



- (51) 국제특허분류:
C08L 67/04 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/000097
- (22) 국제출원일: 2016년 1월 6일 (06.01.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0003643 2015년 1월 9일 (09.01.2015) KR
- (71) 출원인: 에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.) [KR/KR]; 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 손동철 (SOHN, Dong-Cheol); 10348 경기도 고양시 일산서구 원일로 21 번길 22 101 동 1004 호, Gyeonggi-do (KR). 이계윤 (LEE, Kye Yune); 16324 경기도 수원시 장안구 하พล로 30 번길 22 102 동 701 호, Gyeonggi-do (KR). 신중욱 (SHIN, Jong-Wook); 16316 경기도 수원시 장안구 정자천로 188 번길 28, 351-2002, Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.); 06775 서울 시 서초구 마방로 60, 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, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ENVIRONMENT-FRIENDLY POLYMER ALLOY RESIN COMPOSITION AND TOY ARTICLES OBTAINED THEREFROM

(54) 발명의 명칭 : 친환경 고분자 엘로이 수지 조성물 및 이로부터 수득되는 완구용품

AA	구분	결과 BB		현미경 배율 CC		
		ΔL	폭(μm)	FF	X 6.7	X 10.0
	비교예 DD 1	0.50	339			
	실시예 EE 1	0.07	208			
	EE 실시예 2	0.06	216			
	EE 실시예 3	0.29	209			

AA ... Classification
BB ... Result
CC ... Microscope magnification
DD ... Comparative example
EE ... Example
FF ... Width

(57) Abstract: A polymer alloy resin composition comprising (A) a polylactic acid (PLA) resin; (B) a polymer resin polymerized with alkyl methacrylate; (C) at least one polymer resin selected from a group consisting of (c-1) a polymeric resin copolymerized with unsaturated nitrile, diene-based rubber and aromatic vinyl, (c-2) a polymer resin copolymerized with alkyl methacrylate, diene-based rubber and aromatic vinyl, and (c-3) a polymeric resin copolymerized with alkyl methacrylate, silicon and alkyl acrylate; and (D) a polymer resin copolymerized with olefin, alkyl acrylate and epoxy-based unsaturated ester, has improved impact resistance and color realization properties while maintaining environment-friendliness, and thereby can be applied to environment-friendly bio-products including toy articles.

(57) 요약서: (A) 폴리유산 (PLA) 수지; (B) 알킬메타크릴레이트가 중합된 고분자 수지; (C) (c-1) 불포화니트릴, 디엔계고무 및 방향족비닐이 공중합된 고분자 수지, (c-2) 알킬메타크릴레이트, 디엔계고무 및 방향족비닐이 공중합된 고분자 수지, 및 (c-3) 알킬메타크릴레이트, 실리콘 및 알킬아크릴레이트가 공중합된 고분자 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 고분자 수지; 및 (D) 올레핀, 알킬아크릴레이트, 및 에폭시계불포화에스터가 공중합된 고분자 수지를 포함하는, 고분자 엘로이 수지 조성물은, 친환경성을 유지하면서도 내충격성과 색 구현성이 개선되어 완구용품을 비롯한 친환경 바이오 제품에 적용이 가능하다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】**【발명의 명칭】**

친환경 고분자 엘로이 수지 조성물 및 이로부터 수득되는 완구용품

5 【기술분야】

본 발명은 고분자 엘로이(polymer alloy) 수지 조성물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 친환경성을 유지하면서도 내충격성과 색구현성이 개선되어 완구용품(toy)에 적용이 가능한 고분자 엘로이 수지 조성물에 관한 것이다.

10 【배경기술】

폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 나일론(nylon), 폴리올레핀(polyolefin) 또는 연질 폴리염화비닐(PVC) 등의 석유기반 수지는 현재까지도 포장용 재료 등 다양한 용도의 소재로서 널리 사용되고 있다. 그러나, 이러한 석유기반 수지는 생분해성을 갖지 않아 폐기시 지구 온난화가스인 이산화탄소 등을 다량 배출하는 등
15 환경오염을 유발하는 문제가 있다. 또한, 점차로 석유 자원이 고갈되어감에 따라, 최근에는 바이오매스(biomass) 기반의 수지, 대표적으로 폴리유산 수지의 사용이 널리 검토되고 있다.

특히, 인형, 모형, 퍼즐 등의 완구용품(toy) 분야에서도 친환경성을 도모하기 위한 목적으로 재생가능한 성분을 30중량% 이상 함유하는 원료 소재를 사용하여
20 제품을 제조하는 것이 일반적이다. 또한 완구용품 분야에서는 이와 같은 친환경 특성 외에도 열안정성, 강성(stiffness), 내충격성, 내스크래치성, 치수안정성 등이

요구된다.

그러나, 폴리유산 수지는 석유기반 수지에 비하여 내열성 및 내충격성과 같은 기계적 물성이나 사출 가공성 등이 충분치 못한 문제가 있다.

이러한 폴리유산 수지의 한계를 극복하기 위해, 폴리유산 수지와 다른 범용
5 수지 및/또는 엔지니어링 플라스틱의 엘로이 형태의 조성물이 개발되고 있다.
그러나 이와 같은 엘로이 형태의 조성물을 사용하여 폴리유산 수지를 포함하는
성형품 등을 얻더라도, 대부분의 경우에 두 수지간의 상용성 문제로 인해 내열성 및
기계적 물성을 향상시키는데 한계가 있었다.

최근에는 상기와 같은 문제를 해결하고자 폴리유산 수지에 폴리아미드
10 수지가 엘로이된 조성물에 클레이 및 충격보강제를 도입하는 방법이
제안되었다(대한민국 공개특허공보 제2009-0073847호). 그러나, 이러한
폴리유산-폴리아미드 엘로이 수지 조성물은 폴리유산 수지와 폴리아미드 수지의
낮은 상용성을 극복하는데 한계가 있어서, 물성 개선의 효과가 충분치 않으므로
높은 내구성을 요구하는 자동차용 내장재료의 적용에는 어려움이 있다. 또한,
15 이러한 폴리유산계 수지 조성물은 상용성 부족으로 인해 용융특성이 불량하여 압출
상태가 불량하고, 성형 사출상태가 좋지 않아 제품의 외관이 불량하며, 기계적 물성,
내열성 및 내충격성 또한 충분치 못하다.

아울러, 완구용품 분야에서는 다른 분야보다도 제품에 색상이 선명하고
진하게 착색되면서도 다양한 색상 구현이 가능할 것이 요구되고 있으나, 고분자
20 엘로이 수지 조성물의 경우 혼합되는 고분자 수지 간의 굴절률 차이에 의해서
착색성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

이에, 폴리유산 수지의 친환경성을 유지하면서도 내충격성과 색구현성이 개선된 새로운 수지 조성물의 개발이 요구되고 있다.

【발명의 상세한 설명】

5 【기술적 과제】

따라서, 본 발명의 목적은 친환경성을 유지하면서도 내충격성과 색구현성이 개선된 고분자 엘로이 수지 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 고분자 엘로이 수지 조성물로부터 수득되는 완구용품 등의 다양한 제품을 제공하는 것이다.

10

【기술적 해결방법】

상기 목적에 따라, 본 발명은 (A) 폴리유산(PLA) 수지; (B) 알킬메타크릴레이트가 중합된 고분자 수지; (C) (c-1) 불포화니트릴, 디엔계고무 및 방향족비닐이 공중합된 고분자 수지, (c-2) 알킬메타크릴레이트, 디엔계고무 및
15 방향족비닐이 공중합된 고분자 수지, 및 (c-3) 알킬메타크릴레이트, 실리콘 및 알킬아크릴레이트가 공중합된 고분자 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 고분자 수지; 및 (D) 올레핀, 알킬아크릴레이트, 및 에폭시계불포화에스터가 공중합된 고분자 수지를 포함하는, 고분자 엘로이 수지 조성물을 제공한다.

