 미사키
 일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내</p> <p>마츠오카, 신지
 일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 한상욱, 이제형, 박보현</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **고무 함유 그래프트 중합체, 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물 및 그의 성형체**

(57) 요약

고무 함유 그래프트 중합체로서 요구되는 웰드 강도나 충격 강도 등의 기계적 강도가 우수한 고무 함유 그래프트 중합체를 제공한다. 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)는 그래프트쇄를 갖는 고무 함유 그래프트 중합체이며, 상기 고무 함유 그래프트 중합체를 유기 용제와 혼합하여, 유기 용제 불용분과 유기 용제 가용분으로 분리시켰을 때, 상기 유기 용제 불용분에 포함되는 그래프트쇄 중에 카프로락톤 단위를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/14 (2013.01)
C08F 220/285 (2020.02)
C08F 265/06 (2013.01)
C08F 283/12 (2013.01)
C08L 25/08 (2013.01)
C08L 51/04 (2013.01)
C08L 67/00 (2013.01)
C08L 69/00 (2013.01)
C08L 69/005 (2013.01)

(72) 발명자

이이모리, 마사시

일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메
1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내

히라오카, 다츠히로

일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메
1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내

마에나카, 유우타

일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메
1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내

명세서

청구범위

청구항 1

그래프트쇄를 갖는 고무 함유 그래프트 중합체이며,

상기 고무 함유 그래프트 중합체를 유기 용제와 혼합하여, 유기 용제 불용분과 유기 용제 가용분으로 분리시켰을 때, 상기 유기 용제 불용분에 포함되는 그래프트쇄 중에 카프로락톤 단위를 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 용제 불용분의 그래프트쇄 중에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 0.1 내지 40질량부 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 유기 용제 불용분의 그래프트쇄 중에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 0.5 내지 30질량부 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 유기 용제 불용분의 그래프트쇄 중에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 1.5 내지 20질량부 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유기 용제 불용분에 동결 분쇄를 실시하고, 동결 분쇄된 유기 용제 불용분을 유기 용제와 혼합하여, 동결 분쇄 후의 유기 용제 불용분과 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물로 분리시켰을 때, 상기 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물에 카프로락톤 단위를 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 0.1 내지 40질량부 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 0.5 내지 30질량부 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 1.5 내지 20질량부 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 유기 용제 불용분에 오존 부가 반응을 실시하고, 오존 부가된 유기 용제 불용분을 유기 용제와 혼합하여, 오존 부가 반응 후의 유기 용제 불용분과 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물로 분리시켰을 때, 상기 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물에, 카프로락톤 단위를 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물 중에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 0.1 내지 40질량부 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물 중에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 0.5 내지 30질량부 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물 중에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 1.5 내지 20질량부 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 13

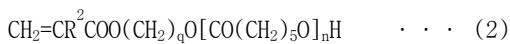
고무 라텍스 50 내지 95질량%에, 하기 일반식 (1)로 표시되는 비닐 단량체 (f-1)을 포함하는 그래프트용 단량체 (b) 5 내지 50질량%를 유화 그래프트 중합시켜 얻어지는 그래프트 중합체.



(식 중, R¹은 수소 또는 메틸기를 나타내고, q는 2 내지 5, m은 3 내지 10, n은 1 내지 10의 정수를 나타낸다).

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 비닐 단량체 (f-1)이 하기 일반식 (2)로 표시되는 비닐 단량체 (f-2)인 고무 함유 그래프트 중합체.



(식 중, R²은 수소 또는 메틸기를 나타내고, q는 2 내지 5, n은 1 내지 5의 정수를 나타낸다).

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 그래프트용 단량체 (b)가 메틸메타크릴레이트를 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고무 함유 그래프트 중합체(100질량%) 중, 상기 비닐 단량체 (f-1)을 0.5 내지 50질량% 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 그래프트시키는 고무의 입자 직경이 50 내지 400nm인 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 및 열가소성 수지 (B)를 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 열가소성 수지 (B)가 폴리에스테르 수지인 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 열가소성 수지 (B)가 방향족 폴리카르보네이트 수지와 폴리에스테르 수지의 알로이인 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 열가소성 수지 (B)가 방향족 폴리카르보네이트 수지와 스티렌계 수지의 알로이인 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.

청구항 22

제18항 내지 제21항 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형체.

청구항 23

제22항에 있어서, 사출 성형체인 성형체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 고무 함유 그래프트 중합체, 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물 및 그의 성형체에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2017년 12월 25일에 일본 출원된 특허 출원 제2017-247766호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

[0003] 고무 함유 그래프트 중합체는, 고무상 중합체에 대하여 비닐 단량체가 그래프트 중합된 것이다. 고무 함유 그래프트 중합체는, 유화 중합으로 제조되며, 소정의 고무 입자 직경, 고무 구조를 유지한 채 다종 다양한 수지에 분산시킬 수 있기 때문에, 충격 강도가 요구되는 수지에 적합하게 사용된다.

[0004] 수지의 충격 강도를 개량하기 위해서는, 일반적으로 수지 중에 고무를 균일하게 분산시키는 것이 좋다고 되어 있다. 그러나, 고무 자체는 일반적인 열가소성 수지에 대하여 상용성이 낮아, 단독으로는 수지 중에 고무를 균일하게 분산하는 것은 곤란하다.

[0005] 수지 중에 대한 고무 분산성을 개량하기 위해서, 고무상 중합체에 대하여 비닐 단량체로 그래프트 중합하는 것이 알려져 있고, 이 비닐 단량체로서 메틸메타크릴레이트가 적합하게 사용되고 있다. 이 이유로서 메틸메타크릴레이트가 폴리카르보네이트, 스티렌계 수지, 염화비닐 수지 등의 폭넓은 열가소성 수지와 상용성이 높은 것들을 들 수 있다. 그러나, 예를 들어 폴리에스테르 수지 등의 메틸메타크릴레이트와의 상용성이 비교적 낮은 수지에 사용한 경우에는, 수지 중에 대한 고무 분산성은 충분하지 않아, 통상의 용융 혼련 조건(압출 조건)에서는 고무가 수지 중에서 응집되어버리는 경향이 있다. 또한, 2종 이상의 수지를 혼합한 알로이에 사용하면, 메틸메타크릴레이트와의 상용성의 차로부터, 고무가 어느 수지에 편재되기 쉬워, 충분한 충격 강도가 얻어지지 않는다.

[0006] 또한, 열가소성 수지는 가전이나 OA 기기, 자동차 부품 등, 각종 용도에 사용되고 있지만, 근년 이들 용도에서는, 성형체의 대형화나 형상 복잡화가 진행되고 있으며, 다점 게이트 방식에 의한 사출 성형이 행해지게 되었다. 그러나, 다점 게이트 방식에서는, 금형 내에서 용융 수지가 합류되어 융착될 때, 웰드라고 불리는 취약한 부분이 형성된다. 웰드는 강도 저하의 원인이 되기 때문에, 웰드 부분의 강도(웰드 강도)의 개선이 요구되고 있다.

[0007] 특허문헌 1에서는, 부타디엔계 고무에 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 한 비닐 단량체를 그래프트 중합하여 얻어지는 고무 함유 그래프트 중합체를, 폴리카르보네이트 수지와 스티렌아크릴로니트릴 수지의 알로이에 배합한 예가 개시되어 있다.

[0008] 그러나, 그래프트쇄가 메틸메타크릴레이트인 경우, 수지 중에서의 고무의 분산이 불충분하기 때문에, 저온 충격 강도나 웰드 강도는 만족할 수 있는 것은 아니다.

[0009] 특허문헌 2에는, 실리콘계 고무에 글리시딜메타크릴레이트와 메틸메타크릴레이트를 그래프트 중합한 고무 함유 그래프트 중합체가 개시되어 있다. 글리시딜메타크릴레이트는 에폭시기를 갖기 때문에, 폴리카르보네이트 수지나 폴리에스테르 수지와 화학 결합한다. 따라서, 그래프트쇄에 글리시딜메타크릴레이트를 공중합시킴으로써, 고무를 수지 중에 균일하게 분산시킬 수 있다고 생각된다.

[0010] 그러나, 에폭시기에 의해, 열가소성 수지 또는 고무 함유 그래프트 중합체에서의 가교가 발생하기 때문에, 에폭

시기량에 의해 유동성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 에폭시기량을 조정해도 충분히 만족할 수 있는 기계적 강도(충격 강도·웰드 강도 등)를 얻을 수 없다.

[0011] 특허문헌 3에는, 아크릴계 고무에 2-히드록시에틸메타크릴레이트와 메틸메타크릴레이트를 그래프트 중합한 고무 함유 그래프트 중합체가 개시되어 있다.

[0012] 이 고무 함유 그래프트 중합체를, 폴리카르보네이트 수지나 폴리에스테르 수지와 같은 에스테르 결합을 갖는 열가소성 수지에 배합한 경우, 그래프트쇄의 히드록시기가 에스테르 결합 부분과 화학 반응을 수반하는 공유 결합이 형성되고, 수지 중에 고무를 균일하게 분산시킬 가능성이 있지만, 웰드 강도의 향상에는 이르지 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평6-200137호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공표 제2013-527270호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2005-171253호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명에 따르면, 그래프트쇄에 지방산에스테르, 특히 카프로락톤화과 같은 락톤화를 개환시킨 쇠상 에스테르를 도입함으로써, 알로이를 포함하는 열가소성 수지에, 고무를 균일하게 분산시켜, 고무 함유 그래프트 중합체로서 요구되는 강도 발현성을 향상시킬 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 검토를 거듭한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0016] 본 발명은 이하의 양태를 갖는다.
- [0017] [1] 그래프트쇄를 갖는 고무 함유 그래프트 중합체이며,
- [0018] 상기 고무 함유 그래프트 중합체를 유기 용제와 혼합하여, 유기 용제 불용분과 유기 용제 가용분으로 분리시켰을 때, 상기 유기 용제 불용분에 포함되는 그래프트쇄 중에 카프로락톤 단위를 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0019] [2] 상기 유기 용제 불용분의 그래프트쇄 중에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 0.1 내지 40질량부 포함하는, [1]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0020] [3] 상기 유기 용제 불용분의 그래프트쇄 중에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 0.5 내지 30질량부 포함하는, [2]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0021] [4] 상기 유기 용제 불용분의 그래프트쇄 중에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 1.5 내지 20질량부 포함하는, [3]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0022] [5] 상기 유기 용제 불용분에 동결 분쇄를 실시하고, 동결 분쇄된 유기 용제 불용분을 유기 용제와 혼합하여, 동결 분쇄 후의 유기 용제 불용분과 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물로 분리시켰을 때, 상기 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물에 카프로락톤 단위를 포함하는, [1]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0023] [6] 상기 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 0.1 내지 40질량부 포함하는, [5]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0024] [7] 상기 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 0.5 내지 30질량부 포함하는, [6]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0025] [8] 상기 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에

대하여, 카프로락톤 단위를 1.5 내지 20질량부 포함하는, [7]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.

- [0026] [9] 상기 유기 용제 불용분에 오존 부가 반응을 실시하고, 오존 부가된 유기 용제 불용분을 유기 용제와 혼합하여, 오존 부가 반응 후의 유기 용제 불용분과 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물로 분리시켰을 때, 상기 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물에, 카프로락톤 단위를 포함하는, [1]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0027] [10] 상기 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물 중에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 0.1 내지 40질량부 포함하는, [9]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0028] [11] 상기 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물 중에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 0.5 내지 30질량부 포함하는, [10]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0029] [12] 상기 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물 중에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위를 1.5 내지 20질량부 포함하는, [11]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0030] [13] 고무 라텍스 50 내지 95질량%에, 하기 일반식 (1)로 표시되는 비닐 단량체 (f-1)을 포함하는 그래프트용 단량체 (b) 5 내지 50질량%를 유화 그래프트 중합시켜 얻어지는 그래프트 중합체.
- [0031]
$$\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COO}(\text{CH}_2)_q\text{O}[\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{O}]_n\text{H} \quad \cdots (1)$$
- [0032] (식 중, R¹은 수소 또는 메틸기를 나타내고, q는 2 내지 5, m은 3 내지 10, n은 1 내지 10의 정수를 나타낸다).
- [0033] [14] 상기 비닐 단량체 (f-1)이 하기 일반식 (2)로 표시되는 비닐 단량체 (f-2)인, [13]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0034]
$$\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{COO}(\text{CH}_2)_q\text{O}[\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{O}]_n\text{H} \quad \cdots (2)$$
- [0035] (식 중, R²은 수소 또는 메틸기를 나타내고, q는 2 내지 5, n은 1 내지 5의 정수를 나타낸다).
- [0036] [15] 그래프트용 단량체 (b)가 메틸메타크릴레이트를 포함하는, [13] 또는 [14]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0037] [16] 상기 고무 함유 그래프트 중합체(100질량%) 중, 상기 비닐 단량체 (f-1)을 0.5 내지 50질량% 포함하는, [13] 내지 [15] 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0038] [17] 그래프트시키는 고무의 입자 직경이 50 내지 400nm인, [1] 내지 [16] 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0039] [18] [1] 내지 [17] 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 및 열가소성 수지 (B)를 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.
- [0040] [19] 상기 열가소성 수지 (B)가 폴리에스테르 수지인, [18]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.
- [0041] [20] 상기 열가소성 수지 (B)가 방향족 폴리카르보네이트 수지와 폴리에스테르 수지의 알로이인, [18]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.
- [0042] [21] 상기 열가소성 수지 (B)가 방향족 폴리카르보네이트 수지와 스티렌계 수지의 알로이인, [18]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.
- [0043] [22] [18] 내지 [21] 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형체.
- [0044] [23] 사출 성형체인, [22]에 기재된 성형체.

발명의 효과

- [0045] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체는, 종래 곤란하였던 50 내지 400nm의 고무 입자 직경에 있어서, 알로이를 포함하는 열가소성 수지에 균일하게 분산시킬 수 있다. 그 결과, 고무 함유 그래프트 중합체로서 요구되는 웰

드 강도나 충격 강도 등의 기계적 강도가 우수하다.

[0046] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물은, 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체를 포함하기 때문에, 고무 함유 그래프트 중합체를 수지 조성물 중에 균일하게 분산시킬 수 있어, 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 본 발명의 성형체는 기계적 강도가 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은, 각 실시예 또는 각 비교예의 수지 조성물의 펠릿으로부터 웰드 강도 측정용 시험편을 얻을 때의 조건을 설명하는 외관 사진이다.

도 2는, 본 발명의 성형품을 TEM 관찰할 때에 사용하는 시험편의 전체도와, 단부 부근으로부터의 시험편을 잘라내는 방법을 나타내는 모식도이다.

도 3은, 실시예 8 및 비교예 10의 펠릿을 사용하여 TEM 관찰한 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0049] [고무 함유 그래프트 중합체 (A)]

[0050] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체(이하, 「고무 함유 그래프트 중합체 (A)」라고도 한다.)는, 고무상 중합체(고무 라텍스)에 대하여, 비닐 단량체가 그래프트 중합된 것(그래프트 라텍스)이다.

