



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월27일
 (11) 등록번호 10-1466152
 (24) 등록일자 2014년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 51/04 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)
 C08L 25/08 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0134928
 (22) 출원일자 2010년12월24일
 심사청구일자 2012년08월06일
 (65) 공개번호 10-2012-0072972
 (43) 공개일자 2012년07월04일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100515592 B1*
 KR100530567 B1*
 KR1020070117315 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제일모직 주식회사
 경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)
 (72) 발명자
김영신
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)
나희석
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)
 (뒤편에 계속)
 (74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 **아크릴계 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품**

(57) 요약

(A) 이중층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제1 아크릴계 공중합체, (B) 단일층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제2 아크릴계 공중합체, (C) α-메틸 스티렌, 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 조합을 포함하는 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체, 그리고 (D) 20,000 내지 30,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가진 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 포함하는 아크릴계 수지 조성물, 및 이를 이용한 성형품이 제공된다.

(72) 발명자

박지은

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

하두한

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 이중층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제1 아크릴계 공중합체;
- (B) 단일층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제2 아크릴계 공중합체;
- (C) α -메틸 스티렌, 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 조합을 포함하는 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체; 및
- (D) 20,000 내지 30,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가진 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 포함하고, 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트(D)는 알킬(메타)아크릴레이트의 동종 중합체, 알킬아크릴레이트 및 알킬메타크릴레이트의 공중합체, 또는 상기 동종 중합체와 상기 공중합체의 혼합물을 포함하고, 상기 알킬은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬인 아크릴계 수지 조성물.

청구항 2

- 제1항에 있어서,
상기 아크릴계 수지 조성물은
상기 제1 아크릴계 공중합체(A) 10 내지 50 중량%;
상기 제2 아크릴계 공중합체(B) 10 내지 30 중량%;
상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C) 30 내지 70 중량%; 및
상기 (A), (B) 및 (C) 성분의 총량 100 중량부에 대하여 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트(D) 2 내지 4 중량부를 포함하고,
상기 (A), (B) 및 (C) 성분 각각의 중량%는 상기 (A), (B) 및 (C) 성분의 총 중량을 기준으로 하는 것인 아크릴계 수지 조성물.

청구항 3

- 제1항에 있어서,
상기 이중층 고무는 0.1 내지 0.5 μm 의 평균입경을 가지는 것인 아크릴계 수지 조성물.

청구항 4

- 제1항에 있어서,
상기 이중층 고무는 아크릴계 화합물과 방향족 비닐 화합물의 공중합체를 포함하는 내부층, 및 아크릴계 화합물을 포함하는 외부층을 포함하는 것인 아크릴계 수지 조성물.

청구항 5

- 제1항에 있어서,
상기 단일층 고무는 0.5 내지 1.0 μm 의 평균입경을 가지는 제1 고무와, 0.1 내지 0.3 μm 의 평균입경을 가지는 제2 고무를 포함하는 것인 아크릴계 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단일층 고무는 아크릴계 화합물을 포함하는 것인 아크릴계 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 아크릴계 공중합체(A)와 상기 제2 아크릴계 공중합체(B)는 80:20 내지 20:80의 중량비로 포함되는 것인 아크릴계 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트(D)는 상기 (A), (B) 및 (C) 성분의 총량 100 중량부에 대하여 2 내지 3 중량부로 포함되는 것인 아크릴계 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 수지 조성물은 (E) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체를 더 포함하고,

상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌, 할로겐 치환 스티렌, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 아크릴계 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 아크릴계 수지 조성물을 이용하여 제조된 성형품.

명세서

기술분야

[0001] 본 기재는 아크릴계 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] ASA(아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트) 수지는 내후성, 내광성, 내약품성, 내열성 등이 우수하기 때문에 전 기전자 제품, 자동차용 외장 부품, 건축용 자재 등의 성형품 제조에 많이 사용되고 있다.

[0003] 그러나 상기 ASA 수지는 착색성, 기계적 물성 및 외관 특성이 좋지 않아, 성형품 적용에 한계가 있다.

