

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 6월 26일 (26.06.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/098326 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 69/00 (2006.01) C08K 5/523 (2006.01)
C08L 5/04 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/003783
- (22) 국제출원일: 2013년 5월 2일 (02.05.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0150055 2012년 12월 20일 (20.12.2012) KR
- (71) 출원인: 제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.) [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 공단동 290, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 김필호 (KIM, Pil Ho); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김기욱 (KIM, Ki Uk); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 신남호 (SHIN, Nam Ho); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 신승식 (SHIN, Seung Shik); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 유나영 (YOU, Na Young); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 세인트하이얀 빌딩 12-13층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: FLAME RETARDANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, AND MOLDED PRODUCT FORMED THEREFROM

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

(57) Abstract: A flame retardant thermoplastic resin composition of the present invention comprises: (A) approximately 100 parts by weight of a polycarbonate resin; (B) approximately 5-30 parts by weight of a rubber-modified aromatic vinyl-based copolymer resin; (C) approximately 10-30 parts by weight of an aromatic phosphate-based compound; (D) approximately 0.1-5 parts by weight of a halloysite tube; and (E) approximately 5-50 parts by weight of a filler. Flame retardancy can be improved without stiffness deterioration such as flexural modulus and the like by applying a halloysite tube to the flame retardant thermoplastic resin composition.

(57) 요약서: 본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물은 (A) 폴리카보네이트 수지 약 100 중량부; (B) 고무 변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 5 내지 약 30 중량부; (C) 방향족 인산에스테르계 화합물 약 10 내지 약 30 중량부; (D) 할로이사이트 튜브 약 0.1 내지 약 5 중량부; 및 (E) 충전제 약 5 내지 약 50 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 할로이사이트 튜브(halloysite tube)를 적용하여, 굴곡탄성률 등의 강성의 저하 없이, 난연성을 향상시킬 수 있다.



WO 2014/098326 A1

명세서

발명의 명칭: 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품

기술분야

- [1] 본 발명은 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 할로이사이트 튜브(halloysite tube)를 적용하여, 굴곡탄성률 등의 강성의 저하 없이, 난연성을 향상시킬 수 있는 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 폴리카보네이트 수지는 우수한 기계적 강도, 높은 내열성, 투명성 등을 갖는 엔지니어링 플라스틱으로서, 사무 자동화(Office Automation) 기기, 전기/전자 부품, 건축자재 등의 다양한 분야에 사용된다. 상기 전기/전자 부품 분야에서도 특히, 노트북 PC 등의 외장재로 사용되는 수지는 높은 난연성 및 고강성이 요구되며 텔레비전, 모니터, 노트북 등 제품의 슬림화 및 박막화로 높은 유동성이 요구된다.
- [4] 일반적으로 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는 가공성이 양호하고 충격강도가 우수하며, 외관이 우수하기 때문에 열가소성 폴리카보네이트 수지와 함께 전기/전자 제품 등에 사용되며, 특히, 열을 발산하는 기기에 대해서는 난연성 수지를 적용하여 제조되어 왔다.
- [5] 이러한 수지 조성물에 난연성을 부여하기 위해 종래에는 할로젠계 난연제와 안티몬 화합물 또는 인계 화합물이 사용되었다. 그러나, 할로젠을 포함하는 화합물은 가공 시 발생하는 할로젠화 수소 가스로 인해 금형이 손상될 수 있고 인체에 치명적인 영향을 끼칠 수 있다. 또한, 할로젠계 난연제의 주를 이루는 폴리브롬화 디페닐에테르는 연소 시에 다이옥신이나 퓨란과 같은 매우 유독한 가스를 발생할 가능성이 높기 때문에 할로젠계 화합물을 적용하지 않는 난연화 방법에 관심이 모아지고 있다.
- [6] 이러한 난연화 방법으로서, 인 또는 질소를 포함한 화합물을 첨가하여 수지 조성물에 난연성을 부여하는 방법이 연구되어 왔다. 특히, 인계 화합물을 사용하는 난연화 방법이 많이 연구되고 있다. 상기 인계 화합물 중에서 난연제로 사용되는 대표적인 것은 인산 에스테르계 난연제이나, 이를 사용하는 수지 조성물에서는 난연제가 성형 중에 성형물의 표면으로 이동하여 침적되는 이른바 "쥬싱" 현상이 발생하며, 수지 조성물의 내열도가 급격히 저하되는 문제점도 있다. 상기 문제점을 해결하기 위하여, 충전제를 첨가할 수 있으나, 충전제를 첨가할 경우, 강성, 특히 굴곡탄성률이 저하되는 문제점이 있다.

