

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 5월 4일 (04.05.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/074099 A1

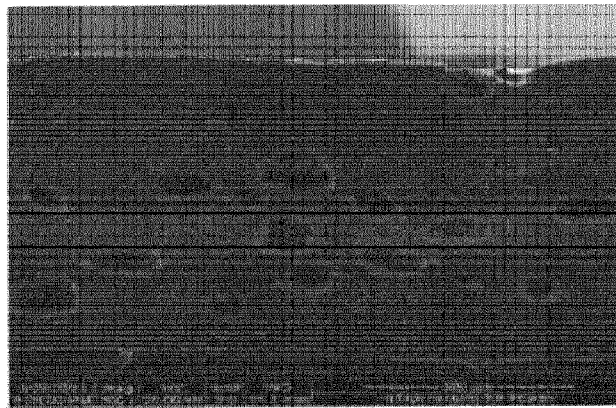
- (51) 국제특허분류: *C08J 9/10* (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/012247
- (22) 국제출원일: 2016년 10월 28일 (28.10.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0150424 2015년 10월 28일 (28.10.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 22824 인천시 서구 백범로 644, Incheon (KR).
- (72) 발명자: 이종찬 (LEE, Chong Chan); 15094 경기도 시흥시 소망공원로 16, Gyeonggi-do (KR). 김영기 (KIM, Young Gi); 15094 경기도 시흥시 소망공원로 16, Gyeonggi-do (KR). 김연욱 (KIM, Yeon Wook); 15094 경기도 시흥시 소망공원로 16, Gyeonggi-do (KR). 김여울 (KIM, Yeo Wool); 15094 경기도 시흥시 소망공원로 16, Gyeonggi-do (KR). 조용연 (JO, Yong Yeon); 15094 경기도 시흥시 소망공원로 16, Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 신우 (SHINWOO PATENT & LAW FIRM); 06131 서울시 강남구 테헤란로 25길 15-4, 2층, 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, 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).

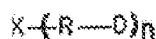
[다음 쪽 계속]

(54) Title: THERMALLY DECOMPOSABLE COMPOUND AND METHOD FOR FOAMING RESIN USING SAME

(54) 발명의 명칭: 가열분해 화합물 및 이를 이용한 수지의 발포 방법



Star shape PP foam



[1]

(57) Abstract: Disclosed are: a thermally decomposable compound, which is thermally decomposed to generate a nitrogen gas, thereby foaming a resin; and a gas generation method using the same. The thermally decomposable compound is represented by chemical formula 1 (in chemical formula 1, X is an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, an aryl group having 4 to 10 carbon atoms, a heterocyclic group having 3 to 10 carbon atoms, or a Group 13, 14, or 15 element on the periodic table of elements; R is a single bond or a double bond; D is a group including hydrazine moiety; and n is an integer of 3 to 6).

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/074099 A1

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

열분해되어 질소 가스를 발생시킴으로써, 수지를 발포시킬 수 있는 가열분해 화합물 및 이를 이용한 가스 발생 방법이 개시된다. 상기 가열분해 화합물은 화학식 1로 표시된다.(상기 화학식 1에서, X는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 헤테로고리기 또는 원소 주기율표의 13족, 14족 또는 15족 원자이고, R은 단일 결합 또는 이중 결합이며, D는 히드라진 포함 기(group including hydrazine moiety)이고, n는 3 내지 6의 정수이다.)

