

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 9일 (09.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/102207 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 69/00 (2006.01) C08L 51/06 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/008988
- (22) 국제출원일: 2014년 9월 26일 (26.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0169134 2013년 12월 31일 (31.12.2013) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 446-577 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 나타라잔센티쿠마 (NATARAJAN, Senthilkumar); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 김보은 (KIM, Boeun); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 장주현 (JANG, Joohyun); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 허재원 (HEO, Jaewon); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 김일진 (KIM, Iljin); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 오준성 (OH, Junsung); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래타워 12-13층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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:

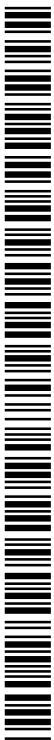
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

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

(54) 발명의 명칭 : 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품

(57) Abstract: The present invention provides a thermoplastic resin composition having excellent fluidity and impact resistance by comprising: (A) a polycarbonate resin; (B) a rubber-modified aromatic vinyl-based graft copolymer; and (C) an alkylacrylate-aromatic vinyl-unsaturated nitrile terpolymer.

(57) 요약서: 본 발명은 (A) 폴리카보네이트 수지, (B) 고무변성 방향족 비닐계 그라프트 공중합체 및 (C) 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체를 포함하여 유동성 및 내충격성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다.



WO 2015/102207 A1

명세서

발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품 기술분야

- [1] 본 발명은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는 폴리카보네이트 수지, 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 및 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체를 포함하여 유동성 및 내충격성이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리카보네이트 수지는 우수한 내충격성, 기계적 강도, 내열성 및 투명성 등의 물성을 갖고 있다. 이러한 우수한 기계적 및 열적 특성으로 인해 폴리카보네이트 수지는 특히 전자전기제품, 자동차 부품, 건축자재 분야 등의 다양한 엔지니어링 분야에 적용되고 있다. 하지만, 폴리카보네이트 수지는 용융 흐름 특성이 좋지 않아 이를 개선하기 위하여 다른 종류의 수지를 첨가하거나 다른 첨가제를 혼합하여 사용하는 경우가 많이 있다.
- [3] 이러한 예로, 저분자량의 스티렌-아크릴로니트릴(SAN) 공중합체를 폴리카보네이트 수지에 적용하여 유동성을 개선하는 시도가 있었다. 하지만, 이 경우 유동성은 개선되지만 충격강도, 굴곡강도 등의 기계적 물성 및 내열성이 저하되는 문제점이 있다.
- [4] 따라서, 유동성을 증진시키면서도 폴리카보네이트 수지 본연의 내충격성, 기계적 강도, 내열성 등의 물성이 저하되지 않는 열가소성 수지 조성물에 대한 연구가 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 매트릭스 수지 본연의 물성을 저하시키지 않으면서 유동성을 향상시킬 수 있는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [6] 또한, 본 발명은 내충격성 및 기계적 강도가 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [7] 또한, 본 발명은 광택도 및 내열성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (A) 폴리카보네이트 수지, (B) 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 및 (C) 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체를 포함하는 유동성 및 내충격성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

- [9] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지(A) 50 내지 90중량%, 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체(B) 1 내지 30중량% 및 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C) 8 내지 30중량%를 포함할 수 있다.
- [10] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물에 있어서, 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C)는 알킬아크릴레이트 단량체를 포함하는 혼합물로부터 제조되며, 상기 혼합물은 알킬아크릴레이트 단량체 5 내지 20중량%를 포함할 수 있다.
- [11] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물에 있어서, 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C)는 중량평균분자량이 30,000 내지 300,000g/mol일 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물에 있어서, 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C)는 유리전이온도가 64 내지 103°C일 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물에 있어서, 상기 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체(B)는 공액 디엔(conjugated diene)계 고무질 중합체 10 내지 60중량%에 방향족 비닐계 단량체 20 내지 80중량% 및 불포화 니트릴 단량체 5 내지 45중량%를 그래프트 중합시킨 공중합체일 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물에 있어서, 폴리카보네이트 수지(A)는 중량평균분자량이 5,000 내지 100,000g/mol일 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 항균제, 열안정제, 산화방지제, 이형제, 광안정제, 무기물 첨가제, 계면활성제, 커플링제, 가소제, 혼화제, 안정제, 활제, 정전기방지제, 방염제, 내후제, 염료, 안료, 자외선 흡수제, 자외선 차단제, 난연제, 충전제, 핵 형성제, 접착 조제, 점착제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 ASTM D1238의 규정에 의한 유동지수(Melt flow index, 220°C, 10kg)가 30 내지 65g/10min일 수 있다.
- [17] 본 발명은 상기 열가소성 수지 조성물을 포함하는 성형품을 제공할 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 따른 성형품은 ASTM D256 규정에 의한 아이조드 충격강도(1/8" 두께)가 60 내지 80 kgf-cm/cm일 수 있다.

발명의 효과

- [19] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 매트릭스 수지 본연의 물성을 저하시키지 않으면서 유동성을 개선하여 성형 가공성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [20] 또한, 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 우수한 내충격성 및 기계적 강도를 구현할 수 있는 장점이 있다.
- [21] 또한, 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 우수한 광택도 및 내열도를

구현할 수 있는 장점이 있다.

