

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020년 2월 20일 (20.02.2020) **WIPO | PCT**

WO 2020/036281 A1

- (51) 국제특허분류: *C08F 16/38* (2006.01) *C08F 6/00* (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
C08F 16/06 (2006.01) *B32B 17/10* (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01) 공개:
(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/002701 — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
(22) 국제출원일: 2019년 3월 8일 (08.03.2019)
(25) 출원언어: 한국어
(26) 공개언어: 한국어
(30) 우선권정보: 10-2018-0095766 2018년 8월 16일 (16.08.2018) KR
(71) 출원인: 에스케이씨 주식회사 (SKC CO., LTD.) [KR/KR]; 16336 경기도 수원시 장안구 장안로309번길 84, Gyeonggi-do (KR).
(72) 발명자: 김혜진 (KIM, Hyejin); 16423 경기도 수원시 팔달구 화산로 57, 141-503, Gyeonggi-do (KR). 정주영 (JUNG, Jooyoung); 17944 경기도 평택시 안중읍 안현로서7길 79, 108-805, Gyeonggi-do (KR). 류지연 (RYU, Jiyeon); 16325 경기도 수원시 장안구 청자로42번길 52, 742-1604, Gyeonggi-do (KR). 연제원 (YEON, Jewon); 16662 경기도 수원시 권선구 덕영대로1190번길 100 705-401, Gyeonggi-do (KR).
(74) 대리인: 정화승 (CHUNG, Hwaseung); 06151 서울시 강남구 테헤란로 309 1706, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 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

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYVINYL BUTYRAL RESIN COMPOSITION, AND GLASS-ADHESIVE FILM COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 폴리비닐부티랄 수지 조성물의 제조방법 및 이를 포함하는 유리접합용 필름

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing polyvinylbutyral resin, and a glass-adhesive film comprising same, and the adhesive film can be manufactured through the acetylation of a polyvinylalcohol resin and butanal in the presence of hydroxybutyrate, thereby having low yellowness and improved durability.

(57) 요약서: 본 발명의 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법 및 이를 포함하는 유리접합용 필름은 하이드록시부티릴 산 존재 하에서 폴리비닐알코올 수지와 부타날이 아세트알화 반응을 진행하여, 접합용 필름으로 제조시 황색도 지수가 낮고 내구성이 향상된 필름을 제조할 수 있다.



WO 2020/036281 A1

명세서

발명의 명칭: 폴리비닐부티랄 수지 조성물의 제조방법 및 이를 포함하는 유리접합용 필름

기술분야

- [1] 본 발명은 필름 내구성을 보다 개선시킬 수 있는 폴리비닐부티랄 수지 조성물의 제조방법 및 이를 포함하는 유리접합용 필름에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로, 한 쌍의 유리 패널과 이들 패널 사이에 삽입된 합성수지 필름으로 구성되는 합판유리(강화유리, 안전유리)는 파손 시에도 그 파편이 비산하지 않기 때문에 안전성이 뛰어나, 자동차와 같은 도로 차량의 창유리 및 빌딩의 창유리에 널리 사용된다. 이러한 합판유리에 적용되는 필름에는 무기계 재료에 대한 친화성이 높은 폴리비닐아세탈 수지가 적용되는 경우가 많다.
- [3] 폴리비닐아세탈 수지는 폴리비닐알코올과 알데하이드를 아세탈화 반응시키는 방법 등에 의해 제조된다. 상업적인 공정에서 상기 폴리비닐아세탈 수지의 생산 효율 향상을 위해서 반응 몰수 대비 과량의 재료가 투입되는 경우가 많으며, 이렇게 과량 투입된 재료 등의 원인에 따라서 의도하지 않은 부반응 산물들이 형성되기도 한다. 그리고, 이러한 부반응 산물들은, 합성수지 필름의 색, 내구성 등에 영향을 미친다. 따라서, 이러한 부반응 산물들을 효과적으로 제거하는 것이 중요하다. 이러한 문제에 관해 특허문헌 1은 수지 슬러리를 가열처리하는 과정이 제시되어 있고, 특허문헌 2에서는 산촉매의 수소이온농도를 특정하고 고온고압 조건 하에서 아세탈화 반응을 진행시키는 방법 등이 개시되어 있다.
- [4] [선행기술문헌]
- [5] (특허문헌 1) 일본특허등록공보 제5588091호
- [6] (특허문헌 2) 일본특허등록공보 제5926602호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 목적은 필름 내구성을 보다 개선시킬 수 있는 폴리비닐부티랄 수지 조성물의 제조방법 및 이를 포함하는 유리접합용 필름을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법은, i) 폴리비닐부티랄 수지, ii) 부타날 및 iii) 하이드록시부티릭산을 포함하는 폴리비닐부티랄 수지 조성물을 마련하는 반응단계;를 포함하여, 부티랄 전환율이 77 % 이상인 폴리비닐부티랄 수지 조성물을 제조한다.
- [9] 상기 반응단계는, i) 폴리비닐알코올 수지, ii) 부타날 및 iii) 하이드록시부티릭산을 포함하는 반응용 조성물을 준비하는 준비과정; 그리고

상기 반응용 조성물의 아세탈화 반응을 진행하여 상기 폴리비닐부티랄 수지 조성물을 마련하는 아세탈화과정;을 포함한다.

- [10] 상기 반응용 조성물은 상기 부타날 10 중량부를 기준으로 상기 하이드록시부티릭산을 0.1 내지 5 중량부로 포함할 수 있다.
- [11] 상기 하이드록시부티릭산은 베타-하이드록시부티릭산, 감마-하이드록시부티릭산 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [12] 상기 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법은 상기 반응단계 이후에 세척단계를 더 포함하며, 상기 세척단계는 상기 폴리비닐부티랄 수지의 5 내지 10 중량비의 세척용액으로 1회 이상 세척하는 단계이다.
- [13] 상기 세척단계를 거친 폴리비닐부티랄 수지 조성물은 하이드록시부티릭산을 0.01 중량% 이하로 포함할 수 있다.
- [14] 상기 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법은 상기 하이드록시부티릭산을 포함하지 않은 반응용 조성물로 폴리비닐부티랄 수지를 제조할 경우와 비교하여 미반응 부타날의 양을 5 몰% 이상 감소시킬 수 있다.
- [15] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 접합용 필름은, i) 폴리비닐부티랄 수지와 2-에틸헥사노익산을 포함하는 폴리비닐부티랄 수지 조성물; 및 ii) 가소제;를 함유하는 접합층을 포함한다.
- [16] 상기 접합층 내의 상기 2-에틸헥사노익산 함량은 상기 접합층 전체를 기준으로 0 ppm 초과 70 ppm 이하일 수 있다.
- [17] 상기 접합층은 d-YI 평가에 의한 촉진내후성 시험(744시간 기준) 전후의 황색도 차이가 3 미만일 수 있다.
- [18] 상기 접합층은 황색도 지수가 2.7 이하일 수 있다.
- [19] 상기 폴리비닐부티랄 수지는 하이드록시부티릭산 존재 하에서 폴리비닐알코올 수지와 부타날이 아세탈화 반응한 것이다.
- [20] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 접합용 필름은, i) 폴리비닐부티랄 수지와 하이드록시부티릭산을 포함하는 폴리비닐부티랄 수지 조성물; 및 ii) 가소제;를 함유하는 접합층을 포함한다.
- [21] 상기 접합층은 d-YI 평가에 의한 촉진내후성 시험(744시간 기준) 전후의 황색도 차이가 3 미만일 수 있다.
- [22] 상기 접합층은 황색도 지수가 2.7 이하일 수 있다.
- [23] 상기 접합층 내의 상기 하이드록시부티릭산의 함량은 0 ppm 초과 70 ppm 이하일 수 있다.
- [24] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 접합유리는, 위에서 설명한 접합용 필름의 일면 상에 제1유리가 위치하고, 상기 접합용필름의 타면 상에 제2유리가 위치하는 적층체를 포함한다.

