

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020년 3월 5일 (05.03.2020)

WIPO | PCT

WO 2020/046013 A1

(51) 국제특허분류:

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 1/02 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08L 25/04 (2006.01)

C08K 3/014 (2018.01)

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).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/011080

공개:

(22) 국제출원일:

2019년 8월 29일 (29.08.2019)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0103555 2018년 8월 31일 (31.08.2018) KR

10-2019-0102221 2019년 8월 21일 (21.08.2019) KR

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

(72) 발명자: 주민지 (JU, Min Ji); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 민상우 (MIN, Sang U); 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,

(54) Title: MOLDED PRODUCT HAVING FABRIC TEXTURE

(54) 발명의 명칭: 패브릭 질감을 갖는 성형품

(57) Abstract: A molded product according to the present invention is a molded product having a structure in which colored particles are dispersed in thermoplastic resin, wherein the colored particles have an average particle size of about 250-3,200 μm as measured by a particle size analyzer, and are included in an amount of about 0.05-5 parts by weight with respect to about 100 parts by weight of the thermoplastic resin, a three-dimensional pattern is formed on at least one surface of the molded product, and the three-dimensional pattern has a 10-point average roughness (Rz) of about 50-500 μm and a number of different brightness values of about 30-60. The molded product has excellent impact resistance, excellent heat resistance, and the like, and has an appearance similar to actual fabric.

(57) 요약서: 본 발명의 성형품은 열가소성 수지에 유색 입자가 분산된 구조를 가지는 성형품이며, 상기 유색 입자는 입도분석기로 측정된 평균 입자 크기가 약 250 내지 약 3,200 μm 이고, 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여 약 0.05 내지 약 5 중량부로 포함되며, 상기 성형품의 적어도 1면에 입체 패턴이 형성된 것이며, 상기 입체 패턴은 10 점 평균 거칠기 Rz가 약 50 내지 약 500 μm 이고, 서로 다른 명도 값의 개수가 약 30 내지 약 60 개인 것을 특징으로 한다. 상기 성형품은 내충격성 및 내열성 등이 우수하고, 실제 패브릭과 유사한 외관을 갖는다.



WO 2020/046013 A1

명세서

발명의 명칭: 패브릭 질감을 갖는 성형품

기술분야

- [1] 본 발명은 패브릭 질감을 갖는 성형품 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 내충격성 및 내열성 등이 우수하고, 실제 패브릭과 유사한 외관을 갖는 성형품 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 열가소성 수지 조성물은 유리 및 금속에 비해 비중이 낮고, 성형성, 내충격성 등의 물성이 우수하여, 전기/전자 제품의 하우징, 자동차 내/외장재, 건축용 내/외장재 등에 유용하다. 열가소성 수지 조성물이 외장재 등으로 널리 사용됨에 따라, 고급스러운 외관을 요구하는 소비자들을 만족시킬 수 있는 외관 소재, 특히, 패브릭(fabric) 질감에 대한 요구도 늘어나고 있다.
- [4] 기존의 패브릭 질감을 갖는 소재는 실제 직물을 열가소성 수지에 배합하거나, 열가소성 수지 제품에 단순히 일반적인 패턴 부식을 적용하거나, 패브릭 질감의 패턴 필름을 인-몰드 성형하거나, 부착, 인쇄하는 방식 등을 적용하였다.
- [5] 그러나, 이러한 제조 방식은 열가소성 수지의 물성을 저하시키거나, 접착제 사용, 필름 적용 등으로 인한 비용 상승과 공정 단계의 증가, 친환경성 저하 등의 단점이 있다.
- [6] 따라서, 내충격성, 내열성 등의 물성 저하 없이, 실제 패브릭과 유사한 외관을 갖는 성형품의 개발이 필요한 실정이다.
- [7] 본 발명의 배경기술은 대한민국 공개특허 10-2015-0103541호 등에 개시되어 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 목적은 내충격성 및 내열성 등이 우수하고, 실제 패브릭과 유사한 외관을 갖는 성형품을 제공하기 위한 것이다.
- [10] 본 발명의 다른 목적은 상기 성형품의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [11] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[12]

과제 해결 수단

- [13] 1. 본 발명의 한 관점은 성형품에 관한 것이다. 상기 성형품은 열가소성 수지에 유색 입자가 분산된 구조를 가지는 성형품이며, 상기 유색 입자는 입도분석기로 측정한 평균 입자 크기가 약 250 내지 약 3,200 μm 이고, 열가소성 수지 약 100

중량부에 대하여 약 0.05 내지 약 5 중량부로 포함되며, 상기 성형품의 적어도 1면에 입체 패턴이 형성된 것이며, 상기 입체 패턴은 10점 평균 거칠기 Rz가 약 50 내지 약 500 μm 이고, 상기 입체 패턴의 3 mm $\times$ 3 mm 넓이 부분을 600 dpi의 해상도로 스캔하여, 4900개의 픽셀(pixel)로 표현되는 이미지로 변환하고, CIE 1976 / CIE LAB 색차 기준으로, 각 픽셀의 명도(L*) 값을 측정한 후 산출한 서로 다른 명도 값의 개수가 약 30 내지 약 60개인 것을 특징으로 한다.

