

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 12월 31일 (31.12.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/208956 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 67/03 (2006.01) C08L 55/02 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01) C08G 63/183 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/005524
- (22) 국제출원일: 2014년 6월 23일 (23.06.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0075871 2013년 6월 28일 (28.06.2013) KR
- (71) 출원인: 에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.) [KR/KR]; 463-400 경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동), Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 손동철 (SOHN, Dong-Cheol); 411-786 경기도 고양시 일산서구 원일로 21 번길 22, 109 동 804 호, Gyeonggi-do (KR). 이태웅 (LEE, Tae-Woong); 441-390 경기도 수원시 권선구 권중로 31, 303 동 204 호, Gyeonggi-do (KR). 신중욱 (SHIN, Jong-Wook); 440-722 경기도 수원시 장안구 정자천로 188 번길 28, 351 동 2002 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-912 서울시 강남구 테헤란로 115, 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: HIGHLY HEAT RESISTANT POLYMER RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT CHEMICAL RESISTANCE

(54) 발명의 명칭 : 내약품성이 우수한 고내열 고분자 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a polymer resin composition capable of providing a synthetic resin containing environmentally friendly biomass and exhibiting improved chemical resistance. The present invention provides a highly heat resistant polymer resin composition having excellent chemical resistance and comprising: a polyester copolymer containing a dicarboxylic acid moiety including terephthalic acid, and a diol moiety containing dianhydrohexitol; one or more types of copolymers selected from the group consisting of an unsaturated nitrile-diene-based rubber-aromatic vinyl graft copolymer, an alkyl methacrylate-diene-based rubber-aromatic vinyl graft copolymer, and an alkyl methacrylate-silicone/alkyl acrylate graft copolymer; and polytrimethylene terephthalate, wherein a tensile strength loss rate, represented by general formula 1 below, is 0.5 to 20%. [General formula 1] tensile strength loss rate (%) = [(tensile strength before test - tensile strength after test)/tensile strength before test] x 100

(57) 요약서: 본 발명은 향상된 내약품성을 나타내는 친환경적인 바이오매스 함유 합성 수지를 제공할 수 있는 고분자 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명은, 테레프탈산을 포함한 디카르복실산 성분의 잔기와, 디안히드로헥시톨을 포함한 디올 성분의 잔기를 포함하는 폴리에스테르 공중합체; 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체, 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체, 및 알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트 그래프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 공중합체; 및 폴리트리메틸렌테레프탈레이트를 포함하고, 하기 일반식 1로 표시되는 인장강도 손실율이 0.5 내지 20% 인 내약품성이 우수한 고내열 고분자 수지 조성물을 제공한다. [일반식 1] 인장강도 손실율(%) = [(테스트 전 인장강도 - 테스트 후 인장강도) / 테스트 전 인장강도] x 100

WO 2014/208956 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

내약품성이 우수한 고내열 고분자 수지 조성물

【기술분야】

5 본 발명은 고분자 수지 조성물에 관한 것으로 보다 상세하게는 향상된 내약품성을 나타내는 친환경적인 바이오매스 함유 합성 수지를 제공할 수 있는 고내열 고분자 수지 조성물에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

10 폴리에스테르 수지는 상대적으로 우수한 내열성, 기계적 강도 및 탄성 강도가 갖는 특징으로 인하여 강화 플라스틱, 도료, 필름, 성형용 수지 등으로 널리 사용되고 있으며, 의복의 섬유 재료로도 쓰여지고 있다.

15 최근 폴리에스테르 수지는 그 특징적인 물성으로 인하여, 건축 내장재 또는 성형간판 등의 분야에 사용하는 예가 늘어나고 있다. 그러나, 폴리에스테르 수지는 다른 고분자 재료, 예를 들어 아크릴계 재료 또는 폴리카보네이트계 재료에 비하여 내열성이 낮아, 계절에 따른 온도 변화가 심한 옥외용 외장재로 사용하기에 부적합한 문제가 있었다.

20 한편, 폴리카보네이트 수지는 내충격성 또는 내열성 등의 우수한 특징으로 인하여, 각종 건축자재와 전자제품의 외관, 포장재질, 케이스, 박스, 인테리어 내외장재 등의 다양한 분야에 사용되고 있다. 이러한 폴리카보네이트 수지는 우수한 기계적 물성으로 인하여 많은 수요가 있으나, 시중에서 흔히 사용되는 각종 세정제, 여성화장품, 유아용 손소독제 등에 의해 폴리카보네이트의 외관 색상이 변하거나, 크랙이 발생하고, 여러가지 생활 케미칼에 의해 제품의 변질이 유발되는 문제점을 가지고 있다.

25 상기 폴리에스테르 수지 또는 폴리카보네이트 수지의 문제점을 해결하기 위한 다양한 시도가 있었으며, 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지를 블렌딩 하는 방법에 관한 연구가 계속 진행되어 왔다.

30 또한, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 그라프트 공중합체(ABS) 등을 폴리카보네이트 수지와 블렌딩하여 내충격도와 내열성을 향상시킨 기술이 개발되어 왔으나, 이는 친환경적인 바이오매스 제품이 아니라는

한계를 가지고 있었다. 한편, 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지는 용융 점도 및 분자 구조가 서로 상이하기 때문에, 이들을 단순히 블렌딩하는 것으로는 내열성을 향상시키는 데 일정한 한계가 있었다. 또한, 폴리카보네이트의 기계적 물성, 특히 내열성을 유지하면서 내화화성을 증대시키기 위하여 다양한 방법이 사용되었으나, 내화화성의 향상 정도가 실제 산업상 적용할 수 있을 정도로 충분하지 못하였으며, 제조되는 수지 제품의 외관 특성이 저하되는 문제점이 발생하였다. 그리고, 내열성과 내화화성을 동시에 향상시키기 위하여 추가로 하나 이상의 재료를 배합하는 방법도 시도되었으나, 적정 수준의 내화화성을 발현시키기 어려웠다.

한편, 일반적으로 그 사용이 급격히 증가하고 있는 엔지니어링 플라스틱으로는 ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene) 또는 PC/ABS(polycarbonate/ABS)가 있으며, PC/ABS는 PC의 뛰어난 내열성, 내충격성 및 자기소화성과 ABS의 가공성 및 경제성을 이용하기 위하여 개발된 것이다. 그러나, 이러한 PC/ABS는 내약품성 측면에서 일부 화학약품인 방향족 탄화수소, 아세톤, 알코올류에 취약하여 이러한 약품이 직접 장기간 접촉 시 변색(discoloration), 팽창(swelling) 및 균열이 발생하여 제품으로서 가치를 상실하는 문제점을 가지고 있었다. 따라서, 기존 내열 ABS 또는 PC/ABS보다 내약품성이 우수한 수지 조성물을 제조하려는 연구가 많이 이루어지고 있는 실정이었다. 예로써, ABS의 내약품성을 향상시키기 위하여 내약품성이 우수한 폴리올레핀계 수지를 혼합하여 사용한 예가 보고된 바 있으나, 비상용성 물질의 상용성 향상을 위하여 상용화제로 블록 공중합체 등을 사용하여야 하고 실제로 적용하는 경우에 상분리가 발생하여 기계적 물성이 급격히 저하되는 문제점이 존재하였다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 우수한 내충격성 및 내열성을 발현하면서 향상된 내약품성을 나타내는 친환경적인 바이오매스 함유 합성 수지를 제공할 수 있는 고내열 고분자 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명은, 테레프탈산을 포함한 디카르복실산 성분의 잔기와, 디안히드로헥시톨을 포함한 디올 성분의 잔기를 포함하는 폴리에스테르 공중합체; 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체, 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체, 및
 5 알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트 그라프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 공중합체; 및 폴리트ريم에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 내약품성이 우수한 고내열 고분자 수지 조성물을 제공한다.

또한, 상기 고분자 수지 조성물은 하기 일반식 1 로 표시되는
 10 인장강도 손실율이 0.5 내지 20% 일 수 있다.

[일반식 1]

$$\text{인장강도 손실율(\%)} = [(\text{테스트 전 인장강도} - \text{테스트 후 인장강도}) / \text{테스트 전 인장강도}] \times 100$$

그리고, 상기 폴리에스테르 공중합체 5 내지 90 중량%, 상기
 15 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체, 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체, 및 알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트 그라프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 공중합체 1 내지 50 중량%를 포함할 수 있다.