상기 다른 목적에 따라, 본 발명은 상기 고분자 엘로이 수지 조성물로부터
20 수득되는 완구용품 등의 다양한 제품을 제공한다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 고분자 얼로이 수지 조성물은 친환경성을 유지하면서도 내충격성과 색구현성이 개선되어, 완구용품을 비롯한 친환경 바이오 제품에 적용이 가능하다.

5

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 및 비교예의 고분자 얼로이 수지 조성물로부터 얻은 각각의 평판 시편의 표면 내스크래치성을 시험한 결과이다.

10 **【발명의 실시를 위한 최선의 형태】**

이하, 본 발명의 구체적인 구현예에 따른 고분자 얼로이 수지 조성물의 구성 성분을 설명한다.

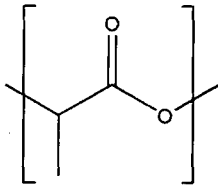
고분자 수지 (A)

15

본 발명의 고분자 얼로이 수지 조성물은 폴리유산 수지(A)를 포함한다. 본 발명의 고분자 얼로이 수지 조성물은 폴리유산 수지를 포함함에 따라 바이오매스 기반 수지 특유의 생분해성 및 친환경적 특성을 나타낼 수 있다.

상기 폴리유산 수지는 하기 화학식 1의 폴리유산 반복단위를 포함한다:

20 **[화학식 1]**



상기 폴리유산 수지에서, 상기 화학식 1의 폴리유산 반복단위는 폴리유산 단일 중합체(homopolymer) 또는 이를 이루는 반복단위를 지칭할 수 있다.

이러한 폴리유산 반복단위는 당업자에게 잘 알려진 폴리유산 단일 중합체의 제조 방법에 따라 얻을 수 있다. 예컨대, L-유산 또는 D-유산으로부터 환상 이량체인 L-락티드 또는 D-락티드를 생성하고 이를 개환 중합하는 방법으로 얻거나, L-유산 또는 D-유산을 직접 탈수 축중합하는 방법으로 얻을 수 있으며, 이 중에서도 개환 중합법이 보다 높은 중합도의 폴리유산 반복단위를 얻을 수 있어 바람직하다.

상기 유산(D- 또는 L-유산), 락티드(D- 또는 L-락티드) 화합물 및 축매(축합반응 또는 개환반응 축매)를 반응기에 충전시키고 가열 및 교반하여 폴리에스터 반응 또는 개환중합 반응을 수행한다. 이러한 반응에 의해, 상기 유산(D- 또는 L-유산), 락티드(D- 또는 L-락티드) 간에 반응하여 에스터 결합을 형성한다. 그 결과, 에스터 결합을 매개로 연결된 형태의 폴리유산 수지 반복단위를 갖는 중합체가 형성될 수 있다.

또한, 상기 폴리유산 반복단위는 L-락티드 및 D-락티드를 일정 비율로 공중합하여 비결정성을 띄도록 제조될 수도 있지만, 상기 폴리유산 수지를 포함하는 성형품의 내열성을 보다 향상시키기 위해, 상기 L-락티드 또는 D-락티드의 어느 하나를 사용해 단일 중합하는 방법으로 제조함이 바람직하다. 보다 구체적으로, 광학순도 98% 이상의 L-락티드 또는 D-락티드 원료를 사용해 개환 중합함으로써 상기 폴리유산 반복단위를 얻을 수 있다. 이때 광학순도가 이에 못 미치면 상기

폴리유산 수지의 용융온도(T_m)가 낮아질 수 있다.

한편, 상기 락티드 개환 중합 반응은 알칼리토류 금속, 희토류 금속, 전이금속, 알루미늄, 게르마늄, 주석, 안티몬 등을 포함하는 금속 촉매의 존재 하에
5 진행될 수 있다. 구체적으로, 이러한 금속 촉매는 이들 금속의 카르보산염, 알콕사이드, 할로겐화물, 산화물, 탄산염 등의 형태일 수 있다. 바람직하게는 상기 금속 촉매로서, 옥틸산 주석, 티탄테트라이소프로폭사이드 또는 알루미늄트리이소프로폭사이드 등을 사용할 수 있다.

또한, 상기 폴리유산 수지는 소정의 유리전이 온도 및/또는 소정의 용융
10 온도를 갖도록 제조됨에 따라, 이로부터 얻어지는 성형품 등이 포장용 재료로서 최적화된 유연성 및 강도(stiffness)를 나타낼 수 있을 뿐 아니라, 용융 가공성도 우수하게 되고, 내블로킹성 및 내열성 또한 보다 향상된다.

상기 폴리유산 수지는 약 50,000 내지 200,000의 수평균 분자량, 바람직하게는 약 50,000 내지 150,000의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 또한, 상기
15 폴리유산 수지는 약 100,000 내지 400,000의 중량평균 분자량, 바람직하게는 약 100,000 내지 320,000의 중량평균 분자량을 가질 수 있다. 이러한 분자량은 상술한 고분자 엘로이 수지 조성물의 가공성이나 성형품의 기계적 물성 등에 영향을 미칠 수 있다. 분자량이 지나치게 작은 경우, 압출 등의 방법으로 용융 가공할 때 용융 점도가 지나치게 낮아 성형품 등으로의 가공성이 떨어질 수 있고, 성형품으로의
20 가공이 가능하더라도 강도 등 기계적 물성이 저하될 수 있다. 반대로 분자량이 지나치게 큰 경우, 용융 가공시 용융 점도가 지나치게 높아 성형품으로의 생산성 및

가공성 등이 크게 떨어질 수 있다.

또한, 상기 폴리유산 수지는 수평균 분자량(M_n)에 대한 중량평균 분자량(M_w)의 비로 정의되는 분자량 분포(M_w/M_n)가 약 1.6 내지 3.0, 바람직하게는 약 1.8 내지 2.3일 수 있다. 상기 폴리유산 수지가 이러한 좁은 분자량 분포를 나타냄에 따라, 압출 등의 방법으로 용융 가공할 때 적절한 용융 점도 및 용융 특성을 나타내며 이로 인한 우수한 성형품 압출상태 및 가공성을 나타낼 수 있으며, 상기 폴리유산 수지를 포함하는 성형품이 우수한 강도 등 기계적 물성을 나타낼 수 있다. 이에 비해, 분자량 분포가 지나치게 좁아지는 경우, 압출 등을 위한 가공 온도에서 용융 점도가 지나치게 커서 성형품으로서의 가공이 어려울 수 있으며, 반대로 분자량 분포가 지나치게 넓어지는 경우, 성형품의 강도 등의 기계적 물성이 저하되거나 용융 점도가 지나치게 작아지는 등 용융특성이 불량하여 성형 자체가 어렵게 되거나 성형 압출상태가 좋지 않을 수도 있다.

또한, 상기 폴리유산 수지는 용융온도(T_m)가 약 150°C 내지 185°C 이며, 용융온도가 지나치게 낮아지면, 폴리유산 수지를 포함하는 성형품의 내열성이 저하될 수 있고, 지나치게 높아지면 압출 등의 방법으로 용융 가공시 고온이 필요하거나 점도가 지나치게 높아져서 성형품 등으로의 가공 특성이 악화될 수 있다.

