



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0049604
(43) 공개일자 2020년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 25/12 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 25/12 (2013.01)
C08L 23/0869 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0133947
(22) 출원일자 2019년10월25일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020180132194 2018년10월31일 대한민국(KR)

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

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 스티렌계 단량체 단위, 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 그래프트 공중합체; C₁ 내지 C₃의 알킬 치환된 스티렌계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제1 스티렌계 공중합체; 및 비치환 스티렌계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제2 스티렌계 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로서, 기본 물성을 유지하면서, 내열성, 내화학적 및 외관 특성이 현저하게 우수한 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08L 51/003 (2013.01)

C08L 2201/08 (2013.01)

C08L 2205/025 (2013.01)

C08L 2205/03 (2013.01)

(72) 발명자

박춘호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

안용희

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

장정민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 스티렌계 단량체 단위, 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 그래프트 공중합체;

C₁ 내지 C₃의 알킬 치환된 스티렌계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제1 스티렌계 공중합체; 및

비치환 스티렌계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제2 스티렌계 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 그래프트 공중합체는 코어의 평균입경이 상이한 2종의 그래프트 공중합체를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 그래프트 공중합체는 코어의 평균입경이 300 내지 500 nm인 제1 그래프트 공중합체 및 코어의 평균입경이 50 내지 150 nm인 제2 그래프트 공중합체를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 그래프트 공중합체는 부틸 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 부틸 아크릴레이트- α -메틸 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 및 부틸 아크릴레이트-스티렌- α -메틸 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제1 스티렌계 공중합체는 α -메틸 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 및 α -메틸 스티렌-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제2 스티렌 공중합체는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은

상기 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체를 5:95 내지 32:68의 중량비로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은

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

상기 그래프트 공중합체 5 내지 45 중량부;

상기 제1 스티렌계 공중합체 2 내지 25 중량부; 및

상기 제2 스티렌계 공중합체 50 내지 80 중량부;로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 9

청구항 3에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은

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

상기 제1 그래프트 공중합체 5 내지 30 중량부;

상기 제2 그래프트 공중합체 0.1 내지 15 중량부;

상기 제1 스티렌계 공중합체 2 내지 25 중량부; 및

상기 제2 스티렌계 공중합체 50 내지 80 중량부를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 C_1 내지 C_3 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 올레핀계 공중합체를 더 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 올레핀계 공중합체는 C_2 내지 C_4 의 올레핀계 단량체 단위 및 C_1 내지 C_3 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 85:15 내지 65:35의 중량비로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 올레핀계 공중합체는 C_2 내지 C_4 의 올레핀계 단량체 단위 및 C_1 내지 C_3 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 80:20 내지 70:30의 중량비로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 올레핀계 공중합체는 중량평균분자량이 50,000 내지 200,000 g/mol인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 올레핀계 공중합체는 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체인 열가소성 수지 조성물.

청구항 15

청구항 10에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은

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

상기 올레핀계 공중합체를 0.01 내지 2 중량부로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] [관련출원과의 상호인용]

[0002] 본 발명은 2018.10.31.에 출원된 한국 특허 출원 제10-2018-0132194호에 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, 내열성, 내화학성 및 외관 특성이 우수한 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0006] 일반적으로 아크릴계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체가 그래프트 중합된 아크릴계 그래프트 공중합체는 내후성 및 내노화성이 우수하다. 이러한 아크릴계 그래프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물은 자동차, 선박, 레저용품, 건축자재, 원예용 등 다방면에서 사용되며 그 사용량이 급격하게 증가되고 있다.

[0007] 한편, 사용자들의 감성품질 요구 수준이 높아지면서, PVC, 철판 등의 기재를 열가소성 수지 조성물로 마감 처리하여 고급스러운 외관, 우수한 착색성 및 내후성을 구현하고자 하는 연구가 진행되고 있다.

[0008] 아크릴계 그래프트 공중합체를 포함하는 테코 시트는 기존의 PVC나 PP에 비해 가공 안정성이 우수하고, 중금속 성분을 포함하지 않아, 친환경 소재로 주목받고 있다. 그러나 보관 과정에서 눌림 자국이 발생하거나, 가공과정에서 시트의 치수가 변형(늘어나거나 줄어들)되는 문제가 발생하고 있다. 또한, 기재와의 접착을 위하여 접착제 사용 시, 내화학성의 열제로 녹는 문제도 발생한다.

[0009] 따라서 외관 품질 및 내화학성이 개선된 열가소성 수지 조성물의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 가공성, 경도, 기계적 특성 등의 기본 물성을 유지하면서, 내열성, 내화학성 및 외관 특성이 개선된 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 C_4 내지 C_{10} 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 스티렌계 단량체 단위, 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 그래프트 공중합체; C_1 내지 C_3 의 알킬 치환된 스티렌계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제1 스티렌계 공중합체; 및 비치환 스티렌계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제2 스티렌계 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 우수한 가공성, 경도, 착색성, 기계적 특성, 내열성, 내화학성 및 외관 특성을 구현할 수 있다. 상세하게는 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 C_1 내지 C_3 의 알킬 스티렌계 단량체 단위, 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제1 스티렌계 공중합체를 사용함으로써, 우수한 내열성 및 외관 특성을 구현할 수 있다. 또한, 비치환 스티렌계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제2 스티렌계 공중합체를 함께 사용함으로써, 우수한 내화학성을 구현할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0018] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

[0020] 본 발명에서 그래프트 공중합체의 셀의 중량평균분자량은 코어에 그래프트된 스티렌계 단량체 단위와 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 공중합체의 중량평균분자량을 의미할 수 있다.

[0021] 여기서, 스티렌계 단량체 단위는 C_1 내지 C_3 의 알킬 치환된 스티렌계 단량체 단위 및 비치환된 스티렌계 단량체 단위로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0023] 본 발명에서 그래프트 공중합체의 셀의 중량평균분자량은 그래프트 공중합체를 아세톤에 용해시키고 원심 분리한 후, 아세톤에 용해된 부분(sol)을 테트라하이드로퓨란에 용해시킨 후, 겔 투과 크로마토그래피(GPC, waters breeze)를 이용하여 표준 PS(standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다.

