



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0081497
 (43) 공개일자 2016년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 279/02 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
 C08F 285/00 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0195424
 (22) 출원일자 2014년12월31일
 심사청구일자 2016년01월07일

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
 (72) 발명자
이재왕
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)
김일진
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인아주

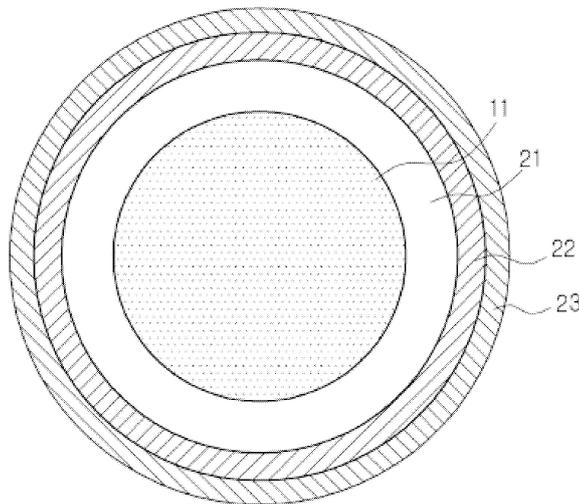
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **그래프트 공중합체 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 디엔계 고무질 중합체 코어 및 상기 코어에 그래프트되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시아노 비닐 공중합체의 1차 셀, 상기 1차 셀 위에 그래프트되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시아노 비닐 공중합체의 2차 셀 및 상기 2차 셀(c) 위에 그래프트되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트 단독 중합체의 3차 셀을 포함하는 코어-셀 그래프트 공중합체에 관한 것으로 메틸메타크릴레이트계 중합체와의 상용성을 높이고, 우수한 투명성 및 내충격 특성을 구현할 수 있는 그래프트 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수지 조성물을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

민선홍

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

정유진

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 디엔계 고무질 중합체 코어 및
 - (b) 상기 코어(a)에 그래프트되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시안화 비닐 공중합체의 1차 셀,
 - (c) 상기 1차 셀(b) 위에 그래프트되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시안화 비닐 공중합체의 2차 셀 및
 - (d) 상기 2차 셀(c) 위에 그래프트되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트 단독 중합체의 3차 셀
- 을 포함하는 코어-셀 그래프트 공중합체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 코어-셀 그래프트 공중합체는 디엔계 고무질 중합체 코어 40 내지 70중량% 및

1차 셀, 2차 셀 및 3차 셀로 이루어진 셀 30 내지 60중량%로 이루어진 코어-셀 그래프트 공중합체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 3차 셀(d)에 사용되는 알킬 메타크릴레이트 단량체의 함량은 코어-셀 그래프트 공중합체 제조에 사용되는 총 알킬 메타크릴레이트 단량체 100중량부 기준으로 1 내지 25중량부인 코어-셀 그래프트 공중합체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 1차 셀(b)은 알킬 메타크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체를 5 : 1 : 1 내지 15 : 5 : 1의 중량비로 혼합한 단량체 혼합물이 디엔계 고무질 중합체 코어에 그래프트 공중합되는 것을 특징으로 하는 코어-셀 그래프트 공중합체.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 2차 셀(c)은 알킬 메타크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체를 0.01 : 1 : 1 내지 10 : 5 : 1의 중량비로 혼합한 단량체 혼합물이 1차 셀 위에 그래프트 공중합되는 것을 특징으로 하는 코어-셀 그래프트 공중합체.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 디엔계 고무질 중합체는 평균입경(d50)이 1,100 내지 3,200Å인 코어-셸 그래프트 공중합체.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 디엔계 고무질 중합체는 겔 함량이 70 내지 95중량%인 코어-셸 그래프트 공중합체.

청구항 8

디엔계 고무질 중합체 코어에 알킬 메타크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체를 5 : 1 : 1 내지 15 : 5 : 1의 중량비로 혼합한 단량체 혼합물을 디엔계 고무질 중합체 코어에 그래프트 공중합시켜 1차 셸을 형성하는 단계,

상기 1차 셸 위에 알킬 메타크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체를 0.01 : 1 : 1 내지 10 : 5 : 1의 중량비로 혼합한 단량체 혼합물을 그래프트 공중합시켜 2차 셸을 형성하는 단계, 및

상기 2차 셸 위에 알킬 메타크릴레이트 단량체를 그래프트 공중합시켜 3차 셸을 형성하는 단계를 포함하는 코어-셸 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 코어-셸 그래프트 공중합체는 디엔계 고무질 중합체 코어 40 내지 70중량% 및

1차 셸, 2차 셸 및 3차 셸로 이루어진 셸 30 내지 60중량%로 이루어진 코어-셸 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 3차 셸에 사용되는 알킬 메타크릴레이트 단량체의 함량은 코어-셸 그래프트 공중합체 제조에 사용되는 총 알킬 메타크릴레이트 단량체 100중량부 기준으로 1 내지 25중량부인 코어-셸 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 디엔계 고무질 중합체는 디엔계 단량체와 공중합 가능한 단량체로부터 공중합된 것인 코어-셸 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 디엔계 고무질 중합체는 평균입경(d50)이 1,100 내지 3,200Å인 코어-셸 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 13

