

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2022 년 12 월 8 일 (08.12.2022) WIPO | PCT

WO 2022/255659 A1

(51) 국제특허분류:

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

럽 (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).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2022/006390

(22) 국제출원일:

2022 년 5 월 4 일 (04.05.2022)

공개:

(25) 출원언어:

한국어

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0069846 2021 년 5 월 31 일 (31.05.2021) KR

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

(72) 발명자: 이민수 (LEE, Min Soo); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 박찬무 (PARK, Chan Moo); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 서영득 (SEO, Yeong Deuk); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 이상화 (LEE, Sang Hwa); 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, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT MANUFACTURED THEREFROM

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

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition of the present invention comprises: approximately 100 parts by weight of a polyester resin; approximately 7-25 parts by weight of a polycarbonate resin; approximately 30-110 parts by weight of a flat glass fiber; approximately 3-13 parts by weight of an epoxy-modified olefin-based polymer; and approximately 0.2-10 parts by weight of a maleic anhydride-modified polyolefin, wherein the weight ratio of the epoxy-modified olefin-based polymer and the maleic anhydride-modified polyolefin is approximately 1 : 0.1 to 1 : 1. The thermoplastic resin composition has excellent metal bonding property, impact resistance, stiffness, heat stability, balance of physical properties thereof, and the like.

(57) 요약서: 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 폴리에스테르 수지 약 100 중량부; 폴리카보네이트 수지 약 7 내지 약 25 중량부; 평판형 유리 섬유 약 30 내지 약 110 중량부; 에폭시 변성 올레핀계 중합체 약 3 내지 약 13 중량부; 및 말레산 무수물 변성 폴리올레핀 약 0.2 내지 약 10 중량부;를 포함하며, 상기 에폭시 변성 올레핀계 중합체 및 상기 말레산 무수물 변성 폴리올레핀의 중량비는 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 1 인 것을 특징으로 한다. 상기 열가소성 수지 조성물은 금속 접합성, 내충격성, 강성, 열안정성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수하다.

WO 2022/255659 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 금속 접합성, 내충격성, 강성, 열안정성, 이들의 물성 발란스 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 엔지니어링 플라스틱으로서, 폴리에스테르 수지, 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지의 블렌드(blend) 등은 각각 유용한 특성을 나타내어, 전기 전자 제품의 내외장재를 포함한 다양한 분야에 적용되고 있다. 다만, 폴리에스테르 수지는 결정화 속도가 느리고, 기계적 강도가 낮으며, 내충격성이 떨어진다는 문제점이 있다.
- [4] 이를 해결하기 위하여, 폴리에스테르 수지에 무기 필러 등의 첨가제를 혼합하여 내충격성, 강성 등의 기계적 물성을 향상시키려는 시도를 많이 하였다. 예를 들면, 유리 섬유 등의 무기 필러로 강화된 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 소재의 경우, 자동차 부품 등의 용도로 사용되고 있다. 다만, 이러한 소재도 내충격성, 강성 등의 향상에 한계가 있으며, 금속 접합성 등을 저하시키는 문제가 있다.
- [5] 따라서, 금속 접합성, 내충격성, 강성, 열안정성, 이들의 물성 발란스 등이 우수한 열가소성 수지 조성물의 개발이 필요한 실정이다.
- [6] 본 발명의 배경기술은 대한민국 등록특허 10-0709878호 등에 개시되어 있다.
- [7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 금속 접합성, 내충격성, 강성, 열안정성, 이들의 물성 발란스 등이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 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] 1. 본 발명의 하나의 관점은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 열가소성 수지 조성물은 폴리에스테르 수지 약 100 중량부; 폴리카보네이트

수지 약 7 내지 약 25 중량부; 평판형 유리 섬유 약 30 내지 약 110 중량부; 에폭시 변성 올레핀계 중합체 약 3 내지 약 13 중량부; 및 말레산 무수물 변성 폴리올레핀 약 0.2 내지 약 10 중량부;를 포함하며, 상기 에폭시 변성 올레핀계 중합체 및 상기 말레산 무수물 변성 폴리올레핀의 중량비는 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 1인 것을 특징으로 한다.