- [14] 2. 상기 1 구체에에서, 상기 열가소성 수지는 폴리카보네이트 수지 및 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [15] 3. 상기 1 또는 2 구체에에서, 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체가 그래프트 공중합된 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 약 10 내지 약 100 중량%; 및 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체가 공중합된 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 0 내지 약 90 중량%를 포함할 수 있다.
- [16] 4. 상기 1 내지 3 구체에에서, 상기 유색 입자는 상기 열가소성 수지와 명도 값의 차이가 약 20 내지 약 99일 수 있다.
- [17] 5. 상기 1 내지 4 구체에에서, 상기 유색 입자는 셀룰로오스 및 탄소 섬유 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [18] 6. 상기 1 내지 5 구체에에서, 상기 유색 입자의 중량비는 약 0.015 내지 약 0.08일 수 있다.
- [19] 7. 상기 1 내지 6 구체에에서, 상기 성형품은, 열가소성 수지가 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지일 경우, ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/4" 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 9 내지 약 50 kgf-cm/cm일 수 있고, 열가소성 수지가 폴리카보네이트 수지 및 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 조합일 경우, ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/4" 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 15 내지 약 50 kgf-cm/cm일 수 있으며, 열가소성 수지가 폴리카보네이트 수지 및 (메타)아크릴레이트 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 조합일 경우, ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/4" 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 9 내지 약 50 kgf-cm/cm일 수 있다.
- [20] 8. 상기 1 내지 7 구체에에서, 상기 성형품은, 열가소성 수지가 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지일 경우, ASTM D648에 의거하여 하중 18.56 kgf/cm², 승온 속도 120°C/hr의 조건에서 측정한 열변형 온도(HDT)가 약 82 내지 약 125°C일 수 있고, 열가소성 수지가 폴리카보네이트 수지 및 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 조합일 경우, ASTM D648에 의거하여 하중 18.56 kgf/cm², 승온 속도 120°C/hr의 조건에서 측정한 열변형 온도(HDT)가 약 108 내지 약 125°C일 수 있으며, 열가소성 수지가 폴리카보네이트 수지 및 (메타)아크릴레이트 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 조합일 경우, ASTM D648에 의거하여 하중 18.56 kgf/cm², 승온 속도 120°C/hr의 조건에서

측정한 열변형 온도(HDT)가 약 82 내지 약 125°C일 수 있다.

- [21] 9. 본 발명의 다른 관점은 상기 성형품의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은 10점 평균 거칠기 R_z 가 약 50 내지 약 500 μm 인 입체 패턴을 적어도 1면에 구현할 수 있는 금형을 적용한 사출기에서 열가소성 수지 조성물을 사출하는 단계를 포함하며, 상기 열가소성 수지 조성물은 열가소성 수지 약 100 중량부, 및 입도분석기로 측정한 평균 입자 크기가 약 250 내지 약 3,200 μm 인 유색 입자 약 0.05 내지 약 5 중량부를 포함한다.

- [22] 10. 상기 9 구체예에서, 상기 사출은 사출 온도 약 200 내지 약 320°C, 금형 온도 약 40 내지 약 80°C 조건에서 수행될 수 있다.

[23]

발명의 효과

- [24] 본 발명은 내충격성 및 내열성 등이 우수하고, 실제 패브릭과 유사한 외관을 갖는 성형품 및 이의 제조방법을 제공하는 발명의 효과를 가진다.

[25]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.

- [27] 본 발명에 따른 성형품은 패브릭 질감을 구현한 것으로서, 열가소성 수지에 유색 입자가 분산된 구조를 가지는 성형품이며, 열가소성 수지 조성물로부터 형성되고, 적어도 1면에 입체 패턴이 형성된 것이다.

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

[29]

- [30] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 (A) 열가소성 수지; 및 (B) 유색 입자;를 포함한다.

[31]

- [32] (A) 열가소성 수지

- [33] 본 발명의 열가소성 수지는 통상적인 열가소성 수지 조성물에 사용되는 열가소성 수지일 수 있다. 예를 들면, 폴리카보네이트 수지 및/또는 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는 폴리카보네이트 수지 또는 폴리카보네이트 수지 및 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 조합 등을 사용할 수 있다.

- [34] (a) 폴리카보네이트 수지

- [35] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리카보네이트 수지로는 통상의 열가소성 수지 조성물에 사용되는 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면, 디페놀류(방향족 디올 화합물)를 포스젠, 할로젠 포르메이트, 탄산 디에스테르 등의 카보네이트 전구체와 반응시킴으로써 제조되는 방향족 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다.

- [36] 구체예에서, 상기 디페놀류로는 4,4'-비페놀, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,

2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산,
 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판,
 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판,
 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판,
 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판 등을 예시할 수 있으나, 이에
 제한되지 않는다. 예를 들면, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판,
 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판,
 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판 또는
 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산을 사용할 수 있고, 구체적으로, 비스페놀-A
 라고 불리는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.

[37] 구체예에서, 상기 카보네이트 전구체로는 디메틸카보네이트,
 디에틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 디시클로헥실카보네이트,
 디페닐카보네이트, 디토릴카보네이트, 비스(클로로페닐)카보네이트,
 m-크레실카보네이트, 디나프틸카보네이트, 카보닐클로라이드(포스젠),
 디포스젠, 트리포스젠, 카보닐브로마이드, 비스할로포르메이트 등을 예시할 수
 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[38] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 분지쇄가 있는 것이 사용될 수
 있으며, 예를 들면 중합에 사용되는 디페놀류 전체에 대하여, 약 0.05 내지 약 2
 몰%의 3가 또는 그 이상의 다관능 화합물, 구체적으로, 3가 또는 그 이상의
 페놀기를 가진 화합물을 첨가하여 제조할 수도 있다.

[39] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 호모 폴리카보네이트 수지,
 코폴리카보네이트 수지 또는 이들의 블렌드 형태로 사용할 수 있다. 또한, 상기
 폴리카보네이트 수지는 에스테르 전구체(precursor), 예를 들면, 2관능
 카르복실산의 존재 하에서 중합 반응시켜 얻어진 방향족
 폴리에스테르-카보네이트 수지로 일부 또는 전량 대체하는 것도 가능하다.

