

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2012년 6월 28일 (28.06.2012)



(10) 국제공개번호  
WO 2012/086901 A1

- (51) 국제특허분류:  
C08L 51/04 (2006.01) C08L 25/08 (2006.01)  
C08L 33/04 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/006969
- (22) 국제출원일: 2011년 9월 21일 (21.09.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2010-0134928 2010년 12월 24일 (24.12.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.)** [KR/KR]; 경상북도 구미시 공단동 290번지, 730-030 Kyung-sangbuk-do (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김영신 (KIM, Young-Sin)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, 437-711 Gyeonggi-do (KR). **나희석 (NA, Hee-Seok)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, 437-711 Gyeonggi-do (KR). **박지은 (PARK, Ji-Eun)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, 437-711 Gyeonggi-do (KR). **하두한 (HA, Doo-Han)** [KR/KR]; 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, 437-711 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **팬코리아 특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM)**; 서울 강남구 역삼동 823-16 13층, 135-080 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))



WO 2012/086901 A1

(54) Title: ACRYLIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLES USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 아크릴계 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품

(57) Abstract: The present invention relates to an acrylic resin composition comprising (A) a first acrylic copolymer having a core-shell structure including a bilayer, (B) a second acrylic copolymer having a core-shell structure including a monolayer, (C) a heat resistant copolymer composed of a vinyl cyanide compound and an aromatic vinyl compound including  $\alpha$ -methyl styrene, phenyl N-substituted maleimide and a combination thereof, and (D) polyalkyl (meth)acrylate having an average molecular weight of 20,000 to 30,000 g/mol; and also relates to molded articles using the acrylic resin composition.

(57) 요약서: (A) 이중층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제 1 아크릴계 공중합체, (B) 단일층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제 2 아크릴계 공중합체, (C)  $\alpha$ -메틸 스티렌, 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 조합을 포함하는 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체, 그리고 (D) 20,000 내지 30,000 g/mol 의 중량평균 분자량을 가진 폴리알킬 (메타)아크릴레이트를 포함하는 아크릴계 수지 조성물, 및 이를 이용한 성형품이 제공된다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 아크릴계 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품 기술분야

- [1] 본 기재는 아크릴계 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품에 관한 것이다.  
[2]

#### 배경기술

- [3] ASA(아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트) 수지는 내후성, 내광성, 내약품성, 내열성 등이 우수하기 때문에 전기전자 제품, 자동차용 외장 부품, 건축용 자재 등의 성형품 제조에 많이 사용되고 있다.  
[4] 그러나 상기 ASA 수지는 착색성, 기계적 물성 및 외관 특성이 좋지 않아, 성형품 적용에 한계가 있다.  
[5] 이를 해결하기 위해, ASA(아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트) 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-메틸메타크릴레이트 그래프트 공중합체, 및 알킬 아크릴레이트계 공중합체를 함께 혼합하여 사용하기도 하는데, 이는 내후성, 내스크래치성 및 표면 광택 특성의 개선에 한계가 있다.  
[6] 또한 입경이 상이한 2종의 ASA(아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트) 수지, ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 그래프트 공중합체, 및 충격보강제를 함께 혼합하여 사용하기도 하는데, 이는 내후성 및 표면 광택 특성의 개선에 한계가 있다.

[7]

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [8] 본 발명의 일 구현에는 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성이 모두 우수한 아크릴계 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.  
[9] 본 발명의 다른 일 구현에는 상기 아크릴계 수지 조성물을 이용한 성형품을 제공하기 위한 것이다.

[10]

##### 과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 일 구현에는 (A) 이중층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제1 아크릴계 공중합체; (B) 단일층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제2 아크릴계 공중합체; (C)  $\alpha$ -메틸 스티렌, 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 조합을 포함하는 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체; 및 (D) 20,000 내지 30,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가진 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 포함하는 아크릴계 수지 조성물을 제공한다.  
[12] 상기 아크릴계 수지 조성물은 상기 제1 아크릴계 공중합체(A) 10 내지 50 중량%; 상기 제2 아크릴계 공중합체(B) 10 내지 30 중량%; 상기 방향족 비닐

- 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C) 30 내지 70 중량%; 및 상기 (A), (B) 및 (C) 성분의 총량 100 중량부에 대하여 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트(D) 2 내지 4 중량부를 포함할 수 있다.
- [13] 상기 이중층 고무는 0.1 내지 0.5  $\mu\text{m}$ 의 평균입경을 가질 수 있고, 상기 이중층 고무는 아크릴계 화합물과 방향족 비닐 화합물의 공중합체를 포함하는 내부층, 및 아크릴계 화합물을 포함하는 외부층을 포함할 수 있다.
- [14] 상기 단일층 고무는 0.5 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 평균입경을 가지는 제1 고무와, 0.1 내지 0.3  $\mu\text{m}$ 의 평균입경을 가지는 제2 고무를 포함할 수 있고, 상기 단일층 고무는 아크릴계 화합물을 포함할 수 있다.
- [15] 상기 제1 아크릴계 공중합체(A)와 상기 제2 아크릴계 공중합체(B)는 80:20 내지 20:80의 중량비로 포함될 수 있다.
- [16] 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트(D)는 상기 (A), (B) 및 (C) 성분의 총량 100 중량부에 대하여 2 내지 3 중량부로 포함될 수 있다.
- [17] 상기 아크릴계 수지 조성물은 (E) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체를 더 포함할 수 있고, 상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, *o*-에틸 스티렌, *m*-에틸 스티렌, *p*-에틸 스티렌, 할로젠 치환 스티렌, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [18] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 아크릴계 수지 조성물을 이용하여 제조된 성형품을 제공한다.
- [19] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

