

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025년 5월 30일 (30.05.2025)



(10) 국제공개번호

WO 2025/110558 A1

(51) 국제특허분류:

H01B 3/30 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

H01B 7/02 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

H01B 9/00 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/017169

(22) 국제출원일:

2024년 11월 4일 (04.11.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0164134 2023년 11월 23일 (23.11.2023) KR

(71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 05551 서울특별시 송파구 올림픽로 300(신천동) (KR).

(72) 발명자: 김창섭 (KIM, Changsub); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115(장동) (KR). 손창규 (SON, Chang Kyu); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115(장동) (KR). 정재훈 (JUNG, Jae-hoon); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115(장동) (KR). 임지수 (LIM, Jisu); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115(장동) (KR).

(74) 대리인: 박상훈 (PARK, Sang Hoon); 06211 서울특별시 강남구 테헤란로 322, 서관 1315호 (역삼동, 한신인터밸리24) (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, MG, MK, MN, MU, 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.

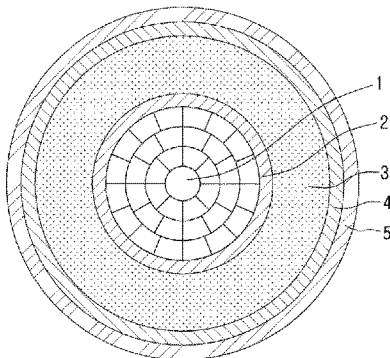
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, 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: POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION WITH EXCELLENT THERMAL AND VOLTAGE STABILITY FOR POWER CABLE INSULATION AND MOLDED PRODUCT USING SAME

(54) 발명의 명칭: 열 및 전압 안정성이 우수한 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품



(57) Abstract: Disclosed are: a recyclable resin composition for power cable insulation, which has excellent heat resistance stability and voltage stability; and a molded article using the same. The present invention provides a polypropylene resin composition for power cable insulation, comprising: 60 to 90 parts by weight of a propylene block copolymer in which ethylene-propylene rubber (EPR) is dispersed in a propylene-ethylene random copolymer; 10 to 40 parts by weight of a polyolefin elastomer (POE); and relative to the weight of the entire composition, 100 to 1,000 ppm of an inorganic nanocomposite and 500 to 5,000 ppm of a hindered amine light stabilizer (HALS)-type stabilizer.

(57) 요약서: 재활용이 가능한 전력 케이블의 절연용 수지 조성물로서 내열 안정성 및 전압 안정성이 우수한 전력 케이블 절연용 수지 조성물과 이를 이용한 성형품이 개시된다. 본 발명은, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 내에 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)가 분산된 프로필렌 블록 공중합체 60 내지 90 중량부; 폴리올레핀 엘라스토머(POE) 10 내지 40 중량부; 전체 조성물 중량에 대하여 무기나노복합체 100 내지 1,000 ppm; 및 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제 500 내지 5,000 ppm; 을 포함하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공한다.

WO 2025/110558 A1

발명의 설명

발명의 명칭: 열 및 전압 안정성이 우수한 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물 및 이를 이용한 성형품 기술분야

- [1] 본 발명은 친환경 전력 케이블의 절연용 수지 조성물에 관한 것으로 보다 상세하게는 열 및 전압 안정성이 우수한 친환경 전력 케이블의 절연용 수지 조성물에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2023년 11월 23일자로 출원된 대한민국 특허출원 제10-2023-0164134호에 대한 우선권 및 이익을 주장하며, 이 출원은 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

배경기술

- [3] 전력 케이블의 절연 소재로는 폴리에틸렌(PE), 폴리염화비닐(PVC), 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 등을 가교시킨 소재가 주로 이용된다. 그 중에서도 가교 폴리에틸렌(XLPE)은 가교 공정을 통해 폴리에틸렌의 선형의 분자 구조를 3차원의 망상구조로 변환한 것으로, 기존 폴리에틸렌의 우수한 기계적 물성 및 내화학 특성을 보유하면서 내열성을 보다 개선시켜 고전압의 전력 케이블 절연층으로 활용되어 왔다. 그러나, 가교 폴리에틸렌의 경우 가교된 폴리머이기 때문에 재활용이 불가능하고, 폐기를 하기 위해서는 소각을 해야 하기 때문에 다소 환경친화적이지 않은 문제가 있다.
- [4] 최근 재활용이 용이하면서도 높은 내열성을 가진 폴리프로필렌(PP) 소재를 이용한 배전선(22.9kv이상)에 적용 가능한 절연용 수지의 개발이 진행되고 있다. 폴리프로필렌 절연층은 XLPE 절연층과 비교해 제조공법이 간편하고 비가교 형태로 환경친화적이며, 내열성 등의 성능과 활용성이 뛰어난 것으로 알려졌다. 폴리프로필렌 절연층 제조 공정 상 메탄가스 등의 유독물질과 각종 부산물이 발생하지 않으며, 제조 공정 상 발생하는 CO₂ 등 온실가스도 XLPE와 대비하여 30% 가량 저감이 가능하다. 또한 폴리프로필렌 절연층은 재활용이 가능하며, 열에도 강해 송전 용량을 높일 수 있는 것도 장점이다.
- [5] 그러나, 폴리프로필렌 절연층을 포함하는 전력 케이블의 경우 폴리프로필렌 매트릭스(Matrix)의 열전달 효율이 낮아 케이블 사용 환경에서 고온 노출 시 접착면에서 열화의 속도가 빠르고, 이에 따라 전기트리 발생으로 절연파괴강도가 저하되는 현상이 발생되어 장기 내열 안정성 및 절연 성능에서 문제가 발생할 수 있다.
- [6] 최근 들어 폴리프로필렌 소재에 올레핀계 고무를 사용하여 유연성과 전기적 특성을 개선하고자 하는 시도들이 이루어지고 있다. 하지만 폴리프로필렌 소재와 올레핀계 고무는 이질적인(Heterogeneous) 특성이 있어 서로 섞이지 않아 매트릭스(Matrix) 상과 도메인(Domain) 간의 경계가 발생하게 되어, 고무 소재의 조성

따라 절연파괴강도가 저하되고 고온에서의 내열안정성이 저하되는 문제가 있다.

- [7] 국제 공개특허 제WO2012/069864호는 0.3 이상의 방향족 탄소 원자들의 수 대 탄소 원자들의 전체수 비를 가지는 방향족 유전유체와 치환된 벤조페논 및 힌더드 아민으로 선택된 전압안정제를 첨가하였을 때 교류 조건에서 샘플 케이블의 유전강도가 개선되는 효과를 개시하였으나, 유전강도 개선의 주요 원인을 유전유체로 설명하는 데 그치고 있다.
- [8] 국제 공개특허 제WO2012/150285호는 하이드로탈사이트를 이온교환 첨가제로 사용하여 전선 케이블의 DC 전도성을 악화시키는 이온종을 포착하여 전도성을 낮게 유지하는 기술로서, 누설전류로 인한 발열을 방지하여 고온 조건의 열폭주 발생을 억제시키는 원리에 관한 것이지만, DC 전도성을 제외한 케이블의 전기적 물성(절연파괴강도, 유전정접 등)을 제시하지 않아 실제 이온교환 첨가제의 성능이 케이블의 고온특성을 개선하였는지 확인할 수 없다.