제 8항에 있어서,

상기 디엔계 고무질 중합체는 겔 함량이 70 내지 95중량%인 코어-셸 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 14

제 1항 내지 7항 중에서 선택되는 어느 한 항의 코어-셸 그래프트 공중합체; 및 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 메틸메타크릴레이트계 중합체;를 포함하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 15

제14항의 열가소성 수지 조성물을 포함하여 제조되는 성형품.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 성형품은 ASTM D1925 규격에 의한 3.2mm 두께 시편의 황색도(yellow index)가 1.0 이하인 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래프트 공중합체에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 투명성을 향상시키는 코어-셸 구조의 그래프트 공중합체 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기전자제품의 소재는 다양해진 생활방식에 따라 제품 모델의 차별화를 위하여 투명성 등과 같은 기능성이 부여된다. 예를 들어, 스마트폰의 투명창, 세탁 내용물을 확인할 수 있는 세탁기 커버, 사무기기의 하우징 등의 전기전자제품에 사용되는 소재에 투명성을 부여하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(이하 'ABS') 수지는 내충격성, 내화학성, 가공성, 기계적 강도 등이 우수하여 전기전자제품의 소재로 광범위하게 사용되고 있으나, 수지 자체의 특성상 불투명하기 때문에 투명성이 요구되는 분야에 적용하는 것은 제한이 따른다.

[0004] 그 동안 투명성이 요구되는 분야에는 투명한 폴리카보네이트 수지를 사용하거나 투명한 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate: PMMA) 수지에 충격보강제를 첨가하여 사용하였다. 하지만, 상기 수지들은 투명성을 나타내는데 반하여 내화학성, 내충격성 또는 내변색 특성이 저하되는 문제점이 있다.

[0005] 따라서, 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 내충격성, 내화학성 또는 내변색 특성이 저하되지 않으면서 우수한 무색 투명성을 구현할 수 있는 열가소성 수지에 대한 연구개발이 절실하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2003-0067637호(2003.08.14)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 내충격성 또는 내변색 특성 등의 물성 저하

없이 우수한 투명성을 구현하는 코어-셸 구조의 그래프트 공중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 코어-셸 구조의 그래프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 디엔계 고무질 중합체 코어 및 상기 코어에 알킬 메타크릴레이트, 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물 공중합체가 그래프트되는 셸을 포함하며,

[0010] 상기 셸은 코어에 그래프트되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시안화 비닐 공중합체의 1차 셸, 상기 1차 셸 위에 그래프트되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시안화 비닐 공중합체의 2차 셸 및 상기 2차 셸 위에 그래프트되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트 단독 중합체의 3차 셸을 포함하는 코어-셸 그래프트 공중합체를 제공할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 그래프트 공중합체는 디엔계 고무질 중합체 코어 40 내지 70중량% 및 알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시안화 비닐 공중합체가 그래프트되어 형성되는 셸 30 내지 60중량%로 이루어질 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 그래프트 공중합체에 있어서, 3차 셸에 사용되는 알킬 메타크릴레이트 단량체의 함량은 그래프트 공중합체 제조에 사용되는 총 알킬 메타크릴레이트 단량체 100중량부에 대하여 1 내지 25중량부일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 그래프트 공중합체에 있어서, 1차 셸은 알킬 메타크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체를 5 : 1 : 1 내지 15 : 5 : 1의 중량비로 혼합한 단량체 혼합물이 디엔계 고무질 중합체 코어에 그래프트 공중합되어 이루어지는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 그래프트 공중합체에 있어서, 2차 셸은 알킬 메타크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체를 0.01 : 1 : 1 내지 10 : 5 : 1의 중량비로 혼합한 단량체 혼합물이 1차 셸 위에 그래프트 공중합되어 이루어지는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 그래프트 공중합체에 있어서, 디엔계 고무질 중합체는 평균입경이 1,100 내지 3,200Å일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 그래프트 공중합체에 있어서, 디엔계 고무질 중합체는 겔 함량이 70 내지 95중량%일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 디엔계 고무질 중합체 코어에 알킬 메타크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체를 5 : 1 : 1 내지 15 : 5 : 1의 중량비로 혼합한 단량체 혼합물을 디엔계 고무질 중합체 코어에 그래프트 공중합시켜 1차 셸을 형성하는 단계, 상기 1차 셸 위에 알킬 메타크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체를 0.01 : 1 : 1 내지 10 : 5 : 1의 중량비로 혼합한 단량체 혼합물을 그래프트 공중합시켜 2차 셸을 형성하는 단계, 및 상기 2차 셸 위에 알킬 메타크릴레이트 단량체를 그래프트 공중합시켜 3차 셸을 형성하는 단계를 포함하는 코어-셸 그래프트 공중합체의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 그래프트 공중합체의 제조방법에 있어서, 코어-셸 그래프트 공중합체는 디엔계 고무질 중합체 코어 40 내지 70중량% 및 1차 셸, 2차 셸 및 3차 셸로 이루어진 셸 30 내지 60중량%로 이루어질 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 그래프트 공중합체의 제조방법에 있어서, 3차 셸은 알킬 메타크릴레이트 단량체의 함량이 코어-셸 그래프트 공중합체 제조에 사용되는 총 알킬 메타크릴레이트 단량체 100중량부에 대하여 1 내지 25중량부일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 그래프트 공중합체의 제조방법에 있어서, 디엔계 고무질 중합체는 디엔계 단량체와 공중합가능한 단량체로부터 공중합된 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 그래프트 공중합체의 제조방법에 있어서, 디엔계 고무질 중합체는 평균입경이 1,000 내지 4,500Å일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 그래프트 공중합체의 제조방법에 있어서, 디엔계 고무질 중합체는 겔 함량

