

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 3월 30일 (30.03.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/052229 A1

- (51) 국제특허분류: C08J 11/08 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
C08J 11/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/010588
- (22) 국제출원일: 2016년 9월 22일 (22.09.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0134731 2015년 9월 23일 (23.09.2015) KR
- (71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 07071 서울시 동작구 보라매로 5길 51, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 한혜진 (HAN, Hey Jin); 34121 대전시 유성구 대덕대로 590번길 12-13, 319호, Daejeon (KR). 정호근 (JEONG, Hogun); 34120 대전시 유성구 가정로 65, 110동 408호, Daejeon (KR). 고영관 (KO, Young Koan); 34071 대전시 유성구 지족로 343, 206동 101호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

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

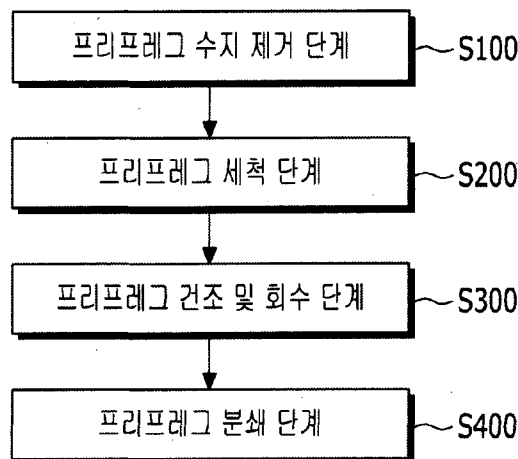
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING PREPREG

(54) 발명의 명칭 : 프리프레그 재활용 방법

【도 2】



S100 ... Step of removing prepreg resin
S200 ... Step of washing prepreg
S300 ... Step of drying and recovering prepreg
S400 ... Step of pulverizing prepreg

(57) Abstract: The present invention relates to a method for recycling a prepreg and, more specifically, to a method for recycling a waste prepreg to be turned into a filler. According to the present invention, the method for recycling a prepreg comprises a resin removal step of removing 85-95 wt% of the polymer resin contained in a prepreg by stirring an organic solvent and the prepreg in a state in which the weight of the polymer resin contained in the prepreg is 1-100 g/L on the basis of the volume of the organic solvent, and thus a prepreg can be simply recycled to be turned into a filler material without the deterioration of physical properties.

(57) 요약서: 본 발명은 프리프레그의 재활용 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 폐 프리프레그를 필러로 재활용하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 프리프레그 재활용 방법에 따르면, 유기 용매 부피 대비 프리프레그에 포함된 고분자 수지의 중량이 1g/L 내지 100g/L 인 상태에서, 상기 유기 용매 및 상기 프리프레그를 교반하여 상기 프리프레그에 포함된 고분자 수지의 85 내지 95 중량%를 제거하는 수지 제거 단계를 포함하여, 프리프레그를 물성 저하 없이 필러 재료로 간단하게 재활용할 수 있다.

WO 2017/052229 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, **공개:**
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

프리프레그 재활용 방법

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2015년 9월 23일자 한국 특허 출원 제10-2015-0134731호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 프리프레그의 재활용 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 폐 프리프레그를 필러로 재활용하는 방법에 관한 것이다.

【배경기술】

섬유 강화 플라스틱(fiber reinforced plastic; FRP)는 최근 고강성, 내구성, 경량성, 내침식성 등을 인정 받아 최근 다양한 분야의 소재로 각광을 받고 있다.

15 이러한 섬유 강화 플라스틱은 중간재인 프리프레그(prepreg)를 열과 압력을 가해 경화시켜 제조하는데, 프리프레그를 제품 형태에 맞게 재단된 후 버려지는 폐 프리프레그의 양이 상당히 많은 실정이다.

이러한 폐 프리프레그를 필러(filler)로 재활용하는 기술에 대한 연구가 진행되고 있으나, 프리프레그에 포함된 수지로 인해 물성 향상에
20 한계가 있어 필러 재료로서의 효과가 떨어질 뿐만 아니라, 프리프레그에 포함된 수지 제거 공정은 고온, 고압 조건의 대규모 설비 등을 필요로 하고, 섬유 원래의 물성을 손상시키는 등의 문제점이 있다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

25 본 발명은 간단한 공정을 통해 폐 프리프레그에 포함된 수지의 일정 함량만을 제거하여, 프리프레그의 물성이 유지되는 필러 재료로의 재활용 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【과제의 해결 수단】

30 본 발명은 유기 용매 부피 대비 프리프레그에 포함된 고분자 수지의 중량이 1g/L 내지 100g/L인 상태에서, 상기 유기 용매 및 상기

프리프레그를 교반하여 상기 프리프레그에 포함된 고분자 수지의 85 내지 95중량%를 제거하는 수지 제거 단계를 포함하는 프리프레그 재활용 방법을 제공한다.

- 5 상기 수지 제거 단계 이후에, 세척액을 이용한 상기 프리프레그의 세척 단계, 상기 프리프레그의 건조 단계, 및 상기 프리프레그의 세절 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 세절 단계 이후에, 세절된 상기 프리프레그를 열가소성 수지 또는 열경화성 수지에 함침하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- 10 상기 수지 제거 단계 및 상기 세척 단계는 각각, 상기 유기 용매 및 상기 세척액이 회전되는 상태에서 수행할 수 있다.

상기 유기 용매 및 상기 세척액의 회전 속도는 10~ 1000rpm일 수 있다.

상기 유기 용매 부피 대비 상기 프리프레그에 포함된 고분자 수지의 중량이 10g/L 내지 40g/L일 수 있다.

- 15 상기 수지 제거 단계는 10~ 60분 동안 수행하고, 상기 세척 단계는 1~ 7분간 수행할 수 있다.

상기 건조 단계는 80~ 200℃의 온도에서 30~ 1440분동안 수행할 수 있다.

상기 수지 제거 단계는 2회 이상 수행할 수 있다.

