



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0071663  
(43) 공개일자 2011년06월29일

(51) Int. Cl.

*C08L 55/02* (2006.01) *C08F 279/04* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0128288

(22) 출원일자 2009년12월21일

심사청구일자 2010년07월12일

(71) 출원인

금호석유화학 주식회사

서울특별시 종로구 신문로1가 115번지 금호아시아나 본관

(72) 발명자

김호수

부산광역시 남구 문현3동 263-132번지

이섭주

대전광역시 서구 둔산동 샘머리아파트 216-701

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박상훈

전체 청구항 수 : 총 6 항

**(54) 증착이 용이한 열가소성 수지 및 그의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 알루미늄의 증착이 용이한 열가소성 수지 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 소입경 그래프트 공중합체와 대입경 그래프트 공중합체를 일정비율로 혼합한 ABS 그래프트 중합체와 내열성을 부과하는 AMS 또는 PMI계 열 및 이들이 혼용된 내열 SAN 및 일반 SAN, 에틸렌옥사이드계열을 함유한 첨가제를 사용하여 알루미늄 증착을 위한 프라이머 도장액의 친화력을 높여, 프라이머의 코팅이 용이하면서 우수한 내열성을 가지고 있어, 자동차용 램프 하우징, 리플렉터, 조명기구의 하우징 등의 금속 증착 외장용 재료에 사용이 가능한 열가소성 수지 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

(72) 발명자  
**최장현**  
대전광역시 서구 둔산동 향촌아파트 116-403

**한성훈**  
대전광역시 유성구 하기동 송림마을 307-207

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

디엔계 고무를 방향족 비닐 화합물 및 불포화 니트릴계 화합물로 그래프트한 그래프트 공중합체 10-50 중량%, 내열 SAN 10-50 중량%, SAN 20-60 중량%, 및 에틸렌옥사이드가 함유된 폴리올 1-15 중량%로 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속 증착용 수지 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 디엔계 고무는 평균 입경 2000-4000 Å의 대입경 고무와 평균입경 700-1500 Å의 소입경 고무로 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속증착용 수지 조성물.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 상기 내열 SAN은 알파메틸스티렌 및/또는 페닐말레이미드를 스티렌계 단량체 및 비닐시안계 단량체와 함께 공중합한 것을 특징으로 하는 금속 증착용 수지 조성물.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지 조성물은 활제 및 산화방지제를 더 포함하는 금속 증착용 수지 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 폴리올은 에틸렌 옥사이드의 함량이 10-50 중량%인 것을 특징으로 하는 금속 증착용 수지 조성물.

**청구항 6**

디엔계 고무에 방향족 비닐 화합물 및 불포화 니트릴계 화합물로 그래프트한 그래프트 공중합체 10-50 중량%, 내열 SAN 10-50 중량%, SAN 20-60 중량%, 및 에틸렌옥사이드가 함유된 폴리올 1-15 중량%를 포함하는 수지 성형 품;

상기 성형품의 표면에 형성되는 프라이머층; 및  
 상기 프라이머층의 표면에 형성되는 금속 증착층  
 을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 증착 부재.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명 알루미늄 증착이 용이한 열가소성 수지 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 프라이머 코팅과의 친화력을 높여, 연속 분사 시에도 코팅력이 우수하고, 높은 내열성을 가지고 있어, 자동차용 램프 하우징, 리플렉터, 조명기구의 하우징 등의 금속증착 외장용 재료로 유용한 ABS 수지 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 종래의 자동차용 램프 베젤, 리플렉터, 조명기구 등과 같은 금속증착 반사체의 형성과정은 표면의 평활성을 높이기 위해서 표면에 프라이머처리 후 금속을 증착하였다.

[0003] 하지만 기존 방법은 프라이머를 사람이 직접 분사하는 방식의 수동분사가 주를 이루었으나, 낮은 생산성 및 높은 인건비로 인한 원가 상승으로 자동 분사 방식으로 프라이머 코팅을 하는 업체가 늘어나고 있다.