명세서

발명의 명칭: 가열분해 화합물 및 이를 이용한 수지의 발포 방법

기술분야

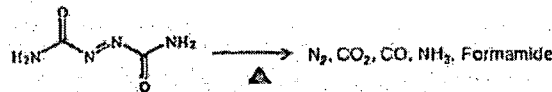
- [1] 본 발명은 가열분해 화합물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 열분해되어 질소 가스를 발생시킴으로써, 수지를 발포시킬 수 있는 가열분해 화합물 및 이를 이용한 수지의 발포 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 가열분해 화합물, 즉, 발포제는 수지에 배합되어 다공성 발포체를 제조하기 위한 수지 첨가제이다. 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA), 폴리염화비닐, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 등의 열가소성 수지, 고무 등에 대한 발포제로서, 아조디카본아미드(azodicarbonamide: ADCA), p,p'-옥시비스(벤젠술폰닐히드라지드)(p,p'-oxybis(benzenesulfonyl hydrazide)), 디니트로소 펜타메틸렌테트라민(dinitroso pentamethylene tetramine: DPT), p-톨루엔술폰닐 히드라지드(ptoluenesulfonylhydrazide), 벤젠술폰닐 히드라지드(benzenesulfonyl hydrazide), 5-페닐 테트라졸 (5-phenyl tetrazole) 등의 다양한 유기 화합물 발포제가 알려져 있다(대한민국 특허 10-1518698, 일본 특개 2001-139928, 일본 특허 3872961, 미국 특허 4885316 등 참조).
- [3] 상기 발포제 중, 아조디카본아미드(ADCA)는 가열에 의한 질소 가스의 발생이 빠르고, 분해 생성물이 불연성이며, 독성이 적어, 범용적으로 사용되고 있다. 그러나, 아조디카본아미드를 사용하여 발포체를 제조하는 경우, 아조디카본아미드가 완전히 분해되지 않아 황색의 잔유물이 잔류하여, 발포체의 백색도가 저하되는 단점이 있다. 또한, 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 아조디카본아미드가 열분해될 때, 생식 독성을 일으킬 수 있는 포름아미드(formamide), 암모니아(ammonia), 일산화탄소 등의 유해 성분이 발생하기도 한다.

- [4] [반응식 1]

[5]



발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 따라서, 본 발명의 목적은, 포름아미드, 암모니아 등의 유해 성분을 발생시키지 않으며, 열분해되어 주로 질소 가스를 발생시킬 수 있는 가열분해 화합물 및

이를 이용한 수지의 발포 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은, 친환경적이고, 유해물질 규제를 회피할 수 있을 뿐 만 아니라, 기존의 ADCA 이상의 발포 성능을 가지는 가열분해 화합물 및 이를 이용한 수지의 발포 방법을 제공하는 것이다

과제 해결 수단

[7] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 발포제를 제공한다.

[8] [화학식 1]

[9]



[10] 상기 화학식 1에서, X는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 헤테로고리기 또는 원소 주기율표의 13족, 14족 또는 15족 원자이고, R은 단일 결합 또는 이중 결합이며, D는 히드라진 포함 기(group including hydrazine moiety)이고, n는 3 내지 6의 정수이다.

발명의 효과

[11] 본 발명에 따른 발포제는, 폼아미드, 암모니아 등의 유해 성분을 발생시키지 않으며, 열분해되어 주로 질소 가스를 발생시키므로, 친환경적이고, 유해물질 규제를 회피할 수 있을 뿐 만 아니라, 기존의 ADCA 이상의 발포 성능을 가진다.

도면의 간단한 설명

[12] 도 1 및 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 발포제를 이용하여, 각각 폴리프로필렌(PP) 및 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA)를 발포시켜 얻은 발포체의 내부 기공 형태를 보여주는 전자 현미경 사진.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[13] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[14] 본 발명에 따른 가열분해 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[15] [화학식 1]

[16]