- 20 상기 유기 용매는 아세트산, 메톡시에탄올, 다이아세톤 알코올, 메틸렌 클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 트라이클로로에틸렌, 벤젠, 톨루엔 및 헥산 중 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

- 25 상기 세척액은 증류수, 아세톤, 에틸알코올, 메틸알코올 및 아이소프로필알코올 중 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

상기 프리프레그는 열가소성 또는 열경화성 고분자 수지와 섬유를 포함하고, B-스테이지 상태일 수 있다.

- 30 상기 섬유로는 탄소 섬유, 유리 장섬유, 유리 단섬유, 아라미드 섬유, 케블라 섬유, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN) 섬유 및 아릴레이트 섬유 중에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

상기 수지 제거 단계를 거친 후의 상기 프리프레그의 부피 밀도(bulk density)는 0.35 내지 0.97g/ml일 수 있다.

상기 수지 제거 단계는 프리프레그 재활용 장치를 이용하여 수행되고, 상기 프리프레그 재활용 장치는 반응기, 상기 반응기의 일면에 중심부가 고정되어 있어 회전 가능한 로터, 및 상기 반응기 내부에 수용되어 있는 분리조를 포함하고, 상기 분리조는 상기 분리조의 적어도 일면에 위치하는 배출구를 포함할 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명의 유기 용매 부피 대비 프리프레그에 포함된 고분자 수지의 중량이 1g/L 내지 100g/L인 상태에서, 상기 유기 용매 및 상기 프리프레그를 교반하여 상기 프리프레그에 포함된 고분자 수지의 85 내지 95중량%를 제거하는 수지 제거 단계를 포함하는 프리프레그 재활용 방법에 따르면, 프리프레그를 물성 저하 없이 필터 재료로 간단하게 재활용할 수 있다.

15 【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 프리프레그 재활용 장치를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 프리프레그 재활용 방법의 순서도이다.

20 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 회수한 탄소 함유 필터를 촬영한 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 회수한 탄소 함유 필터를 이용하여 제조한 인장 시편을 촬영한 사진이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

25 본 발명의 프리프레그 재활용 방법은 유기 용매 부피 대비 프리프레그에 포함된 고분자 수지의 중량이 1g/L 내지 100g/L인 상태에서, 상기 유기 용매 및 상기 프리프레그를 교반하여 상기 프리프레그에 포함된 고분자 수지의 85 내지 95중량%를 제거하는 수지 제거 단계를 포함한다.

30 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는

예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

상기 수지 제거 단계는 프리프레그 재활용 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 상기 프리프레그 재활용 장치는 반응기, 상기 반응기의 일면에 중심부가 고정되어 있어 회전 가능한 로터, 및 상기 반응기 내부에 수용되어 있는 분리조를 포함하고, 상기 분리조는 상기 분리조의 적어도 일면에 위치하는 배출구를 포함할 수 있다.

도 1을 참고하여 본 발명의 일 실시예에 따른 폐 프리프레그의 재활용 장치에 대해서 상세하게 설명한다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 프리프레그 재활용 장치를 나타낸 도면이다.

도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 재활용 장치는 로터(120)를 포함하는 반응기(100) 및 반응기(100) 내부에 수용되어 있으며, 폐 프리프레그(300)를 수용하는 분리조(200)를 포함한다.

여기서, 반응기(100)는 수지 제거 반응기, 세척 반응기 및 건조 반응기로 복수의 반응기일 수 있으나, 하나의 반응기(100)에서 단계별 반응이 각각 순차적으로 수행될 수도 있다.

본 실시예에 따른 분리조(200)는 분리조(200)의 표면에 형성된 복수의 배출구(210), 노브(255)를 포함하는 덮개(250)를 포함한다.

배출구(210)는 분리조(200)의 측면뿐만 아니라 분리조(200)의 하단면에도 형성될 수 있다. 또한, 이에 한정되지 않고 분리조(200)의 측면 및/또는 하단면 전체가 메쉬(mesh) 형태일 수 있다.

분리조(200)는 반응기(100)와 고정되지 않고 분리되어 위치하며, 폐 프리프레그 재활용 공정의 수지 제거, 세척 및 건조 각 단계 별 반응기(100)가 별도로 구비되어 있는 경우, 각 단계 별로 구비된 복수의 반응기(100)를 분리조(200)만 분리되어 이동하면서 재활용 공정이 진행될

수 있다.

분리조(200)의 표면에는 복수의 배출구(210)가 형성되어 있는데, 이 배출구(210)를 통해 반응기(100) 내에 존재하는 용매, 세척액 또는 가스 등이 분리조(200) 내부 및 외부로 자유롭게 드나들 수 있도록 한다.

- 5 분리조(200)의 덮개(250)는 분리조(200)와 고정 또는 분리될 수 있고, 분리조(200)와 덮개(250)가 고정되어 있는 경우에는 덮개(250) 상부면에 위치한 노브(255)를 위로 끌어 올려 분리조(200)와 반응기(100)를 상호 분리할 수 있다.

- 10 분리조(200)는 원형 기둥 또는 타원형 기둥 형태일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

본 실시예에 따른 반응기(100)는 분리조(200)를 수용할 수 있어야 되기 때문에, 적어도 분리조(200)보다는 큰 사이즈를 가진다.

- 15 반응기(100)는 수지 제거 반응기, 세척 반응기 및 건조 반응기로 복수개가 구비될 수 있으나, 이와 다르게 하나의 반응기(100) 내부의 반응 물질만을 교체하면서 하나의 반응기(100)에서 재활용 공정의 전 단계가 진행될 수도 있다.

이하에서는 편의상, 복수의 반응기(100)가 구비되는 경우에 대해서 설명한다.

- 20 수지 제거 반응기(100)는 폐 프리프레그(300)로부터 적당량의 수지를 제거하기 위한 것으로서, 내부에 수지를 제거할 수 있는 용매가 수용되어 있을 수 있다.

