



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월04일
(11) 등록번호 10-2106695
(24) 등록일자 2020년04월24일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08L 69/00</i> (2006.01) <i>C08K 5/02</i> (2006.01)
 <i>C08K 5/521</i> (2006.01) <i>C08L 27/00</i> (2006.01)
 <i>C08L 51/04</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08L 69/00</i> (2013.01)
 <i>C08K 5/02</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0059337
 (22) 출원일자 2018년05월25일
 심사청구일자 2019년05월30일
 (65) 공개번호 10-2019-0134116
 (43) 공개일자 2019년12월04일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100817563 B1
 KR101132689 B1
 KR1020150049296 A
 KR1020160129746 A</p> | <p>(73) 특허권자
 롯데첨단소재(주)
 전라남도 여수시 여수산단로 334-27 (평여동)</p> <p>(72) 발명자
 이진성
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)
 김기선
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인아주</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품**

(57) 요약

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지 35 내지 55 중량%; 제1 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 3 내지 9 중량%; 제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 7 내지 13 중량%; 및 방향족 비닐계 공중합체 수지 30 내지 50 중량%;를 포함하는 기초수지 100 중량부; 할로겐계 화합물 6 내지 13 중량부; 및 인산에스테르계 화합물 8 내지 17 중량부;를 포함하며, 상기 제1 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 알킬(메타)아크릴레이트, 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 4원 그래프트 공중합체이고, 상기 제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 3원 그래프트 공중합체이며, 상기 제1 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체의 중량비는 1 : 1 내지 1 : 4인 것을 특징으로 한다. 상기 열가소성 수지 조성물은 내충격성, 난연성, 내열성, 열안정성, 성형 가공성, 환경 친화성 등이 우수하다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/521 (2013.01)

C08L 27/00 (2013.01)

C08L 51/04 (2013.01)

(72) 발명자

오현지

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

권영철

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

정현택

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리카보네이트 수지 35 내지 55 중량%; 제1 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 3 내지 9 중량%; 제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 7 내지 13 중량%; 및 방향족 비닐계 공중합체 수지 30 내지 50 중량%;를 포함하는 기초수지 100 중량부;

할로젠계 화합물 6 내지 13 중량부; 및

인산에스테르계 화합물 8 내지 17 중량부;를 포함하며,

상기 제1 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 알킬(메타)아크릴레이트, 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 4원 그래프트 공중합체이고,

상기 제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 3원 그래프트 공중합체이며,

상기 제1 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체의 중량비는 1 : 1 내지 1 : 4인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 중합체인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

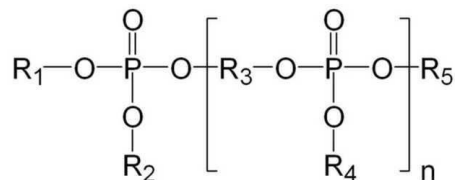
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 할로젠계 화합물은 데카브로모디페닐에탄, 데카브로모디페닐에테르, 테트라브로모비스페놀 A, 테트라브로모비스페놀 A-에폭시 올리고머, 브로미네이티드 에폭시 올리고머, 옥타브로모트리메틸페닐인단, 에틸렌비스테트라브로모프탈이미드, 및 2,4,6-트리스(2,4,6-트리브로모페녹시)-1,3,5-트리아진 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 인산에스테르계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소 원자, C6-C20의 아릴기, 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴기이고, R₃는 C6-C20의 아릴렌기 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴렌기이며, n은 0 내지 10의 정수이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 할로겐계 화합물 및 인산에스테르계 화합물의 중량비는 1 : 0.8 내지 1 : 2인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 두께 1/8" 시편으로 측정된 노치 아이조드 충격강도가 22 내지 40 kgf · cm/cm인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 UL-94 vertical test 방법으로 측정된 1.5 mm 두께 시편의 난연도가 V-0이고, 2.0 mm 두께 시편의 난연도가 5VB인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ISO R306에 의거하여 5 kg 하중, 50°C/hr 조건에서 측정된 Vicat 연화온도가 90 내지 97°C인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D1238에 규정된 평가방법에 의거하여 220°C, 10 kgf 조건에서 측정된 용융흐름지수(MI)가 26 내지 40 g/10분인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 내충격성, 난연성, 내열성, 열안정성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는 기계적 강성, 가공성, 외관 특성 등이 우수하여, 전기전자 제품 등의 내외장재에 널리 사용되고 있다. 그러나, 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 자체는 연소에 대한 저항성이 없고, 외부 점화인자에 의해 불꽃이 점화될 시 연소를 도와주기 때문에 지속적으로 불을 확산시킬 수 있어 화재에 대한 안정성을 확보하는 것이 중요하다.

[0004] 통상적으로, 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지에 적용되고 있는 난연화 방법으로는 할로겐계 난연제, 인계 난연제, 무기계 난연제 등과 같은 난연제 또는 난연 보조제를 첨가하는 방법이 있다. 이 중, 할로겐계 화합물과 안티몬계 화합물을 함께 적용할 수 있다. 예를 들어, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌(ABS) 수지 등에 할로겐계 난연제와 안티몬계 화합물을 혼합 첨가하여 난연 효과를 부여할 수 있다.

