

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 4월 2일 (02.04.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/067681 A1

- (51) 국제특허분류: *C08L 55/02* (2006.01) *C08L 23/28* (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C08F 279/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/012243
- (22) 국제출원일: 2019년 9월 20일 (20.09.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0116430 2018년 9월 28일 (28.09.2018) KR
- (71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]: 05551 서울시 송파구 올림픽로 300, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 황동근 (HWANG, Donggeun); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 최우진 (CHOI, Woo-jin); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 권기혜 (KWON, Keehae); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 김영효 (KIM, Younghyo); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울시 강남구 논현로85길 70, 13층, 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 2020/067681 A1

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT USING SAME

(54) 발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품

(57) Abstract: The present invention relates to a thermoplastic resin composition and a molded product using same. In particular, the thermoplastic resin composition comprises: 100 parts by weight of a base resin, comprising (A) 20 wt% to 30 wt% of acrylonitrile-butadiene-styrene graft copolymers wherein the average size of rubber polymer particles is 200 nm to 350 nm, (B) 15 wt% to 25 wt% of branched styrene-acrylonitrile copolymers, (C) 25 wt% to 35 wt% of an acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer resin wherein the average size of rubber polymer particles is 1,000 nm to 5,000 nm, and (D) 10 wt% to 40 wt% of an alpha-methylstyrene-based copolymer; (E) 20 parts by weight to 30 parts by weight of a brominated epoxy resin; (F) 2 parts by weight to 8 parts by weight of antimony trioxide; (G) 1 part by weight to 5 parts by weight of a chlorinated polyethylene resin; and (H) 3 parts by weight to 6 parts by weight of super high molecular-weight styrene-acrylonitrile copolymers having a weight average molecular weight of 1,000,000 g/mol.

(57) 요약서: (A) 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 20 중량% 내지 30 중량%; (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 15 중량% 내지 25 중량%; (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 25 중량% 내지 35 중량%; (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체 10 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여, (E) 브롬화 에폭시 수지 20 중량부 내지 30 중량부, (F) 삼산화 안티몬 2 중량부 내지 8 중량부, (G) 염소화 폴리에틸렌 수지 1 중량부 내지 5 중량부, 및 (H) 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 3 중량부 내지 6 중량부를 포함하는 열가소성 수지 조성물, 및 이를 이용한 성형품에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품 기술분야

[1] 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품에 관한 것이다.

배경기술

[2] 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 수지로 대표되는 스티렌계 수지는 그 우수한 성형성, 기계적 특성, 외관, 2차 가공성 등으로 인해 자동차, 가전, OA기기 등에 있어서 광범위하게 사용되고 있다.

[3] 스티렌계 수지를 이용한 성형품은 도장/무도장이 요구되는 여러 제품에 광범위하게 적용될 수 있으며, 예를 들어 자동차용 내/외장재 등에 적용될 수 있다.

[4] 최근 유럽 등지에서 자동차의 화재 사고로 인한 인명 피해를 방지하기 위한 방안으로 자동차용 내/외장재에 대한 난연 규격을 더욱 강화하는 경향이 있다. 예컨대 유럽에서는 Regulation No. 118-03 등과 같이 기존 대비 강화된 난연 규격을 요구하고 있다.

[5] 따라서, 강화된 난연 규격을 만족시키면서도, 저광성과 외관을 우수하게 유지할 수 있는 스티렌계 수지의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 강화된 난연 규격을 만족시키면서도, 저광성과 외관을 우수하게 유지할 수 있는 열가소성 수지 조성물, 및 이를 이용한 성형품을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[7] 일 구현예에 따르면, (A) 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 20 중량% 내지 30 중량%; (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 15 중량% 내지 25 중량%; (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 25 중량% 내지 35 중량%; (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체 10 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여, (E) 브롬화 에폭시 수지 20 중량부 내지 30 중량부, (F) 삼산화 안티몬 2 중량부 내지 8 중량부, (G) 염소화 폴리에틸렌 수지 1 중량부 내지 5 중량부, 및 (H) 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 3 중량부 내지 6 중량부를 포함하는 열가소성 수지 조성물이 제공된다.

[8] 상기 (A) 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및 아크릴로니트릴과 스티렌이 상기 코어에 그래프트

