

(19)대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. *C08L 55/02* (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0131373

(43) 공개일자

2006년12월20일

(21) 출원번호10-2005-0051775(22) 출원일자2005년06월16일심사청구일자2005년06월16일

(71) 출원인 제일모직주식회사

경북 구미시 공단2동 290번지

(72) 발명자 김방덕

경기 부천시 원미구 상2동 백송마을 동남아파트 2720동 303호

김태욱

경기 수원시 장안구 조원동 조원주공아파트 106동 903호

(74) 대리인 최덕규

이혜진

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 내화학성과 내크랙성이 우수한 내열성 ABS 수지 조성물

(57) 요약

본 발명에 따른 내열성 ABS 수지 조성물은 (A) 디엔계 합성고무 $30\sim70$ 중량%; 및 시안화비닐 화합물 $20\sim30$ 중량%와 방향족 비닐 화합물 $80\sim70$ 중량%로 이루어진 단량체 혼합물 $70\sim30$ 중량%를 중합하여 제조한 디엔계 그라프트 중합체 $20\sim35$ 중량부; (B) 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체 $1\sim10$ 중량부; 및 (C) (c_1) 긴 사슬형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체; 및 (c_2) 곁가지형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체로 이루어지고, 상기 (c_2) 의 함량이 전체 (C)의 20 중량% 이상인 시안화비닐-방향족비닐 화합물 공중합체 $84.9\sim55$ 중량부;로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

- (A) 디엔계 합성고무 30~70 중량%; 및 시안화비닐 화합물 20~30 중량%와 방향족 비닐 화합물 80~70 중량%로 이루어진 단량체 혼합물 70~30 중량%를 중합하여 제조한 디엔계 그라프트 중합체 20~35 중량부;
- (B) 하기 화학식 1의 구조를 갖는 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체 $0.1 \sim 10$ 중량부:

[화학식 1]

$$\begin{array}{c|c}
 & H_2 & H_2 \\
\hline
 & C & C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & H_2 & H_2 \\
\hline
 & M_2 & C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & M_2 & M_2 \\
\hline
 & M_2 & M_2 \\
\hline$$

상기 식에서 R_1 은 수소 원자 또는 메틸기; R_2 는 수소원자 또는 $C_1 \sim C_{12}$ 의알킬기로서 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸, t-부틸, 이소부틸, 이소아밀, t-아밀기의 알킬기; m과 n은 중합도로서 m과 n의 비율은 $300:1 \sim 10:90임; 및$

(C) (c_1) 긴 사슬형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체, 및 (c_2) 곁가지형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체로 이루어지고, 상기 (c_2) 의 함량이 전체 (C)의 20 중량% 이상인 시안화비닐-방향족비닐 화합물 공중합체 $84.9\sim55$ 중량부;

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 내열성 ABS 수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 (C) 시안화비닐-방향족비닐 화합물 공중합체는

- (c_1) 시안화비닐 화합물 $15\sim50$ 중량%와 방향족비닐 화합물 $85\sim50$ 중량%를 공중합시킨 중량평균분자량이 $100,000\sim400,000$ 인 한 종류 이상의 긴 사슬형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체; 및
- (c_2) 시안화비닐 화합물 $15\sim50$ 중량%와 방향족비닐 화합물 $85\sim50$ 중량%를 전체 (c_2) 에 대하여 $0.001\sim0.05$ 중량%의 다관능성 화합물의 존재 하에 공중합시킨 중량평균분자량이 $200,000\sim2,000,000$ 인 한 종류 이상의 곁가지형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체;