[40] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 GPC(gel permeation
 chromatography)로 측정한 중량평균분자량(Mw)이 약 10,000 내지 약 200,000
 g/mol, 예를 들면 약 15,000 내지 약 40,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서
 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 강성, 내열성 등이 우수할 수 있다.

[41] (b) 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지

[42] 본 발명의 일 구체예에 따른 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는
 내충격성, 유동성, 내열성 등의 물성 발란스가 우수한 열가소성 수지로서,
 건축용 내/외장재, 자동차 내/외장재 등 다양한 용도에 사용될 수 있는 것이다.

[43] 구체예에서, 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는 고무질 중합체에
 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체가
 그래프트 공중합된 (b1) 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 약 10 내지 약 100
 중량%; 및 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한

단량체가 공중합된 (b2) 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 0 내지 약 90 중량%를 포함할 수 있다. 즉, 본 발명의 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체(b1)가 단독으로 사용되거나, 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체(b1) 및 방향족 비닐계 공중합체 수지(b2)의 혼합물 형태일 수 있다.

[44] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체(b1)는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체, 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체 등을 첨가하여 중합할 수 있고, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지(b2)는 방향족 비닐계 단량체, 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체 등을 첨가하여 중합할 수 있다. 상기 중합은 유화중합, 현탁중합, 괴상중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 수행될 수 있다. 상기 괴상중합의 경우, 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체(b1)와 방향족 비닐계 공중합체 수지(b2)를 별도로 제조하지 않고도, 일 단계 반응 공정만으로 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체(b1)가 매트릭스인 방향족 비닐계 공중합체 수지(b2)에 분산된 형태의 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지를 제조할 수 있다.

[45] 구체예에서, 최종 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 성분 중에서 고무(고무질 중합체) 함량은 5 내지 50 중량%일 수 있고, 상기 고무질 중합체는 입도 분석기로 측정한 평균 입자 크기(Z-average)가 약 0.2 내지 약 15 μm , 예를 들면 약 0.3 내지 약 10 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 내충격성 등이 우수할 수 있고, 입체 질감을 구현할 수 있는 열가소성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 여기서, 상기 고무질 중합체(고무 입자)의 평균 입자 크기(Z-average)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-average)를 측정할 수 있다.

[46] 이하, 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체(b1)와 방향족 비닐계 공중합체 수지(b2)를 더욱 상세히 설명하면, 다음과 같다.

[47] (b1) 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체

[48] 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 그래프트 공중합시켜 얻을 수 있으며, 필요에 따라, 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체를 더욱 포함시킬 수 있다.

[49] 상기 고무질 중합체의 구체적인 예로는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔) 등의 디엔계 고무 및 상기 디엔계 고무에 수소 첨가한 포화 고무, 이소프렌 고무, 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메타)아크릴레이트 고무, 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메타)아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체,

에틸렌-프로필렌-디엔단량체 삼원공중합체(EPDM) 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 예를 들면, 디엔계 고무, (메타)아크릴레이트 고무 등을 사용할 수 있고, 구체적으로, 부타디엔계 고무, 부틸아크릴레이트 고무 등을 사용할 수 있다.

[50] 구체예에서, 상기 고무질 중합체의 함량은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체(b1) 전체 중량 중 약 5 내지 약 65 중량%, 예를 들면 약 10 내지 약 60 중량%, 구체적으로 약 20 내지 약 50 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 내충격성 등 기계적 물성이 우수할 수 있다.

[51] 구체예에서, 상기 고무질 중합체는 입도 분석기로 측정한 평균 입자 크기(Z-average)가 약 250 내지 약 3,000 nm, 예를 들면 약 350 내지 약 2,000 nm일 수 있다. 상기 범위에서 내충격성 등이 우수할 수 있고, 입체 질감을 구현할 수 있는 열가소성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 여기서, 상기 고무질 중합체(고무 입자)의 평균 입자 크기(Z-average)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-average)를 측정할 수 있다.

[52] 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 고무질 공중합체에 그래프트 공중합될 수 있는 것으로서, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체(b1) 전체 중량 중 약 15 내지 약 94 중량%, 예를 들면 약 20 내지 약 80 중량%, 구체적으로 약 30 내지 약 60 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 기계적 물성이 우수한 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지를 얻을 수 있다.

[53] 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는 예를 들면, 아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐계 화합물, 에타크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 불포화 니트릴계 화합물 등을 사용할 수 있으며, 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 함량은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 전체 중량 중 약 1 내지 약 50 중량%, 예를 들면 약 5 내지 약 45 중량%, 구체적으로 약 10 내지 약 30 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 기계적 물성이 우수한 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지를 얻을 수 있다.

[54] 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에

한정되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다.

상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체의 함량은 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체 전체 중량 중 약 0 내지 약 15 중량%, 예를 들면 약 0.1 내지 약 10 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하 없이, 가공성 및 내열성을 부여할 수 있다.

- [55] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체로는 부타디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 화합물인 스티렌 단량체와 시안화 비닐계 화합물인 아크릴로니트릴 단량체가 그라프트된 공중합체(g-ABS), 부틸 아크릴레이트계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 화합물인 스티렌 단량체와 시안화 비닐계 화합물인 아크릴로니트릴 단량체가 그라프트된 공중합체인 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 그라프트 공중합체(g-ASA) 등을 예시할 수 있다.

- [56] (b2) 방향족 비닐계 공중합체 수지

- [57] 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 상기 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체(b1)의 성분 중 고무(고무질 중합체)를 제외한 단량체 혼합물을 사용하여 제조할 수 있으며, 단량체의 비율은 상용성 등에 따라 달라질 수 있다. 예를 들면, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 상기 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 공중합시켜 얻을 수 있다.