[0025] 본 발명에서 그래프트 공중합체의 그래프트율은 하기 식에 의거하여 산출할 수 있다.

- [0027] 그래프트율(%): 그래프트된 단량체의 중량(g)/고무질 중합체의 중량(g) $\times$ 100
- [0029] 그래프트된 단량체의 중량(g): 그래프트 공중합체 분말을 아세톤에 용해시키고 원심 분리한 후의 불용성 물질(gel)의 중량
- [0030] 고무질 중합체의 중량(g): 그래프트 공중합체 분말의 제조 공정 중 이론상 투입된 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체의 중량
- [0032] 본 발명에서 시드, 코어, 및 그래프트 공중합체의 평균입경은 동적 광산란(dynamic light scattering)법을 이용하여 측정할 수 있고, 상세하게는 Nicomp 380 장비(제품명, 제조사: PSS)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0033] 본 발명에서 평균입경은 동적 광산란법에 의해 측정되는 입도분포에 있어서의 산술 평균입경, 구체적으로는 산란강도 평균입경을 의미할 수 있다.
- [0035] 본 발명에서 중량평균분자량은 용출액으로 THF(테트라하이드로퓨란)을 이용하여 GPC(Gel Permeation Chromatography, waters breeze)를 통해 표준 PS(standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다.
- [0037] **1. 열가소성 수지 조성물**
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 A) C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 스티렌계 단량체 단위, 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 그래프트 공중합체; B-1) C₁ 내지 C₃의 알킬 치환된 스티렌계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제1 스티렌계 공중합체; 및 B-2) 비치환 스티렌계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 제2 스티렌계 공중합체를 포함한다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 C) C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 올레핀계 공중합체를 더 포함할 수 있다.
- [0042] 이하, 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 각 구성요소들을 구체적으로 설명한다.
- [0044] **A) 그래프트 공중합체**
- [0045] 그래프트 공중합체는 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 스티렌계 단량체 단위, 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함한다.
- [0047] 상기 그래프트 공중합체는 열가소성 수지 조성물에 우수한 내후성 및 기계적 특성을 부여해줄 수 있다. 상세하게는 상기 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위는 열가소성 수지 조성물에 우수한 내후성을 부여해줄 수 있고, 상기 그래프트 공중합체의 코어는 열가소성 수지 조성물에 우수한 기계적 특성을 부여해줄 수 있다.
- [0049] 상기 그래프트 공중합체는 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 스티렌계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 가교 중합체로 이루어진 코어; 및 상기 코어에 그래프트된 스티렌계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸

구조일 수 있다.

- [0051] 상기 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위는 부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 노닐 (메트)아크릴레이트, 이소노닐 (메트)아크릴레이트 및 데실 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체로부터 유래된 단위일 수 있고, 이 중 부틸 아크릴레이트로부터 유래된 단위가 바람직하다.
- [0052] 상기 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위는 상기 그래프트 공중합체 총 중량에 대하여, 40 내지 60 중량% 또는 45 내지 55 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 45 내지 55 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 상기 제1 그래프트 공중합체의 내충격성 등의 기계적 특성이 보다 개선될 수 있다.
- [0054] 상기 스티렌계 단량체 단위는 스티렌, α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌 및 2,4-디메틸 스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체로부터 유래된 단위일 수 있고, 이 중 스티렌 및 α-메틸 스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체로부터 유래된 단위일 수 있다.
- [0055] 상기 스티렌계 단량체 단위는 상기 그래프트 공중합체의 총 중량에 대하여, 25 내지 50 중량% 또는 30 내지 45 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 30 내지 45 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 상기 그래프트 공중합체의 중합이 보다 용이할 수 있다. 또한, 상기 그래프트 공중합체와 상기 제1 및 제2 스티렌계 공중합체와의 상용성이 개선될 뿐만 아니라, 열가소성 수지 조성물의 가공성이 보다 개선될 수 있다.
- [0057] 상기 비닐 시안계 단량체 단위는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 에타크릴로니트릴로부터 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래된 단위일 수 있고, 이 중 아크릴로니트릴로부터 유래된 단위가 바람직하다.
- [0058] 상기 비닐 시안계 단량체 단위는 상기 그래프트 공중합체 총 중량에 대하여, 3 내지 20 중량% 또는 6 내지 17 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 6 내지 17 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 상기 그래프트 공중합체의 내화학성이 보다 개선될 수 있다.
- [0060] 상기 그래프트 공중합체는 부틸 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 부틸 아크릴레이트-α-메틸 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 및 부틸 아크릴레이트-스티렌-α-메틸 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 이 중 부틸 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체가 바람직하다.
- [0062] 상기 그래프트 공중합체는 상기 그래프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 5 내지 45 중량부 또는 10 내지 35 중량부로 포함될 수 있고, 이 중 10 내지 35 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 등의 기계적 특성을 현저하게 개선시킬 수 있다.
- [0064] 한편, 상기 그래프트 공중합체는 1) C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 스티렌계 단량체 및 비닐 시안계 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 중합하여 코어를 제조하는 단계; 2) 상기 코어 존재 하에 스티렌계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 중합하여 셸을 제조하는 단계를 포함하는 제조방법으로 제조될 수 있다.
- [0066] 상기 코어를 제조하는 단계는 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 스티렌계 단량체 및 비닐 시안계 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 중합하여 시드를 제조하는 단계; 및 상기 시드 존재 하에, C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체를 중합하여 코어를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0068] 상기 C₄ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 스티렌계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 종류는 상술한 바와 같다.
- [0070] 상기 중합은 유화 중합일 수 있으며, 50 내지 85 ℃ 또는 60 내지 80 ℃에서 수행될 수 있으며, 이 중 60 내지 80 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 유화 중합이 안정적으로 수행될 수 있다.
- [0072] 상기 시드 및 코어를 제조하는 단계는 유화제, 개시제, 가교제, 그래프팅제, 전해질 및 물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0073] 상기 유화제는 C₁₂ 내지 C₁₈인 알킬술포숙신산의 금속염 유도체 및 C₁₂ 내지 C₂₀인 알킬 황산에스테르의 금속염 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0074] 상기 C₁₂ 내지 C₁₈인 알킬술포숙신산의 금속염 유도체는 디시클로헥실술포숙신산 나트륨, 디헥실술포숙신산 나트륨, 디-2-에틸헥실 술포숙신산 나트륨, 디-2-에틸헥실술포숙신산 칼륨 및 디-2-에틸헥실 술포숙신산 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0075] 상기 C₁₂ 내지 C₂₀인 알킬 황산에스테르의 금속염 유도체는 나트륨 도데실설페이트, 나트륨 도데실벤젠설페이트, 나트륨 옥타데실설페이트, 나트륨 올레익설페이트, 칼륨 도데실설페이트 및 칼륨 옥타데실설페이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0077] 상기 개시제는 무기 과산화물 또는 유기 과산화물일 수 있다. 상기 무기 과산화물은 수용성 개시제로서, 과황산 칼륨, 과황산나트륨 및 과황산암모늄으로 이루어진 군에서 1종 이상일 수 있다. 상기 유기 과산화물은 지용성 개시제로서, 큐멘 하이드로 퍼옥사이드 및 벤조일 퍼옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0079] 상기 가교제는 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 및 트리메틸올메탄 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0081] 상기 그래프팅제는 알릴메타크릴레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리알릴아민 및 디알릴아민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0083] 상기 전해질은 KCl, NaCl, KHCO₃, NaHCO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, KHSO₃, NaHSO₄, Na₂S₂O₇, K₄P₂O₇, K₃PO₄, Na₃PO₄ 또는 Na₂HPO₄, KOH 및 NaOH로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중, KOH가 바람직하다.
- [0085] 상기 물은 유화 중합 시 매질 역할을 수행하며, 이온교환수일 수 있다.
- [0087] 한편, 상기 셀을 제조하는 단계에서 스티렌계 단량체와 비닐 시안계 단량체는 일정한 속도로 연속 투입되면서 중합될 수 있으며, 상술한 방법으로 투입되면, 중합 시 제열 및 과다 과열에 의한 폭주를 용이하게 억제할 수 있다.
- [0089] 상기 중합은 유화 중합일 수 있으며, 50 내지 85 ℃ 또는 60 내지 80 ℃에서 수행될 수 있으며, 이 중 60 내지

