



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0090307
(43) 공개일자 2013년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 279/06 (2006.01) C08F 265/04 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0093568
(22) 출원일자 2012년08월27일
심사청구일자 2012년08월27일
(30) 우선권주장
1020120011513 2012년02월03일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김민정
대전광역시 유성구 가정로 267 LG화학사원아파트
6동 403호
황용연
대전광역시 유성구 지족동 880 열매마을 아파트
603-601
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
조인제

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **아크릴계 충격보강제 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 아크릴계 충격보강제로서 방향족 비닐 화합물, 비닐시안 화합물, 및 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물 중에서 1종 이상의 화합물을 포함하는 시드; 상기 시드를 감싸며, 알킬 아크릴레이트를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 감싸며, 방향족 비닐 화합물, 비닐시안 화합물, 및 가교성 비닐 화합물을 포함하는 쉘;의 구조를 갖고 각 층의 두께와 굴절율이 적절하게 조절된 그라프트 공중합체, 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

상기 본 발명에 따른 아크릴계 충격보강제는 기존 충격물성을 유지하면서 시드 굴절율은 대상 매트릭스 중합체의 굴절율에 근접하게 제조하여 착색성을 저하시키지 않고 매트릭스와 굴절율 차이가 큰 코어의 모폴로지를 조절하도록 시드, 코어, 쉘의 두께와 굴절율을 조절함으로써 열가소성 수지 적용시 외관 특성이 우수한 잇점을 갖는 동시에 최종 겔 함량 및 팽윤 지수를 적절히 조절하여 열 안정성이 우수한 특징을 가진다.

(72) 발명자

박춘호

대전광역시 서구 만년로 45 초원아파트 107동 120
7호

한혜경

대전광역시 유성구 가정로 267 LG화학사원아파트
2동 307호

이상미

서울특별시 성북구 종암동 현대아이파크 1차 102동
1605호

특허청구의 범위

청구항 1

방향족 비닐 화합물, 비닐시안 화합물, 및 알킬 (메타)아크릴레이트 화합물 중 1종 이상의 화합물을 포함하고, 대상 매트릭스 중합체에 대한 굴절율값(μ_D^{25})과의 차이가 0.05 이하인, 시드;

상기 시드를 감싸며 알킬 아크릴레이트를 포함하고, 두께가 20 내지 50nm이고, 중심으로부터 코어까지의 두께가 75 내지 175 nm이고, 대상 매트릭스 중합체의 굴절율(μ_D^{25})과의 차이가 0.07 이상인, 코어; 및

상기 코어를 감싸며, 방향족 비닐 화합물, 비닐시안 화합물 및 가교성 비닐 화합물을 포함하고, 대상 매트릭스 중합체에 대한 굴절율값(μ_D^{25})과의 차이가 0.05 이하인, 셸;을 포함하는 그래프트 공중합체로서,

상기 그래프트 공중합체의 겔 함량 92~98%, 팽윤 지수 2~7인 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격보강제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코어는 아크릴계 충격보강제를 형성하는 단량체 총 100 중량부를 기준으로 시드 5 내지 40 중량부 및 알킬 아크릴레이트 20 내지 60 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격보강제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 시드 대 코어 대 셸의 중량비가 5~40: 20~60: 20~60 범위 내인 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격보강제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알킬 아크릴레이트는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트 및 2-에틸헥실아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격보강제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, α -스티렌, p-스티렌 및 비닐 톨루엔의 스티렌 단량체 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격보강제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 비닐시안 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격보강제.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물은 (메타)아크릴산 메틸에스테르, (메타)아크릴산 에틸에스테르, (메타)아크릴산 프로필에스테르, (메타)아크릴산 2-에틸헥실 에스테르, (메타)아크릴산 데실 에스테르, 및 (메타)아크릴산 라우릴 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격보강제.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 가교성 비닐 화합물은 셀을 가교시키는 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격보강제.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 가교성 비닐 화합물은 디비닐벤젠, 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 아릴 아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아릴아민, 및 디알릴아민으로 이루어지는 군으로부터 선택된 것으로, 전체 반응물 총 중량 대비 0.1 내지 10 중량부 범위 내로 사용하는 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격보강제.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 대상 매트릭스 중합체는 폴리카보네이트, 폴리카보네이트/아크릴로니트릴-스티렌 열로이, 폴리카보네이트/폴리부틸렌테레프탈레이트 열로이 및 염화비닐 수지 중에서 선택된 1종 이상의 수지인 것을 특징으로 하는 아크릴계 충격보강제.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한항의 아크릴계 충격보강제와 폴리카보네이트, 폴리카보네이트/아크릴로니트릴-스티렌 열로이, 폴리카보네이트/폴리부틸렌테레프탈레이트 열로이 및 염화비닐 수지 중에서 선택된 1종 이상의 경질수지를 0.5:99.5 내지 20:80의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 조성물은 난연제, 활제, 항균제, 이형제, 핵제, 가소제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제, 안료, 염료 및 무기물 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 0.1 내지 5 중량부 범위 내로 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 13

