



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월08일
(11) 등록번호 10-2506893
(24) 등록일자 2023년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 51/04 (2006.01) C08L 25/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 51/04 (2013.01)
C08L 25/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0010900
(22) 출원일자 2021년01월26일
심사청구일자 2021년06월21일
(65) 공개번호 10-2021-0098854
(43) 공개일자 2021년08월11일
(30) 우선권주장
1020200012607 2020년02월03일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
EP03770214 A1
KR1020180023492 A*
KR1020060016165 A*
KR1020190082148 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
성다운
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김대훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 **열가소성 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 제1 아크릴계 고무질 중합체를 포함하는 제1 그래프트 공중합체; 제2 아크릴계 고무질 중합체를 포함하는 제2 그래프트 공중합체; 및 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위 및 아크릴로니트릴계 단량체 단위를 포함하는 제1 스티렌계 공중합체를 포함하고, 상기 제1 아크릴계 고무질 중합체는 상기 제2 아크릴계 고무질 중합체보다 평균입경이 크고, 상기 제1 그래프트 공중합체를 상기 제2 그래프트 공중합체보다 과량으로 포함하고, 상기 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체의 합은, 상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체 및 제1 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 22 중량부 이하인 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

- (52) CPC특허분류
C08L 2205/025 (2013.01)
C08L 2205/03 (2013.01)

(72) 발명자

박춘호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

안용희

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

조왕래

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김호훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

장정민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

제1 아크릴계 고무질 중합체를 포함하는 제1 그래프트 공중합체;
 제2 아크릴계 고무질 중합체를 포함하는 제2 그래프트 공중합체;
 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위 및 아크릴로니트릴계 단량체 단위를 포함하는 제1 스티렌계 공중합체; 및
 무기 안료를 포함하고,
 상기 제1 아크릴계 고무질 중합체는 상기 제2 아크릴계 고무질 중합체보다 평균입경이 크고,
 상기 제1 그래프트 공중합체를 상기 제2 그래프트 공중합체보다 과량으로 포함하고,
 상기 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체의 합은, 상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체 및 제1 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 22 중량부 이하이고,
 상기 무기 안료는 TiO_2 인 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
 상기 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체의 합은 상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체 및 제1 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 21 중량부 이하인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
 상기 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체의 합은 상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체 및 제1 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 15 내지 22 중량부인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
 상기 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체의 중량비는 10:0.5 내지 10:9인 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
 상기 제1 아크릴계 고무질 중합체는 평균입경이 250 내지 500 nm인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
 상기 제2 아크릴계 고무질 중합체는 평균입경이 30 내지 200 nm인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 제1 그래프트 공중합체는 상기 제1 아크릴계 고무질 중합체에 그래프트된 스티렌계 단량체 단위 및 아크릴로니트릴계 단량체 단위를 포함하고,

상기 제2 그래프트 공중합체는 상기 제2 아크릴계 고무질 중합체에 그래프트된 스티렌계 단량체 단위 및 아크릴로니트릴계 단량체 단위를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 제1 스티렌계 공중합체는 α -메틸 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 및 α -메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위와 아크릴로니트릴계 단량체 단위를 포함하는 제2 스티렌계 공중합체를 더 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여,

상기 제1 스티렌계 공중합체 5 내지 30 중량부; 및

상기 제2 스티렌계 공중합체 50 내지 80 중량부를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 제2 스티렌계 공중합체는 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체, 및 제1 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여,

상기 무기 안료를 0.5 내지 18 중량부로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] [관련출원과의 상호인용]

[0002] 본 발명은 2020년 2월 3일에 출원된 한국 특허 출원 제10-2020-0012607호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 게시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[0003] [기술분야]

[0004] 본 발명은 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로서, 외관 특성이 우수한 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0006] 일반적으로 아크릴계 고무질 중합체에 그래프트된 스티렌계 단량체 단위 및 아크릴로니트릴계 단량체 단위를 포함하는 그래프트 공중합체는 내후성, 내오염성 및 내노화성이 우수하다. 이러한 그래프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물은 자동차, 선박, 레저용품, 건축자재, 원예용 등 다방면에서 사용되며 그 사용량이 급격하게 증가되고 있다. 그 중에서, 그래프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물로 제조된 데코 시트는 기존의 PVC나 PP를 포함하는 열가소성 수지 조성물로 제조된 데코 시트에 비해 가공 안정성이 우수하고, 중금속 성분도 포함하지 않으므로, 친환경 소재로 주목받고 있다. 그러나 보관 과정에서 눌림 자국이 발생하거나, 가공 과정에서 시트의 치수가 변형(늘어나거나 줄어들)되는 문제가 발생하고 있다. 또한, 기재와의 접착을 위하여 접착제 사용 시, 내화학성의 열세로 녹는 문제도 발생한다.

