

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 1월 2일 (02.01.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/005040 A1

(51) 국제특허분류:

C08L 67/02 (2006.01) *C08L 25/12* (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01) *C08K 7/06* (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01) *C08K 5/377* (2006.01)

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/007946 — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일: 2019년 7월 1일 (01.07.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0075811 2018년 6월 29일 (29.06.2018) KR
10-2019-0077961 2019년 6월 28일 (28.06.2019) KR

(71) 출원인: 롯데첨단소재(주) (**LOTTE ADVANCED MATERIALS CO., LTD.**) [KR/KR]; 59616 전라남도 여수시 여수산업로 334-27, Jeollanam-do (KR).

(72) 발명자: 김인철 (**KIM, In-Chol**); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 권기혜 (**KWON, Keehae**); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (**PANKOREA PATENT AND LAW FIRM**); 06234 서울시 강남구 논현로85길 70, 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, 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 역내 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,

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT USING SAME

(54) 발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품

(57) Abstract: Disclosed are a thermoplastic resin composition and a molded product comprising same, and on the basis of 100 parts by weight of a base resin comprising (A) 70-90 wt% of a polybutylene terephthalate resin and (B) 10-30 wt% of an acrylic graft copolymer, the thermoplastic resin composition comprises: (C) 1-5 parts by weight of an epoxy group-containing methacrylate-aromatic vinyl-unsaturated nitrile copolymer; (D) 15-20 parts by weight of a carbon fiber; (E) 1-5 parts by weight of a carbon nanotube; and (F) 18-20 parts by weight of aluminum diethyl phosphonate (ADEP).

(57) 요약서: 본 기재는, (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 70 중량% 내지 90 중량%; 및 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체 10 중량% 내지 30 중량%를 포함하는 기초수지 100 중량부에 대해 (C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체 1 중량부 내지 5 중량부; (D) 탄소 섬유 15 중량부 내지 20 중량부; (E) 탄소나노튜브 1 중량부 내지 5 중량부; 및 (F) 알루미늄 디에틸포스포네이트 (ADEP) 18 중량부 내지 20 중량부를 포함하는, 열가소성 수지 조성물과, 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.



WO 2020/005040 A1

명세서

발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품 기술분야

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

배경기술

- [2] 환경 및 에너지 문제로 자동차 산업에 대한 연비 규제는 강화되어, 실제로 EU를 기준으로 CO₂의 배출을 2015년 기준으로 160 g/km에서 120 g/km로 강화하였고, 이를 초과할 경우 과금을 부여하고 있다. 더불어 자동차의 IT 부품의 증가 및 안전/편의 부품의 증가는 1970년 이래 30% 수준의 자동차 공차 중량 증가를 불러 일으켰다. 또한 EV(Electric Vehicle), PHEV(Plug-in Hybrid Electric Vehicle) 등의 전기차의 상용화를 위해서는 자동차의 연비 개선이 필수적인 요소로, 상기의 문제점들을 해결하기 위한 방법으로서의 자동차 경량화는 현대 자동차 산업의 중요한 이슈로 인식되어 연구개발이 집중되고 있다. 자동차의 경량화를 목적으로 저비중 고분자 재료의 사용은 효율적인 방안으로서, 다양한 자동차 부품들이 고분자 재료 및 복합재료들로 치환되고 있다. 자동차의 내장재는 PP를 중심으로 ABS, PC/ABS 등의 고분자 재료들이 개발되어 적용되고 있으나, 자동차 구조물 등은 특성의 한계 등으로 제한적으로 사용되고 있다.
- [3] 이러한 고분자 재료들을 자동차 부품에 적용되기 위해서는 다양한 특성이 요구된다. 예를 들어 기계적 강도, 내열성, 강성 및 심미적 특성 외에 최근에는 전기차의 확대에 따라 전기적 특성 및 난연 특성도 점차 요구되고 있다. 기본적으로 고분자 재료는 금속과는 다르게 부도체이므로, 고분자 재료로 만든 자동차 부품 표면에 정전기의 축적으로 인한 전기차 내부 전자 제품 등의 손상을 불러 일으킬 수 있다. 따라서 이러한 점을 보완할 수 있도록 전기적 특성의 하나인 전기 전도성이 요구되고 있다.
- [4] 더불어 전자파 차폐 역시 중요하게 요구 되는 특성으로 전자파가 전기차 내부의 다양한 전자제품의 오작동과 더불어 인체에 유해한 영향을 줄 우려가 있으나, 일반적으로 고분자 재료는 낮은 전자파 차폐성능을 나타낸다. 따라서 전자파 차폐 성능의 확보 역시 요구되고 있다.
- [5] 아울러 전기차의 확대에 따라 난연성 또한 중요하게 요구되고 있다. 전기차의 배터리는 특수한 상황에 놓일 경우 발화할 수 있는데, 고분자 재료는 금속과는 달리 일반적으로 가연성을 나타내므로 불이 날 경우 심각한 상황을 초래 할 우려가 있다. 따라서 자동차 경량화를 목적으로 하는 전도성, 전자파차폐성능, 및 난연성이 확보된 고분자 재료의 개발이 필요하다.
- [6] 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)는 자동차용 5대 엔지니어링 플라스틱으로 우수한 흐름성을 가져 대형 사출성형 부품 제작에 용이하고, 필러(filler)와의

접합성이 우수해 유리섬유, 카본섬유 등을 포함한 복합소재로의 개발이 상대적으로 용이한 편이나, 낮은 내충격 특성은 PBT 단독으로는 제한적인 용도로만 적용이 가능하게 한다. 이를 보완하기 위하여 다양한 고분자와 블렌딩(blending)하는데, 대표적인 성분이 부타디엔-아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(ABS)이다. 하지만 부타디엔 고무의 이중 결합은 UV에 의하여 쉽게 분해되고, 고온에서 열화되기 쉽기 때문에 옥외 용도 및 높은 내열 특성을 요구하는 자동차 용도로의 적용 역시 한계를 가진다. ABS와 구조적으로 유사하지만 부타디엔 고무를 아크릴레이트 고무로 치환한 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체(ASA)는 포화된 고분자들로 구성되어 UV 및 열화에 강하고 우수한 내충격 특성을 가져 PBT와 블렌딩할 경우 PBT의 단점을 상쇄할 수 있어 다양한 자동차 용도로 활용 가능하다.