제12항의 열가소성 수지 조성물로부터 제조되고, 내충격성과 착색성이 개선된 성형품.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 아크릴계 충격보강제 및 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 굴절을 및 시드, 코어, 셀 층 두께의 조절로 충격 및 저온 충격이 우수하면서도 외관 특성이 뛰어난 삼중 구조를 포함하는 그래프트 공중합체로 이루어지는 아크릴계 충격보강제 및 이를 포함하는 열안정성이 우수한 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 폴리카보네이트 수지는 내충격성, 투명성, 강도, 난연성, 전기적 특성 그리고 내열성이 우수한 수지로 알려져 있으며 자동차를 비롯하여 전기/전자 제품 성형품의 제조에 널리 사용되고 있고 그 수요가 날로 증가하고 있다. 그러나 폴리카보네이트 수지는 그 자체로 용융점도가 높고 성형성이 불량하며 내충격성의 두께 의존성이 매우 큰 단점을 가지고 있고 내약품성 또한 불량하다. 따라서, 폴리카보네이트의 높은 용융 점도를 보완하기 위해 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 아크릴로니트릴-아크릴레이트, 스티렌과의 열로이 제품으로 사용하기도 하며 폴리카보네이트의 내약품성을 보완하기 위해 폴리 부틸렌테레프탈레이트와 같은 수지를 혼합하여 사용하기도 한다.
- [0003] 코어-셀 구조의 충격보강제는 열가소성 수지의 내충격, 내화학성, 가공성, 내후성을 보강하기 위해 사용되어 왔고 그 용도는 대부분 폴리염화비닐의 충격보강에 한정되어 있었으나 점차 폴리카보네이트 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 아크릴로니트릴-아크릴레이트-스티렌과의 열로이 및 폴리카보네이트-폴리 부틸렌테레프탈레이트 수지와 같은 엔지니어링 플라스틱 수지로 사용 영역이 넓어지고 있다.
- [0004] 유럽공개특허공보 제465,792호는 폴리카보네이트의 내충격성을 향상시키고 안료와 함께 사용하였을 때 균일한 착색성을 나타내는 고무질의 아크릴계 단량체를 주성분으로 하는 중합체를 제조하고, 이 중합체를 폴리카보네이트에 혼합한 수지 조성물을 개시하고 있다.
- [0005] 대한민국 공개특허공보 제2004-0057069호는 비닐 방향족 단량체와 친수성 단량체로부터 제조되는 시드, 알킬아크릴레이트계 고무성 코어 및 알킬메타크릴레이트계 셀을 포함하는 다층 구조의 아크릴계 충격보강제로서 엔지니어링 플라스틱의 내충격성과 착색성을 보강함을 게재하고 있다.

