

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 2월 9일 (09.02.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/018166 A1

- (51) 국제특허분류: *C08L 33/12* (2006.01) *C08L 55/02* (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/009593
- (22) 국제출원일: 2010년 12월 30일 (30.12.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2010-0076043 2010년 8월 6일 (06.08.2010) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.)** [KR/KR]; 경상북도 구미시 공단동 290, 730-710 Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: **김진영 (JIN, Young Sub)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, 437-711 Gyeonggi-do (KR). **권소영 (KWON, So Young)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, 437-711 Gyeonggi-do (KR). **홍재근 (HONG, Jae Keun)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, 437-711 Gyeonggi-do (KR). **선희룡 (SUN, Ho Ryong)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, 437-711 Gyeonggi-do (KR). **이승대 (LEE, Seung Dae)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, 437-711 Gyeonggi-do (KR). **이병도 (LEE, Byeong Do)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, 437-711 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **특허법인아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE)**; 서울 강남구 역삼동 648번지 허바허바빌딩 6층, 135-911 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: WEATHER-RESISTANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION WITH EXCELLENT LOW GLOSS CHARACTERISTIC, DIMENSIONAL STABILITY, AND SURFACE IMPACT RESISTANCE

(54) 발명의 명칭: 저광 특성과 치수안정성 및 면충격성이 우수한 내후성 열가소성 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a weather-resistant thermoplastic resin composition with excellent low gloss characteristic, dimensional stability, and surface impact resistance. The composition comprises: a thermoplastic resin (A) containing (meth)acrylic acid alkyl ester polymer (a) and aromatic vinyl-vinyl cyanide copolymer (b); and acrylic-based graft resin (C) wherein the (meth)acrylic acid alkyl ester polymer (a) forms a dispersed phase in a network form, and the aromatic vinyl-vinyl cyanide copolymer (b) forms a continuous phase.

(57) 요약서: 본 발명은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 및 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)를 포함하는 열가소성 수지(A); 및 아크릴계 그래프트 수지(B);를 포함하며, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)는 네트워크 형상의 분산상을 이루고, 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)는 연속상을 이루는 것을 특징으로 하는 저광특성과 치수안정성 및 면충격성이 우수한 내후성 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.



WO 2012/018166 A1

명세서

발명의 명칭: 저광 특성과 치수안정성 및 면충격성이 우수한 내후성 열가소성 수지 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 내후성 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 열가소성 수지의 형상을 조절하여 저광 특성과 치수안정성 및 면충격성이 우수한 내후성 열가소성 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 일반적으로 ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 수지는 내충격성과 가공성이 뛰어나고, 기계적 강도나 열변형 온도 등이 우수하며, 미려한 외관특성으로 인하여 자동차, 전기·전자, 사무기기, 가전제품, 완구류, 문구류 등 다양한 용도에 널리 사용되고 있다. 그러나 ABS 수지에 사용되는 부타디엔계 고무성분은 화학적으로 불안정한 이중 결합을 함유하고 있어, 태양광 및 자외선에 의해 쉽게 노화된다. 따라서 ABS 수지는 옥외에 사용되는 전기·전자 부품, 농기구소재, 도로표지판, 건축용 마감자재, 도어판넬, 창틀, 레저/생활용품, 스포츠용품, 자동차용품 등의 용도에는 제한적으로만 사용되고 있는 실정이다. 이러한 ABS 수지의 내후성을 개선하기 위하여 내후안정제를 첨가하는 방법이 사용되고 있으나 효과는 크지 않으며, 부타디엔계 고무 대신에 화학적으로 안정한 아크릴계 고무를 사용하는 ASA(아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴)수지로 대체하는 연구가 활발히 진행 중이다.
- [4] 한편, 최근에는 환경문제로 인하여 코팅이나 도장을 하지 않고 열가소성 수지를 직접 사용하고자 하는 추세이며, 고급스러운 외관을 선호하는 소비자들의 감성품질 수준을 만족시키기 위하여 저광 특성의 열가소성 수지에 대한 수요가 증가하고 있다. 특히, ASA수지는 옥외에서 사용되는 특성상 저광 특성이 많이 요구된다. 저광의 특성을 발현하기 위한 종래의 기술로는 성형물 표면을 양각처리를 하거나 광택이 낮은 물질로 도포하는 방법을 사용하였으나, 이 방법들은 가공비용이 높고, 표면광택이 충분히 낮아지지 않는 단점을 가지고 있다. 따라서 충분히 낮은 광택 특성을 발현시키기 위하여 ASA수지 자체를 개질하려는 다양한 시도가 있었다.
- [5] 또한, 옥외에서 사용되는 ASA 수지는 일반적으로 PVC 등과 같은 선형 열팽창계수가 낮은 재질과 공압출 되어 사용되는 경우가 많으므로, ASA수지의 선형열팽창계수를 낮추어 성형품의 휨 현상을 없애려는 시도가 있었다.
- [6] 미국특허 제6,696,165호에서는 폴리알킬테레프탈레이트로 대표할 수 있는 결정질 중합체 0.1 내지 20 중량부를 첨가하였으며, 미국특허

- 제6,395,828호에서는 에폭시 및 아민 화합물의 반응에 의해 생성된 화합물 0.5 내지 15중량부를 첨가하여 ASA수지의 광택을 낮추는 방법을 개시하고 있다.
- [7] 미국특허 제5,475,053호, 제4,652,614호 등에서는 구형의 그래프트 공중합체를 소광제로 사용하여 수지의 광택을 낮추는 방법을 개시하고 있으며, 미국특허 제4,169,869호, 제4,460,742호, 제5,580,924, 한국공개특허 제2008-0036790호 등에서는 다양한 공중합체를 첨가제로 사용하여 광택을 낮추는 방법을 개시하고 있다.
- [8] 또한, 미국특허 제4,668,737호 및 제5,237,004호 등에서는 0.05~20 μm 혹은 2~15 μm 의 코어/셸(core/shell) 구조의 대입경의 고무입자를 사용하여 광택을 낮추는 방법을 개시하고 있다.
- [9] 그러나 상기의 기술과 같이 첨가제를 사용하는 경우에는 제조비용이 높아질 뿐 아니라 박리문제, 면충격성 감소 문제, 부분적으로 광택이 높아지는 문제가 발생할 수 있다. 아울러 크기가 큰 고무입자를 사용하는 경우는 광택이 낮아지는 장점이 있으나 충격강도가 급격히 나빠지는 단점이 있다.
- [10]
- [11] 한편, 미국특허 제3,426,101호, 제6,187,862호, 일본공개특허 평7-316243호, 한국특허 제10-0440474호 및 한국특허출원 제2006-0051425호 등에서 개시된 것과 같이 통상의 기술에 의하여 ASA수지를 제조하는 방법은 알킬 아크릴레이트계 라텍스 코어의 제조 단계, 코어 외층에 스티렌과 아크릴로니트릴을 그래프트 중합하여 그래프트 중합체를 제조 단계 및 제조된 그래프트 중합체와 스티렌계 열가소성 수지를 용융혼련 단계로 이루어지는 것이 보통이다. 그러나 이러한 다단계의 제조 방법으로 ASA수지를 제조하는 것은 제조비용이 높아지고, 라텍스 제조공정에서 사용되는 다양한 유화제 및 안정제로 인하여 칼라 특성이 나빠지는 단점이 있다.
- [12] 미국특허 제5,910,553호, 제6,111,024호, 제6,051,656호 등에서는 용액중합에 의하여 알킬아크릴계 공중합체를 제조하고, 이를 건조시킨 후 스티렌계 단량체 및 아크릴로니트릴계 단량체에 투입하여 벌크중합을 진행하다가 서스펜션 중합으로 전환하는 방법에 의하여 ASA 수지를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 이 방법은 상업적으로 이용하기에 적합하지 않으며, 서스펜션으로부터 최종제품을 회수하는 과정이 추가로 필요하다는 단점을 가지고 있다.
- [13] 한국공개특허공보 제2009-0073608호에서는 유리섬유 5 ~ 40 중량%를 투입하여 내후성수지의 치수안정성의 향상시키는 방법을 개시하고 있으나, 이 방법은 사출성형품의 치수안정성을 향상시키는 데 효과가 있을 수 있지만, 단독으로 압출성형품을 제조하는 경우, 또는 PVC 등 타 재료와 공압출 하여 성형품을 제조하는 경우에는 압출성이 좋지 않으며, 표면 특성이 나빠지는 단점을 가지고 있다.
- [14] 이상에서 살펴본 바와 같이, 내후성이 우수한 ASA수지의 저광 특성과 치수안정성 및 면충격성을 향상시키기 위한 많은 기술적인 시도가 있었으나

종래의 기술로는 충분한 효과를 얻지 못하였다.

