



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월22일  
(11) 등록번호 10-2627380  
(24) 등록일자 2024년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 25/12 (2006.01) C08L 25/06 (2006.01)  
C08L 35/06 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08L 25/12 (2013.01)  
C08L 25/06 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0139639  
(22) 출원일자 2019년11월04일  
심사청구일자 2021년08월04일  
(65) 공개번호 10-2021-0053700  
(43) 공개일자 2021년05월12일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020080060750 A\*  
KR100568411 B1\*  
W02018124505 A1  
KR1020180076698 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
남궁호  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
김도형  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 디엔계 고무질 그래프트 중합체; 알킬 비치환 스티렌계 중합체; 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위, 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위 및 시안화 비닐계 단량체 단위를 포함하는 알킬 치환 스티렌계 중합체; 및 중량 평균분자량이 110,000 내지 127,000 g/mol인 말레이미드계 중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08L 35/06* (2013.01)

*C08L 51/04* (2013.01)

*C08L 2205/025* (2013.01)

*C08L 2205/03* (2013.01)

(72) 발명자

**김성룡**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**정대산**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

디엔계 고무질 그래프트 중합체;

알킬 비치환 스티렌계 중합체;

알킬 치환 스티렌계 단량체 단위, 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위 및 시안화 비닐계 단량체 단위를 포함하는 알킬 치환 스티렌계 중합체; 및

중량평균분자량이 110,000 내지 127,000 g/mol인 말레이미드계 중합체를 포함하고,

상기 알킬 치환 스티렌계 중합체 25 내지 45 중량%를 포함하는 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 알킬 치환 스티렌계 중합체는 중량평균분자량이 90,000 내지 120,000 g/mol인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 알킬 치환 스티렌계 중합체는

상기 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위 55 내지 75 중량%;

상기 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위 3 내지 15 중량%; 및

상기 시안화 비닐계 단량체 단위 20 내지 35 중량%를 포함하는 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 알킬 치환 스티렌계 중합체는  $\alpha$ -메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 중합체인 것인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 말레이미드계 중합체는 유리전이온도가 180 내지 190 °C인 것인 열가소성 수지 조성물.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 말레이미드계 중합체는 말레이미드계 단량체 단위 및 방향족 비닐계 단량체 단위를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

**청구항 7**

청구항 6에 있어서,

상기 말레이미드계 중합체는 말레인산계 단량체 단위를 더 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서,

상기 디엔계 고무질 그래프트 중합체 20 내지 35 중량%;

상기 알킬 비치환 스티렌계 중합체 15 내지 40 중량%; 및

상기 말레이미드계 중합체 5 내지 15 중량%를 포함하는 열가소성 수지 조성물.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

상기 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 디엔계 고무질 중합체의 평균입경이 서로 다른 제1 디엔계 고무질 그래프트 중합체와 제2 디엔계 고무질 그래프트 중합체를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

**청구항 10**

청구항 9에 있어서,

상기 제1 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 평균입경이 200 내지 400 nm인 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 그래프트 중합한 것이고,

상기 제2 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 평균입경이 50 내지 150 nm인 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 그래프트 중합한 것인 열가소성 수지 조성물.

**청구항 11**

청구항 9에 있어서,

상기 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 상기 제1 디엔계 고무질 그래프트 중합체와 제2 디엔계 고무질 그래프트 중합체를 30:70 내지 50:50의 중량비로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