- [22] 또한, 본 발명은 내충격성, 기계적 강도, 광택도, 내열성 및 성형 가공성이 우수한 성형품을 제공할 수 있어 휴대용 전기전자제품을 비롯한 다양한 분야에 적용이 가능한 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [24] 본 발명의 발명자들은 매트릭스 수지 본연의 물성 저하없이 유동성 및 내충격성을 동시에 향상시킬 수 있는 열가소성 수지 조성물을 개발하기 위하여 연구한 결과, 폴리카보네이트 수지 및 고무변성 방향족 비닐계 그라프트 공중합체에 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체를 포함함으로써 놀랍게도 제반 물성이 저하되지 않으면서 우수한 내충격성 및 유동성을 구현하는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

[25]

- [26] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 폴리카보네이트 수지, (B) 고무변성 방향족 비닐계 그라프트 공중합체 및 (C) 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체를 포함할 수 있다.

- [27] 이하, 각 구성성분에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

[28]

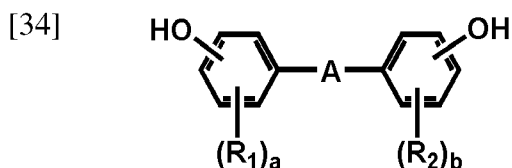
- [29] (A) 폴리카보네이트 수지

- [30] 본 발명에서 폴리카보네이트 수지는 (a1) 방향족 디히드록시 화합물을 (a2) 카보네이트 전구체와 반응시켜 제조된 것을 사용할 수 있다.

- [31] (a1) 방향족 디히드록시 화합물

- [32] 방향족 디히드록시 화합물(a1)은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물이다:

- [33] [화학식 1]



- [35] 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 C₁ 내지 C₈의 알킬기이고; a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4 사이의 정수이며, A는 단일결합, C₁ 내지 C₈의 알킬렌기, C₂ 내지 C₈의 알킬리덴기, C₅ 내지 C₁₅의 시클로 알킬렌기, C₅ 내지 C₁₅의 시클로 알킬리덴기, -S-, -SO-, SO₂-, -O-, 또는 -CO-을 나타낸다.

- [36] 화학식 1로 표시되는 방향족 디히드록시 화합물(a1)로는 비스(히드록시 아릴)알칸, 비스(히드록시 아릴)시클로알칸, 비스(히드록시 아릴)에테르, 비스(히드록시 아릴)설파이드, 비스(히드록시 아릴)설폭사이드, 비페닐 화합물이 사용될 수 있으며, 이들 화합물은 단독으로 또는 2 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.
- [37] 구체적으로, 비스(히드록시 아릴)알칸의 예로는 비스(4-히드록시 페닐)메탄, 비스(3-메틸-4-히드록시 페닐)메탄, 비스(3-클로로-4-히드록시 페닐)메탄, 비스(3,5-디브로모-4-히드록시 페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시 페닐)에탄, 1,1-비스(2-터셔리-부틸-4-히드록시-3-메틸 페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시 페닐)프로판(비스페놀 A), 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시 페닐)프로판, 2,2-비스(2-메틸-4-히드록시 페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시 페닐)프로판, 1,1-비스(2-터셔리-부틸-4-히드록시-5-메틸 페닐)프로판, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시 페닐)프로판, 2,2-비스(3-플루오로-4-히드록시 페닐)프로판, 2,2-비스(3-브로모-4-히드록시 페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디플루오로-4-히드록시 페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시 페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시 페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시 페닐)부탄, 2,2-비스(4-히드록시 페닐)옥탄, 2,2-비스(4-히드록시 페닐)페닐 메탄, 2,2-비스(4-히드록시-1-메틸 페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시-터셔리-부틸 페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모 페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸 페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-클로로 페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로 페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모 페닐)프로판, 2,2-비스(3-브로모-4-히드록시-5-클로로 페닐)프로판, 2,2-비스(3-페닐-4-히드록시 페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시 페닐)부탄, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시 페닐)부탄, 1,1-비스(2-부틸-4-히드록시-5-메틸 페닐)부탄, 1,1-비스(2-터셔리-부틸-4-히드록시-5-메틸 페닐)부탄, 1,1-비스(2-터셔리-아밀-4-히드록시-5-메틸 페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시 페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시 페닐)부탄, 4,4-비스(4-히드록시 페닐)헵탄, 1,1-비스(2-터셔리-부틸-4-히드록시-5-메틸 페닐)헵탄, 2,2-비스(4-히드록시 페닐)옥탄, 또는 1,1-(4-히드록시 페닐)에탄이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [38] 구체적으로 비스(히드록시 아릴)시클로알칸의 예로는 1,1-비스(4-히드록시 페닐)시클로펜탄, 1,1-비스(4-히드록시 페닐)시클로헥산,