발명의 내용

기술적 과제

- [9] 본 발명은 재활용이 가능한 전력 케이블의 절연용 수지 조성물로서 내열 안정성 및 전압 안정성이 우수한 전력 케이블 절연용 수지 조성물과 이를 이용한 성형품을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 내에 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)가 분산된 프로필렌 블록 공중합체 60 내지 90 중량부; 폴리올레핀 엘라스토머(POE) 10 내지 40 중량부; 전체 조성물 중량에 대하여 무기나노복합체 100 내지 1,000 ppm; 및 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제 500 내지 5,000 ppm;을 포함하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공한다.
- [11] 또한 상기 프로필렌 블록 공중합체의 에틸렌 유래의 반복단위가, 상기 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 중에 0.1 내지 5 중량% 포함되고, 상기 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 중에 30 내지 60 중량% 포함되고, 상기 프로필렌 블록 공중합체 중에 5 내지 25 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공한다.
- [12] 또한 상기 프로필렌 블록 공중합체는 용융점이 150 내지 170°C이고, 용융엔탈피가 40 내지 70 J/g이고, 용융지수(MI, 230°C, 2.16 kg 하중)가 0.1 내지 10 g/10min이고, 자일렌 가용분(Xylene soluble)이 상기 프로필렌 블록 공중합체 중에 20 내지 40 중량%이고, 상기 수지 조성물은 용융점이 150 내지 160°C이고, 용융엔탈피가 40 내지 80 J/g이고, 용융지수(MI, 230°C, 2.16 kg 하중)가 1 내지 3 g/10min이고, 자일렌 가용분(Xylene soluble)이 30 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공한다.

- [13] 또한 상기 무기나노복합체는, 하기 화학식 1의 금속 이중층 수산화물 구조체 또는 이로부터 유래한 복합 금속 산화물 구조체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공한다.
- [14] [화학식 1]
- [15] $[M_a^{2+}_{1-x}M_b^{3+}_x(OH)_2]^{x+} (A^n)_{x/n} \cdot mH_2O$
- [16] 화학식 1에서,
- [17] M_a^{2+} 및 M_b^{3+} 는 각각 2가 금속과 3가 금속의 양이온이고,
- [18] A^n 는 층간 삽입된 음이온이고,
- [19] x 는 두 금속 양이온의 비, $M_b^{3+}/(M_a^{2+}+M_b^{3+})$ 에 의해 결정되는 표면 전하로서 $0 < x < 1$ 이고,
- [20] n 은 1 내지 3의 정수이고,
- [21] m 은 0.1 내지 15의 수이다.
- [22] 또한 상기 금속 이중층 수산화물 구조체는 마그네슘-알루미늄-탄산계 하이드로탈사이트인 것을 특징으로 하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공한다.
- [23] 또한 상기 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제는 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,5-펜탄디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,5-펜탄디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,4-부탄디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,4-부탄디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]]로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공한다.
- [24] 또한 상기 수지 조성물은 하기 방법에 따라 측정된 AC 절연파괴강도가 50 kV/mm 이상이고, 상대유전율이 2.1 이하이고, 유전정접이 0.05% 이하인 것을 특징으로 하는 전력 케이블의 절연용 수지 조성물을 제공한다.
- [25] [절연파괴강도 측정방법]
- [26] 상기 수지 조성물을 두께 1 mm의 시트상으로 제조 후 10°C 에서 5분간 냉각하고, ASTM D149 규격에 따라 최초에는 AC 30 kV를 5분간 인가하고, 이후 10 kV

씩 상승시켜 5분간 유지하는 과정을 절연파괴가 발생할 때까지 계속하여, 절연 파괴가 발생되면 그 때의 전압을 AC 절연파괴강도로 함;

[27] [상대유전율 측정방법]

[28] ASTM D150 규격에 따라 제조된 시편(두께 2 mm, 가로 2 cm, 세로 2 cm)에 대하여 LCR Meter 장비(전극 반지름 5 mm, 전극 형태 G10 type)를 이용하여 주파수 1 MHz, AC 1 V 전압을 인가하여 60°C 조건으로 측정함;

[29] [유전정접 측정방법]

[30] ASTM D150 규격에 따라 제조된 시편(두께 1 mm, 가로 10 cm, 세로 10 cm)에 대하여 다기능 임피던스 측정 시험장비를 이용하여 130°C, 2 kV 조건에서 측정하되, 1종 2호 광유를 항온조에 부어 상기 온도 조건을 유지하며, 시편을 셰링 브릿지(Schering bridge) 회로 구성을 적용한 임피던스 측정기의 구형의 전극 사이에 로딩 및 교류전압을 인가하여 유전율을 측정한 후 ASTM D150 규격의 환산식을 적용하여 유전손실계수를 계산함.

[31] 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 상기 수지 조성물을 절연층으로 포함하는 전력 케이블을 제공한다.

발명의 효과

[32] 본 발명은 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 내에 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)가 분산된 프로필렌 블록 공중합체, 폴리올레핀 엘라스토머(POE), 무기나노복합체 및 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제를 사용하여, 재활용이 가능한 전력 케이블의 절연용 수지 조성물로서 내열 안정성 및 전압 안정성이 우수한 전력 케이블 절연용 수지 조성물과 이를 이용한 전력 케이블을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[33] 도 1은 본 발명에 따른 수지 조성물로 제조되는 전력 케이블의 단면을 모식적으로 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[34] 이하 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예의 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[35]

[36] 본 발명은 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 내에 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)가 분산된 프로필렌 블록 공중합체 60 내지 90 중량부; 폴리올레핀 엘라스토머

(POE) 10 내지 40 중량부; 전체 조성물 중량에 대하여 무기나노복합체 100 내지 1,000 ppm; 및 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제 500 내지 5,000 ppm;을 포함하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물을 개시한다.

[37] 이하 본 발명에 따른 전력 케이블의 절연용 수지 조성물의 각 구성 성분을 상세히 설명한다.

[38] 폴리프로필렌은 호모 폴리프로필렌(H-PP), 프로필렌 랜덤 공중합체(R-PP) 및 프로필렌 블록 공중합체(B-PP)로 분류할 수 있다. 이 중, 프로필렌 랜덤 공중합체와 프로필렌 블록 공중합체는 호모 폴리프로필렌에 비하여 높은 유연성과 굴곡성을 가지고 있기 때문에 전력 케이블용으로 더 적합하며, 여기서, 프로필렌 블록 공중합체의 경우 프로필렌 랜덤 공중합체와 비교하여 유연성과 굴곡 특성이 우수한 이점이 있으므로 본 발명에서는 프로필렌 블록 공중합체를 이용한다.

