



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0062343
(43) 공개일자 2020년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 265/06 (2006.01) C08F 279/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 265/06 (2013.01)
C08F 2/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7014251
(22) 출원일자(국제) 2018년11월22일
심사청구일자 2020년05월19일
(85) 번역문제출일자 2020년05월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/043162
(87) 국제공개번호 WO 2019/103092
국제공개일자 2019년05월31일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-226679 2017년11월27일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
(72) 발명자
하기, 미사키
일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메
1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
마츠오카, 신지
일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메
1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한상욱, 이제형, 박보현

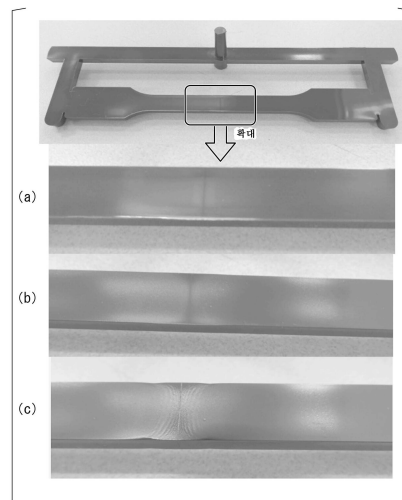
전체 청구항 수 : 총 17 항

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

(57) 요약

열가소성 수지의 강도 발현성을 향상시키면서, 성형체의 습열 노화를 저감시킬 수 있는 고무 함유 그래프트 중합체를 제공한다. 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체는, 상기 고무 함유 그래프트 중합체의 유기 용제 가용분(100질량%)에 있어서, 중량 평균 분자량 80만 이상의 성분의 함유 비율이 1질량% 이상이며, 상기 고무 함유 그래프트 중합체에 있어서의 인 함유량이 3 내지 30mmol/kg이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 220/10 (2013.01)
C08F 220/14 (2013.01)
C08F 279/02 (2013.01)
C08F 283/12 (2013.01)
C08L 51/04 (2013.01)
C08L 51/06 (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

우에다, 마사히로

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

아라이, 히로야

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

명세서

청구범위

청구항 1

고무 함유 그래프트 중합체이며,

상기 고무 함유 그래프트 중합체의 유기 용제 가용분(100질량%)에 있어서, 중량 평균 분자량 80만 이상의 성분의 함유 비율이 1질량% 이상이며,

상기 고무 함유 그래프트 중합체에 있어서의 인 함유량이 3 내지 30mmol/kg인 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고무 함유 그래프트 중합체에 있어서의 나트륨 함유량이 30 질량ppm 이하인 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 용제 가용분의 중량 평균 분자량이 25만 이상인 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 용제 가용분(100질량%)에 있어서, 중량 평균 분자량이 80만 이상인 성분의 함유 비율이 1.3질량% 이상인 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 용제 가용분(100질량%)에 있어서, 중량 평균 분자량이 80만 이상인 성분의 함유 비율이 5질량% 이상인 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 그래프트시키는 고무의 체적 평균 입자 직경이 50 내지 400nm인 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 7

아크릴레이트 (a1) 100질량부 및 알릴메타크릴레이트 (a2) 0.1 내지 3질량부를 포함하는 비닐 단량체를, 과황산염 및 인계 유화제를 사용하여 중합시킴으로써 얻어지는 고무 라텍스에, 메틸메타크릴레이트를 95질량% 이상 포함하는 그래프트용 비닐 단량체를, 과황산염을 사용하여 중합시킴으로써 얻어지는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 비닐 단량체가 아크릴레이트 (a1) 100질량부 및 알릴메타크릴레이트 (a2) 0.1 내지 0.7질량부를 포함하는 비닐 단량체인 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 9

인계 유화제를 사용하여 중합시킴으로써 얻어지는 디엔계 고무 라텍스에, 메타크릴산알킬에스테르를 함유하는 그래프트용 단량체를, 과황산염 및 인계 유화제를 사용하여 유화 그래프트 중합시킴으로써 얻어지는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 10

폴리오르가노실록산계 고무 라텍스에, 메타크릴산알킬에스테르를 함유하는 그래프트용 단량체를, 과황산염 및

인계 유화제를 사용하여 유화 그래프트 중합시킴으로써 얻어지는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 아세트산칼슘으로 응석시킴으로써 얻어지는 고무 함유 그래프트 중합체.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 및 열가소성 수지 (B)를 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 열가소성 수지 (B)가 폴리에스테르 수지를 포함하는 열가소성 수지 (B)인 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 열가소성 수지 (B)가 방향족 폴리카르보네이트 수지를 포함하는 열가소성 수지 (B)인 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 (B)가 폴리에스테르 수지와 방향족 폴리카르보네이트 수지의 알로이인 열가소성 수지 (B)인 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형체.

청구항 17

제16항에 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 11월 27일에 일본에 출원된 특허 출원 제2017-226679호에 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 제조함으로써, 소정의 고무 입자 직경, 고무 구조를 유지한 채 다종 다양한 수지에 분산시킬 수 있다. 그 때문에, 유화 중합으로 얻어지는 고무 함유 그래프트 중합체는, 기계적 강도가 요구되는 수지에 적합하게 사용된다.

[0004] 그러나, 유화 중합으로 얻어지는 고무 함유 그래프트 중합체는, 유화 중합에서 사용되는 중합 촉매나 유화제 등의 잔사에 의해, 열가소성 수지와 용융 혼련, 용융 성형, 얻어진 열가소성 수지 조성물의 성형품의 열노화 시험 등에서 열 열화 유래의 물성 저하가 있다. 특히, 폴리에스테르 수지나 방향족 폴리카르보네이트 수지와 같은 에스테르 결합을 갖는 수지에 있어서는, 성형 온도를 높게 한 경우 및 장기 내열 시험을 실시한 경우, 중합 촉매나 유화제중에 의해 분해가 촉진되어, 성형품의 열안정성 및 기계적 특성이 저하되는 경우가 있었다. 특히 미량의 수분의 영향으로 그의 물성 저하가 가속화되어 품질 관리에 문제가 있는 경우가 많다.

- [0005] 또한, 수지의 기계적 강도를 개량하기 위해서는, 일반적으로 수지 중에 고무를 균일하게 분산시키는 것이 좋다고 되어 있다. 그러나 고무 자체는 일반적인 열가소성 수지에 대하여 상용성이 낮으며, 단독으로는 수지 중에 고무를 균일하게 분산하는 것은 곤란하다.
- [0006] 특허문헌 1에서는, 인계 유화제를 사용하여 중합한 고무 함유 그래프트 중합체를, 방향족 폴리카르보네이트 수지 등의 열가소성 수지에 배합하고 있다.
- [0007] 이 고무 함유 그래프트 중합체는, 철 화합물에 의한 레독스 중합을 포함하는 제조 방법에 의해 제조되고 있기 때문에, 그래프트쇄가 짧아진다. 그 때문에, 폴리카르보네이트 수지계 수지를 비롯한 열가소성 수지, 및 그의 알로이에 대한 분산성은 충분하지 않으며, 선행 기술에서 개시된 고무 함유 그래프트 중합체를 함유하는 열가소성 수지 조성물은, 내충격성이나 인장 강도 등의 기계적 강도의 발현이 충분하지 않았다. 또한, 장기 습열 시험을 행한 경우의 강도 유지성에 대해서도 충분히 만족할 수 있는 것은 아니었다.
- [0008] 특허문헌 2에서는, 과황산염과 술폰산계 유화제를 사용하여 중합한 고무 함유 그래프트 중합체를, 폴리에스테르 수지나 방향족 폴리카르보네이트 수지에 배합하고 있다.
- [0009] 이 고무 함유 그래프트 중합체는, 철 화합물에 의한 레독스 중합을 포함하는 제조 방법이 아니라, 과황산염에 의한 중합을 포함하는 제조 방법에 의해 제조되고 있기 때문에, 그래프트쇄가 길어질 가능성은 있지만, 장기의 습열 시험을 행한 경우, 강도 저하나 색조 열화와 같은 과제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2013/157569호
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2002-173501호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명에 따르면, 고무 함유 그래프트 중합체 및 열가소성 수지를 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물의 강도 발현성을 향상시키면서, 성형체의 열 열화를 수반하는 물성 저하, 특히 습열 노화를 저감시킬 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 검토를 거듭한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0013] 본 발명은 이하의 양태를 갖는다.
- [0014] [1] 고무 함유 그래프트 중합체이며,
- [0015] 상기 고무 함유 그래프트 중합체의 유기 용제 가용분(100질량%)에 있어서, 중량 평균 분자량 80만 이상의 성분의 함유 비율이 1질량% 이상이며,
- [0016] 상기 고무 함유 그래프트 중합체에 있어서의 인 함유량이 3 내지 30mmol/kg인 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0017] [2] 상기 고무 함유 그래프트 중합체에 있어서의 나트륨 함유량이 30 질량ppm 이하인, [1]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0018] [3] 상기 유기 용제 가용분의 중량 평균 분자량이 25만 이상인, [1] 또는 [2]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0019] [4] 상기 유기 용제 가용분(100질량%)에 있어서, 중량 평균 분자량이 80만 이상인 성분의 함유 비율이 1.3질량% 이상인, [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0020] [5] 상기 유기 용제 가용분(100질량%)에 있어서, 중량 평균 분자량이 80만 이상인 성분의 함유 비율이 5질량%

이상인, [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.

- [0021] [6] 그래프트시키는 고무의 체적 평균 입자 직경이 50 내지 400nm인, [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0022] [7] 아크릴레이트 (a1) 100질량부 및 알릴메타크릴레이트 (a2) 0.1 내지 3질량부를 포함하는 비닐 단량체를, 과황산염 및 인계 유화제를 사용하여 중합시킴으로써 얻어지는 고무 라텍스에, 메틸메타크릴레이트를 95질량% 이상 포함하는 그래프트용 비닐 단량체를, 과황산염을 사용하여 중합시킴으로써 얻어지는 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0023] [8] 상기 비닐 단량체가 아크릴레이트 (a1) 100질량부 및 알릴메타크릴레이트 (a2) 0.1 내지 0.7질량부를 포함하는 비닐 단량체인, [7]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0024] [9] 인계 유화제를 사용하여 중합시킴으로써 얻어지는 부타디엔계 고무 라텍스에, 메타크릴산알킬에스테르를 함유하는 그래프트용 단량체를, 과황산염 및 인계 유화제를 사용하여 유화 그래프트 중합시킴으로써 얻어지는 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0025] [10] 폴리오르가노실록산계 고무 라텍스에, 메타크릴산알킬에스테르를 함유하는 그래프트용 단량체를, 과황산염 및 인계 유화제를 사용하여 유화 그래프트 중합시킴으로써 얻어지는 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0026] [11] 아세트산칼슘으로 응석시킴으로써 얻어지는, [7] 내지 [10] 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체.
- [0027] [12] [1] 내지 [11] 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 및 열가소성 수지 (B)를 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.
- [0028] [13] 상기 열가소성 수지 (B)가 폴리에스테르 수지를 포함하는 열가소성 수지 (B)인, [12]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.
- [0029] [14] 상기 열가소성 수지 (B)가 방향족 폴리카르보네이트 수지를 포함하는 열가소성 수지 (B)인, [12] 또는 [13]에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.
- [0030] [15] 상기 열가소성 수지 (B)가 폴리에스테르 수지와 방향족 폴리카르보네이트 수지의 알로이인 열가소성 수지 (B)인, [12] 내지 [14] 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물.
- [0031] [16] [12] 내지 [15] 중 어느 한 항에 기재된 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형체.
- [0032] [17] 사출 성형체인, [16]에 기재된 성형체.

