(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7205976号
(P7205976)

(45)発行日　令和5年1月17日(2023.1.17)

(24)登録日　令和5年1月6日(2023.1.6)

(51)国際特許分類			FI	
C08L	*25/16*	*(2006.01)*	C08L	25/16
C08L	*51/04*	*(2006.01)*	C08L	51/04
C08L	*33/06*	*(2006.01)*	C08L	33/06
C08F	*265/06*	*(2006.01)*	C08F	265/06

請求項の数　4　（全12頁）

(21)出願番号　特願2020-560816(P2020-560816)
(86)(22)出願日　令和1年10月29日(2019.10.29)
(65)公表番号　特表2021-521308(P2021-521308A)
(43)公表日　令和3年8月26日(2021.8.26)
(86)国際出願番号　PCT/KR2019/014351
(87)国際公開番号　WO2020/091371
(87)国際公開日　令和2年5月7日(2020.5.7)
審査請求日　令和2年10月29日(2020.10.29)
(31)優先権主張番号　10-2018-0132192
(32)優先日　平成30年10月31日(2018.10.31)
(33)優先権主張国・地域又は機関　韓国(KR)
(31)優先権主張番号　10-2019-0134501
(32)優先日　令和1年10月28日(2019.10.28)
最終頁に続く

(73)特許権者　500239823
エルジー・ケム・リミテッド
大韓民国　０７３３６　ソウル，ヨンドゥンポーグ，ヨイーデロ　１２８
(74)代理人　100110364
弁理士　実広 信哉
(74)代理人　100122161
弁理士　渡部 崇
(72)発明者　ジュン・フィ・ジョ
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソンーグ・ムンジーロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者　ソン・リョン・キム
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソンーグ・ムンジーロ・１８８・エルジー
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　熱可塑性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位、芳香族ビニル系単量体単位及びビニルシアン系単量体単位を含む第１のグラフト共重合体と、

C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位、芳香族ビニル系単量体単位及びビニルシアン系単量体単位を含む第２のグラフト共重合体と、

C_1からC_3のアルキル置換スチレン系単量体、ビニルシアン系単量体及びC_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体を含む単量体混合物の共重合物である第１のスチレン系共重合体と、を含んでなり、

