

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C08L 67/02 C08L 33/00	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년01월 15일 특0158366 1998년08월 04일
(21) 출원번호 (22) 출원일자	특 1989-018940 1989년 12월 19일	(65) 공개번호 (43) 공개일자
(30) 우선권주장 (73) 특허권자	64442/89 1989년 03월 16일 일본(JP) 도요잉크 매뉴팩처링 캠페니 리미티드 무쓰오 나가시마	
(72) 발명자	일본국 도쿄도 추오-구 교바시 2-초메 3-13 스스무 미야시타	
(74) 대리인	일본국 도쿄도 추오-구 교바시 2-초메 3-13 도요잉크 매뉴팩처링 캠페니 리미티드 내 마꼬토 스기우라 일본국 도쿄도 추오-구 교바시 2-초메 3-13 도요잉크 매뉴팩처링 캠페니 리미티드 내 전준향	

심사관 : 김지수

(54) 수지조성물

요약

내용없음.

명세서

[발명의 명칭]

수지 조성물

[발명의 상세한 설명]

[발명의 목적]

[발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술]

본 발명은 전자파에 대하여 뛰어난 차폐성을 갖는 성형수지 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 전자파에 노출되어도 충격 강도의 저하가 일어나지 않고 외관의 흠이 없으며 뛰어난 차폐성을 갖는 성형수지 조성물에 관한 것이다.

컴퓨터, 통신 장치 등의 하우징은 통상 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 3원중합체 수지, 폴리스티렌 수지, 개질된 폴리페닐렌 옥사이드 수지(이하 PPO수지라 한다), 폴리카보네이트 수지등과 같은 열가소성 수지로 만들어진다.

그러나 이들 수지는 전자파에 대하여 차폐성이 없기 때문에 하우징에 전자파에 대한 차폐성을 부여하기 위한 여러 가지 제조 공정이 수행되는 것이다.

예를 들어 하우징의 내측에 아연 용사(flame-spraying)하고 그위에 전기전도성 피막 조성물을 코팅하든 지 금속 시트를 입히는 등의 방법에 의해 플라스틱 성형물에 새로운 전기전도성층을 형성하여 하우징에 전자파에 대한 반사성을 부여한다.

그 결과 방사성 전자파의 노출을 방지하고 외부로 부터의 전자파를 차폐하는 것이다.

플라스틱 성형물에 전자파에 대한 차폐성을 부여하기 위한 상기 제조 공정이외에도, 최근에는 전자파에 대한 차폐성을 갖는 플라스틱 성형물을 제조하기 위하여 스스로 전기전도성인 성형물질을 제조하는 것이 제안되었다.

예를 들어 일본 특허 공개 제43126/1980에 의하면, 합성 수지내에 탄소 섬유, 금속 섬유등과 같은 전기 전도성 섬유를 혼입시켜 제조되는 수지 가공품을 개시하고 있다.

일본 특허 공개 제13516/1985에는 전도성 충전제(filler)를 함유한 열가소성 수지의 사출 성형물의 일면 혹은 양면에 열가소성 수지를 사출성형함으로써 제조되는 다층 성형물을 개시하고 있다. 일본 특허 공개 제26783/1988은 전도성 섬유 다발과 그 다발에 함침에 플라스틱부와 그 섬유 다발의 주연부를 피복하고 전도성 섬유를 함유하지 않는 다른 플라스틱부로 형성된 주상(柱狀) 멤버를 개시하고 있다.

전도성 섬유로써 스테인레스 스틸 섬유가 혼입된 전도성 플라스틱은 혼입된 스테인레스 스틸 섬유의 양 이 다른 전도성 충전제보다 훨씬 적음에도 불구하고 전자파에 대한 차폐성을 발휘한다.

이와 같은 스테인레스 스틸은 성형 가공성, 착색성, 낮은 단가의 면에서 우수한 것이다.

또한 탄소 섬유 및 금속을 코팅한 탄소 섬유역시 비교적 소량으로도 전자파에 대한 우수한 차폐성을 나타내기 때문에, 플라스틱 복합체로써의 강도보강효과와 함께 구조 부품에의 이용도 제안되었다.

