

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2017년 12월 7일 (07.12.2017) **WIPO | PCT**

WO 2017/209392 A1

- (51) 국제특허분류: *C08L 65/00* (2006.01) *C08G 61/12* (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
C08K 9/06 (2006.01) *C08G 75/02* (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) *C08L 81/02* (2006.01) 공개:
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/003949 — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (22) 국제출원일: 2017년 4월 12일 (12.04.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0067040 2016년 5월 31일 (31.05.2016) KR
- (71) 출원인: 이니츠 주식회사 (INITZ CO., LTD.) [KR/KR]; 44784 울산시 남구 처용로616번길 119, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 김해리 (KIM, Hae-ri); 13504 경기도 성남시 분당구 장미로156번길 3, Gyeonggi-do (KR). 신종욱 (SHIN, Jong-Wook); 16316 경기도 수원시 장안구 정자천로188번길 28, 351-2002, Gyeonggi-do (KR). 안병우 (AHN, Byung-woo); 21931 인천시 연수구 원인재로 180, 214-603, Incheon (KR).
- (74) 대리인: 제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.); 06775 서울시 서초구 마방로 60, 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.
- (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

(54) Title: POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT DUCTILITY AND DIMENSIONAL STABILITY

(54) 발명의 명칭: 연성 및 치수 안정성이 우수한 폴리아릴렌 설파이드 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a resin composition comprising a polyarylene sulfide having an α (branch ratio) of 0.4-0.7 according to the Mark-Houwink equation, a glass fiber, and a compatibilizer, wherein the resin composition is suitable for the manufacture of thin film parts due to having excellent ductility and dimensional stability.

(57) 요약서: 본 발명은 마크 호윙크(Mark Houwink) 식의 α (분지비, branch ratio) 가 0.4 내지 0.7 인 폴리아릴렌 설파이드, 유리 섬유 및 상용화제를 포함하는 수지 조성물에 관한 것으로서, 상기 수지 조성물은 연성 및 치수 안정성이 우수하여 박막 부품의 제조에 적합하다.



WO 2017/209392 A1

명세서

발명의 명칭: 연성 및 치수 안정성이 우수한 폴리아릴렌 설파이드 수지 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 연성 및 치수 안정성이 우수하여 박막 부품의 제조에 적합한 폴리아릴렌 설파이드 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide, PPS)는 선형(linear)과 분지형(branched)으로 나뉘며, 구조에 따라 각각 다른 장·단점을 가진다. 선형 PPS는 주쇄 사슬의 유연성으로 연성이 높은 반면, 분지형 PPS 대비 치수 안정성이 낮다. 반면, 분지형 PPS는 중합체조시 주쇄에 가지를 가지는 것과 선형 PPS를 열산화하여 가지를 만드는 두 가지가 종류가 있으며, 선형 PPS에 비하여 연성이 낮은 반면, 치수 안정성 및 내크립성이 우수하다.
- [3] 한편, 자동차 분야의 경량화 추세에 따라 사출 성형품의 두께는 점차 얇아지고 강도의 향상이 요구되고 있다(대한민국 공개특허 제 2005-0023929 호 및 대한민국 등록특허 제 10-0444618 호 참조). 또한, 전기 전자 분야에서는 소형화 및 집적화로 박막 성형성이 요구되고 있다.
- [4] 그러나, 종래 PPS로 박막 성형할 경우, 분지형 PPS는 연성이 낮아 부러지기 쉬운(brittle) 특성으로 인해 박막 성형에 한계가 있었다. 이러한 이유로, 박막 성형에는 연성이 우수한 선형 PPS가 사용되나, 선형 PPS로 박막 성형할 경우에는 성형품의 치수 안정성이 저하되고 내화학적 및 내크립성 등 물성의 신뢰성이 저하되는 문제가 있었다. 또한, 큰 전단속도가 필요한 사출성형에 선형 PPS를 사용할 경우 박막 사출이 어려운 단점이 있었다.

[5]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 따라서, 본 발명의 목적은 연성 및 치수 안정성이 우수한 폴리아릴렌 설파이드 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명의 다른 목적은 상기 수지 조성물을 성형하여 제조된 성형품을 제공하는 것이다.

[8]

과제 해결 수단

- [9] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 마크 호윙크(Mark Houwink) 식의 α (분지수, branch ratio)가 0.4 내지 0.7인 폴리아릴렌 설파이드, 유리 섬유, 및 상용화제를 포함하는, 수지 조성물을 제공한다.
- [10] 또한, 본 발명은 상기 수지 조성물을 성형하여 제조된 성형품을 제공한다.

[11]

발명의 효과

[12] 본 발명에 따른 수지 조성물은 선형 PPS와 분지형 PPS 모두의 장점을 가져 연성이 높으면서도 치수 안정성 및 내크립성이 우수하다. 따라서, 상기 수지 조성물은 우수한 연성 및 치수 안정성이 요구되는 자동차, 전기 및 전자 부품의 제조 등 여러 분야에 폭넓게 사용될 수 있다.