80 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 유화 중합이 안정적으로 수행될 수 있다.

- [0091] 상기 셀을 제조하는 단계는 유화제, 개시제, 및 물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0092] 상기 유화제, 개시제 및 물은 상기 스티렌계 단량체 및 비닐 시안계 단량체와 함께 연속 투입하면서, 중합되는 것이 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면, pH가 일정하게 유지되어 그래프트 중합이 용이하며, 그래프트 공중합체 입자의 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 입자의 내부가 균일하게 제조될 수 있다.
- [0094] 상기 유화제는 카르복실산 금속염 유도체일 수 있으며, 상기 카르복실산 금속염 유도체는 C₁₂ 내지 C₂₀의 지방산 금속염 및 로진산 금속염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0095] 상기 C₁₂ 내지 C₂₀의 지방산 금속염은 지방산 나트륨, 라우릴산 나트륨, 올레인산 나트륨 및 올레인산 칼륨으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0096] 상기 로진산 금속염은 로진산 나트륨염 및 로진산 칼륨염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0098] 상기 개시제의 종류는 상술한 바와 같고, 이 중 유기 과산화물이 바람직하고, t-부틸퍼옥시 에틸헥실 카보네이트가 보다 바람직하다.
- [0100] 한편, 상술한 제조방법으로 제조된 그래프트 공중합체는 라텍스 형태일 수 있다.
- [0102] 상기 라텍스 형태의 그래프트 공중합체는 응집, 숙성, 세척, 탈수 및 건조를 수행하여 분말 형태로 제조될 수 있다.
- [0104] 한편, 상기 그래프트 공중합체는 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 내후성, 착색성, 표면 광택 특성 및 외관 특성을 개선시키기 위하여, 코어의 평균입경이 상이한 2 종의 그래프트 공중합체, 즉, 제1 그래프트 공중합체 및 제2 그래프트 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0106] 상기 제1 그래프트 공중합체는 코어의 평균입경이 300 내지 500 nm 또는 350 내지 450 nm일 수 있고, 이 중 350 내지 450 nm가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 등의 기계적 특성이 개선될 수 있다.
- [0108] 상기 제1 그래프트 공중합체는 그래프트율이 20 내지 100 %, 40 내지 80 % 또는 45 내지 60 %일 수 있고, 이 중 40 내지 60 %가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 상기 제1 및 제2 스티렌계 공중합체와의 상용성이 개선되어, 열가소성 수지 조성물 내에서 그래프트 공중합체가 고르게 분산될 수 있다. 또한, 열가소성 수지 조성물의 기계적 특성이 현저하게 개선될 수 있다.
- [0110] 상기 제1 그래프트 공중합체는 셀의 중량평균분자량이 100,000 내지 300,000 g/mol 또는 150,000 내지 250,000 g/mol일 수 있고, 이 중 150,000 내지 250,000 g/mol가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 상기 제1 및 제2 스티렌계 공중합체와의 상용성이 개선되어, 열가소성 수지 조성물 내에서 그래프트 공중합체가 고르게 분산될 수 있다. 또한, 열가소성 수지 조성물의 기계적 특성이 현저하게 개선될 수 있다.
- [0112] 상기 제1 그래프트 공중합체는 상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및

제2 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 5 내지 30 중량부 또는 10 내지 25 중량부로 포함될 수 있고, 이 중 10 내지 25 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 등의 기계적 특성을 현저하게 개선시킬 수 있다.

