

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08L 101/00
C08F 293/00

(45) 공고일자 1991년02월06일
(11) 공고번호 특1991-0000747

(21) 출원번호	특1987-0006996	(65) 공개번호	특1988-0006310
(22) 출원일자	1987년07월01일	(43) 공개일자	1988년07월22일
(30) 우선권주장	266434 1986년11월07일 일본(JP) 266435 1986년11월07일 일본(JP)		
(71) 출원인	다케모도 유시 가부시키가이샤 다케모도 다이이치 일본국 아이치켄 가마고리시 미나도마치 2반 5고		
(72) 발명자	기노시타 미쓰오 일본국 아이치켄 호이군 미도쥬 니시가다 아게하마 5반지 8 이마 무라 시게루 일본국 아이치켄 도요가와시 모리 4쥬메 68반지 12 마쓰에다 히로가즈 일본국 아이치켄 도요하시시 니시오다카노 4쥬메 3-8		
(74) 대리인	김석중		

심사관 : 정순성 (책자공보 제2183호)

(54) 합성수지재료용 개질제

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

합성수지재료용 개질제

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 합성수지재료용 개질제, 특히 액상고무계-폴리에스테르 블록공중합체(이하, 본 발명의 블록공중합체라 한다)를 함유하는 경화성 또는 열가소성 합성수지재료용 개질제에 관한 것이다.

많은 열 경화성 합성수지 및 열가소성 합성수지가 옥조나 정화조 등의 주력기재, 기계나 전기제품 등의 공업부재, 자동차나 철도차량 등의 수송기재, 더우기 저장용 탱크나 용기 등에 널리 이용되고 있지만, 이들 합성수지를 사용하여 가공하는 장면에서는 일반적으로 그 기계적 강도 등 물성을 개선하기 위하여 기타의 각종 합성수지류, 충전제, 섬유보강제 등이 첨가된다. 특히, 그 성형물이 구조재료로 사용되는 경우에는 충격강도를 향상시키는 것이 필수적이다. 이 때문에 각종 보강제에 가하여 고무계 물질이나 기타의 폴리머가 목적에 따라 혼합되는 사실은 잘 알려져 있다. 또, 열경화성 합성수지의 하나인 불포화 폴리에스테르 수지는 경화반응에 따라 7-10%의 체적수축이 생기고, 성형물의 외관이나 척도 정도가 저하된다. 이 때문에 고무계 물질이나 그 밖의 열가소성 합성수지가 혼합되는 사실도 잘 알려져 있다.

그리고, 상기와 같은 충격강도의 개선이나 체적수축의 저하를 꾀하기 위해 사용되는 고무계 물질로서 폴리부타디엔, 부타디엔-스티렌 공중합체, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체, 부타디엔-스티렌-아크릴로니트릴 3원 공중합체 및 변성 폴리부타디엔 등이 있는 것도 또한 잘 알려져 있다.

내충격성을 개량한 강화플라스틱의 주재(主材) 합성수지인 소위 매트릭스수지로서 열경화성 불포화 폴리에스테르수지 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아미드 등의 열가소성 합성수지가 이 분야에 널리 이용되고 있고, 이들 합성수지에 고무계 물질, 보강제, 안료, 충전제 등을 배합하여 각종 성형방법을 거쳐 강화플라스틱이 제조되는 것이다. 그런데, 매트릭스수지와 고무계 물질과는 그 물성, 예를 들면 극성이나 용해 피라미터 등이 크게 다르므로 쌍방을 균일하게 혼합 혹은 안정하게 분산시키는 것이 매우 곤란하다. 불안정한 혼합상태의 열경화성 합성수지 조성물에서 얻어지는 성형물의 표면 상태는 불량하고, 요철이나 고무계 물질의 표출등이 확인되어 목적으로 하는 기계적 강도나 수축저감등도 매우 불충분한 것으로 된다. 또 불안정한 분산상태의 열가소성 합성수지조성물을 사용하면 성형시에 한쪽의 성분이 응집을 일으켜 성형성의 불량이나 성형물의 물성의 불균일이 커지는 따위의 불합리를 일으킨다. 그래서 열경화성 혹은 열가소성의 매트릭스 수지에 대해 균일혼합 혹은 안정분산하고 성형작업성이 좋으며 우수한 표면의 성형물이 얻어지고, 그 성형물의 기계적 강도나 수축저감 등을 현저히 개량할 수 있는 개질제의 출현이 강력히 요청된다.

본 발명은 이러한 요청에 따른 합성수지재료용 개질제에 관한 것이다.

종래, 열경화성 혹은 열가소성 합성수지와 의 상용 내지는 분산성 개선을 목적으로 한 각종 제안이 되어 있다. 첨가하는 고무계 물질의 개질에 관한 제안에서는 고무계 물질에 다른 단량체, 예를들면 스티렌, 말레인산, 메타크릴산에스테르, 아크릴산 에스테르 등을 그래프트 중합시킨 것이 있다(일본국 특개소 54-18862, 특개소 54-40846 등). 이것들은 일반적으로 그래프트 효율도 나쁘고 아직 충분한 상용성 내지 분산성을 나타내기까지 이르지 못하는 문제점이 있다. 또, 열경화성 합성수지에 대한 상용성을 개선한 제안으로서 스티렌계 폴리머의 블록공중합체가 있다(일본국 특개소 53-74592, 특개소 60-99158). 이것은 상용성은 어느 정도 개선되어 있으나, 본질적으로 인성이 결핍되어 스티렌계 폴리머를 사용하는 것이므로 저수축성 및 특히 내충격성의 점에서 현저히 뒤지는 문제점이 있다. 불포화 폴리에스테르 수지를 고무 변성한 제안은 α, β -불포화디카본산을 함유한 불포화 폴리에스테르의 2중 결합에 대하여 공액디엔계 화합물, 예를들면 디시크로펜타디엔을 디알스 알더-부가한 것이 있다(일본국 특개소 58-2315). 이것은 공액디엔계 화합물의 부가량이 적기 때문에 불포화 폴리에스테르 수지와 의 상용성은 기대할 수 있는 반면, 저수축성 및 내충격성의 점에서 효과가 얻어지지 않는 문제점이 있다.

