

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 6월 27일 (27.06.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/094889 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 220/10 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)
C08F 230/02 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/010176
- (22) 국제출원일: 2012년 11월 28일 (28.11.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0137733 2011년 12월 19일 (19.12.2011) KR
- (71) 출원인: 제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.) [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 공단동 290, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 장주현 (JANG, Joo Hyun); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 권기해 (KWON, Kee Hae); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 정진화 (CHUNG, Jin Hwa); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 강용희 (KANG, Yong Hee); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 구자관 (GOO, Ja Kwan); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김만석 (KIM, Man Suk); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 박광수 (PARK, Kwang Soo); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 세인트하 이안 빌딩 12-13층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2013/094889 A1

(54) Title: FLAME RETARDANT ACRYLIC-BASED COPOLYMER, RESIN COMPOSITION COMPRISING SAME AND MOLDING FORM THEREOF

(54) 발명의 명칭: 난연 아크릴계 공중합체, 이를 포함하는 수지 조성물 및 그 성형품

(57) Abstract: The present invention provides a flame retardant acrylic-based copolymer including: (A) a (metha)acrylic-based monomer; (B) at least one vinyl-based monomer selected from a group consisting of an aromatic vinyl-based monomer and an unsaturated nitrile-based monomer; and (C) a recurring unit derived from a monomer having a phosphorus-based (metha)acrylic-based monomer. The flame retardant acrylic-based copolymer has a high refractive index and good flame retardant properties and scratch resistance.

(57) 요약서: 본 발명은 (A) (메타)아크릴계 단량체; (B) 방향족 비닐계 단량체 및 불포화 니트릴계 단량체로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 비닐계 단량체; 및 (C) 인계 (메타)아크릴계 단량체를 포함하는 단량체로부터 유도된 단위를 함유하는 난연 아크릴계 공중합체를 제공한다. 상기 난연 아크릴계 공중합체는 고굴절률 및 우수한 난연성과 내스크래치성을 갖는다.

명세서

발명의 명칭: 난연 아크릴계 공중합체, 이를 포함하는 수지 조성물 및 그 성형품

기술분야

- [1] 본 발명은 난연 아크릴계 공중합체, 이를 포함하는 수지 조성물 및 그 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 고굴절률 및 우수한 난연성과 내스크래치성을 갖는 친환경 난연 아크릴계 공중합체, 이를 포함하는 수지 조성물 및 그 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 열가소성 수지는 유리나 금속에 비해 비중이 낮으며 우수한 성형성 및 내충격성을 가지는 등 물성이 우수하다. 최근 전기 전자 제품의 저원가, 대형화, 경량화 추세에 따라 열가소성 수지를 이용한 플라스틱 제품이 기존의 유리나 금속의 영역을 빠르게 대체하여 전기전자 제품에서 자동차 부품에까지 사용 영역을 넓히고 있다.
- [4] 특히, 최근 전기전자 제품의 고박막화와 디자인 컨셉 변화에 따라 투명 수지에 대한 수요가 증가하고 있다. 이에 따라 기존 투명 수지에 내스크래치성이나 난연성과 같은 기능성을 부여한 기능성 투명 소재에 대한 요구가 증가하고 있다.
- [5] 한편, 기존의 투명 내스크래치 소재로는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)로 대표되는 아크릴계 수지가 있다. 특히 PMMA의 경우 우수한 투명성, 내후성 및 기계적 강도 외에도 내스크래치성이 매우 탁월하게 평가되나 내충격성과 난연성은 떨어진다. PMMA의 우수한 투명성을 유지하면서도 내충격성을 높이기 위해 굴절률을 동일하게 맞춘 아크릴계 충격보강제가 주로 사용되고 있다. 그러나, 아크릴계 충격보강제는 부타디엔계 충격보강제에 비해 충격효율이 떨어지는 단점이 있다. 또한, PMMA의 난연성을 보강하기 위해 난연제를 첨가하는 방법으로는 난연성을 획득하기 어려울 뿐만 아니라, 기타 내열성 및 충격성 등의 물성이 저하될 수도 있고, 가공시 난연제에 의해 열안정성이 저하되는 문제가 있다. 이에 따라, 현재까지 투명 아크릴계 수지 단독으로 난연화된 보고는 없는 실정이다.
- [6] 투명 내스크래치 소재로 PMMA 외에 투명 ABS 수지가 있다. 기존 ABS 수지의 투명성을 개선시키기 위하여 메틸메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 (이하 "투명 ABS 수지")가 사용되고 있다. 상기 투명 ABS 수지는 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지 (이하 "MSAN 수지")에 부타디엔계 고무질 중합체에 스티렌 단량체와 아크릴로니트릴 단량체를 메틸메타크릴레이트 단량체와 함께 그래프트 중합하여 제조된

그래프트 공중합체 (이하 "g-MABS 수지")를 블렌딩하여 제조하게 된다. 이때 MSAN 수지의 경우 우수한 투명성 및 내스크래치성을 보이면서도 PMMA 대비 충격 등의 기계적 물성이 우수하다는 장점을 가진다. 또한 MSAN 수지의 경우 높은 굴절률로 인하여 부타디엔계 충격보강제와도 높은 투명성을 보이는 장점을 가진다. 그러나 이런 MSAN 수지를 이용한 투명 ABS의 경우 PMMA와 마찬가지로 난연성이 취약한 메틸메타크릴레이트로 인해 난연제를 첨가하는 방법으로는 우수한 난연성 확보가 어려우며 난연제에 의해 충격성, 내열성 및 가공성 열안정성이 저하되는 문제가 있다.

