



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월20일
(11) 등록번호 10-2707170
(24) 등록일자 2024년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 51/04 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 51/04 (2013.01)
C08L 33/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0009292
(22) 출원일자 2021년01월22일
심사청구일자 2022년04월20일
(65) 공개번호 10-2022-0106409
(43) 공개일자 2022년07월29일
(56) 선행기술조사문헌
JP2006056961 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
안용희
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원 내
박춘호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인뉴코리아

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 하승규

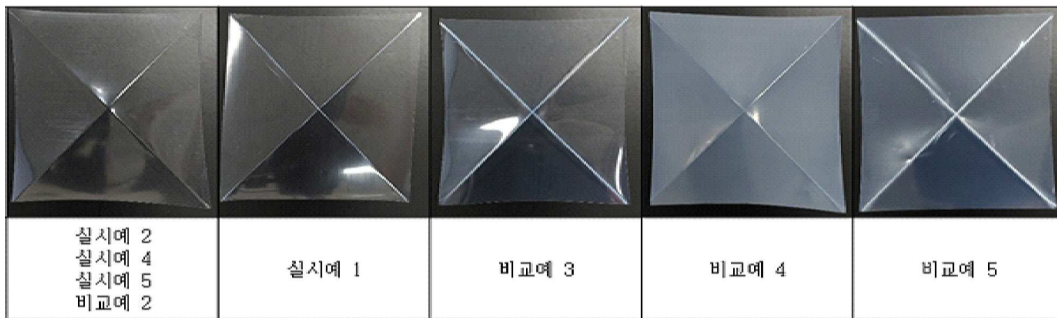
(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품

(57) 요약

본 기재는 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (A) 평균입경 50 내지 120 nm인 알킬 아크릴레이트 고무를 포함하는 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체 35 내지 85 중량%; 및 (B) 폴리메타크릴레이트 수지 15 내지 65 중량%;를 포함하고, 상기 수확식 1로 계산되는 알킬 아크릴레이트 커버리지 값(X)이 70% 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 충격강도, 인장강도, 굴곡강도 등의 기계적 물성, 표면 경도, 투명성 및 착색성이 우수하고, 특히 절곡 가공 시 백화가 발생하지 않는 무백화 특성이 뛰어난 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

장정민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

김태훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

성다은

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

조왕래

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 평균입경 50 내지 120 nm인 알킬 아크릴레이트 고무를 포함하는 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체 40 내지 80 중량%; 및

(B) 폴리메타크릴레이트 수지 20 내지 60 중량%;를 포함하고,

하기 수학적 식 1로 계산되는 알킬 아크릴레이트 커버리지 값(X)이 70% 이상이며,

상기 (A) 그래프트 공중합체는 (a-1) 알킬 아크릴레이트 고무 20 내지 60 중량% 및 (a-2) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 40 내지 80 중량%를 포함하여 이루어지고, 상기 (a-1) 알킬 아크릴레이트 고무는 방향족 비닐 화합물을 더 포함하며,

상기 (A) 그래프트 공중합체는 하기 수학적 식 3으로 산출한 그래프트율이 60% 이상이고,

상기 (B) 폴리메타크릴레이트 수지는 중량평균분자량 50,000 내지 150,000 g/mol이며,

상기 (B) 폴리메타크릴레이트 수지는 폴리메틸메타크릴레이트 수지 및 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

[수학적 식 1]

$$X = \{(G-Y)/Y\} * 100$$

(상기 수학적 식 1에서, G는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 함량(중량%), Y는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 내 알킬 아크릴레이트의 함량(중량%)을 나타낸다.)

[수학적 식 3]

$$\text{그래프트율(\%)} = [\text{그래프트된 단량체의 중량(g)} / \text{고무질 중량(g)}] * 100$$

(상기 수학적 식 3에서 그래프트된 단량체의 중량(g)은 그래프트 공중합체를 아세톤에 용해시키고 원심 분리한 후의 불용성 물질(ge1)의 중량에서 고무질 중량(g)을 뺀 중량이고, 고무질 중량(g)은 그래프트 공중합체 분말 중 이론상 투입된 고무 성분의 중량(g)이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (B) 폴리메타크릴레이트 수지는 메타크릴레이트 단량체를 55 중량% 이상 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 메틸메타크릴레이트 65 내지 85 중량%, 스티렌 5 내지 30 중량% 및 아크릴로니트릴 5 내지 10 중량%를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 열안정제, 광안정제, 염료, 안료, 착색제, 활제, 이형제, 대전방지제, 항균제, 가공조제, 금속 불활성화제, 난연제, 억연제, 적하방지제, 내마찰제 및 내마모제로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D1003에 의거하여 시편 두께 3T로 측정된 전광선 투과율(Light transmittance; Tt)이 75% 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D1003에 의거하여 시편두께 3T로 측정된 헤이즈가 11% 이하인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D2457 방법에 의하여 입사각 45° 에서 측정된 광택도가 120 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 가드너 충격 시험기(Gardner impact tester)를 이용하여 1 kg 무게의 추를 50 cm의 높이에서 두께 0.15 mm X 가로 5 cm X 세로 5 cm인 압출 필름 위로 수직으로 떨어뜨렸을 때, 상기 추에 의해 충격된 충격부에서 충격 전후의 헤이즈를 ASTM D1003-95에 의거하여 측정된 헤이즈 차이(Δ haze)가 10 이하인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 13

(A) 평균입경 50 내지 120nm인 알킬 아크릴레이트 고무를 포함하는 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체 40 내지 80 중량% 및 (B) 폴리메타크릴레이트 수지 20 내지 60 중량%를 포함하여 200 내지 300℃ 및 100 내지 500 rpm 조건 하에 혼련 및 압출하는 단계를 포함하고,

하기 수학적 1로 계산되는 알킬 아크릴레이트 커버리지 값(X)이 70% 이상이며,

상기 (A) 그래프트 공중합체는 (a-1) 알킬 아크릴레이트 고무 20 내지 60 중량% 및 (a-2) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 40 내지 80 중량%를 포함하여 이루어지고, 상기 (a-1) 알킬 아크릴레이트 고무는 방향족 비닐 화합물을 더 포함하며,

상기 (A) 그래프트 공중합체는 하기 수학적 3으로 산출한 그래프트율이 60% 이상이고,

상기 (B) 폴리메타크릴레이트 수지는 중량평균분자량 50,000 내지 150,000 g/mol이며,

상기 (B) 폴리메타크릴레이트 수지는 폴리메틸메타크릴레이트 수지 및 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물의 제조방법.

[수학적 1]

$$X = \{(G-Y)/Y\} * 100$$

(상기 수학적 1에서, G는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 함량(%), Y는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 내 알킬 아크릴레이트의 함량(중량%)을 나타낸다.)

[수학적 3]

$$\text{그래프트율}(\%) = [\text{그래프트된 단량체의 중량}(g) / \text{고무질 중량}(g)] * 100$$

(상기 수학적 3에서 그래프트된 단량체의 중량(g)은 그래프트 공중합체를 아세톤에 용해시키고 원심 분리한 후의 불용성 물질(gel)의 중량에서 고무질 중량(g)을 뺀 중량이고, 고무질 중량(g)은 그래프트 공중합체 분말 중 이론상 투입된 고무 성분의 중량(g)이다.)

