

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2017년 7월 13일 (13.07.2017)



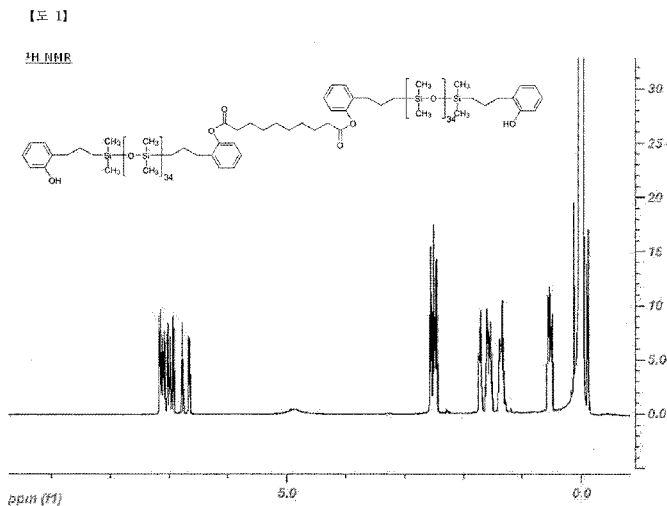
(10) 국제공개번호  
WO 2017/119657 A1

- (51) 국제특허분류: C08G 77/04 (2006.01) C08G 64/18 (2006.01)  
C08G 77/448 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/015339
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 27일 (27.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0002245 2016년 1월 7일 (07.01.2016) KR  
10-2016-0179495 2016년 12월 26일 (26.12.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박정준 (PARK, Jung Jun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황영영 (HWANG, Young Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 반형민 (BAHN, Hyong Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이기재 (LEE, Ki Jae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 홍무호 (HONG, Moo Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NOVEL POLYORGANOSILOXANE AND COPOLYCARBONATE PREPARED USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 신규한 폴리오르가노실록산, 및 이를 사용하여 제조되는 코폴리카보네이트



(57) Abstract: The present invention relates to novel polyorganosiloxane capable of producing copolycarbonates with improved hardness and copolycarbonate prepared using the same. The novel polyorganosiloxane according to the present invention may be used as a monomer of copolycarbonate and can improve the hardness while maintaining inherent physical properties of the copolycarbonate due to a structure derived from an alkylene or isosorbide structure included in the structure thereof.

(57) 요약서: 본 발명은 경도가 향상된 코폴리카보네이트를 제조할 수 있는, 신규한 폴리오르가노실록산 및 이를 사용하여 제조되는 코폴리카보네이트에 관한 것으로, 본 발명에 따른 신규한 폴리오르가노실록산은 코폴리카보네이트의 단량체로 사용될 수 있으며, 이의 구조 내에 포함된 알킬렌 또는 이소소르비드 유래 구조에 의하여 코폴리카보네이트의 고유의 물성은 유지하면서 동시에 경도를 향상시킬 수 있다는 특징이 있다.

WO 2017/119657 A1



(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 제 21 조(3))

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

신규한 폴리오르가노실록산, 및 이를 사용하여 제조되는  
코폴리카보네이트

## 5 【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2016년 1월 7일자 한국 특허 출원 제10-2016-0002245호,  
및 2016년 12월 26일자 한국 특허 출원 제10-2016-0179495호에 기초한  
우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든  
10 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 경도 및 내화학성이 향상된 코폴리카보네이트를 제조할 수  
있는, 신규한 폴리오르가노실록산 및 이를 사용하여 제조되는  
코폴리카보네이트에 관한 것이다.

## 15 【배경기술】

폴리오르가노실록산은 실리콘(silicone)의 일종으로 유기기(organic  
groups)로 치환된 실록산 결합을 주축으로 하는 중합체를 의미하는데,  
일례로 비스페놀 A와 같은 방향족 디올과 포스젠과 같은 카보네이트  
전구체가 축중합하여 제조되고, 무색무취이며 산화가 느리고 상온에서도  
20 안정적인 저자극성의 절연체로, 전기, 전자, 자동차, 기계, 의료, 화장품,  
윤활제, 접착제, 가스켓, 성형인공보조물 등에 사용되며, 종래기술로  
대한민국특허 공개번호 제10-2002-0016922호(2002.03.06. 공개)는 히드로젤  
콘택트 렌즈 재료로 유용한 트리메틸실릴로 말단 차단된  
폴리오르가노실록산을 개시하고 있다.

25

또한 우수한 충격강도, 수치안정성, 내열성 및 투명성 등을 가지며,  
전기전자 제품의 외장재, 자동차 부품, 건축 소재, 광학 부품 등 광범위한  
분야에 적용된다. 이러한 코폴리카보네이트 수지는 최근 보다 다양한  
분야에 적용하기 위해 2종 이상의 서로 다른 구조의 방향족 디올을  
30 공중합하여 구조가 다른 단위체를 폴리카보네이트의 주쇄에 도입하여

원하는 물성을 얻고자 하는 연구가 많이 시도되고 있다.

5 특별히 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조를 도입시키는 연구도 진행되고는 있으나, 대부분의 기술들이 생산단가가 높고, 내화학성이나 충격강도, 특히 저온충격강도가 증가하면 반대로 투명성 등이 저하되며, 투명성이 향상되면 내화학성이나 충격강도 등이 저하되는 문제가 있다.

10 구체적으로, 저온 충격성을 향상시키도록 미국특허 등록번호 제5,932,677호에서는 Eugenol-폴리디메틸실록산을 사용하였고, 일본특허 등록번호 제3,195,848호에서는 Allylphenol-폴리디메틸실록산을 제안하고 있다.

15 그러나, 코폴리카보네이트의 응용 분야가 확대됨에 따라 요구되는 코폴리카보네이트의 경도가 점차 높아지고 있으며, 이에 따라 코폴리카보네이트의 고유의 물성은 유지하면서 경도를 높일 수 있는 신규한 구조의 코폴리카보네이트의 개발이 요구되고 있다.