- [13] 2. 상기 1 구체에에서, 상기 폴리에스테르 수지는 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [14] 3. 상기 1 또는 2 구체에에서, 상기 평판형 유리 섬유는 직사각형 또는 타원형의 단면을 가지며, 단면의 종횡비(단면의 장경/단면의 단경)가 약 1.5 내지 약 10이고, 단경이 약 2 내지 약 10 μm 일 수 있다.
- [15] 4. 상기 1 내지 3 구체에에서, 상기 에폭시 변성 올레핀계 중합체는 글리시딜 (메타)아크릴레이트 변성 폴리에틸렌, 글리시딜 (메타)아크릴레이트 변성 에틸렌-부틸 아크릴레이트 공중합체 및 글리시딜 (메타)아크릴레이트 변성 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [16] 5. 상기 1 내지 4 구체에에서, 상기 말레산 무수물 변성 폴리올레핀은 말레산 무수물 변성 폴리프로필렌, 말레산 무수물 변성 폴리에틸렌 및 말레산 무수물 변성 폴리부틸렌 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [17] 6. 상기 1 내지 5 구체에에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ISO 19095에 의거하여 측정한 알루미늄계 금속 시편에 대한 금속 접합력이 약 35 내지 약 50 MPa일 수 있다.
- [18] 7. 상기 1 내지 6 구체에에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 듀폰 드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여 500 g 무게의 추(dart)를 사용하여 측정한 2 mm 두께 시편의 크랙(crack) 발생 낙하 높이가 약 76 내지 약 120 cm일 수 있고, ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/8" 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 12.5 내지 약 20 kgf·cm/cm일 수 있다.
- [19] 8. 상기 1 내지 7 구체에에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D790에 의거하여, 두께 1/4" 시편을 사용하여 2.8 mm/min의 속도로 측정한 굴곡탄성률이 약 80,000 내지 약 140,000 kgf/cm²일 수 있다.
- [20] 9. 상기 1 내지 8 구체에에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 1에 따라 산출한 인장강도 유지율이 약 80% 이상일 수 있다:
- [21] [식 1]
- [22] 인장강도 유지율(%) = $TS_1 / TS_0 \times 100$
- [23] 상기 식 1에서, TS_0 는 ASTM D638에 따라 측정한 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS_1 은 상기 시편을 310°C 오븐에 넣고 3분 동안 유지한 후, ASTM D638에 따라 측정한 인장강도이다.
- [24] 10. 본 발명의 다른 관점은 성형품에 관한 것이다. 상기 성형품은 상기 1 내지 9 중 어느 하나에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 한다.

- [25] 11. 본 발명의 다른 관점은 복합재에 관한 것이다. 상기 복합재는 상기 10의 성형품으로 플라스틱 부재; 및 상기 플라스틱 부재에 접하는 금속 부재;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [26] 12. 상기 11 구체예에서, 상기 플라스틱 부재와 상기 금속 부재는 접착제 개재 없이 직접 접하는 것일 수 있다.
- [27] 13. 상기 11 또는 12 구체예에서, 상기 금속 부재는 알루미늄, 티타늄, 철, 아연 중 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [28] 14. 상기 11 내지 13 구체예에서, 상기 금속 부재는 알루미늄을 포함하고, ISO 19095에 의거하여 측정한 상기 금속 부재에 대한 상기 플라스틱 부재의 금속 접합력이 약 35 내지 약 50 MPa일 수 있다.
- [29] 15. 상기 11 내지 14 구체예에서, 상기 플라스틱 부재는 듀폰 드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여 500 g 무게의 추(dart)를 사용하여 측정한 2 mm 두께 시편의 크랙(crack) 발생 낙하 높이가 약 76 내지 약 120 cm일 수 있고, ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/8" 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 12.5 내지 약 20 kgf-cm/cm일 수 있고, ASTM D790에 의거하여, 2.8 mm/min의 속도로 측정한 두께 1/4" 시편의 굴곡탄성률이 약 80,000 내지 약 140,000 kgf/cm²일 수 있으며, 하기 식 1에 따라 산출한 인장강도 유지율이 약 80% 이상일 수 있다:

[30] [식 1]

[31]
$$\text{인장강도 유지율}(\%) = TS_1 / TS_0 \times 100$$

[32] 상기 식 1에서, TS_0 는 ASTM D638에 따라 측정한 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS_1 은 상기 시편을 310°C 오븐에 넣고 3분 동안 유지한 후, ASTM D638에 따라 측정한 인장강도이다.

[33]

발명의 효과

[34] 본 발명은 금속 접합성, 내충격성, 강성, 열안정성, 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) 폴리에스테르 수지; (B) 폴리카보네이트 수지; (C) 평판형 유리 섬유; (D) 에폭시 변성 올레핀계 중합체; 및 (E) 말레산 무수물 변성 올레핀계 중합체;를 포함한다.

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

[39]

[40] (A) 폴리에스테르 수지

[41] 본 발명의 폴리에스테르 수지로는 통상의 열가소성 수지 조성물에 사용되는

폴리에스테르 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 폴리에스테르 수지는 디카르복실산 성분으로서, 테레프탈산(terephthalic acid, TPA), 이소프탈산(isophthalic acid, IPA), 1,2-나프탈렌 디카르복실산, 1,4-나프탈렌 디카르복실산, 1,5-나프탈렌 디카르복실산, 1,6-나프탈렌 디카르복실산, 1,7-나프탈렌 디카르복실산, 1,8-나프탈렌 디카르복실산, 2,3-나프탈렌 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 2,7-나프탈렌 디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 디메틸 테레프탈레이트(dimethyl terephthalate, DMT), 디메틸 이소프탈레이트(dimethyl isophthalate), 디메틸-1,2-나프탈레이트, 디메틸-1,5-나프탈레이트, 디메틸-1,7-나프탈레이트, 디메틸-1,7-나프탈레이트, 디메틸-1,8-나프탈레이트, 디메틸-2,3-나프탈레이트, 디메틸-2,6-나프탈레이트, 디메틸-2,7-나프탈레이트 등의 방향족 디카르복실레이트(aromatic dicarboxylate) 등과 디올 성분으로서, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 환형 알킬렌 디올 등을 중축합하여 얻을 수 있다.