[20]

### 발명의 효과

- [21] 상기 아크릴계 수지 조성물은 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성이 모두 우수함에 따라, 다양한 성형품, 특히, 전기전자 부품, 자동차 부품 등의 플라스틱 외장 제품에 유용하게 적용될 수 있다.

[22]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [24] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "(메타)아크릴레이트"는 "아크릴레이트"와 "메타크릴레이트" 둘 다 가능함을 의미한다. 또한 "(메타)아크릴산 알킬 에스테르"는 "아크릴산 알킬 에스테르"와 "메타크릴산 알킬 에스테르" 둘 다 가능함을 의미하며, "(메타)아크릴산 에스테르"는 "아크릴산 에스테르"와 "메타크릴산 에스테르" 둘 다 가능함을 의미한다.
- [25] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "치환"이란 적어도 하나의 수소 원자가

할로젠 원자(F, Cl, Br, I), 히드록시기, C1 내지 C20의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아민기, 이미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 에테르기, 카르복실기 또는 그것의 염, 술폰산기 또는 그것의 염, 인산이나 그것의 염, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C2 내지 C20의 알키닐기, C6 내지 C30의 아릴기, C3 내지 C20의 사이클로알킬기, C3 내지 C20의 사이클로알케닐기, C3 내지 C20의 사이클로알키닐기, C2 내지 C20의 헤테로사이클로알킬기, C2 내지 C20의 헤테로사이클로알케닐기, C2 내지 C20의 헤테로사이클로알키닐기, C3 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

- [26] 또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "헤테로"란, 고리기 내에 N, O, S 및 P 중 적어도 하나의 헤테로 원자가 적어도 하나 포함된 것을 의미한다.
- [27] 일 구현예에 따른 아크릴계 수지 조성물은 (A) 이중층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제1 아크릴계 공중합체, (B) 단일층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제2 아크릴계 공중합체, (C) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체, 및 (D) 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 포함할 수 있다.
- [28]
- [29] 이하 일 구현예에 따른 아크릴계 수지 조성물에 포함되는 각 성분에 대하여 구체적으로 살펴본다.
- [30] (A) 코어-셸 구조의 제1 아크릴계 공중합체
- [31] 상기 제1 아크릴계 공중합체는 고무 코어에 셸이 그래프트된 코어-셸 구조를 가질 수 있다.
- [32] 상기 고무 코어는 내부층 및 외부층으로 이루어진 이중층 고무의 구조를 가질 수 있다.
- [33] 상기 이중층 고무는 0.1 내지 0.5  $\mu\text{m}$ 의 평균입경을 가질 수 있고, 구체적으로는 0.1 내지 0.3  $\mu\text{m}$ 의 평균입경을 가질 수 있다. 상기 범위 내의 평균입경을 가진 이중층 고무를 포함하는 제1 아크릴계 공중합체를 사용할 경우, 후술하는 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체와의 굴절율 차이가 적어 은폐력은 낮아지고 착색성이 향상될 수 있으며, 또한 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [34] 상기 내부층은 아크릴계 화합물 및 방향족 비닐 화합물의 공중합체를 포함할 수 있으며, 상기 외부층은 아크릴계 화합물을 포함할 수 있다.
- [35] 상기 내부층 및 상기 외부층을 구성하는 상기 아크릴계 화합물은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르, (메타)아크릴산 에스테르 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 이때 상기 알킬은 C1 내지 C10 알킬일 수 있다. 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르의 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 상기 (메타)아크릴산 에스테르의 예로는 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에

한정되지는 않는다.

