



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0036594  
(43) 공개일자 2020년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 55/02 (2006.01) C08F 279/04 (2006.01)  
C08K 3/22 (2006.01) C08L 23/28 (2006.01)  
C08L 25/12 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08L 55/02 (2013.01)  
C08F 279/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0116430  
(22) 출원일자 2018년09월28일  
심사청구일자 2019년09월27일

(71) 출원인  
롯데첨단소재(주)  
전라남도 여수시 여수산단로 334-27 (평여동)

(72) 발명자  
황동근  
경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

최우진  
경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품

**(57) 요약**

(A) 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 20 중량% 내지 30 중량%; (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 15 중량% 내지 25 중량%; (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 25 중량% 내지 35 중량%; (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체 10 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여, (E) 브롬화 에폭시 수지 20 중량부 내지 30 중량부, (F) 삼산화 안티몬 2 중량부 내지 8 중량부, (G) 염소화 폴리에틸렌 수지 1 중량부 내지 5 중량부, 및 (H) 중량평균분자량이 1,000,000 이상인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 3 중량부 내지 6 중량부를 포함하는 열가소성 수지 조성물, 및 이를 이용한 성형품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08K 3/2279* (2013.01)

*C08L 23/286* (2013.01)

*C08L 25/12* (2013.01)

*C08L 63/00* (2013.01)

*C08F 2500/21* (2013.01)

*C08F 2500/24* (2013.01)

*C08L 2205/025* (2013.01)

*C08L 2205/03* (2013.01)

(72) 발명자

**권기혜**

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

**김영호**

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (A) 고무질 중합체 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 20 중량% 내지 30 중량%;
- (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 15 중량% 내지 25 중량%;
- (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 25 중량% 내지 35 중량%;
- (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체 10 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여,
- (E) 브롬화 에폭시 수지 20 중량부 내지 30 중량부,
- (F) 삼산화 안티몬 2 중량부 내지 8 중량부,
- (G) 염소화 폴리에틸렌 수지 1 중량부 내지 5 중량부, 및
- (H) 증량평균분자량 1,000,000 g/mol 이상의 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 3 중량부 내지 6 중량부를 포함하는 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 2

제1항에서,

상기 (A) 고무질 중합체 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및

아크릴로니트릴과 스티렌이 상기 코어에 그래프트 중합되어 형성된 셸을 포함하는 코어-셸 구조를 가지는 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 3

제1항에서,

상기 (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 다분산지수(Polydispersity index, PDI)가 3 이상인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 4

제1항에서,

상기 (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지는,

부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및

아크릴로니트릴과 스티렌이 상기 코어에 그래프트 중합되어 형성된 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 분산상과 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상을 포함하는 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 5

제4항에서,

상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상을 이루는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 6

제4항에서,

상기 (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 100 중량%를 기준으로,

상기 코어-셸 구조의 분산상은 10 중량% 내지 20 중량%로 포함되고, 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상은 80 중량% 내지 90 중량%로 포함되는 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 7

제1항에서,

상기 (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌 50 중량% 내지 80 중량%, 시안화 비닐 화합물 10 중량% 내지 50 중량% 및 방향족 비닐 화합물 0 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 8

제7항에서,

상기 (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체에서, 상기 방향족 비닐 화합물은 할로겐 또는 C1 내지 C10 알킬기로 치환 또는 비치환된 스티렌(단, 알파-메틸스티렌을 포함하지 않음) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 시안화 비닐 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 9

제7항에서,

상기 (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 10

제1항에서,

상기 (H) 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량평균 분자량이 5,000,000 g/mol 내지 10,000,000 g/mol인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 11

제1항에서,

상기 (E) 브롬화 에폭시 수지는 중량평균 분자량이 800 g/mol 내지 12,000 g/mol 인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 12

제1항에서,

상기 (G) 염소화 폴리에틸렌 수지 100 중량%를 기준으로, 염소가 28 중량% 내지 40 중량%로 포함되어 있는 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 13

제1항에서,

핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 활제, 이형제, 향균제, 산화 방지제, 자외선 안정제, 정전기 방지제, 안료, 염료 중에서 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 더 포함하는 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 14

제1항 내지 13항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물을 이용한 성형품.

