

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 11월 12일 (12.11.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/170803 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 69/00 (2006.01) C08K 5/59 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) C08K 3/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/008296
- (22) 국제출원일: 2014년 9월 4일 (04.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0054363 2014년 5월 7일 (07.05.2014) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 446-577 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동), Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 이현호 (LEE, Hyunho); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, (고천동, 삼성에스디아이 주식회사), Gyeonggi-do (KR). 신승식 (SHIN, Seungshik); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, (고천동, 삼성에스디아이 주식회사), Gyeonggi-do (KR). 최성현 (CHOI, Sunghun); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, (고천동, 삼성에스디아이 주식회사), Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 조영현 (CHO, Young Hyun); 137-070 서울시 서초구 서운로 3, 8층(서초동, 경복빌딩), 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, 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 제 21 조(3))

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLES PREPARED THEREFROM

(54) 발명의 명칭: 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품

(57) Abstract: The present invention relates to a polycarbonate resin composition and a molded article prepared therefrom, wherein the polycarbonate resin composition comprises: (a) a polycarbonate resin; (b) a needle-shaped reinforcing material; and (c) an anti-mony-based ion exchange material; and comprises 0.01 to 2 parts by weight of the antimony-based ion exchanger (c) with respect to 100 parts by weight of the sum of the polycarbonate resin (a) and the needle-shaped reinforcing material (b).

(57) 요약서: 본 발명은 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것으로, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 (a) 폴리카보네이트 수지; (b) 침상형 보강재; 및 (c) 안티몬계 이온교환체를 포함하고, 상기 폴리카보네이트 수지(a) 및 상기 침상형 보강재(b)의 합 100 중량부에 대하여, 상기 안티몬계 이온교환체(c) 0.01 내지 2 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.



WO 2015/170803 A1

명세서

발명의 명칭: 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것으로, 보다 자세하게는 폴리카보네이트의 열 분해를 방지함으로써 우수한 물성을 나타낼 수 있는 내열분해성이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리카보네이트(polycarbonate)는 엔지니어링 플라스틱 중 하나로서 플라스틱 산업에서 폭넓게 사용되고 있는 재료이다.
- [3] 폴리카보네이트는 비스페놀-A와 같은 벌크한 분자 구조에 의해 유리전이온도(Tg)가 약 150°C에 이르게 되어, 높은 내열도를 나타내며, 카보네이트 그룹의 카보닐기는 회전 운동성이 높아 폴리카보네이트에 유연성과 강성을 부여한다. 또한, 비정질 고분자로 투명성이 우수한 특성을 가지고 있다.
- [4] 뿐만 아니라, 내충격성 및 타 수지와와의 상용성 등이 우수하여 전기·전자 분야, 광학기기 분야, 자동차 분야, 건축 분야, 의료 분야, 식품 용기 및 기타 생활 소재 등 광범위한 분야에 사용된다.
- [5] 그러나 폴리카보네이트는 유동성이 떨어지는 단점이 있어 고온 성형이 필요하므로 폴리카보네이트의 성형시에 열에 의한 열 분해가 쉽게 일어날 수 있고, 열 분해가 진행됨에 따라 저분자량의 폴리카보네이트가 생성되고 물성에 악영향을 미치는 문제가 발생한다. 일반적으로 이러한 열 분해는 충격 보강의 목적으로 첨가하는 무기 필러로 인하여 더욱 가속화될 수 있다.
- [6] 따라서, 폴리카보네이트가 고온 환경에서 열 분해가 진행되지 않도록 효과적으로 방지하여 우수한 물성을 구현할 수 있도록 함이 필요하다.
- [7] 이를 해결하고자, 종래에는 말레산 또는 아세트산과 같은 유기산 및/또는 실란계 커플링제를 폴리카보네이트와 혼합하여 수지 조성물을 형성하였다. 유기산 또는 실란계 커플링제의 첨가로 폴리카보네이트의 열 분해를 억제하는 효과가 있으나, 기계적 강도와 같은 물성이 떨어지는 문제를 발생시킨다. 특히, 유기산은 고온의 가공 공정에서 고분자 분해를 야기시켜 물성을 저하시킬 수 있으며, 비점이 낮아 가공 중에 가스를 발생시킬 수 있다.
- [8] 이에, 본 발명에서는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 폴리카보네이트가 본래 가지고 있는 뛰어난 특성을 유지하면서 내열분해성이 우수한 폴리카보네이트를 제조하기 위한 연구를 수행하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 따라서, 본 발명의 목적은 이와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 고강성을 구현할 수 있는 무기 필러를 첨가함으로써 기계적 강도가 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품을 제공함을 목적으로 한다.
- [10] 또한, 무기 필러로 인하여 가속화되는 폴리카보네이트의 열 분해를 방지할 수 있는 이온교환체를 첨가함으로써 폴리카보네이트의 열 분해를 감소시켜 우수한 물성을 구현할 수 있는 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품을 제공함을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물은 (a) 폴리카보네이트 수지; (b) 침상형 보강재; 및 (c) 안티몬계 이온교환체를 포함하고, 상기 폴리카보네이트 수지(a) 및 상기 침상형 보강재(b)의 합 100중량부에 대하여, 상기 안티몬계 이온교환체(c) 0.01 내지 2중량부를 포함할 수 있다.
- [12] 상기 폴리카보네이트 수지(a) 및 상기 침상형 보강재(b)는, 상기 폴리카보네이트 수지(a) 60 내지 95중량% 및 상기 침상형 보강재(b) 5 내지 40중량%로 이루어질 수 있다.
- [13] 상기 침상형 보강재(b)는 칼륨티타네이트 휘스커일 수 있다.
- [14] 상기 칼륨티타네이트 휘스커는 길이가 10 내지 20 μm 이고, 직경이 0.3 내지 0.6 μm 일 수 있다.
- [15] 상기 칼륨티타네이트 휘스커는 pH가 8 내지 11일 수 있다.
- [16] 상기 안티몬계 이온교환체(c)는 안티몬산(antimonic acid)을 포함할 수 있다.
- [17] 상기 안티몬계 이온교환체(c)는 평균 입경이 0.01 내지 3 μm 일 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 의한 성형품은 상술한 폴리카보네이트 수지 조성물로부터 제조될 수 있다.
- [19] 상기 성형품은 ASTM D1238에 의거하여 측정한 용융지수가 23 내지 40g/10min 일 수 있다.
- [20] 또한, 상기 성형품은 ASTM D790에 의거하여 측정한 굴곡강도가 500 내지 1,400kgf/cm²일 수 있다.