- [0006] 그러나, 상기 아크릴계 고무성분을 코어 물질로 갖는 충격보강제는 굴절율이 높은 폴리카보네이트와 같은 수지에 사용하는 경우 대상 매트릭스 수지와 충격보강제와의 굴절을 차이가 크며, 크기가 수백 nm에 달하기 때문에, 투입시 가공품에 haze가 생기거나 불투명하게 만들어져 착색성 개선 효과가 미흡한 수준이며 착색성 향상에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 대상 매트릭스 중합체의 굴절율을 고려하여 굴절을 및 층 두께가 조절된 삼중 구조를 포함하는 그래프트 공중합체로 이루어지는 아크릴계 충격보강제를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 충격 및 저온충격이 우수하면서도 외관 특성이 뛰어난 삼중 구조를 포함하는 그래프트 공중합체로 이루어지는 아크릴계 충격보강제를 포함하는 열안정성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명은 아크릴계 충격보강제로서,
- [0010] 방향족 비닐 화합물, 비닐시안 화합물, 및 알킬 (메타)아크릴레이트 화합물 중 1종 이상의 화합물을 포함하고, 대상 매트릭스 중합체에 대한 굴절율(μ_D^{25})과의 차이가 0.05 이하인, 시드;
- [0011] 상기 시드를 감싸며 알킬 아크릴레이트를 포함하고, 두께가 20 내지 50nm이고, 중심으로부터 코어까지의 두께가 75 내지 175 nm이고, 대상 매트릭스 중합체의 굴절율(μ_D^{25})과의 차이가 0.07 이상인, 코어; 및
- [0012] 상기 코어를 감싸며, 방향족 비닐 화합물, 비닐시안 화합물 및 가교성 비닐 화합물을 포함하고, 대상 매트릭스 중합체에 대한 굴절율(μ_D^{25})과의 차이가 0.05 이하인, 셸;을 포함하는 그라프트 공중합체로서,
- [0013] 상기 그라프트 공중합체의 겔 함량 92-98%, 팽윤 지수 2-7인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 열가소성 수지 조성물로서,
- [0015] 상술한 아크릴계 충격보강제와 폴리카보네이트, 폴리카보네이트/아크릴로니트릴-스티렌 열로이, 폴리카보네이트/폴리부틸렌테레프탈레이트 열로이 및 염화비닐 수지 중에서 선택된 1종이상의 경질수지를 0.5:99.5 내지 20:80의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 이하, 본 발명에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- [0017] 본 발명에서는 기존 충격물성을 유지하면서 시드 굴절율은 대상 매트릭스 중합체의 굴절율에 근접하게 제조하여 착색성을 저하시키지 않고 매트릭스와 굴절율 차이가 큰 코어의 고무 모폴로지를 조절하여 착색성을 향상시켜 외관 특성이 우수한 아크릴계 충격보강제를 제공하도록, 시드와 코어, 셸의 층 두께와 굴절율이 조절되는 동시에 최종 겔 함량 및 팽윤 지수를 조절함으로써 열안정성이 우수한 것을 기술적 특징으로 한다.
- [0018] 우선, 본 발명에서 제공하는 아크릴계 그라프트 공중합체는 방향족 비닐 화합물, 비닐시안 화합물, 및 알킬 (메타)아크릴레이트 화합물 중 1종 이상의 화합물을 포함하는 시드; 상기 시드를 감싸며, 알킬 아크릴레이트를 포함하는 고무 코어; 및 상기 코어를 감싸며, 방향족 비닐 화합물, 비닐시안 화합물 및 가교성 비닐 화합물을 포함하는 셸;을 포함하는 그라프트 공중합체로 이루어질 수 있다.
- [0019] 상기 아크릴계 그라프트 공중합체를 이루는 시드, 코어 및 셸은 그 중량비가 5~40: 20~60: 20~60 범위 내인 것이 적정 충격을 유지하면서 착색성을 향상시키는데 특히 바람직하다. 상기 시드의 함량이 작은 경우 외관 특성이 불량한 효과가 있으며, 시드의 함량이 과량이면 충격이 저하되게 된다.
- [0020] 또한, 상기 범위 미만 함량의 코어를 갖게 되면, 고무 함량이 적어져 그라프트 공중합체로서 충격보강효과가 떨어질 수 있고, 상기 범위를 초과하여 고무함량을 포함하고 셸 함량이 떨어지면 응집시 고무끼리 뭉쳐버릴 수 있고, 수지와와의 상용성이 현저히 낮아져 충격보강효과의 감소와 함께 원하는 정도의 굴절율을 얻지 못할 수 있다.
- [0021] 상기 코어에 포함되는 상기 알킬 아크릴레이트는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트 또는 2-에틸헥실아크릴레이트 등을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 n-부틸아크릴레이트 혹은 2-에틸헥실 아크릴레이트 등을 사용할 수 있다. 상기의 아크릴계 고무, 상기의 알킬 아크릴레이트, 가교제가 중합되어 고무 성분의 코어를 구성한다.