[0004] 자동 분사방식이 가능하기 위해서는 프라이머에 사용되는 신너와 수지의 친화력이 높아, 균일한 코팅이 이루어져야 하지만, 현재 상용화되고 있는 소재로는 자동분사 후 프라이머의 코팅이 이루어 지지 않은 부분을 다시 수

동으로 재차 코팅하고 있거나, 자동분사가 가능하게 하기 위해서 폴리메틸 메타 아크릴레이트를 과다 첨가하고 있는 실정이다. 수동 분사과정을 거칠 시, 인건비등으로 인한 제조원가가 상승되며, 폴리메틸 메타 아크릴레이트를 과다 첨가 시, 내 충격성 및 내열성이 모두 낮아지는 결과를 보인다.

[0005] 증착이 가능하기 위해서는 표면의 평활성이 높아야 하며, 프라이머의 신너와 수지와의 친화력이 좋아야하고, 자동차용 램프 베젤로 사용되기 위해서는 높은 내열성이 요구된다. 이와 같은 분야의 재료로서 국내 공개 특허 10-2007-0070339는 금속의 직접 증착이 가능한 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물이 개시되어 있으나, 이는 가격이 높아 자동차의 헤드 램프 하우징등에 국한되어 사용되며, 리어램프 하우징 등에는 사용되지 않고 있다.

[0006] 이에 따라 본 발명자들은 상기의 문제를 해결하기 위해, 프라이머에 사용되는 신너의 친화력을 높이면서, 폴리메틸 메타 아크릴레이트를 사용하지 않으면서, 내열성과 내 충격성이 우수한 ABS수지를 개발하기에 이른 것이다.

### 발명의 내용

#### 해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 새로운 알루미늄 증착용 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 목적은 프라이머와의 친화력이 높아 알루미늄 증착이 용이한 열가소성 아크릴로니트릴-부타디엔-스타이렌 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0009] 본 발명은 프라이머와의 친화력이 높은 새로운 열가소성 아크릴로니트릴-부타디엔-스타이렌 수지 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 내열성이 우수하여 금속 증착 자동차 외장용 재료로 유용한 아크릴로니트릴-부타디엔-스타이렌 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0011] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 상세히 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

#### 과제 해결수단

[0012] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해서, 본 발명에 따른 금속 증착용 수지 조성물은 디엔계 고무를 방향족 비닐 화합물 및 불포화 니트릴계 화합물로 그래프트한 그래프트 공중합체 10-50 중량%, 내열 SAN 10-50 중량%, SAN 20-60 중량%, 및 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리올 1-15 중량%로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명에 있어서, 상기 그래프트 공중합체에 사용되는 디엔계 고무는 부타디엔 또는 부타디엔과 공중합 가능한 소량의 불포화 단량체, 예를 들어 스티렌, 아클리로니트릴이 공중합된 고무이다. 상기 부타디엔의 함량은 내충격을 유지할 수 있도록, 70 중량% 이상, 좋게는 90 중량% 이상이 바람직하다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 그래프트 공중합체에 사용되는 방향족비닐화합물은 스티렌계 단량체이며, 스티렌, 알파-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 이들 2 이상의 혼합물 등을 사용할 수 있으며 바람직하게는 스티렌이다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 그래프트 공중합체에 사용되는 불포화 니트릴계 단량체는 비닐 시안계 단량체로 예를 들어, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으며 바람직하게는 아크릴로니트릴이다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 부타디엔계 고무는 최종 제품이 고광택성과 내충격성을 동시에 만족시킬 수 있도록 소입경과 대입경의 부타디엔 고무를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 소입경 고무는 직경 700-1500 Å 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는, 800-1200 Å이다. 또한, 상기 대입경 고무는 직경 2000-4000 Å 범위가 바람직하며, 3500-4000 Å이 더욱 바람직하다. 상기 소입경 고무의 크기가 너무 커지게 되면, 제품의 광택성이 낮아지게 되며, 지나치게 적어질 경우에는 충격강도가 낮아지게 된다. 또한 대입경 고무의 경우 크기가 너무 커지거나 적어지게 되면, 충격강도가 낮아지는 문제가 있다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 그래프트 공중합체는 표면의 평활도를 높여서, 프라이머에 포함된 시너의 균일한 침투가 가능하도록 소입경 그래프트 공중합체와 대입경 그래프트 공중합체를 50:50-95:5의 중량비를 갖도록 혼합하

여 ABS 그래프트 중합체를 제조하는 것이 바람직하다.

