(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013 년 5 월 30 일 (30.05.2013)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2013/077694 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 101/10 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2012/010057

(22) 국제출원일: 2012 년 11 월 26 일 (26.11.2012)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2011-0124652 2011 년 11 월 25 일 (25.11.2011) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의도동 20, Seoul (KR).

(72) 발명자: **최은주 (CHOI, Eun Joo)**; 305-509 대전시 유성구 관평동 1342 번지 디티비안 A-216 호, Daejeon (KR). **류진영 (RYU, Jin Young)**; 302-120 대전시 서구 둔산동 939 매그놀리아 1602 호, Daejeon (KR). **김우성 (KIM, Woo Sung)**; 305-739 대전시 유성구 관평동 대덕테크노밸리 9 단지아파트 907 동 801 호, Daejeon (KR). **유홍식 (YOO, Houng Sik)**; 143-831 서울시 광진구 구의 3 동 590 번지 신원 빌라트 801 호, Seoul (KR). **이한나 (LEE, Han Na)**; 305-340 대전시 유성구 도룡동 LG 화학 사원아파트 2 동 402 호, Daejeon (KR). **최현 (CHOI, Hyeon)**; 305-761 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 212 동 301 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM)**; 135-080 서울시 강남구 테헤란로 7 길 8 BYC 빌딩 5 층, Seoul (KR).

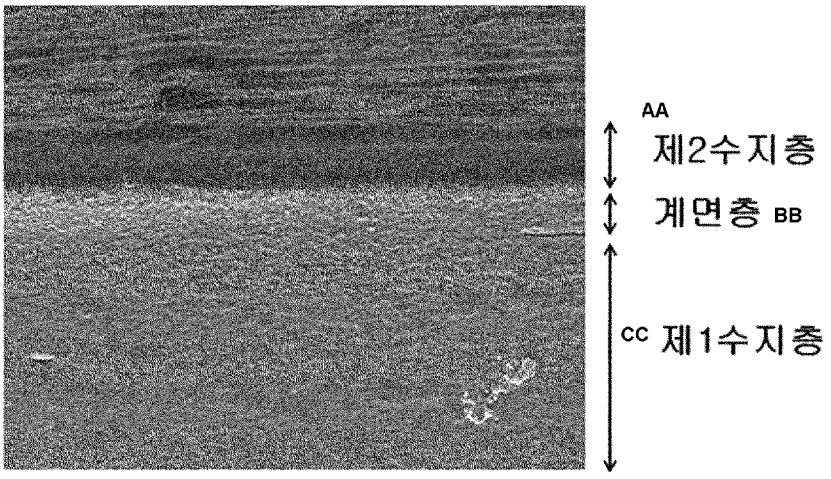
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: RESIN MIXTURE

(54) **발명의 명칭** : 수지 혼합물



AA ... Second resin layer
BB ... Interface layer
CC ... First resin layer

(57) **Abstract**: The present invention relates to a resin mixture and pellets which can form a layer-separating structure and which comprise: a first resin; and a second resin which comprises a hydrophobic site in the main chain and has a surface energy difference of between 0.1 and 20 mN/m from the first resin at 25°C, and the invention also relates to a production method for same and to a moulded resin article having a specific layer-separating structure. The resin mixture can not only improve the mechanical properties and the surface hardness of the moulded article but can also exhibit the advantage of shortened processing time, increased productivity and reduced production costs through the omission of any additional surface-coating step.

(57) **요약서**: 본 발명은 제 1 수지; 및 주쇄에 소수성 부위를 포함하고, 25℃에서 상기 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 20 mN/m 인 제 2 수지를 포함하며, 층분리 구조를 형성할 수 있는, 수지 혼합물, 펠렛, 이의 제조 방법 및 특정의 층분리 구조를 갖는 수지 성형품에 관한 것으로서, 상기 수지 혼합물에 의하면 성형품의 기계적 특성 및 표면 경도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 추가적인 표면 코팅 단계를 생략하여 공정 시간 단축, 생산성 증가, 생산 비용 절감의 효과 발휘할 수 있다.

WO 2013/077694 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 수지 혼합물

기술분야

[1] 본 발명은 수지 혼합물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 플라스틱 수지는 가공이 용이하고 인장강도, 탄성률, 내열성, 및 내충격성 등 우수한 성질을 가지고 있어서 자동차부품, 헬멧, 전기기기 부품, 방적기계 부품, 완구류, 또는 파이프 등의 다양한 용도로 사용되고 있다.

[4] 특히, 가전제품, 자동자 부품 및 완구류 등에 사용되는 수지의 경우에는 직접 인체에 접촉되기 때문에 친환경적이면서, 우수한 표면 경도를 가져야 한다. 그러나, 일반적으로 수지는 일정 시간 이상 외부에 노출되면, 공기중의 산소, 오존, 빛 등에 의해 분해되면서 변색이 일어나기 쉽다. 이에 따라, 수지의 취약한 내후성 및 약한 강도를 개선하기 위하여, 추가적인 도장 또는 도금 공정을 수지에 적용하는 것이 일반적이다. 하지만, 이러한 도장 또는 도금 공정은 플라스틱 수지의 제조 공정의 효율성 및 경제성을 저하시키는 원인이 될 뿐만 아니라, 도장 또는 도금 공정을 적용하면 공정 자체 또는 제품의 폐기 과정에서 다량의 유해 물질을 발생시키는 문제점을 가지고 있다.

[5] 이에 따라, 상기 도장 또는 도금 공정을 생략하면서도 수지의 내스크래치성, 내열성 및 내후성 등과 같은 특성을 향상시키기 위한 다양한 방법이 제안되었다. 예를 들면, 수지 내에 무기입자를 첨가하여 내마모성 및 강성 등의 물성을 향상시키는 방법이 제안되었다. 그러나, 이러한 방법에 의하면 플라스틱 수지의 가공성이 낮아지고 무기입자 첨가로 인해 충격강도 및 광택도가 저하될 수 있는 단점이 나타났다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

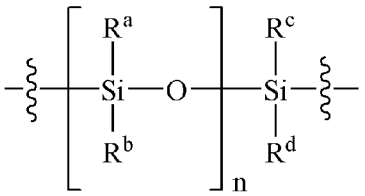
[7] 본 발명은 수지 혼합물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[8]

과제 해결 수단

[9] 본 발명은 제 1 수지 및 주쇄에 하기 화학식 1로 표시되는 소수성 부위를 가지고, 25℃에서 상기 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 20 mN/m 인 제 2 수지를 포함하며, 층분리 구조를 형성할 수 있는, 수지 혼합물을 제공하기 위한 것이다.

[10] [화학식 1]

[11] 

[12] 상기 화학식 1에서, R^a 내지 R^d는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, n은 1 내지 100의 수이다.

[13] 또한, 본 발명은 제 1 수지를 포함하는 코어; 및 주쇄에 상기 화학식 1로 표시되는 소수성 부위를 가지고, 25℃에서 상기 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 20 mN/m 인 제 2 수지를 포함하는 셀을 포함하는 펠렛을 제공하기 위한 것이다.

[14] 또한, 본 발명은 제 1 수지층; 상기 제 1 수지층 상에 형성되어 있는 제 2 수지층; 및 제 1 수지 및 제 2 수지를 포함하고, 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이에 형성되어 있는 계면층을 포함하며, 상기 제 2 수지층은 주쇄에 상기 화학식 1로 표시되는 소수성 부위를 가지는 제 2 수지를 포함하는 수지 성형품을 제공하기 위한 것이다.

[15] 또한, 본 발명은 상기 수지 혼합물을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하여 층분리 구조를 형성하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

[16] 또한, 본 발명은 상기 펠렛을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하여 층분리 구조를 형성하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

[17] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 수지 혼합물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품에 관하여 상세하게 설명하기로 한다.

[18]

[19] 본 발명에서, "혼합물(blend)"은 2가지 이상의 서로 다른 수지의 혼합물일 수 있다. 혼합물의 유형은, 특별히 제한되지 않으나, 하나의 매트릭스 내에 2 이상의 수지가 혼합된 경우, 또는 2 이상의 종류의 펠렛들이 혼합된 경우를 포함할 수 있다. 특히, 도 1에서 나타나는 바와 같이, 상기 하나의 매트릭스 내에 2 이상의 수지가 혼합된 경우는, 2 이상의 수지(11)의 조성물을 포함하는 펠렛(10)일 수 있다. 한편, 2 이상의 종류의 펠렛들이 혼합된 경우는, 도 2에서 나타나는 바와 같이, 하나의 펠렛 안에 하나의 수지를 포함하는 2 가지 이상의 종류의 펠렛들(20, 21)이 혼합된 경우를 포함할 수 있다. 상기 수지들은 각각 서로 다른 물성을 가질 수 있으며, 예를 들면, 상기 물성은 표면 에너지, 용융 점도 또는 용해도 파라미터일 수 있다.

[20] "용융 가공'은 용융 혼합물(melt blend)을 형성하기 위해 용융온도(Tm) 이상의 온도로 수지 혼합물을 용융시키고, 상기 용융 혼합물을 사용하여 원하는

성형품을 형성하는 공정을 의미하며, 예를 들면, 사출 성형, 압출 성형, 중공 성형, 이송 성형, 필름 블로잉, 섬유 방사, 카렌더링 열 성형 또는 발포 성형 등이 있다.

[21] "수지 성형품"은 수지 혼합물로부터 형성된 펠렛 또는 생성물(product)을 의미하고, 상기 수지 성형품은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 자동차 부품, 전자기기 부품, 기계 부품, 기능성 필름, 장난감 또는 파이프일 수 있다.

[22] "층 분리"는 실질적으로 하나의 수지에 의해 형성된 층이 실질적으로 다른 수지에 의해 형성된 층 상에 위치하거나 배열되는 것을 의미할 수 있다. 실질적으로 하나의 수지에 의해 형성된 층은 한 종류의 수지가 해-도(sea-island) 구조를 형성하지 않고, 하나의 층 전체에 연속적으로 존재하는 것을 의미할 수 있다. 상기 해-도 구조는 상 분리된 수지가 전체 수지 혼합물 내에 부분적으로 분포되어 있는 것을 의미한다. 또한, "실질적으로 형성된"은 하나의 층에 하나의 수지만 존재하거나, 하나의 수지가 풍부한(rich) 것을 의미할 수 있다.

[23] 본 발명에 따라, 용융 가공에 의해 상기 수지 혼합물로부터 형성되는 수지 성형품은 향상된 기계적 특성 및 표면 특성을 가질 수 있고, 생산 비용 및 시간이 감소될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 수지 혼합물은 용융 가공에 의해 층분리 될 수 있으며, 코팅 및 도금과 같은 별도의 공정 없이도 표면에 특정 기능, 예를 들면 고경도 기능을 가지는 수지 성형품을 제조할 수 있다.

[24] 상기 수지 혼합물의 층 분리는 제 1 수지 및 제 2 수지 사이의 물성 차이 및/또는 제 2 수지의 분자량 분포 등에 의해 일어날 수 있다. 여기서, 상기 물성은, 예를 들면, 표면 에너지, 용융 점도 및 용해도 파라미터일 수 있다. 비록 본 발명에서는 2 가지 수지의 혼합물에 대해서 설명하였으나, 물성이 상이한 3 가지 이상의 수지를 혼합하여 용융 가공에 의해 층분리시킬 수 있음은 당업자에게 자명할 것이다.

[25]

[26] 발명의 일 구현예에 의하면, 제 1 수지 및 25℃에서 상기 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 20 mN/m 인 제 2 수지를 포함하며, 층분리 구조를 형성할 수 있는, 수지 혼합물을 제공할 수 있다.

[27] 상기 제 1 수지와 제 2 수지의 표면 에너지 차이는 25℃에서 0.1 내지 20 mN/m, 0.5 내지 20 mN/m, 1 내지 20 mN/m 또는 5 내지 20 mN/m일 수 있다. 상기 표면 에너지 차이가 0.1 mN/m 보다 작으면, 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 쉽게 혼화되어, 상기 제 2 수지가 표면으로 이동하기 어렵기 때문에, 층 분리 현상이 용이하게 발생하기 어렵다. 또한, 상기 표면 에너지 차이가 20 mN/m보다 크면, 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 결합되지 못하고 분리 또는 박리될 수 있다.

[28] 상기 표면 에너지 차이의 상한 및/또는 하한은 0.1 내지 20 mN/m의 범위 내에서 임의의 값일 수 있으며, 제 1 수지의 물성에 의존될 수 있다. 특히, 제 1 수지가 베이스 수지로서 사용되고, 제 2 수지가 제 1 수지의 표면 특성을 향상시키기 위한 기능성 수지로서 사용되는 경우, 상기 제 2 수지는 제 1 수지와 제 2 수지의

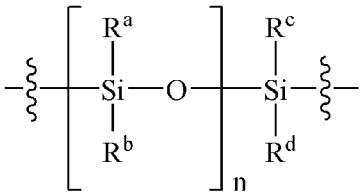
표면 에너지 차이가 25℃에서 0.1 내지 20 mN/m이 되도록 선택될 수 있다. 하나의 예시로서 상기 표면 에너지의 차이는, 제 1 수지 및 제 2 수지의 용융 혼합물 내에서 제 2 수지의 소수성을 고려하여 선택될 수 있다.

