

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-70760

(P2010-70760A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 55/02 (2006.01)	C O 8 L 55/02	4 J 0 0 2
C O 8 L 25/12 (2006.01)	C O 8 L 25/12	
C O 8 L 33/12 (2006.01)	C O 8 L 33/12	
C O 8 K 5/3492 (2006.01)	C O 8 K 5/3492	
C O 8 K 3/00 (2006.01)	C O 8 K 3/00	

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2009-212208 (P2009-212208)	(71) 出願人	500239823
(22) 出願日	平成21年9月14日 (2009.9.14)		エルジー・ケム・リミテッド
(31) 優先権主張番号	10-2008-0091500		大韓民国・ソウル・150-721・ヤングデウングボグ・ヨイドードング・20
(32) 優先日	平成20年9月18日 (2008.9.18)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(74) 代理人	100122161
			弁理士 渡部 崇
		(72) 発明者	柳 濟善
			大韓民国・キョンサンブクド・790-904・ポハン-シ・ナム-グ・オチョン-ウプ・クチョン・2-リ・#25-55

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性、着色性、及び耐スクラッチ性に優れる熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】優れた難燃性、衝撃強度、耐スクラッチ性、着色性、及び表面硬度を有する熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】A) アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン系共重合体10乃至89重量%と、スチレン - アクリロニトリル系共重合体89乃至10重量%と、メチルメタクリレート系重合体1乃至40重量%とからなる基本樹脂100重量部；B) プロモアルキルまたはプロモフェニルシアヌレート系化合物1乃至30重量部；及びC) アンチモン系化合物1乃至20重量部；を含めてなることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

A) アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン系共重合体 10 乃至 89 重量%と、スチレン - アクリロニトリル系共重合体 89 乃至 10 重量%と、メチルメタクリレート系重合体 1 乃至 40 重量%とからなる基本樹脂 100 重量部；

B) プロモアルキルまたはプロモフェニルシアヌレート系化合物 1 乃至 30 重量部；及び

C) アンチモン系化合物 1 乃至 20 重量部；

を含めてなることを特徴とする、難燃性、着色性、及び耐スクラッチ性に優れる熱可塑性樹脂組成物。

10

【請求項 2】

前記アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン系共重合体は、ブタジエン系ゴムが 30 乃至 70 重量%の量で含まれ、乳化グラフト重合で製造され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】

前記スチレン - アクリロニトリル系共重合体は、重量平均分子量が 5 万乃至 15 万であり、アクリロニトリル系単量体が 20 乃至 40 重量%の量で含まれ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 4】

前記メチルメタクリレート系重合体は、重量平均分子量が 5 万乃至 15 万であ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。

20

【請求項 5】

前記プロモフェニルシアヌレート系化合物は、トリス(トリプロモフェニル)シアヌレートであ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 6】

前記アンチモン系化合物は、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、金属アンチモン、及び三塩化アンチモンからなる群から選ばれる 1 種以上であ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 7】

前記熱可塑性樹脂組成物は、衝撃補強剤、活性剤、熱安定剤、滴下防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線遮断剤、顔料、及び無機充填剤からなる群から選ばれる 1 種以上をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、難燃性、着色性、及び耐スクラッチ性に優れる熱可塑性樹脂組成物に関するものであって、より詳しくはアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン系共重合体を含む樹脂に、メチルメタクリレート系重合体、プロモアルキルまたはプロモフェニルシアヌレート系化合物、及びアンチモン系化合物を含むことでシナジー効果を発揮する難燃性、衝撃強度、耐スクラッチ性、着色性、及び表面硬度を有する熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

40

【背景技術】**【0002】**

一般には、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン系樹脂(以下、'ABS樹脂'という)は、アクリロニトリル成分による優秀な剛性及び耐化学性と、ブタジエン及びスチレン成分による優秀な加工性と、機械的強度とによって電気/電子製品、事務用機器などの外装材として広く使用されているが、容易に燃焼される性質があつて火災に弱いという問題がある。

