

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일

2020 년 7 월 2 일 (02.07.2020)

WIPO | PCT

WO 2020/138781 A1

- (51) 국제특허분류: *C08L 69/00* (2006.01) *C08G 64/18* (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
C08L 51/04 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) *C08K 5/521* (2006.01) 공개:
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/017628 — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (22) 국제출원일: 2019 년 12 월 12 일 (12.12.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0172707 2018 년 12 월 28 일 (28.12.2018)KR
- (71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 05551 서울시 송파구 올림픽로 300, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 신소향 (SHIN, So Hyang); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 정혁진 (JEONG, Hyuk Jin); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 박영호 (PARK, Young Ho); 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 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

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

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

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition of the present invention is characterized by comprising: a polycarbonate resin; a polycarbonate-polysiloxane copolymer resin wherein the average degree of polymerization of polysiloxane blocks is 80 to 100; a rubber-modified vinyl graft copolymer; a modified polyolefin comprising a repeating unit represented by chemical formula 1 and a repeating unit represented by chemical formula 2; talc; wollastonite; and an alkyl phosphate having 10-20 carbon atoms. The thermoplastic resin composition is desirable in terms of impact resistance, hardness, flowability, and the balance of such properties.

(57) 요약서: 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지; 폴리실록산 블록의 평균 중합도가 80 내지 100 인 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지; 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체; 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 변성 폴리올레핀; 탈크; 규회석; 및 탄소수 10 내지 20의 알킬 포스페이트;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 열가소성 수지 조성물은 내충격성, 강성, 유동성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수하다.



WO 2020/138781 A1

명세서

발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품 기술분야

- [1] 본 발명은 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 내충격성, 강성, 유동성, 이들의 물성 발란스 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 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 외장재 등에 유용하다. 특히, 최근 전기/전자 제품의 대형화, 경량화 추세에 따라, 열가소성 수지를 이용한 플라스틱 제품이 기존의 유리 및 금속의 영역을 빠르게 대체하고 있다.
- [4] 이러한 열가소성 수지 조성물 중, 폴리카보네이트(PC) 수지에 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 공중합체 수지 등의 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지를 혼합한 PC/ABS계 열가소성 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지의 내충격성, 내열성 등의 저하 없이, 가공성, 내화학성 등을 개선할 수 있고, 원가 절감(cost down) 등이 가능하므로, 다양한 용도로 활용되고 있다.
- [5] 또한, 이러한 열가소성 수지 조성물은 강성 등의 향상을 위하여, 유리 섬유 등의 무기 충전제 등을 포함할 수 있다.
- [6] 그러나, 유리 섬유 등의 무기 충전제가 적용된 열가소성 수지 조성물은 유동성, 내충격성 등이 저하될 우려가 있고, 유리 섬유 등이 돌출될 우려가 있어 고외관 특성을 구현하기 어렵다는 단점이 있다.
- [7] 따라서, 내충격성, 강성, 유동성, 이들의 물성 발란스 등이 우수한 열가소성 수지 조성물의 개발이 필요한 실정이다.
- [8] 본 발명의 배경기술은 일본 공개특허 특개2015-028135호 등에 개시되어 있다.
- [9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

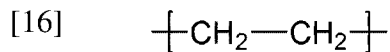
- [10] 본 발명의 목적은 내충격성, 강성, 유동성, 이들의 물성 발란스 등이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [11] 본 발명의 다른 목적은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된 성형품을 제공하기 위한 것이다.
- [12] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[13]

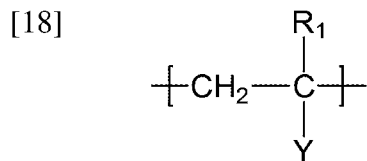
과제 해결 수단

[14] 1. 본 발명의 하나의 관점은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 열가소성 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지; 폴리실록산 블록의 평균 중합도가 80 내지 100인 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지; 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체; 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 변성 폴리올레핀; 탈크; 규회석; 및 탄소수 10 내지 20의 알킬 포스페이트;를 포함한다:

[15] [화학식 1]



[17] [화학식 2]



[19] 상기 화학식 2에서, R_1 은 수소 원자 또는 메틸기이고, Y는 ---COOR_2 (R_2 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기), 글리시딜 변성 에스테르기, 아릴레이트기, 또는 니트릴기(---CN)이다.

[20] 2. 상기 1 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 폴리카보네이트 수지 약 70 내지 약 99 중량% 및 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지 약 1 내지 약 30 중량%를 포함하는 열가소성 수지 약 100 중량부; 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 약 0.1 내지 약 10 중량부; 상기 변성 폴리올레핀 약 0.1 내지 약 10 중량부; 상기 탈크 약 5 내지 약 25 중량부; 상기 규회석 약 15 내지 약 35 중량부; 및 상기 알킬 포스페이트 약 0.01 내지 약 2 중량부;를 포함할 수 있다.