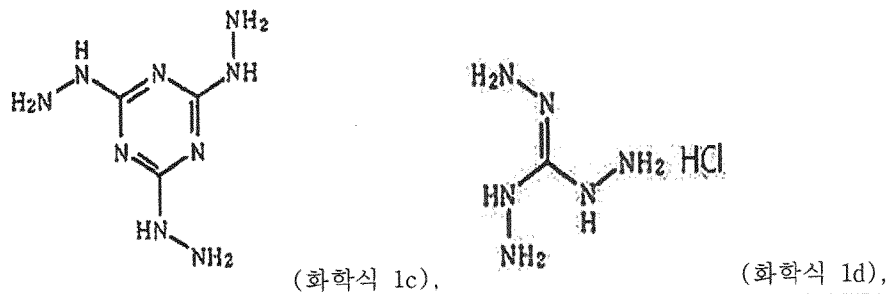
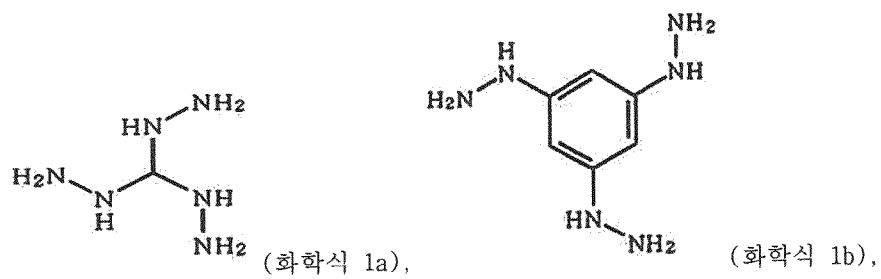
[17] 상기 화학식 1에서, X는 탄소수 1 내지 10(구체적으로는 탄소수 1 내지 6)의 알킬(alkyl)기, 탄소수 4 내지 10(구체적으로는 탄소수 5 내지 8)의 아릴(aryl)기, 탄소수 3 내지 10(구체적으로는 탄소수 5 내지 8)의 헤테로고리기, 또는 원소 주기율표의 13족, 14족 또는 15족의 원자(예를 들면, 알루미늄(Al) 등의 13족, 실리콘(Si) 등의 14족 또는 질소(N) 등의 15족 원자)이고, R은 단일 결합 또는 이중 결합이며, D는 히드라진 포함 기(group including hydrazine moiety)이고, n는 3 내지 6의 정수이다. 필요에 따라, 상기 D는 인접한 기 간에 탄소수 2 내지 5의 알킬기를 포함하는 알루미늄을 중심으로 결합될 수 있다.

[18] 상기 화학식 1의 X의 구체적인 예로는 탄소 원자(메틸기), 페닐기,

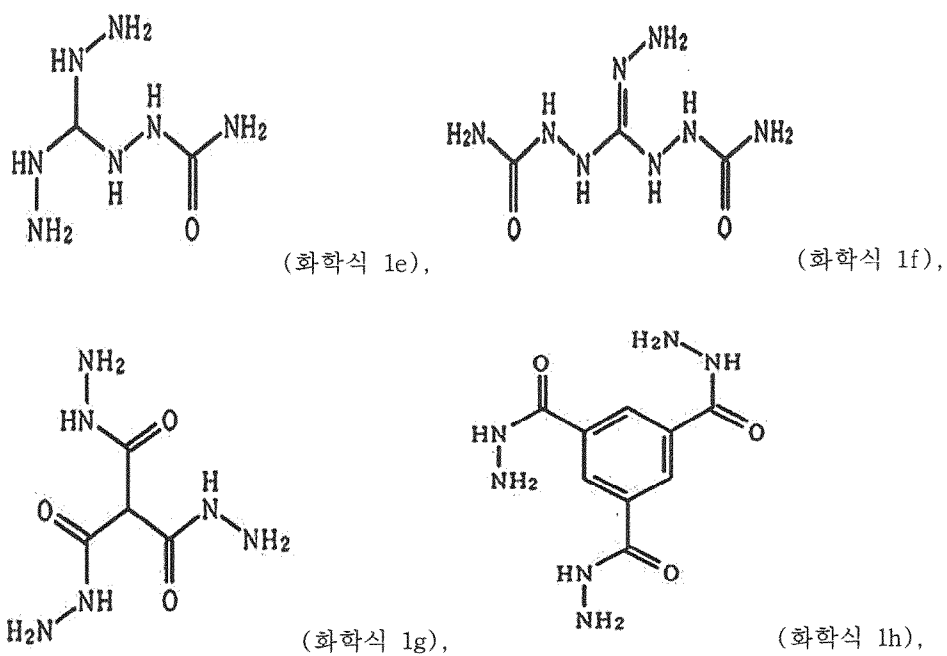
1,3,5-트리아진 (triazine)기 등의 헤테로아릴기 등을 예시할 수 있다. 상기 히드라진 포함 기(D)는, 가열에 의해 질소로 변환될 수 있는 히드라진 부분(hydrazine moiety), 즉 -N-N-기를 포함하는 기로서, 히드라진기(-NHNH₂), 니트로아민기(-NHNO₂), -N-N-기를 포함하는 헤테로고리기 등을 예시할 수 있고, 상기 히드라진 부분을 포함하는 헤테로고리기로는 테트라졸(tetrazole)기, 테트라졸아민(tetrazole amine)기 등을 예시할 수 있다.