발명의 효과

- [21] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은 침상형 보강재를 첨가함으로써 기계적 강도가 우수하며, 상기 침상형 보강재의 미세한 크기로 인하여 기존의 무기 필러에 비하여 외관 특성이 우수하고, 치수 안정성이 요구되는 성형품의 가공에 장점이 있다.
- [22] 또한, 안티몬계 이온교환체를 첨가하여 침상형 보강재의 활성 작용으로 발생하는 폴리카보네이트의 열 분해를 방지하여, 우수한 물성이 구현되는 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이로부터 제조되는 성형품을 제공할 수 있다.

- [23] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [25] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [26] 이하, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 대하여 설명하도록 한다.
- [27] 본 발명에 의한 폴리카보네이트 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지, 침상형 보강재 및 안티몬계 이온교환체를 포함한다.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물을 이루는 각 성분에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [29]
- [30] (a) 폴리카보네이트 수지
- [31] 폴리카보네이트 수지(a)는 카보네이트 결합을 가진 폴리에스테르로서 그 종류가 특별히 제한되지 않으며, 수지 조성물 분야에서 이용 가능한 임의의 폴리카보네이트를 사용할 수 있다.
- [32] 일 예로, 상기 폴리카보네이트 수지는 디페놀류와 포스젠, 할로겐산 에스테르, 탄산 에스테르 또는 이들의 조합과 반응시켜 제조될 수 있다.
- [33] 디페놀류는 2종 이상이 조합되어 폴리카보네이트 수지의 반복 단위를 구성할 수도 있다.
- [34] 상기 디페놀류의 구체적인 예로는, 히드로퀴논, 레조시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판('비스페놀-A'라고도 함), 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판,

2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판,
 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판,
 비스(4-히드록시페닐)술폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤,
 비스(4-히드록시페닐)에테르 등을 들 수 있다. 상기 디페놀류 중에서, 종래는
 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판
 또는 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산을 사용할 수 있다. 바람직하게는
 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.