[0114] 한편, 상기 제2 그래프트 공중합체는 코어의 평균입경이 50 내지 150 nm 또는 75 내지 125 nm일 수 있고, 이 중 75 내지 125 nm인 것이 보다 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 코어의 비표면적이 증가하여 열가소성 수지 조성물의 내후성이 현저하게 개선될 수 있다. 또한, 가시광선이 코어에서 산란되지 않고 통과할 수 있으므로 착색성도 개선될 수 있다. 또한 표면 광택 특성 및 외관 특성도 개선될 수 있다.

[0116] 상기 제2 그래프트 공중합체는 그래프트율이 20 내지 80 % 또는 25 내지 60 %일 수 있고, 이 중 25 내지 60 %가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 상기 제1 및 제2 스티렌계 공중합체와의 상용성이 개선되어, 열가소성 수지 조성물 내에서 그래프트 공중합체가 고르게 분산될 수 있다. 또한 열가소성 수지 조성물의 착색성, 표면 광택성이 현저하게 개선될 수 있다.

[0118] 상기 제2 그래프트 공중합체는 셀의 중량평균분자량이 50,000 내지 200,000 g/mol 또는 70,000 내지 170,000 g/mol일 수 있고, 이 중 70,000 내지 170,000 g/mol가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 상기 제1 및 제2 스티렌계 공중합체와의 상용성이 보다 개선되고, 열가소성 수지 조성물의 기계적 특성이 보다 개선될 수 있다.

[0120] 상기 제2 그래프트 공중합체는 상기 제1 그래프트 공중합체, 제2 그래프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 15 중량부 또는 1 내지 10 중량부로 포함될 수 있고, 이 중 1 내지 10 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내후성, 착색성, 및 표면 광택 특성을 현저하게 개선시킬 수 있다.

[0122] 상기 그래프트 공중합체는 상기 제1 그래프트 공중합체 및 상기 제2 그래프트 공중합체를 50:50 내지 99:1 또는 60:40 내지 95:5의 중량비로 포함할 수 있고, 이 중 60:40 내지 95:5의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물이 우수한 기계적 특성, 내후성, 착색성 및 표면 광택 특성을 구현할 수 있다.

[0124] B-1) 제1 스티렌계 공중합체

[0125] 제1 스티렌계 공중합체는 매트릭스 공중합체로서, C₁ 내지 C₃의 알킬 스티렌계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함한다.

[0127] 상기 제1 스티렌계 공중합체는 열가소성 수지 조성물에 우수한 내열성 및 외관 특성을 부여해줄 수 있다. 상세하게는 우수한 내열성으로 인해, 열가소성 수지 조성물로 제조된 성형품의 치수 안정성을 개선시킬 수 있고, 눌림 자국을 최소화할 수 있다.

[0129] 상기 C₁ 내지 C₃의 알킬 스티렌계 단량체 단위는 α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌 및 2,4-디메틸 스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래된 단위일 수 있고, 이 중 α-메틸 스티렌으로부터 유래된 단위가 바람직하다.

[0131] 상기 비닐 시안계 단량체 단위의 종류는 상술한 바와 같다.

- [0133] 상기 제1 스티렌계 공중합체는 C_1 내지 C_3 의 알킬 스티렌계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합물일 수 있다.
- [0134] 상기 단량체 혼합물은 상기 C_1 내지 C_3 의 알킬 스티렌계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 60:40 내지 90:10 또는 65:35 내지 85:15의 중량비로 포함할 수 있고, 이 중 65:35 내지 85:15의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 내열성이 보다 개선될 수 있다.
- [0136] 상기 제1 스티렌계 공중합체는 중합을 용이하게 수행하기 위하여, 비치환 스티렌계 단량체 단위를 더 포함할 수 있다. 즉, 상기 제1 스티렌계 공중합체는 공중합체는 C_1 내지 C_3 의 알킬 스티렌계 단량체, 비닐 시안계 단량체 및 비치환 스티렌계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합물일 수 있다. 상기 비치환 스티렌계 단량체 단위는 스티렌으로부터 유래된 단위일 수 있다.
- [0138] 이 경우, 상기 단량체 혼합물은 상기 C_1 내지 C_3 의 알킬 스티렌계 단량체 55 내지 75 중량%, 상기 비닐 시안계 단량체 20 내지 40 중량%, 상기 비치환 스티렌계 단량체 0.1 내지 15 중량%로 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 단량체 혼합물은 혼합물은 상기 단량체 혼합물의 총 중량에 대하여, 상기 C_1 내지 C_3 의 알킬 스티렌계 단량체 60 내지 70 중량%, 상기 비닐 시안계 단량체 25 내지 35 중량%, 상기 비치환 스티렌계 단량체 1 내지 10 중량%로 포함할 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 제1 스티렌계 공중합체의 중합이 보다 용이하게 진행될 수 있다.
- [0140] 상기 제1 스티렌계 공중합체는 중량평균분자량이 50,000 내지 150,000 g/mol 또는 70,000 내지 130,000 g/mol 일 수 있고, 이 중 70,000 내지 130,000 g/mol이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 우수한 내화학적 및 기계적 특성을 구현할 수 있다.
- [0142] 상기 제1 스티렌계 공중합체는 α -메틸 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 및 α -메틸 스티렌-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 이 중 α -메틸 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체가 바람직하다.
- [0144] 상기 제1 스티렌계 공중합체는 상기 그래프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 2 내지 25 중량부 또는 7 내지 20 중량부로 포함될 수 있고, 이 중 7 내지 20 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내열성 및 가공성이 보다 개선될 수 있고, 열가소성 수지 성형품의 외관 특성이 보다 개선될 수 있다.
- [0145] 상기 그래프트 공중합체가 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체를 모두 포함하는 경우에도 상기 제1 스티렌계 공중합체는 상술한 함량으로 열가소성 수지 조성물에 포함될 수 있다.
- [0147] 상기 제1 스티렌계 공중합체는 C_1 내지 C_3 의 알킬 스티렌계 단량체와 비닐 시안계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 현탁 또는 피상 중합으로 제조한 공중합물일 수 있고, 이 중 고순도의 중합체를 제조할 수 있는 피상 중합으로 제조한 공중합물인 것이 바람직하다.
- [0149] **B-2) 제2 스티렌계 공중합체**
- [0150] 제2 스티렌계 공중합체는 매트릭스 공중합체로서, 비치환 스티렌계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함한다.
- [0152] 상기 제2 스티렌계 공중합체는 열가소성 수지 조성물에 우수한 가공성, 내화학적 및 기계적 특성을 부여해줄 수

있다.

