

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 5월 7일 (07.05.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/091338 A1

(51) 국제특허분류: *C08L 51/04* (2006.01) *C08L 35/06* (2006.01) 공개:
C08L 33/12 (2006.01) *C08F 265/06* (2006.01) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/014266

(22) 국제출원일: 2019년 10월 28일 (28.10.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보: 10-2018-0132448 2018년 10월 31일 (31.10.2018)KR

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

(72) 발명자: 신형섭 (SHIN, Hyeongseob); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, 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).



WO 2020/091338 A1

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

(54) 발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품

(57) Abstract: Provided are a thermoplastic resin composition and a molded product using same, the thermoplastic resin composition comprising: (A) 30-50 wt% of an acrylic graft copolymer; (B) 20-50 wt% of a polymethylmethacrylate resin; (C) 0-40 wt% of a methylmethacrylate-styrene-acrylonitrile copolymer; and (D) 5-15 wt% of a styrene-methylmethacrylate-maleic anhydride copolymer having a maleic anhydride-derived component content of 20-25 wt%.

(57) 요약서: (A) 아크릴계 그래프트 공중합체 30 내지 50 중량%; (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지 20 내지 50 중량%; (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 0 내지 40 중량%; 및 (D) 말레산무수물 유래 성분 함량이 20 내지 25 중량% 인 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체 5 내지 15 중량% 를 포함하는 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품을 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품 기술분야

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

배경기술

[2] 최근 전기전자, 자동차, 건축자재, 레저용품 등에 다양하게 적용되고 있는 열가소성 수지는 기존의 유리나 금속의 영역을 빠르게 대체하고 있다. 이에 따라 우수한 내충격성, 내후성, 성형 가공성 및 고품질의 외관을 구현할 수 있는 열가소성 수지에 대한 요구가 증대되고 있다.

[3] 일반적으로 열가소성 수지로 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(이하, ABS 수지)를 사용하는 경우, ABS 수지가 고무 성분에 화학적으로 불안정한 이중결합을 포함하고 있어 자외선에 의해 고무 성분이 쉽게 노화될 수 있기 때문에 내후성 및 내광성이 좋지 못하다. 따라서, 옥외에 오랜 시간 방치할 경우 시간이 지남에 따라 변색 및 물성저하가 크기 때문에 일광에 노출되어 있는 옥외 용도에 적합하지 못하다.

[4] 이에 반해, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(이하, ASA 수지)는 고무 성분으로 부타디엔계 고무질 중합체 대신 화학적으로 안정한 아크릴계 고무질 중합체를 사용하기 때문에 ABS 수지의 자외선에 의한 고무 성분의 노화에 따른 변색 및 물성저하의 문제를 해결할 수 있는 대안으로 알려져 있다. 또한, ASA 수지는 내후성 및 내광성 뿐만 아니라, 성형성, 내화학적 및 열안정성 등이 우수한 이점이 있다.

[5] 최근 친환경 트렌드(trend)에 따라 도장 공정을 거치지 않고 사용할 수 있는 무도장 열가소성 수지에 대한 요구가 증가하고 있다. 무도장 열가소성 수지는 도장을 하지 않은 성형품을 그대로 사용하기 때문에 내스크래치성, 착색성, 내충격성, 내후성 등이 우수해야 하며, 최근 물성 요구수준이 높아짐에 따라 ASA 수지에 폴리메틸메타크릴레이트 수지(이하, PMMA 수지)를 혼합한 ASA/PMMA 얼로이(alloy) 수지를 적용하려는 시도가 점점 늘어나고 있다.

[6] 그러나, ASA/PMMA 얼로이 수지는 ASA 수지 대비 내충격성 및 내열성이 부족하며, 특히 내열성을 보완하기 위해 일반적인 내열성 강화제들을 사용할 경우 연속상(matrix)과 분산상(domain) 간의 굴절률 차이로 인해 성형품의 투명도와 착색성이 감소하여 성형품의 착색을 위해 안료, 염료 등과 같은 착색제(colorant)를 과량으로 사용해야 할 수도 있다.

[7] 따라서, 내충격성, 내열성 및 착색성이 동시에 우수한 열가소성 수지 조성물에 대한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 일 구현예는 내충격성, 내열성 및 착색성이 모두 우수한 ASA/PMMA 열로이 수지를 구현할 수 있는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[9] 다른 구현예는 상기 열가소성 수지 조성물을 이용한 성형품을 제공한다.