[39] 본 발명에서 상기 프로필렌 블록 공중합체는 RTPO(Reactor-made Thermoplastic Polyolefin elastomers)의 일종으로, 프로필렌 단량체 유래의 단위를 포함하는 중합체 내에 다수의 고무 특성을 나타내는 고분자가 포함된 중합체를 일컫는다.

[40] 본 발명에서 상기 프로필렌 블록 공중합체는 벌크 반응기에서 프로필렌 및 에틸렌을 반응시켜 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체를 중합한 후, 연속 중합으로 상기 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체의 존재 하에 기상 반응기에서 프로필렌과 에틸렌의 가스를 공중합 반응시켜 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)를 상기 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 내에 분산시켜 수득되는 것으로서, 상기와 같이 연속 중합을 통해 제조됨으로써 폴리프로필렌 매트릭스 내에 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)를 작은 사이즈의 도메인으로 균일하게 분산시킬 수 있다.

[41] 여기서, 본 발명에서는 상기 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)의 도메인 크기와 분산 정도가 제한되는 것은 아니나, 최종 수지 조성물의 열적 및 전기적 특성을 고려하여 도메인의 평균 크기는 0.1 내지 5 μm , 바람직하게는 0.5 내지 2 μm 일 수 있고, 도메인의 분산도는 0.1 내지 0.7, 바람직하게는 0.2 내지 0.6일 수 있다. 상기 도메인의 크기 및 분산도는 수지 조성물을 컴프레션 몰딩(220°C에서 4분)하여 제조된 시편을 폭 1 mm 및 길이 10 cm로 재단한 후, 60°C의 자일렌에 침지하여 에틸렌-프로필렌 고무를 용출시키고, 시편의 표면에 존재하는 공극에 대하여 주사전자현미경(SEM)으로 분석하여 측정될 수 있다.

[42] 본 발명에서 상기 프로필렌 블록 공중합체는 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 30 내지 70 중량% 및 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 30 내지 70 중량%를 포함할 수 있고, 바람직하게는 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 40 내지 60 중량% 및 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 40 내지 60 중량%를 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 45 내지 55 중량% 및 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 45 내지 55 중량%를 포함할 수 있다. 상기 프로필렌 블록 공중합체는 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 매트릭스에 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 입자가 분산된 형태이다. 구체적으로, 상기 프로필렌 블록 공중합체는 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체에 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)가 반응기 내에서 단계적으로 중합된

블록 공중합체일 수 있다. 상기 프로필렌 블록 공중합체는 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)가 특정 함량 범위로 분산되어 있어 프로필렌 단독 중합체 내지 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 대비 굴곡탄성률이 낮아 전력 케이블의 절연층으로 적용 시 유연성 및 탄성력 극대화 뿐 아니라 열적 및 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 후술하는 폴리올레핀 엘라스토머(POE)와의 혼합 시 균일한 분산으로 혼화도가 우수하여 열적 특성 및 절연과괴 특성을 극대화시킬 수 있다.

[43] 본 발명에서 프로필렌 블록 공중합체는 중합 반응기에서 고함량의 에틸렌을 이용하여 많은 양의 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)를 생성한 것으로서, 기존의 프로필렌 블록 공중합체에 비해 높은 함량의 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 유래의 반복단위를 포함하고 있어 인장강도가 높으며, 유연성이 우수한 이점이 있다.

[44] 이론에 의해 제한되는 것은 아니나, 일반적으로 반응기 내에서 제조되는 프로필렌 블록 공중합체는, 기술적 어려움으로 인하여 에틸렌 유래의 반복단위의 함량이 전체 블록 공중합체 중에 5 내지 25 중량%일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 20 중량%일 수 있다. 또한 에틸렌 유래의 반복단위의 함량이 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 중에 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2 중량%일 수 있고, 상기 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 중에 30 내지 60 중량%일 수 있고, 바람직하게는 35 내지 50 중량%일 수 있다. 상기 에틸렌 유래의 반복단위 함량 범위 내에서 열적 및 전기적 특성이 극대화될 수 있다. 또한 에틸렌 유래의 반복단위의 함량이 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 중에 5 중량%를 초과할 경우에는 블록 공중합체의 용융점이 150°C 이하로 낮아져 내열안정성이 저하될 수 있다.

[45] 또한 상기 프로필렌 블록 공중합체는 용융점이 150 내지 170°C일 수 있고, 바람직하게는 150 내지 160°C일 수 있다. 또한 용융엔탈피는 40 내지 70 J/g일 수 있고, 바람직하게는 50 내지 60 J/g일 수 있다. 프로필렌 블록 공중합체의 용융점 및 용융엔탈피가 상기 범위를 만족하는 경우 전력 케이블의 절연층으로 적용 시 본 발명에서 구현하고자 하는 열적 및 전기적 특성이 충족될 수 있다.

[46] 또한 상기 프로필렌 블록 공중합체는 용융지수(MI, 230°C, 2.16 kg 하중)가 0.1 내지 10 g/10min일 수 있고, 바람직하게는 0.3 내지 5 g/10min일 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2 g/10min일 수 있다. 상기 용융지수가 0.1 g/10min 미만이면 케이블 압출과정에서 압출기 부하가 걸릴 수 있으며, 10 g/10min을 초과하면 케이블 성형품의 절연층 편심이 발생할 수 있다.

[47] 또한 상기 프로필렌 블록 공중합체는 자일렌 가용분(Xylene soluble, X.S.)이 상기 프로필렌 블록 공중합체 중에 20 내지 40 중량%일 수 있고, 바람직하게는 25 내지 35 중량%일 수 있다. 상기 자일렌 가용분은 상기 프로필렌 블록 공중합체 내에 포함된 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 함량에 따르며, 상기 함량 범위 내에서 유연성, 열적 특성 및 전기적 특성이 극대화될 수 있다.

[48] 본 발명에서 상기 프로필렌 블록 공중합체는 60 내지 90 중량부 함량으로 포함되고, 바람직하게는 70 내지 80 중량부 함량으로 포함될 수 있다. 프로필렌 블록

공중합체 함량이 60 중량부 미만일 경우 전기적 특성 및 내열안정성이 저하되고, 90 중량부를 초과할 경우 유연성이 저하된다.