[13]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[14] 본 발명은 마크 호윙크(Mark Houwink) 식의 α (분지지수, branch ratio)가 0.4 내지 0.7인 폴리아릴렌 설파이드, 유리 섬유, 및 상용화제를 포함하는, 수지 조성물을 제공한다.

[15] 상기 마크 호윙크 식(하기 수학식 2)의 α 는 고분자의 분지(branch) 정도를 나타내는 값이며, 상기 α 가 1에 가까울수록 선형 PPS 특성을 가지는 고분자이고, 0에 가까울수록 분지형 PPS 특성을 가지는 고분자이다.

[16] [수학식 2]

$$[\eta] = K \times M^{\alpha}$$

[17] 상기 η 는 고유점도, M 은 분자량, K 는 상수이다.

[19]

[20] 본 발명에서 사용되는 폴리아릴렌 설파이드는 α 가 0.4 내지 0.7, 0.45 내지 0.65, 또는 0.5 내지 0.6 일 수 있다.

[21] 상기 폴리아릴렌 설파이드는 약 265 내지 290°C, 약 270 내지 285°C, 또는 약 275 내지 283°C의 용점을 가질 수 있다.

[22] 상기 폴리아릴렌 설파이드는 5,000 내지 50,000, 8,000 내지 40,000, 또는 10,000 내지 30,000의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 또한, 상기 폴리아릴렌 설파이드는 수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량으로 정의되는 분산도가 약 2.0 내지 4.5, 약 2.0 내지 4.0, 또는 약 2.0 내지 3.5일 수 있다.

[23] 상기 폴리아릴렌 설파이드는 300°C에서 측정한 용융점도가 10 내지 50,000 포이즈(poise), 100 내지 20,000 포이즈, 또는 300 내지 10,000 포이즈일 수 있다.

[24]

[25] 상기 폴리아릴렌 설파이드는 상술한 바와 같은 물성을 만족한다면 그 제조방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 디요오드 방향족 화합물과 황 원소를 포함하는 반응물을 용융 중합하여 제조할 수 있다.

[26] 상기 용융 중합에 사용 가능한 디요오드 방향족 화합물은 디요오도벤젠(diiodobenzene; DIB), 디요오도나프탈렌(diiodonaphthalene), 디요오도비페닐(diiodobiphenyl), 디요오도비스페놀(diiodobisphenol), 및 디요오도벤조페논(diiodobenzophenone)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 또한, 상술한 디요오드 방향족

화합물은 알킬 원자단(alkyl group)이나 술폰 원자단(sulfone group) 등이 치환기로 결합되거나, 방향족기에 산소나 질소 등의 원자가 함유된 형태의 디요오드 방향족 화합물도 사용될 수 있다. 나아가, 상기 디요오드 방향족 화합물은 요오드 원자가 붙은 위치에 따라 여러 가지 디요오드 화합물의 이성질체(isomer)가 있는데, 이 중에서도 파라-디요오도벤젠(pDIB), 2,6-디요오도나프탈렌, 또는 p,p'-디요오도비페닐과 같이 파라 위치에 요오드가 결합된 화합물이 보다 적합하다.

- [27] 상기 디요오드 방향족 화합물과 반응하는 황 원소는 그 형태가 특별히 제한되지 않는다. 보통 황 원소는 상온에서 원자 8개가 연결된 고리 형태(cyclooctasulfur, S₈)로 존재하는데, 이러한 형태가 아니더라도 상업적으로 사용 가능한 고체 또는 액체 상태의 황이라면 별다른 한정 없이 모두 사용할 수 있다.
- [28]
- [29] 상기 반응물은 분지 조절제(branch agent)를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 분지 조절제는 트리요오드 방향족 화합물, 요오드 원자의 위치가 오쏘 또는 메타인 디요오드 방향족 화합물 및 이의 조합일 수 있다.
- [30] 상기 트리요오드 방향족 화합물의 예로서, 트리요오도벤젠(triiodobenzene; TIB), 트리요오도나프탈렌(triiodonaphthalene), 트리요오도비페닐(triiodobiphenyl), 트리요오도비스페놀(triiodobisphenol), 트리요오도페닐디설파이드(triiodophenyldisulfide) 및 트리요오도벤조페논(triiodobenzophenone)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 상술한 바와 같은 화합물에 알킬 원자단(alkyl group) 또는 술폰 원자단(sulfone group) 등이 치환기로 결합되어 있거나, 방향족기에 산소나 질소 등의 원자가 함유된 형태의 트리요오드 방향족 화합물도 사용될 수 있으며, 이들의 모든 이성질체도 사용할 수 있다.
- [31] 상기 요오드 원자가 오쏘 또는 메타 위치에 결합된 디요오드 방향족 화합물은 디요오도벤젠(diiodobenzene), 디요오도나프탈렌(diiodonaphthalene), 디요오도비페닐(diiodobiphenyl), 디요오도비스페놀(diiodobisphenol), 디요오도페닐디설파이드(diiodophenyldisulfide) 및 디요오도벤조페논(diiodobenzophenone)으로 이루어진 군으로부터 선택된 디요오드 방향족 화합물 중 요오드 원자가 오쏘 또는 메타 위치에 결합된 이성질체일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 이와 같은 디요오드 방향족 화합물에 알킬 원자단(alkyl group) 또는 술폰 원자단(sulfone group) 등이 치환기로 결합되어 있거나, 방향족기에 산소나 질소 등의 원자가 함유된 형태인, 요오드 원자의 위치가 오쏘 또는 메타인 이성질체의 디요오드 방향족 화합물일 수 있다.
- [32] 더 구체적으로, 상기 분지 조절제는 트리요오도벤젠, 트리요오도비페닐,