본 발명은 서상과 같은 종래의 문제점을 해결하여 상술한 요청에 부응하는 합성수지재료용 개질제를 제공하는 것이다. 그리하여 본 발명자들은 상기 관점에서 예의 연구한 결과, 액상고무계 화합물 부분과 폴리에스테르 부분과를 세그먼트로 갖는 블록공중합체가 곧 매우 적합하다는 사실을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉 본 발명은 그것을 구성하는 세그먼트로서 동시에 블록상의 액상고무계 화합물 부분과 폴리에스테르부분을 적어도 갖추고 액상고무계 화합물 부분 1개에 대하여 에스테르결합을 통해 폴리에스테르 부분이 1개 또는 2개이상 연결되어 있는 액상고무계-폴리에스테르계 블록공중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 합성수지 재료용 개질제에 관한 것이다.

본 발명의 블록공중합체는 분자내에 수산기, 티올기, 1급 또는 2급 아미노기, 이미노기 또는 카복실기 등의 활성수소를 지닌 반응성기를 갖는 액상고무계 화합물을 출발물질로 하고, 촉매존재하에 유기디카본산 무수물과 1,2 에폭시드를 교호로 반응시키고 액상고무계 화합물의 활성수소를 통하여 폴리에스테르 고리를 축합형성하든가 또는, 분자내에 수산기를 갖는 액상고무계 화합물을 출발물질로 하고 촉매존재하에 ε -지방족 락톤을 축자 개환 중합시키며 액상고무계 화합물의 수산기를 통하여 폴리에스테르 고리를 형성함으로써 공업상 유리하게 안정시켜 얻을 수가 있다.

본 발명의 블록공중합체에 있어서 긴요한 점은 그것을 구성하는 세그먼트로서 폴리에스테르 부분과 액상고무계 화합물 부분을 공유하는 점에 있고 본 발명은 그 블록공중합체의 제조방법이나 그 밖의 구조 등을 특히 한정하는 것은 아니다. 예를들면, 액상고무계 화합물에 존재하는 활성수소는 그 화합물의 고리중에 있어도 또는 말단에 있어도 좋고, 고리에 직접 연결되어 있어도 또는 임의의 원자단을 통하여 간접 연결되어 있어도 좋다. 또 세그먼트를 구성하는 액상고무계 화합물은 래디컬중합, 이온중합, 리빙중합 등 그 중합반응의 상위에 의한 입체이성이나 구조이성을 문제로 하는 것은 아니다.

액상고무계 화합물을 구성하게 되는 단량체 디엔화합물은 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌, 1,3-펜타디엔등이지만, 본 발명에서 유리하게 사용할 수 있는 액상고무계 화합물을 예시하면 α, ω -1,2-폴리부타디엔글리콜(Nisso PB-G 시리즈), α, ω -1,2-폴리부타디엔 디카본산(Nisso PB-C 시리즈), α, ω -1,2-폴리부타디엔말단 말레인산 반(半) 에스테르(Nisso PB-GM 시리즈, 이상 3점은 日本曹達社제), 말단 카복실 변성 1,4-폴리부타디엔(Hycar CTB 시리즈, 宇部興産社제 또는 B.F. 굿리치사제), 말단 수산기 변성 1,4-폴리부타디엔(Poly-bd R-45M 또는 R-45HT, 出光石油化学社제 또는 아코케미컬사제) 등을 들고, 또 이들이 부분적으로 또는 완전히 수소첨가된 것 예를 들면, 수소첨가 α, ω -1,2-폴리부타디엔글리콜(Nisso PB-GI 시리즈), 수소첨가 α, ω -1,2-폴리부타디엔 디카본산(Nisso PB-CI 시리즈), 수소첨가 α, ω -1,2-폴리부타디엔 디카본산(Nisso PB-CI 시리즈, 이상 2점은 日本曹達社제) 등을 들 수 있지만, 더우기 카복시 변성 액상고무계 화합물의 카복실기에 알킬렌 옥사이드를 부가시켜 히드록시 알킬 에스테르화한 것, 에폭시 변성 액상고무계 화합물의 에폭시기에 물 또는 알콜 또는 1가 유기산을 반응시켜 에폭시기를 개환시킨 것 등도 제공할 수 있다.

한편, 액상고무계 화합물에 의 폴리에스테르고리의 형성에 관해서, 유리디카본산 무수물과 1,2-에폭시드를 반응시키는 상기 제조에 있어서, 유기디카본산 무수물로서는 호박산 무수물, 말레인산 무수물, 알케닐 호박산 무수물 등의 지방족 디카본산무수물, 프탈산 무수물, 나프탈렌 디카본산 무수물 등의 방향족 디카본산 무수물, 시클로헥산디카본산 무수물, 시클로헥산디카본산 무수물, 앤드메틸렌 클로헥센디카본산 무수물 등의 치환족 디카본산 무수물 등을 들 수 있다. 또, 같은 상기 제조에 있어서, 1,2-에폭시드로서는 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 1,2-부틸렌옥사이드 등을 들 수 있다.

