(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월17일
(11) 등록번호 10-0766760
(24) 등록일자 2007년10월08일

(51) Int. Cl.
C08L 51/00(2006.01)
(21) 출원번호 10-2002-7011865
(22) 출원일자 2002년09월10일
심사청구일자 2006년03월24일
번역문제출일자 2002년09월10일
(65) 공개번호 10-2002-0089389
공개일자 2002년11월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/000195
국제출원일자 2002년01월15일
(87) 국제공개번호 WO 2002/55571
국제공개일자 2002년07월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2001-00007174 2001년01월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
EP0284428 A2
US05321056 A1
전체 청구항 수 : 총 2 항

(73) 특허권자
카네카 코포레이션
일본국 오사카 오사카시 키타구 나카노시마 3쪼메 2-4
(72) 발명자
오누마히사시
일본효고껭아까시시니시아까시기따마찌3-3-26에루코포2-207
가와이히데끼
일본효고껭고베시스마꾸시미즈다이1-9-2-807
가도꾸라마모루
일본효고껭히메지시아보시꾸하마다1004-33
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 김란

(54) 내충격성 개량제 및 이를 함유하는 비정질 폴리에스테르수지 조성물

(57) 요 약

(A) 부타디엔계 공중합체의 코어 40~90부, (B) 히드록실기 또는 알콕시기를 함유하는 (메타)아크릴산에스테르 단량체를 함유하는 단량체 혼합물을 중합하여 이루어지는 내층 쉘 5~40부 및 (C) 방향족 비닐 단량체를 함유하는 단량체 혼합물을 중합하여 이루어지는 외층 쉘 5~20 부로 이루어지는 코어-쉘 내충격성 개량제를 사용하여, 비정질 폴리에스테르 수지의 광학적 성질을 크게 손상시키지 않고 내충격성이 개량된 비정질 폴리에스테르 수지 조성물을 얻는다.

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 콜롬비아, 에쿠아도르, 필리핀, 오만, 잠비아, 튀니지

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨, 잠비아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 터어키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 적도 기니

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 부타디엔 단량체 30~100 중량%, 방향족 비닐 단량체 0~70 중량%, 공중합가능한 비닐계 단량체 0~10 중량%, 가교성 단량체 0~5 중량% 를 함유하는 단량체 혼합물을 중합하여 얻어지는 부타디엔계 공중합체의 코어 40~90 중량부,

(B) 방향족 비닐 단량체 60~98 중량%, 히드록실기를 함유하는 (메타)아크릴산에스테르 단량체 2~40 중량%, 공중합가능한 비닐계 단량체 0~20 중량% 를 함유하는 단량체 혼합물을 중합하여 이루어지는 내층 쉘 5~40 중량부 및

(C) 방향족 비닐 단량체 10~100 중량%, 알킬기의 탄소수 1~8 의 알킬(메타)아크릴레이트 0~90 중량%, 공중합가능한 비닐계 단량체 0~50 중량% 를 함유하는 단량체 혼합물을 중합하여 이루어지는 외층 쉘 5~20 중량부의, (A), (B) 및 (C) 를 합하여 100 중량부가 되는 비정질 폴리에스테르 수지용 코어-쉘 내충격성 개량제.

청구항 2

제 1 항에 기재된 내충격성 개량제 1~40 중량% 와 비정질 폴리에스테르 수지 60~99 중량% 로 이루어지는 비정질 폴리에스테르 수지 조성물.

명 세 서

<1> 기술분야

<2> 본 발명은 비정질 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것이다. 상세하게는 코어-쉘 내충격성 개량제를 함유하고, 투명성 및 내충격성이 우수한 신규 비정질 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것이다.