- [0019] 이 과정에서는 본 발명의 특징인 표면 평활성 높이기 위해서는 소입경의 그래프트 공중합체의 양이 많아지도록 하는 것이 유리하나, 너무 많으면 내 충격성이 떨어진다. 반면, 대입경 그래프트 공중합체의 양이 많아지면 충격성이 증가하는 반면 표면 평활성이 낮아져 금속의 직접 충격이 어렵게 된다. 따라서, 소입경과 대입경 그래프트 공중합체의 비율은 50:50-90:10의 비율을 유지하는 것이 유리하다. 더욱 바람직하게는 높은 내 충격성과 표면 평활성을 얻기 위해서는 소입경과 대입경 그래프트 공중합체가 70:30의 비율을 유지하는 것이 좋다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 그래프트 중합체는 조성물의 10-50 중량%로 포함되며, 보다 바람직하게는 20-35 중량%를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 SAN은 스티렌계-비닐시안계 공중합체 수지이다. 상기 스티렌계-비닐시안계 공중합체 수지는 스티렌계 단량체와 비닐시안계 단량체의 혼합물, 또는 이들과 공중합 가능한 소량의 비닐 단량체를 포함하는 혼합물, 일예로 15중량% 미만을 포함하는 혼합물을 공중합해 제조되는 수지이다. 다양한 제조업체에서 상업적으로 구입하여 이용할 수 있다.
- [0022] 본 발명에 있어서 스티렌계 단량체는 방향족 비닐단량체로서 스티렌, 알파-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 이들 2 이상의 혼합물 등을 사용할 수 있으며 바람직하게는 스티렌이다.
- [0023] 본 발명에 있어서 상기 비닐시안계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으며 바람직하게는 아크릴로니트릴이다.
- [0024] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 스티렌계-비닐시안계 단량체는 스티렌이 60-85 중량% 아크릴로니트릴이 15-40 중량% 포함된 공중합체이다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 스티렌계-비닐시안계 공중합체는 20-60 중량%를 사용하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 30-50중량%이며, 상기 스티렌계-비닐시안계 공중합체가 20 중량% 미만시에는 타성분, 특히 내열 SAN의 함량이 높아, 프라이머의 균일한 도장이 어려워지는 문제가 있으며, 60 중량%를 초과할 경우에는 내열SAN의 함량이 작아 수지의 내열성의 저하가 발생할 수 있다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 상기 스티렌계-비닐시안계 공중합체의 제조방법은 상기의 분자량과 분자량 분포를 충족할 수 있는 한 특별한 제한은 없으며 통상의 유화중합, 괴상 중합 또는 현탁 중합을 이용하여 제조할 수 있다. 본 발명의 실시예에 있어서 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체는 외관특성을 위해 괴상중합을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 내열 SAN은 제조되는 수지가 자동차 용품에서 요구하는 내열성을 구비할 수 있도록 사용되며, 알파메틸스티렌과 페닐말레이미드 또는 이들의 혼합물 중 하나를 스티렌계 및 비닐시안계 단량체와 함께 공중합한 3원 또는 4원 공중합체이다.
- [0028] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 내열 SAN은 상기 알파메틸스티렌의 함량은 40~50중량%이며, 페닐말레이미드의 함량은 15-25 중량%이며, 상기 스티렌계 단량체이 함량은 5~10 중량%이며, 상기 비닐시안계 단량체는 15~25 중량%이다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 내열 SAN의 함량은 10-50 중량%, 바람직하게는 15-40 중량% 이며, 내열 SAN이 10중량% 미만이면, 수지의 내 충격성은 좋아지나, 내열성이 낮아지고, 반대로 50중량%이상이면 수지의 내열성은 좋아지나, 내 충격성이 지나치게 낮아지게 된다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기의 에틸렌옥사이드계 폴리올은 폴리올 분자내에 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리올이다. 본 발명의 실시예에 있어서, 폴리올에서 상기 에틸렌 옥사이드의 함량은 1~50중량%를 이루는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 상기 에틸렌옥사이드의 함량이 낮은 폴리올을 사용하게 되면, 필요 이상으로 유동성이 높아지며, 내열성이 낮아지는 문제가 있고, 에틸렌옥사이드의 함량이 높은 폴리올 첨가제를 사용하게 되면, 프라이머 시너와의 친화력이 과해져서, 프라이머 도장 후, 성형품의 충격이 낮아지는 문제가 있다. 바람직하게는 에틸렌옥사이드의 함량이 10 ~ 40 중량%로 이루어진 것이 더 유리하며, 더욱 바람직하게는 15 ~ 35 중량%로 이루어진 것이 보다 더 유리하다. 이때 폴리올의 분자량은 1,000 ~ 5,000정도가 바람직하다.
- [0031] 본 발명은 일 측면에 있어서, 금속 증착용 프라이머와 상용성이 좋은 열가소성 수지 조성물의 제조 방법으로서, 폴리부타디엔 고무 라텍스를 제조하는 단계; 상기 폴리부타디엔 고무에 방향족 비닐 화합물, 불포화 니트릴 화합물을 그래프트 중합하는 단계; 제조된 그래프트 공중합체를 SAN, 내열SAN, 및 에틸렌옥사이드가 포함된 폴리올로 이루어진 매트릭스 수지와 혼합하여 압출하는 단계로 이루어진다. 상기 과정은 하기와 같다.