[0007] 따라서 외관 특성이 개선된 열가소성 수지 조성물의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR2015-0072243A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 경도, 내충격성 및 내열성의 조화가 잘 이루어져, 외관 특성이 특히 우수한 열가소성 수지 성형품을 제조할 수 있는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명의 목적은 내후성이 우수한 열가소성 수지 성형품을 제조할 수 있는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상술한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 제1 아크릴계 고무질 중합체를 포함하는 제1 그래프트 공중합체; 제2 아크릴계 고무질 중합체를 포함하는 제2 그래프트 공중합체; 및 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위 및 아크릴로니트릴계 단량체 단위를 포함하는 제1 스티렌계 공중합체를 포함하고, 상기 제1 아크릴계 고무질 중합체는 상기 제2 아크릴계 고무질 중합체보다 평균입径이 크고, 상기 제1 그래프트 공중합체를 상기 제2 그래프트 공중합체보다 과량으로 포함하고, 상기 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체의 합은, 상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체 및 제1 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 22 중량부 이하인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 경도, 내충격성 및 내열성의 조화가 잘 이루어지므로, 외관 특성이 현저하게 우수한 열가소성 수지 성형품을 제조할 수 있다. 또한 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 내후성이

우수한 열가소성 수지 성형품을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명에 대해 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0018] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0020] **용어의 정의**
- [0022] 본 발명에서 사용되는 용어 ‘평균입경’은 동적 광 산란법에 의해 측정되는 입도분포에 있어서의 산술 평균입경, 구체적으로는 산란강도 평균입경을 의미할 수 있다. 그리고 평균입경은 동적 광 산란(dynamic light scattering)법을 이용하여 측정할 수 있고, 상세하게는 Nicomp 380 장비(제품명, 제조사: PSS Nicomp)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0024] 본 발명에서 사용되는 용어 ‘평균입경’은 투과 전자 현미경(TEM) 분석에 의해 측정될 수 있다. 구체적으로는 TEM의 고배율 이미지상 입자 크기를 수치적으로 측정하여 평균값으로 구할 수 있다. 이때 구체적인 측정 방법은 하기와 같다.
- [0025] 시료의 준비: 압출 혼련기로 제조된 그래프트 중합체 또는 열가소성 수지 조성물
- [0026] 시료의 전처리: 트리밍(23 ℃) → 하이드라진 처리(72 ℃, 5 일) → 절개(Sectioning, -120 ℃) → OsO₄ 증기 염색(2 시간)
- [0027] 분석기기: TEM(상품명: JEM-1400, 제조사: Jeol)
- [0028] 분석조건: Acc. Volt 120 kV, SPOT Size 1(×10,000 × 25,000 × 50,000)
- [0029] 평균입경 측정: 상위 10 %의 평균입경
- [0031] 본 발명에서 사용되는 용어 ‘아크릴계 고무질 중합체’는 (메트)아크릴레이트계 단량체, 및 스티렌계 단량체와 아크릴로니트릴계 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 가교 중합하여 제조한 중합체를 의미할 수 있다. 상세하게는 상기 아크릴계 고무질 중합체는 (메트)아크릴레이트계 단량체, 스티렌계 단량체 및 아크릴로니트릴계 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 가교 중합하여 시드를 제조한 후, 상기 시드 존재 하에 (메트)아크릴레이트계 단량체를 가교 중합하여 제조한 코어일 수 있다.
- [0033] 본 발명에서 사용되는 용어 ‘(메트)아크릴레이트계 단량체’는 아크릴레이트계 단량체 및 메타크릴레이트계 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 아크릴레이트계 단량체는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헵틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 노닐 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트 및 데실 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 의미할 수 있다. 상기 메타크릴레이트계 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 펜틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 헵틸 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 노닐 메타크릴레이트, 이소노닐 메타크릴레이트 및 데실 메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 의미할 수 있다. 상기 (메트)아크릴레이트계 단량체로는 부틸 아크릴레이트가 바람직하다.
- [0035] 본 발명에서 사용되는 용어 ‘스티렌계 단량체’는 알킬 치환 스티렌계 단량체와 알킬 비치환 스티렌계 단량체를 모두 포괄하는 용어일 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌계 단량체는 α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌 및 2,4-디메틸 스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 의미할 수 있다. 상기 알킬 비치환 스티렌계 단량체로는 α-메틸 스티렌이 바람직하다. 상기 알킬 비치환 스티렌계 단량체는 스티렌, 4-플루오로스티렌, 4-클로로스티렌, 2-클로로스티렌, 4-브로모스티렌 및 2-브로모스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 의미할 수 있다. 상기 알킬 비치환 스티렌계 단량체로는 스티렌이 바람직하다.
- [0037] 본 발명에서 사용되는 용어 ‘아크로니트릴계 단량체’는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 및 2-클로로아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 의미할 수 있다. 상기 아크릴로니트릴계 단량체로는 아크릴로니트릴이 바람직하다.