[15]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[16]

본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 저광 특성과 치수안정성 및 면충격성이 우수한 내후성 열가소성 수지 조성물을 제공함을 목적으로 한다.

[17]

본 발명의 다른 목적은 상기 저광 특성과 치수안정성 및 면충격성이 우수한 내후성 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[18]

과제 해결 수단

[19]

하나의 양태로서, 본 발명은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 및 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)를 포함하는 열가소성 수지(A); 및 아크릴계 그래프트 수지(B);를 포함하며, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)는 네트워크 형상의 분산상을 이루고, 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)는 연속상을 이루는 것을 특징으로 하는, 저광특성과 치수안정성 및 면충격성이 우수한 내후성 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

[20]

[21]

본 발명의 상기 열가소성 수지(A)는 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 약 5 내지 약 35 중량% 및 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b) 약 65 내지 약 95 중량%를 포함할 수 있다.

[22]

또한, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 불포화 카르복실산 또는 그 무수물, 및 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물로부터 유도된 단위를 포함할 수 있다. 또한, 상기 혼합물은 방향족 비닐계 화합물 및 시안화 비닐계 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 상기 혼합물을 구성하는 각 성분들의 구체적 함량은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물 약 60 내지 약 95 중량%, 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 약 1 내지 약 20 중량%, 방향족 비닐계 화합물 약 0 내지 약 20 중량%, 및 시안화 비닐계 화합물 약 0 내지 약 10 중량%를 포함할 수 있으며, 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물은 상기 불포화 카르복실산 또는 그 무수물에 대하여 약 0.1 내지 약 3 당량비로 중합되는 것이 바람직하다.

[23]

또한, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 단위, 및 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 단위를 주쇄로 포함하며, 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 단위의 카르복실기는 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물과 에스테르 결합에 의해 연결되며, 이에 따라 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 사슬들이 서로 연결되어 네트워크 형상의 분산상을 이루게 된다.

[24]

[25] 본 발명의 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)는 방향족 비닐계 화합물 및 시안화 비닐계 화합물을 중합시켜 제조할 수 있으며, (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물을 추가로 포함시켜 중합할 수 있다. 이때, 상기 중합물의 각 구성성분은 방향족 비닐계 화합물 약 60 내지 약 95 중량%, 시안화 비닐계 화합물 약 5 내지 약 40 중량%, 및 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물 약 0 내지 약 10 중량%로 함유될 수 있다. 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)의 중량 평균 분자량은 약 150,000 내지 약 300,000 g/mol 일 수 있다.

[26]

[27] 본 발명의 상기 아크릴계 그래프트 수지(B)는 (메타)아크릴계 고무에 방향족 비닐계 화합물 및 시안화 비닐계 화합물을 포함하는 단량체 혼합물을 그래프트 중합시켜 제조할 수 있으며, 바람직하게는 (메타)아크릴계 고무 약 10 내지 약 60 중량%에 방향족 비닐계 화합물-시안화 비닐계 화합물 공중합체 약 40 내지 약 90 중량%가 그래프트된 공중합체이다. 또한, 상기 아크릴계 그래프트 수지(B)의 평균 고무입경은 약 0.05 내지 약 1 μm 인 것이 바람직하다.

[28]

[29] 본 발명의 상기 내후성 열가소성 수지는 네트워크 형상의 분산상을 이루는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 및 연속상을 이루는 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)를 포함하는 열가소성 수지(A) 약 70 내지 약 85 중량부 및 아크릴계 그래프트 수지(B) 약 15 내지 약 30 중량부를 용융 혼합하여 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 내후성 열가소성 수지는 연속상 및 네트워크 형상의 분산상을 이루는 수지 성분 내에 아크릴계 그래프트 수지(B)의 고무 입자가 분산되어 뛰어난 면충격성 향상효과를 가져오는 특징이 있다.

[30]

[31] 또 다른 양태로서, 본 발명은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 및 불포화 카르복실산 또는 그 무수물을 포함하는 제1단량체 혼합물을 직렬로 연결된 복수의 반응기 중 제1반응기에 연속적으로 투입하여 중합하는 단계; 상기 중합물과, 방향족 비닐계 화합물 및 시안화 비닐계 화합물을 포함하는 제2단량체 혼합물, 및 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물을 제2반응기에 연속적으로 투입하여 중합하여 열가소성 수지(A)를 제조하는 단계; 상기 단계와 별도로, 아크릴계 고무에 방향족 비닐계 화합물 및 시안화 비닐계 화합물을 중합하여 아크릴계 그래프트 수지(B)를 제조하는 단계; 및 상기 열가소성 수지(A) 및 아크릴계 그래프트 수지(B)를 용융 혼합하는 단계;를 포함하는 저광 특성과 치수안정성 및 면충격성이 우수한 내후성 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

[32]

발명의 효과

- [33] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 ASA(아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴)수지의 형상을 조절하고, 고무 입자를 분산 적용시킴으로써, 내후성, 내열성, 박리 특성, 황색도, 유동성 등의 물성이 우수할 뿐만 아니라, 동시에 뛰어난 저광 특성, 치수안정성 및 면충격성을 가짐을 특징으로 한다.
- [34] 따라서, 내후성, 저광특성 및 면충격성이 동시에 요구되는 각종 외장재 및 부품, 특히, 옥외에 사용되는 전기·전자 부품, 농기구소재, 도로표지판, 건축용 마감자재, 도어판넬, 창틀, 레저/생활용품, 스포츠용품, 자동차용품 등의 제조시 유용하게 적용될 수 있다.

[35]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [36] 본 발명의 저광특성과 치수안정성 및 면충격성이 우수한 내후성 열가소성 수지 조성물은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 및 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)를 포함하는 열가소성 수지(A); 및 아크릴계 그래프트 수지(B);를 포함하며, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)는 네트워크 형상의 분산상을 이루고, 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)는 연속상을 이루는 것을 특징으로 한다.

- [37] 이하, 본 발명의 구성을 보다 상세히 설명한다.

[38]

[39] (A) 열가소성 수지

- [40] 상기 열가소성 수지 조성물은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 약 5 내지 약 35 중량% 및 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b) 약 65 내지 약 95 중량%를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 약 5 내지 약 25 중량% 및 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b) 약 75 내지 약 95 중량%로 포함한다. 상기 함량 범위에서 저광 특성과 치수안정성 및 면충격성의 동시 개선 효과를 얻을 수 있다.

- [41] 본 발명의 상기 열가소성 수지 조성물에서 네트워크 형상의 분산상을 이루는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 불포화 카르복실산 또는 그 무수물, 및 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물로부터 유도된 단위를 포함하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물과 불포화 카르복실산 또는 그 무수물이 중합되어, (메타)아크릴산 알킬 에스테르 단위, 및 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 단위를 주쇄로 포함하여, (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)의 사슬들을 구성하게 된다. 그리고 상기 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 단위의 카르복실기는 상기 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물의 히드록시기와 에스테르 결합에 의해 연결된다. 이에 따라 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)의 사슬들이 서로 연결되어 분산상을 이루게 된다.