발명의 효과

- [25] 본 발명의 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법 및 이를 포함하는 유리접합용 필름은, 수지 조성물 내의 반응 잔류물 및 이에 의한 부반응 발생을 억제하여 황변 현상이 실질적으로 발생하지 않으면서도 내구성이 향상된 폴리비닐부티랄 수지 조성물을 제조하고, 이를 포함하는 유리접합용 필름을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [26] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [27] 본 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [28] 본 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A, B, 또는, A 및 B"를 의미한다.
- [29] 본 명세서 전체에서, "제1", "제2" 또는 "A", "B"와 같은 용어는 특별한 설명이 없는 한 동일한 용어를 서로 구별하기 위하여 사용된다.
- [30] 본 명세서에서, A 상에 B가 위치한다는 의미는 A 상에 직접 맞닿게 B가 위치하거나 그 사이에 다른 층이 위치하면서 A 상에 B가 위치하는 것을 의미하며 A의 표면에 맞닿게 B가 위치하는 것으로 한정되어 해석되지 않는다.
- [31] 본 명세서에서 단수 표현은 특별한 설명이 없으면 문맥상 해석되는 단수 또는 복수를 포함하는 의미로 해석된다.
- [32] 본 명세서에서 함량을 나타내는 단위인 ppm은 중량을 기준으로 한다.
- [33] 본 발명의 발명자들은 폴리비닐부티랄 필름의 황변 현상을 감소시키고 필름의 내구성을 향상시킬 수 있는 방법을 연구하던 중, 상대적으로 고온인 폴리비닐부티랄 필름 압출 과정에서 미량의 산성 물질이 황변 발생과 내구성 약화에 영향을 준다는 점을 확인하고, 이러한 산성물질에 대한 확인 및 저감 방법을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [34] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법은 i) 폴리비닐부티랄 수지, ii) 부타날 및 iii) 하이드록시부티릭산을 포함하는 폴리비닐부티랄 수지 조성물을 마련하는 반응단계;를 포함한다.
- [35] 상기 반응단계는 폴리비닐알코올 수지, 부타날 및 하이드록시부티릭산을 포함하는 반응용 조성물을 준비하는 준비과정; 그리고 상기 반응용 조성물의 아세탈화 반응을 진행하여 상기 폴리비닐부티랄 수지 조성물을 마련하는 아세탈화과정;을 포함한다.
- [36] 상기 제조방법은, 제조되는 폴리비닐부티랄 수지 조성물 내의 잔류 부타날 함량을 낮추며 반응 효율을 향상시킨다. 상기 반응용 조성물을 필름 제조에

적용하면, 상기 하이드록시부티릭산의 존재로 상기 부타날의 산화반응 진행이 억제되고, 결과적으로 접합용 필름 내에 황변 발생의 원인으로 생각되는 부타날 유래 반응부산물 중 하나인 2-에틸헥사노익산의 함량이 감소된 폴리비닐부티랄 필름 제조가 가능하다.

[37] 상기 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법은 부타날 전환율이 77 % 이상일 수 있고, 80 % 이상일 수 있고, 80 내지 90%일 수 있으며, 83 내지 90%일 수 있다.

[38] 이는 상당히 높은 부타날 전환율로, 이러한 폴리비닐부티랄 수지 조성물을 필름 제조에 적용하는 경우에는 잔류 부타날로 인한 부타날 유래 반응부산물 생성을 억제할 수 있고 보다 우수한 품질의 폴리비닐부티랄 수지 및 이로부터 제조되는 접합용 필름을 제조할 수 있다.

[39] 상기 부타날 전환율은, 상기 부타날의 함량을 몰 또는 중량의 기준에 따라 계산될 수 있다. 구체적으로, 상기 부타날 전환율은 실제 생성물로부터 도출한 부타날기 생성량(아세탈화도)을, 계산상으로 100% 반응 시 수지 내에 함유되어야 할 부타날기 함량(몰)을 기준으로 비율로 계산하여 %로 나타냈다.

[40] 상기 폴리비닐부티랄 수지 조성물은 상기 반응단계 후에 상기 반응용 조성물에 포함된 부타날 함량 대비 17 몰% 이하인 잔류 부타날 함량을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리비닐부티랄 수지 조성물은 상기 폴리비닐부티랄 수지 내에 포함되는 부티랄기 함량과 상기 잔류 부타날 함량 전체를 기준으로 상기 잔류 부타날의 함량이 17 몰% 이하일 수 있고, 10 내지 17 몰%일 수 있으며, 10 내지 13 몰%일 수 있다.

[41] 폴리비닐부티랄로 대표되는 폴리비닐아세탈은 합성하는 상업적 공정에서 생산효율을 위해 화학양론적 몰수보다 과량의 알데하이드(부타날 등)를 투입하고, 따라서 반응 후 잔류하는 알데하이드(부타날 등)가 알돌축합반응, 환원, 산화 등의 과정을 거치면서 알데하이드 유래 반응생성물들을 형성한다.

[42] 이러한 알데하이드 유래 반응생성물 중 특히 산성물질(예를 들어, 부타날 적용 시 생성되는 2-에틸헥사노익산)은 환경적으로도 유해하며 이를 이용하여 제조되는 폴리비닐아세탈 필름의 황변 현상이나 내구성 하락을 유도할 수 있다. 특히, 산에 의해 분해가 쉽게 촉진되는 폴리비닐부티랄 수지의 특성 상, 비교적 고온에서 진행되는 접합용 필름 제조 과정에서 필름의 황변이 발생하기 쉬우며 필름의 내구성에도 나쁜 영향을 미칠 수 있다.

[43] 이러한 문제점을 해결하기 위해서 아세탈화 반응 후 잔류하는 알데하이드의 함량을 줄이는 것이 필요하다.

[44] 수지 제조 과정에서 투입되는 알데하이드는 그 전량이 폴리비닐아세탈로 전환되는 것이 이상적이다. 그러나, 실질적으로 이러한 반응 진행은 어렵고 오히려 폴리비닐알코올과 알데하이드가 함께 존재하는 경우 폴리비닐알코올의 탈수 반응에 의해 생성되는 물 등에 의해 의도하지 않은 부가적인 알데하이드의 산화 반응이 진행될 수 있다.

[45] 구체적으로, 폴리비닐알코올과 부타날의 아세탈화 반응을 유도하는 과정에서,

부타날의 산화 반응에 의해 부산물이 발생할 수 있고, 이 때문에 폴리비닐부티랄 합성에 적용되는 부타날의 양 자체가 감소될 수 있으며, 부타날의 전환율이 낮아질 수 있다. 또한, 이러한 과정에서 폴리비닐알코올의 탈수 반응에 의해 폴리비닐부티랄로 전환될 수 있는 비닐 알코올기의 함량 또한 감소할 수 있기 때문에 폴리비닐알코올의 폴리비닐부티랄로의 전환율 또한 감소될 수 있다.

- [46] 이에, 본 발명에서는 상기 폴리비닐부티랄 합성 과정에서 부타날의 전환율을 떨어뜨리는 원인 중 하나인 부타날의 산화 반응을 억제하기 위하여, 상기 반응용 조성물이 하이드록시부티릭산을 함유하도록 한다.
- [47] 상기 반응용 조성물은 상기 부타날(Butyraldehyde, butanal) 10 중량부를 기준으로 상기 하이드록시부티릭산(Hydroxy Butyric acid)을 0.1 내지 5 중량부로 포함할 수 있다. 또한, 상기 반응용 조성물은 상기 부타날 10 중량부를 기준으로 상기 하이드록시부티릭산을 0.1 내지 3.5 중량부로 포함할 수 있다. 이렇게 상기 반응용 조성물이 하이드록시부티릭산을 포함하는 경우 부타날의 산화 반응을 억제하고 폴리비닐부티랄 전환율을 보다 향상시키는 효과가 있다. 그리고, 이는 결국 합성된 수지 조성물 내의 부타날의 잔류량을 감소시키고, 제조되는 접합용 필름에서 부타날 유래 반응부산물, 특히 산성 반응물의 함량을 감소시킨다.
- [48] 상기 폴리비닐부티랄 수지 조성물은 하이드록시부티릭산을 0.01 중량% 이하로 포함할 수 있고, 0 중량% 초과 0.01 중량% 이하로 포함할 수 있으며, 0.0001 내지 0.01 중량%로 포함할 수 있다.
- [49] 상기 하이드록시부티릭산은 알파-하이드록시부티릭산, 베타-하이드록시부티릭산, 감마-하이드록시부티릭산 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나가 적용될 수 있고, 더 구체적으로 베타-하이드록시부티릭산 또는 감마-하이드록시부티릭산가 적용될 수 있다.
- [50] 상기 하이드록시부티릭산은 아세탈화 반응에서 부티랄 전환율을 향상시키는 역할을 한 후, 제조된 폴리비닐부티랄 수지 조성물에서는 제거되는 것이 좋다. 상기 하이드록시부티릭산은 수용성으로 상기 반응과정이 끝난 후 수세 등의 과정에서 제거될 수 있다. 따라서, 상기 하이드록시부티릭산은 아세탈화 반응 효율을 향상시키는 역할을 한 후 제거되며, 실질적으로 제조된 폴리비닐부티랄 수지 조성물 내에는 상당히 미량으로 포함될 수 있다.
- [51] 상기 하이드록시부티릭산을 함유하는 것 이외의 반응용 조성물과 제조과정은, 통상의 폴리비닐부티랄 반응용 조성물과 제조방법이라면 적용 가능하다.
- [52] 구체적으로, 상기 폴리비닐알코올은 중합도가 1,600 내지 3,000인 것일 수 있고, 중합도가 1,700 내지 2,500인 폴리비닐알코올이 적용될 수 있다. 이러한 폴리비닐알코올을 적용하는 경우 내관통성과 같은 기계적인 물성이 우수한 필름 제조용 폴리비닐부티랄 수지를 얻을 수 있다.
- [53] 상기 폴리비닐부티랄은 폴리비닐알코올과 상기 부타날의 아세탈화 반응에 의해서 제조될 수 있다. 상기 아세탈화 반응은 촉매 하에서 진행될 수 있으며, 촉매로는 산성 촉매가 적용될 수 있으며, 염산, 황산, 질산 등이 적용될 수 있고

