



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월07일
 (11) 등록번호 10-1916536
 (24) 등록일자 2018년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 51/04 (2006.01) C08F 2/02 (2006.01)
 C08L 51/00 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)
 C08L 55/02 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08L 51/04 (2013.01)
 C08F 2/02 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0149527
 (22) 출원일자 2016년11월10일
 심사청구일자 2017년05월25일
 (65) 공개번호 10-2018-0052333
 (43) 공개일자 2018년05월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020170054644 A*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
박춘호
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원 내
황용연
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인뉴코리아

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 송미현

(54) 발명의 명칭 **저광 특성, 내후성 및 기계적 물성이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조되는 압출 물품**

(57) 요약

본 기재는 저광 특성, 내후성 및 기계적 물성이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조되는 압출 물품에 관한 것으로, 매트릭스 수지인 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 40 내지 70 중량%; (a) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 46 내지 95 중량%가 평균입경이 0.05 내지 1 μ m인 (메타)아크릴레이트계 고무질 중합체 5 내지 54 중량%에 그래프트된 아크릴계 그래프트 공중합체 20 내지 40 중량%; (b) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 45 중량%가 평균입경이 0.05 내지 1 μ m (메타)아크릴레이트계 고무질 중합체 55 내지 95 중량%에 그래프트된 아크릴계 그래프트 공중합체 1 내지 10 중량%; 및 (c) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 80 내지 95 중량%가 평균입경 1 내지 20 μ m인 디엔계 고무질 중합체 5 내지 20 중량%에 그래프트된 대구경 디엔계 그래프트 공중합체 1 내지 20 중량%;를 포함하는 것을 특징으로 하는 저광 특성, 내후성 및 기계적 물성이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조되는 압출 물품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08L 51/003 (2013.01)

C08L 53/02 (2013.01)

C08L 55/02 (2013.01)

(72) 발명자

오현택

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

김민정

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

이상미

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

이영민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

강은수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160057601 A*

KR1020090119573 A*

KR1020120079861 A

KR1020080112842 A

US20150011709 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

매트릭스 수지인 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 40 내지 70 중량%;

(a) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 46 내지 95 중량%가 평균입경이 0.05 내지 1 μ m인 (메타)아크릴레이트계 고무질 중합체 5 내지 54 중량%에 그래프트된 아크릴계 그래프트 공중합체 20 내지 40 중량%;

(b) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 45 중량%가 평균입경이 0.05 내지 1 μ m (메타)아크릴레이트계 고무질 중합체 55 내지 95 중량%에 그래프트된 아크릴계 그래프트 공중합체 1 내지 10 중량%; 및

(c) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 80 내지 95 중량%가 평균입경 2 μ m 초과 내지 20 μ m인 디엔계 고무질 중합체 5 내지 20 중량%에 그래프트된 대구경 디엔계 그래프트 공중합체 1 내지 20 중량%;를 포함하되, 소광제를 포함하지 않으며,

상기 (a) 아크릴계 그래프트 공중합체는 그래프트 효율이 55 내지 85%이고, 상기 (b) 아크릴계 그래프트 공중합체는 그래프트 효율이 5 내지 45%이되,

ASTM D523에 의거하여 측정된 광택도가 24 내지 33인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (메타)아크릴레이트계 고무는 탄소수 2 내지 8의 알킬(메트)아크릴레이트 중합체인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 디엔계 고무질 중합체는 부타디엔 고무질 중합체, 부타디엔-스티렌 고무질 중합체 및 이소프렌 고무질 중합체로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 매트릭스 수지인 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체는 방향족 비닐 화합물 60 내지 90 중량% 및 비닐시안 화합물 10 내지 40 중량%의 벌크 중합체인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 매트릭스 수지인 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체는 중량평균분자량이 80,000 내지 250,000

g/mol인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 비닐시안 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 에타크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 난연제, 향균제, 대전방지제, 적하방지제, 이형제, 산화방지제, 열안정제, 활제, UV 안정제, 충격보강제, 충전제, 무기물첨가제, 안정제, 안료 및 염료로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 12

제1항, 제4항 내지 제9항, 또는 제11항 중 어느 한 항의 열가소성 수지 조성물로부터 제조된 압출 물품.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 압출 물품은 전기-전자 제품, 자동차 부품, 건축용 내외장재 또는 가구용 내외장재인 것을 특징으로 하는 압출 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 기재는 저광 특성, 내후성 및 기계적 물성이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조되는 압출물품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래프트 효율이 높은 아크릴계 그래프트 공중합체(a), 그래프트 효율이 낮은 아크릴계 그래프트 공중합체(b) 및 대구경 디엔계 그래프트 공중합체(c)의 결합에 의해 제공되는 광산란 작용에 의해 저광 특성을 가지면서도 인장강도, 충격강도와 같은 기계적 물성이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조되는 압출 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산업계에서 많이 사용하는 부타디엔계 고무질 중합체에 스티렌과 아크릴로니트릴 단량체를 그래프트 공중합시켜 제조하는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(Acrylonitrilebutadiene-styrene, ABS) 수지는 내충격성, 가공성, 미려한 외관, 우수한 기계적 강도 및 높은 열변형 온도 등의 특성을 갖추고 있어 자동차부품, 전기·전자제품,

건축자재 등 다양한 용도로 사용되고 있다.