[0005] 다만, 안티몬계 화합물로 삼산화 안티몬 등을 사용할 경우, 수지 조성물의 착색성이 저하되어 색상 구현에 제약을 받으며, 특히, 흑색 구현이 어렵다는 문제점이 있다. 또한, 안티몬계 화합물을 사용하는 경우, 할로겐계 난

연제와의 반응으로 높은 사출 온도에서 변색 및 가스 발생이 심화되는 문제점이 있다.

[0006] 이와는 반대로, 안티몬계 화합물을 사용하지 않는 경우, 할로젠계 난연제와 안티몬계 화합물을 혼용했을 때보다 약 2 내지 3배의 할로젠계 난연제를 사용하여야만 동일한 난연도를 얻을 수 있다. 그러나, 과량의 할로젠계 화합물(난연제)을 적용할 경우, 수지 조성물의 충격강도, 인장강도, 굴곡강도 등과 같은 기계적 물성과 내열도, 열변형온도 등과 같은 열적 물성이 저하되어 전기/전자제품 등에 적용하기 어려운 문제점이 있다.

[0007] 또한, 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지에 차르(char) 형성이 용이한 폴리카보네이트 수지 및 인계 화합물을 혼합하여 난연성을 부여하는 방법을 사용할 수 있다. 그러나, 이 경우 유동성이 저하되어 사출 가공 시 높은 온도를 필요로 하며, 고온 사출에 따른 수지의 분해, 폴리카보네이트와 고무변성 스티렌계 공중합체의 상분리 발생 등으로 인하여 내충격성 등이 저하될 우려가 있다.

[0008] 따라서, 내충격성, 난연성, 내열성, 열안정성, 이들의 물성 밸런스 등이 모두 우수한 열가소성 수지 조성물의 개발이 요구되고 있다.

[0009] 본 발명의 배경기술은 대한민국 등록특허 10-0150766호 등에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 내충격성, 난연성, 내열성, 열안정성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 성형 가공성, 환경 친화성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된 성형품을 제공하기 위한 것이다.

[0014] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

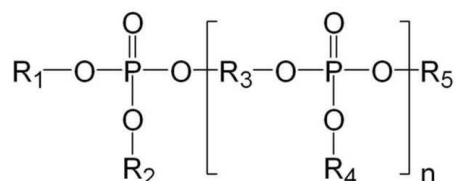
[0016] 본 발명의 하나의 관점은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 열가소성 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지 35 내지 55 중량%; 제1 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 3 내지 9 중량%; 제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 7 내지 13 중량%; 및 방향족 비닐계 공중합체 수지 30 내지 50 중량%;를 포함하는 기초수지 100 중량부; 할로젠계 화합물 6 내지 13 중량부; 및 인산에스테르계 화합물 8 내지 17 중량부;를 포함하며, 상기 제1 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 알킬(메타)아크릴레이트, 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 4원 그래프트 공중합체이고, 상기 제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 3원 그래프트 공중합체이며, 상기 제1 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체의 중량비는 1 : 1 내지 1 : 4인 것을 특징으로 한다.

[0017] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 중합체일 수 있다.

[0018] 구체예에서, 상기 할로젠계 화합물은 데카브로모디페닐에탄, 데카브로모디페닐에테르, 테트라브로모비스페놀 A, 테트라브로모비스페놀 A-에폭시 올리고머, 브로미네이티드 에폭시 올리고머, 옥타브로모트리메틸페닐인단, 에틸렌비스테트라브로모프탈이미드 및 2,4,6-트리스(2,4,6-트리브로모페녹시)-1,3,5-트리아진 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0019] 구체예에서, 상기 인산에스테르계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0020] [화학식 1]



[0021]