[0051] 예를 들어, 유화제 존재 하, 물 매체 중에서 얻어지는 고무상 중합체에 대하여 그래프트용 단량체 (b)가 그래프트 중합된 것이며, 유화 중합에 의해 제조될 수 있다.

[0052] 본 발명에 있어서 「그래프트쇄」는, 후술하는 고무상 중합체의 고무 가교 성분과 화학 결합되어 있는, 그래프트용 단량체 (b)가 그래프트 중합되어 형성된 비닐 중합체 혹은 비닐 공중합체를 가리킨다.

[0053] (고무상 중합체)

[0054] 본 발명에 사용할 수 있는 고무상 중합체로서는, 유리 전이 온도가 0℃ 이하인 것을 사용할 수 있다.

[0055] 고무상 중합체의 유리 전이 온도가 0℃ 이하이면, 본 발명의 수지 조성물로부터 얻어지는 성형체의 샤르피 충격 시험의 값으로 표시되는 충격 강도가 개선된다.

[0056] 고무상 중합체로서는, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.

[0057] 부타디엔 고무, 스티렌·부타디엔 공중합 고무, 실리콘 고무, 실리콘·아크릴 복합 고무(디메틸실록산을 주체로 하는 단량체로부터 얻어지는 고무상 중합체의 존재 하에, 아크릴레이트를 포함하는 비닐 단량체의 1종 또는 2종 이상을 중합시켜 얻어지는 것), 아크릴로니트릴·부타디엔 공중합 고무, 폴리아크릴산부틸 등의 아크릴계 고무, 폴리이소프렌, 폴리클로로프렌, 에틸렌·프로필렌 고무, 에틸렌·프로필렌·디엔 3원 공중합 고무, 스티렌·부타디엔 블록 공중합 고무, 스티렌·이소프렌 블록 공중합 고무 등의 블록 공중합체 및 그들의 수소 첨가물 등.

[0058] 한랭지에 있어서는 보다 저온(-20℃ 이하)에서의 성형체의 충격 강도의 개량이 요구되기 때문에, 유리 전이 온도가 -20℃ 이하인 부타디엔 고무, 스티렌·부타디엔 공중합 고무, 실리콘·아크릴 복합 고무가 바람직하다.

[0059] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)(100질량%) 중의 고무상 중합체의 함유율은, 성형체의 충격 강도의 점에서, 50 내지 95질량%의 범위인 것이 바람직하고, 70 내지 94질량%가 보다 바람직하고, 75 내지 93질량%가 더욱 바람직하고, 77 내지 92질량%가 특히 바람직하고, 80 내지 91질량%가 가장 바람직하다.

[0060] (그래프트 성분)

[0061] 고무 함유 그래프트 중합체의 열가소성 수지에 대한 분산성은, 그래프트쇄의 조성에 의해 크게 상이하다.

[0062] 이하, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 구성하는, 그래프트 중합에서 유래하는 성분(그래프트용 단량체 (b)가 고무상 중합체에 그래프트 중합되어 형성된 성분)을 「그래프트 성분」이라고도 한다.

[0063] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)는, 그래프트 성분에, 개환 락톤 부위를 갖는 비닐 단량체에서 유래하는 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

- [0064] 상기 개환 락톤 부위를 갖는 비닐 단량체는, 하기 일반식 (1)로 표시되는 비닐 단량체 (f-1)이 바람직하다.
- [0065]
$$\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COO}(\text{CH}_2)_q\text{O}[\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{O}]_n\text{H} \quad \cdots (1)$$
- [0066] (식 중, R^1 은 수소 또는 메틸기를 나타내고, q 는 2 내지 5, m 은 3 내지 10, n 은 1 내지 10의 정수를 나타낸다).
- [0067] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 그래프트 성분은, 상기 일반식 (1)로 나타나는 비닐 단량체 (f-1)과 기타 비닐 단량체의 공중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 공중합체는, 측쇄의 말단에 개환 락톤 부위를 갖기 때문에, 측쇄 말단에 반응성이 우수한 제1급 수산기가 위치하고 있다. 상기 일반식 (1)에 나타나는 단량체 (f-1)의 공중합 비율을 변화시킴으로써, 열가소성 수지와와의 반응성을 변화시키는 것이 가능하고, 다양한 용도에 적합시킬 수 있다.
- [0068] 상기 일반식 (1)로 나타나는 비닐 단량체 (f-1)과 기타 비닐 단량체의 공중합체는, 측쇄에 개환 락톤의 반복 구조를 갖기 때문에, 측쇄 말단의 수산기가 주쇄로부터 이격된 위치에 존재하여, 열가소성 수지와 반응하기 쉽다. 상기 일반식 (1)로 나타나는 비닐 단량체 (f-1) 대신에, 측쇄 말단에 수산기를 갖는 2-히드록시에틸메타크릴레이트나 2-히드록시프로필메타크릴레이트를 비롯한 히드록시알킬(메트)아크릴레이트를 사용한 경우, 그래프트쇄 말단의 수산기는 주쇄 골격의 근방에 위치하기 때문에, 수산기의 반응성이 부족하다. 또한, 2-히드록시에틸메타크릴레이트는 수용성이 매우 높기 때문에, 유화 중합시키는 것이 어렵다.
- [0069] 비닐 단량체 (f-1)로서, 열가소성 수지와와의 반응성으로부터, 카프로락톤 변성 비닐 단량체가 바람직하고, 특히 하기 일반식 (2)로 나타나는 카프로락톤으로 변성된 비닐 단량체 (f-2)가 적합하게 사용된다.
- [0070]
$$\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{COO}(\text{CH}_2)_q\text{O}[\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{O}]_n\text{H} \quad \cdots (2)$$
- [0071] (식 중, R^2 는 수소 또는 메틸기를 나타내고, q 는 2 내지 5, n 은 1 내지 5의 정수를 나타낸다.) .
- [0072] 상기 일반식 (2)로 나타나는 비닐 단량체 (f-2)는, 수산기 함유 중합성 불포화 단량체와 ϵ -카프로락톤의 부가 반응에 의해 얻어진다.
- [0073] q 로서는, 2 내지 3의 정수인 것이 바람직하고, 2가 보다 바람직하다.
- [0074] 이하, 비닐 단량체 (f-2)에 있어서, ϵ -카프로락톤 유래의 부위($-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{O}-$)를 「카프로락톤 단위(CL)」라고 칭한다.
- [0075] 비닐 단량체 (f-1) 또는 비닐 단량체 (f-2)와 공중합시키는, 그래프트용 단량체 (b)에 포함되는 기타 비닐 단량체로서는, 유리 전이 온도가 바람직하게는 60°C 이상, 보다 바람직하게는 70°C 이상, 더욱 바람직하게는 80 내지 120°C 인 비닐 단량체를 선택하는 것이, 그 후의 응축 공정으로부터 얻어지는 분체 특성(분체의 유동성이나 입자 직경)의 점에서 바람직하다.
- [0076] 기타 비닐 단량체로서는, 메틸메타크릴레이트, 스티렌 혹은 아크릴로니트릴을 들 수 있고, 이들은 혼합시켜도 된다. 기타 비닐 단량체는 특히 메틸메타크릴레이트인 것이 바람직하다.
- [0077] 상기 비닐 단량체 혼합물에 있어서는, 고무상 중합체에 그래프트 중합되는 그래프트용 단량체 (b)의 총 질량에 대하여, 5질량% 이내라면, 또한 비닐 단량체가 포함되어 있어도 되고, 이러한 비닐 단량체로서는, 예를 들어 스티렌 혹은 α -메틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물; 아크릴산메틸, 아크릴산부틸 등의 아크릴산에스테르; 메타크릴산에틸 등의 메타크릴산에스테르 등을 들 수 있고, 이들이 메틸메타크릴레이트와 공중합되어 있어도 된다. 예를 들어, 메타크릴산메틸과 아크릴산부틸의 공중합체가 적합하게 사용된다.
- [0078] 「그래프트쇄」에, 비닐 단량체 (f-1)에서 유래하는 단위, 특히 비닐 단량체 (f-2)에서 유래하는 단위를 포함함으로써, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 및 켈드 강도를 향상시킬 수 있다. 이것은, 비닐 단량체 (f-1)에서 유래하는 단위, 특히 비닐 단량체 (f-2)에서 유래하는 단위를 포함하는 그래프트쇄가, 에스테르 결합, 탄산에스테르 결합($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$) 등의 각종 관능기와 공유 결합을 형성할 수 있고, 또한 탄소-탄소 결합과 개환 락톤 부위의 에스테르 결합으로 인해, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 등의 많은 열가소성 수지와 우수한 상용성을 나타내기 때문이다.
- [0079] 또한, 일반적으로 사용되는 폴리에스테르나 폴리올은 그의 에스테르 결합으로 인해 가수 분해를 받기 쉽지만, 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체는, 「그래프트쇄」에 비닐 단량체 (f-1)에서 유래하는 단위, 특히 비닐

단량체 (f-2)에서 유래하는 단위를 갖는 공중합체를 사용함으로써, 그 그래프트쇄의 측쇄 말단에, 폴리에스테르 중에서는 내수성이 가장 우수한 폴리카프로락톤의 구조가 존재하기 때문에, 우수한 내가수 분해성을 발휘한다.

- [0080] 고무 함유 그래프트 중합체(100질량%) 중, 그래프트용 단량체 (b)에서 유래하는 단위의 함유율은, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 수지 중에서의 분산성, 및 성형체의 충격 강도의 점에서, 5 내지 50질량%인 것이 바람직하고, 9 내지 40질량%가 보다 바람직하고, 11 내지 30질량%가 더욱 바람직하다.
- [0081] 그래프트용 비닐 단량체 (b)에서 유래하는 단위의 총 질량을 100질량%로 하였을 때, 비닐 단량체 (f-1) 및 비닐 단량체 (f-2)의 함유율은, 0.5 내지 51질량%인 것이 바람직하고, 1.0 내지 40질량%가 보다 바람직하고, 2.5 내지 30질량%가 더욱 바람직하다.
- [0082] 고무상 중합체에는, 가교되어 유기 용제에 불용인 성분의 고무 가교 성분과, 가교되지 않고 중합되어 있는 성분인 고무 비가교 성분이 존재한다. 고무상 중합체에 있어서 고무 가교 성분의 함유 비율이 많은 쪽이 바람직하다.
- [0083] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체에 있어서의 그래프트쇄는, 고무상 중합체에 있어서의 고무 가교 성분과 화학 결합되어 있는, 그래프트용 단량체 (b)에서 유래하는 단위를 갖는 중합체이다.
- [0084] 그래프트 중합에 제공되는 그래프트용 단량체 (b)는, 실제로 고무상 중합체에 화학 결합하는 「비닐 단량체 mgp」와, 고무상 중합체에 화학 결합하지 않고, 중합되어, 유리 중합체를 생성하는 「비닐 단량체 mfp」 및 중합 반응하지 않는 「비닐 단량체 mfm」으로 분류할 수 있다. 고무상 중합체와 화학 결합하는 비닐 단량체 mgp 중, 가교되어 유기 용제에 불용인 성분 「고무 가교 성분」과 화학 결합하는 그래프트용 비닐 단량체를 본 발명의 「그래프트쇄」라고 정의한다(후술하는 「Rg」에 있어서의 그래프트쇄). 비닐 단량체 mgp에 있어서, 가교되어 유기 용제에 불용인 성분 「고무 가교 성분」과 화학 결합하는 비닐 단량체의 함유 비율이 많은 쪽이 바람직하다.
- [0085] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)에 있어서의, 고무상 중합체에 화학 결합하는 비닐 단량체 mgp에 있어서, 「고무 가교 성분」과 화학 결합하는 비닐 단량체의 양이 많으면, 후술하는 열가소성 수지 (B) 중에 고무가 분산되기 쉽고, 또한 열가소성 수지 (B)와 고무의 계면 강도가 향상된다. 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 분산성이 양호하며 계면 강도가 강할수록 성형체의 충격 강도가 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0086] 중합 반응하지 않는 비닐 단량체 mfm은, 그 후의 회수 공정(후술하는 응석 또는 분무 회수 공정과 얻어진 분말의 건조 공정)에서, 거의 모두 제거된다.
- [0087] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)는 다음 5 성분으로 구성된다.
- [0088] Rg: 고무 가교 성분과, 거기에 화학 결합되어 있는 그래프트용 단량체 (b)에서 유래하는 그래프트쇄
- [0089] R0: 고무 가교 성분으로 그래프트되지 않는 것
- [0090] Ng: 고무 비가교 성분과, 거기에 화학 결합되어 있는 그래프트용 단량체 (b)에서 유래하는 그래프트쇄
- [0091] N0: 고무 비가교 성분으로 그래프트되지 않는 것
- [0092] 「유리 중합체 Pf」: 고무상 중합체와 그래프트되지 않는 그래프트용 단량체 (b)에서 유래하는 중합물 혹은 공중합물
- [0093] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 유기 용제 불용분은 고무 가교 성분 유래의 성분(Rg+R0)이다.
- [0094] Rg 중의 화학 결합되어 있는 그래프트용 단량체 (b)에서 유래하는 그래프트쇄는, 비닐 단량체 (f-1) 유래의 성분을 포함하고, 비닐 단량체 (f-1) 유래의 성분은, 비닐 단량체 (f-2) 유래의 성분인 것이 바람직하다.
- [0095] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)는 유기 용제와 혼합함으로써, 유기 용제 불용분과 유기 용제 가용분으로 분리할 수 있다.
- [0096] 유기 용제 불용분과 유기 용제 가용분으로 분리할 때에 사용할 수 있는 유기 용제는, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 화학적으로 변질시키지 않는 것이며, 또한 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 구성하는 비가교의 경우의 각 폴리머에 대한 충분한 용해성이 있으면 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게는 아세톤 및 테트라히드로푸란을 들 수 있다.
- [0097] 작업성의 관점에서, 아세톤은 휘발성이 높고 용제 종류 제거가 하기 쉬운 점에서 바람직하다. 단, 아세톤은 스

티렌 주성분의 폴리머에 대하여 용해성이 낮으므로, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)에 스티렌 유래의 구성 단위가 포함되는 경우에는 테트라히드로푸란이 바람직하다.

