



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월22일

(11) 등록번호 10-1596542

(24) 등록일자 2016년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 101/00 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C09K 21/06 (2006.01) *C09K 3/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0154410
 (22) 출원일자 2012년12월27일
 심사청구일자 2014년01월03일
 (65) 공개번호 10-2014-0084693
 (43) 공개일자 2014년07월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY
 RESEARCH(2011)
 KR1020080093039 A*
 PLASTICS, ADDITIVES AND COMPOUNDING(2005)
 KR1020110064001 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제일모직주식회사
 경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)
 (72) 발명자
이윤택
 경기 의왕시 고산로 56, 제일모직주식회사 (고천동)
안성희
 경기 의왕시 고산로 56, 제일모직주식회사 (고천동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인아주, 최덕규

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 **적하방지 효과가 우수한 열가소성 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명에 따른 열가소성 수지조성물은 (A) 열가소성 수지 100 중량부, (B) 난연제 1 내지 10 중량부, 및 (C) 탄소나노튜브 0.005 내지 0.05 중량부를 포함하며, 적하방지효과가 우수한 난연성 열가소성 수지 조성물이다.

(72) 발명자

이선애

경기 의왕시 고산로 56, 제일모직주식회사 (고천동)

김병열

경기 의왕시 고산로 56, 제일모직주식회사 (고천동)

최원준

경기 의왕시 고산로 56, 제일모직주식회사 (고천동)

배승용

경기 의왕시 고산로 56, 제일모직주식회사 (고천동)

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 열가소성 수지 100 중량부;
- (B) 난연제 1 내지 10 중량부; 및
- (C) 탄소나노튜브 0.005 내지 0.05 중량부를 포함하고;

상기 탄소나노튜브는 직경이 3 내지 100 nm이고, 길이는 50 내지 500 μm이며,

ASTM D 256 및 ISO 180에 의하여 측정된 1/8 inch 두께 시편의 Izod 노치 충격강도가 20 내지 25 kgf · cm/cm이고, UL-94 난연도 판정 시험 방법에 따라 평가하였을 때, V-0의 난연도를 가지고, UL-94에 따라 적하방지를 평가하였을 때, V-0인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지조성물

청구항 2

제1항에 있어서, 열가소성 수지(A)는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(MBS 수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 폴리카보네이트 수지(PC), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 상기 수지들의 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 난연제(B)는 할로겐계 화합물, 인계 화합물, 안티몬계 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브(C)는 적하방지제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브(C)는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 자외선 안정제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 보강재, 무기물첨가제, 안료, 염료, 착색제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성

수지조성물.

청구항 9

제1항 내지 제5항 및 제8항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지조성물로부터 제조되는 성형품.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열가소성 수지조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 미량의 탄소나노튜브를 포함하는 적하방지(Anti-Dripping) 효과가 우수한 열가소성 수지조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 사무자동화 기기, 전기 및 전자제품에 사용되는 수지조성물은 엄격한 안전 규격이 요구되는데, 특히 난연부분의 규격이 강조되고 있다. 전세계적으로 전기/전자 제품에 대한 난연규제가 제품별로 시행 중이며, 특히 외부발화에 의한 우수한 난연도가 요구된다. 마케팅 수단으로 가전제품 공급업체에서도 화재안전성에 대한 자체규정으로 난연도를 강화하며, UL(underwriters' Laboratories)94 V-0의 난연도를 요구한다.

[0003] 수지조성물에 난연도를 부여하기 위해서 난연제를 첨가할 수 있는데, 할로겐 함유 화합물, 인 함유 화합물, 술폰산 금속염 화합물, 실리콘계 화합물 등이 난연제로 사용되고 있다.

[0004] 난연제는 열가소성 수지의 연소를 방지하는 효과를 가져오지만, 일단 열가소성 수지가 연소되기 시작하면 액상이 되어 드립(drip)으로 연소되는 것을 방지하는 것은 어렵다.

[0005] 연소시 용융된 수지가 아래로 적하되는 것을 방지하기 위해 적하방지제를 첨가하는데, 주로 사용되는 적하방지제는 불소계 수지이다.