이 70 내지 95중량%일 수 있다.

[0023] 본 발명은 상기의 코어-셸 그래프트 공중합체, 또는 코어-셸 그래프트 공중합체의 제조방법에 의하여 제조된 코어-셸 그래프트 공중합체, 및 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 메틸메타크릴레이트계 중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0024] 본 발명은 상기의 열가소성 수지 조성물을 이용하여 제조되는 성형품을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 코어-셸 그래프트 공중합체는 내충격성 및 투명성을 극대화할 수 있는 장점이 있다.

[0026] 또한, 본 발명은 상기 코어-셸 그래프트 공중합체를 포함하여 우수한 내충격성, 내화학성, 내변색성 및 투명성을 갖는 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 코어-셸 그래프트 공중합체의 일 예를 도시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 본 발명의 우수한 무색 투명성을 구현하는 코어-셸 그래프트 공중합체 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0029] 본 발명의 발명자들은 무색 투명성을 향상시키는 그래프트 공중합체 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 개발하기 위하여 연구한 결과, 디엔계 고무질 중합체에 그래프트 공중합되는 단량체의 그래프트 공정을 제어하는 것과 동시에 그래프트 공중합체 사슬 말단에 아크릴계 화합물을 도입함으로써 놀랍게도 제반 물성이 저하되지 않으면서 우수한 무색 투명성을 구현하는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

[0030] 본 발명의 코어-셸 구조를 갖는 그래프트 공중합체는 (a) 디엔계 고무질 중합체 코어 및 (b) 상기 코어(a)에 그래프트 공중합되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시안화 비닐 공중합체의 1차 셸, (c) 상기 1차 셸(b) 위에 그래프트 공중합되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시안화 비닐 공중합체의 2차 셸 및 (d) 상기 2차 셸(c) 위에 그래프트 공중합되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트 단독 중합체의 3차 셸을 포함할 수 있다.

[0031] 이하, 각 구성성분에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

[0032] (A) 디엔계 고무질 중합체 코어

[0033] 본 발명은 코어-셸 구조를 갖는 그래프트 공중합체를 제공한다. 상기 코어는 디엔계 화합물로부터 유도된 고무질 중합체인 디엔계 고무질 중합체로 이루어질 수 있다. 구체적으로, 상기 디엔계 고무질 중합체는 부타디엔 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체(EPDM) 중에서 선택될 수 있으며, 반드시 이에 한정되지 않는다.

[0034] 상기 디엔계 고무질 중합체는 코어-셸 그래프트 공중합체 전체 중량에 대하여 40 내지 70중량%로 포함될 수 있다. 상기 디엔계 고무질 중합체의 함량이 40중량% 미만이면 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 내충격성이 저하될 수 있으며, 70중량% 초과이면 상기 디엔계 고무질 중합체에 그래프트되는 셸의 함량이 상대적으로 낮아져 연속상을 이루는 매트릭스(matrix) 수지와와의 상용성이 저하되거나 또는 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 투명성이 저하될 수 있다.

[0035] 상기 디엔계 고무질 중합체는 투명성 및 내충격성 등의 물성을 우수하게 구현하기 위하여 평균입경 및 겔(gel)

함량의 조절이 중요하다. 상기 고무질 중합체의 평균입경은 작을수록 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 투명성과 표면경도를 향상시키는데 유리하나 유동성 또는 내충격성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 디엔계 고무질 중합체의 평균입경이 클수록 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 내충격성은 우수하나 투명성이 저하될 수 있다.