[0004] 이를 해결하기 위해, ASA(아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트) 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-메틸메타크릴레이트 그래프트 공중합체, 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체를 함께 혼합하여 사용하기도 하는데, 이는 내후성, 내스크래치성 및 표면 광택 특성의 개선에 한계가 있다.

[0005] 또한 입경이 상이한 2종의 ASA(아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트) 수지, ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 그래프트 공중합체, 및 충격보강제를 함께 혼합하여 사용하기도 하는데, 이는 내후성 및 표면 광택 특성의

개선에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 일 측면은 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성이 모두 우수한 아크릴계 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [0007] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 아크릴계 수지 조성물을 이용한 성형품을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 측면은 (A) 이중층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제1 아크릴계 공중합체; (B) 단일층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제2 아크릴계 공중합체; (C) α-메틸 스티렌, 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 조합을 포함하는 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체; 및 (D) 20,000 내지 30,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가진 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 포함하는 아크릴계 수지 조성물을 제공한다.
- [0009] 상기 아크릴계 수지 조성물은 상기 제1 아크릴계 공중합체(A) 10 내지 50 중량%; 상기 제2 아크릴계 공중합체(B) 10 내지 30 중량%; 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C) 30 내지 70 중량%; 및 상기 (A), (B) 및 (C) 성분의 총량 100 중량부에 대하여 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트(D) 2 내지 4 중량부를 포함할 수 있고, 상기 (A), (B) 및 (C) 성분 각각의 중량%는 상기 (A), (B) 및 (C) 성분의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0010] 상기 이중층 고무는 0.1 내지 0.5 μm의 평균입경을 가질 수 있고, 상기 이중층 고무는 아크릴계 화합물과 방향족 비닐 화합물의 공중합체를 포함하는 내부층, 및 아크릴계 화합물을 포함하는 외부층을 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 단일층 고무는 0.5 내지 1.0 μm의 평균입경을 가지는 제1 고무와, 0.1 내지 0.3 μm의 평균입경을 가지는 제2 고무를 포함할 수 있고, 상기 단일층 고무는 아크릴계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 제1 아크릴계 공중합체(A)와 상기 제2 아크릴계 공중합체(B)는 80:20 내지 20:80의 중량비로 포함될 수 있다.
- [0013] 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트(D)는 상기 (A), (B) 및 (C) 성분의 총량 100 중량부에 대하여 2 내지 3 중량부로 포함될 수 있다.
- [0014] 상기 아크릴계 수지 조성물은 (E) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체를 더 포함할 수 있고, 상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌, 할로겐 치환 스티렌, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 아크릴계 수지 조성물을 이용하여 제조된 성형품을 제공한다.
- [0016] 기타 본 발명의 측면들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0017] 상기 아크릴계 수지 조성물은 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성이 모두 우수함에 따라, 다양한 성형품, 특히, 전기전자 부품, 자동차 부품 등의 플라스틱 외장 제품에 유용하게 적용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0019] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "(메타)아크릴레이트"는 "아크릴레이트"와 "메타아크릴레이트" 둘 다 가능함을 의미한다. 또한 "(메타)아크릴산 알킬 에스테르"는 "아크릴산 알킬 에스테르"와 "메타아크릴산 알킬 에스테르" 둘 다 가능함을 의미하며, "(메타)아크릴산 에스테르"는 "아크릴산 에스테르"와 "메타아크릴산 에스테르" 둘 다 가능함을 의미한다.