- [58] 상기 방향족 비닐계 단량체로는, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다.

- [59] 또한, 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는 예를 들면, 아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐계 화합물, 에타크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 불포화 니트릴계 화합물 등을 사용할 수 있으며, 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

- [60] 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 필요에 따라, 상기 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체를 더욱 포함할 수 있다. 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다.

- [61] 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지에 있어서, 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 방향족 비닐계 공중합체 수지 전체 중량 중 약 50 내지 약 95 중량%, 예를 들면 약 60 내지 약 90 중량%, 구체적으로 약 70 내지 약 80 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.

- [62] 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 함량은 방향족 비닐계 공중합체 수지 전체 중량 중 약 5 내지 약 50 중량%, 예를 들면 약 10 내지 약 40

중량%, 구체적으로 약 20 내지 약 30 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.

[63] 또한, 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체의 함량은 방향족 비닐계 공중합체 수지 전체 중량 중 약 0 내지 약 30 중량%, 예를 들면 약 0.1 내지 약 20 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하 없이, 가공성 및 내열성을 부여할 수 있다.

[64] 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지의 중량평균분자량은 약 50,000 내지 약 500,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[65] 본 발명의 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 비한정적인 예로는, 중심부 부타디엔계 고무상 중합체에 방향족 비닐계 화합물인 스티렌 단량체와 불포화 니트릴계 화합물인 아크릴로니트릴 단량체가 그래프트된 공중합체(g-ABS) 등의 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체(b1) 단독 사용 형태와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌고무-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 아크릴로니트릴-아크릴고무-스티렌 공중합체 수지(AAS 수지) 등의 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체(b1) 및 방향족 비닐계 공중합체 수지(b2)의 혼합물 형태를 예시할 수 있다. 여기서, 상기 ABS 수지는 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체(b1)로서, g-ABS가 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지(b2)로서, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지(SAN 수지)에 분산된 것일 수 있다.

[66] 구체예에서, 상기 열가소성 수지가 상기 폴리카보네이트 수지(a) 및 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(b)의 조합일 경우, 상기 폴리카보네이트 수지(a)의 함량은 전체 열가소성 수지 100 중량% 중, 약 5 내지 약 95 중량%, 예를 들면 약 30 내지 약 70 중량%일 수 있고, 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(b)의 함량은 전체 열가소성 수지 100 중량% 중, 약 5 내지 약 95 중량%, 예를 들면 약 30 내지 약 70 중량%일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 내열성 등이 우수할 수 있다.

[67]

[68] (B) 유색 입자

[69] 본 발명의 유색 입자는 열가소성 수지 조성물에 포함되어, 이로부터 형성되는 입체 패턴을 갖는 성형품이 실제 패브릭 소재와 유사한 외관 구현이 가능하도록, 컬러 스펙트럼을 넓게 향상시킬 수 있다. 상기 유색 입자는 침상(섬유상)의 형태를 가질 수 있고, 입도분석기를 통해 측정한 평균 입자 크기가 약 250 내지 약 3,200 μm , 예를 들면 약 350 내지 약 3,000 μm 일 수 있고, 가공 전 단면 직경이 약 10 내지 약 100 μm , 예를 들면 약 15 내지 약 80 μm 일 수 있다. 상기 유색 입자의 평균 입자 크기가 상기 범위를 벗어날 경우, 성형품의 컬러 스펙트럼(서로 다른 명도 값의 개수)이 줄어들어, 패브릭 질감을 구현하기 어려울 수 있다.

[70] 구체예에서, 상기 유색 입자는 CIE 1976 / CIE LAB 색차 기준으로 측정한 상기

열가소성 수지와 명도(L*) 값의 차이가 약 20 내지 약 99, 예를 들면 약 20 내지 약 80일 수 있다. 상기 범위에서 실제 패브릭 소재와 유사한 질감(특히, 시각적 질감)을 갖는 성형품을 얻을 수 있다.

[71] 구체예에서, 상기 유색 입자의 종횡비(aspect ratio)는 약 0.015 내지 약 0.08, 예를 들면 약 0.018 내지 약 0.08일 수 있다. 여기서, 종횡비는 침상(섬유상) 유색 입자 단면의 최장축 직경 대 최단축 직경의 비율이다. 상기 범위에서 실제 패브릭 소재와 유사한 질감(특히, 시각적 질감)을 갖는 성형품을 얻을 수 있다.

[72] 구체예에서, 상기 유색 입자는 셀룰로오스(cellulose), 탄소 섬유(carbon fiber), 이들의 조합 등을 포함할 수 있다.

[73] 구체예에서, 상기 유색 입자는 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.05 내지 약 5 중량부, 예를 들면 약 0.1 내지 약 3 중량부로 포함될 수 있다. 상기 유색 입자의 함량이 약 0.05 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물 및 성형품의 컬러 스펙트럼, 분산성 등이 저하될 우려가 있고, 약 5 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물 및 성형품의 내충격성, 내열성 등이 저하될 우려가 있다.

[74]

[75] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 구성 성분 외에도, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 난연제, 산화 방지제, 적하 방지제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 착색제, 이들의 혼합물 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[76]

[77] 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 260°C에서 용융 압출한 펠렛 형태일 수 있다.

[78] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물(성형품)은 열가소성 수지가 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(g-ABS/SAN 등)일 경우, ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/4" 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 9 내지 약 50 kgf-cm/cm, 예를 들면 약 10 내지 약 30 kgf-cm/cm일 수 있다.

