



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월18일
 (11) 등록번호 10-1604878
 (24) 등록일자 2016년03월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 101/00 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
 C08J 5/00 (2006.01) C08L 27/12 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-0050298
 (22) 출원일자 2011년05월26일
 심사청구일자 2013년09월17일
 (65) 공개번호 10-2011-0131127
 (43) 공개일자 2011년12월06일
 (30) 우선권주장
 1020100050639 2010년05월28일 대한민국(KR)
 1020100100385 2010년10월14일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2006306916 A*
 US20030198769 A1*
 JP2000516871 A
 JP2004307707 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
- (72) 발명자
류진영
 대전광역시 서구 청사로 148, 1602호 (둔산동, 매그놀리아)
김학신
 대전광역시 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 4동 2층 42214호 (문지동)
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 11 항

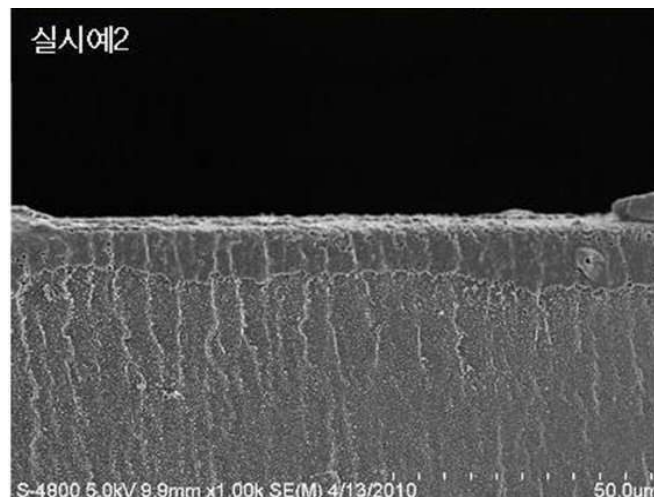
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 **용융 가공 수지 성형품**

(57) 요약

본 발명은 제 1 수지; 및 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입된 고분자 수지를 포함하고, 25℃에서 상기 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 35 mN/m 인 제 2 수지를 포함하는 용융 가공용 수지 혼합물, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 이로부터 얻어지는 수지 성형품에 관한 것으로서, 이러한 수지 혼합물에 의하면 성형품의 기계적 특성 및 표면 특성을 향상시킬 수 있고 우수한 내오염성을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 추가적인 표면 코팅 단계를 생략하여 공정 시간 단축, 생산성 증가, 생산 비용 절감의 효과를 발휘할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

유홍식

서울특별시 광진구 구의강변로3길 53, 801호 (구의동, 신원빌라트)

최은주

대전광역시 유성구 테크노1로 12-22, 디티비안 A-216호 (관평동)

홍영준

대전광역시 서구 둔산북로 175, 영진햇님아파트 6동 904호 (둔산동)

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 수지를 포함하는 제 1 수지층; 분자량 분포가 1 내지 2.3인 제 2 수지를 포함하며 상기 제 1 수지층 상에 형성되어 있는 제 2 수지층; 및 상기 제1 수지 및 제2 수지를 포함하고, 상기 제1수지층과 제2수지층 사이에 형성되는 계면층을 포함하며, 상기 제 2 수지층은 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입된 고분자 수지를 포함하며,

상기 제1수지층은 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 이상의 수지를 포함하고,

상기 제 1 수지층이 내부에 위치하고, 상기 제 2 수지층이 표면에 형성된 층분리 구조를 가지는 용융 가공 수지 성형품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2수지층의 표면에서 적외선 분광기(IR)에 의해 제 1수지층 성분이 검출되는 용융 가공 수지 성형품.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 계면층의 두께는 상기 제2수지층 및 계면층의 총 두께에 대하여 0.01 내지 95%인 용융 가공 수지 성형품.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 계면층의 두께는 상기 제2수지층 및 계면층의 총 두께에 대하여 0.1 내지 70%인 용융 가공 수지 성형품.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 수지층이 전체 수지 성형품의 두께에 대하여 0.01 내지 60%의 두께를 갖는 용융 가공 수지 성형품.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1수지층과 제2 수지층은 표면 에너지 차이가 25°C에서 0.1 내지 35 mN/m 인 용융 가공 수지 성형품.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1수지층과 제2 수지층은 용융 점도의 차이가 100 내지 1000 s⁻¹의 전단속도 및 상기 제1수지 및 제2 수지의 혼합물의 가공 온도에서 0.1 내지 3000 pa*s인 용융 가공 수지 성형품.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1수지층과 제2 수지층은 용해도 파라미터(Solubility Parameter) 차이가 25℃에서 0.001 내지 10.0 (J/cm³)^{1/2}인 용융 가공 수지 성형품.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2 수지층은 중량평균분자량(Mw)이 3만 내지 20만인 수지를 포함하는 용융 가공 수지 성형품.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 불소가 치환된 유기 작용기는 불소가 치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 및 불소가 치환된 탄소수 1 내지 30의 히드록시 알킬기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 용융 가공 수지 성형품.

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 고분자 수지는 (메타)아크릴레이트계 수지, 에폭시계 수지, 옥세탄계 수지, 이소시아네이트계 수지, 실리콘계 수지 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 용융 가공 수지 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 용융 가공용 수지 혼합물, 펠렛 및 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 성형품의 기계적 특성 및 표면 특성을 향상시킬 수 있고 우수한 내오염성을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 추가적인 표면 코팅 단계를 생략하여 공정 시간 단축, 생산성 증가, 생산 비용 절감의 효과를 발휘할 수 있는 용융 가공용 수지 혼합물, 펠렛 및 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

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.

