



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월24일
(11) 등록번호 10-2708457
(24) 등록일자 2024년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 51/00 (2006.01) C08K 5/54 (2006.01)
C08L 25/14 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 51/00 (2013.01)
C08K 5/54 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0025196
(22) 출원일자 2021년02월25일
심사청구일자 2022년01월05일
(65) 공개번호 10-2022-0000804
(43) 공개일자 2022년01월04일
(30) 우선권주장
1020200078393 2020년06월26일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130057795 A*
KR1020200049623 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
류현준
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내
최석조
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인뉴코리아

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품

(57) 요약

본 발명은 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (A) 평균입경이 상이한 2종 이상의 아크릴계 그래프트 수지; (B) 알킬 치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 포함하여 이루어진 제1 공중합체; (C) 알킬 비치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 포함하여 이루어진 제2 공중합체; 및 (D) (메트)아크릴레이트 중합체를 포함하되, 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 (메트)아크릴레이트를 40 내지 59 중량% 포함하여 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수하고, 가공비를 상승시키지 않아 경제적인 이점을 제공하면서 고흑색을 구현할 수 있는 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08L 25/14 (2013.01)

C08L 33/06 (2013.01)

(72) 발명자

김태훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

김현민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 평균입경이 상이한 2종 이상의 아크릴계 그래프트 수지 20 내지 45 중량%; (B) 알킬 치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 포함하여 이루어진 제1 공중합체 10 내지 30 중량%; (C) 알킬 비치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 포함하여 이루어진 제2 공중합체 5 내지 25 중량%; 및 (D) (메트)아크릴레이트 중합체 25 내지 45 중량%;를 포함하되, 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 (메트)아크릴레이트를 40 내지 59 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (A) 아크릴계 그래프트 수지는 평균입경이 400 내지 650nm인 제1 아크릴계 그래프트 수지와 평균입경이 50 내지 160nm인 제2 아크릴계 그래프트 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 (A) 아크릴계 그래프트 수지는 상기 제1 아크릴계 그래프트 수지와 상기 제2 아크릴계 그래프트 수지를 1:1 내지 1:30의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (B) 제1 공중합체는 알킬 치환 스티렌 25 내지 50 중량%, (메트)아크릴레이트 40 내지 60 중량% 및 비닐시안 화합물 10 내지 30 중량%를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (C) 제2 공중합체는 알킬 비치환 스티렌 15 내지 30 중량%, (메트)아크릴레이트 60 내지 80 중량% 및 비닐시안 화합물 3 내지 15 중량%를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 SCE 모드로 측정된 흑색도(L)가 4 이하인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 ISO 1133-1에 의거하여 220℃, 10kgf조건에서 측정된 유동지수가 4 내지 20g/10min인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 ISO 179-1에 의거하여 측정된 샤르피 충격강도(두께 4.0mm, 노치 후 폭 8mm, 23℃)가 5kJ/m² 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 실리콘 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 착색제, 활제, 산화방지제, 자외선 안정제, 형광증백제, 사슬연장제, 이형제, 안료, 염료, 향균제, 가공조제, 금속 불활성화제, 발연억제제, 무기 충전제, 유리섬유, 내마찰제, 내마모제, 열안정제 및 UV안정제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 12

제1항, 및 제3항 내지 제11항 중 어느 한 항의 열가소성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 성형품.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 성형품은 자동차 외장재인 것을 특징으로 하는 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수하고, 가공비를 상승시키지 않아 경제적인 이점을 제공하면서 고흑색을 구현할 수 있는 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] ASA(아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트) 수지는 종래 ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 수지의 최대 결점인 내후성 및 내화확성을 개선하면서 내충격성, 유동성, 내열성 등을 두루 갖추고 있어 자동차, 전기전자, 사무기기, 가전제품, 완구류, 문구류 등 다양한 용도에 널리 사용되고 있다.

[0004] 최근 자동차 업체들은 내충격성, 유동성, 내열성, 내후성 및 내화확성이 우수하여 도장 공정을 생략할 수 있는 ASA 수지를 사용하여 부품의 원가 경쟁력을 향상시키면서 동시에 성형품의 고급스러운 느낌을 위해 ASA 수지에 고흑색을 구현하고자 하는 노력을 하고 있다.

[0005] 그러나, 종래 자동차 외장재에 사용하던 내열 ASA 수지는 염료와의 상용성이 좋지 못해 고흑색을 구현하는데 한계가 있다.

[0006] 이에 내충격성, 유동성 및 내열성 등이 우수할 뿐만 아니라 고흑색이 구현되어 자동차 업체들의 니즈를 만족시킬 수 있는 ASA 수지의 개발이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제2015-0123709호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 내충격성, 유동성 및 내열성 등이 우수하고, 가공비를 상승시키지 않아 경제적인 이점을 제공하면서 고흑색을 구현할 수 있는 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (A) 평균입경이 상이한 2종 이상의 아크릴계 그래프트 수지; (B) 알킬 치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 포함하여 이루어진 제1 공중합체; (C) 알킬 비치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 포함하여 이루어진 제2 공중합체; 및 (D) (메트)아크릴레이트 중합체를 포함하되, 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 (메트)아크릴레이트를 40 내지 59 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 열가소성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면 내충격성, 유동성 및 내열성 등이 우수하고, 가공비를 상승시키지 않아 경제적인 이점을 제공