[7]

발명의 상세한 설명

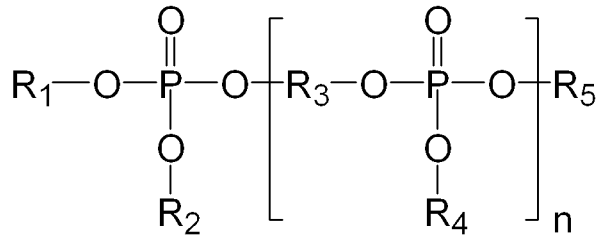
기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 난연제 및 충전제를 사용하는 열가소성 수지 조성물에 있어서, 굴곡탄성률 등의 강성의 저하 없이, 난연성을 향상시킬 수 있는 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품을 제공하기 위한 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 할로젠계 난연제를 사용하지 않아 친환경적인 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품을 제공하기 위한 것이다.
- [10] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[11]

과제 해결 수단

- [12] 본 발명의 한 관점은 난연성 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 (A) 폴리카보네이트 수지 약 100 중량부; (B) 고무 변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 5 내지 약 30 중량부; (C) 방향족 인산에스테르계 화합물 약 10 내지 약 30 중량부; (D) 할로이사이트 튜브 약 0.1 내지 약 5 중량부; 및 (E) 충전제 약 5 내지 약 50 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [13] 구체예에서, 상기 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 수지(B)는 (B1) 고무질 중합체 약 5 내지 약 65 중량%, 방향족 비닐계 단량체 약 15 내지 약 94 중량%, 및 시안화비닐계 화합물 약 1 내지 약 50 중량%를 포함하는 그래프트 공중합체 수지 약 10 내지 약 100 중량%; 및 (B2) 방향족 비닐계 단량체 약 50 내지 약 95 중량%, 및 시안화비닐계 화합물 약 5 내지 약 50 중량%를 포함하는 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 0 내지 약 90 중량%를 포함할 수 있다.
- [14] 구체예에서, 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합 수지(B)는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌고무-스티렌 공중합체 수지(AES 수지) 및 아크릴로니트릴-아크릴고무-스티렌 공중합체 수지(AAS 수지) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [15] 구체예에서, 방향족 인산에스테르계 화합물(C)은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:
- [16] [화학식 2]
- [17]



- [18] 상기 화학식 2에서, R₁, R₂, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소 원자, C6-C20의 아릴기, 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴기이고, R₃는 C6-C20의 아릴렌기 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴렌기이며, n은 0 내지 4의 정수이다.
- [19] 구체예에서, 상기 할로이사이트 튜브(D)는 직경이 약 1 내지 약 500 nm이고, 길이가 약 100 내지 약 40,000 nm일 수 있다.
- [20] 구체예에서, 상기 충전제(E)는 탄소섬유, 유리섬유, 유리비드, 유리플레이크, 카본블랙, 활석, 클레이, 카올린, 탈크, 마이카, 및 탄산칼슘 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [21] 구체예에서, 상기 방향족 인산에스테르계 화합물(C) 및 상기 할로이사이트 튜브(D)의 함량비((C):(D), 중량비)는 약 5 : 약 1 내지 약 150 : 약 1이고, 상기 할로이사이트 튜브(D) 및 상기 충전제(E)의 함량비((D):(E), 중량비)는 약 1 : 약 5 내지 약 1 : 약 250일 수 있다.
- [22] 구체예에서, 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 자외선 안정제, 형광증백제, 활제, 이형제, 대전방지제, 안정제, 보강제, 안료, 및 염료 중 1종 이상을 더욱 포함할 수 있다.
- [23] 구체예에서, 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 UL-94 vertical test 방법으로 측정한 난연도가 V-0 이상이고, ASTM D790에 의거하여 측정한 굴곡탄성률이 약 35,000 내지 약 45,000 kgf/cm²이며, ASTM D256에 의거하여 측정한 아이조드 충격강도가 약 10 내지 약 16 kgf · cm/cm일 수 있다.
- [24] 본 발명의 다른 관점은 성형품에 관한 것이다. 상기 성형품은 상기 난연성 열가소성 수지 조성물로부터 형성된다.

[25]

발명의 효과

- [26] 본 발명은 난연제 및 충전제를 사용하는 열가소성 수지 조성물에 있어서, 굴곡탄성률 등의 강성의 저하 없이, 난연성을 향상시킬 수 있고, 할로젠계 난연제를 사용하지 않아 친환경적인 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품을 제공하는 발명의 효과를 가진다.

[27]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [28] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.
- [29] 본 발명에 따른 난연성 열가소성 수지 조성물은 (A) 폴리카보네이트 수지 약

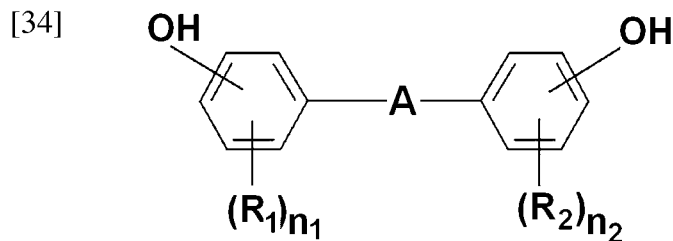
100 중량부, (B) 고무 변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 5 내지 약 30 중량부, (C) 방향족 인산에스테르계 화합물 약 10 내지 약 30 중량부, (D) 할로이사이트 튜브 약 0.1 내지 약 5 중량부, 및 (E) 충전제 약 5 내지 약 50 중량부를 포함하는 것이다.

[30]

[31] (A) 폴리카보네이트 수지

[32] 본 발명에 사용되는 폴리카보네이트 수지(A)는 열가소성 폴리카보네이트 수지이며, 예를 들면, 하기 화학식 1로 표시되는 디페놀류를 포스젠, 할로젠 포르메이트 또는 탄산 디에스테르와 반응시킴으로써 제조되는 방향족 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다.