- [0003] 특히, 가전제품 등의 경우에는 주거 공간에서 사용되기 때문에 가전제품 자체의 기능뿐 아니라 인테리어 소품과 같은 기능도 요구되고 있고, 자동차 부품 및 완구류 등은 직접 인체에 접촉되기 때문에 친환경적이면서 우수한 내스크래치 특성을 가져야 한다. 그러나, 일반적으로 플라스틱 수지는 일정 시간 이상 외부에 노출되면 공기중의 산소, 오존, 빛 등에 의해 분해되면서 변색이 일어나기 쉽기 때문에, 내후성 면에서 취약하고 강도도 많이 약해져 쉽게 부서질 가능성이 있다는 문제가 있다. 또한, 열가소성 플라스틱 수지의 경우, 먼지, 물, 오일 등에 의해서 쉽게 오염되는 문제점을 가지고 있어서, 내오염성 코팅제 또는 UV 코팅에 의한 도장 및 도금을 하여 플라스틱 수지의 표면 특성을 향상시키기 위한 방법이 제안되었다.
- [0004] 하지만, 이러한 도장 또는 도금 공정은 플라스틱 수지의 제조 공정의 효율성 및 경제성을 저하시키는 원인이 될 뿐만 아니라, 사용 시간의 경과에 따라 코팅 표면이 박리되어 지속적인 물성 발취가 어렵고, 도장 또는 도금 공정을 적용하면 공정 자체 또는 제품의 폐기 과정에서 다량의 유해 물질을 발생시키는 문제점을 가지고 있다.
- [0005] 이에 따라, 상기 도장 또는 도금 공정을 생략하면서도 플라스틱 수지의 내스크래치성 또는 내오염성 등의 특성을 향상시키기 위한 다양한 방법이 제안되었다. 고분자 수지 내에 무기입자를 첨가하여 내마모성 및 강성 등의 물성을 향상시키는 방법이 제안되었으나, 이러한 방법에 의하면 플라스틱 수지의 가공성이 낮아지고 무기입자 첨가로 인해 충격강도 및 광택도가 저하될 수 있는 단점이 나타났다. 또한, 내스크래치성 또는 내오염성이 우수한 수지를 추가로 첨가하여 플라스틱 수지의 표면 특성을 향상시키는 방법이 제안되었으나, 이러한 방법에 의하며 제품의 사출 후 경화하는 단계 등의 추가 공정이 요구되며, 내오염성도 제품에 요구되는 만큼 충분히 향상되지 않는 문제점이 있었다.
- [0006] 이에 따라, 플라스틱 수지의 도장 또는 도금 공정을 생략하여 공정의 효율성 및 경제성을 높일 수 있으면서도 성형품의 기계적 특성 및 내오염성을 향상시킬 수 있는 방법에 대한 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 성형품의 기계적 특성 및 표면 특성을 향상시킬 수 있고 우수한 내오염성을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 추가적인 표면 코팅 단계를 생략하여 공정 시간 단축, 생산성 증가, 생산 비용 절감의 효과를 발휘할 수 있는 압출 또는 사출 성형용 수지 혼합물을 제공하기 위한 것이다.
- [0008] 또한, 본 발명은 상기 용융 가공용 수지 혼합물을 사용하여 제조된 펠렛을 제공하기 위한 것이다.
- [0009] 또한, 본 발명은 상기 용융 가공용 수지 혼합물을 이용한 수지 성형품의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0010] 본 발명은, 또한 향상된 내오염성의 표면 특성을 갖는 용융 가공 수지 성형품을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 제 1 수지; 및 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입된 고분자 수지를 포함하고, 25℃에서 상기 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 35mN/m 인 제 2 수지를 포함하는 용융 가공용 수지 혼합물을 제공하기 위한 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명은 제1 수지를 포함하는 코어; 및 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입된 고분자 수지를 포함하고, 25℃에서 상기 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 35mN/m 인 제 2 수지를 포함하는 셸을 포함하는 펠렛을 제공하기 위한 것이다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 수지 혼합물을 용융 가공하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0014] 또한, 본 발명은 제1수지층; 상기 제1수지층 상에 형성되어 있는 제2 수지층; 및 제1 수지 및 제2 수지를 포함하고, 상기 제1수지층과 제2수지층 사이에 형성되어 있는 계면층을 포함하고, 상기 제 2 수지층은 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입된 고분자 수지를 포함하는 용융 가공 수지 성형품을 제공하기 위한 것이다.
- [0015] 또한, 본 발명은 제 1 수지층; 및 상기 제 1 수지층 상에 형성되어 있는 제 2 수지층을 포함하고, 상기 제 2 수지층의 표면층에서 적외선 분광기(IR)에 의해 제 1 수지층 성분이 검출되며, 상기 제 2 수지층은 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입된 고분자 수지를 포함하는 용융 가공 수지 성형품을 제공하기 위한 것이다.
- [0016] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 용융 가공용 수지 조성물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및

수지 성형품에 관하여 상세하게 설명하기로 한다.

- [0017] 본 발명에서, "혼합물(blend)"은 제 1 수지와 제 2 수지가 하나의 매트릭스 내에서 균일하게 혼합되어 있는 경우와, 제 1 수지로 이루어진 펠렛(pellet)과 제 2 수지로 이루어진 펠렛이 균일하게 혼합되어 있는 경우를 의미한다. 상기 하나의 매트릭스 내에서 균일하게 혼합되어 있는 경우는, 예를들어 하나의 펠렛 내에서 제 1 수지와 제 2 수지가 균일하게 혼합되어 조성물 형태로 존재하는 것을 포함하는 의미이다.
- [0018] "용융 가공"은 용융온도(Tm) 이상의 온도로 수지를 용융시켜 가공하는 공정을 의미하며, 예를 들면, 사출, 압출, 증공 또는 발포 등이 있다.
- [0019] "층 분리"는 나머지 수지와 상분리된 부분이 전체 수지 혼합물에 부분적으로 분포되어 있는 구조, 예컨대 해-도(sea-island)형 구조와는 달리, 상 분리된 부분(예를 들어, 제 2 수지가 풍부한(rich) 부분)이 나머지 수지(예를 들어, 제 1 수지가 풍부한 부분)와 분리 가능하게 관찰될 수 있는 별도의 층을 형성하는 경우를 의미한다. 이러한 층 분리는 2층으로 분리가 되는 것이 바람직하나, 필요에 따라 3층 이상의 분리도 가능하다.
- [0020] 본 발명자들은, 제 1 수지 및 내오염성을 갖는 제 2 수지를 사용하면, 용융 가공 공정 과정에서 상기 수지들의 상이한 물성 차이로 인하여 층 분리 현상이 발생할 수 있으며, 이러한 층분리 현상을 이용하면 별도의 추가 공정 없이도 펠렛 또는 성형품의 표면을 선택적으로 코팅하는 효과를 낼 수 있음을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.
- [0021] 특히, 상기 제 2 수지가 상기 제 1 수지에 비하여 보다 높은 소수성 특성 등을 갖기 때문에, 압출 또는 사출 등의 가공 단계에서 층 분리가 보다 용이하게 일어날 수 있으며, 상기 제 2 수지가 용이하게 공기와 접촉하는 표면으로 이동할 수 있다. 이에 따라, 상기 용융 가공용 수지 조성물을 이용하면, 추가적인 코팅 공정을 적용하지 않고도 펠렛 또는 성형품의 표면층을 제 2 수지로 구성할 수 있어서, 도장 또는 도금 공정에 따른 문제점, 예를 들어 공정 시간 및 생산 비용의 증가 문제, 경도 또는 방오성 향상을 위하여 사용되는 코팅제의 처리 문제 등을 해결할 수 있으며, 제조되는 펠렛 또는 성형품의 표면 특성 및 내오염성 등의 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0022] 상기 용융 가공용 수지 조성물에서 나타나는 층 분리 현상은 제 2 수지의 분자량 분포 및 상기 제 1 수지 및 제 2 수지 간의 상이한 물성에 의한 것으로 보인다. 여기서 상이한 물성의 예로는 표면 에너지(Surface Energy), 용융 점도(Melt Viscosity), 또는 용해도 파라미터(Solubility Parameter) 등을 들 수 있다.
- [0023] 발명의 일 구현예에 의하면, 제 1 수지; 및 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입된 고분자 수지를 포함하고, 25℃에서 상기 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 35mN/m 인 제 2 수지를 포함하는 용융 가공용 수지 조성물이 제공될 수 있다.
- [0024] 상기 제 1 수지와 제 2 수지의 표면 에너지 차이는 25℃에서 0.1 내지 35 mN/m, 바람직하게는 1 내지 30 mN/m, 보다 바람직하게는 1 내지 20 mN/m 일 수 있다. 상기 수지 혼합물이 압출 또는 사출 후 수지는 제일 먼저 공기와 접촉하게 되는데, 이때 수지가 유동성을 가지고 있는 상태이기 때문에 표면 에너지가 작아서 소수성을 띄는 상기 제 2 수지가 공기와 접촉하는 표면으로 이동하게 되어, 상기 제 2 수지가 성형품의 표면층을 구성하게 된다. 이에 따라, 상기 표면 에너지 차이가 너무 작으면, 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 쉽게 혼합되어 층 분리 현상이 용이하게 발생하기 어렵고, 상기 제 2 수지가 표면으로 이동하기 어려울 수 있다. 또한, 상기 표면 에너지 차이가 너무 크면, 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 결합되지 못하고 분리 또는 박리될 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 제 1 수지와 제 2 수지의 용융 점도의 차이는 100 내지 1000 s⁻¹의 전단속도 및 상기 수지 혼합물의 가공 온도에서 0.1 내지 3000 pa*s, 바람직하게는 1 내지 2000 pa*s, 보다 바람직하게는 1 내지 1000 pa*s 일 수 있다. 상기 용융 점도의 차이가 너무 작은 경우에는 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 쉽게 혼합되어 버려 층 분리 현상이 용이하게 발생하기 어려우며, 상기 용융 점도의 차이가 너무 큰 경우에는 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 결합되지 못하고 박리될 수 있다.
- [0026] 상기 용융 점도는 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.
- [0027] 상기 '전단 속도'란 상기 수지 혼합물이 가공될 때 적용되는 전단 속도를 의미하고, 전단속도는 가공 방법에 따

라 조절할 수 있다.