**청구항 15**

제14항에서,

ISO 306 B50에 의거하여 5kg 하중, 50℃/hr 승온속도 조건으로 측정된 비카트 연화 온도가 96℃ 이상인 성형품.

**청구항 16**

제14항에서,

UL94 규격에 따라 측정된 난연도가 V-1 등급 이상인 성형품.

**청구항 17**

제14항에서,

ASTM D523에 따라 60° 에서 측정된 광택도가 60 GU 이하인 성형품.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 수지로 대표되는 스티렌계 수지는 그 우수한 성형성, 기계적 특성, 외관, 2차 가공성 등으로 인해 자동차, 가전, OA기기 등에 있어서 광범위하게 사용되고 있다.

[0003] 스티렌계 수지를 이용한 성형품은 도장/무도장이 요구되는 여러 제품에 광범위하게 적용될 수 있으며, 예를 들어 자동차용 내/외장재 등에 적용될 수 있다.

[0004] 최근 유럽 등지에서 자동차의 화재 사고로 인한 인명 피해를 방지하기 위한 방안으로 자동차용 내/외장재에 대한 난연 규격을 더욱 강화하는 경향이 있다. 예컨대 유럽에서는 Regulation No. 118-03 등과 같이 기존 대비 강화된 난연 규격을 요구하고 있다.

[0005] 따라서, 강화된 난연 규격을 만족시키면서도, 저광성과 외관을 우수하게 유지할 수 있는 스티렌계 수지의 개발이 필요한 실정이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 강화된 난연 규격을 만족시키면서도, 저광성과 외관을 우수하게 유지할 수 있는 열가소성 수지 조성물, 및 이를 이용한 성형품을 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 일 구현예에 따르면, (A) 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 20 중량% 내지 30 중량%; (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 15 중량% 내지 25 중량%; (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 25 중량% 내지 35 중량%; (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체 10 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여, (E) 브롬화 에폭시 수지 20 중량부 내지 30 중량부, (F) 삼산화 안티몬 2 중량부 내지 8 중량부, (G) 염소화 폴리에틸렌 수지 1 중량부 내지 5 중량부, 및 (H) 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 3 중량부 내지 6 중량부를 포함하는 열가소성 수지 조성물이 제공된다.

[0008] 상기 (A) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및 아크릴로니트릴과 스티렌이 상기 코어에 그래프트 중합되어 형성된 셸을 포함하는 코어-셸 구조를 가질 수 있다.

- [0009] 상기 (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 다분산지수(Polydispersity index, PDI)는 3 이상일 수 있다.
- [0010] 상기 (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지는, 부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및 아크릴로니트릴과 스티렌이 상기 코어에 그래프트 중합되어 형성된 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 분산상과 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상을 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상을 이루는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있다.
- [0012] 상기 (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 100 중량%를 기준으로, 상기 코어-셸 구조의 분산상은 10 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있고, 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상은 80 중량% 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.
- [0013] 상기 (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌 50 중량% 내지 80 중량%, 시안화 비닐 화합물 10 중량% 내지 50 중량% 및 방향족 비닐 화합물 0 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다.
- [0014] 상기 (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체에서, 상기 방향족 비닐 화합물은 할로겐 또는 C1 내지 C10 알킬기로 치환 또는 비치환된 스티렌(단, 알파-메틸스티렌을 포함하지 않음) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 시안화 비닐 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0015] 상기 (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있다.
- [0016] 상기 (H) 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량평균분자량이 5,000,000 g/mol 내지 10,000,000 g/mol일 수 있다.
- [0017] 상기 (E) 브롬화 에폭시 수지는 중량평균분자량이 800 g/mol 내지 12,000 g/mol 일 수 있다.
- [0018] 상기 (G) 염소화 폴리에틸렌 수지 100 중량%를 기준으로, 염소는 28 중량% 내지 40 중량%로 포함될 수 있다.
- [0019] 상기 열가소성 수지 조성물은 핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 활제, 이형제, 향균제, 산화 방지제, 자외선 안정제, 정전기 방지제, 안료, 염료 중에서 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 한편, 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물을 이용한 성형품이 제공될 수 있다.
- [0021] 상기 성형품은 ISO 306 B50에 의거하여 5 kg 하중, 50 °C/hr 승온속도 조건으로 측정된 비카트 연화 온도가 96 °C 이상일 수 있다.
- [0022] 상기 성형품은 UL94 규격에 따라 측정된 난연도가 V-1 등급 이상일 수 있다.
- [0023] 상기 성형품은 ASTM D523에 따라 60° 에서 측정된 광택도가 60 GU 이하일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0024] 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물과 이를 이용한 성형품은 기존 대비 강화된 난연 규격을 만족시키면서도, 저광 특성과 외관을 우수하게 유지할 수 있는 바, 도장, 무도장으로 사용하는 여러 가지 제품의 성형에 광범위하게 적용될 수 있으며, 특히, 자동차 내장재 등의 용도에 유용하게 적용될 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0025] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 첨부된 청구범위에 의해 정의될 뿐이다.
- [0026] 본 발명에 있어서는 특별히 언급하지 않는 한 평균 입경이란 체적평균 직경이고, 동적 광산란(Dynamic light scattering) 분석기기를 이용하여 측정된 Z-평균 입경을 의미한다.
- [0028] 일 구현예에 따르면, (A) 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 20 중량% 내지 30 중량%; (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 15 중량% 내지 25 중

