



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월03일
(11) 등록번호 10-2701628
(24) 등록일자 2024년08월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) C08L 25/12 (2006.01)
C08L 25/16 (2006.01) C08L 55/02 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 69/00 (2013.01)
C08L 25/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0128800
- (22) 출원일자 2020년10월06일
심사청구일자 2022년06월21일
- (65) 공개번호 10-2022-0045767
- (43) 공개일자 2022년04월13일
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020190082148 A
KR1020130067516 A
KR1020160141432 A
JP2019137733 A

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

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품

(57) 요약

본 발명은 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체, α-메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 및 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체를 포함하는 조성물에 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체 및 재생 폴리카보네이트 수지를 소정의 조성비로 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 재생 수지를 과량 포함함에도 기존의 기계적 물성은 유지하면서, 내열성 및 내화학성이 모두 개선되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 25/16 (2013.01)

C08L 55/02 (2013.01)

C08L 67/02 (2013.01)

(72) 발명자

최준호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

김성룡

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

정대산

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체 10 내지 40 중량%;
- (B) α -메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 40 중량%;
- (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 30 중량%;
- (D) 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 30 중량%; 및
- (E) 재생 폴리카보네이트 수지 25 내지 50 중량%;를 포함하되,
상기 (B) 공중합체 및 (C) 공중합체의 중량비는 1.3:1 내지 3.0:1인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 200 mm*12.7 mm*3.2 mm 크기의 시편을 1.1%의 응력을 갖는 곡률 지그에 고정하고 신너 1cc를 도포한 후, 시편의 표면에 크랙이 발생하는 시간으로 측정되는 내화확성이 600 초 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (D) 공중합체 및 (E) 수지의 중량의 합이 상기 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 50 중량% 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (A) 그래프트 공중합체는 공액디엔 고무 50 내지 80 중량%, 비닐시안 화합물 5 내지 20 중량% 및 방향족비닐 화합물 10 내지 40 중량%를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 (A) 공액디엔 고무는 평균입경이 2,000 내지 5,000Å인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (A) 그래프트 공중합체는 중량평균분자량이 500,000 내지 1,000,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 (B) 공중합체는 α -메틸 스티렌 50 내지 80 중량%, 비닐시안 화합물 10 내지 30 중량% 및 α -메틸 스티렌을 제외한 방향족비닐 화합물 5 내지 25 중량%를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 (C) 공중합체는 비닐시안 화합물 20 내지 40 중량% 및 방향족비닐 화합물 60 내지 80 중량%를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 (D) 공중합체는 유리전이온도가 90 내지 150°C인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 (D) 공중합체는 ASTM D1238에 의거하여 220°C, 10 kg의 하중 조건 하에 측정된 용융지수가 10 g/10min. 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 (E) 수지는 선형 폴리카보네이트 수지, 분지형(branched) 폴리카보네이트 수지 및 폴리에스테르카보네이트 공중합체 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기(E) 수지는 ASTM D1238에 의거하여 300℃, 1.2 kg의 하중 조건 하에 측정된 용융지수가 10 g/10min. 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기(E) 수지는 ASTM D256에 의거하여 1/8" 두께 조건 하에서 측정된 아이조드 충격강도가 60 kg · cm/cm 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D648-7에 의거한 열변형 온도가 100℃ 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D1238에 의거하여 220℃, 10 kg의 하중 조건 하에 측정된 용융지수가 8.0 g/10min. 이상인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물.

청구항 16

(A) 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체 10 내지 40 중량%, (B) α-메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 40 중량%, (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 30 중량%, (D) 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 30 중량%, 및 (E) 재생 폴리카보네이트 수지 25 내지 50 중량%를 포함하여, 200 내지 280℃에서 혼련 및 압출하는 단계;를 포함하되,

상기 (B) 공중합체 및 (C) 공중합체의 중량비는 1.3:1 내지 3.0:1인 것을 특징으로 하는

열가소성 수지 조성물의 제조방법.

청구항 17

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항의 열가소성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는

성형품.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체, α-메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 및 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체를 포함하는 조성물에 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체 및 재생 폴리카보네이트 수지를 일정 조성비로 포함함으로써, 재생 수지를 포함하면서도 기존의 기계적 물성은 유지하고, 내열성 및 내화학성이 크게 개선된 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 공액 디엔계 고무를 기반으로 하는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지(이하, 'ABS 수지'라 함)는 가공성, 기계적 물성 및 외관 특성이 우수하여 전기·전자 제품의 부품, 자동차, 소형 완구, 가구, 건축자재 등 광범위하게 이용되고 있다.

[0004] 한편, 전 세계적으로 환경에 대한 관심이 고조되면서 이산화탄소 배출량 억제를 위한 규제가 강화되고 있으며, 특히 최근에는 플라스틱의 사용량 증가로 인한 환경 오염이 심각한 문제로 대두되면서, 미국을 중심으로 재생 수지의 사용을 의무화하는 등 제조 단계에서의 규제가 강화되고 있다. 이에 따라, 제조 업체는 수지 성형품 등의 제조 시 재생 수지를 일정 함량 이상 첨가하여야 하며, 재생 수지의 함량에 따라 친환경 등급이 매겨진다.

[0005] 그러나, 재생 수지는 이미 가공된 수지이므로 착색제, 활제, 이형제 등의 첨가제를 포함하고, 고온의 가공 공정을 거치면서 이미 그 성질이 변화되어 재생 수지의 함량을 늘릴수록 기존 수지 대비 물성의 저하가 필연적으로 수반되며, 특히 수지 성형품의 후가공 공정에서 사용되는 유기 용매, 세제 또는 방향제 등에 대한 내화학성이 충분하지 못해 크랙이 발생하거나 부러지는 등의 문제가 있어 실질적으로 제품화하는 데는 어려움이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제2016-0144185호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 종래 ABS계 수지의 기계적 물성 및 성형 가공성 등의 물성은 유지하면서, 내열성 및 내화학성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 열가소성 수지 조성물의 제조방법 및 이를 포함하여 제조된 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) 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체 10 내지 40 중량%, (B) α-메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 40 중량%, (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 30 중량%, (D) 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 30 중량%, 및 (E) 재생 폴리카보네이트 수지 25 내지 50 중량%를 포함하되, 상기 (B) 공중합체 및 (C) 공중합체의 중량비는 1.3:1 내지 3.0:1인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[0013] 본 발명은 다른 일례로, (A) 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체 10 내지 40 중량%, (B) α-메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 40 중량%, (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 30 중량%, (D) 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 30 중량%, 및 (E) 재생 폴리카보네이트 수지 25 내지 50 중량%를 포함하되, 200 mm×12.7