- [0028] 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 사출에 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.
- [0029] 또한, 상기 제 1 수지와 제 2 수지의 용해도 파라미터(Solubility Parameter) 차이는 25℃에서 0.001 내지 10.0 (J/cm³)^{1/2}, 바람직하게는 0.01 내지 5.0 (J/cm³)^{1/2}, 보다 바람직하게는 0.01 내지 3.0 (J/cm³)^{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 너무 작은 경우에는 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 쉽게 혼합되어 버려 층 분리 현상이 용이하게 발생하기 어려우며, 상기 용해도 파라미터 차이가 너무 큰 경우에는 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 결합되지 못하고 박리될 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 제 2 수지의 분자량 분포(PDI)는 1 내지 2.5이며, 바람직하게는 1 내지 2.3 이다.
- [0031] 상기 제 2 수지의 분자량 분포가 2.5보다 큰 경우에는, 저분자량에 의해 제 1 수지와 제 2 수지가 쉽게 혼합되거나, 고분자량에 의해 제 2수지의 유동성이 저하되어 층 분리 현상이 용이하게 발생하기 어렵다.
- [0032] 또한, 본 발명에서 용융 가공용 수지 혼합물의 제 2 수지의 중량평균분자량(Mw)은 3만 내지 20만이고, 바람직하게는 5만 내지 15만이다.
- [0033] 상기 중량평균분자량이 3만 보다 작은 경우는 제 1 수지와 제 2 수지가 쉽게 혼합되고, 20만 보다 큰 경우는 제 2수지의 유동성이 저하되어 층 분리 현상이 용이하게 발생하기 어렵다.
- [0034] 상기 제 2 수지는 상기 제 1 수지와 관계에서 상술한 바와 같은 물성 차이를 나타내고, 목적하는 성형품의 표면에 일정한 기능, 예를 들어 향상된 표면 경도와 방오 특성 등을 부여할 수 있는 수지를 의미한다.
- [0035] 상기 제 2 수지는 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입된 고분자 수지를 포함할 수 있다. 상기 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입되면, 상기 제 2 수지의 표면 에너지 또는 용융 점도가 낮아질 수 있어서 상기 제 2 수지가 수지 조성물 내에서 보다 용이하게 공기와 접촉하는 표면으로 이동할 수 있으며, 압출 또는 사출 등의 가공 단계에서 상술한 층 분리 현상이 보다 용이하게 일어날 수 있다. 또한, 상기 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기로 인하여 표면 에너지가 낮아짐에 따라서, 수지 성형품의 표면이 유기물 또는 무기물 등에 대하여 낮은 결합력을 가질 수 있어서 우수한 내오염성을 구현할 수 있다.
- [0036] 상기 불소가 치환된 유기 작용기의 구체적인 예로는 불소가 치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 또는 불소가 치환된 탄소수 1 내지 30의 히드록시 알킬기 등을 들 수 있으며, 이들이 1종 또는 2종 이상으로 상기 고분자 수지에 도입될 수 있다.
- [0037] 보다 구체적으로, 상기 불소가 치환된 유기 작용기는 불소가 3개 이상 치환된 탄소수 1내지 30의 알킬, 또는 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬기를 포함하는 탄소수 1내지 10의 알킬기 또는 히드록시 알킬기 등을 포함할 수 있다.
- [0038] 구체적인 예로는 트라이플루오로 메틸기, 트라이플루오로에틸기, 트라이플루오로프로필기, 퍼플루오로헥실 에틸기, 펜타플루오로프로필기, 퍼플루오로부틸 에틸기, 퍼플루오로부틸 히드록시프로필기, 퍼플루오로헥실 히드록시프로필기, 퍼플루오로메틸부틸 히드록시프로필기, 퍼플루오로데실 에틸기, 테트라플루오로프로필기, 옥타플루오로펜틸기, 도데카플루오로헵틸기, 또는 헥사플루오로부틸기 등을 들 수 있다. 상기 제 2 수지에 포함될 수 있는 고분자 수지의 구체적인 예로는, (메타)아크릴레이트계 수지, 에폭시계 수지, 옥세탄계 수지, 이소시아네이트계 수지, 실리콘계 수지, 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0039] 상기 (메타)아크릴레이트계 수지는 아크릴기 또는 메타아크릴기 단량체를 주성분으로 하는 중합체로서, 예를 들면, 메타아크릴레이트, 아크릴레이트를 비롯하여, 메틸메타아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 프로필메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 사이클로헥실메타아크릴레이트, 옥틸메타아크릴레이트, 라우릴메타아크릴레이트 또는 스테아릴메타아크릴레이트와 같은 알킬메타아크릴레이트류; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트 또는 스테아릴아크릴레이트 와 같은 알킬아크릴레이트류; 또는 글리시딜메타아크릴레이트 또는 글리시딜아크릴레이트와 같은 글리시딜(메타)아크