과제 해결 수단

[10] 일 구현예에 따르면, (A) 아크릴계 그래프트 공중합체 30 내지 50 중량%; (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지 20 내지 50 중량%; (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 0 내지 40 중량%; 및 (D) 말레산무수물 유래 성분 함량이 20 내지 25 중량%인 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체 5 내지 15 중량%를 포함하는 열가소성 수지 조성물이 제공된다.

[11] 상기 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체는 아크릴계 고무질 중합체를 포함하는 코어, 및 상기 코어에 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물을 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트되어 형성되는 셸을 포함할 수 있다.

[12] 상기 아크릴계 고무질 중합체는 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함하는 단량체의 가교 중합체일 수 있다.

[13] 상기 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체 100 중량%를 기준으로, 상기 아크릴계 고무질 중합체 20 내지 60 중량%를 포함할 수 있다.

[14] 상기 셸은 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물이 5:5 내지 8:2의 중량비로 포함된 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다.

[15] 상기 아크릴계 고무질 중합체의 평균입경은 200 내지 400 nm일 수 있다.

[16] 상기 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 그래프트 공중합체일 수 있다.

[17] 상기 (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지는 유리전이온도가 100 내지 150°C일 수 있다.

[18] 상기 (A) 내지 (D) 성분의 합 100 중량%를 기준으로, 상기 (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 10 내지 35 중량%로 포함될 수 있다.

[19] 상기 (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 메틸메타크릴레이트 60 내지 80 중량%, 스티렌 10 내지 30 중량%, 아크릴로니트릴 0 초과 10 중량% 이하를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다.

[20] 상기 (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량평균분자량이 50,000 내지 200,000 g/mol일 수 있다.

[21] 상기 (D) 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체는 스티렌 50 내지 75 중량%, 메틸메타크릴레이트 0 초과 25 중량% 이하, 말레산무수물 20 내지 25 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다.

[22] 상기 (D) 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체는

유리전이온도가 120 내지 180°C일 수 있다.

[23] 상기 열가소성 수지 조성물은 난연제, 핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 충격보강제, 활제, 향균제, 이형제, 열 안정제, 산화 방지제, 무기물 첨가제, 자외선 안정제, 정전기 방지제, 안료, 염료 중에서 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[24] 한편, 다른 구현예에 따르면, 전술한 열가소성 수지 조성물을 이용한 성형품이 제공된다.

발명의 효과

[25] 내충격성, 내열성 및 착색성이 모두 우수한 열가소성 수지 조성물과, 이를 이용한 성형품을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

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

[27] 본 발명에 있어서 특별히 언급하지 않는 한 평균입경이란 동적 광산란(Dynamic light scattering) 분석기기를 이용하여 측정된 Z-평균입경(Z-average particle diameter)을 의미한다.

[28] 일 구현예는 내충격성, 내열성 및 착색성이 모두 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[29] 상기 열가소성 수지 조성물은 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체 30 내지 50 중량%; (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지 20 내지 50 중량%; (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 0 내지 40 중량%; 및 (D) 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체 5 내지 15 중량%를 포함한다.

[30] 이하, 상기 열가소성 수지 조성물에 포함되는 각 성분에 대하여 구체적으로 설명한다.

[31] (A) 아크릴계 그래프트 공중합체

[32] 일 구현예에서 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체는 아크릴계 고무질 중합체를 포함하는 코어에 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물을 포함하는 단량체 혼합물을 그래프트 중합하여 제조할 수 있다.

[33] 상기 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체는 당해 기술 분야의 통상의 기술자에게 알려진 임의의 제조 방법에 따라 제조될 수 있다.

[34] 상기 제조 방법으로는 통상의 중합방법, 예를 들면, 유화중합, 현탁중합, 용액중합 및 괴상중합 등을 이용할 수 있다. 비제한적인 예를 들자면, 아크릴계 고무질 중합체를 제조하고, 상기 아크릴계 고무질 중합체가 1층 이상으로 형성된 코어에 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물을 포함하는 단량체 혼합물을 그래프트 중합시켜 1층 이상의 셸을 형성하는 방법에 의해 제조할 수

있다.