- [0098] (유기 용제 가용분 및 유기 용제 불용분의 측정 방법)
- [0099] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 유기 용제 불용분은, 정칭(精秤)한 고무 함유 그래프트 중합체 샘플과 유기 용제를 충분히 혼합하여, 정치한 후, 원심 분리하여 유기 용제 가용분과 유기 용제 불용분을 분리하는 조작을 복수회 행하고, 합한 유기 용제 불용분으로부터 유기 용매를 제거함으로써 정량할 수 있다.
- [0100] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 유기 용제 가용분 및 유기 용제 불용분의 측정 방법의 구체예로서, 유기 용제로서 아세톤을 사용한 예에서 설명한다. 유기 용제로서, 아세톤 이외의 유기 용제를 사용하는 경우에는, 하기 예에 준하여, 아세톤을 당해 유기 용제로 대체하여 측정할 수 있다.
- [0101] 50mL의 샘플 바이알에, 고무 함유 그래프트 중합체 샘플 1g(그 질량을 [W0](g)이라 한다.)을 정칭하고, 30mL의 아세톤을 첨가하여 덮개를 닫고, 손으로 교반 후, 8시간 정치하여, 원심 분리기(히타치 고속 냉각 원심기 (CR21G), 히타치 고키(주)제)를 사용하여, 온도: 4℃, 회전수: 14,000rpm으로 60분간 원심 분리를 행하고, 가용분과 불용분을 분리한다. 단, 회전수: 14,000rpm으로 60분간 원심 분리를 행한 후, 아세톤이 백탁되어 있을 경우에는, 회전수: 14,000rpm으로 300분 원심 분리하고, 아세톤이 백탁되지 않은 상태에서 가용분과 불용분을 분리한다. 회전수: 14,000rpm으로 60분간 원심 분리를 행한 경우에는, 얻어진 불용분에 다시 아세톤 30mL를 첨가하여 분산시키고, 원심 분리기에서 원심 분리하여, 가용분과 불용분으로 분리하는 조작을 3회 반복한다. 불용분은 원심 분리 후, 질소 분위기 하의 이너트 오븐(DN610I, 야마토 가가쿠사제)에 세트하여 10시간 이상 40℃에서 가열하여 아세톤을 제거한다. 그 후, 40℃에서 진공 건조시켜, 불용분의 칭량을 행하고(그 질량을 [W1](g)이라 한다.), 그 결과로 아세톤 불용분(유기 용제 불용분)의 비율을 하기 식에 의해 결정한다.
- [0102] 아세톤 불용분(질량%)=([W1]/[W0])×100
- [0103] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 100질량%에 있어서의, 유기 용제 불용분의 함유 비율이 91 내지 99.5질량%, 바람직하게는 95 내지 99.5질량%이면, 「고무 비가교 성분」이 충분히 적다고 판단할 수 있고, 그래프트쇄를, 「유리 중합체 Pf」(고무상 중합체와 그래프트되지 않는 것)와 동일값으로 간주할 수 있다. 이 경우, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)는 상기 Rg와 상기 「유리 중합체 Pf」로 구성된다고 간주할 수 있다.
- [0104] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)는, 그래프트쇄를 유기 용제 가용분과 동일하다고 간주할 수 있는 경우, 「유리 중합체 Pf」에 개한 락톤에서 유래하는 단위(구체적으로는, 카프로락톤 단위(CL))가 포함된다. 카프로락톤 단위(CL)를 포함하는 이들 단위가 그래프트쇄에 있음으로써, 고무의 분산성이 개량된다.
- [0105] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 일 형태로서는, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 유기 용제 불용분을, 또한 동결 분쇄를 실시한 후에 유기 용제 추출하여 얻어지는 유기 용제 추출물(이하, 「동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물(fw)」이라고 칭한다.)에 있어서, 카프로락톤 단위(CL)가 포함된다.
- [0106] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 유기 용제 불용분을 동결 분쇄함으로써, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 분해하고, 가교되어 있는 그래프트쇄를 우선적으로 취출할 수 있다. 동결 분쇄에 의해, 가교되어 있는 그래프트쇄 및 가교되어 있는 고무의 일부가 유기 용제로 추출된다. 즉, 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물(fw)에 있어서, 카프로락톤 단위(CL)가 포함된다는 것은, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 그래프트쇄에, 카프로락톤 단위(CL)가 포함되는 것을 의미한다. 그래프트쇄에 카프로락톤 단위(CL)가 포함됨으로써, 충격 강도로 대표되는 기계적 강도의 성형 가공 의존성을 낮게 할 수 있다.
- [0107] 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물(fw)에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위(CL)의 비율은 0.1 내지 40질량부인 것이 바람직하고, 0.5 내지 30질량부가 더욱 바람직하고, 1.5 내지 20질량부인 것이 특히 바람직하다.
- [0108] 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물(fw)에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대한, 카프로락톤 단위(CL)의 비율이 상기 하한값 이상이면, 관능기가 매트릭스 수지와 반응하여 고무가 수지 중에 균일하게 분산되기 때문에, 우수한 기계적 물성을 발현하기 쉽다. 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물(fw)에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대한, 카프로락톤 단위(CL)의 비율이 상기 상한값 이하이면, 그래프트 성분의 Tg이 너무 낮아지지 않고, 그 후의 응석 공정이 곤란해지는 것을 억제하기 쉽다.
- [0109] 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물(fw)은, 정칭한 고무 함유 그래프트 중합체의 유기 용제 불용분을 동결 분쇄 후, 동결 분쇄된 유기 용제 불용분에 대하여, 유기 용제와 충분히 혼합하여 정치한 후, 원심 분리하여 가용분과

불용분을 분리하는 조작을 복수회 행하고, 합한 가용분으로부터 유기 용매를 제거함으로써 정량할 수 있다.

- [0110] 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물(fw)의 추출 방법의 구체예로서, 유기 용제로서 아세톤을 사용한 예에서 설명한다. 유기 용제로서, 아세톤 이외의 유기 용제를 사용하는 경우에는, 하기 예에 준하여, 아세톤을 당해 용매로 대체하여 측정할 수 있다.
- [0111] 분쇄 용기로서 6751 바이알(폴리카르보네이트관, 스틸 엔드 플러그와 스티롤형 임팩터)을 사용하여, 고무 함유 그래프트 중합체의 유기 용제 불용분 0.9g을 동결 분쇄(SPEX CertiPrep Ltd사제, 제품명: SPEX6750 FREEZER/MILL: 조건 예비 냉각 15분, 분쇄 시간 2분간(20회/초), 냉각 시간 2분 냉각, 4 사이클)하고, 동결 분쇄된 유기 용제 불용분 100mg을 정칭하여, 50mL 바이알에 옮기고, 또한 30mL의 아세톤을 첨가하여 교반 후, 10시간 정치하고, 원심 분리기(히타치 고속 냉각 원심기(CR22N), 히타치 고키(주)제)를 사용하여 온도: 4℃, 회전수: 12,000rpm으로 60분간 원심 분리를 행하고, 가용분과 불용분을 분리한다. 얻어진 불용분에 다시 아세톤 30mL를 첨가하여 분산시키고, 원심 분리기에서 원심 분리하여, 가용분과 불용분으로 분리한다. 가용분, 불용분 각각 이너트 오븐에서 질소 하, 40℃에서 10시간 이상 건조시킨다.
- [0112] 이들 중의 가용분을 건조시킨 것을, 고무 함유 그래프트 중합체의 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물(fw)로 하였다. 또한, 동결 분쇄는, 고무 함유 그래프트 중합체의 투입 조성에 있어서의 유리 전이 온도가 60℃ 이상인 성분의 비율 이하의 비율로 분쇄해야 한다. 투입 조성이 불분명한 경우에는, 고체 NMR에 의해, 유기 용제 불용분 중의 유리 전이 온도가 60℃ 이상인 성분의 비율을 측정하고, 그것을 초과하지 않는 범위에서 분쇄한다.
- [0113] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)가 디엔계 고무 함유 그래프트 중합체인 경우에는, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 유기 용제 불용분을, 또한 오존 부가 반응시킨 후에 유기 용제 추출하여 얻어지는 유기 용제 추출물(이하, 「오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물(ow)」이라고 칭한다.)에 있어서, 카프로락톤 단위(CL)가 포함된다.
- [0114] 디엔계 고무 함유 그래프트 중합체는, 오존 부가 반응에 의해, 고무 함유 그래프트 중합체를 분해하고, 가교되어 있는 그래프트쇄를 선택적으로 취출할 수 있다. 즉, 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물(ow)에 있어서, 카프로락톤 단위(CL)가 포함된다는 것은, 고무 함유 그래프트 중합체의 그래프트쇄에, 카프로락톤 단위(CL)가 포함되는 것을 의미한다. 그래프트쇄에 카프로락톤 단위(CL)가 포함됨으로써, 충격 강도로 대표되는 기계적 강도의 성형 가공 의존성을 낮출 수 있다.
- [0115] 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물(ow)에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대하여, 카프로락톤 단위(CL)의 비율은 0.1 내지 40질량부가 바람직하고, 0.5 내지 30질량부가 더욱 바람직하고, 1.5 내지 20질량부인 것이 특히 바람직하다.
- [0116] 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물(ow)에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대한, 카프로락톤 단위(CL)의 비율이 상기 하한값 이상이면, 관능기가 매트릭스 수지와 반응하여 고무가 수지 중에 균일하게 분산되기 때문에, 우수한 기계적 물성을 발현하기 쉽다. 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물(ow)에 포함되는, 유리 전이 온도(Tg)가 60℃ 이상인 성분 100질량부에 대한, 카프로락톤 단위(CL)의 비율이 상기 상한값 이하이면, 그래프트 성분의 Tg이 너무 낮아지지 않고, 그 후의 응축 공정이 곤란해지는 것을 억제하기 쉽다.
- [0117] 디엔계 고무 함유 그래프트 중합체의 유기 용제 불용분의, 오존 부가 반응에 의한 그래프트쇄의 분리(단리)는, 이하 (1) 내지 (9)의 조작으로 행한다.
- [0118] (오존 부가 반응)
- [0119] (1) 디엔계 고무 함유 그래프트 중합체의 유기 용제 불용분을 6질량%, 클로로포름과 염화메틸렌의 1:1 혼합액 94질량%를 조제하여 분산 용액으로 한다.
- [0120] (2) 상기 용액을 오존 흡수병에 넣어, -60℃ 이하로 조제한 드라이아이스-메탄올 용액에 담근다.
- [0121] (3) 오존 발생 장치로부터 발생한 오존 가스를 흡수병에 불어 넣어 오존 부가를 행한다.
- [0122] (4) 오존 부가 후(흡수액이 청색이 됨), 에어를 불어 넣어 과잉의 오존을 제거한다.
- [0123] (5) 비이커에 환원제(수소화붕소나트륨)를 10질량%, 메탄올 90질량% 용액으로 조정하고, 자기 교반 막대로 교반한다. 용해 후, (4) 흡수액을 넣어 3시간 이상 교반한다.

- [0124] (6) 교반 후, (5)의 용액에, (5) 용액의 질량 1/5에 해당하는 질량의 염산 수용액(1:1=염산:물)을 첨가하여, 3 시간 이상 교반한다.
- [0125] (7) 교반 후, 분액 깔때기에 옮겨 2층 분리시킨다. 이 하층을 가지 플라스크에 발액한다.
- [0126] (8) 가지 플라스크를 65℃의 항온조 중에 세트하여, 증발기에 의해 휘발분을 증류 제거한다.
- [0127] (9) 가지 플라스크 내의 잔존물을 65℃에서 8시간 이상 진공 건조시켜, 고무 함유 그래프트 중합체의 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물(ow)을 얻는다.
- [0128] (동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물 및 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물의 조성 분석)
- [0129] 동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물(fw) 또는 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물(ow)을, 열분해 GC-MS(가스 크로마토그래피 질량 분석계, 열분해 온도 500℃)에 제곱함으로써, 폴리머 조성 분석 및 카프로락톤 단위(CL)의 정량을 할 수 있다.
- [0130] 본 발명에 사용할 수 있는 고무상 중합체의 체적 평균 입자 직경(Dv)은 50 내지 400nm인 것이 바람직하고, 50 내지 300nm가 보다 바람직하고, 70 내지 250nm가 더욱 바람직하다.
- [0131] 고무상 중합체의 입자 직경이 상기 범위 내에 있으면, 광을 산란시키지 않고 성형 외관을 바람직한 것으로 하기 쉽고, 고무에 의한 응력 완화가 충분해져, 충격 강도도 충분한 값으로 하기 쉽다.
- [0132] 체적 평균 입자 직경은, 광산란법을 사용한 나노 입자 직경 분포 측정 장치나 CHDF법(Capillary HydroDynamic Fractionation(모세관 동수력학 분별화))을 사용한 모세관 입도 분포계에 의해 측정할 수 있고, 광산란법으로 측정하는 것이 바람직하다.
- [0133] 고무상 중합체의 체적 평균 입자 직경은, 유화 중합에 의한 고무상 중합체의 제조에 있어서, 유화제의 양을 조정함으로써 조정할 수 있다.
- [0134] 고무상 중합체의 입자 직경 분포는 작은 것이 바람직하고, 구체적으로는 1.5 이하인 것이 바람직하다. 입자 직경 분포는 체적 평균 입자 직경(Dv)과 개수 평균 입자 직경(Dn)의 비율(Dv/Dn)로 정량화하는 것이 가능하다.
- [0135] 입자 직경 분포는, 유화 중합에 의한 고무상 중합체의 제조에 있어서, 유화제의 양을 조정함으로써 작게 할 수 있고, 입자 직경 분포를 1.5 이하로 하기 위해서는 유화 중합에 의해 고무상 중합체를 제조하는 것이 바람직하다.
- [0136] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 포함하는 분체의 체적 평균 입자 직경은, 300 내지 500 μ m인 것이 바람직하다.
- [0137] 분체의 입자 직경이 300 내지 500 μ m의 범위에 있으면, 수지 조성물을 제조할 때의, 배합 시나 혼합 장치 내로의 투입 시에, 비산을 억제할 수 있어, 분진 폭발 등의 문제를 발생시킬 우려가 낮고, 또한 분말의 유동 특성이 양호하고, 제조 공정에서의 배관의 막힘 등의 문제를 발생시키기 어렵다.
- [0138] (중합 개시제)
- [0139] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체의 그래프트 중합 시에 사용되는 중합 개시제로서는, 특별히 제한이 없고, 공지된 것을 사용할 수 있다. 즉, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 과산화수소, 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 열분해형 중합 개시제를 사용할 수 있다. 또한, t-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트, 파라멘탄히드로퍼옥시드, 쿠멘히드로퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, t-부틸히드로퍼옥시드, 디-t-부틸퍼옥시드, t-헥실퍼옥시드 등의 유기 과산화물, 혹은 과산화수소, 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 무기 과산화물과 같은 과산화물과, 필요에 따라서 나트륨포름알데하이드숭폭실레이트, 글루코오스 등의 환원제, 및 필요에 따라서 황산철(II) 등의 전이 금속 염, 또한 필요에 따라서 에틸렌디아민4아세트산이나트륨 등의 킬레이트제, 또한 필요에 따라서 피로인산나트륨 등의 인계 난연제 등을 병용한 레독스형 중합 개시제로서 사용할 수도 있다.
- [0140] 또한, 그래프트쇄의 중량 평균 분자량(Mw)을 조절할 필요가 있는 경우에는, 중합 시의 연쇄 이동제, 개시제의 사용량의 조절 및 중합 온도의 조절 등의 상용의 방법을 사용할 수 있다. 연쇄 이동제로서는, 예를 들어 n-옥틸머캅탄, t-도데실머캅탄 등의 알킬머캅탄을 들 수 있다.
- [0141] (아크릴계 고무상 중합체)
- [0142] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)에 사용하는 고무상 중합체가 아크릴계 고무인 경우, 아크릴계 고무상

중합체 (β -1)는, (메트)아크릴산알킬에스테르 단관능 단량체 (b-1)(이하, 단량체 (b-1)이라고 함) 50 내지 100 질량%, 단량체 (b-1)과 공중합할 수 있는 단관능 단량체 (b-2)(이하, 단량체 (b-2)라고 함) 0 내지 50질량%, 및 다관능 단량체 (b-3)(이하, 단량체 (b-3)이라고 함) 0 내지 5질량%를, 합계 질량이 100질량%가 되도록 사용하여 중합하여 얻어지는 (메트)아크릴산알킬에스테르계 공중합체가 바람직하다.

