

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7473669号
(P7473669)

(45)発行日 令和6年4月23日(2024.4.23)

(24)登録日 令和6年4月15日(2024.4.15)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 L 51/04 (2006.01) C 0 8 L 51/04
C 0 8 L 25/12 (2006.01) C 0 8 L 25/12

請求項の数 14 (全28頁)

(21)出願番号	特願2022-555152(P2022-555152)	(73)特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 1 2 8
(86)(22)出願日	令和3年12月7日(2021.12.7)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(65)公表番号	特表2023-517123(P2023-517123 A)	(74)代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(43)公表日	令和5年4月21日(2023.4.21)	(72)発明者	ジョンミン・ジャン 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン-グ・ムンジ-ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/018416	(72)発明者	チュン・ホ・バク 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン-グ・ムンジ-ロ・1 8 8・エルジー
(87)国際公開番号	WO2022/158708		最終頁に続く
(87)国際公開日	令和4年7月28日(2022.7.28)		
審査請求日	令和4年9月13日(2022.9.13)		
(31)優先権主張番号	10-2021-0009291		
(32)優先日	令和3年1月22日(2021.1.22)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物、その製造方法及びそれを含む成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 平均粒径 5 0 ~ 1 2 0 n mであるアルキルアクリレートゴムを含むアルキルアクリレート-芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物グラフト共重合体 2 5 ~ 7 5 重量%と、

(B) 重量平均分子量 7 0 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 g / m o lである芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体 1 8 ~ 4 7 重量%と、

(C) 重量平均分子量 1 5 0 , 0 0 0 g / m o l超 ~ 2 5 0 , 0 0 0 g / m o l以下である芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体 3 ~ 2 8 重量%とを含み、

前記(A)グラフト共重合体は、(a-1)アルキルアクリレートゴム、及び(a-2)芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体を含んでなり、(a-1)アルキルアクリレートゴムは、芳香族ビニル化合物をさらに含み、アルキルアクリレートゴム中に含まれる芳香族ビニル化合物の含量は、前記アルキルアクリレートゴムの総 1 0 0 重量%に対して 1 0 ~ 2 5 重量%であり、

下記数式1で算出したアルキルアクリレートカバレッジ値(X)が 7 5 ~ 1 2 0 %であることを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物。

[数式1]

$$X = \{ (G - Y) / Y \} \times 100$$

(前記数式1において、Gは、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル含量(重量%)、Yは、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル中のアルキルアクリレートの含量(

重量%)を示す。)

【請求項2】

前記(A)グラフト共重合体は、(a-1)アルキルアクリレートゴム20~60重量%、及び(a-2)芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体40~80重量%を含んでなることを特徴とする、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】

前記(A)グラフト共重合体は、下記数式3で算出したグラフト率が60%以上であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[数式3]

$$\text{グラフト率}(\%) = [\text{グラフトされた単量体の重量}(g) / \text{ゴム質の重量}(g)] \times 100$$

10

(前記数式3において、グラフトされた単量体の重量(g)は、グラフト共重合体をアセトンに溶解させ、遠心分離した後の不溶性物質(gel)の重量(g)からゴム質の重量(g)を引いた重量であり、ゴム質の重量(g)は、グラフト共重合体粉末中の理論上投入されたゴム質成分の重量(g)である。)

【請求項4】

前記(B)芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体及び前記(C)芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体は、それぞれ独立して、芳香族ビニル化合物55~85重量%及びビニルシアン化合物15~45重量%を含んでなることを特徴とする、請求項1~3のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

20

【請求項5】

熱安定剤、光安定剤、染料、顔料、着色剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、抗菌剤、加工助剤、金属不活性化剤、難燃剤、煙抑制剤、滴下防止剤、耐摩擦剤及び耐摩耗剤からなる群から選択された1種以上を含むことを特徴とする、請求項1~4のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】

ASTM D1238に準拠して測定した流動指数(220、10kg)が1.8~21g/10分であることを特徴とする、請求項1~5のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】

ASTM D256に準拠して測定したアイゾット衝撃強度(試験片の厚さ1/4"、20±5の範囲内の一地点)が3kgf·cm/cm以上であることを特徴とする、請求項1~6のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

30

【請求項8】

ガードナー衝撃試験機(Gardner impact tester)を用いて1kg重量の錘を25cmの高さから厚さ0.15mm×横10cm×縦10cmの押出フィルム上に垂直に落下させたとき、前記錘によって衝撃を受けた衝撃部で衝撃前後のヘイズをASTM D1003に準拠して測定したヘイズの差(Haze)が5.5以下であることを特徴とする、請求項1~7のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】

Tダイ押出機を用いて厚さ0.15mmのシートを製造した後、製造されたシートを長さ100cmに切断した後、両端から2~3cmを除いた部分の厚さを10ヶ所以上測定して、最大厚さと最小厚さとの差で計算した厚さの偏差が0.06mm以下であることを特徴とする、請求項1~8のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

40

【請求項10】

ロールミル機器でカレンダー加工を行った後に製造された長さ15cm及び幅15cmであるシートの両端から2~3cmを除いた部分の厚さを10ヶ所以上測定して、最大厚さと最小厚さとの差で計算した厚さの偏差が0.09mm以下であることを特徴とする、請求項1~9のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】

50

A S T M D 6 4 8 に準拠して 1 8 . 6 k g f の荷重下で測定した熱変形温度が 7 1 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 1 2】

(A) 平均粒径 5 0 ~ 1 2 0 n m であるアルキルアクリレートゴムを含むアルキルアクリレート - 芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物グラフト共重合体 2 5 ~ 7 5 重量%と、(B) 重量平均分子量 7 0 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 g / m o l である芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体 1 8 ~ 4 7 重量%と、(C) 重量平均分子量 1 5 0 , 0 0 0 g / m o l 超 ~ 2 5 0 , 0 0 0 g / m o l 以下である芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体 3 ~ 2 8 重量%とを含んで、2 0 0 ~ 3 0 0 及び 1 0 0 ~ 5 0 0 r p m の条件下で混練及び押出するステップを含み、

10

前記 (A) グラフト共重合体は、(a - 1) アルキルアクリレートゴム、及び (a - 2) 芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体を含んでなり、(a - 1) アルキルアクリレートゴムは、芳香族ビニル化合物をさらに含み、アルキルアクリレートゴム中に含まれる芳香族ビニル化合物の含量は、前記アルキルアクリレートゴムの総 1 0 0 重量%に対して 1 0 ~ 2 5 重量%であり、

下記数式 1 で算出したアルキルアクリレートカバレッジ値 (X) が 7 5 ~ 1 2 0 % であることを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

[数式 1]

$$X = \{ (G - Y) / Y \} \times 1 0 0$$

20

(前記数式 1 において、G は、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル含量 (重量%)、Y は、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル中のアルキルアクリレートの含量 (重量%) を示す。)

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含むことを特徴とする、成形品。

【請求項 1 4】

前記成形品は、射出成形品、カレンダー加工成形品、または押出成形品であることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0 0 0 1】

[関連出願との相互参照]

本出願は、2 0 2 1 年 0 1 月 2 2 日付の韓国特許出願第 1 0 - 2 0 2 1 - 0 0 0 9 2 9 1 号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として組み込まれる。

【0 0 0 2】

本発明は、熱可塑性樹脂組成物、その製造方法及びそれを含む成形品に関し、より詳細には、人体に有害な環境ホルモン物質であるフタレート系化合物を含まず、火災時に有毒ガスを排出しないながらも、従来のカレンダー加工用及び T ダイ押出加工用素材である P V C 樹脂と比較して加工性が同等以上であり、衝撃強度、引張強度、伸び率などの機械的物性、表面硬度及び耐熱性に優れ、特に折り曲げ加工時に白化が発生しないことで無白化特性に優れた熱可塑性樹脂組成物、その製造方法及びそれを含む成形品に関する。

40

【背景技術】

【0 0 0 3】

ポリ塩化ビニル (以下、「P V C」という) 樹脂及び t - ポリメチルメタクリレート (以下、「t - P M M A」という) 樹脂は、T ダイ押出加工及びカレンダー加工を介してデコシート用に主に使用される。

【0 0 0 4】

P V C 樹脂は、塩化ビニルの単独重合体、または塩化ビニルを 5 0 重量%以上含有した

50

混成重合体であって、懸濁重合と乳化重合で製造される5大汎用熱可塑性プラスチック樹脂の一つである。その中で、懸濁重合で製造されるポリ塩化ビニル樹脂は、可塑剤(Plasticizer)、安定剤(Stabilizer)、充填剤(Filler)、顔料(Pigment)及び特殊な機能を有する副原料を混合し、様々な加工法を通じて、フィルム、シート、電線、パイプなどの製造に広範囲に使用される。しかし、PVC樹脂は、燃焼時に塩素及び塩化水素ガスが発生するため、火災時に非常に有害であるだけでなく、柔軟性を付与するために使用される可塑剤はフタレート系化合物であって、人体に有害な環境ホルモン物質である。

