

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 6월 4일 (04.06.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/080356 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 77/00 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/003838
- (22) 국제출원일: 2014년 4월 30일 (30.04.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0147651 2013년 11월 29일 (29.11.2013) KR
- (71) 출원인: **제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.)** [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 구미대로 58, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: **김양일 (KIM, Yangil)**; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직, Gyeonggi-do (KR). **임상균 (LIM, Sangkyun)**; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직, Gyeonggi-do (KR). **홍상현 (HONG, Sanghyun)**; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직, Gyeonggi-do (KR). **임종철 (LIM, Jongcheol)**; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **특허법인 아주양현 (AJU KIM CHANG&LEE)**; 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래타워 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT PHOTOSTABILITY AND DISCOLORATION RESISTING PROPERTIES

(54) 발명의 명칭 : 광안정성 및 내변색특성이 우수한 열가소성 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a thermoplastic resin composition showing high reflectivity and excellent heat-resisting properties, discoloration resisting properties and photostability by including: (A) polyamide resin, (B) white pigment, and (C) an acryl polymer reinforcing agent.

(57) 요약서: 본 발명은 (A) 폴리아미드 수지, (B) 백색안료 및 (C) 아크릴 폴리머 강화제를 포함하여 높은 반사율 및 우수한 내열성, 내변색성 및 광안정성을 나타내는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.



WO 2015/080356 A1

명세서

발명의 명칭: 광안정성 및 내변색특성이 우수한 열가소성 수지 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는 반사율, 광안정성 및 내변색특성이 우수한 폴리아미드 수지 조성물 및 이를 이용하여 제조되는 성형품에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 발광다이오드(LED; light emitting diode) 및 유기발광다이오드(OLED; organic light emitting diode) 등의 새로운 광원을 사용한 조명 표시 소자들의 수요가 증대되고 있다. 상기 소자들은 저전력, 장기간의 수명, 고효율을 나타내는 등의 특징을 가진다.
- [3] 이러한 조명 표시 소자들은 반사판(reflector), 반사 컵(reflector cup), 스크램블러(scrambler) 또는 하우징(housing) 등의 부속품을 이용한다. 이들 부속품에 사용되는 소재는 높은 온도에 견딜 수 있으며, 반사율 및 황변화로 인한 백색도 저하를 최소화할 수 있는 물성이 요구된다.
- [4] 한편, 엔지니어링 플라스틱으로서 나일론으로 대표되는 폴리아미드계 수지는 6, 66, 610, 612, 11, 12 및 이들의 공중합체, 블렌드 등이 있다. 이들 폴리아미드계 수지는 각각 유용한 특성을 나타내어 다양한 분야에 적용될 수 있다.
- [5] 폴리아미드계 수지는 LED 반사판의 소재로서 적합하지만, 수분 흡수성이 높아 치수 불안정성 및 휨(Warping)이 발생할 수 있으며, 수분에 의한 열화가 쉽게 발생하는 문제점이 있다. 또한, 폴리아미드의 말단 아민기의 발색 현상 때문에 장기 사용에 따른 광 효율 저하가 우려된다. 이에 폴리아미드 수지의 광안정성 및 내변색 특성을 높이기 위하여 산화방지제 또는 광안정제를 첨가하여 고분자의 변색을 막는 방법이 사용되고 있다.
- [6] 미국등록특허 제7,009,029호(특허문헌 1)은 우수한 내열성 및 표면 반사성을 갖는 성형품을 제공하는 폴리아미드 조성물에 관한 것으로서, 수지의 광안정성 및 내변색 특성을 높이기 위하여 광안정제 등의 첨가제를 혼합하는 것이 개시되어 있다. 하지만, 상기 첨가제로 인한 기계적 물성 및 내구성 저하를 초래하는 문제점이 있다.
- [7] 따라서, 조명 표시 소자에 적용 가능한 열가소성 수지 조성물에 있어서, 첨가제를 혼합하지 않아도 장기 사용에 따른 변색 또는 반사율 저하를 방지하여 우수한 광효율 및 광안정성을 갖는 열가소성 수지 조성물에 대한 연구가 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 높은 반사율 및 광효율을 갖는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 또한, 본 발명은 열과 빛에 대한 내변색특성이 뛰어나 광안정성 및 신뢰성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 본 발명은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 제조되는 우수한 반사율, 내변색성 및 광안정성을 갖는 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (A) 폴리아미드 수지, (B) 백색안료 및 (C) 아크릴 폴리머 강화제를 포함하는 광안정성 및 내변색특성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 폴리아미드 수지(A) 20 ~ 80중량% 및 백색안료 20 ~ 80중량%를 포함하는 기초 수지 100중량부에 대하여 아크릴 폴리머 강화제(C) 0.1 ~ 10중량부를 포함할 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물에 있어서, 아크릴 폴리머 강화제는 메타메틸 아크릴기(metha-methyl acrylate), 에틸 메타 아크릴기(ethyl metha acrylate), 부틸 메타 아크릴기(butyl metha acrylate), 부틸아크릴레이트(butyl acrylate), 메타 아크릴기(metha acrylate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함하는 아크릴 공중합체일 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물에 있어서, 아크릴 폴리머 강화제는 아크릴기를 15 ~ 45중량% 포함할 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물에 있어서, 아크릴 폴리머 강화제는 중량평균분자량이 90 ~ 150g/mol 일 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물에 있어서, 폴리아미드 수지는 용점이 200 ~ 350°C일 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물에 있어서, 백색안료는 산화 티탄, 산화 아연, 황화 아연, 연백, 황산 아연, 황산 바륨, 탄산 칼슘, 산화 알루미늄 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [18] 본 발명은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 제조되는 성형품을 제공할 수 있다.
- [19] 또한, 본 발명은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 제조되는 LED용 반사판을 제공할 수 있다.