- [0039] 본 발명에서 사용되는 용어 ‘(메트)아크릴레이트계 단량체 단위’는 (메트)아크릴레이트계 단량체로부터 유래된 단위일 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 사용되는 용어 ‘스티렌계 단량체 단위’는 스티렌계 단량체로부터 유래된 단위일 수 있다.
- [0043] 본 발명에서 사용되는 용어 ‘알킬 치환 스티렌계 단량체 단위’는 알킬 치환 스티렌계 단량체로부터 유래된 단위일 수 있다.
- [0045] 본 발명에서 사용되는 용어 ‘알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위’는 알킬 비치환 스티렌계 단량체로부터 유래된 단위일 수 있다.
- [0047] 본 발명에서 사용되는 용어 ‘아크릴로니트릴계 단량체 단위’는 아크릴로니트릴계 단량체로부터 유래된 단위일 수 있다.
- [0049] 본 발명에서 중량평균분자량은 용출액으로 테트라하이드로퓨란(THF)을 이용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel Permeation Chromatography, waters breeze)를 통해 표준 PS(standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다.
- [0051] **열가소성 수지 조성물**
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 제1 아크릴계 고무질 중합체를 포함하는 제1 그래프트 공중합체; 제2 아크릴계 고무질 중합체를 포함하는 제2 그래프트 공중합체; 및 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위 및 아크릴로니트릴계 단량체 단위를 포함하는 제1 스티렌계 공중합체를 포함하고, 상기 제1 아크릴계 고무질 중합체는 상기 제2 아크릴계 고무질 중합체보다 평균입경이 크고, 상기 제1 그래프트 공중합체를 상기 제2 그래프트 공중합체보다 과량으로 포함하고, 상기 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체의 합은, 상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체 및 제1 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 22 중량부 이하이다.
- [0055] 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체를 모두 포함하므로, 내후성, 내충격성, 경도 및 표면광택이 모두 개선될 수 있다. 상세하게는 상기 제1 그래프트 공중합체는 평균입경이 큰 제1 아크릴계 고무질 중합체를 포함하므로, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 및 내후성을 개선시킬 수 있다. 상기 제2 그래프트 공중합체는 평균입경이 작은 제2 아크릴계 고무질 중합체를 포함하므로, 열가소성 수지 조성물의 경도, 내후성 및 표면광택을 개선시킬 수 있다.
- [0056] 상기 제1 아크릴계 고무질 중합체는 상기 제2 아크릴계 고무질 중합체보다 평균입경이 크고, 동적 광 산란법 또는 투과 전자 현미경 분석법으로 측정 시, 250 내지 500 nm 또는 300 내지 400 nm일 수 있고, 이 중 300 내지 400 nm인 것이 바람직하다. 상세하게는 동적 광 산란법으로 측정 시 300 내지 500 nm 또는 350 내지 450 nm일 수 있으며, 이 중 350 내지 450 nm인 것이 바람직하다. 그리고, 투과 전자 현미경 분석법으로 측정 시 250 내지 450 nm 또는 300 내지 400 nm일 수 있으며, 이 중 300 내지 400 nm인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 및 내후성을 특히 개선시킬 수 있다.
- [0057] 상기 제2 아크릴계 고무질 중합체는 상기 제1 아크릴계 고무질 중합체보다 평균입경이 작고, 동적 광 산란법 또는 투과 전자 현미경 분석법으로 측정 시, 30 내지 200 nm, 60 내지 170 nm 또는 80 내지 130 nm일 수 있고, 이 중 80 내지 130 nm가 바람직하다. 상세하게는 동적 광 산란법으로 측정 시 50 내지 200 nm, 80 내지 170 nm, 90 내지 130 nm일 수 있고, 이 중 90 내지 130 nm인 것이 바람직하다. 그리고, 투과 전자 현미경 분석법으로 측정 시 30 내지 200 nm, 60 내지 170 nm 또는 80 내지 120 nm일 수 있고, 이 중 80 내지 120 nm인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 경도, 내후성 및 표면광택을 특히 개선시킬 수 있다.
- [0058] 상기 제1 그래프트 공중합체는 상기 제1 아크릴계 고무질 중합체를 포함하고, 상세하게는 상기 제1 아크릴계 고무질 중합체, 상기 제1 아크릴계 고무질 중합체에 그래프트된 스티렌계 단량체 단위 및 아크릴로니트릴계 단량체 단위를 포함할 수 있다. 상기 제2 그래프트 공중합체는 상기 제2 아크릴계 고무질 중합체를 포함하고, 상세하게는 상기 제2 아크릴계 고무질 중합체, 상기 제2 아크릴계 고무질 중합체에 그래프트된 스티렌계 단량체 단위 및 아크릴로니트릴계 단량체 단위를 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 제1 그래프트 공중합체는 상기 제1 아크릴계 고무질 중합체에 스티렌계 단량체 및 아크릴로니트릴계 단량체를 그래프트 중합하여 제조할 수 있고, 상기 제2 그래프트 공중합체는 상기 제2 아크릴계 고무질 중합체에 스

티렌계 단량체 및 아크릴로니트릴계 단량체를 그래프트 중합하여 제조할 수 있다.