- [7] 다만 PBT와 ASA는 고분자 재료로서, 구성 성분 상 전술한 바와 같이 전기 전도성, 전자파 차폐성능, 및 난연성을 함께 확보하기 어려운 문제점을 가진다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 전기 전도성, 전자파 차폐성능, 및 난연성을 모두 확보할 수 있는 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [9] 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물은, (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 70 중량% 내지 90 중량%; 및 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체 10 중량% 내지 30 중량%를 포함하는 기초수지 100 중량부에 대해 (C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체 1 중량부 내지 5 중량부; (D) 탄소 섬유 15 중량부 내지 20 중량부; (E) 탄소나노튜브 1 중량부 내지 5 중량부; 및 (F) 알루미늄 디에틸포스피네이트 (ADEP) 18 중량부 내지 20 중량부를 포함한다.
- [10] 상기 (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 고유 점도는 0.36 dl/g 내지 1.60 dl/g일 수 있다.
- [11] 상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체는, 아크릴계 고무질 중합체 코어에 방향족 비닐 단량체 및 불포화 니트릴 단량체가 그래프트 공중합되어 형성된 셀층을 포함하는 코어-셀 구조의 공중합체일 수 있다.
- [12] 상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체는 상기 아크릴계 고무질 중합체 코어 40 중량% 내지 60 중량% 및 상기 방향족 비닐 단량체 및 불포화 니트릴 단량체가 그래프트 공중합되어 형성된 셀층 40 중량% 내지 60 중량%를 포함할 수 있다.
- [13] 상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체는 평균 입경이 200 nm 내지 500 nm일 수 있다.
- [14] 상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 그래프트 공중합체(g-ASA)일 수 있다.

- [15] 상기 (C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 치환 또는 비치환된 글리시딜메타크릴레이트 공중합체 주쇄에, 방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체가 그래프트된 것일 수 있다.
- [16] 상기 치환 또는 비치환된 글리시딜메타크릴레이트 공중합체는 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체를 포함할 수 있다.
- [17] 상기 (C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 30 중량% 내지 70 중량%의 상기 치환 또는 비치환된 글리시딜메타크릴레이트 공중합체에 대하여, 30 중량% 내지 70 중량%의 방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체가 그래프트된 것일 수 있다.
- [18] 상기 방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있다.
- [19] 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 스티렌 60 중량% 내지 75 중량%; 및 아크릴로니트릴 25 중량% 내지 40 중량%가 공중합된 것일 수 있다.
- [20] 상기 (C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 반응형의 에폭시 관능기를 5 중량% 내지 10 중량% 포함할 수 있다.
- [21] 상기 (D) 탄소 섬유는 1 mm 내지 20 mm 의 평균 길이를 가질 수 있다.
- [22] 상기 (E) 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [23] 상기 다중벽 탄소나노튜브는 1 nm 내지 20 nm 의 평균 입경과 1 μ m 내지 10 μ m 의 평균 길이를 가질 수 있다.
- [24] 상기 (F) 알루미늄 디에틸포스피네이트 (ADEP)는 20 중량% 내지 25 중량%의 인을 포함할 수 있다.
- [25] 다른 일 구현예에 따른 성형품은 전술한 열가소성 수지 조성물을 포함한다.
- [26] 상기 성형품은 ASTM D4935-99에 따라 측정된 전자파 차폐도가 30 dB 이상일 수 있다.
- [27] 상기 성형품은 전기 전도도가 10^{-1} S/cm 이상일 수 있다.
- [28] 상기 성형품은 3.0 mm 두께 시편의 UL94 V 테스트 (UL94 vertical burning test)에 따른 난연 등급이 V-0를 만족할 수 있다.

발명의 효과

- [29] 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물은 전기 전도성, 전자파 차폐성능, 및 난연성이 모두 우수한 성형품을 제조할 수 있게 한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [30] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [31] 본 명세서에서, "공중합"이란 본 명세서 내에서 특별한 정의가 없는 한 블록 공중합, 랜덤 공중합, 그래프트 공중합 등을 의미하고, "공중합체"란 블록

공중합체, 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체를 의미한다.