- [35] 상기 아크릴계 고무질 중합체는 아크릴계 단량체를 주 단량체로 하여 제조된 가교 중합체일 수 있다. 상기 아크릴계 단량체는 예를 들어 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [36] 상기 아크릴계 단량체는 1종 이상의 라디칼 중합 가능한 다른 단량체와 공중합될 수 있다. 공중합되는 경우, 상기 1종 이상의 라디칼 중합 가능한 다른 단량체의 양은, 상기 아크릴계 고무질 중합체의 총 중량을 기준으로, 5 내지 30 중량%, 구체적으로는 10 내지 20 중량%일 수 있다.
- [37] 상기 셀에 포함되는 상기 방향족 비닐 화합물로는 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 클로로스티렌, 비닐톨루엔, 비닐나프탈렌으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [38] 상기 셀에 포함되는 상기 시안화 비닐 화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [39] 상기 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체 100 중량%를 기준으로 상기 아크릴계 고무질 중합체는 20 내지 60 중량%, 예를 들어 30 내지 60 중량%, 예를 들어 40 내지 60 중량%일 수 있다.
- [40] 상기 고무질 중합체에 상기 방향족 비닐 화합물 및 상기 시안화 비닐 화합물을 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트 중합되어 이루어진 셀에서, 상기 셀은 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물이 5:5 내지 8:2, 구체적으로 5:5 내지 7:3의 중량비로 포함된 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다.
- [41] 일 구현예에서, 상기 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 그래프트 공중합체일 수 있다.
- [42] 일 구현예에서, 상기 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체는 상기 아크릴계 고무질 중합체의 평균입경이 예를 들어 200 내지 400 nm 일 수 있다.
- [43] 상기 아크릴계 고무질 중합체의 평균입경이 상기 범위인 경우, 이를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 인장강도 등의 기계적 물성 및 가공성이 우수할 수 있다.
- [44] 상기 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체는 (A) 내지 (D) 성분의 합 100 중량%를 기준으로 30 중량% 이상, 예를 들어 35 중량% 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 50 중량% 이하, 예를 들어 45 중량% 이하로 포함될 수 있으며, 예를 들어 30 내지 50 중량%, 예를 들어 35 내지 45 중량%로 포함될 수 있다.
- [45] 상기 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체가 30 중량% 미만일 경우 열가소성 수지 조성물의 내충격성이 저하될 우려가 있고, 50 중량%를 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 기계적 강성 및 착색성이 저하될 우려가 있다.
- [46] **(B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지**

- [47] 일 구현예에서, (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지는 원료 단량체를 현탁중합법, 괴상중합법, 유화중합법 등의 공지의 중합법에 의해 중합함으로써 수득될 수 있다.
- [48] 일 구현예에서 (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지는 메틸메타크릴레이트와 메틸아크릴레이트의 공중합체일 수 있다. 이 경우 상기 폴리메틸메타크릴레이트 수지는 상기 메틸메타크릴레이트 80 내지 99 중량%, 및 상기 메틸아크릴레이트 1 내지 20 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다.
- [49] 일 구현예에서, (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지의 유리전이온도는 100 내지 150°C, 구체적으로 110 내지 130°C일 수 있다.
- [50] 일 구현예에서, 상기 (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지의 굴절율은 1.480 내지 1.495, 구체적으로 1.485 내지 1.490일 수 있다. 상기 (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지와 전술한 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체와의 굴절률 차이는 0.001 내지 0.2, 구체적으로 0.006 내지 0.01일 수 있다.
- [51] 상기 범위를 만족할 경우, 연속상(matrix)과 분산상(domain) 간 굴절률 차이가 최소화될 수 있으므로, 열가소성 수지 조성물의 투명성이 우수하여 뛰어난 착색성을 나타낼 수 있다. 상기 굴절율은 J.A.Woollam사의 굴절율 측정기인 spectroscopic ellipsometer를 사용하여 측정된 값이다.
- [52] 상기 (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지의 중량평균분자량은 50,000 내지 200,000 g/mol, 구체적으로 70,000 내지 150,000 g/mol일 수 있다. 상기 중량평균분자량은 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography)를 사용하여 측정된 폴리스티렌 환산 분자량이다. 상기 범위를 만족할 경우, 상기 열가소성 수지 조성물은 우수한 내스크래치성 및 가공성을 나타낼 수 있다.
- [53] 상기 (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지는 (A) 내지 (D) 성분의 합 100 중량%를 기준으로 20 중량% 이상, 예를 들어 25 중량% 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 50 중량% 이하, 예를 들어 45 중량% 이하, 예를 들어 40 중량% 이하, 예를 들어 35 중량% 이하로 포함될 수 있으며, 예를 들어 20 내지 50 중량%, 예를 들어 20 내지 40 중량%, 예를 들어 25 내지 35 중량%로 포함될 수 있다.
- [54] 상기 (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지가 20 중량% 미만일 경우 열가소성 수지 조성물의 착색성, 내스크래치성 및 내후성이 저하될 우려가 있고, 50 중량%를 초과할 경우 내충격성 등과 같은 기계적 물성이 저하될 우려가 있다.
- [55] **(C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체**
- [56] 상기 (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 아크릴로니트릴의 삼원 공중합체이다.
- [57] 상기 (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 메틸메타크릴레이트 60 내지 80 중량%, 스티렌 10 내지 30 중량%, 아크릴로니트릴 0 초과 10 중량% 이하로 포함된 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우, 열가소성 수지 조성물을 이루는 각 구성요소들