하면서 고흑색을 구현할 수 있는 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하 본 기재의 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품을 상세하게 설명한다.
- [0018] 본 발명자들은 ASA 수지의 흑색도를 개선하고자 노력한 결과, 상기 ASA 수지 및 폴리메틸메타크릴레이트 수지 (이하, 'PMMA 수지'라 함)를 포함하는 조성물에 알킬 치환 스티렌-(메트)아크릴레이트-비닐시안 화합물 공중합체와 알킬 비치환 스티렌-(메트)아크릴레이트-비닐시안 화합물 공중합체를 투입하는 경우 내열성과 유동성이 향상되고, 특히 PMMA 수지의 함량을 줄이면서 조성물 내 (메트)아크릴레이트의 총 중량을 증가시킴에 따라 내열성, 내충격성, 유동성 및 흑색도가 모두 향상되어, 자동차 외장재와 같이 높은 내열성, 내충격성이 모두 요구되는 분야에 고급스러운 느낌과 함께 고품질의 제품을 제공할 수 있는 것을 확인하고, 이를 토대로 연구에 더욱 매진하여 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0020] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 평균입경이 상이한 2종 이상의 아크릴계 그래프트 수지; (B) 알킬 치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 포함하여 이루어진 제1 공중합체; (C) 알킬 비치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 포함하여 이루어진 제2 공중합체; 및 (D) (메트)아크릴레이트 중합체를 포함하되, 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 (메트)아크릴레이트를 40 내지 59 중량% 포함하는 것을 특징으로 하며, 이 경우 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수하고, 가공비를 상승시키지 않아 경제적인 이점을 제공하면서 고흑색을 구현할 수 있는 이점이 있다.
- [0022] 이하, 본 기재의 열가소성 수지 조성물을 각 성분별로 상세히 설명하기로 한다.
- [0024] **(A) 아크릴계 그래프트 수지**
- [0025] 본 기재의 (A) 아크릴계 그래프트 수지는 일례로 평균입경이 상이한 2종 이상의 아크릴계 그래프트 수지를 포함하는 것일 수 있고, 이 경우 1종의 아크릴계 그래프트 수지를 포함할 때보다 내충격성, 착색성, 신율 및 내열성이 향상되며, 특히 흑색도와 내충격성이 동시에 우수한 이점이 있다.
- [0026] 본 기재에서 아크릴계 그래프트 수지란 별도의 정의가 없는 한, 아크릴레이트 단량체를 포함하여 그래프트 중합에 의해 수득된 수지를 의미할 수 있다.
- [0027] 상기 2종 이상이란 평균입경이 상이한 아크릴계 그래프트 수지가 2개 이상이란 의미이다.
- [0028] 구체적인 일례로, 상기 (A) 아크릴계 그래프트 수지는 평균입경이 400 내지 650nm인 제1 아크릴계 그래프트 수지와 평균입경이 50 내지 160nm인 제2 아크릴계 그래프트 수지를 포함할 수 있고, 이 경우 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수하게 유지되면서 흑색도가 향상되는 이점이 있다.
- [0029] 상기 제1 아크릴계 그래프트 수지는 일례로 평균입경이 300 내지 650nm, 바람직하게는 350 내지 550nm, 보다 바람직하게는 400 내지 500nm, 보다 더 바람직하게는 450 내지 500nm일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수할 뿐만 아니라 높은 수준의 흑색도를 구현하여 특히 자동차 외장재와 같은 자동차 부품에 고품질로 적용할 수 있는 이점이 있다.
- [0030] 상기 제2 아크릴계 그래프트 수지는 일례로 평균입경이 30 내지 250nm, 바람직하게는 40 내지 200nm, 보다 바람직하게는 50 내지 150nm, 보다 더 바람직하게는 80 내지 130nm일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수할 뿐만 아니라 높은 수준의 흑색도를 구현하여 특히 자동차 외장재와 같은 자동차 부품에 고품질로 적용할 수 있는 이점이 있다.
- [0031] 본 기재에서 평균입경은 동적 광산란(Dynamic light scattering)법을 이용하여 측정할 수 있고, 상세하게는 Nicomp 380 HPL 장비를 이용하여 가우시안 모드로 인텐시티 값으로 측정할 수 있다.
- [0032] 또한, 본 기재의 평균입경은 동적 광산란법에 의해 측정되는 입도분포에 있어서의 산술 평균입경, 즉 산란강도(Intensity Distribution) 평균입경을 의미할 수 있다. 이때 구체적인 측정예로, 샘플은 Latex(TSC 35-50wt%) 0.1g을 증류수로 1,000-5,000배 희석하여 준비하고, 측정방법은 Auto-dilution하여 flow cell로 측정하며, 측정모드는 동적 광산란법(dynamic light scattering)법/Intensity 300KHz/Intensity-weight Gaussian Analysis로 하고, setting 값은 온도 23℃, 측정 파장 632.8nm, channel width 10μsec으로 하여 측정할 수 있다.
- [0033] 상기 (A) 아크릴계 그래프트 수지는 일례로 상기 제1 아크릴계 그래프트 수지와 제2 아크릴계 그래프트 수지를 1:1 내지 1:30의 중량비, 바람직하게는 1:1.5 내지 1:20의 중량비, 보다 바람직하게는 1:2 내지 1:18의 중량비

로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수하게 유지되면서 흑색도가 현저히 향상되는 이점이 있다.