【0005】

また、t-PMMA樹脂は、PMMA樹脂の低い脆性を改善するために、アクリル系ゴムコアにメチルメタクリレートシェルとして重合した重合体と、ポリメチルメタクリレート樹脂とをコンパウンディングした樹脂であって、表面硬度及び着色性は優れているが、常温及び低温衝撃強度が低いため、使用に制限がある。

10

【0006】

このような問題を解決するために、PVC樹脂及びt-PMMA樹脂を代替できる素材に関する研究が活発に行われているが、その中でアクリロニトリル-スチレン-アクリレート樹脂(以下、「ASA樹脂」という)は、耐候性、耐光性に優れているだけでなく、着色性、耐化学性及び耐衝撃性も優れているので、自動車、建築資材及び雑貨など多方面に使用されている。特にASA樹脂は、PVC樹脂に比べて加工安定性に優れ、重金属成分を含まないので環境に優しい素材として脚光を浴びている。

20

【0007】

一方、市場で感性品質に対するニーズとそのレベルが高くなるにつれ、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、PVC樹脂、または鉄板などの基材の外面をASA樹脂で仕上げ処理することによって高級な外観、優れた着色性及び耐候性を実現しようとする研究が進められている。このような仕上げ材は、主にフィルム状に製造された後、適用される基材の形状に沿って曲げたり折ったりするなどの折り曲げ加工工程を経て最終製品として製造される。しかし、熱可塑性であるASA樹脂の特性上、常温で前記のような仕上げ処理を加える場合、折り曲がる部分で白化現象が発生してしまい、本来の色を失って外観品質及び美観が阻害されるという問題がある。

【0008】

そのため、Tダイ押出加工及びカレンダー加工などの様々な加工が可能であると共に、環境に優しく、折り曲げ加工工程後に白化現象が発生しない熱可塑性樹脂組成物の開発が要求されている実情である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特公平7-033470

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記のような従来技術の問題点を解決するために、本発明は、人体に有害な環境ホルモン物質であるフタレート系化合物を含まず、火災時に有毒ガスを排出しないながらも、PVC樹脂と比較してカレンダー及びTダイ押出加工性が同等以上であり、衝撃強度、引張強度、伸び率などの機械的物性、表面硬度及び耐熱性がさらに優れ、特に折り曲げ加工時に白化が発生しないことで無白化特性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

40

【0011】

また、本発明は、前記の熱可塑性樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

また、本発明は、前記の熱可塑性樹脂組成物から製造される成形品を提供することを目

50

的とする。

【0013】

本発明の上記目的及びその他の目的は、以下で説明する本発明によって全て達成することができる。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記の目的を達成するために、本発明は、(A)平均粒径50～120nmであるアルキルアクリレートゴムを含むアルキルアクリレート-芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物グラフト共重合体25～75重量%と；(B)重量平均分子量70,000～150,000g/molである芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体18～47重量%と；(C)重量平均分子量150,000g/mol超～250,000g/mol以下である芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体3～28重量%と；を含み、下記数式1で算出したアルキルアクリレートカバレッジ値(X)が67%以上であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供する。

10

【0015】

[数式1]

$$X = \{ (G - Y) / Y \} \times 100$$

(前記数式1において、Gは、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル含量(重量%)、Yは、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル中のアルキルアクリレートの含量(重量%)を示す。)

20

【0016】

また、本発明は、(A)平均粒径50～120nmであるアルキルアクリレートゴムを含むアルキルアクリレート-芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物グラフト共重合体25～75重量%と；(B)重量平均分子量70,000～150,000g/molである芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体18～47重量%と；(C)重量平均分子量150,000g/mol超～250,000g/mol以下である芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体3～28重量%と；を含み、ASTM D648に準拠して18.6kgfの荷重下で測定した熱変形温度が71以上であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

【0017】

また、本発明は、(A)平均粒径50～120nmであるアルキルアクリレートゴムを含むアルキルアクリレート-芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物グラフト共重合体25～75重量%と；(B)重量平均分子量70,000～150,000g/molである芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体18～47重量%と；(C)重量平均分子量150,000g/mol超～250,000g/mol以下である芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体3～28重量%と；を含み、前記(A)グラフト共重合体は、アルキルアクリレート20～60重量%及び芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体40～80重量%を含んでなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

30

【0018】

また、本発明は、(A)平均粒径50～120nmであるアルキルアクリレートゴムを含むアルキルアクリレート-芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物グラフト共重合体25～75重量%と、(B)重量平均分子量70,000～150,000g/molである芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体18～47重量%と、(C)重量平均分子量150,000g/mol超～250,000g/mol以下である芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体3～28重量%とを含んで、200～300及び100～500rpmの条件下で混練及び押出するステップを含み、下記数式1で算出したアルキルアクリレートカバレッジ値(X)が67%以上であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法を提供する。

40

【0019】

50

〔数式 1〕

$$X = \{ (G - Y) / Y \} \times 100$$

(前記数式 1 において、G は、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル含量 (重量%)、Y は、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル中のアルキルアクリレートの含量 (重量%) を示す。)

【0020】

また、本発明は、(A) 平均粒径 50 ~ 120 nm であるアルキルアクリレートゴムを含むアルキルアクリレート - 芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物グラフト共重合体 25 ~ 75 重量%と、(B) 重量平均分子量 70,000 ~ 150,000 g/mol である芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体 18 ~ 47 重量%と、(C) 重量平均分子量 150,000 g/mol 超 ~ 250,000 g/mol 以下である芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体 3 ~ 28 重量%とを含んで、200 ~ 300 及び 100 ~ 500 rpm の条件下で混練及び押出するステップを含み、ASTM D648 に準拠して 18.6 kgf の荷重下で測定した熱変形温度が 71 以上であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法を提供することができる。

10

【0021】

また、本発明は、(A) 平均粒径 50 ~ 120 nm であるアルキルアクリレートゴムを含むアルキルアクリレート - 芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物グラフト共重合体 25 ~ 75 重量%と、(B) 重量平均分子量 70,000 ~ 150,000 g/mol である芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体 18 ~ 47 重量%と、(C) 重量平均分子量 150,000 g/mol 超 ~ 250,000 g/mol 以下である芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体 3 ~ 28 重量%とを含んで、200 ~ 300 及び 100 ~ 500 rpm の条件下で混練及び押出するステップを含み、前記 (A) グラフト共重合体は、アルキルアクリレート 20 ~ 60 重量%及び芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体 40 ~ 80 重量%を含んでなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法を提供することができる。

20

【0022】

また、本発明は、前記熱可塑性樹脂組成物を含むことを特徴とする成形品を提供する。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、人体に有害な環境ホルモン物質であるフタレート系化合物を含まず、火災時に有毒ガスを排出しないながらも、カレンダー加工用及び T ダイ押出加工用素材である PVC 樹脂と比較して加工性が同等以上であり、衝撃強度、引張強度、伸び率などの機械的物性、表面硬度及び耐熱性はさらに優れ、特に折り曲げ加工時に白化が発生しないことで無白化特性に優れた熱可塑性樹脂組成物、その製造方法及びそれを含む成形品を提供する効果がある。

30

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図 1】実施例 2 (左側の写真) 及び比較例 1 (右側の写真) で製造されたフィルムの白化の有無を確認するために、それぞれガードナー衝撃試験機で打撃した後に撮影した写真である。

40

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明の熱可塑性樹脂組成物、その製造方法及びそれを含む成形品を詳細に説明する。

【0026】

本発明者らは、所定の平均粒径を有するゴムを含むアルキルアクリレート - 芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物グラフト共重合体と、重量平均分子量が異なる 2 種以上の芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体とを所定の比率で配合し、これに、熱可塑性樹脂組成物中のアルキルアクリレートカバレッジ値を所定の範囲内に調整する場合

50

、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性がPVC樹脂と比較して同等以上であり、かつ、機械的物性、表面硬度及び耐熱性が改善され、無白化特性に優れることを確認し、これに基づいてさらに研究に邁進して本発明を完成するようになった。

【0027】

本発明による熱可塑性樹脂組成物を詳細に説明すると、次の通りである。

【0028】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(A)平均粒径50～120nmであるアルキルアクリレートゴムを含むアルキルアクリレート-芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物グラフト共重合体25～75重量%と；(B)重量平均分子量70,000～150,000g/molである芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体18～47重量%と；(C)重量平均分子量150,000g/mol超～250,000g/mol以下である芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体3～28重量%と；を含み、下記数式1で算出したアルキルアクリレートカバレッジ値(X)が67%以上であることを特徴とする。このような場合、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れると共に、衝撃強度、引張強度、伸び率などの機械的物性、表面硬度及び耐熱性に優れ、無白化特性に優れるという効果がある。

10

【0029】

[数式1]

$$X = \{ (G - Y) / Y \} \times 100$$

(前記数式1において、Gは、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル含量(重量%)、Yは、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル中のアルキルアクリレートの含量(重量%)を示す。)

20

【0030】

以下、本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成別に詳細に説明する。

【0031】

(A)アルキルアクリレート-芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物グラフト共重合体

前記(A)グラフト共重合体のアルキルアクリレートゴムは、一例として、平均粒径が50～120nm、好ましくは60～120nm、より好ましくは80～110nmであってもよく、この範囲内で、最終製造される熱可塑性樹脂組成物に、優れた衝撃強度及び光沢性を付与することができる。