[0006] 한국공개특허 제2004-0059618호에는 불소화 폴리올레핀계 수지를 사용하여 수지조성물 내에 섬유상 그물구조(fibrillar network)를 형성함으로써 연소시 수지의 흐름을 억제하고 수축률을 증가시켜 수지의 적하현상(Dripping)을 방지하는 내용이 기재되어 있다. 그러나 섬유상 그물구조(fibrillar network)를 형성하는 불소화 폴리올레핀계 수지를 적하방지제로 사용하는 경우 사출품 표면에 미세 구멍(pitting), 은선(silver streak) 등이 발생하는 문제점이 있다. 또한, 일정 함량 이상 사용해야 하기 때문에 최종 수지 조성물의 난연성이 저하되는 문제점이 있다.

[0007] 이에 본 발명자들은 불소화 폴리올레핀계 수지를 사용하지 않고도 적하(dripping)를 방지하는 열가소성 수지를 개발하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 적하방지효과가 우수한 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 난연성이 우수한 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0010] 본 발명의 또다른 목적은 전기전도성이 우수한 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0011] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 모두 하기 설명되는 본 발명에 의해서 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명에 따른 적하방지 효과가 우수한 열가소성 수지 조성물은 (A) 열가소성 수지 100 중량부, (B) 난연제 1 내지 10 중량부 및 (C) 탄소나노튜브 0.005 내지 0.05 중량부를 포함한다.

[0013] 열가소성 수지(A)는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 수지 공중합체 수지(MBS 수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 폴리카보네이트 수지(PC), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 상기 수지들의 공중합체 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0014] 난연제(B)로는 할로겐계 화합물, 인계 화합물, 안티몬계 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0015] 탄소나노튜브(C)는 적하방지제로서 사용되며, 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0016] 탄소나노튜브(C)는 직경이 3 내지 100 nm 이고, 길이는 50 내지 500 μm이며, 종횡비는 80,000 내지 180,000인 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명의 적하방지 효과가 우수한 열가소성 수지 조성물은 자외선 안정제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 보강제, 무기물첨가제, 안료, 염료, 착색제 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 성형품은 상기 적하방지 효과가 우수한 열가소성 수지 조성물로부터 제조된다. 이하 본 발명의 구체적인 내용을 하기에 상세히 설명한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 열가소성 수지조성물은 적하방지효과 및 난연성이 우수한 열가소성 수지조성물을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 적하방지효과 및 난연성이 우수한 열가소성 수지조성물에 관한 것으로, 본 발명은 미량의 탄소나노튜브를 포함한 열가소성 수지조성물에 관한 것이다.

[0021] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 열가소성 수지 (B) 난연제 및 (C) 탄소나노튜브를 포함한다.

열가소성 수지조성물

(A) 열가소성 수지

[0024] 본 발명에서 기초수지로 사용되는 열가소성 수지에 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 폴리아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(MBS), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES), 폴리카보네이트 수지(PC), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리ाम이드 수지(PA) 및 상기 수지들의 공중합체 또는 이들을 혼합한 열로이(alloy)를 포함한다.

[0025] 상기 열가소성 수지의 바람직한 예에는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS)이다. 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS)는 스티렌-아크릴로니트릴 함유 그래프트 공중합체 수지(a1) 및 스티렌

-아크릴로니트릴 함유 공중합체 수지(a2)로 이루어진다.