20 이에 본 발명자들은 경도 및 내화학성이 향상된 코폴리카보네이트를 예의 연구한 결과, 후술할 바와 같이 코폴리카보네이트의 단량체로 사용되는 폴리오르가노실록산 구조 내에 알킬렌 또는 이소소르비드를 포함함으로써, 코폴리카보네이트의 고유의 물성은 유지하면서 동시에 경도 및 내화학성을 향상시킬 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

#### 【발명의 내용】

#### 25 【해결하려는 과제】

본 발명은 경도 및 내화학성이 향상된 코폴리카보네이트를 제조할 수 있는, 신규한 폴리오르가노실록산 및 이의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

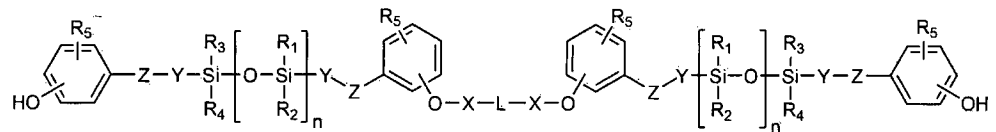
30 또한, 본 발명은 상기 폴리오르가노실록산을 사용하여 제조되는 코폴리카보네이트 및 이의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트로 제조되는 성형품 및 이의 제조 방법을 제조하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는  
5 폴리오르가노실록산을 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

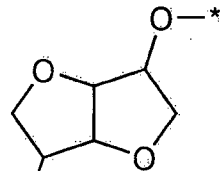
R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐,  
10 옥시라닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴로 치환된 C<sub>1-15</sub> 알킬;  
할로겐; C<sub>1-10</sub> 알콕시; 알릴; C<sub>1-10</sub> 할로알킬; 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-6</sub> 알킬, 할로겐, 히드록시, C<sub>1-6</sub>  
알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

X는 각각 독립적으로 -CO-, 또는 -CO-(C<sub>6-10</sub> 아틸렌)-CO-이고,

15 Y는 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이고,

Z는 각각 독립적으로 결합, 또는 -COO-이고,



L은 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, 또는 \*—O 이고,

n은 각각 독립적으로 1 내지 99의 정수이다.

20 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산은, 후술할 바와 같이  
코폴리카보네이트의 모노머로 사용되는 것으로, 상기 구조 내에 포함되어  
있는 알킬렌 또는 이소소르비드 유래의 구조(L)에 의하여  
코폴리카보네이트의 연성(ductility)은 유지하면서 동시에 경도 및  
내화화성을 향상시킬 수 있다는 특징이 있다.

25

바람직하게는 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸,

프로필, 3-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-(옥시라닐메톡시)프로필, 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 알릴, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸이다. 또한 바람직하게는, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬이고, 보다 바람직하게는 C<sub>1-6</sub> 알킬이고, 보다 바람직하게는 C<sub>1-3</sub> 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

또한 바람직하게는, R<sub>5</sub>는 수소 또는 C<sub>1-4</sub> 알콕시이고, 보다 바람직하게는 수소 또는 메톡시이다.

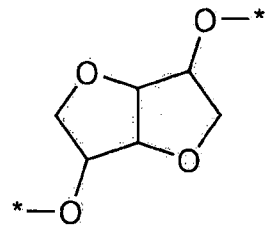
10

또한 바람직하게는, X는 -CO-, 또는 -CO-(페닐렌)-CO-이다.

또한 바람직하게는, Y는 C<sub>1-5</sub> 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 펜틸렌, 이소펜틸렌 또는 네오펜틸렌이다.

15

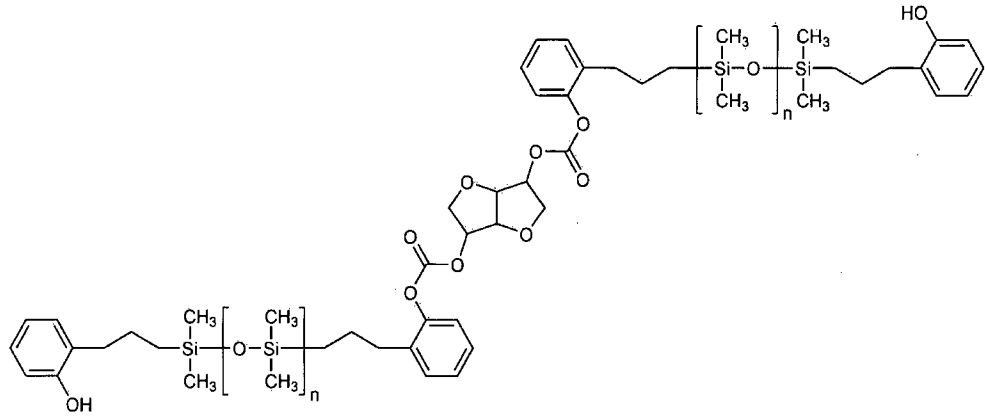
또한, Z가 -COO-인 경우, Z의 카보닐이 벤젠 고리에 결합하는 것이 바람직하다.



20 또한 바람직하게는, L은 C<sub>5-9</sub> 직쇄 알킬렌, 또는 이다. 보다 바람직하게는, L은 C<sub>8</sub> 직쇄 알킬렌이다.

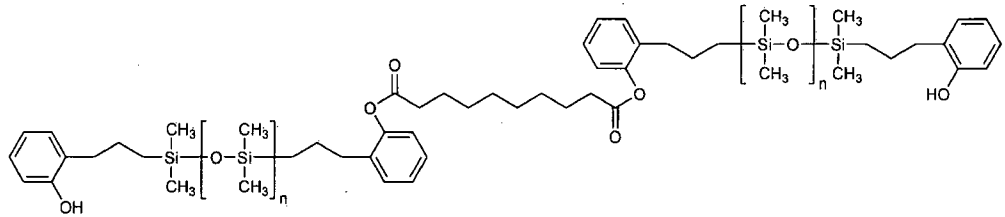
또한 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산은 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표시된다:

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서, n은 앞서 정의한 바와 같다.

[화학식 1-2]



5

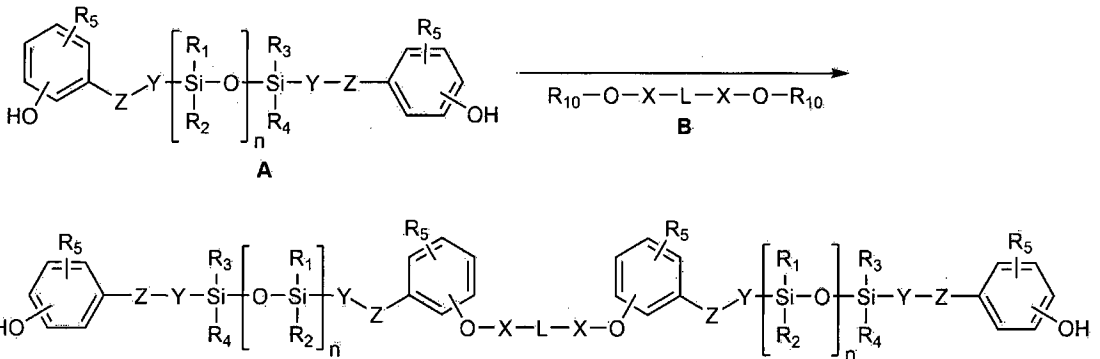
상기 화학식 1-2에서, n은 앞서 정의한 바와 같다.