30

【0032】

本発明において、平均粒径は、動的光散乱法(Dynamic light scattering)を用いて測定することができ、詳細には、粒子測定器(製品名: Nicomp 380、製造社: PSS)を用いてガウス(Gaussian)モードでインテンシティ(intensity)値で測定する。このとき、具体的な測定例として、サンプルは、総固形分含量35～50重量%であるラテックス0.1gを蒸留水で1,000～5,000倍希釈して準備し、測定方法は、自動希釈(Auto-dilution)してフローセル(flow cell)で測定し、測定モードは、動的光散乱法(Dynamic light scattering)/インテンシティ(Intensity) 300KHz/インテンシティ-荷重ガウス分析(Intensity-weight Gaussian Analysis)とし、設定(setting)値は、温度23、測定波長632.8nm、チャンネル幅(channel width) 10μsecとして測定することができる。

40

【0033】

前記(A)グラフト共重合体は、一例として、(A)、(B)及び(C)成分の総重量に対して25～75重量%、好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～60重量%、さらに好ましくは45～55重量%であってもよく、この範囲内で、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れると共に、衝撃強度、引張強度、伸び率などの機械的物性、光沢性及び表面硬度に優れ、加工性に優れるという効果がある。

50

【0034】

前記(A)グラフト共重合体は、一例として、(a-1)アルキルアクリレートゴム20~60重量%及び(a-2)芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体40~80重量%を含んでなり、好ましくは、(a-1)アルキルアクリレートゴム30~50重量%及び(a-2)芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体50~70重量%を含んでなり、より好ましくは、(a-1)アルキルアクリレートゴム40~50重量%及び(a-2)芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体50~60重量%を含んでなり、この範囲内で、機械的物性、光沢性及び表面硬度に優れるという効果がある。

【0035】

本発明において、ある化合物を含んでなる重合体とは、その化合物を含んで重合された重合体を意味するもので、重合体内の単位体がその化合物に由来する。

10

【0036】

前記(a-1)アルキルアクリレートゴムは、一例として、芳香族ビニル化合物をさらに含むことができ、この場合、耐化学性及び耐衝撃性がさらに優れるという効果がある。前記(a-1)アルキルアクリレートゴム中に含まれる芳香族ビニル化合物の含量は、一例として前記アクリレートゴムの総100重量%に対して0.1~25重量%、好ましくは2~23重量%、より好ましくは5~20重量%、さらに好ましくは10~20重量%であってもよく、この範囲内で、物性の低下なしに、機械的物性、光沢性及び表面硬度に優れるという効果がある。

【0037】

前記(a-2)共重合体は、一例として、アルキルアクリレートをさらに含んでなってもよく、この場合、耐衝撃性、耐候性、加工性及び無白化特性の物性バランスに優れるという効果がある。

20

【0038】

前記(a-2)共重合体は、一例として、(a-2)共重合体の総100重量%に対して芳香族ビニル化合物55~85重量%、ビニルシアン化合物10~30重量%及びアルキルアクリレート0.1~20重量%を含んでなるものであり、好ましくは、芳香族ビニル化合物60~80重量%、ビニルシアン化合物13~26重量%及びアルキルアクリレート3~20重量%を含んでなるものであり、より好ましくは、芳香族ビニル化合物65~78重量%、ビニルシアン化合物15~22重量%及びアルキルアクリレート5~17重量%を含んでなるものであってもよく、この範囲内で、耐衝撃性及び耐候性がさらに優れるという効果がある。

30

【0039】

前記(A)グラフト共重合体は、一例として乳化重合により製造されてもよく、この場合、光沢性及び表面硬度に優れるという効果がある。

【0040】

前記アルキルアクリレートは、一例として、アルキル基の炭素数が1~15であるアルキルアクリレートであってもよく、好ましくは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート及びラウリルアクリレートからなる群から選択された1種以上であってもよく、より好ましくは、炭素数が2~8個であるアルキルアクリレートであってもよく、さらに好ましくは、ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレートまたはこれらの混合であってもよく、より一層好ましくはブチルアクリレートであってもよい。

40

【0041】

前記芳香族ビニル化合物は、一例として、スチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、*o*-プロモスチレン、*p*-プロモスチレン、*m*-プロモスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、ビニルトルエン

50

、ビニルキシレン、フルオロスチレン及びビニルナフタレンからなる群から選択された1種以上であってもよく、好ましくは、スチレン及び -メチルスチレンからなる群から選択された1種以上であってもよく、より好ましくはスチレンであってもよく、この場合、流動性が適切であるので加工性に優れ、耐衝撃性などの機械的物性に優れるという効果がある。

【0042】

前記ビニルシアン化合物は、一例として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチルアクリロニトリル及びイソプロピルアクリロニトリルからなる群から選択された1種以上であってもよく、好ましくはアクリロニトリルである。

【0043】

前記乳化重合は、本発明の属する技術分野で通常行われる乳化グラフト重合方法による場合、特に制限されない。

【0044】

前記(A)グラフト共重合体は、一例として、下記数式3で算出したグラフト率が60%以上、好ましくは60~150%、より好ましくは62~140%、さらに好ましくは65~130%、より一層好ましくは65~100%、特に好ましくは65~80%であってもよく、この範囲内で、耐衝撃性及び加工性に優れると共に、無白化特性に優れるという利点がある

【0045】

[数式3]

グラフト率(%) = [グラフトされた単量体の重量(g) / ゴム質の重量(g)] × 100

(前記数式3において、グラフトされた単量体の重量(g)は、グラフト共重合体をアセトンに溶解させ、遠心分離した後の不溶性物質(gel)の重量(g)からゴム質の重量(g)を引いた重量であり、ゴム質の重量(g)は、グラフト共重合体粉末中の理論上投入されたゴム質成分の重量(g)である。)

【0046】

前記不溶性物質(gel)の重量は、(A)グラフト共重合体の乾燥粉末0.5gをアセトン50mlに加えた後、常温で12時間攪拌し、これを遠心分離して、アセトンに溶けなかった不溶分のみを採取して12時間乾燥させた後に測定した重量(g)であり、ゴム質の重量(g)は、(A)グラフト共重合体の乾燥粉末0.5g中に投入された理論上のゴム質成分の重量(g)である。

【0047】

このとき、具体的な測定例として、前記不溶性物質(gel)の重量(g)は、グラフト共重合体の乾燥粉末0.5gをアセトン50mlに加えた後、常温で攪拌機(Orbital Shaker、装備名: Lab companion SKC-6075)を用いて210rpmで12時間攪拌し、これを遠心分離機(ハンイル科学社のSupra R30)を用いて0で18,000rpmで3時間遠心分離して、アセトンに溶けなかった不溶分のみを採取して、オープン(Forced Convection Oven; 装備名: Lab companion OF-12GW)で85で強制循環乾燥方式で12時間乾燥させた後に測定する。

【0048】

(B)重量平均分子量70,000~150,000g/molである芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体

前記(B)共重合体は、好ましくは、重量平均分子量が80,000~130,000g/mol、好ましくは80,000~110,000g/mol、より好ましくは85,000~100,000g/molであってもよく、この範囲内で、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れると共に、衝撃強度、引張強度、伸び率などの機械的物性、光沢性及び表面硬度に優れるという効果がある。

【0049】

10

20

30

40

50

本発明において、重量平均分子量は、別途に定義しない限り、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー：Gel Permeation Chromatography、waters breeze）を用いて測定することができ、具体例として、溶出液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用い、GPC（Gel Permeation Chromatography、waters breeze）を通じて、標準PS（標準ポリスチレン：standard polystyrene）試料に対する相対値として測定することができる。このとき、具体的な測定例として、溶媒はTHF、カラム温度は40℃、流速は0.3ml/分、試料の濃度は20mg/ml、注入量は5μlとし、カラムモデルは、1×PLgel 10μm MiniMix-B（250×4.6mm）+1×PLgel 10μm MiniMix-B（250×4.6mm）+1×PLgel 10μm MiniMix-B Guard（50×4.6mm）、測定機器は、Agilent 1200シリーズシステム、屈折率検出器（Refractive index detector）：Agilent G1362 RID、RI温度は35℃、データの処理はAgilent ChemStation S/W、及び試験方法（Mn、Mw及びPDI）はOECD TG 118の条件で測定することができる。

【0050】

前記（B）共重合体は、一例として、前記（A）、（B）及び（C）成分の総重量に対して18～47重量%、好ましくは25～45重量%、より好ましくは30～40重量%、さらに好ましくは33～37重量%であってもよく、この範囲内で、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れると共に、衝撃強度、引張強度、伸び率などの機械的物性、光沢性、表面硬度及び無白化特性に優れるという効果がある。

【0051】

前記（B）共重合体は、一例として、芳香族ビニル化合物55～85重量%及びビニルシアン化合物15～45重量%、好ましくは、芳香族ビニル化合物60～80重量%及びビニルシアン化合物20～40重量%、より好ましくは、芳香族ビニル化合物65～75重量%及びビニルシアン化合物25～35重量%を含んでなることができ、この範囲内で、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れると共に、光沢性、表面硬度及び無白化特性に優れるという効果がある。

