

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 3월 6일 (06.03.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/035162 A1

- (51) 국제특허분류: *C08L 67/02* (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01) *C08G 63/183* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007779
- (22) 국제출원일: 2013년 8월 29일 (29.08.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0095100 2012년 8월 29일 (29.08.2012) KR
- (71) 출원인: 에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.) [KR/KR]; 463-400 경기도 분당구 성남시 판교로 310 (삼평동), Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 김태영 (KIM, Tae-Young); 442-150 경기도 수원시 팔달구 화서동 대우아파트 123 동 1005 호, Gyeonggi-do (KR). 신종욱 (SHIN, Jong-Wook); 440-722 경기도 수원시 장안구 정자 2 동 884-4 두견마을 벽산 3 차 351 동 2002 호, Gyeonggi-do (KR). 김진환 (KIM, Jin-Hwan); 137-779 서울시 서초구 서초 4 동 삼풍아파트 9 동 309 호, Seoul (KR). 강수정 (KANG, Soo-Jung); 430-810 경기도 안양시 만안구 석수 3 동 788 번지 석수아이파크아파트 110 동 1003 호, Gyeonggi-do (KR). 안해연 (AN, Hai-Yan); 440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300 성균관대학교 신관 A 동 436 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-080 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 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, 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))



WO 2014/035162 A1

(54) Title: NON-HALOGEN FLAME RETARDANT POLYCYCLOHEXYLENEDIMETHYLENE TEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION

(54) 발명의 명칭 : 비할로겐 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a polycyclohexylenedimethylene terephthalate resin composition having excellent flame retardant properties, and excellent heat resistance and discoloration resistance. The polycyclohexylenedimethylene terephthalate resin composition, according to one embodiment of the present invention, comprises: a polycyclohexylenedimethylene terephthalate resin comprising a repeating unit represented by chemical formula 1; and a flame retardant agent represented by chemical formula 2, wherein the content of the flame retardant agent represented by chemical formula 2 is 8 to 13 wt.%.

(57) 요약서: 본 발명은 난연성이 우수하고, 내열성 및 내변색성이 우수한 비할로겐 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 일 측면에 따른 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 조성물은, 화학식 1의 반복단위로 구성되는 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지, 및 화학식 2로 표시되는 난연제를 포함하고, 상기 화학식 2로 표시되는 난연제의 함량은 8 내지 13 중량%이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

비할로겐 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 조성물

5 【기술분야】

본 발명은 비할로겐 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 난연성이 우수하고, 내열성 및 내변색성이 우수한 비할로겐 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 조성물에 관한 것이다.

10 【배경기술】

최근 재료들의 고내열성에 대한 요구가 높아짐에 따라 연속사용온도 270℃ 이상의 내열성과 복잡한 형상의 전자 재료 및 자동차 부품 제조에 적합한 성형성을 동시에 만족시키는 수퍼 엔지니어링 플라스틱의 필요성이 증대되고 있다. 특히, 고내열 고분자 소재는 디스플레이, 태양전지, 전자종이용 플렉시블 플라스틱 소재, 우주산업용 소재, 기타 전자/반도체 등의 차세대 첨단산업의 핵심부품소재로서 사용된다. 디스플레이 및 태양전지용 플렉시블 플라스틱 소재로 사용되기 위해서는 유리전이온도 330℃ 이상의 높은 내열성과 함께 고투명성, 저흡습성, 저수축 특성을 보유한 고분자 소재가 요구되나 아직까지 개발되고 있지 않은 상황이다.

20 고분자의 내열성을 확보하기 위해서는 방향족 도입을 통해 열에 매우 안정한 분자구조를 가져야 한다. 하지만, 방향족 고분자 사슬 사이의 상호작용에 의한 낮은 투명성, 광학적 이방성 및 유기 고분자 자체가 가지는 높은 열팽창 계수 등이 개발에 장애가 되고 있다.

