



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0055662  
(43) 공개일자 2020년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
     C08L 55/02 (2006.01) C08L 25/12 (2006.01)  
     C08L 25/14 (2006.01) C08L 33/08 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
     C08L 55/02 (2013.01)  
     C08L 25/12 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2019-0142395  
 (22) 출원일자 2019년11월08일  
     심사청구일자 없음  
 (30) 우선권주장  
     1020180139153 2018년11월13일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
     주식회사 엘지화학  
     서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 (72) 발명자  
     박춘호  
     대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
     황용연  
     대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
     (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
     특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물

**(57) 요약**

본 발명은 아크릴계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 그래프트 중합한 그래프트 공중합체; C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제1 매트릭스 공중합체; C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제2 매트릭스 공중합체; 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 첨가제를 포함하고, 상기 제1 매트릭스 공중합체와 상기 제2 매트릭스 공중합체는 중량평균분자량이 서로 다른 것인 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로서, 상세하게는 고풍택, 고경도, 고내후성 및 저백화 특성을 구현할 수 있는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

- (52) CPC특허분류  
*C08L 25/14* (2013.01)  
*C08L 33/08* (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

아크릴계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 그래프트 중합한 그래프트 공중합체;  
 $C_1$  내지  $C_3$ 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제1 매트릭스 공중합체;

$C_1$  내지  $C_3$ 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제2 매트릭스 공중합체; 및

$C_1$  내지  $C_3$ 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 첨가제를 포함하고,

상기 제1 매트릭스 공중합체와 상기 제2 매트릭스 공중합체는 중량평균분자량이 서로 다른 것인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 매트릭스 공중합체와 제2 매트릭스 공중합체의 중량평균분자량의 차이는 50,000 내지 150,000 g/mol인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1 매트릭스 공중합체는 중량평균분자량이 160,000 내지 240,000 g/mol인 것인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제2 매트릭스 공중합체는 중량평균분자량이 60,000 내지 140,000 g/mol인 것인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 상기 제1 매트릭스 공중합체 및 제2 매트릭스 공중합체를 55:45 내지 95:5의 중량 비로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 그래프트 공중합체는 아크릴계 고무질 중합체의 평균입경이 40 내지 400 nm인 것인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 그래프트 공중합체는 아크릴계 고무질 중합체의 평균입경이 40 내지 100 nm인 것인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 그래프트 공중합체는 아크릴계 고무질 중합체의 평균입경이 150 내지 400 nm인 것인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 중합체는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 2종 이상 포함하는 공중합체인 것인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 중합체는 중량평균분자량이 30,000 내지 90,000 g/mol인 것인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은

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

상기 그래프트 공중합체 30 내지 90 중량부;

상기 제1 매트릭스 공중합체 1 내지 65 중량부; 및

상기 제2 매트릭스 공중합체 1 내지 25 중량부로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은

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

상기 첨가제를 0.1 내지 5 중량부로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] [관련출원과의 상호인용]

[0002] 본 발명은 2018.11.13.에 출원된 한국 특허 출원 제10-2018-0139153호에 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, 내후성, 표면 광택, 외관 품질, 내스크래치성 및 백화 현상이 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 외관광택을 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, 메틸메타크릴레이트 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, 내후성, 표면 광택, 외관 품질, 내스크래치성 및 백화 현상이 개선된 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 아크릴계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 그래프트 중합한 그래프트 공중합체; C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하고 제1 매트릭스 공중합체; C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제2 매트릭스 공중합체; 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 첨가제를 포함하고, 상기 제1 매트릭스 공중합체와 상기 제2 매트릭스 공중합체는 중량평균분자량이 서로 다른 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

