

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 2월 3일 (03.02.2022)



(10) 국제공개번호
WO 2022/025409 A1

(51) 국제특허분류:

C08L 25/10 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
C08L 71/12 (2006.01) C08K 5/53 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/007056

(22) 국제출원일: 2021년 6월 7일 (07.06.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0095079 2020년 7월 30일 (30.07.2020) KR

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

(72) 발명자: 김연경 (KIM, Yoen Kyoung); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 박지권 (PARK, Jee Kwon); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 이선애 (LEE, Seon Ae); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 김주성 (KIM, Ju Sung); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 오현지 (OH, Hyun Ji); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 이진성 (LEE, Jin Seong); 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE FORMED THEREFROM

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

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition of the present invention is characterized by comprising: about 100 parts by weight of a rubber-modified polystyrene resin; about 5 to about 20 parts by weight of a polyphenylene ether resin; about 20 to about 50 parts by weight of a polyolefin resin; about 10 to about 30 parts by weight of piperazine pyrophosphate; about 5 to about 25 parts by weight of melamine pyrophosphate; about 0.3 to about 7 parts by weight of zinc oxide having an average particle size of about 0.2 μm to about 3 μm and a specific surface area BET of about 1 to about 10 m^2/g ; about 1.5 to about 25 parts by weight of an ethylene methyl acrylate copolymer; and about 1 to about 12 parts by weight of an ethylene vinyl acetate copolymer. The thermoplastic resin composition has excellent flame retardancy, impact resistance, appearance characteristics, and the like.

(57) 요약서: 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부; 폴리페닐렌에테르 수지 약 5 내지 약 20 중량부; 폴리올레핀 수지 약 20 내지 약 50 중량부; 피페라진 피로포스페이트 약 10 내지 약 30 중량부; 멜라민 피로포스페이트 약 5 내지 약 25 중량부; 평균 입자 크기가 약 0.2 내지 약 3 μm 이고, 비표면적 BET가 약 1 내지 약 10 m^2/g 인 산화아연 약 0.3 내지 약 7 중량부; 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체 약 1.5 내지 약 25 중량부; 및 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 약 1 내지 약 12 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 열가소성 수지 조성물은 난연성, 내충격성, 외관 특성 등이 우수하다.

WO 2022/025409 A1

명세서

발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품 기술분야

- [1] 본 발명은 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 난연성, 내충격성, 외관 특성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 내충격 폴리스티렌(HIPS) 수지는 기계적 강도 및 성형 가공성 등이 우수하여 전기 전자 제품의 내외장재 등 다양한 분야에 광범위하게 사용되고 있다. 그러나, 내충격 폴리스티렌 수지는 불꽃에 대한 저항성이 없고, 외부의 점화 요인에 의해 불꽃이 점화되면 수지 자체가 분해하면서 원료를 제공하여 연소를 확대 지속시키는 역할을 하게 되는 문제점이 있다.
- [4] 내충격 폴리스티렌 수지에 난연성을 부여하는 방법으로는 난연제와 난연 보조제를 첨가하는 첨가형 난연화법이 있으며, 통상 비활성 원소인 할로젠 또는 인 등을 함유한 난연제를 첨가하여 난연화를 달성한다. 내충격 폴리스티렌 수지에 난연성을 부여하기 위해 사용되는 난연제는 주로 할로젠 함유 유기화합물과 안티몬 함유 무기화합물을 혼합 사용하여 난연성 수지를 제조한다. 상기 할로젠 함유 유기화합물로는 데카브로모디페닐에테르, 데카브로모디페닐옥사이드, 데카브로모디페닐에탄, 테트라브로모비스페놀A, 브롬화에폭시올리고머, 헥사브로모사이클로도데칸, 2,4,6-트리스(2,4,6-트리브로모페녹시)-1,3,5 트리아진 등이 주로 사용되고 있다.
- [5] 그러나, 내충격 폴리스티렌 수지가 UL 94 V-1 이상의 특성을 얻기 위해서는 할로젠 화합물과 삼산화안티몬을 과량으로 투입하여야 하며, 이로 인해 기계적 물성 저하, 유동성 등이 저하되고, 연소 시 많은 할로젠계 가스가 발생하여 친환경적이지 못하다는 단점이 있다.
- [6] 따라서, 이러한 문제 없이, 난연성, 내충격성, 외관 특성 등이 우수한 스티렌계 열가소성 수지 조성물의 개발이 필요한 실정이다.
- [7] 본 발명의 배경기술은 대한민국 공개특허 10-2010-0068954호 등에 개시되어 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 목적은 난연성, 내충격성, 외관 특성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [10] 본 발명의 다른 목적은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된 성형품을

제공하기 위한 것이다.

[11] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[12]

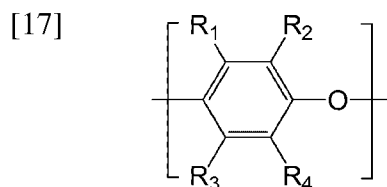
과제 해결 수단

[13] 1. 본 발명의 하나의 관점은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 열가소성 수지 조성물은 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부; 폴리페닐렌에테르 수지 약 5 내지 약 20 중량부; 폴리올레핀 수지 약 20 내지 약 50 중량부; 피페라진 피로포스페이트 약 10 내지 약 30 중량부; 멜라민 피로포스페이트 약 5 내지 약 25 중량부; 평균 입자 크기가 약 0.2 내지 약 3 μm 이고, 비표면적 BET가 약 1 내지 약 10 m^2/g 인 산화아연 약 0.3 내지 약 7 중량부; 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체 약 1.5 내지 약 25 중량부; 및 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 약 1 내지 약 12 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[14] 2. 상기 1 구체예에서, 상기 고무변성 폴리스티렌 수지는 고무질 중합체 약 3 내지 약 30 중량% 및 방향족 비닐계 단량체 약 70 내지 약 97 중량%의 중합체일 수 있다.