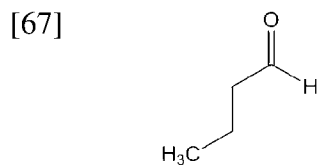
종계는 염산이 적용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

- [54] 상기 부타날로는 n-부틸 알데하이드이 적용될 수 있고, 이러한 경우 제조된 폴리비닐부티랄 수지가 유리의 굴절률과 그 차이가 적은 굴절률 특성을 갖고 유리 등과의 접합력이 우수한 특성을 가질 수 있다.
- [55] 상기 폴리비닐부티랄 수지는 적용하는 상기 폴리비닐알코올 수지와 부타날의 몰수 비율에 따라서 합성된 폴리비닐부티랄 수지 내의 부티랄기, 그리고 수산기의 함량을 조절할 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리비닐알코올 수지 내의 수산기 2개와 상기 부타날 1개가 결합하여 부티랄기를 형성한다. 따라서, 상기 반응용 조성물에 포함되는 부타날의 몰수는 상기 폴리비닐알코올 수지 내의 비닐알코올 몰수와 목표하는 합성 후 부틸화도를 고려해 적용될 수 있다.
- [56] 이렇게 합성된 폴리비닐부티랄 수지는 수산기량이 30 몰% 이상이고, 아세틸기량이 3 몰% 이하일 수 있다. 구체적으로 상기 수산기량이 30 내지 50 몰%일 수 있고, 아세틸기량이 2 몰% 이하일 수 있다. 또한, 중량평균분자량 값이 200,000 내지 300,000 인 것일 수 있다. 이러한 특징을 갖는 폴리비닐부티랄 수지를 적용하면 유리 등과의 접합력이 우수하면서도 기계적 강도가 우수한 접합용 필름을 제조할 수 있다.
- [57] 이렇게 합성된 폴리비닐부티랄 수지는 수산기량이 40 몰% 이하이고, 아세틸기량이 3 몰% 이상일 수 있고, 상기 제3폴리비닐아세탈은 수산기량이 5 내지 30 몰%이고 아세틸기량이 3 내지 20 몰%일 수 있다. 이러한 특징을 갖는 폴리비닐아세탈을 적용하면 차음 특성을 갖는 폴리비닐아세탈 필름을 제조할 수 있다.
- [58] 상기 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법은 상기 반응단계 이후에 중화단계, 세척단계, 그리고 건조단계를 순차로 거칠 수 있으며, 각 단계의 구체적인 내용은 폴리비닐부티랄 수지 제조에 적용되는 방법이라면 활용 가능하며 특별히 제한하지 않는다.
- [59] 상기 중화단계는 상기 중화단계에 적용되는 염기라면 적용될 수 있고, 예를 들어 수산화나트륨이 적용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [60] 상기 세척단계는 세척용액을 상기 반응단계 또는 중화단계를 거친 폴리비닐부티랄 수지 조성물에 적용하는 단계이다.
- [61] 구체적으로 상기 세척단계는 상기 폴리비닐부티랄 수지의 1 내지 20 중량비의 세척용액으로 1회 이상 세척하는 단계이며, 구체적으로 5 내지 10 중량비의 세척용액으로 1회 이상 세척하는 단계일 수 있고, 5회 이상 세척하는 단계일 수 있다.
- [62] 상기 세척용액은 증류수 등이 적용될 수 있으나, 세척 용도로 활용될 수 있는 것이라면 제한없이 적용 가능하다.
- [63] 상기 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법은 상기 하이드록시부티릭산을 포함하지 않은 반응용 조성물로 제조 시와 비교하여 잔류 부타날 함량이 5 몰% 이상(절대량) 감소시킬 수 있다.

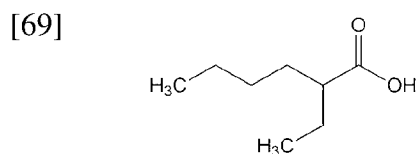
[64] 상기 폴리비닐부티랄 수지는 이를 이용하여 접합용 필름을 제조한 후 상기 접합용 필름 내에 함유되는 2-에틸헥사노익산 함량을 0 ppm 초과 70 ppm 이하로 할 수 있다.

[65] 상기 부타날(화학식 1) 유래 반응부산물 중 하나인 2-에틸헥사노익산(아래 화학식 2)은 산성 물질로, 제조된 필름의 황색도와 내구성에 영향을 미치는 물질로 생각된다.

[66] [화학식 1]



[68] [화학식 2]



[70] 본 발명에서는 제조된 폴리비닐부티랄 수지 조성물 내에 함유된 잔류 부타날 자체의 함량을 낮추며, 이로부터 유래되어 필름에 황변 발생이나 내구성 약화를 유발하는 2-에틸헥사노익산의 함유량 또한 낮춘다.

[71] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 폴리비닐부티랄 수지 조성물은, i) 하이드록시부티릭산 존재 하에서 폴리비닐알코올 수지와 부타날이 아세탈화 반응한 폴리비닐부티랄 수지 및 ii) 부타날(잔류 부타날)을 포함하는 것으로, 부타날 전환율이 77 % 이상이고 반응완료 직후 상기 폴리비닐부티랄 수지 내에 포함되는 부티랄기 함량과 상기 잔류 부타날의 함량 전체를 기준으로, 상기 잔류 부타날의 함량이 17 몰% 이하이다. 상기 부타날 전환율은 물을 기준으로 계산한다.

[72] 상기 폴리비닐부티랄 수지 조성물은 세척과정을 거친 후 상기 하이드록시부티릭산을 0.01 중량% 이하로 포함할 수 있다.

[73] 상기 하이드록시부티릭산의 역할과 적용량, 폴리비닐알코올 수지에 대한 구체적인 설명 등은 위에서 한 설명과 중복되므로 그 기재를 생략한다. 또한, 잔류 부타날의 함량과 상기 하이드록시부티릭산의 함량 등도 위에서 한 설명과 중복되므로 그 기재를 생략한다.

[74] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 접합용 필름은, i) 폴리비닐부티랄 수지와 2-에틸헥사노익산을 함유하는 폴리비닐부티랄 수지 조성물; 및 ii) 가소제;를 함유하는 접합층을 포함한다.

[75] 상기 접합층은 2-에틸헥사노익산을 0 ppm 초과 70 ppm 이하로 포함할 수 있고, 0 ppm 초과 50 ppm 이하로 포함할 수 있으며, 0.1 ppm 내지 40 ppm으로 포함할 수 있다. 이러한 상당히 낮은 2-에틸헥사노익산의 함량은 필름 제조과정에서

필름의 품질에 영향을 미치는 산성 성분 중 가장 문제가 되는 것으로 생각되는 물질의 함량을 현저히 낮춘 것으로, 이러한 특징으로 필름의 컬러와 내구성을 향상시킬 수 있다.