[29] 25℃에서 0.1 내지 20 mN/m의 표면 에너지 차이를 갖는 제 1 수지 및 제 2 수지의 수지 혼합물은 용융 가공에 의해 층 분리될 수 있다. 하나의 예시로서, 제 1 수지 및 제 2 수지의 수지 혼합물이 용융 가공되고, 공기 중에 노출되는 경우, 상기 제 1 수지 및 제 2 수지는 소수성 차이에 의해 분리될 수 있다. 특히, 제 1 수지 보다 낮은 표면 에너지를 갖는 제 2 수지는 높은 소수성을 가지므로, 공기와 접촉하도록 이동하여, 공기 쪽에 위치하는 제 2 수지층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 제 1 수지는 제 2 수지와 접하면서, 공기와 반대편 쪽에 놓일 수 있다. 따라서, 상기 수지 혼합물의 제 1 수지 및 제 2 수지 사이에 층 분리가 일어나게 된다.

[30] 본 발명의 일 예시로서, 제 2 수지는 주쇄에 소수성 부위를 포함할 수 있다. 제 2 수지의 주쇄에 소수성 부위가 포함됨에 따라, 제 1 수지와의 표면 에너지 차이가 더욱 증가하여, 층 분리 효율 또한 증가될 수 있다.

[31] 상기 소수성 부위는 예를 들면, 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.

[32] [화학식 1]

[33] 

[34] 상기 화학식 1에서, R^a 내지 R^d는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, n은 1 내지 100의 수이다.

[35] 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 6 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄상 알킬기일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[36] 상기 n은 R^a 내지 R^d의 탄소수의 합에 따라 조절될 수 있다. 예를 들어 R^a 내지 R^d의 탄소수의 합이 큰 경우 n은 작게 조절되고, R^a 내지 R^d의 탄소수의 합이 작은 경우 n은 크게 조절될 수 있다. 예를 들어, R^a 내지 R^d가 모두 메틸기인 경우, n은 1 내지 100, 5 내지 80, 10 내지 60, 15 내지 40 또는 15 내지 30의 값을 가질 수 있다. 그러나, n의 값은, R^a 내지 R^d가 메틸기 외의 다른 치환기인 경우 치환기의 탄소수에 따라 상응하는 값을 가지도록 조절될 수 있다.

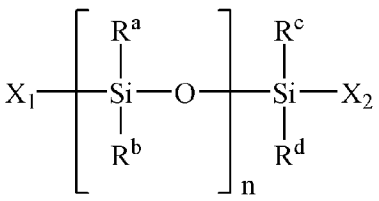
[37] 또한, 상기 n은, 예를 들면, 정수 또는 분수일 수 있다. 하나의 예시에서 n이 정수로 표시되는 경우에는 제 2 수지에 포함되는 1 종류의 분자가 가지는 화학식 1의 n 값을 의미하는 것일 수 있다. 다른 예시에서 n이 분수로 표시되는 경우에는 제 2 수지에 포함되는 2 종류 이상의 분자가 가지는 화학식 1의 n 값의 평균값을 의미하는 것일 수 있다.

[38] 화학식 1로 표시되는 소수성 부위는 제 2 수지에 소수성을 부여하되, 제 2

수지가, 예를 들면, 제 1 수지와 용융 가공되는 경우 층분리가 일어날 수 있도록 하는 함량으로 포함될 수 있다. 화학식 1로 표시되는 소수성 부위는 제 2 수지의 주쇄에 포함되어 적은 함량을 포함하더라도 제 2 수지에 큰 소수성을 부여할 수 있다. 이러한 화학식 1로 표시되는 소수성 부위의 함량은, 예를 들면, 제 2 수지 100 중량부 기준 0.01 내지 15 중량부, 0.01 내지 10 중량부, 0.01 내지 5 중량부, 0.1 내지 15 중량부, 0.1 내지 10 중량부, 0.1 내지 5 중량부 또는 0.5 내지 4 중량부로 포함되도록 조절될 수 있다. 이러한 범위에서 제 2 수지는 용융 가공 공정 중에 제 1 수지와 층분리가 용이하게 일어날 수 있고, 제 1 수지 표면에 고경도의 표면층을 형성할 수 있다.

[39] 화학식 1로 표시되는 소수성 부위는 예를 들면, 하기 화학식 2로 표시되는 단량체를 사용하여 제 2 수지의 주쇄(backbone)에 도입될 수 있다.

[40] [화학식 2]

[41] 

[42] 상기 화학식 2에서, R^a 내지 R^d는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, n은 1 내지 100의 수이다. 또한, X_1 및 X_2는 수소, 탄소수 1 내지 16의 알킬기 또는 머캅토기(-SH)이되, X_1 및 X_2 중 적어도 어느 하나는 머캅토기이다. 여기서 알킬기 및 n은 화학식 1에서 예시한 바와 같다.

[43] 하나의 예시에서 화학식 2로 표시되는 단량체의 중량평균분자량은 200 내지 10000, 300 내지 9000, 400 내지 8000, 500 내지 7000, 600 내지 6000, 700 내지 5000, 800 내지 4000, 900 내지 3000 또는 1000 내지 2500 정도일 수 있다. 이에 따라 화학식 1 또는 2의 n은 화학식 2로 표시되는 단량체의 중량평균분자량을 고려하여 적절하게 조절될 수 있다.

[44] 화학식 2로 표시되는 단량체로는, 예를 들면, 디싸이올 말단(terminated) 폴리디메틸실록산 또는 모노싸이올 말단 폴리디메틸실록산 등을 들 수 있다.

[45] 상기 수지 혼합물은 2 개 이상의 층으로 분리될 수 있다. 하나의 예시로서, 제 1 수지 및 제 2 수지를 포함하는 상기 수지 혼합물은, 용융 가공된 수지 혼합물의 서로 마주보는 두 면이 공기에 노출되는 경우, 3개 층, 예를 들면, 도 3과 같이, 제 2 수지층/제 1 수지층/제 2 수지층으로 층분리될 수 있다. 한편, 용융 가공된 수지 혼합물의 오직 한 면만이 공기에 노출되는 경우, 상기 수지 혼합물은 2개의 층, 예를 들면, 제 2 수지층/제 1 수지층으로 층 분리될 수 있다. 또한, 표면 에너지 차이를 갖는 제 1 수지, 제 2 수지 및 제 3 수지를 포함하는 수지 혼합물이 용융 가공될 때, 상기 용융 가공된 수지 혼합물은 5개의 층, 예를 들면, 도 4와 같이, 제 3 수지층/제 2 수지층/제 1 수지층/제 2 수지층/제 3 수지층으로 층 분리 될 수 있다. 또한, 상기 용융 가공된 수지 혼합물의 모든 면이 공기 중에 노출되는 경우,

상기 수지 혼합물은 모든 방향으로 층분리되어, 도 5와 같이 코어-셸(core-shell)구조를 형성할 수 있다.

[46]

[47] 본 발명의 또 다른 구현에에 의하면, 제 1 수지; 및 상기 제 1 수지와 용융 점도(Melt viscosity) 차이가 100 내지 1000 s^{-1}의 전단속도 및 상기 수지 혼합물의 가공온도에서 0.1 내지 3000 pa*s 인 제 2 수지를 포함하는 수지 혼합물을 제공할 수 있다.

[48] 상기 제 1 수지와 제 2 수지의 용융 점도의 차이는 100 내지 1000 s^{-1}의 전단속도 및 상기 수지 혼합물의 가공 온도에서 0.1 내지 3000 pa*s, 1 내지 2000 pa*s, 1 내지 1000 pa*s, 1 내지 600 pa*s, 50 내지 600 pa*s, 100 내지 600 pa*s, 200 내지 600 pa*s 또는 250 내지 550 pa*s 일 수 있다. 상기 용융 점도의 차이가 0.1 pa*s 보다 작은 경우에는 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 쉽게 혼화되어 버려 층 분리 현상이 용이하게 발생하기 어려우며, 상기 용융 점도의 차이가 3000 pa*s 보다 큰 경우에는 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 결합되지 못하고 박리될 수 있다.

[49] 상기 용융 점도 차이의 상한 및/또는 하한은 0.1 내지 3000 pa*s의 범위 내에서 임의의 값일 수 있으며, 제 1 수지의 물성에 의존될 수 있다. 특히, 제 1 수지가 베이스 수지로서 사용되고, 제 2 수지가 제 1 수지의 표면 특성을 향상시키기 위한 기능성 수지로서 사용되는 경우, 상기 제 2 수지는 제 1 수지와 제 2 수지의 용융 점도 차이가 100 내지 1000 s^{-1}의 전단속도 및 상기 수지 혼합물의 가공 온도에서 0.1 내지 3000 pa*s 이 되도록 선택될 수 있다. 하나의 예시로서 상기 용융 점도의 차이는 제 1 수지 및 제 2 수지의 용융 혼합물 내에서 제 2 수지의 유동성을 고려하여 선택될 수 있다.

[50] 100 내지 1000 s^{-1}의 전단속도 및 수지 혼합물의 가공온도에서 0.1 내지 3000 pa*s의 용융 점도 차이를 갖는 제 1 수지 및 제 2 수지의 수지 혼합물은 용융 가공된 후에 용융 점도의 차이로 인하여 층 분리될 수 있다. 하나의 예시로서, 제 1 수지 및 제 2 수지의 수지 혼합물이 용융 가공되고, 공기 중에 노출되는 경우, 상기 제 1 수지 및 제 2 수지는 유동성 차이에 의해 분리될 수 있다. 특히, 제 1 수지 보다 낮은 용융 점도를 갖는 제 2 수지는 높은 유동성을 가지므로, 공기와 접촉하도록 이동하여, 공기 쪽에 위치하는 제 2 수지층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 제 1 수지는 제 2 수지와 접하면서, 공기와 반대편 쪽에 놓일 수 있다. 따라서, 상기 수지 혼합물의 제 1 수지 및 제 2 수지 사이에 층 분리가 일어나게 된다.

[51] 본 발명의 일 예시로서, 상기 제 2 수지는 일정 부피 이상을 갖는 벌키한 유기 작용기를 포함할 수 있다. 특정의 벌키한 유기 작용기가 도입됨에 따라서 상기 제 2 수지는 유체역학적 부피(hydrodynamic volume)가 증가하여, 보다 낮은 용융 점도를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 벌키(bulky)한 유기 작용기가 도입된 수지는 용융 가공 단계에서 상술한 층 분리 현상이 보다 용이하게 일어날 수 있다. 상기 벌키한 유기 작용기의 구체적인 예로는, 탄소수 2 내지 20, 탄소수 2

내지 12, 탄소수 2 내지 6, 탄소수 3 내지 20, 탄소수 3 내지 12 또는 탄소수 3 내지 6의 알킬기; 탄소수 5 내지 40, 탄소수 5 내지 25 또는 탄소수 5 내지 16의 지환족(Alicyclic) 고리; 및 탄소수 6 내지 40, 탄소수 6 내지 25 또는 탄소수 6 내지 16의 방향족(aromatic) 고리를 들 수 있으나, 유체역학적 부피가 큰 작용기라면 특별히 제한되지 않으며, 이러한 유기 작용기는 상기 제 2 수지에 하나 이상이 포함될 수 있다.

[52] 구체적으로 상기 벌키한 유기 작용기는, 예를 들면, 터셔리부틸, 아이소부틸 또는 아이소프로필 등의 지방족 작용기; 아이소보닐(Isobornyl) 또는 싸이클로헥실 등의 지환족 고리 작용기; 및 나프틸(naphthyl), 페닐(phenyl), 안트라세닐(anthracenyl) 또는 벤질(benyl) 등의 방향족 고리 작용기일 수 있다.

[53] 상기 용융 점도는 모세관 유동(Capillary Flow)으로 측정될 수 있는데, 이는 특정 가공 온도 및 전단속도(shear rate)(/s)에 따른 전단 점도(shear viscosity)(pa*s)를 의미한다.

[54] 상기 '전단 속도'란 상기 수지 혼합물이 가공될 때 적용되는 전단 속도를 의미하고, 전단속도는 가공 방법에 따라 100 내지 1000 s^{-1} 사이에서 조절할 수 있다. 가공 방법에 따른 전단 속도의 조절은 당업자에게 자명할 것이다.

[55] 상기 '가공 온도'란 상기 수지 혼합물을 가공하는 온도를 의미한다. 예컨대, 상기 수지 혼합물을 압출 또는 사출 등의 용융 가공에 이용하는 경우 상기 용융 가공 공정에 적용되는 온도를 의미한다. 상기 가공온도는 압출 또는 사출 등의 용융 가공에 적용되는 수지에 따라서 조절할 수 있다. 예를 들어, ABS수지의 제 1 수지 및 메틸메타크릴레이트계 단량체로부터 얻어진 제 2 수지를 포함하는 수지 혼합물의 경우, 가공 온도가 210 내지 240℃일 수 있다.