【0003】

50

従って、前記電気／電子製品、事務用機器などに使用されるＡＢＳ樹脂は、火災に対する安定性を保障するために所定の難燃性（難燃規格）が要求される。

【０００４】

前記ＡＢＳ樹脂に難燃性を付与する方法としては、ゴム変性スチレン系樹脂製造時に難燃性単量体を含めて重合する方法や製造されたゴム変性スチレン系樹脂に難燃剤及び難燃補助剤を混合する方法などがある。

【０００５】

前記難燃剤は、ハロゲン系難燃剤と非ハロゲン系難燃剤とで大きく分けられるが、前記非ハロゲン系難燃剤としては窒素系難燃剤及び水酸化系難燃剤などがある。

【０００６】

前記非ハロゲン系難燃剤は、前記ハロゲン系難燃剤に比べて難燃効率が大きく劣って相対的に過量投入しなければならないが、これは必然的にゴム変性スチレン系樹脂の機械的物性を劣らせる。従って、現在ＡＢＳ樹脂に難燃性を付与する最も一般的な方法はハロゲン系難燃剤を使用することである。

【０００７】

前記ハロゲン系難燃剤は、ゴム変性スチレン系樹脂の機械的物性を保持すると同時に難燃性を向上させる効果があるが、この中でブロム系難燃剤は特に効果的である。

【０００８】

しかしながら、難燃性が付与されたＡＢＳ樹脂の場合、ＡＢＳ樹脂自体に入っているブタジエンゴムの特性によって耐スクラッチ性に大きく劣り、従って高光沢の製品を作っても容易にスクラッチになる問題がある。

【０００９】

現在、大部分の難燃ＡＢＳ樹脂の場合、耐スクラッチ性が鉛筆硬度３Ｂまたは４Ｂ程度の水準に留まっているあり様である。

【００１０】

従って、優れる耐スクラッチ性、衝撃強度、及び流動性を保持しながらも難燃性に優れるＡＢＳ樹脂に対する開発が大きく要求される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

前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、ＡＢＳ樹脂を含む樹脂にメチルメタクリレート系重合体、プロモアルキルまたはプロモフェニルシアヌレート系化合物、及びアンチモン系化合物を含むことでシナジー効果を発揮する難燃性、衝撃強度、耐スクラッチ性、着色性、及び表面硬度を有する熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【００１２】

本発明の前記目的及びその他の目的は、以下の構成によって達成することができる。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

前記の目的を達成するために、本発明は、

Ａ）アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン系共重合体１０乃至８９重量％と、スチレン－アクリロニトリル系共重合体８９乃至１０重量％と、メチルメタクリレート系重合体１乃至４０重量％とからなる基本樹脂１００重量部；

Ｂ）プロモアルキルまたはプロモフェニルシアヌレート系化合物１乃至３０重量部；及び

Ｃ）アンチモン系化合物１乃至２０重量部；

を含めてなることを特徴とする難燃性、着色性、及び耐スクラッチ性に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【００１４】

以下、本発明を詳細に説明する。

10

20

30

40

50

【0015】

本発明の難燃性、着色性、及び耐スクラッチ性に優れる熱可塑性樹脂組成物は、

A) アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン系共重合体 10 乃至 89 重量%と、スチレン - アクリロニトリル系共重合体 89 乃至 10 重量%と、メチルメタクリレート系重合体 1 乃至 40 重量%とからなる基本樹脂 100 重量部；