**발명의 효과**

[0016] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 내충격성 및 경도 등의 기본 물성이 우수하면서, 신율, 내후성, 표면 광택, 외관 품질, 내스크래치성 및 백화 현상이 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 Particle Sizing Systems 社의 Nicomp 380 HPL 장비를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0022] 본 명세서에서 평균입경은 동적 광산란법에 의해 측정되는 입도분포에 있어서의 산술 평균입경, 구체적으로는 산란강도 평균입경을 의미할 수 있다.
- [0024] 본 발명에서 그래프트 공중합체의 그래프트율은 하기 식으로 산출할 수 있다.
- [0026] 그래프트율(%):  $\text{그래프트된 단량체의 중량(g) / 고무질 중합체 중량(g)} \times 100$
- [0028] 그래프트된 단량체의 중량(g): 그래프트 공중합체 1 g을 아세톤 30 g 에 용해시키고 원심 분리한 후의 불용성 물질(gel)의 중량
- [0029] 고무질 중합체 중량(g): 그래프트 공중합체 분말 중 이론상 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체의 중량 또는 그래프트 공중합체의 제조 시 투입된 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub>의 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 THF (테트라하이드로퓨란) 용액에 녹인 후, 겔 투과 크로마토그래피를 통해 표준 PS(standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다.
- [0034] 본 발명에서 제1 매트릭스 공중합체 및 제2 매트릭스 공중합체의 중량평균분자량은 용출액으로 THF을 이용하고, 겔 투과 크로마토그래피를 통해 표준 시료인 폴리(메틸 메타크릴레이트)(제조사: Polymer Laboratories)에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다.
- [0036] 본 발명에서 제1 매트릭스 공중합체 및 제2 매트릭스 공중합체의 중합전환율은 하기 식으로 계산될 수 있다.
- [0037] 중합전환율(%)= $\{(\text{실제로 수득된 공중합체의 고형분 중량}) / (\text{처방상 투입된 단량체들의 중량})\} \times 100$
- [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<sub>3</sub>)와 메

탄올을 이용한 재침전법으로 추출하고 가스크로마토그래피/질량분광법(GC/MSD)를 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,  $\alpha$ -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, 및 2,4-디메틸 스티렌으로 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) 아크릴계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 그래프트 중합한 그래프트 공중합체; 2)  $C_1$  내지  $C_3$ 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제1 매트릭스 공중합체; 3)  $C_1$  내지  $C_3$ 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제2 매트릭스 공중합체; 및 4)  $C_1$  내지  $C_3$ 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 첨가제를 포함하고, 상기 2) 제1 매트릭스 공중합체와 상기 3) 제2 매트릭스 공중합체는 중량평균분자량이 서로 다르다.

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

[0056] **1) 그래프트 공중합체**

[0057] 그래프트 공중합체는 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 중합체는 평균입경이 40 내지 400 nm, 50 내지 320 nm, 또는 65 내지 310 nm일 수 있고, 이 중 65 내지 310 nm가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 내후성 및 내충격성이 우수한 그래프트 공중합체를 제공할 수 있다.

- [0062] 한편, 그래프트 공중합체의 내후성, 착색성, 내화학적, 외관 품질, 신율 및 백화 특성을 현저히 개선시키기 위해서는, 상기 아크릴계 고무질 중합체의 평균입경이 40 내지 100 nm, 50 내지 90 nm 또는 65 내지 75 nm일 수 있고, 이 중 65 내지 75 nm가 바람직하다. 상세하게는, 상기 아크릴계 고무질 중합체의 평균입경은 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.
- [0064] 또한, 그래프트 공중합체의 내충격성, 내화학적 및 외관 품질을 현저하게 개선시키기 위해서는, 상기 아크릴계 고무질 중합체는 평균입경이 150 내지 400 nm, 230 내지 320 nm 또는 250 내지 310 nm일 수 있고, 이 중 250 내지 310 nm가 바람직하다.
- [0066] 상기 그래프트 공중합체는 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 공중합한 공중합물일 수 있다.
- [0068] 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.
- [0070] 상기 그래프트 공중합체는 셀의 중량평균분자량이 30,000 내지 200,000 g/mol 또는 50,000 내지 180,000 g/mol 일 수 있고, 이 중 80,000 내지 150,000 g/mol가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 매트릭스 공중합체와의 상용성이 개선되고, 열가소성 수지 조성물 내에 그래프트 공중합체, 구체적으로는 아크릴계 고무질 중합체의 분산성이 향상될 수 있다.
- [0072] 한편, 상기 그래프트 공중합체는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub>의 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 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub>의 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.
- [0073] 여기서, 상기 코어는 상술한 아크릴계 고무질 중합체를 의미할 수 있다.
- [0074] 상기 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체는 부틸 (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.
- [0075] 상기 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub>의 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.
- [0076] 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.