前記第１のグラフト共重合体と第２のグラフト共重合体は、コアの平均粒径が互いに異なり、

前記第１のグラフト共重合体は、コアの平均粒径が３５０から６００ｎｍであり、

前記第２のグラフト共重合体は、コアの平均粒径が３０から２００ｎｍであり、

前記単量体混合物は、

前記C_1からC_3のアルキル置換スチレン系単量体５０から７５重量％と、

前記ビニルシアン系単量体１５から４０重量％と、

前記C_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体１から２０重量％と、を含み、

前記第１のグラフト共重合体１から２０重量％と、

前記第２のグラフト共重合体２０から４５重量％と、

前記第１のスチレン系共重合体４０から７０重量％と、を含む、熱可塑性樹脂組成物。

【請求項２】
前記第１のグラフト共重合体及び第２のグラフト共重合体は、それぞれアクリロニトリル－スチレン－アルキルアクリレート共重合体である、請求項１に記載の熱可塑性樹脂組成物。
【請求項３】
（メタ）アクリル系重合体を１から１０重量％でさらに含み、
前記（メタ）アクリル系重合体は、C_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体のみの重合物若しくは共重合物、又はC_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体とスチレン及びビニルシアン系単量体からなる群より選択される１種以上との単量体混合物の共重合物である、請求項１又は２に記載の熱可塑性樹脂組成物。
【請求項４】
第２のスチレン系共重合体を１から２０重量％でさらに含み、
前記第２のスチレン系共重合体は、芳香族ビニル系単量体及びビニルシアン系単量体のみからなる単量体混合物の共重合物である、請求項３に記載の熱可塑性樹脂組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
［関連出願の相互参照］
本発明は、２０１８年１０月３１日付で出願された韓国特許出願第１０－２０１８－０１３２１９２号及び２０１９年１０月２８日付で出願された韓国特許出願第１０－２０１９－０１３４５０１号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容を本明細書の一部として含む。
【０００２】
本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関し、着色性、耐候性、引張強度、屈曲強度及び衝撃強度に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。
【背景技術】
【０００３】
ジエン系ゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体及びビニルシアン系単量体をグラフト重合したジエン系グラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性、剛性、耐薬品性及び加工性に優れるため、電気、電子、建築、自動車などの多様な分野で用いられている。しかし、耐候性が脆弱なので室外用材料には適しない。
【０００４】
よって、耐候性及び耐老化性に優れ、アクリル系ゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体及びビニルシアン系単量体をグラフト重合したアクリル系グラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物が代案として注目された。しかし、アクリル系グラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物は着色性が脆弱なので、高品質が求められる製品への適用は困難であった。
【０００５】
そのため、耐候性だけでなく着色性にも優れた熱可塑性樹脂組成物を開発する研究が継続されている。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明の目的は、耐候性、着色性、引張強度、屈曲強度及び衝撃強度に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
前記課題を解決するため、本発明は、C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位、芳香族ビニル系単量体単位及びビニルシアン系単量体単位を含む第１のグラフト共重合体と、C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位、芳香族ビニル系単量体単位及びビニルシアン系単量体単位を含む第２のグラフト共重合体と、C_1

からＣ$_3$のアルキル置換スチレン系単量体、ビニルシアン系単量体及びＣ$_1$からＣ$_3$のアルキル（メタ）アクリレート系単量体を含む単量体混合物の共重合物である第１のスチレン系共重合体と、を含んでなり、前記第１のグラフト共重合体と第２のグラフト共重合体は、コアの平均粒径が互いに異なる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【発明の効果】

【０００８】

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、着色性及び耐候性が著しく改善されるとともに、引張強度、屈曲強度、衝撃強度などの機械的特性にも優れる。詳しくは、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、Ｃ$_1$からＣ$_3$のアルキル置換スチレン系単量体、ビニルシアン系単量体及びＣ$_1$からＣ$_3$のアルキル（メタ）アクリレート系単量体を含む単量体混合物の共重合物である第１のスチレン系共重合体を用いることにより、機械的特性を低下させることなく優れた着色性及び耐候性を具現することができる。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

以下、本発明に対する理解を深めるために本発明をさらに詳細に説明する。

【００１０】

本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最良の方法で説明するために用語の概念を適宜定義することができるという原則に則って、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

【００１１】

本発明において、第１及び第２のグラフト共重合体の平均粒径は、動的光散乱（ｄｙｎａｍｉｃ ｌｉｇｈｔ ｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ）法を利用して測定することができ、詳しくは、Ｎｉｃｏｍｐ ３８０ ＨＰＬ装置（製品名、製造社：Ｎｉｃｏｍｐ）を利用して測定することができる。

【００１２】

本明細書における平均粒径は、動的光散乱法によって測定される粒度分布における算術平均粒径、すなわち、散乱強度分布における平均粒径を測定するのが好ましい。

【００１３】

本発明において、第１及び第２のグラフト共重合体のグラフト率は、下記式で算出することができる。

グラフト率（％）：グラフトされた単量体の重量（ｇ）／架橋重合体の重量（ｇ）×１００

グラフトされた単量体の重量（ｇ）：グラフト共重合体１ｇをアセトン３０ｇに溶解させて遠心分離した後の不溶性物質（ｇｅｌ）の重量

架橋重合体の重量（ｇ）：グラフト共重合体粉末中、理論上投入されたＣ$_4$からＣ$_{10}$のアルキル（メタ）アクリレート系単量体の重量

【００１４】

本発明において、第１のスチレン系共重合体、第２のスチレン系共重合体、（メタ）アクリル系重合体の重量平均分子量は、溶出液としてテトラヒドロフランを利用し、ゲル浸透クロマトグラフィーを介して標準ＰＳ（ポリスチレン標準；ｓｔａｎｄａｒｄ ｐｏｌｙｓｔｙｒｅｎｅ）試料に対する相対値で測定することができる。