[21] 3. 상기 1 또는 2 구체예에서, 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지는 폴리실록산 블록 약 1 내지 약 10 중량% 및 폴리카보네이트 블록 약 90 내지 약 99 중량%를 포함할 수 있다.

[22] 4. 상기 1 내지 3 구체예에서, 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지의 중량평균분자량은 약 15,000 내지 약 50,000 g/mol일 수 있다.

[23] 5. 상기 1 내지 4 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트 중합된 것일 수 있다.

[24] 6. 상기 1 내지 5 구체예에서, 상기 변성 올레핀은 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 약 50 내지 약 95 중량% 및 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위 약 5 내지 약 50 중량%를 포함할 수 있다.

[25] 7. 상기 1 내지 6 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 및 상기

변성 폴리올레핀의 중량비는 약 1:0.5 내지 약 1:2일 수 있다.

[26] 8. 상기 1 내지 7 구체예에서, 상기 탈크 및 상기 규회석의 중량비는 약 1:1 내지 약 1:2.5일 수 있다.

[27] 9. 상기 1 내지 8 구체예에서, 상기 탈크 및 규회석의 합량과 상기 알킬 포스페이트의 중량비(탈크+규회석:알킬포스페이트)는 약 50:1 내지 약 400:1일 수 있다.

[28] 10. 상기 1 내지 9 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정한 1/8" 두께 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 5 내지 약 15 kgf-cm/cm일 수 있다.

[29] 11. 상기 1 내지 10 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 듀폰 드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여, 7 kg 추(dart)를 1 m 높이에서 낙하시켜 측정한 3.2 mm 두께 시편의 FDI(falling dart impact) 충격강도가 약 20 내지 약 40 J일 수 있다.

[30] 12. 상기 1 내지 11 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D790에 의거하여, 2.8 mm/min 조건으로 두께 6.4 mm 시편에 대해 측정한 굴곡탄성률이 약 55,000 내지 약 65,000 kgf/cm²일 수 있다.

[31] 13. 상기 1 내지 12 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 성형 온도 280°C, 금형 온도 60°C, 사출압 1,000 kgf/cm² 및 사출속도 60 mm/s의 조건에서 두께 2 mm인 스파이럴(spiral) 형태의 금형에서 사출 성형 후 측정한 시편의 스파이럴 플로우(spiral flow) 길이가 약 350 내지 약 450 mm일 수 있다.

[32] 14. 본 발명의 다른 관점은 성형품에 관한 것이다. 상기 성형품은 상기 1 내지 13 중 어느 하나에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 한다.

[33]

발명의 효과

[34] 본 발명은 내충격성, 강성, 유동성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[35]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[36] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.

[37] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 (A) 폴리카보네이트 수지; (B) 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지; (C) 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체; (D) 변성 폴리올레핀; (E) 탈크; (F) 규회석; 및 (G) 알킬 포스페이트를 포함한다.

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

[39]

[40] (A) 폴리카보네이트 수지

[41] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리카보네이트 수지로는 통상의 열가소성 수지 조성물에 사용되는 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면,

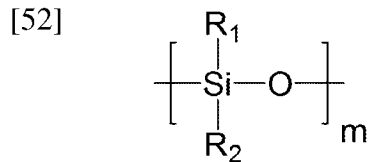
디페놀류(방향족 디올 화합물)를 포스겐, 할로겐 포르메이트, 탄산 디에스테르 등의 전구체와 반응시킴으로써 제조되는 방향족 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다.

- [42] 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-A라고 불리는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.
- [43] 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 제조한 분지형 폴리카보네이트 수지를 사용할 수도 있다.
- [44] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 호모 폴리카보네이트 수지, 코폴리카보네이트 수지 또는 이들의 블렌드 형태로 사용할 수 있다. 또한, 상기 폴리카보네이트 수지는 에스테르 전구체(precursor), 예컨대 2관능 카르복실산의 존재 하에서 중합 반응시켜 얻어진 방향족 폴리에스테르-카보네이트 수지로 일부 또는 전량 대체하는 것도 가능하다.
- [45] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 GPC(gel permeation chromatography)로 측정한 중량평균분자량(Mw)이 약 20,000 내지 약 50,000 g/mol, 예를 들면, 약 25,000 내지 약 40,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성(가공성) 등이 우수할 수 있다.
- [46] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 열가소성 수지(폴리카보네이트 수지 및 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지) 전체 100 중량% 중 약 70 내지 약 99 중량%, 예를 들면 약 75 내지 약 95 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등이 우수할 수 있다.
- [47]
- [48] (B) 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지
- [49] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지는 변성 폴리올레핀, 탈크, 규회석 등과 혼합 적용하여, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성, 강성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 평균 중합도가 80 내지

100, 예를 들면 85 내지 95인 폴리실록산 블록 및 폴리카보네이트 블록을 포함한다. 상기 폴리실록산 블록의 평균 중합도가 80 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 등이 저하될 우려가 있고, 100을 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 유동성, 내열성 등이 저하될 우려가 있다.

