

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 7월 9일 (09.07.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/141819 A1

(51) 국제특허분류:

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08F 279/04 (2006.01)

C08F 279/06 (2006.01)

권기혜 (KWON, Keehae); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 홍재근 (HONG, Jaekeun); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울시 강남구 논현로85길 70, 13층, Seoul (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/018647

(22) 국제출원일:

2019년 12월 27일 (27.12.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0174201 2018년 12월 31일 (31.12.2018) KR

(71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 05551 서울시 송파구 올림픽로 300, Seoul (KR).

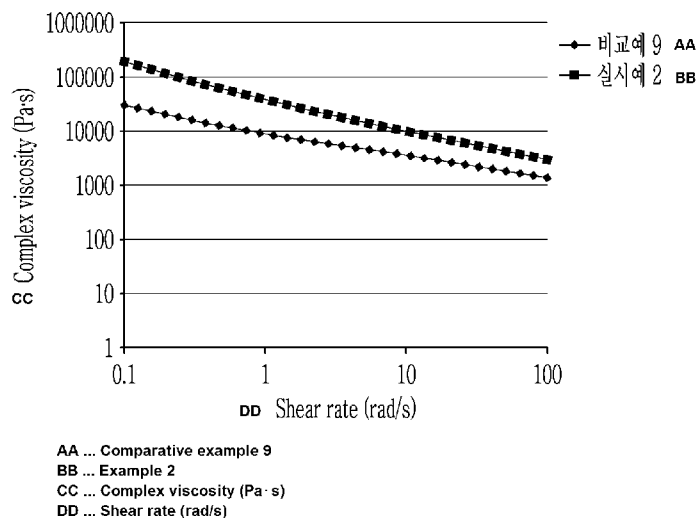
(72) 발명자: 정희윤 (JEONG, Heeyun); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 박정은 (PARK, Jung-eun); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR).

(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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(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, the thermoplastic resin composition comprising, with respect to 100 parts by weight of a base resin comprising (A) 65 to 85% by weight of a branched polycarbonate resin; (B) 10 to 30% by weight of a polycyclohexylenedimethylene terephthalate resin; and (C) 1 to 5% by weight of an acrylonitrile-butadiene-styrene graft copolymer; (D) 7 to 11 parts by weight of a methylmethacrylate-butadiene-styrene copolymer; (E) 2 to 6 parts by weight of a reactive oligomer; and (F) 0.1 to 1 parts by weight of a fluorinated polyolefin-based resin.

(57) 요약서: (A) 분지형(branched) 폴리카보네이트 수지 65 내지 85 중량%; (B) 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 10 내지 30 중량%; 및 (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체 1 내지 5 중량%를 포함하는 기초수지 100 중량부에 대해, (D) 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 7 내지 11 중량부; (E) 반응성 올리고머 2 내지 6 중량부; 및 (F) 불소화 폴리올레핀계 수지 0.1 내지 1 중량부를 포함하는 열가소성 수지 조성물, 및 이를 이용한 성형품에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

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))

명세서

발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품 기술분야

- [1] 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 자동차 외장재, 예를 들어 자동차 스포일러 등의 부품을 제조하기 위한 성형 방법 중 블로우 성형법(blow molding)이 사용되고 있으며, 주로 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지가 블로우 성형용 소재로 사용되고 있다.
- [3] 최근 자동차 부품의 대형화, 경량화 추세로 인해 자동차 외장재의 내열성이 강화되는 추세이며, 이에 따라 낮은 내열성을 나타내는 ABS 수지 대신 내열성이 비교적 우수한 폴리카보네이트 수지를 이용하는 방안이 고려되고 있다.
- [4] 폴리카보네이트 수지는 엔지니어링 플라스틱 중 하나로서 플라스틱 산업에서 폭넓게 사용되고 있는 재료이며, 비스페놀-A와 같은 벌크한 분자 구조에 의해 유리전이온도(Tg)가 약 150°C에 이르는 높은 내열도를 나타내는 소재이다. 또한, 폴리카보네이트 수지는 내충격성 및 타 수지와의 상용성 등이 우수한 장점이 있다.
- [5] 그러나, 폴리카보네이트 수지만을 사용할 경우 유동성이 낮아 성형성이 저하될 수 있으므로, 결정화 속도가 빠른 폴리에스테르 수지와의 열로이(alloy)를 통해 성형성을 보완할 수 있다.
- [6] 이와 같은 폴리카보네이트/폴리에스테르(PC/Polyester) 열로이는 ABS 수지 대비 높은 내열성뿐만 아니라 우수한 외관특성과 성형성을 가질 수 있으므로, 자동차 외장재 분야의 내열성 강화 요구에 부합할 수 있다.
- [7] 단, PC/Polyester 열로이를 블로우 성형용 소재로 적용할 경우, 폴리에스테르 수지가 용점(melting point) 이상에서 점도가 급격히 감소하는 특성으로 인해 PC/Polyester 열로이의 블로우 성형시 용융 수지의 자체 중량에 의해 패리슨(parison)이 의도치 않게 늘어지는 현상(draw down, 이하, '드로우 다운'이라 함)이 발생할 우려가 있다. 예를 들어 폴리에스테르 수지로 널리 사용되는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지를 이용하여 PC/Polyester 열로이를 제조할 경우, 전술한 드로우 다운이 발생할 우려가 있다.
- [8] 따라서, 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 기존 ABS 수지 대비 우수한 내열성을 만족하는 동시에, 기존에 알려진 PC/Polyester 열로이 대비 블로우 성형시 드로우 다운이 발생하지 않아 우수한 성형성을 나타내는 열가소성 수지 조성물의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 내열성 및 블로우 성형성이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 일 구현예에 따르면, (A) 분지형(branched) 폴리카보네이트 수지 65 내지 85 중량%; (B) 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 10 내지 30 중량%; 및 (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체 1 내지 5 중량%를 포함하는 기초수지 100 중량부에 대해 (D) 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 7 내지 11 중량부; (E) 반응성 올리고머 2 내지 6 중량부; 및 (F) 불소화 폴리올레핀계 수지 0.1 내지 1 중량부를 포함하는 열가소성 수지 조성물이 제공된다.
- [11] 상기 (F) 불소화 폴리올레핀계 수지는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴플루오로라이드 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [12] 상기 (F) 불소화 폴리올레핀계 수지는 캐리어(carrier) 수지로 피복되어 캡슐(capsule)화되어 있거나, 캐리어 수지에 분산되어 있을 수 있다.
- [13] 상기 캐리어 수지는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지를 포함할 수 있다.
- [14] 상기 (B) 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 고유점도는 0.7 내지 0.8 dL/g 일 수 있다.
- [15] 상기 (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및 아크릴로니트릴과 스티렌이 상기 코어에 그라프트 중합되어 형성된 셸을 포함할 수 있다.
- [16] 상기 (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체 100 중량%를 기준으로 상기 코어 50 내지 70 중량%를 포함할 수 있다.
- [17] 상기 (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체는 상기 부타디엔계 고무질 중합체의 평균 입경이 200 내지 500 nm일 수 있다.
- [18] 상기 (D) 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및 메틸메타크릴레이트 및/또는 스티렌이 상기 코어에 그라프트 중합되어 형성된 셸을 포함할 수 있다.
- [19] 상기 (D) 메틸메타크릴레이트 부타디엔-스티렌 공중합체 100 중량%를 기준으로 상기 코어 40 내지 60 중량%를 포함할 수 있다.
- [20] (E) 상기 반응성 올리고머는 에폭시기, 및 (메트)아크릴기 중에서 선택되는 반응성기를 포함하는 1종 이상의 단량체가 중합된 것일 수 있다.
- [21] 상기 에폭시기를 포함하는 단량체는 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [22] 상기 (메트)아크릴기를 포함하는 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴산, 에틸 아크릴산, 프로필 아크릴산, 부틸 아크릴산, 메틸 메타크릴산,