- [0022] 상기 코어를 구성하는 알킬 아크릴레이트의 함량이 작은 경우에는 고무 함량이 낮아져 충격이 감소되고, 상기 알킬 아크릴레이트의 함량이 과량이면 셀의 함량이 낮아져서 고무가 뭉치게 되어 수지 상용성의 감소로 충격보강효과가 떨어지며 굴절율도 낮아지게 된다.
- [0023] 이때 상기 시드의 굴절율과 셀의 굴절율은 매트릭스 중합체의 굴절율(μ_D^{25})과의 차이가 0.05 내인 것이 충격 보강제에 투명성을 부여하여 착색적인 측면을 고려할 때 바람직하다.
- [0024] 한편, 상기 그래프트 공중합체의 코어 두께가 20 내지 50 nm이며, 중심으로부터 코어까지의 두께가 75 내지 175 nm인 것이 내충격성과 착색성 밸런스 유지에 바람직하다. 이는 하기 실시예에서도 규명된 것으로, 상술한 시드, 코어, 셀의 두께를 만족할 경우 매트릭스 부분과 굴절율 차이가 큰 코어 부분의 THICKNESS 가 줄어들고 코어 사이즈를 적절하게 조절하여 투명성을 부여하므로 착색성을 획기적으로 개선되는 효과를 규명하였다.
- [0025] 나아가, 시드와 셀에 사용될 수 있는 방향족 비닐 화합물은 스티렌, α -스티렌, p-스티렌 및 비닐 톨루엔의 스티렌 단량체 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 또한, 시드와 셀에 사용될 수 있는 비닐시안 화합물은, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 또한, 시드에 사용될 수 있는 알킬 (메타)아크릴레이트 화합물은 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 메틸에타크릴레이트 및 에틸에타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 특히, 본 발명에서는 상기 셀에 가교성 비닐 화합물을 1종 이상 사용하는 것을 특징으로 한다. 참고로, 상기 가교성 비닐 화합물은 상술한 시드, 혹은 코어에도 포함될 수 있다.
- [0029] 상기 가교성 비닐 화합물은 디비닐벤젠, 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 아릴 아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아릴아민, 및 디알릴아민으로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다. 상기 단량체는 전체 반응물 총 중량 대비 0.1~10 중량부를 사용하며, 구체적으로는 0.1~5 중량부를 사용한다.
- [0030] 또한, 상기 셀은 아크릴계 그래프트 공중합체를 형성하는 단량체 총 100 중량부를 기준으로 20 내지 60 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 셀의 함량이 작은 경우 그래프트 효율이 떨어져 고무가 뭉치게 되어 수지와 상용성의 감소로 충격 보강 효과가 떨어지며, 상기 셀의 함량이 과량이면 상대적인 고무 함량의 감소로 충격 효율이 떨어지는 문제가 있다.
- [0031] 혹은 상기 셀은 중합 반응성 및 굴절율을 적정한 수준으로 조절하기 위해 알킬 메타크릴레이트 및 스티렌계 방향족 화합물 및 스티렌-아크릴로니트릴 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상 혼합된 공중합체로 그래프트 중합될 수도 있다.