【００１５】

本発明における重合体は、１種の単量体を重合して形成される単独重合体（ｈｏｍｏｐｏｌｙｍｅｒ）、及び２種以上の単量体を重合して形成される共重合体（ｃｏｐｏｌｙｍｅｒ）を全て含む概念として理解されなければならない。

【００１６】

１．熱可塑性樹脂組成物

本発明の一実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、１）Ｃ$_4$からＣ$_{10}$のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位、芳香族ビニル系単量体単位及びビニルシアン系単量体単位

を含む第１のグラフト共重合体と、２）C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位、芳香族ビニル系単量体単位及びビニルシアン系単量体単位を含む第２のグラフト共重合体と、３）C_1からC_3のアルキル置換スチレン系単量体、ビニルシアン系単量体及びC_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体を含む単量体混合物の共重合物である第１のスチレン系共重合体と、を含んでなり、前記第１のグラフト共重合体と第２のグラフト共重合体はコアの平均粒径が互いに異なる。

【００１７】

前記第１のグラフト共重合体と第２のグラフト共重合体のコアの平均粒径が互いに異なるので、本発明の一実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、優れた耐候性及び機械的特性を全て具現することができる。

【００１８】

また、本発明の一実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、４）芳香族ビニル系単量体及びビニルシアン系単量体を含む単量体混合物の共重合物である第２のスチレン系共重合体をさらに含むことができる。

【００１９】

また、本発明の一実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、５）C_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位を含む（メタ）アクリル系重合体をさらに含むことができる。

【００２０】

以下、本発明の一実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物の構成要素について詳細に説明する。

【００２１】

１）第１のグラフト共重合体

第１のグラフト共重合体は、C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位、芳香族ビニル系単量体単位及びビニルシアン系単量体単位を含む。

【００２２】

前記第１のグラフト共重合体は、熱可塑性樹脂組成物に優れた耐候性、引張強度、屈曲強度及び衝撃強度を与えることができる。具体的には、前記C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位は、熱可塑性樹脂組成物に優れた耐候性を与えることができる。また、前記第１のグラフト共重合体の平均粒径は、熱可塑性樹脂組成物に優れた引張強度、屈曲強度及び衝撃強度を与えることができる。

【００２３】

前記第１のグラフト共重合体は、C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体の架橋重合物であるアクリル系ゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体及びビニルシアン系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体であってよい。

【００２４】

ここで、前記アクリル系ゴム質重合体はコアを意味してよい。

【００２５】

前記第１のグラフト共重合体は、コアの平均粒径が３５０から６００ｎｍ、３７０から５５０ｎｍ、または４００から５００ｎｍであり、このうち４００から５００ｎｍが好ましい。前述した範囲を満たすと、熱可塑性樹脂組成物の引張強度、屈曲強度及び衝撃強度などの機械的特性をより改善させることができる。また、熱可塑性樹脂組成物の着色性を著しく改善させることができる。

【００２６】

前記C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位は、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート及びデシル（メタ）アクリレートからなる群より選択される１種以上の単量体由来の単位であってよく、このうち、ブチルアクリレート由来の単位が好ましい。