더우기 같은 상기 제조에 있어서 촉매로서는 염화리튬이나 취화리튬 등의 할로겐화 리튬, 테트라메틸암모늄브로마이드, 트리부틸메틸암모늄브로마이드, 테트라프로필암모늄클로라이드 등의 테트라알킬 제4급 암모늄염을 들 수 있다. 그리고 한편, 액상고무계 화합물에 의 폴리에스테르 고리의 형성에 관하여, ε -지방족 락톤을 개환 중합시키는 상기 제조에 있어서, ε -지방족 락톤로서는 ε -카프로락톤을 대표예에 들 수 있다. 또, ε -지방족 락톤을 액상고무계 화합물의 관능기로 존재하는 수산기에 대해 축자개환중합시키는데에 사용되는 촉매로서는 「강좌 중합반응론 7권 개환중합(11)」(일본국 화학등인 발행, 108면)에 기재되어 있는 바와 같은 음이온 중합촉매, 배위 음이온 중합촉매, 양이온 중합촉매 등을 이용할 수 있다.

특히, 테트라부틸타네이트, 테트라프로필타네이트, 테트라에틸타네이트 등의 티탄계 촉매라든가, 디부틸주석옥시드, 옥틸산주석, 염화제일주석 등의 주석계 촉매가 유리하다. 말할것도 없이 이상 예시한 어느 것에 대해서든 본 발명이 그것들에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 기본적인 생각은 액상고무계 화합물의 본래적 특성을 이용하면서 매트릭스수지와와의 상용성 내지 분산성을 높이기 위하여 그 액상고무계 화합물에 세그먼트로서 폴리에스테르를 결합시킨 블록공중합체를 사용하는데 있다.

본 발명의 블록공중합체중의 폴리에스테르 고리의 말단기는 통상 수산기 또는 카복실기 혹은 그들의 혼합으로 이루어지나 말단기로서의 수산기 및/또는 카복실기는 그 말단기와 반응성인 물질을 반응시켜 에테르결합이나 에스테르 결합 등의 연결기를 통해 각종 반응성기 예를들면 비닐기, 에폭시기, 이소시아네이트기 등을 부가하여 말단변성을 행할 수 있고, 또 말단의 수산기에 대해서 디카본산, 2가 이상의 다염기산 또는 그것들의 산수수물을 반응시켜 말단 카복실 변성을 할 수도 있다. 더우기 말단기로서의 수산기 또는 카복실기를 에테르결합, 에스테르 결합 또는 아미드결합 등을 통해 봉쇄하여 비반응성 말단변성을 행할 수도 있고 말단 카복실기의 반응성을 불활성화 할 목적으로 그 카복실기의 알칼리금속염이나 알칼토류금속염 등의 염으로 변성하는 것도 가능하다.

상기한 바와 반응성 말단변성을 행한 것은 그것과 매트릭스 수지 또는 각종 충전제나 가교제와의 사이에 화학적 결합이 형성되므로 성형물의 물성개량에는 매우 유효한 경우가 많고 또 상기한 바와 같이 비반응성 말단변성을 행한 것은 매트릭스수지와와의 상용성 혹은 화학적 안정성이 향상되는 경우가 많다.

본 발명의 블록공중합체는 열경화성 수지 및 각종 열가교성수지를 매트릭스 수지로 하는 성형물의 내충격성 향상 및/또는 경화수축저하를 목적으로 하는 개질제로서 특히 우수한 성질을 갖는다. 그 이유는 본 발명의 블록공중합체가 종래로부터 같은 목적으로 사용되는 고무계 물질이나 열가소성 수지와 비교해서 매트릭스 수지에 대한 균일하고 또한 안정한 상용성 내지 분산성을 발휘하기 때문이다. 본 발명의 블록공중합체는 액상고무계 화합물 부분과 폴리에스테르 부분과의 쌍방의 분자량, 구조, 조성 및 분자량 비율 등에 따라서 소망하는 성질의 것이 얻어진다. 매트릭스 수지와와의 상용성 내지 분산성을 향상시키는데는 폴리에스테르 부분의 분자량 비율을 높임으로써 가능하지만, 폴리에스테르부분의 비율을 상대적으로 크게 하면 매트릭스 수지와와의 상용성은 매우 양호해지는 반면, 성형물의 표면 특성 등은 반드시 개선되진 않는다. 따라서 매트릭스 수지와와의 상용성 내지 분산성과 성형물의 표면 특성등과의 쌍방을 만족하기에는 액상고무계 화합물 부분과 폴리에스테르부분과의 비율이 문제가 되지만 그것은 각 부분의 구조나 적용할 매트릭스 수지의 종류에 따라서도 영향된다.

상기와 같은 이유에서 본 발명의 블록공중합체를 내충격성향상이나 경화수축성 저감 등을 목적으로 하는 개질제로 사용하는 경우 액상고무계 화합물 부분의 비율은 10-95중량%로 하는 것이 좋고, 열경화성 합성수지를 대상으로 하는 경우에는 40-90중량%로 하는 것이 특히 좋다. 폴리에스테르 부분이 5중량% 미만의 것은 매트릭스 수지와와의 분산성이 뒤지게 된다.

이상, 본 발명의 블록공중합체의 주된 성능을 설명하였으나 이 블록공중합체는 매트릭스 수지중에 이것과 비상용성의 다른 열가소성 수지를 안정 분산시키기 위한 분산제로서도 매우 유효하다.

본 발명에 관한 개질제는 본 발명의 블록공중합체에 열경화성 합성수지원료인 엘라스토머나 프레폴리머, 열가소성수지, 비닐중합성 단량체, 유기용제, 가소제, 유기 또는 무기성 증량제, 섬유상강화제 등을 적절히 첨가 함유시킨 것으로 할 수가 있다. 특히 본 발명의 블록공중합체를 열경화성 불포화 폴리에스테르 수지로 사용하는 경우, 이 공중합체를 스티렌, 메틸스티렌, 메틸메타크릴레이트 등의 비닐중합성 단량체로 적절한 농도로 희석한 조성물이 사용상 매우 적합하다.