B) プロモアルキルまたはプロモフェニルシアヌレート系化合物 1 乃至 30 重量部；及び

C) アンチモン系化合物 1 乃至 20 重量部；
を含めてなることを特徴とする。

【0016】

前記アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン系共重合体は、特に限定されないが、ブタジエン系ゴムと、アクリロニトリル系単量体と、スチレン系単量体とを乳化グラフト重合した後、これを凝集、脱水、及び乾燥して粉末状態で製造されたものでもあり、望ましくは、単量体及びブタジエン系ゴムの総 100 重量部を基準にして、平均粒径 0.1 乃至 0.5 μm のブタジエン系ゴム 30 乃至 70 重量部と、乳化剤 0.6 乃至 2 重量部と、分子量調節剤 0.2 乃至 1 重量部と、重合開始剤 0.05 乃至 0.5 重量部とからなる混合溶液に、アクリロニトリル系単量体 5 乃至 40 重量部とスチレン系単量体 20 乃至 65 重量部とからなる単量体混合物を連続または一括に投入して乳化グラフト重合した後、これを 5% 硫酸水溶液による凝集、脱水、及び乾燥して粉末状態で製造されたものでもある。

【0017】

前記スチレン - アクリロニトリル系共重合体は、重量平均分子量が 5 万乃至 15 万であり、アクリロニトリル系単量体が 20 乃至 40 重量%で含まれるものが望ましく、単一または 2 種以上混合して使用し得る。

【0018】

前記メチルメタクリレート系重合体は、特に限定されないが、重量平均分子量が 5 万乃至 15 万であるものが望ましいが、ブロム系有機難燃剤のプロモアルキルまたはプロモフェニルシアヌレート系化合物と共に使用される場合、シナジー効果でこれを含めて製造される本発明の熱可塑性樹脂組成物は鉛筆硬度などが著しく向上される。

【0019】

前記メチルメタクリレート系重合体は、前記基本樹脂に対して 1 乃至 40 重量%で含まれるものが望ましいが、1 重量%未満である場合には耐スクラッチ性が低下する問題があり、40 重量%を超える場合には耐衝撃性が低下するといった問題がある。

【0020】

前記プロモアルキルまたはプロモフェニルシアヌレート系化合物は、ブロム系有機難燃剤であって、望ましい例としてトリス(トリプロモフェニル)シアヌレートでもあり、前記基本樹脂 100 重量部を基準にして 1 乃至 30 重量部で含まれるものが望ましいが、この範囲内において製造される熱可塑性樹脂組成物は機械的強度と流動性が低下することなく、優れた熱安定性と耐候性とを有する効果を奏する。

【0021】

参考として、前記トリス(トリプロモフェニル)シアヌレートは、下記化学式 1 の構造を有する化合物である。

【0022】

10

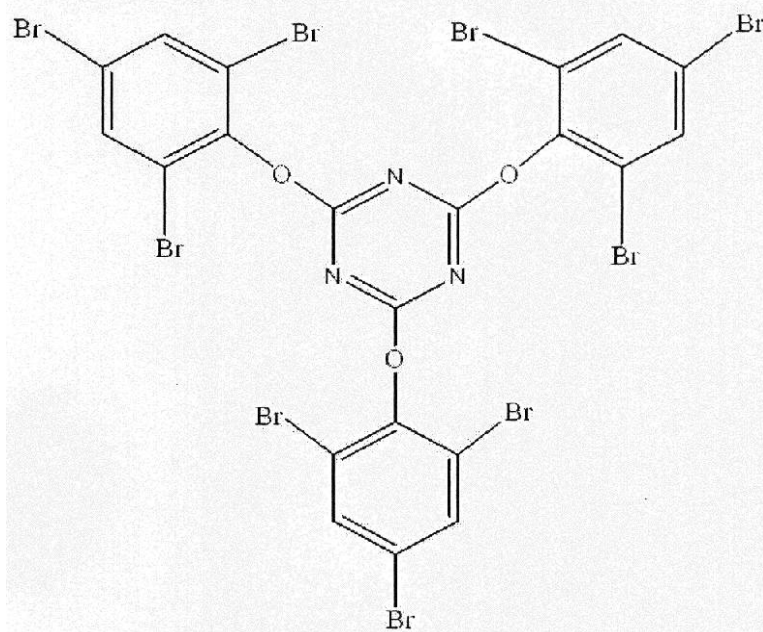
20

30

40

【化 1】

<化学式 1>



10

【0023】

20

前記アンチモン系化合物は難燃補助剤であって、前記ブロム系有機難燃剤と共に使用される場合、シナジー効果によって、製造される熱可塑性樹脂組成物の難燃性を大きく向上させる。