- [49] 본 발명에서는 최종 수지 조성물의 유연성과 함께 열적 및 전기적 특성 향상을 위한 개질제로서 폴리올레핀 엘라스토머(POE)를 포함한다.
- [50] 상기 폴리올레핀 엘라스토머는 에틸렌 유래의 반복단위, 프로필렌 유래의 반복단위 및 (C4-C12)의 알파-올레핀 유래의 반복단위로 이루어진 군에서 선택되는 2종 이상을 포함하되, 상기 에틸렌 유래의 반복단위 또는 상기 프로필렌 유래의 반복단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 및 프로필렌의 공중합체, 또는 에틸렌 및 프로필렌 중 1종과 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등과의 알파-올레핀의 랜덤 또는 블록 공중합체 엘라스토머, 또는 이들 엘라스토머의 조합일 수 있다. 분산성 및 전기적 특성을 고려하여 더욱 바람직하게는 프로필렌-에틸렌 고무(PER) 또는 에틸렌-1-옥텐 고무(EOR)가 사용될 수 있고, 가장 바람직하게는 프로필렌-에틸렌 고무(PER)가 사용될 수 있다.
- [51] 상기 폴리올레핀 엘라스토머(POE)는 10 내지 40 중량부 함량으로 포함되고, 바람직하게는 20 내지 30 중량부 함량으로 포함될 수 있다. 폴리올레핀 엘라스토머(POE) 함량이 10 중량부 미만일 경우 최종 수지 조성물의 유연성, 열적 및 전기적 특성이 저하되고, 40 중량부를 초과할 경우 전기적 특성의 추가 향상이 어렵고 및 내열안정성이 저하된다.
- [52] 본 발명에서 재활용이 가능한 전력 케이블의 절연용 수지 조성물로서 우수한 열적 특성과 전기적 특성을 만족시키기 위해 상술한 조성의 프로필렌 블록 공중합체 및 폴리올레핀 엘라스토머(POE)에 특정 함량의 무기나노복합체 및 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제를 포함한다.
- [53] 상기 무기나노복합체는 일반적으로 촉매 분산물인 산 성분을 중화시키는 용도로 사용되나, 본 발명에서는 중화제 용도 이외에 절연성 무기 나노 파티클(Nano Particle)의 성분을 제공함으로써 폴리프로필렌 매트릭스(Matrix)에 분산되어 매트릭스의 열 확산을 개선하여 열화를 방지하고, 절연성을 개선하여 유전정점과 유전율을 낮추어 장기 내열 안정성 및 전압 안정성을 개선하는 역할을 한다.
- [54] 본 발명의 일 구체예에서 상기 무기나노복합체는 하기 화학식 1의 금속 이중층 수산화물 구조체 또는 이로부터 유래한 복합 금속 산화물 구조체를 포함할 수 있다.
- [55] [화학식 1]
- [56] $[M_a^{2+}{}_{1-x}M_b^{3+}{}_x(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$
- [57] 화학식 1에서,
- [58] M_a^{2+} 및 M_b^{3+} 는 각각 2가 금속과 3가 금속의 양이온이고,
- [59] A^{n-} 는 충전 삽입된 음이온이고,
- [60] x 는 두 금속 양이온의 비, $M_b^{3+}/(M_a^{2+}+M_b^{3+})$ 에 의해 결정되는 표면 전하로서 $0 < x < 1$ 이고,

- [61] n 은 1 내지 3의 정수이고,
- [62] m 은 0.1 내지 15의 수이다.
- [63] 상기 이중층 수산화물 구조체(Layered double hydroxide, LDH)는 하이드로탈사이트(Hydrotalcite)형 물질로도 알려져 있으며, 평면구조의 음이온성 점토의 한 종류이다. 상기 이중층 수산화물 구조체는 양이온 층과 층간에 이온교환이 가능한 음이온 층으로 구성되어 있다. 이러한 이중층 수산화물 구조체는 종래 다양한 반응에서 촉매 또는 촉매 전구체로 사용되었으나, 본 발명에서는 전력 케이블의 절연용 수지 조성물의 절연파괴강도 향상을 위한 첨가제로 사용된다.
- [64] 상기 금속 이중층 수산화물 구조체의 화학식 1에서 M_a^{2+} 는 +2가의 금속 양이온으로서, 구체적으로는 Ni^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 및 Fe^{2+} 로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 Ni^{2+} , Mg^{2+} 및 Co^{2+} 로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 또한, 상기 화학식 1에서, M_b^{3+} 는 +3가의 금속 양이온으로서, 구체적으로는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ce^{3+} 및 Ni^{3+} 로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 Al^{3+} 일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1에서, A^n 는 층간 삽입된 음이온으로서, 구체적으로는 Cl^- , Br^- , OH^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 및 $H_2PO_4^-$ 로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [65] 본 발명의 일 구체예에서 상기 이중층 수산화물 구조체는 마그네슘-알루미늄-탄산계 하이드로탈사이트(Hydrotalcite, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$)일 수 있다.
- [66] 상기 무기나노복합체의 함량은 전체 조성물 중에 100 내지 1,000 ppm 포함되며, 바람직하게는 200 내지 500 ppm 함량으로 포함될 수 있다. 상기 함량이 100 ppm 미만일 경우에는 열확산 효과가 나타나지 않고 절연파괴강도 성능이 열세하며, 1,000 ppm을 초과할 경우에는 이온성 불순물의 양이 증가하고, 절연파괴강도 개선 효과가 미미하거나 오히려 저하되기 시작한다.
- [67] 상기 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제는 자외선안정제로서 쉽게 산화되어 니트로실 라디칼(Nitroxyl Radical)로 전환되고 고분자 사슬의 산화 과정에서 발생한 라디칼과 반응하여 사슬의 산화를 억제시키는 효과가 있다. 전계에 의해 생성된 라디칼을 포획(capture)하는 전기트리억제제와 동일한 메커니즘을 가지고 있어 옥외에서 사용되는 전기설비 제품의 기계적, 전기적 물성을 개선하는 용도로 적합하며, 고온에서 낮은 휘발성으로 소실이 적고, 라디칼 생성으로 분극이 촉진되어 발생하는 전도전류의 손실을 낮추는 전기특성 개선 효과가 존재하여 절연소재 물성 개선에 효과적이다.
- [68] 이러한 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제로는 예컨대, 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-

[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,5-펜탄디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,5-펜탄디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,4-부탄디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,4-부탄디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노] 등이 사용될 수 있으며,

[69] 본 발명의 일 구체예에서 상기 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제는 절연파괴강도 향상을 동반하는 시너지 효과를 고려할 때 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]]일 수 있다.

[70] 상기 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제의 함량은 전체 조성물 중에 500 내지 5,000 ppm 포함되며, 바람직하게는 1,000 내지 3,000 ppm 함량으로 포함될 수 있다. 상기 함량이 500 ppm 미만일 경우에는 유전정접 특성 향상 효과가 부족하고, 5,000 ppm을 초과할 경우에는 오히려 매트릭스의 유전율을 증가시켜 유전정접이 증가하고 절연파괴강도가 저하된다.

[71] 본 발명에 따른 수지 조성물은 상기 성분들 이외에도 전력 케이블의 절연용으로 적용 시 일반적으로 사용되는 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수 있으며, 예컨대, 산화방지제 및 수트리(water tree) 방지제를 더 포함할 수 있다.

[72] 본 발명에 따른 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물은 당 업계에 알려진 통상의 방법에 따라 상기 성분들을 혼합 및 압출하여 제조될 수 있다. 예컨대, 상기 성분들을 2축 압출기에 투입하여 용융 혼련하여 수지 조성물을 제조할 수 있다.