또한, 상기 폴리유산 수지는 약 50°C 내지 70°C 의 유리전이 온도(T_g)를 가질 수 있다. 상기 폴리유산 수지가 이러한 유리전이 온도 범위를 나타냄에 따라, 상기 고분자 엘로이 수지 조성물을 포함하는 성형품의 유연성이나 강도(stiffness)가 적절히 유지되어 이를 성형품으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 만일, 상기

폴리유산 수지의 유리전이 온도가 지나치게 낮은 경우, 성형품의 유연성은 향상될 수 있지만 강도가 지나치게 낮아짐에 따라 성형품을 이용한 조립 가공시 슬립성(slipping), 취급성, 형태 유지 특성 또는 내블로킹성 등이 불량하게 될 수 있고, 이 때문에 성형품으로의 적용이 부적당할 수 있다. 반대로 유리전이 온도가

5 지나치게 높으면, 성형품의 유연성이 낮고 강도가 너무 높아서, 성형품 조립시 대상 제품에 대한 밀착성이 불량하게 될 수 있다.

상기 고분자 엘로이 수지 조성물에 포함된 폴리유산 수지는 하기 수학식 1에 의해 정의되는 바이오 매스 기원의 유기탄소 함유율(%C_{바이오})이 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상일 수 있다.

10 [수학식 1]

$$\%C_{\text{바이오}} = (\text{폴리유산 수지의 탄소 원자 중 } ^{12}\text{C 동위원소에 대한 } ^{14}\text{C 동위원소의 중량비}) / (\text{바이오매스 기원 표준 물질의 탄소 원자 중 } ^{12}\text{C 동위원소에 대한 } ^{14}\text{C 동위원소의 중량비}) \times 100$$

상기 수학식 1에 의한 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율(%C_{바이오})의 측정

15 방법은, 예컨대 ASTM D6866 표준에 기재된 방법에 따를 수 있다. 이러한 유기탄소 함유율(%C_{바이오})의 기술적 의미와 측정 방법에 대해 보다 구체적으로 밝히면 다음과 같다.

일반적으로, 화석 원료에서 유래한 수지 등 유기 물질과는 달리, 바이오매스(생물자원)에서 유래한 수지 등의 유기 물질은 동위 원소 ¹⁴C를 포함하는

20 것으로 알려져 있다. 보다 구체적으로, 동물 또는 식물 등 살아 있는 유기체로부터 취한 모든 유기 물질은 탄소 원자로서 ¹²C(약 98.892중량%), ¹³C(약 1.108중량%) 및

^{14}C (약 1.2×10^{-10} 중량%)의 3종의 동위원소를 함께 포함하고 있으며, 각 동위원소의 비율 또한 일정하게 유지되는 것으로 알려져 있다. 이는 대기 중의 각 동위원소 비율과 동일한 것으로서, 살아 있는 유기체가 대사 활동을 계속하면서 외부 환경과 탄소 원자를 계속적으로 교환하기 때문에, 이러한 동위 원소 비율이 일정하게 유지되는 것이다.

한편, ^{14}C 는 방사성 동위원소로서 하기 수학식 2에 따라 시간 (t)의 경과에 따라 그 함량이 감소할 수 있다.

[수학식 2]

$$n = n_0 \cdot \exp(-at)$$

상기 수학식 2에서, 상기 n_0 는 ^{14}C 동위원소의 초기 원자수를 나타내고, 상기 n 은 t 시간 후에 잔존하는 ^{14}C 동위원소의 원자수를 나타내며, 상기 a 는 반감기와 관련된 붕괴 상수(또는 방사성 상수)를 나타낸다.

이러한 수학식 2에서, ^{14}C 동위원소의 반감기는 약 5,730년이다. 이러한 반감기를 고려할 때, 외부 환경과 계속적으로 상호작용하는 살아있는 유기체로부터 취한 유기 물질, 즉 바이오매스(생물자원)에서 유래한 수지 등의 유기 물질은 동위원소의 미세한 함량 감소에도 불구하고 실질적으로 일정한 ^{14}C 동위원소 함량 및 다른 동위원소와의 일정한 함량비, 예컨대 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} =$ 약 1.2×10^{-12} 인 일정한 함량비(중량비)를 유지할 수 있게 되는 것이다.

이에 비해, 석탄 또는 석유 등 화석 연료는 50,000년 이상 외부 환경과의 탄소 원자 교환이 차단된 상태의 것이다. 이에 따라, 화석 원료에서 유래한 수지 등 유기 물질은 상기 수학식 2에 따라 추정하였을 때, ^{14}C 동위원소를 초기

함량(원자수)의 0.2% 이하로 포함하기 때문에, 실질적으로 ^{14}C 동위원소를 포함하지 않는다고 볼 수 있다.

상기 수학식 1은 상술한 점을 고려한 것으로서, 분모는 바이오매스에서 유래한 동위원소 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 의 중량비, 예컨대 약 1.2×10^{-12} 일 수 있으며, 분자는 측정 대상 수지에 포함된 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 의 중량비일 수 있다. 상술한 바와 같이, 바이오매스에서 유래한 탄소 원자는 약 1.2×10^{-12} 의 동위원소 중량비를 유지하는데 비해, 화석 연료에서 유래한 탄소 원자는 이러한 동위원소 중량비가 실질적으로 0으로 된다는 사실로부터, 상기 고분자 엘로이 수지 조성물에 포함된 폴리유산 수지에서, 전체 탄소 원자 중 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율($\%C_{\text{바이오}}$)을 상기 수학식 1에 의해 산출할 수 있다. 이때, 각 탄소 동위원소의 함량 및 이들의 함량비(중량비)는 ASTM D6866-06 표준(방사성 탄소 및 동위원소 비율 질량 분광법 분석을 이용하여 천연 물질의 생물기반 함량을 결정하는 표준시험 방법)에 기술된 3가지 방법 중 하나에 따라 측정할 수 있다. 적절하게는, 측정 대상 수지에 포함된 탄소 원자를 그래파이트 또는 이산화탄소 가스 형태로 만들고 질량 분석기로 측정하거나, 액체 섬광 분광법에 따라 측정할 수 있다. 이때, 상기 질량 분석기 등과 함께 ^{14}C 이온을 ^{12}C 이온으로부터 분리하기 위한 가속기를 함께 사용해 2개의 동위 원소를 분리하고 각 동위 원소의 함량 및 함량비를 질량 분석기로 측정할 수 있다. 선택적으로 당업자에게 자명한 액체 섬광 분광법을 이용해 각 동위 원소의 함량 및 함량비를 구할 수도 있으며, 이를 통해 상기 수학식 1의 유기탄소 함유율을 도출할 수 있다.

이와 같이 도출된 폴리유산 수지 내의 유기탄소 함유율($\%C_{\text{바이오}}$)이 약 60% 이상이면, 상기 폴리유산 수지 및 이를 포함하는 고분자 엘로이 수지 조성물은 보다

많은 함량의 바이오매스에서 유래한 수지 및 탄소를 포함하는 것이고, 특유의 친환경적 특성 및 생분해성을 적절히 나타낼 수 있다.

보다 구체적으로, 이러한 높은 유기탄소 함유율(%C_{바이오})을 충족하는 폴리유산 수지 및 이를 포함하는 고분자 엘로이 수지 조성물은 이하에 설명하는

5 친환경적 특성을 나타낼 수 있다.

폴리유산 수지와 같은 바이오화학 제품의 특징은 생분해성으로서, 이산화탄소 배출이 적으며 현재 기술 수준에서 석유화학제품 대비 이산화탄소 배출량을 최대한 줄일 수 있고, 수지 제조를 위한 에너지를 최대 50%까지 절감할 수 있다. 또한, 바이오매스 원료를 활용해 바이오 플라스틱을 생산할 경우에 ISO
10 14000 환경 전과정 평가(Life Cycle Analysis, LCA)에 의해 산출된 이산화탄소 배출량은, 화석연료를 사용할 경우와 대비하여 최대 70% 가량 줄어들 수 있다.