- 간 상용성이 우수하여 물성 발란스(balance)가 우수할 수 있다.
- [58] 상기 (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량평균분자량이 50,000 내지 200,000 g/mol일 수 있으며, 예를 들어 60,000 내지 200,000 g/mol, 예를 들어 70,000 내지 180,000 g/mol, 예를 들어 80,000 내지 160,000 g/mol, 예를 들어 80,000 내지 140,000 g/mol, 예를 들어 80,000 내지 120,000 g/mol, 예를 들어 90,000 내지 120,000 g/mol일 수 있다. 상기 (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 중량평균분자량이 상기 범위일 경우 사출성형시의 전단속도 영역에서 열가소성 수지 조성물의 유동성을 해치지 않으면서 열가소성 수지 조성물을 이루는 각 구성요소들 간의 모폴로지(morphology)가 안정해진다.
- [59] 상기 (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 다른 구성요소들의 함량 및 물성 발란스를 고려하여 생략될 수도 있으나, 포함될 경우 (A) 내지 (D) 성분의 합 100 중량%를 기준으로 5 중량% 이상, 예를 들어 10 중량% 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 40 중량% 이하, 예를 들어 35 중량% 이하로 포함될 수 있으며, 예를 들어 0 내지 40 중량%, 예를 들어 10 내지 35 중량%로 포함될 수 있다.
- [60] 상기 (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체가 40 중량%를 초과할 경우 열가소성 수지 조성물의 내열성이 저하될 우려가 있다.
- [61] **(D) 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체**
- [62] 일 구현예에 따른 (D) 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체는 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체와 (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 내열성을 향상시킬 수 있는 물질로, 스티렌, 메틸메타크릴레이트, 및 말레산무수물의 삼원 공중합체이다.
- [63] 일 구현예에서, 상기 (D) 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체는 상기 말레산무수물이 20 내지 25 중량%, 예를 들어 21 내지 25 중량%로 포함된 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다. 말레산무수물이 전술한 범위로 포함될 경우, 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물의 내충격성과 착색성을 저하시키지 않으면서도 우수한 내열성을 나타낼 수 있다.
- [64] 한편, 일 구현예에서 (D) 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체는 스티렌 50 내지 75 중량%, 메틸메타크릴레이트 0 초과 25 중량% 이하, 말레산무수물 20 내지 25 중량%을 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다.
- [65] 상기 (D) 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체의 유리전이온도는 예를 들어 120 내지 180°C, 예를 들어 130 내지 170°C, 예를 들어 140 내지 160°C일 수 있다.
- [66] 상기 (D) 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체는 (A) 내지 (D) 성분의 합 100 중량%를 기준으로 5 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.
- [67] 상기 (D) 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체의 함량이

전술한 범위를 만족할 경우, 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물의 내충격성과 착색성을 저하시키지 않으면서도 우수한 내열성을 나타낼 수 있다.