mm*3.2 mm 크기의 시편을 1.1%의 응력을 갖는 곡물 지그에 고정하고 신너 1cc를 도포한 후, 시편의 표면에 크랙이 발생하는 시간으로 측정되는 내화확성이 600 초 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 (A) 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체 10 내지 40 중량%, (B) α-메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 40 중량%, (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 30 중량%, (D) 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 30 중량%, 및 (E) 재생 폴리카보네이트 수지 25 내지 50 중량%를 포함하여, 200 내지 280℃에서 혼련 및 압출하는 단계를 포함하되, 상기 (B) 공중합체 및 (C) 공중합체의 중량비는 1.3:1 내지 3.0:1인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명은 다른 일례로, (A) 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체 10 내지 40 중량%, (B) α-메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 40 중량%, (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 30 중량%, (D) 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 30 중량%, 및 (E) 재생 폴리카보네이트 수지 25 내지 50 중량%를 포함하여, 200 내지 280℃에서 혼련 및 압출하는 단계를 포함하되, 200 mm*12.7 mm*3.2 mm 크기의 시편을 1.1%의 응력을 갖는 곡물 지그에 고정하고 신너 1cc를 도포한 후, 시편의 표면에 크랙이 발생하는 시간으로 측정되는 내화확성이 600 초 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 열가소성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체(이하, 'ABS계 수지'라 함) 및 재생 폴리카보네이트(PC)계 수지를 소정 함량으로 포함하면서, 알파-메틸스티렌-비닐시안 화합물 공중합체(내열 SAN계 수지) 및 비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체(SAN계 수지)를 특정 중량비로 포함하도록 조성비를 조절함으로써, 재생 수지를 과량 포함함에도 기계적 물성, 성형 가공성과 동시에 내열성 및 내화확성이 모두 뛰어난 재생 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 성형품을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예의 내화확성 시험 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 본 기재의 열가소성 수지 조성물을 상세하게 설명한다.

[0022] 본 발명자들은 재생 ABS계 수지를 포함하는 재생 열가소성 수지 조성물에 재생 PC계 수지를 소정 함량 포함하면서, 내열 SAN계 수지 및 일반 SAN계 수지를 특정 중량비로 포함하는 경우, 재생 수지를 과량 함량 포함함에도 ABS계 수지 고유의 물성은 유지하면서 내열성 및 내화확성이 크게 개선되는 것을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

[0024] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체 10 내지 40 중량%, (B) α-메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 40 중량%, (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 30 중량%, (D) 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 30 중량%, 및 (E) 재생 폴리카보네이트 수지 25 내지 50 중량%를 포함하되, 상기 (B) 공중합체 대 (C) 공중합체의 중량비가 1.3:1 내지 3.0:1인 것을 특징으로 하며, 이 경우 재생 수지를 과량 포함하면서도 기계적 물성, 성형 가공성이 우수하면서 동시에 내열성 및 내화확성이 모두 뛰어난 이점이 있다.

[0026] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 다른 일례로, (A) 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체 10 내지 40 중량%, (B) α-메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 40 중량%, (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 30 중량%, (D) 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 30 중량%, 및 (E) 재생 폴리카보네이트 수지 25 내지 50 중량%를 포함하고, 200 mm*12.7 mm*3.2 mm 크기의 시편을 1.1%의 응력을 갖는 곡물 지그에 고정하고 신너 1cc를 도포한 후, 시편의 표면에 크랙이 발생하는 시간으로 측정되는 내화확성이 600 초 이상인 것을 특징으로 하며, 이 경우 재생 수지를 과량 포함하면서도 기계적 물성, 성형 가공성이 우수하면서 동시에 내열성 및 내화확성이 모두 뛰

어난 이점이 있다.