오쏘-디요오도벤젠(o-DIB), 메타-디요오도벤젠(m-DIB) 및 이의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[33]

[34] 상기 반응물은 중합개시제, 안정제, 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 중합개시제는 1,3-디요오도-4-니트로벤젠, 머캅토벤조티아졸, 2,2'-디티오벤조티아졸, 사이클로헥실벤조티아졸 술펜아미드, 및 부틸벤조티아졸 술펜아미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 안정제는 통상 수지의 중합반응에 사용되는 안정제이면, 특별히 한정되지 않는다.

[35]

한편, 상기 반응물의 용융 중합 도중, 중합중지제를 첨가할 수 있다. 상기 중합중지제는 중합되는 고분자에 포함되는 요오드 그룹을 제거하여 중합을 중지시킬 수 있는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로, 디페닐(diphenyl)류, 벤조페논(benzophenone)류, 모노요오도아릴(monoiodoaryl)류, 벤조티아졸(benzothiazole)류, 벤조티아졸 술펜아미드(benzothiazole sulfenamide)류, 티우람(thiuram)류 및 디티오카바메이트(dithiocarbamate)류로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 중합중지제는 디페닐 설파이드(diphenyl sulfide), 디페닐 에테르(diphenyl ether), 디벤조티아졸 디설파이드(dibenzothiazole disulfide), 요오도비페닐(iodobiphenyl), 요오도페놀(iodophenol), 요오도아닐린(iodoaniline), 요오도벤조페논(iodobenzophenone), 2-머캅토벤조티아졸(2-mercaptobenzothiazole), 2,2'-디티오비스벤조티아졸(2,2'-dithiobisbenzothiazole), N-사이클로헥실벤조티아졸-2-술펜아미드(N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide), 2-모르폴리노티오벤조티아졸(2-morpholinothiobenzothiazole), N,N-디사이클로헥실벤조티아졸-2-술펜아미드(N,N-dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide), 테트라메틸티우람 모노설파이드(tetramethylthiuram monosulfide), 테트라메틸티우람 디설파이드(tetramethylthiuram disulfide), 아연 디메틸디티오카바메이트(zinc dimethyldithiocarbamate), 아연 디에틸디티오카바메이트(zinc diethyldithiocarbamate) 및 디페닐 디설파이드(diphenyl disulfide)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[36] 한편, 중합중지제의 첨가 시점은 폴리아릴렌 설파이드의 목적 점도 또는 목적 분자량을 고려하여 결정할 수 있다. 구체적으로, 초기 반응물 내에 포함된 디요오드 방향족 화합물을 기준으로 70 내지 100 중량%가 반응되어 소진된 시점에 중합중지제를 첨가할 수 있다.

[37]

[38] 상술한 바와 같은 용융 중합은 디요오드 방향족 화합물과 황 원소를 포함하는 반응물의 중합이 개시될 수 있는 조건이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 용융 중합은 승온 감압 조건에서 진행될 수 있는데, 이 경우, 180 내지 250°C

및 50 내지 450torr의 초기 반응조건에서 온도 상승 및 압력 강하를 수행하여 최종 반응조건인 270 내지 350°C 및 0.001 내지 20torr로 변화시키며, 약 1 내지 30시간 동안 진행할 수 있다. 보다 구체적인 예로서, 최종 반응조건을 약 280 내지 300°C 및 약 0.1 내지 1torr로 하여 중합반응을 진행시킬 수 있다.

[39]

[40] 한편, 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법은 용융중합 전에, 디요오드 방향족 화합물과 황 원소를 포함하는 반응물을 용융 혼합하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이와 같은 용융 혼합은 상기 혼합물이 용융 혼합될 수 있는 조건이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 130 내지 200°C, 구체적으로 160 내지 190°C의 온도에서 진행할 수 있다. 상술한 바와 같이 용융중합 전에 용융 혼합 단계를 진행하는 경우, 추후 행해지는 용융중합을 보다 용이하게 진행할 수 있다.

[41]

본 발명의 일 구현예에 따르면, 폴리아릴렌 설파이드의 제조를 위한 용융중합은 니트로벤젠계 촉매의 존재 하에서 진행될 수 있다. 또한, 상술한 바와 같이 용융중합반응 전에 용융 혼합 단계를 거치는 경우, 상기 니트로벤젠계 촉매는 용융 혼합 단계에서 추가될 수 있다. 예를 들어, 니트로벤젠계 촉매는 1,3-디요오도-4-니트로벤젠, 또는 1-요오도-4-니트로벤젠 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[42]

[43] 상기 유리 섬유는 수지 조성물의 내열도 및 기계적 강도를 향상시키는 역할을 한다. 상기 유리 섬유는 6 내지 15 μ m의 평균 직경 및 2 내지 5mm의 평균 길이를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 유리 섬유는 8 내지 12 μ m의 평균 직경 및 3 내지 5mm의 평균 길이를 가질 수 있다.