- 25 수지 제거 반응기(100)에 수용된 용매는 유기 용매일 수 있으며, 예를 들어 아세트산, 메톡시에탄올, 다이아세톤 알코올, 메틸렌 클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 트라이클로로에틸렌, 벤젠, 톨루엔 및 헥산 중 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 폐 프리프레그(300)에 포함된 수지와 유사한 용해도 계수를 가지는 유기 용매라면 이에 한정되지 않는다.

- 30 세척 반응기(100)는 수지가 일부 제거된 폐 프리프레그(300)를 세척하기 위한 것으로서, 내부에 세척을 위한 세척액이 수용되어 있을 수 있다.

세척 반응기(100)에 수용된 세척액은 예를 들어 증류수, 아세톤, 에틸알코올, 메틸알코올 및 아이소프로필알코올 중 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 폐 프리프레그(300)의 잔여 용매 및 이물질질을 제거할 수 있는 세척액이라면 이에 한정되지 않는다.

- 5 다음으로, 건조 반응기(100)는 세척된 폐 프리프레그(300)를 건조시키기 위한 것으로서, 건조 반응기(100)를 열처리함으로써 세척된 폐 프리프레그(300) 표면에 남은 수분 등을 제거할 수 있다.

 나아가, 열처리를 수행하는 건조 반응기(100)에서 재활용 공정 단계 이 후 폐 프리프레그(300)에 잔량 존재하는 수지를 경화시키는 공정도 함께
10 이루어질 수 있다.

 반응기(100)는 일측면 또는 하단에 위치하는 로터(120)를 포함할 수 있는데, 로터(120)는 필요시 반응기(100) 내부에서 회전 운동을 통해 반응기(100) 내부에 수용될 수 있는 용매, 세척액 또는 가스 등의 흐름성을 부여할 수 있다.

- 15 로터(120)는 중심부가 반응기(100)의 일면에 고정된 상태로 회전할 수 있고, 선풍기 날개와 유사한 형태일 수 있다.

 다만, 로터(120)는 반응기(100) 내부의 하단면에 위치하는 것이 바람직하며, 반응기(100) 하단면에 위치할 경우 로터(120)의 지름은 반응기(100) 하단면의 대각선 길이의 40~ 80% 일 수 있다.

- 20 그러면, 도 2를 참고하여 본 발명의 일 실시예에 따른 폐 프리프레그의 재활용 방법의 개략적인 순서에 대해서 설명한다.

 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 프리프레그 재활용 방법의 순서도이다.

- 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 폐
25 프리프레그의 재활용 방법은 폐 프리프레그로부터 수지를 제거하는 단계(S100), 프리프레그 세척 단계(S200), 프리프레그 건조 및 섬유 회수 단계(S300) 및 프리프레그 분쇄 단계(S400)를 포함한다.

 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 폐 프리프레그 재활용 방법은, 유기 용매 부피 대비 B-스테이지 상태의 프리프레그에 포함된
30 고분자 수지의 중량이 1g/L 내지 100g/L인 상태에서, 상기 유기 용매 및

- 상기 프리프레그를 교반하여 상기 프리프레그에 포함된 고분자 수지의 85 내지 95중량%를 제거하는 수지 제거 단계; 세척액을 이용한 상기 고분자 수지의 5 내지 15중량%가 남아있는 프리프레그의 세척 단계; 상기 세척된 프리프레그를 열처리하여 남아있는 고분자 수지를 경화시키는 건조 단계;
- 5 및 상기 건조된 프리프레그의 세절 단계를 포함한다.

이하에서는 각 단계 별로 상세하게 설명한다.

먼저, 폐 프리프레그(300)부터 수지를 제거한다(S100).

- 프리프레그(prepreg)(300)는 섬유에 열가소성 및 열경화성 수지를
- 10 함침시킨 후 반경화시킨 섬유 강화 수지 복합체를 의미한다.

본 실시예에서 폐 프리프레그(300)는, 열가소성 또는 열경화성 수지와 섬유를 포함하며, B-스테이지 상태일 수 있다.

- B-스테이지라 함은 프리프레그(300)를 이용한 제품의 제조 과정에서 고분자 수지가 완전 경화되지 않은 상태로서, 예를 들어 100% 미만의 경화
- 15 또는 반경화 상태인 수지 복합체 상태를 의미한다.

프리프레그(300)에 포함될 수 있는 섬유로는 탄소 섬유, 유리 장섬유, 유리 단섬유, 아라미드 섬유, 케블라 섬유, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN) 섬유 및 아릴레이트 섬유 중에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

- 20 프리프레그(300)에 포함될 수 있는 열가소성 수지로는 ABS(acrylonitrile butadiene-styrene) 수지, 아세탈 수지, 불소 수지, 염화비닐 수지, 염화비닐리덴 수지, 폴리스티렌, 폴리술폰, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리카보네이트, 나일론, 메틸 펜텐 등일 수 있고, 열경화성 수지로는
- 25 알키드 수지, 아릴 수지, 아미노 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리에스터 수지, 실리콘 수지, 폴리우레탄 등일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

폐 프리프레그(300)를 먼저 분리조(200)에 수용한 후, 분리조(200)를 유기 용매를 포함하는 수지 제거 반응기(100)에 투입한다.

- 30 유기 용매는 예를 들어 아세트산, 메톡시에탄올, 디아세톤 알코올,

메틸렌 클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 트라이클로로에틸렌, 벤젠, 톨루엔 및 헥산 중 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 폐 프리프레그(300)에 포함된 수지와 유사한 용해도 계수를 가지는 유기 용매라면 이에 한정되지 않는다.

- 5 본 실시예에 따른 폐 프리프레그의 재활용 방법의 수지 제거 단계에서는 폐 프리프레그에 포함된 수지를 전량 제거하지 않으며, 폐 프리프레그에 포함된 수지 중 85~ 95% 범위의 수지만을 제거한다. 즉, 폐 프리프레그에 포함된 5~ 15% 범위의 잔량의 수지는 남겨놓는다.

