

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 1월 19일 (19.01.2023)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2023/287223 A1

(51) 국제특허분류:

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

C08K 5/1539 (2006.01)

G02B 6/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2022/010289

(22) 국제출원일:

2022년 7월 14일 (14.07.2022)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0093026 2021년 7월 15일 (15.07.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 삼양사 (SAMYANG CORPORATION) [KR/KR]; 03129 서울특별시 종로구 종로33길 31, Seoul (KR).

(72) 발명자: 안태진 (AN, Tae Jin); 34022 대전광역시 유성구 배울1로 13, 202동 904호, Daejeon (KR). 김삼중 (KIM, Sam Jung); 54920 전라북도 전주시 덕진구 건원로 333, 118동 1703호, Jeollabuk-do (KR). 배도영 (BAE, Do Young); 35201 대전광역시 서구 대덕대로 415, 105동 1407호, Daejeon (KR). 권순용 (KWON, Soon Yong); 34200 대전광역시 유성구 상대남로 26, 919동 2604호, Daejeon (KR). 강석우 (KANG, Suk Woo); 26485 강원도 원주시 남원로 496, 101동 1502호, Gangwon-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 한성 (HANSUNG INTELLECTUAL PROPERTY); 06233 서울특별시 강남구 강남대로 84길 23, 4층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT OPTICAL CHARACTERISTICS AND MOLDED PRODUCT COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 광학 특성이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품

(57) Abstract: The present invention relates to a polycarbonate resin composition having excellent optical characteristics and a molded product comprising same and, more specifically, to a polycarbonate resin composition and a molded product comprising the composition, the composition comprising: as a basic resin, a polycarbonate; and, as a plasticizer component, a polyalkylene glycol adduct of an anhydrous sugar alcohol, a biomass-derived material, wherein the composition has excellent optical characteristics and processability as well as enhanced mechanical characteristics, such as tensile strength, and heat resistance.

(57) 요약서: 본 발명은 광학 특성이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 기본 수지로서 폴리카보네이트 및 가소제 성분으로서 바이오매스 유래 물질인 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물을 포함하며, 우수한 광학 특성 및 가공성을 가지는 동시에 인장강도 등의 기계적 특성 및 내열성도 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.



WO 2023/287223 A1

명세서

발명의 명칭: 광학 특성이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품

기술분야

- [1] 본 발명은 광학 특성이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 기본 수지로서 폴리카보네이트 및 가소제 성분으로서 바이오매스 유래 물질인 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물을 포함하며, 우수한 광학 특성 및 가공성을 가지는 동시에 인장강도 등의 기계적 특성 및 내열성도 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 자동차의 헤드램프 등에 사용되는 라이트 가이드(light-guide), 각종 전자장치의 조명 구성요소, 하우징 등은 균일한 두께로 제조하기 위하여 높은 용융지수를 갖는 수지가 필요하며, 이와 동시에 우수한 투과성, 낮은 황변지수 특성, 내충격성 등을 가져야 한다. 이와 동시에 최근 친환경에 대한 중요성이 대두되면서 친환경적이며, 위 물성들을 동시에 만족하고 개선된 투명성을 갖는 수지의 개발이 필요한 실정이다.
- [3] 대한민국등록특허 제10-2234098호에는 개선된 레올로지와 광학특성을 갖는 폴리카보네이트 및 이소소르비드의 카르복실산 에스테르를 함유하는 조성물이 개시되어 있으나, 해당 소재는 두께 4mm 수준에서 투과도가 89% 수준에 불과하고, YI 값 또한 2를 초과하여, 라이트 가이드 용도로 사용하기에 물성이 부족하다는 문제가 있다.
- [4] 또한, 대한민국등록특허 제10-1608411호의 경우, 바이오매스 유래 물질 함량이 높고 색상, 성형가공성, 내열성 및 내충격성의 물성 밸런스가 우수한 친환경 [폴리(아이소소바이트 카보네이트와 방향족카보네이트-방향족 카보네이트)]-[폴리카보네이트] 블록 공중합체를 개시하고 있으나, 이는 광학특성 향상 등 라이트 가이드 용도로써 사용하기 위한 물성 구현을 목적으로 하지 않는다.
- [5] 따라서, 상기 기존 기술들의 문제점을 극복하고, 친환경성이면서도 투과도가 높고, 낮은 황변지수를 가지며 성형성, 인장강도 등의 기계적 특성 및 내열성도 우수하여 라이트 가이드 용도로 특히 적합한 수지 조성물에 대한 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 친환경성이면서도 종래의 폴리카보네이트 수지 조성물 대비 우수한 광학

특성(즉, 높은 투과도 및 낮은 황변지수) 및 가공성을 가지는 동시에 인장강도 등의 기계적 특성 및 내열성도 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품(특히, 라이트 가이드)을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제 해결 수단

- [7] 상기한 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명의 일 측면은, 기본 수지로서 폴리카보네이트 수지; 및 가소제 성분으로서 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물;을 포함하는, 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [8] 본 발명의 다른 측면은, 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물을 포함하는 성형품, 바람직하게는 라이트 가이드를 제공한다.

