

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 2월 5일 (05.02.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/016677 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 265/04 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01) *C08G 77/42* (2006.01)
C08F 283/12 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/007135
- (22) 국제출원일: 2014년 8월 1일 (01.08.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0092133 2013년 8월 2일 (02.08.2013) KR
10-2013-0106588 2013년 9월 5일 (05.09.2013) KR
10-2014-0099024 2014년 8월 1일 (01.08.2014) KR
10-2014-0099023 2014년 8월 1일 (01.08.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 유홍식 (YOO, Hong Sik); 305-738 대전시 유
성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
류진영 (RYU, Jin Young); 305-738 대전시 유성구 문지
로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최은주
(CHOI, Eun Joo); 305-738 대전시 유성구 문지로 188

LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이종원 (LEE, Jong
Won); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기
술연구원, Daejeon (KR). 최현 (CHOI, Hyeon); 305-738
대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Dae-
jeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM);
135-936 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관
5층, Seoul (KR).

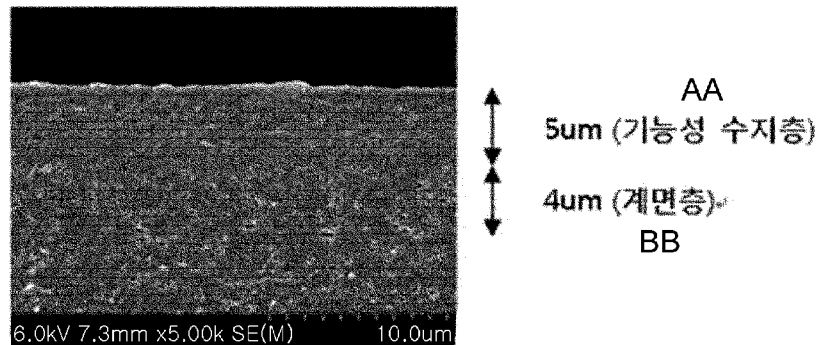
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: RESIN

(54) 발명의 명칭: 수지



AA ... Functional resin layer
BB ... Interfacial layer

(57) Abstract: The present invention relates to a resin, a preparation method therefor, a resin mixture containing the resin, a pellet, a method for preparing a resin molded product by using the same, and a resin molded product. A resin exemplified in the present in-
vention can provide the resin molded product having a surface with improved mechanical properties and surface hardness. In addi-
tion, when using the resin, an additional surface coating step with respect to the surface of a resin molded product can be omitted
and the aforementioned effects can be exhibited, thereby reducing production time and costs and increasing productivity.

(57) 요약서: 본 출원은 수지, 그의 제조 방법, 상기 수지를 포함하는 수지 혼합물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조
방법 및 수지 성형품에 관한 것이다. 본 출원의 예시적인 수지는 표면이 향상된 기계적 특성 및 표면 경도를 가지는 수지
성형품을 제공할 수 있다. 또한, 상기 수지를 이용하는 경우 수지 성형품의 표면에 추가적인 표면 코팅 단계를 생략할 수
있고도 상승한 효과를 발휘할 수 있어 생산 시간 및 비용을 절감할 수 있고, 생산성을 증가시킬 수 있다.



WO 2015/016677 A1



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, **공개:**

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 수지

기술분야

- [1] 본 출원은 수지, 그의 제조 방법, 상기 수지를 포함하는 수지 혼합물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 플라스틱 수지는 가공이 용이하고 인장강도, 탄성률 및 내열성 등 우수한 성질을 가지고 있어서, 자동차부품, 헬멧, 전기기기 부품, 방적기계 부품, 완구류 또는 파이프 등의 다양한 용도로 사용되고 있다.
- [3] 특히, 가전제품, 자동차 부품 및 완구류 등에 사용되는 수지의 경우에는 우수한 표면 경도를 가져야 한다.
- [4] 예를 들어, 압출 또는 사출된 수지 성형품의 표면 경도를 높이기 위해서는, 상기 압출 또는 사출 공정 후에 별도로 고경도 코팅 공정이 요구되었으며, 이러한 코팅 공정에는 스프레이 공정이 포함되어 있으므로, 환경 유해 물질이 발생하는 문제가 존재하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

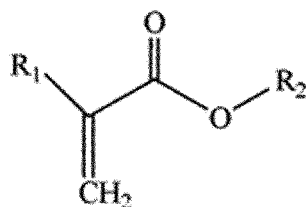
- [5] 본 출원은 수지, 그의 제조 방법, 상기 수지를 포함하는 수지 혼합물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품을 제공한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 출원의 하나의 구현예는 시드, 코어 및 셸을 포함하는 입자를 포함하는 수지를 제공한다. 예를 들면, 상기 수지는 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 시드; 상기 시드를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 하기 화학식 1의 화합물로부터 유도되는 중합체를 포함하는 셸을 포함하는 입자를 포함한다.

- [7] [화학식 1]

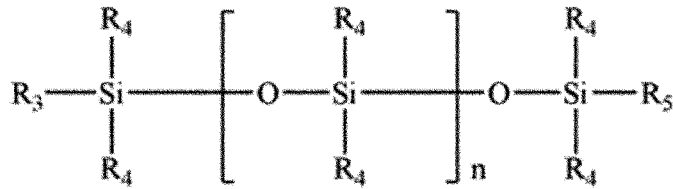
[8]



- [9] 상기 화학식 1에서, R₁은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬을 나타내고, R₂는 하기 화학식 2의 화합물을 나타내며,

- [10] [화학식 2]

[11]



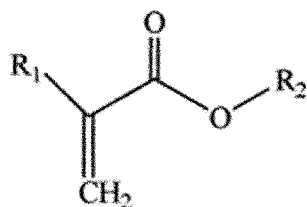
[12] 상기 화학식 2에서 R_3 은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌을 나타내고, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬을 나타내며, n 은 1 내지 100의 정수이다.

[13] 본 출원의 다른 구현예는 상기 수지의 제조 방법을 제공한다. 예를 들어, 상기 수지의 제조 방법은 음이온 계면활성제 및 수용성 중합 개시제의 존재 하에서 수행되며, (a) 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체를 중합하여 시드를 제조하는 단계; (b) 상기 시드의 존재하에서, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체를 추가로 중합하여 상기 시드를 둘러싸는 코어를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 코어의 존재 하에서, 수용성 개시제를 이용하여 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 상기 화학식 1의 화합물을 중합하여 상기 코어를 둘러싸는 셸을 제조하는 단계를 포함한다.

[14] 본 출원의 다른 구현예는 제 1 수지; 및 상기 제 1 수지와 표면 에너지 또는 용융 점도에 있어서 차이를 가지는 제 2 수지를 포함하며, 상기 제 2 수지가 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 시드; 상기 시드를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 상기 화학식 1의 화합물로부터 유도되는 중합체를 포함하는 셸을 포함하는 입자를 포함하는 수지 혼합물을 제공한다.

[15] [화학식 1]

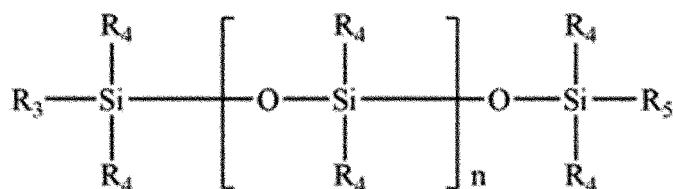
[16]



[17] 상기 화학식 1에서, R_1 은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬을 나타내고, R_2 는 상기 화학식 2의 화합물을 나타내며,

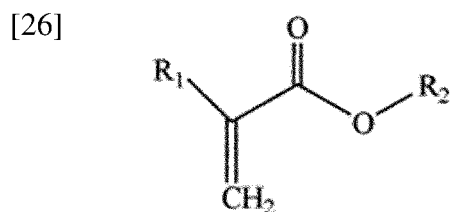
[18] [화학식 2]

[19]



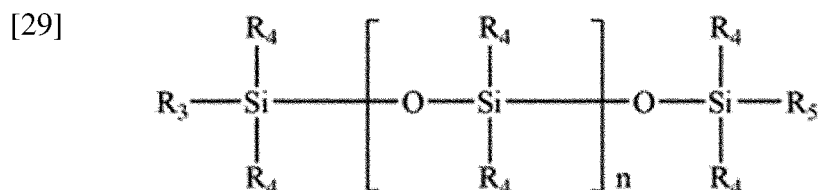
- [20] 상기 화학식 2에서 R_3 은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌을 나타내고, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬을 나타내며, n 은 1 내지 100의 정수이다.
- [21] 본 출원의 다른 구현예는 제 1 수지로 형성되는 코어; 및 상기 제 1 수지와 표면 에너지 또는 용융 점도에 있어서 차이를 가지는 상기 제 2 수지로 형성되는 셀을 포함하는 펠렛을 제공한다.
- [22] 본 출원의 또 다른 구현예는 상기 수지 혼합물을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하여 충분히 구조를 형성하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법을 제공한다.
- [23] 본 출원의 또 다른 구현예는 상기 펠렛을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하여 충분히 구조를 형성하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법을 제공한다.
- [24] 본 출원의 또 다른 구현예는 제 1 수지층; 상기 제 1 수지층 상에 형성되어 있는 제 2 수지층; 및 제 1 및 제 2 수지를 포함하고, 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이에 형성되어 있는 계면층을 포함하며, 상기 제 2 수지는 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 시드; 상기 시드를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 하기 화학식 1의 화합물로부터 유도되는 중합체를 포함하는 셀을 포함하는 입자를 포함하는 수지 성형품을 제공한다.

[25] [화학식 1]



[27] 상기 화학식 1에서, R_1 은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬을 나타내고, R_2 는 하기 화학식 2의 화합물을 나타내며,

[28] [화학식 2]



[30] 상기 화학식 2에서 R_3 은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌을 나타내고, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬을 나타내며, n 은 1 내지 100의 정수이다.

- [31] 이하 구체적인 구현예에 따른 수지, 상기 수지의 제조 방법, 수지 혼합물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품에 관하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [32]
- [33] 하나의 예시에서 상기 수지는 시드-코어-셸의 3중 구조를 가지는 입자를 포함하는 수지일 수 있다. 예를 들면, 상기 수지는 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 시드를 중합하고, 상기 시드에 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체를 중합하여 상기 시드를 둘러싸는 코어를 중합하며, 상기 코어에 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 하기 화학식 1의 화합물을 그래프트 중합하여 상기 코어를 둘러싸는 셸을 중합함으로써 제조된 것일 수 있다.
- [34] 상기에서 「시드」는 상기 3중 구조의 가장 내측에 존재하는 부분을 의미하며, 상기 「코어」는 상기 시드를 둘러싸며 상기 3중 구조의 시드와 셸의 사이에 존재하는 부분을 의미하며, 상기 「셸」은 상기 코어를 둘러싸며 상기 3중 구조의 최 외측 부분을 의미한다.
- [35] 또한, 상기에서 「둘러싼다」는 입자의 외주 표면이 실질적으로 덮이도록 형성되는 것을 의미하며, 상기에서 외주 표면이 실질적으로 덮이도록 형성되는 것은 예를 들면, 외주 표면의 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 95% 이상, 또는 99% 이상이 덮이도록 형성되는 것을 의미한다.
- [36] 하나의 예시에서, 상기 시드, 코어 및 셸에 포함되는 중합체를 중합하기 위한 주된 단량체는 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체를 사용할 수 있다. 이러한 알킬 (메타)아크릴레이트로는, 예를 들면, 탄소수 1 내지 40의 알킬 (메타)아크릴레이트, 탄소수 1 내지 30의 알킬 (메타)아크릴레이트, 탄소수 1 내지 20의 알킬 (메타)아크릴레이트, 탄소수 1 내지 10의 알킬 (메타)아크릴레이트, 탄소수 1 내지 5의 알킬 (메타)아크릴레이트, 탄소수 1 내지 3의 알킬 (메타)아크릴레이트 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬 (메타)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 상기 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체로는, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [37] 상기 중합체의 주된 중합 단위를 형성하는 알킬 (메타)아크릴레이트의 함량은 수지의 용도 및 상기 시드, 코어 및 셸에 요구되는 물성에 따라 적절히 제어될 수 있다. 예를 들면, 상기 알킬 (메타)아크릴레이트의 함량은, 상기 수지에 포함되는 중합체를 제조하기 위한 단량체 혼합물에 포함되는 전체 단량체 100 중량부를 기준으로 50 내지 97 중량부, 60 내지 95 중량부, 65 내지 90 중량부, 50 내지 80

중량부, 50 내지 75 중량부, 50 내지 70 중량부, 55 내지 80 중량부, 60 내지 80 중량부, 55 내지 75 중량부 또는 60 내지 70 중량부일 수 있다.