에틸 메타크릴산, 프로필 메타크릴산, 부틸 메타크릴산, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

- [23] 상기 반응성 올리고머는 글리시딜 메타크릴레이트-에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체일 수 있다.
- [24] 상기 열가소성 수지 조성물은 난연제, 핵제, 커플링제, 가소제, 활제, 항균제, 이형제, 산화 방지제, 자외선 안정제, 정전기 방지제, 안료, 염료 중에서 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [25] 한편, 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물을 이용한 성형품이 제공될 수 있다.

발명의 효과

- [26] 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품은 우수한 내열성 및 블로우 성형성을 가짐에 따라 블로우 성형을 통해 제조되는 여러 가지 제품에 광범위하게 적용될 수 있으며, 특히, 자동차 외장재 등의 용도에 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 실시예 2와 비교예 9에 따른 열가소성 수지 조성물의 약 260°C에서의 전단속도(shear rate) - 복합 점도(complex viscosity) 그래프를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

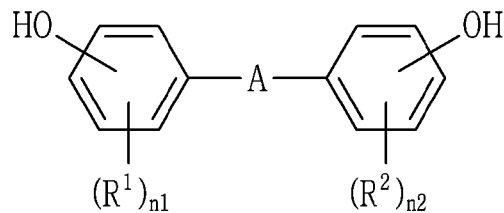
- [28] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 첨부된 청구범위에 의해 정의될 뿐이다.
- [29] 본 발명에 있어서 특별히 언급하지 않는 한 고무질 중합체의 평균 입경이란 체적평균 직경이고, 동적 광산란(dynamic light scattering) 분석장비를 이용하여 측정된 Z-평균 입경을 의미한다.
- [30] 일 구현예에 따르면, (A) 분지형(branched) 폴리카보네이트 수지 65 내지 85 중량%; (B) 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 10 내지 30 중량%; 및 (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 1 내지 5 중량%를 포함하는 기초수지 100 중량부에 대해, (D) 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 7 내지 11 중량부; (E) 반응성 올리고머 2 내지 6 중량부; 및 (F) 불소화 폴리올레핀계 수지 0.1 내지 1 중량부를 포함하는 열가소성 수지 조성물이 제공된다.
- [31] 이하, 상기 열가소성 수지 조성물에 포함되는 각 성분에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [32] **(A) 분지형 폴리카보네이트 수지**
- [33] 분지형 폴리카보네이트 수지는 카보네이트 결합을 가진 분지형

폴리에스테르로서, 수지 조성물 분야에서 이용 가능한 임의의 분지형 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다. 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물은 분지형 폴리카보네이트 수지를 포함함으로써, 선형 폴리카보네이트 수지 대비 블로우 성형 시 드로우 다운이 발생하는 것을 개선할 수 있다.

- [34] 예컨대, 상기 분지형 폴리카보네이트 수지는 트리멜리틱 무수물, 트리멜리틱산 등과 같은 다관능성 방향족 화합물을 하기 화학식 1로 표시되는 디페놀류 및 포스젠, 할로젠산 에스테르, 탄산 에스테르 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물과 반응시켜 제조될 수 있다.