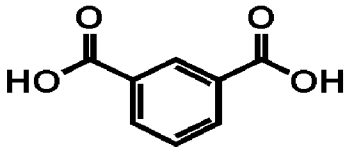
발명의 효과

- [20] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 우수한 반사율, 내변색성 및 광효율을 나타내며, 장기간 열과 빛에 의한 노출에도 광안정성 및 신뢰성이 뛰어난 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [21] 이하 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는

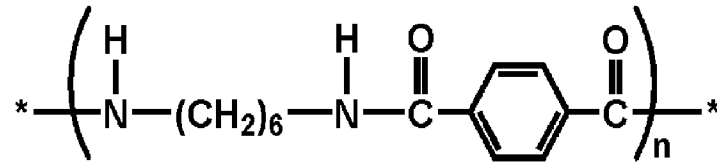
실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [22] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, “(메타)아크릴레이트”는 “아크릴레이트” 및 “메타크릴레이트”를 포함하는 것을 의미할 수 있다.
- [23] 본 발명의 발명자들은 첨가제를 사용하지 않고, 광안정성, 반사율 및 내변색 특성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 개발하기 위하여 연구한 결과, 방향족 폴리아미드 수지 및 백색안료에 아크릴 폴리머 강화제를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공하여 놀랍게도 높은 온도에서 변형 및 황변화로 인한 백색도 저하를 최소화하며, 반사율을 높일 수 있어 광효율 및 광안정성이 뛰어난 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [24] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 폴리아미드 수지, (B) 백색안료 및 (C) 아크릴 폴리머 강화제를 포함한다.
- [25]
- [26] (A) 폴리아미드 수지
- [27] 본 발명에서 폴리아미드 수지는 주사슬에 벤젠고리를 포함하는 구조로 방향족 디카르복실산(Aromatic dicarboxylic acid)이 10 내지 90몰%(mole %), 바람직하게는 10 내지 50몰% 포함된 디카르복실산(Dicarboxylic acid)과 지방족 또는 지환족 디아민(Aliphatic or Alicyclic diamine)으로 구성된 모노머의 축중합에 의하여 제조되는 방향족 폴리아미드일 수 있다.
- [28] 상기 방향족 폴리아미드 수지는 고내열특성을 가지면서도 우수한 기계적 물성 및 가공성을 나타내기 위하여 사용할 수 있다.
- [29] 상기 방향족 디카르복실산의 모노머는 바람직하게는 테레프탈릭 산(Terephthalic acid)과 이소프탈릭 산(Isophthalic acid)으로 구성되며, 이들은 하기 화학식 1 및 2에 각각 나타낸 바와 같이 주사슬(main chain)에 벤젠고리가 함유되어 있는 것이 특징이다.
- [30] [화학식 1]
- [31] 
- [32] [화학식 2]
- [33] 
- [34] 상기 지방족 또는 지환족 디아민은 탄소수가 4 내지 20일 수 있다.