- [42] 또한, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 제조를 위한 상기 혼합물은 방향족 비닐계 화합물 및 시안화 비닐계 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 이때 상기 혼합물을 구성하는 각 성분들의 구체적 함량은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물 약 60 내지 약 95 중량%, 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 약 1 내지 약 20 중량%, 방향족 비닐계 화합물 약 0 내지 약 20 중량%, 및 시안화 비닐계 화합물 약 0 내지 약 10 중량%를 포함할 수 있으며, 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물은 상기 불포화 카르복실산 또는 그 무수물에 대하여 약 0.1 내지 약 3 당량비로 중합되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물 약 75 내지 약 95 중량%, 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 약 1 내지 약 10 중량%, 방향족 비닐계 화합물 약 1 내지 약 10 중량%, 시안화 비닐계 화합물 약 1 내지 약 8 중량%로 포함하며, 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물은 상기 불포화 카르복실산 또는 그 무수물에 대하여 약 0.1 내지 약 2.5 당량비로 중합될 수 있다. 가장 바람직하게는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물 약 80 내지 약 95 중량%, 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 약 1 내지 약 5 중량%, 방향족 비닐계 화합물 약 2 내지 약 8 중량%, 시안화 비닐계 화합물 약 1 내지 약 5 중량%로 포함하며, 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물은 상기 불포화 카르복실산 또는 그 무수물에 대하여 약 0.5 내지 약 2.0 당량비로 중합될 수 있다.
- [43] 각 성분들의 함량이 상기의 조성 범위에 포함될 때, 열가소성 수지 조성물이 내후성, 저광 특성, 치수안정성 및 면충격성을 충분히 발휘할 수 있다. 특히, 상기 불포화 카르복실산 또는 그 무수물에 대하여 상기 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물의 당량비가 약 0.1 내지 약 3으로 중합될 때, 중합체(a) 사슬들 간의 연결이 충분하여 네트워크 형상의 분산상을 이룰 수 있으며, 과량 투입시 반응에 참여하지 않는 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물이 연속상 내에서 존재하여 가소제와 같은 작용을 하게 되어 내열특성이 급격하게 나빠지는 것을 방지할 수 있다.
- [44]
- [45] 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)를 이루는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물은 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬 그룹을 갖는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물인 것이 바람직하다. 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 펜틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 헵틸 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 2-에틸 헥실 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헵틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 부틸 아크릴레이트이지만, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 적용될 수 있다.

- [46] 상기 방향족 비닐계 화합물로는 스티렌(styrene), 알파메틸 스티렌(α -methyl styrene), 파라메틸 스티렌(p-methyl styrene)등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 스티렌이지만, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 적용될 수 있다.
- [47] 상기 시안화 비닐계 화합물로는 아크릴로니트릴(acrylonitrile), 메타크릴로니트릴(methacrylonitrile), 에타크릴로니트릴(ethacrylonitrile) 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 아크릴로니트릴이지만, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 적용될 수 있다.
- [48] 상기 불포화 카르복실산 또는 그 무수물로는 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 말레인산(maleic acid), 무수말레인산(maleic anhydride), 푸마르산(fumaric acid), 무수푸마르산(fumaric anhydride) 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 아크릴산이지만, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 적용될 수 있다.
- [49] 상기 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물은 2 내지 10개의 히드록시기를 갖는 것이 바람직하며, 2 내지 5개의 히드록시기를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 또한 상기 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물은 분자 내에 있는 모든 탄소 원자가 단일 결합만으로 결합되어 있는 포화 화합물(saturated compound)인 것이 바람직하다. 상기 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물의 예는 탄소 원자수 2 내지 10의 알칸디올, 폴리알킬렌글리콜, 폴리올 및 이들의 혼합물 등을 포함한다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 적용될 수 있다. 상기 탄소 원자수 2 내지 10의 알칸디올의 예는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올 등을 포함하며, 반드시 이에 제한되지 않는다. 상기 폴리알킬렌글리콜의 예로는 폴리에틸렌글리콜이나 폴리프로필렌글리콜 등이 가능하며, 폴리에틸렌글리콜(PEG)은 분자량에 따라 PEG300, PEG600, PEG1500 등을 포함하며, 반드시 이에 제한되지 않는다. 상기 폴리올의 예는 자일리톨, 글리세린, 에리스리톨(erythritol), 소르비톨, 및 수산화가(Hydroxy Value)가 약 50 ~ 500이고 분자량이 약 500 ~ 5000인 아크릴계 또는 에테르계 폴리올 등을 포함하며, 반드시 이에 제한되지 않는다.
- [50]
- [51] 본 발명의 상기 열가소성 수지 조성물의 연속상을 이루는 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)는 방향족 비닐계 화합물 및 시안화 비닐계 화합물을 중합시켜 제조할 수 있으며, (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물을 추가로 포함시켜 중합할 수 있다. 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)를 구성하는 각 성분은 방향족 비닐계 화합물 약 60 내지 약 95 중량%, 시안화 비닐계 화합물 약 5 내지 약 40 중량%, 및 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물 약 0 내지 약 10 중량%로 포함시켜 중합할 수 있으며, 바람직하게는 방향족 비닐계 화합물 약 60 내지 약 84 중량%, 시안화 비닐계 화합물 약 15 내지 약 35

중량%, 및 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물 약 1 내지 약 5 중량%이다. 각 성분들의 함량이 상기의 조성 범위에 포함될 때, 내후성 열가소성 수지 조성물의 기본적인 물성인 내충격성, 황색도, 유동 특성 등이 급격히 변화하지 않고 안정적인 장점이 있다.

[52]

[53] 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)를 이루는 방향족 비닐계 화합물로는 스티렌, 알파메틸 스티렌, 파라메틸 스티렌 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 스티렌이지만, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 적용될 수 있다.

[54] 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)에 사용되는 시안화 비닐계 화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 아크릴로니트릴이지만, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 적용될 수 있다.

[55] 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)를 이루는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물에는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬 그룹을 갖는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물인 것이 바람직하다. 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 펜틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 헵틸 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 2-에틸 헥실 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헵틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 부틸 아크릴레이트이지만, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 적용될 수 있다.

[56]

[57] 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)의 중량 평균 분자량은 약 150,000 내지 약 300,000 g/mol, 바람직하게는 약 180,000 내지 약 250,000g/mol이다. 상기 중량 평균 분자량 범위에서 적절한 분산상의 크기를 확보할 수 있어 박리가 일어나지 않고, 충격강도 및 저광 특성이 우수한 장점이 있다.

[58] 본 발명에 따른 열가소성 수지(A)는 연속 피상 중합에 의하여 제조될 수 있다. 일반적으로 고무상을 제조하는 방법인 에멀전 중합법, 현탁중합법 등의 방법으로는 상기에서 설명한 분산상을 제조하기가 용이하지 않고, 연속상을 구성하는 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체를 별도로 제조하여 용융압출 등의 방법으로 최종 제품을 제조하여야 하므로, 저광 특성이 우수한 내후성 열가소성 수지 조성물을 효율적으로 제조하는 것이 어렵기 때문이다.

[59]

[60] (B) 아크릴계 그래프트 수지

[61] 본 발명의 아크릴계 그래프트 수지(B)는 (메타)아크릴계 고무에 방향족 비닐계

화합물 및 시안화 비닐계 화합물을 포함하는 단량체 혼합물을 그래프트 중합시켜 제조할 수 있으며, 바람직하게는 (메타)아크릴계 고무 약 10 내지 약 60 중량%에 방향족 비닐계 화합물-시안화 비닐계 화합물 공중합체 약 40 내지 약 90 중량%가 그래프트된 공중합체이다. 이러한 함량 범위에서 적절한 충격강도 및 유동성을 확보할 수 있다. 상기 아크릴계 그래프트 수지의 중합 방법은 당업계에 공지된 통상의 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 유화중합, 현탁중합 등이 가능하고, 바람직하게는 유화 그래프트 중합방법을 이용한다.