청구항 14

제1항, 제3항, 제5항 및 제8항 내지 제12항 중 어느 한 항의 열가소성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는

성형품.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 충격강도, 인장강도, 굴곡강도 등의 기계적 물성, 표면 경도, 투명성 및 착색성이 우수하고, 특히 절곡 가공 시

[0001]

백화가 발생하지 않는 무백화 특성이 뛰어난 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(이하, 'ASA 수지'라 함)는 내후성, 내노화성, 내화학적, 강성, 내충격성 및 가공성을 두루 갖추고 있으며, 용도가 다양하여 자동차, 잡화 및 전자재 분야 등에서 광범위하게 사용된다.
- [0004] 한편, 시장에서 감성품질에 대한 요구와 그 수준이 높아짐에 따라 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 철판 등의 기재를 ASA 수지로 마감 처리함으로써, 고급스러운 외관, 우수한 착색성 및 내후성을 구현하고자 하는 연구가 진행되고 있다.
- [0005] 하지만, ASA 수지의 특성 상 상온에서 마감처리 시 기재의 마감처리 과정에서 제품의 형태에 따라 재단, 절곡, 성형 등의 가공 공정에서 제품의 표면에서 백화현상이 발생하여 본래의 색이 사라지고 미관을 해치게 된다. 이러한 현상은 ASA 수지 내부에 존재하는 크랙으로 인한 공극에 의해 발생하므로 이를 개선하기 위하여 기존에는 고무 함량을 높이는 등 수지의 연질화를 통해 해결하고자 하였으나 기존 ASA 수지와 상이한 기계적 물성으로 인해 용도에 제한이 있었다.
- [0006] 이에 종래의 ASA 수지와 유사한 기계적 물성 및 표면경도를 가지면서도 투명성 및 착색성이 우수하고 백화현상이 발생되지 않는 열가소성 수지 조성물의 개발이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 등록특허 제1995-033470호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 기재는 충격강도, 인장강도, 굴곡강도 등의 기계적 물성, 표면 경도, 투명성 및 착색성이 우수하고, 특히 절곡 가공 시 백화가 발생하지 않는 무백화 특성이 뛰어난 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 기재는 상기의 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 기재는 상기의 열가소성 수지 조성물로부터 제조되는 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 본 기재의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 기재에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 기재는 (A) 평균입경 50 내지 120 nm인 알킬 아크릴레이트 고무를 포함하는 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체 35 내지 85 중량%; 및 (B) 폴리메타크릴레이트 수지 15 내지 65 중량%;를 포함하고, 하기 수학적 식 1로 계산되는 알킬 아크릴레이트 커버리지 값(X)이 70% 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0016] [수학적 식 1]
- [0017]
$$X = \{(G-Y)/Y\} * 100$$
- [0018] (상기 수학적 식 1에서, G는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 함량(중량%), Y는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 내 알킬 아크릴레이트의 함량(중량%)을 나타낸다.)
- [0020] 또한, 본 기재는 (A) 평균입경 50 내지 120 nm인 알킬 아크릴레이트 고무를 포함하는 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체 35 내지 85 중량%; 및 (B) 폴리메타크릴레이트 수지 15 내지 65 중량%;를 포함하되, 상기 (B) 폴리메타크릴레이트 수지는 중량평균 분자량 50,000 내지 150,000 g/mol인 것

을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0022] 또한, 본 기재는 (A) 평균입경 50 내지 120 nm인 알킬 아크릴레이트 고무를 포함하는 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체 35 내지 85 중량%; 및 (B) 폴리메타크릴레이트 수지 15 내지 65 중량%;를 포함하고, ASTM D-1003에 의거하여 시편 두께 3T로 측정된 전광성 투과율(Light transmittance: Tt)이 75% 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0024] 또한, 본 기재는 (A) 평균입경 50 내지 120 nm인 알킬 아크릴레이트 고무를 포함하는 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체 35 내지 85 중량% 및 (B) 폴리메타크릴레이트 수지 15 내지 65 중량%;를 포함하여 200 내지 300℃ 및 100 내지 500 rpm 조건 하에 혼련 및 압출하는 단계를 포함하고, 하기 수학적 식 1로 계산되는 알킬 아크릴레이트 커버리지 값(X)이 70% 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0025] [수학적 식 1]

[0026]
$$X = \{(G-Y)/Y\} * 100$$

[0027] (상기 수학적 식 1에서, G는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 함량(중량%), Y는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 내 알킬 아크릴레이트의 함량(중량%)을 나타낸다.)

[0029] 또한, 본 기재는 (A) 평균입경 50 내지 120nm인 알킬 아크릴레이트 고무를 포함하는 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체 35 내지 85 중량% 및 (B) 폴리메타크릴레이트 수지 15 내지 65 중량%;를 포함하여 200 내지 300℃ 및 100 내지 500 rpm 조건 하에 혼련 및 압출하는 단계를 포함하되, 상기 (B) 폴리메타크릴레이트 수지는 중량평균 분자량 50,000 내지 150,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0031] 또한, 본 기재는 (A) 평균입경 50 내지 120nm인 알킬 아크릴레이트 고무를 포함하는 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체 35 내지 85 중량% 및 (B) 폴리메타크릴레이트 수지 15 내지 65 중량%;를 포함하여 200 내지 300℃ 및 100 내지 500 rpm 조건 하에 혼련 및 압출하는 단계를 포함하고, ASTM D-1003에 의거하여 시편 두께 3T로 측정된 전광성 투과율(Light transmittance: Tt)이 75% 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0033] 또한, 본 기재는 상기 열가소성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 따르면, 충격강도, 인장강도, 굴곡강도 등의 기계적 물성, 표면 경도, 투명성 및 착색성이 우수하고, 특히 절곡 가공 시 백화가 발생하지 않는 무백화 특성이 뛰어난 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 실시예 1, 2, 4, 5 및 비교예 2 내지 5에서 제조된 0.15 T인 압출 시트 시편을 손으로 접어서 굴곡면에서 백화현상을 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하 본 기재의 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품을 상세하게 설명한다.

[0039] 본 발명자들은 소정 평균입경을 갖는 고무를 포함하는 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체 및 폴리메타크릴레이트 수지를 소정 비율로 배합하고, 여기에 알킬 아크릴레이트 커버리지 값을 소정 범위 내로 조정하면, 종래 ASA계 수지 대비 기계적 물성, 표면 경도, 투명성 및 착색성이 개선되고 백화현상이 발생되지 않는 무백화 특성이 우수한 것을 확인하고, 이를 토대로 더욱 연구에 매진하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[0041] 본 기재의 열가소성 수지 조성물은 (A) 평균입경 50 내지 120 nm인 알킬 아크릴레이트 고무를 포함하는 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체 35 내지 85 중량%; 및 (B) 폴리메타크릴레이트 수지 15 내지 65 중량%;를 포함하고, 하기 수학적 식 1로 계산되는 알킬 아크릴레이트 커버리지 값(X)이 70% 이상인 것을 특징으로 한다. 이러한 경우, 충격강도, 인장강도, 굴곡강도 등의 기계적 물성, 표면 경도, 투명성

및 착색성이 뛰어나고, 특히 절곡 가공 시 백화가 발생하지 않는 무백화 특성이 우수하다.