- 중합되어 형성된 셸을 포함하는 코어-셸 구조를 가질 수 있다.
- [9] 상기 (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 다분산지수(Polydispersity index, PDI)는 3 이상일 수 있다.
- [10] 상기 (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지는, 부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및 아크릴로니트릴과 스티렌이 상기 코어에 그래프트 중합되어 형성된 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 분산상과 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상을 포함할 수 있다.
- [11] 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상을 이루는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있다.
- [12] 상기 (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 100 중량%를 기준으로, 상기 코어-셸 구조의 분산상은 10 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있고, 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상은 80 중량% 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.
- [13] 상기 (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌 50 중량% 내지 80 중량%, 시안화 비닐 화합물 10 중량% 내지 50 중량% 및 방향족 비닐 화합물 0 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다.
- [14] 상기 (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체에서, 상기 방향족 비닐 화합물은 할로젠 또는 C1 내지 C10 알킬기로 치환 또는 비치환된 스티렌(단, 알파-메틸스티렌을 포함하지 않음) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 시안화 비닐 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [15] 상기 (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있다.
- [16] 상기 (H) 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량평균분자량이 5,000,000 g/mol 내지 10,000,000 g/mol일 수 있다.
- [17] 상기 (E) 브롬화 에폭시 수지는 중량평균분자량이 800 g/mol 내지 12,000 g/mol 일 수 있다.
- [18] 상기 (G) 염소화 폴리에틸렌 수지 100 중량%를 기준으로, 염소는 28 중량% 내지 40 중량%로 포함될 수 있다.
- [19] 상기 열가소성 수지 조성물은 핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 활제, 이형제, 향균제, 산화 방지제, 자외선 안정제, 정전기 방지제, 안료, 염료 중에서 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [20] 한편, 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물을 이용한 성형품이 제공될 수 있다.

- [21] 상기 성형품은 ISO 306 B50에 의거하여 5 kg 하중, 50 °C/hr 승온속도 조건으로 측정된 비카트 연화 온도가 96°C 이상일 수 있다.
- [22] 상기 성형품은 UL94 규격에 따라 측정된 난연도가 V-1 등급 이상일 수 있다.
- [23] 상기 성형품은 ASTM D523에 따라 60°에서 측정된 광택도가 60 GU 이하일 수 있다.

발명의 효과

- [24] 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물과 이를 이용한 성형품은 기존 대비 강화된 난연 규격을 만족시키면서도, 저광 특성과 외관을 우수하게 유지할 수 있는 바, 도장, 무도장으로 사용하는 여러 가지 제품의 성형에 광범위하게 적용될 수 있으며, 특히, 자동차 내장재 등의 용도에 유용하게 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 첨부된 청구범위에 의해 정의될 뿐이다.
- [26] 본 발명에 있어서는 특별히 언급하지 않는 한 평균 입경이란 체적평균 직경이고, 동적 광산란(Dynamic light scattering) 분석기기를 이용하여 측정된 Z-평균 입경을 의미한다.
- [27] 일 구현예에 따르면, (A) 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 20 중량% 내지 30 중량%; (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 15 중량% 내지 25 중량%; (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 25 중량% 내지 35 중량%; (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체 10 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여, (E) 브롬화 에폭시 수지 20 중량부 내지 30 중량부, (F) 삼산화 안티몬 2 중량부 내지 8 중량부, (G) 염소화 폴리에틸렌 수지 1 중량부 내지 5 중량부, 및 (H) 중량평균분자량 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 3 중량부 내지 6 중량부를 포함하는 열가소성 수지 조성물이 제공된다.
- [28] 이하, 상기 열가소성 수지 조성물에 포함되는 각 성분에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [29] **(A) 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체**
- [30] 일 구현예에서, (A) 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 열가소성 수지 조성물에 우수한 내충격성을 부여한다.
- [31] 일 구현예에서 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체 성분으로 된 코어(core)와 그 코어를 주위로 상기

- 고무질 중합체에 아크릴로니트릴 및 스티렌 단량체 혼합물을 그래프트 공중합 반응시켜 셸(shell)을 형성한 코어-셸(core-shell) 구조를 가질 수 있다.
- [32] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체에 스티렌과 아크릴로니트릴을 첨가하고 유화중합, 괴상중합 등 통상의 중합방법을 통해 그래프트 공중합함으로써 제조될 수 있다.
- [33] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 100 중량%에 대하여, 상기 부타디엔계 고무질 중합체 코어는 40 중량% 내지 60 중량%로 포함되어 있을 수 있다. 한편, 상기 셸은 상기 스티렌 유래 성분 및 아크릴로니트릴 유래 성분이 6:4 내지 8:2의 중량비로 포함될 수 있다.
- [34] 상기 부타디엔계 고무질 중합체는 부타디엔 고무질 중합체, 부타디엔-스티렌 고무질 중합체, 부타디엔-아크릴로니트릴 고무질 중합체, 부타디엔-아크릴레이트 고무질 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [35] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 고무질 중합체의 평균 입경이 예를 들어 200 nm 내지 350 nm, 예를 들어 250 nm 내지 300 nm일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우 열가소성 수지 조성물은 우수한 내충격성 및 외관 특성을 확보할 수 있다.
- [36] 한편, 기초 수지 100 중량%를 기준으로, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 20 중량% 이상, 예를 들어 22 중량% 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 30 중량% 이하, 예를 들어 28 중량% 이하, 예를 들어 26 중량% 이하 포함될 수 있으며, 예를 들어 20 중량% 내지 30 중량%, 예를 들어 22 중량% 내지 28 중량%로 포함될 수 있다.
- [37] 열가소성 수지 조성물 내 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체가 20 중량% 미만일 경우 열가소성 수지 조성물이 의도한 기계적 특성, 내열성, 성형성, 2차 가공성 등을 달성하기 어렵고, 30 중량%를 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 내열성이 저하될 우려가 있다.
- [38] **(B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체**
- [39] 일 구현예에서, (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 분지형으로 개질시키거나, 스티렌과 아크릴로니트릴을 공중합시 다관능성 개시제를 사용하여 분지형으로 제조한 것을 의미한다. 구체적으로, 일 구현예에서는 다분산지수(Polydispersity index, PDI)가 3 이상인 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 사용할 수 있다.
- [40] 상기 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 연신 특성이 우수하여 열가소성 수지 조성물의 성형성, 예를 들어 시트(sheet) 압출 특성을 증가시킬 수 있다.
- [41] 일 구현예에서, 상기 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 100 중량%에 대하여 아크릴로니트릴 유래 성분은 20 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