- [76] 상기 접합층은 하이드록시부티릭산을 더 포함할 수 있다.
- [77] 상기 접합층 내의 상기 하이드록시부티릭산의 함량은 0 ppm 초과 70 ppm 이하일 수 있고, 0 ppm 초과 50 ppm 이하일 수 있으며 0.1 ppm 내지 40 ppm일 수 있다.
- [78] 위에서 설명한 것과 같이 하이드록시부티릭산 존재 하에서 아세탈화 반응을 진행해 제조한 폴리비닐부티랄 수지는 조성물 내에 잔류 부타날의 함량 자체를 상당히 낮출 수 있다. 뿐만 아니라, 이러한 방법을 적용하면 이러한 부타날 유래 반응부산물의 양을 감소시킬 수 있게 되며, 특히 산성 성분인 2-에틸헥사노익산의 함량을 감소시킬 수 있다는 점을 실험적으로 확인했다. 이는 비교적 고온에서 제조되는 접합용 필름의 광학적 특성 및 기계적 특성 손실을 막을 수 있는 중요한 요소 중 하나이다.
- [79] 상기 접합층은 황색도 지수가 2.7 이하일 수 있고, 2.5 이하인 것일 수 있으며, 황색도 지수가 0.1 내지 2.5인 것일 수 있고, 0.1 내지 1.2인 것일 수 있다. 이러한 황색도 지수는 ASTM E313에 의거하여 측정된 것을 기준으로 한다. 이는 수지 조성물 내에 산성 성분의 함량이 낮아 산에 의한 폴리비닐부티랄 수지의 손상이 감소하고 황색도가 낮아진 결과로 생각된다.
- [80] 상기 접합층은 d-YI 평가에 의한 촉진내후성 시험(744시간 기준) 전후의 황색도 차이가 3 미만일 수 있다.
- [81] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 접합용 필름은, i) 폴리비닐부티랄 수지와 하이드록시부티릭산을 포함하는 폴리비닐부티랄 수지 조성물; 및 ii) 가소제;를 함유하는 접합층을 포함한다.
- [82] 상기 접합층 내의 상기 하이드록시부티릭산의 함량은 0 ppm 초과 70 ppm 이하일 수 있고, 0 ppm 초과 50 ppm 이하일 수 있으며 0.1 ppm 내지 40 ppm일 수 있다.
- [83] 상기 접합층은 2-에틸헥사노익산을 더 포함할 수 있고, 구체적으로 2-에틸헥사노익산을 0 ppm 초과 70 ppm 이하로 포함할 수 있고, 0 ppm 초과 50 ppm 이하로 포함할 수 있으며, 0.1 내지 40 ppm으로 포함할 수 있다.
- [84] 상기 접합층은 황색도 지수가 2.7 이하일 수 있고, 2.5 이하인 것일 수 있으며, 황색도 지수가 0.1 내지 2.5인 것일 수 있고, 0.1 내지 1.2인 것일 수 있다. 이러한 황색도 지수는 ASTM E313에 의거하여 측정된 것을 기준으로 한다.
- [85] 상기 접합층은 d-YI 평가에 의한 촉진내후성 시험(744시간 기준) 전후의 황색도 차이가 3 미만일 수 있다.
- [86] 상기 접합용 필름은 단층 구조 또는 다층 구조를 가질 수 있다.
- [87] 상기 접합용 필름이 단층 구조인 경우에는 위에서 설명한 폴리비닐부티랄 수지를 적용하고, 다층 구조인 경우에는 적어도 한 층 이상에 위에서 설명한

폴리비닐부티랄 수지를 적용한다.

- [88] 상기 가소제는 트리에틸렌글리콜 비스 2-에틸헥사노에이트(3G8), 테트라에틸렌글리콜 디헥타노에이트(4G7), 트리에틸렌글리콜 비스 2-에틸부티레이트(3GH), 트리에틸렌글리콜 비스 2-헥타노에이트(3G7), 디부톡시에톡시에틸 아디페이트(DBEA), 부틸 카르비톨 아디페이트(DBEEA), 디부틸 세바케이트(DBS), 비스 2-헥실 아디페이트(DHA) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 구체적으로, 상기 가소제로는 트리에틸렌글리콜 비스 2-에틸헥사노에이트(3G8)가 적용될 수 있다.
- [89] 구체적으로, 상기 접합용 필름은 제1층-제2층-제1층의 3층구조일 수 있다.
- [90] 상기 제1층은 상기 제1폴리비닐아세탈 60 내지 75 중량부와 상기 가소제 25 내지 40 중량부를 포함할 수 있다. 상기 제1폴리비닐아세탈로는 위에서 설명한 잔류 부타날 함량을 낮춘 폴리비닐아세탈 수지 조성물이 적용될 수 있다. 상기 가소제는 위에서 설명한 가소제가 적용될 수 있다.
- [91] 이러한 경우 상기 제1층은 스킨층으로 역할 할 수 있으며, 유리 등의 투명적층체와의 접합력이 우수할 뿐만 아니라 우수한 기계적 강도를 접합유리 등에 부여할 수 있다.
- [92] 상기 접합용 필름은 상기 제1층 상에 위치하며 상기 제2폴리비닐아세탈 및 가소제를 포함하는 제2층을 더 포함할 수 있다.
- [93] 상기 제2층은 상기 제2폴리비닐아세탈 58 내지 69 중량부와 상기 가소제 31 내지 42 중량부를 포함할 수 있다. 상기 제2폴리비닐아세탈로는 위에서 설명한 잔류 부타날 함량을 낮춘 폴리비닐아세탈 수지 조성물이 적용될 수 있다. 상기 가소제는 위에서 설명한 가소제가 적용될 수 있다.
- [94] 상기 접합용 필름이 상기 제2층을 포함하는 경우, 상기 제2층이 차음층으로 기능할 수 있고, 상기 제2층을 포함하는 필름이 우수한 기계적 강도와 우수한 차음 성능을 가질 수 있도록 한다.
- [95] 구체적으로, 상기 접합용 필름은 제1층-제3층-제2층-제1층의 4층구조일 수 있고, 제1층-제3층-제2층-제3층-제1층의 5층구조일 수 있다.
- [96] 상기 접합용 필름은 상기 제1층과 상기 제2층 사이에 위치하며 제3폴리비닐아세탈 및 가소제를 포함하는 제3층 더 포함할 수 있다.
- [97] 상기 제3층은 상기 제1폴리비닐아세탈 58 내지 80 중량부와 상기 가소제 20 내지 42 중량부를 포함할 수 있다. 상기 제3폴리비닐아세탈로는 위에서 설명한 잔류 부타날 함량을 낮춘 폴리비닐아세탈 수지 조성물이 적용될 수 있다. 상기 가소제는 위에서 설명한 가소제가 적용될 수 있다. 상기 제3폴리비닐아세탈의 수산기량은 상기 제1폴리비닐아세탈의 수산기량과 상기 제2폴리비닐아세탈의 수산기량의 사이 값을 갖는 것일 수 있다.
- [98] 이렇게 4층 또는 5층 구조의 접합용 필름을 제조하는 경우, 보다 넓은 온도 범위에서 우수한 차음 특성을 가질 수 있으며, 층간 이질성을 감소시켜 층간 박리 현상이 현저하게 줄어드는 접합용 필름을 제공할 수 있다.

