



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0126837
(43) 공개일자 2006년12월08일

(21) 출원번호 10-2006-7020727

(22) 출원일자 2006년10월02일

심사청구일자 2006년10월02일

번역문 제출일자 2006년10월02일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/003760

(87) 국제공개번호 WO 2005/085352

국제출원일자 2005년03월04일

국제공개일자 2005년09월15일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00062387 2004년03월05일 일본(JP)

(71) 출원인 미즈비시 레이온 가부시카가이샤
일본 도쿄도 108-8506 미나토쿠 코난 1-쇼메 6-41

(72) 발명자 아오키 히데오
일본 가나가와켄 가와사키시 다마쿠 노보리토 3816반치 미즈비시레이
온 가부시카가이샤 도쿄 기술·정보센터 내
이토 마사카즈
일본 히로시마켄 오타케시 미유키쵸 20만 1고 미즈비시 레이온가부시카
가이샤 오타케 사업소 내
미우라 다카시
일본 히로시마켄 오타케시 미유키쵸 20만 1고 미즈비시 레이온가부시카
가이샤 오타케 사업소 내
오스카 마사히로
일본 가나가와켄 가와사키시 다마쿠 노보리토 3816반치 미즈비시레이
온 가부시카가이샤 도쿄 기술·정보센터 내

(74) 대리인 김창세

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품

(57) 요약

본 발명의 요지는 폴리락트산계 중합체(A), 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 함유하는 아크릴계 중합체(B), 및 고무질 중합체에 바이닐계 단량체를 그래프트 중합하여 수득된 그래프트 공중합체(C)를 함유하고 있고, 그래프트 공중합체(C)의 굴절률 Rc 및 폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 중합체(B)의 합계 굴절률 Rab가 이하의 수학식 1을 만족하는 열가소성 수지 조성물에 있다.

수학식 1

$$-0.004 \leq R_c - R_{ab} \leq +0.008$$

특허청구의 범위

청구항 1.

폴리락트산계 중합체(A),

메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 함유하는 아크릴계 중합체(B), 및

고무질 중합체에 바이닐계 단량체를 그래프트 중합하여 수득된 그래프트 공중합체(C)를 함유하고 있고,

그래프트 공중합체(C)의 굴절률 R_c 및 폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 중합체(B)의 합계 굴절률 R_{ab} 가 이하의 수학적 식 1을 만족하는 열가소성 수지 조성물:

수학적 식 1

$$-0.004 \leq R_c - R_{ab} \leq +0.008$$

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 중합체(B)의 조성비가 1/99 내지 99/1(질량비)인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

그래프트 공중합체(C)가 폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대하여 1 내지 50질량부 배합되어 이루어진 열가소성 수지 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

그래프트 공중합체(C)가, 고무질 중합체로서 폴리오가노실록세인을 함유하는 실리콘계 고무 또는 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무를 함유하는 아크릴계 고무를 이용하여 수득된 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 따른 열가소성 수지 조성물을 성형하여 수득된 성형품.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

전광선 투과율이 65% 이상인 것을 특징으로 하는 성형품.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

헤이즈 값이 60% 이하인 것을 특징으로 하는 성형품.

명세서

기술분야

본 발명은 폴리락트산계 중합체를 포함하고, 높은 투명성, 내열성 및 내충격성을 갖는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스타이렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 염화바이닐 등으로 이루어진 플라스틱 제품의 사용량은 현재 방대한 양으로 되고 있고, 이들의 폐기물 처리가 환경 문제의 하나로서 클로즈업되고 있다. 즉, 현재 상태의 폐기물 처리는 소각 처분이나 매설 처리이지만, 예컨대 폴리에틸렌 등을 소각 처분하면, 그 연소 칼로리가 높기 때문에 소각로를 손상시켜 수명을 단축시키는 원인이 된다. 또한, 폴리염화바이닐 등을 소각 처분하면, 유해 가스가 발생한다.

한편, 플라스틱 제품을 매설 처리하기에는 토지도 한정되어 있다. 또한, 자연 환경 중에 폐기된 경우, 이들 플라스틱은 화학적 안정성이 매우 높기 때문에, 미생물 등에 의한 분해가 거의 일어나지 않고 대개 반영구적으로 잔존하게 된다. 그 때문에, 경관을 손상시키는 원인이나, 해양 생물의 생활 환경을 오염시키는 등의 문제를 야기하고 있다.

이러한 상황도 있으므로, 최근에는 생분해성 또는 자연 환경하에서 분해되는 플라스틱이 주목받고 있다. 생분해성 플라스틱은 토양중이나 수중에서 가수분해나 생분해에 의해 서서히 붕괴·분해가 진행되어, 최종적으로 미생물의 작용에 의해 무해한 분해물로 되는 것으로 알려져 있다. 현재, 실용화가 검토되고 있는 생분해성 플라스틱은 천연 소재계의 바이오셀룰로스나 전분 주체의 플라스틱, 지방족 폴리에스터, 변성 PVA(폴리바이닐알코올), 셀룰로스에스터 화합물, 전분 변성체 및 이들의 블렌드체로 크게 구별된다. 이들 생분해성 플라스틱 중, 가공성, 비용, 기계 특성, 내수성 등의 점에서 비교적 균형이 잡히고 다양한 용도로 사용하기 쉬운 것으로서는 지방족 폴리에스터를 들 수 있다.

지방족 폴리에스터로서는, 예컨대 미생물 산출계 중합체로서 폴리(하이드록시부티르산/발레르산)이 알려져 있고, 합성계 중합체로서 폴리카프로락톤이나, 지방족 다이카복실산과 지방족 다이올의 축합체가 알려져 있고, 그리고 반합성계 중합체로서 폴리락트산계 중합체가 알려져 있다.

폴리락트산계 중합체는 비석유계 원료, 고구마, 옥수수 등의 원료를 사용하여 합성되고 있다는 점에서, 석유 자원을 사용하지 않는 식물계 유래의 플라스틱으로서 주목받고 있고, 지금까지 석유계 플라스틱을 사용하고 있던 용도에 있어서 폴리락트산계 중합체로 대체하는 움직임이 활발하다.

폴리락트산계 중합체는 그 투명성을 살려, 필름이나 시트 용도에 주로 사용되고 있다. 그러나, 폴리락트산계 중합체 단체(單位)는 내열성이 낮다는 점에서, 종래의 투명 폴리염화바이닐 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 석유계 범용 플라스틱을 대체하는 것은 곤란하다.

내열성을 높이기 위해 폴리카프로락톤이나 무기 충전제를 첨가함으로써 내열성을 높이고자 하는 사례도 있지만, 내열성은 향상되더라도 폴리락트산계 중합체가 갖는 우수한 투명성은 잃어버린다.

또한, 충격강도의 개선을 목적으로, 폴리락트산계 중합체에 충격강도 개질제를 첨가하는 검토가 이루어졌다(특허문헌 1 및 2 참조). 이 경우, 내충격성은 향상되지만, 폴리락트산계 중합체가 갖는 우수한 투명성은 잃어버린다.

특허문헌 1: 일본 특허 제2725870호 공보

특허문헌 2: 일본 특허공개 제2003-286396호 공보

발명의 상세한 설명

발명의 개시

발명이 해결하고자 하는 과제

이에 따라, 본 발명의 목적은 폴리락트산계 중합체의 투명성을 살리면서 내열성과 내충격성을 겸비한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제를 해결하기 위한 수단

즉, 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 요지는 폴리락트산계 중합체(A), 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 함유하는 아크릴계 중합체(B), 및 고무질 중합체에 바이닐계 단량체를 그래프트 중합하여 수득된 그래프트 공중합체(C)를 함유하고 있고, 그래프트 공중합체(C)의 굴절률 Rc 및 폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 중합체(B)의 합계 굴절률 Rab가 이하의 수학적 식 1을 만족하는 열가소성 수지 조성물에 있다.

$$-0.004 \leq Rc - Rab \leq +0.008$$

상기 폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 중합체(B)의 조성비가 1/99 내지 99/1(질량비)의 범위내에 있는 것이 바람직하다.

또한, 그래프트 공중합체(C)는 폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대하여 1 내지 50질량부 배합되어 있는 것이 바람직하다.

또한, 그래프트 공중합체(C)는 고무질 중합체로서 폴리오가노실록세인을 함유하는 실리콘계 고무 또는 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무를 함유하는 아크릴계 고무를 이용하여 수득된 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 성형품의 요지는 상기 열가소성 수지 조성물을 성형하여 수득된 성형품에 있다.

상기 성형품은 그의 전광선 투과율이 65% 이상인 것이 바람직하다.

또한, 상기 성형품은 헤이즈(haze) 값이 60% 이하인 것이 바람직하다.

발명의 효과

본 발명의 열가소성 수지 조성물에 의하면, 높은 투명성, 내열성 및 내충격성을 겸비한 성형품을 얻을 수 있다. 이러한 성형품은 이들 물성이 요구되는 건재, 자동차, 완구, 문방구 등의 잡화, 나아가서는 자동차 부품, OA 기기, 가전 기기 등의 용도에 특히 적합하게 사용된다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 폴리락트산계 중합체(A), 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 함유하는 아크릴계 중합체(B), 및 고무질 중합체에 바이닐계 단량체를 그래프트 중합하여 수득된 그래프트 공중합체(C)를 함유하고 있고, 그래프트 공중합체(C)의 굴절률 R_c 및 폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 중합체(B)의 합계 굴절률 R_{ab} 가 이하의 수학적 식 1을 만족한다.

수학적 식 1

$$-0.004 \leq R_c - R_{ab} \leq +0.008$$

본 발명에 있어서의 그래프트 공중합체(C)의 굴절률 R_c 는 아베 굴절률계에 의해 측정할 수 있다.

또한, 폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 중합체(B)의 합계 굴절률 R_{ab} 란, 미리 수지 조성물을 구성하는 폴리락트산계 중합체와 아크릴계 중합체를 그 사용 비율로 혼합하여 아베 굴절률계에 의해 그 굴절률을 측정하여 수득된 값을 말한다.