또한, 바람직하게는 상기 폴리오르가노실록산의 중량 평균 분자량은 700 내지 8000이며, 보다 바람직하게는 1500 내지 3500이다. 또한 바람직하게는, n는 1 내지 99이고, 보다 바람직하게는 20 내지 50이다.

10

또한, 본 발명은 하기 반응식 1과 같이 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산의 제조 방법을 제공한다.

[반응식 1]



15

1

상기 반응식 1에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub>, X, Y, Z, L 및 n은 앞서 화학식

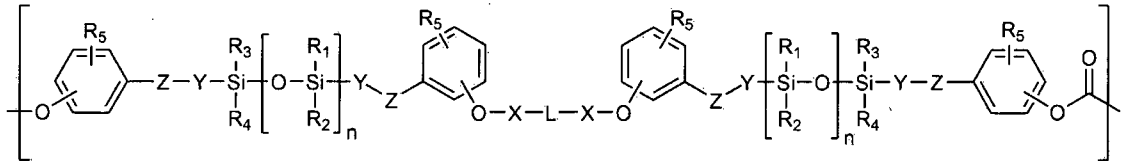
5

1에서 정의한 바와 같고, R<sub>10</sub>은 하이드록시 또는 할로겐, 바람직하게는 하이드록시 또는 클로로이다.

상기 반응은, 화학식 A로 표시되는 화합물을 화학식 B로 표시되는 화합물을 반응시켜, 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계이다. 상기 화학식 A로 표시되는 화합물과 상기 화학식 B로 표시되는 화합물의 몰비는 2:1 내지 3:1인 것이 바람직하다.

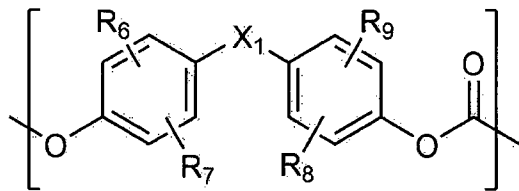
또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하는 중량 평균 분자량 1,000 내지 100,000 g/mol의 코폴리카보네이트를 제공한다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub>, X, Y, Z, L 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R<sub>6</sub> 내지 R<sub>9</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 할로겐이고,

X<sub>1</sub>는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, 비치환되거나 또는 C<sub>1-10</sub> 알킬로 치환된 C<sub>3-15</sub> 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

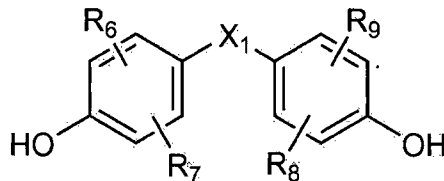
바람직하게는, R<sub>6</sub> 내지 R<sub>9</sub>는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다.

또한 바람직하게는, X<sub>1</sub>는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이며, 보다 바람직하게는 메틸렌, 에탄-1,1-디일, 프로판-2,2-디일, 부탄-2,2-디일, 1-페닐에탄-1,1-디일, 또는 디페닐메틸렌이다. 또한 바람직하게는, X<sub>1</sub>는 사이클로헥산-1,1-디일, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

상기 코폴리카보네이트는, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체를 중합하여 제조되는 것으로, 앞서 설명한 바와 같이 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산 내의 알킬렌 또는 이소소르비드 유래의 구조에 의하여 코폴리카보네이트의 연성(ductility)은 유지하면서 동시에 경도 및 내화학성을 향상시킬 수 있다는 특징이 있다.

상기 방향족 디올 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물로서, 상기 화학식 3에 대응된다.

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, X<sub>1</sub> 및 R<sub>6</sub> 내지 R<sub>9</sub>는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같다.

상기 방향족 디올 화합물의 구체적인 예로, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산 (비스페놀 Z), 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-

비스(4-히드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판 또는 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄을 들 수 있다. 바람직하게는, 상기 방향족 디올 화합물은 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)이다.

5

상기 카보네이트 전구체는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 연결하는 역할을 하는 것으로, 이의 구체적인 예로 포스젠, 트리포스젠, 디포스젠, 브로모포스젠, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, m-크레실 카보네이트, 디나프틸카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트 또는 비스할로포르메이트를 들 수 있다. 바람직하게는, 상기 카보네이트 전구체는 포스젠이다.

15 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체를 중합하는 단계를 포함하는, 상기 코폴리카보네이트의 제조 방법을 제공한다.

20 바람직하게는, 상기 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체는 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산 100 중량부 대비 각각 0.1 내지 20 중량부, 보다 바람직하게는 각각 0.1 내지 10 중량부로 사용할 수 있다.

25 상기 중합은 계면 중합으로 수행하는 것이 바람직하며, 계면 중합시 상압과 낮은 온도에서 중합 반응이 가능하며 분자량 조절이 용이하다.

상기 중합 온도는 0°C 내지 40°C, 반응 시간은 10분 내지 5시간이 바람직하다. 또한, 반응 중 pH는 9 이상 또는 11 이상으로 유지하는 것이 바람직하다.

30

상기 중합에 사용할 수 있는 용매로는, 당업계에서 코폴리카보네이트의 중합에 사용되는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 일례로 메틸렌클로라이드, 클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소를 사용할 수 있다.

5

또한, 상기 중합은 산결합제의 존재 하에 수행하는 것이 바람직하며, 상기 산결합제로 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속 수산화물 또는 피리딘 등의 아민 화합물을 사용할 수 있다.

- 10 또한, 상기 중합시 코폴리카보네이트의 분자량 조절을 위하여, 분자량 조절제의 존재 하에 중합하는 것이 바람직하다. 상기 분자량 조절제로 C<sub>1-20</sub> 알킬페놀을 사용할 수 있으며, 이의 구체적인 예로 p-tert-부틸페놀, p-쿠밀페놀, 데실페놀, 도데실페놀, 테트라데실페놀, 헥사데실페놀, 옥타데실페놀, 에이코실페놀, 도코실페놀 또는
- 15 트리아콘틸페놀을 들 수 있다. 상기 분자량 조절제는, 중합 개시 전, 중합 개시 중 또는 중합 개시 후에 투입될 수 있다. 상기 분자량 조절제는 일례로 방향족 디올 화합물 100 중량부를 기준으로 0.01 중량부 이상, 0.1 중량부 이상, 또는 1 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 6 중량부 이하, 또는 5 중량부 이하로 포함되고, 이 범위 내에서 원하는 분자량을 얻을 수
- 20 있다.

