



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월22일
(11) 등록번호 10-2218409
(24) 등록일자 2021년02월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 51/04 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/44 (2006.01) C08F 265/04 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01) C08L 25/12 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 51/04 (2013.01)
C08F 220/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7014803
- (22) 출원일자(국제) 2015년01월29일
심사청구일자 2019년11월18일
- (85) 번역문제출일자 2016년06월02일
- (65) 공개번호 10-2016-0119053
- (43) 공개일자 2016년10월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/052540
- (87) 국제공개번호 WO 2015/119040
국제공개일자 2015년08월13일
- (30) 우선권주장
JP-P-2014-021132 2014년02월06일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
JP08134313 A*
KR1019960005080 B1*
WO2011108486 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
도레이 카부시카이가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1
- (72) 발명자
시모자와, 타쿠
일본 2990196 치바켄 이치하라시 치구사카이간 2-1 도레이 카부시카이가이샤 치바 교우쥬우 내
코야마, 마사후미
일본 1038666 도쿄도 츄오쿠 니혼바시-무로마찌 2조메 1-1 도레이 카부시카이가이샤 도쿄 지교쥬 내
시로타니, 코스케
일본 2990196 치바켄 이치하라시 치구사카이간 2-1 도레이 카부시카이가이샤 치바 교우쥬우 내
- (74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 8 항

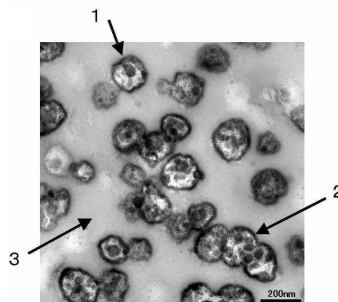
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물

(57) 요약

[과제] 유동성이 우수하고 내후성과 내충격성이 우수한 성형품을 얻을 수 있는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것. [해결 수단] 아크릴산 에스테르계 단량체(a) 97~99.5 중량%, 다관능성 단량체(b) 0.5~3 중량%를 공중합하여 얻을 수 있고, 체적 평균 입자 지름이 0.1~0.3 μm인 아크릴계 고무질 중합체(A)의 존재 하에 방향족 비닐계 단량체(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



체, 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물(B)을 그래프트 중합하여 얻을 수 있는 그래프트 공중합체(I)와, 적어도 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 공중합하여 얻을 수 있는 비닐계 공중합체(II)를 배합하여 이루어지는 열가소성 수지 조성물로, 그래프트 공중합체(I)와 비닐계 공중합체(II)의 합계 100중량부에 대해서 그래프트 공중합체(I) 30~70중량부 및 비닐계 공중합체(II) 30~70중량부를 배합하여 이루어지는 열가소성 수지 조성물이며, 상기 그래프트 공중합체(I)가, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 톨루엔 중에서의 겔 팽윤도(α)의, 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율(β)에 대한 비(α)/(β)가 하기 식(1)을 만족하는 것이고, 상기 열가소성 수지 조성물 중에서, 그래프트 공중합체(I)의 입자가 응집한 구조를 가지는 열가소성 수지 조성물.

$$0.4 \leq (\alpha) / (\beta) \leq 2.0 \quad (1)$$

(52) CPC특허분류

C08F 220/44 (2013.01)
C08F 265/04 (2013.01)
C08F 265/06 (2013.01)
C08L 25/12 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
C08L 2201/02 (2013.01)
C08L 2666/84 (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2014-176745 2014년09월01일 일본(JP)
 JP-P-2014-199543 2014년09월30일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

아크릴산 에스테르계 단량체(a) 97~99.5 중량%, 다관능성 단량체(b) 0.5~3 중량%를 공중합하여 얻을 수 있고, 체적 평균 입자 지름이 0.10~0.3 μm인 아크릴계 고무질 중합체(A)의 존재 하에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물(B)을 그래프트 중합하여 얻을 수 있는 그래프트 공중합체(I)와, 적어도 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 공중합하여 얻을 수 있는 비닐계 공중합체(II)를 배합하여 이루어지는 열가소성 수지 조성물로,

그래프트 공중합체(I)와 비닐계 공중합체(II)의 합계 100중량부에 대해서 그래프트 공중합체(I) 30~70중량부 및 비닐계 공중합체(II) 30~70중량부를 배합하여 이루어지는 열가소성 수지 조성물이며, 상기 그래프트 공중합체(I)가, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 톨루엔 중에서의 겔 팽윤도(α)의, 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율(β)에 대한 비((α)/(β))가 하기 식(1)을 만족하는 것이고, 상기 아크릴계 고무질 중합체(A)의 톨루엔 중에서의 겔 함유율이 85% 이상이며, 상기 열가소성 수지 조성물 중에서, 그래프트 공중합체(I)의 입자가 응집한 구조를 가지는 열가소성 수지 조성물.

$$0.4 \leq (\alpha) / (\beta) \leq 2.0 \quad (1)$$

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 고무질 중합체(A)의 톨루엔 중에서의 겔 팽윤도가 10배 이상인 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율이 5~40%인 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 그래프트 공중합체(I) 및 비닐계 공중합체(II)의 합계 100중량부에 대해서, 난연제(III)를 1중량부 이상 배합하여 이루어지는 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 난연제(III)가 유기 할로젠 화합물을 포함하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유기 할로젠 화합물이 브롬화 에폭시 수지 및/또는 그 올리고머를 포함하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 브롬화 에폭시 수지 및/또는 그 올리고머가 양 말단에 에폭시기를 가지는 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 기재된 열가소성 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래프트 공중합체와 비닐계 공중합체를 배합하여 이루어지는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디엔계 고무질 중합체, 방향족 비닐계 단량체, 시안화 비닐계 단량체 등을 중합하여 이루어지는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지는, 내충격성, 성형성, 외관 등이 우수해 OA 기기, 가전제품, 일반 잡화 등의 여러 가지의 용도에 폭넓게 이용되고 있다. 그러나, ABS 수지는 중합체의 주쇄 중에 화학적으로 불안정한 이중 결합을 많이 가지기 때문에, 자외선 등에 의해서 열화되기 쉽고, 내후성이 뒤떨어지기 때문에 옥외에서의 사용에 난점이 있었다. 그 때문에, 주쇄 중에 이중 결합을 가지지 않는 포화 고무질 중합체를 사용하는 방법이 제안되어 있고, 그 대표적인 것으로서, 아크릴계 고무질 중합체를 사용한 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트(ASA) 수지가 알려져 있다. 포화 고무인 아크릴계 고무질 중합체는 자외선에 대해 안정하고 우수한 내후성을 가지는 반면, ABS 수지와 비교해 내충격성이 낮은 과제가 있었다.

[0003] 이에 대해서, 내충격성, 강성, 외관이 우수한 열가소성 수지 조성물로서 예를 들면, 아크릴산 에스테르계 단량체 단위와 다관능성 단량체 단위를 포함하는 고무질 중합체의 존재 하에, 비닐계 단량체를 그래프트 중합하여 이루어지는 그래프트 공중합체에서, 상기 고무질 중합체 중의 상기 다관능성 단량체 단위의 함계량이, 아크릴산 에스테르계 단량체 단위 100질량부에 대해서 0.3~3질량부이며, 상기 다관능성 단량체 단위의 총량 100질량% 중에 2개의 불포화 결합을 가지는 다관능성 단량체 단위 30~95질량%와 3개의 불포화 결합을 가지는 다관능성 단량체 단위 5~70질량%를 포함하는 아크릴 고무계 그래프트 공중합체를 함유하는 열가소성 수지 조성물이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).

[0004] 또한, 내충격성, 광택도, 발색성 등의 외관이 우수한 열가소성 수지의 제조 방법으로서 예를 들면, 탄소수 1~13의 알킬기를 가지는 아크릴산 에스테르를 포함하는 중합성 단량체(a) 95~60중량부를 디엔계 중합체(b) 5~40중량부의 존재 하에 유화 중합시켜 얻을 수 있는 그래프트 중합체 고무(A) 5~90중량부의 존재 하에, 다관능성 단량체를 포함하는 단량체를 95~10중량부 배합해 중합시키는 내충격성 열가소성 수지의 제조 방법이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조).

[0005] 또한, 발색성, 내후성, 내충격성, 가공성이 우수한 열가소성 수지 조성물로서 예를 들면, 아크릴산 에스테르계 고무 중합체에 비닐계 단량체를 그래프트 중합하여 이루어지는 그래프트 공중합체 10~80중량부와 스티렌계 공중합체 90~20중량부로 이루어지는 수지 조성물이며, 상기 아크릴산 에스테르계 고무 중합체가, 산기 함유 라텍스를 사용한 입자 비대법에 의해 제조한 고무 중합체인 열가소성 수지 조성물이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 3 참조).

[0006] 또한, 내충격성, 유동성, 표면 광택이 우수하고, 브론즈 현상을 해결한 열가소성 수지 조성물로서, 예를 들면 0.2 μ 미만의 아크릴계 고무 20~80 중량% 및 0.2~0.6 μ의 아크릴계 고무 80~20 중량%로 이루어지는 아크릴계 고무를 존재 하에, 비닐계 단량체를 그래프트 중합하여 이루어지는 그래프트 공중합체 10~100 중량%와 비닐계 단량체로 이루어지는 공중합체 0~90 중량%로 이루어지는 열가소성 수지 조성물이 제안되어 있다(예를 들면, 특

허문헌 4 참조).

[0007] 또한, 일반적으로 수지 재료를 가정 전기 기기나 OA 기기에 사용하기 위해서는, 난연성이 요구되는 경우가 있지만, 상기 ABS 수지를 포함하는 수지 조성물의 대부분은 이연성(易燃性)이기 때문에, 이것을 난연화 시키기 위한 기술이 여러 가지 고안되어 왔다. ABS 수지 조성물을 난연화 시키는 수법으로서, 난연화 효율이 높은 유기 할로겐 화합물을 수지에 배합해 난연화 시키는 방법이 현재 가장 널리 채용되고 있다. 그러나, ABS 수지에 유기 할로겐 화합물을 이용해 난연성을 부여했을 경우, 내후성이 현저하게 저하되는 과제가 있었다. 이에 대해서, 유기 할로겐 화합물 및 황색계 색소를 배합하여 이루어지는 난연성 열가소성 수지 조성물이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 5 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 미국 특허 출원 공개 제 2013/0345362호 명세서
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 평 8-41143호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 평 11-116767호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 2000-17135호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허공개 평 9-235444호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그렇지만, 특허문헌 1에서 제안되는 열가소성 수지 조성물에 따라서도, 내충격성과 유동성의 밸런스가 더욱 불충분한 과제가 있다.
- [0010] 또한, 특허문헌 2에서 제안되는 제조 방법에 의해 얻을 수 있는 내충격성 열가소성 수지는, 내후성이 불충분한 과제가 있다.
- [0011] 또한, 특허문헌 3에서 제안되는 열가소성 수지 조성물에 따라서도, 유동성이 더욱 불충분한 과제가 있다.
- [0012] 또한, 특허문헌 4에서 제안되는 열가소성 수지 조성물에 따라서도, 내충격성과 유동성의 밸런스가 더욱 불충분한 과제가 있다.
- [0013] 또한, 특허문헌 5에서 제안되는 기술에 의해 얻을 수 있는 열가소성 수지 조성물에서도, 더욱 내후성이 불충분한 과제가 있다.
- [0014] 본 발명은, 상기 종래 기술의 과제를 감안하여, 유동성이 우수하고 내후성과 내충격성이 우수한 성형품을 얻을 수 있는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 이러한 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 열가소성 수지 조성물 중에서 아크릴계 고무질 중합체(A)로부터 얻을 수 있는 그래프트 공중합체(I)의 입자끼리 응집해, 의사적(擬似的)인 대(大)입경 입자가 됨으로써 유동성이 우수하고, 내후성 및 내충격성의 밸런스가 우수한 성형품을 얻을 수 있는 열가소성 수지 조성물을 얻을 수 있다고 하는 식견을 발견하여, 본 발명에 이르렀다.
- [0016] 즉, 이하의 구성에 의해 상기 과제를 해결하는 것을 찾아냈다.
- [0017] [1] 아크릴산 에스테르계 단량체(a) 97~99.5 중량%, 다관능성 단량체(b) 0.5~3 중량%를 공중합하여 얻을 수 있고, 체적 평균 입자 지름이 0.10~0.3 μm인 아크릴계 고무질 중합체(A)의 존재 하에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물(B)을 그래프트 중합하여 얻을 수 있는 그래프트 공중합체(I)와, 적어도 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 공중합하여 얻을 수 있는 비닐계 공중합체(II)를 배합하여 이루어지는 열가소성 수지 조성물로, 그래프트 공중합체(I)와 비닐계 공중합체(II)의 합계 100중량부에 대