[15] 3. 상기 1 또는 2 구체예에서, 상기 폴리페닐렌에테르 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다:

[16] [화학식 1]



[18] 상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이다.

[19] 4. 상기 1 내지 3 구체예에서, 상기 폴리올레핀 수지는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 프로필렌-에틸렌 공중합체 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[20] 5. 상기 1 내지 4 구체예에서, 상기 피페라진 피로포스페이트 및 상기 멜라민 피로포스페이트의 중량비는 약 1 : 0.2 내지 약 1 : 1.5일 수 있다.

[21] 6. 상기 1 내지 5 구체예에서, 상기 피페라진 피로포스페이트 및 상기 산화아연의 중량비는 약 4 : 1 내지 약 60 : 1일 수 있다.

[22] 7. 상기 1 내지 6 구체예에서, 상기 피페라진 피로포스페이트 및 상기 에틸렌메틸아크릴레이트와 에틸렌비닐아세테이트의 합의 중량비는 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 1.5일 수 있다.

[23] 8. 상기 1 내지 7 구체예에서, 상기 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체 및 상기 에틸렌비닐아세테이트 공중합체의 중량비는 약 0.5 : 1 내지 약 10 : 1일 수 있다.

- [24] 9. 상기 1 내지 8 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 UL94 vertical test 방법으로 측정한 1.5 mm 두께 시편의 난연도가 V-1 이상일 수 있다.
- [25] 10. 상기 1 내지 9 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 듀폰 드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여 1 kg 무게의 추(dart)를 사용하여 측정한 2 mm 두께 시편의 크랙(crack) 발생 낙하 높이가 약 55 내지 약 100 cm일 수 있다.
- [26] 11. 본 발명의 다른 관점은 성형품에 관한 것이다. 상기 성형품은 상기 1 내지 10 중 어느 하나에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 한다.

[27]

발명의 효과

- [28] 본 발명은 난연성, 내충격성, 외관 특성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[29]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [30] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.
- [31] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 (A) 고무변성 폴리스티렌 수지; (B) 폴리페닐렌에테르 수지; (C) 폴리올레핀 수지; (D) 피페라진 피로포스페이트; (E) 멜라민 피로포스페이트; (F) 산화아연; (G) 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체; 및 (H) 에틸렌비닐아세테이트 공중합체;를 포함한다.
- [32] 본 명세서에서, 수치범위를 나타내는 "a 내지 b"는 " $\geq a$ 이고 $\leq b$ "으로 정의한다.
- [33]
- [34] (A) 고무변성 폴리스티렌 수지
- [35] 본 발명의 고무변성 폴리스티렌 수지는 고무질 중합체와 방향족 비닐 단량체를 중합하여 제조된 것으로서, 통상의 내충격 폴리스티렌(HIPS) 수지를 사용할 수 있다.
- [36] 구체예에서, 상기 고무질 중합체로는 폴리부타디엔, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔) 등의 디엔계 고무 및 상기 디엔계 고무에 수소 첨가한 포화고무, 이소프렌고무, 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.
- [37] 구체예에서, 상기 고무질 중합체(고무 입자)는 평균 입자 크기가 약 0.05 내지 약 6 μm , 예를 들면 약 0.15 내지 약 4 μm , 구체적으로 약 0.25 내지 약 3.5 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다. 여기서, 상기 고무질 중합체(고무 입자)의 평균 입자 크기(z-평균)는 라텍스(latex) 상태에서 광 산란(light scattering) 방법을 이용하여 측정할 수 있다.

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

[38] 구체예에서, 상기 고무질 중합체의 함량은 고무변성 폴리스티렌 수지 전체 100 중량% 중 약 3 내지 약 30 중량%, 예를 들면 약 5 내지 약 20 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.

[39] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 고무변성 폴리스티렌 수지 전체 100 중량% 중 약 70 내지 약 97 중량%, 예를 들면 약 80 내지 약 95 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 성형 가공성, 내충격성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.

[40] 구체예에서, 상기 고무변성 폴리스티렌 수지는 열가소성 수지 조성물에 내화학적, 가공성, 내열성과 같은 특성을 부여하기 위해, 고무변성 폴리스티렌 수지 중합 시, 아크릴로니트릴, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등의 단량체를 부가하여 중합할 수 있다. 이 경우, 상기 단량체의 첨가량은 고무변성 폴리스티렌 수지 전체 100 중량%에 대하여, 약 40 중량% 이하일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하 없이, 열가소성 수지 조성물에 내화학적, 가공성 및 내열성 등을 부여할 수 있다.

[41] 구체예에서, 상기 고무변성 폴리스티렌 수지는 개시제의 존재 없이 열중합에 의해 중합되거나, 개시제의 존재 하에 중합될 수 있다. 상기 개시제로는 벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 하이드로 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 큐멘하이드로 퍼옥사이드 등의 과산화물계 개시제와 아조비스 이소부티로니트릴 같은 아조계 개시제 중 1종 이상을 예시할 수 있다. 상기 고무변성 폴리스티렌 수지는 과산화중합, 현탁중합, 유화중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 수행될 수 있다.