[44]

상기 유리 섬유는 에폭시기, 아미노기 또는 이들 둘 다를 갖는 실란으로 표면처리된 것일 수 있다. 표면처리된 유리 섬유를 사용할 경우, 폴리아릴렌 설파이드와 유리 섬유의 계면 접착력이 향상될 수 있다.

[45]

[46] 상기 상용화제는 물성 보강제로, 폴리아릴렌 설파이드와 유리 섬유 간의 상용성을 높여 수지 조성물의 계면 접착성을 향상시키는 역할을 한다. 구체적으로, 상기 상용화제는 실란계 화합물일 수 있다. 상기 실란계 화합물은 에폭시 실란, 머캅토 실란, 아미노 실란 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[47]

또한, 상기 상용화제는 드라이 실란일 수 있다. 상기 드라이 실란은 액상 실란을 미세 공극을 포함하는 무기물에 담지하여 제조된 것이다. 상기 드라이 실란에 포함되는 실란의 함량은 드라이 실란 총 중량의 50 내지 80 중량%, 구체적으로 60 내지 75 중량%일 수 있다. 상기 액상 실란은 에폭시 실란, 머캅토 실란, 아미노 실란 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[48]

- [49] 상기 수지 조성물은 40 내지 70 중량%의 폴리아릴렌 설파이드, 20 내지 60 중량%의 유리 섬유, 및 0.01 내지 1.5 중량%의 상용화제를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 수지 조성물은 50 내지 65 중량%의 폴리아릴렌 설파이드, 20 내지 55 중량%의 유리 섬유, 및 0.05 내지 1.5 중량%의 상용화제를 포함할 수 있다. 더 구체적으로, 상기 수지 조성물은 55 내지 65 중량%의 폴리아릴렌 설파이드, 30 내지 55 중량%의 유리 섬유, 및 0.05 내지 1.0 중량%의 상용화제를 포함할 수 있다.
- [50]
- [51] 상기 수지 조성물은 이의 정사각형 사출시편의 하기 수학적 식 1로 표시되는 성형 수축률이 0.9 내지 1.0일 수 있다.
- [52] [수학적 식 1]
- [53] $\text{성형 수축률} = \text{횡방향(TD) 길이} / \text{종방향(MD) 길이}$
- [54]
- [55] 상기 수지 조성물은 내열안정제, 활제, 대전방지제, 핵제, 슬립제, 안료 및 이의 조합으로부터 선택된 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [56] 본 발명의 수지 조성물은 선형 PPS와 분지형 PPS 모두의 장점을 가져 연성이 높으면서도 치수 안정성 및 내크립성이 우수하다. 따라서, 상기 수지 조성물은 우수한 연성 및 치수 안정성이 요구되는 자동차, 전기 및 전자 부품의 제조 등 여러 분야에 폭넓게 사용될 수 있다.
- [57]
- [58] 또한, 본 발명은 상술한 바와 같은 수지 조성물을 성형하여 제조된 성형품을 제공한다.
- [59] 상기 성형품은 자동차 부품, 전기 부품 또는 전자 부품일 수 있다.
- [60] 상기 성형품은 본 발명의 수지 조성물을 이축 압출, 사출 등 당업계에 공지된 방법으로 성형하여 제조될 수 있다. 상기 성형품은, 예를 들어, 필름, 시트, 박막 또는 섬유 등의 다양한 형태일 수 있다. 또한, 상기 성형품은 사출 성형품, 압출 성형품, 박막 성형품 또는 블로우 성형품일 수 있다.
- [61] 구체적으로, 사출 성형하여 성형품을 제조하는 경우, 금형 온도를 약 130 °C 이상으로 할 수 있다. 상기 성형품이 필름 또는 시트 형태인 경우, 미연신, 1축 연신, 2축 연신 등의 방법에 의해 각종 필름 또는 시트로 제조될 수 있다. 상기 성형품이 섬유일 경우, 미연신사, 연신사, 또는 초연신사 등 각종 섬유일 수 있고, 직물, 편물, 부직포(스펀본드, 멜트블로우, 스테이플), 로프, 또는 네트로서 이용될 수 있다. 이러한 성형품은 컴퓨터 부품 등의 전기 부품, 전자 부품, 건축 부재, 자동차 부품, 기계 부품, 일용품 또는 화학물질이 접촉하는 부분의 코팅, 산업용 내화학성 섬유 등으로 이용될 수 있다.