- [0061] 한편, 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 제1 스티렌계 공중합체를 포함하므로, 내열성 및 내화학성이 개선될 수 있고, 특히 내열성이 현저하게 개선될 수 있다. 상세하게는 상기 제1 스티렌계 공중합체는 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위를 포함하므로 내열성이 개선될 수 있고, 아크릴로니트릴계 단량체 단위를 포함하므로 내화학성이 개선될 수 있다. 또한, 상기 제1 스티렌계 공중합체는 후술한 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체의 중량비와 상승효과를 일으켜 열가소성 수지 조성물의 내열성을 특히 개선시키되, 경도, 내충격성 및 내열성의 조화를 이루게 하여 외관 특성이 우수한 열가소성 수지 성형품을 제조할 수 있다.
- [0062] 상기 제1 스티렌계 공중합체는 비그래프트 공중합체일 수 있고, α -메틸 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 및 α -메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0064] 한편, 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 제1 그래프트 공중합체를 제2 그래프트 공중합체보다 과량으로 포함하되, 상기 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체의 합이, 상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체 및 제1 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 22 중량부 이하가 되도록 포함하고, 바람직하게는 15 내지 22 중량부, 21 중량부 이하 또는 15 내지 21 중량부가 되도록 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 경도, 내충격성 및 내열성의 조화가 잘 이루어져, 외관 특성이 현저하게 우수한 열가소성 성형품을 제조할 수 있다. 만약 상기 열가소성 수지 조성물이 상기 제1 그래프트 공중합체를 제2 그래프트 공중합체보다 과량으로 포함하지만 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체의 합이 상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체 및 제1 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 22 중량부를 초과하도록 포함한다면, 제1 스티렌계 공중합체가 상대적으로 소량으로 포함되므로 경도가 현저하게 저하된다. 이로 인해 경도, 내열성 및 내충격성의 조화가 깨져서, 외관 특성이 우수한 열가소성 수지 성형품을 제조할 수 없다. 또한, 상기 열가소성 수지 조성물이, 상기 제1 그래프트 공중합체와 제2 공중합체의 합이, 상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체 및 제1 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 22 중량부 이하가 되도록 포함하지만, 상기 제1 그래프트 공중합체를 상기 제2 그래프트 공중합체보다 같거나 소량으로 포함한다면, 내충격성이 저하되고, 이로 인해 경도, 내열성 및 내충격성의 조화가 깨져서 외관 특성이 우수한 열가소성 수지 성형품을 제조할 수 없다.
- [0065] 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체를 10:0.5 내지 10:9, 10:0.5 내지 10:7 또는 10:1 내지 10:5의 중량비로 포함할 수 있고, 이 중에서 10:1 내지 10:5의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 경도 및 내충격성이 모두 우수할 뿐만 아니라, 이들의 조화가 잘 이루어져 외관 특성이 현저하게 우수한 열가소성 수지 성형품을 제조할 수 있다.
- [0066] 상기 열가소성 수지 조성물이 상기 제1 그래프트 공중합체, 상기 제2 그래프트 공중합체 및 상기 제1 스티렌계 공중합체만을 포함한다면, 상기 제1 그래프트 공중합체, 상기 제2 그래프트 공중합체 및 상기 제1 스티렌계 공중합체의 합이 100 중량부가 되도록 잔량으로 포함될 수 있다.
- [0068] 한편, 상기 열가소성 수지 조성물은 가공성을 개선시키기 위하여, 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위와 아크릴로니트릴계 단량체 단위를 포함하는 제2 스티렌계 공중합체를 더 포함할 수 있다.
- [0069] 상기 열가소성 수지 조성물이 상기 제2 스티렌계 공중합체를 더 포함할 경우, 상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 상기 제1 스티렌계 공중합체 5 내지 30 중량부; 및 상기 제2 스티렌계 공중합체 50 내지 80 중량부를 포함할 수 있고, 바람직하게는 상기 제1 스티렌계 공중합체 7 내지 28 중량부; 및 상기 제2 스티렌계 공중합체 55 내지 75 중량부를 포함할 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내열성을 일정 수준 이상으로 유지하면서 가공성을 개선시킬 수 있다.
- [0070] 상기 제2 스티렌계 공중합체는 비그래프트 공중합체일 수 있고, 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체일 수 있다.
- [0072] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 내후성을 개선시키기 위하여, 무기 안료를 더 포함할 수 있다. 상기 열가소성 수지 조성물은 무기 안료를 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체 및 제1 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 0.5 내지 18 중량부, 또는 1 내지 5 중량부로 포함할 수 있고, 이 중 1 내지 5 중량부로 포함하는 것이 바람직하다. 그리고, 열가소성 수지 조성물이 제2 스티렌계 공중합체를 더 포함하는 경우, 무기 안료를 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 0.5 내지 18 중량부, 또는 1 내지 5 중량부로 포함할 수 있고, 이 중 1 내지 5 중량부로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 내후성이 개선될 뿐만 아니

라, 우수한 백색 특성을 구현할 수 있다.

[0073] 상기 무기 안료는 TiO_2 일 수 있다. TiO_2 는 시판 중인 제품을 이용할 수 있으며, 상세하게는 Dupont 사의 TiONA 288, Chemours 사의 Ti-Pure R350, Venator의 TIOXIDE TR48 중 1 종 이상을 이용할 수 있다.

[0075] 한편, 본 발명의 일실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 적하방지제, 난연제, 향균제, 대전 방지제, 안정제, 이형제, 열안정제, 자외선 안정제, 무기물 첨가제, 활제, 산화방지제, 광안정제, 안료, 염료 및 무기 충전제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0076] 본 발명의 일실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 활제, 산화방지제 및 자외선 안정제로부터 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0078] 본 발명의 일실시예에 따른 열가소성 수지 조성물로 제조된 성형품은 시트일 수 있고, 바람직하게는 가구용 데코 시트일 수 있다.

[0080] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0082] **제조예 1**

[0083] <시드의 제조>

[0084] 질소 치환된 반응기에 스티렌 3 중량부, 아크릴로니트릴 3 중량부, 유화제로 나트륨 도데실 설페이트 0.1 중량부, 가교제로 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.03 중량부, 그래프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.02 중량부, 전해질로 KOH 0.025 중량부 및 증류수 53.32 중량부를 일괄 투입하였다. 그 후, 상기 반응기를 70 °C까지 승온시킨 다음, 상기 반응기에 개시제로 과황산칼륨 0.03 중량부를 일괄 투입하고 2 시간 동안 중합한 후 종료하였다. 그리고, 동적 광 산란법으로 측정 시, 평균입경이 200 nm인 스티렌/아크릴로니트릴 고무질 중합체를 시드로 수득하였다.

