



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0042881
(43) 공개일자 2024년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 25/12 (2006.01) C08L 35/04 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 25/12 (2013.01)
C08L 35/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0121698

(22) 출원일자 2022년09월26일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

남궁호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김성룡

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 디엔계 그래프트 중합체; 알킬기로 치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 비닐계 비그래프트 중합체; 말레이미드계 단량체 단위, 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체; 및 말레이미드계 단량체 단위 및 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위를 포함하는 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체;를 포함하고, 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체가 상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체 대비 유리 전이 온도가 낮은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08L 51/04 (2013.01)

(72) 발명자
정대산
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
한승훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

남진오
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김진호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

디엔계 그래프트 중합체;

알킬기로 치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 비닐계 비그래프트 중합체;

말레이미드계 단량체 단위, 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체; 및

말레이미드계 단량체 단위 및 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위를 포함하는 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체;를 포함하고,

상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체가 상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체 대비 유리 전이 온도가 낮은 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체가 상기 제2 말레이미드계 그래프트 중합체 대비 유리 전이 온도가 10 내지 30 °C만큼 낮은 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체는 유리 전이 온도가 165 내지 185 °C인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체는 유리 전이 온도가 186 내지 206 °C인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체는 말레이미드계 단량체 단위, 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위로 이루어진 삼원 중합체인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체를 7.5 내지 16.5 중량%로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체는 말레이미드계 단량체 단위 및 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위로 이루어진 이원 중합체인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체를 7.5 내지 16.5 중량%로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 디엔계 그래프트 중합체는 디엔계 고무 중합체와, 상기 디엔계 고무 중합체에 그래프트된 알킬기로 치환 또는 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 셀을 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 디엔계 그래프트 중합체를 22.0 내지 30.0 중량%로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

디엔계 고무 중합체의 평균 입경이 서로 다른 제1 디엔계 그래프트 중합체와 제2 디엔계 그래프트 중합체를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 제1 디엔계 그래프트 중합체는 평균 입경이 50 내지 220 nm인 디엔계 고무 중합체와, 상기 디엔계 고무 중합체에 그래프트된 알킬기로 치환 또는 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 셀을 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 13

청구항 11에 있어서,

상기 제2 디엔계 그래프트 중합체는 평균 입경이 250 내지 500 nm인 디엔계 고무 중합체와, 상기 디엔계 고무 중합체에 그래프트된 알킬기로 치환 또는 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 셀을 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 14

청구항 11에 있어서,

상기 제1 디엔계 그래프트 중합체와 제2 디엔계 그래프트 중합체의 중량비는 1: 1.0 내지 4.0인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 비닐계 비그래프트 중합체를 45.0 내지 53.0 중량%로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 디엔계 그래프트 중합체는 디엔계 고무 중합체와, 상기 디엔계 고무 중합체에 그래프트된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 셀을 포함한다. 디엔계 그래프트 중합체는 기존의 고강도 폴리스티렌과 비교하여 높은 내충격성, 내화학성, 열안정성, 착색성, 내피로성, 강성 및 가공성이 우수하다. 이러한 특성으로 인해 디엔계 그래프트 중합체로 제조된 디엔계 고무질 열가소성 수지 성형품은 자동차 내외장재, 사무용 기기, 각종 전기전자 제품 등의 부품으로 사용된다.

[0004] 한편, 디엔계 그래프트 중합체를 포함하는 디엔계 열가소성 수지 조성물은 자동차의 부품 중 리어 램프(Rear Lamp) 하우징 소재로 사용될 수 있다. 리어 램프 하우징은 벌브(bulb)형과 결합형으로 나눌 수 있다. 벌브형은 하우징 표면에 직접 알루미늄을 증착하는 방법으로 제조될 수 있고, 결합형은 내부 부품을 따로 제조한 후, 하우징과 결합하여 제조할 수 있다. 하지만 리어 램프 하우징의 구조 디자인의 특징 상, 내부 발열이 높은 모델의 경우 리어 램프 하우징이 발열을 견디지 못하는 문제가 발생될 수 있다. 이에 따라 내열성을 강화시킨 초내열성 열가소성 수지 조성물을 필요로 하였다. 하지만, 현재 개발된 초내열성 열가소성 수지 조성물은 내열성이 우수하였으나, 알루미늄 증착 표면의 확산 반응율이 높아 벌브형에 적합하지 않았으며, 낮은 유동 지수로 인해 가공성이 저하되어 리어 램프 하우징의 원료로 이용되는 것에는 한계가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) KR2030120B

