

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2020/022801 A1

2020 년 1 월 30 일 (30.01.2020) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

C09J 163/00 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

C09J 7/20 (2018.01)

C09J 11/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/009236

(22) 국제출원일:

2019 년 7 월 25 일 (25.07.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0086344 2018 년 7 월 25 일 (25.07.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 고민진 (KO, Min Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 06242 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

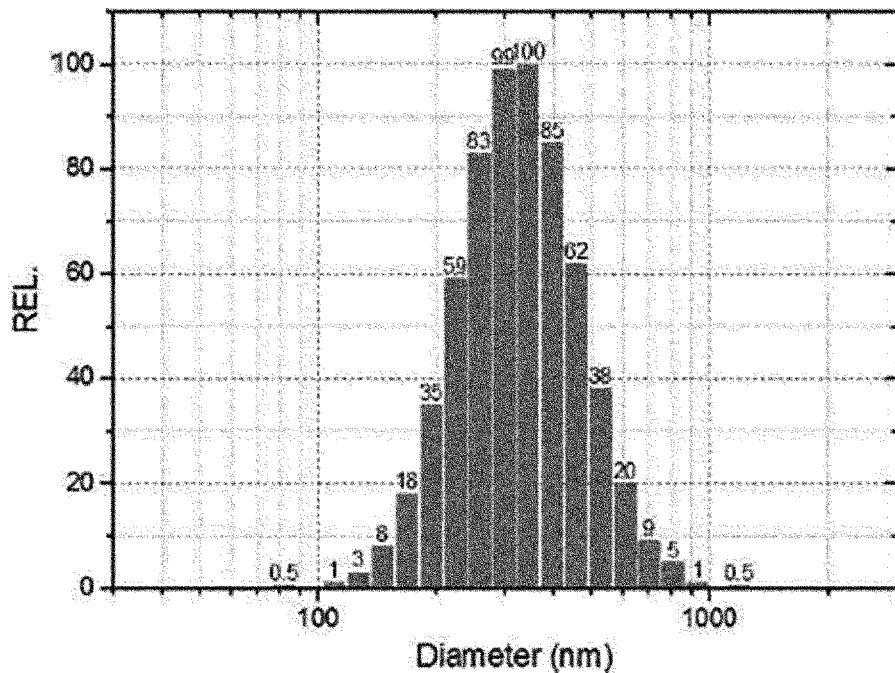
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 접착제 조성물



(57) Abstract: The present application relates to an epoxy-based adhesive composition. The present application can uniformly provide excellent adhesive strength, peeling strength, and impact resistance strength in a wide temperature range.

(57) 요약서: 본 출원은 에폭시계 접착제 조성물에 관한 것이다. 본 출원은 우수한 접착 강도, 박리 강도 및 내충격 강도를, 넓은 온도 범위에서 균일하게 제공할 수 있다.



WO 2020/022801 A1

명세서

발명의 명칭: 접착제 조성물

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
- [2] 본 출원은 2018년 7월 25일 자 한국 특허 출원 제10-2018-0086344호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 출원은 접착제 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 에폭시 수지를 포함하는 접착제, 즉 에폭시 수지계 접착제는 높은 내열성 및 우수한 접착 강도를 갖기 때문에 다양한 종류의 기재를 접착 또는 접합하는데 사용된다. 예를 들어, 최근에는 금속-금속 접합이나 금속-플라스틱 접합 등에 에폭시 수지계 접착제가 사용되고 있다. 특히, 에폭시 수지계 접착제를 자동차 산업에 사용할 경우에는 차체 프레임 제작에 필요한 용접 수를 감소시켜 비용을 절감하며, 차체의 무게를 감소시킬 수 있는 장점이 있다. 그로 인해, 우주 항공이나 풍력 발전 분야에서도 에폭시 수지계 접착제를 적용하는 것에 대한 기대가 증가하고 있다.
- [6] 충돌 등의 사고를 고려하면, 자동차에 사용되는 에폭시 수지계 접착제에는 우수한 접착 강도뿐 아니라 내충격 강도 등이 요구된다. 그리고, 이러한 특성은 자동차가 실제 사용되는 넓은 범위의 온도, 예를 들어, 약 -40 내지 80℃에서도 균일하게 유지되어야 한다. 그러나 종래 기술에 따른 에폭시 수지계 접착제는 -40℃와 같은 저온 조건에 대하여 충분한 강도를 제공하지 못하는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 출원의 일 목적은, 에폭시 수지계 접착제 조성물을 제공하는 것이다.
- [8] 본 출원의 다른 목적은, 넓은 온도 범위에 걸쳐 우수한 접착 강도, 충격 강도 및 전단 강도를 제공하는 접착제 조성물을 제공하는 것이다.
- [9] 본 출원의 상기 목적 및 기타 그 밖의 목적은 하기 상세히 설명되는 본 출원에 의해 모두 해결될 수 있다.

과제 해결 수단

- [10] 본 출원에 관한 일례에서, 본 출원은 에폭시계 수지를 포함하는 접착제 조성물에 관한 것이다. 상기 접착제 조성물은 경화 후에, 동종 또는 이종의 기재를 접착하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 기제는 금속 성분 또는 플라스틱 성분을 포함할 수 있고, 그에 따라 상기 접착제 조성물은 금속-금속 접합, 금속-플라스틱 접합, 또는 플라스틱-플라스틱 접합 등에 사용될 수 있다.

이와 같은 기재의 접합체(이하, 복합체 또는 구조체라고 호칭할 수 있다)는, 예를 들어 자동차 등의 부품으로 사용될 수 있다.

- [11] 본 출원에서, 상기 접착제 조성물은 a) 하나 이상의 에폭시 수지, (b) 알킬(메타)아크릴레이트 단위 및 알킬렌옥사이드기를 갖는 단량체의 단위를 포함하는 아크릴 가교 입자, (c) 1차 입자 형태의 코어셸 러버가 2 이상 응집된 2차 입자 형태의 코어셸 러버, (d) 하나 이상의 에폭시 경화제 및 (e) 폴리에테르 구조를 갖는 우레탄 수지를 포함할 수 있다. 이들 구성을 모두 포함하는 본 출원의 접착제 조성물은, 상기 접착제 조성물의 경화물을 이용하여 형성된 구조체에 대하여, 우수한 접착강도, 내충격 강도 및 전단 강도를 -40 °C 와 같은 저온에서부터 80 °C 와 같은 고온에 이르기까지 균일하게 제공할 수 있다.

[12] (a) 에폭시 수지

- [13] 상기 (a) 내지 (e) 구성을 모두 포함하는 경우, 본 출원의 접착제 조성물에 사용되는 에폭시 수지의 구체적인 구조는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 에폭시 수지는 포화 또는 불포화기를 갖는 에폭시 수지일 수 있고, 환형 구조 또는 비환형 구조를 포함하는 에폭시 수지일 수 있다. 또한, 본 출원에 사용되는 에폭시 수지의 구체적인 종류 역시 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A계나 비스페놀 F계와 같은 비스페놀계 에폭시 수지; 노볼락계 에폭시 수지; 또는 옥사졸리돈 함유 에폭시 수지 등을 포함할 수 있다.

- [14] 하나의 예시에서, 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A계 에폭시 수지 및 비스페놀 F계 에폭시 수지 중에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 국도화학의 상품명 YD-128, YDF-170 또는 YD-011 등이 사용될 수 있다.

- [15] 하나의 예시에서, 상기 에폭시 수지(a)는 에폭시 당량이 300 미만인 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 구체적으로, 에폭시 당량이 300 미만인 에폭시 수지의 당량 상한은, 예를 들어, 280 이하, 260 이하, 240 이하, 220 이하 또는 200 이하일 수 있다. 특별히 제한되지는 않으나, 에폭시 당량이 300 미만인 에폭시 수지의 당량 하한은, 예를 들어, 100 이상, 110 이상, 120 이상, 130 이상, 140 이상 또는 150 이상일 수 있다. 상기 당량 범위를 만족하는 경우라면, 에폭시 당량이 300 미만인 에폭시 수지의 구체적인 구조나 종류는 특별히 제한되지 않는다.

- [16] 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은 에폭시 당량, 분자량 또는 점도 중에서 선택되는 하나 이상의 특징이 서로 상이한 에폭시 수지를 2 이상 포함할 수 있다.

- [17] 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은 에폭시 당량이 서로 상이한 2 이상의 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 상기 2 이상의 에폭시 수지가 갖는 에폭시 당량은, 예를 들어, 120 내지 700 범위일 수 있고, 이들은 서로 당량이 상이할 수 있다. 즉, 상기 접착제는 서로 당량이 상이한 2 이상의 수지가 혼합된 에폭시 수지 혼합물(a)을 포함할 수 있다.

- [18] 하나의 예시에서, 상기 에폭시 수지 혼합물(a)은 에폭시 당량이 300 이상인 1

이상의 에폭시 수지를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 에폭시 수지의 에폭시 당량은 320 이상, 340 이상, 360 이상, 380 이상, 400 이상, 420 이상, 440 이상, 460 이상, 480 이상, 500 이상, 520 이상, 540 이상, 560 이상, 580 이상, 또는 600 이상일 수 있다. 특별히 제한되지는 않으나, 상기 수지의 에폭시 당량 상한은 650 이하, 640 이하, 630 이하 또는 620 이하일 수 있다.