- [0042] [수학식 1]
- [0043] $X = \{(G-Y)/Y\} * 100$
- [0044] (상기 수학식 1에서, G는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 함량(중량%), Y는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 내 알킬 아크릴레이트의 함량(중량%)을 나타낸다.)
- [0046] 이하 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 구성별로 상세히 설명하기로 한다.
- [0048] **(A) 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체**
- [0049] 상기 (A) 그래프트 공중합체의 알킬 아크릴레이트 고무는 일례로 평균입경이 50 내지 120 nm, 바람직하게는 60 내지 120 nm, 보다 더 바람직하게는 80 내지 110 nm일 수 있고, 이 범위 내에서 최종 제조되는 열가소성 수지 조성물에 우수한 충격강도, 내광성 및 광택성을 부여할 수 있다.
- [0050] 본 기재에서 평균입경은 동적 광산란법(Dynamic light scattering)을 이용하여 측정할 수 있고, 상세하게는 입자측정기(제품명: Nicomp 380, 제조사: PSS)를 사용하여 가우시안(Gaussian) 모드로 인텐시티(intensity) 값으로 측정한다. 이때 구체적인 측정예로, 샘플은 총 고형분 함량 35 내지 50 중량%인 라텍스 0.1g을 증류수로 1,000 내지 5,000배로 희석하여 준비하고, 측정방법은 Auto-dilution하여 flow cell로 측정하며, 측정모드는 동적 광산란법(Dynamic light scattering)/Intensity 300KHz/Intensity-weight Gaussian Analysis로 하고, setting값은 온도 23℃, 측정 파장 632.8 nm, channel width 10 μsec으로 하여 측정할 수 있다.
- [0052] 상기 (A) 그래프트 공중합체는 (A) 및 (B) 성분 총 중량에 대하여 일례로 35 내지 85 중량%, 바람직하게는 40 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 80 중량%, 보다 더 바람직하게는 60 내지 75 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 충격강도, 인장강도, 굴곡강도 등의 기계적 물성, 광택성 및 표면 경도가 우수한 효과가 있다.
- [0053] 상기 (A) 그래프트 공중합체는 일례로 (a-1) 알킬 아크릴레이트 고무 20 내지 60 중량% 및 (a-2) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 40 내지 80 중량%를 포함하여 이루어지고, 바람직하게는 (a-1) 알킬 아크릴레이트 고무 30 내지 50 중량% 및 (a-2) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 50 내지 70 중량%를 포함하여 이루어지며, 보다 바람직하게는 (a-1) 알킬 아크릴레이트 고무 40 내지 50 중량% 및 (a-2) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 50 내지 60 중량%를 포함하여 이루어지고, 이 범위 내에서 기계적 물성, 광택성 및 표면 경도가 우수한 효과가 있다.
- [0054] 상기 알킬 아크릴레이트 고무는 일례로 알킬 아크릴레이트를 유화중합하여 제조할 수 있고, 구체적인 일례로 알킬 아크릴레이트, 유화제, 개시제, 그래프트제, 가교제, 전해질 및 용매를 혼합하여 유화중합하여 제조할 수 있으며, 이 경우 그래프팅 효율이 우수하여 내충격성 등의 물성이 우수한 효과가 있다.
- [0055] 본 기재에서 어떤 화합물을 포함하여 이루어진 중합체란 그 화합물을 포함하여 중합된 중합체를 의미하는 것으로, 중합된 중합체 내 단위체가 그 화합물로부터 유래한다.
- [0057] 상기 (a-1) 알킬 아크릴레이트 고무는 일례로 방향족 비닐 화합물을 더 포함할 수 있고, 이 경우 내화학성 및 내충격성이 더욱 우수한 효과가 있다. 상기 (a-1) 알킬 아크릴레이트 고무 중에 포함되는 방향족 비닐 화합물의 함량은 일례로 상기 아크릴레이트 고무 총 100 중량%에 대해 0.1 내지 35 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 7 내지 30 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 저하 없이 기계적 물성, 광택성 및 표면 경도가 우수한 효과가 있다.
- [0058] 상기 (a-2) 공중합체는 일례로 알킬 아크릴레이트를 더 포함하여 이루어질 수 있고, 이 경우 내충격성, 내후성, 가공성 및 무백화 특성의 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.
- [0059] 상기 (a-2) 공중합체는 일례로 (a-2) 공중합체 총 100 중량%에 대해 방향족 비닐 화합물 55 내지 85 중량%, 비닐시안 화합물 10 내지 30 중량% 및 알킬 아크릴레이트 0.1 내지 35 중량%를 포함하여 이루어진 것이고, 바람직하게는 방향족 비닐 화합물 60 내지 80 중량%, 비닐시안 화합물 15 내지 25 중량% 및 알킬 아크릴레이트 1 내지 25 중량%를 포함하여 이루어진 것이며, 보다 바람직하게는 방향족 비닐 화합물 65 내지 75 중량%, 비닐시안 화합물 15 내지 22 중량% 및 알킬 아크릴레이트 5 내지 22 중량%를 포함하여 이루어진 것일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성 및 내후성이 더욱 우수한 효과가 있다.

- [0061] 상기 (A) 그래프트 공중합체는 일례로 유화 중합으로 제조될 수 있고, 이 경우 광택성 및 표면 경도가 우수한 효과가 있다.
- [0062] 상기 알킬 아크릴레이트는 일례로 알킬기의 탄소수가 1 내지 15인 알킬 아크릴레이트일 수 있고, 구체적인 예로 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸부틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헵틸 아크릴레이트, n-펜틸 아크릴레이트 및 라우릴 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4개의 사슬 알킬기를 포함하는 알킬 아크릴레이트일 수 있고, 보다 바람직하게는 부틸 아크릴레이트 또는 에틸헥실 아크릴레이트일 수 있고, 더욱 바람직하게는 부틸아크릴레이트일 수 있다.
- [0063] 상기 방향족 비닐 화합물은 일례로 스티렌, α-메틸 스티렌, o-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, m-메틸 스티렌, 에틸 스티렌, 이소부틸 스티렌, t-부틸 스티렌, o-브로모 스티렌, p-브로모 스티렌, m-브로모 스티렌, o-클로로 스티렌, p-클로로 스티렌, m-클로로 스티렌, 비닐톨루엔, 비닐크실렌, 플루오로스티렌 및 비닐나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 스티렌 및 α-메틸 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 더욱 바람직하게는 스티렌일 수 있으며, 이 경우 유동성이 적절하여 가공성이 우수하고 내충격성 등의 기계적 물성이 우수한 효과가 있다.
- [0064] 상기 비닐시안 화합물은 일례로 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에틸아크릴로니트릴 및 이소프로필아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아크릴로니트릴이다.
- [0065] 상기 유화 중합은 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 실시되는 유화 그래프트 중합 방법에 의하는 경우 특별히 제한되지 않는다.
- [0067] 상기 (A) 그래프트 공중합체는 일례로 하기 수학적 식 3으로 산출한 그래프트율이 60 내지 150%, 바람직하게는 62 내지 140%, 보다 바람직하게는 65 내지 130%, 더욱 바람직하게는 65 내지 100%일 수 있고, 이 범위 내에서 광택성, 착색성 및 투명도가 뛰어난 이점이 있다.
- [0068] [수학적 식 3]
- [0069]
$$\text{그래프트율}(\%) = [\text{그래프트된 단량체의 중량}(g) / \text{고무질 중량}(g)] * 100$$
- [0070] (상기 수학적 식 3에서 그래프트된 단량체의 중량(g)은 그래프트 공중합체를 아세톤에 용해시키고 원심 분리한 후의 불용성 물질(gel)의 중량에서 고무질 중량(g)을 뺀 중량이고, 고무질 중량(g)은 그래프트 공중합체 분말 중 이론상 투입된 고무 성분의 중량(g)이다.)
- [0071] 상기 불용성 물질(gel)의 중량은 (A) 그래프트 공중합체 건조 분말 0.5g을 아세톤 50 ml에 가한 후 상온에서 12시간 동안 교반하고 이를 원심분리하여 아세톤에 녹지 않은 불용분만을 채취하여 12시간 동안 건조시킨 후 측정할 무게이고, 고무질 중량(g)은 (A) 그래프트 공중합체 건조 분말 0.5g 내에 투입된 이론상의 고무 성분의 중량(g)이다.
- [0072] 구체적인 측정예로, 상기 불용성 물질(gel)의 중량은 그래프트 공중합체 건조 분말 0.5g을 아세톤 50 ml에 가한 후 상온에서 교반기(Orbital Shaker, 장비명: Lab companion SKC-6075)로 210 rpm으로 12시간 교반하고 이를 원심분리기(한일과학사의 Supra R30)를 이용하여 0℃에서 18,000 rpm으로 3시간 동안 원심분리하여 아세톤에 녹지 않은 불용분만을 채취하여 오븐(Forced Convection Oven; 장비명: Lab companion OF-12GW)으로 85℃에서 12시간 동안 강제 순환 건조방식으로 건조시킨 후 무게를 측정한다.
- [0074] **(B) 폴리메타크릴레이트 수지**
- [0075] 상기 (B) 폴리메타크릴레이트 수지는 (A) 및 (B) 성분 총 중량에 대하여 일례로 15 내지 65 중량%, 바람직하게는 20 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 40 중량%, 보다 더 바람직하게는 25 내지 40 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 충격강도, 인장강도, 굴곡강도 등의 기계적 물성, 표면경도, 투명성 및 착색성이 우수하고, 특히 절곡 가공 시 백화가 발생하지 않는 무백화 특성이 뛰어나다.
- [0077] 상기 (B) 폴리메타크릴레이트 수지는 일례로 중량평균 분자량 50,000 내지 150,000 g/mol, 바람직하게는 60,000 내지 140,000 g/mol, 보다 바람직하게는 70,000 내지 130,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 80,000 내지 120,000 g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 내후성이 보다 우수하고, 인장강도, 충격강도가 우수한 효과가 있다.
- [0078] 본 기재에서 중량평균 분자량은 별도로 정의하지 않는 이상 GPC(Gel Permeation Chromatography, waters breeze)를 이용하여 측정할 수 있고, 구체적인 예로 용출액으로 THF(테트라하이드로퓨란)을 사용하여 GPC(Gel

Permeation Chromatography, waters breeze)를 통해 표준 PS(standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다. 이때 구체적인 측정예로, 용매는 THF, 컬럼온도는 40℃, 유속은 0.3 ml/min, 시료 농도는 20 mg/ml, 주입량은 5 μ l로 하여 컬럼 모델은 1xPLgel 10 μ m MiniMix-B(250x4.6mm) + 1xPLgel 10 μ m MiniMix-B(250x4.6mm) + 1xPLgel 10 μ m MiniMix-B Guard(50x4.6mm), 측정기기는 Agilent 1200 series system, Refractive index detector: Agilent G1362 RID, RI 온도는 35℃, 데이터 처리는 Agilent ChemStation S/W, 및 시험방법(Mn, Mw 및 PDI)은 OECD TG 118 조건으로 측정할 수 있다.