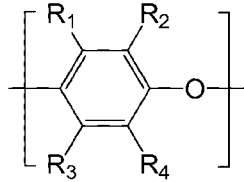
[42]

[43] (B) 폴리페닐렌에테르 수지

[44] 본 발명에 일 구체예에 따른 폴리페닐렌에테르 수지는 열가소성 수지 조성물의 내열성, 난연성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 통상의 열가소성 수지 조성물에 사용되는 폴리페닐렌에테르 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리페닐렌에테르 수지를 사용할 수 있다.

[45] [화학식 1]

[46]



[47]

상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이다.

[48]

구체예에서, 상기 폴리페닐렌에테르 수지로는 폴리(1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,5-트리에틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체 등을 예시할 수 있다.

[49]

구체예에서, 상기 폴리페닐렌에테르 수지는 GPC(gel permeation chromatography)로 측정한 중량평균분자량이 약 10,000 내지 약 50,000 g/mol, 예를 들면 약 20,000 내지 약 40,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 내열성, 난연성 등이 우수할 수 있다.

[50]

구체예에서, 상기 폴리페닐렌에테르 수지는 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 5 내지 약 20 중량부, 예를 들면 약 6 내지 약 19 중량부로 포함될 수 있다. 상기 폴리페닐렌에테르 수지의 함량이 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 5 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 난연성, 내열성 등이 저하될 우려가 있고, 약 20 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성, 가공성 등이 저하될 우려가 있다.

[51]

[52]

(C) 폴리올레핀 수지

[53]

본 발명의 일 구체예 따른 폴리올레핀 수지는 열가소성 수지 조성물의 난연성, 외관 특성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 통상의 폴리올레핀 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 등의 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌-에틸렌 공중합체, 프로필렌-1-부텐 공중합체, 이들의 혼합물 등의 폴리프로필렌계 수지; 이들을 가교시킨 중합체; 폴리이소부텐을 포함하는 블렌드; 이들의 조합 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 프로필렌-에틸렌 공중합체, 이들의 조합 등을 사용할 수 있다.

[54]

구체예에서, 상기 폴리올레핀 수지는 ASTM D1238에 의거하여, 230°C, 2.16 kg

하중 조건에서 측정된 유동흐름지수(Melt-flow index)가 약 0.5 내지 약 50 g/10분, 예를 들면 약 1 내지 약 30 g/10분일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 난연성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.

- [55] 구체예에서, 상기 폴리올레핀 수지는 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 20 내지 약 50 중량부, 예를 들면 약 25 내지 약 45 중량부로 포함될 수 있다. 상기 폴리올레핀 수지의 함량이 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 20 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 난연성 등이 저하될 우려가 있고, 약 50 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 외관 특성, 기계적 물성 등이 저하될 우려가 있다.

[56]

[57] (D) 피페라진 피로포스페이트

- [58] 본 발명의 피페라진 피로포스페이트(piperazine pyrophosphate)는 멜라민 피로포스페이트, 산화아연, 에틸렌메틸아크릴레이트 및 에틸렌비닐아세테이트와 함께 적용되어, 적은 함량으로도 차르(char) 형성이 용이하고, 열가소성 수지 조성물의 난연성, 내충격성, 외관 특성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 통상의 난연성 열가소성 수지 조성물에 사용되는 피페라진 피로포스페이트를 사용할 수 있다.

- [59] 구체예에서, 상기 피페라진 피로포스페이트는 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 10 내지 약 30 중량부, 예를 들면 약 11 내지 약 29 중량부로 포함될 수 있다. 상기 피페라진 피로포스페이트의 함량이 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 10 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 난연성 등이 저하될 우려가 있고, 약 30 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성, 열안정성 등이 저하될 우려가 있다.

[60]

[61] (E) 멜라민 피로포스페이트

- [62] 본 발명의 멜라민 피로포스페이트(melamine pyrophosphate)는 피페라진 피로포스페이트, 산화아연, 에틸렌메틸아크릴레이트 및 에틸렌비닐아세테이트와 함께 적용되어, 적은 함량으로도 열가소성 수지 조성물의 난연성, 내충격성, 외관 특성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 통상의 난연성 열가소성 수지 조성물에 사용되는 멜라민 피로포스페이트를 사용할 수 있다.

- [63] 구체예에서, 상기 멜라민 피로포스페이트는 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 5 내지 약 25 중량부, 예를 들면 약 6 내지 약 24 중량부로 포함될 수 있다. 상기 멜라민 피로포스페이트의 함량이 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 5 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 난연성 등이 저하될 우려가 있고, 약 25 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성, 열안정성 등이 저하될 우려가

있다.