【0052】

前記芳香族ビニル化合物は、一例として、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、*o*-プロモスチレン、*p*-プロモスチレン、*m*-プロモスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、フルオロスチレン及びビニルナフタレンからなる群から選択された1種以上であってもよく、好ましくはスチレンである。

【0053】

前記ビニルシアン化合物は、一例として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチルアクリロニトリル及びイソプロピルアクリロニトリルからなる群から選択された1種以上であってもよく、好ましくはアクリロニトリルである。

【0054】

前記（B）共重合体は、好ましくは、スチレン-アクリロニトリル共重合体（SAN樹脂）、*p*-メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体（耐熱SAN樹脂）、またはこれらの混合であり、より好ましくはスチレン-アクリロニトリル共重合体（SAN樹脂）であり、この場合、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れると共に、光沢性及び表面硬度に優れるという効果がある。

【0055】

前記（B）共重合体は、一例として、懸濁重合、乳化重合、溶液重合または塊状重合により製造されてもよく、好ましくは塊状重合であってもよく、この場合、機械的物性に優れるという効果がある。

【0056】

前記懸濁重合、乳化重合、溶液重合及び塊状重合は、それぞれ、本発明の属する技術分野で通常行われる溶液重合及び塊状重合方法による場合、特に制限されない。

【0057】

(C) 重量平均分子量150,000g/mol超～250,000g/mol以下である芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体

前記(C)共重合体は、好ましくは、重量平均分子量が160,000～230,000g/mol、より好ましくは160,000～210,000g/mol、さらに好ましくは160,000～190,000g/molであり、この範囲内で、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れると共に、光沢性、表面硬度及び無白化特性に優れるという効果がある。

10

【0058】

前記(C)共重合体は、一例として、前記(A)、(B)及び(C)成分の総重量に対して3～28重量%、好ましくは5～25重量%、より好ましくは10～25重量%、さらに好ましくは12～20重量%含まれ、この範囲内で、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れると共に、光沢性、表面硬度及び無白化特性に優れるという効果がある。

【0059】

前記(C)共重合体は、一例として、芳香族ビニル化合物55～85重量%及びビニルシアン化合物15～45重量%、好ましくは、芳香族ビニル化合物60～80重量%及びビニルシアン化合物20～40重量%、より好ましくは、芳香族ビニル化合物65～75重量%及びビニルシアン化合物25～35重量%を含んでなることができ、この範囲内で、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れると共に、光沢性、表面硬度及び無白化特性に優れるという効果がある。

20

【0060】

前記(C)共重合体は、好ましくはスチレン-アクリロニトリル共重合体(SAN樹脂)であってもよく、この場合、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れると共に、光沢性及び表面硬度に優れるという効果がある。

【0061】

前記(C)共重合体は、一例として、懸濁重合、乳化重合、溶液重合または塊状重合により製造されてもよく、好ましくは塊状重合であってもよく、この場合、機械的物性に優れるという効果がある。

30

【0062】

前記懸濁重合、乳化重合、溶液重合及び塊状重合は、それぞれ、本発明の属する技術分野で通常行われる溶液重合及び塊状重合方法による場合、特に制限されない。

【0063】

前記(C)共重合体は、一例として、前記(B)共重合体よりも少ない量で含まれ、好ましくは、(B)共重合体と(C)共重合体との重量比(B:C)は1.5:1～5.5:1、より好ましくは1.7:1～5:1、さらに好ましくは2:1～4:1、より一層好ましくは2:1～3:1であってもよく、この範囲内で、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れているだけでなく、無白化特性に優れるという効果がある。

40

【0064】

熱可塑性樹脂組成物

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、好ましくは、下記数式1で算出したアルキルアクリレートカバレッジ値(X)が67%以上、好ましくは67～150%、より好ましくは70～140%、さらに好ましくは75～120%、より一層好ましくは75～110%であってもよく、この範囲内で、衝撃強度、引張強度、伸び率などの機械的物性、表面硬度及び耐熱性に優れると共に、特に折り曲げ加工時に白化が発生しないことで、無白化特性が格段に良いという効果がある。

【0065】

[数式1]

$$X = \{ (G - Y) / Y \} \times 100$$

50

(前記数式1において、Gは、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル含量(重量%)、Yは、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル中のアルキルアクリレートの含量(重量%)を示す。)

【0066】

前記数式1において、前記熱可塑性樹脂組成物のゲル中のアルキルアクリレートの含量は、上述したゲル含量を求める過程で採取した不溶分中のアルキルアクリレートの含量(投入された熱可塑性樹脂組成物の総100重量%基準)を示す。ここで、ゲル含量は、熱可塑性樹脂組成物の総100重量%を基準とした不溶分の含量を示す。

【0067】

前記ゲル中のアルキルアクリレートの含量は、NMR(核磁気共鳴)分析又はFT-IR(フーリエ変換赤外線分光)分析を通じて定量的に測定することができる。

10

【0068】

本発明において、NMR分析は、別途に限定しない限り、¹H NMRによる分析を意味する。

【0069】

本発明において、NMR分析は、本技術分野で通常行われる方法を用いて測定することができ、具体的な測定例は、次の通りである。

- 装備名: Bruker 600MHz NMR (AVANCE III HD) CPP BB (1H 19F tunable and broadband, with z-gradient) Prodigy Probe

20

- 測定条件: ¹H NMR (zg30): ns = 32, d1 = 5 s, TCE - d2, at room temp.

【0070】

前記ゲル含量は、熱可塑性樹脂組成物1gをアセトン30mlに加えた後、常温で12時間攪拌し、これを遠心分離して、アセトンに溶けなかった不溶分のみを採取して12時間乾燥させた後に重量を測定し、下記数式2で算出する。具体的な測定例として、前記ゲル含量は、熱可塑性樹脂組成物1gをアセトン30mlに加えた後、常温で攪拌機 (Orbital Shaker、装備名: Lab companion SKC-6075) を用いて210rpmで12時間攪拌し、これを遠心分離機 (ハンイル科学社のSupra R30) を用いて0で18,000rpmで3時間遠心分離して、アセトンに溶けなかった不溶分のみを採取して、オープン (Forced Convection Oven; 装備名: Lab companion OF-12GW) で85で強制循環乾燥方式で12時間乾燥させた後、重量を測定することができる。

30

【0071】

[数式2]

ゲル含量(重量%) = [不溶分(ゲル)の重量(g) / 試料の重量(g)] × 100

【0072】

本発明において、アルキルアクリレートカバレッジ値は、熱可塑性樹脂組成物においてアルキルアクリレートゴムにグラフトされた芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物重合体の分散の程度を測定するパラメータである。この値が高いほど、アルキルアクリレートゴムに芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物重合体が均一にグラフトされてゴムを均一に囲む形態となるので、光沢性が高く、引張強度、着色性及び無白化特性に優れるという効果がある。また、アルキルアクリレートカバレッジ値が高いほど、ゴム粒子間の距離が狭くなり、熱可塑性樹脂組成物の内部に発生するクラックによる空隙が減少することで、折り曲げ時に白化現象が抑制される効果がある。

40

【0073】

前記アルキルアクリレートカバレッジ値と前記グラフト率との差は、アルキルアクリレートカバレッジ値は、熱可塑性樹脂組成物中でアルキルアクリレートにグラフトされた芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物重合体の分散の程度を測定したものであり、グラフト率は、アルキルアクリレート - 芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物グラフト共

50

重合体においてアルキルアクリレートに芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物重合体のグラフトされた程度を算出したものである。

【0074】

また、前記アルキルアクリレートカバレッジ値は、熱可塑性樹脂組成物中に実際に存在するアルキルアクリレートの含量を、NMR（核磁気共鳴）分析又はFT-IR（フーリエ変換赤外線分光）分析を通じて定量的に算出し、グラフト率は、重合時に投入されたゴム質成分の含量から算出されるという差がある。

【0075】

前記熱可塑性樹脂組成物は、一例として、ASTM D1238に準拠して測定した流動指数（220、10kg）が1.8~21g/10分、好ましくは2~20.5g/10分、より好ましくは4~20.5g/10分、さらに好ましくは9~20.5g/10分、特に好ましくは15~20.5g/10分であってもよく、この範囲内で、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れると共に、無白化特性に優れるという効果がある。

10

【0076】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、全てのカレンダー加工の材料において満足できる物性を有しているため、好ましくはカレンダー加工用熱可塑性樹脂組成物であってもよい。

【0077】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、全てのTダイ押出加工の材料において満足できる物性を有しているため、好ましくはTダイ押出加工用熱可塑性樹脂組成物であってもよい。

20

【0078】

前記熱可塑性樹脂組成物は、一例として、ASTM D256に準拠して測定したアイゾット衝撃強度（試験片の厚さ1/4"、常温）が3kgf・cm/cm以上、好ましくは3~10kgf・cm/cmであってもよく、この範囲内で、物性バランスに優れると共に、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れるという効果がある。