- 10 5~ 15% 범위의 잔량의 수지를 남겨놓는 것은 폐 프리프레그에 포함된 수지가 15% 범위를 초과하여 잔류하는 경우에는 추후 필러(filler) 등으로 재활용될 경우에 필러를 포함하는 최종 제품에 있어서 강도 등의 물성이 떨어질 수 있고, 수지를 포함하고 있는 폐 프리프레그 자체의 강도가 강해 물리적 분쇄, 파쇄 시 일정한 입자의 크기로 회수하기 어렵다.

- 15 또한, 반대로 폐 프리프레그에 포함된 수지가 5% 범위 미만으로 잔류하는 경우에는 폐 프리프레그에 포함된 섬유가 불규칙하게 엉킨 형태로 회수되기 때문에 균일한 크기로 분쇄하기 어렵고, 부피 밀도(bulk density)가 지나치게 낮아 재료 강화 필러(filler)로서 재활용하기 어렵기 때문이다.

- 20 이때, 폐 프리프레그에 포함된 고분자 수지의 제거율은 하기 식 1에 따라 계산할 수 있다.

[식 1]

고분자 수지의 제거율(중량%)=[(제거 전 프리프레그 중량 - 제거 후 프리프레그 중량)/제거 전 프리프레그 내 포함된 고분자 수지의 중량]x100

- 25 본 실시예에 따른 재활용 공정이 완료되어 잔량의 수지를 포함하는 폐 프리프레그의 부피 밀도는 0.3~ 1.5g/ ml의 값을 가질 수 있고, 바람직하게는 0.3~ 1.0g/ ml, 보다 바람직하게는 0.35 내지 0.97g/ ml의 부피 밀도를 가질 수 있다.

- 30 여기서, 수지 제거 반응기(100)의 유기 용매는 폐 프리프레그(300)에 포함되어 있는 수지 1~ 100g / 1L의 유기 용매를 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 수지 10~ 40g/ 1L의 유기 용매를 사용할 수 있다.

유기 용매 대비 폐 프리프레그(300)에 포함되어 있는 수지를 10g/ 1L의 비율로 용매를 8회까지 사용하거나, 20g/ 1L의 비율로 용매를 4회까지 사용할 때, 수지 제거 효율에 큰 변화가 없을 수 있다. 따라서, 동일 용매를 1~ 8회까지 재사용할 수 있다.

- 5 다만, 1회에 다량의 폐 프리프레그(300)를 큰 부피의 유기 용매에 투입할 경우 수지 제거 효율이 떨어질 수 있어 일정량의 폐 프리프레그(300)를 여러번의 수지 제거 단계로 나누어 수행하는 것이 바람직하다.

- 10 폐 프리프레그(300)의 수지 제거 단계는 반응기(100)의 로터(120)가 회전하는 상태에서, 즉 상기 유기 용매가 회전되는 상태에서 수행될 수 있고, 로터(120)의 회전 속도는 10~ 1000rpm 일 수 있으며, 바람직하게는 100~ 500rpm일 수 있다.

- 15 이는 회전 속도가 1000rpm을 초과하게 될 경우 유기 용매에 과한 흐름이 생겨 폐 프리프레그(300)에 포함된 섬유가 엉킬 수 있기 때문이고, 10rpm 미만일 경우에는 유기 용매의 흐름이 미비하여 수지 제거 효율이 떨어질 수 있기 때문이다.

수지 제거는 1분~ 2880분 동안 수행할 수 있으나, 10분~ 60분 동안 수행하는 것이 바람직하다.

- 20 이와 같이, 상술한 장치를 이용하고, 상기 용매의 종류 및 고분자 수지 대비 용매의 양, 수지 제거를 위한 로터의 회전 속도 및 수지 제거 시간을 조절하여 폐 프리프레그(300)에 포함된 고분자 수지 중 85~ 95 중량%만을 제거할 수 있다.

- 25 다음, 수지가 일부 제거된 폐 프리프레그(300)를 세척한다(S200). 구체적으로, 포함된 고분자 수지의 85~ 95 중량%가 제거되고 5~ 15 중량%가 남아있는 폐 프리프레그(300)를 세척한다.

수지가 일부 제거된 폐 프리프레그(300)를 수용하고 있는 분리조(200)를 통채로 세척 반응기(100)에 투입한다.

- 30 세척 반응기(100)에 수용된 세척액은 예를 들어 증류수, 아세톤, 에틸알코올, 메틸알코올 및 아이소프로필알코올 중 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 폐 프리프레그(300)의 잔여 용매 및 수지를 제거할 수

있는 세척액이라면 이에 한정되지 않는다. 여기서, 증류수는 1차 증류수, 2차 증류수 또는 3차 증류수일 수 있다.

폐 프리프레그(300)의 세척 단계는 반응기(100)의 로터(120)가 회전하는 상태에서, 즉 상기 세척액이 회전되는 상태에서 수행될 수 있고, 로터(120)의 회전 속도는 10~ 1000rpm 일 수 있으며, 바람직하게는 100~ 500rpm일 수 있다.

이는 회전 속도가 1000rpm을 초과하게 될 경우 세척액에 과한 흐름이 생겨 폐 프리프레그(300)에 포함된 섬유가 엉킬 수 있기 때문이고, 100rpm 미만일 경우에는 세척액의 흐름이 미비하여 세척 효율이 떨어질 수 있기 때문이다.

세척 단계는 10초~ 600초 동안 수행될 수 있으나, 1분~ 7분 동안 수행하는 것이 바람직하다.

그 다음, 세척된 폐 프리프레그(300)를 건조하고, 건조된 폐 프리프레그(300)를 회수한다(S300).

본 단계 역시 세척이 수행된 폐 프리프레그(300)를 수용하고 있는 분리조(200)를 통채로 건조 반응기(100)에 투입한다.

건조는 열처리를 통해 수행하며, 80~ 200℃의 온도에서 건조를 수행할 수 있다.

건조 단계는 30분~ 1440분 동안 수행할 수 있다.