- 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시 페닐)시클로헥산, 1,1-비스(3-시클로헥실-4-히드록시 페닐)시클로헥산, 1,1-비스(3-페닐-4-히드록시 페닐)시클로헥산, 또는 1,1-비스(4-히드록시 페닐)-3,5,5-트리메틸시클로헥산이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [39] 구체적으로 비스(히드록시 아릴)에테르의 예로는 비스(4-히드록시 페닐)에테르 또는 비스(4-히드록시-3-메틸 페닐)에테르가 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [40] 구체적으로 비스(히드록시 아릴)설파이드의 예로는 비스(4-히드록시 페닐)설파이드 또는 비스(3-메틸-4-히드록시 페닐)설파이드가 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [41] 구체적으로 비스(히드록시 아릴)설폭사이드의 예로는 비스(히드록시 페닐)설폭사이드, 비스(3-메틸-4-히드록시 페닐)설폭사이드 또는 비스(3-페닐-4-히드록시 페닐)설폭사이드가 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [42] 구체적으로 비페닐 화합물의 예로는 비스(4-히드록시 페닐)설폰, 비스(3-메틸-4-히드록시 페닐)설폰, 또는 비스(3-페닐-4-히드록시 페닐)설폰 등의 비스(히드록시 아릴)설폰, 4,4'-디히드록시 비페닐, 4,4'-디히드록시-2,2'-디메틸비페닐, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸비페닐, 4,4'-디히드록시-3,3'-디시클로 비페닐 또는 3,3'-디플루오로-4,4'-디히드록시 비페닐이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [43] 화학식 1로 표시되는 화합물 이외에 사용될 수 있는 방향족 디히드록시 화합물(a1)로는 디히드록시 벤젠, 할로젠 또는 알킬치환된 디히드록시 벤젠 등이 있다. 구체적으로 레조르시놀, 3-메틸레조르시놀, 3-에틸레조르시놀, 3-프로피레조르시놀, 3-부틸레조르시놀, 3-터셔리-부틸레조르시놀, 3-페닐레조르시놀, 2,3,4,6-테트라플루오로레조르시놀, 2,3,4,6-테트라브로모레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 3-메틸하이드로퀴논, 3-에틸하이드로퀴논, 3-프로필하이드로퀴논, 3-부틸하이드로퀴논, 3-터셔리-부틸하이드로퀴논, 3-페닐하이드로퀴논, 3-규밀하이드로퀴논, 2,5-디클로로하이드로퀴논, 2,3,5,6-테트라메틸하이드로퀴논, 2,3,5,6-테트라-터셔리-부틸하이드로퀴논, 2,3,5,6-테트라프로오로하이드로퀴논, 또는 2,3,5,6-테트라브로모 하이드로퀴논이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [44] 상기 방향족 디히드록시 화합물(a1)은 바람직하게는 2,2-비스(4-히드록시 페닐)프로판(bisphenol A)을 사용할 수 있다.
- [45] (a2) 카보네이트 전구체
- [46] 카보네이트 전구체는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, m-크레실 카보네이트, 디나프틸카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 카보닐 클로라이드(포스젠), 트리포스젠, 디포스젠,

카보닐 브로마이드, 비스할로포르메이트 등이 있다. 이들 화합물은 단독으로 또는 2 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[47] 상기 카보네이트 전구체(a2)는 방향족 디히드록시 화합물(a1) 1몰에 대하여, 0.9 내지 1.5의 몰비로 사용될 수 있다.

[48] 상기 폴리카보네이트 수지는 중량평균 분자량이 5,000 내지 100,000 g/mol 인 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 10,000 내지 70,000 g/mol인 것을 사용할 수 있다. 폴리카보네이트 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 내인 경우 우수한 충격강도와 같은 물성을 얻을 수 있으며, 우수한 유동성을 가지게 되어 성형 가공성을 향상시킬 수 있다. 또한, 유동성을 향상시키기 위하여 중량평균분자량이 상이한 2종 이상의 폴리카보네이트 수지를 혼합하여 사용할 수도 있다.

[49] 상기 폴리카보네이트 수지는 선형(linear) 폴리카보네이트 수지, 분지형(branched) 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르카보네이트 공중합체 수지 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[50] 상기 선형 폴리카보네이트 수지로는 비스페놀-A계 폴리카보네이트 수지 등을 들 수 있다. 상기 분지형 폴리카보네이트 수지로는 트리멜리틱 무수물, 트리멜리틱산 등과 같은 다관능성 방향족 화합물을 디페놀류 및 카보네이트와 반응시켜 제조한 것을 들 수 있다. 상기 다관능성 방향족 화합물은 분지형 폴리카보네이트 수지 총량에 대하여 0.05 내지 2몰%로 포함될 수 있다.

[51] 상기 폴리카보네이트 수지는 열가소성 수지 조성물 전체 중량에 대하여 50 내지 90 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 60 내지 85 중량%로 포함될 수 있다. 폴리카보네이트 수지가 상기 범위 내로 포함되는 경우 다른 성분과의 조합으로 우수한 기계적 강도, 내충격성 및 내열성을 나타낼 수 있다.

[52]

[53] (B) 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체

[54] 상기 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체는 공액 디엔(conjugated diene)계 고무질 중합체에 방향족 비닐 단량체 및 불포화 니트릴 단량체를 그래프트 중합시킨 공중합체일 수 있다. 이는 폴리카보네이트 수지와 블렌드(blend)시 내충격성을 증가시킬 수 있다. 구체적으로, 고무질 중합체의 코어 구조에 불포화 단량체가 그래프트되어 셸이 형성된 구조를 가지는 것으로, 열가소성 수지 조성물 내에서 충격 보강제 역할을 할 수 있다.