- [19] 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은 에폭시 당량이 300 미만인 에폭시 수지로서 비스페놀 A계 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 상기 당량을 만족하는 이상 구체적인 사용되는 에폭시 수지의 구조는 특별히 제한되지 않는다.
- [20] 또 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은 에폭시 당량이 300 이상인 에폭시 수지로서 비스페놀 A계 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 상기 당량을 만족하는 이상 구체적인 사용되는 에폭시 수지의 구조는 특별히 제한되지 않는다.
- [21] 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은 에폭시 당량이 300 미만인 에폭시 수지로서 비스페놀 F계 수지를 포함할 수 있다. 상기 당량을 만족하는 이상 구체적인 사용되는 에폭시 수지의 구조는 특별히 제한되지 않는다.
- [22] 또 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은 에폭시 당량이 300 이상인 에폭시 수지로서 비스페놀 F계 수지를 더 포함할 수 있다. 상기 당량을 만족하는 이상 구체적인 사용되는 에폭시 수지의 구조는 특별히 제한되지 않는다.
- [23] 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은 상기 당량 범위를 만족하는 비스페놀 A계 수지 및 F계 수지를 모두 포함할 수 있다.
- [24] 에폭시 당량이 높아지는 경우, 일반적으로 점도가 증가하게 되면서 가공 밀도는 감소할 수 있고, 조성물이 경화된 후 관찰되는 강도도 다소 불량해질 수 있다. 또한, 에폭시 당량이 낮아지는 경우에는 에폭시계 접착제 사용의 효과를 충분히 기대할 수 없는 문제가 있다. 그러나 상기와 같이 소정의 에폭시 당량을 갖는 수지를 혼합 사용하는 경우에는 상기와 같은 문제를 해소할 수 있는 이점이 있다.
- [25] 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은 에폭시 당량이 300 미만인 에폭시 수지를, 접착제 조성물 전체 함량 대비, 15 중량부 이상 포함할 수 있다. 예를 들어, 에폭시 당량이 300 미만인 에폭시 수지의 상기 함량은 20 중량부 이상, 25 중량부 이상, 30 중량부 이상, 35 중량부 이상, 40 중량부 이상, 45 중량부 이상 또는 50 중량부 이상일 수 있다. 또한, 특별히 제한되는 것은 아니나, 에폭시 당량이 300 미만인 에폭시 수지의 상기 함량 상한은, 예를 들어, 65 중량부 이하 또는 60 중량부 이하 일 수 있다.
- [26] 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은 에폭시 당량이 300 이상인 에폭시 수지를, 접착제 조성물 전체 함량 대비, 1 중량부 이상 포함할 수 있다. 구체적으로, 에폭시 당량이 300 이상인 에폭시 수지의 상기 함량은 2 중량부 이상, 3 중량부 이상, 4 중량부 이상, 5 중량부 이상, 6 중량부 이상, 7 중량부 이상, 8 중량부 이상, 9 중량부 이상 또는 10 중량부 이상일 수 있다. 또한, 특별히 제한되는 것은 아니나, 에폭시 당량이 300 이상인 에폭시 수지의 상기 함량의

상한은 예를 들어, 15 중량부 이하 또는 10 중량부 이하일 수 있다.

- [27] 하나의 예시에서, 에폭시 수지 또는 에폭시 수지 혼합물은 접착제 전체 조성물의 함량 대비, 15 중량부 이상, 20 중량부 이상, 25 중량부 이상, 30 중량부 이상, 35 중량부 이상 또는 40 중량부 이상 사용될 수 있다. 그 상한은 특별히 제한되지는 않으나, 예를 들어, 80 중량부 이하, 75 중량부 이하, 70 중량부 이하, 65 중량부 이하, 60 중량부 이하, 55 중량부 이하 또는 50 중량부 이하일 수 있다.
- [28] 본 출원에서, 상기 접착제 조성물은 모노 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 본 출원에서 모노 에폭시 수지란 분자 내에 하나의 에폭시 관능기를 갖는 성분을 의미할 수 있다. 상기 모노 에폭시 수지는 접착제의 점도를 낮출 수 있고, 가교 밀도를 조절하여 젖음성(wetting), 충격 특성 또는 접착(박리)특성을 개선하는데 유리하다.
- [29] 또 하나의 예시에서, 상기 모노 에폭시 수지는, 접착제 전체 조성물의 함량 대비, 10 중량부 이하로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 모노 에폭시 수지의 함량은, 예를 들어, 9 중량부 이하, 8 중량부 이하, 7 중량부 이하, 6 중량부 이하 또는 5 중량부 이하 사용될 수 있다. 그 하한은 특별히 제한되지는 않으나, 예를 들어, 0.5 중량부 이상일 수 있다.
- [30] (b) 아크릴 가교 입자
- [31] 상기 접착 조성물은 아크릴계 가교 나노 입자를 더 포함할 수 있다. 상기 아크릴계 가교 나노입자는 코어셸 러버 입자와 혼합하여 매트릭스 수지 내에 고르게 분산될 수 있고, 높은 비표면적으로 내충격성을 개선하는데 기여한다.
- [32] 하나의 예시에서, 상기 아크릴레이트계 가교 입자는 알킬(메타)아크릴레이트의 중합체, 또는 알킬(메타)아크릴레이트 및 이중 단량체의 공중합체를 포함할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 이중 단량체로는 알킬렌옥사이드기를 갖는 비닐계 단량체 또는 다관능성 아크릴레이트 단량체가 사용될 수 있다. 가교 입자가 알킬(메타)아크릴레이트 및 이중 단량체의 공중합체를 포함하는 경우, 상기 공중합체는 알킬(메타)아크릴레이트 유래 단위를 80 내지 95 중량부 포함할 수 있다.
- [33] 하나의 예시에서, 상기 가교입자는 알킬(메타)아크릴레이트 단위 및 다관능성 아크릴레이트 단량체 단위를 포함할 수 있다. 이 경우, 아크릴계 수지는 다관능성 모노머에 의해 가교되어 있을 수 있다.
- [34] 하나의 예시에서, 다관능성 아크릴레이트 단량체로는 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 데카에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 펜타데카에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 펜타콘타헥타에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 1,3-부틸렌디(메타)아크릴레이트,

알릴(메타)아크릴레이트 등이 사용될 수 있다.

- [35] 하나의 예시에서, 상기 아크릴계 가교 입자는 10 nm 내지 200 nm 범위의 평균 입경을 가질 수 있다. 본 출원에서 「입경」은 구형 또는 타원구형인 입자의 직경을 의미하는 것으로 사용될 수 있으며, 입자 형상이 완전한 구형이나 타원구형이 아닌 경우에는 가장 긴 차원의 길이를 의미할 수 있다. 상기 '평균'이란 해당 입자에 대한 입도 분포 곡선 누적 중량의 50% 입자가 갖는 직경을 의미한다. 입경과 관련된 특징은 공지된 장비를 이용하여 측정될 수 있으며, 예를 들어, dynamic lighting scattering 또는 laser diffraction 장비 등이 입경 관련 특징을 확인하는데 사용될 수 있다. 상기와 같은 평균 입경을 갖는 경우, 다른 물성의 저하 없이 비교적 적은 양으로도 충격 강도의 향상을 가져올 수 있다. 특별히 정의하지 않는 이상, 입자의 입경 또는 입자의 크기는 하기 설명되는 평균 입경의 의미로 사용될 수 있다.

- [36] 하나의 예시에서, 상기 아크릴계 가교 입자는, 전체 접착제 조성물 함량 대비, 15 중량부 이하로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 아크릴계 가교 입자는, 전체 접착제 조성물 함량 대비, 14 중량부, 13 중량부, 12 중량부, 11 중량부 또는 10 중량부 이하 포함될 수 있다. 특별히 제한되지는 않으나, 상기 아크릴계 가교 입자는 1 중량부 이상, 2 중량부 이상, 3 중량부 이상, 4 중량부 이상, 또는 5 중량부 이상 포함될 수 있다.

[37] (c) 러버

- [38] 상기 접착제 조성물은 1차 입자 형태의 코어셸 러버가 2 이상 응집된 2차 입자 형태의 코어셸 러버를 포함한다.

- [39] 본 출원에서 「코어셸 러버」는 코어 부분에 고무 성분을 갖고, 셸 물질이 상기 코어에 그래프트되거나 가교 결합된 구조를 갖는 입자상(고체상) 물질을 의미할 수 있다.

- [40] 그리고 본 출원에서 「1차 입자 형태의 코어셸 러버」란 상기 코어셸 구조를 갖는 각 단위체를 의미하고, 「2차 입자 형태의 코어셸 러버」란 상기 1차 입자 형태의 코어셸 러버(입자)가 2개 이상 응집하여 형성된 응집체(또는 집합체)를 의미할 수 있다. 상기 코어셸 러버는 접착제 조성물 내에서 분산되어 존재할 수 있다.