그러나 상기 스테인레스 스틸 섬유, 탄소 섬유 등을 혼입한 플라스틱 복합체에서는 장식 코팅(decorative coating)을 필요로 하는 용도에서는 통상 이용되고 있는 1-팩형(one-pack type)아크릴 락카 코팅 조성물 등을 코팅할 때 그 혼입된 전도성 섬유로 인한 외관 불량을 일으키는 문제가 있는 것이다.

즉, 전도성 섬유의 영향에 의해 표면층에 줄무늬모양의 작은 실버 스트리크(silver streak)이 발생하며, 이는 표면이 코팅된 후에도 존재하게 되는 것이다.

스테인레스 스틸 섬유는 또한 표면 수지층이 코팅 조성물로 함침시 그 굴곡된 섬유 조각이 표면에 튀어나오기 때문에 외관 불량을 일으키게 되는 것이다. 또한 전도성 섬유와 수지 사이에 경계면에 존재하는 미세공 때문인 것으로 추정되는 바 충격 강도가 크게 감소되는 문제점을 갖는 것이다.

[발명이 이루고자 하는 기술적 과제]

따라서 본 발명의 목적은 전자파에 대하여 뛰어난 차폐성을 갖는 수지 조성물을 제공하고자 하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 이로부터 제조한 성형물에 1-팩형 아크릴 락카등으로 장식 코팅을 하더라도 성형물에 외관 불량을 일으키지 않는 수지 조성물을 제공하고자 하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 뛰어난 충격 강도를 갖는 성형물을 제조할 수 있는 수지 조성물을 제공하고자 하는 것이다.

[발명의 구성 및 작용]

본 발명에 의하면, 전도성 섬유 1-100중량부;에 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 3원 중합체 수지로 구성되는 그룹으로부터 선택된 수지 100중량부와 열가소성 폴리에스테르 수지 5-50중량부로된 수지 혼합물;을 배합하여 이루어지는 수지 조성물이 제공된다.

본 발명에 의하면, 전도성 섬유 1-100중량부;에 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 3원 중합체 수지 혹은 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌 고무-스티렌 3원중합체 수지 100중량부와 열가소성 폴리에스테르 수지 5-50중량부로된 수지 혼합물;을 배합하여 이루어지는 수지 조성물이 제공된다.

나아가 본 발명에 의하면, 전도성 섬유 1-100중량부;에 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 3원 중합체 수지 30-70중량부와 폴리비닐클로라이드 수지 70-30중량부로된 혼합물 100중량부와 열가소성 폴리에스테르 수지 5-50중량부로된 수지 혼합물;을 배합하여 이루어지는 수지 조성물이 제공된다.

본 발명에서 사용되는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 3원 중합체 수지(이하 ABS 수지라 한다)는 아크릴로니트릴 15-25중량%, 부타디엔 25-45중량% 및 스티렌 35-60중량%를 함유하는 것이 좋다.

본 발명에서의 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌 고무-스티렌 3원중합체 수지(이하 AES 수지라 한다)는 아크릴로니트릴 15-25중량%, 에틸렌프로필렌 고무 25-45중량% 및 스티렌 35-60중량%를 함유하는 것이 바람직하다.

고무 함량이 상기 하한값보다 작으면 성형물의 충격 강도가 나빠지며, 상한값보다 크게 되면 성형 가공성 및 유도성이 손상을 받게 되어, 양호한 성형물을 얻기가 어려운 것이다.

본 발명에서는 중합도가 600-1200인 폴리비닐클로라이드 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

ABS수지나 AES수지는 통상 연료, 안료, 윤활제, 안정제, 자외선 흡수제, 가소제, 분산제등 각종 첨가제를 첨가할 수 있으며, 또한 활석, 탄산칼슘, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 황산바륨, 티탄칼슘, 유리비드(grass bead), 유리 섬유등과 같은 무기 충전제도 첨가할 수 있다.