해서 그래프트 공중합체(I) 30~70중량부 및 비닐계 공중합체(II) 30~70중량부를 배합하여 이루어지는 열가소성 수지 조성물이며, 상기 그래프트 공중합체(I)가, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 툴루엔 중에서의 겔 팽윤도(α)의, 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율(β)에 대한 비(α)/(β)가 하기 식(1)을 만족하는 것이고, 상기 열가소성 수지 조성물 중에서, 그래프트 공중합체(I)의 입자가 응집한 구조를 가지는 열가소성 수지 조성물.

- [0018] $0.4 \leq (\alpha)/(\beta) \leq 2.0$ (1)
- [0019] [2] 상기 아크릴계 고무질 중합체(A)의 툴루엔 중에서의 겔 팽윤도가 10배 이상인 [1] 기재의 열가소성 수지 조성물.
- [0020] [3] 상기 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율이 5~40%인 [1] 또는 [2] 기재의 열가소성 수지 조성물.
- [0021] [4] 상기 그래프트 공중합체(I) 및 비닐계 공중합체(II)의 합계 100중량부에 대해서, 난연제(III)를 1중량부 이상 배합하여 이루어지는 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지 조성물.
- [0022] [5] 상기 난연제(III)가 유기 할로겐 화합물을 포함하는 [4]에 기재된 열가소성 수지 조성물.
- [0023] [6] 상기 유기 할로겐 화합물이 브롬화 에폭시 수지 및/또는 그 올리고머를 포함하는 [5] 기재의 열가소성 수지 조성물.
- [0024] [7] 상기 브롬화 에폭시 수지 및/또는 그 올리고머가 양 말단에 에폭시기를 가지는 [6] 기재의 열가소성 수지 조성물.
- [0025] [8] [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 열가소성 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형품.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 유동성이 우수하다. 본 발명의 열가소성 수지 조성물에 의해, 내후성과 내충격성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명의 바람직한 양태에 의하면, 유동성이 우수하고 내후성, 내충격성 및 난연성이 우수한 성형품을 얻을 수 있는 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 실시예 101에서 얻어진 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 투과형 전자 현미경으로 관찰한 화상이다.
- 도 2는 비교예 102에서 얻어진 열가소성 수지 조성물을 투과형 전자 현미경으로 관찰한 화상이다.
- 도 3은 실시예 207에서 얻어진 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 투과형 전자 현미경으로 관찰한 화상이다.
- 도 4는 비교예 202에서 얻어진 열가소성 수지 조성물을 투과형 전자 현미경으로 관찰한 화상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 그래프트 공중합체(I)와 비닐계 공중합체(II)의 합계 100중량부에 대해서 그래프트 공중합체(I) 30~70중량부 및 비닐계 공중합체(II) 30~70중량부를 배합하여 이루어진다. 그래프트 공중합체(I)를 배합함으로써 성형품의 내충격성 및 내후성을 향상시킬 수 있고, 비닐계 공중합체(II)를 배합함으로써 열가소성 수지 조성물의 유동성을 향상시킬 수 있다. 상기 그래프트 공중합체(I)는 아크릴계 고무질 중합체(A)의 존재 하에, 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물(B)을 그래프트 중합하여 얻을 수 있다. 상기 아크릴계 고무질 중합체(A)는 아크릴산 에스테르계 단량체(a) 97~99.5 중량%와 다관능성 단량체(b) 0.5~3 중량%를 공중합하여 얻을 수 있는, 체적 평균 입자 지름이 0.10~0.3 μm 의 공중합체이다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 아크릴계 고무질 중합체(A)를 구성하는 아크릴산 에스테르계 단량체(a)로서는, 탄소수 1~10의 알킬기를 가지는 것이 바람직하고, 예를 들면, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 t-부틸, 아크릴산 옥틸 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다. 그 중에서도, 아크릴산 n-부틸이 바람직하다.
- [0031] 아크릴계 고무질 중합체(A)를 구성하는 다관능성 단량체(b)는, 관능기를 2 이상 가지는 것이면 특히 한정되지 않고, 관능기로서는, 예를 들면, 알릴기, (메타)아크릴로일기 등의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 기 등을 들

수 있다. 다관능성 단량체(b)로서는, 예를 들면, 아크릴산 알릴, 메타크릴산 알릴, 말레인산 디알릴, 트리아릴 시아누레이드, 트리아릴 이소시아누레이드 등의 알릴계 화합물, 디비닐 벤젠, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜 디메타크릴레이트 등의 디(메타)아크릴산 에스테르계 화합물 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다. 그 중에서도, 후술하는 아크릴계 고무질 중합체(A)의 톨루엔 중에서의 겔 팽윤도 및 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율을 소망한 범위로 조정하기 쉬우므로, 메타크릴산 알릴이 바람직하다.

[0032] 본 발명에서의 아크릴계 고무질 중합체(A)는, 아크릴산 에스테르계 단량체(a) 및 다관능성 단량체(b)의 합계 100 중량%에 대해서, 아크릴산 에스테르계 단량체(a) 97~99.5 중량%, 다관능성 단량체(b) 0.5~3 중량%를 공중합하여 얻을 수 있다. 아크릴산 에스테르계 단량체(a)가 97 중량% 미만이며, 다관능성 단량체(b)가 3 중량%를 초과하는 경우, 후술하는 아크릴계 고무질 중합체(A)의 톨루엔 중에서의 겔 팽윤도가 저하되어, 후술하는 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율이 상승한다. 그 결과, 성형품의 유동성이 저하되어, 그래프트 공중합체(I)의 입자가 응집한 구조를 가지는 것이 더욱 곤란해져, 성형품의 내충격성이 저하된다. 아크릴산 에스테르계 단량체(a)가 98 중량% 이상, 다관능성 단량체(b)가 2 중량% 이하인 것이 바람직하고, 아크릴산 에스테르계 단량체(a)가 98.5 중량%를 초과하고, 다관능성 단량체(b)가 1.5 중량% 미만인 것이 보다 바람직하다. 한편, 아크릴산 에스테르계 단량체(a)가 99.5 중량%를 초과하고, 다관능성 단량체(b)가 0.5 중량% 미만인 경우, 후술하는 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율이 저하되어, 성형품의 내충격성이 저하된다. 아크릴산 에스테르계 단량체(a)는 99.3 중량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 99.0 중량% 이하이다. 또한, 다관능성 단량체(b)는 0.7 중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0 중량% 이상이다.

[0033] 본 발명에서, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 체적 평균 입자 지름은 0.10~0.3 μm 의 범위이다. 아크릴계 고무질 공중합체(A)의 체적 평균 입자 지름이 0.10 μm 미만이면, 후술하는 응집 입자 중의 1차 입자가 그 원형을 유지할 수 없게 되기 때문에, 성형품의 내충격성이 저하된다. 0.15 μm 이상이 바람직하다. 한편, 아크릴계 고무질 공중합체(A)의 체적 평균 입자 지름이 0.3 μm 를 초과하면, 열가소성 수지 조성물 중에서의 그래프트 공중합체(I)의 분산성이 저하되기 때문에, 성형품의 내충격성이 저하된다. 0.25 μm 이하가 바람직하다.

[0034] 또한, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 체적 평균 입자 지름은, 아크릴계 고무질 중합체(A) 라텍스를 물에 분산시켜, 레이저 산란 회절법 입도 분포 측정 장치를 이용해 측정할 수 있다.

[0035] 또한, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 체적 평균 입자 지름은, 예를 들면, 중합에 이용하는 물, 유화제, 중합개시제의 양 등에 의해서 소망한 범위로 조정할 수 있다.

[0036] 아크릴계 고무질 중합체(A)의 입자를 비대화 시키는 방법으로서 아크릴계 고무질 중합체(A) 라텍스 중에 유기산 또는 산기 함유 라텍스를 첨가하는 기술이 알려져 있다. 여기서, 산기 함유 라텍스란, 불포화산 단량체 및 불포화 카르복실산 알킬에스테르 단량체가 이용되어 이루어지는 라텍스이다. 그러나, 이러한 기술을 이용하여 아크릴계 고무질 중합체(A)의 입자를 비대화 시키지만, 본 발명에 관련되는 「그래프트 공중합체(I)의 입자가 응집한 구조」는 형성되지 않는다.

[0037] 아크릴계 고무질 중합체(A) 라텍스 중에 유기산 또는 산기 함유 라텍스를 첨가하는 경우에도, 유기산의 첨가량은 아크릴계 고무질 중합체(A) 100중량부에 대해서 0~1중량부로 하는 것이 중요하다. 또한, 산기 함유 라텍스의 첨가량은, 산기 함유 라텍스 중의 불포화산이, 아크릴계 고무질 중합체(A) 100중량부에 대해서 0~0.5중량부인 것이 중요하다.

[0038] 아크릴계 고무질 중합체(A)의 톨루엔 중에서의 겔 팽윤도(α)는, 10배 이상이 바람직하다. 겔 팽윤도(α)란, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 가교도를 나타내는 지표이며, 겔 팽윤도(α)가 10배 이상이면, 그래프트 공중합체(I)의 입자끼리 응집하기 쉬워져, 열가소성 수지 조성물의 유동성 및 성형품의 내충격성을 보다 향상시킬 수 있다. 12배 이상이 보다 바람직하다.

[0039] 또한, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 톨루엔 중에서의 겔 팽윤도(α)는, 이하의 방법에 의해 구할 수 있다. 우선, 아크릴계 고무질 중합체(A) 라텍스의 경우에는 메탄올 중에 라텍스 및 황산을 첨가한 후, 탈수·세정에 의해 아크릴계 고무질 중합체(A)의 고형물을 얻는다. 얻어진 아크릴계 고무질 중합체(A)의 고형물을 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 진공 건조한 후, 소정량을 톨루엔에 24시간 함침시켜, 팽윤한 샘플의 중량(y)을 측정한다. 계속해서, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 진공 건조를 실시한 후, 건조 후의 샘플의 중량(z)을 측정한다. 겔 팽윤도(α)는, 팽윤한 샘플의 중량(y) 및 건조 후의 샘플의 중량(z)으로부터, 하기 식으로부터 산출한다.

[0040] 겔 팽윤도(배)=(y)/(z).