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 가공성, 내충격성, 내열성 및 알루미늄 증착 표면 특성이 모두 개선된 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상술한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 1) 디엔계 그래프트 중합체; 알킬기로 치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 비닐계 비그래프트 중합체; 말레이미드계 단량체 단위, 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체; 및 말레이미드계 단량체 단위 및 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위를 포함하는 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체;를 포함하고, 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체가 상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체 대비 유리 전이 온도가 낮은 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0010] 2) 본 발명은 상기 1)에 있어서, 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체가 상기 제2 말레이미드계 그래프트 중합체 대비 유리 전이 온도가 10 내지 30 °C만큼 낮은 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0011] 3) 본 발명은 상기 1) 또는 2)에 있어서, 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체는 유리 전이 온도가 165 내지 185 °C인 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0012] 4) 본 발명은 상기 1) 내지 3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체는 유리 전이 온도가 186 내지 206 °C인 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0013] 5) 본 발명은 상기 1) 내지 4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체는 말레이미드계 단량체 단위, 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위로 이루어진 삼원 중합체인 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0014] 6) 본 발명은 상기 1) 내지 4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체를 7.5 내지 16.5 중량%로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0015] 7) 본 발명은 상기 1) 내지 6) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체는 말레이미드계 단량체 단위 및 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위로 이루어진 이원 중합체인 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0016] 8) 본 발명은 상기 1) 내지 7) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체를 7.5 내지 16.5 중량%로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0017] 9) 본 발명은 상기 1) 내지 8) 중 어느 하나에 있어서, 상기 디엔계 그래프트 중합체는 디엔계 고무 중합체와, 상기 디엔계 고무 중합체에 그래프트된 알킬기로 치환 또는 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 셀을 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0018] 10) 본 발명은 상기 1) 내지 9) 중 어느 하나에 있어서, 상기 디엔계 그래프트 중합체를 22.0 내지 30.0 중량%로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0019] 11) 본 발명은 상기 1) 내지 10) 중 어느 하나에 있어서, 디엔계 고무 중합체의 평균 입경이 서로 다른 제1 디엔계 그래프트 중합체와 제2 디엔계 그래프트 중합체를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0020] 12) 본 발명은 상기 11)에 있어서, 상기 제1 디엔계 그래프트 중합체는 평균 입경이 50 내지 220 nm인 디엔계 고무 중합체와, 상기 디엔계 고무 중합체에 그래프트된 알킬기로 치환 또는 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 셀을 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0021] 13) 본 발명은 상기 11) 또는 12)에 있어서, 상기 제2 디엔계 그래프트 중합체는 평균 입경이 250 내지 500 nm인 디엔계 고무 중합체와, 상기 디엔계 고무 중합체에 그래프트된 알킬기로 치환 또는 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 셀을 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0022] 14) 본 발명은 상기 11) 내지 13) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 디엔계 그래프트 중합체와 제2 디엔계 그래프트 중합체의 중량비는 1: 1.0 내지 4.0인 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0023] 15) 본 발명은 상기 1) 내지 14) 중 어느 하나에 있어서, 상기 비닐계 비그래프트 중합체를 45.0 내지 53.0 중량%로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 가공성, 내충격성, 내열성 및 알루미늄 증착 표면 특성이 우수할 뿐만

