

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018 년 4 월 19 일 (19.04.2018) WIPO | PCT

WO 2018/070792 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 83/04 (2006.01) *C08G 77/12* (2006.01)
C08G 77/08 (2006.01) *C08G 77/20* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/011228
- (22) 국제출원일: 2017 년 10 월 12 일 (12.10.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0132003 2016 년 10 월 12 일 (12.10.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (**KCC CORPORATION**)
[KR/KR]; 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 마쓰모토마코토 (**MATSUMOTO, Makoto**); 〒100-0006 도쿄 지요다구 유락초 1-7-1 유락초빌딩 남판 12층, Tokyo (JP).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP GROUP**); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: SILICONE RUBBER COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 발명의 명칭: 실리콘 고무 조성물 및 이의 경화물

(57) Abstract: The present invention relates to a silicone rubber composition used to produce a cured product having low hardness, high elasticity, and high strength. The silicone rubber composition comprises: a specific first polyorganosiloxane (A); a specific second polyorganosiloxane (B); a specific polyorganohydrogensiloxane (C); a nonreactive polyorganosiloxane (D); and a catalyst (E).

(57) 요약서: 본 발명은 저경도, 고탄성 및 고강도를 가지는 경화물을 제조하는데 사용되는 실리콘 고무 조성물에 관한 것으로, 상기 실리콘 고무 조성물은 특정 제1 폴리오르가노실록산(A); 특정 제2 폴리오르가노실록산(B); 특정 폴리오르가노수소실록산(C); 비반응성 폴리오르가노실록산(D); 및 촉매(E)를 포함한다.



WO 2018/070792 A1

명세서

발명의 명칭: 실리콘 고무 조성물 및 이의 경화물

기술분야

- [1] 본 발명은 저경도 및 고탄성을 갖는 실리콘 고무 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반 부가형 실리콘 고무는 규소 원자에 결합된 비닐기를 함유하는 폴리오르가노실록산과 규소 원자에 결합된 수소 원자를 함유하는 폴리오르가노수소실록산을 백금 촉매의 존재 하에 반응시킴으로써 제조된다. 상기 실리콘 고무 제조 시, 실리콘 고무의 기계적 강도를 높이기 위해 보강성 충전제가 첨가되거나, 실리콘 고무의 탄성을 높이기 위해 반응성을 갖지 않는 오일이 첨가되기도 한다.
- [3] 상기 오일을 첨가함으로써 실리콘 고무의 경도 및 탄성이 개선되지만, 실리콘 고무의 표면에 오일이 새어 나옴(bleed)에 따라 실리콘 고무와 접촉하고 있는 기재가 오염되거나, 자기접착성 실리콘 고무의 경우에는 기재와의 접착성이 떨어지는 문제점이 있다.
- [4] 한편, 실리콘 고무의 탄성을 높이기 위해 보강성 충전제의 첨가량을 감소시켜 실리콘 고무를 제조하기도 하지만, 이와 같이 제조된 실리콘 고무는 기계적 강도가 낮음에 따라 그 응용 분야가 제한적이라는 문제점이 있었다.
- [5] 이외에, 실리콘 고무의 탄성 및 기계적 강도를 높이기 위해 (A) 100 % 신율로 0.1~10 MPa 탄성율을 갖는 가교 실리콘 고무 재료와 (B) 25 °C에서 1,000 내지 3,000,000 mPa·s 범위의 고점도를 갖는 비반응성 폴리오르가노실록산과의 혼합물을 포함하는 조성물을 제안하였다(하기 특허문헌 1 참조). 그러나 이 선행기술에 기재된 실리콘 고무의 경우, 내충격성을 향상시키기 위해 보다 높은 점도의 비반응성 실리콘 고무 유체(流)가 배합되고, 기계적 강도를 높이기 위해 보강성 실리카 등의 강화충진제가 사용되어, (A), (B)성분의 혼합물을 포함하는 조성물은 보다 고점도이고, 칙소성도 높기 때문에 유동성이 좋지 않게 되고, 그로 인해 이를 디스펜서를 이용하여 성형하는 과정에서 토출성이 저하되어 작업성이 떨어지는 문제가 있었다.
- [6] (특허문헌 1) PCT-EP2009-067856

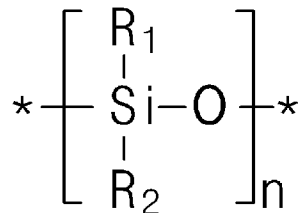
발명의 상세한 설명

기술적 과제

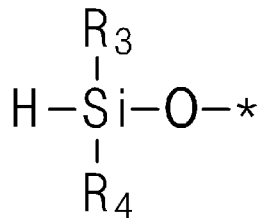
- [7] 본 발명은 점도와 칙소성(Thixotropic)이 낮아 유동성이 높고, 양호한 기계적 특성과 높은 반발탄성을 겸비한 실리콘 고무 조성물을 제공하고자 한다.
- [8] 또한, 본 발명은 저경도, 고탄성 및 고강도를 나타내는 경화물을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 규소 원자에 결합되는 알케닐기를 1분자 안에 적어도 2개 이상으로 가지고, 25 °C에서 점도가 10 내지 30,000 mPa·s인 제1 폴리오르가노실록산(A);
- [10] 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 말단기를 포함하고, 25 °C에서 점도가 10 내지 3,000 mPa·s인 제2 폴리오르가노실록산(B);
- [11] [화학식 1]
- [12]