- [35] 상기 폴리카보네이트 수지는 2종 이상의 디페놀류로부터 제조된 공중합체의 혼합물일 수 있다.
- [36] 또한 폴리카보네이트 수지는 선형 폴리카보네이트 수지, 분지형 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르카보네이트 공중합체 수지 등을 사용할 수 있다.
- [37] 상기 선형 폴리카보네이트 수지의 구체적인 예로는 비스페놀-A계 폴리카보네이트 수지일 수 있다. 상기 분지형 폴리카보네이트 수지의 구체적인 예로는 트리멜라틱 무수물, 트리멜리틱산 등과 같은 다관능성 방향족 화합물을 디페놀류 및 카보네이트와 반응시켜 제조되는 폴리머일 수 있다. 상기 폴리에스테르카보네이트 공중합체로 수지는 이관능성 카르복실산을 디페놀류 및 카보네이트와 반응시켜 제조할 수 있으며, 여기서 사용되는 카보네이트는 디페닐카보네이트와 같은 디아릴카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트일 수 있다.
- [38] 상기 폴리카보네이트 수지는 중량평균분자량이 10,000 내지 200,000g/mol일 수 있으며, 바람직하게는 14,000 내지 40,000g/mol일 수 있다.
- [39] 상기 폴리카보네이트 수지는 후술할 (b) 침상형 보강재와의 합 100중량%에 대하여, 60 내지 95중량%일 수 있으며, 바람직하게는 75 내지 90중량%일 수 있다. 폴리카보네이트 수지가 60중량% 미만인 경우에는 외관 특성이 좋지 않으며, 95중량%를 초과하는 경우에는 기계적 강도가 떨어질 수 있다.
- [40]
- [41] (b) 침상형 보강재
- [42] 침상형 보강재(b)는 폴리카보네이트 수지 조성물의 기계적 강도를 향상시키는 역할을 한다. 일 예로, 상기 침상형 보강재(b)로서 칼륨티타네이트 휘스커를 사용할 수 있으며, 상기 칼륨티타네이트 휘스커는 섬유상의 칼륨티타네이트일 수 있다.
- [43] 종래에는 침상형 보강재로서 유리 섬유(glass fiber)를 주로 사용하였으나, 상기 유리 섬유의 첨가한 폴리카보네이트 수지 조성물은 기계적 강도를 높일 수 있으나 유리 섬유의 돌출로 인하여 외관 특성이 저하되는 문제가 발생하게 되는 사출 성형의 한계가 있다.
- [44] 이에 반해 상기 칼륨티타네이트 휘스커는 고유의 고강성, 내마모성, 내화학성의 특성을 가지며 휘스커의 미세한 크기로 인해 유리 섬유 등의 기존

필러들이 지닌 복잡한 구조 및 성형성의 한계를 극복할 수 있어 폴리카보네이트 수지에 혼합하여 사용함으로써, 기계적 강도 및 외관 특성을 동시에 향상시킬 수 있다.

- [45] 상기 칼륨티타네이트 휘스커는 구체적으로 칼륨헥사티타네이트(potassium hexatitanate, $K_2Ti_6O_{13}$) 휘스커를 사용할 수 있으며, 상기 칼륨헥사티타네이트는 칼륨티타네이트 중 내열성 및 내화학성에 강한 성질을 가져 성형품으로의 가공에 유리할 수 있다.
- [46] 상기 칼륨티타네이트 휘스커는 길이가 10 내지 $20\mu m$ 일 수 있으며, 직경이 0.3 내지 $0.6\mu m$ 일 수 있다. 칼륨티타네이트 휘스커의 길이 및 직경이 상기 범위를 가질 때 우수한 외관 특성을 구현할 수 있다. 여기서, 길이는 칼륨티타네이트 휘스커의 길이 방향에 해당하는 길이를 말하고, 직경은 칼륨티타네이트 휘스커 단면의 직경을 말한다.
- [47] 또한, 상기 칼륨티타네이트 휘스커는 pH가 8 내지 11일 수 있으며, 바람직하게는 pH가 9 내지 10일 수 있다.
- [48] 상기 침상형 보강제는 폴리카보네이트 수지와 합 100중량%에 대하여, 5 내지 40중량%일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 25중량%일 수 있다. 침상형 보강제가 5중량% 미만인 경우에는 기계적 강도가 떨어질 수 있으며, 40중량%를 초과하는 경우에는 외관 특성과 가공성이 떨어질 수 있다.
- [49]
- [50] (c) 안티몬계 이온교환체
- [51] 안티몬계 이온교환체(c)는 양이온을 포착할 수 있는 음이온 교환체로, 폴리카보네이트 수지의 열 분해를 억제하는 역할을 한다.
- [52] 상기 안티몬계 이온교환체는 상기 침상형 보강제, 특히 칼륨티타네이트 휘스커의 칼륨 이온(K^+)을 포착함으로써 상기 칼륨티타네이트 휘스커 내 티타늄(Ti)의 활성 작용으로 발생하는 폴리카보네이트 수지의 열 분해를 방지할 수 있다.
- [53] 안티몬계 이온교환체의 형태는 일반적으로 무정형이며, 본 발명에 사용되는 안티몬계 이온교환체의 평균 입경은 0.01 내지 $3\mu m$ 일 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 $2\mu m$ 일 수 있다. 여기서 평균 입경은 안티몬계 이온교환체의 장방향 길이의 평균값을 말하며, 이러한 평균 입경은 현미경 등으로 확대된 이미지를 통해 측정함으로써 얻을 수 있다.
- [54] 상기 안티몬계 이온교환체는 산화안티몬을 포함할 수 있으며, 구체적으로 삼산화안티몬(Sb_2O_3), 사산화안티몬(Sb_2O_4) 또는 오산화안티몬(Sb_2O_5)을 포함할 수 있다. 바람직하게는 삼산화안티몬, 사산화안티몬 또는 오산화안티몬 각각의 수화물 형태일 수 있으며, 더 바람직하게는 오산화안티몬의 수화물 형태($Sb_2O_5 \cdot xH_2O$)인 안티몬산(antimonic acid)일 수 있다.
- [55] 상기 안티몬계 이온교환체는 상기 폴리카보네이트 수지 및 상기 침상형 보강제의 합 100중량부에 대하여, 0.01 내지 2중량부일 수 있으며, 더