20 또한, 상기 고분자 수지 조성물은 폴리카보네이트 5 내지 90 중량%를 더 포함할 수 있다.

아울러, 상기 폴리트ريم에틸렌테레프탈레이트 1 내지 40 중량%를 포함할 수 있다.

한편, 상기 고분자 수지 조성물은 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌
 25 블록 공중합체 1 내지 20 중량%를 더 포함할 수 있다.

또한, 상기 폴리에스테르 공중합체는 중량평균분자량이 10,000 내지 100,000 이고, 유리전이온도가 0 내지 200℃ 일 수 있다.

아울러, 상기 폴리에스테르 공중합체에서 디카르복실산 성분은 탄소수 8 내지 20 의 방향족 디카르복실산, 및 탄소수 4 내지 20 의 지방족

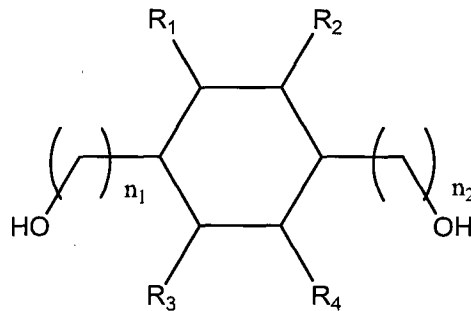
디카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 더 포함할 수 있다.

그리고, 상기 폴리에스테르 공중합체에서 디안히드로헥시톨은 아이소소바이드일 수 있다.

5 또한, 상기 폴리에스테르 공중합체에서 디안히드로헥시톨의 함량은 전체 디올 성분의 함량에 대하여 5 내지 60몰%일 수 있다.

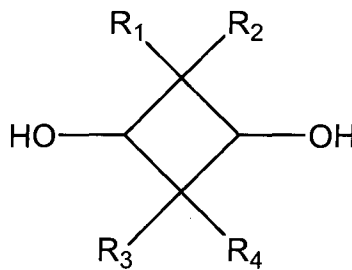
그리고, 상기 폴리에스테르 공중합체에서 디올 성분은 하기 화학식 1, 2, 및 3으로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 더 포함할 수 있다.

10 [화학식 1]



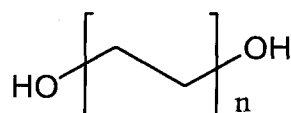
상기에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 치환 또는 비치환된 알킬기이며, n_1 및 n_2 는 각각 독립적으로 0 내지 3 의 정수이다.

15 [화학식 2]



상기에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 치환 또는 비치환된 알킬기이다.

[화학식 3]



상기에서, n 은 1 내지 7 의 정수이다.

한편, 상기 폴리에스테르 공중합체에서 디올 성분은 1,4-사이클로헥산디올 및 에틸렌글리콜을 더 포함할 수 있다.

또한, 상기 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체는
5 코어-셸 고무(Core-Shell Rubber)형태로, 평균 입자경이 0.01 내지 5 μ m이고, 그래프트율이 5 내지 90%이고, 코어(Core)의 유리전이온도가 -20 $^{\circ}$ C 이하이고, 셸(Shell)의 유리전이온도가 20 $^{\circ}$ C 이상일 수 있다.

그리고, 상기 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체에서 불포화니트릴은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,
10 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, 및 α -클로로아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

또한, 상기 그래프트 공중합체에서 디엔계고무는 부타디엔형 고무 또는 이소프렌형 고무일 수 있다.

아울러, 상기 그래프트 공중합체에서 방향족비닐은 스티렌, α -
15 메틸스티렌비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 할로젠치환스티렌, 1,3-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 및 에틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

그리고, 상기 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체일 수 있다.

20 또한, 상기 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체는 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체일 수 있다.

그리고, 상기 알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트
25 그래프트 공중합체는 메틸메타크릴레이트-실리콘/부틸아크릴레이트 그래프트 공중합체일 수 있다.

아울러, 상기 폴리카보네이트는 유리전이온도가 50 내지 200 $^{\circ}$ C이고, 중량평균분자량이 10,000 내지 200,000 일 수 있다.

그리고, 상기 폴리트리메틸렌테레프탈레이트는 중량평균분자량이 10,000 내지 150,000 일 수 있다.

30 그리고, 상기 고분자 수지 조성물은 불포화니트릴-방향족비닐-

글리시딜 메타크릴레이트계 상용화제, 불포화니트릴-방향족비닐-말레무수산계 상용화제, 포화에틸렌-알킬아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트계 상용화제, 및 카르보다이미드계 내가수분해제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

- 5 한편, 상기 고분자 수지 조성물은 산화방지제, 활제, 광안정제, 광흡수제, 트랜스에스테르화반응 억제제, 및 내가수분해제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를 전체 조성물 대비 10중량% 이하로 포함할 수 있다.

【발명의 효과】

- 10 본 발명에 따르면, 우수한 내충격성 및 내열성을 발현하면서 향상된 내약품성을 나타내는 친환경적인 바이오매스 함유 합성 수지를 제공할 수 있는 고내열 고분자 수지 조성물, 및 이를 이용하여 얻어지는 합성 수지 또는 수지 성형품이 제공될 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

- 15 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 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.

- 20 본 발명은, 테레프탈산을 포함한 디카르복실산 성분의 잔기와, 디안히드로헥시톨을 포함한 디올 성분의 잔기를 포함하는 폴리에스테르 공중합체; 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체, 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체, 및 알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트 그라프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 공중합체; 및 폴리티리메틸렌테레프탈레이트를 포함하는 내약품성이 우수한 고내열 고분자 수지 조성물을 제공한다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 고분자 수지 조성물에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 테레프탈산을 포함한 디카르복실산 성분의 잔기와, 디안히드로헥시톨을 포함한 디올 성분의 잔기를 포함하는

5 폴리에스테르 공중합체; 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체, 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체, 및 알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트 그라프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 공중합체; 및

10 폴리트리메틸렌테레프탈레이트를 포함하는 내약품성이 우수한 고내열 고분자 수지 조성물이 제공될 수 있다.

종래에 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 그라프트 공중합체(ABS) 등을 폴리카보네이트 수지와 블렌딩하여 내충격도와 내열성을 향상시킨 기술이 개발되어 왔으나, 이는 내약품성 또는 내환경응력균열성이 좋지 않고, 친환경적인 바이오매스 제품이 아니라는 한계를 가지고 있었다.

15 이에 본 발명자들은 친환경적이고 내약품성 또는 내환경응력균열성이 향상된 고내열 수지 조성물에 관한 연구를 진행하여, 특정 폴리에스테르 공중합체; 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체, 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체, 및 알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트 그라프트 공중합체로

20 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 공중합체; 및 폴리트리메틸렌테레프탈레이트를 포함하는 고분자 수지 조성물이 고내열 등의 물성을 발현하고 향상된 내약품성 또는 내환경응력균열성을 나타낼 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

한편, 상기 인장강도 손실율은 하기와 같은 방법으로 측정할 수 있다.

25 본 발명에 따른 고분자 수지 조성물을 균일하게 혼련 압출하여 제조된 펠렛을 사출온도 250℃ 에서 동일하게 사출한 후, 사출된 인장강도 시편을 $23 \pm 2^\circ\text{C}$, 및 $50 \pm 5\%$ 상대습도 조건 하에서 24 시간 동안 상태조절하고, 내약품성 시험치구를 임계 변형량 2.2% 로 제작하여 상기 시편을 시험치구로 고정시킨 후, 방향족/지방족 화학약품 블렌드 제품 또는 UV 차단제를 상기

30 시편에 1 분 동안 도포한 다음 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 72 시간 방치하였다. 그 후,

테스트 전/후의 인장강도를 측정하여 인장강도 손실율(%)을 측정해 내약품성의 우수함 정도를 비교 판단하였다.

상기에서 방향족/지방족 화합약품 블렌드 제품은 에탄올 10 내지 90 중량% 포함하며, 세부 성분으로 지방족 및 방향족 알코올, 지방족 및
5 방향족 에스테르, 방향족 알데히드, 불포화 탄화수소, 포화 탄화수소, 지방족 아민, 지방족 디아민, 및 테르펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 더 포함한다.

한편, 상기에서 인장강도 손실율은 하기의 일반식 1로 계산되며 %로 표시된다.