- [0041] 또한, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 톨루엔 중에서의 겔 팽윤도는, 예를 들면, 중합에 이용하는 다관능성 단량체, 유화제, 개시제의 양 등에 의해서 소망한 범위로 조정할 수 있다. 예를 들면, 다관능성 단량체의 공중합 비율에 대해서는, 아크릴산 에스테르계 단량체(a)가 98.5 중량%를 초과하고, 다관능성 단량체(b)가 1.5 중량% 미만인 것이 바람직하다.
- [0042] 아크릴계 고무질 공중합체(A)의 톨루엔 중에서의 겔 함유율은 80~98%가 바람직하다. 겔 함유율이 80% 이상이면, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 탄성이 향상되어 성형품의 내충격성을 보다 향상시킬 수 있다. 85% 이상이 보다 바람직하다. 한편, 겔 함유율이 98% 이하이면, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 탄성이 향상되어 성형품의 내충격성을 보다 향상시킬 수 있다. 95% 이하가 보다 바람직하다.
- [0043] 또한, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 톨루엔 중에서의 겔 함유율은, 이하의 방법에 의해 구할 수 있다. 우선, 아크릴계 고무질 중합체(A) 라텍스의 경우에는 메탄올 중에 라텍스 및 황산을 첨가한 후, 탈수·세정에 의해 아크릴계 고무질 중합체(A)의 고형물을 얻는다. 얻어진 아크릴계 고무질 중합체(A)의 고형물을 80 °C에서 3시간 진공 건조한 후, 소정량(x)을 톨루엔에 24시간 함침시켜, 팽윤한 샘플의 중량(y)을 측정한다. 계속해서, 80 °C에서 3시간 진공 건조를 실시한 후, 건조 후의 샘플의 중량(z)을 측정한다. 겔 함유율은, 샘플의 중량(x) 및 건조 후의 샘플의 중량(z)으로부터, 하기 식으로부터 산출한다.
- [0044] 겔 함유율(%)=($[z]/[x]$)×100.
- [0045] 또한, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 겔 함유율은, 예를 들면, 중합에 이용하는 다관능성 단량체, 유화제, 개시제의 양 등에 의해서 소망한 범위로 조정할 수 있다.
- [0046] 아크릴계 고무질 중합체(A)의 중합 방법으로서, 유화중합법, 현탁 중합법, 연속 피상 중합법, 용액 연속 중합법 등의 임의의 방법을 이용할 수 있고, 이들을 2종 이상 조합해도 좋다. 그 중에서도, 유화중합법 또는 피상 중합법이 바람직하다. 중합 시의 제열에 의해 체적 평균 입자 지름을 소망한 범위로 조정하기 쉬우므로, 유화 중합법이 가장 바람직하다.
- [0047] 유화중합법으로 이용하는 유화제는 특히 제한은 없고, 각종 계면활성제를 사용할 수 있다. 계면활성제로서는, 카르복실산염형, 황산에스테르염형, 설포산염형 등의 음이온계 계면활성제가 바람직하게 사용된다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다.
- [0048] 음이온계 계면활성제의 구체예로서는, 카푸릴산염, 카푸린산염, 라우릴산염, 미리스틴산염, 팔미트산염, 스테아르산염, 올레인산염, 리놀산염, 리놀렌산염, 로진산염, 베헨산염, 피마자유 황산에스테르염, 라우릴알코올 황산에스테르염, 도데실벤젠설포산염, 알킬 나프탈렌 설포산염, 알킬 디페닐에테르 디설포산염, 나프탈렌 설포산염 축합물, 디알킬 설포 호박산염, 폴리옥시에틸렌 라우릴 황산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 황산염, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르 황산염 등을 들 수 있다. 여기서 말하는 염으로서, 암모늄염, 나트륨염, 리튬염, 칼륨염 등의 알칼리금속염 등을 들 수 있다.
- [0049] 중합에 이용하는 개시제는 특히 제한은 없고, 과산화물, 아조계 화합물 또는 과황산염 등이 사용된다.
- [0050] 과산화물의 구체예로서는, 벤조일퍼옥시드, 쿠멘하이드로퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥시드, t-부틸하이드로퍼옥시드, t-부틸 퍼옥시 아세테이트, t-부틸 퍼옥시 벤조에이트, t-부틸이소프로필카르보네이트, 디 t-부틸 퍼옥시드, t-부틸퍼옥테이트, 1,1-비스(t-부틸 퍼옥시) 3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸 퍼옥시) 시클로헥산, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등을 들 수 있다.
- [0051] 아조계 화합물의 구체예로서는, 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴, 2-페닐아조-2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴, 2-시아노-2-프로필 아조 포름아미드, 1,1'-아조비스 시클로헥산-1-카보니트릴, 아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸 2,2'-아조비스 이소 부틸레이트, 1-t-부틸 아조-2-시아노부탄, 2-t-부틸 아조-2-시아노-4-메톡시-4-메틸펜탄 등을 들 수 있다.
- [0052] 과황산염의 구체예로서는, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄 등을 들 수 있다.
- [0053] 이러한 개시제를 2종 이상 이용해도 좋다. 유화중합법에는, 과황산칼륨, 쿠멘하이드로퍼옥시드 등이 바람직하게 이용된다. 또한, 개시제는 리독스계에서도 이용할 수 있다.
- [0054] 아크릴계 고무질 중합체(A)의 체적 평균 입자 지름이나, 톨루엔 중에서의 겔 팽윤도, 겔 함유율을 상술한 바람직한 범위로 조정하는 관점에서, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 중합에 있어서, 아크릴산 에스테르계 단량체(a)와 다관능성 단량체(b)의 합계 100중량부에 대해서, 물을 80~200중량부, 유화제를 1.5~5중량부, 개시제를

0.05~0.5중량부 이용하는 것이 바람직하다.

- [0055] 본 발명에서 사용하는 그래프트 공중합체(I)는, 상기 아크릴계 고무질 중합체(A)의 존재 하에, 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물(B)을 그래프트 중합하여 얻을 수 있다. 즉, 상기 그래프트 공중합체(I)는, 아크릴계 고무질 중합체(A)에, 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물(B)을 그래프트 중합시킨 공중합체이다.
- [0056] 그래프트 공중합체(I)를 구성하는 아크릴계 고무질 중합체(A) 및 단량체 혼합물(B)의 합계 100중량부에 대해서, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 배합량은, 20중량부 이상이 바람직하고, 30중량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 배합량은 70중량부 이하가 바람직하고, 60중량부 이하가 보다 바람직하다. 또한, 단량체 혼합물(B)의 배합량은 30중량부 이상이 바람직하고, 40중량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, 단량체 혼합물(B)의 배합량은 80중량부 이하가 바람직하고, 70중량부 이하가 보다 바람직하다.
- [0057] 그래프트 공중합체(I)를 구성하는 단량체 혼합물(B)은 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하고, 필요에 따라 이들과 공중합 가능한 단량체를 더 포함해도 좋다.
- [0058] 방향족 비닐계 단량체로서는, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, o-메틸스티렌, t-부틸스티렌 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다. 그 중에서도, 스티렌이 바람직하다.
- [0059] 시안화 비닐계 단량체로서는, 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다. 그 중에서도, 아크릴로니트릴이 바람직하다.
- [0060] 공중합 가능한 다른 단량체로서는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 것이면 특히 제한은 없고, 예를 들면, 불포화 카르복실산 알킬에스테르계 단량체, 불포화 지방산, 아크릴아미드계 단량체, 말레이미드계 단량체 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다.
- [0061] 불포화 카르복실산 알킬에스테르계 단량체로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 n-프로필, (메타)아크릴산 n-부틸, (메타)아크릴산 t-부틸, (메타)아크릴산 n-헥실, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 클로로메틸 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다.
- [0062] 불포화 지방산으로서는, 예를 들면, 이타콘산, 말레인산, 푸말산, 부텐산, 아크릴산, 메타크릴산 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다.
- [0063]
- [0064] 아크릴아미드계 단량체로서는, 예를 들면, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다.
- [0065] 말레이미드계 단량체로서는, 예를 들면, N-메틸 말레이미드, N-이소프로필 말레이미드, N-부틸 말레이미드, N-헥실 말레이미드, N-옥틸 말레이미드, N-도데실 말레이미드, N-시클로헥실 말레이미드, N-페닐 말레이미드 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다.
- [0066] 단량체 혼합물(B)의 혼합 비율은, 단량체 혼합물(B)의 총량 100 중량% 중, 방향족 비닐계 단량체가 60~80 중량%, 시안화 비닐계 단량체가 20~40 중량%, 그 외 공중합 가능한 단량체가 0~20 중량%의 범위가 바람직하다.
- [0067] 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율(β)은 5~40%인 것이 바람직하다. 그래프트율(β)은 그래프트 공중합체(I)의 상용성을 나타내는 지표이며, 그래프트율이 5% 이상이면, 열가소성 수지 조성물 중에서의 그래프트 공중합체(I)의 상용성이 향상되고, 성형품의 내충격성을 보다 향상시킬 수 있다. 8% 이상이 보다 바람직하다. 한편, 그래프트율이 40% 이하이면, 열가소성 수지 조성물 중에서 그래프트 공중합체(I)의 입자끼리 응집하기 쉬워져, 성형품의 내충격성을 보다 향상시킬 수 있다. 35% 이하가 보다 바람직하고, 30% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0068] 또한, 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율(β)은 다음의 방법에 의해 구할 수 있다. 우선, 80 °C에서 3시간 진공 건조를 실시한 그래프트 공중합체(I)의 소정량(m; 약 1.5 g)에 아세트니트릴 100 ml를 더해 70 °C의 탕욕(湯浴) 중에서 3시간 환류한다. 이 용액을 9000 rpm로 40분간 원심 분리한 후, 불용분을 여과해, 이 불용분을 80 °C에서 5시간 진공 건조해 중량(n)을 측정한다. 그래프트율(β)은 하기 식으로부터 산출한다. 여기서 L는 그래프트 공중합체의 고무 함유율(중량%)(즉, 그래프트 공중합체 중의 아크릴계 고무질 중합체(A)의 함유율(중량%))이다.
- [0069] 그래프트율(%) = $\{[(n)-(m) \times L/100]/[(m) \times L/100]\} \times 100$.