바람직하게는 0.25 내지 1중량부일 수 있다. 상기 안티몬계 이온교환체가 0.01중량부 미만인 경우에는 폴리카보네이트의 열 분해를 효과적으로 억제할 수 없고, 2중량부를 초과하는 경우에는 열 분해 효과의 향상 효과가 미미하며 비경제적이다.

[56]

[57] 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 그 용도에 따라 선택적으로 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 난연제, 활제, 가소제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제 또는 착색제를 더 포함할 수 있으며, 최종 성형품의 특성에 따라 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[58] 상기 난연제는 연소성을 감소시키는 물질로, 포스페이트(phosphate) 화합물, 포스파이트(phosphite) 화합물, 포스포네이트(phosphonate) 화합물, 폴리실록산, 포스파젠(phosphazene) 화합물, 포스피네이트(phosphinate) 화합물 또는 멜라민 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[59] 상기 활제는 가공·성형·압출 중에 폴리카보네이트 수지 조성물과 접촉하는 금속 표면을 윤활시켜 수지 조성물의 흐름 또는 이동을 도와주는 물질로, 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있다.

[60] 상기 가소제는 폴리카보네이트 수지 조성물의 유연성, 가공 작업성 또는 팽창성을 증가시키는 물질로, 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있다.

[61] 상기 열안정제는 고온에서 혼련 또는 성형할 경우 폴리카보네이트 수지 조성물의 열적 분해를 억제하는 물질로, 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있다.

[62] 상기 산화방지제는 폴리카보네이트 수지 조성물과 산소와의 화학적 반응을 억제 또는 차단시킴으로써 수지 조성물이 분해되어 고유 물성이 상실되는 것을 방지하는 물질로, 페놀형, 포스파이트형, 티오에테르형 또는 아민형 산화방지제 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[63] 상기 광안정제는 자외선으로부터 폴리카보네이트 수지 조성물이 분해되어 색이 변하거나 기계적 성질이 상실되는 것을 억제 또는 차단시키는 물질로, 바람직하게는 산화티탄을 사용할 수 있다.

[64] 상기 착색제는 통상적인 안료 또는 염료를 사용할 수 있다.

[65] 상기 첨가제는 폴리카보네이트 수지 및 침상형 보강재의 합 100중량부에 대하여, 1 내지 15중량부 포함될 수 있다.

[66]

[67] 상술한 폴리카보네이트 수지 조성물은, 무기 필러로서 기계적 강도 향상에 효과적인 침상형 보강재를 사용하고, 침상형 보강재에 의해 발생하는 폴리카보네이트 수지의 열 분해를 효과적으로 제어할 수 있는 안티몬계 이온교환체를 사용함으로써 기계적 강도, 외관 특성 및 내열분해성에 우수한 효과가 있다.

[68] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물은 수지 조성물을 제조하는 공지의

방법에 의해서 제조될 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물은 본 발명의 구성 성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후 압출기 내에서 용융 압출하는 방법에 의하여 펠렛의 형태로 제조될 수 있다.

[69] 본 발명의 일 실시예에 의한 성형품은 상술한 폴리카보네이트 수지 조성물로부터 제조될 수 있다.

[70] 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지의 열 분해가 방지되어 우수한 물성을 나타낼 수 있는 고분자량의 폴리카보네이트로부터 제조되어, 내열분해성 및 기계적 강도가 우수하다.

[71] 구체적으로, 상기 성형품은 용융지수가 23 내지 40g/10min이며, 바람직하게는 25 내지 36g/10min일 수 있다.

[72] 또한 상기 성형품의 굴곡강도는 500 내지 1,400kgf/cm²일 수 있으며, 바람직하게는 600 내지 1,200kgf/cm²일 수 있다.

[73] 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 내열분해성 및 기계적 강도가 우수하여 이러한 특성을 요구하는 성형품에는 제한없이 적용가능하다.

[74]

[75] [실험예]

[76] 이하에서는, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물의 우수한 효과를 입증하기 위한 실험을 실시한 결과를 나타낸다.

[77] 하기 실시예 및 비교예의 폴리카보네이트 수지 조성물에 사용된 구성 성분은 아래와 같다.