- [38] 하나의 예시에서, 상기 시드, 코어 및 셸에 포함되는 중합체의 중합 단위에는 전술한 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 이외에도, 벌키한 작용기를 가지는 단량체가 포함할 수 있다. 벌키한 작용기를 가지는 단량체가 포함된 단량체 혼합물로부터 형성되는 상기 중합체는 유체역학적 부피(hydrodynamic volume)를 증가시켜, 보다 낮은 용융 점도를 가지는 수지를 제공할 수 있으며, 중합체의 유리전이온도를 증가시켜, 높은 경도를 가지는 수지를 제공할 수 있다.
- [39] 하나의 예시에서 상기 시드에 포함되는 중합체의 중합 단위에 포함되는 벌키한 작용기를 가지는 단량체는 알킬 (메타)아크릴레이트일 수 있다. 이에 따라 상기 시드에 포함되는 중합체를 형성하기 위한 단량체 혼합물은, 예를 들면, 전술한 중합체의 주된 중합 단위를 형성하는 알킬 (메타)아크릴레이트; 및 벌키한 알킬기를 가지는 알킬 (메타)아크릴레이트를 포함하는 2종 이상의 알킬 (메타)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 벌키한 알킬기를 가지는 알킬 (메타)아크릴레이트로는, 예를 들면, 탄소수 3 내지 20, 탄소수 3 내지 12, 탄소수 3 내지 6, 탄소수 5 내지 20, 탄소수 7 내지 20, 탄소수 10 내지 20 또는 탄소수 12 내지 20의 알킬 (메타)아크릴레이트; 또는 탄소수 5 내지 40, 탄소수 5 내지 25, 탄소수 5 내지 16, 탄소수 6 내지 40, 탄소수 10 내지 40, 탄소수 12 내지 40 또는 탄소수 16 내지 40의 지환족 (메타)아크릴레이트(alicyclic (meth)acrylate) 등을 들 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소수 3 내지 20의 알킬 (메타)아크릴레이트로는, 예를 들면, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, 이소부틸 (메타)아크릴레이트, 터셔리부틸 (메타)아크릴레이트 또는 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 상기 탄소수 5 내지 40의 지환족 (메타)아크릴레이트로는, 예를 들면, 사이클로헥실 (메타)아크릴레이트 또는 이소보닐(isobornyl) (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [40] 이러한 벌키한 알킬기를 가지는 알킬 (메타)아크릴레이트의 함량은 상기 수지의 용융 점도 및 상기 시드에 요구되는 물성에 따라 적절히 제어할 수 있다. 예를 들어, 벌키한 알킬기를 가지는 알킬 (메타)아크릴레이트의 함량은, 상기 시드에 포함되는 중합체를 제조하기 위한 단량체 혼합물에 포함되는 전체 단량체 100 중량부를 기준으로 10 내지 40 중량부, 15 내지 40 중량부, 20 내지 40 중량부, 10 내지 35 중량부 10 내지 30 중량부, 15 내지 35 중량부 또는 20 내지 30 중량부로 조절될 수 있다.
- [41] 다른 예시에서 벌키한 작용기를 가지는 단량체로는 아릴 (메타)아크릴레이트(aromatic (meth)acrylate)를 사용할 수 있으며, 하나의 예시에서, 상기 코어 및 셸에 포함되는 중합체의 중합 단위에 포함되는 벌키한 작용기를 가지는 단량체는 아릴 (메타)아크릴레이트일 수 있다. 상기 아릴 (메타)아크릴레이트로는, 예를 들면, 탄소수 6 내지 40, 탄소수 6 내지 25 또는 탄소수 6 내지 16의 아릴 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 구체적으로,

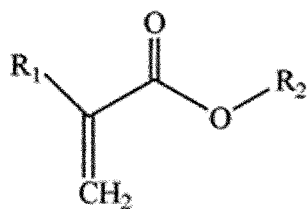
- 탄소수 6 내지 40의 아릴 (메타)아크릴레이트로는, 예를 들면, 나프틸(naphthyl) (메타)아크릴레이트, 페닐(phenyl) (메타)아크릴레이트, 안트라세닐(anthracenyl) (메타)아크릴레이트 또는 벤질(benzyl) (메타)아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.
- [42] 이러한 아릴 (메타)아크릴레이트의 함량도 전술한 별키한 알킬기를 가지는 (메타)아크릴레이트와 같이 상기 수지의 사용 목적 및 코어, 셸에 요구되는 물성에 따라 적절히 제어할 수 있다. 예를 들어, 방향족 (메타)아크릴레이트의 함량은, 상기 코어 또는 셸에 포함되는 중합체를 제조하기 위한 단량체 혼합물에 포함되는 전체 단량체 100 중량부를 기준으로 10 내지 40 중량부, 15 내지 40 중량부, 20 내지 40 중량부, 10 내지 35 중량부 10 내지 30 중량부, 15 내지 35 중량부 또는 20 내지 30 중량부로 조절될 수 있다.
- [43] 이하, 상기 3중 구조를 가지는 입자의 시드, 코어, 셸 각각의 부분에 대하여 설명한다.
- [44] 상기 시드는, 상기 3중 구조를 가지는 입자의 가장 내측에 존재하는 부분으로서, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함할 수 있다.
- [45] 상기 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체는 전술한 중합체를 제조하기 위한 주된 단량체이며, 이에 대한 내용은 전술한 바와 동일하다.
- [46] 또한, 상기 시드에 포함되는 중합체는 상기 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 외에도 충격 강도 및 가공성을 보다 향상시키기 위하여 가교성 단량체를 추가로 포함하여 중합될 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 가교성 단량체는 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 및 디비닐벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [47] 하나의 예시에서, 상기 시드에 포함되는 중합체는 상기 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 5 내지 99.5 중량부 및 상기 가교성 단량체 0.5 내지 5 중량부의 함량으로 중합된 중합 단위를 포함할 수 있다.
- [48] 상기 시드를 포함하는 입자의 입경은 상기 3중 구조를 가지는 입자의 전체 입경에 따라 다양하게 조절할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 상기 시드를 포함하는 입자의 평균 입경은 10 nm 내지 1,000 nm, 예를 들면, 50 nm 내지 900 nm 또는 100 nm 내지 500 nm일 수 있다.
- [49] 하나의 예시에서, 상기 시드는 상온에서 글래스(glass) 상으로 존재할 수 있다.
- [50] 상기 코어는 상기 수지의 경도를 향상시키는 부분으로서, 상기 시드를 둘러싸며, 전술한 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함한다.
- [51] 상기 코어에 포함되는 중합체의 중합 단위에 포함되는 알킬

(메타)아크릴레이트 단량체는 중합체의 주된 단량체이고, 상기 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체는 전술한 별키한 작용기를 가지는 단량체이며, 상기 가교성 단량체는, 상기 시드에서 적용되는 가교성 단량체와 동일한 단량체이므로, 이에 대한 내용은 전술한 바와 동일하다.

- [52] 하나의 예시에서, 상기 코어에 포함되는 중합체는, 상기 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 10 내지 80 중량부, 상기 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 20 내지 40 중량부 및 상기 가교성 단량체 0.01 내지 5 중량부의 함량으로 중합된 중합 단위를 포함할 수 있다. 또한, 상기 코어에 포함되는 중합체의 중합 단위 내의 상기 가교성 단량체는 상기 가교성 단량체를 제외한 나머지 단량체의 함량 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부, 또는 0.05 내지 3 중량부의 함량으로 포함될 수 있으며, 상기 가교성 단량체의 함량이 0.01 중량부 미만일 경우 상기 수지의 표면 경도 향상 효과가 미미하며, 상기 함량이 5 중량부를 초과할 경우 수지의 충격 강도가 저하될 수 있다.
- [53] 상기 코어의 입경은 상기 3중 구조를 가지는 입자의 전체 입경에 따라 다양하게 조절할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 상기 코어의 평균 입경은 10 nm 내지 5,000 nm, 예를 들면, 50 nm 내지 4,000 nm 또는 100 nm 내지 2,000 nm일 수 있다.
- [54] 하나의 예시에서, 상기 코어는 상온에서 러버(rubber) 상으로 존재할 수 있다.
- [55] 상기 셀은, 상기 3중 구조를 가지는 입자의 최외각에 존재하며, 후술할 수지 혼합물에서의 층분리 효율을 증가시키기 위한 부분으로서, 상기 코어를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 하기 화학식 1의 화합물로부터 유도되는 중합체를 포함하는 셀을 포함하는 입자를 포함한다.

[56] [화학식 1]

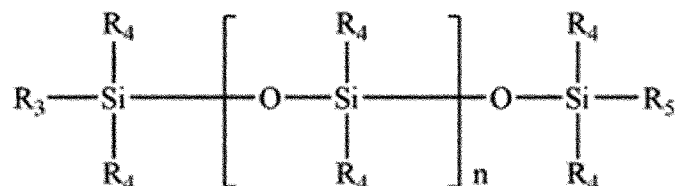
[57]



- [58] 상기 화학식 1에서, R_1 은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬을 나타내고, R_2 는 하기 화학식 2의 화합물을 나타내며,

[59] [화학식 2]

[60]



- [61] 상기 화학식 2에서 R_3 은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌을 나타내고, R_4 및 R_5 는 각각

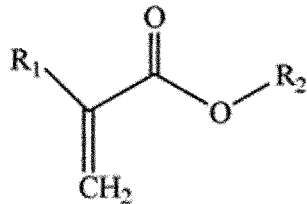
독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬을 나타내며, n 은 1 내지 100의 정수이다.

- [62] 상기 셀에 포함되는 중합체의 중합 단위에 포함되는 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체는 중합체의 주된 단량체이고, 상기 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체는 전술한 벌키한 작용기를 가지는 단량체이며, 이에 대한 내용은 전술한 바와 동일하다.
- [63] 하나의 예시에서, 상기 화학식 1의 화합물은 (메타)아크릴레이트 단량체의 R_2 위치에 소수성 관능기, 예를 들면, 폴리 디메틸 실록산 관능기가 도입된 화합물로서, 예를 들면, 상기 R_2 의 화합물인 상기 화학식 2의 화합물은 폴리 디메틸 실록산 단위를 포함하는 메타크릴레이트일 수 있으며, 상기 소수성 관능기에 의하여, 후술할 수지 혼합물 내에서 제 1 수지와와의 층분리 효율을 증대시킬 수 있다.
- [64] 하나의 예시에서, 상기 셀에 포함되는 중합체는 상기 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 10 내지 90 중량부, 상기 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 20 내지 30 중량부 및 상기 화학식 1의 화합물 1 내지 50 중량부의 함량으로 중합된 중합 단위를 포함할 수 있다.
- [65] 상기 셀을 포함하는 입자의 입경은 예를 들어, 상기 3중 구조를 가지는 입자의 전체 입경일 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 상기 셀을 포함하는 입자의 평균 입경은 10 nm 내지 10,000 nm, 예를 들면, 100 nm 내지 7,000 nm 또는 50 nm 내지 5,000 nm일 수 있다. 상기 입경이 10 nm 미만인 경우에는 제조된 수지의 표면 경도가 저하될 수 있으며, 상기 입경이 10,000 nm를 초과하는 경우에는 상기 수지의 충격 강도가 저하될 수 있다.
- [66] 하나의 예시에서, 상기 셀은 상온에서 글래스(glass) 상으로 존재할 수 있다.
- [67] 본 출원의 예시적인 수지에 포함되는 상기 시드-코어-셀의 3중 구조를 가지는 입자 내의 코어의 함량은 상기 시드 10 중량부에 대하여 1 내지 150 중량부, 예를 들면 1 내지 120 중량부, 3 내지 130 중량부 또는 5 내지 110 중량부 일 수 있다.
- [68] 또한, 상기 입자 내의 셀의 함량은 상기 시드 10 중량부에 대하여 5 내지 100 중량부, 예를 들면 5 내지 80 중량부, 7 내지 70 중량부, 10 내지 80 중량부 일 수 있다.
- [69]
- [70] 본 출원은 또한, 상기 수지의 제조 방법에 관한 것이다.
- [71] 하나의 예시에서, 상기 제조 방법은, 전술한 시드-코어-셀의 3중 구조를 가지는 입자의 제조 방법일 수 있으며, 시드를 제조하는 단계; 상기 시드를 둘러싸는 코어를 제조하는 단계; 및 상기 코어를 둘러싸는 셀을 제조하는 단계를 포함한다.
- [72] 예를 들면, 상기 제조 방법은, a) 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체를 중합하여 시드를 제조하는 단계; (b) 상기 시드의 존재하에서, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성

단량체를 추가로 중합하여 상기 시드를 둘러싸는 코어를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 코어의 존재 하에서, 수용성 개시제를 이용하여 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 하기 화학식 1의 화합물을 중합하여 상기 코어를 둘러싸는 셸을 제조하는 단계를 포함하며, 이에 대한 효과는 상기에서 설명한 바와 동일하므로 생략한다.