- [7] 본 발명에서의 상기와 같은 문제점을 해결하고자 인계 (메타)아크릴 단량체를 도입함으로써 난연제 없이 우수한 난연성을 보이면서 기존의 우수한 투명성과 내스크래치성을 유지하고 굴절률이 높은 인계 공중합체 수지를 개발하기에 이른 것이다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

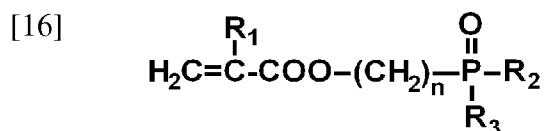
- [9] 본 발명의 목적은 고굴절률 및 우수한 난연성을 갖는 아크릴계 공중합체를 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 다른 목적은 친환경 난연 아크릴계 공중합체를 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명의 또 다른 목적은 고굴절률 수지와 혼용시 투명성 및 착색성 저하 문제를 최소화할 수 있는 아크릴계 공중합체를 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명의 또 다른 목적은 내스크래치성이 우수한 아크릴계 공중합체를 제공하는 것이다.

[13]

과제 해결 수단

- [14] 본 발명의 한 관점은 난연 아크릴계 공중합체에 관한 것이다. 구체예에서 상기 난연 아크릴계 공중합체는 (A) (메타)아크릴계 단량체; (B) 방향족 비닐계 단량체 및 불포화 니트릴계 단량체로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 비닐계 단량체; 및 (C) 하기 화학식 1로 표시되는 인계 (메타)아크릴계 단량체를 포함하는 단량체로부터 유도된 단위를 함유한다:

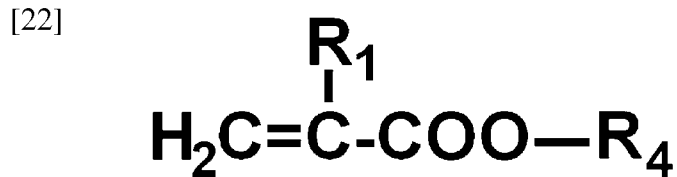
- [15] [화학식 1]



- [17] (상기에서, R1은 수소 또는 메틸기이고, n은 0~10의 정수이고, R2와 R3은 각각 독립적으로 -O(CH2)qX이고, q는 0~3의 정수이고, X는 탄소수 1~6의 치환 또는 비치환된 지방족 하이드로카본, 탄소수 5~20의 치환 또는 비치환된 지환족 하이드로카본 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 비치환된 방향족 하이드로카본임).

- [18] 구체예에서 상기 R2 및 R3 중 적어도 어느 하나는 -O-CH₃일 수 있다.
- [19] 한 구체예에서 상기 난연 아크릴계 공중합체는 (A) (메타)아크릴계 단량체 약 5 내지 약 94 중량%; (B) 비닐계 단량체 약 5 내지 약 94 중량%; 및 (C) 인계 (메타)아크릴계 단량체 약 1 내지 약 50 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체이다.
- [20] 구체예에서, 상기 (A) (메타)아크릴계 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 포함할 수 있다:

[21] [화학식 2]



- [23] (상기 식에서 R1은 수소 또는 메틸기이고, R4는 탄소수 1~20의 치환 또는 비치환된 지방족 하이드로카본, 탄소수 5~20의 치환 또는 비치환된 지환족 하이드로카본 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 비치환된 방향족 하이드로카본임).
- [24] 상기 (B) 비닐계 단량체는 스티렌, p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 하나 이상 포함할 수 있다.
- [25] 상기 (C) 인계 (메타)아크릴계 단량체는
 디메틸(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트,
 디메틸(메타크릴로일옥시에틸)포스포네이트,
 디메틸(아크릴로일옥시메틸)포스포네이트,
 메틸에틸(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트,
 메틸에틸(아크릴로일옥시메틸)포스포네이트,
 디에틸(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트,
 디에틸(메타크릴로일옥시에틸)포스포네이트,
 디에틸(아크릴로일옥시메틸)포스포네이트,
 디프로필(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트로 및
 디프로필(메타크릴로일옥시에틸)포스포네이트로 이루어진 군으로부터 하나 이상 포함할 수 있다.
- [26] 상기 난연 아크릴계 공중합체는 중량평균 분자량이 약 5,000 내지 약 500,000g/mol, 유리전이온도 (Tg)가 약 60 내지 약 110°C 일 수 있다.
- [27] 상기 난연 아크릴계 공중합체는 2.5mm 두께에서 굴절률이 약 1.491 내지 약 1.584 일 수 있다.
- [28] 상기 난연 아크릴계 공중합체는 인 함량이 약 0.1중량% 내지 약 7.5중량%일 수 있다. 또한 두께 3.2mm의 시편으로 UL94에 따라 측정한 난연도가 V2 이상일 수 있다.
- [29] 상기 난연 아크릴계 공중합체는 두께 2.5mm의 시편으로 ASTM D1003에 따라

측정한 투과율이 약 85% 이상일 수 있다.

[30] 상기 난연 아크릴계 공중합체는 두께 2.5mm의 시편에 0.7mm 지름의 구형의팁을 하중 1000g, 스크래치속도 75mm/min로 BSP(Ball-type Scratch Profile) 테스트에 의한 스크래치 너비가 약 250 μm 이하일 수 있다.

[31] 상기 난연 아크릴계 공중합체는 난연제, 계면활성제, 핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 충격보강제, 활제, 향균제, 이형제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제, 무기물 첨가제, 착색제, 안정제, 윤활제, 정전기방지제, 안료, 염료, 방염제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다.

[32] 본 발명의 다른 관점은 상기 난연 아크릴계 공중합체를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다. 구체예에서 상기 수지 조성물은 상기 난연 아크릴계 공중합체; 및 폴리카보네이트 수지를 포함할 수 있다.