[33] [화학식 1]



[35] 상기 화학식 1에서, A는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬리덴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 6의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 6의 시클로알킬리덴기, -CO-, -S-, 또는 -SO₂-일 수 있고, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기일 수 있으며, n₁ 및 n₂는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[36] 여기서, 상기 "치환된"이란 용어는 수소 원자가 할로젠기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 할로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 이들의 조합 등을 포함하는 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[37] 상기 디페놀류의 구체적인 예로는 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로hex산, 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 등을 예시할 수 있다. 바람직하게는 상기 디페놀류로서, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 또는 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로hex산을 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 비스페놀-A 라고도 불리는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판을 사용할 수 있다.

[38] 상기 폴리카보네이트 수지의 중량평균분자량(Mw)은 약 10,000 내지 약

200,000 g/mol, 예를 들면, 약 15,000 내지 약 80,000 g/mol일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

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

[40] 상기 폴리카보네이트 수지는 호모 폴리카보네이트 수지, 코폴리카보네이트 수지 또는 이들의 블렌드 형태로 사용할 수 있다.

[41] 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.

[42]

[43] (B) 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지

[44] 본 발명에 사용되는 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(B)는 방향족 비닐계 중합체로 이루어진 매트릭스(연속상) 중에 고무질 중합체가 입자 형태로 분산되어 존재하는 중합체이다. 예를 들면, 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(B)는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체, 및 선택적으로 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 첨가하여 중합할 수 있다.

[45] 일반적으로 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는 유화중합, 현탁중합, 괴상중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 제조될 수 있으며, 통상적으로 (B1)그라프트 공중합체 수지 단독, 또는 (B1) 그라프트 공중합체 수지 및 (B2) 방향족 비닐계 공중합체 수지를 함께 사용하여, 예를 들면, 혼합 압출하는 형태로 제조할 수 있다. 여기서, 상기 (B1) 및 (B2) 혼합 사용 시, 각각의 상용성을 고려하여 배합하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 괴상중합의 경우, 그라프트 공중합체 수지(B1)와 방향족 비닐계 공중합체 수지(B2)를 별도로 제조하지 않고, 일단계 반응 공정만으로 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(B)를 제조할 수 있으나, 어느 경우에도 최종 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(B) 성분 중에서 고무(고무질 중합체) 함량은 약 5 내지 약 50 중량%인 것이 바람직하다. 또한, 상기 고무를 입자 크기는 Z-평균으로 약 0.05 내지 약 6.0 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 내충격성 등의 물성이 우수하다.

[46]

[47] (B1) 그라프트 공중합체 수지

[48] 상기 그라프트 공중합체 수지(B1)는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 그라프트 공중합시켜 얻을 수 있으며, 필요에 따라, 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체를 더욱 포함시킬 수 있다.

[49] 상기 고무질 중합체의 구체적인 예로는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔) 등의 디엔계 고무 및 상기 디엔계 고무에 수소

첨가한 포화고무, 이소프렌고무, 폴리부틸아크릴산 등의 아크릴계 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔단량체 삼원공중합체(EPDM) 등을 예시할 수 있다. 이 중, 디엔계 고무가 바람직하며, 부타디엔계 고무가 더욱 바람직하다. 상기 고무질 중합체의 함량은 그래프트 공중합체 수지(B1) 전체 중량 중 약 5 내지 약 65 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 60 중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 50 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다. 상기 고무질 중합체(고무 입자)의 평균 입자 크기(Z-평균)는 약 0.05 내지 약 6 μm , 바람직하게는 약 0.15 내지 약 4 μm , 더욱 바람직하게는 약 0.25 내지 약 3.5 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 충격강도 및 외관이 우수하다.

[50] 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 고무질 공중합체에 그래프트 공중합될 수 있는 것으로서, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 파라 t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 중, 스티렌이 바람직하다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 그래프트 공중합체 수지(B1) 전체 중량 중, 약 15 내지 약 94 중량%, 바람직하게는 약 20 내지 약 80 중량%, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 약 60 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.

[51] 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는 예를 들면, 아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐계 화합물, 에타크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 불포화 니트릴계 화합물 등을 사용할 수 있으며, 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 함량은 그래프트 공중합체 수지(B1) 전체 중량 중 약 1 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 45 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 30 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.

[52] 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체의 함량은 그래프트 공중합체 수지(B1) 전체 중량 중 약 0 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하없이, 가공성 및 내열성을 부여할 수 있다.

[53]

[54] (B2) 방향족 비닐계 공중합체 수지

[55] 본 발명에 사용되는 방향족 비닐계 공중합체 수지(B2)는 상기 그래프트 공중합체 수지(B1)의 성분 중 고무(고무질 중합체)를 제외한 단량체 혼합물을 사용하여 제조할 수 있으며, 단량체의 비율은 상용성 등에 따라 달라질 수

있다. 예를 들면, 상기 공중합 수지(B2)는 상기 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 공중합시켜 얻을 수 있다.