건조 단계에서의 열처리를 통해 폐 프리프레그(300)의 건조뿐 아니라, 폐 프리프레그(300)에 잔량 존재하는 수지의 경화도 동시에 이루어질 수 있다.

이렇게 잔량의 수지를 포함하는 폐 프리프레그(300)의 건조 및 경화를 동시에 수행하여 추후 재활용되는 필러(filler)로서의 적정 부피 밀도를 유지할 수 있다.

이렇게 건조 단계 이후 분리조(200)를 통채로 반응기(100)로부터 분리 회수한 후, 분리조(200)의 덮개(250)를 분리하고 분리조(200) 내부에 남아 있는 폐 프리프레그(300)를 회수한다.

본 발명의 일 실시예에 따른 재활용 방법에서 재활용 공정의 전 단계를 종료한 후에는 수지 제거 반응기에 잔류하는 수지를 포함하는 유기

용매는 증류법을 통해 수지만을 회수한 후, 재사용할 수 있다. 나아가, 세척 반응기의 세척액 역시 증류법을 통해 잔류 수지를 회수한 후 세척액만을 재사용할 수 있다.

마지막으로, 회수된 폐 프리프레그(300)를 필요에 따라 적당한 크기로 세절하여 필러(filler)를 완성한다. 폐 프리프레그(300)가 필러(filler)로 재활용되는 경우 3~ 15mm의 길이로 세절할 수 있으나, 이에 한정되지 않고 필요에 따라 다양한 크기로 세절할 수 있다.

또한, 폐 프리프레그(300)는 직사각형 또는 평행사변형 형태로 세절될 수 있으나, 이에 한정되지 않고 필요에 따라 다양한 모양으로 세절할 수 있다.

이하 본 발명의 실시예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1>

15 수지 제거율에 따른 필러 적용 시 물성 측정

폐 프리프레그의 재활용 공정에서 수지 제거율에 따른 폐 프리프레그의 필러 적용 시 물성을 알아보기 위해, 수지가 전혀 제거되지 않은 프리프레그로 제조된 필러, 수지가 90% 제거된 프리프레그로 제조된 필러 및 수지가 완전히 제거된 프리프레그로 제조된 필러를 각각 폴리프로필렌(PP)에 필러로 적용하여 인장강도, 굴곡강도 및 굴곡 탄성율을 측정하였다.

프리프레그는 카본 섬유를 포함하고 있는 카본 섬유 프리프레그를 사용하였으며, 비교예로서 순수 폴리프로필렌, 시중에서 유통되고 있는 유리 섬유 필러 및 카본 섬유 필러가 각각 적용된 폴리프로필렌의 물성을 측정하였다.

이에 따른 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

	인장강도 [MPa]	굴곡강도 [MPa]	굴곡탄성율 [MPa]
폴리프로필렌	26	32	1275

유리 섬유 필러 폴리프로필렌	60	75	2873
카본 섬유 필러 폴리프로필렌	47	58	5207
수지 미제거된 재활용 카본 섬유 필러 폴리프로필렌	29	44	2638
수지 90% 제거된 재활용 카본 섬유 필러 폴리프로필렌	64	77	3697
수지 완전히 제거된 재활용 카본 섬유 필러 폴리프로필렌	필러로 사용 불가		

- 표 1에 나타난 바와 같이, 수지가 제거되지 않은 프리프레그를 이용하여 제조한 필러를 폴리프로필렌에 적용한 경우는 순수 폴리프로필렌과 비교하여 강도가 거의 개선되지 않았으며, 수지가 완전히
- 5 제거된 프리프레그를 이용하여 제조한 필러는 부피 밀도가 너무 작아 필러로 적용 자체가 불가능함을 확인할 수 있었다.

- 이에 반해, 수지가 90% 수준으로 제거되어 잔량의 수지를 포함하는 프리프레그를 이용하여 제조한 필러를 폴리프로필렌에 적용한 경우는 시중에서 유통되고 있는 유리 섬유 필러 또는 카본 섬유 필러가 적용된
- 10 폴리프로필렌보다 인장강도, 굴곡강도 면에서 더욱 우수하여 필러로서 우수한 효과를 나타낼 수 있음을 확인할 수 있었다.

<실시예 2>

수지 제거율에 따른 필러의 부피 밀도 측정

- 15 폐 프리프레그의 재활용 공정에서 수지 제거율에 따른 필러 제조 시 부피 밀도를 알아보기 위해, 수지가 전혀 제거되지 않은 프리프레그로 제조된 필러, 수지가 90% 제거된 프리프레그로 제조된 필러 및 수지가 완전히 제거된 프리프레그로 제조된 필러 각각의 부피 밀도를 측정하였다.

- 프리프레그는 카본 섬유를 포함하고 있는 카본 섬유 프리프레그를
- 20 사용하였으며, 비교예로서 시중에서 유통되고 있는 유리 섬유 필러 및 카본 섬유 필러의 부피 밀도도 추가로 측정하였다.

이에 따른 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

【표 2】

필터 종류	부피 밀도(g/ ml)
유리 섬유 필터	1.48
카본 섬유 필터	0.97
수지 미제거된 재활용 카본 섬유 필터	2.00 초과
수지 90% 제거된 재활용 카본 섬유 필터	0.39
수지 완전히 제거된 재활용 카본 섬유 필터	0.07

표 2에 나타난 바와 같이, 수지가 미제거된 재활용 카본 섬유 필터의 경우 일반적으로 사용되고 있는 필터에 비해 부피 밀도가 지나치게 크고,
 5 수지가 완전히 제거된 재활용 카본 섬유 필터의 경우 일반적으로 사용되고 있는 필터에 비해 부피 밀도가 지나치게 작아서 필터로 사용하기에 부적합한 것을 확인할 수 있었다.

이에 반해, 수지가 90% 제거된 재활용 카본 섬유 필터의 경우 부피 밀도가 0.39g/ ml 정도로서 일반적으로 사용되고 있는 필터의 부피
 10 밀도보다는 작은 값이지만, 필터로 사용 가능한 정도의 범위에 있는 것을 확인할 수 있었다.