[0080] 상기 (B) 폴리메타크릴레이트 수지는 바람직하게는 메타크릴레이트 단량체를 55 중량% 이상 포함하고, 보다 바람직하게는 60 중량% 이상, 더욱 바람직하게 65 중량% 이상 포함하여, 이 범위 내에서 내후성이 크게 향상되고 광택성 및 착색성이 우수한 효과가 있다.

[0081] 상기 메타크릴레이트 단량체는 일례로 알킬기의 탄소수가 1 내지 15인 알킬 메타크릴레이트일 수 있고, 구체적인 예로 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 라우릴 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4개의 사슬 알킬기를 포함하는 알킬 메타크릴레이트일 수 있고, 보다 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트일 수 있다.

[0082] 상기 (B) 폴리메타크릴레이트 수지는 바람직하게는 폴리메틸메타크릴레이트 수지 및 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, 보다 바람직하게는 폴리메틸메타크릴레이트 수지 또는 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체이며, 더욱 바람직하게는 폴리메틸메타크릴레이트 수지이고, 이 범위 내에서 내후성이 보다 우수하고 투명성 및 착색성이 뛰어난 이점이 있다.

[0084] 상기 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 일례로 메틸메타크릴레이트 65 내지 85 중량%, 스티렌 5 내지 30 중량% 및 아크릴로니트릴 5 내지 10 중량%를 포함하여 이루어지고, 바람직하게는 메틸메타크릴레이트 70 내지 80 중량%, 스티렌 15 내지 25 중량% 및 아크릴로니트릴 5 내지 10 중량%를 포함하여 이루어질 수 있고, 이 범위 내에서 내후성이 보다 우수하고 투명성 및 착색성이 뛰어난 이점이 있다.

[0085] 상기 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 일례로 중량평균 분자량이 70,000 내지 140,000 g/mol일 수 있고, 또 다른 예로 70,000 내지 90,000 g/mol, 또는 90,000 g/mol 초과 내지 140,000 g/mol 이하일 수 있으며, 이 범위 내에서 내후성이 보다 우수하고, 인장 강도, 굴곡강도 및 충격 강도가 우수한 효과가 있다.

[0087] 상기 (B) 폴리메타크릴레이트 수지는 용액 중합, 괴상 중합, 유화 중합 또는 현탁 중합으로 제조될 수 있고, 상기 용액 중합, 괴상 중합, 유화 중합 및 현탁 중합은 각각 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 실시되는 유화 중합 및 현탁 중합 방법에 의하는 경우 특별히 제한되지 않는다.

[0089] **열가소성 수지 조성물**

[0090] 본 기재의 열가소성 수지 조성물은 바람직하게는 하기 수학적 1로 계산되는 알킬 아크릴레이트 커버리지 값(X)이 70% 이상, 바람직하게는 70 내지 150%, 보다 바람직하게는 75 내지 140%, 더욱 바람직하게는 80 내지 130%일 수 있고, 이 범위 내에서 투명성 및 착색성이 우수하면서 특히 절곡 가공 시 백화가 발생하지 않는 무백화 특성이 뛰어난 효과가 있다.

[0091] [수학적 1]

[0092]
$$X = \{(G-Y)/Y\} * 100$$

[0093] (상기 수학적 1에서, G는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 함량(중량%), Y는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 내 알킬 아크릴레이트의 함량(중량%)을 나타낸다.)

[0094] 상기 수학적 1에서, 열가소성 수지 조성물의 겔 내 알킬 아크릴레이트 함량은 겔 함량을 구하는 과정에서 채취한 불용분 중 알킬 아크릴레이트 함량(투입된 열가소성 수지 조성물 총 100 중량% 기준)을 나타낸다. 여기서, 겔 함량은 열가소성 수지 총 100 중량% 기준으로 불용분의 함량을 나타낸다.

[0095] 상기 겔 내 알킬 아크릴레이트 함량은 ¹NMR 분석기 또는 FT-IR을 이용하여 측정할 수 있다.

[0097] 상기 겔 함량은 열가소성 수지 조성물 1g을 아세톤 30g에 가한 후 상온에서 12시간 동안 교반하고 이를 원심분리하여 아세톤에 녹지 않은 불용분만을 채취하여 12시간 동안 건조시킨 후 무게를 측정하여, 하기 수학적 2로 산출한다. 이때 구체적인 측정 예로, 상기 겔 함량은 열가소성 수지 조성물 1g을 아세톤 30g에 가한 후 상온에

서 12시간 동안 교반기(Orbital Shaker, 장비명: Lab companion SKC-6075)로 210 rpm으로 교반하고 이를 원심분리기(한일과학사의 Supra R30)를 이용하여 0℃에서 18,000 rpm으로 3시간 동안 원심분리하여 아세톤에 녹지 않은 불용분만을 채취하여 오븐(Forced Convection Oven; 장비명: Lab companion OF-12GW)으로 85℃에서 12시간 동안 강제 순환 건조방식으로 건조시킨 후 무게를 측정할 수 있다.