- [36] 상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, C1 내지 C10의 알킬 치환 스티렌, 할로겐 치환 스티렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 예로는 o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [37] 상기 이중층 고무는 상기 내부층 10 내지 70 중량% 및 상기 외부층 30 내지 90 중량%로 이루어질 수 있고, 구체적으로는 상기 내부층 10 내지 50 중량% 및 상기 외부층 50 내지 90 중량%로 이루어질 수 있다. 상기 이중층 고무가 상기 비율 범위 내로 이루어질 경우 굴절률 증가에 따라 착색성이 개선되며, 유리전이온도의 상승에 따라 저온 충격 강도의 저하를 방지하여 내충격성 및 착색성이 동시에 개선될 수 있다.
- [38] 상기 고무 코어에 그래프트되는 셀은 불포화 화합물을 포함할 수 있다.
- [39] 상기 불포화 화합물은 방향족 비닐 화합물, 시안화 비닐 화합물, 헤테로 고리 화합물 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으며, 이 중 종계는 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물의 혼합물 또는 공중합체를 사용할 수 있다. 이때 상기 방향족 비닐 화합물 및 상기 시안화 비닐 화합물은 50 내지 80 중량% 및 20 내지 50 중량%로 이루어질 수 있다.
- [40] 상기 방향족 비닐 화합물로는 스티렌, C1 내지 C10 알킬 치환 스티렌, 할로겐 치환 스티렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 예로는 o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌 등을 들 수 있다.
- [41] 상기 시안화 비닐 화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [42] 상기 헤테로 고리 화합물로는 무수말레인산, 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [43] 상기 제1 아크릴계 공중합체는 상기 고무 코어 20 내지 80 중량% 및 상기 셀 20 내지 80 중량%를 포함할 수 있고, 구체적으로는 상기 고무 코어 30 내지 70 중량% 및 상기 셀 30 내지 70 중량%를 포함할 수 있다. 상기 비율 범위 내로 이루어질 경우 아크릴계 수지 조성물의 물성편차가 적고 광택도가 양호하다.
- [44] 상기 제1 아크릴계 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합 또는 괴상중합의 방법으로 제조될 수 있다.
- [45] 상기 제1 아크릴계 공중합체는 상기 제1 아크릴계 공중합체(A), 상기 제2 아크릴계 공중합체(B), 및 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C)의 총량에 대하여 10 내지 50 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 20 내지 40 중량%로 포함될 수 있다. 상기 제1 아크릴계 공중합체가 상기 범위 내로 포함되는 경우 내충격성 및 착색성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [46]

- [47] (B) 코어-셸 구조의 제2 아크릴계 공중합체
- [48] 상기 제2 아크릴계 공중합체는 고무 코어에 셸이 그래프트된 코어-셸 구조를 가질 수 있다.
- [49] 상기 고무 코어는 단일층 고무의 구조를 가질 수 있다.
- [50] 상기 단일층 고무는 0.5 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 평균입경을 가지는 제1 고무와, 0.1 내지 0.3  $\mu\text{m}$ 의 평균입경을 가지는 제2 고무를 포함할 수 있으며, 구체적으로는 상기 제1 고무와 상기 제2 고무를 동일 매트릭스 상에 혼재되어 있는 구조를 가질 수 있다. 상기 제1 고무를 구체적인 평균입경은 0.5 내지 0.7  $\mu\text{m}$  일 수 있으며, 상기 제2 고무를 구체적인 평균입경은 0.1 내지 0.2  $\mu\text{m}$  일 수 있다. 상기 범위 내의 평균입경을 가진 제1 고무와 상기 범위 내의 평균입경을 가진 제2 고무를 혼재되어 있는 제2 아크릴계 공중합체를 사용할 경우, 또한 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [51] 상기 제1 고무와 상기 제2 고무를 9:1 내지 1:9의 중량비로 혼재되어 있을 수 있고, 구체적으로는 8:2 내지 2:8의 중량비로 혼재되어 있을 수 있다. 상기 중량비 범위 내로 혼재되어 있을 경우 내충격성, 유동성 및 착색성이 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [52] 상기 단일층 고무는 아크릴계 화합물을 포함할 수 있다.
- [53] 상기 아크릴계 화합물은 (메타)아크릴산 알킬 에스테르, (메타)아크릴산 에스테르 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 이때 상기 알킬은 C1 내지 C10 알킬일 수 있다. 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르의 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 상기 (메타)아크릴산 에스테르의 예로는 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [54] 상기 고무 코어에 그래프트되는 셸은 불포화 화합물을 포함할 수 있다.
- [55] 상기 불포화 화합물은 방향족 비닐 화합물, 시안화 비닐 화합물, 헤테로 고리 화합물 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으며, 이 중 좋게는 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물의 혼합물 또는 공중합체를 사용할 수 있다. 이때 상기 방향족 비닐 화합물 및 상기 시안화 비닐 화합물은 50 내지 80 중량% 및 20 내지 50 중량%로 이루어질 수 있다.
- [56] 상기 방향족 비닐 화합물로는 스티렌, C1 내지 C10 알킬 치환 스티렌, 할로겐 치환 스티렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 예로는 o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌 등을 들 수 있다.
- [57] 상기 시안화 비닐 화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [58] 상기 헤테로 고리 화합물로는 무수말레인산, 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [59] 상기 제2 아크릴계 공중합체는 상기 고무 코어 20 내지 80 중량% 및 상기 셸