- [13] (상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소기이고, n은 5 내지 250의 정수이다.)
- [14] [화학식 2]
- [15]



- [16] (상기 화학식 2에서, R₃ 및 R₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소기이다.)
- [17] 규소 원자에 결합되는 수소 원자를 1분자 안에 적어도 3개 이상으로 가지고, 25 °C에서 점도가 10 내지 1,000 mPa·s인 폴리오르가노수소실록산(C);
- [18] 25 °C에서 점도가 1 내지 500 mPa·s인 비반응성 폴리오르가노실록산(D); 및
- [19] 촉매(E)를 포함하고,
- [20] 상기 제1 폴리오르가노실록산(A)의 분자의 규소 원자에 결합된 알케닐기(NA)에 대한 상기 제2 폴리오르가노실록산(B)의 분자의 규소 원자에 결합된 수소 원자(NB)의 몰비(NB/NA)가 0.1 ≤ NB/NA ≤ 0.8을 만족하고,
- [21] 상기 제1 폴리오르가노실록산(A)의 분자의 규소 원자에 결합된 알케닐기(NA)에 대한 상기 폴리오르가노수소실록산(C)의 분자의 규소 원자에 결합된 수소 원자(NC)의 몰비(NC/NA)가 0.08 ≤ NC/NA ≤ 0.5를 만족하는 실리콘 고무 조성물을 제공한다.
- [22] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 고무 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물을 제공한다.

발명의 효과

- [23] 본 발명의 실리콘 고무 조성물은 미경화 상태에서 점도와 척소성이 낮아 유동성이 우수하기 때문에 이를 이용하여 경화물의 제조 시 성형성 및 작업성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 실리콘 고무 조성물로 제조된 경화물은 저경도, 고탄성 및 고강도를 나타내기 때문에 완충 특성과 반발 탄성이 동시에 요구되는 완충 부재로써 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 이하, 본 발명을 설명한다.

[25]

[26] 1. 실리콘 고무 조성물

- [27] 본 발명의 실리콘 고무 조성물은 제1 폴리오르가노실록산(A), 제2 폴리오르가노실록산(B), 폴리오르가노수소실록산(C), 비반응성 폴리오르가노실록산(D) 및 촉매(E)를 포함한다.

- [28] 본 발명의 실리콘 고무 조성물에 포함되는 제1 폴리오르가노실록산(A)은 실리콘 고무 조성물의 주 성분으로, 규소 원자에 결합되는 알케닐기(Si-알케닐 결합)를 1분자 안에 적어도 2개 이상으로 가지고, 25 °C에서 점도가 10 내지 30,000 mPa·s이다.

- [29] 상기 제1 폴리오르가노실록산(A)의 규소 원자에 결합되는 알케닐기는 비닐기, 프로피닐기, 부티닐기, 펜티닐기, 헥시닐기, 옥티닐기, 데시닐기, 헥사데시닐기 및 옥타데시닐기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 이러한 알케닐기는 제1 폴리오르가노실록산(A)의 분자의 측쇄에 존재하는 규소 원자보다 분자의 말단에 존재하는 규소 원자에 결합될 수 있으며, 이로 인해 실리콘 고무 조성물의 경화 반응 속도를 높일 수 있다.

- [30] 한편, 제1 폴리오르가노실록산(A)의 분자의 말단 또는 측쇄에 존재하는 규소 원자에 있어서, 알케닐기가 결합되지 않은 규소 원자에는 지방족 불포화기가 제외된 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소기(예를 들어, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기)가 결합될 수 있다.

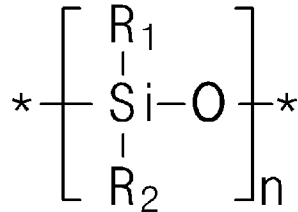
- [31] 이러한 제1 폴리오르가노실록산(A)의 구체적인 예로는 분자의 양 말단이 디메틸비닐실록시기로 봉쇄된 폴리디메틸실록산, 분자의 양 말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄된 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 분자의 양 말단이 디메틸비닐실록시기로 봉쇄된 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 분자의 양 말단이 디메틸에톡시실록시기로 봉쇄된 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체 등을 들 수 있다.

- [32] 이와 같은 제1 폴리오르가노실록산(A)은 점도가 10 내지 30,000 mPa·s로 저점도를 가짐에 따라 본 발명의 실리콘 고무 조성물은 저점도를 나타낼 수 있다. 구체적으로, 제1 폴리오르가노실록산(A)의 점도는 25 °C에서 10 내지 10,000 mPa·s일 수 있다.

[33] 본 발명의 실리콘 고무 조성물에 포함되는 제2 폴리오르가노실록산(B)은 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위체를 포함하고, 말단에 하기 화학식 2로 표시되는 단위체가 결합되고, 25 °C에서 점도가 10 내지 3,000 mPa·s이다.