[79] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물(성형품)은 열가소성 수지가 폴리카보네이트 수지 및 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(g-ABS/SAN 등)의 조합일 경우, ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/4" 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 15 내지 약 50 kgf-cm/cm, 예를 들면 약 18 내지 약 40 kgf-cm/cm일 수 있다.

[80] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물(성형품)은 열가소성 수지가 폴리카보네이트 수지 및 (메타)아크릴레이트 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(g-ASA/SAN 등)의 조합일 경우, ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/4" 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 9 내지 약 50 kgf-cm/cm, 예를 들면 약 10 내지 약 40 kgf-cm/cm일 수 있다.

- [81] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물(성형품)은 열가소성 수지가 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(g-ABS/SAN 등)일 경우, ASTM D648에 의거하여 하중 18.56 kgf/cm², 승온 속도 120°C/hr의 조건에서 측정한 열변형 온도(HDT)가 약 82 내지 약 125°C, 예를 들면 약 85 내지 약 115°C일 수 있다.
- [82] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물(성형품)은 열가소성 수지가 폴리카보네이트 수지 및 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(g-ABS/SAN 등)의 조합일 경우, ASTM D648에 의거하여 하중 18.56 kgf/cm², 승온 속도 120°C/hr의 조건에서 측정한 열변형 온도(HDT)가 약 108 내지 약 125°C, 예를 들면 약 110 내지 약 120°C일 수 있다.
- [83] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물(성형품)은 열가소성 수지가 폴리카보네이트 수지 및 (메타)아크릴레이트 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(g-ASA/SAN 등)의 조합일 경우, ASTM D648에 의거하여 하중 18.56 kgf/cm², 승온 속도 120°C/hr의 조건에서 측정한 열변형 온도(HDT)가 약 82 내지 약 125°C, 예를 들면 약 84 내지 약 115°C일 수 있다.
- [84]
- [85] 본 발명의 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성되고, 적어도 1면에 입체 패턴이 형성된 것이며, 상기 입체 패턴은 10점 평균 거칠기 R_z가 약 50 내지 약 500 μm, 예를 들면 약 70 내지 약 450 μm인 것이다. 입체 패턴의 10점 평균 거칠기 R_z가 상기 범위를 벗어날 경우, 성형품의 컬러 스펙트럼(서로 다른 명도 값의 개수)이 줄어들어, 패브릭 질감을 구현하기 어려울 수 있다.
- [86] 여기서, 상기 10점 평균 거칠기(ten point height of irregularity) R_z는 하기 식 1에 나타낸 바와 같이, 현미경을 통해 측정한 거칠기 곡선에서 그 평균선의 방향에 기준 길이만큼 뽑아내어 이 표본의 평균선에서 세로 배율의 방향으로 측정한 가장 높은 산봉우리부터 5번째 산봉우리까지의 표고(Y_p)의 절대값의 평균값과 가장 낮은 골바닥에서 5번째까지의 골바닥의 표고(Y_v)의 절대값의 평균값과의 합을 구하여, 이 값을 마이크로미터(μm)로 나타낸 것을 말한다.
- [87] [식 1]
- [88]
- $$R_z = \frac{|Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3} + Y_{p4} + Y_{p5}| + |Y_{v1} + Y_{v2} + Y_{v3} + Y_{v4} + Y_{v5}|}{5}$$
- [89] 구체예에서, 상기 성형품은 상기 입체 패턴의 3 mm × 3 mm 넓이 부분을 스캔하여, 4900개의 픽셀(pixel)로 표현되는 이미지로 변환하고, CIE 1976 / CIE LAB 색차 기준으로, 각 픽셀의 명도(L*) 값을 측정한 후 산출한 서로 다른 명도 값의 개수가 약 30 내지 약 60개, 예를 들면 약 30 내지 약 50개일 수 있다. 상기 서로 다른 명도 값의 개수가 약 30개 미만일 경우, 성형품의 컬러 스펙트럼이 너무 적어, 패브릭 질감을 구현하기 어려울 수 있고, 약 60개를 초과할 경우, 패브릭 질감 및 미려한 외관 구현이 어려울 수 있다.
- [90] 구체예에서, 상기 성형품은 상기 입체 패턴을 적어도 1면에 구현할 수 있는

금형을 적용한 사출기를 사용하여, 통상의 사출 성형 방법으로 상기 열가소성 수지 조성물을 사출하여 제조할 수 있다.

[91] 구체예에서, 상기 사출은 사출 온도 약 200 내지 약 320°C, 예를 들면 약 210 내지 약 290°C, 금형 온도 약 40 내지 약 80°C, 예를 들면 약 50 내지 약 70°C 조건에서 수행될 수 있다. 상기 범위에서, 상기 입체 패턴이 적어도 1면에 형성된 성형품을 얻을 수 있다.

[92] 본 발명에 따른 성형품은 실제 패브릭 소재와 유사한 외관 구현과 자연스러운 질감 표현이 가능하며, 내충격성, 내열성 등이 우수한 것으로서, 고급스러운 외관이 요구되는 자동차, 전기/전자 제품 등의 내/외장재, 벽지 및 건축용 외장재 등의 분야에 사용될 수 있다.

[93]

발명의 실시를 위한 형태

[94] 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.

[95]

[96] 실시예

[97] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다.

[98] (A) 열가소성 수지

[99] (a) 폴리카보네이트 수지

[100] 비스페놀-A계 폴리카보네이트 수지(중량평균분자량(Mw): 28,000 g/mol)를 사용하였다.

[101] (b1) 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체

[102] 45 중량%의 Z-평균이 310 nm인 부타디엔 고무에 55 중량%의 스티렌 및 아크릴로니트릴(중량비: 75/25)을 투입하여 그래프트 공중합시킨 g-ABS를 사용하였다.

