(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021 년 7 월 8 일 (08.07.2021)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2021/137538 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 77/06 (2006.01) *C08G 77/18* (2006.01)
C08G 77/08 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/019133

(22) 국제출원일: 2020 년 12 월 24 일 (24.12.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0001044 2020 년 1 월 3 일 (03.01.2020) KR

(71) 출원인: 계명대학교산학협력단 (**INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, KEIMYUNG UNIVERSITY**) [KR/KR]; 42601 대구시 달서구 달구벌대로 1095, Daegu (KR).

(72) 발명자: 배재영 (**BAE, Jae Young**); 42028 대구시 수성구 달구벌대로 2435, 두산위브더제니스, Daegu (KR). 이종탁 (**LEE, Jong Tak**); 41446 대구시 북구 구암로 17, 216-605, Daegu (KR). 문한준 (**MUN, Han Jun**); 42601 대구시 달서구 달구벌대로 203길 79, 303호, Daegu (KR).

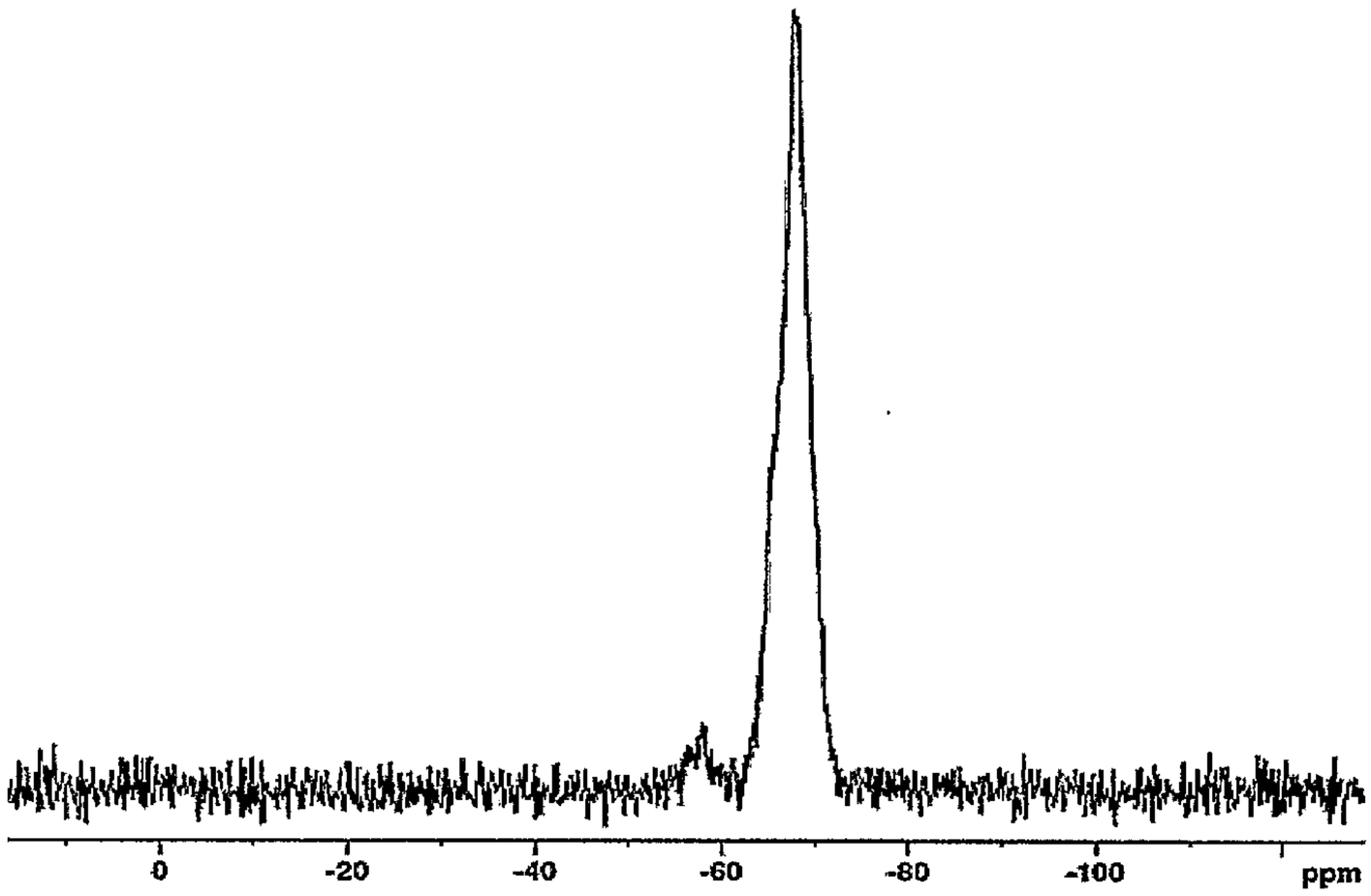
(74) 대리인: 김일환 (**KIM, Il Hwan**); 08793 서울시 관악구 남부순환로 1922,301, Seoul (KR).