이들 굴절률의 차이를 상기 소정 범위내로 함으로써, 투명성이 높고, 나아가서는 내열성, 충격강도도 우수한 성형품을 부여하는 수지 조성물을 얻을 수 있다.

<폴리락트산계 중합체(A)>

본 발명에 사용하는 폴리락트산계 중합체(A)로서는, 폴리락트산 또는 락트산과 다른 성분의 공중합에 의해 얻어지는 락트산 공중합체를 사용할 수 있다. 또한, 이들 중합체의 혼합물을 사용할 수도 있다.

폴리락트산은 종래 공지된 방법으로 합성할 수 있다. 예컨대, 일본 특허공개 제1995-33861호 공보, 일본 특허공개 제1984-96123호 공보, 고분자 토론회 예고집(高分子討論會予稿集) 44권 제3198 및 제3199 페이지에 기재된 바와 같은 락트산으로부터의 직접 탈수축합 또는 락트산 환상 2량체 락타이드의 개환중합에 의해 합성할 수 있다.

직접 탈수축합을 행하는 경우, L-락트산, D-락트산, DL-락트산 또는 이들의 혼합물 중 어느 락트산을 이용하더라도 좋다. 또한, 개환중합을 행하는 경우에 있어서는, L-락타이드, D-락타이드, DL-락타이드, 메소-락타이드 또는 이들의 혼합물 중 어느 락타이드를 이용하더라도 좋다.

락타이드의 합성, 정제 및 중합 조작에 관해서는, 예컨대 미국 특허 제4057537호 공보, 유럽 특허공개 제261572호 공보, Polymer Bulletin, 14, 491-495(1985) 및 Makromol Chem., 187, 1611-1628(1986) 등의 다양한 문헌에 기재되어 있다.

폴리락트산에 있어서 L-락트산 단위 및 D-락트산 단위의 구성 몰비(L/D)는 100/0 내지 0/100의 어느 것이라도 좋다. L/D는 바람직하게는 100/0 내지 60/40이고, 보다 바람직하게는 100/0 내지 80/20이다.

락트산 공중합체는 락트산 단량체 또는 락타이드와, 이들과 공중합가능한 다른 성분이 공중합한 것이다. 공중합가능한 다른 성분으로서 2개 이상의 에스터 결합 형성성의 작용기를 갖는 다이카복실산, 다가 알코올, 하이드록시카복실산, 락톤 등을 들 수 있다. 다이카복실산으로서, 예컨대 석신산, 아젤라산, 세바tm산, 테레프탈산, 아이소프탈산 등을 들 수 있다.

상기 다가 알코올로서는, 예컨대 비스페놀에 에틸렌 옥사이드를 부가반응시킨 것 등의 방향족 다가 알코올; 에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 뷰테인 다이올, 헥세인 다이올, 옥테인 다이올, 글라이세린, 솔비탄, 트라이메틸올 프로페인, 네오펜틸 글라이콜 등의 지방족 다가 알코올; 다이에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 글라이콜, 폴리에틸렌 글라이콜, 폴리프로필렌 글라이콜 등의 에터 글라이콜 등을 들 수 있다.

상기 하이드록시카복실산으로서, 예컨대 글라이콜산, 하이드록시뷰틸카복실산, 3-하이드록시뷰티르산, 4-하이드록시뷰티르산, 3-하이드록시발레르산, 4-하이드록시발레르산, 6-하이드록시카프르산, 기타 일본 특허공개 제1994-184417호 공보에 기재되어 있는 것 등을 들 수 있다.

락톤으로서, 예컨대 글라이콜라이드, ϵ -카프로락톤 글라이콜라이드, ϵ -카프로락톤, β -프로피오락톤, δ -뷰티로락톤, β -또는 γ -뷰티로락톤, 피발로락톤, δ -발레로락톤 등을 들 수 있다.

락트산 공중합체의 생분해성은 공중합체에 있어서의 락트산 단위의 함량에 의해 영향을 받는다. 이 때문에, 락트산 공중합체 중의 락트산 단위의 함유량은 이용하는 공중합 성분에도 따르지만, 바람직하게는 50몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 70몰% 이상으로 하는 것이 좋다. 락트산 단위의 함유량이나 공중합 성분에 의해, 얻어지는 제품의 기계 특성이나 생분해성을 향상시킬 수 있다.

폴리락트산계 중합체(A)는 특별히 한정되지 않지만, 결정성의 것인 경우, 보통은 용점이 60 내지 200℃, 질량 평균 분자량이 5만 내지 50만인 것이 바람직하게 사용된다. 질량 평균 분자량은 10만 내지 30만의 것이 보다 바람직하게 사용된다.

또한, 공중합체를 사용하는 경우와 같은 효과를 얻을 목적으로, 폴리락트산과 다른 지방족 폴리에스터를 단지 블렌딩할 수도 있다. 이 경우에 있어서, 블렌드물에 포함되는 폴리락트산의 함유량 등은 몰 환산으로 50몰% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70몰% 이상으로 하는 것이 좋다.

폴리락트산계 중합체(A)로서는, 시판되고 있는 것을 사용할 수 있고, 예컨대 미쓰이화학 주식회사 제품 레이시아 「H-100」, 「H-400」, 「H-100J」 등을 들 수 있다.

<아크릴계 중합체(B)>

아크릴계 중합체(B)는 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 함유하는 중합체이며, 메틸 메타크릴레이트의 단독중합체, 또는 메틸 메타크릴레이트와 이와 공중합가능한 단량체의 공중합체를 사용할 수 있다. 공중합체를 사용하는 경우, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 50질량% 이상, 바람직하게는 70질량% 이상 함유하는 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

메틸 메타크릴레이트와 공중합가능한 다른 단량체로서는, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 뷰틸아크릴레이트 등의 알킬아크릴레이트; 에틸 메타크릴레이트, 뷰틸 메타크릴레이트 등의 다른 알킬 메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

또한, 아크릴계 중합체(B)로서는, 메틸 메타크릴레이트와 공중합가능한 다른 단량체로서 스타이렌 등의 방향족 바이닐계 단량체, 아크릴로나이트릴 등의 사이안화바이닐계 단량체, 사이클로헥실말레이미드나 페닐말레이미드, 말레산 무수물, 글루타르산 무수물 등이 공중합되어 있는 것을 사용할 수도 있다.

상술한 단량체 중, 높은 투명성과 내열성의 관점에서, 메틸 메타크릴레이트와 메틸아크릴레이트의 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

아크릴계 중합체(B)의 제조방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지된 현탁 중합, 괴상 중합, 유화 중합법 등의 각종 방법이 적용된다. 아크릴계 중합체(B)의 분자량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 질량 평균 분자량 6만 내지 30만이 바람직하다.

아크릴계 중합체(B)로서는 시판되고 있는 것을 사용할 수 있고, 예컨대 미쓰비시레이온 주식회사 제품 아크리렛 「VH」, 「MF」, 「MD」, 「UT-100」 등을 들 수 있다.

또한, 페닐말레이미드가 공중합되어 있는 아크릴계 중합체(B)로서는, 예컨대 미쓰비시레이온 주식회사 제품 PMI 레진 「P35S」, 「P60S」 등을 들 수 있다.

<그래프트 공중합체(C)>

본 발명에 있어서의 그래프트 공중합체(C)는 고무질 중합체에 바이닐계 단량체가 그래프트 중합된 그래프트 공중합체이다.

본 발명의 그래프트 공중합체에 사용되는 고무질 중합체로서는, 크게 구별하여, 폴리오가노실록세인을 함유하는 실리콘계 고무와, 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무를 함유하는 아크릴계 고무를 들 수 있다. 이들 성분의 제조방법은 특별히 한정되지는 않지만 유화 중합법이 적합하다.

그래프트 중합에 이용하는 바이닐계 단량체로서는, 특별히 한정되지 않지만, 그래프트 공중합체(C)의 굴절률을 조정하기 위해, 방향족 알켄일 화합물, 메타크릴산 에스터, 아크릴산 에스터, 사이안화바이닐 화합물로부터 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.

(실리콘계 고무 그래프트 공중합체)

본 발명에 사용하는 실리콘계 고무는 폴리오가노실록세인 고무와, 폴리오가노실록세인과 아크아크릴 고무를 복합화한 실리콘/아크릴계 복합 고무를 들 수 있지만, 투명성이나 내충격성의 관점에서 실리콘/아크릴계 복합 고무를 사용하는 것이 바람직하다.

폴리오가노실록세인/아크릴계 복합 고무는 폴리오가노실록세인 성분이 1 내지 99질량%, 알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분이 99 내지 1질량%(양 성분의 합계량은 100중량%)의 범위내에 있는 것이 바람직하다.

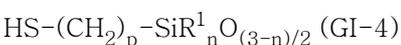
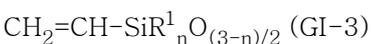
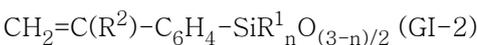
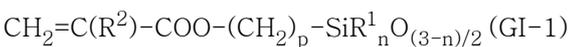
폴리오가노실록세인/아크릴계 복합 고무의 제조방법으로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 유화 중합에 의해 우선 폴리오가노실록세인의 라텍스를 제조하고, 다음으로 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무를 구성하는 단량체를 폴리오가노실록세인 라텍스의 입자에 함침시키고 나서 이것을 중합하는 방법이 바람직하다.

폴리오가노실록세인 성분은 오가노실록세인 및 가교제(CI)를 이용하여 유화 중합에 의해 제조할 수 있다. 그 때, 추가로 그래프트 교차제(GI)를 병용할 수도 있다.

오가노실록세인으로서 3원환 이상의 각종 환상체를 들 수 있고, 예컨대 헥사메틸사이클로트라이실록세인, 옥타메틸사이클로테트라실록세인, 데카메틸사이클로펜타실록세인, 도데카메틸사이클로헥사실록세인, 트라이메틸트라이페닐사이클로트라이실록세인, 테트라메틸테트라페닐사이클로테트라실록세인, 옥타페닐사이클로테트라실록세인 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게 사용되는 것은 3 내지 6원환의 것이다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용된다. 오가노실록세인의 사용량은 폴리오가노실록세인 성분 중, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상이다.