- [50] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 블록은 앞에서 언급한 폴리카보네이트 수지(A)로부터 유도된 구조 단위를 포함할 수 있고, 상기 폴리실록산 블록은 하기 화학식 3으로 표시되는 구조 단위를 포함할 수 있다.

[51] [화학식 3]



- [53] 상기 화학식 3에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 수소 원자, C1 내지 C20 알킬기, C2 내지 C20 알케닐기, C2 내지 C20 알키닐기, C1 내지 C20 알콕시기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C30 사이클로알케닐기, C3 내지 C30 사이클로알키닐기, C6 내지 C30 아릴기, C6 내지 C30 아릴옥시기, 또는 NRR'(여기서, R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 C1 내지 C20 알킬기임)이고, m(평균 중합도)은 80 내지 100이다.

- [54] 구체예에서, 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지는 통상의 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 화학식 3으로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리실록산과 디페놀류(방향족 디올 화합물)를 포스젠, 할로젠 포르메이트, 탄산 디에스테르 등의 전구체와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 상기 반응은 계면 중합, 용융 중합 등의 통상적인 중합 방법에 의해 수행될 수 있으며, 예를 들면, 포스젠을 사용하여 계면 중합법으로 수행할 수 있다.

- [55] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지는 폴리실록산 블록 약 1 내지 약 10 중량%, 예를 들면 약 1 내지 약 7 중량%, 구체적으로 약 4 내지 약 6 중량% 및 폴리카보네이트 블록 약 90 내지 약 99 중량%, 예를 들면 약 93 내지 약 99 중량%, 구체적으로 약 94 내지 약 96 중량%를 포함할 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등이 우수할 수 있다.

- [56] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지는 GPC(gel permeation chromatography)로 측정한 중량평균분자량(Mw)이 약 15,000 내지 약 50,000 g/mol, 예를 들면 약 15,000 내지 약 40,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등이 우수할 수 있다.

- [57] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지는 상기 열가소성 수지 전체 100 중량% 중 약 1 내지 약 30 중량%, 예를 들면 약 5 내지 약 25 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등이 우수할 수 있다.

[58]

[59] (C) 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체

[60] 본 발명의 일 구체예에 따른 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 변성 폴리올레핀, 알킬 포스페이트 등과 함께 적용되어 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트 중합된 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체, 및 시안화 비닐계 단량체, 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체 또는 이들의 조합 등의 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 그래프트 중합하여 얻을 수 있다. 상기 중합은 유화중합, 현탁중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 수행될 수 있다. 또한, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 코어(고무질 중합체)-셸(단량체 혼합물의 공중합체) 구조를 형성할 수 있다.

[61] 구체예에서, 상기 고무질 중합체로는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 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.

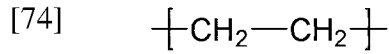
[62] 구체예에서, 상기 고무질 중합체(고무 입자)는 평균 입자 크기가 약 0.05 내지 약 6 μm , 예를 들면 약 0.15 내지 약 4 μm , 구체적으로 약 0.25 내지 약 3.5 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다. 여기서, 상기 고무질 중합체(고무 입자)의 평균 입자 크기(z-평균)는 라텍스(latex) 상태에서 광 산란(light scattering) 방법을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 고무질 중합체 라텍스를 메쉬(mesh)에 걸러서, 고무질 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.

[63] 구체예에서, 상기 고무질 중합체의 함량은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 약 20 내지 약 70 중량%, 예를 들면 약 25 내지 약 60 중량%일 수 있고, 상기 단량체 혼합물(방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체 포함)의 함량은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 약 30 내지 약 80 중량%, 예를 들면 약 40 내지 약 75 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.