(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, IT, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING LADDER-TYPE POLYSILSESQUIOXANE OF WHICH MOLECULAR WEIGHT IS SELECTIVELY CONTROLLABLE

(54) 발명의 명칭: 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리형태의 폴리실세스퀴옥산 제조방법



(57) **Abstract:** The present invention provides a method for preparing ladder-type polysilsesquioxane of which molecular weight is selectively controllable, the method comprising the steps of: (a) preparing a brine solution in which H_2O for the hydrolysis of silane is mixed with a solvent; (b) adding, to the mixed solution prepared in step (a), a weakly basic substance as a catalyst for causing the polymerization reaction of silane; and (c) adding, to the mixed solution synthesized in step (b), [3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane silane, which is a precursor of polysilsesquioxane.

(57) 요약서: 본 발명은, (a) 용매와 실란의 가수분해를 위한 H_2O를 혼합한 함수 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 제조한 혼합용액에 실란의 중합반응을 진행시키기 위한 촉매로써 약염기를 띄는 물질을 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 합성한 혼합용액에 폴리실세스퀴옥산의 전구물질인 [3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane 실란을 첨가하는 단계;를 포함하는 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산 제조방법을 제공한다.

[다음 쪽 계속]

WO 2021/137538 A1

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))

명세서

발명의 명칭: 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리형태의 폴리실세스퀴옥산 제조방법

기술분야

[1] 본 발명을 폴리실세스퀴옥산 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산 제조방법에 관한 것이다.

[2] 본 발명은 중소벤처기업부의 중소기업기술정보진흥원에서 지원하는 2018년 산학연협력 기술개발사업(첫걸음) 2차 과제(과제고유번호 1425132352)로서, (주) 금강씨엠이 주관기관으로 2019년 1월1일부터 2019년 11월 30일 까지 수행된 자동차용 seal에 적용가능한 PSSQ_HNBR 복합체 개발 과제이다.

배경기술

[3] 최근 유기물 또는 무기물의 복합구조를 가지는 새로운 복합재료를 개발하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.

[4] 이러한 복합재료에서 가장 중요한 핵심은 유기고분자와 무기고분자간의 상용성인데, 상용성이 우수하면 구조적 안정성으로 인하여 열적, 전기적 특성 등이 개선이 되기 때문에 최근 실리콘계 주사슬에 유기관능기를 쉽게 도입할 수 있는 고내열성 폴리실세스퀴옥산(PSSQ, PolySisesquioxane)이 각광을 받고 있다.