【0079】

本発明において、常温は、20±5の範囲内の一地点であってもよい。

【0080】

前記熱可塑性樹脂組成物は、一例として、ガードナー衝撃試験機（Gardner impact tester）を用いて1kg重量の錘を25cmの高さから厚さ0.15mm×横10cm×縦10cmの押出フィルム上に垂直に落下させたとき、前記錘によって衝撃を受けた衝撃部で衝撃前後のヘイズをASTM D1003に準拠して測定したヘイズの差（haze）が5.5以下、好ましくは5以下、より好ましくは4.5以下、さらに好ましくは4以下、より一層好ましくは1~4であってもよく、この場合に、外部からの衝撃（打撃）に対する無白化特性に優れるため、外観品質に優れるという効果がある。

30

【0081】

前記熱可塑性樹脂組成物は、一例として、Tダイ押出機を用いて厚さ0.15mmのシートを製造した後、製造されたシートを長さ100cmに切断した後、両端から2~3cmを除いた部分の厚さを10ヶ所以上測定して、最大厚さと最小厚さとの差で計算した厚さの偏差が0.06mm以下であり、好ましくは0.05mm以下であり、より好ましくは0.01~0.05mmであり、この場合に、物性バランス及び無白化特性に優れ、押出成形性に優れるという効果がある。

40

【0082】

本発明において、厚さは、Mitutoyo社のABSOLUTE ID-C1012BSで測定することができる。

【0083】

前記Tダイ押出機でシートを押出する具体的な例としては、Tダイ押出機（韓国E.M社のST32HS（Twin screw、32T、L/D=44））を用いて、押出スクリュー速度150~200rpm、押出温度200~300、3軸のロール温度80

50

～90、及びロール回転速度1～5m/分で押出して、厚さ0.15mmのシートを製造することができる。

【0084】

前記熱可塑性樹脂組成物は、一例として、Tダイ押出機を用いて、押出スクリュウ速度150～200rpm、押出温度200～300、3軸のロール温度80～90及びロール回転速度2～4m/分で押出時に、シートが裂けることなく80cm以上を押出することができる、この場合に、物性バランス及び無白化特性に優れ、高いロール回転速度でも押出加工性に優れる。

【0085】

前記Tダイ押出機は、具体例として、韓国E.M社のST32HS(Twin screw、32T、L/D=44)を用いることができる。

10

【0086】

前記熱可塑性樹脂組成物は、一例として、ロールミル機器でカレンダー加工を行った後に製造された長さ15cm及び幅15cmであるシートの両端から2～3cmを除いた部分の厚さを10ヶ所以上測定して、最大厚さと最小厚さとの差で計算した厚さの偏差が0.09mm以下であり、好ましくは0.08mm以下であり、より好ましくは0.07mm以下であり、さらに好ましくは0.01～0.07mmであり、この範囲内で、シートの品質及び物性バランスに優れると共に、カレンダー加工性に優れるという効果がある。

【0087】

前記カレンダー加工は、一例として、ロールミル機器(Mirae RPM(株)社のMR-LM0820)を用いて、2本のカレンダーロールの温度180～220、カレンダーロールの速度8～12rpm、及びカレンダーロール間の間隔0.3mmとしてカレンダー加工を行うことができる。

20

【0088】

前記熱可塑性樹脂組成物は、一例として、ASTM D648に準拠して18.6kgfの荷重下で測定した耐熱度が71以上、好ましくは73以上、より好ましくは75以上、さらに好ましくは80以上、より一層好ましくは80～85であってもよく、この場合に、全ての物性バランスに優れるという効果がある。

【0089】

前記熱可塑性樹脂組成物は、一例として、ASTM D2457に準拠して入射角45°で測定した光沢度が95以上、好ましくは97以上、より好ましくは97～105であってもよく、この範囲内で、物性バランスに優れ、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れるという効果がある。

30

【0090】

前記熱可塑性樹脂組成物は、一例として、ASTM D638に準拠して、クロスヘッド速度50mm/分及び試験片の厚さ3.2mmで測定した引張強度が300kgf/cm²以上、好ましくは350kgf/cm²以上、より好ましくは400kgf/cm²以上、さらに好ましくは500kgf/cm²以上、より一層好ましくは500～600kgf/cm²であってもよく、この範囲内で、物性バランスに優れ、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れるという効果がある。

40

【0091】

前記熱可塑性樹脂組成物は、一例として、ASTM D638に準拠して、クロスヘッド速度50mm/分及び試験片の厚さ3.2mmで測定した伸び率が40%以上、好ましくは45%以上、より好ましくは45～70%であってもよく、この範囲内で、カレンダー加工性及びTダイ押出加工性に優れると共に、物性バランスに優れるという効果がある。

【0092】

前記熱可塑性樹脂組成物は、一例として、ASTM D785に準拠してRスケール(R-Scale)で測定したロックウェル(Rockwell)硬度が70以上、好ましくは80以上、より好ましくは90以上、さらに好ましくは95～110であってもよく、この範囲内で、物性バランスに優れ、押圧跡が発生しないので外観特性に優れるという

50

効果がある。

【0093】

前記熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて選択的に熱安定剤、光安定剤、染料、顔料、着色剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、抗菌剤、加工助剤、金属不活性化剤、難燃剤、煙抑制剤、滴下防止剤、耐摩擦剤及び耐摩耗剤からなる群から選択された1種以上を、前記(A)、(B)及び(C)構成を合わせた100重量部を基準として、それぞれ0.01~5重量部、好ましくは0.05~3重量部、より好ましくは0.1~2重量部、さらに好ましくは0.5~1重量部さらに含むことができ、この範囲内で、本発明の熱可塑性樹脂組成物本来の物性を低下させないながらも、必要な物性が良好に実現されるという効果がある。

10

【0094】

前記熱安定剤は、好ましくは、1次熱安定剤及び2次熱安定剤を含むことができる。

【0095】

前記1次熱安定剤は、一例として、フェノール系熱安定剤であってもよく、好ましくは、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレート、1,6-ヘキサンジオールビス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオジエチレンビス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-t-ブチルベンジル)イソシアヌレート、トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリス[(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、トリス(4-t-ブチル-2,6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)テレフタレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-{(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、2,2-ビス[4-(2-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-8-ヒドロキシナモイルオキシ)エトキシフェニル]プロパン、及び(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリルエステルからなる群から選択された1種以上であってもよく、より好ましくは、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン酸(octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate; IR1076)であってもよい。

20

30

【0096】

前記2次熱安定剤は、一例として、リン系熱安定剤であってもよく、好ましくは、ビス(ジアルキルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトエステル、ホスファイトエステル、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、(オクチル)ジフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C12-C15混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(モノ-及びジ-混合ノニルフェニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、フェニル(4,4'-イソプロピリデンジフェノール)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト

40

50

、トリス〔4, 4'-イソプロピリデンビス(2-t-ブチルフェノール)〕ホスファイト、ジ(イソデシル)フェニルホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-t-ブチルフェノール)ビス(ノニルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 4-ジ-t-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、2-〔{2, 4, 8, 10-テトラ-t-ブチルジベンズ〔d, f〕〔1.3.2〕-ジオキサ-ホスフェピン-6-イル}オキシ〕-N, N-ビス〔2-〔{2, 4, 8, 10-テトラ-t-ブチル-ジベンズ〔d, f〕〔1.3.2〕-ジオキサホスフェピン-6-イル}オキシ〕エチル〕-エタンアミン、及び6-〔3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ〕-2, 4, 8, 10-テトラ-t-ブチルジベンズ〔d, f〕〔1.3.2〕-ジオキサホスフェピンからなる群から選択された1種以上であってもよく、より好ましくは、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(Tris(2, 4-di-tert-butylphenyl)phosphite; IF168)であってもよい。

10

【0097】

前記滑剤は、好ましくは、脂肪族アミド系滑剤、脂肪酸エステル系滑剤、及びオレフィン系ワックスからなる群から選択された1種以上であってもよい。

【0098】

前記脂肪族アミド系滑剤は、好ましくは、ステアルアミド(stearamide)、オレアミド(oleamide)、エルカミド(erucamide)、エチレンビスステアロアミド(ethylene bis stearamide)、及びエチレンビスオレアミド(ethylene bis oleamide)からなる群から選択された1種以上であってもよい。

20

【0099】

前記脂肪酸エステル系滑剤は、好ましくは、アルコールまたは多価アルコールの脂肪酸エステル、硬化油、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、テトラステアリン酸ペンタエリトリール、ステアリン酸ステアリル、エステルワックス及びアルキルリン酸エステルからなる群から選択された1種以上であってもよい。

【0100】

前記オレフィン系ワックスは、好ましくはポリエチレンワックスであってもよい。

【0101】

前記光安定剤は、一例として、HALS系紫外線安定剤及びベンゾトリアゾール系紫外線安定剤からなる群から選択された1種以上であってもよく、好ましくは、HALS系紫外線安定剤とベンゾトリアゾール系紫外線安定剤との混合であってもよい。