[56] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 제 1 수지; 및 25℃에서 상기 제 1 수지와 용해도 파라미터(Solubility Parameter) 차이가 0.001 내지 10.0 $(J/cm^3)^{1/2}$인 제 2 수지를 포함하는 층분리 구조 형성용 수지 혼합물을 제공할 수 있다.

[57] 상기 제 1 수지와 제 2 수지의 용해도 파라미터(Solubility Parameter) 차이는 25℃에서 0.001 내지 10.0 $(J/cm^3)^{1/2}$, 0.01 내지 5.0 $(J/cm^3)^{1/2}$, 0.01 내지 3.0 $(J/cm^3)^{1/2}$, 0.01 내지 2.0 $(J/cm^3)^{1/2}$, 0.1 내지 1.0 $(J/cm^3)^{1/2}$, 0.1 내지 10.0 $(J/cm^3)^{1/2}$, 3.0 내지 10.0 $(J/cm^3)^{1/2}$, 5.0 내지 10.0 $(J/cm^3)^{1/2}$ 또는 3.0 내지 8.0 $(J/cm^3)^{1/2}$일 수 있다. 이러한 용해도 파라미터는 각 수지 분자의 극성에 따른 용해 가능성을 나타낸 수지의 고유의 특성으로서, 각각의 수지에 대한 용해도 파라미터는 일반적으로 알려져 있다. 상기 용해도 파라미터 차이가 0.001 $(J/cm^3)^{1/2}$ 보다 작은 경우에는 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 쉽게 혼화되어 버려 층 분리 현상이 용이하게 발생하기 어려우며, 상기 용해도 파라미터 차이가 10.0 $(J/cm^3)^{1/2}$ 보다 큰 경우에는 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 결합되지 못하고 박리될 수 있다.

[58] 상기 용해도 파라미터 차이의 상한 및/또는 하한은 0.001 내지 10.0 $(J/cm^3)^{1/2}$ 의 범위 내에서 임의의 값일 수 있으며, 제 1 수지의 물성에 의존될 수 있다. 특히 제 1 수지가 베이스 수지로서 사용되고, 제 2 수지가 제 1 수지의 표면 특성을

향상시키기 위한 기능성 수지로서 사용되는 경우, 상기 제 2 수지는 제 1 수지와 제 2 수지의 용해도 파라미터 차이가 25℃에서 0.001 내지 10.0 $(J/cm^3)^{1/2}$이 되도록 선택될 수 있다. 하나의 예시로서 상기 용해도 파라미터의 차이는 제 1 수지 및 제 2 수지의 용융 혼합물 내에서 제 2 수지의 혼화성(miscibility)을 고려하여 선택될 수 있다.

[59] 25℃에서, 0.001 내지 10.0 $(J/cm^3)^{1/2}$의 용해도 파라미터 차이를 갖는 제 1 수지 및 제 2 수지의 수지 혼합물은 용융 가공된 후에 용해도 파라미터의 차이로 인하여 층 분리될 수 있다. 하나의 예시로서, 제 1 수지 및 제 2 수지의 수지 혼합물이 용융 가공되고, 공기 중에 노출되는 경우, 상기 제 1 수지 및 제 2 수지는 혼화성의 정도에 의해 분리될 수 있다. 특히, 제 1 수지 대비 25℃에서의 0.001 내지 10 $(J/cm^3)^{1/2}$의 용해도 파라미터의 차이를 갖는 제 2 수지는 제 1 수지와 혼화되지 않을 수 있다. 그러므로, 제 2 수지가 추가적으로 제 1 수지 보다 더 낮은 표면 장력 또는 낮은 용융 점도는 가지면, 제 2 수지는 공기와 접촉하도록 이동하여, 공기 쪽에 위치하는 제 2 수지층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 제 1 수지는 제 2 수지와 접하면서, 공기와 반대편 쪽에 놓일 수 있다. 따라서, 상기 수지 혼합물의 제 1 수지 및 제 2 수지 사이에 층 분리가 일어나게 된다.

[60] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 제 2 수지의 분자량 분포(PDI)는 1 내지 2.5, 1.3 내지 2.5, 1.5 내지 2.5, 또는 1.7 내지 2.5 일 수 있다. 상기 제 2 수지의 분자량 분포의 상한 및 하한은 1 내지 2.5의 임의의 값일 수 있다.

[61] 상기 제 2 수지의 분자량 분포가 2.5보다 큰 경우에는, 저분자량에 의해 제 1 수지와 제 2 수지가 쉽게 혼화되거나, 고분자량에 의해 제 2 수지의 유동성이 저하되어 층 분리 현상이 용이하게 발생하기 어렵다.

[62] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 수지 혼합물의 제 2 수지의 중량평균분자량(Mw)은 3만 내지 20만, 5만 내지 20만, 8만 내지 20만, 5만 내지 15만, 8만 내지 15만, 5만 내지 12만, 또는 8만 내지 12만일 수 있다. 상기 제 2 수지의 중량평균분자량의 상한 및 하한은 3만 내지 20만의 임의의 값일 수 있다.

[63] 상기 중량평균분자량이 3만 보다 작은 경우는 제 1 수지와 제 2 수지가 쉽게 혼화되고, 20만 보다 큰 경우는 제 2 수지의 유동성이 저하되어 층 분리 현상이 용이하게 발생하기 어렵다.

[64] 또한, 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 제 2 수지는 제 1 수지보다 높은 유리전이온도(Tg)를 가지며, 상기 제 1 수지와 제 2 수지의 유리 전이 온도의 차이가 10℃ 이상, 20℃ 이상 또는 23℃ 이상일 수 있다. 이러한 제 1 수지와 제 2 수지의 유리전이온도 차이의 최대값은 특별히 제한되지 않으나, 150℃ 이하일 수 있다.

[65] 상기 제 2 수지의 유리 전이 온도가 상기 제 1 수지에 비하여 10℃ 이상 높은 경우에는, 유리 전이 온도가 높은 제 2 수지가 수지 성형품의 외부에 위치하게 되어 표면 경도를 크게 향상시킬 수 있다.

[66] 특히, 본 발명의 일 예시로서, 상기 제 2 수지는 수소 결합 제공자 및 수용자를 포함하는 경우, 상기 제 2 수지는 높은 유리 전이 온도를 가질 수 있고, 이에 따라 최종 성형품의 표면 경도를 추가적으로 상승시킬 수 있다.

[67] 본 명세서에서, 수소 결합 제공자(donor)로는, N 또는 O와 결합된 수소를 포함하는 관능기 또는 잔기 등이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, OH기, NH_2기, NHR기, COOH기, $CONH_2$기, NHOH 기, 또는 분자 내에 NHCO 결합, NH 결합, CONHCO 결합, NH-NH 결합 등의 잔기를 들 수 있다.

[68] 또한, 본 명세서에서, 수소 결합 수용자(acceptor)는 N 또는 O를 포함하는 관능기 또는 잔기 등이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, OH기, OR기, NH_2기, NHR기, NR_2기, COOH기, COOR기, $CONH_2$기, $CONR_2$기, NHOH기, NROR기 또는 분자 내에 NHCO 결합, NRCO 결합, O 결합, NH 결합, NR 결합, COO 결합, CONHCO 결합, CONRCO 결합, NH-NH 결합, NR-NH 결합, NR-NR 결합 등의 잔기를 들 수 있다. 상기에서 R은 지방족 탄화 수소, 방향족 탄화 수소 및 이들의 유도체일 수 있으며, 예를 들면, 탄소수 1 내지 16 또는 탄소수 1 내지 9의 지방족 탄화수소, 탄소수 5 내지 30 또는 탄소수 5 내지 16의 방향족 탄화수소 및 이들의 유도체 일 수 있다. 이론에 의하여 특별히 한정하는 것은 아니나, 대부분의 수소 결합 제공자는 수소 결합 수용자로도 작용할 수 있다. 수소 결합 제공자는 전기음성도가 큰 원자에 결합되어 있는 수소를 제공하는 것으로, 한편으로는 전기음성도가 큰 원자 부분이 수소 결합 수용자로도 작용할 수 있기 때문이다. 그러나, $-(NH_4)^+$기와 같이 수소 결합 제공자로만 작용하는 관능기도 존재한다.

[69] 제 2 수지의 유리전이온도 상승 효과는 제 2 수지가 수소 결합 제공자와 수용자를 함께 포함하고 있는 경우에 나타날 수 있다.

[70] 하나의 예시에서 수소 결합 제공자 및 수용자는 한 종류의 수지 내에 존재할 수 있다. 수소 결합 제공자 및 수용자를 포함하는 한 종류의 수지는, 수소 결합 제공자 및 수용자를 모두 포함하는 단량체로부터 수지를 중합하거나, 또는 수소 결합 제공자를 포함하는 단량체 및 수소 결합 수용자를 포함하는 단량체로부터 수지를 중합하여 얻을 수 있다. 상기에서, 각각의 단량체는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[71] 다른 예시에서 수소 결합 제공자 및 수용자는 각각 다른 종류의 수지에 존재할 수 있다. 즉, 수소 결합 제공자를 포함하는 단량체로부터 중합된 수지와 수소 결합 수용자를 포함하는 단량체로부터 중합된 수지를 혼합하여 제 2 수지에 포함시킬 수 있다. 상기에서, 각각의 단량체는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 또한, 제 2 수지에는, 1종 또는 2종 이상의 수지로 수소 결합 제공자 및 수용자가 존재한다면, 그 외의 수소 결합 제공자 및/또는 수용자를 포함하지 않는 수지가 더 포함될 수 있다.

[72] 제 2 수지에 수소 결합 제공자 및/또는 수용자를 부여할 수 있는 단량체는 수소 결합 제공자 및/또는 수용자의 관능기 또는 잔기를 하나 이상 포함할 수 있으며, 예를 들면, 2개 이상 또는 3개 이상도 포함할 수 있다.

[73] 수소 결합 제공자 및/또는 수용자를 포함하는 단량체는 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 메틸 비닐에테르, 에틸 비닐에테르 와 같은 비닐에테르; (메타)아크릴아미드, N-치환 (메타)아크릴아미드, N,N-치환 (메타)아크릴아미드와 같은 질소 함유 단량체; 비닐 아세테이트; 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트와 같은 히드록시기 함유 단량체; (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시 아세트산, 3-(메타)아크릴로일옥시 프로필산, 4-(메타)아크릴로일옥시 부틸산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레산 또는 말레산 무수물 등과 같은 카복실기 함유 단량체; 비닐 피롤리돈, 아크릴로일 모폴린 또는 2-우레이도-4-피리미디논(2-ureido-4-pyrimidinone)기 함유 단량체와 같은 헤테로 고리 화합물 등일 수 있다.

[74] 한편, 상기 제 1 수지는 목적하는 성형품의 물성을 주로 결정하는 수지로서, 목적하는 성형품의 종류 및 이용되는 공정조건에 따라 선택될 수 있다. 이러한 제 1 수지로는 일반적인 합성 수지를 별 다른 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면, ABS(acrylonitrile butadiene styrene)계 수지, 폴리스티렌계 수지, ASA(acrylonitrile styrene acrylate)계 수지 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록공중합체계 수지와 같은 스티렌계 수지; 고밀도폴리에틸렌계 수지, 저밀도폴리에틸렌계 수지, 또는 폴리프로필렌계 수지와 같은 폴리올레핀계 수지; 에스터계 열가소성 엘라스토머 또는 올레핀계 열가소성 엘라스토머와 같은 열가소성 엘라스토머; 폴리옥시메틸렌계 수지 또는 폴리옥시에틸렌계 수지와 같은 폴리옥시알킬렌계 수지; 폴리에틸렌 테레프탈레이트계 수지 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트계 수지와 같은 폴리에스테르계 수지; 폴리염화비닐계 수지; 폴리카보네이트계 수지; 폴리페닐렌설파이드계 수지; 비닐알콜계 수지; 폴리아미드계 수지; 아크릴레이트계 수지; 엔지니어링 플라스틱; 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 상기 엔지니어링 플라스틱은 우수한 기계적 및 열적 성질을 나타내는 플라스틱이다. 예를 들면, 폴리에테르케톤, 폴리설폰 및 폴리이미드 등이 엔지니어링 플라스틱으로 사용될 수 있다. 하나의 예시에서 제 1 수지로는 스티렌계 수지와 아크릴레이트계 수지의 공중합체를 사용할 수 있다.

[75] 상기 제 2 수지는 상기 제 1 수지와의 관계에서 상술한 바와 같은 물성 차이를 나타내고, 목적하는 성형품의 표면에 우수한 기계적 특성 및 높은 표면 경도를 부여할 수 있는 수지를 의미한다.

[76] 하나의 예시에서 제 2 수지는, 상술한 바와 같이, 화학식 2로 표시되는 단량체를 중합 단위로 포함하는 중합체일 수 있다. 예를 들면, 화학식 2로 표시되는 단량체는 이와 다른 단량체와 공중합된 형태로 제 2 수지에 포함될 수 있다. 제 2 수지에 포함될 수 있는 수지의 구체적인 종류는 크게 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, (메타)아크릴레이트계 수지, 에폭시계 수지, 옥세탄계 수지, 이소시아네이트계 수지, 불소계 수지 및 이들의 공중합체 등을 들 수 있다.