[73] [화학식 1]

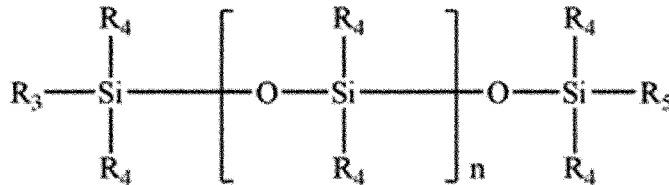
[74]



[75] 상기 화학식 1에서, R₁은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬을 나타내고, R₂는 하기 화학식 2의 화합물을 나타내며,

[76] [화학식 2]

[77]



[78] 상기 화학식 2에서 R₃은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌을 나타내고, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬을 나타내며, n은 1 내지 100의 정수이다.

[79] 하나의 예시에서, 상기 제조 방법은 음이온 계면활성제 및 수용성 중합 개시제의 존재 하에서 수행된다.

[80] 하나의 예시에서, 상기 음이온 계면활성제는 기술분야에서 공지된 다양한 음이온 계면활성제를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 알킬의 탄소수 6 내지 16인 알킬 아릴 이씨 설페이트, 알킬의 탄소수 6 내지 16인 알킬 이씨 설페이트, 소듐도데실설페이트(SLS), 소듐도데실벤젠설포네이트, 알킬 다이설포네이트, 다이페닐 옥사이드, 소듐라우릴설페이트 및 소듐다이헥실설포숙시네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[81] 상기 수용성 중합 개시제는, 또한, 기술분야에서 공지된 다양한 수용성 중합 개시제라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면, 소듐 퍼설페이트, 포타슘 퍼설페이트, 암모늄 퍼설페이트, t-부틸 하이드로퍼옥사이드(tBHP), 4,4'-아조비스(4-시아노발레익산) 및 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)다이하이드로클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[82] 상기 제조 방법에서, 상술한 단량체를 포함하는 단량체 혼합물은 일반적으로

단량체의 중합을 통해 수지를 제조하는 방식으로 중합체를 제공할 수 있다. 예를 들면, 벌크 중합, 용액 중합, 현탁 중합 또는 유화 중합 등의 방법으로 단량체 혼합물을 중합하여 시드-코어-셸의 3중 구조를 가지는 중합체를 제공할 수 있다.

- [83] 하나의 예시에서 상기 시드를 제조하는 단계는, 분산제를 용매에 분산시키는 단계; 전술한 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체를 상기 용매에 분산시키는 단계; 전술한 음이온 계면활성제 및 수용성 중합 개시제 등의 첨가제를 상기 용매에 첨가하여 혼합하는 단계; 및 40°C 이상의 온도에서 반응시키는 중합 단계를 추가로 포함할 수 있다. 여기서, 각 단계의 순서는 임의적 변경이 가능하며, 2 이상의 단계는 하나의 단계로 진행하는 것도 가능하다.
- [84] 상기 용매는 상기 시드를 제조하는데 통상적으로 사용될 수 있는 것으로 알려진 매질이면 제한 없이 사용 가능하다. 이러한 용매로는, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 에탄올, 메틸이소부틸케톤 또는 증류수 등을 사용할 수 있으며, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [85] 상기 용매에 첨가될 수 있는 분산제로는, 예를 들면, 폴리비닐알콜, 폴리올리핀-말레인산 또는 셀룰로오스 등의 유기 분산제; 또는 트리칼슘포스페이트 등의 무기 분산제 등을 들 수 있다.
- [86] 이외에도 아크릴 중합체를 제조함에 있어 고분자 업계에 통상적으로 사용되는 첨가제를 사용할 수 있고, 통상적으로 수행되는 공정이 추가로 수행될 수도 있다.
- [87] 또한, 하나의 예시에서, 상기 코어를 제조하는 단계는, 전술한 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체를 상기 시드가 포함된 용액에 분산시키는 단계; 전술한 음이온 계면활성제 및 수용성 중합 개시제 등의 첨가제를 상기 용매에 첨가하여 혼합하는 단계; 및 40°C 이상의 온도에서 반응시키는 중합 단계를 추가로 포함할 수 있다. 여기서, 각 단계의 순서는 임의적 변경이 가능하며, 2 이상의 단계는 하나의 단계로 진행하는 것도 가능하다.
- [88] 또한, 상기 셸을 제조하는 단계는 전술한 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 상기 화학식 1의 화합물을 상기 시드-코어 중합체가 포함된 용액에 분산시키는 단계; 사슬이동제, 음이온 계면활성제 및 수용성 중합 개시제 등의 첨가제를 상기 용매에 첨가하여 혼합하는 단계; 및 40°C 이상의 온도에서 반응시키는 중합 단계를 추가로 포함할 수 있다. 여기서, 각 단계의 순서는 임의적 변경이 가능하며, 2 이상의 단계는 하나의 단계로 진행하는 것도 가능하다.
- [89] 상기 사슬이동제로는, 예를 들면, n-부틸 머캡탄, n-도데실 머캡탄, 터셔리 도데실머캡탄 또는 이소프로필 머캡탄 등의 알킬 머캡탄; 페닐 머캡탄, 나프틸 머캡탄 또는 벤질 머캡탄 등의 아릴 머캡탄; 카본 테트라 클로라이드 등의 할로젠 화합물; 알파-메틸스티렌 다이머, 알파-에틸스티렌 다이머 등의 방향족 화합물 등을 사용할 수 있다.

[90]

[91] 본 출원은 또한, 상기 수지를 포함하는 수지 혼합물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품에 관한 것이다. 상기 수지는 서로 다른 물성을 가지는 이종의 수지와 혼합된 혼합물의 형태로 다양한 분야에 사용될 수 있으며, 이하, 상기 수지를 포함하는 수지 혼합물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품에 관하여 상세히 설명한다. 본 출원의 수지는, 하기 수지 혼합물 내에서 「제 2 수지」로 정의되며, 본 출원의 수지와 서로 다른 물성을 가지는 상기 이종의 수지는 하기 수지 혼합물 내에서 「제 1 수지」로 정의된다.

[92] 상기에서, 「혼합물」은 2종 이상의 서로 다른 수지의 혼합물일 수 있다. 혼합물의 유형은, 특별히 제한되지 않으나, 하나의 매트릭스 내에 2종 이상의 수지가 혼합된 경우, 또는 2종 이상의 펠렛들이 혼합된 경우를 포함할 수 있다. 상기 수지들은 각각 서로 다른 물성을 가질 수 있으며, 예를 들면, 상기 물성은 표면 에너지, 용융 점도 또는 용해도 파라미터일 수 있다.

[93] 「용융 가공」은 용융 혼합물(melt blend)을 형성하기 위해 용융온도(Tm) 이상의 온도로 수지 혼합물을 용융시키고, 상기 용융 혼합물을 사용하여 원하는 성형품을 형성하는 공정을 의미하며, 예를 들면, 사출 성형, 압출 성형, 중공 성형, 이송 성형, 필름 블로잉, 섬유 방사, 카렌더링 열 성형 또는 발포 성형 등이 있다.

[94] 「수지 성형품」은 수지 혼합물로부터 형성된 펠렛 또는 생성물(product)을 의미하고, 상기 수지 성형품은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 자동차 부품, 전자기기 부품, 기계 부품, 기능성 필름, 장난감 또는 파이프일 수 있다.

[95] 「층 분리」는 실질적으로 하나의 수지에 의해 형성된 층이 실질적으로 다른 수지에 의해 형성된 층 상에 위치하거나 배열되는 것을 의미할 수 있다. 실질적으로 하나의 수지에 의해 형성된 층은 한 종류의 수지가 해-도(sea-island) 구조를 형성하지 않고, 하나의 층 전체에 연속적으로 존재하는 것을 의미할 수 있다. 상기 해-도 구조는 상 분리된 수지가 전체 수지 혼합물 내에 부분적으로 분포되어 있는 것을 의미한다. 또한, 「실질적으로 형성된」은 하나의 층에 하나의 수지만 존재하거나, 하나의 수지가 풍부한(rich) 것을 의미할 수 있다.

[96] 하나의 예시에서, 수지 혼합물은 용융 가공에 의해 층분리 될 수 있다. 이에 따라, 코팅 및 도금과 같은 별도의 공정 없이도 표면이 특정 기능, 예를 들면, 고경도 기능을 가지는 수지 성형품을 제조할 수 있다. 따라서, 수지 성형품은 향상된 기계적 특성 및 표면 특성을 가질 수 있고, 상기 수지 혼합물을 이용하는 경우 수지 성형품의 생산 비용 및 시간이 감소시킬 수 있다.

[97] 상기 수지 혼합물의 층분리는 제 1 수지 및 제 2 수지 사이의 물성 차이 및/또는 제 2 수지의 분자량 분포 등에 의해 일어날 수 있다. 여기서, 상기 물성은, 예를 들면, 표면 에너지, 용융 점도 또는 용해도 파라미터일 수 있다. 본 명세서에서는 2종의 수지를 포함하는 수지의 혼합물에 대해서 설명하나, 물성이 상이한 3종

이상의 수지를 혼합하여 용융 가공에 의해 층분리 시킬 수 있음은 당업자에게 자명할 것이다.

- [98] 하나의 구현예에 의하면, 수지 혼합물은 제 1 수지 및 25°C에서 상기 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 35 mN/m 인 제 2 수지를 포함할 수 있다.
- [99] 상기 제 1 수지와 제 2 수지의 표면 에너지 차이는 25°C에서 0.1 내지 35 mN/m, 0.1 내지 30 mN/m, 0.1 내지 20 mN/m, 0.1 내지 15 mN/m, 0.1 내지 7 mN/m, 1 내지 35 mN/m, 1 내지 30 mN/m, 2 내지 20 mN/m, 3 내지 15 일 수 있다. 이러한 범위의 표면 에너지 차이를 가지는 제 1 및 제 2 수지를 사용하는 경우, 제 1 및 제 2 수지가 박리되지 않으면서, 제 2 수지가 표면으로 쉽게 이동하여 층분리 현상이 용이하게 발생할 수 있다.
- [100] 25°C에서 0.1 내지 35 mN/m의 표면 에너지를 갖는 제 1 수지 및 제 2 수지의 수지 혼합물은 용융 가공에 의해 층 분리될 수 있다. 하나의 예시로서, 제 1 수지 및 제 2 수지의 수지 혼합물이 용융 가공되고, 공기 중에 노출되는 경우, 상기 제 1 수지 및 제 2 수지는 소수성 차이에 의해 분리될 수 있다. 특히, 제 1 수지 보다 낮은 표면 에너지를 갖는 제 2 수지는 높은 소수성을 가지므로, 공기과 접촉하도록 이동하여, 공기 쪽에 위치하는 제 2 수지층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 제 1 수지는 제 2 수지와 접하면서, 공기과 반대편 쪽에 놓일 수 있다. 따라서, 상기 수지 혼합물의 제 1 수지 및 제 2 수지 사이에 층 분리가 일어나게 된다.
- [101] 상기 수지 혼합물은 2 개 이상의 층으로 분리될 수 있다. 하나의 예시로서, 제 1 수지 및 제 2 수지를 포함하는 상기 수지 혼합물은, 용융 가공된 수지 혼합물의 서로 마주보는 두 면이 공기에 노출되는 경우, 3개 층, 예를 들면, 제 2 수지층/제 1 수지층/제 2 수지층으로 층분리될 수 있다. 한편, 용융 가공된 수지 혼합물의 오직 한 면만이 공기에 노출되는 경우, 상기 수지 혼합물은 2개의 층, 예를 들면, 제 2 수지층/제 1 수지층으로 층 분리될 수 있다. 또한, 표면 에너지를 갖는 제 1 수지, 제 2 수지 및 제 3 수지를 포함하는 수지 혼합물이 용융 가공될 때, 상기 용융 가공된 수지 혼합물은 5개의 층, 예를 들면, 제 3 수지층/제 2 수지층/제 1 수지층/제 2 수지층/제 3 수지층으로 층 분리 될 수 있다. 또한, 상기 용융 가공된 수지 혼합물의 모든 면이 공기 중에 노출되는 경우, 상기 수지 혼합물은 모든 방향으로 층분리되어, 코어-셸(core-shell)구조를 형성할 수 있다.
- [102] 다른 하나의 구현예에 의하면, 수지 혼합물은 제 1 수지; 및 100 내지 1000 s⁻¹의 전단속도 및 상기 수지 혼합물의 가공온도에서 상기 제 1 수지와 용융 점도(melt viscosity) 차이가 0.1 내지 3000 pa*s인 제 2 수지를 포함할 수 있다.
- [103] 상기 제 1 수지와 제 2 수지의 용융 점도의 차이는 100 내지 1000 s⁻¹의 전단속도 및 상기 수지 혼합물의 가공 온도에서 0.1 내지 3000 pa*s, 1 내지 2000 pa*s, 1 내지 1000 pa*s, 1 내지 500 pa*s, 50 내지 500 pa*s, 100 내지 500 pa*s, 200 내지 500 pa*s 또는 250 내지 500 pa*s일 수 있다. 이러한 범위의 용융 점도 차이를 가지는 제 1 및 제 2 수지를 사용하는 경우, 제 1 및 2 수지가 박리되지 않으면서,