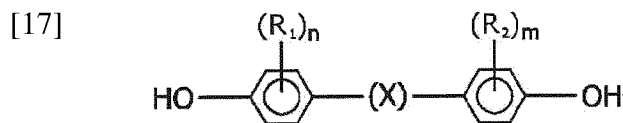
발명의 효과

- [9] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 친환경성이면서도 종래의 폴리카보네이트 수지 조성물 대비 우수한 광학 특성(즉, 높은 투과도 및 낮은 황변지수) 및 가공성을 가지는 동시에 인장강도 등의 기계적 특성 및 내열성도 우수하기 때문에, 이를 포함하는 성형품은 다양한 산업에서 광학적 용도에 적합하게 사용될 수 있으며, 특히, 라이트 가이드(보다 구체적으로는 자동차용 라이트 가이드, 보다 더 구체적으로는 자동차의 헤드램프용 라이트 가이드) 용도로서 매우 적합하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [10] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [11] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은, 기본 수지로서 폴리카보네이트 수지; 및 가소제 성분으로서 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물;을 포함한다.
- [12] (1) 기본 수지: 폴리카보네이트 수지
- [13] 본 발명의 열가소성 수지 조성물에 기본 수지로서 포함되는 폴리카보네이트 수지로는 방향족 폴리카보네이트 수지가 사용될 수 있으나, 본 발명의 기술적 사상을 구현할 수 있는 것이라면 그 종류가 특별히 제한되지 않으며, 당 분야에서 통상적으로 사용되는 열가소성 방향족 폴리카보네이트 수지가 사용될 수 있다.
- [14] 일 구체예에서, 상기 방향족 폴리카보네이트 수지는 2가 페놀, 카보네이트 전구체 및 분자량 조절제로부터 제조될 수 있다.
- [15] 상기 2가 페놀류는, 방향족 폴리카보네이트 수지를 구성하는 모노머 중 하나로서, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[16] [화학식 1]



[18] 상기 화학식 1에서,

[19] X는 작용기를 갖지 않는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기; 또는 설파이드기,

에테르기, 설펝사이드기, 설펝기, 케톤기, 나프틸기 및 이소부틸페닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 포함하는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기(예컨대, 탄소수 1 내지 10의 직선형 알킬렌기, 또는 탄소수 3 내지 10의 분지형 또는 환형 알킬렌기)를 나타내고,

- [20] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 할로젠 원자(예컨대, Cl 또는 Br), 또는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬기(예컨대, 탄소수 1 내지 20(보다 구체적으로는 1 내지 10)의 직선형 알킬기, 탄소수 3 내지 20(보다 구체적으로는 3 내지 10)의 분지형 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 20(보다 구체적으로는 3 내지 6)의 환형 알킬기)를 나타내며,
- [21] n 및 m 은 독립적으로, 0 내지 4의 정수를 나타낸다.
- [22] 상기 2가 페놀류의 비제한적인 예시로는 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)페닐메탄, 비스(4-히드록시페닐)나프틸메탄, 비스(4-히드록시페닐)-(4-이소부틸페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1-에틸-1,1-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1-페닐-1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1-나프틸-1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,2-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,10-비스(4-히드록시페닐)데칸, 2-메틸-1,1-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A) 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 비스페놀 A를 사용할 수 있다.
- [23] 상기 카보네이트 전구체는 방향족 폴리카보네이트 수지를 구성하는 또 다른 모노머로서, 그 비제한적인 예시로는 카보닐클로라이드(포스젠), 카보닐 브로마이드, 비스 할로 포르메이트, 디페닐카보네이트, 디메틸카보네이트 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 카보닐클로라이드(포스젠)를 사용할 수 있다.
- [24] 상기 분자량 조절제로는 당 분야에 이미 공지되어 있는 물질, 즉 열가소성 방향족 폴리카보네이트 수지 제조에 사용되는 모노머와 유사한 단일작용성 물질(monofunctional compound)을 사용할 수 있다. 상기 분자량 조절제의 비제한적인 예시로는 페놀을 기본으로 하는 유도체들(예컨대, 파라-이소프로필페놀, 파라-터트-부틸페놀(PTBP), 파라-큐밀(cumyl)페놀, 파라-이소옥틸페놀, 파라-이소노닐페놀 등), 지방족알콜류 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 파라-터트-부틸페놀(PTBP)을 사용할 수 있다.
- [25] 이와 같은 2가 페놀류, 카보네이트 전구체 및 분자량 조절제로부터 제조되는 방향족 폴리카보네이트 수지로는, 예를들어 선형 폴리카보네이트 수지, 분지화된 폴리카보네이트 수지, 코폴리카보네이트 수지 및 폴리에스테르카보네이트 수지 등을 들 수 있으며, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [26] 일 구체예에서, 상기 방향족 폴리카보네이트 수지의 점도평균분자량(M_v , 25°C메틸렌클로라이드 용액에서 측정시)은 15,000 내지 40,000일 수 있고, 보다 구체적으로는 17,000 내지 30,000, 보다 더 구체적으로는 20,000 내지 30,000일 수 있다. 상기 방향족 폴리카보네이트 수지의 점도평균분자량이 15,000 미만이면

충격강도, 인장강도 등의 기계적 물성이 저하될 수 있으며, 40,000을 초과하면 용융점도의 상승으로 수지의 가공에 문제가 생길 수 있다.