[62]

[63] 상기 아크릴계 그래프트 공중합체(B)를 제조하기 위한 아크릴계 고무는 탄소수 2 내지 8 개의 알킬(메타)아크릴레이트의 중합체가 사용될 수 있다. 구체적으로 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 부틸아크릴레이트이다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

[64] 상기 아크릴계 고무 입자의 평균입경은 약 0.05 내지 약 1 μm 의 범위가 가능하며, 바람직하게는 약 0.07 내지 약 0.7 μm 의 범위, 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.5 μm 의 범위이다. 상기 평균입경 범위에서 적절한 충격강도를 확보할 수 있다.

[65] 상기 아크릴계 고무에 그래프트되는 방향족 비닐 화합물-시안화 비닐 화합물 공중합체는 방향족 비닐 화합물 약 60 내지 약 80 중량% 및 시안화 비닐 화합물 약 20 내지 약 40 중량%의 공중합체일 수 있다. 이러한 함량 범위에서 적절한 충격강도 및 유동성을 확보할 수 있다.

[66] 상기의 방향족 비닐 화합물은 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 비닐 톨루엔 등이 사용될 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

[67] 상기의 시안화 비닐 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 등이 사용될 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

[68]

[69] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 종래의 내후성 열가소성 수지 조성물에 비해 매우 탁월한 저광 특성을 갖는다. 바람직하게 상기 열가소성 수지 조성물은 75도 광택기를 이용하여 측정한 광택도가 약 30 이하이고, 바람직하게는 약 21 이하이다.

[70] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 종래의 내후성 열가소성 수지 조성물에 비해 매우 탁월한 치수안정성을 갖는다. 바람직하게 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D 696 방법으로 20°C~130°C 온도범위에서 측정한 CLTE(Coefficient of Linear Thermal Expansion)가 약 100 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 이하이다.

- [71] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 내후성 열가소성 수지의 기본적인 물성인 우수한 유동성, 내열성, 박리특성, 황색도 등을 유지하면서, 뛰어난 저광 특성과 치수안정성 및 면충격성을 가진다. 따라서 상기 열가소성 수지는 내후성과 저광 특성 및 면충격성이 함께 요구되는 전기·전자 부품, 농기구 소재, 도로 표지판, 건축용 마감자재, 도어판넬, 창틀, 레저/생활용품, 스포츠 용품, 자동차 용품 등에 널리 사용될 수 있다.
- [72] 상기와 같은 제품들을 제조하기 위하여 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물을 성형하는 방법으로는 (공)압출, 사출 혹은 캐스팅 등이 폭넓게 적용될 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것이 아니다. 상기 성형방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 용이하게 실시될 수 있다.
- [73]
- [74] 한편, 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 후술하는 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 따라 제조될 수 있다.
- [75] 본 발명의 상기 저광 특성과 치수안정성 및 면충격성이 우수한 내후성 열가소성 수지 조성물은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 및 불포화 카르복실산 또는 그 무수물을 포함하는 제1단량체 혼합물을 직렬로 연결된 복수의 반응기 중 제1반응기에 연속적으로 투입하여 중합하는 단계; 상기 중합물과, 방향족 비닐계 화합물 및 시안화 비닐계 화합물을 포함하는 제2단량체 혼합물, 및 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물을 제2반응기에 연속적으로 투입하여 중합하여 열가소성 수지(A)를 제조하는 단계; 상기 단계와 별도로, 아크릴계 고무에 방향족 비닐계 화합물 및 시안화 비닐계 화합물을 중합하여 아크릴계 그래프트 수지(B)를 제조하는 단계; 및 상기 열가소성 수지(A) 및 아크릴계 그래프트 수지(B)를 용융 혼합하는 단계;를 포함하여 이루어진다.
- [76]
- [77] 열가소성 수지(A) 제조 단계
- [78] 먼저, 상기 열가소성 수지(A) 제조는 구체적으로, (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물과 불포화 카르복실산 또는 그 무수물을 혼합하여 제1단량체 혼합물을 제조한다. 그리고 상기 제1단량체 혼합물을 직렬 연결된 복수의 반응기 중 제1 반응기에 연속적으로 투입하여, 상기 제1 단량체 혼합물을 중합시켜 중합물을 제조한다. 상기 제1 단량체 혼합물은 선택적으로 방향족 비닐계 화합물 및 시안화 비닐계 화합물을 더 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 제1 단량체 혼합물은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물 약 60 내지 약 95 중량%, 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 약 1 내지 약 20 중량%, 방향족 비닐계 화합물 약 0 내지 약 20 중량% 및 시안화 비닐계 화합물 약 0 내지 약 10 중량%를 포함할 수 있다. 상기 제1 단량체 혼합물에서 각 성분들의 함량이 상기의 조성 범위에 포함될 때 최종 제조되는 열가소성 수지 조성물이 내후성과 저광 특성 및 치수안정성을 충분히 발현할 수 있다.

- [79] 상기 제1 단량체 혼합물에 포함된 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물과, 불포화 카르복실산 또는 그 무수물은 제1 반응기에서의 중합 반응을 통해 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)의 주쇄를 구성하게 된다. 또한 제1 단량체 혼합물이 방향족 비닐계 화합물과 시안화 비닐계 화합물을 더 포함하는 경우, 중합체(a)의 사슬들은 방향족 비닐계 화합물 단위와 시안화 비닐계 화합물 단위를 더 포함하게 된다.
- [80]
- [81] 상기 제1반응기에서 제1단량체 혼합물로부터 중합물이 제조되면, 상기 중합물을 제2반응기에 연속으로 투입하는 동시에, 방향족 비닐계 화합물 및 시안화 비닐계 화합물을 포함하는 제2단량체 혼합물과 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물을 제2 반응기에 연속으로 투입한다. 그리고 상기 중합물, 제2단량체 혼합물 및 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물을 제2 반응기에서 중합시킨다. 상기 제2단량체 혼합물은 선택적으로 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물을 더 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 제2단량체 혼합물은 방향족 비닐계 화합물 약 60 내지 약 95 중량%, 시안화 비닐계 화합물 약 5 내지 약 40 중량%, 및 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물 약 0 내지 약 10 중량%를 포함할 수 있다. 상기 제2단량체 혼합물에서 각 성분들의 함량이 상기의 조성 범위에 포함될 때, 열가소성 수지 조성물의 기본적인 물성인 면충격성, 황색도, 유동 특성 등이 급격히 변화되지 않으며 안정적인 장점이 있다.
- [82]
- [83] 제1 반응기에 중합된 중합물은 제2반응기에서 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물과 반응하여 네트워크 형상의 분산상을 이루게 된다. 구체적으로, 제1반응기에서 중합된 중합물의 사슬들에 포함된 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 단위에 존재하는 카르복실기는 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물에 존재하는 히드록시기와 에스테르 결합에 의해 연결되어 네트워크 형상의 분산상을 이루며, 우수한 저광 특성을 발현하게 된다. 또한, 방향족 비닐계 화합물, 시안화 비닐계 화합물 및 선택적으로 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물을 포함하는 제2단량체 혼합물은 제2반응기에서 중합되어 연속상을 이루게 된다.
- [84] 상기 제1반응기 및 제2반응기에 투입되는 각 성분은 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 및 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)에서 설명한 바와 동일하므로 중복을 피하기 위하여 생략한다.
- [85] 본 발명의 상기 제조방법은 제1반응기에서 상기 중합물로의 중합전환율은 약 85 내지 약 95%인 것이 바람직하고, 약 90 내지 약 95%인 것이 보다 바람직하다. 제1반응기에서의 중합전환율이 상기 범위일 때 미반응물이 거의 남지 않아 후속하는 반응에서 분산상 형성이 용이하며, 중합시간이 적절하여 제조비용을 절감할 수 있다.

[86]

[87] 상기 제1단량체 혼합물은 개시제와 함께 제1 반응기에 투입되어 중합되며, 선택적으로 용매 및 분자량 조절제를 더 사용할 수 있다. 또한 제2단량체 혼합물도 개시제와 함께 제2 반응기에 투입되어 중합되며, 선택적으로 용매 및 분자량 조절제를 더 사용할 수 있다.