30

【0102】

前記HALS系紫外線安定剤は、好ましくは、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート(bis-(2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinyl)sebacate; UV 770)、ビス〔N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル〕セバケート(bis-[N-methyl-2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinyl]sebacate)及びコハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(succinic acid dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine; Tinuvin 622)からなる群から選択された1種以上であってもよく、より好ましくは、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート(bis-(2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinyl)sebacate; UV 770)である。

40

【0103】

前記ベンゾトリアゾール系紫外線安定剤は、好ましくは、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール(2-(2'-Hydroxy-5'-t-octylphenyl)-benzotriazole; Cyasorb UV-5

50

41)、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole; Tinuvin-P)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール(2-(2'-Hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5-chloro-benzotriazole; Tinuvin-326)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ditert-ブチルフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール(2-(2'-Hydroxy-3',5'-ditert-butylphenyl)-5-chloro-benzotriazole; Tinuvin-327)、2-(2'-ヒドロキシ-3,5-ditert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール(2-(2'-Hydroxy-3,5-ditert-amyphenyl)benzotriazole; Tinuvin-328)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ(1,1-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール(2-(2'-hydroxy-3',5'-di(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]-2H-benzotriazole; Tinuvin-234)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butylphenyl)benzotriazole; Tinuvin-320)、及び2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール(2-(2H-benzotriazole-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol; UV 329)からなる群から選択された1種以上であってもよく、より好ましくは、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール(2-(2H-benzotriazole-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol; UV 329)であってもよい。

【0104】

熱可塑性樹脂組成物の製造方法

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、(A)平均粒径50~120nmであるアルキルアクリレートゴムを含むアルキルアクリレート-芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物グラフト共重合体25~75重量%と、(B)重量平均分子量70,000~150,000g/molである芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体18~47重量%と、(C)重量平均分子量150,000g/mol超~250,000g/mol以下である芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体3~28重量%とを含んで、200~300及び100~500rpmの条件下で混練及び押出するステップ;を含み、下記数式1で算出したアルキルアクリレートカバレッジ値(X)が67%以上であることを特徴とする。このような場合、カレンダー加工性、Tダイ押出加工性、機械的物性、表面硬度及び耐熱性に優れると共に、無白化特性に優れるという効果がある。

【0105】

[数式1]

$$X = \{ (G - Y) / Y \} \times 100$$

(前記数式1において、Gは、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル含量(重量%)、Yは、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル中のアルキルアクリレートの含量(重量%)を示す。)

【0106】

前記熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、前述した熱可塑性樹脂組成物の全ての技術的特徴を共有する。したがって、重複部分についての説明は省略する。

【0107】

前記溶融混練及び押出するステップは、好ましくは、押出混練機を用いて200~300下で10~199ファイの規格で行うものであってもよく、より好ましくは、210~260下で20~80ファイの規格で行うものであってもよく、さらに好ましくは、220~250下で25~75ファイの規格で行うものであり、この範囲内で、安定し

た押出が可能であり、混練効果に優れる。このとき、温度は、シリンダーに設定された温度であり、ファイは、スクリーウの外径（単位：mm）を意味する。

【0108】

前記押出混練機は、本発明の属する技術分野で通常用いられる押出混練機であれば、特に制限されず、好ましくは二軸押出混練機であってもよい。

【0109】

成形品

本発明の成形品は前記熱可塑性樹脂組成物を含むことを特徴とし、この場合に、カレンダー加工性、Tダイ押出加工性、機械的物性、表面硬度、耐熱性及び無白化特性が全て優れることで高品質の外観を提供できるので、フィルムやシート製品に適用され得る。

10

【0110】

前記成形品は、好ましくは、射出成形品、カレンダー加工成形品、またはTダイ押出成形品であってもよく、この場合に、衝撃強度、引張強度、伸び率などの機械的物性、光沢性及び表面硬度だけでなく無白化特性の全てが優れるという効果がある。

【0111】

前記成形品は、好ましくは、フィルムまたはシートであってもよく、具体的に、室内家具及び室内装飾品などに使用されるデコシート、屋外用建築資材仕上げ材、または屋根用仕上げ材であってもよい。

【0112】

前記成形品の製造方法は、好ましくは、(A)平均粒径50～120nmであるアルキルアクリレートゴムを含むアルキルアクリレート-芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物グラフト共重合体25～75重量%と、(B)重量平均分子量70,000～150,000g/molである芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体18～47重量%と、(C)重量平均分子量150,000g/mol超～250,000g/mol以下である芳香族ビニル化合物-ビニルシアン化合物共重合体3～28重量%とを含んで、200～300及び100～500rpmの条件下で混練及び押出して押出物を製造するステップと；前記押出物を成形温度180～300で射出成形、カレンダー成形またはTダイ押出成形して成形品を製造するステップと；を含み、このような場合、加工性及び耐熱性に優れると共に、衝撃強度、引張強度、伸び率などの機械的物性、光沢性、表面硬度及び無白化特性に優れるという効果がある。

20

30

【0113】

前記押出物は、一例として、ペレット状または板状の形態であってもよい。

【0114】

本発明において、板状の形態は、本発明の属する技術分野で通常の板状の形態として定義するものであれば、特に制限されず、一例として、平たい形状、シート状、フィルム状などを含むことができる。

【0115】

前記成形品を製造するステップは、好ましい例として、製造された押出物をカレンダー温度140～220の条件下でシートとしてカレンダー成形することを含むことができ、このような場合、加工性に優れ、表面が均一なシート成形品を容易に製造できるという利点がある。

40

【0116】

本発明において、カレンダー成形は、押出物をカレンダーロールを含むカレンダー工程によって圧延するもので、本発明の属する技術分野で通常用いる方法による場合、特に制限されないが、好ましくは、シートの原料となる熱可塑性樹脂組成物ペレットを130～220下でミキサーで混合するステップと、混合された原料を170～240下でベースシートとして製造するステップと、ベースシートを140～220下でカレンダーロールを用いてシートとして製造するステップとを含むことができる。ここで、ベースシート製造ステップは、一例として、ミキシングロールを用いることができる。

【0117】

50

他の好ましい例として、前記成形品を製造するステップは、製造された押出物を射出温度 200 ~ 260、射出圧力 60 ~ 100 bar 及び保圧 25 ~ 55 bar の条件下で射出成形することを含むことができ、このような場合、衝撃強度などの機械的物性に優れた射出成形品を容易に製造できるという利点がある。

【0118】

前記射出温度は、好ましくは 200 ~ 250、より好ましくは 210 ~ 240 であり、この範囲内で、衝撃強度などの機械的物性に優れた射出成形品を容易に製造できるという利点がある。

【0119】

前記射出圧力は、好ましくは 70 ~ 90 bar、より好ましくは 75 ~ 85 bar であり、この範囲内で、衝撃強度などの機械的物性に優れた射出成形品を容易に製造できるという利点がある。

10

【0120】

前記保圧は、好ましくは 30 ~ 50 bar であってもよく、より好ましくは 35 ~ 50 bar であり、この範囲内で、衝撃強度などの機械的物性に優れた射出成形品を容易に製造できるという利点がある。

【0121】

更に他の好ましい例として、前記成形品を製造するステップは、製造された押出物を押出温度 200 ~ 300、押出スクリー速度 50 ~ 200 rpm、3 軸のロール温度 60 ~ 100 及びロール回転速度 1 ~ 5 m / 分の条件下で T ダイ押出成形することを含むことができ、このような場合、加工性に優れ、表面が均一なシート成形品を容易に製造できるという利点がある。

20

【0122】

本発明の熱可塑性樹脂組成物、その製造方法及び成形品を説明するにおいて、明示的に記載していない他の条件や装備などは、当業界において通常行われる範囲内で適宜選択することができる、特に制限されないことを明示する。

【0123】

以下、本発明の理解を助けるために好ましい実施例を提示するが、以下の実施例は、本発明を例示するものに過ぎず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で様々な変更及び修正が可能であることは当業者にとって明らかであり、このような変更及び修正が添付の特許請求の範囲に属することも当然である。

30

【0124】

[実施例]

下記の実施例及び比較例で用いられた物質は、次の通りである。

【0125】

(A - 1) グラフト共重合体：乳化重合方式で製造されたアルキルアクリレートゴムの平均粒径 90 ~ 110 nm である ASA グラフト共重合体 (コア：ブチルアクリレート 38 重量%、スチレン 7 重量%、シェル：ブチルアクリレート 4 重量%、スチレン 40 重量% 及びアクリロニトリル 11 重量%、グラフト率 70%)

(A - 2) グラフト共重合体：乳化重合方式で製造されたアルキルアクリレートゴムの平均粒径 90 ~ 110 nm である ASA グラフト共重合体 (コア：ブチルアクリレート 37 重量%、スチレン 9 重量%、シェル：ブチルアクリレート 4 重量%、スチレン 39 重量% 及びアクリロニトリル 11 重量%、グラフト率 70%)

40

(A - 3) グラフト共重合体：乳化重合方式で製造されたアルキルアクリレートゴムの平均粒径 90 ~ 110 nm である ASA グラフト共重合体 (コア：ブチルアクリレート 38 重量%、スチレン 2 重量%、シェル：ブチルアクリレート 4 重量%、スチレン 43 重量% 及びアクリロニトリル 13 重量%、グラフト率 70%)