[33] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 난연 아크릴계 공중합체를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

[34]

발명의 효과

[35] 본 발명은 고굴절률 및 우수한 난연성을 가지며, 고굴절률 수지와 혼용시 투명성 및 착색성 저하 문제를 최소화할 수 있고 내스크래치성이 우수한 친환경 난연 아크릴계 공중합체를 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[36]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[37] 이하, 본 발명의 구체예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

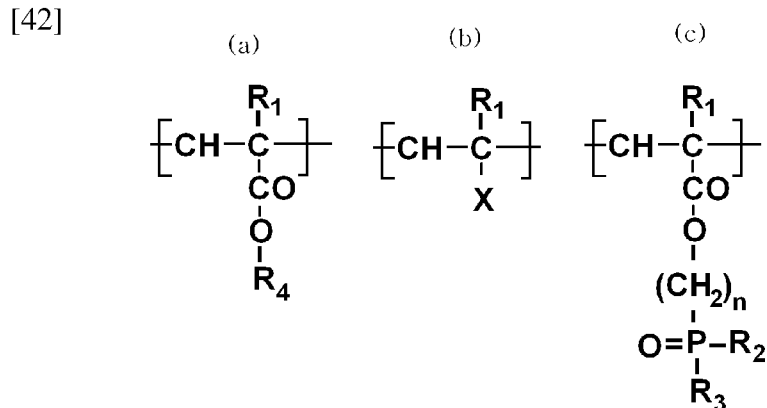
[38] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "(메타)아크릴계"는 "아크릴계"와 "메타크릴계" 둘 다 가능함을 의미한다. 예를 들면, "(메타)아크릴레이트"는 "아크릴레이트"와 "메타크릴레이트" 둘 다 가능함을 의미한다.

[39] 또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "치환"은 화합물 중의 수소 원자가 할로젠 원자(F, Cl, Br, I), 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기 또는 그것의 염, 술폰산기 또는 그것의 염, 인산기 또는 그것의 염, C1-C20(탄소수 1 내지 20) 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알키닐기, C1-C20 알콕시기, C6-C30 아릴기, C6-C30 아릴옥시기, C3-C30 사이클로알킬기, C3-C30 사이클로알케닐기, C3-C30 사이클로알키닐기, 또는 이들의 조합의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[40] 본 발명의 난연 아크릴계 공중합체는 (A) (메타)아크릴계 단량체; (B) 비닐계 단량체; 및 (C) 인계 (메타)아크릴계 단량체를 포함하는 단량체로부터 유도된

단위를 함유한다.

[41] 예를 들면, 하기 반복단위 (a), (b) 및 (c)를 함유할 수 있다:



[43] 상기(a)에서 R1은 수소 또는 메틸기이고, R4는 탄소수 1~20의 치환 또는 비치환된 지방족 하이드로카본, 탄소수 5~20의 치환 또는 비치환된 지환족 하이드로카본 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 비치환된 방향족 하이드로카본이며,

[44] 상기(b)에서 R1은 수소 또는 메틸기이고, Y는 치환 혹은 비치환된 방향족기 및 -CN 중 하나 이상 선택되고,

[45] 상기(c)에서 R1은 수소 또는 메틸기이고, R2와 R3은 각각 독립적으로 -O(CH2)qX이고, q는 0~3의 정수이고, X는 탄소수 1~6의 치환 또는 비치환된 지방족 하이드로카본, 탄소수 5~20의 치환 또는 비치환된 지환족 하이드로카본 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 비치환된 방향족 하이드로카본이다.

[46]

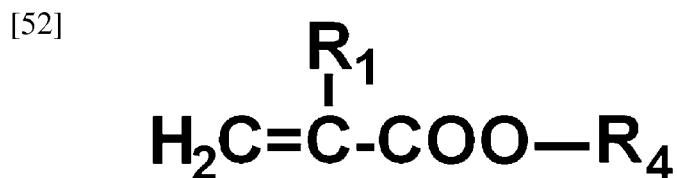
[47] 이하, 상기 공중합체를 이루는 각 단량체에 대해 설명한다.

[48] (A) (메타)아크릴계 단량체

[49] 상기 (메타)아크릴계 단량체(A)는 지방족 (메타)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 예를 들면, 탄소수 1~20의 알킬(메타)아크릴레이트가 사용될 수 있다.

[50] 한 구체예에서는 상기 (메타)아크릴계 단량체(A)는 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 포함할 수 있다:

[51] [화학식 2]



[53] (상기 식에서 R1은 수소 또는 메틸기이고, R4는 탄소수 1~20의 치환 또는 비치환된 지방족 하이드로카본, 탄소수 5~20의 치환 또는 비치환된 지환족 하이드로카본 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 비치환된 방향족 하이드로카본임).

[54] 구체예에서, 상기 (메타)아크릴계 단량체(A)의 예로는 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, 프로필 (메타)아크릴레이트,

부틸 (메타)아크릴레이트, 헥실 (메타)아크릴레이트, 스테아릴 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트 등이 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 (메타)아크릴계 단량체(A)는 단독 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[55] 상기 (메타)아크릴계 단량체(A) 단위는 난연 아크릴계 공중합체중 약 5 내지 약 94 중량%로 함유될 수 있다. 상기 범위에서 내스크래치성, 충격강도 및 난연성의 물성 발란스를 얻을 수 있다. 바람직하게는 약 30 내지 약 85 중량%, 예를 들면 약 35 내지 약 75 중량%이다. 구체예에서는 약 40 내지 약 65 중량%이다.