릴레이트류 등을 들 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

- [0040] 상기 에폭시계 수지는 수지 중에 에폭시기를 갖는 것으로, 예를 들면, 비스페놀 A 형, 비스페놀 F 형, 비스페놀 S 형 및 이들의 수첨가물 등의 비스페놀형; 페놀노볼락형이나 크레졸노볼락형 등의 노볼락형; 트리글리시딜이소시아누레이트형이나 히단토인형 등의 합질소 고리형; 지환식형; 지방족형; 나프탈렌형, 비페닐형 등의 방향족형; 글리시딜에테르형, 글리시딜아민형, 글리시딜에스테르형 등의 글리시딜형; 디시클로펜타디엔형 등의 디시클로형; 에스테르형; 또는 에테르에스테르형 등이 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0041] 상기 옥세탄계 수지는 1개 이상의 옥세탄 고리를 갖는 옥세탄 단량체가 중합되어 이루어지는 유기 화합물로서, 예를 들면, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 디[1-에틸(3-옥세타닐)]메틸에테르, 페놀노볼락 옥세탄, 테레프탈레이트 비스옥세탄 또는 비페닐렌 비스옥세탄과 같은 폴리옥세탄 화합물이 포함되고, 이에 제한되지 않는다.
- [0042] 상기 이소시아네이트계 수지는 이소시아네이트기를 함유하고 있는 수지로, 예를 들면, 디페닐메탄다이소시아네이트(MDI), 톨루엔다이소시아네이트(TDI), 또는 이소포론다이소시아네이트(IPDI) 등이 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0043] 상기 실리콘계 수지는 주사슬이 규소-산소 결합인 실록산 결합으로 이루어진 것으로 예를 들면, 폴리디메틸실록산(PDMS) 등이 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0044] 상기 용융 가공용 수지 혼합물은 상기 제 1 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부의 제 2 수지를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 20 중량부를 포함할 수 있다.
- [0045] 제 2 수지가 제 1 수지 100 중량부에 대하여 0.1 중량부보다 적은 양을 포함하는 경우, 층분리 현상이 일어나지 않으며, 50 중량부보다 많은 양을 포함하는 경우, 제조 비용이 상승하는 단점이 있다.
- [0046] 또한, 상기 제 2 수지는 열경화성 관능기 또는 UV 경화성 관능기를 갖거나 열경화성 관능기와 UV 경화성 관능기를 모두 갖는 것일 수 있다. 상기 제 2 수지에 열가교가 가능한 관능기가 포함될 경우, 층분리 현상이 일어나고 압출 또는 사출시 가교가 많이 일어나서 경도를 높여줄 수 있다. 이에 따라, 상기 제 2 수지는 압출 또는 사출 과정에서의 열 가교 후에 보다 높은 표면 경도를 가질 수 있다.
- [0047] 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 있으나, 바람직하게는 ABS(acrylonitrile butadiene styrene)계 수지, 폴리스티렌계 수지, ASA(acrylonitrile styrene acrylate)계 수지 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록공중합체계 수지와 같은 스티렌계 수지; 고무도폴리에틸렌계 수지, 저밀도폴리에틸렌계 수지, 또는 폴리프로필렌계 수지와 같은 폴리올레핀계 수지; 에스테르계 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; 폴리페닐렌 설페이드계 수지; 비닐알콜계 수지; 폴리아미드계 수지; 아크릴레이트계 수지; 엔지니어링 플라스틱; 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0048] 한편, 상기 용융 가공용 수지 조성물은 상기 제 1 수지와와 관계에서 상술한 바와 같은 물성 차이를 나타내고, 목적하는 성형품의 표면에 일정한 기능을 부여할 있는 특성의 수지, 예를 들어 내마모성 수지, 내오염성 수지, 내지문성 수지, 유색성 수지, 필 수지, 고풍택 수지, 무광택 수지, 차단성 수지 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- [0049] 한편, 상기 용융 가공용 수지 혼합물은 압출 등의 용융 가공에 의하여 펠렛으로 제조될 수 있다. 상기 용융 가공용 수지 혼합물을 이용하여 제조된 펠렛은 제 1 수지가 중심부에 위치하고, 제 2 수지가 제 1 수지와 층 분리되어 펠렛의 표면층에 위치한 층을 구성할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 구현예에 의하면, 제1 수지를 포함하는 코어; 및 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입된 고분자 수지를 포함하고, 25℃에서 상기 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 35 mN/m 인 제 2 수지를 포함하는 셀을 포함하는 펠렛을 제공할 수 있다.
- [0051] 상기 제 1 수지 및 제 2 수지의 분자량 분포, 중량평균분자량 및 상이한 물성과 관련한 내용은 이미 구체적으로

상술하였는 바, 구체적인 내용은 생략하기로 한다.

- [0052] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 용융 가공용 수지 혼합물을 용융 가공하는 단계를 포함하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0053] 상술한 바와 같이, 상기 제 2 수지가 상기 제 1 수지에 비하여 보다 높은 소수성 특성을 갖기 때문에, 상기 용융 가공용 수지 혼합물을 압출 또는 사출하는 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.
- [0054] 특히, 상기 제 2 수지는 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입된 고분자 수지를 포함할 수 있는데, 상기 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기는 제 2 수지의 표면 에너지 또는 용융 점도를 낮출 수 있어서 압출 또는 사출 등의 용융 가공 과정에서 높은 소수성을 가질 수 있게 한다. 이에 따라, 상기 제 2 수지는 보다 용이하게 공기와 접촉하는 표면으로 이동할 수 있고, 압출 또는 사출 등의 가공 단계에서 층 분리가 보다 용이하게 일어날 수 있으며, 상기 제 2 수지가 표면에 위치하여 기계적 특성 및 표면 특성이 향상된 성형품이 제공될 수 있다. 또한, 상기 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 제 2 수지의 표면 에너지를 낮출 수 있기 때문에, 수지 성형품의 표면이 유기물 또는 무기물 등에 대하여 낮은 결합력을 가질 수 있고, 우수한 내오염성을 갖는 수지 성형품을 제공할 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 용융 가공은 전단 응력 하에서 수행될 수 있으며, 예를 들면 사출 및 압출 가공이 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0056] 상기 용융 가공용 수지 혼합물은 압출 등의 용융 가공에 의하여 펠렛으로 제조될 수 있다. 또한, 상기 수지 혼합물은 압출에 의하여 펠렛으로 제조된 후 제조된 펠렛을 사출 등의 용융 가공에 의해 성형품으로 제조될 수 있다. 또한, 상기 수지 혼합물은 직접 사출에 의하여 성형품으로 제조될 수도 있다.
- [0057] 상기 수지 혼합물을 압출 또는 사출하는 단계에서는 사용되는 제 1 수지 및 제 2 수지의 종류에 따라 적용되는 온도를 달리할 수 있다.
- [0058] 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 압출 또는 사출 등과 같은 가공 후에 열경화를 추가로 수행할 수도 있고, UV 경화를 추가로 수행할 수도 있으며, 열경화와 UV 경화를 모두 추가로 수행할 수도 있다. 필요에 따라 가공 후 화학처리를 할 수도 있다.
- [0059] 한편, 상기 수지 성형품의 제조 방법은 상기 용융 가공용 수지 혼합물을 용융 가공하는 단계 이전에 제 2 수지를 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 제 2 수지를 형성하는 단계에서는 벌크 중합, 용액 중합, 현탁 중합, 유화 중합 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [0060] 현탁 중합 방법에 의하는 경우, 상기 기능성 수지를 형성하는 단계는 내마모성 수지, 내오염성 수지, 내지문성 수지, 유색성 수지, 펄 수지, 고풍택 수지, 무광택 수지 및 차단성 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 수지의 단량체를 반응 매질에 분산시키는 단계; 사슬이동제, 개시제 및 분산 안정제 등의 첨가제를 상기 반응 용매에 첨가하여 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 40℃ 이상의 온도에서 반응시키는 중합 단계를 포함할 수 있다.
- [0061] 상기 내마모성 수지, 내오염성 수지, 내지문성 수지, 유색성 수지, 펄 수지, 고풍택 수지, 무광택 수지 및 차단성 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 수지의 단량체의 구체적인 예로는 (메타)아크릴레이트계 수지, 에폭시계 수지, 옥세탄계 수지, 이소시아네이트계 수지, 실리콘계 수지, 또는 이들의 공중합체의 단량체를 포함할 수 있다.
- [0062] 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 증류수 등이 있다.
- [0063] 상기 반응 용매에 첨가될 수 있는 사슬 이동제로는 n-부틸 머캡탄, n-도데실 머캡탄, 터서리 도데실머캡탄, 이소프로필 머캡탄 또는 n-아릴 머캡탄 등의 알킬 머캡탄; 카톤 테트라 클로라이드 등의 할로젠 화합물; 알파-메틸스티렌 다이머, 알파-에틸스티렌 다이머 등의 방향족 화합물 등을 사용할 수 있으나, 상기 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 상기 개시제로는 현탁 중합에 통상적으로 사용될 수 있는 것으로 알려진 중합 개시제, 예를 들어 옥타오일 퍼옥

사이드, 데칸오일 피옥사이드, 라우로일 피옥사이드 등의 과산화물 또는 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스-(2,4-디메틸)-발레로니트릴 등의 아조계 화합물 등을 별 다른 제한 없이 사용할 수 있다.

[0065] 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.

