(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 11 월 21 일 (21.11.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/221448 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 51/04 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
C08L 51/02 (2006.01) *C08F 220/44* (2006.01)
C08F 279/02 (2006.01) *C08F 212/00* (2006.01)
C08F 290/10 (2006.01) *C08F 236/10* (2006.01)
C08F 251/02 (2006.01) *C08L 33/08* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/005562

(22) 국제출원일: 2019 년 5 월 14 일 (14.05.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0054988 2018 년 5 월 14 일 (14.05.2018) KR
10-2018-0054989 2018 년 5 월 14 일 (14.05.2018) KR
10-2018-0054990 2018 년 5 월 14 일 (14.05.2018) KR
10-2019-0055975 2019 년 5 월 14 일 (14.05.2019) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **옥혜정 (OK, Hye Jeong)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **장석구 (JANG, Seok Goo)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **박상후 (PARK, Sang Hoo)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **심형섭 (SHIM, Hyung Seop)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **최정수 (CHOI, Jeong Su)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **유근훈 (YOO, Keun Hoon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이원석 (LEE, Won Seok)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이루다 (LEE, Roo Da)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김호훈 (KIM, Ho Hoon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이종주 (LEE, Jong Ju)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2019/221448 A1

(54) Title: MATRIX COPOLYMER, GRAFT COPOLYMER, AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 매트릭스 공중합체, 그라프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to: a matrix copolymer comprising a cellulose nanocrystal derivative, an alkyl (meth)acrylate-based monomer unit, an aromatic vinyl-based monomer unit, and a vinyl cyanide-based unit; a graft copolymer comprising a cellulose nanocrystal derivative, a conjugated diene polymer, an alkyl (meth)acrylate-based monomer unit, an aromatic vinyl-based monomer unit, and a vinyl cyanide-based unit; and a thermoplastic resin composition comprising at least one of the copolymers. According to the present invention, provided can be a thermoplastic resin composition having improved processability, impact strength, tensile strength, and chemical resistance while maintaining transparency.

(57) 요약서: 본 발명은 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위, 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 매트릭스 공중합체; 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체, 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위, 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 그라프트 공중합체; 및 이들 중 적어도 하나 이상을 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로서, 본 발명을 따르면, 투명성을 유지하면서, 가공성, 충격강도, 인장강도 및 내화학성이 개선된 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 매트릭스 공중합체, 그라프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물

기술분야

[1] [관련출원과의 상호인용]

[2] 본 발명은 2018년 05월 14일에 출원된 한국 특허 출원 제10-2018-0054988호, 제10-2018-0054989호 및 제10-2018-0054990호와, 2019년 05월 14일에 출원된 한국 특허 출원 제10-2019-0055975호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[3] [기술분야]

[4] 본 발명은 매트릭스 공중합체, 그라프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로서, 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체를 포함하는 매트릭스 공중합체, 그라프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

[5]

배경기술

[6] 투명 열가소성 수지 조성물은 투명 그라프트 공중합체와 투명 매트릭스 공중합체를 압출하여 제조한다. 투명 그라프트 공중합체와 투명 매트릭스 공중합체의 굴절률이 일치할수록 열가소성 수지 성형품의 투명성은 향상된다.

[7] 한편, 투명 매트릭스 공중합체와 투명 그라프트 공중합체는 굴절률이 낮은 메틸 메타크릴레이트 단위를 구성 요소 중 가장 높은 함량으로 포함한다. 이러한 메틸 메타크릴레이트 단위는 투명 매트릭스 공중합체의 투명성을 개선시키지만, 내화학성을 저하시킨다. 또한, 메틸 메타크릴레이트 단위는 300 ℃ 이상의 고온에서 열분해되므로 최종 제품의 색상 또는 열 안정성을 저하시킬 수 있다.

[8] 이에 따라, 투명성 및 내화학성이 모두 우수한 투명 매트릭스 공중합체 및 투명 그라프트 공중합체를 제조하기 위한 연구가 계속되고 있다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명의 목적은 투명성, 내화학성 및 기계적 특성이 우수한 매트릭스 공중합체, 그라프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[11]

과제 해결 수단

[12] 본 발명은 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체; 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위; 방향족 비닐계 단량체 단위; 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 매트릭스 공중합체를 제공한다.

[13] 또한, 본 발명은 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 중합하는 매트릭스 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[14] 또한, 본 발명은 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체; 공액 디엔계 중합체; 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위; 방향족 비닐계 단량체 단위; 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 그라프트 공중합체를 제공한다.

[15] 또한, 본 발명은 셀룰로오스 나노크리스탈, 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 그라프트 중합하는 그라프트 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[16] 또한, 본 발명은 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위, 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 매트릭스 공중합체; 및 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위, 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 그라프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물이며, 상기 매트릭스 공중합체 및 상기 그라프트 공중합체 중 적어도 하나 이상이 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체를 더 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[17]

발명의 효과

[18] 본 발명의 매트릭스 공중합체, 그라프트 공중합체 및 열가소성 수지 조성물은 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체를 포함함으로써, 투명성을 기존과 동등 수준으로 유지하면서, 내화학성, 충격강도 및 인장강도를 보다 개선시킬 수 있다.

[19] 또한, 본 발명의 매트릭스 공중합체 및 그라프트 공중합체에 포함된 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체는 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 일부 대체할 수 있으므로, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위로부터 초래되는 내화학성 저하를 최소화할 수 있다.

[20] 또한, 본 발명의 매트릭스 공중합체 및 그라프트 공중합체에 포함된 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체의 낮은 굴절률로 인해 방향족 비닐계 단량체 단위를 기존보다 과량으로 포함할 수 있으므로, 가공성이 보다 개선될 수 있다.

[21]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[22] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[23] 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.

[24]

[25] 본 발명에서 셀룰로오스 나노크리스탈(**C**ellulose **N**ano **C**rystal, CNC)은 셀룰로오스를 화학적 처리함으로써 얻을 수 있다. 셀룰로오스는 결정 영역과 비결정 영역으로 구성될 수 있으며, 셀룰로오스에 산을 가하면 분자가 상대적으로 비규칙적으로 배열된 비결정 영역에 하이드로늄 이온(H_3O^+)이 침투하고, 침투한 하이드로늄 이온이 글리코시드 결합의 가수분해를 촉진하여 비결정 영역이 결정 영역으로 전환된 셀룰로오스 나노크리스탈을 제조할 수 있다. 여기서, 산은 염산, 황산, 인산, 브롬화수소산 및 질산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 황산이 바람직하다.

[26]

[27] 본 발명에서 셀룰로오스 나노크리스탈은 굴절률이 1.4 내지 1.5 또는 1.42 내지 1.48일 수 있고, 이 중 1.42 내지 1.48인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 기존과 동등 수준으로 공중합체의 투명성을 유지할 수 있다.

[28]

[29] 본 발명에서 셀룰로오스 나노크리스탈은 복수개의 1차 입자를 포함하는 2차 입자일 수 있다. 여기서, 1차 입자는 셀룰로오스 나노크리스탈의 단일 결정을 의미할 수 있고, 2차 입자는 복수개의 셀룰로오스 나노크리스탈의 단일 결정인 1차 입자들의 집합체를 의미할 수 있다.

[30] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 1차 입자의 평균직경이 5 내지 20 ㎚ 또는 9 내지 14 ㎚일 수 있고, 이 중 9 내지 14 ㎚인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 메트릭스 공중합체 또는 그라프트 공중합체의 내화학성 및 기계적 특성을 보다 개선시킬 수 있다. 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 1차 입자의 평균길이가 50 내지 200 ㎚ 또는 100 내지 150 ㎚이고, 이 중 100 내지 150 ㎚인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 메트릭스 공중합체 또는 그라프트 공중합체의 내화학성 및 기계적 특성을 보다 개선시킬 수 있다.

[31] 여기서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈의 1차 입자의 평균직경 및 평균길이는 투과전자현미경(**T**ransmission **E**lectron **M**icroscope, TEM)을 이용하여 측정할 수 있다.

[32] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 2차 입자의 평균직경이 100 내지 200 ㎚ 또는 125 내지 175 ㎚일 수 있고, 이 중 125 내지 175 ㎚인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 메트릭스 공중합체 또는 그라프트 공중합체의 내화학성, 내충격성 및 인장강도를 보다 개선시킬 수 있다.

[33] 여기서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈의 2차 입자의 평균입경은 평균 유체역학적 직경(average hydrodynamic diameter)을 의미할 수 있다. 상기 셀룰로오스 나노크리스탈의 2차 입차의 평균입경은 동적 광산란(**D**ynamic **L**ight **S**cattering, DLS)법으로 측정할 수 있고, 구체적으로 Zetasizer model Nano-Zs(상품명, 제조사: Malvern)를 이용하여 측정할 수 있다.

[34]

[35] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 결정화 지수가 70 % 내지 90 % 또는 75 % 내지 85 %일 수 있고, 이 중 75 % 내지 85 %인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 셀룰로오스 나노크리스탈이 중합 용액 내에 투입되었을 때, 보다 균일하게 분산될 수 있다.

[36] 여기서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈의 결정화 지수(Crystallinity Index)는 시걸법(Segal Method)으로 측정할 수 있다.