[88] 제1반응기에서, 상기 제1 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 용매는 약 5 내지 약 200 중량부로 투입되는 것이 바람직하고, 개시제는 약 0.1 내지 약 0.4 중량부로 투입되는 것이 바람직하며, 분자량 조절제는 약 0 내지 약 0.2 중량부로 투입되는 것이 바람직하다. 또한, 제2반응기에서, 상기 제2 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 용매는 약 0 내지 약 20 중량부로 투입되는 것이 바람직하고, 개시제는 약 0.01 내지 약 0.05 중량부로 투입되는 것이 바람직하며, 분자량 조절제는 약 0 내지 약 0.5 중량부로 투입되는 것이 바람직하다.

[89] 상기 용매로는 에틸벤젠, 자이렌, 톨루엔, 메틸에틸케톤 등이 사용될 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 적용될 수 있다. 상기 용매는 중합과정에서 반응물의 효과적인 열전달 및 교반을 위하여 사용할 수 있다.

[90] 상기 개시제로는 아조비스이소부티로니트릴, 벤조일퍼옥사이드, 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)-2-메틸사이클로헥산, 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)사이클로헥산, 2-비스(4,4-디-*t*-부틸퍼옥시 사이클로헥산)프로판, *t*-헥실 퍼옥시 아이소프로필 모노카보네이트, *t*-부틸 퍼옥시말레익산, *t*-부틸 퍼옥시-3,5,5-트리메틸 헥사노에이트, *t*-부틸 퍼옥시라우레이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(*m*-톨루오일 퍼옥시)헥산, *t*-부틸 퍼옥시 아이소프로필 모노카보네이트, *t*-부틸 퍼옥시 2-에틸헥실 모노카보네이트, *t*-헥실 퍼옥시벤조에이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(벤조일 퍼옥시)헥산, *t*-부틸 퍼옥시아세테이트, 2,2-비스(*t*-부틸 퍼옥시)부탄, *t*-부틸 퍼옥시벤조에이트, *n*-부틸-4,4-비스(*t*-부틸 퍼옥시)발러레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택하여 사용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[91] 상기 분자량 조절제로 *t*-도데실 머캡탄, *n*-도데실 머캡탄 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 분자량 조절제는 분산상의 분자량을 조절하는 역할을 한다.

[92] 또한, 발명의 상기 제조방법은 제1반응기의 반응 온도는 약 60 ~ 120 °C 인 것이 바람직하고, 약 70 ~ 100 °C 인 것이 보다 바람직하다. 또한 제1반응기에서의 체류 시간은 약 6 ~ 10 시간인 것이 바람직하고, 약 7 ~ 9 시간인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 제2반응기의 반응 온도는 약 90 ~ 130 °C 인 것이 바람직하고, 약 100 ~ 120 °C 인 것이 보다 바람직하다. 또한 제2 반응기에서의 체류 시간은 약 1 ~ 4 시간인 것이 바람직하고, 약 1 ~ 3 시간인 것이 보다 바람직하다.

[93]

- [94] 본 발명에서, 상기 제2반응기에 투입되는 반응물이 제1반응기에서 중합된 중합물 약 5 내지 약 15 중량%, 및 제2단량체 혼합물과 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물의 합이 약 85 내지 약 95 중량%로 이루어지도록 유량을 조절하는 것이 바람직하다. 제2 반응기에 투입되는 반응물의 조성을 상기와 같은 조절할 경우, (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 약 5 내지 약 35 중량%와 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b) 약 65 내지 약 95 중량%를 포함하는 열가소성 수지(A)가 제조될 수 있다.
- [95] 또한, 제2 반응기에 투입되는 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물은 제1 반응기에 투입되는 불포화 카르복실산 또는 그 무수물에 대하여 약 0.1 내지 약 3 당량비로 투입하는 것이 바람직하고, 약 0.1 내지 약 2.5 당량비로 투입하는 것이 보다 바람직하며, 약 0.5 내지 약 2.0 당량비로 투입하는 것이 보다 더 바람직하다. 상기 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물이 불포화 카르복실산 또는 그 무수물에 대하여 상기 당량비 범위로 투입될 때, (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 사슬들 간의 연결이 충분하여 분산상을 이루기 용이하며, 과량 투입시 반응에 참여하지 않는 2개 이상의 카르복실기를 갖는 화합물 또는 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물이 연속상 내에 존재하여 가소제와 같은 작용을 하게 되어 내열특성이 급격하게 나빠지는 것을 방지할 수 있다.
- [96]
- [97] 본 발명에서 상기 복수의 반응기는 약 2 ~ 5개의 반응기로 이루어지고, 중합반응은 각 반응기를 거쳐 연속적으로 진행되는 것이 바람직하다.
- [98] 그리고 열가소성 수지(A) 중합이 끝나는 최종 반응기에서의 최종 중합전환율은 약 50 내지 약 70%인 것이 바람직하고, 약 50 내지 약 65%인 것이 보다 바람직하다. 최종 중합전환율이 상기 범위일 때, 단위시간 당 제조되는 열가소성 수지 조성물의 양이 적절하여 상업적으로 유용하며, 적절한 점도를 유지하여 반응열의 제어 및 이송이 용이한 장점이 있다.
- [99] 또한, 상기와 같이 복수의 반응기에서 연속 중합 공정을 통해 분산상과 연속상으로 이루어진 최종 중합물을 제조한 후, 고온과 진공 상태의 탈휘발조를 이용하여 최종 중합물로부터 미반응물을 분리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [100]
- [101] 아크릴계 그래프트 수지(B) 제조 단계
- [102] 본 단계는 상기 열가소성 수지(A) 제조단계와는 별도로, 아크릴계 그래프트 수지(B)는 아크릴계 고무에 방향족 비닐계 화합물 및 시안화 비닐계 화합물을 중합시켜 제조한다. 바람직하게는 아크릴계 합성고무 약 10 내지 약 60 중량부에 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물 혼합물 약 90 내지 약 40 중량부를 혼합하여 통상의 유화 그래프트 중합방법에 의하여 제조할 수 있다.
- [103] 상기 아크릴계 그래프트 수지(B)를 제조하기 위한 아크릴계 합성고무는 탄소수 2 내지 8 개의 알킬아크릴레이트로부터 합성된 것이 바람직하다.

아크릴계 합성고무 입자의 평균입경은 약 0.05 내지 약 1 μm 의 범위가 가능하며, 약 0.1 내지 약 0.5 μm 의 범위가 바람직하다. 입자의 평균입경이 상기 범위일 때 적절한 충격강도를 구현할 수 있다.

- [104] 상기 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물 혼합물은 방향족 비닐 화합물 약 80 내지 약 60 중량부, 시안화 비닐 화합물 약 20 내지 약 40 중량부가 사용되는데, 아크릴계 합성고무에 그래프트 되어 있는 방향족 비닐 화합물-시안화 비닐 화합물 공중합체는 전체 아크릴계 고무에 대하여 약 40 내지 약 70 중량부인 것이 바람직하다. 상기의 알킬아크릴레이트, 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물 등은 아크릴계 그래프트 수지(B)에서 설명한 바와 동일하므로 중복을 피하기 위하여 생략한다.

[105]

[106] 열가소성 수지(A) 및 아크릴계 그래프트 수지(B) 용융 혼합 단계

- [107] 본 단계는 상기 열가소성 수지(A) 및 아크릴계 그래프트 수지(B)를 용융 혼합하여 최종적인 내후성 열가소성 수지를 제조하는 단계이다. 이때 상기 열가소성 수지(A) 70 내지 85 중량부 및 아크릴계 그래프트 수지(B) 약 15 내지 약 30 중량부를 투입시켜 용융 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 함량범위에서 내후성 열가소성 수지의 적절한 내충격성, 저광 특성, 내열 특성 및 치수안정성을 확보할 수 있다.