[35] 상기 방향족 폴리아미드는 예를 들어, 헥사메틸렌 디아민(hexamethylene diamine) 및 테레프탈산(terephthalic acid)의 축중합에 의해 제조될 수 있다. 이는 PA 10T(m=10)라고도 하며, 화학식 3으로 표시할 수 있다.

[36] [화학식 3]

[37]



[38] 또한, 본 발명의 방향족 폴리아미드는 지방족 폴리아미드를 포함하여 이루어지는 코폴리머(“세미-방향족 폴리아미드” 또는 “반방향족 폴리아미드”라고도 함)를 사용할 수도 있다.

[39] 본 발명에서 방향족 폴리아미드는 폴리테트라메틸렌 아디파미드(PA 46), 폴리카프로아미드/폴리헥사메틸렌 테레프탈아미드 코폴리머(PA6/6T), 폴리헥사메틸렌 아디파미드/폴리헥사메틸렌 테레프탈아미드 코폴리머(PA66/6T), 폴리헥사메틸렌 아디파미드/폴리헥사메틸렌 이소프탈아미드 코폴리머(PA66/6I), 폴리헥사메틸렌 테레프탈아미드/폴리헥사메틸렌 이소프탈아미드 코폴리머(PA6T/6I), 폴리헥사메틸렌 테레프탈아미드/폴리도데칸아미드 코폴리머(PA6T/12), 폴리헥사메틸렌 아디파미드/폴리헥사메틸렌 테레프탈아미드/폴리헥사메틸렌 이소프탈아미드 코폴리머(PA66/6T/6I), 폴리카실리렌 아디파미드(PA MXD6), 폴리헥사메틸렌 테레프탈아미드/폴리 2-메틸펜타메틸렌 테레프탈아미드 코폴리머(PA 6T/M5T), 폴리노나메틸렌 테레프탈아미드(PA 9T) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[40] 또한, 본 발명에서는 상기와 같은 방향족 폴리아미드 외에 지방족 폴리아미드를 더 혼합하여 사용할 수 있다. 이때, 상기 지방족 폴리아미드는 방향족 폴리아미드 및 지방족 폴리아미드 총 혼합물 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부로 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 지방족 폴리아미드를 더 혼합하여 사용하는 것은 가공 온도를 낮출 수 있는 이점이 있다..

[41] 상기 지방족 폴리아미드의 예로는 PA6, PA66 등을 들 수 있다.

[42] 본 발명에서 사용되는 방향족 폴리아미드는 DSC로 측정되는 융점이 200°C 이상, 바람직하게는 200 내지 350°C의 융점을 가질 수 있다. 이 경우, 우수한 내열특성 및 기계적 물성을 나타낼 수 있어 좋다.

[43] 본 발명에서 사용되는 폴리아미드 수지는 폴리아미드 수지 및 백색 안료로 이루어진 기초 수지 내 20 내지 80중량% 포함될 수 있다. 폴리아미드 수지의 함량이 상기 범위를 만족하면 다른 성분과의 조합에 따라 기계적 물성 및 성형가공성뿐만 아니라 내열성, 내변색특성 및 광안정성의 상승 효과를 볼 수 있다.