- [0022] 상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소 원자, C6-C20의 아릴기, 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴기이고, R₃는 C6-C20의 아릴렌기 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴렌기이며, n은 0 내지 10의 정수이다.
- [0023] 구체예에서, 상기 할로겐계 화합물 및 인산에스테르계 화합물의 중량비는 1 : 0.8 내지 1 : 2일 수 있다.
- [0024] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 두께 1/8" 시편으로 측정된 노치 아이조드 충격강도가 22 내지 40 kgf · cm/cm일 수 있다.
- [0025] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 UL-94 vertical test 방법으로 측정된 1.5 mm 두께 시편의 난연도가 V-0일 수 있고, 2.0 mm 두께 시편의 난연도가 5VB일 수 있다.
- [0026] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ISO R306에 의거하여 5 kg 하중, 50℃/hr 조건에서 측정된 Vicat 연화온도가 90 내지 97℃일 수 있다.
- [0027] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D1238에 규정된 평가방법에 의거하여 220℃, 10 kgf 조건에서 측정된 용융흐름지수(MI)가 26 내지 40 g/10분일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 다른 관점은 성형품에 관한 것이다. 상기 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명은 내충격성, 난연성, 내열성, 열안정성, 성형 가공성, 환경 친화성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.
- [0033] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 (A) 폴리카보네이트 수지; (B) 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체; 및 (C) 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체; (D) 방향족 비닐계 공중합체 수지; (E) 할로겐계 화합물; 및 (F) 인산에스테르계 화합물;을 포함한다.
- [0035] (A) 폴리카보네이트 수지
- [0036] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리카보네이트 수지로는 통상의 열가소성 수지 조성물에 사용되는 방향족 폴리카보네이트 수지 등을 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 디페놀류(방향족 디올 화합물)를 포스겐, 할로겐 포르메이트, 탄산 디에스테르 등의 카보네이트 전구체와 반응시킴으로써 제조되는 방향족 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다.
- [0037] 구체예에서, 상기 디페놀류로는 4,4'-비페놀, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들면, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판 또는 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산을 사용할 수 있고, 구체적으로, 비스페놀-A 라고 불리는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.
- [0038] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 분지쇄가 있는 것이 사용될 수 있으며, 예를 들면 중합에 사용되는 디페놀류 전체 100 몰부에 대하여, 0.05 내지 2 몰부의 3가 또는 그 이상의 다관능 화합물, 구체적으로, 3가 또는 그 이상의 페놀기를 가진 화합물을 첨가하여 제조할 수도 있다.
- [0039] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 호모 폴리카보네이트 수지, 코폴리카보네이트 수지 또는 이들의 블렌드 형태로 사용할 수 있다. 또한, 상기 폴리카보네이트 수지는 에스테르 전구체(precursor), 예컨대 2관능 카르복실산의 존재 하에서 중합 반응시켜 얻어진 방향족 폴리에스테르-카보네이트 수지로 일부 또는 전량 대체하는 것도 가능하다.
- [0040] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography: GPC)로 측정

한 중량평균분자량(Mw)이 15,000 내지 35,000 g/mol, 예를 들면, 20,000 내지 32,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 유동성(성형 가공성), 내충격성, 내열성 등이 우수할 수 있다.

[0041] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 폴리카보네이트 수지, 제1 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 기초 수지 전체 100 중량% 중, 35 내지 55 중량%, 예를 들면 40 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 상기 폴리카보네이트 수지의 함량이 35 중량% 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내충격성, 내열성 등이 저하될 우려가 있고, 55 중량%를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 난연성 등이 저하될 우려가 있다.

[0043] (B) 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체

[0044] 본 발명의 일 구체예에 따른 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체는 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체와 함께 적용되어, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내충격성, 난연성, 이들의 물성 발란스 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 고무질 중합체에 알킬(메타)아크릴레이트, 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 4원 그래프트 공중합체이다. 예를 들면, 고무질 중합체에 알킬(메타)아크릴레이트, 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 그래프트 공중합하여 얻을 수 있으며, 상기 중합은 유화중합, 현탁중합, 괴상중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 수행될 수 있다.

[0045] 구체예에서, 상기 고무질 중합체로는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔) 등의 디엔계 고무 및 상기 디엔계 고무에 수소 첨가한 포화고무, 이소프렌 고무, 폴리부틸아크릴레이트 등의 아크릴계 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔단량체 삼원공중합체(EPDM) 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 예를 들면, 디엔계 고무를 사용할 수 있고, 구체적으로, 폴리부타디엔 고무를 사용할 수 있다. 또한, 상기 고무질 중합체(고무 입자)는 평균 입경(입자 크기)이 100 내지 400 nm, 예를 들면 150 내지 350 nm일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물(성형품)의 기계적 물성, 성형 가공성(유동성) 등이 우수할 수 있다. 여기서, 상기 고무질 중합체(고무 입자)의 평균 입경(z-평균)은 라텍스(latex) 상태에서 광 산란(light scattering) 방법을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 고무질 중합체 라텍스를 메쉬(mesh)에 걸러서, 고무질 중합체 중합 중 발생하는 응고물 제거하고, 라텍스 0.5 g 및 증류수 30 ml를 혼합한 용액을 1,000 ml 플라스크에 따르고 증류수를 채워 시료를 제조한 다음, 시료 10 ml를 석영 셀(cell)로 옮기고, 이에 대하여, 광 산란 입도 측정기(malvern社, nano-zs)로 고무질 중합체의 평균 입경을 측정할 수 있다.

[0046] 구체예에서, 상기 고무질 중합체의 함량은 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 35 내지 70 중량%, 예를 들면 40 내지 65 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물(성형품)의 기계적 물성, 성형 가공성 등이 우수할 수 있다.