(A - 4) グラフト共重合体：乳化重合方式で製造されたアルキルアクリレートゴムの平均粒径 90 ~ 110 nm である ASA グラフト共重合体 (コア：ブチルアクリレート 38 重量%、スチレン 7 重量%、シェル：ブチルアクリレート 4 重量%、スチレン 40 重量

50

%及びアクリロニトリル 11 重量%、グラフト率 60%)

(A-5) グラフト共重合体：乳化重合方式で製造されたアルキルアクリレートゴムの平均粒径 90 ~ 110 nm である ASA グラフト共重合体 (コア：ブチルアクリレート 38 重量%、スチレン 2 重量%、シェル：ブチルアクリレート 8 重量%、スチレン 41 重量%及びアクリロニトリル 11 重量%、グラフト率 70%)

(A-6) グラフト共重合体：乳化重合方式で製造されたアルキルアクリレートゴムの平均粒径 90 ~ 110 nm である ASA グラフト共重合体 (コア：ブチルアクリレート 43 重量%、スチレン 2 重量%、シェル：ブチルアクリレート 4 重量%、スチレン 40 重量%及びアクリロニトリル 11 重量%、グラフト率 50%)

(A-7) グラフト共重合体：乳化重合方式で製造されたアルキルアクリレートゴムの平均粒径 280 ~ 330 nm である ASA グラフト共重合体 (コア：ブチルアクリレート 43 重量%、スチレン 17 重量%、シェル：ブチルアクリレート 4 重量%、スチレン 26 重量%及びアクリロニトリル 10 重量%、グラフト率 40%)

10

(A-8) グラフト共重合体：乳化重合方式で製造されたアルキルアクリレートゴムの平均粒径 25 ~ 35 nm である ASA グラフト共重合体 (コア：ブチルアクリレート 43 重量%、スチレン 7 重量%、シェル：ブチルアクリレート 4 重量%、スチレン 35 重量%及びアクリロニトリル 11 重量%、グラフト率 80%)

(A-9) グラフト共重合体：乳化重合方式で製造されたアルキルアクリレートゴムの平均粒径 180 ~ 220 nm である ASA グラフト共重合体 (コア：ブチルアクリレート 43 重量%、スチレン 7 重量%、シェル：ブチルアクリレート 4 重量%、スチレン 35 重量%及びアクリロニトリル 11 重量%、グラフト率 70%)

20

(B) バルク重合方式の SAN 樹脂：重量平均分子量 90,000 g/mol (95RF、LG Chem 社製)

(C) バルク重合方式の SAN 樹脂：重量平均分子量 170,000 g/mol (97HC、LG Chem 社製)

【0126】

実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 8

それぞれ、下記表 1 及び表 2 に記載された成分及び含量を、滑剤 (Patech Fine Chemical 社の PASFLOW7501)、1 次熱安定剤 (IR1076)、2 次熱安定剤 (IF168)、HALS 系紫外線安定剤 (UV770) 及びベンゾトリアゾール系紫外線安定剤 (UV329) のそれぞれ 0.1 ~ 2 重量部と共に、二軸押出機に投入し、230 及び 150 rpm 下で溶融混練及び押出してペレットを製造した。製造されたペレットをもって、流動指数及びアルキルアクリレートカバレッジ値を測定した。以降、射出機 (ENGEL 社の VC330/80 TECJ PRO) を用いて、200 ~ 240、スクリュウ速度 100 ~ 200 rpm で射出して、外観及び物性測定用試験片を作製した。また、製造されたペレットをもって、T ダイ押出機 (韓国 E.M 社の ST32HS (Twin screw、32T、L/D = 44)) を用いて、押出スクリュウ速度 150 ~ 200 rpm、温度 200 ~ 280、3 軸のロール温度 80、ロール回転速度 1.5 m/分として、厚さ 0.15 mm のシートを作製し、落球白化及び落球によるヘイズの差を測定した。

30

40

【0127】

[試験例]

前記実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 8 で製造されたペレット又は試験片の特性を下記の方法で測定し、その結果を下記の表 1、表 2 及び図 1 に示した。

【0128】

測定方法

* アルキルアクリレートカバレッジ値 (%) : 下記数式 1 で算出した。

【0129】

[数式 1]

$$X = \{ (G - Y) / Y \} \times 100$$

50

(前記数式1において、Gは、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル含量(重量%)、Yは、熱可塑性樹脂組成物の総重量に対してゲル中のアルキルアクリレートの含量(重量%)を示す。)

【0130】

ここで、ゲル中のアルキルアクリレートの含量は、 ^1H NMR分析又はFT-IR分析を通じて定量的に測定した。

【0131】

^1H NMR

- 装備名: Bruker 600MHz NMR (AVANCE III HD) CPP BB (1H 19F tunable and broadband, with z-gradient) Prodigy Probe

10

- 測定条件: ^1H NMR (zg30): ns = 32、d1 = 5 s、TCE - d2、at room temp.

FT-IR

- 装備名: Agilent Cary 660

- 測定条件: ATRモード

【0132】

前記ゲル含量は、熱可塑性樹脂組成物を押出して得たペレット1gをアセトン30mlに加えた後、常温で攪拌機 (Orbital Shaker、装備名: Lab companion SKC - 6075) を用いて210rpmで12時間攪拌し、これを遠心分離機 (ハンイル科学社のSupra R30) を用いて0 で18,000rpmで3時間遠心分離して、アセトンに溶けなかった不溶分のみを採取して、オープン (Forced Convection Oven; 装備名: Lab companion OF - 12GW) で85 で強制循環乾燥方式で12時間乾燥させた後、重量を測定し、下記数式2で算出した。

20

【0133】

[数式2]

ゲル含量(重量%) = [不溶分(ゲル)の重量(g) / 試料の重量(g)] × 100

【0134】

* グラフト率(%) : グラフト共重合体の乾燥粉末0.5gをアセトン50mlに加えた後、常温で12時間攪拌し、これを遠心分離して、アセトンに溶けなかった不溶分のみを採取して12時間乾燥させた後、重量を測定し、下記数式3で算出した。

30

【0135】

[数式3]

グラフト率(%) = [グラフトされた単量体の重量(g) / ゴム質の重量(g)] × 100

(前記数式3において、グラフトされた単量体の重量(g)は、グラフト共重合体をアセトンに溶解させ、遠心分離した後の不溶性物質(gel)の重量(g)からゴム質の重量(g)を引いた重量であり、ゴム質の重量(g)は、グラフト共重合体粉末中の理論上投入されたゴム質成分の重量(g)である。)

40

【0136】

具体的に、前記不溶性物質(gel)の重量は、グラフト共重合体の乾燥粉末0.5gをアセトン50mlに加えた後、常温で攪拌機 (Orbital Shaker、装備名: Lab companion SKC - 6075) を用いて210rpmで12時間攪拌し、これを遠心分離機 (ハンイル科学社のSupra R30) を用いて0 で18,000rpmで3時間遠心分離して、アセトンに溶けなかった不溶分のみを採取して、オープン (Forced Convection Oven; 装備名: Lab companion OF - 12GW) で85 で強制循環乾燥方式で12時間乾燥させた後、重量を測定した。

【0137】

50

* 流動指数 (MI、g / 10分) : ASTM D 1238 に準拠して、220、10 kg の荷重下で10分間測定した。

【0138】

* アイゾット衝撃強度 (IMP、kgf・cm/cm) : 23 下で射出試験片 (厚さ 1/4") を用いて、ASTM D 256 に準拠して測定した。

【0139】

* 光沢度 : ASTM D 2457 に準拠して、入射角 45° で、射出試験片 (厚さ 1/4") をもって、光沢度測定器 (Gloss Meter) を用いて測定した。

【0140】

* 引張強度 (kgf/cm²) : ASTM D 638 に準拠して、クロスヘッド速度 50 mm / 分下で射出試験片 (厚さ 3.2 mm) を用いて引張強度を測定した。

10

【0141】

* 伸び率 (%) : ASTM D 638 に準拠して、クロスヘッド速度 50 mm / 分下で射出試験片 (厚さ 3.2 mm) を用いて伸び率を測定した。

【0142】

* 表面硬度 : 射出試験片 (厚さ 3.2 mm) を用いて、ASTM D 785 に準拠して R スケール (R - Scale) でロックウェル (Rockwell) 硬度を測定した。

【0143】

* 熱変形温度 (HDT、) : ASTM D 648 に準拠して 18.6 kgf の荷重下で測定した。

20

【0144】

* 落球後の白化の発生の有無 : ガードナー衝撃試験機 (Gardner impact tester) を用いて 1 kg 重量の錘を 25 cm の高さから厚さ 0.15 mm × 横 10 cm × 縦 10 cm の T ダイ押出フィルム上に垂直に落下させたとき、前記錘によって衝撃を受けた衝撃部で白化現象が発生するか否かを目視で判断し、下記の基準により評価した。

x : 落球衝撃時に白化が発生しない (無白化)