10 [일반식 1]

$$\text{인장강도 손실율(\%)} = [(\text{테스트 전 인장강도} - \text{테스트 후 인장강도}) / \text{테스트 전 인장강도}] \times 100$$

상술한 바와 같이, 테스트 후 인장강도 손실율(%)이 낮을수록 고분자 수지 조성물은 내약품성이 우수한 특성을 가진다.

15 상기 고분자 수지 조성물을 제조하는 과정에서는 고분자 수지의 블렌드 또는 혼합물을 제조하는데 사용되는 통상적인 방법 및 장치를 별 다른 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리에스테르 공중합체; 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체, 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체, 및
20 알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트 그래프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 공중합체; 및 폴리트ρί메틸렌테레프탈레이트를 통상적인 혼합기, 믹서기 또는 텀블러 등에 넣고 이축혼련압출기를 통해 혼합함으로써 상기 고분자 수지 조성물이 제공될 수 있다. 상기 고분자 수지 조성물을 제조하는 과정에서, 수지들
25 각각은 충분히 건조된 상태에서 사용되는 것이 바람직하다.

아울러, 상기 고분자 수지 조성물은 폴리트ρί메틸렌테레프탈레이트를 포함함으로써 내약품성 또는 내환경응력균열성이 향상될 수 있다.

상기 고분자 수지 조성물은, 폴리에스테르 공중합체 5 내지 90 중량%, 상기 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체,
30 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체, 및

알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트 그라프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 공중합체 1 내지 50 중량%를 포함할 수 있다.

또한, 상기 고분자 수지 조성물은 폴리카보네이트 5 내지 90 중량%를 더 포함할 수 있다.

아울러, 상기 고분자 수지 조성물은 상기 폴리트리메틸렌테레프탈레이트 1 내지 40 중량%를 포함할 수 있다.

그리고, 상기 고분자 수지 조성물은 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체 1 내지 20 중량%를 더 포함할 경우 고분자 수지 조성물의 내약품성 또는 내환경응력균열성이 더욱 향상될 수 있다.

본 명세서에서, ‘잔기’는 특정한 화합물이 화학 반응에 참여하였을 때, 그 화학 반응의 결과물에 포함되고 상기 특정 화합물로부터 유래한 일정한 부분 또는 단위를 의미한다. 예를 들어, 상기 디카르복실산 성분의 ‘잔기’ 또는 디올 성분의 ‘잔기’ 각각은, 에스테르화 반응 또는 축중합 반응으로 형성되는 폴리에스테르에서 디카르복실산 성분으로부터 유래한 부분 또는 디올 성분으로부터 유래한 부분을 의미한다.

상기 ‘디카르복실산 성분’은 테레프탈산 등의 디카르복실산, 이의 알킬 에스테르(모노메틸, 모노에틸, 디메틸, 디에틸 또는 디부틸에스테르 등 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬 에스테르) 및/또는 이들의 산무수물(acid anhydride)을 포함하는 의미로 사용되며, 디올 성분과 반응하여, 테레프탈로일 부분(terephthaloyl moiety) 등의 디카르복실산 부분(dicarboxylic acid moiety)을 형성할 수 있다.

상기 폴리에스테르의 합성에 사용되는 디카르복실산 성분이 테레프탈산을 포함함에 따라, 제조되는 폴리에스테르 수지의 내열성, 내화학적성 또는 내후성(예를 들어, UV에 의한 분자량 감소 현상 또는 황변화 현상 방지) 등의 물성이 향상될 수 있다.

상기 디카르복실산 성분은 기타의 디카르복실산 성분으로 방향족 디카르복실산 성분, 지방족 디카르복실산 성분 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다. 이때 ‘기타의 디카르복실산 성분’은 상기 디카르복실산 성분 중 테레프탈산을 제외한 성분을 의미한다.

한편, 상기 폴리에스테르 공중합체에서 디카르복실산 성분은 탄소수 8 내지 20 의 방향족 디카르복실산, 및 탄소수 4 내지 20 의 지방족 디카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 더 포함할 수 있다.

- 5 상기 방향족 디카르복실산 성분은 탄소수 8 내지 20, 바람직하게는 탄소수 8 내지 14 의 방향족 디카르복실산 또는 이들의 혼합물 등일 수 있다. 상기 방향족 디카르복실산의 예로, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 등의 나프탈렌디카르복실산, 디페닐 디카르복실산, 4,4' - 스틸벤디카르복실산, 2,5-퓨란디카르복실산, 2,5-티오펜디카르복실산 등이
10 있으나, 상기 방향족 디카르복실산의 구체적인 예가 이에 한정되는 것은 아니다.

- 상기 지방족 디카르복실산 성분은 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 탄소수 4 내지 12 의 지방족 디카르복실산 성분 또는 이들의 혼합물 등일 수 있다. 상기 지방족 디카르복실산의 예로, 1,4-사이클로헥산디카르복실산,
15 1,3-사이클로헥산디카르복실산 등의 사이클로헥산디카르복실산, 프탈산, 세바식산, 숙신산, 이소데실숙신산, 말레산, 푸마르산, 아디픽산, 글루타릭산, 아젤라이산 등의 선형, 가지형 또는 고리형 지방족 디카르복실산 성분 등이 있으나, 상기 지방족 디카르복실산의 구체적인 예가 이에 한정되는 것은 아니다.

- 20 한편, 상기 디카르복실산 성분은 테레프탈산 50 내지 100 몰%, 바람직하게는 70 내지 100 몰%; 및 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 디카르복실산 0 내지 50 몰%, 바람직하게는 0 내지 30 몰%;를 포함할 수 있다. 상기 디카르복실산 성분 중 테레프탈산의 함량이 너무 작거나 너무 크면, 폴리에스테르 수지의
25 내열성, 내화학성 또는 내후성 등의 물성이 저하될 수 있다.

한편, 상기 폴리에스테르의 합성에 사용되는 디올 성분(diols component)은 디안히드로헥시톨 5 내지 60 몰%, 사이클로헥산디메탄올 5 내지 80 몰%, 및 잔량의 기타 디올 화합물을 포함할 수 있다.

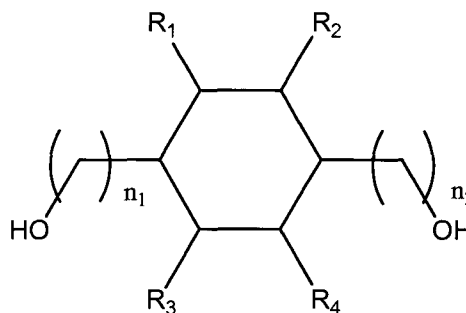
- 상기 디올 성분이 바람직하게는 디안히드로헥시톨로써
30 아이소소바이드(isosorbide, 1,4:3,6-dianhydroglucitol)를 포함함에

따라서, 제조되는 폴리에스테르 수지의 내열성이 향상될 뿐만 아니라 내화학적, 내약품성 등의 물성이 향상될 수 있다. 그리고, 상기 디올 성분(diol component)에서 사이클로헥산디메탄올(예를 들어, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올 또는 1,4-사이클로헥산디메탄올)의 함량이 증가할수록, 제조되는 폴리에스테르 수지의 내충격 강도가 크게 증가할 수 있다.

또한, 상기 디올 성분은 상기 아이소소바이드 및 사이클로헥산디메탄올 이외로 기타의 디올 성분을 더 포함할 수 있다. 상기 ‘기타의 디올 성분’은 상기 아이소소바이드 및 사이클로헥산디메탄올
10 제외한 디올 성분을 의미하며, 예를 들어 지방족 디올, 방향족 디올 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

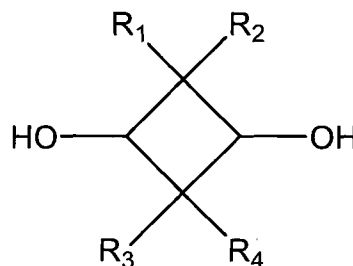
상기 폴리에스테르 공중합체에서 디올 성분은 하기 화학식 1, 2, 및 3으로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

15 [화학식 1]



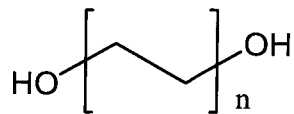
상기에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 치환 또는 비치환된 알킬기이며, n_1 및 n_2 는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.

20 [화학식 2]



상기에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 치환 또는 비치환된 알킬기이다.

[화학식 3]



5 상기에서, n 은 1 내지 7 의 정수이다.