가교제(CI)로서는 3작용성 또는 4작용성의 실레인계 가교제, 예컨대 트라이메톡시메틸실레인, 트라이에톡시페닐실레인, 테트라메톡시실레인, 테트라에톡시실레인, 테트라-n-프로폭시실레인, 테트라뷰톡시실레인 등을 들 수 있다. 특히, 4작용성의 가교제가 바람직하고, 이 중에서도 테트라에톡시실레인이 특히 바람직하다. 가교제의 사용량은 폴리오가노실록세인 성분 중, 바람직하게는 0.1 내지 30질량%이다.

그래프트 교차제(GI)로서는, 다음 식으로 표시되는 단위를 형성할 수 있는 화합물 등을 들 수 있다.



(상기 식들에서, R¹은 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 페닐기이고, R²는 수소원자 또는 메틸기이고, n은 0, 1 또는 2이고, p는 1 내지 6의 수를 나타낸다.)

상기 식 (GI-1)의 단위를 형성할 수 있는 (메트)아크릴로일옥시실록세인은 그래프트 효율이 높기 때문에 유효한 그래프트쇄를 형성하는 것이 가능하며, 내충격성 발현의 점에서 유리하다.

상기 식 (GI-1)의 단위를 형성할 수 있는 화합물로서는, 메타크릴로일옥시실록세인이 특히 바람직하다. 메타크릴로일옥시실록세인의 구체예로서는, β-메타크릴로일옥시에틸다이메톡시메틸실레인, γ-메타크릴로일옥시프로필메톡시다이메틸실레인, γ-메타크릴로일옥시프로필다이메톡시메틸실레인, γ-메타크릴로일옥시프로필트라이메톡시실레인, γ-메타크릴로일옥시프로필에톡시다이메틸실레인, γ-메타크릴로일옥시프로필다이메톡시메틸실레인, γ-메타크릴로일옥시뷰틸다이메톡시메틸실레인 등을 들 수 있다.

상기 식 (GI-2)의 단위를 형성할 수 있는 화합물로서는, 바이닐실록세인을 들 수 있고, 구체예로서는 테트라메틸테트라바이닐사이클로테트라실록세인을 들 수 있다.

상기 식 (GI-3)의 단위를 형성할 수 있는 화합물로서는, p-바이닐페닐다이메톡시메틸실레인을 들 수 있다.

상기 식 (GI-4)의 단위를 형성할 수 있는 화합물로서는, γ -머캅토프로필다이메톡시메틸실레인, γ -머캅토프로필메톡시다이메틸실레인, γ -머캅토프로필다이메톡시메틸실레인 등을 들 수 있다.

그래프트 교차제의 사용량은 폴리오가노실록세인 성분 중, 바람직하게는 0 내지 10질량%이고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5질량%이다.

폴리오가노실록세인 성분의 라텍스의 제조는, 예컨대 미국 특허 제2,891,920호 공보, 미국 특허 제3,294,725호 공보 등에 기재된 방법을 이용할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 예컨대 오가노실록세인, 가교제(CI) 및 소망에 따라 그래프트 교차제(GI)의 혼합 용액을 알킬벤젠설포산, 알킬설포산 등의 설포산계 유화제의 존재하에서, 예컨대 균질화기 등을 이용하여 물과 전단(煎斷) 혼합하는 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 알킬벤젠설포산은 오가노실록세인의 유화제로서 작용하는 동시에 중합 개시제로도 작용하기 때문에 적합하다. 이 때, 알킬벤젠설포산 금속염, 알킬설포산 금속염 등을 병용하면 그래프트 중합을 행할 때에 중합체를 안정하게 유지하는 데 효과가 있는 것으로 바람직하다.

폴리아킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분은 알킬 (메트)아크릴레이트, 가교제(CII) 및 그래프트 교차제(GII)를 이용하여 합성할 수 있다.

알킬 (메트)아크릴레이트로서는, 예컨대 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 알킬아크릴레이트; 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, n-라우릴 메타크릴레이트 등의 알킬 메타크릴레이트 등을 들 수 있고, 특히 n-부틸아크릴레이트가 바람직하다.

가교제(CII)로서는, 예컨대 에틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 프로필렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 1,4-부틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

그래프트 교차제(GII)로서는, 예컨대 알릴 메타크릴레이트, 트라이알릴 사이아누레이드, 트라이알릴 아이소사이아누레이드 등을 들 수 있다. 알릴 메타크릴레이트는 가교제로서 이용할 수도 있다. 이들 가교제 및 그래프트 교차제는 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용된다. 이들 가교제 및 그래프트 교차제의 합계의 사용량은 폴리아킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분 중, 바람직하게는 0.1 내지 20질량%이다.

폴리아킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분의 제조는, 예컨대 아래와 같이 하여 실시된다.

수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨 등의 알칼리 수용액의 첨가에 의해 중화된 폴리오가노실록세인 성분의 라텍스 중에 상기 알킬 (메트)아크릴레이트, 가교제(CII) 및 그래프트 교차제(GII)를 첨가하여, 폴리오가노실록세인 입자에 함침시킨 후, 통상의 라디칼 중합개시제를 작용시켜 수행한다. 중합의 진행과 함께 폴리오가노실록세인 성분과 폴리아킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분의 복합 고무의 라텍스가 얻어진다.

이렇게 하여 유화 중합에 의해 제조된 폴리오가노실록세인/아크릴계 복합 고무는 바이닐계 단량체와 그래프트 공중합 가능하다.

폴리오가노실록세인/아크릴계 복합 고무는 톨루엔에 의해 90°C에서 4시간 추출하여 측정된 겔 함량이 80질량% 이상인 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서는, 이 복합 고무로서, 폴리오가노실록세인 고무 성분의 주골격이 다이메틸실록세인의 반복 단위를 갖고, 폴리아킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분의 주골격이 n-부틸아크릴레이트의 반복 단위를 갖는 복합 고무가 바람직하게 사용된다.

이상 설명한 폴리오가노실록세인/아크릴계 복합 고무의 존재하에, 1종 또는 2종 이상의 바이닐계 단량체를 그래프트 중합 시킴으로써, 폴리오가노실록세인/아크릴계 복합 고무와 그래프트부로 이루어진 폴리오가노실록세인/아크릴계 복합 고무 그래프트 공중합체를 얻을 수 있다.

그래프트부를 구성하는 바이닐계 단량체는 특별히 제한되지 않는다. 그 구체예로서는, 스타이렌, α -메틸스타이렌, 바이닐톨루엔 등의 방향족 알켄일 화합물; 메틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 등의 메타크릴산 에스터; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트 등의 아크릴산 에스터; 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴 등의 사이안화바이닐 화합물 등의 각종 바이닐계 단량체를 들 수 있다. 이들 바이닐계 단량체는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 이용할 수 있다.

실리콘계 고무 그래프트 공중합체(C)의 굴절률 R_c 및 폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 중합체(B)의 합계 굴절률 R_{ab} 를 소정 범위내로 하기 위해서는 이하의 방법을 이용한다. 즉, 예컨대 아크릴계 중합체(B)의 함유량이 많아, R_{ab} 가 높은 값을 갖는 수지 조성물에 대해서는 폴리오가노실록세인 고무보다도 굴절률이 높은 폴리오가노실록세인/아크릴계 복합 고무를 이용하여 수득된 그래프트 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무 성분을 보다 많이 사용함으로써 그래프트 공중합체의 굴절률 R_c 를 더욱 높게 하는 것이 가능해진다.

반대로, R_{ab} 에 맞춰 그래프트 공중합체의 굴절률 R_c 를 내리고 싶은 경우에는, 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무 성분의 사용량을 적게 함으로써 굴절률 R_c 를 내릴 수 있다.

또한, 고무질 중합체에 그래프트 공중합하는 바이닐계 단량체의 종류나 양을 조절함으로써 그래프트 공중합체(C)의 굴절률 R_c 를 조정할 수도 있다.

(아크릴계 고무 그래프트 공중합체)

본 발명에 사용하는 그래프트 공중합체의 제조에 사용하는 아크릴계 고무는 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 그것을 주성분으로 하는 혼합물을 중합하여 수득된 고무이다.

(메트)아크릴계 단량체로서는, 특별히 제한되지 않지만, 통상 (메트)아크릴레이트가 사용된다. 그 구체예로서는, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 트라이데실아크릴레이트, 에톡시에톡시에틸아크릴레이트, 메톡시트라이프로필렌 글라이콜 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 이용할 수 있다.

아크릴계 고무는 0°C 이하의 유리전이온도를 갖는 중합체인 것이 내충격 발현성의 면에서 바람직하다는 점에서, (메트)아크릴계 단량체로서는, 특히 n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 트라이데실아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 트라이데실 메타크릴레이트 등의 알킬(메트)아크릴레이트가 바람직하다. 또한, 실온 부근에서 결정성을 갖는 (메트)아크릴레이트[예컨대, 스테아릴 메타크릴레이트 등]를 이용하는 경우는 이것을 용해시키는 단량체와 혼합하여 사용하면 좋다.

아크릴계 고무는 단량체의 1종 또는 2종 이상을 단지 중합시켜 얻는(공)중합체이라도 좋지만, 특히 저온 충격강도에 있어서 더욱 높은 물성을 발현시키는 복합 고무인 것이 바람직하다.

복합 고무의 바람직한 예로서는, 분지쇄 측쇄를 갖는 알코올 또는 탄소수가 13 이상인 알킬기를 갖는 알코올의 (메트)아크릴산 에스터, 또는 하이드록실기, 메톡시기 또는 에톡시기를 함유하는 (메트)아크릴산 에스터의 1종 이상에 유래하는 단위를 포함하는 아크릴 고무(AR1) 성분과, n-부틸아크릴레이트에 유래하는 단위를 포함하는 아크릴 고무(AR2) 성분을 주성분으로 하는 복합 고무이고, 아크릴 고무(AR1) 성분 유래의 유리전이온도(T_g1)가 아크릴 고무(AR2) 성분 유래의 유리전이온도(T_g2)보다도 낮은 것을 들 수 있다. 이러한 복합 고무는 단순한 공중합 타입의 고무에 비해, 보다 높은 저온 내충격성을 부여하는 것이 가능하다.