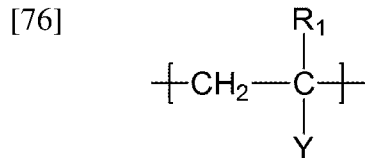
- [64] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 고무질 중합체에 그래프트 공중합될 수 있는 것으로서, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량% 중 약 10 내지 약 90 중량%, 예를 들면 약 40 내지 약 90 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 가공성, 내충격성 등이 우수할 수 있다.
- [65] 구체예에서, 상기 시안화 비닐계 단량체는 상기 방향족 비닐계와 공중합 가능한 것으로서, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다.
- [66] 구체예에서, 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 (메타)아크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [67] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량% 중 약 10 내지 약 90 중량%, 예를 들면 약 10 내지 약 60 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 기계적 특성, 내열성, 가공성 등이 우수할 수 있다.
- [68] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체로는 부타디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 화합물인 스티렌 단량체와 시안화 비닐계 화합물인 아크릴로니트릴 단량체가 그래프트된 공중합체(g-ABS), 부타디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 화합물인 스티렌 단량체와 이와 공중합 가능한 단량체로 메틸메타크릴레이트가 그래프트된 공중합체(g-MBS), 부틸 아크릴레이트계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 화합물인 스티렌 단량체와 시안화 비닐계 화합물인 아크릴로니트릴 단량체가 그래프트된 공중합체인 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 그래프트 공중합체(g-ASA) 등을 예시할 수 있다. 예를 들면, g-MBS 등이 사용될 수 있다.
- [69] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 10 중량부, 예를 들면 약 0.5 내지 약 5 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등이 우수할 수 있다.
- [70]
- [71] (D) 변성 폴리올레핀
- [72] 본 발명의 일 구체예에 따른 변성 폴리올레핀은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체, 알킬 포스페이트 등과 함께 적용되어 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 폴리올레핀을 주쇄로 하고

그라프트 형태로 작용기(알킬 카르복실레이트기, 글리시딜 변성 에스테르기, 아릴레이트기, 니트릴기 등)를 포함하는 구조를 가질 수 있다. 예를 들면, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 변성 폴리올레핀을 사용할 수 있다.

[73] [화학식 1]



[75] [화학식 2]



[77] 상기 화학식 2에서, R₁은 수소 원자 또는 메틸기이고, Y는 -COOR₂ (R₂는 탄소수 1 내지 12의 알킬기), 글리시딜 변성 에스테르기, 아릴레이트기, 또는 니트릴기(-CN)이다.

[78] 구체예에서, 상기 변성 폴리올레핀은 올레핀과 알킬(메타)아크릴레이트, 에틸렌성 불포화기 함유 변성에스테르, 에틸렌성 불포화기 함유 아릴레이트 및 아크릴로니트릴 중 1종 이상의 화합물을 중합하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 에틸렌과 알킬(메타)아크릴레이트를 중합하여 제조한 변성 폴리올레핀을 적용할 수 있다.

[79] 구체예에서, 상기 변성 올레핀은 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 약 50 내지 약 95 중량%, 예를 들면 약 70 내지 약 93 중량% 및 상기 화학식 2로 표시되는 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, 유동성(성형 가공성), 상용성 등이 우수할 수 있다.

[80] 구체예에서, 상기 변성 폴리올레핀은 랜덤, 블록, 멀티블록의 공중합체 형태일 수 있으며, 이들의 조합 형태로도 사용될 수 있다.

[81] 구체예에서, 상기 변성 폴리올레핀은 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.

[82] 구체예에서, 상기 변성 폴리올레핀은 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 10 중량부, 예를 들면 약 0.5 내지 약 5 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성, 이형성 등이 우수할 수 있다.

[83] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체(C) 및 상기 변성 폴리올레핀(D)의 중량비(C:D)는 약 1:0.5 내지 약 1:2, 예를 들면 약 1:1 내지 약 1:1.5일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성, 상용성, 이들의 물성 밸런스 등이 더 우수할 수 있다.

[84]

[85] (E) 탈크

[86] 본 발명의 일 구체예에 따른 탈크(talc)는 규회석 등과 함께, 열가소성 수지 조성물의 강성, 유동성, 외관 특성 등을 향상시킬 수 있는 것이다.

[87] 구체예에서, 상기 탈크는 통상적인 판상형의 탈크일 수 있다. 상기 탈크는 SEM(scanning electron microscope)으로 측정한 평균 입자 크기가 약 2 내지 약 10 μm , 예를 들면 약 3 내지 약 7 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 강성, 치수 안정성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.

[88] 구체예에서, 상기 탈크는 부피 밀도(bulk density)가 약 0.3 내지 약 1.0 g/cm^3 , 예를 들면, 약 0.4 내지 약 0.8 g/cm^3 일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 강성, 치수 안정성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.

[89] 구체예에서, 상기 탈크는 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 5 내지 약 25 중량부, 예를 들면 약 10 내지 약 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 강성, 유동성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.

[90]

[91] (F) 규회석

[92] 본 발명의 일 구체예에 따른 규회석(wollastonite)은 탈크 등과 함께, 열가소성 수지 조성물의 강성, 유동성, 외관 특성 등을 향상시킬 수 있는 것이다.

[93] 구체예에서, 상기 규회석은 칼슘(calcium) 계열의 미네랄(mineral)이며, 백색의 침상형 광물로서, 표면의 적어도 일부가 소수성 표면 처리된 것을 사용할 수 있다. 여기서, 소수성 표면 처리는 예를 들면, 규회석을 올레핀계, 에폭시계, 실란계 물질 등으로 코팅한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[94] 구체예에서, 상기 규회석은 SEM(scanning electron microscope)으로 측정한 평균 세로 길이(직경)가 약 5 내지 약 10 μm , 예를 들면 약 6 내지 약 9 μm 이고, 종횡비(세로:가로)가 약 1:7 내지 약 1:9일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 강성, 치수 안정성, 내충격성 등이 우수할 수 있다.