[37]

[38] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 매트릭스 공중합체 또는 그라프트 공중합체의 제조 시, 중합 용액에 균일하게 분산되기 위하여 수성 용매와 혼합된 용액 상태로 형태로 제조 공정 중에 투입될 수 있다.

[39] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈과 수성 용매의 중량비는 5:95 내지 15:85 또는 5:95 내지 10:90일 수 있고, 이 중 5:95 내지 10:90가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 셀룰로오스 나노크리스탈이 중합 용액 내에 보다 균일하게 분산될 수 있다.

[40] 상기 수성 용매는 물일 수 있고, 물 중에서 역삼투수가 바람직하다.

[41]

[42] 상기 용액 내의 셀룰로오스 나노크리스탈의 제타 전위(Zeta Potential)는 -45 ㎷ 내지 - 25 ㎷ 또는 -40 ㎷ 내지 -30 ㎷일 수 있고, 이 중 -40 ㎷ 내지 -30 ㎷인 것이 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 용액의 분산 안정성이 보다 우수해질 수 있다. 또한, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 용액이 중합 용액 내에 투입되었을 때, 보다 균일하게 분산될 수 있다.

[43] 여기서, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈의 제타 전위(Zeta Potential)는 Zetasizer model Nano-Zs(상품명, 제조사: Malvern)를 이용하여 DLS법으로 측정할 수 있다.

[44]

[45] 본 발명에서 셀룰로오스 나노크리스탈은 직접 제조하거나 시판되는 물질을 사용할 수 있으며, 시판되는 물질로는 Blue Goose Biorefineries Inc.,의 BGB Ultra ™ Cellulose Nanocrystals Suspension을 이용할 수 있다.

[46]

[47] 본 발명에서 굴절률은 물질의 절대 굴절률을 의미하는 것으로, 굴절률은 자유 공간에서의 전자기 복사선 속도 대 물질 내에서의 복사선의 속도 비로서 인식될 수 있다, 이때 복사선은 파장이 450 nm 내지 680 nm의 가시광선일 수 있고, 구체적으로는 파장이 589.3 nm의 가시광선일 수 있다. 굴절률은 공지된 방법, 즉 아베 굴절계(Abbe Refractometer)를 이용하여 측정할 수 있다.

[48]

[49] 본 발명에서 매트릭스 공중합체의 중량평균분자량은 테트라하이드로퓨란(THF) 및 겔 투과 크로마토그래피(GPC, waters breeze)를 이용하여 표준 PS(standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다.

[50]

[51] 본 발명에서 그라프트 공중합체의 그라프트율은 그라프트 공중합체 일정량을 아세톤에 투입하고 24 시간 동안 진동시켜 유리된 그라프트 공중합체를 용해시키고, 원심 분리기로 1 시간 동안 원심 분리하여 상등액(졸)을 분리한 후, 침전물(겔)을 140 ℃, 2 시간 동안 진공 건조시켜 불용분을 수득한 후, 하기 식을 이용하여 산출할 수 있다.

[52] 그라프트율(%)=[(Y-(X×R))/ (X×R)] × 100

[53]

[54] X: 불용분 수득 시 투입된 그라프트 공중합체의 중량

[55] Y: 불용분 중량

[56] R: 불용분 수득 시 투입된 그라프트 공중합체 내 부타디엔 고무질 중합체의 분율

[57]

[58] 본 발명에서 그라프트 공중합체의 쉘의 중량평균분자량(g/mol)은 그라프트율 측정방법에 기재된 방법으로 분리된 졸을 50 ℃ 열풍 오븐에서 건조한 후, 해당 졸 부분을 THF 용액에 녹여 용액(농도: 0.1 중량%)을 제조하고, 이를 0.1 ㎛ 필터를 통해 걸려낸 뒤 최종적으로 GPC 기기(제조사: waters사)를 이용하여 중량평균분자량을 얻을 수 있다.

[59]

[60] 본 발명에서 공액 디엔계 중합체는 공액 디엔계 고무질 중합체일 수 있고, 공액 디엔계 단량체를 중합, 바람직하게는 유화 중합하여 제조될 수 있다. 상기 공액 디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 및 피퍼릴렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 이 중 1,3-부타디엔이 바람직하다.

[61]

[62] 본 발명에서 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위는 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체로부터 유래된 단위일 수 있다. 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트 및 라우릴 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 메틸 메타크릴레이트가 바람직하다.

[63]

[64] 본 발명에서 방향족 비닐계 단량체 단위는 방향족 비닐계 단량체로부터 유래된 단위일 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체는 스티렌, α-메틸 스티렌, α-에틸 스티렌 및 p-메틸 스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 스티렌이 바람직하다.

[65]

[66] 본 발명에서 비닐 시안계 단량체 단위는 비닐 시안계 단량체로부터 유래된

단위일 수 있다. 상기 비닐 시안계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴 및 α-클로로아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 아크릴로니트릴이 바람직하다.

[67]

[68] **1. 매트릭스 공중합체**

[69] 본 발명의 일실시예에 따른 매트릭스 공중합체는 1) 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체; 2) 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위; 3) 방향족 비닐계 단량체 단위; 및 4) 비닐 시안계 단량체 단위를 포함한다.

[70]

[71] 한편, 본 발명의 일실시예에 따른 매트릭스 공중합체는 굴절률이 1.51 내지 1.52 또는 1.512 내지 1.518일 수 있고, 이 중 1.512 내지 1.518이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 그라프트 공중합체와 굴절률이 일치하여 투명 열가소성 수지 성형품을 제조할 수 있다.

[72]

[73] 한편, 본 발명의 일실시예에 따른 매트릭스 공중합체는 중량평균분자량이 80,000 내지 150,000 g/mol 또는 90,000 내지 120,000 g/mol일 수 있고, 이 중 90,000 내지 120,000 g/mol이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 기계적 특성, 특히 충격강도가 개선될 수 있다.

[74]

[75] 이하, 본 발명의 일실시예에 따른 매트릭스 공중합체의 구성 요소에 대하여, 상세하게 설명한다.

[76]

[77] **1) 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체**

[78] 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체는 셀룰로오스 나노크리스탈이 매트릭스 공중합체의 제조 시 투입된 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상과 반응하여 변화된 것일 수 있다.

[79]

[80] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체는 매트릭스 공중합체의 투명성에는 영향을 미치지 않으면서, 공중합체의 내화학성, 내충격성 및 인장강도를 보다 개선시킬 수 있다.

[81] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체는 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 일부 대체할 수 있으므로, 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위로 인한 공중합체의 내화학성 저하를 최소화할 수 있다.

[82] 그리고, 상대적으로 굴절률이 낮은 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체로 인해 매트릭스 공중합체가 투명성을 유지할 수 있고, 매트릭스 공중합체가 방향족 비닐계 단량체 단위를 기존보다 높은 함량으로 포함할 수 있으므로, 기존과 동등

수준으로 가공성을 유지할 수 있다.

[83]

[84] 상기 매트릭스 공중합체는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체와 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 1:99 내지 20:80, 2:98 내지 15:85 또는 2:98 내지 12:88의 중량비로 포함할 수 있고, 이 중 2:98 내지 12:88의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 공중합체의 투명성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체가 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 일부 대체할 수 있다. 이에, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위로 초래되는 내화학성 저하를 최소화할 수 있다.

[85]

[86] 상기 매트릭스 공중합체는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체와 방향족 비닐계 단량체 단위를 5:95 내지 35:65, 7:93 내지 30:70 또는 7:93 내지 25:75의 중량비로 포함할 수 있고, 이 중 7:93 내지 25:75의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 굴절률이 낮은 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체로 인한 공중합체의 투명성의 저하를 방지하면서, 매트릭스 공중합체의 가공성을 보다 개선시킬 수 있다.

[87]

[88] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체는 상기 매트릭스 공중합체의 총 중량에 대하여, 0.1 내지 15 중량%, 1 내지 12 중량%, 또는 2 내지 9 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 2 내지 9 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 매트릭스 공중합체의 투명성에 영향을 미치지 않으면서, 내화학성 및 기계적 특성을 보다 개선시킬 수 있다.

[89]

[90] **2) 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위**

[91] 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위는 매트릭스 공중합체에 우수한 투명성을 부여해줄 수 있다.

[92]

[93] 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위는 상기 매트릭스 공중합체의 총 중량에 대하여, 50 내지 75 중량%, 52 내지 72 중량%, 또는 55 내지 70 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 55 내지 70 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 공중합체의 투명성을 보다 개선시킬 수 있다.

[94]

[95] **3) 방향족 비닐계 단량체 단위**

[96] 방향족 비닐계 단량체 단위는 매트릭스 공중합체에 우수한 가공성, 강성 및 내충격성을 부여해 줄 수 있다.

[97]

[98] 상기 방향족 비닐계 단량체 단위는 상기 매트릭스 공중합체의 총 중량에

대하여, 15 내지 35 중량%, 17 내지 32 중량%, 또는 20 내지 30 중량%로 포함될 수 있으며, 이 중 20 내지 30 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 공중합체의 강성, 내충격성 및 가공성을 보다 개선시킬 수 있다.

[99]

[100] **4) 비닐 시안계 단량체 단위**

[101] 비닐 시안계 단량체 단위는 매트릭스 공중합체에 우수한 내화학성을 부여해 줄 수 있다.

