

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0055675
(43) 공개일자 2020년05월21일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08L 33/12</i> (2006.01) <i>C08L 25/12</i> (2006.01)
 <i>C08L 25/14</i> (2006.01) <i>C08L 55/02</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08L 33/12</i> (2013.01)
 <i>C08L 25/12</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0144676
 (22) 출원일자 2019년11월13일
 심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장
 1020180139152 2018년11월13일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)</p> <p>(72) 발명자
 박춘호
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 황용연
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인태평양</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물**(57) 요약**

본 발명은 평균입경이 50.0 내지 90.0 nm인 아크릴계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 그래프트 중합한 그래프트 공중합체; C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 매트릭스 공중합체; 및 C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 첨가제를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로서, 상세하게는 기본 물성이 우수하면서, 신율, 가공성, 내후성, 착색성, 경도, 내화학성, 내스크래치성, 백화 현상, 표면 광택, 외관 품질이 개선된 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

- (52) CPC특허분류
C08L 25/14 (2013.01)
C08L 55/02 (2013.01)

장정민
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

- (72) 발명자
성다은
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
안용희
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
-

명세서

청구범위

청구항 1

평균입경이 50.0 내지 90.0 nm인 아크릴계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 그래프트 중합한 그래프트 공중합체;

C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 매트릭스 공중합체; 및

C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 첨가제를 포함하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 아크릴계 고무질 중합체는 평균입경이 65.0 내지 75.0 nm인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 매트릭스 공중합체는 C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합물인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 단량체 혼합물은

상기 C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 25 내지 75 중량%;

상기 방향족 비닐계 단량체 15 내지 60 중량%; 및

상기 비닐 시안계 단량체 1 내지 20 중량%를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 매트릭스 공중합체는 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합물인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 매트릭스 공중합체는 중량평균분자량이 50,000 내지 200,000 g/mol인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 중합체는 C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 2종 이상 포함하는 공중합체인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은

상기 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대하여,

상기 그래프트 공중합체 30 내지 80 중량%;

상기 매트릭스 공중합체 0.1 내지 30.0 중량%; 및

상기 첨가제 5 내지 50 중량%를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] [관련출원과의 상호인용]

[0002] 본 발명은 2018.11.13.에 출원된 한국 특허 출원 제10-2018-0139152호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[0003] [기술분야]

[0004] 본 발명은 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로서, 신율, 가공성, 내후성, 착색성, 내화학적성, 내스크래치성, 백화 현상, 표면 광택, 외관 품질이 개선된 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0006] 경화(curing) 공정을 포함하는 종래의 페인트 코팅 공정에서는 휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds)과 같은 유해한 물질들이 대기로 방출되는 환경 오염문제로 인해 전 세계적으로 법적 규제가 강화되고 있다.

[0007] 이러한 이유로, 현재 가전제품의 외관소재는 부식방지, 저마찰, 및 표면 광택을 위한 PCM(polymer coated metal)이 일반적으로 사용된다. 특히 최종 제품의 고급화 수요와 맞물려서 PCM 소재 중 비닐수지가 코팅된 VCM(vinyl coated metal)의 사용이 증가하는 추세이다. VCM은 아연도금강판 위에 PVC와 PET 필름이 코팅된 소재로 가전제품의 외관소재로 사용되고 있다. VCM은 나아가 건장재, 가구, 자동차, 전기재료, 지붕(roof tile) 등에 사용될 수 있다.

[0008] 현재 다양한 VCM용 코팅 소재를 개발하고 있으나, PVC와 PET 필름이 코팅된 외관소재는 내후성이 열세이므로, 내후성이 우수한 ASA 그래프트 공중합체가 대안이 될 수 있다. 이러한 ASA 그래프트 공중합체는 코어로 충격 향상을 위해 주로 아크릴계 고무질 중합체를 이용하고, 셸은 매트릭스 공중합체와의 착색성 및 분산성을 향상시키기 위해 스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 등을 사용한다.

[0009] ASA 그래프트 공중합체를 VCM에 적용하기 위해서는, 판금을 위한 프레스 공정 시 찢김을 방지하기 위한 높은 신율이 필요하고, 고온 가공 시에도 표면 품질이 우수해야 한다.

[0010] 이에 따라, 높은 신율을 가지면서, 고온 가공 시에도 기포가 발생하지 않는 ASA 그래프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 개발하고자 하는 노력이 계속되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 내충격성 및 경도 등의 기본 물성은 유지하면서, 신율, 가공성, 내후성, 착색성, 내화학성, 내스크래치성, 백화 현상, 표면 광택, 외관 품질이 개선된 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 평균입경이 50.0 내지 90.0 nm인 아크릴계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 그래프트 중합한 그래프트 공중합체; C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 매트릭스 공중합체; 및 C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 첨가제를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[0015]

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 내충격성 및 경도 등의 기본 물성이 우수하면서, 신율, 가공성, 내후성, 착색성, 내화학성, 내스크래치성, 백화 현상, 표면 광택, 외관 품질이 현저하게 개선될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0019] 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.

[0021] 본 발명에서 시드, 코어, 아크릴계 고무질 중합체 및 그래프트 공중합체의 평균입경은 동적 광산란(dynamic light scattering)법을 이용하여 측정할 수 있고, 상세하게는 Nicomp 380 HPL 장비(제품명, 제조사: Nicomp)를 이용하여 측정할 수 있다.

[0022] 본 명세서에서 평균입경은 동적 광산란법에 의해 측정되는 입도분포에 있어서의 산술 평균입경 즉, 산란강도 평균입경을 의미한다.

[0024] 본 발명에서 그래프트 공중합체의 그래프트율은 하기 식으로 산출할 수 있다.

[0026] 그래프트율(%): 그래프트된 단량체의 중량(g)/아크릴계 고무질 중합체의 중량(g) × 100

[0028] 그래프트된 단량체의 중량(g): 그래프트 공중합체 1 g을 아세톤 30 g 에 용해시키고 원심 분리한 후의 불용성 물질(gel)의 중량

[0029] 아크릴계 고무질 중합체의 중량(g): 그래프트 공중합체 분말 중 이론상 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체의 중량 또는 그래프트 공중합체의 제조 시 투입된 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체의 중량