이하, 본 발명을 보다 명확히 하기 위해 본 발명의 블록공중합체의 제조 참고예와 실시예 및 그 평가를 구체적으로 열거한다.

[제조참고예 1]

[후기 제1표 중에서 B-1에 상당하는 것]

무수프탈산 52.3g(0.35몰), 무수호박산 82.5g(0.82몰), 촉매로서 염화리튬 0.7g 및 α, ω -1,2-폴리부타디엔글리콜(Nisso PB-G 1000, 평균분자량 1430, 日本曹達社製) 715g(0.5몰)을 오토크레이브에 넣고 반응계를 질소가스치환한 후 교반하면서 130℃까지 가열하였다. 다음으로 프로필렌옥사이드 42.7g(0.74몰)을 1시간에 걸쳐서 압입하였다.

130℃에서 2시간 숙성하고 반응을 완결시켜 담황색 투명 점액상의 생성물 890g을 얻었다. 여기서 얻은 블록공중합체의 분자량은 1786(계산치, 이하 분자량은 계산치), 폴리디엔계 세그먼트의 비율은 80.0중량%(이하%는 중량%), 산가 27, 수산기가 38이었다.

여기서 얻은 블록공중합체(800g에 스티렌 모노머 200g 및 하이드로키는 0.1g을 가하여 용해하고 블록공중합체 80%를 함유한 담황색 투명 스티렌 용액을 얻었다.

[제조참고예 2]

[후기 제2표 중에서 J-1에 상당하는 것]

제조참고예 1에서 얻은 블록공중합체 800g(0.448몰) 및 무수호박산 54.2g(0.54몰)을 플라스크에 넣고, 120-125℃의 온도하에 질소기류 중에서 2시간 반응시켰다. 내용물을 50℃로 냉각후 스티렌 모노머 200g을 가하여 용해하였다. 블록공중합체를 함유한 스티렌용액의 산가 50.7, 수산기가 1.90이고 폴리에스테르고리의 말단이 카복실변성된 블록공중합체가 얻어졌다.

[실시예 1]

[본 발명의 블록공중합체의 예]

제조참고예 1과 같이하여 제1표 기재의 블록공중합체를 얻었다.

[제1표]

개질제	액상고무계 화합물그분자량	폴리에스테르고리 형성성분		블록공중합체의 그 분자량	폴리디엔계세그 먼트의 비율%	말단기 그 몰비
		*1 그 몰비	*2			
A-1	*3 1430	SA/PA 7/3	PO	1505	95.0	COOH/OH 40.3/59.7
B-1	위와 같음	위와 같음	위와 같음	1786	80.0	위와 같음 41.5/58.5
C-1	"	"	"	2073	69.0	" 41.8/58.2
D-1	"	"	"	2763	51.8	" 40.4/59.6
E-1	"	"	"	4142	34.5	" 42.9/57.1
F-1	"	SP/PA/MA 5.5/3.0/1.5	"	1786	80.0	" 49.3/50.7
G-1	*4 1520	SA/PA 7/3	PO	2017	75.0	COOH/CH 48.0/52.0
H-1	*5 4800	HA/PA 7/3	"	5392	89.0	" 30.0/70.0
I-1	*6 3500	HA/TA/MA 6.4/1.6/2.0	EO	4040	86.6	" 35.5/64.5

[제1-1표]

블록공중합체 의 종류	사용한 액상 고무계 화합물	폴리에스테르 고리형성성분							속매 염화리튬
		PA	SA	MA	HA	TA	PO	EO	
A-1	*3 715	12.9	20.4				8.3		0.7
C-1	*3 715	88.8	140				96.3		0.7
D-1	*3 715	178	280				213		0.7
E-1	*3 715	355	560				453		0.7
F-1	*3 715	53.3	66.0	17.6			44.0		0.7
G-1	*4 715	52.2	82.3				106		0.7
H-1	*5 715	16.3			39.5		35.8		0.7
I-1	*6 715			9.0	45.4	11.1		32.8	0.7

주) *3~*6, PA, SA, MA, HA, TA, PO 및 EO는 제1표의 각주와 동일.

표중의 수치는 g표시

주) *1 : 유기 디카본산 무수물, *2 : 1,2-에폭시드, *3 : α, ω -1,2-폴리부타디엔글리콜(Nisso PB-G 1000, 日本曹達社제) *4 : α, ω -1,2-폴리부타디엔디카본산(Nisso PB-C 1000, 전과 동일) *5 : 말단카복실변성 1,4-폴리부타디엔(Hycar CTB, 宇部興産社제), *6 : 말단카복실변성 1,4-폴리부타디엔 아크릴로니트릴 블록공중합체(Hycar CTBN, 아크릴니트릴 함량 80%, 전과 동일).

SA:무수 호박산, PA:무수호박산, MA:무수말레인산, HA:시클로헥산디카본산 무수물, TA:시클로헥센 디카본산 무수물, PO:프로필렌옥사이드, EO:에틸렌옥사이드

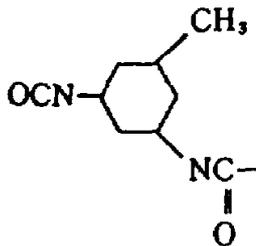
[실시예 2]

[말단변성을 행한 본 발명의 블록공중합체의 예]

제1표 기재의 B-1을 대상으로 하여 제2표 기재의 말단변성을 행한 블록공중합체를 얻었다(다만, 제2표 중의 K-1은 제1표 기재의 F-1을 대상으로 하였다).