[102]

[103] 상기 비닐 시안계 단량체 단위는 상기 매트릭스 공중합체의 총 중량에 대하여, 1 내지 15 중량%, 3 내지 12 중량%, 또는 5 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 5 내지 10 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 매트릭스 공중합체의 내화학성이 보다 개선될 수 있다.

[104]

[105] **2. 매트릭스 공중합체의 제조방법**

[106] 본 발명의 일실시예에 따른 매트릭스 공중합체는 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 중합하여 제조된다.

[107]

[108] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 중합 용액에 균일하게 분산되기 위하여 용매와 혼합된 용액 상태로 형태로 그라프트 공중합체의 제조 공정 중에 투입될 수 있다.

[109]

[110] 상기 매트릭스 공중합체의 제조방법에서 상기 셀룰로오스 나노크리스탈과 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체의 중량비는 1:99 내지 20:80, 2:98 내지 15:85 또는 2:98 내지 12:88일 수 있고, 이 중 2:98 내지 12:88인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 매트릭스 공중합체의 투명성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 상기 셀룰로오스 나노크리스탈이 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체를 일부 대체할 수 있다. 이에 따라, 매트릭스 공중합체 내의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위의 함량을 감소시킬 수 있어 내화학성 저하를 최소화할 수 있다.

[111]

[112] 상기 매트릭스 공중합체의 제조방법에서 상기 셀룰로오스 나노크리스탈과 방향족 비닐계 단량체의 중량비는 5:95 내지 35:65, 7:93 내지 30:70 또는 7:93 내지 25:75일 수 있고, 이 중 7:93 내지 25:75인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 굴절률이 낮은 셀룰로오스 나노크리스탈로 인한 매트릭스 공중합체의 투명성의 저하를 방지하면서, 매트릭스 공중합체의 가공성을 보다 개선시킬 수 있다.

[113]

[114] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총 중량에 대하여, 0.1 내지 15 중량%, 1 내지 12 중량%, 또는 2 내지 9 중량%로 투입될 수 있고, 이 중 2 내지 9 중량%로 투입되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 매트릭스 공중합체의 투명성에 영향을 미치지 않으면서, 내화학성 및 기계적 특성을 보다 개선시킬 수 있다.

[115]

[116] 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총 중량에 대하여, 50 내지 75 중량%, 52 내지 72 중량%, 또는 55 내지 70 중량%일 수 있고, 이 중 55 내지 70 중량%인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 공중합체의 투명성을 보다 개선시킬 수 있다.

[117]

[118] 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총 중량에 대하여, 15 내지 35 중량%, 17 내지 32 중량% 또는 20 내지 30 중량%일 수 있고, 이 중 20 내지 30 중량%인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 매트릭스 공중합체의 강성, 내충격성 및 가공성을 보다 개선시킬 수 있다.

[119]

[120] 상기 비닐 시안계 단량체는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총 중량에 대하여, 1 내지 15 중량%, 3 내지 12 중량%, 또는 5 내지 10 중량%일 수 있고, 이 중 5 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 매트릭스 공중합체의 내화학성이 보다 개선될 수 있다.

[121]

[122] 이 외, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 설명은 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위의 설명에 기재한 바와 같다.

[123]

[124] 한편, 본 발명의 다른 일실시예에 따른 매트릭스 공중합체의 제조방법은 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하여 중합하는 단계(단계 1); 및 상기 셀룰로오스 나노크리스탈을 상기 반응기에 투입하고 반응하는 단계(단계 2)를 포함할 수 있다.

[125]

[126] 이하, 상기 단계 1 및 2에 대하여 상세하게 설명한다.

[127]

[128] **1) 단계 1**

[129] 단계 1은 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 중합하는 단계일 수 있다.

[130]

[131] 상기 중합은 괴상 중합 또는 현탁 중합일 수 있으며, 이 중 고순도의 공중합체를 제조할 수 있는 괴상 중합이 바람직하다.

[132]

[133] 상기 단계 1에서는 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하는 것이 바람직하다.

[134] 상기 단량체들이 연속 투입하면서 중합되면, 중합 시 제열이 용이하고, 과다 발열에 의한 폭주 반응을 억제할 수 있다. 또한, 공중합체의 중량평균분자량 및 중합전환율이 적절하게 유지될 수 있다.

[135]

[136] 상기 연속 투입 및 중합은 1 내지 6 시간 또는 1.5 내지 5 시간 동안 수행될 수 있고, 이 중 1.5 내지 5 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면, 균일한 입자 크기를 가지는 공중합체를 제조할 수 있고 안정적인 중합전환율을 얻을 수 있다.

[137] 상기 연속 투입 및 중합은 100 ℃ 내지 180 ℃ 또는 110 ℃ 내지 170 ℃에서 수행될 수 있으며, 이중 110 ℃ 내지 170 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 또한 상기 연속 중합 및 중합은 적절한 중합 속도를 가지기 위해서 일정한 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.

[138]

[139] 상기 단계 1에서는 개시제, 분자량 조절제 및 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 투입하는 것이 바람직하다.

[140] 이때, 상기 개시제, 분자량 조절제 및 용매 등은 상술한 단량체들과 함께 일정한 속도로 연속 투입되는 것이 바람직하다. 상기 개시제 등이 연속 투입되면, 적절한 중합 속도를 유지하면서, 균일한 입자 크기를 갖는 공중합체를 제조할 수 있다.

[141]

[142] 상기 개시제는 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산,
1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-2-메틸사이클로헥산,
1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산 또는
2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이 중 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산이 바람직하다.

[143] 상기 개시제는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 합 100 중량부에 대하여, 0.5 내지 3 중량부 또는 0.7 내지 1.5 중량부로 투입할 수 있고, 이 중 0.7 내지 1.5 중량부로 투입하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 공중합체의

중합전환율과 중량평균분자량 사이의 균형을 맞출 수 있다.

[144]

[145] 상기 분자량 조절제는 α-메틸 스티렌 다이머, t-도데실 머캅탄, n-도데실 머캅탄, 옥틸 머캅탄, 사염화탄소, 염화메틸렌, 브롬화메틸렌, 테트라에틸티우람 디설파이드, 디펜타메틸렌 티우람 디설파이드 및 디이소프로필 키산토겐 디설파이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이 중 t-도데실 머캅탄이 바람직하다. 상기 분자량 조절제는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 합 100 중량부에 대하여, 0.05 내지 0.3 중량부 또는 0.1 내지 0.2 중량부로 투입될 수 있으며, 이 중 0.1 내지 0.2 중량부로 투입되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 공중합체의 중합전환율을 보다 높일 수 있다.

[146]

[147] 상기 용매는 상기 공중합체가 괴상 중합으로 제조되는 경우 불활성 유기용매일 수 있다. 상기 용매는 메틸에틸케톤, 석유 에테르, 에틸벤젠, 톨루엔, 사염화탄 및 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 톨루엔이 바람직하다.

[148] 상기 용매는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 합 100 중량부에 대하여, 1 내지 50 중량부 또는 10 내지 40 중량부로 투입될 수 있으며, 이 중 10 내지 40 중량부로 투입되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 중합 용액의 점도가 적절하게 조절되어 중합이 용이하게 수행될 수 있다.

[149]

[150] **2) 단계 2**

[151] 이어서 상기 셀룰로오스 나노크리스탈을 상기 반응기에 투입하고 반응할 수 있다. 구체적으로는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 중합전환율이 40 내지 50 %인 시점에서 투입하고 상기 단계 1에서 수득된 중합물 및 미반응 단량체와 반응할 수 있다.

[152] 상기 단계 2에서 상기 셀룰로오스 나노크리스탈을 상기 반응기에 투입하면, 상기 단계 1에서 수득된 중합물 및 미반응 단량체 내에 균일하게 분산될 수 있고, 결과적으로, 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체가 매트릭스 공중합체 내에 균일하게 분포됨으로써, 투명성, 내화학성 및 기계적 특성이 모두 우수한 공중합체가 제조될 수 있다.

[153] 한편, 셀룰로오스 나노크리스탈을 상기 단계 1에 함께 투입할 경우, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 자체 특성으로 인해 셀룰로오스 나노크리스탈끼리 중합되어 매트릭스 공중합체 내에 균일하게 분산되기 어려울 수 있다. 하지만, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈이 상기 단계 2에서 투입되면, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈끼리 중합이 일어나는 것을 최소화할 수 있으며, 상기 셀룰로오스

나노크리스탈이 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 공중합에 미치는 영향을 최소화할 수 있다.

[154]

[155] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈이 투입된 후 상기 단계 1에서 수득된 중합물 및 미반응 단량체와 1 내지 5 시간 또는 1 내지 4 시간 동안 반응할 수 있고, 이 중 1 내지 4 시간 동안 반응하는 것이 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면, 셀룰로오스 나노크리스탈이 균일하게 분산되고 안정적으로 존재할 수 있다.

[156]

[157] 상기 단계 2는 상기 단계 1 보다 높은 온도에서 수행될 수 있으며, 구체적으로는 1 ℃ 내지 5℃ 높은 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[158]

[159] 상기 단계 2가 완료된 후, 탈휘발조에서 상기 단계 2에서 생성된 중합 생성물 내 미반응 단량체 및 용매를 휘발시켜 공중합체를 분리할 수 있다.