- [0026] (a1) 스티렌-아크릴로니트릴 함유 그래프트 공중합체 수지
- [0027] 스티렌-아크릴로니트릴 함유 그래프트 공중합체 수지(a1)는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 그래프트 공중합시켜 얻을 수 있으며, 필요에 따라, 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체를 더욱 포함시킬 수 있다.
- [0028] 상기 고무질 중합체의 구체적인 예로서는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔)등의 디엔계 고무 및 상기 디엔계 고무에 수소 첨가한 포화고무, 이소플렌고무, 폴리부틸아크릴산 등의 아크릴계 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔단량체 삼원공중합체(EPDM) 등을 예시할 수 있다. 이 중 디엔계 고무가 바람직하며, 부타디엔계 고무가 더욱 바람직하다. 상기 고무질 중합체의 함량은 그래프트 공중합체 수지(a1) 전체 중량 중 5 내지 65 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 50 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다. 상기 고무질 중합체(고무 입자)의 평균 입자 크기(Z-평균)는 0.05 내지 6 μm , 바람직하게는 0.15 내지 4 μm , 더욱 바람직하게는 0.25 내지 3.5 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 충격강도 및 외관이 우수하다.
- [0029] 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 고무질 공중합체에 그래프트 공중합될 수 있는 것으로서, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 파라 t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 중, 스티렌이 바람직하다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 그래프트 공중합체 수지(a1) 전체 중량 중 15 내지 94 중량%, 바람직하게는 20 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 60 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.
- [0030] 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는 예를 들면, 아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐계 화합물, 에타크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 불포화 니트릴계 화합물 등을 사용할 수 있으며, 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 함량은 그래프트 공중합체 수지(a1) 전체 중량 중 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 내지 45 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 30 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.
- [0031] 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체의 함량은 그래프트 공중합체 수지(a1) 전체 중량 중 0 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하없이, 가공성 및 내열성을 부여할 수 있다.
- [0032] (a2) 스티렌-아크릴로니트릴 함유 공중합체 수지
- [0033] 본 발명에 사용되는 스티렌-아크릴로니트릴 함유 공중합체 수지는 상기 그래프트 공중합체 수지(a1)의 성분중 고무(고무질 중합체)를 제외한 단량체 혼합물을 사용하여 제조할 수 있으며, 단량체의 비율은 상용성 등에 따라 달라질 수 있다. 예를 들면, 상기 공중합 수지(a2)는 상기 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 공중합시켜 얻을 수 있다.
- [0034] 상기 방향족 비닐계 단량체로는, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 파라 t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 중, 스티렌이 바람직하다.
- [0035] 또한, 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는 예를 들면, 아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐계 화합물, 에타크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 불포화 니트릴계 화합물 등을 사용할 수 있으며, 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0036] 상기 공중합체 수지(a2)는 필요에 따라, 상기 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체를 더욱 포함할 수 있다. 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 공중합체 수지(a2)에 있어서, 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 공중합체 수지(a2) 전체 중량 중 50 내지 95 중량%, 바람직하게는 60 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 70 내지 80 중량%일 수 있다. 상기 범위에서

우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.

- [0038] 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 함량은 공중합체 수지(a2) 전체 중량 중 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 30 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체의 함량은 공중합체 수지(a2) 전체 중량 중 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하없이, 가공성 및 내열성을 부여할 수 있다.
- [0040] 상기 공중합체 수지(a2)의 중량평균분자량은 50,000 내지 500,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0041] 이러한 공중합체 수지를 제조하는 방법은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 이미 잘 알려져 있는 것으로써, 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 괴상중합법 중 어느 것이나 사용될 수 있다.

[0042] **(B) 난연제**

[0043] 할로겐계 화합물

- [0044] 본 발명에 사용되는 난연제 중 할로겐계 화합물은 특별히 제한되지 않는다. 할로겐계 화합물로는 난연제의 역할을 할 수 있는 할로겐계 화합물을 제한 없이 사용할 수 있다. 이 중에서 브롬계 화합물 또는 염소계 화합물이 바람직하다.
- [0045] 할로겐계 화합물은 데카브로모 디페닐 에탄, 데카브로모 디페닐 에테르, 테트라브로모 비스페놀-A, 테트라브로모 비스페놀-A 에폭시 올리고머, 옥타브로모 트리메틸페닐 인단, 에틸렌-비스-테트라브로모프탈리미드, 트리스(트리브로모페놀)트리아진, 브롬화폴리스티렌, 데카 브로모 디페닐 옥사이드 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 할로겐계 화합물로는 통상의 가공온도에서 용융이 가능한 할로겐계 화합물, 구체적으로 250 ℃ 이하에서 용점 또는 연화점을 갖는 할로겐계 화합물 바람직하다.
- [0047] 할로겐계 화합물은 할로겐을 50 중량% 이상으로 포함할 수 있으며, 바람직하게 50 중량% 이상 90 중량% 이하로 포함할 수 있다.