발명의 효과

- [0033] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체는, 고무 함유 그래프트 중합체 및 열가소성 수지를 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물의 강도 발현성을 향상시키면서, 성형체의 습열 노화를 저감시킬 수 있다.
- [0034] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물은 강도 발현성이 높고, 성형체의 습열 노화가 낮다.
- [0035] 본 발명의 성형체는, 습열 노화가 낮다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 각 실시예 또는 각 비교예의 수지 조성물 펠릿으로부터 웰드 강도 측정용의 시험편을 얻을 때의 조건을 설명하는 외관 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0038] [고무 함유 그래프트 중합체]
- [0039] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체는, 유기 용제 가용분의 100질량%에 있어서, 중량 평균 분자량 80만 이상의 성분의 함유 비율이 1질량% 이상이고, 또한 고무 함유 그래프트 중합체의 중량당 인 함유량이 3 내지

30mmol/kg이다.

- [0040] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체(이하, 「고무 함유 그래프트 중합체 (A)」라고도 한다.)는, 고무상 중합체(고무 라텍스)에 대하여, 그래프트용 비닐 단량체가 그래프트 중합된 것(그래프트 라텍스)이다. 예를 들어, 유화제 존재 하, 물 매체 중에서 비닐 단량체를 중합하여 얻어지는 고무상 중합체에 대하여 그래프트용 비닐 단량체를 그래프트 중합시켜 제조할 수 있다.
- [0041] 이하, 고무 함유 그래프트 중합체를 구성하는, 그래프트용 비닐 중합체를 사용한 그래프트 중합에서 유래하는 성분(그래프트용 비닐 중합체가 그래프트 중합되어 형성된 성분)을 「그래프트 성분」이라고도 한다.
- [0042] 본 발명에 사용할 수 있는 고무상 중합체로서는, 유리 전이 온도가 0℃ 이하인 것을 사용할 수 있다.
- [0043] 고무상 중합체의 유리 전이 온도가 0℃ 이하이면, 본 발명의 수지 조성물로부터 얻어지는 성형체의 샤르피 충격 시험의 값으로 표시되는 충격 강도가 개선된다.
- [0044] 고무상 중합체로서는, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0045] 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.
- [0046] 한랭지에 있어서는 보다 저온(-20℃ 이하)에서의 성형체의 충격 강도의 개량이 요구되므로, 유리 전이 온도가 -20℃ 이하인 부타디엔 고무, 스티렌·부타디엔 공중합 고무, 실리콘·아크릴 복합 고무가 바람직하다.
- [0047] 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.
- [0048] 고무상 중합체의 입자 직경이 상기 범위 내에 있으면, 광을 산란시키지 않고 성형 외관을 바람직한 것으로 하기 쉬우며, 고무에 의한 응력 완화가 충분해지고, 충격 강도도 충분한 값으로 하기 쉽다.
- [0049] 고무상 중합체의 체적 평균 입자 직경은, 광산란법을 사용한 나노 입자 직경 분포 측정 장치나 CHDF법(Capillary Hydro Dynamic Fractionation(모세관 동수역학 분별화))을 사용한 모세관 입도 분포계에 의해 측정할 수 있고, 광산란법으로 측정하는 것이 바람직하다.
- [0050] 고무상 중합체의 체적 평균 입자 직경은, 유화 중합에 의한 고무상 중합체의 제조에 있어서, 유화제의 양을 조절함으로써 조정할 수 있다.
- [0051] 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.
- [0052] 입자 직경 분포는, 유화 중합에 의한 고무상 중합체의 제조에 있어서, 유화제의 양을 조절함으로써 작게 할 수 있고, 입자 직경 분포를 1.5 이하로 하기 위해서는 유화 중합에 의해 고무상 중합체를 제조하는 것이 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체에 그래프트 중합시킬 수 있는 그래프트용 비닐 단량체로서는, 메틸메타크릴레이트 또는 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 비닐 단량체 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0054] 비닐 단량체 혼합물에 있어서는, 고무상 중합체에 그래프트 중합되는 그래프트용 비닐 단량체의 총 질량에 대하여, 5질량% 이내라면, 다른 비닐 단량체가 포함되어 있어도 된다. 다른 비닐 단량체로서는, 예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물; 아크릴산메틸, 아크릴산부틸 등의 아크릴산에스테르; 메타크릴산에틸 등의 메타크릴산에스테르 등을 들 수 있고, 이들이 메틸메타크릴레이트와 공중합되어 있어도 된다.
- [0055] 비닐 단량체를 중합(단독 중합 혹은 2종 이상을 조합하여 공중합)하여 얻어지는 중합체 혹은 공중합체의 유리 전이 온도가 70℃ 이상이 되도록 비닐 단량체를 선택하는 것이, 그 후의 응석 공정으로부터 얻어지는 분체 특성(분체의 유동성이나 입자 직경)의 점에서 바람직하다.
- [0056] 고무상 중합체에 대하여 그래프트 중합되는 그래프트용 비닐 단량체를 포함하는 중합체의 유리 전이 온도는 80℃ 이상이 보다 바람직하고, 90 내지 105℃인 것이 더욱 바람직하다. 예를 들어, 메타크릴산메틸과 아크릴산부

틸의 공중합체는, 유리 전이 온도가 90 내지 105℃의 범위가 되기 쉬워, 적합하게 사용된다.

- [0057] 고무 함유 그래프트 중합체 (A) 중의 고무상 중합체의 함유율은, 성형체의 충격 강도의 점에서, 50 내지 95질량 %인 것이 바람직하고, 70 내지 94질량%가 보다 바람직하고, 75 내지 93질량%가 더욱 바람직하고, 77 내지 92 질량%가 특히 바람직하고, 80 내지 91질량%가 가장 바람직하다.
- [0058] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)는, 통상적으로 유화제와 물의 존재 하에서 고무상 중합체를 라텍스 상태로 하고, 거기에 그래프트용 비닐 단량체를 첨가하여 그래프트 중합시켜 얻을 수 있다.
- [0059] 고무상 중합체에는, 가교하여 유기 용제에 불용인 성분의 고무 가교 성분과, 가교하지 않고 중합되어 있는 성분인 고무 비가교 성분이 존재한다. 고무상 중합체에 있어서 고무 가교 성분의 함유 비율이 많은 쪽이 바람직하다.
- [0060] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체에 있어서의 그래프트쇄는, 고무상 중합체에 있어서의 고무 가교 성분과 화학 결합되어 있는, 그래프트용 비닐 단량체에서 유래하는 구성 단위를 갖는 중합체이다.
- [0061] 그래프트 중합에 제공되는 그래프트용 비닐 단량체는, 실제로 고무상 중합체에 화학 결합하는 「비닐 단량체 mgp」와, 고무상 중합체에 화학 결합하지 않고 중합되어, 유리 중합체를 생성하는 「비닐 단량체 mfp」와, 중합 반응하지 않는 「비닐 단량체 mfm」으로 분류할 수 있다. 고무상 중합체와 화학 결합하는 비닐 단량체 mgp 중, 가교하여 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, 가교하여 유기 용제에 불용인 성분 「고무 가교 성분」과 화학 결합하는 비닐 단량체의 함유 비율이 많은 쪽이 바람직하다.
- [0062] 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.
- [0063] 중합 반응하지 않는 비닐 단량체 mfm은, 그 후의 회수 공정(후술하는 응석 또는 분무 회수 공정과 얻어진 분말의 건조 공정)에서, 거의 모두 제거된다.
- [0064] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)는 다음 5 성분으로 구성된다.
- [0065] Rg: 고무 가교 성분과, 거기에 화학 결합되어 있는 그래프트용 비닐 단량체에서 유래하는 그래프트쇄
- [0066] R0: 고무 가교 성분으로 그래프트되지 않는 것
- [0067] Ng: 고무 비가교 성분과, 거기에 화학 결합되어 있는 그래프트용 비닐 단량체에서 유래하는 그래프트쇄
- [0068] N0: 고무 비가교 가교 성분으로 그래프트되지 않는 것
- [0069] 「유리 중합체 Pf」: 고무상 중합체와 그래프트되지 않는 그래프트용 비닐 단량체에서 유래하는 중합물 혹은 공중합물
- [0070] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 유기 용제 불용분은 고무 가교 성분 유래의 성분(Rg+R0)이 된다.
- [0071] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 유기 용제 불용분 및 가용분 추출에 사용할 수 있는 유기 용제는, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 화학적으로 변질시키지 않는 것이면서, 또한 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 구성하는 비가교인 경우의 각 폴리머에 대한 충분한 용해성이 있으면 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게는 아세톤 및 테트라히드로푸란을 들 수 있다.
- [0072] 작업성의 관점에서, 아세톤은 휘발성이 높아 용제 증류 제거가 하기 쉬운 점에서 바람직하다. 단, 아세톤은 스티렌 주성분의 폴리머에 대하여 용해성이 낮으므로, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)에 스티렌 유래의 구성 단위가 포함되는 경우에는 테트라히드로푸란이 바람직하다.
- [0073] (유기 용제 가용분 및 유기 용제 불용분의 측정 방법)
- [0074] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 유기 용제 불용분은, 정칭(精秤)한 고무 함유 그래프트 중합체 샘플과 유기 용제를 충분히 혼합하고, 정제한 후, 원심 분리하여 유기 용제 가용분과 유기 용제 불용분을 분리하는 조작을 복수회 행하여, 합한 유기 용제 불용분으로부터 유기 용매를 제거함으로써 유기 용제 불용분을 정량할 수 있다.