[0004] 그러나 ABS 수지는 부타디엔 고무에 에틸렌계 불포화 중합체가 존재하기 때문에 산소의 존재 하에서 자외선, 광, 열 등에 의하여 쉽게 산화가 일어나 수지의 외형 및 색깔 변화가 일어나며 기계적 물성이 저하되는 취약점을 가지고 있어 실외용 재료로 적합하지 않은 문제가 있다.

[0005] 따라서, 실외용 재료로 물성이 우수하면서도 내후성 및 내노화성이 우수한 소재로 고무에 에틸렌계 불포화 중합체가 존재하지 않는 아크릴 고무를 사용한 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(acrylate-styrene-acrylonitrile, ASA)계 수지가 대안으로 떠올랐다. ASA계 수지는 내후성, 내약품성, 열안정성 등이 우수하여 외장용으로 주로 사용되며, 표면에 코팅이나 도장 및 도금과 같은 처리를 하지 않고 그 자체가 완제품으로 사용된다. 주로 옥외에 사용되는 전기·전자 부품, 건축용 자재, 스포츠 용품, 자동차 부품 등에 많이 사용되고 있으며, 주로 적용되는 제품은 위성 안테나, 카약 패들, 야시 조이너 및 프로파일, 도어패널, 자동차 라디에이터 그릴, 사이드 미러 하우징 등이 있다.

[0006] 또한, ASA계 수지는 도금이나 도장공정과 같은 후공정이 생략되므로 제조비용이 절약되는 이점이 있고 환경친화적이라는 장점이 있는 반면, 충격강도가 부족하고 도장을 하지 않기 때문에 미려하지 않은 고풍택을 가지므로 외관상 고급스럽지 않으므로 저광 수지에 대한 요구가 증가하고 있다.

[0007] 이를 해결하기 위해서 ASA계 수지 표면에 엠보싱 가공을 하거나 저광 물질로 코팅을 하는 방법이 적용되었으나, 가공 비용을 상승시키고, 가공시 마멸에 의해 저광 효과가 저하되므로 상기와 같은 무광 도장이나 패드 없이 저광 효과를 내기 위해서 입자경이 중요하다. 평균입경이 1 μ m 이상인 대구경 입자가 수지 표면에 있으면 수지 표면의 평활도를 가시광선 영역보다 크게 조절하여 입사된 빛을 산란시킴으로써 저광 효과가 발현된다. 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 수지의 평균입경을 1 μ m 이상으로 제조할 수 있다면 대구경 ABS 수지를 적용하지 않고 저광 효과를 나타낼 수 있지만, 유화중합으로는 평균입경이 1 μ m 이상인 ASA 수지를 제조하기가 어렵다. 평균입경이 1 μ m 이상인 ASA 수지를 제조하기 위해 통상적으로 벌크중합을 하는데, 벌크 중합으로 제조된 평균입경이 1 μ m 이상인 ASA 수지는 저광효과는 있으나 기계적 물성이 저하되는 문제가 있다. 따라서, 기계적 물성 및 내후성이 우수하면서도 저광 특성이 우수한 ASA계 수지의 개발이 요구되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 기재는 저광 효과가 뛰어난 뿐만 아니라 내후성 및 내충격성이 우수하여, 시트 타입의 압출 물품 등의 재료로 사용하기 적절한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 기재는 상기의 열가소성 수지 조성물로부터 제조되는 압출 물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 본 기재의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 기재에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 기재는 매트릭스 수지인 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체; (a) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 46 내지 95 중량%가 평균입경이 0.05 내지 1 μ m인 (메타)아크릴레이트계 고무질 중합체 5 내지 54 중량%에 그래프트된 아크릴계 그래프트 공중합체; (b) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 45 중량%가 평균입경이 0.05 내지 1 μ m (메타)아크릴레이트계 고무질 중합체 55 내지 95 중량%에 그래프트된 아크릴계 그래프트 공중합체; 및 (c) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 80 내지 95 중량%가 평균입경 1 내지 20 μ m인 디엔계 고무질 중합체 5 내지 20 중량%에 그래프트된 대구경 디엔계 그래프트 공중합체;를 포함하고, 상기 매트릭스 수지와 (a), (b), (c)의 그래프트 공중합체 전체 중량에 대하여, 매트릭스 수지 40 내지 70 중량%; (a) 20 내지 40 중량%; (b) 1 내지 10 중량%; 및 (c) 1 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[0017] 나아가 본 기재는 상기의 열가소성 수지 조성물로부터 제조되는 압출물품을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 기재에 따르면 소광제, 특수 엠보 처리된 다이(die), 컨페이어 벨트, 혹은 특수 코팅처리나 소광제를 사용하