[108]

- [109] 본 발명의 상기 제조방법으로 제조된 내후성 열가소성 수지의 형상은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)가 연속상을 이루는 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)에서 분산상을 이루되, 사슬이 서로 연결되어 네트워크 형상을 갖게 된다. 상기 분산상들은 에스테르 결합에 의해 서로 연결되어 있다. 또한, 아크릴계 그래프트 수지(B)의 고무 입자들은 네트워크 형상의 분산상을 이루는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 및 연속상을 이루는 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)를 포함한 열가소성 수지 내에서 분산상을 이루고 있다.

[110]

- [111] 본 발명의 내후성 열가소성 수지 조성물은 산화방지제, 열안정제, 활제, UV안정제, 충격보강제, 충전제, 무기물 첨가제, 안정제, 안료, 염료 등의 일반적인 첨가제를 포함할 수 있으며, 부가되는 일반적인 첨가제는 상기 내후성 열가소성 수지의 100중량부에 대하여 약 0 내지 약 20 중량부의 범위 내에서 사용될 수 있다.

- [112] 상기의 방법으로 제조된 내후성 열가소성 수지는 내후성, 내열성, 박리 특성, 황색도, 유동성 등의 물성이 우수하며, 동시에 뛰어난 저광 특성, 치수안정성 및 면충격성을 갖는 특징이 있다.

[113]

발명의 실시를 위한 형태

[114] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되지는 않는다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[115]

[116] 제조예 1~4, 비교제조예 1~3, 열가소성 수지(A) 제조

[117] 하기 표 1 및 표 2의 조성으로 열가소성 수지(A)를 제조하였으며, 구체적인 제조방법은 다음과 같다.

[118]

[119] 제조예 1

[120] 부틸 아크릴레이트(BA) 90 중량부, 스티렌(SM) 5 중량부, 아크릴로니트릴(AN) 2 중량부 및 아크릴산(AA) 3 중량부로 이루어진 제1 단량체 혼합물 100 중량부에 톨루엔(toluene) 100 중량부, 벤조일퍼옥사이드(BPO) 0.2 중량부, t-도데실 머캡탄(TDM) 0.05 중량부를 혼합하여 제1 반응물을 준비하였다. 준비된 제1 반응물을 자켓이 설치되어 반응온도 제어가 용이한 반응기 3개가 직렬로 연결된 연속 중합 반응기의 첫 번째 반응기(R-1)에 1 kg/hr 속도로 투입하여 80°C 온도에서 체류시간 8시간 동안 중합이 진행되도록 하여 중합물을 제조하였다. 이때, 중합전환율은 90%였고, 첫 번째 반응기(R-1)에서 제조한 중합물을 연속 중합 반응기의 두 번째 반응기(R-2)에 연속적으로 투입하였다.

[121] 그리고 스티렌(SM) 72 중량부, 아크릴로니트릴(AN) 25 중량부, 부틸아크릴레이트(BA) 3 중량부로 이루어진 제2 단량체 혼합물 100 중량부에 톨루엔 10 중량부, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산(PHX-C) 0.02 중량부, t-도데실 머캡탄(TDM) 0.1 중량부 및 분자량이 600인 폴리에틸렌글리콜(PEG600) 1.47 중량부(1.0 당량비)를 혼합하여 제2 반응물을 준비하였다. 준비된 제2 반응물을 연속 중합 반응기의 두 번째 반응기(R-2)에 8.5 kg/hr 속도로 투입하여 110°C 온도에서 체류시간 2시간 동안 중합이 진행되도록 하여 중합물을 제조하였다. 이때, 중합전환율은 25%였다.

[122] 두 번째 반응기(R-2)에서 제조한 중합물을 연속 중합 반응기의 세 번째 반응기(R-3)에 연속적으로 투입하여 130°C 온도에서 체류시간 2시간 동안 진행이 되도록 하였다. 이때의 중합전환율은 55%였다.

[123] 세 번째 반응기(R-3)에서 배출된 중합 결과물을 240°C, 20 Torr로 유지되는 탈휘조에 연속적으로 투입하여 미반응 모노머와 용매를 제거하고, 펠렛타이저(Pelletizer)를 이용하여 펠렛 형태로 열가소성 수지(A)를 제조하였다.

[124]

[125] 제조예 2

[126] 폴리에틸렌글리콜(PEG600) 1.47 중량부(1.0 당량) 대신 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 0.33 중량부(1.5 당량비)를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 열가소성 수지(A)를 제조하였다.

[127]

[128] 제조예 3

[129] 폴리에틸렌글리콜(PEG600) 1.47 중량부(1.0 당량비) 대신 분자량이 1500인 폴리에틸렌글리콜(PEG1500) 1.84 중량부(0.5 당량비) 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 열가소성 수지(A)를 제조하다.

[130]

[131] 제조예 4

[132] 부틸 아크릴레이트(BA) 88 중량부, 스티렌(SM) 5 중량부, 아크릴로니트릴(AN) 2 중량부 및 메타아크릴산(MAA) 5 중량부로 이루어진 제1 단량체 혼합물 100 중량부에 톨루엔 100 중량부, 벤조일퍼옥사이드(BPO) 0.15 중량부, t-도데실 머캡탄(TDM) 0.05 중량부를 혼합하여 제1 반응물을 준비하고, 이를 연속 중합 반응기의 첫 번째 반응기(R-1)에 1 kg/hr 속도로 투입하여 85°C 온도에서 체류시간 8시간 동안 중합이 진행되도록 하고, 첫 번째 반응기(R-1)에서의 중합전환율을 94%로 한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 열가소성 수지(A)를 제조하였다.

[133]

[134] 비교제조예 1

[135] 폴리에틸렌글리콜(PEG600)을 전혀 사용하지 않은 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 열가소성 수지(A)를 제조하였다.

[136]

[137] 비교제조예 2

[138] 아크릴산(AA)을 전혀 사용하지 않은 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 열가소성 수지(A)를 제조하였다.

[139]

[140] 비교제조예 3

[141] 폴리에틸렌글리콜(PEG600) 1.47 중량부(1.0 당량비) 대신 5.15 중량부(3.5 당량비)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 열가소성 수지(A)를 제조하였다.

[142]

[143] 표 1

		제 조예1	제 조예2	제 조예3	제 조예4
R-1	BA/SM/AN	90/5/2	90/5/2	90/5/2	88/5/2
	AA	3	3	3	0
	MAA	0	0	0	5
	Toluene	100	100	100	100
	BPO	0.2	0.2	0.2	0.15
	TDM	0.05	0.05	0.05	0.05
	투입유량(kg/hr)	1	1	1	1
	반응온도(°C)	80	80	80	85
	체류시간(hr)	8	8	8	8
	Conversion(%)	90	90	90	94
R-2	SM/AN/BA	72/25/3	72/25/3	72/25/3	72/25/3
	히드록시화합물	PEG600	1,4-BDO	PEG1500	PEG600
	히드록시화합물 당량	1	1.5	0.5	1
	Toluene	10	10	10	10
	PHX-C	0.02	0.02	0.02	0.02
	TDM	0.1	0.1	0.1	0.1
	투입유량(kg/hr)	8.5	8.5	8.5	8.5
	반응온도(°C)	110	110	110	110
	체류시간(hr)	2	2	2	2
	Conversion(%)	25	26	25	27
R-3	반응온도(°C)	130	130	130	130
	체류시간(hr)	2	2	2	2
	Conversion(%)	55	56	56	55

[144]

[145] 표 2

		비 교제 조예1	비 교제 조예2	비 교제 조예3
R-1	BA/SM/AN	90/5/2	90/5/2	90/5/2
	AA	3	0	3
	MAA	0	0	0
	Toluene	100	100	100
	BPO	0.2	0.2	0.2
	TDM	0.05	0.05	0.05
	투입유량(kg/hr)	1	1	1
	반응온도(°C)	80	80	80
	체류시간(hr)	8	8	8
	Conversion(%)	90	90	90
R-2	SM/AN/BA	72/25/3	72/25/3	72/25/3
	히드록시화합물	-	PEG600	PEG600
	히드록시화합물 당량	-	1	3.5
	Toluene	10	10	10
	PHX-C	0.02	0.02	0.02
	TDM	0.1	0.1	0.1
	투입유량(kg/hr)	8.5	8.5	8.5
	반응온도(°C)	110	110	110
	체류시간(hr)	2	2	2
	Conversion(%)	25	25	25
R-3	반응온도(°C)	130	130	130
	체류시간(hr)	2	2	2
	Conversion(%)	55	55	55