- [64] 구체예에서, 상기 피페라진 피로포스페이트(D) 및 상기 멜라민 피로포스페이트(E)의 중량비(D:E)는 약 1 : 0.2 내지 약 1 : 1.5, 예를 들면 약 1 : 0.2 내지 약 1 : 1.4일 수 있다. 상기 범위에서, 열가성 수지 조성물의 난연성, 내충격성, 외관 특성, 이들의 물성 발란스 등이 우수할 수 있다.
- [65]
- [66] (F) 산화아연
- [67] 본 발명의 일 구체예에 따른 산화아연은 상기 피페라진 피로포스페이트, 멜라민 포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 에틸렌메틸아크릴레이트 및 에틸렌비닐아세테이트와 함께 적용되어, 열가소성 수지 조성물의 난연성, 내충격성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 입도분석기(Beckman Coulter社 Laser Diffraction Particle Size Analyzer LS I3 320 장비)를 사용하여 측정된 단일 입자(입자가 뭉쳐서 2차 입자를 형성하지 않음)의 평균 입자 크기(D50)가 약 0.2 내지 약 3 μm , 예를 들면 약 0.5 내지 약 3 μm 일 수 있다. 또한, 상기 산화아연은 질소가스 흡착법을 사용하여, BET 분석 장비(Micromeritics社 Surface Area and Porosity Analyzer ASAP 2020 장비)로 측정된 비표면적 BET가 약 1 내지 약 10 m^2/g , 예를 들면 약 1 내지 약 7 m^2/g 일 수 있으며, 순도가 약 99% 이상일 수 있다. 상기 범위를 벗어날 경우, 열가소성 수지 조성물의 난연성, 내충격성, 외관 특성 등이 저하될 우려가 있다.
- [68] 구체예에서, 상기 산화아연은 다양한 형태를 가질 수 있으며, 예를 들면, 구형, 플레이트형, 막대(rod)형, 이들의 조합 등을 모두 포함할 수 있다.
- [69] 구체예에서, 상기 산화아연은 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.01 내지 약 1.0, 예를 들면 약 0.1 내지 약 1.0, 구체적으로 약 0.1 내지 약 0.5일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 난연성, 내충격성 등이 우수할 수 있다.
- [70] 구체예에서, 상기 산화아연은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 시, 피크 위치(peak position) 2 θ 값이 35 내지 37° 범위이고, 측정된 FWHM 값(회절 피크(peak)의 Full width at Half Maximum)을 기준으로 Scherrer's equation(하기 식 1)에 적용하여 연산된 미소결정의 크기(crystallite size) 값이 약 1,000 내지 약 2,000 Å, 예를 들면 약 1,200 내지 약 1,800 Å일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 난연성, 내충격성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.
- [71] [식 1]
- [72] 미소결정 크기(D) =
$$\frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$
- [73] 상기 식 1에서, K는 형상 계수(shape factor)이고, λ 는 X선 파장(X-ray wavelength)이고, β 는 FWHM 값(degree)이며, θ 는 피크 위치 값(peak position

degree)이다.

- [74] 구체예에서, 상기 산화아연은 금속형태의 아연을 녹인 후, 약 850 내지 약 1,000°C, 예를 들면 약 900 내지 약 950°C로 가열하여 증기화시킨 후, 산소 가스를 주입하고 20 내지 30°C로 냉각한 다음, 약 400 내지 약 900°C, 예를 들면 약 500 내지 약 800°C에서 약 30 내지 약 150분, 예를 들면 약 60 내지 약 120분 동안 가열하여 제조할 수 있다.
- [75] 구체예에서, 상기 산화아연은 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.3 내지 약 7 중량부, 예를 들면 약 0.5 내지 약 5 중량부로 포함될 수 있다. 상기 산화아연의 함량이 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.3 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 난연성 등이 저하될 우려가 있고, 약 7 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 저하될 우려가 있다.
- [76] 구체예에서, 상기 피페라진 피로포스페이트(D) 및 상기 산화아연(F)의 중량비(D:F)는 약 4:1 내지 약 60:1, 예를 들면 약 5:1 내지 약 50:1일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 난연성, 내충격성, 외관 특성, 이들의 물성 발란스 등이 우수할 수 있다.
- [77]
- [78] (G) 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체
- [79] 본 발명의 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체는 상기 고무변성 폴리스티렌 수지에 피페라진 피로포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 산화아연 및 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 등과 함께 적용되어, 열가소성 수지 조성물 구성 성분의 상용성을 향상시키고, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 등을 향상시킬 수 있는 것이다.
- [80] 구체예에서, 상기 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체는 에틸렌과 메틸아크릴레이트를 중합하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체는 에틸렌 반복단위 약 50 내지 약 95 중량%, 예를 들면 약 70 내지 약 93 중량% 및 메틸아크릴레이트 반복단위 약 5 내지 약 50 중량%, 예를 들면 약 7 내지 약 30 중량%를 포함할 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성 등이 우수할 수 있다.
- [81] 구체예에서, 상기 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체는 랜덤, 블록, 멀티블록의 공중합체 형태일 수 있으며, 이들의 조합 형태로도 사용될 수 있다.
- [82] 구체예에서, 상기 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체는 ASTM D1238에 의거하여, 190°C, 2.16 kgf 조건에서 측정한 용융흐름지수가 약 0.01 내지 약 40 g/10분, 예를 들면, 약 0.1 내지 약 10 g/10분일 수 있다.
- [83] 구체예에서, 상기 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체는 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 1.5 내지 약 25 중량부, 예를 들면 약 2 내지 약 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체의 함량이 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약

1.5 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 등이 저하될 우려가 있고, 약 25 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 난연성, 외관 특성, 가공성 등이 저하될 우려가 있다.

[84]

[85] (H) 에틸렌비닐아세테이트 공중합체

[86] 본 발명의 에틸렌비닐아세테이트 공중합체는 상기 고무변성 폴리스티렌 수지에 피페라진 피로포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 산화아연 및 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체 등과 함께 적용되어, 열가소성 수지 조성물 구성 성분의 상용성을 향상시키고, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등을 향상시킬 수 있는 것이다.

[87] 구체예에서, 상기 에틸렌비닐아세테이트 공중합체는 에틸렌과 비닐아세테이트를 중합하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 에틸렌비닐아세테이트 공중합체는 에틸렌 반복단위 약 50 내지 약 95 중량%, 예를 들면 약 70 내지 약 93 중량% 및 비닐아세테이트 반복단위 약 5 내지 약 50 중량%, 예를 들면 약 7 내지 약 30 중량%를 포함할 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.