- [0032] a) 폴리부타디엔 고무 라텍스 제조공정
- [0033] 단량체, 이온교환수, 1차 유화제, 개시제, 분자량조절제, 가교제를 넣어 내부 온도 30℃~60℃로 승온하여 유화중합을 개시한 후 6~8시간 경과 후 반응전환율이 25~30%가 되면 2차 유화제를 투입하여 중합을 계속 진행한다. 14시간 동안 중합을 하면 반응 전환율이 98%이상이며 라텍스가 안정된 700~1500 Å 크기의 고무입자를 갖는 고무 라텍스(R<sub>1</sub>)의 제조가 가능하다. 이때 얻어진 고무 라텍스의 겔함량은 80~90 wt%가 되도록 한다.
- [0034] 또한, 평균 입경이 2000~4000 Å인 고무 라텍스(R<sub>2</sub>)를 제조하기 위해서는, 상기 고무라텍스(R<sub>1</sub>)에 고분자공중합체를 사용하여 입자비대화한다. 고분자공중합체는 수용성인 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아마이드, 메틸아크릴아미드등 1종 혹은 2종이상의 혼합물 1~30 중량부와 고무계 단량체인 부틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 1,3-부타디엔등의 1종 혹은 2종이상 혼합물 70~99 중량부로 제조 가능하며, 라텍스의 pH는 2~4이며 점도는 30cps 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0035] 입자비대화 방법은 700~1500Å 크기의 고무입자를 갖는 고무라텍스(R<sub>1</sub>) 100 중량부에 알킬벤젠소다계로 도데실벤젠설포네이트, 아우틸벤젠설포네이트, 리니어 알킬설포네이트 등의 1종 이상 혼합물의 0.05~0.5 중량부를 이온교환수에 고형분이 10~20%로 희석하여 제조된 유화용액을 첨가한 후 입자비대화제인 공중합체라텍스를 0.8~2.5 중량부를 서서히 첨가하여 입자비대화된 고무의 크기가 90wt% 이상인 2000~4000Å 범위 안에 있는 고무질중합체를 얻으면 수산화 칼륨, 수산화나트륨등의 알칼리 0.5~1.0 중량부를 이온교환수로 희석된 고형분이 5~20%인 알칼리수용액을 첨가하여 재차 안정화를 시켜 제조하는 것으로 한다.
- [0036] b) 그래프트 공중합체 제조공정
- [0037] 상기 방법으로 제조된 고무라텍스 25~60 중량부에 방향족 비닐 화합물 10~30 중량부, 불포화 니트릴계 화합물 1~20 중량부를 포함하는 단량체 혼합물을 유화제, 분산제, 중합개시제등을 포함하는 혼합물을 사용하여 그래프트 공중합시킨다.