- 또한, 상기 중합 반응의 촉진을 위하여, 트리에틸아민, 테트라-n-부틸암모늄브로마이드, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드 등의 3차 아민 화합물, 4차 암모늄 화합물, 4차 포스포늄 화합물 등과 같은 반응 촉진제를
- 25 추가로 사용할 수 있다.

- 또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트로 제조되는 성형품을 제공한다. 앞서 설명한 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산 내 알킬렌 또는 이소소르비드 유래의 구조에 의하여
- 30 코폴리카보네이트의 연성(ductility)은 유지하면서 동시에 경도 및

내화학성이 증가되어, 기존에 사용되던 코폴리카보네이트로 제조되는 성형품에 비하여 응용 분야가 넓다.

상기 성형품은 본 발명에 따른 코폴리카보네이트 외에, 필요에 따라 산화방지제, 가소제, 대전방지제, 핵제, 난연제, 활제, 충격보강제, 형광증백제, 자외선흡수제, 안료 및 염료로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

상기 성형품의 제조 방법의 일례로, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트와 기타 첨가제를 믹서를 이용하여 잘 혼합한 후에, 압출기로 압출 성형하여 펠릿으로 제조하고, 상기 펠릿을 건조시킨 다음 사출 성형기로 사출하는 단계를 포함할 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 신규한 폴리오르가노실록산은 코폴리카보네이트의 단량체로 사용될 수 있으며, 이의 구조 내에 포함된 알킬렌 또는 이소소르비드 유래 구조에 의하여, 코폴리카보네이트의 고유의 물성은 유지하면서 동시에 경도 및 내화학성을 향상시킬 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

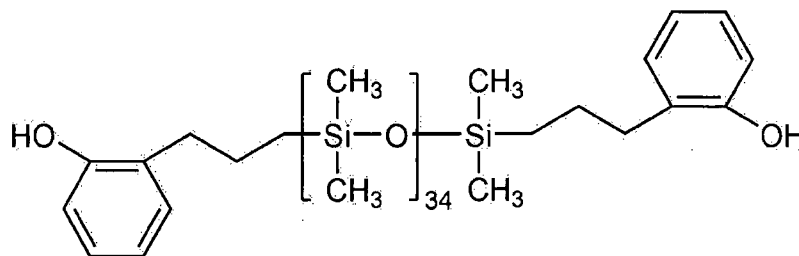
도 1은, 본 발명의 일실시예에 따른 폴리오르가노실록산의 NMR 데이터를 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

25

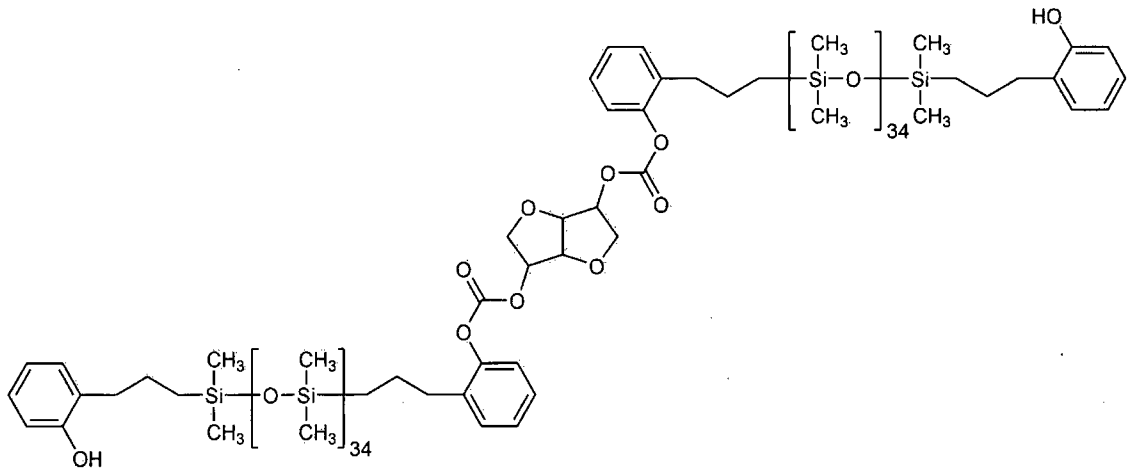
제조예 1: AP-PDMS의 제조



옥타메틸시클로테트라실록산 47.60 g(160 mmol), 테트라메틸디실록산 2.40 g(17.8 mmol)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 옥타메틸시클로테트라실록산 100 중량부 대비 산성백토(DC-A3) 1 중량부와 함께 3L 플라스크에 넣고 60°C로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 5 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트를 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산의 반복단위(n)는 <sup>1</sup>H NMR로 확인한 결과 34이었다.

상기 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 2-알릴페놀 4.81 g(35.9 mmol)과 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g(50 ppm)을 투입하여 90°C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 미반응 실록산은 120°C, 1 torr의 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 수득한 말단 변성 폴리오르가노실록산을 AP-PDMS(n=34)로 명명하였다. AP-PDMS는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 <sup>1</sup>H 15 NMR을 통해 반복단위(n)는 34임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

제조예 2: 화학식 1-1로 표시되는 화합물의 제조

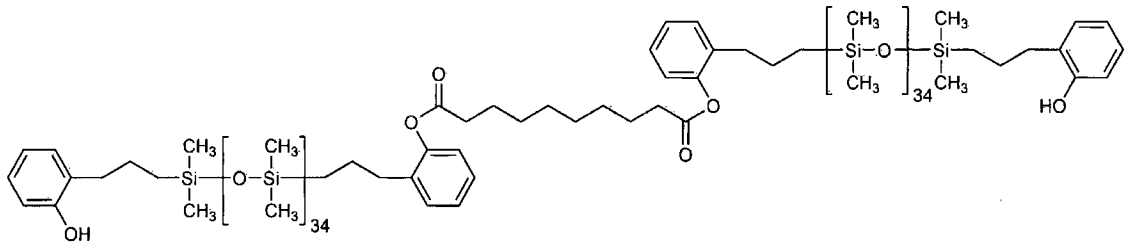


20 환류가 가능한 1000 mL의 둥근 플라스크 반응기에 Isosorbide(이하, ISB) 50 g을 넣고, 메틸렌 클로라이드 400 mL를 넣은 후, 질소 분위기 하에 교반하였다. 이후, 트리에틸아민 80 g을 넣었다. 이어 트리페닐포스젠 65 g을 넣고 상온에서 10분 내지 3시간 동안 반응시켰다. Filter를 이용하여

salt가 된 트리에틸아민을 제거하고, 이어 앞서 제조예 1에서 제조한 AP-PDMS 100 g을 넣어 반응시켰다. Sodium bicarbonate로 workup하고, 증류수로 세척한 후 pH를 중성으로 맞추고 감압하에 하룻밤 동안 두어 화학식 1-1로 표시되는 화합물을 제조하였다.