- [0154] 상기 비치환 스티렌계 단량체와 비닐 시안계 단량체의 종류는 상술한 바와 같다.
- [0156] 상기 제2 스티렌계 공중합체는 비치환 스티렌계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합물일 수 있다.
- [0157] 상기 단량체 혼합물은 상기 비치환 스티렌계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 60:40 내지 90:10 또는 65:35 내지 85:15의 중량비로 포함할 수 있고, 이 중 65:35 내지 85:15의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 가공성 및 내화학성이 보다 개선될 수 있다.
- [0159] 상기 제2 스티렌계 공중합체는 중량평균분자량이 100,000 내지 250,000 g/mol 또는 130,000 내지 220,000 g/mol일 수 있고, 이 중 130,000 내지 220,000 g/mol가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 우수한 내화학성 및 기계적 특성을 구현할 수 있다.
- [0161] 상기 제2 스티렌 공중합체는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0163] 상기 제2 스티렌계 공중합체는 상기 그래프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 50 내지 80 중량부 또는 55 내지 75 중량부로 포함될 수 있고, 이 중 55 내지 75 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 가공성, 내화학성 및 기계적 특성이 보다 개선될 수 있다.
- [0164] 상기 그래프트 공중합체가 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체를 모두 포함하는 경우에도 상기 제2 스티렌계 공중합체는 상술한 함량으로 열가소성 수지 조성물에 포함될 수 있다.
- [0166] 한편, 상기 제1 스티렌계 공중합체와 상기 제2 스티렌계 공중합체는 5:95 내지 32:68, 9:91 내지 25:75, 또는 10:90 내지 20:80의 중량비로 열가소성 수지 조성물에 포함될 수 있고, 이 중 10:90 내지 20:80의 중량비로 열가소성 수지 조성물에 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 기본 물성인 경도, 기계적 특성 및 내열성의 저하는 최소화되면서, 외관 특성 및 내화학성이 보다 개선될 수 있다.
- [0168] 상기 제2 스티렌계 공중합체는 비치환 스티렌계 단량체와 비닐 시안계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 현탁 또는 피상 중합하여 제조한 공중합물일 수 있고, 이 중 고순도의 공중합체를 제조할 수 있는 피상 중합으로 제조한 공중합물인 것이 바람직하다.
- [0170] **C) 올레핀계 공중합체**
- [0171] 올레핀계 공중합체는 첨가제로서, C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함할 수 있다.
- [0173] 상기 올레핀계 공중합체는 열가소성 수지 조성물에 우수한 내화학성을 부여해줄 수 있다.
- [0175] 상기 올레핀계 공중합체는 C₂ 내지 C₄의 올레핀계 단량체 및 C₁ 내지 C₃의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합물일 수 있다. 상기 C₂ 내지 C₄의 올레핀계 단량체는 에틸렌, 프로필렌 및 부텐으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 에틸렌이 바람직하다. 상기 C₁ 내지 C₃의 알킬

(메트)아크릴레이트계 단량체는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 프로필 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 메틸 아크릴레이트가 바람직하다.

[0177] 상기 올레핀계 공중합체는 C_2 내지 C_4 의 올레핀계 단량체 단위 및 C_1 내지 C_3 의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 85:15 내지 65:35 또는 80:20 내지 70:30의 중량비로 포함할 수 있고, 이 중 80:20 내지 70:30의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 상기 올레핀계 공중합체의 내화학성이 보다 개선될 수 있다. 구체적으로는, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위의 함량이 너무 적으면, 상기 그래프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체와의 상용성이 저하되어, 열가소성 수지 조성물 내에 균일하게 분산될 수 없어 내화학적 개선 효과가 미비할 수 있다. 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위의 함량이 너무 많으면, 상기 그래프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체와의 상용성은 개선되나, 올레핀계 단량체 단위의 함량이 감소하여 내화학적 개선 효과가 미비할 수 있다.

[0179] 상기 올레핀계 공중합체는 중량평균분자량이 50,000 내지 200,000 g/mol, 70,000 내지 150,000 g/mol 또는 90,000 내지 120,000 g/mol 일 수 있고, 이 중 90,000 내지 120,000 g/mol 이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 상기 그래프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체와 상용성이 우수하고, 기계적 특성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다. 구체적으로는, 상술한 범위 미만이면, 기계적 특성이 저하되고, 상술한 범위를 초과하면, 상기 그래프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체와의 상용성이 저하되어, 열가소성 수지 조성물 내에 균일하게 분산될 수 없어 내화학적 개선 효과가 저하될 수 있다.

[0181] 상기 올레핀계 공중합체는 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체인 것이 바람직하다.

[0183] 상기 올레핀계 공중합체는 상기 그래프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체의 합 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 2 중량부 또는 0.5 내지 1 중량부로 포함될 수 있고, 이 중 0.5 내지 1 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 경도, 기계적 특성 및 내열성에 영향을 주지 않으면서 내화학성이 보다 개선될 수 있다.

[0184] 상기 그래프트 공중합체가 제1 그래프트 공중합체와 제2 그래프트 공중합체를 모두 포함하는 경우에도 상기 올레핀계 공중합체는 상술한 함량으로 열가소성 수지 조성물에 포함될 수 있다.

[0186] 상기 올레핀계 공중합체는 시판되는 물질을 이용하거나, 직접 제조하여 이용할 수 있다.

[0187] 상기 올레핀계 공중합체를 직접 제조할 경우, 용액 중합, 슬러리 중합, 기상 중합 및 고압 중합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 중합법으로 제조할 수 있다.