- [0028] 본 기재에서, (공)중합체의 조성비는 상기 (공)중합체를 구성하는 단위체의 함량을 의미하거나, 또는 상기 (공)중합체의 중합 시 투입되는 단위체의 함량을 의미할 수 있다.
- [0029]
- [0030] 이하, 본 기재의 열가소성 수지 조성물을 구성하는 각 성분을 상세히 살펴보면 다음과 같다.
- [0032] **(A) 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체**
- [0033] 상기 (A) 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체(이하, '(A) 그래프트 공중합체'라 함)는 상기 열가소성 수지 조성물에 10 내지 40 중량%로 포함되고, 이 경우 기계적 물성, 성형 가공성 및 외관 품질이 우수한 이점이 있다. 상기 조성물 총 중량에 포함되는 상기 (A) 그래프트 공중합체의 함량은 바람직한 일례로 15 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 17 내지 35 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 기계적 물성, 성형 가공성, 외관 품질 및 물성 밸런스가 보다 우수할 수 있다.
- [0034] 상기 (A) 그래프트 공중합체는 일례로 공액디엔 화합물을 포함하여 이루어지는 공액디엔 고무 50 내지 80 중량%, 비닐시안 화합물 5 내지 20 중량% 및 방향족비닐 화합물 10 내지 40 중량%를 포함하여 이루어진 것일 수 있고, 이 경우 기계적 물성, 성형 가공성, 외관 품질 및 물성 밸런스가 우수한 이점이 있다.
- [0035] 상기 (A) 그래프트 공중합체는 바람직한 일례로 공액디엔 고무 50 내지 70 중량%, 비닐시안 화합물 5 내지 15 중량% 및 방향족비닐 화합물 20 내지 40 중량%를 포함하여 이루어진 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 공액디엔 고무 55 내지 65 중량%, 비닐시안 화합물 10 내지 15 중량% 및 방향족비닐 화합물 20 내지 30 중량%를 포함하여 이루어진 것일 수 있으며, 이 범위 내에서 내충격성 및 물성 밸런스가 보다 우수한 효과가 있다.
- [0036] 상기 (A) 그래프트 공중합체에 포함되는 공액디엔 고무의 평균입경은 일례로 2,000 내지 5,000Å, 바람직하게는 2,000 내지 4,000Å, 보다 바람직하게는 2,500 내지 3,500Å일 수 있으며, 이 범위 내에서 다른 물성의 저하 없이 충격강도가 보다 우수한 효과가 있다.
- [0037] 본 기재에서 공액디엔 고무의 평균입경은 동적 광산란법(dynamic light scattering)을 이용하여 측정할 수 있고, 상세하게는 Nicomp 380 장비(제품명, 제조사: PSS)를 이용하여 가우시안(Gaussian) 모드로 인텐시티(intensity) 값으로 측정할 수 있다
- [0039] 상기 (A) 그래프트 공중합체는 일례로 그래프트율이 20 내지 70%, 바람직하게는 20 내지 55%, 보다 바람직하게는 20 내지 45%일 수 있고, 이 범위 내에서 상용성 및 성형 가공성을 적절히 확보하면서 다른 기계적 물성과의 밸런스가 우수한 효과가 있다.
- [0040] 본 기재에서 그래프트율은 그래프트 (공)중합체 라텍스를 응고, 세척 및 건조하여 분말 형태를 얻고, 이 분말 1g을 아세톤 30 ml에 넣고 24시간 동안 교반하여 얻은 용액을 초원심분리기로 14,000 rpm으로 4시간 동안 원심 분리시켜 불용분만을 채취한 다음 85℃에서 4시간 동안 건조시킨 후 무게를 측정하여 다음 하기 수학적 식 1에 따라 구할 수 있다.
- [0041] [수학적 식 1]
- [0042]
$$\text{그래프트율(\%)} = \frac{\{\text{건조된 불용분의 중량(g)} - \text{그래프트 중합에 투입된 고무 중량(g)}\}}{\text{그래프트 중합에 투입된 고무 중량(g)}} \times 100$$
- [0043] 상기 건조는, 더 이상 무게의 변화가 없을 때까지 진행될 수 있다.
- [0045] 상기 (A) 그래프트 공중합체는 일례로 중량평균분자량이 500,000 내지 1,000,000 g/mol일 수 있고, 바람직하게는 650,000 내지 900,000 g/mol일 수 있으며, 이 범위 내에서 유동성이 적절하여 가공성이 우수하고 내충격성이 우수한 효과가 있다.
- [0046] 본 기재에서 중량평균분자량은 컬럼 충전 물질로 다공성 실리카로 충전된 겔 크로마토그래피(GPC)를 통해 온도 40℃에서 용매로 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용하여 표준 PS(Standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다.
- [0048] 상기 (A) 그래프트 공중합체는 일례로 유화중합, 현탁중합, 괴상중합 등을 포함하는 공지된 중합 방법에 의해 제조가능하고, 바람직하게는 유화중합으로 제조된 것일 수 있다.

[0049] 상기 (A) 그래프트 공중합체는 일례로, 상기 그래프트 공중합체에 포함되는 공액디엔 고무, 방향족비닐 화합물 및 비닐시안 화합물 총 100 중량부를 기준으로 공액디엔 고무 라텍스 50 내지 80 중량부(고형분 기준), 유화제 0.1 내지 5 중량부, 분자량 조절제 0.1 내지 3 중량부 및 개시제 0.05 내지 1 중량부로 이루어지는 혼합용액에, 비닐시안 화합물 5 내지 20 중량부 및 방향족비닐 화합물 10 내지 40 중량부를 포함하는 단량체 혼합물을 연속 또는 일괄 투입하여 중합하는 단계를 포함하여 제조된 것일 수 있다.

[0050] 다른 일례로, 상기 (A) 그래프트 공중합체는 공액디엔 고무, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물 총 100 중량부를 기준으로 공액디엔 고무 라텍스 50 내지 80 중량부(고형분 기준) 및 이온 교환수 60 내지 150 중량부에, 별도의 혼합장치에서 혼합된 비닐시안 화합물 5 내지 20 중량부, 방향족비닐 화합물 10 내지 40 중량부, 이온 교환수 10 내지 50 중량부, 개시제 0.09 내지 1.5 중량부, 유화제 0.1 내지 2 중량부 및 분자량 조절제 0.05 내지 1.5 중량부를 포함하는 혼합용액을 65 내지 75℃에서 2 내지 4 시간 동안 투입한 후 개시제 0.01 내지 0.5 중량부를 투입하고 30분 내지 90분에 걸쳐 75 내지 80℃로 승온시킨 다음 중합전환율 93 내지 99 중량%에서 그래프트 중합을 종료하여 제조될 수 있고, 이 경우에 내충격성, 기계적 강도 및 성형 가공성이 우수한 효과가 있다.

[0051] 본 기재에서 중합전환율은 중합 종료시까지 투입되는 단량체의 총 중량 100%를 기준으로 측정 시점까지 중합체로 전환된 단량체의 중량%로 정의될 수 있고, 상기 중합전환율의 측정방법은 이러한 정의에 따라 측정하는 중합전환율 측정방법인 경우 특별히 제한되지 않으며, 구체적인 예로 제조된 (공)중합체 라텍스 1.5g을 150℃ 열풍 건조기 내에서 15분간 건조 후, 무게를 측정하여 하기 수학식 2로 총 고형분 함량(Total Solid Content; TSC)을 구하고, 이를 하기 수학식 3에 대입하여 산출할 수 있다. 상기 수학식 3은 투입된 단량체의 총 중량이 100 중량부인 것을 기준으로 한다.

[0052] [수학식 2]

$$\text{총 고형분 함량(TSC; \%)} = \frac{\text{건조 후 무게}}{\text{건조 전 무게}} \times 100$$

[0053]

[0054] [수학식 3]

[0055] 중합 전환율(%)= [총 고형분 함량(TSC) × (투입된 단량체, 이온교환수 및 부원료를 합한 총 중량) / 100] - (단량체 및 이온교환수 외 투입된 부원료 중량)

[0056] 상기 수학식 3에서 부원료는 개시제, 유화제 및 분자량 조절제를 지칭하며, 전해질을 사용한 경우 전해질을 포함한다.

[0058] 상기 공액디엔 화합물은 일례로 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 및 피레리렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0059] 상기 비닐시안 화합물은 일례로 아크릴로니트릴, 메타니트올로니트릴, 에틸아크릴로니트릴 및 이소프로필아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아크릴로니트릴이다.