- [27] 일 구체예에서, 본 발명의 열가소성 수지 조성물 총 100 중량부 내에는, 상기 폴리카보네이트 기본 수지가, 예컨대, 15 중량부 이상, 20 중량부 이상, 30 중량부 이상, 40 중량부 이상, 45 중량부 이상, 50 중량부 이상, 55 중량부 이상, 60 중량부 이상, 70 중량부 이상, 80 중량부 이상 또는 90 중량부 이상의 양으로 포함될 수 있고, 또한 99.9 중량부 이하, 99.8 중량부 이하, 99.7 중량부 이하, 99.6 중량부 이하, 99.5 중량부 이하, 99.4 중량부 이하, 99.3 중량부 이하, 99.2 중량부 이하, 99.1 중량부 이하 또는 99 중량부 이하의 양으로 포함될 수 있다.
- [28] (2) 가소제 성분: 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물
- [29] 본 발명의 열가소성 수지 조성물에 가소제 성분으로서 포함되는 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물은, 무수당 알코올의 말단 히드록시기에 폴리알킬렌글리콜 치환기가 부착되어 있는 형태의 화합물이다.
- [30] 상기 무수당 알코올은 천연물 유래의 수소화 당을 탈수 반응시켜 제조할 수 있다. 수소화 당(“당 알코올”이라고도 함)은 당류가 갖는 환원성 말단기에 수소를 부가하여 얻어지는 화합물을 의미하는 것으로, 일반적으로 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (여기서, n 은 2 내지 5의 정수)의 화학식을 가지며, 탄소수에 따라 테트리톨, 펜티톨, 헥시톨 및 헵티톨(각각, 탄소수 4, 5, 6 및 7)로 분류된다. 그 중에서 탄소수가 6개인 헥시톨에는 소르비톨, 만니톨, 이디톨, 갈락티톨 등이 포함되며, 소르비톨과 만니톨은 특히 효용성이 큰 물질이다.
- [31] 상기 무수당 알코올은 일무수당 알코올, 이무수당 알코올 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 특별히 한정하지 않으나 이무수당 알코올을 사용할 수 있다.
- [32] 일무수당 알코올은 수소화 당의 내부로부터 물 분자 1개가 제거되어 형성되는 무수당 알코올로서, 분자 내 하이드록시기가 네 개인 테트라올(tetraol) 형태를 가진다. 본 발명에 있어서, 상기 일무수당 알코올의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 일무수당 헥시톨일 수 있으며, 보다 구체적으로는 1,4-언하이드로헥시톨, 3,6-언하이드로헥시톨, 2,5-언하이드로헥시톨, 1,5-언하이드로헥시톨, 2,6-언하이드로헥시톨 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다.
- [33] 이무수당 알코올은 수소화 당의 내부로부터 물 분자 2개가 제거되어 형성되는 무수당 알코올로서, 분자 내 하이드록시기가 두 개인 디올(diol) 형태를 가지며, 전분에서 유래하는 헥시톨을 활용하여 제조할 수 있다. 이무수당 알코올은 재생 가능한 천연자원으로부터 유래한 친환경 물질이라는 점에서 오래 전부터 많은 관심과 함께 그 제조방법에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 이러한 이무수당 알코올 중에서 솔비톨로부터 제조된 이소소르비드가 현재 산업적 응용범위가 가장 넓다.
- [34] 상기 이무수당 알코올의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는

이무수당 헥시톨일 수 있으며, 보다 구체적으로는 1,4:3,6-디언하이드로헥시톨일 수 있다. 상기 1,4:3,6-디언하이드로헥시톨은 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다.

[35] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올은 이소소르비드일 수 있다.

[36] 일 구체예에서, 상기 폴리알킬렌글리콜은 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜 또는 이들의 조합일 수 있다.

[37] 일 구체예에서, 상기 폴리알킬렌글리콜의 분자량(중량평균분자량)은 500 내지 5000g/mol일 수 있고, 보다 구체적으로는 1000 내지 4000g/mol일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[38] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[39] [화학식 2]

[40] $H-[X]_p-[O-A-O]-[X']_q-H$

[41] 상기 화학식 2에서,

[42] $[O-A-O]$ 는 무수당 알코올의 양말단 히드록시기에서 수소원자를 제거한 무수당 알코올 유래 부분이고,

[43] $H-[X]_p$ 는 독립적으로 $H-[O-알킬렌]_p$ 이고,

[44] $[X']_q-H$ 는 독립적으로 $[알킬렌-O]_q-H$ 이고,

[45] p 및 q 는 각각 독립적으로 2 내지 15의 정수를 나타낸다.

[46] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2에서,

[47] 무수당 알코올은 이소소르비드일 수 있고,

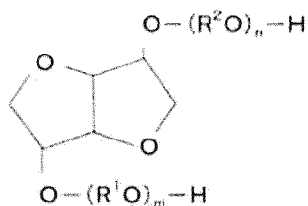
[48] 또한 상기 알킬렌은 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌일 수 있고, 보다 구체적으로는, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 또는 이들의 조합일 수 있으며,

[49] p 및 q 는 각각 독립적으로 2 내지 12의 정수를 나타낼 수 있다.