아니라, 인장력 및 응력이 우수하다. 이에 따라, 고온의 열이 발생하는 자동차의 리어 램프의 하우징용으로 사용하기 적합하고, 고온의 열이 발생하는 자동차의 외장재로도 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0029] 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.
- [0031] 본 발명에서 ‘디엔계 고무 중합체’는 디엔계 단량체를 중합하여 제조한 것으로서, 상기 디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 및 피페틸렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 이 중 1,3-부타디엔이 바람직하다.
- [0033] 본 발명에서 알킬기로 치환된 비닐 방향족계 단량체는 α -메틸 스티렌, α -에틸 스티렌, p -메틸 스티렌 및 2,4-디메틸 스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. ‘알킬기로 치환된 비닐 방향족계 단량체’로부터 유래된 단위는 ‘알킬기로 치환된 비닐 방향족계 단량체 단위’ 일 수 있다.
- [0035] 본 발명에서 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체는 스티렌, p -플루오로 스티렌, p -클로로 스티렌 및 p -브로모 스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. ‘알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체’로부터 유래된 단위는 ‘알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위’ 일 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 비닐 시아나이드계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, (Z)-3-페닐 아크릴로니트릴 및 α -클로로 아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 아크릴로니트릴이 바람직하다. 비닐 시아나이드계 단량체로부터 유래된 단위는 비닐 시아나이드계 단량체 단위일 수 있다.
- [0039] 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.
- [0041] 본 발명에서 중량 평균 분자량은 용출액으로 테트라히드로푸란을 이용하고, 겔 투과 크로마토그래피를 통해 표준 시료인 폴리스티렌에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다.
- [0043] 본 발명에서 유리 전이 온도는 시차주사열량분석법으로 측정할 수 있다.
- [0045] 본 발명에서 평균 입경은 동적 광산란(dynamic light scattering)법을 이용하여 측정할 수 있고, 상세하게는 Particle Sizing Systems 社의 Nicomp 380장비를 이용하여 측정할 수 있다. 본 발명에서 평균 입경은 동적 광산란법에 의해 측정되는 입도 분포에 있어서의 산술 평균 입경, 즉 산란 강도(Intensity Distribution) 평균 입

경을 의미할 수 있다.

[0047] 1. 열가소성 수지 조성물

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 1) 디엔계 그래프트 중합체; 2) 알킬기로 치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 비닐계 비그래프트 중합체; 3) 말레이미드계 단량체 단위, 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체; 및 4) 말레이미드계 단량체 단위 및 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위를 포함하는 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체;를 포함하고, 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체는 상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체 대비 유리 전이 온도가 낮다.

[0051] 본 발명자들은 열가소성 수지 조성물이 유리 전이 온도가 낮은 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체와 유리 전이 온도가 높은 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체를 모두 포함하면, 내충격성, 알루미늄 증착 표면 특성 및 내열성이 모두 개선되고, 그 결과 자동차의 리어 램프 하우징용으로 적합하게 되었다는 것을 알게 되었다. 이에 본 발명을 완성하게 되었다.

[0053] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물의 구성 요소에 대하여 상세하게 설명한다.

[0055] 1) 디엔계 그래프트 중합체

[0057] 디엔계 그래프트 중합체는 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 인장력 및 응력을 개선시키는 구성 요소이다. 상기 디엔계 그래프트 중합체는 디엔계 고무 중합체와, 상기 디엔계 고무 중합체에 그래프트된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 셀을 포함할 수 있다. 그리고 상기 셀은 상기 디엔계 고무 중합체에 그래프트되지 않은 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함할 수 있다.

[0059] 상기 디엔계 고무 중합체는 평균 입경은 50 내지 500 nm, 바람직하게는 70 내지 470 nm일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 디엔계 그래프트 중합체의 내충격성 및 표면 특성이 모두 개선될 수 있다.

[0061] 상기 디엔계 그래프트 중합체는 상기 열가소성 수지 조성물 총중량에 대하여 22.0 내지 30.0 중량%, 바람직하게는 24.0 내지 28.0 중량%로 포함될 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 가공성 및 내열성 등에 최소한으로 영향을 미치면서, 열가소성 수지 조성물에 우수한 내충격성, 인장력 및 응력을 부여해줄 수 있다.