[146]

[147] 실시예 1~7, 비교예 1~6. 열가소성 수지(A) 및 아크릴계 그래프트 수지(B) 혼합

수지 제조

- [148] 상기 제조에 및 비교제조에의 방법으로 제조한 열가소성 수지(A), 제일모직(주)에서 상업적으로 생산되고 있는 아크릴계 그래프트 수지(B) 2종(상품명 : CHAS, CHAT) 및 방향족 비닐-시안화 비닐 공중합체 1종(상품명: HR-5330)을 이용하여 하기 표 3과 같이 다양한 실시예1~7 및 비교예1~6의 조성으로 용융 혼합하여 최종적인 열가소성 수지를 제조하였다.
- [149] 동일한 양의 산화방지제(Di-Stearyl-Pentaerythritol-Diphosphite), 열안정제(Octadecyl 3-(3,5-Di-T-Butyl-4-hydroxy phenyl)propionate), 활제(Magnesium Stearate, EBS), UV 안정제(Bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)sebacate) 등을 투입한 후 용융, 혼련, 압출하여 펠렛을 제조하였다. 이때 압출은 L/D=32, 직경 25mm인 이축 압출기를 사용하였으며, 실린더 온도는 220°C로 설정하였다.
- [150] 제일모직(주)의 CHAS는 부틸아크릴레이트 고무 43 중량부에 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체가 57중량부 그래프트되어 있는 아크릴계 그래프트 수지이며, CHAT는 부틸아크릴레이트 고무 50 중량부에 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체가 50중량부 그래프트 되어 있는 아크릴계 그래프트 수지이다.
- [151] 제일모직(주)의 HR-5330은 스티렌 72 중량부 및 아크릴로니트릴 28 중량부로 구성된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체이다.

[152]

실험예. 물성 평가

- [153] 상기 실시예1~7 및 비교예1~6에서 제조된 수지 펠렛으로 유동성을 측정하였으며, 사출 성형하여 물성 측정용 시편을 제조하고, Izod 충격강도, 황색도, Vicat 연화점 등의 물성을 측정하였다. 또한, 190°C의 T-die를 이용하여 상기 열가소성 수지를 1mm 두께의 압출 Sheet로 제조하여 광택도, 박리 특성, 면충격강도, 내후성 및 CLTE 등의 물성을 평가하였으며, 그 결과를 표 3에 나타내었다.
- [155] 각 측정 항목에 대한 평가방법은 다음과 같다.
- [156] * 물성 측정 방법
- [157] (1) 유동지수 : ASTM D-1238에 의해 220°C/10kg 조건에서 측정하였다. (단위 : g/10 min)
- [158] (2) Izod 충격강도 : ASTM D256에 의해 1/8" 노치(Notched) 조건에서 측정하였다. (단위 : kgf · cm/cm)
- [159] (3) 황색도 : JIS K7105에 의해 측정하였다.
- [160] (4) 박리특성 : 압출 Sheet의 표면 상태를 육안으로 관찰한 후 박리정도에 따라 1~5점 사이의 점수를 주어 측정하였다. 박리가 관찰되지 않은 경우에는 5점을 부여하고, 압출 Sheet 전면에 걸쳐 박리가 관찰된 경우에는 1점을 부여하였다. (5: 최상, 4: 상, 3: 중, 2: 하, 1: 최하)

- [161] (5) Vicat 연화점 : ISO R 306에 의해 5kg, 50°C/HR 조건으로 측정하였다. (단위 : °C)
- [162] (6) 광택도 : BYK-Gardner Gloss Meter를 이용하여 75도 광택도를 측정하였다. (단위 : G.U.)
- [163] (7) 면충격강도 : ASTM D4226에 의해 측정하였다. (단위 : J)
- [164] (8) 내후성 : UL 746C 에 의해 ΔE 값을 측정하였다.
- [165] (9) 치수안정성(CLTE) : ASTM D696에 의해 20°C~130°C 온도범위에서 측정하였다. (단위 : $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)

[166]

[167] 표 3

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
열가소성 수지(A)	제조예1	72	80	-	-	-	-	75	-	65	88	-	-	-
	제조예2	-	-	75	82	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	제조예3	-	-	-	-	75	-	-	-	-	-	-	-	-
	제조예4	-	-	-	-	-	75	-	-	-	-	-	-	-
	비교제조예1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	-	-
	비교제조예2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	-
	비교제조예3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75
아크릴계 그래프트 수지(B)	CHAS	28	-	-	18	25	-	15	28	-	-	25	-	25
	CHAT	-	20	25	-	-	25	10	-	35	12	-	25	-
HR-5330		-	-	-	-	-	-	-	72	-	-	-	-	-
유동지수	g/10min	4,2	6,5	4,9	7,2	5,1	4,6	5,2	5,3	3,2	8,5	7,3	11,8	11,3
Izod충격강도	kJf·cm/cm	15,3	11,8	14,8	11,1	14,5	13,9	14,6	13,2	15,8	8,8	6,7	6,2	6,8
황색도	-	17,8	18,2	17,9	18,4	17,7	18,1	17,8	22,5	24,7	18,1	17,9	16,9	18,2
Vicat 연화점	°C	88	90	90	92	89	89	89	91	87	93	90	89	77
광택도	GU	23,4	18,5	22,5	18,1	23,1	21,5	21,5	90,5	45,3	19,7	45,8	48,3	36,8
박리특성	-	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	2	2	3
면충격강도	J	7,8	7,1	7,5	6,8	7,2	7,4	7,1	5,7	6,2	3,6	3,6	3,1	3,2
내후성	-	2,8	2,5	2,9	2,2	2,7	2,7	2,6	2,9	2,8	2,5	2,6	2,6	2,7
CLTE	$\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$	96	90	93	88	95	93	93	115	128	107	95	96	94

[168]

[169] 상기 표 1 내지 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1~7에서 제조된 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 일반적으로 열가소성 수지 조성물이 갖는 유동지수, Izod 충격강도, Vicat 연화점 및 내후성 등의 우수한 물성을 유지하면서, 박리특성과 황색도가 우수한 것을 알 수 있었으며, 75도 광택도가 30 이하로 뛰어난 저광 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 실시예 1~7의 열가소성 수지 조성물은 우수한 면충격강도 및 치수안정성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[170]

이에 비해, (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)와 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)로 구성된 열가소성 수지(A)를 사용하지 않고, 일반적인 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체만을 사용하여 최종의 열가소성 수지를 제조한 비교예 1의 열가소성 수지 조성물은 Izod 충격강도, Vicat 연화점, 내후성 등은 양호하나 광택도가 매우 높고 면충격강도 및 치수안정성이 좋지 못한 것을 확인할 수 있었다.