지 않고도 시트 타입의 압출 물품 등으로 사용시 저광 특성, 내후성 및 기계적 물성이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조되는 압출 물품을 제공하는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하 본 기재를 상세하게 설명한다.
- [0023] 본 기재의 열가소성 수지 조성물은 매트릭스 수지인 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체; (a) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 46 내지 95 중량%가 평균입경이 0.05 내지 1 μ m인 (메타)아크릴레이트계 고무질 중합체 5 내지 54 중량%에 그래프트된 아크릴계 그래프트 공중합체; (b) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 45 중량%가 평균입경이 0.05 내지 1 μ m (메타)아크릴레이트계 고무질 중합체 55 내지 95 중량%에 그래프트된 아크릴계 그래프트 공중합체; 및 (c) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 80 내지 95 중량%가 평균입경 1 내지 20 μ m인 디엔계 고무질 중합체 5 내지 20 중량%에 그래프트된 대구경 디엔계 그래프트 공중합체;를 포함하고, 상기 매트릭스 수지와 (a), (b), (c)의 그래프트 공중합체 전체 중량에 대하여, 매트릭스 수지 40 내지 70 중량%; (a) 20 내지 40 중량%; (b) 1 내지 10 중량%; 및 (c) 1 내지 20 중량%인 것으로, 여기서 상기 (a), (b) 및 (c) 성분의 결합에 의해 별도의 소광제 혹은 충격보강제 없이도 내후성, 저광 특성, 내후성 및 기계적 물성이 우수한 효과가 있다.
- [0025] 상기 그래프트 공중합체 (a), (b), (c) 내 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체는 일례로, 방향족 비닐 화합물 60 내지 90 중량% 및 비닐시안 화합물 10 내지 40 중량%, 또는 방향족 비닐 화합물 65 내지 85 중량% 및 비닐시안 화합물 15 내지 35 중량%일 수 있다.
- [0027] 상기 (a) 아크릴계 그래프트 공중합체는 일례로, (메타)아크릴레이트계 고무 5 내지 54 중량%에 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 46 내지 95 중량%가 그래프트 효율 46 내지 95%로 그래프트된 것으로, 이 경우 충격강도 및 물성밸런스가 우수한 효과가 있다.
- [0028] 상기 (a) 아크릴계 그래프트 공중합체는 다른 예로, (메타)아크릴레이트계 고무 15 내지 55 중량%에 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 45 내지 85 중량%가 그래프트 효율 45 내지 85%로 그래프트된 것이다.
- [0030] 또 다른 예로, 상기 (a) 아크릴계 그래프트 공중합체는 (메타)아크릴레이트계 고무가 25 내지 55 중량%, 또는 30 내지 50 중량%로 포함되고, 방향족 비닐 화합물이 15 내지 40 중량%, 또는 20 내지 36 중량%로 포함되며, 비닐시안 화합물이 15 내지 45 중량%, 또는 20 내지 40 중량%로 포함될 수 있는데, 이 범위 내에서 충격강도 및 물성밸런스가 우수한 효과가 있다.
- [0032] 또 다른 예로, 상기 (a) 아크릴계 그래프트 공중합체는 그래프트 효율이 55 내지 85%, 55 내지 75%, 또는 60 내지 70%일 수 있고, 이 범위 내에서 기계적 물성 및 저광특성이 우수한 효과가 있다.
- [0034] 상기 (a) 아크릴계 그래프트 공중합체는 일례로, 중량평균분자량이 50,000 내지 150,000 g/mol, 또는 70,000 내지 140,000 g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 충격강도 및 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.
- [0035] 중합방법은 벌크중합, 용액중합, 유화중합, 현탁중합 등 통상의 중합방법이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 유화중합에 의하여 제조한다.
- [0037] 상기 (a)의 그래프트 공중합체는 일례로, 유화제, 분자량 조절제 및 중합개시제를 포함하여 중합할 수 있고, 수득된 그래프트 공중합체 라텍스에 산화방지제 및 안정제를 투여하고 응집 후 탈수 및 건조하여 그래프트 공중합체 분말을 얻을 수 있다.
- [0039] 상기의 (a) 아크릴계 그래프트 공중합체는 일례로, 열가소성 수지 조성물에 20 내지 40 중량%, 혹은 23 내지 35 중량%로 포함되며, 상기 범위 내에서 내충격성이 우수한 효과가 있다.
- [0041] 상기 (b) 아크릴계 그래프트 공중합체는 일례로, (메타)아크릴레이트계 고무 55 내지 95 중량%에 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 45 중량%가 그래프트 효율 5 내지 45%로 그래프트된 것으로, 이 경우 저광특성이 우수한 효과가 있다.
- [0042] 상기 (b) 아크릴계 그래프트 공중합체는 다른 예로, (메타)아크릴레이트계 고무 70 내지 90 중량%에 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 10 내지 30 중량%가 그래프트 효율 10 내지 45%로 그래프트된 것으로, 이 경우 저광특성이 우수한 효과가 있다.
- [0044] 또 다른 예로, 상기 (a) 아크릴계 그래프트 공중합체는 (메타)아크릴레이트계 고무가 75 내지 85 중량%, 또는

70 내지 80 중량%로 포함되고, 방향족 비닐 화합물이 5 내지 24 중량%, 10 내지 20 중량%, 또는 12 내지 18 중량%로 포함되며, 비닐시안 화합물이 0.1 내지 20 중량%, 1 내지 15 중량%, 또는 2 내지 12 중량%로 포함될 수 있는데, 이 범위 내에서 충격강도 및 물성밸런스가 우수한 효과가 있다.