- [56] 상기 방향족 비닐계 단량체로는, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 파라 t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 중, 스티렌이 바람직하다.
- [57] 또한, 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는 예를 들면, 아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐계 화합물, 에타크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 불포화 니트릴계 화합물 등을 사용할 수 있으며, 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [58] 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지(B2)는 필요에 따라, 상기 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체를 더욱 포함할 수 있다. 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [59] 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지(B2)에 있어서, 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 방향족 비닐계 공중합체 수지(B2) 전체 중량 중 약 50 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 60 내지 약 90 중량%, 더욱 바람직하게는 약 70 내지 약 80 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.
- [60] 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 함량은 방향족 비닐계 공중합체 수지(B2) 전체 중량 중 약 5 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 40 중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 30 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.
- [61] 또한, 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체의 함량은 방향족 비닐계 공중합체 수지(B2) 전체 중량 중 약 0 내지 약 30 중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 20 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하없이, 가공성 및 내열성을 부여할 수 있다.
- [62] 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지(B2)의 중량평균분자량은 약 50,000 내지 약 500,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [63]
- [64] 본 발명에 사용되는 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(B)의 비한정적인 예로는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌고무-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 아크릴로니트릴-아크릴고무-스티렌 공중합체 수지(AAS 수지), 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 여기서, 상기 ABS 수지는 상기 그래프트 공중합체 수지(B1)로서, 중심부 부타디엔계 고무상 중합체에 방향족 비닐계 화합물인 스티렌 단량체와 불포화 니트릴계 화합물인 아크릴로니트릴 단량체가 그래프트된 공중합체(g-ABS)가 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지(B2)로서,

스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지(SAN 수지)에 분산된 것일 수 있다.

- [65] 또한, 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(B)에 있어서, 상기 그래프트 공중합체 수지(B1)의 함량은 약 10 내지 약 100 중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 90 중량%이고, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지(B2)의 함량은 약 0 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 85 중량%이다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.

- [66] 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(B)는 상기 폴리카보네이트 수지(A) 100 중량부에 대하여, 약 5 내지 약 30 중량부, 바람직하게는 약 10 내지 약 25 중량부, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 약 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(B)의 함량이 상기 폴리카보네이트 수지(A) 100 중량부에 대하여, 약 5 중량부 미만이면, 충격이 저하될 우려가 있고, 상기 폴리카보네이트 수지(A) 100 중량부에 대하여, 약 30 중량부를 초과하면, 난연성이 저하될 우려가 있다.

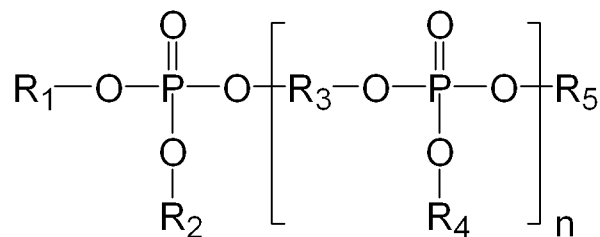
[67]

[68] (C) 방향족 인산에스테르계 화합물

- [69] 본 발명에 사용되는 방향족 인산에스테르계 화합물(C)로는 통상의 난연성 열가소성 수지 조성물에 사용되는 방향족 인산에스테르계 난연제를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 하기 화학식 2로 표시되는 방향족 인산에스테르계 화합물을 사용할 수 있다.

[70] [화학식 2]

[71]



- [72] 상기 화학식 2에서, R_1 , R_2 , R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소 원자, C6-C20(탄소수 6 내지 20)의 아릴기, 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴기이고, R_3 는 C6-C20의 아릴렌기 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴렌기로서, 레조시놀, 하이드로퀴논, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유도된 것이며, n 은 0 내지 4의 정수이다.

- [73] 상기 화학식 2로 표시되는 방향족 인산에스테르계 화합물의 비한정적인 예로는, n 이 0인 경우, 디페닐포스페이트 등의 디아릴포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리자이레닐포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4,6-트리메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트 등을 예시할 수 있고, n 이 1인 경우, 레조시놀 비스(디페닐)포스페이트, 레조시놀 비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 레조시놀

비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀

비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀

비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등을 예시할 수 있다. 상기 방향족 인산에스테르계 화합물은 단독 또는 2종 이상의 혼합물의 형태로 적용될 수 있다.

- [74] 상기 방향족 인산에스테르 화합물(C)은 상기 폴리카보네이트 수지(A) 100 중량부에 대하여, 약 10 내지 약 30 중량부, 바람직하게는 약 15 내지 약 25 중량부로 포함될 수 있다. 상기 방향족 인산에스테르계 화합물(C)의 함량이 폴리카보네이트 수지(A) 100 중량부에 대하여, 약 10 중량부 미만이면, 난연성이 저하될 우려가 있고, 약 30 중량부를 초과하면, 강성이 저하될 우려가 있다.

[75]

- [76] (D) 할로이사이트 튜브(Halloysite tube)

- [77] 본 발명에 사용되는 할로이사이트 튜브(D)는 난연제로서 상기 방향족 인산에스테르계 화합물(C), 및 충전제(E)를 사용하는 열가소성 수지 조성물에 충격 보강제로서 사용되며, 굴곡탄성률 등의 강성의 저하 없이, 난연성을 향상시킬 수 있도록 하는 것이다. 상기 할로이사이트 튜브(D)는 미네랄(minerals) 중에서 카올린(kaolin)계열의 알루미늄실리케이트이며, 튜브(tube) 형태로 형성되어 있는 것이다. 상기 할로이사이트 튜브(D)는 폴리머 매트릭스(polymer matrix)에서 분산성을 확보할 수 있고, 중앙이 비워져 있는 나노튜브(nanotube)의 형태로 존재한다.