[0047] 구체예에서, 상기 알킬(메타)아크릴레이트는 상기 고무질 공중합체에 그래프트 공중합되거나 방향족 비닐계 단량체 등과 공중합될 수 있는 것으로서, 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 등 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 갖는 알킬(메타)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 구체적으로, 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 등을 사용할 수 있다. 상기 알킬(메타)아크릴레이트의 함량은 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 15 내지 50 중량%, 예를 들면 20 내지 40 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물(성형품)의 기계적 물성, 난연성, 성형 가공성 등이 우수할 수 있다.

[0048] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 고무질 중합체에 그래프트 공중합될 수 있는 것으로서, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐코실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌, 이들의 조합 등을 사용할 수 있다. 구체적으로, 스티렌 등을 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 2 내지 30 중량%, 예를 들면 5 내지 20 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물(성형품)의 기계적 물성, 성형 가공성 등이 우수할 수 있다.

[0049] 구체예에서, 상기 공중합성 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등의 시안화 비닐계 단량체; 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환 말레이미드 등의 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체; 등을 예시할 수 있다. 예를 들면, 시안화 비닐계 단량체를 사용할 수 있으며, 구체적으로, 아크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다. 상기 공중합성 단량체의 함량은 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 1 내지 20 중량%, 예를 들면 1 내지 15 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물(성형품)의 기계적 물성, 성형 가공성 등이 우수

할 수 있다.

- [0050] 구체예에서, 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체는 폴리카보네이트 수지, 제1 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 기초 수지 전체 100 중량% 중, 3 내지 9 중량%, 예를 들면 4 내지 8 중량%로 포함될 수 있다. 상기 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체의 함량이 3 중량% 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내충격성 등이 저하될 우려가 있고, 9 중량%를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 난연성, 열안정성, 유동성 등이 저하될 우려가 있다.
- [0052] (C) 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체
- [0053] 본 발명의 일 구체예에 따른 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체는 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체와 함께 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내충격성, 난연성, 이들의 물성 발란스 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 3원 그래프트 공중합체이다. 예를 들면, 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 그래프트 공중합하여 얻을 수 있으며, 상기 중합은 유화중합, 현탁중합, 피상중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 수행될 수 있다.
- [0054] 구체예에서, 상기 고무질 중합체로는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔) 등의 디엔계 고무 및 상기 디엔계 고무에 수소 첨가한 포화고무, 이소프렌 고무, 폴리부틸아크릴레이트 등의 아크릴계 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔단량체 삼원공중합체(EPDM) 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 예를 들면, 디엔계 고무를 사용할 수 있고, 구체적으로, 폴리부타디엔 고무를 사용할 수 있다. 또한, 상기 고무질 중합체(고무 입자)는 Z-평균 입경(입자 크기)이 100 내지 400 nm, 예를 들면 150 내지 350 nm일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물(성형품)의 기계적 물성, 성형 가공성 등이 우수할 수 있다. 여기서, 상기 고무질 중합체(고무 입자)의 평균 입경(z-평균)은 라텍스(latex) 상태에서 광 산란(light scattering) 방법을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 고무질 중합체 라텍스를 메쉬(mesh)에 걸러서, 고무질 중합체 중합 중 발생하는 응고물 제거하고, 라텍스 0.5 g 및 증류수 30 ml를 혼합한 용액을 1,000 ml 플라스크에 따르고 증류수를 채워 시료를 제조한 다음, 시료 10 ml를 석영 셀(cell)로 옮기고, 이에 대하여, 광 산란 입도 측정기(malvern社, nano-zs)로 고무질 중합체의 평균 입경을 측정할 수 있다.
- [0055] 구체예에서, 상기 고무질 중합체의 함량은 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 35 내지 70 중량%, 예를 들면 40 내지 65 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물(성형품)의 기계적 물성, 성형 가공성 등이 우수할 수 있다.
- [0056] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 고무질 중합체에 그래프트 공중합될 수 있는 것으로서, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크릴렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌, 이들의 조합 등을 사용할 수 있다. 구체적으로, 스티렌 등을 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 15 내지 50 중량%, 예를 들면 20 내지 45 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물(성형품)의 기계적 물성, 성형 가공성 등이 우수할 수 있다.
- [0057] 구체예에서, 상기 공중합성 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등의 시안화 비닐계 단량체; 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환 말레이미드 등의 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체; 등을 예시할 수 있다. 예를 들면, 시안화 비닐계 단량체를 사용할 수 있으며, 구체적으로, 아크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다. 상기 공중합성 단량체의 함량은 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 2 내지 25 중량%, 예를 들면 5 내지 20 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물(성형품)의 기계적 물성, 성형 가공성 등이 우수할 수 있다.
- [0058] 구체예에서, 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체는 폴리카보네이트 수지, 제1 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 기초 수지 전체 100 중량% 중, 7 내지 13 중량%, 예를 들면 8 내지 12 중량%로 포함될 수 있다. 상기 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체의 함량이 7 중량% 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내충격성 등이 저하될 우려가 있고, 13 중량%를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내열성, 유동성 등이 저하될 우려가 있다.
- [0059] 구체예에서, 상기 제1 고무변성 방향족 비닐계 공중합체(B) 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체(C)의 중량비((B):(C))는 1 : 1 내지 1 : 4, 예를 들면 1 : 1 내지 1 : 3일 수 있다. 상기 중량비((B):(C))가 1 : 1 미만

일 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내충격성, 난연성 등이 저하될 우려가 있고, 1 : 4를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내충격성 등이 저하될 우려가 있다.