- [41] 하나의 예시에서, 1차 형태의 코어셸 러버 입자와 2차 형태의 코어셸 러버 입자는 하기 실시예에서 설명되는 방법에 따라 제조될 수 있다. 이 경우, 중합반응에 의해 제조되는 2차 형태의 응집 러버는 planetary mixer와 같은 혼련기를 통하여 더 작은 크기의 응집 러버로 분리될 수 있다. 일 예시에서, 응집 입자 모두가 완전한 1차 입자 형태로 분리되지 않을 수 있고, 2차 입자 중 일부 입자가 1차 입자로 분리되어 1차 및 2차 입자들이 혼합된 형태로 존재할 수 있다. 예를 들어 코어셸 러버 전체 함량 대비 1차 입자의 중량비율은 50 wt% 이하, 40 wt% 이하, 30 wt% 이하, 20 wt% 이하, 10 wt% 이하, 5 wt% 이하, 4 wt% 이하, 3 wt% 이하, 2 wt% 이하, 1 wt% 이하, 또는 0.5 wt% 이하일 수 있다. 일 예시에서,

상기 1차 입자의 중량비율은 실질적으로 0 wt% 일 수 있다. 또는, 상기 1차 입자의 중량비율은 예를 들어, 0.01 wt% 이상, 0.1 wt% 이상 또는 1 wt% 이상일 수 있다.

[42] 또 하나의 예시에서, 1차 형태의 코어셸 러버 입자와 2차 형태의 코어셸 러버 입자는 별도의 과정을 거쳐 제조될 수 있다.

[43] 상기 코어는 디엔계 단량체의 중합체를 포함할 수 있고, 또는 디엔계 단량체와 (디엔계가 아닌) 이종 단량체 성분의 공중합체를 포함할 수 있다. 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어 디엔계 단량체로는 부타디엔 또는 이소프렌이 사용될 수 있다.

[44] 하나의 예시에서, 상기 코어는 부타디엔계 코어일 수 있다. 예를 들어, 상기 코어는 부타디엔의 중합체를 포함할 수 있다. 또한, 상기 코어는, 부타디엔 및 그 외 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체를 포함할 수 있다. 코어 형성시에 사용되는 에틸렌성 불포화 단량체로는 비닐계 방향족 단량체, (메틸)아크릴로니트릴, 알킬(메타)아크릴레이트 등이 예시될 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[45] 하나의 예시에서, 알킬(메타)아크릴레이트가 코어 형성시에 추가적으로 사용되는 경우, 하기 설명되는 셸 형성에 사용되는 알킬(메타)아크릴레이트와는 상이한 종류의 알킬(메타)아크릴레이트가 코어에 사용될 수 있다.

[46] 상기 코어에 그래프트 또는 가교되는 셸은 알킬(메타)아크릴레이트 단위를 포함할 수 있다. 셸이 알킬(메타)아크릴레이트 단위를 포함한다는 것은, 코어에 가교 또는 그래프트 되는 셸 중합체 형성시 알킬(메타)아크릴레이트 단량체가 사용될 수 있음을 의미한다. 하나의 예시에서, 상기 알킬(메타)아크릴레이트로는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 또는 t-부틸 메타크릴레이트와 같이, 탄소수가 1 내지 6 인 알킬기를 갖는 저급 알킬(메타)아크릴레이트가 사용될 수 있으나, 상기 나열된 단량체에 제한되는 것은 아니다.

[47] 상기 셸은 비닐리덴계 단량체 단위를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 스티렌과 같은 방향족 비닐 단량체, 비닐 아세테이트 또는 비닐 클로라이드의 단위를 더 포함할 수 있다. 특별히 제한되는 것은 아니나, 하나의 예시에서, 상기 셸은 알킬(메타)아크릴레이트 단위 및 방향족 비닐 단량체 단위를 포함할 수 있다.

[48] 하나의 예시에서, 상기 코어 및 셸은 소정의 유리전이온도(Tg)를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 코어의 유리전이온도(Tg)도 하한은 - 60 °C 이상, - 50 °C 이상 또는 - 40 °C 이상일 수 있다. 특별히 제한되는 것은 아니나, 상기 코어의 유리전이온도 상한은 - 20 °C 이하, - 25 °C 이하, - 30 °C 이하 또는 - 35 °C 이하일 수 있다. 또한, 상기 셸은, 예를 들어, 50 °C 이상, 60 °C 이상 또는 70 °C 이상의 유리전이온도(Tg)를 가질 수 있다. 특별히 제한되는 것은 아니나, 상기 셸의 유리전이온도 상한은 120 °C 이하일 수 있다. 상기 유리전이온도는 공지된 방식에 따라 측정될 수 있으며, 예를 들어 시차주사형 열량 분석(DSC)을

이용하여 측정될 수 있다.

- [49] 하나의 예시에서, 상기 1차 입자 형태의 코어셸 러버는 코어셸 전체 입경에 대한 코어의 입경 비율(= 코어셸 중 코어의 두께 비율, R)이 0.80 이상일 수 있다.
- [50] 본 출원에서 「입경」은 입자 형상(예: 구형 또는 타원구형)인 코어셸 러버 또는 그 구성의 직경을 의미하는 것으로 사용될 수 있으며, 코어셸 러버의 형상이 완전한 구형이나 타원구형이 아닌 경우에는 가장 긴 차원의 길이를 의미할 수 있다. 입경과 관련된 특징은 공지된 장비를 이용하여 측정될 수 있으며, 예를 들어, dynamic lighting scattering 또는 laser diffraction 장비 등이 입경 관련 특징을 확인하는데 사용될 수 있다. 특별히 정의하지 않는 이상, 입자의 입경 또는 입자의 크기는 하기 설명되는 평균 입경의 의미로 사용될 수 있다.
- [51] 예를 들어, 상기 코어셸 전체 입경에 대한 코어의 입경 비율은 0.81 이상, 0.82 이상, 0.83 이상, 0.84 이상, 0.85 이상, 0.86 이상, 0.87 이상, 0.88 이상, 0.89 이상, 0.90 이상일 수 있다. 상기 비율의 상한은 예를 들어, 0.99 일 수 있고, 구체적으로는 0.98 이하, 0.97 이하, 0.96 이하, 0.95 이하, 0.94 이하, 0.93 이하 또는 0.92 이하일 수 있다. 상용화된 코어셸 제품의 경우 상기 범위를 만족하지 못하는 경우가 많기 때문에 러버에 의한 충격 흡수 기능이 충분하지 못하지만, 상기 범위를 만족하는 상기 코어셸 러버는 구조체에 가해지는 충격을 충분히 흡수할 수 있다. 특히, 코어의 비율이 0.99를 초과할 경우에는 셸의 두께가 얇아지면서 코어 부분을 둘러싸기 어려워지고, 그에 따라 에폭시 수지와와의 상용성 저하나 분산성 저하가 발생할 수 있다. 또한, 코어의 비율이 0.8 미만일 경우에는 충격강도 개선 효과가 미비하다.
- [52] 예를 들어, 상기 1차 입자 형태의 코어셸 러버가 250 nm 이상, 260 nm 이상, 270 nm 이상, 280 nm 이상, 290 nm 이상 또는 300 nm 이상의 평균 입경을 갖고, 예를 들어 그 상한이 600 nm 이하 또는 500 nm 이하, 구체적으로는 450 nm 이하, 440 nm 이하, 430 nm 이하, 420 nm 이하, 410 nm 이하 또는 400 nm 이하인 경우, 상기 1차 입자 형태 코어셸 러버의 코어는 상기 비율(R)을 만족할 수 있는 크기를 가질 수 있다. 이때, '평균 입경'이란 입도 분포 곡선에서 누적 중량(질량) 50% 입자가 갖는(통과하는) 직경을 의미한다. 예를 들어, 상기 1차 입자 형태 코어셸 러버의 코어는 180 nm 이상, 200 nm 이상, 220 nm 이상, 240 nm 이상, 260 nm 이상, 280 nm 이상 또는 300 nm 이상의 평균 입경을 가질 수 있고, 그 상한은 예를 들어, 500 nm 이하, 495 nm 이하, 490 nm 이하, 구체적으로는 450 nm 이하, 400 nm 또는 350 nm 이하일 수 있다. 상용화된 코어셸 제품의 경우, 대응하는 입경의 크기와 비율(R)이 상기 범위를 만족하지 못하는 경우가 많기 때문에, 러버에 의한 충격 흡수 기능이 충분하지 못하다.
- [53] 또 하나의 예시에서, 상기 1차 입자 형태의 코어셸 러버는 250 nm 이하의 평균 입경을 가질 수 있다. 이 경우 그 하한은 예를 들어 10 nm 이상, 20 nm 이상, 또는 30 nm 이상일 수 있다. 이러한 입경을 갖는 경우에도 상기 1차 입자 형태의 코어셸 러버는 코어셸 전체 입경에 대한 코어의 입경 비율(R)이 상기 범위를

만족할 수 있다. 상용화된 코어셀 제품의 경우, 대응하는 입경의 크기가 상기 범위를 만족하지 못하는 경우가 많기 때문에, 러버에 의한 충격 흡수 기능이 충분하지 못하다.

[54] 또한, 본 출원에서 상기 코어셀 러버는 소정의 입도 분포를 가질 수 있다.

[55] 하나의 예시에서, 상기 1차 입자 형태의 코어셀 러버는 입경 분포의 D_{10} , 즉 입도 분포 측정에 의한 입경 중, 작은 쪽으로부터 중량(질량) 기준으로 누적 10 % 입자까지의 직경이 180 내지 220 nm 범위일 수 있다.

[56] 또 하나의 예시에서, 상기 1차 입자 형태의 코어셀 러버는 입경 분포의 D_{50} , 즉 입도 분포 측정에 의한 입경 중, 작은 쪽으로부터 중량(질량) 기준으로 누적 50 % 입자까지의 직경이 250 내지 350 nm 범위일 수 있다.