- 20 내지 80 중량%를 포함할 수 있고, 구체적으로는 상기 고무 코어 30 내지 70 중량% 및 상기 셀 30 내지 70 중량%를 포함할 수 있다. 상기 비율 범위 내로 이루어질 경우 아크릴계 수지 조성물의 물성편차가 적고 광택도가 양호하다.
- [60] 상기 제2 아크릴계 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합 또는 괴상중합의 방법으로 제조될 수 있다.
- [61] 상기 제2 아크릴계 공중합체는 상기 제1 아크릴계 공중합체(A), 상기 제2 아크릴계 공중합체(B), 및 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C)의 총량에 대하여 10 내지 30 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 15 내지 25 중량%로 포함될 수 있다. 상기 제2 아크릴계 공중합체가 상기 범위 내로 포함되는 경우 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [62] 상기 제1 아크릴계 공중합체(A)와 상기 제2 아크릴계 공중합체(B)는 80:20 내지 20:80의 중량비로 혼합하여 사용될 수 있고, 구체적으로는 75:25 내지 40:60의 중량비로 혼합하여 사용될 수 있다. 상기 중량비 범위 내로 혼합하여 사용할 경우 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [63]
- [64] (C) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체
- [65] 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체를 사용함으로써, 상기 아크릴계 수지 조성물의 내후성, 내스크래치성 및 표면 광택 특성에 영향을 주지 않으면서 내열성을 개선시킬 수 있다.
- [66] 상기 방향족 비닐 화합물로는  $\alpha$ -메틸 스티렌, 페닐 N-치환 말레이미드 등을 사용할 수 있고, 이들을 단독으로 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [67] 상기 시안화 비닐 화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [68] 상기 내열 공중합체는 상기 방향족 비닐 화합물 50 내지 80 중량% 및 상기 시안화 비닐 화합물 20 내지 50 중량%이 중합되어 형성된 공중합체일 수 있다. 상기 내열 공중합체가 상기 비율 범위 내로 이루어지는 경우 상기 아크릴계 수지 조성물의 착색성, 내충격성 및 내후성이 우수하다.
- [69] 상기 내열 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합 또는 괴상중합의 방법으로 제조될 수 있으며, 중량평균 분자량이 15,000 내지 400,000 g/mol인 것을 사용할 수 있다.
- [70] 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체는 상기 제1 아크릴계 공중합체(A), 상기 제2 아크릴계 공중합체(B), 및 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C)의 총량에 대하여 30 내지 70 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 30 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 상기 내열 공중합체가 상기 범위 내로 포함되는 경우 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.

[71]

[72] (D) 폴리알킬(메타)아크릴레이트

[73] 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 저분자량의 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 사용할 수 있고, 구체적으로는 중량평균 분자량이 20,000 내지 40,000 g/mol 일 수 있고, 더욱 구체적으로는 20,000 내지 30,000 g/mol 일 수 있다. 상기 범위 내의 중량평균 분자량을 가진 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 사용할 경우 내후성, 내스크래치성, 및 표면 광택 특성이 동시에 향상될 수 있다.

[74] 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 알킬(메타)아크릴레이트를 주성분으로 하는 동중 중합체; 알킬아크릴레이트 및 알킬메타크릴레이트의 공중합체 또는 혼합물을 사용할 수 있다. 이때 상기 알킬은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬일 수 있으며, 상기 알킬(메타)아크릴레이트의 구체적인 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[75] 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 알킬(메타)아크릴레이트를 포함하는 원료 단량체를 현탁중합법, 괴상중합법, 유화중합법 등의 공지의 중합법에 의해 중합하여 얻을 수 있다.

[76] 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 상기 제1 아크릴계 공중합체(A), 상기 제2 아크릴계 공중합체(B), 및 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C)의 총량 100 중량부에 대하여 2 내지 4 중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로는 2 내지 3 중량부로 포함될 수 있다. 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트가 상기 범위 내로 포함되는 경우 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.

[77]

[78] (E) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체

[79] 상기 아크릴계 수지 조성물은 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체를 더욱 포함할 수 있다.

[80] 상기 방향족 비닐 화합물로는 스티렌, C1 내지 C10 알킬 치환 스티렌, 할로젠 치환 스티렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 예로는 o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌 등을 들 수 있다.

[81] 상기 시안화 비닐 화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[82] 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체는 상기 방향족 비닐 화합물 50 내지 80 중량% 및 상기 시안화 비닐 화합물 20 내지 50 중량%가 중합되어 형성된 공중합체일 수 있고, 구체적으로는 상기 방향족 비닐 화합물 55 내지 77 중량% 및 상기 시안화 비닐 화합물 23 내지 45 중량%가 중합되어 형성된 공중합체일 수 있다. 상기 공중합체가 상기 비율 범위 내로 이루어지는 경우 상기 아크릴계 수지 조성물의 착색성, 내충격성 및 내후성이 우수하다.