[35] [화학식 1]

[36]



[37] 상기 화학식 1에서,

- [38] A는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C5 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C5 알킬리덴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 할로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C6 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C6 사이클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C10 사이클로알킬리덴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕실렌기, 할로젠산 에스테르기, 탄산 에스테르기, CO, S 및 SO₂로 이루어진 군에서 선택되는 연결기이며, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기이며, n₁ 및 n₂는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[39] 상기 화학식 1로 표시되는 디페놀류는 2종 이상이 조합되어 분지형 폴리카보네이트 수지의 반복단위를 구성할 수도 있다.

[40] 상기 분지형 폴리카보네이트 수지는 2종 이상의 디페놀류로부터 제조된 공중합체의 혼합물일 수 있다.

[41] 상기 분지형 폴리카보네이트 수지는 기초 수지 100 중량% 중 65 내지 85 중량% 포함될 수 있으며, 예를 들어 70 내지 85 중량%로 포함될 수 있다. 상기 분지형 폴리카보네이트 수지가 65 중량% 미만인 경우에는 내열성, 내충격성, 기계적 강도 등 열가소성 수지 조성물의 제반 물성이 저하될 우려가 있고, 85 중량%를 초과하는 경우에는 유동성이 떨어져 성형성이 저하될 수 있다.

[42] 상기 분지형 폴리카보네이트 수지는 ASTM D1238에 따라 300°C, 1.2 kg 하중 조건에서 측정한 용융흐름지수(melt flow index)가 예를 들어 1 내지 50 g/10min, 예를 들어 1 내지 30 g/10min, 예를 들어 1 내지 20 g/10min, 예를 들어 1 내지 10

g/10min, 예를 들어 1 내지 5 g/10min, 예를 들어 1 내지 3 g/10min, 예를 들어 1 내지 2.5 g/10min일 수 있다. 상기 범위 내의 용융흐름지수를 갖는 분지형 폴리카보네이트 수지를 사용할 경우 우수한 내충격성 및 성형성을 얻을 수 있다.

- [43] 단, 일 구현예가 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 분지형 폴리카보네이트 수지는 용융흐름지수가 서로 다른 2 이상의 분지형 폴리카보네이트 수지들을 혼합하여 사용할 수도 있다. 서로 다른 유동지수의 분지형 폴리카보네이트 수지를 혼합하여 사용함으로써 열가소성 수지 조성물이 원하는 유동성을 갖도록 조절하기 용이하다.

[44] **(B) 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지**

- [45] 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지는 방향족 폴리에스테르 수지로서, 전술한 분지형 폴리카보네이트 수지와 블렌드되어 열가소성 수지 조성물의 내열성과 성형성을 보완하는 기능을 수행한다.

- [46] 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지는 고분자 주쇄에 지방족 고리 구조가 포함되어 있으므로, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 등과 같은 일반적인 폴리에스테르 수지 대비 높은 용점을 갖는다.

- [47] 예를 들어, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지는 적어도 260°C를 초과하는 용점을 나타내며, 예를 들어 270 내지 300°C, 예를 들어 280 내지 290°C의 용점을 나타낼 수 있다. 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지가 상기 범위 내의 용점을 나타냄으로써, 열가소성 수지 조성물의 블로우 성형시 가공 온도를 약 260°C 가량으로 설정하더라도 예기치 못한 드로우 다운이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

- [48] 상기 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지는 α -클로로페놀을 사용하여 35°C에서 측정한 고유점도 $[\eta]$ 가 0.4 내지 1.5 dL/g 일 수 있으며, 예를 들어 0.5 내지 1.2 dL/g, 예를 들어 0.7 내지 0.8 dL/g 일 수 있다. 상기 범위 내에서, 열가소성 수지 조성물이 우수한 내열성과 성형성을 나타낼 수 있다.

- [49] 일 구현예에서, 상기 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지는 기초 수지 100 중량% 중 10 내지 30 중량%, 예를 들어 12 내지 28 중량% 포함될 수 있다. 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지가 10 중량% 미만인 경우에는 열가소성 수지 조성물의 유동성이 떨어져 성형성이 저하될 수 있고, 30 중량%를 초과하는 경우에는 내열성이 저하될 우려가 있다.

[50] **(C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체**

- [51] 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 열가소성 수지 조성물에 내충격성을 부여한다. 일 구현예에서, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 분지형 폴리카보네이트 수지와의 상용성이 우수하여 분지형 폴리카보네이트 수지 연속상에서 우수한 분산성을 나타낸다. 따라서, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 분지형 폴리카보네이트 수지 연속상에 입자 형태로 분산되어 존재할 수 있다.