[0048] 인계 화합물

- [0049] 본 발명에서 난연제로 사용되는 인계 화합물은 인산 에스테르계 화합물, 포스포아미데이트 화합물, 옥사 포스포란계 화합물, 카르복시 포스파이닉산 화합물, 인산 에스테르 모폴리드 화합물, 포스파젠 화합물등의 화합물이며 이들은 단독 또는 혼용하여 사용할 수 있다.

[0050] 안티몬계 화합물

- [0051] 본 발명의 안티몬계 화합물은 난연성 열가소성 수지조성물에 적절한 난연성을 부여하기 위하여 첨가한것이다. 안티몬계 화합물로는 삼산화안티몬, 오산화안티몬 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 삼산화안티몬을 사용할 수 있다.
- [0052] 삼산화안티몬을 사용하는 경우 입경은 0.01 내지 6.0 μm이고, 바람직하게는 0.02 내지 0.5 μm이다.
- [0053] 본 발명의 할로겐계 화합물, 인계 화합물, 안티몬계 화합물 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 난연제(B)는 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부 사용할 수 있다. 난연제의 함량이 1 중량부 미만인 경우 난연 상승효과를 기대하기 어렵고, 10 중량부 초과인 경우 착색성 및 사출 열안정성과 같은 물성을 저하시킨다.

[0054] **(C) 탄소나노튜브**

- [0055] 탄소나노튜브(carbon nanotube)는 자체의 구조적 특성으로 인해 매우 낮은 전기저항값을 가지며 길이가 매우 긴 형태로 되어 있다. 이러한 탄소나노튜브는 여러 분야에서 이용되고 있는데, 특히 본 발명에 있어서 탄소나노튜브

브는 적하방지제로써 사용된다.

- [0056] 탄소나노튜브를 합성하는 방법은 전기방전법(arc-discharge), 열분해법(pyrolysis), 레이저 어블레이션법(laser ablation), 플라즈마 화학기상증착법(plasma chemical vapor deposition), 열화학 기상증착법(thermal chemical vapor deposition), 전기분해법 등이 있으나, 합성방법에 관계없이 얻어진 탄소나노튜브 모두를 사용할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube; SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube; DWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube; MWCNT), 다발형 탄소나노튜브(ropo carbon nanotube) 중에서 선택된 하나를 사용할 수 있다. 바람직하게는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 사용할 수 있다.
- [0058] 본 발명에서 사용되는 탄소나노튜브는 직경은 3 내지 100 nm 일 수 있고, 길이는 50 내지 500 μ m 일 수 있다.
- [0059] 본 발명에서 사용되는 탄소나노튜브는 종횡비(L/D)가 80,000 내지 180,000 인것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0060] 상기 탄소나노튜브는 각각의 튜브가 직선형을 나타내지만 합성 시 취급과 운송 용이성을 고려하여 구형의 애그로머레이트(agglomerate) 형태의 B.D.(bulk density)가 0.1 내지 0.5 g/mL인 탄소나노튜브를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0061] 탄소나노튜브는 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 0.005 내지 0.05 중량부 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.075 내지 0.02 중량부로 포함될 수 있다. 탄소나노튜브가 0.005 중량부 미만인 경우 탄소나노튜브와 열가소성 수지와와의 결합이 약해져 적하(dripping)가 발생하고, 탄소나노튜브가 0.05 중량부 초과인 경우 탄소나노튜브의 열적효과로 인해서 난연평가시 열가소성 수지 내부에 불꽃이 남게되어 불이 꺼지지 않아 난연도가 저하될 수 있다.
- [0062] **(D) 첨가제**
- [0063] 본 발명의 난연성 열가소성 수지조성물은 각각의 용도에 따라 첨가제(D)를 더 포함할 수 있다. 난연성 열가소성 수지조성물은 자외선 안정제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 보강제, 무기물첨가제, 안료 또는 염료 등의 착색제 등과 같은 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0064] 자외선 안정제는 UV 조사에 따른 수지 조성물의 색상 변화 및 광반사성 저하를 억제하는 역할을 하는 것으로, 벤조트리아졸계, 벤조페논계, 트리아진계 등의 화합물이 사용될 수 있다
- [0065] 산화방지제의 예로는 페놀형, 포스파이트형, 티오에테르형, 아민형 산화방지제 등이 있다. 착색제의 예로는 이산화티탄, 카본블랙 등이 있다. 카본블랙의 예로는 흑연화카본, 퍼니스블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙 등이 있다.
- [0066] 본 발명의 첨가제는 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.
- [0067] 본 발명에 따른 고강도 열가소성 수지조성물은 수지조성물을 제조하는 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 구성 성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후, 압출기 내에서 용융 압출하여 펠렛 또는 칩 형태로 제조할 수 있다.
- [0068] **성형품**
- [0069] 본 발명은 또한 상기 열가소성 수지조성물로부터 제조된 성형품을 제공한다. 성형품을 성형하는 방법에는 특별한 제한이 없으며, 압출, 사출 혹은 캐스팅 성형방법 등이 적용될 수 있다. 이러한 성형은 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 용이하게 실시될 수 있다.
- [0070] 본 발명의 성형품은 ASTM D256, ISO 180에 준하여 측정된 1/8 inch 두께 시편의 Izod 노치 충격강도가 20 내지 25 kgf·cm/cm이다. 예를 들면, 성형품은 ASTM D256, ISO 180에 준하여 측정된 1/8 inch 두께 시편의 Izod 노치 충격강도가 21.6 kgf·cm/cm, 20.5 kgf·cm/cm 또는 21.3 kgf·cm/cm 이다.
- [0071] 본 발명의 성형품은 UL94V에 준하여 측정된 UL 94 등급이 V-0 이상이다.