- [78] 상기 할로이사이트 튜브(D)의 직경은 약 1 내지 약 500 nm, 바람직하게는 약 300 내지 약 500 nm일 수 있고, 길이는 약 100 내지 약 40,000 nm, 바람직하게는 약 500 내지 약 40,000 nm일 수 있다. 상기 범위에서 강성을 향상시킬 수 있다.

- [79] 상기 할로이사이트 튜브(D)은 상기 폴리카보네이트 수지(A) 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 5 중량부, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 4 중량부로 포함될 수 있다. 상기 할로이사이트 튜브(D)의 함량이 폴리카보네이트 수지(A) 100 중량부에 대하여, 약 0.1 중량부 미만이면, 난연성이 저하될 우려가 있고, 약 5 중량부를 초과하면, 내충격성이 저하될 우려가 있다.

- [80] 구체예에서, 상기 방향족 인산에스테르계 화합물(C) 및 상기 할로이사이트 튜브(D)의 함량비((C):(D), 중량비)는 약 5 : 약 1 내지 약 150 : 약 1일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 조성물의 굴곡탄성률의 저하 없이, 난연성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[81]

- [82] (E) 충전제

- [83] 본 발명에 사용되는 충전제(E)는 난연성 열가소성 수지 조성물의 기계적 특성, 내열성 및 치수안정성 등을 증가시키기 위하여 첨가된다. 상기 충전제(E)로는 구형, 판상형, 원통형, 침상형 등의 다양한 입자 형태를 갖는 통상적인 유기 및/또는 무기 충전제를 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, 탄소섬유,

유리섬유, 유리비드, 유리플레이크, 카본블랙, 활석, 클레이, 카올린, 탈크, 마이카, 탄산칼슘 및 이의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 바람직하게는 유리섬유, 탈크 또는 활석을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 유리섬유 또는 탈크를 사용할 수 있다. 또한, 상기 충전제(E)는 가장 긴 길이(장경)가 약 5 내지 약 20 μm 인 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[84] 상기 충전제(E)는 상기 폴리카보네이트 수지(A) 100 중량부에 대하여, 약 5 내지 약 50 중량부, 바람직하게는 약 10 내지 약 40 중량부, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 약 30 중량부로 포함될 수 있다. 상기 충전제(E)의 함량이 폴리카보네이트 수지(A) 100 중량부에 대하여, 약 5 중량부 미만이면, 기계적 특성, 내열성 및 치수안정성 등이 저하될 우려가 있고, 약 50 중량부를 초과하면, 충격이 저하될 우려가 있다.

[85]

[86] 본 발명에 따른 난연성 열가소성 수지 조성물은 상기의 구성 성분 외에도 각각의 용도에 따라 자외선 안정제, 형광증백제, 활제, 이형제, 대전방지제, 안정제, 보강제, 안료 또는 염료 등의 착색제, 이들의 혼합물 등과 같은 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 첨가제는 상기 폴리카보네이트 수지(A) 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 10 중량부 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[87] 상기 자외선 안정제는 UV 조사에 따른 수지 조성물의 색상 변화 및 광반사성 저하를 억제하는 역할을 하는 것으로, 벤조트리아졸계, 벤조페논계, 트리아진계 등의 화합물이 사용될 수 있다.

[88] 상기 형광증백제는 폴리카보네이트 수지 조성물의 광반사율을 향상시키는 역할을 하는 것으로, 4-(벤조옥사졸-2-일)-4'-(5-메틸벤조옥사졸-2-일)스틸벤 또는 4,4'-비스(벤조옥사졸-2-일)스틸벤 등과 같은 스틸벤-비스벤조옥사졸 유도체가 사용될 수 있다.

[89] 상기 이형제로는 불소 함유 중합체, 실리콘 오일, 스테아릴산의 금속염, 몬탄산의 금속염, 몬탄산 에스테르 왁스 또는 폴리에틸렌 왁스가 사용될 수 있다.

[90]

[91] 본 발명에 따른 난연성 열가소성 수지 조성물은, 굴곡탄성률 등의 강성의 저하 없이, 난연성을 향상시킬 수 있는 것으로서, 두께 1.2 mm의 시편을 제조하여, UL-94 vertical test 방법으로 측정한 난연도가 V-0 이상이고, 두께 6.4 mm의 시편을 제조하여, ASTM D790에 의거하여 측정한 굴곡탄성률이 약 35,000 내지 약 45,000 kgf/cm², 바람직하게는 약 37,000 내지 약 45,000 kgf/cm²일 수 있다.

[92]

[93] 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 상기 구성성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후에, 압출기 내에서 용융 압출하고 펠렛 형태로 제조할 수 있다. 상기 제조된 펠렛은 사출성형, 압출성형, 진공성형, 캐스팅성형 등의 다양한

성형방법을 통해 다양한 성형품으로 제조될 수 있다.

[94]

[95] 본 발명의 다른 관점은 상기 열가소성 수지 조성물을 성형한 성형품을 제공한다. 상기 성형품은 강성, 난연성 등이 모두 우수하여 전기전자 제품의 부품, 외장재, 자동차 부품, 잡화, 구조재 등에 광범위하게 적용 가능하다.