[95] 구체예에서, 상기 규회석은 부피 밀도(bulk density)가 약 0.3 내지 약 0.6 g/cm^3 , 예를 들면, 약 0.4 내지 약 0.5 g/cm^3 일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 강성, 치수 안정성 등이 우수할 수 있다.

[96] 구체예에서, 상기 규회석은 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 15 내지 약 35 중량부, 예를 들면 약 20 내지 약 30 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 강성, 유동성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.

[97] 구체예에서, 상기 탈크(E)와 규회석(F)의 중량비(E:F)는 약 1:1 내지 약 1:2.5, 예를 들면, 약 1:1.5 내지 약 1:2일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 강성, 유동성, 외관 특성, 이들의 물성 밸런스 등이 더 우수할 수 있다.

[98]

[99] (G) 알킬 포스페이트

[100] 본 발명의 알킬 포스페이트는 열가소성 수지 조성물의 상용성, 내충격성, 강성, 유동성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 탄소수 10 내지 20의 알킬

포스페이트를 사용할 수 있다.

[101] 구체예에서, 상기 알킬 포스페이트로는 도데실 포스페이트, 테트라데실 포스페이트, 헥사데실 포스페이트, 옥타데실 포스페이트 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 옥타데실 포스페이트(octadecyl phosphate) 등을 사용할 수 있다.

[102] 구체예에서, 상기 알킬 포스페이트는 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.01 내지 약 2 중량부, 예를 들면 약 0.05 내지 약 1 중량부, 구체적으로 약 0.1 내지 약 0.5 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 상용성, 내충격성, 강성, 유동성, 이들의 물성 발란스 등이 우수할 수 있다.

[103] 구체예에서, 상기 탈크(E) 및 규회석(F)의 합량과 상기 알킬 포스페이트(G)의 중량비((E+F):(G))는 약 50 : 1 내지 약 400 : 1, 예를 들면, 약 70 : 1 내지 약 400 : 1일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 상용성, 내충격성, 강성, 유동성, 이들의 물성 발란스 등이 더 우수할 수 있다.

[104]

[105] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 이형제, 활제, 핵제, 가소제, 열안정제, 광안정제, 난연제, 난연보조제, 적하방지제, 산화방지제, 안료, 염료, 이들의 혼합물 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제 사용 시, 그 함량은 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.001 내지 약 40 중량부, 예를 들면 약 0.01 내지 약 20 중량부일 수 있다.

[106]

[107] 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 240 내지 약 260°C에서 용융 압출한 펠렛 형태일 수 있다.

[108] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 1/8" 두께 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 5 내지 약 15 kgf-cm/cm, 예를 들면 약 5 내지 약 10 kgf-cm/cm일 수 있다.

[109] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 듀폰 드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여, 7 kg 추(dart)를 1 m 높이에서 낙하시켜 측정된 3.2 mm 두께 시편의 FDI(falling dart impact) 충격강도가 약 20 내지 약 40 J, 예를 들면 약 20 내지 약 35 J일 수 있다.

[110] 구체예에서, ASTM D790에 의거하여, 2.8 mm/min 조건으로 두께 6.4 mm 시편에 대해 측정된 굴곡탄성률이 약 55,000 내지 약 65,000 kgf/cm², 예를 들면 약 58,000 내지 약 63,000 kgf/cm²일 수 있다.

[111] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 성형 온도 280°C, 금형 온도 60°C, 사출압 1,000 kgf/cm² 및 사출속도 60 mm/s의 조건에서 두께 2 mm인 스파이럴(spiral) 형태의 금형에서 사출 성형 후 측정된 시편의 스파이럴 플로우(spiral flow) 길이가 약 350 내지 약 450 mm, 예를 들면 약 380 내지 약 430

mm일 수 있다.

[112]

[113] 본 발명에 따른 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된다. 예를 들면, 상기 열가소성 수지 조성물로부터 사출성형, 압출성형, 진공성형, 캐스팅성형 등의 다양한 성형방법을 통해 제조될 수 있다. 이러한 성형방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다. 상기 성형품은 내충격성, 강성, 유동성, 이들의 물성 발란스 등이 우수하므로, 자동차 부품 또는 전기 전자 제품의 내/외장재 등으로 유용하다. 특히, 대형 전기 전자 제품의 외장재 용도로 사용될 수 있다.

[114]

발명의 실시를 위한 형태

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

[116]

[117] 실시예

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

[119] (A) 폴리카보네이트 수지

[120] 비스페놀-A계 폴리카보네이트 수지(중량평균분자량: 25,000 g/mol)를 사용하였다.