- 제 2 수지가 표면으로 쉽게 이동하여 층분리 현상이 용이하게 발생할 수 있다.
- [104] 100 내지 1000 s^{-1} 의 전단속도 및 수지 혼합물의 가공온도에서 0.1 내지 3000 $\text{pa}\cdot\text{s}$ 의 용융 점도 차이를 갖는 제 1 수지 및 제 2 수지의 수지 혼합물은 용융 가공된 후에 용융 점도의 차이로 인하여 층 분리될 수 있다. 하나의 예시로서, 제 1 수지 및 제 2 수지의 수지 혼합물이 용융 가공되고, 공기 중에 노출되는 경우, 상기 제 1 수지 및 제 2 수지는 유동성 차이에 의해 분리될 수 있다. 특히, 제 1 수지 보다 낮은 용융 점도를 갖는 제 2 수지는 높은 유동성을 가지므로, 공기와 접촉하도록 이동하여, 공기 쪽에 위치하는 제 2 수지층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 제 1 수지는 제 2 수지와 접하면서, 공기와 반대편 쪽에 놓일 수 있다. 따라서, 상기 수지 혼합물의 제 1 수지 및 제 2 수지 사이에 층 분리가 일어나게 된다.
- [105] 상기 용융 점도는 모세관 유동(Capillary Flow)으로 측정될 수 있는데, 이는 특정 가공 온도 및 전단속도(shear rate)(/s)에 따른 전단 점도(shear viscosity)($\text{pa}\cdot\text{s}$)를 의미한다.
- [106] 상기 「전단 속도」란 상기 수지 혼합물이 가공될 때 적용되는 전단 속도를 의미하고, 전단속도는 가공 방법에 따라 100 내지 1000 s^{-1} 사이에서 조절할 수 있다. 가공 방법에 따른 전단 속도의 조절은 당업자에게 자명할 것이다.
- [107] 상기 「가공 온도」란 상기 수지 혼합물을 가공하는 온도를 의미한다. 예컨대, 상기 수지 혼합물을 압출 또는 사출 등의 용융 가공에 이용하는 경우 상기 용융 가공 공정에 적용되는 온도를 의미한다. 상기 가공온도는 압출 또는 사출 등의 용융 가공에 적용되는 수지에 따라서 조절할 수 있다. 예를 들어, ABS수지의 제 1 수지 및 아크릴 단량체로부터 얻어진 제 2 수지를 포함하는 수지 혼합물의 경우, 가공 온도가 210 내지 270°C일 수 있다.
- [108] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 제 1 수지; 및 25°C에서 상기 제 1 수지와 용해도 파라미터(Solubility Parameter) 차이가 0.001 내지 10.0 (J/cm^3)^{1/2}인 제 2 수지를 포함하는 층분리 구조 형성용 수지 혼합물을 제공할 수 있다.
- [109] 상기 제 1 수지와 제 2 수지의 용해도 파라미터(Solubility Parameter) 차이는 25°C에서 0.001 내지 10.0 (J/cm^3)^{1/2}, 0.01 내지 5.0 (J/cm^3)^{1/2}, 0.01 내지 3.0 (J/cm^3)^{1/2}, 0.01 내지 2.0 (J/cm^3)^{1/2}, 0.1 내지 1.0 (J/cm^3)^{1/2}, 0.1 내지 10.0 (J/cm^3)^{1/2}, 3.0 내지 10.0 (J/cm^3)^{1/2}, 5.0 내지 10.0 (J/cm^3)^{1/2} 또는 3.0 내지 8.0 (J/cm^3)^{1/2}일 수 있다. 이러한 용해도 파라미터는 각 수지 분자의 극성에 따른 용해 가능성을 나타낸 수지의 고유의 특성으로서, 각각의 수지에 대한 용해도 파라미터는 일반적으로 알려져 있다. 상기 용해도 파라미터 차이가 0.001 (J/cm^3)^{1/2} 보다 작은 경우에는 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 쉽게 혼화되어 버려 층 분리 현상이 용이하게 발생하기 어려우며, 상기 용해도 파라미터 차이가 10.0 (J/cm^3)^{1/2} 보다 큰 경우에는 상기 제 1 수지와 제 2 수지가 결합되지 못하고 박리될 수 있다.
- [110] 상기 용해도 파라미터 차이의 상한 및/또는 하한은 0.001 내지 10.0 (J/cm^3)^{1/2}의 범위 내에서 임의의 값일 수 있으며, 제 1 수지의 물성에 의존될 수 있다. 특히 제

1 수지가 베이스 수지로서 사용되고, 제 2 수지가 제 1 수지의 표면특성을 향상시키기 위한 기능성 수지로서 사용되는 경우, 상기 제 2 수지는 제 1 수지와 제 2 수지의 용해도 파라미터 차이가 25°C에서 0.001 내지 10.0 (J/cm³)^{1/2}이 되도록 선택될 수 있다. 하나의 예시로서 상기 용해도 파라미터의 차이는 제 1 수지 및 제 2 수지의 용융 혼합물 내에서 제 2 수지의 혼화성(miscibility)을 고려하여 선택될 수 있다.

- [111] 25°C에서, 0.001 내지 10.0 (J/cm³)^{1/2}의 용해도 파라미터 차이를 갖는 제 1 수지 및 제 2 수지의 수지 혼합물은 용융 가공된 후에 용해도 파라미터의 차이로 인하여 층 분리될 수 있다. 하나의 예시로서, 제 1 수지 및 제 2 수지의 수지 혼합물이 용융 가공되고, 공기 중에 노출되는 경우, 상기 제 1 수지 및 제 2 수지는 혼화성의 정도에 의해 분리될 수 있다. 특히, 제 1 수지 대비 25°C에서의 0.001 내지 10 (J/cm³)^{1/2}의 용해도 파라미터의 차이를 갖는 제 2 수지는 제 1 수지와 혼화되지 않을 수 있다. 그러므로, 제 2 수지가 추가적으로 제 1 수지 보다 더 낮은 표면 장력 또는 낮은 용융 점도는 가지면, 제 2 수지는 공기와 접촉하도록 이동하여, 공기 쪽에 위치하는 제 2 수지층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 제 1 수지는 제 2 수지와 접하면서, 공기와 반대편 쪽에 놓일 수 있다. 따라서, 상기 수지 혼합물의 제 1 수지 및 제 2 수지 사이에 층 분리가 일어나게 된다.
- [112] 상기 수지 혼합물에서, 제 1 수지로는 목적하는 성형품의 물성을 주로 결정하는 수지로서, 목적하는 성형품의 종류 및 이용되는 공정조건에 따라 선택될 수 있다. 이러한 제 1 수지로는 일반적인 합성 수지를 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.
- [113] 제 1 수지로는, 예를 들면, ABS(acrylonitrile butadiene styrene)계 수지, 폴리스티렌계 수지, ASA(acrylonitrile styrene acrylate)계 수지 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록공중합체와 같은 스티렌계 수지; 고밀도폴리에틸렌계 수지, 저밀도폴리에틸렌계 수지 또는 폴리프로필렌계 수지와 같은 폴리올레핀계 수지; 에스터계 열가소성 엘라스토머 또는 올레핀계 열가소성 엘라스토머와 같은 열가소성 엘라스토머; 폴리옥시메틸렌계 수지 또는 폴리옥시에틸렌계 수지와 같은 폴리옥시알킬렌계 수지; 폴리에틸렌 테레프탈레이트계 수지 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트계 수지와 같은 폴리에스테르계 수지; 폴리염화비닐계 수지; 폴리카보네이트계 수지; 폴리페닐렌설파이드계 수지; 비닐알콜계 수지; 폴리아미드계 수지; 아크릴레이트계 수지; 엔지니어링 플라스틱; 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 상기 엔지니어링 플라스틱으로는 우수한 기계적 및 열적 성질을 나타내는 플라스틱을 사용할 수 있다. 예를 들면, 폴리에테르케톤, 폴리설폰 및 폴리이미드 등이 엔지니어링 플라스틱으로 사용될 수 있다. 하나의 예시에서 제 1 수지로는 아크릴로니트릴, 부타디엔, 스티렌 및 아크릴 단량체 등을 중합하여 얻은 공중합체를 사용할 수 있다.

- [114] 상기 수지 혼합물에서 제 2 수지는 예시적인 본 출원의 시드-코어-셸의 3중 구조를 가지는 입자를 포함하는 수지를 사용할 수 있으며, 이에 대한 설명은 전술한 바와 동일하다.
- [115] 하나의 예시에서, 제 2 수지의 중량평균분자량(Mw)은 5,000 내지 20만 정도일 수 있다. 또한, 다른 예시에서 상기 제 2 수지의 중량평균분자량은 1만 내지 20만, 1.5만 내지 20만, 2만 내지 20만, 0.5만 내지 18만, 0.5만 내지 15만, 0.5만 내지 12만, 1만 내지 18만, 1.5만 내지 15만 또는 2만 내지 12만 정도로 제어될 수 있다. 이러한 범위의 중량평균분자량을 가지는 제 2 수지를, 예를 들면, 용융 가공용 수지 혼합물에 적용하는 경우 제 2 수지가 적절한 유동성을 가져 층분리가 쉽게 발생할 수 있다.
- [116] 또한, 하나의 예시에서 상기 제 2 수지의 분자량 분포(PDI)는 1 내지 2.5, 1 내지 2.2, 1.5 내지 2.5 또는 1.5 내지 2.2의 범위로 제어될 수 있다. 이러한 범위의 분자량 분포를 가지는 제 2 수지를, 예를 들어, 용융 가공용 수지 혼합물에 적용하는 경우 제 2 수지 중 층분리 발생을 방해하는 저분자량체 및/또는 고분자량체의 함량이 줄어들어 층분리가 보다 쉽게 일어날 수 있다.
- [117] 하나의 예시에서 수지 혼합물은 제 1 수지 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 50 중량부의 제 2 수지를 포함할 수 있다. 또한, 다른 예시에서 수지 혼합물은 제 1 수지 100 중량부를 기준으로 1 내지 30 중량부, 1 내지 20 중량부 또는 1 내지 15 중량부를 포함할 수 있다. 이러한 함량으로 제 1 수지 및 제 2 수지를 포함하는 경우, 층분리 현상을 유도할 수 있으며, 제 1 수지 대비 비교적 고가인 제 2 수지의 함량을 적절히 제어하여 경제적인 수지 혼합물을 제공할 수 있다.
- [118] 상술한 수지 혼합물은 압출에 의하여 펠렛으로 제조될 수 있다. 상기 수지 혼합물을 이용하여 제조된 펠렛은 제 1 수지가 중심부(core)를 형성하고, 제 2 수지가 제 1 수지와 층 분리되어 셸(shell)을 형성할 수 있다.
- [119] 하나의 구현예에 의하면, 펠렛은 제 1 수지로 형성되는 코어; 및 시드-코어-셸의 3중 구조를 가지는 입자를 포함하고, 제 1 수지와 표면 에너지, 용융 점도 또는 용해도 파라미터의 차이가 있는 제 2 수지로 형성되는 셸을 포함하는 펠렛을 제공한다.
- [120] 또한, 상술한 바와 같이 상기 제 1 수지와 제 2 수지는 서로 다른 표면 에너지, 용융 점도 또는 용해도 파라미터를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 제 1 수지와 제 2 수지는 25°C에서 0.1 내지 35 mN/m의 표면 에너지 차이; 또는 100 내지 1000 s⁻¹의 전단속도 및 상기 펠렛의 가공 온도에서 0.1 내지 3000 pa*s의 용융 점도 차이를 가질 수 있다.
- [121] 상기 제 1 수지 및 제 2 수지의 종류 및 물성에 관한 내용은 이미 구체적으로 상술하였는 바, 구체적인 내용은 생략하기로 한다.
- [122] 한편, 상술한 수지 혼합물 또는 펠렛은 용융 가공되어 층분리 구조를 가지는 수지 성형품을 제공할 수 있다.
- [123] 하나의 구현예에 의하면, 수지 혼합물을 용융시켜 용융 혼합물(melt blend)을

형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하여 층분리 구조를 형성하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법을 제공한다.