[103] (b2) 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체

[104] 45 중량%의 평균 입경이 400 nm인 부틸아크릴레이트 고무에 55 중량%의 스티렌 및 아크릴로니트릴(중량비: 75/25)을 투입하여 그래프트 공중합시킨 g-ASA를 사용하였다.

[105] (c) 방향족 비닐계 공중합체 수지

[106] 스티렌 80 중량% 및 아크릴로니트릴 20 중량%가 중합된 SAN 수지(중량평균분자량: 130,000 g/mol)를 사용하였다.

[107] (B) 유색 입자

[108] (B1) 평균 입자 크기가 270 μm 이고, 단면의 중형비가 0.056인 침상 형태의 탄소 섬유(명도 값: 23)를 사용하였다.

[109] (B2) 평균 입자 크기가 500 μm 이고, 단면의 중형비가 0.03인 침상 형태의

셀룰로오스 입자(명도 값: 45)를 사용하였다.

[110] (B3) 평균 입자 크기가 3,000 μm 이고, 단면의 종횡비가 0.033인 침상 형태의 셀룰로오스 입자(명도 값: 28)를 사용하였다.

[111] (B4) 평균 입자 크기가 150 μm 이고, 단면의 종횡비가 0.33인 침상 형태의 탄소 섬유(명도 값: 23)를 사용하였다.

[112] (B5) 평균 입자 크기가 3,300 μm 이고, 단면의 종횡비가 0.009인 침상 형태의 셀룰로오스 입자(명도 값: 27)를 사용하였다.

[113] (B6) 평균 입자 크기가 500 μm 이고, 단면의 종횡비가 0.03인 침상 형태의 셀룰로오스 입자(명도 값: 32)를 사용하였다.

[114]

[115] 실시예 1 내지 3 및 10 내지 12 및 비교예 1, 2 및 7 내지 10

[116] 하기 표 1, 2 및 3의 조성 및 함량에 따라, 상기 구성 성분을 혼합한 후, L/D=35, 직경 45 mm인 이축(twin screw type) 압출기에 첨가하고, 220°C에서 용융 및 압출하여 펠렛을 제조하였다. 제조된 펠렛은 80°C에서 2시간 이상 건조한 후, 10점 평균 거칠기 Rz가 401 μm 인 입체 패턴을 구현할 수 있는 금형을 적용한 10 oz 사출기를 사용하여, 사출 온도 230°C, 금형 온도 60°C 조건에서 사출하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1, 2 및 3에 나타내었다.

[117]

[118] 실시예 4 내지 9 및 비교예 3 내지 6 및 11

[119] 하기 표 1, 2 및 3의 조성 및 함량에 따라, 상기 구성 성분을 혼합한 후, L/D=35, 직경 45 mm인 이축(twin screw type) 압출기에 첨가하고, 260°C에서 용융 및 압출하여 펠렛을 제조하였다. 제조된 펠렛은 100°C에서 2시간 이상 건조한 후, 10점 평균 거칠기 Rz가 401 μm 인 입체 패턴을 구현할 수 있는 금형을 적용한 10 oz 사출기를 사용하여, 사출 온도 270°C, 금형 온도 60°C 조건에서 사출하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1 및 2에 나타내었다.

[120]

[121] 비교예 9

[122] 10점 평균 거칠기 Rz가 25 μm 인 입체 패턴을 구현할 수 있는 금형을 적용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[123]

[124] 물성 측정 방법

[125] (1) 컬러 스펙트럼: 각 실시예 및 비교예에서 제조된 시편에 대하여, 입체 패턴의 3 mm × 3 mm 넓이 부분을 스캔하여, 4900개의 픽셀(pixel)로 표현되는 이미지로 변환하고, CIE 1976 / CIE LAB 색차 기준으로, 각 픽셀의 명도(L*) 값을

측정한 후, 서로 다른 명도 값의 개수를 산출하였다.

[126] (2) 내충격성 평가: ASTM D256에 의거하여, 두께 1/4" 시편의 노치 아이조드 충격강도(단위: kgf·cm/cm)를 측정하였다.

[127] (3) 내열성 평가: ASTM D648에 의거하여, 하중 18.56 kgf/cm², 승온 속도 120°C/hr의 조건에서, 열변형 온도(HDT, 단위: °C)를 측정하였다.

[128]

[129] [표1]

		실시예					
		1	2	3	4	5	6
(A)(중량%)	(a)	-	-	-	79	79	79
	(b1)	28	28	28	-	-	-
	(b2)	-	-	-	12.5	12.5	12.5
	(c)	72	72	72	8.5	8.5	8.5
(B)(중량부)	(B1)	0.5	-	-	0.5	-	-
	(B2)	-	0.5	-	-	0.5	-
	(B3)	-	-	0.5	-	-	0.5
	(B4)	-	-	-	-	-	-
	(B5)	-	-	-	-	-	-
	(B6)	-	-	-	-	-	-
(A)의 명도 값		92	85	56	78	91	76
(B)의 명도 값		23	45	28	23	45	28
명도 값 차이		69	40	28	55	46	48
컬러 스펙트럼		49	49	50	48	47	49
내충격성		13.7	13.2	13.5	20.1	22	21.5
내열성		88	87	87	113	113	112

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

[131]

[132] [표2]