[88] 구체예에서, 상기 에틸렌비닐아세테이트 공중합체는 랜덤, 블록, 멀티블록의 공중합체 형태일 수 있으며, 이들의 조합 형태로도 사용될 수 있다.

[89] 구체예에서, 상기 에틸렌비닐아세테이트 공중합체는 ASTM D1238에 의거하여, 190°C, 2.16 kgf 조건에서 측정한 용융흐름지수가 약 0.01 내지 약 40 g/10분, 예를 들면, 약 0.1 내지 약 10 g/10분일 수 있다.

[90] 구체예에서, 상기 에틸렌비닐아세테이트 공중합체는 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 1 내지 약 12 중량부, 예를 들면 약 2 내지 약 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 에틸렌비닐아세테이트 공중합체의 함량이 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 1 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 등이 저하될 우려가 있고, 약 12 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 난연성, 외관 특성 등이 저하될 우려가 있다.

[91] 구체예에서, 상기 피페라진 피로포스페이트(D) 및 상기 에틸렌메틸아크릴레이트와 에틸렌비닐아세테이트의 합(G+H)의 중량비(D:G+H)는 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 1.5, 예를 들면 약 1 : 0.2 내지 약 1 : 1.4일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 난연성, 내충격성, 외관 특성, 이들의 물성 발란스 등이 우수할 수 있다.

[92] 구체예에서, 상기 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체(G) 및 상기 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(H)의 중량비(G:H)는 약 0.5 : 1 내지 약 10 : 1, 예를 들면 약 0.6 : 1 내지 약 7 : 1일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 난연성, 내충격성, 외관 특성, 이들의 물성 발란스 등이 우수할 수 있다.

[93]

- [94] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 통상의 열가소성 수지 조성물에 포함되는 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 충격보강제, 산화방지제, 적하방지제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 안료, 염료, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 첨가제 사용 시, 그 함량은 상기 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.001 내지 약 40 중량부, 예를 들면 약 0.1 내지 약 10 중량부일 수 있다.
- [95]
- [96] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 구성 성분을 혼합하고, 통상의 이축 압출기를 사용하여, 약 180 내지 약 280°C, 예를 들면 약 200 내지 약 260°C에서 용융 압출한 펠렛 형태일 수 있다.
- [97] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 UL94 vertical test 방법으로 측정 한 1.5 mm 두께 시편의 난연도가 V-1 이상일 수 있다.
- [98] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 듀폰 드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여 1 kg 무게의 추(dart)를 사용하여 측정한 2 mm 두께 시편의 크랙(crack) 발생 낙하 높이가 약 55 내지 약 100 cm, 예를 들면 약 60 내지 약 95 cm일 수 있다.
- [99]
- [100] 본 발명에 따른 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된다. 상기 열가소성 수지 조성물은 펠렛 형태로 제조될 수 있으며, 제조된 펠렛은 사출성형, 압출성형, 진공성형, 캐스팅성형 등의 다양한 성형방법을 통해 다양한 성형품(제품)으로 제조될 수 있다. 이러한 성형방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다. 상기 성형품은 할로젠계 난연제를 적용하지 않아 친환경적이며, 난연성, 내충격성, 외관 특성, 이들의 물성 발란스 등이 우수하므로, 전기 전자 제품의 내외장재 등으로 유용하다.

[101]

발명의 실시를 위한 형태

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

[103]

[104] 실시예

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

[106] (A) 고무변성 폴리스티렌 수지

[107] 내충격 폴리스티렌(HIPS) 수지(제조사: IDEMITSU, 제품명: PSI060)를 사용하였다.

[108] (B) 폴리페닐렌에테르 수지

[109] 폴리(1,4-페닐렌)에테르(제조사: Bluestar New Chemical Materials, 제품명: LXR-050C)를 사용하였다.

- [110] (C) 폴리올레핀 수지
- [111] ASTM D1238에 의거하여, 230°C, 2.16 kg 하중 조건에서 측정한 유동흐름지수(MI)가 12 g/10분인 폴리프로필렌 수지(제조사: 롯데케미칼, 제품명: B-311)를 사용하였다.
- [112] (D) 피페라진 피로포스페이트
- [113] 피페라진 피로포스페이트(제조사: Hainan Zhongxin Chemical, Cas No.: 66034-17-1)를 사용하였다.
- [114] (E) 멜라민 피로포스페이트
- [115] 멜라민 피로포스페이트(제조사: Budenheim, 제품명: Budit 311MPP)를 사용하였다.
- [116] (F) 산화아연
- [117] 금속형태의 아연을 녹인 후, 900°C로 가열하여 증기화시킨 후, 산소 가스를 주입하고 상온(25°C)으로 냉각하여, 1차 중간물을 얻었다. 다음으로, 해당 1차 중간물을 700°C에서 90분 동안 열처리를 진행한 후, 상온(25°C)으로 냉각하여 제조한 산화아연(평균 입자 크기: 1.2 μm , 비표면적 BET: 4 m²/g)을 사용하였다.
- [118] (G) 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체
- [119] 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체(제조사: Dupont 제품명: Elvaloy AC1330)를 사용하였다.
- [120] (H) 에틸렌비닐아세테이트 공중합체
- [121] 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(제조사: 삼성토탈, 제품명: E153F)를 사용하였다.
- [122] (I) 올리고머형 비스페놀-A 디포스페이트(bisphenol-A diphosphate, 제조사: Yoke Chemical, 제품명: YOKE BDP)를 사용하였다.
- [123] (J) 변성 폴리올레핀(EEA: ethylene-ethyl acrylate copolymer, 제조사: Dupont, 제품명: EVAFLEX-EEA A714)을 사용하였다.
- [124]
- [125] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 16
- [126] 상기 각 구성 성분을 하기 표 1, 2, 3 및 4에 기재된 바와 같은 함량으로 첨가한 후, 230°C에서 압출하여 펠렛을 제조하였다. 압출은 L/D=44, 직경 45 mm인 이축 압출기를 사용하였으며, 제조된 펠렛은 80°C에서 4시간 이상 건조 후, 6 oz 사출기(성형 온도 230°C, 금형 온도: 70°C)에서 사출 성형하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1, 2, 3 및 4에 나타내었다.
- [127]
- [128] 물성 측정 방법
- [129] (1) 난연도: UL94 vertical test 방법으로 측정한 1.5 mm 두께 시편의 난연도를 측정하였다.
- [130] (2) 면 충격강도(단위: cm): 듀폰 드롭 테스트(DuPont drop test) 방식의 낙추