아크릴 고무(AR1) 성분을 구성하는 (메트)아크릴산 에스터로서는, 특히 2-에틸헥실아크릴레이트, 에톡시에틸아크릴레이트, 메톡시트라이프로필렌 글라이콜 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 트라이데실 메타크릴레이트, 트라이데실 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트가 바람직하다.

또한, 복합 고무는 통상은 아크릴 고무(AR1) 성분 5 내지 95질량% 및 아크릴 고무(AR2) 성분 95 내지 5질량%를 포함하고, 바람직하게는 아크릴 고무(AR1) 성분 10 내지 90질량% 및 아크릴 고무(AR2) 성분 90 내지 10질량%를 포함하고, 보다 바람직하게는 아크릴 고무(AR1) 성분 10 내지 80질량% 및 아크릴 고무(AR2) 성분 90 내지 20질량%를 포함한다. 이들 범위는 공중합 타입의 고무에 대한 우위성의 점에서 의의가 있다.

아크릴계 고무를 얻기 위해 이용하는 단량체는, 통상은 분자 중에 2개 이상의 불포화 결합을 갖는 단량체를 포함하고, 그 함유량은 2질량% 이하가 바람직하고, 1.5질량% 이하가 보다 바람직하다. 분자 중에 2개 이상의 불포화 결합을 갖는 단량체는 가교제 또는 그래프트 교차제로서 기능한다. 가교제로서는, 예컨대 에틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 프로필렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 1,3-뷰틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 1,4-뷰틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 다이바이닐벤젠, 다작용성 메타크릴기 변성 실리콘 등을 들 수 있다. 그래프트 교차제로서는, 예컨대 알릴메타크릴레이트, 트라이알릴 사이아누레이트, 트라이알릴 아이소사이아누레이트 등을 들 수 있다. 알릴메타크릴레이트는 가교제로서 이용할 수도 있다. 이들 가교제 및 그래프트 교차제는 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 이용할 수 있다.

또한, 복합 고무를 아크릴계 고무로서 이용하는 경우, 아크릴 고무(AR1) 성분 및 아크릴 고무(AR2) 성분에 대한 가교제 또는 그래프트 교차제의 사용량은 각각의 성분에 대한 사용량(질량%)을 기준으로, (AR1) 성분보다도 (AR2) 성분에 대하여 사용하는 양이 많은 것이 바람직하다.

아크릴계 고무는 10°C 이하에 유리전이온도를 2개 이상 갖더라도 좋다. 그 경우에는 아크릴 고무(AR1) 성분 유래의 유리전이온도(Tg1)가 아크릴 고무(AR2) 성분 유래의 유리전이온도(Tg2)보다도 낮은 것이 바람직하다. 유리전이온도가 이러한 조건을 만족하는 경우, 얻어지는 그래프트 공중합체가 보다 높은 내충격성을 발현한다. 이것은 복합 고무에서의 특징이기도 하고, 단순한 공중합체와는 다른 점이기도 하다.

여기서, 아크릴계 고무를 유리전이온도는 동적 기계적 특성 해석장치(이하, 「DMA」라고 한다)에 의한 Tan δ의 전이점으로서 측정된다. 일반적으로, 단량체로부터 수득된 중합체는 고유의 유리전이온도를 갖고, 단독(단일 성분 또는 복수 성분의 랜덤 공중합체)에서는 하나의 전이점이 관측되지만, 복수 성분의 혼합물 또는 복합화된 중합체에서는 각기 고유의 전이점이 관측된다. 예컨대, 2성분으로 이루어진 경우, 측정에 의해 2개의 전이점이 관측된다. DMA에 의해 측정되는 Tan δ 곡선에서는 2개의 피크가 관측된다. 조성비에 편차가 있는 경우나 전이온도가 근사한 경우에는, 각기의 피크가 접근하는 경우가 있고 슬더 부분을 갖는 피크로서 관측되는 경우가 있지만, 단독 성분의 경우에 보이는 단순한 1피크의 곡선과는 다르기 때문에 판별 가능하다.

(메트)아크릴계 단량체와 다른 단량체의 혼합물을 공중합시키는 경우, 다른 단량체로서는, 예컨대 스타이렌, α-메틸스타이렌, 바이닐톨루엔 등의 방향족 알켄일 화합물, 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴 등의 사이안화바이닐 화합물, 메타크릴산 변성 실리콘, 불소함유 바이닐 화합물 등의 각종 바이닐계 단량체를 공중합 성분으로 포함하고 있더라도 좋다. 다른 단량체의 사용량은 30질량% 이하가 바람직하다.

아크릴계 고무를 제조할 때는 유화제 또는 분산 안정제로서, 음이온성, 비이온성, 양이온성 등, 종래부터 알려진 각종 계면활성제를 사용할 수 있다. 또한 필요에 따라, 2종 이상의 계면활성제를 혼합하여 이용할 수도 있다.

또한, 아크릴계 고무로서는 (메트)아크릴계 단량체와 다이엔계 단량체를 공중합하여 얻어지는 공중합 고무를 사용할 수도 있다. 이 경우의 (메트)아크릴계 단량체로서는, 특별히 제한되지 않지만, 통상 상술한 (메트)아크릴레이트가 사용된다. 또한, 다이엔계 단량체로서는, 1,3-뷰타다이엔, 아이소프렌, 클로로프렌 등을 들 수 있다.

아크릴계 단량체와 다이엔계 단량체의 조성비로서, 다이엔계 단량체가 전체 단량체 100질량부 중 45질량%를 초과하지 않는 비율로 첨가하는 것이 바람직하다. 45질량%를 초과하면 굴절률이 높아져 투명성이 손상된다.

또한, 이 때 아크릴계 단량체 및 다이엔계 단량체와 공중합할 수 있는 다른 바이닐계 단량체를 공중합할 수도 있다. 바이닐계 단량체의 구체예로서는, 예컨대 스타이렌, α-메틸스타이렌 등의 방향족 바이닐, 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴 등의 불포화 나이트릴, 메틸바이닐에터, 뷰틸바이닐에터 등의 바이닐에터, 염화바이닐, 브롬화바이닐 등의 할로젠화바이닐, 염화바이닐리덴, 브롬화바이닐리덴 등의 할로젠화바이닐리덴, 글라이시딜 아크릴레이트, 글라이시딜 메타크릴레이트, 알릴 글라이시딜 에터, 에틸렌 글라이콜 글라이시딜에터 등의 글라이시딜기를 갖는 바이닐계 단량체, 다이바이닐벤젠, 에틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 1,3-뷰틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트 등의 다작용성 단량체 등을 이용할 수 있다. 또한, 이들 바이닐계 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.

이상 설명한 아크릴계 고무의 존재하에, 1종 또는 2종 이상의 바이닐계 단량체를 그래프트 중합시킴으로써, 아크릴계 고무와 그래프트부로 이루어진 아크릴계 고무 그래프트 공중합체를 얻을 수 있다.

그래프트부를 구성하는 바이닐계 단량체는 특별히 제한되지 않는다. 그 구체예로서는, 스타이렌, α -메틸스타이렌, 바이닐톨루엔 등의 방향족 알켄일 화합물; 메틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 등의 메타크릴산 에스터; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트 등의 아크릴산 에스터; 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴 등의 사이안화바이닐 화합물 등의 각종 바이닐계 단량체를 들 수 있다. 이들 바이닐계 단량체는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 이용할 수 있다. 이들 단량체의 사용량은 20질량% 이하인 것이 바람직하다.

바이닐계 단량체는 내충격성, 내열성의 점에서, 분자 중에 2개 이상의 불포화 결합을 갖는 바이닐계 단량체를 포함하고 있더라도 좋다. 그의 구체예로서는 에틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 프로필렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 1,4-부틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 다이바이닐벤젠, 다작용 메타크릴기 변성 실리콘 등, 가교제로서 기능하는 단량체; 알릴메타크릴레이트, 트라이알릴 사이아누레이트, 트라이알릴 아이소사이아누레이트 등, 가교제 및/또는 그래프트 교차제로서 기능하는 단량체 등을 들 수 있다.

그래프트부는 1단 또는 다단 중합에 의해 제조할 수 있다. 그래프트 공중합체(C)의 매트릭스 중에서의 분산성, 계면강도 등을 어떻게 설정하는지 예도 다르지만, 그래프트부를 다단화함으로써 내충격성을 향상시키는 효과가 있다. 예컨대, 그래프트부가 글라이시딜 메타크릴레이트와 같은 반응성 단량체 단위를 포함하는 경우는, 글라이시딜 메타크릴레이트의 반응성을 유지하면서 분산성 등을 양호하게 유지하는 방법으로서 다단 중합에 의해 제조하는 것은 유효한 수단이다. 단, 불필요하게 다단화하는 것은 제조 공정이 증가하여 생산성이 저하되므로, 필요 이상으로 증가시키는 것은 바람직하지 못하다. 따라서, 그의 중합은 5단 이하가 바람직하고, 3단 이하가 보다 바람직하다.

그래프트부를 제조하기 위한 중합방법으로서, 일반적인 적하 중합을 이용할 수 있다. 아크릴계 고무의 1단체를 유화제 비존재하에서 제조한 경우에는, 아크릴계 고무의 존재하에 그래프트부를 구성하는 성분을 일괄적으로 투입하고, 그 후 촉매를 첨가하여 중합하는 방법이 좋다. 이 방법에 의하면, 분체 회수 시에 응집 입자가 용착하기 어렵게 된다. 또한, 다단 중합의 경우, 2단계 이후는 일괄적으로 투입하거나, 적하로 투입하여도 상관없다.