[0086] <코어의 제조>

[0087] 상기 시드가 수득된 반응기에 부틸 아크릴레이트 50 중량부, 유화제로 나트륨 도데실 설페이트 0.6 중량부, 가교제로 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.1 중량부, 그래프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.04 중량부, 증류수 30 중량부 및 개시제로 과황산칼륨 0.05 중량부를 혼합한 혼합물을 70 °C에서 4 시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하였다. 연속 투입이 종료된 후 1 시간 동안 더 중합한 후 종료하였다. 그리고, 동적 광 산란법으로 측정 시, 평균입경이 400 nm인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체를 코어로 수득하였다.

[0089] <셸의 제조>

[0090] 상기 코어가 수득된 반응기에 스티렌 35 중량부, 아크릴로니트릴 9 중량부, 증류수 39 중량부를 투입하였다. 상기 반응기에 유화제로 로진산 칼륨염 1.9 중량부, 및 개시제로 t-부틸퍼옥시 에틸헥실 카보네이트 0.19 중량부를 포함하는 제1 혼합물과, 활성화제로 디나트륨 피로포스페이트 0.16 중량부, 텍스트로즈 0.24 중량부, 황산제 1철 0.004 중량부를 포함하는 제2 혼합물을 각각 75 °C에서 3 시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하였다. 상기 제1 및 제2 혼합물의 연속 투입이 종료된 후, 상기 반응기에서 75 °C에서 1 시간 동안 더 중합하였다. 그 후, 상기 반응기를 60 °C까지 냉각시켜 중합을 종료하였다. 그리고, 그래프트 공중합체 라텍스를 수득하였다.

[0092] <그래프트 공중합체 분말 제조>

[0093] 염화칼슘 0.8 중량부를 포함하는 염화칼슘 수용액에 상기 그래프트 공중합체 라텍스를 투입하고 70 °C에서 7 분 동안 상압 응집한 후, 93 °C에서 7 분 동안 숙성하고, 탈수 및 세척한 후 90 °C의 열풍으로 30 분 동안 건조한 후 그래프트 공중합체 분말을 수득하였다.

[0095] **제조예 2**

[0096] <시드의 제조>

[0097] 질소 치환된 반응기에 부틸 아크릴레이트 6 중량부, 유화제로 나트륨 도데실 설페이트 0.5 중량부, 가교제로 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.03 중량부, 그래프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.02 중량부, 전해질로 KOH

0.025 중량부 및 증류수 53.32 중량부를 일괄 투입하였다. 상기 반응기를 70 °C까지 승온시킨 후, 개시제로 과황산칼륨 0.03 중량부를 일괄 투입하여 2 시간 동안 중합한 후 종료하였다. 이어서, 동적 광 산란법으로 측정 시, 평균입경이 54 nm인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체를 시드로 수득하였다.

[0099] <코어의 제조>

[0100] 상기 시드가 수득된 반응기에 부틸 아크릴레이트 43 중량부, 유화제로 나트륨 도데실 설페이트 0.5 중량부, 가교제로 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.1 중량부, 그래프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.1 중량부, 증류수 30 중량부 및 개시제로 과황산칼륨 0.05 중량부를 혼합한 혼합물을 70 °C에서 2.5 시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하였다. 연속 투입이 종료 후, 상기 반응기에서 1 시간 동안 더 중합한 후, 종료하였다. 그리고, 동적 광 산란법으로 측정 시, 평균입경이 101 nm인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체를 코어로 수득하였다.

[0102] <셸의 제조>

[0103] 상기 코어가 수득된 반응기에 스티렌 36 중량부, 아크릴로니트릴 15 중량부, 증류수 39 중량부를 투입하고, 유화제로 로진산 칼륨염 1.5 중량부, 분자량 조절제로 t-도데실 머캅탄 0.1 중량부 및 개시제로 t-부틸퍼옥시 에틸헥실 카보네이트 0.04 중량부를 포함하는 제1 혼합물과, 활성화제로 디나트륨 피로포스페이트 0.1 중량부, 텍스트로즈 0.12 중량부, 황산제1철 0.002 중량부를 포함하는 제2 혼합물을 각각 75 °C에서 2.5시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하였다. 상기 제1 및 제2 혼합물의 연속 투입이 완료된 후, 상기 반응기에서 75 °C에서 1 시간 동안 더 중합하고, 상기 반응기를 60 °C까지 냉각시켜 중합을 종료하였다. 그리고, 그래프트 공중합체 라텍스를 제조하였다.

[0105] <그래프트 공중합체 분말 제조>

[0106] 염화칼슘 0.8 중량부를 포함하는 염화칼슘 수용액에 상기 그래프트 공중합체 라텍스를 투입하고 70 °C에서 7 분 동안 상압 응집한 후, 93 °C에서 7 분 동안 숙성하고, 탈수 및 세척한 후 90 °C의 열풍으로 30 분 동안 건조한 후 그래프트 공중합체 분말을 수득하였다.

[0108] **실시에 및 비교예**

[0110] 하기 실시에 및 비교예에서 사용된 성분의 정보는 다음과 같다.

[0112] (A-1) 제1 그래프트 공중합체: 상기 제조예 1에서 제조된 그래프트 공중합체 분말을 사용하였다.

[0114] (A-2) 제2 그래프트 공중합체: 상기 제조예 2에서 제조된 그래프트 공중합체 분말을 사용하였다.

[0116] (B-1) 제1 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 98UHM(α-메틸 스티렌/스티렌 /아크릴로니트릴 공중합체, 중량평균분자량: 100,000 g/mol)를 사용하였다.