[73] 이상의 본 발명에 따른 전력 케이블의 절연용 수지 조성물은 일정 조성 범위의 프로필렌 블록 공중합체, 폴리올레핀 엘라스토머(POE), 무기나노복합체 및 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제를 포함하여 당해 기술분야에서 요구되는 물리화학적 특성을 충족하면서 우수한 전기적 특성을 나타낸다. 즉, 본 발명에 따른 전력 케이블의 절연용 수지 조성물은 용융점이 150 내지 160°C이고, 용융엔탈피가 40 내지 80 J/g이고, 용융지수(MI, 230°C, 2.16 kg 하중)가 1 내지 3 g/10min이고, 자일렌 가용분(Xylene soluble)이 30 내지 50 중량%일 수 있고, 바람직하게는 용융점이 150 내지 155°C이고, 용융엔탈피가 50 내지 70 J/g이고, 용융지수(MI, 230°C, 2.16 kg 하중)가 1.5 내지 2.5 g/10min이고, 자일렌 가용분(Xylene soluble)이 35 내지 45 중량%일 수 있다. 또한 내열 안정성 및 전압 안정성이 우수하고, 친환경적이어서 재활용이 가능하며, 구체적으로 하기 방법에 따라 측정된 AC 절연파괴강도가 50 kV/mm 이상, 바람직하게는 53 kV/mm 이상이고, 상대유전율이 2.1 이하, 바람직하게는 2.0 이하이고, 유전정접이 0.05% 이하, 바람직하게는 0.03% 이하일 수 있다.

[74] [절연파괴강도 측정방법]

[75] 상기 수지 조성물을 두께 1 mm의 시트상으로 제조 후 10°C 에서 5분간 냉각하고, ASTM D149 규격에 따라 최초에는 AC 30 kV를 5분간 인가하고, 이후 10 kV씩 상승시켜 5분간 유지하는 과정을 절연파괴가 발생할 때까지 계속하여, 절연파괴가 발생되면 그 때의 전압을 AC 절연파괴강도로 함;

[76] [상대유전율 측정방법]

[77] ASTM D150 규격에 따라 제조된 시편(두께 2 mm, 가로 2 cm, 세로 2 cm)에 대하여 LCR Meter 장비(전극 반지름 5 mm, 전극 형태 G10 type)를 이용하여 주파수 1 MHz, AC 1 V 전압을 인가하여 60°C 조건으로 측정함;

[78] [유전정접 측정방법]

[79] ASTM D150 규격에 따라 제조된 시편(두께 1 mm, 가로 10 cm, 세로 10 cm)에 대하여 다기능 임피던스 측정 시험장비를 이용하여 130°C, 2 kV 조건에서 측정하되, 1종 2호 광유를 항온조에 부어 상기 온도 조건을 유지하며, 시편을 셰링 브릿지(Schering bridge) 회로 구성을 적용한 임피던스 측정기의 구형의 전극 사이에 로딩 및 교류전압을 인가하여 유전율을 측정한 후 ASTM D150 규격의 환산식을 적용하여 유전손실계수를 계산함.

[80] 이상의 본 발명에 따른 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물로 전력 케이블이 제조될 수 있다. 도 1은 본 발명에 따른 수지 조성물로 제조되는 전력 케이블의 단면을 모식적으로 나타내고 있다.

[81] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 전력 케이블의 절연용 수지 조성물로 제조되는 전력 케이블은 도체(1), 상기 도체(1)를 감싸는 내부 반도전층(2), 상기 내부 반도전층(2)을 감싸는 절연층(3), 상기 절연층(3)을 감싸는 외부 반도전층(4) 및 상기 외부 반도전층(4)을 감싸는 쉬스층(5)을 포함하고, 상기 절연층(3)은 본 발명에 따른 수지 조성물을 포함할 수 있다. 상기 절연층을 제외하고, 상기 전력 케이블을 구성하는 각 층의 세부 사항은 당업자에게 통상적으로 알려져 있으므로, 본 발명에서는 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[82] 이하, 본 발명에 따른 구체적인 제조예, 실시예 및 비교예를 들어 설명한다.

[83]

[84] 제조예 : 프로필렌 블록 공중합체 제조

[85] 벌크 반응기에 프로필렌과 에틸렌을 반응시켜 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체를 수득하고, 벌크 반응기에서 중합된 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체와 에틸렌 및 프로필렌을 기상 반응기에 투입하여 연속 공정으로 에틸렌-프로필렌의 공중합 반응을 실시하여 프로필렌 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 프로필렌 블록 공중합체는 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체와 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)의 중량비가 1:1이고, 에틸렌 유래의 반복단위가 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 중에 2 중량%, 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 중에 35 중량% 및 전체 공중합체 중에 15 중량%이고, 자일렌 가용분의 함량이 25 중량%이고, 용융지수가 1.5 g/10min, 용융점이 152°C 및 용융 엔탈피가 60 J/g이었다. 프로필렌 블록 공중합체의 용융

지수, 자일렌 가용분, 용융점 및 용융엔탈피는 각각 하기 방법에 따라 측정되었다.

- [86] - 용융지수(Melt Index, MI) : ASTM D1238 규격에 따라 온도 230°C 및 하중 2.16 kg 조건으로 측정하였다.
- [87] - 자일렌 가용분(Xylene Soluble, X.S.) : ASTM D5492 규격에 따라 프로필렌 블록 공중합체를 끓는 자일렌에 녹인 후 상온에서 냉각시켜 자일렌에 용해된 부분과 불용인 부분으로 분리한 후 자일렌에 용해된 부분을 따로 모아 핫플레이트로 자일렌을 증발시킨 후 남은 부분의 중량%를 측정하였다.
- [88] - 용융점 및 용융엔탈피 : 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 10 °C/min 속도로 200°C 까지 가열 후 -30°C 까지 냉각을 2회 반복하여 2회째 측정된 데이터를 사용하였다.

[89]

[90] 실시예 및 비교예

- [91] 상기 제조된 프로필렌 블록 공중합체 75 중량부 및 폴리올레핀 엘라스토머 (POE, 프로필렌-에틸렌 고무(PER, Vistamaxx™ 6102FL, MI 3 g/10min(230°C, 2.16 kg 하중), 에틸렌 함량 16 중량%, Exxonmobil Chemical사) 25 중량부와, 하기 표 1의 첨가제 성분 조성(단위 : ppm)으로 구성된 혼합물을 믹서로 5분간 혼합한 후 190 내지 230°C 조건에서 2축 압출기로 압출하여 펠렛 상의 수지 조성물을 제조하였다.

[92]

[93] 시험예

- [94] 상기 제조된 펠렛 상의 수지 조성물에 대하여 하기 방법에 따라 이온성 불순물 함량, 유전정접, 상대유전율 및 절연파괴강도를 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[95] [측정방법]

- [96] (1) 이온성 불순물 함량

- [97] 상기 제조된 수지 조성물의 무게를 측정한 후 도가니에 넣고 전기로에서 400°C 4시간 및 800°C 6시간 동안 회화(ashing)시킨 후, 5 중량% 질산용액으로 회화가 된 시료를 녹여 100 ml의 플라스크에 채우고, 유도결합 플라즈마 장치(ICP-MS)를 이용하여 이온성 불순물(Ca, Si, Fe, Al, Zn, Cu, Mg, Na 및 K의 10종)의 농도를 측정한 후, 측정된 이온 농도에서 회화된 시료를 넣지 않은 빈 도가니로 얻은 블랭크에서의 농도를 뺀 값을 최종 이온성 불순물 함량으로 하였다.