- [0046] 또 다른 예로, 상기 (b) 아크릴계 그래프트 공중합체는 그래프트 효율이 15 내지 45%, 또는 15 내지 40%일 수 있고, 이 범위 내에서 기계적 물성 및 저광택성이 우수한 효과가 있다.
- [0048] 상기 아크릴계 그래프트 공중합체의 그래프트율을 (b) 아크릴계 그래프트 공중합체와 같이 5 내지 45%로 낮게 하면 가공 중 그래프트 효율이 낮은 것끼리 뭉침 현상이 발생하여 평균입경이 1 μ m 이상인 것처럼 되어 저광 효과를 발현한다.
- [0049] 상기 (b) 아크릴계 그래프트 공중합체 및 (c) 대구경 디엔계 그래프트 공중합체의 결합에 의해 저광 특성이 상승되면서 내후성 및 기계적 물성도 우수한 효과가 있다.
- [0051] 상기 (b) 아크릴계 그래프트 공중합체는 일례로, 중량평균분자량이 50,000 내지 200,000 g/mol, 또는 100,000 내지 170,000 g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 광산란 효과가 우수하다.
- [0052] 중합방법은 벌크중합, 용액중합, 유화중합, 현탁중합 등 통상의 중합방법이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 유화중합에 의하여 제조한다.
- [0054] 상기 (b)의 그래프트 공중합체는 일례로, 유화제 및 중합개시제를 포함하여 공중합하되, 그래프트제는 사용하지 않는다. 상기 수득된 그래프트 라텍스에 산화방지제 및 안정제를 투여한 다음 응집 후 탈수 및 건조시켜 그래프트 공중합체 분말을 얻는다.
- [0056] 상기의 (b) 아크릴계 그래프트 공중합체는 일례로, 열가소성 수지 조성물에 1 내지 10 중량%, 혹은 3 내지 8 중량%로 포함되며, 이 범위 내에서 저광 특성이 우수한 효과가 있다.
- [0058] 상기 그래프트 공중합체 (a) 및 (b) 내 (메타)아크릴레이트계 고무는 탄소수 2 내지 8의 알킬(메트)아크릴레이트 중합체일 수 있고, 상기 중합체는 필요에 따라 아크릴산, 메타크릴산, 알킬(메트)아크릴레이트, 무수말레인산, 및 N-치환 말레이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함하여 중합된 공중합체일 수 있다.
- [0059] 상기 (a) 및 (b)의 (메타)아크릴레이트 고무는 일례로, 메틸아크릴레이트 고무, 에틸아크릴레이트 고무, 프로필아크릴레이트 고무, 부틸아크릴레이트 고무, 2-에틸헥실아크릴레이트 고무, 메틸메타크릴레이트 고무, 에틸메타크릴레이트 고무, 프로필메타크릴레이트 고무 및 부틸메타크릴레이트 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다.
- [0060] 상기 (a) 및 (b)의 (메타)아크릴레이트계 고무 입자의 평균입경은 일례로, 0.05 내지 1 μ m, 0.07 내지 0.7 μ m, 혹은 0.1 내지 0.5 μ m이고, 이 범위 내에서 충격강도가 우수하고, 최종 열가소성 수지의 충격강도도 우수한 효과가 있다.
- [0062] 상기 (c) 대구경 디엔계 그래프트 공중합체는 일례로, 디엔계 고무질 중합체 5 내지 20 중량%, 또는 8 내지 15 중량%에 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 80 내지 95 중량%, 또는 85 내지 92 중량%가 그래프트된 것이고, 이 경우 충격강도, 가공성 및 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.
- [0064] 일례로, 상기 (c) 대구경 디엔계 그래프트 공중합체 전체 중량에 대해 상기 방향족 비닐 화합물은 55 내지 85 중량%, 또는 60 내지 80 중량% 범위 내에서 열안정성이 우수하고 가공시 열분해되지 않아 가공성이 우수한 효과가 있다.
- [0066] 일례로, 상기 (c) 대구경 디엔계 그래프트 공중합체 전체 중량에 대해 상기 비닐시안 화합물은 5 내지 35 중량%, 또는 10 내지 30 중량% 범위 내에서 내약품성이 우수하고 중합도가 우수하여 충격강도가 우수한 효과가 있다.
- [0067]
- [0068] 상기 (c) 대구경 디엔계 그래프트 공중합체는 다른 일례로, 중량평균분자량이 50,000 내지 200,000 g/mol, 또는 120,000 내지 170,000 g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 광산란 효과, 충격강도 및 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.
- [0070] 상기 (c)의 그래프트 공중합체는 일례로, 반응 매질, 분자량 조절제 및 중합 개시제를 포함하여 중합할 수 있다. 상기 중합된 생성물은 휘발조를 거쳐 미반응 단량체와 반응 매질을 제거하고 펠렛 형태의 그래프트 공중

합체를 수득할 수 있다.