- [52] 일 구현예에서, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체 성분으로 된 중심부(코어, core)에 아크릴로니트릴과 스티렌을 그래프트 중합 반응시켜 셸(shell)을 형성한 코어-셸(core-shell) 구조를 가질 수 있다.
- [53] 코어를 구성하는 고무질 중합체 성분은 특히 저온에서의 내충격성을 향상시키며, 셸 성분은 계면 장력을 낮추어 계면에서의 접착력을 향상시킬 수 있다.
- [54] 일 구현예에 따른 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체에 스티렌과 아크릴로니트릴을 첨가하고 유화중합, 괴상중합 등 통상의 중합방법을 통해 그래프트 공중합함으로써 제조될 수 있다.
- [55] 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.
- [56] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체의 평균 입경이 예를 들어 200 내지 500 nm 일 수 있다.
- [57] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 100 중량%을 기준으로, 상기 부타디엔계 고무질 중합체 코어는 50 내지 70 중량%로 포함될 수 있다. 한편, 상기 셸 100 중량%를 기준으로, 상기 스티렌은 60 내지 80 중량%, 상기 아크릴로니트릴은 20 내지 40 중량%로 포함될 수 있다.
- [58] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 기초 수지 100 중량% 중 1 내지 5 중량%, 예를 들어 1 내지 4 중량%, 예를 들어 1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [59] 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체가 1 중량% 미만이면 열가소성 수지 조성물의 내충격성이 저하될 우려가 있고, 5 중량%를 초과하면 내열성 및 성형품 외관이 저하될 우려가 있다.
- [60] **(D) 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체**
- [61] 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체는 전술한 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체와 함께 열가소성 수지 조성물에 내충격성을 부여한다. 일 구현예에서, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체는 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 연속상에서 우수한 분산성을 나타낸다. 따라서, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체는 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 연속상에 입자 형태로 분산되어 존재할 수 있다.
- [62] 일 구현예에서, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체 성분으로 된 중심부(코어, core)에 메틸메타크릴레이트 및/또는 스티렌을 그래프트 중합 반응시켜 셸(shell)을 형성한 코어-셸(core-shell) 구조를

가질 수 있다. 즉, 일 구현예에 따른 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체는 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체일 수 있다.

- [63] 일 구현예에 따른 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체에 메틸메타크릴레이트 및/또는 스티렌을 첨가하고 유화중합, 괴상중합 등 통상의 중합방법을 통해 그래프트 공중합체로써 제조될 수 있다.
- [64] 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.
- [65] 상기 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 100 중량%에 대하여, 상기 부타디엔계 고무질 중합체 코어는 40 내지 60 중량%로 포함될 수 있다. 한편, 상기 셀 100 중량%를 기준으로, 상기 메틸메타크릴레이트는 70 내지 100 중량%, 상기 스티렌은 0 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [66] 상기 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체의 평균 입경이 200 내지 400 nm인 것이 바람직하며, 예를 들어 220 내지 380 nm인 것이 효과적일 수 있다. 부타디엔계 고무질 중합체의 평균 입경이 200 nm 미만일 경우에는 내충격성이 감소할 우려가 있으며, 400 nm를 초과일 경우에는 성형품 외관이 저하될 우려가 있다.
- [67] 상기 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체는 기초 수지 100 중량부에 대해 7 내지 11 중량부, 예를 들어 8 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [68] 상기 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체가 7 중량부 미만이면 열가소성 수지 조성물의 내충격성이 저하될 우려가 있고, 11 중량부를 초과하면 내열성 및 성형품 외관이 저하될 우려가 있다.
- [69] **(E) 반응성 올리고머**
- [70] 반응성 올리고머는 분지형 폴리카보네이트 수지와 폴리아이솔로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 간의 상용성을 보강함으로써, 열가소성 수지 조성물의 유동성과 내충격성을 향상시키는 역할을 할 수 있다. 반응성 올리고머는 적어도 하나 이상의 반응성기를 포함하는 분자량 500 g/mol 이상의 올리고머일 수 있다. 예컨대, 상기 반응성 올리고머의 분자량은 500 g/mol 내지 20,000 g/mol 일 수 있다.
- [71] 상기 반응성기는 에폭시기 및 (메트)아크릴기 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 이때, 상기 (메트)아크릴기의 예로는 메타크릴산기, 아크릴산기, 메타크릴레이트기 또는 아크릴레이트기 등을 들 수 있다.
- [72] 상기 반응성 올리고머에 있어서, 반응성기의 비율은 전체 반응성 올리고머에 대하여 1 내지 20 몰%, 예를 들어 3 내지 15 몰%일 수 있다. 반응성기의 비율이 상기 범위를 만족할 경우, 유동성 및 내충격성이 우수한 열가소성 수지 조성물을

얻을 수 있다.

- [73] 예를 들어, 상기 반응성 올리고머는 에폭시기, 및 (메트)아크릴기 중에서 선택되는 반응성기를 포함하는 1종 이상의 단량체가 중합된 것일 수 있다.
- [74] 에폭시기를 포함하는 단량체로는 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트 등이 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [75] (메타)아크릴기를 포함하는 단량체로는, 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴산, 에틸 아크릴산, 프로필 아크릴산, 부틸 아크릴산, 메틸 메타크릴산, 에틸 메타크릴산, 프로필 메타크릴산, 부틸 메타크릴산, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [76] 예를 들어, 상기 반응성 올리고머는 서로 다른 반응성기를 갖는 2 이상의 단량체가 공중합된 것일 수 있다. 또는, 상기 반응성 올리고머는 상기와 같은 반응성기를 갖는 단량체 1종 이상과, 다른 단량체가 공중합된 것일 수도 있다. 상기 다른 단량체로는, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [77] 예를 들어, 상기 반응성 올리고머는 글리시딜 메타크릴레이트-에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [78] 상기 반응성 올리고머는 상기 단량체들을 중합하여 제조될 수 있으며, 상기 중합은 유화중합, 현탁중합, 괴상중합 등의 공지의 중합 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [79] 상기 반응성 올리고머는 기초 수지 100 중량부에 대해 2 내지 6 중량부, 예를 들어 3 내지 5 중량부로 포함될 수 있다. 반응성 올리고머의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 열가소성 수지 조성물의 유동성 및 내충격성이 더욱 향상될 수 있다.
- [80] **(F) 불소화 폴리올레핀계 수지**
- [81] 불소화 폴리올레핀계 수지는 전단율(shear rate)이 낮은 영역에서 열가소성 수지 조성물 내 고분자 사슬의 슬립(slip)을 방지하는 역할을 수행한다. 이에 따라 불소화 폴리올레핀계 수지를 포함하는 열가소성 수지 조성물은 블로우 성형시 드로우 다운을 방지하고 우수한 다이 스웰(die swell) 특성을 나타낼 수 있게 된다.
- [82] 일 구현예에서, 상기 불소화 폴리올레핀계 수지는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴플루오로라이드 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [83] 상기 불소화 폴리올레핀계 수지는, 예를 들어 섬유 형성(fibril forming) 플루오로폴리머, 또는 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 비섬유형성(non-fibril

forming) 플루오로폴리머를 포함할 수 있다. 예를 들어, 불소화 폴리올레핀계 수지는 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 비섬유형성(non-fibril forming) 플루오로폴리머일 수 있다.