- [0098] [수학식 2]
- [0099] 겔 함량(%) = [불용분(겔)의 무게(g) / 시료의 무게(g)] x 100
- [0101] 본 기재에서 알킬 아크릴레이트 커버리지 값은 열가소성 수지 조성물 내의 알킬 아크릴레이트 고무에 그래프트된 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 중합체의 분산 정도를 알 수 있는 파라미터이다. 이 값이 높을수록 알킬 아크릴레이트 고무에 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 중합체가 골고루 그래프트되어 고무를 감싸는 형태가 되어 광택성이 높고 인장강도 및 착색성이 우수한 효과가 있다. 또한, 알킬 아크릴레이트 커버리지 값이 높을수록 고무 입자 간 거리가 좁아져 열가소성 수지 조성물 내부에 발생하는 크랙으로 인한 공극이 감소되어 절곡 시 백화 현상이 억제되는 효과가 있다.
- [0103] 상기 알킬 아크릴레이트 커버리지 값과 상기 그래프올의 차이는 알킬 아크릴레이트 커버리지 값은 ¹NMR 분석기 또는 FT-IR을 이용하여 열가소성 수지 조성물 내에 실제로 존재하는 알킬 아크릴레이트 함량으로부터 산출되고, 그래프올은 중합 시 투입된 고무질 성분의 함량으로부터 산출되는 차이가 있다.
- [0104] 또한, 그래프올은 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체에서 알킬 아크릴레이트 고무에 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 중합체가 그래프팅된 정도를 알 수 있는 파라미터이다.
- [0106] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 ASTM D-1003에 의거하여 시편 두께 3T로 측정된 전광선 투과율(Light transmittance; Tt)이 75% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 80 내지 95%, 더욱 바람직하게는 82 내지 90%일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 밸런스가 우수하고 투명성, 착색성 및 무백화 특성이 우수하다.
- [0108] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 ASTM D-1003에 의거하여 시편두께 3T로 측정된 헤이즈가 11% 이하, 바람직하게는 8% 이하, 보다 바람직하게는 6% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 6%일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 밸런스가 우수하고 투명성, 착색성 및 무백화 특성이 우수하다.
- [0110] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 ASTM D2457에 의거하여 45° 에서 광택도 측정기(Gloss Meter)를 사용하여 측정된 광택도가 120 이상, 바람직하게는 125 이상, 보다 바람직하게는 125 내지 150, 더욱 바람직하게는 133 내지 145일 수 있고, 이 범위 내에서 이 경우에 물성 밸런스가 우수하고 투명성, 착색성 및 무백화 특성이 우수하다.
- [0112] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 가드너 충격 시험기(Gardner impact tester)를 이용하여 1 kg 무게의 추를 50 cm의 높이에서 두께 0.15 mm로 압출 성형한 압출 필름 위로 수직으로 떨어뜨렸을 때, 상기 추에 의해 충격된 충격부에서 충격 전후의 헤이즈를 ASTM D1003-95에 의거하여 측정된 헤이즈 차이(Δhaze)가 10 이하, 바람직하게는 8 이하, 보다 바람직하게는 5 이하, 더욱 바람직하게는 4 이하, 보다 더 바람직하게는 0.1 내지 3일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 밸런스가 우수하고 외관 품질 및 무백화 특성이 뛰어난 이점이 있다.
- [0114] 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 아이조드 충격강도(시편 두께 1/4", 23℃)가 3 kgf · cm/cm 이상, 바람직하게는 3.5 kgf · cm/cm 이상, 보다 바람직하게는 3.5 내지 10 kgf · cm/cm, 더욱 바람직하게는 4.5 내지 9 kgf · cm/cm일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 밸런스 및 무백화 특성이 우수한 효과가 있다.
- [0116] 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D638에 의거하여 측정된 시편 두께 3.2 mm 및 속도 10 mm/min 하에서 측정된 인장강도가 200 kgf/cm² 이상, 바람직하게는 250 kgf/cm² 이상, 보다 바람직하게는 300 kgf/cm² 이상, 더욱 바람직하게는 300 내지 600 kgf/cm²일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 밸런스 및 무백화 특성이 우수한 효과가 있다.
- [0118] 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D790에 의거하여 시편 두께 3.2 mm로 측정된 굴곡강도가 350 kgf/cm² 이상, 바람직하게는 400 kgf/cm² 이상, 보다 바람직하게는 450 kgf/cm² 이상, 더욱 바람직하게는 450 내지 900 kgf/cm² 일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 밸런스 및 무백화 특성이 우수한 효과가 있다.
- [0120] 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D785에 의거하여 R-스케일(R-scale)로 측정된 로크웰(Rockwell) 경도가 70 이상, 바람직하게는 80 이상, 보다 바람직하게는 80 내지 110일 수 있고, 이 범위 내에서 눌림 자국이 발생하지

양고 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

- [0122] 상기 열가소성 수지 조성물은 필요에 따라 선택적으로 열안정제, 광안정제, 염료, 안료, 착색제, 활제, 이형제, 대전방지제, 항균제, 가공조제, 금속 불활성화제, 난연제, 역연제, 적하방지제, 내마찰제 및 내마모제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 상기 (A) 그래프트 공중합체 및 (B) 폴리메타크릴레이트 수지를 모두 합한 100 중량부를 기준으로 각각 0.01 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 3 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2 중량부, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1.5 중량부로 더 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 본 기재의 열가소성 수지 조성물 본연의 물성을 저하시키지 않으면서도 필요한 물성이 잘 구현되는 효과가 있다.
- [0123] 상기 열안정제는 바람직하게는 1차 열안정제 및 2차 열안정제를 포함할 수 있다.
- [0124] 상기 1차 열안정제는 바람직하게는 페놀계 열안정제일 수 있으며, 구체적인 예로 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-2-하이드록시-5-메틸페닐)-4-메틸페닐 아크릴레이트, 2-[1-(2-하이드록시-3,5-디-t-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-t-펜틸페닐 아크릴레이트, 1,6-헥산디올비스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,2-티오디에틸렌비스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트디에틸 에스테르, 트리스(2,6-디메틸-3-하이드록시-4-t-부틸페닐)이소시아누레이트, 트리스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 트리스[(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시에틸]이소시아누레이트, 트리스(4-t-부틸-2,6-디메틸-3-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀)테레프탈레이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 3,9-비스[1,1-디메틸-2-{β-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸-페닐)프리피오닐옥시}에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, 2,2-비스[4-(2-3,5-디-t-부틸-4-하이드록시하이드로신나모일옥시)에톡시페닐]프로판, 및 β-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산 스테아릴 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직한 예로는 옥타데실 3-(3,5-디터셔리-부틸-4-하이드록시페닐)프로파노에이트(octadecyl 3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate; IR1076)일 수 있다.
- [0125] 상기 2차 열안정제는 바람직하게는 인계 열안정제일 수 있으며, 구체적인 예로 비스(디알킬페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트 에스테르, 포스파이트 에스테르, 트리옥틸 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리데실 포스파이트, (옥틸)디페닐 포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐) 포스파이트, 트리페닐 포스파이트, 트리스(부톡시에틸) 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨 디포스파이트, 테트라(트리데실)-1,1,3-트리스(2-메틸-5-t-부틸-4-하이드록시-페닐)부탄 디포스파이트, 테트라(C12-C15 혼합 알킬)-4,4'-이소프로필리덴디페닐 디포스파이트, 테트라(트리데실)-4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-t-부틸페놀)디포스파이트, 트리스(모노- 및 디-혼합 노닐페닐)포스파이트, 수소화-4,4'-이소프로필리덴디페놀 폴리포스파이트, 페닐(4,4'-이소프로필리덴디페놀)펜타에리트리톨 디포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스[4,4'-이소프로필리덴비스(2-t-부틸페놀)] 포스파이트, 디(이소데실)페닐 포스파이트, 4,4'-이소프로필리덴비스(2-t-부틸페놀)비스(노닐페닐) 포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트, 2-[(2,4,8,10-테트라-t-부틸디벤즈[d,f][1.3.2]-디옥사-포스페핀-6-일}옥시)-N,N-비스[2-[(2,4,8,10-테트라-t-부틸-디벤즈[d,f][1.3.2]-디옥사포스페핀-6-일}옥시)에틸]-에탄아민, 및 6-[3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-t-부틸디벤즈[d,f][1.3.2]-디옥사포스페핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직한 예로는 트리스(2,4-디-터셔리-부틸페닐) 포스파이트(Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite; IF168)일 수 있다.
- [0126] 상기 활제는 바람직하게는 지방족 아마이드계 활제, 지방산 에스테르계 활제 및 올레핀계 왁스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0127] 상기 지방족 아마이드계 활제는 바람직하게는 스테아르아마이드(stearamide), 올레아마이드(oleamide), 에루카마이드(erucamide), 에틸렌 비스 스테아르아마이드(ethylene bis stearamide), 및 에틸렌 비스 올레아마이드(ethylene bis oleamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0128] 상기 지방산 에스테르계 활제는 바람직하게는 알콜 또는 다가 알콜의 지방산 에스테르, 경화유, 스테아린산부틸, 스테아린산모노글리세라이드, 펜타에리스리톨테트라스테아레이트, 스테아릴스테아레이트, 에스테르왁스 및 알킬인산에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0129] 상기 올레핀계 왁스는 바람직하게는 폴리에틸렌 왁스일 수 있다.
- [0130] 상기 광안정제는 일례로 HALS 계열의 자외선 안정제 및 벤조트리아졸계 UV 안정제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 HALS 계열의 자외선 안정제와 벤조트리아졸계 UV 안정제의 혼합일 수 있다.

다.

[0131] 상기 HALS 계열의 자외선 안정제는 바람직하게는 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트 (bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)l) sebacate; UV 770), 비스[N-메틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐]세바케이트(bis-[N-methyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny]l) sebacate) 및 숙신산 디메틸-1-(2-히드록시에틸)-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(succinic acid dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine; Tinuvin 622)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트 (bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)l) sebacate; UV 770)이다.