- [32] 본 명세서에서, 특별히 언급하지 않는 한 평균 입경이란 측정 대상 입자를 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)으로 측정한 사진 상 길이를 이용하여 측정한 값으로, 대상 입자 100 개의 평균값을 의미한다.
- [33] 본 명세서에서, 특별히 언급하지 않는 한 평균 길이란 측정 대상물의 장축을 기준으로 측정된 길이의 산술 평균을 의미한다.
- [34] 본 명세서에서, "치환"이란 수소 원자가 할로젠기, C1 내지 C30의 알킬기, C1 내지 C30의 할로알킬기, C6 내지 C30의 아릴기, C1 내지 C20의 알콕시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환된 것을 의미하고, "비치환"이란 수소 원자가 다른 치환기로 치환되지 않고 수소 원자로 남아있는 것을 의미한다.
- [35] 일 구현예에 따르면, (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 70 중량% 내지 90 중량%; 및 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체 10 중량% 내지 30 중량%를 포함하는 기초수지 100 중량부에 대해 (C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체 1 중량부 내지 5 중량부; (D) 탄소 섬유 15 중량부 내지 20 중량부; (E) 탄소나노튜브 1 중량부 내지 5 중량부; 및 (F) 알루미늄 디에틸포스피네이트 (ADEP) 18 중량부 내지 20 중량부를 포함하는 열가소성 수지 조성물이 제공된다.
- [36] 이하, 상기 열가소성 수지 조성물에 포함되는 각 성분에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [37] (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지
- [38] 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybuthylene terephthalate, PBT) 수지는 1,4-부탄디올과, 테레프탈산 또는 디메틸테레프탈레이트를 직접 에스테르화 반응시키거나, 또는 에스테르 교환 반응시켜 축합 중합한 폴리부틸렌테레프탈레이트가 사용될 수 있다.
- [39] 또한, 수지의 충격 강도를 높이기 위해 상기 폴리부틸렌테레프탈레이트를 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리프로필렌글리콜(PPG), 지방족 폴리에스테르, 지방족 폴리아미드 등과 같은 내충격 향상 성분과 공중합한 공중합체, 또는 이들 내충격 향상 성분과 블렌딩한 블랜드물인 변성 폴리부틸렌테레프탈레이트가 사용될 수도 있다.
- [40] 상기 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지는 ASTM D2857에 따라 측정한 고유점도 $[\eta]$ 가 0.36 내지 1.60 dl/g일 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 고유점도는 0.52 내지 1.25 dl/g일 수 있으며, 0.70 내지 1.00 dl/g일 수 있다.
- [41] 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 고유점도가 상기 범위일 경우, 열가소성 수지 조성물의 기계적 특성과 성형성의 우수한 밸런스 및 열안정성을 확보할 수 있다.
- [42] 또한, 상기 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지는 비중이 1.0 내지 1.5 일 수 있다.

예를 들어, 상기 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 비중은 1.1 내지 1.4 일 수 있으며, 예를 들어, 1.25 내지 1.35 일 수 있다.

- [43] 상기 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지는 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 및 후술할 아크릴계 그래프트 공중합체를 포함하는 기초 수지 전체 중량에 대하여 70 내지 90 중량%로 포함된다. 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지가 상기 범위로 포함되는 경우 열가소성 수지 조성물을 이용한 성형품의 내열성 및 성형품 표면의 평활성의 우수한 밸런스를 확보할 수 있다.

[44] **(B) 아크릴계 그래프트 공중합체**

- [45] 본 발명에서 아크릴계 그래프트 공중합체는 아크릴계 고무질 중합체 코어에 방향족 비닐 단량체 및 불포화 니트릴 단량체가 그래프트 공중합되어 형성된 셀층을 포함하는 코어-셀 구조의 공중합체일 수 있다. 구체적으로, 상기 아크릴계 그래프트 공중합체는 아크릴계 고무질 중합체 코어 40 중량% 내지 60 중량% 및 방향족 비닐 단량체 및 불포화 니트릴 단량체가 그래프트 공중합되어 형성된 셀층 40 중량% 내지 60 중량%를 포함할 수 있다. 상기 그래프트 공중합은 통상의 제조방법, 예를 들면, 유화중합, 현탁중합, 용액중합 및 괴상중합 등을 이용할 수 있다.

- [46] 상기 아크릴계 고무질 중합체 코어는 알킬 아크릴레이트계 고무로 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 C2 내지 C10의 알킬 아크릴레이트 고무로 이루어질 수 있다. 일 예로, 부틸 아크릴레이트 고무, 에틸 헥실 아크릴레이트 고무 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있지만, 반드시 이에 제한되지 않는다.

- [47] 상기 아크릴계 그래프트 공중합체의 평균 입경은 200 nm 내지 500 nm 일 수 있고, 예를 들어, 200 nm 내지 400 nm, 200 nm 내지 300 nm 일 수 있다.

- [48] 상기 평균 입경은 대상 입자를 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)으로 측정한 사진 상 길이를 이용하여 측정한 값으로, 대상 입자 100 개의 평균값을 의미한다.

- [49] 상기 아크릴계 고무질 중합체 코어에 그래프트되는 방향족 비닐 단량체 및 불포화 니트릴 단량체는 이들 단량체의 총 중량을 기준으로, 60 중량% 내지 80 중량%의 방향족 비닐 단량체와 20 중량% 내지 40 중량%의 불포화 니트릴 단량체로 이루어질 수 있다.

- [50] 상기 방향족 비닐 단량체로는 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, p-t-부틸 스티렌, 2,4-디메틸 스티렌, 클로로 스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐 나프탈렌 등이 있으며, 이들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다. 이 중 바람직하게는 스티렌을 사용할 수 있다.

- [51] 상기 불포화 니트릴 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등이 있으며, 이들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다. 이 중 바람직하게는 아크릴로니트릴을 사용할 수 있다.

- [52] 상기 아크릴계 그래프트 공중합체는, 바람직하게는, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 그래프트 공중합체(g-ASA)일 수 있다.

- [53] 상기 g-ASA는 알킬 아크릴레이트계 고무에 아크릴로니트릴 및 스티렌을 가해 알킬 아크릴레이트계 고무로의 그래프트 공중합 반응을 실시하여 제조될 수 있다. 본 발명에서 상기 아크릴계 그래프트 공중합체는 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(A) 및 아크릴계 그래프트 공중합체(B)를 포함하는 기초 수지 전체 중량에 대하여 10 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 상기 함량이 10 중량% 미만이면 내후성 및 내충격성이 저하될 수 있고, 30 중량% 초과이면 내열성이 저하될 수 있다.
- [54] (C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체
- [55] 본 발명에서 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 에폭시기 함유 메타크릴레이트계 중합체 주쇄에 방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체를 그래프트시켜 제조될 수 있다.
- [56] 에폭시기 함유 메타크릴레이트계 중합체는 치환 또는 비치환된 글리시딜메타크릴레이트 중합체를 포함할 수 있다. 즉, 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 치환 또는 비치환된 글리시딜메타크릴레이트 중합체 주쇄에, 방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체가 그래프트된 것일 수 있다.
- [57] 상기 치환 또는 비치환된 글리시딜메타크릴레이트 중합체는 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체는 에틸렌 단량체와 글리시딜메타크릴레이트 단량체가 공중합체를 형성한 것일 수 있다.
- [58] 상기 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체 주쇄에 그래프트되는 방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 방향족 비닐 단량체 및 불포화 니트릴 단량체의 공중합체일 수 있다.
- [59] 상기 방향족 비닐 단량체로는 스티렌, C1 내지 C10의 알킬 치환 스티렌, 할로젠 치환 스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐 나프탈렌 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 구체적인 예로는 α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌, p-t-부틸 스티렌, 2,4-디메틸 스티렌 등을 들 수 있다.
- [60] 상기 불포화 니트릴 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [61] 상기 방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는, 일 예로, 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합체, α -메틸 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합체, 또는 스티렌, α -메틸 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합체를 들 수 있으며, 바람직하게는 스티렌-아크릴로니트릴의 공중합체를 들 수 있다. 일 예로, 스티렌 60 중량% 내지 75 중량% 및 아크릴로니트릴 25 중량% 내지 40 중량%가 공중합된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(SAN)일 수 있다.
- [62] 일 예로, 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴

공중합체는 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트-graft-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(EGMA-g-SAN)일 수 있다. 이는 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체 주쇄에 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체가 그래프트된 공중합체일 수 있다.

- [63] 상기 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 30 중량% 내지 70 중량%의 상기 치환 또는 비치환된 글리시딜메타크릴레이트 공중합체에 대하여, 30 중량% 내지 70 중량%의 방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체가 그래프트된 것일 수 있다.
- [64] 상기 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 25 중량% 내지 55 중량%의 상기 에틸렌, 및 5 중량% 내지 15 중량%의 상기 글리시딜메타크릴레이트가 공중합된 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체에, 30 중량% 내지 70 중량%의 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체가 그래프트 공중합된 것일 수 있다.
- [65] 한편, 상기 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 반응형의 에폭시 관능기를 5 중량% 내지 10 중량% 포함할 수 있다. 에폭시 관능기의 함량이 5 중량% 보다 낮을 경우 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지와 반응이 충분히 이뤄지지 않아 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지와 아크릴계 그래프트 공중합체 간의 상용성을 확보하기 어렵고, 10 중량% 보다 높을 경우 미반응된 에폭시 관능기로 인해 열가소성 수지 조성물의 내후성 저하를 일으킬 수 있다.
- [66] 상기 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 상기 (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 및 상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여, 1 내지 5 중량부 포함될 수 있다. 상기 (C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체가 상기 함량 범위를 벗어나는 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성과 내후성이 저하될 수 있다.
- [67] 본 발명의 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물은 자동차 내외장 부품 용도로서 기계적인 강도와 내후성을 향상시키기 위한 것으로, 상기 (C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 상기 (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지와 상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체의 혼화 과정에서 반응성 관능기가 상용화제 역할을 할 수 있다. 즉, 상기 (C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 상기 (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지와 상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체의 계면 장력을 낮춤으로써 분산상인 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체의 분산성을 향상시켜 열가소성 수지 조성물의 내충격성을 향상시킬 수 있으며, 상기 열가소성 수지 조성물의 구성 성분간 혼화성을 높여 우수한 성형 가공성을 확보할 수 있다.
- [68] (D) 탄소 섬유

- [69] 본 발명에서 탄소 섬유는 상기 (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 및 상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체를 포함하는 기초 수지에 전기 전도성과 전자파 차폐 성능을 부여할 수 있다.
- [70] 구체적으로, 탄소 섬유는 상기 기초 수지 내부 임의의 위치에 분산되며, 일정함량 이상의 탄소 섬유를 포함할 경우 분산된 탄소 섬유가 도전 네트워크(conductive network)를 형성하게 된다. 상기 도전 네트워크는 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물에 전기적 특성, 예를 들어 전기 전도성과 전자파 차폐성능을 부여할 수 있다.
- [71] 상기 탄소 섬유는 1 mm 내지 20 mm, 예를 들어 3 mm 내지 10 mm의 평균 길이를 가질 수 있다. 탄소 섬유의 평균 길이가 1 mm 미만으로 짧을 경우, 기초 수지 내부에 분산된 탄소 섬유들이 서로 전기적으로 연결되지 못할 가능성이 높고, 평균 길이가 20 mm를 초과할 경우, 일반적인 압출 가공 방법으로는 제작이 어렵다.
- [72] 상기 탄소 섬유는 상기 (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 및 상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여, 15 중량부 내지 20 중량부 포함될 수 있다. 상기 탄소 섬유의 함량이 상기 범위 보다 적을 경우 적정 수준의 전기 전도성과 전자파 차폐성능을 나타내기 어려울 수 있고, 많을 경우 열가소성 수지 조성물의 충격강도가 저하될 우려가 있다.
- [73] **(E) 탄소나노튜브**
- [74] 본 발명에서 탄소나노튜브는 상기 (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 및 상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체를 포함하는 기초 수지의 전기 전도성과 전자파 차폐 성능을 더욱 보장하는 역할을 수행할 수 있다.
- [75] 구체적으로, 탄소나노튜브는 전술한 탄소 섬유들이 전기적으로 연결되어 형성된 도전 네트워크에 분산되어 있을 수 있다. 예를 들어, 탄소나노튜브는 적어도 일부가 탄소 섬유의 표면에 부착되어 혼성화될 수 있다. 탄소나노튜브는 탄소 섬유들로 이루어진 도전 네트워크 표면에 부착되어 도전 네트워크 사이의 공간을 더욱 촘촘하게 이어줄 수 있다. 즉, 탄소나노튜브는 도전 네트워크에 존재하는 이웃한 탄소 섬유들, 및/또는 탄소나노튜브들 사이를 전기적으로 연결시키는 역할을 수행할 수 있다. 이에 따라 도전 네트워크의 전기 전도성과 전자파 차폐 성능이 보장될 수 있다.
- [76] 한편, 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물은 탄소나노튜브와 탄소 섬유들이 혼성화된 도전 네트워크를 이룸으로써, 전술한 전기 전도성과 전자파 차폐 성능과 함께 개선된 난연성을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 외부로부터 열가소성 수지 조성물에 발화점 이상의 열이 가해질 경우, 열가소성 수지 조성물에 전도되는 열은 탄소나노튜브와 탄소 섬유들이 촘촘하게 혼성화된 도전 네트워크에 의해 차단될 수 있다. 즉, 상기 탄소나노튜브와 탄소 섬유들이 혼성화된 도전 네트워크는 가열에 의한 수지의 열화를 차단함으로써 열가소성 수지 조성물의 난연성을 향상시킬 수 있다.