- [0070] 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율은, 예를 들면, 상술한 아크릴계 고무질 중합체(A)를 이용하여, 중합에 이용하는 연쇄이동제, 유화제, 개시제의 양 등에 의해서 소망한 범위로 조정할 수 있다.
- [0071] 본 발명에 있어서, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 톨루엔 중에서의 겔 팽윤도(α)[배]의, 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율(β)[%]에 대한 비($(\alpha)/(\beta)$)는 $0.4 \leq (\alpha)/(\beta) \leq 2.0$ 의 범위이다. $(\alpha)/(\beta)$ 는 그래프트 공중합체(I)의 응집하기 쉬움을 나타내는 지표이며, $(\alpha)/(\beta)$ 가 0.4 미만이면, 열가소성 수지 조성물 중에서 그래프트 중합체(I)의 입자끼리 응집하기 어렵고, 성형품의 내충격성이 저하된다. 0.5 이상이 바람직하고, 0.7 이상이 보다 바람직하다. 한편, $(\alpha)/(\beta)$ 가 2.0을 초과하면, 열가소성 수지 조성물 중에서의 그래프트 공중합체(I)의 상용성이 저하되고, 열가소성 수지 조성물 중에서의 그래프트 공중합체(I)의 분산성이 저하되기 때문에, 성형품의 내충격성이 저하된다. 1.7 이하가 바람직하다. $(\alpha)/(\beta)$ 는, 소수점 제2자리를 사사오입한 겔 팽윤도(α)와 소수점 제1자리를 사사오입한 그래프트율(β)로부터 구할 수 있고, (α) 를 (β) 로 나누어 얻을 수 있는 수치의 소수 제2자리를 사사오입해서 구할 수 있다. $(\alpha)/(\beta)$ 는, 예를 들면, 중합에 이용하는 다관능성 단량체, 물, 연쇄이동제, 유화제, 개시제의 양 등에 의해서 소망한 범위로 조정할 수 있다.
- [0072] 그래프트 공중합체(I)의 중합 방법으로는, 유화중합법, 현탁 중합법, 연속 괴상 중합법, 용액 연속 중합법 등의 임의의 방법을 이용할 수 있고, 이들을 2종 이상 조합해도 좋다. 그 중에서도, 유화중합법 또는 괴상 중합법이 바람직하다. 중합 시의 온도 제어가 용이하므로, 유화중합법이 가장 바람직하다.
- [0073]
- [0074] 그래프트 공중합체(I)의 유화중합법으로 사용하는 유화제로서는, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 유화중합법에서 이용하는 유화제로서 예시한 것을 들 수 있다. 또한, 그래프트 공중합체(I)의 중합에 이용하는 중합개시제로서는, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 중합에 이용하는 개시제로서 예시한 것을 들 수 있다.
- [0075] 그래프트 공중합체(I)의 중합도 및 그래프트율 조정을 목적으로 하여 연쇄이동제를 사용할 수도 있다. 연쇄이동제의 구체예로서는, n-옥틸메르캡탄, t-도데실메르캡탄, n-도데실메르캡탄, n-테트라덱실메르캡탄, n-옥타데실메르캡탄 등의 메르캡탄, 테르피놀렌 등의 테르펜 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다. 이들 중에서도, n-옥틸메르캡탄, t-도데실메르캡탄이 바람직하게 이용된다.
- [0076] 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율을 상술한 바람직한 범위로 조정하는 관점에서, 그래프트 공중합체(I)의 중합에 있어서, 아크릴계 고무질 중합체(A) 및 단량체 혼합물(B)의 합계 100중량부에 대해서, 연쇄이동제를 0.05~0.5중량부, 유화제를 0.5~5중량부, 개시제를 0.1~0.5중량부 이용하는 것이 바람직하다.
- [0077] 유화중합으로 제조된 그래프트 공중합체(I) 라텍스에 응고제를 첨가함으로써, 그래프트 공중합체(I)를 회수할 수 있다. 응고제로서는, 산 또는 수용성의 염이 이용된다. 응고제의 구체예로서는, 황산, 염산, 인산, 아세트산 등의 산, 염화칼슘, 염화마그네슘, 염화바륨, 염화알루미늄, 황산마그네슘, 황산알루미늄, 황산알루미늄암모늄, 황산알루미늄칼륨, 황산알루미늄나트륨 등의 수용성의 염 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다. 또한, 산으로 응고했을 경우에는, 산을 알칼리에 의해 중화한 후에 그래프트 공중합체(I)를 회수하는 방법도 이용할 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 방법에 의해서, 아크릴계 고무질 중합체(A)에, 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물(B)이 그래프트 중합되지만, 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물(B) 모두가, 아크릴계 고무질 중합체(A)에 그래프트 중합되지 않는 것이 있다. 그 때문에, 본 발명에서의 그래프트 공중합체(I)는, 아크릴계 고무질 중합체(A)에 그래프트 중합되어 있지 않은, 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물(B)로 이루어지는 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0079] 본 발명에서 사용되는 비닐계 공중합체(II)는, 적어도 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 공중합하여 얻을 수 있다. 필요에 따라 이들과 공중합 가능한 단량체를 더 공중합 한 것이어도 좋다.
- [0080] 방향족 비닐계 단량체의 구체예로서는, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, o-메틸스티렌, t-부틸스티렌 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다. 그 중에서도, 스티렌이 바람직하다.
- [0081] 비닐계 공중합체(II)를 구성하는 단량체의 총량 100 중량% 중, 방향족 비닐계 단량체의 함유량은, 바람직하게는 60~80 중량%이다. 방향족 비닐계 단량체가 60 중량% 이상이면, 열가소성 수지 조성물의 유동성을 보다 향상시킬 수 있다. 한편, 방향족 비닐계 단량체의 함유량이 80 중량% 이하이면, 성형품의 내충격성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0082] 시안화 비닐계 단량체의 구체예로서는, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 등을 들 수 있다.

이들을 2종 이상 이용해도 좋다. 그 중에서도, 아크릴로니트릴이 바람직하다.

- [0083] 비닐계 공중합체(II)를 구성하는 단량체의 총량 100 중량% 중, 시안화 비닐계 단량체의 함유량은, 바람직하게는 20~40 중량%이다. 시안화 비닐 단량체가 20 중량% 이상이면, 성형품의 내충격성을 보다 향상시킬 수 있다. 한편, 시안화 비닐 단량체의 함유량이 40 중량% 이하이면, 열가소성 수지 조성물의 유동성 및 색조를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0084] 공중합 가능한 다른 단량체로서는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 것이면 특히 제한은 없고, 구체적으로는, 불포화 카르복실산 알킬에스테르계 단량체, 불포화 지방산, 아크릴아미드계 단량체, 말레이미드계 단량체 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다. 다른 단량체의 구체예로서는, 그래프트 공중합체(I)에 이용되는 단량체 혼합물(B)을 구성하는 다른 단량체로서 예시한 것을 들 수 있다.
- [0085] 비닐계 공중합체(II)를 구성하는 단량체의 총량 100 중량% 중, 공중합 가능한 다른 단량체의 함유량은, 바람직하게는 0~20 중량%이다. 공중합 가능한 다른 단량체의 함유량이 20 중량% 이하이면, 열가소성 수지 조성물의 유동성과 성형품의 내충격성의 밸런스를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0086] 비닐계 공중합체(II)의 중합 방법으로서는, 현탁 중합법, 유화중합법, 연속 괴상 중합법의 임의의 방법을 이용할 수 있고, 이들을 2종 이상 조합해도 좋다. 그 중에서도, 중합 제어의 용이, 후처리의 용이를 고려하면 현탁 중합이 가장 바람직하다.
- [0087] 현탁 중합에 이용되는 현탁안정제로서는, 황산바륨 및 수산화마그네슘 등의 무기계 현탁안정제나, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 메타크릴산 메틸/아크릴아미드 공중합체 등의 유기계 현탁안정제 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다. 이들 중에서도, 색조 안정성의 면에서 유기계 현탁안정제가 바람직하다.
- [0088] 비닐계 공중합체(II)의 현탁 중합에 사용되는 개시제로서는, 그래프트 공중합체(I)의 개시제로서 예시한 것을 들 수 있다. 또한, 비닐계 공중합체(II)의 중합도의 조절을 목적으로 하여 그래프트 공중합체(I)에 이용되는 연쇄이동제로서 예시한 메르캅탄, 테르펜 등의 연쇄이동제를 사용하는 것도 가능하다. 현탁 중합에서는 비닐계 공중합체(II)의 슬러리를 얻을 수 있고, 다음으로 탈수, 건조를 거쳐, 비즈상의 비닐계 공중합체(II)를 얻을 수 있다.
- [0089] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 그래프트 공중합체(I)와 비닐계 공중합체(II)의 합계 100중량부에 대해서, 그래프트 공중합체(I)를 30~70중량부, 비닐계 공중합체(II)를 30~70중량부 배합하여 이루어진다. 그래프트 공중합체(I)의 배합량이 30중량부 미만이고, 비닐계 공중합체(II)의 배합량이 70중량부를 초과하면, 성형품의 내충격성이 저하된다. 응집 입자의 수평균 입자 지름을 후술하는 바람직한 범위로 조정하고, 성형품의 내충격성을 보다 향상시키는 관점에서, 그래프트 공중합체(I)를 40중량부 이상, 비닐계 공중합체(II)를 60중량부 이하 배합하는 것이 바람직하고, 그래프트 공중합체(I)를 45중량부 이상, 비닐계 공중합체(II)를 55중량부 이하 배합하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 그래프트 공중합체(I)의 배합량이 70중량부를 초과하고 비닐계 공중합체(II)의 배합량이 30중량부 미만이면, 열가소성 수지 조성물의 유동성 및 성형성이 저하된다. 그래프트 공중합체(I)를 60중량부 이하, 비닐계 공중합체(II)를 40중량부 이상 배합하는 것이 바람직하다.
- [0090] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 열가소성 수지 조성물 중에서, 상기 그래프트 공중합체(I)의 입자끼리 응집한 구조를 가지는 것을 특징으로 한다. 그래프트 공중합체(I)의 입자끼리 응집해, 의사적인 대입경 입자가 됨으로써, 성형품의 내충격성을 큰폭으로 향상시킬 수 있다.
- [0091] 응집 입자의 수평균 입자 지름은 0.25~0.75 μm 가 바람직하다. 수평균 입자 지름이 0.25 μm 이상이면, 응집 효과가 향상되어 성형품의 내충격성을 보다 향상시킬 수 있다. 0.30 μm 이상이 보다 바람직하다. 한편, 수평균 입자 지름이 0.75 μm 이하이면, 열가소성 수지 조성물 중에서의 그래프트 공중합체(I)의 분산성이 향상되어 성형품의 내충격성을 보다 향상시킬 수 있다. 0.7 μm 이하가 보다 바람직하고, 0.5 μm 이하가 보다 바람직하고, 0.45 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0092] 열가소성 수지 조성물 중에서의 그래프트 공중합체(I)의 응집 입자의 수평균 입자 지름은, 예를 들면, 아크릴계 고무질 중합체(A)의 체적 평균 입자 지름, 툴루엔 중에서의 겔 팽윤도(α), 그래프트 공중합체(I)의 그래프트율(β)을 상술한 바람직한 범위로 조정함으로써, 상기 범위로 조정할 수 있다.
- [0093] 본 발명에 있어서, 열가소성 수지 조성물 중에서의 그래프트 공중합체(I)의 응집 상태는, 이하의 방법에 의해 관찰할 수 있다. 일반적인 성형 조건이면, 성형품에 대해서도 열가소성 수지 조성물 중에서의 그래프트 공중합체

(I)의 응집 상태나 응집 입자의 수평균 입자 지름은 유지되므로, 본 발명에서는, 성형품으로부터 응집 상태를 관찰할 수 있다. 구체적으로는, 열가소성 수지 조성물을 사출성형기에서 성형해 얻을 수 있는, IS03167 : 2002로 규정된 다목적 시험편 A형(전체 길이 150 mm, 시험부의 폭 10 mm, 두께 4 mm)의 좁은 부분을 약 60 nm의 두께로 얇게 잘라, 4산화루테튬으로 염색한 시료를 투과형 전자 현미경(배율 20,000배)에 의해, 관찰할 수 있다. 이 때, 아크릴계 고무질 중합체(A)가 염색되므로, 아크릴계 고무질 중합체(A)로부터 얻을 수 있는 그래프트 공중합체(I)의 입자를 관찰할 수 있다. 또한, 응집 입자의 수평균 입자 지름은, 투과형 전자 현미경에서 배율 20,000배로 촬영한 사진으로부터 무작위로 선택한 50개의 응집 입자에 대해, 최대 치수를 측정하고, 그 수평균 값을 산출함으로써 구할 수 있다.