- [0034] 본 기재에서 제1 아크릴계 그래프트 수지와 제2 아크릴계 그래프트 수지의 중량비는 제1 아크릴계 그래프트 수지 : 제2 아크릴계 그래프트 수지의 중량비를 의미한다.
- [0035] 상기 (A) 아크릴계 그래프트 수지는 일례로 열가소성 수지 조성물 100 중량%에 대하여 20 내지 45 중량%, 바람직하게는 25 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 31 내지 38 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 착색성, 신율, 유동성 및 내열성이 우수할 뿐만 아니라 높은 수준의 흑색도 구현이 가능한 이점이 있다.
- [0036] 상기 (A) 아크릴계 그래프트 수지는 일례로 아크릴레이트 고무에 방향족 비닐 화합물과 비닐시안 화합물을 그래프트 공중합한 것일 수 있다.
- [0037] 상기 아크릴레이트 고무의 평균입경은 일례로 400 내지 600nm, 바람직하게는 450 내지 500nm일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수할 뿐만 아니라 높은 수준의 흑색도를 구현하는 이점이 있다.
- [0038] 다른 일례로, 상기 아크릴레이트 고무의 평균입경은 50 내지 250nm, 바람직하게는 70 내지 150nm일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수할 뿐만 아니라 높은 수준의 흑색도를 구현하는 이점이 있다.
- [0039] 단, 상기 아크릴레이트 고무의 평균입경은 아크릴계 그래프트 수지의 평균입경보다 작다.
- [0040] 상기 (A) 아크릴계 그래프트 수지는 일례로 아크릴레이트 고무 40 내지 60 중량%, 방향족 비닐 화합물 20 내지 50 중량% 및 비닐시안 화합물 10 내지 20 중량%를 포함하여 이루어질 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성, 내열성 및 흑색도가 모두 우수한 이점이 있다.
- [0041] 바람직한 일례로, 상기 (A) 아크릴계 그래프트 수지는 아크릴레이트 고무 45 내지 55 중량%, 방향족 비닐 화합물 30 내지 40 중량% 및 비닐시안 화합물 12 내지 17 중량%를 포함하여 이루어질 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수하게 유지하면서 흑색도를 더욱 향상시키는 이점이 있다.
- [0042] 본 기재에서 어떤 화합물을 포함하여 이루어진 수지란 그 화합물을 포함하여 중합된 중합체를 의미하는 것으로, 중합된 중합체 내 단위체가 그 화합물로부터 유래한다.
- [0043] 상기 아크릴레이트 고무는 일례로 알킬 아크릴레이트 고무일 수 있다.
- [0044] 상기 알킬 아크릴레이트는 일례로 알킬기의 탄소수가 1 내지 10인 아크릴레이트일 수 있고, 바람직하게는 알킬기의 탄소수가 4 내지 10인 알킬 아크릴레이트일 수 있으며, 보다 바람직하게는 부틸 아크릴레이트일 수 있고, 이 경우 본원의 내후성 및 내화학성이 우수하면서도 높은 수준의 흑색도를 구현하는 이점이 있다.
- [0045] 상기 방향족 비닐 화합물은 일례로 스티렌, α -메틸스티렌, 2,4-디메틸 스티렌, 비닐톨루엔, t-부틸스티렌 및 클로로스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 스티렌일 수 있으며, 이 경우 유동성 및 기계적 물성이 우수한 효과를 제공한다.
- [0046] 상기 비닐시안 화합물은 일례로 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 에타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아크릴로니트릴이다.
- [0047] 상기 (A) 아크릴계 그래프트 수지는 일례로 아크릴레이트-방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 그래프트 공중합체일 수 있고, 바람직하게는 부틸 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 그래프트 공중합체일 수 있다.
- [0049] **(B) 제1 공중합체**
- [0050] 본 기재의 (B) 제1 공중합체는 일례로 알킬 치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 포함하여 이루어진 것일 수 있고, 이 경우 흑색도가 크게 향상되는 이점이 있다.
- [0051] 구체적인 일례로, 상기 (B) 제1 공중합체는 알킬 치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 포함하는 단량체 혼합물의 공중합물일 수 있다.
- [0052] 상기 알킬 치환 스티렌이란 스티렌의 하나 이상의 수소가 알킬기로 치환된 것으로, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 알킬 치환 스티렌은 일례로 α -메틸스티렌, p-메틸스티렌 및 2,4-디메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 α -메틸스티렌일 수 있으며, 이 경우 본 발명의 목적하는 효과가 잘 발현된다.