**청구항 12**

청구항 1에 있어서,

상기 알킬 비치환 스티렌계 중합체는 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위 및 시안화 비닐계 단량체 단위를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로서, 상세하게는 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위, 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위 및 시안화 비닐계 단량체 단위를 포함하는 알킬 치환 스티렌계 중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0003] 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 그래프트 중합한 그래프트 중합체이다. 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 기존의 고강도 폴리스티렌과 비교하여 높은 내충격성, 내화학성, 열안정성, 착색성, 내피로성, 강성 및 가공성이 우수하다. 이러한 특성으로 인해 디엔계 고무질 그래프트 중합체로 제조된 열가소성 수지 성형품은 자동차 내외장재, 사무용 기기, 각종 전기전자 제품 등의 부품으로 사용된다.
- [0004] 한편, 디엔계 고무질 그래프트 중합체를 포함하는 디엔계 고무질 열가소성 수지 조성물은 자동차의 부품 중 리어 램프(Rear Lamp) 하우징 소재로 사용될 수 있다. 리어 램프 하우징의 디자인은 자동차 회사마다 다양한 형태를 보여주고, 두께도 얇아지고 있다. 다양한 디자인과 두께 박육화 흐름에 맞추어 디엔계 고무질 열가소성 수지 조성물의 가공성 향상이 요구되고 있다. 즉 유동지수가 낮으면 사출 조건이 한정되어 디자인도 제한되고 얇은 두께로 사출이 불가능하다. 이러한 문제를 개선하고자, 유동지수가 높은 고유동 디엔계 고무질 열가소성 수지 조성물이 개발되었으나, 열융착 실이 다량으로 발생하는 문제점이 발생하였다. 열융착 실이 다량으로 발생되면 리어 램프 하우징 접합면에 실이 보이게 되어 외관 품질이 저하될 수 있다. 또한 실을 제거하기 위한 추가 공정이 필요하므로 제조 효율이 저하될 수 있다. 또한, 알루미늄 증착 표면의 확산반사율이 소폭 증가하게 되는 문제점도 발생하였다.
- [0005] 이에 따라, 열융착 실의 발생을 최소화시킬 수 있고, 알루미늄 증착 표면 품질도 개선시킬 수 있는 디엔계 고무질 열가소성 수지 조성물을 개발하고자 하는 연구가 지속되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) JP2003-041080A

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 본 발명의 목적은 가공성, 내열성, 알루미늄 증착 표면 특성이 개선될 뿐만 아니라, 열융착 실의 발생을 최소화시킬 수 있는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 상술한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 디엔계 고무질 그래프트 중합체; 알킬 비치환 스티렌계 중합체; 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위, 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위 및 시안화 비닐계 단량체 단위를 포함하는 알킬 치환 스티렌계 중합체; 및 중량평균분자량이 110,000 내지 127,000 g/mol인 말레이미드계 중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0012] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 가공성, 내열성 및 알루미늄 증착 표면 특성이 우수할 뿐만 아니라, 열융착 실의 발생도 최소화시킬 수 있었다. 또한, 충격강도, 인장강도, 인장신율 및 굴곡강도 등의 기본 물성도 우수하였다. 이에 따라, 다양한 디자인 및 얇은 두께를 갖는 자동차의 리어 램프의 하우징용으로 소재로 이용될 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0014] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0015] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