- [0072] 본 발명의 성형품은 ASTM D638, ISO 527에 준하여 측정된 굴곡강도가 630 내지 660 kgf/cm²이다. 예를 들면, 성형품은 ASTM D638, ISO 527에 준하여 측정된 굴곡강도가 640 kgf/cm² 또는 650 kgf/cm²이다.
- [0073] 본 발명의 성형품은 ASTM D790, ISO 178에 준하여 측정된 굴곡탄성률이 23,000 내지 25,000 kgf/cm²이다. 예를 들면, 성형품은 ASTM D790, ISO 178에 준하여 측정된 굴곡탄성률이 24400 kgf/cm², 23900 kgf/cm² 또는 24200 kgf/cm²이다.
- [0074] 본 발명의 성형품은 ASTM D1525, ISO R-306B에 준하여 5kg의 하중 하에서 측정된 비켓연화점이 80 내지 90 °C이다. 예를 들면, 성형품은 ASTM D 1525에 준하여 5 kg의 하중 하에서 측정된 비켓연화점이 87.4 °C, 87.3 °C, 87.5 °C, 또는 87.6 °C이다.
- [0075] 본 발명의 성형품은 적하(Dripping)가 없기에 적하방지 특성이 우수하다.
- [0076] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0077] 실시예 및 비교예
- [0078] 실시예 및 비교실시예에서 사용되는 각 구성성분은 다음과 같다.
- [0079] (A) 열가소성 수지
- [0080] 하기 (a1) 스티렌계 그래프트 공중합체 수지 40 중량%와 (a2) 스티렌 함유 공중합체 수지 60 중량%를 혼련하여 제조한 수지를 사용하였다.
- [0081] (a1) 스티렌계 그래프트 공중합체 수지(ABS 그래프트 공중합체 수지)
- [0082] 부타디엔 고무 라텍스를 고흡분 기준으로 50 중량부를 반응기에 투입한 후, 스티렌 36 중량부, 아크릴로니트릴 14 중량부와 탈이온수 150 중량부를 첨가하고, 전체 고흡분에 대하여, 올레인산칼륨 1.0 중량부, 큐멘하이드로 퍼옥사이드 0.4 중량부, 머캅탄계 연쇄이동제 0.2 중량부, 포도당 0.4 중량부, 황산철 수화물 0.01 중량부, 피로포스페이트 나트륨염 0.3 중량부를 투입하고, 5시간 동안 75°C에서 반응시켜 그래프트 공중합체 수지 라텍스를 제조하였다. 제조된 수지 라텍스에 황산을 상기 수지 라텍스의 고흡분에 대하여 0.4 중량부 투입하여 수지 라텍스를 응고시킴으로써, 분말 형태의 스티렌계 그래프트 공중합체 수지를 제조하였다.
- [0083] (a2) 스티렌 함유 공중합체 수지(SAN 공중합체 수지)
- [0084] 반응기에 스티렌 72 중량부, 아크릴로니트릴 28 중량부, 탈이온수 120 중량부, 아조비스이소부티로니트릴 0.2 중량부, 트리칼슘포스페이트 0.4 중량부, 및 머캅탄계 연쇄이동제 0.2 중량부를 투입하고, 실온에서 80°C까지 90분 동안 승온 시킨 후, 이 온도에서 240분을 유지하여, 아크릴로니트릴 함량 25 중량%의 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지(SAN)를 제조하였다. 이를 수세, 탈수, 및 건조하여 분말 상태의 스티렌 함유 공중합체 수지를 제조하였다. 상기 스티렌 함유 공중합체 수지의 중량평균분자량은 180,000 내지 200,000 g/mol이었다.
- [0085] (B) 난연제
- [0086] 삼산화 안티몬: Antimony trioxide (flame retard)
- [0087] (C) 탄소나노튜브
- [0088] (C-1) 평균 직경 10 nm, 길이 100 내지 300 μm
- [0089] (C-2) 평균 직경 10 nm, 길이 10 μm
- [0090] (D) 첨가제
- [0091] 테프론(Teflon): AFLON PTFE G163 (ASAHI GLASS FLUOROP)
- [0092] **실시예 1 내지 3 및 비교실시예 1 내지 7**