[44]

[45] (B) 백색안료

[46] 본 발명에서 백색안료는 산화티탄, 산화아연, 황화아연, 연백, 황산아연, 황산바륨, 탄산칼슘, 산화알루미나 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 성분을 포함할 수 있다. 상기 백색안료는 다른 성분과의 조합으로 백색도 및 반사율을 높일 수 있으며, 높은 온도에서 내변색 특성을 향상시킬 수 있다.

[47] 이때, 상기 백색안료는 전체 조성물 내 함량이 바람직하게는 10 내지 65중량%일 수 있다.

[48] 상기 백색안료는 실란 커플링제 또는 티탄 커플링제 등으로 처리하여 사용할 수 있다. 일 예로, 비닐트리에톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, 2-글리시독시프로필트리에톡시실란 등의 실란계 화합물로 표면 개질할 수 있다.

[49] 상기 백색안료는 바람직하게는 산화티탄을 사용할 수 있다. 산화티탄은 다른 성분과의 조합에 따라 높은 백색도 및 광반사성, 분산성 및 우수한 내후성, 화학적 안정성을 나타내기 위해서 사용할 수 있다. 상기 백색안료의 결정 구조는 특별히 한정되지 않으며, 루타일형 또는 정방정계일 수 있다. 이 경우, 장기간 고온에 노출 시 안정적이며, 반사율이 저하되는 것을 유효하게 방지할 수 있는 이점이 있다. 또한, 백색안료의 입경 크기는 0.01 ~ 2.0 μm 일 수 있으며, 바람직하게는 0.05 ~ 0.7 μm 일 수 있다.

[50]

[51] (C) 아크릴 폴리머 강화제

[52] 본 발명에서 아크릴 폴리머 강화제는 상기 폴리아미드 수지와 상용성을 증가시키고, 구성성분의 분산성을 향상시켜 고반사율 및 내변색 특성을 향상시키기 위하여 사용할 수 있다.

[53] 상기 아크릴 폴리머 강화제는 메타메틸 아크릴레이트(metha-methyl acrylate), 에틸 메타 아크릴레이트(ethyl metha acrylate), 부틸 메타 아크릴레이트(butyl metha acrylate), 부틸아크릴레이트(butyl acrylate), 메타 아크릴레이트(metha acrylate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함하는 아크릴 공중합체일 수 있다.

[54] 상기 아크릴 폴리머 강화제는 용융온도가 50 ~ 70°C일 수 있다. 상기 범위 내에서 수지의 유동성 및 상용성을 증가시킬 수 있으며, 가공시 스트레스를 낮춤으로 성형가공성을 향상시킬 수 있다.

[55] 상기 아크릴 폴리머 강화제는 알킬(메타)아크릴레이트 단량체를 포함할 수 있다. 구체적으로, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, 비닐아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 메틸메타아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 2-에틸부틸메타아크릴레이트, 2-에틸헥실메타아크릴레이트, 라우릴메타아크릴레이트, 메틸에타크릴레이트,

에틸에타크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이때, 상기 아크릴 폴리머 강화제는 알킬(메타)아크릴레이트 단량체를 바람직하게는 25 ~ 35 중량% 포함할 수 있다.

[56] 또한, 상기 아크릴 폴리머 강화제는 아크릴기를 15 ~ 45중량% 포함할 수 있다. 상기 아크릴기 함량이 15 중량% 미만이면 폴리아미드 수지와 상용성이 저하될 수 있으며, 45 중량% 초과이면 조성물 구성성분의 분산성을 향상시키는 효과가 미미하다.

[57] 상기 아크릴 폴리머 강화제는 바람직하게 서로 다른 두 개의 아크릴기를 함유할 수 있다.