[0094] 그래프트 공중합체(I)의 입자끼리 응집한 구조를 가지는 열가소성 수지 조성물의 예로서 후술하는 실시예 101에서 얻어진 열가소성 수지 조성물의 투과형 전자현미경사진을 도 1에 나타낸다. 도 1에서, 부호 1은 그래프트 공중합체 1차 입자를 나타내고, 그래프트 공중합체 1차 입자(1)가 복수 응집한 것이 그래프트 공중합체 응집 입자(2)이다. 또한, 부호 (3)으로 나타내는 담색(淡色) 부분은 비닐계 공중합체를 나타낸다. 그래프트 공중합체(I)의 입자끼리 응집한 구조를 가지지 않는 열가소성 수지 조성물의 경우, 도 2에 나타난 바와 같이, 그래프트 공중합체 1차 입자(1)가 비닐계 공중합체(3) 중에, 1차 입자의 형상을 유지한 채로 응집하지 않고 존재한다.

[0095] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 그래프트 공중합체(I) 및 비닐계 공중합체(II) 이외에 난연제(III)를 더 포함해도 좋다.

[0096] 본 발명에서는, 그래프트 공중합체(I)와 비닐계 공중합체(II)의 합계 100중량부에 대해서, 그래프트 공중합체(I) 30~70중량부, 비닐계 공중합체(II) 30~70중량부 및 난연제(III) 1중량부 이상을 배합하여 이루어지는 것이 특히 바람직하다. 난연제(III)를 배합함으로써, 성형품에 난연성을 부여할 수 있다.

[0097] 본 발명으로 사용되는 난연제(III)로서는, 예를 들면, 유기 할로겐 화합물, 인계 화합물, 실리콘계 화합물, 금속수산화물 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 배합해도 좋다. 그 중에서도, 난연성을 보다 향상시키는 관점에서, 유기 할로겐 화합물이 바람직하다.

[0098] 유기 할로겐 화합물이란, 탄소-할로겐의 공유 결합을 가지는 유기 화합물이며, 유기 염소 화합물, 유기 브롬 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 열안정성의 관점에서, 유기 브롬 화합물이 바람직하다. 유기 브롬 화합물로서는, 예를 들면, 브롬화 에폭시 수지, 브롬화 페녹시 수지, 브롬화 폴리카보네이트 수지, 브롬화 폴리스티렌 수지, 브롬화 폴리페닐렌 옥사이드, 데카브로모디페닐 옥사이드 비스페놀 축합물, 테트라브로모 비스페놀 A나, 이들의 올리고머, 브롬화 트리아진 화합물 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 병용해도 좋다. 그 중에서도, 난연성을 보다 향상시키는 관점에서, 브롬화 에폭시 수지, 테트라브로모 비스페놀 A나, 이들의 올리고머, 브롬화 트리아진 화합물이 바람직하다. 게다가 내후성을 보다 향상시키는 관점에서, 브롬화 에폭시 수지나 그 올리고머가 보다 바람직하고, 양 말단에 에폭시기를 가지는 브롬화 에폭시 수지나 그 올리고머가 더욱 바람직하다.

[0099] 본 발명의 열가소성 수지 조성물에 있어서, 난연제(III)의 배합량은, 상기 그래프트 공중합체(I) 및 비닐계 공중합체(II)의 합계 100중량부에 대해서, 1중량부 이상이 바람직하다. 난연제(III)의 배합량을 1중량부 이상으로 함으로써, 성형품의 난연성이 향상한다. 난연제(III)의 배합량은 5중량부 이상이 보다 바람직하고, 8중량부 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 성형품의 내충격성을 보다 향상시키는 관점에서, 난연제(III)의 배합량은, 50중량부 이하가 바람직하고, 45중량부 이하가 보다 바람직하고, 42중량부 이하가 더욱 바람직하다.

[0100] 또한, 본 발명의 열가소성 수지 조성물에, 난연조제(IV)를 더 배합해도 좋고, 난연성을 보다 향상시킬 수 있다. 난연조제(IV)로서는, 예를 들면, 삼산화안티몬, 오산화안티몬, 안티몬산 소다 및 인산 안티몬 등의 안티몬 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도 삼산화안티몬이 바람직하다. 이러한 난연조제(IV)는, 표면 처리 등이 실시되어도 좋다.

[0101] 상기 난연조제(IV)의 배합량은, 상기 그래프트 공중합체(I)와 비닐계 공중합체(II)의 합계 100중량부에 대해서, 1~20중량부가 바람직하다. 난연조제(IV)의 배합량을 1중량부 이상으로 함으로써, 난연성을 보다 향상시킬 수 있다. 3중량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, 난연조제(IV)의 배합량을 20중량부 이하로 함으로써, 성형품의 내충격성을 보다 향상시킬 수 있다. 15중량부 이하가 보다 바람직하다.

[0102] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 방향족 비닐계 단량체, 시안화 비닐계 단량체 및 말레이미드계 단량체를 공중합하여 이루어지는 내열 비닐계 공중합체(V), 및/또는, 폴리카보네이트 수지(VI)를 더 포함해도 좋고, 내열성을 향상시킬 수 있다. 폴리카보네이트 수지(VI)가 보다 바람직하고, 면 충격성을 더욱 향상시킬 수 있다.

- [0103] 내열 비닐계 공중합체를 구성하는 방향족 비닐계 단량체로서는, 그래프트 공중합체(I)에 이용되는 방향족 비닐계 단량체로서 예시한 것을 들 수 있고, 스티렌이 바람직하게 이용된다. 내열 비닐계 공중합체를 구성하는 시안화 비닐계 단량체로서는, 그래프트 공중합체(I)에 이용되는 시안화 비닐계 단량체로서 예시한 것을 들 수 있고, 아크릴로니트릴이 바람직하게 이용된다. 내열 비닐계 공중합체를 구성하는 내열 비닐계 단량체로서는, 그래프트 공중합체(I)에 임의로 이용되는 말레이미드계 단량체로서 예시한 것을 들 수 있고, N-페닐말레이미드가 바람직하게 이용된다.
- [0104] 내열 비닐계 공중합체를 구성하는 단량체 조성 비율은, 방향족 비닐계 단량체, 시안화 비닐계 단량체 및 말레이미드계 단량체의 합계 100 중량% 중, 방향족 비닐계 단량체 36~65 중량%, 시안화 비닐계 단량체 0~12 중량%, 말레이미드계 단량체 35~52 중량%의 범위가 바람직하다.
- [0105] 본 발명의 열가소성 수지 조성물에서, 내열 비닐계 공중합체의 배합량은, 상기 그래프트 공중합체(I) 및 비닐계 공중합체(II)의 합계 100중량부에 대해서, 1중량부 이상이 바람직하고, 2중량부 이상이 보다 바람직하고, 5중량부 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 내열 비닐계 공중합체의 배합량은, 100중량부 이하가 바람직하고, 90중량부 이하가 보다 바람직하고, 85중량부 이하가 더욱 바람직하다.
- [0106] 본 발명에서 사용되는 폴리카보네이트 수지는, 2가 이상의 페놀계 화합물과 포스겐 또는 디페닐 카보네이트 등의 탄산 디에스테르 화합물을 반응시켜 얻을 수 있는 열가소성 수지이다. 폴리카보네이트 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀 A와 포스겐을 반응시키는 계면 중축합법에 의해 얻을 수 있는 폴리카보네이트 수지, 비스페놀 A와 디페닐 카보네이트를 반응시키는 용융 중축합법에 의해 얻을 수 있는 폴리카보네이트 수지 등이 바람직하다.
- [0107] 본 발명의 열가소성 수지 조성물에서, 폴리카보네이트 수지의 배합량은, 상기 그래프트 공중합체(I) 및 비닐계 공중합체(II)의 합계 100중량부에 대해서, 10중량부 이상이 바람직하다. 폴리카보네이트 수지의 배합량을 10중량부 이상으로 함으로써, 내열성 및 면 충격성이 향상한다. 폴리카보네이트 수지의 배합량은 40중량부 이상이 보다 바람직하고, 50중량부 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 폴리카보네이트 수지의 배합량은, 유동성이나 성형성의 관점에서, 400중량부 이하가 바람직하다.
- [0108] 본 발명의 열가소성 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, 힌더드 페놀계, 함유황 유기 화합물계, 함유 인 유기 화합물계 등의 산화방지제, 페놀계, 아크릴레이트계 등의 열안정제, 벤조트리아졸계, 벤조페논계, 살리실레이트계 등의 자외선 흡수제, 유기 니켈계, 힌더드 아민계 등의 광안정제 등의 각종 안정제, 고급 지방산의 금속염류, 고급 지방산 아미드류의 활제, 푸탈산 에스테르류, 인산 에스테르류 등의 가스제, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 드립 방지제, 대전방지제, 카본블랙, 산화 티탄, 안료 및 염료, 물이나 실리콘 오일, 유동 파라핀 등의 액체를 배합할 수도 있다. 또한, 충전제를 배합할 수도 있다.
- [0109] 충전제로서는, 섬유상, 판상, 분말상, 입상 등의 형상의 것을 들 수 있고, 본 발명에서 어느 것을 이용해도 좋다. 구체적으로는, 폴리아크릴로니트릴(PAN)계나 피치계의 탄소 섬유, 스테인리스 섬유, 알루미늄 섬유나 황동 섬유 등의 금속 섬유, 방향족 폴리아미드 섬유 등의 유기 섬유, 석고 섬유, 세라믹 섬유, 석면 섬유, 지르코니아 섬유, 알루미늄 섬유, 실리카 섬유, 산화티탄 섬유, 탄화규소 섬유, 유리 섬유, 록월, 티탄산칼륨 위스커, 티탄산바륨 위스커, 붕산 알루미늄 위스커, 질화 규소 위스커 등의 섬유상 또는 위스커상 충전제, 마이카, 탈크, 카올린, 실리카, 탄산칼슘, 글래스 플레이크, 글래스 비즈, 글래스 마이크로 벌룬, 클레이, 이황화몰리브덴, 울러스터나이트, 몬모릴로나이트, 산화티탄, 산화아연, 황산바륨, 폴리인산칼슘, 그라파이트 등의 분상, 입상 또는 판상의 충전제 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다. 그 중에서도, 유리 섬유가 바람직하게 이용된다. 유리 섬유의 종류는, 일반적으로 수지의 강화용으로 이용하는 것이라면 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 장섬유 타입이나 단섬유 타입의 촘드 스트랜드, 밀드 파이버 등을 들 수 있다. 또한, 상기 충전제는 그 표면이 임의의 커플링제(예를 들면, 실란계 커플링제, 티타네이트계 커플링제 등), 그 외의 표면처리제에 의해 처리되고 있어도 좋다. 또한, 에틸렌/아세트산 비닐 공중합체 등의 열가소성 수지, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지로 피복 혹은 수렴 처리되어 있어도 좋고, 아미노실란이나 에폭시실란 등의 커플링제 등으로 처리되어 있어도 좋다.
- [0110] 충전제의 배합량은, 상기 그래프트 공중합체(I) 및 비닐계 공중합체(II)의 합계 100중량부에 대해서, 0.01~100 중량부가 바람직하다. 충전제의 배합량을 이 범위로 함으로써, 성형품의 강성 및 내열성이 향상한다. 충전제의 배합량은 0.05중량부 이상이 보다 바람직하고, 0.1중량부 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 충전제의 배합량은 50중량부 이하가 보다 바람직하고, 30중량부 이하가 더욱 바람직하다.
- [0111] 열가소성 수지 조성물의 제조 방법으로 특히 제한은 없지만, 생산성의 관점에서, 그래프트 공중합체(I)와 비닐

계 공중합체(II) 및 필요에 따라서 그 외의 성분을 용융 혼련하는 방법이 일반적이다. 상술한 첨가제 등을 배합하는 경우, 그 배합 방법에 대해서도 특히 제한은 없고, 여러 가지의 방법을 이용할 수 있다.