- [0075] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 유기 용제 가용분 및 유기 용제 불용분의 측정 방법의 구체예로서, 유기 용매로서 아세톤을 사용한 예로 설명한다. 유기 용매로서, 아세톤 이외의 유기 용매를 사용하는 경우에는, 하기 예에 준하여, 아세톤을 당해 용매로 대체하여 측정할 수 있다.
- [0076] 50mL의 샘플 바이알에, 고무 함유 그래프트 중합체 샘플 1g(그 질량을 [W0](g)이라 한다.)을 정칭하고, 30mL의 아세톤을 첨가하여 덮개를 닫아, 손으로 교반 후, 8시간 정치하고, 원심 분리기(히타치 고속 냉각 원심기(CR21G), 히타치 고키(주)제)를 사용하여, 온도: 4℃, 회전수: 14,000rpm으로 60분간 원심 분리를 행하여, 가용분과 불용분을 분리한다. 단, 회전수: 14,000rpm으로 60분간 원심 분리를 행한 후, 아세톤이 백탁되어 있을 경우에는, 회전수: 14,000rpm으로 300분 원심 분리하고, 아세톤이 백탁되어 있지 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 하룻밤 이상 40℃에서 가열하여 아세톤을 제거한다. 그 후, 40℃에서 진공 건조시켜, 불용분의 칭량을 행하고(그 질량을 [W1](g)이라 한다.), 그 결과로부터 아세톤 불용분의 비율을 하기 식에 의해 결정한다.
- [0077] 아세톤 불용분(질량%) = $([W1]/[W0]) \times 100$
- [0078] 고무 함유 그래프트 중합체의 100질량%에 있어서의, 유기 용제 불용분의 함유 비율이 92 내지 99.5질량%이면, 「고무 비가교 성분」이 충분히 적다고 판단할 수 있고, 그래프트쇄를 「유리 중합체 Pf」(고무상 중합체와 그래프트되지 않는 것)와 동일값이라고 간주할 수 있다.
- [0079] 고무 함유 그래프트 중합체의 100질량%에 있어서의, 유기 용제 불용분의 함유 비율은, 94 내지 99.5질량%가 바람직하고, 96 내지 99.5질량%가 더욱 바람직하고, 98 내지 99질량%가 특히 바람직하다.
- [0080] 이 경우, 고무 함유 그래프트 중합체는, 상기 Rg와 상기 「유리 중합체 Pf」로 구성된다고 간주할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 「그래프트쇄」는, 고무상 중합체의 유기 용제에 불용인 고무 가교 성분과 화학 결합되어 있는, 그래프트용 비닐 단량체에서 유래하는 구성 단위를 갖는 중합체이다.
- [0082] (유기 용제 추출물의 중량 평균 분자량(Mw) 측정)
- [0083] 유기 용제 가용분의 조성비 측정은 겔 투과 크로마토그래피법(GPC)을 사용하여 측정하였다.
- [0084] 측정 장치: HLC-8320형 도소(주)제
- [0085] 시료 농도: 각 성분 2mg/mL 테트라히드로푸란 용액
- [0086] 가드 칼럼: TSK-guardcolumn SUPERH-H-H(도소(주)사제)
- [0087] 분리 칼럼: TSK-GEL SUPER HM-H(6.0mm ϕ $\times$ 150mm, 도소(주)사제) 2개 접속
- [0088] 검출기: 시차 굴절계(RI)
- [0089] 분리 칼럼 온도: 40℃
- [0090] 이동층: 테트라히드로푸란(유량 0.6ml/min)
- [0091] 샘플 주입량: 10 μ l
- [0092] 교정 곡선 제작 방법: 분자량 기지의 폴리스티렌 11종류(Mw 1013 내지 6770000), 2,2'-메틸렌비스(6-tert-부틸-p-크레졸)(분자량 340)을 사용하여 교정 곡선(3차식)을 작성하고, 중량 평균 분자량을 구하였다.
- [0093] 적분 분자량 분포도를 작성하여 분자량 80만 이상의 성분 비율을 산출하였다.
- [0094] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체는, 유기 용제 가용분의 100질량%에 있어서, 중량 평균 분자량 80만 이상의 성분의 함유 비율이 1질량% 이상이며, 1.3질량% 이상이 바람직하고, 5질량% 이상이 보다 바람직하고, 10질량% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0095] 유기 용매 가용분에 있어서의 중량 평균 분자량 80만 이상의 성분의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 고무 함유 그래프트 중합체의 열가소성 수지에 대한 분산성의 효율화를 촉진하기 쉽다.
- [0096] 고무 함유 그래프트 중합체의 열가소성 수지에 대한 분산성이 높을수록, 충격 강도로 대표되는 기계적 강도가 향상된다. 또한, 고무 함유 그래프트 중합체의 열가소 조성 수지에 대한 분산성이 높을수록, 열가소성 수지가

사출 성형 등에서 용융 성형되는 조건에 의존하지 않고, 양호한 기계적 강도를 발현한다.

- [0097] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)는, 유기 용제 가용분의 중량 평균 분자량이 25만 이상인 것이 바람직하고, 35만 이상이 보다 바람직하고, 50만 이상이 더욱 바람직하다.
- [0098] 유기 용제 가용분의 중량 평균 분자량이 상기 하한값 이상이면, 충격 강도로 대표되는 기계적 강도가 우수한 경향이 있다.
- [0099] (중합 개시제)
- [0100] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체의 그래프트 중합 시에 사용할 수 있는 중합 개시제로서는, 과산화물이나 아조계 개시제 등을 들 수 있다.
- [0101] 그래프트 중합에 있어서는, 철 화합물에 의한 레독스 중합이 다용되고 있지만, 철 화합물에 의한 레독스 중합에서는, 그래프트쇄의 중량 평균 분자량이 환산값으로 25만 미만이 되기 쉽고, 또한 열가소성 수지가 분해되기 쉬워진다.
- [0102] 그래프트쇄를 길게 하는 경우에는 과황산염이 바람직하게 사용되고, 과황산염으로서는, 과황산암모늄(APS), 과황산나트륨(NPS), 과황산칼륨(KPS) 등을 들 수 있다.
- [0103] (아크릴계 고무상 중합체)
- [0104] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)에 사용하는 고무상 중합체가 아크릴계 고무인 경우, 그래프트 교차제로서 알릴메타크릴레이트나 트리알릴이소시아누레이트가 주로 사용된다. 알릴메타크릴레이트쪽이 보다 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 제조하기 쉽다.
- [0105] 하나의 예로서는, 아크릴레이트 (a1) 100질량부 및 알릴메타크릴레이트 (a2) 0.1 내지 3질량부, 바람직하게는 아크릴레이트 (a1) 100질량부 및 알릴메타크릴레이트 (a2) 0.1 내지 0.7질량부를 포함하는 비닐 단량체를, 과황산염으로 중합함으로써, 또는 과황산염 및 인계 유화제를 사용하여 중합함으로써 「고무상 중합체」(고무 라텍스)를 제조하고, 고무 라텍스에 메틸메타크릴레이트를 95질량% 이상 포함하는 그래프트용 비닐 단량체를, 과황산염을 사용하여 중합함으로써 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 얻을 수 있다. 이러한 방법으로 제조한 고무 함유 그래프트 중합체에 있어서는, 유기 용제 가용분의 중량 평균 분자량을 25만 이상으로 하고, 유기 용제 가용분에 있어서의 중량 평균 분자량 80만 이상의 성분의 함유 비율을 1질량% 이상으로 할 수 있다.
- [0106] 상기 제조 방법에 있어서, 아크릴레이트 (a1) 100질량부 및 알릴메타크릴레이트 (a2) 0.1 내지 3질량부를 포함하는 비닐 단량체를, 과황산염으로 중합하여 고무 라텍스를 제조할 때, 또는 메틸메타크릴레이트를 95질량% 이상 포함하는 그래프트용 비닐 단량체를 중합시키기 전에, 고무 라텍스 중의 아크릴레이트 (a1) 100질량부에 대하여 방향족 비닐 단량체 0.5 내지 3.0질량부, 바람직하게는 1.0 내지 2.8질량부를 공중합하는 것이, 유기 용제 불용분을 향상시키는 점에서 바람직하다.
- [0107] (디엔계 고무상 중합체)
- [0108] 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.
- [0109] 디엔계 고무상 중합체의 제조에 사용되는 단량체 전체량의 100질량%에 있어서의 1,3-부타디엔의 비율은 60질량% 이상이 바람직하고, 65질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0110] 단량체 전체량의 100질량%에 있어서의 1,3-부타디엔의 비율이 상기 하한값 이상이면, 충분한 내충격성이 얻어지기 쉽다.
- [0111] (폴리오르가노실록산계 고무상 중합체)
- [0112] 폴리오르가노실록산계 고무상 중합체(폴리오르가노실록산계 고무 라텍스)는, 폴리오르가노실록산 고무 (S-1) 또는 폴리오르가노실록산 복합 고무 (S-2)로부터 선택되는 1종 또는 2종이다.
- [0113] (폴리오르가노실록산 고무 (S-1))
- [0114] 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.

- [0115] 오르가노실록산으로서는, 쇠상 오르가노실록산, 환상 오르가노실록산 중 어느 것도 사용할 수 있지만, 환상 오르가노실록산은, 중합 안정성이 높고, 중합 속도가 크므로 바람직하다.
- [0116] 환상 오르가노실록산으로서는, 3원환 이상의 환상 오르가노실록산이 바람직하고, 3 내지 6원환의 것이 보다 바람직하다.
- [0117] 환상 오르가노실록산으로서는, 예를 들어 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 트리메틸트리페닐시클로트리실록산, 테트라메틸테트라페닐시클로테트라실록산, 옥타페닐시클로테트라실록산을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0118] 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.
- [0119] 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.
- [0120] 실록산 교차제로서는, 식 (I)로 표시되는 실록산을 들 수 있다.
- [0121]
$$\text{RSiR}_n^1(\text{OR})_{(3-n)}^2 \cdots \text{(I)}$$
- [0122] 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.
- [0123]
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_p- \cdots \text{(I-1)}$$
- [0124]
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)-\text{C}_6\text{H}_4- \cdots \text{(I-2)}$$
- [0125]
$$\text{CH}_2=\text{CH}- \cdots \text{(I-3)}$$
- [0126]
$$\text{HS}-(\text{CH}_2)_p- \cdots \text{(I-4)}$$
- [0127] 이들 식 중, R^3 및 R^4 는 각각 수소 또는 메틸기를 나타내고, p 는 1 내지 6의 정수를 나타낸다.
- [0128] 식 (I-1)로 표시되는 관능기로서는, 메타크릴로일옥시 알킬기를 들 수 있다.
- [0129] 이 기를 갖는 실록산으로서는, 예를 들어 β -메타크릴로일옥시에틸디메톡시메틸실란, γ -메타크릴로일옥시프로필메톡시디메틸실란, γ -메타크릴로일옥시프로필디메톡시메틸실란, γ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴로일옥시프로필에톡시디메틸실란, γ -메타크릴로일옥시프로필디에톡시메틸실란, δ -메타크릴로일옥시부틸디에톡시메틸실란을 들 수 있다.
- [0130] 식 (I-2)로 표시되는 관능기로서는, 비닐페닐기 등을 들 수 있다.
- [0131] 이 기를 갖는 실록산으로서는, 예를 들어 비닐페닐에틸디메톡시실란을 들 수 있다.
- [0132] 식 (I-3)으로 표시되는 관능기를 갖는 실록산으로서는, 예를 들어 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란을 들 수 있다.
- [0133] 식 (I-4)로 표시되는 관능기로서는, 머캅토 알킬기를 들 수 있다.
- [0134] 이 기를 갖는 실록산으로서, γ -머캅토프로필디메톡시메틸실란, γ -머캅토프로필메톡시디메틸실란, γ -머캅토프로필디에톡시메틸실란, γ -머캅토프로필에톡시디메틸실란, γ -머캅토프로필트리메톡시실란을 들 수 있다.
- [0135] 이들 실록산 교차제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0136] 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.