[0066] 상기 제 1 수지 및 제 2 수지에 관한 구체적인 내용은 이미 상술하였는바, 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0067] 한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 제1수지층; 상기 제1수지층 상에 형성되어 있는 제2 수지층; 및 제1 수지 및 제2 수지를 포함하고, 상기 제1수지층과 제2수지층 사이에 형성되어 있는 계면층을 포함하며, 상기 제 2 수지층은 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입된 고분자 수지를 포함하는 용융 가공 수지 성형품이 제공될 수 있다. 특정의 제 1 수지와 제 2 수지를 포함하는 수지 혼합물로부터 제조되는 수지 성형품은 제 1 수지층이 내부에 위치하고 제 2 수지층이 표면에 형성된 층 분리 구조를 포함할 수 있다.

[0068] 상기 용융 가공 수지 성형품에서 나타나는 층 분리 현상은 상술한 바와 같이 제 2 수지의 분자량 분포(PDI)와 중량평균분자량(Mw), 및 상이한 물성을 갖는 특정의 제 1 수지 및 제 2 수지를 적용하여 용융 가공 수지 성형품을 제조함에 따른 것으로, 이러한 상이한 물성의 예로는 표면 에너지(Surface Energy), 용융 점도(Melt Viscosity), 또는 용해도 파라미터(Solubility Parameter) 등을 들 수 있다.

[0069] 이러한 수지 성형품은 향상된 기계 물성 및 표면 특성을 구현할 수 있어서, 내열성 또는 내스크래치성을 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.

[0070] 특히, 상기 제 2 수지는 상기 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기를 포함할 수 있는데, 이러한 유기 작용기로 인하여 상기 수지 성형품의 표면 에너지가 낮아질 수 있으며, 이에 따라 상기 수지 성형품의 표면이 유기물 또는 무기물 등에 대하여 낮은 접착력 및 우수한 내오염성을 가질 수 있다.

[0071] 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, 일반적인 수지를 사출 또는 압출하여서는 상기 와 같은 구조를 형성될 수 없으며 상기 구조에 따른 효과를 구현하기도 어렵다.

[0072] 상기 '제 1 수지층'은 상기 제 1 수지가 주로 포함되고 낮은 소수성으로 인하여 수지 성형품 내부에 위치하는 부분을 의미한다. 그리고, 상기 '제 2 수지층'은 상기 제 2 수지가 주로 포함되고, 높은 소수성으로 인하여 수지 성형품 외곽에 위치하여 성형품의 표면에 향상된 표면 경도 또는 우수한 내오염성 특성 등을 부여하는 부분을 의미한다.

[0073] 한편, 상기 수지 성형품은 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이에 형성되어 있으며 제 1 수지 및 제 2 수지의 혼합물을 포함하는 계면층을 포함할 수 있다. 상기 계면층은 층 분리된 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이에 형성되어 경계면의 역할을 할 수 있으며, 제 1 수지 및 제 2 수지의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 혼합물은 상기 제 1 수지 및 제 2 수지가 물리적 또는 화학적으로 결합된 상태일 수 있으며, 이러한 혼합물을 통하여 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층이 결합될 수 있다.

[0074] 상술한 바와 같이, 상기 수지 성형품은 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층이 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.

[0075] 한편, 상기 제 1 수지층, 제2수지층 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 제1수지 및 제2수지의 함량에 따라 녹아 나간 정도가 다르게 되고 이를 SEM을 이용하여 단면을 표면으로부터 45도 위에서 보면 음영의 차이에 의해 제1 수지층, 제2수지층, 계면층 및 표면을 관찰할 수 있으며, 각 층의 두께를 측정할 수 있다. 본 발명에서 상기 제 2수지를 선택적으로 더 잘 녹이는 용액으로 1,2-dichloroethane 용액(10 부피%, in EtOH) 을 사용하였으나, 이는 예시적인 것으로 제 1 수지에 비해 제 2수지의 용해도가 높은 용액이라면 특별히 제한되지 않으며, 제2수지

의 종류 및 조성에 따라 용액을 달리 할 수 있다.

- [0076] 상기 계면층의 두께는 상기 제 2 수지층 및 계면층 총 두께의 0.01 내지 95%, 바람직하게는 0.1 내지 70%일 수 있다. 상기 계면층의 두께가 상기 제 2 수지층 및 계면층의 총 두께에 대하여 0.01 내지 95%의 두께이면 제 1 수지층과 제 2 수지층의 계면 결합력이 우수하여 양 층의 박리 현상이 일어나지 않으며, 제 2 수지층으로 기인하는 표면 특성이 크게 향상될 수 있다. 이에 반해, 상기 계면층의 두께가 상기 제 2 수지층 및 계면층의 총 두께에 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.
- [0077] 상기 제 2 수지층은 전체 수지 성형품 대비 0.01 내지 60%, 바람직하게는 0.1 내지 40%, 보다 바람직하게는 1 내지 20%의 두께를 가질 수 있다. 상기 제 2 수지층이 일정 범위의 두께를 가짐에 따라 성형품의 표면에 일정 기능을 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.
- [0078] 상기 제 1 수지, 제 2 수지 및 불소가 치환된 유기 작용기에 관한 구체적인 내용은 이미 상술하였는바, 관련 내용의 설명은 생략하기로 한다.
- [0079] 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 불소 또는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입된 고분자 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 용융 가공 수지 성형품을 제공할 수 있다.
- [0080] 상기 성형품의 구조 즉, 제2수지층의 표면에서 제1수지층 성분이 적외선 분광기에 의해 검출되는 구조는 종래에 알려지지 않은 신규한 것으로, 일반적으로 코팅 공정 등에서는 제 2수지층 표면에서 제1수지층 성분이 검출되기 어렵다.
- [0081] 상기에서 제2수지층 표면은 제1수지층 쪽이 아닌 외부에 노출되는 면을 의미한다.
- [0082] 상기 제 1 수지, 제 2 수지 및 제 2 수지에 포함되는 불소가 치환된 유기 작용기가 도입된 고분자에 관한 구체적인 내용은 이미 상술하였는바, 관련 내용의 설명은 생략하기로 한다.
- [0083] 또한, 본 발명의 다른 구현예에 의하면, 상기 용융 가공 수지 성형품을 포함하는 자동차부품, 헬멧, 전기기기 부품, 방적기계 부품, 완구류, 파이프 등을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0084] 본 발명에 따르면, 성형품의 기계적 특성 및 표면 특성을 향상시킬 수 있고 우수한 내오염성을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 추가적인 표면 코팅 단계를 생략하여 공정 시간 단축, 생산성 증가, 생산 비용 절감의 효과 발휘할 수 있는 용융 가공용 수지 혼합물, 펠렛 및 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0085] 도1은 실시예2에 의하여 제조된 성형품의 층분리된 단면 형상 SEM사진을 나타낸 것이다.
 도2는 발명의 일 예의 용융 가공 수지 성형품의 매끄러운 단면을 제2수지를 선택적으로 녹일 수 있는 용액으로 처리하여 표면으로부터 45도 위에서 본 단면 SEM 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0086] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0087] **실험예1: 표면 에너지 측정**

- [0088] Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 방법의 의거하여, 물방울모양분석기(Drop Shape Analyzer, KRUSS사의 DSA100제품)을 사용하여 상기 실시예 및 비교예에서 제1수지 및 제2수지의 표면 에너지를 측정하였다.

[0089] 보다 구체적으로, 상기 실시예 및 비교예의 제1수지 및 제2수지를 각각 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone) 용매에 15중량%로 녹인 후, LCD 유리(glass)에 bar coating하였다. 그리고, 상기 코팅된 LCD 유리를 60℃의 오븐에서 2분간 예비 건조하고, 90℃의 오븐에서 1분간 건조하였다.