[0061] (D) 방향족 비닐계 공중합체 수지

[0062] 본 발명의 일 구체예에 따른 방향족 비닐계 공중합체 수지는 열가소성 수지 조성물(성형품)의 성형 가공성(유동성), 기계적 물성(강성 등) 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 중합체이다. 예를 들면, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체로부터 유도된 반복단위 및 시안화 비닐계 단량체로부터 유도된 반복단위를 포함하는 공중합체로서, 상기 단량체 혼합물을 공지의 중합 방법에 따라 반응시켜 얻을 수 있다. 또한, 필요에 따라, 상기 단량체 혼합물에 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체를 더욱 포함시켜, 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체로부터 유도된 반복단위를 더 포함하는 방향족 비닐계 공중합체 수지를 얻을 수 있다.

[0063] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체는 시안화 비닐계 단량체 등과 중합되어 방향족 비닐계 단량체로부터 유도된 반복단위를 형성할 수 있는 것으로서, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐코실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체(방향족 비닐계 단량체로부터 유도된 반복단위)의 함량은 상기 단량체 혼합물(방향족 비닐계 공중합체 수지) 100 중량% 중 40 내지 90 중량%, 예를 들면 55 내지 85 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물(성형품)의 유동성(성형 가공성) 등이 우수할 수 있다.

[0064] 구체예에서, 상기 시안화 비닐계 단량체는 방향족 비닐계 단량체 등과 중합되어 시안화 비닐계 단량체로부터 유도된 반복단위를 형성할 수 있는 것으로서, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다. 상기 시안화 비닐계 단량체(시안화 비닐계 단량체로부터 유도된 반복단위)의 함량은 상기 단량체 혼합물(방향족 비닐계 공중합체 수지) 100 중량% 중 10 내지 60 중량%, 예를 들면 15 내지 45 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물(성형품)의 상용성 등이 우수할 수 있다.

[0065] 구체예에서, 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 (메타)아크릴산, 무수말레인산, N-치환 말레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체 사용 시, 그 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량부 중 30 중량부 이하, 예를 들면 1 내지 25 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하 없이, 열가소성 수지 조성물에 가공성, 내열성을 더욱 부여할 수 있다.

[0066] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합체 등을 포함할 수 있다.

[0067] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography: GPC)로 측정된 중량평균분자량이 50,000 내지 300,000 g/mol, 예를 들면 90,000 내지 250,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물(성형품)의 유동성(성형 가공성) 등이 우수할 수 있다.

[0068] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 폴리카보네이트 수지, 제1 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 기초 수지 전체 100 중량% 중, 30 내지 50 중량%, 예를 들면 32 내지 44 중량%로 포함될 수 있다. 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지의 함량이 30 중량% 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 유동성 등이 저하될 우려가 있고, 50 중량%를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내충격성, 강성 등이 저하될 우려가 있다.

[0070] (E) 할로젠계 화합물

[0071] 본 발명의 일 구체예에 따른 할로젠계 화합물은 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내충격성 등의 저하 없이, 난연성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 통상의 열가소성 수지 조성물에 사용되는 할로젠계 난연제를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 브롬계 화합물, 염소계 화합물 등을 사용할 수 있다.

[0072] 구체예에서, 상기 할로젠계 화합물은 데카브로모디페닐에탄, 데카브로모디페닐에테르, 테트라브로모비스페놀 A, 테트라브로모비스페놀 A-에폭시 올리고머, 브로미네이티드 에폭시 올리고머, 옥타브로모트리메틸페닐인단, 에틸렌비스테트라브로모프탈리미드, 및 2,4,6-트리스(2,4,6-트리브로모페녹시)-1,3,5-트리아진, 이들의 조합 등을 포함할 수 있다.

[0073] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지, 제1 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합

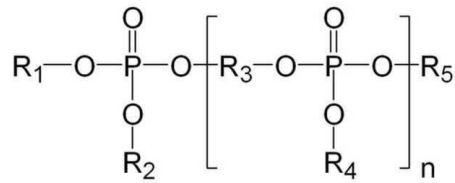
체 수지를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여, 6 내지 13 중량부, 예를 들면 8 내지 11 중량부로 포함될 수 있다. 상기 할로겐계 화합물의 함량이 6 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 난연성 등이 저하될 우려가 있고, 13 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내충격성, 내열성 등이 저하될 우려가 있다.

[0075] (F) 인산에스테르계 화합물

[0076] 본 발명의 일 구체예에 따른 할로겐계 화합물은 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내충격성 등의 저하 없이, 난연성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 통상의 열가소성 수지 조성물에 사용되는 방향족 인산에스테르계 난연제를 사용할 수 있다.