[34] [화학식 1]

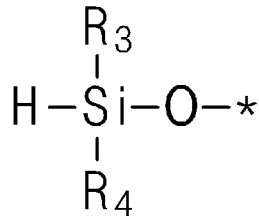
[35]



[36] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소기이고, n은 5 내지 250의 정수이다. 이때, R₁ 및 R₂는 지방족 불포화기가 제외된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소기로, 구체적으로는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기일 수 있다.

[37] [화학식 2]

[38]



[39] 상기 화학식 2에서, R₃ 및 R₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소기이다. 이때, R₃ 및 R₄는 지방족 불포화기가 제외된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소기로, 구체적으로는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기일 수 있다.

[40] 상기 제2 폴리오르가노실록산(B)은 사슬연장제 역할을 하는 것으로, 제2 폴리오르가노실록산(B)에 의해 기계적 강도가 우수한 경화물을 얻을 수 있다. 구체적으로, 실리콘 고무 조성물의 경화 시 제2 폴리오르가노실록산(B) 분자의 말단에 존재하는 규소 원자에 결합된 수소 원자와 제1 폴리오르가노실록산(A)의 분자에 존재하는 규소 원자에 결합된 알케닐기가 반응하여 고분자화가 이루어짐에 따라 기계적 강도가 우수한 경화물을 얻을 수 있다.

[41] 이러한 제2 폴리오르가노실록산(B)은 점도가 10 내지 3,000 mPa·s로 저점도를 가짐에 따라 본 발명의 실리콘 고무 조성물은 저점도를 나타낼 수 있다. 구체적으로, 제2 폴리오르가노실록산(B)의 점도는 25 °C에서 10 내지 1,000 mPa·s일 수 있다.

[42] 한편, 제2 폴리오르가노실록산(B)의 함량은 제1 폴리오르가노실록산(A)에

결합된 알케닐기와 제2 폴리오르가노실록산(B)에 결합된 수소 원자의 몰비에 의해 결정될 수 있다. 구체적으로, 제1 폴리오르가노실록산(A)의 분자의 규소 원자에 결합된 알케닐기(NA)에 대한 제2 폴리오르가노실록산(B)의 분자의 규소 원자에 결합된 수소 원자(NB)의 몰비(NB/NA)가 $0.1 \leq \text{NB/NA} \leq 0.8$ 를 만족하도록 제2 폴리오르가노실록산(B)의 함량을 결정할 수 있다. 상기 몰비(NB/NA)가 0.1 내지 0.8의 범위를 만족하도록 제2 폴리오르가노실록산(B)을 실리콘 고무 조성물에 배합함에 따라 실리콘 고무 조성물의 유동성을 높일 수 있고, 이를 이용하여 경화물을 제조할 경우, 저경도, 고탄성 및 고강도를 나타내는 경화물을 얻을 수 있다. 만약 상기 몰비(NB/NA)가 0.1 미만이면 경화성이 저하되는 문제가 있고, 상기 몰비(NB/NA)가 0.8을 초과하면 경화물의 강도 및 탄성율이 저하되는 문제가 있다.

- [43] 본 발명의 실리콘 수지 조성물에 포함되는 폴리오르가노수소실록산(C)은 규소 원자에 결합되는 수소 원자(Si-H 결합)를 1분자 안에 적어도 3개 이상으로 가지고, 25 °C에서 점도가 10 내지 1,000 mPa·s이다.
- [44] 상기 폴리오르가노수소실록산(C)은 가교제 역할을 하는 것으로, 실리콘 고무 조성물의 경화 시 제1 폴리오르가노실록산(A)의 분자의 규소 원자에 존재하는 알케닐기와 부가 반응함으로써 경화물을 형성하게 된다. 이때, 폴리오르가노수소실록산(C)의 분자의 말단 또는 측쇄에 존재하는 규소 원자에 있어서, 수소 원자가 결합되지 않은 규소 원자에는 지방족 불포화기가 제외된 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소기(예를 들어, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기)가 결합될 수 있다.
- [45] 이러한 폴리오르가노수소실록산(C)의 구체적인 예로는 분자의 양 말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄된 디메틸실록산·메틸수소실록산 공중합체, 분자의 양 말단이 디메틸수소실록시기로 봉쇄된 폴리디메틸실록산, 분자의 양 말단이 디메틸수소실록시기로 봉쇄된 디메틸실록산·메틸수소실록산 공중합체, 메틸수소실록산과 사이클릭 디메틸실록산의 공중합체 등을 들 수 있다.
- [46] 이와 같은 폴리오르가노수소실록산(C)은 점도가 10 내지 1,000 mPa·s로 저점도를 가짐에 따라 본 발명의 실리콘 고무 조성물은 저점도를 나타낼 수 있다. 구체적으로, 폴리오르가노수소실록산(C)의 점도는 25 °C에서 10 내지 500 mPa·s일 수 있다.
- [47] 한편, 폴리오르가노수소실록산(C)의 함량은 제1 폴리오르가노실록산(A)에 결합된 알케닐기와 폴리오르가노수소실록산(C)에 결합된 수소 원자의 몰비에 의해 결정될 수 있다. 구체적으로, 제1 폴리오르가노실록산(A)의 분자의 규소 원자에 결합된 알케닐기(NA)에 대한 폴리오르가노수소실록산(C)의 분자의 규소 원자에 결합된 수소 원자(NC)의 몰비(NC/NA)가 $0.08 \leq \text{NC/NA} \leq 0.5$ 를 만족하도록 폴리오르가노수소실록산(C)의 함량을 결정할 수 있다. 상기 몰비(NC/NA)가 0.08 내지 0.5의 범위를 만족하도록 폴리오르가노수소실록산(C)을 실리콘 고무 조성물에 배합함에 따라 실리콘 고무 조성물의 유동성을 높일 수 있고, 이를