【００２７】
前記C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位は、前記第１のグラフト共重合体の総重量に対し、３０から７０重量％、または４０から６０重量％で含まれてよく、このうち、４０から６０重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲を満たすと、第１のグラフト共重合体の耐候性及び機械的特性がより改善され得る。
【００２８】
前記芳香族ビニル系単量体単位は、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン及び２，４－ジメチルスチレンからなる群より選択される１種以上の単量体由来の単位であってよく、このうち、アルキル非置換スチレン系単量体であるスチレン由来の単位が好ましい。
【００２９】
前記芳香族ビニル系単量体単位は、前記第１のグラフト共重合体の総重量に対し、５から２５重量％、または１０から２０重量％で含まれてよく、このうち、１０から２０重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲を満たすと、第１のグラフト共重合体の加工性がより改善され得る。
【００３０】
前記ビニルシアン系単量体単位は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びエタクリロニトリルからなる群より選択される１種以上の単量体由来の単位であってよく、このうち、アクリロニトリル由来の単位が好ましい。
【００３１】
前記ビニルシアン系単量体単位は、前記第１のグラフト共重合体の総重量に対し、１５から５５重量％、または２５から４５重量％で含まれてよく、このうち、２５から４５重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲を満たすと、第１のグラフト共重合体の耐化学性及び剛性がより改善され得る。
【００３２】
前記第１のグラフト共重合体は、グラフト率が１０から５０％、または２０から４０％であってよく、このうち、２０から４０％が好ましい。前述した範囲を満たすと、第１のグラフト共重合体の機械的特性、すなわち、引張強度、屈曲強度及び衝撃強度がより改善され得る。
【００３３】
前記第１のグラフト共重合体は、前記熱可塑性樹脂組成物の総重量に対し、１から２０重量％、または５から１５重量％で含まれてよく、このうち、５から１５重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲を満たすと、熱可塑性樹脂組成物が優れた機械的特性を具現することができる。
【００３４】
２）第２のグラフト共重合体
第２のグラフト共重合体は、C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位、芳香族ビニル系単量体単位及びビニルシアン系単量体単位を含む。
【００３５】
前記第２のグラフト共重合体は、熱可塑性樹脂組成物に優れた耐候性を与えることができる。具体的には、前記C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位と前述した平均粒径により、熱可塑性樹脂組成物に優れた耐候性を与えることができる。
【００３６】
前記第２のグラフト共重合体は、C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体の架橋重合物であるアクリル系ゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体及びビニルシアン系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体であってよい。
【００３７】
ここで、前記アクリル系ゴム質重合体はコアを意味してよい。
【００３８】
前記第２のグラフト共重合体は、コアの平均粒径が３０から２００ｎｍ、または５０か

ら１５０ｎｍであり、このうち、３０から２００ｎｍが好ましい。前述した範囲を満たすと、第２のグラフト共重合体の比表面積が広くなって耐候性が著しく改善され得る。

【００３９】

前記C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位の種類は、前述した通りである。

【００４０】

前記C_4からC_{10}のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位は、前記第２のグラフト共重合体の総重量に対し、３０から７０重量％、または４０から６０重量％で含まれてよく、このうち、４０から６０重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲を満たすと、第２のグラフト共重合体の耐候性及び機械的特性がより改善され得る。

【００４１】

前記芳香族ビニル系単量体単位の種類は、前述した通りである。

【００４２】

前記芳香族ビニル系単量体単位は、前記第２のグラフト共重合体の総重量に対し、５から２５重量％、または１０から２０重量％で含まれてよく、このうち、１０から２０重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲を満たすと、第２のグラフト共重合体の加工性がより改善され得る。

【００４３】

前記ビニルシアン系単量体単位の種類は、前述した通りである。

【００４４】

前記ビニルシアン系単量体単位は、前記第２のグラフト共重合体の総重量に対し、１５から５５重量％、または２５から４５重量％で含まれてよく、このうち、２５から４５重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲を満たすと、第２のグラフト共重合体の耐化学性及び剛性がより改善され得る。

【００４５】

前記第２のグラフト共重合体は、グラフト率が１０から５０％、または２０から４０％であってよく、このうち、２０から４０％が好ましい。前述した範囲を満たすと、第１のグラフト共重合体の機械的特性、すなわち、引張強度、屈曲強度及び衝撃強度がより改善され得る。