[50] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[51] [화학식 3]

[52]



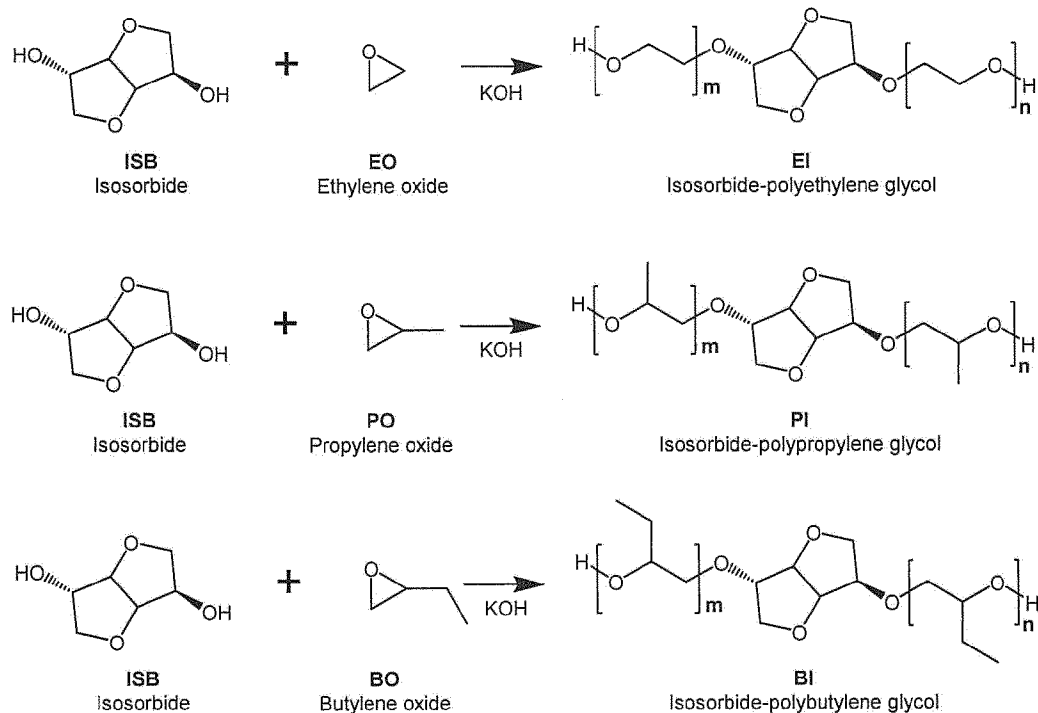
[53] 상기 화학식 3에서,

[54] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌기를 나타내고,

[55] m 및 n 은 각각 독립적으로 2 내지 15의 정수를 나타낸다.

- [56] 보다 구체적으로는, 상기 화학식 3에서,
 [57] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기 또는 부틸렌기를 나타내고, 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 서로 동일하며,
 [58] m 및 n 은 각각 독립적으로 2 내지 12의 정수를 나타낸다.
 [59] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물은, 예컨대, 하기 반응 개략식에 나타난 바와 같이, 촉매(예컨대, 염기 촉매)의 존재 하에, 무수당 알코올의 양 말단 또는 일 말단(바람직하게는 양 말단)의 히드록시기와 알킬렌 옥사이드를 반응시켜, 무수당 알코올의 양 말단 또는 일 말단(바람직하게는 양 말단) 히드록시기의 수소가 알킬렌 옥사이드의 개환 형태인 히드록시알킬 그룹으로 치환된 형태의 화합물로 얻어질 수 있다.

[60]



- [61] 일 구체예에서, 상기 알킬렌 옥사이드는 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌 옥사이드일 수 있고, 보다 구체적으로는, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [62] 일 구체예에서, 무수당 알코올은 알킬렌 옥사이드와의 반응 전에 산 성분으로 처리될 수 있으며, 산 성분으로 처리된 무수당 알코올과 알킬렌 옥사이드의 반응은, 예컨대, 가압(예를 들어, 3MPa 이상 가압)이 가능한 고압 반응기 내에서, 염기 촉매(예를 들어, 수산화나트륨, 수산화 칼륨 등의 알칼리 금속의 수산화물 또는 수산화칼슘 등의 알칼리 토금속의 수산화물)의 존재 하에, 승온된 온도(예컨대, 100°C 내지 180°C, 또는 120°C 내지 160°C)에서, 예컨대, 1시간 내지 8시간 또는 2시간 내지 4시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 무수당 알코올과 알킬렌 옥사이드의 반응 몰비는, 예컨대, 무수당 알코올 1몰당 알킬렌 옥사이드 1몰 이상, 2몰 이상 또는 3몰 이상이고, 또한 30몰

이하, 20몰 이하, 15 몰 이하 또는 12몰 이하이며, 예를 들어 1몰 내지 30몰, 바람직하게는 2 내지 20몰, 보다 바람직하게는 3 내지 15몰일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[63] 일 구체예에서, 본 발명의 열가소성 수지 조성물 총 100 중량부 내에는, 가소제 성분으로서 상기 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물이, 예컨대, 0.06 중량부 이상, 0.1 중량부 이상, 0.2 중량부 이상, 0.3 중량부 이상, 0.4 중량부 이상, 0.5 중량부 이상, 0.6 중량부 이상, 0.7 중량부 이상, 0.8 중량부 이상, 0.9 중량부 이상 또는 1 중량부 이상의 양으로 포함될 수 있고, 또한 2.49 중량부 이하, 2.45 중량부 이하, 2.4 중량부 이하, 2.35 중량부 이하, 2.3 중량부 이하, 2.25 중량부 이하, 2.2 중량부 이하, 2.15 중량부 이하, 2.1 중량부 이하, 2.05 중량부 이하 또는 2 중량부 이하의 양으로 포함될 수 있다.