[84] 한편, 일 구현예에 따른 불소화 폴리올레핀계 수지는 캐리어 수지로 피복되어 캡슐화되어 있을 수도 있고, 캐리어 수지에 분산되어 존재할 수도 있다. 상기 캐리어 수지는 경질 공중합체 수지일 수 있다.

[85] 한편, 상기 불소화 폴리올레핀계 수지는 캡슐화되어 있지 않고 단독으로 사용할 수도 있으나, 캡슐화될 경우 총 100 중량%를 기준으로 캐리어 수지는 0 초과 70 중량% 이하, 불소화 폴리올레핀계 수지는 30 중량% 이상 100 중량% 미만 포함되어 있을 수 있다.

[86] 일 구현예에서, 상기 캐리어 수지는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지를 포함할 수 있다.

[87] 이와 같이 캐리어 수지로 피복되어 캡슐화된 불소화 폴리올레핀계 수지는 불소화 폴리올레핀계 수지 존재 하에서 예를 들어, 물에 불소화 폴리올레핀계 수지를 분산시킨 상태에서 캐리어 수지를 중합하여 제조될 수 있다. 이와 같이 캡슐화되어 있는 불소화 폴리올레핀계 수지를 사용할 경우, 상기 불소화 폴리올레핀계 수지가 열가소성 수지 조성물 내에 더욱 용이하게 분산될 수 있다.

[88] 한편, 상기 불소화 폴리올레핀계 수지는 캐리어 수지와 소정의 방법으로 미리 블렌드(blend)된 마스터 배치(master batch) 형태로도 사용될 수 있다.

[89] 한편, 상기 불소화 폴리올레핀계 수지는 기초 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 1 중량부, 예를 들어 0.1 내지 0.8 중량부, 예를 들어 0.1 내지 0.6 중량부, 예를 들어 0.2 내지 0.6 중량부로 포함될 수 있다. 불소화 올레핀계 수지 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 열가소성 수지 조성물의 블로우 성형시 드로우 다운이 방지되고 다이 스웰 특성이 향상됨으로써 우수한 성형성을 나타낼 수 있다.

[90] **(G) 기타 첨가제**

[91] 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 성분 (A) 내지 (F) 외에도, 내열성 및 성형성을 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.

[92] 구체적으로, 상기 첨가제로서는, 난연제, 핵제, 커플링제, 가소제, 활제, 항균제, 이형제, 산화 방지제, 자외선 안정제, 정전기 방지제, 안료, 염료 등이 사용될 수 있고 이들은 단독으로 혹은 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[93] 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.

[94] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 열가소성 수지 조성물을 제조하는 공지의 방법에 의해서 제조될 수 있다.

[95] 예를 들어, 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 본 발명의 구성 성분과 기타

첨가제들을 동시에 혼합한 후 압출기 내에서 용융 혼련하는 방법에 의하여 펠렛의 형태로 제조될 수 있다.

- [96] 본 발명의 일 실시예에 의한 성형품은 상술한 열가소성 수지 조성물로부터 제조될 수 있다. 상기 성형품은 전술한 열가소성 수지 조성물에 기인한 우수한 내열성과 성형성을 갖는다. 상기 성형품은 사출 성형, 이중사출 성형, 블로우 성형, 압출 성형, 열 성형 등 당해 기술 분야에 공지된 다양한 방법으로 제조할 수 있으나, 특히 블로우 성형으로 제조될 수 있으며, 자동차 외장재 등의 용도에 유용하게 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

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

[98] **실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 9**

- [99] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 9의 열가소성 수지 조성물은 하기 표 1에 기재된 성분 함량비에 따라 제조되었다.

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

- [101] 표 1에 기재된 성분을 건식 혼합하고 이축 압출기(L/D=29, $\phi=45\text{mm}$)의 공급부에 정량적으로 연속 투입하여 용융/혼련하였다. 이 때, 이축 압출기의 배럴 온도는 280°C로 설정하였다. 이어서 이축 압출기를 통해 펠렛화된 열가소성 수지 조성물을 약 100°C에서 약 2시간 동안 건조한 후, 실린더 온도 약 280°C, 금형 온도 약 60°C로 설정한 6 oz 사출 성형기를 사용하여 물성 평가용 시편을 사출하였다.