[0143] 단량체 (b-1)로서는, 예를 들어 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산n-옥틸 등의 아크릴산알킬에스테르 단량체, 및 메타크릴산헥실, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산라우릴, 메타크릴산트리데실, 메타크릴산스테아릴 등의 메타크릴산알킬에스테르 단량체를 들 수 있다. 그 중에서도, 내충격성이 양호해지는 점에서, 아크릴산에틸, 아크릴산n-부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산n-옥틸로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0144] 이들은 단독 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0145] 아크릴계 고무상 중합체 (β -1)(100질량%)에 있어서의 단량체 (b-1)의 비율은, 내충격성의 면에서, 60질량% 내지 100질량%가 보다 바람직하고, 70질량% 내지 100질량%가 더욱 바람직하고, 80질량% 내지 98질량%가 특히 바람직하고, 90질량% 내지 95질량%가 가장 바람직하다.

[0146] 단량체 (b-2)로서는, 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌 등의 방향족 비닐 단량체, 아크릴산니트릴, 메타크릴산니트릴 등의 시안화비닐 단량체, (메트)아크릴기 변성 실리콘 등의 각종 비닐계 단량체를 들 수 있다.

[0147] 이들은 단독 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 단량체 (b-2)의 중합 방법은 특별히 한정되지 않고, 단량체 (b-1)과 동시에 투입 공중합해도 되고, 단량체 (b-1)과 별도로 투입하여 중합해도 된다.

[0148] 아크릴계 고무상 중합체 (β -1)(100질량%)에 있어서의 단량체 (b-2)의 비율은, 내충격성의 면에서, 0질량% 내지 40질량%가 보다 바람직하고, 0질량% 내지 30질량%가 더욱 바람직하고, 0질량% 내지 20질량%가 특히 바람직하고, 0.5질량% 내지 5질량%가 가장 바람직하다.

[0149] 단량체 (b-3)으로서, 예를 들어 디(메트)아크릴산에틸렌글리콜, 디(메트)아크릴산프로필렌글리콜, 디(메트)아크릴산1,3-부틸렌글리콜, 디(메트)아크릴산1,4-부틸렌글리콜, 디비닐벤젠, 다관능 (메트)아크릴기 변성 실리콘, 메타크릴산알릴, 시아누르산트리알릴, 이소시아누르산트리알릴 등을 들 수 있다.

[0150] 이들은 단독 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0151] 단량체 (b-3)의 중합 방법은 특별히 한정되지 않지만, 적절한 가교 구조를 얻기 위해서, 단량체 (b-1) 또는/및 단량체 (b-2)와 혼합하여, 중합하는 것이 바람직하다.

[0152] 아크릴계 고무상 중합체 (β -1)(100질량%)에 있어서의 단량체 (b-3)의 비율은, 내충격성의 면에서, 0.1질량% 내지 4질량%가 보다 바람직하고, 0.2질량% 내지 3질량%가 더욱 바람직하고, 0.5질량% 내지 2질량%가 특히 바람직하다.

[0153] 이하, 고무부가 아크릴계 고무상 중합체 (β -1)인 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를, 아크릴계 고무 함유 그래프트 중합체라고 칭한다.

[0154] (디엔계 고무상 중합체)

[0155] 디엔계 고무상 중합체(디엔계 고무 라텍스)를 함유하는 라텍스는, 예를 들어 1,3-부타디엔과, 1,3-부타디엔과 공중합할 수 있는 1종 이상의 비닐계 단량체를 유화 중합하여 제조할 수 있다.

[0156] 부타디엔계 고무상 중합체를 함유하는 라텍스는, 디엔계 고무상 중합체의 제조에 사용되는 단량체 전체량의 100 질량%가 있어서, 1,3-부타디엔 50 내지 100질량% 및 이것과 공중합할 수 있는 1종 이상의 비닐계 단량체 0 내지 50질량%의 단량체 조성을 포함한다. 또한, 1,3-부타디엔의 비율은 60질량% 이상이 바람직하고, 65질량% 이상이 보다 바람직하다.

[0157] 단량체 전체량의 100질량%에 있어서의 1,3-부타디엔의 비율이 상기 하한값 이상이면, 충분한 내충격성이 얻어지기 쉽다.

[0158] 여기서 비닐계 단량체로서는, 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌 등의 방향족 비닐, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트 등의 메타크릴산알킬에스테르, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트 등의 아크릴산알킬에스테르, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 불포화 니트릴, 메틸비닐에테르, 부틸비닐에테르 등의 비닐에테르, 염화비닐, 브롬화비닐 등의 할로겐화비닐, 염화비닐리덴, 브롬화비닐리덴 등의 할로겐화비

닐리텐, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 알릴글리시딜에테르, 에틸렌글리콜글리시딜에테르 등의 글리시딜기를 갖는 비닐계 단량체 등을 들 수 있다. 또한, 디비닐벤젠, 디비닐톨루엔 등의 방향족 다관능 비닐 화합물, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올디아크릴레이트 등의 다가 알코올, 트리메타크릴산에스테르, 트리아크릴산에스테르, 아크릴산알릴, 메타크릴산알릴 등의 카르복실산알릴에스테르, 디알릴프탈레이트, 디알릴세바케이트, 트리알릴트리아진 등의 디 및 트리알릴 화합물 등의 가교성 단량체를 병용할 수도 있다.

[0159] 상기 비닐계 단량체 및 가교성 단량체는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 또한, 부타디엔계 고무 중합체의 중합 시에는 필요에 따라서, t-도데실머captan, n-옥틸머captan, α-메틸스티렌 등의 연쇄 이동제를 사용할 수 있다.

[0160] 부타디엔계 고무상 중합체를 함유하는 라텍스의 중합 방법으로서 유화 중합법이 사용되고, 중합은 중합 개시제의 종류에 따라서 다르지만, 40 내지 80℃ 정도의 범위에서 적절히 행할 수 있다. 또한, 유화제로서는 공지된 유화제를 적절히 사용할 수 있다. 중합 개시 전에, 예를 들어 스티렌 등을 포함하는 시드 라텍스를 미리 투입해두어도 된다. 중합 방법으로서 다단 유화 중합이 바람직하다. 즉, 중합에 사용하는 모노머의 일부를 반응계 내에 미리 투입해두고, 중합 개시 후, 나머지 모노머를 일괄 첨가, 분할 첨가 또는 연속 첨가하는 방식으로 하는 것이 바람직하다. 이러한 중합 방식을 취함으로써, 양호한 중합 안정성이 얻어져, 원하는 입경 및 입경 분포를 갖는 라텍스를 안정되게 얻을 수 있다. 또한, 상기 중합 방식에 의해 얻어진 라텍스를 사용하여 성분 (C)의 그래프트 공중합체를 중합함으로써, 내충격성 및 성형 외관이 우수한 수지 조성물이 얻어진다. 다단 유화 중합으로 하는 경우, 초기에 투입하는 모노머 조성, 나중에 투입하는 모노머 조성을 동일하게 해도 변경해도 된다.

[0161] 이하, 고무부가 디엔계 고무상 중합체인 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 디엔계 고무 함유 그래프트 중합체라고 칭한다.

[0162] (폴리오르가노실록산계 고무상 중합체)

[0163] 폴리오르가노실록산계 고무상 중합체(폴리오르가노실록산계 고무 라텍스)는, 폴리오르가노실록산 고무 (S-1) 또는 폴리오르가노실록산 복합 고무 (S-2)로부터 선택되는 1종 또는 2종이다.

[0164] (폴리오르가노실록산 고무 (S-1))

[0165] 폴리오르가노실록산 고무 (S-1)은, 오르가노실록산, 폴리오르가노실록산용 그래프트 교차제(이하, 「실록산 교차제」라고도 한다.), 필요에 따라서 폴리오르가노실록산용 가교제(이하, 「실록산 가교제」라고도 한다.) 및 말단 봉쇄기를 갖는 실록산 올리고머 등을 포함하는 오르가노실록산 혼합물을 유화 중합하여 얻어진다.

[0166] 오르가노실록산으로서, 쇠상 오르가노실록산, 환상 오르가노실록산 중 어느 것도 사용할 수 있지만, 환상 오르가노실록산은, 중합 안정성이 높고, 중합 속도가 크므로 바람직하다.

[0167] 환상 오르가노실록산으로서, 3원환 이상의 환상 오르가노실록산이 바람직하고, 3 내지 6원환의 것이 보다 바람직하다.

[0168] 환상 오르가노실록산으로서, 예를 들어 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 트리메틸트리페닐시클로트리실록산, 테트라메틸테트라페닐시클로테트라실록산, 옥타페닐시클로테트라실록산을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0169] 실록산 교차제로서는, 상기 오르가노실록산과 실록산 결합을 통해 결합하고, 폴리(메트)아크릴산에스테르를 구성하는 단량체나 비닐 단량체 등의 비닐 단량체와 결합을 형성할 수 있는 것이 바람직하다. 오르가노실록산과의 반응성을 고려하면, 비닐기를 갖는 알콕시실란 화합물이 바람직하다.

[0170] 실록산 교차제를 사용함으로써, 임의의 비닐 공중합체와 중합 가능한 관능기를 갖는 폴리오르가노실록산을 얻을 수 있다. 폴리오르가노실록산이 임의의 비닐 단량체와 중합 가능한 관능기를 가짐으로써, 폴리오르가노실록산과, 폴리(메트)아크릴산알킬에스테르나 비닐 단량체를 화학적으로 결합시킬 수 있다.

[0171] 실록산 교차제로서는, 식 (I)로 표시되는 실록산을 들 수 있다.

[0172]
$$\text{RSiR}_n^1(\text{OR}^2)_{(3-n)} \cdots \cdots \text{(I)}$$

- [0173] 식 (I) 중, R^1 은 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 페닐기를 나타낸다. R^2 는 알콕시기에 있어서의 유기기를 나타내고, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 페닐기를 들 수 있다. n 은 0, 1 또는 2를 나타낸다. R 은 식 (I-1) 내지 (I-4)로 표시되는 어느 기를 나타낸다.
- [0174] $CH_2=C(R^3)-COO-(CH_2)_p-$. . . (I-1)
- [0175] $CH_2=C(R^4)-C_6H_4-$. . . (I-2)
- [0176] $CH_2=CH-$. . . (I-3)
- [0177] $HS-(CH_2)_p-$. . . (I-4)
- [0178] 이들 식 중, R^3 및 R^4 는 각각 수소 또는 메틸기를 나타내고, p 는 1 내지 6의 정수를 나타낸다.
- [0179] 식 (I-1)로 표시되는 관능기로서는, 메타크릴로일옥시 알킬기를 들 수 있다.
- [0180] 이 기를 갖는 실록산으로서, 예를 들어 β -메타크릴로일옥시에틸디메톡시메틸실란, γ -메타크릴로일옥시프로필메톡시디메틸실란, γ -메타크릴로일옥시프로필디메톡시메틸실란, γ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴로일옥시프로필에톡시디메틸실란, δ -메타크릴로일옥시부틸디에톡시메틸실란을 들 수 있다.
- [0181] 식 (I-2)로 표시되는 관능기로서는, 비닐페닐기 등을 들 수 있다.
- [0182] 이 기를 갖는 실록산으로서, 예를 들어 비닐페닐에틸디메톡시실란을 들 수 있다.
- [0183] 식 (I-3)으로 표시되는 관능기를 갖는 실록산으로서, 예를 들어 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란을 들 수 있다.
- [0184] 식 (I-4)로 표시되는 관능기로서는, 머캅토 알킬기를 들 수 있다.
- [0185] 이 기를 갖는 실록산으로서, γ -머캅토프로필디메톡시메틸실란, γ -머캅토프로필메톡시디메틸실란, γ -머캅토프로필디에톡시메틸실란, γ -머캅토프로필에톡시디메틸실란, γ -머캅토프로필트리메톡시실란을 들 수 있다.
- [0186] 이들 실록산 교차제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0187] 실록산 가교제로서는, 상기 오르가노실록산과 결합할 수 있는 관능기를 3개 또는 4개 갖는 것이 바람직하다. 실록산 가교제로서는, 예를 들어 트리메톡시메틸실란 등의 트리알콕시아루키루실란; 트리에톡시페닐실란 등의 트리알콕시아릴실란; 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라 n -프로폭시실란, 테트라부톡시실란 등의 테트라알콕시실란을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서는 테트라알콕시실란이 바람직하고, 테트라에톡시실란이 더욱 바람직하다.
- [0188] 말단 봉쇄기를 갖는 실록산 올리고머란, 오르가노실록산 올리고머의 말단에 알킬기 등을 갖고, 폴리오르가노실록산의 중합을 정지시키는 실록산 올리고머를 말한다.
- [0189] 말단 봉쇄기를 갖는 실록산 올리고머로서는, 예를 들어 헥사메틸디실록산, 1,3-비스(3-글리시독시프로필)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 메톡시트리메틸실란을 들 수 있다.
- [0190] 오르가노실록산 혼합물(100질량%) 중의 오르가노실록산의 함유 비율은 60 내지 99.9질량%의 범위인 것이 바람직하고, 70 내지 99.9질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0191] 오르가노실록산 혼합물(100질량%) 중의 실록산 교차제의 함유율은, 0.1 내지 10질량%의 범위인 것이 바람직하다.
- [0192] 오르가노실록산 혼합물(100질량%) 중의 실록산 가교제의 함유율은, 0 내지 30질량%의 범위인 것이 바람직하다.
- [0193] (폴리오르가노실록산 복합 고무 (S-2))
- [0194] 본 발명에 있어서 폴리오르가노실록산계 복합 고무 (C1-3S-2)는, 폴리오르가노실록산 고무 (S-1) 및 복합 고무용 비닐 중합체를 포함한다. 바람직하게는, 폴리오르가노실록산 복합 고무 (S-2)는 폴리오르가노실록산 고무

(S-1)과 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무를 포함한다.