[5] 도 1은 PSSQ의 다양한 구조를 나타낸 도면으로, 가령 PSSQ는 cage 구조, Random 구조, ladder 구조를 가진다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명은 전술한 요구를 반영한 것으로, 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

기술적 해결방법

[7] 이를 위해, 본 발명은, (a) 용매와 실란의 가수분해를 위한 H_2O를 혼합한 함수 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 제조한 혼합용액에 실란의 중합반응을 진행시키기 위한 촉매로써 약염기를 띄는 물질을 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 합성한 혼합용액에 폴리실세스퀴옥산의 전구물질인 [3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane 실란을 첨가하는 단계;를 포함하는 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산 제조방법을 제공한다.

[8] 또한, 상기 (a) 단계에서 상기 용매로는 THF, Methanol, MEK 상기 용매 중 어느 하나 또는 이들의 조합으로 사용하는 것을 특징으로 한다.

[9] 또한, 상기 (b) 단계에서, 상기 촉매로는 K_2CO_3 또는 1M NaOH 용액을 사용하여 pH를 7~8 사이로 조절하는 것을 특징으로 한다.

[10] 또한, 상기 (c) 단계에서, 상기 전구물질의 농도는 부피비로 용매 : 실란 = 1 : 0.6 ~ 1.3 범위 내의 비율과, 무게비로 촉매 : 실란 = 1 : 20 ~ 72 범위 내로 정하여 합성하는 것을 특징으로 한다.

[11] 또한, 상기 (c) 단계에서, 교반 시간은 36시간 이상 120시간 이하 범위에서 조절하여 합성을 진행하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[12] 본 발명은, 합성하는 사다리 형태 폴리실세스퀴옥산의 분자량을 교반시간을 통하여 분자량(Mw) 700 ~ 6000 범위에서 선택적으로 조절할 수 있게 한다.

도면의 간단한 설명

[13] 도 1은 폴리실세스퀴옥산의 다양한 구조를 나타낸 도면이다.

[14] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 선택적으로 분자량 조절이 가능한 폴리실세스퀴옥산의 NMR 결과를 나타낸 그래프이다.

[15] 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 선택적으로 분자량 조절이 가능한 폴리실세스퀴옥산의 XRD 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[16] 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

[17] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 사다리 형태(ladder-type) 폴리실세스퀴옥산 합성 과정을 살펴보면 다음과 같다.

[18] 즉, 본 발명에서는 [3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane을 사용하여 Ladder-type 폴리실세스퀴옥산을 합성하며, 전체적인 합성과정은 다음과 같다.

[19] 첫 번째, 합성을 위한 용매와 실란의 가수분해를 위한 H_2O를 혼합한 함수 용액을 제조한다. 이때 사용 할 수 있는 용매로는 THF, Methanol, MEK 상기 용매 중 한 가지 혹은 혼합하여 사용 가능하다.

[20] 두 번째, 첫 번째에서 제조한 혼합용액에 실란의 중합반응을 진행시키기 위한 촉매로써 약염기를 띄는 물질을 투입하여 준다. 이때 사용하는 촉매로는 K_2CO_3 또는 1M NaOH 용액을 사용하여 pH를 약 7~8 사이로 조절하여 준다.

[21] 세 번째, 상기 순서에서 합성한 혼합용액에 폴리실세스퀴옥산의 전구물질인 [3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane 실란을 투입하여 준다. 이 때 투입하는 전구물질의 농도는 부피비로 [용매 : 실란 = 1 : 0.6 ~ 1.3] 범위 내의 비율과 무게비로 [촉매 : 실란 = 1 : 20~72] 범위 내로 정하여 합성 할 72시간, 96시간, 108시간, 120시간 별로 합성을 진행하고 이 후 잔여물과 불순물 제거과정 및 건조과정을 위 방법과 동일하게 진행한다. 합성된 Ladder-type 폴리실세스퀴옥산의 분자량은 Gel permeation chromatography를 통해 분석하여 교반 시간 별 분자량을 확인한다.

[22]

[23] 이어, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 선택적으로 분자량 조절이 가능한

사다리 형태 폴리실세스퀴옥산 합성과정을 살펴보면 다음과 같다.