최근 내열성은 만족하나 성형성이 나쁜 PEEK(Poly(Ether Ether Ketone))을 대체할 새로운 수퍼 엔지니어링 플라스틱이 속속 개발되고 있다. 대표적 고분자로는 i)PA 계통의 PA46(Stanyl®, DSM), PPA(Polyphthalamide) 혹은 PA6T 혹은 Nylon6T; 대표적 상품으로는 Zytel HTN, Amodel 및 Grivory와 PA9T(혹은 Nylon9T; Genestar®), ii)전방향족 폴리에스테르계 액정고분자(Liquid crystalline polymer; 이하 LCP; 대표적 상품으로는 Xydar 및 Sumikasuper), 및 iii)지방족 고리 화합물 단량체로부터 출발한

폴리에스테르계 PCT(Poly(Cyclohexylene dimethylene terephthalate)); 대표적 상품으로 DuPont의 Thermx)가 있다.

이 중 PCT는 결정화 속도가 PBT보다는 늦지만 PET보다는 월등히 빠르고 사출 성형이 가능하면서도 높은 내열성을 가지고 상대적으로 가격 경쟁력이 높아 잠재적 용도 가능성이 매우 높다. 또한, 이 PCT는 액정 폴리머를 제외하고 현존하는 폴리에스테르계 고분자 중에서 가장 높은 용융점을 갖는 고분자이며, PA계 고분자 대비 수분 흡수율이 낮고 열에 의한 내변색성이 매우 우수한 것으로 알려져 있다.

일반적으로 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 등의 열가소성 수지는 우수한 가공성 및 기계적 특성으로 인하여 많은 제품에 적용되고 있다. 한편, 열가소성 수지 자체는 화재에 대하여 저항성이 없으므로 세계 각 국에서는 난연규격을 만족하는 고분자 수지만을 사용하도록 법으로 규제하고 있다. 종래에는 수지에 난연성을 부여하기 위한 기술로 할로젠계 난연제와 산화 안티몬을 열가소성 수지에 혼합하는 방법이 많이 사용되어 왔다. 그러나, 할로젠계 난연제는 연소 시 발생하는 가스가 인체 및 환경에 치명적인 영향을 미치기 때문에 친환경적인 비할로젠계 화합물을 이용한 난연화 기술이 요구되고 있다.

한편, 비할로젠계 화합물을 이용한 난연제로서 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄 등의 무기 화합물을 이용한 고분자 수지 난연화 기술이 제안되었다. 일본 특개평10-204276호는 불포화 폴리에스테르 수지에 수산화알루미늄(ATH)과 하나이상의 질소 화합물 및 적인을 혼합하여 첨가함으로써, 수지에 난연성을 부여하는 방법을 제시하고 있다. 그러나, 다량의 수산화알루미늄을 사용하여야 하므로 수지 조성물의 기계적 물성이 저하되는 단점이 있었다. 또한, 한국공개특허 제2007-0064924호에서는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체수지(ABS수지)의 난연화 기술이 명시되어 있는데 이때 사용되는 난연제가 브롬계 유기화합물이므로 친환경적이지 않다는 문제점이 있었다.

【발명의 내용】

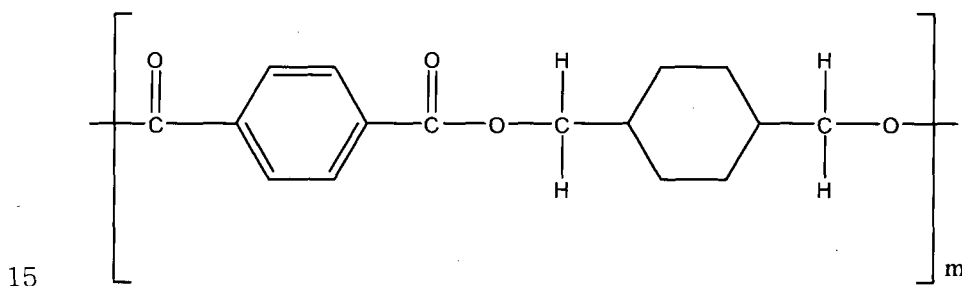
【해결하려는 과제】

본 발명은 액정폴리머를 제외한 폴리에스테르계 고분자 중에서 가장 높은 용융점을 갖는 고분자이며 PA 계 고분자 대비 수분 흡수율이 낮고 내열성 및 내변색성이 매우 우수한 폴리스클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지, 및 비할로겐 난연제로서
 5 친환경적이며 사용시 기존 무기화합물에 비해 뛰어난 난연성능을 갖는 인계 난연제를 함유한 난연성이 우수하고, 내열성 및 내변색성이 우수한 난연성 폴리스클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지조성물을 제공하는 것이다.