- [124] 상술한 바와 같이, 상기 제 1 수지와 제 2 수지와의 물성 차이에 의해, 상기 수지 혼합물을 용융 가공하는 과정에서 층 분리 현상이 발생할 수 있고, 이러한 층 분리 현상으로 인하여 별도의 추가 공정 없이도 펠렛 또는 성형품의 표면을 선택적으로 코팅하는 효과를 낼 수 있다.
- [125] 특히, 제 2 수지로 시드-코어-셸의 3중 구조의 입자를 가지는 수지를 사용하는 경우, 용융 가공 공정 중 상대적으로 낮은 표면 에너지 또는 용융 점도를 가지는 셸 부분이 수지 성형품의 표면에 위치하여 기계적 특성 및 표면 특성이 향상된 수지 성형품을 제공할 수 있다.
- [126] 수지 혼합물을 용융 가공하는 단계는 전단 응력 하에서 수행될 수 있다. 예를 들면 용융 가공하는 단계는 압출 및/또는 사출 가공 방법에 의하여 수행될 수 있다.
- [127] 또한, 수지 혼합물을 용융 가공하는 단계에서는 사용되는 제 1 수지 및 제 2 수지의 종류에 따라 적용되는 온도를 달리할 수 있다. 예를 들어, 제 1 수지로 스티렌계 수지를 사용하고, 제 2 수지로 아크릴계 수지를 사용하는 경우 용융 가공 온도는 약 210 내지 270°C 정도로 제어될 수 있다.
- [128] 수지 성형품의 제조 방법에서 상기 수지 혼합물을 용융 가공하여 얻어지는 결과물, 즉 상기 수지 혼합물의 용융 가공물을 경화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 경화는 예를 들면, 열경화 또는 UV 경화일 수 있다. 또한, 상기 수지 성형품에는 화학적 또는 물리적 처리를 추가로 수행할 수 있다.
- [129] 하나의 예시에서 수지 성형품의 제조 방법은 상기 수지 혼합물을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계 이전에 제 2 수지를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 제 2 수지는 수지 성형품의 표면층에 특정 기능, 예를 들면, 고경도성을 부여할 수 있다. 제 2 수지의 제조와 관련한 내용은 이미 기술하였는바 구체적인 내용은 생략한다.
- [130] 다른 구현예에 의하면, 수지 성형품의 제조 방법은 펠렛을 용융 시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하여 층분리 구조를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [131] 하나의 예시에서 펠렛은 상술한 수지 혼합물을 압출 등의 용융 가공을 통하여 제조한 것일 수 있다. 예를 들면, 제 1 수지 및 제 2 수지를 포함하는 수지 혼합물을 압출 하는 경우, 제 1 수지에 비해 소수성이 큰 제 2 수지가 공기와 접하도록 이동하여 펠렛의 표면층(shell)을 형성하고, 제 1 수지는 펠렛의 중심부에 위치하여 코어(core)를 형성할 수 있다. 이렇게 제조된 펠렛은 사출 등의 용융 가공에 의해 수지 성형품으로 제조될 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고, 다른 예시에서 상기 수지 혼합물은 직접, 사출 등과 같은 용융 가공에 의하여 수지 성형품으로 제조될 수도 있다.
- [132] 한편, 다른 하나의 구현예에 의하면, 수지 성형품은 제 1 수지층, 상기 제 1

수지층 상에 형성되어 있는 제 2 수지층 및 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이에 형성되어 있는 계면층을 포함할 수 있다. 상기 계면층은 제 1 및 제 2 수지를 포함할 수 있다.

- [133] 특정의 제 1 수지와 상기 제 1 수지와 물성 차이를 가지는 상기 제 2 수지를 포함하는 수지 혼합물로부터 제조되는 수지 성형품은, 예를 들면, 제 1 수지층이 내부에 위치하고, 제 2 수지층이 수지 성형품의 표면에 형성된 층 분리 구조일 수 있다.
- [134] 특히, 제 2 수지로 전술한 시드-코어-셸 중합체의 3중 구조를 가지는 입자를 포함하는 수지를 사용하는 경우, 성형품이 표면 경도를 추가적으로 향상시킬 수 있다.
- [135] 상기 「제 1 수지층」은 상기 제 1 수지가 주로 포함되고, 성형품의 물성을 결정하며, 수지 성형품 내부에 위치할 수 있다. 그리고, 상기 「제 2 수지층」은 상기 제 2 수지가 주로 포함되고, 수지 성형품 외곽에 위치하여 성형품의 표면에 일정한 기능을 부여할 수 있다.
- [136] 상기 제 1 수지 및 제 2 수지에 관한 구체적인 내용은 이미 상술하였는 바, 관련 내용의 설명은 생략하기로 한다.
- [137] 상기 수지 성형품은 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이에 형성되어 있으며 제 1 수지 및 제 2 수지의 혼합물을 포함하는 계면층을 포함할 수 있다. 상기 계면층은 층 분리된 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이에 형성되어 경계면 역할을 할 수 있으며, 제 1 수지 및 제 2 수지의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 혼합물은 상기 제 1 수지 및 제 2 수지가 물리적 또는 화학적으로 결합된 상태일 수 있으며, 이러한 혼합물을 통하여 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층이 결합될 수 있다.
- [138] 수지 성형품은 제 1 수지층과 제 2 수지층이 이러한 계면층에 의하여 구분되고, 상기 제 2 수지층이 외부에 노출되는 구조로 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 성형품은 상기 제 1 수지층; 계면층; 및 제 2 수지층이 순차적으로 적층된 구조를 포함할 수 있고, 제 1 수지의 상하단으로 계면 및 제 2 수지가 적층된 구조일 수 있다. 또한, 상기 수지 성형품은 다양한 입체 형태, 예를 들어 구형, 원형, 다면체, 시트형 등의 형태를 갖는 제 1 수지층을 상기 계면 및 제 2 수지층이 순차적으로 둘러싸고 있는 구조를 포함할 수 있다.
- [139] 상기 수지 성형품에서 나타나는 층 분리 현상은 상이한 물성을 갖는 특정의 제 1 수지 및 제 2 수지를 적용하여 수지 성형품을 제조함에 따른 것으로 보인다. 이러한 상이한 물성의 예로는 표면 에너지 또는 용융 점도를 들 수 있다. 이러한 물성의 차이에 관한 구체적인 내용은 상술한 바와 같다.
- [140] 하나의 예시에서 제 1 수지층, 계면층 및 제 2 수지층은, 시편을 저온 충격 시험 후, 과단면을 THF vapor를 이용하여 에칭(etching)하고 SEM을 이용하여 확인할 수 있다. 각 층의 두께 측정을 위하여, 시편을 microtoming 장비를 이용하여 다이아몬드 칼로 절단하여 매끄러운 단면으로 만든 후 제 1 수지에 비해 제 2 수지를 선택적으로 더 잘 녹일 수 있는 용액을 사용하여 매끄러운 단면을

에칭한다. 에칭된 단면 부분은 제 1 수지 및 제 2 수지의 함량에 따라 녹아나간 정도가 다르게 되고 이를 SEM을 이용하여 단면을 표면으로부터 45도 위에서 보면 음영의 차이에 의해 제 1 수지층, 제 2 수지층, 계면층 및 표면을 관찰할 수 있으며, 각 층의 두께를 측정할 수 있다. 하나의 예시에서 상기 제 2 수지를 선택적으로 더 잘 녹이는 용액으로 1,2-dichloroethane 용액(10 부피%, in EtOH) 을 사용하였으나, 이는 예시적인 것으로 제 1 수지에 비해 제 2 수지의 용해도가 높은 용액이라면 특별히 제한되지 않으며, 당업자라면 제 2 수지의 종류 및 조성에 따라 용액을 적절히 선택하여 적용할 수 있다.

[141] 상기 계면층은 상기 제 2 수지층 및 계면층 총 두께의 1 내지 95%, 10 내지 95%, 20 내지 95%, 30 내지 95%, 40 내지 95%, 50 내지 95%, 60 내지 95% 또는 60 내지 90%의 두께를 가질 수 있다. 상기 계면층이 상기 제 2 수지층 및 계면층 총 두께의 0.01 내지 95%의 두께이면 제 1 수지층과 제 2 수지층의 계면 결합력이 우수하여 양 층의 박리 현상이 일어나지 않으며, 제 2 수지층으로 인한 표면 특성이 크게 향상될 수 있다. 이에 반해, 상기 계면층이 상기 제 2 수지층에 비하여 너무 얇으면 제 1 수지층과 제 2 수지층의 결합력이 낮아서 양 층의 박리 현상이 발생할 수 있으며, 너무 두꺼우면 제 2 수지층에 의한 표면 특성 향상의 효과가 미미해질 수 있다.

[142] 상기 제 2 수지층은 전체 수지 성형품 대비 0.01 내지 30%, 0.01 내지 20%, 0.01 내지 10%, 0.01 내지 5%, 0.01 내지 3%, 0.01 내지 1% 또는 0.01 내지 0.1%의 두께를 가질 수 있다. 상기 제 2 수지층이 일정 범위의 두께를 가짐에 따라 성형품의 표면에 향상된 표면 경도 또는 내스크래치성을 부여할 수 있게 되는데, 상기 제 2 수지층의 두께가 너무 얇으면 성형품의 표면 특성을 충분히 향상시키기 어려울 수 있고, 상기 제 2 수지층의 두께가 너무 두꺼우면 기능성 수지 자체의 기계적 물성이 수지 성형품에 반영되어 제 1 수지의 기계적 물성이 변화될 수 있다.

[143] 상술한 구조의 수지 성형품에서는 제 2 수지층의 표면에서 적외선 분광기(IR)에 의해 제 1 수지층의 성분이 검출될 수 있다.

[144] 상기에서 제 2 수지층 표면은 제 1 수지층 쪽이 아닌 외부(예를 들면, 공기)에 노출되는 면을 의미한다.

[145] 상기 제 1 수지, 제 2 수지 및 제 1 수지와 제 2 수지의 물성 차이에 관한 구체적인 내용은 이미 상술하였는바, 관련 내용의 설명은 생략하기로 한다. 또한, 본 명세서에서, 제 1 수지와 제 2 수지의 물성 차이는, 제 1 수지와 제 2 수지의 물성 차이 또는 제 1 수지층과 제 2 수지층의 물성 차이를 의미할 수 있다.

[146] 하나의 예시에서, 상기 수지 성형품은 자동차부품, 헬멧, 전기기기 부품, 방적기계 부품, 완구류, 파이프 등의 제공에 사용될 수 있다.