- [0054] 상기 (메트)아크릴레이트는 일례로 알킬 (메트)아크릴레이트일 수 있고, 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트일 수 있으며, 이 경우 본 기재의 조성물의 안정성을 향상시켜 본 발명의 목적인 내충격성, 유동성, 내열성 및 흑색도가 모두 우수한 효과가 있다.
- [0055] 상기 비닐시안 화합물은 일례로 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 및 2-클로로아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 이 경우 본 발명의 목적하는 효과가 잘 발현된다.
- [0056] 상기 (B) 제1 공중합체에서 알킬 치환 스티렌은 일례로 제1 공중합체 100 중량%에 대하여 25 내지 50 중량%, 바람직하게는 30 내지 45 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 40 중량%, 보다 더 바람직하게는 35 내지 40 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성, 내열성 및 흑색도가 모두 우수한 효과가 있다.
- [0057] 상기 (B) 제1 공중합체에서 (메트)아크릴레이트는 일례로 제1 공중합체 100 중량%에 대하여 40 내지 60 중량%, 바람직하게는 40 내지 55 중량%, 보다 바람직하게는 40 내지 50 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수하고, 가공비를 상승시키지 않아 경제적인 이점을 제공하면서 고흑색을 구현할 수 있는 이점이 있다.
- [0058] 본 기재에서 가공비란 별도의 정의가 없는 한, 도장 공정 등 열가소성 수지 조성물 제조 공정에 사용되는 비용을 의미할 수 있다.
- [0059] 상기 (B) 제1 공중합체에서 비닐시안 화합물은 일례로 제1 공중합체 100 중량%에 대하여 10 내지 30 중량%, 바람직하게는 15 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 17 내지 22 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성, 내열성 및 흑색도가 모두 우수한 효과가 있다.
- [0060] 상기 (B) 제1 공중합체는 일례로 열가소성 수지 조성물 100 중량%에 대하여 10 내지 30 중량%, 바람직하게는 15 내지 22 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성, 내열성 및 흑색도가 모두 우수한 이점이 있다.
- [0061] 상기 (B) 제1 공중합체는 가장 바람직한 일례로 α -메틸스티렌-메틸메타크릴레이트-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있고, 이 경우 본 발명의 목적하는 효과가 가장 잘 발현된다.
- [0062] 상기 (B) 제1 공중합체는 일례로 유리전이온도가 90 내지 130℃, 바람직하게는 100 내지 125℃, 보다 바람직하게는 110 내지 122℃일 수 있고, 이 범위 내에서 내열성이 우수하여 특히 자동차 외장재와 같이 높은 내열성이 요구되는 분야에 고품질로 적용될 수 있는 이점이 있다.
- [0063] 본 기재에서 유리전이온도(Tg)는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry; DSC)를 이용하여 측정할 수 있고, 구체적인 예로 TA Instrument사의 시차주사열량계를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0064] 상기 (B) 제1 공중합체는 일례로 중량평균분자량이 70,000 내지 150,000g/mol, 바람직하게는 70,000 내지 120,000g/mol, 보다 바람직하게는 85,000 내지 120,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 90,000 내지 110,000g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성, 내열성 및 흑색도가 우수한 이점이 있다.
- [0065] 본 기재에서 중량평균분자량은 용출액으로 테트라하이드로퓨란을 이용하고, 겔 투과 크로마토그래프를 통해 표준 PS(standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다. 이때 구체적인 측정예로, 용매: THF, 컬럼온도: 40℃, 유속: 0.3ml/min, 시료 농도: 20mg/ml, 주입량: 5 μ l, 컬럼 모델: 1xPLgel 10 μ m MiniMix-B(250x4.6mm) + 1xPLgel 10 μ m MiniMix-B(250x4.6mm) + 1xPLgel 10 μ m MiniMix-B Guard(50x4.6mm), 장비명: Agilent 1200 series system, Refractive index detector: Agilent G1362 RID, RI 온도: 35℃, 데이터 처리: Agilent ChemStation S/W, 시험방법(Mn, Mw 및 PDI): OECD TG 118 조건으로 측정할 수 있다.
- [0066] 상기 (B) 제1 공중합체는 일례로 굴절률이 1.50 내지 1.57, 바람직하게는 1.52 내지 1.55일 수 있고, 이 범위 내에서 내열성과 흑색도가 모두 우수한 이점이 있다.
- [0067] 본 기재에서 굴절률은 ASTM D542에 의거하여 Abbe 굴절계를 이용하여 25℃에서 측정할 수 있다.
- [0068] 본 기재의 (B) 제1 공중합체는 알킬 치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 모두 포함하여 이루어진, 즉 중합된 3원 공중합체로, 상기 구성 중 2종만을 포함하는 2원 공중합체와는 다른 공중합체이며, 본 기재의 열가소성 수지 조성물은 상기 3원 공중합체인 제1 공중합체를 포함하여 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수하게 유지되면서도 흑색도는 크게 향상되는 이점이 있다.
- [0069] 또한, 본 기재의 열가소성 수지 조성물은 일례로 상기 2원 공중합체를 포함하지 않는 것을 특징으로 하며, 상기 2원 공중합체는 일례로 알킬 치환 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있다.

[0071] **(C) 제2 공중합체**

- [0072] 본 기재의 (C) 제2 공중합체는 일례로 알킬 비치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 포함하여 이루어진 것일 수 있고, 이 경우 흑색도가 크게 향상되는 이점이 있다.
- [0073] 상기 알킬 비치환 스티렌이란 스티렌의 어떠한 수소도 알킬로 치환되지 않은 것을 의미하고, 이 경우 알킬기를 제외한 치환기를 포함하는 것을 배제하지는 않는다.
- [0074] 상기 알킬 비치환 스티렌은 일례로 스티렌, p-브로모 스티렌, o-브로모 스티렌 및 p-클로로 스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 스티렌일 수 있다.
- [0075] 상기 (C) 제2 공중합체에 포함된 (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물의 종류는 본 기재의 (B) 제1 공중합체에 포함되는 (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물의 종류와 동일한 범주 내의 것일 수 있다.
- [0076] 상기 (C) 제2 공중합체는 일례로 알킬 비치환 스티렌 15 내지 30 중량%, (메트)아크릴레이트 60 내지 80 중량% 및 비닐시안 화합물 3 내지 15 중량%를 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성, 내열성 및 흑색도가 모두 우수한 효과가 있다.
- [0077] 상기 (C) 제2 공중합체에서 알킬 비치환 스티렌은 일례로 제2 공중합체 100 중량%에 대하여 15 내지 30 중량%, 바람직하게는 17 내지 26 중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 25 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 유동성 및 흑색도가 우수한 이점이 있다.
- [0078] 상기 (C) 제2 공중합체에서 (메트)아크릴레이트는 일례로 제2 공중합체 100 중량%에 대하여 60 내지 80 중량%, 바람직하게는 63 내지 78 중량%, 보다 바람직하게는 65 내지 75 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성 저하 없이 착색성이 개선되는 이점이 있다.
- [0079] 상기 (C) 제2 공중합체에서 비닐시안 화합물은 일례로 제2 공중합체 100 중량%에 대하여 3 내지 15 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 6 내지 11 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 우수한 내화학적 및 강성을 부여할 수 있다.
- [0080] 상기 (C) 제2 공중합체는 일례로 열가소성 수지 조성물 100 중량%에 대하여 5 내지 25 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 유동성이 우수하면서 내충격성, 내열성 및 흑색도가 향상되는 이점이 있다.
- [0081] 상기 (C) 제2 공중합체는 가장 바람직한 일례로 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있고, 이 경우 본 발명의 목적하는 효과가 가장 잘 발현된다.
- [0082] 상기 (C) 제2 공중합체는 일례로 유리전이온도가 80 내지 120℃, 바람직하게는 90 내지 110℃일 수 있고, 이 범위 내에서 내열성이 우수하여 특히 자동차 외장재와 같이 높은 내열성이 요구되는 분야에 고품질로 적용될 수 있는 이점이 있다.
- [0083] 상기 (C) 제2 공중합체는 일례로 중량평균분자량이 80,000 내지 200,000g/mol, 바람직하게는 100,000 내지 170,000g/mol, 보다 바람직하게는 120,000 내지 155,000g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 내충격성, 유동성, 내열성 및 흑색도가 우수한 이점이 있다.
- [0084] 상기 (C) 제2 공중합체는 일례로 굴절률이 1.45 내지 1.55, 바람직하게는 1.50 내지 1.53일 수 있고, 이 범위 내에서 흑색도가 우수한 이점이 있다.