또한, 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량평균분자량이 300,000 g/mol 내지 500,000 g/mol 일 수 있다.

- [42] 한편, 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 2종 이상의 서로 다른 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 포함할 수 있다. 이를 통해 열가소성 수지 조성물의 성형성을 더욱 개선할 수 있다.
- [43] 한편, 기초 수지 100 중량%를 기준으로, 상기 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 15 중량% 이상, 예를 들어 20 중량% 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 25 중량% 이하, 예를 들어 23 중량% 이하 포함될 수 있으며, 예를 들어 15 중량% 내지 25 중량%, 예를 들어 20 중량% 내지 23 중량%로 포함될 수 있다.
- [44] 열가소성 수지 조성물 내 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체가 15 중량% 미만일 경우 열가소성 수지 조성물의 성형성이 저하될 우려가 있고, 25 중량%를 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 물성들 간 균형이 깨어질 우려가 있다.
- [45] **(C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지**
- [46] 일 구현예에서, (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지는 부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및 아크릴로니트릴과 스티렌이 상기 코어에 그래프트 중합되어 형성된 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 분산상과 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상을 포함할 수 있다.
- [47] 일 구현예에서, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지는 열가소성 수지 조성물에 우수한 내충격성 및 저광 특성을 부여한다.
- [48] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지는 부타디엔계 고무질 중합체와 아크릴로니트릴, 스티렌 3개 성분의 현탁 또는 피상중합을 통해 제조될 수 있다.
- [49] 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상을 이루는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있다.
- [50] 상기 부타디엔계 고무질 중합체는 부타디엔 고무질 중합체, 부타디엔-스티렌 고무질 중합체, 부타디엔-아크릴로니트릴 고무질 중합체, 부타디엔-아크릴레이트 고무질 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [51] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔 스티렌 공중합체 수지는, 고무질 중합체의 평균 입경이 예를 들어 1,000 nm 내지 5,000 nm, 예를 들어 1,000 nm 내지 4,000 nm, 예를 들어 1,000 nm 내지 3,000 nm일 수 있다.
- [52] 상기 연속상을 이루고 있는 분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량평균분자량이 예를 들어 50,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 예를 들어 50,000 g/mol 내지 200,000 g/mol, 예를 들어 50,000 g/mol 내지 150,000 g/mol, 예를 들어 50,000 g/mol 내지 100,000 g/mol일 수 있다.

- [53] 기초 수지 100 중량%을 기준으로, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지는 25 중량% 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 35 중량% 이하, 예를 들어 30 중량% 이하 포함될 수 있으며, 예를 들어 25 중량% 내지 35 중량%, 예를 들어 25 중량% 내지 30 중량% 포함될 수 있다.
- [54] 한편, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 100 중량%을 기준으로, 상기 코어-셸 구조의 분산상은 10 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있고, 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체임) 연속상은 80 중량% 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.
- [55] 열가소성 수지 조성물 내 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지가 25 중량% 미만일 경우 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 및 저광 특성이 저하될 우려가 있고, 35 중량%을 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 물성들 간 균형이 깨어질 우려가 있다.
- [56] **(D) 알파-메틸스티렌계 공중합체**
- [57] 일 구현예에서, (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체는 열가소성 수지 조성물의 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [58] 일 구현예에서, 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌 50 중량% 내지 80 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다. 일 구현예에서, 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌 50 중량% 내지 80 중량%, 시안화 비닐 화합물 10 중량% 내지 50 중량% 및 방향족 비닐 화합물 0 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다.
- [59] 상기 알파-메틸스티렌계 공중합체에서, 상기 방향족 비닐 화합물은 할로젠 또는 C1 내지 C10 알킬기로 치환 또는 비치환된 스티렌(단, 알파-메틸스티렌을 포함하지 않음) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 상기 시안화 비닐 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [60] 일 구현예에서, 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌 50 중량% 내지 80 중량%, 아크릴로니트릴 10 중량% 내지 50 중량% 및 스티렌 0 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체, 즉 알파-메틸스티렌-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있다.
- [61] 일 구현예에서, 알파-메틸스티렌계 공중합체의 중량평균분자량은 예를 들어 50,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 예를 들어 100,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 예를 들어 100,000 g/mol 내지 200,000 g/mol 일 수 있다.
- [62] 일 구현예에서, 알파-메틸스티렌계 공중합체는 통상의 제조방법, 예를 들면, 유화중합, 현탁중합, 용액중합 및 괴상중합 등을 이용하여 제조될 수 있다.
- [63] 일 구현예에서, 알파-메틸스티렌계 공중합체는 기초 수지 100 중량%을 기준으로 10 중량% 이상, 예를 들어 20 중량% 이상, 예를 들어 25 중량% 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 40 중량% 이하, 예를 들어 35 중량% 이하, 예를 들어