[57] 또 하나의 예시에서, 상기 1차 입자 형태의 코어셀 러버는 입경 분포의 D_{90} , 즉 입도 분포 측정에 의한 입경 중, 작은 쪽으로부터 중량(질량) 기준으로 누적 90 % 입자까지의 직경이 450 내지 510 nm 범위일 수 있다.

[58] 하나의 예시에서, 상기 1차 입자 형태의 코어셀 러버는 하기 식 1에 의해 구해지는 입도 분포 폭이 2.0 이하 또는 1.5 이하일 수 있다. 그 하한은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.9 이상 또는 1.0 이상 일 수 있다.

[59] [식 1]

[60] $(D_{90}-D_{10})/(D_{50})$

[61] 상기와 같이, 입도 분포 폭이 좁은 1차 입자 형태의 코어셀 러버를 사용하는 경우, 우수한 접착 강도, 박리강도 및 내충격 강도를 넓은 온도 범위에서 균일하게 확보하는데 유리하다.

[62] 상기와 같은 입경 특성은, 예를 들어, 코어 또는 셀 형성시에 사용되는 단량체의 종류나 함량을 적절히 조절하는 방법, 또는 단량체를 여러 단계로 나누어 투입하거나 코어나 셀의 중합 시간이나 그 외 중합 조건을 적절히 조절하는 등의 방법을 통해 얻어질 수 있다.

[63] 하나의 예시에서, 2차 입자 형성을 위해 응집되는 1차 입자의 개수는 특별히 제한되지 않는다, 예를 들어, 상기 코어셀 러버 집합체(응집체), 즉 2차 입자의 직경이 0.1 내지 10 μm 범위일 수 있도록 1차 입자가 응집되어 2차 입자가 형성될 수 있다. 하나의 예시에서, 중합 후 planetary mixer와 같은 혼련기를 통해 혼련 과정을 거친 2차 입자 형태의 코어셀 러버(응집 입자)는 2 μm 이하, 1.5 μm 이하, 1 μm 이하, 또는 0.5 μm 이하의 크기를 가질 수 있다. 2차 입자와 관련하여 크기라 함은, 상기 설명한 입경 또는 가장 긴 차원의 크기에 상응하는 의미로 사용될 수 있다.

[64] 하나의 예시에서, 상기 2차 입자 형태의 코어셀 러버가 갖는 평균 입경은 1.5 μm 이하 또는 1 μm 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 코어셀 러버의 평균 입경은 900 nm 이하, 800 nm 이하, 700 nm 이하 또는 600 nm 이하일 수 있다. 특별히 제한되는 것은 아니나, 상기 2차 입자 형태 코어셀 러버의 평균 입경 하한은 100

nm 이상, 200 nm 이상, 300 nm 이상, 400 nm 이상, 또는 500 nm 이상 이상일 수 있다.

- [65] 상기 설명된 특성을 만족하는 2차 입자 형태의 코어셸 러버는 접착제 조성물 전체 함량을 기준으로 5 중량부 이상일 수 있다. 구체적으로, 그 함량의 하한은 6 중량부 이상, 7 중량부 이상, 8 중량부 이상, 9 중량부 이상 또는 10 중량부 이상일 수 있다. 또한, 상기 코어셸 러버 집합체의 함량은 35 중량부 이하일 수 있다. 구체적으로, 그 함량의 상한은 34 중량부 이하, 33 중량부 이하, 32 중량부 이하, 31 중량부 이하 또는 30 중량부 이하일 수 있고, 보다 구체적으로는 25 중량부 이하 또는 20 중량부 이하일 수 있다. 상기 함량 보다 적게 사용되는 경우에는 충격 강도 개선 효과가 충분치 못하고, 상기 범위를 초과하여 사용되는 경우에는 전단강도 및 고온 충격강도가 저하될 수 있어 바람직하지 못하다.
- [66] 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은 액상 러버를 더 포함할 수 있다.
- [67] 하나의 예시에서, 상기 액상 러버는, 디엔계 단량체의 단독 중합체 또는 디엔계 단량체와 이종 단량체의 공중합체인 액상 러버 말단에 에폭시기를 갖는 구성일 수 있다. 즉, 상기 액상 러버는 에폭시 중결된 액상 러버일 수 있다.
- [68] 예를 들어, 상기 액상 러버는 부타다이엔 또는 아이소부타다이엔으로부터 유도되는 반복 단위를 갖는 단일중합체 또는 공중합체를 포함할 수 있다. 액상 러버에는, 예를 들어 부타다이엔 또는 아이소부타다이엔과 아크릴레이트 및/또는 아크릴로니트릴의 공중합체가 포함될 수 있다.
- [69] 하나의 예시에서, 액상 러버의 함량은, 상기 설명된 코어셸 러버의 그것과 동일할 수 있다.
- [70] 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은 접착제 조성물 전체 함량을 기준으로, 적어도 5 중량부 또는 10 중량부 이상의 러버(코어셸 러버 및/또는 액상 러버)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 접착제 조성물이 코어셸 러버만을 포함하는 경우, 상기 접착제 조성물은 접착제 조성물 전체 함량을 기준으로, 적어도 5 중량부 또는 10 중량부 이상의 코어셸 러버를 포함할 수 있다. 또는 상기 접착제 조성물이 코어셸 러버와 액상 러버를 모두 포함하는 경우, 상기 접착제 조성물은 접착제 조성물 전체 함량을 기준으로 코어셸 러버와 액상 러버를 5 중량부 이상 또는 10 중량부 포함할 수 있다. 상기와 같은 경우에도 전단강도 및 고온 충격강도를 고려하여, 러버 성분은 35 중량부 이하로 사용될 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은 접착제 조성물 전체 함량을 기준으로, 10 중량부 이상, 12 중량부 이상 또는 14 중량부 이상, 그리고 30 중량부 이하, 25 중량부 이하, 또는 22 중량부 이하의 러버(코어셸 러버 및/또는 액상 러버)를 포함할 수 있다.
- [71] (d) 에폭시 경화제
- [72] 상기 접착제 조성물은, 약 80 °C 이상 또는 약 100 °C 이상의 온도에서 경화될 수 있도록 소정의 경화제를 포함할 수 있다. 상기 온도 범위에서 경화가 일어날 수 있다면, 경화제의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 경화제로는

다이시안다이아미드, 멜라민, 다이알릴멜라민, 구안아민(예: 아세트구안아민, 벤조구안아민), 아미노트라이아졸(3-아미노-1,2,4 트라이아졸), 하이드라지드(아디프산 다이하이드라지드, 스테아르산 다이하이드라지드, 아이소프탈산 다이하이드라지드), 시아노아세트아미드 또는 방향족 폴리아민(예: 다이아미노다이페닐설폰) 등이 사용될 수 있다.

[73] 특별히 제한되지는 않으나, 상기 경화제는 예를 들어, 접착제 조성물 전체 함량을 기준으로, 1 중량부 이상, 2 중량부 이상, 3 중량부 이상 또는 4 중량부 이상 사용할 수 있다. 특별히 제한되지 않으나, 경화제의 함량 상한은 15 중량부 이하, 14 중량부 이하, 13 중량부 이하, 12 중량부 이하, 11 중량부 이하 또는 10 중량부 이하일 수 있다.

[74] (e) 우레탄 수지

[75] 본 출원에서 사용되는 우레탄 수지는 하기 설명되는 바와 같이 우레탄 수지의 말단인 이소시아네이트기 중 적어도 하나가 소정의 화합물로 종결된 구조(캐핑 구조)를 가질 수 있다.

[76] 상기 우레탄 수지는 이소시아네이트 단위 및 폴리에테르 폴리올 단위를 포함할 수 있다. 본 출원에서 우레탄 수지가 소정의 단위를 포함한다는 것은, 하나 이상의 화합물이 반응하여 형성된 수지 구조(주쇄나 측쇄)에 상기 화합물이 중합되면서 그로부터 유래하는 단위가 수지 구조 내에 포함되어 있는 상태를 의미할 수 있다.

[77] 상기 우레탄 수지에 사용되는 이소시아네이트의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않으며, 공지된 방향족 또는 비방향족 이소시아네이트가 사용될 수 있다. 비제한적인 예시에서, 상기 이소시아네이트는 비방향족일 수 있다. 즉, 상기 변성 우레탄 수지 형성시 지방족 또는 지환족 계열의 이소시아네이트가 사용될 수 있다. 비방향족 이소시아네이트를 사용하는 경우, 내충격성이나 접착제 조성물의 점도 특성이 개선될 수 있다.

