

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020 년 1 월 2 일 (02.01.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/004830 A1

- (51) 국제특허분류: *C08L 25/06* (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
C08L 51/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/006977 공개:
(22) 국제출원일: 2019 년 6 월 11 일 (11.06.2019) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (25) 출원언어: 한국어
(26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0075315 2018 년 6 월 29 일 (29.06.2018) KR
- (71) 출원인: 롯데첨단소재(주) (LOTTE ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) [KR/KR]; 59616 전라남도 여수시 여수산업로 334-27, Jeollanam-do (KR).
- (72) 발명자: 이은주 (LEE, Eun Joo); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 권영철 (KWON, Young Chul); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 아주 (AJU INTERNATIONAL LAW & PATENT GROUP); 06253 서울시 강남구 강남대로 302, 동희빌딩 13-14층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT MANUFACTURED THEREFROM

(54) 발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품

(57) Abstract: The thermoplastic resin composition of the present invention comprises: about 100 parts by weight of a thermoplastic resin containing about 15 to about 35 wt% of a diene-based rubber-modified vinyl-based graft copolymer, about 1 to about 10 wt% of an acrylate-based rubber-modified vinyl-based graft copolymer, and about 64 to about 84 wt% of an aromatic vinyl-based copolymer resin; and about 0.1 to about 5 parts by weight of zinc oxide having an average particle size of about 0.5 to about 3 μm and a BET specific surface area of about 1 to about 10 m^2/g . The thermoplastic resin composition has excellent weather resistance, impact resistance, stiffness, flame retardancy, and antibacterial properties.

(57) 요약서: 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 약 15 내지 약 35 중량%, 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 약 1 내지 약 10 중량%, 및 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 64 내지 약 84 중량%를 포함하는 열가소성 수지 약 100 중량부; 및 평균 입자 크기가 약 0.5 내지 약 3 μm 이고, 비표면적 BET 가 약 1 내지 약 10 m^2/g 인 산화아연 약 0.1 내지 약 5 중량부; 를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 열가소성 수지 조성물은 내후성, 내충격성, 강성, 난연성, 항균성 등이 우수하다.



WO 2020/004830 A1

명세서

발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품 기술분야

- [1] 본 발명은 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 내후성, 내충격성, 강성, 난연성, 항균성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 열가소성 수지로서, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지) 등의 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는 기계적 물성, 가공성, 외관 특성 등이 우수하여, 전기/전자 제품의 내/외장재, 자동차 내/외장재, 건축용 외장재 등으로 널리 사용되고 있다.
- [4] 그러나, 이러한 고무변성 방향족 스티렌계 공중합체 수지로 제조된 제품은 사용시간이 흐름에 따라, 황변 현상, 균열, 기계적 물성 저하 등이 발생할 수 있고, 표면에 각종 균이 번식하게 될 우려가 있어, 제품을 옥외 환경에서 사용하기에 어려움이 있다.
- [5] 따라서, 내후성, 내충격성, 강성, 난연성, 항균성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물의 개발이 필요한 실정이다.
- [6] 본 발명의 배경기술은 대한민국 공개특허 2017-0103726호 등에 개시되어 있다.
- [7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 내후성, 내충격성, 강성, 난연성, 항균성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된 성형품을 제공하기 위한 것이다.
- [10] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[11]

과제 해결 수단

- [12] 1. 본 발명의 하나의 관점은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 열가소성 수지 조성물은 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 약 15 내지 약 35 중량%, 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 약 1 내지 약 10 중량%, 및 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 64 내지 약 84 중량%를 포함하는 열가소성 수지 약 100 중량부; 및 평균 입자 크기가 약 0.5 내지 약 3 μm 이고, 비표면적 BET가 약 1 내지 약 10 m^2/g 인 산화아연 약 0.1 내지 약 5 중량부;를

포함한다.

- [13] 2. 상기 1 구체에에서, 상기 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 및 상기 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체의 중량비는 약 3 : 1 내지 약 10 : 1일 수 있다.
- [14] 3. 상기 1 또는 2 구체에에서, 상기 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트 중합된 것일 수 있다.
- [15] 4. 상기 1 내지 3 구체에에서, 상기 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 평균 입경이 약 200 내지 약 500 nm인 아크릴레이트계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트 중합된 것일 수 있다.
- [16] 5. 상기 1 내지 4 구체에에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 중합체일 수 있다.
- [17] 6. 상기 1 내지 5 구체에에서, 상기 산화아연은 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.01 내지 약 1일 수 있다.
- [18] 7. 상기 1 내지 6 구체에에서, 상기 산화아연은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 시, 피크 위치(peak position) 2 θ 값이 35 내지 37° 범위이고, 하기 식 1에 의한 미소결정의 크기(crystallite size) 값이 약 1,000 내지 약 2,000 Å일 수 있다:
- [19] [식 1]
- [20] 미소결정 크기(D) =
$$\frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$
- [21] 상기 식 1에서, K는 형상 계수(shape factor)이고, λ 는 X선 파장(X-ray wavelength)이고, β 는 X선 회절 피크(peak)의 FWHM 값(degree)이며, θ 는 피크 위치 값(peak position degree)이다.
- [22] 8. 상기 1 내지 7 구체에에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 50 mm × 90 mm × 3 mm 크기 사출 시편에 대해 색차계로 초기 색상(L_0^* , a_0^* , b_0^*)을 측정하고, 상기 사출 시편을 ASTM G155에 의거하여, 1,000시간 노출한 후 색상(L_1^* , a_1^* , b_1^*)을 측정한 다음, 하기 식 2에 따라 산출한 색상 변화(ΔE)가 약 1 내지 약 2일 수 있다:
- [23] [식 2]
- [24] 색상 변화(ΔE) =
$$\sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$
- [25] 상기 식 2에서, ΔL^* 는 노출 전후의 L^* 값의 차이($L_1^* - L_0^*$)이고, Δa^* 는 노출 전후의 a^* 값의 차이($a_1^* - a_0^*$)이며, Δb^* 는 노출 전후의 b^* 값의 차이($b_1^* - b_0^*$)이다.
- [26] 9. 상기 1 내지 8 구체에에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 3에 따라 산출한 노치 아이조드 충격강도 유지율이 약 70% 이상일 수 있다:
- [27] [식 3]