[160]

[161] **3. 그라프트 공중합체**

[162] 본 발명의 다른 일실시예에 따른 그라프트 공중합체는 1) 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체; 2) 공액 디엔계 중합체 3) 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위; 4) 방향족 비닐계 단량체 단위; 및 5) 비닐 시안계 단량체 단위를 포함한다.

[163]

[164] 한편, 본 발명의 다른 일실시예에 따른 그라프트 공중합체는 겔의 중량평균분자량이 80,000 내지 130,000 g/mol 또는 90,000 내지 120,000 g/mol일 수 있고, 이 중 90,000 내지 120,000 g/mol인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그라프트 공중합체의 가공성과 기계적 특성 사이의 균형을 보다 잘 이룰 수 있다.

[165]

[166] 한편, 본 발명의 다른 일실시예에 따른 그라프트 공중합체는 굴절률이 1.51 내지 1.52 또는 1.512 내지 1.518일 수 있고, 이 중 1.512 내지 1.518인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 투명성이 우수한 그라프트 공중합체를 제조할 수 있다.

[167]

[168] 이 하, 본 발명의 다른 일실시예에 따른 그라프트 공중합체의 구성 요소에 대하여 상세하게 설명한다.

[169]

[170] **1) 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체**

[171] 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체는 셀룰로오스 나노크리스탈이 그라프트 공중합체의 제조 시 투입된 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체로 이루어진 군에서

선택되는 하나 이상과 반응하여 변화된 것일 수 있다.

[172]

[173] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체는 그라프트 공중합체의 내화학성 및 기계적 특성을 현저하게 개선시킬 수 있다. 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체는 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 일부 대체할 수 있으므로, 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위로 인한 그라프트 공중합체의 내화학성 저하를 최소화할 수 있다. 그리고 상대적으로 굴절률이 낮은 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체로 인해 그라프트 공중합체가 투명성을 유지할 수 있고, 그라프트 공중합체가 방향족 비닐계 단량체 단위를 기존보다 높은 함량으로 포함할 수 있으므로, 기존과 동등 수준으로 가공성을 유지할 수 있다.

[174]

[175] 상기 그라프트 공중합체는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체와 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 1:99 내지 30:70, 2:98 내지 25:75 또는 3:97 내지 20:80의 중량비로 포함할 수 있고, 이 중 3:97 내지 20:80의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그라프트 공중합체의 투명성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체가 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 일부 대체할 수 있다. 이에, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위로 초래되는 내화학성 저하를 최소화할 수 있다.

[176]

[177] 상기 그라프트 공중합체는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체와 방향족 비닐계 단량체 단위를 1:99 내지 40:60, 3:97 내지 35:65, 5:95 내지 30:70 또는 8:92 내지 25:75의 중량비로 포함할 수 있고, 이 중 8:92 내지 25:75의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 굴절률이 낮은 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체로 인한 그라프트 공중합체의 투명성의 저하를 방지하면서, 그라프트 공중합체의 가공성을 보다 개선시킬 수 있다.

[178]

[179] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체는 상기 그라프트 공중합체의 총 중량에 대하여, 0.1 내지 10 중량%, 0.5 내지 8 중량%, 또는 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 1 내지 5 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그라프트 공중합체의 투명성에 영향을 미치지 않으면서, 내화학성 및 기계적 특성을 보다 개선시킬 수 있다.

[180]

[181] **2) 공액 디엔계 중합체**

[182] 공액 디엔계 중합체는 공액 디엔계 중합체에 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체가 그라프트 공중합됨으로써 변성된 공액 디엔계 중합체와, 공액 디엔계 중합체와 셀룰로오스 나노크리스탈이 반응함으로써 변성된 공액 디엔계 중합체를 포함할

수 있다.

[183]

[184] 상기 공액 디엔계 중합체는 평균입경이 0.05 내지 0.5 ㎛ 또는 0.1 내지 0.4 ㎛일 수 있고, 이 중 0.1 내지 0.4 ㎛가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 기계적 특성 및 표면 광택 특성이 모두 우수한 그라프트 공중합체를 제조할 수 있다.

[185]

[186] 상기 공액 디엔계 중합체는 상기 그라프트 공중합체의 총 중량에 대하여, 상기 공액 디엔계 중합체 40 내지 60 중량%, 42 내지 57 중량%, 또는 45 내지 55 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 45 내지 55 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그라프트 공중합체의 강성, 기계적 특성, 가공성 및 표면 광택 특성이 보다 개선될 수 있다.

[187]

[188] **3) 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위**

[189] 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위는 그라프트 공중합체에 우수한 투명성을 부여해줄 수 있다.

[190]

[191] 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위는 상기 그라프트 공중합체의 총 중량에 대하여, 15 내지 40 중량%, 17 내지 37 중량%, 또는 20 내지 35 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 20 내지 35 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그라프트 공중합체의 투명성을 보다 개선시킬 수 있다.

[192]

[193] **4) 방향족 비닐계 단량체 단위**

[194] 방향족 비닐계 단량체 단위는 그라프트 공중합체의 가공성, 강성 및 기계적 특성을 부여해 줄 수 있다.

[195]

[196] 상기 방향족 비닐계 단량체 단위는 상기 그라프트 공중합체의 총 중량에 대하여, 5 내지 20 중량%, 7 내지 17 중량%, 또는 10 내지 15 중량%로 포함될 수 있고, 이 중, 10 내지 15 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그라프트 공중합체의 가공성, 강성 및 기계적 특성을 보다 개선시킬 수 있다.

[197]

[198] **5) 비닐 시안계 단량체 단위**

[199] 비닐 시안계 단량체 단위는 그라프트 공중합체에 우수한 내화학성을 부여해줄 수 있다.

[200]

[201] 상기 비닐 시안계 단량체 단위는 상기 그라프트 공중합체의 총 중량에 대하여, 1 내지 15 중량%, 3 내지 12 중량%, 또는 5 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 이 중 5 내지 10 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면,

그라프트 공중합체의 내화학성을 보다 개선시킬 수 있다.

[202]

[203] **4. 그라프트 공중합체의 제조방법**

[204] 본 발명의 다른 일실시예에 따른 그라프트 공중합체는 셀룰로오스 나노크리스탈, 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 중합하여 제조된다.

[205]

[206] 상기 그라프트 공중합체의 제조방법에서 상기 셀룰로오스 나노크리스탈과 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체의 중량비는 1:99 내지 30:70, 2:98 내지 25:75 또는 3:97 내지 20:80일 수 있고, 이 중 3:97 내지 20:80가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그라프트 공중합체의 투명성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 상기 셀룰로오스 나노크리스탈이 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체를 일부 대체할 수 있다. 이에, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체로 초래되는 내화학성 저하를 최소화할 수 있다.

[207]

[208] 상기 그라프트 공중합체의 제조방법에서 상기 셀룰로오스 나노크리스탈과 방향족 비닐계 단량체의 중량비는 1:99 내지 40:60, 3:97 내지 35:65, 5:95 내지 30:70 또는 8:92 내지 25:75일 수 있고, 이 중 8:92 내지 25:75가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 굴절률이 낮은 셀룰로오스 나노크리스탈로 인한 그라프트 공중합체의 투명성의 저하를 방지하면서, 그라프트 공중합체의 가공성을 보다 개선시킬 수 있다.

[209]

[210] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총 중량에 대하여, 0.1 내지 10 중량%, 0.5 내지 8 중량%, 또는 1 내지 5 중량%일 수 있고, 이 중 1 내지 5 중량%인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그라프트 공중합체의 투명성에 영향을 미치지 않으면서, 내화학성 및 기계적 특성을 보다 개선시킬 수 있다.

[211]

[212] 상기 공액 디엔계 중합체는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총 중량에 대하여, 상기 공액 디엔계 중합체 40 내지 60 중량%, 42 내지 57 중량%, 또는 45 내지 55 중량%일 수 있고, 이 중 45 내지 55 중량%가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그라프트 공중합체의 강성, 기계적 특성, 가공성 및 표면 광택 특성이 보다 개선될 수 있다.

[213]

[214] 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체

및 비닐 시안계 단량체의 총 중량에 대하여, 15 내지 40 중량%, 17 내지 37 중량%, 또는 20 내지 35 중량%일 수 있고, 이 중 20 내지 35 중량%가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그라프트 공중합체의 투명성을 보다 개선시킬 수 있다.

[215]

[216] 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총 중량에 대하여, 5 내지 20 중량%, 7 내지 17 중량%, 또는 10 내지 15 중량%일 수 있고, 이 중, 10 내지 15 중량%가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그라프트 공중합체의 가공성, 강성 및 기계적 특성을 보다 개선시킬 수 있다.

[217]

[218] 상기 비닐 시안계 단량체는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총 중량에 대하여, 1 내지 15 중량%, 3 내지 12 중량%, 또는 5 내지 10 중량%일 수 있고, 이 중 5 내지 10 중량%가 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 그라프트 공중합체의 내화학성을 보다 개선시킬 수 있다.

[219]

[220] 이 외, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 설명은 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위 및 비닐 시안계 단량체 단위에 대한 설명에 기재한 바와 같다.

[221]

[222] 한편, 본 발명의 다른 일실시예에 따른 그라프트 공중합체의 제조방법은 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하여 중합하는 단계(단계 1); 및 상기 셀룰로오스 나노크리스탈을 투입하고 반응하는 단계(단계 2)를 포함하는 제조방법으로 제조되는 것이 바람직하다.