- [42] 구체예에서, 상기 폴리에스테르 수지는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(PTT), 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트(PCT), 이들의 조합 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 폴리에스테르 수지는 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트, 이들의 조합 등을 포함할 수 있다.
- [43] 구체예에서, 본 발명의 폴리에스테르 수지는 ASTM D2857에 따라 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 약 0.5 내지 약 1.5 dl/g, 예를 들면, 약 0.7 내지 약 1.3 dl/g일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 기계적 물성 등이 우수할 수 있다.

[44]

[45] (B) 폴리카보네이트 수지

- [46] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리카보네이트 수지는 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 통상의 열가소성 수지 조성물에 사용되는 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면, 디페놀류(방향족 디올 화합물)를 포스젠, 할로젠 포르메이트, 탄산 디에스테르 등의 전구체와 반응시킴으로써 제조되는 방향족 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다.

- [47] 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-A
 라고 불리는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.

- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 상기 폴리에스테르 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 7 내지 약 25 중량부, 예를 들면 약 10 내지 약 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 폴리카보네이트 수지의 함량이 상기 폴리에스테르 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 7 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 금속 접합성, 내충격성, 외관 특성 등이 저하될 우려가 있고, 약 25 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 금속 접합성, 강성 등이 저하될 우려가 있다.
- [52]
- [53] (C) 평판형 유리 섬유
- [54] 본 발명의 일 구체예에 따른 평판형 유리 섬유는 에폭시 변성 올레핀계 중합체 및 말레산 무수물 변성 폴리올레핀과 함께 사용되어, 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 강성, 내충격성, 금속 접합성 등을 향상시킬 수 있는 것이다.
- [55] 구체예에서, 상기 평판형 유리 섬유는 직사각형 또는 타원형의 단면을 가지며, SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 측정한 단면의 종횡비(단면의 장경/단면의 단경)가 약 1.5 내지 약 10이고, 단경이 약 2 내지 약 10 μm 일 수 있고, 가공 전 길이가 약 2 내지 약 20 mm일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 강성, 가공성 등이 향상될 수 있다.
- [56] 구체예에서, 상기 평판형 유리 섬유는 통상의 표면 처리제로 처리된 것일 수 있다.

- [57] 구체예에서, 상기 평판형 유리 섬유는 상기 폴리에스테르 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 30 내지 약 110 중량부, 예를 들면 약 50 내지 약 100 중량부로 포함될 수 있다. 상기 평판형 유리 섬유의 함량이 상기 폴리에스테르 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 30 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 강성, 열안정성 등이 저하될 우려가 있고, 약 110 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 금속 접합성, 내충격성, 외관 특성 등이 저하될 우려가 있다.
- [58]
- [59] (D) 에폭시 변성 올레핀계 중합체
- [60] 본 발명의 일 구체예에 따른 에폭시 변성 올레핀계 중합체는 평판형 유리 섬유 및 말레산 무수물 변성 폴리올레핀과 함께 적용되어, 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 금속 접합성, 내충격성, 강성, 열안정성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 반응성 기능기인 에폭시 화합물을 올레핀계 중합체(올레핀 단독중합체, 올레핀 공중합체, 알킬렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체 등)에 중합한 것을 사용할 수 있다.
- [61] 구체예에서, 상기 에폭시 화합물로는 글리시딜 (메타)아크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르, 2-메틸알릴 글리시딜 에테르, 이들의 혼합물 등을 포함할 수 있다.
- [62] 구체예에서, 상기 올레핀계 중합체는 알킬렌 단량체의 단독중합체, 알킬렌 단량체의 공중합체 및/또는 알킬렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체일 수 있고, 상기 알킬렌 단량체로는 탄소수 2 내지 10의 알킬렌을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 옥텐 등을 사용할 수 있다.
- [63] 구체예에서, 상기 에폭시 변성 올레핀계 중합체는 글리시딜 (메타)아크릴레이트 변성 폴리에틸렌, 글리시딜 (메타)아크릴레이트 변성 에틸렌-부틸 아크릴레이트 공중합체, 글리시딜 (메타)아크릴레이트 변성 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체, 이들의 조합 등을 포함할 수 있다.
- [64] 구체예에서, 상기 에폭시 변성 올레핀계 중합체는 ASTM D1238에 의거하여, 190°C, 2.16 kg 하중 조건에서 측정된 유동흐름지수(Melt-flow index)가 약 1 내지 약 50 g/10분, 예를 들면 약 2 내지 약 25 g/10분일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 등이 우수할 수 있다.
- [65] 구체예에서, 상기 에폭시 변성 올레핀계 중합체는 상기 폴리에스테르 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 3 내지 약 13 중량부, 예를 들면 약 4 내지 약 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 에폭시 변성 올레핀계 중합체의 함량이 상기 폴리에스테르 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 3 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 열안정성 등이 저하될 우려가 있고, 약 13 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 금속 접합성 등이 저하될 우려가 있다.
- [66] 구체예에서, 상기 평판형 유리 섬유 및 상기 에폭시 변성 올레핀계 중합체의

중량비(C:D)는 약 1 : 0.04 내지 약 1 : 0.2, 예를 들면 약 1 : 0.04 내지 약 1 : 0.15일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 강성 등이 더 우수할 수 있다.