- [0032] 이같이 하여 수득된 아크릴계 충격보강제의 겔 함량은 92-98%이고, 팽윤 지수는 2-7 범위를 만족하는 것으로, 겔 함량이 상기 범위를 벗어날 경우 충격이 저하되며, 팽윤 지수가 7를 초과하면 응집 특성이 저하되며, 2 미만에서는 충격이 저하되어 바람직하지 않으며, 상기 범위에서 가장 우수한 열안정성을 나타낸다.
- [0033] 나아가, 본 발명에서 상기 시드와 셀의 굴절율은 매트릭스 중합체의 굴절율(μ_D^{25})과의 차이가 0.05 이하이고, 코어의 굴절율은 매트릭스 중합체의 굴절율(μ_D^{25})과의 차이가 0.07 이상인 것을 특징으로 하는데, 이때 사용가능한 매트릭스 수지는 폴리카보네이트, 폴리카보네이트/아크릴로니트릴-스티렌 열로이, 폴리카보네이트/폴리부틸렌테레프탈레이트 열로이 및 염화비닐 수지 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 일례로 본 발명에 따른 삼중 구조를 포함하는 그래프트 공중합체로 이루어지는 아크릴계 충격보강제의 굴절율이 높기 때문에 대상 매트릭스 수지와 굴절율 차이를 줄일 수 있어 특히 폴리카보네이트 수지(PC)인 것이 보다 바람직하다.
- [0034] 이때 상기 시드의 굴절율과 셀의 굴절율은 매트릭스 중합체의 굴절율(μ_D^{25})과의 차이가 0.05 이하인 것이 그래프트 공중합체에 투명성을 부여하여 착색적인 측면을 고려할 때 바람직하고, 코어의 굴절율은 매트릭스 중합체의 굴절율(μ_D^{25})과의 차이가 0.07 이상인 경우 착색성 향상의 효과가 현저하게 나타난다.
- [0035] 본 발명에 의한 아크릴계 충격보강제는 폴리카보네이트, 폴리카보네이트/아크릴로니트릴-스티렌 열로이, 폴리카보네이트/폴리부틸렌테레프탈레이트 열로이 및 염화비닐 수지 중에서 선택된 1종 이상의 수지 80 내지 99.5 중량부에 0.5 내지 20 중량부 범위 내로 사용될 수 있다.
- [0036] 본 발명에 의한 열가소성 수지 조성물에는 난연제, 활제, 향균제, 이형제, 핵제, 가소제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제, 안료, 염료 및 무기물 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제 0.1 내지 10 중량부 더 포함할 수 있다.
- [0037] 이 같은 열가소성 수지 조성물로부터 제조된 성형품은 내충격성, 저온내충격성 및 착색성이 향상되어 외관 특성이 개선되는 동시에 열안정성이 우수한 것을 특징으로 하는 것으로, 이에 한정하는 것은 아니나, 자동차 부품, 전기/전자 부품 또는 건축용 자재 등에 적절하게 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0038] 상기 본 발명에 따른 아크릴계 그래프트 공중합체는 굴절율 및 시드, 코어, 셀 층 두께의 조절로 기존 충격물성을 유지하면서 시드 굴절율은 대상 매트릭스의 굴절율에 근접하게 제조하여 착색성을 저하시키지 않으면서 최종 충격보강제의 겔 함량 및 팽윤 지수를 적절히 조절하여 열가소성 수지 적용시 외관 특성 및 열안정성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것으로, 본 발명을 이에 한정하려는 것은 아니다.

[0040] 실시예 1

- [0041] 시드로 스티렌 20 중량부, 코어로 부틸 아크릴레이트 45 중량부, 및 셀로 스티렌-아크릴로니트릴 35 중량부 및 디비닐벤젠 3 중량부로 이루어지며, 코어 사이즈가 230 nm이며 코어 두께가 40 nm인 아크릴계 그래프트 공중합체 3 중량부와 폴리카보네이트 수지 97 중량부, 활제 0.2 중량부, 산화방지제 0.5 중량부, 및 자외선 안정제

0.1 중량부 및 안료 0.1 중량부를 혼합하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0042] 이때 아크릴계 그래프트 공중합체의 시드와 셀은 각각 폴리카보네이트 수지와 골절을 차이<0.02 이고, 코어와 매트릭스와의 골절을 차이=0.13 이며, 아크릴계 그래프트 공중합체의 겔 함량이 96%이고 팽윤 지수가 5이었다.

[0043] 실시예 2

[0044] 실시예 1에서 시드 조성이 스티렌-아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트이며 아크릴계 그래프트 공중합체의 시드와 매트릭스의 골절을 차이 <0.05인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0045] 실시예 3

[0046] 실시예 1에서 시드 조성이 스티렌-부틸아크릴레이트이며 아크릴계 그래프트 공중합체의 시드와 매트릭스의 골절을 차이 <0.05인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0047] 실시예 4

[0048] 실시예 1에서 시드 조성이 스티렌-아크릴로니트릴이며 아크릴계 그래프트 공중합체의 시드와 매트릭스의 골절을 차이 <0.05인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0049] 실시예 5

[0050] 실시예 1에서 시드 조성이 스티렌-아크릴로니트릴-부틸아크릴레이트이며 아크릴계 그래프트 공중합체의 시드와 매트릭스의 골절을 차이 <0.05인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0051] 실시예 6

[0052] 실시예 1에서 코어 조성이 부틸 아크릴레이트-2-에틸헥실 아크릴레이트이며, 아크릴계 그래프트 공중합체의 코어와 매트릭스의 골절을 차이=0.135인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0053] 실시예 7