<3> 배경기술

<4> 비정질 폴리에스테르 수지 조성물은 투명성, 기계적 특성, 가스 배리어성이 우수하여, 보틀, 시트 등 포장재료를 중심으로 폭넓게 사용되고 있다. 그러나 최근 용기의 대형화, 형상의 복잡화에 의해 보다 높은 내충격성이 요구되게 되었다. 종래 폴리에스테르 수지 조성물의 내충격성을 개량하는 수단으로는 섬유상 무기충전제의 첨가가 시도되고 있으며, 내충격성의 개선에 대해서는 효과가 나타나고 있다. 또 고무상 중합체 및 고무 함유 중합체를 폴리에스테르 수지 조성물에 첨가하여 내충격성을 개량하는 시도도 많이 볼 수 있다. 특히 고무상 중합체 입자를 유리상 중합체로 둘러싼 구조를 갖는 코어-쉘 내충격성 개량제는 내충격성의 향상에 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나 섬유상 무기충전제, 코어-쉘 내충격성 개량제를 비정질 폴리에스테르 수지 조성물에 적용한 경우에도 내충격성의 개량에는 효과를 볼 수 있지만, 투명성이 현저하게 손상되어 내충격성과 투명성을 양립시키는 것은 용이하지 않다.

<5> 상기와 같은 섬유상 무기충전제, 코어-쉘 내충격성 개량제를 비정질 폴리에스테르 수지 조성물에 적용한 경우에도, 내충격성의 개량에는 효과를 볼 수 있지만, 투명성이 현저하게 손상되어 내충격성과 투명성을 양립시키는 것은 용이하지 않아 만족할 수 있는 수준에 이르지 못하고 있다.

<6> 일본특허 제 2079959 호는 폴리(부틸렌테레프탈레이트)와 같은 결정성의 폴리알킬렌테레프탈레이트를 위한 개량제로서, 표면에 에폭시기를 갖는 코어와 이 코어 위에 에폭시기 및 에폭시기와 반응성이 있는 관능기를 함유하지 않은 폴리머로 구성되는 쉘을 갖는 코어-쉘 폴라머를 개시하지만, 비정질 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서, 투명성을 유지하는 효과적인 해결책은 개시나 시사도 되어 있지 않다.

<7> 미국특허 제 5321056 호는 투명성과 높은 노치가 있는 아이조드 내충격성을 발생시키는 내충격성 개량제와 비정질 방향족 폴리에스테르의 블렌드를 개시한다. 여기에 나타난 내충격성 개량제는, 디올레핀과 비닐 방향족 모노머류의 고무상 폴리머류가 주로 함유되는 코어 및 비닐 방향족 모노머류와 수산기를 갖는 모노머류가 주로 함유되는 쉘을 갖는 코어-쉘 폴리머류이다. 확실히, 쉘에 수산기를 갖는 모노머류를 도입하면 내충격성의 개량효과는 나타나지만, 그 개량효과는 낮고, 또 광학적 투명성도 만족할 수 있는 수준에 이르지 못하고 있다. 또한 용융혼합시의 점도도 높아 성형성에 문제가 있다.

<8> 일본 공개특허공보 2000-34327은 비정질 방향족 폴리에스테르를 위한 내충격 개량제로서 디올레핀과 비닐 방향족 모노머류의 고무상 폴리머류가 주로 함유되는 코어, 및 비닐 방향족 모노머류가 주로 함유되는 중간 스테이

지, (메타)아크릴산히드록시알킬모노머와비닐 방향족 모노머류가 주로 함유되는 쉘을 갖는 코어-쉘 폴리머류를 개시한다. 쉘의 외층에 수산기를 갖는 모노머류를 도입하면 내충격성의 개량효과는 나타나지만, 그 개량효과는 낮고, 또 광학적 투명성도 만족할 수 있는 수준에 이르지 못하고 있다. 이 일본 공개특허공보 2000-34327에 개시된 개량제는 투명하고 비정질의 방향족 폴리에스테르보다 우수하게 개량된 내충격성을 제공하지만, 내충격성과 광학적 투명성의 특성이 개량된 균형적인 개질제의 필요성은 여전히 존재한다.

<9> 발명의 개시

<10> 본 발명의 목적은 투명성과 내충격성을 양립시킨 비정질 폴리에스테르 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

<11> 본 발명은 상기 문제를 해결하기 위해 본 발명자들이 예의검토를 거듭한 결과, 부타디엔계 공중합체의 코어에 히드록시 또는 알콕시기를 함유하는 내층 쉘을 갖는 코어-쉘 내충격성 개량제를 발견하였다.