- [83] 상기 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합 또는 괴상중합의 방법으로 제조될 수 있으며, 중량평균 분자량이 15,000 내지 400,000 g/mol인 것을 사용할 수 있다.
- [84] 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체는 상기 제1 아크릴계 공중합체(A), 상기 제2 아크릴계 공중합체(B), 및 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C)의 총량 100 중량부에 대하여 20 내지 60 중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로는 20 내지 50 중량부로 포함될 수 있다. 상기 공중합체가 상기 범위 내로 포함되는 경우 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성의 우수한 물성 밸런스를 얻을 수 있다.
- [85]
- [86] (F) 기타 첨가제
- [87] 상기 아크릴계 수지 조성물은 항균제, 열안정제, 산화방지제, 이형제, 광안정제, 계면활성제, 커플링제, 가소제, 혼화제, 착색제, 안정제, 활제, 정전기방지제, 조색제, 방염제, 내후제, 자외선 흡수제, 자외선 차단제, 핵 형성제, 접착 조제, 접착제 또는 이들의 조합의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [88] 상기 산화방지제로는 페놀형, 포스파이트형, 티오에테르형 또는 아민형 산화방지제를 사용할 수 있으며, 상기 이형제로는 불소 함유 중합체, 실리콘 오일, 스테아린산(stearic acid)의 금속염, 몬탄산(montanic acid)의 금속염, 몬탄산 에스테르 왁스 또는 폴리에틸렌 왁스를 사용할 수 있다. 또한 상기 내후제로는 벤조페논형 또는 아민형 내후제를 사용할 수 있고, 상기 착색제로는 염료 또는 안료를 사용할 수 있으며, 상기 자외선 차단제로는 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ) 또는 카본블랙을 사용할 수 있다. 또한 상기 핵 형성제로는 탈크 또는 클레이를 사용할 수 있다.
- [89] 상기 첨가제는 상기 아크릴계 수지 조성물의 물성을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 포함될 수 있으며, 구체적으로는 상기 제1 아크릴계 공중합체(A), 상기 제2 아크릴계 공중합체(B), 및 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C)의 총량 100 중량부에 대하여 40 중량부 이하로 포함될 수 있으며, 더욱 구체적으로는 0.1 내지 30 중량부로 포함될 수 있다.
- [90]
- [91] 전술한 아크릴계 수지 조성물은 수지 조성물을 제조하는 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 일 구현예에 따른 구성 성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후에, 압출기 내에서 용융 압출하고 펠렛 형태로 제조할 수 있다.
- [92] 다른 일 구현예에 따르면, 전술한 아크릴계 수지 조성물을 성형하여 제조한 성형품을 제공한다. 즉, 상기 아크릴계 수지 조성물을 이용하여 사출 성형, 블로우 성형, 압출 성형, 열 성형 등의 여러 가지 공정에 의해 성형품을 제조할 수 있다. 구체적으로 내후성, 내스크래치성, 표면 광택 특성 및 내열성이 요구되는 성형품, 특히, 전기전자 부품, 자동차 부품 등의 플라스틱 외장 제품에 유용하게 적용될 수 있다.

[93]

**발명의 실시를 위한 형태**

[94] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[95] (실시예)

[96] 일 구현예에 따른 아크릴계 수지 조성물의 제조에 사용되는 각 구성 성분은 다음과 같다.

[97] (A) 제1 아크릴계 공중합체

[98] 부틸아크릴레이트 고무 및 스티렌의 공중합체로 이루어진 내부층과 부틸아크릴레이트 고무로 이루어진 외부층으로 구성된 이중층 고무 50 중량부에, 아크릴로니트릴 33 중량% 및 스티렌 67 중량%의 혼합물 50 중량부가 그래프트되도록 유화 중합하여, 아크릴로니트릴-스티렌-부틸아크릴레이트 그래프트 공중합체를 제조하였다. 이때 상기 이중층 고무의 평균입경은 약  $0.16\mu\text{m}$  이다.

[99] (B) 제2 아크릴계 공중합체

[100] 부틸아크릴레이트 고무 60 중량부에, 아크릴로니트릴 33 중량% 및 스티렌 67 중량%의 혼합물 40 중량부가 그래프트되도록 유화 중합하여, 아크릴로니트릴-스티렌-부틸아크릴레이트 그래프트 공중합체를 제조하였다. 이때 상기 고무는 평균입경이  $0.5\mu\text{m}$  이상인 고무와 평균입경이  $0.2\mu\text{m}$ 인 고무가 혼재되어 있다.

[101] (C) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체

[102] 아크릴로니트릴 30 중량% 및  $\alpha$ -메틸 스티렌 70 중량%로 이루어진 공중합체를 사용하였다. 이때 상기 공중합체의 중량평균 분자량은 약 100,000 g/mol 이다.

[103] (D) 폴리알킬(메타)아크릴레이트

[104] (D-1) 중량평균 분자량이 약 20,000 g/mol인 폴리메틸메타크릴레이트를 사용하였다.

[105] (D-2) 중량평균 분자량이 약 10,000 g/mol인 폴리메틸메타크릴레이트를 사용하였다.

[106] (D-3) 중량평균 분자량이 약 50,000 g/mol인 폴리메틸메타크릴레이트를 사용하였다.

[107] (E) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체

[108] 아크릴로니트릴 32 중량% 및 스티렌 68 중량%로 이루어진 공중합체(SAN)를 사용하였다. 이때 상기 공중합체의 중량평균 분자량은 약 120,000 g/mol 이다.