[56]

[57] (B) 비닐계 단량체

[58] 본 발명의 비닐계 단량체(B)는 방향족 비닐계 단량체 및 불포화 니트릴계 단량체로 이루어진 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[59] 구체예에서 상기 비닐계 단량체 (B)는 (b1) 방향족 비닐계 단량체 약 0 내지 약 100 중량% 및 (b2) 불포화 니트릴계 단량체 약 0 내지 약 100 중량%로 이루어질 수 있다. 상기 (b1) 방향족 비닐계 단량체와 (b2) 불포화 니트릴계 단량체가 함께 사용될 경우, (b1) 방향족 비닐계 단량체 약 55 내지 약 99 중량% 및 (b2) 불포화 니트릴계 단량체 약 1 내지 약 45 중량%로 이루어질 수 있다. 바람직하게는 (b1) 방향족 비닐계 단량체 약 65 내지 약 95 중량% 및 (b2) 불포화 니트릴계 단량체 약 5 내지 약 35 중량%로 이루어질 수 있다. 상기 범위에서 우수한 유동성과 내스크래치성의 물성 발란스를 가질 수 있다.

[60] 상기 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌 등이 사용될 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

[61] 상기 불포화 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등이 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

[62] 본 발명에서 상기 비닐계 단량체(B) 단위는 난연 아크릴계 공중합체중 약 5 내지 약 94 중량%로 함유될 수 있다. 상기 범위에서 내스크래치성, 유동성, 투명성 및 난연성의 물성 발란스를 얻을 수 있다. 바람직하게는 약 7 내지 약 60 중량%, 예를 들면 약 20 내지 약 50 중량%이다. 구체예에서는 25 내지 45 중량%이다.

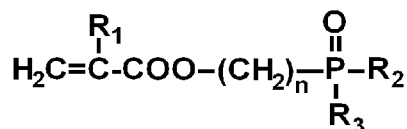
[63]

[64] (C) 인계 (메타)아크릴계 단량체

[65] 본 발명의 인계 (메타)아크릴계 단량체(C)는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[66] [화학식 1]

[67]



- [68] (상기에서, R1은 수소 또는 메틸기이고, n은 0~10의 정수이고, R2와 R3은 각각 독립적으로 $-O(CH_2)_qX$ 이고, q는 0~3의 정수이고, X는 탄소수 1~6의 치환 또는 비치환된 지방족 하이드로카본, 탄소수 5~20의 치환 또는 비치환된 지환족 하이드로카본 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 비치환된 방향족 하이드로카본임).
- [69] 구체예에서, 상기 X는 메틸기, 사이클로헥실기, 페닐기, 메틸페닐기, 메틸에틸페닐기, 프로필페닐기, 메톡시페닐기, 사이클로헥실페닐기, 클로로페닐기, 브로모페닐기, 페닐페닐기 또는 벤질페닐기일 수 있다.
- [70] 구체예에서 상기 R2 및 R3 중 적어도 어느 하나는 $-O-CH_3$ 일 수 있다.
- [71] 다른 구체예에서 상기 R2 및 R3는 모두 $-O-CH_3$ 또는 $-O-CH_2CH_3$ 이거나, R2는 $-O-CH_3$ 이고 R3는 $-O-CH_2CH_3$ 일 수 있다. 이 경우 보다 우수한 투명성, 난연성, 내스크래치성의 물성 발란스를 가질 수 있다.
- [72] 구체예에서, 상기 n은 0~10일 수 있다. 이 경우, 보다 우수한 난연성 및 유동성을 가질 수 있다.
- [73] 상기 화학식 1로 표시되는 인계 (메타)아크릴계 단량체(C)의 예로는 디메틸(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트, 디메틸(메타크릴로일옥시에틸)포스포네이트, 디메틸(아크릴로일옥시메틸)포스포네이트, 메틸에틸(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트, 메틸에틸(아크릴로일옥시메틸)포스포네이트, 디에틸(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트, 디에틸(메타크릴로일옥시에틸)포스포네이트, 디에틸(아크릴로일옥시메틸)포스포네이트, 디프로필(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트로 및 디프로필(메타크릴로일옥시에틸)포스포네이트 등이 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종으로 사용될 수 있다.
- [74] 상기 인계 (메타)아크릴계 단량체(C) 단위는 난연 아크릴계 공중합체 중 약 1 내지 약 50 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서 난연성이 발휘될 수 있고, 중합이 가능하며, 물성저하가 발생되지 않는다. 바람직하게는 약 5 내지 약 30 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서 보다 우수한 난연성과 물성 발란스를 갖는다.
- [75]
- [76] 본 발명의 난연 아크릴계 공중합체는 공중합체 제조 분야에서 알려진 통상의 중합 방법 예를 들면, 괴상 중합, 유화 중합 또는 현탁 중합으로 제조될 수 있다. 바람직하게는 현탁 중합으로 제조될 수 있다.
- [77] 구체적으로, 상기 난연 아크릴계 공중합체는 (A) (메타)아크릴계 단량체; (B) 비닐계 단량체; 및 (C) 인계 (메타)아크릴계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합하여 제조될 수 있다.
- [78] 예를 들면 (A) (메타)아크릴계 단량체 약 5 내지 약 94 중량%; (B) 비닐계 단량체

약 5 내지 약 94 중량%; 및 (C) 인계 (메타)아크릴계 단량체 약 1 내지 약 50 중량%를 포함하는 단량체 혼합물에 중합개시제 및 연쇄이동제를 투입하여 반응 혼합액을 제조하고, 그 반응 혼합액을 현탁안정제가 용해된 수용액에 투입하여 현탁 중합하여 제조될 수 있다.