[24] 즉, 합성하는 Ladder-type 폴리실세스퀴옥산의 분자량을 조절은 교반시간을 통하여 Mw 700 ~ 6000 까지 선택적으로 조절이 가능하다. 교반시간에 따른 분자량조절 방법은 다음의 표 1과 같다.

[25] [표1]

교반 시간	Mn	Mw
24	713	780
36	1250	1380
48	1508	1625
72	1550	1960
96	2389	3876
108	2797	5042
120	3021	5117
132	-	-

[26] 표 1은 교반시간 별로 분자량을 나타낸 결과이다.

[27] 표 1을 참조하면, 전구물질을 Drodwise 기법을 통하여 투입한 후 교반시간을 24시간, 36시간, 48시간, 72시간, 96시간, 108시간, 120시간 별로 합성을 진행하고, 이후 잔여물과 불순물 제거과정 및 건조과정을 위 방법과 동일하게 진행한다.

[28] 이때, 합성된 Ladder-type 폴리실세스퀴옥산의 분자량은 Gel permeation chromatography를 통해 분석하여 교반 시간 별 분자량을 확인한다.

[29] 이에 따르면, 교반시간이 증가함에 따라 합성된 폴리실세스퀴옥산의 분자량도 함께 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 120 시간 이후 결과에서 합성물의 Gelation 반응이 진행됨을 확인하였다. 이의 원인을 분자량의 과대한 증가로 판단하였고 생성물이 gel형태로 수득 될 경우 이후 소재 활용도가 현저히 낮아지기 때문에 분자량증가의 한계점으로 판단하여 GPC 분석을 진행하지 않았다. 이 결과를 토대로 최대 교반시간을 120 시간으로 정하였다.

[30]

[31] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 합성된 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리 형태의폴리실세스퀴옥산의 NMR 결과를 나타낸 그래프이다.

[32] 도 2를 참조하면, 24시간 동안 교반하여 합성한 폴리실세스퀴옥산을 분석한 결과, 약 59ppm 과 68ppm 의 명확한 T^2 , T^3 peak를 통하여, 폴리실세스퀴옥산의 구조가 사다리형태(Ladder type)으로 합성이 되었음을 확인할 수 있다.

[33] 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 합성된 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산의 XRD 결과를 나타낸 그래프이다.

[34] 도 3을 참조하면, 24시간 동안 교반하여 합성한 폴리실세스퀴옥산을 분석한 결과에 따르면, 측저역과 2θ가 약 8°부근과 21°부근에 각 실록산 백본드 피크와 사다리 형태의 사슬 간 피크가 관측됨을 통해 합성된 폴리실세스퀴옥산이 사다리형태로 합성되었다는 것을 알 수 있다.

[35]

[36] 상기한 바와 같은, 본 발명의 실시예들에서 설명한 기술적 사상들은 각각 독립적으로 실시될 수 있으며, 서로 조합되어 실시될 수 있다. 또한, 본 발명은 도면 및 발명의 상세한 설명에 기재된 실시예를 통하여 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다. 따라서, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

[37]

산업상 이용가능성

[38] 본 발명은 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산을 합성하고, 합성된 폴리실세스퀴옥산에서 선택적으로 분자량 조절이 가능한 장점이 있다.

[39] 이와 같이, 선택적 분자량 조절을 통해 스마트폰, 가전 제품 등에서 오염방지 또는 내지문 성능을 구현하는 방오 코팅액 등에 활용할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] (a) 용매와 실란의 가수분해를 위한 H_2O를 혼합한 함수 용액을 제조하는 단계;
(b) 상기 (a) 단계에서 제조한 혼합용액에 실란의 중합반응을 진행시키기 위한 촉매로써 약염기를 띄는 물질을 첨가하는 단계; 및
(c) 상기 (b) 단계에서 합성한 혼합용액에 폴리실세스퀴옥산의 전구물질인 [3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane 실란을 첨가하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산 제조방법.