30 중량% 이하로 포함될 수 있으며, 예를 들어 10 중량% 내지 40 중량%, 예를 들어 20 중량% 내지 35 중량%, 예를 들어 25 중량% 내지 35 중량%, 예를 들어 25 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

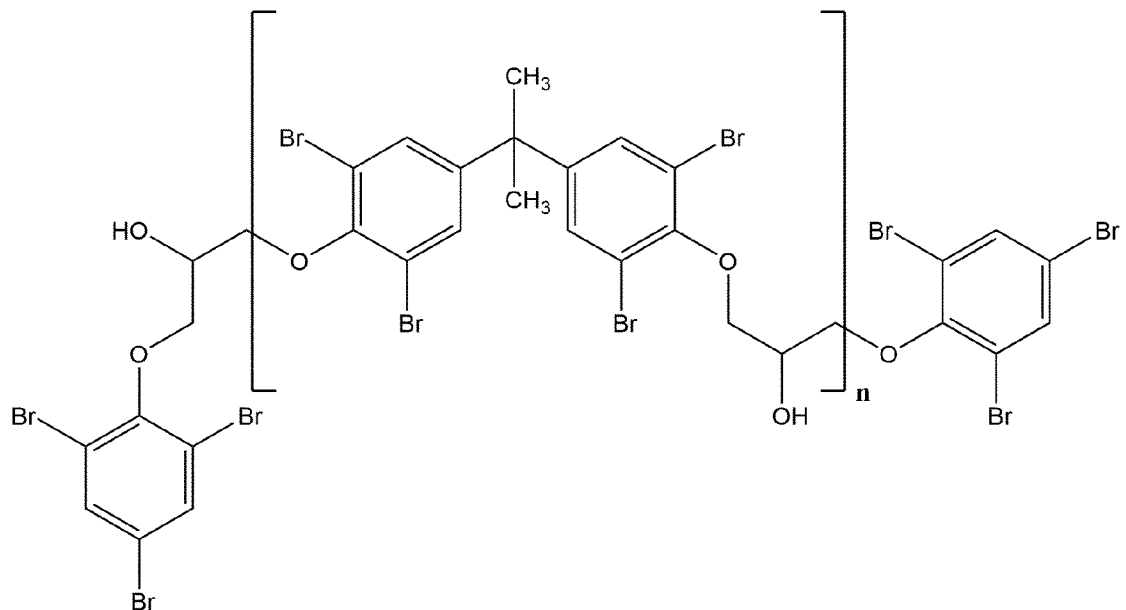
[64] 상기 알파-메틸스티렌계 공중합체가 10 중량% 미만이면 열가소성 수지 조성물의 내열성이 저하될 우려가 있고, 40 중량%을 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 내충격성 및 외관 특성이 저하될 우려가 있다.

[65] **(E) 브롬화 에폭시 수지**

[66] 일 구현예에서, (E) 브롬화 에폭시 수지는 열가소성 수지 조성물에 난연성을 부여한다. 브롬화 에폭시 수지로는 예를 들어 하기 화학식 1로 표시되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않고 공지된 다양한 브롬화 에폭시 수지를 사용할 수 있다.

[67] [화학식 1]

[68]



[69] 화학식 1에서, n은 0 내지 20의 정수이다.

[70] 일 구현예에서, 상기 브롬화 에폭시 수지의 중량평균분자량은 예를 들어 800 g/mol 내지 12,000 g/mol, 예를 들어 1,000 g/mol 내지 5,000 g/mol 일 수 있다.

[71] 기초 수지 100 중량부에 대하여, 상기 브롬화 에폭시 수지는 예를 들어 적어도 20 중량부 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 30 중량부 이하, 예를 들어 25 중량부 이하 포함될 수 있으며, 예를 들어 20 중량부 내지 30 중량부, 예를 들어 20 중량부 내지 25 중량부로 포함될 수 있다.

[72] 열가소성 수지 조성물 내 브롬화 에폭시 수지가 20 중량부 미만일 경우 열가소성 수지 조성물의 난연성 향상 효과가 미미하고, 30 중량부를 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 난연성은 우수할 수 있으나 내충격성이 저하될 우려가 있다.

[73] **(F) 삼산화 안티몬**

[74] 일 구현예에서, (F) 삼산화 안티몬(Sb_2O_3)은 전술한 브롬화 에폭시 수지와 상승

작용을 일으켜 열가소성 수지 조성물의 난연성을 향상시킬 수 있다.