[55] 상기 고무질 중합체는 디엔계 단량체, 아크릴계 단량체, 실리콘계 단량체, 스티렌계 단량체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 포함하여 중합한 고무질 중합체; 또는 에틸렌/프로필렌 고무, 부타디엔/스티렌 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 폴리이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체(EPDM), 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 바람직하게는 디엔계 단량체로

중합된 고무질 중합체, 또는 디엔계 단량체와, 아크릴계 단량체, 실리콘계 단량체 및 스티렌계 단량체 중에서 하나 이상의 단량체와 중합된 고무질 중합체를 사용할 수 있다.

- [56] 상기 디엔계 단량체로는 부타디엔, 이소프렌 등을 들 수 있으며, 이 중 바람직하게는 부타디엔이 사용될 수 있다.
- [57] 상기 아크릴계 단량체로는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타아크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트를 들 수 있다. 여기서 상기 알킬은 C1 내지 C10의 알킬을 의미한다.
- [58] 상기 실리콘계 단량체로는 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 트리메틸트리페닐시클로트리실록산, 테트라메틸테트라페닐시클로테트라실록산, 옥타페닐시클로테트라실록산 등의 시클로실록산을 들 수 있으며, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [59] 상기 스티렌계 단량체로는 스티렌, C1 내지 C10의 알킬 치환 스티렌, 할로젠 치환 스티렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [60] 상기 디엔계 단량체로 중합된 고무질 중합체의 일 예로는 폴리부타디엔 등을 들 수 있다. 또한, 상기 디엔계 단량체와, 아크릴계 단량체, 실리콘계 단량체 및 스티렌계 단량체 중에서 하나 이상의 단량체가 서로 중합된 고무질 중합체의 일 예로는 부타디엔 및 알킬(메타)아크릴레이트의 공중합체, 부타디엔, 알킬(메타)아크릴레이트 및 시클로실록산의 공중합체 등을 들 수 있다. 상기 고무질 중합체는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [61] 상기 고무질 중합체의 평균입경은 0.1 내지 1 μm 인 것이 내충격성, 유동성 및 착색성 등의 물성 측면에서 바람직하다.
- [62] 상기 고무질 중합체는 상기 코어-셸 그래프트 공중합체 총량에 대하여 10 내지 60 중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위로 포함될 경우 충격보강 효과 및 내열성, 유동성 측면에서 바람직하다.
- [63] 상기 고무질 중합체의 코어에 그래프트되는 불포화 화합물은 아크릴계 단량체, 방향족 비닐 단량체, 불포화 니트릴 단량체, 반응성 단량체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [64] 상기 아크릴계 단량체로는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르, (메타)아크릴산 에스테르 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 이때 상기 알킬은 C₁ 내지 C₁₀의 알킬을 의미하는 것으로서, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르의 구체적인 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트

등을 들 수 있으며, 바람직하게는 메틸(메타)아크릴레이트를 사용할 수 있다.

[65] 상기 방향족 비닐 단량체로는 스티렌, C_1 내지 C_{10} 의 알킬 치환 스티렌, 할로겐 치환 스티렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 구체적인 예로는 *o*-에틸 스티렌, *m*-에틸 스티렌, *p*-에틸 스티렌, α -메틸 스티렌 등을 들 수 있다.

[66] 상기 불포화 니트릴 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[67] 상기 반응성 단량체로는 무수말레인산, C_1 내지 C_{10} 의 알킬 또는 페닐 핵치환 말레이미드 등을 들 수 있다.

[68] 상기 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체는 바람직하게는 고무질 중합체 10 내지 60 중량%에 방향족 비닐계 단량체 20 내지 80 중량% 및 비닐 단량체 5 내지 45 중량%를 그래프트 중합시킨 공중합체일 수 있다.

[69] 상기 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체는 열가소성 수지 조성물 전체 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 3 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체는 상기 범위 내로 포함되는 경우 충격 보강 효과 및 내열성, 유동성 측면에서 바람직하다.

[70]

[71] (C) 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체

[72] 상기 알킬 아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체는 내충격성 및 굴곡강도 등의 기계적 물성과 동시에 다른 성분과의 조합으로 매트릭스 수지 본연의 물성을 저하시키지 않고 유동성을 증진시키기 위하여 사용할 수 있다.

[73] 이와 같은 삼원 공중합체는 알킬 아크릴레이트 단량체, 방향족 비닐 단량체 및 불포화 니트릴 단량체의 삼원 공중합체일 수 있다.

[74] 구체적으로, 상기 알킬 아크릴레이트 단량체는 바람직하게는 긴 사슬을 갖는 알킬 (메타)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 이때, 알킬은 C_1 내지 C_{20} 의 알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게는 C_4 내지 C_{14} 의 알킬일 수 있다.