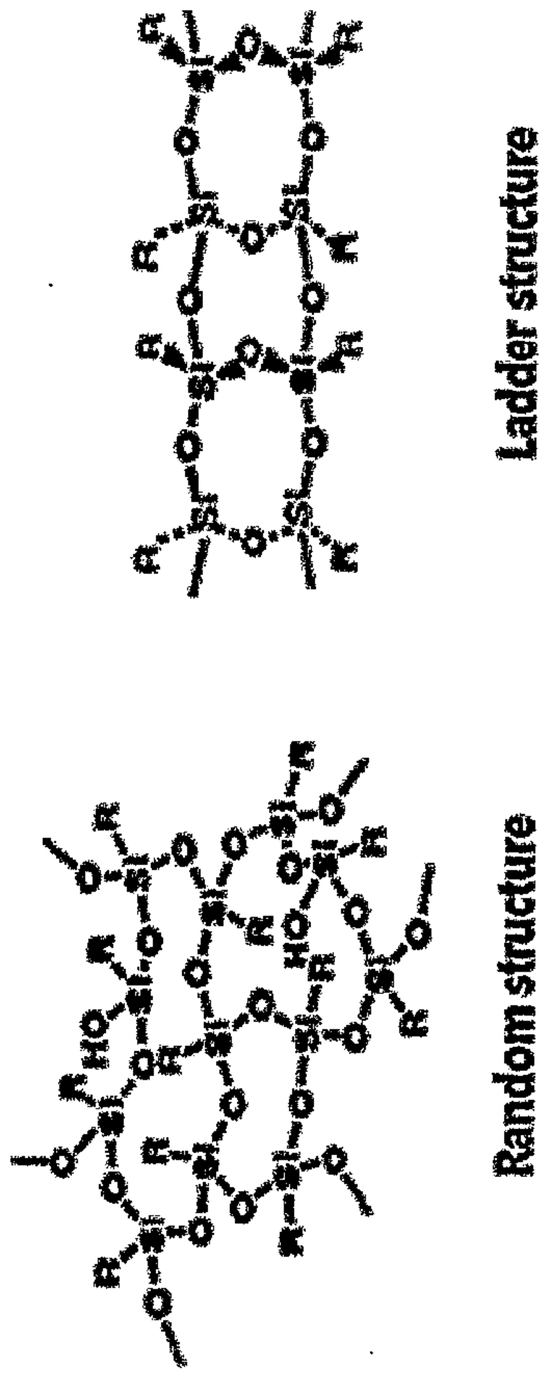
[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 상기 용매로는 THF, Methanol, MEK 상기 용매 중 어느 하나 또는 이들의 조합으로 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계에서, 상기 촉매로는 K_2CO_3 또는 1M NaOH 용액을 사용하여 pH를 7~8 사이로 조절하는 것을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산 제조방법.