[223]

[224] 상기 단계 1은 상기 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 투입하여 유화 중합하는 단계일 수 있다.

[225] 상기 단계 1에서는 상기 공액 디엔계 중합체를 반응기에 일괄 투입한 후, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하는 것이 바람직하다. 상술한 방법으로 중합되면, 중합 시 제열이 용이하고, 과다 발열에 의한 폭주 반응을 억제할 수 있다.

[226] 상기 연속 투입 및 중합은 3 내지 7 시간 또는 4 내지 6 시간 동안 수행될 수

있고, 이 중 4 내지 6 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면, 중합 시 제열이 용이하고, 과다 발열에 의한 폭주 반응을 억제할 수 있으면, 그라프트 공중합이 용이하게 수행될 수 있다.

[227] 상기 연속 투입 및 중합은 60 ℃ 내지 80 ℃ 또는 62 ℃ 내지 78 ℃에서 수행될 수 있으며, 이중 62 ℃ 내지 78 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 또한 상기 연속 투입 및 중합은 일정한 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.

[228]

[229] 여기서, 상기 공액 디엔계 중합체는 콜로이드 상태로 물에 분산된 라텍스 형태일 수 있다.

[230]

[231] 한편, 상기 단계 1에서는 개시제, 유화제, 분자량 조절제, 산화-환원계 촉매 및 이온교환수로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 투입하는 것이 바람직하다.

[232] 그리고, 상술한 단량체들과 함께 일정한 속도로 연속 투입되는 것이 바람직하다. 상기 개시제 등이 연속 투입되면, 중합 속도를 제어할 수 있고, 과다 발열에 의한 폭주 반응을 억제할 수 있으면서 균일한 입자 크기를 가지는 공중합체를 중합할 수 있다.

[233]

[234] 상기 개시제는 퍼옥사이드계 개시제 및 설파이트계 개시제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[235] 상기 퍼옥사이드계 개시제는 t-부틸 퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드 및 디이소프로필벤젠 퍼옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이 중 큐멘하이드로퍼옥사이드가 바람직하다. 상기 설파이트계 개시제는 과황산칼륨, 과황산나트륨 및 과황산암모늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이 중 과황산칼륨이 바람직하다.

[236] 상기 개시제는 상기 공액 디엔계 중합체, 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬(메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 합 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 0.1 중량부 또는 0.03 내지 0.08 중량부로 투입될 수 있고, 이 중 0.03 내지 0.08 중량부로 투입되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 유화 중합이 용이하게 수행되면서, 그라프트 공중합체 내 잔류량은 최소화될 수 있다.

[237]

[238] 상기 유화제는 C_{12} 내지 C_{18}의 숙시네이트 금속염, 설폰산 금속염, 로진산 알칼리 금속염, 지방산 알칼리 금속염 및 지방산 다이머 알칼리 금속염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 설폰산 금속염이 바람직하다.

[239] 상기 C_{12} 내지 C_{18}의 숙시네이트 금속염은 C_{12} 내지 C_{18}의 알케닐 숙신산 디포타슘염일 수 있다.

[240] 상기 설폰산 금속염은 나트륨 도데실 설페이트, 나트륨 라우릭 설페이트, 나트륨 옥타데실 설페이트, 나트륨 올레익 설페이트, 칼륨 도데실 설페이트, 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트 및 칼륨 옥타데실 설포네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트가 바람직하다.

[241] 상기 로진산 알칼리 금속염은 로진산 칼륨염 및 로진산 나트륨염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 로진산 칼륨염이 바람직하다.

[242] 상기 지방산 알칼리 금속염은 C_8 내지 C_{20}의 지방산 알칼리 금속염일 수 있고, 카프릭산의 알칼리 금속염, 라우릭산의 알칼리 금속염, 팔미틱산의 알칼리 금속염, 스테아릭산의 알칼리 금속염, 올레익산의 알칼리 금속염 및 리놀레인산의 알칼리 금속염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 보다 바람직하다.

[243] 상기 지방산 다이머 알칼리 금속염은 C_8 내지 C_{20}의 지방산 다이머 알칼리 금속염일 수 있고, C_8 내지 C_{20}의 지방산 다이머 칼륨염인 것이 바람직하고, 올레인산 다이머 칼륨염인 것이 보다 바람직하다.

[244] 상기 유화제는 상기 공액 디엔계 중합체, 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 합 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 3 중량부 또는 0.5 내지 2 중량부로 투입될 수 있고, 이 중 0.5 내지 2 중량부로 투입되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 반응속도가 적절하게 유지되면서 중합안정성이 우수할 수 있다. 또한, 유화제로 인한 변색 및 가스발생을 최소화할 수 있다.

[245]

[246] 상기 분자량 조절제는 상술한 바와 같으며, 이 중 t-도데실 머캅탄이 바람직하다.

[247] 상기 분자량 조절제는 상기 공액 디엔계 중합체, 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 합 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 0.6 중량부 또는 0.2 내지 0.5 중량부로 투입될 수 있으며, 이 중 0.2 내지 0.5 중량부로 투입되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 쉘의 중량평균분자량을 적절하게 조절하면서, 쉘의 중합전환율을 보다 높일 수 있고 목표로 하는 중량평균분자량을 갖는 그라프트 공중합체를 제조할 수 있다.

[248]

[249] 상기 산화-환원계 촉매는 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트, 에틸렌디아민 테트라아세트산 디소듐염, 황산제1철, 덱스트로즈, 피로인산나트륨, 무수 피로인산나트륨 및 황산나트륨 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트, 에틸렌디아민 테트라아세트산 디소듐염 및 황산제1철으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[250] 상기 산화-환원계 촉매는 상기 공액 디엔계 중합체, 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 합 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 0.1 중량부 또는 0.02 내지 0.09 중량부로 투입할 수 있고, 이 중 0.02 내지 0.09 중량부로 투입하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 비교적 낮은 온도에서 중합을 용이하게 개시할 수 있다.

[251]

[252] 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 수득된 중합물을 숙성하고 미반응 단량체를 추가 중합하는 단계로서, 상기 단계 2에서 셀룰로오스 나노크리스탈이 투입되어 상기 단계 1에서 수득된 중합물 및 미반응 단량체와 반응할 수 있다.

[253] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈의 투입 시점은 중합전환율이 40 내지 50 %인 시점일 수 있다.

[254] 상기 단계 2에서 셀룰로오스 나노크리스탈이 투입되면, 상기 단계 1에서 수득된 중합물 및 미반응 단량체 내에 균일하게 분산될 수 있고, 결과적으로, 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체가 그라프트 공중합체 내에 균일하게 분포됨으로써, 투명성, 내화학성 및 기계적 특성이 모두 우수한 그라프트 공중합체가 제조될 수 있다.

[255] 한편, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 자체 특성으로 인해 셀룰로오스 나노크리스탈 끼리 중합될 수 있다. 하지만, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈이 상기 단계 2에서 투입되면, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈 끼리 중합되는 것을 최소화할 수 있으며, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈이 상기 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 그라프트 공중합에 미치는 영향도 최소화할 수 있다.

[256]

[257] 상기 단계 2에서 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 일괄 또는 연속 투입할 수 있다.

[258]

[259] 상기 셀룰로오스 나노크리스탈이 투입된 후, 0.5 내지 2 시간 또는 1 내지 1.5 시간 동안 숙성 및 추가 중합이 수행될 수 있고, 이 중 1 내지 1.5 시간 동안 숙성 및 추가 중합이 수행되는 것이 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면, 중합전환율이 보다 높아질 수 있다.

[260]

[261] 상기 단계 2는 상기 단계 1 보다 높은 온도에서 수행될 수 있으며, 75 ℃ 내지 85 ℃ 내지 78 ℃ 내지 83 ℃에서 수행될 수 있고, 이 중 78 ℃ 내지 83 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면, 중합 온도를 조절하기 용이하고 적절한 중합 속도를 가짐으로써 균일한 입자 크기를 가지는 공중합체를 제조할 수 있다.

[262]

[263] 상기 단계 2가 종료되면, 응집, 숙성, 세척 및 건조 공정을 더 수행하여, 분말 형태인 그라프트 공중합체를 수득할 수 있다.

[264]

[265] **5. 열가소성 수지 조성물**

[266] 본 발명의 또 다른 일실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위, 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 매트릭스 공중합체; 및 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위, 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 그라프트 공중합체를 포함하고, 상기 매트릭스 공중합체 및 그라프트 공중합체 중 적어도 하나 이상이 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체를 더 포함한다.

[267]

[268] 상기 매트릭스 공중합체와 그라프트 공중합체의 중량비는 50:50 내지 20:80 또는 50:50 내지 25:75의 중량비로 포함할 수 있고, 50:50 내지 25:75의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 투명성, 내화학성, 내충격성 및 인장강도가 모두 우수한 열가소성 수지 성형품을 제조할 수 있다.

[269]

[270] 상기 매트릭스 공중합체와 그라프트 공중합체는 굴절률 차이가 0 내지 0.008 또는 0 내지 0.003일 수 있고, 이 중 0 내지 0.003인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 투명성이 우수한 열가소성 수지 성형품을 제조할 수 있다.