- [0093] 하기 표 1의 함량에 따라, 각 구성 성분을 첨가하고 200 내지 250 ℃로 가열된 이축 용융압출기 내에서 용융 및 혼련시켜 칩 상태의 수지조성물을 제조하였다. 이와 같이 얻어진 칩을 100 ℃의 온도에서 6시간 이상 건조시킨 다음, 190 내지 220 ℃로 가열된 스크류식 사출기를 이용하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대해 하기 방법으로 물성을 평가하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0094] 물성 측정 방법
- [0095] (1) UL 94 등급: UL94V는 시편을 수직으로 세워놓고 버너로 시편에 불을 붙여 일정시간 내에 저절로 시편에 붙은 불이 꺼져 주어야 한다. 여기서 시편의 불이 꺼지는 정도에 따라서 V-2, V-1, V-0, 5V 등으로 나누어 진다.
- [0096] - 시편크기
- [0097] 1) 시편크기 : 길이 5 in.(127 mm), 폭 0.5 in.(12.7 mm), 두께 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 1/32 in. 등
- [0098] 2) 사전처리 : 23±2℃, 상대습도 50±5 RH 상태에서 48시간 방치 후 시험한다.
- [0099] 3) 기타 : 시험에 필요한 시편 수는 최소 5개이며, 5개가 1 세트이다.
- [0100] (2) 전체연소시간: 시편을 장치하고 10초간 버너로 불을 붙인 후 버너를 제거하고 시편에 붙어 붙은 불이 꺼지기까지의 시간, 즉 시편이 타는 시간이 10초를 초과해서는 안되며, 시편 5개를 1세트로 한 것에 10회간에 걸쳐 동일 시험을 하여, 합계 연소시간이 전체연소시간이 된다. 전체연소시간이 50초를 초과해서는 안된다. 이때 연소 시 녹아 떨어지는 불똥에 의해 약 30 cm 아래에 놓여 있는 탈지면에 불이 발화되어서도 안된다. 이때 만약 5개 시편 중 하나라도 요구 조건을 만족시키지 못할 경우 또 다른 5개의 시편으로 동일 시험을 해야 하며, 이 경우 합계 연소시간은 51~55초 이내에 들어가야 한다.
- [0101] (3) Vicat 연화점(℃): ASTM D1525, ISO R-306B 조건하에서 5 kg 하중으로 측정하였다.
- [0102] (4) 열변형온도(HDT): 18.6 kgf/cm² 하중을 시편에 가한 다음 시편을 오일에 침적하여 3 내지 5분 동안 예열을 하고 오일을 120℃/hr 속도로 가열하였다. 오일 온도가 상승됨에 따라 시편이 처지게 되는데 0.254 mm 처질때의 온도를 측정하였다.
- [0103] (5) 충격강도(Izod impact, kgf·cm/cm): 1/8 inch 두께의 시편에 대하여 ASTM D 256, ISO 180에 준하여 Izod 노치 충격강도를 측정하였다.
- [0104] (6) 굴곡강도(kgf/cm²): ASTM D638, ISO 527 조건하에서 5 mm/min으로 측정하였다.
- [0105] (7) 굴곡탄성률(kgf/cm²): ASTM D790, ISO178 조건하에서 2.8 mm/min으로 측정하였다.
- [0106] (8) 적하(Dripping)여부: 난연 평가 중에 2.0, 2.5 mm 시편에서 수지가 적하하는지 여부를 확인하였다.
- [0107] 하기 표1에서 (B) 및 (C)는 (A) 100중량부에 대하여 중량부로 나타낸 것이다.