[77] 하나의 예시에서 제 2 수지에 (메타)아크릴레이트계 수지가 포함되는 경우,

화학식 2로 표시되는 단량체는 (메타)아크릴 단량체와 중합되어 제 2 수지에 포함될 수 있다. 이러한 (메타)아크릴 단량체로는, 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트 또는 스테아릴(메타)아크릴레이트와 같은 알킬(메타)아크릴레이트류; 또는 글리시딜(메타)아크릴레이트류 등을 들 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[78] 다른 예시에서 제 2 수지에 에폭시계 수지가 포함되는 경우, 화학식 2로 표시되는 단량체는 에폭시계 수지를 제공하기 위한 단량체와 중합되어 제 2 수지에 포함될 수 있다. 에폭시계 수지의 예로는,비스페놀 A 형, 비스페놀 F 형, 비스페놀 S 형 및 이들의 수첨가물 등의 비스페놀형; 페놀노볼락형이나 크레졸노볼락형 등의 노볼락형; 트리글리시딜이소시아누레이트형이나 히단토인형 등의 함질소 고리형; 지환식형; 지방족형; 나프탈렌형, 비페닐형 등의 방향족형; 글리시딜에테르형, 글리시딜아민형, 글리시딜에스테르형 등의 글리시딜형; 디시클로펜타디엔형 등의 디시클로형; 에스테르형; 또는 에테르에스테르형 등이 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[79] 또 다른 예시에서, 제 2 수지에 옥세탄계 수지가 포함되는 경우, 화학식 2로 표시되는 단량체는 1개 이상의 옥세탄 고리를 갖는 옥세탄 단량체와 중합되어 제 2 수지에 포함될 수 있다. 이러한 옥세탄 단량체로는, 예를 들면, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 디[1-에틸(3-옥세타닐)]메틸에테르, 페놀노볼락 옥세탄, 테레프탈레이트 비스옥세탄 또는 비페닐렌 비스옥세탄 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[80] 또, 다른 예시에서 제 2 수지에 이소시아네이트계 수지가 포함되는 경우, 화학식 2로 표시되는 단량체는 이소시아네이트기를 함유하는 단량체와 중합되어 제 2 수지에 포함될 수 있다. 이러한 이소시아네이트기를 함유하는 단량체로는, 예를 들면, 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 톨루엔디이소시아네이트(TDI) 또는 이소포론디이소시아네이트(IPDI) 등이 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[81] 또, 다른 예시에서 제 2 수지에 불소계 수지가 포함되는 경우, 화학식 2로 표시되는 단량체는 불소계 단량체와 중합되어 제 2 수지에 포함될 수 있다. 이러한 불소계 단량체로는, 예를 들면, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 플루오린화비닐리덴 또는 플루오린화비닐 등이 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[82] 화학식 2로 표시되는 단량체의 함량은, 제 2 수지에 소수성을 부여하되, 제 1 수지와 층분리가 일어날 수 있는 범위에서 적절하게 제어될 수 있다. 하나의 예시에서 화학식 2로 표시되는 단량체의 함량은 제 2 수지를 중합하기 위한 전체 단량체 100 중량부 기준 0.01 내지 15 중량부, 0.01 내지 10 중량부, 0.01 내지 5

중량부, 0.1 내지 15 중량부, 0.1 내지 10 중량부, 0.1 내지 5 중량부 또는 0.5 내지 4 중량부의 범위에서 조절될 수 있다.

[83] 상기 제 2 수지로 (메타)아크릴레이트계 수지, 에폭시계 수지, 옥세탄계 수지, 이소시아네이트계 수지, 불소계 수지 또는 이들의 공중합체를 사용한다는 의미는 제 2 수지의 주된(major) 수지로 상술한 수지를 사용한다는 의미이다. 이에 따라, 하나의 예시인 제 2 수지로는, 상기 주된 수지를 제공할 수 있는 단량체 및 화학식 2로 표시되는 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 중합된 중합체가 사용될 수 있다. 다른 예시에서 제 2 수지로는 상기 주된 수지를 제공할 수 있는 단량체 및 화학식 2로 표시되는 단량체에, 추가로 상기 벌키한 유기 작용기; 및/또는 수소 결합 제공자 및 수용자를 도입할 수 있는 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합한 중합체가 사용될 수도 있다.

[84] 상기 벌키한 유기 작용기를 도입할 수 있는 단량체로는, 예를 들면, 터셔리부틸 (메타)아크릴레이트, 아이소부틸 (메타)아크릴레이트, 아이소프로필 (메타)아크릴레이트, 아이소보닐 (메타)아크릴레이트, 싸이클로헥실 (메타)아크릴레이트, 나프틸 (메타)아크릴레이트, 페닐 (메타)아크릴레이트, 안트라세닐 (메타)아크릴레이트, 또는 벤질 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[85] 또한, 상기 수소 결합 제공자 및 수용자를 도입할 수 있는 단량체로는 상기 예시된 단량체들이 사용될 수 있다.

[86] 상기 수지 혼합물은 상기 제 1 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부의 제 2 수지를 포함할 수 있으며, 또는 1 내지 20 중량부, 1 내지 15 중량부 또는 5 내지 15 중량부를 포함할 수도 있다.

[87] 제 2 수지가 제 1 수지 100 중량부에 대하여 0.1 중량부보다 적은 양을 포함하는 경우, 상분리 현상이 일어나지 않으며, 50 중량부보다 많은 양을 포함하는 경우, 제 2 수지의 고가로 인하여 제조 비용이 상승하는 단점이 있다.

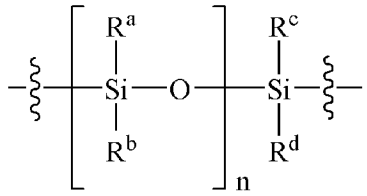
[88]

[89] 상기 수지 혼합물은 압출에 의하여 펠렛으로 제조될 수 있다. 상기 수지 혼합물을 이용하여 제조된 펠렛은 도 6과 같이, 제 1 수지가 중심부에 위치하고, 제 2 수지가 제 1 수지와 층 분리되어 펠렛의 셸(shell)에 위치한 층을 구성할 수 있다.

[90] 본 발명의 일 구현예에 의하면, 본 발명은 제 1 수지를 포함하는 코어; 및 주쇄에 하기 화학식 1로 표시되는 소수성 부위를 포함하고, 25℃에서 상기 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 20 mN/m 인 제 2 수지를 포함하는 셸을 포함하는 펠렛을 제공할 수 있다.

[91] [화학식 1]

[92]



[93] 상기 화학식 1에서, R^a 내지 R^d 및 n은 상기 정의한 바와 같다. 또한, 상술한 바와 같이 상기 제 1 수지와 제 2 수지는 서로 다른 물성을 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 제 1 수지와 제 2 수지는 25℃에서 0.1 내지 20 mN/m의 표면 에너지 차이, 100 내지 1000 s^{-1}의 전단속도 및 상기 펠렛의 가공 온도에서 0.1 내지 3000 pa*s의 용융 점도 차이, 25℃에서 0.001 내지 10.0 $(J/cm^3)^{1/2}$의 용해도 파라미터의 차이를 가질 수 있다. 또한, 제 2 수지의 분자량 분포는 1 내지 2.5, 중량평균분자량은 3만 내지 20만일 수 있다. 또한, 제 2 수지는 제 1 수지보다 유리전이온도가 높으며, 제 1 수지와 제 2 수지의 유리 전이 온도의 차이는 10℃ 내지 150℃일 수 있다.

[94] 상기 제 1 수지 및 제 2 수지의 종류 및 물성에 관한 내용은 이미 구체적으로 상술하였는 바, 구체적인 내용은 생략하기로 한다.

[95]

[96] 한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 층분리 구조를 갖는 수지 성형품의 제조 방법이 제공될 수 있다. 상기 제조 방법은 제 1 수지 및 제 2 수지의 혼합물을 용융시켜 용융 혼합물(melt blend)을 형성하는 단계, 및 상기 용융 혼합물을 가공하여 층분리 구조를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[97] 상술한 바와 같이, 상기 제 1 수지와 제 2 수지와의 물성 차이에 의해, 상기 수지 혼합물을 용융 가공하는 과정에서 층 분리 현상이 발생할 수 있고, 이러한 층 분리 현상으로 인하여 별도의 추가 공정 없이도 펠렛 또는 성형품의 표면을 선택적으로 코팅하는 효과를 낼 수 있다.

[98] 특히, 본 발명의 상기 제 2 수지는 주쇄에 화학식 1로 표시되는 소수성 부위를 도입하여 보다 낮은 표면 에너지를 가질 수 있어서, 층분리 효율이 증가하고, 이에 따라 제 2 수지, 예를 들면 고경도 수지가 표면에 보다 용이하게 위치하여 기계적 특성 및 표면 특성이 향상된 성형품이 제공될 수 있다.

[99] 한편, 상기 용융 가공은 전단 응력 하에서 수행될 수 있으며, 예를 들면 압출 및/또는 사출 가공이 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[100] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 수지 혼합물은 압출 등의 용융 가공에 의하여 펠렛으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 전술한 바와 같이, 제 1 수지 및 제 2 수지를 포함하는 수지 혼합물은 용융 가공 과정에서 제 2 수지는 제 1 수지에 비해 소수성이 크기 때문에 공기와 접하도록 이동하여 펠렛의 표면층을 형성하고, 제 1 수지는 펠렛의 중심부에 위치하여 코어(core)를 형성할 수 있다. 또한, 상기 수지 혼합물은 압출에 의하여 펠렛으로 제조된 후 제조된 펠렛을 사출 등의 용융 가공에 의해 성형품으로 제조될 수 있다. 한편, 상기 수지 혼합물은 직접, 사출 등과 같은 용융 가공에 의하여 성형품으로 제조될 수도

있다.

[101] 상기 수지 혼합물을 용융 가공하는 단계에서는 사용되는 제 1 수지 및 제 2 수지의 종류에 따라 적용되는 온도를 달리할 수 있다.

[102] 상기 수지 성형품의 제조 방법에서는 상기 수지 혼합물을 용융 가공하여 얻어지는 결과물, 즉 상기 수지 혼합물의 용융 가공물을 경화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 경화는 예를 들면, 열경화 또는 UV 경화일 수 있다. 또한, 화학적 또는 물리적 처리를 추가로 수행할 수 있음은 당업자에게 자명할 것이다.

[103] 한편, 상기 수지 성형품의 제조 방법은 상기 수지 혼합물을 용융 가공하는 단계 이전에 제 2 수지를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 제 2 수지는 상술한 바와 같이 제 1 수지에 따라 선택될 수 있고, 선택된 제 2 수지는 수지 성형품의 표면층에 특정 기능, 예를 들면, 고경도성을 부여할 수 있다. 제 2 수지의 제조를 위해서는 일반적으로 단량체의 중합을 통해 수지를 제조하는 방식이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 벌크 중합, 용액 중합, 현탁 중합 또는 유화 중합 등의 방법을 사용할 수 있다.

[104] 상기 제 2 수지를 제조하는 단계는 화학식 1의 소수성 부위를 도입할 수 있는 단량체, 예를 들면, 화학식 2로 표시되는 단량체 및 주된 수지를 제공할 수 있는 단량체 등을 반응 용매에 분산시키는 단계; 사슬이동제, 개시제 및 분산 안정제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 상기 반응 용매에 첨가하여 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 40℃ 이상의 온도에서 반응시키는 중합 단계를 포함할 수 있다.

[105] 상기 반응 매질은 합성 수지, 중합체 또는 공중합체를 제조하는 데 통상적으로 사용될 수 있는 것으로 알려진 매질이면 다른 제한 없이 사용 가능하다. 이러한 반응 매질의 예로는 메틸에틸케톤, 에탄올, 메틸이소부틸케톤 또는 증류수 등을 사용할 수 있으며, 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[106] 상기 반응 용매에 첨가될 수 있는 사슬 이동제로는 n-부틸 머캡탄, n-도데실 머캡탄, 터셔리 도데실머캡탄 또는 이소프로필 머캡탄 등의 알킬 머캡탄; 또는 페닐 머캡탄, 나프틸 머캡탄 또는 벤질 머캡탄 등의 아릴 머캡탄; 카본 테트라 클로라이드 등의 할로겐 화합물; 알파-메틸스티렌 다이머, 알파-에틸스티렌 다이머 등의 방향족 화합물 등을 사용할 수 있으나, 상기 예에 한정되는 것은 아니다.

[107] 상기 개시제로는 현탁 중합에 통상적으로 사용될 수 있는 것으로 알려진 중합 개시제, 예를 들어 옥타노일 퍼옥사이드, 데칸오일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드 등의 과산화물 또는 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스-(2,4-디메틸)-발레로니트릴 등의 아조계 화합물 등을 별 다른 제한 없이 사용할 수 있다.