[109] (F) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(MSAN) 공중합체

[110] 아크릴로니트릴 15 중량%, 스티렌 70 중량%, 및 메틸메타크릴레이트 15 중량%로 이루어진 공중합체를 사용하였다. 이때 상기 공중합체의 중량평균

분자량은 약 145,000 g/mol 이다.

[111] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 7

[112] 상기에서 언급된 구성성분들을 이용하여 하기 표 1에 나타낸 조성으로 각 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 7에 따른 아크릴계 수지 조성물을 제조한다.

[113] 그 제조 방법으로는, 하기 표 1에 나타낸 조성으로 각 성분을 혼합하고, 여기에 공통적으로 활제(조양화성社の HI-LUB B-50) 0.4 중량부, 충격보강제(NIPPON UNICAR社의 L-45) 0.02 중량부, 자외선 안정제(CIBA SPECIALTY CHEMICALS社의 TINUVIN 770DF) 0.5 중량부, 자외선 흡수제(IBA SPECIALTY CHEMICALS社의 TINUVIN 327) 0.5 중량부 및 카본블랙(EVONIK社의 HI50L) 0.5 중량부를 첨가한 후, 용융 및 혼련 압출하여 펠렛을 제조하였다. 압출은 L/D=29, 직경 45mm인 이축압출기를 사용하였고, 바렐 온도는 220°C로 설정하였다.

[114] 이때 상기 활제, 충격보강제, 자외선 안정제, 자외선 흡수제 및 카본블랙의 중량부 단위는 (A) 제1 아크릴계 공중합체, (B) 제2 아크릴계 공중합체, 및 (C) 내열 공중합체의 총량 100 중량부를 기준으로 나타낸 단위이다.

[115]

[116] (시험예)

[117] 상기 제조된 펠렛을 80°C에서 2 시간 동안 건조한 후, 6 oz의 사출능력이 있는 사출성형기를 사용하여, 실린더 온도 240°C 및 금형온도 60°C로 설정하고, ASTM 덤벨(dumb-bell) 시험편으로 사출성형하여 물성시험편을 제조하였다. 상기 제조된 물성시험편은 하기의 방법으로 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[118] 1) IZOD 충격강도: ASTM D256에 따라 측정하였다(시험 두께 1/8").

[119] 2) 내후성: 9cm×5cm×0.2cm 크기의 시험편을 내후성 시험 전과 ATLAS社 Ci5000 WOM 기기를 이용하여 SAE J 1960 조건에 따라 3,000시간을 내후성 시험한 후의 색차( $\Delta E$ ) 및  $\Delta b$ 를 미놀타 CM-2500C 색차계를 이용하여 각각 측정하였다.

[120]  $dE = \sqrt{(dL)^2 + (da)^2 + (db)^2}$

[121] 3) 광택도: UGA UGV-6P DIGITAL VARIABLE GLOSS METER를 이용하여 3,000 시간 동안 60°의 각도에서 측정하였다.

[122] 4) 내스크래치성: JIS K5401을 기준으로 하여 23°C에서 500g의 하중을 두께 3mm, 길이 10mm 및 폭 10mm 시험편을 제조한 후 시험편 표면에 5회씩 가하여 굽힘 정도를 육안으로 판정하였으며, 연필 굽힘 표시가 2회 이상 발생시 연필경도 등급 4B 내지 B까지로 판정하였다.

[123] 5) 내열도: ISO R 306을 기준으로 하여 두께 3 mm, 길이 10mm 및 폭 10 mm 시험편을 제조한 후, 5 kg 하중을 가하여 50°C/hr 속도로 승온 하였을 때 1mm 변형되는 온도를 측정하였다.

[124] 표 1

[Table 1]

항목		실시예				비교예						
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
(A) 제1 아크릴계 공중합체(중량%)		25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
(B) 제2 아크릴계 공중합체(중량%)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
(C) 내열 공중합체(중량%)		40	40	40	60	40	40	40	40	40	-	60
(D) 폴리알킬(메타)아크릴레이트(중량부*)	(D-1)	2	3	4	3	-	-	-	-	-	-	-
	(D-2)	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-
	(D-3)	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-
(E) SAN(중량%)		20	20	20	-	20	20	20	-	10	60	-
(F) MSAN(중량부*)		-	-	-	-	-	-	-	20	10	-	-
충격강도(kgf-cm/cm)		16	16	16	16	16	16	12	12	13	16	12
내후성	$\Delta E$	2.2	2.0	1.7	1.9	6.3	5.9	6.1	3.8	4.6	6.8	5.5
	$\Delta b$	1.5	1.1	0.9	1.0	5.2	4.8	5.0	2.0	2.6	6.0	3.9
광택도(%)		38.9	42.7	45.8	43.6	1.3	8.5	7.7	22.7	16.9	0.9	6.7
연필경도		2B	B	B	B	4B	2B	3B	2B	2B	4B	4B
내열도(°C)		104	104	104	105	104	104	100	103	103	98	106

[125] \* 중량부: (A) 제1 아크릴계 공중합체, (B) 제2 아크릴계 공중합체, (C) 내열 공중합체 및 (E) SAN의 총량 100 중량부를 기준으로 나타낸 함량 단위이다.