[0118] (B-2) 제2 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 97HC(스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 중량평균분자량: 170,000 g/mol)를 사용하였다.

[0120] (C) 무기 안료: TiO₂를 사용하였다.

[0122] 상술한 성분을 하기 [표 1] 내지 [표 5]에 기재된 함량대로 혼합하고 교반하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0124] **실험예 1**

[0125] 실시에 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 230 °C로 설정된 이축 압출 혼련기에 투입하고, 펠렛을 제조하였다. 상기 펠렛을 하기에 기재된 방법으로 물성을 평가하고 하기 [표 1] 내지 [표 5]에 기재하였다.

[0127] (1) 유동지수(Melt Flow Index, g/10 min): ASTM D1238에 의거하여, 220 °C, 10 kg 조건 하에서 측정하였다.

[0129] **실험예 2**

[0130] 실험예 1에서 제조한 펠렛을 사출하여 시편을 제조하고, 상기 시편을 하기에 기재된 방법으로 물성을 평가하고 그 결과를 하기 [표 1] 내지 [표 5]에 기재하였다.

[0132] (1) 경도: ASTM D785에 의거하여 측정하였다.

- [0134] (2) 아이조드 충격강도(kg · cm/cm): ASTM D256에 의거하여 측정하였다.
- [0136] (3) 열변형 온도(heat deflection temperature, °C): ASTM D648에 의거하여 측정하였다.

[0138] **실험예 3**

[0139] 실험예 1에서 제조한 펠렛을 이용하여 필름 압출기로 0.3 mm의 필름을 제조하고, 상기 필름을 하기에 기재된 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 [표 1] 내지 [표 5]에 기재하였다.

[0141] (1) 필름 외관: 필름 눌림 자국, 돌기, 가공 시 발생한 트리밍(부스러기)을 육안으로 평가하였다.

[0142] ×: 나쁨 (10 cm × 100 cm당 필름 눌림 자국 2 개 이상, 돌기 4 개 이상, 트리밍 발생)

[0143] △: 보통 (10 cm × 100 cm 당 필름 눌림 자국 1 개 이하, 돌기 2 내지 3개, 트리밍 미발생)

[0144] ○: 좋음 (10 cm × 100 cm당 필름 눌림 자국 없음, 돌기 1 개 이하, 트리밍 미발생)

[0145] ◎: 아주 좋음 (10 cm × 100 cm 당 필름 눌림 자국 없음, 돌기 없음, 트리밍 미발생)

[0147] (2) 내후성(ΔE): 촉진내후성 시험 장치(weather-o-meter, ATLAS사 Ci4000, 크세논 아크 램프, Quartz(inner)/S.Boro(outer) 필터, irradiance 0.55 W/m² at 340 nm) 적용 SAE J1960 조건으로 2,000 시간 동안 테스트를 진행하였고, 하기 ΔE는 촉진 내후성 실험 전후의 산술평균 값이며, 값이 0에 가까울수록 내후성이 우수함을 나타낸다.

[0148]
$$\Delta E = \sqrt{(L' - L_0)^2 + (a' - a_0)^2 + (b' - b_0)^2}$$

[0150] 상기 식에서, L', a', b' 은 열가소성 수지 성형품에 2,000 시간 동안 SAE J1960 조건으로 광을 조사한 후에 CIE LAB 색 좌표계로 측정된 L, a, b 값이고,

[0151] L₀, a₀, b₀는 광 조사 전에 CIE LAB 색 좌표계로 측정된 L, a, b 값이다.

표 1

[0153]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
(A-1) 제1 그래프트 공중합체(중량부)	20	19	15	14	13	11
(A-2) 제2 그래프트 공중합체(중량부)	1	2	6	7	8	10
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체(중량부)	12	12	12	12	12	12
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체(중량부)	67	67	67	67	67	67
(C) 무기 안료(중량부)	0	0	0	0	0	0
제1 및 제2 그래프트 공중합체의 중량비	10:0.5	약 10:1.05	10:4	10:5	약 10:6.2	약 10:9
유동지수	10.5	10.7	11.3	11.5	11.8	12
경도	113.6	113.7	114	114.1	114.2	114.7
충격강도	8	7.9	7.5	7.4	7.3	7
열변형 온도	88.9	89.0	89.1	89.2	89.3	89.4
필름 외관	○	○	○	○	○	○
내후성(ΔE)	5.2	5.2	5	5	4.8	4.6
(A-1) 제1 그래프트 공중합체: ASA 그래프트 공중합체(부틸 아크릴레이트 고무질 중합체의 평균입경: 400 nm)						
(A-2) 제2 그래프트 공중합체: ASA 그래프트 공중합체(부틸 아크릴레이트 고무질 중합체의 평균입경: 101 nm)						
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 98UHM(α-메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 중량평균분자량: 100,000 g/mol)						
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 97HC(스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 중량평균분자량: 170,000 g/mol)						

표 2

[0154]