- [0036] 상기 디엔계 고무질 중합체의 겔 함량이 낮을 경우 그래프트 공중합 반응시 단량체에 의해 디엔계 고무질 중합체의 팽윤(swelling)이 많이 되어 겔보기 입경이 커지므로 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 내충격성은 향상되나 투명성이 저하될 수 있으며, 겔 함량이 지나치게 높을 경우 팽윤이 적어 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 투명성은 우수하나 내충격성이 저하될 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 디엔계 고무질 중합체는 평균입경(d50)이 1,000 내지 4,500 Å, 바람직하게는 1,100 내지 3,200 Å 일 수 있다. 또한, 상기 디엔계 고무질 중합체는 겔 함유량이 70 내지 95중량%일 수 있다. 또한, 상기 디엔계 고무질 중합체는 팽윤지수(swelling index)가 12 내지 30일 수 있다.
- [0038] 상기 디엔계 고무질 중합체는 일 구현예로 디엔계 단량체, 유화제, 중합개시제, 전해질, 분자량 조절제 및 이온교환수를 반응기에 넣고 유화중합 반응으로 제조할 수 있다. 이때, 유화제는 알킬아릴설포네이트, 알칼리메틸알킬설페이트, 설포네이트화된 알킬에스테르, 지방산의 비누 및 로진산의 알칼리염으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 반드시 이에 한정되지 않는다. 상기 유화제는 디엔계 단량체 100중량부에 대하여 1 내지 5중량부 사용될 수 있다. 상기 중합개시제는 수용성 퍼셀페이트 또는 과산화물을 이용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되지 않는다. 일례로, 수용성 퍼셀페이트는 소듐 또는 칼륨 퍼셀페이트일 수 있다. 상기 중합개시제는 디엔계 단량체 100중량부에 대하여 0.1 내지 1.5중량부를 사용할 수 있다.
- [0039] 상기 전해질은 KCl, NaCl, KHCO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, NaHSO₃, K₄P₂O₇, K₃PO₄, Na₃PO₄ 및 K₂HPO₄로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 상기 전해질은 디엔계 단량체 100중량부에 대하여 0.1 내지 1중량부를 사용할 수 있다. 또한, 상기 분자량 조절제는 메르캅탄류, 일례로, 3급 도데실 메르캅탄을 사용할 수 있으며, 디엔계 단량체 100중량부에 대하여 0.1 내지 0.5중량부를 사용할 수 있다.
- [0040] (B) 셀
- [0041] 본 발명에 따른 코어-셀 구조를 갖는 그래프트 공중합체는 디엔계 고무질 중합체 코어에 알킬 메타크릴레이트, 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물 공중합체가 그래프트된 셀을 포함한다.
- [0042] 구체적으로, 상기 셀은 디엔계 고무질 중합체 코어(A)에 그래프트되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시안화 비닐 공중합체의 1차 셀, 상기 1차 셀 위에 그래프트되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시안화 비닐 공중합체의 2차 셀 및 상기 2차 셀 위에 그래프트되어 형성되는 알킬 메타크릴레이트 단독 중합체의 3차 셀을 포함할 수 있다.
- [0043] 이때, 상기 알킬 메타크릴레이트는 탄소수 1 내지 10의 알킬 메타크릴레이트일 수 있으며, 바람직하게는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, n-옥틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트 및 이들의 혼합물로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 보다 바람직하게는 메틸메타크릴레이트를 사용할 수 있다.
- [0044] 상기 방향족 비닐계 화합물은 스티렌, α-메틸스티렌, β-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되지 않는다. 상기 방향족 비닐계 화합물은 바람직하게는 스티렌, α-메틸스티렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0045] 상기 시안화 비닐계 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, α-클로로아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되지 않는다. 상기 시안화 비닐계 화합물은 바람직하게는 아크릴로니트릴을 사용할 수 있다.
- [0046] 본 발명에서 셀(알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시안화 비닐 공중합체)은 코어-셀 그래프트 공중합체 전체 중량에 대하여 30 내지 60중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하면 상기 코어-셀 그래프트 공중합체를 포함

하는 열가소성 수지 조성물의 투명성 및 내변색 특성이 우수하다.