- [0020] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "치환"이란 적어도 하나의 수소 원자가 할로젠 원자(F, Cl, Br, I), 히드록시기, C1 내지 C20의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아민기, 이미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바닐기, 티올기, 에스테르기, 에테르기, 카르복실기 또는 그것의 염, 술폰산기 또는 그것의 염, 인산이나 그것의 염, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C2 내지 C20의 알키닐기, C6 내지 C30의 아릴기, C3 내지 C20의 사이클로알킬기, C3 내지 C20의 사이클로알케닐기, C3 내지 C20의 사이클로알키닐기, C2 내지 C20의 헤테로사이클로알킬기, C2 내지 C20의 헤테로사이클로알케닐기, C2 내지 C20의 헤테로사이클로알키닐기, C3 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합의 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0021] 또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "헤테로"란, 고리기 내에 N, O, S 및 P 중 적어도 하나의 헤테로 원자가 적어도 하나 포함된 것을 의미한다.
- [0022] 일 구현예에 따른 아크릴계 수지 조성물은 (A) 이중층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제1 아크릴계 공중합체, (B) 단일층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제2 아크릴계 공중합체, (C) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체, 및 (D) 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 포함할 수 있다.
- [0023]
- [0024] 이하 일 구현예에 따른 아크릴계 수지 조성물에 포함되는 각 성분에 대하여 구체적으로 살펴본다.
- [0025] (A) 코어-셸 구조의 제1 아크릴계 공중합체
- [0026] 상기 제1 아크릴계 공중합체는 고무 코어에 셸이 그래프트된 코어-셸 구조를 가질 수 있다.
- [0027] 상기 고무 코어는 내부층 및 외부층으로 이루어진 이중층 고무의 구조를 가질 수 있다.
- [0028] 상기 이중층 고무는 0.1 내지 0.5 μm 의 평균입경을 가질 수 있고, 구체적으로는 0.1 내지 0.3 μm 의 평균입경을 가질 수 있다. 상기 범위 내의 평균입경을 가진 이중층 고무를 포함하는 제1 아크릴계 공중합체를 사용할 경우, 후술하는 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체와의 굴절률 차이가 적어 은폐력은 낮아지고 착색성이 향상될 수 있으며, 또한 내후성, 내스크래칭성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [0029] 상기 내부층은 아크릴계 화합물 및 방향족 비닐 화합물의 공중합체를 포함할 수 있으며, 상기 외부층은 아크릴계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 내부층 및 상기 외부층을 구성하는 상기 아크릴계 화합물은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르, (메타)아크릴산 에스테르 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 이때 상기 알킬은 C1 내지 C10 알킬일 수 있다. 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르의 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 상기 (메타)아크릴산 에스테르의 예로는 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0031] 상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, C1 내지 C10의 알킬 치환 스티렌, 할로젠 치환 스티렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 예로는 o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌, α -메틸 스티렌 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0032] 상기 이중층 고무는 상기 내부층 10 내지 70 중량% 및 상기 외부층 30 내지 90 중량%로 이루어질 수 있고, 구체적으로는 상기 내부층 10 내지 50 중량% 및 상기 외부층 50 내지 90 중량%로 이루어질 수 있다. 상기 이중층 고무가 상기 비율 범위 내로 이루어질 경우 굴절률 증가에 따라 착색성이 개선되며, 유리전이온도의 상승에 따라 저온 충격 강도의 저하를 방지하여 내충격성 및 착색성이 동시에 개선될 수 있다.
- [0033] 상기 고무 코어에 그래프트되는 셸은 불포화 화합물을 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 불포화 화합물은 방향족 비닐 화합물, 시안화 비닐 화합물, 헤테로 고리 화합물 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으며, 이 중 종계는 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물의 혼합물 또는 공중합체를 사용할 수 있다. 이때 상기 방향족 비닐 화합물 및 상기 시안화 비닐 화합물은 50 내지 80 중량% 및 20 내지 50 중

량%로 이루어질 수 있다.