- [19] 또한, 필요에 따라, 상기 히드라진 포함 기(D)는 히드라진 부분에 치환되는 치환기로서, 카보닐기(-CO- 또는 -COR₁, 여기서, R₁은 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타낸다), 아미드기(-CONH₂), 헤테로 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20(구체적으로는 탄소수 1 내지 10)의 탄화수소기, 아민기, 이들의 조합 등의 치환기를 더욱 포함할 수 있다.
- [20] 예를 들면, 상기 히드라진 포함 기(D)는 세미카바자이드기, 벤조하이드라지드기, 하이드라진카보닐기 등과 같이 히드라진 부분과 그에 치환되는 하나 이상의 치환기를 포함한다. 상기 헤테로 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기는 선형, 가지형, 고리형의 탄화수소기로서, 탄소수 1 내지 10의 가지형(iso or branched) 또는 선형의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기(알릴기 등), 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 시클로알케닐기 또는 시클로알키닐기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 1 내지 5개의 헤테로 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 4 내지 10의 헤테로아릴기 또는 헤테로시클릭기, 이들의 조합 등일 수 있다.
- [21] 일례로, X는 알킬기(예를 들면, 하기 화학식 1d, 1p, 1q 및 1r), 아릴기(예를 들어, 페닐 구조, 하기 화학식 1b, 1h), 헤테로고리기(예를 들면, 하기 화학식 1i) 또는 5족 화합물(예를 들어, 실리콘, 하기 화학식 1s)일 수 있다.
- [22] 본 발명에 따른 발포제는 발포제의 구조 안정성 및 발포 성능이 우수하고, 필요에 따라, 고온 또는 저온 발포제로서 유용하게 이용될 수 있으며, 분해시 질소 가스를 발생시킬 수 있고, 분해 온도를 제어할 수 있다.
- [23] 본 발명에 따른 발포제의 구체적인 예로는 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.

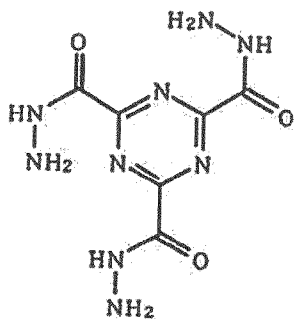
[24]



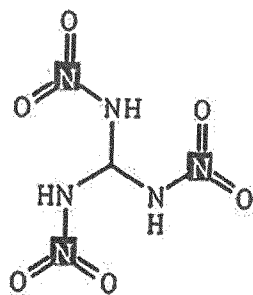
[25]



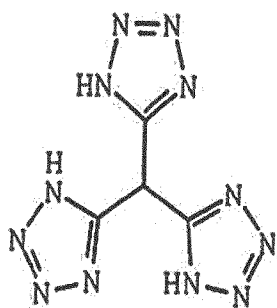
[26]