량%; (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수치 25 중량% 내지 35 중량%; (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체 10 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 기초 수치 100 중량부에 대하여, (E) 브롬화 에폭시 수치 20 중량부 내지 30 중량부, (F) 삼산화 안티몬 2 중량부 내지 8 중량부, (G) 염소화 폴리에틸렌 수치 1 중량부 내지 5 중량부, 및 (H) 중량평균분자량 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 3 중량부 내지 6 중량부를 포함하는 열가소성 수치 조성물이 제공된다.

[0029] 이하, 상기 열가소성 수치 조성물에 포함되는 각 성분 에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0030] **(A) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체**

[0031] 일 구현예에서, (A) 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 열가소성 수치 조성물에 우수한 내충격성을 부여한다.

[0032] 일 구현예에서 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체 성분으로 된 코어(core)와 그 코어를 주위로 상기 고무질 중합체에 아크릴로니트릴 및 스티렌 단량체 혼합물을 그래프트 공중합 반응시켜 셸(shell)을 형성한 코어-셸(core-shell) 구조를 가질 수 있다.

[0033] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체에 스티렌과 아크릴로니트릴을 첨가하고 유화중합, 괴상중합 등 통상의 중합방법을 통해 그래프트 공중합함으로써 제조될 수 있다.

[0034] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 100 중량%에 대하여, 상기 부타디엔계 고무질 중합체 코어는 40 중량% 내지 60 중량%, 셸은 40 중량% 내지 60 중량% 포함되어 있을 수 있다. 한편, 상기 셸은 상기 스티렌 및 아크릴로니트릴이 6 : 4 내지 8 : 2의 중량비로 포함될 수 있다.

[0035] 상기 부타디엔계 고무질 중합체는 부타디엔 고무질 중합체, 부타디엔-스티렌 고무질 중합체, 부타디엔-아크릴로니트릴 고무질 중합체, 부타디엔-아크릴레이트 고무질 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0036] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 고무질 중합체의 평균 입경이 예를 들어 200 nm 내지 350 nm, 예를 들어 250 nm 내지 300 nm일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우 열가소성 수치 조성물은 우수한 내충격성 및 외관 특성을 확보할 수 있다.

[0037] 한편, 기초 수치 100 중량%를 기준으로, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 20 중량% 이상, 예를 들어 22 중량% 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 30 중량% 이하, 예를 들어 28 중량% 이하, 예를 들어 26 중량% 이하 포함될 수 있으며, 예를 들어 20 중량% 내지 30 중량%, 예를 들어 22 중량% 내지 28 중량%로 포함될 수 있다.

[0038] 열가소성 수치 조성물 내 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체가 20 중량% 미만일 경우 열가소성 수치 조성물이 의도한 기계적 특성, 내열성, 성형성, 2차 가공성 등을 달성하기 어렵고, 30 중량%를 초과할 경우 열가소성 수치 조성물의 내열성이 저하될 우려가 있다.

[0039] **(B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체**

[0040] 일 구현예에서, (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 분지형으로 개질시키거나, 스티렌과 아크릴로니트릴을 공중합시 다관능성 개시제를 사용하여 분지형으로 제조한 것을 의미한다. 구체적으로, 일 구현예에서는 다분산지수(Polydispersity index, PDI)가 3 이상인 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 사용할 수 있다.