[0060] 상기 방향족비닐 화합물은 일례로 스티렌, α-메틸 스티렌, o-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, m-메틸 스티렌, 에틸 스티렌, 이소부틸 스티렌, t-부틸 스티렌, o-브로보 스티렌, p-브로모 스티렌, m-브로모 스티렌, o-클로로 스티렌, p-클로로 스티렌, m-클로로 스티렌, 비닐톨루엔, 비닐크실렌, 플루오로스티렌 및 비닐나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 스티렌 및 α-메틸 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 더욱 바람직하게는 스티렌일 수 있으며, 이 경우 유동성이 적절하여 가공성이 우수하고 내충격성 등의 기계적 물성이 우수한 효과가 있다.

[0061] 본 기재에서, 유도체는 원 화합물의 수소원자 또는 원자단이 다른 원자 또는 원자단으로 치환된 화합물이고, 일례로 할로겐 또는 알킬기로 치환된 화합물을 의미한다.

[0063] 상기 유화제는 일례로 알릴 아릴 설포네이트, 알카리 메틸 알킬 설포네이트, 설포네이트화된 알킬에스테르, 지방산 비누 및 로진산 알카리염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 이 경우 중합 반응의 안정성이 우수한 효과가 있다.

[0064] 상기 분자량 조절제는 일례로 t-도데실 메르캡탄, n-도데실 메르캡탄, n-옥틸메트캡탄 및 사염화탄소로 이루어

진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 t-도데실 메르캅탄일 수 있다.

- [0065] 상기 개시제는 일례로 수용성 과황산 중합개시제, 지용성 중합개시제 또는 산화-환원계 촉매계 등을 사용할 수 있으며, 상기 수용성 과황산 중합개시제로는 일례로 과황산 칼륨, 과황산 나트륨 및 과황산 암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 상기 지용성 중합개시제로는 일례로 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠 하이드로퍼옥사이드, 아조비스 이소 부틸로니트릴, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 파라메탄 하이드로 퍼옥사이드 및 벤조일퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0066] 상기 유화중합에 의해 수득된 라텍스는 일례로 황산, $MsSO_4$, $CaCl_2$ 또는 $Al_2(SO_4)_3$ 등의 응집제로 응집한 후 숙성, 탈수 및 건조하여 분말 상태로 얻을 수 있다.
- [0067] 상기 (A) 그래프트 공중합체는 일례로 산화-환원계 촉매를 더 포함하여 제조될 수 있으며, 상기 산화-환원계 촉매는 일례로 디옘프롬알데히드 숄록실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산제1철, 텍스트로즈, 피롤리산나트륨 및 아황산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 통상적으로 ABS계 그래프트 공중합체 제조 시 사용되는 종류라면 한정되지 않고 필요에 따라 선택하여 사용할 수 있다.
- [0069] 본 기재에서 구체적으로 언급하지 않은 전해질 등과 같은 기타 다른 첨가물은 필요에 따라 적절히 선택할 수 있고, 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체 라텍스 제조에 일반적으로 적용되는 범위인 경우 특별히 제한되지 않는다.
- [0071] 상술한 기재 이외에 그래프트 공중합체의 제조방법에 있어 반응시간, 반응온도, 압력, 반응물의 투입 시점 등과 같은 기타 반응 조건들은 본 발명이 속한 기술분야에서 통용되고 있는 범위 내인 경우 특별히 제한되지 않으며, 필요에 따라 적절히 선택하여 실시할 수 있다.
- [0073] **(B) α -메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체**
- [0074] 상기 (B) α -메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체(이하, '(B) 공중합체'라 함)는 상기 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 10 내지 40 중량%로 포함되고, 이 경우 내열성 및 기계적 물성이 우수한 이점이 있다. 상기 열가소성 수지 조성물 총 100 중량% 중에 포함되는 상기 (B) 공중합체의 함량은 바람직한 일례로 10 내지 35 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 35 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 외관 품질의 저하 없이 내열성이 보다 우수할 수 있다.
- [0076] 상기 (B) 공중합체는 일례로 α -메틸 스티렌 50 내지 80 중량%, 비닐시안 화합물 10 내지 30 중량% 및 α -메틸 스티렌을 제외한 방향족비닐 화합물 5 내지 25 중량%를 포함하여 이루어진 것일 수 있고, 바람직하게는 α -메틸 스티렌 50 내지 75 중량%, 비닐시안 화합물 15 내지 30 중량% 및 α -메틸 스티렌을 제외한 방향족비닐 화합물 5 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 α -메틸 스티렌 55 내지 75 중량%, 비닐시안 화합물 15 내지 25 중량% 및 α -메틸 스티렌을 제외한 방향족비닐 화합물 5 내지 20 중량%를 포함하여 이루어진 것일 수 있다. 이 범위 내에서 다른 물성의 저하 없이 내열성이 더욱 우수한 효과가 있다.
- [0077] 상기 (B) 공중합체는 일례로 중량평균분자량이 80,000 내지 200,000 g/mol, 바람직하게는 80,000 내지 150,000 g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 원하는 효과를 충분히 얻을 수 있다.
- [0078] 상기 (B) 공중합체는 일례로 유리전이온도(Tg)가 100 내지 140℃, 바람직하게는 110 내지 130℃일 수 있고, 이 범위 내에서 다른 물성의 저하 없이 내열성이 더욱 우수한 효과가 있다.
- [0079] 본 기재에서 유리전이온도(Tg)는 Perkin Elmer사의 Pyris 6 DSC를 사용하여 승온 속도 10℃/min.으로 측정할 수 있다.
- [0081] 상기 (B) 공중합체의 제조방법은 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 이용되는 제조방법인 경우 특별히 제한되지 않고, 구체적인 예로 α -메틸 스티렌 50 내지 80 중량%, 비닐시안 화합물 10 내지 30 중량% 및 α -메틸 스티렌을 제외한 방향족비닐 화합물 5 내지 25 중량%를 포함하는 단량체 혼합물 100 중량부에 다관능성 개시제 0.05 내지 0.5 중량부를 투입하여 중합시키는 단계를 포함할 수 있다. 여기에서 중합은 일례로 현탁 중합, 유화 중합, 용액 중합 또는 괴상 중합일 수 있고, 바람직하게는 괴상 중합이며, 이 경우 내열성 및 유동성 등이 우수한 효과가 있다.
- [0082] 상기 (B) 공중합체는 본 발명의 정의를 따르는 한 시중에서 입수 가능한 제품을 이용할 수도 있다.