[0189] 한편, 본 발명의 일실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 적하방지제, 난연제, 향균제, 대전 방지제, 안정제, 이형제, 열안정제, 자외선 안정제, 무기물 첨가제, 활제, 산화방지제, 광안정제, 안료, 염료 및 무기 충전제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0190] 본 발명의 일실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 활제, 산화방지제 및 자외선 안정제로부터 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0192] 본 발명의 일실시예에 따른 열가소성 수지 조성물로 제조된 성형품은 시트일 수 있고, 바람직하게는 가구용 데코시트일 수 있다.

[0194] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예

에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0196] **제조예 1**

[0197] <시드의 제조>

[0198] 질소 치환된 반응기에 스티렌 3 중량부, 아크릴로니트릴 3 중량부, 유화제로 나트륨 도데실 설페이트 0.1 중량부, 가교제로 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.03 중량부, 그래프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.02 중량부, 전해질로 KOH 0.025 중량부 및 증류수 53.32 중량부를 일괄 투입하고, 70 ℃까지 승온시킨 후, 개시제로 과황산 칼륨 0.03 중량부를 일괄 투입하여 중합을 개시하였다. 이후 2 시간 동안 중합한 후 종료하여 시드(평균입경: 200 nm)를 수득하였다.

[0199] 상기 시드의 평균입경은 Nicomp 380 장비(제품명, 제조사: PSS)를 이용하여 동적 광산란법으로 측정하였다.

[0201] <코어의 제조>

[0202] 상기 시드가 수득된 반응기에 부틸 아크릴레이트 50 중량부, 유화제로 나트륨 도데실 설페이트 0.6 중량부, 가교제로 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.1 중량부, 그래프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.04 중량부, 증류수 30 중량부 및 개시제로 과황산칼륨 0.05 중량부를 혼합한 혼합물을 70 ℃에서 4 시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하고, 투입 종료 후 1 시간 동안 더 중합한 후, 종료하여 코어(평균입경: 400 nm)를 수득하였다.

[0203] 상기 코어의 평균입경은 Nicomp 380 장비(제품명, 제조사: PSS)를 이용하여 동적 광산란법으로 측정하였다.

[0205] <셸의 제조>

[0206] 상기 코어가 수득된 반응기에 스티렌 35 중량부, 아크릴로니트릴 9 중량부, 증류수 39 중량부를 투입하고, 유화제로 로진산 칼륨염 1.9 중량부, 및 개시제로 t-부틸퍼옥시 에틸헥실 카보네이트 0.19 중량부를 포함하는 제1 혼합물과, 활성화제로 피로인산 나트륨 0.16 중량부, 텍스트로즈 0.24 중량부, 황산제1철 0.004 중량부를 포함하는 제2 혼합물을 각각 75 ℃에서 3 시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하였다. 연속 투입이 완료된 후 75 ℃에서 1 시간 동안 더 반응시키고 60 ℃까지 냉각시켜 중합 반응을 종료하여 셸을 포함하는 그래프트 공중합체 라텍스(평균입경: 500 nm)를 제조하였다.

[0207] 상기 그래프트 공중합체 라텍스의 평균입경은 Nicomp 380 장비(제품명, 제조사: PSS)를 이용하여 동적 광산란법으로 측정하였다.

[0209] <그래프트 공중합체 분말 제조>

[0210] 상기 그래프트 공중합체 라텍스에 염화칼슘 수용액(농도: 23 중량%) 0.8 중량부를 투입하여 70 ℃에서 7 분 동안 상압 응집한 후, 93 ℃에서 7 분 동안 숙성하고, 탈수 및 세척한 후 90 ℃의 열풍으로 30 분 동안 건조한 후 그래프트 공중합체 분말을 제조하였다.

[0212] **제조예 2**

[0213] <시드의 제조>

[0214] 질소 치환된 반응기에 부틸 아크릴레이트 6 중량부, 유화제로 나트륨 도데실 설페이트 0.5 중량부, 가교제로 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.03 중량부, 그래프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.02 중량부, 전해질로 KOH 0.025 중량부 및 증류수 53.32 중량부를 일괄 투입하고, 70 ℃까지 승온시킨 후, 개시제로 과황산칼륨 0.03 중량부를 일괄 투입하여 중합을 개시하였다. 이후 2 시간 동안 중합한 후 종료하여 시드(평균입경: 54 nm)를 수득하였다.