- [0072] 상기 디엔계 고무질 중합체는 일례로, 부타디엔 고무질 중합체, 부타디엔-스티렌 고무질 중합체 및 이소프렌 고무질 중합체로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상이다.
- [0073] 상기 디엔계 고무질 중합체의 평균입경은 일례로, 1 내지 20 μm , 2 내지 15 μm , 5 내지 15 μm , 또는 7 내지 13 μm 인 것으로, 이 범위 내에서 충격강도 및 저광 특성이 우수하다.
- [0075] 상기 (c) 대구경 디엔계 그래프트 공중합체는 일례로, 열가소성 수지 조성물에 1 내지 20 중량%, 또는 5 내지 15 중량%로 포함되며, 이 범위 내에서 가공성 및 저광 특성이 우수한 효과가 있다.
- [0077] 상기 (c) 대구경 디엔계 그래프트 공중합체는 일례로, 에틸벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 선택된 반응 매질; 사이클로헥산계, 피옥시드계, 피벤조에이트계 및 디카보네이트계 중 선택된 중합 개시제; 및 메르캅탄계 분자량 조절제; 를 포함하여 중합될 수 있다.
- [0078] 일례로, 상기 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물의 총 중량 100 중량부 기준으로, 반응 매질 20 내지 35 중량부, 중합 개시제 0.01 내지 1 중량부, 및 분자량 조절제 0.01 내지 1 중량부로 포함하여 중합될 수 있다.
- [0079]
- [0080] 상기 중합개시제는 구체적인 예로, 1,1-비스(t-부틸 퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 사이클로헥산, 1,1-비스(t-부틸 퍼옥시) 사이클로헥산, 1,1-비스(t-부틸 퍼옥시)2-메틸 사이클로헥산, 벤조일퍼옥시드, 큐멘히드로퍼옥시드, t-부틸 퍼벤조에이트 및 이소프로필퍼옥시디카보네이트로 이루어지는 군으로부터 1 이상 선택할 수 있다.
- [0082] 본 기재의 매트릭스 수지는, 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체로서, 일례로, 방향족 비닐 화합물 60 내지 90 중량% 및 비닐시안 화합물 10 내지 40 중량%, 또는 방향족 비닐 화합물 65 내지 85 중량% 및 비닐시안 화합물 15 내지 35 중량%의 공중합체이며, 중합 방식은 특별히 한정되지 않으나, 벌크중합인 경우, 평균 입경이 1.0 μm 이상인 그래프트 공중합체의 제조가 가능하며, 미반응 단량체 함량을 줄여 경제적 및 환경적으로 바람직하며, 유화제 및 응집제 등의 잔류 문제가 없어 열안정성이 우수한 효과가 있다.
- [0083] 상기 벌크 중합은 배치식 방법 및 연속식 방법을 모두 사용할 수 있으나, 반응의 안정성 및 분자량 향상을 위하여 연속식 방법을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0085] 상기 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체는 일례로, 중량평균분자량이 80,000 내지 250,000 g/mol, 또는 120,000 내지 200,000 g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 충격강도 및 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.
- [0087] 본 기재의 방향족 비닐 화합물은 일례로, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.
- [0088] 본 기재의 비닐시안 화합물은 일례로, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 에타크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.
- [0090] 상기의 매트릭스 수지는 일례로, 열가소성 수지 조성물에 40 내지 70 중량% 또는 52 내지 67 중량%로 포함되며, 상기 범위 내에서 인장강도, 충격강도 및 가공성이 우수한 효과가 있다.
- [0092] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로, 난연제, 향균제, 대전방지제, 적하방지제, 이형제, 산화방지제, 열안정제, 활제, UV 안정제, 충격보강제, 충전제, 무기물 첨가제, 안정제, 안료 및 염료로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0093] 상기 첨가제는 일례로, 상기 열가소성 수지 조성물 총 100 중량부에 대하여 20 중량부 이하로 포함할 수 있다.
- [0094]
- [0095] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로, ASTM D523에 의거하여 측정된 광택도가 22 내지 38일 수 있다.
- [0097] 본 기재에 따르면, 열가소성 수지 조성물의 압출 물품으로서, 전기·전자 제품, 자동차 부품, 건축용 내외장재 또는 가구용 내외장재 등의 압출 물품을 제공할 수 있다. 상기 건축용 외장재는 일례로, 벽널, 또는 건축외장용 장식재일 수 있다.
- [0098] 본 기재의 압출 물품은 상기의 열가소성 수지 조성물로부터 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0100] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐

본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

- [0102] [실시예]
- [0103] 실시예 1
- [0104] (a) 그래프트 효율이 높은 아크릴계 그래프트 공중합체
- [0105] 평균입경이 0.2 μ m인 부틸(메타)아크릴레이트 고무질 중합체 라텍스 50 중량부에 스티렌 30 중량부 및 아크릴로니트릴 20 중량부를 혼합하였다. (상기 부틸(메타)아크릴레이트 고무질 중합체 라텍스는 그래프트제 및 가교제를 함께 사용하여 제조하였다.)
- [0106] 상기 부틸(메타)아크릴레이트 고무질 중합체 라텍스에 스티렌 및 아크릴로니트릴의 혼합물 100 중량부에 대하여, 유화제로 소듐 라우레스 설페이트(SLS) 0.3 중량부, 메르캅탄 분자량 조절제 0.4 중량부 및 퍼옥사이드 중합개시제로 t-부틸하이드로퍼옥사이드(TBHP) 0.3 중량부를 첨가하여 그래프트 공중합하되, 퍼옥사이드 개시제와 활성화 용액(SFS 0.144 중량부, EDTA 0.02 중량부 및 FES 0.01 중량부)을 사용하여 75℃에서 4시간 연속투입하고 그래프트율 향상과 응집물 생성을 극소화하였다.
- [0107] 중합 종료 후 수득된 그래프트 공중합체 라텍스의 중합 전환율은 97% 이상이었으며, 상기 라텍스에 산화방지제 및 안정제를 투여하여 80℃ 이상의 온도에서 황산 수용액으로 응집시킨 후 탈수 및 건조시켜 그래프트 공중합체 분말을 얻었다. 그래프트 효율은 66.2%였다.
- [0109] (b) 그래프트 효율이 낮은 아크릴계 그래프트 공중합체
- [0110] 평균입경이 0.2 μ m인 부틸(메타)아크릴레이트 고무질 중합체 라텍스 80 중량부에 스티렌 12 중량부 및 아크릴로니트릴 8 중량부를 혼합하였다.
- [0111] (상기 부틸(메타)아크릴레이트 고무질 중합체 라텍스는 그래프트제는 사용하지 않고 가교제만 사용하여 제조하였다.)
- [0113] 상기 부틸(메타)아크릴레이트 고무질 중합체 라텍스에 스티렌 및 아크릴로니트릴의 혼합물 100 중량부에 대하여, 유화제로 SLS 0.5 중량부 및 퍼셀페이트계 중합개시제로 포타습퍼셀페이트(KPS) 0.3 중량부를 첨가하여 그래프트 공중합하되, 분자량 조절제를 사용하지 않고 한번에 배치 투입하여 그래프트율을 떨어뜨렸다.
- [0114] 중합 종료 후 수득된 그래프트 공중합체 라텍스의 중합 전환율은 96% 이상이었으며, 상기 라텍스에 산화방지제 및 안정제를 투여하여 40℃의 온도에서 황산 수용액으로 응집시킨 후 탈수 및 건조시켜 그래프트 공중합체 분말을 얻었다. 그래프트 효율은 24.8%였다.
- [0116] (c) 대구경 디엔계 그래프트 공중합체
- [0117] 스티렌 60 중량부, 아크릴로니트릴 25 중량부 및 부타디엔 고무질 중합체 15 중량부를 혼합하였다. 상기 부타디엔 고무질 중합체는 평균입경이 10 μ m인 부타디엔 고무질 중합체를 사용하였다.
- [0118] 상기 혼합물 100 중량부에 대하여 에틸벤젠 35 중량부를 첨가하여 상기 부타디엔 고무질 중합체를 용해시킨 후, 여기에 분자량 조절제인 수평균 분자량 900 g/mol의 폴리부텐 5 중량부, 중합 개시제인 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 사이클로 헥산 0.02 중량부 및 분자량 조절제인 t-도데실 메르캅탄 0.03 중량부를 첨가하여 중합 용액을 만들었다.
- [0119] 이 중합 용액을 10 l/hr의 속도로 반응기에 투입하면서 1단계로 110℃의 온도에서 중합하고, 2단계로 130℃ 온도에서 중합하였으며, 3단계로 상기 중합용액에 0.8 중량부의 t-도데실 메르캅탄을 99.2 중량부의 에틸 벤젠에 녹인 혼합 용액을 10 l/hr 속도로 투입하면서 145℃의 온도에서 중합하였다.
- [0120] 다음으로 중합된 생성물은 휘발조를 거치게 하여 미반응 단량체와 반응 매질을 제거하고 펠렛 형태의 ABS 그래프트 공중합체를 제조하였다.
- [0122] < 수지 조성물 제조 >
- [0123] 수지 조성물 100 중량부를 기준으로 상기 (a)는 27 중량부, (b)는 3 중량부, (c)는 10 중량부, 경성 매트릭스 수지로 SAN 수지(스티렌 70 중량부 및 아크릴로니트릴 30 중량부로 이루어진 공중합체로서, 중량평균분자량이 150,000 g/mol) 60 중량부, 활제 2 중량부, 산화방지제 0.3 중량부 및 자외선 안정제 0.3 중량부를 혼합한

다음, 이를 실린더 온도 200℃ 하에 40파이 압출 혼련기를 사용하여 열가소성 수지 조성물 펠렛을 제조하였다.