발명의 효과

[147] 본 출원의 예시적인 수지는 표면이 향상된 기계적 특성 및 표면 경도를 가지는

수지 성형품을 제공할 수 있다. 또한, 상기 수지를 이용하는 경우 수지 성형품의 표면에 추가적인 표면 코팅 단계를 생략할 수 있고도 상술한 효과를 발휘할 수 있어 생산 시간 및 비용을 절감할 수 있고, 생산성을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[148] 도 1은 실시예 2에서 제조된 수지 성형품의 충분리된 단면 형상 SEM 사진을 나타낸 것이다.

[149] 도 2는 비교예 3에서 제조된 수지 성형품의 단면 형상 SEM 사진을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[150] 이하 실시예 및 비교예를 통하여 상기 수지 혼합물을 상세히 설명하나, 상기 수지 혼합물의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[151]

[152] 실시예 및 비교예에서의 물성은 하기의 방식으로 평가하였다.

[153]

[154] 1. 표면 에너지의 측정

[155] Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 방법에 의거하여, 물방울모양분석기(Drop Shape Analyzer, KRUSS사의 DSA100제품)를 사용하여 표면 에너지를 측정하였다.

[156] 구체적으로, 실시예 또는 비교예에서 얻어진 수지를 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone) 용매에 15중량%로 녹인 후, 원심분리기를 사용하여 침전물을 제거한 후, LCD 유리(glass)에 바코팅(bar coating)하였다. 그리고, 상기 코팅된 LCD 유리를 60°C의 오븐에서 2분간 예비 건조하고, 90°C의 오븐에서 1분간 건조하였다.

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

[158]

[159] 2. 단면 형상 관찰

[160] 실시예 및 비교예의 시편을 저온 충격 시험 후, 파단면을 THF 증기를 이용하여 에칭(etching)하고 SEM(제조사: Hitachi, 모델명: S-4800)을 이용하여 충분리된 단면 형상을 관찰하였다.

[161] 상기 관찰된 단면 형상을 하기의 기준에 따라 평가하였다.

[162] ○: 완전한 충분리 현상이 관찰된 상태

[163] △: 충분리가 충분치 않은 상태

[164] x: 충분리가 나타나지 않은 상태

[165]

[166] 3. 강도 실험 측정

[167] ASTM D256 에 의거하여 실시예 및 비교예에서 얻어진 시편의 강도를

측정하였다. 구체적으로, 진자 끝에 달려 있는 추를 들었다가 V자형 홈(Notch)를 판 시편을 파괴시키는데 필요한 에너지($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)를 충격 시험기(Impact 104, Tinius Olsen사)를 이용하여 측정하였다. 1/8" 및 1/4" 시편에 대하여 각각 5회 측정하고 평균값을 구하였다

[168]

[169] **4. 연필 경도 측정 실험**

[170] 연필경도계(충북테크)를 이용하여 일정하중 500g하에서 실시예 및 비교예에서 얻어진 시편의 표면 연필 경도를 측정하였다. 표준연필(미쓰비시 사)를 6B 내지 9H로 변화시키면서 45도의 각도를 유지하여 스크래치를 가하여 표면의 변화율을 관찰하였다(ASTM 3363-74). 측정 결과는 5회 반복 실험 결과의 평균값이다.

[171]

[172] **5. 적외선 분광기(IR)에 의한 표면 분석**

[173] Varian FTS-7000 분광기(Varian, USA) 및 MCT(mercury cadmium telluride) 검출기를 장착한 UMA-600 적외선 현미경을 사용하였으며, 스펙트럼 측정 및 데이터 가공은 Win-IR PRO 3.4 소프트웨어(Varian, USA)를 사용하였으며, 조건은 하기와 같다.

[174] - 굴절률이 4.0인 게르마늄(Ge) ATR 크리스탈

[175] - ATR(attenuated total reflection) 법에 의해 중적외선 스펙트럼이 8cm^{-1} 의 분광해상도 및 16 스캔으로 4000cm^{-1} 부터 600cm^{-1} 까지 스캔

[176] - 내부 레퍼런스 밴드(internal reference band): 아크릴레이트의 카보닐기($\text{C}=\text{O}$ str., $\sim 1725\text{cm}^{-1}$)

[177] - 제 1 수지의 고유성분: 부타디엔 화합물 [$\text{C}=\text{C}$ str. ($\sim 1630\text{cm}^{-1}$) 또는 $=\text{C}-\text{H}$ out-of-plane vib. ($\sim 970\text{cm}^{-1}$)]

[178] 피크 강도 비율 [$I_{\text{BD}}(\text{C}=\text{C}) / I_{\text{A}}(\text{C}=\text{O})$] 및 [$I_{\text{BD}}(\text{out-of-plane}) / I_{\text{A}}(\text{C}=\text{O})$]을 계산하고, 스펙트럼 측정은 한 시편 내의 각각 다른 영역에서 5회 수행되어, 평균값 및 표준편차가 계산되었다.

[179]

[180] **제조예 - 제 2 수지의 제조**[181] **제조예 1**[182] **a. 시드의 중합**

[183] 교반기와 온도계, 질소 투입구 및 순환 콘덴서를 장착한 4구 플라스크의 반응기를 준비하고, 이온수(deionized water, DDI water) 546.4g을 3L의 용기에 투입하여 질소 분위기에서 상기 반응기 내부 온도를 80°C 까지 가열한 다음, 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate, 이하, MMA) 29.4g, 알릴메타크릴레이트(allyl methacrylate, 이하, AMA) 0.6g, 음이온 계면 활성제인 3% 소듐라우릴설페이트(sodium lauryl sulfate, 이하, SLS) 6g을 반응기에 투입한 후 15분간 교반하였다. 그 후, 3% 수용성 중합 개시제인

포타슘퍼설페이트(potassium persulfate 이하, PPS) 용액 10g을 투입한 후 120분간 교반하였다. 반응 종료 후 평균 입경이 110 nm인 글래스상 시드 중합체의 에멀전을 제조하였으며, 이 때 전환율은 98%로 측정되었다.

[184] **b. 코어의 중합**

[185] 상기 에멀전에 3%의 PPS 용액 20g을 첨가한 후 15분간 교반하고 MMA 251.1g, 페닐메타크릴레이트(phenyl methacrylate, 이하, PHMA) 107.6g, AMA 7.3g 및 3% SLS 61g의 혼합 용액을 제조하여 분당 3g의 속도로 반응기에 적하하였다. 적하 후, 3%의 PPS 용액 20g을 첨가하고 30분간 더 중합하여 상기 시드에 고무상 코어 중합체가 그래프트된 입자의 에멀전을 제조하였다. 제조된 고무상의 코어 라텍스 중합체의 전환율은 97%로 측정되었으며, 상기 입자의 평균 직경은 275 nm로 측정되었다.

[186] **c. 셸의 중합**

[187] 상기 에멀전에 3%의 PPS 용액 20g을 첨가한 후 15분간 교반하고 3%의 SLS 60g, MMA 147g, PHMA 52.5g, 메타아크릴옥시프로필 말단(terminated) 폴리디메틸실록산(PDMS, M_w : 420) 10.5g 및 사슬이동제인 n-도데실머캅탄 0.6g의 혼합 용액을 제조하여 분당 3g의 속도로 반응기에 적하하였다. 적하 완료 후, 3%의 PPS 용액 20g을 투입하고 30분간 중합을 진행시켜 중합을 완료하여 상기 코어에 글래스상 셸 중합체가 그래프트된 입자의 에멀전을 제조하였다. 상기 입자의 평균입경은 300 nm로 측정되었다.

[188] **d. 제 2 수지의 제조**

[189] 상기 에멀전을 80°C로 예열된 1% 마그네슘설페이트 용액에 적하하면서 교반하여 분말상태의 고체를 제조하였다. 상기 분말을 여과 후 70°C의 증류수로 3회 수세하고 80°C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하여 시드 5 중량부, 코어 60 중량부 및 셸 35 중량부로 이루어진 기능성 수지를 제조하였다.

[190]

[191] **제조예 2**

[192] **a. 시드의 중합**

[193] 교반기와 온도계, 질소 투입구 및 순환 콘덴서를 장착한 4구 플라스크의 반응기를 준비하고, 이온수(deionized water, DDI water) 1647.6g을 3L의 용기에 투입하여 질소 분위기에서 상기 반응기 내부 온도를 80°C까지 가열한 다음, MMA 294g, AMA 6g, SLS 40g을 반응기에 투입한 후 15분간 교반하였다. 그 후, 3% PPS 용액 20g을 투입한 후 120분간 교반하였다. 반응 종료 후 평균 입경이 100 nm인 글래스상 시드 중합체의 에멀전을 제조하였으며, 이 때 전환율은 98%로 측정되었다.

[194] **b. 코어의 중합**

[195] 상기 에멀전에 3%의 PPS 용액 120g을 첨가한 후 15분간 교반하고 MMA 62.8g, PHMA 26.9g, AMA 1.8g 및 3% SLS 20.3g의 혼합 용액을 제조하여 분당 3g의 속도로 반응기에 적하하였다. 적하 후, 3%의 PPS 용액 10g을 첨가하고 30분간 더

중합하여 상기 시드에 고무상 코어 중합체가 그래프트된 입자의 에멀전을 제조하였다. 제조된 고무상의 코어 라텍스 중합체의 전환율은 97%로 측정되었으며, 상기 입자의 평균 직경은 110 nm로 측정되었다.

[196] **c. 셸의 중합**

[197] 상기 에멀전에 3%의 PPS 용액 20g을 첨가한 후 15분간 교반하고 3%의 SLS 60g, MMA 147g, PHMA 52.5g, 메타아크릴옥시프로필 말단(terminated) 폴리디메틸실록산(PDMS, M_w : 420) 10.5g 및 사슬이동제인 n-도데실머캅탄 0.6g의 혼합 용액을 제조하여 분당 3g의 속도로 반응기에 적하하였다. 적하 완료 후, 3%의 PPS 용액 20g을 투입하고 30분간 중합을 진행시켜 중합을 완료하여 상기 코어에 글래스상 셸 중합체가 그래프트된 입자의 에멀전을 제조하였다. 상기 입자의 평균입경은 126 nm로 측정되었다.

[198] **d. 제 2 수지의 제조**

[199] 상기 에멀전을 80°C로 예열된 1% 마그네슘설페이트 용액에 적하하면서 교반하여 분말상태의 고체를 제조하였다. 상기 분말을 여과 후 70°C의 증류수로 3회 수세하고 80°C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하여 시트 50 중량부, 코어 15 중량부 및 셸 35 중량부로 이루어진 기능성 수지를 제조하였다.

[200]

[201] **실시예 1**

[202] 제 1 수지(메틸메타아크릴레이트 60중량부, 아크릴로니트릴 7중량부, 부타디엔 10 중량부 및 스티렌 23중량부로 이루어진 열가소성 수지) 90 중량부와 상기 제조예 1에서 제조한 제 2 수지 10 중량부를 혼합한 후, 트윈 스크류 압출기(Leistritz사)에서 240°C의 온도로 압출하여 펠렛(pellet)을 얻었다. 그리고, 이러한 펠렛을 EC100Φ30사출기(ENGEL사)에서 240°C의 온도로 사출하여 수지 성형품 시편을 제작하였다.

[203] 상기 성형품 시편에서는, 제 1 수지층, 제 2 수지층, 및 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이의 10 μ m 두께의 계면층으로 분리되는 층분리 현상이 발생하였다.

[204] 상기 제 2 수지층의 표면에너지는 30 mN/m로 측정되었으며, 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층의 표면에너지 차이는 13 mN/m로 측정되었다.

[205] 또한, 1/8" 및 1/4" 시편에 대한 강도는 각각 9로 측정되었고, 상기 시편의 연필 경도는 2H로 측정되었으며, IR 분석 결과 $I_{BD}(C=C) / I_{PMMA}(C=O) = 0.0119 \pm 0.0005$, $I_{BD}(\text{out-of-plane}) / I_{PMMA}(C=O) = 0.402 \pm 0.0029$ 로 측정되었다.

[206]

[207] **실시예 2**

[208] 제조예 2에서 얻어진 제 2 수지 10 중량부를 제 1 수지 90 중량부와 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 수지 성형품 시편을 제작하였다.