구분	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
(A-1) 제1 그래프트 공중합체(중량부)	11	14	14	14	15
(A-2) 제2 그래프트 공중합체(중량부)	10	7	7	8	7
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체(중량부)	12	15	79	11	11
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체(중량부)	67	64	0	67	67
(C) 무기 안료(중량부)	0	0	0	0	0
제1 및 제2 그래프트 공중합체의 중량비	약 10:9	10:5	10:5	약 10:5.7	약 10:4.7
유동지수	12	12	11.1	11.3	11.4
경도	114.7	114.0	113.3	114.0	113.8
충격강도	7	7.5	8.1	7.5	7.7
열변형 온도	89.4	90	97.2	89.1	89.1
필름 외관	○	◎	◎	○	○
내후성(△E)	4.6	4.6	3.9	4.8	4.9
(A-1) 제1 그래프트 공중합체: ASA 그래프트 공중합체(부틸 아크릴레이트 고무질 중합체의 평균입경: 400 nm)					
(A-2) 제2 그래프트 공중합체: ASA 그래프트 공중합체(부틸 아크릴레이트 고무질 중합체의 평균입경: 101 nm)					
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 98UHM(α-메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 중량평균분자량: 100,000 g/mol)					
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 97HC(스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 중량평균분자량: 170,000 g/mol)					

표 3

[0155]

구분	실시예 11	실시예 12	실시예 13
(A-1) 제1 그래프트 공중합체(중량부)	14	14	14
(A-2) 제2 그래프트 공중합체(중량부)	7	7	7
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체(중량부)	12	12	79
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체(중량부)	67	67	0
(C) 무기 안료(중량부)	1	3	3
제1 및 제2 그래프트 공중합체의 중량비	10:5	10:5	10:5
유동지수	11.6	11.8	11.4
경도	114.1	114.5	113.8
충격강도	7.3	7.1	7.8
열변형 온도	89.4	89.6	97.5
필름 외관	○	○	◎
내후성(△E)	4.6	3.6	2.5
(A-1) 제1 그래프트 공중합체: ASA 그래프트 공중합체(부틸 아크릴레이트 고무질 중합체의 평균입경: 400 nm)			
(A-2) 제2 그래프트 공중합체: ASA 그래프트 공중합체(부틸 아크릴레이트 고무질 중합체의 평균입경: 101 nm)			
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 98UHM(α-메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 중량평균분자량: 100,000 g/mol)			
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 97HC(스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 중량평균분자량: 170,000 g/mol)			

표 4

[0156]

구분	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
(A-1) 제1 그래프트 공중합체(중량부)	10.5	10	14	17	20
(A-2) 제2 그래프트 공중합체(중량부)	10.5	10	7	8	10
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체(중량부)	12	15	-	15	15
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체(중량부)	67	65	79	60	55
(C) 무기 안료 (중량부)	0	0	0	0	0
제1 및 제2 그래프트 공중합체의 중량비	10:10	10:10	10:5	약 10:47	10:5
유동지수	12.1	12.2	11.5	11.2	10.2
경도	114.8	115.6	114.2	111.4	108.6
충격강도	6.9	6.7	7.4	8.4	9.7
열변형 온도	89.5	89.5	84.9	89.3	88.5
필름 외관	×	×	×	△	△
내후성(△E)	4.5	4.5	5.3	4.3	4.0
(A-1) 제1 그래프트 공중합체: ASA 그래프트 공중합체(부틸 아크릴레이트 고무질 중합체의 평균입경: 400 nm)					
(A-2) 제2 그래프트 공중합체: ASA 그래프트 공중합체(부틸 아크릴레이트 고무질 중합체의 평균입경: 101 nm)					
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 98UHM(α-메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 중량평균분자량: 100,000 g/mol)					
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 97HC(스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 중량평균분자량: 170,000 g/mol)					

표 5

[0157]

구분	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10
(A-1) 제1 그래프트 공중합체(중량부)	22	3	3	10.5	14
(A-2) 제2 그래프트 공중합체(중량부)	11	35	35	10.5	7
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체(중량부)	15	62	-	12	-
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체(중량부)	52	-	62	67	79
(C) 무기 안료 (중량부)	0	0	0	3	3
제1 및 제2 그래프트 공중합체의 중량비	10:5	약 1:11.7	약 1:11.7	10:10	10:5
유동지수	9.6	11.1	11.3	12.4	11.9
경도	106.5	101	101.7	115.2	114.6
충격강도	10.6	5.6	4.8	6.4	7.0
열변형 온도	88.3	93.2	85.8	89.7	85.3
필름 외관	×	×	×	×	×
내후성(△E)	3.7	3.3	4.7	3.1	3.9
(A-1) 제1 그래프트 공중합체: ASA 그래프트 공중합체(부틸 아크릴레이트 고무질 중합체의 평균입경: 400 nm)					
(A-2) 제2 그래프트 공중합체: ASA 그래프트 공중합체(부틸 아크릴레이트 고무질 중합체의 평균입경: 101 nm)					
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 98UHM(α-메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 중량평균분자량: 100,000 g/mol)					
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 97HC(스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 중량평균분자량: 170,000 g/mol)					

[0158]

표 1 내지 표 5를 참조하면, 제1 그래프트 공중합체를 제2 그래프트 공중합체보다 과량으로 포함하는 실시예 1 내지 6의 열가소성 수지 조성물이, 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체를 같은 양으로 포함하는 비

교예 1 및 비교예 2의 열가소성 수지 조성물 대비, 충격강도가 우수하였고, 적정 수준의 경도 및 열변형 온도를 구현하였다. 이로 인해 실시예 1 내지 6의 열가소성 수지 조성물은 경도, 내충격성 및 내열성의 조화가 잘 이루어져, 필름 외관이 우수하였다. 하지만, 비교예 1 및 비교예 2의 열가소성 수지 조성물은 경도 및 열변형 온도가 우수하더라도 충격강도가 $7 \text{ kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ 미만이므로, 경도, 내충격성 및 내열성의 조화가 깨져서, 필름 외관이 현저하게 저하되었다. 비그라프트 공중합체로 제1 스티렌계 공중합체와 제2 공중합체를 모두 포함하는 실시예 7의 열가소성 수지 조성물이, 제1 스티렌계 공중합체만 비그라프트 공중합체로 포함하는 실시예 8의 열가소성 수지 조성물 대비 경도가 우수하나, 충격강도, 열변형 온도 및 내후성이 다소 저하되었다. 하지만, 경도, 충격강도 및 열변형 온도가 모두 적정 수준을 유지하였으므로, 이들의 조화가 잘 이루어졌고, 그 결과 필름 외관이 우수하였다.