- [102] [Table 1]

구분	실시 예1	실시 예2	비교 예1	비교 예2	비교 예3	비교 예4	비교 예5	비교 예6	비교 예7	비교 예8	비교 예9
(A)	73	83	73	73	83	83	83	83	-	73	73
(A')	-	-	-	-	-	-	-	-	73		-
(B)	25	15	25	25	15	15	15	15	25	25	-
(B')	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25
(C)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(D)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
(E)	4	4	4	0	4	0	8	4	4	8	4
(F)	0.5	1	0	0	0	0	0	5	0.5	0.5	0.5

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

- [104] (A) 분지형 폴리카보네이트 수지
- [105] Idemitsu Kosan社의 TARFLON™ FB2200J를 사용하였다.
- [106] (A') 선형 폴리카보네이트 수지
- [107] 삼양사社의 TRIREX® 3030PJ를 사용하였다.
- [108] (B) 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지
- [109] o-클로로페놀 용액을 사용하여 35°C에서 측정한 고유점도 $[\eta]$ 가 약 0.75 dL/g인 SK Chemicals社의 SKYPURA™ 0502를 사용하였다.
- [110] (B') 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지
- [111] SK Chemicals社의 SKYGREEN® S2008을 사용하였다.
- [112] (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체
- [113] 롯데첨단소재社의 평균 입경이 약 250 nm인 부타디엔 고무질 중합체 60 중량%를 포함하는 코어-셸 구조의 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체를 사용하였다.
- [114] (D) 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체
- [115] 부타디엔-스티렌 고무질 중합체 코어에 메틸메타크릴레이트를 그래프트 중합하여 셸을 형성하고 있는 코어-셸 구조의 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체로서, Mitsubishi Chemical Corp.社의 METABLEN™ C-223A를 사용하였다.
- [116] (E) 반응성 올리고머
- [117] 반응성 올리고머로 글리시딜 메타크릴레이트-에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체인 DuPont社의 ELVALOY® PTW를 사용하였다.
- [118] (F) 불소화 폴리올레핀계 수지
- [119] 불소화 폴리올레핀계 수지로서, 폴리테트라플루오르에틸렌 50 중량%가 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지 50 중량%로 피복되어 캡슐화되어 있는 Pacific interchem社의 Poly TS 30A를 사용하였다.
- [120] 실험예
- [121] 실험 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [122] (1) 내열성 (°C): ASTM D648에 따라 열변형 온도(HDT)를 측정하였다.
- [123] (2) 다이 스웰 (mm): ASTM D1238에 따라 300°C, 1.2 kg 하중 조건에서 열가소성 수지 조성물 펠렛을 melt flow index tester(Instron社)에 투입하여 압출되어 나오는 스트랜드(strand)의 직경을 측정하였다. 2.095 mm의 오리피스(orifice) 직경 대비 스트랜드 직경이 증가한 정도가 클수록 다이 스웰이 우수한 것으로 판단하였다.
- [124] (3) 드로우 다운 (sec): 드로우 다운은 패리슨(parison)이 형태를 유지하지 못하고 드로우 다운 되는 시점의 시간을 측정하는 방법을 통해 확인할 수 있다. 구체적으로, 실린더 온도 약 260°C로 설정된 블로우 몰딩 성형기(Placo社, $\phi=50\text{mm}$)에 열가소성 수지 조성물 펠렛을 투입한 다음, 다이(die)에서 토출되는 패리슨(parison)의 드로우 다운 발생 시점을 평가하였다. 드로우 다운 발생 시간이 길수록 우수한 것으로 판단하였으며, 10 초 이상 드로우 다운되지 않고

패리슨(parison) 형태를 유지해야 블로우 성형이 가능한 것으로 판단하였다.

[125] [Table 2]

	실시 예1	실시 예2	비교 예1	비교 예2	비교 예3	비교 예4	비교 예5	비교 예6	비교 예7	비교 예8	비교 예9
내열성(°C)	110	114	111	111	115	114	112	105	110	108	107
다이 스웰 (mm)	2.80	3.03	2.33	2.34	2.33	2.32	2.35	3.98	2.75	2.78	2.76
드로우 다운(sec)	12	14	11	9	13	11	15	14	10	13	5

[126] 도 1은 실시예 2와 비교예 9에 따른 열가소성 수지 조성물의 약 260°C에서의 전단속도(shear rate) - 복합 점도 (complex viscosity) 그래프를 나타낸 것이다.

[127] 상기 표 1 내지 표 2 및 도 1을 참조하면, 분지형 폴리카보네이트 수지, 폴리스াই클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체, 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 반응성 올리고머, 및 불소화 폴리올레핀계 수지를 최적의 함량으로 사용함으로써, 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품이 우수한 내열성과 블로우 성형성을 모두 나타낼 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, 도 1로부터 실시예 2에 따른 열가소성 수지 조성물이 비교예 9 대비 블로우 성형시 패리슨 형성 단계의 낮은 전단속도 영역에서 복합 점도가 높으므로 드로우 다운 발생을 방지하는데 유리함을 확인할 수 있다.

[128] 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) 분지형(branched) 폴리카보네이트 수지 65 내지 85 중량%;
 (B) 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 10 내지 30 중량%; 및
 (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 1 내지 5 중량%
 를 포함하는 기초수지 100 중량부에 대해
 (D) 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 7 내지 11 중량부;
 (E) 반응성 올리고머 2 내지 6 중량부; 및
 (F) 불소화 폴리올레핀계 수지 0.1 내지 1 중량부를 포함하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에서,
 상기 (F) 불소화 폴리올레핀계 수지는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴플루오로라이드 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에서,
 상기 (F) 불소화 폴리올레핀계 수지는 캐리어 수지로 피복되어 캡슐화되어 있거나, 캐리어 수지에 분산되어 있는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제3항에서,
 상기 캐리어 수지는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지를 포함하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에서,
 상기 (B) 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 고유점도는 0.7 내지 0.8 dL/g 인 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에서,
 상기 (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는 부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및 아크릴로니트릴과 스티렌이 상기 코어에 그래프트 중합되어 형성된 셸을 포함하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제6항에서,
 상기 (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 100 중량%를 기준으로 상기 코어 50 내지 70 중량%를 포함하는