상술한 바와 같이, 상기 폴리에스테르 수지의 디올 성분은 5 내지 60 몰%의 디안히드로헥시톨을 포함할 수 있다. 상기 디올 성분 중
10 디안히드로헥시톨의 함량이 5 몰% 미만이면 제조되는 폴리에스테르 수지의 내열성 또는 내화학성이 불충분할 수 있으며, 상술한 폴리에스테르 수지의 용융 점도 특성이 나타나지 않을 수 있다. 또한, 상기 디안히드로헥시톨의 함량이 60 몰%를 초과하면, 폴리에스테르 수지 또는 제품이 외관 특성이 저하되거나 황변(yellowing) 현상이 발생할 수 있다.

또한, 상기 폴리에스테르 공중합체는 중량평균분자량이 10,000 내지
15 100,000 이고, 유리전이온도가 0 내지 200℃ 일 수 있다.

한편, 상기 폴리에스테르 수지는 디안히드로헥시톨로 아이소소바이드 5 내지 60 몰%, 사이클로헥산디메탄올 5 내지 80 몰% 및 잔량의 기타 디올 화합물을 포함하는 디올 성분과 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산
20 성분을 에스테르화 반응시키는 단계; 상기 에스테르화 반응이 80% 이상 진행된 시점에 인계 안정제를 첨가하는 단계; 및 상기 에스테르화 반응 생성물을 중축합 반응시키는 단계를 포함하는 폴리에스테르 수지의 제조 방법에 의하여 제공될 수 있다.

이러한 폴리에스테르 수지의 제조 방법에 따라, 아연계 화합물을 포함하는 에스테르화 반응 촉매를 사용하고, 상기 에스테르화 반응의
25 말기에, 예를 들어 반응이 80% 이상 진행된 시점에서 반응액에 인계 안정제를 첨가하고, 상기 에스테르화 반응의 결과물을 중축합 시키면, 높은 내열성, 난연 특성 및 내충격성 등의 물성을 나타내며 우수한 외관 특성, 고투명도 및 우수한 성형 특성을 갖는 폴리에스테르 수지가 제공될 수 있다.

상기 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분, 사이클로헥산디메탄올, 아이소소바이드 및 기타 디올 화합물에 관한 구체적인 내용은 상술한 바와 같다.

상기 에스테르화 반응 단계는 디카르복실산 성분 및 디올 성분을 0 내지 10.0 kg/cm² 의 압력 및 150 내지 300 °C 온도에서 반응시킴으로서 이루어질 수 있다. 상기 에스테르화 반응 조건은 제조되는 폴리에스테르의 구체적인 특성, 디카르복실산 성분과 글리콜의 몰비, 또는 공정 조건 등에 따라 적절히 조절될 수 있다. 구체적으로, 상기 에스테르화 반응 조건의 바람직한 예로, 0 내지 5.0kg/cm², 보다 바람직하게는 0.1 내지 3.0 kg/cm² 의 압력; 200 내지 270°C, 보다 바람직하게는 240 내지 260°C의 온도를 들 수 있다.

그리고, 상기 에스테르화 반응은 배치(batch)식 또는 연속식으로 수행될 수 있고, 각각의 원료는 별도로 투입될 수 있으나, 디올 성분에 디카르복실산 성분을 혼합한 슬러리 형태로 투입하는 것이 바람직하다. 그리고, 상온에서 고형분인 디안히드로헥시톨 등의 디올 성분은 물 또는 에틸렌글리콜에 용해시킨 후, 테레프탈산 등의 디카르복실산 성분에 혼합하여 슬러리로 만들 수 있다. 혹은 60°C 이상에서 디안히드로헥시톨이 용융된 후, 테레프탈산 등의 디카르복실산 성분과 기타 디올 성분을 혼합하여 슬러리로 만들 수 있다. 또한, 디카르복실산 성분, 디안히드로헥시톨 및 에틸렌글리콜 등의 공중합 디올 성분이 혼합된 슬러리에 물을 추가로 투입하여 슬러리의 유동성 증대에 도움을 줄 수도 있다.

상기 에스테르화 반응에 참여하는 디카르복실산 성분과 디올 성분의 몰비는 1:1.05 내지 1:3.0 일 수 있다. 상기 디카르복실산 성분:디올 성분의 몰비가 1.05 미만이면, 중합반응 시 미반응 디카르복실산 성분이 잔류하여 수지의 투명성이 저하될 수 있고, 상기 몰비가 3.0을 초과할 경우 중합반응속도가 낮아지거나 수지의 생산성이 저하될 수 있다.

상기 에스테르화 반응 생성물을 중축합(poly-condensation) 반응시키는 단계는, 상기 디카르복실산 성분 및 디올 성분의 에스테르화

반응 생성물을 150 내지 300 °C 온도 및 600 내지 0.01 mmHg 의 감압 조건에서 1 내지 24 시간 동안 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

이러한 중축합 반응은, 150 내지 300°C, 바람직하게는 200 내지 290°C, 보다 바람직하게는 260 내지 280°C의 반응 온도; 및 600 내지 0.01mmHg, 바람직하게는 200 내지 0.05 mmHg, 보다 바람직하게는 100 내지 0.1 mmHg 의 감압 조건에서 수행될 수 있다. 상기 중축합 반응의 감압 조건을 적용함에 따라서 중축합 반응의 부산물인 글리콜을 계외로 제거할 수 있으며, 이에 따라 상기 중축합 반응이 400 내지 0.01mmHg 감압 조건 범위를 벗어나는 경우 부산물의 제거가 불충분할 수 있다.

또한, 상기 중축합 반응이 150 내지 300°C 온도 범위 밖에서 일어나는 경우, 축중합 반응이 150°C 이하로 진행된다면 중축합 반응의 부산물인 글리콜을 효과적으로 계외로 제거하지 못해 최종 반응 생성물의 고유 점도가 낮아 제조되는 폴리에스테르 수지의 물성이 저하될 수 있으며, 300°C 이상으로 반응이 진행될 경우, 제조되는 폴리에스테르 수지의 외관이 황변(yellow)이 될 가능성이 높아진다. 그리고, 상기 중축합 반응은 최종 반응 생성물의 고유 점도가 적절한 수준에 이를 때까지 필요한 시간 동안, 예를 들면, 평균 체류 시간 1 내지 24 시간 동안 진행될 수 있다.

한편, 상기 폴리에스테르 수지 조성물의 제조 방법은, 중축합 촉매를 추가로 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이러한 중축합 촉매는, 상기 중축합 반응의 개시 전에 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응의 생성물에 첨가될 수 있고, 상기 에스테르화 반응 전에 디올 성분 및 디카르복실산 성분을 포함하는 혼합 슬러리 상에 첨가할 수 있으며, 상기 에스테르화 반응 단계 도중에 첨가할 수 도 있다.

상기 중축합 촉매로는, 티타늄계 화합물, 게르마늄계 화합물, 안티몬계 화합물, 알루미늄계 화합물, 주석계 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 티타늄계 화합물 및 게르마늄계 화합물의 예는 상술한 바와 같다.

한편, 본 발명에 따른 고분자 수지 조성물은 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체, 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체, 및 알킬메타크릴레이트-

실리콘/알킬아크릴레이트 그라프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 공중합체를 포함한다.

상기 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체는 코어-셸 고무(Core-Shell Rubber)형태로, 평균 입자경이 0.01 내지 5 μ m이고, 5 그라프트율이 5 내지 90%이고, 코어(Core)의 유리전이온도가 -20 $^{\circ}$ C 이하이고, 셸(Shell)의 유리전이온도가 20 $^{\circ}$ C 이상일 수 있다.

상기 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체는 유합중합 또는 벌크중합 공정을 통해 제조된 코어-셸 고무(Core-Shell Rubber)로서, 평균 입자경이 0.01 ~ 5 μ m, 그라프트율이 5 ~ 90%, 10 코어(Core)의 유리전이온도가 -20 $^{\circ}$ C 이하, 셸(Shell)의 유리전이온도가 20 $^{\circ}$ C 이상이며, 선택적으로 셸(Shell)에 글리시딜 메타크릴레이트 또는 말레산무수물 등의 관능기를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.

그리고, 상기 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체에서 불포화니트릴은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 15 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, 및 α -클로로아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

또한, 상기 그라프트 공중합체들에서 디엔계고무는 부타디엔형 고무 또는 이소프렌형 고무일 수 있다.