[0086] **(D) (메트)아크릴레이트 중합체**

- [0087] 본 기재의 (D) (메트)아크릴레이트 중합체는 일례로 메타크릴레이트 화합물을 70 중량% 이상 포함하여 중합된 것일 수 있고, 바람직하게는 메타크릴레이트 화합물이 100 중량%인 폴리메틸메타크릴레이트 수지일 수 있으며, 이 경우 내충격성, 유동성, 내열성 및 흑색도가 우수한 이점이 있다.
- [0088] 상기 (D) (메트)아크릴레이트 중합체는 일례로 열가소성 수지 조성물 100 중량%에 대하여 25 내지 45 중량%, 바람직하게는 30 내지 40 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 착색성, 내스크래치성 및 내후성이 우수하면서 흑색도가 향상되는 이점이 있다.
- [0089] 상기 (D) (메트)아크릴레이트 중합체는 일례로 유리전이온도가 80 내지 130℃, 바람직하게는 95 내지 120℃일 수 있고, 이 범위 내에서 내열성이 우수한 이점이 있다.

- [0090] 상기 (D) (메트)아크릴레이트 중합체는 일례로 중량평균분자량이 60,000 내지 120,000g/mol, 바람직하게는 85,000 내지 120,000 g/mol, 보다 바람직하게는 80,000 내지 100,000g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 흑색도가 우수한 이점이 있다.
- [0091] 상기 (D) (메트)아크릴레이트 중합체는 일례로 굴절률이 1.40 내지 1.55, 바람직하게는 1.45 내지 1.52일 수 있고, 이 범위 내에서 흑색도가 우수한 이점이 있다.
- [0093] **열가소성 수지 조성물**
- [0094] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 (메트)아크릴레이트를 열가소성 수지 조성물 100 중량%에 대하여 40 내지 59 중량%, 바람직하게는 45 내지 59 중량%, 보다 바람직하게는 48 내지 53 중량%로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 내열성 및 유동성이 우수하게 유지되면서 내충격성과 고흑색이 모두 향상되는 이점이 있다.
- [0095] 또한, 본 발명에서 (메트)아크릴레이트가 상기 범위 미만일 경우에는 고흑색 구현에 문제가 있고, 상기 범위 초과일 경우에는 내충격성, 유동성 및 내열성이 저하되는 문제가 있어, 상기 범위 내로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0096] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 실리콘 화합물을 더 포함할 수 있고, 이 경우 유동성 및 내충격성이 향상되는 이점이 있다.
- [0097] 상기 실리콘 화합물은 일례로 폴리에스터 변성 실록산(polyester modified siloxane)일 수 있고, 이 경우 유동성 및 내충격성이 향상되면서 고흑색도를 구현할 수 있는 이점이 있다.
- [0098] 상기 폴리에스터 변성 실록산은 폴리에스터로 변성된 실록산을 의미할 수 있다.
- [0099] 상기 실리콘 화합물은 일례로 열가소성 수지 조성물 총 100 중량부에 대하여 0.5 내지 3 중량부, 바람직하게는 0.7 내지 2 중량부, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.2 중량부로 포함할 수 있다.
- [0100] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 착색제, 활제, 산화방지제, 자외선 안정제, 형광증백제, 사슬연장제, 이형제, 안료, 염료, 향균제, 가공조제, 금속 불활성화제, 발연억제제, 무기 충전제, 유리섬유, 내마찰제, 내마모제, 열안정제 및 UV안정제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있고, 이 경우 본 기재의 조성물과의 상용성이 우수하면서도 본 발명의 목적하는 효과를 잘 발현시키는 이점이 있다.
- [0101] 상기 첨가제는 일례로 열가소성 수지 조성물 총 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 7 중량부, 보다 바람직하게는 1 내지 5 중량부로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 본 기재의 열가소성 수지 조성물 본연의 물성을 저하시키지 않으면서도 본 발명의 목적하는 효과를 잘 발현시키는 이점이 있다.
- [0102] 상기 착색제는 일례로 안트라퀴논계 염료일 수 있고, 바람직한 일 실시예로 1,4-bis(p-tolylamino)anthraquinone이 50 중량% 이상 포함된 흑색 유기 염료일 수 있으며, 상기 흑색 유기 염료는 그린(green) 톤의 흑색 유기 염료로서, 이는 본 기재의 조성물과의 우수한 상용성으로 고흑색도 발현이 용이한 이점이 있다.
- [0103] 상기 착색제는 일례로 열가소성 수지 조성물 총 100 중량부에 대하여 0.1 내지 1.5 중량부, 바람직하게는 0.3 내지 1.0 중량부로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 흑색성이 우수한 이점이 있다.
- [0104] 상기 활제는 일례로 에스테르계 활제, 금속염계 활제, 카르복실산계 활제, 탄화수소계 활제 및 아마이드계 활제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아마이드계 활제이며, 보다 바람직하게는 스테라미드계 활제이고, 더욱 바람직하게는 알킬렌의 탄소수가 1 내지 10인 알킬렌 비스(스테라미드)이며, 이 경우 수지의 기계적 물성 및 열안정성을 떨어뜨리지 않으면서도 활제 본연의 효과가 잘 발현되는 이점이 있다.
- [0105] 상기 스테라미드계 활제는 스테라미드(stearamide) 및 이의 수소 중 1 이상이 다른 치환기로 치환된 스테라미드 치환체를 포함할 수 있다.
- [0106] 상기 에스테르계 활제, 금속염계 활제, 카르복실산계 활제, 탄화수소계 활제 및 아마이드계 활제는 각각 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 해당 종류의 활제로 사용되는 물질인 경우 특별히 제한되지 않는다.
- [0107] 상기 활제는 일례로 열가소성 수지 조성물 총 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량부로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 본 기재의 조성물의 젖음성을 향상시킴과 동시에 내충격성 등이 우수한 효과가 있다.