[75] 일 예로, *n*-부틸 아크릴레이트, *n*-부틸 메타크릴레이트, *n*-펜틸 아크릴레이트, *n*-펜틸 메타크릴레이트, *n*-아밀 아크릴레이트, *n*-헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, *n*-헵틸 아크릴레이트, *n*-옥틸 아크릴레이트, *n*-옥틸 메타크릴레이트, *n*-노닐 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 메타크릴레이트, 및 이들의 분지된 이성질체, 예를 들어 2-에틸헥실아크릴레이트 또는 2-에틸헥실메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 또는 *n*- 및 이소부틸 (메타)아크릴레이트, 헥실 (메타)아크릴레이트, 옥틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 데실 (메타)아크릴레이트, 도데실 (메타)아크릴레이트, 테트라데실 (메타)아크릴레이트, 헥사데실

(메타)아크릴레이트, 옥타데실 (메타)아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.

- [76] 또한, 알킬 아크릴레이트 단량체로 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 2차-부틸 아크릴레이트, 3차-부틸 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 3차-부틸페닐 아크릴레이트, 3차-부틸페닐 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, n-운데실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트, 베헤닐 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 시클로펜틸 메타크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸시클로헥실아크릴레이트, 3,5-디메틸아다만틸 아크릴레이트, 4-쿠밀페닐 메타크릴레이트, 시아노에틸 아크릴레이트, 시아노에틸 메타크릴레이트, 4-비페닐 아크릴레이트, 4-비페닐 메타크릴레이트, 2-나프틸 아크릴레이트, 2-나프틸 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 아크릴레이트, 2-부톡시에틸 메타크릴레이트, 메틸 3-메톡시아크릴레이트, 3-메톡시부틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트, 부틸디글리콜 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 모노메틸아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트; 부톡시디에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 에톡시트리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 옥타플루오로펜틸 아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸 메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 메타크릴레이트, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로옥틸 메타크릴레이트 등을 혼합하여 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

- [77] 상기 방향족 비닐 단량체는 스티렌, C1 내지 C10의 알킬 치환 스티렌, 할로젠 치환 스티렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 구체적인 예로는 o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌, α -메틸 스티렌 등을 들 수 있다.

- [78] 상기 불포화 니트릴 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

- [79] 상기 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체는 알킬아크릴레이트 단량체 함량이 5 내지 20중량%일 수 있다. 상기 알킬아크릴레이트 단량체의 함량이 5중량% 미만일 경우 유동성 증가 효과가 미미하며, 20중량% 초과일 경우 내충격성이 저하될 수 있으며, 미반응 단량체의 농도가 증가하거나 중합시 반응기 내 스케일(scale)이 발생할 수 있다.
- [80] 상기 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체는 중량평균분자량이 바람직하게는 30,000 내지 300,000g/mol일 수 있다.
- [81] 상기 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체는 유리전이온도가 바람직하게는 64 내지 103°C 일 수 있다.
- [82] 상기 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체는 열가소성 수지 조성물 전체 중량에 대하여 8 내지 30 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체의 함량이 상기 범위 내로 포함되는 경우 다른 성분과의 조합으로 우수한 내충격성, 굴곡강도 등의 기계적 강도 및 내열성을 나타낼 수 있으며, 유동성을 개선하여 성형성을 향상시킬 수 있다.
- [83] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 항균제, 열안정제, 산화방지제, 이형제, 광안정제, 무기물 첨가제, 계면활성제, 커플링제, 가소제, 혼화제, 안정제, 활제, 정전기방지제, 방염제, 내후제, 염료, 안료, 자외선 흡수제, 자외선 차단제, 난연제, 충전제, 핵 형성제, 접착 조제, 점착제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [84] 상기 산화방지제는 페놀형, 포스파이트형, 티오에테르형, 아민형 산화방지제 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [85] 상기 이형제는 불소 함유 중합체, 실리콘 오일, 스테아르산의 금속염, 몬탄산의 금속염, 몬탄산 에스테르 수지, 폴리에틸렌 수지 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [86] 상기 무기물 첨가제는 유리섬유, 탄소섬유, 실리카, 마이카, 알루미늄, 점토, 탄산칼슘, 황산칼슘, 유리비드 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [87] 상기 안료 또는 염료는 이산화티탄, 카본블랙 등이 있다. 상기 카본블랙의 예로는 흑연화 카본, 펄리스 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [88] 상기 난연제는 인계, 질소계, 할로젠계 난연제 등을 사용할 수 있고, 산화안티몬 등을 난연보조제로 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [89] 상기 내후제는 벤조페논형 또는 아민형 내후안정제 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [90] 본 발명의 첨가제는 열가소성 수지 조성물 (A) 내지 (C) 전체 100중량부에 대하여 0.01 내지 20중량부로 포함될 수 있다.
- [91] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 유동지수(Melt flow index, 220°C/10kg

조건)가 바람직하게는 30 내지 65g/10min일 수 있다.