[0041] 상기 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 연신 특성이 우수하여 열가소성 수치 조성물의 성형성, 예를 들어 시트(sheet) 압출 특성을 증가시킬 수 있다.

[0042] 일 구현예에서, 상기 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 100 중량%에 대하여 아크릴로니트릴은 20 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 또한, 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량평균분자량이 300,000 g/mol 내지 500,000 g/mol 일 수 있다.

[0043] 한편, 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 2종 이상의 서로 다른 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 포함할 수 있다. 이를 통해 열가소성 수치 조성물의 성형성을 더욱 개선할 수 있다.

[0044] 한편, 기초 수치 100 중량%를 기준으로, 상기 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 15 중량% 이상, 예를

들어 20 중량% 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 25 중량% 이하, 예를 들어 23 중량% 이하 포함될 수 있으며, 예를 들어 15 중량% 내지 25 중량%, 예를 들어 20 중량% 내지 23 중량%로 포함될 수 있다.

[0045] 열가소성 수지 조성물 내 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체가 15 중량% 미만일 경우 열가소성 수지 조성물의 성형성이 저하될 우려가 있고, 25 중량%를 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 물성들 간 균형이 깨어질 우려가 있다.

[0046] **(C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지**

[0047] 일 구현예에서, (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지는 부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및 아크릴로니트릴과 스티렌이 상기 코어에 그래프트 중합되어 형성된 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 분산상과 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상을 포함할 수 있다.

[0048] 일 구현예에서, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지는 열가소성 수지 조성물에 우수한 내충격성 및 저광 특성을 부여한다.

[0049] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지는 부타디엔계 고무질 중합체와 아크릴로니트릴, 스티렌 3개 성분의 현탁 또는 괴상중합을 통해 제조될 수 있다.

[0050] 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상을 이루는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있다.

[0051] 상기 부타디엔계 고무질 중합체는 부타디엔 고무질 중합체, 부타디엔-스티렌 고무질 중합체, 부타디엔-아크릴로니트릴 고무질 중합체, 부타디엔-아크릴레이트 고무질 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0052] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔 스티렌 공중합체 수지는, 고무질 중합체의 평균 입경이 예를 들어 1,000 nm 내지 5,000 nm, 예를 들어 1,000 nm 내지 4,000 nm, 예를 들어 1,000 nm 내지 3,000 nm일 수 있다.

[0053] 상기 연속상을 이루고 있는 분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량평균분자량이 예를 들어 50,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 예를 들어 50,000 g/mol 내지 200,000 g/mol, 예를 들어 50,000 g/mol 내지 150,000 g/mol, 예를 들어 50,000 g/mol 내지 100,000 g/mol일 수 있다.

[0054] 기초 수지 100 중량%을 기준으로, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지는 25 중량% 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 35 중량% 이하, 예를 들어 30 중량% 이하 포함될 수 있으며, 예를 들어 25 중량% 내지 35 중량%, 예를 들어 25 중량% 내지 30 중량% 포함될 수 있다.

[0055] 한편, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 100 중량%을 기준으로, 상기 코어-셸 구조의 분산상은 10 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있고, 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체임) 연속상은 80 중량% 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.

[0056] 열가소성 수지 조성물 내 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지가 25 중량% 미만일 경우 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 및 저광 특성이 저하될 우려가 있고, 35 중량%을 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 물성들 간 균형이 깨어질 우려가 있다.

[0057] **(D) 알파-메틸스티렌계 공중합체**

[0058] 일 구현예에서, (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체는 열가소성 수지 조성물의 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0059] 일 구현예에서, 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌 50 중량% 내지 80 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다. 일 구현예에서, 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌 50 중량% 내지 80 중량%, 시안화 비닐 화합물 10 중량% 내지 50 중량% 및 방향족 비닐 화합물 0 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다.

[0060] 상기 알파-메틸스티렌계 공중합체에서, 상기 방향족 비닐 화합물은 할로젠 또는 C1 내지 C10 알킬기로 치환 또는 비치환된 스티렌(단, 알파-메틸스티렌을 포함하지 않음) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 상기 시안화 비닐 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0061] 일 구현예에서, 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌 50 중량% 내지 80 중량%, 아크릴로니트릴 10 중

량% 내지 50 중량% 및 스티렌 0 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체, 즉 알파-메틸스티렌-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있다.