[0090] 건조(또는 경화) 후, 25℃에서 상기 코팅 면에 탈이온화수 및 diiodomethane을 각각 10번씩 떨어뜨려서 접촉각의 평균값을 구하고, Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 방법에 수치를 대입하여 표면에너지를 구하였다.

[0091] **실험예2: 용융 점도 측정**

[0092] 모세관 레오미터(Capillary Rheometer 1501, Gottfert사)를 사용하여, 상기 실시예 및 비교예에서 제1수지 및 제2수지의 용융 점도를 측정하였다.

[0093] 보다 구체적으로, 모세관 다이(Capillary die)를 바렐(Barrel)에 부착한 후, 상기 제 2 수지, 제 1 수지 또는 시편을 3차례 나누어 채워 넣었다. 그리고, 240℃의 가공 온도에서 100 내지 1000 s⁻¹의 전단 속도(shear rate)에 따른 전단 점도(shear viscosity, pa*s)를 측정하였다.

[0094] **실험예 3: 용해도 파라미터 측정**

[0095] 용해도 파라미터의 측정 및 계산 방법이 몇 가지 있지만, 하기 실시예 및 비교예에서 용해도 파라미터의 계산은 공지된 방법인 van Krevelen 법[Bicerano, J. Prediction of polymer properties, third edition, Marcel Dekker Inc., NewYork (2002) 참조]을 사용하여 25℃에서 계산하였다. Van Krevelen 법은 그룹기여이론(Group contribution theory)을 이용하여 계산하는 방법으로, 용해도 파라미터(solubility parameter)는 하기 식과 같이 정의되며,

$$\delta \text{ (solubility parameter)} = \sqrt{e_{coh}} = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}}$$

[0096] 상기 식에서, E_{coh}는 응집에너지(cohesive energy), V는 몰부피(molar volume), e_{coh}는 응집 에너지 밀도(cohesive energy density)를 의미하며, 응집에너지(E_{coh})는 하기와 같이 정의된다.

$$E_{coh} = 10570.9 \times ({}^0\chi^v - {}^0\chi) + 9072.8 \times (2 \times {}^1\chi - {}^1\chi^v) + 1018.2 \times N_{VKH}$$

[0098] 상기 식에서, ⁰X, ¹X, ⁰X^v, 및 ¹X^v는 연결지수(connectivity index)이며, N_{VKH}는 상관계수(correlation term)를 나타내고, 각각은 공지된 문헌을 참조[Bicerano, J. Prediction of polymer properties, third edition, Marcel Dekker Inc., NewYork (2002) 참조]하여 계산하였다.

[0100] **실험예4: 단면 형상 관찰**

[0101] 실시예 및 비교예에서 제조된 시편을 저온 충격 시험 후, 파단면을 THF vapor를 이용하여 에칭(etching)하고 SEM을 이용하여 증분리된 단면 형상을 관찰하였다.

[0102] 한편, 증분리된 제1수지층, 제2수지층 및 계면층의 두께를 측정하기 위해서는, 하기 실시예 및 비교예의 시편의 단면을 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%, in EtOH)에 담가 10초간 에칭(etching)한 후 증류수로 씻어낸다. 에칭된 단면 부분은 제1수지 및 제2수지의 함량에 따라 녹아 나간 정도가 다르게 되고 이를 SEM을 이용하여 관측할 수 있다. 즉, 단면을 표면을 기준으로 45도 위에서 보면 음영의 차이에 의해 제1수지층, 제2수지층 및 계면층을 관찰할 수 있으며, 각각의 두께를 측정할 수 있다. 표면으로부터 45도 위에서 관찰된 단면 형상을 도 2에 나타내었다.

[0103]

실험예5: 연필 경도 측정 실험

[0104]

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). 하기 표3의 측정 결과는 5회 반복 실험 결과의 평균값이다.

[0105]

실험예6: 분자량 분포(PDI) 측정

[0106]

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

[0107]

- 기기 : Agilent technologies 사의 1200 series

[0108]

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

[0109]

- 용매 : THF

[0110]

- 컬럼온도 : 40도

[0111]

- 샘플 농도 : 1mg/mL, 100L 주입

[0112]

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

[0113]

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.

[0114]

실험예7: 내오염성 측정 실험

[0115]

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 시편의 내오염성을 측정하였다. 구체적으로, 상기 시편을 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone) 용매에 15중량%로 녹인 후, LCD 유리(glass)에 bar coating하였다. 그리고, 상기 코팅된 LCD 유리를 60℃의 오븐에서 2분간 예비 건조하고, 90℃의 오븐에서 1분간 건조하였다.

[0116]

그리고, 상기 건조된 시편의 표면에 펜(네임펜, 모나미사)으로 글씨를 쓴 후, 5cm 정도 선을 두줄 그은 후 극세사 무진천으로 닦고 육안으로 펜 자국이 남아 있는지 확인하였다. 펜 자국이 완전히 지워진 경우, 다시 상기 과정을 반복하였으며, 펜자국이 지워지지 않을 때까지 계속하여, 상기 과정을 실시한 총 횟수를 기록하였다.

[0117]

실험예 8: 적외선 분광기(IR)에 의한 표면 분석

[0118]

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.

[0119]

- 굴절률이 4.0인 게르마늄(Ge) ATR 크리스탈

[0120]

- ATR(attenuated total reflection) 법에 의해 중적외선 스펙트럼이 8cm⁻¹의 분광해상도 및 16 스캔으로 4000cm⁻¹ 부터 600cm⁻¹까지 스캔

[0121]

- 내부 레퍼런스 밴드(internal reference band): 아크릴레이트의 카보닐기(C=O str., ~1725 cm⁻¹)

[0122]

- 제1 수지의 고유성분: 부타디엔 화합물[C=C str.(~1630 cm⁻¹) 또는 =C-H out-of-plane vib.(~970 cm⁻¹)]

[0123]

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.

[0124]