- [0017] 발명에서 중량평균분자량은 폴리스티렌을 표준물질로 하여 겔 투과 크로마토그래피로 측정할 수 있다.
- [0019] 본 발명에서 유리전이온도는 시차주사열량분석법으로 측정할 수 있다.
- [0021] 본 발명에서 평균입경은 동적 광산란(dynamic light scattering)법을 이용하여 측정할 수 있고, 상세하게는 Particle Sizing Systems 社의 Nicomp 380장비를 이용하여 측정할 수 있다. 본 발명에서 평균입경은 동적 광산란법에 의해 측정되는 입도분포에 있어서의 산술 평균입경, 즉 산란강도(Intensity Distribution) 평균입경을 의미할 수 있다.
- [0023] 본 발명에서 알킬 비치환 스티렌계 단량체는 스티렌, 4-플루오로스티렌, 4-클로로스티렌 및 4-브로모스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 스티렌이 바람직하다. 알킬 비치환 스티렌계 단량체로부터 유래된 단위는 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위일 수 있다.
- [0024] 본 발명에서 알킬 치환 스티렌계 단량체는  $\alpha$ -메틸 스티렌,  $\alpha$ -에틸 스티렌 및 p-메틸 스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중  $\alpha$ -메틸 스티렌이 바람직하다. 알킬 치환 스티렌계 단량체로부터 유래된 단위는 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위일 수 있다.
- [0026] 본 발명에서 방향족 비닐계 단량체는 알킬 비치환 스티렌계 단량체 및 알킬 치환 스티렌계 단량체를 모두 포함하는 단량체일 수 있다. 방향족 비닐계 단량체로부터 유래된 단위는 방향족 비닐계 단량체 단위일 수 있다.
- [0028] 본 발명에서 시안화 비닐계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴 및  $\alpha$ -클로로아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 아크릴로니트릴이 바람직하다. 시안화 비닐계 단량체로부터 유래된 단위는 시안화 비닐계 단량체 단위일 수 있다.
- [0030] 본 발명에서 말레이미드계 단량체는 말레이미드, N-메틸 말레이미드, N-에틸 말레이미드, N-프로필 말레이미드, N-이소프로필 말레이미드, N-부틸 말레이미드, N-이소부틸 말레이미드, N-t-부틸 말레이미드, N-라우릴 말레이미드, N-시클로헥실 말레이미드, N-페닐 말레이미드, N-(4-클로로페닐) 말레이미드, 2-메틸-N-페닐 말레이미드, N-(4-브로모페닐) 말레이미드, N-(4-니트로페닐) 말레이미드, N-(4-히드록시페닐) 말레이미드, N-(4-메톡시페닐) 말레이미드, N-(4-카르복시페닐) 말레이미드 및 N-벤질 말레이미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 N-페닐 말레이미드가 바람직하다. 말레이미드계 단량체로부터 유래된 단위는 말레이미드계 단량체 단위일 수 있다.
- [0032] 본 발명에서 말레인산계 단량체는 무수 말레인산(maleic anhydride), 말레인산(maleic acid), 말레인산 모노에스터(maleic monoester) 및 말레인산 디에스터(maleic diester)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 무수 말레인산이 바람직하다. 말레인산계 단량체로부터 유래된 단위는 말레인산계 단량체 단위일 수 있다.
- [0034] **1. 열가소성 수지 조성물**
- [0035] 본 발명의 일실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 1) 디엔계 고무질 그래프트 중합체; 2) 알킬 비치환 스티렌계 중합체; 3) 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위, 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위 및 시안화 비닐계 단량체 단위를 포함하는 알킬 치환 스티렌계 중합체; 및 4) 중량평균분자량이 110,000 내지 127,000 g/mol인 말레이미드계 중합체를 포함한다.
- [0037] 본 발명자들은 말레이미드계 중합체와 알킬 치환 스티렌계 중합체를 함께 포함하면, 가공성, 내열성 및 알루미늄 표면 증착 특성이 개선되고, 열융착 실의 발생이 최소화되어 자동차의 리어 램프 하우징용으로 보다 적합하다는 것을 알아내었고, 이에 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0039] 이 하, 본 발명의 일실시예에 따른 열가소성 수지 조성물에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0041] **1) 디엔계 고무질 그래프트 중합체**
- [0042] 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 그래프트 중합한 그래프트 중합체로서, 열가소성 수지 조성물에 우수한 충격강도, 인장강도, 인장신율 및 굴곡강도 등을 부여해줄 수 있다. 또한, 상기 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 방향족 비닐계 중합체, 특히 제2 방향족 매트릭스 중합체와의 시너지 작용으로 열가소성 수지 조성물의 충격강도, 인장강도 및 굴곡강도를 보다 개선시킬 수 있다.
- [0044] 상기 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 상기 열가소성 수지 조성물에 20 내지 35 중량%, 바람직하게는 23 내지

28 중량%로 포함될 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 가공성 및 내열성 등에 최소한으로 영향을 미치면서, 열가소성 수지 조성물에 우수한 충격강도, 인장강도, 인장신율, 굴곡강도 등을 부여해줄 수 있다.

[0046] 상기 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 충격강도, 인장강도, 인장신율 및 굴곡강도 등을 개선시킬 뿐만 아니라, 표면 평활성을 극대화시키기 위하여 디엔계 고무질 중합체의 평균입경이 서로 다른 제1 디엔계 고무질 그래프트 중합체와 제2 디엔계 고무질 그래프트 중합체를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 제1 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 평균입경이 200 내지 400 nm인 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 그래프트 중합한 것일 수 있고, 바람직하게는 평균입경이 250 내지 350 nm인 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 그래프트 중합한 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 평균입경이 280 내지 320 nm인 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 그래프트 중합한 것일 수 있다. 상기 제1 디엔계 고무질 그래프트 중합체가 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물에 보다 우수한 충격강도를 부여해줄 수 있다.

[0049] 상기 제2 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 평균입경이 50 내지 150 nm인 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 그래프트 중합한 것일 수 있고, 바람직하게는 평균입경이 70 내지 130 nm인 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 그래프트 중합한 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 평균입경이 90 내지 110 nm인 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 그래프트 중합한 것일 수 있다. 상기 제2 디엔계 고무질 그래프트 중합체가 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물에 보다 우수한 인장강도, 인장신율 및 굴곡강도를 부여해줄 수 있으면서, 표면 평활성이 극대화되어 우수한 알루미늄 증착 특성을 구현할 수 있다.