- [0035] 상기 방향족 비닐 화합물로는 스티렌, C1 내지 C10 알킬 치환 스티렌, 할로젠 치환 스티렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 예로는 o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌, α-메틸 스티렌 등을 들 수 있다.
- [0036] 상기 시안화 비닐 화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0037] 상기 헤테로 고리 화합물로는 무수말레인산, 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0038] 상기 제1 아크릴계 공중합체는 상기 고무 코어 20 내지 80 중량% 및 상기 셸 20 내지 80 중량%를 포함할 수 있고, 구체적으로는 상기 고무 코어 30 내지 70 중량% 및 상기 셸 30 내지 70 중량%를 포함할 수 있다. 상기 비율 범위 내로 이루어질 경우 아크릴계 수지 조성물의 물성편차가 적고 광택도가 양호하다.
- [0039] 상기 제1 아크릴계 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합 또는 괴상중합의 방법으로 제조될 수 있다.
- [0040] 상기 제1 아크릴계 공중합체는 상기 제1 아크릴계 공중합체(A), 상기 제2 아크릴계 공중합체(B), 및 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C)의 총량에 대하여 10 내지 50 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 20 내지 40 중량%로 포함될 수 있다. 상기 제1 아크릴계 공중합체가 상기 범위 내로 포함되는 경우 내충격성 및 착색성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [0041]
- [0042] (B) 코어-셸 구조의 제2 아크릴계 공중합체
- [0043] 상기 제2 아크릴계 공중합체는 고무 코어에 셸이 그래프트된 코어-셸 구조를 가질 수 있다.
- [0044] 상기 고무 코어는 단일층 고무의 구조를 가질 수 있다.
- [0045] 상기 단일층 고무는 0.5 내지 1.0 μm의 평균입경을 가지는 제1 고무와, 0.1 내지 0.3 μm의 평균입경을 가지는 제2 고무를 포함할 수 있으며, 구체적으로는 상기 제1 고무와 상기 제2 고무를 동일 매트릭스 상에 혼재되어 있는 구조를 가질 수 있다. 상기 제1 고무를 구체적인 평균입경은 0.5 내지 0.7 μm 일 수 있으며, 상기 제2 고무를 구체적인 평균입경은 0.1 내지 0.2 μm 일 수 있다. 상기 범위 내의 평균입경을 가진 제1 고무와 상기 범위 내의 평균입경을 가진 제2 고무를 혼재되어 있는 제2 아크릴계 공중합체를 사용할 경우, 또한 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [0046] 상기 제1 고무와 상기 제2 고무는 9:1 내지 1:9의 중량비로 혼재되어 있을 수 있고, 구체적으로는 8:2 내지 2:8의 중량비로 혼재되어 있을 수 있다. 상기 중량비 범위 내로 혼재되어 있을 경우 내충격성, 유동성 및 착색성이 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [0047] 상기 단일층 고무는 아크릴계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 아크릴계 화합물은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르, (메타)아크릴산 에스테르 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 이때 상기 알킬은 C1 내지 C10 알킬일 수 있다. 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르의 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 상기 (메타)아크릴산 에스테르의 예로는 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0049] 상기 고무 코어에 그래프트되는 셸은 불포화 화합물을 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 불포화 화합물은 방향족 비닐 화합물, 시안화 비닐 화합물, 헤테로 고리 화합물 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으며, 이 중 총계는 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물의 혼합물 또는 공중합체를 사용할 수 있다. 이때 상기 방향족 비닐 화합물 및 상기 시안화 비닐 화합물은 50 내지 80 중량% 및 20 내지 50 중량%로 이루어질 수 있다.
- [0051] 상기 방향족 비닐 화합물로는 스티렌, C1 내지 C10 알킬 치환 스티렌, 할로젠 치환 스티렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 예로는 o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌, α-메틸 스티렌 등을 들 수 있다.
- [0052] 상기 시안화 비닐 화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 조합을 사용할

수 있다.