이용하여 경화물을 제조할 경우, 저경도, 고탄성 및 고강도를 나타내는 경화물을 얻을 수 있다. 만약 상기 몰비(NC/NA)가 0.08 미만이면 경화성이 저하되는 문제가 있고, 상기 몰비(NC/NA)가 0.5을 초과하면 연신율이 저하되는 문제가 있다.

- [48] 또한, 실리콘 고무 조성물의 유동성 및 경화물의 경도, 탄성, 강도 등을 고려할 때, 폴리오르가노수소실록산(C)의 함량은 제2 폴리오르가노실록산(B)에 결합된 수소 원자의 함유율을 고려하여 결정될 수 있다. 구체적으로, 제2 폴리오르가노실록산(B)의 분자의 규소 원자에 결합된 수소 원자(NB)와 폴리오르가노수소실록산(C)의 분자의 규소 원자에 결합된 수소 원자(NC)의 합(NB+NC)에 대한 제2 폴리오르가노실록산(B)의 분자의 규소 원자에 결합된 수소 원자(NB)의 몰비($NB/(NB+NC)$)가 $0.5 \leq NB/(NB+NC) < 1$ 을 만족하도록 폴리오르가노수소실록산(C)의 함량을 결정할 수 있다. 만약 상기 몰비($NB/(NB+NC)$)가 0.5 미만이면 경화물의 경도, 탄성, 강도 등에 걸친 전반적인 물성이 저하되는 문제가 있으며, 상기 몰비($NB/(NB+NC)$)가 1이면 폴리오르가노수소실록산(C)의 분자의 규소 원자에 결합된 수소 원자(NC)가 전혀 존재하지 않는다는 것이므로 실리콘 고무 조성물의 경화성이 저하되는 문제가 있다. 본 발명의 실리콘 고무 조성물에 포함되는 비반응성 폴리오르가노실록산(D)은 25 °C에서 점도가 1 내지 500 mPa·s이다. 상기 비반응성 폴리오르가노실록산(D)은 경화물의 탄성을 높이기 위해 실리콘 고무 조성물에 포함되는 것으로, 점도가 1 내지 500 mPa·s로 저점도를 갖기 때문에 이를 포함하는 실리콘 고무 조성물로 경화물을 제조할 경우, 고탄성을 가지는 경화물을 얻을 수 있다. 또한 실리콘 고무 조성물의 저점도화로 인해 실리콘 고무 조성물의 척소성이 낮고 유동성이 높아져, 경화물 제조 시 성형성 및 작업성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 비반응성 폴리오르가노실록산(D)의 점도는 25 °C에서 10 내지 100 mPa·s일 수 있다.

- [49] 이러한 비반응성 폴리오르가노실록산(D)의 구체적인 예로는, 분자의 양 말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄된 폴리디메틸실록산, 분자의 양 말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄된 폴리메틸알킬실록산(알킬기의 탄소수 2 내지 20), 분자의 양 말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄된 폴리메틸알킬실록산·디메틸실록산 공중합체(알킬기의 탄소수 2 내지 20), 분자의 양 말단이 디메틸알킬실록시기로 봉쇄된 폴리디메틸실록산(알킬기의 탄소수 2 내지 20), 분자의 양 말단이 디메틸알킬실록시기로 봉쇄된 메틸알킬실록산·디메틸실록산 공중합체(알킬기의 탄소수 2 내지 20) 등을 들 수 있다.

- [50] 이와 같은 비반응성 폴리오르가노실록산(D)의 함량은 실리콘 고무 조성물의 유동성 및 경화물의 경도, 탄성, 강도 등을 고려할 때, 제1 폴리오르가노실록산(A) 100 중량부에 대해 10 내지 100 중량부일 수 있다.

- [51] 본 발명의 실리콘 고무 조성물에 포함되는 촉매(E)는 실리콘 고무 조성물의

경화 반응을 촉진시키는 것으로, 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬, 이리듐 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 반응성, 배합 후의 안정성 및 비용 등을 고려할 때, 촉매(E)로는 백금-비닐실록산 착제를 사용할 수 있다. 상기 촉매(E)로 백금이 함유된 촉매를 사용할 경우, 상기 백금은 실리콘 고무 조성물 내에 0.1 내지 500 ppm으로 함유될 수 있고, 구체적으로는 1 내지 200 ppm으로 함유될 수 있다.