[0063] 상기 디엔계 그래프트 중합체는 내충격성, 인장력 및 응력을 개선시킬 뿐만 아니라, 표면 평활성을 극대화하기 위하여, 디엔계 고무 중합체의 평균 입경이 서로 다른 제1 디엔계 그래프트 중합체와 제2 디엔계 그래프트 중합체를 포함할 수 있다.

[0064] 상기 제1 디엔계 그래프트 중합체는 평균 입경이 50 내지 220 nm, 바람직하게는 50 내지 150 nm, 보다 바람직하게는 70 내지 130 nm, 가장 바람직하게는 90 내지 110 nm인 디엔계 고무 중합체와, 상기 디엔계 고무 중합체에 그래프트된 알킬기로 치환 또는 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 셀을 포함할 수 있다. 평균 입경이 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물이 우수한 인장력 및 응력을 구현할 수 있으면서, 표면 평활성이 극대화되어 우수한 알루미늄 증착 표면 특성을 구현할 수 있다.

- [0065] 상기 제2 디엔계 그래프트 중합체는 평균 입경이 250 내지 500 nm, 바람직하게는 250 내지 400 nm, 보다 바람직하게는 250 내지 350 nm, 가장 바람직하게는 280 내지 320 nm인 디엔계 고무 중합체와, 상기 디엔계 고무 중합체에 그래프트된 알킬기로 치환 또는 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 셀을 포함할 수 있다. 평균 입경이 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물이 보다 우수한 내충격성을 구현할 수 있다.
- [0067] 한편, 상기 열가소성 수지 조성물이 우수한 인장력, 응력 및 표면 평활성을 요구하는 분야에 사용된다면, 상기 제1 디엔계 고무질 그래프트 중합체를 과량으로 포함할 수 있다. 상기 열가소성 수지 조성물이 우수한 충격강도를 요구하는 분야에 사용된다면, 상기 제2 디엔계 그래프트 중합체를 과량으로 포함할 수 있다.
- [0068] 상기 열가소성 수지 조성물이 자동차의 리어 램프의 하우징용으로 사용된다면, 상기 제1 디엔계 그래프트 중합체와 상기 제2 디엔계 그래프트 중합체의 중량비가 1: 1.0 내지 4.0, 바람직하게는 1:2.0 내지 3.8, 보다 바람직하게는 1:3.0 내지 3.5일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 내충격성의 저하를 최소화하면서, 인장력, 응력 및 표면 평활성이 개선되어, 자동차의 리어 램프 하우징용으로 보다 적합한 열가소성 수지 조성물을 제조할 수 있다.
- [0070] 한편, 상기 디엔계 고무질 그래프트 중합체는 폴리부타디엔 고무 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 중합한 그래프트 중합체일 수 있다.
- [0072] **2. 비닐계 비그래프트 중합체**
- [0074] 비닐계 비그래프트 중합체는 열가소성 수지 조성물의 가공성, 내화학성 및 내열성을 개선시키는 구성 요소이다.
- [0075] 상기 비닐계 비그래프트 중합체는 알킬기로 치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함한다.
- [0077] 상기 비닐계 비그래프트 중합체는 알킬기로 치환된 비닐 방향족계 단량체 단위를 67 내지 75 중량%, 바람직하게는 69 내지 73 중량%로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 비닐계 비그래프트 중합체의 내열성이 개선될 수 있다.
- [0078] 상기 비닐계 비그래프트 중합체는 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 25 내지 33 중량%, 바람직하게는 27 내지 31 중량%로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 비닐계 비그래프트 중합체의 내화학성이 개선될 수 있다.
- [0080] 상기 비닐계 비그래프트 중합체는 중량 평균 분자량이 80,000 내지 120,000 g/mol이고, 바람직하게는 90,000 내지 110,000 g/mol일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 가공성 및 기계적 물성이 개선될 수 있다.
- [0082] 상기 비닐계 비그래프트 중합체는 상기 열가소성 수지 총중량에 대하여 45.0 내지 53.0 중량%, 바람직하게는 47.0 내지 51.0 중량%로 포함될 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물에 우수한 가공성, 내화학성 및 내열성을 부여해줄 수 있다.
- [0084] **3) 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체**
- [0086] 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체는 디엔계 그래프트 중합체와의 시너지로 내충격성, 인장력, 가공성 및 알루미늄 증착 표면 특성을 개선시키는 구성 요소이다.