[0112] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 사출 성형, 압출 성형, 브로우 성형, 진공 성형, 압축 성형, 가스 어시스트 성형 등의 공지의 방법에 따라 성형할 수 있다. 특히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는, 사출 성형에 의해 성형된다. 사출 성형은, 바람직하게는 210~260 °C의 온도 범위에서 실시할 수 있다. 또한, 사출 성형 시의 금형 온도는, 바람직하게는 30~80 °C이다.

[0113] 실시예

[0114] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더 상술하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 우선, 각 참고예, 실시예 및 비교예에서의 특성 평가 방법에 대해 설명한다.

[0115] (1) 아크릴계 고무질 중합체의 체적 평균 입자 지름 측정

[0116] 각 참고예에서 얻어진 고무질 중합체 라텍스를 물 매체로 희석, 분산시켜, 레이저 산란 회절법 입도 분포 측정 장치 "LS 13 320"(Beckman Coulter, Inc.)에 의해 체적 평균 입자 지름을 측정했다.

[0117] (2) 아크릴계 고무질 중합체의 겔 팽윤도·겔 함유율 측정

[0118] 메탄올 중에 각 참고예에서 얻어진 고무질 중합체 라텍스, 계속해서 황산을 첨가하고, 탈수·세정에 의해 고무질 중합체의 고형물을 얻었다. 얻어진 고무질 중합체 고형물을 80 °C에서 3시간 진공 건조를 실시한 후, 소정량(x[g])을 톨루엔에 24시간 함침시켜, 팽윤 샘플의 중량(y[g])을 측정했다. 또한, 팽윤 샘플을 80 °C에서 3시간 진공 건조를 실시한 후, 건조 샘플 중량(z[g])을 측정했다. 겔 함유율, 겔 팽윤도를 하기 식으로부터 산출했다.

[0119] 겔 팽윤도(배)=(y)/(z)

[0120] 겔 함유율(%)=(z/x)×100.

[0121] (3) 그래프트 공중합체의 그래프트율 측정

[0122] 각 참고예에서 얻어진 그래프트 공중합체를 80 °C에서 3시간 진공 건조하고, 소정량(m; 약 1.5 g)를 채취했다. 여기에 아세트니트릴 100 ml를 더해 70 °C의 탕욕 중에서 3시간 환류해, 이 용액을 9000 rpm로 40분간 원심 분리한 후, 불용분을 여과했다. 이 불용분을 80 °C에서 5시간 진공 건조하고, 중량(n[g])을 측정했다. 그래프트율은 하기 식으로부터 산출했다. 여기서 L은 그래프트 공중합체의 고무 함유율(중량%)(즉, 그래프트 공중합체 중의 아크릴계 고무질 중합체의 함유율(중량%))이다.

[0123] 그래프트율(%)= {(n)-((m)×L/100)}/[(m)×L/100} ?100.

[0124] (4) 내충격성 평가 : 샤르피 충격 강도

[0125] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진, ISO3167 : 2002로 규정된 다목적 시험편 A형(전체 길이 150 mm, 시험부의 폭 10 mm, 두께 4 mm)을 이용하여, ISO179-1 : 2010에 따라서, 샤르피 충격 강도를 측정했다. 8개의 시험편에 대해서 샤르피 충격 강도를 측정해, 그 수평균값을 산출했다.

[0126] (5) 유동성 평가 : 멜트 플로 레이트(MFR)

[0127] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 펠렛을 80 °C 열풍건조기 중에서 3시간 건조 한 후, ISO1133-1 : 2011(220 °C, 98 N)에 준거한 방법으로 멜트 플로 레이트를 측정했다.

[0128]

[0129] (6) 내후성 평가

[0130] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 두께 3 mm의 각판 시험편을 선샤인 웨더미터(Suga Test Instruments Co., Ltd. 제품)에서 63 °C, 사이클 60분 (강우 12분)의 조건 하에서 1000시간 조사를 실시해, 조사 전과 후 조사의 색차(ΔE)를 측정했다.

[0131] (7) 난연성 평가

[0132] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 1.5 mm 두께의 긴 시험편(연소 시험편)에 대해서, UL94로 정해져 있는 평가 기준에 따라 난연성을 평가했다. 연소 시험편을 수직으로 보지(保持)하고, 연소 시험편의 하단 중앙에 길이 20

mm의 청색염을 10초간 접염(接炎) 후, 불꽃을 분리하여 연소 시간을 측정했다. 그 후, 1회째의 불꽃이 소화해 다시 10초간 접염 후의 연소 시간과 글로우(glow) 소화 시간을 측정했다. 또한, 측정은 n=5로 실시했다. 판정은 다음과 같다.

[0133] [V-0] :

[0134] 1회째와 2회째의 접염 후 10초 이상 불타지 않고, 2회째의 접염 후의 글로우 소화 시간은 30초 이내이다. 30 cm 하방에 놓여진 거즈는 점화되어서는 안 된다. 또한, 5개의 연소 시험편의 유염 연소 시간의 합계가 50초 이내이다.

[0135] [V-2] :

[0136] 1회째와 2회째의 접염 후 30초 이상 불타지 않고, 2회째의 접염 후의 글로우 소화 시간은 60초 이내이다. 30 cm 하방에 놓여진 거즈는 점화되어도 좋다. 또한, 5개의 연소 시험편의 유염 연소 시간의 합계가 250초 이내이다.

[0137] [NG(very poor)] : 1회째와 2회째의 접염 후 30초부터 연소 혹은, 2회째의 접염 후의 글로우 소화 시간은 60초 이상이다. 또한, 5개의 연소 시험편의 유염 연소 시간의 합계가, 250초부터 커지는 경우도 NG가 된다.

[0138] (8) 열가소성 수지 조성물 중에서의 그래프트 공중합체의 응집 상태 관찰 및 응집 입자의 수평균 입자 지름 측정

[0139] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진, ISO3167 : 2002로 규정된 다목적 시험편 A형(전체 길이 150 mm, 시험부의 폭 10 mm, 두께 4 mm)의 좁은 부분을 약 60 nm의 두께로 얇게 잘라, 4산화루테튬으로 염색한 시료를 투과형 전자 현미경(배율 : 20,000배, 관찰 범위 : 5 μm × 5 μm)으로 관찰을 실시해, 그래프트 공중합체의 응집 상태를 이하와 같이 판별했다.

[0140] y : 그래프트 공중합체 입자끼리 응집하고 있다

[0141] n : 그래프트 공중합체 입자끼리 응집하고 있지 않다.

[0142]

[0143] 그래프트 공중합체 입자끼리 응집하고 있는 샘플에 대해서는, 투과형 전자 현미경(배율 : 20,000배, 관찰 범위 : 5 μm × 5 μm)으로 촬영한 열가소성 수지의 사진으로부터, 응집 입자를 무작위로 50개 선택해, 응집 입자의 최대 지수를 측정해, 그 수평균값을 산출했다.

[0144]

[0145] (참고예 1)

[0146] 순수 130중량부, 유화제인 불균화(不均化) 로진산 칼륨 수용액 1중량부(고형분 환산)를 반응 용기에 투입하고, 75 °C까지 승온시켜, 교반 하에, 아크릴산 n-부틸 19.8중량부와 메타크릴산 알릴 0.2중량부의 혼합물을 1시간에 걸쳐 연속 첨가했다. 다음으로, 2 중량% 과황산칼륨 수용액 10중량부, 불균화 로진산 칼륨 수용액 1.5중량부(고형분 환산)를 각각 6시간에 걸쳐 연속 첨가했다. 또한, 과황산칼륨 수용액 및 불균화 로진산 칼륨 수용액의 첨가 개시부터 2시간 후에 아크릴산 n-부틸 79.2중량부와 메타크릴산 알릴 0.8중량부의 혼합물을 4시간에 걸쳐 첨가해, 첨가 종료후 1시간 더 보지함으로써 아크릴계 고무질 중합체(A-1) 라텍스를 중합률 95%로 얻었다.

[0147] 순수 13.2중량부, 무수 포도당 0.48중량부, 피롤린산 나트륨 0.26중량부 및 황산 제1철 0.01중량부의 혼합물, 올레인산칼륨 0.4중량부 및 순수 12.5중량부의 혼합물, 아크릴계 고무질 중합체(A-1) 50중량부(고형분 환산) 및 순수 94.3중량부를 반응 용기에 투입하고, 58 °C까지 승온시켜, 교반 하에, 스티렌 36.5중량부, 아크릴로니트릴 13.5중량부 및 t-도데실메르캅탄 0.2중량부의 혼합물(i)을 4시간에 걸쳐 연속 첨가했다. 연속 첨가 개시 0.5시간 후에, 용기 내 온도를 62 °C로 승온시켜, 쿠멘하이드로퍼옥시드 0.3중량부, 올레인산칼륨 2.0중량부 및 순수 12.5중량부의 혼합물을 병행해 5시간에 걸쳐 연속 첨가했다. 계속해서, (i)의 첨가 종료 시에 65 °C까지 승온시켜, 그래프트 공중합체(I-1) 라텍스를 중합률 98%로 얻었다. 얻어진 라텍스 100중량부(고형분 환산)를, 황산 마그네슘 3중량부를 더한 85 °C의 물 900중량부 중에, 교반하면서 붓고 응고시키고, 다음으로 탈수, 건조를 실시해 파우더 상태의 그래프트 공중합체(I-1)를 얻었다.