평가장비로 1 kg 무게의 추(dart)를 사용하여 2 mm 두께 시편의 크랙(crack) 발생 낙하 높이를 측정하였다.

- [131] (3) 외관 평가: 실시예 및 비교예에서 제조된 펠렛을 80°C에서 4시간 이상 건조한 후, 9 cm × 32 cm 크기(단차, BOSS, 2-Gate)로 제작된 평판 금형을 적용한 사출 성형기(성형 온도 220 내지 250°C, 금형 온도: 60 내지 100°C)에서 사출 성형하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편의 플로우 마크(flow mark) 및 웰드 라인(weld line) 이색을 육안으로 확인하고, 하기 기준에 따라, 점수를 부여하였으며, 1 및 2의 경우, 외관이 불량한 것으로 판단하였고, 3 및 4의 경우, 외관 특성이 우수한 것으로 판단하였다.

- [132] (1: 플로우 마크(flow mark) 및 웰드 라인(weld line) 이색 70 내지 100% 발생, 2: 플로우 마크(flow mark) 및 웰드 라인(weld line) 이색 50 내지 70% 미만 발생, 3: 플로우 마크(flow mark) 및 웰드 라인(weld line) 이색 10 내지 50% 미만 발생, 4: 플로우 마크(flow mark) 및 웰드 라인(weld line) 이색 10% 미만 발생)

[133]

[134] [표1]

	실시예						
	1	2	3	4	5	6	7
(A) (중량부)	100	100	100	100	100	100	100
(B) (중량부)	6	10	19	10	10	10	10
(C) (중량부)	30	30	30	25	45	30	30
(D) (중량부)	25	25	25	25	25	11	29
(E) (중량부)	15	15	15	15	15	15	15
(F) (중량부)	2	2	2	2	2	2	2
(G) (중량부)	10	10	10	10	10	10	10
(H) (중량부)	5	5	5	5	5	5	5
(I) (중량부)	-	-	-	-	-	-	-
(J) (중량부)	-	-	-	-	-	-	-
난연도	V-1	V-0	V-0	V-1	V-0	V-1	V-0
면 충격강도	85	85	75	80	65	85	70
외관 평가	4	4	3	4	3	4	3

[135]

[136] [표2]

	실시예							
	8	9	10	11	12	13	14	15
(A) (중량부)	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) (중량부)	10	10	10	10	10	10	10	10
(C) (중량부)	30	30	30	30	30	30	30	30
(D) (중량부)	25	25	25	25	25	25	25	25
(E) (중량부)	6	24	15	15	15	15	15	15
(F) (중량부)	2	2	0.5	5	2	2	2	2
(G) (중량부)	10	10	10	10	2	20	10	10
(H) (중량부)	3	3	3	3	3	3	2	10
(I) (중량부)	-	-	-	-	-	-	-	-
(J) (중량부)	-	-	-	-	-	-	-	-
난연도	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0	V-1	V-0	V-1
면 충격강도	80	70	80	65	60	90	60	90
외관 평가	4	3	4	4	4	3	3	4

[137]

[138] [표3]

	비 교 예							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) (중량부)	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) (중량부)	3	25	10	10	10	10	10	10
(C) (중량부)	30	30	15	50	30	30	30	30
(D) (중량부)	20	20	20	20	7	35	20	20
(E) (중량부)	15	15	15	15	15	15	3	30
(F) (중량부)	2	2	2	2	2	2	2	2
(G) (중량부)	10	10	10	10	10	10	10	10
(H) (중량부)	5	5	5	5	5	5	5	5
(I) (중량부)	-	-	-	-	-	-	-	-
(J) (중량부)	-	-	-	-	-	-	-	-
난연도	V-2	V-0	V-2	V-0	B.O	V-0	V-2	V-0
면 충격강도	85	50	85	70	70	35	80	40
외관 평가	3	1	3	1	3	1	4	1

[139]

[140] [표4]

	비교예							
	9	10	11	12	13	14	15	16
(A) (중량부)	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) (중량부)	10	10	10	10	10	10	10	10
(C) (중량부)	30	30	30	30	30	30	30	30
(D) (중량부)	20	25	25	25	25	25	-	25
(E) (중량부)	15	15	15	15	15	15	-	15
(F) (중량부)	0.1	10	2	2	2	2	2	2
(G) (중량부)	10	10	1	30	10	10	10	-
(H) (중량부)	5	5	5	5	0.5	15	5	-
(I) (중량부)	-	-	-	-	-	-	40	-
(J) (중량부)	-	-	-	-	-	-	-	15
난연도	V-2	V-0	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V-0
면 충격강도	80	20	15	90	30	90	10	20
외관 평가	4	2	4	1	3	1	1	1

[141]

[142] 상기 결과로부터, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 난연성, 내충격성, 외관 특성, 압출 가공성 등이 모두 우수함을 알 수 있다.