[64] 열가소성 수지 조성물 총 100 중량부 내의 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물 함량이 0.06 중량부 미만이면, 투과도가 감소하고 황색지수가 증가하여 고투과가 구현되지 않을 수 있고, 반대로 그 함량이 2.49 중량부를 초과하면, 조성물 내 가소제가 결정화되어 광학 특성이 감소할 수 있다.

[65] (3) 임의의 첨가제

[66] 본 발명의 열가소성 수지 조성물에는, 전술한 성분들 이외에도 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 필요에 따라 기타 첨가제가 추가될 수 있다.

[67] 상기 기타 첨가제의 종류 및 함량은 다양한 목적에 따라 당업자가 용이하게 선택할 수 있다. 일 구체예로, 무기 충전제, 윤활제, 산화방지제, 광안정제, 가수분해안정제, 이형제, 착색제, 자외선 안정제, 대전방지제, 전도성부여제, 자성부여제, 가교제, 향균제, 가공조제, 내마찰제, 내마모제 및 커플링제를 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 조성물에 첨가할 수 있다.

[68] 상기 산화방지제로는 페놀형, 포스파이트형, 티오에테르형 또는 아민형 산화방지제를 사용할 수 있으며, 상기 이형제로는 불소 함유 중합체, 실리콘 오일, 스테아린산(stearic acid)의 금속염, 몬탄산(montanic acid)의 금속염, 몬탄산 에스테르 왁스 또는 폴리에틸렌 왁스를 사용할 수 있다. 또한 상기 자외선 안정제로는 벤조페논 또는 벤조트리아졸 및 아민형 자외선 안정제를 사용할 수 있고, 상기 착색제로는 염료 또는 안료를 사용할 수 있다.

[69] 또한, 그 외의 기타 첨가제들은 일반적으로 시중에서 판매되는 것을 사용할 수 있다. 기타 첨가제의 함량은 특별히 제한되지 않고, 사용목적 및 용도에 따라 본 발명의 조성물 총 100 중량부를 기준으로, 예컨대, 1 내지 5 중량부의 양으로, 보다 구체적으로는 2 내지 5 중량부 범위 내에서 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[70] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 바이오매스 유래 물질인 무수당 알코올을 활용하기 때문에 친환경적이며, 종래의 폴리카보네이트 수지 조성물 대비 우수한 광학 특성(즉, 높은 투과도 및 낮은 황변지수) 및 가공성을 가지는 동시에 인장강도 등의 기계적 특성 및 내열성도 우수하기 때문에, 이를 포함하는

성형품은 다양한 산업에서 광학적 용도에 적합하게 사용될 수 있으며, 특히, 라이트 가이드(보다 구체적으로는 자동차용 라이트 가이드, 보다 더 구체적으로는 자동차의 헤드램프용 라이트 가이드) 용도로서 매우 적합하게 사용될 수 있다.

[71] 따라서, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 포함하는 성형품이 제공된다.

[72] 상기 성형품은 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 압출 성형품 또는 사출 성형품일 수 있다.

[73] 바람직한 일 구체예에서, 상기 성형품은 라이트 가이드일 수 있다.

[74] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.

[75] [실시예]

[76] 실시예 및 비교예에서 사용된 성분들은 다음과 같다.

[77] (A) 폴리카보네이트 수지: 삼양사의 3017 PJ

[78] (B) 폴리카보네이트 수지: 롯데케미칼의 1600R

[79] (C) [폴리(아이소소바이트카보네이트-방향족 카보네이트)]-[폴리카보네이트] 블록 공중합체(대한민국등록특허 제10-1608411호에 개시된 방법으로 제조한 공중합체)

[80] (D) 폴리에틸렌글리콜(Polyethyleneglycol, PEG)

[81] (D-1) PEG-1000 (분자량: 1000 g/mol)

[82] (D-2) PEG-2000 (분자량: 2000 g/mol)

[83] (D-3) PEG-4000 (분자량: 4000 g/mol)

[84] (E) 폴리프로필렌글리콜(Polypropyleneglycol, PPG)

[85] (E-1) PPG-1000 (분자량: 1000 g/mol)

[86] (E-2) PPG-2000 (분자량: 2000 g/mol)

[87] (E-3) PPG-4000 (분자량: 4000 g/mol)

[88] (F) 폴리부틸렌글리콜(Polybutyleneglycol, PBG)

[89] (F-1) PBG-1000 (분자량: 1000 g/mol)

[90] (F-2) PBG-2000 (분자량: 2000 g/mol)

[91] (F-3) PBG-4000 (분자량: 4000 g/mol)

[92] (G) 폴리(에틸렌 아디페이트)(Poly(ethylene adipate), AD 2000) (분자량: 8000 g/mol)

[93] (H) 이소소르비드의 지방산 디에스테르(ID37, 로케트 프레르사)

[94] (I) 이소소르비드의 폴리에틸렌글리콜 부가물

[95] (I-1) EI-1000 (폴리에틸렌글리콜 분자량: 1000 g/mol)

[96] (I-2) EI-2000 (폴리에틸렌글리콜 분자량: 2000 g/mol)

[97] (I-3) EI-4000 (폴리에틸렌글리콜 분자량: 4000 g/mol)