- [0195] 복합 고무용 비닐 중합체는 복합 고무용 비닐 단량체와, 필요에 따라서 가교성 단량체 또는 아크릴 교차제를 중합하여 얻어진다.
- [0196] 복합 고무용 비닐 단량체로서는, 예를 들어 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트 등의 알킬아크릴레이트; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, i-부틸메타크릴레이트 등의 알킬메타크릴레이트; 스티렌, α-메틸스티렌 등의 방향족 비닐 단량체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화비닐 단량체를 들 수 있다.
- [0197] 복합 고무용 비닐 단량체로서는, 성형체의 내충격성이 우수한 점에서, n-부틸아크릴레이트가 바람직하다.
- [0198] 가교성 단량체는, 중합성 불포화 결합을 2개 이상 갖는 다관능성 단량체이다. 예를 들어, 메타크릴산알릴, 시아누르산트리알릴, 이소시아누르산트리알릴, 디비닐벤젠, 디메타크릴산에틸렌글리콜, 디메타크릴산프로필렌글리콜, 디메타크릴산1,3-부틸렌글리콜, 디메타크릴산1,4-부틸렌글리콜, 디아크릴산1,6-헥산디올, 트리멜리트산트리알릴을 들 수 있고, 이들을 단독으로 사용 또는 2종 이상 병용할 수 있다.
- [0199] 아크릴 교차제는, 반응성이 다른 중합성 불포화 결합을 2개 이상 갖는 다관능성 단량체이다.
- [0200] 반응성이 다른 기를 가짐으로써, 다른 성분과 함께 중합될 때에 불포화기를 온존한 상태에서 복합 고무 내에 도입되어, 그래프트 공중합체의 형성을 가능하게 한다. 예를 들어, 메타크릴산알릴, 시아누르산트리알릴, 이소시아누르산트리알릴을 들 수 있고, 이들을 단독으로 사용 또는 2종 이상 병용할 수 있다.
- [0201] 아크릴 교차제는, 가교성 단량체와 동일하게 중합성 불포화 결합을 2개 이상 갖기 때문에, 가교제로서의 기능도 갖는다.
- [0202] 복합 고무용 비닐 단량체의 100질량부에 대하여, 가교성 단량체는 0 내지 15부 사용되는 것이 바람직하고, 0.1 내지 10부가 보다 바람직하다.
- [0203] 가교성 단량체의 사용량이 15부 이하이고 상기 상한값 이하이면, 성형체의 내충격성이 우수한 경향이 있다.
- [0204] 복합 고무용 비닐 단량체의 100질량부에 대하여, 아크릴 교차제는 0 내지 15부 사용되는 것이 바람직하고, 0.1 내지 10부가 보다 바람직하다.
- [0205] 가교성 단량체 아크릴 교차제의 사용량이 15부 이하이고 상기 상한값 이하이면, 성형체의 내충격성이 우수한 경향이 있다.
- [0206] 폴리오르가노실록산 복합 고무 (S-2)의 100질량%에 있어서, 폴리오르가노실록산 고무 (S-1)의 함유율은 0.1질량% 내지 99.9질량%인 것이 바람직하고, 5질량% 내지 90질량%가 보다 바람직하고, 7질량% 내지 85질량%가 특히 바람직하다.
- [0207] 폴리오르가노실록산 고무 (S-1)의 함유율이 상기 하한값 이상이면, 성형체의 내충격성이 우수한 경향이 있다. 폴리오르가노실록산 고무 (S-1)의 함유율이 상기 상한값 이하이면, 성형체의 내열성이 우수한 경향이 있다.
- [0208] 이하, 고무부가 폴리오르가노실록산계 고무상 중합체인 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 Si계 고무 함유 그래프트 중합체라고 칭한다.
- [0209] 상기 제조 방법으로 얻어진 고무 함유 그래프트 중합체 (A)는, 「고무상 중합체」의 열가소성 수지에 대한 분산성이 우수하고, 충격 강도로 대표되는 기계적 강도가 향상된다. 또한 웰드 강도의 향상 및 열가소성 수지가 사출 성형 등으로 용융 성형되는 조건에 의존하지 않고 양호한 기계적 강도를 발현한다(성형 가공 의존성이 낮다).
- [0210] (유화제)
- [0211] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 제조에 사용하는 유화제는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 지방산염, 알킬황산에스테르염, 알킬벤젠술폰산염, 알킬인산에스테르염 및 디알킬술폰숙신산염 등의 음이온성 계면 활성제; 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르, 소르비탄산지방산에스테르 및 글리세린지방산에스테르 등의 비이온성 계면 활성제; 그리고 알킬아민염 등 양이온성 계면 활성제를 사용할 수 있다. 또한, 이들 유화제는 단독으로 또는 병용하여 사용할 수 있다.
- [0212] 또한, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 얻기 위한 중합 방법은, 유화 중합, 필요하다면 강제 유화 중합에 의해

행할 수 있다. 예를 들어, 아크릴계 고무상 중합체 (β -1)의 중합 시에 아크릴 성분을 구성하는 단량체로서, 아크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산라우릴, 메타크릴산스테아릴 등의 수용성이 부족한 단량체를 선택한 경우에는, 파유리의 발생을 억제하여 중합을 안정화시키기 위해, 강제 유화 중합법을 선택하는 것이 바람직하다.

- [0213] 본 발명의 그래프트 중합에 의해 얻어진 라텍스 상태의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)는, 응석하여 세정한 후에 건조시킴으로써, 또는 분무 회수함으로써 분체로서 얻을 수 있다.
- [0214] (열가소성 수지 (B))
- [0215] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물은, 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A) 및 열가소성 수지 (B)를 포함한다.
- [0216] 폴리에스테르, 방향족 폴리카르보네이트, 스티렌계 수지, 염화비닐 수지, 폴리에틸렌 등의 올레핀 수지 등을 포함하여 대부분의 열가소성 수지는, 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 수지 개질제가 다용되고 있기 때문에, 본 발명의 메틸메타크릴레이트 주성분의 그래프트쇄를 갖는 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 적합하게 사용할 수 있다. 그 때문에 열가소성 수지로서 특별히 한정하지 않고, 예를 들어 엔지니어링 플라스틱, 스티렌계 수지, 폴리에스테르, 올레핀계 수지, 열가소성 엘라스토머, 생분해성 폴리머, 할로젠계 중합체, 아크릴계 수지 등 다종 다종의 수지에 응용할 수 있다.
- [0217] 엔지니어링 플라스틱으로서는, 공지된 각종 열가소성 엔지니어링 플라스틱이면 특별히 제한은 없고, 폴리페닐렌에테르, 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 중합체, 신디오택틱 폴리스티렌, 6,6-나일론, 6,6-나일론 등의 나일론계 중합체, 폴리아릴레이트, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아세탈 등을 예시할 수 있다.
- [0218] 또한, 고도로 내열성이 우수하고, 용융 유동성이 필요한 내열 ABS 등의 특수한 스티렌계 수지나 내열 아크릴계 수지 등도 본 발명에 있어서의 엔지니어링 플라스틱으로서 예시할 수 있다.
- [0219] 이들 중에서도, 강도 발현성이 요구되는 방향족 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 및 스티렌계 수지가 보다 바람직하다.
- [0220] 상기 방향족 폴리카르보네이트로서는, 주쇄에 탄산에스테르 결합($-O-C(=O)-O-$)을 갖는 고분자 화합물이면 되고, 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판계 폴리카르보네이트(비스페놀 A계 폴리카르보네이트) 등의 4,4'-디옥시디아릴알칸계 폴리카르보네이트를 들 수 있다.
- [0221] 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.
- [0222] 열가소성 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 등의 스티렌계 엘라스토머, 고분자 디올(폴리에스테르디올, 폴리에테르디올, 폴리에스테르에테르디올, 폴리카르보네이트디올, 폴리에스테르폴리카르보네이트디올 등), 유기 디이소시아네이트(유기 디이소시아네이트로서는, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트, 수소화4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트), 이소포론디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트 등을 들 수 있고, 이들 유기 디이소시아네이트 중에서도 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트) 및 쇠신장제(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 등)을 반응시킴으로써 제조되는 우레탄계 엘라스토머, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 부틸 고무, 부타디엔 고무, 프로필렌-부텐 공중합체, 에틸렌-아크릴산에스테르 공중합체 등의 폴리올레핀계 엘라스토머, 폴리아미드계 엘라스토머, 불소계 엘라스토머, 염소화 PE계 엘라스토머, 아크릴계 엘라스토머 등을 들 수 있다.
- [0223] 스티렌계 수지로서는, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌- α -메틸스티렌 공

중합체, 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.

- [0224] 이들은 각각 단독으로 함유 되어도 되고, 또는 2종 이상이 함유되어도 된다.
- [0225] 폴리에스테르는 다염기산과 다가 알코올을 포함하는 중합체이고, 열가소성을 갖는 것을 조건으로 하며 특별히 한정되지 않는다.
- [0226] 다염기산으로서, 예를 들어 테레프탈산, 나프탈디카르복실산, 시클로헥실디카르복실산 또는 그의 에스테르류 등을 들 수 있고, 다가 알코올로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 헥산디올, 옥탄디올, 데칸디올, 시클로헥산디메탄올, 히드로퀴논, 비스페놀 A, 2,2-비스(4-히드록시에톡시페닐)프로판, 1,4-디메틸올테트라브로모벤젠, TBA-EO 등을 들 수 있다.
- [0227] 폴리에스테르계 수지는 단독 중합체, 공중합체 혹은 이들 2종 이상의 블렌드물이어도 된다. 또한, 이스트만 케미컬제의 상품명 「PETG」 등도 적합하게 사용된다.
- [0228] 생분해성 폴리머로서는, 바이오폴리에스테르(PHB/V 등), 박테리아 셀룰로오스, 미생물 다당(폴루란, 커들란 등) 등의 미생물계 폴리머나, 지방족 폴리에스테르(폴리카프로락톤, 폴리부틸렌숙시네이트, 폴리에틸렌숙시네이트, 폴리글리콜산, 폴리락트산 등), 폴리비닐알코올, 폴리아미노산류(PMLG 등) 등의 화학 합성계 폴리머나, 키토산/셀룰로오스, 전분, 아세트산셀룰로오스 등의 천연물계 폴리머 등을 들 수 있다.
- [0229] 할로젠화 집합체로서는, 염화비닐의 단독 중합체, 염화비닐이 80질량% 이상인 비율로 함유되는 공중합체, 고염소화 폴리염화비닐을 들 수 있다.
- [0230] 공중합체의 성분으로서, 염화비닐 이외에도, 에틸렌, 아세트산비닐, 메틸메타크릴레이트 및 부틸아크릴레이트 등의 모노비닐 화합물을 들 수 있다.
- [0231] 공중합체의 100질량%에 있어서, 이들 모노비닐 화합물은 그의 합계량으로 20질량% 이하의 비율로 함유되어도 된다.
- [0232] 상기 단독 중합체 및 공중합체는 각각 단독으로 함유 되어도 되고, 또는 2종 이상이 함유되어도 된다.
- [0233] 또한, 불소화 중합체, 취소화 집합체, 요오드화 중합체 등도 들 수 있다.
- [0234] 아크릴계 수지로서, 메틸메타크릴레이트와 공중합 가능한 비닐 단량체를 중합하여 얻어지는 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0235] 상기 메틸메타크릴레이트와 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.
- [0236] 폴리페닐렌테레프탈레이트, 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 신디오택틱 폴리스티렌, 6-나일론 및 6,6-나일론 등의 폴리아미드계 수지, 폴리아릴레이트, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아세탈 등의 엔지니어링 플라스틱과, 상기한 열가소성 수지와 폴리에틸렌 알로이드 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0237] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 재료 외에도, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 주지된 다양한 첨가제, 예를 들어 안정제, 난연제, 난연 보조제, 가수 분해 억제제, 대전 방지제, 발포제, 염료, 안료 등을 함유할 수 있다.
- [0238] 본 발명의 수지 조성물 제조할 때의 각 재료의 배합 방법으로서, 공지된 블렌드 방법을 들 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 텀블러, V형 블렌더, 슈퍼 믹서, 나우타 믹서, 밴버리 믹서, 혼련 롤, 압출기 등에서 혼합, 혼련하는 방법을 들 수 있다.

- [0239] 실시예
- [0240] 이하, 제조예 및 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 제조예 1 내지 13은 고무상 중합체 및 고무 함유 그래프트 중합체 (A) 등의 제조예이다.
- [0241] 또한, 「부」는 「질량부」를 의미하고, 「%」는 「질량%」를 의미한다.
- [0242] <제조예 1>
- [0243] 냉각관, 온도계 및 교반 장치를 구비한 세퍼러블 플라스크 내에 표 1에 나타내는 물, 유화제를 포함하는 「성분 1」을 첨가하였다. 이 세퍼러블 플라스크 내에 질소 기류를 통과시킴으로써 플라스크 내 분위기의 질소 치환을 행하고, 액온을 80℃까지 승온시켰다. 액온이 80℃가 된 시점에서 표 1에 나타내는 시드 모노머 「성분 2」를 혼합하고, 5분 교반한 후, 표 1에 나타내는 중합 개시제 「성분 3」을 첨가하여, 중합을 개시시켰다(중합 발열에 의해 최댓값으로 10℃ 정도 상승하는 경우가 있음). 그 후, 액온이 78℃를 하회하지 않도록 고정한 채 25분 유지하였다.
- [0244] 또한 표 1에 나타내는 고무 형성 모노머 「성분 4」를 강제 유화시켜, 180분간에 걸쳐 액온을 80±2℃로 제어하면서 세퍼러블 플라스크 내에 적하하였다. 그 후 액온을 80℃±2℃로 고정한 채 60분 유지하였다. 이와 같이 하여 고무상 중합체의 라텍스를 얻었다. 이 때의 고무상 중합체 라텍스의 입자 직경은 광산란법으로 측정한 결과로 230nm였다. 중합률은 99%였다. 계속해서 표 1에 나타내는 그래프트 성분 모노머 「성분 5」의 액온을 80±2℃로 제어하면서 30분간에 걸쳐 적하하였다. 그 후 액온을 80℃±2℃로 고정한 채 60분 유지하였다. 이와 같이 하여 아크릴 고무계 그래프트 라텍스를 얻었다. 중합률은 99.5%였다. 또한, 도데실벤젠설포산나트륨은 상품명 「네오펠렉스 G-15, KAO사제(도데실벤젠설포산나트륨 16% 수용액)」을, 디알킬술포숙신산나트륨은 상품명 「펠렉스 OT-P, KAO사제(디알킬술포숙신산나트륨 80%의 메탄올 용액)」을 사용하였다.
- [0245] 또한, 불포화 지방산히드록시알킬에스테르 수식 ϵ -카프로락톤은, 하기 일반식 (3)으로 나타나는 상품명 「플락셀 FM1」(다이셀사제)을 사용하였다.
- [0246] $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_5\text{OH} \quad \cdots (3)$

표 1

	탈이온수	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 7	제조예 8
		A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
성분 1	트리메실옥시헥사옥시에틸렌 인산나트륨	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00
	디알킬술폰산나트륨	0.02	0.02	—	0.02	0.02	0.02	0.02	—
성분 2	에틸메타크릴레이트	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15
	아크릴산-부틸	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62
	알릴메타크릴레이트	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
성분 3	계속소2황산칼륨	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	탈이온수	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	아크릴산-부틸	73.12	73.12	73.12	73.12	73.12	73.12	73.12	73.12
	스티렌	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
성분 4	알릴메타크릴레이트	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
	트리메실옥시헥사옥시에틸렌 인산나트륨	0.50	0.50	—	0.50	0.50	0.50	0.50	—
	도데실벤젠술폰산나트륨	—	—	0.38	—	—	—	—	0.38
	탈이온수	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00
	클로로-지방산 ε-카프로락톤	1.01	5.57	2.00	—	—	—	—	—
성분 5	글리시딜메타크릴레이트	—	—	—	—	0.59	3.29	—	—
	2-히드록시에틸메타크릴레이트	—	—	—	—	—	—	0.54	—
	에틸메타크릴레이트	—	—	—	—	—	—	—	—
	아크릴산-부틸	18.79	14.23	18.00	20.00	19.21	16.51	19.26	20.00
	t-부틸히드록시드	0.20	0.20	—	—	0.20	0.20	0.20	—
	트리메실옥시헥사옥시에틸렌 인산나트륨	—	0.13	—	—	—	—	—	—
	도데실벤젠술폰산나트륨	—	—	1.25	—	—	—	—	—
	탈이온수	—	6.50	10.00	—	—	—	—	—
고무 함유 그래프트 중합체 중의 관능기량(계산값) [mmol/100g]		4	23	8	—	4	23	4	—
고무 중합체 라텍스의 입자 직경 [nm]		230	230	270	230	230	230	230	200

[0247]

[0248]

표 2에 나타내는 「성분 6」을 배합한 수용액을 온도 40℃±5℃로 설정하고, 그 수용액 중에 아크릴 고무계 그래프트 라텍스를 투입하여 슬러리를 형성하였다. 액온을 70℃±5로 승온하여 5분 유지함으로써 슬러리를 응집시켰다. 응집물을 회수하여 탈이온수 1500부에 침지시키고, 탈수하는 공정을 2회 반복하고, 온도 65℃±5에서 12시간 건조시켜, 고무 함유 그래프트 중합체 (A-1)의 분체를 얻었다.