[0084] (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체

[0085] 상기 (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체(이하, '(C) 공중합체'라 함)는 상기 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 5 내지 30 중량%로 포함되고, 이 경우 기계적 물성, 성형 가공성 및 외관 품질이 우수한 이점이 있다. 상기 열가소성 수지 조성물 총 100 중량% 중에 포함되는 상기 (C) 공중합체의 함량은 바람직한 일례로 5 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 20 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 내화학성, 기계적 물성, 성형 가공성, 외관 품질 및 물성 밸런스가 보다 우수할 수 있다.

[0087] 상기 (C) 공중합체는 일례로 비닐시안 화합물 20 내지 40 중량% 및 α -메틸 스티렌을 제외한 방향족비닐 화합물 60 내지 80 중량%를 포함하여 이루어진 것일 수 있고, 바람직하게는 비닐시안 화합물 20 내지 35 중량% 및 방향족비닐 화합물 65 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 비닐시안 화합물 23 내지 33 중량% 및 방향족비닐 화합물 67 내지 77 중량%를 포함하여 이루어진 것일 수 있으며, 이 범위 내에서 유동성이 적절하여 성형 가공성이 우수한 효과가 있다.

[0088] 상기 (C) 공중합체에 포함되는 방향족비닐 화합물은 일례로 스티렌, 에틸 스티렌, *o*-브로모 스티렌, *p*-브로모 스티렌, *m*-브로모 스티렌, *o*-클로로 스티렌, *p*-클로로 스티렌, *m*-클로로 스티렌, 비닐톨루엔, 비닐크실렌, 플루오로스티렌 및 비닐나프탈렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상일 수 있고, 바람직하게는 스티렌 일 수 있다.

[0089] 상기 비닐시안 화합물은 일례로 아크릴로니트릴, 메타니트롤로니트릴, 에틸아크릴로니트릴 및 이소프로필아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아크릴로니트릴일 수 있다.

[0091] 상기 (C) 공중합체는 일례로 불포화 카르복실산, 불포화 카르복실산 무수물 및 말레이드계 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 10 중량%로 더 포함하여 이루어진 것일 수 있고, 이와 같은 공단량체가 추가되어 중합된 공중합체의 경우에 내열성 및 가공성이 보다 우수한 효과가 있다.

[0092] 상기 불포화 카르복실산은 일례로 말레인산, 아크릴산 및 메타크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 상기 불포화 카르복실산 무수물은 일례로 상기 불포화 카르복실산의 무수물일 수 있으며, 말레이미드계 단량체는 일례로 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기로 N 치환된 말레이미드일 수 있고, 구체적인 예로는 N-페닐 말레이미드, 말레이미드 또는 이들의 혼합일 수 있다.

[0094] 상기 (C) 공중합체는 일례로 중량평균분자량이 70,000 내지 200,000 g/mol, 바람직하게는 80,000 내지 180,000 g/mol, 보다 바람직하게는 90,000 내지 160,000 g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 내화학성이 우수하면서 가공성 및 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

[0096] 상기 (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 괴상중합, 연속 괴상중합 등의 방법으로 제조할 수 있으며, 특히 유화중합 또는 현탁중합으로 제조된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0098] 상기 (C) 공중합체는 본 발명의 정의를 따르는 한 시중에서 입수 가능한 제품을 이용할 수도 있다.

[0100] (D) 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체

[0101] 상기 (D) 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체(이하, (D) 공중합체라 함)는 상기 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 10 내지 30 중량%로 포함되고, 이 경우 재생 수지를 일정 함량 이상 포함하여 친환경적이고 경제적으로 유리하면서 기계적 물성, 성형 가공성 및 외관 품질이 우수한 이점이 있다. 상기 열가소성 수지 조성물 총 100 중량% 중에 포함되는 상기 (D) 공중합체의 함량은 바람직한 일례로 10 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 20 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 내화학성, 기계적 물성, 성형 가공성 및 외관 품질이 보다 우수한 이점이 있다.

[0103] 상기 (D) 공중합체는 일례로 자동차 내장재 부품, 사무용품, 가전제품 등에서 얻은 것을 이용할 수 있다.

[0104] 본 기재에서 재생 수지는 본 발명의 정의를 따르는 이상 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 재생 수지로 인정되는 경우 특별히 제한되지 않으며, 일례로 수거된 폐플라스틱으로부터 선별, 세척 및 분쇄를 거쳐 사용 가능한 원료 상태로 준비된 것일 수 있다. 필요에 따라 압출 공정을 거쳐 펠렛 형태로 가공된 것을 사용할 수 있으며, 이 경우 추가 정제 등 별도의 가공이 필요없는 이점이 있다.

[0106] 상기 (D) 공중합체는 일례로 그래프트 공중합체일 수 있고, 이 경우 내화학성이 보다 우수한 이점이 있다.