[209] 상기 성형품 시편에서는, 제 1 수지층, 제 2 수지층, 및 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이의 3 μ m 두께의 계면층으로 분리되는 층분리 현상이 발생하였다.

- [210] 상기 제 2 수지층의 표면에너지는 29 mN/m로 측정되었으며, 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층의 표면에너지 차이는 14 mN/m로 측정되었다.
- [211] 또한, 1/8" 및 1/4" 시편에 대한 강도는 각각 9로 측정되었고, 상기 시편의 연필 경도는 H로 측정되었다.
- [212]
- [213] **비교예 1**
- [214] 실시예 1에서 사용한 제 1 수지 펠렛 100 중량부를 오븐에서 건조하고, EC100Φ30사출기(ENGEL사)에서 240°C의 온도로 사출하여 수지 성형품 시편을 제작하였다.
- [215] 상기 제 1 수지층의 표면에너지는 43 mN/m로 측정되었다.
- [216] 또한, 1/8" 및 1/4" 시편에 대한 강도는 각각 10로 측정되었고, 상기 시편의 연필 경도는 F로 측정되었다.
- [217]
- [218] **비교예 2**
- [219] 제 2 수지로 PMMA(LGMMA IF870)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 수지 성형품 시편을 제작하였다.
- [220] 상기 성형품 시편에서는, 층분리 현상이 발생하지 않았다.
- [221] 상기 제 2 수지층의 표면에너지는 43 mN/m로 측정되었으며, 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층의 표면에너지 차이는 없는 것으로 나타났다.
- [222] 또한, 1/8" 및 1/4" 시편에 대한 강도는 각각 5로 측정되었고, 상기 시편의 연필 경도는 H로 측정되었다.
- [223]
- [224] **비교예 3**
- [225] 제 2 수지로 가교된 PMMA(Sekisui XX-110BQ)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 수지 성형품 시편을 제작하였다.
- [226] 상기 성형품 시편에서는, 층분리 현상이 발생하지 않았다.
- [227] 또한, 1/8" 및 1/4" 시편에 대한 강도는 각각 3 및 4로 측정되었고, 상기 시편의 연필 경도는 HB로 측정되었다.
- [228]
- [229] **비교예 4**
- [230] 실시예 1에서 사용한 제 1 수지 펠렛 100 중량부를 오븐에서 건조하고, EC100Φ30사출기(ENGEL사)에서 240°C의 온도로 사출하여 수지 성형품 시편을 제작하였다.
- [231] 상기 시편 위에 자체 제작한 다관능성 아크릴레이트를 포함한 내오염 하드 코팅액(DPHA 17.5 중량부, PETA 10 중량부, 퍼플루오로헥실에틸 메타크릴레이트 1.5 중량부, SK cytech社의 우레탄아크릴레이트인 EB 1290 5 중량부, 메틸 에틸 케톤 45 중량부, 이소프로필알코올 20 중량부 및 Ciba社의 UV 개시제인 IRGACURE184 1 중량부)를 May bar #9으로 코팅한 후 이를 60 내지

90°C에서 4분 정도 건조하여 막을 형성한 다음, 자외선을 3,000 mJ/cm²의 세기로 조사하여 코팅액 조성물을 경화시켜 하드 코팅막을 형성하였다.

[232] 상기 시편의 연필 경도는 3H로 측정되었으며, IR 분석 결과 $I_{BD}(C=C) / I_{PMMA}(C=O) = 0$, $I_{BD}(\text{out-of-plane}) / I_{PMMA}(C=O) = 0$ 으로 측정되었다.

[233]

[234] 상기 실시예의 수지 혼합물을 이용하면 압출 및 사출 과정에서 수지 간의 층 분리현상이 나타나며, 상기 층 분리 현상에 따라서 고경도 수지가 수지 성형품의 표면에 위치하게 되어, 제조된 수지 성형품은 추가적인 코팅 또는 도장 공정 없이도 우수한 표면 경도를 나타내었다.

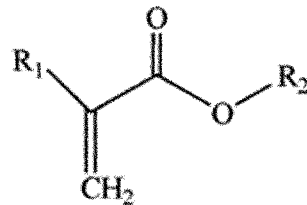
[235] 이에 반하여, 비교예의 수지 혼합물에서는 실시예와 같은 수지 간의 층분리 현상이 나타나지 않았으며, 제조되는 수지 성형품도 상대적으로 낮은 표면 경도를 가져서 추가적인 코팅 또는 도장 공정 없이는 일반 전자 제품, 자동차 부품 등에 사용하기 어려운 것으로 나타났다.

청구범위

[청구항 1]

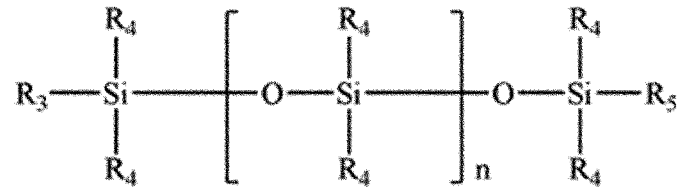
알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 시드;
상기 시드를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 코어; 및
상기 코어를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 하기 화학식 1의 화합물로부터 유도되는 중합체를 포함하는 셸을 포함하는 입자를 포함하는 수지:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬을 나타내고, R₂는 하기 화학식 2의 화합물을 나타내며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서 R₃은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌을 나타내고, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬을 나타내며, n은 1 내지 100의 정수이다.

[청구항 2]

제 1 항에 있어서, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 수지.

[청구항 3]

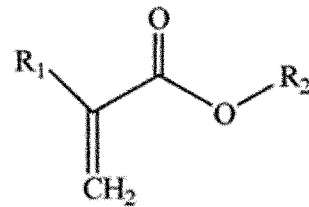
제 1 항에 있어서, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체는 나프틸 (메타)아크릴레이트, 페닐 (메타)아크릴레이트, 안트라세닐 (메타)아크릴레이트 및 벤질 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 수지.

[청구항 4]

제 1 항에 있어서, 가교성 단량체는 3-부탄디올 디아크릴레이트,

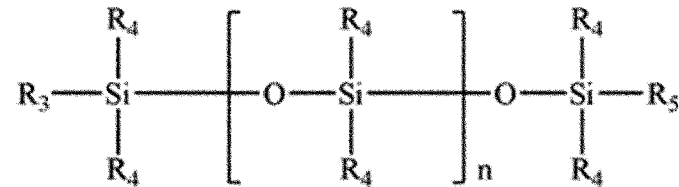
1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 및 디비닐벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 수지.

- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 시드를 포함하는 입자의 평균 입경이 10 내지 1,000 nm인 수지.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 시드는, 5 내지 99.5 중량부의 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 0.5 내지 5 중량부의 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 수지.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 코어를 포함하는 입자의 평균 입경이 10 내지 5,000 nm인 수지.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 코어는, 10 내지 80 중량부의 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 20 내지 40 중량부의 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 0.01 내지 5 중량부의 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 수지.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 셀을 포함하는 입자의 평균 입경이 10 nm 내지 10,000 nm인 수지.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, 셀은, 10 내지 90 중량부의 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 20 내지 30 중량부의 아릴(메타)아크릴레이트 단량체 및 1 내지 50 중량부의 상기 화학식 1의 화합물로부터 유도되는 중합체를 포함하는 수지.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서, 입자 내의 코어의 함량이 시드 10 중량부에 대하여 1 내지 150 중량부인 수지.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서, 입자 내의 셀의 함량이 시드 10 중량부에 대하여 5 내지 100 중량부인 수지.
- [청구항 13] 음이온 계면활성제 및 중합 개시제의 존재 하에서 수행되며,
 (a) 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체를 중합하여 시드를 제조하는 단계;
 (b) 상기 시드의 존재하에서, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체를 추가로 중합하여 상기 시드를 둘러싸는 코어를 제조하는 단계; 및
 (c) 상기 코어의 존재 하에서, 수용성 개시제를 이용하여 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 상기 화학식 1의 화합물을 중합하여 상기 코어를 둘러싸는 셀을 제조하는 단계를 포함하는 수지의 제조 방법:
 [화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬을 나타내고, R₂는 하기 화학식 2의 화합물을 나타내며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서 R₃은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌을 나타내고, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬을 나타내며, n은 1 내지 100의 정수이다.

[청구항 14]

제 13 항에 있어서, 음이온계 계면활성제는, 알킬의 탄소수 6 내지 16인 알킬 아릴 이써 설페이트, 알킬의 탄소수 6 내지 16인 알킬 이써 설페이트, 소듐도데실설페이트(SLS), 소듐도데실벤젠설포네이트, 알킬 다이설포네이트, 다이페닐 옥사이드, 소듐라우릴설페이트 및 소듐다이헥실설포숙시네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 수지의 제조 방법.

[청구항 15]

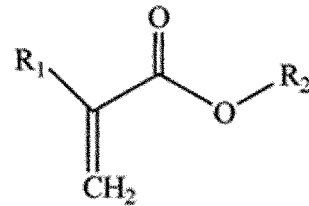
제 13 항에 있어서, 중합 개시제는, 소듐 퍼설페이트, 포타슘 퍼설페이트, 암모늄 퍼설페이트, t-부틸 하이드로퍼옥사이드(tBHP), 4,4'-아조비스(4-시아노발레익산) 및 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)다이하이드로클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 수지의 제조 방법.

[청구항 16]

제 1 수지; 및
상기 제 1 수지와 표면 에너지, 용융 점도 또는 용해도 파라미터의 차이를 가지는 아크릴 중합체인 제 2 수지를 포함하고,
상기 제 2 수지는
알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 시드;
상기 시드를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 코어; 및
상기 코어를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴

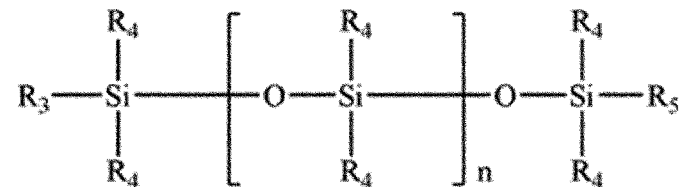
(메타)아크릴레이트 단량체 및 하기 화학식 1의 화합물로부터 유도되는 중합체를 포함하는 셀을 포함하는 입자를 포함하는 수지 혼합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬을 나타내고, R₂는 하기 화학식 2의 화합물을 나타내며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서 R₃은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌을 나타내고, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬을 나타내며, n은 1 내지 100의 정수이다.

- [청구항 17] 제 16 항에 있어서, 제 2 수지는 25°C에서 제 1 수지와 표면 에너지 차이가 0.1 내지 35 mN/m인 수지 혼합물.
- [청구항 18] 제 16 항에 있어서, 제 2 수지는 100 내지 1000s⁻¹의 전단속도 및 수지 혼합물의 가공 온도에서 용융 점도의 차이가 0.1 내지 3000 pa*s인 수지 혼합물.
- [청구항 19] 제 16 항에 있어서, 제 2 수지는 25°C에서 상기 제 1 수지와 용해도 파라미터(Solubility Parameter) 차이가 0.001 내지 10.0 (J/cm³)^{1/2}인 수지 혼합물.
- [청구항 20] 제 16 항에 있어서, 제 1 수지는 스티렌계 수지, 폴리올레핀계 수지, 열가소성 엘라스토머, 폴리옥시알킬렌계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리염화비닐계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리페닐렌설파이드계 수지, 비닐알콜계 수지, 폴리아미드계 수지, 아크릴레이트계 수지, 엔지니어링 플라스틱, 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물인 수지 혼합물.
- [청구항 21] 제 16 항에 있어서, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 헥실

- 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 수지 혼합물.
- [청구항 22] 제 16 항에 있어서, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체는 나프틸 (메타)아크릴레이트, 페닐 (메타)아크릴레이트, 안트라세닐 (메타)아크릴레이트, 및 벤질 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 수지 혼합물.
- [청구항 23] 제 16 항에 있어서, 가교성 단량체는 3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 및 디비닐벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 수지 혼합물.
- [청구항 24] 제 16 항에 있어서, 시드를 포함하는 입자의 평균 입경이 10 내지 1,000 nm인 수지 혼합물.
- [청구항 25] 제 16 항에 있어서, 시드는, 5 내지 99.5 중량부의 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 0.5 내지 5 중량부의 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 수지 혼합물.
- [청구항 26] 제 16 항에 있어서, 코어를 포함하는 입자의 평균 입경이 10 내지 5,000 nm인 수지 혼합물.
- [청구항 27] 제 16 항에 있어서, 코어는, 10 내지 80 중량부의 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 20 내지 40 중량부의 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 0.01 내지 5 중량부의 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 수지 혼합물.
- [청구항 28] 제 16 항에 있어서, 셸을 포함하는 입자의 평균 입경이 10 nm 내지 10,000 nm인 수지 혼합물.
- [청구항 29] 제 16 항에 있어서, 셸은, 10 내지 90 중량부의 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 20 내지 30 중량부의 아릴(메타)아크릴레이트 단량체 및 1 내지 50 중량부의 상기 화학식 1의 화합물로부터 유도되는 중합체를 포함하는 수지 혼합물.
- [청구항 30] 제 16 항에 있어서, 입자 내의 코어의 함량이 시드 10 중량부에 대하여 1 내지 150 중량부인 수지 혼합물.
- [청구항 31] 제 16 항에 있어서, 입자 내의 셸의 함량이 시드 10 중량부에 대하여 5 내지 100 중량부인 수지 혼합물.
- [청구항 32] 제 16 항에 있어서, 제 2 수지가 1 내지 2.5의 분자량분포를 가지는 수지 혼합물.
- [청구항 33] 제 16 항에 있어서, 제 2 수지가 5,000 내지 20만의

중량평균분자량을 가지는 수지 혼합물.