[78] (a) 폴리카보네이트 수지

[79] 제일모직(주)의 ISO 1133에 의거하여 250°C, 1.2kg에서 유동지수가 29g/10min이고, 중량평균분자량이 22,000g/mol인 물성을 가지는 폴리카보네이트 수지 제품을 사용하였다.

[80] (b) 침상형 보강재

[81] 오츠카(Otsuka)사의 칼륨티타네이트 휘스커 제품인 TISMO-D를 사용하였다.

[82] (c) 이온교환체

[83] (c-1) 토아고세이(Toagosei)사의 Sb₂O₅·4H₂O를 포함하는 안티몬계 이온교환체 제품인 IXE-300을 사용하였다.

[84] (c-2) 토아고세이(Toagosei)사의 지르코늄(Zr), 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)을 주성분으로 하는 이온교환체 제품인 IXEPLAS-A1을 사용하였다.

[85] (c-3) 토아고세이(Toagosei)사의 지르코늄(Zr), 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)을 주성분으로 하고, 표면이 유기 코팅처리된 이온교환체 제품인 IXEPLAS-A3을 사용하였다.

[86] (c-4) 이온교환체 대신 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)사의 말레산(maleic acid)을 사용하였다.

[87] (c-5) 이온교환체 대신 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)사의 아세트산(acetic acid)을 사용하였다.

[88]

[89] 실시예 및 비교예의 폴리카보네이트 수지 조성물은 하기 표 1에 기재된 성분 함량비에 따라 제조되었다. 표 1에서 폴리카보네이트 수지(a) 및 침상형 보강재(b)를 합하여 100중량%이고, 폴리카보네이트 수지(a) 및 침상형 보강재(b) 합 100중량부를 기준으로 하여 이온교환체(c)의 중량부를 기재하였다.

[90] 표 1에 기재된 성분을 건식 혼합하고 이축 압출기(L/D=25, 45mm)의 공급부에 정량적으로 연속 투입하여 용융 및 혼련 압축하였다. 이어서 압출기를 통해 펠렛화된 폴리카보네이트 수지 조성물을 약 80°C에서 약 6시간 동안 건조한 후, 사출기를 이용하여 약 280°C에서 사출하여 시편을 제조하였다.

[91]

[92] 표 1

[Table 1]

구성성분		a	b	c-1	c-2	c-3	c-4	c-5
실시예	1	90	10	0.12	-	-	-	-
	2	90	10	0.25	-	-	-	-
	3	90	10	0.50	-	-	-	-
	4	90	10	1.00	-	-	-	-
	5	80	20	0.12	-	-	-	-
	6	80	20	0.25	-	-	-	-
	7	80	20	0.50	-	-	-	-
	8	80	20	1.00	-	-	-	-
	9	90	10	1.50	-	-	-	-
	10	90	10	2.00	-	-	-	-
비교예	1	90	10	-	-	-	-	-
	2	80	20	-	-	-	-	-
	3	80	20	-	0.50	-	-	-
	4	80	20	-	1.50	-	-	-
	5	80	20	-	-	0.50	-	-
	6	80	20	-	-	1.50	-	-
	7	90	10	0.005	-	-	-	-
	8	90	10	2.10	-	-	-	-
	9	90	10	-	-	-	1.50	-
	10	90	10	-	-	-	-	1.50

[93]

[94] 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 10의 폴리카보네이트 수지 조성물에 대해 굴곡강도, 용융지수 및 중량평균분자량을 평가하였다. 각 평가 항목의 평가 방법은 아래와 같으며, 평가 결과는 하기의 표 2에 기재하였다.

[95]

[96] <굴곡강도(flexural strength) 평가>

[97] 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 10에 의해 제조된 시편 각각에 대하여 ASTM D790에 준하여 2.8mm/min 조건에서 굴곡강도를 측정하였다.

[98] <용융지수(melt flow index) 평가>

[99] 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 10에 의해 제조된 시편 각각에 대하여 ASTM D1238에 준하여 250°C, 1.2kg 조건에서 유동 지수를 측정하였다.

[100] <중량평균분자량(weight-average molecular weight, Mw) 평가>

[101] 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 10에 의해 제조된 펠렛화된 폴리카보네이트 수지 조성물 각각에 대하여 표준 폴리스티렌(polystyrene)을 기준으로 하여 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography) 방법으로 중량평균분자량-1을 측정하였고, 펠렛화된 폴리카보네이트 수지 조성물을 사출하여 제조된 시편에 대하여 동일한 방법으로 중량평균분자량-2를 측정하였다.