- [75] 상기 삼산화 안티몬은, 예를 들어 5.0 g/cm³ 내지 6.0 g/cm³, 예를 들어 5.4 g/cm³ 내지 5.7 g/cm³의 비중을 가질 수 있다.
- [76] 상기 삼산화 안티몬은 예를 들어 1 μm 내지 10 μm, 예를 들어 1 μm 내지 5 μm, 예를 들어 1 μm 내지 3 μm의 평균 입경(D50)을 가질 수 있다.
- [77] 기초 수지 100 중량부에 대하여, 상기 삼산화 안티몬은 예를 들어 2 중량부 이상, 예를 들어 3 중량부 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 8 중량부 이하, 예를 들어 7 중량부 이하, 예를 들어 6 중량부 이하, 예를 들어 5 중량부 이하 포함될 수 있으며, 예를 들어 2 중량부 내지 8 중량부, 예를 들어 2 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.
- [78] 열가소성 수지 조성물 내 삼산화 안티몬이 2 중량부 미만일 경우 브롬화 에폭시 수지와 상승 효과를 통한 난연성 향상을 기대하기 어렵고, 8 중량부를 초과할 경우 난연성을 제외한 열가소성 수지 조성물의 다른 물성들이 의도치 않게 저하될 우려가 있다.
- [79] **(G) 염소화 폴리에틸렌 수지**
- [80] 일 구현예에서, (G) 염소화 폴리에틸렌 수지는 열가소성 수지 조성물의 내충격성을 향상시키고 연소 시 연소물의 적하를 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 브롬화 에폭시 수지, 삼산화 안티몬과 함께 열가소성 수지 조성물의 난연성을 향상시킬 수 있다.
- [81] 일 구현예에서, 염소화 폴리에틸렌 수지 100 중량%에 대하여, 염소는 예를 들어 28 중량% 내지 40 중량%로 포함될 수 있다. 염소가 28 중량% 미만인 경우 열가소성 수지 조성물의 난연성이 저하될 우려가 있다. 한편, 염소가 40 중량%를 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 열안정성을 저해할 우려가 있다.
- [82] 기초 수지 100 중량부에 대하여, 상기 염소화 폴리에틸렌 수지는 예를 들어 1 중량부 이상, 예를 들어 2 중량부 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 5 중량부 이하, 예를 들어 4 중량부 이하 포함될 수 있으며, 예를 들어 1 중량부 내지 5 중량부, 예를 들어 2 중량부 내지 4 중량부로 포함될 수 있다.
- [83] 열가소성 수지 조성물 내 염소화 폴리에틸렌 수지가 1 중량부 미만일 경우 열가소성 수지 조성물의 적하방지, 및 난연성이 저하될 우려가 있고, 5 중량부를 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 열안정성이 저하될 우려가 있다.
- [84] **(H) 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체**
- [85] 일 구현예에서, (H) 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 열가소성 수지 조성물의 저광 특성과 시트 압출 특성을 향상시킬 수 있다.
- [86] 일 구현예에 따른 상기 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량평균분자량이 적어도 1,000,000 g/mol 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 예를 들어 5,000,000 g/mol 내지 10,000,000 g/mol, 예를

들어 5,000,000 g/mol 내지 9,000,000 g/mol, 예를 들어 5,000,000 g/mol 내지 8,000,000 g/mol, 예를 들어 5,000,000 g/mol 내지 7,000,000 g/mol, 예를 들어 5,000,000 g/mol 내지 6,000,000 g/mol인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 사용할 수 있다.

- [87] 일 구현예에 따른 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 기초 수지 100 중량부에 대하여, 예를 들어 3 중량부 내지 6 중량부, 예를 들어 3 중량부 내지 5 중량부, 예를 들어 3 중량부 내지 4 중량부 포함될 수 있다.
- [88] 상기 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체가 3 중량부 미만 포함될 경우 열가소성 수지 조성물의 저광 특성 향상 효과가 발현되지 못하고, 6 중량부를 초과할 경우 오히려 열가소성 수지 조성물의 성형성과 생산성이 저하될 우려가 있다.
- [89] **(I) 기타 첨가제**
- [90] 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 성분 (A) 내지 (H) 외에도, 난연성, 저광성, 및 외관 특성을 우수하게 유지하는 조건 하에 각 물성들 간의 균형을 맞추기 위해, 혹은 상기 열가소성 수지 조성물의 최종 용도에 따라 필요한 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [91] 구체적으로, 상기 첨가제로서는, 핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 활제, 이형제, 항균제, 산화 방지제, 자외선 안정제, 정전기 방지제, 안료, 염료 등이 사용될 수 있고 이들은 단독으로 혹은 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.
- [92] 이들 첨가제는, 열가소성 수지 조성물의 물성을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 포함될 수 있고, 구체적으로는 기초 수지 100 중량부에 대하여 20 중량부 이하로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [93] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 열가소성 수지 조성물을 제조하는 공지의 방법에 의해서 제조될 수 있다.
- [94] 예를 들어, 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 본 발명의 구성 성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후 압출기 내에서 용융 혼련하여 펠릿(pellet) 형태로 제조할 수 있다.
- [95] 본 발명의 일 구현예에 의한 성형품은 상술한 열가소성 수지 조성물로부터 제조될 수 있다.
- [96] 일 구현예에서, 상기 성형품은 ISO 306 B50에 의거하여 5kg 하중, 50°C/hr 승온속도 조건으로 측정된 비카트 연화 온도가 96°C 이상, 예를 들어 97°C 이상, 예를 들어 98°C 이상일 수 있다.
- [97] 일 구현예에서, 상기 성형품은 UL94 규격에 따라 측정된 난연도가 V-1 등급 이상을 만족할 수 있다.
- [98] 일 구현예에서, 상기 성형품은 ASTM D523에 따라 60°에서 측정된 광택도가 60 GU 이하, 예를 들어 50 GU 이하일 수 있다.
- [99] 상기 열가소성 수지 조성물은 고도의 난연성 규격을 만족하면서도 우수한 외관 특성과 저광성을 나타내므로 도장, 무도장으로 사용하는 여러 가지 제품에