그래프트 공중합체에 있어서의 아크릴계 고무와 그래프트부의 비율은 양자의 합계 100질량부를 기준으로, 아크릴계 고무량이 80 내지 99질량부인 것이 바람직하고, 80 내지 95질량부인 것이 보다 바람직하고, 80 내지 90질량부인 것이 특히 바람직하다. 그래프트부의 양이 1질량부 이상이면, 얻어지는 그래프트 공중합체의 열가소성 수지 조성물 중에서의 분산성이 양호하게 되고, 열가소성 수지 조성물의 가공성이 향상된다. 한편, 그래프트부의 양이 20질량부 이하이면, 그래프트 공중합체의 충격강도 발현성이 향상된다.

아크릴계 고무 그래프트 공중합체(C)의 굴절률 R_c 및 폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 중합체(B)의 합계 굴절률 R_{ab} 를 소정 범위내로 하기 위해서는 이하의 방법을 이용한다. 즉, 예컨대 아크릴계 중합체(B)의 함유량이 많아, R_{ab} 가 높은 값을 갖는 수지 조성물에 대해서는, 고무질 중합체에 이용하는 (메트)아크릴레이트계 단량체로서 굴절률이 보다 높은 중합체를 부여하는 (메트)아크릴레이트계 단량체를 보다 다량 사용함으로써 아크릴계 그래프트 공중합체의 굴절률을 상승시킨다.

반대로, R_{ab} 에 맞춰 그래프트 공중합체의 굴절률 R_c 를 내리고 싶은 경우에는, 보다 낮은 굴절률을 부여하는 (메트)아크릴레이트를 고무질 중합체에 사용함으로써 굴절률 R_c 를 내릴 수 있다.

또한, 고무질 중합체에 그래프트 공중합하는 바이닐계 단량체의 종류나 양을 조절함으로써 그래프트 공중합체(C)의 굴절률 R_c 를 조정할 수도 있다.

그래프트 공중합체(C)는 보통 라텍스로서 얻어진다. 이 라텍스로서 수득된 그래프트 공중합체는 분무 회수, 또는 산, 염 등의 응석제(凝析劑)에 의한 습식 응고에 의해 분체 또는 과립으로서 회수하는 것이 바람직하다. 단, 작용기를 포함하는 경우에는, 산에 의한 습식 응고는 바람직하지 못하다. 산을 이용한 경우에는, 작용기의 활성을 잃어버리거나 또는 악영향을 미치는 경우가 있기 때문이다. 또한, 염류를 이용한 습식 응고를 행하는 경우는, 알칼리 토금속염, 예컨대 아세트산칼슘, 염화칼슘, 황산마그네슘 등을 이용하는 것이 바람직하다. 알칼리 토금속을 이용하면, 수분 및 열에 의한 매트릭스 수지의 분해 등의 열화를 극히 억제할 수 있다. 매트릭스 수지의 열화를 억제할 수 있으면, 열가소성 수지 조성물로 이루어진 성형품의 내습열성이 향상된다. 내습열성은 성형품의 충격강도 발현성에 영향을 주고, 성형품의 리사이클성에 큰 영향을 준다.

또한, 리사이클성을 고려한 회수법으로서는, 응석제용의 염류 그 자체를 포함하지 않는 분무 회수법이 효과적이다. 분무 회수 시에는, 그래프트 공중합체 이외에, 충전재류 또는 그 밖의 중합체를 동시에 공분무하여, 양 자가 합쳐진 분체로서 회수할 수 있다. 공분무하는 것의 종류를 선택함으로써, 분체성상의 보다 바람직한 취급성을 실현할 수도 있다. 공분무하는 성분으로서는 칼슘 성분을 비롯하여, 실리카, 경질 바이닐계 공중합체 등을 들 수 있다.

<열가소성 수지 조성물>

본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 적어도 폴리락트산계 중합체(A), 아크릴계 중합체(B) 및 그래프트 공중합체(C)를 함유하는 것이다.

폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 중합체(B)의 조성비는 1/99 내지 99/1(질량비)이고, 바람직하게는 5/95 내지 95/5(질량비)이다. 폴리락트산계 중합체(A)의 양이 1질량% 미만으로 되면 환경에 대한 부하의 저감 효과가 작고, 아크릴계 중합체(B)의 양이 1질량% 미만으로 되면 내열성의 향상 효과가 작게 된다.

그래프트 공중합체(C)의 배합량은 특별히 제한되지 않지만, 통상 폴리락트산계 중합체(A) 및 아크릴계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대하여 1 내지 50질량부가 바람직하고, 1 내지 30질량부가 보다 바람직하다.

또한, 본 발명에 있어서는 투명성을 손상시키지 않는 범위에서, 추가로 폴리스타이렌, HIPS, ABS, AS, MS 수지 등의 스타이렌계 수지, 폴리페닐렌에테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리염화바이닐계 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지 등의 다른 열가소성 수지를 첨가할 수 있다.

이들 중합체의 배합량은 폴리락트산계 중합체(A) 및 아크릴계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대하여 10질량부 이하가 바람직하고, 5질량부가 보다 바람직하지만, 투명성의 관점에서 가장 바람직한 것은 0질량부이다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물을 제조하는 경우는, 그의 물성을 손상시키지 않는 한에 있어서, 열가소성 수지의 컴파운딩시, 혼련시, 성형시 등의 원하는 단계에서, 종래부터 알려진 각종 난연제, 안정제, 충전제 등을 첨가할 수 있다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물에 사용할 수 있는 난연제는 특별히 한정되지 않지만, 할로젠계 난연제, 인산계 난연제, 실리콘계 난연제를 사용하면, 내충격성 등을 손상시키지 않으면서 높은 난연성을 발현할 수 있기 때문에 바람직하다. 이러한 난연제로서는, 예컨대 할로젠함유 화합물, 인산계 화합물, 실리콘계 화합물, 할로젠함유 유기 금속염계 화합물 등을 들 수 있다.

난연제의 구체예로서는, 인산 에스터 화합물, 아인산 에스터 화합물, 축합 인산 에스터 화합물 등의 인산계 화합물; 수산화알루미늄; 삼산화안티몬, 오산화안티몬 등의 산안티몬계 화합물; 할로젠함유 인산 에스터 화합물, 할로젠함유 축합 인산 에스터 화합물, 염소화 파라핀, 브롬화 방향족 트리아진, 브롬화 페닐알킬에터 등의 브롬화 방향족 화합물 등의 할로젠함유 화합물; 셀폰 또는 황산염계 화합물; 에폭시계 반응형 난연제 등을 들 수 있다.

난연제의 배합량은 투명성의 관점에서, 폴리락트산계 중합체(A) 및 아크릴계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대하여 10질량부 이하가 바람직하고, 5질량부가 보다 바람직하지만, 투명성의 관점에서 가장 바람직한 것은 0질량부이다.

안정제로서는 금속계 안정제 및 그 밖의 안정제를 들 수 있다.

금속계 안정제로서는, 예컨대 3염기성 황산납, 2염기성 아인산납, 염기성 아황산납, 규산납 등의 납계 안정제; 칼륨, 마그네슘, 바륨, 아연, 카드뮴, 납 등의 금속과, 2-에틸헥산산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아이소스테아르산, 하이드록시스테아르산, 올레산, 리시놀산, 리놀산, 베헨산 등의 지방산으로부터 유도되는 금속 비누계 안정제; 알킬기, 에스터기 등과, 지방산염, 말레산염, 함황화물 등으로부터 유도되는 유기 주석계 안정제; Ba-Zn계, Ca-Zn계, Ba-Ca-Sn계, Ca-Mg-Sn계, Ca-Zn-Sn계, Pb-Sn계, Pb-Ba-Ca계 등의 복합 금속 비누계 안정제; 바륨, 아연 등의 금속과, 2-에틸헥산산, 아이소스테아르산, 트라이알킬아세트산 등의 분지쇄 지방산, 올레산, 리시놀산, 리놀산 등의 불포화 지방산, 나프텐산 등의 지방환족산, 석탄산, 벤조산, 살리실산, 그들의 치환 유도체 등의 방향족산이라고 하는 통상 2종 이상의 유기산으로부터 유도되는 금속염계 안정제; 이들 안정제를 석유계 탄화수소, 알코올, 글라이세린 유도체 등의 유기 용제에 용해하고, 추가로 아인산 에스터, 에폭시 화합물, 발색방지제, 투명성 개량제, 광안정제, 산화방지제, 플레이트아웃 방지제, 윤활제 등의 안정화 조제를 배합하여 이루어진 금속염 액상 안정제 등을 들 수 있다.

그 밖의 안정제로서는 에폭시 수지, 에폭시화 대두유, 에폭시화 식물유, 에폭시화 지방산알킬 에스터 등의 에폭시 화합물; 인이 알킬기, 아릴기, 사이클로알킬기, 알콕실기 등으로 치환되고, 또한 프로필렌 글라이콜 등의 2가 알코올, 하이드로퀴논, 비스페놀 A 등의 방향족 화합물을 갖는 유기 아인산 에스터; 2,4-다이-t-부틸-3-하이드록시톨루엔(BHT)이나 황이나 메틸렌기 등으로 2량체화한 비스페놀 등의 장해 페놀, 살리실산 에스터, 벤조페논, 벤조트리아아졸 등의 자외선 흡수제; 장해 아민 또는 니켈 착염의 광안정제; 카본블랙, 루타일형 산화타이타늄 등의 자외선 차폐제; 트라이메롤프로페인, 펜타에리트리톨, 솔비톨, 만니톨 등의 다가 알코올, β-아미노크로톤산 에스터, 2-페닐인돌, 다이페닐싸이오 요소, 다이사이안다디아마이드 등의 질소함유 화합물; 다이알킬싸이오다이프로피온산 에스터 등의 황함유 화합물; 아세트아세트산 에스터, 테하이드로아세트산, β-다이케톤 등의 케토 화합물; 유기 규소 화합물; 붕산 에스터 등을 들 수 있다. 이들 안정제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

안정제의 사용량은 투명성의 관점에서 폴리락트산계 중합체(A) 및 아크릴계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대하여 5질량부 이하가 바람직하고, 2질량부가 더욱 바람직하지만, 투명성의 관점에서 가장 바람직한 것은 0질량부이다.