구체적인 예로서, 네이처웍스(NatureWorks)사에 따르면 PET 수지 제조시 kg당 3.4kg의 이산화탄소가 배출되는 반면, 바이오 플라스틱의 일종인 폴리유산 수지는 kg당 0.77kg의 이산화탄소밖에 발생되지 않아 약 77%의 이산화탄소
15 저감효과를 거둘 수 있으며, 에너지 사용량에 있어서도 PET 대비 56%에 불과한 것으로 알려져 있다. 그러나, 이전에 알려진 폴리유산 수지의 경우, 낮은 유연성 등으로 인해 적용에 한계가 있었고, 이를 해결하고자 가소제 등 다른 성분을 포함시키는 경우, 상술한 바이오 플라스틱으로서의 장점이 크게 줄어드는 문제가 있었다.

20 그러나, 상기 폴리유산 수지 및 이를 포함하는 고분자 엘로이 수지 조성물은 상술한 높은 유기탄소 함유율(%C_{바이오})을 충족함에 따라, 바이오 플라스틱으로서의

장점을 충분히 살릴 수 있으면서도, 폴리유산 수지의 낮은 유연성 등 문제를 해결하여 보다 다양한 분야에 적용될 수 있다.

따라서, 상술한 높은 유기탄소 함유율(%C_{바이오})을 충족하는 폴리유산 수지 및 이를 포함하는 고분자 엘로이 수지 조성물은 바이오 플라스틱으로서의 장점을 살려 이산화탄소 발생량 및 에너지 사용량을 크게 줄이는 친환경적 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 친환경적 특성은, 예컨대 고분자 엘로이 수지 조성물의 환경 전과정 평가(LCA) 등을 통해 측정할 수 있다.

상기 고분자 엘로이 수지 조성물에서, 상기 폴리유산 수지는 탄소 원자 중 ¹⁴C 동위원소의 함량이 약 7.2×10^{-11} 내지 1.2×10^{-10} 중량%, 약 9.6×10^{-11} 내지 1.2×10^{-10} 중량%, 또는 약 1.08×10^{-10} 내지 1.2×10^{-10} 중량%일 수 있다. 이러한 ¹⁴C 동위원소의 함량을 갖는 폴리유산 수지는 보다 많은 수지 및 탄소, 혹은 실질적으로 모든 수지 및 탄소가 바이오매스에서 유래할 수 있고, 보다 우수한 생분해성 및 친환경적 특성을 나타낼 수 있다.

상기 폴리유산 수지는 폴리유산 반복단위가 바이오매스에서 유래한 것일 수 있다. 상기 바이오매스는 임의의 식물 또는 동물 자원, 예컨대 옥수수, 사탕수수, 또는 타피오카 같은 식물 자원일 수 있다. 이와 같이, 바이오매스에서 유래한 구성단위를 포함하는 폴리유산 수지 및 이를 포함하는 고분자 엘로이 수지 조성물은 보다 높은 유기탄소 함유율(%C_{바이오}), 예컨대 약 90% 이상, 혹은 약 95% 이상의 유기탄소 함유율(%C_{바이오})을 나타낼 수 있다.

이때, 상기 폴리유산 수지에서, 바이오매스에서 유래한 폴리유산 반복단위는 상술한 수학식 1로 정의되는 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율(%C_{바이오})이 약 90%

이상, 바람직하게는 약 95% 내지 100%일 수 있다.

상기 고분자 엘로이 수지 조성물에 포함된 폴리유산 수지는 바이오매스
기원의 유기탄소 함유율(%C_{바이오})이 약 60% 이상, 혹은 약 80% 이상으로 높으므로,
표준 ASTM D6866에 기반하는 인증인, JBPA의 "바이오매스 플라(Biomass Pla)"
5 인증을 획득하기 위한 기준을 충족시킬 수 있다. 따라서, 상기 폴리유산 수지는
JORA의 "바이오매스 기반(Biomass-based)" 라벨을 정당하게 부착할 수 있다.

상기 고분자 수지 (A)는, 고분자 엘로이 수지 조성물에 1 내지 90 중량%로
포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 20 내지 80 중량%로 포함될 수 있다.

10 고분자 수지 (B)

본 발명의 고분자 엘로이 수지 조성물은 알킬메타크릴레이트가 중합된
고분자 수지(B)를 포함한다.

상기 알킬메타크릴레이트는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트,
15 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트 및 부틸메타크릴레이트로
이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있고, 바람직하게는 이들 중
메틸메타크릴레이트일 수 있다.

바람직하게는, 상기 고분자 수지(B)는 폴리유산 수지와 혼련성이 우수한
폴리메틸메타크릴레이트일 수 있다.

20 또한, 상기 알킬메타크릴레이트는 50,000 내지 400,000 의 중량평균분자량
및 95 내지 125°C 의 유리전이온도(Tg) 를 가질 수 있다.

상기 고분자 수지 (B)는, 고분자 엘로이 수지 조성물에 1 내지 90 중량%로 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 5 내지 80 중량%로 포함될 수 있다.

상기 고분자 수지(B)가 고분자 엘로이 수지 조성물에 포함됨으로써 폴리유산 수지(고분자 수지 (A))에 부족한 기계적 물성, 특히, 강도와 내열성이나 사출 가공성
5 및 색구현성을 보완해주는 역할을 한다.

고분자 수지 (C)

본 발명의 고분자 엘로이 수지 조성물은 (c-1) 불포화니트릴, 디엔계고무 및
10 방향족비닐이 공중합된 고분자 수지, (c-2) 알킬메타크릴레이트, 디엔계고무 및 방향족비닐이 공중합된 고분자 수지, 및 (c-3) 알킬메타크릴레이트, 실리콘 및 알킬아크릴레이트가 공중합된 고분자 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 고분자 수지(C)를 포함한다.

상기 불포화니트릴은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴,
15 페닐아크릴로니트릴 및 α -클로로아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있고, 바람직하게는 이들 중 아크릴로니트릴일 수 있다.

상기 디엔계고무는 부타디엔 고무 및 이소프렌 고무 중에서 선택된 적어도 하나일 수 있고, 바람직하게는 이들 중 부타디엔 고무일 수 있다.

상기 방향족비닐은 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, t-부틸스티렌,
20 할로겐치환스티렌, 1,3-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌 및 에틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있고, 바람직하게는 이들 중 스티렌일 수 있다.

상기 알킬메타크릴레이트는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트 및 부틸메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있고, 바람직하게는 이들 중 메틸메타크릴레이트일 수 있다.

5 상기 알킬아크릴레이트는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트 및 헥실아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있고, 바람직하게는 이들 중 부틸아크릴레이트일 수 있다.

바람직하게는, 상기 (c-1)은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 터폴리머(ABS)
 10 수지일 수 있고, 상기 (c-2)은 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 터폴리머(MBS) 수지일 수 있고, 상기 (c-3)은 메틸메타크릴레이트-실리콘-부틸아크릴레이트 터폴리머(MMA-Si-BA) 수지일 수 있으며, 이에 따라 상기 고분자 수지 (C)는 이들 중 적어도 어느 하나의 고분자 수지일 수 있다.

또한, 상기 고분자 수지 (C)는 상기 (c-1) 내지 (c-3) 중 어느 하나만을 포함할
 15 수 있으며, 바람직하게는 이들 중 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 터폴리머(ABS) 수지를 포함하는 것이 내충격성 향상 면에서 좋다.

상기 고분자 수지 (C)는 그래프트 공중합된 고분자 수지일 수 있으며, 이에 따라 코어-셸(core-shell) 구조를 갖는 그래프트형 공중합 수지일 수 있다.

상기 고분자 수지 (C)는, 고분자 엘로이 수지 조성물에 1 내지 50 중량%로
 20 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 5 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

상기 고분자 수지(C)는 앞서의 고분자 수지 (B) 및 (C)의 조합으로도 부족할

수 있는 내충격성(notch 충격강도 등)을 보완해주는 역할을 한다.

고분자 수지 (D)

5 본 발명의 고분자 엘로이 수지 조성물은 올레핀, 알킬아크릴레이트, 및 에폭시계불포화에스터가 공중합된 고분자 수지(D)를 포함한다.