광범위하게 적용될 수 있으며, 특히, 우수한 외관 특성과 저광성이 요구되는 자동차 내장재 등의 용도에 유용하게 적용될 수 있다.

[100]

[101] 이하에서 본 발명을 실시예 및 비교예를 통하여 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예 및 비교예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[102] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 4

[103] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 4의 열가소성 수지 조성물은 하기 표 1에 기재된 성분 함량비에 따라 제조되었다.

[104] 표 1에서, (A), (B), (C), (D)는 기초 수지에 포함되는 것으로 기초 수지 총 중량을 기준으로 중량%로 나타내었고, (E), (F), (G) 및 (H)는 기초 수지에 첨가되는 것으로서 기초 수지 100 중량부에 대한 중량부로 나타내었다.

[105] 표 1에 기재된 성분을 건식 혼합하고 이축 압출기(L/D=36, φ=45mm)의 공급부에 정량적으로 연속 투입하여 용융/혼련하였다. 이어서 이축 압출기를 통해 펠렛화된 열가소성 수지 조성물을 약 80°C에서 약 4시간 동안 건조한 후, 실린더 온도 약 220°C, 금형 온도 약 60°C의 6 oz 사출 성형기를 사용하여 두께 2 mm의 난연성 평가용 시편과, 두께 3 mm의 기타 물성 평가용 시편을 각각 제작하였다.

[106] [Table 1]

구분		단위	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
기 초 수 지	(A)	중량%	24	24	24	24	24	24
	(B)	중량%	21	16	46	21	26	46
	(C)	중량%	30	30	30	25	20	-
	(D)	중량%	25	30	-	30	30	30
(E)		중량부	23.0	23.0	25.5	25.5	23.0	25.5
(F)		중량부	3.5	3.5	5.0	5.0	3.5	5.0
(G)		중량부	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(H)		중량부	4.0	3.5	5.0	-	4.0	4.0

[107] 상기 표 1에 기재된 각 구성에 대한 설명은 다음과 같다.

[108] (A) 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체

[109] 부타디엔 고무질 중합체로 이루어진 코어(평균 입경: 약 250 nm) 약 58 중량%를 포함하며, 상기 코어에 아크릴로니트릴과 스티렌이 그래프트 중합되어 형성된 셸을 포함하는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체

(롯데첨단소재社)

- [110] (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체
- [111] 스티렌 약 71 중량%와 아크릴로니트릴 약 29 중량%를 포함하는 단량체 혼합물로부터 공중합된 중량평균분자량이 약 350,000 g/mol이고, 다분산지수가 약 3.3인 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (롯데첨단소재社)
- [112] (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지
- [113] 평균 입경이 약 2,000 nm인 부타디엔 고무질 중합체로 이루어진 코어 및 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 분산상이 약 16 중량%이고, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(중량평균분자량이 약 70,000 g/mol이며, 분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체임)로 이루어진 분산상이 약 84 중량%인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 (롯데첨단소재社)
- [114] (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체
- [115] 스티렌 약 19 중량%, 아크릴로니트릴 약 27 중량%, 및 알파-메틸스티렌 약 54 중량%를 포함하는 단량체 혼합물로부터 공중합된 중량평균분자량이 약 150,000 g/mol인 알파-메틸스티렌-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (롯데첨단소재社)
- [116] (E) 브롬화 에폭시 수지
- [117] 중량평균분자량이 약 1,700 g/mol인 브롬화 에폭시 수지 (Dainippon Ink and Chemical社, EC-20)
- [118] (F) 삼산화 안티몬
- [119] 비중이 약 5.5 g/cm³ 이고, 평균 입경(D50)이 약 1.5 μm 인 삼산화 안티몬 (제일난연화학社)
- [120] (G) 염소화 폴리에틸렌 수지
- [121] 염소 함량이 약 32 중량%인 염소화 폴리에틸렌 수지 (Sundow Polymer社, IM 450)
- [122] (H) 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체
- [123] 중량평균분자량이 5,000,000 g/mol 내지 6,000,000 g/mol인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (Zibo Huaxing Additives社, ZB-869)
- [124] 실험예
- [125] 실험 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [126] (1) 내열도(°C): ISO 306 B50에 의거하여 5 kg 하중, 50°C/hr 승온속도 조건으로 비카트 연화 온도(VST)를 측정하였다.
- [127] (2) 저광 특성(GU): ASTM D523에 따라 60°에서 광택도를 측정하였다.
- [128] (3) 난연성: UL94 규격에 따라 두께 2 mm 시편에 대한 난연도를 측정하였다.
- [129] (4) 외관: 물성 평가용 시편에 대하여 현미경을 이용하여 시편의 표면을 관찰하였다. 구체적으로, 100 mm(가로) x 100 mm(세로) x 3 mm(두께)의