실시예1

- [0125] (1) 제 2 수지의 제조
- [0126] 3리터의 반응기에 증류수 1500g 및 분산제인 폴리비닐알콜 2% 수용액 4g을 투입하고 용해하였다. 그리고, 상기 반응기에 메틸메타크릴레이트 760g, 퍼플루오로헥실에틸메타크릴레이트 40g, 사슬이동제인 n-도데실머캡탄 2.4g 및 개시제인 아조비스-(2,4-디메틸)-발레로니트릴 2.4g을 추가로 투입하고, 400rpm로 교반하면서 혼합하였다. 상기 혼합물을 60℃에서 3시간 동안 반응시켜서 중합하고, 30℃로 냉각하여 비드 형태의 제 2 수지를 얻었다. 그리고, 상기 제 2 수지를 3회에 걸쳐 증류수로 세척하고 탈수한 후, 오븐에서 건조하였다.
- [0127] (2) 수지 혼합물 및 이를 이용한 성형품의 제조
- [0128] 제 1수지(메틸메타아크릴레이트 60 중량%, 아크릴로니트릴 7 중량%, 부타디엔 10 중량% 및 스티렌 23 중량%로 이루어진 열가소성 수지) 90중량부와 상기 제 2 수지 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 μ m의 시편을 제작하였다.
- [0129] (3) 시편의 물성 측정
- [0130] 상기에서 제작한 시편의 물성을 측정한 결과 제 2 수지층 두께는 102 μ m, 계면층 두께는 15 μ m이며, 표면에너지 차이는 5.4 mN/m이고, 용융 점도 차이는 250 pa*s이며, 용해도 파라미터 차이는 0.2 (J/cm³)^{1/2} 이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지의 중량평균분자량은 100K, 분자량 분포는 2로 나타났다. 또한, 접촉각은 75도이고, 연필 경도는 2H이고, 층분리 현상이 발생했다. 내오염성 평가 결과 더 이상 펜이 지워지지 않을 때까지 실험예의 과정을 반복한 회수는 총 40회였다.
- [0131] 적외선 분광기에 의해 측정된 피크 강도 비율 [$I_{BD}(C=C) / I_A(C=O)$]은 평균 0.0113, 표준편차는 0.0002이고, 피크 강도비율 [$I_{BD}(out-of-plane) / I_A(C=O)$]은 평균 0.398, 표준편차는 0.0021이었다.
- [0132] **실시예2**
- [0133] (1) 제 2 수지의 제조
- [0134] 메틸메타아크릴레이트 760g 및 퍼플루오로헥실에틸 메타아크릴레이트 40g 대신에, 메틸메타아크릴레이트 552g, 3-에틸-3-메타크릴로일옥시메틸옥세탄 240g, 퍼플루오로헥실에틸메타아크릴레이트 8g을 사용한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 제 2 수지를 얻었다.
- [0135] (2) 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품의 제조
- [0136] 상기에서 얻은 제 2 수지 10중량부를 상기 제 1 수지 90중량부와 혼합하고, 실시예1과 동일한 방법으로 두께 3200 μ m의 시편을 제작하였다.
- [0137] (3) 시편의 물성 측정
- [0138] 상기에서 제작한 시편의 물성을 측정한 결과 제 2 수지층 두께는 14 μ m, 계면층 두께는 13 μ m이며, 표면에너지 차이는 11.9 mN/m이고, 용융 점도 차이는 280 pa*s이며, 용해도 파라미터 차이는 0.5 (J/cm³)^{1/2} 이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지의 중량평균분자량은 100K, 분자량 분포는 2.1로 나타났다. 또한, 접촉각은 82도이고, 연필 경도는 2H이며, 층분리 현상이 발생했다. 내오염성 평가 결과 더 이상 펜이 지워지지 않을 때까지 실험예의 과정을 반복한 회수는 총 21회였다.
- [0139] **실시예3**

- [0140] (1) 제 2 수지의 제조
- [0141] 메틸메타아크릴레이트 760g 및 퍼플루오로헥실에틸 메타아크릴레이트 40g 대신에, 메틸메타아크릴레이트 760g, 퍼플루오로데실메타아크릴레이트 40g을 사용한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 제 2 수지를 얻었다.
- [0142] (2) 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품의 제조
- [0143] 상기에서 얻은 제 2 수지 10중량부를 상기 제 1 수지 90중량부와 혼합하고, 실시예1과 동일한 방법으로 두께 3200 μ m의 시편을 제작하였다.
- [0144] (3) 시편의 물성 측정
- [0145] 상기에서 제작한 시편의 물성을 측정한 결과 제 2 수지층 두께는 50 μ m, 계면층 두께는 21 μ m이며, 표면에너지 차이는 7.3 mN/m이고, 용융 점도 차이는 260 pa*s이며, 용해도 파라미터 차이는 0.2 (J/cm³)^{1/2} 이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지의 중량평균분자량은 100K, 분자량 분포는 2로 나타났다. 또한, 접촉각은 83도이고, 연필 경도는 1.5H이며, 층분리 현상이 발생했다. 내오염성 평가 결과 더 이상 펜이 지워지지 않을 때까지 실험예의 과정을 반복한 회수는 총 15회였다.

[0146] **실시예4**

- [0147] (1) 제 2 수지의 제조
- [0148] 메틸메타아크릴레이트 760g 및 퍼플루오로헥실에틸 메타아크릴레이트 40g 대신에, 메틸메타아크릴레이트 680g, 퍼플루오로헥실에틸메타아크릴레이트 120g 을 사용한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 제 2 수지를 얻었다.
- [0149] (2) 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품의 제조
- [0150] 상기에서 얻은 제 2 수지 10중량부를 상기 제 1 수지 90중량부와 혼합하고, 실시예1과 동일한 방법으로 두께 3200 μ m의 시편을 제작하였다.
- [0151] (3) 시편의 물성 측정
- [0152] 상기에서 제작한 시편의 물성을 측정한 결과 제 2 수지층 두께는 120 μ m, 계면층 두께는 40 μ m이며, 표면에너지 차이는 14.5 mN/m이고, 용융 점도 차이는 310 pa*s이며, 용해도 파라미터 차이는 0.5 (J/cm³)^{1/2} 이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지의 중량평균분자량은 100K, 분자량 분포는 2.1로 나타났다. 또한, 접촉각은 86도이고, 연필 경도는 2.5H이며, 층분리 현상이 발생했다. 내오염성 평가 결과 더 이상 펜이 지워지지 않을 때까지 실험예의 과정을 반복한 회수는 총 50회였다.

[0153] **실시예5**

- [0154] (1) 제 2 수지의 제조
- [0155] 메틸메타아크릴레이트 760g 및 퍼플루오로헥실에틸 메타아크릴레이트 40g 대신에, 메틸메타아크릴레이트 520g, 3-에틸-3-메타크로일옥시메틸옥세탄 240g, 퍼플루오로헥실에틸메타아크릴레이트 40g을 사용한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 제 2 수지를 얻었다.
- [0156] (2) 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품의 제조
- [0157] 상기에서 얻은 제 2 수지 10중량부를 상기 제 1 수지 90중량부와 혼합하고, 실시예1과 동일한 방법으로 두께

3200 μ m의 시편을 제작하였다.

[0158]

(3) 시편의 물성 측정

[0159]

상기에서 제작한 시편의 물성을 측정한 결과 제 2 수지층 두께는 125 μ m, 계면층 두께는 10 μ m이며, 표면에너지 차이는 15.1 mN/m이고, 용융 점도 차이는 290 pa*s이며, 용해도 파라미터 차이는 0.6 (J/cm³)^{1/2} 이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지의 중량평균분자량은 100K, 분자량 분포는 2.1로 나타났다. 또한, 접촉각은 88도이고, 연필 경도는 2H이며, 층분리 현상이 발생했다. 내오염성 평가 결과 더 이상 펜이 지워지지 않을 때까지 실험예의 과정을 반복한 회수는 총 62회였다.

[0160]

실시예6

[0161]

(1) 제 2 수지의 제조

[0162]

메틸메타아크릴레이트 760g 및 퍼플루오로헥실에틸 메타아크릴레이트 40g 대신에, 메틸메타아크릴레이트 560g, 싸이클로헥실메타아크릴레이트 200g, 퍼플루오로헥실에틸메타아크릴레이트 40g을 사용한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 제 2 수지를 얻었다.

[0163]

(2) 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품의 제조

[0164]

상기에서 얻은 제 2 수지 10중량부를 상기 제 1 수지 90중량부와 혼합하고, 실시예1과 동일한 방법으로 두께 3200 μ m의 시편을 제작하였다.

[0165]

(3) 시편의 물성 측정

[0166]

상기에서 제작한 시편의 물성을 측정한 결과 제 2 수지층 두께는 10 μ m, 계면층 두께는 22 μ m이며, 표면에너지 차이는 7.4 mN/m이고, 용융 점도 차이는 410 pa*s이며, 용해도 파라미터 차이는 0.6 (J/cm³)^{1/2} 이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지의 중량평균분자량은 100K, 분자량 분포는 2로 나타났다. 또한, 접촉각은 84도이고, 연필 경도는 2H이며, 층분리 현상이 발생했다. 내오염성 평가 결과 더 이상 펜이 지워지지 않을 때까지 실험예의 과정을 반복한 회수는 총 30회였다.