[62]

발명의 실시를 위한 형태

- [63] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [64]
- [65] 제조예 1: PPS 1의 제조
- [66]
- [67] 반응기의 내온 측정이 가능한 써모커플, 및 질소 충전 및 진공을 걸 수 있는 진공라인이 부착된 5ℓ 반응기에 파라디요오도벤젠(p-DIB) 5,130g, 및 황 450g을 넣었다. 상기 반응기를 180°C로 가열하여 p-DIB 및 황을 완전히 용융 및 혼합하였다. 그 후, 220°C 및 350Torr의 초기 반응 조건에서 시작하여, 최종 반응 조건을 300°C 및 0.6 내지 0.9Torr까지 단계적으로 온도 상승 및 압력 강하를 수행하고, 황을 19g씩 7회에 걸쳐 투입하면서 중합반응을 진행하였다. 중합반응의 진행 정도는 목표 점도에 대한 현재 점도의 상대 비율로서, "(현재점도/목표점도)×100%"의 식으로 계산하였다. 목표 점도는 2,000 포이즈였으며, 현재 점도는 중합 진행 중의 샘플을 채취해 점도계로 측정하였다. 상기 중합반응이 80% 진행되었을 때, 중합중지제로 디페닐 디설파이드 35g을 첨가하고 1시간 동안 반응을 진행하였다. 이후 0.1 내지 0.5Torr로 서서히 진공을 가하여 목표점도에 도달한 후 반응을 종료하여, 폴리페닐렌 설파이드 수지(PPS 1)를 합성하였다. 반응이 완료된 수지를 소형 스트랜드 커터기를 사용하여 펠렛 형태로 제조하였다.
- [68] 생성된 PPS 1은 다음과 같은 방식에 따라 용점(Tm), 수평균 분자량(Mn), 분자량 분포(PDI), 용융점도(MV), 및 분지지수를 측정하였다. 그 결과, 용점은 280°C, Mn은 18,100, PDI는 2.8, 용융점도는 2,050 포이즈, 분지지수는 0.71로 나타났다.
- [69]
- [70] 용점
- [71] 시차주사 열량분석기(differential scanning calorimeter, DSC)를 이용하여 30°C에서 320°C까지 10°C/분의 속도로 승온 후 30°C까지 냉각하고, 다시 30°C에서 320°C까지 10°C/분의 속도로 승온하면서 용점을 측정하였다.
- [72]
- [73] 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(PDI)
- [74] PPS 수지를 1-클로로나프탈렌(1-chloronaphthalene)에 0.4 중량%의 농도가 되도록 첨가하고, 250°C에서 25분간 교반 용해하여 샘플을 제조하였다. 이후 고온 젤 투과 크로마토그래피(high temperature gel permeation chromatography, HT-GPC) 시스템(210°C)에 상기 샘플을 1ml/분의 유속으로 흘려주면서 분자량이 다른 폴리페닐렌 설파이드를 순차적으로 컬럼 내에서 분리하였다. 이후 RI detector를 이용하여 분리된 폴리페닐렌 설파이드의 분자량별 강도(intensity)를 측정하였으며, 미리 분자량을 알고 있는 표준시료(폴리스티렌, polystyrene)로

검량선을 작성하여, 제조한 PPS 수지의 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(PDI)를 계산하였다.

[75]

[76] 용융 점도(MV)

[77] 용융점도는 회전 원판 점도계(rotating disk viscometer)로 300°C에서 측정하였다. 주파수 스위프(frequency sweep) 방법으로 측정함에 있어서, 각 주파수(angular frequency)를 0.6rad/s부터 500rad/s까지 측정하였고, 1.84rad/s에서의 점도를 용융 점도로 정의하였다.

[78]

[79] 분지지수(α)

[80] PPS 수지를 1-클로로나프탈렌(1-chloronaphthalene)에 0.4 %(w/v)의 농도가 되도록 첨가하고, 250°C에 30분 동안 교반 용해한 후 2 μ m 다공성 스테인레스 스틸(SUS) 필터로 걸러냈다. 이후 Agilent 사의 고온 젤 투과 크로마토그래피(210°C; Model PL-220)의 삼중 시스템 검출기(RI, Viscometer, Light Scatter 15°와 90°)를 이용하여 고유점도와 분자량을 측정한 후 마크 호윙크 플롯(Mark Houwink Plot)을 도시하고 평균 기울기로 분지지수(α)를 산출하였다. α 는 고분자의 분지(branch) 정도를 나타내며, 1에 가까울수록 선형 PPS 특성을 가지는 고분자이고, 0에 가까울수록 분지형 PPS 특성을 가지는 고분자이다.

[81]

[82] 제조예 2: PPS 2의 제조

[83]

[84] 목표 점도를 2,000 포이즈로 하고, 원료로 파라-디요오도벤젠(p-DIB) 5,080g, 메타-디요오도벤젠(m-DIB) 51g 및 황 450g을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 PPS 2를 제조하였다. PPS 2는 2,130 포이즈의 용융점도, 279°C의 융점, 17,500의 Mn, 2.8의 PDI, 0.56의 분지지수를 가졌다.

[85]

[86] 제조예 3: PPS 3의 제조

[87]

[88] 목표점도를 2,000 포이즈로 하고, 메타-디요오도벤젠 대신 트리요오도벤젠을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법으로 PPS 3을 제조하였다. PPS 3은 2,070 포이즈의 용융점도, 279°C의 융점, 17,700의 Mn, 2.8의 PDI, 0.55의 분지지수를 가졌다.