- [28] 노치 아이조드 충격강도 유지율(%) = $(IZ_1 / IZ_0) \times 100$
- [29] 상기 식 3에서, IZ_0 는 ASTM D256에 의거하여 측정한 1/8" 두께 시편의 초기 노치 아이조드 충격강도이고, IZ_1 은 상기 시편을 ASTM G155에 의거하여, 1,000시간 노출한 후, ASTM D256에 의거하여 측정한 노출 후 노치 아이조드 충격강도이다.
- [30] 10. 상기 1 내지 9 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 4에 따라 산출한 인장강도 유지율이 약 60% 이상일 수 있다:
- [31] [식 4]
- [32] 인장강도 유지율(%) = $(TS_1 / TS_0) \times 100$
- [33] 상기 식 3에서, TS_0 는 ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정한 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS_1 은 상기 시편을 ASTM G155에 의거하여, 1,000시간 노출한 후, ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정한 노출 후 인장강도이다.
- [34] 11. 상기 1 내지 10 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 5에 따라 산출한 노치 아이조드 충격강도 유지율이 약 50% 이상일 수 있다:
- [35] [식 5]
- [36] 노치 아이조드 충격강도 유지율(%) = $(IZ_2 / IZ_0) \times 100$
- [37] 상기 식 5에서, IZ_0 는 ASTM D256에 의거하여 측정한 1/8" 두께 시편의 초기 노치 아이조드 충격강도이고, IZ_2 는 상기 시편을 70±1°C 탈이온수에 7일 동안 침지하고, 123±2°C 탈이온수에 30분 동안 침지한 후, ASTM D256에 의거하여 측정한 노출 후 노치 아이조드 충격강도이다.
- [38] 12. 상기 1 내지 11 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 6에 따라 산출한 인장강도 유지율이 약 80% 이상일 수 있다:
- [39] [식 6]
- [40] 인장강도 유지율(%) = $(TS_2 / TS_0) \times 100$
- [41] 상기 식 6에서, TS_0 는 ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정한 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS_2 는 상기 시편을 70±1°C 탈이온수에 7일 동안 침지하고, 123±2°C 탈이온수에 30분 동안 침지한 후, ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정한 노출 후 인장강도이다.
- [42] 13. 상기 1 내지 12 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정한 1/8" 두께 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 10 내지 약 30 kgf-cm/cm일 수 있다.
- [43] 14. 상기 1 내지 13 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정한 3.2 mm 두께 시편의 인장강도가 약 500 내지 약 600 kgf/cm²일 수 있다.
- [44] 15. 본 발명의 다른 관점은 성형품에 관한 것이다. 상기 성형품은 상기 1 내지 14 중 어느 하나에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [45]

발명의 효과

[46] 본 발명은 내후성, 내충격성, 강성, 난연성, 항균성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[47]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[48] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.

[49] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 (A1) 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체, (A2) 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체, 및 (A3) 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 (A) 열가소성 수지; 및 (B) 산화아연;을 포함한다.

[50] 본 명세서에서, 수치범위를 나타내는 "a 내지 b"는 " $\geq a$ 이고 $\leq b$ "으로 정의한다.

[51]

[52] (A) 열가소성 수지

[53] 본 발명의 열가소성 수지는 (A1) 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체, (A2) 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체, 및 (A3) 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 고무변성 비닐계 공중합체 수지일 수 있다.

[54] (A1) 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체

[55] 본 발명의 일 구체예에 따른 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 열가소성 수지 조성물의 기계적 물성((저온) 내충격성, 강성 등) 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트 중합된 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 그래프트 중합하여 얻을 수 있으며, 필요에 따라, 상기 단량체 혼합물에 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체를 더욱 포함시켜 그래프트 중합할 수 있다. 상기 중합은 유화중합, 현탁중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 수행될 수 있다. 또한, 상기 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 코어(고무질 중합체)-셸(단량체 혼합물의 공중합체) 구조를 형성할 수 있다.

[56] 구체예에서, 상기 디엔계 고무질 중합체로는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔) 등의 통상의 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체에 사용되는 디엔계 고무를 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[57] 구체예에서, 상기 디엔계 고무질 중합체(고무 입자)는 입도 분석기로 측정된 평균 입자 크기(Z-평균)가 약 0.05 내지 약 $6\ \mu\text{m}$, 예를 들면 약 0.15 내지 약 $4\ \mu\text{m}$, 구체적으로 약 0.25 내지 약 $3.5\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다. 여기서, 상기 고무질

중합체(고무 입자)의 평균 입자 크기(Z-평균)는 라텍스(latex) 상태에서 광 산란(light scattering) 방법을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 고무질 중합체 라텍스를 메쉬(mesh)에 걸러서, 고무질 중합체 중합 중 발생하는 응고물 제거하고, 라텍스 0.5 g 및 증류수 30 ml를 혼합한 용액을 1,000 ml 플라스크에 따르고 증류수를 채워 시료를 제조한 다음, 시료 10 ml를 석영 셀(cell)로 옮기고, 이에 대하여, 광 산란 입도 측정기(malvern社, nano-zs)로 고무질 중합체의 평균 입자 크기(Z-평균)를 측정할 수 있다.

- [58] 구체예에서, 상기 디엔계 고무질 중합체의 함량은 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 약 20 내지 약 70 중량%, 예를 들면 약 30 내지 약 60 중량%일 수 있고, 상기 단량체 혼합물(방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체 포함)의 함량은 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 약 30 내지 약 80 중량%, 예를 들면 약 40 내지 약 70 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 외관 특성, 가공성, 내충격성 등이 우수할 수 있다.
- [59] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 고무질 중합체에 그래프트 공중합될 수 있는 것으로서, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량% 중 약 10 내지 약 90 중량%, 예를 들면 약 40 내지 약 90 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 가공성, 내충격성 등이 우수할 수 있다.
- [60] 구체예에서, 상기 시안화 비닐계 단량체는 상기 방향족 비닐계와 공중합 가능한 것으로서, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다. 상기 시안화 비닐계 단량체의 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량% 중 약 10 내지 약 90 중량%, 예를 들면 약 10 내지 약 60 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내화학적, 기계적 특성 등이 우수할 수 있다.
- [61] 구체예에서, 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 (메타)아크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체 사용 시, 그 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량% 중 약 15 중량% 이하, 예를 들면 약 0.1 내지 약 10 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하 없이, 열가소성 수지 조성물에 가공성 및 내열성을 부여할 수 있다.
- [62] 구체예에서, 상기 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체로는 부타디엔 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴이 그래프트 중합된

아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 그래프트 공중합체(g-ABS) 등을 예시할 수 있다.