- [77] 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물에서 사용 가능한 탄소나노튜브의 예시로는 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 일례로, 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물은 탄소나노튜브로 다중벽 탄소나노튜브를 사용할 수 있다.
- [78] 일 구현예에서, 상기 다중벽 탄소나노튜브는 1 nm 내지 20 nm 의 평균 입경과 1 μm 내지 10 μm 의 평균 길이를 가질 수 있다. 다중벽 탄소나노튜브의 평균 입경과 평균 길이가 상기 범위를 만족할 경우, 전술한 탄소 섬유들과의 혼성화를 통해 도전 네트워크의 전기 전도성과 전자파 차폐 성능을 적정 수준으로 보장할 수 있다.
- [79] 상기 탄소나노튜브는 상기 (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 및 상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여, 1 중량부 내지 5 중량부 포함될 수 있다. 상기 탄소나노튜브의 함량이 상기 범위 보다 적을 경우 적정 수준의 전기 전도성과 전자파 차폐성능을 나타내기 어려울 수 있고, 많을 경우 열가소성 수지 조성물의 충격강도가 저하될 우려가 있다.
- [80] **(F) 알루미늄 디에틸포스피네이트**
- [81] 본 발명에서 알루미늄 디에틸포스피네이트(ADEP)는 열가소성 수지 조성물에 일정 수준의 난연성을 부여하는 역할을 수행한다. 구체적으로, 알루미늄 디에틸포스피네이트는 전술한 탄소나노튜브와 탄소 섬유가 혼성화된 도전 네트워크와 함께 전술한 기초 수지에 혼합되어 열가소성 수지 조성물의 난연성을 향상시킬 수 있다.
- [82] 상기 알루미늄 디에틸포스피네이트는 20 중량% 내지 25 중량%의 인을 포함할 수 있다.
- [83] 상기 알루미늄 디에틸포스피네이트는 상기 (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 및 상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여, 18 중량부 내지 20 중량부 포함될 수 있다. 상기 알루미늄 디에틸포스피네이트 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 전술한 도전 네트워크와 함께 열가소성 수지 조성물에 우수한 난연성을 부여할 수 있다.
- [84] 한편, 알루미늄 디에틸포스피네이트 함량이 상기 범위보다 적을 경우 열가소성 수지 조성물의 난연성 향상 효과가 미미하고, 많을 경우 열가소성 수지 조성물의 내열 특성 및 충격강도가 저하될 우려가 있다.
- [85] **(G) 기타 첨가제**
- [86] 한편, 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물은 염료, 안료, 충전제, 산화방지제, 열안정제, UV안정제, 활제, 향균제, 이형제 등의 기타 첨가제를 추가로 포함할 수 있고, 이들 첨가제는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 포함될 수 있다.
- [87] 상기 기타 첨가제는 상기 (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 및 상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여, 0 내지 50 중량부의 범위 내에서 포함될 수 있다.

- [88] 한편, 다른 구현예는 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물을 포함하는 성형품을 제공한다. 상기 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물을 사용하여 사출 성형, 압출 성형 등 당해 기술 분야에 공지된 다양한 방법으로 제조할 수 있다.
- [89] 다른 구현예에 따르면, 상기 성형품은 ASTM D4935-99에 따라 측정되는 전자파 차폐도가 30 dB 이상, 예를 들어 31 dB 이상일 수 있다.
- [90] 다른 구현예에 따르면, 상기 성형품은 10^{-1} S/cm 이상, 예를 들어 0.3 S/cm 이상의 전기 전도도를 나타낼 수 있다.
- [91] 다른 구현예에 따르면, 3.0 mm 두께 시편의 UL 94 V 테스트 (UL 94 vertical burning test)에 따른 난연 등급이 V-0를 만족할 수 있다.
- [92] 즉, 일 구현예에 따른 성형품은 전술한 열가소성 수지 조성물을 포함하여 전기 전도성, 전자파 차폐성능, 및 난연성을 모두 우수한 수준으로 확보할 수 있다. 이에 따라 상기 물성을 갖는 성형품은 각종 전기전자 부품, 건축 재료, 스포츠 용품, 자동차 부품에 유리하게 사용될 수 있으며, 구체적으로 상기 성형품들은 전기차 내부의 전기적 특성과 난연 특성을 함께 요구하는 각종 부품, 예를 들어 전기차 내부의 배터리 케이스 등에 사용될 수 있다. 단, 상기 성형품의 용도가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [93]
- [94] 이하에서 본 발명을 실시예 및 비교예를 통하여 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예 및 비교예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [95] 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1 내지 비교예 7
- [96] 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1 내지 비교예 7의 열가소성 수지 조성물은 하기 표 1에 기재된 성분 함량비에 따라 제조되었다.
- [97] 표 1에서, 기초 수지를 이루고 있는 구성요소들은 기초 수지의 총 중량을 기준으로 중량%로 나타내었고, 기초 수지에 첨가되는 (C) EGMA-g-SAN, (D) 탄소 섬유, (E) MWCNT, (F) ADEP의 경우, 기초 수지 100 중량부에 대한 중량부로 나타내었다.
- [98] 표 1에 기재된 구성성분을 혼합 후 압출/가공하여 펠렛 형태의 열가소성 수지 조성물을 제조하였다. 압출은 L/D=29, 직경 45mm인 이축 압출기를 사용하였고, 바렐 온도는 240°C로 설정하였다. 제조된 펠렛을 80°C에서 4시간 동안 건조 후, 6 oz 사출성형기를 실린더 온도 240°C 금형 온도 60°C로 설정하여 난연성 평가용 시편을 제조하였다.
- [99] 한편, 상기 제조된 펠렛을 240°C의 핫 프레스(hot press)로 가압하여 가로 X 세로 X 두께가 15 mm X 25 mm X 0.2 mm의 필름 형태의 전기 전도성 평가용 시편을 제조하였다.
- [100] 한편, 가로 X 세로 X 두께가 22.8 mm X 10.1 mm X 2.0 mm의 몰드 안에 상기 제조된 펠렛을 충전시킨 후, 250°C의 핫 프레스 안에 투입하여 가압함으로써, 상기 규격을 갖는 전자파 차폐성능 평가용 시편을 제조하였다.