[98] (J) 이소소르비드의 폴리프로필렌글리콜 부가물

- [99] (J-1) PI-1000 (폴리프로필렌글리콜 분자량: 1000 g/mol)
- [100] (J-2) PI-2000 (폴리프로필렌글리콜 분자량: 2000 g/mol)
- [101] (J-3) PI-4000 (폴리프로필렌글리콜 분자량: 4000 g/mol)
- [102] (K) 이소소르비드의 폴리부틸렌글리콜 부가물
- [103] (K-1) BI-1000 (폴리부틸렌글리콜 분자량: 1000 g/mol)
- [104] (K-2) BI-2000 (폴리부틸렌글리콜 분자량: 2000 g/mol)
- [105] (K-3) BI-4000 (폴리부틸렌글리콜 분자량: 4000 g/mol)
- [106] 상기 이소소르비드의 폴리알킬렌글리콜 부가물들은, 산 처리된 이소소르비드와 해당 알킬렌 옥사이드를 촉매로서 KOH의 존재하에 100°C내지 140°C에서 부가 반응시킨 후, 결과물을 냉각 및 여과한 다음, 이온교환 수지를 이용하여 정제하는 방식에 의하여 제조되었다.
- [107] 하기 표 1에 나타낸 각 실시예 및 비교예의 성분 및 함량으로 수지 조성물을 제조한 후, L/D=48 및 Φ 인 이축 용융 혼련 압출기에서 용융온도 240 내지 260°C, 스크류 회전 속도 150rpm, 제 1 벤트(vent) 압력 약 -600mmHg 및 자가 공급 속도 20 kg/h의 조건 하에서 압출하였다. 압출된 스트랜드를 물에서 냉각시킨 후, 회전 절단기로 절단하여 펠렛을 제조하였다.
- [108] 제조된 펠렛을 80°C내지 100°C에서 4시간 동안 열풍 건조한 후, 250°C내지 280°C의 실린더 온도와 80°C의 금형 온도로 사출 성형하여 시편을 제조하였으며, 제조된 각 시편의 물성을 하기에 명시된 방법으로 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [109] 제조된 각 시편의 물성은 하기의 방법에 의해 측정하였다.
- [110] (1) 인장강도: ASTM D638에 의거하여 평가하였다.
- [111] (2) 굴곡강도 및 탄성율: ASTM D790에 의거하여 평가하였다.
- [112] (3) 충격강도: ASTM D256 (1/8인치 두께, 노치-아이조드) 에 의거하여 평가하였다.
- [113] (4) 열변형온도: ASTM D648에 의거하여 18.6 kg/cm²의 하중으로 평가하였다.
- [114] (5) 용융지수: ASTM D1238에 의거하여 300°C의 온도 및 1.2 kgf 하중 조건에서 측정하였다.
- [115] (6) 투과도: BYK사의 Gardner i Haze Meter를 이용하여 사각 시편 (90 x 80 x 6.4 mm)을 ASTM D1003에 의거하여 투과도(%) 값을 측정하였다.
- [116] (7) YI(Yellowness Index, 황색지수): X-rite사의 분광측색계 CI 7800SE를 이용하여 사각 시편 (90 x 80 x 6.4 mm)의 YI 값을 측정하였다.

[117]

[표 1]

		실시에												
		1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
기본 수지 (중량부)	(B)	99	98.5	99	99	99	98.5	99	99	99	98.5	98	99	99
가소제 (중량부)	(I-1)	1	1.5											
	(I-2)			1										
	(I-3)				1									
	(J-1)					1	1.5							
	(J-2)							1						
	(J-3)								1					
	(K-1)									1	1.5	2		
	(K-2)												1	
	(K-3)													1
인장강도(MPa)		65	66	66	67	67	68	67	68	68	69	71	69	69
굴곡강도(MPa)		95	100	96	97	100	105	103	105	110	115	115	115	120
굴곡탄성률 (MPa)		2500	2520	2520	2540	2500	2550	2560	2550	2550	2580	2600	2550	2580
충격강도 (J/m)		60	65	62	60	67	65	67	66	55	65	54	54	54
열변형온도 (°C)		126	125	126	125	127	124	127	127	128	124	125	128	128
용융지수 (g/min.)		53	57	54	53	58	58	57	57	57	59	64	56	57
투과도 (%)		89.5	90.1	89.7	89.7	91	91.4	91.3	91.6	91.8	92	90.5	91.9	91.9
YI		1.48	1.45	1.42	1.37	1.4	1.35	1.38	1.3	1.22	1.12	1.2	1.21	1.19

[118]

[표 1](계속)

		비교예		
		a	b	c
기본 수지 (중량부)	(A)	100		
	(B)		100	
	(C)			100
가소제 (중량부)				
인장강도 (MPa)		60	61	66
굴곡강도 (MPa)		85	87	95
굴곡탄성률 (MPa)		2250	2360	2550
충격강도 (J/m)		620	610	320
열변형온도 (°C)		128	128	129
용융지수 (g/min.)		42	50	20
투과도 (%)		87.1	88.4	86.9
YI		2.61	1.91	3.21

[119]

[표 1](계속)