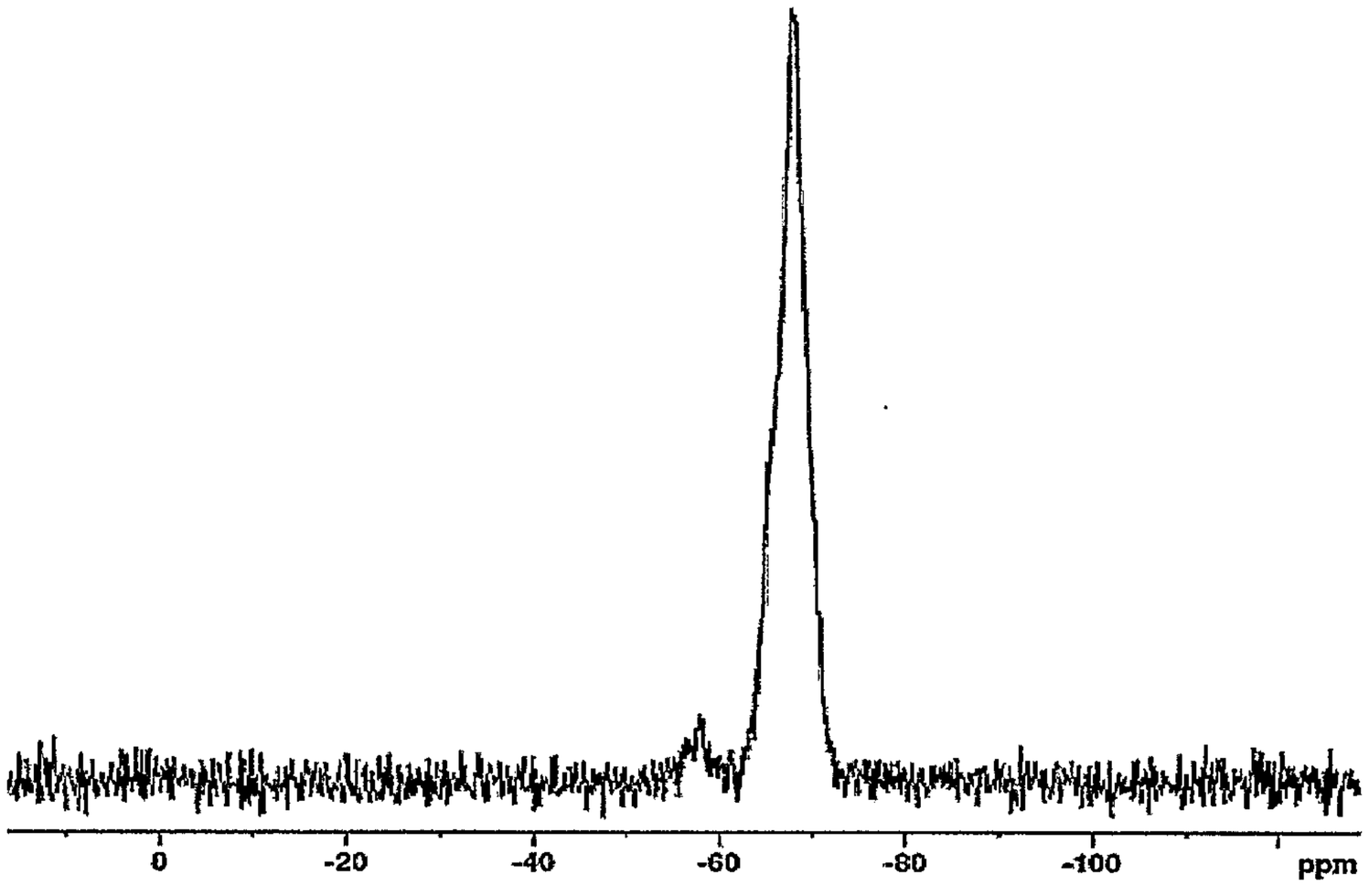
[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 (c) 단계에서, 상기 전구물질의 농도는 부피비로 용매 : 실란 = 1 : 0.6 ~ 1.3 범위 내의 비율과, 무게비로 촉매 : 실란 = 1 : 20 ~ 72 범위 내로 정하여 합성하는 것을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산 제조방법.

[청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 (c) 단계에서, 교반 시간은 36시간 이상 120시간 이하 범위에서 조절하여 합성을 진행하는 것을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산 제조방법.