[143]

반면, 폴리페닐렌에테르 수지를 본 발명의 함량 범위 미만으로 적용할 경우(비교예 1), 열가소성 수지 조성물의 난연성 등이 저하됨을 알 수 있고, 본 발명의 함량 범위 보다 초과하여 적용할 경우(비교예 2), 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 저하됨을 알 수 있으며, 폴리올레핀 수지를 본 발명의 함량 범위 미만으로 적용할 경우(비교예 3), 열가소성 수지 조성물의 난연성 등이 저하됨을 알 수 있고, 본 발명의 함량 범위 보다 초과하여 적용할 경우(비교예 4), 열가소성 수지 조성물의 외관 특성 등이 저하됨을 알 수 있다. 피페라진 피로포스페이트를 본 발명의 함량 범위 미만으로 적용할 경우(비교예 5), 열가소성 수지 조성물의 난연성 등이 저하됨을 알 수 있고, 본 발명의 함량 범위 보다 초과하여 적용할 경우(비교예 6), 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 저하됨을 알 수 있으며, 멜라민 피로포스페이트를 본 발명의 함량 범위 미만으로 적용할 경우(비교예 7), 열가소성 수지 조성물의 난연성 등이 저하됨을 알 수 있고, 본 발명의 함량 범위 보다 초과하여 적용할 경우(비교예 8), 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 저하됨을 알 수 있다. 본 발명의 산화아연을 본 발명의 함량 범위 미만으로 적용할 경우(비교예 9),

열가소성 수지 조성물의 난연성 등이 저하됨을 알 수 있고, 본 발명의 함량 범위 보다 초과하여 적용할 경우(비교예 10), 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 저하됨을 알 수 있으며, 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체를 본 발명의 함량 범위 미만으로 적용할 경우(비교예 11), 열가소성 수지 조성물의 내충격성 등이 저하됨을 알 수 있고, 본 발명의 함량 범위 보다 초과하여 적용할 경우(비교예 12), 열가소성 수지 조성물의 난연성, 외관 특성 등이 저하됨을 알 수 있으며, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체를 본 발명의 함량 범위 미만으로 적용할 경우(비교예 13), 열가소성 수지 조성물의 내충격성 등이 저하됨을 알 수 있고, 본 발명의 함량 범위 보다 초과하여 적용할 경우(비교예 14), 열가소성 수지 조성물의 난연성, 외관 특성 등이 저하됨을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 피페라진 피로포스페이트, 멜라민 포스페이트 및 멜라민 피로포스페이트 대신에 인계 난연제 (I)를 적용할 경우(비교예 15), 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 저하됨을 알 수 있고, 본 발명의 에틸렌메틸아크릴레이트와 에틸렌비닐아세테이트 대신에 변성 폴리올레핀 EEA (J)를 적용할 경우(비교예 16), 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 저하됨을 알 수 있다.

[144]

[145] 이제까지 본 발명에 대하여 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로, 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

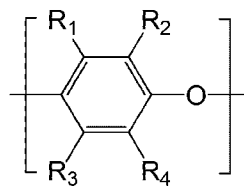
청구범위

[청구항 1] 고무변성 폴리스티렌 수지 약 100 중량부;
 폴리페닐렌에테르 수지 약 5 내지 약 20 중량부;
 폴리올레핀 수지 약 20 내지 약 50 중량부;
 피페라진 피로포스페이트 약 10 내지 약 30 중량부;
 멜라민 피로포스페이트 약 5 내지 약 25 중량부;
 평균 입자 크기가 약 0.2 내지 약 3 μm 이고, 비표면적 BET가 약 1 내지 약 10 m^2/g 인 산화아연 약 0.3 내지 약 7 중량부;
 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체 약 1.5 내지 약 25 중량부; 및
 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 약 1 내지 약 12 중량부;를 포함하는
 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 고무변성 폴리스티렌 수지는 고무질 중합체 약 3 내지 약 30 중량% 및 방향족 비닐계 단량체 약 70 내지 약 97 중량%의 중합체인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

[청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리페닐렌에테르 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이다.

[청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리올레핀 수지는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 프로필렌-에틸렌 공중합체 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

[청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 피페라진 피로포스페이트 및 상기 멜라민 피로포스페이트의 중량비는 약 1 : 0.2 내지 약 1 : 1.5인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

[청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 피페라진 피로포스페이트 및 상기 산화아연의 중량비는 약 4 : 1 내지 약 60 : 1인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