【００４６】

前記第２のグラフト共重合体は、前記熱可塑性樹脂組成物の総重量に対し、２０から４５重量％、または２５から４０重量％で含まれてよく、このうち、２５から４０重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲を満たすと、熱可塑性樹脂組成物が優れた耐候性及び着色性を具現することができる。

【００４７】

３）第１のスチレン系共重合体

第１のスチレン系共重合体は、C_1からC_3のアルキル置換スチレン系単量体、ビニルシアン系単量体及びC_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体を含む単量体混合物の共重合物である。

【００４８】

前記第１のスチレン系共重合体は、熱可塑性樹脂組成物に著しく優れた耐候性、耐熱性及び着色性を与えることができる。

【００４９】

詳しくは、前記第１のスチレン系共重合体の製造時に投入されたC_1からC_3のアルキル置換スチレン系単量体は、熱可塑性樹脂組成物に著しく優れた耐候性及び耐熱性を与えることができる。また、前記第１のスチレン系共重合体の製造時に投入されたC_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体は、熱可塑性樹脂組成物に著しく優れた着色性を与えることができる。

【００５０】

前記C_1からC_3のアルキル置換スチレン系単量体は、α－メチルスチレン、ｐ－メチ

ルスチレン及び２，４－ジメチルスチレンからなる群より選択される１種以上であってよく、このうち、α－メチルスチレンが好ましい。

【００５１】

前記C_1からC_3のアルキル置換スチレン系単量体は、前記単量体混合物の総重量に対し、５０から７５重量％、５５から７０重量％、または６０から６５重量％で含まれてよく、このうち、６０から６５重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲で含まれると、熱可塑性樹脂組成物に著しく優れた耐候性及び耐熱性を与えることができる。

【００５２】

前記ビニルシアン系単量体の種類は、前述した通りである。

【００５３】

前記ビニルシアン系単量体は、前記単量体混合物の総重量に対し、１５から４０重量％、２０から３５重量％、または２５から３０重量％で含まれてよく、このうち、２５から３０重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲で含まれると、熱可塑性樹脂組成物に優れた耐化学性及び剛性を与えることができる。

【００５４】

前記C_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体は、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート及びプロピル（メタ）アクリレートからなる群より選択される１種以上であってよく、このうち、メチルメタクリレートが好ましい。

【００５５】

前記C_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体は、前記単量体混合物の総重量に対し、１から２０重量％、５から１５重量％、または９から１３重量％で含まれてよく、このうち、９から１３重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲で含まれると、衝撃強度を低下させることなく、熱可塑性樹脂組成物に著しく優れた着色性を与えることができる。

【００５６】

前記第１のスチレン系共重合体は、重量平均分子量が８０，０００から１０５，０００ｇ／ｍｏｌ、８５，０００から１００，０００ｇ／ｍｏｌ、または９０，０００から９５，０００ｇ／ｍｏｌであってよく、このうち、９０，０００から９５，０００ｇ／ｍｏｌが好ましい。前述した範囲を満たすと、熱可塑性樹脂組成物の加工性がより改善され得る。

【００５７】

前記第１のスチレン系共重合体は、前記熱可塑性樹脂組成物の総重量に対し、４０から７０重量％、または４５から６５重量％で含まれてよく、このうち、４５から６５重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲を満たすと、熱可塑性樹脂組成物が優れた耐候性及び着色性を具現することができる。

【００５８】

４）第２のスチレン系共重合体

第２のスチレン系共重合体は、芳香族ビニル系単量体及びビニルシアン系単量体を含む単量体混合物の共重合物であってよい。

【００５９】

前記第２のスチレン系共重合体は、熱可塑性樹脂組成物に優れた加工性、耐化学性、剛性及び耐熱性を与えることができる。

【００６０】

前記単量体混合物は、前記芳香族ビニル系単量体及びビニルシアン系単量体を５５：４５から８０：２０、または６０：４０から７５：２５の重量比で含むことができ、このうち、６０：４０から７５：２５の重量比で含むのが好ましい。前述した範囲を満たすと、第２のスチレン系共重合体が加工性、耐化学性、剛性及び耐熱性のバランスを取ることができる。