- [0077] 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 내화축성이 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.
- [0078] 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.
- [0079] 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.
- [0080] 상기 쉘의 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.
- [0082] 상기 그래프트 공중합체는 상기 그래프트 공중합체, 제1 매트릭스 공중합체 및 제2 매트릭스 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 30 내지 90 중량부 또는 35 내지 85 중량부로 포함될 수 있고, 이 중 35 내지 85 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 신율, 내후성, 내화축성, 착색성, 가공성, 표면 광택 특성, 백화 특성을 현저하게 개선시킬 수 있다.
- [0084] **2) 제1 매트릭스 공중합체**
- [0085] 제1 매트릭스 공중합체는  $C_1$  내지  $C_3$ 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함한다.
- [0087] 상기 제1 매트릭스 공중합체는 열가소성 수지 조성물의 착색성, 내후성 및 경도를 개선시킬 수 있다.
- [0089] 한편, 상기 제1 매트릭스 공중합체는 후술할 제2 매트릭스 공중합체의 중량평균분자량이 서로 다르다. 그리고, 상기 제1 매트릭스 공중합체와 제2 매트릭스 공중합체의 중량평균분자량의 차이로 인하여, 열가소성 수지 조성물의 신율을 현저하게 개선시킬 수 있다.
- [0091] 상기 제1 매트릭스 공중합체와 제2 매트릭스 공중합체의 중량평균분자량의 차이는 50,000 내지 150,000 g/mol, 70,000 내지 130,000 g/mol 또는 90,000 내지 110,000 g/mol일 수 있고, 이 중 90,000 내지 110,000 g/mol인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 신율을 현저하게 개선시킬 수 있다.
- [0093] 상기 제1 매트릭스 공중합체는 중량평균분자량이 160,000 내지 240,000 g/mol, 170,000 내지 230,000 g/mol 또는 180,000 내지 220,000 g/mol일 수 있고, 이 중 180,000 내지 220,000 g/mol이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 착색성, 내후성 및 경도를 현저하게 개선시킬 수 있다.
- [0095] 한편, 상기 제1 매트릭스 공중합체는  $C_1$  내지  $C_3$ 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다.
- [0096] 상기 단량체 혼합물은 상기  $C_1$  내지  $C_3$ 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체를 60 내지 90 중량% 또는 65 내지 85 중량%로 포함할 수 있고, 이 중 65 내지 85 중량%로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지의 착색성, 내후성 및 경도를 보다 개선시킬 수 있다.
- [0097] 상기 단량체 혼합물은 상기 방향족 비닐계 단량체를 8 내지 32 중량% 또는 10 내지 25 중량%로 포함할 수 있고,

이 중 10 내지 25 중량%로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 가공성을 보다 개선시킬 수 있다.

[0098] 상기 단량체 혼합물은 상기 비닐 시안계 단량체를 상기 제1 매트릭스 공중합체의 총 중량에 대하여, 2 내지 12 중량% 또는 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 1 내지 10 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내화학성을 보다 개선시킬 수 있다.

[0100] 상기 제1 매트릭스 공중합체는 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합물일 수 있다.

[0102] 상기 제1 매트릭스 공중합체는 상기 그래프트 공중합체, 제1 매트릭스 공중합체 및 제2 매트릭스 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 1 내지 65 중량부 또는 5 내지 60 중량부로 포함될 수 있고, 이 중 5 내지 60 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 착색성, 내후성, 경도를 현저하게 개선시킬 수 있다.

[0104] 한편, 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 제1 매트릭스 공중합체 및 제2 매트릭스 공중합체를 55:45 내지 95:5 또는 60:40 내지 90:10의 중량비로 포함할 수 있고, 이 중 60:40 내지 90:10의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 신율, 백화현상, 내스크래치성, 및 외관 특성이 보다 개선될 수 있다.

### [0106] 3) 제2 매트릭스 공중합체

[0107] 제2 매트릭스 공중합체는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함한다.

[0109] 상기 제2 매트릭스 공중합체는 열가소성 수지 조성물의 착색성, 내후성 및 경도를 개선시킬 수 있다.

[0111] 상기 제2 매트릭스 공중합체는 중량평균분자량이 60,000 내지 140,000 g/mol, 70,000 내지 130,000 g/mol 또는 80,000 내지 120,000 g/mol일 수 있고, 이 중 80,000 내지 120,000 g/mol가 바람직하다.

[0112] 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 착색성, 내후성 및 경도를 현저하게 개선시킬 수 있다.

[0114] 한편, 상기 제2 매트릭스 공중합체는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합물일 수 있다.