[126] 상기 표 1을 통하여, 일 구현예에 따라 (A) 이중층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제1 아크릴계 공중합체, (B) 단일층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제2 아크릴계 공중합체, (C) 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체, 그리고 (D) 저분자량을 가진 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 포함하는 실시예 1 내지 4의 경우, 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 사용하지 않거나 일 구현예에 따른 중량평균 분자량 범위를 벗어난 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 사용한 비교예 1 내지 7의 경우와 비교하여, 내충격성, 내후성, 표면 광택 특성, 내스크래치성 및 내열성이 모두 우수함을 확인할 수 있다.

- [127] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

## 청구범위

- [청구항 1] (A) 이중층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제1 아크릴계 공중합체;  
 (B) 단일층 고무를 포함하는 코어-셸 구조의 제2 아크릴계 공중합체;  
 (C)  $\alpha$ -메틸 스티렌, 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 조합을 포함하는 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체; 및  
 (D) 20,000 내지 30,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가진 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 포함하는 아크릴계 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
 상기 아크릴계 수지 조성물은  
 상기 제1 아크릴계 공중합체(A) 10 내지 50 중량%;  
 상기 제2 아크릴계 공중합체(B) 10 내지 30 중량%;  
 상기 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 내열 공중합체(C) 30 내지 70 중량%; 및  
 상기 (A), (B) 및 (C) 성분의 총량 100 중량부에 대하여 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트(D) 2 내지 4 중량부를 포함하는 것인 아크릴계 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
 상기 이중층 고무는 0.1 내지 0.5  $\mu\text{m}$ 의 평균입경을 가지는 것인 아크릴계 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
 상기 이중층 고무는 아크릴계 화합물과 방향족 비닐 화합물의 공중합체를 포함하는 내부층, 및 아크릴계 화합물을 포함하는 외부층을 포함하는 것인 아크릴계 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
 상기 단일층 고무는 0.5 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 평균입경을 가지는 제1 고무와, 0.1 내지 0.3  $\mu\text{m}$ 의 평균입경을 가지는 제2 고무를 포함하는 것인 아크릴계 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
 상기 단일층 고무는 아크릴계 화합물을 포함하는 것인 아크릴계

수지 조성물.

[청구항 7]

제1항에 있어서,  
상기 제1 아크릴계 공중합체(A)와 상기 제2 아크릴계  
공중합체(B)는 80:20 내지 20:80의 중량비로 포함되는 것인  
아크릴계 수지 조성물.

[청구항 8]

제1항에 있어서,  
상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트(D)는 상기 (A), (B) 및 (C)  
성분의 총량 100 중량부에 대하여 2 내지 3 중량부로 포함되는  
것인 아크릴계 수지 조성물.

[청구항 9]

제1항에 있어서,  
상기 아크릴계 수지 조성물은 (E) 방향족 비닐 화합물과 시안화  
비닐 화합물의 공중합체를 더 포함하고,  
상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌,  
p-에틸 스티렌, 할로젠 치환 스티렌, 또는 이들의 조합을 포함하는  
것인 아크릴계 수지 조성물.

[청구항 10]

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 아크릴계 수지 조성물을  
이용하여 제조된 성형품.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2011/006969**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C08L 51/04(2006.01)i, C08L 33/04(2006.01)i, C08L 25/08(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 51/04; C08L 25/00; C08F 279/04; C08L 55/02; C08F 2/22; C08F 212/04; C08L 33/12; C08L 71/02; C08L 9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: heat resistant acrylic resin composition, graft acrylic resin, double layered rubber core, heat resistant copolymer, alpha-methyl styrene, N-phenylmaleimide

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 7557159 B1 (LEE, J. et al.) 07 July 2009 See abstract, columns 2-3, the claims.	1-4,6-8,10 5,9
Y A	KR 10-2010-0002408 A (LG CHEM. LTD.) 07 January 2010 See abstract, paragraphs [0009]-[0014], paragraphs [0025]-[0047].	1-4,6,7,10 5,8,9
Y	KR 10-2004-0011905 A (LG CHEM. LTD.) 11 February 2004 See abstract, pages 12-2, 12-3.	1-4,6-8,10
Y	KR 10-2010-0043303 A (LG CHEM. LTD.) 29 April 2010 See abstract, paragraphs [0022]-[0046].	1-4,6-8,10
A	KR 10-0585942 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 01 June 2006 See the entire document.	1-10
A	KR 10-0433572 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 02 June 2004 See the entire document.	1-10
A	KR 10-0282964 B1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 02 March 2001 See the entire document.	1-10

 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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 APRIL 2012 (25.04.2012)