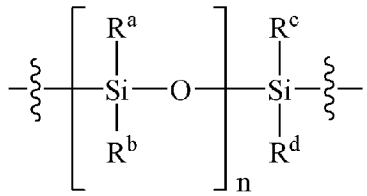
[108] 상기 반응 매질에 포함될 수 있는 분산안정제로의 예로는 폴리비닐알콜, 폴리올리핀-말레인산, 셀룰로오스 등의 유기 분산제 또는 트리칼슘포스페이트 등의 무기 분산제 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[109] 상기 제 1 수지, 제 2 수지 및 소수성 부위에 관한 구체적인 내용은 이미 상술하였는바, 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[110]

[111] 한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 본 발명은 제 1 수지층; 상기 제 1 수지층 상에 형성되어 있는 제 2 수지층; 및 제 1 수지 및 제 2 수지를 포함하고, 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이에 형성되어 있는 계면층을 포함하고, 상기 제 2 수지층은 주쇄에 하기 화학식 1로 표시되는 소수성 부위를 포함하는 제 2 수지를 포함하는 수지 성형품이 제공될 수 있다.

[112] [화학식 1]

[113] 

[114] 상기 화학식 1에서, R^a 내지 R^d 및 n은 상기 정의한 바와 같다.

[115] 특정의 제 1 수지와 상기 제 1 수지와 물성 차이를 가지며, 상술한 주쇄에 상기 화학식 1로 표시되는 소수성 부위를 포함하는 제 2 수지를 포함하는 수지 혼합물로부터 제조되는 수지 성형품은 예를 들면, 제 1 수지층이 내부에 위치하고 제 2 수지층이 수지 성형품의 표면에 형성된 층 분리 구조일 수 있다.

[116] 상기 수지 성형품의 구조, 즉 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층이 계면층에 의하여 구분되고 상기 제 2 수지층이 외부에 노출되는 구조는 종래에 알려지지 않은 신규한 것으로서, 표면 특성을 향상시키기 위한 코팅 공정 또는 페인팅 공정을 생략할 수 있고, 생산 공정 시간 및 생산 비용을 줄일 수 있으며 최종 제품의 생산성을 증가시킬 수 있다. 일반적인 수지를 압출 또는 사출하여서는 상기와 같은 구조를 형성할 수 없으며 상기 구조에 따른 효과를 구현하기도 어렵다.

[117] 특히, 상기 수지 성형품은 주쇄에 상기 화학식 1로 표시되는 소수성 부위를 포함하는 제 2 수지를 사용함에 따라 층 분리 효율의 증가로 수지 성형품의 표면 경도를 추가적으로 상승시킬 수 있다.

[118] 상기 '제 1 수지층'은 상기 제 1 수지가 주로 포함되고, 성형품의 물성을 결정하며, 수지 성형품 내부에 위치할 수 있다. 그리고, 상기 '제 2 수지층'은 상기 제 2 수지가 주로 포함되고, 수지 성형품 외곽에 위치하여 성형품의 표면에 일정한 기능을 부여할 수 있다.

[119] 상기 제 1 수지, 제 2 수지 및 소수성 부위에 관한 구체적인 내용은 이미 상술하였는 바, 관련 내용의 설명은 생략하기로 한다.

[120] 한편, 상기 수지 성형품은 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이에 형성되어 있으며 제 1 수지 및 제 2 수지의 혼화물을 포함하는 계면층을 포함할 수 있다. 상기 계면층은 층 분리된 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이에 형성되어 경계면

역할을 할 수 있으며, 제 1 수지 및 제 2 수지의 혼화물을 포함할 수 있다. 상기 혼화물은 상기 제 1 수지 및 제 2 수지가 물리적 또는 화학적으로 결합된 상태일 수 있으며, 이러한 혼화물을 통하여 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층이 결합될 수 있다.

[121] 상술한 바와 같이, 상기 수지 성형품은 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층이 이러한 계면층에 의하여 구분되고, 상기 제 2 수지층이 외부에 노출되는 구조를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 성형품은 상기 제 1 수지층; 계면층; 및 제 2 수지층이 순차적으로 적층된 구조를 포함할 수 있고, 제 1 수지의 상하단으로 계면 및 제 2 수지가 적층된 구조일 수 있다. 또한, 상기 수지 성형품은 다양한 입체 형태, 예를 들어 구형, 원형, 다면체, 시트형 등의 형태를 갖는 제 1 수지층을 상기 계면 및 제 2 수지층이 순차적으로 둘러싸고 있는 구조를 포함할 수 있다.

[122] 상기 수지 성형품에서 나타나는 층 분리 현상은 상이한 물성을 갖는 특정의 제 1 수지 및 제 2 수지를 적용하여 수지 성형품을 제조함에 따른 것으로 보인다. 이러한 상이한 물성의 예로는 표면 에너지, 용융 점도 및 용해도 파라미터를 들 수 있다. 이러한 물성의 차이에 관한 구체적인 내용은 상술한 바와 같다.

[123] 한편, 상기 제 1 수지층, 제 2 수지층 및 계면층은, 시편을 저온 충격 시험 후, 파단면을 THF vapor를 이용하여 에칭(etching)하고 SEM을 이용하여 확인할 수 있으며, 각 층의 두께 측정은 시편을 microtoming 장비를 이용하여 다이아몬드 칼로 절단하여 매끄러운 단면으로 만든 후 제 1 수지에 비해 제 2 수지를 선택적으로 더 잘 녹일 수 있는 용액을 사용하여 매끄러운 단면을 에칭한다. 에칭된 단면 부분은 제 1 수지 및 제 2 수지의 함량에 따라 녹아나간 정도가 다르게 되고 이를 SEM을 이용하여 단면을 표면으로부터 45도 위에서 보면 음영의 차이에 의해 제 1 수지층, 제 2 수지층, 계면층 및 표면을 관찰할 수 있으며, 각 층의 두께를 측정할 수 있다. 본 발명에서 상기 제 2 수지를 선택적으로 더 잘 녹이는 용액으로 1,2-dichloroethane 용액(10 부피%, in EtOH) 을 사용하였으나, 이는 예시적인 것으로 제 1 수지에 비해 제 2 수지의 용해도가 높은 용액이라면 특별히 제한되지 않으며, 당업자라면 제 2 수지의 종류 및 조성에 따라 용액을 적절히 선택하여 적용할 수 있다.

[124] 상기 계면층은 상기 제 2 수지층 및 계면층 총 두께의 0.01 내지 95%, 0.1 내지 70%, 0.1 내지 50%, 5 내지 50%, 10 내지 50%, 15 내지 50% 또는 20 내지 50%의 두께를 가질 수 있다. 상기 계면층이 상기 제 2 수지층 및 계면층 총 두께의 0.01 내지 95%의 두께이면 제 1 수지층과 제 2 수지층의 계면 결합력이 우수하여 양 층의 박리 현상이 일어나지 않으며, 제 2 수지층으로 인한 표면 특성이 크게 향상될 수 있다. 이에 반해, 상기 계면층이 상기 제 2 수지층에 비하여 너무 얇으면 제 1 수지층과 제 2 수지층의 결합력이 낮아서 양 층의 박리 현상이 발생할 수 있으며, 너무 두꺼우면 제 2 수지층에 의한 표면 특성 향상의 효과가 미미해질 수 있다.

[125] 상기 제 2 수지층은 전체 수지 성형품 대비 0.01 내지 60%, 0.01 내지 40%, 0.01

내지 20%, 0.01 내지 10%, 0.01 내지 5% 0.01 내지 3% 또는 0.1 내지 3%의 두께를 가질 수 있다. 상기 제 2 수지층이 일정 범위의 두께를 가짐에 따라 성형품의 표면에 향상된 표면 경도 또는 내스크래치성을 부여할 수 있게 되는데, 상기 제 2 수지층의 두께가 너무 얇으면 성형품의 표면 특성을 충분히 향상시키기 어려울 수 있고, 상기 제 2 수지층의 두께가 너무 두꺼우면 기능성 수지 자체의 기계적 물성이 수지 성형품에 반영되어 제 1 수지의 기계적 물성이 변화될 수 있다.

[126] 상기 제 1 수지, 제 2 수지, 제 1 수지와 제 2 수지의 물성 차이 및 제 2 수지에 포함되는 소수성 부위에 관한 구체적인 내용은 이미 상술하였는바, 관련 내용의 설명은 생략하기로 한다.

[127] 한편, 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 제 1 수지층; 및 상기 제 1 수지층 상에 형성되어 있는 제 2 수지층을 포함하고, 상기 제 2 수지층의 표면에서 적외선 분광기(IR)에 의해 제 1 수지층 성분이 검출되며, 상기 제 2 수지층은 주쇄에 상기 화학식 1로 표시되는 소수성 부위를 포함하는 제 2 수지를 포함하는 수지 성형품을 제공할 수 있다.

[128] 상기 성형품의 구조 즉, 제 2 수지층의 표면에서 제 1 수지층 성분이 적외선 분광기에 의해 검출되는 구조는 종래에 알려지지 않은 신규한 것으로, 일반적으로 코팅 공정 등에서는 제 2 수지층 표면에서 제 1 수지층 성분이 검출되기 어렵다.

[129] 상기에서 제 2 수지층 표면은 제 1 수지층 쪽이 아닌 외부(예를 들면, 공기)에 노출되는 면을 의미한다.

[130] 상기 제 1 수지, 제 2 수지, 제 1 수지와 제 2 수지의 물성 차이 및 제 2 수지에 포함되는 소수성 부위에 관한 구체적인 내용은 이미 상술하였는바, 관련 내용의 설명은 생략하기로 한다.

[131] 또한, 본 명세서에서, 제 1 수지와 제 2 수지의 물성 차이는, 제 1 수지와 제 2 수지의 물성 차이 또는 제 1 수지층과 제 2 수지층의 물성 차이를 의미할 수 있다.

[132] 또한, 본 발명의 다른 구현예에 의하면, 상기 수지 성형품을 포함하는 자동차부품, 헬멧, 전기기기 부품, 방적기계 부품, 완구류, 파이프 등을 제공할 수 있다.

[133]

발명의 효과

[134] 본 발명에 따르면, 성형품의 기계적 특성 및 표면 경도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 추가적인 표면 코팅 단계를 생략하여 공정 시간 단축, 생산성 증가, 생산 비용 절감의 효과 발휘할 수 있는 수지 혼합물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 이로부터 제조되는 수지 성형품이 제공될 수 있다.

[135]

도면의 간단한 설명

[136] 도 1은 본 발명의 일 예시로서 수지 혼합물의 예시적인 개략도를 나타낸

것이다.

[137] 도 2는 본 발명의 다른 예시로서 수지 혼합물의 예시적인 개략도를 나타낸 것이다.

[138] 도 3은 본 발명의 일 예시로서 제 1 수지 및 제 2 수지를 포함하는 수지 혼합물로 형성된 층 분리 구조의 예시적인 개략도를 나타낸 것이다.

[139] 도 4는 본 발명의 다른 예시로서 제 1 수지, 제 2 수지 및 제 3 수지를 포함하는 수지 혼합물로 형성된 층 분리 구조의 예시적인 개략도를 나타낸 것이다.

[140] 도 5는 본 발명의 다른 예시로서, 층 분리 구조의 예시적인 개략도를 나타낸 것이다.

[141] 도 6은 코어 및 셀을 갖는 펠렛의 예시적인 개략도를 나타낸 것이다.

[142] 도 7은 실시예 3에서 제조된 성형품의 층분리된 단면 형상 SEM사진을 나타낸 것이다.

[143] 도 8은 비교예 1에서 제조된 성형품의 단면 형상 SEM사진을 나타낸 것이다.

[144]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[145] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[146]

[147] **유리 전이 온도 측정**

[148] 시차주사열량계(DSC823e, Mettler-toledo사 제품)를 이용하여 유리 전이 온도를 측정하였다. 보다 구체적으로, 1mg의 제 1 수지 또는 제 2 수지의 샘플을 넣은 알루미늄 팬을 측정 기기에 장착한 후, -50℃ 내지 300℃(10℃/min, 2cycle)에서 유리 전이 온도를 측정하였다.

[149] **표면 에너지 측정**

[150] Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 방법에 의거하여, 물방울모양분석기(Drop Shape Analyzer, KRUSS사의 DSA100제품)를 사용하여 표면 에너지를 측정하였다.

[151] 보다 구체적으로, 제 1 수지 또는 제 2 수지를 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone) 및 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone)(2:1) 혼합용액에 10중량%로 녹인 후, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름에 바코팅(bar coating)하였다. 그리고, 상기 코팅된 TAC 필름을 90℃의 오븐에서 5분간 건조하였다.

[152] 건조(또는 경화) 후, 상기 코팅 면에 탈이온화수 및 diiodomethane을 각각 10번씩 떨어뜨려서 접촉각의 평균값을 구하고, Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 방법에 수치를 대입하여 표면에너지를 구하였다.

[153] **용융 점도 측정**

[154] 모세관 레오미터(Capillary Rheometer 1501, Gottfert사)를 사용하여, 용융 점도를

측정하였다.