- [52] 한편, 본 발명의 실리콘 고무 조성물은 경화물의 기계적 강도를 높이기 위해 보강성 필러(F)를 더 포함할 수 있다. 상기 보강성 필러(F)의 성분으로는 연무질 실리카, 침강법 실리카, 탄산칼슘 등을 들 수 있다. 구체적으로, 배합 후의 투명성과 보강성을 고려할 때, 보강성 필러(F)는 연무질 실리카일 수 있다. 이때, 연무질 실리카는 실리콘 고무 조성물의 유동성, 경시안정성 등을 높이기 위해 실리카 표면이 오르가노실란 화합물, 오르가노실록산 화합물, 또는 헥사알킬디실라잔 화합물로 처리된 것일 수 있다. 이때, 상기 화합물의 사용량은 연무질 실리카 100 중량부에 대해 10 내지 40 중량부일 수 있다.
- [53] 이러한 보강성 필러(F)의 함량은 실리콘 고무 조성물의 유동성, 경화물의 강도 등을 고려할 때, 제1 폴리오르가노실록산(A) 100 중량부에 대해 5 내지 100 중량부일 수 있고, 구체적으로는, 5 내지 50 중량부일 수 있다.
- [54] 또한, 본 발명의 실리콘 고무 조성물은 경화 반응성을 조절하여 실리콘 고무 조성물의 작업성 및 성형 안정성을 높이기 위해 경화지연제를 더 포함할 수 있다. 상기 경화지연제의 구체적인 예로는 2-메틸-3-부틴-2-올, 2-페닐-3-부틴-2-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 1-에티닐사이클로헥산올, 아세틸렌알코올 등을 들 수 있다. 이러한 경화지연제의 함량은 실리콘 고무 조성물의 물성을 고려할 때, 실리콘 고무 조성물 100 중량부에 대해 10 내지 5,000 ppm일 수 있다.
- [55] 또, 본 발명의 실리콘 고무 조성물은 상기 헥사알킬디실라잔 등과 같은 화합물을 이용하여 실리카의 표면 처리시 반응조제(助)로써 정제수를 더 포함할 수 있다. 상기 정제수의 구체적인 예로는, 이온 교환수(탈이온수), 증류수, 순수, 초순수 등을 들 수 있다.
- [56] 이러한 정제수의 함량은 보강성 필러(구체적으로, 연무질 실리카) 100 중량부에 대해 5 내지 10 중량부일 수 있다.
- [57] 이상에서 설명한 본 발명의 실리콘 고무 조성물은, 모두 저점도를 갖는 제1 폴리오르가노실록산(A), 제2 폴리오르가노실록산(B), 폴리오르가노수소실록산(C), 비반응성 폴리오르가노실록산(D)을 포함하고 있어, 저점도를 나타낼 수 있다. 따라서 본 발명의 실리콘 고무 조성물은 척소성이 낮아 유동성이 높음에 따라 이를 이용한 경화물 제조 시(구체적으로, 디스펜서를 통한 토출 성형으로 경화물 제조 시) 성형성 및 작업성을 향상시킬 수 있다.
- [58] 또한, 본 발명의 실리콘 고무 조성물은 각 성분((A) 내지 (D) 성분)이 최적

비율로 조절되어 함유되기 때문에 이를 이용하여 경화물 제조 시 저경도, 고탄성 및 고강도를 갖는 경화물을 얻을 수 있다.

[59]

[60] **2. 경화물**

[61] 본 발명은 상술한 실리콘 고무 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물을 제공한다. 이러한 본 발명의 경화물은 상술한 실리콘 고무 조성물로 제조됨에 따라 저경도를 가지면서 고탄성 및 고강도를 나타낼 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 경화물은 아스카(Asker) C 경도가 15 내지 35이고, 반발탄성률이 45 내지 75 %이다.

[62] 이러한 본 발명의 경화물은 다양한 분야에 적용될 수 있으며, 특히, 적절한 완충특성 및 반발특성을 갖는 완충 부재(예를 들어, 스포츠 분야, 또는 의료 분야에서 신체의 보호 장비의 재료)으로써 유용하게 사용될 수 있다.

[63]

[64] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[65]