[271]

[272] 상기 매트릭스 공중합체와 그라프트 공중합체는 굴절률이 각각 1.51 내지 1.52 또는 1.512 내지 1.518일 수 있고, 이 중 1.512 내지 1.518이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 매트릭스 공중합체와 그라프트 공중합체의 굴절률이 서로 유사하여 투명 열가소성 수지 성형품을 제조할 수 있다.

[273]

[274] 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.

[275]

[276] **<셀룰로오스 나노크리스탈 수용액의 준비>**

[277] Blue Goose Biorefineries Inc.,의 BGB Ultra™ Cellulose Nanocrystals Suspension를 이용하였다. BGB Ultra™ Cellulose Nanocrystals Suspension의 정보는 하기와 같다.

[278]

[279] 굴절률: 셀룰로오스 나노크리스탈 수용액에 589.3 ㎚의 가시광선을 조사하고 아베 굴절계를 이용하여 측정한 값이 1.47이었다.

[280] 농도: 8% w/w

[281] 용매: 역삼투수

[282] 1차 입자의 길이: 100 ~ 150 ㎚ (측정 방법: TEM)

[283] 1차 입자의 입경: 9 ~ 14 ㎚ (측정 방법: TEM)

[284] 2차 입자의 직경: 150 ㎚ (측정 방법: DLS)

[285]

[286] **<매트릭스 공중합체의 제조>**

[287] **실시예 1 내지 4, 비교예 1**

[288] 반응기에 톨루엔 30 중량부, 개시제로 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산 1 중량부, 분자량 조절제로 t-도데실 머캅탄 0.15 중량부, 하기 [표 1]에 기재된 함량으로 메틸 메타크릴레이트(MMA), 스티렌(SM) 및 아크릴로니트릴(AN)을 3 시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서, 중합하였다. 이때, 중합 온도는 148 ℃로 유지하였다. 이어서, 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC: **C**ellulose **N**ano**C**rystal) 2 중량부를 포함하는 셀룰로오스 나노크리스탈 수용액을 일괄 투입하고, 2 시간 동안 중합하고, 중합을 종료하였다. 수득된 중합 생성물을 예비 가열조에서 가열하고, 휘발조에서 미반응 단량체 및 용매를 휘발시켰다. 그 후 210 ℃로 유지된 폴리머 이송 펌프 압출 가공기로 펠렛 형태의 매트릭스 공중합체를 제조하였다.

[289]

[290] **<그라프트 공중합체의 제조>**

[291] **실시예 5 내지 8, 비교예 2**

[292] 부타디엔 고무질 중합체 라텍스(BD, 평균입경: 300 ㎚, 굴절률: 1.516, 겔함량: 70%) 50 중량부(고형분 기준)를 포함하는 반응기에 유화제로 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트 1.0 중량부, 개시제로 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.04 중량부, 분자량 조절제로 t-도데실 머캅탄 0.3 중량부, 산화-환원계 촉매로 나트륨 포름알데히드 술폭실레이트 0.048 중량부, 에틸렌디아민 테트라아세트산 디나트륨염 0.012 중량부 및 황산제1철 0.001 중량부, 이온교환수 100 중량부, 및 [표 2]에 기재된 함량으로 메틸 메타크릴레이트(MMA), 스티렌(SM) 및 아크릴로니트릴(AN)을 75 ℃에서 5 시간 동안 일정한 속도로 연속 투입하면서 중합하였다.

[293] 이어서, 상기 반응기를 80 ℃로 승온한 후, 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC: **C**ellulose **N**ano**C**rystal) 1 중량부를 포함하는 셀룰로오스 나노크리스탈 수용액을 반응기에 일괄 투입한 후, 1 시간 동안 숙성하였다. 반응을 종료시켜 그라프트 공중합체 라텍스를 수득하였다. 이때, 그라프트 공중합체 라텍스의 중합전환율은 98 %이었다.

[294] 수득된 그라프트 공중합체 라텍스에 염화칼슘 수용액을 투입하여 응고시키고, 숙성, 세척 및 건조하여 그라프트 공중합체 분말을 수득하였다.

[295]

[296] **<열가소성 수지 조성물의 제조>**

[297] **실시예** 9 내지 22, 비교예 3

[298] 하기 표 3에 기재된 매트릭스 중합체 및 그라프트 공중합체를 균일하게 혼합하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[299]

[300] **비교예 4**

[301] 비교예 1의 매트릭스 공중합체 60 중량부, 비교예 2의 그라프트 공중합체 분말 37 중량부, 및 셀룰로오스 나노크리스탈 3 중량부를 포함하는 셀룰로오스 나노크리스탈 수용액을 균일하게 혼합하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[302]

[303] **실험예 1**

[304] 실시예 및 비교예의 매트릭스 공중합체의 물성을 하기에 기재된 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 [표 1]에 기재하였다.

[305]

[306] ① 굴절률: 매트릭스 공중합체에 589.3 ㎚의 가시광선을 조사하고 아베 굴절계를 이용하여 측정하였다.

[307]

[308] ② 중합전환율(%): [(측정값 TSC)/(이론 값 TSC)] × 100

[309] 측정값 TSC: 매트릭스 공중합체의 고형분 함량

[310] 이론값 TSC: 매트릭스 공중합체의 제조 시 이론상으로 투입된 단량체 및 첨가제의 고형분 함량

[311]

[312] ③ 중량평균분자량(g/mol): 테트라하이드로퓨란(THF)을 이용하고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC, waters breeze)를 이용하여 표준 PS(standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정하였다.

[313]

[314] [표1]

구분		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
매트릭스 공중합체		A	B	C	D	E
조성(중량부)	MMA	66.5	64.0	61.5	59.0	69.0
	SM	24.5	25.0	25.5	24.0	24.0
	AN	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	CNC	2.0	4.0	6.0	8.0	-
① 굴절률		1.516	1.516	1.516	1.516	1.516
② 중합전환율		60	59	61	60	61
③ 중량평균분자량		109,000	109,500	110,000	115,000	110,000

[315] 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 4의 매트릭스 공중합체는 비교예 1의 매트릭스 공중합체 대비 굴절률, 중합전환율 및 중량평균분자량이 동등 수준인 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 셀룰로오스 나노크리스탈을 매트릭스 공중합체의 제조 공정 중에 투입하여도, 매트릭스 공중합체의 물성에는 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[316]

[317] **실험예 2**

[318] 실시예 및 비교예의 그라프트 공중합체 분말의 물성을 하기에 기재된 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 [표 2]에 기재하였다.

[319]

[320] ④ 굴절률: 그라프트 공중합체 분말에 589.3 ㎚의 가시광선을 조사하고 아베 굴절계를 이용하여 측정하였다.

[321]

[322] ⑤ 그라프트율(%): 그라프트 공중합체 일정량을 아세톤에 투입하고 진동기(상품명: SI-600R, 제조사: Lab. companion)로 24 시간 동안 진동시켜 유리된 그라프트 공중합체를 용해시키고, 원심 분리기로 14,000 rpm으로 1 시간 동안 원심 분리하여 상등액(졸)을 분리한 후, 침전물(겔)을 진공 건조기(상품명: DRV320DB, 제조사: ADVANTEC)로 140 ℃, 2 시간 동안 건조시켜 불용분을 수득한 후, 하기 식을 이용하여 산출할 수 있다.

[323]

[324] 그라프트율(%)=[(Y-(X×R))/ (X×R)] × 100

[325]

[326] X: 불용분 수득 시 투입된 그라프트 공중합체의 중량

[327] Y: 불용분 중량

[328] R: 불용분 수득 시 투입된 그라프트 공중합체 내 부타디엔 고무질 중합체의

분율

[329]

[330] ⑥ 쉘의 중량평균분자량(g/mol): 그라프트율 측정방법에 기재된 방법으로 분리된 졸을 50 ℃ 열풍 오븐에 건조하였다. 그 후, 해당 졸 부분을 THF 용액에 녹여 용액(농도: 0.1 중량%)을 제조하고, 이를 0.1 ㎛ 필터를 통해 걸러낸 뒤 최종적으로 GPC 기기(제조사: waters사)를 이용하여 중량평균분자량을 얻었다.

[331]

[332] [표2]

구분		실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 2
그라프트 공중합체		A	B	C	D	E
조성(중량부)	BD	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	MMA	31.0	30.0	28.0	24.0	32.0
	SM	11.0	11.2	12.0	12.5	11.0
	AN	7.0	7.0	7.0	7.0	7
	CNC	1.0	1.8	3.0	6.5	-
④ 굴절률		1.516	1.516	1.516	1.517	1.516
⑤ 그라프트율		43.76	44.51	44.50	45.00	43.50
⑥ 쉘의 중량평균분자량		110,000	118,960	119,000	119,870	108,900

[333] 표 2를 참조하면, 실시예 5 내지 8의 그라프트 공중합체는 비교예 2의 그라프트 공중합체와 굴절률, 그라프트율 및 쉘의 중량평균분자량이 동등 수준이거나 높은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 셀룰로오스 나노크리스탈은 그라프트 공중합체의 제조 공정 중에 투입하여도, 그라프트 공중합체의 물성에 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[334] **실험예 3**

[335] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물, 활제로 에틸렌 비스(스테아르아미드) 2 중량부 및 포스페이트계 산화방지제 0.2 중량부를 균일하게 혼합한 후, 230℃로 설정된 이축 압출기에 투입하고 압출하여 펠렛을 제조하였다. 펠렛의 유동지수를 하기와 같은 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기 [표 3] 내지 [표 6]에 나타내었다.