[121] (B) 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지

[122] (B1) 폴리실록산 블록의 평균 중합도가 90인 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지(제조사: Idemitsu Kosan, 제품명: FG1700)를 사용하였다(폴리실록산 블록: 5.9 중량%, 폴리카보네이트 블록 94.1 중량%, 중량평균분자량: 24,000 g/mol).

[123] (B2) 폴리실록산 블록의 평균 중합도가 40인 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지(제조사: Idemitsu Kosan, 제품명: FC-1760)를 사용하였다(폴리실록산 블록: 5.7 중량%, 폴리카보네이트 블록 94.3 중량%, 중량평균분자량: 24,500 g/mol).

[124] (C) 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체

[125] 58 중량%의 아크릴레이트-부타디엔 고무(평균 입자 크기: 310 nm인)에 42 중량%의 메틸메타크릴레이트가 그래프트 공중합된 g-MBS를 사용하였다.

[126] (D) 변성 폴리올레핀

[127] (D1) 에틸렌/메틸아크릴레이트 공중합체(제조사: Dupont, 제품명: Elvaloy AC1330)를 사용하였다.

[128] (D2) 무수말레산 변성 폴리올레핀(MAH-grafted Ethylene-1-butene copolymer, 제조사: Mitsui chemical, 제품명: Tafmer MH7020)을 사용하였다.

- [129] (E) 탈크
- [130] 탈크(제조사: Imifabi, 제품명: HTP05L)를 사용하였다.
- [131] (F) 규회석
- [132] 규회석(제조사: NYCO minerals, 제품명: Nyglos 4W)을 사용하였다.
- [133] (G) 포스페이트
- [134] (G1) 알킬 포스페이트로써, 옥타데실 포스페이트(제조사: ADEKA, 제품명:ADK STAB AX-71)를 사용하였다.
- [135] (G2) 트리페닐 포스페이트(제조사: DAIHACHI, 제품명: PHOSFLEX TPP)를 사용하였다.
- [136]
- [137] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5
- [138] 상기 각 구성 성분을 하기 표 1 및 2에 기재된 바와 같은 함량으로 첨가한 후, 250°C에서 압출하여 펠렛을 제조하였다. 압출은 L/D=36, 직경 45 mm인 이축 압출기를 사용하였으며, 제조된 펠렛은 100°C에서 4시간 이상 건조 후, 6 oz 사출기(성형 온도 240°C)에서 사출하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1 및 2에 나타내었다.
- [139]
- [140] 물성 측정 방법
- [141] (1) 노치 아이조드 충격강도(단위: kgf-cm/cm): ASTM D256에 의거하여, 두께 1/8" 시편의 노치 아이조드 충격강도를 측정하였다.
- [142] (2) FDI 충격강도(단위: J): 듀폰 드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여, 7 kg 추(dart)를 1 m 높이에서 낙하시켜, 3.2 mm 두께 시편의 FDI(falling dart impact) 충격강도를 측정하였다.
- [143] (3) 굴곡탄성률(단위: kgf/cm²): ASTM D790에 의거하여, 2.8 mm/min 조건으로 두께 6.4 mm 시편에 대해 굴곡탄성률을 측정하였다.
- [144] (4) 유동성 평가: 성형 온도 280°C, 금형 온도 60°C, 사출압 1,000 kgf/cm² 및 사출속도 60 mm/s의 조건에서 두께 2 mm인 스파이럴(spiral) 형태의 금형에서 사출 성형 후 측정된 시편의 스파이럴 플로우(spiral flow) 길이(단위: mm)를 측정하였다.
- [145]

[146] [표1]

		실시예				
		1	2	3	4	5
(A) (중량%)		85	75	95	85	85
(B)(중량%)	(B1)	15	25	5	15	15
	(B2)	-	-	-	-	-
(C) (중량부)		2	2	2	2	2
(D)(중량부)	(D1)	3	3	3	3	3
	(D2)	-	-	-	-	-
(E) (중량부)		14.2	14.2	14.2	14.2	14.2
(F) (중량부)		25.2	25.2	25.2	25.2	25.2
(G)(중량부)	(G1)	0.3	0.3	0.3	0.1	0.5
	(G2)	-	-	-	-	-
노치 아이조드 충격강도		7.5	8.6	5.9	6.0	8.2
FDI 충격강도		25.2	30.4	22.1	21.9	29.1
굴곡탄성률		60,500	59,800	61,100	61,000	60,600
스파이럴 플로우 길이		413	400	420	425	395

[147]

[148] [표2]