[제2표]

종류	변성예	말단기의 구조
J-1	무수호박산	-COOH
K-1	"	-COOH
L-1	글리시딜 메타크릴레이트	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
M-1	톨루이렌 디이소시아네이트	·7
N-1	에피크롤하이드린	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O} \end{array}$
O-1	메틸크로라이드	$\text{CH}_3\text{O}-, \text{CH}_3\text{OC}- \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array}$
P-1	Ca(OH) ₂	카본산 칼슘염



주) *7 :

[제2-1표]

블록공중합체의 종류	사용한 블록공중합체	변성제		축매		용매
		종류	양	수산화나트륨		
K-1	F-1 800	무수호박산	50.0			스틸렌모노머 200
L-1	B-1 800	글리시딜 메타크릴레이트	56.8			스틸렌모노머 200
M-1	B-1 800	톨루이렌 디이소시아네이트	94.0			스틸렌모노머 200
N-1	B-1 800	에피크롤하이드린	34.4	14.9		스틸렌모노머 200
O-1	B-1 800	메틸크로라이드	26.3	20.8		스틸렌모노머 200
P-1	B-1 800	Ca(OH) ₂	19.2			스틸렌모노머 200

[제조참고예 3]

[후기 제3표중에서 B-2에 상당하는 것]

무스프탈산 52.3g(0.35몰), 무수호박산 82.5g(0.825몰), 촉매로써 염화리튬 0.7g 및 수소첨가 α, ω -1,2-폴리부타디엔글리콜(Nisso PB-GI 1000, 평균분자량 1400, 옥소가 6, 日本曹達社제) 700g(0.5몰)을 오토크레이브에 넣고 반응계를 질소가스 치환한 후 교반하면서 130℃까지 가열하였다. 다음으로 푸로필렌옥사이드 42.7g(0.74몰)을 1시간에 걸쳐 압입하였다. 130℃에서 2시간 숙성을 행하여 반응을 완결시키고 담황색 투명점액상 생성물 875g을 얻었다.

여기서 얻은 블록공중합체의 분자량은 1755, 폴리디엔계 세그먼트의 비율은 79.8중량% (이하는 중량%), 산가 28, 수산기가 39였다.

[제조참고예 4]

[후기 제4표 중에서 G-2에 상당하는 것]

제조참고예 3에서 얻은 블록공중합체 786g(0.448몰) 및 무수호박산 54.2g(0.54몰)을 플라스크에 넣고 120-125℃의 온도하에 질소기류중에서 2시간 반응시켰다. 내용물을 50℃로 냉각한 후 스티렌 모노머 210g을 가하여 블록공중합체 80중량%를 함유한 스티렌 용액을 조정하였다.

이 블록공중합체를 함유한 스티렌 용액의 51.5, 수산기가 0.80이고 폴리에스테르 고리의 말단이 카복

실변성된 블록공중합체가 얻어졌다.

[실시에 3]

[본 발명의 블록공중합체의 예]

제조참고예 3과 같이 하여 제3표 기재의 블록공중합체를 얻었다.

[제3표]

개질제	액상고무계화합물 그분자량	폴리에스테르 고리형성성분		블록공중합체의 분자량	폴리디엔계세그먼트의 비율 %	말단기 그분비
		*1 그분비	*2			
A-2	*8 1400	SA/PA 7/3	PO	1474	95.0	COOH/OH 40.7/59.3
B-2	위와같음	위와같음	위와같음	1755	79.8	위와같음
C-2	"	"	"	2014	69.5	" 42.1/57.9
D-2	"	"	"	2789	50.2	" 41.0/59.0
E-2	"	"	"	4046	34.6	" 42.9/57.1
F-2	"	SA/PA/MA 5.5/3.0/1.5	"	1758	79.6	" 49.3/50.7

주) *1, *2, MA, SA, PO : 제1-1표와 같음.

*8 : 수소첨가 α, ω-1,2-폴리부타디엔글리콜(Nisso PB-GI 1000, 日本曹達社제)

[실시에 4]

[말단변성을 행한 본 발명의 블록공중합체의 예]

제3표 기재의 B-2를 대상으로 하여 제4표 기재의 말단 변성을 행한 블록공중합체를 얻었다.

[제4표]

개질제	변 성 제	말단기의 구조
G-2	무수호박산	-COOH
H-2	그리시딜에타크릴레이트	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
I-2	톨루이렌디소시아네이트	*7
J-2	에피크롤하이드린	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
K-2	메틸클로라이드	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O}-, \text{CH}_3\text{OC}- \\ \\ \text{O} \end{array}$

주) *7 : 제2표와 같음.

[제조참고예 5]

[후기 제5표 중에서 B-3에 상당하는 것]

수소첨가 α, ω-1,2-폴리부타디엔글리콜(Nisso PB-GI 1000, 평균분자량 1400, 日本曹達社제) 700g(0.5몰), 촉매로써 테트라부틸에타네이트 0.7g 및 ε-카프로락톤 300g(2.63몰)을 반응관에 넣고 질소 가스분위기 아래 150℃에서 3시간 반응시켜 담황색 투명 점액상 생성물 997g을 얻었다.

여기서 얻은 블록공중합체의 분자량은 2000, 폴리디엔계 세그먼트의 비율은 70.0중량%, 산가 0.3, 수산기가 54.6이었다.

[제조참고예 6]

[후기 제6표 중에서 F-3에 상당하는 것]

제조참고예 5에서 얻은 블록공중합체 800g(0.4몰) 및 무수호박산 80g(0.8몰)을 플라스크에 넣고 120-125℃의 온도하에 질소기류중에서 2시간 반응시켰다. 내용물을 50℃로 냉각후 스티렌모노머 220g을 가하여 블록공중합체 80중량%를 함유한 스티렌 용액을 조정하였다.

이 블록공중합체를 함유한 스티렌 용액의 산가 50.2, 수산기가 1.2이고 폴리에스테르 고리의 말단이 카복실이 변성된 블록공중합체가 얻어졌다.