- [0125] 실시예 2
- [0126] 상기 실시예 1에서 (a)는 30 중량부, (b)는 5 중량부, (c)는 5 중량부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0128] 실시예 3
- [0129] 상기 실시예 1에서 (a)는 25 중량부, (b)는 5 중량부, (c)는 10 중량부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0131] 실시예 4
- [0132] 상기 실시예 1에서 (a)는 20 중량부, (b)는 5 중량부, (c)는 15 중량부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0134] 실시예 5
- [0135] 상기 실시예 1에서 매트릭스 수지는 55 중량부, (a)는 27 중량부, (b)는 3 중량부 사용하고, (c)는 (c-2) 평균 입경이 2 μ m인 부타디엔 고무질 중합체가 적용된 대구경 디엔계 그래프트 수지로 대체하여 15 중량부 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0137] 실시예 6
- [0138] 상기 실시예 1에서 매트릭스 수지는 50 중량부, (a)는 27 중량부, (b)는 3 중량부 사용하고, (c)는 (c-3) 평균 입경이 1 μ m인 부타디엔 고무질 중합체가 적용된 대구경 디엔계 그래프트 수지로 대체하여 20 중량부 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0140] 실시예 7
- [0141] 상기 실시예 1에서 매트릭스 수지는 60 중량부, (a)는 27 중량부, (c)는 10 중량부 사용하고, (b)는 (b-2) 부틸 아크릴레이트 고무 80 중량%, 스티렌 18 중량% 및 아크릴로니트릴 2 중량%로 그래프트 중합된 아크릴계 그래프트 공중합체(그래프트 효율 15%)로 대체하여 3 중량부 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0143] 실시예 8
- [0144] 상기 실시예 1에서 매트릭스 수지는 55 중량부, (a)는 27 중량부, (c)는 10 중량부 사용하고, (b)는 (b-3) 부틸 아크릴레이트 고무 70 중량%, 스티렌 18 중량% 및 아크릴로니트릴 12 중량%로 그래프트 중합된 아크릴계 그래프트 공중합체(그래프트 효율 40%)로 대체하여 8 중량부 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0146] 실시예 9
- [0147] 상기 실시예 1에서 매트릭스 수지는 55 중량부, (b)는 3 중량부, (c)는 10 중량부 사용하고, (a)는 (a-2) 부틸 아크릴레이트 고무 30 중량%, 스티렌 36 중량% 및 아크릴로니트릴 24 중량%로 그래프트 중합된 아크릴계 그래프트 공중합체(그래프트 효율 78%)로 대체하여 32 중량부 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0149] 실시예 10
- [0150] 상기 실시예 1에서 매트릭스 수지는 55 중량부, (b)는 3 중량부, (c)는 10 중량부 사용하고, (a)는 (a-3) 부틸 아크릴레이트 고무 40 중량%, 스티렌 20 중량% 및 아크릴로니트릴 40 중량%로 그래프트 중합된 아크릴계 그래프트 공중합체(그래프트 효율 87%)로 대체하여 32 중량부 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0152] 비교예 1
- [0153] 상기 실시예 1에서 (a)는 35 중량부, (b)는 0 중량부, (c)는 5 중량부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0155] 비교예 2