- [0137] 말단 봉쇄기를 갖는 실록산 올리고머란, 오르가노실록산 올리고머의 말단에 알킬기 등을 갖고, 폴리오르가노실록산의 중합을 정지시키는 실록산 올리고머를 말한다.
- [0138] 말단 봉쇄기를 갖는 실록산 올리고머로서는, 예를 들어 헥사메틸디실록산, 1,3-비스(3-글리시독시프로필)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 메톡시트리메틸실란을 들 수 있다.
- [0139] 오르가노실록산 혼합물(100질량%) 중의 오르가노실록산의 함유 비율은 60 내지 99.9질량%가 바람직하고, 70 내지 99.9질량%가 보다 바람직하다.
- [0140] 오르가노실록산 혼합물(100질량%) 중의 실록산 교차제의 함유율은, 0.1 내지 10질량%가 바람직하다.
- [0141] 오르가노실록산 혼합물(100질량%) 중의 실록산 가교제의 함유율은, 0 내지 30질량%가 바람직하다.
- [0142] (폴리오르가노실록산 복합 고무 (S-2))
- [0143] 폴리오르가노실록산 복합 고무 (S-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.
- [0144] 복합 고무용 비닐 중합체는, 복합 고무용 비닐 단량체와, 필요에 따라서 가교성 단량체 또는 아크릴 교차제를 중합하여 얻어진다.
- [0145] 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.
- [0146] 복합 고무용 비닐 단량체로서는, 성형체의 내충격성이 우수한 점에서, n -부틸아크릴레이트가 바람직하다.
- [0147] 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.
- [0148] 아크릴 교차제는, 반응성이 다른 중합성 불포화 결합을 2개 이상 갖는 다관능성 단량체이다.
- [0149] 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.
- [0150] 아크릴 교차제는 가교성 단량체와 동일하게 중합성 불포화 결합을 2개 이상 갖기 때문에, 가교제로서의 기능도 갖는다.
- [0151] 복합 고무용 비닐 단량체의 100질량부에 대하여, 가교성 단량체는 0 내지 15부 사용되는 것이 바람직하고, 0.1 내지 10부가 보다 바람직하다.
- [0152] 가교성 단량체의 사용량이 상기 상한값 이하이면, 성형체의 내충격성이 우수한 경향이 있다.
- [0153] 복합 고무용 비닐 단량체의 100질량부에 대하여, 아크릴 교차제는 0 내지 15부 사용되는 것이 바람직하고, 0.1 내지 10부가 보다 바람직하다.
- [0154] 아크릴 교차제의 사용량이 상기 상한값 이하이면, 성형체의 내충격성이 우수한 경향이 있다.
- [0155] 폴리오르가노실록산 복합 고무 (S-2)의 100질량%에 있어서, 폴리오르가노실록산 고무 (S-1)의 함유율은 0.1 내지 99.9질량%인 것이 바람직하고, 5 내지 99.9질량%가 보다 바람직하고, 7 내지 99.9질량%가 특히 바람직하다.
- [0156] 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.

- [0157] (유화제)
- [0158] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)는 유화 중합에 의해 제조할 수 있다.
- [0159] 유화 중합에서 사용하는 유화제로서는, 공지된 것을 사용할 수 있지만, 고무 함유 그래프트 중합체 (A)를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 내습 열노화성이 향상되는 점에서, 인산계 화합물 혹은 인산계 화합물의 금속염 (인계 유화제)이 바람직하다.
- [0160] 고무 함유 그래프트 중합체 (A)의 제조 방법은, 이하의 공정을 갖는 것이어도 된다.
- [0161] · 중합 유화제의 존재 하, 수 중에서 소정의 단량체를 중합시켜 고무상 중합체를 형성하는 공정 (a1)
- [0162] · 중합 유화제의 존재 하, 수 중에서 고무상 중합체(코어)에 소정의 단량체를 그래프트시키는 공정 (a2)
- [0163] 상기 인계 유화제는, 공정 (a1) 및 공정 (a2)의 양쪽의 공정에서 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 유화 중합에 계속되는 응축 공정에서도, 인계 유화제를 추가로 투입할 수 있다.
- [0164] 술폰산의 금속염이, 대부분의 고무 함유 그래프트 중합체 (A)에 사용되고 있지만, 옥소산 유래의 황은, 열가소성 수지의 열 열화를 촉진시키기 때문에 바람직하지 않다.
- [0165] 인산계 화합물의 금속염으로서는, 중합 시의 안정성이 높아지는 점에서, 분자 중에 $-PO_3M_2$, $-PO_2M$ (단, M은 수소 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속이다.)으로 표시되는 기를 갖는 화합물이 바람직하고, 보다 바람직하게는 하기 일반식 (II)로 표시되는 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산에스테르이다.
- [0166] $[R_5O-(R_6O)_s]_t-P(=O)-(OM)_x \quad \cdots \cdots (II)$ (식 중, R_5 는 탄소수 10 내지 18의 직쇄 또는 분지 알킬기, R_6 는 탄소수 2 또는 3의 직쇄 혹은 분지 알킬렌기, M은 수소 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속, s는 1 내지 20의 정수, t는 1 또는 2이며, x는 1 또는 2이며, t+x는 3이다.)
- [0167] 상기 일반식 (II)로 표시되는 화합물로서는, 모노-n-도데실옥시헥사옥시에틸렌인산, 디-n-도데실옥시헥사옥시에틸렌인산, 모노-n-테트라데실옥시헥사옥시에틸렌인산, 디-n-테트라데실옥시헥사옥시에틸렌인산 등의 직쇄 알킬옥시폴리옥시에틸렌인산; 모노-이소도데실옥시헥사옥시에틸렌인산, 디-이소도데실옥시헥사옥시에틸렌인산, 모노-이소트리데실옥시헥사옥시에틸렌인산, 디-이소트리데실옥시헥사옥시에틸렌인산, 모노-이소테트라데실옥시헥사옥시에틸렌인산, 디-이소테트라데실옥시헥사옥시에틸렌인산 등의 분지 알킬옥시폴리옥시에틸렌인산; 및 이들의 알칼리 금속(Na, K 등)염 혹은 알칼리 토류 금속(Ca, Ba 등)염을 들 수 있다.
- [0168] 또한, 상기 일반식 (II)로 표시되는 화합물로서는, 이 외에도, 모노-n-데실옥시테트라옥시프로필렌인산, 디-n-데실옥시테트라옥시프로필렌인산, 모노-n-도데실옥시테트라옥시프로필렌인산, 디-n-도데실옥시테트라옥시프로필렌인산, 모노-n-테트라데실옥시테트라옥시프로필렌인산, 디-n-테트라데실옥시테트라옥시프로필렌인산 등의 직쇄 알킬옥시폴리옥시프로필렌인산; 모노-이소데실옥시테트라옥시프로필렌인산, 디-이소데실옥시테트라옥시프로필렌인산, 모노-이소도데실옥시테트라옥시프로필렌인산, 디-이소도데실옥시테트라옥시프로필렌인산, 모노-이소테트라데실옥시테트라옥시프로필렌인산, 디-이소테트라데실옥시테트라옥시프로필렌인산 등의 분지알킬옥시폴리옥시프로필렌인산; 및 이들의 알칼리 금속(Na, K 등)염 혹은 알칼리 토류 금속(Ca, Ba 등)염을 들 수 있다.
- [0169] 이들 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산에스테르류는 1종을 사용해도, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0170] 또한, 알킬폴리옥시에틸렌옥시에탄올 등의 비이온성 계면 활성제를 병용해도 된다.
- [0171] 인산계 화합물의 금속염(예를 들어, 알킬인산염류, 알킬아틸인산염류)은, 중합 시의 안정성을 확보하는 관점에서, 폴리옥시알킬렌알킬페닐에테르인산염, 폴리옥시알킬렌알킬에테르인산염인 것이 바람직하고, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르인산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산염이 보다 바람직하고, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산염이 더욱 바람직하다.
- [0172] 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산염의 알킬기는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20이며, 5 내지 18이 바람직하고, 7 내지 16이 보다 바람직하고, 10 내지 16이 더욱 바람직하다.
- [0173] 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산염의 옥시에틸렌 단위의 유닛수는, 예를 들어 2 내지 14이며, 2 내지 10이 바람직하고, 2 내지 8이 보다 바람직하고, 2 내지 6이 더욱 바람직하다.
- [0174] 이들 유화제는, 폴리에스테르 수지나 폴리카르보네이트 수지를 쉽게 열화시키지는 않고, 또한 물이나 용제에 의

한 세정에 의해, 고무 함유 그래프트 중합체 중으로부터 어느 정도의 제거가 가능하다.

- [0175] 유화 중합에 의해 얻어진 라텍스 상태의 고무 함유 그래프트 중합체는, 응석하여 세정한 후에 건조시킴으로써, 또는 분무 회수함으로써, 분체로서 얻을 수 있다.
- [0176] 응석에 의해 회수하는 경우, 응석제로서는, 각종 무기 또는 유기산 및 그들의 염류, 예를 들어 황산, 질산, 염산, 인산, 아인산, 아세트산, 황산알루미늄, 황산마그네슘, 황산나트륨, 질산나트륨, 염화알루미늄, 염화칼슘, 염화나트륨, 아세트산칼슘, 아세트산나트륨을 들 수 있다.
- [0177] 이들 중에서도, 고무 함유 그래프트 중합체 중에 잔존하는 알칼리 토류 금속을 저감시킬 수 있기 때문에, 아세트산칼슘이 바람직하다.
- [0178] 응석제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 병용해도 된다.
- [0179] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체에 있어서의 알칼리 토류 금속의 함유량은, 폴리카르보네이트 수지나 폴리에스테르 수지를 열화시키지 않고, 양호한 열안정성을 확보한다는 점에서, 2000ppm(질량 기준) 이하가 바람직하고, 1000ppm(질량 기준) 이하가 보다 바람직하고, 500ppm(질량 기준) 이하가 더욱 바람직하다.
- [0180] 고무 함유 그래프트 중합체에 있어서의 알칼리 토류 금속의 함유량이 상기 범위 내이면, 고무 함유 그래프트 중합체의 열안정성, 색조, 내습 열노화성이 양호해진다.
- [0181] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체에 있어서의 인 함유량은, 3 내지 30mmol/kg이며, 5 내지 25mmol/kg이 바람직하다.
- [0182] 고무 함유 그래프트 중합체에 있어서의 인 함유량이 상기 범위 내이면, 고무 함유 그래프트 중합체와 열가소성 수지를 포함하는 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형체의 내습 열노화성이 양호해진다.
- [0183] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체에 있어서의 나트륨 함유량은, 양호한 열안정성을 확보하기 위해서, 30ppm(질량 기준) 이하가 바람직하고, 10ppm 이하가 보다 바람직하고, 5ppm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0184] (열가소성 수지 (B))
- [0185] 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 함유 수지 조성물은, 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체 및 열가소성 수지 (B)를 포함한다.
- [0186] 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 다중 다용의 열가소성 수지에 응용할 수 있다.
- [0187] 엔지니어링 플라스틱으로서, 공지된 각종 열가소성 엔지니어링 플라스틱이면 특별히 제한은 없고, 폴리페닐렌 에테르; 폴리카르보네이트; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 중합체; 신디오택틱 폴리스티렌; 6-나일론, 6,6-나일론 등의 나일론계 중합체; 폴리아릴레이트; 폴리페닐렌술폰; 폴리에테르케톤; 폴리에테르에테르케톤; 폴리술폰; 폴리에테르술폰; 폴리아미드이미드; 폴리에테르이미드; 폴리아세탈 등을 예시할 수 있다.
- [0188] 또한, 고도로 내열성이 우수하고, 용융 유동성이 필요해지는 내열 ABS 등의 특수한 스티렌계 수지나 내열 아크릴계 수지 등도 본 발명에 있어서의 엔지니어링 플라스틱으로서 예시할 수 있다.
- [0189] 이들 중에서도, 방향족 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 및 스티렌계 수지가 보다 바람직하다.
- [0190] 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.
- [0191] 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 있

다.