<12> 즉 본 발명은,

<13> 1. (A) 부타디엔 단량체 30~100 중량%, 방향족 비닐 단량체 0~70 중량%, 공중합가능한 비닐계 단량체 0~10 중량%, 가교성 단량체 0~5 중량% 함유하는 단량체 혼합물을 중합하여 얻어지는 부타디엔계 공중합체의 코어 40~90 중량부,

<14> (B) 방향족 비닐 단량체 60~98 중량%, 히드록실기 또는 알콕시기를 함유하는 (메타)아크릴산에스테르 단량체 2~40 중량%, 공중합가능한 비닐계 단량체 0~20 중량%를 함유하는 단량체 혼합물을 중합하여 이루어지는 내층 쉘 5~40 중량부 및

<15> (C) 방향족 비닐 단량체 10~100 중량%, 알킬기의 탄소수 1~8 의 알킬(메타)아크릴레이트 0~90 중량%, 공중합가능한 비닐계 단량체 0~50 중량%를 함유하는 단량체 혼합물을 중합하여 이루어지는 외층 쉘 5~20 중량부의 (A), (B) 및 (C) 합하여 100 중량부로 이루어지는 코어-쉘 내충격성 개량제, 및

<16> 2, 상기 내충격성 개량제 1~40 중량% 와 비정질 폴리에스테르 수지 60~99 중량%로 이루어지는 비정질 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것이다.

<17> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<18> 본 발명의 코어-쉘 내충격성 개량제의 코어 (A) 는 30~100 중량%, 바람직하게는 40~90 중량%, 더욱 바람직하게는 50~80 중량% 의 부타디엔 단량체, 0~70 중량%, 바람직하게는 10~60 중량%, 더욱 바람직하게는 20~50 중량%의 방향족 비닐 단량체, 0~10 중량%의 이들과 공중합 가능한 비닐계 단량체, 0~5 중량%의 가교성 단량체를 함유하는 단량체 혼합물을 중합하여 얻어진다. 부타디엔 단량체를 사용하는 것은 강도면에서 바람직하지만, 비정질 폴리에스테르 수지 조성물의 굴절율과 떨어져 있기 때문에, 90 중량% 이하로 하는 것이 투명성의 면에서 바람직하다. 또 40 중량% 이상으로 함으로써 우수한 강도발현력이 얻어지므로 바람직하다. 또 더욱 바람직하게는 50~80 중량%로 사용되는 것이 바람직하다. 방향족 비닐 단량체는 동일 분자내에 1개의 비닐성 이중결합과 1개 이상의 벤젠핵을 갖는 화합물로, 구체적으로는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-에틸스티렌, 2,5-디메틸스티렌, 4-메톡시스티렌, 4-에톡시스티렌, 4-프로폭시스티렌, 4-부톡시스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리클로로스티렌, 비닐톨루엔, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 트리브로모스티렌, 비닐나프탈렌, 이소프로페닐나프탈렌, 이소프로페닐비페닐, 디비닐벤젠과 같은 방향족 비닐 단량체 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들을 사용하는 것은 고무입자의 굴절율을 높이고 비정질 폴리에스테르 수지 조성물의 굴절율에 접근시키는 점에서, 10 중량% 이상, 또한 20 중량% 이상 사용하는 것이 투명성의 면에서 바람직하고, 또 방향족 비닐 단량체를 60 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하로 사용하는 것이 강도를 유지하기 때문에 바람직하다. 공중합가능한 비닐 단량체로는 (메타)아크릴산에스테르, 예컨대 (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산부틸 등의 탄소수 1~8 의 알코올의 (메타)아크릴산에스테르, (메타)아크릴로니트릴, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산페닐, 비닐리덴시아나이트, 1,2-디시아노에틸렌 등의 시안화 비닐화합물, 말레이미드계 화합물 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 가교성 단량체로는, 예컨대 디메타아크릴산디비닐벤젠모노에틸렌글리콜,디메타아크릴산에틸렌글리콜 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 가교성 단량체는 5 중량%를 초과하여 사용하면 충격강도의 저하가 나타나기 때문에, 0~5 중량% 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

<19> 또한 여기에서 예컨대 0 내지 A% 의 성분 X 는, X 가 0% 즉 함유되지 않거나, 0 보다 크고 A% 까지인 것을 나타낸다.