【００６１】

前記芳香族ビニル系単量体の種類は前述した通りであり、このうち、スチレン及びα－メチルスチレンからなる群より選択される１種以上が好ましい。

【００６２】
前記ビニルシアン系単量体の種類は前述した通りであり、このうち、アクリロニトリルが好ましい。
【００６３】
前記第２のスチレン系共重合体は、スチレン－アクリロニトリル共重合体及びα－メチルスチレン－アクリロニトリル共重合体からなる群より選択される１種以上であってよく、熱可塑性樹脂組成物の加工性をより改善させるためにスチレン－アクリロニトリル共重合体が好ましい。
【００６４】
前記第２のスチレン系共重合体は、前記熱可塑性樹脂組成物の総重量に対し、１から２０重量％、または５から１５重量％で含まれてよく、このうち、５から１５重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲を満たすと、熱可塑性樹脂組成物の加工性をより改善させることができる。
【００６５】
５）（メタ）アクリル系重合体
（メタ）アクリル系重合体は、C_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位を含むことができる。
【００６６】
前記（メタ）アクリル系重合体は、熱可塑性樹脂組成物に優れた耐候性及び着色性を与えることができる。
【００６７】
前記C_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体の種類は、前述した通りである。
【００６８】
前記（メタ）アクリル系重合体は、重量平均分子量が８０，０００から１００，０００ｇ／ｍｏｌ、または８５，０００から９５，０００ｇ／ｍｏｌであってよく、このうち、８５，０００から９５，０００ｇ／ｍｏｌが好ましい。前述した条件を満たすと、熱可塑性樹脂組成物の着色性がより改善され得る。
【００６９】
一方、前記（メタ）アクリル系重合体は、C_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体単位の他に芳香族ビニル系単量体単位及びビニルシアン系単量体単位からなる群より選択される１種以上をさらに含む（メタ）アクリル系共重合体であってよい。
【００７０】
この場合、前記（メタ）アクリル系共重合体は、C_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体と、芳香族ビニル系単量体及びビニルシアン系単量体からなる群より選択される１種以上の単量体混合物の共重合物であってよい。
【００７１】
前記単量体混合物は、前記C_1からC_3のアルキル（メタ）アクリレート系単量体１００重量部に対し、芳香族ビニル系単量体及びビニルシアン系単量体からなる群より選択される１種以上を３０から５５重量部、または３５から５０重量部で含んでよく、このうち、３５から５５重量部で含むのが好ましい。前述した範囲を満たすと、前記第１及び第２のスチレン系共重合体との相溶性がより改善され得る。
【００７２】
前記（メタ）アクリル系重合体は、前記熱可塑性樹脂組成物の総重量に対し、１から１０重量％、または２から７重量％で含まれてよく、このうち、２から７重量％で含まれるのが好ましい。前述した範囲を満たすと、熱可塑性樹脂組成物の耐候性及び着色性がより改善され得る。
【００７３】
以下、本発明の属する技術分野で通常の知識を有する者が容易に実施することができるよう、本発明の実施例に対して詳しく説明する。しかし、本発明は幾多の異なる形態に具