- [0047] 상기 셀은 디엔계 고무질 중합체 코어에 그래프트되어 형성되는 1차 셀, 상기 1차 셀 위에 그래프트되어 형성되는 2차 셀 및 상기 2차 셀 위에 그래프트되어 형성되는 3차 셀로 이루어질 수 있다.
- [0048] 이때, 상기 1차 셀은 알킬 메타크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체를 5 : 1 : 1 내지 15 : 5 : 1의 중량비로 혼합한 단량체 혼합물을 디엔계 고무질 중합체 코어에 그래프트 공중합되어 이루어질 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 2차 셀은 알킬 메타크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체를 0.01 : 1 : 1 내지 10 : 5 : 1의 중량비로 혼합한 단량체 혼합물을 디엔계 고무질 중합체 코어에 그래프트 공중합되어 이루어질 수 있다.
- [0050] 본 발명은 그래프트 공중합체의 굴절률 조절을 통해 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 투명성을 확보하기 위하여 상기와 같이 1차 셀 및 2차 셀의 알킬 메타크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체의 함량을 상기 범위 내에서 제어하는 것이 바람직하다.
- [0051] 본 발명에 따른 코어-셀 구조의 그래프트 공중합체는 상기 1차 셀 및 2차 셀로 이루어진 2층 구조의 셀에 알킬 메타크릴레이트 단독 중합체를 그래프트 공중합시켜 3차 셀을 형성할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셀 그래프트 공중합체는 도 1에서 보이는 바와 같이, 디엔계 고무질 중합체 (11)에 알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시안화 비닐 공중합체를 그래프트 공중합시켜 1차 셀(21)을 형성하고, 상기 1차 셀(21)에 알킬 메타크릴레이트-방향족 비닐-시안화 비닐 공중합체를 그래프트 공중합시켜 2차 셀(22)을 형성하고, 상기 2차 셀(22)에 알킬 메타크릴레이트 단독 중합체를 그래프트 공중합시켜 3차 셀(23)을 형성할 수 있다.
- [0053] 이때, 상기 3차 셀은 알킬 메타크릴레이트로 이루어져 그래프트 공중합체 표면의 상당 부분을 알킬 메타크릴레이트로 형성함으로써 아크릴계 수지를 매트릭스 수지로 사용 시 상용성을 높일 수 있으며, 상기 그래프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 전반적인 물성을 저하시키지 않으면서 투명성 및 내변색 특성의 상승 효과를 구현할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 그래프트 공중합체의 상기 3차 셀은 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물이 아닌 알킬 메타크릴레이트 화합물을 단량체로 사용함으로써 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 황변지수를 현저히 낮춰 무색 투명한 색상을 구현할 수 있다.
- [0054] 상기 3차 셀은 알킬 메타크릴레이트 단량체의 함량이 그래프트 공중합체 제조시 사용되는 총 단량체 100중량부를 기준으로 1 내지 25중량부, 바람직하게는 10 내지 20 중량부일 수 있다. 상기 알킬 메타크릴레이트 단량체의 함량이 1중량부 미만이면 3차 셀을 알킬 메타크릴레이트 단독 중합체로 형성함에 따른 효과가 미미하며, 25중량부 초과이면 상기 그래프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 내충격성 및 가공성이 저하될 수 있다.
- [0055] 본 발명은 디엔계 고무질 중합체 코어에 알킬 메타크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체를 5 : 1 : 1 내지 15 : 5 : 1의 중량비로 혼합한 단량체 혼합물을 디엔계 고무질 중합체 코어에 그래프트 공중합시켜 1차 셀을 형성하는 단계,
- [0056] 상기 1차 셀 위에 알킬 메타크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체를 0.01 : 1 : 1 내지 10 : 5 : 1의 중량비로 혼합한 단량체 혼합물을 그래프트 공중합시켜 2차 셀을 형성하는 단계, 및
- [0057] 상기 2차 셀 위에 알킬 메타크릴레이트 단량체를 그래프트 공중합시켜 3차 셀을 형성하는 단계
- [0058] 를 포함하는 코어-셀 그래프트 공중합체의 제조방법을 제공한다.
- [0059] 이때, 상기 디엔계 고무질 중합체는 디엔계 단량체와 공중합 가능한 단량체로부터 공중합된 것일 수 있다. 상기 디엔계 고무질 중합체는 평균입경(d50)이 1,000 내지 4,500Å, 바람직하게는 1,100 내지 3,200Å 일 수 있다. 또한, 상기 디엔계 고무질 중합체는 겔 함유량이 70 내지 95중량%일 수 있다. 또한, 상기 디엔계 고무질 중합체는 팽윤지수가 12 내지 30일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셀 그래프트 공중합체는 현탁중합, 유화중합, 용액중합 등의 중합방법을 이용

하여 제조할 수 있으며, 반드시 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는 유화 중합을 이용할 수 있다. 일 구현예로, 고무질 중합체의 존재 하에 전술한 알킬 메타크릴레이트, 방향족 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체 중에서 선택되는 단량체를 각 단계에 맞추어 양을 조절하여 투입하고, 중합개시제를 사용하여 중합 반응시킬 수 있다. 이때, 중합 온도는 50 내지 80℃일 수 있으며, 중합 시간은 4 내지 8 시간일 수 있다. 상기 중합 반응 시 유화제 및 분자량 조절제를 더 포함할 수 있다. 상기 유화제는 알킬아릴 설포네이트염, 알칼리메틸알킬 설페이트염 및 설포네이트화된 알킬 에스테르염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 상기 분자량 조절제는 3급 도데실 메르캅탄을 사용할 수 있다. 상기 중합개시제는 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 하이드로 퍼옥사이드, 과황산염 등과 같은 과산화물과 소디움포름알데히드 술폰실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 텍스트로즈, 피로인산나트륨, 아황산나트륨 등과 같은 환원제와의 혼합물로 된 산화-환원 촉매를 사용할 수 있다. 중합 종료 후 수득되는 코어-셸 구조의 그라프트 공중합체는 전환율이 98% 이상이며, 여기에 산화방지제 및 안정제를 더 포함하여 80℃ 이상의 온도에서 황산 및 염 수용액으로 응집시킨 후 탈수 및 건조시켜 분말을 얻을 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 코어-셸 구조의 그라프트 공중합체는 열가소성 수지 조성물의 무색 투명성을 구현하기 위하여 적용할 수 있다.