<20> 본 발명의 코어-쉘 내충격성 개량제의 내층 쉘 (B) 은 60~98 중량%, 바람직하게는 65~95 중량% 의 방향족 비

닐 단량체, 2~40 중량%, 바람직하게는 5~35 중량% 의 히드록실기 또는 알콕시기를 함유하는 (메타)아크릴산에스테르를 함유하는 단량체, 0~20 중량% 의 이들과 공중합가능한 비닐계 단량체를 함유하는 단량체 혼합물을 중합하여 얻어진다. 내층 쉘을 중합하여 만드는 단량체 혼합물의 주입방법 등에 특별히 제한은 없고, 연속일단추가, 이단추가 등의 방법이 이용된다. 내층 쉘을 형성하는 방향족 비닐 단량체는 동일 분자내에 1개의 비닐성 이중결합과 1개 이상의 벤젠핵을 갖는 화합물로, 구체적으로는 스티렌, α-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-에틸스티렌, 2,5-디메틸스티렌, 4-메톡시스티렌, 4-에톡시스티렌, 4-프로폭시스티렌, 4-부톡시스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리클로로스티렌, 비닐톨루엔, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 트리브로모스티렌, 비닐나프탈렌, 이소프로페닐나프탈렌, 이소프로페닐비페닐과 같은 방향족 비닐 단량체류 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들을 사용하는 것은 쉘의 굴절율을 높이고 비정질 폴리에스테르 수지 조성물의 굴절율에 접근시키기 때문에, 투명성의 면에서 바람직하다. 히드록실기 또는 알콕시기를 함유하는 (메타)아크릴산에스테르를 함유하는 단량체는 히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트 등의 히드록시아크릴레이트, 히드록시에틸메타아크릴레이트, 히드록시프로필메타아크릴레이트등의 히드록시메타아크릴레이트, 메톡시에틸아크릴레이트, 에톡시에틸아크릴레이트 등의 알콕시아크릴레이트, 메톡시에틸메타아크릴레이트, 에톡시에틸메타아크릴레이트 등의 알콕시메타아크릴레이트 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들을 내층 쉘에 사용하는 것은, 비정질 폴리에스테르 수지와 코어쉘 개질제의 계면접착성을 양호하게 하기 때문에 바람직하다. 또 용융혼합시의 점도도 높게 하지 않기 때문에 바람직하다.

공중합가능한 비닐 단량체로는 (메타)아크릴산에스테르, 예컨대 (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산부틸 등의 탄소수 1~8 의 알코올의 (메타)아크릴산에스테르, (메타)아크릴로니트릴, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산페닐, 비닐리덴시아네이트, 1,2-디시아노에틸렌 등의 시안화비닐화합물, 말레이미드계 화합물 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

<21> 본 발명의 코어-쉘 내충격성 개량제에 사용되는 외층 쉘 (C) 은 방향족 비닐 단량체 10~100 중량%, 알킬기의 탄소수 1~8 의 알킬(메타)아크릴레이트 0~90 중량%, 공중합가능한 비닐계 단량체 0~50 중량%를 함유하는 단량체 혼합물을 중합하여 이루어진다. 외층 쉘을 중합하여 만드는 단량체 혼합물의 주입방법 등에 특별히 제한은 없고, 연속일단추가, 이단추가 등의 방법이 이용된다. 외층 쉘을 형성하는 알킬(메타)아크릴레이트로는 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르화합물, 예컨대 메타크릴산메틸, 메타아크릴산에틸, 메타아크릴산부틸, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들을 사용하는 것은, 비정질 폴리에스테르 수지 조성물과의 분산성을 양호하게 하기 때문에 바람직하다. 방향족 비닐 단량체는 예컨대 스티렌, α-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-에틸스티렌, 2,5-디메틸스티렌, 4-메톡시스티렌, 4-에톡시스티렌, 4-프로폭시스티렌, 4-부톡시스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리클로로스티렌, 비닐톨루엔, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 트리브로모스티렌, 비닐나프탈렌, 이소프로페닐나프탈렌, 이소프로페닐비페닐과 같은 방향족 비닐 단량체류 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들을 사용하는 것은 쉘의 굴절율을 높이고 비정질 폴리에스테르 수지 조성물의 굴절율에 접근시키기 때문에, 투명성의 면에서 바람직하다. 공중합가능한 단량체로는 아크릴산, 메타아크릴산, 메타아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴, 비닐리덴시아네이트, 1,2-디시아노에틸렌 등의 시안화 비닐화합물, 말레이미드계 화합물 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 코어-쉘 내충격성 개량제에 내층 쉘, 외층 쉘을 형성하는 것은, 내층 쉘은 코어-쉘 내충격성 개량제의 굴절율을 비정질 폴리에스테르 수지 조성물의 굴절율에 접근시키지 위해, 비정질 폴리에스테르 수지와 코어쉘 개질제의 계면접착성을 양호하게 하기 위해, 외층 쉘은 코어-쉘 내충격성 개량제의 비정질 폴리에스테르 수지 조성물에 대한 분산성을 높이는 역할을 부여하기 위해서이다.