Date of mailing of the international search report

**01 MAY 2012 (01.05.2012)**

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office  
 Government Complex-Daejeon, 139 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/KR2011/006969**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 7557159 B2	07.07.2009	CN 100549088 C	14.10.2009
		CN 1934189 A	21.03.2007
		CN 1934189 C0	21.03.2007
		EP 1831306 A1	12.09.2007
		EP 1831306 A4	19.11.2008
		EP 1831306 B1	29.12.2010
		KR 10-0702437 B1	03.04.2007
		KR 10-0702438 B1	03.04.2007
		US 2006-0167179 A1	27.07.2006
		WO 2006-071097 A1	06.07.2006
KR 10-2010-0002408 A	07.01.2010	NONE	
KR 10-2004-0011905 A	11.02.2004	NONE	
KR 10-2010-0043303 A	29.04.2010	NONE	
KR 10-0585942 B1	01.06.2006	NONE	
KR 10-0433572 B1	02.06.2004	NONE	
KR 10-0282964 B1	02.03.2001	CN 1081196 C	20.03.2002
		CN 1122141 A	08.05.1996
		CN 1122141 C0	08.05.1996
		EP 0688798 A1	27.12.1995
		EP 0688798 A4	17.01.1996
		EP 0688798 B1	18.08.1999
		EP 0688798 B2	27.08.2003
		JP 07-206938 A	08.08.1995
		JP 07-268153 A	17.10.1995
		JP 08-048840 A	20.02.1996
		JP 08-073701 A	19.03.1996
		JP 2999944 B2	17.01.2000
		JP 3297180 B2	02.07.2002
		JP 3422847 B2	30.06.2003
		JP 3428130 B2	22.07.2003
US 05948879A A	07.09.1999		
WO 95-18837 A1	13.07.1995		

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
  
**C08L 51/04(2006.01)i, C08L 33/04(2006.01)i, C08L 25/08(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
C08L 51/04; C08L 25/00; C08F 279/04; C08L 55/02; C08F 2/22; C08F 212/04; C08L 33/12; C08L 71/02; C08L 9/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: heat resistant acrylic resin composition, graft acrylic resin, double layered rubber core, heat resistant copolymer, alpha-methyl styrene, N-phenylmaleimide

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y A	US 7557159 B2 (LEE, J. et al.) 2009.07.07 초록, 컬럼 2-3, 청구항 참조.	1-4, 6-8, 10 5, 9
Y A	KR 10-2010-0002408 A (LG CHEM. LTD.) 2010.01.07 초록, [0009]-[0014] 단락, [0025]-[0047] 단락 참조.	1-4, 6, 7, 10 5, 8, 9
Y	KR 10-2004-0011905 A (LG CHEM. LTD.) 2004.02.11 초록, 12-2, 12-3 페이지 참조.	1-4, 6-8, 10
Y	KR 10-2010-0043303 A (LG CHEM. LTD.) 2010.04.29 초록, [0022]-[0046] 단락 참조.	1-4, 6-8, 10
A	KR 10-0585942 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 2006.06.01 문서 전체 기재 참조.	1-10
A	KR 10-0433572 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 2004.06.02 문서 전체 기재 참조.	1-10
A	KR 10-0282964 B1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 2001.03.02 문서 전체 기재 참조.	1-10

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      “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌      “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌      “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌      “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌  
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2012년 04월 25일 (25.04.2012)	국제조사보고서 발송일 <b>2012년 05월 01일 (01.05.2012)</b>
--	--

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 정두영 전화번호 82-42-481-8699
--	-----------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 7557159 B2	2009.07.07	CN 100549088 C	2009.10.14
		CN 1934189 A	2007.03.21
		CN 1934189 C0	2007.03.21
		EP 1831306 A1	2007.09.12
		EP 1831306 A4	2008.11.19
		EP 1831306 B1	2010.12.29
		KR 10-0702437 B1	2007.04.03
		KR 10-0702438 B1	2007.04.03
		US 2006-0167179 A1	2006.07.27
		WO 2006-071097 A1	2006.07.06
KR 10-2010-0002408 A	2010.01.07	없음	
KR 10-2004-0011905 A	2004.02.11	없음	
KR 10-2010-0043303 A	2010.04.29	없음	
KR 10-0585942 B1	2006.06.01	없음	
KR 10-0433572 B1	2004.06.02	없음	
KR 10-0282964 B1	2001.03.02	CN 1081196 C	2002.03.20
		CN 1122141 A	1996.05.08
		CN 1122141 C0	1996.05.08
		EP 0688798 A1	1995.12.27
		EP 0688798 A4	1996.01.17
		EP 0688798 B1	1999.08.18
		EP 0688798 B2	2003.08.27
		JP 07-206938 A	1995.08.08
		JP 07-268153 A	1995.10.17
		JP 08-048840 A	1996.02.20
		JP 08-073701 A	1996.03.19
		JP 2999944 B2	2000.01.17
		JP 3297180 B2	2002.07.02
JP 3422847 B2	2003.06.30		
JP 3428130 B2	2003.07.22		
US 05948879A A	1999.09.07		
WO 95-18837 A1	1995.07.13		