표 2

성분 6	재료	부
	탈이온수	500
	아세트산칼슘	5

[0249]

[0250] <제조예 2 내지 8>

[0251] 표 1에 나타내는 각 성분을 변경한 것 이외에는 제조예 1과 동일하게 하여 고무 함유 그래프트 중합체 (A-2) 내지 (A-3) 및 (B-1) 내지 (B-5)의 분체를 얻었다. 단, A-2 및 A-3은 「성분 5」를 강제 유화시킨 후 적하하였다. 고무 라텍스 및 그래프트 라텍스의 중합물은 모두 95% 이상이였다.

[0252] <제조예 9>

[0253] (1) 디엔계 고무상 중합체의 라텍스 (R-1)의 제조

[0254] 제1 단량체 혼합액으로서 표 3에 나타내는 「성분 7」을 용량 70L의 오토클레이브 내에 투입하고, 승온하여 액온이 43℃가 된 시점에서, 표 3에 나타내는 「성분 8」의 산화 환원계 개시제를 첨가하여 반응을 개시하고, 그 후 또한 액온을 65℃까지 승온시켰다. 중합 개시로부터 3시간 후에 표 3에 나타내는 「성분 9」의 중합 개시제를 첨가하고, 그 1시간 후에 표 3에 나타내는 「성분 10」의 제2 단량체 혼합액, 표 3에 나타내는 「성분 11」의 유화제 수용액, 표 3에 나타내는 「성분 12」의 중합 개시제를 8시간에 걸쳐 오토클레이브 내에 연속적으로 적하하였다. 중합 개시로부터 4시간 반응시켜, 고무상 중합체의 라텍스 (R-1)을 얻었다.

표 3

	재료	부
성분 7	1,3-부타디엔	19
	스티렌	1
	t-도데실머캅탄	0.1
	이소프로필벤젠히드로퍼옥사이드	0.3
	나트륨포름알데히드술포옥실레이트	0.2
	알킬디페닐에테르디술포산나트륨(SS-L)	0.1
	수산화칼륨	0.01
성분 8	탈이온수	146
	황산제1철	0.0005
	에틸렌디아민4아세트산·2나트륨염	0.0015
성분 9	탈이온수	4
성분 9	이소프로필벤젠히드로퍼옥사이드	0.1
성분 10	1,3-부타디엔	76
	스티렌	4
	t-도데실머캅탄	0.4
성분 11	알킬디페닐에테르디술포산나트륨(SS-L)	1.3
	나트륨포름알데히드술포옥실레이트	0.4
	탈이온수	29
성분 12	이소프로필벤젠히드로퍼옥사이드	0.6

[0255]

[0256] (2) 고무 함유 그래프트 중합체의 그래프트 중합체 (A-4)의 제조

[0257] 라텍스 (R-1) 222부(투입 모노머 성분으로서 80부) 및 탈이온수 143부를, 교반기 및 환류 냉각관을 구비한 반응용기 내에 투입하였다. 이 세퍼러블 플라스크 내에 질소 기류를 통과시킴으로써 플라스크 내 분위기의 질소 치환을 행하고, 액온을 70℃까지 승온시켰다. 이어서, 표 4에 나타내는 「성분 13」을 포함하는 수용액을 첨가하고, 이어서 30분간 가열 교반을 계속하였다. 또한, 표 4에 나타내는 「성분 14」의 혼합물을 강제 유화하여, 60분간에 걸쳐 반응 용기 내에 적하하고, 이어서 120분간 가열 교반을 계속하였다. 이와 같이 하여, 고무상 중합체에 대하여 비닐 단량체를 그래프트 중합시켜, 고무 함유 그래프트 중합체의 라텍스를 얻었다. 중합물은 100%였다. 또한, 알킬디페닐에테르디술포산나트륨은, 도데실벤젠술포산나트륨은 상품명 「네오펠렉스 G-15, KA0사제(도데실벤젠술포산나트륨16% 수용액)」을 사용하였다.

[0258] 또한, 불포화 지방산히드록시알킬에스테르 수식 ϵ -카프로락톤은, 상기 일반식 (3)으로 나타나고, 상품명 「플락셀 FM1」(다이셀사제)을 사용하였다.

표 4

재료	제조예 9	제조예 10	제조예 11
	A-4	B-6	B-7
-	부	부	부
	222	222	222
	143	153	153
	0.06	0.06	0.06
성분 13	0.0005	-	0.0005
	0.0015	-	0.0015
	5	5	5
	1	-	-
성분 14	19	20	-
	-	-	15
	-	-	5
	0.08	0.08	0.08
	1.25	-	-
	10	-	-
고무 함유 그래프트 중합체 중의 관능기량(계산값) [mmol/100g]	4	-	-

얻어진 고무 함유 그래프트 중합체의 라텍스 241.3질량부에, 안정제의 에멀션을 2.2질량부 배합하여, 혼합하였다. 표 2에 나타내는 「성분 6」을 배합한 수용액을 40℃로 하고, 그 수용액 중에 안정제 에멀션을 배합한 고무계 그래프트 라텍스를 투입하여 슬러리를 형성하였다. 액온을 70℃로 승온하여 5분 유지함으로써 슬러리를 응집시켰다. 응집물을 회수하여 탈이온수 1500부에 침지시키고, 탈수하는 공정을 2회 반복하고, 온도 60℃에서 12시간 건조시켜, 고무 함유 그래프트 중합체 (A-4)의 분체를 얻었다.

<제조예 10 내지 11>

표 4에 나타내는 각 성분을 변경하고, 표 4에 나타내는 「성분 14」를 강제 유화하지 않은 것 이외에는 제조예 7과 동일하게 하여 고무 함유 그래프트 중합체 (B-6, 7)의 분체를 얻었다. 중합률은 100%였다. 이 라텍스 중의 중합체 입자의 체적 평균 입자 직경은 170nm이며, 체적 평균 입자 직경(Dv)을 개수 평균 입자 직경(Dn)으로 나눈 값은 (Dv/Dn)=1.05였다.

<제조예 12>

1) 폴리오르가노실록산 고무의 라텍스 (S-1)의 제조

환상 오르가노실록산 혼합물(신에쓰 실리콘(주)제, 제품명: DMC)을 97.5부, 테트라에톡시실란(TEOS)을 2부 및 γ-메타크릴로일옥시프로필디메톡시메틸실란(DSMA)을 0.5부, 혼합하여 오르가노실록산 혼합물 100부를 얻었다. 도데실벤젠설포산나트륨(DBSNa)을 0.68부, 도데실벤젠설포산(DBSH)을 0.68부, 탈이온수 200부 중에 용해시킨 수용액을, 상기 혼합물 중에 첨가하고, 호모 믹서에서 10,000rpm으로 2분간 교반한 후, 균질기에 20MPa의 압력에

서 2회 통과시켜, 안정된 예비 혼합 에멀션을 얻었다.

- [0266] 이어서, 냉각 콘덴서를 구비한 용량 5리터의 세퍼러블 플라스크 내에 상기 에멀션을 투입하였다. 해당 에멀션을 85℃로 가열하고, 6시간 유지하여 중합 반응시킨 후, 25℃로 냉각시키고, 25℃에서 12시간 유지하였다. 그 후, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 반응액을 pH 7.0으로 중화하고, 폴리오르가노실록산 고무의 라텍스(S-1)을 얻었다.
- [0267] 이 라텍스의 고형분은 40%였다. 또한, 이 라텍스의 수평균 입자 직경(Dn)은 170nm, 체적 평균 입자 직경(Dv)은 210nm이며, Dv/Dn은 1.24였다.
- [0268] (2) 폴리오르가노실록산 복합 고무(S-2) 및 고무 함유 그래프트 중합체(A-5)의 제조
- [0269] 폴리오르가노실록산 고무의 라텍스(S-1)을 14.5부(투입 모노머 성분으로서 5부) 용량 5리터의 세퍼러블 플라스크 내에 채취하였다. 이어서 이 세퍼러블 플라스크 내에, 탈이온수 133부, 도데실벤젠술폰산나트륨 3.3부(상품명 「네오켈렉스 G-15, KAO사제」)를 첨가 혼합하였다. 이어서 이 세퍼러블 플라스크 내에, 아크릴산n-부틸(n-BA) 55.4부, 메타크릴산알릴(AMA) 0.6부, tert-부틸히드로퍼옥사이드(t-BH) 0.2부의 혼합물을 첨가하였다.
- [0270] 이 세퍼러블 플라스크 내에 질소 기류를 통과시킴으로써 플라스크 내 분위기의 질소 치환을 행하고, 액온을 45℃까지 승온시켰다. 45℃가 된 시점에서 황산제1철(Fe) 0.001부, 에틸렌디아민4아세트산2나트륨염(EDTA) 0.003부, 나트륨포름알데히드술폰실레이트(SFS) 0.2부를 탈이온수 4.7부에 용해시킨 수용액을 첨가하고, 라디칼 중합을 개시하였다. 아크릴레이트 성분의 중합을 완결시키기 위해서, 액온 65℃의 상태를 1시간 유지하여, 폴리오르가노실록산과 n-BA의 복합 고무의 라텍스(S-3)을 얻었다.
- [0271] 상기 복합 고무의 라텍스(S-3)의 온도를 65℃로 유지한 상태에서, n-BA를 27.7부, AMA를 0.3부, t-BH를 0.1부의 혼합액을 45분에 걸쳐, 이 라텍스 중에 적하한 후, 1시간 가열 교반하였다. 이어서, 메타크릴산메틸(MMA)을 10부, 불포화 지방산히드록시알킬에스테르 수식 ϵ -카프로락톤을 1부, 도데실벤젠술폰산나트륨 0.3부(상품명 「네오켈렉스 G-15, KAO사제」), 탈이온수 3부, t-BH를 0.06부의 혼합액을 강제 유화하고, 20분에 걸쳐, 이 라텍스 중에 적하하여 중합하였다. 적하 종료 후, 액온을 65℃에서 1시간 유지한 후, 25℃로 냉각시켜 고무 함유 그래프트 중합체(A-5)의 라텍스를 얻었다. 단, 불포화 지방산히드록시알킬에스테르 수식 ϵ -카프로락톤은, 상기 일반식(3)으로 나타나는 상품명 「플라셀 FM1」(다이셀사제)을 사용하였다.
- [0272] 얻어진 고무 함유 그래프트 중합체(A-5) 라텍스를, 아세트산칼슘 5질량부가 들어간 탈이온수 300질량부에 첨가하여 중합물을 응석하고, 수세, 탈수, 건조시켜 고무질 그래프트 중합체(A-5)의 분체를 얻었다.
- [0273] <제조예 13>
- [0274] 제조예 12와 동일하게 하여 제작한 폴리오르가노실록산과 n-BA의 복합 고무의 라텍스(S-3)의 온도를 65℃로 유지한 상태에서, n-BA를 27.7부, AMA를 0.3부, t-BH를 0.1부의 혼합액을 45분에 걸쳐, 이 라텍스 중에 적하한 후, 1시간 가열 교반하였다. 이어서, 메타크릴산메틸(MMA)을 10.5부, n-BA를 0.5부, t-BH를 0.06부의 혼합액을 20분에 걸쳐, 이 라텍스 중에 적하하여 중합하였다. 적하 종료 후, 액온을 65℃에서 1시간 유지한 후, 25℃로 냉각시켜 고무 함유 그래프트 중합체(B-8)의 라텍스를 얻었다.
- [0275] 얻어진 고무 함유 그래프트 중합체(B-8) 라텍스를, 아세트산칼슘 5질량부가 들어간 탈이온수 300질량부에 첨가하여 중합물을 응석하고, 수세, 탈수, 건조시켜 고무질 그래프트 중합체(B-8)의 분체를 얻었다.
- [0276] [측정 1; 고무 함유 그래프트 중합체 중의 테트라히드로푸란 불용분의 분리와 측정 방법]
- [0277] [1] 건조 시료의 조제
- [0278] 이하 (1) 내지 (9)의 조작을 행하여, 유기 용제 가용분과 유기 용제 불용분을 분리한다. 여기서, 유기 용제로서, 디엔계 고무 함유 그래프트 중합체(A-4, B-6 및 B-7)의 경우에는 테트라히드로푸란을, 아크릴계 고무 함유 중합체 및 Si계 고무 함유 중합체(A-1 내지 A-3, B-1 내지 B-5, A-5 및 B-8)의 경우에는 아세톤을 사용하였다.
- [0279] (1) 고무 함유 그래프트 중합체 1질량%, 유기 용제 99질량%를 포함하는 용액을 조제한다.
- [0280] (2) (1)에서 조정한 용액을 1시간 교반한다.
- [0281] (3) (2)에서 교반한 용액을 14,000rpm, 60분간, 원심 분리 조작한다.
- [0282] (4) 상청을 추출하여, 플라스크 내에 넣는다.