[78] 사용 가능한 비방향족 이소시아네이트의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 지방족 폴리이소시아네이트 또는 그 변성물이 사용될 수 있다. 구체적으로, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 리신 다이소시아네이트, 노르보르난 다이소시아네이트 메틸, 에틸렌 다이소시아네이트, 프로필렌 다이소시아네이트 또는 테트라메틸렌 다이소시아네이트 등의 지방족 폴리이소시아네이트; 트랜스사이클로헥산-1,4-다이소시아네이트, 이소포론 다이소시아네이트, 비스(이소시아네이트메틸)사이클로헥산 다이소시아네이트 또는 디사이클로헥실메탄 다이소시아네이트 등의 지방족 고리식 폴리이소시아네이트; 또는 상기 중 어느 하나 이상의 카르보다이미드 변성 폴리이소시아네이트나 이소시아누레이드 변성 폴리이소시아네이트; 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 나열된 화합물 중 2 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[79] 하나의 예시에서, 상기 폴리올은 OH 당량이 300 이상인 폴리올일 수 있다. 예를

들어, 상기 폴리올의 OH 당량 하한은 400 이상, 500 이상, 600 이상, 700 이상, 800 이상, 또는 900 이상일 수 있다. 폴리올의 OH 당량의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 2,000 이하, 1,900 이하, 1,800 이하, 1,700 이하, 1,600 이하, 1,500 이하, 1,400 이하, 1,300 이하, 1,200 이하 또는 1,100 이하 일 수 있다. 상기 당량 범위를 만족하는 경우, 접착제의 내충격 특성, 접착강도 특성 및 박리특성 개선에 유리하다.

- [80] 상기 당량을 만족한다면 폴리올의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 펜타에리스리톨과 같은 4 관능 폴리올; 글리세린이나 트리메틸올프로판과 같은 3 관능 폴리올; 또는 글리콜과 같은 2 관능 폴리올이 사용될 수 있다. 하나의 예시에서, 폴리올로는 폴리알킬렌 글리콜이 사용될 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 폴리알킬렌 글리콜로는 예를 들어 폴리프로필렌글리콜이 사용될 수 있다.
- [81] 하나의 예시에서, 상기 우레탄 수지는 분지형 폴리에테르 폴리올 단위, 및 비방향족 이소시아네이트의 단위를 포함할 수 있다.
- [82] 하나의 예시에서, 상기 폴리올은 분지형 폴리프로필렌 글리콜일 수 있다. 분지형 폴리프로필렌은 폴리프로필렌 백본이 측쇄를 갖도록 구성된 것을 의미하는 것으로, 선형, 즉 폴리프로필렌 반복단위가 측쇄를 갖지 않는 경우와 구별될 수 있다. 예를 들어, 분지형 폴리프로필렌은 폴리프로필렌 골격에 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센 또는 4-메틸-1펜텐과 같은 α -올레핀이 혼입된(공중합된) 분지를 갖는다. 즉, 본 출원에 관한 일례에서, 상기 폴리올은 분지형 폴리프로필렌 단위를 가질 수 있다. 분지형 폴리프로필렌 글리콜을 사용하는 경우, 강도 개선에 유리하다.
- [83] 상기 언급한 바와 같이, 상기 우레탄 수지는 그 이소시아네이트 말단 중 하나 이상이 소정 화합물에 의해 종결된 구조를 가질 수 있다. 우레탄 수지의 이소시아네이트 말단을 소위 캐핑하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 공지된 기술이 사용될 수 있다. 예를 들어, 에테르계 폴리올로부터 유래하여 우레탄 사슬중에 우레탄기를 갖고, 그 말단에 이소시아네이트기를 갖는 중합체 또는 프리폴리머를 제조하고, 이소시아네이트기의 전부 또는 일부에 활성 수소기를 갖는 화합물을 통해 우레탄의 이소시아네이트 말단을 캐핑할 수 있다. 또 다른 예시에서는, 상기 우레탄 수지 제조시에, 이소시아네이트 말단을 캐핑할 수 있는 화합물을 함께 투입하여 중합과 동시에 캐핑하는 방법이 사용될 수 있다. 이소시아네이트 말단을 캐핑할 수 있는 화합물의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 아민계 화합물, 페놀계 화합물, 옥심계 화합물, 또는 비스페놀계 화합물이 사용될 수 있다.
- [84] 하나의 예시에서, 상기 우레탄 수지의 중량평균분자량(Mw)은 3,000 내지 40,000 범위일 수 있다. 상기 중량평균분자량은 GPC로 측정된 폴리스티렌 환산 분자량일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 우레탄 수지의 중량평균 분자량의 하한은 3,000 이상, 3,500 이상, 4,000 이상, 4,500 이상, 5,000 이상, 5,500 이상,

6,000 이상, 6,500 이상, 7,000 이상, 7,500 이상, 8,000 이상, 8,500 이상, 9,000 이상일 수 있다. 특별히 제한되지 않으나, 우레탄 수지의 중량평균 분자량의 상한은 35,000 이하 또는 30,000 이하일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 접착제에 유리한 물성을 제공할 수 있다. 우레탄 수지는, 그 제조시에 분지화제, 체인 익스텐더(chain extender) 등을 사용하여 분자량이 조절될 수 있고, 또한 선형구조 또는 분지형 구조를 가질 수 있다. 분지 구조의 경우 체인 익스텐더를 사용하지 않고 우레탄을 중합하는 것이 적당하며, 적절한 분자량을 얻는데 유리하다. 폴리올로서 폴리프로필렌글리콜이 사용되는 경우, 분지형 구조를 갖는 우레탄 수지의 충격강도 개선에 대한 기여도가 더 높을 수 있다.

- [85] 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은, 접착제 전체 조성물의 함량을 기준으로, 상기 변성 우레탄 수지를 5 중량부 이상 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 변성 우레탄 수지의 함량은 6 중량부 이상, 7 중량부 이상, 8 중량부 이상, 9 중량부 이상, 또는 10 중량부 이상일 수 있다. 특별히 제한되지는 않으나, 상기 우레탄 수지의 함량 상한은, 예를 들어 25 중량부 이하일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 우레탄 수지는 20 중량부 이하, 19 중량부 이하, 18 중량부 이하, 17 중량부 이하, 16 중량부 이하 또는 15 중량부 이하로 사용될 수 있다. 우레탄 수지가 상기 범위보다 적게 사용되는 경우 충격 강도 개선이 충분치 못하고, 상기 범위를 초과하여 사용되는 경우에는 전단 강도가 낮아지고 고온 충격 강도가 저하되는 문제가 있다.

[86] (f) 기타 성분

- [87] 상기 접착제 조성물은 경화제에 의한 경화 반응의 속도 및 온도를 조절하기 위하여 촉매를 포함할 수 있다. 촉매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 공지된 다양한 종류의 촉매가 적절히 사용될 수 있다.
- [88] 비제한적인 일례에서, 상기 촉매로는 p-클로로페닐-N,N-다이메틸우레아, 3-페닐-1,1-다이메틸 우레아, 3,4-다이클로로페닐-N,N-다이메틸우레아와 같은 우레아류; 3급 아크릴류; 벤질다이메틸아민과 같은 아민류; 피페리딘 또는 이들의 유도체; 또는 이미다졸 유도체가 사용될 수 있다.
- [89] 특별히 제한되지는 않으나, 상기 촉매는 예를 들어, 접착제 조성물 전체 함량을 기준으로, 0.1 중량부 이상, 0.2 중량부 이상, 0.3 중량부 이상 또는 0.4 중량부 이상 사용할 수 있다. 특별히 제한되지 않으나, 촉매 함량의 상한은 2 중량부 이하일 수 있다.
- [90] 하나의 예시에서, 상기 접착제 조성물은, 입자형의 무기충진제, 즉 무기입자를 더 포함할 수 있다. 무기충진제를 사용할 경우, 접착제의 기계적 특성, 레올로지 특성 등을 조절할 수 있다. 무기 충진제의 형태는 각상, 구상, 판상, 또는 침상일 수 있으며 특별히 제한되지 않는다.
- [91] 무기충진제로는 예를 들어, 산화 칼슘, 석영 분말, 알루미늄, 칼슘카보네이트, 칼슘 옥사이드, 알루미늄하이드록사이드, 탄산마그네슘칼슘, 바라이트, 친수성 또는 소수성 실리카 입자, 또는 알루미늄마그네슘칼슘 실리케이트를 사용할 수

있다. 실리카 입자 사용시에는 소수성이 더 바람직하다.