기준면적 내에 존재하는 이물, 및 핀홀(pin hole) 등 외관 불량 요소의 개수를 측정하고, 하기 기준에 따라 평가하였다.

- [130] ◎: 외관 불량 요소가 관찰되지 않음
 [131] ○: 외관 불량 요소가 10개 이하로 관찰됨
 [132] △: 외관 불량 요소가 10개 내지 20개 관찰됨
 [133] X: 외관 불량 요소가 20개 이상 관찰됨
 [134] [Table 2]

구분	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
내열도	98	99	93	99	99	99
저광 특성	50	50	50	65	70	80
난연성	V-1	V-1	V-0	V-0	V-1	V-0
외관	◎	○	◎	X	◎	◎

- [135] 상기 표 1 및 표 2로부터, 실시예 1 내지 실시예 2와 같이 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지, 알파-메틸스티렌계 공중합체, 브롬화 에폭시 수지, 삼산화 안티몬, 염소화 폴리에틸렌 수지, 및 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 최적의 함량으로 사용함으로써, 비교예들 대비 우수한 난연성, 저광 특성, 및 외관 특성을 동시에 갖는 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품을 제공할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 이상에서 본 발명을 앞서 기재한 바에 따라 바람직한 실시예를 통해 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않으며 다음에 기재하는 특허청구범위의 개념과 범위를 벗어나지 않는 한, 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 본 발명이 속하는 기술 분야에 종사하는 자들은 쉽게 이해할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] (A) 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 20 중량% 내지 30 중량%;
- (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 15 중량% 내지 25 중량%;
- (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 25 중량% 내지 35 중량%;
- (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체 10 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여,
- (E) 브롬화 에폭시 수지 20 중량부 내지 30 중량부,
- (F) 삼산화 안티몬 2 중량부 내지 8 중량부,
- (G) 염소화 폴리에틸렌 수지 1 중량부 내지 5 중량부, 및
- (H) 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 3 중량부 내지 6 중량부를 포함하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에서,
상기 (A) 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 내지 350 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및 아크릴로니트릴과 스티렌이 상기 코어에 그래프트 중합되어 형성된 셸을 포함하는 코어-셸 구조를 가지는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에서,
상기 (B) 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 다분산지수(Polydispersity index, PDI)가 3 이상인 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에서,
상기 (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지는, 부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및 아크릴로니트릴과 스티렌이 상기 코어에 그래프트 중합되어 형성된 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 분산상과 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상을 포함하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제4항에서,

- 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상을 이루는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 분지화되지 않은 선형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체인 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제4항 또는 제5항에서,
상기 (C) 고무질 중합체의 평균 입경이 1,000 nm 내지 5,000 nm인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 100 중량%를 기준으로,
상기 코어-셸 구조의 분산상은 10 중량% 내지 20 중량%로 포함되고, 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 연속상은 80 중량% 내지 90 중량%로 포함되는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에서,
상기 (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌 50 중량% 내지 80 중량%, 시안화 비닐 화합물 10 중량% 내지 50 중량% 및 방향족 비닐 화합물 0 중량% 내지 40 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체인 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 8] 제7항에서,
상기 (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체에서, 상기 방향족 비닐 화합물은 할로젠 또는 C1 내지 C10 알킬기로 치환 또는 비치환된 스티렌(단, 알파-메틸스티렌을 포함하지 않음) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 시안화 비닐 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 9] 제7항 또는 제8항에서,
상기 (D) 알파-메틸스티렌계 공중합체는 알파-메틸스티렌-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체인 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에서,
상기 (H) 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol 이상인 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량평균분자량이 5,000,000 g/mol 내지 10,000,000 g/mol인 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에서,
상기 (E) 브롬화 에폭시 수지는 중량평균분자량이 800 g/mol 내지 12,000 g/mol 인 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에서,
상기 (G) 염소화 폴리에틸렌 수지 100 중량%를 기준으로, 염소가 28 중량% 내지 40 중량%로 포함되어 있는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에서,
핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 활제, 이형제, 향균제, 산화

방지제, 자외선 안정제, 정전기 방지제, 안료, 염료 중에서 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 더 포함하는 열가소성 수지 조성물.