[68] **(E) 기타 첨가제**

[69] 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 성분 (A) 내지 (D) 외에도, 가공 또는 사용 과정에서 기타 제반 물성을 우수하게 유지할 수 있는 조건 하에 각 물질들 간의 균형을 맞추기 위해, 혹은 상기 열가소성 수지 조성물의 최종 용도에 따라 필요한 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[70] 구체적으로, 상기 첨가제로서는, 난연제, 핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 충격보강제, 활제, 향균제, 이형제, 열 안정제, 산화 방지제, 무기물 첨가제, 자외선 안정제, 정전기 방지제, 안료, 염료 등이 사용될 수 있고 이들은 단독으로 혹은 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[71] 이들 첨가제는, 열가소성 수지 조성물의 물성을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 포함될 수 있고, 구체적으로는, (A) 내지 (D) 성분의 합 100 중량부 대비 20 중량부 이하로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[72] 한편, 일 구현예에 따른 열가소성 수지 조성물은 다른 수지 혹은 다른 고무 성분과 혼합되어 함께 사용하는 것도 가능하다.

[73] 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.

[74] 상기 성형품은 옥외에서 사용되는 각종 전기전자 부품, 건축자재, 레저용품, 자동차 부품 등에 유리하게 사용될 수 있다.

[75] 특히 상기 성형품들은 무도장이 가능한 자동차 외장재로 사용될 수 있으며, 구체적으로, 자동차 도어 필러, 라디에이터 그릴, 사이드미러 하우징 등에 사용될 수 있다. 단, 상기 성형품의 용도가 이에 제한되는 것은 아니다.

[76]

[77] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[78] **실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 7**

[79] 하기 표 1에 기재된 성분 및 착색성 평가를 용이하게 하기 위한 흑색 염료를 통상의 믹서(mixer)에서 혼합하고 L/D=29, $\Phi=45\text{mm}$ 인 이축 압출기를 이용하여 배럴(barrel) 온도 230°C에서 압출하여 펠렛 형태의 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

[80] 제조된 펠렛은 사출성형하기 전 80°C의 제습 건조기에서 4시간 동안 건조한 후 6 oz 사출성형기를 이용하여 실린더(cylinder) 온도 230°C, 금형 온도 60°C로 설정하여 물성 측정용 시편과 색차 측정용 시편을 제조하였다. 측정된 물성들은 하기 표 2에 나타내었다.

[81] [Table 1]

성분	실시에				비교예						
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
(A) 아크릴계 그래프트 공중합체	35	35	35	45	35	35	25	55	35	35	35
(B) 폴리메틸메타크릴 레이트 수지	25	35	50	35	10	45	40	35	35	35	25
(C) 메틸메타크릴레이 트-스티렌-아크릴로 니트릴 공중합체	35	20	0	10	55	0	25	0	20	20	35
(C') 알파-메틸스티렌-스 티렌-아크릴로니트 릴 공중합체	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0
(D) 스티렌-메틸메타 크릴레이트-말레산 무수물 공중합체	5	10	15	10	0	20	10	10	0	0	0
(D') 스티렌-메틸메타크 릴레이트-말레산무 수물 공중합체	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
(D'') N-페닐 말레이미드-스티렌- 말레산무수물 공중합체	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0
(E) 흑색 염료	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[82] 표 1에서, (E) 성분을 제외한 모든 구성성분은 중량%로 나타내었고, (E) 성분은 (A) 내지 (D) 성분의 합 100 중량부에 대한 중량부로 나타내었다.

[83] (A): 평균입경이 약 380 nm인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체를 포함하는 코어 약 50 중량%를 포함하고, 상기 코어에 그래프트된 셸은 스티렌과 아크릴로니트릴이 약 7:3의 중량비로 그래프트된 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 그래프트 공중합체(g-ASA)를 사용하였다. (제조사: 롯데첨단소재)