- [0053] 상기 헥테로 고리 화합물로는 무수말레인산, 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0054] 상기 제2 아크릴계 공중합체는 상기 고무 코어 20 내지 80 중량% 및 상기 셀 20 내지 80 중량%를 포함할 수 있고, 구체적으로는 상기 고무 코어 30 내지 70 중량% 및 상기 셀 30 내지 70 중량%를 포함할 수 있다. 상기 비율 범위 내로 이루어질 경우 아크릴계 수지 조성물의 물성편차가 적고 광택도가 양호하다.
- [0055] 상기 제2 아크릴계 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합 또는 괴상중합의 방법으로 제조될 수 있다.
- [0056] 상기 제2 아크릴계 공중합체는 상기 제1 아크릴계 공중합체(A), 상기 제2 아크릴계 공중합체(B), 및 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C)의 총량에 대하여 10 내지 30 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 15 내지 25 중량%로 포함될 수 있다. 상기 제2 아크릴계 공중합체가 상기 범위 내로 포함되는 경우 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [0057] 상기 제1 아크릴계 공중합체(A)와 상기 제2 아크릴계 공중합체(B)는 80:20 내지 20:80의 중량비로 혼합하여 사용될 수 있고, 구체적으로는 75:25 내지 40:60의 중량비로 혼합하여 사용될 수 있다. 상기 중량비 범위 내로 혼합하여 사용할 경우 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [0058]
- [0059] (C) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체
- [0060] 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체를 사용함으로써, 상기 아크릴계 수지 조성물의 내후성, 내스크래치성 및 표면 광택 특성에 영향을 주지 않으면서 내열성을 개선시킬 수 있다.
- [0061] 상기 방향족 비닐 화합물로는 α -메틸 스티렌, 페닐 N-치환 말레이미드 등을 사용할 수 있고, 이들을 단독으로 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0062] 상기 시안화 비닐 화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0063] 상기 내열 공중합체는 상기 방향족 비닐 화합물 50 내지 80 중량% 및 상기 시안화 비닐 화합물 20 내지 50 중량%이 중합되어 형성된 공중합체일 수 있다. 상기 내열 공중합체가 상기 비율 범위 내로 이루어지는 경우 상기 아크릴계 수지 조성물의 착색성, 내충격성 및 내후성이 우수하다.
- [0064] 상기 내열 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합 또는 괴상중합의 방법으로 제조될 수 있으며, 중량평균 분자량이 15,000 내지 400,000 g/mol인 것을 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체는 상기 제1 아크릴계 공중합체(A), 상기 제2 아크릴계 공중합체(B), 및 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C)의 총량에 대하여 30 내지 70 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 30 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 상기 내열 공중합체가 상기 범위 내로 포함되는 경우 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [0066]
- [0067] (D) 폴리알킬(메타)아크릴레이트
- [0068] 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 저분자량의 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 사용할 수 있고, 구체적으로는 중량평균 분자량이 20,000 내지 40,000 g/mol 일 수 있고, 더욱 구체적으로는 20,000 내지 30,000 g/mol 일 수 있다. 상기 범위 내의 중량평균 분자량을 가진 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 사용할 경우 내후성, 내스크래치성, 및 표면 광택 특성이 동시에 향상될 수 있다.
- [0069] 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 알킬(메타)아크릴레이트를 주성분으로 하는 동중 공중합체; 알킬아크릴레이트 및 알킬메타크릴레이트의 공중합체 또는 혼합물을 사용할 수 있다. 이때 상기 알킬은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬일 수 있으며, 상기 알킬(메타)아크릴레이트의 구체적인 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0070] 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 알킬(메타)아크릴레이트를 포함하는 원료 단량체를 현탁중합법,

괴상중합법, 유화중합법 등의 공지의 중합법에 의해 중합하여 얻을 수 있다.