		비교예														
		1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	4-1	4-2
기본 수지 (중량부)	(B)	99	98.5	99	99	99	98.5	99	99	99	98.5	98	99	99	98.5	98.5
가소제 (중량부)	(D-1)	1	1.5													
	(D-2)			1												
	(D-3)				1											
	(E-1)					1	1.5									
	(E-2)							1								
	(E-3)								1							
	(F-1)									1	1.5	2				
	(F-2)												1			
	(F-3)													1		
	(G)														1.5	
	(H)															1.5
인장강도(MPa)		62	62	63	64	61	62	61	62	62	64	65	64	65	62	62
굴곡강도(MPa)		89	93	91	92	90	105	95	100	105	110	110	110	110	93	90
굴곡탄성율 (MPa)		2300	2400	2380	2400	2400	2480	2450	2480	2490	2500	2500	2520	2540	2500	2400
충격강도 (J/m)		60	65	61	60	67	65	64	64	60	62	60	59	55	67	60
열변형온도 (°C)		125	122	126	127	122	122	122	123	124	121	121	125	125	126	122
용융지수 (g/min.)		48	55	47	45	51	56	50	50	50	58	60	48	49	55	50
투과도 (%)		88.7	89.1	89	88.9	90	90.3	90.2	80.2	90.8	91.6	89.2	91.1	91.2	90.6	88
YI		1.85	1.67	1.81	1.72	1.46	1.42	1.44	1.44	1.37	1.32	1.35	1.32	1.32	1.39	3.12

[120] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1-1 내지 3-5의 경우 모두, 우수한 광학 특성(즉, 높은 투과도 및 낮은 황변지수) 및 우수한 가공성(높은 용융지수)을 가지는 동시에 인장강도, 굴곡강도, 굴곡탄성율 및 충격강도와 같은 기계적 특성 및 내열성도 우수하여, 균형 잡힌 물성을 확보할 수 있었다.

[121] 구체적으로, 본 발명의 광학 특성이 우수한 폴리카보네이트 조성물인 실시예 1-1 내지 3-5는 자동차 라이트 가이드용으로 사용하기에 적합한 기계적 물성과 광학 특성을 유지하였으며, 특히 실시예 3-4 및 3-5 조성물은 해당 용도 부품에 매우 적합한 광학 특성을 나타내며 자동차 헤드램프 라이트 가이드용으로 사용할 수 있는 기계적 물성과 향상된 광학 특성을 나타내었음을 확인할 수 있었다.

[122] 반면, 비교예들의 경우, 측정 및 평가된 상기 항목의 물성들 중 하나 이상이 열악하였다. 즉, 가소제 성분으로서 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물이 아닌, 단순 폴리알킬렌글리콜을 사용한 비교예 1-1 내지 3-5, 폴리(에틸렌 아디페이트)를 사용한 비교예 4-1, 및 이소소르비드의 지방산 디에스테르를 사용한 비교예 4-2의 경우, 강직성을 부여하는 지환족 관능기가 없기 때문에 기계적 특성이 저하되었거나, 수지와 상용성을 부여하는 폴리알킬렌글리콜이 없기 때문에 광학 특성이 열악하였음을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 기본 수지로서 폴리카보네이트 수지; 및
가소제 성분으로서 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물;을
포함하는,
열가소성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 수지가 열가소성 방향족
폴리카보네이트 수지인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 무수당 알코올이 이소소르비드인, 열가소성 수지
조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 폴리알킬렌글리콜이 폴리에틸렌글리콜,
폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜 또는 이들의 조합인, 열가소성
수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 폴리알킬렌글리콜의 분자량이 500 내지
5000g/mol인, 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물이 하기
화학식 2로 표시되는 것인, 열가소성 수지 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

[O-A-O]는 무수당 알코올의 양말단 히드록시기에서 수소원자를 제거한
무수당 알코올 유래 부분이고,

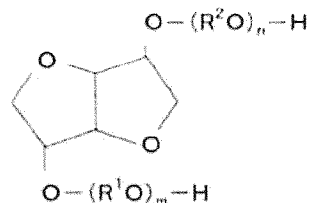
H-[X]_p는 독립적으로 H-[O-알킬렌]_p이고,

[X']_q-H는 독립적으로 [알킬렌-O]_q-H이고,

p 및 q는 각각 독립적으로 2 내지 15의 정수를 나타낸다.

- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물이 하기
화학식 3으로 표시되는 것인, 열가소성 수지 조성물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지
8의 분지형 알킬렌기를 나타내고,

m 및 n은 각각 독립적으로 2 내지 15의 정수를 나타낸다.

- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 무수당 알코올의 폴리알킬렌글리콜 부가물을,

열가소성 수지 조성물 총 100 중량부 기준으로, 0.06 중량부 내지 2.49 중량부의 양으로 포함하는, 열가소성 수지 조성물.

[청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물을 포함하는 성형품.

[청구항 10] 제9항에 있어서, 라이트 가이드인 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/010289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 69/00(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i; C08K 5/1539(2006.01)i; G02B 6/00(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 69/00(2006.01); C08G 63/183(2006.01); C08G 64/02(2006.01); C08G 64/30(2006.01); C08G 64/34(2006.01);
C08L 25/04(2006.01); C08L 67/02(2006.01)

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 폴리카보네이트 수지(polycarbonate resin), 이소소르비드(isosorbide), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 라이트 가이드(light guide)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0044867 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 03 May 2013 (2013-05-03) See abstract; claim 1; and paragraph [0002].	1-10
A	KR 10-2021-0082290 A (SAMYANG CORPORATION) 05 July 2021 (2021-07-05) See entire document.	1-10
A	박지수 등. Isosorbide가 함유된 PET와 Polycarbonate 블렌드의 Morphology, 열적 특성 및 상용성에 관한 연구. Applied Chemistry. May 2013, vol. 17, no. 1, pp. 5-8 (PARK, Ji Soo et al. Study on Morphology, Thermal Properties and Miscibility of Isosorbide Based PET/polycarbonate Blends.) See entire document.	1-10
A	KR 10-2006-0007447 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 24 January 2006 (2006-01-24) See entire document.	1-10
A	US 10703902 B2 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 07 July 2020 (2020-07-07) See entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2022