【0024】

前記アンチモン系化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、金属アンチモン、または三塩化アンチモンなどを使用することが望ましいが、三酸化アンチモンを使用するのがさらに望ましい。

【0025】

前記アンチモン系化合物は、前記基本樹脂 100 重量部に対して 1 乃至 20 重量部で含まれるものが望ましいが、この範囲内において製造される熱可塑性樹脂組成物は衝撃強度が低下することなく、優れた難燃性を有する効果を奏する。

30

【0026】

前記熱可塑性樹脂組成物は、添加剤として、衝撃補強剤、活性剤、熱安定剤、滴下防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線遮断剤、顔料、及び無機充填剤とからなる群から選ばれる 1 種以上をさらに含むことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明の理解を助けるために望ましい実施例を提示しているが、下記実施例は本発明を例示するのみならず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内において当業者にとって多様な変更及び修正が可能であることは明らかであり、このような変形及び修正が添付された特許請求範囲に属することも当然である。

40

【0028】

<実施例>

[実施例 1]

平均粒径 0.3 μm のブタジエンゴムラテックスを使用して乳化グラフト重合で製造された ABS 共重合体 (DP270、LG 化学製造) 20 重量%と、アクリロニトリルの含量が 25 重量%であり重量平均分子量が 12 万であるスチレン-アクリロニトリル共重合体 70 重量%と、重量平均分子量が 13 万程度であるメチルメタクリレート重合体 (EH910、LG MMA 製造) 10 重量%とからなる基本樹脂 100 重量部に、ブロム系有機難燃剤のトリス (トリプロモフェニル) シアヌレート 20 重量部と、難燃補助剤の三酸化アンチモン 3 重

50

量部と、黒色着色剤 3 重量部と、酸化防止剤 0.3 重量部と、活性剤 1.5 重量部と、滴下防止剤 0.1 重量部とを添加し、ヘンシェルミキサーを用いて均一に混合した後、二軸押出機を通じてペレット形態の熱可塑性樹脂組成物を製造した。前記ペレット形態の熱可塑性樹脂組成物を射出成型して物性及び難燃試験のための試験片として製造した。

【0029】

[実施例 2]

前記実施例 1 において、スチレン - アクリロニトリル共重合体 60 重量%、メチルメタクリレート重合体 20 重量%を使用したことを除いては前記実施例 1 と同一な方法で施した。

【0030】

10

[比較例 1]

前記実施例 2 において、ブロム系有機化合物難燃剤としてテトラブロモビスフェノール A を使用し、ブロム含量を同一にするために 23.5 重量部を使用したことを除いては、前記実施例 2 と同一な方法で施した。

【0031】

[比較例 2]

前記実施例 2 において、ブロム系有機化合物難燃剤としてノンキャップ (Non-Cap) 形態の臭素化エポキシオリゴマーを使用し、ブロム含量を同一にするために 24 重量部を使用したことを除いては、前記実施例 2 と同一な方法で施した。

【0032】

20

[比較例 3]

前記実施例において、メチルメタクリレート重合体 20 重量%の代わりにメチルメタクリレート - スチレン - アクリロニトリル共重合体 (LG 化学製造) 20 重量%を使用したことを除いては、前記実施例 2 と同一な方法で施した。

【0033】

[比較例 4]

前記実施例 2 において、メチルメタクリレート重合体 20 重量%を使用しないことを除いては、前記実施例 2 と同一な方法で施した。

【0034】

< 試験例 >

30

前記実施例 1 乃至 2 及び比較例 1 乃至 4 で製造した熱可塑性樹脂組成物の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 に示した。