[58] 상기 아크릴 폴리머 강화제는 중량평균분자량이 90 ~ 150g/mol, 바람직하게는 100 ~ 140 g/mol일 수 있다. 상기 범위 내에서 폴리아미드 수지와 상용성을 증가시키고 백색안료의 분산성을 높일 수 있다. 상기 아크릴 폴리머 강화제의 중량평균분자량이 90 g/mol 미만이면 열안정성이 낮으며, 150 g/mol 초과이면 폴리아미드 수지와 상용성이 저하될 수 있다.

[59] 본 발명에서 상기 아크릴 폴리머 강화제는 앞서 상술한 단량체들을 용매 및 중합개시제를 이용하여 통상의 괴상, 유화 또는 현탁 중합법에 의하여 제조될 수 있으며, 이들 방법에 제한되지 않는다. 이때, 상기 용매로는 메탄올, 테트라히드로퓨란, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 플로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 메틸세로솔브아세테이트, 에틸세로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르 등의 에테르류 또는 이들의 조합 등을 들 수 있다. 또한, 중합개시제로는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시 2,4-디메틸발레로니트릴) 등을 들 수 있다.

[60] 본 발명에서 상기 아크릴 폴리머 강화제는 폴리아미드 수지 및 백색 안료로 이루어진 기초 수지 100중량부에 대하여 0.1 ~ 10중량부 포함될 수 있다. 상기 범위를 벗어나면 다른 성분과의 조합에 따른 상승 효과를 기대하기 어렵고, 내변색특성 및 광안정성이 저하될 수 있다. 또한, 아크릴 폴리머 강화제가 기초 수지 100중량부에 대하여 10중량부 초과하면 압출 성형시 분해될 수 있다.

[61]

[62] 본 발명은 목적하는 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서 용도에 따라 하기의 첨가제, 즉, 산화방지제, 열안정제, 난연제, 형광증백제, 가소제, 증점제, 대전방지제, 이형제, 안료, 핵제 등의 첨가제를 포함할 수 있으며, 이에 한정하지 않고, 통상의 첨가제를 사용할 수 있다. 상기 산화방지제의 예로는 페놀류, 아민류, 황류, 인류 등이 있다. 상기 열안정제의 예로는 락톤 화합물, 하이드로퀴논류, 할로겐화 구리, 요오드 화합물 등이 있다. 상기 난연제의 예로는 브롬계, 염소계, 인계, 안티몬계, 무기계 등이 있다.

[63] 본 발명에서 상기 열가소성 수지 조성물은 용융흐름지수(190°C, 2.16kg 하중

조건)가 바람직하게는 1.5 내지 4.5g/10분일 수 있다. 상기 범위 내에서 수지의 유동성을 증진시킬 수 있으며, 다른 성분과의 상승효과를 나타낼 수 있다. 상기 용융흐름지수가 1.5g/10분 미만이면 폴리아미드 수지와 상용성이 저하될 수 있으며, 4.5g/10분 초과이면 열안정성이 저하될 수 있다.

[64] 본 발명은 상기와 같은 열가소성 수지 조성물로부터 제조되는 성형품을 제공할 수 있다.

[65] 상기 성형품은 LED용 반사판으로 사용할 수 있다. 또한, 다른 광을 반사하는 용도라면 제한되지 않고 적용할 수 있다. 예를 들면, 각종 전기전자부품, 실내외 조명, 자동차 조명, 표시 기기 등의 발광 장치용 반사판으로 사용할 수 있다.

[66]

[67] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 하기 일 예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[68] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다.

[69]

[70] (A) 폴리아미드 수지

[71] 방향족 디카르복실산이 30몰% 함유되고, 용점이 230°C인 방향족 폴리아미드 수지를 사용하였다.

[72] (B) 백색안료

[73] KRONOS사(USA)의 산화티탄(TiO₂) 2233을 사용하였다.

[74] (C) 아크릴 폴리머 강화제

[75] (C1) AKEMA사의 Lotryl 09MA03(Ethylene-Methacrylate Copolymer)을 사용하였다.

[76] (C2) KANEKA사의 KANEACE MR-01(Siloxane-Methacrylic ester copolymer)을 사용하였다.