- [0031] 본 발명에서 그래프트 공중합체의 셀의 중량평균분자량은 아크릴계 고무질 중합체에 그래프트된 방향족 비닐계 단량체 단위와 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 공중합체의 중량평균분자량을 의미할 수 있다.
- [0032] 본 발명에서 그래프트 공중합체의 셀의 중량평균분자량은 그래프트율 측정 시 아세톤에 녹은 부분(sol)을 테트라하이드로퓨란 용액에 녹인 후, 겔 투과 크로마토그래피를 통해 표준 PS(standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다.
- [0034] 본 발명에서 매트릭스 공중합체의 중량평균분자량은 용출액으로 테트라하이드로퓨란을 이용하고, 겔 투과 크로마토그래피를 통해 표준 시료인 Polymer Laboratories 사의 폴리(메틸 메타크릴레이트)에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다.
- [0036] 본 발명에서 매트릭스 공중합체의 중합전환율은 하기 식으로 계산될 수 있다.
- [0037]
$$\text{중합전환율}(\%) = \{(\text{실제로 수득된 공중합체의 고휘분 중량}) / (\text{처방상 투입된 단량체들의 중량})\} \times 100$$
- [0039] 본 발명에서 첨가제에 포함된 중합체의 중량평균분자량은 용출액으로 테트라하이드로퓨란을 이용하고, 겔 투과 크로마토그래피를 통해 표준 시료인 폴리(메틸 메타크릴레이트)(제조사: Polymer Laboratories)에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 첨가제에 포함된 중합체의 중합전환율은 중합체로부터 잔류 단량체 성분을 클로로포름(CHCl_3)과 메탄올을 이용한 재침전법으로 추출하고 가스 크로마토그래피/질량분광법(GC/MSD)을 이용하여 정량분석하여 측정할 수 있다.
- [0043] 본 발명에서 중합체는 1 종의 단량체를 중합하여 형성되는 단일 중합체(homopolymer) 및 2 종 이상의 단량체를 중합하여 형성되는 공중합체(copolymer)를 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [0045] 본 발명에서 방향족 비닐계 단량체 단위는 방향족 비닐계 단량체로부터 유래된 단위일 수 있고, 방향족 비닐계 단량체는 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, 2,4-디메틸 스티렌 및 비닐 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 스티렌이 바람직하다.
- [0047] 본 발명에서 비닐 시안계 단량체 단위는 비닐 시안계 단량체로부터 유래된 단위일 수 있고, 비닐 시안계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 에타크릴로니트릴로부터 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 아크릴로니트릴이 바람직하다.
- [0049] 본 발명에서 C_1 내지 C_3 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위는 C_1 내지 C_3 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체로부터 유래된 단위일 수 있고, C_1 내지 C_3 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 프로필 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 메틸 메타크릴레이트 및 메틸 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하다.
- [0051] **1. 열가소성 수지 조성물**
- [0052] 본 발명의 일실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 1) 평균입경이 50.0 내지 90.0 nm인 아크릴계 고무질 중합

체에 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 그래프트 중합한 그래프트 공중합체; 2) C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 매트릭스 공중합체; 및 3) C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 첨가체를 포함한다.

[0054] 이하, 본 발명의 일실시예에 따른 열가소성 수지 조성물의 구성요소에 대하여 상세하게 설명한다.

[0056] **1) 그래프트 공중합체**

[0057] 그래프트 공중합체는 평균입경이 50.0 내지 90.0 nm인 아크릴계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 그래프트 중합한 것이다.

[0059] 상기 그래프트 공중합체는 열가소성 수지 조성물의 내후성, 신율, 착색성, 내화학성, 가공성, 표면 광택 특성, 백화 특성을 개선시킬 수 있다.

[0061] 상기 아크릴계 고무질 중합체의 평균입경이 50.0 내지 90.0 nm이고, 바람직하게는 65.0 내지 75.0 nm일 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 상기 아크릴계 고무질 중합체의 평균입경이 작을수록 비표면적이 증가하기 때문에 내후성이 증가할 수 있다. 또한, 가시광선이 아크릴계 고무질 중합체를 통과할 수 있으므로, 착색성이 현저하게 개선될 수 있다. 또한, 상기 그래프트 공중합체가 열가소성 수지 조성물에 높은 함량으로 고르게 분산될 수 있으므로, 신율 및 백화 특성이 현저하게 개선될 수 있다. 상술한 범위 미만이면, 충격강도가 현저하게 저하될 수 있고, 상술한 범위를 초과하면, 백화 특성이 현저하게 저하될 수 있다.

[0063] 상기 그래프트 공중합체는 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 공중합한 공중합물일 수 있다.

[0065] 상기 그래프트 공중합체는 그래프트율이 25 내지 50 % 또는 30 내지 45 %일 수 있고, 이 중, 30 내지 45 %가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 아크릴계 고무질 중합체에 그래프트된 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위로 인해 매트릭스 공중합체와의 상용성이 현저하게 개선될 뿐만 아니라, 열가소성 수지 조성물의 신율, 백화 특성 및 내충격성이 현저하게 개선될 수 있다.

[0067] 상기 그래프트 공중합체는 셀의 중량평균분자량이 30,000 내지 200,000 g/mol, 50,000 내지 180,000 g/mol 또는 80,000 내지 150,000 g/mol일 수 있고, 이 중 80,000 내지 150,000 g/mol가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 다른 구성 요소들과 상용성이 향상되고, 열가소성 수지 조성물 내 아크릴계 고무질 중합체의 분산성이 향상될 수 있다.

[0069] 한편, 상기 그래프트 공중합체는 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 투입하고 가교 반응하여 시드를 제조하고, 상기 시드 존재 하에 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체를 투입하고 가교 반응하여 코어를 제조하고, 상기 코어의 존재 하에, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 투입하고 그래프트 중합하여 셀을 제조함으로써 제조될 수 있다.

[0070] 여기서, 상기 코어는 상술한 아크릴계 고무질 중합체를 의미할 수 있다.

[0071] 상기 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체는 부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트,

헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 노닐 (메트)아크릴레이트, 이소노닐 (메트)아크릴레이트 및 데실 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 부틸 아크릴레이트가 바람직하다.