[0062] 일 구현예에서, 알파-메틸스티렌계 공중합체의 중량평균분자량은 예를 들어 50,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 예를 들어 100,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 예를 들어 100,000 g/mol 내지 200,000 g/mol 일 수 있다.

[0063] 일 구현예에서, 알파-메틸스티렌계 공중합체는 통상의 제조방법, 예를 들면, 유화중합, 현탁중합, 용액중합 및 피상중합 등을 이용하여 제조될 수 있다.

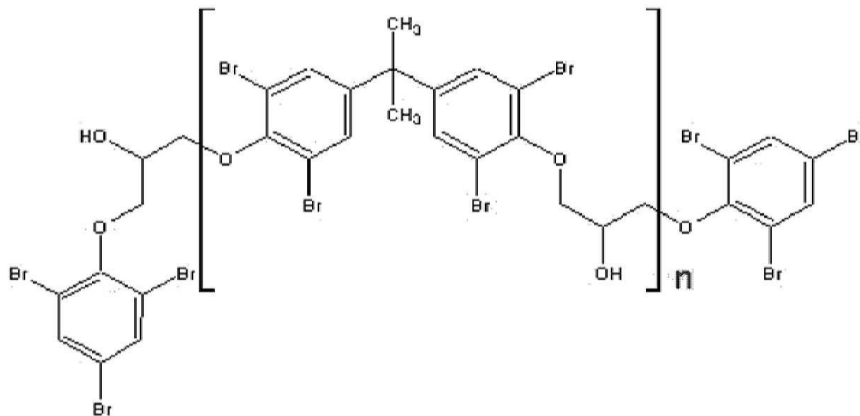
[0064] 일 구현예에서, 알파-메틸스티렌계 공중합체는 기초 수지 100 중량%을 기준으로 10 중량% 이상, 예를 들어 20 중량% 이상, 예를 들어 25 중량% 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 40 중량% 이하, 예를 들어 35 중량% 이하, 예를 들어 30 중량% 이하로 포함될 수 있으며, 예를 들어 10 중량% 내지 40 중량%, 예를 들어 20 중량% 내지 35 중량%, 예를 들어 25 중량% 내지 35 중량%, 예를 들어 25 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[0065] 상기 알파-메틸스티렌계 공중합체가 10 중량% 미만이면 열가소성 수지 조성물의 내열성이 저하될 우려가 있고, 40 중량%을 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 내충격성 및 외관 특성이 저하될 우려가 있다.

[0066] **(E) 브롬화 에폭시 수지**

[0067] 일 구현예에서, (E) 브롬화 에폭시 수지는 열가소성 수지 조성물에 난연성을 부여한다. 브롬화 에폭시 수지로는 예를 들어 하기 화학식 1로 표시되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않고 공지된 다양한 브롬화 에폭시 수지를 사용할 수 있다.

**화학식 1**



[0068] 화학식 1에서, n은 0 내지 20의 정수이다.

[0069] 일 구현예에서, 상기 브롬화 에폭시 수지의 중량평균분자량은 예를 들어 800 g/mol 내지 12,000 g/mol, 예를 들어 1,000 g/mol 내지 5,000 g/mol 일 수 있다.

[0070] 기초 수지 100 중량부에 대하여, 상기 브롬화 에폭시 수지는 예를 들어 적어도 20 중량부 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 30 중량부 이하, 예를 들어 25 중량부 이하 포함될 수 있으며, 예를 들어 20 중량부 내지 30 중량부, 예를 들어 20 중량부 내지 25 중량부로 포함될 수 있다.

[0071] 열가소성 수지 조성물 내 브롬화 에폭시 수지가 20 중량부 미만일 경우 열 가소성 수지 조성물의 난연성 향상 효과가 미미하고, 30 중량부를 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 난연성은 우수할 수 있으나 내충격성이 저하될 우려가 있다.

[0072] 열가소성 수지 조성물 내 브롬화 에폭시 수지가 20 중량부 미만일 경우 열 가소성 수지 조성물의 난연성 향상 효과가 미미하고, 30 중량부를 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 난연성은 우수할 수 있으나 내충격성이 저하될 우려가 있다.