[77]

[78] (실시예 1)

[79] 하기 표 1에 나타난 조성과 같이, 폴리아미드 수지(A) 52.5중량% 및 백색안료(B) 47.5중량%로 이루어진 기초 수지 100중량부에 대하여 아크릴 폴리머 강화제(C1) 1중량부를 드라이 블렌딩(dry blending)하여 열가소성 수지 조성물을 제조한 뒤, $\Phi=45$ mm인 이축압출기를 사용하여 노즐온도, 250~350°C에서 가공하여 펠렛으로 제조하였다. 상기 제조된 펠렛은 100°C에서 4 시간 이상 건조 후 시편을 사출한 후, 물성 평가하여 그 결과를 표 2 나타내었다.

[80]

[81] (실시예 2)

[82] 아크릴 폴리머 강화제(C1)를 기초 수지 100중량부에 대하여 2중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[83]

[84] (실시예 3)

- [85] 아크릴 폴리머 강화제(C1)를 기초 수지 100중량부에 대하여 4중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [86]
- [87] (실시예 4)
- [88] 아크릴 폴리머 강화제(C1)를 기초 수지 100중량부에 대하여 10중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [89]
- [90] (실시예 5)
- [91] 아크릴 폴리머 강화제(C2)를 기초 수지 100중량부에 대하여 1.0중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [92]
- [93] (실시예 6)
- [94] 아크릴 폴리머 강화제(C2)를 기초 수지 100중량부에 대하여 4.0중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [95]
- [96] (비교예 1)
- [97] 아크릴 폴리머 강화제(C1)를 넣지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [98]
- [99] (물성 측정)
- [100]
- [101] 1) 황색도(Yellow Index)
- [102] ASTM D1925에 준하여 Minolta 3600D CIE Lab. 색차계를 이용하여 두께 2.5mm 시편의 황색도를 측정하였다. 초기 황색도를 측정하고 200°C 및 상대습도 85%의 항온항습 오븐에서 450nm 파장을 갖는 LED 광원을 1시간 동안 방치 후 황색도를 측정하여 황색도의 변화를 평가하였다.
- [103]
- [104] 2) 반사율
- [105] 판 형태의 시편을 이용하여 450nm 파장에서의 반사율을 측정하였다. 반사율 측정기로서 미놀타(주)(KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.)의 3600 CIE Lab.을 사용하였다.
- [106] 초기 반사율(SCI, specular component included)을 측정하고, 170°C 및 상대습도 85% 조건의 항온항습 오븐에서 100시간 및 240시간 동안 조사한 이후의 반사율을 측정하여 반사율의 감소를 평가하였다.
- [107]
- [108] 표 1

[Table 1]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1
(A) 폴리아미드 수지(중량%)	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5
(B) 백색안료(TiO ₂) (중량%)	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
(C) 아크릴 폴리머 강화제(중량부)	1.0	2.0	4.0	10	0	0	0
(D) 아크릴 폴리머 강화제(중량부)	0	0	0	0	1.0	4.0	0

[109]

[110] 표 2

[Table 2]

구분		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1
황색도	초기	3.78	3.72	3.61	3.62	3.99	3.80	4.09
	1시간	5.61	5.48	5.36	5.38	5.91	5.82	6.01
반사율	초기	95.1	95.3	95.3	95.2	95.1	95.2	95.1
	100시간	82.4	82.9	83.6	83.6	82.3	83.5	81.9
	200시간	50.9	54.2	57.2	57.1	51.7	54.4	48.2

[111]

[112] 상기 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 6은 비교예 1과 비교하여 장기간 열과 빛에 노출되어도 반사율, 내변색성 및 광안정성이 뛰어나 장기 신뢰성이 우수함을 확인할 수 있었다.