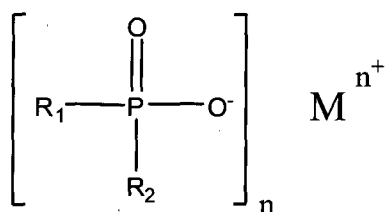
【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 측면에 따른 난연성
 10 폴리스클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 조성물은, 하기 화학식 1 의 반복단위로 구성되는 폴리스클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지, 및 하기 화학식 2 로 표시되는 난연제를 포함하고, 상기 화학식 2 로 표시되는 난연제의 함량은 8 내지 13 중량% 이다.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기에서, m 은 1 이상의 정수이고, n 은 1 내지 4 의 정수이며, R₁ 및 R₂ 는 서로 같거나 다른 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 또는 아릴록시기 이고,
 20 M 은 알칼리토류금속, 알칼리금속, 아연, 알루미늄, 또는 철이다.

그리고, 상기 화학식 2 의 R_1 및 R_2 는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 헥실, 페닐, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 헥실록시기, 및 페녹시기로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

아울러, 상기 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지
5 조성물은 유리섬유를 더 포함할 수 있으며, 상기 유리섬유는 상기 화학식 1 의 반복단위로 구성되는 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 100 중량부에 대하여 1 내지 60 중량부로 포함될 수 있다.

본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 조성물로 제조된 성형품이 제공될 수 있다.

10 또한, UL 94 VB 난연 규정에 따른 난연도가 1/8"의 두께에서 V-1 이상인 성형품이 제공될 수 있다.

본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 조성물로 제조된 엔지니어링 플라스틱이 제공될 수 있다.

15 【발명의 효과】

본 발명에 따른 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 조성물은 난연성, 내열성 및 내변색성이 우수하며, 연소 시에 환경오염을 야기시키는 할로겐 화합물이 함유되어 있지 않아 환경친화적이다.

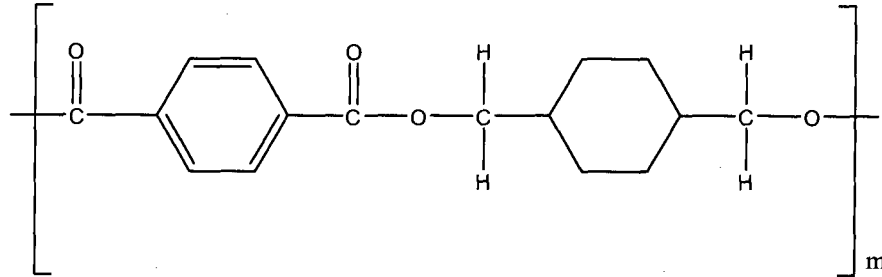
20 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을
25 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

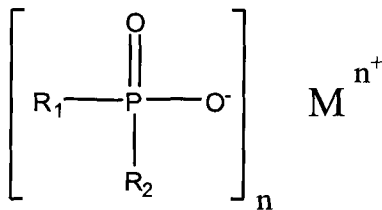
본 발명의 일 측면에 따른 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 조성물은, 하기 화학식 1 의
30 반복단위로 구성되는 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지, 및

하기 화학식 2 로 표시되는 난연제를 포함하고, 상기 화학식 2 로 표시되는 난연제의 함량은 8 내지 13 중량% 이다.

[화학식 1]



5 [화학식 2]



상기에서, m 은 1 이상의 정수이고, n 은 1 내지 4 의 정수이며, R₁ 및 R₂ 는 서로 같거나 다른 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 또는 아릴록시기 이고, M 은 알칼리토류금속, 알칼리금속, 아연, 알루미늄, 또는 철이다.

10 이하 본 발명의 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 조성물의 구성성분에 대하여 상세히 설명하기로 한다.

본 발명의 일 구현예에 따른 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는, 상기 화학식 1 의 반복단위로 구성되는 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지를
15 포함한다.

폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지는 결정화 속도가 PBT 보다는 늦지만 PET 보다는 월등히 빠르고 사출 성형이 가능하면서도 높은 내열성을 가지고 상대적으로 가격 경쟁력이 높아 잠재적 용도
20 가능성이 매우 높고, 액정 폴리머를 제외하고 현존하는 폴리에스테르계 고분자 중에서 가장 높은 용융점을 갖는 고분자이며, PA 계 고분자 대비 수분 흡수율이 낮고 열에 의한 내변색성이 매우 우수하다.