[171]

한편, 아크릴계 그래프트 수지(B)를 본 발명의 범위보다 초과하여 투입한

비교예 2는 실시예 1 내지 7 대비하여 광택도가 증가하고, 치수안정성이 매우 저하되는 것을 확인할 수 있으며, 반대로 아크릴계 그래프트 수지(B)를 본 발명의 범위 미만으로 투입한 비교예 3는 실시예 1 내지 7 대비하여 Izod 충격강도 및 면충격강도가 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

- [172] 또한, 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물을 투입하지 않고 제조된 열가소성수지(A)를 사용한 비교예 4는 네트워크 형상의 분산상이 형성되지 않아 광택도가 증가하고 Izod 충격강도 및 면충격강도가 감소하며, 박리 특성이 좋지 않은 것을 알 수 있었다. 또한, 불포화 카르복실산 또는 그 무수물을 투입하지 않고 제조된 열가소성 수지(A)를 사용한 비교예 5의 경우에도 네트워크 형상의 분산상이 형성되지 않아 광택도가 증가하고 Izod 충격강도 및 면충격강도가 감소하며 박리 특성이 좋지 않은 것을 확인할 수 있었다.
- [173] 또한, 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물을 제조예 1~4보다 과량으로 투입하여 제조된 열가소성 수지(A)를 사용한 비교예 6의 경우, 과량의 비반응성 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물이 연속상 내에서 가소제와 같은 작용을 하게 되어 Vicat 연화점이 급격히 떨어지고 타 물성 또한 저하되는 것을 확인할 수 있었다.
- [174] 이상의 실시예 및 비교예를 통하여, 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 내후성, 내열성, 박리 특성, 황색도, 유동성 등의 물성이 우수하며, 동시에 뛰어난 저광 특성, 치수안정성 및 면충격성을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.
- [175] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

[176]

산업상 이용가능성

- [177] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 내후성, 내열성, 박리 특성, 황색도, 유동성 등의 물성이 우수할 뿐만 아니라, 동시에 뛰어난 저광 특성, 치수안정성 및 면충격성을 나타내므로, 다양한 외장재, 전기·전자 부품, 건축용 자재, 생활용품 및 자동차 용품 제조시 유용하게 적용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 및 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)를 포함하는 열가소성 수지(A); 및 아크릴계 그래프트 수지(B);를 포함하며, 상기 열가소성 수지(A)에서 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)는 네트워크 형상의 분산상을 이루고, 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)는 연속상을 이루는 것을 특징으로 하는 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지(A)는 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a) 약 5 내지 약 35 중량% 및 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b) 약 65 내지 약 95 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물, 불포화 카르복실산 또는 그 무수물, 및 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물로부터 유도된 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)는 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물 약 60 내지 약 95 중량%; 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 약 1 내지 약 20 중량%; 방향족 비닐계 화합물 약 0 내지 약 20 중량%; 및 시안화 비닐계 화합물 약 0 내지 약 10 중량%; 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제3항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)는 상기 불포화 카르복실산 또는 그 무수물에 대하여 약 0.1 내지 약 3 당량비의 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물이 중합된 것을 포함하는 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제3항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물은 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 펜틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 헵틸 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헵틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.

- 조성물.
- [청구항 7] 제3항에 있어서, 상기 불포화 카르복실산 또는 그 무수물로는 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 말레인산(maleic acid), 무수말레인산(maleic anhydride), 푸마르산(fumaric acid), 무수푸마르산(fumaric anhydride) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 8] 제3항에 있어서, 상기 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물은 탄소 원자수 2 내지 10의 알칸디올, 폴리알킬렌글리콜, 폴리올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 중합체(a)는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 단위, 및 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 단위를 주쇄로 포함하고, 상기 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 단위의 카르복실기는 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물의 히드록시기와 에스테르 결합에 의해 연결되어 네트워크 형상의 분산상을 형성하는 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)는 방향족 비닐계 화합물 약 60 내지 약 95 중량%, 시안화 비닐계 화합물 약 5 내지 약 40 중량%, 및 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 화합물 약 0 내지 약 10 중량%를 포함하는 혼합물을 중합하여 제조된 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 방향족 비닐-시안화 비닐계 공중합체(b)의 중량 평균 분자량은 약 150,000 내지 약 300,000g/mol인 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 아크릴계 그래프트 수지(B)는 (메타)아크릴계 고무 약 10 내지 약 60 중량%에 방향족 비닐 화합물-시안화 비닐 화합물 공중합체 약 40 내지 약 90 중량%가 그래프트 된 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 (메타)아크릴계 고무에 그래프트 되는 방향족 비닐 화합물-시안화 비닐 화합물 공중합체는 방향족 비닐 화합물 약 60 내지 약 80 중량% 및 시안화 비닐 화합물 약 20 내지 약 40 중량%의 공중합체인 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 14] 제12항에 있어서, 상기 (메타)아크릴계 고무 입자의 평균입경이 약 0.05 내지 약 1 μm 의 범위인 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.

- [청구항 15] 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 75도 광택기를 이용하여 측정한 광택도가 약 30 이하인 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 16] 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D 696 방법으로 20°C~130°C 온도범위에서 측정한 CLTE가 약 100 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 이하인 것을 특징으로 하는, 내후성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 17] 제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지(A) 약 70 내지 약 85 중량% 및 아크릴계 그래프트 수지(B) 약 15 내지 약 30 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 내후성 열가소성 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2010/009593**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 33/12(2006.01)i, C08L 25/12(2006.01)i, C08L 55/02(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 33/12; C08L 33/08; C08L 33/06; C08L 35/06; C08L 33/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: ASA resin composition, low gloss, ASA interpolymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4831079 A (TING, S.-P.) 16 May 1989	1-11,14-17
A	See abstract, column 1, lines 23-33, column 2, lines 3-41, column 3, line 52-column 4, line 5.	12-13
Y	US 6448332 B1 (HUGHES, R. E.) 10 September 2002	1-11,14-17
A	See abstract, column 1, lines 28-60, column 2, lines 8-35, column 3, line 14-column 4, line 13.	12-13
Y	KR 10-2010-0047672 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 10 May 2010	1-11,14-17
A	See abstract, the claims.	12-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 SEPTEMBER 2011 (16.09.2011)

Date of mailing of the international search report

16 SEPTEMBER 2011 (16.09.2011)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2010/009593

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 4831079 A	16.05.1989	EP 0249865 A2 EP 0249865 A3 EP 0249865 B1 JP 02-509934 B2 JP 2509934 B2 JP 63-039949 A US 4731414 A	23.12.1987 02.11.1989 21.04.1993 16.04.1996 26.06.1996 20.02.1988 15.03.1988
US 6448332 B1	10.09.2002	NONE	
KR 10-2010-0047672 A	10.05.2010	CN 101724129 A EP 2182015 A1 JP 2010-106249 A US 2010-0105840 A1	09.06.2010 05.05.2010 13.05.2010 29.04.2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>C08L 33/12(2006.01)i, C08L 25/12(2006.01)i, C08L 55/02(2006.01)i</i>				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 33/12; C08L 33/08; C08L 33/06; C08L 35/06; C08L 33/10 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌				
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: ASA resin composition, low gloss, ASA interpolymer				
C. 관련 문헌				
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항		
Y A Y A Y A	US 4831079 A (TING, S.-P.) 1989.05.16 초록, 컬럼 1, 라인 23-33, 컬럼 2, 라인 3-41, 컬럼 3, 라인 52-컬럼 4, 라인 5 참조. US 6448332 B1 (HUGHES, R. E.) 2002.09.10 초록, 컬럼 1, 라인 28-60, 컬럼 2, 라인 8-35, 컬럼 3, 라인 14-컬럼 4, 라인 13 참조. KR 10-2010-0047672 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 2010.05.10 초록, 청구항 참조.	1-11, 14-17 12-13 1-11, 14-17 12-13 1-11, 14-17 12-13		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 </td> </tr> </table>			* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌	“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌	“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌			
국제조사의 실제 완료일 2011년 09월 16일 (16.09.2011)		국제조사보고서 발송일 2011년 09월 16일 (16.09.2011)		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 정두영 전화번호 82-42-481-8699 		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 4831079 A	1989.05.16	EP 0249865 A2 EP 0249865 A3 EP 0249865 B1 JP 02-509934 B2 JP 2509934 B2 JP 63-039949 A US 4731414 A	1987.12.23 1989.11.02 1993.04.21 1996.04.16 1996.06.26 1988.02.20 1988.03.15
US 6448332 B1	2002.09.10	없음	
KR 10-2010-0047672 A	2010.05.10	CN 101724129 A EP 2182015 A1 JP 2010-106249 A US 2010-0105840 A1	2010.06.09 2010.05.05 2010.05.13 2010.04.29