[89]

[90] 제조예 4: PPS 4의 제조

[91]

[92] 목표점도를 600 포이즈로 하고, 원료로 파라-디요오도벤젠(p-DIB) 5,030g, 메타-디요오도벤젠 103g 및 황 450g을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 PPS 4를 제조하였다. PPS 4는 700 포이즈의 용융점도, 279°C의

용점, 11,400의 Mn, 2.8의 PDI, 0.53의 분지지수를 가졌다.

[93]

[94] 제조예 5: PPS 5의 제조

[95]

[96] 목표점도를 3,750 포이즈로 하고, 원료로 파라-디요오도벤젠(p-DIB) 5,100g, 메타-디요오도벤젠 26g 및 황 450g을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 PPS 5를 제조하였다. PPS 5는 3,850 포이즈의 용융점도, 280°C의 용점, 19,050의 Mn, 2.8의 PDI, 0.58의 분지지수를 가졌다.

[97]

[98] 제조예 6: PPS 6의 제조

[99]

[100] 목표점도를 2,000 포이즈로 하고, 파라-디요오도벤젠(p-DIB) 4,870g, 트리요오도벤젠 257g 및 황 450g을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 PPS 6을 제조하였다. PPS 6은 2,260 포이즈의 용융점도, 277°C의 용점, 18,750의 Mn, 2.8의 PDI, 0.31의 분지지수를 가졌다.

[101]

[102] 실시예 1: 수지 조성물의 제조

[103]

[104] 이축 스크류 압출기에서, 상기 제조예 1에서 제조한 PPS 1 59.7 중량%, 및 에폭시 실란으로 표면 처리된 유리 섬유(오웬스코닝사, FT-523) 40 중량%를 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다.

[105] 상기 이축 스크류 압출기는 SM platek사의 직경 40 mm 및 L/D=44인 압출기를 사용하였다. 공정 조건은 스크류 250rpm, 토출양(feed rate) 40kg/시, 배럴 온도는 280°C에서 300°C, 토크 60%로 수행하였다.

[106]

[107] 실시예 2 내지 6 및 비교예 1 내지 6: 수지 조성물의 제조

[108]

[109] 하기 표 2 및 3에 기재된 바와 같은 성분 및 함량을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 PPS 수지 조성물을 제조하였다.

[110]

[111] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 6에서 사용한 성분들을 하기 표 1에 나타냈다.

[112] [표1]

항 목	특 성
PPS 1	MV: 2,050 poise, Tm: 280°C, Mn: 18,100, α : 0.71
PPS 2	MV: 2,130 poise, Tm: 279°C, Mn: 17,500, α : 0.56
PPS 3	MV: 2,070 poise, Tm: 279°C, Mn: 17,700, α : 0.55
PPS 4	MV: 700 poise, Tm: 279°C, Mn: 11,400, α : 0.53
PPS 5	MV: 3,850 poise, Tm: 280°C, Mn: 19,050, α : 0.58
PPS 6	MV: 2,260 poise, Tm: 277°C, Mn: 18,750, α : 0.31
PPS 7	Solvay P-6, MI(380g/10min, @316°C, 5kg), Tm: 281°C, α : 0.28
PPS 8	Celanease 0205P4, MV: 700, Tm: 280°C, α : 0.73
유리 섬유	오웬스코닝 FT-523, 직경: 10 μ m, 길이: 4mm, 에폭시 실란으로 표면처리
상용화제	Momentive A-187, 에폭시 실란 화합물

[113]

[114] [표2]

항 목(중량%)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
PPS 2	60	59.7	-	-	-	30
PPS 3	-	-	59.7	-	-	29.7
PPS 4	-	-	-	59.7	-	-
PPS 5	-	-	-	-	59.7	-
유리 섬유	40	40	40	40	40	40
상용화제	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

[115]

[116] [표3]

항 목(중량%)	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
PPS 1	59.7	-	-	-	-	-
PPS 6	-	60	59.7	-	-	-
PPS 7	-	-	-	60	59.7	-
PPS 8	-	-	-	-	-	60
유리 섬유	40	40	40	40	40	40
상용화제	0.3	-	0.3	-	0.3	-

- [117]
- [118] 실험예: 물성 확인
- [119] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 6에서 제조한 수지 조성물을 대상으로 하기 기재된 바에 따라 물성을 측정하였으며, 측정 결과를 하기 표 4 및 5에 나타내었다.
- [120] 먼저, 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 6에서 제조한 수지 조성물을 310°C에서 각각 사출하여 사출 시편을 제조하였다.
- [121]
- [122] (1) 인장 강도
- [123] ISO 527 법에 따라 사출 시편의 인장 강도를 측정하였다.
- [124]
- [125] (2) 인장 신율
- [126] ISO 527-1 법에 따라 사출 시편의 인장 신율을 측정하였다.
- [127]
- [128] (3) 충격 강도
- [129] ISO 179 법에 따라, 80mm × 10mm × 4mm(길이×너비×두께)의 사출 시편의 충격강도를 언노치 샤르피(un-notch charpy) 방법으로 측정하였다.
- [130]
- [131] (4) 파괴 인성(fracture toughness)
- [132] 두께 0.8mm의 ASTM 굴곡시편을 사출한 뒤 분당 3mm의 속도로 굴곡시험을 수행하여 얻은 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)의 면적을 구하였다.
- [133]
- [134] (5) 치수 안정성
- [135] 100mm × 100mm × 3mm(가로×세로×두께)로 사출 시편을 성형한 후 수지흐름방향(MD, mold direction, 종방향)과 수지흐름직각방향(TD, transverse direction, 횡방향)의 길이를 3차원 측정기를 이용하여 측정하여 성형 수축률(TD/MD)을 산출하였다. 성형 수축률이 1에 가까울수록 수지 흐름 방향에 대한 치수 변화가 적어 치수 안정성이 우수하다.
- [136]
- [137] (6) 흐름 길이(flow length)
- [138] 0.8mm 두께의 ASTM 굴곡시편을 사출하여 사출된 길이를 측정하였다.
- [139]