상기 올레핀은 직쇄 또는 분지형의 C_2 - C_8 알켄일 수 있고, 보다 구체적으로는 에텐, 에텐-1-옥텐, 에텐-1-부텐 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 이들 중 에텐일 수 있다.

10 상기 알킬아크릴레이트는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트 및 헥실아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있고, 바람직하게는 이들 중 메틸아크릴레이트 또는 부틸아크릴레이트일 수 있다.

 상기 에폭시계불포화에스터는 글리시딜메타크릴레이트,
15 글리시딜에틸아크릴레이트 및 글리시딜프로필아크릴레이트 중에서 선택된 적어도 하나일 수 있고, 바람직하게는 이들 중 글리시딜메타크릴레이트일 수 있다.

 바람직하게는, 상기 고분자 수지 (D)는
 에틸렌-메틸아크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 터폴리머(PE-MA-GMA) 수지,
 에틸렌-부틸아크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 터폴리머(PE-BA-GMA) 수지, 또는
20 이들의 혼합물일 수 있고, 보다 바람직하게는 PE-BA-GMA 수지일 수 있다.

 상기 고분자 수지 (D)는 랜덤 공중합된 고분자 수지일 수 있다.

상기 고분자 수지 (D)는, 고분자 엘로이 수지 조성물에 0.5 내지 30 중량%로 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

상기 고분자 수지(D)는 앞서의 고분자 수지들(A, B 및 C)의 조합에 의해 이들간의 굴절률 차이에 따른 착색성의 저하가 발생하는 현상을 보완해주는 역할을 한다.

산화방지제

한편, 상기 고분자 엘로이 수지 조성물은 산화방지제를 포함할 수 있다.

10 상기 산화방지제는 폴리유산 수지의 황변을 억제하여 고분자 엘로이 수지 조성물 및 성형품의 외관을 양호하게 하며, 산화 또는 열분해되는 것을 억제할 수 있다.

이를 위해, 상기 고분자 엘로이 수지 조성물은 상기 고분자 수지 (A) 내지 (D)의 합계 100중량%(100중량부)에 대하여 0.05 내지 5 중량부의 함량으로 산화방지제를 포함할 수 있다.

15 상기 산화방지제의 함량이 지나치게 낮은 경우, 상기 고분자 엘로이 수지 조성물 및 성형품의 외관이 불량해질 수 있다. 반면, 상기 산화방지제의 함량이 지나치게 높은 경우, 상기 고분자수지조성물의 기계적 물성, 특히, 내열도 등이 저하될 수 있다.

상기 산화방지제로는 입체장애 페놀(hindered phenol)계 산화방지제, 인계
20 산화방지제 및 티오에스터계 산화방지제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있고, 기타 고분자 엘로이 수지 조성물에 사용 가능한 것으로 알려진

다양한 산화방지제를 사용할 수 있다.

충격 보강제

5 상기 고분자 엘로이 수지 조성물은 충격 보강제를 추가로 포함할 수 있다.

 상기 충격 보강제로는 폴리에테르폴리올-폴리아미드 공중합체 충격보강제, 아크릴계 충격보강제, 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌(SEBS)계 충격보강제, 실리콘계 충격보강제 및 폴리에스터계 엘라스토머 충격보강제로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 들 수 있고, 바람직하게는
10 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌(SEBS)계 또는 실리콘계 충격보강제일 수 있으며, 보다 바람직하게는 실리콘계 충격보강제일 수 있다.

 상기 폴리에테르폴리올-폴리아미드 충격보강제는 발현되는 내충격성이 우수하고 경제적이며, 특히 상기 폴리에테르폴리올-폴리아미드 공중합체는 탄성, 유연성 및 내충격성이 뛰어나며, 상기 폴리에테르폴리올-폴리아미드 공중합체는
15 바이오매스 원료를 사용하여 제조된 것이 바람직하다.

 상기 충격 보강제는, 상기 고분자 수지 (A) 내지 (D)의 합계 100중량%(100중량부)에 대하여 20중량부 이하, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 15 중량부의 양으로 포함될 수 있다.

 상기 범위 내에서 폴리유산 수지를 비롯한 원료 수지와와의 상용성이 우수하고,
20 또한 제조되는 고분자 엘로이 수지 조성물의 내충격성, 신율 및 내열성이 크게 향상되는 효과가 있다. 상기 충격보강제는 고분자 엘로이 수지 조성물의 결정화

속도 및 결정화 함량을 낮추어 내열성 및 사출 성형성을 떨어뜨리므로, 상기 충격 보강제의 양이 상기 바람직한 범위를 초과하는 경우 내열성 및 사출 성형품의 외관 등이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

5 그 외 첨가제

상술한 충격보강제 및 산화방지제 외에도, 상기 고분자 엘로이 수지 조성물은 그 효과를 손상시키지 않는 범위에서 공지의 각종 내가수분해 억제제, 핵제, 유기 또는 무기 필러, 가소제, 사출 연장제, 자외선 안정제, 착색 방지제, 무광택제, 탈취제, 난연제, 내후성첨가제, 대전방지제, 이형제, 항산화제, 이온 교환제, 착색 안료, 무기 또는 유기 입자, 상용화제, 활제, 광안정제, 광흡수제 등의 각종 첨가제를 더 포함할 수도 있다.

상기 내가수분해제는 폴리유산의 말단 성분인 하이드록실기 또는 카르복실기와 반응할 수 있는 반응성 화합물로, 고분자 엘로이 수지 조성물의 내가수분해성 뿐만 아니라 내구성도 향상시킬 수 있다. 즉, 상기 내가수분해제는 폴리에스터, 폴리아미드, 폴리우레탄과 같은 에스터계 수지에 적용되어 고분자 사슬의 끝부분에 엔드캡핑(endcapping) 반응을 하여 물 또는 산에 의한 수지 조성물의 가수분해를 방지하는 역할을 한다. 상기 내가수분해제는 카보디이미드계 화합물일 수 있으며, 예컨대 변성 페닐카보디이미드, 폴리(톨릴카보디이미드), 폴리(4,4'-디페닐메탄카보디이미드), 폴리(3,3'-디메틸-4,4'-바이페닐렌카보디이미드), 폴리(p-페닐렌카보디이미드), 폴리(m-페닐렌카보디이미드),

폴리(3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄카보디이미드)일 수 있다. 상기 내가수분해제는 고분자 열로이 수지 조성물 100중량부를 기준으로 5중량부 이내로 사용될 수 있다.

상기 핵제는 상기 고분자 열로이 수지 조성물 100중량부를 기준으로 10중량부 이내로 포함될 수 있고, 바람직하게는 5중량부 이내로 포함될 수 있으며, 5 상기 범위 내인 경우 내열성 및 사출 성형성이 향상되는 효과가 있다. 상기 핵제는 탈크/유기금속염 혼합물, 소르비톨계 금속염, 포스페이트계 금속염, 퀴나크리돈, 칼슘 카르복실레이트, 몬탄계 금속염, 아마이드계 유기 화합물, 탈크 등일 수 있고, 바람직하게는 탈크/유기금속염 혼합물일 수 있다.

상기 가소제의 예로는, 프탈산 디에틸, 프탈산 디옥틸, 프탈산 디시클로헥실 10 등의 프탈산 에스터계 가소제; 아디핀산 디-1-부틸, 아디핀산 디-n-옥틸, 세바신산 디-n-부틸, 아제라인산 디-2-에틸헥실 등의 지방족 이염기산 에스터계 가소제; 인산 디페닐-2-에틸헥실, 인산 디페닐옥틸 등의 인산 에스터계 가소제; 아세틸 구연산 트리부틸, 아세틸 구연산 트리-2-에틸헥실, 구연산 트리부틸 등의 하이드록시 다가 카르본산 에스터계 가소제; 아세틸 리시놀산 메틸, 스테아린산 아밀 등의 지방산 15 에스테스계 가소제; 글리세린 트리아세테이트 등의 다가 알코올 에스터계 가소제; 에폭시화 콩기름, 에폭시화 아마니 기름 지방산 부틸 에스터, 에폭시 스테아린산 옥틸 등의 에폭시계 가소제 등을 들 수 있다.