아울러, 본 발명의 일 구현예에 따른 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는, 상기 화학식 2 로 표시되는 난연제를 포함한다.

상기 화학식 2 로 표시되는 화합물은 포스핀산 금속염으로, 난연제
5 역할을 하며, 아울러 인장강도 저하 방지를 위해 사용된다.

바람직하게는, 상기 화학식 2 의 R_1 및 R_2 는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 헥실, 페닐, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 헥실록시기, 및 페녹시기로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

상기 화학식 2 의 M 은 알칼리토류금속, 알칼리금속, 아연, 알루미늄,
10 및 철로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 난연제는 1 급 암모늄
포스페이트(Primary ammoniumphosphate), 2 급 암모늄포스페이트 (Secondary
ammoniumphosphate), 암모늄포스파이트(Ammoniumphospite),
아민/아마이드포스페이트 (Amine/Amidephosphate), 아민설페이트(Aminesulfate),
멜라민포스페이트 (Melaminephosphate), 디멜라민포스페이트
15 (Dimelaminephosphate), 멜라민파이로포스페이트 (Melaminepyrophosphate),
멜라민폴리포스페이트 (Melaminepolyphosphate), 트리크레실포스페이트
(Tricrecyl phosphate), 및 트리클로로알킬포스페이트(Trichloro alkylphosphate)
중에 선택되는 1 종 이상을 함유하는 비할로겐 난연제인 유기화합물, 및
수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄 등의 무기 화합물로 이루어지는
20 군으로부터 선택될 수 있다.

그리고, 상기 난연제는 전체 수지 조성물 중 8 내지 13 중량%로
포함될 수 있다. 이는 난연제가 8 중량% 미만으로 포함될 경우 난연성이
저하되는 문제가 있고, 13 중량%를 초과하여 포함될 경우 인장강도(tensile
strength)가 20MPa 이하로 떨어지게 되어 자동차부품소재 등의 엔지니어링
25 플라스틱으로서의 적용이 어려운 문제점이 있기 때문이다.

아울러, 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지는 유리섬유(Glass fiber)를 더
포함할 수 있다. 유리섬유 단면의 직경은 10-100 μm 일 수 있고, 길이는 1-
20mm 일 수 있다.

상기 유리섬유는 상기 화학식 1 의 반복단위로 구성되는 폴리스클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 100 중량부에 대하여 1 내지 60 중량부로 포함될 수 있다.

본 발명에 따른 난연성 폴리스클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 조성물은 상기와 같이 폴리스클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지와 화학식 2 로 표시되는 난연제를 컴파운딩하여 제조될 수 있다.

본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 폴리스클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 조성물로 제조된 성형품이 제공될 수 있으며, 이러한 성형품은 UL 94 VB 난연 규정에 따른 난연도가 1/8"의 두께에서 V-1 이상일 수 있다.

본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 폴리스클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 조성물로 제조된 엔지니어링 플라스틱이 제공될 수 있다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

하기와 같이 폴리스클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 조성물의 성분들을 준비하였다.

(A) 폴리스클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지

SK 케미칼 사의 폴리스클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지(상품명:Puratan®)를 사용하였다.

(B) 비할로젠 난연제 Organic phosphinate

Clariant 사의 Organic phosphinate(상품명 Exolit OP 1240)을 사용하였다.

(C) 폴리스클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트-GF(Glass fiber)

복합수지

상기 폴리스클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 100 중량%에 대하여 GF(Glass fiber) 1~60 중량%를 컴파운딩하였다.

(D) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지

- 5 제일모직 사의 폴리부틸렌 테레프탈레이트(Polybutylene terephthalate) 수지 (상품명 VB-5150G)를 사용하였다.

실시예 1

- 상기 (A)폴리스클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 90 중량%와
10 (B)비할로젠 난연제 10 중량%를 Thermo Electron Corporation 의 HAAKE PolyDrive R600 을 이용하여 280 내지 300°C 의 온도범위에서 컴파운딩하여 시편을 제조하였다.

실시예 2 내지 4

- 15 상기 (A)폴리스클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지와 (B)비할로젠 난연제를 표 1 에 나타난 조성비로 Thermo Electron Corporation 의 HAAKE PolyDrive R600 을 이용하여 280 내지 300°C 의 온도범위에서 컴파운딩하여 시편을 제조하였다.