- [0072] 상기 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체는 상기 그래프트 공중합체의 제조 시 투입되는 단량체들의 총 중량에 대하여, 30 내지 50 중량% 또는 35 내지 45 중량%로 투입될 수 있고, 이 중 35 내지 45 중량%로 투입되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그래프트 공중합체의 내후성, 내충격성, 표면 광택 특성, 신율 및 백화 특성이 보다 개선될 수 있다.
- [0073] 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 그래프트 공중합체의 제조 시 투입되는 단량체들의 총 중량에 대하여, 상기 그래프트 공중합체의 총 중량에 대하여, 30 내지 50 중량% 또는 35 내지 45 중량%로 투입될 수 있고, 이 중 35 내지 45 중량%로 투입되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그래프트 공중합체의 가공성이 보다 개선될 수 있을 뿐만 아니라, 그래프트 공중합체가 열가소성 수지 조성물 내에 보다 균일하게 분산될 수 있고, 열가소성 수지 조성물의 착색성을 보다 개선시킬 수 있다.
- [0074] 상기 비닐 시안계 단량체는 상기 그래프트 공중합체의 제조 시 투입되는 단량체들의 총 중량에 대하여, 10 내지 30 중량% 또는 15 내지 25 중량%로 투입될 수 있고, 이 중 15 내지 25 중량%로 투입되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그래프트 공중합체의 내화확성이 보다 개선될 수 있을 뿐만 아니라, 그래프트 공중합체가 열가소성 수지 조성물 내에 보다 균일하게 분산될 수 있고, 열가소성 수지 조성물의 착색성을 보다 개선시킬 수 있다.
- [0075] 한편, 상기 시드의 제조 시 투입되는 단량체들의 총 중량은 상기 그래프트 공중합체의 제조 시 투입되는 단량체들의 총 중량에 대하여, 1 내지 20 중량% 또는 5 내지 15 중량%일 수 있고, 이 중 5 내지 15 중량%가 바람직하다.
- [0076] 상기 코어의 제조 시 투입되는 단량체들의 총 중량은 상기 그래프트 공중합체의 제조 시 투입되는 단량체들의 총 중량에 대하여, 20 내지 50 중량% 또는 25 내지 45 중량%일 수 있고, 이 중 25 내지 45 중량%가 바람직하다.
- [0077] 상기 셀의 제조 시 투입되는 단량체들의 총 중량은 상기 그래프트 공중합체의 제조 시 투입되는 단량체들의 총 중량에 대하여, 40 내지 70 중량% 또는 45 내지 65 중량%일 수 있고, 이 중 45 내지 65 중량%가 바람직하다.
- [0079] 상기 그래프트 공중합체는 상기 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대하여, 30 내지 80 중량% 또는 35 내지 75 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 35 내지 75 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 신율, 내후성, 내화확성, 착색성, 가공성, 표면 광택 특성, 외관 품질 및 백화 특성을 현저하게 개선시킬 수 있다.
- [0081] **2) 매트릭스 공중합체**
- [0082] 상기 매트릭스 공중합체는 랜덤 공중합체로서, C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함한다.
- [0084] 상기 매트릭스 공중합체는 첨가제의 구성요소인 C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하고, 그래프트 공중합체의 셀의 구성요소인 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하므로, 그래프트 공중합체와 첨가제와 상용성이 뛰어나지만 아니라, 그래프트 공중합체와 중합체의 상용성을 개선시킬 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 일실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 고온 성형 시에도 상분리가 발생하지 않는다.
- [0085] 또한, 상기 매트릭스 공중합체는 열가소성 수지 조성물의 착색성, 내후성, 경도를 보다 개선시킬 수 있다.
- [0087] 상기 매트릭스 공중합체는 C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합물일 수 있다.

- [0088] 상기 단량체 혼합물은 상기 C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체를 25 내지 75 중량% 또는 30 내지 70 중량%로 포함할 수 있고, 이 중 30 내지 70 중량%로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 첨가제에 포함된 중합체와의 상용성이 현저하게 개선될 뿐만 아니라, 열가소성 수지 조성물의 착색성, 내후성 및 경도를 현저하게 개선시킬 수 있다.
- [0089] 상기 단량체 혼합물은 상기 방향족 비닐계 단량체를 15 내지 60 중량% 또는 20 내지 55 중량%로 포함할 수 있고, 이 중 20 내지 55 중량%로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그래프트 공중합체와의 상용성이 현저하게 개선될 뿐만 아니라, 열가소성 수지 조성물의 착색성, 내후성 및 경도를 현저하게 개선시킬 수 있다.
- [0090] 상기 단량체 혼합물은 상기 비닐 시안계 단량체를 1 내지 20 중량% 또는 5 내지 15 중량%로 포함할 수 있고, 이 중 5 내지 15 중량%로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그래프트 공중합체와의 상용성이 현저하게 개선될 뿐만 아니라, 열가소성 수지 조성물의 착색성, 내후성 및 경도를 현저하게 개선시킬 수 있다.
- [0092] 상기 매트릭스 공중합체는 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합체일 수 있다.
- [0094] 상기 매트릭스 공중합체는 중량평균분자량이 50,000 내지 200,000 g/mol, 60,000 내지 170,000 g/mol 또는 70,000 내지 140,000 g/mol일 수 있고, 이 중 70,000 내지 140,000 g/mol인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 가공성, 상용성 및 경도의 밸런스가 우수해질 수 있다.
- [0096] 상기 매트릭스 공중합체는 상기 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대하여, 0.1 내지 30.0 중량% 또는 1.0 내지 25.0 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 1.0 내지 25.0 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그래프트 공중합체와 첨가제의 상용성이 현저하게 개선될 뿐만 아니라, 열가소성 수지 조성물의 착색성, 내후성 및 경도가 현저하게 개선될 수 있다.
- [0098] **3) 첨가제**
- [0100] 첨가제는 C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 포함한다.
- [0102] 상기 첨가제는 열가소성 수지 조성물의 경도, 표면 광택, 내스크래치성, 외관 품질 및 내후성을 개선시킬 수 있다.
- [0104] 상기 중합체는 중량평균분자량이 150,000 내지 250,000 g/mol, 170,000 내지 230,000 g/mol 또는 190,000 내지 210,000 g/mol일 수 있고, 이 190,000 내지 210,000 g/mol이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 가공 시 중합체로부터 유래된 가스가 발생하지 않고, 중합체가 분해되지 않을 수 있다. 또한, 열가소성 수지 조성물의 경도, 내후성, 표면 광택, 내스크래치성 및 외관 품질을 현저하게 개선시킬 수 있다.
- [0106] 상기 중합체는 폴리(메틸 메타크릴레이트)일 수 있다.
- [0108] 상기 중합체는 투명도 및 가공성을 개선시키기 위하여, C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 2종 이상 포함하는 공중합체일 수 있고, 바람직하게는 C₁ 내지 C₃의 알킬 메타크릴레이트계 단량체 단위 및 C₁ 내지 C₃의 알킬 아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다. 상기 공중합체는 C₁ 내지 C₃의 알킬 메타크릴레이트계 단량체 및 C₁ 내지 C₃의 알킬 아크릴레이트계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합물

일 수 있다. 이 때, 상기 단량체 혼합물은 C₁ 내지 C₃의 알킬 메타크릴레이트계 단량체 및 C₁ 내지 C₃의 알킬 아크릴레이트계 단량체를 80:20 내지 99:1 또는 85:15 내지 95:5의 중량비로 포함할 수 있고, 이 중, 85:15 내지 95:5의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 가공성, 표면 광택, 경도, 인장강도의 밸런스가 우수해질 수 있다.

[0110] 상기 공중합체는 메틸 메타크릴레이트 및 메틸 아크릴레이트의 공중합물일 수 있다.

[0112] 상기 중합체는 상기 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대하여, 5 내지 50 중량%, 또는 10 내지 45 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 10 내지 45 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 경도, 내후성, 표면 광택, 내스크래치성 및 외관 품질이 현저하게 개선될 수 있다.

[0114] 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.