또한, 상기 착색 안료의 예로는, 카본 블랙, 산화 티탄, 산화 아연, 산화철 20 등의 무기 안료; 시아닌계, 인계, 퀴논계, 레리논계, 이소인돌리논계, 치오인디고계 등의 유기 안료 등을 들 수 있다.

한편, 고분자 열로이 수지 조성물을 이용하여 성형품을 제조할 경우, 제조된

성형품의 몰드 이형성 등을 향상시키기 위해 무기 또는 유기 입자를 포함할 수 있으며, 상기 무기 또는 유기 입자는 상기 고분자 엘로이 수지 조성물 100중량부를 기준으로 30중량부 이내로 포함될 수 있고, 바람직하게는 10중량부 이내로 포함될 수 있다. 상기 무기 또는 유기 입자의 예로는 실리카, 콜로이달(colloidal) 실리카, 알루미나, 알루미나 졸, 탈크, 이산화티타늄, 마이카, 탄산칼슘, 몬탄계 유기화합물, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크레이트, 또는 실리콘 등을 들 수 있다. 상기 실리카, 이산화티타늄 또는 탈크는 표면처리 여부에 제한되지 않으나, 바람직하게는 표면처리된 이산화티타늄 또는 탈크를 사용하는 것이 강도 및 충격강도 등이 포함된 전체 물성 발란스가 우수해지고 비중 저하, 내열성 및 사출 성형성이 향상되는 효과가 있다. 상기 표면처리는, 구체적으로는 실란 커플링제, 고급 지방산, 지방산의 금속염, 불포화 지방산, 유기 티타네이트, 수지산 또는 폴리에틸렌 글리콜 등의 처리제를 사용하는 화학적 또는 물리적 방법에 의하여 실시될 수 있다. 상기 무기 입자는 평균입자 크기가 1 내지 30 μm 일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 15 μm 일 수 있으며, 상기 범위 내에서 내열성 및 강도가 향상되는 효과가 있다.

또한, 상기 상용화제는 방향족비닐-불포화니트릴-글리시딜메타크릴레이트 공중합체계 상용화제, 방향족비닐-불포화니트릴-말레무수산계 상용화제, 및 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트계 상용화제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 방향족비닐-불포화니트릴-글리시딜메타크릴레이트계 상용화제의 구체적인 예로서 스티렌-아크릴로니트릴-글리시딜메타크릴레이트 공중합체를 들 수 있다. 또한, 상기 방향족비닐-불포화니트릴-말레무수산계 상용화제의 구체적인 예로서 스티렌-아크릴로니트릴-말레무수산 공중합체를 들 수

있다. 예를 들어, 상기 고분자 엘로이 수지 조성물 100중량부를 기준으로 이들 상용화제가 각각 15중량부 이하로 포함될 수 있다.

이외에도 고분자 엘로이 수지 조성물 또는 그 성형품에 사용 가능한 것으로 알려진 다양한 첨가제를 포함시킬 수 있으며, 그 구체적인 종류나 입수 방법은
5 당업자에게 잘 알려져 있다.

이상의 본 발명의 고분자 엘로이 수지 조성물은 친환경성을 유지하면서도 내충격성과 색구현성이 우수하다.

10 이와 같은 본 발명의 고분자 엘로이 수지 조성물은 완구용품의 제조에 사용될 수 있다.

따라서, 본 발명은 상기 고분자 엘로이 수지 조성물로부터 수득되는 완구용품을 제공하며, 구체적으로 인형, 모형, 퍼즐, 블록, 토이 브릭(toy brick) 등을 제공한다.

15 그 외에도 본 발명의 고분자 엘로이 수지 조성물은 다양한 친환경 바이오 제품의 제조에 사용될 수 있으며, 이에 따라 본 발명은 상기 고분자 엘로이 수지 조성물로부터 수득되는 자동차용 부품, 전기전자기기용 부품, 가전기기용 부품, 사무기기용 부품 및 생활용품용 부품을 제공한다.

상기 자동차용 부품의 예로서는, 자동차에서 인스트루먼트 패널 모듈 관련
20 플라스틱 부품, 도어 트림 관련 플라스틱 부품, 램프 하우징 관련 부품, 휠커버 관련 부품, 자동차 내/외장용 가니쉬 관련 부품, 도어 핸들 레버 부품 등을 들 수 있다.

또한, 상기 전기전자기기용 부품의 예로서는 휴대폰 하우징 부품, 전자사전 하우징 부품, CD 플레이어 부품, MP3 관련 부품, 전자계산기 하우징 부품 등을 들 수 있다.

또한, 상기 가전기기용 부품의 예로서는 냉장고 내장재 관련 부품, 세탁기 관련 플라스틱 부품, 에어컨 하우징 부품, 청소기 하우징 부품, 믹서기 하우징 부품, 비데 관련 부품 등을 들 수 있다.

또한, 상기 사무기기용 부품의 예로서는 복합기 내/외장재 관련 부품, 프린터 내/외장재 관련 부품, 팩스 내/외장재 관련 부품, 스캐너 내/외장재 관련 부품 등을 들 수 있다.

또한, 상기 생활용품용 부품의 예로서는 주방용 관련 플라스틱 부품, 욕실용 관련 플라스틱 부품 등을 들 수 있다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

원료 및 재료

이하의 실시예 1 내지 3에서 사용된 각각의 원재료의 제조사 및 제품명은 다음과 같다:

- 폴리유산(PLA) 수지: 미국 NatureWorks사의 3001D (유기탄소 함유율 99%)

이상)

- 폴리메틸메타크릴레이트 수지: 한국 LG MMA사의 IH-830

- 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체: 한국
금호석유화학사의 HR-181,

5 - 에틸렌-부틸아크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 랜덤 공중합체: 미국
Dupont사의 PTW,

- 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체: 일본 Sumitomo Chemical사의
CG-5001

- 아크릴로니트릴-스티렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체: 중국 SUNNY
10 FC사의 SAG-005

- 실리콘 오일: 독일 Wacker사의 AK-1000

- 페놀계 1차 산화안정제: 일본 ADEKA사의 AO-60

- 포스파이트계 2차 산화안정제: 미국 DOVER사의 S-9228

15

실시예 1

이축혼련압출기(Φ : 40mm, L/D = 44)를 사용하여 폴리유산(PLA) 수지 30중량%,
폴리메틸메타크릴레이트 수지 55중량%, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트
공중합체 10중량%, 및 에틸렌-부틸아크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 랜덤
20 공중합체 5중량%로 이루어진 수지 100중량%(100중량부)에 대해
에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 1중량부,

아크릴로니트릴-스티렌-글리시딜메타크릴레이트 1중량부, 실리콘 오일 0.5중량부, 페놀계 1차 산화안정제 및 포스파이트계 2차 산화안정제를 각각 0.2중량부 첨가하여, 균일하게 혼련 압출을 진행하고 펠렛을 제조하였다.

5 실시예 2

이축혼련압출기(Φ : 40mm, L/D = 44)를 사용하여 폴리유산(PLA) 수지 40중량%, 폴리메틸메타크릴레이트 수지 45중량%, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 10중량%, 및 에틸렌-부틸아크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 랜덤 공중합체 5중량%로 이루어진 수지 100중량%(100중량부)에 대해

10 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 1중량부, 아크릴로니트릴-스티렌-글리시딜메타크릴레이트 1중량부, 실리콘 오일 0.5중량부, 페놀계 1차 산화안정제 및 포스파이트계 2차 산화안정제를 각각 0.2중량부 첨가하여, 균일하게 혼련 압출을 진행하고 펠렛을 제조하였다.