[155] 보다 구체적으로, 모세관 다이(Capillary die)를 바렐(Barrel)에 부착한 후, 제 1 수지 또는 제 2 수지를 3차례 나누어 채워 넣었다. 그리고, 240℃의 가공 온도에서 100 내지 1000 s^{-1}의 전단 속도(shear rate)에 따른 전단 점도(shear viscosity, pa*s)를 측정하였다.

[156] **분자량 분포(PDI) 및 중량평균분자량(Mw)측정**

[157] 분자량 분포는 GPC(Gel permeation chromatography)를 사용하여 측정하였으며, 조건은 하기와 같다.

[158] - 기기 : Agilent technologies 사의 1200 series

[159] - 컬럼 : Polymer laboratories 사의 PLgel mixed B 2개 사용

[160] - 용매 : THF

[161] - 컬럼온도 : 40도

[162] - 샘플 농도 : 1mg/mL, 100L 주입

[163] - 표준 : 폴리스티렌(Mp : 3900000, 723000, 316500, 52200, 31400, 7200, 3940, 485)

[164] 분석 프로그램은 Agilent technologies 사의 ChemStation을 사용하였으며, GPC에 의해 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn)을 구한 후, 중량평균분자량/수평균분자량(Mw/Mn)으로부터 분자량분포(PDI)를 계산하였다.

[165] **단면 형상 관찰**

[166] 실시예 및 비교예의 시편을 저온 충격 시험 후, 파단면을 THF vapor를 이용하여 에칭(etching)하고 SEM을 이용하여 층분리된 단면 형상을 관찰하였다. 한편, 층분리된 제 1 수지층, 제 2 수지층 및 계면층의 두께를 측정하기 위해서는, 하기 실시예 및 비교예의 시편을 microtoming 장비(Leica EM FC6)를 이용하여 -120℃에서 다이아몬드 칼로 절단하여 매끄러운 단면을 만든다. microtoming된 매끄러운 단면을 포함하는 시편의 단면부를 1,2-dichloroethane 용액(10 부피%, in EtOH)에 담가 10초간 에칭(etching)한 후 증류수로 씻어낸다. 에칭된 단면 부분은 제 1 수지 및 제 2 수지의 함량에 따라 녹아나간 정도가 다르게 되고 이를 SEM을 이용하여 관측할 수 있다. 즉, 단면을 표면을 기준으로 45도 위에서 보면 음영의 차이에 의해 제 1 수지층, 제 2 수지층 및 계면층을 관찰할 수 있으며, 각각의 두께를 측정할 수 있다.

[167] **연필 경도 측정 실험**

[168] 연필경도계(충북테크)를 이용하여 일정하중 500g하에서 상기 실시예 및 비교예의 시편의 표면 연필 경도를 측정하였다. 표준연필(미쓰비시 사)를 6B 내지 9H로 변화시키면서 45도의 각도를 유지하여 스크래치를 가하여 표면의 변화율을 관찰하였다(ASTM 3363-74). 측정 결과는 5회 반복 실험 결과의 평균값이다.

[169] **강도 측정 실험**

[170] ASTM D256 에 의거하여 실시예 및 비교예에서 제조된 시편의 강도를 측정하였다. 구체적으로, 진자 끝에 달려 있는 추를 들었다가 V자형 홈(Notch)를 판 시편을 파괴시키는데 필요한 에너지(Kg*cm/cm)을 충격 시험기(Impact 104, Tinius Olsen사)를 이용하여 측정하였다. 1/8" 및 1/4" 시편에 대하여 각각 5회 측정하고 평균값을 구하였다.

[171] **적외선 분광기(IR)에 의한 표면 분석**

[172] Varian FTS-7000 분광기(Varian, USA) 및 MCT(mercury cadmium telluride) 검출기를 장착한UMA-600 적외선 현미경을 사용하였으며, 스펙트럼 측정 및 데이터 가공은 Win-IR PRO 3.4 소프트웨어(Varian, USA)를 사용하였으며, 조건은 하기와 같다.

[173] - 굴절률이 4.0인 게르마늄(Ge) ATR 크리스탈

[174] - ATR(attenuated total reflection) 법에 의해 중적외선 스펙트럼이 8cm^{-1}의 분광해상도 및 16 스캔으로 4000cm^{-1} 부터 600cm^{-1}까지 스캔

[175] - 내부 레퍼런스 밴드(internal reference band): 아크릴레이트의 카보닐기(C=O str., ~1725 cm^{-1})

[176] - 제 1 수지의 고유성분: 부타디엔 화합물[C=C str.(~1630 cm^{-1}) 또는 =C-H out-of-plane vib.(~970 cm^{-1})]

[177] 피크 강도 비율[I_{BD}(C=C) / I_A(C=O)] 및 [I_{BD}(out-of-plane) / I_A(C=O)]을 계산하고, 스펙트럼 측정은 한 샘플 내의 각각 다른 영역에서 5회 수행되어, 평균 값 및 표준 편차가 계산되었다.

[178]

[179] **실시예1**

[180] (1) 제 1 수지 및 제 2 수지의 제조 및 물성의 측정

[181] 제 1 수지로는 메틸메타크릴레이트 60 중량%, 아크릴로니트릴 7 중량%, 부타디엔 10 중량% 및 스티렌 23 중량%로 이루어진 열가소성 수지를 사용하였다. 제 2 수지의 제조를 위해, 3리터의 반응기에 증류수 1500 g 및 분산제인 폴리비닐알콜 2% 수용액 4 g을 투입하고, 용해하였다. 이어서, 상기 반응기에 메틸메타크릴레이트 792g, 디싸이올 말단(terminated) 폴리디메틸실록산(PDMS, Mw: 1670) 8 g, 사슬이동제인 n-도데실머캡탄 1.6g 및 개시제인 아조비스디메틸발레로니트릴 2.4g을 추가로 투입하고, 400 rpm으로 교반하면서 혼합하였다. 상기 혼합물을 60℃에서 3 시간 동안 반응시켜 중합하고, 30℃로 냉각하여 비드 형태의 제 2 수지(A)를 얻었다. 이어서, 상기 제 2 수지(A)를 3회에 걸쳐 증류수로 세척하고 탈수한 후, 오븐에서 건조하였다.

[182] 상기 제 1 수지와 제 2 수지(A)의 표면에너지 차이는 12 mN/m이고, 용융 점도 차이는 325 pa*s이며, 제 1 수지의 유리전이온도는 70℃이고, 제 2 수지(A)의 유리전이 온도는 102℃이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지(A)의 중량평균분자량은 100 K, 분자량 분포(PDI)는 2.1 이었다.

[183] (2) 수지 혼합물의 제조 및 물성의 측정

[184] 상기 제 1수지 90 중량부와 상기 제 2 수지(A) 10중량부를 혼합한 후, 트윈 스크류 압출기(Leistritz사)에서 240℃의 온도로 압출하여 펠렛(pellet)을 얻었다. 그리고, 이러한 펠렛을 EC100Φ30사출기(ENGEL사)에서 240℃의 온도로 사출하여 두께 3200㎛의 수지 성형품 시편 1을 제작하였다. 상기 시편의 제 2 수지층 두께는 19㎛이고, 계면층의 두께는 8㎛이며, 연필 경도는 H이고, 강도는 IZOD 1/8"의 경우 9 kg*cm/cm이며, IZOD 1/4"의 경우 9 kg*cm/cm이고, 층분리 현상이 관찰되었다.

[185] **실시예2**

[186] (1) 제 1 수지 및 제 2 수지의 제조 및 물성의 측정

[187] 실시예 1과 동일한 제 1 수지를 사용하고, 메틸메타크릴레이트 792g, 디싸이올 말단(terminated) 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 8g 대신, 메틸메타크릴레이트 784 g 및 디싸이올 말단 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 16g을 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제 2 수지(B)를 제조하였다.

[188] 상기 제 1 수지와 제 2 수지(B)의 표면에너지 차이는 14 mN/m이고, 용융 점도 차이는 340 pa*s이며, 제 2 수지(B)의 유리 전이 온도는 101℃이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지(B)의 중량평균분자량은 100 K, 분자량 분포는 2.2 였다.

[189] (2) 수지 혼합물의 제조 및 물성의 측정

[190] 상기 제 2 수지(B)를 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 3200㎛의 시편 2를 제조하였다. 상기 시편의 제 2 수지층 두께는 36㎛이고, 계면층의 두께는 27㎛이며, 연필 경도는 H이고, 강도는 IZOD 1/8"의 경우 9 kg*cm/cm이며, IZOD 1/4"의 경우 9 kg*cm/cm이고, 층분리 현상이 관찰되었다.

[191] **실시예3**

[192] (1) 제 1 수지 및 제 2 수지의 제조 및 물성의 측정

[193] 실시예 1과 동일한 제 1 수지를 사용하고, 메틸메타크릴레이트 792g, 디싸이올 말단(terminated) 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 8g 대신, 메틸메타크릴레이트 776 g 및 디싸이올 말단 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 24g을 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제 2 수지(C)를 제조하였다.

[194] 상기 제 1 수지와 제 2 수지(C)의 표면에너지 차이는 15 mN/m이고, 용융 점도 차이는 350 pa*s이며, 제 2 수지(C)의 유리 전이 온도는 99℃이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지(C)의 중량평균분자량은 100 K, 분자량 분포는 2.2 였다.

[195] (2) 수지 혼합물의 제조 및 물성의 측정

[196] 상기 제 2 수지(C)를 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 3200㎛의 시편 3을 제조하였다. 상기 시편의 제 2 수지층 두께는 43㎛이고, 계면층의 두께는 19㎛이며, 연필 경도는 2H이고, 강도는 IZOD 1/8"의 경우 9 kg*cm/cm이며, IZOD 1/4"의 경우 9 kg*cm/cm이고, 층분리 현상이 관찰되었다.

[197] **실시예4**

[198] (1) 제 1 수지 및 제 2 수지의 제조 및 물성의 측정

[199] 실시예 1과 동일한 제 1 수지를 사용하고, 메틸메타크릴레이트 792g, 디싸이올

말단(terminated) 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 8g 대신, 메틸메타크릴레이트 776 g 및 모노싸이올 말단 폴리디메틸실록산(Mw: 1900) 24g을 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제 2 수지(D)를 제조하였다.

[200] 상기 제 1 수지와 제 2 수지(D)의 표면에너지 차이는 12 mN/m이고, 용융 점도 차이는 330 pa*s이며, 제 2 수지(D)의 유리 전이 온도는 103℃이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지(D)의 중량평균분자량은 100 K, 분자량 분포는 2.3 이었다.

[201] (2) 수지 혼합물의 제조 및 물성의 측정

[202] 상기 제 2 수지(D)를 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 3200㎛의 시편 4를 제조하였다. 상기 시편의 제 2 수지층 두께는 45㎛이고, 계면층의 두께는 33㎛이며, 연필 경도는 2H이고, 강도는 IZOD 1/8"의 경우 9 kg*cm/cm이며, IZOD 1/4"의 경우 9 kg*cm/cm이고, 층분리 현상이 관찰되었다.

[203] **실시예5**

[204] (1) 제 1 수지 및 제 2 수지의 제조 및 물성의 측정

[205] 실시예 1과 동일한 제 1 수지를 사용하고, 메틸메타크릴레이트 792g, 디싸이올 말단(terminated) 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 8g 대신, 메틸메타크릴레이트 576 g, 싸이클로헥실메타크릴레이트 200 g 및 디싸이올 말단 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 24g을 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제 2 수지(E)를 제조하였다.

[206] 상기 제 1 수지와 제 2 수지(E)의 표면에너지 차이는 17 mN/m이고, 용융 점도 차이는 470 pa*s이며, 제 2 수지(E)의 유리 전이 온도는 96℃이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지(E)의 중량평균분자량은 100 K, 분자량 분포는 2.1 이었다.

[207] (2) 수지 혼합물의 제조 및 물성의 측정

[208] 상기 제 2 수지(E)를 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 3200㎛의 시편 5를 제조하였다. 상기 시편의 제 2 수지층 두께는 49㎛이고, 계면층의 두께는 35㎛이며, 연필 경도는 2.5H이고, 강도는 IZOD 1/8"의 경우 9 kg*cm/cm이며, IZOD 1/4"의 경우 9 kg*cm/cm이고, 층분리 현상이 관찰되었다.

[209] **실시예6**

[210] (1) 제 1 수지 및 제 2 수지의 제조 및 물성의 측정

[211] 실시예 1과 동일한 제 1 수지를 사용하고, 메틸메타크릴레이트 792g, 디싸이올 말단(terminated) 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 8g 대신, 메틸메타크릴레이트 576 g, 페닐메타크릴레이트 200 g 및 디싸이올 말단 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 24g을 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제 2 수지(F)를 제조하였다.

[212] 상기 제 1 수지와 제 2 수지(F)의 표면에너지 차이는 20 mN/m이고, 용융 점도 차이는 455 pa*s이며, 제 2 수지(F)의 유리 전이 온도는 102℃이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지(F)의 중량평균분자량은 100 K, 분자량 분포는 2.1 이었다.