[0116] **제조예 1**

[0117] <시드의 제조>

[0118] 질소 치환된 반응기에 부틸 아크릴레이트 10 중량부, 개시제로 과황산칼륨 0.04 중량부, 유화제로 디-2-에틸헥실 설폭속시네이트 나트륨염 2 중량부, 가교제로 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 0.02 중량부, 그래프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.04 중량부, 전해질로 NaHCO₃ 0.1 중량부 및 증류수 40 중량부를 일괄 투입하고, 65 °C로 승온시킨 후, 1 시간 동안 중합한 후, 종료하여 시드인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체(평균입경: 52.5 nm)를 수득하였다.

[0120] <코어의 제조>

[0121] 상기 시드가 수득된 반응기에 부틸 아크릴레이트 30 중량부, 유화제로 디-2-에틸헥실 설폭속시네이트 나트륨염 0.5 중량부, 가교제로 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.2 중량부, 그래프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.2 중량부, 전해질로 NaHCO₃ 0.1 중량부 및 증류수 20 중량부를 포함하는 혼합물과, 개시제인 과황산칼륨 0.06 중량부 각각을 70 °C에서 3 시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하고, 연속 투입이 완료된 후 1 시간 동안 더 중합한 후, 종료하여 코어인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체(평균입경: 68.5 nm)를 수득하였다.

[0123] <그래프트 공중합체의 제조>

[0124] 상기 코어가 수득된 반응기에 스티렌 40 중량부, 아크릴로니트릴 20 중량부, 유화제로 로진산칼륨염 1.4 중량부, 전해질로 KOH 0.042 중량부, 분자량 조절제로 t-도데실 머캅탄 0.05 중량부, 및 증류수 63 중량부를 포함하는 혼합물과 개시제로 과황산칼륨 0.1 중량부 각각을 70 °C에서 5 시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하고, 연속 투입이 완료된 후, 70 °C에서 1 시간 동안 더 중합한 후, 60 °C까지 냉각시켜 중합을 종료하고 그래프트 공중합체 라텍스(평균입경: 95.0 nm)를 수득하였다. 여기서 그래프트 공중합체 라텍스의 중합전환율은 98 %이었으며, pH는 9.5, 그래프트율은 42 %이었다.

[0125] 상기 그래프트 공중합체 라텍스에 염화칼슘 수용액 (농도: 10 중량%) 2 중량부를 투입하고 85 °C에서 상압 응집하고, 95 °C에서 숙성하고, 탈수 및 세척하고, 90 °C의 열풍으로 30 분 동안 건조한 후 그래프트 공중합체 분말을 제조하였다.

[0127] **제조예 2**

- [0128] <시드의 제조>
- [0129] 질소 치환된 반응기에 스티렌 7.5 중량부, 아크릴로니트릴 2.5 중량부, 유화제로 디-2-에틸헥실 셀폭속시네이트 나트륨염 0.2 중량부, 가교제로 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 0.04 중량부, 그래프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.04 중량부, 전해질로 NaHCO₃ 0.2 중량부 및 증류수 40 중량부를 일괄 투입하고, 70 °C로 승온시킨 후, 과황산칼륨 0.05 중량부를 일괄 투입하여 중합을 개시하였다. 이 후, 70 °C에서 1 시간 동안 중합한 후, 종료하여 시드인 스티렌-아크릴로니트릴 고무질 중합체(평균입경: 160.0 nm)를 수득하였다.
- [0131] <코어의 제조>
- [0132] 상기 시드가 수득된 반응기에 부틸 아크릴레이트 40 중량부, 유화제로 디-2-에틸헥실 셀폭속시네이트 나트륨염 0.5 중량부, 가교제로 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.2 중량부, 그래프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.2 중량부, 전해질로 NaHCO₃ 0.1 중량부, 과황산칼륨 0.05 중량부 및 증류수 20 중량부를 포함하는 혼합물을 70 °C에서 3 시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하고, 연속 투입이 완료된 후 1 시간 동안 더 중합한 후, 종료하여 코어인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체(평균입경: 280.0 nm)를 수득하였다.
- [0134] <그래프트 공중합체의 제조>
- [0135] 상기 코어가 수득된 반응기에 스티렌 37.5 중량부, 아크릴로니트릴 12.5 중량부, 개시제로 과황산칼륨 0.1 중량부, 유화제로 로진산 칼륨염 1.5 중량부, 분자량 조절제로 t-도데실 머캡탄 0.05 중량부, 및 증류수 63 중량부를 포함하는 혼합물과, 개시제인 과황산칼륨 0.1 중량부 각각을 70 °C에서 5 시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하고, 연속 투입이 완료된 후, 75 °C에서 1 시간 동안 더 중합한 후, 60 °C까지 냉각시켜 중합을 종료하고 그래프트 공중합체 라텍스(평균입경: 350.0 nm)를 수득하였다. 여기서 그래프트 공중합체 라텍스의 중합전환율은 98 %이었으며, pH는 9.5, 그래프트율은 38 %이었다.
- [0136] 상기 그래프트 공중합체 라텍스에 염화칼슘 수용액 (농도: 10 중량%) 2 중량부를 투입하고 85 °C에서 상압 응집하고, 95 °C에서 숙성하고, 탈수 및 세척하고, 90 °C의 열풍으로 30 분 동안 건조한 후 그래프트 공중합체 분말을 제조하였다.
- [0138] **제조예 3**
- [0139] 디나트륨 에틸렌디아민 테트라아세테이트 0.015 중량부, 포름알데히드 나트륨 셀폭실레이트 0.02 중량부, 황산 제1철 7수염 0.001 중량부 및 증류수 1.165 중량부를 포함하는 활성화제 용액을 제조하였다.
- [0140] 한편, 온도계, 질소 투입기, 냉각기 및 교반기를 장착한 3 리터 4구 반응기에 증류수 100 중량부, 유화제로 나트륨 라우릴 설페이트 수용액(농도: 3 중량%) 4 중량부를 투입하고, 교반하면서, 메틸 메타크릴레이트 9 중량부, 스티렌 15.75 중량부, 아크릴로니트릴 5.25 중량부, 분자량 조절제로 t-도데실 머캡탄 0.01 중량부를 투입하였다. 이어서, 질소를 연속적으로 투입하면서 60 °C까지 승온시켰다.
- [0141] 반응기 내 온도를 60 °C로 유지하면서 개시제로 과황산칼륨 수용액(농도: 3 중량%) 0.3 중량부, 활성화제 용액 5 중량부를 일괄 투입하고, 2 시간 동안 중합한 후, 공중합체 라텍스를 수득하였다.
- [0142] 한편, 증류수 50 중량부, 나트륨 라우릴 설페이트 수용액(농도: 3 중량%) 5 중량부, 메틸 메타크릴레이트 21 중량부, 스티렌 36.75 중량부, 아크릴로니트릴 12.25 중량부를 혼합하고, 안정화시켜 프리에멀전을 제조하였다.
- [0143] 상기 반응기를 65 °C로 승온시킨 후, 상기 프리에멀전, 개시제로 과황산칼륨 수용액(농도: 3 중량%) 0.1 중량부, 활성화제 용액 5 중량부를 일괄 투입하고, 2 시간 동안 중합하여 중합체 라텍스를 제조하였다. 이때, 중합체 라텍스의 중합전환율은 99%이고, 평균입경은 0.15 μm, 중량평균분자량은 80,000 g/mol이었다.
- [0144] 상기 중합체 라텍스를 상온에서 서서히 냉각한 후, - 15 °C에서 8 시간 동안 냉각하였다. 냉각된 공중합체 라텍스를 상온에서 녹이면 2 상으로 분리되는 데, 바닥으로 가라앉은 부분을 수거하였다. 수거된 부분을 증류수로 세척하고, 진공 오븐에서 24 시간 건조시켜 수분과 미반응 단량체를 제거한 후 회고 미세한 형태의 입자를 수득하였다.