[66] **[실시예 1]**

[67] 양 말단이 각각 디메틸비닐실록시기로 봉쇄된 점도 10,000 mPa·s의 폴리디메틸실록산(A1) 76 중량부, 비표면적이 300 cm²/g인 연무질 실리카(F) 25 중량부, 헥사메틸디실라잔 6.5 중량부, 및 이온 교환수 1.8 중량부를 만능혼련기에 투입하고 상온에서 1 시간 동안 교반하여 혼합물을 제조하였다. 제조된 혼합물을 150 °C로 승온하고 40 Torr로 감압한 후, 2 시간 동안 가열 및 혼합하였다. 다음, 가열된 혼합물을 상온으로 냉각시키고 상압으로 되돌린 후, 양 말단이 각각 디메틸비닐실록시기로 봉쇄된 점도 1,000 mPa·s의 폴리디메틸실록산(A2) 14 중량부, 양 말단이 각각 디메틸비닐실록시기로 봉쇄된 점도 100 mPa·s의 폴리디메틸실록산(A3) 10 중량부, 및 양 말단이 각각 트리메틸실록시기로 봉쇄된 점도 50 mPa·s의 폴리디메틸실록산(D) 60 중량부를 각각 첨가하고, 균일해질 때까지 혼합하였다. 그 다음, 양 말단이 디메틸수소실록시기로 봉쇄된 점도 20 mPa·s의 폴리디메틸실록산(B) 6 중량부, 점도 35 mPa·s의 폴리메틸수소실록산(C)(Si-H 함유량 0.45 중량%) 0.8 중량부, 아세틸렌알코올 0.02 중량부, 백금-비닐실록산 착체 용액(E)(백금 함유량 1 중량%) 0.12 중량부를 각각 첨가하고 균일해질 때까지 혼합하여 실리콘 고무 조성물을 제조하였다.

[68]

[69] **[실시예 2 내지 5]**

[70] 하기 표 1의 조성을 적용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 실리콘 고무 조성물을 제조하였다.

[71]

[72] **[비교예 1 내지 6]**

[73] 하기 표 1의 조성을 적용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 실리콘 고무 조성물을 제조하였다.

[74] [五1]

[illegible]

NB/NA 몰비	0.63	0.60	0.75	0.41	0.80	0.82	0.63	0.09	0.53	0.28	0.80
NC/NA 몰비	0.36	0.34	0.45	0.39	0.08	0.18	0.59	0.09	0.07	0.34	0
NB/(NB+NC) 몰비	0.64	0.64	0.62	0.52	0.90	0.82	0.52	0.51	0.89	0.44	1

[75]

[76] [실험예 1] 점도 측정

[77] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6에서 각각 제조된 실리콘 고무 조성물의 점도를 Brookfield 점도계(LV형) spindle No.64를 이용하여 25 °C에서 5 rpm 및 20 rpm의 조건으로 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이때, 척소 비율은 측정된 점도를 이용하여 산출하였다.

[78] [표2]

	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 4	비교 예 5	비교 예 6
5 rpm 점도[Pa·s]	6.7	10.1	7.5	5.5	10.2	6.9	6.8	7.0	6.8	10.4	10.3
20 rpm 점도[Pa·s]	5.8	8.7	6.5	4.7	8.2	5.8	5.5	6.1	5.8	8.6	8.3
척소 비율(5rpm 점도/ 20rpm 점도)	1.16	1.16	1.16	1.17	1.24	1.18	1.23	1.15	1.17	1.21	1.24

[79]

[80] [제조예 1 내지 5 및 비교제조예 1 내지 6]

[81] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6에서 각각 제조된 실리콘 고무 조성물을 몰드에 주입하고 70 °C에서 1 시간 동안 프레스하여 1차 경화시킨 후, 100 °C의 오븐에서 3 시간 동안 가열하여 2차 경화시켜 경화물을 제조하였다. 이때, 경도와 반발 탄성을 평가를 위해 60*60*12mm 크기의 경화물을 제조하였고, 그 외 평가를 위해 150*150*2mm 크기의 경화물을 제조하였다.

[82]

[83] [실험예 2]

[84] 제조예 1 내지 5 및 비교제조예 1 내지 6에서 각각 제조된 경화물의 물성을 하기와 같은 방법으로 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[85] 1. Asker C 경도: JIS K 7312에 의거하여 측정하였다.

[86] 2. 비중(25 °C): JIS K 6249에 의거하여 측정하였다.

[87] 3. 인장 강도(MPa): JIS K 6249에 의거하여 측정하였다.

[88] 4. 파단 연신률(%): JIS K 6249에 의거하여 측정하였다.

[89] 5. 인열 강도(N/mm): ASTM D624 (B)에 의거하여 측정하였다.

[90] 6. 반발 탄성율(%): JIS K 6255에 의거하여 측정하였다.

[91]

[92] [표3]

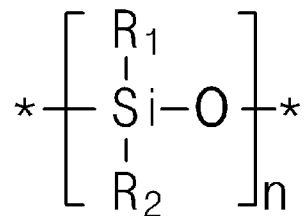
	제 조 예 1	제 조 예 2	제 조 예 3	제 조 예 4	제 조 예 5	비 교 제 조 예 1	비 교 제 조 예 2	비 교 제 조 예 3	비 교 제 조 예 4	비 교 제 조 예 5	비 교 제 조 예 6
Asker C 경도	27	26	34	18	19	14	38	오일 상(미 경화)	겔상(미경 화)	10	겔상(미경 화)
비중 (25 °C)	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	측정 불가	측정 불가	1.04	측정 불가
인장 강도 (MPa)	2.0	1.9	2.6	1.8	1.7	1.2	2.7	측정 불가	측정 불가	0.6	측정 불가
파단 연신 률(%)	750	710	680	780	850	820	580	측정 불가	측정 불가	350	측정 불가
인열 강도 (N/ mm)	4.0	4.3	5.1	3.5	3.3	3.0	3.6	측정 불가	측정 불가	1.2	측정 불가
반발 탄성 율(%)	62	61	67	48	47	43	65	측정 불가	측정 불가	23	측정 불가

[93] 상기 표 3을 참조하면, 본 발명에 따른 실리콘 고무 조성물로 제조된

경화물(제조예 1 내지 5)는 강도가 우수하면서 Asker C 경도가 15 내지 35 범위 이내로, 반발 탄성율이 45 내지 75 % 범위 이내로 나타나는 것을 확인할 수 있다.