○ : 落球衝撃時に白化が発生

【0145】

* 落球によるヘイズの差 (haze) : ガードナー衝撃試験機 (Gardner impact tester) を用いて 1 kg 重量の錘を 25 cm の高さから厚さ 0.15 mm × 横 10 cm × 縦 10 cm の T ダイ押出フィルム上に垂直に落下させたとき、前記錘によって衝撃を受けた衝撃部で衝撃前後のヘイズを ASTM D 1003 に準拠して測定し、下記数式 4 でヘイズの差を算出した。

30

【0146】

[数式 4]

ヘイズの差 (haze) = 落球後のヘイズ - 落球前のヘイズ

【0147】

* カレンダー加工性 : 直径 30 cm である 2 本のカレンダーロールが 0.3 mm の間隔を置いて設置されたロールミル (Roll mill) 機器 (Mirae RPM (株) 社の MR - LM0820) でカレンダーロールを 180 ~ 210 に維持した状態で、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物をカレンダー加工して、厚さ 0.3 mm、長さ 15 cm 及び幅 15 cm のシートを製造し、PVC 樹脂と比較して樹脂の熔融状態、ガス生成の程度、及びカレンダーロールに付着されて裂ける程度などを総合的に評価し、次のように評価した。

40

○ : PVC と比較して優れる、○ : PVC と比較して同等、x : PVC と比較して劣る

【0148】

* カレンダー加工後の厚さの偏差 (mm) : 直径 30 cm である 2 本のカレンダーロールが 0.3 mm の間隔を置いて設置されたロールミル (Roll mill) 機器 (Mirae RPM (株) 社の MR - LM0820) でロールを 180 ~ 210 に維持した状態で、押出されたペレット状の熱可塑性樹脂組成物をカレンダー加工して、厚さ 0.3

50

mmのシートを製造した。製造された長さ15cm、幅15cmのシートの両端から2～3cmを除いた部分の厚さを10ヶ所以上測定して、最大厚さと最小厚さとの差で厚さの偏差を求めた。前記厚さは、Mitutoyo社のABSOLUTE ID-C1012BSを用いて測定した。

【0149】

* Tダイ押出加工性：Tダイ押出機（韓国E.M社のST32HS（Twin screw、32T、L/D=44））を用いて、スクリー速度150～200rpm、温度200～280、3軸のロール温度80及びロール回転速度1.5m/分として、厚さ0.15mmのシートを作製した後、製造されたシートを、PVC樹脂と比較して樹脂の熔融状態、ガス生成の程度、及びロールに付着されて裂ける程度などを総合的に評価し、次のように評価した。

10

○：PVCと比較して優れる、△：PVCと比較して同等、×：PVCと比較して劣る

【0150】

* Tダイ押出加工後の厚さの偏差（mm）：Tダイ押出機（韓国E.M社のST32HS（Twin screw、32T、L/D=44））を用いて、スクリー速度150～200rpm、温度200～280、3軸のロール温度80、ロール回転速度1.5m/分として、厚さ0.15mmのシートを作製した。製造されたシートを長さ100cmに切断した後、シートの両端から2～3cmを除いた部分の厚さを10ヶ所以上測定して、最大厚さと最小厚さとの差で厚さの偏差を求めた。前記厚さは、Mitutoyo社のABSOLUTE ID-C1012BSを用いて測定した。

20

【0151】

30

40

50

【表 1】

[表 1]

区分 (重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
(A-1)ASA	30	50	60	70			
(A-2)ASA					50		
(A-3)ASA						50	
(A-4)ASA							50
(B)SAN	45	35	25	25	35	35	35
(C)SAN	25	15	15	5	15	15	15
(A)ASA のグ ラフト率(%)	70	70	70	70	70	70	60
アルキルアク リレートカバ レッジ値(%)	90	90	90	90	99	71	80
物性							
MI(g/10分)	20.2	9.5	4.7	2.1	8.1	10.8	8.7
衝撃強度 (1/4", kgf·c m/cm)	3.4	5.8	6.5	7.3	7.3	4.8	6.2
光沢(45°)	98.2	97.6	97.1	96.8	100.2	97.1	95.4
引張強度 (kgf/cm ²)	551	449	377	308	444	452	447
伸び率(%)	45	47	65	66	56	45	51
硬度	106.5	91.4	80.4	71.6	91.7	91	91.4
HDT(°C)	85.4	81.6	77.8	73.1	81.1	82.2	81.4
落球後の白化 の発生の有無	×	×	×	×	×	×	×
ヘイズの差 (ΔHaze)	4.6	3.8	2.8	2.5	2.7	3.7	3.5
カレンダー加 工性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
カレンダー加 工後の厚さの 偏差(mm)	0.07	0.05	0.06	0.08	0.08	0.07	0.05
Tダイ加工性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Tダイ加工後 の厚さの偏差 (mm)	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

【 0 1 5 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

[表 2]

区分 (重量部)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
(A-1)ASA	20	80		30				
(A-2)ASA								
(A-3)ASA								
(A-4)ASA								
(A-5)ASA			50					
(A-6)ASA					50			
(A-7)ASA						50		
(A-8)ASA							50	
(A-9)ASA								50
(B)SAN	50	10	35	25	35	35	35	35
(C)SAN	30	10	15	45	15	15	15	15
(A)ASA のグラ フト率(%)	70	70	70	70	50	40	80	70
アルキルアク リレートカバ レッジ値(%)	90	90	63	90	51	85	95	86
物性								
MI(g/10分)	21.4	1.5	11.1	12.2	10.7	7.2	15.2	7
IMP(1/4", kg f·cm/cm)	2.5	7.8	4.5	4.2	5.1	28.8	2.1	12.9
光沢(45°)	98.5	96.6	97	98	95.4	91.1	101.5	92.1
引張強度 (kgf/cm ²)	609	256	452	560	450	329	689	402
伸び率(%)	33	70	44	44	46	85	16	58
硬度	114.8	63.1	91.1	106.9	90.9	81.1	116.3	89.2
HDT(°C)	86.8	68.1	82.3	86.4	82.1	78.1	87.1	80.1
落球後の白化 の発生の有無	○	×	○	○	○	○	○	○
ヘイズの差 (ΔHaze)	7.7	2.4	5.8	7.4	6.3	12.8	6.8	9.8
カレンダー加 工性	×	×	○	○	○	×	×	×
カレンダー加 工後の厚さの 偏差(mm)	0.12	0.13	0.08	0.07	0.1	0.12	0.12	0.07
Tダイ加工性	○	×	○	○	○	×	×	×
Tダイ加工後 の厚さの偏差 (mm)	0.09	0.1	0.08	0.09	0.08	0.11	0.07	0.09

【0153】

前記表 1 及び表 2 に示したように、本発明によって製造された実施例 1 ~ 7 は、本発明の範囲を外れた比較例 1 ~ 8 と比較して、カレンダー加工性及び T ダイ押出加工性に優れると共に、光沢度、表面硬度及び耐熱性に優れ、衝撃強度、引張強度及び伸び率などの機械的物性に優れているだけでなく、落球衝撃後に白化現象が発生しない効果が確認できた。反面、(A)ASA グラフト共重合体を本発明の範囲未満で含む比較例 1 は、落球衝撃によるヘイズの変化が大きく、カレンダー加工性が低下し、白化が発生し、(A)ASA グラフト共重合体を本発明の範囲を超えて含む比較例 2 は、カレンダー加工性及び T ダイ押出加工性が劣悪であり、引張強度、硬度などの物性が低下した。

【0154】

また、アルキルアクリレートカバレッジ値が67%未満である比較例3及び5は、白化が発生し、ヘイズの差が大きく、カレンダー加工及びTダイ加工後の厚さの偏差が大きくなった。

【0155】

また、(C)SAN樹脂を本発明の範囲を超えて含む比較例4は、落球衝撃による白化現象が発生し、落球衝撃によるヘイズ値が上昇した。

【0156】

また、(A)ASAグラフト共重合体に含まれたゴムの平均粒径が本発明の範囲を外れた比較例6～8は、落球衝撃によるヘイズの差が大きくなるため白化現象がひどく、カレンダー加工性及びTダイ加工性がいずれも低下した。

10

【0157】

下記図1に示したように、本発明に係る実施例2は、比較例1と比較して、落球衝撃後の白化の発生が抑制されたことが確認できた。

20

30

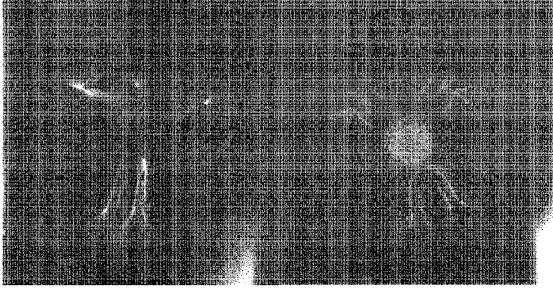
40

50

【図面】

【図 1】

[51]



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- ・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 ヨン・ヒ・アン
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 テ・フン・キム
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 デウン・スン
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ワンレ・ジェ
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- 審査官 藤原 研司
- (56)参考文献 国際公開第2010/058695(WO, A1)
特開2007-177059(JP, A)
特開2019-019236(JP, A)
米国特許出願公開第2020/0283614(US, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L