		비교예				
		1	2	3	4	5
(A) (중량%)		85	85	85	85	85
(B)(중량%)	(B1)	-	15	15	15	15
	(B2)	15	-	-	-	-
(C) (중량부)		2	2	2	2	2
(D)(중량부)	(D1)	3	-	3	3	3
	(D2)	-	3	-	-	-
(E) (중량부)		14.2	14.2	-	39.4	14.2
(F) (중량부)		25.2	25.2	39.4	-	25.2
(G)(중량부)	(G1)	0.3	0.3	0.3	0.3	-
	(G2)	-	-	-	-	0.3
노치 아이조드 충격강도		5.8	2.8	5.2	3.0	6.1
FDI 충격강도		18.5	14.7	18.9	15.4	18.4
굴곡탄성률		61,500	59,300	57,400	53,200	60,800
스파이럴 플로우 길이		420	481	477	489	438

[149]

[150] 상기 표 1의 결과로부터, 본 발명의 열가소성 수지 조성물(실시예 1 내지 5)은 내충격성, 강성, 유동성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수함을 알 수 있다.

[151] 반면, 본 발명의 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지 (B1) 대신에, 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지 (B2)를 사용한 비교예 1의 경우, 내충격성(FDI 충격강도) 등이 저하되었음을 알 수 있고, 본 발명의 변성 폴리올레핀 (D1) 대신에, 무수말레산 변성 폴리올레핀 (D2)를 사용한 비교예 2의 경우, 내충격성(노치 아이조드 충격강도, FDI 충격강도), 유동성 등이 저하되었음을 알 수 있다. 탈크를 사용하지 않은 비교예 3의 경우, 내충격성(FDI 충격강도), 유동성 등이 저하되었음을 알 수 있고, 규회석을 사용하지 않은 비교예 4의 경우, 내충격성(노치 아이조드 충격강도, FDI 충격강도), 강성(굴곡탄성률), 유동성 등이 저하되었음을 알 수 있으며, 본 발명의 알킬 포스페이트 (G1) 대신에, 트리페닐 포스페이트 (G2)를 사용한 비교예 5의 경우, 내충격성(FDI 충격강도) 등이 저하되었음을 알 수 있다.

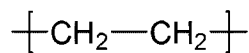
[152]

- [153] 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.

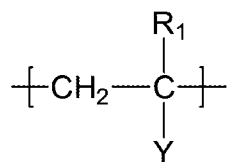
청구범위

- [청구항 1] 폴리카보네이트 수지; 폴리실록산 블록의 평균 중합도가 80 내지 100인 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지; 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체; 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 변성 폴리올레핀; 탈크; 규회석; 및 탄소수 10 내지 20의 알킬 포스페이트;를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R₁은 수소 원자 또는 메틸기이고, Y는 -COOR₂ (R₂는 탄소수 1 내지 12의 알킬기), 글리시딜 변성 에스테르기, 아릴레이트기, 또는 니트릴기(-CN)이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 폴리카보네이트 수지 약 70 내지 약 99 중량% 및 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지 약 1 내지 약 30 중량%를 포함하는 열가소성 수지 약 100 중량부; 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 약 0.1 내지 약 10 중량부; 상기 변성 폴리올레핀 약 0.1 내지 약 10 중량부; 상기 탈크 약 5 내지 약 25 중량부; 상기 규회석 약 15 내지 약 35 중량부; 및 상기 알킬 포스페이트 약 0.01 내지 약 2 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지는 폴리실록산 블록 약 1 내지 약 10 중량% 및 폴리카보네이트 블록 약 90 내지 약 99 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 수지의 중량평균분자량은 약 15,000 내지 약 50,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트 중합된 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 변성 올레핀은 상기

화학식 1로 표시되는 반복단위 약 50 내지 약 95 중량% 및 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위 약 5 내지 약 50 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 및 상기 변성 폴리올레핀의 중량비는 약 1 : 0.5 내지 약 1 : 2인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탈크 및 상기 규회석의 중량비는 약 1 : 1 내지 약 1 : 2.5인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탈크 및 규회석의 합량과 상기 알킬 포스페이트의 중량비(탈크+규회석:알킬포스페이트)는 약 50 : 1 내지 약 400 : 1인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정한 1/8" 두께 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 5 내지 약 15 kgf·cm/cm인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 듀폰 드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여, 7 kg 추(dart)를 1 m 높이에서 낙하시켜 측정한 3.2 mm 두께 시편의 FDI(falling dart impact) 충격강도가 약 20 내지 약 40 J인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D790에 의거하여, 2.8 mm/min 조건으로 두께 6.4 mm 시편에 대해 측정한 굴곡탄성률이 약 55,000 내지 약 65,000 kgf/cm²인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 성형 온도 280°C, 금형 온도 60°C, 사출압 1,000 kgf/cm² 및 사출속도 60 mm/s의 조건에서 두께 2 mm인 스파이럴(spiral) 형태의 금형에서 사출 성형 후 측정한 시편의 스파이럴 플로우(spiral flow) 길이가 약 350 내지 약 450 mm인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 14] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/017628**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08L 69/00(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08L 23/08(2006.01)i, C08G 64/18(2006.01)i, C08K 3/34(2006.01)i, C08K 5/521(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 69/00; C08F 279/04; C08J 5/00; C08K 3/04; C08L 55/02; C08L 83/10; C08L 51/04; C08L 23/08; C08G 64/18; C08K 3/34; C08K 5/521