- [98] (2) 유전정접

- [99] ASTM D150 규격에 따라 제조된 시편(두께 1 mm, 가로 10 cm, 세로 10 cm)에 대하여 다기능 임피던스 측정 시험장비를 이용하여 130°C, 2 kV 조건에서 측정하되, 1종 2호 광유를 항온조에 부어 상기 온도 조건을 유지하며, 시편을 셰링 브릿지(Schering bridge) 회로 구성을 적용한 임피던스 측정기의 구형의 전극 사이에

로딩 및 교류전압을 인가하여 유전율을 측정한 후 ASTM D150 규격의 환산식을 적용하여 유전손실계수를 계산하였다.

[100] (3) 상대유전율

[101] ASTM D150 규격에 따라 제조된 시편(두께 2 mm, 가로 2 cm, 세로 2 cm)에 대하여 LCR Meter 장비(전극 반지름 5 mm, 전극 형태 G10 type)를 이용하여 주파수 1 MHz, AC 1 V 전압을 인가하여 60°C 조건으로 유전정접(dissipation factor, $\tan\delta$) 및 상대유전율(Dielectric Constant)을 측정하였다. 상대유전율이 크면 전력 케이블의 절연층 용도로 사용이 어려울 수 있고, 2.1 이하일 경우 전기적 특성이 매우 우수한 것으로 판단한다.

[102] (4) 절연파괴강도

[103] 제조된 수지 조성물을 두께 1 mm의 시트상으로 제조 후 10°C 에서 5분간 냉각하고, ASTM D149 규격에 따라 최초에는 AC 30 kV를 5분간 인가하고, 이후 10 kV씩 상승시켜 5분간 유지하는 과정을 절연파괴가 발생할 때까지 계속하여, 절연파괴가 발생되면 그 때의 전압을 AC 절연파괴강도로 하였다. AC 절연파괴강도가 50 kV/mm 이상일 때 전기적 특성이 우수한 것으로 판단한다.

[104]

[105] [표1]

구분		실시 예1	실시 예2	비교 예1	비교 예2	비교 예3	비교 예4	비교 예5	비교 예6	비교 예7
산화 방지제	AO-1010	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	AO-168	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
	AO-412S	800	800	800	800	800	800	800	800	800
무기나노 복합체	DHT-4A	300	300	-	1000	1,500	3,000	-	-	-
유기 중화제	Ca-St.	-	-	-	-	-	-	500	-	-
UV안정제	HALS-944	1,000	3,000	3,000	-	-	-	-	-	-
Nano Particle	SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	1,000	-
	MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	1,000
이온성불순물(ppm)		130	130	80	250	430	800	100	300	350
물리화학 적 특성	용융점 (°C)	152.4	152.6	152.1	151.7	151.9	151.9	151.2	151.6	151.8
	용융엔탈 피(J/g)	54.4	55.1	55.4	57.8	58.1	55.4	56.3	54.5	55.8
	용융지수 (g/10min)	1.65	1.59	1.61	1.68	1.67	1.64	1.78	1.71	1.65
	자일렌가 용분(wt%)	40.5	39.9	39.7	38.9	39.8	40.1	39.7	39.4	40.3
전기적 특성	유전정접 (130°C, 2kV)(%)	0.03	0.02	0.055	0.128	0.125	0.21	0.23	0.22	0.22
	상대유전 율(60Hz, 2kV)	2.00	2.00	2.02	2.14	2.14	2.20	2.20	2.35	2.14
	절연파괴 강도 (kV/mm)	53.5	54.5	52.5	54.2	52.9	50.3	52.3	51.8	51.9
* 주		- AO-1010 : 페놀계 산화방지제(1차) - AO-168 : 인계 산화방지제(2차) - AO-412S : 황계 산화방지제(2차) - DHT-4A : 마그네슘-알루미늄-탄산계 하이드로탈사이트(Hydrotalcite, Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ · 4H ₂ O) - Ca-St.: 칼슘 스테아레이트 - HALS-944 : 폴리[[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]]								

[106]

[107] 표 1을 참조하면, 본 발명에 따라 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 내에 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)가 분산된 프로필렌 블록 공중합체, 폴리올레핀 엘라스토머(POE), 무기나노복합체 및 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제를 특정 함량비로 사용한 전력 케이블의 절연용 수지 조성물(실시예 1 내지 2)은 당해 기술분야에서 요구되는 물리화학적 특성을 충족하면서, 이온성불순물 함량이 낮으면서, 절연성 무기 나노 입자인 무기나노복합체 성분이 폴리프로필렌 매트릭스에 분산되어 매트릭스의 열 확산을 개선하여 열화를 방지하고, 절연성을 개선하여 유전정접과 유전율을 낮추어 장기 내열 및 전압 안정성을 향상시키고, HALS계 안정제가 첨가되어 낮은 휘발성으로 소실이 적으며, 라디칼 생성으로 분극이 촉진되어 발생하는 전도전류의 손실을 낮추는 전기특성 개선 효과가 존재하여, 절연 물성을 효과적으로 개선한 것을 알 수 있다.