[0073] **(F) 삼산화 안티몬**

[0074] 일 구현예에서, (F) 삼산화 안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)은 전술한 브롬화 에폭시 수지와 상승 작용을 일으켜 열가소성 수지 조성물의 난연성을 향상시킬 수 있다.

[0075] 상기 삼산화 안티몬은, 예를 들어 5.0 g/cm<sup>3</sup> 내지 6.0 g/cm<sup>3</sup>, 예를 들어 5.4 g/cm<sup>3</sup> 내지 5.7 g/cm<sup>3</sup>의 비중을 가

질 수 있다.

[0076] 상기 삼산화 안티몬은 예를 들어 1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ , 예를 들어 1  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ , 예를 들어 1  $\mu\text{m}$  내지 3  $\mu\text{m}$ 의 평균 입경(D50)을 가질 수 있다.

[0077] 기초 수지 100 중량부에 대하여, 상기 삼산화 안티몬은 예를 들어 2 중량부 이상, 예를 들어 3 중량부 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 8 중량부 이하, 예를 들어 7 중량부 이하, 예를 들어 6 중량부 이하, 예를 들어 5 중량부 이하 포함될 수 있으며, 예를 들어 2 중량부 내지 8 중량부, 예를 들어 2 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

[0078] 열가소성 수지 조성물 내 삼산화 안티몬이 2 중량부 미만일 경우 브롬화 에폭시 수지와와의 상승 효과를 통한 난연성 향상을 기대하기 어렵고, 8 중량부를 초과할 경우 난연성을 제외한 열가소성 수지 조성물의 다른 물성들이 의도치 않게 저하될 우려가 있다.

[0079] **(G) 염소화 폴리에틸렌 수지**

[0080] 일 구현예에서, (G) 염소화 폴리에틸렌 수지는 열가소성 수지 조성물의 내충격성을 향상시키고 연소 시 연소물의 적하를 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 브롬화 에폭시 수지, 삼산화 안티몬과 함께 열가소성 수지 조성물의 난연성을 향상시킬 수 있다.

[0081] 일 구현예에서, 염소화 폴리에틸렌 수지 100 중량%에 대하여, 염소는 예를 들어 28 중량% 내지 40 중량%로 포함될 수 있다. 염소가 28 중량% 미만인 경우 열가소성 수지 조성물의 난연성이 저하될 우려가 있다. 한편, 염소가 40 중량%를 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 열안정성을 저해할 우려가 있다.

[0082] 기초 수지 100 중량부에 대하여, 상기 염소화 폴리에틸렌 수지는 예를 들어 1 중량부 이상, 예를 들어 2 중량부 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 5 중량부 이하, 예를 들어 4 중량부 이하 포함될 수 있으며, 예를 들어 1 중량부 내지 5 중량부, 예를 들어 2 중량부 내지 4 중량부로 포함될 수 있다.

[0083] 열가소성 수지 조성물 내 염소화 폴리에틸렌 수지가 1 중량부 미만일 경우 열가소성 수지 조성물의 적하방지, 및 난연성이 저하될 우려가 있고, 5 중량부를 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 열안정성이 저하될 우려가 있다.

[0084] **(H) 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체**

[0085] 일 구현예에서, (H) 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 열가소성 수지 조성물의 저광 특성과 시트 압출 특성을 향상시킬 수 있다.

[0086] 일 구현예에 따른 상기 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량평균분자량이 적어도 1,000,000 g/mol 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 예를 들어 5,000,000 g/mol 내지 10,000,000 g/mol, 예를 들어 5,000,000 g/mol 내지 9,000,000 g/mol, 예를 들어 5,000,000 g/mol 내지 8,000,000 g/mol, 예를 들어 5,000,000 g/mol 내지 7,000,000 g/mol, 예를 들어 5,000,000 g/mol 내지 6,000,000 g/mol인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 사용할 수 있다.

[0087] 일 구현예에 따른 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 기초 수지 100 중량부에 대하여, 예를 들어 3 중량부 내지 6 중량부, 예를 들어 3 중량부 내지 5 중량부, 예를 들어 3 중량부 내지 4 중량부 포함될 수 있다.