[0148]

- [0149] (참고예 2)
- [0150] 참고예 1에서, 아크릴산 n-부틸과 메타크릴산 알릴의 합계 100중량부에 대해서, 아크릴산 n-부틸의 전(全) 첨가부 수를 98.8중량부, 메타크릴산 알릴의 전 첨가부 수를 1.2중량부로 한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 아크릴계 고무질 중합체(A-2) 라텍스를 얻었다. 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 아크릴계 고무질 중합체(A-2)을 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-2)를 제조했다.
- [0151]
- [0152] (참고예 3)
- [0153] 참고예 1에서, 아크릴산 n-부틸, 메타크릴산 알릴 및 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트의 합계 100중량부에 대해서, 아크릴산 n-부틸의 전 첨가부 수를 98.8중량부로 하고, 다관능성 단량체로서 메타크릴산 알릴 1중량부 및 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 0.2중량부를 첨가한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 아크릴계 고무질 중합체(A-3) 라텍스를 얻었다. 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 아크릴계 고무질 중합체(A-3)을 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-3)를 제조했다.
- [0154] (참고예 4)
- [0155] 참고예 1에서, 아크릴산 n-부틸과 메타크릴산 알릴의 합계 100중량부에 대해서, 아크릴산 n-부틸의 전 첨가부 수를 98.5중량부, 메타크릴산 알릴의 전 첨가부 수를 1.5중량부로 한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 아크릴계 고무질 중합체(A-4) 라텍스를 얻었다. 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 아크릴계 고무질 중합체(A-4)을 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-4)를 제조했다.
- [0156]
- [0157] (참고예 5)
- [0158] 참고예 1에서, 아크릴산 n-부틸과 메타크릴산 알릴의 합계 100중량부에 대해서, 아크릴산 n-부틸의 전 첨가부 수를 97.5중량부, 메타크릴산 알릴의 전 첨가부 수를 2.5중량부로 한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 아크릴계 고무질 중합체(A-5) 라텍스를 얻었다. 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 아크릴계 고무질 중합체(A-5)을 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-5)를 제조했다.
- [0159]
- [0160] (참고예 6)
- [0161] 참고예 1에서, 아크릴산 n-부틸과 메타크릴산 알릴의 합계 100중량부에 대해서, 2 중량% 과황산칼륨 수용액의 첨가부 수를 8중량부로 한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 아크릴계 고무질 중합체(A-6) 라텍스를 얻었다. 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 아크릴계 고무질 중합체(A-6)을 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-6)를 제조했다.
- [0162]
- [0163] (참고예 7)
- [0164] 참고예 1에서, 아크릴산 n-부틸과 메타크릴산 알릴의 합계 100중량부에 대해서, 아크릴산 n-부틸의 전 첨가부 수를 99.6중량부, 메타크릴산 알릴의 전 첨가부 수를 0.4중량부로 한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 아크릴계 고무질 중합체(A-7) 라텍스를 얻었다. 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 아크릴계 고무질 중합체(A-7)을 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-7)를 제조했다.
- [0165]
- [0166] (참고예 8)
- [0167] 참고예 1에서, 아크릴산 n-부틸과 메타크릴산 알릴의 합계 100중량부에 대해서, 아크릴산 n-부틸의 전 첨가부 수를 96중량부, 메타크릴산 알릴의 전 첨가부 수를 4중량부로 한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 아크릴계 고무질 중합체(A-8) 라텍스를 얻었다. 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 아크릴계 고무질 중합체(A-8)을 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-8)를 제조했다.
- [0168]

- [0169] (참고예 9)
- [0170] 참고예 1에서, 아크릴산 n-부틸, 메타크릴산 알릴 및 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트의 합계 100중량부에 대해서, 아크릴산 n-부틸의 전 첨가부 수를 97중량부로 하고, 다관능성 단량체로서 메타크릴산 알릴 1.5중량부 및 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 1.5중량부를 첨가한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 아크릴계 고무질 중합체(A-9) 라텍스를 얻었다. 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 아크릴계 고무질 중합체(A-9)을 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-9)를 제조했다.
- [0171]
- [0172] (참고예 10)
- [0173] 참고예 1에서, 아크릴산 n-부틸과 메타크릴산 알릴의 합계 100중량부에 대해서, 불균화 로진산 칼륨 수용액의 전 첨가부 수를 6중량부(고형분 환산)로 한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 아크릴계 고무질 중합체(A-10) 라텍스를 얻었다. 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 아크릴계 고무질 중합체(A-10)을 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-10)를 제조했다.
- [0174]
- [0175] (참고예 11)
- [0176] 참고예 1에서, 아크릴산 n-부틸과 메타크릴산 알릴의 합계 100중량부에 대해서, 불균화 로진산 칼륨 수용액의 전 첨가부 수를 1.25중량부(고형분 환산)로 한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 아크릴계 고무질 중합체(A-11) 라텍스를 얻었다. 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 아크릴계 고무질 중합체(A-11)을 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-11)를 제조했다.
- [0177]
- [0178] (참고예 12)
- [0179] 참고예 1의 아크릴계 고무질 중합체(A) 라텍스의 제조에서, 아크릴산 n-부틸과 메타크릴산 알릴의 합계 100중량부에 대해서, 아크릴산 n-부틸의 전 첨가부 수를 97중량부, 메타크릴산 알릴의 전 첨가부 수를 3중량부로 하여 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스 100중량부(고형분)에 대해, 산기 함유 라텍스 4 중량(고형분)을 첨가해, 50℃에서 1시간 교반함으로써 아크릴계 고무질 중합체(A-12) 라텍스를 얻었다. 여기서, 산기 함유 라텍스는, 메타크릴산 15중량부, 및 아크릴산 n-부틸 85중량부로 이루어지는 라텍스이다.
- [0180]
- [0181] 계속해서, 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 아크릴계 고무질 중합체(A-12)을 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-12)를 제조했다.
- [0182]
- [0183] (참고예 13)
- [0184] 참고예 1에서, 아크릴산 n-부틸과 메타크릴산 알릴의 합계 100중량부에 대해서, 아크릴산 n-부틸의 전 첨가부 수를 99.55중량부, 메타크릴산 알릴의 전 첨가부 수를 0.45중량부로 한 것 이외에 아크릴로니트릴을 5중량부 첨가하고, 2 중량% 과황산칼륨 수용액의 첨가부 수를 8중량부로 한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 아크릴계 고무질 중합체(A-13) 라텍스를 얻었다. 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 아크릴계 고무질 중합체(A-13)을 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-13)를 제조했다.
- [0185]
- [0186] 참고예 1~13에서 얻어진 아크릴계 고무질 공중합체의 조성, 체적 평균 입자 지름, 겔 팽윤도(α), 겔 함유율, 그래프트 공중합체의 조성, 그래프트율(β), 및 α/β 를 표 1에 나타낸다.

표 1

【표1】

	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I-11	I-12	I-13
아크릴산 n-부틸 중량부	99	98.8	98.8	98.5	97.5	99	99.6	96	97	99	99	97	99.55
메타크릴산 알릴 중량부	1	1.2	1	1.5	2.5	1	0.4	4	1.5	1	1	3	0.45
디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 중량부	0	0	0.2	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0
아크릴로니트릴 중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
산기 함유 라텍스 중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0
2 중량% 과황산칼륨 수용액 중량부	10	10	10	10	10	8	10	10	10	10	10	10	8
불포화 로진산 질량 중량부	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	6	1.25	2.5	2.5
체적평균입자지름 μm	0.19	0.18	0.18	0.19	0.17	0.16	0.18	0.20	0.24	0.09	0.35	0.39	0.14
겔 팽윤도 (α)	13.5	12.5	12.9	11.1	10	15.5	19.6	7.2	8.7	10.3	7.7	8.5	17.2
겔 함유율 %	93	94	94	95	96	89	91	87	92	93	95	92	95
고무부 수 중량부	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
아크릴로니트릴 중량부	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
스티렌 중량부	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5
그래프트율(β) %	10	13	8	18	26	30	1	33	26	7	21	28	9
(α)/(β)	1.4	1.0	1.6	0.6	0.4	0.5	19.6	0.2	0.3	1.5	0.4	0.3	1.9

[0187]

[0188] (참고예 14)

[0189] 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 폴리부타디엔 라텍스 30중량부(고형분 환산)의 존재 하에 아크릴산 n-부틸 69.5중량부와 메타크릴산 알릴 0.5중량부를 공중합한 고무질 중합체를 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-14)를 제조했다.

[0190]

[0191] (참고예 15)

[0192] 아크릴계 고무질 중합체(A-1)를 바꾸어 폴리부타디엔 라텍스 50중량부(고형분 환산)를 이용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 그래프트 공중합체(I-15)를 제조했다.

[0193]

[0194] (참고예 16) 비닐계 공중합체(II-1)

[0195] 아크릴아미드 80중량부, 메타크릴산메틸 20중량부, 과황산칼륨 0.3중량부, 순수 1800중량부를 반응 용기 중에 투입하고, 반응 용기 중의 기상을 질소 가스로 치환해, 교반 하에, 70 °C로 유지했다. 단량체가 완전히 중합체

로 바뀔 때까지 반응을 계속한 후, 수산화나트륨 20질량부와 순수 2000중량부를 더해 70 °C에서 2시간 교반한 후, 실온까지 냉각함으로써 현탁 중합용 매체가 되는 메타크릴산메틸-아크릴아미드 2원 공중합체 수용액을 얻었다.

[0196]

[0197]

20 L의 오토클레이브에 상기 메타크릴산메틸-아크릴아미드 2원 공중합체 수용액 6중량부를 순수 165중량부에 용해한 용액을 넣어 400회전/min로 교반하고, 계내를 질소 가스로 치환했다. 다음으로, 아크릴로니트릴 28.9중량부, 스티렌 11.1중량부, 아조비스이소부티로니트릴 0.32중량부 및 t-도데실메르캅탄 0.32중량부의 단량체 혼합물을, 반응계를 교반하면서 30분간 걸쳐 초기 첨가하고, 70 °C에서 공중합 반응을 개시했다. 단량체 혼합물을 첨가 후, 1시간 경과 했더니, 공급 펌프를 사용해 스티렌을 15중량부 첨가했다. 그 후, 30분 간격으로 각 15중량부×3회 스티렌을 반응계에 첨가했다. 전 모노머의 첨가 종료 후 60분간 걸쳐 100 °C로 승온시켰다. 도달 후 30분간 100 °C에서 보온한 후, 냉각해 폴리머의 분리, 세정, 건조를 실시해서, 비즈상 비닐계 공중합체(II-1)를 얻었다.

[0198]

[0199]

(참고예 17) 비닐계 공중합체(II-2)

[0200]

참고예 16에서 t-도데실메르캅탄의 첨가부 수를 0.43중량부로 변경한 것 이외에는 참고예 16과 마찬가지로 하여 비닐계 공중합체(II-2)를 제조했다.

[0201]

[0202]

(실시예 101~109, 비교예 101~108)

[0203]

상기 참고예 1~14에서 조제한 그래프트 공중합체(I-1~14)와 참고예 16~17에서 조제한 비닐계 중합체(II-1~2)을 각각 표 2~3에서 나타내는 배합비로 배합하고, 에틸렌비스스테아린산아미드 0.8중량부, 광안정제(ADEKA CORPORATION 제품, 「ADEKA STAB LA-77 Y」) 0.3중량부, 자외선 흡수제(ADEKA CORPORATION 제품, 「ADEKA STAB LA-32」) 0.3중량부를 더해 헨셀 믹서로 23 °C에서 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 40 mmφ 압출기에 의해 압출 온도 230 °C에서 용융 혼련하고, 가트상으로 압출하여 펠렛화했다. 얻어진 펠렛을, 성형 온도 230 °C, 금형 온도 60 °C에서 사출 성형해, 평가용 각종 시험편을 제작했다. 이들 시험편에 대해서 상술한 방법에 의해 평가한 결과를 표 2~3에 나타낸다. 또한, 실시예 101 및 비교예 102에서 얻어진 열가소성 수지 조성물의 투과형 전자 현미경사진을 각각 도 1~2에 나타낸다.