【0035】

* 衝撃強度 (Notched Izod Impact Strength) : 1/8 試片を用いて ASTM D-256 に基づいて測定した。

* 鉛筆硬度 (Pencil Hardness) : ASTM D-3365 に基づいて測定した。

* 着色度 (Colorability) : カラーメーター (SUGA Color Computer) を用いて黒色を基準にして着色剤 3 重量部に対する着色度を測定して L、a、b 値で表示するが、この中で L 値は明るさを示す寸法で値が低いほど黒色の程度が強いことを表す。

* 難燃度 (Vertical Flammability) : UL-94 に基づいて測定した。

40

【0036】

【表 1】

< 表 1 >

区分	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
衝撃強度	10.5	10.1	6.7	5.4	9.9	9.5
鉛筆硬度	HB	HB~F	2B	2B	B	2B
着色度(L)	22.78	22.68	23.41	23.12	23.15	22.91
難燃度 (1/12")	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0

【0037】

50

表 1 に示したように、本発明のメチルメタクリレート重合体及びブロム系有機難燃剤としてトリス（トリプロモフェニル）シアヌレートを含む熱可塑性樹脂組成物（実施例 1、2）は、衝撃強度、鉛筆硬度（耐スクラッチ性）、着色度（L）、及び難燃度の全てにおいて優れていることが確認できたが、ブロム系有機難燃剤としてトリス（トリプロモフェニル）シアヌレートの代わりにテトラプロモビスフェノール A または臭素化エポキシオリゴマーを使用した場合（比較例 1、2）は、衝撃強度、鉛筆硬度、及び着色度が著しく低下し、メチルメタクリレート重合体の代わりにメチルメタクリレート - スチレン - アクリロニトリル共重合体を使用した場合（比較例 3）は、鉛筆硬度及び着色度が低下し、特に難燃度が低下し、メチルメタクリレート重合体を含まない場合（比較例 4）は鉛筆硬度が非常に低くなることが確認できた。

10

【産業上の利用可能性】

【0038】

前記から調べてみたように、本発明によると、ABS 樹脂を含む樹脂にメチルメタクリレート系重合体、プロモアルキルまたはプロモフェニルシアヌレート系化合物、及びアンチモン系化合物を含むことでシナジー効果を発揮する難燃性、衝撃強度、耐スクラッチ性、美しい外観設計ができる着色性、及び表面硬度を有する熱可塑性樹脂組成物が提供されるといった効果がある。

フロントページの続き

(72)発明者 南 基榮

大韓民国・チョルラナム - ド・ 5 5 0 - 7 6 0 ・ ヨス - シ・ドゥンドク - ドン・(番地なし)・ジ
ュンアン・ハイツ・アパート・ 8 - 1 1 0 4

(72)発明者 黄 龍淵

大韓民国・テジョン・ 3 0 5 - 3 3 0 ・ ユソン - グ・ジジョク - ドン・ # 8 8 0 ・ ヨルメ・マウル
・アパート・ 6 0 3 - 6 0 1

(72)発明者 徐 裕錫

大韓民国・チョルラナム - ド・ 5 5 5 - 0 5 0 ・ ヨス - シ・アンサン - ドン・ 4 3 5 ・ エルジー・
ドウオン・サタエク・ 2 - 2 0 6

(72)発明者 金 鉉國

大韓民国・ソウル・ 1 5 6 - 7 7 1 ・ ドンジャク - グ・サダン・ 2 - ドン・(番地なし)・シンド
ンガ・アパート・ 4 0 3 - 5 0 1

(72)発明者 宋 明洙

大韓民国・チョルラナム - ド・ 5 5 5 - 0 5 0 ・ ヨス - シ・アンサン - ドン・ 4 3 5 ・ エルジー・
ケム・アンサン・サタエク・ドミトリー・エクステンション・ 3 1 5

F ターム(参考) 4J002 BC06X BG053 BN15W DA117 DD077 DE127 EU186 FD136 FD137 GQ00