- [79] 상기 중합 온도와 중합 시간은 적절하게 조절할 수 있다. 예를 들면, 약 65 내지 약 125°C, 바람직하게는 약 70 내지 약 120°C의 중합 온도에서 약 2 내지 약 8 시간 동안 반응시킬 수 있다.
- [80] 상기 중합개시제는 중합 분야에서 알려진 통상의 중합 개시제를 사용할 수 있다. 예를 들면, 중합개시제는 옥탄오일 퍼옥사이드, 데칸오일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 모노클로로벤조일 퍼옥사이드, 디클로로벤조일 퍼옥사이드, p-메틸벤조일 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼벤조에이트, 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스-(2,4-디메틸)-말레로니트릴 등의 중합개시제를 사용할 수 있으며, 반드시 이들에 제한되는 것은 아니다. 상기 중합개시제는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 구체예에서 상기 중합개시제는 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 0.01 내지 약 10 중량부, 바람직하게는 약 0.03 내지 약 5 중량부로 포함될 수 있다.
- [81] 상기 연쇄이동제는 난연 아크릴계 공중합체의 중량평균분자량을 조절하고 열 안정성을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 중량평균분자량은 단량체 혼합물에 포함되는 중합개시제의 함량에 의해서 조절될 수 있다. 그러나, 연쇄이동제에 의해 중합 반응이 정지되면 사슬의 말단은 제2 탄소 구조가 된다. 이것은 연쇄이동제를 사용하지 않았을 때에 생성되는 이중 결합을 갖는 사슬의 말단보다 결합 강도가 더 강하다. 따라서, 연쇄이동제 첨가는 열 안정성을 향상시킬 수 있고, 결국 난연 아크릴계 공중합체의 광 특성을 향상시킬 수 있다.
- [82] 상기 연쇄이동제는 중합 분야에서 알려진 통상의 연쇄이동제가 사용될 수 있다. 예를 들면, 연쇄이동제는 n-부틸 머캡탄, n-옥틸 머캡탄, n-도데실 머캡탄, t-도데실 머캡탄, 이소프로필 머캡탄 및 n-아밀 머캡탄 등을 포함하는 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ (n은 1 내지 20의 정수임) 형태의 알킬 머캡탄; 카본 테트라 클로라이드 등을 포함하는 할로젠 화합물; 및 알파 메틸스티렌 다이머 또는 알파 에틸스티렌 다이머 등을 포함하는 방향족 화합물 등이 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 상기 연쇄이동제는 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 0.01 내지 약 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열안정성 및 적절한 분자량을 가질 수 있다. 바람직하게는 약 0.03 내지 약 5 중량부이다.
- [83] 본 발명의 난연 아크릴계 공중합체는 상기 단량체 혼합물에 현탁 안정제, 현탁 안정 보조제, 난연제, 계면활성제, 핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 충격보강제, 활제, 향균제, 이형제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제, 무기물 첨가제, 착색제, 안정제, 윤활제, 정전기방지제, 안료, 염료, 방염제 등의 통상의 첨가제를 1종 이상 더 포함하여 중합될 수 있다. 상기 첨가제는 상기 단량체

혼합물 100 중량부에 대하여 약 0.001 내지 약 20 중량부로 포함될 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.

- [84] 상기 현탁 안정제는 폴리알킬아크릴레이트-아크릴산, 폴리올레핀-말레인산, 폴리비닐알코올, 셀룰로오스 등을 포함하는 유기 현탁 안정제 또는 트리칼슘포스페이트 등을 포함하는 무기 현탁 안정제 또는 이들의 혼합을 사용될 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.
- [85] 상기 현탁 안정 보조제는 디소듐 하이드로젠 포스페이트 또는 소듐 디하이드로젠 포스페이트 등이 사용될 수 있다. 또는 수용성 고분자나 단량체의 용해도 특성을 제어하기 위해 소듐 설페이트 등이 첨가될 수도 있다.
- [86] 상기 산화방지제는 옥타데실 3-(3,5-디-터셔리부틸-4-하이드로페닐)프로피오네이트, 트리에틸렌 글리콜-비스-3(3-터셔리부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 2,6-디-터셔리부틸-4-메틸 페놀, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-터셔리-부틸페놀), 트리(2,4-디-터셔리-부틸페닐)포스파이트, 노말-옥타데실-3(3,5-디-터셔리부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트리(3,5-디-터셔리-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아네이트, 3-3,5-디-터셔리-부틸-4-하이드록시페닐), 디스테릴씨올디프로피오네이트, 라울티올 프로피오네이트 메탄 및 디-페닐-이소옥틸 포스이네이트 등이 사용될 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다.
- [87]
- [88] 상기 중합이 완료된 후 냉각, 세척, 탈수, 건조 공정을 거쳐 입자 형태의 공중합체로 얻을 수 있다.
- [89] 상기 난연 아크릴계 공중합체는 중량평균분자량이 약 5,000 내지 약 500,000g/mol, 바람직하게는 약 10,000 내지 약 300,000 g/mol 일 수 있다. 상기 범위 내에서, 가공성, 상용성과 기계적 물성의 물성 발란스를 갖는다.
- [90] 또한, 상기 난연 아크릴계 공중합체는 유리전이온도 (Tg)가 약 60 내지 약 110°C, 예를 들면 약 75 내지 약 106°C 일 수 있다.
- [91] 상기 난연 아크릴계 공중합체는 2.5mm 두께에서 굴절률이 약 1.491 내지 약 1.584, 예를 들면 약 1.511 내지 약 1.570 일 수 있다.
- [92] 상기 난연 아크릴계 공중합체는 인 함량이 약 0.1중량% 내지 약 7.5중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 난연성과 함께 물성 발란스를 가질 수 있다. 또한 두께 3.2mm의 시편으로 UL94에 따라 측정한 난연도가 V2 이상일 수 있다.
- [93] 상기 난연 아크릴계 공중합체는 두께 2.5mm의 시편으로 ASTM D1003에 따라 측정한 투과율이 약 85% 이상, 예를 들면 약 85 내지 약 92 %일 수 있다.
- [94] 상기 난연 아크릴계 공중합체는 두께 2.5mm의 시편에 0.7mm 지름의 구형의 팁을 하중 1000g, 스크래치속도 75mm/min로 BSP(Ball-type Scratch Profile) 테스트에 의한 스크래치 너비가 약 250 μm 이하, 예를 들면 약 185 내지 약 245

μm 일 수 있다.