[0115] 상기 단량체 혼합물은 상기 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체를 60 내지 90 중량% 또는 65 내지 85 중량%로 포함할 수 있고, 이 중 65 내지 85 중량%로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지의 착색성, 내후성 및 경도를 보다 개선시킬 수 있다.

[0116] 상기 단량체 혼합물은 상기 방향족 비닐계 단량체를 8 내지 32 중량% 또는 10 내지 25 중량%로 포함할 수 있고, 이 중 10 내지 25 중량%로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 가공성을 보다 개선시킬 수 있다.

[0117] 상기 단량체 혼합물은 상기 비닐 시안계 단량체를 2 내지 12 중량% 또는 1 내지 10 중량%로 포함할 수 있고, 이 중 1 내지 10 중량%로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내화학성을 보다 개선시킬 수 있다.

- [0119] 상기 제2 매트릭스 공중합체는 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합물일 수 있다.
- [0121] 상기 제2 매트릭스 공중합체는 상기 그래프트 공중합체, 제1 매트릭스 공중합체 및 제2 매트릭스 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 1 내지 25 중량부 또는 2 내지 20 중량부로 포함될 수 있고, 이 중 2 내지 20 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 착색성, 내후성, 경도를 현저하게 개선시킬 수 있다.
- [0123] **4) 첨가제**
- [0124] 상기 첨가제는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 중합체를 포함한다.
- [0126] 상기 첨가제는 열가소성 수지 조성물의 경도, 표면 광택, 내스크래치성 및 외관 품질을 개선시킬 수 있다.
- [0128] 상기 중합체는 중량평균분자량이 30,000 내지 90,000 g/mol, 40,000 내지 80,000 g/mol 또는 50,000 내지 70,000 g/mol일 수 있고, 이 50,000 내지 70,000 g/mol이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 상기 그래프트 공중합체, 제1 매트릭스 공중합체 및 제2 매트릭스 공중합체와의 상용성이 보다 개선되어, 열가소성 수지 조성물의 표면 광택 및 내스크래치성을 보다 개선시킬 수 있다.
- [0130] 상기 중합체는 폴리(메틸 메타크릴레이트)일 수 있다.
- [0132] 상기 중합체는 가공성, 표면 광택 및 경도를 개선시키기 위하여, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 2종 이상 포함하는 공중합체일 수 있고, 바람직하게는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 메타크릴레이트계 단량체 단위 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다. 상기 공중합체는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 메타크릴레이트계 단량체 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 아크릴레이트계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합물일 수 있다. 이 때, 상기 단량체 혼합물은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 메타크릴레이트계 단량체 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 알킬 아크릴레이트계 단량체를 90:10 내지 99:1 또는 92:8 내지 97:3의 중량비로 포함할 수 있고, 이 중, 92:8 내지 97:3의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 가공성, 유동성 및 광학 특성이 우수해질 수 있다.
- [0134] 상기 공중합체는 메틸 메타크릴레이트로 및 메틸 아크릴레이트의 공중합물일 수 있다.
- [0136] 상기 첨가제는 산화방지제를 더 포함할 수 있다.
- [0137] 상기 산화방지제는 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스페이트 및 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트가 바람직하다. 상기 산화방지제는 상기 중합체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 1 중량부 또는 0.1 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있고, 이 중 0.1 내지 0.5 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 내후성이 보다 개선될 수 있다.
- [0139] 상기 첨가제는 상기 그래프트 공중합체, 제1 매트릭스 공중합체 및 제2 매트릭스 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 5 중량부 또는 1 내지 3 중량부로 포함될 수 있고, 이 중 1 내지 3 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 경도, 표면 광택, 내스크래치성 및 외관 품질을

현저하게 개선시킬 수 있다.

[0141] 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.

[0143] **제조예 1**

[0144] <시드의 제조>

[0145] 질소 치환된 반응기에 부틸 아크릴레이트 10 중량부, 개시제로 과황산칼륨 0.04 중량부, 유화제로 디-2-에틸헥실 설펍속시네이트 나트륨염 2 중량부, 가교제로 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 0.02 중량부, 알릴 메타크릴레이트 0.04 중량부, 전해질로 NaHCO<sub>3</sub> 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.