[101] [Table 1]

	실시예						비교예						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 (PBT) (A)	70	70	70	90	70	70	70	70	70	70	70	50	70
아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 그래프트 공중합체(g-ASA) (B)	30	30	30	10	30	30	30	30	30	30	30	50	30
에틸렌-글리시딜메타크릴레이트-graft- 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(EGMA-g-SAN) (C)	3	3	3	3	1	5	3	3	3	3	3	3	3
탄소 섬유 (D)	19	17.5	15	19	19	19	20	0	19	19	14	19	0
다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) (E)	1	2.5	5	1	1	1	0	5	1	1	1	1	0
알루미늄 디에틸포스피네이트(ADEP) (F)	20	20	20	20	20	20	20	20	15	10	20	20	20

[102] 상기 표 1에 기재된 각 구성성분에 대한 설명은 다음과 같다.

[103] (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(PBT)

[104] 비중이 1.31이고, 고유점도가 0.83 dl/g인 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지를 사용하였다. [제조사: Shinkong Synthetic Fibers Corp., 제품명: K001]

[105] (B) 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 그래프트 공중합체(g-ASA)

[106] 60 중량%의 부틸 아크릴레이트 고무 코어와 40 중량%의 셀로 이뤘진 코어-셀 구조의 공중합체로, 상기 셀은 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로서 스티렌 28 중량%와 아크릴로니트릴 12 중량%로 이루어지고 평균 입경이 약 300 nm인 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 그래프트 공중합체를 사용하였다.

[제조사: UMG ABS Ltd., 제품명: A600N]

[107] (C) 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트-graft-스티렌-아크로니트릴 공중합체

(EGMA-g-SAN)

- [108] 반응형 에폭시 관능기가 전체 공중합체의 중량을 기준으로 약 8 중량% 포함되어 있고, 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체 주쇄에 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체가 그래프트된 공중합체를 사용하였다.
[제조사: NOF Corp., 제품명: A4400]
- [109] (D) 탄소 섬유
- [110] 6 mm의 평균 길이를 갖는 탄소 섬유를 사용하였다. [제조사: ACE C & Tech. Co., Ltd., 제품명: ACECA-EP]
- [111] (E) 다중벽 탄소나노튜브 (MWCNT)
- [112] 평균 입경 9.5 nm, 평균 길이 1.5 μm 의 다중벽 탄소 나노튜브를 사용하였다.
[제조사: Nanocyl SA, 제품명: NC7000]
- [113] (F) 알루미늄 다이에틸포스피네이트 (ADEP)
- [114] 알루미늄을 염으로 하는 비할로젠 인계 난연제로, 인 함량이 약 23 중량%이고, 밀도가 약 1.2 g/cm³인 알루미늄 다이에틸포스피네이트를 사용하였다. [제조사: Henan Sinotech Import & Export Corp., 제품명: PFR-SN3020]
- [115] 실험예
- [116] 실험 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [117] (1) 전기 전도성 (S/cm): 4-탐침법 (four probe method)을 이용하였다.
구체적으로, 전기 전도성 평가용 시편에 핀 거리가 1.5 mm인 탐침을 접촉시키고 한계 전압(voltage limit)이 90 V 인 저항계(resistivity meter)를 이용하여 시편의 표면 저항을 측정한 다음, 이를 전기 전도도로 변환하여 각 시편의 전기 전도성을 측정하였다.
- [118] (2) 전자파 차폐도 (dB): ASTM D4935-99 standard 규격에 맞추어 WR-90 waveguide와 ENA 벡터 네트워크 분석기(ENA vector network analyzer)를 이용하여 8.2 GHz 내지 12.4 GHz 의 주파수 범위에서 각 시편의 전자파 차폐도를 측정하였다.
- [119] (3) 난연성: UL94 V (UL94 vertical test)에 따라 각 경우마다 3.0 mm 두께의 5개 시편들을 평가하고, UL94 V 기준에 맞추어 난연 등급을 매겼다.

[120] [Table 2]

	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 4	비교 예 5	비교 예 6	비교 예 7
전기 전도도(S/cm)	0.38	0.72	1.02	0.52	0.41	0.36	0.08	10^{-7}	0.56	0.71	10^{-3}	0.28	10^{-14}
전자파 차폐성 능(dB)	32.0	33.8	34.6	32.6	32.1	31.8	27.9	-	32.8	33.7	-	30.2	-
난연성	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	Fail	V-2	Fail	V-1	Fail	Fail

[121] 상기 표 1 및 표 2를 참고하면, 실시예 1 내지 6과 같이, (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지와 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체, (C) 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체, (D) 탄소 섬유, (E) 탄소 나노튜브, 및 (F) 알루미늄 다이에틸포스피네이트를 일 구현예에 따른 함량 범위로 포함하는 조성물로부터 제조된 성형품은 비교예들 대비 우수한 전기 전도성, 전자파 차폐 성능 및 난연성을 동시에 확보할 수 있는 것을 확인할 수 있다.