[140] [표4]

항 목	단 위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
인장 강도	kgf/cm ²	1,750	1,930	1,920	1,730	1,950	1,890
인장 신율	%	2.0	1.9	1.9	1.6	2.0	1.9
파괴 인성(0.8 mm)	J	1.61	1.63	1.61	1.50	1.67	1.64
충격강도(un- noched)	kJ/m ²	44	47	46	38	49	47
치수 안정성	TD/MD	0.93	0.97	0.96	0.96	0.96	0.95
흐름 길이	mm	110	103	102	123	100	115
사용한 PPS의 분지지수(α)	-	0.56	0.56	0.55	0.53	0.58	0.59

[141]

[142] [표5]

항 목	단 위	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
인장 강도	kgf/cm ²	1,940	1,690	1,890	1,680	1,910	1,730
인장 신율	%	2.1	1.5	1.4	1.5	1.6	1.8
파괴 인성(0.8mm)	J	1.72	1.35	1.39	1.38	1.29	1.62
충격강도(un-noc hed)	kJ/m ²	50	45	47	47	50	39
치수 안정성	TD/M D	0.94	0.97	0.97	0.96	0.96	0.89
흐름 길이	mm	86	93	87	102	98	83
사용한 PPS의 분지지수(α)	-	0.71	0.31	0.31	0.28	0.28	0.73

[143]

[144] 표 4 및 5에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 6은 비교예 1 내지 6에 비해 전반적으로 우수한 연성을 나타내면서도 우수한 인성 및 치수 안정성을 보였다.

- [145] 또한, 분지지수가 0.5 내지 0.6인 단일 종류의 PPS를 사용한 실시예 1 내지 5는 분지지수가 0.35 미만인 단일 종류의 PPS를 사용한 비교예 2 내지 5보다 인장 강도, 인장 신율 및 인성이 모두 우수했다.
- [146] 나아가, 용융중합법으로 제조된 PPS를 사용한 실시예 1 내지 5는 용액중합법으로 제조된 PPS를 사용한 비교예 6보다 우수한 치수 안정성 및 흐름도를 보였다.

청구범위

- [청구항 1] 마크 호윙크(Mark Houwink) 식의 α (분지지수, branch ratio)가 0.4 내지 0.7인 폴리아릴렌 설파이드, 유리 섬유 및 상용화제를 포함하는, 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리아릴렌 설파이드는 수평균 분자량이 5,000 내지 50,000인, 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 폴리아릴렌 설파이드는 300°C에서 용융 점도가 10 내지 50,000 포이즈인, 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 유리 섬유는 평균 직경이 6 내지 15 μ m이고, 평균 길이가 2 내지 5mm인, 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 유리 섬유가 에폭시기, 아미노기 또는 이들 둘 다를 갖는 실란으로 표면처리된 것인, 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 상용화제가 실란계 화합물인, 수지 조성물.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 실란계 화합물이 에폭시 실란, 머캅토 실란, 아미노 실란 및 이의 조합으로부터 선택된, 수지 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 수지 조성물이 40 내지 70 중량%의 폴리아릴렌 설파이드, 20 내지 60 중량%의 유리 섬유 및 0.01 내지 1.5 중량%의 상용화제를 포함하는, 수지 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 수지 조성물은 이의 정사각형 사출시편의 하기 수학적 1로 표시되는 성형 수축률이 0.9 내지 1.0인, 수지 조성물.
[수학적 1]
성형 수축률 = 횡방향(TD) 길이 / 종방향(MD) 길이
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 수지 조성물을 성형하여 제조된 성형품.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 성형품이 자동차 부품, 전기 부품 또는 전자 부품인, 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/003949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 65/00(2006.01)i, C08K 9/06(2006.01)i, C08K 7/14(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i, C08G 75/02(2006.01)i, C08L 81/02(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)

C08L 65/00; C08L 81/00; C08G 75/02; C07C 319/14; C08G 75/14; C08J 5/08; C08L 81/02; C08K 9/06; C08K 7/14; C08G 61/12

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: polyarylene sulfide, polyphenylene sulfide, branch, branch, glass fiber, compatibilizer, silane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002-0161172 A1 (OKAMOTO, M. et al.) 31 October 2002 See claims 1-4; paragraphs [0088]-[0089], [0155].	1-11
A	US 2006-0025632 A1 (HAYASHI, M. et al.) 02 February 2006 See claims 1-5.	1-11
A	EP 0449074 A2 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 02 October 1991 See claims 1-16.	1-11
A	KR 10-1998-0027827 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 15 July 1998 See claims 1-4.	1-11
A	KR 10-2016-0042939 A (DIC CORPORATION) 20 April 2016 See claims 1-3.	1-11