- [0038] 통상 유화중합에 사용되는 유화제로는 지방산의 비누, 로진산의 알칼리 염, 설포네이트화된 알킬에스테르, 및 알킬아릴 설포네이트염등이 있으며 상기 그래프트 중합에서는 알킬아릴 설포네이트염 0.2~0.5 중량부를 사용한다. 분산제로는 KCl, KOH, KHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NaCl 등을 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 0.01~0.5 중량부 사용한다. 중합 개시제로는 유용성 개시제인 큐멘하이드로퍼옥사이드, 다이부틸하이드로퍼옥사이드 또는 벤조일퍼옥사이드와 같은 하이드로퍼옥사이드계를 사용하였으며 0.06~0.1 중량부를 이용한다. 상기에서 제조한 그래프트 공중합체 라텍스의 고형 응고분(%)을 측정하여 안정성 여부를 확인한다.
- [0039] c) 매트릭스와 혼합 및 압출 공정
- [0040] 상기에서 제조된 그래프트 공중합체 10 ~ 50 중량%와 내열성을 부가하기 위한 AMS, PMI계열의 내열 SAN 10 ~ 50 중량% 및 일반SAN을 20 ~ 60 중량% 그리고 에틸렌옥사이드가 함유된 폴리올 1 ~ 15중량%를 혼합하고, 여기에 활제와 산화방지제를 섞어 240℃ 트윈압출기에서 제조하였다. 본 발명에서 상기 활제는 ethylene bis-stearamide나 폴리에틸렌 왁스계열 또는 기타 왁스류를 사용할 수 있으며, 상기 산화방지제로는 페놀계, 아민계, 유허계, 인계가 함유된 물질의 산화방지제를 상업적으로 구입해서 사용할 수 있다.
- [0041] 본 발명은 또한 다른 일측면에 있어서, 디엔계 고무를 방향족 비닐 화합물 및 불포화 니트릴계 화합물로 그래프트한 그래프트 공중합체 10 ~ 50 중량%, 내열 SAN 10 ~ 50 중량%, SAN 20 ~ 60 중량%, 및 에틸렌옥사이드가 함유된 폴리올 1 ~ 15 중량%로 이루어진 성형품;
- [0042] 상기 성형품에 코팅되는 프라이머층; 및
- [0043] 상기 프라이머 층에 형성되는 금속 증착층
- [0044] 으로 이루어진 금속 도장된 플라스틱으로 이루어진다.
- [0045] 본 발명에 있어서, 상기 프라이머층은 신너와 같은 유기 용제에 접착성 수지를 용해시켜 분사시켜 코팅되며, 접착성 수지는 업계에서 사용되는 통상의 접착성 수지, 일례로 폴리우레탄, 폴리비닐알콜, 아크릴 수지 등을 사용할 수 있으며, 특별한 제한은 없다.