[0062] 이때, 상기 열가소성 수지 조성물은 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(SAN) 수지 조성물, 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(MSAN) 수지 조성물, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 수지 조성물, 메틸메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(MABS) 수지 조성물, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체(ASA) 수지 조성물, 폴리카보네이트(PC)/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 엘로이(alloy) 수지 조성물, 폴리카보네이트(PC)/아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체(ASA) 엘로이(alloy) 수지 조성물, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 엘로이(alloy) 수지 조성물, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)/메틸메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(MABS) 엘로이(alloy) 수지 조성물, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)/아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체(ASA) 엘로이(alloy) 수지 조성물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으며, 반드시 이에 제한되지 않는다.

[0063] 상기 코어-셸 구조의 그라프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물은 내충격성, 가공성, 내변색 특성 등의 물성의 저하없이 우수한 무색 투명성을 구현할 수 있다.

[0064] 본 발명은 상기 코어-셸 구조의 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용한 성형품을 제공할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 성형품은 ASTM D1925에 규정된 평가방법에 의하여 측정된 3.2mm 두께 시편의 황색도(yellow index)가 1.0이하, 바람직하게는 -0.3 내지 1.0일 수 있다.

[0066] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 하기 일 예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0067] 그라프트 공중합체의 제조

[0068] (비교예 1)

[0069] 질소 분위기 하의 반응기에 그라프트 공중합체 제조시 사용되는 단량체 총 중량을 100중량부로 하고, 이를 기준으로 하여, 평균입경(d50)이 2,400Å이고, 겔 함량이 80중량%이며, 팽윤지수가 20인 디엔계 고무질 중합체 55중량부, 이온교환수 90중량부, 메틸메타크릴레이트(MMA) 9.8중량부, 스티렌(SM) 2.8중량부, 아크릴로니트릴(AN) 1중량부, 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 및 산화-환원 촉매를 60℃에서 투입하고 반응온도를 70℃까지 1시간에 걸쳐서 승온시키면서 반응시켜 고무질 중합체 코어에 1차 셸을 형성하였다(1차 중합반응). 이후, 메틸메타크릴레이트(MMA) 22.8중량부, 스티렌(SM) 6.5중량부, 아크릴로니트릴(AN) 2.1중량부, 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 및 산화-환원 촉매의 혼합 유화 용액을 3시간 동안 연속 투입한 후 다시 76℃로 승온한 후 1시간 동안 숙성시킨 후 반응을 종료시키고(2차 중합반응), 이를 탈수 및 건조시켜 상기 1차 셸에 2차 셸을 그라프트시킨 그라프트 공중합체를 제조하였다.