[67]

[68] (E) 말레산 무수물 변성 폴리올레핀

[69] 본 발명의 일 구체예에 따른 말레산 무수물 변성 폴리올레핀은 평판형 유리 섬유 및 에폭시 변성 올레핀계 중합체와 함께 적용되어, 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지를 포함하는 열가소성 수지 조성물의 금속 접합성, 내충격성, 강성, 열안정성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 폴리올레핀(알킬렌 단독중합체)에 말레산 무수물(MAH, maleic anhydride)을 중합시킨 것일 수 있다.

[70] 구체예에서, 상기 폴리올레핀은 알킬렌 단량체의 단독중합체일 수 있고, 상기 알킬렌 단량체로는 탄소수 2 내지 10의 알킬렌을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 옥텐 등을 사용할 수 있다.

[71] 구체예에서, 상기 말레산 무수물 변성 폴리올레핀은 말레산 무수물 변성 폴리프로필렌, 말레산 무수물 변성 폴리에틸렌, 말레산 무수물 변성 폴리부틸렌, 이들의 조합 등을 포함할 수 있다.

[72] 구체예에서, 상기 말레산 무수물 변성 폴리올레핀은 ASTM D1238에 의거하여, 230°C, 2.16 kg 하중 조건에서 측정한 유동흐름지수(Melt-flow index)가 약 5 내지 약 40 g/10분, 예를 들면 약 10 내지 약 15 g/10분일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 금속 접합성 등이 우수할 수 있다.

[73] 구체예에서, 상기 말레산 무수물 변성 폴리올레핀은 상기 폴리에스테르 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.2 내지 약 10 중량부, 예를 들면 약 0.3 내지 약 5 중량부, 구체적으로 약 0.4 내지 약 2 중량부로 포함될 수 있다. 상기 말레산 무수물 변성 폴리올레핀의 함량이 상기 폴리에스테르 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.2 중량부 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 열안정성, 금속 접합성 등이 저하될 우려가 있고, 약 10 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 금속 접합성, 내충격성, 열안정성 등이 저하될 우려가 있다.

[74] 구체예에서, 상기 에폭시 변성 올레핀계 중합체 및 상기 말레산 무수물 변성 폴리올레핀의 중량비(D:E)는 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 1, 예를 들면 약 1 : 0.05 내지 약 1 : 0.5일 수 있다. 상기 중량비(D:E)가 약 1 : 0.1 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 열안정성, 금속 접합성 등이 저하될 우려가 있고, 약 1 : 1을 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 열안정성, 금속 접합성 등이 저하될 우려가 있다.

[75]

[76] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 통상의 열가소성 수지 조성물에 포함되는 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 충격보강제, 난연제, 산화방지제, 적하방지제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 안료, 염료, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 첨가제

사용 시, 그 함량은 상기 폴리에스테르 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.001 내지 약 40 중량부, 예를 들면 약 0.1 내지 약 10 중량부일 수 있다.

[77]

[78] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 구성 성분을 혼합하고, 통상의 이축 압출기를 사용하여, 약 240 내지 약 300°C, 예를 들면 약 260 내지 약 290°C에서 용융 압출한 펠렛 형태일 수 있다.

[79] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ISO 19095에 의거하여 측정한 알루미늄계 금속 시편에 대한 금속 접합력이 약 35 내지 약 50 MPa, 예를 들면 약 36 내지 약 48 MPa일 수 있다.

[80] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 듀폰 드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여 500 g 무게의 추(dart)를 사용하여 측정한 2 mm 두께 시편의 크랙(crack) 발생 낙하 높이가 약 76 내지 약 120 cm, 예를 들면 약 78 내지 약 110 cm일 수 있다.

[81] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/8" 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 12.5 내지 약 20 kgf·cm/cm, 예를 들면 약 12.7 내지 약 17 kgf·cm/cm일 수 있다.

[82] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D790에 의거하여, 2.8 mm/min의 속도로 측정한 두께 1/4" 시편의 굴곡탄성률이 약 80,000 내지 약 140,000 kgf/cm², 예를 들면 약 80,000 내지 약 130,000 kgf/cm²일 수 있다.

[83] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 1에 따라 산출한 인장강도 유지율이 약 80% 이상, 예를 들면 약 80 내지 약 95%일 수 있다.

[84] [식 1]

[85] 인장강도 유지율(%) = $TS_1 / TS_0 \times 100$

[86] 상기 식 1에서, TS_0 는 ASTM D638에 따라 측정한 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS_1 은 상기 시편을 310°C 오븐에 넣고 3분 동안 유지한 후, ASTM D638에 따라 측정한 인장강도이다.

[87]

[88] 본 발명에 따른 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된다. 상기 열가소성 수지 조성물은 펠렛 형태로 제조될 수 있으며, 제조된 펠렛은 사출성형, 압출성형, 진공성형, 캐스팅성형 등의 다양한 성형방법을 통해 다양한 성형품(제품)으로 제조될 수 있다. 이러한 성형방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다. 상기 성형품은 금속 접합성, 내충격성, 강성, 열안정성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수하므로, 전자 기기의 내외장재, 자동차 내외장재 등으로 유용하다.