인 것을 특징으로 하는 내열성 ABS 수지 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)는 용융지수가 190 \mathbb{C} , 2.16 kgf 조건에서 0.01~40 g/10분인 것을 특징으로 하는 내열성 ABS 수지 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 디엔계 합성고무는 그 입자의 평균입경이 $0.1 \sim 1.0 \mu$ 0 것을 이용하여 제조한 것을 특징으로 하는 내열성 ABS 수지 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 디엔계 합성고무는 그 입자의 평균입경이 $0.2\sim0.8~\mu$ m인 것을 이용하여 제조한 것을 특징으로 하는 내열성 ABS 수지 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 (A)성분의 시안화비닐 화합물은 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 하나이상 선택되며, 상기 성분(A)의 방향족비닐 화합물은 스티렌, 알파-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 내열성 ABS 수지 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 (c_2) 성분의 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물의 시안화비닐 화합물은 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되고, 상기 (c_2) 성분의 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물의 방향족비닐 화합물은 스티렌, 디비닐벤젠, 알파-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 내열성 ABS 수지 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 (c_2) 성분의 디비닐벤젠의 일부 또는 전부는 다관능 방향족비닐 화합물, 트리아릴 이소시아누레이트 $(triallyl\ isocyanurate)$, 다관능 메르캅탄(mercaptan) 및 다관능 퍼옥사이드(peroxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 다 관능기를 가진 화합물인 것을 특징으로 하는 내열성 ABS 수지 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 내열성 ABS 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 디엔계 고무 변성 스티렌계 그라프트 공중합체에 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체 및 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체를 사용함으로써 높은 내충격성을 가지며 내화학성과 내크랙성이 개선된 내열성 ABS 수지 조성물에 관한 것이다.

발명의 배경

최근 전기전자 기기부품, 자동차 부품, 건축자재 등의 재료로서 높은 내충격성 등의 기계적 강도를 가지면서 동시에 높은 내화학성 및 내크랙성을 갖는 열가소성 ABS 수지가 요구되고 있다.

종래에는 ABS의 내크랙성과 내충격성을 높이기 위하여 디엔계 합성고무의 함량을 증가시키는 방법을 사용하고 있지만, 개선의 크기에 한계가 있을 뿐만 아니라 내열성이 크게 하락하는 단점을 가지고 있다. 일례로 많은 응력이 가해지는 부분에 적용되는 부품에 적용되는 소재의 경우 사용 중 균열발생으로 인한 안전상의 문제가 발생되는 경우가 많으며, 이러한 경향은 온도가 낮아지는 동절기에 크게 증가한다. 또한 사용 중 살충제, 세정제 등의 화학물질에 노출되었을 때 누적되어 있던 응력에 의한 균열발생이 크게 촉진되어 짧은 시간에 많은 균열이 발생되는 경우가 많다. 고무함량을 크게 증가시키면 이러한 문제점이 개선될 수 있으나 소재의 기계적 강도 및 내열도가 크게 저하되어 부품에서 요구되는 기계적 물성 특성에 미달되는 문제가 발생된다.

이에 본 발명자들은 상술한 종래 ABS 수지의 문제점을 해결하기 위하여 예의 연구 검토한 결과, 에틸렌-알킬(메타)아크릴 레이트 공중합체와 곁가지형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체를 동시에 적용함으로서 높은 충격강도와 내화학성, 내크랙성을 가지면서 압출 등의 성형에 적합한 ABS 수지 조성을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이른 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 내크랙성이 우수한 내열성 ABS 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 내화학성이 우수한 내열성 ABS 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 내크랙성과 내화학성이 우수하면서도 기계적 강도가 우수한 내열성 ABS 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 압출 성형성이 양호한 내열성 ABS 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

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

발명의 구성

발명의 요약

본 발명에 따른 내열성 ABS 수지 조성물은

(A) 디엔계 합성고무 30~70 중량%; 및 시안화비닐 화합물 20~30 중량%와 방향족 비닐 화합물 80~70 중량%로 이루어진 단량체 혼합물 70~30 중량%를 중합하여 제조한 디엔계 그라프트 중합체 20~35 중량부;

(B) 하기 화학식 1의 구조를 갖는 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체 1~10 중량부:

[화학식 1]

$$\begin{array}{c|c}
 & H_2 & H_2 \\
\hline
 & C & M_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & H_2C & C & M_2C &$$

상기 식에서 R_1 은 수소 원자 또는 메틸기; R_2 는 수소원자 또는 $C_1 \sim C_{12}$ 의알킬기로서 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸, t-부틸, 이소부틸, 이소아밀, t-아밀기의 알킬기; m과 n은 중합도로서 m과 n의 비율은 $300:1 \sim 10:90임; 및$

(C) (c_1) 긴 사슬형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체, 및 (c_2) 곁가지형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체로 이루어지고, 상기 (c_2) 의 함량이 전체 (C)의 20 중량% 이상인 시안화비닐-방향족비닐 화합물 공중합체 $84.9\sim55$ 중량부;

로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

이하 본 발명의 내용을 하기에 상세히 설명한다.