- [0070] (실시예 1)
- [0071] 비교예 1과 동일하게 실시하되, 하기 표 1에 나타난 조성(단위: 중량부)과 같이 단량체를 투입하였다. 구체적으로, 1차 중합반응에 투입되는 단량체로 메틸메타크릴레이트(MMA) 9.8중량부, 스티렌(SM) 2.8중량부 및 아크릴로니트릴(AN) 1중량부를 넣고, 2차 중합반응에 투입되는 단량체로, 메틸메타크릴레이트 21.8중량부, 스티렌 6.5중량부 및 아크릴로니트릴 2.1중량부를 넣었다. 이후, 고무질 중합체에 1차 셀 및 2차 셀이 순차적으로 형성된 공중합체에 3차 셀을 형성하기 위하여 메틸메타크릴레이트 1중량부를 넣고 3차 중합반응을 실시하였다. 상기 3차 중합반응 조건은 2차 중합반응과 동일하게 실시하였다.
- [0072] (실시예 2)
- [0073] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기에서 언급된 성분 중 하기 표 1에 나타난 조성과 같이 단량체를 투입하였다. 구체적으로, 1차 중합반응에 투입되는 단량체로 메틸메타크릴레이트 9.8중량부, 스티렌 2.8중량부 및 아크릴로니트릴 1중량부를 넣고, 2차 중합반응에 투입되는 단량체로, 메틸메타크릴레이트 19.8중량부, 스티렌 6.5중량부 및 아크릴로니트릴 2.1중량부를 넣었다. 이후, 고무질 중합체에 1차 셀 및 2차 셀이 순차적으로 형성된 공중합체에 3차 셀을 형성하기 위하여 메틸메타크릴레이트 3중량부를 넣고 3차 중합반응을 실시하였다.
- [0074] (실시예 3)
- [0075] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기에서 언급된 성분 중 하기 표 1에 나타난 조성과 같이 단량체를 투입하였다. 구체적으로, 1차 중합반응에 투입되는 단량체로 메틸메타크릴레이트 9.8중량부, 스티렌 2.8중량부 및 아크릴로니트릴 1중량부를 넣고, 2차 중합반응에 투입되는 단량체로, 메틸메타크릴레이트 17.8중량부, 스티렌 6.5중량부 및 아크릴로니트릴 2.1중량부를 넣었다. 이후, 고무질 중합체에 1차 셀 및 2차 셀이 순차적으로 형성된 공중합체에 3차 셀을 형성하기 위하여 메틸메타크릴레이트 5중량부를 넣고 3차 중합반응을 실시하였다.
- [0076] (실시예 4)
- [0077] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기에서 언급된 성분 중 하기 표 1에 나타난 조성과 같이 단량체를 투입하였다. 구체적으로, 1차 중합반응에 투입되는 단량체로 메틸메타크릴레이트 9.8중량부, 스티렌 2.8중량부 및 아크릴로니트릴 1중량부를 넣고, 2차 중합반응에 투입되는 단량체로, 메틸메타크릴레이트 12.8중량부, 스티렌 6.5중량부 및 아크릴로니트릴 2.1중량부를 넣었다. 이후, 고무질 중합체에 1차 셀 및 2차 셀이 순차적으로 형성된 공중합체에 3차 셀을 형성하기 위하여 메틸메타크릴레이트 10중량부를 넣고 3차 중합반응을 실시하였다.
- [0078] (실시예 5)
- [0079] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기에서 언급된 성분 중 하기 표 1에 나타난 조성과 같이 단량체를 투입하였다. 구체적으로, 1차 중합반응에 투입되는 단량체로 메틸메타크릴레이트 9.8중량부, 스티렌 2.8중량부 및 아크릴로니트릴 1중량부를 넣고, 2차 중합반응에 투입되는 단량체로, 2차 중합반응에 투입되는 단량체로, 메틸메타크릴레이트를 0.1중량부를 넣고, 스티렌 6.5중량부 및 아크릴로니트릴 2.1중량부를 넣었다. 이후, 고무질 중합체에 1차 셀 및 2차 셀이 순차적으로 형성된 공중합체에 3차 셀을 형성하기 위하여 메틸메타크릴레이트 22.7중량부를 넣고 3차 중합반응을 실시하였다.
- [0080] (실시예 6)
- [0081] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기에서 언급된 성분 중 하기 표 1에 나타난 조성과 같이 단량체를 투입하였다. 구체적으로, 1차 중합반응에 투입되는 단량체로 메틸메타크릴레이트 9.8중량부, 스티렌 2.8중량부 및 아크릴로니트릴 1중량부를 넣고, 2차 중합반응에 투입되는 단량체로, 메틸메타크릴레이트 22.3중량부, 스티렌 6.5중량부 및 아크릴로니트릴 2.1중량부를 넣었다. 이후, 고무질 중합체에 1차 셀 및 2차 셀이 순차적으로

형성된 공중합체에 3차 셀을 형성하기 위하여 메틸메타크릴레이트 0.5중량부를 넣고 3차 중합반응을 실시하였다.

[0082] (실시예 7)

[0083] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기에서 언급된 성분 중 하기 표 1에 나타난 조성과 같이 단량체를 투입하였다. 구체적으로, 1차 중합반응에 투입되는 단량체로 메틸메타크릴레이트 9.8중량부, 스티렌 2.8중량부 및 아크릴로니트릴 1중량부를 넣고, 2차 중합반응에 투입되는 단량체로, 메틸메타크릴레이트 0.1중량부, 스티렌 3.5중량부 및 아크릴로니트릴 0.8중량부를 넣었다. 이후, 고무질 중합체에 1차 셀 및 2차 셀이 순차적으로 형성된 공중합체에 3차 셀을 형성하기 위하여 메틸메타크릴레이트 27중량부를 넣고 3차 중합반응을 실시하였다.

[0084] (비교예 2)

[0085] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기에서 언급된 성분 중 하기 표 1에 나타난 조성과 같이 단량체를 투입하였다. 구체적으로, 고무질 중합체를 35중량부를 사용하고, 1차 중합반응에 투입되는 단량체로 메틸메타크릴레이트 9.8중량부, 스티렌 2.8중량부 및 아크릴로니트릴 1중량부를 넣고, 2차 중합반응에 투입되는 단량체로, 메틸메타크릴레이트 20.1중량부, 스티렌 6.5중량부 및 아크릴로니트릴 2.1중량부를 넣었다. 이후, 고무질 중합체에 1차 셀 및 2차 셀이 순차적으로 형성된 공중합체에 3차 셀을 형성하기 위하여 메틸메타크릴레이트 22.7중량부를 넣고 3차 중합반응을 실시하였다.

[0086] (비교예 3)

[0087] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기에서 언급된 성분 중 하기 표 1에 나타난 조성과 같이 단량체를 투입하였다. 구체적으로, 고무질 중합체를 75중량부를 사용하고, 1차 중합반응에 투입되는 단량체로 메틸메타크릴레이트 9.8중량부, 스티렌 2.8중량부 및 아크릴로니트릴 1중량부를 넣고, 2차 중합반응에 투입되는 단량체로, 메틸메타크릴레이트 0.1중량부, 스티렌 6.5중량부 및 아크릴로니트릴 2.1중량부를 넣었다. 이후, 고무질 중합체에 1차 셀 및 2차 셀이 순차적으로 형성된 공중합체에 3차 셀을 형성하기 위하여 메틸메타크릴레이트 2.7중량부를 넣고 3차 중합반응을 실시하였다.