5

제조예 3: 화학식 1-2로 표시되는 화합물의 제조



500 mL 둥근 플라스크 반응기에 클로로포름 200 mL를 넣고, 앞서 제조예 1에서 제조한 AP-PDMS 10 g을 넣었다. 이어, 세바코일 클로라이드(sebacoyl chloride) 0.4 g을 적가하고 2시간 동안 환류시키면서 반응시켰다. 반응 종결 후 세척하여 중화시켜 화학식 1-2로 표시되는 화합물을 제조하였다. 상기 제조한 화합물의 NMR 데이터를 도 1에 나타내었다.

15 실시예 1

중합 반응기에 물 1784 g, NaOH 385 g 및 BPA(bisphenol A) 232 g을 넣고, N<sub>2</sub> 분위기 하에 혼합하여 녹였다. 여기에 PTBP(para-tert butylphenol) 4.3 g과 제조예 3에서 제조한 화학식 1-2로 표시되는 화합물 6.57 g을 MC(methylene chloride)로 용해하여 넣어주었다. 그 다음 TPG(triphosgene) 20 128 g을 MC에 녹여 pH를 11 이상으로 유지시켜 주면서 1시간 동안 투입하여 반응시킨 다음 10분 뒤에 TEA(triethylamine) 46 g을 넣어 커플링(coupling) 반응을 시켰다. 총 반응시간 1시간 20분이 지난 다음 pH를 4로 낮추어 TEA를 제거하였고, 증류수로 3회 세척하여 생성된 중합체의 pH를 6~7 중성으로 맞추었다. 이렇게 얻은 중합체를 메탄올과 헥산 혼합용액에서 25 재침전시켜 수득한 다음, 이를 120°C에서 건조하여 최종 코폴리카보네이트를 얻었다.

**실시예 2**

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 3에서 제조한 화학식 1-2로 표시되는 화합물 13.14 g을 사용하여, 코폴리카보네이트를 제조하였다.

5

**실시예 3**

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 3에서 제조한 화학식 1-2로 표시되는 화합물 3.94 g을 사용하여, 코폴리카보네이트를 제조하였다.

10

**실시예 4**

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 3에서 제조한 화학식 1-2로 표시되는 화합물 1.31 g을 사용하여, 코폴리카보네이트를 제조하였다.

15

**실시예 5**

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 2에서 제조한 화학식 1-1로 표시되는 화합물 6.57 g을 사용하여, 코폴리카보네이트를 제조하였다.

20

**비교예**

중합 반응기에 물 1784 g, NaOH 385 g 및 BPA(bisphenol A) 232 g을 넣고, N<sub>2</sub> 분위기 하에 혼합하여 녹였다. 여기에 PTBP(para-tert butylphenol) 4.3 g을 MC(methylene chloride)로 용해하여 넣어주었다. 그 다음  
 25 TPG(triphosgene) 128 g을 MC에 녹여 pH를 11 이상으로 유지시켜 주면서 1시간 동안 투입하여 반응시킨 다음 10분 뒤에 TEA(triethylamine) 46 g을 넣어 커플링(coupling) 반응을 시켰다. 총 반응시간 1시간 20분이 지난 다음 pH를 4로 낮추어 TEA를 제거하였고, 증류수로 3회 세척하여 생성된 중합체의 pH를 6~7 중성으로 맞추었다. 이렇게 얻은 중합체를 메탄올과  
 30 hexan 혼합용액에서 재침전시켜 수득한 다음, 이를 120℃에서 건조하여 최종

코폴리카보네이트를 얻었다.

### 실험예

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각각의 코폴리카보네이트에  
5 대하여, 중량 평균 분자량을 Agilent 1200 series를 이용하여 PC  
스탠다드(Standard)를 이용한 GPC로 측정하였다.

또한, 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각각의 코폴리카보네이트 1  
중량부에 대하여, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 0.050 중량부,  
10 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트를 0.010  
중량부, 펜타에리스리톨테트라스테아레이트를 0.030 중량부 첨가하여, 벤트  
부착  $\Phi 30\text{mm}$  이축압출기를 사용하여, 펠릿화한 후, JSW(주) N-20C  
사출성형기를 사용하여 실린더 온도 300°C, 금형 온도 90°C로 사출성형하여  
시편을 제조하였다. 이를 이용하여 하기와 같이 물성을 측정하였다.

15

1) 연필 경도: 압출한 펠릿을 heating press를 이용하여 10×10의  
시편을 만든 후 연필 경도계(500 g)로 시편을 그어 육안으로 확인하였다.

2) 유리전이온도(Tg): 시차주사열량계를 이용하여 승온속도를  
10°C/min으로 하여 20°C에서 200°C까지 승온시키고, 20°C까지 급냉한 후,  
20 다시 200°C까지 승온시켜 측정하였다.

3) 내화학성: 소형 jig에 Izod 충격시편을 고정시키고(strain 48.5R)  
시편 위에 형깊(가로 × 세로 = 1 cm × 0.5 cm)을 놓고 내화학 용매인  
Nivea sunspay 0.5 mL를 떨어뜨렸다. 이후 Izod 시편에 crack이 진행되어  
부러질 때까지의 시간을 측정하여, 내화학성을 평가하였다.

25

상기 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

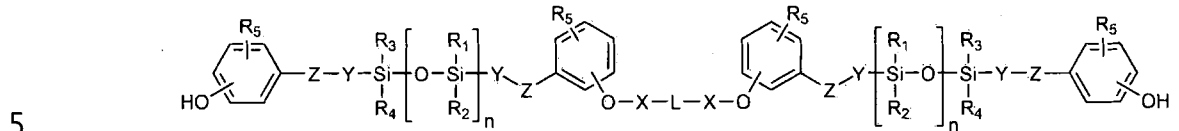
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예
중량평균분 자량 (g/mol)	31,500	31,500	31,500	31,500	31,500	31,500
연필경도	148.6	HB	2B	2B	B	2B
유리전이온 도(Tg, °C)	148.6	147.8	151.2	151.8	150.2	152.1
내화학적 성(sec)	1500	2500	1200	980	1400	600