[336]

[337] ⑦ 유동지수(g/10 min): ASTM D-1238에 의거하여 220 ℃, 10 ㎏ 하에서 측정하였다.

[338]

[339] **실험예 4**

[340] 실험예 3에서 제조된 펠렛을 230 ℃에서 사출하고, 25 ℃, 50±5 % 상대 습도 조건 하에서 12 시간 동안 숙성하여 시편을 제조하였다. 상기 시편을 하기에 기재된 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 [표 3] 내지 [표 6]에 기재하였다.

[341]

[342] ⑧ 투명성(haze, %): ASTM D-1003에 의거하여 3 ㎜ 두께의 시트의 투명성을 측정하였다.

[343] ⑨ 오븐경시 변화(ΔE_1): 시편의 L, a, b 값을 측정하고, 시편을 80 ℃의 오븐에서 7 일 동안 보관한 후, L, a, b 값을 측정하였다. 그리고 하기 식에 의하여 변색 정도를 평가하였다.

[344] $$\Delta E_1=\sqrt{(L_1'-L_{10})^2+(a_1'-a_{10})^2+(b_1'-b_{10})^2}$$

[345] 상기 식에서, L_1', a_1' 및 b_1'은 시편을 80 ℃의 오븐에서 7 일 동안 보관한 후 CIE LAB 색 좌표계로 측정한 L, a 및 b 값이고, L_{10}, a_{10} 및 b_{10}는 오븐에 보관 전에 시편을 CIE LAB 색 좌표계로 측정한 L, a 및 b 값이다.

[346] ⑩ 사출체류 변화(ΔE_2): 시편의 L, a, b 값을 측정하고, 사출기에서 250 ℃, 15 분 동안 체류시킨 후, L, a, b 값을 측정하였다. 그리고 하기 식에 의하여 변색 정도를 평가하였다.

[347] $$\Delta E_2=\sqrt{(L_2'-L_{20})^2+(a_2'-a_{20})^2+(b_2'-b_{20})^2}$$

[348] 상기 식에서, L_2', a_2' 및 b_2'은 시편을 사출기에서 250 ℃, 15 분 동안 체류시킨 후 CIE LAB 색 좌표계로 측정한 L, a 및 b 값이고, L_{20}, a_{20} 및 b_{20}는 체류 전에 시편을 CIE LAB 색 좌표계로 측정한 L, a 및 b 값이다.

[349] ⑪ 노치드 아이조드 충격강도(㎏·㎝/㎝, 1/4 In): ASTM D256에 의거하여 측정하였다.

[350] ⑫ 인장강도(㎏f/㎠): ASTM D638에 의거하여 측정하였다.

[351] ⑬ 내화학성: 인장시편을 1.0% 지그에 고정시킨 후, 이소프로필 알코올 용액(농도: 70%)을 인장시편 위에 도포하고 10분 후 변화를 육안으로 관찰하였다.

[352] ◎: 변화 없음, ○: 미세 크랙 발생, △: 크랙 발생, ×: 파단 발생

[353]

[354] [표3]

구분		실시예			
		9	10	11	12
매트릭스 공중합체(중량부)	종류	A	B	C	D
	함량	60	60	60	60
그라프트 공중합체 분말(중량부)	종류	E	E	E	E
	함량	40	40	40	40
⑦ 유동지수		18.0	17.9	18.2	18.5
⑧ 투명성		2.2	2.3	2.4	2.3
⑨오븐경시 변화		3.0	3.1	3.0	3.1
⑩ 사출체류 변화		3.2	3.1	3.0	3.8
⑪ 충격강도		21.3	23.4	23.1	25.1
⑫ 인장강도		521	535	538	546
⑬ 내화학성		◎	◎	◎	◎

[355] [표4]

구분		실시예		
		13	14	15
매트릭스 공중합체(중량부)	종류	E	E	E
	함량	60	60	60
그라프트 공중합체 분말(중량부)	종류	B	C	D
	함량	40	40	40
⑦ 유동지수		18.0	18.1	18.5
⑧ 투명성		2.0	2.1	2.1
⑨ 오븐경시 변화		3.2	3.3	3.2
⑩ 사출체류 변화		3.4	3.4	3.3
⑪ 충격강도		18.0	20.1	23.5
⑫ 인장강도		510	522	555
⑬ 내화학성		○	◎	◎

[356] [표5]

구분		실시예			
		16	17	18	19
매트릭스 공중합체(중량부)	종류	A	B	C	D
	함량	60	60	60	60
그라프트 공중합체 분말(중량부)	종류	A	A	A	A
	함량	40	40	40	40
⑦ 유동지수		17.9	18.0	18.5	18.6
⑧ 투명성		2.1	2.1	2.2	2.3
⑨ 오븐경시 변화		3.0	3.0	3.1	3.1
⑩ 사출체류 변화		3.0	3.2	3.0	3.0
⑪ 충격강도		20.5	22.9	23.7	26.8
⑫ 인장강도		528	540	558	575
⑬ 내화학성		◎	◎	◎	◎

[357] [표6]

구분		실시예			비교예	
		20	21	22	3	4
매트릭스 공중합체(중량부)	종류	B	B	B	E	E
	함량	50	60	60	60	60
그라프트 공중합체 분말(중량부)	종류	B	B	C	E	E
	함량	50	40	40	40	37
CNC(중량부)		-	-	-	-	3
⑦ 유동지수		18.5	17.9	18.2	-	18.5
⑧ 투명성		2.0	2.2	2.2	2	12.0
⑨ 오븐경시 변화		3.1	3.1	3.1	3.6	-
⑩ 사출체류 변화		3.0	3.1	3.0	3.8	-
⑪ 충격강도		21.1	23.1	23.3	17.0	19.5
⑫ 인장강도		516	544	551	498	520
⑬ 내화학성		◎	◎	◎	×	◎

[358]

[359] 표 3 내지 표 6을 참조하면, 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체를 포함하는 매트릭스 공중합체와, 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체를 포함하지 않는 그라프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물로 제조된 실시예 9 내지 12의 시편은 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체를 포함하지 않는 그라프트 공중합체와 매트릭스 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물로 제조된 비교예 3 대비 유동지수 및 투명성은 동등 수준이나, 오븐경시 변화, 사출체류 변화, 충격강도, 인장강도 및 내화학성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 매트릭스 공중합체의 제조 시 투입된 셀룰로오스 나노크리스탈의 함량이 증가할수록 오븐경시 변화, 사출체류 변화, 충격강도, 인장강도 및 내화학성이 보다 개선되는 것을 확인할 수 있었다.또한, 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체를 포함하지 않는 매트릭스 공중합체와, 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체를 포함하는 그라프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물로 제조된 실시예 13 내지 15의 시편은, 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체를 포함하지 않는 그라프트 공중합체와 매트릭스 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물로 제조된 비교예 3 대비 유동지수 및 투명성은 동등 수준이나, 오븐경시 변화,

사출체류 변화, 충격강도, 인장강도 및 내화학성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 그라프트 공중합체의 제조 시 투입된 셀룰로오스 나노크리스탈의 함량이 증가할수록 오븐경시 변화, 사출체류 변화, 충격강도, 인장강도 및 내화학성이 보다 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

[360] 또한, 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체를 포함하는 그라프트 공중합체와 매트릭스 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물로 제조된 실시예 16 내지 22의 시편은 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체를 포함하지 않는 그라프트 공중합체와 매트릭스 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물로 제조된 비교예 3 대비 유동지수 및 투명성은 동등 수준이나, 오븐경시 변화, 사출체류 변화, 충격강도, 인장강도 및 내화학성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 그라프트 공중합체 또는 매트릭스 공중합체의 제조 시 투입된 셀룰로오스 나노크리스탈의 함량이 증가할수록 오븐경시 변화, 사출체류 변화, 충격강도, 인장강도 및 내화학성이 보다 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

[361] 한편, 셀룰로오스 나노크리스탈 수용액을 별도의 구성요소로 포함하는 비교예 4의 열가소성 수지 조성물은 펠렛 제조 공정 중 압출기의 스크류에서 셀룰로오스 나노크리스탈이 적체되는 현상이 발생하여 압출을 지속적으로 수행하기 어려웠다. 따라서, 비교예 4의 펠렛은 오븐 경시 변화 및 사출 체류 변화를 측정할 수 있을 정도로 압출되지 못하였고, 결과적으로 오븐 경시 변화 및 사출 체류 변화를 측정하지 못하였다. 또한, 셀룰로오스 나노크리스탈이 수용액 형태로 존재하므로, 물로 인해 펠렛이 탄화되어 투명성이 현저하게 저하되었다.

청구범위

[청구항 1] 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체;
알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위;
방향족 비닐계 단량체 단위; 및
비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 매트릭스 공중합체.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 매트릭스 공중합체는 굴절률이 1.51 내지 1.52인 것인 매트릭스 공중합체.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 굴절률이 1.4 내지 1.5인 것인 매트릭스 공중합체.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 복수개의 1차 입자를 포함하는 2차 입자이고,
상기 1차 입자의 평균직경이 5 내지 20 ㎚이고, 평균길이가 50 내지 200 ㎚이고,
상기 2차 입자의 평균직경이 평균직경이 100 내지 200 ㎚것인 매트릭스 공중합체.