[213] (2) 수지 혼합물의 제조 및 물성의 측정

[214] 상기 제 2 수지(F)를 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 두께

3200㎛의 시편 6을 제조하였다. 상기 시편의 제 2 수지층 두께는 50㎛이고, 계면층의 두께는 32㎛이며, 연필 경도는 2.5H이고, 강도는 IZOD 1/8"의 경우 9 kg*cm/cm이며, IZOD 1/4"의 경우 9 kg*cm/cm이고, 층분리 현상이 관찰되었다. 적외선 분광기에 의해 측정된 피크 강도 비율[I_{BD}(C=C) / I_A(C=O)]은 평균 0.0121, 표준편차는 0.0005이고, 피크 강도 비율[I_{BD}(out-of-plane) / I_A(C=O)]은 평균 0.413, 표준편차는 0.0029이었다.

[215] **실시예7**

[216] (1) 제 1 수지 및 제 2 수지의 제조 및 물성의 측정

[217] 실시예 1과 동일한 제 1 수지를 사용하고, 메틸메타크릴레이트 792g, 디싸이올 말단(terminated) 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 8g 대신, 메틸메타크릴레이트 536 g, 아크릴아미드 120g, 히드록시에틸메타크릴레이트 120 g 및 디싸이올 말단 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 24g을 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제 2 수지(G)를 제조하였다.

[218] 상기 제 1 수지와 제 2 수지(G)의 표면에너지 차이는 6 mN/m이고, 용융 점도 차이는 395 pa*s이며, 제 2 수지(G)의 유리 전이 온도는 122℃이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지(G)의 중량평균분자량은 100 K, 분자량 분포는 1.9 였다.

[219] (2) 수지 혼합물의 제조 및 물성의 측정

[220] 상기 제 2 수지(G)를 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 3200㎛의 시편 7을 제조하였다. 상기 시편의 제 2 수지층 두께는 65㎛이고, 계면층의 두께는 28㎛이며, 연필 경도는 1.5H이고, 강도는 IZOD 1/8"의 경우 7 kg*cm/cm이며, IZOD 1/4"의 경우 7 kg*cm/cm이고, 층분리 현상이 관찰되었다.

[221] **실시예8**

[222] (1) 제 1 수지 및 제 2 수지의 제조 및 물성의 측정

[223] 실시예 1과 동일한 제 1 수지를 사용하고, 메틸메타크릴레이트 792g, 디싸이올 말단(terminated) 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 8g 대신, 메틸메타크릴레이트 536 g, 히드록시에틸 메타크릴레이트 240 g 및 디싸이올 말단 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 24g을 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제 2 수지(H)를 제조하였다.

[224] 상기 제 1 수지와 제 2 수지(H)의 표면에너지 차이는 7 mN/m이고, 용융 점도 차이는 450 pa*s이며, 제 2 수지(H)의 유리 전이 온도는 108℃이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지(H)의 중량평균분자량은 100 K, 분자량 분포는 1.9 였다.

[225] (2) 수지 혼합물의 제조 및 물성의 측정

[226] 상기 제 2 수지(H)를 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 3200㎛의 시편 8을 제조하였다. 상기 시편의 제 2 수지층 두께는 54㎛이고, 계면층의 두께는 30㎛이며, 연필 경도는 2H이고, 강도는 IZOD 1/8"의 경우 9 kg*cm/cm이며, IZOD 1/4"의 경우 9 kg*cm/cm이고, 층분리 현상이 관찰되었다.

[227] **실시예9**

[228] (1) 제 1 수지 및 제 2 수지의 제조 및 물성의 측정

[229] 실시예 1과 동일한 제 1 수지를 사용하고, 메틸메타크릴레이트 792g, 디싸이올 말단(terminated) 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 8g 대신, 메틸메타크릴레이트 536g, 비닐피롤리돈 120g, 히드록시에틸 메타크릴레이트 120g 및 디싸이올 말단 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 24g을 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제 2 수지(I)를 제조하였다.

[230] 상기 제 1 수지와 제 2 수지(I)의 표면에너지 차이는 6 mN/m이고, 용융 점도 차이는 410 pa*s이며, 제 2 수지(I)의 유리 전이 온도는 110℃이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지(I)의 중량평균분자량은 100 K, 분자량 분포는 2.2 였다.

[231] (2) 수지 혼합물의 제조 및 물성의 측정

[232] 상기 제 2 수지(I)를 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 3200㎛의 시편 9을 제조하였다. 상기 시편의 제 2 수지층 두께는 62㎛이고, 계면층의 두께는 32㎛이며, 연필 경도는 2H이고, 강도는 IZOD 1/8"의 경우 8 kg*cm/cm이며, IZOD 1/4"의 경우 8 kg*cm/cm이고, 층분리 현상이 관찰되었다.

[233]

[234] **비교예1**

[235] 실시예 1과 동일한 제 1 수지 펠렛(pellet) 100중량부를 오븐에서 건조하고, EC100Φ30사출기(ENGEL사)에서 240℃의 온도로 사출하여 두께 3200㎛의 시편 10을 제작하였다.

[236] 상기에서 제작한 시편 10의 물성을 측정한 결과, 유리 전이 온도(Tg)는 70℃이고, 강도는 IZOD 1/8"의 경우 10 kg*cm/cm이며, IZOD 1/4"의 경우 10 kg*cm/cm이고, 연필 경도는 F였다.

[237] **비교예2**

[238] 실시예 1과 동일한 제 1 수지를 사용하고, 메틸메타크릴레이트 792g, 디싸이올 말단(terminated) 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 8g 대신, 메틸메타크릴레이트 640g 및 디싸이올 말단 폴리디메틸실록산(Mw: 1670) 160g을 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제 2 수지(J)를 제조하였다.

[239] 상기 제 1 수지와 제 2 수지(J)의 표면에너지 차이는 22 mN/m이고, 용융 점도 차이는 620 pa*s이며, 제 2 수지(J)의 유리 전이 온도는 45℃ 였다. GPC에 의해 측정된 제 2 수지(J)의 중량평균분자량은 100 K, 분자량 분포는 4.2 였다.

[240] (2) 수지 혼합물의 제조 및 물성의 측정

[241] 상기 제 2 수지(J)를 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 3200㎛의 시편 11을 제조하였다. 상기 시편은 박리되어 층분리 현상을 관찰할 수 없었고, 연필 경도 또한 측정할 수 없었다. 또한, 제 2 수지층과 계면층의 두께도 측정될 수 없었다. 강도는 IZOD 1/8"의 경우 3 kg*cm/cm이며, IZOD 1/4"의 경우 2 kg*cm/cm이었다.

[242] **비교예3**

[243] 실시예 1과 동일한 제 1 수지를 사용하고, 제 2 수지로서는 폴리메틸메타크릴레이트(LGMMA IF870)을 사용하였다. 상기 제 1 수지와 제 2

수지의 표면에너지 차이는 없었고, 용융 점도 차이는 270 pa*s이며, 제 2 수지의 유리 전이 온도는 104℃ 였다. GPC에 의해 측정된 제 2 수지의 중량평균분자량은 73K, 분자량 분포는 1.9 였다.

[244] (2) 수지 혼합물의 제조 및 물성의 측정

[245] 상기 폴리메틸메타크릴레이트를 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 3200㎛의 시편 13을 제조하였다. 상기 시편으로는 층분리 현상을 관찰할 수 없었다. 또한, 제 2 수지층과 계면층의 두께도 측정될 수 없었다. 연필 경도는 H 였다. 강도는 IZOD 1/8"의 경우 5.2 kg*cm/cm이며, IZOD 1/4"의 경우 4.9 kg*cm/cm이었다.

[246] **비교예4**

[247] 실시예 1과 동일한 제 1 수지 펠렛(pellet) 100중량부를 오븐에서 건조하고, EC100Φ30사출기(ENGEL사)에서 240℃의 온도로 사출하여 시편을 제작하였다.

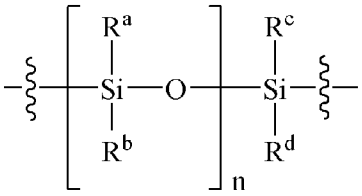
[248] 상기 시편 위에 다관능 아크릴레이트를 포함한 자체제조 내오염하드코팅액(디펜타에리스리톨 헥실아크릴레이트(DPHA) 17.5중량%, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트(PETA) 10중량%, 퍼플루오로헥실에틸 메타크릴레이트 1.5 중량%, SK cytech사의 우레탄아크릴레이트인 EB 1290 5중량%, methyl ethyl ketone 45중량 %, 이소프로필알코올 20중량 %, Ciba사의 UV개시제 IRGACURE184 1중량%)를 Mayer bar #9으로 코팅한 후 이를 60 내지 90 ℃에서 4분 정도 건조하여 막을 형성한 다음, UV를 3,000 mJ/㎠ 세기로 조사하여 코팅액 조성물을 경화시켜, 하드 코팅막을 형성하였다.

[249] 상기 하드 코팅막의 연필경도는 3H이며, 적외선 분광기에 의해 측정된 피크 강도 비율[I_{BD}(C=C) / I_A(C=O)] 및 피크 강도 비율[I_{BD}(out-of-plane) / I_A(C=O)]은 모두 평균 및 표준편차가 0이었다.

청구범위

[청구항 1] 제 1 수지; 및 주쇄에 화학식 1로 표시되는 소수성 부위를 가지고, 25℃에서 상기 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 20 mN/m 인 제 2 수지를 포함하며, 층분리 구조를 형성할 수 있는, 수지 혼합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R^a 내지 R^d는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, n은 1 내지 100의 수이다.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,

제 1 수지와 제 2 수지의 용융 점도의 차이가 100 내지 1000s^{-1}의 전단속도 및 상기 수지 혼합물의 가공 온도에서 0.1 내지 3000 pa*s인 수지 혼합물.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,

제 2 수지는 제 1 수지 보다 높은 유리전이온도를 가지며, 제 1 수지와 제 2 수지의 유리전이온도 차이가 10℃ 내지 150℃ 인 수지 혼합물.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,

제 2 수지의 분자량분포가 1 내지 2.5인 수지 혼합물.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,

제 2 수지의 중량평균분자량이 3만 내지 20만인 수지 혼합물.

[청구항 6] 제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 소수성 부위는 제 2 수지 100 중량부 기준 0.01 내지 15 중량부로 포함되는 수지 혼합물.

[청구항 7] 제 1 항에 있어서,

제 2 수지는 탄소수 2 내지 20의 알킬기; 탄소수 5 내지 40의 지환족 고리; 및 탄소수 6 내지 40의 방향족 고리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기 작용기를 추가로 포함하는 수지 혼합물.

[청구항 8] 제 1 항에 있어서,

제 2 수지는 수소 결합 제공자 및 수용자를 추가로 포함하는 수지 혼합물.

[청구항 9] 제 1 항에 있어서,

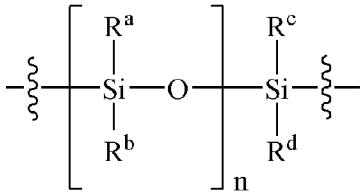
제 1 수지는 스티렌계 수지, 폴리올레핀계 수지, 열가소성 엘라스토머, 폴리옥시알킬렌계 수지, 폴리에스테르계 수지,

폴리염화비닐계 수지, 폴리카보네이트계 수지,
폴리페닐렌설파이드계 수지, 비닐알콜계 수지, 아크릴레이트계 수지, 엔지니어링 플라스틱, 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 수지 혼합물.

[청구항 10] 제 1 항에 있어서,
제 2 수지는 (메타)아크릴레이트계 수지, 에폭시계 수지, 옥세탄계 수지, 이소시아네이트계 수지, 불소계 수지 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 수지 혼합물.

[청구항 11] 제 1 수지를 포함하는 코어; 및
주쇄에 하기 화학식 1로 표시되는 소수성 부위를 가지고, 25℃에서 상기 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 20 mN/m 인 제 2 수지를 포함하는 셸을 포함하는 펠렛:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R^a 내지 R^d는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, n은 1 내지 100의 수이다.

[청구항 12] 제 1 항의 수지 혼합물을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하여 층분리 구조를 형성하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법.

[청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 수지 혼합물의 층 분리 구조를 경화하는 단계를 더 포함하는 수지 성형품의 제조 방법.

[청구항 14] 제 12 항에 있어서,
용융 및 가공하는 단계는 전단 응력 하에서 수행되는 수지 성형품의 제조 방법.

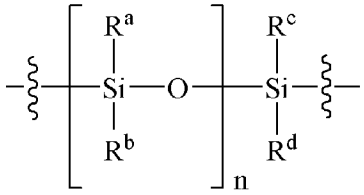
[청구항 15] 제 13 항에 있어서,
경화는 열 경화 또는 UV 경화인 수지 성형품의 제조 방법.

[청구항 16] 제 11 항의 펠렛을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하여 층분리 구조를 형성하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법.