표 2

【표 2】

			실시예 1 0 1	실시예 1 0 2	실시예 1 0 3	실시예 1 0 4	실시예 1 0 5	실시예 1 0 6	실시예 1 0 7	실시예 1 0 8	실시예 1 0 9
그래프트 공중합체	I - 1	중량부	50	50	40	60	0	0	0	0	0
	I - 2	중량부	0	0	0	0	50	0	0	0	0
	I - 3	중량부	0	0	0	0	0	50	0	0	0
	I - 4	중량부	0	0	0	0	0	0	50	0	0
	I - 5	중량부	0	0	0	0	0	0	0	50	0
	I - 6	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	50
	I - 7	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I - 8	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I - 9	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I - 10	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I - 11	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I - 12	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I - 13	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I - 14	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비닐계 공중합체	II - 1	중량부	50	25	60	40	50	50	50	50	50
	II - 2	중량부	0	25	0	0	0	0	0	0	0
내충격성 (샤르피 충격강도)		kJ/m ²	20	17	12	32	18	19	15	12	18
유동성 (MFR)		g/10min	21	28	30	15	18	22	17	16	16
내후성 (ΔE)		-	2.2	2.3	2.8	2.0	2.4	2.3	2.5	2.7	2.4
난연성 (1.5mm 두께)		-	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG
응집 상태		-	y	y	y	y	y	y	y	y	y
평균 응집 입자지름		μm	0.33	0.32	0.28	0.38	0.34	0.36	0.39	0.32	0.69

[0204]

표 3

【표 3】

			비교예 1 0 1	비교예 1 0 2	비교예 1 0 3	비교예 1 0 4	비교예 1 0 5	비교예 1 0 6	비교예 1 0 7	비교예 1 0 8
그래프트 공중합체	I - 1	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0
	I - 2	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0
	I - 3	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0
	I - 4	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0
	I - 5	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0
	I - 6	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0
	I - 7	중량부	50	0	0	0	0	0	0	0
	I - 8	중량부	0	50	0	0	0	0	0	0
	I - 9	중량부	0	0	50	0	0	0	0	0
	I - 10	중량부	0	0	0	50	0	0	0	0
	I - 11	중량부	0	0	0	0	50	0	0	0
	I - 12	중량부	0	0	0	0	0	50	0	0
	I - 13	중량부	0	0	0	0	0	0	50	0
	I - 14	중량부	0	0	0	0	0	0	0	50
비닐계 공중합체	II - 1	중량부	50	50	50	50	50	50	50	50
	II - 2	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0
내충격성 (샤르피 충격강도)		kJ/m ²	6	7	9	9	10	11	9	25
유동성 (MFR)		g/10min	29	14	18	22	16	12	22	17
내후성 (ΔE)		-	2.1	2.9	2.5	2.4	2.3	2.6	2.5	5.8
난연성 (1.5mm 두께)		-	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG
응집 상태		-	y	n	n	y	y	n	y	n
평균 응집 입자지름		μm	0.39	-	-	0.59	0.63	-	0.78	-

[0205]

[0206] (참고예 18) 난연제(III)

[0207] 난연제(III-1)

[0208] DIC Corporation 제품의 브롬화 에폭시 올리고머 "PLATHERM"(등록상표) EP-16(브롬 함유량 50 중량%, 양 말단 에폭시 형태)을 준비했다.

[0209] 난연제(III-2)

[0210] DIC Corporation 제품의 브롬화 에폭시 올리고머 "PLATHERM"(등록상표) EC-20(브롬 함유량 56 중량%, 양 말단 트리브로모페놀 변성형)을 준비했다.

[0211]

[0212] 난연제(III-3)

[0213] DKS Co. Ltd. 제품의 브롬화 트리아진 화합물 "PYROGUARD"(등록상표) SR-245(브롬 함유량 67 중량%)를 준비했다.

[0214]

[0215] (참고예 19) 난연조제(IV)

[0216] NIHON SEIKO CO., LTD. 제품의 삼산화안티몬 "PATOX"(등록상표) M(순도 99% 이상, 평균입경 0.5 μm)를 준비했

다.

[0217]

[0218]

(실시에 201~209, 비교예 201~210)

[0219]

상기 참고예 1, 3, 5~11, 및 14~15에서 조제한 그래프트 공중합체(I-1, 3, 5~11, 및 14~15)와 참고예 16~17에서 조제한 비닐계 중합체(II-1~2) 및 참고예 18의 난연제(III-1~3), 참고예 19의 난연조제(IV)를 각각 표 4~5에서 나타내는 배합비로 배합하고, 에틸렌비스스테아린산아미드 0.8중량부, 광안정제(ADEKA CORPORATION 제품, 「"ADEKA STAB"(등록상표) LA-77 Y」) 0.3중량부, 자외선 흡수제(ADEKA CORPORATION 제품, 「"ADEKA STAB"LA-32」) 0.3중량부를 더해 헨셀 믹서로 23 ℃에서 혼합했다. 게다가 실시예 201~207 및 비교예 201~208에 대해서는, 드립 방지제(DAIKIN INDUSTRIES, Ltd. 제품, 「"POLYFLON"(등록상표) PTFE D-210 C」) 0.3중량부를 더해 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 40 mmφ 압출기에 의해 압출 온도 230 ℃에서 용융 혼련하고, 가트상으로 압출하여 펠렛화했다. 얻어진 펠렛을, 성형 온도 230 ℃, 금형 온도 60 ℃에서 사출 성형해, 평가용 각종 시험편을 제작했다. 이들 시험편에 대해서 상술한 방법에 의해 평가한 결과를 표 4~5에 나타낸다. 또한, 실시예 207 및 비교예 202에서 얻어진 열가소성 수지 조성물의 투과형 전자현미경사진을 각각 도 3~4에 나타낸다.

표 4

【표 4】

			실시예 201	실시예 202	실시예 203	실시예 204	실시예 205	실시예 206	실시예 207	실시예 208	실시예 209
그래프트 공중합체	I-1	중량부	50	50	40	60	0	0	0	50	50
	I-3	중량부	0	0	0	0	50	0	0	0	0
	I-5	중량부	0	0	0	0	0	50	0	0	0
	I-6	중량부	0	0	0	0	0	0	50	0	0
	I-7	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I-8	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I-9	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I-10	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I-11	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I-14	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I-15	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비닐계 공중합체	II-1	중량부	50	50	60	40	50	50	50	25	25
	II-2	중량부	0	0	0	0	0	0	0	25	25
난연제	III-1	중량부	25	0	22	28	25	25	25	12	0
	III-2	중량부	0	25	0	0	0	0	0	0	0
	III-3	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	13
난연조제	IV	중량부	6	6	6	6	6	6	6	3	0
내충격성 (샤르피 충격강도)		kJ/m ²	14	14	8	18	13	8	13	22	25
유동성 (MFR)		g/10min	41	39	50	35	42	36	36	28	34
내후성 (ΔE)		-	1.7	3.2	1.5	2.3	1.9	2.4	1.5	1.2	1.8
난연성 (1.5mm 두께)		-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2
응집 상태		-	y	y	y	y	y	y	y	y	y
평균 응집 입자지름		μm	0.33	0.33	0.28	0.38	0.36	0.32	0.48	0.32	0.33

[0220]

표 5

【표 5】

			비교예 201	비교예 202	비교예 203	비교예 204	비교예 205	비교예 206	비교예 207	비교예 208	비교예 209	비교예 210
그래프트 공중합체	I-1	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I-3	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I-5	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I-6	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I-7	중량부	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I-8	중량부	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0
	I-9	중량부	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0
	I-10	중량부	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
	I-11	중량부	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0
	I-14	중량부	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0
	I-15	중량부	0	0	0	0	0	0	50	50	50	50
비닐계 공중합체	II-1	중량부	50	50	50	50	50	50	50	50	25	25
	II-2	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	25	25
난연제	III-1	중량부	25	25	25	25	25	25	25	0	12	0
	III-2	중량부	0	0	0	0	0	0	0	25	0	0
	III-3	중량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13
난연조제	IV	중량부	6	6	6	6	6	6	6	6	3	0
내충격성 (샤르피 충격강도)		kJ/m ²	4	5	6	6	7	17	19	19	25	28
유동성 (MFR)		g/10min	49	34	38	42	36	37	34	33	23	28
내후성 (ΔE)		-	1.6	2.6	2.4	2.3	2.3	3.3	4.2	7.9	3.5	3.8
난연성 (1.5mm 두께)		-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2
응집 상태		-	y	n	n	y	y	n	n	n	n	n
평균 응집 입자지름		μm	0.39	-	-	0.59	0.63	-	-	-	-	-

[0221]

[0222] (산업상의 이용 가능성)

[0223] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 유동성이 우수하고 내후성과 내충격성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다. 이러한 특성을 살려 내후성 및 내충격성을 필요로 하는 옥외 설비나 자동차 용도 등에 적합하게 이용할 수 있다.

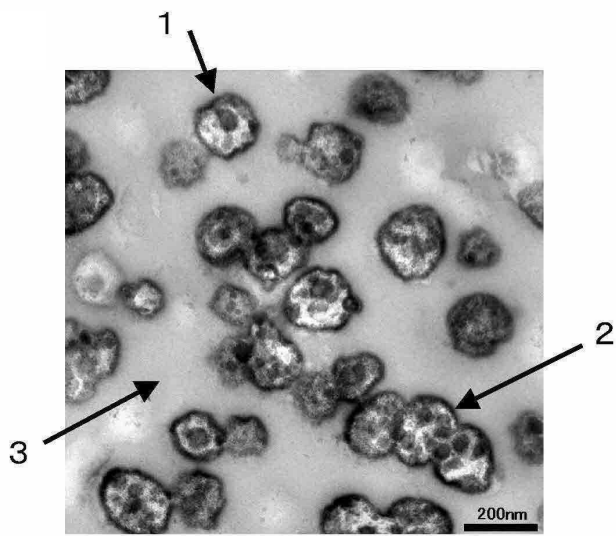
부호의 설명

[0224]

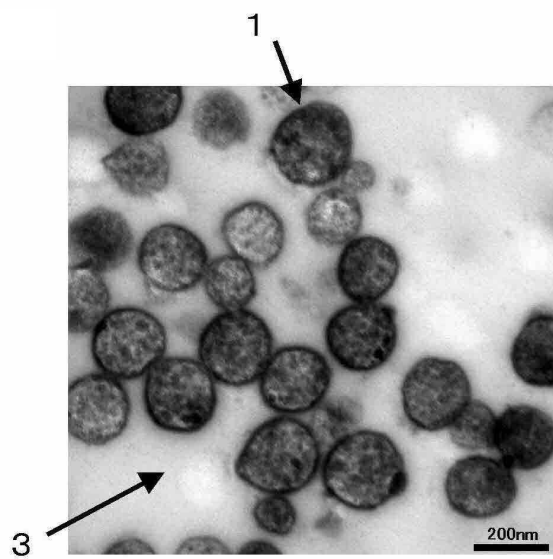
- 1: 그래프트 공중합체 1차 입자
- 2: 그래프트 공중합체 응집 입자
- 3: 비닐계 공중합체

도면

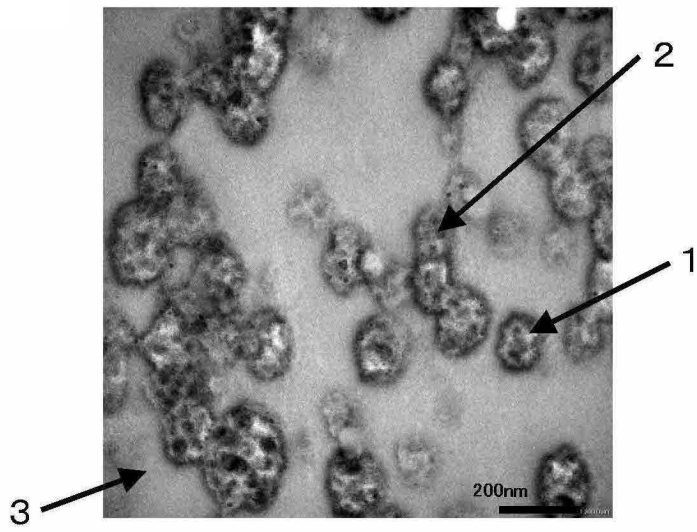
도면1



도면2



도면3



도면4