- [0192] 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 다이소시아네이트(유기 다이소시아네이트로서는, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 톨루엔다이소시아네이트, p-페닐렌다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, 나프탈렌다이소시아네이트, 수소화4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트(4,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트), 이소포론다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 등을 들 수 있고, 이들 유기 다이소시아네이트 중에서도 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트) 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.
- [0193] 스티렌계 수지로서는, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌- α -메틸스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트-스티렌- α -메틸스티렌 공중합체, ABS 수지, AS 수지, MABS 수지, MBS 수지, AAS 수지, AES 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌- α -메틸스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌- α -메틸스티렌 공중합체, 스티렌-무수 말레산 공중합체, 스티렌-말레이미드 공중합체, 스티렌-N-치환 말레이미드 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-N-치환 말레이미드 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌- β -이소프로페닐나프탈렌 공중합체 및 아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌- α -메틸스티렌-말레이미드 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0194] 이들은 각각 단독으로 함유 되어도 되고, 또는 2종 이상이 함유되어도 된다.
- [0195] 폴리에스테르는 다염기산과 다가 알코올을 포함하는 중합체이고, 열가소성을 갖는 것을 조건으로 하며 특별히 한정되지 않는다.
- [0196] 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.
- [0197] 폴리에스테르계 수지는 단독 중합체, 공중합체혹은 이들 2종 이상의 블렌드물이어도 된다. 또한, 이스트만 케미컬계의 상품명 「PETG」 등도 적합하게 사용된다.
- [0198] 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.
- [0199] 할로젠화 집합체로서는, 염화비닐의 단독 중합체, 염화비닐이 80질량% 이상인 비율로 함유되는 공중합체, 고염소화 폴리염화비닐을 들 수 있다.
- [0200] 공중합체의 성분으로서, 염화비닐 이외에도, 에틸렌, 아세트산비닐, 메틸메타크릴레이트 및 부틸아크릴레이트 등의 모노비닐 화합물을 들 수 있다.
- [0201] 공중합체 중의 100질량%에 있어서, 이들 모노비닐 화합물은 그의 함계량으로 20질량% 이하의 비율로 함유되어도 된다.
- [0202] 상기 단독 중합체 및 공중합체는 각각 단독으로 함유 되어도 되고, 또는 2종 이상이 함유되어도 된다.
- [0203] 또한, 불소화 중합체, 퀴소화 집합체, 요오드화 중합체 등도 들 수 있다.

- [0204] 아크릴계 수지로서, 메틸메타크릴레이트와 공중합 가능한 비닐 단량체를 중합하여 얻어지는 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0205] 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.
- [0206] 폴리페닐렌에테르, 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 수지와와 폴리머 알로이드 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0207] 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.
- [0208] 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.
- [0209] **실시예**
- [0210] 이하, 제조예 및 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 제조예 1 내지 13은 고무상 중합체 및 고무 함유 그래프트 중합체 (A) 등의 제조예이다. 또한, 「부」는 「질량부」를 의미하고, 「%」는 「질량%」를 의미하고, 입자 직경은 체적 평균 입자 직경(Dv)을 의미한다. 또한, 이하에 있어서의 측정 및 시험은 다음과 같이 행하였다.
- [0211] [고무 함유 그래프트 중합체의 유기 용제 가용분의 분자량 측정]
- [0212] 이하 [1]과 [2]의 수순에 의해, 유기 용제 가용분의 분자량을 측정한다.
- [0213] [1] 건조 시료의 조제
- [0214] 고무 함유 그래프트 중합체 1질량%, 아세톤 99질량%를 포함하는 혼합물을 조제하여, 이하 (1) 내지 (4)의 조작을 행하여, 「건조 시료」를 얻는다.
- [0215] (1) 상기 혼합물을 14,000rpm, 300분간 원심 분리 조작한다.
- [0216] (2) 상청을 추출하여 플라스크 내에 넣는다.
- [0217] (3) 플라스크를 온도 56℃의 항온조 중에 세팅하여, 증발기에 의해 휘발분을 증류 제거한다.
- [0218] (4) 플라스크 내의 잔존물을 120℃에서 3시간 건조시켜 「건조 시료」를 얻는다. 「건조 시료」가 유기 용제 가용분이다.
- [0219] [2] 분자량의 측정
- [0220] (1) [1]에서 채취한 유기 용제 가용분을 테트라히드로푸란(THF)에 용해시킨다. (시료 농도: 0.2 내지 0.3질량%)
- [0221] (2) GPC(겔 침투 크로마토그래피)를 사용하여 분자량 분포(중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)으로부터 산출할 수 있다.)를 측정한다. 검량선에 사용하는 표준 폴리머는 폴리스티렌, 용리액은 THF, 도소(주)의 TSK-GEL 칼럼, 검출은 시차 굴절률 검출기를 사용하여 실시하였다.
- [0222] [고무 함유 그래프트 중합체의 잔존 원소 분석]
- [0223] 그래프트 공중합체를 포함하는 분체 0.25g을 분해 용기 내에 계량하여 넣고, 질산8ml를 첨가하여 마이크로웨이브(습식 분해)로 분해시킨다. 냉각 후, 불화수소산 2ml를 첨가하여, 다시 마이크로웨이브로 처리한 후, 증류수로 50ml로 메스업하여 검액으로 한다. 이 검액에 대하여 ICP 발광 분석 장치(IRIS Interpid II XSP: Thermo사

제)를 사용하여, 인, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 황의 함유량을 정량한다.

[0224] [입자 직경의 측정]

[0225] 나노 입자 직경 분포 측정 장치 SALD-7100(시마즈 세이사쿠쇼(주)제)을 사용하여 측정하였다.

[0226] [중합물의 측정]

[0227] 이하의 수순에 의해, 그래프트 라텍스의 중합물을 측정한다.

[0228] (i) 알루미늄 접시의 질량(x)을 0.1mg의 단위까지 측정한다.

[0229] (ii) 알루미늄 접시에 중합체 (X)의 라텍스를 약 1g 취하고, 중합체 (X)의 라텍스가 들어있는 알루미늄 접시의 질량(y)을 0.1mg의 단위까지 측정한다.

[0230] (iii) 중합체 (X)의 라텍스가 들어있는 알루미늄 접시를 180℃의 건조기에 넣고, 45분간 가열한다.

[0231] (iv) 알루미늄 접시를 건조기로부터 취출하여, 데시케이터 내에서 25℃까지 냉각시키고, 그 질량(z)을 0.1mg의 단위까지 측정한다.

[0232] (v) 이하의 식에 기초하여, 중합체 (X)의 라텍스의 고형분 농도(%)를 산출한다.

[0233] 고형분 농도(%)= $\{(z-x)/(y-x)\} \times 100$

[0234] (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 중합물로 한다.

[0235] <제조예 1>

[0236] 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 혼합하여, 5분 교반한 후, 표 1에 나타내는 중합 개시제 「성분 3」을 첨가하고, 중합을 개시시켰다(중합 발열에 의해 최댓값에서 10℃ 정도 상승하는 경우가 있음). 그 후, 액온이 78℃를 하회하지 않도록 고정한 채 25분 유지하였다.

[0237] 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. 계속하여 표 1에 나타내는 그래프트 성분 모노머 「성분 6」의 액온을 80±2℃로 제어하면서 30분간에 걸쳐 적하하였다. 그 후 액온을 80℃±2℃로 고정한 채 60분 유지하였다. 이와 같이 하여 그래프트 라텍스를 얻었다. 중합물은 94.0 내지 99.5%였다.

[0238] 또한, 트리데실옥시헥사옥시에틸렌인산나트륨은 상품명 「포스페놀(등록 상표) RS-610NA, 도호 가가꾸 고교사제」를, 도데실벤젠술폰산나트륨은 상품명 「네오펠렉스 G-15, KAO사제」를, 디알킬술폰속신산나트륨은 상품명 「펠렉스 OT-P, KAO사제」를 사용하였다.

표 1

		제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6
	고무 함유 그래프트 중합체	A-1	A-2	B-1	B-2	B-3	B-4
성분 1	탈이온수	180	180	180	180	180	180
	트리데실옥시 헥사옥시에틸렌인산나트륨	0.02	0.45	—	—	0.02	—
	디알킬술포속신산나트륨	—	—	0.08	0.08	—	0.80
성분 2	메틸메타크릴레이트	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15
	아크릴산n-부틸	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
성분 3	퍼옥소2황산칼륨	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
성분 4	아크릴산n-부틸	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
	알릴메타크릴레이트	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
	트리데실옥시 헥사옥시에틸렌인산나트륨	0.50	0.50	—	—	0.50	—
	도데실벤젠술포나트륨	—	—	0.38	0.38	—	0.38
	탈이온수	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00
성분 5	황산제1철	—	—	0.001	—	0.001	—
	에틸렌디아민4아세트산·2나트륨	—	—	0.003	—	0.003	—
	나트륨포름알데히드 술포실레이트	—	—	0.30	—	0.30	—
	탈이온수	—	—	4.17	—	4.17	—
성분 6	메틸메타크릴레이트	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
	아크릴산n-부틸	—	—	—	—	—	—
	t-부틸히드로옥시드	—	—	0.04	—	0.04	—
	트리데실옥시 헥사옥시에틸렌인산나트륨	—	—	—	—	0.20	—
	탈이온수	—	—	—	—	6.50	—
고무 중합체 라텍스의 입자 직경[nm]		230	88	230	200	250	92

[0239]

[0240]

표 2에 나타내는 「성분 7」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

	재료	부
성분 7	탈이온수	500
	아세트산칼슘	5

[0241]

[0242]

<제조예 2 내지 6>

[0243]

표 1에 나타내는 각 성분을 변경한 것 이외에는 제조예 1과 동일하게 하여 고무 함유 그래프트 중합체 (A-2) 및 (B-1) 내지 (B-4)의 분체를 얻었다. 단, B-3은 「성분 6」을 강제 유화시킨 후 적하하였다. 또한, B-1 및 B-3은 「성분 6」을 적하하기 직전에, 「성분 5」를 첨가하고, 30분간 가열 교반한 후에, 「성분 6」의 적하를 개시하였다. 고무 라텍스 및 그래프트 라텍스의 중합률은 모두 95% 이상이였다.