- [0071] 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 상기 제1 아크릴계 공중합체(A), 상기 제2 아크릴계 공중합체(B), 및 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C)의 총량 100 중량부에 대하여 2 내지 4 중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로는 2 내지 3 중량부로 포함될 수 있다. 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트가 상기 범위 내로 포함되는 경우 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [0072]
- [0073] (E) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체
- [0074] 상기 아크릴계 수지 조성물은 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체를 더욱 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 방향족 비닐 화합물로는 스티렌, C1 내지 C10 알킬 치환 스티렌, 할로겐 치환 스티렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 예로는 o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌 등을 들 수 있다.
- [0076] 상기 시안화 비닐 화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0077] 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체는 상기 방향족 비닐 화합물 50 내지 80 중량% 및 상기 시안화 비닐 화합물 20 내지 50 중량%가 중합되어 형성된 공중합체일 수 있고, 구체적으로는 상기 방향족 비닐 화합물 55 내지 77 중량% 및 상기 시안화 비닐 화합물 23 내지 45 중량%가 중합되어 형성된 공중합체일 수 있다. 상기 공중합체가 상기 비율 범위 내로 이루어지는 경우 상기 아크릴계 수지 조성물의 착색성, 내충격성 및 내후성이 우수하다.
- [0078] 상기 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합 또는 괴상중합의 방법으로 제조될 수 있으며, 중량평균 분자량이 15,000 내지 400,000 g/mol인 것을 사용할 수 있다.
- [0079] 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체는 상기 제1 아크릴계 공중합체(A), 상기 제2 아크릴계 공중합체(B), 및 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C)의 총량 100 중량부에 대하여 20 내지 60 중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로는 20 내지 50 중량부로 포함될 수 있다. 상기 공중합체가 상기 범위 내로 포함되는 경우 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [0080]
- [0081] (F) 기타 첨가제
- [0082] 상기 아크릴계 수지 조성물은 항균제, 열안정제, 산화방지제, 이형제, 광안정제, 계면활성제, 커플링제, 가소제, 혼화제, 착색제, 안정제, 활제, 정전기방지제, 조색제, 방염제, 내후제, 자외선 흡수제, 자외선 차단제, 핵 형성제, 접착 조제, 점착제 또는 이들의 조합의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0083] 상기 산화방지제로는 페놀형, 포스파이트형, 티오에테르형 또는 아민형 산화방지제를 사용할 수 있으며, 상기 이형제로는 불소 함유 중합체, 실리콘 오일, 스테아린산(stearic acid)의 금속염, 몬탄산(montanic acid)의 금속염, 몬탄산 에스테르 왁스 또는 폴리에틸렌 왁스를 사용할 수 있다. 또한 상기 내후제로는 벤조페논형 또는 아민형 내후제를 사용할 수 있고, 상기 착색제로는 염료 또는 안료를 사용할 수 있으며, 상기 자외선 차단제로는 이산화티타늄(TiO₂) 또는 카본블랙을 사용할 수 있다. 또한 상기 핵 형성제로는 탈크 또는 클레이를 사용할 수 있다.
- [0084] 상기 첨가제는 상기 아크릴계 수지 조성물의 물성을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 포함될 수 있으며, 구체적으로는 상기 제1 아크릴계 공중합체(A), 상기 제2 아크릴계 공중합체(B), 및 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C)의 총량 100 중량부에 대하여 40 중량부 이하로 포함될 수 있으며, 더욱 구체적으로는 0.1 내지 30 중량부로 포함될 수 있다.
- [0085]
- [0086] 전술한 아크릴계 수지 조성물은 수지 조성물을 제조하는 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 일 구

현예에 따른 구성 성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후에, 압출기 내에서 용융 압출하고 펠렛 형태로 제조할 수 있다.