실시예 5

- 20 상기 (C)폴리스클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트-GF(Glass fiber) 복합수지 90 중량%와 (B)비할로젠 난연제 10 중량%를 Thermo Electron Corporation 의 HAAKE PolyDrive R600 을 이용하여 280 내지 300°C 의 온도범위에서 컴파운딩하여 시편을 제조하였다.

실시예 6 내지 8

- 25 상기 (C)폴리스클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트-GF(Glass fiber) 복합수지와 (B)비할로젠 난연제를 표 2 에 나타난 조성비로 Thermo Electron Corporation 의 HAAKE PolyDrive R600 을 이용하여 280 내지 300°C 의
30 온도범위에서 컴파운딩하여 시편을 제조하였다.

비교예 1

상기 (A)폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 100 중량%를
Thermo Electron Corporation 의 HAAKE PolyDrive R600 을 이용하여 280 내지
5 300°C 의 온도범위에서 컴파운딩하여 시편을 제조하였다.

비교예 2

상기 (D)폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 수지 90 중량%와
(B)비할로젠 난연제 10 중량% 조성으로 Thermo Electron Corporation 의
10 HAAKE PolyDrive R600 을 이용하여 220 내지 250°C 의 온도범위에서
컴파운딩하여 시편을 제조하였다.

비교예 3

상기 (A)폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 95 중량%와
15 (B)비할로젠 난연제 5 중량%를 Thermo Electron Corporation 의 HAAKE
PolyDrive R600 을 이용하여 280 내지 300°C 의 온도범위에서 컴파운딩하여
시편을 제조하였다.

비교예 4

20 상기 (A)폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 93 중량%와
(B)비할로젠 난연제 7 중량%를 Thermo Electron Corporation 의 HAAKE
PolyDrive R600 을 이용하여 280 내지 300°C 의 온도범위에서 컴파운딩하여
시편을 제조하였다.

비교예 5

25 상기 (A)폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 86 중량%와
(B)비할로젠 난연제 14 중량%를 Thermo Electron Corporation 의 HAAKE
PolyDrive R600 을 이용하여 280 내지 300°C 의 온도범위에서 컴파운딩하여
시편을 제조하였다.

비교예 6

상기 (C)폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트-GF(Glass fiber) 복합수지 100 중량%를 Thermo Electron Corporation 의 HAAKE PolyDrive R600 을 이용하여 280 내지 300°C 의 온도범위에서 컴파운딩하여 시편을

5 제조하였다.

[표 1]

	비교예(중량%)					실시예(중량%)			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
(A)	100	-	95	93	86	90	92	89	87
(B)	-	10	5	7	14	10	8	11	13
(D)	-	90	-	-	-	-	-	-	-
UL-94 난연도(1/ 8")	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Tensile Strength(MPa)	40	32	28	26	18	23	25	21	20

10

[표 2]

	비교예 (중량%)	실시예 (중량%)			
	6	5	6	7	8
(C)	100	90	89	88	87
(B)		10	11	12	13

UL-94 난연도(1/8")	No class	V-1	V-1	V-1	V-0
Tensile Strength (MPa)	122	81	73	63	52

시험예

5 상기 실시예 및 비교예에 나타낸 조성을 지닌 수지 조성물을 이용한 시편들 각각을 UL 94 VB 난연 규정에 따라 1/8"의 두께에서 난연도를 측정하였고, 각각 시편들의 인장강도를 측정하였다. 측정된 난연성, 및 인장강도는 상기 표 1 및 2에 나타내었다.

10 상기 난연성 및 인장강도 측정 결과에서 나타나듯이, 난연제 함량이 8 중량% 미만인 비교예 3 및 4의 경우 난연도가 떨어짐을 알 수 있었고, 난연제 함량이 13 중량% 초과인 비교예 5의 경우는 인장강도가 저하된다는 점을 알 수 있었다. 본 발명에 따른 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 조성물은 난연성이 우수하며, 연소 시에 환경오염을 야기시키는 할로겐 화합물이 함유되어 있지 않아 환경친화적인 장점이 있음을 알 수 있었다.