<22> 본 발명의 코어-쉘 내충격성 개량제는 코어 (A) 40~90 중량부, 내층 쉘 (B) 5~40 중량부 및 외층 쉘 (C) 5~20 중량부로 이루어진다. 이들 범위를 벗어나면 수지개량제로서 투명성과 내충격성의 밸런스가 무너진다.

또한 코어 (A) 50~80 중량부, 내층 쉘 (B) 10~30 중량부 및 외층 쉘 (C) 8~15 중량부 (합하여 100 중량부) 로 이루어진다. 이들 범위를 벗어나면 수지개량제로서 투명성과 내충격성의 밸런스가 약간 무너지는 경향이 있다.

<23> 코어-쉘 내충격성 개량제의 입자직경은 특별히 제한은 없지만, 0.05㎛ 이상이면 충격강도의 향상의 정도가 크고, 0.5㎛ 이하이면 투명성이 확보되기 때문에, 0.05~0.5㎛ 인 것이 바람직하다. 이 부타디엔계 공중합체의 입자직경을 조제하는 방법으로는 일본 특허공보 소43-12158에 개시된 수용성 전해질을 사용하여 그래프트 중합 중에 응집비대시키는 방법, 또는 일본 공개특허공보 평8-012704에 개시되어 있는 바와 같은 (메타)아크릴산에스테르와 불포화산의 공중합체로 이루어지는 산기 함유 라텍스를 사용하는 방법도 이용할 수 있다.

<24> 본 발명에 의해 개질되는 비정질 폴리에스테르 수지로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리펜틸렌테레프탈레이트 등, 또는 이스트만코닥사의 PETG (예컨대 (폴리)에틸렌-코-1, 4시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트)와 같은 2개의 글리콜 (예컨대 에틸렌글리콜 및 시클로헥산디메탄올) 또는 2개의 염기산 (예컨대 테레프탈산 및 이소프탈산) 에서 유래하는 단위를 함유하는 코폴리에스테르가 함유된다. 이와 같은 폴리에스테르류는, 폴리올성분 (예컨대 에틸렌글리콜) 과 디카르복실산성분 (예컨대 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등) 을 중축합함으로써 얻을 수 있고, 2 이상의 폴리에스테르류로 이루어지는 혼합물도 함유된다.

<25> 본 발명의 코어-쉘 내충격성 개량제는 유화중합, 현탁중합, 용액중합 등에서 얻을 수 있지만 유화중합이 바람직하다. 유화중합에 대해서는 공지된 유화방법, 중합순서에 의해 제조된다.

<26> 코어-쉘 내충격성 개량제 (1) 와 비정질 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르 (2) 의 배합량에 대해서는 용도에 따라 다르지만, 코어-쉘 내충격성 개량제 (1) 가 1~40 중량%, 비정질 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르 (2) 가 60~99 중량% 가 적당하다. 코어-쉘 내충격성 개량제 (1) 와 비정질 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르 (2) 로 이루어지는 본 발명의 조성물을 조제하는 방법은 특별히 한정은 없고, 공지된 방법이 채용될 수 있다.