[0054] 실시예 1에서 아크릴계 그래프트 공중합체 15 중량부, 폴리카보네이트 수지 70 중량부 및 아크릴로니트릴-스티렌 15 중량부에 황제 0.5 중량부, 산화방지제 0.5 중량부 및 자외선 안정제 0.5 중량부와 안료 0.1 중량부를 혼합하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0055] 실시예 8

[0056] 실시예 1에서 아크릴계 그래프트 공중합체 7 중량부, 폴리카보네이트/폴리부틸렌테레프탈레이트 엘로이 93 중량부에 황제 0.2 중량부, 산화방지제 0.2 중량부 및 자외선 안정제 0.2 중량부와 안료 0.1 중량부를 혼합하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0057] 실시예 9

[0058] 실시예 1에서 폴리염화비닐 수지 95 중량부에 황제 2.0 중량부, 탄산칼슘 5 중량부, 열안정제 4 중량부, 가공조제 1 중량부, 산화티타늄 4 중량부로 이루어진 마스터배치에 아크릴계 그래프트 공중합체 5 중량부를 혼합하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0059] **비교예 1**

[0060] 실시예 1에서 시드로 스티렌 4 중량부, 코어로 부틸 아크릴레이트 55 중량부, 셀로 스티렌-아크릴로니트릴 41 중량부와 디비닐벤젠 5 중량부로 이루어지며 코어 사이즈가 270 nm이고 코어 두께가 40 nm이며 최종 아크릴계 그라프트 공중합체의 겔 함량이 97%이며 팽윤 지수가 4인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0061] **비교예 2**

[0062] 실시예 1에서 시드로 스티렌 30 중량부, 코어로 부틸 아크릴레이트 40 중량부, 및 셀로 스티렌-아크릴로니트릴 30 중량부와 디비닐벤젠 3 중량부로 이루어지며, 코어 사이즈가 130 nm이고 코어 두께가 20 nm이며, 최종 아크릴계 그라프트 공중합체의 겔 함량이 94%이며 팽윤 지수가 6인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0063] **비교예 3**

[0064] 실시예 1에서 시드로 부틸 아크릴레이트 10 중량부, 코어로 부틸 아크릴레이트 50 중량부, 및 셀로 스티렌-아크릴로니트릴 40 중량부와 디비닐벤젠 4 중량부로 이루어지며, 코어 사이즈가 230 nm이고 코어 두께가 0 nm(층의 구분이 불분명해짐)이며, 최종 아크릴계 그라프트 공중합체의 겔 함량이 96%이며 팽윤 지수가 4인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0065] **비교예 4**

[0066] 실시예 1에서 시드 조성이 스티렌-부틸 아크릴레이트이며, 아크릴계 그라프트 공중합체의 시드와 매트릭스와의 굴절율 차이=0.06인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0067] **비교예 5**

[0068] 실시예 1에서 코어 조성이 부틸 아크릴레이트-스티렌이며, 아크릴계 그라프트 공중합체의 코어와 매트릭스와의 굴절율 차이=0.05인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0069] **비교예 6**

[0070] 실시예 1에서 셀 제조시 디비닐벤젠을 미사용하고 아크릴계 그라프트 공중합체의 겔 함량이 85%이며 팽윤 지수가 8인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0071] **비교예 7**

[0072] 실시예 1에서 시드로 스티렌 4 중량부, 코어로 부틸 아크릴레이트 55 중량부, 및 셀로 스티렌-아크릴로니트릴 41 중량부(디비닐벤젠 미포함)로 이루어지며 코어 사이즈가 270 nm이고 코어 두께가 40 nm이며 최종 아크릴계 그라프트 공중합체의 겔 함량이 87%이며 팽윤 지수가 8인 것을 제외하고는 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0073] **비교예 8**

[0074] 실시예 8에서 시드로 스티렌 4 중량부, 코어로 부틸 아크릴레이트 55 중량부, 및 셀로 스티렌-아크릴로니트릴 41 중량부(디비닐벤젠 미포함)로 이루어지며 코어 사이즈가 270 nm이고 코어 두께가 40 nm이며 최종 아크릴계 그라프트 공중합체의 겔 함량이 87%이며 팽윤 지수가 8인 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 열가소

성 수지 조성물을 제조하였다.