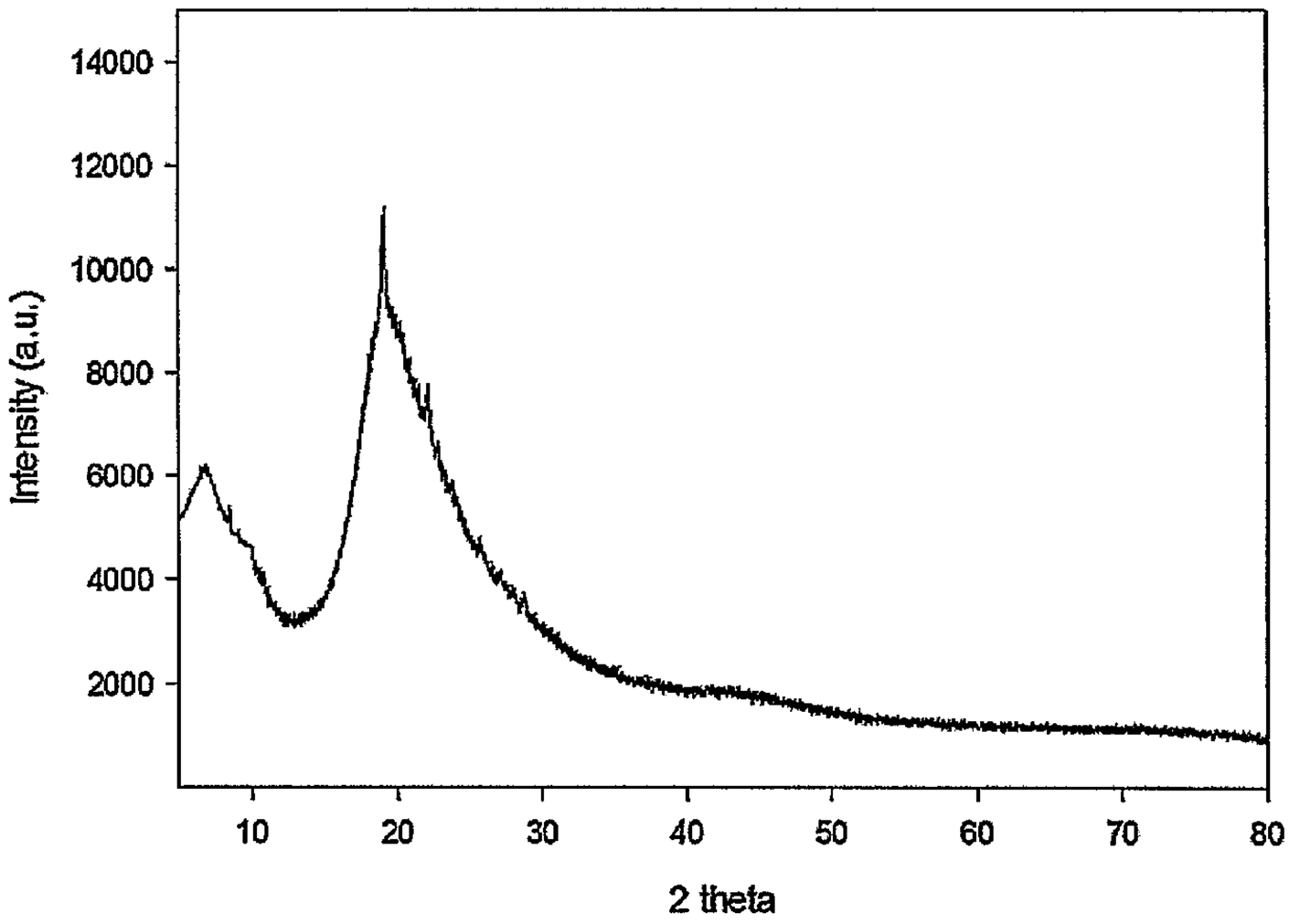
[도1]


Ladder structure
Random structure
Cage structure

[도2]


0
-20
-40
-60
-80
-100
ppm

[도3]


14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2 theta

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/019133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 77/06(2006.01)i; **C08G 77/08**(2006.01)i; **C08G 77/18**(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)

C08G 77/06(2006.01); C08F 220/14(2006.01); C08F 283/12(2006.01); C08G 77/08(2006.01); C08G 77/32(2006.01); H01M 10/0565(2010.01)