- [92] 특별히 제한되지는 않으나, 상기 무기충전제는 예를 들어, 접착제 조성물 전체 함량을 기준으로, 1 중량부 이상, 2 중량부 이상, 3 중량부 이상 또는 4 중량부 이상 사용할 수 있다. 특별히 제한되지 않으나, 무기충전제 함량의 상한은 15 중량부 이하 또는 10 중량부 이하일 수 있다.
- [93] 하나의 예시에서, 상기 조성물은, 다양한 종류의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예를 드렁, 공지된 가소제, 반응성 또는 비반응성 희석제, 커플링제, 유동성 조절제, 요변성 부여제, 착색제 등이 접착제 조성물에 더 포함될 수 있다. 상기 첨가제의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않으며, 공지된 물질 또는 시판 제품이 제한없이 사용될 수 있다.
- [94] 특별히 제한되지는 않으나, 상기 첨가제는 예를 들어, 접착제 조성물 전체 함량을 기준으로, 0.1 중량부 이상, 1 중량부 이상, 2 중량부 이상 또는 3 중량부 이상 사용될 수 있다. 특별히 제한되지 않으나, 첨가제 함량의 상한은 15 중량부 이하, 14 중량부 이하, 13 중량부 이하, 12 중량부 이하, 11 중량부 이하 또는 10 중량부 이하일 수 있다.
- [95] 본 출원에 관한 다른 일례에서, 본 출원은 상기 접착제 조성물의 경화물을 포함하는 구조체에 관한 것이다. 상기 구조체는 기재 및 상기 기재 상에 도포된 후 경화된 접착제 조성물의 경화물을 포함할 수 있다. 상기 기재는 금속 성분, 플라스틱 성분, 목재, 유리 섬유 함유 기재 등을 포함할 수 있다.
- [96] 하나의 예시에서, 상기 구조체는 경화물을 매개로 2 이상의 기재가 접합된 형태를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 구조체는 금속과 금속이 경화물을 매개로 접합된 형태, 금속과 플라스틱이 경화물을 매개로 접합된 형태, 또는 플라스틱과 플라스틱이 경화물을 매개로 접합된 형태를 가질 수 있다. 상기 구조체는 우주 항공, 풍력 발전, 선박 또는 자동차용 구조 재료로서 사용될 수 있다.
- [97] 본 출원에 관한 다른 일례에서, 본 출원은 구조체의 제조방법에 관한 것이다. 상기 방법은 상기 설명된 구성의 조성물을 기재 표면 상에 도포하는 단계, 및 기재의 표면에 도포된 상기 조성물을 경화하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 도포는 기재와 접착 조성물의 물리적인 접촉이 일어나도록 수행될 수 있다.
- [98] 상기 접착 조성물을 구조체의 표면에 도포하는 방식은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 압출 방식에 의한 기계적 도포, 스월(swirl) 또는 스트리밍(streaming)과 같은 제트 분무법이 이용될 수 있다. 상기 도포는, 접합하고자 하는 하나 이상의 기재에 대하여 이루어질 수 있다.
- [99] 경화 온도는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 80 °C 이상 또는 100 °C 이상에서 경화가 이루어질 수 있다. 특별히 제한되지는 않으나, 내열 안정성을 고려할 때 220 °C 이하의 온도에서 경화를 수행하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [100] 본 출원의 일례에 따르면, 우수한 접착 강도, 박리강도 및 내충격 강도를, 넓은

온도 범위에서 균일하게 제공하는 접착제 조성물이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[101] 도 1은 본 출원의 일 구체예에 따라 제조된 코어셸 러버(1차 입자 형태)의 입도 분포를 도시한다. 가로축은 입경을, 세로축은 상대적인 러버의 개수를 의미한다.

[102] 도 2는 본 출원의 일 구체예에 따라 제조된 코어셸 러버가 에폭시 수지 내에서 분산된 모습을 촬영한 이미지이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[103] 이하, 실시예 및 비교예를 통해 본 출원을 설명한다. 그러나, 본 출원의 범위가 하기 제시된 범위에 의해 제한되는 것은 아니다.

[104] 제조예

[105] * 제조예 1: 코어셸 러버 집합체의 제조

[106] 제 1 단계(Core의 제조): 이온 교환수 70 중량부, 단량체인 1,3 부타디엔 60 중량부, 유화제인 나트륨 도데실벤젠 설포네이트 1.0 중량부, 탄산칼슘 0.85 중량부, 3급 도데실 머캅탄 0.28 중량부, 개시제인 과황상 칼륨 0.28 중량부를 질소 치환된 중합 반응기에 투입하고, 75 °C에서 중합 전환율이 30 내지 40 %인 시점까지 반응시켰다. 이후 나트륨도데실벤젠 설포네이트 0.3 중량부를 투입하고, 1,3 부타디엔 20 중량부를 추가 투입하고, 80 °C까지 승온하여 중합 전환율이 95 % 인 시점에서 반응을 종료하였다. 제조된 중합체의 라텍스 겔 함량은 73% 이었다. 이때, 라텍스 겔 함량은, 고무 라텍스를 묶은 산이나 금속염을 이용하여 응고시킨 후 세척하고, 60 °C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시키고, 얻어진 고무 1g을 톨루엔 100 g에 넣어 48 시간 동안 실온의 암실에서 보관 한 후 졸과 겔을 분리하여 측정하였다.

[107] 제 2 단계: 제조된 고무 라텍스 70 중량부를 밀폐된 반응기에 투입하고, 질소로 충전된 반응기의 온도를 75 °C로 승온하였다. 이후, 상기 반응기에 피로인산 나트륨 0.1 중량부, 텍스트로스 0.2 중량부 및 황화 제 1 철 0.002 중량부를 일괄 투입하였다.

[108] 별도의 혼합 장치에서 메틸메타크릴레이트 25.5 중량부, 스티렌 4.5 중량부, 유화제로 나트륨 도데실벤젠 설포네이트 0.5 중량부, 큐벤 하이드로퍼옥사이드 0.1 중량부, 이온교환수 20 중량부를 혼합하여 단량체 유화액을 제조하였다.

[109] 고무라텍스가 투입된 반응기에, 상기 유화액을 3 시간에 걸쳐 연속적으로 투입한 다음, 30분 후에 하이드로퍼옥사이드 0.03 중량부를 투입하고, 동일 온도에서 1 시간 동안 숙성시켜 중합 전환율이 98%인 시점에서 반응을 종료하였다.

[110] 상기 과정 중 적당한 시점에 Nicomp N300 dynamic light scattering 장비를 통해 측정된 코어의 평균 입경은 320 nm 이고, 코어 셸 러버 수지 라텍스의 평균 입경은 345 nm 이었다.

[111] 또한, 제조된 1차 입자 형태의 코어셸 러버의 입도 분포를 측정하고, 그 결과는

도 1에 기재하였다.

[112] 이후, 상기 반응물에 산화 방지제를 투입하고, 마그네슘 설페이트로 응집시킨 다음, 탈수 및 건조하여 응집 형태의 코어셀 러버를 제조하였다.

[113] * 제조예 2: 아크릴계 가교 입자의 제조

[114] 메틸메타크릴레이트 86 중량부, 부틸아크릴레이트 9 중량부, 및 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 5 중량부를 투입하고, 에틸렌디아민테트라나트륨 초산염 0.025 중량부, 황산 제1철 0.003 중량부, 나트륨포름알데히드 설펙실레이트 0.1 중량부, 소듐라우릴설페이트 1 중량부, 알케닐 숙신산 칼륨염 2.5 중량부, 이온교환수 160 중량부 및 t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.2 중량부를 투입한 후 65 °C에서 6시간 동안 반응시켜 평균 입자 크기가 60 nm 인 아크릴계 가교 나노입자를 얻었다.

[115] * 제조예 3: 변성 우레탄 수지의 제조

[116] 질소 치환된 중합 반응기에 OH 당량이 1,000인 분지형 폴리프로필렌 글리콜 67 g과 이소포론다이소시아네이트 22.3g, 알릴페놀 13.4g 틴축매 0.1g을 혼합하고, 75 °C 에서 반응을 진행하고, 변성 우레탄 수지를 제조하였다.

[117] * 제조예 4: 구조용 접착제의 제조

[118] 하기 표 1과 같은 성분을 소정 함량(중량비율: 중량부) 포함하는 실시예 및 비교예의 조성물을 접착제 재료로서 준비하였다. 구체적으로, 코어셀 러버 집합체와 에폭시 수지를 planetary mixer 에 넣고, 80 °C에서 5시간 혼합하였다. 코어셀 러버가 에폭시 수지 내에서 분산된 모습은 도 2와 같다. 이후, '우레탄 수지, 경화제 및 촉매를 제외'한 나머지 성분을 planetary mixer 에 넣고 80 °C에서 3 시간 교반하였다. 마지막으로, 온도를 40 °C로 낮추고, '우레탄 수지, 경화제 및 촉매'를 planetary mixer 에 넣고, 1시간 동안 혼합한 후, 상온(약 23 °C)으로 낮추어 혼련을 종료하였다.

[119] 물성 측정 방법

[120] * 충격 박리 강도

[121] 실시예 및 비교예에 대하여 각각 5개의 시편을 제작하고, DIN ISO 11343 에 준하여 45kg 무게의 물체를 1.5 m 높이에서 2m/s의 속도로 자유낙하시키고, 80 °C, 23 °C, 및 -40 °C 각각에서 충격 박리 강도(단위: N/mm)를 측정하고, 그 평균 값을 취하였다.

[122] 시편의 경우, 90 mm x 25 mm x 1.6 mm (길이 x 폭 x 두께)의 크기를 갖고, 강도가 440 MPa인 냉연 압연강을 2개 준비하고, 상기 냉연 압연강의 접착 면적이 25 mm x 30 mm가 되도록 접착제를 냉연 압연강의 소정 영역에 도포하고, 180 °C에서 20 분 간 경화하였다. 글라스 비드를 이용하여, 접착층의 두께를 0.2 mm로 균일하게 유지하였다. 측정 결과는 표 2에 기재하였다.

[123] * 전단 강도 실험

[124] 실시예 및 비교예와 관련하여 제조된 시편에 대하여, DIN EN 1465에 준하여 5회의 전단 강도 측정을 수행하고, 그 평균값을 취하였다. 이때, 전단 강도(단위:

Mpa) 측정은 10 mm/분 및 23 °C 조건에서 이루어졌다.

- [125] 시편의 경우, 100 mm x 25 mm x 1.6 mm (길이 x 폭 x 두께)의 크기를 갖고, 강도가 440 MPa 인 냉연 압연강판을 2개 준비하고, 상기 냉연 압연강판의 접착 면적이 25 mm x 10 mm가 되도록 접착제를 냉연 압연강의 소정 영역에 도포하고, 180 °C 에서 20분간 경화하였다. 글라스 비드를 이용하여, 접착층의 두께를 0.2 mm로 균일하게 유지하였다. 측정 결과는 표 2에 기재하였다.