또한 난연성을 부여하기 위하여 유기 할로겐화합물, 유기 인산화합물, 유기 아민산 화합물, 적인(red phosphorus), 붕소계 화합물, 유기 아민산 화합물, 오산화안티몬등과 같은 각종 난연제를 첨가할 수도 있다.

ABS수지와 PVC를 혼합하여 제조되는 ABS-폴리비닐클로라이드 수지(이하 PVC수지라 한다)는 종종 방염 ABS수지로서 사용되나, 또한 이 ABS-PVC 수지와 열가소성 폴리에스테르의 수지 혼합물에 전도성 섬유를 배합하여도 우수한 도장외관 및 내충격성을 나타낸다.

ABS수지, AES수지 혹은 ABS수지와 PVC수지의 혼합물 100부당 열가소성 폴리에스테르 수지의 양은 5-50중량부, 바람직하게는 10-50중량부이다.

그 양이 5중량부 이하가 되면, 1-팩형 아크릴 락카등으로 코팅한 코팅물의 외관은 불량하며 50중량부 이상이 되면 내충격성이 현저하게 저하된다.

열가소성 폴리에스테르 수지의 바람직한 예로서는 폴리에틸렌 아디페이트, 폴리에틸렌 세바케이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 이소프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트, 폴리아릴레이트, 폴리카보네이트등이 있다.

이들 열가소성 폴리에스테르 수지는 단독으로 혹은 조합하여 사용할 수 있다.

사용가능한 열가소성 폴리에스테르 수지중 가장 바람직한 것은 실용적인 것으로 가수분해가 많지 않은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지와 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지이다.

본 발명에서 이용가능한 전도성 섬유는 예로서는 금속 섬유, 탄소 섬유, 금속-코팅된 탄소 섬유, 금속-코팅된 유리 섬유등이었다.

이들 전도성 섬유는 단독으로 혹은 조합하여 사용될 수 있다.

금속 섬유중에서는 스테인레스 스틸 섬유가 고강도 및 고강성을 가지며, 성형후에도 높은 길이/직경비를 유지할 수가 있으며, 아주 소량의 첨가량으로 전자파에 대한 높은 차폐성을 나타낸다는 점에서 바람직하다.

탄소 섬유와 금속-코팅된 탄소섬유 역시 이들이 스테인레스 스틸 섬유와 유사한 특성을 나타낸다는 점에서 바람직한 것이다.

금속 섬유의 직경은 바람직하게는 4-60 $\mu$ m, 보다 바람직하게는 6-20 $\mu$ m이며, 이에 의해 소량의 섬유로 전자파에 대한 높은 차폐성을 얻는 것이 가능하다. 6-20 $\mu$ m 직경의 탄소 섬유 및 금속-코팅된 탄소 섬유 역시 바람직하다.

이들 전도성 섬유는 ABS수지 또는 AES수지와 열가소성 폴리에스테르 수지와의 수지 혼합물에, 혹은 ABS-PVC수지와 열가소성 폴리에스테르 수지와의 수지 혼합물에 분산 혼련될 수 있다.

또한 전도성 섬유를 50-95중량% 함유한 고농도 분산체(소위 마스터배치, master batch)를 상기 수지 혼합물중에 분산 혼련하여도 좋다.

본 발명의 수지 조성물을 내충격성을 함께 요구하는 용도, 예를 들면 옥외배열된 전기 장치의 하우징 등에 적용하는 경우, 통상 충격 조절제로서 사용될 수 있는 다양한 조성물 1-50중량부를 첨가할 수도 있다.

충격 조절제의 양이 1중량부 이하인 경우 충격 조절제로서의 효과는 거의 기대할 수 없으며, 50중량부를 초과하는 경우 충격조절제 그 자체의 물성이 지배적으로 되어 주성물의 휨률(flexural modulus)이 크게 감소되기 때문에 바람직하지 않다.

가장 바람직한 충격 조절제의 양은 3-20중량부이며, 이 경우 내충격성, 휨률 등의 각 물성이 잘 조화되는 수지 조성물을 얻을 수 있다.