- [63] 구체예에서, 상기 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체(A1)는 전체 열가소성 수지(A) 100 중량% 중 약 15 내지 약 35 중량%, 예를 들면 약 17 내지 약 30 중량%로 포함될 수 있다. 상기 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체의 함량이 약 15 중량% 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 기계적 물성, 성형 가공성, 내약품성 등이 저하될 우려가 있고, 약 35 중량%를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 내후성, 성형 가공성, 난연성 등이 저하될 우려가 있다.

- [64] (A2) 아크릴레이트계 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체

- [65] 본 발명의 일 구체예에 따른 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 열가소성 수지 조성물의 내후성, 내충격성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 아크릴레이트계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트 중합된 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 아크릴레이트계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 그래프트 중합하여 얻을 수 있으며, 필요에 따라, 상기 단량체 혼합물에 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체를 더욱 포함시켜 그래프트 중합할 수 있다. 상기 중합은 유화중합, 현탁중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 수행될 수 있다. 또한, 상기 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 코어(고무질 중합체)-셸(단량체 혼합물의 공중합체) 구조를 형성할 수 있다.

- [66] 구체예에서, 상기 아크릴레이트계 고무질 중합체로는 알킬(메타)아크릴레이트 고무, 알킬(메타)아크릴레이트 및 방향족 비닐계 화합물의 공중합체 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 탄소수 2 내지 10의 알킬아크릴레이트 고무, 탄소수 2 내지 10의 알킬아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체, 이들의 조합 등이 사용될 수 있고, 구체적으로, 부틸아크릴레이트 고무, 부틸아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체, 이들의 조합 등이 사용될 수 있다. 여기서, 상기 알킬(메타)아크릴레이트 및 방향족 비닐계 화합물의 공중합체는 알킬(메타)아크릴레이트 약 70 내지 약 90 중량% 및 방향족 비닐계 화합물 약 10 내지 약 30 중량%가 중합된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [67] 구체예에서, 상기 아크릴레이트계 고무질 중합체(고무 입자)는 입도 분석기(Malvern DLS 장비(Nano ZS))로 측정한 평균 입자 크기(Z-평균)가 약 200 내지 약 500 nm, 예를 들면 약 250 내지 약 400 nm일 수 있다. 여기서, 상기 고무질 중합체(고무 입자)의 평균 입자 크기(Z-평균)는 라텍스(latex) 상태에서 광 산란(light scattering) 방법을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 고무질 중합체 라텍스를 메쉬(mesh)에 걸러서, 고무질 중합체 중합 중 발생하는 응고물 제거하고, 라텍스 0.5 g 및 증류수 30 ml를 혼합한 용액을 1,000 ml 플라스크에

따르고 증류수를 채워 시료를 제조한 다음, 시료 10 ml를 석영 셀(cell)로 옮기고, 이에 대하여, 광 산란 입도 측정기(malvern社, nano-zs)로 고무질 중합체의 평균 입자 크기(Z-평균)를 측정할 수 있다.

- [68] 구체예에서, 상기 아크릴레이트계 고무질 중합체의 함량은 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 약 20 내지 약 70 중량%, 예를 들면 약 30 내지 약 60 중량%일 수 있고, 상기 단량체 혼합물(방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체 포함)의 함량은 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 약 30 내지 약 80 중량%, 예를 들면 약 40 내지 약 70 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내후성, 외관특성, 내충격성 등이 우수할 수 있다.
- [69] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 고무질 중합체에 그래프트 공중합될 수 있는 것으로서, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량% 중 약 10 내지 약 90 중량%, 예를 들면 약 40 내지 약 90 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 가공성, 내충격성 등이 우수할 수 있다.
- [70] 구체예에서, 상기 시안화 비닐계 단량체는 상기 방향족 비닐계와 공중합 가능한 것으로서, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다. 상기 시안화 비닐계 단량체의 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량% 중 약 10 내지 약 90 중량%, 예를 들면 약 10 내지 약 60 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내화학적, 기계적 특성 등이 우수할 수 있다.
- [71] 구체예에서, 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 (메타)아크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체 사용 시, 그 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량% 중 약 15 중량% 이하, 예를 들면 약 0.1 내지 약 10 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하 없이, 열가소성 수지 조성물에 가공성 및 내열성을 부여할 수 있다.
- [72] 구체예에서, 상기 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체로는 알킬 아크릴레이트 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴이 그래프트 중합된 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 그래프트 공중합체(g-ASA) 등을 예시할 수 있다.
- [73] 구체예에서, 상기 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체(A2)는 전체 열가소성 수지(A) 100 중량% 중 약 1 내지 약 10 중량%, 예를 들면 약 3 내지

약 7 중량%로 포함될 수 있다. 상기 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체의 함량이 약 1 중량% 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 내후성, 내화학적 등이 저하될 우려가 있고, 약 10 중량%를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 저온 내충격성, 착색성 등이 저하될 우려가 있다.

- [74] 구체예에서, 상기 디엔계 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체 및 상기 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체의 중량비(A1:A2)는 약 3 : 1 내지 약 10 : 1, 예를 들면 약 3 : 1 내지 약 6 : 1일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 내후성, 기계적 물성, 성형 가공성 등이 우수할 수 있다.
- [75] (A3) 방향족 비닐계 공중합체 수지
- [76] 본 발명의 일 구체예에 따른 방향족 비닐계 공중합체 수지는 통상적인 고무변성 비닐계 공중합체 수지에 사용되는 방향족 비닐계 공중합체 수지일 수 있다. 예를 들면, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체 등의 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 중합체일 수 있다.
- [77] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체 등을 혼합한 후, 이를 중합하여 얻을 수 있으며, 상기 중합은 유화중합, 현탁중합, 괴상중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 수행될 수 있다.
- [78] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 방향족 비닐계 공중합체 수지 전체 100 중량% 중, 약 20 내지 약 90 중량%, 예를 들면 약 30 내지 약 80 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등이 우수할 수 있다.
- [79] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등의 시안화 비닐계 단량체 등을 사용할 수 있으며, 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 함량은 방향족 비닐계 공중합체 수지 전체 100 중량% 중, 약 10 내지 약 80 중량%, 예를 들면 약 20 내지 약 70 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등이 우수할 수 있다.
- [80] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 GPC(gel permeation chromatography)로 측정한 중량평균분자량(Mw)이 약 10,000 내지 약 300,000 g/mol, 예를 들면, 약 15,000 내지 약 150,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 기계적 강도, 성형성 등이 우수할 수 있다.
- [81] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지(A3)는 전체 열가소성 수지(A)

100 중량% 중, 약 64 내지 약 84 중량%, 예를 들면 약 65 내지 약 80 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 외관 특성, 유동성(성형 가공성), 내후성, 기계적 물성, 이들의 물성 발란스 등이 우수할 수 있다.