- [95] 상기에서 얻은 공중합체는 압출 공정을 통해 펠렛화될 수 있다. 압출 공정은 통상적으로 알려진 방법에 따라 수행될 수 있다. 또한, 압출 공정에서는 상기 난연 아크릴계 공중합체에 난연제, 계면활성제, 핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 충격보강제, 활제, 향균제, 이형제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제, 무기물 첨가제, 착색제, 안정제, 윤활제, 정전기방지제, 안료, 염료 및 방염제 등의 첨가제를 1종 이상 포함시켜 압출할 수 있다.
- [96]
- [97] 본 발명의 다른 관점은 상기 난연 아크릴계 공중합체를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 수지 조성물은 난연 아크릴계 공중합체와 상용 가능한 수지를 포함할 수 있다. 예를 들면 폴리카보네이트, 폴리에틸렌, 폴리스티렌 수지 등의 열가소성 수지를 함께 블렌드할 수 있으며, 반드시 이들에 제한되는 것은 아니다. 이중 바람직하게는 폴리카보네이트이다.
- [98]
- [99] 본 발명의 다른 관점은 상기 난연 아크릴계 공중합체를 포함하는 성형품에 관한 것이다. 상기 성형품은 상기 난연 아크릴계 공중합체 혹은 상기 난연 아크릴계 공중합체에 다른 수지를 블렌드한 수지 조성물을 성형하여 제조된다. 상기 성형 방법은 압출, 사출 또는 캐스팅 등이 적용될 수 있으며, 이들에 제한되는 것은 아니다. 상기 성형 방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 널리 알려져 있다. 예를 들면, 본 발명의 구성성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후에, 압출기 내에서 용융 압출하여 펠렛 형태로 제조하고 상기 펠렛을 이용하여 사출 및 압축 성형품을 제조할 수 있다.
- [100] 상기 성형품은 각종 플라스틱 성형품 등을 포함할 수 있다. 본 발명의 난연 아크릴계 공중합체를 포함하는 조성물은 내스크래치성, 충격강도, 투명성 및 성형성이 우수하므로 여러 가지 제품의 성형에 사용될 수 있다. 특히, 각종 전기전자 제품의 외장재, 부품 또는 자동차 부품, 렌즈, 유리창 등에 광범위하게 적용 가능하다. 예를 들어, 본 발명의 투명 열가소성 수지 조성물을 성형하여 텔레비전, 오디오, 세탁기, 카세트 플레이어, MP3, 전화기, 게임기, 비디오 플레이어, 컴퓨터, 복사기 등의 전기전자제품의 하우징 및 자동차 계기판, 인스트루먼트 패널, 도어 패널, 쿼터 패널, 휠 덮개 등의 자동차 내외장재에 적용될 수 있다.
- [101] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.
- [102] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.
- [103]

발명의 실시를 위한 형태

[104] 실시예

[105] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다:

[106] (A) (메타)아크릴계 단량체 : 메틸메타크릴레이트

[107] (B) 비닐계 단량체: (B1) 스티렌, (B2) 아크릴로니트릴

[108] (C) 인계 (메타)아크릴계 단량체 : (C1)

디에틸(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트, (C2)

디메틸(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트

[109]

[110] 실시예 1

[111] 메틸메타크릴레이트 65 중량%, 스티렌 22.5 중량%, 아크릴로니트릴 7.5 중량%에 디에틸(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트 5 중량%를 포함하는 단량체 혼합물 100 중량부에 노르말 머캡탄 0.3 중량부를 혼합하여 균일하게 만들었다. 교반기가 부착된 스테인레스 스틸 고압 반응기에 이온교환수 130 중량부에 소량의 디소듐하이드로젠 포스페이트, 소듐설페이트 등을 용해시키고 폴리메틸아크릴레이트-메틸아크릴산 0.15 중량부를 투입하여 교반시켰다. 얻은 수용액에 상기 제조한 단량체 혼합물을 투입하고 교반하며, 질소를 포함하는 불활성 기체로 반응기 내부를 채웠다. 72°C에서 3시간, 110°C에서 2시간 동안 중합하여 반응을 종결하였다. 반응이 종결된 후 세척, 탈수, 건조를 통해 입자 형태의 난연 아크릴계 공중합체를 얻었다. 제조된 난연 아크릴계 공중합체는 유리전이온도 96.3°C, 중량평균분자량 130,000g/mol, 굴절률 1.514 이었다.

[112]

[113] 실시예 2-7 및 비교예 1-4

[114] 모노머의 종류 및 함량을 하기 표1과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 아크릴계 공중합체를 제조하였다. 중량평균분자량은 130,000g/mol로 동일하게 제조하였다.

[115]

[116] 상기 제조된 아크릴계 공중합체에 hindered phenol계 열 안정제 0.1 중량부를 첨가하여, 용융, 혼련 및 압출하여 펠렛을 제조하였다. 이때, 압출은 L/D=29, 직경 45 mm인 이축 압출기를 사용하였고, 제조된 펠렛은 80°C에서 6시간 건조 후 6 Oz 사출기에서 사출하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 굴절률, 난연도, 헤이즈 및 전광성 투과율을 측정하였다. 측정 방법은 다음과 같다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[117]

[118] 측정 방법

[119] (1) 중량평균분자량(g/mol) : GPC (Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 측정하였다.