[청구항 5] 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 중합하는 매트릭스 공중합체의 제조방법.

[청구항 6] 청구항 5에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈과 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체의 중량비는 1:99 내지 20:80인 것인 매트릭스 공중합체의 제조방법.

[청구항 7] 청구항 5에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈과 방향족 비닐계 단량체의 중량비는 5:95 내지 35:65인 것인 매트릭스 공중합체의 제조방법.

[청구항 8] 청구항 5에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총 중량에 대하여,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈 0.1 내지 15 중량%;
상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 50 내지 75 중량%;
상기 방향족 비닐계 단량체 15 내지 35 중량%; 및
상기 비닐 시안계 단량체 1 내지 15 중량%인 것인 매트릭스 공중합체의 제조방법.

[청구항 9] 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체;
공액 디엔계 중합체;

알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위;
방향족 비닐계 단량체 단위; 및
비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 그라프트 공중합체.

[청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 그라프트 공중합체는 굴절률이 1.51 내지 1.52인 것인 그라프트 공중합체.

[청구항 11] 청구항 9에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 굴절률이 1.4 내지 1.5인 것인 그라프트 공중합체.

[청구항 12] 청구항 9에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈은 복수개의 1차 입자를 포함하는 2차 입자이고,
상기 1차 입자의 평균직경이 5 내지 20 ㎚이고, 평균길이가 50 내지 200 ㎚이고,
상기 2차 입자의 평균직경이 평균직경이 100 내지 200 ㎚것인 그라프트 공중합체.

[청구항 13] 셀룰로오스 나노크리스탈, 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체를 반응기에 투입하고 그라프트 중합하는 그라프트 공중합체의 제조방법.

[청구항 14] 청구항 13에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈과 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체의 중량비는 1:99 내지 30:70인 것인 그라프트 공중합체의 제조방법.

[청구항 15] 청구항 13에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈과 방향족 비닐계 단량체의 중량비는 1:99 내지 40:60인 것인 그라프트 공중합체의 제조방법.

[청구항 16] 청구항 13에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈, 공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 비닐 시안계 단량체의 총 중량에 대하여,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈 0.1 내지 10 중량%;
상기 공액 디엔계 중합체 40 내지 60 중량%;
상기 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 15 내지 40 중량%;
상기 방향족 비닐계 단량체 5 내지 20 중량%; 및
상기 비닐 시안계 단량체 1 내지 15 중량%인 것인 그라프트 공중합체의 제조방법.

[청구항 17] 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위, 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 매트릭스 공중합체; 및

공액 디엔계 중합체, 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위, 방향족 비닐계 단량체 단위, 및 비닐 시안계 단량체 단위를 포함하는 그라프트 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물이며,
상기 매트릭스 공중합체 및 상기 그라프트 공중합체 중 적어도 하나 이상이 셀룰로오스 나노크리스탈 유도체를 더 포함하는 열가소성 수지 조성물.

[청구항 18] 청구항 17에 있어서,
상기 매트릭스 공중합체와 그라프트 공중합체는 굴절률의 차이가 0 내지 0.008인 것인 열가소성 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/005562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L 51/04(2006.01)i, C08L 51/02(2006.01)i, C08F 279/02(2006.01)i, C08F 290/10(2006.01)i, C08F 251/02(2006.01)i, C08F 220/18(2006.01)i, C08F 220/44(2006.01)i, C08F 212/00(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08L 33/08(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L 51/04; C08F 220/18; C08F 279/02; C08F 279/06; C08J 9/00; C08J 9/28; C08L 51/00; C08L 51/02; C08F 290/10; C08F 251/02; C08F 220/44; C08F 212/00; C08F 236/10; C08L 33/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: cellulose, nanocrystal, refractive, acrylonitrile, styrene, methylmethacrylate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2007-0027991 A (LG CHEM, LTD.) 12 March 2007 See paragraphs [0026]-[0028], [0049], [0057] and claims 1-8, 13.	1-18
Y	KR 10-2013-0141475 A (YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM LTD.) 26 December 2013 See paragraphs [0027]-[0032], [0040]-[0043] and claims 1, 2, 4-14.	1-18
Y	KR 10-2016-0081497 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 08 July 2016 See paragraph [0050].	2,3,10,11,18
A	KR 10-2005-0038453 A (LG CHEM, LTD.) 27 April 2005 See claims 1, 5, 14, 15.	1-18
A	KR 10-2005-0020200 A (LG CHEM, LTD.) 04 March 2005 See claims 1, 10-13.	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 AUGUST 2019 (20.08.2019)	**21 AUGUST 2019 (21.08.2019)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/005562

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0027991 A	12/03/2007	CN 101223233 A	16/07/2008
		JP 2009-501830 A	22/01/2009
		JP 5253164 B2	31/07/2013
		KR 10-0779159 B1	28/11/2007
		TW 200710157 A	16/03/2007
		US 2007-0078221 A1	05/04/2007
		WO 2007-027049 A1	08/03/2007
KR 10-2013-0141475 A	26/12/2013	AU 2011-300350 A1	15/03/2012
		AU 2011-300350 B2	15/01/2015
		BR 112013005537 A2	19/06/2018
		CA 2810627 A1	15/03/2012
		CN 103370190 A	23/10/2013
		CN 103370190 B	04/05/2016
		EP 2613935 A1	17/07/2013
		EP 2613935 B1	07/12/2016
		ES 2617986 T3	20/06/2017
		IL 225083 A	30/04/2013
		IL 225083 B	31/07/2017
		JP 2013-536896 A	26/09/2013
		JP 5930321 B2	08/06/2016
		US 2013-0171439 A1	04/07/2013
		US 9376503 B2	28/06/2016
		WO 2012-032514 A1	15/03/2012
KR 10-2016-0081497 A	08/07/2016	None	
KR 10-2005-0038453 A	27/04/2005	KR 10-0668691 B1	15/01/2007
KR 10-2005-0020200 A	04/03/2005	KR 10-0568408 B1	05/04/2006

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/005562

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 51/04(2006.01)i, C08L 51/02(2006.01)i, C08F 279/02(2006.01)i, C08F 290/10(2006.01)i, C08F 251/02(2006.01)i, C08F 220/18(2006.01)i, C08F 220/44(2006.01)i, C08F 212/00(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08L 33/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08L 51/04; C08F 220/18; C08F 279/02; C08F 279/06; C08J 9/00; C08J 9/28; C08L 51/00; C08L 51/02; C08F 290/10; C08F 251/02; C08F 220/44; C08F 212/00; C08F 236/10; C08L 33/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 셀룰로오스(cellulose), 나노크리스탈(nanocrystal), 굴절(refrative), 아크릴로니트릴(acrylonitril), 스티렌(styrene), 메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2007-0027991 A (주식회사 엘지화학) 2007.03.12 단락 [0026]-[0028], [0049], [0057] 및 청구항 1-8, 13 참조.	1-18
Y	KR 10-2013-0141475 A (이섬 리서치 디벨러프먼트 컴파니 오브 더 히브루 유니버시티 오브 예루살렘 엘티디.) 2013.12.26 단락 [0027]-[0032], [0040]-[0043] 및 청구항 1, 2, 4-14 참조.	1-18
Y	KR 10-2016-0081497 A (삼성에스디아이 주식회사) 2016.07.08 단락 [0050] 참조.	2,3,10,11,18
A	KR 10-2005-0038453 A (주식회사 엘지화학) 2005.04.27 청구항 1, 5, 14, 15 참조.	1-18
A	KR 10-2005-0020200 A (주식회사 엘지화학) 2005.03.04 청구항 1, 10-13 참조.	1-18

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2019년 08월 20일 (20.08.2019)	2019년 08월 21일 (21.08.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/005562

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0027991 A	2007/03/12	CN 101223233 A	2008/07/16
		JP 2009-501830 A	2009/01/22
		JP 5253164 B2	2013/07/31
		KR 10-0779159 B1	2007/11/28
		TW 200710157 A	2007/03/16
		US 2007-0078221 A1	2007/04/05
		WO 2007-027049 A1	2007/03/08
KR 10-2013-0141475 A	2013/12/26	AU 2011-300350 A1	2012/03/15
		AU 2011-300350 B2	2015/01/15
		BR 112013005537 A2	2018/06/19
		CA 2810627 A1	2012/03/15
		CN 103370190 A	2013/10/23
		CN 103370190 B	2016/05/04
		EP 2613935 A1	2013/07/17
		EP 2613935 B1	2016/12/07
		ES 2617986 T3	2017/06/20
		IL 225083 A	2013/04/30
		IL 225083 B	2017/07/31
		JP 2013-536896 A	2013/09/26
		JP 5930321 B2	2016/06/08
		US 2013-0171439 A1	2013/07/04
		US 9376503 B2	2016/06/28
		WO 2012-032514 A1	2012/03/15
KR 10-2016-0081497 A	2016/07/08	없음	
KR 10-2005-0038453 A	2005/04/27	KR 10-0668691 B1	2007/01/15
KR 10-2005-0020200 A	2005/03/04	KR 10-0568408 B1	2006/04/05