충격 조절제의 예로서는 에틸렌 에틸아크릴레이트(EEA)수지, EEA-무수 말레인산(MAH) 고압 에틸렌공중합수지, 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌(SEBS) 블록 공중합체 수지, 아크릴로니트릴-스티렌-에틸렌글리시딜메타크릴레이트(AS-EGMA)공중합체 수지등이 있다.

이들 충격 조절제 역시 단독으로 혹은 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 수지 조성물을 성형함에는, 사출 성형기, 주형 압출기, 진공 성형기, 압출 성형기등과 같이 일반적으로 이용되는 플라스틱용 성형기에 의해 성형가공하면 된다.

상기와 같은 본 발명에 따라 이로부터 제조된 성형물에 1-팩 타입 아크릴 락카 등의 장식 코팅을 하더라도 그 성형물에 외관 불량을 일으키지 않은 수지 조성물이 제공되는 것이다.

또한 본 발명에 따라 충격 강도가 뛰어난 성형물을 제조할 수 있는 수지 조성물이 제공되는 것이다.

이하 본 발명을 실시예에 따라 보다 상세히 기술한다.

실시예에서 부는 특히 언급되지 않는한 중량부를 의미한다.

#### [실시예 1-4]

ABS 수지(일본 덴카 가가꾸교사에서 제조되는 Denka ABS GR 3000, 고무 함량 35중량%, 멜트플로우 9)와 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지(이하, PBT 수지라 한다, 중량 평균 분자량 67,000, 멜트플로우 10) 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지(이하, PET 수지라 한다, 고유 점도 0.95)를 표1에 나타난 양으로 배합하고 텀블러를 이용하여 30rpm으로 10분간 교반 혼합하였다.

그후 혼합물을 벤트식 단축 스크류 압출기를 이용하여 실린더 온도 240 $^{\circ}$ C, 스크류 회전수 100rpm 그리고 출력량 140g/min의 조건으로 용융 혼합하여, 스트랜드로 만들었다. 그 스트랜드를 펠릿타이저로 펠릿으로 절단하였다. 얻어진 펠릿 100중량에, 스테인레스스틸 연속 섬유(NV BEKAERT SA사 제품, BEKI-SHIELD SPECIAL 302A)를 열가소성 폴리에스테르 수지로서 사이징(sizing) 처리하여, 열가소성 수지로서 수지 코팅한 후 절단한 스트랜드(4mm길이, 8 $\mu$ m직경) 8부(실시예 1,4)를 혼합하였다.

#### [실시예 1 및 4]

탄소 섬유(상품명, Besfight HTA-C6S, Toho Rayon K.K사 제품)로 만든 절단한 스트랜드(6mm길이, 8 $\mu$ m직경) 19부를 앞서 얻은 펠릿 100부와 혼합하였다(실시예 2).

니켈-도금한 탄소 섬유(상품명, Besfight HTA-C6S, Toho Rayon K.K사 제품) 9부를 앞서 얻은 펠릿 100부와 혼합하였다(실시예 3).

각 실시예에서, 그 결과 얻은 혼합물을 텀블러를 이용하여 30rpm으로 2분간 교반혼합하였으며, 통상의 ABS수지의 사출성형조건과 같은 조건으로 성형하여 각 시료를 제조하였다.

각 시료에 대한 아이조드 충격강도(JIS K-7203), 휨률(JIS K-7110) 및 전자파-차폐성능(Advantest법)을 측정하였다.

1-팩형 아크릴락카 코팅 조성물(상품명, Polynal No.500N, Ohashi Kagaku K.K사 제품)와 희석제(상품명, Thinner No.5600, Ohashi Kagaku K.K사 제품)를 1:1의혼합비로 혼합 및 교반하여 코팅 조성물을 제조하

였다.

그후 코팅 조성물을 시료에 도포한 후 건조하였으며, 도포된 피막을 육안 관찰하였다.

[비교예 1-3]

실시예 1-3에 사용된 ABS/PBT수지 대신 실시예 1에 사용된 ABS수지를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-3을 반복하였다.