[0088] 열가소성 수지 조성물의 제조

[0089] (실시예 10)

[0090] 실시예 1에 따른 그래프트 공중합체 40중량% 및 메틸메타크릴레이트가 74중량% 함유된 메틸메타크릴레이트-아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(MSAN) 60중량%의 혼합물 100중량부에 대하여 황제 및 산화방지제 각각 0.3 중량부 및 0.1 중량부를 혼합 후 혼련 및 압출하여 펠렛을 제조하였다.

[0091] 이때, 압출은 L/D=29, 직경 45mm인 이축 압출기를 사용하여 바렐(barrel) 온도 약 220℃ 조건에서 진행하였고, 제조된 펠렛은 약 80℃에서 약 2시간 건조 후 6 oz 사출 성형기에서 실린더(cylinder) 온도 약 230℃ 조건에서 사출성형하여 물성평가용 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대해 아이조드 충격강도, 헤이즈 및 황색도를 측정하였다. 측정 방법은 다음과 같으며 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0092] (실시예 11)

[0093] 실시예 1에 따른 그래프트 공중합체 대신에 실시예 2에 따른 그래프트 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0094] (실시예 12)

- [0095] 실시예 1에 따른 그래프트 공중합체 대신에 실시예 3에 따른 그래프트 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0096] (실시예 13)
- [0097] 실시예 1에 따른 그래프트 공중합체 대신에 실시예 4에 따른 그래프트 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0098] (실시예 14)
- [0099] 실시예 1에 따른 그래프트 공중합체 대신에 실시예 5에 따른 그래프트 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0100] (실시예 15)
- [0101] 실시예 1에 따른 그래프트 공중합체 대신에 실시예 6에 따른 그래프트 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0102] (실시예 16)
- [0103] 실시예 1에 따른 그래프트 공중합체 대신에 실시예 7에 따른 그래프트 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0104] (비교예 4)
- [0105] 실시예 1에 따른 그래프트 공중합체 대신에 비교예 1에 따른 그래프트 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0106] (비교예 5)
- [0107] 실시예 1에 따른 그래프트 공중합체 대신에 비교예 2에 따른 그래프트 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0108] (비교예 6)
- [0109] 실시예 1에 따른 그래프트 공중합체 대신에 비교예 3에 따른 그래프트 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0110] (평가)
- [0111] (1) 아이조드(Izod) 충격강도(단위:kgf · cm/cm)
- [0112] 1/8" 두께 시편에 대해 노치(notched) 조건에서 ASTM D256에 규정된 평가방법에 의하여 측정하였다.
- [0113] (2) 헤이즈(Haze)(단위: %)
- [0114] 3.2mm 두께 시편에 대해 ASTM D1003에 규정된 평가방법에 의하여 측정하였다.

[0115] (3) 황색도(Yellow Index)

[0116] 3.2mm 두께 시편에 대해 ASTM D1925에 규정된 평가방법에 의하여 측정하였다.

[0117] [표 1]

구분		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 1	비교예 2	비교예 3	
고무질 중합체		55	55	55	55	55	55	55	55	35	75	
단량체	1 차	MMA	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	
		SM	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	
		AN	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	2 차	MMA	21.8	19.8	17.8	12.8	0.1	22.3	0.1	22.8	20.1	0.1
		SM	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	3.5	6.5	6.5	6.5
		AN	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	0.8	2.1	2.1	2.1
	3 차	MMA	1	3	5	10	22.7	0.5	27	0	22.7	2.7

[0118]

[0119] [표 2]

구분	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	비교예 4	비교예 5	비교예 6
아이조드 충격강도	15.1	15.3	15.1	14.8	14.6	15.0	12.6	14.8	5.4	17.2
헤이즈	2.4	2.3	2.3	2.6	2.3	2.4	5.1	2.5	4.8	10.2
황색도	0.97	0.73	0.52	0.35	-0.10	0.94	-0.21	1.46	-1.01	2.52

[0120]

[0121] 본 발명의 실시예 1 내지 7에 따른 그래프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용한 성형품(실시예 10 내지 16)은 우수한 내충격성 및 투명성을 구현하면서 동시에 황색도가 1.0이하의 범위를 만족하여 무색 투명성을 구현할 수 있음을 확인하였다. 반면, 비교예 1에 따른 그래프트 공중합체는 메틸메타크릴레이트 단독 중합체가 그래프트되어 형성된 3차 셀이 존재하지 않아 본 발명과 같은 황색도의 범위를 벗어나 무색 투명성을 구현할 수 없음을 확인할 수 있었다. 또한, 디엔계 고무질 중합체 코어의 함량이 본 발명의 범위를 벗어나는 경우(비교예 2 내지 3) 내충격성 또는 황색도가 저하됨을 확인할 수 있었다.

[0122] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0123] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1