[0244]

<제조예 7>

[0245]

(1) 디엔계 고무상 중합체의 라텍스 (R-1)의 제조

[0246]

제1 단량체 혼합액으로서 표 3에 나타내는 「성분 1」을 용량 70L의 오토클레이브 내에 투입하고, 승온하여 액온이 50℃가 된 시점에서, 표 3에 나타내는 「성분 2」의 산화 환원계 개시제를 첨가하여 반응을 개시하고, 그

후 또한 액온을 60℃까지 승온시켰다. 그 후, 표 3에 나타내는 「성분 3」의 중합 개시제를, 중합 개시로부터 3시간 후 및 4시간 후의 2회로 나누어 첨가하고, 표 3에 나타내는 「성분 4」의 유화제, 표 3에 나타내는 「성분 5」의 제2 단량체 혼합액, 표 3에 나타내는 「성분 6」의 중합 개시제를 8시간에 걸쳐 오토클레이브 내에 연속적으로 적하하였다. 그로부터, 액온을 80℃까지 승온하고, 표 3에 나타내는 「성분 7」을 첨가한 후 15시간 반응시켜, 전화를 98% 이상의 고무상 중합체의 라텍스(R-1)을 얻었다.

[0247] 또한, 도데실벤젠술폰산나트륨은 상품명 「네오펠렉스 G-15, KA0사제」를, 폴리옥시에틸렌(4)알킬에테르인산나트륨은 상품명 「포스페놀(등록 상표) RD-510Y, 도호 가가꾸 고교사제」를 사용하였다.

표 3

	재료	부
성분 1	1,3-부타디엔	19
	스티렌	1
	t-도데실머캅탄	0.1
	이소프로필벤젠히드로퍼옥시드	0.3
	도데실벤젠술폰산나트륨	0.08
	수산화나트륨	0.01
	탈이온수	272
성분 2	황산제1철	0.001
	에틸렌디아민4아세트산·2나트륨염	0.008
	나트륨포름알데히드술포옥실레이트	0.05
	탈이온수	5
성분 3	이소프로필벤젠히드로퍼옥시드	0.1
	탈이온수	2.7
성분 4	폴리옥시에틸렌(4)알킬에테르인산나트륨	0.8
성분 5	1,3-부타디엔	80
	t-도데실머캅탄	0.4
	탈이온수	4
성분 6	이소프로필벤젠히드로퍼옥시드	0.36
	탈이온수	4
성분 7	이소프로필벤젠히드로퍼옥시드	0.06
	탈이온수	1.4

[0248]

[0249] (2) 고무 함유 그래프트 중합체의 그래프트 중합체 (A-3)의 제조

[0250] 라텍스(R-1) 240부(투입 모노머 성분으로서 60부)를, 교반기 및 환류 냉각관을 구비한 반응 용기 내에 투입하여, 질소 기류를 통과시킴으로써 플라스크 내 분위기의 질소 치환을 행하고, 액온을 80℃까지 승온시켰다. 이어서, 표 4에 나타내는 「성분 1」을 첨가하였다. 그리고, 표 4에 나타내는 「성분 2」의 혼합물을 강제 유화시켜, 90분간에 걸쳐 반응 용기 내에 적하한 후, 60분간 가열 교반을 계속하였다. 또한 표 4에 나타내는 「성분 3」을 포함하는 수용액을 첨가하고, 30분간 가열 교반한 후, 표 4에 나타내는 「성분 4」의 모노머를 60분간에 걸쳐 반응 용기 내에 적하하고, 90분간 가열 교반을 계속하였다. 이와 같이 하여, 고무상 중합체에 대하여 비닐 단량체를 그래프트 중합시켜, 고무 함유 그래프트 중합체의 라텍스를 얻었다. 중합률은 98.5%였다. 이 라텍스 중의 중합체 입자의 체적 평균 입자 직경(Dv)은 170nm였다.

[0251] 또한, 트리데실옥시헥사옥시에틸렌인산은 상품명 「포스페놀(등록 상표) RS-610, 도호 가가꾸 고교사제」를 사용하였다.

표 4

	재료	제조예 7	제조예 8
		A-3	A-4
		부	
	디엔계 고무 중합체 라텍스(R-1)	240	300
성분1	퍼옥소2황산칼륨	0.1	0.01
	탈이온수	6	6
성분2	아크릴산n-부틸	20	-
	트리테실옥시헥사옥시에틸렌인산	0.13	-
	탈이온수	13	-
성분3	퍼옥소2황산칼륨	0.01	-
	탈이온수	6	-
성분4	메틸메타크릴레이트	20	25

[0252]

[0253] 얻어진 고무 함유 그래프트 중합체 라텍스에, 페놀계 산화 방지제의 Irg1076(n-옥타데실-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트) 0.25질량부와, 티오에테르계 산화 방지제인 AO-412S(비스[3-(도테실티오)프로피온산]2,2-비스[[3-(도테실티오)-1-옥소프로필옥시]메틸]-1,3-프로판디일)을 0.75질량부 첨가하였다. 이어서, 아세트산칼슘 5질량부가 들어간 탈이온수 460질량부에 첨가하여 중합물을 응석하고, 수세, 탈수, 건조시켜 고무 질 그래프트 중합체 (A-3)을 얻었다.

[0254] <제조예 8>

[0255] 표 4에 나타내는 각 성분을 변경한 것 이외에는 제조예 7과 동일하게 하여 고무 함유 그래프트 중합체 (A-4)의 분체를 얻었다. 고무 함유 그래프트 중합체 라텍스의 중합률은 94.1%였다.

[0256] <제조예 9>

[0257] (1) 디엔계 고무상 중합체의 라텍스 (R-2)의 제조

[0258] 제1 단량체 혼합액으로서 표 5에 나타내는 「성분 1」을 용량 70L의 오토클레이브 내에 투입하고, 승온하여 액온이 43℃가 된 시점에서, 표 5에 나타내는 「성분 2」의 산화 환원계 개시제를 첨가하였다. 그 후 또한 액온을 65℃까지 승온한 후 10시간 반응시켜, 고무상 중합체의 라텍스 (R-2)를 얻었다. 이 라텍스 중의 중합체 입자의 체적 평균 입자 직경(Dv)은 86nm였다.

[0259] 또한, 폴리옥시에틸렌(4)알킬에테르인산나트륨은 상품명 「포스페놀(등록 상표) RD-510Y, 도호 가가꾸 고교사제」를 사용하였다.

표 5

	재료	부
성분 1	1,3-부타디엔	100
	이소프로필벤젠히드로퍼옥시드	0.3
	폴리옥시에틸렌(4)알킬에테르인산나트륨	0.5
	탈이온수	50
성분2	황산제1철	0.001
	에틸렌디아민4아세트산·2나트륨염	0.008
	나트륨포름알데히드술포옥실레이트	0.05
	탈이온수	5

[0260]

[0261] (2) 고무 함유 그래프트 중합체의 그래프트 중합체 (A-5)의 제조

[0262] 라텍스 (R-2) 240부(투입 모노머 성분으로서 60부)를, 교반기 및 환류 냉각관을 구비한 반응 용기 내에 투입하

여, 질소 기류를 통과시킴으로써 플라스크 내 분위기의 질소 치환을 행하고, 액온을 80℃까지 승온시켰다. 이어서, 표 6에 나타내는 「성분 1」을 첨가하였다. 그리고, 표 6에 나타내는 「성분 2」의 혼합물을 강제 유화시켜, 90분간에 걸쳐 반응 용기 내에 적하한 후, 60분간 가열 교반을 계속하였다. 또한 표 6에 나타내는 「성분 4」의 모노머를 60분간에 걸쳐 반응 용기 내에 적하한 후, 90분간 가열 교반을 계속하였다. 이와 같이 하여, 고무상 중합체에 대하여 비닐 단량체를 그래프트 중합시켜, 고무 함유 그래프트 중합체의 라텍스를 얻었다. 중합률은 100%였다.

[0263] 또한, 트리데실옥시헥사옥시에틸렌인산은 상품명 「포스페놀(등록 상표) RS-610, 도호 가가꾸 고교사제」를 사용하였다.

표 6

	재료	제조예 9
		A-5
		부
	디엔계 고무 중합체 라텍스(R-2)	300
성분1	퍼옥소2황산칼륨	0.1
	탈이온수	6
성분2	아크릴산n-부틸	20
	트리데실옥시헥사옥시에틸렌인산	0.13
	탈이온수	13
성분3	메틸메타크릴레이트	20

[0264]

[0265] 얻어진 고무 함유 그래프트 중합체 라텍스에, 페놀계 산화 방지제의 Irg1076(n-옥타데실-3-(3',5'디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트) 0.25질량부와, 티오에테르계 산화 방지제인 A0-412S(비스[3-(도데실티오)프로피온산]2,2-비스[[3-(도데실티오)-1-옥소프로필옥시]메틸]-1,3-프로판디일)을 0.75질량부 첨가하였다. 이어서, 아세트산칼슘 5질량부가 들어간 탈이온수 460질량부에 첨가하여 중합물을 응석하고, 수세, 탈수, 건조시켜 고무질 그래프트 중합체 (A-5)를 얻었다.

[0266] <제조예 10>

[0267] (1) 디엔계 고무상 중합체의 라텍스 (R-3)의 제조

[0268] 제1 단량체 혼합액으로서 표 7에 나타내는 「성분 1」을 용량 70L의 오토클레이브 내에 투입하고, 승온하여 액온이 43℃가 된 시점에서, 표 7에 나타내는 「성분 2」의 산화 환원계 개시제를 첨가하여 반응을 개시하고, 그 후 또한 액온을 65℃까지 승온시켰다. 중합 개시로부터 3시간 후에 표 7에 나타내는 「성분 3」의 중합 개시제를 첨가하고, 그 1시간 후부터 표 7에 나타내는 「성분 4」의 제2 단량체 혼합액, 표 7에 나타내는 「성분 5」의 유화제 수용액, 표 7에 나타내는 「성분 6」의 중합 개시제를 8시간에 걸쳐 오토클레이브 내에 연속적으로 적하하였다. 중합 개시로부터 4시간 반응시켜, 고무상 중합체의 라텍스 (R-3)을 얻었다. 이 라텍스 중의 중합체 입자의 체적 평균 입자 직경(Dv)은 180nm였다.

[0269] 또한, 알킬디페닐에테르디술폰산나트륨은 상품명 「펠렉스 SS-L, KAO사제」를 사용하였다.

표 7

	재료	부
성분1	1,3-부타디엔	19
	스티렌	1
	t-도데실머캅탄	0.1
	이소프로필벤젠히드로퍼옥시드	0.3
	나트륨포름알데히드술포옥실레이트	0.2
	알킬디페닐에테르	0.1
	디술폰산나트륨(SS-L)	0.01
	수산화칼륨	146
	탈이온수	0.0005
성분2	황산제1철	0.0015
	에틸렌디아민4아세트산·2나트륨염	4
	탈이온수	0.1
성분3	이소프로필벤젠히드로퍼옥시드	76
성분4	1,3-부타디엔	4
	스티렌	0.4
	t-도데실머캅탄	1.3
성분5	알킬디페닐에테르	0.4
	디술폰산나트륨(SS-L)	29
	나트륨포름알데히드술포옥실레이트	0.6
성분6	탈이온수	

[0270]

[0271]

(2) 고무 함유 그래프트 중합체의 그래프트 중합체 (B-5)의 제조

[0272]

라텍스 (R-3) 219부(투입 모노머 성분으로서 75부)를, 교반기 및 환류 냉각관을 구비한 반응 용기 내에 투입하여, 질소 기류를 통과시킴으로써 플라스크 내 분위기의 질소 치환을 행하고, 표 8에 나타내는 「성분 1」을 첨가하였다. 이어서, 반응 용기 내의 액온을 80℃로 승온하고, 표 8에 나타내는 「성분 2」를 포함하는 수용액을 첨가하고, 이어서 표 8에 나타내는 「성분 3」의 혼합물을 60분간에 걸쳐 반응 용기 내에 적하하고, 또한 60분간 가열 교반을 계속하였다. 이와 같이 하여, 고무상 중합체에 대하여 비닐 단량체를 그래프트 중합시켜, 고무 함유 그래프트 중합체의 라텍스를 얻었다. 중합률은 100%였다.