발명의 구체예에 대한 상세한 설명

(A) 디엔계 그라프트 공중합체

본 발명의 디엔계 그라프트 중합체(A)는 디엔계 합성고무 30~70 중량%(고형분 기준)와 시안화비닐 화합물과 방향족비 닐 화합물의 단량체 70~30 중량%로 이루어진 혼합물 100 중량%를 혼합하여 통상의 유화중합법, 현탁중합법, 용액중합법 또는 괴상중합법 등에 의하여 제조된다.

상기 시안화비닐 화합물과 방향족비닐 화합물의 단량체 혼합물은 20~30 중량%의 시안화비닐 화합물과 80~70 중량%의 방향족비닐 화합물로 이루어지며, 디엔계 합성고무에 그라프트되어 있는 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체는 전체 디엔계 그라프트 중합체(A)에 대하여 40~70 중량%인 것이 바람직하다.

상기 디엔계 그라프트 중합체(A)를 제조하기 위한 디엔계 합성고무는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리클로로프렌, 부타디엔-스티렌 공중합체, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체 등이 있으며, 이 중에서 폴리부타디엔, 부타디엔-스티렌 공중합체, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체가 바람직하다. 상기 디엔계 합성고무 입자의 평균입경은 $0.1\sim1.0~\mu$ m인 범위가 바람직하며, $0.2\sim0.8~\mu$ m인 범위가 더 바람직하다. 고무 입자의 평균입경이 $0.1~\mu$ m 미만이면 고무 특유의 내충격성을 나타내기가 어려우며, 평균입경이 $1.0~\mu$ m를 초과한 큰 입경은 낮아지는 생산효율 대비 증가하는 장점이 없으므로 비효율적이다.

본 발명의 디엔계 그라프트 중합체(A)를 제조하기 위한 시안화비닐 화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등이 있으며, 이들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

디엔계 그라프트 중합체(A)를 제조하기 위한 방향족비닐 화합물로는 스티렌, 알파-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 비닐톨루엔 등이 있으며, 이들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

본 발명의 디엔계 그라프트 공중합체(A)의 함량은 20~35 중량부의 범위이다.

(B) 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체

본 발명에 사용되는 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)는 하기의 화학식 1의 구조를 갖는다.

[화학식 1]

$$\begin{array}{c|c} & H_2 & H_2 \\ \hline \begin{pmatrix} C & C \\ \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} H_2 & H_2 \\ \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} H_2 & C \\ \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} C & C \\ \end{pmatrix} &$$

상기식에서, R_1 은 수소 원자 또는 메틸기이고; R_2 는 수소 원자 또는 $C_1\sim C_{12}$ 길이의 알킬기로서 메틸, 에틸, 프로필, 이소 프로필, 부틸, sec-부틸, t-부틸, 이소부틸, 이소아밀, t-아밀기의 알킬기이며; m과 n은 중합도로서 m과 n의 비율은 $300:1\sim 10:90$ 이다.

본 발명의 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)는 랜덤, 블록, 멀티블록 또는 이들의 혼합물이다. 또한 본 발명에 의한 에틸렌/알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)의 함량은 $0.1 \sim 10$ 중량부의 범위가 바람직하며, $0.5 \sim 9$ 중량부의 범위로 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)는 용융지수가 190 ℃, 2.16 kgf 조건에서 0.01~40 g/10분인 것이 바람직하며, 0.1~10 g/10분인 것이 더욱 바람직하다.