[제조참고예 7]

[후기 제5표 중에서 E-3에 상당하는 것]

α, ω -1,2-폴리부타디엔디카본산(Nisso PB-C 1000, 평균분자량 1520, 日本曹達社製) 760g(0.5몰) 및 염화리튬 1.5g을 오토크레이브에 넣고 질소가스로 반응계내의 치환한 후 교반하면서 130°C까지 가열하였다. 다음으로 에틸렌옥사이드 48.4g(1.1몰)을 30분간에 걸쳐서 135-145°C의 온도하에 압입하였다. 이 온도에서 2시간 숙성을 행하여 반응을 완결시키고 α, ω -1,2-폴리부타디엔디카본산 디히드록시 에틸에스테르 805g을 얻었다. 다음으로 촉매로써 테트라부틸타타네이트 0.5g 및 ϵ -카프로락톤 798g(97몰)을 넣고 145-150°C의 온도하에 질소가류 중에서 4시간 반응시켜 담황색 투명한액상 생성물 1600g을 얻었다.

여기서 얻은 블록공중합체 분자량 3204, 폴리디엔계 세그먼트의 비율 47.4%, 산가 1.2, 수산기가 34.7이었다.

[실시예 5]

[말단 수산기형의 본 발명의 블록공중합체의 예]

폴리에스테르 고리형성 성분으로써 ϵ -카프로락톤을 사용하여 제조참고예 5 및 7과 같이하여 제5표 기재의 블록공중합체를 얻었다.

[제5표]

개 질 제	액상고무계 화합물 그 분자량	블록공중합체의 분자량	폴리디엔계 세그먼트의 비율 %
A-3	수소첨가 α, ω -1,2-폴리부타디엔글리콜(1400)	1750	80
B-3	위와같음	2000	70
C-3	"	2800	50
D-3	α, ω -1,2-폴리부타디엔디카본산디히드록시에틸에스테르(1608)	2013	75
E-3	위와같음	3204	47.4

[제5-1표]

블록공중합체의 종류	사용한 액상고무계 화합물	ϵ -카프로락톤의 양	촉 매
			테트라부틸타타네이트
A-3	수소첨가 α, ω -1,2-폴리부타디엔글리콜(1400) 700	175	0.7
C-3	수소첨가 α, ω -1,2-폴리부타디엔글리콜(1400) 700	700	0.7
D-3	α, ω -1,2-폴리부타디엔 디카본산디히드록시 에틸에스테르(1608) 700	233	0.7

[실시예 6]

[말단변성을 행한 본 발명의 블록공중합체의 예]

제5표 기재의 B-3을 대상으로 하여 제6표 기재의 말단변성을 행한 블록공중합체를 얻었다.

[제6표]

개 질 제	변 성 예	말단가의 구조
F-3	무수호박산	-COOH
G-3	글리시딜메타크릴레이트	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}- \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
H-3	플루이렌디소시아네이트	*7
I-3	에피크롤하이드린	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
J-3	메틸크로라이드	CH ₃ -O-
K-3	무수초산	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$

주) *7 : 제2표와 같음.

[평가]

고형분 60%을 함유하는 불포화 폴리에스테르 수지의 스티렌 용액(폴리세르 9107, 日立化成社제, 프탈산 에스테르계) 60중량부, 스티렌모노머 27중량부, 제7-9 표기재의 개질제 13중량부를 비커에 담고 프로펠러 교반기에 5분간 균일하게 혼합하여, 100ml 메스실린더로 옮겨 실온 정치한 상태에서 경시적으로 상분리량(체적 %)을 측정하고 결과를 제7-9표에 나타냈다.

[제7표]

개 질 제	정치직후의 상태	20분후	1시간후	6시간후	24시간후
A-1	백탁분산	0	0.5	3	10
B-1	입자가 가는 백탁분산	0	0	1	3
C-1	가용화에 가까운 미세분산	0	0	0	0
D-1	가용화 상태	0	0	0	0
E-1	용해상태	0	0	0	0
PBG	2층 분리	12	12	13	13
SBS	백탁분산~일부분리	5	12	13	14
SES	백탁분산	2	10	12	13

주) A-1~E-1 : 제1표기재의 것

PBG : α, ω -1,2-폴리부타디엔글리콜(Nisso PB-G 1000, 日本曹達社제)

SBS : 스티렌-부타디엔-스티렌블록공중합체(칼리프렉스 TR 1102, 셀화학사제)

SES : 폴리에스테르를 말단변성한 것에 스티렌 모노머를 현탁중합한 스티렌계 폴리머의 블록공중합체(일본국 특개소 60-99158의 실시예 1에서 제안된 것).

[제8표]

개 질 제	정치직후의 상태	1시간후	6시간후	24시간후
A-2	백탁분산	0	4	8
B-2	입자가 가는 백탁분산	0	1이하	3
C-2	가용에 가까운 미세분산	0	0	0
D-2	가용화상태	0	0	0
E-2	용해 상태	0	0	0
G-2	입자가 가는 백탁분산	0	0	1이하
HPBG	2층 분리	12	13	13

주) A-2~G-2 : 제3표 및 제4표에 기재된 것

HPBG : 수소첨가 α, ω -1,2-폴리부타디엔글리콜(Nisso PB-GI 1000, 日本曹達社제)

[제9표]

개 질 제	정치직후의 상태	1시간후	6시간후	24시간후
A-3	입자가 가는 백탁분산	0	2	7
B-3	위와같음	0	1이하	4
C-3	가용화에 가까운 미세분산	0	0	0
D-3	입자가 고운 백탁분산	0	1이하	6
E-3	가용화에 가까운 미세분산	0	0	0
F-3	위와같음	0	0	0
J-3	"	0	0	1이하
K-3	"	0	0	1이하
PCL	가용화에 가까운 미세분산	0	0	0