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

19 JULY 2017 (19.07.2017)

Date of mailing of the international search report

19 JULY 2017 (19.07.2017)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

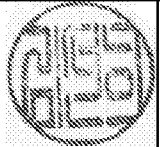
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/003949

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2002-0161172 A1	31/10/2002	JP 11-335559 A US 2001-0047053 A1 US 6316536 B1	07/12/1999 29/11/2001 13/11/2001
US 2006-0025632 A1	02/02/2006	CN 1271120 C CN 1653109 A EP 1505100 A1 TW 200401793 A TW 1272280 B US 7060785 B2 WO 03-095527 A1	23/08/2006 10/08/2005 09/02/2005 01/02/2004 01/02/2007 13/06/2006 20/11/2003
EP 0449074 A2	02/10/1991	CA 2032090 A1 JP 04-222865 A KR 10-1991-0016865 A	20/09/1991 12/08/1992 05/11/1991
KR 10-1998-0027827 A	15/07/1998	NONE	
KR 10-2016-0042939 A	20/04/2016	JP 2017-020143 A1 TW 201510088 A WO 2015-020143 A1	02/03/2017 16/03/2015 12/02/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08L 65/00(2006.01)i, C08K 9/06(2006.01)i, C08K 7/14(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i, C08G 75/02(2006.01)i, C08L 81/02(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 65/00; C08L 81/00; C08G 75/02; C07C 319/14; C08G 75/14; C08J 5/08; C08L 81/02; C08K 9/06; C08K 7/14; C08G 61/12 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: 폴리아릴렌 설파이드, 폴리페닐렌 설파이드, 분지, 브랜치, 유리 섬유, 상용화제, 실란																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 2002-0161172 A1 (OKAMOTO, M. 등) 2002.10.31 청구항 1-4; 단락 [0088]-[0089], [0155] 참조.</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2006-0025632 A1 (HAYASHI, M. 등) 2006.02.02 청구항 1-5 참조.</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0449074 A2 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 1991.10.02 청구항 1-16 참조.</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-1998-0027827 A (에스케이케미칼 주식회사) 1998.07.15 청구항 1-4 참조.</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2016-0042939 A (디아이씨 가부시끼가이샤) 2016.04.20 청구항 1-3 참조.</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	A	US 2002-0161172 A1 (OKAMOTO, M. 등) 2002.10.31 청구항 1-4; 단락 [0088]-[0089], [0155] 참조.	1-11	A	US 2006-0025632 A1 (HAYASHI, M. 등) 2006.02.02 청구항 1-5 참조.	1-11	A	EP 0449074 A2 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 1991.10.02 청구항 1-16 참조.	1-11	A	KR 10-1998-0027827 A (에스케이케미칼 주식회사) 1998.07.15 청구항 1-4 참조.	1-11	A	KR 10-2016-0042939 A (디아이씨 가부시끼가이샤) 2016.04.20 청구항 1-3 참조.	1-11
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
A	US 2002-0161172 A1 (OKAMOTO, M. 등) 2002.10.31 청구항 1-4; 단락 [0088]-[0089], [0155] 참조.	1-11																		
A	US 2006-0025632 A1 (HAYASHI, M. 등) 2006.02.02 청구항 1-5 참조.	1-11																		
A	EP 0449074 A2 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 1991.10.02 청구항 1-16 참조.	1-11																		
A	KR 10-1998-0027827 A (에스케이케미칼 주식회사) 1998.07.15 청구항 1-4 참조.	1-11																		
A	KR 10-2016-0042939 A (디아이씨 가부시끼가이샤) 2016.04.20 청구항 1-3 참조.	1-11																		
☐ 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 신구성 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 07월 19일 (19.07.2017)		국제조사보고서 발송일 2017년 07월 19일 (19.07.2017)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김선희 전화번호 +82-42-481-5405 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2002-0161172 A1	2002/10/31	JP 11-335559 A US 2001-0047053 A1 US 6316536 B1	1999/12/07 2001/11/29 2001/11/13
US 2006-0025632 A1	2006/02/02	CN 1271120 C CN 1653109 A EP 1505100 A1 TW 200401793 A TW 1272280 B US 7060785 B2 WO 03-095527 A1	2006/08/23 2005/08/10 2005/02/09 2004/02/01 2007/02/01 2006/06/13 2003/11/20
EP 0449074 A2	1991/10/02	CA 2032090 A1 JP 04-222865 A KR 10-1991-0016865 A	1991/09/20 1992/08/12 1991/11/05
KR 10-1998-0027827 A	1998/07/15	없음	
KR 10-2016-0042939 A	2016/04/20	JP 2017-020143 A1 TW 201510088 A WO 2015-020143 A1	2017/03/02 2015/03/16 2015/02/12