- [0087] 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체는 말레이미드계 단량체 단위, 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함한다. 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체는 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위와 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하므로, 상기 디엔계 그래프트 중합체, 비닐계 비그래프트 중합체와의 상용성이 우수하다. 그 결과, 디엔계 그래프트 중합체와 비닐 비그래프트 중합체와의 시너지로 내충격성, 인장력, 가공성 및 알루미늄 증착 표면 특성을 개선시킬 수 있다.
- [0089] 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체는 후술할 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체 대비 유리 전이 온도가 낮다. 상술한 조건을 만족하면, 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체를 포함하지 않는 경우보다 내충격성 및 알루미늄 증착 표면 특성이 개선되고, 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체를 포함하지 않는 경우보다 내열성이 개선된다.
- [0090] 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체는 후술할 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체 대비 유리 전이 온도가 10 내지 30 °C, 바람직하게는 15 내지 25 °C만큼 낮을 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체로 인해 열가소성 수지 조성물의 내충격성 및 알루미늄 증착 표면 특성이 저하되는 것을 최소화하고, 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체로 인해 내열성이 저하되는 것을 최소화할 수 있다.
- [0092] 한편, 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체는 유리 전이 온도가 165 내지 185 °C, 바람직하게는 170 내지 180 °C일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 내열성을 개선시키는 말레이미드계 단량체 단위를 상대적으로 소량 포함하게 되고, 디엔계 그래프트 중합체와 비닐계 비그래프트 중합체와의 상용성을 개선시키는 알킬기로 비치환된 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 상대적으로 과량 포함하게 될 수 있다. 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체, 디엔계 그래프트 중합체 및 비닐계 비그래프트 중합체와의 상용성이 개선되어 내충격성 및 알루미늄 증착 표면 특성을 보다 개선시킬 수 있다. 또한, 열가소성 수지 조성물의 내열성도 개선시킬 수 있어, 열가소성 수지 조성물이 자동차의 리어 램프 하우징용으로 사용될 수 있다.
- [0094] 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체는 중량 평균 분자량이 125,000 내지 155,000 g/mol이고, 바람직하게는 130,000 내지 150,000 g/mol일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 비닐계 비그래프트 중합체, 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체와 중량 평균 분자량이 유사하게 되므로, 이들 사이의 상용성이 개선될 수 있다.
- [0096] 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체는 말레이미드계 단량체 단위, 비닐 시아나이드계 단량체 단위 및 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위로 이루어진 삼원 중합체일 수 있다. 구체적으로는 N-페닐 말레이미드/스티렌/아크릴로니트릴 중합체일 수 있다.
- [0098] 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체를 열가소성 수지 조성물의 총중량에 대하여 7.5 내지 16.5 중량%, 바람직하게는 10.0 내지 15.0 중량%로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 및 알루미늄 증착 표면 특성이 개선되면서, 인장력 및 응력의 저하를 최소화할 수 있다.
- [0100] **4) 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체**
- [0102] 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체는 열가소성 수지 조성물의 내열성을 개선시키는 구성 요소이다.
- [0103] 상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체는 말레이미드계 단량체 단위 및 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위를 포함한다. 상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체는 말레이미드계 단량체 단위와 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하므로, 상기 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체와의 상용성이 우수하다. 그 결과, 제1 및 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체와의 시너지로 내열성을 현저하게 개선시킬 수 있다.