주) A-3~K-3 : 제5표 및 제6표에 기재된 것

PCL : 폴리카푸로락톤(Placel 220, 다이셀사제)

[평가 2]

제2표에 기재한 J-1, 제3표에 기재한 B-2, 제4표에 기재한 G-2, 제6표에 기재한 F-3의 4종의 블록 공중합체에 대하여 각각 33% 스틸렌용액 40중량부, 불포화 폴리에스테르 수지(유피카 7507, 日本유피카사제) 60중량부, 타샤리 부틸 파벤조에이트 1.5중량부, 스테아린산 아연 3.0중량부를 벤버리믹서내에 넣고 게 200중량부의 탄산칼슘분말을 가하여 잘 균일하게 한 후 섬유길이 1/2인치의 유리섬유를 60중량부 첨가 1분후에 벤버리 믹서를 정지하고 얻은 프레믹서를 145℃에서 성형하였다. 성형 판은 균일한 표면광택을 내고 성형수축율은 J-1의 경우에 0.005%, B-2의 경우엔 0.004%, G-2의 경우에는 0.005%, F-3의 경우에 0.003%였다.

이에 대해서 블록공중합체 대신에 제7표에 기재한 PBG 또는 제8표에 기재한 HPBG를 사용하는 점 이외에 두 동일조건으로 만든 프레믹스의 경우 그 성형물의 표면을 광택반이 현저하여 보기에 좋지 않은 것이다.

[평가 3]

제10표에 기재한 개질제의 33% 스틸렌 용액 40중량부, 불포화폴리에스테르 수지(폴리세트 9120, 日立化成社제) 중량부, 스테아린산 아연3중량부, 타샤리-부틸파벤조에이트 1.5중량부, 탄산칼슘 분말 140중량부, 파키는 0.3중량부를 혼합하였다. 다음으로 산화마그네슘 2중량부를 가하고 곧바로 섬유 길이 1인치의 유리섬유 10%가 포함된 조성물을 만들었다. 이것을 금형에 유입하고 금형온도 140℃에서 가열성형하여 SMC를 얻은 SMC에 대하여 그 표면광택을 육안관찰하고 그 성형수축율을 구하였으며, 그 결과를 제10표에 표시하였다.

[제10표]

계 질 제	표면광택	성형 수축율(%)
A-1	△	-0.10
B-1	○~△	-0.07
C-1	○	-0.02
D-1	○	0.06
E-1	○	0.12
PBG	×	-0.20
PBA	×	-0.18
SES	△	0.25

A) A-1~E-1, PBG, SES : 평가 1과 같음

PBA : α, ω-1,2-폴리부타디엔디카본산(Nisso PB-C 1000, 日本曹達社제)

평가 : ○ - 광택이 양호하다.

△ - 약간 광택이 뒤진다.

× - 광택이 없다.

또, 제3표에 기재한 F-2와 제6표에 기재한 F-3에 대해서도 같이 SMC용 조성물을 만들고 각각을 금형 온도 140℃에서 성형하였는바, 한결같이 성형물의 표면이 약간 흐리기는 하나 광택의 경우는 균일하고 성형 수축율은 F-2의 경우에 0.05%, F-3의 경우엔 0.04%였다.

이에 대하여 F-2나 F-3대신에 각각 HPBG 또는 PCL(모두 제3표에 기재된 것)을 사용하는 것 이외의 모두 동일조건으로 만든 SMC용 조성물에서는 HPBG의 경우 그 성형물의 표면은 광택반이 현저하고 흐름모양도 확인되며 성형수축율은 -0.25%였다. 또, 이 경우는 산화마그네슘 첨가전의 도프의 안정성도 나쁘고 분명하게 상분리하며, 이 면에서도 공업적 조작성이 대단히 어렵다는 사실이 명백해졌다. 그리고 PCL의 경우 성형물의 표면은 광택이나 평활성에서 우수하지만 성형수축율은 0.45%로 컸다.

[평가 4]

폴리부틸렌테레프레이트 수지(0.5% 올소크롤페놀 용액의 25℃에 있어서의 상대점도 1.70)와 제11표에 기재한 개질제를 90/10중량비로 혼합하고 40mm구경의 밴드부착 압출기로 용융 혼련하여 펠렛화하였다. 얻은 펠렛을 진공건조한후 사출성형하여 성형품을 얻었다. 이 성형품에 대하여 아이조트충격강도(노치부착)를 측정하고(ASTM-D 256-56), 병행하여 매트릭스 수지중에 있어서의 개질제의 분산상태를 전자현미경으로 관찰하고, 그 결과를 제11표에 나타냈다. 그리고, 제11표중의 PBA를 사용한 경우는 펠렛화 공정에서 압출기의 스크류의 혼련불량에 기인하는 공회전 현상과 출구에서 소량의 응집된 PBA의 침술이 확인되었다.

[제11표]

개 질 제	아이조트 충격강도(kg · cm/cm)	분 산 상 태
A-1	7.9	미세분산
B-1	8.4	위와같음
C-1	8.2	"
D-1	7.5	극미세분산
E-1	6.8	극미세분산~완전상용
PBA	2.5~3.2	미세분산~덩어리모양분산
SES	2.8	미세분산
무첨가	3.0	-

주) A-1~E-1, PBA, SES : 평가 1 또는 평가 3과 같음.

PBA의 수치범위 : 부위에 따라서 불균형이 있는 것을 나타낸다.

[평가 5]

제1표기재의 B-1과 대비하면서 제2표 기재의 블록공중합체만 평가 4와 같이해서 측정 및 관찰하였고 그 결과를 제12표에 표시하였다. 그리고, 개질제의 첨가량은 12.5%이다.