[0146] **제조예 4**

[0147] 디나트륨 에틸렌디아민 테트라아세테이트 0.015 중량부, 포름알데히드 나트륨 설펍실레이트 0.02 중량부, 황산 제1철 7수염 0.001 중량부 및 증류수 1.165 중량부를 포함하는 활성화제 용액을 제조하였다.

[0148] 한편, 온도계, 질소 투입기, 냉각기 및 교반기를 장착한 3 리터 4구 반응기에 증류수 100 중량부, 유화제로 나트륨 라우릴 설펍레이트 수용액(농도: 3 중량%) 4 중량부를 투입하고, 교반하면서, 메틸 메타크릴레이트 21 중량부, 스티렌 6.75 중량부, 아크릴로니트릴 2.25 중량부, 분자량 조절제로 t-도데실 머캅탄 0.01 중량부를 투입하였다. 이어서, 질소를 연속적으로 투입하면서 60 °C까지 승온시켰다.

[0149] 반응기 내 온도를 60 °C로 유지하면서 개시제로 과황산칼륨 수용액(농도: 3 중량%) 0.3 중량부, 활성화제 용액 5 중량부를 일괄 투입하고, 2 시간 동안 중합한 후, 공중합체 라텍스를 수득하였다.

[0150] 한편, 증류수 50 중량부, 나트륨 라우릴 설펍레이트 수용액(농도: 3 중량) 5 중량부, 메틸 메타크릴레이트 49 중량부, 스티렌 15.75 중량부, 아크릴로니트릴 5.25 중량부를 혼합하고, 안정화시켜 프리에멀전을 제조하였다.

[0151] 상기 반응기를 65 °C로 승온시킨 후, 상기 프리에멀전, 개시제로 과황산칼륨 수용액(농도: 3 중량%) 0.1 중량부, 활성화제 용액 5 중량부를 일괄 투입하고, 2 시간 동안 중합하여 중합체 라텍스를 제조하였다. 이때, 중합체 라텍스의 중합전환율은 99%이고, 평균입경은 150.0 nm, 중량평균분자량은 80,000 g/mol이었다.

[0152] 상기 중합체 라텍스를 상온에서 서서히 냉각한 후, - 15 °C에서 8 시간 동안 냉각하였다. 냉각된 공중합체 라텍스를 상온에서 녹이면 2 상으로 분리되는 데, 바닥으로 가라앉은 부분을 수거하였다. 수거된 부분을 증류수로 세척하고, 진공 오븐에서 24 시간 건조시켜 수분과 미반응 단량체를 제거한 후 회고 미세한 형태의 입자를 수득하였다.

[0154] **제조예 5**

[0155] 디나트륨 에틸렌디아민 테트라아세테이트 0.015 중량부, 포름알데히드 나트륨 설펍실레이트 0.02 중량부, 황산 제1철 7수염 0.001 중량부 및 증류수 1.165 중량부를 포함하는 활성화제 용액을 제조하였다.

[0156] 한편, 온도계, 질소 투입기, 냉각기 및 교반기를 장착한 3 리터 4구 반응기에 증류수 100 중량부, 유화제로 나트륨 라우릴 설펍레이트 수용액(농도: 3 중량%) 4 중량부를 투입하고, 교반하면서, 메틸 메타크릴레이트 4.5 중량부, 스티렌 19.12 중량부, 아크릴로니트릴 6.38 중량부, 분자량 조절제로 t-도데실 머캅탄 0.01 중량부를 투입하였다. 이어서, 질소를 연속적으로 투입하면서 60 °C까지 승온시켰다.

[0157] 반응기 내 온도를 60 °C로 유지하면서 개시제로 과황산칼륨 수용액(농도: 3 중량%) 0.3 중량부, 활성화제 용액 5 중량부를 일괄 투입하고, 2 시간 동안 중합한 후, 공중합체 라텍스를 수득하였다.

[0158] 한편, 증류수 50 중량부, 나트륨 라우릴 설펍레이트 수용액(농도: 3 중량) 5 중량부, 메틸 메타크릴레이트 10.5 중량부, 스티렌 44.63 중량부, 아크릴로니트릴 14.87 중량부를 혼합하고, 안정화시켜 프리에멀전을 제조하였다.

[0159] 상기 반응기를 65 °C로 승온시킨 후, 상기 프리에멀전, 개시제로 과황산칼륨 수용액(농도: 3 중량%) 0.1 중량부, 활성화제 용액 5 중량부를 일괄 투입하고, 2 시간 동안 중합하여 중합체 라텍스를 제조하였다. 이때, 중합체 라텍스의 중합전환율은 99%이고, 평균입경은 150.0 nm, 중량평균분자량은 80,000 g/mol이었다.

[0160] 상기 중합체 라텍스를 상온에서 서서히 냉각한 후, - 15 °C에서 8 시간 동안 냉각하였다. 냉각된 공중합체 라텍스를 상온에서 녹이면 2 상으로 분리되는 데, 바닥으로 가라앉은 부분을 수거하였다. 수거된 부분을 증류수로 세척하고, 진공 오븐에서 24 시간 건조시켜 수분과 미반응 단량체를 제거한 후 회고 미세한 형태의 입자를 수득하였다.

[0162] **제조예 6**

[0163] 디나트륨 에틸렌디아민 테트라아세테이트 0.015 중량부, 포름알데히드 나트륨 설펍실레이트 0.02 중량부, 황산 제1철 7수염 0.001 중량부 및 증류수 1.165 중량부를 포함하는 활성화제 용액을 제조하였다.

[0164] 한편, 온도계, 질소 투입기, 냉각기 및 교반기를 장착한 3 리터 4구 반응기에 증류수 100 중량부, 유화제로 나

트롬 라우릴 설페이트 수용액(농도: 3 중량%) 4 중량부를 투입하고, 교반하면서, 메틸 메타크릴레이트 25.5 중량부, 스티렌 3.38 중량부, 아크릴로니트릴 1.12 중량부, 분자량 조절제로 t-도데실 머캅탄 0.01 중량부를 투입하였다. 이어서, 질소를 연속적으로 투입하면서 60 °C까지 승온시켰다.