[89]

[90] 본 발명에 따른 복합재는 상기 성형품으로 플라스틱 부재; 및 상기 플라스틱 부재에 접하는 금속 부재;를 포함할 수 있다.

[91] 구체예에서, 상기 플라스틱 부재와 상기 금속 부재는 접착제 개재 없이 직접

접하는 것일 수 있다.

[92] 구체예에서, 상기 금속 부재는 알루미늄, 티타늄, 철, 아연 중 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.

[93] 구체예에서, 상기 금속 부재는 알루미늄을 포함하고, ISO 19095에 의거하여 측정된 상기 금속 부재에 대한 상기 플라스틱 부재의 금속 접합력이 약 35 내지 약 50 MPa, 예를 들면 약 36 내지 약 48 MPa일 수 있으며, 상기 플라스틱 부재는 듀폰 드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여 500 g 무게의 추(dart)를 사용하여 측정된 2 mm 두께 시편의 크랙(crack) 발생 낙하 높이가 약 76 내지 약 120 cm, 예를 들면 약 78 내지 약 110 cm일 수 있고, ASTM D256에 의거하여 측정된 두께 1/8" 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 12.5 내지 약 20 kgf-cm/cm, 예를 들면 약 12.7 내지 약 17 kgf-cm/cm일 수 있고, ASTM D790에 의거하여, 2.8 mm/min의 속도로 측정된 두께 1/4" 시편의 굴곡탄성률이 약 80,000 내지 약 140,000 kgf/cm², 예를 들면 약 80,000 내지 약 130,000 kgf/cm²일 수 있으며, 하기 식 1에 따라 산출한 인장강도 유지율이 약 80% 이상, 예를 들면 약 80 내지 약 95%일 수 있다.

[94] [식 1]

[95] $\text{인장강도 유지율}(\%) = TS_1 / TS_0 \times 100$

[96] 상기 식 1에서, TS_0 는 ASTM D638에 따라 측정된 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS_1 은 상기 시편을 310°C 오븐에 넣고 3분 동안 유지한 후, ASTM D638에 따라 측정된 인장강도이다.

[97]

발명의 실시를 위한 형태

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

[99]

[100] 실시예

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

[102] (A) 폴리에스테르 수지

[103] 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지(PBT, 제조사: Shinkong Synthetic Fibers, 제품명: Shinite K006, 고유점도 $[\eta]$: 약 1.3 dl/g)를 사용하였다.

[104] (B) 폴리카보네이트 수지

[105] 비스페놀-A계 폴리카보네이트 수지(PC, 제조사: 롯데케미칼, 중량평균분자량: 약 25,000 g/mol)를 사용하였다.

[106] (C) 평판형 유리 섬유

[107] 평판형 유리 섬유(제조사: Nittobo, 제품명: CSG 3PA-820, 단경: 약 7 μ m, 단면의 종횡비: 약 4, 가공 전 길이: 약 3 mm)를 사용하였다.

[108] (D) 에폭시 변성 올레핀계 중합체

- [109] 글리시딜 메타크릴레이트 변성 폴리에틸렌(PE-GMA, 제조사: Sumitomo Chemical, 제품명: Igetabond)를 사용하였다.
- [110] (E) 말레산 무수물 변성 올레핀계 중합체
- [111] (E1) 말레산 무수물 변성 폴리프로필렌(PP-MAH, 제조사: Fine-Blend Polymer, 제품명: CMG9801)를 사용하였다.
- [112] (E2) 말레산 무수물 변성 에틸렌-부텐 공중합체(EBR-MAH, 제조사: Mitsui Chemicals, 제품명: Tafmer M)를 사용하였다.
- [113]
- [114] 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 11
- [115] 상기 각 구성 성분을 하기 표 1, 2, 3 및 4에 기재된 바와 같은 함량으로 첨가한 후, 약 260°C에서 압출하여 펠렛을 제조하였다. 압출은 L/D=44, 직경 45 mm인 이축 압출기를 사용하였으며, 제조된 펠렛은 약 80°C에서 4시간 이상 건조 후, 6 oz 사출기(성형 온도: 약 270°C, 금형 온도: 약 120°C)에서 사출성형하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1, 2, 3 및 4에 나타내었다.
- [116]
- [117] 물성 측정 방법
- [118] (1) 금속 접합력(단위: MPa): ISO 19095에 의거하여, 알루미늄계 금속 시편과 열가소성 수지 조성물 시편을 인서트(insert) 사출성형을 통해 접합한 후 접합강도를 측정하였다. 여기서, 사용한 금속 시편은 수지 조성물 시편과 접합이 용이하도록 Geo Nation社의 TRI 표면처리가 되어있는 알루미늄계 금속 시편을 사용하였다. 또한, 사용된 금속 및 열가소성 수지 조성물 시편은 1.2 cm × 4 cm × 0.3 cm 크기이고, 1.2 cm × 0.3 cm 단면을 서로 붙여서 접합강도를 측정하였다.
- [119] (2) 변 충격강도(단위: cm): 듀폰 드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여 500 g 무게의 추(dart)를 사용하여 2 mm 두께 시편(가로 10 cm × 세로 10 cm)의 크랙(crack) 발생 낙하 높이를 측정하였다.
- [120] (3) 노치 아이조드 충격강도(단위: kgf-cm/cm): ASTM D256에 의거하여, 두께 1/8" 시편의 노치 아이조드 충격강도를 측정하였다.
- [121] (4) 굴곡탄성률(단위: kgf/cm²): ASTM D790에 의거하여, 2.8 mm/min의 속도로 1/4" 두께 시편의 굴곡탄성률을 측정하였다.
- [122] (5) 인장강도 유지율(단위: %): 하기 식 1에 따라서, 인장강도 유지율을 산출하였다.
- [123] [식 1]
- [124] 인장강도 유지율(%) = $TS_1 / TS_0 \times 100$
- [125] 상기 식 1에서, TS_0 는 ASTM D638에 따라 측정한 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS_1 은 상기 시편을 310°C 오븐에 넣고 3분 동안 유지한 후, ASTM D638에 따라 측정한 인장강도이다.
- [126]