[0051] 한편, 상기 열가소성 수지 조성물이 우수한 충격강도를 요구하는 분야에 사용된다면, 상기 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 상기 제1 디엔계 고무질 그래프트 중합체를 과량으로 포함할 수 있다. 또한, 상기 열가소성 수지 조성물이 우수한 인장강도, 인장신율, 굴곡강도 및 표면 평활성을 요구하는 분야에 사용된다면, 상기 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 상기 제2 디엔계 고무질 그래프트 중합체를 과량으로 포함할 수 있다. 상기 열가소성 수지 조성물이 자동차의 리어 램프의 하우징 용으로 사용된다면, 상기 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 상기 제1 디엔계 고무질 그래프트 중합체와 상기 제2 디엔계 고무질 그래프트 중합체를 30:70 내지 50:50, 바람직하게는 35:65 내지 45:55, 보다 바람직하게는 40:60 내지 45:55의 중량비로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 충격강도의 저하를 최소화하면서, 인장강도, 인장신율, 굴곡강도 및 표면 평활성이 개선되어, 표면 자동차의 리어 램프 하우징용으로 보다 적합한 열가소성 수지 조성물을 제조할 수 있다.

[0053] 한편, 상기 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 부타디엔 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 중합한 그래프트 중합체일 수 있다.

[0055] **2) 알킬 비치환 스티렌계 중합체**

[0056] 알킬 비치환 스티렌계 중합체는 알킬 비치환 스티렌계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체의 공중합물로서, 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위 및 시안화 비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체일 수 있다. 상기 알킬 비치환 스티렌계 중합체는 열가소성 수지 조성물에 우수한 가공성을 부여해줄 수 있다.

[0058] 상기 알킬 비치환 스티렌계 중합체는 상기 열가소성 수지 조성물에 15 내지 40 중량%, 바람직하게는 20 내지 35 중량%로 포함될 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물에 우수한 가공성을 부여해줄 수 있다.

[0060] 상기 알킬 비치환 스티렌계 중합체는 시안화 비닐계 단량체 단위를 21 내지 25 중량%, 바람직하게는 22 내지 24 중량%로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 가공성의 저하를 방지할 수 있고, 열융착 실의 발생을 최소화시킬 수 있다.

[0062] 상기 알킬 비치환 스티렌계 중합체는 중량평균분자량이 100,000 내지 120,000 g/mol, 바람직하게는 105,000 내지 115,000 g/mol일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 상기 알킬 비치환 스티렌계 중합체의 가공성이 개선될 수 있다.

[0064] 한편, 상기 알킬 비치환 스티렌계 중합체는 스티렌/아크릴로니트릴 중합체일 수 있다.

[0066] **3) 알킬 치환 스티렌계 중합체**

[0067] 알킬 치환 스티렌계 중합체는 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위, 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위 및 시안화

비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체로서, 알킬 스티렌계 단량체, 알킬 비치환 스티렌계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체의 공중합물일 수 있다.

[0068] 상기 알킬 치환 스티렌계 중합체는 열가소성 수지 조성물에 우수한 내열성 및 알루미늄 증착 특성을 부여시킬 뿐만 아니라, 열융착 실의 발생을 최소화시킬 수 있다.

[0070] 상기 알킬 치환 스티렌계 중합체는 상기 열가소성 수지 조성물에 25 내지 45 중량%, 바람직하게는 30 내지 40 중량%로 포함될 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물에 우수한 내열성 및 알루미늄 증착 특성을 부여해줄 수 있으면서, 열융착 실의 발생을 최소화시킬 수 있다.

[0072] 상기 알킬 치환 스티렌계 중합체는 중량평균분자량이 90,000 내지 120,000 g/mol, 바람직하게는 105,000 내지 115,000 g/mol일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내열성이 개선되고, 열융착 실의 발생을 최소화시킬 수 있다.

[0074] 상기 알킬 치환 스티렌계 중합체는 상기 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위 55 내지 75 중량%; 상기 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위 3 내지 15 중량%; 및 상기 시안화 비닐계 단량체 단위 20 내지 35 중량%를 포함할 수 있고, 바람직하게는 상기 알킬 치환 스티렌계 단량체 단위 60 내지 70 중량%; 상기 알킬 비치환 스티렌계 단량체 단위 5 내지 10 중량%; 및 상기 시안화 비닐계 단량체 단위 23 내지 30 중량%를 포함할 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 알킬 치환 스티렌계 중합체의 내열성, 가공성, 내화학성이 보다 개선될 수 있다.

[0075]

[0076] 한편, 상기 알킬 치환 스티렌계 중합체는  $\alpha$ -메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 중합체일 수 있다.