- [0109] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 ISO 179-1에 의거하여 측정한 샤르피 충격강도(두께 4.0mm, 노치 후 폭 8mm, 23℃)가 5kJ/m^2 이상, 바람직하게는 6 내지 12kJ/m^2 일 수 있고, 이 범위 내에서 본 기재의 열가소성 수지 조성물의 내충격성이 우수하다.
- [0110] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 ISO 1133-1에 의거하여 220℃, 10kgf조건에서 측정한 유동지수가 4 내지 20 g/10min, 바람직하게는 5 내지 15 g/10min, 보다 바람직하게는 5 내지 10 g/10min일 수 있고, 이 범위 내에서 유동성이 뛰어나 다양한 형상으로의 사출 성형이 용이한 이점이 있다.
- [0111] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 ISO 75에 의거하여 측정한 열변형온도가 70 내지 100℃, 바람직하게는 75 내지 85℃일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 밸런스가 우수하면서 내열성이 향상되는 효과가 있다.
- [0112] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 ISO 306에 의거하여 측정한 연화점온도(VST)가 90 내지 120℃, 바람직하게는 94 내지 110℃일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 밸런스가 우수하면서 내열성이 향상되는 효과가 있다.
- [0113] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 SCE 모드로 측정한 흑색도(L)가 4 이하, 바람직하게는 1 내지 3.5, 보다 바람직하게는 1 내지 2.5일 수 있고, 이 범위 내에서 고흑색을 구현하여 고급스러운 느낌의 제품을 제공하는 이점이 있다.
- [0115] 이하에서는 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 제조방법 및 상술한 열가소성 수지 조성물을 포함하는 성형품에 대해 설명하기로 한다. 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 제조방법 및 성형품을 설명함에 있어서 상술한 본 기재의 열가소성 수지 조성물의 내용을 모두 포함한다.
- [0117] **열가소성 수지 조성물의 제조방법**
- [0118] 본 기재의 열가소성 수지 조성물의 제조방법은 일례로 (A) 평균입경이 상이한 2종 이상의 아크릴계 그래프트 수지; (B) 알킬 치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 포함하여 이루어진 제1 공중합체; (C) 알킬 비치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 포함하여 이루어진 제2 공중합체; 및 (D) (메트)아크릴레이트 중합체를 포함하되, 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 (메트)아크릴레이트를 40 내지 59 중량% 포함하는 것을 특징으로 하며, 이 경우 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수하고, 가공비를 상승시키지 않아 경제적인 이점을 제공하면서 고흑색을 구현할 수 있는 이점이 있다.
- [0119] 본 기재에서 별도의 정의가 없는 이상 "포함하여 이루어진"은 "포함하여 중합된"의 의미를 포함한다.
- [0120] 상기 혼련 및 압출은 일례로 일축 압출기, 이축 압출기, 또는 벤버리 믹서를 통해 수행될 수 있고, 이 경우 조성물이 균일하게 분산되어 상용성이 우수한 효과가 있다.
- [0121] 상기 혼련 및 압출은 일례로 가공온도가 200 내지 300℃, 바람직하게는 220 내지 270℃일 수 있고, 이 경우 단위 시간당 처리량이 적절하면서도 충분한 용융 혼련이 가능할 수 있으며, 수지 성분의 열분해 등의 문제점을 야기하지 않는 효과가 있다.
- [0122] 상기 혼련 및 압출은 일례로 스크류 회전수가 100 내지 500 rpm, 150 내지 400 rpm, 100 내지 350 rpm, 200 내지 310rpm, 바람직하게는 250 내지 350 rpm인 조건 하에 수행될 수 있고, 이 경우 단위 시간당 처리량이 적절하여 공정 효율이 우수하면서도, 과도한 절단을 억제하는 효과가 있다.
- [0124] **성형품**
- [0125] 본 기재의 성형품은 일례로 본 기재의 열가소성 수지 조성물을 포함하는 것일 수 있고, 상기 성형품은 내열성 및 내충격성이 우수하여 외부 환경에 의한 변화가 적을 뿐만 아니라 높은 수준의 흑색도를 구현해 고급스러운 느낌을 제공하는 효과가 있다.
- [0126] 상기 성형품은 일례로 자동차 외장재일 수 있고, 이 경우 본 기재의 열가소성 수지 조성물에 의해 시장에서 요구하는 내열성, 내충격성, 유동성, 고흑색 및 경제성을 모두 만족하여 고품질의 성형품으로 제공 가능한 이점이 있다.
- [0127] 상기 자동차 외장재는 일례로 사이드 미러 하우징, 라디에이터 그릴, 필러, 가니쉬일 수 있고, 이는 종래 대비 원가 경쟁력을 상승시켜 경제적인 이점을 제공하면서 내열성, 내충격성 및 고흑색도를 모두 만족하여 소비자의 요구를 만족시키는 이점이 있다.
- [0129] 본 기재의 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품을 설명함에 있어서, 명시적으로 기재하지 않은 다른 조건이나 장비 등은 당업계에서 통상적으로 실시되는 범위 내에서 적절히 선택할 수 있고, 특별히 제한되지 않