충전제로서는, 예컨대 중질 탄산칼슘, 침강성 탄산칼슘, 아교질 탄산칼슘 등의 탄산염; 산화타이타늄, 점토, 활석, 운모, 실리카, 카본블랙, 흑연, 유리비드, 유리섬유, 카본섬유, 금속섬유 등의 무기질계 충전제; 폴리아마이드 등의 유기섬유, 실리콘 등의 유기질계 충전제; 목분 등의 천연 유기물 등을 들 수 있다. 특히, 유리섬유나 카본섬유 등의 섬유상 보강재를 포함하는 섬유 강화 수지 조성물은 매우 유용하다.

충전제의 사용량은 투명성의 관점에서 폴리락트산계 중합체(A) 및 아크릴계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대하여 5질량부 이하가 바람직하고, 3질량부가 더욱 바람직하지만, 투명성의 관점에서 가장 바람직한 것은 0질량부이다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물에는, 그 외, 가공조제, 가소제, 윤활제, 난연제, 내열 향상제, 이형제, 결정핵제, 유동성 개량제, 착색제, 대전방지제, 도전성 부여제, 계면활성제, 방담제(防曇劑), 발포제, 항균제 등을 첨가할 수 있다.

가공조제로서는, 예컨대 (메트)아크릴산 에스터계 공중합체 등을 들 수 있다. 가공조제의 사용량은 투명성의 관점에서 폴리락트산계 중합체(A) 및 아크릴계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대하여 15질량부 이하가 바람직하고, 5질량부가 더욱 바람직하지만, 투명성의 관점에서 가장 바람직한 것은 0질량부이다.

가소제로서는, 예컨대 다이부틸프탈레이트, 다이옥틸프탈레이트, 다이아이소데실프탈레이트, 다이아이소노닐프탈레이트, 다이운데실프탈레이트, 트라이옥틸트라이멜리테이트, 트라이아이소옥틸트라이멜리테이트 등의 방향족 다염기산의 알킬 에스터; 다이부틸아디페이트, 다이옥틸아디페이트, 다이사이오노닐아디페이트, 다이부틸아젤레이트, 다이옥틸아젤레이트, 다이아이소노닐아젤레이트 등의 지방산 다염기산의 알킬에스터; 트라이크레질포스페이트 등의 인산 에스터; 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 프탈산 등의 다가 카복실산과, 에틸렌 글라이콜, 1,2-프로필렌 글라이콜, 1,2-부틸렌 글라이콜, 1,3-부틸렌 글라이콜, 1,4-부틸렌 글라이콜 등의 다가 알코올의 분자량 600 내지 8,000 정도의 중축합체의 말단을 1가 알코올 또는 1가 카복실산으로 밀봉한 화합물 등의 폴리에스터계 가소제; 에폭시화 대두유, 에폭시화 아미노유, 에폭시화 톨유 지방산-2-에틸헥실 등의 에폭시계 가소제; 염소화 파라핀 등을 들 수 있다.

가소제의 사용량은 투명성의 관점에서 폴리락트산계 중합체(A) 및 아크릴계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대하여 30질량부 이하가 바람직하고, 10질량부가 더욱 바람직하지만, 투명성의 관점에서 가장 바람직한 것은 0질량부이다.

윤활제로서는, 예컨대 유동 파라핀, 저분자량 폴리에틸렌 등의 순 탄화수소, 할로젠화 탄화수소, 고급 지방산, 옥시지방산 등의 지방산, 지방산 아마이드, 글라이세라이드 등의 지방산의 다가 알코올 에스터, 지방산의 지방알코올 에스터(에스터 왁스), 금속 비누, 지방 알코올, 다가 알코올, 폴리글라이콜, 폴리글라이세롤, 지방산과 다가 알코올의 부분 에스터, 지방산과 폴리글라이콜, 폴리글라이세롤의 부분 에스터 등의 에스터, (메트)아크릴산 에스터계 공중합체 등을 들 수 있다.

내열향상제로서는, 예컨대 (메트)아크릴산 에스터계 공중합체, 이미드계 공중합체, 스타이렌-아크릴로나이트릴계 공중합체 등을 들 수 있다.

윤활제의 사용량은 투명성의 관점에서 폴리락트산계 중합체(A) 및 아크릴계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대하여 5질량부 이하가 바람직하고, 1질량부가 더욱 바람직하지만, 투명성의 관점에서 가장 바람직한 것은 0질량부이다.

(열가소성 수지 조성물의 제조방법)

본 발명의 열가소성 수지 조성물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 종래부터 알려진 각종 혼합방법을 사용할 수 있고, 보통은 용융혼합법이 바람직하다. 또한, 필요에 따라 소량의 용제를 사용할 수도 있다. 혼합에 사용하는 장치로서는, 압출기, 밴버리 믹서, 롤러, 니더 등을 들 수 있다. 이들 장치는 회분적 또는 연속적으로 운전하면 좋다. 성분의 혼합 순서는 특별히 한정되지 않는다.

본 발명의 성형품은 상술한 열가소성 수지 조성물을 성형함으로써 얻어진다. 성형방법은 특별히 한정되지 않고 공지된 성형방법 중에서 본 발명의 열가소성 수지 조성물에 적합한 방법을 선택하면 바람직하다. 예컨대, 압출기, 사출 성형기, 블로우 성형기, 인플레이션(inflation) 성형기, 캘린더 성형기 등의 각종 성형기를 이용하여 성형하는 방법을 들 수 있다. 이들 중, 특히 높은 투명성을 부여하는 관점에서는, 압출기, 사출 성형기, 블로우 성형기, 캘린더 성형기에 의해 성형하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 성형품은 전광선 투과율이 65% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상인 성형품으로 하는 것이 바람직하다. 여기서 말하는 전광선 투과율은 열가소성 수지 조성물을 이용하여 사출 성형법에 의해 두께 3mm, 10cm 각의 판을 성형하여, ASTM D 1003에 준하여 측정하여 취득된 값을 말한다.

또한, 본 발명의 성형품은 그 헤이즈 값이 60% 이하, 바람직하게는 40% 이하, 보다 바람직하게는 20% 이하인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 헤이즈 값이란, 열가소성 수지 조성물을 이용하여 사출 성형법에 의해 두께 3mm, 10cm 각의 판을 성형하여, ASTM D 1003에 준하여 측정된 값을 말한다.

이렇게 하여 취득된 성형품은, 예컨대 건재, 자동차, 완구, 문방구 등의 잡화, 나아가서는 자동차 부품, OA 기기, 가전 기기 등에 이용할 수 있지만, 그의 높은 투명성, 내충격성, 내열성을 가짐으로 인해, 특히 건재, 자동차 부품, OA 기기, 가전 기기로서 바람직하게 사용된다.

실시예

이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 한편, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

또한, 본 실시예에 있어서 「부」 및 「%」는 특별히 규정하지 않는 한 「질량부」 및 「질량%」를 의미한다.

각종 평가는 이하의 방법에 의해 실시했다.

(1) 평균 입자 직경

라텍스 중의 폴리오가노실록세인의 질량 평균 입자 직경 및 중합 라텍스 중의 그래프트 공중합체의 질량 평균 입자 직경은 오스카전자(주) 제품 DLS-700형을 이용한 동적 광 산란법에 의해 구했다.

(2) 질량 평균 분자량 측정(GPC 측정)

건조시킨 시료를 테트라하이드로퓨란(THF)에 40℃에서 1시간에 걸쳐 용해시킨 후, 실온에서 하룻밤 정치하고, 도소(주) 제품 GPC(HLC-8020) 및 도소(주) 제품 GPC용 컬럼(TSK-GEL GMHXL×2개)을 이용하여 이하의 조건으로 질량 평균 분자량을 측정했다. 여기서, GPC의 검량선은 동사 제품 단분산 폴리스타이렌을 이용하여 작성했다.

·시료 농도: 0.1g/dl

·주입량: 0.1ml

·컬럼 온도: 40℃

(3) 펠렛의 제작

(실시예 1 내지 10, 비교예 1 내지 13): $\Phi 30\text{mm}$, L/D=28의 동(同)방향 2축 압출기를 이용하여, 폴리락트산계 중합체(A), 아크릴계 중합체(B), 그래프트 공중합체(C) 및 다른 성분을 용융 혼련하여 열가소성 수지 조성물 펠렛을 취득했다.

(실시에 11 내지 17, 비교예 14 내지 16): $\Phi 30\text{mm}$, $L/D=35$ 의 동방향 2축 압출기(TEX-30a JSW(주) 제품)를 이용하여, 폴리락트산계 중합체(A), 아크릴계 중합체(B), 그래프트 공중합체(C) 및 다른 성분을 용융 혼련하여 열가소성 수지 조성물 펠렛을 수득했다.

(4) 평가용 시험편의 제작

상기 열가소성 수지 조성물 펠렛을 이용하여, 사출 성형법에 의해 10cm 각의 판을 성형했다.

(5) 샤르피(Charpy) 충격강도

상기 열가소성 수지 조성물 펠렛을 이용하여, 사출 성형법에 의해 폭10mm, 높이 4mm, 길이 12.7mm 시험편을 성형하여, JIS-K-7111에 의해 23℃에서 샤르피 충격강도를 측정했다.

(6) 전광선 투과율

상기 열가소성 수지 조성물 펠렛을 이용하여, 사출 성형법에 의해 두께 3mm, 10cm 각의 판을 성형하여, ASTM D 1003에 준하여 측정했다.

(7) 헤이즈

상기 열가소성 수지 조성물 펠렛을 이용하여, 사출 성형법에 의해 두께 3mm, 10cm 각의 판을 성형하여, ASTM D 1003에 준하여 측정했다.

(8) 아이조드 충격강도

상기 열가소성 수지 조성물 펠렛을 이용하여, 사출 성형법에 의해 12.7mm×127mm의 막대상 시험편으로부터 절단하여, JIS-K-7113에 의해 23℃에서 아이조드 충격강도를 측정했다.

(9) 하중 휨 온도:

(실시에 1 내지 10, 비교예 1 내지 13): 사출 성형법에 의해 폭 10mm, 높이 4mm, 길이 12.7mm 시험편을 이용하여, ISO 75에 준하여 하중 1.80MPa의 조건에서 측정했다.