[96]

발명의 실시를 위한 형태

[97] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[98]

[99] 실시예

[100] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다:

[101] (A) 폴리카보네이트 수지

[102] 중량평균분자량(Mw)이 25,000 g/mol인 비스페놀-A형의 폴리카보네이트를 사용하였다.

[103]

[104] (B) 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지

[105] 하기 (B-1) 스티렌계 그라프트 공중합체 수지 40 중량%와 (B-2) 스티렌 함유 공중합체 수지 60 중량%를 혼련하여 제조한 수지를 사용하였다.

[106] (B-1) 스티렌계 그라프트 공중합체 수지(ABS 그라프트 공중합체 수지)

[107] 부타디엔 고무 라텍스를 고형분 기준으로 50 중량부를 반응기에 투입한 후, 스티렌 36 중량부, 아크릴로니트릴 14 중량부와 탈이온수 150 중량부를 첨가하고, 전체 고형분에 대하여, 올레인산칼륨 1.0 중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.4 중량부, 머캅탄계 연쇄이동제 0.2 중량부, 포도당 0.4 중량부, 황산철 수화물 0.01 중량부, 피로포스페이트 나트륨염 0.3 중량부를 투입하고, 5시간 동안 75°C에서 반응시켜 그라프트 공중합체 수지 라텍스를 제조하였다. 제조된 수지 라텍스에 황산을 상기 수지 라텍스의 고형분에 대하여 0.4 중량부 투입하여 수지 라텍스를 응고시킴으로써, 분말 형태의 스티렌계 그라프트 공중합체 수지를 제조하였다.

[108] (B-2) 스티렌 함유 공중합체 수지(SAN 공중합체 수지)

[109] 반응기에 스티렌 72 중량부, 아크릴로니트릴 28 중량부, 탈이온수 120 중량부, 아조비스이소부티로니트릴 0.2 중량부, 트리칼슘포스페이트 0.4 중량부, 및 머캅탄계 연쇄이동제 0.2 중량부를 투입하고, 실온에서 80°C까지 90분 동안 승온시킨 후, 이 온도에서 240분을 유지하여, 아크릴로니트릴 함량 25 중량%의 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지(SAN)을 제조하였다. 이를 수세, 탈수, 및 건조하여 분말 상태의 스티렌 함유 공중합체 수지를 제조하였다. 상기 스티렌

함유 공중합체 수지의 중량평균분자량은 180,000 내지 200,000 g/mol이었다.

[110]

[111] (C) 방향족 인산에스테르계 화합물: 디아릴포스페이트(제품명: PX-200, 제조사: DAIHACHI사)를 사용하였다.

[112]

[113] (D) 충격보강제

[114] (D-1) 할로이사이트 나노튜브: Applied mineral사의 Dragonite XR을 사용하였다.

[115] (D-2) 폴리디메틸실록산 고무 혼합체: 미치비시 레이온 화학(Mitsubishi Rayon chemical)사의 Metablene S-2001을 사용하였다.

[116]

[117] (E) 충전제

[118] 탈크(제품명: UPN HS-T 0.5 제조사: HAYASHI사)를 사용하였다.

[119]

[120] 실시예 1~3 및 비교예 1~10

[121] 하기 표 1의 함량에 따라, 각 구성 성분을 첨가하고 240 내지 280°C로 가열된 이축 용융압출기 내에서 용융 및 혼련시켜 칩 상태의 수지 조성물을 제조하였다. 이와 같이 얻어진 칩을 80°C의 온도에서 5 시간 이상 건조시킨 다음, 240 내지 280°C로 가열된 스크류식 사출기를 이용하여 난연성 측정용 시편과 기계적 특성 평가용 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대해 하기 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[122]

[123] 물성 측정 방법

[124] (1) 난연도: 두께 1.5 mm 및 1.2 mm의 시편을 제조하여, UL-94 vertical test 방법으로 측정하였다.

[125] (2) Vicat 연화온도(VST): ASTM D1525에 의거, 5 kgf 하중에서 측정하였다(단위: °C).

[126] (3) 아이조드 충격강도: ASTM D256에 의거 두께 3.2 mm의 아이조드 시편에 노치(Notch)를 만들어 측정하였다(단위: kgf · cm/cm).

[127] (4) 굴곡탄성률: 두께 6.4 mm의 시편을 제조하여, ASTM D790에 의거 측정하였다(단위: kgf/cm²).

[128]

[129] 표 1

[Table 1]

	실시예			비교예									
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	15	15	20	-	50	15	15	15	15	15	15	15	15
(C)	20	20	20	20	20	5	40	20	20	20	20	20	20
(D-1)	2	3	2	2	2	2	2	-	10	2	2	-	0.05
(D-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
(E)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	-	100	20	20
난연도(1.5mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	Fail	Fail	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
난연도(1.2mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	Fail	Fail	V-0	Fail	V-1	Fail	V-0	V-1	V-1
VST	95	95	93	105	85	110	80	94	90	80	97	95	90
충격강도	11	12	15	3	19	20	3	9	4	25	3	10	4
굴곡탄성률	39,000	41,000	38,000	42,500	38,000	36,000	40,000	39,500	40,000	24,000	45,000	33,000	36,000