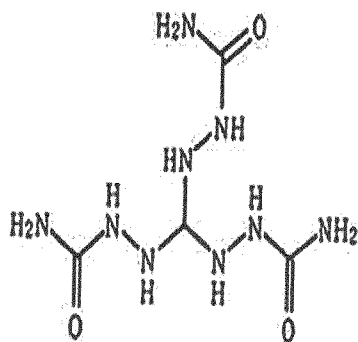
(화학식 1i),



(화학식 1j),

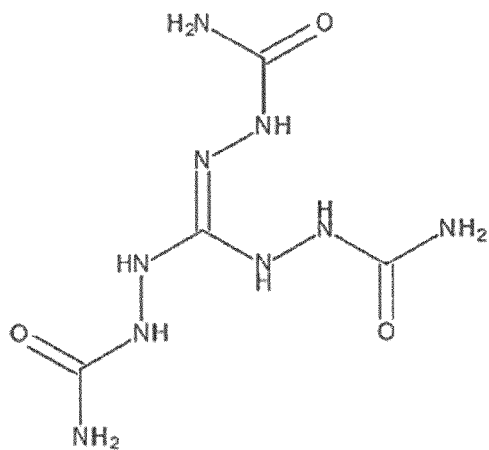


(화학식 1k),

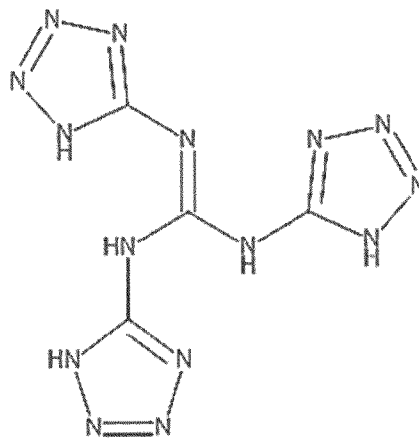


(화학식 1l),

[27]

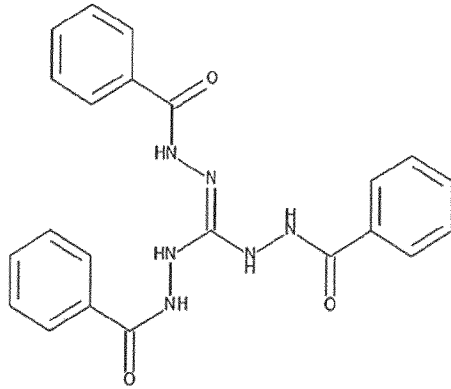


(화학식 1m)

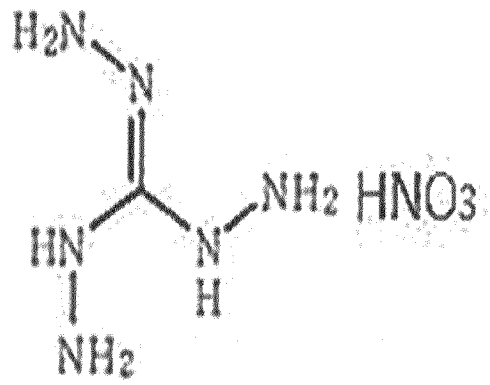


(화학식 1n)

[28]

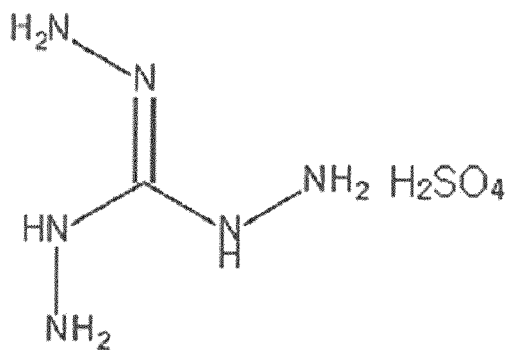


(화학식 1o)