아울러, 상기 그라프트 공중합체들에서 방향족비닐은 스티렌, α - 20 메틸스티렌비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 할로겐치환스티렌, 1,3-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 및 에틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

한편, 상기 코어-셸 고무(Core-Shell Rubber)들은 선택적으로 평균입자경이 0.01 내지 5 μ m 인 단일입자분포(Monomodal distribution) 25 형태의 모폴로지(Morphology) 또는 평균입자경이 0.01 내지 5 μ m 인 다중입자분포(Multimodal distribution) 형태의 모폴로지(Morphology)를 가질 수 있다.

또한, 상기 알킬메타크릴레이트는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 30 및 부틸메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수

있다.

바람직하게, 상기 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체일 수 있고, 상기 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체는 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체일 수 있다. 아울러, 상기 알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트 그래프트 공중합체는 메틸메타크릴레이트-실리콘/부틸아크릴레이트 그래프트 공중합체일 수 있다.

한편, 상기 폴리카보네이트는 유리전이온도가 50 내지 200℃이고, 중량평균분자량이 10,000 내지 200,000 일 수 있다.

또한, 상기 폴리티리메틸렌테레프탈레이트는 중량평균분자량이 10,000 내지 150,000 일 수 있다.

그리고, 상기 고분자 수지 조성물은 불포화니트릴-방향족비닐-글리시딜 메타크릴레이트계 상용화제, 불포화니트릴-방향족비닐-말레무수산계 상용화제, 포화에틸렌-알킬아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트계 상용화제, 및 카르보다이미드계 내가수분해제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

상기에서, 불포화니트릴-방향족비닐-글리시딜 메타크릴레이트계 상용화제는 15중량% 이하, 불포화니트릴-방향족비닐-말레무수산계 상용화제는 15중량% 이하, 포화에틸렌-알킬아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트계 상용화제는 15중량% 이하, 및 카르보다이미드계 내가수분해제는 10중량% 이하로 포함될 수 있다.

상기 알킬아크릴레이트는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트 및 2-에틸헥실아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

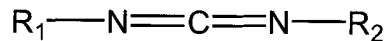
또한, 상기 불포화니트릴-방향족비닐-글리시딜 메타크릴레이트계 상용화제는 유리전이온도가 20 내지 200℃이고, 중량평균분자량이 200 내지 300,000이며, 선택적으로 방향족비닐-글리시딜 메타크릴레이트가 대신할 수 있다.

상기에서 불포화니트릴-방향족비닐-말레무수산계 상용화제는

유리전이온도가 20 내지 200℃이고, 중량평균분자량은 200 내지 300,000 일 수 있으며, 상기 포화에틸렌-알킬아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트계 상용화제는 유리전이온도가 -150 내지 200℃이고, 중량평균분자량이 200 내지 300,000일 수 있다.

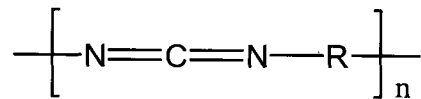
- 5 또한, 상기 카르보다이미드계 내가수분해제는 중량평균분자량이 50 내지 300,000 이고, 하기 화학식 4 또는 화학식 5 로 표시될 수 있다.

[화학식 4]



- 상기 식에서, R₁ 및 R₂ 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 36 의 아릴기이다.

[화학식 5]



상기 식에서, R 은 탄소수 1 내지 20 의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 36 의 아릴기이고, n 은 2 내지 30,000 정수로서 평균중합도를 나타낸다.

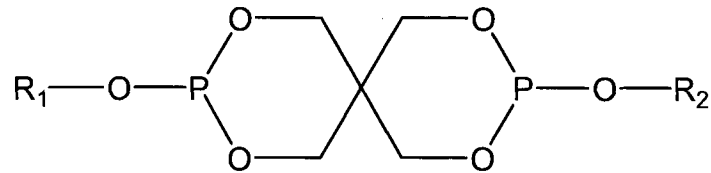
- 15 한편, 상기 고분자 수지 조성물은 산화방지제, 활제, 광안정제, 광흡수제, 트랜스에스테르화반응 억제제, 및 내가수분해제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 첨가제를, 테레프탈산을 포함한 디카르복실산 성분의 잔기와, 디안히드로헥시톨을 포함한 디올 성분의 잔기를 포함하는 폴리에스테르 공중합체; 및

- 20 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체, 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체, 및 알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트 그래프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 공중합체로 구성되는 기본 수지 전체 대비 10중량% 이하로 포함할 수 있다.

- 25 또한, 상기 힌더드 페놀계 산화방지제는 중량평균분자량이 50 내지 300,000 일 수 있다.

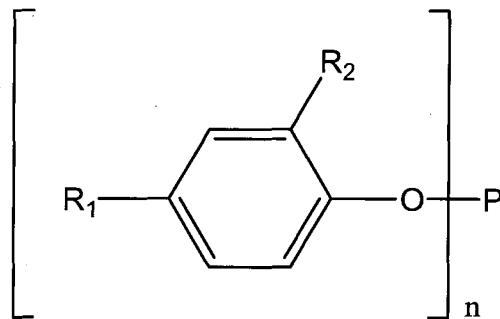
그리고, 상기 포스파이트계 산화방지제는 하기 화학식 6, 화학식 7, 및 화학식 8로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[화학식 6]



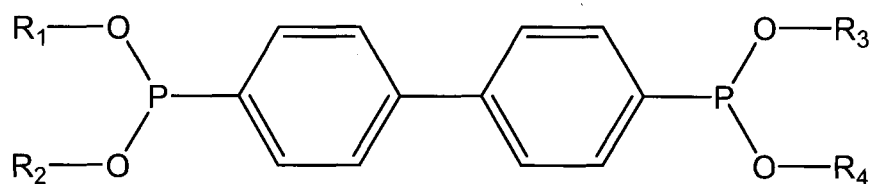
상기 식에서, R₁ 및 R₂ 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 40 의
치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 40 의 치환 또는 비치환된
아릴기이다.

[화학식 7]



상기 식에서, R₁ 및 R₂ 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 40 의
치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 40 의 치환 또는 비치환된
아릴기이고, n 은 1 이상의 정수로서 치환된 반복단위를 나타낸다.

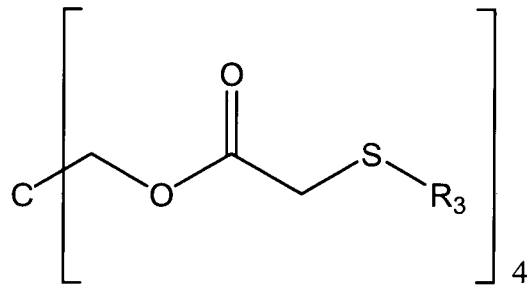
[화학식 8]



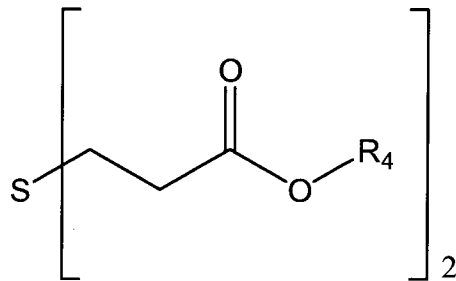
상기 식에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지
40 의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 40 의 치환 또는
비치환된 아릴기이다.

한편, 상기 티오에스테르계 산화방지제는 하기 화학식 9 또는 화학식
10 으로 표시되는 화합물 일 수 있다.

[화학식 9]



[화학식 10]



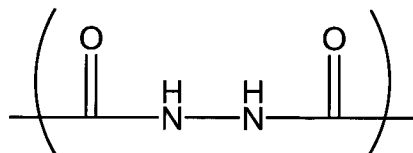
상기 식에서, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 40 의
 5 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 40 의 치환 또는 비치환된
 아릴기이다.

상기 활제는, 금속 스테아레이트계 활제, 아마이드계 활제, 파라핀계
 활제, 및 에스테르계 활제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수
 있다.

10 상기 광안정제 및 광흡수제는, 할스계 광안정제, 벤조트리아졸계
 광흡수제 또는 벤조페논계 광흡수제 일 수 있다.

한편, 상기 트랜스에스테르화반응 억제제는 최소한의 히드록실
 관능기 및 알킬에스테르 관능기를 포함하는 인 화합물 또는 하기 화학식
 11 로 표시되는 단위를 포함하는 히드라진 화합물일 수 있다.