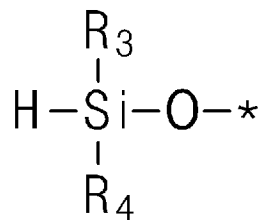
청구범위

- [청구항 1] 규소 원자에 결합되는 알케닐기를 1분자 안에 적어도 2개 이상으로 가지고, 25 °C에서 점도가 10 내지 30,000 mPa·s인 제1 폴리오르가노실록산(A);
 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 말단기를 포함하고, 25 °C에서 점도가 10 내지 3,000 mPa·s인 제2 폴리오르가노실록산(B);
 [화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소기이고, n은 5 내지 250의 정수이다.)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R₃ 및 R₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소기이다.)
 규소 원자에 결합되는 수소 원자를 1 분자 안에 적어도 3개 이상으로 가지고, 25 °C에서 점도가 10 내지 1,000 mPa·s인 폴리오르가노수소실록산(C);
 25 °C에서 점도가 1 내지 500 mPa·s인 비반응성 폴리오르가노실록산(D);
 및
 촉매(E)를 포함하고,
 상기 제1 폴리오르가노실록산(A)의 분자의 규소 원자에 결합된 알케닐기(NA)에 대한 상기 제2 폴리오르가노실록산(B)의 분자의 규소 원자에 결합된 수소 원자(NB)의 몰비(NB/NA)가 0.1 ≤ NB/NA ≤ 0.8을 만족하고,

상기 제1 폴리오르가노실록산(A)의 분자의 규소 원자에 결합된 알케닐기(NA)에 대한 상기 폴리오르가노수소실록산(C)의 분자의 규소 원자에 결합된 수소 원자(NC)의 몰비(NC/NA)가 $0.08 \leq NC/NA \leq 0.5$ 를 만족하는 실리콘 고무 조성물.

- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 폴리오르가노실록산(B)의 분자의 규소 원자에 결합된 수소 원자(NB)와 상기 폴리오르가노수소실록산(C)의 분자의 규소 원자에 결합된 수소 원자(NC)의 합(NB+NC)에 대한 상기 제2 폴리오르가노실록산(B)의 분자의 규소 원자에 결합된 수소 원자(NB)의 몰비($NB/NB+NC$)가 $0.5 \leq NB/NB+NC < 1$ 을 만족하는 실리콘 고무 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 비반응성 폴리오르가노실록산(D)의 함량이 상기 제1 폴리오르가노실록산(A) 100 중량부에 대해 10 내지 100 중량부인 실리콘 고무 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
보강성 필러(F)를 더 포함하는 실리콘 고무 조성물.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,
상기 보강성 필러(F)의 함량이 상기 제1 폴리오르가노실록산(A) 100 중량부에 대해 5 내지 100 중량부인 실리콘 고무 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항의 실리콘 고무 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서,
아스카(Asker) C 경도가 15 내지 35이고, 반발탄성률이 45 내지 75 %인 경화물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/011228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 83/04(2006.01)i, C08G 77/08(2006.01)i, C08G 77/12(2006.01)i, C08G 77/20(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 83/04; C08L 83/07; C08K 3/36; C08L 83/14; C08G 77/38; C08K 9/06; C08G 77/08; C08G 77/12; C08G 77/20

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: polyorganosiloxane, organosiloxane, organosiloxane, organohydrogensiloxane, organohydrogensiloxane, organohydrogensiloxane, polydimethylsiloxane, polymethylalkylsiloxane, silicone, silicone, siloxane, siloxane, viscosity, viscosity, filler, filler, high elasticity, high strength

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 07-179764 A (DOW CORNING CORP.) 18 July 1995 See claim 1; and paragraphs [0005], [0008], [0010], [0013], [0018]-[0023], [0027], [0028], [0031], [0050], [0052], [0067].	1-7
Y	KR 10-1995-0006642 B1 (DOW CORNING CORPORATION) 21 June 1995 See claim 1.	1-7
A	KR 10-2011-0106411 A (DOW CORNING CORPORATION) 28 September 2011 See claims 1-25.	1-7
A	KR 10-2009-0040267 A (DOW CORNING CORPORATION) 23 April 2009 See claims 1-16.	1-7
A	KR 10-2015-0099581 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN LLC.) 31 August 2015 See claims 1-13.	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