- [99] 상기 접합용 필름은 황색도 지수가 2.7 이하인 것일 수 있고, 2.5 이하인 것일 수 있으며, 황색도 지수가 0.1 내지 2.5인 것일 수 있고, 0.1 내지 1.2인 것일 수 있다. 이러한 황색도 지수는 ASTM E313에 의거하여 측정된 것을 기준으로 한다.
- [100] 이러한 황색도 지수를 갖는 접합용 필름은 상당히 낮은 황색도 지수를 갖는 것으로 투명도 및 색상 특성이 우수하면서 뛰어난 내구성을 가질 수 있다.
- [101] 상기 접합용 필름은 d-YI 평가에 의한 촉진내후성 시험(744시간 기준) 전후의 황색도 차이가 3 미만일 수 있다.
- [102] 구체적으로 상기 제1층은 황색도 지수가 2.7 이하인 것일 수 있고, 2.5 이하인 것일 수 있으며, 황색도 지수가 0.1 내지 2.5인 것일 수 있고, 0.1 내지 1.2인 것일 수 있다.
- [103] 구체적으로 상기 제2층은 황색도 지수가 2.7 이하인 것일 수 있고, 2.5 이하인 것일 수 있으며, 황색도 지수가 0.1 내지 2.5인 것일 수 있고, 0.1 내지 1.2인 것일 수 있다.
- [104] 구체적으로 상기 제3층은 황색도 지수가 2.7 이하인 것일 수 있고, 2.5 이하인 것일 수 있으며, 황색도 지수가 0.1 내지 2.5인 것일 수 있고, 0.1 내지 1.2인 것일 수 있다.
- [105] 상기 각 층에 적용되는 가소제들은 같거나 다른 것이 적용될 수 있다.
- [106] 상기 접합용 필름은 필요에 따라 각 층에 산화방지제, 열안정제, UV 흡수제, UV 안정제, IR 흡수제, 유리 접합력 조절제 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 더 함유할 수 있다. 상기 첨가제는 위에서 각 층들 중 적어도 하나의 층에 포함될 수 있으며, 상기 첨가제를 포함함으로써 필름의 열안정성, 광안정성과 같은 장기내구성 및 비산방지 성능을 향상시킬 수 있다.
- [107] 상기 산화방지제는 힌더드 아민(hindered amine)계나 힌더드 페놀(hindered phenol)계를 사용될 수 있다. 구체적으로, 150 °C 이상의 공정온도를 요하는 폴리비닐 부티랄(PVB) 제조공정상 힌더드 페놀계의 산화방지제가 보다 바람직하다. 힌더드 페놀계의 산화방지제는 예를 들어, BASF사의 IRGANOX 1076, 1010 등을 사용할 수 있다.
- [108] 상기 열안정제는 산화방지제와의 적합성을 고려할 때 포스파이트(phosphite)계 열안정제를 사용할 수 있다. 예를 들어, BASF사의 IRGAFOS 168을 사용할 수 있다.
- [109] 상기 UV 흡수제는 케미프로화성사의 케미솔브(Chemisorb) 12, 케미솔브 79, 케미솔브 74, 케미솔브 102, BASF사의 티누빈(Tinuvin) 328, 티누빈 329, 티누빈 326 등을 사용할 수 있다. 상기 UV 안정제는 BASF사의 티누빈 등을 사용할 수 있다. 상기 IR 흡수제로는 ITO, ATO, AZO 등을 사용할 수 있고, 유리 접합력 조절제는 Mg, K, Na 등의 금속염, 에폭시계 변성 Si 오일, 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [110] 상기 필름은 전체 두께가 0.4 mm 이상, 구체적으로 0.4 내지 1.6 mm일 수 있고, 0.5 내지 1.2 mm일 수 있으며, 0.6 내지 0.9 mm일 수 있다. 최소한의 법규 성능과

비용을 고려할 때 상기 두께 범위가 적당하다.

[111] 상기 필름은 상기 제1층으로 이루어질 수 있고, 상기 제1층을 포함할 수 있다.

[112] 상기 필름에 포함되는 제2층의 두께는 0.04 내지 0.20 mm일 수 있고, 0.07 내지 0.18 mm 일 수 있으며, 0.09 내지 0.15 mm 일 수 있다.

[113] 상기 필름에 포함되는 제3층의 두께는 0.1 mm 이하일 수 있고, 0.09 mm 이하일 수 있으며, 0.001 내지 0.1 mm 일 수 있고, 0.001 내지 0.08 mm 일 수 있고, 0.001 내지 0.3 mm 일 수 있다.

[114] 상기 필름은 제2층을 포함하는 것으로, 필름 전체의 두께가 800 μm 인 것을 기준으로 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도조건과 주파수 2,000 내지 4,000 Hz의 주파수 조건에서 측정된 손실계수가 0.35 이상인 것일 수 있다.

[115]

[116] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 접합유리는 위에서 설명한 접합용 필름의 일면 상에 위치하는 제1유리와 상기 접합용 필름의 타면상에 위치하는 제2유리를 포함하는 적층체를 포함한다.

[117] 상기 제1유리와 상기 제2유리는 투명한 판상의 유리를 의미하며, 광투과성 플라스틱 등의 재료가 그 일부 또는 전부를 대신하여 적용될 수 있다.

[118] 상기 접합유리는 자동차의 유리, 건축물의 내장재 또는 외장재 등으로 활용될 수 있으며, 황색도가 낮고 내구성이 우수하다.

[119] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 자동차는 위에서 접합유리를 포함한다. 구체적으로 상기 접합유리는 윈드실드로 적용될 수 있고, 예를 들어 자동차의 전면유리로 적용될 수 있다.

[120] 구체적으로, 상기 자동차는 본체를 형성하는 바디부, 상기 바디부에 장착되는 구동부(엔진 등), 상기 바디부에 회전 가능하게 장착되는 구동륜(바퀴 등), 상기 구동륜과 상기 구동부를 연결하는 연결장치; 및 상기 바디부의 일부에 장착되어 외부로부터의 바람을 차단하는 접합유리인 윈드실드가 포함된다. 상기 바디부, 상기 구동부, 상기 구동륜, 상기 연결장치 등은 통상 자동차에 적용되는 것이라면 제한 없이 적용될 수 있다.

[121] 상기 접합유리는 상기 자동차에 우수한 광학특성과 함께 내충격성, 내관통성등을 갖는 윈드실드를 제공할 수 있다.

[122]

[123] 이하, 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 보다 상세하게 설명한다. 이하 실험의 설명에서 그 단위가 불분명한 % 기재에 대해서 중량%인지 몰%인지 불분명한 경우는 중량%를 의미한다.

[124]

[125] **1. 폴리비닐부티랄 수지 조성물의 제조**

[126] 1) PVB 수지 조성물(A)의 합성 (실시예 1)

[127] 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 증류수 540g에 1700중합도, 99%검화도의 폴리비닐 알코올(PVA) 60g를 투입하여 10wt% PVA 수용액을 제조한 뒤 반응기에 넣었다. 반응기의 온도를 17

℃까지 낮춘 뒤 촉매로 순도 37%의 염산 36g을 투입하고, 반응기의 온도를 50 내지 55 °C로 유지하며 순도 98%의 N-부타날 33 중량부 및 베타-하이드록시부티릭산(beta-hydroxybutyric acid) 3 중량부를 투입하여 폴리비닐부티랄(PVB) 합성을 진행하였다.

- [128] 이후, 합성이 끝난 PVB 수지를 고체상태로 얻고 산을 제거하기 위해 중화과정을 진행한다. 먼저 반응기의 온도를 20 °C까지 낮춘 뒤 NaOH 100g를 소량씩 나누어 투입하며 1시간 동안 중화를 진행하며 고체상태의 PVB를 얻었다. 반응 종료시의 pH는 10.5였다. 얻어진 PVB 수지 조성물은 증류수를 이용하여 세정하였고, 증류수의 양은 PVB 수지의 10배로 하여 6회 반복한 뒤 온풍에 건조하여 수분을 제거하여 파우더 상태의 실시예 1의 PVB 수지 조성물(A)를 얻었다.

[129] 2) PVB 수지 조성물(B)의 합성 (실시예 2)

- [130] 90 °C의 증류수 540g에 1700중합도, 99%검화도의 폴리비닐 알코올(PVA) 60g를 투입하여 10wt% PVA 수용액을 제조한 뒤 반응기에 넣었다. 반응기의 온도를 17 °C까지 낮춘 뒤 촉매로 순도 37%의 염산 36g을 투입하고, 반응기의 온도를 50 내지 55 °C로 유지하며 순도 98%의 N-부타날 33 중량부 및 감마-하이드록시부티릭산(gamma-hydroxybutyric acid) 3 중량부를 투입하여 폴리비닐부티랄(PVB) 합성을 진행하였다. 이후의 중화과정 및 수세, 건조처리는 위의 1)과 동일하게 적용하여 파우더 상태의 실시예 2의 PVB 수지 조성물(B)를 얻었다.

[131] 3) PVB 수지 조성물(C) 수지의 합성 (비교예 1)

- [132] 90 °C의 증류수 540g에 1700중합도, 99%검화도의 PVA 60g를 투입하여 10wt% PVA수용액을 제조한 뒤 반응기에 넣었다. 반응기의 온도를 17 °C까지 낮춘 뒤 촉매로 순도 37%의 염산 36g을 투입하고, 반응기의 온도를 50 내지 55 °C로 유지하며 순도 98%의 N-부타날을 36g 소량씩 투입하며 3시간 동안 PVB 합성을 진행하였다. 이후의 중화과정 및 수세, 건조처리는 위의 수지 조성물 (A)와 동일하게 처리하여 비교예 1의 PVB 수지 조성물(C)를 얻었다.

[133]

[134] 2. 폴리비닐부티랄 수지 조성물의 물성 평가

- [135] 수지 조성물 내의 베타/감마-하이드록시부티릭산의 잔량 분석을 아래와 같이 진행했다.

- [136] 파우더 상태의 PVB 수지 조성물을 THF에 용해 한 뒤, ACN(acetonitrile)을 소량씩 첨가하며 고분자량 물질만 재침시켜 저분자량의 물질 (500 내지 2000 amu)이 용해 되어 있는 상층 용액만 분리하여 이를 시료로 HR LC-MS으로 분석 진행 하였다.