[102]

[103] 표 2

[Table 2]

		굴곡강도(k gf/cm ²)	용융지수(g /10min)	중량평균분자량-1(g/ mol)	중량평균분자량-2(g/ mol)
실시예	1	770	30.6	18,800	17,000
	2	1,140	24.4	22,800	20,500
	3	798	23.9	20,900	19,000
	4	620	32.3	19,200	17,300
	5	803	34.3	18,200	16,400
	6	1,001	28.6	19,400	17,500
	7	1,199	25.5	23,300	21,000
	8	834	31.1	19,300	17,400
	9	602	35.1	18,600	16,800
	10	590	35.9	17,800	16,200
비교예	1	380	40.7	15,800	13,400
	2	414	58.1	14,500	12,300
	3	356	45.6	13,300	11,300
	4	373	43.8	13,200	11,200
	5	324	51.8	12,700	10,800
	6	257	58.3	12,500	10,600
	7	380	39.0	16,000	13,800
	8	482	37.8	15,500	14,000
	9	350	39.1	15,800	14,400
	10	370	38.5	16,000	15,400

[104]

[105] 상기 표 1 및 표 2로부터 실시예 1 내지 10에 의한 폴리카보네이트 수지 조성물의 경우 기계적 강도 및 내열분해성이 모두 우수함을 알 수 있었다.

[106] 실시예 1 내지 10에 의한 폴리카보네이트 수지 조성물은 굴곡강도가 크고, 용융지수가 작으며, 중량평균분자량이 크게 관찰되었다. 이는 안티몬계 이온교환체의 첨가로 인하여 폴리카보네이트 수지의 열 분해가 억제되고 이로 인하여 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성이 향상됨을 알 수 있다.

[107] 이에 반해, 비교예 1 및 2의 이온교환체를 첨가하지 않은 폴리카보네이트 수지 조성물은 기계적 강도가 떨어지고 중량평균분자량이 작게 관찰되었다.

- [108] 비교예 3 내지 6의 폴리카보네이트 수지 조성물도 굴곡강도가 작고, 중량평균분자량이 작았고, 오히려 이온교환체를 사용하지 않은 비교예 1 및 2에 비해서도 중량평균분자량이 작게 관찰되었다.
- [109] 비교예 7 및 8의 폴리카보네이트 수지 조성물은 실시예와 동일한 이온교환체를 사용하였으나 함량이 본 발명의 범위를 벗어난 것으로, 실시예에 비하여 굴곡강도 및 중량평균분자량이 작게 관찰되어 폴리카보네이트 수지 조성물을 형성함에 있어 이온교환체의 함량이 주요한 요소임을 알 수 있다.
- [110] 비교예 9 및 10의 폴리카보네이트 수지 조성물은 이온교환체 대신 유기산을 사용한 것으로, 기계적 강도 및 중량평균분자량이 작게 관찰되었다. 이는 유기산이 폴리카보네이트 수지를 분해시키는 것으로 예상할 수 있다.
- [111] 비교예 1 내지 10의 경우 용융지수가 실시예들에 비하여 크게 측정된 것은, 중량평균분자량이 낮게 관찰된 것에 비추어 볼 때 폴리카보네이트 수지의 열 분해로 인하여 유동성이 증가된 것임을 예측할 수 있다.
- [112] 폴리카보네이트 수지 조성물은 가공을 용이하게 하기 위하여 일정 수준의 유동성을 가지는 것이 요구되나, 열 분해에 의해 저분자량의 폴리카보네이트 수지가 생성되어 유동성이 증가되는 것은 수지 조성물의 물성을 악화시키는 결과를 가져올 수 있다.
- [113] 상기 실험을 통하여 안티몬계 이온교환체를 사용하는 경우 칼륨티타네이트 휘스커에 의한 폴리카보네이트 수지의 열 분해를 효과적으로 제어할 수 있음을 알 수 있었다.
- [114]
- [115] 본 발명의 권리범위는 상술한 실시예에 한정되는 것이 아니라 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예로 구현될 수 있다. 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 누구든지 변형 가능한 다양한 범위까지 본 발명의 청구범위 기재의 범위 내에 있는 것으로 본다.