- [120] (2) Tg(°C) : DSC (Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 측정하였다.
- [121] (3) 굴절률 : ATAGO사의 제품 "DR-A1" 굴절기를 사용하여 20°C에서 측정하였으며, 시편의 두께는 2.5mm이다.
- [122] (4) 난연성 : 3.2mm 난연 시편을 이용하여 UL94 규격에 의하여 평가하였다.
- [123] (5) 투과율(%) : 시편의 투명성은 시편의 Haze와 투과율(TT)로 평가될 수 있다. 두께 2.5mm 시편에 대해 Nippon Denshoku사의 Haze meter NDH 2000 장비를 이용하여 ASTM D1003에 규정된 평가방법에 의해 전광성 투과율(TT)을 측정하였다. 전광성 투과율은 확산 투과광(DF)과 평행 투과광(PT)의 합계 광량으로 계산된다. 전광성 투과율(TT)이 높을수록 Haze가 낮을수록 투명성이 우수한 것으로 평가된다.
- [124] (6) 내스크래치성(μm) : 두께 2.5mm 시편을 이용하여 JIS K5401에 규정된 평가방법에 의한 연필경도 테스트와 BSP (Ball-type Scratch Profile) 테스트에 의해 측정하였다. BSP 테스트는 수지 표면에 0.7mm 지름의 구형의 금속 팁을 이용하여 1000g 하중과 75mm/min 스크래치 속도로 10~20mm의 길이의 스크래치를 가한 뒤, 가해진 스크래치의 프로파일을 Ambios사(社)의 접촉식 표면프로파일 분석기(XP-1)를통해 측정하여 내스크래치성의 척도가 되는 스크래치 너비(Scratch width)를 평가하였다. 이 때 지름 2 μm 의 금속 스타일러스팁을 이용하여 표면 스캔하여 스크래치의 프로파일을 분석하였다.
- [125] 표 1

[Table 1]

구분		실시예							비교실시예			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
(A)		65	40	60	40	60	40	40	70	50	90	70
(B)	(B1)	22.5	22.5	22.5	37.5	22.5	22.5	37.5	22.5	37.5	-	-
	(B2)	7.5	7.5	7.5	12.5	7.5	7.5	12.5	7.5	12.5	-	-
(C)	(C1)	5	30	10	10	-	-	-	-	-	10	30
	(C2)	-	-	-	-	10	30	10	-	-	-	-
Tg(°C)		96.3	79.3	93.5	90.3	104.3	90.1	100.4	105.1	101.7	110.0	102.0
굴절률		1.514	1.513	1.514	1.530	1.514	1.514	1.530	1.514	1.530	1.490	1.490
난연(UL94)		V2	V0	V2	V2	V2	V0	V2	Fail	Fail	Fail	V2
투과율(%)		87	86	86	85	87	86	85	87	87	88	87
연필경도		2H	H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
BSP	Width (μm)	215	249	223	232	211	220	220	213	220	200	230

[126] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1-2 및 5-6은 인계 (메타)아크릴계 단량체를 포함하지 않은 비교예 1에 비해 우수한 난연성을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 실시예 4, 7과 비교예 2에서도 확인할 수 있다. 한편, 방향족 비닐계 단량체나 불포화 니트릴계 단량체를 적용하지 않은 비교예 3의 경우 실시예 4에 비해 굴절률이 저하된 것을 알 수 있으며, 인계 (메타)아크릴계 단량체를 동일한 함량으로 적용하였음에도 불구하고 난연성도 저하된 것을 알 수 있다. 이는 실시예 2와 비교예 4에서도 동일한 결과를 얻음을 확인할 수 있다.

[127]

[128] 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.

[129]

청구범위

[청구항 1]

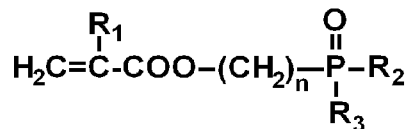
(A) (메타)아크릴계 단량체;

(B) 방향족 비닐계 단량체 및 불포화 니트릴계 단량체로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 비닐계 단량체; 및

(C) 하기 화학식 1로 표시되는 인계 (메타)아크릴계 단량체;

를 포함하는 단량체로부터 유도된 단위를 함유하는 난연 아크릴계 공중합체;

[화학식 1]



(상기에서, R₁은 수소 또는 메틸기이고, n은 0~10의 정수이고, R₂와 R₃은 각각 독립적으로 -O(CH₂)_qX이고, q는 0~3의 정수이고, X는 탄소수 1~6의 치환 또는 비치환된 지방족 하이드로카본, 탄소수 5~20의 치환 또는 비치환된 지환족 하이드로카본 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 비치환된 방향족 하이드로카본임).

[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 R₂ 및 R₃ 중 적어도 어느 하나는

-O-CH₃인것을 특징으로 하는 난연 아크릴계 공중합체.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 난연 아크릴계 공중합체는 (A)

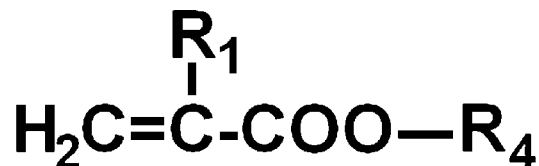
(메타)아크릴계 단량체 약 5 내지 약 94 중량%; (B) 비닐계 단량체 약 5 내지 약 94 중량%; 및 (C) 인계 (메타)아크릴계 단량체 약 1 내지 약 50 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체인 것을 특징으로 하는 난연 아크릴계 공중합체.

[청구항 4]

제1항에 있어서, 상기 (A) (메타)아크릴계 단량체는 하기 화학식

2로 표시되는 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연 아크릴계 공중합체;

[화학식 2]



(상기 식에서 R₁은 수소 또는 메틸기이고, R₄는 탄소수 1~20의 치환 또는 비치환된 지방족 하이드로카본, 탄소수 5~20의 치환 또는 비치환된 지환족 하이드로카본 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 비치환된 방향족 하이드로카본임).