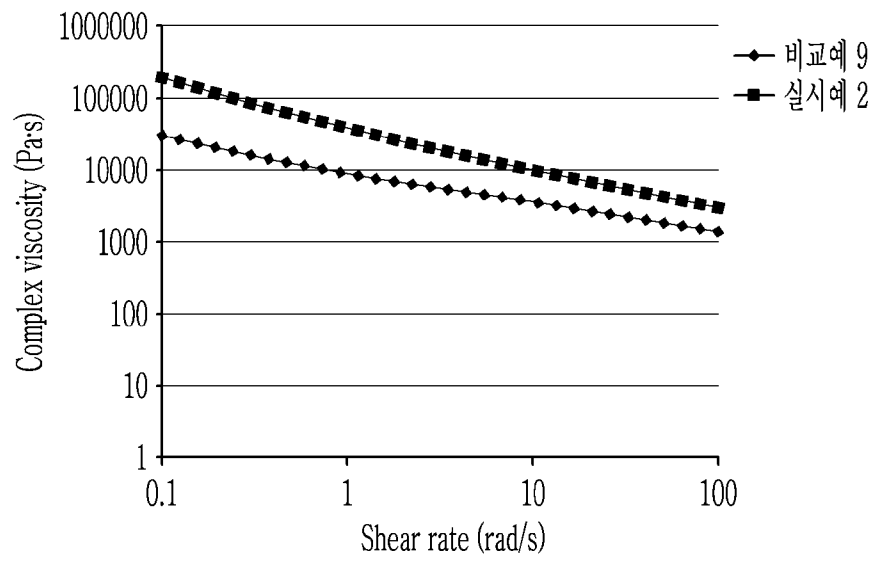
- [청구항 8] 열가소성 수지 조성물.
제6항 또는 제7항에서,
상기 (C) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체는
상기 부타디엔계 고무질 중합체의 평균 입경이 200 내지 500 nm인
열가소성 수지 조성물.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에서,
상기 (D) 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체는
부타디엔계 고무질 중합체로 이루어진 코어, 및
메틸메타크릴레이트 및/또는 스티렌이 상기 코어에 그래프트
중합되어 형성된 셸을 포함하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 10] 제9항에서,
상기 (D) 메틸메타크릴레이트 부타디엔-스티렌 공중합체 100
중량%를 기준으로 상기 코어 40 내지 60 중량%를 포함하는
열가소성 수지 조성물.
- [청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에서,
(E) 상기 반응성 올리고머는 에폭시기, 및 (메트)아크릴기 중에서
선택되는 반응성기를 포함하는 1종 이상의 단량체가 중합된 것인
열가소성 수지 조성물.
- [청구항 12] 제11항에서,
상기 에폭시기를 포함하는 단량체는 글리시딜 메타크릴레이트,
글리시딜 아크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함하는 열가소성
수지 조성물.
- [청구항 13] 제11항 또는 제12항에서,
상기 (메트)아크릴기를 포함하는 단량체는 아크릴산, 메타크릴산,
메틸 아크릴산, 에틸 아크릴산, 프로필 아크릴산, 부틸 아크릴산,
메틸 메타크릴산, 에틸 메타크릴산, 프로필 메타크릴산, 부틸
메타크릴산, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 메틸
메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에틸
아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트,
부틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 또는 이들의 조합을
포함하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 14] 제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에서,
상기 반응성 올리고머는 글리시딜
메타크릴레이트-에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체인 열가소성
수지 조성물.
- [청구항 15] 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에서,
난연제, 핵제, 커플링제, 가소제, 활제, 향균제, 이형제, 산화
방지제, 자외선 안정제, 정전기 방지제, 안료, 염료 중에서

선택되는 적어도 하나의 첨가제를 더 포함하는 열가소성 수지 조성물.

[청구항 16]

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물을 이용한 성형품.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/018647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 69/00(2006.01)i, C08L 67/02(2006.01)i, C08L 55/02(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08L 27/12(2006.01)i, C08J 3/22(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08F 279/04(2006.01)i, C08F 279/06(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; C08G 63/183; C08K 3/00; C08K 5/00; C08K 5/5399; C08L 53/02; C08L 67/03; C08L 83/10; C08L 67/02; C08L 55/02; C08L 51/04; C08L 27/12; C08J 3/22; C08J 3/12; C08F 279/04; C08F 279/06

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, branched polycarbonate, polycyclohexylene dimethylene terephthalate, acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) copolymer, methylmethacrylate-butadiene-styrene (MBS) copolymer, glycidyl methacrylate-ethylene-methylacrylate, fluorinated polyolefine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2018-0117990 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 30 October 2018 See claims 1, 8-14; paragraphs [0058]-[0098], [0159]-[0166], [0172], [0175].	1-4
Y	KR 10-2015-0046239 A (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 29 April 2015 See paragraphs [0179], [0180].	1-4
Y	KR 10-2018-0084989 A (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 25 July 2018 See claims 1-11; paragraphs [0091]-[0095].	1-4
Y	KR 10-2017-0079625 A (LOTTE ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 10 July 2017 See claims 1, 2; paragraphs [0038]-[0041], [0070]-[0074].	1,2
A	KR 10-2018-0072352 A (LOTTE ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 29 June 2018 See claim 1; paragraphs [0023]-[0041], [0050]-[0068].	1-4