[청구항 14] 제1항 내지 13항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물을 이용한 성형품.

[청구항 15] 제14항에서,
ISO 306 B50에 의거하여 5kg 하중, 50°C/hr 승온속도 조건으로 측정된 비카트 연화 온도가 96°C 이상인 성형품.

[청구항 16] 제14항 또는 제15항에서,
UL94 규격에 따라 측정된 난연도가 V-1 등급 이상인 성형품.

[청구항 17] 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에서,
ASTM D523에 따라 60°에서 측정된 광택도가 60 GU 이하인 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/012243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 55/02(2006.01)i, C08L 25/12(2006.01)i, C08L 63/00(2006.01)i, C08L 23/28(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08F 279/04(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 55/02; C08F 212/10; C08F 279/04; C08K 5/09; C08L 25/08; C08L 25/12; C08L 51/00; C08L 63/00; C08L 23/28; C08K 3/22

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: thermoplastic resin composition, acrylonitrile-butadiene-styrene graft copolymer, branched styrene-acrylonitrile copolymer, ultra high molecular weight styrene-acrylonitrile copolymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0478437 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 23 March 2005 See paragraph [0043]; the examples; claim 1; and table 1.	1-3
Y	KR 10-0654534 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 05 December 2006 See paragraphs [0030], [0033], [0036]; claim 1; and table 1.	1-3
A	KR 10-2018-0077438 A (LG CHEM, LTD.) 09 July 2018 See the entire document.	1-3
A	KR 10-2003-0097298 A (LG CHEM, LTD.) 31 December 2003 See the entire document.	1-3
A	KR 10-2008-0036809 A (LG CHEM, LTD.) 29 April 2008 See the entire document.	1-3



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

26 DECEMBER 2019 (26.12.2019)

Date of mailing of the international search report

26 DECEMBER 2019 (26.12.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/012243

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **5, 8, 15**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 5, 8, and 15 refer to claims violating the manner of referring to dependent claims (PCT Rule 6.4(a)), and thus are unclear.

3. Claims Nos.: **4, 6, 7, 9-14, 16, 17**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/012243

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0478437 B1	23/03/2005	KR 10-0478437 B1	23/03/2005
KR 10-0654534 B1	05/12/2006	None	
KR 10-2018-0077438 A	09/07/2018	None	
KR 10-2003-0097298 A	31/12/2003	KR 10-0491031 B1	24/05/2005
KR 10-2008-0036809 A	29/04/2008	KR 10-1002133 B1	21/12/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 55/02(2006.01)i, C08L 25/12(2006.01)i, C08L 63/00(2006.01)i, C08L 23/28(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08F 279/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 55/02; C08F 212/10; C08F 279/04; C08K 5/09; C08L 25/08; C08L 25/12; C08L 51/00; C08L 63/00; C08L 23/28; C08K 3/22

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: 열가소성 수지 조성물(thermoplastic resin composition), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체(acrylonitrile butadiene styrene graft copolymer), 분지형 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(branched styrene-acrylonitrile copolymer), 초고분자량 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(ultra high molecular weight styrene-acrylonitrile copolymer)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-0478437 B1 (제일모직주식회사) 2005.03.23 단락 [0043]; 실시예; 청구항 1; 및 표 1 참조.	1-3
Y	KR 10-0654534 B1 (제일모직주식회사) 2006.12.05 단락 [0030], [0033], [0036]; 청구항 1; 및 표 1 참조.	1-3
A	KR 10-2018-0077438 A (주식회사 엘지화학) 2018.07.09 전체 문헌 참조.	1-3
A	KR 10-2003-0097298 A (주식회사 엘지화학) 2003.12.31 전체 문헌 참조.	1-3
A	KR 10-2008-0036809 A (주식회사 엘지화학) 2008.04.29 전체 문헌 참조.	1-3

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
- “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
- “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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 2019년 12월 26일 (26.12.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 12월 26일 (26.12.2019)
--	---

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
---	------------------------------------

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

- 1. 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
- 2. 청구항: 5, 8, 15
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 5, 8 및 15는 종속항 기재방법(PCT 규칙 6.4(a))을 위반한 청구항을 인용하고 있어 불명료합니다.
- 3. 청구항: 4, 6, 7, 9-14, 16, 17
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

- 1. 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
- 2. 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
- 3. 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
- 4. 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0478437 B1	2005/03/23	KR 10-0478437 B1	2005/03/23
KR 10-0654534 B1	2006/12/05	없음	
KR 10-2018-0077438 A	2018/07/09	없음	
KR 10-2003-0097298 A	2003/12/31	KR 10-0491031 B1	2005/05/24
KR 10-2008-0036809 A	2008/04/29	KR 10-1002133 B1	2010/12/21