[청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 피페라진 피로포스페이트 및 상기 에틸렌메틸아크릴레이트와 에틸렌비닐아세테이트의 합 중량비는 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 1.5인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체 및 상기 에틸렌비닐아세테이트 공중합체의 중량비는 약 0.5 : 1 내지 약 10 : 1인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 UL94 vertical test 방법으로 측정한 1.5 mm 두께 시편의 난연도가 V-1 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 듀폰 드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여 1 kg 무게의 추(dart)를 사용하여 측정한 2 mm 두께 시편의 크랙(crack) 발생 낙하 높이가 약 55 내지 약 100 cm인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/007056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 25/10(2006.01)i; C08L 71/12(2006.01)i; C08L 23/00(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08K 5/53(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 25/10(2006.01); C08K 3/32(2006.01); C08K 5/03(2006.01); C08K 5/521(2006.01); C08L 101/00(2006.01); C08L 23/00(2006.01); C08L 23/08(2006.01); C08L 25/04(2006.01); C08L 51/04(2006.01); C08L 71/12(2006.01); H01B 3/30(2006.01)

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), Google & keywords: 고무변성 폴리스티렌(rubber modified polystyrene, high-impact polystyrene, HIPS), 폴리페닐렌에테르(polyphenylene ether, polyarylene ether, polyphenylene oxide, polyarylene oxide), 폴리올레핀(polyolefin, polyethylene, polypropylene), 피페라진 피로포스페이트(piperazine pyrophosphate), 멜라민 피로포스페이트(melamine pyrophosphate), 산화아연(zinc oxide, zno), 에틸렌메틸아크릴레이트(ethylene methylacrylate), 에틸렌비닐아세테이트(ethylene vinylacetate)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2011-0094698 A (LS CABLE & SYSTEM LTD.) 24 August 2011 (2011-08-24) See claims 1, 2, 4, 5 and 9; and paragraphs [0009], [0012] and [0013].	1-3
Y	JP 2017-031351 A (ADEKA CORP.) 09 February 2017 (2017-02-09) See claims 1-4; and paragraphs [0012]-[0017], [0033] and [0034].	1-3
Y	WO 2019-132575 A1 (LOTTE ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04) See abstract; and claim 1.	1-3
Y	KR 10-2014-0087912 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 09 July 2014 (2014-07-09) See claims 1-8.	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

14 September 2021

Date of mailing of the international search report

14 September 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/007056

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-098239 A (ASAHI CHEM. IND. CO., LTD.) 26 July 1980 (1980-07-26) See claims 1-5.	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/007056

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: **4-11**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/007056

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2011-0094698	A	24 August 2011	KR	10-1696928	B1	17 January 2017
				WO	2011-102582	A1	25 August 2011
JP	2017-031351	A	09 February 2017	JP	6557542	B2	07 August 2019
WO	2019-132575	A1	04 July 2019	KR	10-1994558	B1	28 June 2019
KR	10-2014-0087912	A	09 July 2014	KR	10-1583230	B1	07 January 2016
JP	55-098239	A	26 July 1980	CA	1136790	A	30 November 1982
				DE	3001901	A1	24 July 1980
				DE	3001901	B2	20 November 1980
				DE	3001901	C3	21 August 1986
				GB	2041947	A	17 September 1980
				GB	2041947	B	09 March 1983
				JP	61-027410	B2	25 June 1986
				US	4446272	A	01 May 1984

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08L 25/10(2006.01)i; C08L 71/12(2006.01)i; C08L 23/00(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08K 5/53(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 25/10(2006.01); C08K 3/32(2006.01); C08K 5/03(2006.01); C08K 5/521(2006.01); C08L 101/00(2006.01); C08L 23/00(2006.01); C08L 23/08(2006.01); C08L 25/04(2006.01); C08L 51/04(2006.01); C08L 71/12(2006.01); H01B 3/30(2006.01) 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), 구글 & 키워드: 고무변성 폴리스티렌(rubber modified polystyrene, high-impact polystyrene, HIPS), 폴리페닐렌에테르(polyphenylene ether, polyarylene ether, polyphenylene oxide, polyarylene oxide), 폴리올레핀(polyolefin, polyethylene, polypropylene), 피페라진 피로포스페이트(piperazine pyrophosphate), 멜라민 피로포스페이트(melamine pyrophosphate), 산화아연(zinc oxide, znO), 에틸렌메틸아크릴레이트(ethylene methylacrylate), 에틸렌비닐아세테이트(ethylene vinylacetate)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2011-0094698 A (엔에스전선 주식회사) 2011.08.24 청구항 1, 2, 4, 5, 9; 단락 [0009], [0012], [0013]	1-3
Y	JP 2017-031351 A (ADEKA CORP.) 2017.02.09 청구항 1-4; 단락 [0012]-[0017], [0033], [0034]	1-3
Y	WO 2019-132575 A1 (롯데첨단소재(주)) 2019.07.04 요약; 청구항 1	1-3
Y	KR 10-2014-0087912 A (제일모직주식회사) 2014.07.09 청구항 1-8	1-3
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 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		
국제조사의 실제 완료일 2021년09월14일(14.09.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년09월14일(14.09.2021)
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: **4-11**
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0094698 A	2011/08/24	KR 10-1696928 B1	2017/01/17
		WO 2011-102582 A1	2011/08/25
JP 2017-031351 A	2017/02/09	JP 6557542 B2	2019/08/07
WO 2019-132575 A1	2019/07/04	KR 10-1994558 B1	2019/06/28
KR 10-2014-0087912 A	2014/07/09	KR 10-1583230 B1	2016/01/07
JP 55-098239 A	1980/07/26	CA 1136790 A	1982/11/30
		DE 3001901 A1	1980/07/24
		DE 3001901 B2	1980/11/20
		DE 3001901 C3	1986/08/21
		GB 2041947 A	1980/09/17
		GB 2041947 B	1983/03/09
		JP 61-027410 B2	1986/06/25
		US 4446272 A	1984/05/01