- [84] (B): 유리전이온도가 약 120°C, 굴절률이 약 1.490, 중량평균분자량이 약 85,000 g/mol인 폴리메틸메타크릴레이트 수지를 사용하였다. (제조사: ARKEMA)
- [85] (C): 스티렌 21 중량%, 메틸메타아크릴레이트 74 중량%, 아크릴로니트릴 5 중량%로 이루어진 단량체 혼합물을 공중합한 중량평균분자량이 약 120,000 g/mol인 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 사용하였다. (제조사: 롯데첨단소재)
- [86] (C'): 알파-메틸스티렌 54 중량%, 스티렌 19 중량%, 아크릴로니트릴 27 중량%로 이루어진 단량체 혼합물을 공중합한 알파메틸스티렌-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 사용하였다. (제조사: 롯데첨단소재)
- [87] (D): 스티렌 70 중량%, 메틸메타아크릴레이트 8 중량%, 말레산무수물 22 중량%로 이루어진 단량체 혼합물을 공중합한 유리전이온도가 약 150°C인 스티렌-메틸메타아크릴레이트-말레산무수물 공중합체를 사용하였다. (제조사: DENKA, 제품명: R-310)
- [88] (D'): 스티렌 65 중량%, 메틸메타아크릴레이트 20 중량%, 말레산무수물 15 중량%로 이루어진 단량체 혼합물을 공중합한 스티렌-메틸메타아크릴레이트-말레산무수물 공중합체를 사용하였다. (제조사: DENKA, 제품명: R-100)
- [89] (D''): 중량평균분자량이 약 125,000 g/mol이고, 유리전이온도가 약 196°C인 N-페닐말레이미드-스티렌-말레산무수물 공중합체를 사용하였다. (제조사: DENKA, 제품명: MS-NB)
- [90] (E): 안트라퀴논(antraquinone) 계열 청색 염료와 퀴놀린(quinoline) 계열 황색 염료를 혼합하여 제조한 흑색 염료를 사용하였다.
- [91] 평가
- [92] 실시예 1 내지 4, 그리고 비교예 1 내지 7에 따른 시편에 대하여 하기 평가 방법으로 내충격성, 내열성, 및 착색성을 측정하여 하기 표 2에 기재하였다.
- [93] 1. 내충격성(단위: kgf·cm/cm)
- [94] 노치(notch)가 되어있는 1/4" 두께의 시편에 대해 ASTM D256 규격에 따라 아이조드(Izod) 충격강도를 측정하였다.
- [95] 2. 내열성 (단위: °C)
- [96] ISO 306/B50 규격에 따라 비카트 연화온도(Vicat softening temperature, VST)를 측정하였다.
- [97] 3. 착색성
- [98] 코니카-미놀타 CM-3700d 색차계를 이용하여 2.5 mm 두께의 시편에 대해 정반사광 제거 방식(SCE)으로 ASTM E308 규격에 따라 명도(Lightness, L*) 값을 측정하였다. 명도가 낮을수록 흑색 구현이 우수하므로 착색성이 우수한 것으로 평가하였다.

[99] [Table 2]

성분	실시예				비교예						
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
Izod 충격강도(kgf·cm/cm)	8.2	8.4	8.3	9.5	8.4	8.1	6.5	10.2	6.3	8.3	8.1
VST(°C)	97.1	98.4	99.1	96.3	93.0	99.7	103.0	93.7	98.6	96.5	95.3
L*	1.4	1.3	1.4	1.5	1.4	2.5	1.2	1.7	7.5	6.3	1.4

[100] 상기 표 1 내지 2의 결과로부터, 아크릴계 그래프트 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 및 말레산무수물 함량이 20 내지 25 중량%인 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체를 전술한 범위로 포함하는 열가소성 수지 조성물과 이를 이용한 성형품은 우수한 내충격성, 내열성, 및 착색성이 모두 우수한 것을 확인할 수 있다.

[101] 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) 아크릴계 그래프트 공중합체 30 내지 50 중량%;
 (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지 20 내지 50 중량%;
 (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 0 내지 40 중량%; 및
 (D) 말레산무수물 유래 성분 함량이 20 내지 25 중량%인 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체 5 내지 15 중량%를 포함하는, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에서,
 상기 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체는 아크릴계 고무질 중합체를 포함하는 코어, 및
 상기 코어에 방향족 비닐 화합물 및 시안화 비닐 화합물을 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트되어 형성된 셸을 포함하는, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제2항에서,
 상기 아크릴계 고무질 중합체는 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함하는 단량체의 가교 중합체인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제2항 또는 제3항에서,
 상기 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체 100 중량%을 기준으로, 상기 아크릴계 고무질 중합체 20 내지 60 중량%를 포함되는, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에서,
 상기 셸은 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물이 5:5 내지 8:2의 중량비로 포함된 단량체 혼합물의 공중합체인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에서,
 상기 아크릴계 고무질 중합체의 평균입경은 200 내지 400 nm인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에서,
 상기 (A) 아크릴계 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 그래프트 공중합체인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에서,
 상기 (B) 폴리메틸메타크릴레이트 수지는 유리전이온도가 100