[0078] **4) 말레이미드계 중합체**

[0079] 말레이미드계 중합체는 말레인산계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 중합한 후, 말레인산계 단량체 단위 구조가 말레이미드계 단량체 단위 구조로 변환된 중합물로서, 최종 중합물은 말레이미드계 단량체 단위 및 방향족 비닐계 단량체 단위를 포함하는 중합체이고, 말레인산계 단량체 단위를 더 포함하는 중합체일 수 있다. 상기 말레이미드계 중합체는 열가소성 수지 조성물에 우수한 내열성을 부여해줄 수 있다.

[0081] 상기 말레이미드계 중합체는 중량평균분자량이 110,000 내지 127,000 g/mol이고, 바람직하게는 115,000 내지 125,000 g/mol일 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 가공성 및 확산반사율이 개선될 수 있다. 상술한 범위 미만이면, 기계적 특성이 저하될 수 있고, 열융착 실의 발생이 증가할 수 있다. 상술한 범위를 초과하면, 가공성 및 확산반사율이 저하되고, 열융착 실의 발생이 증가할 수 있다.

[0083] 상기 말레이미드계 중합체는 유리전이온도가 180 내지 190 °C일 수 있고, 바람직하게는 182 내지 188 °C일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 가공성, 내열성, 확산반사율이 개선되고, 열융착 실의 발생이 최소화되어 자동차의 리어 램프 하우징용으로 사용하기가 보다 적합할 수 있다.

[0085] 상기 말레이미드계 중합체는 상기 열가소성 수지 조성물에 5 내지 15 중량%, 바람직하게는 7 내지 12 중량%로 포함될 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내열성을 개선시킬 수 있다.

[0087] 한편, 상기 말레이미드계 중합체는 N-페닐 말레이미드/스티렌 중합체 및 N-페닐 말레이미드/스티렌/무수 말레인산 중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0089] 한편, 본 발명의 일실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 가공성을 보완하기 위하여, 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 방향족 비닐계 단량체 단위 및 시안화 비닐계 단량체 단위를 포함하되, 중량평균분자량이 10,000 내지 80,000 g/mol인 공중합체일 수 있다.

[0091] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0093] **실시예 및 비교예**

[0094] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 성분에 대한 설명은 다음과 같다.

[0096] 1-1) 제1 디엔계 고무질 그래프트 중합체: 엘지화학 社의 DP270E(평균입경이 300 nm인 부타디엔 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 중합한 그래프트 중합체)