<27> 본 발명의 조성물에는, 비정질 폴리에스테르 수지 및 코어-쉘 내충격성 개량제 외에, 비정질 폴리에스테르 수지 조성물에 통상 사용되는, 예컨대 섬유상 무기충전제, 안료 등의 성분을 적절히 첨가·배합해도 되는 것은 당연하다.

<28> 본 발명의 수지조성물을 제조하는 방법으로는 비정질 폴리에스테르 수지 및 코어-쉘 내충격성 개량제를 각각 미리 단독으로 제조한 후에 통상의 블렌드 방법인 헨쉘믹서, 탬블러 등을 사용하여 혼합한 후, 단축압출기, 이축압출기, 뱀버리 믹서, 가열롤 등 통상의 부형에 사용되는 장치에 의해 부형하여 수지 조성물을 이루는 방법을 채용할 수 있다. 또 본 발명의 수지 조성물에는 통상의 첨가제로서 사용되는 항산화제, 열안정제, 내광성향상제, 자외선흡수제, 활제, 가소제, 이형제, 대전방지제, 접동성향상제, 착색제 등을 첨가해도 상관없다.

<29> 실시예

<30> 본 발명의 조성물을 실시예를 들어 설명하는데, 이들은 모두 예시적인 것으로, 본 발명의 내용을 한정하는 것은 아니다. 실시예, 비교예 중에서 각종 물성의 평가방법은 하기의 방법에 준하였다. 또 부 및 % 는 특별한 언급이 없는한 중량부, 중량% 를 나타낸다.

<31> 비정질 코폴리에스테르 수지 (이스트만코닥사 제조 이스타 6763) 100부에 대하여 코어-쉘 내충격성 개량제를 5부, 활제를 1부 첨가하여 예비 혼합하고, 칸사이롤 주식회사 제조의 8인치 가열롤로 용융혼련하여 시트를 얻었다. 얻어진 시트를 프레스성형하여, 투명성 측정용 시험편, 아이조드 충격강도 시험편을 얻었다. 아이조드 충격강도는 JIS K-7110 에 따라 실온 (23℃) 에서 측정하였다. 시험편은 3㎜ 노치가 있는 성형품으로 하였다. 투명성은 ASTM D-1003 에 따라 측정하였다. 시험편은 3㎜ 의 성형품으로 하였다.

<32> 실시예 1

<33> 순수(純水) 200부, 올레인산소다 1.5부, 황산제일철 0.002부, 에틸렌디아민테트라아세트산·2Na염 0.005부, 포름알데히드술폭실산소다 0.2부, 인산삼칼륨 0.2부, 부타디엔 76부, 스티렌 24부, 디비닐벤젠 1.0부 및 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드 0.1부를 교반기가 부착된 중합용기에 넣고 50℃에서 15시간 중합시켜 중합전화율 99%, 평균입자경 0.07㎛의 고무라텍스 (a) 를 조제하였다. 상기 고무라텍스 (a) 180부 (고형분 60부), 순수(純水) 200부, 황산제일철 0.002부, 에틸렌디아민테트라아세트산·2Na염 0.004부, 포름알데히드술폭실산소다 0.1부를 혼합하고, 60℃에서 스티렌 30부, 히드록시에틸메타아크릴레이트 3부, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.2부의 혼합액을 연속첨가, 1시간 중합하여 내층 쉘을 조제하였다. 중합전화율은 99% 이었다. 내층 쉘 중합종료후, 다시 60℃ 에서 스티렌 5부, 메타아크릴산메틸 2부, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.2부의 혼합액을 연속첨가, 1시간 중합, 외층 쉘을 조제하고, 코어-쉘 내충격성 개량제 라텍스를 조제하였다. 외층 쉘의 중합전화율은 98% 이었다. 얻어진 코어-쉘 내충격성 개량제 라텍스를 염산으로 응고시키고, 열처리, 세정, 탈수, 건조 후에, 분말상의 코어-쉘 내충격성 개량제를 조제하였다.