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: 폴리실세스퀴옥산(Polysilsesquioxane), 3-메타크리로일옥시프로필트리메톡시실란(3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane), 용매(solvent), 촉매(catalyst)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0017133 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 28 February 2012 (2012-02-28) See claims 1-9; paragraphs [0049]-[0068]; and figure 2(a).	1-5
X	KR 10-2014-0126983 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 03 November 2014 (2014-11-03) See paragraphs [0055]-[0061].	1-4
A	KR 10-2014-0076713 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 23 June 2014 (2014-06-23) See entire document.	1-5
A	KR 10-1517856 B1 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 06 May 2015 (2015-05-06) See entire document.	1-5

☑ 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	Date of mailing of the international search report
31 March 2021	**01 April 2021**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/019133

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103626933 A (HANGZHOU NORMAL UNIVERSITY) 12 March 2014 (2014-03-12) See entire document.	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/019133

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2012-0017133 A	28 February 2012	KR 10-1458097 B1	05 November 2014
		US 2013-0144025 A1	06 June 2013
		US 8927673 B2	06 January 2015
		WO 2012-023652 A1	23 February 2012
KR 10-2014-0126983 A	03 November 2014	KR 10-1249798 B1	03 April 2013
KR 10-2014-0076713 A	23 June 2014	JP 2015-503020 A	29 January 2015
		JP 5905125 B2	20 April 2016
		KR 10-1501015 B1	10 March 2015
		US 2016-0096930 A1	07 April 2016
		US 9534087 B2	03 January 2017
		WO 2014-092254 A1	19 June 2014
KR 10-1517856 B1	06 May 2015	None	
CN 103626933 A	12 March 2014	CN 103626933 B	18 November 2015

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호

PCT/KR2020/019133

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 77/06(2006.01)i; **C08G 77/08**(2006.01)i; **C08G 77/18**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 77/06(2006.01); C08F 220/14(2006.01); C08F 283/12(2006.01); C08G 77/08(2006.01); C08G 77/32(2006.01); H01M 10/0565(2010.01)

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: 폴리실세스퀴옥산(Polysilsesquioxane), 3-메타크리로일옥시프로필트리메톡시실란(3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane), 용매(solvent), 촉매(catalyst)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0017133 A (한국과학기술연구원) 2012.02.28 청구항 1-9; 단락 [0049]-[0068]; 도면 2(a)	1-5
X	KR 10-2014-0126983 A (한국과학기술연구원) 2014.11.03 단락 [0055]-[0061	1-4
A	KR 10-2014-0076713 A (한국생산기술연구원) 2014.06.23 전문	1-5
A	KR 10-1517856 B1 (한국생산기술연구원) 2015.05.06 전문	1-5
A	CN 103626933 A (HANGZHOU NORMAL UNIVERSITY) 2014.03.12 전문	1-5

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2021년03월31일(31.03.2021)	**2021년04월01일(01.04.2021)**
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 **대한민국 특허청** **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)** 팩스 번호 **+82-42-481-8578**	심사관 **정다원** 전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/019133

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0017133 A	2012/02/28	KR 10-1458097 B1	2014/11/05
		US 2013-0144025 A1	2013/06/06
		US 8927673 B2	2015/01/06
		WO 2012-023652 A1	2012/02/23
KR 10-2014-0126983 A	2014/11/03	KR 10-1249798 B1	2013/04/03
KR 10-2014-0076713 A	2014/06/23	JP 2015-503020 A	2015/01/29
		JP 5905125 B2	2016/04/20
		KR 10-1501015 B1	2015/03/10
		US 2016-0096930 A1	2016/04/07
		US 9534087 B2	2017/01/03
		WO 2014-092254 A1	2014/06/19
KR 10-1517856 B1	2015/05/06	없음	
CN 103626933 A	2014/03/12	CN 103626933 B	2015/11/18