- [137] 분리된 시료는 C18 column (Hypersil Gold C18)을 사용하여 10%의 ACN solution에서 분리 하였으며 9분 후에 100 % 의 ACN으로 용출하는 조건으로 210nm에서 검출한 뒤 320 °C에서 ESI mode로 이온화하여 MS/MS법으로

성분확인을 진행하여 RT 0.765 근방에서 하이드록시부티릭산이 검출됨을 확인하였다.

[138] 베타/감마-하이드록시부티릭산의 정량분석을 위해

베타/감마-하이드록시부티릭산 각각을 50ppm, 100ppm, 500ppm 정량투입한 시료를 제작하여 위해서 동일한 조건으로 측정하여 검량선을 작성하였으며, 수지 조성물 내에서 검출된 베타/감마-하이드록시부티릭산을 각각 정량화하였다.

[139] 검출 결과 베타/감마-하이드록시부티릭산의 잔량이 0.01wt% 이하일 경우 pass 그렇지 않을 경우 fail로 나타내었다.

[140] 반응용 조성물과 합성된 폴리비닐부티랄 수지 조성물의 특징 등을 아래 표 1과 표 2에 각각에 정리하였다.

[141] [표1]

(중량부)	증류수	PVA	수용액 농도	n-부타 날 량	첨가제		n-부타 날몰수 1)	PVA몰 수 2)
					종류	량		
수지 조성물 A(실시에 1)	540	60	10.00%	33	BHB+	3	0.448	1.349
수지 조성물 B(실시에 2)	540	60	10.00%	33	GHB+	3	0.448	1.349
수지 조성물 C (비교예)	540	60	10.00%	36	-	-	0.489	1.349

[142] + BHB과 GHB은 각각 베타-하이드록시부티릭산과 감마-하이드록시부티릭산을 의미함. 이하 표 2에서도 동일함하며, 하이드록시부티릭산으로 약칭함. 1) n-부타날 몰수 = n-부타날 투입량 * n-부타날 순도/ n-부타날 분자량.

[143] n-부타날 분자량: 72.11 g/mol, 순도 98 %

[144] 2) PVA 몰수 = PVA 투입량/PVA몰질량

[145] PVA몰질량(검화도99%): 44.4704 g/mol

[146]

[표2]

	폴리비닐부티랄 수지 조성물의 특징 (mol%)								수지 조성물 내 하이드록시부티릭산 잔량
	부티랄기	수산기	아세틸기	100%합성시 PVB수지내 부티랄 함량 ³⁾	부티랄 전환율 (%) ⁴⁾	미반응 부티랄량(mol%) ⁵⁾	미반응 부타날량의 차이(mol%) ⁶⁾	전환후 잔류부티랄량 (mol, 계산값) ⁷⁾	
수지 조성물 A (실시예1)	55.4	43.8	0.8	66.5	83.3	11.10	6.10	0.050	Pass
수지 조성물 B (실시예2)	55.1	44.1	0.8	66.5	82.9	11.40	5.80	0.051	Pass
수지 조성물 C (비교예)	55.3	43.9	0.8	72.5	76.3	17.20	-	0.084	N/A ⁸⁾

- [147] 3) 100%합성시 PVB수지내 부티랄 함량은 투입된 n-부타날이 100% 반응하여 PVB를 생성한다고 가정한 값으로, 아래 식 1로 계산됨. 식 (1): 100%합성시 PVB수지내 부티랄 함량(mol%) = n-부타날몰수/(PVA몰수/2)*100
- [148] 4) 부티랄 전환율(%)= BUTYRAL생성량/(100%합성시 PVB수지내 Butyral 함량)*100
- [149] 5) 미반응부티랄량(mol%)= (100%합성시 PVB 수지내 부티랄 함량[mol%]-폴리비닐부티랄 수지의 부티랄기 함량[mol%])
- [150] 6) 하이드록시부티릭산을 적용한 경우와 적용하지 않은 경우에 미반응 부타날량의 차이(%)=(하이드록시부티릭산 미적용시 전환후 잔류부티랄량)-(하이드록시부티릭산 적용시 전환후 잔류부티랄량)
- [151] 7) 전환후 잔류부티랄량= 반응용 조성물 내의 부타날 몰수 * 미반응부티랄양/100
- [152] 8) 하이드록시부티릭산을 첨가하지 않아 검출 평가 대상이 아님.
- [153] 상기 표 1 및 표 2의 기재를 참고하면, 첨가제인 하이드록시부티릭산 적용시 부티랄 전환율이 향상되며, 첨가제로 적용된 부타노익 산도 수세 등의 과정에서 잘 제거된다는 점을 확인할 수 있었다. 또한, 하이드록시부티릭산을 적용한 경우와 적용하지 않은 경우에 전환되지 않고 남아있는 미반응 부타날의

함량(미반응 부타날 몰수/투입 부타날 몰수)에도 상당히 차이가 있다는 점을 확인했는데, 비교예의 경우 잔류 부타날의 함량 비율이 약 17.18 %로, 실시예 1의 잔류 부타날의 함량비율 약 11.16 %, 그리고 실시예 2의 잔류 부타날의 함량비율 약 11.38 %과 비교하여 각각 6.1 %(몰수기준, 17.18-11.16)와 5.8 %(몰수기준, 17.18-11.38) 더 많이 남아있다는 점도 확인할 수 있었다.

[154]

[155] **3. 접합용 필름의 제조**[156] 1) 첨가제 혼합물의 제조

[157] irganox1010, irgafos168을 각각 0.1 중량부, TINUVIN P를 0.3 중량부, 칼륨아세테이트(K Ac), 마그네슘아세테이트(Mg Ac)를 각각 0.022 중량부, 0.028 중량부를 혼합하여 첨가제 혼합물 0.55 중량부를 제조하였다.

[158] 2) 실시예 1의 접합용 필름 제조[159] 폴리비닐부티랄 수지 조성물(A) 72.45 중량부에 가소제로 3G8을 27 중량부와 첨가제 혼합물 0.55 중량부를 2축 압출기에 넣어 T-DIE를 통해 전체 두께 780 μ m의 실시예1의 접합용 필름을 제조하였다.[160] 3) 실시예 2의 접합용 필름 제조[161] 폴리비닐부티랄 수지 조성물(B) 72.45 중량부에 가소제로 3G8을 27 중량부와 첨가제 0.55 중량부를 2축 압출기에 넣어 T-DIE를 통해 전체 두께 780 μ m의 실시예 2의 접합용 필름을 제조하였다.[162] 4) 비교예의 접합용 필름 제조[163] 폴리비닐부티랄 수지 조성물(C) 72.45 중량부에 가소제로 3G8을 27 중량부와 첨가제 0.55 중량부를 2축 압출기에 넣어 T-DIE를 통해 전체 두께 780 μ m의 비교예의 접합용 필름을 제조하였다.

[164]

[165] **4. 접합용 필름의 물성평가**[166] 1) 접합용 필름 내의 베타/감마-하이드록시부티릭산의 잔량 분석

[167] 제조된 PVB필름을 THF에 용해한 뒤, ACN(acetonitrile)을 소량씩 첨가하며 고분자량 물질만 재침시켜 저분자량의 물질(500 내지 2000 amu)이 용해되어 있는 상층 용액만 분리하여 이를 시료로 HR LC-MS으로 분석 진행하였다.

[168] 분리된 시료는 C18 column(Hypersil Gold C18)을 사용하여 10%의 ACN solution에서 분리하였으며 9분 후에 100 %의 ACN으로 용출하는 조건으로 210nm에서 검출한 뒤 320 °C에서 ESI mode로 이온화하여 MS/MS법으로 성분확인을 진행하여 RT 0.765 근방에서 하이드록시부티릭산이 검출됨을 확인하였다.

[169] 베타/감마-하이드록시부티릭산의 정량분석을 위해

베타/감마-하이드록시부티릭산 각각을 50ppm, 100ppm, 500ppm 정량투입한 시료를 제작하여 위해서 동일한 조건으로 측정하여 검량선을 작성하였으며, 수지 조성물 내에서 검출된 베타/감마-하이드록시부티릭산을 각각

정량화하였다.

[170] 검출 결과 베타/감마-하이드록시부티릭산의 잔량이 70 ppm 이하일 경우 pass 그렇지 않을 경우 fail로 아래 표 3에 나타내었다.