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), STN (Registry, Caplus) & Keywords: thermoplastic resin, modified polyolefin, alkyl phosphate, polycarbonate-polysiloxan copolymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0080167 A (LOTTE ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 10 July 2017 See claims 1-2; paragraphs [0082]-[0095].	1-3
Y	KR 10-2007-0097444 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 04 October 2007 See claims 8-11; paragraphs [0044]-[0048], [0064], [0066].	1-3
A	KR 10-2014-0035142 A (SAMYANG CORPORATION) 21 March 2014 See the entire document.	1-3
A	KR 10-2015-0078277 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 08 July 2015 See the entire document.	1-3
A	KR 10-1996-0011271 B1 (SAMYANG CORPORATION) 21 August 1996 See the entire document.	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 APRIL 2020 (02.04.2020)

Date of mailing of the international search report

02 APRIL 2020 (02.04.2020)

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/KR2019/017628

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.: **4-14**
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/KR2019/017628

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0080167 A	10/07/2017	EP 3187542 A1	05/07/2017
		EP 3187542 B1	19/12/2018
		KR 10-1855565 B1	04/05/2018
		US 10227488 B2	12/03/2019
		US 2017-0190908 A1	06/07/2017
KR 10-2007-0097444 A	04/10/2007	CA 2588763 A1	01/02/2007
		CN 101103073 A	09/01/2008
		EP 1814950 A2	08/08/2007
		JP 2008-520807 A	19/06/2008
		US 2006-0111501 A1	25/05/2006
		WO 2007-013890 A2	01/02/2007
		WO 2007-013890 A3	15/03/2007
KR 10-2014-0035142 A	21/03/2014	KR 10-1440536 B1	15/09/2014
KR 10-2015-0078277 A	08/07/2015	CN 104744914 A	01/07/2015
		CN 104744914 B	10/10/2017
		KR 10-1714824 B1	09/03/2017
		US 2015-0183986 A1	02/07/2015
KR 10-1996-0011271 B1	21/08/1996	KR 10-1994-0018435 A	18/08/1994

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 69/00(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08L 23/08(2006.01)i, C08G 64/18(2006.01)i, C08K 3/34(2006.01)i, C08K 5/521(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 69/00; C08F 279/04; C08J 5/00; C08K 3/04; C08L 55/02; C08L 83/10; C08L 51/04; C08L 23/08; C08G 64/18; C08K 3/34; C08K 5/521

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), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 열가소성 수지(thermoplastic resin), 변성 폴리올레핀(modified polyolefin), 알킬포스페이트(alkyl phosphate), 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체(polycarbonate-polysiloxan copolymer)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0080167 A (롯데첨단소재(주)) 2017.07.10 청구항 1-2; 단락 [0082]-[0095]	1-3
Y	KR 10-2007-0097444 A (제너럴 일렉트릭 캄파니) 2007.10.04 청구항 8-11; 단락 [0044]-[0048], [0064], [0066]	1-3
A	KR 10-2014-0035142 A (주식회사 삼양사) 2014.03.21 전체 문헌	1-3
A	KR 10-2015-0078277 A (제일모직주식회사) 2015.07.08 전체 문헌	1-3
A	KR 10-1996-0011271 B1 (주식회사삼양사) 1996.08.21 전체 문헌	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 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

2020년 04월 02일 (02.04.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 04월 02일 (02.04.2020)

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: 4-14
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 10-2017-0080167 A	2017/07/10	EP 3187542 A1 EP 3187542 B1 KR 10-1855565 B1 US 10227488 B2 US 2017-0190908 A1	2017/07/05 2018/12/19 2018/05/04 2019/03/12 2017/07/06
KR 10-2007-0097444 A	2007/10/04	CA 2588763 A1 CN 101103073 A EP 1814950 A2 JP 2008-520807 A US 2006-0111501 A1 WO 2007-013890 A2 WO 2007-013890 A3	2007/02/01 2008/01/09 2007/08/08 2008/06/19 2006/05/25 2007/02/01 2007/03/15
KR 10-2014-0035142 A	2014/03/21	KR 10-1440536 B1	2014/09/15
KR 10-2015-0078277 A	2015/07/08	CN 104744914 A CN 104744914 B KR 10-1714824 B1 US 2015-0183986 A1	2015/07/01 2017/10/10 2017/03/09 2015/07/02
KR 10-1996-0011271 B1	1996/08/21	KR 10-1994-0018435 A	1994/08/18