- [108] 또한 무기나노복합체에 의한 열 확산 효과 및 HALS계 안정제에 의한 라디칼 생성 억제 효과로 인해 사슬의 열화를 방지하여 절연파괴강도를 개선하고, 유전 정접 및 유전율 개선 효과로 전력손실을 방지하는 효과를 확인하면서, HALS계 안정제 함량을 높일 경우(실시예 2) 유전정접(유전손실)이 추가 개선되고, 절연 파괴강도 역시 개선되어 시너지 효과가 있음이 확인되었다.
- [109] 이에 대하여, 무기나노복합체 첨가 없이 HALS계 안정제를 첨가할 경우(비교예 1)에는 분자량이 높은 HALS계 안정제를 적용하여 고온에서 낮은 휘발성으로 소실이 적으며, 라디칼 생성으로 분극이 촉진되어 발생하는 전도전류의 손실을 낮추는 전기특성 개선 효과가 존재하지만, 무기나노복합체가 첨가되지 않아 열 확산 효과가 나타나지 않고, 실시예 1 및 2 대비 내열안정성이 감소되어 절연파괴강도 성능이 열세인 것으로 확인되었다.
- [110] 또한 HALS계 안정제 첨가 없이 무기나노복합체를 첨가할 경우(비교예 2)에는 전기적 특성이 현저히 저하되는 것을 알 수 있고, 이때, 무기나노복합체 함량을 증가시키면(비교예 3 및 4) 열 확산은 개선되지만 이온성 불순물의 양이 증가하게 되어 결정영역의 결함(defects)으로 작용하여, 절연성능의 개선효과가 소폭 저하되어 절연파괴강도에 영향을 주는 역효과가 발생하는 것을 알 수 있다.
- [111] 또한 무기나노복합체 대신 칼슘 스테아레이트(Calcium Stearate)를 사용할 경우(비교예 5)에는 열 확산 및 절연특성 개선 효과가 나타나지 않아 절연파괴강도가 저하되고, 절연성 나노 입자(Nano Particle)로서 이산화규소(SiO_2)를 사용할 경우(비교예 6)에는 유전율 및 유전정접을 감소시키지 못하고, 뭉침 현상에 의한 절연 파괴강도 감소를 유발하고, 산화마그네슘(MgO)을 사용할 경우(비교예 7)에는 유전율과 유전정접이 감소되는 효과가 나타났으나, 이온성불순물 함량 수준이 매우 높고, 산화마그네슘 입자의 뭉침 현상에 의해 절연파괴강도가 저하되는 것을 알 수 있다.
- [112]
- [113] 이상으로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하였다. 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [114] 따라서, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미, 범위 및 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 내에 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)가 분산된 프로필렌 블록 공중합체 60 내지 90 중량부;
폴리올레핀 엘라스토머(POE) 10 내지 40 중량부;
전체 조성물 중량에 대하여 무기나노복합체 100 내지 1,000 ppm; 및
HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제 500 내지 5,000 ppm;
을 포함하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 프로필렌 블록 공중합체의 에틸렌 유래의 반복단위가,
상기 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 중에 0.1 내지 5 중량% 포함되고,
상기 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 중에 30 내지 60 중량% 포함되고,
상기 프로필렌 블록 공중합체 중에 5 내지 25 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 프로필렌 블록 공중합체는 용융점이 150 내지 170°C이고, 용융엔탈피가 40 내지 70 J/g이고, 용융지수(MI, 230°C, 2.16 kg 하중)가 0.1 내지 10 g/10min이고, 자일렌 가용분(Xylene soluble)이 상기 프로필렌 블록 공중합체 중에 20 내지 40 중량%이고,
상기 수지 조성물은 용융점이 150 내지 160°C이고, 용융엔탈피가 40 내지 80 J/g이고, 용융지수(MI, 230°C, 2.16 kg 하중)가 1 내지 3 g/10min이고, 자일렌 가용분(Xylene soluble)이 30 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 무기나노복합체는, 하기 화학식 1의 금속 이중층 수산화물 구조체 또는 이로부터 유래한 복합 금속 산화물 구조체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물:
- [화학식 1]
- $$[M_a^{2+} M_b^{3+} (OH)_2]^{x+} (A^n)_{x/n} \cdot mH_2O$$
- 화학식 1에서,
 M_a^{2+} 및 M_b^{3+} 는 각각 2가 금속과 3가 금속의 양이온이고,
 A^n 는 중간 삽입된 음이온이고,
 x 는 두 금속 양이온의 비, $M_b^{3+}/(M_a^{2+}+M_b^{3+})$ 에 의해 결정되는 표면 전하로서 $0 < x < 1$ 이고,
 n 은 1 내지 3의 정수이고,
 m 은 0.1 내지 15의 수이다.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,

상기 금속 이중층 수산화물 구조체는 마그네슘-알루미늄-탄산계 하이드로탈사이트인 것을 특징으로 하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물.

[청구항 6]

제1항에 있어서,

상기 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)계 안정제는 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,5-펜탄디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,5-펜탄디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,4-부탄디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일]-[(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,4-부탄디일-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]]로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전력 케이블의 절연용 폴리프로필렌 수지 조성물.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 수지 조성물은 하기 방법에 따라 측정된 AC 절연파괴강도가 50 kV/mm 이상이고, 상대유전율이 2.1 이하이고, 유전정접이 0.05% 이하인 것을 특징으로 하는 전력 케이블의 절연용 수지 조성물:

[절연파괴강도 측정방법]

상기 수지 조성물을 두께 1 mm의 시트상으로 제조 후 10°C 에서 5분간 냉각하고, ASTM D149 규격에 따라 최초에는 AC 30 kV를 5분간 인가하고, 이후 10 kV씩 상승시켜 5분간 유지하는 과정을 절연파괴가 발생할 때까지 계속하여, 절연파괴가 발생되면 그 때의 전압을 AC 절연파괴강도로 함;

[상대유전율 측정방법]

ASTM D150 규격에 따라 제조된 시편(두께 2 mm, 가로 2 cm, 세로 2 cm)에 대하여 LCR Meter 장비(전극 반지름 5 mm, 전극 형태 G10 type)를 이용하여 주파수 1 MHz, AC 1 V 전압을 인가하여 60°C 조건으로 측정함;

[유전정접 측정방법]

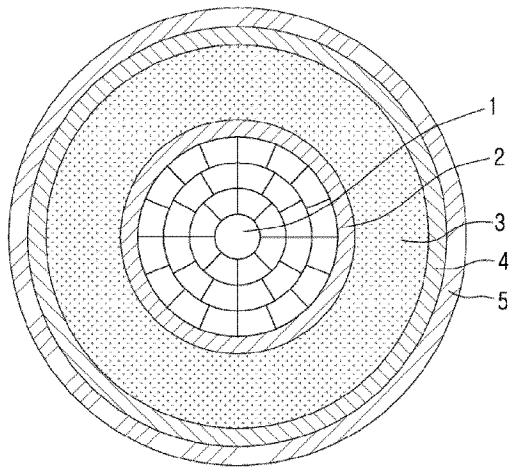
ASTM D150 규격에 따라 제조된 시편(두께 1 mm, 가로 10 cm, 세로 10 cm)에 대하여 다기능 임피던스 측정 시험장비를 이용하여 130°C, 2 kV 조

건에서 측정하되, 1종 2호 광유를 항온조에 부어 상기 온도 조건을 유지하며, 시편을 셰링 브릿지(Schering bridge) 회로 구성을 적용한 임피던스 측정기의 구형의 전극 사이에 로딩 및 교류전압을 인가하여 유전율을 측정한 후 ASTM D150 규격의 환산식을 적용하여 유전손실계수를 계산함.