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

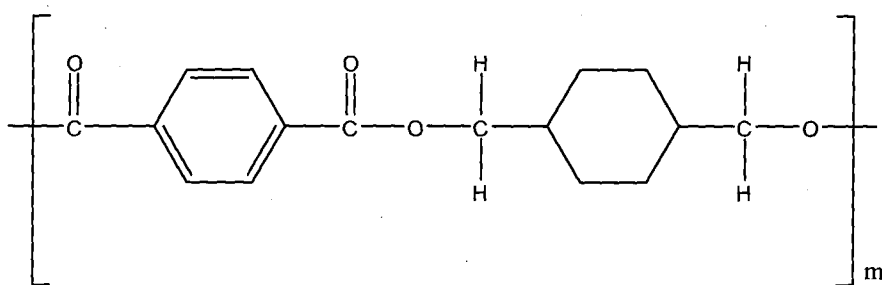
20

【특허청구범위】

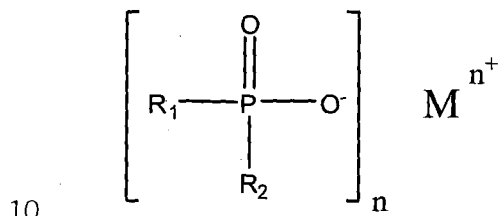
【청구항 1】

- 하기 화학식 1 의 반복단위로 구성되는 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지, 및 하기 화학식 2 로 표시되는 난연제를 포함하고,
- 5 상기 화학식 2 로 표시되는 난연제의 함량은 8 내지 13 중량%인 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 조성물.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기에서, m 은 1 이상의 정수이고, n 은 1 내지 4 의 정수이며, R₁ 및 R₂ 는 서로 같거나 다른 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 또는 아릴록시기 이고, M 은 알칼리토류금속, 알칼리금속, 아연, 알루미늄, 또는 철이다.

【청구항 2】

- 제 1 항에 있어서, 상기 화학식 2 의 R₁ 및 R₂ 는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 헥실, 페닐, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 헥실록시기, 및 페녹시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 조성물.

【청구항 3】

- 제 1 항에 있어서, 유리섬유를 더 포함하는 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 조성물.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 유리섬유는 상기 화학식 1 의 반복단위로
구성되는 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지 100 중량부에
대하여 1 내지 60 중량부로 포함되는 난연성 폴리시클로헥실렌디메틸렌
5 테레프탈레이트 수지 조성물.

【청구항 5】

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 폴리시클로헥실렌디메틸렌
테레프탈레이트 수지 조성물로 제조된 성형품.

【청구항 6】

10 제 5 항에 있어서, UL 94 VB 난연 규정에 따른 난연도가 1/8"의
두께에서 V-1 이상인 성형품.

【청구항 7】

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 폴리시클로헥실렌디메틸렌
테레프탈레이트 수지 조성물로 제조된 엔지니어링 플라스틱.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007779**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 67/02(2006.01)i, C08K 5/5313(2006.01)i, C08K 7/14(2006.01)i, C08G 63/183(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; C08K 3/00; C08K 5/098; C08K 5/31; C08L 77/00; C08L 67/00; C08K 5/524; C08G 63/02; C08L 29/00; C08G 63/00; C08K 5/5313; C08K 7/14; C08G 63/183

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: Polycyclohexylenedimethylen terephthalate, Phosphinic acid metallic salt, nonflammable, flame retardancy.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1998-0074179 A (LG CHEM. LTD.) 05 November 1998 See abstract; pages 2-3; claims 1 and 9.	1-7
Y	KR 10-2009-0080104 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 23 July 2009 See abstract; paragraphs [0055]-[0063], [0174]; claim 1.	1-7
A	JP 07-188521 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 25 July 1995 See abstract; paragraphs [0002]-[0014]; claim 1.	1-7
A	US 5233016 A (KANAKA, Keiichi et al.) 03 August 1993 See the entire document.	1-7
A	KR 10-2007-0003786 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 05 January 2007 See abstract; pages 4-6; claims 1-10.	1-7