[82]

[83] (B) 산화아연

[84] 본 발명의 산화아연은 특정 함량의 디엔계 및 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체와 함께 열가소성 수지 조성물의 내후성, 항균성, 내충격성, 난연성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 입도분석기(Beckman Coulter社 Laser Diffraction Particle Size Analyzer LS I3 320 장비)를 사용하여 측정한 단일 입자(입자가 뭉쳐서 2차 입자를 형성하지 않음)의 평균 입자 크기(D50)가 약 0.5 내지 약 3 μm , 예를 들면 약 0.8 내지 약 3 μm 일 수 있다. 또한, 상기 산화아연은 질소가스 흡착법을 사용하여, BET 분석 장비(Micromeritics社 Surface Area and Porosity Analyzer ASAP 2020 장비)로 측정한 비표면적 BET가 약 1 내지 약 10 m^2/g , 예를 들면 약 1 내지 약 7 m^2/g 일 수 있으며, 순도가 약 99% 이상일 수 있다. 상기 범위를 벗어날 경우, 열가소성 수지 조성물의 내후성, 항균성 등이 저하될 우려가 있다.

[85] 구체예에서, 상기 산화아연은 다양한 형태를 가질 수 있으며, 예를 들면, 구형, 플레이트형, 막대(rod)형, 이들의 조합 등을 모두 포함할 수 있다.

[86] 구체예에서, 상기 산화 아연은 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.01 내지 약 1.0, 예를 들면 약 0.1 내지 약 1.0, 구체적으로 약 0.1 내지 약 0.5일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내후성, 항균성, 내충격성 등이 우수할 수 있다.

[87] 구체예에서, 상기 산화아연은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 시, 피크 위치(peak position) 2 θ 값이 35 내지 37° 범위이고, 측정된 FWHM 값(회절 피크(peak)의 Full width at Half Maximum)을 기준으로 Scherrer's equation(하기 식 1)에 적용하여 연산된 미소결정의 크기(crystallite size) 값이 약 1,000 내지 약 2,000 Å, 예를 들면 약 1,200 내지 약 1,800 Å일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 초기 색상, 내후성, 항균성 등이 우수할 수 있다.

[88] [식 1]

$$[89] \quad \text{미소결정 크기}(D) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[90] 상기 식 1에서, K는 형상 계수(shape factor)이고, λ 는 X선 파장(X-ray wavelength)이고, β 는 FWHM 값(degree)이며, θ 는 피크 위치 값(peak position degree)이다.

[91] 구체예에서, 상기 산화아연은 금속형태의 아연을 녹인 후, 약 850 내지 약 1,000°C, 예를 들면 약 900 내지 약 950°C로 가열하여 증기화시킨 후, 산소 가스를

주입하고 약 20 내지 약 30°C로 냉각한 다음, 약 400 내지 약 900°C, 예를 들면 약 500 내지 약 800°C에서 약 30 내지 약 150분, 예를 들면 약 60 내지 약 120분 동안 가열하여 제조할 수 있다.

- [92] 구체예에서, 상기 산화아연(B)은 상기 열가소성 수지(A) 약 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 5 중량부, 예를 들면 약 0.3 내지 약 3 중량부, 구체적으로 약 0.5 내지 약 2 중량부로 포함될 수 있다. 상기 산화아연의 함량이 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.1 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 내후성, 항균성 등이 저하될 우려가 있고, 약 5 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격, 기계적 물성 등이 저하될 우려가 있다.

[93]

- [94] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 내후성을 향상시키기 위하여, 힌더드 아민계 광안정제(hindered amine light stabilizer: HALS) 등의 내후 안정제를 더 포함할 수 있다.

- [95] 구체예에서, 상기 힌더드 아민계 광안정제로는 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-2-피페리딜)세바케이트, 이들의 조합 등을 포함할 수 있다.

- [96] 구체예에서, 상기 힌더드 아민계 광안정제는 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.05 내지 약 5 중량부, 예를 들면 약 0.1 내지 약 3 중량부, 구체적으로 약 0.3 내지 약 2 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내후성 등이 우수할 수 있다.

[97]

- [98] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 통상의 열가소성 수지 조성물에 포함되는 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 난연제, 충전제, 산화 방지제, 적하 방지제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안료, 염료, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 첨가제 사용 시, 그 함량은 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.001 내지 약 40 중량부, 예를 들면 약 0.1 내지 약 10 중량부일 수 있다.

[99]

- [100] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 구성 성분을 혼합하고, 통상의 이축 압출기를 사용하여, 약 200 내지 약 280°C, 예를 들면 약 220 내지 약 250°C에서 용융 압출한 펠렛 형태일 수 있다.

- [101] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 50 mm × 90 mm × 3 mm 크기 사출 시편에 대해 색차계(spectrophotometer, 제조사: KONICA MINOLTA, INC., 장치명: CM-3700A)로 초기 색상(L_0^* , a_0^* , b_0^*)을 측정하고, 상기 사출 시편을 ASTM G155에 의거하여, 1,000 시간 노출한 후 색상(L_1^* , a_1^* , b_1^*)을 측정한 다음, 하기 식 2에 따라 산출한 색상 변화(ΔE)가 약 1 내지 약 2, 예를 들면 약 1.2 내지 약 1.8일 수 있다.

[102] [식 2]

$$[103] \quad \text{색상 변화}(\Delta E) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

[104] 상기 식 2에서, ΔL^* 는 노출 전후의 L^* 값의 차이($L_1^* - L_0^*$)이고, Δa^* 는 노출 전후의 a^* 값의 차이($a_1^* - a_0^*$)이며, Δb^* 는 노출 전후의 b^* 값의 차이($b_1^* - b_0^*$)이다.

[105] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 3에 따라 산출한 노치 아이조드 충격강도 유지율이 약 70% 이상, 예를 들면 약 70 내지 약 90%일 수 있다.