표 8

	재료	제조예10	제조예11
		B-5	B-6
		부	
성분1	디엔계 고무 중합체 라텍스(R-3)	219	222
	탈이온수	-	153
	나트륨포름알데히드술포옥실레이트	0.05	0.06
	탈이온수	4	5
성분2	메틸메타크릴레이트	25	20
	t-부틸히드로퍼옥시드	0.04	0.08

[0273]

[0274]

얻어진 고무 함유 그래프트 중합체 라텍스에, 페놀계 산화 방지제의 Irg1076(n-옥타데실-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트) 8.3질량부를 첨가하였다. 이어서, 아세트산칼슘 5질량부가 들어간 탈이온수 625질량부에 첨가하여 중합물을 응축하고, 수세, 탈수, 건조시켜 고무질 그래프트 중합체 (B-5)의 분체를 얻었다.

- [0275] <제조예 11>
- [0276] 표 8에 나타내는 각 성분을 변경한 것 이외에는 제조예 10과 동일하게 하여 고무 함유 그래프트 중합체 (B-6)의 분체를 얻었다. 중합률은 100%였다.
- [0277] <제조예 12>
- [0278] (1) 폴리오르가노실록산 고무의 라텍스 (S-1)의 제조
- [0279] 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. 도데실벤젠술포산나트륨(DBSNa)을 0.68부, 도데실벤젠술포산(DBSH)을 0.68부, 탈이온수 200부 중에 용해시킨 수용액을, 상기 혼합물 중에 첨가하고, 호모 믹서에서 10000rpm으로 2분간 교반한 후, 균질기에 20MPa의 압력으로 2회 통과시켜, 안정된 예비 혼합 에멀션을 얻었다.
- [0280] 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.
- [0281] 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.
- [0282] (2) 폴리오르가노실록산 복합 고무 (S-2) 및 고무 함유 그래프트 중합체(A-6)의 제조
- [0283] 폴리오르가노실록산 고무의 라텍스 (S-1)를 14.5부(투입 모노머 성분으로서 5부) 용량 5리터의 세퍼러블 플라스크 내에 채취하였다. 이어서 이 세퍼러블 플라스크 내에, 탈이온수 100부, 트리데실옥시헥사옥시에틸렌인산나트륨(상품명 「포스페놀 RS-610NA, 도호 가가꾸 고교사제」) 0.6부, 아크릴산n-부틸(n-BA) 55.4부, 메타크릴산알릴(AMA) 0.3부, 퍼옥소디황산칼륨(KPS) 0.05부의 혼합물을 첨가하였다. 이 세퍼러블 플라스크 내에 질소 기류를 통과시킴으로써 플라스크 내 분위기의 질소 치환을 행하고, 액온을 60℃까지 승온하여, 라디칼 중합을 개시하였다. 아크릴레이트 성분의 중합을 완결시키기 위해서, 액온 60℃의 상태를 1시간 유지하여, 폴리오르가노실록산과 n-BA의 복합 고무의 라텍스 (S-2)를 얻었다.
- [0284] 계속해서, 액온을 80℃까지 승온하고, n-BA를 27.7부, AMA를 0.2부의 혼합액을 45분에 걸쳐, 이 라텍스 중에 적하한 후, 액온 60℃에서 1시간 가열 교반하였다. 또한, 메타크릴산메틸(MMA) 10.5부, n-BA를 0.5부의 혼합액을 20분에 걸쳐, 이 라텍스 중에 적하하여 중합하였다. 적하 종료 후, 액온 60℃에서 1시간 유지한 후, 25℃로 냉각시켜 고무 함유 그래프트 중합체 (A-6)의 라텍스를 얻었다.
- [0285] 얻어진 고무 함유 그래프트 중합체 (A-6) 라텍스에, 트리데실옥시헥사옥시에틸렌인산나트륨(상품명 「포스페놀(등록 상표) RS-610NA, 도호 가가꾸 고교사제」)을 0.6부 첨가하였다. 이어서, 아세트산칼슘 5질량부가 들어간 탈이온수 300질량부에 첨가하여 중합물을 응석하고, 수세, 탈수, 건조시켜 고무질 그래프트 중합체 (A-6)의 분체를 얻었다.
- [0286] <제조예 13>
- [0287] 제조예 12와 동일하게 하여 제작한 폴리오르가노실록산 고무의 라텍스 (S-1) 14.5부(투입 모노머 성분으로서 5부)를 용량 5리터의 세퍼러블 플라스크 내에 채취하고, 탈이온수 100부, 도데실벤젠술포산나트륨 3.3부(상품명 「네오펠렉스 G-15, KAO사제」)를 첨가 혼합하였다. 이어서 이 세퍼러블 플라스크 내에, 아크릴산n-부틸(n-BA) 55.4부, 메타크릴산알릴(AMA) 0.6부, tert-부틸히드로퍼옥시드(t-BH) 0.2부의 혼합물을 첨가하였다.
- [0288] 이 세퍼러블 플라스크 내에 질소 기류를 통과시킴으로써 플라스크 내 분위기의 질소 치환을 행하고, 액온을 50℃까지 승온시켰다. 50℃가 된 시점에서 황산제1철(Fe) 0.001부, 에틸렌디아민4아세트산2나트륨염(EDTA) 0.003부, 나트륨포름알데히드술폰실레이트(SFS) 0.3부를 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.
- [0289] 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 10.5부, n-BA를 0.5부, t-BH를 0.06부의 혼합액을 20분에 걸쳐, 이 라텍스 중에 적하하여 중합하였다. 적하 중

료 후, 액온을 65℃에서 1시간 유지한 후, 25℃로 냉각시켜 고무 함유 그래프트 중합체 (B-7)의 라텍스를 얻었다.

[0290] 얻어진 고무 함유 그래프트 중합체 (B-7) 라텍스를, 아세트산칼슘 5질량부가 들어간 탈이온수 300질량부에 첨가하여 중합물을 응축하고, 수세, 탈수, 건조시켜 고무질 그래프트 중합체 (B-7)의 분체를 얻었다.

[0291] [실시예 1, 비교예 1 내지 3]

[0292] 제조예 1에서 얻어진 고무 함유 그래프트 중합체 (A-1)과 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(「노바듀란(등록 상표) 5010R5」(상품명), 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱(주)제)를 표 9에 나타내는 조성으로 배합하여 혼합하고, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 배럴 온도 260℃로 가열한 탈휘식 2축 압출기(이케가이 닷코사제, PCM-30)에 공급하여 혼련하고, 고무 함유 그래프트 중합체 (A-1)이 15질량% 배합된 실시예 1의 수지 조성물 펠릿을 제작하였다.

[0293] 고무 함유 그래프트 중합체의 종류 및/또는 사용량, 그리고 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 배합량을 표 9에 나타내는 조건으로 변경한 것 이외에는, 상기 실시예 1과 동일하게 하여, 비교예 1 내지 3의 각 수지 조성물의 펠릿을 제작하였다.

표 9

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

[0294]

[0295] 또한, 표 중의 기호는 이하의 의미를 나타낸다.

[0296] PBT: 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(「노바듀란(등록 상표) 5010R5」)

[0297] [실시예 2 내지 6, 비교예 4 내지 9]

[0298] 제조예 1에서 얻어진 고무 함유 그래프트 중합체 (A-1), 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(「노바듀란(등록 상표) 5010R5」(상품명), 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱(주)제), 방향족 폴리카르보네이트(「유피론(등록 상표) S-2000F」(상품명), 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱(주)제, 공칭의 방향족 폴리카르보네이트 수지의 Mv: 22,000)를 표 10에 나타내는 조성으로 배합하여 혼합하고, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 배럴 온도 260℃로 가열한 탈휘식 2축 압출기(이케가이 닷코사제, PCM-30)에 공급하여 혼련하고, 고무 함유 그래프트 중합체 (A-1)이 10질량% 배합된, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지와 방향족 폴리카르보네이트의 알로이인 실시예 2의 수지 조성물 펠릿을 제작하였다.

[0299] 고무 함유 그래프트 중합체의 종류 및/또는 사용량, 그리고 기타 원료의 배합량을 표 10에 나타내는 조건으로 변경한 것 이외에는, 상기 실시예 2와 동일하게 하여, 실시예 3 내지 6, 비교예 4 내지 9의 각 수지 조성물의 펠릿을 제작하였다.

표 10

	실시예					비교예					
	2	3	4	5	6	4	5	6	7	8	9
PBT	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
PC	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54
A-1	10										
A-2		10									
A-3			10								
A-5				10							
A-6					10						
B-1						10					
B-2							10				
B-3								10			
B-4									10		
B-5										10	
B-7											10

[0300]

[0301] 또한, 표 중의 기호는 이하의 의미를 나타낸다.

[0302] PBT: 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(「노바듀란(등록 상표) 5010R5」)

[0303] PC: 방향족 폴리카르보네이트 수지(「유피론(등록 상표) S-2000F」)

[0304] [실시예 7, 비교예 10 내지 11]

[0305] 제조예 8에서 얻어진 고무 함유 그래프트 중합체 (A-4), 스티렌아크릴로니트릴 수지(SAN)로서 「AP-H」(상품명, 테크노 UMG(주)제, 공칭의 AN 비율은 26% 전후, Mw 11만 정도), 방향족 폴리카르보네이트(PC)로서 「유피론(등록 상표) S-2000F」(상품명, 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱(주)제, 공칭의 방향족 폴리카르보네이트 수지의 Mw: 22,000)를 표 11에 나타내는 조성으로 배합하여 혼합하고, 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 배럴 온도 260℃로 가열한 탈휘식 2축 압출기(이케가이 닷코사제, PCM-30)에 공급하여 혼련하고, 고무 함유 그래프트 중합체 (A-4)가 7.5질량% 배합된 실시예 7의 수지 조성물 펠릿을 제작하였다.

[0306] 고무 함유 그래프트 중합체의 종류 및/또는 사용량, 그리고 기타 원료의 배합량을 표 11에 나타내는 조건으로 변경한 것 이외에는, 상기 실시예 7과 동일하게 하여, 비교예 10 및 11의 각 수지 조성물의 펠릿을 제작하였다.