[0077] 구체예에서, 상기 인산에스테르계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 인산에스테르계 화합물(포스페이트 화합물)을 포함할 수 있다.

[0078] [화학식 1]



[0079] 상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소 원자, C₆-C₂₀(탄소수 6 내지 20)의 아틸기, 또는 C₁-C₁₀의 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아틸기이고, R₃는 C₆-C₂₀의 아틸렌기 또는 C₁-C₁₀의 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아틸렌기, 예를 들면, 레조시놀, 하이드로퀴논, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유도된 것이며, n은 0 내지 10, 예를 들면 0 내지 4의 정수이다.

[0081] 상기 화학식 1로 표시되는 방향족 인산에스테르계 화합물로는, n이 0인 경우, 디페닐포스페이트 등의 디아릴포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리자이레닐포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4,6-트리메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트 등을 예시할 수 있고, n이 1인 경우, 비스페놀-A 비스(디페닐포스페이트), 레조시놀 비스(디페닐포스페이트), 레조시놀 비스[비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트], 레조시놀 비스[비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트], 하이드로퀴논 비스[비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트], 히드로퀴논 비스(디페닐포스페이트), 하이드로퀴논 비스[비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트] 등을 예시할 수 있고, n이 2 이상인 올리고머형 인산 에스테르계 화합물 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합물의 형태로 적용될 수 있다.

[0082] 구체예에서, 상기 인산에스테르계 화합물은 상기 폴리카보네이트 수지, 제1 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여, 8 내지 17 중량부, 예를 들면 10 내지 15 중량부로 포함될 수 있다. 상기 인산에스테르계 화합물의 함량이 8 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 난연성 등이 저하될 우려가 있고, 17 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내열성, 유동성 등이 저하될 우려가 있다.

[0083] 구체예에서, 상기 할로겐계 화합물(E) 및 인산에스테르계 화합물(F)의 중량비((E):(F))는 1 : 0.8 내지 1 : 2, 예를 들면 1 : 0.9 내지 1 : 1.9일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내충격성, 난연성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수할 수 있다.

[0085] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 필요에 따라, 무기 충전제, 상용화제, 이형제, 활제, 가스제, 열안정제, 광안정제, 적하방지제, 산화방지제, 안료, 염료, 이들의 혼합물 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 상기 폴리카보네이트 수지, 제1 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 40 중량부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0087] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 구성 성분을 혼합하고, 통상의 이축 압출기를 사용하여, 200 내지 300℃, 예를 들면 250 내지 280℃에서 용융 압출한 펠렛 형태일 수 있다.

[0088] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 두께 1/8" 시편으로 측정된 노치 아이조드 충격강도가 22 내지 40 kgf · cm/cm, 예를 들면 25 내지 36 kgf · cm/cm일 수 있다.

- [0089] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 UL-94 vertical test 방법으로 측정된 1.5 mm 두께 시편의 난연도가 V-0일 수 있고, 2.0 mm 두께 시편의 난연도가 5VB일 수 있다.
- [0090] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ISO R306에 의거하여 5 kg 하중, 50℃/hr 조건에서 측정된 Vicat 연화온도가 90 내지 97℃, 예를 들면 90 내지 96℃일 수 있다.
- [0091] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D1238에 규정된 평가방법에 의거하여 220℃, 10 kgf 조건에서 측정된 용융흐름지수(MI)가 26 내지 40 g/10분, 예를 들면 27.5 내지 38.5 g/10분일 수 있다.
- [0093] 본 발명에 따른 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된다. 상기 열가소성 수지 조성물은 펠렛 형태로 제조될 수 있으며, 제조된 펠렛은 사출성형, 압출성형, 진공성형, 캐스팅성형 등의 다양한 성형방법을 통해 다양한 성형품(제품)으로 제조될 수 있다. 이러한 성형방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다.
- [0094] 본 발명의 열가소성 수지 조성물 및 성형품은 제1 및 제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체를 특정 함량 및 중량비로 적용하여, 적은 함량으로도 내충격성 등을 향상시킬 수 있고, 적은 양의 제1 및 제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 함량이 난연성 개선에 도움이 되어 난연제를 감량할 수 있으며, 그 결과 열안정성도 개선되는 선순환이 가능하다. 이와 같이, 상기 성형품은 내충격성, 난연성, 내열성, 열안정성, 성형 가공성(유동성), 이들의 물성 밸런스 등이 우수하므로, 전기/전자 제품의 외장재 등으로 유용하다.
- [0096] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0098] **실시예**
- [0099] 이하, 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다.
- [0100] (A) 폴리카보네이트 수지
- [0101] 중량평균분자량(Mw)이 22,000 g/mol인 비스페놀-A계 폴리카보네이트 수지(제조사: 롯데첨단소재)를 사용하였다.
- [0102] (B) 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체
- [0103] 고무질 중합체로서, 평균입경이 250 nm인 폴리부타디엔 고무 60 중량%에 메틸메타크릴레이트 28 중량%, 스티렌 8 중량% 및 아크릴로니트릴 4 중량%가 그래프트 공중합된 메틸메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체(g-MABS)를 사용하였다.
- [0104] (C) 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체
- [0105] 고무질 중합체로서, 평균입경이 250 nm인 폴리부타디엔 고무 60 중량%에 스티렌 30 중량% 및 아크릴로니트릴 10 중량%가 그래프트 공중합된 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체(g-ABS)를 사용하였다.
- [0106] (D) 방향족 비닐계 공중합체 수지
- [0107] 중량평균분자량(Mw)이 160,000 g/mol이고, 스티렌과 아크릴로니트릴의 중량비가 70 : 30인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(SAN) 수지를 사용하였다.
- [0108] (E) 할로겐계 화합물
- [0109] 2,4,6-트리스(2,4,6-트리브로모페녹시)-1,3,5-트리아진(제조사: ICL-IP, 제품명: FR-245)을 사용하였다.
- [0110] (F) 인산에스테르계 화합물
- [0111] 비스페놀-A 디포스페이트(제조사: Moris, 제품명: BDP)를 사용하였다.
- [0113] **실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 12**
- [0114] 상기 각 구성 성분을 하기 표 1 내지 4에 기재된 바와 같은 함량으로 첨가한 후, 필요에 따라, 기타 첨가제를 첨가하고, 250℃에서 압출하여 펠렛을 제조하였다. 압출은 L/D=36, 직경 45 mm인 이축 압출기를 사용하였으며, 제조된 펠렛은 80 내지 100℃에서 4시간 이상 건조 후, 6 oz 사출성형기(성형 온도 250℃, 금형 온도: 60℃)에서 사출 성형하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1 내지 4에 나타내었다.