- [0215] 상기 시드의 평균입경은 Nicomp 380 장비(제품명, 제조사: PSS)를 이용하여 동적 광산란법으로 측정하였다.
- [0217] <코어의 제조>
- [0218] 상기 시드가 수득된 반응기에 부틸 아크릴레이트 43 중량부, 유화제로 나트륨 도데실 설페이트 0.5 중량부, 가교제로 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.1 중량부, 그래프팅제로 알릴 메타크릴레이트 0.1 중량부, 증류수 30 중량부 및 개시제로 과황산칼륨 0.05 중량부를 혼합한 혼합물을 70 °C에서 2.5 시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하고, 투입 종료 후 1 시간 동안 더 중합한 후, 종료하여 코어(평균입경: 101 nm)를 수득하였다.
- [0219] 상기 코어의 평균입경은 Nicomp 380 장비(제품명, 제조사: PSS)를 이용하여 동적 광산란법으로 측정하였다.
- [0221] <셸의 제조>
- [0222] 상기 코어가 수득된 반응기에 스티렌 36 중량부, 아크릴로니트릴 15 중량부, 증류수 39 중량부를 투입하고, 유화제로 로진산 칼륨염 1.5 중량부, 분자량 조절제로 t-도데실 머캅탄 0.1 중량부 및 개시제로 t-부틸퍼옥시 에틸헥실 카보네이트 0.04 중량부를 포함하는 제1 혼합물과, 활성화제로 피로인산 나트륨 0.1 중량부, 텍스트로즈 0.12 중량부, 황산제1철 0.002 중량부를 포함하는 제2 혼합물을 각각 75 °C에서 2.5시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하였다. 연속 투입이 완료된 후 75 °C에서 1 시간 동안 더 반응시키고 60 °C까지 냉각시켜 중합 반응을 종료하여 셸을 포함하는 그래프트 공중합체 라텍스(평균입경: 130 nm)를 제조하였다.
- [0223] 상기 그래프트 공중합체 라텍스의 평균입경은 Nicomp 380 장비(제품명, 제조사: PSS)를 이용하여 동적 광산란법으로 측정하였다.
- [0225] <그래프트 공중합체 분말 제조>
- [0226] 제조예 1과 동일한 방법으로 그래프트 공중합체 분말을 제조하였다.
- [0228] **제조예 3**
- [0229] 125 mL의 고압 반응기를 진공으로 만든 후 질소를 충전한 다음, 톨루엔 30 mL를 투입하였다. 이후 상기 반응기를 적정 항온조에 넣고 염화 알루미늄(III) 31 mmol을 투입한 다음, 메틸 아크릴레이트 31 mmol(약 2.67 g)를 투입하고 반응온도가 안정화되기까지 30 분 동안 기다렸다. 이후 AIBN(Azobisisobutyronitrile) 0.0031 mmol을 클로로벤젠 5 mL에 녹여 상기 반응기에 주입하였다. 이어서, 에틸렌을 35 bar로 반응기에 충전하고, 반응온도를 70 °C로 승온하여 20 시간 동안 중합을 실시하였다. 중합반응이 완료된 후 반응온도를 상온으로 떨어뜨린 다음, 비용매인 에탄올을 투입하여 제조된 공중합체를 고체상으로 침전시켰다. 이 고체상을 가라앉혀 상층액을 제거하고, 다시 에탄올을 첨가하여 고체상을 씻어준 뒤 가라앉혀 상층액을 제거하고, 남아있는 고체상에 입자를 견고하게 하기 위해 물을 첨가하여 교반한 다음, 이를 여과하여 공중합체만을 회수하였다. 이렇게 얻어진 공중합체를 60 °C 진공오븐에서 하루 동안 건조하였다.
- [0230] 한편, 수득된 공중합체의 중량평균분자량은 104,000 g/mol이었고, 에틸렌 단위 76 중량% 및 메틸 아크릴레이트 단위 24 중량%를 포함하였다.
- [0231] 수득된 공중합체의 중량평균분자량은 용출액으로 THF(테트라하이드로퓨란)을 이용하여 GPC(Gel Permeation Chromatography, waters breeze)를 통해 표준 PS(standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정하였다.
- [0233] **실시에 및 비교예**
- [0235] 하기 실시에 및 비교예에서 사용된 성분의 사양은 다음과 같다.

- [0237] (A-1) 제1 그래프트 공중합체: 상기 제조예 1에서 제조된 그래프트 공중합체 분말을 사용하였다.
- [0239] (A-2) 제2 그래프트 공중합체: 상기 제조예 2에서 제조된 그래프트 공중합체 분말을 사용하였다.
- [0241] (B-1) 제1 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 98UHM(α -메틸 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합물, 중량평균 분자량: 100,000 g/mol)를 사용하였다.
- [0242] 중량평균분자량은 용출액으로 THF(테트라하이드로퓨란)을 이용하여 GPC(Gel Permeation Chromatography, waters breeze)를 통해 표준 PS(standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정하였다.
- [0244] (B-2) 제2 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 97HC(스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합물, 중량평균분자량: 170,000 g/mol)를 사용하였다.
- [0245] 중량평균분자량은 용출액으로 THF(테트라하이드로퓨란)을 이용하여 GPC(Gel Permeation Chromatography, waters breeze)를 통해 표준 PS(standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정하였다.
- [0247] (C) 올레핀계 공중합체: 상기 제조예 3에서 제조된 공중합체를 사용하였다.
- [0249] 상술한 성분을 하기 [표 1] 내지 [표 3]에 기재된 함량대로 혼합하고 교반하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.
- [0251] **실험예 1**
- [0252] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 230 ℃로 설정된 이축 압출 혼련기에 투입하고, 펠렛을 제조하였다. 상기 펠렛을 하기에 기재된 방법으로 물성을 평가하고 하기 [표 1] 내지 [표 3]에 기재하였다.
- [0254] ① 유동지수(Melt Flow Index, g/10 min): ASTM D1238에 의거하여, 220 ℃에서 측정하였다.
- [0256] **실험예 2**
- [0257] 실험예 1에서 제조한 펠렛을 사출하여 시편을 제조하고, 상기 시편을 하기에 기재된 방법으로 물성을 평가하고 그 결과를 하기 [표 1] 내지 [표 3]에 기재하였다.
- [0259] ② 경도: ASTM 785에 의거하여 측정하였다.
- [0260] ③ 아이조드 충격강도(kg·cm/cm): ASTM 256에 의거하여 측정하였다.
- [0261] ④ 열변형 온도(heat deflection temperature, ℃): ASTM D648에 의거하여 측정하였다.
- [0263] **실험예 3**
- [0264] 실험예 1에서 제조한 펠렛을 이용하여 필름 압출기로 0.3 mm의 필름을 제조하고, 상기 필름을 하기에 기재된 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 [표 1] 내지 [표 3]에 기재하였다.
- [0266] ⑤ 필름 외관: 필름 놀림 자국 및 돌기를 육안으로 평가하였다.

[0267] ×: 필름 변형, ○: 좋음, ◎: 아주 좋음

[0268] ⑥ 내화학적성: 메틸에틸케톤을 담은 비커에, 필름을 2 분 동안 침지시켰다. 필름이 녹기 시작하는 시간에 따라 내화학적성을 평가하였다.