[실시예 5-6]

실시예 1의 ABS수지 대신 AES수지(상품명, JSR AES-145 Nippon Goaei Gomu K.K사 제품, 고무 함량 35중량%, 멜트플로 8)(실시예 5) 및 ABS-PVC 수지(상품명, Kaneka Enplex N340, PVC 함량 50중량%, 멜트플로 15)(실시예 6)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하였다.

[비교예 4-5]

실시예 5의 AES/PBT 수지 대신 AES수지(실시예 5에서 사용된 것과 동일한 수지)를 사용하고(비교예 4), 실시예 6에서의 ABS-PVC/PBT 수지 대신 ABS-PVC수지(실시예 6에서 사용된 것과 같은 수지)를 사용(비교예 5)한 것을 제외하고는 실시예 5 및 6을 반복하였다.

[실시예 7-9]

실시예 1의 수지 혼합물에 충격 조절제로서 EEA-MAH고압법 에틸렌 공중합 수지(상품명, Bondine Ax 8060, Sumitomo C.D.F. Kagaku K.K사 제품)(실시예 7), AS-EGM공중합 수지(상품명, Modiper A4407, Nippon Uka K.K사 제품)(실시예 8) 및 SEBS블록 공중합체(상품명, Robaion J6300, Mitsubishi Uka K.K사 제품)(실시예 9)를 각각 배합하여 실시예 1과 동일하게 시료를 제조하였다.

[실시예 10]

실시예 1의 ABS수지 대신 고무 함량이 적은 ABS수지(상품명, Denka ABS QF, Denki Kagaku Kogyo K.K사 제품, 고무 함량 26중량%, 멜트플로 20)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하여 시료를 제조하였다.

[실시예 11]

실시예 1의 ABS/PBT수지 대신 ABS/PBT/폴리카보네이트 수지(중량 평균 분자량 220, 멜트플로 20)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하여 시료를 제조하였다.

하기표 1은 실시예 및 비교예에서 얻은 시료들에 대한 측정 결과를 나타낸 것이다.

본 발명의 수지 조성물로 부터 얻은 성형물 모두는 우수한 코팅 외관을 나타내었다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

전도성 섬유 1-100중량부;에 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 3원 중합체 수지, 이 3원중합체와 폴리비닐클로라이드 수지의 혼합물 및 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌 고무-스티렌 3원중합체 수지로 구성되는 그룹으로부터 선택된 수지 100중량부와 열가소성 폴리에스테르 수지 5-50중량부로된 수지 혼합물;을 배합하여 이루어지는 수지 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 3원 중합체 수지는 아크릴로니트릴 15-25중량%, 부타디엔 25-45중량% 및 스티렌 35-60중량%를 함유함을 특징으로 하는 수지 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌 고무-스티렌 3원중합체 수지는 아크릴로니트릴 15-25중량%, 에틸렌프로필렌 고무 25-45중량% 및 스티렌 35-60중량%를 함유함을 특징으로 하는 수지 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 열가소성 폴리에스테르 수지 10-50중량%가 배합됨을 특징으로 하는 수지 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전도성 섬유는 금속 섬유, 탄소 섬유, 금속-코팅된 탄소 섬유 및 금속-코팅된 유리 섬유로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 1종임을 특징으로 하는 수지 조성물.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 금속 섬유의 직경은 4-60 $\mu$ m임을 특징으로 하는 수지 조성물.

### 청구항 7

제5항에 있어서, 상기 탄소 섬유, 금속-코팅된 탄소 섬유 및 금속-코팅된 유리 섬유의 직경은 6-20 $\mu$ m임을 특징으로 하는 수지 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 3원 중합체 수지와 폴리비닐클로라이드 수지로 된 혼합물은 상기 3원 중합체 30-70중량부와 폴리비닐클로라이드 수지 70-30중량부로 됨을 특징으로 하는 수지 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 폴리비닐클로라이드 수지는 그 중합도가 600-1200임을 특징으로 하는 수지 조성물.