- [0159] 한편, 비그라프트 공중합체로 제1 스티렌계 공중합체만을 포함하는 실시예 8의 열가소성 수지 조성물이, 비그라프트 공중합체로 제2 스티렌계 공중합체만을 포함하는 비교예 3의 열가소성 수지 조성물 대비 경도는 다소 저하되었으나, 경도, 충격강도 및 열변형 온도가 모두 적정 수준을 유지하였다. 이에 따라 실시예 8의 열가소성 수지 조성물은 경도, 내충격성 및 내열성의 조화가 잘 이루어졌고, 이에 따라 필름 외관이 우수하였다. 하지만, 비교예 3의 열가소성 수지 조성물은 경도 및 충격강도가 우수하더라도 열변형 온도가 $84.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 현저하게 저하되어, 경도, 내충격성 및 내열성의 조화가 깨져서, 필름 외관이 현저하게 저하되었다.
- [0160] 제1 및 제2 그라프트 공중합체의 합이 22 중량부인 실시예 9 및 10의 열가소성 수지 조성물은 경도, 충격강도 및 열변형 온도가 모두 적정 수준을 유지하였다. 이에 따라 실시예 9 및 10의 열가소성 수지 조성물은 경도, 내충격성 및 내열성의 조화가 잘 이루어졌고, 그 결과 필름 외관이 우수하였다.
- [0161] 제1 및 제2 그라프트 공중합체의 합이 각각 25 중량부, 30 중량부, 33 중량부인 비교예 4 내지 6의 열가소성 수지 조성물은 충격강도 및 열변형 온도가 우수하더라도, 경도가 저하되므로, 경도, 내충격성 및 내열성의 조화가 깨져서, 필름 외관이 저하되었다.
- [0162] 또한, 제1 그라프트 공중합체를 제2 그라프트 공중합체 대비 소량으로 포함한 비교예 7의 열가소성 수지 조성물은 비그라프트 공중합체로 제1 스티렌계 공중합체를 포함하더라도, 경도 및 충격강도가 현저하게 저하되었고, 이로 인해 경도, 내충격성 및 내열성의 조화가 깨져서, 필름 외관이 현저하게 저하되었다.
- [0163] 또한, 제1 그라프트 공중합체를 제2 그라프트 공중합체보다 소량으로 포함한 비교예 8의 열가소성 수지 조성물은 비그라프트 공중합체로 제1 스티렌계 공중합체를 포함하지 않았으므로, 비교예 7의 열가소성 수지 조성물보다 열변형 온도가 현저하게 저하되었다. 또한, 비교예 7의 열가소성 수지 조성물과 마찬가지로 비교예 8의 열가소성 수지 조성물도 경도, 내충격성 및 내열성의 조화가 깨져서, 필름 외관이 현저하게 저하되었다.
- [0164] 한편, 실시예 4의 열가소성 수지 조성물 대비 TiO_2 를 더 포함하는 실시예 11 및 12의 열가소성 수지 조성물은, 실시예 4의 열가소성 수지 조성물 대비 내후성이 현저하게 개선되었으나, 경도, 열변형 온도 및 충격강도에 큰 영향을 미치지 않으므로, 필름 외관은 여전히 우수하였다. 실시예 11의 열가소성 수지 조성물 대비 TiO_2 를 과량 포함하는 실시예 12의 열가소성 수지 조성물이 충격강도가 다소 저하되었으나, 내후성은 보다 개선되었다.
- [0165] 한편, 실시예 8의 열가소성 수지 조성물 대비 TiO_2 를 더 포함하는 실시예 13의 열가소성 수지 조성물은, 실시예 8의 열가소성 수지 조성물 대비 내후성이 현저하게 개선되었으나, 경도, 열변형 온도 및 충격강도에 큰 영향을 미치지 않으므로, 필름 외관은 여전히 우수하였다. 비교예 1의 열가소성 수지 조성물 보다 TiO_2 를 더 포함하는 비교예 9의 열가소성 수지 조성물은, 비교예 1의 열가소성 수지 조성물 대비 내후성이 현저하게 개선되었으나 경도, 열변형 온도 및 충격강도에 큰 영향을 미치지 않으므로, 필름 외관 특성은 여전히 우수하지 못하였다. 그리고, 비교예 3의 열가소성 수지 조성물 보다 TiO_2 를 더 포함하는 비교예 10의 열가소성 수지 조성물도, 비교예 3의 열가소성 수지 조성물 대비 내후성이 현저하게 개선되었으나 경도, 열변형 온도 및 충격강도에 큰 영향을 미치지 않으므로, 필름 외관 특성은 여전히 우수하지 못하였다.