- [0108] 상기 (D) 공중합체는 일례로 유리전이온도가 80 내지 150℃일 수 있고, 바람직하게는 90 내지 150℃, 보다 바람직하게는 100 내지 140℃일 수 있으며, 이 범위 내에서 기계적 물성 및 성형 가공성의 물성 밸런스가 우수한 이점이 있다.
- [0109] 상기 (D) 공중합체는 일례로 ASTM D1238에 의거하여 220℃, 10kg의 하중 조건 하에 측정된 용융지수가 10 g/10min. 이상인 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 30 g/10min., 보다 바람직하게는 15 내지 25 g/10min.인 것을 사용할 수 있고, 이 범위 내에서 상용성 및 성형 가공성이 보다 우수하면서 물성 밸런스가 우수한 이점이 있다.
- [0110] 상기 (D) 공중합체는 일례로 ASTM D256에 의거하여 1/8"두께 조건 하에서 측정된 아이조드 충격강도가 10 kg·cm/cm 이상, 바람직하게는 10 내지 20 kg·cm/cm인 것을 사용할 수 있고, 이 범위 내에서 다른 물성의 저하 없이 기계적 물성이 보다 우수한 이점이 있다.
- [0112] 상기 (D) 공중합체를 이루는 단위체는 일례로 상기 (A) 그래프트 공중합체에서 언급된 것과 동일한 범위 내에서 선택될 수 있다.
- [0114] **(E) 재생 폴리카보네이트 수지**
- [0115] 상기 (E) 재생 폴리카보네이트 수지(이하, '(E) 수지'라 함)는 상기 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 25 내지 50 중량%로 포함되고, 이 경우 재생 수지를 일정 함량 이상 포함하여 환경적 및 경제적으로 유리하면서 기계적 물성, 성형 가공성 및 외관 품질이 우수한 이점이 있다. 상기 열가소성 수지 조성물 총 100 중량% 중에 포함되는 상기 (E) 수지의 함량은 바람직한 일례로 25 내지 45 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 40 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 내화확성, 기계적 물성, 성형 가공성 및 외관 품질이 보다 우수한 효과가 있다.
- [0117] 상기 (E) 수지는 일례로 자동차 내장재 부품, 사무용품, 가전제품 등에서 얻은 것을 이용할 수 있다.
- [0118] 본 기재에서 재생 수지는 본 발명의 정의를 따르는 이상 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 재생 수지로 인정되는 경우 특별히 제한되지 않으며, 일례로 수거된 폐플라스틱으로부터 선별, 세척 및 분쇄를 거쳐 사용 가능한 원료 상태로 준비된 것일 수 있다. 필요에 따라 압출 공정을 거쳐 펠렛 형태로 가공된 것을 사용할 수 있으며, 이 경우 추가 정제 등 별도의 가공이 필요없는 이점이 있다.
- [0120] 상기 (E) 수지의 종류는 특별히 제한하지는 않으나, 일례로 비스페놀계 모노머와 카보네이트 전구체를 포함하여 중합된 수지일 수 있다.
- [0121] 상기 비스페놀계 모노머는 일례로 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A; BPA), 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산 (비스페놀 Z; BPZ), 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄 및 α, ω -비스[3-(*o*-히드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0122] 상기 카보네이트 전구체는 일례로 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, *m*-크레실 카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 카보닐 클로라이드(포스젠), 트리포스젠, 디포스젠, 카보닐 브로마이드 및 비스할로포르메이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0124] 상기 (E) 수지는 일례로 선형 폴리카보네이트 수지, 분지형(branched) 폴리카보네이트 수지 및 폴리에스테르카보네이트 공중합체 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 선형 폴리카보네이트 수지일 수 있으며, 이 경우 유동성이 향상되어 외관 특성이 보다 우수한 효과가 있다.
- [0125] 상기 선형 폴리카보네이트 수지의 구체적인 예로는 비스페놀-A계 폴리카보네이트 수지일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0127] 상기 (E) 수지는 일례로 중량평균분자량이 15,000 내지 40,000 g/mol, 바람직하게는 20,000 내지 35,000 g/mol 일 수 있고, 이 범위 내에서 충격강도 등 기계적 물성이 우수하면서 외관 품질이 우수한 효과가 있다.
- [0128] 상기 (E) 수지는 일례로 ASTM D1238에 의거하여 300℃, 1.2kg 하중 조건 하에 측정된 용융지수가 10 g/10min.

이상인 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 30 g/10min., 보다 바람직하게는 15 내지 25 g/10min.인 것을 사용할 수 있고, 이 범위 내에서 상용성 및 성형 가공성이 보다 우수하면서 물성 밸런스가 우수한 이점이 있다.

[0129] 상기 (E) 수지는 일례로 ASTM D256에 의거하여 1/8"두께 조건 하에서 측정된 아이조드 충격강도가 60 kg·cm/cm 이상, 바람직하게는 60 내지 85 kg·cm/cm인 것을 사용할 수 있고, 이 범위 내에서 다른 물성의 저하 없이 기계적 물성이 보다 우수한 이점이 있다.

[0131] **열가소성 수지 조성물**

[0132] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체 10 내지 40 중량%, (B) α-메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 40 중량%, (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 30 중량%, (D) 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 30 중량%, 및 (E) 재생 폴리카보네이트 수지 25 내지 50 중량%를 포함하며, 이 경우 종래 ABS계 수지의 기계적 물성 및 성형 가공성 등의 물성은 유지하면서, 내열성 및 내화학성이 보다 우수한 효과가 있다.

[0133] 본 발명의 열가소성 수지 조성물에 포함되는 상기 (B) 공중합체 및 (C) 공중합체의 중량비는 1.3:1 내지 3.0:1 이고, 바람직하게는 1.5:1 내지 2.5:1일 수 있고, 보다 바람직하게는 1.7:1 내지 2.2일 수 있으며, 이 범위 내에서 내열성 및 기계적 물성이 보다 우수한 효과가 있다.

[0135] 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 특정된 조성비 범위 내에서 일례로 200 mm*12.7 mm*3.2 mm 크기의 시편을 1.1%의 응력을 갖는 곡률 지그에 고정하고 신너 1cc를 도포한 후, 시편의 표면에 크랙이 발생하는 시간으로 측정되는 내화학성이 600 초 이상으로 내화학성(Environmental Stress-Cracking Resistance, ESCR)이 우수한 효과가 있다. 내화학성이 상기 범위를 만족할 때 일례로 도장이나 증착과 같은 후가공 공정에서 유기 용매 및 세제의 사용으로 인한 크랙 발생을 방지할 수 있고, 다른 일례로는 차량 에어벤트 부품으로 사용 시 차량용 방향제 등의 사용으로 인한 크랙 발생을 방지할 수 있어, 다양한 분야에 적용 가능하고 사용 중에도 제품의 변질을 방지하는 효과가 있다.

[0137] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 상기 (D) 공중합체의 중량 및 (E) 수지의 중량의 합이 상기 열가소성 수지 조성물 총 중량에 대하여 50 중량% 이상일 수 있고, 이 경우 재생 수지의 함량이 50 중량% 이상으로 높음에도 기존 ABS계 수지 고유의 물성은 유지하면서 내열성 및 내화학성이 우수한 효과가 있다.

[0139] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 ASTM D648-7에 의거한 열변형 온도(HDT)가 100℃ 이상일 수 있고, 바람직하게는 100 내지 120℃, 보다 바람직하게는 100 내지 110℃일 수 있으며, 이 범위 내에서 다른 물성의 저하 없이 내열성이 보다 우수한 효과가 있다. 또한, 일례로 상기 열가소성 수지 조성물을 차량용 내장재로 사용 시 하계 차량 내부의 온도가 50℃ 이상으로 올라가는 경우에도 제품의 변질을 방지할 수 있다.