		실시예					
		7	8	9	10	11	12
(A)(중량%)	(a)	89	89	89	-	-	-
	(b1)	4	4	4	28	28	28
	(b2)	-	-	-	-	-	-
	(c)	7	7	7	72	72	72
(B)(중량부)	(B1)	0.5	-	-	0.1	1.5	0.5
	(B2)	-	0.5	-	-	-	-
	(B3)	-	-	0.5	-	-	0.3
	(B4)	-	-	-	-	-	-
	(B5)	-	-	-	-	-	-
	(B6)	-	-	-	-	-	-
(A)의 명도 값		93	91	84	84	92	72
(B)의 명도 값		23	45	28	23	23	23, 28
명도 값 차이		70	46	56	61	69	49, 44
컬러 스펙트럼		45	49	49	47	50	48
내충격성		12.5	10.4	10.3	15.2	12.2	14.3
내열성		84	84	84	87	86	86

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

[134]

[135] [표3]

		비교예										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A)(중량 %)	(a)	-		79	79	89	89	-	-	-	-	79
	(b1)	28	28	-	-	4	4	28	28	28	28	-
	(b2)	-	-	12.5	12.5	-	-	-	-	-	-	12.5
	(c)	72	72	8.5	8.5	7	7	72	72	72	72	8.5
(B)(중량 부)	(B1)	-	-	-	-	-	-	0.01	5.5	0.5	-	-
	(B2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B4)	0.5	-	0.5	-	0.5	-	-	-	-	-	-
	(B5)	-	0.5		0.5		0.5	-	-	-	-	-
	(B6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
(A)의 명도 값		84	86	81	75	93	71	75	86	74	36	39
(B)의 명도 값		23	27	23	27	23	27	23	23	23	32	32
명도 값 차이		61	59	58	48	70	44	52	63	51	2	7
컬러 스펙트럼		17	49	14	49	15	47	15	49	27	4	12
내충격성		13.5	8.5	20	18.5	10.7	11.2	17.7	4.3	13.5	13.7	21
내열성		88	83	113	106	84	80	88	83	87	88	113

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

[137]

[138] 상기 결과로부터, 본 발명의 성형품은 내충격성 및 내열성 등이 우수함을 알 수 있고, 컬러 스펙트럼이 30 내지 60개로 실제 패브릭 소재(컬러 스펙트럼: 42개)와 유사한 외관(질감)을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[139] 반면, 본 발명의 유색 입자 대신에 평균 입자 크기가 본 발명의 범위 미만인 유색 입자 (B4)를 적용한 비교예 1, 3 및 5의 경우, 컬러 스펙트럼 등이 저하되었음을 알 수 있고, 평균 입자 크기가 본 발명의 범위 초과인 유색 입자 (B5)를 적용한 비교예 2, 4 및 6의 경우, 내열성 등이 저하되었음을 알 수 있으며, 열가소성 수지와 명도 차이가 10 미만인 유색 입자 (B6)를 적용할 경우(비교예 10 및 11), 컬러 스펙트럼 등이 저하되었음을 알 수 있다. 또한, 유색 입자의 함량이 본 발명의 범위 미만일 경우(비교예 7), 컬러 스펙트럼 등이 저하되었음을 알 수 있고, 본 발명의 범위를 초과할 경우(비교예 8), 내충격성, 내열성 등이

저하되었음을 알 수 있으며, 형성된 미세 패턴 돌기의 10점 평균 거칠기 R_z 가 본 발명의 범위 미만일 경우(비교예 9), 컬러 스펙트럼 등이 저하되었음을 알 수 있다.

[140]

[141] 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] 열가소성 수지에 유색 입자가 분산된 구조를 가지는 성형품이며, 상기 유색 입자는 입도분석기로 측정한 평균 입자 크기가 약 250 내지 약 3,200 μm 이고, 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여 약 0.05 내지 약 5 중량부로 포함되며, 상기 성형품의 적어도 1면에 입체 패턴이 형성된 것이며, 상기 입체 패턴은 10점 평균 거칠기 R_z 가 약 50 내지 약 500 μm 이고, 상기 입체 패턴의 3 mm $\times$ 3 mm 넓이 부분을 600 dpi의 해상도로 스캔하여, 4900개의 픽셀(pixel)로 표현되는 이미지로 변환하고, CIE 1976 / CIE LAB 색차 기준으로, 각 픽셀의 명도(L^*) 값을 측정한 후 산출한 서로 다른 명도 값의 개수가 약 30 내지 약 60개인 것을 특징으로 하는 성형품.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지는 폴리카보네이트 수지 및 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체가 그래프트 공중합된 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 약 10 내지 약 100 중량%; 및 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체가 공중합된 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 0 내지 약 90 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유색 입자는 상기 열가소성 수지와 명도 값의 차이가 약 20 내지 약 99인 것을 특징으로 하는 성형품.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유색 입자는 셀룰로오스 및 탄소 섬유 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 성형품.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유색 입자의 종횡비는 약 0.015 내지 약 0.08인 것을 특징으로 하는 성형품.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성형품은, 열가소성 수지가 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지일 경우, ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/4" 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 9 내지 약 50 kgf·cm/cm이고, 열가소성 수지가 폴리카보네이트 수지 및 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 조합일 경우, ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/4" 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 15 내지 약 50 kgf·cm/cm이며, 열가소성 수지가 폴리카보네이트 수지 및 (메타)아크릴레이트 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 조합일 경우, ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/4" 시편의 노치 아이조드