- [0116] 물성 측정 방법
- [0117] (1) 내충격성 평가: ASTM D256에 의거하여, 두께 1/8" 시편의 노치 아이조드 충격강도(IZ, 단위: kgf · cm/cm)를 측정하였다.
- [0118] (2) 난연성 평가: UL-94 vertical test 방법으로 1.5 mm 두께 시편과 2.0 mm 두께 시편의 난연도를 각각 측정하였다.
- [0119] (3) 내열성 평가: ISO R306에 의거하여 5 kg 하중, 50℃/hr 조건에서 Vicat 연화온도(Vicat Softening Temperature: VST)(단위: ℃)를 측정하였다.
- [0120] (4) 열안정성 평가: 사출 체류 평가로, 5 cm * 20 cm * 0.2 cm 크기 시편을 250℃ 사출기 내에서 10분 체류시킨 후, 발생한 가스(gas) 발생 여부를 육안으로 확인하고, 하기 기준에 따라, 각 시편에 대하여 점수(가스 흔적 점수 합계량, 단위: 점)를 산출하였다. 점수가 낮을수록, 열안정성이 우수한 것이다.
- [0121] (가스 흔적 미발생: 0점, 가스 흔적 길이 방향으로 0.5 cm 미만 발생: 1점, 가스 흔적 길이 방향으로 0.5 내지 1 cm 발생: 2점, 가스 흔적 길이 방향으로 1 cm 초과 발생: 3점)
- [0122] (5) 유동성 평가: ASTM D1238에 규정된 평가방법에 의거하여, 220℃, 10 kgf 조건에서, 용융흐름지수(Melt-flow Index: MI)(단위: g/10분)를 측정하였다.

표 1

[0124]

	실시예					
	1	2	3	4	5	6
(A) (중량%)	40	40	40	45	45	45
(B) (중량%)	4	6	8	4	6	8
(C) (중량%)	12	10	8	12	10	8
(B):(C) (중량비)	1:3	1:2	1:1	1:3	1:2	1:1
(D) (중량%)	44	44	44	39	39	39
(E) (중량부)	8	8	8	8	8	8
(F) (중량부)	15	15	15	15	15	15
(E):(F) (중량비)	1:1.88	1:1.88	1:1.88	1:1.88	1:1.88	1:1.88
IZ (kgf · cm/cm)	25	26	27	29	30	31
MI (g/10분)	37.9	38.3	38.1	36.0	36.2	36.2
VST (℃)	90.3	90.4	90.7	92	92	92
가스 발생 (점)	0	0	0	0	0	0
난연도 1.5 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
난연도 2.0 mm	5VB	5VB	5VB	5VB	5VB	5VB

[0125] * 중량부: 기초 수지(A+B+C+D) 100 중량부에 대한 중량부

표 2

[0127]