Date of mailing of the international search report

27 October 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/010289

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR 10-2013-0044867	A		03 May 2013	KR	10-1801704	B1	28 November 2017
				TW	201323518	A	16 June 2013
				TW	I551650	B	01 October 2016
				WO	2013-062286	A1	02 May 2013
KR 10-2021-0082290	A		05 July 2021	KR	10-2303199	B1	17 September 2021
				WO	2021-133048	A1	01 July 2021
KR 10-2006-0007447	A		24 January 2006	AU	3637099	A	08 November 1999
				AU	758740	B2	27 March 2003
				BR	9909932	A	16 October 2001
				BR	9909932	B1	05 May 2009
				CA	2328837	A1	28 October 1999
				CN	1182194	C	29 December 2004
				CN	1298426	A	06 June 2001
				DE	69936989	T2	21 May 2008
				DK	1088031	T3	02 January 2008
				EP	1088031	A1	04 April 2001
				EP	1088031	B1	29 August 2007
				ES	2293721	T3	16 March 2008
				HK	1036817	A1	18 January 2002
				ID	26416	A	21 December 2000
				JP	2002-512289	A	23 April 2002
				JP	4716565	B2	06 July 2011
				KR	10-0552037	B1	20 February 2006
				KR	10-2001-0034806	A	25 April 2001
				TR	200003070	T2	21 February 2001
				US	6140422	A	31 October 2000
				US	6359070	B1	19 March 2002
				WO	99-54399	A1	28 October 1999
US 10703902	B2		07 July 2020	CN	108603018	A	28 September 2018
				CN	108603018	B	14 August 2020
				EP	3357971	A1	08 August 2018
				EP	3357971	A4	08 August 2018
				EP	3357971	B1	25 December 2019
				JP	2018-057521	A1	19 July 2018
				JP	6714877	B2	01 July 2020
				KR	10-2018-0063088	A	11 June 2018
				US	2018-0208764	A1	26 July 2018
				WO	2017-057521	A1	06 April 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08L 69/00(2006.01)j; C08L 71/02(2006.01)j; C08K 5/1539(2006.01)j; G02B 6/00(2006.01)j		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 69/00(2006.01); C08G 63/183(2006.01); C08G 64/02(2006.01); C08G 64/30(2006.01); C08G 64/34(2006.01); C08L 25/04(2006.01); C08L 67/02(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리카보네이트 수지(polycarbonate resin), 이소소르비드(isosorbide), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol), 라이트 가이드(light guide)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0044867 A (에스케이케미칼주식회사) 2013.05.03 요약; 청구항 1; 단락 [0002]	1-10
A	KR 10-2021-0082290 A (주식회사 삼양사) 2021.07.05 전체 문헌	1-10
A	박지수 등, "Isosorbide가 함유된 PET와 Polycarbonate 블렌드의 Morphology, 열적 특성 및 상용성에 관한 연구", Applied Chemistry, 2013.05, 제17권, 제1호, 페이지 5-8 전체 문헌	1-10
A	KR 10-2006-0007447 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2006.01.24 전체 문헌	1-10
A	US 10703902 B2 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 2020.07.07 전체 문헌	1-10
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년10월27일 (27.10.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년10월27일 (27.10.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0044867 A	2013/05/03	KR 10-1801704 B1	2017/11/28
		TW 201323518 A	2013/06/16
		TW I551650 B	2016/10/01
		WO 2013-062286 A1	2013/05/02
KR 10-2021-0082290 A	2021/07/05	KR 10-2303199 B1	2021/09/17
		WO 2021-133048 A1	2021/07/01
KR 10-2006-0007447 A	2006/01/24	AU 3637099 A	1999/11/08
		AU 758740 B2	2003/03/27
		BR 9909932 A	2001/10/16
		BR 9909932 B1	2009/05/05
		CA 2328837 A1	1999/10/28
		CN 1182194 C	2004/12/29
		CN 1298426 A	2001/06/06
		DE 69936989 T2	2008/05/21
		DK 1088031 T3	2008/01/02
		EP 1088031 A1	2001/04/04
		EP 1088031 B1	2007/08/29
		ES 2293721 T3	2008/03/16
		HK 1036817 A1	2002/01/18
		ID 26416 A	2000/12/21
		JP 2002-512289 A	2002/04/23
		JP 4716565 B2	2011/07/06
		KR 10-0552037 B1	2006/02/20
		KR 10-2001-0034806 A	2001/04/25
		TR 200003070 T2	2001/02/21
		US 6140422 A	2000/10/31
US 10703902 B2	2020/07/07	US 6359070 B1	2002/03/19
		WO 99-54399 A1	1999/10/28
		CN 108603018 A	2018/09/28
		CN 108603018 B	2020/08/14
		EP 3357971 A1	2018/08/08
		EP 3357971 A4	2018/08/08
		EP 3357971 B1	2019/12/25
		JP 2018-057521 A1	2018/07/19
		JP 6714877 B2	2020/07/01
		KR 10-2018-0063088 A	2018/06/11
		US 2018-0208764 A1	2018/07/26
		WO 2017-057521 A1	2017/04/06