[171]

[172] 2) 접합용 필름 내 2-에틸헥사노익산 잔량 분석

[173] TD-GC/MS(Thermal Desorption-Gas Chromatograph/Mass Spectrometer)을 이용하여 접합용 필름 내의 부타날 유래 반응부산물을 분석하였다.

[174] 실시예 및 비교예에서 제조된 필름을 각각 0.5 g씩 취하여 TD(JAI社 JTD-505III) 내의 제1가열탈착부와 제2가열탈착부를 통과시켰다. 온도는 150 °C (PAT), -40 °C (cold trap)로, PAT 가열시간은 15 분을, SAT 탈착 시간은 3 분으로 적용했다. Split ratio는 1/50로 적용했다.

[175] 상기 TD를 통과한 시료는 GC-MS를 통해 분리 및 검출 되었다. 구체적으로, HP5MS 컬럼(0.25mm X 30m X 0.25 μ m)을 적용한 Agilent社 7890B(GC)과 5977A(MS)를 실험에 활용했으며, Oven: 40 °C (5 min holding) - 10 °C/min - 280 °C(5 min holding) - 10 °C/min - 300 °C(9 min holding)의 조건을 적용했다.

[176] 12분 내지 15분 사이에 검출되는 타겟 물질인 2-에틸-헥사놀(2-ethyl-hexanol, RT12.49), 그리고 2-에틸헥사노익산(2-ethyl-hexanoic acid, RT14.14)에 대해서 FID 디텍터로 정량 분석을 진행하였다.

[177] 정량분석을 위하여 2-ethyl-1-hexanol을 녹인 표준샘플을 다음의 세가지 농도-439ppm, 1131ppm, 2695ppm 로 제작하여 분석을 진행하였으며 투입량을 y축으로, peak area를 x축으로 하여 검량선을 얻은 뒤, 상기 2종의 물질에 대하여 상대정량을 시행함으로 2-에틸헥사노익산의 잔량을 확인하였다.

[178]

[179] 3) YI 평가(황색도 평가)

[180] ASTM E313에 의거하여 접합용 필름의 황색지수(Y.I)를 측정하였다.

[181] 구체적으로, 이형필름-시트-이형필름(실리콘 코팅 PET)의 적층구조로 라미네이터에서 150°C의 온도로 10분간 가열가압을 통해 접합하여 시편을 제작하고, 시편에서 이형필름을 제거한 뒤 Hunter Lab社의 UltraScan Pro를 사용하여 D65, 10 degree조건에서 측정하여 그 결과를 아래 표 3에 나타냈다.

[182]

[183] 4) d-YI 평가 방법

[184] KS M ISO 4892-3:2002에 의거하여 접합유리의 촉진내후성 시험을 진행하고 d-YI(황변도차)를 기준으로 내구성을 평가하였다.

[185] 70 mm × 150 mm 의 2.1 mm 두께 유리wa 위의 위에서 제조한 실시예 및 비교예의 접합용 필름을 각각 적용하여 유리-필름-유리의 적층 구조 제조하여 예비접합과 본 접합을 실시한다. 접합된 상태의 시편의 정 중앙의 황색지수 초기값(YI_{initial})을 헌터랩사의 측정기를 이용하여 ASTM E313규격으로 측정하였다.

- [186] 초기값 측정이 완료된 시편을 QUV 장비에 넣고 744hr 동안 촉진내후성 시험을 실시한다. 시험이 끝난 시편은 정 중앙의 황색지수 완료값(YI_{final})을 측정하고 황변도차를 다음의 식 (3)에 의하여 구했다.
- [187] 식 (3): $d-YI = YI_{final} - YI_{Initial}$
- [188] $d-YI$ 가 3보다 클 경우 FAIL, 3보다 적을 경우 PASS로 구분하여 아래 표 3에 나타내었다.
- [189]
- [190] 5) 시트의 내관통성 평가
- [191] KS L 2007에 의거하여 접합유리의 내관통성을 평가하였다.
- [192] 300 mm × 300 mm의 2.1 mm 두께 유리 와 위의 시트 1 내지 3을 필름으로 각각 적용하여 유리-필름-유리의 적층 구조로 제조하고, 진공으로 예비 접합하여 탈기 및 엣지 실링(Edge sealing)하였다. 이후, 고압멸균기(autoclave)를 이용하여 150 °C에서 2 시간 동안 본 접합하여 시편을 제작하였다. 이후, 2.26 kg의 강구를 상기 시편에 낙구시켜, 시편이 관통이 되는 높이(MBH)를 측정하였다. 이때 높이 4 m 미만에서 관통되는 경우는 Fail로, 4 m 이상의 높이에서 관통되는 경우는 Pass로 표기하였다.
- [193]
- [194] 6) 시트의 내충격성 평가
- [195] KS L 2007:2008에 의거하여 내충격성 평가시 접합유리의 결락유무를 평가하였다.
- [196] 2.1 mm 두께 유리 와 시트 1 내지 3의 필름 각각을 유리-필름-유리의 적층 구조로 제조 및 접합하는 과정은 위의 내관통성 평가와 동일하게 진행했다.
- [197] 저온 평가는, 227 g의 강구를 영하 20 °C에서 4 시간 보관 후 9 m 높이에서 도 낙하시키고, 충격을 받은 시편이 깨져서 유리가 비산되거나 시트에서 떨어지는 유리의 양이 15 g 이상인 경우 Fail로, 충격을 받은 시편이 깨지지 않거나 유리가 비산되어 시트에서 떨어지는 유리의 양이 15 g 미만인 경우 Pass로 표기하였다.
- [198] 상온 평가는, 227 g의 강구를 40 °C에서 4 시간 동안 보관한 후 10 m 높이에서 충격을 받은 시편이 깨져서 유리가 비산되거나 시트에서 떨어지는 유리의 양이 15 g 이상인 경우 Fail로, 충격을 받은 시편이 깨지지 않거나 유리가 비산되어 시트에서 떨어지는 유리의 양이 15 g 미만인 경우 Pass로 표기하였다.
- [199]

[표3]

평가 항목	실시예 1	실시예 2	비교예
필름내 하이드록시부티릭산 잔량	pass	pass	n/a*
필름내 2-에틸헥사노익산 잔량 (ppm)**	38	41	101
필름의 컬러(Yi)	1.0	1.1	3.8
필름의 내구성 (d-YI)	Pass	Pass	Fail
내관통성	pass	pass	pass
내충격성(저온)	pass	pass	pass
내충격성(상온)	pass	pass	pass

[200] * 검출 평가 대상이 아님.** ppm은 중량을 기준으로 위에서 설명한 방법으로 평가하였다.

[201] 상기 표 3을 참고하면, 반응잔류물 중 2-에틸헥사노익산 함량이 적은 실시예의 경우가 비교예와 비교해 필름의 컬러나 내구성이 우수하게 나타났다. 또한 내관통성이나 내충격성도 우수한 결과를 보여주었다.

[202] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

청구범위

- [청구항 1] i) 폴리비닐부티랄 수지, ii) 부타날 및 iii) 하이드록시부티릭산을 포함하는 폴리비닐부티랄 수지 조성물을 마련하는 반응단계;를 포함하여, 부티랄 전환율이 77 % 이상인 폴리비닐부티랄 수지 조성물을 제조하는, 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 반응단계는
i) 폴리비닐알코올 수지, ii) 부타날 및 iii) 하이드록시부티릭산을 포함하는 반응용 조성물을 준비하는 준비과정; 그리고
상기 반응용 조성물의 아세탈화 반응을 진행하여 상기 폴리비닐부티랄 수지 조성물을 마련하는 아세탈화과정;
을 포함하는, 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 반응용 조성물은 상기 부타날 10 중량부를 기준으로 상기 하이드록시부티릭산을 0.1 내지 5 중량부로 포함하는, 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 하이드록시부티릭산은 메타-하이드록시부티릭산,
감마-하이드록시부티릭산 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인, 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법은 상기 반응단계 이후에 세척단계를 더 포함하며, 상기 세척단계는 상기 폴리비닐부티랄 수지의 5 내지 10 중량비의 세척용액으로 1회 이상 세척하는 단계이며,
상기 세척단계를 거친 폴리비닐부티랄 수지 조성물은 하이드록시부티릭산을 0.01 중량% 이하로 포함하는, 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,
상기 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법은 상기 하이드록시부티릭산을 포함하지 않은 반응용 조성물로 제조 시와 비교하여 잔류 부타날 량이 5 몰% 이상 감소하는, 폴리비닐부티랄 수지의 제조방법.
- [청구항 7] i) 폴리비닐부티랄 수지와 2-에틸헥사노익산을 함유하는 폴리비닐부티랄 수지 조성물; 및 ii) 가소제;를 함유하는 접합층을 포함하는, 접합용 필름.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 접합층 내의 상기 2-에틸헥사노익산 함량은 상기 접합층 전체를 기준으로 0 ppm 초과 70 ppm 이하인, 접합용 필름.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 접합층은 d-YI 평가에 의한 촉진내후성 시험(744시간 기준) 전후의