- [0097] 1-2) 제2 디엔계 고무질 그래프트 중합체: 엘지화학 社의 DP229M(평균입경이 100 nm인 부타디엔 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 중합한 그래프트 중합체)
- [0098] 2-1) 알킬 비치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 83SF(아크릴로니트릴계 단위 23 중량%, 스티렌계 단위 77 중량%를 포함하는 스티렌/아크릴로니트릴계 중합체, 중량평균분자량: 110,000 g/mol)
- [0099] 2-2) 알킬 비치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 95RF(아크릴로니트릴계 단위 30 중량%, 스티렌계 단위 70 중량%를 포함하는 스티렌/아크릴로니트릴계 중합체, 중량평균분자량: 95,000 g/mol)
- [0100] 2-3) 알킬 비치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 81HF(아크릴로니트릴계 단위 24 중량%, 스티렌계 단위 76 중량%를 포함하는 스티렌/아크릴로니트릴계 중합체, 중량평균분자량: 130,000 g/mol)
- [0101] 3-1) 알킬 치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 99UH( $\alpha$ -메틸 스티렌 단위 65 중량%, 스티렌 단위 7 중량% 및 아크릴로니트릴 단위 28 중량%를 포함하는  $\alpha$ -메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 중합체, 중량평균분자량 105,000 g/mol)
- [0102] 4-1) 말레이미드계 중합체: DENKA 社의 MS-NJ(N-페닐말레이미드/스티렌 중합체, 중량평균분자량: 120,000 g/mol, 유리전이온도: 185 °C)
- [0103] 5-1) 첨가제: SUNNY FC 社의 EMI-200(스티렌/아크릴로니트릴 공중합체)
- [0104] 6-1) 알킬 치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 200UH( $\alpha$ -메틸 스티렌 단위 72 중량% 및 아크릴로니트릴 단위 28 중량%를 포함하는  $\alpha$ -메틸 스티렌/아크릴로니트릴 중합체, 중량평균분자량 95,000 g/mol)
- [0105] 7-1) 말레이미드계 중합체: DENKA 社의 MS-NB(N-페닐말레이미드/스티렌 중합체, 중량평균분자량: 140,000 g/mol, 유리전이온도: 196 °C)
- [0106] 7-2) 말레이미드계 중합체: DENKA 社의 MS-NI(N-페닐말레이미드/스티렌 중합체, 중량평균분자량: 130,000 g/mol, 유리전이온도: 185 °C)
- [0107] 7-3) 말레이미드계 중합체: POLYSCOPE 社의 IZO926M(N-페닐말레이미드/스티렌 중합체, 중량평균분자량: 100,000 g/mol, 유리전이온도: 175 °C)
- [0109] 상술한 성분을 하기 표 1 및 표 2에 기재된 함량대로 혼합하고 교반하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.
- [0111] **실험예 1**
- [0112] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 압출하여 펠렛을 제조하고, 상기 펠렛을 하기에 기재된 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 기재하였다.
- [0114] (1) 유동지수(Melt Flow Index, g/10 min): ASTM D1238에 의거하여 220 °C, 10 kg의 조건 하에서 측정하였다.
- [0116] **실험예 2**
- [0117] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 압출 및 사출하여 시편을 제조하고, 상기 시편을 하기에 기재된 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 기재하였다.
- [0119] (2) 열변형 온도(Heat Deflection Temperature, °C): ASTM D648에 의거하여, unannealed 조건 하에서 측정하였다.
- [0120] (3) 연화 온도(Vicat Softening Temperature, °C): ASTM D1525에 의거하여, unannealed 조건 하에서 측정하였다.
- [0121] (4) 아이조드 충격강도(kg·cm/cm, 1/4 inch): ASTM D256에 의거하여 측정하였다.
- [0122] (5) 인장강도(kg/cm<sup>2</sup>) 및 인장신율(%): ASTM D638에 의거하여 측정하였다.
- [0123] (6) 굴곡강도(kg/cm<sup>2</sup>): ASTM D790에 의거하여 측정하였다.
- [0125] **실험예 3**
- [0126] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 압출 및 사출하여 10 cm × 10 cm의 시편을 제조하고 진공증착장치(상품명: 고진공 증착장치, 제조사: 대한진공엔지니어링)을 이용하여 표면에 Al을 진공 증착시켰다. Al 막이 형성된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 측정하고, 그 결과를 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0128] (7) 전체 반사율 및 확산반사율(%): 표면 광택도 측정기기(TOKYO DENSHOKU 社の Reflectometer(TR-1100AD))를 이용하여 확산반사율 및 정 반사율을 측정하였다. 전체 반사율은 확산반사율과 정 반사율을 합한 것이다. 여기서 확산반사율은 가스 및 표면특성에 따른 민감도에 영향을 크게 받으므로, 확산반사율로 진공 증착 표면의 상태를 유추할 수 있었다.

[0130] 실험예 4

[0131] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 압출 및 사출하여 10 cm × 10 cm의 시편을 제조하였다. 열융착 장비를 이용하여 상기 시편을 표면온도가 240 ℃인 열판에 10 초 동안 접촉한 후, 고속 또는 저속으로 이탈한 후, 발생된 실의 길이 및 개수를 측정하였고, 하기 표 1 및 표 2에 기재하였다.

표 1

[0133]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	
1-1) 제1 디엔계 고무질 그라프트 중합체(중량%)	11	11	11	11	11	11	
1-2) 제2 디엔계 고무질 그라프트 중합체(중량%)	15	15	15	15	15	15	
2-1) 알킬 비치환 스티렌계 중합체(중량%)	21	26	31	31	-	-	
2-2) 알킬 비치환 스티렌계 중합체(중량%)	-	-	-	-	31	43	
2-3) 알킬 비치환 스티렌계 중합체(중량%)	-	-	-	-	-	11	
3-1) 알킬 치환 스티렌계 중합체(중량%)	40	35	30	-	-	-	
4-1) 말레이미드계 중합체(중량%)	10	10	10	10	10	17	
5-1) 첨가제(중량%)	3	3	3	3	3	3	
6-1) 알킬 치환 스티렌계 중합체	-	-	-	30	30	-	
유동지수	12.0	13.7	15.7	16.1	12.3	18.4	
열변형 온도	100.1	100	100	100.4	102.2	100.6	
연화 온도	110.6	110.4	110.3	110.4	112.8	110.9	
아이조드 충격강도	12.6	12.9	13.3	12.2	14.1	12.4	
인장강도	512.1	514.8	516.8	517.9	520.5	514.8	
인장신율	41.9	33.6	29.9	41.3	41.1	37.8	
굴곡강도	729.6	725.7	718.8	723.8	736.5	712.7	
전체반사율	92.0	91.9	91.9	91.8	91.5	91.0	
확산반사율	5.3	5.0	4.9	4.8	4.8	6.1	
열융착 실 평가 (저속)	실 길이	1.6	1.5	1.5	1.5	3.3	2.8
	실 개수	16	16	13	43	72	50
열융착 실 평가 (고속)	실 길이	1	×	×	7	×	7
	실 개수	×	×	×	2	×	30