- [0105] 상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체는 유리 전이 온도가 186 내지 206 °C, 바람직하게는 191 내지 201 °C 일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내열성이 현저하게 개선될 수 있다.
- [0107] 상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체는 말레이미드계 단량체 단위 및 알킬기로 비치환된 비닐 방향족계 단량체 단위로 이루어진 이원 중합체일 수 있다. 구체적으로는 N-페닐 말레이미드/스티렌 중합체일 수 있다.
- [0109] 상기 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체를 열가소성 수지 조성물의 총중량에 대하여 7.5 내지 16.5 중량%, 바람직하게는 10.0 내지 15.0 중량%로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내열성이 개선되면서, 가공성, 내충격성, 인장력 및 응력의 저하를 최소화할 수 있다.
- [0111] 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.
- [0113] **실시예 및 비교예**
- [0115] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 성분에 대한 설명은 아래와 같다.
- [0117] 제1 디엔계 그래프트 중합체: 주식회사 엘지화학의 DP229M(평균 입경이 100 nm인 폴리부타디엔 고무 중합체와, 상기 폴리부타디엔 고무 중합체에 그래프트된 스티렌 단위 및 아크릴로니트릴 단위를 포함하는 셀을 포함함)
- [0119] 제2 디엔계 그래프트 중합체: 주식회사 엘지화학의 DP270E(평균 입경이 300 nm인 폴리부타디엔 고무 중합체와, 상기 폴리부타디엔 고무 중합체에 그래프트된 스티렌 단위 및 아크릴로니트릴 단위를 포함하는 셀을 포함함)
- [0121] 비닐계 비그래프트 중합체: 주식회사 엘지화학의 200UH(중량 평균 분자량이 100,000 g/mol이고 α -메틸 스티렌 71 중량%와 아크릴로니트릴 29 중량%를 중합하여 제조한 α -메틸 스티렌/아크릴로니트릴 비그래프트 중합체)
- [0123] SAN 중합체: 주식회사 엘지화학의 95RF(중량 평균 분자량이 100,000 g/mol이고 스티렌 71 중량%와 아크릴로니트릴 29 중량%를 중합하여 제조한 스티렌/아크릴로니트릴 비그래프트 중합체)
- [0125] 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체: DENKA 사의 IPX-02(중량 평균 분자량이 140,000 g/mol이고 유리 전이 온도가 175 °C인 N-페닐말레이미드/스티렌/아크릴로니트릴 비그래프트 중합체)
- [0127] 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체: DENKA 社의 IPX-02(중량 평균 분자량이 140,000 g/mol이고 유리 전이 온도가 175 °C인 N-페닐말레이미드/스티렌/아크릴로니트릴 삼원 중합체)
- [0129] 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체: DENKA 社의 MS-NB(중량 평균 분자량이 140,000 g/mol이고 유리 전이 온도가 196 °C인 N-페닐말레이미드/스티렌 이원 중합체)

[0131] 상술한 성분을 아래 표 1 및 표 2에 기재된 함량 대로 혼합하고 교반하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[0133] **실험예 1**

[0134] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 압출하여 펠렛을 제조하고, 상기 펠렛을 하기에 기재된 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 기재하였다.

[0136] (1) 유동 지수(Melt Flow Index, g/10 min): ASTM D1238에 의거하여 220 °C, 10 kg의 조건 하에서 측정하였다. 본 발명에서는 유동 지수가 3.0 g/10 min 이상일 경우 가공성이 우수한 것으로 판단하였다.

[0138] **실험예 2**

[0139] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 압출 및 사출하여 시편을 제조하고, 상기 시편을 하기에 기재된 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 표 1 내지 표 4에 기재하였다.

[0141] (2) 아이조드 충격 강도(kg·cm/cm, 1/4 inch): ASTM D256에 의거하여 측정하였다. 본 발명에서는 아이조드 충격 강도가 9.0 kg·cm/cm 이상일 경우 내충격성이 우수한 것으로 판단하였다.

[0142] (3) 인장 강도(kg/cm²) 및 인장 연신율(%): ASTM D638에 의거하여 측정하였다. 본 발명에서는 인장 강도가 440 kg/cm² 이상, 인장 연신율이 40 % 이상일 경우 인장력이 우수한 것으로 판단하였다.