- [126] 실험 결과

[127] [표1]

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
제 1 에폭시 수지 ¹⁾	20	20	20	28	20
제 2 에폭시 수지 ²⁾	5	5	15	2	5
제 3 에폭시 수지 ³⁾	27	27	27	27	27
코어셀 러머 ⁴⁾	12	-	-	12	12
코어셀 러머 ⁵⁾	-	12	12	-	-
아크릴 입자 ⁶⁾	5	5	5	-	5
우레탄 수지 ⁷⁾	10	10	-	10	-
우레탄 수지 ⁸⁾	-	-	-	-	10
모노 에폭시 수지 ⁹⁾	1	1	1	1	1
착색제 ¹⁰⁾	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
경화제 ¹¹⁾	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
촉매 ¹²⁾	1	1	1	1	1
CaCO ₃	10	10	10	10	10
Wollastonite	1	1	1	1	1
Fumed silica ¹³⁾	2	2	2	2	2
실란 커플링제 ¹⁴⁾	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35

[128] 1. 제 1 에폭시 수지¹⁾: 에폭시 당량이 200 이하인 비스페놀 A계 에폭시 수지(YD-128)

[129] 2. 제 2 에폭시 수지²⁾: 에폭시 당량이 300 이상인 비스페놀 A계 에폭시 수지(YD-011)

- [130] 3. 제 3 에폭시 수지³⁾: 에폭시 당량이 200 이하인 비스페놀 F계 에폭시 수지(YDF-170)
- [131] 4. 코어셀 러버⁴⁾: 제조예 1의 코어셀 러버
- [132] 5. 코어셀 러버⁵⁾: DOW사 paralloid EXL 2600
- [133] 6. 아크릴 입자⁶⁾: 제조예 2의 아크릴계 가교 입자
- [134] 7. 우레탄 수지⁷⁾: 제조예 3의 우레탄 수지
- [135] 8. 우레탄 수지⁸⁾: Huntzman DY965
- [136] 9. 모노 에폭시 수지⁹⁾: Cardolite의 NC513
- [137] 10. 착색제¹⁰⁾: Pigment violet 23
- [138] 11: 경화제¹¹⁾: Airproduct 1200G
- [139] 12: 촉매¹²⁾: Evonik Amicure UR7/10
- [140] 13: Fumed silica¹³⁾: Cabo TS720
- [141] 14: 실란 커플링제¹⁴⁾: GE Advanced material A-187
- [142] [표2]

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
충격강도(-40°C)	28	5	X	15	4
충격강도(23°C)	39	34	28	36	32
충격강도(80°C)	38	31	29	33	32
전단강도(23°C)	33	32	33	30	30
X: 측정값이 매우 낮기 때문에 안정적인 측정값을 구하지 못한 경우					

청구범위

- [청구항 1] (a) 하나 이상의 에폭시 수지;
(b) 알킬 (메타)아크릴레이트 단위 및 다관능성 아크릴레이트 단위를 포함하는 아크릴 가교 입자;
(c) 1차 입자 형태의 코어셸 러버가 2 이상 응집된 2차 입자 형태의 코어셸 러버;
(d) 하나 이상의 에폭시 경화제; 및
(e) 폴리에테르 구조를 갖는 우레탄 수지를 포함하는 접착제 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 비스페놀 A계 에폭시 수지 및 비스페놀 F계 수지 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 접착제 조성물.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 에폭시 당량이 300 미만인 에폭시 수지 및 에폭시 당량이 300 이상인 에폭시 수지를 포함하는 접착제 조성물.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 접착제 조성물 전체 함량 대비 15 중량부 이상의 에폭시 수지를 포함하는 접착제 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 아크릴계 가교 입자(b)의 평균 입경은 10 nm 내지 200 nm범위 내인 접착제 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 1차 입자 형태의 코어셸 러버는 250 nm 내지 500 nm의 평균 입경을 갖는 접착제 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 1차 입자 형태 코어셸 러버의 코어는 180 내지 495 nm의 평균 입경을 갖는 접착제 조성물.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 1차 입자 형태의 코어셸 러버는 코어셸 전체 입경에 대한 코어의 입경 비율이 0.8 내지 0.99를 만족하는 접착제 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 코어셸 러버는 부타디엔계 코어를 갖는 접착제 조성물.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 접착제 조성물의 전체 함량을 기준으로 상기 코어셸 러버(c)를 5 내지 35 중량부를 포함하는 접착제 조성물.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 폴리에테르 구조를 갖는 우레탄 수지(e)는 분지형 폴리에테르 폴리올 단위, 및 비방향족 이소시아네이트 단위를 포함하는 접착제 조성물.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 우레탄 수지(e)는 이소시아네이트 말단 중 적어도 하나가 아민계 화합물, 페놀계 화합물, 옥심계 화합물, 또는 비스페놀계 화합물로 종결된 접착제 조성물.
- [청구항 13] 제11항에 있어서, 상기 폴리에테르 폴리올의 OH 당량은 300 내지 2,000 범위 내인 접착제 조성물.
- [청구항 14] 제13항에 있어서, 상기 폴리에테르 폴리올의 OH 당량은 400 내지 1,100 범위 내인 접착제 조성물.
- [청구항 15] 제11항에 있어서, 상기 폴리에테르 폴리올은 분지형

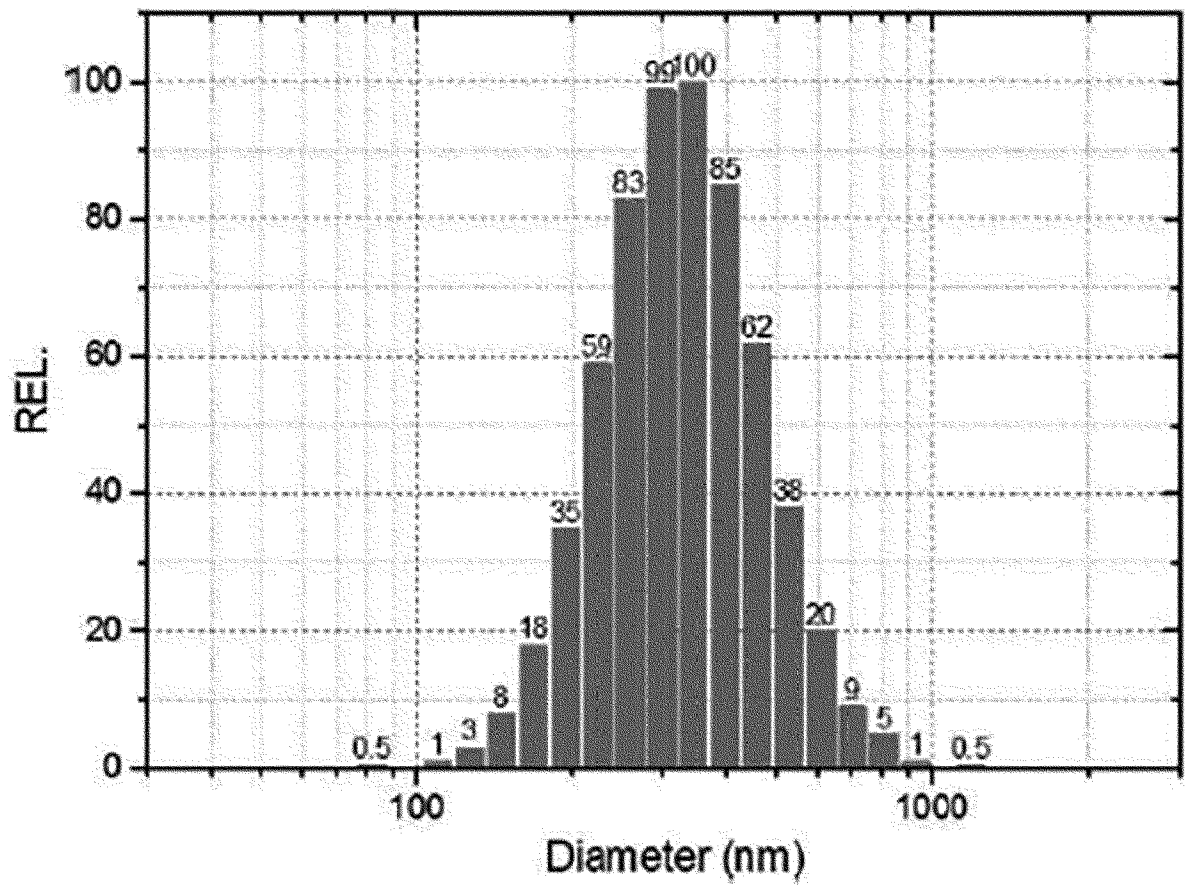
폴리프로필렌글리콜인 접착제 조성물.

[청구항 16] 제1항에 있어서, 접착제 조성물 전체 함량을 기준으로, 상기 우레탄 수지(e)를 5 내지 25 중량부 범위 내로 포함하는 접착제 조성물.