- 내지 150°C인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에서,
상기 (A) 내지 (D) 성분의 합 100 중량%를 기준으로, 상기 (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 10 내지 35 중량%를 포함하는, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에서,
상기 (C) 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 메틸 메타크릴레이트 60 내지 80 중량%, 스티렌 10 내지 30 중량%, 아크릴로니트릴 0 초과 10 중량% 이하를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에서,
상기 (C) 메틸 메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체는 중량평균분자량이 50,000 내지 200,000 g/mol인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에서,
상기 (D) 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체는 스티렌 50 내지 75 중량%, 메틸메타크릴레이트 0 초과 25 중량% 이하, 말레산무수물 20 내지 25 중량%를 포함하는 단량체 혼합물의 공중합체인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에서,
상기 (D) 스티렌-메틸메타크릴레이트-말레산무수물 공중합체는 유리전이온도가 120 내지 180°C인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 14] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에서,
난연제, 핵제, 커플링제, 충전제, 가소제, 충격보강제, 활제, 향균제, 이형제, 열 안정제, 산화 방지제, 무기물 첨가제, 자외선 안정제, 정전기 방지제, 안료, 염료 중에서 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 더 포함하는, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 15] 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 열가소성 수지 조성물을 이용한 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/014266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 51/04(2006.01)i, C08L 33/12(2006.01)i, C08L 35/06(2006.01)i, C08F 265/06(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 51/04; C08J 5/00; C08L 33/04; C08L 33/12; C08L 35/06; C08L 55/00; C08L 69/00; C09D 109/10; C09D 4/02; C08F 265/06

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: thermoplastic, graft, copolymer, polymethylmethacrylate (PMMA), maleic acid anhydride, styrene, acrylonitrile

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0005510 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 15 January 2014 See claims 1-10; paragraphs [0008], [0032]-[0067], [0084]-[0094].	1-5
Y	KR 10-2010-0062643 A (LG CHEM, LTD.) 10 June 2010 See claims 1-7; paragraphs [0015], [0040]-[0056], [0099]-[0109].	1-5
Y	KR 10-2014-0092735 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 24 July 2014 See claims 1-8; paragraphs [0017], [0032]-[0045], [0072]-[0077].	1-5
Y	KR 10-2011-0039910 A (LG CHEM, LTD.) 20 April 2011 See claims 1-7; paragraphs [0015], [0024]-[0054], [0105]-[0116].	1
A	KR 10-2007-0034466 A (ROEHM GMBH.) 28 March 2007 See claims 1, 10-14; paragraphs [0028]-[0042], [0063]-[0079]; table 1.	1-5



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

07 FEBRUARY 2020 (07.02.2020)

Date of mailing of the international search report

07 FEBRUARY 2020 (07.02.2020)

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/KR2019/014266

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.: **6-15**
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/KR2019/014266