[0269] ×: 20초 이하, ○: 40 초과, 100 초 미만, ◎: 100 초 이상

표 1

구분	실시에			
	1	2	3	4
(A-1) 제1 그래프트 공중합체(중량부)	14	14	14	14
(A-2) 제2 그래프트 공중합체(중량부)	7	7	7	7
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체(중량부)	15	15	15	15
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체(중량부)	64	64	64	64
(C) 올레핀계 공중합체(중량부)	-	0.5	0.7	1
제1 및 제2 스티렌계 공중합체의 중량비	약 19:81	약 19:81	약 19:81	약 19:81
유동지수	12	12.9	13.1	13.3
경도	114	112.1	111.5	110.9
충격강도	7.5	7	6.8	6.5
열변형 온도	90	89.8	89.5	89
필름 외관	◎	◎	○	○
내화학적성	○	◎	◎	◎
(A-1) 제1 그래프트 공중합체: 제조예 1의 ASA 그래프트 공중합체(코어의 평균입경: 400 nm)				
(A-2) 제2 그래프트 공중합체: 제조예 2의 ASA 그래프트 공중합체(코어의 평균입경: 101 nm)				
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 98UHM(α -메틸 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합물, 중량평균분자량: 100,000 g/mol)				
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 97HC(스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합물, 중량평균분자량: 170,000 g/mol)				
(C) 올레핀계 공중합체: 제조예 3의 공중합체(메틸 아크릴레이트 단위 24 중량%, 에틸렌 단위 76 중량%, 중량평균분자량: 104,000 g/mol)				

표 2

구분	비교예		실시에		
	1	2	5	6	7
(A-1) 제1 그래프트 공중합체(중량부)	3	14	14	14	14
(A-2) 제2 그래프트 공중합체(중량부)	35	7	7	7	7
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체(중량부)	-	-	1	7	8
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체(중량부)	62	79	78	72	71
(C) 올레핀계 공중합체(중량부)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
제1 및 제2 스티렌계 공중합체의 중량비	-	-	약 1:99	약 9:91	약 10:90
유동지수	7	12.4	12.4	12.3	12.3
경도	103	112.3	112.3	112.1	112.1
충격강도	5.9	6.9	6.9	7	7
열변형 온도	84	84.7	84.9	86.9	87.4
필름 외관	×	×	○	○	◎
내화학적성	○	◎	◎	◎	◎

(A-1) 제1 그라프트 공중합체: 제조예 1의 ASA 그라프트 공중합체(코어의 평균입경: 400 nm)
(A-2) 제2 그라프트 공중합체: 제조예 2의 ASA 그라프트 공중합체(코어의 평균입경: 101 nm)
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 98UHM(α -메틸 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합물, 중량평균분자량: 100,000 g/mol)
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 97HC(스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합물, 중량평균분자량: 170,000 g/mol)
(C) 올레핀계 공중합체: 제조예 3의 공중합체(메틸 아크릴레이트 단위 24 중량%, 에틸렌 단위 76 중량%, 중량평균분자량: 104,000 g/mol)

표 3

[0272]

구분	실시에			비교예
	8	9	10	3
(A-1) 제1 그라프트 공중합체(중량부)	14	14	14	14
(A-2) 제2 그라프트 공중합체(중량부)	7	7	7	7
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체(중량부)	25	27	30	79
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체(중량부)	54	52	49	-
(C) 올레핀계 공중합체(중량부)	0.5	0.5	0.5	0.5
제1 및 제2 스티렌계 공중합체의 중량비	약 32:68	약 34:66	약 38:62	-
유동지수	12.3	12.3	12.1	12
경도	111.9	111.7	111.6	111.4
충격강도	7.2	7.2	7.3	7.6
열변형 온도	91.3	91.5	91.8	97
필름 외관	○	○	○	○
내화학적성	○	○	○	×
(A-1) 제1 그라프트 공중합체: 제조예 1의 ASA 그라프트 공중합체(코어의 평균입경: 400 nm)				
(A-2) 제2 그라프트 공중합체: 제조예 2의 ASA 그라프트 공중합체(코어의 평균입경: 101 nm)				
(B-1) 제1 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 98UHM(α -메틸 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합물, 중량평균분자량: 100,000 g/mol)				
(B-2) 제2 스티렌계 공중합체: 엘지화학 社의 97HC(스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합물, 중량평균분자량: 170,000 g/mol)				
(C) 올레핀계 공중합체: 제조예 3의 공중합체(메틸 아크릴레이트 단위 24 중량%, 에틸렌 단위 76 중량%, 중량평균분자량: 104,000 g/mol)				

[0274]

표 1 내지 표 3을 참조하면, 제1 그라프트 공중합체, 제2 그라프트 공중합체, 제1 스티렌계 공중합체 및 제2 스티렌계 공중합체를 포함하는 실시예 1은 경도, 충격강도, 열변형 온도, 필름 외관, 및 내화학적성이 모두 우수한 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 실시예 1 대비 올레핀계 공중합체를 더 포함하는 실시예 2 내지 실시예 4는 실시예 1 대비 내화학적성이 보다 개선된 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 실시예 2 내지 실시예 4를 비교하면, 올레핀계 공중합체가 소량으로 포함된 실시예 2가 경도, 충격강도 및 열변형 온도의 저하는 최소화되면서, 내화학적성이 개선된 것을 확인할 수 있었다.

[0275]

제1 스티렌계 공중합체와 제2 스티렌계 공중합체의 중량비를 다양화한 비교예 2, 실시예 2, 실시예 5 내지 실시예 10 및 비교예 3을 비교하면, 제1 스티렌계 공중합체의 함량이 증가할수록 열변형 온도가 개선되고, 제2 스티렌계 공중합체의 함량이 증가할수록 경도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 제1 스티렌계 공중합체와 제2 스티렌계 공중합체의 중량비가 약 10:90 내지 약 32:68인 실시예 2, 실시예 7 및 실시예 8이 경도 및 충격강도의 저하가 최소화되면서, 필름 외관 및 내화학적성은 개선된 것을 확인할 수 있었다. 제1 스티렌계 공중합체를 포함하지 않는 비교예 1 및 비교예 2는 충격강도 및 필름 외관이 현저하게 저하되고, 제2 스티렌계 공중합체를 포함하지 않는 비교예 3은 내화학적성이 현저하게 저하되는 것을 확인할 수 있었다.