- [0283] (5) 침전물(유기 용제 불용분)에 다시 유기 용제를 (1)과 동량 첨가한다.
- [0284] (6) (3) 내지 (5)의 조작을 3회 반복한다.
- [0285] (7) 플라스크를 온도 70℃의 항온조 중에 세트하여, 증발기에 의해 휘발분을 증류 제거한다.
- [0286] (8) 플라스크 내의 잔존물을 증기 건조기에서 80℃로 8시간 건조시키고, 또한 진공 건조기를 사용하여, 65℃에서 6시간 건조시키고, 유기 용제 가용분의 건조 시료를 얻는다.
- [0287] (9) 침전물이 들어간 용기를 60℃의 항온조 중에 세트하여, 유기 용제를 휘발시킨 후, 진공 건조기에서 65℃로 6시간 건조시키고, 유기 용제 불용분의 건조 시료를 얻는다.
- [0288] [2] 유기 용제 불용분의 산출
- [0289] 상기 조작 (9)에서 얻은 유기 용제 불용분의 건조 시료의 질량으로부터 유기 용제 불용분율을 산출한다. 고무 함유 그래프트 중합체의 투입 질량으로부터 유기 용제 불용분 질량을 감한 값이 유기 용제 가용분이 된다.
- [0290] [측정 2; 그래프트쇄 중의 카프로락톤 단위(CL)의 정량]
- [0291] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)로부터 그래프트쇄를 추출하고, 조성 분석을 하였다. 그래프트쇄의 추출은, 디엔계 고무 함유 그래프트 중합체 (A-4, B-6 및 B-7)의 경우에는 오존 부가 반응에 의해 행하고, 아크릴계 고무 함유 중합체 및 Si계 고무 함유 중합체 (A-1 내지 A-3, B-1 내지 B-5, A-5 및 B-8)의 경우에는 동결 분쇄에 의해 행하였다.
- [0292] [1] 그래프트쇄의 추출
- [0293] (동결 분쇄: A-1 내지 A-2, B-1 내지 B-5, A-5 및 B-8)
- [0294] 분쇄 용기로서 6751 바이알(폴리카르보네이트관, 스틸 엔드 플러그와 스티롤형 임팩터)을 사용하고, 고무 함유 그래프트 중합체의 아세톤 불용분 0.9g을 동결 분쇄(SPEX CertiPrep Ltd사제, 제품명: SPEX6750 FREEZER/MILL: 조건 예비 냉각 15분, 분쇄 2분간(20회/초), 냉각 시간 2분 냉각, 4 사이클)하고, 동결 분쇄된 아세톤 불용분 100mg을 정칭하여, 50mL 바이알에 옮기고, 또한 30mL의 아세톤을 첨가하여 교반 후, 10시간 정치하고, 원심 분리기(히타치 고속 냉각 원심기(CR22N), 히타치 고기(주)제)를 사용하여 온도: 4℃, 회전수: 12,000rpm으로 60분간 원심 분리를 행하고, 가용분과 불용분을 분리한다. 얻어진 불용분에 다시 아세톤 30mL를 첨가하여 분산시키고, 원심 분리기에서 원심 분리하여, 가용분과 불용분으로 분리한다. 가용분을 이너트 오븐에서 건조 하, 40℃에서 10시간 이상 건조시켜 「그래프트쇄 건조 시료」를 얻는다.
- [0295] (오존 부가 반응: A-4, B-6 및 B-7)
- [0296] 하기 (1) 내지 (9)의 조작에 따라서 행하였다.
- [0297] (1) 디엔계 고무 함유 그래프트 중합체의 테트라히드로푸란(THF) 불용분을 6질량%, 클로로포름과 염화메틸렌의 1:1 혼합액 94질량%를 조제하여 분산 용액으로 한다.
- [0298] (2) 상기 용액을 오존 흡수병에 넣어, -60℃ 이하로 조제한 드라이아이스-메탄올 용액에 담근다.
- [0299] (3) 오존 발생 장치로부터 발생한 오존 가스를 흡수병에 붙어 넣어 오존 부가를 행한다.
- [0300] (4) 오존 부가 후(흡수액이 청색이 됨), 에어를 붙어 넣어 과잉의 오존을 제거한다.
- [0301] (5) 비이커에 환원제(수소화붕소나트륨)를 10질량%, 메탄올 90질량% 용액으로 조정하고, 자기 교반 막대로 교반한다. 용해 후, (4) 흡수액을 넣어 3시간 이상 교반한다.
- [0302] (6) 교반 후, (5)의 용액에, (5) 용액의 질량의 1/5에 상당하는 질량의 염산 수용액(1:1=염산:물)을 첨가하여, 3시간 이상 교반한다.
- [0303] (7) 교반 후, 분액 깔때기에 옮겨 2층 분리시킨다. 이 하층을 가지 플라스크에 발액한다.
- [0304] (8) 가지 플라스크를 65℃의 항온조 중에 세트하여, 증발기에 의해 휘발분을 증류 제거한다.
- [0305] (9) 가지 플라스크 내의 잔존물을 65℃에서 8시간 이상, 진공 건조시켜 「그래프트쇄 건조 시료」를 얻는다.
- [0306] [2] 카프로락톤 단위(CL)의 정량

- [0307] 하기 (1) 및 (2)의 조작에 따라서 분석하였다.
- [0308] (1) 상기 [1]의 조작에서 얻은 「그래프트쇄 건조 시료」를, 열분해 GC-MS(가스 크로마토그래피 질량 분석계)를 사용하여, 하기 1) 내지 4)에 나타내는 조건에서, 500℃로 열분해시켜 그래프트쇄의 폴리머 조성비를 측정하였다.
- [0309] 1) 강극성 칼럼에서 극성 물질을 분석, 칼럼의 상품명 「DP-FFAR, 애질런트·테크놀로지 가부시키키가이샤제, 30m×0.25mm×0.25μm」
- [0310] 2) 칼럼 유량: 1.0mL/min
- [0311] 3) 주입구, 인터페이스 온도: 230℃
- [0312] 4) 열분해 온도: 500℃
- [0313] (2) 조성 해석: 열분해 GC-MS를 사용하여 500℃ 열분해에 의해, 불포화 지방산히드록시알킬에스테르 수식 ε-카프로락톤의 분해물로서 메타크릴산2-히드록시에틸과 ε-카프로락톤이 검출되는 것을 확인하였다. 카프로락톤 단위(CL)는 ε-카프로락톤으로서 검출되기 때문에, ε-카프로락톤 유래의 피크가 CL에 해당한다고 간주하였다. 조성비 기지의, 메틸메타크릴레이트(MMA)와 불포화 지방산히드록시알킬에스테르 수식 ε-카프로락톤의 공중합체를 CL량 산출용의 표준 폴리머로 하였다. 표준 폴리머는 유화 중합에 의해 제작하고, 중합률은 99% 이상이었다. 또한, 불포화 지방산히드록시알킬에스테르 수식 ε-카프로락톤의 몰 질량(244.3g/mol)과 ε-카프로락톤의 몰 질량(114.1g/mol)으로부터, 표준 폴리머에 있어서의 CL의 질량 비율을 계산하고, MMA와 CL의 비율을 나타내는 검량선을 작성하였다. 검량선의 상관 계수는 0.99였다. 각 시료에 있어서의, MMA 100질량부에 대한 CL의 질량 비율을, 검량선을 사용하여 산출하고, 표 8 내지 표 10에 기재하였다.
- [0314] [입자 직경의 측정]
- [0315] 나노 입자 직경 분포 측정 장치 SALD-7100(시마즈 세이사쿠쇼(주)제)을 사용하여 측정하였다.
- [0316] [중합률의 측정]
- [0317] 이하의 수순에 의해, 그래프트 라텍스의 중합률을 측정한다.
- [0318] (i) 알루미늄 접시의 질량(x)을 0.1mg의 단위까지 측정한다.
- [0319] (ii) 알루미늄 접시에 중합체 (X)의 라텍스를 약 1g 취하고, 중합체 (X)의 라텍스가 들어있는 알루미늄 접시의 질량(y)을 0.1mg의 단위까지 측정한다.
- [0320] (iii) 중합체 (X)의 라텍스가 들어있는 알루미늄 접시를 180℃의 건조기에 넣고, 45분간 가열한다.
- [0321] (iv) 알루미늄 접시를 건조기로부터 취출하여, 데시케이터 내에서 25℃까지 냉각시키고, 그 질량(z)을 0.1mg의 단위까지 측정한다.
- [0322] (v) 이하의 식에 기초하여, 중합체 (X)의 라텍스의 고형분 농도(%)를 산출한다.
- [0323] 고형분 농도(%)= $\{(z-x)/(y-x)\} \times 100$
- [0324] (vi) 중합체 (X)를 제조할 때에 투입하는 전체 단량체가 중합하였을 때의 고형분 농도에 대한 (v)에 의해 산출한 고형분 농도의 백분율(%)을, 그래프트 라텍스 제조 종료 시의 중합률로 한다.
- [0325] [실시에 1 내지 5, 비교예 1 내지 7]
- [0326] 제조예 1에서 얻어진 고무 함유 그래프트 중합체 (A-1)과 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(「노바듀란 5010R5」(상품명)를 표 5에 나타내는 조성으로 배합하여 혼합하고, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 배럴 온도 260℃로 가열한 탈휘식 2축 압출기(이케가이 뎃코사제, PCM-30)에 공급하여 혼련하고, 고무 함유 그래프트 중합체 (A-1)이 15질량% 배합된 실시예 1의 수지 조성물의 펠릿을 제작하였다.
- [0327] 고무 함유 그래프트 중합체의 종류 및/또는 사용량, 그리고 기타 원료의 배합량을 표 5 내지 7에 나타내는 조건으로 변경한 것 이외에는, 상기 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 2 내지 9 및 비교예 1 내지 12의 각 수지 조성물의 펠릿을 제작하였다. 또한, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(PBT)로서 (「노바듀란 5010R5」(상품명), PC로서 방향족 폴리카르보네이트(「유피론 S-2000F」(상품명), 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱(주)제, 공칭의 방향족 폴리카르보네이트 수지의 Mv: 22000), 스티렌아크릴로니트릴 수지(SAN)로서 SAN계 수지 「AP-H」(상품명),

테크노 UMG(주)제, 공칭의 AN 비율은 26% 전후, Mw 11만 정도)를 사용하였다.

표 5

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
PBT	85	85	85	85
A-1	15			
A-2		15		
B-1			15	
B-3				15

[0328]

표 6

	실시예			비교예				
	3	4	5	3	4	5	6	7
PBT	36	36	36	36	36	36	36	36
PC	54	54	54	54	54	54	54	54
A-1	10							
A-4		10						
A-5			10					
B-1				10				
B-2					10			
B-4						10		
B-6							10	
B-8								10

[0329]

표 7

	실시예				비교예				
	6	7	8	9	8	9	10	11	12
SAN	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
PC	70	70	70	70	70	70	70	70	70
A-2	7.5								
A-3		7.5							
A-4			7.5						
A-5				7.5					
B-3					7.5				
B-5						7.5			
B-6							7.5		
B-7								7.5	
B-8									7.5

[0330]

[샤르피 충격 시험]

[0331]

각 펠릿을 별개로, 스미토모 사출 성형기 SE100DU(스미토모 주기카이 고교(주)제)에 공급하고, 실린더 온도 260℃, 금형 온도 60℃에서 길이 80mm×폭 10mm×두께 4mm의 성형체(시험편)를 얻었다.

[0332]

샤르피 충격 시험은 ISO-179-1에 준거하여, ISO2818에 준거한 TYPEA의 노치를 새겨서 측정하였다.

[0333]

[인장 시험]

[0334]

각 펠릿을 별개로, 스미토모 사출 성형기 SE100DU(스미토모 주기카이 고교(주)제)에 공급하고, 실린더 온도 260

[0335]

℃, 금형 온도 60℃, 1점 게이트 방식으로, JIS-7139에서 정하는 다목적 시험편 (A1) 형상을 얻었다.

[0336] 인장 시험은 ISO-527에 준거하여, 인장 속도는 20mm/min으로 하였다.

[0337] [웰드 강도]

[0338] 각 펠릿을 각각 별개로, 스미토모 사출 성형기 SE100DU(스미또모 주기카이 고교(주)제)에 공급하고, 실린더 온도 260℃, 금형 온도 60℃에서, JIS-7139에서 정하는 다목적 시험편 (A1) 형상을 얻었다.

[0339] 이때, 이하의 수순에 따라서 해당하는 시험편을 얻었다.

[0340] (1) 2점 게이트에서 사출 성형 시의 사출압 및 유지압을 조정하고, 시험편 중앙에 웰드 라인이 오도록 제작(도 1a)

[0341] (2) (1)일 때의 유지압을 4MPa 높임으로써 도 1b의 시험편을 제작

[0342] 인장 시험은 ISO-527에 준거하여, 인장 속도는 20mm/min으로 하였다.

[0343] 본 발명의 평가에 있어서의 웰드 강도는, 도 1b에 나타내는 시험편의 인장 시험의 파단 신도라고 정의한다.

[0344] [성형품의 TEM 관찰]

[0345] 각 펠릿을 각각 별개로, 스미토모 사출 성형기 SE100DU(스미또모 주기카이 고교(주)제)에 공급하고, 실린더 온도 260℃, 금형 온도 60℃에서, 길이 100mm×폭 50mm×두께 2mm의 성형체(시험편)를 얻었다. 시험편으로부터, 도 2에 도시한 바와 같이, 길이 10mm×폭 5mm×두께 2mm의 시험편을 잘라내었다. 잘라낸 시험편을, 도 2에서 관찰면이라 기재한 단면에 있어서, 중앙 부근이 박절면(薄切面)이 되도록, 울트라미크로톰(제품명: Leica EM UC7, 레이카 마이크로시스템즈(주)제)에 의해 면내기 및 트리밍하였다. 얻어진 시험편을 2.0질량% 4산화오스륨 수용액(와코 준야쿠(주)제)에 침지시켜, 25℃에서 12시간 염색한 후, 상기 울트라미크로톰에 의해 박편 두께 50nm, 절삭 속도 0.4mm/sec의 조건에서 박편을 잘라내고, 지지막 구비 구리 그리드 상에 회수하였다. 그리드 상에 회수한 박편을 0.5질량% 4산화루테튬 수용액(닛신 EM(주)제) 증기에 의해, 25℃에서 10분 염색한 후, 투과형 전자 현미경(제품명: H-7600, 히타치(주)제)에 의해 가속 전압 80kV 조건에서 관찰하였다.