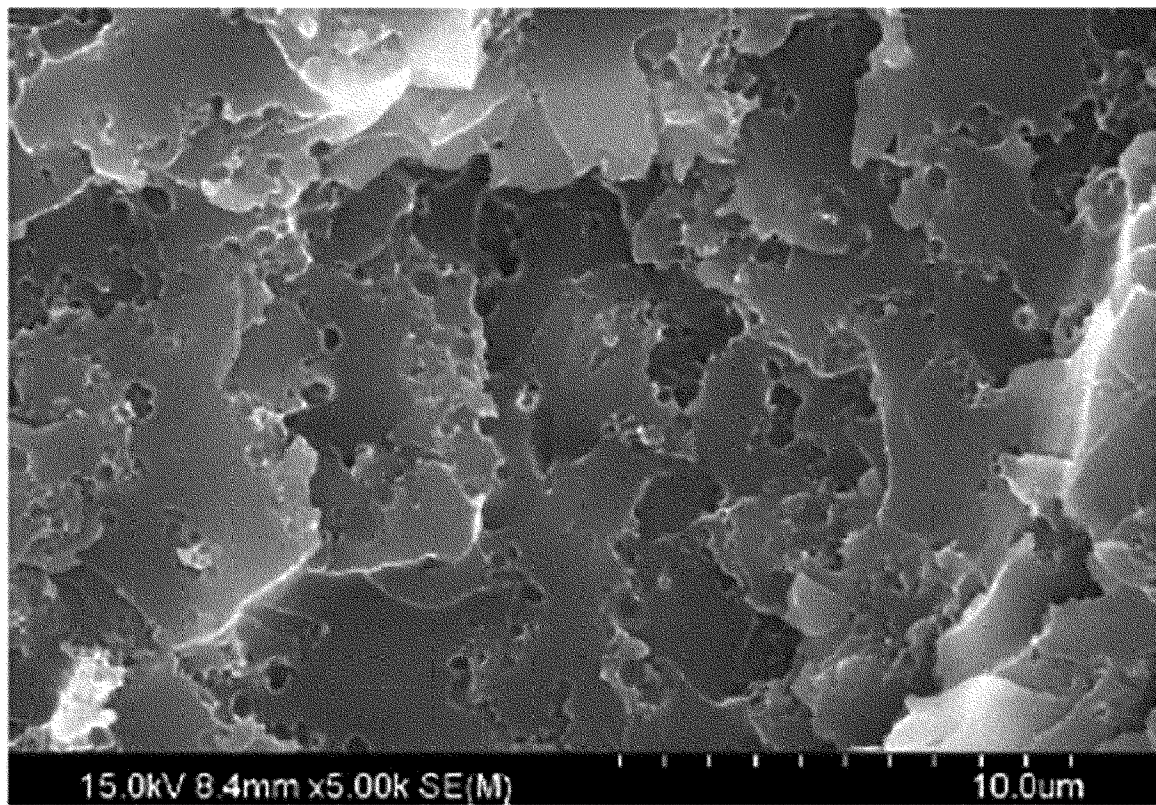
[청구항 17] 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 접착제 조성물의 경화물; 및 상기 경화물과 접촉하는 기재를 포함하는 구조체.

[청구항 18] 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 기재 표면에 도포하는 단계; 및 상기 기재 표면에 도포된 상기 조성물을 경화하는 단계; 를 포함하는 구조체의 제조방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/009236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 163/00(2006.01)i, C09J 11/08(2006.01)i, C09J 11/06(2006.01)i, C09J 175/08(2006.01)i, C09J 7/20(2018.01)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)

C09J 163/00; C08J 5/18; C08L 63/00; C08L 63/02; C09J 11/02; C09J 11/08; C09J 11/06; C09J 175/08; C09J 7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: epoxy, urethane, adhesives, acrylate, core-shell rubber

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2010-0059818 A (HENKEL CORPORATION et al.) 04 June 2010 See paragraphs [0006]-[0048], [0105], [0141]-[0143] and claim 1.	1-18
Y	JP 08-109362 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 30 April 1996 See paragraphs [0010]-[0015].	1-18
Y	JP 2015-108077 A (AISIN CHEMICAL CO., LTD. et al.) 11 June 2015 See paragraphs [0011]-[0042].	1-18
A	KR 10-2012-0104516 A (CYTEC TECHNOLOGY CORP.) 21 September 2012 See the entire document.	1-18
A	KR 10-2008-0046194 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et al.) 26 May 2008 See the entire document.	1-18



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

24 OCTOBER 2019 (24.10.2019)

Date of mailing of the international search report

25 OCTOBER 2019 (25.10.2019)

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/KR2019/009236

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0059818 A	04/06/2010	CN 101821333 A EP 2173810 A2 US 2010-0130655 A1 WO 2009-017690 A2 WO 2009-017690 A3	01/09/2010 14/04/2010 27/05/2010 05/02/2009 16/04/2009
JP 08-109362A	30/04/1996	None	
JP 2015-108077 A	11/06/2015	JP 6061837 B2	18/01/2017
KR 10-2012-0104516 A	21/09/2012	AU 2010-286611 A1 AU 2010-286611 B2 BR 112012003572 A2 CA 2772333 A1 CA 2772333 C CN 102498184 A CN 102498184 B EP 2473573 A1 EP 2473573 B1 ES 2686497 T3 JP 2013-503249 A JP 5527861 B2 KR 10-1684721 B1 MY 156295 A TW 201124501 A TW 1554585 B US 2011-0048637 A1 US 8518208 B2 WO 2011-025873 A1	03/03/2011 11/07/2013 08/03/2016 03/03/2011 17/01/2017 13/06/2012 10/09/2014 11/07/2012 13/06/2018 18/10/2018 31/01/2013 25/06/2014 20/12/2016 29/01/2016 16/07/2011 21/10/2016 03/03/2011 27/08/2013 03/03/2011
KR 10-2008-0046194 A	26/05/2008	AT 534703 T CA 2620028 A1 CA 2620028 C CN 101287794 A EP 1920005 A1 EP 1920005 B1 ES 2375498 T3 JP 2009-506169 A JP 5307544 B2 KR 10-1303246 B1 US 2008-0188609 A1 US 7919555 B2 WO 2007-025007 A1	15/12/2011 01/03/2007 28/01/2014 15/10/2008 14/05/2008 23/11/2011 01/03/2012 12/02/2009 02/10/2013 06/09/2013 07/08/2008 05/04/2011 01/03/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09J 163/00(2006.01)i, C09J 11/08(2006.01)i, C09J 11/06(2006.01)i, C09J 175/08(2006.01)i, C09J 7/20(2018.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09J 163/00; C08J 5/18; C08L 63/00; C08L 63/02; C09J 11/02; C09J 11/08; C09J 11/06; C09J 175/08; C09J 7/20

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 에폭시(epoxy), 우레탄(urethane), 접착제(adhesives), 아크릴레이트(acrylate), 코어-셸 러버(core-shell rubber)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2010-0059818 A (헨켈 코포레이션 등) 2010.06.04 단락 [0006]-[0048], [0105], [0141]-[0143] 및 청구항 1 참조.	1-18
Y	JP 08-109362A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 1996.04.30 단락 [0010]-[0015] 참조.	1-18
Y	JP 2015-108077 A (AISIN CHEMICAL CO., LTD. 등) 2015.06.11 단락 [0011]-[0042] 참조.	1-18
A	KR 10-2012-0104516 A (사이텍 테크놀로지 코포레이션) 2012.09.21 전체 문헌 참조.	1-18
A	KR 10-2008-0046194 A (헨켈 코만디트게젤샤프트 아우프 악티엔 등) 2008.05.26 전체 문헌 참조.	1-18

☐ 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 이후 “X”에 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

2019년 10월 24일 (24.10.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 10월 25일 (25.10.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이기철

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0059818 A	2010/06/04	CN 101821333 A EP 2173810 A2 US 2010-0130655 A1 WO 2009-017690 A2 WO 2009-017690 A3	2010/09/01 2010/04/14 2010/05/27 2009/02/05 2009/04/16
JP 08-109362A	1996/04/30	없음	
JP 2015-108077 A	2015/06/11	JP 6061837 B2	2017/01/18
KR 10-2012-0104516 A	2012/09/21	AU 2010-286611 A1 AU 2010-286611 B2 BR 112012003572 A2 CA 2772333 A1 CA 2772333 C CN 102498184 A CN 102498184 B EP 2473573 A1 EP 2473573 B1 ES 2686497 T3 JP 2013-503249 A JP 5527861 B2 KR 10-1684721 B1 MY 156295 A TW 201124501 A TW I554585 B US 2011-0048637 A1 US 8518208 B2 WO 2011-025873 A1	2011/03/03 2013/07/11 2016/03/08 2011/03/03 2017/01/17 2012/06/13 2014/09/10 2012/07/11 2018/06/13 2018/10/18 2013/01/31 2014/06/25 2016/12/20 2016/01/29 2011/07/16 2016/10/21 2011/03/03 2013/08/27 2011/03/03
KR 10-2008-0046194 A	2008/05/26	AT 534703 T CA 2620028 A1 CA 2620028 C CN 101287794 A EP 1920005 A1 EP 1920005 B1 ES 2375498 T3 JP 2009-506169 A JP 5307544 B2 KR 10-1303246 B1 US 2008-0188609 A1 US 7919555 B2 WO 2007-025007 A1	2011/12/15 2007/03/01 2014/01/28 2008/10/15 2008/05/14 2011/11/23 2012/03/01 2009/02/12 2013/10/02 2013/09/06 2008/08/07 2011/04/05 2007/03/01