[0143] (4) 굴곡 강도(kg/cm²): ASTM D790에 의거하여 측정하였다. 본 발명에서는 굴곡 강도가 650 kg/cm² 이상일 경우 응력이 우수한 것으로 판단하였다.

[0144] (5) 열변형 온도(Heat Deflection Temperature, °C): ASTM D648에 의거하여, unannealed 조건 하에서 측정하였다. 본 발명에서는 열변형 온도가 109 °C 이상일 경우 내열성이 우수한 것으로 판단하였다.

[0146] **실험예 3**

[0147] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 압출 및 사출하여 10 cm × 10 cm의 시편을 제조하고 진공 증착 장치(상품명: 고진공 증착장치, 제조사: 대한진공엔지니어링)를 이용하여 표면에 Al을 진공 증착시켰다. Al 막이 형성된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 측정하고, 그 결과를 표 1 내지 표 4에 나타내었다.

[0149] (6) 확산 반사율(%): 표면 광택도 측정기기(TOKYO DENSHOKU 社의 Reflectometer(TR-1100AD))를 이용하여 확산 반사율을 측정하였다. 여기서 확산 반사율은 가스 및 표면 특성에 따른 민감도에 영향을 크게 받으므로, 확산 반사율로 진공 증착 표면의 상태를 유추할 수 있었다. 본 발명에서 확산 반사율이 6.0 % 이하일 경우 진공 증착 표면의 상태가 우수한 것으로 판단하였다.

[0151] **실험예 4**

[0152] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 압출 및 사출하여 10 cm × 10 cm × 3 cm의 시편을 제조하고, 하기와 같은 방법으로 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 기재하였다.

[0154] (7) 망치 타격으로 인한 크랙 발생 여부: 고정된 시편의 동일 부위에 고무 망치로 10 회 가격하여 크랙 발생 여부를 확인하였다.

[0155] (8) 낙구로 인한 크랙 발생 여부: 5 kg 공을 이용하는 낙구(ball drop) 장치로 크랙 발생 여부를 확인하였다. 여기서 낙구 장치는 자유 낙하 실험 장치로 자석을 통해 공을 일정 높이에 고정된 후, 자력을 제거하여 자유 낙하시키는 장치이다. 높이를 10 cm 간격으로 조절함으로써 시편에 가해지는 힘을 증가시켜 크랙 발생 여부를 평

가하였다.

[0156] ×: 크랙 미발생, ○: 크랙 발생

표 1

[0158]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
제1 디엔계 그래프트 중합체 (중량부)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
제2 디엔계 그래프트 중합체 (중량부)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
비닐계 비그래프트 중합체 (중량부)	49.0	49.0	49.0	47.0	51.0	51.0
제1 말레이미드계 비그래프트 중합체 (중량부)	10.0	12.5	15.0	13.5	11.5	13.0
제2 말레이미드계 비그래프트 중합체 (중량부)	15.0	12.5	10.0	13.5	11.5	10.0
유동 지수	3.9	3.8	3.6	3.3	4.2	4.1
충격 강도	10.0	10.8	11.2	10.5	10.4	10.6
인장 강도	440	446	458	465	441	448
인장 연신율	45	48	48	42	46	45
굴곡 강도	675	683	700	706	661	671
열변형 온도	112.0	111.8	111.5	112.5	110.9	110.9
확산 반사율	5.8	5.5	5.1	5.6	5.3	5.2
망치 타격 시 크랙 발생 여부	×	×	×	×	×	×
낙구 시 크랙 발생 여부	30 cm	×	×	×	×	×
	40 cm	×	×	×	×	×
	50 cm	×	×	×	×	×
	60 cm	×	×	×	×	×
	70 cm	×	×	×	×	×
	80 cm	×	×	×	×	×

표 2

[0159]