- [0156] 상기 실시예 1에서 (a)는 29.5 중량부, (b)는 0.5 중량부, (c)는 10 중량부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0158] 비교예 3
- [0159] 상기 실시예 1에서 (a)는 15 중량부, (b)는 15 중량부, (c)는 10 중량부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0161] 비교예 4
- [0162] 상기 실시예 1에서 (a)는 20 중량부, (b)는 0 중량부, (c)는 20 중량부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0164] 비교예 5
- [0165] 상기 실시예 1에서 (a)는 40 중량부, (b)는 0 중량부, (c)는 0 중량부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0167] 비교예 6
- [0168] 상기 실시예 1에서 (a)는 15 중량부, (b)는 12 중량부, (c)는 13 중량부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0170] 비교예 7
- [0171] 상기 실시예 1에서 (a)는 10 중량부, (b)는 8 중량부, (c)는 22 중량부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0173] [시험예]
- [0174] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 7에서 수득한 열가소성 수지 조성물 펠렛을 사출하여 시편을 제조하고, 이를 이용하여 아이조드 충격강도, 인장강도, 내후성을 측정하였다. 또한 상기 열가소성 수지 조성물 펠렛을 실린더 온도 200℃ 하에 40파이 시트 압출기를 사용하여 0.3mm 시트를 제조하고, 이를 이용하여 광택도를 측정하였다. 측정 결과를 하기 표 1 및 표 2에 정리하였다.
- [0176] 측정방법
- [0177] * 평균 입경(μm): 다이나믹 레이저 라이트 스캐터링(dynamic laser light scattering)법으로 인텐시티 가우시안 분포(intensity Gaussian distribution, Nicomp 380)를 이용하여 측정하였다.
- [0178] * 그래프트율: 중합체를 입자로 분리하여 건조한 다음, 실온에서 아세톤에 담가 팽윤시킨 후, 이를 0℃, 12000 rpm에서 120분간 원심 분리시켜 아세톤 불용분 결과 아세톤 용해분 줄을 취하여 열풍건조기에서 건조 시켜서 다음 수학적 식 1로부터 값을 구하였다.
- [0179] [수학적 식 1]
- [0180]
$$\text{그래프트율}(\%) = (\text{그래프트된 단량체의 총 중량} / \text{셀 모노머의 총 중량}) \times 100$$
- [0181] * 내후성: QUV(UV2000)로 60℃에서 시편을 1000hr 방치 후 색차계로 변색 정도(ΔE)를 측정하였다. 여기서 ΔE 는 내후성 실험 전후의 CIE Lab 값의 산술 평균 값이며, 값이 0에 가까울수록 내후성이 좋음을 나타낸다.
- [0182] * 아이조드 충격강도(1/8"notched, 23℃, kgf·cm/cm): ASTM D256에 따라 측정하였다.
- [0183] * 인장강도(50 mm/min., kg/cm²): ASTM D638에 따라 측정하였다.
- [0184] * 광택도: 광택도 측정기기(Gloss meter)로 ASTM D523에 의거하여 45°에서 측정하였다. 이때 광택도 값이 낮을수록 표면 저광이 우수함을 의미한다.
- [0185] * 중량평균 분자량(g/mol): HT-GPC(High Temperature-Gel Permeation Chromatography)로 측정하였다.

표 1

구분		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
조성	매트릭스 수지	60	60	60	60
	a	27	30	25	20
	b	3	5	5	5
	c	10	5	10	15
내후성		1.3	1.1	1.0	1.4
충격강도		7.8	6.9	7.3	5.8
인장강도		534	535	538	542
광택도		30	32	27	24

[0187]

표 2

구분		실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10
구성	매트릭스수지	55	50	60	55	55	55
	a	27	27	27	27		
	a-2					32	
	a-3						32
	b	3	3			3	3
	b-2			3			
	b-3				8		
	c		10	10	10	10	10
	c-2	15					
	c-3		20				
내후성		1.8	2.2	1.3	1.2	1.4	1.4
충격강도		12	15	6	7	6	3
인장강도		580	610	550	500	510	500
광택도		35	38	29	32	33	39

[0189]

표 3

구분		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7
조성	매트릭스 수지	60	60	60	60	60	60	60
	a	35	29.5	15	10	40	15	10
	b	0	0.5	25	0	0	12	8
	c	5	10	0	30	0	13	22
내후성		2.0	2.4	0.8	7.0	0.5	3.6	4.5
충격강도		6.5	7.5	3.2	4.5	3.9	4.2	3.8
인장강도		526	531	493	555	532	490	521
광택도		46	45	22	26	67	24	31

[0190]

[0192]

상기 표 1 내지 3에 나타낸 바와 같이, 본 기재의 열가소성 수지 조성물은 소광제를 사용하지 않고도 인장강도, 충격강도 등의 기계적 물성과 내후성을 유지하면서 저광 효과가 우수한 효과를 확인할 수 있었다. 또한 상기 매트릭스 수지에 (a) 내지 (c)의 특정 그래프트 공중합체의 함량/그래프트 효율의 최적화에 의해 저광 및 충격강도가 향상된 효과를 확인할 수 있었다.

[0193]

또한, 그래프트 효율이 낮은 아크릴계 그래프트 공중합체가 포함되지 않거나 소량 포함된 비교예 1 및 2는 저광 효과가 저하되었으며, 대구경 디엔계 그래프트 공중합체를 포함되지 않고, 그래프트 효율이 낮은 아크릴계 그래프트 공중합체가 과량 포함된 비교예 3은 충격강도 및 인장강도가 저하되었다.

[0194]

또한, 그래프트 효율이 낮은 아크릴계 그래프트 공중합체가 포함되지 않으면서 대구경 디엔계 그래프트 공중합체가 과량 포함된 비교예 4는 내후성이 매우 열악해졌고, 그래프트 효율이 낮은 아크릴계 그래프트 공중합체 및 대구경 디엔계 그래프트 공중합체가 모두 포함되지 않은 비교예 5는 내후성 및 충격강도가 저하되었고 저광 효과가 매우 열악해졌다.

[0195]

또한, 그래프트 효율이 높은 아크릴계 그래프트 공중합체 및 디엔계 그래프트 공중합체가 과량 포함된 비교예 6 및 7은 내후성, 충격강도 및 인장강도가 저하되었다.