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

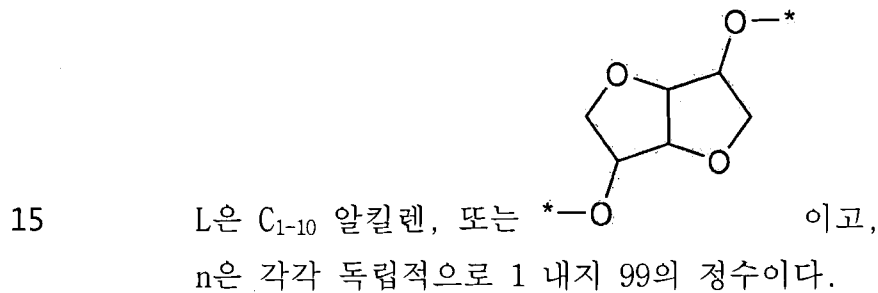
R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴로 치환된 C<sub>1-15</sub> 알킬; 할로젠; C<sub>1-10</sub> 알콕시; 알릴; C<sub>1-10</sub> 할로알킬; 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

10 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-6</sub> 알킬, 할로젠, 히드록시, C<sub>1-6</sub> 알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

X는 각각 독립적으로 -CO-, 또는 -CO-(C<sub>6-10</sub> 아릴렌)-CO-이고,

Y는 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이고,

Z는 각각 독립적으로 결합, 또는 -COO-이고,



【청구항 2】

제1항에 있어서,

20 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 3-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-(옥시라닐메톡시)프로필, 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 알릴, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸인 것을 특징으로 하는,

25 폴리오르가노실록산.

【청구항 3】

제1항에 있어서,  
 $R_5$ 는 수소, 또는  $C_{1-4}$  알콕시인 것을 특징으로 하는,  
 폴리오르가노실록산.

5

【청구항 4】

제1항에 있어서,  
 $X$ 는  $-CO-$ , 또는  $-CO-(\text{페닐렌})-CO-$ 인 것을 특징으로 하는,  
 폴리오르가노실록산.

10

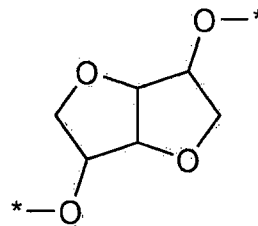
【청구항 5】

제1항에 있어서,  
 $Y$ 는  $C_{1-5}$  알킬렌인 것을 특징으로 하는,  
 폴리오르가노실록산.

15

【청구항 6】

제1항에 있어서,



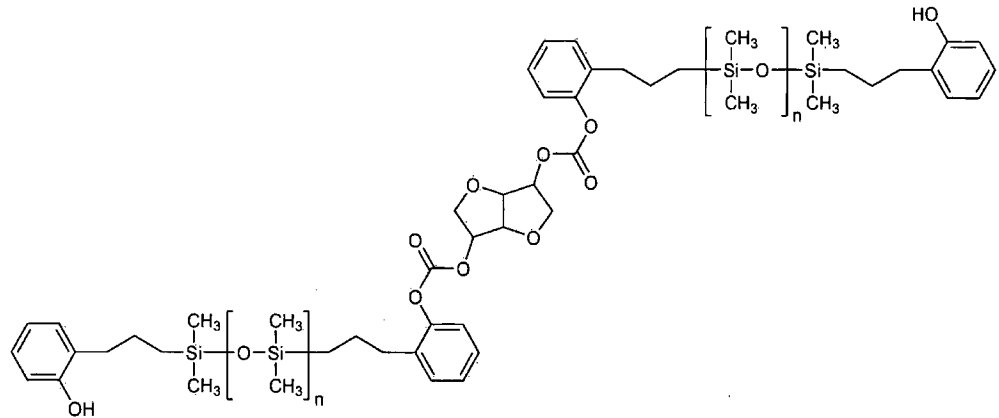
$L$ 은  $C_{5-9}$  직쇄 알킬렌, 또는  $*-O$  인,  
 폴리오르가노실록산.

20

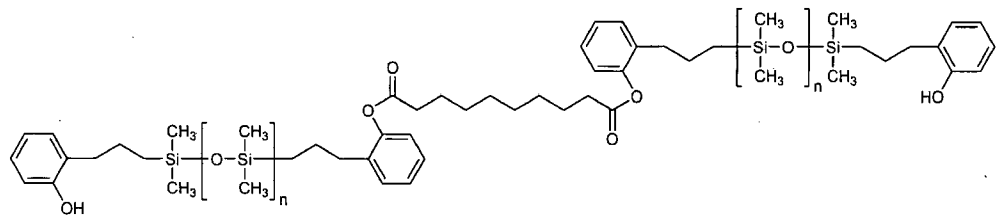
【청구항 7】

제1항에 있어서,  
 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산은 하기 화학식 1-1  
 또는 1-2로 표시되는,  
 폴리오르가노실록산:  
 [화학식 1-1]

25



상기 화학식 1-1에서, n은 청구항 1항에서 정의한 바와 같고,  
[화학식 1-2]



5 상기 화학식 1-2에서, n은 청구항 1항에서 정의한 바와 같다.

**【청구항 8】**

제1항에 있어서,

상기 폴리오르가노실록산의 중량 평균 분자량이 700 내지 8000인

10 것을 특징으로 하는,

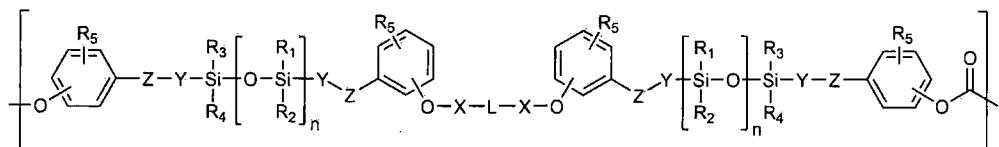
폴리오르가노실록산.