표 8

열가소성 수지	PBT (질량부)			실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
	A-1 (질량부)	A-2 (질량부)	B-1 (질량부)	15	15	15	85
고무 함유 그래프트 중합체	B-1 (질량부)						
	B-3 (질량부)						15
	그래프트체의 조성			Ac-CL/MMA	Ac-CL/MMA	MMA	GMA/MMA
	관능기의 종류			CL	CL	-	에폭시기
	관능기량 [mmol/100g] (계산값)			4	23	-	23
	그래프트체 중에 유리 전이 온도(T _g)가 60°C 이상인 성분 100질량부에 대하여 포함되는 CL [질량부]			2	10	-	-
수지 조성물	고무의 입자 직경 [nm]			230	230	230	230
	샤르피 충격 강도 [kJ/m ²]			15	16	14	8
	0°C			11	13	11	7

[0346]

[0347] PBT: 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(「노바듀란(등록 상표) 5010R5」)

[0348] Ac-CL: 불포화 지방산히드록시알킬에스테르 수식 ϵ -카프로락톤(등록 상표) 「플락셀 FM-1」(다이셀사제)

[0349] CL: 카프로락톤 단위

[0350] MMA: 메틸메타크릴레이트

[0351] GMA: 글리시딜메타크릴레이트

표 9

열거소성 수지	실시예							비교예							
	PB1(질량부) PC(질량부)														
	A-1(질량부)	A-4(질량부)	A-5(질량부)	B-1(질량부)	B-2(질량부)	B-4(질량부)	B-6(질량부)	B-8(질량부)							
고무 함유 그래프트 중합체	제조예														
	그래프트제의 조성	Ac-CL /MMA	Ac-CL /MMA	Ac-CL /MMA	MMA	GMA /MMA	HEMA /MMA	MMA	MMA						
		CL	CL	CL	-	에폭시기	수산기	-	-						
		4	4	4	-	4	4	-	-						
		관능기의 종류	CL	CL	CL	-									
		관능기량[mmol/100g](계산값)	4	4	4	-	4	4	-						
		그래프트제 중에 유리 전이 온도(T _g)가 60°C 이상인 성분 100질량부에 대하여 포함되는 CL[질량부]	2	3	3	-	-	-	-	-					
고무의 입자 직경[μm]	230	170	210	230	230	230	170	210							
	인장 특성	파단 강도 [MPa]	57	49	37	44	48	58	35						
		파단 신도 [%]	162	131	102	75	111	150	60						
	셸드 강도 (도 1b)	파단 신도													
		[표준 편차(-)]	7.5	38.2	4.8	5.9	6.3	6.5	24.4						
수지 조성물			0.2	1.8	0.1	0.2	0.0	0.1	4.0	0.1					

[0352]

[0353] PBT: 폴리부틸테레프탈레이트 수지((등록 상표) 「노바듀란 5010R5」)

[0354] PC: 방향족 폴리카르보네이트 수지((등록 상표) 「유피론 S-2000F」)

[0355] Ac-CL: 불포화 지방산히드록시알킬에스테르 수식 ϵ -카프로락톤(등록 상표) 「플락셀 FM-1」(다이셀사제)

[0356] CL: 카프로락톤 단위

[0357] MMA: 메틸메타크릴레이트

[0358] GMA: 글리시딜메타크릴레이트

[0359] HEMA: 2-히드록시에틸메타크릴레이트

표 10

열가소성 수지	SAN(질량부) PC(질량부)	실시예				비교예					
		6	7	8	9	8	9	10	11	12	
		22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	
		70	70	70	70	70	70	70	70	70	
고무 함유 그래프트 중합체	제조예	A-2(질량부)	7.5								
		A-3(질량부)		7.5							
		A-4(질량부)			7.5						
		A-5(질량부)				7.5					
		B-3(질량부)				7.5					
		B-5(질량부)					7.5				
		B-6(질량부)						7.5			
		B-7(질량부)							7.5		
		B-8(질량부)								7.5	
	그래프트쇄의 조성		Ac-CL / MMA	Ac-CL / MMA	Ac-CL / MMA	Ac-CL / MMA	GMA / MMA	MMA	MMA	St-AN	MMA
수지 조성물	관능기의 종류		CL	CL	CL	CL	에폭시기	-	-	-	-
	관능기량 [mmol/100g](계산값)		23	8	4	4	23	-	-	-	-
	그래프트쇄 중에 유리 전이 온도(T _g)가 60°C 이상인 성분 100질량부에 대하여 포함되는 CL(질량부)		10		3	3	-	-	-	-	-
	고무의 입자 직경 [nm]		230	230	170	210	230	230	170	170	210
사르피	충격 강도 [kJ/m ²]		65	59	52	94	24	58	54	54	73
	인장 강도		17	18	41	21	9	19	32	30	22
		최대 강도 [MPa]	56	64	55	56	55	57	56	55	54

[0360]

[0361]

[0362]

[0363]

[0364]

[0365]

[0366]

[0367]

SAN: 스티렌아크릴로니트릴 수지(「AP-H」)

PC: 방향족 폴리카르보네이트 수지((등록 상표) 「유피론 S-2000F」)

Ac-CL: 불포화 지방산히드록시알킬에스테르 수식 ϵ -카프로락톤(등록 상표) 「플라셀 FM-1」(다이셀사제)

CL: 카프로락톤 단위

MMA: 메틸메타크릴레이트

St-AN: 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합체

동결 분쇄 후의 유기 용제 추출물(fw) 또는 오존 부가 반응 후의 유기 용제 추출물(ow)의 조성 분석의 결과, 카프로락톤 단위가 검출된 점에서, 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)는, 고무상 중합체에 결합한 그래프트쇄에, 상기 일반식 (3)에 나타나는 불포화 지방산히드록시알킬에스테르 수식 ϵ -카프로락톤 유래의 카프로락

톤 단위(CL)가 포함된다고 할 수 있다.

[0368] 그래프트쇄에 카프로락톤 단위(CL)를 갖는 고무 함유 그래프트 중합체를 사용한 경우, 관능기를 함유하지 않는 고무 함유 그래프트 중합체를 사용한 경우에 비해, 모든 매트릭스 수지에 있어서, 충격 강도, 인장 강도 및 웰드 강도가 향상되었다. 또한, 아크릴계 고무 함유 그래프트 중합체, 디엔계 고무 함유 그래프트 중합체 및 Si계 고무 함유 그래프트 중합체 (A-10)의 모든 고무중에서, 그래프트쇄에 카프로락톤 단위(CL)가 존재함으로써, 기계적 물성이 향상된 점에서, 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)에 의한 열가소성 수지의 강도 발현성의 향상은, 고무의 종류에 한정되지 않는 것을 알 수 있다.

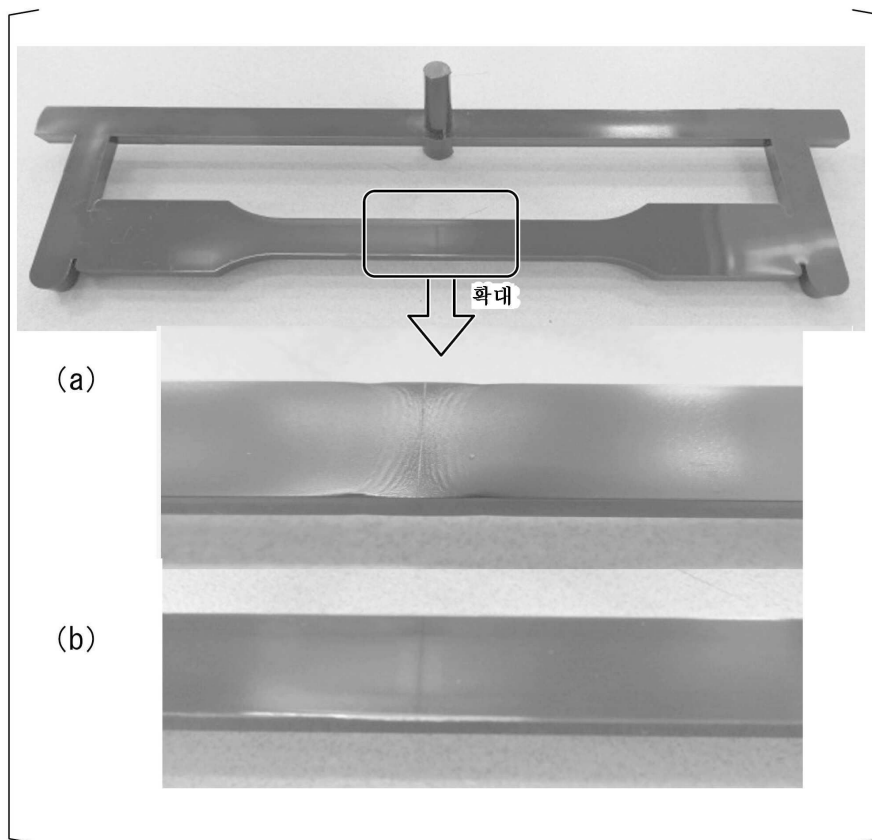
[0369] 또한, 그래프트쇄에 카프로락톤 단위(CL)를 갖는 아크릴계 고무 함유 그래프트 중합체 (A-1 내지 A-3)을 사용한 경우, 그래프트쇄에 글리시딜메타크릴레이트 유래의 에폭시기를 갖는 고무 함유 그래프트 중합체 (B-2, 3)과 비교하여, 충격 강도, 인장 강도 및 웰드 강도가 향상되었다. 글리시딜메타크릴레이트를 함유하는 고무 함유 그래프트 중합체는, 말단의 에폭시기가 폴리에스테르 수지나 폴리카르보네이트 수지와 화학 결합된다고 생각할 수 있지만, 성형 시에 에폭시기에 의해 가교가 발생하기 때문에, 기계적 강도가 저하되었다고 생각된다.

[0370] 실시예 3과 비교예 5를 보면, 2-히드록시에틸메타크릴레이트를 갖는 고무 함유 그래프트 중합체 (B-4)와 비교하여, 그래프트쇄에 카프로락톤 단위(CL)를 갖는 고무 함유 그래프트 중합체 (A-1)은 웰드 강도에 우위성이 보였다. 이것은, 그래프트쇄의 측쇄 말단에 존재하는 수산기의 반응성의 차에 의한 것이라고 생각된다. 그래프트쇄에 카프로락톤 단위(CL)를 갖는 고무 함유 그래프트 중합체 (A-1)은, 불포화 지방산히드록시알킬에스테르 수식 ε -카프로락톤에서 유래하는 말단 수산기가 주쇄 골격으로부터 이격된 위치에 존재하지만, 2-히드록시에틸메타크릴레이트의 수산기는, 그래프트쇄의 주쇄 골격 근방에 위치하기 때문에, 반응성이 떨어진다고 생각된다. 그래프트쇄의 수산기가 매트릭스 수지와 반응함으로써, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)가 매트릭스 수지 중에서 균일하게 분산되기 쉬워지기 때문에, 반응성이 우수한 카프로락톤 단위(CL)를 갖는 고무 함유 그래프트 중합체 (A-1)에서 웰드 강도가 향상되었다고 생각된다.

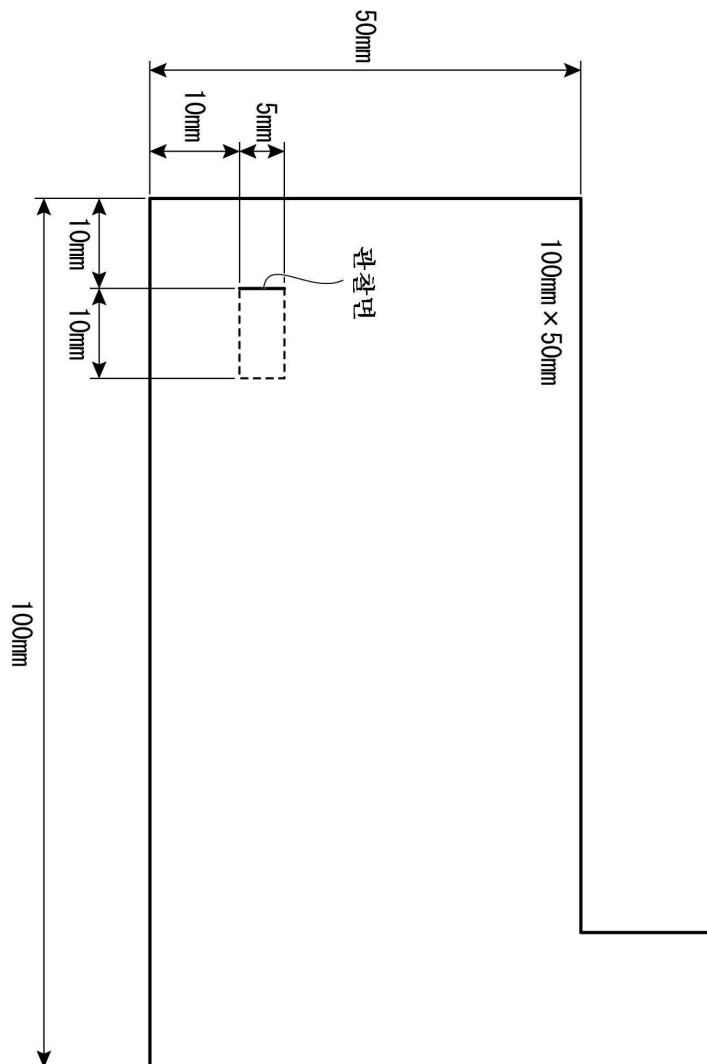
[0371] 도 3에 각각 실시예 8, 비교예 10에서 얻어진 수지의 TEM 관찰 결과를 정리하였다. 바다(海)가 방향족 폴리카르보네이트이고, 섬(島)이 스티렌아크릴로니트릴 수지인 상도(相圖)가 되고, 검게 물든 원상의 고무가 어느 상에 배치되어 있는지를 나타내고 있다. 비교예 10에서 얻어진 수지 조성물 중의 고무 함유 그래프트 중합체 (B-6) 유래의 고무는, 방향족 폴리카르보네이트와 스티렌아크릴로니트릴 수지의 상 계면에 국재화되어 있는 것에 비해, 실시예 8에서 얻어진 수지 조성물 중의 고무 함유 그래프트 중합체 (A-4) 유래의 고무는 매트릭스 수지 중에 균일하게 분산되어 있다. 비교예 10에 비해, 실시예 8은 저온 충격 강도가 우위에 있었기 때문에, 고무가 균일하게 분산되어 있을수록, 충격 강도가 향상된다고 할 수 있다. 도 3으로부터 실시예 8 쪽이 비교예 10에 비해, 고무는 균일하게 분산되어 있고, 방향족 폴리카르보네이트측에 존재하고 있다. 또한, 스티렌아크릴로니트릴 수지 유래의 상분리도 미세하고 균일하게 분산되어 있다. 방향족 폴리카르보네이트는 스티렌아크릴로니트릴 수지에 비교하여 유연하기 때문에, 응력이 부하되었을 경우, 먼저 방향족 폴리카르보네이트에 변형이 발생한다고 생각된다. 따라서, 변형에 의해 발생하는 체적 변형을 고무의 캐비테이션에 의해 완화시킨다는 점에서, 방향족 폴리카르보네이트측에 고무가 균일하게 분산되어 존재하는 것이 바람직하다고 생각된다. 또한 스티렌아크릴로니트릴 수지 유래의 상분리도 미세하고 균일하게 분산되어 있기 때문에 충격 강도가 모두 높다고 생각된다.

도면

도면1



도면2



도면3