- [92] 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 이용하여 제조되는 성형품은 아이조드 충격강도(1/8" 두께)가 바람직하게는 60 내지 80kgf·cm/cm일 수 있다.
- [93] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 공지의 방법에 의해서 제조될 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 수지 조성물은 본 발명의 구성 성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후 압출기 내에서 용융 압출하는 방법에 의하여 펠렛의 형태로 제조될 수 있다.
- [94] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 고유동 및 고충격강도의 상승효과를 갖는 성형품에 바람직하게 적용될 수 있다.
- [95] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물을 이용하여 성형품을 제조하는 방법에는 특별한 제한이 없다. 예를 들어, 압출, 사출, 압축 혹은 캐스팅 성형 방법 등이 적용될 수 있다. 성형방법은 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 용이하게 실시될 수 있다.
- [96]
- [97] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 하기 일 예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [98] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다.
- [99]
- [100] (A) 폴리카보네이트 수지
- [101] (A1) 선형 폴리카보네이트(다우 케미칼, Calibre 300-3)를 사용하였다.
- [102] (A2) 선형 폴리카보네이트(제일모직, SC-1190C)를 사용하였다.
- [103] (A3) 선형 폴리카보네이트(제일모직, FX-8500)를 사용하였다.
- [104] (B) 고무변성 방향족 비닐계 그라프트 공중합체
- [105] Mitsubishi Rayon사의 Metablen C-223A를 사용하였다.
- [106] (C) 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체
- [107] (C1) 부틸 아크릴레이트 5중량%, 아크릴로니트릴 27.55중량% 및 스티렌 67.45중량%를 통상의 방법으로 75°C에서 5시간 동안 현탁 중합반응시켜 제조하여 중량평균분자량이 111,700g/mol인 삼원 공중합체를 제조하였다.
- [108] (C2) 부틸 아크릴레이트 10중량%, 아크릴로니트릴 26.1중량% 및 스티렌 63.9중량%를 통상의 방법으로 75°C에서 5시간 동안 현탁 중합반응시켜 제조하여 중량평균분자량이 105,700g/mol인 삼원 공중합체를 제조하였다.
- [109] (C3) 부틸 아크릴레이트 15중량%, 아크릴로니트릴 24.65중량% 및 스티렌 60.35중량%를 통상의 방법으로 75°C에서 5시간 동안 현탁 중합반응시켜 제조하여 중량평균분자량이 110,000g/mol인 삼원 공중합체를 제조하였다.
- [110] (C4) 부틸 아크릴레이트 20중량%, 아크릴로니트릴 23.2중량% 및 스티렌 56.8중량%를 통상의 방법으로 75°C에서 5시간 동안 현탁 중합반응시켜 제조하여 중량평균분자량이 109,000g/mol인 삼원 공중합체를 제조하였다.
- [111] (C5) 부틸 아크릴레이트 3중량%, 아크릴로니트릴 28.13중량% 및 스티렌

68.87중량%를 통상의 방법으로 75°C에서 5시간 동안 현탁 중합반응시켜 제조하여 중량평균분자량이 108,400g/mol인 삼원 공중합체를 제조하였다.

[112] (C6) 부틸 아크릴레이트 35중량%, 아크릴로니트릴 18.85중량% 및 스티렌 46.15중량%를 통상의 방법으로 75°C에서 5시간 동안 현탁 중합반응시켜 제조하여 중량평균분자량이 102,400g/mol인 삼원 공중합체를 제조하였다.

[113] (D) 방향족 비닐 공중합체

[114] (D1) 스티렌 75중량% 및 아크릴로니트릴 25중량%를 통상의 방법으로 75°C에서 5시간 동안 현탁 중합반응시켜 제조하여 중량평균분자량이 90,000g/mol인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(SAN)를 제조하였다.

[115] (D2) 스티렌 71중량% 및 아크릴로니트릴 29중량%를 통상의 방법으로 75°C에서 5시간 동안 현탁 중합반응시켜 제조하여 중량평균분자량이 110,000g/mol인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(SAN)를 제조하였다.

[116]

[117] (실시예 1)

[118] 상기에서 언급된 구성성분들을 이용하여 하기 표 1에 기재된 바와 같은 함량으로 건식 혼합하였다. 하기 표 1에서 함량의 단위는 중량%이다. 실시예 1에서는 선형 폴리카보네이트(A1) 36.4중량%, 선형 폴리카보네이트(A2) 9.1중량%, 선형 폴리카보네이트(A3) 30중량%, 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체(B) 9.1중량% 및 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C1) 15.4중량%를 혼합하고, 혼합물을 L/D=25, $\Phi=40^\circ$ 인 이축 압출기를 이용하여 배럴온도 280°C에서 펠렛으로 제조하였다. 제조된 펠렛은 70°C에서 6시간 동안 건조시킨 후, 10 oz 사출기에서 사출온도 300°C의 조건으로 사출하여 물성 측정용 시편을 제조하였다. 하기 물성 측정 방법에 따라 제조된 시편을 이용하여 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[119]

[120] (실시예 2)

[121] 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C2)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[122]

[123] (실시예 3)

[124] 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C3)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[125]

[126] (실시예 4)

[127] 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C4)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[128]

[129] (실시예 5)