- [0165] 반응기 내 온도를 60 °C로 유지하면서 개시제로 과황산칼륨 수용액(농도: 3 중량%) 0.3 중량부, 활성화제 용액 5 중량부를 일괄 투입하고, 2 시간 동안 중합한 후, 공중합체 라텍스를 수득하였다.
- [0166] 한편, 증류수 50 중량부, 나트륨 라우릴 설페이트 수용액(농도: 3 중량) 5 중량부, 메틸 메타크릴레이트 59.5 중량부, 스티렌 7.88 중량부, 아크릴로니트릴 2.62 중량부를 혼합하고, 안정화시켜 프리에멀전을 제조하였다.
- [0167] 상기 반응기를 65 °C로 승온시킨 후, 상기 프리에멀전, 개시제로 과황산칼륨 수용액(농도: 3 중량%) 0.1 중량부, 활성화제 용액 5 중량부를 일괄 투입하고, 2 시간 동안 중합하여 중합체 라텍스를 제조하였다. 이때, 중합체 라텍스의 중합전환율은 99%이고, 평균입경은 150.0 nm, 중량평균분자량은 80,000 g/mol이었다.
- [0168] 상기 중합체 라텍스를 상온에서 서서히 냉각한 후, - 15 °C에서 8 시간 동안 냉각하였다. 냉각된 공중합체 라텍스를 상온에서 녹이면 2 상으로 분리되는 데, 바닥으로 가라앉은 부분을 수거하였다. 수거된 부분을 증류수로 세척하고, 진공 오븐에서 24 시간 건조시켜 수분과 미반응 단량체를 제거한 후 회고 미세한 형태의 입자를 수득하였다.

[0170] **제조예 7**

- [0171] 질소 치환된 26 ℓ의 제1 반응기에 톨루엔 25 중량부, 스티렌 75 중량부, 아크릴로니트릴 25 중량부, 개시제로 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 사이클로헥산 0.02 중량부, 분자량 조절제로 n-도데실 머캅탄 0.08 중량부를 포함하는 중합 용액을 14 ℓ/시의 속도로 1 시간 동안 연속 투입하면서, 140 °C에서 중합하여 제1 공중합물을 수득하고, 상기 제1 공중합물을 질소 치환된 26 ℓ의 제2 반응기에 14 ℓ/시의 속도로 1 시간 동안 연속 투입하면서 150 °C로 중합하여 제2 공중합물을 수득하였다. 이때 중합전환율이 60% 이었다. 수득된 제2 공중합물을 휘발조로 이송하여 215 °C로 미반응 단량체 및 반응 매질을 제거하고 펠렛 형태의 공중합체(중량평균분자량: 120,000 g/mol)를 제조하였다.

[0173] **실시에 및 비교예**

- [0175] 하기 실시에 및 비교예에서 사용된 성분의 사양은 다음과 같다.

[0177] (A) 그래프트 공중합체

- [0178] (A-1) 소입경 그래프트 공중합체: 제조예 1의 그래프트 공중합체를 사용하였다.
- [0179] (A-2) 대입경 그래프트 공중합체: 제조예 2의 그래프트 공중합체를 사용하였다.

[0181] (B) 매트릭스 공중합체

- [0182] (B-1) 제1 매트릭스 공중합체: 제조예 3의 공중합체를 사용하였다.
- [0183] (B-2) 제2 매트릭스 공중합체: 제조예 4의 공중합체를 사용하였다.
- [0184] (B-3) 제3 매트릭스 공중합체: 제조예 5의 공중합체를 사용하였다.
- [0185] (B-4) 제4 매트릭스 공중합체: 제조예 6의 공중합체를 사용하였다.
- [0186] (B-5) 제5 매트릭스 공중합체: 제조예 7의 공중합체를 사용하였다.

- [0188] (C) 첨가제: LG MMA 社의 IH830(메틸 메타크릴레이트 및 메틸 아크릴레이트의 공중합물)을 건조한 후 그대로 사

용하였다.

[0190] 상술한 성분을 하기 [표 1] 내지 [표 3]에 기재된 함량대로 혼합하고 교반하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0192] **실험예 1**

[0193] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 압출 및 사출하여 시편을 제조하였다. 시편의 물성을 하기에 기재된 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 [표 1] 내지 [표 3]에 기재하였다.

[0195] ① 충격강도(kg·cm/cm): ASTM 256에 의거하여 측정하였다.

[0196] ② 경도: ASTM 785에 의거하여 측정하였다.

[0197] ③ 신율(%): ASTM D638에 의거하여 측정하였다.

[0198] ④ 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 J1960조건으로 2,000 시간 동안 테스트를 진행하였고, 하기 ΔE 는 촉진 내후성 시험 전후의 산술평균 값이며, 값이 0에 가까울수록 내후성이 우수함을 나타낸다.

[0199]
$$\Delta E = \sqrt{(L' - L_0)^2 + (a' - a_0)^2 + (b' - b_0)^2}$$

[0200] 상기 식에서, L' , a' 및 b' 은 시편에 2,000 시간 동안 SAE J1960 조건으로 광을 조사한 후에 CIE LAB 색 좌표계로 측정된 L, a 및 b 값이고, L₀, a₀ 및 b₀는 광 조사 전에 CIE LAB 색 좌표계로 측정된 L, a 및 b 값이다.

[0202] **실험예 2**

[0203] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물에 검정색 안료인 무일화성 社의 CB5093을 컴파운딩하고, 시트 압출기를 이용하여 폭 10 cm, 두께 0.15 mm의 시트를 제조하고, 시트의 물성을 하기에 기재된 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 [표 1] 내지 [표 3]에 기재하였다.

[0205] ⑤ 트리밍성: 수정하이텍 社의 SJ600로 300rpm으로 절단한 후, 절단 면을 육안으로 확인하였다

[0206] ○: 양호, ×: 불량

[0208] **실험예 3**

[0209] 실험예 2에서 제조된 시트와 아연도금강판을 접착제를 이용하여 200 °C에서 접착시켜 시편을 제조하였다. 상기 시편의 물성을 하기에 기재된 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 [표 1] 내지 [표 3]에 기재하였다.

[0211] ⑥ 백화: Labthink 社의 FDI(Ball Drop 테스트기)을 이용하여 1 kg의 쇠파스를 1 m 높이에서 상기 시편 상에 떨어뜨린 후, 측정하였다.

[0212] ○: 백화 현상 미발생

[0213] ×: 백화 현상 발생 또는 시트가 찢어지거나 갈라짐

[0215] ⑦ 표면 광택: ASTM D523에 의거하여 NIPPON DENSHOKU 社의 VG7000(광택 측정기)를 이용하여 60 ° 에서 광택을

측정하였다.