[0132] 상기 벤조트리아졸계 UV 안정제는 바람직하게는 2-(2'-하이드록시-5'-t-옥틸페닐)-벤조트리아졸(2-(2'-Hydroxy-5'-t-octylphenyl)-benzotriazole; Cyasorb UV-541) 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸(2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole; Tinuvin-P), 2-(2'-하이드록시-3'-터셔리-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로-벤조트리아졸(2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methylphenyl)-5-chloro-benzotriazole; Tinuvin-326), 2-(2'-하이드록시-3',5'-디터셔리-부틸페닐)-5-클로로-벤조트리아졸(2-(2'-Hydroxy-3',5'-ditert.butylphenyl)-5-chloro-benzotriazole; Tinuvin-327), 2-(2'-하이드록시-3,5-디터셔리-아밀페닐)-벤조트리아졸(2-(2'-Hydroxy-3,5-di-tert.amylphenyl) benzotriazole; Tinuvin-328), 2-(2'-하이드록시-3',5'-디(1,1-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸(2-(2'-hydroxy-3',5'-di(1,1-imethylbenzyl)phenyl)-2H-benzotriazole; Tinuvin-234), 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)-벤조트리아졸(2-(2'hydroxy-3',5'-di-t-butylphenyl)benzotriazole; Tinuvin-320), 및 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀(2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol; UV 329)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀(2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol; UV 329)일 수 있다.

[0134] **열가소성 수지 조성물의 제조방법**

[0135] 본 기재의 열가소성 수지 조성물의 제조방법은, (A) 평균입경 50 내지 120nm인 알킬 아크릴레이트 고무를 포함하는 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체 35 내지 85 중량% 및 (B) 폴리메타크릴레이트 수지 15 내지 65 중량%를 포함하여 200 내지 300℃ 및 100 내지 500 rpm 조건 하에 혼련 및 압출하는 단계;를 포함하고, 하기 수학적 1로 계산되는 알킬 아크릴레이트 커버리지 값(X)이 70% 이상인 것을 특징으로 한다. 이러한 경우, 충격강도, 인장강도, 굴곡강도 등의 기계적 물성, 표면 경도, 투명성 및 착색성이 우수하고, 특히 절곡 가공 시 백화가 발생하지 않는 무백화 특성이 뛰어난 이점이 있다.

[0136] [수학적 1]

[0137]
$$X = \{(G-Y)/Y\} * 100$$

[0138] (상기 수학적 1에서, G는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 함량(중량%), Y는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 내 알킬 아크릴레이트의 함량(중량%)을 나타낸다.)

[0140] 상기 열가소성 수지 조성물의 제조방법은 전술한 열가소성 수지 조성물의 모든 기술적인 특징을 공유한다. 따라서 중첩되는 부분에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0142] 상기 용융혼련 및 압출하는 단계는 바람직하게는 압출 혼련기를 이용하여 200 내지 300℃ 하에 10 내지 199 파이 규격으로 실시하는 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 210 내지 260℃ 하에 20 내지 80 파이 규격으로 실시하는 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 220 내지 250℃ 하에 25 내지 75 파이 규격으로 실시하는 것이고, 이 범위 내에서 안정된 압출이 가능하며 혼련 효과가 우수하다. 이때 온도는 실리더에 설정된 온도이고, 파이는 외경(단위: mm)을 의미한다.

[0144] 상기 압출 혼련기는 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 사용되는 압출 혼련기인 경우 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게는 2축 압출 혼련기일 수 있다.

[0146] **성형품**

[0147] 본 기재의 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하고, 이 경우 충격강도, 인장강도, 굴곡강도 등의 기계적 물성, 표면 경도, 투명성 및 착색성이 우수하고, 특히 절곡 가공 시 백화가 발생하지 않는 무백화 특성이 우수하다.

- [0148] 상기 성형품은 바람직하게는 사출 성형품, 캘린더 가공 성형품, 또는 T-다이 압출 성형품일 수 있고, 이 경우 충격강도, 인장강도, 굴곡강도 등의 기계적 물성, 표면 경도, 투명성, 착색성 및 무백화 특성이 모두 우수한 효과가 있다.
- [0150] 상기 성형품은 바람직하게는 필름 또는 시트일 수 있고, 구체적으로 마감용 데코시트, 옥외용 건축자재 마감재 또는 지붕용 마감재일 수 있다.
- [0152] 상기 성형품의 제조방법은 바람직하게는 (A) 평균입경 50 내지 120 nm인 알킬 아크릴레이트 고무를 포함하는 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체 35 내지 85 중량% 및 (B) 폴리메타크릴레이트 수지 15 내지 65 중량%를 포함하여 200 내지 300℃ 및 100 내지 500 rpm 조건 하에 혼련 및 압출하여 압출물을 제조하는 단계; 및 상기 압출물을 성형온도 180 내지 300℃에서 사출 성형, 캘린더 성형 또는 T-다이 압출 성형하여 성형품을 제조하는 단계를 포함하고, 이러한 경우 충격강도, 인장강도, 굴곡강도 등의 기계적 물성, 표면 경도, 투명성 및 착색성이 우수하고, 특히 절곡 가공 시 백화가 발생하지 않는 무백화 특성이 우수한 효과가 있다.
- [0153] 상기 압출물은 일레로 펠렛 형태 또는 판상 형태일 수 있다.
- [0154] 본 기재에서 판상 형태는 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 판상 형태로 정의하는 것인 경우 특별히 제한되지 않고, 일레로 납작한 형태, 시트 형태, 필름 형태 등을 포함할 수 있다.
- [0156] 상기 성형품을 제조하는 단계는 바람직한 예로 제조된 압출물을 캘린더 온도 140 내지 220℃ 조건 하에서 시트로 캘린더 성형하는 것을 포함할 수 있고, 이러한 경우 가공성이 우수하고 표면이 균일한 시트 성형품을 쉽게 제조할 수 있는 이점이 있다.
- [0157] 본 기재에서 캘린더 성형은 압출물을 캘린더링 물을 포함하는 캘린더링 공정에 의하여 압연하는 것으로, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 이용하는 방법에 의하는 경우 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 시트 원료를 130 내지 200℃ 하에서 믹서기로 혼합하는 단계, 혼합된 원료를 170 내지 200℃ 하에서 베이스 시트로 제조하는 단계 및 베이스 시트를 140 내지 220℃ 하에서 캘린더링 물을 이용하여 시트로 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 여기에서 베이스 시트 제조 단계는 일레로 믹싱 물을 이용할 수 있다.
- [0159] 또 다른 바람직한 예로, 상기 성형품을 제조하는 단계는 제조된 압출물을 사출온도 200 내지 260℃, 사출압력 60 내지 100 bar 및 보압 25 내지 55 bar 조건 하에 사출 성형하는 것을 포함할 수 있고, 이러한 경우 충격강도 등의 기계적 물성이 우수한 사출성형품을 쉽게 제조할 수 있는 이점이 있다.
- [0160] 상기 사출온도는 바람직하게 200 내지 230℃, 보다 바람직하게는 210 내지 220℃이고, 이 범위 내에서 충격강도 등의 기계적 물성이 우수한 사출성형품을 쉽게 제조할 수 있는 이점이 있다.
- [0161] 상기 사출압력은 바람직하게 70 내지 90 bar, 보다 바람직하게는 75 내지 85 bar이고, 이 범위 내에서 충격강도 등의 기계적 물성이 우수한 사출성형품을 쉽게 제조할 수 있는 이점이 있다.
- [0162] 상기 보압은 바람직하게 30 내지 50 bar일 수 있고, 보다 바람직하게는 35 내지 50 bar이며, 이 범위 내에서 충격강도 등의 기계적 물성이 우수한 사출성형품을 쉽게 제조할 수 있는 이점이 있다.
- [0164] 또 다른 바람직한 예로, 상기 성형품을 제조하는 단계는 제조된 압출물을 압출온도 200 내지 300℃, 압출 스크류 속도 50 내지 200 rpm, 3축의 롤 온도 60 내지 100℃, 및 롤 회전속도 1 내지 5 m/min 하에 T-다이 압출 성형하는 것을 포함할 수 있고, 이러한 경우 가공성이 우수하고 표면이 균일한 시트 성형품을 쉽게 제조할 수 있는 이점이 있다.
- [0166] 본 기재의 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 성형품을 설명함에 있어서, 명시적으로 기재하지 않은 다른 조건이나 장비 등은 당업계에서 통상적으로 실시되는 범위 내에서 적절히 선택할 수 있고, 특별히 제한되지 않음을 명시한다.
- [0168] 이하, 본 기재의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 기재를 예시하는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0170] [실시예]
- [0171] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 물질은 다음과 같다.