앞서 설명한 실시예에 따라 폐 프리프레그를 재활용하여 제조한 탄소 섬유 필터를 도 3에 나타내었으며, 폐 프리프레그를 재활용하여 제조한 탄소 섬유 필터를 이용하여 재가공한 인장 시편을 도 4에 나타내었다.

15 도 3 및 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 프리프레그 재활용 장치 및 방법을 이용하면, 폐 프리프레그를 필터로 재활용할 수 있음을 확인할 수 있다.

이상과 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 프리프레그의 재활용 방법에 따르면 폐 프리프레그를 물성 손상 없이 필터 재료로 간단하게
 20 재활용할 수 있다.

본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

【부호의 설명】

5	100: 반응기	120: 로터
	200: 분리조	210: 배출구
	250: 덮개	255: 노브

【특허청구범위】**【청구항 1】**

- 유기 용매 부피 대비 프리프레그에 포함된 고분자 수지의 중량이
5 1g/L 내지 100g/L인 상태에서, 상기 유기 용매 및 상기 프리프레그를
교반하여 상기 프리프레그에 포함된 고분자 수지의 85 내지 95중량%를
제거하는 수지 제거 단계를 포함하는 프리프레그 재활용 방법.

【청구항 2】

- 10 제1항에서,
상기 수지 제거 단계 이후에,
세척액을 이용한 상기 프리프레그의 세척 단계,
상기 프리프레그의 건조 단계, 및
상기 프리프레그의 세절 단계를 더 포함하는 프리프레그 재활용 방법.

15

【청구항 3】

- 제2항에서,
상기 세절 단계 이후에,
세절된 상기 프리프레그를 열가소성 수지 또는 열경화성 수지에
20 함침하는 단계를 더 포함하는 프리프레그 재활용 방법.

【청구항 4】

- 제2항에서,
상기 수지 제거 단계 및 상기 세척 단계는 각각,
25 상기 유기 용매 및 상기 세척액이 회전되는 상태에서 수행하는
프리프레그 재활용 방법.

【청구항 5】

- 제4항에서,
30 상기 유기 용매 및 상기 세척액의 회전 속도는 10~ 1000rpm인

프리프레그 재활용 방법.

【청구항 6】

제4항에서,

- 5 상기 유기 용매 부피 대비 상기 프리프레그에 포함된 고분자 수지의
중량이 10g/L 내지 40g/L인 프리프레그 재활용 방법.

【청구항 7】

제4항에서,

- 10 상기 수지 제거 단계는 10~ 60분 동안 수행하고,
상기 세척 단계는 1~ 7분간 수행하는 프리프레그 재활용 방법.

【청구항 8】

제7항에서,

- 15 상기 건조 단계는 80~ 200℃의 온도에서 30~ 1440분동안 수행하는
프리프레그 재활용 방법.

【청구항 9】

제8항에서,

- 20 상기 수지 제거 단계는 2회 이상 수행하는 프리프레그 재활용 방법.

【청구항 10】

제4항에서,

- 25 상기 유기 용매는 아세트산, 메톡시에탄올, 다이아세톤 알코올,
메틸렌 클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드, 테트라하이드로퓨란,
클로로포름, 트라이클로로에틸렌, 벤젠, 톨루엔 및 헥산 중 선택된 어느
하나 이상인 프리프레그 재활용 방법.

【청구항 11】

- 30 제10항에서,

상기 세척액은 증류수, 아세톤, 에틸알코올, 메틸알코올 및 아이소프로필알코올 중 선택된 어느 하나 이상인 프리프레그 재활용 방법.

【청구항 12】

5 제2항에서,

상기 프리프레그는 열가소성 또는 열경화성 고분자 수지와 섬유를 포함하고, B-스테이지 상태인 프리프레그 재활용 방법.

【청구항 13】

10 제12항에서,

상기 섬유로는 탄소 섬유, 유리 장섬유, 유리 단섬유, 아라미드 섬유, 케블라 섬유, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN) 섬유 및 아릴레이트 섬유 중에서 선택된 어느 하나 이상인 프리프레그 재활용 방법.

15 【청구항 14】

제1항에서,

상기 수지 제거 단계를 거친 후의 상기 프리프레그의 부피 밀도(bulk density)는 0.35 내지 0.97g/ ml인 프리프레그 재활용 방법.

20 【청구항 15】

제1항에서,

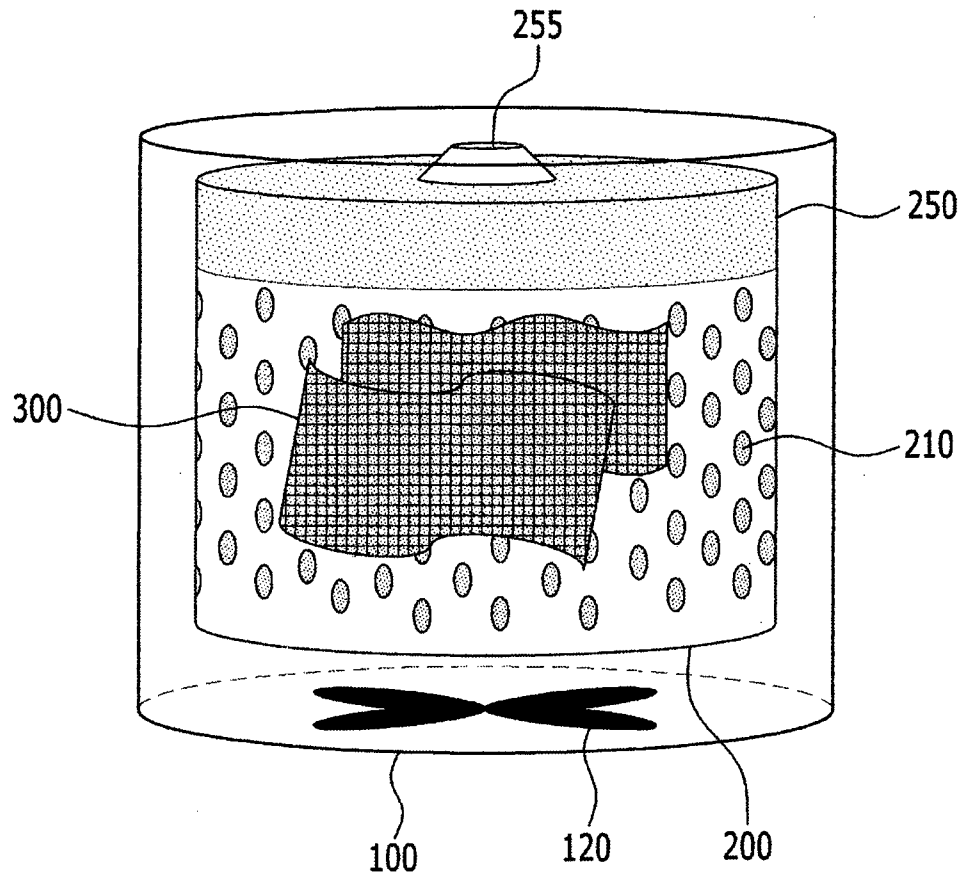
상기 수지 제거 단계는 프리프레그 재활용 장치를 이용하여 수행되고, 상기 프리프레그 재활용 장치는 반응기,