(C) 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체

(c1) 긴 사슬형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체

본 발명의 긴 사슬형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 (c_1) 는 시안화비닐 화합물 $15\sim50$ 중량%와 방향족비닐 화합물 $85\sim50$ 중량%를 사용하여 통상의 중합방법으로 제조된다.

시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체(c_1)를 제조하기 위한 시안화비닐 화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 단독 혹은 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 방향족비닐 화합물로는 스티렌, 디비닐벤젠, 알파-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 비닐톨루엔 등의 단독 혹은 혼합물이 사용될 수 있으며 제조방법으로는 유화중합법, 현탁중합법, 용액중합법, 괴상중합법 등이 적용 가능하다. 이와 같은 방법으로 제조된 긴 사슬형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체의 중량평균분자량은 $100,000\sim400,000$ 의 범위이다.

(c₂) 곁가지형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체

본 발명의 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체(C)의 제조에 이용되는 곁가지형 시안화비닐 화합물-방향족 비닐 화합물 공중합체(c_2)에 대한 설명과 제조방법은 상기 긴 사슬형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체(c_1)의 설명과 기본적으로 동일하며, 추가적으로 분자구조를 다수의 긴 곁가지를 가지고 있는 형태를 갖게 하기 위하여 다관능성 화합물을 사용한다.

상기 곁가지형 시안화비닐 화합물~방향족 비닐화합물 공중합체는 시안화비닐 화합물 $15\sim50$ 중량%와 방향족비닐 화합물 $85\sim50$ 중량%를 전체 (c_2) 에 대하여 $0.001\sim0.05$ 중량%의 다관능성 화합물의 존재 하에 사용하여 통상의 중합방법으로 제조된다.

다관능성 화합물로는 디비닐벤젠 등이 있고, 이외에 복수의 반응기(다관능)를 가진 화합물을 사용하여 디비닐벤젠을 일부 또는 전부를 대체할 수 있으며, 복수의 반응기를 가지는 화합물은 다관능 방향족비닐 화합물, 트리아릴 이소시아누레이트 (triallyl isocyanurate), 다관능 메르캅탄(mercaptan), 다관능 퍼옥사이드(peroxide) 또는 이와 유사한 역할을 할 수 있는 화합물 등이 있다. 제조된 곁가지형 공중합체(c₂)의 중량평균분자량은 200,000~2,000,000의 범위이다.

본 발명에 따른 열가소성 ABS 수지 조성물은 전체 수지 조성물 100 중량부에 대하여 (A)는 $20\sim35$ 중량부, (B)는 $0.1\sim10$ 중량부, (C)는 $84.9\sim55$ 중량부이며 이중 (C)는 (c_1) 과 (c_2) 로 이루어져 있으며 (c_2) 가 전체 (C)의 20 중량% 이상인 것을 특징으로 한다. (A) 또는 (B)의 함량이 상기 범위를 초과할 경우, 굴곡 특성 등의 기계적 물성과 내열성이 낮아져실용적이지 못하다. (A) 또는 (B)의 함량이 상기 범위보다 작은 경우, 내크랙성 및 내충격성이 저하되어 실용적이지 못하다. 또한, (c_2) 의 함량이 상기 범위보다 작은 경우, 내화학성이 낮아질 뿐 아니라 유동성이 크게 상승하여 압출 등의 성형성이 낮아져실용적이지 못하며, (c_2) 의 함량이 상기 범위보다 큰 경우, 유동성이 크게 낮아져 유동성 저하로 성형에 어려움이 발생하므로 실용적이지 못하다. (c_1) 의 함량은 (c_2) 의 함량에 연관되어 있으며, (C)의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우 내충격성이 낮아져실용적이지 못하며, 상기 범위에 미달하는 경우 내열성이 낮아져실용적이지 못하다.

본 발명의 열가소성 ABS 수지 조성물은 필요에 따라 선택적으로 특정한 충격보강제, 산화방지제, 활제, 광안정제, 충진제, 무기물 첨가제, 안료 및/또는 염료 등을 더 첨가하여 제조될 수 있다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이며, 하기 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하며 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

본 발명의 실시예 및 비교 실시예에서 사용된 (A) 디엔계 그라프트 중합체, (B) 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체, (C) (c_1) 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체, (c_2) 곁가지형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체의 사양은 다음과 같다.