	실시예			비교예					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
(A) ABS	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 난연제	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
(C-1) CNT	0.010	0.0125	0.015	-	-	0.010	-	10	0.002
(C-2) CNT	-	-	-	-	-	-	0.0125	-	-
(D) 테프론	-	-	-	-	0.3	0.3	-	-	-
UL94 (2.5T)	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0	V-2	V-2	V-2
전체연소시간	6	5	7	48	7	9	127	98	142
UL94 (2.0T)	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-1	V-2	V-2	V-2
전체연소시간	8	7	6	37	10	51	81	85	142
Vicat 연화점 50N (5kg)	87.4	87.3	87.5	87.7	86.1	86.5	87.4	87.5	87.6
열변형온도	76.2	75.2	76.2	73.7	73.6	74.2	74.6	76.8	74.2
충격강도	21.6	20.5	21.3	19.2	18.7	19.6	20.6	20.3	20.8
굴곡강도	650	640	650	640	640	640	630	630	620
굴곡탄성률	24400	23900	24200	24000	23800	24200	23800	24100	24400
적하여부	X	X	X	O	X	X	O	X	O

[0108]

[0109]

상기 표 1의 결과로부터 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 열가소성 수지 조성물은 기계적 물성을 저하시키지 않으면서, 적하방지효과가 뛰어나를 알 수 있다.

[0110]

비교실시예 2는 테프론(Teflon)을 사용하여 적하(Dripping)가 발생하지 않았지만, 실시예 1 내지 3은 테프론(Teflon)보다 훨씬 더 적은 양의 탄소나노튜브(C)를 사용하여, 기계적 물성을 저하시키지 않으면서, 적하(Dripping)가 발생하지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[0111]

반면, 적하방지제로서 탄소나노튜브(C)를 사용하지 않은 비교예 1은 난연도가 저하되었고, 적하(Dripping)가 발생하였다. 적하방지제로서 탄소나노튜브를 과량 사용한 비교실시예 5는 실시예 1 내지 3의 기계적 물성과 유사하나, 불을 붙은 시편 내부의 탄소나노튜브의 열적 특성으로 오랜 시간동안 불이 꺼지지 않았기에 난연도가 저하되었다. 또한, 적하방지제로서 탄소나노튜브를 극미량 사용한 비교실시예 6은 적하(Dripping)가 발생한 것을 확인할 수 있었다.

[0112]

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.