[0217] ⑧ 외관 품질: 시편의 외관을 육안으로 관찰하였다.

[0218] ○: 전체적으로 광택 차이와 표면 굴곡이 없음

[0219] ×: 국부적으로 광택 차이가 있고, 표면 굴곡이 있음.

표 1

[0221]

구분		실시예							
		1	2	3	4	5	6	7	8
(A) 그래프트 공중합체 (중량부)	(A-1)	60	40	80	70	60	40	60	60
	(A-2)	-	-	-	-	-	-	-	-
(B) 매트릭스 공중합체 (중량부)	(B-1)	15.0	-	-	-	-	-	-	-
	(B-2)	-	20.0	5.0	10.0	-	-	-	-
	(B-3)	-	-	-	-	20.0	-	15.0	-
	(B-4)	-	-	-	-	-	30.0	-	15.0
(C) 첨가제 (중량부)		25	40	15	20	20	30	25	25
충격강도		10.80	7.50	18.30	13.90	7.50	3.50	4.20	4.50
경도		86	101	65	76	85	98	78	85
신율		88	58	156	132	25	17	29	25
내후성		0.60	0.58	0.74	0.61	2.27	0.61	2.96	1.21
트리밍성		○	○	○	○	○	×	×	×
백화		○	○	○	○	×	×	×	×
표면 광택		113	119	91	99	55	105	48	55
외관 품질		○	○	○	○	×	×	×	×

(A-1) 소입경 그래프트 공중합체: 평균입경이 68.5 nm인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴이 그래프트된 제조예 1의 그래프트 공중합체
 (A-2) 대입경 그래프트 공중합체: 평균입경이 280.0 nm인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴이 그래프트된 제조예 2의 그래프트 공중합체
 (B-1) 제1 매트릭스 공중합체: 메틸 메타크릴레이트 30 중량부, 스티렌 52.5 중량부 및 아크릴로니트릴 17.5 중량부의 공중합물인 제조예 3의 공중합체(중량평균분자량: 80,000 g/mol)
 (B-2) 제2 매트릭스 공중합체: 메틸 메타크릴레이트 70 중량부, 스티렌 22.5 중량부 및 아크릴로니트릴 7.5 중량부의 공중합물인 제조예 4의 공중합체(중량평균분자량: 80,000 g/mol)
 (B-3) 제3 매트릭스 공중합체: 메틸 메타크릴레이트 15 중량부, 스티렌 63.75 중량부 및 아크릴로니트릴 21.25 중량부의 공중합물인 제조예 5의 공중합체(중량평균분자량: 80,000 g/mol)
 (B-4) 제4 매트릭스 공중합체: 메틸 메타크릴레이트 85 중량부, 스티렌 11.26 중량부 및 아크릴로니트릴 3.74 중량부의 공중합물인 제조예 6의 공중합체(중량평균분자량: 80,000 g/mol)
 (C) 첨가제: LG MMA 社의 IH830(메틸 메타크릴레이트 및 메틸 아크릴레이트의 공중합물)

표 2

[0222]

구분		비교예				
		1	2	3	4	5
(A) 그래프트 공중합체 (중량부)	(A-1)	-	-	30	60	60
	(A-2)	60	40	30	-	-
(B) 매트릭스 공중합체 (중량부)	(B-1)	-	-	-	-	-
	(B-2)	-	60.0	-	-	-
	(B-5)	40.0	-	40.0	-	15.0
(C) 첨가제 (중량부)		-	-	-	40	25
충격강도		40.30	13.60	30.80	4.40	5.20

경도	90	104	84	85	77
신율	40	25	89	25	26
내후성	12.50	1.27	5.18	0.93	3.26
트리밍성	○	×	○	×	×
백화	×	×	○	×	×
표면 광택	42	67	45	50	44
외관 품질	×	×	×	×	×

(A-1) **소입경 그래프트 공중합체**: 평균입경이 68.5 nm인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴이 그래프트된 제조예 1의 그래프트 공중합체
 (A-2) **대입경 그래프트 공중합체**: 평균입경이 280.0 nm인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴이 그래프트된 제조예 2의 그래프트 공중합체
 (B-1) **제1 매트릭스 공중합체**: 메틸 메타크릴레이트 30 중량부, 스티렌 52.5 중량부 및 아크릴로니트릴 17.5 중량부의 공중합물인 제조예 3의 공중합체(중량평균분자량: 80,000 g/mol)
 (B-2) **제2 매트릭스 공중합체**: 메틸 메타크릴레이트 70 중량부, 스티렌 22.5 중량부 및 아크릴로니트릴 7.5 중량부의 공중합물인 제조예 4의 공중합체(중량평균분자량: 80,000 g/mol)
 (B-5) **제5 매트릭스 공중합체**: 스티렌 75 중량부 및 아크릴로니트릴 25 중량부의 공중합물인 제조예 7의 공중합체(중량평균분자량: 120,000 g/mol)
 (C) **첨가제**: LG MMA 社의 IH830(메틸 메타크릴레이트 및 메틸 아크릴레이트의 공중합물)

표 3

구분		비교예				
		6	7	8	9	10
(A) 그래프트 공중합체 (중량부)	(A-1)	40	80	67	-	-
	(A-2)	-	-	-	60	40
(B) 매트릭스 공중합체 (중량부)	(B-1)	-	-	33.0	15.0	-
	(B-2)	-	20.0	-	-	20.0
	(B-5)	20.0	-	-	-	-
(C) 첨가제 (중량부)		40	-	-	25	40
충격강도		3.10	21.50	7.20	49.60	35.00
경도		84	54	65	87	103
신율		19	142	101	121	81
내후성		2.73	1.82	2.51	1.84	1.25
트리밍성		×	×	×	○	○
백화		×	○	×	×	×
표면 광택		54	72	70	92	96
외관 품질		×	○	○	○	○

(A-1) **소입경 그래프트 공중합체**: 평균입경이 68.5 nm인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴이 그래프트된 제조예 1의 그래프트 공중합체
 (A-2) **대입경 그래프트 공중합체**: 평균입경이 280.0 nm인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴이 그래프트된 제조예 2의 그래프트 공중합체
 (B-1) **제1 매트릭스 공중합체**: 메틸 메타크릴레이트 30 중량부, 스티렌 52.5 중량부 및 아크릴로니트릴 17.5 중량부의 공중합물인 제조예 3의 공중합체(중량평균분자량: 80,000 g/mol)
 (B-2) **제2 매트릭스 공중합체**: 메틸 메타크릴레이트 70 중량부, 스티렌 22.5 중량부 및 아크릴로니트릴 7.5 중량부의 공중합물인 제조예 4의 공중합체(중량평균분자량: 80,000 g/mol)
 (B-5) **제5 매트릭스 공중합체**: 스티렌 75 중량부 및 아크릴로니트릴 25 중량부의 공중합물인 제조예 7의 공중합체(중량평균분자량: 120,000 g/mol)
 (C) **첨가제**: LG MMA 社의 IH830(메틸 메타크릴레이트 및 메틸 아크릴레이트의 공중합물)