[0140] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 ASTM D1238에 의거하여 220℃, 10kg의 하중 조건 하에 측정된 용융수지가 8.0 g/10min. 이상일 수 있고, 바람직하게는 8.0 내지 20 g/10min., 보다 바람직하게는 8.0 내지 15 g/10min. 일 수 있으며, 이 범위 내에서 다른 물성의 저하 없이 성형 가공성 및 외관 품질이 보다 우수한 효과가 있다.

[0141] 상기 열가소성 수지 조성물은 일례로 ASTM D256에 의거하여 두께 1/8"의 시편을 이용하여 측정된 아이조드 충격강도가 40 kgf·cm/cm 이상일 수 있고, 바람직하게는 40 내지 70 kgf·cm/cm, 보다 바람직하게는 40 내지 65 kgf·cm/cm일 수 있으며, 이 범위 내에서 다른 물성의 저하 없이 기계적 강도가 우수한 효과가 있다.

[0143] **열가소성 수지 조성물의 제조방법**

[0144] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체 10 내지 40 중량%, (B) α-메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 40 중량%, (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 5 내지 30 중량%, (D) 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 공중합체 10 내지 30 중량%, 및 (E) 재생 폴리카보네이트 수지 25 내지 50 중량%를 포함하여, 200 내지 280℃에서 혼련 및 압출하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다. 이 경우, 재생 수지를 과량 포함함에도 기존 ABS계 수지 고유의 물성은 유지하면서 내열성 및 내화학성이 모두 뛰어난 효과가 있다.

[0145] 상기 방법을 통해 제조된 열가소성 수지 조성물은 200 mm*12.7 mm*3.2 mm 크기의 시편을 1.1%의 응력을 갖는 곡률 지그에 고정하고 신너 1cc를 도포한 후, 시편의 표면에 크랙이 발생하는 시간으로 측정되는 내화학성이 600

초 이상으로 내화학성이 우수한 효과가 있다.

- [0147] 상기 혼련 및 압출하는 단계는 일례로 온도 및 압출기의 스크류 회전속도가 각각 200 내지 280℃ 및 500 내지 700 rpm, 바람직하게는 220 내지 260℃ 및 550 내지 650 rpm 하에서 진행될 수 있고, 이 경우 기계적 물성, 내화학성, 내열성 및 외관품질이 우수한 효과가 있다.
- [0148] 상기 혼련 및 압출하는 단계는 일례로 일축 압출기, 이축 압출기 및 벤버리 믹서로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용하여 수행될 수 있고, 이를 사용하여 조성물을 균일하게 혼합한 뒤 압출하여 일례로 펠렛 형태의 열가소성 수지 조성물을 수득할 수 있으며, 이 경우 기계적 물성 저하, 내열성 저하 발생을 방지하고 외관 품질이 우수한 효과가 있다.
- [0150] 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 혼련 및 압출 시키는 과정에서 필요에 따라 선택적으로 활제, 열안정제, 광안정제, 산화방지제, 자외선 안정제, 염료, 안료, 착색제, 이형제, 대전방지제, 향균제, 가공조제, 상용화제, 금속 불활성화제, 난연제, 억연제, 적하방지제, 발포제, 가소제, 보강제, 충전제, 무광택제, 내마찰제 및 내마모제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 상기 (A) 그래프트 공중합체, (B) 공중합체, (C) 공중합체, (D) 공중합체 및 (E) 수지의 합 100 중량부에 대해 0.01 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 3 중량부, 0.05 내지 2 중량부 또는 0.05 내지 1 중량부로 더 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 상기 열가소성 수지 조성물 본연의 물성을 저하시키지 않으면서도 필요한 물성이 잘 구현되는 효과가 있다.
- [0151] 상기 활제는 일례로 에틸렌 비스 스테라마이드, 산화폴리에틸렌 왁스, 마그네슘스테아레이트, 칼슘스테라마이드, 스테아릭에시드 및 실리콘 오일 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0152] 상기 실리콘 오일은 일례로 디메틸 실리콘 오일, 메틸 하이드로젠 실리콘 오일, 에스테르 변성 실리콘 오일, 하이드록시 실리콘 오일, 카비놀 변성 실리콘 오일, 비닐 실리콘 오일 및 실리콘 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0153] 상기 산화방지제는 일례로 페놀계 산화방지제, 인계 산화방지제 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0154] 상기 대전방지제는 일례로 음이온계 계면활성제, 비이이온계 계면활성제 등을 1종 이상 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아님을 명시한다.
- [0155] 상기 이형제는 일례로 글리세린스테레이트, 폴리에틸렌 테트라 스테레이트 등으로부터 선택된 1종 이상 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아님을 명시한다.
- [0157] **성형품**
- [0158] 본 발명의 성형품은 본 기재의 열가소성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하며, 이 경우 재생 수지를 포함하여 제조되었음에도 기계적 물성, 성형 가공성 및 외관 품질과 동시에 내열성 및 내화학성이 모두 뛰어난 효과가 있다.
- [0159] 상기 성형품은 기계적 강도, 내열성 및 내화학성이 우수하여 일례로 차량 에어벤트, 리어 램프, 도장품 등에 사용될 수 있다.
- [0161] 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 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0163] **[실시예]**
- [0164] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 물질은 다음과 같다.
- [0165] (A) 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물 그래프트 공중합체: 평균입경이 3,200Å인 부타디엔 고무 60 중량%, 아크릴로니트릴 10 중량% 및 스티렌 30 중량%를 포함하는 ABS 그래프트 공중합체(LG 화학 사의 DP270)
- [0166] (B) α-메틸 스티렌-비닐시안 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체: α-메틸 스티렌 66 중량%, 아크릴로니트릴 28 중량% 및 스티렌 6 중량%가 공중합된 내열 AMS-SAN 수지(중량평균분자량 95,000 g/mol; LG 화학 사의 99UH)
- [0167] (C) 방향족비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체: 아크릴로니트릴 28 중량% 및 스티렌 72 중량%가 공중합된