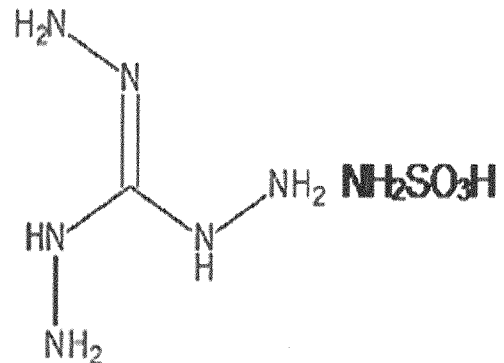


(화학식 1p)

[29]

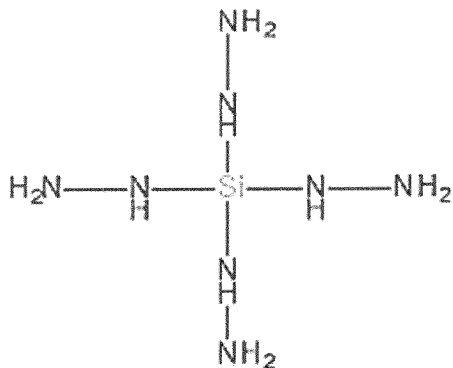


(화학식 1q)

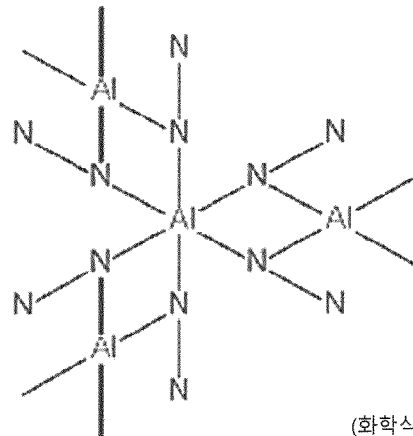


(화학식 1r)

[30]



(화학식 1s)

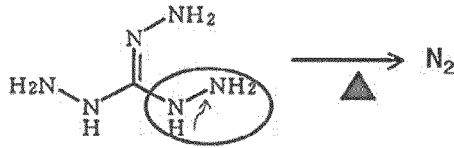


(화학식 1t)

[31] 본 발명의 발포제는, 3개 이상의 질소-질소 기능성 기를 스타-형상(Star-shape)으로 포함하고 있어, 보다 많은 질소 가스를 생성할 수 있으며, 범용적으로 사용되는 ADCA 발포제와 비교하여, 동등 이상의 발포 성능을 가지면서도, 열분해시 폼아미드(formamide), 암모니아(ammonia) 가스의 발생이 적은 장점이 있다. 예를 들면, 화학식 1d로 표시되는 발포제의 열분해 메커니즘은 하기 반응식 2와 같다.

[32] [반응식 2]

[33]



[34] 본 발명에 따른 발포제는, 기존 ADCA 발포제와 비교하여, 가스 발생량이 통상 약 25~40 % 더 많으므로, 경제적인 뿐만 아니라, 일산화탄소의 발생량이 적으므로, 생식 독성물질로서 REACH 규제 등록 물질로 등재된 폼아미드의 발생량도 적은 장점이 있다.

[35] 본 발명에 따른 발포제는, 통상의 다양한 유기 합성법으로 제조될 수 있으며, 구체적으로는, 하기 실시예에 나타난 바와 같이, (i) 구아니딘(Guanidine)과 히드라진 또는 그 유도체를 반응시키거나(실시예 1, 5, 6), (ii) 3개의 반응성 할로젠을 포함하는 화합물을 히드라진 또는 그 유도체와 반응시키거나(실시예 2, 3), (iii) 3개의 시아노기(-CN)와 NaN_3 를 반응시키는(실시예 7) 방법 등으로 제조될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 발포제는 원-팟(one-pot) 반응으로 합성될 수 있으므로, 합성이 용이하고 경제적이다.