[청구항 17] 제 1 수지층; 상기 제 1 수지층 상에 형성되어 있는 제 2 수지층; 및 제 1 수지 및 제 2 수지를 포함하고, 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이에 형성되어 있는 계면층을 포함하고, 상기 제 2 수지층은 주쇄에 하기 화학식 1로 표시되는 소수성 부위를 가지는 제 2

수지를 포함하는 수지 성형품:

[화학식 1]

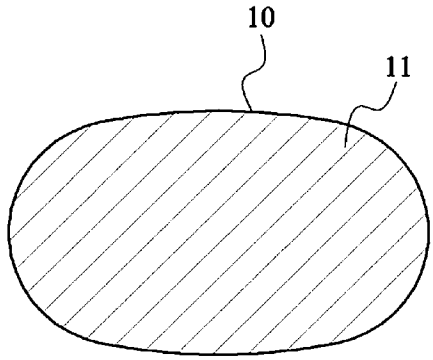


상기 화학식 1에서, R^a 내지 R^d는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, n은 1 내지 100의 수이다.

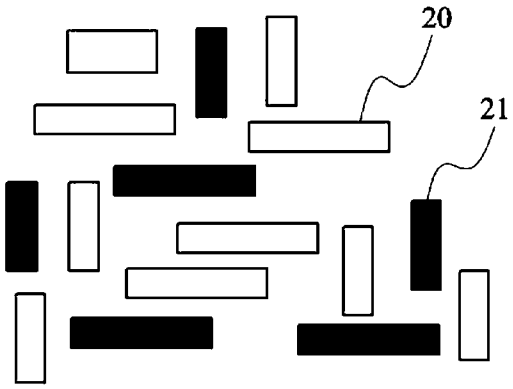
[청구항 18] 제 17 항에 있어서,

제 2 수지층의 표면에서 적외선 분광기에 의해 제 1 수지층 성분이 검출되는 수지 성형품.

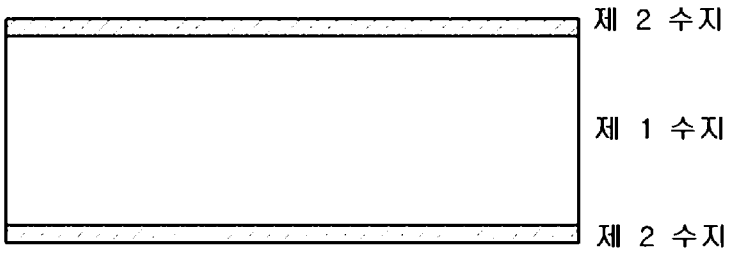
[Fig. 1]



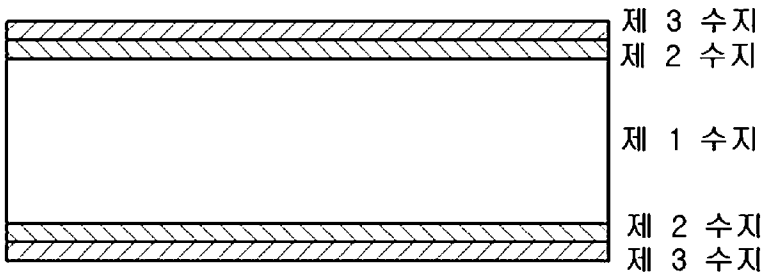
[Fig. 2]



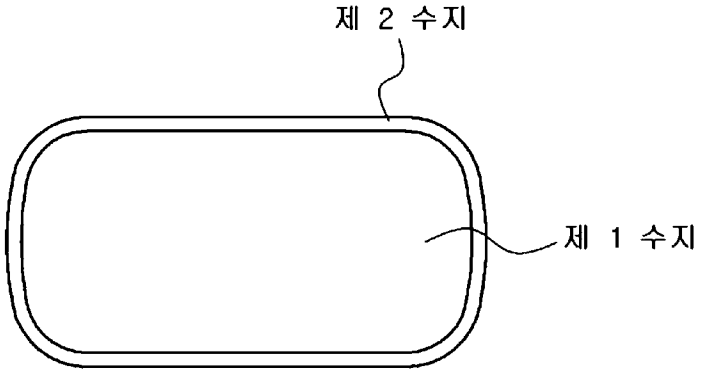
[Fig. 3]



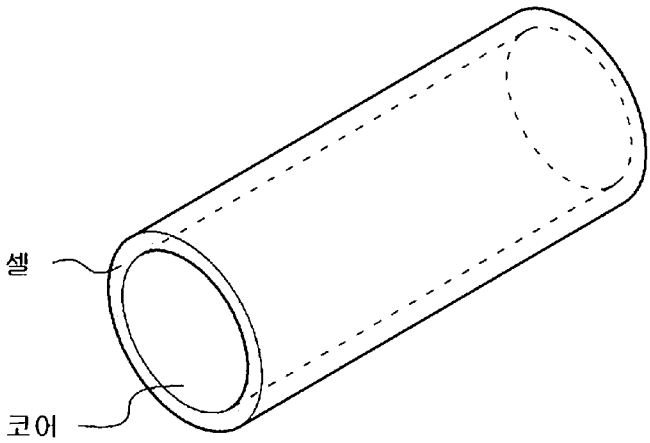
[Fig. 4]



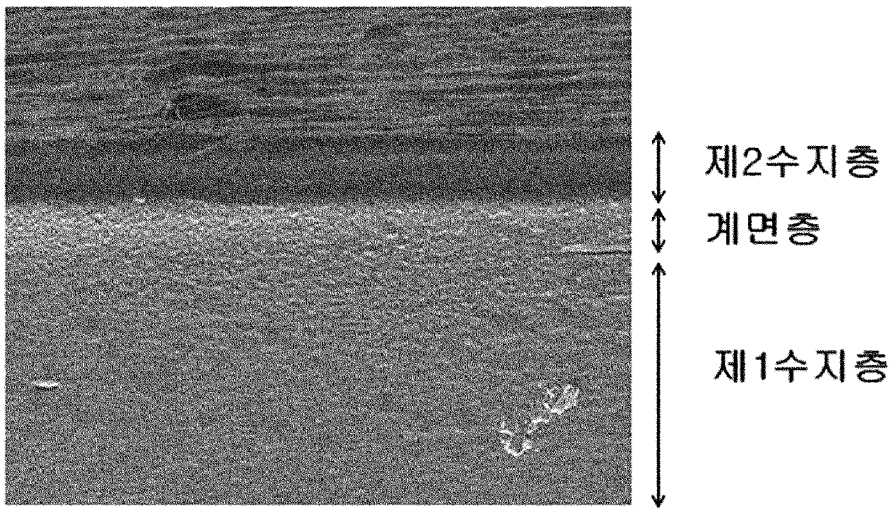
[Fig. 5]



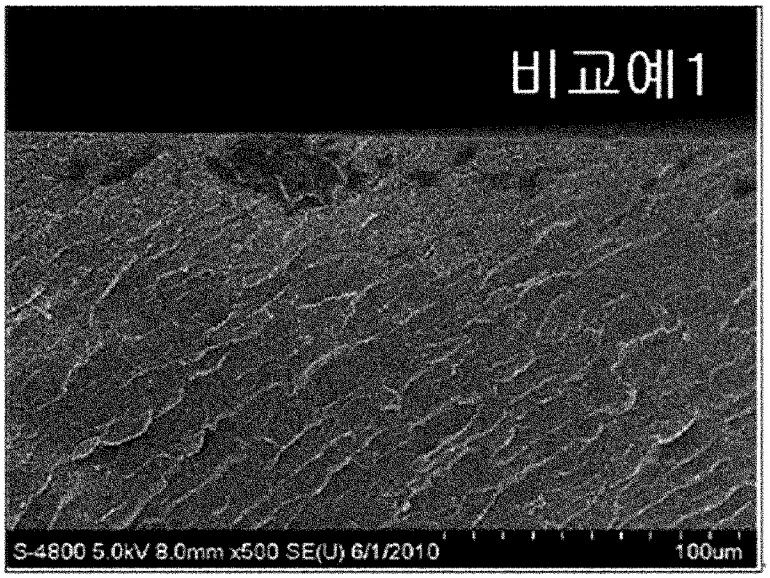
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2012/010057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 101/10(2006.01)i, C08L 25/04(2006.01)i, C08L 33/04(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 33/06; C08J 5/18; B32B 27/08; C09D 5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: hydrophobic property, surface energy, layer isolation structure, resin compound, melt viscosity, glass transition temperature, core-shell structure, pellet, resin molding, interface layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0003061 A (LG HAUSYS, LTD.) 11 January 2011 See abstract, the claims	1-18
A	KR 10-2011-0026318 A (CHEIL INDUSTRIES INC. et al.) 15 March 2011 See abstract, the claims	1-18
A	KR 10-2011-0059173 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 02 June 2011 See the claims	1-18
A	US 2008-0306222 A1 (SANADA et al.) 11 December 2008 See abstract, the claims	1-18
A	KEESTRA et al., "Two component injection molding of phase separating blends" International Polymer Processing, Vol. 21, No. 2, pp. 168-174 (2006) See abstract, page 169	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 FEBRUARY 2013 (18.02.2013)	**19 FEBRUARY 2013 (19.02.2013)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2012/010057

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SCHNEL et al., "Evolution of viscosities and morphology for the two-phase system polyethylene oxide/poly(dimethylsiloxane)" Rheol Acta, Vol. 47, pp. 469-476 (2008) See abstract	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2012/010057

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0003061 A	11.01.2011	NONE	
KR 10-2011-0026318 A	15.03.2011	KR 10-1148144 B1	23.05.2012
KR 10-2011-0059173 A	02.06.2011	KR 10-1126256 B1	19.03.2012
US 2008-0306222 A1	11.12.2008	AT 307848 T	15.11.2005
		AU 2001-196400 A	05.07.2001
		AU 780371 B2	17.03.2005
		CA 2327034 A1	01.06.2001
		CA 2327034 C	17.07.2007
		CN 1314436 A	26.09.2001
		CN 1232586 C	21.12.2005
		DE 60023430 D1	01.12.2005
		DE 60023430 T2	27.07.2006
		EP 1108742 A1	20.06.2001
		EP 1108742 B1	26.10.2005
		ES 2251930 T3	16.05.2006
		JP 2010-248517 A	04.11.2010
		KR 10-2001-0082563 A	30.08.2001
		KR 10-2003-0048400 A	19.06.2003
		MX PA00011781 A	13.06.2002
		SG 103271 A1	29.04.2004
		US 6967059 B2	22.11.2005
		US 7425348 B2	16.09.2008
		US 2001-0007274 A1	12.07.2001
		US 2005-0214468 A1	29.09.2005

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2012/010057

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 101/10(2006.01)i, C08L 25/04(2006.01)i, C08L 33/04(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08L33/06, C08J5/18, B32B27/08, C09D5/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 소수성, 표면에너지, 층분리구조, 수지혼합물, 용융점도, 유리전이온도, 코어-셸 구조, 펠렛, 수지성형, 계면층

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0003061 A ((주)엘지하우시스) 2011.01.11 요약, 청구항 참조	1-18
A	KR 10-2011-0026318 A (제일모직주식회사 외) 2011.03.15 요약, 청구항 참조	1-18
A	KR 10-2011-0059173 A (부산대학교 산학협력단) 2011.06.02 청구항 참조	1-18
A	US 2008-0306222 A1 (SANADA 외) 2008.12.11 요약, 청구항 참조	1-18
A	KEESTRA 외, 'Two component injection molding of phase separating blends' International Polymer Processing, Vol.21, No.2, pp.168-174 (2006) 요약, 페이지169 참조	1-18

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2013년 02월 18일 (18.02.2013)	**2013년 02월 19일 (19.02.2013)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

김승범

전화번호 82-42-481-3371

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	SCHNEL 외, 'Evolution of viscosities and morphology for the two-phase system polyethylene oxide/poly(dimethylsiloxane)' Rheol Acta, Vol.47, pp.469-476 (2008) 요약 참조	1-18

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/010057

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0003061 A	2011.01.11	없음	
KR 10-2011-0026318 A	2011.03.15	KR 10-1148144 B1	2012.05.23
KR 10-2011-0059173 A	2011.06.02	KR 10-1126256 B1	2012.03.19
US 2008-0306222 A1	2008.12.11	AT 307848 T	2005.11.15
		AU 2001-196400 A	2001.07.05
		AU 780371 B2	2005.03.17
		CA 2327034 A1	2001.06.01
		CA 2327034 C	2007.07.17
		CN 1314436 A	2001.09.26
		CN 1232586 C	2005.12.21
		DE 60023430 D1	2005.12.01
		DE 60023430 T2	2006.07.27
		EP 1108742 A1	2001.06.20
		EP 1108742 B1	2005.10.26
		ES 2251930 T3	2006.05.16
		JP 2010-248517 A	2010.11.04
		KR 10-2001-0082563 A	2001.08.30
		KR 10-2003-0048400 A	2003.06.19
		MX PA00011781 A	2002.06.13
		SG 103271 A1	2004.04.29
		US 6967059 B2	2005.11.22
		US 7425348 B2	2008.09.16
		US 2001-0007274 A1	2001.07.12
		US 2005-0214468 A1	2005.09.29