[0088] 상기 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체가 3 중량부 미만 포함될 경우 열가소성 수지 조성물의 저광 특성 향상 효과가 발현되지 못하고, 6 중량부를 초과할 경우 오히려 열가소성 수지 조성물의 성형성과 생산성이 저하될 우려가 있다.

[0089] **(I) 기타 첨가제**

[0090] 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 성분 (A) 내지 (H) 외에도, 난연성, 저광성, 및 외관 특성을 우수하게 유지하는 조건 하에 각 물성들 간의 균형을 맞추기 위해, 혹은 상기 열가소성 수지 조성물의 최종 용도에 따라 필요한 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0091] 구체적으로, 상기 첨가제로서는, 핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 활제, 이형제, 항균제, 산화 방지제, 자외선 안정제, 정전기 방지제, 안료, 염료 등이 사용될 수 있고 이들은 단독으로 혹은 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0092] 이들 첨가제는, 열가소성 수지 조성물의 물성을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 포함될 수 있고, 구체적으로

는 기초 수지 100 중량부에 대하여 20 중량부 이하로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0093] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 열가소성 수지 조성물을 제조하는 공지의 방법에 의해서 제조될 수 있다.
- [0094] 예를 들어, 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 본 발명의 구성 성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후 압출기 내에서 용융 혼련하여 펠렛(pellet) 형태로 제조할 수 있다.
- [0095] 본 발명의 일 구현예에 의한 성형품은 상술한 열가소성 수지 조성물로부터 제조될 수 있다.
- [0096] 일 구현예에서, 상기 성형품은 ISO 306 B50에 의거하여 5kg 하중, 50℃/hr 승온속도 조건으로 측정된 비카트 연화 온도가 96℃ 이상, 예를 들어 97℃ 이상, 예를 들어 98℃ 이상일 수 있다.
- [0097] 일 구현예에서, 상기 성형품은 UL94 규격에 따라 측정된 난연도가 V-1 등급 이상을 만족할 수 있다.
- [0098] 일 구현예에서, 상기 성형품은 ASTM D523에 따라 60° 에서 측정된 광택도가 60 GU 이하, 예를 들어 50 GU 이하일 수 있다.
- [0099] 상기 열가소성 수지 조성물은 고도의 난연성 규격을 만족하면서도 우수한 외관 특성과 저광성을 나타내므로 도장, 무도장으로 사용하는 여러 가지 제품에 광범위하게 적용될 수 있으며, 특히, 우수한 외관 특성과 저광성이 요구되는 자동차 내장재 등의 용도에 유용하게 적용될 수 있다.

[0101] 이하에서 본 발명을 실시예 및 비교예를 통하여 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예 및 비교예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0102] **실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 4**

[0103] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 4의 열가소성 수지 조성물은 하기 표 1 에 기재된 성분 함량비에 따라 제조되었다.

[0104] 표 1에서, (A), (B), (C), (D)는 기초 수지에 포함되는 것으로 기초 수지 총 중량을 기준으로 중량%로 나타내었고, (E), (F), (G) 및 (H)는 기초 수지에 첨가되는 것으로서 기초 수지 100 중량부에 대한 중량부로 나타내었다.

[0105] 표 1에 기재된 성분을 건식 혼합하고 이축 압출기(L/D=36, φ=45mm)의 공급부에 정량적으로 연속 투입하여 용융/혼련하였다. 이어서 이축 압출기를 통해 펠렛화된 열가소성 수지 조성물을 약 80℃에서 약 4 시간 동안 건조한 후, 실린더 온도 약 220℃, 금형 온도 약 60℃의 6 oz 사출 성형기를 사용하여 두께 2 mm의 난연성 평가용 시편과, 두께 3 mm의 기타 물성 평가용 시편을 각각 제작하였다.

**표 1**

[0106]

	구분	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
기초 수지	(A)	24	24	24	24	24	24
	(B)	21	16	46	21	26	46
	(C)	30	30	30	25	20	-
	(D)	25	30	-	30	30	30
	(E)	23.0	23.0	25.5	25.5	23.0	25.5
	(F)	3.5	3.5	5.0	5.0	3.5	5.0
	(G)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	(H)	4.0	3.5	5.0	-	4.0	4.0

[0107] 상기 표 1 에 기재된 각 구성에 대한 설명은 다음과 같다.