[청구항 5]

제1항에 있어서, 상기 (B) 비닐계 단량체는 스티렌, p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌, 아크릴로니트릴 및

- 메타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 난연 아크릴계 공중합체.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 (C) 인계 (메타)아크릴계 단량체는 디메틸(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트, 디메틸(메타크릴로일옥시에틸)포스포네이트, 디메틸(아크릴로일옥시메틸)포스포네이트, 메틸에틸(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트, 메틸에틸(아크릴로일옥시메틸)포스포네이트, 디에틸(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트, 디에틸(메타크릴로일옥시에틸)포스포네이트, 디에틸(아크릴로일옥시메틸)포스포네이트, 디프로필(메타크릴로일옥시메틸)포스포네이트로 및 디프로필(메타크릴로일옥시에틸)포스포네이트로 이루어진 군으로부터 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 난연 아크릴계 공중합체.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 난연 아크릴계 공중합체는 중량평균 분자량이 약 5,000 내지 약 500,000g/mol, 유리전이온도 (Tg)가 약 60 내지 약 110°C인 것을 특징으로 하는 난연 아크릴계 공중합체.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 난연 아크릴계 공중합체는 2.5mm 두께에서 굴절률이 약 1.491 내지 약 1.584 인 것을 특징으로 하는 난연 아크릴계 공중합체.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 난연 아크릴계 공중합체는 인 함량이 약 0.1중량% 내지 약 7.5중량%이며, 두께 3.2mm의 시편으로 UL94에 따라 측정한 난연도가 V2 이상인 것을 특징으로 하는 난연 아크릴계 공중합체.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 난연 아크릴계 공중합체는 두께 2.5mm의 시편으로 ASTM D1003에 따라 측정한 투과율이 약 85% 이상인 것을 특징으로 하는 난연 아크릴계 공중합체.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 난연 아크릴계 공중합체는 두께 2.5mm의 시편에 0.7mm 지름의 구형의 팁을 하중 1000g, 스크래치 속도 75mm/min로 BSP (Ball-type Scratch Profile) 테스트에 의한 스크래치 너비가 약 250 μ m 이하 인 것을 특징으로 하는 난연 아크릴계 공중합체.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 난연 아크릴계 공중합체는 난연제, 계면활성제, 핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 충격보강제, 활제, 향균제, 이형제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제, 무기물 첨가제, 착색제, 안정제, 윤활제, 정전기방지제, 안료, 염료

및 방염제 중 최소한 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는
난연 아크릴계 공중합체.

[청구항 13]

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 난연 아크릴계 공중합체; 및
폴리카보네이트 수지;
를 포함하는 수지 조성물.

[청구항 14]

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 난연 아크릴계 공중합체를
포함하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/010176**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08F 220/10(2006.01)i, C08F 230/02(2006.01)i, C08L 33/04(2006.01)i, C08L 69/00(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)

C08F 230/20; C08F 275/00; C08L 69/00

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

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: (metha)acryl monomer, aromatic vinyl, unsaturated nitrile, phosphoric(metha)acrylic monomer, flameproof acrylic, polycarbonate resin.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0077881 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 07 July 2011 See claims 1-4, 6-11, 16; paragraphs [0030], [0038] and [0091]-[0105].	1-14
A	KR 10-0832518 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 26 May 2008 See abstract; claims 1, 3, 7, 9-10.	1-14
A	PRICE, D. et al., "Flame retarding poly(methyl methacrylate) with phosphorus-containing compounds: comparison of an additive with a reactive approach", Polymer Degradation and Stability 2001, Vol. 74, 441-447. See page 442.	1-14
A	US 3030347 A (O'BRIEN, J. L. et al.) 17 April 1962 See lines 40-55 of column 1; examples 1-12.	1-14
A	KR 10-2003-0055443 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 04 July 2003 See claim 1.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 FEBRUARY 2013 (26.02.2013)

Date of mailing of the international search report

28 FEBRUARY 2013 (28.02.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/010176

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0077881 A	07.07.2011	CN 102167770 A US 2011-0160400 A1	31.08.2011 30.06.2011
KR 10-0832518 B1	26.05.2008	NONE	
US 3030347 A	17.04.1962	NONE	
KR 10-2003-0055443 A	04.07.2003	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 220/10(2006.01)i, C08F 230/02(2006.01)i, C08L 33/04(2006.01)i, C08L 69/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 230/02; C08F 275/00; C08L 69/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: (메타)아크릴계 단량체, 방향족 비닐, 불포화 니트릴, 인계(메타)아크릴계 단량체, 난연 아크릴계, 폴리카보네이트 수지.

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0077881 A (제일모직주식회사) 2011.07.07 청구항 1-4, 6-11, 16; 단락 [0030], [0038] 및 [0091]-[0105] 참조.	1-14
A	KR 10-0832518 B1 (제일모직주식회사) 2008.05.26 요약; 청구항 1, 3, 7, 9-10 참조.	1-14
A	PRICE, D. et al., "Flame retarding poly(methyl methacrylate) with phosphorus-containing compounds: comparison of an additive with a reactive approach", Polymer Degradation and Stability 2001, Vol. 74, 441-447. 제442페이지 참조.	1-14
A	US 3030347 A (O'BRIEN, J. L. et al.) 1962.04.17 제1컬럼의 제40-55줄; 실시예 1-12 참조.	1-14
A	KR 10-2003-0055443 A (제일모직주식회사) 2003.07.04 청구항 1 참조.	1-14

☐ 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

2013년 02월 26일 (26.02.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 02월 28일 (28.02.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 82-42-481-8647



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2011-0077881 A

2011.07.07

CN 102167770 A

2011.08.31

US 2011-0160400 A1

2011.06.30

KR 10-0832518 B1

2008.05.26

없음

US 3030347 A

1962.04.17

없음

KR 10-2003-0055443 A

2003.07.04

없음