**【청구항 9】**

하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는

15 반복 단위를 포함하는 중량 평균 분자량 1,000 내지 100,000 g/mol의  
코폴리카보네이트:

[화학식 2]



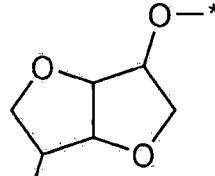
상기 화학식 2에서,

20 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐,

옥시라닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴로 치환된 C<sub>1-15</sub> 알킬; 할로젠; C<sub>1-10</sub> 알콕시; 알릴; C<sub>1-10</sub> 할로알킬; 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

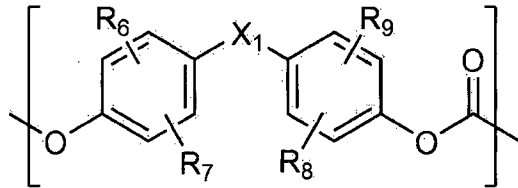
R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-6</sub> 알킬, 할로젠, 히드록시, C<sub>1-6</sub> 알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

- 5 X는 각각 독립적으로 -CO-, 또는 -CO-(C<sub>6-10</sub> 아릴렌)-CO-이고,
- Y는 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이고,
- Z는 각각 독립적으로 결합, 또는 -COO-이고,



L은 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, 또는 \*-O 이고,  
n은 각각 독립적으로 1 내지 99의 정수이고,

- 10 [화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R<sub>6</sub> 내지 R<sub>9</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 할로젠이고,

- 15 X<sub>1</sub>는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, 비치환되거나 또는 C<sub>1-10</sub> 알킬로 치환된 C<sub>3-15</sub> 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

**【청구항 10】**

제9항에 있어서,

- 20 X<sub>1</sub>는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, 사이클로hexan-1,1-디알, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

- 25 **【청구항 11】**

제9항에 있어서,

$R_6$  내지  $R_9$ 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모인  
것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

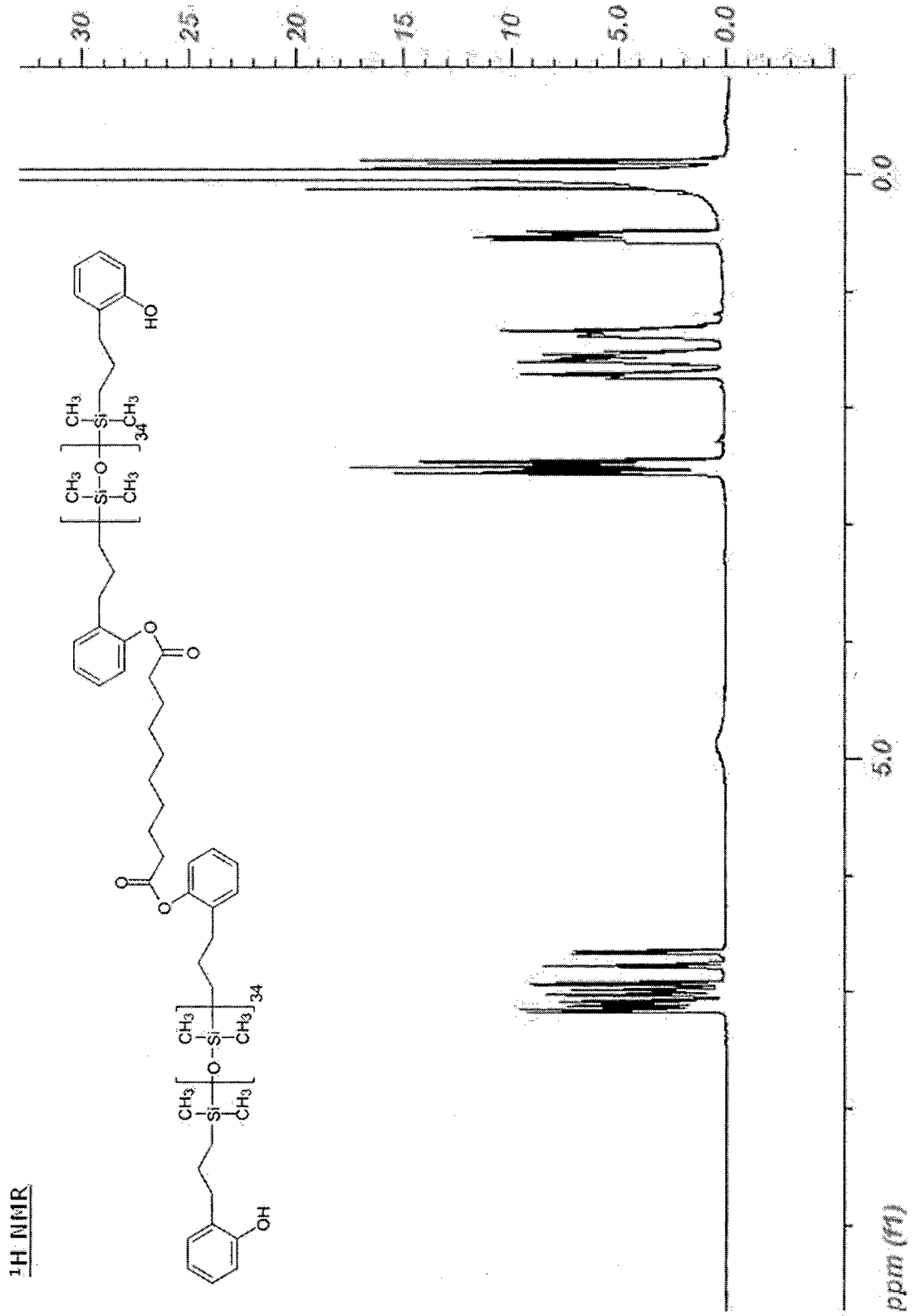
5

**【청구항 12】**

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항의 코폴리카보네이트로 제조되는,  
성형품.

【도면】

【도 1】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/015339

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 77/04(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i, C08G 64/18(2006.01)i, C08J 5/00(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)

C08G 77/04; C08G 77/448; C08G 64/00; C08L 83/10; C08G 64/30; C08G 77/445; C08G 64/18; C08G 64/08; C08J 5/00

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), STN (Registry, Caplus), Google &amp; Keywords: polycarbonate, polysiloxane, aromatic diol, carbonate precursor, weight-average molecular weight, hardness

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011-122767 A2 (SAMYANG CORPORATION) 06 October 2011 See paragraphs [4], [104]-[109]; claims 1, 3; and chemical formulas 1, 3.	1-8
Y		9-12
Y	KR 10-2007-0012499 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 25 January 2007 See abstract; claims 1-3; and chemical formulas 1-3.	9-12
X	WO 2013-066002 A1 (SAMYANG CORPORATION) 10 May 2013 See claims 1-5.	1-8
Y		9-12
A	KR 10-2015-0119823 A (LG CHEM. LTD.) 26 October 2015 See claim 3; and chemical formulas a, b.	1-12
A	KR 10-2014-0145160 A (EIJIN LIMITED) 22 December 2014 See claims 1, 2.	1-12

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 APRIL 2017 (05.04.2017)