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

22 OCTOBER 2013 (22.10.2013)

Date of mailing of the international search report

23 OCTOBER 2013 (23.10.2013)

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/KR2013/007779

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1998-0074179 A	05/11/1998	NONE	
KR 10-2009-0080104 A	23/07/2009	CN 101652429 A CN 101652429 B TW 200902593 A US 2010-0113657 A1 WO 2008-126381 A1	17/02/2010 25/01/2012 16/01/2009 06/05/2010 23/10/2008
JP 07-188521 A	25/07/1995	NONE	
US 5233016 A	03/08/1993	EP 0493077 A2 EP 0493077 A3 EP 0493077 B1 JP 2766397 B2 KR 10-1992-0012162 A	01/07/1992 16/12/1992 02/04/1997 18/06/1998 25/07/1992
KR 10-2007-0003786 A	05/01/2007	CN 100558800 C CN 1894319 A EP 1697451 A1 EP 1697451 B1 JP 2007-514828 A TW 200845030 A TW 200917274 A US 2005-0137297 A1 US 2008-0139711 A1 US 2008-0165602 A1 US 2008-0189518 A1 US 2010-0329058 A1 US 7787324 B2 US 7812077 B2 US 8027218 B2 US 8034870 B2 US 8089823 B2 WO 2005-059018 A1 WO 2008-048485 A1 WO 2008-154600 A2 WO 2008-154600 A3 WO 2009-048486 A1	11/11/2009 10/01/2007 06/09/2006 29/06/2011 07/06/2007 16/11/2008 16/04/2009 23/06/2005 12/06/2008 10/07/2008 07/08/2008 30/12/2010 31/08/2010 12/10/2010 27/09/2011 11/10/2011 03/01/2012 30/06/2005 24/04/2008 18/12/2008 30/04/2009 16/04/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 67/02(2006.01)i, C08K 5/5313(2006.01)i, C08K 7/14(2006.01)i, C08G 63/183(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 67/02; C08K 3/00; C08K 5/098; C08K 5/31; C08L 77/00; C08L 67/00; C08K 5/524; C08G 63/02; C08L 29/00; C08G 63/00; C08K 5/5313; C08K 7/14; C08G 63/183

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: 폴리시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트, 포스핀산 금속염, 비할로젠, 난연.

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1998-0074179 A (주식회사 엘지화학) 1998.11.05 요약; 제2-3페이지; 청구항 1 & 9 참조.	1-7
Y	KR 10-2009-0080104 A (미쓰이 가가쿠 가부시카이가이샤) 2009.07.23 요약; 단락 [0055]-[0063], [0174]; 청구항 1 참조.	1-7
A	JP 07-188521 A (폴리 플라스틱 주식회사) 1995.07.25 요약; 단락 [0002]-[0014]; 청구항 1 참조.	1-7
A	US 5233016 A (KANAKA, KEIICHI 외 1명) 1993.08.03 전체 문헌 참조.	1-7
A	KR 10-2007-0003786 A (제너럴 일렉트릭 캄파니) 2007.01.05 요약; 제4-6페이지; 청구항 1-10 참조.	1-7

☐ 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 10월 22일 (22.10.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 10월 23일 (23.10.2013)

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 10-1998-0074179 A	1998/11/05	없음	
KR 10-2009-0080104 A	2009/07/23	CN 101652429 A CN 101652429 B TW 200902593 A US 2010-0113657 A1 WO 2008-126381 A1	2010/02/17 2012/01/25 2009/01/16 2010/05/06 2008/10/23
JP 07-188521 A	1995/07/25	없음	
US 5233016 A	1993/08/03	EP 0493077 A2 EP 0493077 A3 EP 0493077 B1 JP 2766397 B2 KR 10-1992-0012162 A	1992/07/01 1992/12/16 1997/04/02 1998/06/18 1992/07/25
KR 10-2007-0003786 A	2007/01/05	CN 100558800 C CN 1894319 A EP 1697451 A1 EP 1697451 B1 JP 2007-514828 A TW 200845030 A TW 200917274 A US 2005-0137297 A1 US 2008-0139711 A1 US 2008-0165602 A1 US 2008-0189518 A1 US 2010-0329058 A1 US 7787324 B2 US 7812077 B2 US 8027218 B2 US 8034870 B2 US 8089823 B2 WO 2005-059018 A1 WO 2008-048485 A1 WO 2008-154600 A2 WO 2008-154600 A3 WO 2009-048486 A1	2009/11/11 2007/01/10 2006/09/06 2011/06/29 2007/06/07 2008/11/16 2009/04/16 2005/06/23 2008/06/12 2008/07/10 2008/08/07 2010/12/30 2010/08/31 2010/10/12 2011/09/27 2011/10/11 2012/01/03 2005/06/30 2008/04/24 2008/12/18 2009/04/30 2009/04/16