(실시에 11 내지 17, 비교예 14 내지 17): 사출 성형법에 의해 폭 12.7mm, 높이 3.2mm, 길이 127mm 시험편을 이용하여, JIS-K-7191에 준하여 하중 0.45MPa의 조건에서 측정했다.

(10) 굴절률

·폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 중합체(B)의 합계 굴절률 R_{ab} 의 측정

폴리락트산계 중합체(A)와 아크릴계 수지(B)만으로 작성한 펠렛을 이용하여, 사출 성형법에 의해 12.7mm×127mm의 막대상 시험편으로부터 절단하여, ASTM-D542에 준하여 아베 굴절률계에 의해 측정했다. 접촉액으로는 염화아연 포화 수용액을 이용했다.

·그래프트 공중합체(C)의 굴절률 R_c 의 측정

가열 프레스법(150℃ 예열 5분 후에 가압 1분, 그 후 냉각 2분)에 의해, 그래프트 공중합체(C)의 분체로부터 두께 약 1mm 박막을 작성했다. 그 박막을 이용하여, ASTM-D542에 준하여 아베 굴절률계에 의해 굴절률을 측정했다. 접촉액에는 염화아연 포화 수용액을 이용했다.

(제조예 1) 아크릴계 고무 그래프트 공중합체 (M-1)의 제조

2-에틸헥실아크릴레이트 100부, 및 2-에틸헥실아크릴레이트량에 대하여 1.0질량%에 상당하는 양의 알릴메타크릴레이트로 이루어진 혼합물을, 라우릴황산나트륨을 0.8부 용해한 증류수 195부에 가하여, 호모 믹서로써 10,000rpm에서 예비교반하고, 또한 균질화기에 의해 30MPa의 압력으로 유화, 분산시켜 (메트)아크릴레이트 에멀전을 수득했다.

이 에멀전을 촉합기 및 교반 날개를 갖춘 분리형 플라스크에 옮겨, 질소 치환 및 혼합 교반하면서 가열하여, 50℃가 되었을 때에 t-부틸하이드로퍼옥사이드 0.5부를 첨가했다. 그 후, 50℃로 승온시키고, 황산제1철 0.002부, 에틸렌다이아민 4아세트산 2나트륨염 0.006부, 론갈라이트 0.26부 및 증류수 5부의 혼합액을 투입하고, 5시간 유지하여 1번째의 중합공정을 완료하고, 아크릴 고무(AR5)의 라텍스를 수득했다.

이 아크릴 고무(AR5)의 라텍스에 t-부틸하이드로퍼옥사이드 0.06부, 메틸 메타크릴레이트 13부 및 부틸아크릴레이트 2.0부의 혼합액을 70℃에서 15분간에 걸쳐 적하하고, 그 후 70℃에서 4시간 유지하여, 그래프트 중합을 완료하고, 아크릴계 고무 그래프트 공중합체(ARL7)의 라텍스를 수득했다. 이 그래프트 공중합체의 라텍스를, 염화칼슘 1.5질량%를 용해한 열수 200부 중에 적하하여 아크릴계 고무 그래프트 공중합체(ARL7)를 응고, 분리하고, 세정하고, 75℃에서 16시간 건조시켜 분말상의 아크릴 고무계 그래프트 공중합체 (M-1)를 수득했다.

[실시에 1 내지 10, 비교예 1 내지 13]

폴리락트산계 중합체(A)로서 레이시아 H-100(미쓰이화학(주) 제품)을 사용했다. 아크릴계 중합체(B)로서는 아크리펫 VH(미쓰비시레이온(주) 제품, 메틸 메타크릴레이트(MMA)-메틸아크릴레이트(MA) 공중합체, 질량 평균 분자량(GPC 측정)=6만)을 사용했다. 그래프트 공중합체(C)로서 하기의 그래프트 공중합체 (1) 내지 (10) 및 (M-1)을 사용했다. 또한, 생분해성 강화제로서 다이닛폰잉크화학공업주식회사의 「플라메이트 PD-150」을 이용하여 표 1 내지 3에 나타내는 비율로 핸드 블렌딩한 후, 동방향 2축 압출기(이케가이사 제품 PCM30-28.5)를 이용하여 배럴 온도 200℃, 스크류 회전수 150rpm에서 용융 혼련함으로써 펠렛상으로 부형(賦型)한 후, 이것을 이용하여 평가용 시험편을 제작하여 각 평가에 제공했다. 결과를 표 1 내지 3에 나타낸다.

한편, 표 중에 나타내는 각 그래프트 공중합은 이하의 것을 사용했다.

- (1) S-2005: 미쓰비시레이온(주) 제품 메타브렌 S-2005, 폴리오가노실록세인/아크릴계 복합 고무 그래프트 공중합체
- (2) S-2001: 미쓰비시레이온(주) 제품 메타브렌 S-2001, 폴리오가노실록세인/아크릴계 복합 고무 그래프트 공중합체
- (3) SRK-200: 미쓰비시레이온(주) 제품 메타브렌 SRK-200, 폴리오가노실록세인/아크릴계 복합 고무 그래프트 공중합체
- (4) W-450A: 미쓰비시레이온(주) 제품 메타브렌 W-450A, 아크릴계 고무 그래프트 공중합체
- (5) W-460A: 미쓰비시레이온(주) 제품 메타브렌 W-460A, 아크릴계 고무 그래프트 공중합체
- (6) FM-50: (주)가네카 제품 가네에이스 FM-50, 아크릴계 고무 그래프트 공중합체
- (7) IM-808: LG사 제품 IM-808, 아크릴계 고무 그래프트 공중합체
- (8) KM-355P: R&H사 제품 KM-355P, 아크릴계 고무 그래프트 공중합체
- (9) C-223A: 미쓰비시레이온(주) 제품 메타브렌 C-223A, 다이엔계 고무 그래프트 공중합체
- (10) C-102: 미쓰비시레이온(주) 제품 메타브렌 C-102, 다이엔계 고무 그래프트 공중합체

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
폴리락트산계 중합체(A)	50	50	50	50	50	50	50	50	75	75
아크릴계 중합체(B)	50	50	50	50	50	50	50	50	25	25
레이시터 H-100										
아크릴릭 V/A										
S-2001										15
W-450A	15	20	25						15	
W-460A				15						
FM-50					15					
IM-808						15				
KM-355P							15			
M-1								15		
생분해성 강화제										
플라멩이트 PD-150										
샤르피-중격강도(kJ/m ²)	5.5	9.4	11.2	3.4	2.9	2.1	1.9	3.4	5.6	27.7
전광선 투과율 (%)	85.2	84.4	83.9	86.5	82.7	85.4	83.7	91.1	86.1	69.9
헤이즈(%)	14.6	15.0	15.3	13.3	17.1	12.9	8.4	13.8	16.4	54.4
하중 쥘 온도 (°C)	61.6	62.0	61.7	61.6	61.4	61.7	61.8	61.7	56.6	56.9
Rab	1.469	1.469	1.469	1.469	1.469	1.469	1.469	1.469	1.461	1.461
Rc	1.469	1.469	1.469	1.469	1.470	1.469	1.470	1.468	1.469	1.464
Re-Rab	0	0	0	0	0.001	0	0.001	-0.001	0.008	0.003

[표 2]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
폴리락트산계 중합체(A)	100	100	100	100	100	100	100	100
이크릴계 중합체(B)								
	레이시아 H-100							
	아크릴렛 VH							
	S-2005	15						
	S-2001		15					
	SRK-200			15				
	W-450A				15			
	FM-50					15		
	IM-808						15	
그래프트 공중합체(C)								
	KM-355P							15
	M-1							
	C-102							
	C-223							
생분해성 강화제								
	플라메이트 PD-150							
샤르피-충격강도 (kJ/m ²)	23.4	17.9	9.6	5.2	3.5	3.6	4.7	5.2
전광선 투과율 (%)	70.3	67.2	45.4	69.3	72.7	72.1	75.7	70.7
헤이즈(%)	44.0	50.6	89.7	60.6	37.2	46.7	44.8	63.6
항중 열 온도 (°C)	52.6	52.3	53.1	52.5	52.2	52.9	52.3	52.3
Rab	1.449	1.449	1.449	1.449	1.449	1.449	1.449	1.449
Rc	1.464	1.464	1.478	1.469	1.469	1.470	1.469	1.47
Rc-Rab	0.015	0.015	0.029	0.020	0.020	0.021	0.02	0.021

[표 3]

	비교예 1	비교예 9	비교예 10	비교예 11	비교예 12	비교예 13
폴리락트산계 중합체(A)	100	50	50	25	50	50
아크릴계 중합체(B)	아크릴레이트 VH	50	50	75	50	50
	S-2005	15				
	S-2001			15		
	SRK-200					
	W-450A					
	FM-50					
	IM-808					
	KM-355P					
	M-1					
	C-102				15	
	C-223					15
생분해성 강화제	폴리메틸 PD-150		15			
샤르피-충격강도 (kJ/m ²)	23.4	2.1	2.2	5.7	1.9	22.2
전광선 투과율 (%)	70.3	92.7	91.1	52.2	36.4	35.5
헤이즈(%)	44.0	5.4	7.6	88.0	87.6	89.5
하중 열 온도 (°C)	52.6	64.4	60.7	74.5	62.7	62.3
Rab	1.449	1.469	1.469	1.48	1.469	1.469
Rc	1.464	-	-	1.469	1.514	1.51
Re-Rab	0.015	-	-	-0.011	0.045	0.041

(제조예 2) 뷰타다이엔/아크릴계 고무 그래프트 공중합체 (M-2)의 제조

(1) 뷰타다이엔/아크릴계 고무 중합체 라텍스(b1)의 제조

이하의 물질을 70L 오토클레이브에 투입하고, 승온시켜 43°C가 된 시점에서 레독스계 개시제를 오토클레이브내에 첨가하여 반응을 개시한 후, 추가로 60°C까지 승온시켰다.