[0307] 또한, 스티렌아크릴로니트릴 수지(SAN)로서, 「AP-H」(상품명, 테크노 UMG(주)제, 공칭의 AN 비율은 26% 전후, Mw 11만 정도), 방향족 폴리카르보네이트(PC)로서, 「유피론 S-2000F」(상품명, 미쓰비시 엔지니어링 플라스틱(주)제, 공칭의 방향족 폴리카르보네이트 수지의 Mw: 22000)를 사용하였다. 또한, 비교예 11에 있어서는, 고무 함유 그래프트 중합체 대신에, 부타디엔계 고무 내충격성 개량제(상품명: 가네에이스(등록 상표) M732, 가부시 키가이샤 가네카제)를 사용하였다.

표 11

	실시예 7	비교예 10	비교예 11
SAN	22.5	22.5	22.5
PC	70	70	70
A-4	7.5		
B-6		7.5	
MBS1			7.5

[0308]

[0309] 또한, 표 중의 기호는 이하의 의미를 나타낸다.

- [0310] SAN: 스티렌아크릴로니트릴 수지(「AP-H」)
- [0311] PC: 방향족 폴리카르보네이트 수지(「유피론 S-2000F」)
- [0312] MBS1: 부타디엔계 고무 내충격성 개량제(「가네에이스 M732」)
- [0313] 각 펠릿을 별개로, 스미토모 사출 성형기 SE100DU(스미또모 주기카이 고교(주)제)에 공급하고, 실린더 온도 260℃, 금형 온도 60℃에서, 길이 80mm×폭 10mm×두께 4mm의 성형체(샤르피 충격 강도 시험편), JIS-7139에서 정하는 인장 시험편 및 길이 100mm×폭 50mm×두께 2mm의 평판을 얻었다. 각 성형체를 사용하여, 이하에 기재된 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 12에 나타낸다.
- [0314] [샤르피 충격 시험]
- [0315] ISO-179-1에 준거하여, ISO2818에 준거한 TYPE A의 노치를 새겨 측정하였다.
- [0316] [인장 시험]
- [0317] ISO-527에 준거하여, 인장 속도는 20mm/min으로 하였다.
- [0318] [색조]
- [0319] ASTM-E1925에 준하여, 닛본 덴쇼꾸 고교사제의 색차계(형식: SE-2000)를 사용하여, 두께 2mm의 평판의 색조/YI를 측정하였다.
- [0320] [습열 시험]
- [0321] 상대 습도를 95%, 온도를 90℃로 설정한 항온 항습기에 두께 2mm의 평판을 160시간 정치하고, ASTM-E1925에 준하여, 닛본 덴쇼꾸 고교사제의 색차계(형식: SE-2000)를 사용한 측정 방법으로 색조/YI를 측정하였다. 또한, 인장 시험편을, 프레스 쿠키(히라야마 세이사쿠쇼사제, 상품명: PC304RIII)를 사용하여, 120℃에서 100%RH 조건 하에 72시간 두어 습열 처리한 후에, 인장 속도 1mm/min으로 인장 시험을 행하였다.
- [0322] [웰드 강도]
- [0323] 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.
- [0324] 이 때, 이하의 수순에 따라서 해당하는 시험편을 얻었다.
- [0325] (1) 2점 게이트에서 사출 성형 시의 사출압 및 유지압을 조정하고, 시험편 중앙에 웰드 라인이 오도록 제작(도 1a)
- [0326] (2) (1)일 때의 유지압을 4MPa 저하시킴으로써 도 1b의 시험편을 제작
- [0327] (3) (2)일 때의 유지압을 4MPa 저하시킴으로써 도 1c의 시험편을 제작
- [0328] 인장 시험은 ISO-527에 준거하여, 인장 속도는 20mm/min으로 하였다. 본 발명의 평가에 있어서의 웰드 강도는, 도 1a 및 도 1c에 나타내는 시험편의 인장 시험의 항복 강도(항복점이 나타나지 않을 경우에는 최대 강도) 및 파단 신도라 정의한다.

표 12

열가소성 수지	PBT (질량부)			
	A-1 (질량부)	B-1 (질량부)	B-2 (질량부)	B-3 (질량부)
고무 함유 그래프트 중합체	유화제			
	개시제	KPS	tbH	KPS
	환원제	SFS	230	200
	고무의 입자 직경 [nm]	230	230	200
	인 [mmol/kg]	6	0.1	0.1
	나트륨 [ppm]	2	2	2
	분자량 80만 이상 성분 [질량%]	26.7	0.1	25.5
	중량 평균 분자량 [만]	65	11	55
	유기 용제	26.7	11	55
	가용분	65	11	55
수지 조성물	사르파 충격 강도 [kJ/m ²]			
	23°C			
	0°C			
	최대 전 강도 [MPa]			
	파단 신도 [%]			
	습열 시험 후의 최대 전 강도 [MPa]			
	YI			
	ΔYI			
	(습열 시험 후 YI-습열 시험 전 YI)			
	색조	0.1	0.4	0.3

[0329]

[0330] 또한, 표 중의 기호는 이하의 의미를 나타낸다.

[0331] PBT: 폴리부틸테레프탈레이트 수지(「노바듀란(등록 상표) 5010R5」)

[0332] (유화제에 있어서의) P: 트리데실옥시헥사옥시에틸렌인산나트륨(「포스페놀(등록 상표) RS-610NA」, 도호 가가꾸 고교사제)

[0333] (유화제에 있어서의) S: 도데실벤젠술폰산나트륨(「네오펠렉스 G-15」, KAO사제) 및 디알킬술포숙신산나트륨(「펠렉스 OT-P」, KAO사제)

[0334] SFS: 나트륨포름알데히드술포실레이트

표 13

열가소성 수지	실시예									비교예								
	PBT(질량부)																	
	PC(질량부)																	
고무 함유 그래프트 중합체	A-1(질량부)	10																
	A-2(질량부)		10															
	A-3(질량부)			10														
	A-5(질량부)				10													
	A-6(질량부)					10												
	B-1(질량부)						10											
	B-2(질량부)							10										
	B-3(질량부)								10									
	B-4(질량부)									10								
	B-5(질량부)										10							
	B-7(질량부)											10						
	유화제	P	P	P	P	SP	S	S	P	S	S	S	S					
	개시제	KPS	KPS	KPS	KPS	KPS	tbH	KPS	tbH	KPS	tbH	KPS	tbH	SFS	SFS			
	환원제						SFS		SFS		SFS		SFS					
	고무의 입자 직경[nm]	230	88	170	88	210	230	200	250	92	180	210						
수지 조성물	잔존 원소																	
	유기 용제 가용분																	
	인장 특성																	
	인장 특성																	
	색조																	
	YI	3	4	10	3	5	6	9	2	21	15	13						

[0335]

[0336] 또한, 표 중의 기호는 이하의 의미를 나타낸다.

[0337] PBT: 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(「노바듀란(등록 상표) 5010R5」)

[0338] PC: 방향족 폴리카르보네이트 수지(「유피론(등록 상표) S-2000F」)

[0339] (유화제에 있어서의) P: 트리데실옥시헥사옥시에틸렌인산나트륨(「포스페놀(등록 상표) RS-610NA」, 도호 가가꾸 고교사제 또는 「포스페놀(등록 상표) RS-610」, 도호 가가꾸 고교사제)

[0340] (유화제에 있어서의) S: 도데실벤젠술포산나트륨(「네오펠렉스 G-15」, KAO사제), 및/또는 디알킬술포속신산나트륨(「펠렉스 OT-P」, KAO사제 또는 알킬디페닐에테르디술포산나트륨(「펠렉스 SS-L」, KAO사제))

[0341] (유화제에 있어서의) SP: S와 P를 병용한 것을 나타낸다.

[0342] SFS: 나트륨포름알데히드술포실레이트

표 14

열가소성 수지	SAN(질량부)			실시예 7	비교예 10	비교예 11
	PC(질량부)			22.5	22.5	22.5
고무 함유 그래프트 중합체	A-4(질량부)			7.5	7.5	7.5
	B-6(질량부)					
	MBS1(질량부)					
	유화제			P	S	
	개시제			KPS	IBH	
	환원제				SFS	
	고무의 입자 직경 [nm]			170	180	
	인 [mmol/kg]			14	2	24
	나트륨 [ppm]			4	45	8
	분자량 80만 이상 성분 [질량%]			14.6	0	0.9
수지 조성물	중량 평균 분자량 [만]			40	4	5
	23°C			55	54	54
	-30°C			34	32	19
	항복 강도 [MPa]			43	43	35
	파단 신도 [%]			3.1	2.7	2.4
	항복 강도 [MPa]			45	26	32
수지 조성물	파단 신도 [%]			3.3	1.6	2.2
	2점 게이트(도 1c)					
수지 조성물	2점 게이트(도 1a)					
	항복 강도 [MPa]					
수지 조성물	파단 신도 [%]					
	항복 강도 [MPa]					
수지 조성물	파단 신도 [%]					
	항복 강도 [MPa]					

[0343]

[0344]

또한, 표 중의 기호는 이하의 의미를 나타낸다.

[0345]

SAN: 스티렌아크릴로니트릴 수지(「AP-H」)

[0346]

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

[0347]

MBS1: 부타디엔계 고무 내충격성 개량제(상품명: 가네에이스(등록 상표) M732, 가부시키가이샤 가네카제)

[0348]

(유화제에 있어서의) P: 폴리옥시에틸렌(4)알킬에테르인산나트륨(「포스페놀(등록 상표) RD-510Y」, 도호 가가꾸 고교사제)

[0349]

(유화제에 있어서의) S: 알킬디페닐에테르디술폰산나트륨(「펠렉스 SS-L, KAO사제」)

[0350]

SFS: 나트륨포름알데히드술폰실레이트

[0351]

표 12에 나타내는 바와 같이, 소정의 인 함유량을 갖고, 유기 용제 가용분의 중량 평균 분자량 80만 이상의 성분을 소정의 비율로 포함하는 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체를 사용한 열가소성 수지 조성물은, 기계적 강도가 우수하다. 또한, 습열 시험 후의 인장 강도가 높고, 색조 변화(YI값의 변동)가 적었다. 이로부터, 인계 유화제에 의해 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(PBT)에 포함되는 중합 촉매가 실효되고, PBT의 분해가 억제됨

으로써, 습열 안정성이 양호해지는 것을 알 수 있다.

[0352] 또한, 표 13에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체를 사용한 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지/방향족 폴리카르보네이트 수지계 알로이 조성물은, 양호한 인장 강도를 나타낼 뿐만 아니라, 성형품의 YI가 작다. 이로부터, 그래프트쇄의 분자량이 커지는 것에 의해 고무가 수지 중에 균일하게 분산됨으로써, 기계적 물성이 향상되고, 또한 인계 유화제에 의해 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지와 방향족 폴리카르보네이트 수지의 분해 혹은 에스테르 교환 반응이 억제되어, 황 착색이 개선되어 있는 것을 알 수 있다.

[0353] 또한, 표 14에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체를 사용한 스티렌아크릴로니트릴 수지/방향족 폴리카르보네이트 수지계(PC/SAN) 알로이 조성물은, 저온에서의 충격 강도가 우수하다. 또한, 원래 PC/SAN 알로이 조성물은 웰드 강도가 저위이지만, 본 발명의 고무 함유 그래프트 중합체를 사용함으로써, 웰드 강도가 개선되어 있는 것을 알 수 있다.

도면

도면1