[0223]

[0224]

표 1 내지 표 3을 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 4의 열가소성 수지 조성물은 소입경 그래프트 공중합체의 함량이 높아질수록, 충격강도, 및 신율이 우수해지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 2 내지 실시예 4의 열가소성 수지 조성물은 매트릭스 공중합체 및 첨가제의 함량이 높아질수록, 경도, 내후성 및 표면 광택이 우수해지는 것을 확인할 수 있었다. 실시예 1, 실시예 7 및 실시예 8을 비교하면, 메틸 메타크릴레이트 30 중량부로 제조된 매트릭스 공중합체를 포함하는 실시예 1의 열가소성 수지 조성물이, 메틸 메타크릴레이트 15 중량부로 제조된 매트릭스 공중합체를 포함하는 실시예 7의 열가소성 수지 조성물 대비 충격강도, 경도, 신율, 내후성, 트

리밍성, 백화, 표면 광택 및 외관 품질이 모두 우수한 것을 확인할 수 있었다. 실시예 1과 실시예 8을 비교하면, 메틸 메타크릴레이트 30 중량부로 제조된 매트릭스 공중합체를 포함하는 실시예 1의 열가소성 수지 조성물이, 메틸 메타크릴레이트 85 중량부로 제조된 매트릭스 공중합체를 포함하는 실시예 7의 열가소성 수지 조성물 대비 충격강도, 신율, 내후성, 트리밍성, 백화, 표면 광택 및 외관 품질이 모두 우수한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 메틸 메타크릴레이트를 적정량 포함하는 매트릭스 공중합체를 이용하면, 그래프트 공중합체 및 첨가제와의 상용성이 현저하게 개선되어, 충격강도, 신율, 내후성, 트리밍성, 백화, 표면 광택 및 외관 품질이 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

- [0225] 실시예 1과 비교예 4를 비교하면, 매트릭스 공중합체를 포함하는 실시예 1의 열가소성 수지 조성물이, 매트릭스 공중합체를 포함하지 않는 비교예 4의 열가소성 수지 조성물 대비, 충격강도, 신율, 내후성, 트리밍성, 백화, 표면 광택 및 외관 품질이 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0226] 실시예 1과 비교예 5를 비교하면, 실시예 1의 열가소성 수지 조성물이, 스티렌/아크릴로니트릴 중합체를 매트릭스 공중합체로 포함하는 비교예 5의 열가소성 수지 조성물 대비 충격강도, 경도, 신율, 내후성, 트리밍성, 백화, 표면 광택 및 외관 품질이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 매트릭스 공중합체를 이용하면, 그래프트 공중합체 및 첨가제와의 상용성이 현저하게 개선되어, 충격강도, 신율, 내후성, 트리밍성, 백화, 표면 광택 및 외관 품질이 현저하게 개선되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0227] 실시예 1과 비교예 8을 비교하면, 실시예 1의 열가소성 수지 조성물이, 소입경 그래프트 공중합체를 67 중량부로 포함하지만 첨가제를 포함하지 않는 비교예 8 대비 충격강도, 경도, 내후성, 트리밍성, 백화, 표면 광택 및 외관 품질이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터, 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 매트릭스 공중합체를 이용하면, 그래프트 공중합체 및 첨가제와의 상용성이 현저하게 개선되어, 그래프트 공중합체를 소량으로 포함하여도 충격강도, 트리밍성, 백화, 표면 광택이 개선되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0228] 실시예 1과 비교예 9를 비교하면, 소입경 그래프트 공중합체를 포함하는 실시예 1의 열가소성 수지 조성물이, 대입경 그래프트 공중합체를 포함하는 비교예 9의 열가소성 수지 조성물 대비 충격강도는 저하되지만, 내후성, 백화 및 표면 광택이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0229] 실시예 2와 실시예 6을 비교하면, 메틸 메타크릴레이트 70 중량부로 제조된 매트릭스 공중합체를 포함하는 실시예 2의 열가소성 수지 조성물이, 메틸 메타크릴레이트 85 중량부로 제조된 매트릭스 공중합체를 포함하는 실시예 6의 열가소성 수지 조성물 대비 충격강도, 신율, 트리밍성, 백화, 표면 광택 및 외관 품질이 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0230] 실시예 2와 비교예 6을 비교하면, 실시예 2의 열가소성 수지 조성물이, 스티렌/아크릴로니트릴 중합체를 매트릭스 공중합체로 포함하는 비교예 6의 열가소성 수지 조성물 대비 충격강도, 경도, 신율, 내후성, 트리밍성, 백화, 표면 광택 및 외관 품질이 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0231] 실시예 2와 비교예 10을 비교하면, 소입경 그래프트 공중합체를 포함하는 실시예 2의 열가소성 수지 조성물이, 대입경 그래프트 공중합체를 포함하는 비교예 10의 열가소성 수지 조성물 대비 충격강도 및 신율은 저하되지만, 내후성, 백화, 표면 광택이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0232] 실시예 3과 비교예 7을 비교하면, 실시예 2의 열가소성 수지 조성물이, 매트릭스 공중합체를 포함하지 않는 비교예 7의 열가소성 수지 조성물 대비 충격강도, 신율, 내후성, 트리밍성, 백화, 표면 광택 및 외관 품질이 모두 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0233] 실시예 5와 실시예 7을 비교하면, 매트릭스 공중합체를 20 중량부로 포함하는 실시예 5의 열가소성 수지 조성물이, 매트릭스 공중합체를 15 중량부로 포함하는 실시예 7의 열가소성 수지 조성물 대비 충격강도, 내후성, 트리밍성 및 표면 광택이 다소 개선되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0234] 또한, 실시예 5와 비교예 4를 비교하면, 실시예 5의 열가소성 수지 조성물이, 매트릭스 공중합체를 포함하지 않는 비교예 4의 열가소성 수지 조성물 대비 충격강도 및 트리밍성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0235] 비교예 1과 비교예 2를 비교하면, 대입경 그래프트 공중합체를 과량으로 포함하는 비교예 1의 열가소성 수지 조성물이, 비교예 2의 열가소성 수지 조성물 대비 충격강도, 신율, 트리밍성은 우수하였으나, 내후성 및 표면 광택은 저하되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0236] 또한, 비교예 1과 비교예 3을 비교하면, 소입경 그래프트 공중합체를 더 포함하는 비교예 3의 열가소성 수지 조

성물이, 비교예 3의 열가소성 수지 조성물 대비, 신율, 내후성, 백화, 표면 광택은 우수하였으나, 둘 다 전반적인 물성은 우수하지 못하였다.