구분	비교예 1	비교예 2	비교예 3
제1 디엔계 그래프트 중합체 (중량부)	6.0	6.0	6.0
제2 디엔계 그래프트 중합체 (중량부)	20.0	20.0	20.0
비닐계 비그래프트 중합체 (중량부)	0.0	49.0	49.0
SAN 중합체	49.0	0.0	0.0
제1 말레이미드계 비그래프트 중합체 (중량부)	10.0	0.0	25.0
제2 말레이미드계 비그래프트 중합체 (중량부)	15.0	25.0	0.0
유동 지수	7.5	4.3	2.3
충격 강도	12.6	10.3	8.0
인장 강도	435	496	504
인장 연신율	38	30	24
굴곡 강도	635	696	718
열변형 온도	106.6	107.2	113.3
확산 반사율	5.9	5.3	6.8

망치 타격 시 크랙 발생 여부		×	○	○
낙구 시 크랙 발생 여부	30 cm	×	○	○
	40 cm	×	○	○
	50 cm	×	×	○
	60 cm	×	×	○
	70 cm	×	×	○
	80 cm	×	×	○

- [0160] 표 1 및 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 6은 유동 지수, 충격 강도, 인장 강도, 인장 연신율, 굴곡 강도, 열변형 온도 및 확산 반사율이 모두 적절하고, 망치 타격 및 낙구 시 크랙이 발생하지 않았다. 이러한 결과로부터, 실시예 1 내지 6은 가공성, 내충격성, 인장력, 응력, 내열성, 알루미늄 증착 표면 특성이 모두 우수한 것을 알 수 있었다. 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체와 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체의 총합은 같으나, 이들의 중량비를 다양화한 실시예 1 내지 3을 참조하면, 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체의 함량이 높아질수록 내충격성, 인장력, 응력 및 알루미늄 증착 표면 특성이 개선되고, 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체의 함량이 높아질수록, 내열성이 개선되는 것을 알 수 있었다.
- [0161] 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체와 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체의 중량비가 1:1이나 이들의 총합을 다양한 실시예 2, 4 및 5를 참조하면, 제1 및 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체의 총합이 클수록 인장 강도, 굴곡 강도 및 열변형 온도가 높아지고, 제1 및 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체의 총합이 작을수록 유동 지수가 높아지고 확산 반사율이 낮아졌다. 이러한 결과로부터, 제1 및 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체의 총합이 클수록, 인장력, 응력 및 내열성이 개선되는 것을 알 수 있었다. 또한, 제1 및 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체의 총합이 작을수록, 가공성 및 알루미늄 표면 증착 특성이 개선되는 것을 알 수 있었다. 또한, 실시예 2, 4 및 5를 참조하면, 열변형 온도는 비닐계 비그래프트 중합체의 함량보다는 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체의 함량에 영향을 받는 것을 알 수 있었다.
- [0162] 한편, α-메틸 스티렌/아크릴로니트릴 비그래프트 중합체 대신 스티렌/아크릴로니트릴 비그래프트 중합체를 포함하는 비교예 1은 인장 강도 및 인장 연신율이 낮고, 굴곡 강도가 낮고, 열변형 온도가 낮았다. 이러한 결과로부터 비교예 1은 인장력, 응력 및 내열성이 저하되는 것을 알 수 있었다.
- [0163] 제1 말레이미드계 비그래프트 중합체를 포함하지 않는 비교예 2는 인장 강도가 높으나 인장 연신율이 낮았고 열변형 온도가 낮고, 망치 타격 및 낙구 시 크랙이 발생하였다. 이러한 결과로부터 비교예 2는 인장력, 내열성 및 내충격성이 저하된 것을 알 수 있었다.
- [0164] 제2 말레이미드계 비그래프트 중합체를 포함하지 않는 비교예 3은 유동 지수와 충격 강도가 낮고, 인장 강도가 높으나 인장 연신율이 낮았고, 확산 반사율이 높고, 망치 타격 및 낙구 시 크랙이 발생하였다. 이러한 결과로부터 비교예 3은 가공성, 내충격성, 인장력, 알루미늄 증착 표면 특성이 저하된 것을 알 수 있었다.