<34> 실시예 2

<35> 실시예 1 과 동일한 방법으로 조제한 고무라텍스 (a) 180부 (고형분 60부), 순수(純水) 200부, 황산제일철 0.002부, 에틸렌디아민데트라아세트산·2Na염 0.004부, 포름알데히드술폭실산소다 0.1부를 혼합하고, 60℃에서 스티렌 30부, 히드록시에틸메타아크릴레이트 3부, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.2부의 혼합액을 연속첨가, 1시간 중합하고, 내층 쉘을 조제하였다. 중합전화율은 99% 이었다. 내층 쉘 중합종료후, 다시 60℃에서 스티

렌 5부, 아크릴로니트릴 2부, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.2부의 혼합액을 연속첨가, 1시간 중합, 외층 쉘을 조제하고, 코어-쉘 내충격성 개량제 라텍스를 조제하였다. 외층 쉘의 중합전화율은 98% 이었다. 얻어진 코어-쉘 내충격성 개량제 라텍스를 염산으로 응고시키고, 열처리, 세정, 탈수, 건조 후에, 분말상의 코어-쉘 내충격성 개량제를 조제하였다.

<36> 비교예 1

<37> 실시예 1 과 동일한 방법으로 조제한 고무라텍스 (a) 180부 (고형분 60부), 순수(純水) 200부, 황산제일철 0.002부, 에틸렌디아민데트라아세트산·2Na염 0.004부, 포름알데히드술폭실산소다 0.1부를 혼합하고, 60℃에서 스티렌 30부, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.2부의 혼합액을 연속첨가, 1시간 중합하고, 내층 쉘을 조제하였다. 내층 쉘 중합종료후, 다시 60℃에서 스티렌 5부, 메타아크릴산메틸 5부, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.2부의 혼합액을 연속첨가, 1시간 중합, 외층 쉘을 조제하고, 코어-쉘 내충격성 개량제 라텍스를 조제하였다. 얻어진 코어-쉘 내충격성 개량제 라텍스를 염산으로 응고시키고, 열처리, 세정, 탈수, 건조 후에, 분말상의 코어-쉘 내충격성 개량제를 조제하였다.

<38> 비교예 2

<39> 실시예 1 과 동일한 방법으로 조제한 고무라텍스 (a) 180부 (고형분 60부), 순수(純水) 200부, 황산제일철 0.002부, 에틸렌디아민데트라아세트산·2Na염 0.004부, 포름알데히드술폭실산소다 0.1부를 혼합하고, 60℃에서 스티렌 30부, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.2부의 혼합액을 연속첨가, 1시간 중합하여 내층 쉘을 조제하였다. 내층 쉘 중합종료후, 다시 60℃에서 스티렌 5부, 메타아크릴산메틸 2부, 히드록시에틸메타아크릴레이트3부, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.2부의 혼합액을 연속첨가, 1시간 중합, 외층 쉘을 조제하고, 코어-쉘 내충격성 개량제 라텍스를 조제하였다. 얻어진 코어-쉘 내충격성 개량제 라텍스를 염산으로 응고시키고, 열처리, 세정, 탈수, 건조 후에, 분말상의 코어-쉘 내충격성 개량제를 조제하였다.

<40> 이들 샘플을 평가하여 그 결과를 표 1 에 나타냈다.

【표 1】

<41>

	개량제 부수	아이조드충격강도 (J/m)	광선투과율 (%)	담도 (%)
실시예1	5	850	72	10
실시예2	5	950	75	8
비교예1	5	800	65	18
비교예2	5	900	65	17

<42> 본 발명을 상세하게 또 특정의 실시형태를 참조하여 설명했는데, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하지 않고 다양한 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 말할 필요도 없다.

<43> 본 출원은 2001년 01월 16일 출원한 일본특허출원 (특원2001-007174) 에 의거한 것으로, 그 내용은 여기에 참조로 삽입된다.

<44> 산업상 이용가능성

<45> 본 발명에 의하면, 비정질 폴리에스테르 수지의 광학적 성질을 크게 손상시키지 않고 내충격성이 개량된 비정질 폴리에스테르 수지 조성물을 얻을 수 있어 공업적으로도 유용하다.