- 황색도 차이가 3 미만인, 접합용 필름.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 폴리비닐부티랄 수지는 하이드록시부티릭산 존재 하에서
폴리비닐알코올 수지와 부타날이 아세탈화 반응한 것인, 접합용 필름.
- [청구항 11] i) 폴리비닐부티랄 수지와 하이드록시부티릭산을 포함하는
폴리비닐부티랄 수지 조성물; 및 ii) 가소제;를 함유하는 접합층을
포함하는, 접합용 필름.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 접합층은 황색도 지수가 2.7 이하인, 접합용 필름.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 접합층 내의 상기 하이드록시부티릭산의 함량은 0 초과 70 ppm
이하인, 접합용 필름.
- [청구항 14] 제7항 또는 제11항에 따른 접합용 필름의 일면 상에 제1유리가 위치하고,
상기 접합용 필름의 타면 상에 제2유리가 위치하는 적층체를 포함하는,
접합유리.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/002701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 16/38(2006.01)i, C08F 16/06(2006.01)i, C08F 8/00(2006.01)i, C08F 6/00(2006.01)i, B32B 17/10(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)

C08F 16/38; B32B 17/00; B32B 17/10; B32B 27/30; C08K 5/06; C08K 5/3435; C08K 5/58; C08L 29/14; C08F 16/06; C08F 8/00; C08F 6/00

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) & Keywords: polyvinyl butyral resin, hydroxybutyric acid, butanal, butyral conversion rate, polyvinyl alcohol, yellowness index, adhesive film, adhesive glass

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2015-0133817 A (KURARAY CO., LTD.) 30 November 2015 See paragraphs [0002], [0075]-[0079]; and claims 1, 11, 12, 23, 24.	1-14
A	US 5384346 A (GUTWEILER, M. et al.) 24 January 1995 See column 1, lines 17-32; column 2, lines 33-41; column 9, lines 20-41; column 10, lines 1-2; column 11, lines 8-27; and claims 1, 5.	1-14
A	KR 10-2015-0135428 A (KURARAY CO., LTD.) 02 December 2015 See paragraphs [0002]-[0004], [0069], [0072].	1-14
A	KR 10-2016-0077138 A (KURARAY CO., LTD.) 01 July 2016 See paragraphs [0002], [0003], [0143], [0149].	1-14
A	US 8722194 B2 (ASANUMA, Y. et al.) 13 May 2014 See column 22, lines 5-8; column 24, lines 12-40; column 25, lines 18-25; and claims 1-3, 6, 21, 22.	1-14



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

08 JULY 2019 (08.07.2019)

Date of mailing of the international search report

08 JULY 2019 (08.07.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, 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/KR2019/002701

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0133817 A	30/11/2015	EP 2977403 A1	27/01/2016
		EP 2977403 A4	09/11/2016
		JP 2017-147842 A1	16/02/2017
		JP 5529345 B1	25/06/2014
		US 2016-0046784 A1	18/02/2016
		WO 2014-147842 A1	25/09/2014
US 5384346 A	24/01/1995	CZ 9300803 A3	16/02/1994
		DE 4215141 C1	09/12/1993
		EP 0568999 A1	10/11/1993
		JP 06-041384 A	15/02/1994
		RU 2105016 C1	20/02/1998
KR 10-2015-0135428 A	02/12/2015	EP 2977402 A1	27/01/2016
		JP 5632077 B1	17/10/2014
		US 2016-0046783 A1	18/02/2016
		WO 2014-147841 A1	25/09/2014
KR 10-2016-0077138 A	01/07/2016	CN 105848894 A	10/08/2016
		CN 105848894 B	23/01/2018
		EP 3064352 A1	07/09/2016
		EP 3064352 A4	12/07/2017
		EP 3064352 B1	18/04/2018
		JP 5469286 B1	16/04/2014
		US 10016959 B2	10/07/2018
		US 2016-0271911 A1	22/09/2016
		WO 2015-059830 A1	30/04/2015
US 8722194 B2	13/05/2014	CN 102575080 A	11/07/2012
		CN 102575080 B	26/11/2014
		CN 103467897 A	25/12/2013
		CN 103467897 B	12/04/2017
		EP 2463336 A1	13/06/2012
		EP 2463336 A4	31/12/2014
		JP 5715565 B2	07/05/2015
		TW 201120122 A	16/06/2011
		TW 1496832 B	21/08/2015
		US 2012-0202070 A1	09/08/2012
		WO 2011-016495 A1	10/02/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 16/38(2006.01)i, C08F 16/06(2006.01)i, C08F 8/00(2006.01)i, C08F 6/00(2006.01)i, B32B 17/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 16/38; B32B 17/00; B32B 17/10; B32B 27/30; C08K 5/06; C08K 5/3435; C08K 5/58; C08L 29/14; C08F 16/06; C08F 8/00; C08F 6/00

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) & 키워드: 폴리비닐부티랄 수지, 히드록시부티릭산, 부타날, 부티랄 전환율, 폴리비닐 알코올, 황색도 지수, 접합용 필름, 접합 유리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2015-0133817 A (가부시키가이샤 구라레) 2015.11.30 단락 [0002], [0075]-[0079]; 및 청구항 1, 11, 12, 23, 24 참조.	1-14
A	US 5384346 A (GUTWEILER, M. 등) 1995.01.24 칼럼 1, 라인 17-32; 칼럼 2, 라인 33-41; 칼럼 9, 라인 20-41; 칼럼 10, 라인 1-2; 칼럼 11, 라인 8-27; 및 청구항 1, 5 참조.	1-14
A	KR 10-2015-0135428 A (가부시키가이샤 구라레) 2015.12.02 단락 [0002]-[0004], [0069], [0072] 참조.	1-14
A	KR 10-2016-0077138 A (주식회사 쿠라레) 2016.07.01 단락 [0002], [0003], [0143], [0149] 참조.	1-14
A	US 8722194 B2 (ASANUMA, Y. 등) 2014.05.13 칼럼 22, 라인 5-8; 칼럼 24, 라인 12-40; 칼럼 25, 라인 18-25; 및 청구항 1-3, 6, 21, 22 참조.	1-14

☐ 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

2019년 07월 08일 (08.07.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 07월 08일 (08.07.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

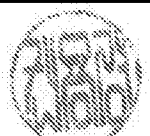
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0133817 A	2015/11/30	EP 2977403 A1 EP 2977403 A4 JP 2017-147842 A1 JP 5529345 B1 US 2016-0046784 A1 WO 2014-147842 A1	2016/01/27 2016/11/09 2017/02/16 2014/06/25 2016/02/18 2014/09/25
US 5384346 A	1995/01/24	CZ 9300803 A3 DE 4215141 C1 EP 0568999 A1 JP 06-041384 A RU 2105016 C1	1994/02/16 1993/12/09 1993/11/10 1994/02/15 1998/02/20
KR 10-2015-0135428 A	2015/12/02	EP 2977402 A1 EP 2977402 A4 JP 5632077 B1 US 2016-0046783 A1 WO 2014-147841 A1	2016/01/27 2016/11/16 2014/11/26 2016/02/18 2014/09/25
KR 10-2016-0077138 A	2016/07/01	CN 105848894 A CN 105848894 B EP 3064352 A1 EP 3064352 A4 EP 3064352 B1 JP 5469286 B1 US 10016959 B2 US 2016-0271911 A1 WO 2015-059830 A1	2016/08/10 2018/01/23 2016/09/07 2017/07/12 2018/04/18 2014/04/16 2018/07/10 2016/09/22 2015/04/30
US 8722194 B2	2014/05/13	CN 102575080 A CN 102575080 B CN 103467897 A CN 103467897 B EP 2463336 A1 EP 2463336 A4 JP 5715565 B2 TW 201120122 A TW 1496832 B US 2012-0202070 A1 WO 2011-016495 A1	2012/07/11 2014/11/26 2013/12/25 2017/04/12 2012/06/13 2014/12/31 2015/05/07 2011/06/16 2015/08/21 2012/08/09 2011/02/10