[0147] <코어의 제조>

[0148] 상기 시드가 수득된 반응기에 부틸 아크릴레이트 30 중량부, 유화제로 디-2-에틸헥실 설펍속시네이트 나트륨염 0.5 중량부, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.2 중량부, 알릴 메타크릴레이트 0.2 중량부, 전해질로 NaHCO<sub>3</sub> 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.

[0150] <그라프트 공중합체의 제조>

[0151] 상기 코어가 수득된 반응기에 스티렌 40 중량부, 아크릴로니트릴 20 중량부, 유화제로 로진산 칼륨염 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 그라프트 공중합체 라텍스(평균입경: 95 nm)를 수득하였다. 여기서 그라프트 공중합체 라텍스의 중합전환율은 98 %이었으며, pH는 9.5, 그라프트율은 42 %이었다.

[0152] 상기 그라프트 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 그라프트 공중합체 분말을 제조하였다.

[0154] **제조예 2**

[0155] <시드의 제조>

[0156] 질소 치환된 반응기에 스티렌 7.5 중량부, 아크릴로니트릴 2.5 중량부, 유화제로 디-2-에틸헥실 설펍속시네이트 나트륨염 0.2 중량부, 가교제로 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 0.04 중량부, 그라프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.04 중량부, 전해질로 NaHCO<sub>3</sub> 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 nm)를 수득하였다.

[0158] <코어의 제조>

[0159] 상기 시드가 수득된 반응기에 부틸 아크릴레이트 40 중량부, 유화제로 디-2-에틸헥실 설펍속시네이트 나트륨염 0.5 중량부, 가교제로 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.2 중량부, 그라프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.2 중

량부, 전해질로  $\text{NaHCO}_3$  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 nm)를 수득하였다.

[0161] <그라프트 공중합체의 제조>

[0162] 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 머캅탄 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 그라프트 공중합체 라텍스(평균입경: 350 nm)를 수득하였다. 여기서 그라프트 공중합체 라텍스의 중합 전환율은 98 %이었으며, pH는 9.5, 그라프트율은 38 %이었다.

[0163] 상기 그라프트 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 그라프트 공중합체 분말을 제조하였다.

[0165] **제조예 3**

[0166] 질소 치환된 26 ℓ의 제1 반응기에 메틸 메타크릴레이트 80 중량부, 스티렌 15 중량부, 아크릴로니트릴 5 중량부, 톨루엔 25 중량부, 개시제로 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 사이클로hex산 0.01 중량부, 입체 장애 페놀계 산화방지제로 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)트리온 0.1 중량부 및 분자량 조절제로 n-도데실 머캅탄 0.08 중량부를 12 ℓ/시의 속도로 2 시간 동안 연속 투입하면서 140 °C로 중합하여 제1 공중합물을 수득하고, 상기 제1 공중합물을 질소 치환된 26 ℓ의 제2 반응기에 12 ℓ/시의 속도로 2 시간 동안 연속 투입하면서 150 °C로 중합하여 제2 공중합물을 수득하였다. 이때 중합전환율이 72% 이었다. 수득된 제2 공중합물을 휘발조로 이송하여 215 °C로 미반응 단량체 및 반응 매질을 제거하고 펠렛 형태의 공중합체(중량평균분자량: 200,000 g/mol)를 제조하였다.

[0168] **제조예 4**

[0169] 질소 치환된 26 ℓ의 제1 반응기에 메틸 메타크릴레이트 80 중량부, 스티렌 15 중량부, 아크릴로니트릴 5 중량부, 톨루엔 25 중량부, 개시제로 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 사이클로hex산 0.01 중량부, 입체 장애 페놀계 산화 방지제로 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)트리온 0.1 중량부 및 분자량 조절제로 n-도데실 머캅탄 0.08 중량부를 12 ℓ/시의 속도로 2 시간 동안 연속 투입하면서 140 °C로 중합하여 제1 공중합물을 수득하고, 상기 제1 공중합물을 질소 치환된 26 ℓ의 제2 반응기에 12 ℓ/시의 속도로 2 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: 100,000 g/mol)를 제조하였다.