16 JANUARY 2018 (16.01.2018)

Date of mailing of the international search report

16 JANUARY 2018 (16.01.2018)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/011228

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 07-179764 A	18/07/1995	EP 0651021 A2	03/05/1995
		EP 0651021 B1	16/06/1999
		KR 10-0320112 B1	29/06/2002
		KR 10-1995-0011553 A	15/05/1995
		US 5373078 A	13/12/1994
KR 10-1995-0006642 B1	21/06/1995	EP 0240162 A2	07/10/1987
		EP 0240162 A3	07/12/1988
		EP 0240162 B1	21/07/1993
		ES 2004890 A6	16/02/1989
		KR 10-1987-0008964 A	22/10/1987
		US 4845164 A	04/07/1989
KR 10-2011-0106411 A	28/09/2011	CN 102245707 A	16/11/2011
		CN 102245707 B	04/09/2013
		EP 2367886 A1	28/09/2011
		JP 2012-513489 A	14/06/2012
		TW 201030097 A	16/08/2010
		US 2012-0142239 A1	07/06/2012
		WO 2010-072811 A1	01/07/2010
KR 10-2009-0040267 A	23/04/2009	CN 101479342 A	08/07/2009
		CN 101479342 B	17/08/2011
		EP 2032655 A1	11/03/2009
		EP 2032655 B1	18/04/2012
		JP 2009-541577 A	26/11/2009
		JP 5357020 B2	04/12/2013
		KR 10-1436418 B1	02/09/2014
		US 2010-0012902 A1	21/01/2010
		US 8329831 B2	11/12/2012
		WO 2008-002532 A1	03/01/2008
KR 10-2015-0099581 A	31/08/2015	CN 104870568 A	26/08/2015
		EP 2940077 A1	04/11/2015
		JP 2017-104080 A1	12/01/2017
		JP 5617054 B1	19/09/2014
		TW 201431963 A	16/08/2014
		US 2015-0337189 A1	26/11/2015
		WO 2014-104080 A1	03/07/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 83/04(2006.01)i, C08G 77/08(2006.01)i, C08G 77/12(2006.01)i, C08G 77/20(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 83/04; C08L 83/07; C08K 3/36; C08L 83/14; C08G 77/38; C08K 9/06; C08G 77/08; C08G 77/12; C08G 77/20

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: 폴리오르가노실록산, 오르가노실록산, 오가노실록산, 오가노수소실록산, 오가노하이드로젠실록산, 오가노하이드로젠실록산, 폴리디메틸실록산, 폴리메틸알킬실록산, 실리콘, 실리콘, 실록산, 실록세인, 점도, 점성, 필러, 충전제, 고탄성, 고강도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 07-179764 A (DOW CORNING CORP.) 1995.07.18 청구항 1; 및 단락 [0005], [0008], [0010], [0013], [0018]-[0023], [0027], [0028], [0031], [0050], [0052], [0067] 참조.	1-7
Y	KR 10-1995-0006642 B1 (다우 코닝 코포레이션) 1995.06.21 청구항 1 참조.	1-7
A	KR 10-2011-0106411 A (다우 코닝 코포레이션) 2011.09.28 청구항 1-25 참조.	1-7
A	KR 10-2009-0040267 A (다우 코닝 코포레이션) 2009.04.23 청구항 1-16 참조.	1-7
A	KR 10-2015-0099581 A (모멘티브 파포만스 마테리아루즈 자판 고도가이샤) 2015.08.31 청구항 1-13 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

2018년 01월 16일 (16.01.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 01월 16일 (16.01.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



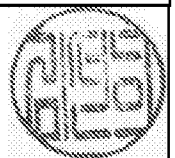
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 07-179764 A	1995/07/18	EP 0651021 A2 EP 0651021 B1 KR 10-0320112 B1 KR 10-1995-0011553 A US 5373078 A	1995/05/03 1999/06/16 2002/06/29 1995/05/15 1994/12/13
KR 10-1995-0006642 B1	1995/06/21	EP 0240162 A2 EP 0240162 A3 EP 0240162 B1 ES 2004890 A6 KR 10-1987-0008964 A US 4845164 A	1987/10/07 1988/12/07 1993/07/21 1989/02/16 1987/10/22 1989/07/04
KR 10-2011-0106411 A	2011/09/28	CN 102245707 A CN 102245707 B EP 2367886 A1 JP 2012-513489 A TW 201030097 A US 2012-0142239 A1 WO 2010-072811 A1	2011/11/16 2013/09/04 2011/09/28 2012/06/14 2010/08/16 2012/06/07 2010/07/01
KR 10-2009-0040267 A	2009/04/23	CN 101479342 A CN 101479342 B EP 2032655 A1 EP 2032655 B1 JP 2009-541577 A JP 5357020 B2 KR 10-1436418 B1 US 2010-0012902 A1 US 8329831 B2 WO 2008-002532 A1	2009/07/08 2011/08/17 2009/03/11 2012/04/18 2009/11/26 2013/12/04 2014/09/02 2010/01/21 2012/12/11 2008/01/03
KR 10-2015-0099581 A	2015/08/31	CN 104870568 A EP 2940077 A1 JP 2017-104080 A1 JP 5617054 B1 TW 201431963 A US 2015-0337189 A1 WO 2014-104080 A1	2015/08/26 2015/11/04 2017/01/12 2014/09/19 2014/08/16 2015/11/26 2014/07/03