비교예 9

실시에 9에서 시드로 스티렌 4 중량부, 코어로 부틸 아크릴레이트 55 중량부, 및 셀로 스티렌-아크릴로니트릴 41 중량부(디비닐벤젠 미포함)로 이루어지며 코어 사이즈가 270 nm이고 코어 두께가 40 nm이며 최종 아크릴계 그라프트 공중합체의 겔 함량이 87%이며 팽윤 지수가 8인 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

상기의 열가소성 수지 조성물은 아래와 같은 방법들을 통하여 물성을 평가하였다:

(1)굴절율: 분말을 압축가공하여 refractometer(Metricon 2010)로 측정하였다.

(2)시드/코어/셀의 평균 입경: 라텍스를 다이나믹 레이저 라이트 스캐터링법으로 NICOMP 380 Particle Size Analyzer를 이용하여 측정하였다.

(3) Izod 충격 강도(1/8' notched at 23 °C, kgf · cm/cm): ASTM D-256 방법에 의해 측정하였다.

(4) 수지 착색성: 수지 가공시 0.1 wt% 카본블랙을 첨가하여 색차계를 이용하여 착색성 측정 시편의 L값을 측정하였다. L값이 낮을수록 진한 흑색을 띠게 되어 안료 착색성이 좋음을 의미한다.

(5) 열안정성: 가공온도보다 40 °C 높은 온도에서 20분간 체류하여 변화된 정도를 판별하기 위해 색차계로 변색 정도(ΔE)를 측정하였다. 여기서 ΔE는 내후성 실험 전후의 CIE Lab 값의 산술 평균값이며, 0에 가까울수록 열안정성이 좋음을 나타낸다.

상기 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 9에 대한 물성 평가 결과를 상기 수학적 1 및 2의 코어 두께/사이즈, 제시한 굴절율 차이(시드와 셀의 굴절율은 매트릭스 수지 대비 0.05 이하, 코어의 굴절율은 매트릭스 수지 대비 0.07 이상) 등에 기초하여 하기표 1 및 2에 정리하였다.

표 1

구분	비교예 1-3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7-9
시드 굴절율		부적절			
코어 굴절율			부적절		
코어 두께/사이즈	부적절				부적절
가교제/겔 함량				부적절	부적절

표 2

구분	충격강도(23°C)	충격강도(-30°C)	착색성	열안정성
실시예 1	90	25	26.1	2.7
실시예 2	89	23	26.5	2.7
실시예 3	92	28	26.8	2.5
실시예 4	91	26	26.4	2.8
실시예 5	90	27	26.9	2.4
실시예 6	93	32	26.9	2.5
비교예 1	95	28	28.8	2.9
비교예 2	65	11	26.3	3.3
비교예 3	92	28	29.6	2.6
비교예 4	89	27	28.5	2.7
비교예 5	52	7	26.3	2.6
비교예 6	76	16	27.6	5.2

실시예 7	78	35	27.0	3.1
비교예 7	65	28	30.3	5.9
실시예 8	68	40	26.5	2.4
비교예 8	62	36	28.9	4.7
실시예 9	140	74	-	3.5
비교예 9	129	61	-	6.6

- [0086] 상기 표 2로부터 보듯이, 실시예 1 내지 9는 모두 상온 및 저온 충격강도의 물성을 비교예와 비교해볼 때 동등 이상을 유지하면서도 착색성이 뛰어나며 열 안정성도 우수함을 알 수 있었다.
- [0087] 한편, 표 2에서 보듯이, 코어 두께가 부적절한 비교예 1-3, 7-9의 경우에는 두께가 일정 이상 두꺼우면 착색성이 떨어지며, 일정 이하로 얇으면 충격이 크게 떨어짐을 알 수 있었고, 비교예 4의 경우는 시트와 매트릭스의 굴절율이 부적절한 경우 착색성이 떨어졌으며, 비교예 5의 경우는 코어로 굴절율이 높은 스티렌을 사용한 경우 충격이 저하됨을 알 수 있었다.
- [0088] 또한, 셀 중합 시에 가교성 비닐 화합물을 사용하지 않아 겔 함량이 부적절한 경우 충격강도와 열안정성이 저하됨을 알 수 있었다.