- [0087] 다른 일 구현예에 따르면, 전술한 아크릴계 수지 조성물을 성형하여 제조한 성형품을 제공한다. 즉, 상기 아크릴계 수지 조성물을 이용하여 사출 성형, 블로우 성형, 압출 성형, 열 성형 등의 여러 가지 공정에 의해 성형품을 제조할 수 있다. 구체적으로 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성이 요구되는 성형품, 특히, 전기전자 부품, 자동차 부품 등의 플라스틱 외장 제품에 유용하게 적용될 수 있다.
- [0088]
- [0089] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0090] (실시예)
- [0091] 일 구현예에 따른 아크릴계 수지 조성물의 제조에 사용되는 각 구성 성분은 다음과 같다.
- [0092] (A) 제1 아크릴계 공중합체
- [0093] 부틸아크릴레이트 고무 및 스티렌의 공중합체로 이루어진 내부층과 부틸아크릴레이트 고무로 이루어진 외부층으로 구성된 이중층 고무 50 중량부에, 아크릴로니트릴 33 중량% 및 스티렌 67 중량%의 혼합물 50 중량부가 그래프트되도록 유화 중합하여, 아크릴로니트릴-스티렌-부틸아크릴레이트 그래프트 공중합체를 제조하였다. 이때 상기 이중층 고무의 평균입경은 약 0.16 μ m 이다.
- [0094] (B) 제2 아크릴계 공중합체
- [0095] 부틸아크릴레이트 고무 60 중량부에, 아크릴로니트릴 33 중량% 및 스티렌 67 중량%의 혼합물 40 중량부가 그래프트되도록 유화 중합하여, 아크릴로니트릴-스티렌-부틸아크릴레이트 그래프트 공중합체를 제조하였다. 이때 상기 고무는 평균입경이 0.5 μ m 이상인 고무와 평균입경이 0.2 μ m인 고무가 혼재되어 있다.
- [0096] (C) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체
- [0097] 아크릴로니트릴 30 중량% 및 α -메틸 스티렌 70 중량%로 이루어진 공중합체를 사용하였다. 이때 상기 공중합체의 중량평균 분자량은 약 100,000 g/mol 이다.
- [0098] (D) 폴리알킬(메타)아크릴레이트
- [0099] (D-1) 중량평균 분자량이 약 20,000인 폴리메틸메타크릴레이트를 사용하였다.
- [0100] (D-2) 중량평균 분자량이 약 10,000인 폴리메틸메타크릴레이트를 사용하였다.
- [0101] (D-3) 중량평균 분자량이 약 50,000인 폴리메틸메타크릴레이트를 사용하였다.
- [0102] (E) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체
- [0103] 아크릴로니트릴 32 중량% 및 스티렌 68 중량%로 이루어진 공중합체(SAN)를 사용하였다. 이때 상기 공중합체의 중량평균 분자량은 약 120,000 g/mol 이다.
- [0104] (F) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(MSAN) 공중합체
- [0105] 아크릴로니트릴 15 중량%, 스티렌 70 중량%, 및 메틸메타크릴레이트 15 중량%로 이루어진 공중합체를 사용하였다. 이때 상기 공중합체의 중량평균 분자량은 약 145,000 g/mol 이다.
- [0106] **실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 7**
- [0107] 상기에서 언급된 구성성분들을 이용하여 하기 표 1에 나타난 조성으로 각 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 7에 따른 아크릴계 수지 조성물을 제조한다.
- [0108] 그 제조 방법으로는, 하기 표 1에 나타난 조성으로 각 성분을 혼합하고, 여기에 공통적으로 활제(조양화성社의 HI-LUB B-50) 0.4 중량부, 충격보강제(NIPPON UNICAR社의 L-45) 0.02 중량부, 자외선 안정제(CIBA SPECIALTY CHEMICALS社의 TINUVIN 770DF) 0.5 중량부, 자외선 흡수제(IBA SPECIALTY CHEMICALS社의 TINUVIN 327) 0.5 중량부 및 카본블랙(EVONIK社의 HI50L) 0.5 중량부를 첨가한 후, 용융 및 혼련 압출하여 펠렛을 제조하였다. 압출은 L/D=29, 직경 45mm인 이축압출기를 사용하였고, 바렐 온도는 220℃로 설정하였다.

[0109] 이때 상기 활제, 충격보강제, 자외선 안정제, 자외선 흡수제 및 카본블랙의 중량부 단위는 (A) 제1 아크릴계 공중합체, (B) 제2 아크릴계 공중합체, 및 (C) 내열 공중합체의 총량 100 중량부를 기준으로 나타낸 단위이다.