(A) 디엔계 그라프트 중합체

부타디엔 고무 58 중량부에 아크릴로니트릴 25 중량%과 스티렌 75 중량%로 이루어진 단량체 혼합물 42 중량부를 사용하여 그라프트 유화중합한 고무입경이 약 0.3 μ m인 코어-쉘 형태의 그라프트 ABS 수지를 제조한 후 사용하였다.

- (B) 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체
- (b₁) 용융지수가 190 ℃, 2.16 kgf 조건에서 5.0 g/10분인 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체를 사용하였다.
- (b₂) 용융지수가 190 ℃, 2.16 kgf 조건에서 5.0 g/10분인 Dupont사의 Elvaloy AC (상품명) EMA-1330을 사용하였다.
- (C) 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체
- (c1) 긴 사슬형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체

아크릴로니트릴 함량이 20 중량%, 스티렌 함량이 80 중량%이고 중량평균분자량이 150,000인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지를 사용하였다.

(c₂) 곁가지형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체

아크릴로니트릴 함량이 20 중량%, 스티렌 함량이 80 중량%인 화합물 100 중량%에 대하여 디비닐벤젠이 0.02 중량% 첨가된 중량평균분자량이 약 650,000인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지를 사용하였다.

실시예 1~4

상기 각 구성성분들을 하기 표 1에 기재된 바와 같은 함량으로 첨가한 후 용융, 혼련 압출하여 펠렛을 제조하였다. 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)는 직접 중합한 제품과 상용화된 제품을 각각 (b_1) 과 (b_2) 로 표시하여 실시예에 따라 별도로 평가하였다. 상기 압출은 L/D=29, 직경 45 ㎜인 이축압출기를 사용하였으며 실린더 온도는 250 ℃로 설정하였다. 제조된 펠렛으로 유동성을 측정하였고 물성시편을 사출성형하여 물성을 평가하였다. 시편에 3 ㎜의 구멍을 만든 후 4 ㎜ 직경의 못을 박아 강제로 응력을 생성시킨 다음, 다양한 유기용매 혼합액에 담근 후 균열이 발생하는 시간과 균열의 수를 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

비교 실시예 1

에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)를 적용하지 않은 점을 특징으로 하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

비교 실시예 2

디엔계 그라프트 공중합체(A)의 함량을 20 중량부 미만으로 사용한 것을 특징으로 하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

비교 실시예 3

디엔계 그라프트 공중합체(A)의 함량을 35 중량부를 초과하여 42 중량부를 사용하고, 디엔계 그라프트 공중합체(A)와 에틸렌/알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)의 함량의 합이 45 중량부를 초과한 것을 특징으로 하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

비교 실시예 4

곁가지형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 (c_2) 를 (C) 전체 함량에 대하여 10 중량%를 사용하고 나머지는 일반 사슬형 시안화비닐 화합물-방향족비닐 화합물 공중합체 (c_1) 로 대체한 것을 특징으로 하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

상기 실시예 및 비교실시예에 따라 제조된 펠렛 및 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하였다. 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

- 1) 노치 아이조드 충격강도는 ASTM D256 (1/8", 23 °C)에 따라 측정하였다.
- 2) 내열도(VST)는 ISO R306 (5 kg, 120 ℃/hr)에 따라 측정하였다.

발생 균열의 합계

초기 균열 발생 시간

압출 성형성

3) 균열의 발생시간과 수의 합계는 육안 판정하였으며 시간의 단위는 분이다.