25 상기 반응기의 일면에 중심부가 고정되어 있어 회전 가능한 로터, 및 상기 반응기 내부에 수용되어 있는 분리조를 포함하고,

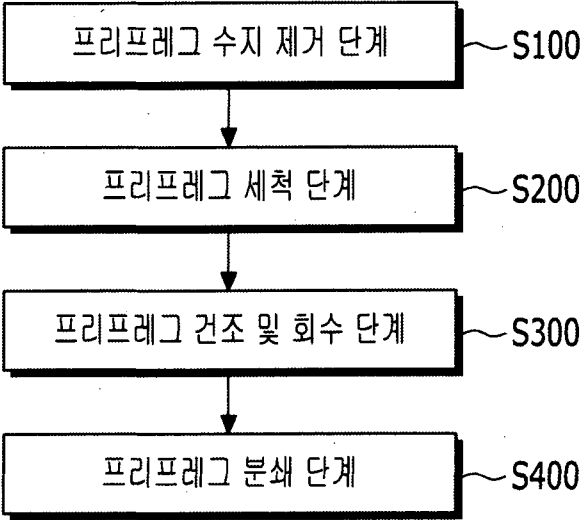
상기 분리조는 상기 분리조의 적어도 일면에 위치하는 배출구를 포함하는 프리프레그 재활용 방법.

【도면】

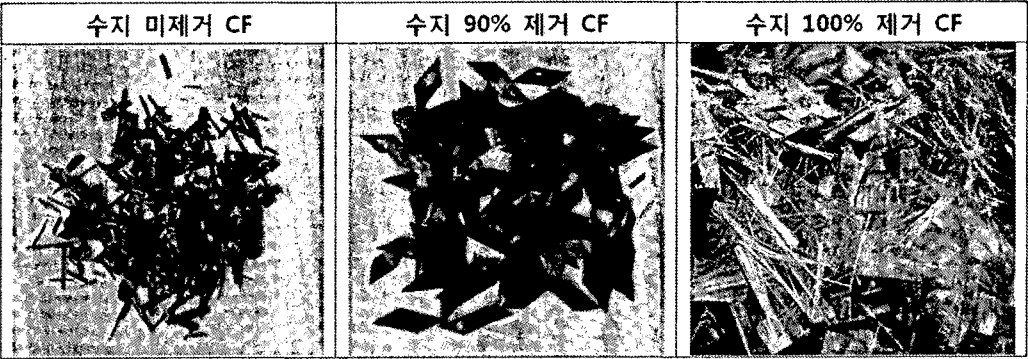
【도 1】



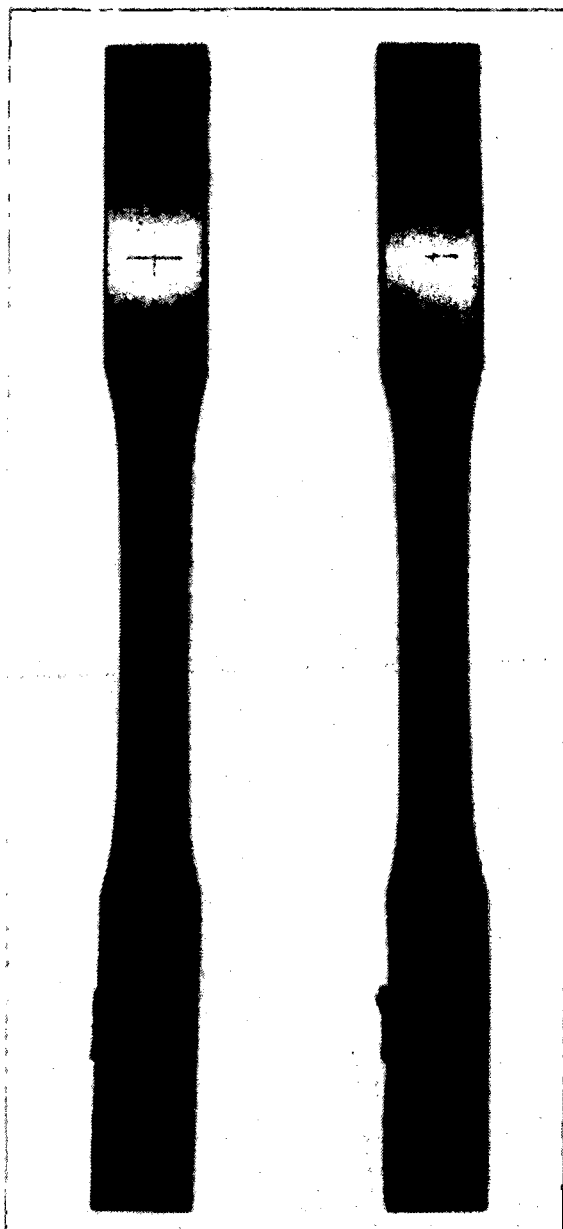
【도 2】



【도 3】



【도 4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/010588**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08J 11/08(2006.01)i, C08J 11/02(2006.01)i, C08J 5/24(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)