現されてよく、ここで説明する実施例に限定されない。
【実施例】
【００７４】
製造例１
α－メチルスチレン６０重量％、アクリロニトリル３０重量％及びメチルメタクリレート１０重量％を含む単量体混合物９５重量部と、反応溶媒としてトルエン５重量部と、開始剤として１，１－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）シクロヘキサン０．０７５重量部及びポリエーテルポリ－ｔ－ブチルペルオキシカーボネート０．１９５重量部とを添加して重合溶液を製造した。前記重合溶液を１１０℃の温度条件の反応器に連続的に投入して重合反応を行った。製造された重合生成物を脱揮発槽に移送させ、２３５℃の温度及び２０．６ｔｏｒｒの圧力下で未反応単量体と反応溶媒を回収及び除去してペレット状の耐熱性スチレン系樹脂を製造した。
【００７５】
実施例及び比較例
下記実施例及び比較例で用いられた成分の仕様は、次の通りである。
【００７６】
（Ａ－１）第１のグラフト共重合体：ＬＧ化学社製のＳＡ９２７（平均粒径が４５０ｎｍであるブチルアクリレートゴム質重合体にスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合したグラフト共重合体）を用いた。
【００７７】
（Ａ－２）第２のグラフト共重合体：ＬＧ化学社製のＳＡ１００（平均粒径が１００ｎｍであるブチルアクリレートゴム質重合体にスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合したグラフト共重合体）を用いた。
【００７８】
（Ｂ）第１のスチレン系共重合体：前記製造例１で製造された共重合体を用いた。
【００７９】
（Ｃ）第２のスチレン系共重合体：
（Ｃ－１）耐熱ＳＡＮ共重合体：ＬＧ化学社製の２００ＵＨ（α－メチルスチレン及びアクリロニトリルの共重合物）を用いた。
【００８０】
（Ｃ－２）ＳＡＮ共重合体：ＬＧ化学社製の９５ＲＦ（スチレンとアクリロニトリルの共重合物）を用いた。
【００８１】
（Ｄ）（メタ）アクリル系重合体：
（Ｄ－１）ポリ（メチルメタクリレート）：ＬＧ　ＰＭＭＡ社製のＩＨ８３０を用いた。
【００８２】
（Ｄ－２）（メタ）アクリル系共重合体：ＬＧ化学社製のＸＴ５１０（メチルメタクリレート、スチレン及びアクリロニトリルの共重合体）を用いた。
【００８３】
前述した成分を下記［表１］に記載の含有量通りに混合し、撹拌して熱可塑性樹脂組成物を製造した。
【００８４】
実験例１
実施例及び比較例の熱可塑性樹脂組成物を押出混錬機（シリンダーの温度：２４０℃）に投入し、押出してペレットを製造し、下記に記載の方法で物性を評価してその結果を［表１］に記載した。
【００８５】
（１）流動指数（ｇ／１０分、２２０℃、１０ｋｇ）：ＩＳＯ　１１３３に従って測定した。
【００８６】

実験例２

実験例１で製造したペレットを射出して試験片を製造し、下記に記載の方法で評価してその結果を下記［表１］に記載した。

【００８７】

（２）軟化温度（Ｖｉｃａｔ Ｓｏｆｔｅｎｉｎｇ Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ、℃）：ＩＳＯ ３０６に従って測定した。

【００８８】

（３）引張強度（ＭＰａ）：ＩＳＯ ５２７に従って測定した。

【００８９】

（４）屈曲強度（ＭＰａ）：ＩＳＯ １７８に従って測定した。

【００９０】

（５）シャルピー衝撃強度（ＫＪ／m^2、Ｎｏｔｃｈｅｄ）：ＩＳＯ １７９に従って測定した。

【００９１】

（６）着色性：ＧＲＥＴＡＧＭＡＣＢＥＴＨ社製のＣｏｌｏｒ－Ｅｙｅ ７０００Ａを利用してＳＣＩモードでＬ値を測定した。

【００９２】

（７）耐候性：Ｃｉ４０００ Ｗｅａｔｈｅｒ－Ｏ ｍｅｔｅｒ（商品名、製造社：Ａｔｌａｓ）を利用してＶＷ耐候性規格中ＰＶ３９２９条件でテストした。耐候性は、グレースケール（Ｇｒａｙ ｓｃａｌｅ）に基づいてテスト前後の試験片の変色の程度を目視で比較して評価した。