1,3-뷰타다이엔 10부

뷰틸아크릴레이트 90부

우지 지방산 칼륨 0.93부

M-라우로일잘코신나트륨 0.39부

다이아이소프로필벤젠퍼옥사이드 0.22부

탈이온수 200부

(레독스계 개시제)

황산제1철 0.0024부

텍스트로즈 0.16부

피로인산나트륨 0.24부

에틸렌디아민테트라아세테이트다이아나트륨 0.0009부

탈이온수 5.25부

중합개시로부터 5시간 반응시키고, 추가로 우지 지방산 칼륨을 0.39부, M-라우로일잘코신나트륨을 0.16부 투입한 후, 고무 중합체 라텍스(b1)를 수득했다. 수득된 뷰타다이엔계 고무 중합체 라텍스(b1)의 입자 직경은 91nm였다.

(2) 카복실기 함유 공중합체(b2-1)의 중합

카복실기 함유 공중합체로서, 이하의 혼합물을 63℃에서 4시간 중합시켜 전환율 98%, pH 5.0의 에멀전(MAA-BA 공중합체)을 제조했다.

n-뷰틸아크릴레이트 85부

메타크릴산 15부

올레산나트륨 1.75부

다이옥틸설포석신산나트륨 3.57부

과황산칼륨 0.3부

탈이온수 200부

(3) 그래프트 공중합체 (M-2)의 제조

뷰타다이엔/아크릴계 고무 중합체 라텍스(b1)를 고휘분으로서 70부에 대하여, 카복실기 함유 공중합체(b2-1)를 고휘분 환산으로 2.0부 첨가하여 실온에서 30분 교반했다.

그 후, 알켄일석신산칼륨 2.0부와 나트륨포름알데하이드설포시레이트 0.6부를 플라스크내에 투입하고, 내온을 70℃로 유지하고, 메틸 메타크릴레이트 28.5부, n-뷰틸아크릴레이트 1.5부 및 큐멘하이드록시퍼옥사이드를 상기 단량체 혼합물을 100으로 한 경우에 0.375부와 혼합물을 70분에 걸쳐 적하한 후, 1.5시간 유지하여, 그래프트 중합 공정을 종료하고, 그래프트 공중합체 라텍스를 수득했다.

수득된 그래프트 공중합체 라텍스에 뷰틸화 하이드록시톨루엔 0.5부를 첨가한 후, 18.8% 아세트산칼슘 수용액을 첨가하여 응석시켜, 90℃에서 열처리 고화했다. 그 후, 응고물을 온수로 세정하고, 또한 건조시켜 그래프트 공중합체 (M-2)를 수득했다.

(제조예 3) 뷰타다이엔/아크릴계 고무 그래프트 공중합체 (M-3)의 제조

제조예 2에서 수득한 뷰타다이엔/아크릴계 고무 중합체 라텍스(b-1)를 고휘분으로서 75부에 대하여, 카복실기 함유 공중합체(b2-1)를 고휘분 환산으로 2.0부 첨가하여, 실온에서 30분 교반했다.

그 후, 알켄일석신산칼륨 2.0부와 나트륨포름알데하이드설포시레이트 0.6부를 플라스크내에 투입하고, 내온을 70℃로 유지하고, 메틸 메타크릴레이트 23.8부, n-뷰틸아크릴레이트 1.3부 및 큐멘하이드록시퍼옥사이드를 상기 단량체 혼합물을 100으로 한 경우에 0.375부와 혼합물을 70분에 걸쳐 적하한 후, 1.5시간 유지하여, 그래프트 중합 공정을 종료하고, 그래프트 공중합체 라텍스를 수득했다.

수득된 그래프트 공중합체 라텍스에 뷰틸화 하이드록시톨루엔 0.5부를 첨가한 후, 18.8% 아세트산칼슘 수용액을 첨가하여 응석시켜, 90℃에서 열처리 고화했다. 그 후, 응고물을 온수로 세정하고, 또한 건조시켜 그래프트 공중합체 (M-3)을 수득했다.

(제조예 4) 뷰타다이엔/아크릴계 고무 그래프트 공중합체 (M-4)의 제조

제조예 2에서 수득한 뷰타다이엔/아크릴계 고무 중합체 라텍스(b-1)를 고형분으로서 80부에 대하여, 카복실기 함유 공중합체(b2-1)를 고형분 환산으로 2.0부 첨가하여, 실온에서 30분 교반했다.

그 후, 알켄일석신산칼륨 2.0부와 나트륨포름알데하이드설포시레이트 0.6부를 플라스크내에 투입하고, 내온을 70°C로 유지하고, 메틸 메타크릴레이트 19부, n-부틸아크릴레이트 1.0부 및 큐멘하이드록시퍼옥사이드를 상기 단량체 혼합물을 100으로 한 경우에 0.375부와 혼합물을 70분에 걸쳐 적하한 후, 1.5시간 유지하여, 그래프트 중합 공정을 종료하고, 그래프트 공중합체 라텍스를 수득했다.

수득된 그래프트 공중합체 라텍스에 뷰틸화 하이드록시톨루엔 0.5부를 첨가한 후, 18.8% 아세트산칼슘 수용액을 첨가하여 응석시켜, 90°C에서 열처리 고화했다. 그 후, 응고물을 온수로 세정하고, 또한 건조시켜 그래프트 공중합체 (M-4)를 수득했다.

(제조예 5) 뷰타다이엔/아크릴계 고무 그래프트 공중합체 (M-5)의 제조

뷰타다이엔/아크릴계 고무 중합체 라텍스의 비율을 20/80으로 변경한 것 이외에는, 제조예 4와 같이 하여 그래프트 중합체 (M-5)를 수득했다. 또한, 고무 중합체 라텍스의 입자 직경은 92nm였다.

(제조예 6) 뷰타다이엔/아크릴계 고무 그래프트 공중합체 (M-6)의 제조

뷰타다이엔/아크릴계 고무 중합체 라텍스의 비율을 5/95로 변경한 것 이외에는, 제조예 4와 같이 하여 그래프트 중합체 (M-6)을 수득했다. 또한, 고무 중합체 라텍스의 입자 직경은 89nm였다.

(제조예 7) 뷰타다이엔/아크릴계 고무 그래프트 공중합체 (M-7)의 제조

(1) 카복실기 함유 공중합체(b2-2)의 중합

카복실기 함유 공중합체로서, 이하의 혼합물을 63°C에서 4시간 중합시켜 전환율 98%, pH 5.0의 에멀전(MAA-BA 공중합체)을 제조했다.

n-부틸아크릴레이트 85.5부

메타크릴산 11.5부

올레산나트륨 1.47부

다이옥틸설포석신산나트륨 3.57부

과황산칼륨 0.3부

탈이온수 200부

(2) 그래프트 공중합체 (M-7)의 제조

제조예 3에서 작성한 뷰타다이엔/아크릴계 고무 중합체 라텍스(b1)를 고형분으로서 75부에 대하여, 카복실기 함유 공중합체(b2-2)를 고형분 환산으로 2.0부 첨가한 것 이외에는, 제조예 4와 같이 하여 그래프트 중합체 (M-7)을 수득했다.

[실시예 11 내지 17, 비교예 14 내지 16]

폴리락트산계 중합체(A)로서 레이시아 H-100(미쓰이화학(주) 제품), 아크릴계 중합체(B)로서 아크리젯 VH(미쓰비시레이온(주) 제품, 메틸 메타크릴레이트(MMA)-메틸아크릴레이트(MA) 공중합체, 질량 평균 분자량(GPC 측정)=6만)을 이용하여, 그래프트 공중합체(C)로서 그래프트 공중합체 (M-2) 내지 (M-7)을 이용하여, 표 4 및 5에 나타내는 비율로 핸드 블

렌딩한 후, 동방향 2축 압출기(JSW사 제품 TEX-30a)를 이용하여 배럴 온도 210℃, 스크류 회전수 200rpm에서 용융 혼합함으로써 펠렛상으로 부형한 후, 이것을 이용하여 평가용 시험편을 제작하여 각 평가에 제공했다. 평가 결과를 표 4 및 5에 나타낸다.

[표 4]

		실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15	실시에 16	실시에 17
폴리락트산계 중합체(A)	레이시아 H-100	40	40	40	40	40	40	40
아크릴계 중합체(B)	아크리헛 VH	60	60	60	60	60	60	60
	W-450A	25	25					
	M-2							
	M-3			25				
	M-4							
	M-5				25			
	M-6					25		
	M-7						25	
아이조드 충격강도 (kJ/m ²)		9.1	4.3	6.2	12.3	7.6	7.7	8.2
전광선 투과율 (%)		72.4	91.1	90.6	91.6	85.1	89.0	91.4
헤이즈(%)		34.5	7.6	8.2	6.4	16.6	9.8	8.2
취중 펠 온도 (°C)		65.1	67.3	65.4	65.0	66.8	65.8	66.7
Rab		1.476	1.476	1.476	1.476	1.476	1.476	1.476
Rc		1.469	1.480	1.480	1.480	1.484	1.478	1.482
Rc-Rab		-0.007	0.004	0.004	0.004	0.008	0.002	0.006

[표 5]

폴리락트산계 중합체(A)	레이시아 H-100	비교예 14	비교예 15	비교예 16
아크릴계 중합체(B)	아크리넷 VH	40	100	100
아이조드 충격강도 (kJ/m ²)		1.2	1.3	1.3
전광선 투과율 (%)		92.4	90.6	92.7
헤이즈(%)		3.7	13.1	1.0
융점 용융도 (°C)		68.0	53.5	97.6
Rab		1.476	1.454	1.489
Rc		-	-	-
Ro-Rab		-	-	-

본 실시예 및 비교예의 결과로부터, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 높은 투명성, 내열성, 충격강도를 갖는 성형품을 부여한다는 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 열가소성 수지 조성물에 의하면, 높은 투명성, 내열성, 내충격성을 갖는 성형품을 얻을 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 열가소성 수지 조성물을, 종래 사용되던 투명 폴리염화바이닐 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 석유계 범용 플라스틱의 대체품으로서 이용할 수 있고, 건재, 자동차, 완구, 문방구 등의 잡화, 나아가서는 자동차 부품, OA 기기, 가전 기기 등의 용도에 널리 이용할 수 있다.