- [130] 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C5)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [131]
- [132] (비교예 1)
- [133] 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C6)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [134]
- [135] (비교예 2)
- [136] 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체(B)를 19.1중량%, 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C1)를 5.4중량%로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [137]
- [138] (비교예 3)
- [139] 선형 폴리카보네이트 수지(A3)를 20중량%, 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체(B)를 2.1중량%, 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C1)를 32.4중량% 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [140]
- [141] (비교예 4)
- [142] 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C1) 대신에 방향족 비닐 공중합체(D1)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [143]
- [144] (비교예 5)
- [145] 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C1) 대신에 방향족 비닐 공중합체(D2)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [146]
- [147] (평가)
- [148]
- [149] (1) 아이조드(Izod) 충격강도: ASTM D256에 규정된 기준에 따라 1/8" 노치(Notched) 조건에서 측정하였다.
- [150] (2) 유동지수(Melt flow index, MI): 펠렛을 100°C에서 4시간 동안 건조시킨 후, ASTM D1238에 따라 220°C, 10kg의 조건에서 측정하였다.
- [151] (3) 광택도(gloss): BYK-Gardner Gloss Meter를 이용하여 ASTM D523에 규정된 평가방법에 의하여 60°각도에서 측정하였다.
- [152] (4) 굴곡강도(Flexural strength): ASTM D790에 규정된 기준에 의하여 2.8 mm/min 조건으로 1/4" 두께 시편의 굴곡강도를 측정하였다.

[153] (5) 열변형온도(Heat deflection temperature, HDT): ASTM D648에 규정된 기준에 1.82MPa 조건에서 측정하였다.

[154] (6) 스파이럴 플로우(Spiral flow): 열가소성 수지 조성물의 실질적인 성형성을 측정하기 위하여 EMMI 기준에 따라 250°C, 40 kgf/cm²의 조건으로 측정하였다.

[155]

[156] 표 1.

구분	실시예					비교예				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
A1	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4
A2	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
A3	30	30	30	30	30	30	30	20	30	30
B	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	19.1	2.1	9.1	9.1
C1	15.4	-	-	-	-	-	5.4	32.4	-	-
C2	-	15.4	-	-	-	-	-	-	-	-
C3	-	-	15.4	-	-	-	-	-	-	-
C4	-	-	-	15.4	-	-	-	-	-	-
C5	-	-	-	-	15.4	-	-	-	-	-
C6	-	-	-	-	-	15.4	-	-	-	-
D1	-	-	-	-	-	-	-	-	15.4	-
D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.4

[157] 표 2.

구분	실시예					비교예				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Izod 충격강도 (1/8") (kgf·cm/cm)	66.7	64.9	63.2	62.9	63.3	44.2	81.3	7.4	54.0	59.9
MI (220°C, 10kg) (g/10 min)	35.1	39.0	42.0	46.3	31.8	63.6	24.0	60.0	35.3	31.7
광택도 (60°) (%)	92.8	91.3	90.6	89.4	93.1	83.3	92.2	85.9	91.8	93.8
굴곡강도 (kgf/cm ²)	882	885	876	860	870	829	732	1029	839	825
열변형온도 (1.82MPa) (°C)	77.7	77.1	76.7	76.5	78.0	75.7	74.0	77.0	77.4	77.7
스파이럴 플로우 (mm)	275	295	320	345	265	415	195	375	270	255

[158]

[159] 본 발명의 열가소성 수지 조성물에 따른 실시예 1 내지 5는 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체를 포함하여 SAN 수지를 포함한 비교예 4 내지 5에 비하여 높은 내충격성과 굴곡강도 등의 기계적 물성이 뛰어나면서 유동성이 개선되고 내열성도 우수함을 확인할 수 있었다.

[160] 또한, 부틸 아크릴레이트 함량이 35중량%인 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C6)를 사용한 비교예 1은 내열성과 광택도가 저하되었고, 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C1)를 본 발명의 바람직한 범위를 벗어나게 사용한 비교예 2 내지 3은

각각 유동성과 내충격성이 저하됨을 알 수 있었다.

[161]

[162] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[163] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

[164]

[165]

청구범위

- [청구항 1] (A) 폴리카보네이트 수지, (B) 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 및 (C) 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 열가소성 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지(A) 50 내지 90중량%, 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체(B) 1 내지 30중량% 및 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C) 8 내지 30중량%를 포함하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C)는 알킬 아크릴레이트 단량체를 포함하는 혼합물로부터 제조되며, 상기 혼합물은 알킬 아크릴레이트 단량체 5 내지 20중량%를 포함하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C)는 중량평균분자량이 30,000 내지 300,000g/mol인 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 알킬아크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 삼원 공중합체(C)는 유리전이온도가 64 내지 103°C인 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체(B)는 공액 디엔계 고무질 중합체 10 내지 60중량%에 방향족 비닐계 단량체 20 내지 80중량% 및 불포화 니트릴 단량체 5 내지 45중량%를 그래프트 중합시킨 공중합체인 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 폴리카보네이트 수지(A)는 중량평균분자량이 5,000 내지 100,000g/mol인 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 열가소성 수지 조성물은 항균제, 열안정제, 산화방지제, 이형제, 광안정제, 무기물 첨가제, 계면활성제, 커플링제, 가소제, 혼화제, 안정제, 활제, 정전기방지제, 방염제, 내후제, 염료, 안료, 자외선 흡수제, 자외선 차단제, 난연제, 충전제, 핵 형성제, 접착 조제, 점착제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 더 포함하는 열가소성 수지 조성물.

- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D1238의 규정에 의한
유동지수(Melt flow index, 220°C, 10kg)가 30 내지 65g/10min인
열가소성 수지 조성물.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중에서 선택되는 어느 한 항의 열가소성 수지
조성물을 포함하는 성형품.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 성형품은 ASTM D256 규정에 의한 아이조드 충격강도(1/8"
두께)가 60 내지 80 kgf·cm/cm인 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/008988**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 69/00(2006.01)i, C08L 55/02(2006.01)i, C08L 51/06(2006.01)i, C08J 5/00(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 69/00; C08L 33/06; C08L 55/02; C08L 51/06; C08J 5/00

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, polycarbonate, graft copolymer, terpolymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1311938 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 26 September 2013 See paragraphs [0030], [0052], [0053], [0055], [0076], [0117]; and claims 1, 6.	1-11
A	KR 10-0372568 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 19 February 2003 See abstract; pages 6, 7; and claims 1-4.	1-11
A	KR 10-2010-0070005 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 25 June 2010 See abstract; paragraphs [0107], [0108]; and claims 1-9.	1-11
A	KR 10-2004-0097194 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 17 November 2004 See abstract; and claims 1-10.	1-11
A	US 4622363 A (EICHENAUER, H. et al.) 11 November 1986 See abstract; and claims 1, 2.	1-11



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

24 DECEMBER 2014 (24.12.2014)

Date of mailing of the international search report

24 DECEMBER 2014 (24.12.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/008988

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1311938 B1	26/09/2013	KR 10-2010-0066193 A	17/06/2010
KR 10-0372568 B1	19/02/2003	KR 10-2002-0034407 A	09/05/2002
KR 10-2010-0070005 A	25/06/2010	CN 101775201 A	14/07/2010
		CN 101775201 B	10/10/2012
		KR 10-1081503 B1	08/11/2011
		US 2010-0152358 A1	17/06/2010
		US 8124683 B2	28/02/2012
KR 10-2004-0097194 A	17/11/2004	AU 2003-218292 A1	08/10/2003
		CN 100341939 C	10/10/2007
		CN 1653134 A	10/08/2005
		EP 1487919 A1	22/12/2004
		EP 1487919 B1	08/11/2006
		JP 04610905 B2	12/01/2011
		JP 2005-526154 A	02/09/2005
		KR 10-0925578 B1	06/11/2009
		US 2003-0181603 A1	25/09/2003
		US 7091267 B2	15/08/2006
		WO 03-080729 A1	02/10/2003
US 4622363 A	11/11/1986	EP 0179290 A1	30/04/1986
		EP 0179290 B1	02/03/1988
		JP 61-091248 A	09/05/1986

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08L 69/00(2006.01)i, C08L 55/02(2006.01)i, C08L 51/06(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 69/00; C08L 33/06; C08L 55/02; C08L 51/06; C08J 5/00 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, 폴리카보네이트, 그래프트 공중합체, 삼원 공중합체		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1311938 B1 (제일모직주식회사) 2013. 09. 26 문단 [0030], [0052], [0053], [0055], [0076], [0117]; 및 청구항 1, 6 참조.	1-11
A	KR 10-0372568 B1 (제일모직주식회사) 2003. 02. 19 요약; 페이지 6, 7; 및 청구항 1-4 참조.	1-11
A	KR 10-2010-0070005 A (제일모직주식회사) 2010. 06. 25 요약; 문단 [0107], [0108]; 및 청구항 1-9 참조.	1-11
A	KR 10-2004-0097194 A (제너럴 일렉트릭 캄파니) 2004. 11. 17 요약; 및 청구항 1-10 참조.	1-11
A	US 4622363 A (EICHENAUER, H. 외 3인) 1986. 11. 11 요약; 및 청구항 1, 2 참조.	1-11
☐ 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 2014년 12월 24일 (24.12.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 12월 24일 (24.12.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 장봉호 전화번호 +82-42-481-3353 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1311938 B1	2013/09/26	KR 10-2010-0066193 A	2010/06/17
KR 10-0372568 B1	2003/02/19	KR 10-2002-0034407 A	2002/05/09
KR 10-2010-0070005 A	2010/06/25	CN 101775201 A	2010/07/14
		CN 101775201 B	2012/10/10
		KR 10-1081503 B1	2011/11/08
		US 2010-0152358 A1	2010/06/17
		US 8124683 B2	2012/02/28
KR 10-2004-0097194 A	2004/11/17	AU 2003-218292 A1	2003/10/08
		CN 100341939 C	2007/10/10
		CN 1653134 A	2005/08/10
		EP 1487919 A1	2004/12/22
		EP 1487919 B1	2006/11/08
		JP 04610905 B2	2011/01/12
		JP 2005-526154 A	2005/09/02
		KR 10-0925578 B1	2009/11/06
		US 2003-0181603 A1	2003/09/25
		US 7091267 B2	2006/08/15
		WO 03-080729 A1	2003/10/02
US 4622363 A	1986/11/11	EP 0179290 A1	1986/04/30
		EP 0179290 B1	1988/03/02
		JP 61-091248 A	1986/05/09