- [0172] * (A-1) ASA 그래프트 공중합체: 유화중합 방식으로 제조된 알킬 아크릴레이트 고무의 평균입경 100 nm의 ASA 그래프트 공중합체 (코어: 부틸 아크릴레이트 38 중량%, 스티렌 7 중량%, 셸: 부틸아크릴레이트 4 중량%, 스티렌 40 중량% 및 아크릴로니트릴 11 중량%, 그래프트율 70%)
- [0173] * (A-2) ASA 그래프트 공중합체: 유화중합 방식으로 제조된 알킬 아크릴레이트 고무의 평균입경 100nm의 ASA 그래프트 공중합체 (코어: 부틸 아크릴레이트 32 중량%, 스티렌 13 중량%, 셸: 부틸아크릴레이트 4 중량%, 스티렌 40 중량% 및 아크릴로니트릴 11 중량%, 그래프트율 70%)
- [0174] * (A-3) ASA 그래프트 공중합체: 유화중합 방식으로 제조된 알킬 아크릴레이트 고무의 평균입경 100nm의 ASA 그래프트 공중합체 (코어: 부틸 아크릴레이트 37 중량%, 스티렌 3 중량%, 셸: 부틸아크릴레이트 12 중량%, 스티렌 37 중량% 및 아크릴로니트릴 11 중량%, 그래프트율 120%)
- [0175] * (A-4) ASA 그래프트 공중합체: 유화중합 방식으로 제조된 알킬 아크릴레이트 고무의 평균입경 150 nm의 ASA 그래프트 공중합체 (코어: 부틸 아크릴레이트 30 중량%, 셸: 부틸아크릴레이트 12 중량%, 스티렌 47 중량% 및 아크릴로니트릴 11 중량%, 그래프트율 70%)
- [0176] * (A-5) ASA 그래프트 공중합체: 유화중합 방식으로 제조된 알킬 아크릴레이트 고무의 평균입경 100 nm의 ASA 그래프트 공중합체 (코어: 부틸 아크릴레이트 30 중량%, 셸: 부틸아크릴레이트 12 중량%, 스티렌 47 중량% 및 아크릴로니트릴 11 중량%, 그래프트율 70%)
- [0177] * (A-6) ASA 그래프트 공중합체: 유화중합 방식으로 제조된 알킬 아크릴레이트 고무의 평균입경 30 nm의 ASA 그래프트 공중합체 (코어: 부틸 아크릴레이트 38 중량%, 스티렌 7 중량%, 셸: 부틸아크릴레이트 4 중량%, 스티렌 40 중량% 및 아크릴로니트릴 11 중량%, 그래프트율 70%)
- [0178] * (A-7) ASA 그래프트 공중합체: 유화중합 방식으로 제조된 알킬 아크릴레이트 고무의 평균입경 150 nm의 ASA 그래프트 공중합체 (코어: 부틸 아크릴레이트 38 중량%, 스티렌 7 중량%, 셸: 부틸아크릴레이트 4 중량%, 스티렌 40 중량% 및 아크릴로니트릴 11 중량%, 그래프트율 70%)
- [0179] * (A-8) ASA 그래프트 공중합체: 유화중합 방식으로 제조된 알킬 아크릴레이트 고무의 평균입경 100 nm의 ASA 그래프트 공중합체 (코어: 부틸 아크릴레이트 45 중량%, 셸: 스티렌 44 중량% 및 아크릴로니트릴 11 중량%, 그래프트율 50%)
- [0180] * (B-1) 폴리메타크릴레이트 수지: 중량평균 분자량 80,000 g/mol인 폴리메틸메타크릴레이트 수지(LG MMA 社의 IF850)
- [0181] * (B-2) 스티렌-아크릴로니트릴 수지: 중량평균 분자량 100,000 g/mol (LG화학社의 90HR)
- [0183] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 8
- [0184] 각각 하기 표 1 및 2에 기재된 성분 및 함량과 함께 활제로 펜타에리스티콜 유도체(Patechfine chemical社의 Pasflow7501) 1 중량부, 산화방지제로 Irgonox(BASF社) 1076 및 Irgafos 168(BASF社) 각각 0.5 중량부 및 자외선 안정제로 Tinuvin 700(BASF社) 및 Sunisorb 329(선화인클로벌社) 각각 1 중량부를 이축압출기에 투입하고 230℃ 및 150 rpm 하에 용융혼련 및 압출하여 펠렛을 제조하였다. 제조된 펠렛으로 알킬 아크릴레이트 커버리지 값을 측정하였다. 이후 제조된 펠렛을 사출기(Engel社, Victory 330/80)를 이용하여 성형온도 220℃, 사출압력 50 bar 및 보압 35 bar 하에서 사출하여 외관 및 물성 측정용 시편을 제작하였고, 이를 이용하여 충격강도, 인장강도, 굴곡강도, 표면경도, 광택성, 광투과율 및 헤이즈를 측정하였다. 나아가, 상기 제조된 펠렛을 T-다이 압출기(Collins社의 Techline 20T, 스크류 20 mm, L/D=25)를 이용하여 성형온도 230℃, 성형압력 200 kgf/cm², 롤 온도 85℃, 롤 회전속도 3.5 m/min 조건 하에서 두께 0.15 T의 필름으로 제조하여 무백화 특성을 평가하였다.
- [0186] [시험예]
- [0187] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 8에서 사출 시편 및 압출 시편의 특성을 하기의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 하기의 표 1, 2 및 도 1에 나타내었다.
- [0189] 측정방법
- [0190] * 알킬 아크릴레이트 커버리지 값(%): 하기 수학적 식 1로 산출하였다.
- [0191] [수학적 식 1]