[122] 이상에서 본 발명을 앞서 기재한 바에 따라 바람직한 실시예를 통해 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않으며 다음에 기재하는 특허청구범위의 개념과 범위를 벗어나지 않는 한, 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 본 발명이 속하는 기술 분야에 종사하는 자들은 쉽게 이해할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 70 중량% 내지 90 중량%; 및
(B) 아크릴계 그래프트 공중합체 10 중량% 내지 30 중량%를
포함하는 기초수지 100 중량부에 대해
(C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴
공중합체 1 중량부 내지 5 중량부;
(D) 탄소 섬유 15 중량부 내지 20 중량부;
(E) 탄소나노튜브 1 중량부 내지 5 중량부; 및
(F) 알루미늄 디에틸포스피네이트 18 중량부 내지 20 중량부를
포함하는, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에서,
상기 (A) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 고유 점도는 0.36 dl/g
내지 1.60 dl/g인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에서,
상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체는 아크릴계 고무질 중합체
코어에 방향족 비닐 단량체 및 불포화 니트릴 단량체가 그래프트
공중합되어 형성된 셀층을 포함하는 코어-셀 구조의 공중합체인,
열가소성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제3항에서,
상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체는 상기 아크릴계 고무질
중합체 코어 40 중량% 내지 60 중량% 및 상기 방향족 비닐 단량체
및 불포화 니트릴 단량체가 그래프트 공중합되어 형성된 셀층 40
중량% 내지 60 중량%를 포함하는, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에서,
상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체는 평균 입경이 200 nm 내지
500 nm인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에서,
상기 (B) 아크릴계 그래프트 공중합체는
아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 그래프트
공중합체(g-ASA)인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에서,
상기 (C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화
니트릴 공중합체는 치환 또는 비치환된 글리시딜메타크릴레이트
중합체 주쇄에, 방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체가
그래프트된 것인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 8] 제7항에서,
상기 치환 또는 비치환된 글리시딜메타크릴레이트 중합체는

에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체를 포함하는, 열가소성 수지 조성물.

[청구항 9]

제7항 또는 제8항에서,
상기 (C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 30 중량% 내지 70 중량%의 상기 치환 또는 비치환된 글리시딜메타크릴레이트 공중합체에 대하여, 30 중량% 내지 70 중량%의 방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체가 그래프트된 것인, 열가소성 수지 조성물.

[청구항 10]

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에서,
상기 방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체인, 열가소성 수지 조성물.

[청구항 11]

제10항에서,
상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는, 스티렌 60 중량% 내지 75 중량%; 및 아크릴로니트릴 25 중량% 내지 40 중량%가 공중합된 것인, 열가소성 수지 조성물.

[청구항 12]

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에서,
상기 (C) 에폭시기 함유 메타크릴레이트-방향족 비닐-불포화 니트릴 공중합체는 반응형의 에폭시 관능기를 5 중량% 내지 10 중량% 포함하는, 열가소성 수지 조성물.

[청구항 13]

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에서,
상기 (D) 탄소 섬유는 1 mm 내지 20 mm 의 평균 길이를 갖는, 열가소성 수지 조성물.

[청구항 14]

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에서,
상기 (E) 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 또는 이들의 조합을 포함하는, 열가소성 수지 조성물.

[청구항 15]

제14항에서,
상기 다중벽 탄소나노튜브는 1 nm 내지 20 nm 의 평균 입경과 1 μm 내지 10 μm 의 평균 길이를 갖는, 열가소성 수지 조성물.

[청구항 16]

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에서,
상기 (F) 알루미늄 디에틸포스피네이트는 20 중량% 내지 25 중량%의 인을 포함하는, 열가소성 수지 조성물.

[청구항 17]

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물을 포함하는 성형품.

[청구항 18]

제17항에서,
상기 성형품은 ASTM D4935-99에 따라 측정된 전자파 차폐도가 30 dB 이상인, 성형품.

- [청구항 19] 제17항 또는 제18항에서,
상기 성형품은 전기 전도도가 10^{-1} S/cm 이상인, 성형품.
- [청구항 20] 제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에서,
상기 성형품은 3.0 mm 두께 시편의 UL94 V 테스트 (UL94 vertical burning test)에 따른 난연 등급이 V-0를 만족하는, 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/007946

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.: **8, 11, 15, 18**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 8, 11, 15, and 18 refer to a claim violating the manner of referring to a multiple dependent claim according to PCT Rule 6.4(a), and thus the claimed subject matter thereof is unclear (PCT Article 6).

3. ☒ Claims Nos.: **5-7, 9, 10, 12-14, 16, 17, 19, 20**
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

International application No.

PCT/KR2019/007946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02(2006.01)i, C08L 51/00(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08L 33/06(2006.01)i, C08L 25/12(2006.01)i, C08K 7/06(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C08K 5/5377(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 67/02; C08J 5/00; C08K 5/00; C08K 5/32; C08K 7/02; C08L 33/08; C08L 51/04; C08L 67/03; C08L 69/00; C08L 51/00; C08L 33/06; C08L 25/12; C08K 7/06; C08K 3/04; C08K 5/5377

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: butyleneterephthalate, styrene, acrylonitrile, carbon nano tube (CNT), aluminum, phosphinate, fiber

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3055162 B2 (DIC CORP.) 26 June 2000 See pages 5-7 and claim 1.	1-4
Y	KR 10-2015-0138228 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 09 December 2015 See paragraphs [0089], [0153]-[0155], [0204].	1-4
Y	KR 10-0856137 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 02 September 2008 See paragraphs [0046]-[0048].	3,4
A	KR 10-2017-0039015 A (KOLON PLASTICS, INC.) 10 April 2017 See paragraph [0038].	1-4
A	KR 10-2005-0058678 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 17 June 2005 See paragraph [0011].	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 OCTOBER 2019 (10.10.2019)