[130] 함량 단위: 중량부

[131]

[132] 상기 표 1의 결과로부터, 본 발명에 따른 실시예 1~3의 난연성 열가소성 수지 조성물은 강성(굴곡탄성률)을 저하시키지 않으면서, 충격강도 및 난연성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

[133] 반면, 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(B)를 사용하지 않은 비교예 1은 충격강도가 저하되었고, 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(B)를 과량 사용한 비교예 2는 난연성 및 내열성(VST)이 저하되었으며, 방향족 인산에스테르계 화합물(C)을 소량 사용한 비교예 3은 난연성이 저하되었고, 방향족 인산에스테르계 화합물(C)을 과량 사용한 비교예 4는 충격강도 및 내열성(VST)이 저하되었음을 알 수 있다. 또한, 비교예 5로부터, 할로이사이트 튜브(D-1) 등의 충격보강제(D)를 사용하지 않을 경우, 난연성, 및 충격강도 저하됨을 알 수 있고, 할로이사이트 튜브(D-1)를 과량 또는 소량 사용 시, 오히려 충격강도가 저하됨을 비교예 6 및 10으로부터 알 수 있다. 또한, 비교예 7로부터, 충전제(E)를 사용하지 않을 경우, 난연도, 내열성 및 굴곡탄성률이 저하됨을 알 수 있고, 비교예 8로부터, 충전제(E)를 과량 사용할 경우, 충격강도가 저하됨을

알 수 있다. 특히, 비교예 9로부터, 충격보강제(D)로서 본 발명의 할로이사이트 튜브(D-1)가 아닌 폴리디메틸실록산 고무 혼합체(D-2)를 사용할 경우, 난연성 및 굴곡탄성률이 저하됨을 확인할 수 있었다.

[134]

[135] 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]

(A) 폴리카보네이트 수지 약 100 중량부;
 (B) 고무 변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 5 내지 약 30 중량부;
 (C) 방향족 인산에스테르계 화합물 약 10 내지 약 30 중량부;
 (D) 할로이사이트 튜브 약 0.1 내지 약 5 중량부; 및
 (E) 충전제 약 5 내지 약 50 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

[청구항 2]

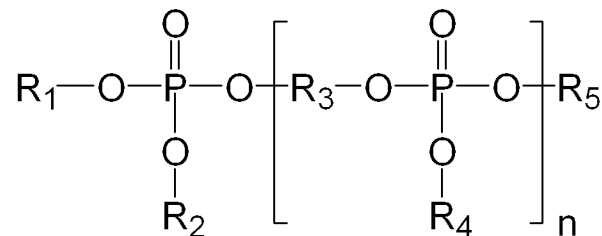
제1항에 있어서, 상기 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 수지(B)는 (B1) 고무질 중합체 약 5 내지 약 65 중량%, 방향족 비닐계 단량체 약 15 내지 약 94 중량%, 및 시안화비닐계 화합물 약 1 내지 약 50 중량%를 포함하는 그래프트 공중합체 수지 약 10 내지 약 100 중량%; 및 (B2) 방향족 비닐계 단량체 약 50 내지 약 95 중량%, 및 시안화비닐계 화합물 약 5 내지 약 50 중량%를 포함하는 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 0 내지 약 90 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합 수지(B)는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌고무-스티렌 공중합체 수지(AES 수지) 및 아크릴로니트릴-아크릴고무-스티렌 공중합체 수지(AAS 수지) 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

[청구항 4]

제1항에 있어서, 방향족 인산에스테르계 화합물(C)은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물:
 [화학식 2]



상기 화학식 2에서, R₁, R₂, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소 원자, C₆-C₂₀의 아릴기, 또는 C₁-C₁₀의 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기이고, R₃는 C₆-C₂₀의 아릴렌기 또는 C₁-C₁₀의 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아릴렌기이며, n은 0 내지 4의 정수이다.

[청구항 5]

제1항에 있어서, 상기 할로이사이트 튜브(D)는 직경이 약 1 내지 약 500 nm이고, 길이가 약 100 내지 약 40,000 nm인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 충전제(E)는 탄소섬유, 유리섬유, 유리비드, 유리플레이크, 카본블랙, 활석, 클레이, 카올린, 탈크, 마이카, 및 탄산칼슘 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 방향족 인산에스테르계 화합물(C) 및 상기 할로이사이트 튜브(D)의 함량비((C):(D), 중량비)는 약 5 : 약 1 내지 약 150 : 약 1이고, 상기 할로이사이트 튜브(D) 및 상기 충전제(E)의 함량비((D):(E), 중량비)는 약 1 : 약 5 내지 약 1 : 약 250인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 자외선 안정제, 형광증백제, 활제, 이형제, 대전방지제, 안정제, 보강제, 안료, 및 염료 중 1종 이상을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 UL-94 vertical test 방법으로 측정한 난연도가 V-0 이상이고, ASTM D790에 의거하여 측정한 굴곡탄성률이 약 35,000 내지 약 45,000 kgf/cm²이며, ASTM D256에 의거하여 측정한 아이조드 충격강도가 약 10 내지 약 16 kgf · cm/cm인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 난연성 열가소성 수지 조성물로부터 형성된 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/003783**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 69/00(2006.01)i, C08L 5/04(2006.01)i, C08K 5/523(2006.01)i, C08J 5/00(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; C08L 23/12; C08K 5/5353; C08L 25/08; C08K 5/521; C08L 67/04; C08L 5/04; C08K 5/523; C08J 5/00