- [청구항 8] 충격강도가 약 9 내지 약 50 kgf·cm/cm인 것을 특징으로 하는 성형품.
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성형품은, 열가소성 수지가 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지일 경우, ASTM D648에 의거하여 하중 18.56 kgf/cm², 승온 속도 120°C/hr의 조건에서 측정한 열변형 온도(HDT)가 약 82 내지 약 125°C이고, 열가소성 수지가 폴리카보네이트 수지 및 디엔계 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 조합일 경우, ASTM D648에 의거하여 하중 18.56 kgf/cm², 승온 속도 120°C/hr의 조건에서 측정한 열변형 온도(HDT)가 약 108 내지 약 125°C이며, 열가소성 수지가 폴리카보네이트 수지 및 (메타)아크릴레이트 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 조합일 경우, ASTM D648에 의거하여 하중 18.56 kgf/cm², 승온 속도 120°C/hr의 조건에서 측정한 열변형 온도(HDT)가 약 82 내지 약 125°C인 것을 특징으로 하는 성형품.
- [청구항 9] 10점 평균 거칠기 R_z가 약 50 내지 약 500 μm 인 입체 패턴을 적어도 1면에 구현할 수 있는 금형을 적용한 사출기에서 열가소성 수지 조성물을 사출하는 단계를 포함하며,
상기 열가소성 수지 조성물은 열가소성 수지 약 100 중량부, 및 입도분석기로 측정한 평균 입자 크기가 약 250 내지 약 3,200 μm 인 유색 입자 약 0.05 내지 약 5 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 성형품의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 사출은 사출 온도 약 200 내지 약 320°C, 금형 온도 약 40 내지 약 80°C 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 성형품의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/011080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 69/00(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08L 25/04(2006.01)i, C08L 1/02(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C08K 3/014(2018.01)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; B29C 41/08; B29C 41/18; B32B 23/16; C08K 3/00; C08L 1/00; C08L 23/10; C08L 23/12; C08L 23/16; C08L 51/04; C08L 25/04; C08L 1/02; C08K 3/04; C08K 3/014

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: thermoplastic resin, color particle, cellulose, carbon fiber, fabric, mold, roughness

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2011-0062076 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 10 June 2011 See paragraphs [0020], [0025] and claim 1.	1-4,9-10
Y	KR 10-2017-0093094 A (LOTTE ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 14 August 2017 See paragraphs [0021], [0049], [0084] and claim 7.	1-4,9-10
A	KR 10-1476057 B1 (SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS CO., LTD.) 23 December 2014 See claim 1.	1-4,9-10
A	JP 2001-113543 A (SAKAE RIKEN KOGYO KK.) 24 April 2001 See claim 1.	1-4,9-10
A	JP 2005-036114 A (HATSUPOO KAGAKU KOGYO KK.) 10 February 2005 See claim 1.	1-4,9-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"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

06 DECEMBER 2019 (06.12.2019)

Date of mailing of the international search report

06 DECEMBER 2019 (06.12.2019)

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/KR2019/011080

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.: **5-8**
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/KR2019/011080

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0062076 A	10/06/2011	CN 102086284 A CN 102086284 B KR 10-1144111 B1 US 2011-0130487 A1 US 8367753 B2	08/06/2011 10/06/2015 09/07/2012 02/06/2011 05/02/2013
KR 10-2017-0093094 A	14/08/2017	CN 106536603 A JP 2017-519883 A JP 2019-173026 A KR 10-1902710 B1 KR 10-2016-0001877 A US 10113038 B2 US 2018-0142071 A1 WO 2015-199482 A1	22/03/2017 20/07/2017 10/10/2019 01/10/2018 07/01/2016 30/10/2018 24/05/2018 30/12/2015
KR 10-1476057 B1	23/12/2014	None	
JP 2001-113543 A	24/04/2001	JP 4400964 B2	20/01/2010
JP 2005-036114 A	10/02/2005	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 69/00(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08L 25/04(2006.01)i, C08L 1/02(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C08K 3/014(2018.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 69/00; B29C 41/08; B29C 41/18; B32B 23/16; C08K 3/00; C08L 1/00; C08L 23/10; C08L 23/12; C08L 23/16; C08L 51/04; C08L 25/04; C08L 1/02; C08K 3/04; C08K 3/014

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 열가소성 수지(thermoplastic resin), 유색입자(color particle), 셀룰로오스(cellulose), 탄소섬유(carbon fiber), 패브릭(fabric), 금형(mold), 거칠기(roughness)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2011-0062076 A (현대자동차주식회사 등) 2011.06.10 단락 [0020], [0025] 및 청구항 1 참조.	1-4,9-10
Y	KR 10-2017-0093094 A (롯데첨단소재(주)) 2017.08.14 단락 [0021], [0049], [0084] 및 청구항 7 참조.	1-4,9-10
A	KR 10-1476057 B1 (삼성토탈 주식회사) 2014.12.23 청구항 1 참조.	1-4,9-10
A	JP 2001-113543 A (SAKAE RIKEN KOGYO KK) 2001.04.24 청구항 1 참조.	1-4,9-10
A	JP 2005-036114 A (HATSUPOO KAGAKU KOGYO KK) 2005.02.10 청구항 1 참조.	1-4,9-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

“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

2019년 12월 06일 (06.12.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 12월 06일 (06.12.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



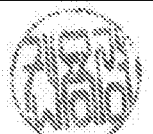
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

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:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
3. ☒ 청구항: 5-8
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 10-2011-0062076 A	2011/06/10	CN 102086284 A CN 102086284 B KR 10-1144111 B1 US 2011-0130487 A1 US 8367753 B2	2011/06/08 2015/06/10 2012/07/09 2011/06/02 2013/02/05
KR 10-2017-0093094 A	2017/08/14	CN 106536603 A JP 2017-519883 A JP 2019-173026 A KR 10-1902710 B1 KR 10-2016-0001877 A US 10113038 B2 US 2018-0142071 A1 WO 2015-199482 A1	2017/03/22 2017/07/20 2019/10/10 2018/10/01 2016/01/07 2018/10/30 2018/05/24 2015/12/30
KR 10-1476057 B1	2014/12/23	없음	
JP 2001-113543 A	2001/04/24	JP 4400964 B2	2010/01/20
JP 2005-036114 A	2005/02/10	없음	