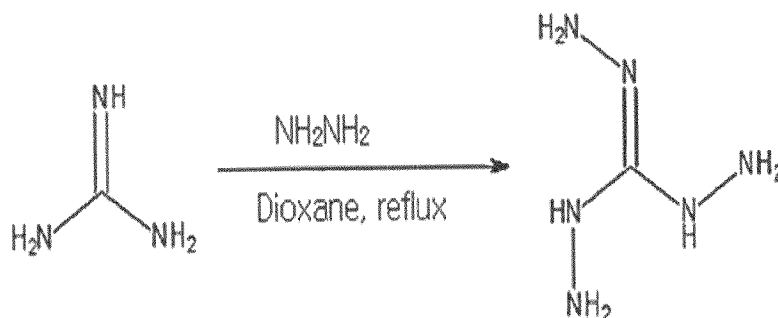
[36] 본 발명에 따른 수지의 발포 방법은, 본 발명의 발포제와 발포 대상 수지를 혼합하고, 가열하는 단계를 포함한다. 상기 발포제와 발포 대상 수지의 혼합에는 교반기 또는 프레스 롤(press roll) 등의 통상적인 수지 혼합 수단이 사용될 수 있고, 상기 가열에는 압출기, 프레스 몰드(press mold), 열풍 순환식 오븐 등의 통상적인 수지 가열 수단이 사용될 수 있다. 상기 수지 혼합 수단 및 수지 가열 수단의 운전 조건은 발포 대상 수지의 종류, 발포제, 첨가제의 종류 및 상태에 따라 적절하게 운전될 수 있으며, 대표적인 운전 조건들로는 상기 발포제가 파우더(powder)의 형태로 사용되는 경우와 마스터 배치(master batch)의 형태로 사용되는 경우로 나눌 수 있다. 마스터 배치는, 수지에 발포제를 고농도, 예를 들면, 10 내지 55 중량%로 분산시켜 놓은 것을 의미한다. 따라서, 본 발명은, 45 내지 90 중량%의 마스터 배치 형성용 수지; 및 10 내지 55 중량%의 화학식 1로 표시되며 상기 수지에 분산되어 있는 발포제를 포함한다. 상기 발포 대상 수지와 발포제(파우더의 형태 또는 마스터 배치의 형태 등)는 25 내지 120 °C의 온도를 가지는 수지 혼합 수단에서 1 내지 30 분 동안 혼합되고, 150 내지 250 °C(구체적으로 170 내지 230 °C)의 온도, 100 내지 160 kg/cm^2 (구체적으로 100 내지 150 kg/cm^2)의 압력을 가지는 수지 가열 수단에서 20 초 내지 30 분 동안 가열되어 발포된다. 상기 발포제의 사용량도 발포 대상 수지의 종류, 발포제의 종류, 희망하는 발포도 등에 따라 달라질 수 있으나, 예를 들면, 파우더 형태의 발포제는 발포 대상 수지 100 중량부에 대하여, 1 내지 40 중량부(구체적으로는 1 내지 20 중량부, 더욱 구체적으로는 1.5 내지 10 중량부, 더욱 구체적으로는 2 내지 6 중량부)가 사용될 수 있고, 마스터 배치 형태의 발포제는 발포 대상 수지 100 중량부에 대하여, 10 내지 80 중량부(구체적으로는 20 내지 70 중량부, 더욱 구체적으로는 30 내지 55 중량부)가 사용될 수 있다.