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: flame retardant thermoplastic resin composition, polycarbonate resin, rubber modified aromatic vinyl-based copolymer resin, aromatic phosphoric acid ester compound, halloysite tube, filler

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1996-0014248 A (LG CHEM CORP.) 22 May 1996 See claims 1-3, 5-7.	1-10
A	KR 10-2011-0077473 A (CHEIL INDUSTRIES INC) 07 July 2011 See claims 1-2, 5-9, 11.	1-10
A	KR 10-2012-0116995 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 23 October 2012 See claims 1-2, 7-8, 15; paragraph [0169].	1-10
A	EP 2013282 B1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 20 January 2010 See claims 1, 3; paragraph [0245].	1-10
A	KR 10-2004-0029293 A (TEIJIN KASEI K.K.) 06 April 2004 See claims 1, 4, 8-9, 26; page 6.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 JULY 2013 (19.07.2013)

Date of mailing of the international search report

22 JULY 2013 (22.07.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/003783

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1996-0014248 A	22/05/1996	NONE	
KR 10-2011-0077473 A	07/07/2011	NONE	
KR 10-2012-0116995 A	23/10/2012	EP 2524945 A1	21/11/2012
		JP 4962662 B2	06/04/2012
		US 2012-0329920 A1	27/12/2012
		US 8440748 B2	14/05/2013
		WO 2012-043219 A1	05/04/2012
EP 2013282 B1	20/01/2010	AT 455818 T	15/02/2010
		CN 101466784 A	24/06/2009
		DE 602006011962 D1	11/03/2010
		EP 2013282 A1	14/01/2009
		ES 2339478 T3	20/05/2010
		JP 2009-534499 A	24/09/2009
		WO 2007-120147 A1	25/10/2007
KR 10-2004-0029293 A	06/04/2004	CN 1206278 C0	15/06/2005
		CN 1473176 A	04/02/2004
		EP 1443080 A1	04/08/2004
		EP 1443080 B1	15/07/2009
		JP 2003-105189 A	09/04/2003
		JP 2003-335952 A	28/11/2003
		JP 2003-335953 A	28/11/2003
		JP 2004-042595 A	12/02/2004
		JP 3976616 B2	19/09/2007
		JP 3976617 B2	19/09/2007
		JP 3986888 B2	03/10/2007
		TW 593538 A	21/06/2004
		US 7098263 B2	29/08/2006
		WO 03-010235 A1	06/02/2003

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 69/00(2006.01)i, C08L 5/04(2006.01)i, C08K 5/523(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 69/00; C08L 23/12; C08K 5/5353; C08L 25/08; C08K 5/521; C08L 67/04; C08L 5/04; C08K 5/523; C08J 5/00

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: 난연성 열가소성 수지 조성물, 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 방향족 비닐계 공중합체 수지, 방향족 인산에스테르계 화합물, 할로이사이트 튜브, 충전제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1996-0014248 A (주식회사 엘지화학) 1996.05.22 청구항 1-3, 5-7 참조.	1-10
A	KR 10-2011-0077473 A (제일모직주식회사) 2011.07.07 청구항 1-2, 5-9, 11 참조.	1-10
A	KR 10-2012-0116995 A (도레이 카부시카가이샤) 2012.10.23 청구항 1-2, 7-8, 15; 단락 [0169] 참조.	1-10
A	EP 2013282 B1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 2010.01.20 청구항 1, 3; 단락 [0245] 참조.	1-10
A	KR 10-2004-0029293 A (데이진 가세이 가부시카가이샤) 2004.04.06 청구항 1, 4, 8-9, 26; 페이지 6 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 07월 19일 (19.07.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 07월 22일 (22.07.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-8647



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1996-0014248 A	1996/05/22	없음	
KR 10-2011-0077473 A	2011/07/07	없음	
KR 10-2012-0116995 A	2012/10/23	EP 2524945 A1 JP 4962662 B2 US 2012-0329920 A1 US 8440748 B2 WO 2012-043219 A1	2012/11/21 2012/04/06 2012/12/27 2013/05/14 2012/04/05
EP 2013282 B1	2010/01/20	AT 455818 T CN 101466784 A DE 602006011962 D1 EP 2013282 A1 ES 2339478 T3 JP 2009-534499 A WO 2007-120147 A1	2010/02/15 2009/06/24 2010/03/11 2009/01/14 2010/05/20 2009/09/24 2007/10/25
KR 10-2004-0029293 A	2004/04/06	CN 1206278 C0 CN 1473176 A EP 1443080 A1 EP 1443080 B1 JP 2003-105189 A JP 2003-335952 A JP 2003-335953 A JP 2004-042595 A JP 3976616 B2 JP 3976617 B2 JP 3986888 B2 TW 593538 A US 7098263 B2 WO 03-010235 A1	2005/06/15 2004/02/04 2004/08/04 2009/07/15 2003/04/09 2003/11/28 2003/11/28 2004/02/12 2007/09/19 2007/09/19 2007/10/03 2004/06/21 2006/08/29 2003/02/06