[127] [표1]

	실시예				
	1	2	3	4	5
(A) (중량부)	100	100	100	100	100
(B) (중량부)	10	14.5	20	14.5	14.5
(C) (중량부)	92	92	92	50	100
(D) (중량부)	6	6	6	6	6
(E1) (중량부)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(E2) (중량부)	-	-	-	-	-
금속 접합력 (MPa)	39	40	42	45	38
면 충격강도 (cm)	87	90	96	81	94
노치 아이조드 충격강도 (kgf-cm/cm)	14.2	14.6	15.2	13.5	15.5
굴곡탄성률 (kgf/cm ²)	120,000	110,000	100,000	80,000	130,000
인장강도 유지율 (%)	84	85	87	82	89

[128] * 중량부: 폴리에스테르 수지(A) 100 중량부에 대한 중량부

[129]

[130] [표2]

	실시예			
	6	7	8	9
(A) (중량부)	100	100	100	100
(B) (중량부)	14.5	14.5	14.5	14.5
(C) (중량부)	92	92	92	92
(D) (중량부)	4	10	6	6
(E1) (중량부)	1.5	1.5	0.4	2
(E2) (중량부)	-	-	-	-
금속 접합력 (MPa)	44	36	40	38
면 충격강도 (cm)	78	107	86	89
노치 아이조드 충격강도 (kgf-cm/cm)	12.7	16.3	14.1	12.9
굴곡탄성률 (kgf/cm ²)	115,000	100,000	110,000	100,000
인장강도 유지율 (%)	80	91	86	82

[131] * 중량부: 폴리에스테르 수지(A) 100 중량부에 대한 중량부

[132]

[133] [표3]

	비교예					
	1	2	3	4	5	6
(A) (중량부)	100	100	100	100	100	100
(B) (중량부)	5	30	14.5	14.5	14.5	14.5
(C) (중량부)	92	92	20	120	92	92
(D) (중량부)	6	6	6	6	2	15
(E1) (중량부)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(E2) (중량부)	-	-	-	-	-	-
금속 접합력 (MPa)	34	29	43	33	42	27
면 충격강도 (cm)	75	83	51	72	46	113
노치 아이조드 충격강도 (kgf·cm/cm)	13.5	13.9	9.6	14.8	8.2	16.1
굴곡탄성률 (kgf/cm ²)	110,000	100,000	60,000	140,000	110,000	100,000
인장강도 유지율 (%)	86	83	78	88	79	92

[134] * 중량부: 폴리에스테르 수지(A) 100 중량부에 대한 중량부

[135]

[136] [표4]

	비교예				
	7	8	9	10	11
(A) (중량부)	100	100	100	100	100
(B) (중량부)	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
(C) (중량부)	92	92	92	92	92
(D) (중량부)	-	6	6	6	6
(E1) (중량부)	0.1	15	-	0.1	8
(E2) (중량부)	-	-	1.5	-	-
금속 접합력 (MPa)	44	35	40	43	36
면 충격강도 (cm)	21	56	72	67	79
노치 아이조드 충격강도 (kgf·cm/cm)	5.6	10.5	12.0	11.9	12.1
굴곡탄성률 (kgf/cm ²)	110,000	100,000	100,000	110,000	100,000
인장강도 유지율 (%)	75	69	73	76	72

[137] * 중량부: 폴리에스테르 수지(A) 100 중량부에 대한 중량부

[138]

[139] 상기 결과로부터, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 금속 접합성(금속 접합력), 내충격성(면 충격강도 및/또는 노치 아이조드 충격강도), 강성(굴곡탄성률), 열안정성(인장강도 유지율), 이들의 물성 발란스 등이 모두 우수함을 알 수 있다.