[113]

[114] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[115] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이

있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] (A) 폴리아미드 수지, (B) 백색안료 및 (C) 아크릴 폴리머 강화제를 포함하는 광안정성 및 내변색특성이 우수한 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 조성물은 폴리아미드 수지(A) 20 ~ 80중량% 및 백색안료 20 ~ 80중량%를 포함하는 기초 수지 100중량부에 대하여 아크릴 폴리머 강화제(C) 0.1 ~ 15중량부를 포함하는 광안정성 및 내변색특성이 우수한 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 아크릴 폴리머 강화제는 메타메틸 아크릴레이트, 에틸 메타 아크릴레이트, 부틸 메타 아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 메타 아크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함하는 아크릴 공중합체인 광안정성 및 내변색특성이 우수한 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 아크릴 폴리머 강화제는 아크릴기를 15 ~ 45중량% 포함하는 광안정성 및 내변색특성이 우수한 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 아크릴 폴리머 강화제는 서로 다른 두 개의 아크릴기를 포함하는 광안정성 및 내변색특성이 우수한 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 아크릴 폴리머 강화제는 중량평균분자량이 90 ~ 150g/mol인 광안정성 및 내변색특성이 우수한 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 아크릴 폴리머 강화제는 용융온도가 50 ~ 70°C인 광안정성 및 내변색특성이 우수한 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 폴리아미드 수지는 방향족 디카르복실산과 지방족 또는 지환족 디아민을 반복단위로 하며, 용점이 200 ~ 350°C인 광안정성 및 내변색특성이 우수한 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 백색안료는 산화 티탄, 산화 아연, 황화 아연, 연백, 황산 아연, 황산 바륨, 탄산 칼슘, 산화 알루미늄 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 폴리아미드 수지 조성물.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,

상기 조성물은 용융흐름지수(190°C, 2.16kg 하중 조건)가 1.5 ~ 4.5g/10분인 폴리아미드 수지 조성물.

[청구항 11]

제 1항 내지 제 10항 중에서 선택되는 어느 한 항의 조성물로부터 제조되는 성형품.

[청구항 12]

제 11항에 있어서,

상기 성형품은 LED용 반사판인 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/003838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 77/00(2006.01)i, C08K 3/00(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08L 33/04(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 77/00; C08L 77/06; C08K 7/02; F21V 7/00; H01L 33/60; C08K 7/14; C09K 19/52; C08K 3/22; C08K 3/00; C08L 33/04

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: polyamide, white, reflection, LED, acryl, reinforcing agent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-021128 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CO.) 03 February 2011 See abstract; claims 1, 9; and paragraphs [0018], [0030], [0044].	1-12
Y	US 2012-0262927 A1 (LU, Bing) 18 October 2012 See abstract; and claims 1, 13, 14.	1-12
A	JP 2006-257314 A (KURARAY CO., LTD.) 28 September 2006 See abstract; and claims 1, 11.	1-12
A	KR 10-2012-0075348 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 06 July 2012 See abstract; and claims 1, 4, 8, 12.	1-12
A	KR 10-2013-0102651 A (KURARAY CO., LTD.) 17 September 2013 See abstract; and claims 1-5, 10.	1-12
A	JP 2013-067786 A (UNITIKA LTD.) 18 April 2013 See abstract; and claims 1, 10.	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search