산업상 이용가능성

- [116] 본 발명에 의한 폴리카보네이트 수지 조성물은 폴리카보네이트의 열 분해를 방지함으로써 우수한 물성을 구현할 수 있어, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물을 이용하여 내열분해성 및 기계적 강도가 우수한 성형품을 제조할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 폴리카보네이트 수지;
(b) 침상형 보강재; 및
(c) 안티몬계 이온교환체를 포함하고,
상기 폴리카보네이트 수지(a) 및 상기 침상형 보강재 (b)의 합
100중량부에 대하여, 상기 안티몬계 이온교환체(c) 0.01 내지
2중량부를 포함하는 폴리카보네이트 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리카보네이트 수지(a) 및 상기 침상형 보강재(b)는,
상기 폴리카보네이트 수지(a) 60 내지 95중량% 및
상기 침상형 보강재(b) 5 내지 40중량%로 이루어지는
폴리카보네이트 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 침상형 보강재(b)는 칼륨티타네이트 휘스커인
폴리카보네이트 수지 조성물.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 칼륨티타네이트 휘스커는 길이가 10 내지 20 μm 이고, 직경이
0.3 내지 0.6 μm 인 것인 폴리카보네이트 수지 조성물.
- [청구항 5] 제3항에 있어서,
상기 칼륨티타네이트 휘스커는 pH가 8 내지 11인 것인
폴리카보네이트 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 안티몬계 이온교환체(c)는 안티몬산(antimonic acid)을
포함하는 폴리카보네이트 수지 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 안티몬계 이온교환체(c)는 평균 입경이 0.01 내지 3 μm 인 것인
폴리카보네이트 수지 조성물.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 의한 폴리카보네이트 수지
조성물로부터 제조된 성형품.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 성형품은 ASTM D1238에 의거하여 측정한 용융지수가 23
내지 40g/10min 인 성형품.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 성형품은 ASTM D790에 의거하여 측정한 굴곡강도가 500
내지 1,400kgf/cm²인 것인 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/008296**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 69/00(2006.01)i, C08K 7/02(2006.01)i, C08K 5/59(2006.01)i, C08K 3/10(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)

C08L 69/00; C08L 31/00; C08K 7/02; C08L 101/00; C08L 67/00; C08F 8/00; C08K 9/04; C08K 5/06; C08L 67/04; C08K 5/59; C08K 3/10

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: polycarbonate resin, needle shaped reinforcing material, potassium titanate whisker, antimon-based ion exchanger, antimononic acid, moldings, melt flow index, flexural strength

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2009-0031869 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 30 March 2009 See abstract; paragraphs [0015]-[0067] and [0108]-[0128]; and claims 1-9.	1-10
A	KR 10-2000-0069101 A (TEIJIN LIMITED) 25 November 2000 See pages 1-3; and claims 1-11.	1-10
A	US 5055523 A (INOUE et al.) 08 October 1991 See columns 1-8; and claims 1-17.	1-10
A	WO 2011-052849 A1 (CHEIL IND. INC.) 05 May 2011 See paragraphs [0007]-[0017] and [0027]-[0086]; and claims 1-15.	1-10
A	KR 10-2010-0059980 A (TEIJIN CHEMICALS, LTD.) 04 June 2010 See paragraphs [0015]-[0023] and [0129]-[0152]; and claim 1.	1-10