Date of mailing of the international search report

05 APRIL 2017 (05.04.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2016/015339**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
WO 2011-122767 A2	06/10/2011	CN 102822241 A	12/12/2012		
		CN 102822241 B	08/10/2014		
		EP 2554571 A2	06/02/2013		
		EP 2554571 A4	30/10/2013		
		EP 2554571 B1	23/07/2014		
		ES 2513593 T3	27/10/2014		
		JP 2013-523938 A	17/06/2013		
		JP 5576552 B2	20/08/2014		
		KR 10-1289201 B1	29/07/2013		
		KR 10-2011-0108610 A	06/10/2011		
		US 2012-0309922 A1	06/12/2012		
		US 8802804 B2	12/08/2014		
		WO 2011-122767 A3	12/01/2012		
		KR 10-2007-0012499 A	25/01/2007	CN 100567365 C	09/12/2009
				CN 101624442 A	13/01/2010
CN 1957017 A	02/05/2007				
EP 1757634 A1	28/02/2007				
EP 1757634 B1	06/06/2012				
JP 2012-122078 A	28/06/2012				
JP 5009612 B2	22/08/2012				
JP 5584721 B2	03/09/2014				
KR 10-1206650 B1	29/11/2012				
KR 10-1318617 B1	15/10/2013				
KR 10-2012-0123143 A	07/11/2012				
TW 200604243 A	01/02/2006				
TW 201241043 A	16/10/2012				
TW 1378112 B	01/12/2012				
TW 1471356 B	01/02/2015				
US 2007-0241312 A1	18/10/2007				
US 7491346 B2	17/02/2009				
US E043604 E1	28/08/2012				
WO 2005-113638 A1	01/12/2005				
WO 2013-066002 A1	10/05/2013	CN 103958573 A	30/07/2014		
		CN 103958573 B	11/05/2016		
		EP 2773689 A1	10/09/2014		
		KR 10-1432677 B1	25/08/2014		
		KR 10-2013-0047612 A	08/05/2013		
		TW 201326265 A	01/07/2013		
		TW 1520988 B	11/02/2016		
		US 2014-0249280 A1	04/09/2014		
		US 9062164 B2	23/06/2015		
		KR 10-2015-0119823 A	26/10/2015	KR 10-1714739 B1	09/03/2017
KR 10-2014-0145160 A	22/12/2014	CN 104245790 A	24/12/2014		
		CN 104245790 B	23/03/2016		
		CN 105237755 A	13/01/2016		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2016/015339**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		EP 2840102 A1	25/02/2015
		EP 2840102 A4	20/05/2015
		EP 3018162 A1	11/05/2016
		JP 2015-221906 A	10/12/2015
		JP 2017-008328 A	12/01/2017
		JP 6022009 B2	09/11/2016
		TW 201402648 A	16/01/2014
		US 2015-0087804 A1	26/03/2015
		WO 2013-157661 A1	24/10/2013

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
C08G 77/04(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i, C08G 64/18(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i

**B. 조사된 분야**  
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
C08G 77/04; C08G 77/448; C08G 64/00; C08L 83/10; C08G 64/30; C08G 77/445; C08G 64/18; C08G 64/08; C08J 5/00

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), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 폴리카보네이트, 폴리실록산, 방향족 디올, 카보네이트 전구체, 중량평균분자량, 경도

**C. 관련 문헌**

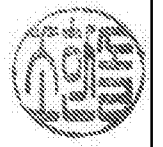
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2011-122767 A2 (주식회사 삼양사) 2011.10.06 단락 [4], [104]-[109]; 청구항 1, 3; 및 화학식 1, 3 참조.	1-8
Y		9-12
Y	KR 10-2007-0012499 A (이데미쓰 고산 가부시카가이샤) 2007.01.25 요약; 청구항 1-3; 및 화학식 1-3 참조.	9-12
X	WO 2013-066002 A1 (SAMYANG CORPORATION) 2013.05.10 청구항 1-5 참조.	1-8
Y		9-12
A	KR 10-2015-0119823 A (주식회사 엘지화학) 2015.10.26 청구항 3; 및 화학식 a, b 참조.	1-12
A	KR 10-2014-0145160 A (데이진 가부시카가이샤) 2014.12.22 청구항 1, 2 참조.	1-12

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  
 “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 2017년 04월 05일 (05.04.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 04월 05일 (05.04.2017)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2011-122767 A2	2011/10/06	CN 102822241 A	2012/12/12
		CN 102822241 B	2014/10/08
		EP 2554571 A2	2013/02/06
		EP 2554571 A4	2013/10/30
		EP 2554571 B1	2014/07/23
		ES 2513593 T3	2014/10/27
		JP 2013-523938 A	2013/06/17
		JP 5576552 B2	2014/08/20
		KR 10-1289201 B1	2013/07/29
		KR 10-2011-0108610 A	2011/10/06
		US 2012-0309922 A1	2012/12/06
		US 8802804 B2	2014/08/12
		WO 2011-122767 A3	2012/01/12
		KR 10-2007-0012499 A	2007/01/25
CN 101624442 A	2010/01/13		
CN 1957017 A	2007/05/02		
EP 1757634 A1	2007/02/28		
EP 1757634 B1	2012/06/06		
JP 2012-122078 A	2012/06/28		
JP 5009612 B2	2012/08/22		
JP 5584721 B2	2014/09/03		
KR 10-1206650 B1	2012/11/29		
KR 10-1318617 B1	2013/10/15		
KR 10-2012-0123143 A	2012/11/07		
TW 200604243 A	2006/02/01		
TW 201241043 A	2012/10/16		
TW I378112 B	2012/12/01		
TW I471356 B	2015/02/01		
US 2007-0241312 A1	2007/10/18		
US 7491346 B2	2009/02/17		
US E043604 E1	2012/08/28		
WO 2005-113638 A1	2005/12/01		
WO 2013-066002 A1	2013/05/10	CN 103958573 A	2014/07/30
		CN 103958573 B	2016/05/11
		EP 2773689 A1	2014/09/10
		KR 10-1432677 B1	2014/08/25
		KR 10-2013-0047612 A	2013/05/08
		TW 201326265 A	2013/07/01
		TW I520988 B	2016/02/11
		US 2014-0249280 A1	2014/09/04
US 9062164 B2	2015/06/23		
KR 10-2015-0119823 A	2015/10/26	KR 10-1714739 B1	2017/03/09
KR 10-2014-0145160 A	2014/12/22	CN 104245790 A	2014/12/24
		CN 104245790 B	2016/03/23
		CN 105237755 A	2016/01/13

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		EP 2840102 A1	2015/02/25
		EP 2840102 A4	2015/05/20
		EP 3018162 A1	2016/05/11
		JP 2015-221906 A	2015/12/10
		JP 2017-008328 A	2017/01/12
		JP 6022009 B2	2016/11/09
		TW 201402648 A	2014/01/16
		US 2015-0087804 A1	2015/03/26
		WO 2013-157661 A1	2013/10/24