15 [화학식 11]



아울러, 본 발명에 따른 고분자 수지 조성물은 추가적으로 글리시딜
 메타크릴레이트 단위를 포함한쇄연장제 또는 커플링제, 무기물 첨가제,

충전제, 염료, 안료, 및 착색제로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제를 더 포함할 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.

실시예 1

이축혼련압출기(Φ : 40mm, L/D = 40)를 사용하여 테레프탈산-아이소소바이드-1,4-사이클로헥산디올-에틸렌글리콜 공중합체 폴리에스테르(Tg : 110℃, 중량평균분자량 : 5.5 만) 22 중량%, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체 10 중량%, 폴리티리메틸렌테레프탈레이트 10 중량%, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체 3 중량%, 및 폴리카보네이트 55 중량% 로 이루어진 수지 100 중량%에 대해 아크릴로니트릴-스티렌-글리시딜 메타크릴레이트 0.5 중량%, 페놀계 1 차 산화안정제, 포스파이트계 2 차 산화안정제를 각각 0.2 중량% 첨가하여, 균일하게 혼련 압출을 진행하고 펠렛을 제조하였다.

상기에서, 테레프탈산-아이소소바이드-1,4-사이클로헥산디올-에틸렌글리콜 공중합체 폴리에스테르는 국내 에스케이케미칼사의 고충격 친환경수지인 에코젠(ECOZEN), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체는 금호석유화학사의 코어-셸 고무(Core-Shell Rubber)형태의 그라프트 ABS 제품인 HR-181, 폴리티리메틸렌테레프탈레이트는 에스케이케미칼사의 PTT, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체는 일본 Asahi Kasei 사의 H-1052, 폴리카보네이트는 국내 삼양사의 3030PJ, 아크릴로니트릴-스티렌-글리시딜 메타크릴레이트는 중국 SUNNY FC 사의 SAG-005, 페놀계 1 차 산화안정제는 일본 ADEKA 사의 AO-60, 포스파이트계 2 차 산화안정제는 스위스 Clariant 사의 Igarfos 168 제품을 사용하였다.

실시예 2

이축혼련압출기(Φ : 40mm, L/D = 40)를 사용하여 테레프탈산-

아이소소바이드-1,4-사이클로헥산디올-에틸렌글리콜 공중합체
 폴리에스테르(Tg : 110℃, 중량평균분자량 : 5.5 만) 24 중량%,
 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체 10 중량%,
 폴리티리메틸렌테레프탈레이트 13 중량%, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌
 5 블록 공중합체 3 중량%, 및 폴리카보네이트 50 중량% 로 이루어진 수지
 100 중량%에 대해 아크릴로니트릴-스티렌-글리시딜 메타크릴레이트
 0.5 중량%, 페놀계 1 차 산화안정제, 포스파이트계 2 차 산화안정제를 각각
 0.2 중량% 첨가하여, 균일하게 혼련 압출을 진행하고 펠렛을 제조하였다.
 상기에서, 테레프탈산-아이소소바이드-1,4-사이클로헥산디올-에틸렌글리콜
 10 공중합체 폴리에스테르는 국내 에스케이케미칼사의 고충격 친환경수지인
 에코젠(ECOZEN), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체는
 금호석유화학사의 코어-셸 고무(Core-Shell Rubber)형태의 그라프트 ABS
 제품인 HR-181, 폴리티리메틸렌테레프탈레이트는 에스케이케미칼사의 PTT,
 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체는 일본 Asahi Kasei 사의 H-
 15 1052, 폴리카보네이트는 국내 삼양사의 3030PJ, 아크릴로니트릴-스티렌-
 글리시딜 메타크릴레이트는 중국 SUNNY FC 사의 SAG-005, 페놀계 1 차
 산화안정제는 일본 ADEKA 사의 AO-60, 포스파이트계 2 차 산화안정제는
 미국 DOVER 사의 S-9228 제품을 사용하였다.

실시예 3

이축혼련압출기(Φ : 40mm, L/D = 40)를 사용하여 테레프탈산-
 아이소소바이드-1,4-사이클로헥산디올-에틸렌글리콜 공중합체
 폴리에스테르(Tg : 110℃, 중량평균분자량 : 5.5 만) 14 중량%,
 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체 13 중량%,
 25 폴리티리메틸렌테레프탈레이트 15 중량, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록
 공중합체 3 중량%, 및 폴리카보네이트 55 중량% 로 이루어진 수지
 100 중량%에 대해, 아크릴로니트릴-스티렌-글리시딜 메타크릴레이트
 0.5 중량%, 카르보다이미드계 내가수분해제 0.3 중량%, 페놀계 1 차
 산화안정제 및 포스파이트계 2 차 산화안정제를 각각 0.2 중량% 첨가하여,
 30 균일하게 혼련 압출을 진행하고 펠렛을 제조하였다.

상기에서, 테레프탈산-아이소소바이드-1,4-사이클로헥산디올-에틸렌글리콜 공중합체 폴리에스테르는 국내 에스케이케미칼사의 고충격 친환경수지인 에코젠(ECOZEN), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체는 금호석유화학사의 코어-셸 고무(Core-Shell Rubber)형태의 그라프트 ABS 제품인 HR-181, 폴리트림에틸렌테레프탈레이트는 에스케이케미칼사의 PTT, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체는 일본 Asahi Kasei 사의 H-1052, 폴리카보네이트는 국내 삼양사의 3030PJ, 아크릴로니트릴-스티렌-글리시딜 메타크릴레이트는 중국 SUNNY FC 사의 SAG-005, 페놀계 1 차 산화안정제는 일본 ADEKA 사의 AO-60, 포스파이트계 2 차 산화안정제는 미국 DOVER 사의 S-9228, 카르보다이미드계 내가수분해제는 독일 Raschig 사의 9000 제품을 사용하였다.

실시예 4

이축혼련압출기(Φ : 40mm, L/D = 40)를 사용하여 테레프탈산-아이소소바이드-1,4-사이클로헥산디올-에틸렌글리콜 공중합체 폴리에스테르(T_g : 110℃, 중량평균분자량 : 5.5 만) 10 중량%, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체 10 중량%, 폴리트림에틸렌테레프탈레이트 18 중량%, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체 2 중량%, 및 폴리카보네이트 60 중량% 로 이루어진 수지 100 중량%에 대해, 아크릴로니트릴-스티렌-글리시딜 메타크릴레이트 0.5 중량%, 페놀계 1 차 산화안정제 및 포스파이트계 2 차 산화안정제를 각각 0.2 중량% 첨가하여, 균일하게 혼련 압출을 진행하고 펠렛을 제조하였다.

상기에서, 테레프탈산-아이소소바이드-1,4-사이클로헥산디올-에틸렌글리콜 공중합체 폴리에스테르는 국내 에스케이케미칼사의 고충격 친환경수지인 에코젠(ECOZEN), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체는 금호석유화학사의 코어-셸 고무(Core-Shell Rubber)형태의 그라프트 ABS 제품인 HR-181, 폴리트림에틸렌테레프탈레이트는 에스케이케미칼사의 PTT, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체는 일본 Asahi Kasei 사의 H-1052, 폴리카보네이트는 국내 삼양사의 3030PJ,

아크릴로니트릴-스티렌-글리시딜 메타크릴레이트는 중국 SUNNY FC 사의 SAG-005, 페놀계 1 차 산화안정제는 일본 ADEKA 사의 AO-60, 포스파이트계 2 차 산화안정제는 스위스 Clariant 사의 Igarfos 168 제품을 사용하였다.

5 실시예 5

이축혼련압출기(Φ : 40mm, L/D = 40)를 사용하여 테레프탈산-아이소소바이드-1,4-사이클로헥산디올-에틸렌글리콜 공중합체 폴리에스테르(T_g : 110℃, 중량평균분자량 : 5.5 만) 12 중량%, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체 10 중량%, 폴리티리메틸렌테레프탈레이트 10 중량%, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체 3 중량%, 및 폴리카보네이트 65 중량% 로 이루어진 수지 100 중량%에 대해, 아크릴로니트릴-스티렌-글리시딜 메타크릴레이트 0.5 중량%, 페놀계 1 차 산화안정제 및 포스파이트계 2 차 산화안정제를 각각 0.2 중량% 첨가하여, 균일하게 혼련 압출을 진행하고 펠렛을 15 제조하였다.