[140] 반면, 폴리카보네이트 수지를 소량 적용한 비교예 1의 경우, 금속 접합성, 내충격성 등이 저하되었음을 알 수 있고, 폴리카보네이트 수지를 과량 적용한 비교예 2의 경우, 금속 접합성 등이 저하되었음을 알 수 있으며, 평판형 유리 섬유를 소량 적용한 비교예 3의 경우, 내충격성, 강성, 열안정성 등이 저하되었음을 알 수 있고, 평판형 유리 섬유를 과량 적용한 비교예 4의 경우, 금속 접합성, 내충격성 등이 저하되었음을 알 수 있다. 에폭시 변성 올레핀계 중합체를 소량 적용한 비교예 5의 경우, 내충격성, 열안정성 등이 저하되었음을 알 수 있고, 에폭시 변성 올레핀계 중합체를 과량 적용한 비교예 6의 경우, 금속 접합성 등이 저하되었음을 알 수 있다. 말레산 무수물 변성 폴리올레핀을 소량 적용한 비교예 7의 경우, 내충격성, 열안정성 등이 저하되었음을 알 수 있고, 말레산 무수물 변성 폴리올레핀을 과량 적용한 비교예 8의 경우, 금속 접합성, 내충격성, 열안정성 등이 저하되었음을 알 수 있으며, 본 발명의 말레산 무수물 변성 폴리올레핀 대신에, 말레산 무수물 변성 에틸렌-부텐 공중합체(E2)를

적용한 비교예 9의 경우, 내충격성, 열안정성 등이 저하되었음을 알 수 있다.

- [141] 또한, 에폭시 변성 올레핀계 중합체 및 말레산 무수물 변성 폴리올레핀의 함량이 본 발명의 범위에 포함되더라도, 에폭시 변성 올레핀계 중합체 및 말레산 무수물 변성 폴리올레핀의 중량비(D:E)가 1 : 0.1 미만(1 : 0.017)일 경우(비교예 10), 내충격성, 열안정성 등이 저하됨을 알 수 있고, 1 : 1을 초과(1 : 1.3)할 경우(비교예 11), 내충격성, 열안정성 등이 저하됨을 알 수 있다.

[142]

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

청구범위

- [청구항 1] 폴리에스테르 수지 약 100 중량부;
폴리카보네이트 수지 약 7 내지 약 25 중량부;
평판형 유리 섬유 약 30 내지 약 110 중량부;
에폭시 변성 올레핀계 중합체 약 3 내지 약 13 중량부; 및
말레산 무수물 변성 폴리올레핀 약 0.2 내지 약 10 중량부;를 포함하며,
상기 에폭시 변성 올레핀계 중합체 및 상기 말레산 무수물 변성
폴리올레핀의 중량비는 약 1:0.1 내지 약 1:1인 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지는 폴리부틸렌 테레프탈레이트,
폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리시클로헥실렌디메틸렌
테레프탈레이트 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성
수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 평판형 유리 섬유는 직사각형 또는
타원형의 단면을 가지며, 단면의 종횡비(단면의 장경/단면의 단경)가 약
1.5 내지 약 10이고, 단경이 약 2 내지 약 10 μm 인 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 변성 올레핀계
중합체는 글리시딜 (메타)아크릴레이트 변성 폴리메틸렌, 글리시딜
(메타)아크릴레이트 변성 에틸렌-부틸 아크릴레이트 공중합체 및
글리시딜 (메타)아크릴레이트 변성 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체
중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 말레산 무수물 변성
폴리올레핀은 말레산 무수물 변성 폴리프로필렌, 말레산 무수물 변성
폴리에틸렌 및 말레산 무수물 변성 폴리부틸렌 중 1종 이상을 포함하는
것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은
ISO 19095에 의거하여 측정한 알루미늄계 금속 시편에 대한 금속
접합력이 약 35 내지 약 50 MPa인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지
조성물.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은
듀폰 드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여 500 g 무게의 추(dart)를
사용하여 측정한 2 mm 두께 시편의 크랙(crack) 발생 낙하 높이가 약 76
내지 약 120 cm이고, ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/8" 시편의
노치 아이조드 충격강도가 약 12.5 내지 약 20 kgf-cm/cm인 것을 특징으로
하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 있어서, 상기 열가소성 수지

조성물은 ASTM D790에 의거하여, 두께 1/8" 시편을 사용하여 2.8 mm/min의 속도로 측정한 굴곡탄성률이 약 80,000 내지 약 140,000 kgf/cm² 인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 식 1에 따라 산출한 인장강도 유지율이 약 80% 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:

[식 1]

$$\text{인장강도 유지율(\%)} = TS_1 / TS_0 \times 100$$

상기 식 1에서, TS₀는 ASTM D638에 따라 측정한 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS₁은 상기 시편을 310°C 오븐에 넣고 3분 동안 유지한 후, ASTM D638에 따라 측정한 인장강도이다.

- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 성형품.
- [청구항 11] 제10항의 성형품으로 플라스틱 부재; 및
상기 플라스틱 부재에 접하는 금속 부재;를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합재.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 플라스틱 부재와 상기 금속 부재는 접착제 개재 없이 직접 접하는 것을 특징으로 하는 복합재.
- [청구항 13] 제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 금속 부재는 알루미늄, 티타늄, 철, 아연 중 1종 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합재.
- [청구항 14] 제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 부재는 알루미늄을 포함하고, ISO 19095에 의거하여 측정한 상기 금속 부재에 대한 상기 플라스틱 부재의 금속 접합력이 약 35 내지 약 50 MPa인 것을 특징으로 하는 복합재.
- [청구항 15] 제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 플라스틱 부재는 듀폰드롭(DuPont drop) 측정법에 의거하여 500 g 무게의 추(dart)를 사용하여 측정한 2 mm 두께 시편의 크랙(crack) 발생 낙하 높이가 약 76 내지 약 120 cm이고, ASTM D256에 의거하여 측정한 두께 1/8" 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 12.5 내지 약 20 kgf·cm/cm이고, ASTM D790에 의거하여, 2.8 mm/min의 속도로 측정한 두께 1/4" 시편의 굴곡탄성률이 약 80,000 내지 약 140,000 kgf/cm²이며, 하기 식 1에 따라 산출한 인장강도 유지율이 약 80% 이상인 것을 특징으로 하는 복합재:

[식 1]

$$\text{인장강도 유지율(\%)} = TS_1 / TS_0 \times 100$$

상기 식 1에서, TS₀는 ASTM D638에 따라 측정한 3.2 mm 두께 시편의 초기 인장강도이고, TS₁은 상기 시편을 310°C 오븐에 넣고 3분 동안 유지한 후, ASTM D638에 따라 측정한 인장강도이다.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/006390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08L 23/26(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 67/02(2006.01); B32B 15/09(2006.01); C08L 23/06(2006.01); C08L 23/08(2006.01); C08L 67/00(2006.01); C08L 69/00(2006.01)

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 폴리에스테르 수지(polyester resin), 폴리카보네이트 수지(polycarbonate resin), 유리섬유(glass fiber), 에폭시 변성 올레핀계 중합체(epoxy modified olefin polymer), 말레산 무수물 변성 폴리올레핀(maleic anhydride-modified polyolefin)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2020-0064498 A (LOTTE ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 08 June 2020 (2020-06-08) See paragraphs [0001], [0036], [0047] and [0048]; and claim 1.	1-3
Y	US 5420199 A (FUJIE, Hiroki) 30 May 1995 (1995-05-30) See columns 1 and 5; and claims 1 and 5.	1-3
Y	KR 10-2021-0050766 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 10 May 2021 (2021-05-10) See paragraph [0001]; and claim 1.	1-3
A	CN 104845297 A (SHENZHEN HALCYON NEW MATERIALS CO., LTD.) 19 August 2015 (2015-08-19) See entire document.	1-3
A	EP 0122601 A1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 24 October 1984 (1984-10-24) See 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

“D” document cited by the applicant in the international application

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 August 2022

Date of mailing of the international search report

11 August 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/006390

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.: **11, 12**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

Claims 11 and 12 refer to claims violating the manner of referring to multiple dependent claims (PCT Rule 6.4(a)), and thus are unclear.
3. ☒ Claims Nos.: **4-10, 13-15**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/006390

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2020-0064498	A	08 June 2020	KR	10-2236412	B1	05 April 2021
US	5420199	A	30 May 1995	JP	05-230349	A	07 September 1993
				KR	10-1993-0017973	A	21 September 1993
KR	10-2021-0050766	A	10 May 2021	KR	10-2405366	B1	03 June 2022
CN	104845297	A	19 August 2015	CN	104845297	B	18 June 2019
EP	0122601	A1	24 October 1984	JP	59-191758	A	30 October 1984
				JP	62-013378	B	26 March 1987

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08L 67/02(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08L 23/26(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 67/02(2006.01); B32B 15/09(2006.01); C08L 23/06(2006.01); C08L 23/08(2006.01); C08L 67/00(2006.01); C08L 69/00(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에스테르 수지(polyester resin), 폴리카보네이트 수지(polycarbonate resin), 유리섬유(glass fiber), 에폭시 변성 올레핀계 중합체(epoxy modified olefin polymer), 말레산 무수물 변성 폴리올레핀(maleic anhydride-modified polyolefin)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2020-0064498 A (롯데첨단소재(주)) 2020.06.08 단락 [0001], [0036], [0047], [0048]; 및 청구항 1 참조.	1-3
Y	US 5420199 A (FUJIE, HIROKI) 1995.05.30 컬럼 1, 5; 및 청구항 1, 5 참조.	1-3
Y	KR 10-2021-0050766 A (롯데케미칼 주식회사) 2021.05.10 단락 [0001]; 및 청구항 1 참조.	1-3
A	CN 104845297 A (SHENZHEN HALCYON NEW MATERIALS CO., LTD.) 2015.08.19 전체 문헌 참조.	1-3
A	EP 0122601 A1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 1984.10.24 전체 문헌 참조.	1-3
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “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 2022년08월11일(11.08.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년08월11일(11.08.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

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: **11, 12**
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

청구항 11, 12는 다수 종속청구항 기재방법(PCT 규칙 6.4(a))을 위반한 청구항을 인용 하고 있기 때문에 불명료합니다.

3. ☒ 청구항: **4-10, 13-15**
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0064498 A	2020/06/08	KR 10-2236412 B1	2021/04/05
US 5420199 A	1995/05/30	JP 05-230349 A	1993/09/07
		KR 10-1993-0017973 A	1993/09/21
KR 10-2021-0050766 A	2021/05/10	KR 10-2405366 B1	2022/06/03
CN 104845297 A	2015/08/19	CN 104845297 B	2019/06/18
EP 0122601 A1	1984/10/24	JP 59-191758 A	1984/10/30
		JP 62-013378 B	1987/03/26