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0005510 A	15/01/2014	CN 104603198 A	06/05/2015
		CN 104603198 B	15/10/2019
		JP 2015-522084 A	03/08/2015
		JP 6247288 B2	13/12/2017
		KR 10-1486564 B1	26/01/2015
		US 2016-0002455 A1	07/01/2016
		US 9469759 B2	18/10/2016
		WO 2014-007442 A1	09/01/2014
KR 10-2010-0062643 A	10/06/2010	KR 10-1179414 B1	03/09/2012
KR 10-2014-0092735 A	24/07/2014	KR 10-1654722 B1	13/09/2016
		US 2014-0187719 A1	03/07/2014
		US 9493648 B2	15/11/2016
		WO 2014-104485 A1	03/07/2014
KR 10-2011-0039910 A	20/04/2011	KR 10-1283725 B1	08/07/2013
KR 10-2007-0034466 A	28/03/2007	AT 425219 T	15/03/2009
		BR P10509589 A	25/09/2007
		BR P10509589 B1	08/12/2015
		CA 2565476 A1	17/11/2005
		CA 2565476 C	16/10/2012
		CN 1946797 A	11/04/2007
		CN 1946797 B	09/06/2010
		DE 102004022540 A1	08/12/2005
		EP 1742997 A1	17/01/2007
		EP 1742997 B1	11/03/2009
		HK 1099783 A1	25/02/2011
		JP 2007-536417 A	13/12/2007
		JP 4646254 B2	09/03/2011
		KR 10-1162388 B1	04/07/2012
		MX PA06012590 A	15/12/2006
		PL 1742997 T3	31/08/2009
		SI 1742997 T1	31/08/2009
		US 2007-0222117 A1	27/09/2007
		US 2012-0015141 A1	19/01/2012
		US 8975337 B2	10/03/2015
		WO 2005-108486 A1	17/11/2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08L 51/04(2006.01)i, C08L 33/12(2006.01)i, C08L 35/06(2006.01)i, C08F 265/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08L 51/04; C08J 5/00; C08L 33/04; C08L 33/12; C08L 35/06; C08L 55/00; C08L 69/00; C09D 109/10; C09D 4/02; C08F 265/06

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: 열가소(thermoplastic), 그래프트(graft), 공중합체(copolymer), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate;PMMA), 말레산무수물(maleic acid anhydride), 스티렌(styrene), 아크릴로니트릴(acrylonitrile)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0005510 A (제일모직주식회사) 2014.01.15 청구항 1-10; 단락 [0008], [0032]-[0067], [0084]-[0094].	1-5
Y	KR 10-2010-0062643 A (주식회사 엘지화학) 2010.06.10 청구항 1-7; 단락 [0015], [0040]-[0056], [0099]-[0109].	1-5
Y	KR 10-2014-0092735 A (제일모직주식회사) 2014.07.24 청구항 1-8; 단락 [0017], [0032]-[0045], [0072]-[0077].	1-5
Y	KR 10-2011-0039910 A (주식회사 엘지화학) 2011.04.20 청구항 1-7; 단락 [0015], [0024]-[0054], [0105]-[0116].	1
A	KR 10-2007-0034466 A (웹 게엠베하) 2007.03.28 청구항 1,10-14; 단락 [0028]-[0042], [0063]-[0079]; 표1.	1-5

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 02월 07일 (07.02.2020)

국제조사보고서 발송일
2020년 02월 07일 (07.02.2020)

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: 6-15
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 10-2014-0005510 A	2014/01/15	CN 104603198 A	2015/05/06
		CN 104603198 B	2019/10/15
		JP 2015-522084 A	2015/08/03
		JP 6247288 B2	2017/12/13
		KR 10-1486564 B1	2015/01/26
		US 2016-0002455 A1	2016/01/07
		US 9469759 B2	2016/10/18
		WO 2014-007442 A1	2014/01/09
KR 10-2010-0062643 A	2010/06/10	KR 10-1179414 B1	2012/09/03
KR 10-2014-0092735 A	2014/07/24	KR 10-1654722 B1	2016/09/13
		US 2014-0187719 A1	2014/07/03
		US 9493648 B2	2016/11/15
		WO 2014-104485 A1	2014/07/03
KR 10-2011-0039910 A	2011/04/20	KR 10-1283725 B1	2013/07/08
KR 10-2007-0034466 A	2007/03/28	AT 425219 T	2009/03/15
		BR PI0509589 A	2007/09/25
		BR PI0509589 B1	2015/12/08
		CA 2565476 A1	2005/11/17
		CA 2565476 C	2012/10/16
		CN 1946797 A	2007/04/11
		CN 1946797 B	2010/06/09
		DE 102004022540 A1	2005/12/08
		EP 1742997 A1	2007/01/17
		EP 1742997 B1	2009/03/11
		HK 1099783 A1	2011/02/25
		JP 2007-536417 A	2007/12/13
		JP 4646254 B2	2011/03/09
		KR 10-1162388 B1	2012/07/04
		MX PA06012590 A	2006/12/15
		PL 1742997 T3	2009/08/31
		SI 1742997 T1	2009/08/31
		US 2007-0222117 A1	2007/09/27
		US 2012-0015141 A1	2012/01/19
		US 8975337 B2	2015/03/10
WO 2005-108486 A1	2005/11/17		