[106] [식 3]

$$[107] \quad \text{노치 아이조드 충격강도 유지율}(\%) = (IZ_1 / IZ_0) \times 100$$

[108] 상기 식 3에서, IZ_0 는 ASTM D256에 의거하여 측정된 1/8" 두께 시편의 초기 노치 아이조드 충격강도이고, IZ_1 은 상기 시편을 ASTM G155에 의거하여, 1,000시간 노출한 후, ASTM D256에 의거하여 측정된 노출 후 노치 아이조드 충격강도이다.

[109] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 4에 따라 산출한 인장강도 유지율이 약 60% 이상, 예를 들면 약 70 내지 약 90%일 수 있다.

[110] [식 4]

$$[111] \quad \text{인장강도 유지율}(\%) = (TS_1 / TS_0) \times 100$$

[112] 상기 식 3에서, TS_0 는 ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정된 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS_1 은 상기 시편을 ASTM G155에 의거하여, 1,000시간 노출한 후, ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정된 노출 후 인장강도이다.

[113] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 5에 따라 산출한 노치 아이조드 충격강도 유지율이 약 50% 이상, 예를 들면 약 70 내지 약 80%일 수 있다.

[114] [식 5]

$$[115] \quad \text{노치 아이조드 충격강도 유지율}(\%) = (IZ_2 / IZ_0) \times 100$$

[116] 상기 식 5에서, IZ_0 는 ASTM D256에 의거하여 측정된 1/8" 두께 시편의 초기 노치 아이조드 충격강도이고, IZ_2 는 상기 시편을 70±1°C 탈이온수에 7일 동안 침지하고, 123±2°C 탈이온수에 30분 동안 침지한 후, ASTM D256에 의거하여 측정된 노출 후 노치 아이조드 충격강도이다.

[117] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 6에 따라 산출한 인장강도 유지율이 약 80% 이상, 예를 들면 약 80 내지 약 95%일 수 있다.

[118] [식 6]

$$[119] \quad \text{인장강도 유지율}(\%) = (TS_2 / TS_0) \times 100$$

[120] 상기 식 6에서, TS_0 는 ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정된 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS_2 는 상기 시편을 70±1°C 탈이온수에 7일 동안 침지하고, 123±2°C 탈이온수에 30분 동안 침지한 후, ASTM D638에

의거하여 5 mm/min 조건에서 측정한 노출 후 인장강도이다.

[121] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정한 1/8" 두께 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 10 내지 약 30 kgf·cm/cm, 예를 들면 약 12 내지 약 20 kgf·cm/cm일 수 있다.

[122] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정한 3.2 mm 두께 시편의 인장강도가 약 500 내지 약 600 kgf/cm², 예를 들면 약 500 내지 약 570 kgf/cm²일 수 있다.

[123]

[124] 본 발명에 따른 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된다. 상기 열가소성 수지 조성물은 펠렛 형태로 제조될 수 있으며, 제조된 펠렛은 사출성형, 압출성형, 진공성형, 캐스팅성형 등의 다양한 성형방법을 통해 다양한 성형품(제품)으로 제조될 수 있다. 이러한 성형방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다. 상기 성형품은 옥외 환경에서 사용이 가능할 정도로 내후성이 우수하고(UL 746C의 f1 조건(자외선 노출(UV exposure) 및 침수 테스트(water immersion test) 합격) 만족), 내충격성, 강성, 난연성, 항균성, 난연성, 유동성(성형 가공성), 이들의 물성 밸런스 등이 우수하므로, 전기/전자 제품의 내/외장재 등으로 유용하다.

[125]

발명의 실시를 위한 형태

[126] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[127]

[128] 실시예

[129] 이하, 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다.

[130] (A) 열가소성 수지

[131] 하기 표 2 및 3에 기재된 바와 같은 함량으로, (A1) 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 그라프트 공중합체, (A2) 아크릴레이트계 고무변성 방향족 비닐계 그라프트 공중합체, 및 (A3) 방향족 비닐계 공중합체 수지를 혼합한 고무변성 비닐계 공중합체 수지를 사용하였다.

[132] (A1) 디엔계 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체

[133] 55 중량%의 평균 입자 크기가 200 nm인 부타디엔 고무에 45 중량%의 스티렌 및 아크릴로니트릴(중량비: 75/25)가 그라프트 공중합된 g-ABS를 사용하였다.

[134] (A2) 아크릴레이트계 고무변성 방향족 비닐계 그라프트 공중합체

[135] 50 중량%의 평균 입자 크기가 400 nm인 부틸아크릴레이트 고무에 50 중량%의 스티렌 및 아크릴로니트릴(중량비: 75/25)가 그라프트 공중합된 g-ASA를 사용하였다.

- [136] (A3) 방향족 비닐계 공중합체 수지
- [137] 스티렌 71 중량% 및 아크릴로니트릴 29 중량%가 중합된 SAN 수지(중량평균분자량: 130,000 g/mol)를 사용하였다.
- [138] (B) 산화아연
- [139] (B1) 금속형태의 아연을 녹인 후, 900°C로 가열하여 증기화시킨 후, 산소 가스를 주입하고 상온(25°C)으로 냉각하여, 1차 중간물을 얻었다. 다음으로, 해당 1차 중간물을 700°C에서 90분 동안 열처리를 진행한 후, 상온(25°C)으로 냉각하여 제조한 산화아연을 사용하였다.
- [140] (B2) 산화아연(제조사: 리즈텍비즈, 제품명: RZ-950)을 사용하였다.
- [141] (B3) 산화아연(제조사: 한일화학, 제품명: TE30)을 사용하였다.
- [142] 하기 표 1에 산화아연(B1, B2 및 B3)의 평균 입자 크기, 비표면적 BET, 순도, 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A) 및 미소결정의 크기(crystallite size) 값을 나타내었다.
- [143]
- [144] [표1]

	(B1)	(B2)	(B3)
평균 입자 크기 (μm)	1.2	1.1	3.7
비표면적 BET (m^2/g)	4	15	14
순도 (%)	99	97	97
PL 크기비(B/A)	0.28	9.8	9.5
미소결정 크기 ($\text{\AA}$)	1,417	503	489