[0171] **제조예 5**

[0172] 질소 치환된 반응기에 메틸 메타크릴레이트 96 중량부, 메틸 아크릴레이트 4 중량부, 개시제로 t-부틸퍼옥시 네오데카네이트 0.2 중량부, 증류수 133 중량부, 현탁제로 메틸 메타크릴레이트-메타크릴산 공중합체가 NaOH로 검화된 비누화물 수용액(농도: 3 중량%) 0.82 중량부, 완충제로 나트륨 디하이드로겐 포스페이트 0.098 중량부, 디소듐 하이드로젠 포스페이트 0.053 중량부, 분자량 조절제로 n-옥틸 머캅탄 0.33 중량부를 일괄 투입하고, 60 °C로 승온한 후, 120 분 동안 중합하였다. 그리고 50 분에 걸쳐 일정한 속도로 105 °C로 승온한 후, 개시제로 라우릴 퍼옥사이드를 일괄 투입하고, 40 분 동안 추가 중합한 후, 완료하여 비드 형태의 공중합체를 수득하였다. 이때 중합전환율은 99.95 %였다.

[0173] 수득된 공중합체는 원심분리기에서 60 °C의 증류수로 세척한 후, 수분 및 분진 등이 여과된 120 °C의 공기를

7.5 m<sup>3</sup>/hr로 투입하면서 건조하였다.

[0174] 상기 공중합체는 중량평균분자량이 60,000 g/mol이고, 다분산 지수는 1.7이었다.

[0175] 상기 공중합체 100 중량부 및 산화방지제로 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트 0.2 중량부를 혼합한 후, 245 °C의 이축 압출기에서 압출한 후, 펠렛 형태로 제조하였다.

[0177] **실시에 및 비교예**

[0179] 하기 실시에 및 비교예에서 사용된 성분의 사양은 다음과 같다.

[0181] (A) 그래프트 공중합체

[0182] (A-1) 제1 그래프트 공중합체: 제조예 1의 그래프트 공중합체를 사용하였다.

[0183] (A-2) 제2 그래프트 공중합체: 제조예 2의 그래프트 공중합체를 사용하였다.

[0185] (B) 매트릭스 공중합체

[0186] (B-1) 제1 매트릭스 공중합체: 제조예 3의 공중합체를 사용하였다.

[0187] (B-2) 제2 매트릭스 공중합체: 제조예 4의 공중합체를 사용하였다.

[0188] (B-3) 제3 매트릭스 공중합체: 엘지화학 社의 92HR을 사용하였다.

[0190] (C) 첨가제: 제조예 5의 펠렛을 사용하였다.

[0192] 상술한 성분을 하기 [표 1] 및 [표 2]에 기재된 함량대로 혼합하고 교반하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0194] **실험예 1**

[0195] 실시에 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 압출 및 사출하여 시편을 제조하였다. 시편의 물성을 하기에 기재된 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 [표 1] 및 [표 2]에 기재하였다.

[0197] ① 충격강도(kg · cm/cm): ASTM 256에 의거하여 측정하였다.

[0198] ② 경도: ASTM 785에 의거하여 측정하였다.

[0199] ③ 신율(%): ASTM D638에 의거하여 측정하였다.

[0200] ④ 내후성(ΔE): 촉진내후성 시험 장치(weather-o-meter, ATLAS사 Ci4000, 크세논 아크 램프, Quartz(inner)/S.Boro(outer) 필터, irradiance 0.55 W/m<sup>2</sup> at 340 nm) 적용 SAE J1960조건으로 3,000 시간 동안 테스트를 진행하였고, 하기 ΔE 는 촉진 내후성 실험 전후의 산술평균 값이며, 값이 0에 가까울수록 내후성이 우수함을 나타낸다.

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

[0201]

[0202] 상기 식에서, L' , a' 및 b' 은 시편에 3,000 시간 동안 SAE J1960 조건으로 광을 조사한 후에 CIE LAB 색 좌

표계로 측정된 L, a 및 b 값이고, L<sub>0</sub>, a<sub>0</sub> 및 b<sub>0</sub>는 광 조사 전에 CIE LAB 색 좌표계로 측정된 L, a 및 b 값이다.

[0204] 실험예 2

[0205] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 시트 압출기를 이용하여, 폭 10 cm, 두께 0.2 mm의 시트를 제조하고, 상기 시트와 아연도금강판을 접착제를 이용하여 200 °C에서 접착시켜 시편을 제조하였다. 상기 시편의 물성을 하기에 기재된 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 [표 1] 및 [표 2]에 기재하였다.

[0206] 한편, 비교예 2의 경우, 가공 불량으로 인해 시편이 손상된 상태로 제조되어, 물성을 평가할 수 없었다.