1-1) 제1 디엔계 고무질 그래프트 중합체: 엘지화학 社의 DP270E(평균입경이 300 nm인 부타디엔 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 중합한 그래프트 중합체)  
 1-2) 제2 디엔계 고무질 그래프트 중합체: 엘지화학 社의 DP229M(평균입경이 100 nm인 부타디엔 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 중합한 그래프트 중합체)  
 2-1) 알킬 비치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 83SF(아크릴로니트릴계 단위 23 중량%, 스티렌계 단위 77 중량%를 포함하는 스티렌/아크릴로니트릴계 중합체, 중량평균분자량: 110,000 g/mol)  
 2-2) 알킬 비치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 95RF(아크릴로니트릴계 단위 30 중량%, 스티렌계 단위 70 중량%를 포함하는 스티렌/아크릴로니트릴계 중합체, 중량평균분자량: 95,000 g/mol)  
 2-3) 알킬 비치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 81HF(아크릴로니트릴계 단위 24 중량%, 스티렌계 단위 76 중량%를 포함하는 스티렌/아크릴로니트릴계 중합체, 중량평균분자량: 130,000 g/mol)  
 3-1) 알킬 치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 99UH( $\alpha$ -메틸 스티렌 단위 65 중량%, 스티렌 단위 7 중량% 및 아크릴로니트릴 단위 28 중량%를 포함하는  $\alpha$ -메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 중합체, 중량평균분자량 105,000 g/mol)  
 4-1) 말레이미드계 중합체: DENKA 社의 MS-NJ(N-페닐말레이미드/스티렌 중합체, 중량평균분자량: 120,000 g/mol, 유리전이온도: 185 °C)  
 5-1) 첨가제: SUNNY FC 社의 EMI-200(스티렌/아크릴로니트릴 공중합체)  
 6-1) 알킬 치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 200UH( $\alpha$ -메틸 스티렌 단위 72 중량% 및 아크릴로니트릴 단위 28 중량%를 포함하는  $\alpha$ -메틸 스티렌/아크릴로니트릴 중합체, 중량평균분자량 95,000 g/mol)

표 2

구분	비교예 4	비교예 5	비교예 6
1-1) 제1 디엔계 고무질 그래프트 중합체(중량%)	11	11	11
1-2) 제2 디엔계 고무질 그래프트 중합체(중량%)	15	15	15
2-1) 알킬 비치환 스티렌계 중합체(중량%)	31	31	31
2-2) 알킬 비치환 스티렌계 중합체(중량%)	-	-	-
2-3) 알킬 비치환 스티렌계 중합체(중량%)	-	-	-
3-1) 알킬 치환 스티렌계 중합체(중량%)	30	30	30
4-1) 말레이미드계 중합체(중량%)	-	-	-
5-1) 첨가제(중량%)	3	3	3
7-1) 말레이미드계 중합체	10	-	-
7-2) 말레이미드계 중합체	-	10	-
7-3) 말레이미드계 중합체	-	-	10
유동지수	13.2	14.4	14.8
열변형 온도	100.2	99.6	99.2
연화 온도	108.0	107.8	107.1
아이조드 충격강도	13.9	13.9	15.7
인장강도	507.8	491.5	467.1
인장신율	34.9	39.5	35.3
굴곡강도	707.6	685.6	649.8
전체반사율	90.5	91.1	89.9
확산반사율	6.1	5.8	7.1
열융착 실 평가 (저속)	실 길이	1.8	2
	실 개수	14	26
열융착 실 평가 (고속)	실 길이	4	3
	실 개수	25	15

[0134]