상기에서, 테레프탈산-아이소소바이드-1,4-사이클로헥산디올-에틸렌글리콜 공중합체 폴리에스테르는 국내 에스케이케미칼사의 고충격 친환경수지인 에코젠(ECOZEN), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체는 금호석유화학사의 코어-셸 고무(Core-Shell Rubber)형태의 20 그라프트 ABS 제품인 HR-181, 폴리티리메틸렌테레프탈레이트는 에스케이케미칼사의 PTT, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체는 일본 Asahi Kasei 사의 H-1052, 폴리카보네이트는 국내 삼양사의 3030PJ, 아크릴로니트릴-스티렌-글리시딜 메타크릴레이트는 중국 SUNNY FC 사의 SAG-005, 페놀계 1 차 산화안정제는 일본 ADEKA 사의 AO-60, 포스파이트계 25 2 차 산화안정제는 스위스 Clariant 사의 Igarfos 168 제품을 사용하였다.

비교예 1 내지 5

종래의 내열 ABS 및 PC/ABS 제품을 하기와 같이 비교 대상으로 하였다.

30 - 비교예 1 : 고하중(1.82MPa) 내열도 95℃ 인 ABS 제품

- 비교예 2 : 고하중(1.82MPa) 내열도 100℃ 인 ABS 제품
- 비교예 3 : 폴리카보네이트 함량이 50% 인 PC/ABS 제품
- 비교예 4 : 폴리카보네이트 함량이 60% 인 PC/ABS 제품
- 비교예 5 : 폴리카보네이트 함량이 70% 인 PC/ABS 제품

5

<실험예: 고분자 수지 조성물로부터 제조된 성형품의 물성 측정>

상기 실시예 1 내지 7, 및 비교예 1 내지 5 에 따라 제조된 펠렛을 사출기를 이용하여 사출온도 250℃ 에서 동일하게 사출한 후, 사출된 시험편을 $23 \pm 2^\circ\text{C}$, $50 \pm 5\%$ 상대습도 조건 하에서 상태조절을 하고, 하기와 같이 기계적 물성을 측정하였다. 측정결과를 하기 표 1 내지 3 에 나타내었다.

10

실험예 1 : 충격강도 측정

ASTM D 256 에 의거하여 측정용 시편을 만들어 아이조드 충격기(Impact Tester, Toyoseiki)를 사용, 충격강도 값을 측정하였다.

15

실험예 2 : 인장특성 측정

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

20

실험예 3 : 굴곡특성 측정

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

25

실험예 4 : 내열성 측정

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

30

실험예 5: 고분자 수지 조성물로부터 제조된 성형품의 내약품성 평가

상기 실시예 1 내지 7, 및 비교예 1 내지 5에 따라 제조된 펠렛을 사출기를 이용하여 사출온도 250℃에서 동일하게 사출한 후, 사출된 인장강도 시편을 23±2℃, 50±5% 상대습도 조건 하에서 24 시간 동안 상태조절을 하고, 하기와 같은 방법에 준해 평가를 실시하였다.

5 ① 내약품성 시험치구를 임계 변형량 2.2%로 제작하여, 인장시편을 시험치구로 고정시켰다.

② 방향족/지방족 화학약품 블렌드 제품 또는 UV 차단제를 상기 인장시편에 1분동안 도포한 후, 23±2℃에서 72시간 방치하였다.

10 ③ 23±2℃에서 72시간 경과 후, 테스트 전/후의 인장강도를 측정하여 하기의 식으로 표시되는 인장강도 손실율(%)을 측정해서 내약품성을 비교 판단하였다.

[일반식 1]

인장강도 손실율(%) = [(테스트 전 인장강도 - 테스트 후 인장강도) / 테스트 전 인장강도] × 100

15 상기에서, 방향족/지방족 화학약품 블렌드는 에탄올 10 내지 90 중량% 포함하며, 하기의 세부성분으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함함을 특징으로 한다.

20 세부성분: 지방족 및 방향족 알코올, 지방족 및 방향족 에스테르, 방향족 알데히드, 불포화 탄화수소, 포화 탄화수소, 지방족 아민, 지방족 디아민, 및 테르핀

또한, 상기에서 UV 차단제는 일반적으로 유통되는 제품으로 선정하였다.

[표 1]

구 분	단 위	실시예				
		1	2	3	4	5
아이조드충격강도(1/8")	J/m	780	770	785	800	820
아이조드충격강도(1/4")	J/m	680	670	690	700	720
인장강도	kg/cm ²	525	520	520	530	540
신율	%	125	115	120	130	125

내열도(1.82MPa)	℃	114	113	112	116	118
굴곡강도	kg/cm ²	810	805	805	820	825
굴곡탄성률	kg/cm ²	21,000	21,000	21,000	21,500	22,000
내약품성		결과				
인장강도 손실율(%)	①	3	3.5	3	4	3.5
	②	5	5	4	5.5	4.5

* ① : 알코올 Base 의 방향족/지방족 화학약품 블렌드

* ② : UV 차단제

[표 2]

구 분	단 위	비 교 예				
		1	2	3	4	5
아이조드충격강도(1/8")	J/m	250	240	600	550	650
아이조드충격강도(1/4")	J/m	210	180	500	450	550
인장강도	kg/cm ²	470	475	440	550	550
신율	%	20	20	110	100	105
내열도(1.82MPa)	℃	95	100	100	105	110
굴곡강도	kg/cm ²	630	650	600	780	780
굴곡탄성률	kg/cm ²	21,000	21,500	17,000	22,000	22,000
내약품성		결과				
인장강도 손실율(%)	①	57	55	50	35	52
	②	62	60	53	60	55

* ① : 알코올 Base 의 방향족/지방족 화학약품 블렌드

* ② : UV 차단제

상기 측정 결과에서 볼 수 있듯이, 실시예의 경우는 비교예에 비하여 내열성, 내충격성 및 내약품성 또는 내환경응력균열성이 우수함을 알 수 있었다. 이로써 본 발명에 따른 고분자 수지 조성물은 그 성분이 친환경적일 뿐만 아니라, 향상된 고내열성 또는 내충격성 등의 물성뿐만 아니라, 환경응력균열성에 대한 우수한 저항성을 나타낼 수 있다는 점을 알 수 있었다.

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

5 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

테레프탈산을 포함한 디카르복실산 성분의 잔기와,
 디안히드로헥시톨을 포함한 디올 성분의 잔기를 포함하는 폴리에스테르
 5 공중합체;

불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체,
 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체, 및
 알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트 그라프트 공중합체로
 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 공중합체; 및

10 폴리트რი메틸렌테레프탈레이트;를 포함하는 내약품성이 우수한
 고내열 고분자 수지 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 하기 일반식 1로 표시되는 인장강도 손실율이 0.5
 내지 20% 인 고분자 수지 조성물:

15 [일반식 1]

인장강도 손실율(%) = [(테스트 전 인장강도 - 테스트 후 인장강도)
 / 테스트 전 인장강도] × 100

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르 공중합체 5 내지 90중량%, 상기
 20 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체,
 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체, 및
 알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트 그라프트 공중합체로
 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 공중합체 1 내지 50중량%를
 포함하는 고분자 수지 조성물.

25 【청구항 4】

제1항에 있어서, 폴리카보네이트 5 내지 90중량%를 더 포함하는
 고분자 수지 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 폴리트რი메틸렌테레프탈레이트 1 내지
 30 40중량%를 포함하는 고분자 수지 조성물.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체 1 내지 20중량%를 더 포함하는 고분자 수지 조성물.

【청구항 7】

- 5 제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르 공중합체는 중량평균분자량이 10,000 내지 100,000이고, 유리전이온도가 0 내지 200℃ 인 고분자 수지 조성물.

【청구항 8】

- 10 제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르 공중합체에서 디카르복실산 성분은 탄소수 8 내지 20의 방향족 디카르복실산, 및 탄소수 4 내지 20의 지방족 디카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 고분자 수지 조성물.

【청구항 9】

- 15 제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르 공중합체에서 디안히드로헥시톨은 아이소소바이드인 고분자 수지 조성물.