- [145]
- [146] 물성 측정 방법
- [147] (1) 평균 입자 크기(단위: μm): 입도분석기(Beckman Coulter社 Laser Diffraction Particle Size Analyzer LS I3 320 장비)를 사용하여, 평균 입자 크기(부피 평균)를 측정하였다.
- [148] (2) 비표면적 BET(단위: m^2/g): 질소가스 흡착법을 사용하여, BET 분석 장비(Micromeritics社 Surface Area and Porosity Analyzer ASAP 2020 장비)로 비표면적 BET를 측정하였다.
- [149] (3) 순도 (단위: %): TGA 열분석법을 사용하여, 800°C 온도에서 잔류하는 무게를 가지고 순도를 측정하였다.
- [150] (4) PL 크기비(B/A): 광 발광(Photo Luminescence) 측정법에 따라, 실온에서 325 nm 파장의 He-Cd laser (KIMMON사, 30mW)를 시편에 입사해서 발광되는 스펙트럼을 CCD detector를 이용하여 검출하였으며, 이때 CCD detector의 온도는 -70°C 를 유지하였다. 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의

피크 B의 크기비(B/A)를 측정하였다. 여기서, 사출 시편은 별도의 처리 없이 레이저(laser)를 시편에 입사시켜 PL 분석을 진행하였고, 산화아연 파우더는 6 mm 직경의 펠렛타이저(pelletizer)에 넣고 압착하여 편평하게 시편을 제작한 뒤 측정하였다.

- [151] (5) 미소결정 크기(crystallite size, 단위: Å): 고분해능 X-선 회절분석기(High Resolution X-Ray Diffractometer, 제조사: X'pert사, 장치명: PRO-MRD)을 사용하였으며, 피크 위치(peak position) 2θ 값이 35 내지 37° 범위이고, 측정된 FWHM 값(회절 피크(peak)의 Full width at Half Maximum)을 기준으로 Scherrer's equation(하기 식 1)에 적용하여 연산하였다. 여기서, 파우더 형태 및 사출 시편 모두 측정이 가능하며, 더욱 정확한 분석을 위하여, 사출 시편의 경우, 600°C, 에어(air) 상태에서 2시간 열처리하여 고분자 수지를 제거한 후, XRD 분석을 진행하였다.

[152] [식 1]

[153]
$$\text{미소결정 크기}(D) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

- [154] 상기 식 1에서, K는 형상 계수(shape factor)이고, λ는 X선 파장(X-ray wavelength)이고, β는 FWHM 값(degree)이며, θ는 피크 위치 값(peak position degree)이다.

[155]

[156] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6

- [157] 상기 각 구성 성분을 하기 표 2 및 3에 기재된 바와 같은 함량으로 첨가한 후, 230°C에서 압출하여 펠렛을 제조하였다. 압출은 L/D=36, 직경 45 mm인 이축 압출기를 사용하였으며, 제조된 펠렛은 80°C에서 2시간 이상 건조 후, 6 Oz 사출기(성형 온도 230°C, 금형 온도: 60°C)에서 사출하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 2 및 3에 나타내었다.

[158]

[159] 물성 측정 방법

- [160] (1) 내후성(내변색성) 평가(색상 변화(ΔE)): 50 mm × 90 mm × 3 mm 크기 사출 시편에 대해 색차계(spectrophotometer, 제조사: KONICA MINOLTA, INC., 장치명: CM-3700A)로 초기 색상(L₀^{*}, a₀^{*}, b₀^{*})을 측정하고, 상기 사출 시편을 ASTM G155에 의거하여, 1000시간 노출한 후 색상(L₁^{*}, a₁^{*}, b₁^{*})을 측정한 다음, 하기 식 2에 따라 색상 변화(ΔE)를 산출하였다.

[161] [식 2]

[162]
$$\text{색상 변화}(\Delta E) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

- [163] 상기 식 2에서, ΔL^{*}는 노출 전후의 L^{*} 값의 차이(L₁^{*}-L₀^{*})이고, Δa^{*}는 노출 전후의 a^{*} 값의 차이(a₁^{*}-a₀^{*})이며, Δb^{*}는 노출 전후의 b^{*} 값의 차이(b₁^{*}-b₀^{*})이다.

- [164] (2) 내후성 및 내충격성 평가(자외선 노출 후 노치 아이조드 충격강도 유지율(단위: %)): 하기 식 3에 따라 노치 아이조드 충격강도 유지율을 산출하였다.
- [165] [식 3]
- [166] $\text{노치 아이조드 충격강도 유지율}(\%) = (IZ_1 / IZ_0) \times 100$
- [167] 상기 식 3에서, IZ_0 는 ASTM D256에 의거하여 측정한 1/8" 두께 시편의 초기 노치 아이조드 충격강도이고, IZ_1 은 상기 시편을 ASTM G155에 의거하여, 1,000시간 노출한 후, ASTM D256에 의거하여 측정한 노출 후 노치 아이조드 충격강도이다.
- [168] (3) 내후성 및 강성 평가(자외선 노출 후 인장강도 유지율(단위: %)): 하기 식 4에 따라 인장강도 유지율을 산출하였다.
- [169] [식 4]
- [170] $\text{인장강도 유지율}(\%) = (TS_1 / TS_0) \times 100$
- [171] 상기 식 3에서, TS_0 는 ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정한 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS_1 은 상기 시편을 ASTM G155에 의거하여, 1,000시간 노출한 후, ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정한 노출 후 인장강도이다.
- [172] (4) 내후성 및 내충격성 평가(수침 평가 후 노치 아이조드 충격강도 유지율(단위: %)): 하기 식 5에 따라 노치 아이조드 충격강도 유지율을 산출하였다.
- [173] [식 5]
- [174] $\text{노치 아이조드 충격강도 유지율}(\%) = (IZ_2 / IZ_0) \times 100$
- [175] 상기 식 5에서, IZ_0 는 ASTM D256에 의거하여 측정한 1/8" 두께 시편의 초기 노치 아이조드 충격강도이고, IZ_2 는 상기 시편을 70±1°C 탈이온수에 7일 동안 침지하고, 123±2°C 탈이온수에 30분 동안 침지한 후, ASTM D256에 의거하여 측정한 노출 후 노치 아이조드 충격강도이다.
- [176] (3) 내후성 및 강성 평가(수침 평가 후 인장강도 유지율(단위: %)): 하기 식 6에 따라 인장강도 유지율을 산출하였다.
- [177] [식 6]
- [178] $\text{인장강도 유지율}(\%) = (TS_2 / TS_0) \times 100$
- [179] 상기 식 6에서, TS_0 는 ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정한 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS_2 는 상기 시편을 70±1°C 탈이온수에 7일 동안 침지하고, 123±2°C 탈이온수에 30분 동안 침지한 후, ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정한 노출 후 인장강도이다.
- [180] (4) 난연성 평가: UL-94 vertical test 방법으로 1.5 mm 두께 시편의 난연도를 측정하였다.
- [181] (5) 난연성 평가(수침 평가 후 난연성): 1.5 mm 두께의 시편을 70±1°C 탈이온수에 7일 동안 침지하고, 123±2°C 탈이온수에 30분 동안 침지한 후, UL-94

vertical test 방법으로 난연도를 측정하였다.