음을 명시한다.

- [0131] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0133] [실시예]
- [0134] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 물질은 다음과 같다.
- [0135] (A1) 제1 아크릴계 그래프트 수지: 평균입경이 450 내지 500nm인 ASA 수지(부틸아크릴레이트 고무에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 중합하여 제조)
- [0136] (A2) 제2 아크릴계 그래프트 수지: 평균입경이 300 내지 350nm인 ASA 수지(부틸 아크릴레이트 고무에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 중합하여 제조)
- [0137] (A3) 제3 아크릴계 그래프트 수지: 평균입경이 80 내지 130nm인 ASA 수지(부틸 아크릴레이트 고무에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 중합하여 제조)
- [0138] (B1) α-메틸스티렌(AMS) 30 내지 40 중량%, 메틸메타크릴레이트(MMA) 40 내지 50 및 아크릴로니트릴(AN) 15 내지 30를 포함하고, 유리전이온도 약 120℃, 중량평균분자량 85,000 내지 120,000g/mol, 굴절률 1.5336인 AMS-MMA-AN 3원 공중합체
- [0139] (B2) α-메틸스티렌 65 내지 75 중량% 및 아크릴로니트릴 25 내지 35 중량%를 포함하고, 유리전이온도 약 123℃, 중량평균분자량 85,000 내지 120,000g/mol, 굴절률 1.5695인 AMS-AN 공중합체
- [0140] (C1) 메틸메타크릴레이트 65 내지 75, 스티렌(SM) 20 내지 25 중량% 및 아크릴로니트릴 5 내지 15 중량%를 포함하고, 유리전이온도 약 102℃, 중량평균분자량 100,000 내지 170,000g/mol, 굴절률 1.515인 MMA-SM-AN 공중합체
- [0141] (D1) 유리전이온도 약 113℃, 중량평균분자량 85,000 내지 120,000g/mol, 굴절률 1.49인 폴리메틸메타크릴레이트
- [0142] (E1) 폴리에스터 개질된 실리콘 화합물(EVONIK 사의 TEGOMER 6441P)(녹는점(Tm): 약 54℃)
- [0143] (F1) 주성분이 1,4-bis(p-tolylamino)anthraquinone인 착색제
- [0145] 실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 9 및 참조예 1 내지 2
- [0146] 상술한 성분을 하기 표 1에 기재된 함량으로 혼합하고 교반하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

표 1

구분	실시예						비교예									참조예	
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
(A1) ASA 수지	3	-	-	2	4	-	-	-	10	10	2	-	2	3	2	20	30
(A2) ASA 수지	-	10	7	-	-	4	10	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
(A3) ASA 수지	30	23	26	35	29	32	23	33	23	23	35	23	35	3	3	13	3
(B1) AMS-MMA-AN 공중합체	18	20	18	21	18	21	-	18	-	-	-	7	30	-	2	18	18
(B2) AMS-AN 공중합체	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
(C1) MMA-SM-AN 공중합체	15	15	15	7	15	7	-	15	-	30	28	10	23	1	-	15	15
(D1) PMMA	34	32	34	35	34	36	67	34	67	33	35	55	5	3	3	34	34
(E1) 실리콘 화합물	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1	1	1.0	1.0
(F1) 착색제	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0	0	0.6	0.6

MMA 총 중량[중량%]	51~5 4	50~5 3	51~5 4	48~5 1	51~5 4	49~5 2	67	51~5 4	67	53~5 6	53~5 6	64~6 6	32~3 7	4 4 ~ 4 5	4 6 ~ 4 9	51~5 4	51~5 4
-------------------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	----	-----------	----	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------------------	-----------------------	-----------	-----------

[0149] 상기 표 1에서 (A1), (A2), (A3), (B1), (B2), (C1) 및 (D1)의 각 함량은 이들 총 중량을 기준으로 한 중량%이며, (E1) 및 (F1)의 각 함량은 상기 (A1), (A2), (A3), (B1), (B2), (C1) 및 (D1)의 총 중량 100 중량부를 기준으로 한 중량부이다. 또한, 상기 표 1에서 MMA의 총 중량은 성분 (B1), (B2), (C1) 및 (D1)에 포함된 MMA의 총 중량으로, (A1), (A2), (A3), (B1), (B2), (C1) 및 (D1)의 총 100 중량%를 기준으로 계산한다.