0

 ∞

0

 ∞

- 4) 내화학성 및 내크랙성을 평가하기 위하여 ASTM 규격의 인장시편에 3 mm의 구멍을 만든 후 4 mm 직경의 못을 이용하여 강제로 구멍을 키우는 응력을 부여한 후 다양한 유기용매가 혼합액에 완전 담근 후 육안 평가 진행하였다.
- 5) 압출 가공 안정성은 직경 30 ㎜의 파이프를 프로파일 압출기를 이용하여 성형 후 외관과 원의 편심을 측정하여 우수한 경우 ○, 다소 불량한 경우 △, 매우 불량한 경우 ×로 평가하였다.

| | | 실시예 | | | | 비교실시예 | | | |
|------|-------------------|-----|----|----|----|-------|------|----|----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| (A) | | 31 | 31 | 33 | 31 | 32 | 18 | 42 | 31 |
| (B) | (b ₁) | _ | 3 | - | - | - | - | - | - |
| | (b ₂) | 3 | - | 1 | 3 | - | 0.5 | 5 | 3 |
| (C) | (c ₁) | 29 | 29 | 30 | 41 | 30 | 45 | 23 | 56 |
| | (c ₂) | 37 | 37 | 36 | 25 | 38 | 36.5 | 30 | 10 |
| 충격강도 | | 58 | 57 | 52 | 55 | 49 | 31 | 54 | 54 |
| 내열도 | | 99 | 99 | 98 | 99 | 100 | 101 | 96 | 98 |

2

45

1

200

9

1미만

19

1미만

 \triangle

0

 ∞

15

×

[丑1]

상기 표 1의 결과로부터, 본 발명에 따른 실시예 $1\sim 4$ 는 비교 실시예 $1\sim 4$ 에 비하여 발생된 균열의 수가 적거나 없으며, 균열 발생 시간 또한 긴 양상을 보이고 있다. 실시예 1과 실시예 2의 비교에 있어서 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)를 상업화 된 제품(b $_2$)과 직접 합성한 것(b $_1$)을 사용해 보았을 때 물성 또는 내크랙성 및 내화학성에서 차이를 발견할 수는 없었다. 이 외에 충격강도와 내열도 등의 물성도 일정 수준 이상을 나타내고 있다.

실시예 1~4과 비교 실시예 1의 비교에 있어서 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)를 적용하지 않은 비교실시예 1은 비슷한 고무 함량과 충격강도에도 불구하고 내크랙성 및 내화학성이 우수하지 못하였다. 이는 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)가 내화학성 및 내크랙성의 향상에 효과가 있는 것을 보여 주는 예이다.

비교 실시예 2를 실시예 1~4와 비교함에 있어서 디엔계 합성고무(A)와 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)의합계 함량을 본 특허의 범위에 미달하게 사용한 비교실시예 2는 압출 성형성이 다소 불량하였으며, 낮은 충격강도와 더불어 내크랙성 및 내화학성이 우수하지 못하였다. 이는 적정한 내화학성 및 내크랙성을 유지하기 위하여서는 본 특허의 범위가 유효함을 보여 주는 예이다.

반대로 비교실시예 3은 디엔계 합성고무(A)와 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)의 합계 함량을 본 특허의 범위보다 초과하여 사용한 것으로 결과적으로 매우 낮은 내열도를 가지게 됨으로서 높은 온도에 노출되는 부분에 대한 적용이 제한될 수 있다는 것을 보여 주는 예이다.

곁가지형 시안화비닐 화합물~방향족비닐 화합물 공중합체 (c_2) 를 본 특허의 범위에 미달하게 사용한 비교실시예 4의 경우에는 실시예 $1\sim4$ 와 비교하여 충격강도를 비롯한 기계적 물성들이 거의 유사한 것을 알 수 있으나 압출 작업성이 불량하였으며, 내화학성과 내크랙성이 다소 만족스럽지 못하는 수준으로 나타났다. 이는 곁가지형 시안화비닐 화합물~방향족비닐 화합물 공중합체 (c_2) 가 에틸렌~알킬(메타)아크릴레이트 공중합체(B)와 마찬가지로 내화학성과 내크랙성의 개선에 크게 기여한다는 것을 보여주는 예이다.

발명의 효과

본 발명은 내크랙성과 내화학성이 우수하면서도 기계적 강도가 양호하며, 압출 성형성이 우수한 내열성 ABS 수지 조성물을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

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