**효 과**

[0046] 본 발명은 소입경과 대입경이 혼합된 그래프트 공중합체와 에틸렌옥사이드 및 AMS 또는 PMI 계열의 내열SAN을 동시에 사용하면, 폴리올을 사용함에 따라, 우수한 내 충격성과 내열성 그리고 프라이머와의 친화력을 가진 열가소성 수지를 제공함으로써, 알루미늄 연속 증착이 용이한 열가소성 수지 및 그의 제조방법을 제공하는 효과를 가진다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0047] 이하, 실시예를 통해서 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 어떤 경우로도 본 발명의 범위를 한정하기 위한 것으로 해석되지 않음을 유의하여야 한다.

[0048] 실시예 1

[0049] 상기에서 명기한 부타디엔 고무 60 중량%에 스티렌 30 중량%, 및 아크릴로니트릴 10 중량%로 그래프트된 평균 크기 1000-1500 Å 소입경 그래프트 라텍스와 평균 크기 3500 ~ 4000 Å 대입경 그래프트 공중합체 라텍스를 중량비 70:30의 비로 섞은 후, 9% MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 응고시킨다. 이때, 고무질의 함량은 54.5%였다.

[0050] 내열 SAN은 수 평균 분자량이 12만이며, 알파메틸스티렌과 페닐말레이미드가 스티렌계 및 비닐시안계 단량체와 함께 공중합된 4원 공중합체이고, 상기 알파메틸스티렌의 함량은 45중량%이며, 페닐말레이미드의 함량은 20 중량%이며, 상기 스티렌계 단량체가 함량은 10 중량%이며, 상기 비닐시안계 단량체는 25 중량%인 제품을 사용하였다.

[0051] 일반SAN은 스티렌 단량체 함량이 80 중량%, 아크릴로니트릴 20 중량%이며, 수 평균 분자량이 12만을 가지는 당사의 제품을 사용하였다.

[0052] 에틸렌옥사이드가 함유된 폴리올은 수평균분자량이 4,000 이며, 에틸렌옥사이드 함량은 20%이고, 나머지가 폴리올로 이루어진 PPG 4020D(금호석유화학, 대한민국)을 사용하였다.

[0053] 상기의 그래프트 공중합체가 20중량%, 내열 SAN 15중량%, 일반SAN 60중량%, 에틸렌옥사이드를 포함하는 폴리올 (PPG 4020D) 5중량%를 혼합하고, 여기에 활제(ethylene bis-stearamide)와 산화방지제(송원산업 SN 147BF)를 섞어 240℃ 트윈압출기에서 제조하였다.

[0054] 실시예 2

[0055] 실시예 1의 그래프트 공중합체가 30중량%, 내열 SAN 15중량%, 일반SAN 50중량%, 에틸렌옥사이드를 포함하는 폴리올 (PPG 4020D) 5중량%를 혼합하고, 여기에 활제(ethylene bis-stearamide)와 산화방지제(송원산업 SN 147BF)를 섞어 240℃ 트윈압출기에서 제조하였다.

[0056] 실시예 3

[0057] 실시예1의 그래프트 공중합체가 50중량%, 내열 SAN 15중량%, 일반SAN 30중량%, 에틸렌옥사이드를 포함하는 폴리올 (PPG 4020D) 5중량%를 혼합하고, 여기에 활제(ethylene bis-stearamide)와 산화방지제(송원산업 SN 147BF)를 섞어 240℃ 트윈압출기에서 제조하였다.

[0058] 실시예 4

[0059] 실시예1의 그래프트 공중합체가 30중량%, 내열 SAN 45중량%, 일반SAN 20중량%, 에틸렌옥사이드를 포함하는 폴리올 (PPG 4020D) 5중량%를 혼합하고, 여기에 활제(ethylene bis-stearamide)와 산화방지제(송원산업 SN 147BF)를 섞어 240℃ 트윈압출기에서 제조하였다.

[0060] 실시예 5

[0061] 실시예1의 그래프트 공중합체가 30중량%, 내열 SAN 15중량%, 일반SAN 40중량%, 에틸렌옥사이드를 포함하는 폴리올 (PPG 4020D) 15중량%를 혼합하고, 여기에 활제(ethylene bis-stearamide)와 산화방지제(송원산업 SN 147BF)를 섞어 240℃ 트윈압출기에서 제조하였다.