[0108] (A) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체

[0109] 부타디엔 고무질 중합체로 이루어진 코어(평균 입경: 250 nm) 58 중량%, 및 아크릴로니트릴과 스티렌이 상기 코어에 그래프트 중합되어 형성된 셸 42 중량%를 포함하는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 (롯데첨단소재社)

- [0110] (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체
- [0111] 스티렌 71 중량%와 아크릴로니트릴 29 중량%로 이루어져 있으며, 중량평균 분자량이 350,000 g/mol이고, 다분산 지수가 3.3인 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (롯데첨단소재社)
- [0112] (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지
- [0113] 평균 입경이 2,000 nm인 부타디엔 고무질 중합체로 이루어진 코어 및 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 분산상이 16 중량%이고, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(중량평균 분자량이 70,000 g/mol이며, 분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체임)로 이루어진 분산상이 84 중량%인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 (롯데첨단소재社)
- [0114] (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체
- [0115] 스티렌 19 중량%, 아크릴로니트릴 27 중량%, 및 알파-메틸스티렌 54 중량%로 이루어지며, 중량평균 분자량이 150,000 g/mol인 알파-메틸스티렌-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (롯데첨단소재社)
- [0116] (E) 브롬화 에폭시 수지
- [0117] 중량평균 분자량이 약 1,700 g/mol인 브롬화 에폭시 수지 (Dainippon Ink and Chemical社, ECX-20)
- [0118] (F) 삼산화 안티몬
- [0119] 비중이 약 5.5 g/cm<sup>3</sup> 이고, 평균 입경(D50)이 약 1.5 μm 인 삼산화 안티몬 (제일난연화학社)
- [0120] (G) 염소화 폴리에틸렌 수지
- [0121] 염소 함량이 약 32 중량%인 염소화 폴리에틸렌 수지 (Sundow Polymer社, IM 450)
- [0122] (H) 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체
- [0123] 중량평균 분자량이 5,000,000 g/mol 내지 6,000,000 g/mol인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (Zibo Huaxing Additives社, ZB-869)

[0125] **실험예**

- [0126] 실험 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0127] (1) 내열도(℃): ISO 306 B50에 의거하여 5 kg 하중, 50℃/hr 승온속도 조건으로 비카트 연화 온도(VST)를 측정하였다.
- [0128] (2) 저광 특성(GU): ASTM D523에 따라 60° 에서 광택도를 측정하였다.
- [0129] (3) 난연성: UL94 규격에 따라 두께 2 mm 시편에 대한 난연도를 측정하였다.
- [0130] (4) 외관: 물성 평가용 시편에 대하여 현미경을 이용하여 시편의 표면을 관찰하였다. 구체적으로, 100 mm(가로) x 100 mm(세로) x 3 mm(두께)의 기준면적 내에 존재하는 이물, 및 핀홀(pin hole) 등 외관 불량 요소의 개수를 측정하고, 하기 기준에 따라 평가하였다.
- [0131] ◎: 외관 불량 요소가 관찰되지 않음
- [0132] ○: 외관 불량 요소가 10개 이하로 관찰됨
- [0133] △: 외관 불량 요소가 10개 내지 20개 관찰됨
- [0134] X: 외관 불량 요소가 20개 이상 관찰됨

**표 2**

구분	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
내열도	98	99	93	99	99	99
저광 특성	50	50	50	65	70	80
난연성	V-1	V-1	V-0	V-0	V-1	V-0
외관	◎	○	◎	X	◎	◎

- [0136] 상기 표 1 및 표 2로부터, 실시예 1 내지 실시예 2와 같이 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지, 알파-메틸스티렌계 공중합체, 브롬화 에폭시 수지, 삼산화 안티몬, 염소화 폴리에틸렌 수지, 및 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 최적의 함량으로 사용함으로써, 비교예들 대비 우수한 난연성, 저광 특성, 및 외관 특성을 동시에 갖는 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품을 제공할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.
- [0137] 이상에서 본 발명을 앞서 기재한 바에 따라 바람직한 실시예를 통해 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않으며 다음에 기재하는 특허청구범위의 개념과 범위를 벗어나지 않는 한, 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 본 발명이 속하는 기술 분야에 종사하는 자들은 쉽게 이해할 것이다.