Date of mailing of the international search report

10 OCTOBER 2019 (10.10.2019)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/007946

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 3055162 B2	26/06/2000	JP 04-146956 A	20/05/1992
KR 10-2015-0138228 A	09/12/2015	CN 105102522 A	25/11/2015
		CN 105102522 B	17/08/2018
		DE 102013005307 A1	25/09/2014
		EP 2978804 A1	03/02/2016
		EP 2978804 B1	07/11/2018
		JP 2016-519182 A	30/06/2016
		JP 6247378 B2	13/12/2017
		KR 10-1907429 B1	05/12/2018
		KR 10-2006739 B1	02/08/2019
		KR 10-2018-0072832 A	29/06/2018
		US 2016-0052927 A1	25/02/2016
		WO 2014-154636 A1	02/10/2014
KR 10-0856137 B1	02/09/2008	CN 101778894 A	14/07/2010
		CN 101778894 B	22/02/2012
		EP 2176335 A1	21/04/2010
		EP 2176335 A4	15/09/2010
		EP 2176335 B1	26/03/2014
		US 2011-0204298 A1	25/08/2011
		WO 2009-020261 A1	12/02/2009
KR 10-2017-0039015 A	10/04/2017	None	
KR 10-2005-0058678 A	17/06/2005	KR 10-0575258 B1	28/04/2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08L 67/02(2006.01)i, C08L 51/00(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08L 33/06(2006.01)i, C08L 25/12(2006.01)i, C08K 7/06(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C08K 5/5377(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 67/02; C08J 5/00; C08K 5/00; C08K 5/32; C08K 7/02; C08L 33/08; C08L 51/04; C08L 67/03; C08L 69/00; C08L 51/00; C08L 33/06; C08L 25/12; C08K 7/06; C08K 3/04; C08K 5/5377 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: 부틸렌테레프탈레이트(butylene terephthalate), 스티렌(styrene), 아크릴로니트릴(acrylonitril), 탄소나노튜브(cnt), 알루미늄(aluminium), 포스피네이트(phosphinate), 섬유(fiber)																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 3055162 B2 (DIC CORP.) 2000.06.26 페이지 5-7 및 청구항 1 참조.</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2015-0138228 A (프라운호퍼 게젤샤프트 주르 뢰르테롱 데어 안겐반텐 포르슘 에. 베.) 2015.12.09 단락 [0089], [0153]-[0155], [0204] 참조.</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-0856137 B1 (제일모직주식회사) 2008.09.02 단락 [0046]-[0048] 참조.</td> <td>3,4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2017-0039015 A (코오롱플라스틱 주식회사) 2017.04.10 단락 [0038] 참조.</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2005-0058678 A (제일모직주식회사) 2005.06.17 단락 [0011] 참조.</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	JP 3055162 B2 (DIC CORP.) 2000.06.26 페이지 5-7 및 청구항 1 참조.	1-4	Y	KR 10-2015-0138228 A (프라운호퍼 게젤샤프트 주르 뢰르테롱 데어 안겐반텐 포르슘 에. 베.) 2015.12.09 단락 [0089], [0153]-[0155], [0204] 참조.	1-4	Y	KR 10-0856137 B1 (제일모직주식회사) 2008.09.02 단락 [0046]-[0048] 참조.	3,4	A	KR 10-2017-0039015 A (코오롱플라스틱 주식회사) 2017.04.10 단락 [0038] 참조.	1-4	A	KR 10-2005-0058678 A (제일모직주식회사) 2005.06.17 단락 [0011] 참조.	1-4
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	JP 3055162 B2 (DIC CORP.) 2000.06.26 페이지 5-7 및 청구항 1 참조.	1-4																		
Y	KR 10-2015-0138228 A (프라운호퍼 게젤샤프트 주르 뢰르테롱 데어 안겐반텐 포르슘 에. 베.) 2015.12.09 단락 [0089], [0153]-[0155], [0204] 참조.	1-4																		
Y	KR 10-0856137 B1 (제일모직주식회사) 2008.09.02 단락 [0046]-[0048] 참조.	3,4																		
A	KR 10-2017-0039015 A (코오롱플라스틱 주식회사) 2017.04.10 단락 [0038] 참조.	1-4																		
A	KR 10-2005-0058678 A (제일모직주식회사) 2005.06.17 단락 [0011] 참조.	1-4																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X” 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 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2019년 10월 10일 (10.10.2019)		국제조사보고서 발송일 2019년 10월 10일 (10.10.2019)																		
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: 8, 11, 15, 18
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 8, 11, 15, 18은 PCT 규칙 6.4(a)에 따른 다중종속항 기재방식을 위반하고 있는 항을 인용하고 있으므로, 청구하는 바가 불명료합니다(PCT 제6조).
3. ☒ 청구항: 5-7, 9, 10, 12-14, 16, 17, 19, 20
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 3055162 B2	2000/06/26	JP 04-146956 A	1992/05/20
KR 10-2015-0138228 A	2015/12/09	CN 105102522 A	2015/11/25
		CN 105102522 B	2018/08/17
		DE 102013005307 A1	2014/09/25
		EP 2978804 A1	2016/02/03
		EP 2978804 B1	2018/11/07
		JP 2016-519182 A	2016/06/30
		JP 6247378 B2	2017/12/13
		KR 10-1907429 B1	2018/12/05
		KR 10-2006739 B1	2019/08/02
		KR 10-2018-0072832 A	2018/06/29
		US 2016-0052927 A1	2016/02/25
		WO 2014-154636 A1	2014/10/02
KR 10-0856137 B1	2008/09/02	CN 101778894 A	2010/07/14
		CN 101778894 B	2012/02/22
		EP 2176335 A1	2010/04/21
		EP 2176335 A4	2010/09/15
		EP 2176335 B1	2014/03/26
		US 2011-0204298 A1	2011/08/25
		WO 2009-020261 A1	2009/02/12
KR 10-2017-0039015 A	2017/04/10	없음	
KR 10-2005-0058678 A	2005/06/17	KR 10-0575258 B1	2006/04/28