[0151] [시험예]

[0152] 상기 실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 9 및 참조예 1 내지 2에서 제조된 열가소성 수지 조성물을 압출 혼련기(가공온도: 240℃)에 투입하고 압출하여 펠렛을 제조하였다. 상기 제조한 펠렛은 ISO 규격에 의거한 120 MT 사출기(가공온도: 240℃)를 사용하여 시편으로 제조하였고, 이를 하기의 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 참고로, 흑색도 시편은 두께 3mm X 가로 10cm X 세로 10cm인 사각 고풍택 시편으로 제작하였으며, 상기 고풍택 시편은 GLOSS meter를 이용하여 60° 조건에서 측정한 광택도가 85 내지 95 범위 내였다.

[0153] (1) 샤르피 충격강도(kJ/m², Notched, 두께 4.0mm, 노치 후 폭 8mm): ISO 179-1에 의거하여 Tinius Olsen 사의 IMPACT TESTER를 이용하여 23℃에서 측정하였다. 여기에서, 측정값이 높을수록 내충격성이 우수함을 의미한다.

[0154] (2) 유동지수(g/10min): ISO 1133-1에 의거하여 GOTTERT 사의 MI-4를 이용하여, 온도 220℃, 하중 10kg의 조건 하에서 10분 동안의 중량을 측정하였다. 여기에서, 측정값이 높을수록 유동성이 우수함을 의미한다.

[0155] (3) 열변형온도(℃): ISO 75에 의거하여 TOYOSEIKI 사의 Auto HDT Tester 6A-2 기기로 열변형온도를 측정하였다. 여기에서, 측정값이 높을수록 내열성이 우수함을 의미한다.

[0156] (4) 연화점온도(℃): ISO 306에 의거하여 TOYOSEIKI 사의 기기로 연화점온도를 측정하였다. 여기에서, 측정값이 높을수록 내열성이 우수함을 의미한다.

[0157] (5) 흑색도(L): X-rite 사의 Ci7800 기기를 이용하여 SCE 모드로 L값을 측정하였다. 여기에서, 상기 L값은 L*a*b 표색계에서 White ~ Black 값을 판단하는 수치로, L값이 낮을수록 블랙감이 우수함을 의미한다.

표 2

구분	실시예						비교예									참조예	
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
샤르피 충격강도 [kJ/m ²]	8	9	8	9.1	8.3	8.4	8	5.9	8.6	8	8.2	6	8.6	8	9	9.8	11.8
유동지수(MI)[g/10min]	6.7	6	6.5	5.2	6.3	5.7	4.4	6.8	3.8	5.5	4.8	4.5	5.8	5	5	5.8	5.3
열변형온도(HDT)[℃]	78	80	78	80	80	80	78	77	78	76	77	78	79	7	8	78	78
연화점온도(VST)[℃]	96	97	96	97	97	97	96	95	96	94	94	95	97	9	9	96	96
흑색도(L)	2.1	3.2	3.0	2.0	2.0	2.4	4.7	2.2	5.7	4.8	4.9	3.1	4.2	6	5	4.4	4.7

[0160] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 열가소성 수지 조성물(실시예 1 내지 6)은 비교예 1 내지 9 대비 내열성과 유동성은 동등 이상으로 우수하면서도 내충격성과 흑색도가 모두 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0161] 특히, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 평균입경이 상이한 2종의 아크릴계 그래프트 수지를 특정 중량비로 포함함으로써 우수한 내충격성, 유동성 및 내열성을 가지면서도 높은 수준의 흑색도를 구현해 고급스러운 느낌을 제공하는 것을 확인할 수 있었다.

- [0162] 반면, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (B1)와 (C1)을 포함하지 않는 비교예 1과 비교예 3에 비해 유동성과 흑색도가 현저히 향상된 것을 확인할 수 있었으며, 나아가 (B1)을 포함하지 않는 비교예 4와 비교예 5에 비해서도 흑색도가 현저하게 향상된 것을 확인할 수 있었다.
- [0163] 또한, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 1종의 ASA 수지를 사용하여 실험한 비교예 2 대비 유동성, 내열성 및 흑색도는 동등 이상을 유지하면서도 내충격성을 상당히 우수한 것을 확인할 수 있었고, 이처럼 내충격성이 저하된 비교예 2는 자동차 외장재와 같이 높은 내충격성이 요구되는 분야에 적용하기 어려운 문제가 있었다.
- [0164] 나아가, (A), (B), (C) 및 (D)는 모두 포함하되, (메트)아크릴레이트의 중량이 본 발명 범위에 들어오는 실시예 1 내지 6과 본 발명 범위를 초과하는 비교예 6을 비교해보면, 상기 실시예 1 내지 6은 비교예 6 대비 내충격성, 유동성 및 내열성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0165] 위와 마찬가지로, 본 발명 범위에 들어오는 실시예 1 내지 6과 본 발명 범위 미만인 비교예 7을 비교해보면, 상기 실시예 1 내지 6은 비교예 7 대비 흑색도가 현저히 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0166] 또한, 알킬 치환 스티렌, (메트)아크릴레이트 및 비닐시안 화합물을 모두 포함하는 3원 공중합체(B1) 대신 알킬 치환 스티렌 및 비닐시안 화합물로 이루어진 2원 공중합체(B2)를 포함한 비교예 8은 실시예 1 내지 6에 비해 흑색도가 현저히 저하되어 본 발명의 목적하는 효과인 고휘색을 구현하지 못하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0167] 또한, 실시예 1 내지 6 대비하여 (C1)만을 포함하지 않는 비교예 9의 경우 흑색도가 크게 열악해지는 것을 확인할 수 있었다.