15 실시예 3

이축혼련압출기(Φ : 40mm, L/D = 44)를 사용하여 폴리유산(PLA) 수지 50중량%, 폴리메틸메타크릴레이트 수지 35중량%, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체 10중량%, 및 에틸렌-부틸아크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 랜덤 공중합체 5중량%로 이루어진 수지 100중량%(100중량부)에 대해

20 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 1중량부, 아크릴로니트릴-스티렌-글리시딜메타크릴레이트 1중량부, 실리콘 오일 0.5중량부,

페놀계 1차 산화안정제 및 포스파이트계 2차 산화안정제를 각각 0.2중량부 첨가하여, 균일하게 혼련 압출을 진행하고 펠렛을 제조하였다.

비교예 1

5 통상적으로 장난감 용도로 사용되는 범용 ABS 소재를 사용하였다.

비교예 2

폴리유산 수지(미국 NatureWorks사의 3001D, 유기탄소 함유율 99% 이상)를 사용하였다.

10

비교예 3

폴리유산 수지(미국 NatureWorks사의 3001D, 유기탄소 함유율 99% 이상)에 충격보강재 및 무기물(talc)을 블렌드하여 제조된 수지 조성물을 사용하였다.

15

상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조 또는 입수된 펠렛을 사출기를 이용하여 사출온도 200°C 또는 220°C 에서 동일하게 사출한 후, 사출된 시험편을 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 및 $50 \pm 5\%$ 상대습도 조건 하에서 상태조절을 하고, 하기와 같이 기계적 물성을 측정하였다.

20

시험예 1: 충격강도 측정

ASTM D 256에 의거하여, 측정용 시편을 만들고 아이조드 충격기(Impact

Tester, Toyoseiki)를 사용하여 충격강도 값을 측정하였다.

시험예 2 : 인장특성 측정

5 173ASTM D 638에 의거하여, 측정용 시편을 만들고 만능재료시험기(Universal Testing Machine, Zwick Roell Z010)를 사용하여 인장강도 및 신율을 측정하였다.

시험예 3 : 굴곡특성 측정

10 ASTM D 790에 의거하여, 측정용 시편을 만들고 만능재료시험기(Universal Testing Machine, Zwick Roell Z010)를 사용하여 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 측정하였다.

시험예 4 : 내열성 측정

15 ASTM D 648에 의거하여, 측정용 시편을 만들고 내열도시험기(HDT Tester, Toyoseiki)를 사용하여 내열성을 측정하였다.

시험예 5 : 색상(Color) 측정

 색차계(Colorimeter, Nippon Denshoku)를 사용하여 Color L/a/b 값을 측정하였다.

20

시험예 6 : 표면 내스크래치성 측정

GMW 14688, GME 60280에 의거하여, 3mm x 100mm x 100mm 규격의 평판 시편을 제작하고, 에릭슨 경도시험(Erichsen Scratch Test)을 시행한 후, 색차계(colorimeter) 및 실체현미경(microscope)을 이용하여 내스크래치성을 측정하였다. 에릭슨 경도시험(Erichsen Scratch Test)의 시험조건은 하기와 같다:

- 5 - Tip : 텅스텐 (1Φ), 0.5R (수직)
- Load : 10N
- Speed : 1,000±50 mm/s

이상의 시험예 1 내지 4의 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었고, 시험예 6의 결과를 도 1에 나타내었다.

10 **【표 1】**

구분	단위	실시예			비교예		
		1	2	3	1	2	3
유기탄소 함유율	%	30	40	50	0	100	70
아이조드충격강도 (1/8)	J/m	220	325	425	260	30	136
아이조드충격강도 (1/4)	J/m	215	320	420	255	29	270
인장탄성율	MPa	2,580	2,780	2,860	2,450	3,090	2,280
인장강도	kg/cm ²	595	580	580	410	740	395
신율	%	25	30	25	25	5	13
내열도 (0.45MPa)	°C	77	72	67	98	58	58
굴곡강도	kg/cm ²	730	730	700	600	1,050	495
굴곡탄성률	kg/cm ²	25,090	25,800	26,230	20,600	34,600	21,780
Color	L	25.21	25.38	25.70	28.01	24.17	28.83
	a	0.00	0.00	0.01	-0.14	-0.25	-0.03
	b	-0.58	-0.61	-0.67	-1.28	-1.37	-0.33

상기 표 1 및 도 1에서 보듯이, 본원발명에 따른 실시예 1 내지 3의 고분자
열로이 수지 조성물은 유기탄소 함유율, 충격강도, 인장특성, 굴곡특성, 내열성, 색상,
및 표면 내스크래치성에서 모두 고르게 우수하게 나타난 반면, 본원발명의 범위에
속하지 않는 비교예 1 내지 3의 고분자 수지는 이들 특성 중 적어도 하나에서
5 저조하게 나타났다.

이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의
통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시
양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할
10 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에
의하여 정의된다고 할 것이다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

- (A) 폴리유산(PLA) 수지;
- (B) 알킬메타크릴레이트가 중합된 고분자 수지;
- (C) (c-1) 불포화니트릴, 디엔계고무 및 방향족비닐이 공중합된 고분자 수지, (c-2) 알킬메타크릴레이트, 디엔계고무 및 방향족비닐이 공중합된 고분자 수지, 및 (c-3) 알킬메타크릴레이트, 실리콘 및 알킬아크릴레이트가 공중합된 고분자 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 고분자 수지; 및
- (D) 올레핀, 알킬아크릴레이트, 및 에폭시계불포화에스터가 공중합된 고분자 수지를 포함하는, 고분자 엘로이 수지 조성물.

【청구항 2】

- 제 1 항에 있어서,
상기 불포화니트릴이 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴 및 α -클로로아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 고분자 엘로이 수지 조성물.

【청구항 3】

- 제 1 항에 있어서,
상기 디엔계고무가 부타디엔 고무 및 이소프렌 고무 중에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 고분자 엘로이 수지 조성물.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 방향족비닐이 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 할로겐치환스티렌, 1,3-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌 및 에틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 고분자 열로이 수지 조성물.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 알킬메타크릴레이트가 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트 및 부틸메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 고분자 열로이 수지 조성물.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 알킬아크릴레이트가 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트 및 헥실아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 고분자 열로이 수지 조성물.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 올레핀이 직쇄 또는 분지형의 C_2 - C_8 알켄인 것을 특징으로 하는, 고분자
엘로이 수지 조성물.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 에폭시계불포화에스터가 글리시딜메타크릴레이트인 것을 특징으로 하는,
고분자 엘로이 수지 조성물.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 수지 (B)가 폴리메틸메타크릴레이트인 것을 특징으로 하는,
고분자 엘로이 수지 조성물.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 수지 (C)가 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 터폴리머(ABS) 수지,
메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 터폴리머(MBS) 수지, 및
메틸메타크릴레이트-실리콘-부틸아크릴레이트 터폴리머(MMA-Si-BA) 수지로
이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 고분자 수지인 것을 특징으로 하는,

고분자 엘로이 수지 조성물.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 수지 (C)가 코어-셸(core-shell) 구조를 갖는 그래프트형 공중합 수지인 것을 특징으로 하는, 고분자 엘로이 수지 조성물.

【청구항 12】

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 수지 (D)가 에틸렌-메틸아크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 터폴리머 (PE-MA-GMA) 수지, 에틸렌-부틸아크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 터폴리머(PE-BA-GMA) 수지, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 고분자 엘로이 수지 조성물.

【청구항 13】

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 수지 (D)가 랜덤 공중합 수지인 것을 특징으로 하는, 고분자 엘로이 수지 조성물.