18 AUGUST 2014 (18.08.2014)

Date of mailing of the international search report

18 AUGUST 2014 (18.08.2014)

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/KR2014/003838

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2011-021128 A	03/02/2011	JP 5491089 B2	14/05/2014
US 2012-0262927 A1	18/10/2012	CN 103562287 A	05/02/2014
		EP 2697298 A1	19/02/2014
		EP 2697299 A1	19/02/2014
		KR 10-2014-0027256 A	06/03/2014
		KR 10-2014-0027257 A	06/03/2014
		TW 201308698 A	16/02/2013
		US 2012-0264868 A1	18/10/2012
		WO 2012-141965 A1	18/10/2012
		WO 2012-141966 A1	18/10/2012
		WO 2012-141967 A1	18/10/2012
		WO 2013-101277 A1	04/07/2013
JP 2006-257314 A	28/09/2006	JP 4525917 B2	18/08/2010
KR 10-2012-0075348 A	06/07/2012	EP 2471866 A1	04/07/2012
		US 2012-0165448 A1	28/06/2012
KR 10-2013-0102651 A	17/09/2013	CN 103328573 A	25/09/2013
		CN 103396665 A	20/11/2013
		CN 103408930 A	27/11/2013
		EP 2644656 A1	02/10/2013
		EP 2647670 A1	09/10/2013
		EP 2647671 A1	09/10/2013
		JP 05079159 B2	21/11/2012
		JP 05079172 B2	21/11/2012
		JP 2012-167284 A	06/09/2012
		JP 2012-167285 A	06/09/2012
		KR 10-1324739 B1	05/11/2013
		KR 10-1324741 B1	05/11/2013
		TW 201237064 A	16/09/2012
		US 2013-0296472 A1	07/11/2013
		WO 2012-101997 A1	02/08/2012
JP 2013-067786 A	18/04/2013	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08L 77/00(2006.01)i, C08K 3/00(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08L 33/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 77/00; C08L 77/06; C08K 7/02; F21V 7/00; H01L 33/60; C08K 7/14; C09K 19/52; C08K 3/22; C08K 3/00; C08L 33/04 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: 폴리아미드, 백색, 반사, LED, 아크릴, 강화제		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2011-021128 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CO.) 2011.02.03 요약; 청구항 1, 9; 및 단락 [0018], [0030], [0044] 참조.	1-12
Y	US 2012-0262927 A1 (LU, BING) 2012.10.18 요약; 및 청구항 1, 13, 14 참조.	1-12
A	JP 2006-257314 A (KURARAY CO., LTD.) 2006.09.28 요약; 및 청구항 1, 11 참조.	1-12
A	KR 10-2012-0075348 A (제일모직주식회사) 2012.07.06 요약; 및 청구항 1, 4, 8, 12 참조.	1-12
A	KR 10-2013-0102651 A (KURARAY CO., LTD.) 2013.09.17 요약; 및 청구항 1-5, 10 참조.	1-12
A	JP 2013-067786 A (UNITIKA LTD.) 2013.04.18 요약; 및 청구항 1, 10 참조.	1-12
☐ 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 “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 2014년 08월 18일 (18.08.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 08월 18일 (18.08.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김은희 전화번호 +82-42-481-5543 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2011-021128 A	2011/02/03	JP 5491089 B2	2014/05/14
US 2012-0262927 A1	2012/10/18	CN 103562287 A	2014/02/05
		EP 2697298 A1	2014/02/19
		EP 2697299 A1	2014/02/19
		KR 10-2014-0027256 A	2014/03/06
		KR 10-2014-0027257 A	2014/03/06
		TW 201308698 A	2013/02/16
		US 2012-0264868 A1	2012/10/18
		WO 2012-141965 A1	2012/10/18
		WO 2012-141966 A1	2012/10/18
		WO 2012-141967 A1	2012/10/18
		WO 2013-101277 A1	2013/07/04
JP 2006-257314 A	2006/09/28	JP 4525917 B2	2010/08/18
KR 10-2012-0075348 A	2012/07/06	EP 2471866 A1	2012/07/04
		US 2012-0165448 A1	2012/06/28
KR 10-2013-0102651 A	2013/09/17	CN 103328573 A	2013/09/25
		CN 103396665 A	2013/11/20
		CN 103408930 A	2013/11/27
		EP 2644656 A1	2013/10/02
		EP 2647670 A1	2013/10/09
		EP 2647671 A1	2013/10/09
		JP 05079159 B2	2012/11/21
		JP 05079172 B2	2012/11/21
		JP 2012-167284 A	2012/09/06
		JP 2012-167285 A	2012/09/06
		KR 10-1324739 B1	2013/11/05
		KR 10-1324741 B1	2013/11/05
		TW 201237064 A	2012/09/16
		US 2013-0296472 A1	2013/11/07
		WO 2012-101997 A1	2012/08/02
JP 2013-067786 A	2013/04/18	없음	