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

27 JANUARY 2015 (27.01.2015)

Date of mailing of the international search report

02 FEBRUARY 2015 (02.02.2015)

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/KR2014/008296

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0031869 A	30/03/2009	CN 101511944 A	19/08/2009
		CN 101511944 B	24/08/2011
		EP 2036952 A1	18/03/2009
		JP 2008-031439 A	14/02/2008
		JP 5169037 B2	27/03/2013
		US 2009-0275678 A1	05/11/2009
		US 2012-0149837 A1	14/06/2012
		US 8193264 B2	05/06/2012
		WO 2008-001790 A1	03/01/2008
KR 10-2000-0069101 A	25/11/2000	EP 0942047 A1	15/09/1999
		JP 11-158392 A	15/06/1999
		JP 4141019 B2	27/08/2008
		US 6221947 B1	24/04/2001
		WO 99-15591 A1	01/04/1999
US 5055523 A	08/10/1991	EP 0389055 A2	26/09/1990
		EP 0389055 A3	05/02/1992
		EP 0389055 B1	13/08/1997
		JP 02-247248 A	03/10/1990
		JP 02-261853 A	24/10/1990
		JP 02-261860 A	24/10/1990
		JP 03-007758 A	14/01/1991
		JP 03-195766 A	27/08/1991
		JP 2556376 B2	20/11/1996
		JP 2556379 B2	20/11/1996
		JP 2683662 B2	03/12/1997
		JP 7068441 B2	26/07/1995
		JP 7098892 B2	25/10/1995
		KR 10-1996-0016129 B1	04/12/1996
		KR 10-1996-0016130 B1	04/12/1996
WO 2011-052849 A1	05/05/2011	KR 10-2011-0048377 A	11/05/2011
KR 10-2010-0059980 A	04/06/2010	CN 101827889 A	08/09/2010
		CN 101827889 B	04/01/2012
		EP 2213703 A1	04/08/2010
		JP 5300151 B2	25/09/2013
		US 2010-0222486 A1	02/09/2010
		WO 2009-051264 A1	23/04/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08L 69/00(2006.01)i, C08K 7/02(2006.01)i, C08K 5/59(2006.01)i, C08K 3/10(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 69/00; C08L 31/00; C08K 7/02; C08L 101/00; C08L 67/00; C08F 8/00; C08K 9/04; C08K 5/06; C08L 67/04; C08K 5/59; C08K 3/10 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: 폴리카보네이트 수지, 짐상형 보강재, 칼륨타타네이트휘스커, 안티몬계 이온교환제, 안티몬산, 성형품, 용융지수, 굴곡강도																				
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>KR 10-2009-0031869 A (도레이 카부시카이가이샤) 2009.03.30 요약; 단락 [0015]-[0067] 및 [0108]-[0128]; 및 청구항 1-9 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2000-0069101 A (테이진 가부시카이가이샤) 2000.11.25 페이지 1-3; 및 청구항 1-11 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5055523 A (INOUE 외 9명) 1991.10.08 컬럼 1-8; 및 청구항 1-17 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2011-052849 A1 (제일모직 주식회사) 2011.05.05 단락 [0007]-[0017] 및 [0027]-[0086]; 및 청구항 1-15 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2010-0059980 A (테이진 카세이 가부시카이가이샤) 2010.06.04 단락 [0015]-[0023] 및 [0129]-[0152]; 및 청구항 1 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	A	KR 10-2009-0031869 A (도레이 카부시카이가이샤) 2009.03.30 요약; 단락 [0015]-[0067] 및 [0108]-[0128]; 및 청구항 1-9 참조.	1-10	A	KR 10-2000-0069101 A (테이진 가부시카이가이샤) 2000.11.25 페이지 1-3; 및 청구항 1-11 참조.	1-10	A	US 5055523 A (INOUE 외 9명) 1991.10.08 컬럼 1-8; 및 청구항 1-17 참조.	1-10	A	WO 2011-052849 A1 (제일모직 주식회사) 2011.05.05 단락 [0007]-[0017] 및 [0027]-[0086]; 및 청구항 1-15 참조.	1-10	A	KR 10-2010-0059980 A (테이진 카세이 가부시카이가이샤) 2010.06.04 단락 [0015]-[0023] 및 [0129]-[0152]; 및 청구항 1 참조.	1-10
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
A	KR 10-2009-0031869 A (도레이 카부시카이가이샤) 2009.03.30 요약; 단락 [0015]-[0067] 및 [0108]-[0128]; 및 청구항 1-9 참조.	1-10																		
A	KR 10-2000-0069101 A (테이진 가부시카이가이샤) 2000.11.25 페이지 1-3; 및 청구항 1-11 참조.	1-10																		
A	US 5055523 A (INOUE 외 9명) 1991.10.08 컬럼 1-8; 및 청구항 1-17 참조.	1-10																		
A	WO 2011-052849 A1 (제일모직 주식회사) 2011.05.05 단락 [0007]-[0017] 및 [0027]-[0086]; 및 청구항 1-15 참조.	1-10																		
A	KR 10-2010-0059980 A (테이진 카세이 가부시카이가이샤) 2010.06.04 단락 [0015]-[0023] 및 [0129]-[0152]; 및 청구항 1 참조.	1-10																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2015년 01월 27일 (27.01.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 02월 02일 (02.02.2015)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 3473		심사관 장봉호 전화번호 +82-42-481-3353 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0031869 A	2009/03/30	CN 101511944 A CN 101511944 B EP 2036952 A1 JP 2008-031439 A JP 5169037 B2 US 2009-0275678 A1 US 2012-0149837 A1 US 8193264 B2 WO 2008-001790 A1	2009/08/19 2011/08/24 2009/03/18 2008/02/14 2013/03/27 2009/11/05 2012/06/14 2012/06/05 2008/01/03
KR 10-2000-0069101 A	2000/11/25	EP 0942047 A1 JP 11-158392 A JP 4141019 B2 US 6221947 B1 WO 99-15591 A1	1999/09/15 1999/06/15 2008/08/27 2001/04/24 1999/04/01
US 5055523 A	1991/10/08	EP 0389055 A2 EP 0389055 A3 EP 0389055 B1 JP 02-247248 A JP 02-261853 A JP 02-261860 A JP 03-007758 A JP 03-195766 A JP 2556376 B2 JP 2556379 B2 JP 2683662 B2 JP 7068441 B2 JP 7098892 B2 KR 10-1996-0016129 B1 KR 10-1996-0016130 B1	1990/09/26 1992/02/05 1997/08/13 1990/10/03 1990/10/24 1990/10/24 1991/01/14 1991/08/27 1996/11/20 1996/11/20 1997/12/03 1995/07/26 1995/10/25 1996/12/04 1996/12/04
WO 2011-052849 A1	2011/05/05	KR 10-2011-0048377 A	2011/05/11
KR 10-2010-0059980 A	2010/06/04	CN 101827889 A CN 101827889 B EP 2213703 A1 JP 5300151 B2 US 2010-0222486 A1 WO 2009-051264 A1	2010/09/08 2012/01/04 2010/08/04 2013/09/25 2010/09/02 2009/04/23