[0208] ⑤ 내스크래치성: ASTM D3360에 의거하여 내스크래치 장비(상품명: QMESYS, 제조사: QM450A)를 이용하여 측정하였다.

[0209] ○: HB 이상, ×: B 이하

[0211] ⑥ 백화: Ball drop 테스트기(상품명 FDI-01, 제조사: Labthink)를 이용하여 1 kg의 쇄공을 1 m 높이에서 상기 시편 상에 떨어뜨린 후, 측정하였다.

[0212] ○: 백화 현상 미발생, ×: 백화 현상 발생 또는 시트가 찢어지거나 갈라짐

[0214] ⑦ 표면 광택: ASTM D523에 의거하여 광택 측정기(상품명: VG7000, 제조사: NIPPON DENSHOKU)를 이용하여 60 °에서 광택을 측정하였다.

[0216] ⑧ 외관 품질: 밴딩 프레스 후 시편의 외관을 육안으로 관찰하였다.

[0217] ○: 전체적으로 광택 차이, 표면 굴곡 및 들뜸 없음

[0218] ×: 국부적으로 광택 차이, 표면 굴곡 및 들뜸이 있거나 찢어짐

표 1

[0220]

구분		실시예					
		1	2	3	4	5	6
(A) 그래프트 공중합체 (중량부)	(A-1)	40	60	80	45	65	-
	(A-2)	-	-	-	-	-	40
(B) 매트릭스 공중합체 (중량부)	(B-1)	54	36	12	22	20	54
	(B-2)	6	4	8	3	15	6
	(B-3)	-	-	-	-	-	-
(C) 첨가제 (중량부)		2	2	3	1	3	2
충격강도		7.1	9.8	15	8.2	10.2	13.3
경도		103	87	68	94	85	105
신율		83	105	171	85	110	112
내후성		0.52	0.6	0.79	0.69	0.61	1.67
내스크래치성		○	○	○	○	○	○
백화		○	○	○	○	○	△
표면 광택		125	118	105	124	119	98
외관 품질		○	○	○	○	○	○

표 2

구분		비교예						
		1	2	3	4	5	6	7
(A) 그래프트 공중합체 (중량부)	(A-1)	50	90	-	65	60	60	60
	(A-2)	-	-	55	-	-	-	-
(B) 매트릭스 공중합체 (중량부)	(B-1)	25	-	-	-	36	40	-
	(B-2)	25	10	-	-	4	-	40
	(B-3)	-	-	45	35	-	-	-
(C) 첨가제 (중량부)		-	3	-	3	-	2	2
충격강도		8.7	20.1	35.4	13.2	11.6	11.2	6.5
경도		95	50	79	63	78	91	82
신율		58	121	83	31	95	38	35
내후성		1.68	2.35	13.75	10.96	2.24	0.58	0.63
내스크래치성		×	가공 불량	×	×	×	○	○
백화		○		×	×	○	×	×
표면 광택		80		50	78	87	100	121
외관 품질		○		○	×	○	×	○

[0222] 표 1 및 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 6은 신율, 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 및 외관 품질이 모두 우수한 것을 확인할 수 있었다. 다만, 대입경 그래프트 공중합체를 포함하는 실시예 6은 백화 현상이 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

[0223] 한편, 실시예 2와 비교예 5를 비교하면, 첨가제를 포함하지 않는 비교예 5가 신율, 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성이 저하된 것을 확인할 수 있었다. 실시예 2, 비교예 6 및 7을 비교하면, 제2 매트릭스 공중합체를 포함하지 않는 비교예 6과 제1 매트릭스 공중합체를 포함하지 않는 비교예 7이 신율, 내후성, 및 외관 품질이 현저하게 저하되고, 백화 현상이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 5와 비교예 4를 비교하면, 제1 및 제2 매트릭스 공중합체를 포함하지 않는 비교예 4가 신율, 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 및 외관 품질이 현저하게 저하되고, 백화 현상도 발생한 것을 확인할 수 있었다.

[0224] 한편, 비교예 1 및 3은 첨가제를 포함하지 않았으므로, 신율, 내스크래치성, 및 표면광택이 저하되었다. 비교예 2는 소입경 그래프트 공중합체를 과량 포함하고 제1 매트릭스 공중합체를 포함하지 않았으므로, 가공 불량으로 인해 시편이 손상된 상태로 제조되었으므로, 물성을 평가할 수 없었다.