【청구항 14】

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 엘로이 수지 조성물의 중량을 기준으로, 상기 고분자 수지 (A) 1 내지 90 중량%, 상기 고분자 수지 (B) 1 내지 90 중량%, 상기 고분자 수지 (C) 1 내지 50 중량%, 및 상기 고분자 수지 (D) 0.5 내지 30 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고분자 엘로이 수지 조성물.

【청구항 15】

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항의 고분자 엘로이 수지 조성물로부터
수득되는 완구용품.

【청구항 16】

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항의 고분자 엘로이 수지 조성물로부터
수득되는 자동차용 부품.

【청구항 17】

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항의 고분자 엘로이 수지 조성물로부터
수득되는 전기전자기기용 부품.

【청구항 18】

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항의 고분자 엘로이 수지 조성물로부터
수득되는 가전기기용 부품.

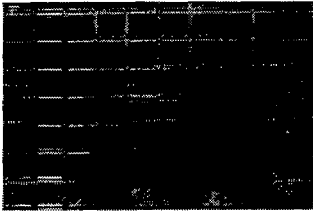
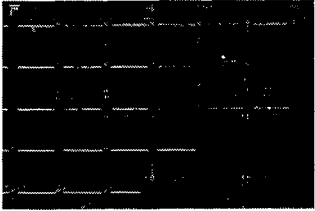
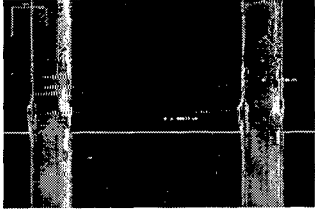
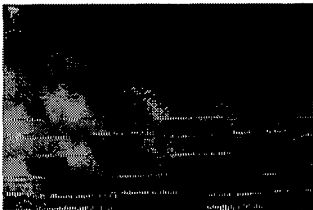
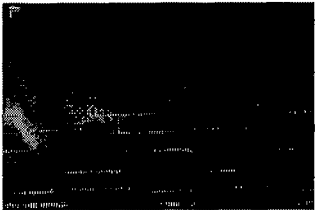
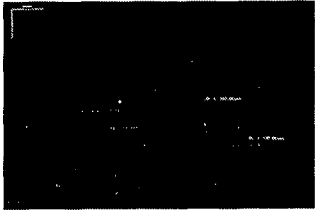
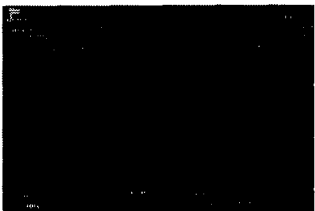
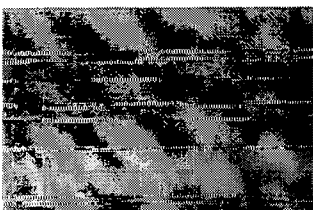
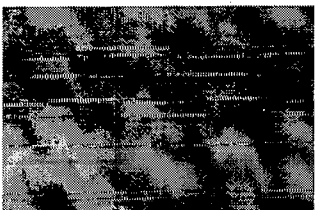
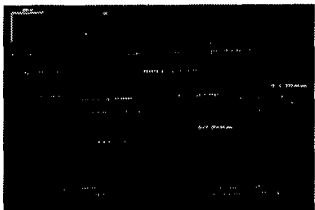
【청구항 19】

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항의 고분자 엘로이 수지 조성물로부터
수득되는 사무기기용 부품.

【청구항 20】

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항의 고분자 엘로이 수지 조성물로부터
수득되는 생활용품용 부품.

【도 1】

구분	결과		현미경 배율		
	ΔL	폭(μm)	X 6.7	X 10.0	X 45.0
비교예 1	0.50	339			
실시예 1	0.07	208			
실시예 2	0.06	216			
실시예 3	0.29	209			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/000097**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 67/04(2006.01)i, C08L 33/12(2006.01)i, C08L 9/00(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 67/04; C08L 101/16; C08L 9/06; C08L 101/00; C08L 69/00; B29B 9/06; C08L 67/00; C08L 33/12; C08L 9/00

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: polylactic acid, alkyl methacrylate, ABS, MBS, alkyl methacrylate-silicon-alkyl-acrylate, PE-EA-GMA, polymer alloy

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012-0252977 A1 (ZU, Xueyuan et al.) 04 October 2012 See paragraphs [0014], [0027], [0033], [0067]; and claims 1-2, 9-10.	1-20
A	CN 102617977 B (WENGUANG, Wang et al.) 25 December 2013 See abstract; and claims 1-2.	1-20
A	JP 2013-047316 A (PANASONIC CORP.) 07 March 2013 See abstract; paragraphs [0058]-[0059], [0087]-[0088]; and claims 1, 4, 7, 12.	1-20
A	JP 2010-090187 A (UNITIKA LTD.) 22 April 2010 See abstract; and claims 1, 5-6, 8.	1-20
A	KR 10-2010-0071718 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 29 June 2010 See abstract; and claims 1, 3-4.	1-20



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

18 APRIL 2016 (18.04.2016)

Date of mailing of the international search report

18 APRIL 2016 (18.04.2016)

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/KR2016/000097

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2012-0252977 A1	04/10/2012	CN 102719063 A US 8691913 B2	10/10/2012 08/04/2014
CN 102617977 B	25/12/2013	NONE	
JP 2013-047316 A	07/03/2013	NONE	
JP 2010-090187 A	22/04/2010	NONE	
KR 10-2010-0071718 A	29/06/2010	CN 101798450 A EP 2199342 A2 EP 2199342 A3 EP 2199342 B1 KR 10-1277718 B1 US 2010-0160559 A1 US 8835558 B2	11/08/2010 23/06/2010 18/01/2012 30/07/2014 24/06/2013 24/06/2010 16/09/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 67/04(2006.01)i, C08L 33/12(2006.01)i, C08L 9/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 67/04; C08L 101/16; C08L 9/06; C08L 101/00; C08L 69/00; B29B 9/06; C08L 67/00; C08L 33/12; C08L 9/00

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: 폴리유산, 알킬 메타크릴레이트, ABS, MBS, 알킬 메타크릴레이트-실리콘-알킬 아크릴레이트, PE-EA-GMA, 고분자 엘로이

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2012-0252977 A1 (ZHU, XUEYUAN 등) 2012.10.04 단락 [0014], [0027], [0033], [0067]; 및 청구항 1-2, 9-10 참조.	1-20
A	CN 102617977 B (WENGUANG, WANG 등) 2013.12.25 요약; 및 청구항 1-2 참조.	1-20
A	JP 2013-047316 A (PANASONIC CORP.) 2013.03.07 요약; 단락 [0058]-[0059], [0087]-[0088]; 및 청구항 1, 4, 7, 12 참조.	1-20
A	JP 2010-090187 A (UNITIKA LTD.) 2010.04.22 요약; 및 청구항 1, 5-6, 8 참조.	1-20
A	KR 10-2010-0071718 A (제일모직주식회사) 2010.06.29 요약; 및 청구항 1, 3-4 참조.	1-20

☐ 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

2016년 04월 18일 (18.04.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 04월 18일 (18.04.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2012-0252977 A1	2012/10/04	CN 102719063 A US 8691913 B2	2012/10/10 2014/04/08
CN 102617977 B	2013/12/25	없음	
JP 2013-047316 A	2013/03/07	없음	
JP 2010-090187 A	2010/04/22	없음	
KR 10-2010-0071718 A	2010/06/29	CN 101798450 A EP 2199342 A2 EP 2199342 A3 EP 2199342 B1 KR 10-1277718 B1 US 2010-0160559 A1 US 8835558 B2	2010/08/11 2010/06/23 2012/01/18 2014/07/30 2013/06/24 2010/06/24 2014/09/16