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

13 APRIL 2020 (13.04.2020)

Date of mailing of the international search report

14 APRIL 2020 (14.04.2020)

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/KR2019/018647

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.: 7, 10, 12
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 7, 10 and 12 respectively refer to claims 6, 9, and 11 which violate PCT Rule 6.4(a), and thus claims 7, 10 and 12 are unclear.
3. ☒ Claims Nos.: 5, 6, 8, 9, 11, 13-16
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/KR2019/018647

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0117990 A	30/10/2018	WO 2018-194310 A2 WO 2018-194310 A3	25/10/2018 03/01/2019
KR 10-2015-0046239 A	29/04/2015	CN 104411767 A EP 2888324 A1 KR 10-1949231 B1 US 2014-0058023 A1 US 9732217 B2 WO 2014-030133 A1	11/03/2015 01/07/2015 18/02/2019 27/02/2014 15/08/2017 27/02/2014
KR 10-2018-0084989 A	25/07/2018	CN 108431128 A EP 3368607 A1 EP 3368607 B1 KR 10-2045336 B1 US 2018-0355173 A1 WO 2017-095546 A1	21/08/2018 05/09/2018 14/08/2019 15/11/2019 13/12/2018 08/06/2017
KR 10-2017-0079625 A	10/07/2017	CN 108368333 A EP 3398994 A1 EP 3398994 A4 JP 2019-500435 A KR 10-1950062 B1 US 2018-0319979 A1 WO 2017-116043 A1	03/08/2018 07/11/2018 16/01/2019 10/01/2019 19/02/2019 08/11/2018 06/07/2017
KR 10-2018-0072352 A	29/06/2018	CN 110099960 A EP 3560997 A2 KR 10-2041596 B1 US 2019-0359820 A1 WO 2018-117424 A2 WO 2018-117424 A3	06/08/2019 30/10/2019 06/11/2019 28/11/2019 28/06/2018 23/08/2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 69/00(2006.01)i, C08L 67/02(2006.01)i, C08L 55/02(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08L 27/12(2006.01)i, C08J 3/22(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08F 279/04(2006.01)i, C08F 279/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 69/00; C08G 63/183; C08K 3/00; C08K 5/00; C08K 5/5399; C08L 53/02; C08L 67/03; C08L 83/10; C08L 67/02; C08L 55/02; C08L 51/04; C08L 27/12; C08J 3/22; C08J 3/12; C08F 279/04; C08F 279/06

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))

ekCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 열가소(thermoplastic), 분지형 폴리카보네이트(branched polycarbonate), 폴리사이클로헥실렌디메탈렌 테레프탈레이트(polycyclohexylenedimethylene terephthalate), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(acrylonitrile-butadiene-styrene: ABS), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체(methylmethacrylate-butadiene-styrene: MBS), 글리시딜 메타크릴레이트-에틸렌-메틸아크릴레이트(glycidyl methacrylate-ethylene-methylacrylate), 불소화 폴리올레핀(fluorinated polyolefine)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0117990 A (에스케이케미칼 주식회사) 2018.10.30 청구항 1, 8-14; 단락 [0058]-[0098], [0159]-[0166], [0172], [0175]	1-4
Y	KR 10-2015-0046239 A (사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.) 2015.04.29 단락 [0179], [0180]	1-4
Y	KR 10-2018-0084989 A (사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.) 2018.07.25 청구항 1-11; 단락 [0091]-[0095]	1-4
Y	KR 10-2017-0079625 A (롯데첨단소재(주)) 2017.07.10 청구항 1, 2; 단락 [0038]-[0041], [0070]-[0074]	1, 2
A	KR 10-2018-0072352 A (롯데첨단소재(주)) 2018.06.29 청구항 1; 단락 [0023]-[0041], [0050]-[0068]	1-4

☐ 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

2020년 04월 13일 (13.04.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 04월 14일 (14.04.2020)

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: 7, 10, 12
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 7, 10 및 12는 PCT 규칙 6.4(a)를 위반한 청구항 6, 9 및 11을 인용하고 있으므로 불명확합니다.
3. ☒ 청구항: 5, 6, 8, 9, 11, 13-16
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 10-2018-0117990 A	2018/10/30	WO 2018-194310 A2 WO 2018-194310 A3	2018/10/25 2019/01/03
KR 10-2015-0046239 A	2015/04/29	CN 104411767 A EP 2888324 A1 KR 10-1949231 B1 US 2014-0058023 A1 US 9732217 B2 WO 2014-030133 A1	2015/03/11 2015/07/01 2019/02/18 2014/02/27 2017/08/15 2014/02/27
KR 10-2018-0084989 A	2018/07/25	CN 108431128 A EP 3368607 A1 EP 3368607 B1 KR 10-2045336 B1 US 2018-0355173 A1 WO 2017-095546 A1	2018/08/21 2018/09/05 2019/08/14 2019/11/15 2018/12/13 2017/06/08
KR 10-2017-0079625 A	2017/07/10	CN 108368333 A EP 3398994 A1 EP 3398994 A4 JP 2019-500435 A KR 10-1950062 B1 US 2018-0319979 A1 WO 2017-116043 A1	2018/08/03 2018/11/07 2019/01/16 2019/01/10 2019/02/19 2018/11/08 2017/07/06
KR 10-2018-0072352 A	2018/06/29	CN 110099960 A EP 3560997 A2 KR 10-2041596 B1 US 2019-0359820 A1 WO 2018-117424 A2 WO 2018-117424 A3	2019/08/06 2019/10/30 2019/11/06 2019/11/28 2018/06/28 2018/08/23