[0167]

실시예7

[0168]

(1) 제 2 수지의 제조

[0169]

메틸메타아크릴레이트 760g 및 퍼플루오로헥실에틸 메타아크릴레이트 40g 대신에, 메틸메타아크릴레이트 380g, 싸이클로헥실메타아크릴레이트 380g, 퍼플루오로헥실에틸메타아크릴레이트 40g을 사용한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 제 2 수지를 얻었다.

[0170]

(2) 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품의 제조

[0171]

상기에서 얻은 제 2 수지 10중량부를 상기 제 1 수지 90중량부와 혼합하고, 실시예1과 동일한 방법으로 두께 3200 μ m의 시편을 제작하였다.

[0172]

(3) 시편의 물성 측정

[0173]

상기에서 제작한 시편의 물성을 측정한 결과 제 2 수지층 두께는 45 μ m, 계면층 두께는 10 μ m이며, 표면에너지 차이는 5.5 mN/m이고, 용융 점도 차이는 450 pa*s이며, 용해도 파라미터 차이는 0.8 (J/cm³)^{1/2} 이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지의 중량평균분자량은 100K, 분자량 분포는 2로 나타났다. 또한, 접촉각은 83도이고, 연필 경도

는 2.5H이며, 층분리 현상이 발생했다. 내오염성 평가 결과 더 이상 펜이 지워지지 않을 때까지 실험예의 과정을 반복한 회수는 총 35회였다.

비교예1

(1) 제 2 수지의 제조

메틸메타아크릴레이트 760g 및 퍼플루오로헥실에틸 메타아크릴레이트 40g 대신에, 메틸메타아크릴레이트 560g 및 3-에틸-3-메타크릴로일옥시메틸옥세탄 240g을 사용한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 제 2 수지를 얻었다.

(2) 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품의 제조

그리고, 상기 제 2 수지 10중량부를 제 1 수지 90중량부와 혼합하고, 실시예1에서와 동일한 방법을 사용하여 시편을 제작하였다.

(3) 시편의 물성 측정

상기에서 제작한 시편의 물성을 측정한 결과 제 2 수지층 두께는 80 μ m, 계면층 두께는 30 μ m이며, 표면에너지 차이는 1 mN/m이고, 용융 점도 차이는 280 pa*s이며, 용해도 파라미터 차이는 0.5 (J/cm³)^{1/2} 이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지의 중량평균분자량은 100K, 분자량 분포는 2로 나타났다. 또한, 접촉각은 68도이고, 연필 경도는 2H이고, 층분리 현상이 발생했다. 내오염성 평가 결과 첫 실험과정에서부터 펜이 완전히 지워지지 않았다.

비교예2

(1) 제 2 수지의 제조

메틸메타아크릴레이트 760g 및 퍼플루오로헥실에틸 메타아크릴레이트 40g 대신에, 메틸메타아크릴레이트 560g 및 3-사이클로헥실메타아크릴레이트 240g을 사용한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 제 2 수지를 얻었다.

(2) 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품의 제조

그리고, 상기 제 2 수지 10중량부를 제 1 수지 90중량부와 혼합하고, 실시예1에서와 동일한 방법을 사용하여 시편을 제작하였다.

(3) 시편의 물성 측정

상기에서 제작한 시편의 물성을 측정한 결과 제 2 수지층 두께는 76 μ m, 계면층 두께는 23 μ m이며, 표면에너지 차이는 1.4 mN/m이고, 용융 점도 차이는 410 pa*s이며, 용해도 파라미터 차이는 0.6 (J/cm³)^{1/2} 이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지의 중량평균분자량은 100K, 분자량 분포는 1.9로 나타났다. 또한, 접촉각은 74도이고, 연필 경도는 2H이고, 층분리 현상이 발생했다. 내오염성 평가 결과 첫 실험과정에서부터 펜이 완전히 지워지지 않았다.

비교예3

제 1 수지 펠렛(pellet) 100중량부를 오븐에서 건조하고, EC100 Φ 30사출기(ENGEL사)에서 240 $^{\circ}$ C의 온도로 사출하여 시편을 제작하였다.

상기에서 제작한 시편의 물성을 측정한 결과 표면에너지는 43mN/m, 접촉각은 69도이고, 연필 경도는 F였다. 내오염성 평가 결과 첫 실험과정에서부터 펜이 완전히 지워지지 않았다.

[0191]

비교예4

[0192]

(1) 제 2 수지의 제조

[0193]

사슬이동제인 n-도데실머캅탄 2.4g 및 개시제인 아조비스-(2,4-디메틸)-발레로니트릴 2.4g대신에 각각의 함량을 1.6g, 0.9g을 사용한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 제 2 수지를 얻었다.

[0194]

(2) 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품의 제조

[0195]

상기 제 2 수지 10중량부를 제 1 수지 90중량부와 혼합하고, 실시예1에서와 동일한 방법을 사용하여 시편을 제작하였다.

[0196]

(3) 시편의 물성 측정

[0197]

상기에서 제작한 시편의 물성을 측정한 결과 표면에너지 차이는 4 mN/m이고, 용융 점도 차이는 400 pa*s이며, 용해도 파라미터 차이는 $0.5 (J/cm^3)^{1/2}$ 이고, GPC에 의해 측정된 제 2 수지의 중량평균분자량은 100K, 분자량 분포는 3.2로 나타났다. 또한, 접촉각은 72도이고, 연필 경도는 0.5H이며, 층분리 현상이 발생하지 않았다. 내오염성 평가 결과 더 이상 펜이 지워지지 않을 때까지 실험예의 과정을 반복한 회수는 총 3회였다.

[0198]

비교예 5

[0199]

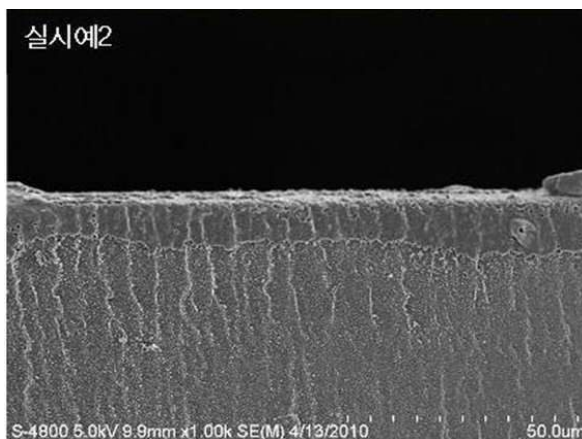
비교예 3의 시편 위에 다관능 아크릴레이트를 포함한 자체제조 내오염하드코팅액(DPHA 17.5중량%, PETA 10중량%, 퍼플루오로헥실에틸 메타아크릴레이트 1.5 중량%, SK cytech사의 우레탄아크릴레이트인EB 1290 5중량%, methyl ethyl ketone 45중량 %, 이소프로필알코올 20중량 %, Ciba사의 UV개시제 IRGACURE184 1중량%)를 Mayer bar #9으로 코팅한 후 이를 60 내지 90 °C에서 4분 정도 건조하여 막을 형성한 다음, UV를 3,000 mJ/cm² 세기로 조사하여 코팅액 조성물을 경화시켜, 하드 코팅막을 형성하였다.

[0200]

상기 하드 코팅막의 연필경도는 3H이며, 내오염성 평가결과 더 이상 펜이 지워지지 않을 때까지 실험예의 과정을 반복한 회수는 총 50회이고, 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.

도면

도면1



도면2