- [0192] $X = \{(G-Y)/Y\} * 100$
- [0193] (상기 수학적 식 1에서, G는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 함량(중량%), Y는 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 겔 내 알킬 아크릴레이트의 함량(중량%)을 나타낸다.) 여기에서 겔 내 알킬 아크릴레이트의 함량은 ¹NMR 분석기 또는 FT-IR을 이용하여 정량적으로 측정하였다.
- [0194] 상기 겔 함량은 상기 겔 함량은 열가소성 수지 조성물로 압출된 펠렛 1g을 아세톤 30 ml에 가한 후 상온에서 12시간 동안 교반기(Orbital Shaker, 장비명: Lab companion SKC-6075)로 210 rpm으로 12시간 교반하고 이를 원심분리기(한일과학사의 Supra R30)를 이용하여 0℃에서 18,000 rpm으로 3시간 동안 원심분리하여 아세톤에 녹지 않은 불용분만을 채취하여 오븐(Forced Convection Oven; 장비명: Lab companion OF-12GW)으로 85℃에서 12시간 동안 강제 순환 건조방식으로 건조시킨 후 무게를 측정하여, 하기 수학적 식 2로 산출하였다.
- [0195] [수학적 식 2]
- [0196] 겔 함량(%) = [불용분(겔)의 무게(g) / 시료의 무게(g)] x 100
- [0197] * 그래프트율(%): 그래프트 공중합체 건조 분말 0.5g을 아세톤 50 ml에 가한 후 상온에서 12시간 동안 교반하고 이를 원심분리하여 아세톤에 녹지 않은 불용분만을 채취하여 12시간 동안 건조시킨 후 무게를 측정하여, 하기 수학적 식 3으로 산출하였다. 하기 고무질 중량은 그래프트 공중합체 건조 분말 0.5g 중합 시 투입된 이론상 고무질 성분의 중량(g)이다.
- [0198] [수학적 식 3]
- [0199] 그래프트율(%)=[그래프트된 단량체의 중량(g) / 고무질 중량(g)]*100
- [0200] (상기 수학적 식 3에서 그래프트된 단량체의 중량(g)은 그래프트 공중합체를 아세톤에 용해시키고 원심 분리한 후의 불용성 물질(gel)의 중량에서 고무질 중량(g)을 뺀 중량이고, 고무질 중량(g)은 그래프트 공중합체 분말 중 이론상 투입된 고무질 성분의 중량(g)이다.)
- [0201] 구체적으로, 상기 불용성 물질(gel)의 중량은 그래프트 공중합체 건조 분말 0.5g을 아세톤 50 ml에 가한 후 상온에서 교반기(Orbital Shaker, 장비명: Lab companion SKC-6075)로 210 rpm으로 12시간 교반하고 이를 원심분리기(한일과학사의 Supra R30)를 이용하여 0℃에서 18,000 rpm으로 3시간 동안 원심분리하여 아세톤에 녹지 않은 불용분만을 채취하여 오븐(Forced Convection Oven; 장비명: Lab companion OF-12GW)으로 85℃에서 12시간 동안 강제 순환 건조방식으로 건조시킨 후 무게를 측정하였다.
- [0202] * 아이조드 충격강도(kgf·cm/cm): 노치된 시편(두께 1/4")을 이용하여 ASTM D256에 의거하여 23℃ 하에서 측정하였다.
- [0203] * 인장강도(kgf/cm²): ASTM D638에 의거하여 크로스 헤드 스피드 10 mm/min 및 시편 두께 3.2 mm로 측정하였다.
- [0204] * 굴곡강도(kgf/cm²): ASTM D790에 의거하여 크로스 헤드 스피드 10 mm/min 및 시편 두께 3.2 mm로 측정하였다.
- [0205] * 표면 경도: ASTM D785에 의거하여 R-스케일(R-scale)로 로크웰(Rockwell) 경도를 측정하였다.
- [0206] * 광택도: ASTM D2457에 의거하여 45° 에서 광택도 측정기(Gloss Meter)를 사용하여 측정하였다.
- [0207] * 전광선 투과율(Tt, %): ASTM D-1003에 의거하여 시편 두께 3T로 헤이즈 미터(Murakami Lab社의 HM-150) 기기를 이용하여 광투과율을 측정하였다.
- [0208] * 헤이즈(%): ASTM D-1003에 의거하여 시편두께 3T로 헤이즈 미터(Murakami Lab社의 HM-150) 기기를 이용하여 헤이즈를 측정하였다.
- [0209] * 백화 발생 여부: 두께 0.15 T로 시트 압출한 시편(가로 5 cm X 세로 5 cm)을 손으로 대각선 방향으로 접어서 절곡면에서의 백화 발생 여부를 육안으로 관찰하여 다음과 같이 평가하였다.
- [0210] ○: 백화 현상이 발생되지 않아 무백화 특성이 우수함
- [0211] △: 백화 현상이 미량 발생하여 무백화 특성이 보통임
- [0212] X: 백화 현상이 다량 발생하여 무백화 특성이 불량임
- [0213] * 낙구에 따른 헤이즈 차이(ΔHaze): 가드너 충격 시험기(Gardner impact tester)를 이용하여 1 kg 무게의 추

를 25 cm의 높이에서 두께 0.15 mm X 가로 5 cm X 세로 5 cm인 압출 필름 위로 수직으로 떨어뜨렸을 때, 상기 추에 의해 충격된 충격부에서 충격 전후 헤이즈를 ASTM D1003-95에 의거하여 측정하여, 하기 수학적 4로 계산하였다.

[0214] [수학적 4]

[0215] 헤이즈 차이(Δ Haze) = 낙구 후 헤이즈 값 - 낙구 전 헤이즈 값

표 1

[0217]

구분 (중량부)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
(A-1) ASA	40	50	60	70	80		
(A-2) ASA						50	
(A-3) ASA							50
(B-1) PMMA	60	50	40	30	20	50	50
(A) ASA의 고무입경	100	100	100	100	100	100	100
(A) ASA의 그래프트율	70	70	70	70	70	70	120
알킬아크릴레이트 커버리지 값	90	90	90	90	90	123	89
물성							
충격강도	3.5	4	5	6	7	3	3
인장강도	500	400	350	300	250	400	400
굴곡강도	800	650	550	450	400	650	650
표면경도	105	100	90	80	70	105	100
광택도	145	140	125	130	125	140	140
전광선투과율 (Tt)	75	80	82	85	75	80	80
헤이즈(%)	10	7	5	4	6	7	7
백화 발생 여부	△	○	○	○	○	○	○
헤이즈 차이 (Δ Haze)	5	4	3	2.5	1.5	2	2

표 2

[0219]

구분 (중량부)	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
(A-1) ASA	30	90		50				
(A-4) ASA			50					
(A-5) ASA					50			
(A-6) ASA						50		
(A-7) ASA							50	
(A-8) ASA								50
(B-1) PMMA	70	10	50			50	50	50
(B-2) SAN				50	50			
(A) ASA의 고무입경	100	100	150	100	100	30	150	100
(A) ASA의 그래프트율	70	70	70	70	70	70	70	50
알킬아크릴레이트 커버리지 값	90	90	52	90	52	90	90	50
물성								
충격강도	3	10	8	5	5	1.5	5	5
인장강도	550	200	480	450	450	350	450	450
굴곡강도	850	350	780	600	600	500	600	600
표면경도	110	55	105	90	95	100	95	95

광택도	150	115	80	100	100	145	100	140
전광성투과율 (Tt)	70	73	40	20	60	35	60	82
헤이즈(%)	15	6	65	90	55	5	50	5
백화 발생 여부	X	○	X	○	X	○	X	X
헤이즈 차이 (Δ Haze)	15	1.5	40	3	40	4	40	40

- [0221] 상기 표 1 및 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 내지 7는 본 발명의 범위를 벗어난 비교예 1 내지 8 대비, 충격강도, 인장강도, 굴곡강도 등의 기계적 물성, 표면 경도가 우수하면서 광택도 및 전광성 투과율이 높고 헤이즈는 낮아 투명성 및 착색성이 뛰어나고 절곡 가공 시 백화가 발생하지 않는 무백화 특성이 하였다.
- [0222] 구체적으로, (A) ASA 수지를 본 발명의 범위 미만으로 포함된 비교예 1은 충격강도는 낮아지고 헤이즈가 높아졌으며 백화 현상이 발생하였고, (A) ASA 수지를 본 발명의 범위를 초과하여 포함된 비교예 2는 인장강도, 굴곡강도 및 표면경도가 낮아졌을 뿐 아니라 광택도가 낮아져 투명성이 저하되었다.
- [0223] 또한, (A) ASA 수지의 알킬 아크릴레이트 커버리지 값이 본 발명의 범위 미만이고 알킬 아크릴레이트 고무의 평균입경이 120nm 를 초과한 ASA 수지를 포함한 비교예 3은 광택성, 전광성 투과율 및 헤이즈가 모두 열악해져 투명성이 낮아졌다.
- [0224] 또한, (B-1) 폴리메타크릴레이트 수지 대신 (B-2) 스티렌-아크릴로니트릴 수지를 사용한 비교예 4는 광택도, 전광선 투과율 및 헤이즈가 모두 열악해져 투명성이 낮아졌다.
- [0225] 또한, (B-2) 스티렌-아크릴로니트릴 수지를 포함하고, (A) ASA 수지의 그래프트율이 높지만 알킬 아크릴레이트 커버리지 값이 본 발명의 범위 미만인 비교예 5는 전광선 투과율 및 헤이즈가 모두 열악해져 투명성이 저하되었고 백화현상이 발생하였다.
- [0226] 또한, 알킬 아크릴레이트 고무의 평균입경이 50 nm 미만의 ASA 수지를 포함한 비교예 6은 충격강도 및 전광선 투과율이 매우 낮아졌고, 알킬 아크릴레이트 고무의 평균입경이 120nm 를 초과한 ASA 수지를 포함한 비교예 7은 백화가 발생되고 헤이즈 및 헤이즈 차이가 커졌다.
- [0227] 또한, 알킬 아크릴레이트 커버리지 값이 50%인 비교예 8은 백화가 발생되고 헤이즈 차이가 커졌다.
- [0228] 또한, 하기 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1, 2, 4 및 5는 비교예 3 내지 5 대비 백화 발생이 억제된 것을 확인할 수 있었다. 비교예 2의 경우, 백화 발생은 억제되었으나 인장강도, 굴곡강도 및 표면경도가 매우 낮아져 제품에 적용하기 어려운 문제가 있었다.

도면

도면1