◎：耐候性テストの後、試験片の色感の変化なし。

○：耐候性テストの後、試験片の色感が若干変化。

△：耐候性テストの後、試験片の色感が大きく変化。

【００９３】

【表１】

［表１］

区分		実施例				比較例				
		１	２	３	４	１	２	３	４	５
（Ａ－１）第１のグラフト共重合体（重量％）		１０	１０	１０	１０	１０	１０	１０	１０	１０
（Ａ－２）第２のグラフト共重合体（重量％）		３０	３０	３０	３０	３０	３０	３０	３０	３０
（Ｂ）第１のスチレン系共重合体（重量％）		６０	５５	４５	４５	－	－	－	－	－
（Ｃ）第２のスチレン系共重合体（重量％）	（Ｃ－１）	－	－	－	－	６０	５５	４５	４５	－
	（Ｃ－２）	－	－	１０	１０	－	－	１０	１０	－
（Ｄ）（メタ）アクリル系重合体（重量％）	（Ｄ－１）	－	５	５	－	－	５	５	－	－
	（Ｄ－２）	－	－	－	５	－	－	－	５	６０
流動指数		５	５	７	７	５	５	７	７	９
軟化温度		１０４	１０５	１０２	１０１	１０５	１０４	１０３	１０３	８８
引張強度		５０	５０	４８	４８	４９	４９	４８	４９	４６
屈曲強度		７４	７４	７４	７４	７４	７３	７３	７４	６９
シャルピー衝撃強度		１１	１１	１０	１０	１１	１１	１０	１０	９
着色性		２６．７	２６．６	２６．５	２６．５	２７．０	２６．９	２６．８	２６．８	２５．３
耐候性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△

（Ａ－１）第１のグラフト共重合体：ＬＧ化学社製のＳＡ９２７（平均粒径が４５０ｎｍであるブチルアクリレートゴム質重合体にスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合したグラフト共重合体）
（Ａ－２）第２のグラフト共重合体：ＬＧ化学社製のＳＡ１００（平均粒径が１００ｎｍであるブチルアクリレートゴム質重合体にスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合したグラフト共重合体）
（Ｂ）第１のスチレン系共重合体：α－メチルスチレン６０重量％、アクリロニトリル３０重量％及びメチルメタクリレート１０重量％を含む単量体混合物の共重合物である共重合体
（Ｃ－１）耐熱ＳＡＮ共重合体：ＬＧ化学社製の２００ＵＨ（α－メチルスチレン及びアクリロニトリルの共重合物）
（Ｃ－２）ＳＡＮ共重合体：ＬＧ化学社製の９５ＲＦ（スチレンとアクリロニトリルの共重合物）
（Ｄ－１）ポリ（メチルメタクリレート）：ＬＧ　ＰＭＭＡ社製のＩＨ８３０
（Ｄ－２）（メタ）アクリル系共重合体：ＬＧ化学社製のＸＴ５１０（メチルメタクリレート、スチレン及びアクリロニトリルの共重合体）

【００９４】
表１に示す通り、実施例１から実施例４は、基本物性に優れるとともに、着色性及び耐候性にも優れることを確認することができた。実施例１及び比較例１、実施例１及び比較例５、実施例２及び比較例２、実施例３及び比較例３、実施例４及び比較例４をそれぞれ比べると、Ｌ値に０．３以上の差異があるので、特に着色性が著しく改善されたことを確認することができた。
【００９５】
また、実施例３及び比較例３、実施例４及び比較例４をそれぞれ比べると、着色性だけでなく、耐候性を改善させる効果も大きいことを確認することができた。

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)
・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者　テ・ウ・イ
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン－グ・ムンジ－ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者　ジェ・ボム・ソ
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン－グ・ムンジ－ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官　佐藤 貴浩

(56)参考文献　米国特許出願公開第２０１５／０００５４３５（ＵＳ，Ａ１）
韓国公開特許第１０－２０１７－００９０７６５（ＫＲ，Ａ）
特開２００２－３３８７７７（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２４１２８３（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２５３９９０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ　２／００－３０１／００
Ｃ０８Ｌ　１／００－１０１／１６
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）