[청구항 8]

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 수지 조성물을 절연층으로 포함하는 전력 케이블.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/017169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01B 3/30(2006.01)i; H01B 7/02(2006.01)i; H01B 9/00(2006.01)i; C08L 53/00(2006.01)i; C08L 23/16(2006.01)i; C08L 101/00(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) H01B 3/30(2006.01); C08F 10/06(2006.01); C08K 3/22(2006.01); C08K 5/00(2006.01); C08K 5/34(2006.01); C08K 5/3492(2006.01); C08L 101/00(2006.01); C08L 23/00(2006.01); C08L 53/00(2006.01); H01B 3/44(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: 절연 케이블(insulation cable), 프로필렌-에틸렌(propylene-ethylene), 에틸렌-프로필렌 고무(ethylene-propylene rubber), 폴리올레핀(polyolefin), 무기나노 복합체(inorganic nano composite), HALS 안정제(hindered amine light stabilizer)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2023-0075209 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 31 May 2023 (2023-05-31) See claims 1-8.	1-8
Y	US 2022-0056239 A1 (BASF SE) 24 February 2022 (2022-02-24) See paragraphs [0013]-[0025] and [0131] and claims 1 and 8.	1-8
Y	KR 10-2019-0142328 A (BOREALIS AG) 26 December 2019 (2019-12-26) See paragraphs [0097] and [0110].	6
Y	KR 10-2023-0075199 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 31 May 2023 (2023-05-31) See claims 1-8.	1-8
A	WO 2013-047618 A1 (ADEKA CORPORATION et al.) 04 April 2013 (2013-04-04) See paragraphs [0077], [0078] and [0097].	1-8
☐ 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 04 March 2025		Date of mailing of the international search report 04 March 2025
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/KR2024/017169

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2023-0075209	A	31 May 2023	None			
US	2022-0056239	A1	24 February 2022	AU	2019-406237	A1	03 June 2021
				AU	2019-406237	A1	25 June 2020
				BR	112021009412	A2	17 August 2021
				CA	3122176	A1	25 June 2020
				CN	113166468	A	23 July 2021
				EP	3898809	A1	27 October 2021
				IL	284165	A	31 August 2021
				IL	284165	D0	31 August 2021
				JP	2022-515738	A	22 February 2022
				JP	7512286	B2	08 July 2024
				KR	10-2021-0106442	A	30 August 2021
				MX	2021007365	A	15 July 2021
				SA	521422336	B1	15 June 2023
				SG	11202106588	A	29 July 2021
				TW	202033646	A	16 September 2020
				US	12209174	B2	28 January 2025
				WO	2020-126752	A1	25 June 2020
KR	10-2019-0142328	A	26 December 2019	BR	112019021307	A2	19 May 2020
				CA	3062974	A1	15 November 2018
				CA	3062974	C	21 March 2023
				CN	110741446	A	31 January 2020
				EP	3401929	A1	14 November 2018
				EP	3622541	A1	18 March 2020
				MX	2019011964	A	05 December 2019
				RU	2019131857	A	09 June 2021
				RU	2019131857	A3	09 June 2021
				RU	2750866	C2	05 July 2021
				US	11462340	B2	04 October 2022
				US	2020-0211731	A1	02 July 2020
				WO	2018-206580	A1	15 November 2018
KR	10-2023-0075199	A	31 May 2023	EP	4438678	A1	02 October 2024
				JP	2024-540467	A	31 October 2024
				KR	10-2741184	B1	09 December 2024
				US	2025-0019534	A1	16 January 2025
				WO	2023-090625	A1	25 May 2023
WO	2013-047618	A1	04 April 2013	BR	112014007476	A2	04 April 2017
				CN	103842444	A	04 June 2014
				CN	103842444	B	25 May 2016
				EP	2762532	A1	06 August 2014
				KR	10-2014-0070579	A	10 June 2014
				TW	201317330	A	01 May 2013
				TW	I523942	B	01 March 2016
				US	2014-0235767	A1	21 August 2014
				US	9240260	B2	19 January 2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01B 3/30(2006.01)i; H01B 7/02(2006.01)i; H01B 9/00(2006.01)i; C08L 53/00(2006.01)i; C08L 23/16(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01B 3/30(2006.01); C08F 10/06(2006.01); C08K 3/22(2006.01); C08K 5/00(2006.01); C08K 5/34(2006.01); C08K 5/3492(2006.01); C08L 101/00(2006.01); C08L 23/00(2006.01); C08L 53/00(2006.01); H01B 3/44(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: 절연 케이블(insulation cable), 프로필렌-에틸렌(propylene-ethylene), 에틸렌-프로필렌 고무(ethylene-propylene rubber), 폴리올레핀(polyolefin), 무기나노 복합체(inorganic nano composite), HALS 안정제(hindered amine light stablizer)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2023-0075209 A (롯데케미칼 주식회사) 2023.05.31 청구항 1-8	1-8
Y	US 2022-0056239 A1 (BASF SE) 2022.02.24 단락 [0013]-[0025], [0131] 및 청구항 1, 8	1-8
Y	KR 10-2019-0142328 A (보레알리스 아게) 2019.12.26 단락 [0097], [0110]	6
Y	KR 10-2023-0075199 A (롯데케미칼 주식회사) 2023.05.31 청구항 1-8	1-8
A	WO 2013-047618 A1 (ADEKA CORPORATION 등) 2013.04.04 단락 [0077], [0078], [0097]	1-8
☐ 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 2025년03월04일(04.03.2025)		국제조사보고서 발송일 2025년03월04일(04.03.2025)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이강하 전화번호 +82-42-481-8463

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2023-0075209 A	2023/05/31	없음	
US 2022-0056239 A1	2022/02/24	AU 2019-406237 A1	2021/06/03
		AU 2019-406237 A1	2020/06/25
		BR 112021009412 A2	2021/08/17
		CA 3122176 A1	2020/06/25
		CN 113166468 A	2021/07/23
		EP 3898809 A1	2021/10/27
		IL 284165 A	2021/08/31
		IL 284165 D0	2021/08/31
		JP 2022-515738 A	2022/02/22
		JP 7512286 B2	2024/07/08
		KR 10-2021-0106442 A	2021/08/30
		MX 2021007365 A	2021/07/15
		SA 521422336 B1	2023/06/15
		SG 11202106588 A	2021/07/29
		TW 202033646 A	2020/09/16
		US 12209174 B2	2025/01/28
		WO 2020-126752 A1	2020/06/25
KR 10-2019-0142328 A	2019/12/26	BR 112019021307 A2	2020/05/19
		CA 3062974 A1	2018/11/15
		CA 3062974 C	2023/03/21
		CN 110741446 A	2020/01/31
		EP 3401929 A1	2018/11/14
		EP 3622541 A1	2020/03/18
		MX 2019011964 A	2019/12/05
		RU 2019131857 A	2021/06/09
		RU 2019131857 A3	2021/06/09
		RU 2750866 C2	2021/07/05
		US 11462340 B2	2022/10/04
		US 2020-0211731 A1	2020/07/02
		WO 2018-206580 A1	2018/11/15
KR 10-2023-0075199 A	2023/05/31	EP 4438678 A1	2024/10/02
		JP 2024-540467 A	2024/10/31
		KR 10-2741184 B1	2024/12/09
		US 2025-0019534 A1	2025/01/16
		WO 2023-090625 A1	2023/05/25
WO 2013-047618 A1	2013/04/04	BR 112014007476 A2	2017/04/04
		CN 103842444 A	2014/06/04
		CN 103842444 B	2016/05/25
		EP 2762532 A1	2014/08/06
		KR 10-2014-0070579 A	2014/06/10
		TW 201317330 A	2013/05/01
		TW I523942 B	2016/03/01
		US 2014-0235767 A1	2014/08/21
		US 9240260 B2	2016/01/19