[제12표]

개 질 제	아이조트 충격강도(kg · cm/cm)	분 산 상 태
B	8.4	미세분산
N	9.0	위와같음
O	8.6	"

[평가 6]

제3표에 기재한 B-2, 제4표에 기재한 G-2, 제5표에 기재한 B-3등 3종의 블록공중합체를 각각 33% 스틸렌용액 500부에 대하여 열경화성 불포화폴리에스테르 수지로서 폴리라이트 PC-670(大日本 잉크사 제)을 500부 가하고 게다가 나프텐산 코발트 60부를 용해하여 점도 830센티포이즈액을 얻었다. 이 액을 미리 유리매트를 세트시켜놓은 수지사출금형(RIM 또는 RTM이라고 통칭된다)에 송입함에 있어서 아세틸 아세톤 퍼옥사이드를 이 송입액의 1%가 되도록 혼합하면서 금형에 펌프로 송입하였다. 그때 금형의 그 수입구(受入口)는 직경 20mm이고 송입시의 금형온도는 25℃였다. 2시간 후 금형온도는 중합열로 상승을 시작하고 그후 3시간에서 최고온도 70℃에 도달하였다. 다시 3시간 경과후 금형을 열고 성형물을 들어냈다. 각 성형물의 외관은 한가지 모양이고 특히 광택반은 없으며, 블록공중합체를 쓰지 않은 것 외로도 모두 동일하게 하여 얻은 성형물에 비해 표면은 매끄럽고 유리섬유가 뜨는 것은 거의 확인되지 않았다.

[평가 7]

제3표에 기재한 B-2, 제5표에 기재한 B-3, 동 E-3 등 3종의 블록공중합체의 각각 33%스틸렌용액을 조정하였다. 이 용액 40부, 열경화성 불포화 폴리에스테르 수지로서 폴리세트 9127(立化成社제)을 60부 및 타샤리부틸파벤조에이트 1.5부를 균일하게 혼합하고 게다가 탄산칼슘분말 140부를 혼합한 도프에 교반하면서 MDI를 5부 가하고 곧바로 1인치길이의 유리섬유 27%를 가진 SMC용 조성물을 만들고, 이것을 145℃에서 평판으로 형성하였다. 각 성형물의 표면은 다같이 MDI증점방식으로서 황갈색을 띄지만, 광택반은 경미하고 성형수축율은 B-2인 경우에 0.02%, B-3인 경우에 0.025%, E-3의 경우에 0.03%였다. 또, 아이조트 충격강도(노치부착)는 B-2인 경우에 17.0피이트 · 파운드/인치, B-3의 경우에 15.9피이트 · 파운드/인치, E-3의 경우에 15.7피이트 · 파운드/인치였다.

이에 대하여 본 발명에 있어서의 블록공중합체 대신에 α, ω -1,2-폴리부타디엔 디카본산 디히드록시 에틸에스테르(제조참고예 7에 기재된 것)을 사용하는 것 이외는 모두 동일조건으로 얻은 성형물의 표면은 착색은 같은 정도였으나, 광택반이나 유리섬유가 뜬 것이 확인되어 불량이고 이점에서도 성형수축율이 큰 사실이 엿보이고 아이조트 충격강도(노치부착)는 13.2피이트 · 파운드/인치였다.

그리고, 각 예에서 부 및 %는 어느것이든지 중량표시이다. 각 실시예 및 평가에서도 명백한 바와 같이 이상 설명한 본 발명에는 충분한 상용 내지 분산안정성을 갖고 성형작업이 좋으며, 그 성형물의 표면특성이나 저수축성 등의 면에서 우수한 물성개량을 실시할 수 있는 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

그것을 구성하는 세그먼트로서 모두 블록상인 액상고무계 화합물 부분과 폴리에스테르 부분을 적어도 구비하고 액상고무계 화합물 부분 1개에 대하여 에스테르 결합을 통해 폴리에스테르 부분이 1개 또는 2개이상 연결되어 있는 액상고무계-폴리에스테르계 블록공중합체를 함유하는 것을 특징으로 하

는 합성수지재료용 개질제.

청구항 2

제1항에 있어서, 액상 고무계 화합물이 폴리부타디엔계 화합물 또는 부분적으로 또는 완전히 수소첨가가 된 폴리부타디엔계 화합물인 합성수지재료용 개질제.

청구항 3

제1항에 있어서, 액상 고무계 화합물이 폴리이소프렌계 화합물 또는 부분적으로 또는 완전히 수소첨가가 된 폴리이소프렌계 화합물인 합성수지재료용 개질제.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리에스테르 부분이 액상 고무계 화합물 분자중의 카복실기 또는 수산기를 출발기질로 하고 이것에 유기 디카본산무수물과 1,2-에폭시드를 촉매존재하에 교호로 축합 형성시킨 폴리에스테르 고리적 합성수지재료용 개질제.

청구항 5

제4항에 있어서, 유기 디카본산 무수물이 무수프탈산, 무수호박산, 무수 말레인산, 시클로헥산디카본산 무수물, 시클로헥센디카본산 무수물 또는 엔드메틸렌시클로헥센디카본산 무수물에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 합성수지재료용 개질제.

청구항 6

제4항에 있어서, 1,2-에폭시드가 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 합성 수지재료용 개질제.

청구항 7

제1항에 있어서, 폴리에스테르부분이 액상고무계 화합물 부분에 존재하는 수산기를 출발기질로 하여 이것에 ϵ -지방족 락톤을 촉매존재하에 축차 개환 중합시킨 것인 합성수지재료용 개질제.

청구항 8

제7항에 있어서, ϵ -지방족 락톤이 ϵ -카프로락톤인 합성수지재료용 개질제.

청구항 9

제1항에 있어서, 액상고무계-폴리에스테르계 블록공중합체중의 10-95중량이 액상고무계 화합물 부분인 합성수지재료용 개질제.