[0062] 비교예 1

[0063] 상기의 대입경만으로 이루어진 그래프트 공중합체 30중량%, 내열 SAN 15중량%, 일반SAN 50중량%, 에틸렌옥사이드를 포함하는 폴리올 (PPG 4020D) 5중량%를 혼합하고, 여기에 활제(ethylene bis-stearamide)와 산화방지제

(송원산업 SN 147BF)를 섞어 240℃ 트윈압출기에서 제조하였다.

[0064] 비교예 2

[0065] 비교예1의 그라프트 공중합체 30%, 내열 SAN 45중량%, 일반SAN 20중량%, 에틸렌옥사이드를 포함하는 폴리올 (PPG 4020D) 5중량%를 혼합하고, 여기에 활제(ethylene bis-stearamide)와 산화방지제(송원산업 SN 147BF)를 섞어 240℃ 트윈압출기에서 제조하였다.

[0066] 비교예 3

[0067] 비교예1의 그라프트 공중합체 30%, 내열 SAN 15중량%, 일반SAN 55중량% 를 혼합하고, 여기에 활제(ethylene bis-stearamide)와 산화방지제(송원산업 SN 147BF)를 섞어 240℃ 트윈압출기에서 제조하였다.

[0068] 비교예 4

[0069] 실시예 1의 그라프트 공중합체 30%, 내열 SAN 15중량%, 일반SAN 55중량% 를 혼합하고, 여기에 활제(ethylene bis-stearamide)와 산화방지제(송원산업 SN 147BF)를 섞어 240℃ 트윈압출기에서 제조하였다.

[0070] 물성 평가 방법

[0071] (1) 충격강도: ASTM D256에 의거하여 측정하였다.

[0072] (2) 인장강도: ASTM D638에 의거하여 측정하였다.

[0073] (3) 내열성(HDT): ASTM D648에 의거 측정하였다.

[0074] (4) 프라이머와의 친화력 : 밀폐된 용기에 시편과 프라이머(신너)를 넣고, 50℃에 10분간 체류 후, 시편 무게의 증가로 측정하였다. 값의 표기는 증가된 무게의 비율로 표기한다.

[0075] (5) 알루미늄 증착성: 프라이머는 스프레이로 분사하는 식으로 코팅하였고, 알루미늄 증착기를 이용, 진공증착을 실시한 후에 10 ×10 mm 의 사각판에 1 mm 간격으로 100칸을 만든 후 테이프를 이용 스크래치 시험법을 이용하여 벗겨진 정도를 측정하였다.

[0076] 상기의 실시예 1~5, 비교예 1~6에서 얻어진 시편을 사출 성형하여, 충격강도, 인장강도, 내열성, 프라이머와의 친화력, 알루미늄의 증착성을 측정하였고, 결과를 아래의 표 1에 작성하였다. 평가 방법은 상기에 표기된 규격으로 실험을 진행하였다.

[0077] [표1]

[0078]

구분	실시예					비교예			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
아이조드노치 충격강도 (kgcm/cm)	8	18	24	11	18	20	15	18	4
유동지수 (g/10min, 220℃, 10kg)	8	7	5	5	7	6	5	5	15
인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	500	490	480	490	470	480	470	490	500
신율 (%)	15	18	19	18	34	19	17	15	18
HDT (℃)	95	94	92	104	90	93	102	94	94
광택도	90	92	89	91	93	87	86	85	91
프라이머와의 친화력 (%)	4	6.7	5.3	4.7	10	4	3.3	2.3	3
알루미늄 증착성 (%)	6	10	8	7	15	6	5	3.5	4.5

[0079] 상기 표 1의 실시예와 비교예를 비교 분석한 결과, 소입경과 대입경이 혼합된 그라프트 공중합체와 에틸렌옥사이드가 함유된 폴리올을 동시 사용 시에 높은 내 충격성과 우수한 프라이머 친화력을 보이며, 이에 따라 우수한 알루미늄 증착성을 보이고 있다.

[0080] AMS와 PMI 계열의 내열 SAN을 15~50중량%로 사용 시 우수한 내 충격성과 내열성을 보이고 있어, 본 발명이 합당하다는 결론을 얻을 수 있다.