C08J 11/08; B29B 17/00; B29B 13/10; C08L 27/06; B29B 17/04; C03B 37/14; B02C 18/06; C08J 5/24; B32B 5/28; C08J 11/02

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: prepreg, recycling, organic solvent, stirring, washing, dry, cut, resin impregnation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-107973 A (TORAY FINE CHEMICALS CO., LTD. et al.) 06 June 2013 See abstract; claim 5; paragraphs [0014], [0051], [0052], [0057], [0060]-[0064], [0070], [0078]; example of creation 1; and working example 1.	1,14,15
Y		2-13
Y	JP 2011-184275 A (AOMORI PREFECTURAL INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH CENTER) 22 September 2011 See abstract; and claims 1, 8.	2-13
Y	JP 2003-334814 A (DU PONT TORAY CO., LTD.) 25 November 2003 See abstract; and claims 1, 4, 11.	2-13
A	KR 10-2011-0021781 A (SOLVAY(SOCIETE ANONYME)) 04 March 2011 See abstract; and claims 1-10.	1-15
A	JP 2679477 B2 (NEC CORP.) 19 November 1997 See claims 1-3.	1-15
A	KR 10-2012-0064809 A (TAEKWANG MATERIALS CO., LTD.) 20 June 2012 See abstract; and claims 1, 2.	1-15



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

09 JANUARY 2017 (09.01.2017)

Date of mailing of the international search report

09 JANUARY 2017 (09.01.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/010588

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2013-107973 A	06/06/2013	JP 5809028 B2	10/11/2015
JP 2011-184275 A	22/09/2011	JP 5696339 B2	08/04/2015
JP 2003-334814 A	25/11/2003	JP 4255245 B2	15/04/2009
KR 10-2011-0021781 A	04/03/2011	AR 073737 A1	01/12/2010
		CA 2722832 A1	12/11/2009
		CA 2722832 C	23/08/2016
		CN 102015856 A	13/04/2011
		CN 102015856 B	20/01/2016
		CO 6331350 A2	20/10/2011
		EA 019124 B1	30/01/2014
		EA 201071287 A1	29/04/2011
		EP 2119741 A1	18/11/2009
		EP 2276801 A1	26/01/2011
		JP 2011-520004 A	14/07/2011
		JP 5553825 B2	16/07/2014
		MX 2010011776 A	30/11/2010
		UA 100157 C2	26/11/2012
		US 2011-0065817 A1	17/03/2011
		US 8420702 B2	16/04/2013
		WO 2009-135891 A1	12/11/2009
JP 2679477 B2	19/11/1997	JP 05-084862 A	06/04/1993
KR 10-2012-0064809 A	20/06/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 11/08(2006.01)i, C08J 11/02(2006.01)i, C08J 5/24(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 11/08; B29B 17/00; B29B 13/10; C08L 27/06; B29B 17/04; C03B 37/14; B02C 18/06; C08J 5/24; B32B 5/28; C08J 11/02

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: 프리프레그, 재활용, 유기용매, 교반, 세척, 건조, 세질, 수지 함침

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2013-107973 A (TORAY FINE CHEMICALS CO., LTD. 등) 2013.06.06 요약; 청구항 5; 단락 [0014], [0051], [0052], [0057], [0060]-[0064], [0069], [0070], [0078]; 작성예 1; 및 실시예 1 참조.	1, 14, 15
Y		2-13
Y	JP 2011-184275 A (AOMORI PREFECTURAL INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH CENTER) 2011.09.22 요약; 및 청구항 1, 8 참조.	2-13
Y	JP 2003-334814 A (DU PONT TORAY CO., LTD.) 2003.11.25 요약; 및 청구항 1, 4, 11 참조.	2-13
A	KR 10-2011-0021781 A (솔베이(소시에떼아노님)) 2011.03.04 요약; 및 청구항 1-10 참조.	1-15
A	JP 2679477 B2 (NEC CORP.) 1997.11.19 청구항 1-3 참조.	1-15
A	KR 10-2012-0064809 A (주식회사 태광소재) 2012.06.20 요약; 및 청구항 1, 2 참조.	1-15

☐ 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

2017년 01월 09일 (09.01.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 01월 09일 (09.01.2017)

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
JP 2013-107973 A	2013/06/06	JP 5809028 B2	2015/11/10
JP 2011-184275 A	2011/09/22	JP 5696339 B2	2015/04/08
JP 2003-334814 A	2003/11/25	JP 4255245 B2	2009/04/15
KR 10-2011-0021781 A	2011/03/04	AR 073737 A1	2010/12/01
		CA 2722832 A1	2009/11/12
		CA 2722832 C	2016/08/23
		CN 102015856 A	2011/04/13
		CN 102015856 B	2016/01/20
		CO 6331350 A2	2011/10/20
		EA 019124 B1	2014/01/30
		EA 201071287 A1	2011/04/29
		EP 2119741 A1	2009/11/18
		EP 2276801 A1	2011/01/26
		JP 2011-520004 A	2011/07/14
		JP 5553825 B2	2014/07/16
		MX 2010011776 A	2010/11/30
		UA 100157 C2	2012/11/26
		US 2011-0065817 A1	2011/03/17
JP 2679477 B2	1997/11/19	US 8420702 B2	2013/04/16
		WO 2009-135891 A1	2009/11/12
JP 2679477 B2	1997/11/19	JP 05-084862 A	1993/04/06
KR 10-2012-0064809 A	2012/06/20	없음	