[0110]

[0111] (시험예)

[0112] 상기 제조된 펠렛을 80℃에서 2 시간 동안 건조한 후, 6 oz의 사출능력이 있는 사출성형기를 사용하여, 실린더 온도 240℃ 및 금형온도 60℃로 설정하고, ASTM 덤벨(dumb-bell) 시험편으로 사출성형하여 물성시험편을 제조하였다. 상기 제조된 물성시험편은 하기의 방법으로 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0113] 1) IZOD 충격강도: ASTM D256에 따라 측정하였다(시험편 두께 1/8").

[0114] 2) 내후성: 9cm×5cm×0.2cm 크기의 시험편을 내후성 시험 전과 ATLAS社 Ci5000 WOM 기기를 이용하여 SAE J 1960 조건에 따라 3,000시간을 내후성 시험한 후의 색차(ΔE) 및 Δb를 미놀타 CM-2500C 색차계를 이용하여 각각 측정하였다.

[0115]
$$dE = \sqrt{(dL)^2 + (da)^2 + (db)^2}$$

[0116] 3) 광택도: UGA UGV-6P DIGITAL VARIABLE GLOSS METER를 이용하여 3,000 시간 동안 60°의 각도에서 측정하였다.

[0117] 4) 내스크래치성: JIS K5401을 기준으로 하여 23℃에서 500g의 하중을 두께 3mm, 길이 10mm 및 폭 10mm 시험편을 제조한 후 시험편 표면에 5회씩 가하여 굽힘 정도를 육안으로 판정하였으며, 연필 굽힘 표시가 2회 이상 발생시 연필경도 등급 4B 내지 B까지로 판정하였다.

[0118] 5) 내열도: ISO R 306을 기준으로 하여 두께 3 mm, 길이 10mm 및 폭 10 mm 시험편을 제조한 후, 5 kg 하중을 가하여 50℃/hr 속도로 승온 하였을 때 1mm 변형되는 온도를 측정하였다.

표 1

항목	실시예				비교예							
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	
(A) 제1 아크릴계 공중합체(중량%)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
(B) 제2 아크릴계 공중합체(중량%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
(C) 내열 공중합체(중량%)	40	40	40	60	40	40	40	40	40	-	60	
(D) 폴리알킬(메타)아크릴레이트(중량부*)	(D-1)	2	3	4	3	-	-	-	-	-	-	
	(D-2)	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	
	(D-3)	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	
(E) SAN(중량%)	20	20	20	-	20	20	20	-	10	60	-	
(F) MSAN(중량부*)	-	-	-	-	-	-	-	20	10	-	-	
충격강도(kgf · cm/cm)	16	16	16	16	16	16	12	12	13	16	12	
내후성	ΔE	2.2	2.0	1.7	1.9	6.3	5.9	6.1	3.8	4.6	6.8	5.5
	Δb	1.5	1.1	0.9	1.0	5.2	4.8	5.0	2.0	2.6	6.0	3.9
광택도(%)	38.9	42.7	45.8	43.6	1.3	8.5	7.7	22.7	16.9	0.9	6.7	
연필경도	2B	B	B	B	4B	2B	3B	2B	2B	4B	4B	
내열도(℃)	104	104	104	105	104	104	100	103	103	98	106	

[0120] * 중량부: (A) 제1 아크릴계 공중합체, (B) 제2 아크릴계 공중합체, (C) 내열 공중합체 및 (E) SAN의 총량 100 중량부를 기준으로 나타낸 함량 단위이다.

[0121] 상기 표 1을 통하여, 일 구현예에 따라 (A) 이중층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제1 아크릴계 공중합체, (B) 단일층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제2 아크릴계 공중합체, (C) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체, 그리고 (D) 저분자량을 가진 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 포함하는 실시예 1 내지 4의 경우, 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 사용하지 않거나 일 구현예에 따른 중량평균 분자량 범위를 벗어난 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 사용한 비교예 1 내지 7의 경우와 비교하여, 내충격성, 내후성, 표면 광택 특성, 내스크래치성 및 내열성이 모두 우수함을 확인할 수 있다.

[0122]

본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.