1-1) 제1 디엔계 고무질 그래프트 중합체: 엘지화학 社의 DP270E(평균입경이 300 nm인 부타디엔 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 중합한 그래프트 중합체)
1-2) 제2 디엔계 고무질 그래프트 중합체: 엘지화학 社의 DP229M(평균입경이 100 nm인 부타디엔 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 중합한 그래프트 중합체)
2-1) 알킬 비치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 83SF(아크릴로니트릴계 단위 23 중량%, 스티렌계 단위 77 중량%를 포함하는 스티렌/아크릴로니트릴계 중합체, 중량평균분자량: 110,000 g/mol)
2-2) 알킬 비치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 95RF(아크릴로니트릴계 단위 30 중량%, 스티렌계 단위 70 중량%를 포함하는 스티렌/아크릴로니트릴계 중합체, 중량평균분자량: 95,000 g/mol)
2-3) 알킬 비치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 81HF(아크릴로니트릴계 단위 24 중량%, 스티렌계 단위 76 중량%를 포함하는 스티렌/아크릴로니트릴계 중합체, 중량평균분자량: 130,000 g/mol)
3-1) 알킬 치환 스티렌계 중합체: 엘지화학 社의 99UH( $\alpha$ -메틸 스티렌 단위 65 중량%, 스티렌 단위 7 중량% 및 아크릴로니트릴 단위 28 중량%를 포함하는 $\alpha$ -메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 중합체, 중량평균분자량 105,000 g/mol)
4-1) 말레이미드계 중합체: DENKA 社의 MS-NJ(N-페닐말레이미드/스티렌 중합체, 중량평균분자량: 120,000 g/mol, 유리전이온도: 185 °C)
5-1) 첨가제: SUNNY FC 社의 EMI-200(스티렌/아크릴로니트릴 공중합체)
7-1) 말레이미드계 중합체: DENKA 社의 MS-NB(N-페닐말레이미드/스티렌 중합체, 중량평균분자량: 140,000 g/mol, 유리전이온도: 196 °C)
7-2) 말레이미드계 중합체: DENKA 社의 MS-NI(N-페닐말레이미드/스티렌 중합체, 중량평균분자량: 130,000 g/mol, 유리전이온도: 185 °C)
7-3) 말레이미드계 중합체: POLYSCOPE 社의 IZ0926M(N-페닐말레이미드/스티렌 중합체, 중량평균분자량: 100,000 g/mol, 유리전이온도: 175 °C)

[0135] 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 3은 알킬 치환 스티렌계 중합체를 소량으로 포함될 수록, 인장강도는 개선되고, 확산반사율은 낮아지고, 열융착 실 평가 결과가 우수해지는 것을 확인할 수 있었다.

[0136] 실시예 3, 비교예 1 및 비교예 2를 비교하면, 실시예 3이,  $\alpha$ -메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 중합체 대신  $\alpha$ -메틸 스티렌/ 아크릴로니트릴 중합체를 포함하는 비교예 2 대비 열융착 실 평가 결과가 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 3이,  $\alpha$ -메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 중합체 대신  $\alpha$ -메틸 스티렌/아크릴로니트릴 중합체를 포함하고, 아크릴로니트릴 단위를 과량으로 포함하는 스티렌/아크릴로니트릴 중합체를 포함하는 비교예 2 대비 열융착 실 평가 결과가 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0137] 또한,  $\alpha$ -메틸 스티렌/스티렌/아크릴로니트릴 중합체를 포함하지 않는 비교예 3은 실시예 1 내지 실시예 3 대비 확산반사율이 높아지고, 열융착 실 평가 결과가 좋지 않을 것을 확인할 수 있었다.

[0138] 또한, 실시예 3, 비교예 4 내지 비교예 6을 비교하면, 중량평균분자량이 140,000 g/mol이고 유리전이온도가 196 °C인 N-페닐말레이미드/스티렌 중합체를 포함하는 비교예 4의 열가소성 수지 조성물이 실시예 3의 열가소성 수지 조성물 대비, 확산반사율 및 열융착 실 평가 결과가 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 중량평균분자량이 130,000 g/mol이고 유리전이온도가 185 °C인 N-페닐말레이미드/스티렌 중합체를 포함하는 비교예 5의 열가소성 수지 조성물이 실시예 3의 열가소성 수지 조성물 대비, 확산반사율 및 열융착 실 평가 결과가 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 중량평균분자량이 100,000 g/mol이고 유리전이온도가 175 °C인 N-페닐말레이미드/스티렌 중합체를 포함하는 비교예 6의 열가소성 수지 조성물이 실시예 3의 열가소성 수지 조성물 대비, 확산반사율 및 열융착 실 평가 결과가 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 말레이미드계 중합체의 중량평균분자량 뿐만 아니라, 유리전이온도도 열가소성 수지 조성물의 확산반사율 및 열융착 실 평가 결과에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.