[청구항 34]

제 16 항에 있어서, 제 1 수지 100 중량부 기준 0.1 내지 50 중량부의 제 2 수지를 포함하는 수지 혼합물.

[청구항 35]

제 1 수지로 형성되는 코어; 및 제 1 수지와 표면 에너지, 용융 점도 또는 용해도 파라미터의 차이가 있는 제 2 수지로 형성되는 셀을 포함하고,

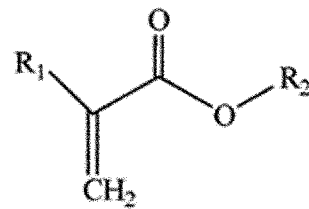
상기 제 2 수지는

알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 시드;

상기 시드를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 코어; 및

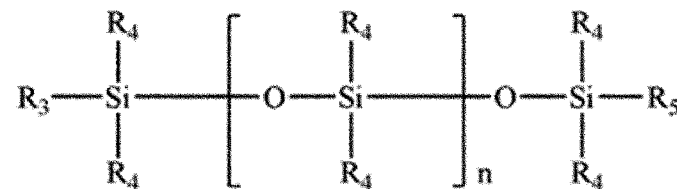
상기 코어를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 하기 화학식 1의 화합물로부터 유도되는 중합체를 포함하는 셀을 포함하는 입자를 포함하는 펠렛;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬을 나타내고, R₂는 하기 화학식 2의 화합물을 나타내며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서 R₃은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌을 나타내고, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬을 나타내며, n은 1 내지 100의 정수이다.

[청구항 36]

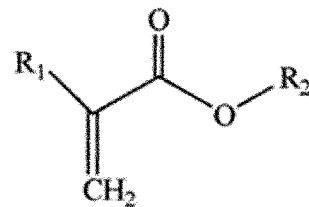
제 16 항의 수지 혼합물을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하여 충분히 구조를 형성하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법.

[청구항 37]

제 36 항에 있어서, 용융 및 가공하는 단계는 전단 응력 하에서 수행되는 수지 성형품의 제조 방법.

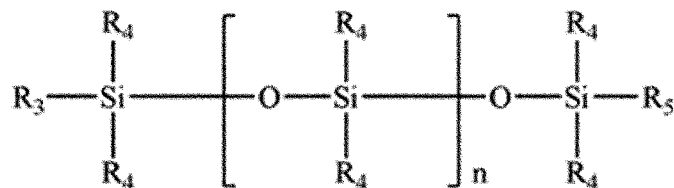
- [청구항 38] 제 36 항에 있어서, 상기 수지 혼합물의 층분리 구조를 경화하는 단계를 더 포함하는 수지 성형품의 제조 방법.
- [청구항 39] 제 38 항에 있어서, 경화는 열 경화 또는 UV 경화인 수지 성형품의 제조 방법.
- [청구항 40] 제 35 항의 펠렛을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하여 층분리 구조를 형성하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법.
- [청구항 41] 제 1 수지층; 상기 제 1 수지층 상에 형성되어 있는 제 2 수지층; 및 제 1 수지 및 제 2 수지를 포함하며, 상기 제 1 수지층과 제 2 수지층 사이에 형성되어 있는 계면층을 포함하고,
상기 제 2 수지는
알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 시드;
상기 시드를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 가교성 단량체로부터 유도되는 중합체를 포함하는 코어; 및
상기 코어를 둘러싸며, 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 아릴 (메타)아크릴레이트 단량체 및 하기 화학식 1의 화합물로부터 유도되는 중합체를 포함하는 셸을 포함하는 입자를 포함하는 수지 성형품:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬을 나타내고, R₂는 하기 화학식 2의 화합물을 나타내며,

[화학식 2]

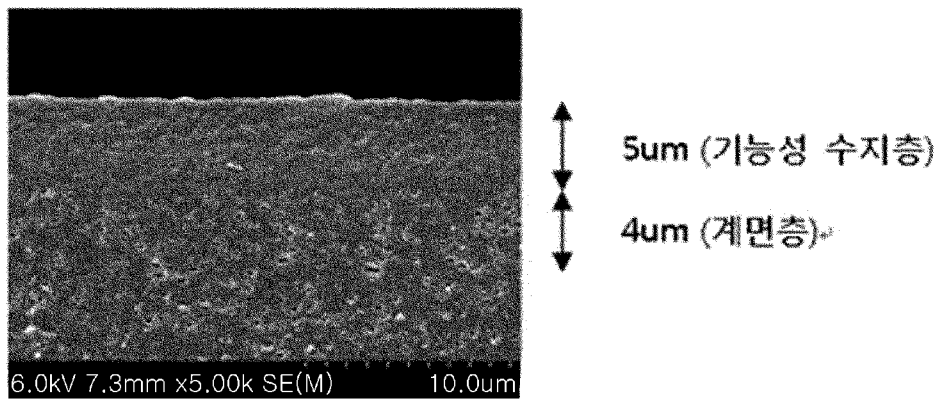


상기 화학식 2에서 R₃은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌을 나타내고, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬을 나타내며, n은 1 내지 100의 정수이다.

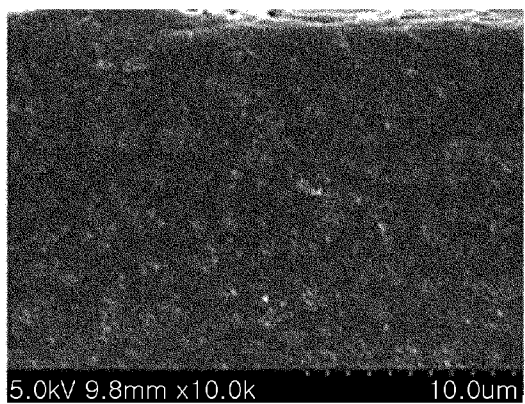
- [청구항 42] 제 41 항에 있어서, 제 2 수지층의 표면에서 적외선 분광기에 의해

제 1 수지층 성분이 검출되는 수지 성형품.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/007135**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08F 265/04(2006.01)i, C08F 20/10(2006.01)i, C08F 283/12(2006.01)i, C08F 290/06(2006.01)i, C08G 77/42(2006.01)i, C08J 5/00(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)

C08F 265/04; C08L 33/08; C08F 267/04; C08L 25/04; C08F 265/06; C08L 33/10; B32B 27/08; C08L 101/02; C08L 51/08; C08J 5/18; C08F 20/10; C08F 283/12; C08F 290/06; C08G 77/42; C08J 5/00

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

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: alkyl(meth)acrylate, crosslinking monomer, polymer, aryl(meth)acrylate, seed, core, shell, mixture, pellet, moldings, surface hardness

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2009-0065697 A (LG CHEM. LTD.) 23 June 2009 See abstract; claims 1-7; example 1; paragraphs [50]-[56].	1-42
Y	WO 2013-077695 A1 (LG CHEM. LTD.) 30 May 2013 See abstract; claims 1, 2, 10-19; paragraphs [13], [39]-[43], [50]-[56], [59], [61], [84], [99], [134].	1-42
A	KR 10-2011-0035018 A (LG CHEM. LTD.) 06 April 2011 See abstract; claim 19.	1-42
A	US 2006-0089456 A1 (LEE, Keon-Suk et al.) 27 April 2006 See abstract; claims 1-20.	1-42
A	KR 10-2011-0026318 A (CHEIL INDUSTRIES INC. et al.) 15 March 2011 See abstract; claims 1-20.	1-42



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

04 NOVEMBER 2014 (04.11.2014)

Date of mailing of the international search report

04 NOVEMBER 2014 (04.11.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 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/KR2014/007135

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0065697 A	23/06/2009	NONE	
WO 2013-077695 A1	30/05/2013	CN 103958613 A KR 10-2013-0058651 A US 2013-0323510 A1	30/07/2014 04/06/2013 05/12/2013
KR 10-2011-0035018 A	06/04/2011	NONE	
US 2006-0089456 A1	27/04/2006	CN 100473685 C CN 1860170 A EP 1805257 A1 EP 1805257 A4 EP 1805257 B1 KR 10-0638434 B1 KR 10-2006-0036523 A RU 2006101990 A RU 2307839 C1 US 7803461 B2 WO 2006-046811 A1	01/04/2009 08/11/2006 11/07/2007 10/08/2011 04/06/2014 24/10/2006 02/05/2006 27/07/2007 10/10/2007 28/09/2010 04/05/2006
KR 10-2011-0026318 A	15/03/2011	KR 10-1148144 B1	23/05/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 265/04(2006.01)i, C08F 20/10(2006.01)i, C08F 283/12(2006.01)i, C08F 290/06(2006.01)i, C08G 77/42(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 265/04; C08L 33/08; C08F 267/04; C08L 25/04; C08F 265/06; C08L 33/10; B32B 27/08; C08L 101/02; C08L 51/08; C08J 5/18; C08F 20/10; C08F 283/12; C08F 290/06; C08G 77/42; C08J 5/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 알킬 (메타)아크릴레이트, 가교성 단량체, 중합체, 아릴 (메타)아크릴레이트, 시드, 코어, 셀, 혼합물, 펠렛, 성형품, 표면 경도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2009-0065697 A (주식회사 엘지화학) 2009.06.23 요약; 청구항 1-7; 실시예 1; 단락 [50]-[56] 참조.	1-42
Y	WO 2013-077695 A1 (주식회사 엘지화학) 2013.05.30 요약; 청구항 1, 2, 10-19 ; 단락 [13], [39]-[43], [50]-[56], [59], [61], [84], [99], [134] 참조.	1-42
A	KR 10-2011-0035018 A (주식회사 엘지화학) 2011.04.06 요약; 청구항 19 참조.	1-42
A	US 2006-0089456 A1 (LEE, KEON-SUK 외 3) 2006.04.27 요약; 청구항 1-20 참조.	1-42
A	KR 10-2011-0026318 A (제일모직주식회사 외 1) 2011.03.15 요약; 청구항 1-20 참조.	1-42

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 11월 04일 (04.11.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 11월 04일 (04.11.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

홍성란

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0065697 A	2009/06/23	없음	
WO 2013-077695 A1	2013/05/30	CN 103958613 A KR 10-2013-0058651 A US 2013-0323510 A1	2014/07/30 2013/06/04 2013/12/05
KR 10-2011-0035018 A	2011/04/06	없음	
US 2006-0089456 A1	2006/04/27	CN 100473685 C CN 1860170 A EP 1805257 A1 EP 1805257 A4 EP 1805257 B1 KR 10-0638434 B1 KR 10-2006-0036523 A RU 2006101990 A RU 2307839 C1 US 7803461 B2 WO 2006-046811 A1	2009/04/01 2006/11/08 2007/07/11 2011/08/10 2014/06/04 2006/10/24 2006/05/02 2007/07/27 2007/10/10 2010/09/28 2006/05/04
KR 10-2011-0026318 A	2011/03/15	KR 10-1148144 B1	2012/05/23