[182]

[183] [표2]

		실시예				
		1	2	3	4	5
(A) (중량부)		100	100	100	100	100
(A)(중량%)	(A1)	20	22	25	22	22
	(A2)	5	5	5	3	7
	(A3)	75	73	70	75	71
(B)(중량부)	(B1)	0.7	1	1	1	1
	(B2)	-	-	-	-	-
	(B3)	-	-	-	-	-
색상 변화 (ΔE)		1.5	1.7	1.8	1.7	1.2
IZ ₀ (kgf·cm/cm)		14	16	20	14	19
IZ ₁ (kgf·cm/cm)		11	14	16	12	16
IZ ₂ (kgf·cm/cm)		10	12	13	10	13
자외선 노출 후 노치 아이조드 충격강도 유지율 (%)		78.6	87.5	80.0	85.7	84.2
수침 평가 후 노치 아이조드 충격강도 유지율 (%)		71.4	75.0	65.0	71.4	68.4
TS ₀ (kgf/cm ²)		560	530	560	500	570
TS ₁ (kgf/cm ²)		400	410	420	400	430
TS ₂ (kgf/cm ²)		500	490	510	450	490
자외선 노출 후 인장강도 유지율 (%)		71.4	77.4	75.0	80.0	75.4
수침 평가 후 인장강도 유지율 (%)		89.3	92.5	91.0	90.0	85.9
UL94 난연성		HB	HB	HB	HB	HB
수침 평가 후 난연성		HB	HB	HB	HB	HB

[184] * 중량부: 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대한 중량부

[185]

[186] [표3]

		비교예					
		1	2	3	4	5	6
(A) (중량부)		100	100	100	100	100	100
(A)(중량%)	(A1)	22	22	22	22	22	22
	(A2)	0.5	15	5	5	5	5
	(A3)	77.5	63	73	73	73	73
(B)(중량부)	(B1)	1	1	-	-	-	10
	(B2)	-	-	1	-	-	-
	(B3)	-	-	-	1	-	-
색상 변화 (ΔE)		4.5	1.5	3.0	3.5	4.0	2.8
IZ ₀ (kgf·cm/cm)		16	10	16	16	16	10
IZ ₁ (kgf·cm/cm)		8	6	8	9	7	4
IZ ₂ (kgf·cm/cm)		10	8	14	14	12	7
자외선 노출 후 노치 아이조드 충격강도 유지율 (%)		50.0	60.0	50.0	56.2	43.7	40.0
수침 평가 후 노치 아이조드 충격강도 유지율 (%)		62.5	80.0	87.5	87.5	75.0	70.0
TS ₀ (kgf/cm ²)		570	500	530	520	540	400
TS ₁ (kgf/cm ²)		250	210	190	200	210	190
TS ₂ (kgf/cm ²)		500	430	400	420	470	300
자외선 노출 후 인장강도 유지율 (%)		43.8	42.0	35.8	38.4	38.8	47.5
수침 평가 후 인장강도 유지율 (%)		87.7	86.6	75.4	80.7	87.0	75.0
UL94 난연성		HB	HB	HB	HB	HB	HB
수침 평가 후 난연성		Fail	Fail	Fail	Fail	Fail	Fail

[187] * 중량부: 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대한 중량부

[188]

- [189] 상기 결과로부터, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 내후성, 내충격성, 강성, 난연성 등이 모두 우수함을 알 수 있다.
- [190] 반면, 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체를 소량 적용한 비교예 1의 경우, 내후성(내변색성, 수침 평가 후 난연성 등) 등이 저하되었음을 알 수 있고, 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체를 과량 적용한 비교예 2의 경우, 내후성(자외선 노출 후 기계적 물성, 수침 평가 후 난연성 등) 등이 저하되었음을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 산화아연(B1) 대신에 산화아연(B2) 및 (B3)을 사용하거나, 산화아연을 사용하지 않은 비교예 3 내지 5의 경우, 내후성(내변색성, 수침 평가 후 난연성 등) 등이 저하되었음을 알 수 있고, 본 발명의 산화아연을 과량 사용한 비교예 6의 경우, 내후성(자외선 노출 후 기계적 물성, 수침 평가 후 난연성 등) 등이 저하되었음을 알 수 있다.
- [191]
- [192] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 약 15 내지 약 35 중량%, 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 약 1 내지 약 10 중량%, 및 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 64 내지 약 84 중량%를 포함하는 열가소성 수지 약 100 중량부; 및 평균 입자 크기가 약 0.5 내지 약 3 μm 이고, 비표면적 BET가 약 1 내지 약 10 m^2/g 인 산화아연 약 0.1 내지 약 5 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 및 상기 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체의 중량비는 약 3:1 내지 약 10:1인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 디엔계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트 중합된 중합체인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 평균 입경이 약 200 내지 약 500 nm인 아크릴레이트계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트 중합된 중합체인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 중합체인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화아연은 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.01 내지 약 1인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화아연은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 시, 피크 위치(peak position) 2 θ 값이 35 내지 37° 범위이고, 하기 식 1에 의한 미소결정의 크기(crystallite size) 값이 약 1,000 내지 약 2,000 Å인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:

[식 1]

$$\text{미소결정 크기}(D) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

상기 식 1에서, K는 형상 계수(shape factor)이고, λ 는 X선 파장(X-ray wavelength)이고, β 는 X선 회절 피크(peak)의 FWHM 값(degree)이며, θ 는 피크 위치 값(peak position degree)이다.

- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 50 mm × 90 mm × 3 mm 크기 사출 시편에 대해 색차계로 초기 색상(L_0^* , a_0^* , b_0^*)을 측정하고, 상기 사출 시편을 ASTM G155에 의거하여, 1,000시간 노출한 후 색상(L_1^* , a_1^* , b_1^*)을 측정한 다음, 하기 식 2에 따라 산출한 색상 변화(ΔE)가 약 1 내지 약 2인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:

[식 2]

$$\text{색상 변화}(\Delta E) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

상기 식 2에서, ΔL^* 는 노출 전후의 L^* 값의 차이($L_1^* - L_0^*$)이고, Δa^* 는 노출 전후의 a^* 값의 차이($a_1^* - a_0^*$)이며, Δb^* 는 노출 전후의 b^* 값의 차이($b_1^* - b_0^*$)이다.

- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 3에 따라 산출한 노치 아이조드 충격강도 유지율이 약 70% 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:

[식 3]

$$\text{노치 아이조드 충격강도 유지율}(\%) = (IZ_1 / IZ_0) \times 100$$

상기 식 3에서, IZ_0 는 ASTM D256에 의거하여 측정한 1/8" 두께 시편의 초기 노치 아이조드 충격강도이고, IZ_1 은 상기 시편을 ASTM G155에 의거하여, 1,000시간 노출한 후, ASTM D256에 의거하여 측정한 노출 후 노치 아이조드 충격강도이다.

- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 4에 따라 산출한 인장강도 유지율이 약 60% 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:

[식 4]

$$\text{인장강도 유지율}(\%) = (TS_1 / TS_0) \times 100$$

상기 식 3에서, TS_0 는 ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정한 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS_1 은 상기 시편을 ASTM G155에 의거하여, 1,000시간 노출한 후, ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정한 노출 후 인장강도이다.

- [청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 5에 따라 산출한 노치 아이조드 충격강도 유지율이 약 50% 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:

[식 5]

$$\text{노치 아이조드 충격강도 유지율}(\%) = (IZ_2 / IZ_0) \times 100$$

상기 식 5에서, IZ_0 는 ASTM D256에 의거하여 측정한 1/8" 두께 시편의 초기 노치 아이조드 충격강도이고, IZ_2 는 상기 시편을 70±1°C 탈이온수에 7일 동안 침지하고, 123±2°C 탈이온수에 30분 동안 침지한 후, ASTM D256에 의거하여 측정한 노출 후 노치 아이조드 충격강도이다.

- [청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 6에 따라 산출한 인장강도 유지율이 약 80% 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:
- [식 6]
- $$\text{인장강도 유지율(\%)} = (\text{TS}_2 / \text{TS}_0) \times 100$$
- 상기 식 6에서, TS_0 는 ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정된 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS_2 는 상기 시편을 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 탈이온수에 7일 동안 침지하고, $123 \pm 2^\circ\text{C}$ 탈이온수에 30분 동안 침지한 후, ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정된 노출 후 인장강도이다.
- [청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 1/8" 두께 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 10 내지 약 30 kgf·cm/cm인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 14] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D638에 의거하여 5 mm/min 조건에서 측정된 3.2 mm 두께 시편의 인장강도가 약 500 내지 약 600 kgf/cm²인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 15] 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/006977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 25/06(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08K 3/22(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 25/06; A01N 25/10; A01N 59/16; C08F 279/04; C08K 3/22; C08L 33/18; C08L 51/04; C08L 53/02; C08L 55/00; C08L 55/02

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: rubber, styrene, aroma, acrylonitrile, cyanide, acrylate, zinc oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-035787A (TECHNO POLYMER KK.) 09 February 1999 See paragraphs [0004]-[0015] and claim 1.	1-3
Y	KR 10-1998-0009375 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 30 April 1998 See page 4 and claims 1, 2.	1-3
A	KR 10-2009-0119573 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 19 November 2009 See claims 1-3.	1-3
A	JP 11-263705A (NISSHIN STEEL CO., LTD. et al.) 28 September 1999 See paragraph [0009] and claim 1.	1-3
A	KR 10-0654534 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 05 December 2006 See claim 1.	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 SEPTEMBER 2019 (11.09.2019)

Date of mailing of the international search report

11 SEPTEMBER 2019 (11.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/006977

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.:
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:

3. ☒ Claims Nos.: 4-15
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/KR2019/006977

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 11-035787 A	09/02/1999	None	
KR 10-1998-0009375 A	30/04/1998	JP 10-036620 A JP 2017-843799 B JP 2843799 B2 KR 10-0199246 B1 US 5747587 A	10/02/1998 06/01/1999 06/01/1999 15/06/1999 05/05/1998
KR 10-2009-0119573 A	19/11/2009	KR 10-0943961 B1	26/02/2010
JP 11-263705 A	28/09/1999	None	
KR 10-0654534 B1	05/12/2006	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 25/06(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 25/06; A01N 25/10; A01N 59/16; C08F 279/04; C08K 3/22; C08L 33/18; C08L 51/04; C08L 53/02; C08L 55/00; C08L 55/02

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: 고무(rubber), 스티렌(styrene), 방향족(aroma), 아크릴로니트릴(acrylonitril), 시안화(cyanide), 아크릴레이트(acrylate), 산화아연(zinc)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 11-035787A (TECHNO POLYMER KK) 1999.02.09 단락 [0004]-[0015] 및 청구항 1 참조.	1-3
Y	KR 10-1998-0009375 A (제일모직주식회사) 1998.04.30 페이지 4 및 청구항 1, 2 참조.	1-3
A	KR 10-2009-0119573 A (제일모직주식회사) 2009.11.19 청구항 1-3 참조.	1-3
A	JP 11-263705A (NISSHIN STEEL CO., LTD. 등) 1999.09.28 단락 [0009] 및 청구항 1 참조.	1-3
A	KR 10-0654534 B1 (제일모직주식회사) 2006.12.05 청구항 1 참조.	1-3

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“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

2019년 09월 11일 (11.09.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 09월 11일 (11.09.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

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:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
3. ☒ 청구항: 4-15
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
JP 11-035787A	1999/02/09	없음	
KR 10-1998-0009375 A	1998/04/30	JP 10-036620 A JP 2017-843799 B JP 2843799 B2 KR 10-0199246 B1 US 5747587 A	1998/02/10 1999/01/06 1999/01/06 1999/06/15 1998/05/05
KR 10-2009-0119573 A	2009/11/19	KR 10-0943961 B1	2010/02/26
JP 11-263705A	1999/09/28	없음	
KR 10-0654534 B1	2006/12/05	없음	