SAN 수지(중량평균분자량 130,000 g/mol; LG 화학 사의 92RF)

- [0168] (D) 재생 비닐시안 화합물-공액디엔 고무-방향족비닐 화합물: Tg가 90℃이고, ASTM D1238에 의거하여 220℃ 및 10 kg 조건 하에 측정된 용융지수가 15 g/min인 재생 ABS 수지(씨엔텍코리아 사의 ABS BK)
- [0169] (E) 재생 폴리카보네이트 수지: 중량평균분자량 25,000 g/mol이고, ASTM D1238에 의거하여 300℃ 및 1.2 kg 조건 하에 측정된 용융지수가 18 g/min인 비스페놀 A형 재생 폴리카보네이트 수지(이지캡 사의 20HT)
- [0170] (F) 산화방지제: 1차 산화방지제 (ELIOKEM사의 Wingstay-L)
- [0171] (G) 활제: 산화폴리에틸렌 왁스 활제 (FACI사의 PETS-AHS)

[0173] **실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 9**

[0174] (A) 그라프트 공중합체, (B) 공중합체, (C) 공중합체, (D) 공중합체, (E) 수지, (F) 산화방지제 및 (G) 활제를 하기 표 1에 기재한 함량으로 슈퍼 믹서(super mixer)를 이용해 혼합하여 이중 압출기(twin-screw extruder, 스크류 직경 26mm, L/D=40)로 압출온도 240℃ 및 스크류 회전속도 600 rpm의 압출조건으로 압출하여 펠렛 형태로 제조하였다.

[0175] 제조된 펠렛 형태의 열가소성 수지 조성물을 80℃에서 4시간 이상 건조한 후, 사출기에서 사출온도 240℃, 금형 온도 60℃ 및 사출속도 30 mm/sec의 조건 하에 사출 성형하여 시편을 제조하였고, 이를 상온(20 내지 26℃)에서 48시간 이상 방치한 후 물성을 측정하였다.

[0177] **[시험예]**

[0178] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 시편의 물성을 하기와 같은 방법으로 측정하고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

- [0180] * 아이조드 충격강도(kgfc/cm): ASTM D256에 의거하여 두께 1/8" 의 시편을 이용하여 측정하였다.
- [0181] * 유동지수(melt flow index, g/10min): ASTM D1238에 의거하여 220℃, 10 kg 하중 하에서 10분간 측정하였다.
- [0182] * 열변형온도(℃): ASTM D648-7에 의거하여 두께 1/4"인 시편을 이용하여 18.6 kgf/cm² 하중 조건 하에서 측정하였다.
- [0183] * 내화학성: 사출 시편을 200 mm*12.7 mm*3.2 mm 크기의 시편으로 제조하여, 1.1%의 응력을 갖는 곡물 지그(jig)에 고정하고 신너(노루비케미컬 사, T803) 1 cc를 도포한 후 시편의 표면에 크랙이 발생하는 시간을 육안으로 관찰하여 측정하였다. 크랙이 발생되기까지 경과 시간을 600초를 기준으로 평가하여, 600초 이상인 경우 O, 600초 미만인 경우 X로 기재하였다.

표 1

[0185]

구분	(A) g-ABS	(B) AMS-SAN	(C) SAN	(D) 재생 ABS	(E) 재생 PC	(F) 산화방지제	(E) 활제
실시예 1	20	20	10	20	30	0.2	0.5
실시예 2	20	20	10	15	35	0.2	0.5
실시예 3	20	20	10	10	40	0.2	0.5
실시예 4	20	15	5	20	40	0.2	0.5
실시예 5	20	18	12	20	30	0.2	0.5
실시예 6	20	22	8	20	30	0.2	0.5
비교예 1	20	50	30	-	-	0.2	0.5
비교예 2	20	30	30	20	-	0.2	0.5
비교예 3	20	20	10	50	-	0.2	0.5
비교예 4	20	30	30	-	20	0.2	0.5
비교예 5	20	30	20	-	30	0.2	0.5
비교예 6	20	20	10	-	50	0.2	0.5
비교예 7	20	20	10	30	20	0.2	0.5
비교예 8	20	10	20	20	30	0.2	0.5
비교예 9	20	25	5	20	30	0.2	0.5

표 2

구분	아이조드 충격강도	용융지수(MI)	열변형온도(HDT)	내화학적(ESCR)
	kgf · cm/cm	g/10min	℃	> 600 s
실시예 1	48.4	9.1	100.6	0
실시예 2	54.8	8.8	101.9	0
실시예 3	60.1	8.4	103.5	0
실시예 4	61.2	8.7	102.6	0
실시예 5	48.1	9.3	100.3	0
실시예 6	48.5	8.9	101.2	0
비교예 1	30.4	8.6	96.7	X
비교예 2	32.8	9.3	94.6	0
비교예 3	35.3	10.1	91.0	0
비교예 4	35.4	8.4	100.1	X
비교예 5	46.4	8.3	101.7	X
비교예 6	62.5	8.0	103.6	X
비교예 7	36.7	8.9	96.9	0
비교예 8	46.8	10.5	99.1	0
비교예 9	48.5	7.6	101.2	0

[0189] 상기 표 1 및 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 내지 6의 경우 본 발명의 범위를 벗어나는 비교예 1 내지 9 대비 충격강도, 용융지수, 내열성 및 내화학적성이 모두 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0190] 특히, 비교예 8 및 9의 경우 각 성분의 함량은 본 발명의 범위 내에 드나, 상기 (B) 공중합체 및 (C) 공중합체의 중량비가 본 발명의 범위를 벗어나면서 기계적 강도 및 내열성이 저하되거나, 유동성이 8 g/10min. 미만으로 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 더욱이, 비교예 9와 같이 유동성이 8 g/10min. 미만이 되는 경우, 성형 공정에서 열 변형이 발생하거나, 이를 도장하는 경우 도장 불량이나 표면 불량의 문제가 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

[0191] 하기 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예의 내화학적 시험 결과를 나타내는 것으로, 도 1을 참조하면 본 발명의 실시예 1, 3 및 6의 경우 신너를 도포한 후 600초가 지나도 크랙이 발생하지 않은 반면, 비교예 1, 4 및 6의 경우 시편이 분리된 결과를 나타내어, 본 발명에 따라 제조된 실시예의 내화학적성이 크게 개선된 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1