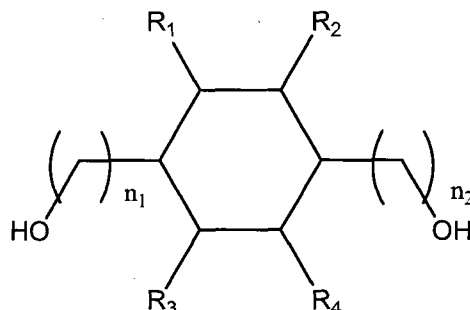
【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르 공중합체에서 디안히드로헥시톨의 함량은 전체 디올 성분의 함량에 대하여 5 내지 60몰%인 고분자 수지 조성물.

- 20 【청구항 11】

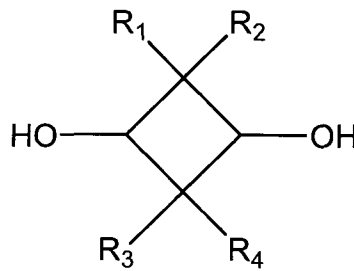
제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르 공중합체에서 디올 성분은 하기 화학식 1, 2, 및 3 으로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 고분자 수지 조성물:

[화학식 1]



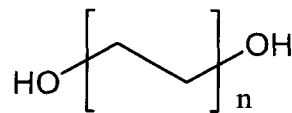
상기에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 치환 또는 비치환된 알킬기이며, n_1 및 n_2 는 각각 독립적으로 0 내지 3 의 정수이다.

[화학식 2]



상기에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5 의 치환 또는 비치환된 알킬기이다.

[화학식 3]



상기에서, n 은 1 내지 7 의 정수이다.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르 공중합체에서 디올 성분은 1,4-사이클로헥산디올 및 에틸렌글리콜을 더 포함하는 고분자 수지 조성물.

【청구항 13】

제1항에 있어서, 상기 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체는 코어-셸 고무(Core-Shell Rubber)형태로, 평균 입자경이 0.01 내지 5 μ m이고, 그래프트율이 5 내지 90%이고, 코어(Core)의 유리전이온도가 -20 $^{\circ}$ C 이하이고, 셸(Shell)의 유리전이온도가 20 $^{\circ}$ C 이상인 고분자 수지 조성물.

【청구항 14】

제1항에 있어서, 상기 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체에서 불포화니트릴은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, 및 α -클로로아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 고분자 수지 조성물.

【청구항 15】

제1항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체에서 디엔계고무는 부타디엔형 고무 또는 이소프렌형 고무인 고분자 수지 조성물.

【청구항 16】

- 5 제1항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체에서 방향족비닐은 스티렌, α -메틸스티렌비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 할로겐치환스티렌, 1,3-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 및 에틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 고분자 수지 조성물.

【청구항 17】

- 10 제1항에 있어서, 상기 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체인 고분자 수지 조성물.

【청구항 18】

- 15 제1항에 있어서, 상기 알킬메타크릴레이트-디엔계고무-방향족비닐 그래프트 공중합체는 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체인 고분자 수지 조성물.

【청구항 19】

- 20 제1항에 있어서, 상기 알킬메타크릴레이트-실리콘/알킬아크릴레이트 그래프트 공중합체는 메틸메타크릴레이트-실리콘/부틸아크릴레이트 그래프트 공중합체인 고분자 수지 조성물.

【청구항 20】

제4항에 있어서, 상기 폴리카보네이트는 유리전이온도가 50 내지 200℃이고, 중량평균분자량이 10,000 내지 200,000 인 고분자 수지 조성물.

【청구항 21】

- 25 제1항에 있어서, 상기 폴리트리메틸렌테레프탈레이트는 중량평균분자량이 10,000 내지 150,000 인 고분자 수지 조성물.

【청구항 22】

- 30 제1항에 있어서, 불포화니트릴-방향족비닐-글리시딜 메타크릴레이트계 상용화제, 불포화니트릴-방향족비닐-말레무수산계 상용화제, 포화에틸렌-알킬아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트계

상용화제, 및 카르보디이미드계 내가수분해제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 고분자 수지 조성물.

【청구항 23】

- 제1항에 있어서, 산화방지제, 활제, 광안정제, 광흡수제,
5 트랜스에스테르화반응 억제제, 및 내가수분해제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는 고분자 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/005524**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 67/03(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08L 55/02(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 67/03; C08L 13/00; C08L 25/12; C08G 63/183; C08L 67/00; C08L 55/02; C08G 63/137; B32B 27/36; C08L 51/04

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: polyester, dianhydrohexitol, unsaturated nitrile-diene rubber- aromatic vinyl graft copolymer, polytrimethyleneterephthalate, chemical resistance

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0075085 A (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 06 July 2012 See paragraphs [0006]-[0061]; and claims 1-10.	1-23
Y	KR 10-2011-0028696 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 22 March 2011 See paragraphs [0006]-[0032]; and claims 1-10.	1-23
Y	REN et al., Glass fiber reinforced, bio-based poly(trimethylene terephthalate) for extruded articles: compounding and processing study, DuPont Performance Polymers, 2012. See page 2.	1-23
A	KR 10-2013-0067516 A (LG CHEM. LTD.) 25 June 2013 See paragraphs [0008]-[0122]; and claims 1-13.	1-23
A	US 2012-0128984 A1 (KAWABATA, Tadashi) 24 May 2012 See paragraphs [0011]-[0087]; and claims 1-11.	1-23



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

01 OCTOBER 2014 (01.10.2014)

Date of mailing of the international search report

01 OCTOBER 2014 (01.10.2014)

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/KR2014/005524

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0075085 A	06/07/2012	NONE	
KR 10-2011-0028696 A	22/03/2011	CN 102498150 A	13/06/2012
		CN 102498150 B	20/11/2013
		CN 103588963 A	19/02/2014
		EP 2478031 A2	25/07/2012
		JP 2013-504650 A	07/02/2013
		US 2012-0177854 A1	12/07/2012
		WO 2011-031112 A2	17/03/2011
		WO 2011-031112 A3	14/07/2011
KR 10-2013-0067516 A	25/06/2013	NONE	
US 2012-0128984 A1	24/05/2012	CN 102471563 A	23/05/2012
		CN 102471563 B	07/05/2014
		EP 2463339 A1	13/06/2012
		EP 2463339 A4	20/02/2013
		KR 10-2012-0051675 A	22/05/2012
		TW 201127869 A	16/08/2011
		WO 2011-016373 A1	10/02/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 67/03(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08L 55/02(2006.01)i, C08G 63/183(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 67/03; C08L 13/00; C08L 25/12; C08G 63/183; C08L 67/00; C08L 55/02; C08G 63/137; B32B 27/36; C08L 51/04

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: 폴리에스테르, 디안히드로헥시톨, 불포화니트릴-디엔계고무-방향족비닐 그라프트 공중합체, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 내약품성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0075085 A (금호석유화학 주식회사) 2012.07.06 단락 [0006]-[0061]; 및 청구항 1-10 참조.	1-23
Y	KR 10-2011-0028696 A (에스케이케미칼주식회사) 2011.03.22 단락 [0006]-[0032]; 및 청구항 1-10 참조.	1-23
Y	REN 외 10명, Glass fiber reinforced, bio-based poly(trimethylene terephthalate) for extruded articles: compounding and processing study, DuPont Performance Polymers, 2012. 페이지 2 참조.	1-23
A	KR 10-2013-0067516 A (주식회사 엘지화학) 2013.06.25 단락 [0008]-[0122]; 및 청구항 1-13 참조.	1-23
A	US 2012-0128984 A1 (KAWABATA, TADASHI) 2012.05.24 단락 [0011]-[0087]; 및 청구항 1-11 참조.	1-23

☐ 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

2014년 10월 01일 (01.10.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 10월 01일 (01.10.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

장봉호

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0075085 A	2012/07/06	없음	
KR 10-2011-0028696 A	2011/03/22	CN 102498150 A CN 102498150 B CN 103588963 A EP 2478031 A2 JP 2013-504650 A US 2012-0177854 A1 WO 2011-031112 A2 WO 2011-031112 A3	2012/06/13 2013/11/20 2014/02/19 2012/07/25 2013/02/07 2012/07/12 2011/03/17 2011/07/14
KR 10-2013-0067516 A	2013/06/25	없음	
US 2012-0128984 A1	2012/05/24	CN 102471563 A CN 102471563 B EP 2463339 A1 EP 2463339 A4 KR 10-2012-0051675 A TW 201127869 A WO 2011-016373 A1	2012/05/23 2014/05/07 2012/06/13 2013/02/20 2012/05/22 2011/08/16 2011/02/10