	실시예					
	7	8	9	10	11	12
(A) (중량%)	50	50	50	40	45	50
(B) (중량%)	4	6	8	6	6	6
(C) (중량%)	12	10	8	12	12	12
(B):(C) (중량비)	1:3	1:2	1:1	1:2	1:2	1:2
(D) (중량%)	34	34	34	42	37	32
(E) (중량부)	8	8	8	11	11	11
(F) (중량부)	15	15	15	10	10	10
(E):(F) (중량비)	1:1.88	1:1.88	1:1.88	1:0.91	1:0.91	1:0.91
IZ (kgf · cm/cm)	32	34	35	28	31	36
MI (g/10분)	32.8	33.1	33.5	30.7	29.8	27.9
VST (℃)	93.5	94.5	94.5	91.5	92.5	95.7
가스 발생 (점)	0	0	0	0	0	0
난연도 1.5 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

난연도 2.0 mm	5VB	5VB	5VB	5VB	5VB	5VB
------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

[0128] * 중량부: 기초 수지(A+B+C+D) 100 중량부에 대한 중량부

표 3

	비교예					
	1	2	3	4	5	6
(A) (중량%)	60	40	40	40	40	40
(B) (중량%)	4	0	16	10	2.5	4
(C) (중량%)	12	16	0	6	13.5	12
(B):(C) (중량비)	1:3	-	-	1:0.6	1:5.4	1:3
(D) (중량%)	24	44	44	44	44	44
(E) (중량부)	8	8	8	8	8	0
(F) (중량부)	15	15	15	15	15	15
(E):(F) (중량비)	1:1.88	1:1.88	1:1.88	1:1.88	1:1.88	-
IZ (kgf · cm/cm)	45	18.5	21	23.5	19	37
MI (g/10분)	21.2	38.2	33.4	27	39.2	30.1
VST (°C)	93.7	90.4	90.5	95.9	96.2	95.7
가스 발생 (점)	0	0	0	0	0	0
난연도 1.5 mm	V-0	V-0	Fail	V-1	V-0	Fail
난연도 2.0 mm	5VB	5VB	5VB fail	5VB fail	5VB	5VB fail

[0131] * 중량부: 기초 수지(A+B+C+D) 100 중량부에 대한 중량부

표 4

	비교예					
	7	8	9	10	11	12
(A) (중량%)	40	40	40	40	40	40
(B) (중량%)	4	4	4	4	4	4
(C) (중량%)	12	12	12	12	12	12
(B):(C) (중량비)	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3
(D) (중량%)	44	44	44	44	44	44
(E) (중량부)	8	16	5.2	14	8	11
(F) (중량부)	0	0	9.8	12.7	18	7.5
(E):(F) (중량비)	-	-	1:1.88	1:0.91	1:2.25	1:0.68
IZ (kgf · cm/cm)	52	15	28	26	20	27
MI (g/10분)	19.3	30	33.2	35	39	34
VST (°C)	102.1	88	91.6	90.5	88.0	90.6
가스 발생 (점)	0	10	0	3	0	3
난연도 1.5 mm	Fail	V-0	Fail	V-0	V-0	V-0
난연도 2.0 mm	5VB fail	5VB	5VB fail	5VB	5VB	5VB

[0134] * 중량부: 기초 수지(A+B+C+D) 100 중량부에 대한 중량부

[0136] 상기 결과로부터, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 내충격성, 난연성, 내열성, 열안정성, 유동성(성형 가공성), 이들의 물성 밸런스 등이 모두 우수함을 알 수 있다.

[0137] 반면, 폴리카보네이트 수지를 과량 적용한 비교예 1의 경우, 유동성 등이 저하됨을 알 수 있고, 제1 고무변성 방향족 비닐계 그라프트 공중합체를 적용하지 않은 비교예 2의 경우, 내충격성 등이 저하됨을 알 수 있으며, 제 2 고무변성 방향족 비닐계 그라프트 공중합체를 적용하지 않은 비교예 3의 경우, 내충격성, 난연성 등이 저하됨을 알 수 있다. 또한, 제1 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 그라프트 공중합체의 중량비가 본 발명의 범위를 벗어날 경우(비교예 4 및 5), 내충격성, 난연성 등이 저하됨을 알 수 있고, 할로겐계 화합물을 적용하지 않은 비교예 6의 경우, 난연성 등이 저하됨을 알 수 있으며, 인산에스테르계 화합물을 적용하지 않은 비교예 7의 경우, 유동성, 난연성 등이 저하됨을 알 수 있다. 인산에스테르계 화합물을 적용하지 않고 난연성을 확보하기 위해 할

로겐 화합물을 증량하는 비교예 8의 경우, 내충격성, 내열성, 열안정성 등이 저하됨을 알 수 있다. 할로겐 화합물과 인산에스테르계 화합물의 중량비가 1:1.875 내지 1:0.91 범위에 있으나, 할로겐 화합물 함량이 벗어난 비교예 9 및 10의 경우, 열안정성, 난연성 등이 저하됨을 알 수 있다. 할로겐 화합물과 인산에스테르계 화합물의 중량비가 1:1.875 내지 1:0.91 범위를 벗어난 비교예 11 및 12의 경우, 내충격성, 내열성, 열안정성 등이 저하됨을 알 수 있다.

[0139] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.