- [37] 본 발명의 발포제가 사용되는 발포 대상 수지로는, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리염화비닐(PVC), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리아미드, 아세탈, 스티렌부타디엔 고무(SBR), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(Ethylene vinyl acetate copolymer: EVA), 에틸렌프로필렌 고무(monomer rubber: EPDM), 열가소성 탄성체(Thermoplastic Elastomer: TPE), 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane: TPU), 열가소성 고무(Thermoplastic rubber: TPR), ABS 수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer), 고무(rubber), 에폭시(epoxy) 수지, 아크릴 수지 등의 각종 합성 또는 천연 수지가 사용될 수 있다. 또한, 상기 발포 공정에서, 칼슘 카보네이트(Calcium carbonate), 산화 아연(Zinc Oxide), 스테아릭산(Stearic acid), 디시클로헥실 프탈레이트(Dicyclohexyl phthalate) 등의 각종 첨가제를 사용할 수 있다. 상기 발포 대상 수지는 상기 마스터 배치 형성용 수지로 사용될 수 있다.
- [38] 본 발명에 따른 발포제는 차량용 시트, 타이어 및 루프랙 커버, 가니쉬 커버장치, 웨더 스트립(weather strip), 공조 장치용 에어덕트 등의 엔지니어링 플라스틱(engineering plastic), 차량용 내/외장재 등의 차량용 제품, 에어컨, TV, PC(개인용 컴퓨터) 등의 가전기기 케이스, 샷시, 스펀지, 우레탄 등의 발포 성형 제품 건축 내장재, 벽지, 바닥재, 인조피혁, 운동화, 슬리퍼 등의 신발류(footwear) 제품, 유아 및 어린이용 매트, 장난감 등의 유아용 제품, 합성 목재, 액세서리 장신구 또는 기타 플라스틱 용기 등에 유용하게 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [39] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [40] [실시예 1] 화학식 1d로 표시되는 발포제의 제조
- [41] 하기 반응식 3에 나타난 바와 같이, 구아니딘 하이드로클로라이드 19.1g (0.2 mol, Guanidine hydrochloride) 및 용매로서 디옥산(Dioxane) 100 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, 히드라진 모노하이드레이트 (hydrazine monohydrate) 80% 40.0g (0.8 mol)을 상온에서 천천히 적가한 다음, 2시간 동안 환류(reflux) 및 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 디옥산(Dioxane) 및 에탄올(EtOH)로 세척하여, 화학식 1d로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 82%, DT: 224°C, GV: 300ml/g, NMR : δ 4.50 (2H, NH₂), δ 8.60 (1H, NH)).
- [42] [반응식 3]

[43]

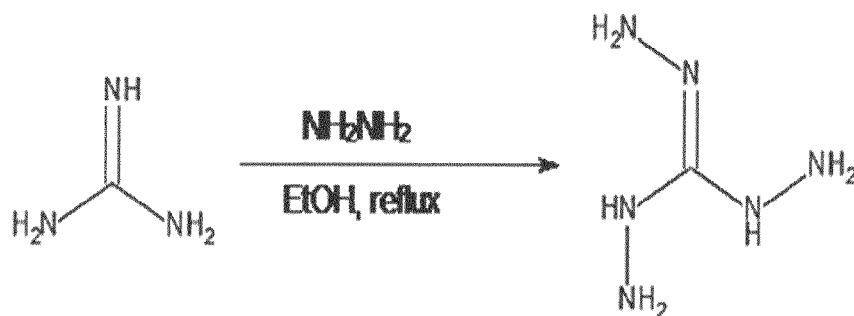


[44] [실시예 1-1] 화학식 1p로 표시되는 발포제의 제조

[45] 하기 반응식 4에 나타낸 바와 같이, 구아니딘 나이트레이트 24.4g (0.2 mol, Guanidine nitrate) 및 용매로서 에탄올(Ethanol) 100 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, 히드라진 모노하이드레이트 (hydrazine monohydrate) 80% 40.0g (0.8 mol)을 상온에서 천천히 적가한 다음, 2시간 동안 환류(reflux) 및 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 에탄올(EtOH)로 세척하여, 화학식 1p로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 80%, DT: 214°C, GV: 300ml/g, NMR : δ 4.46 (2H, NH₂), δ 8.56 (1H, NH)).

[46] [반응식 4]

[47]

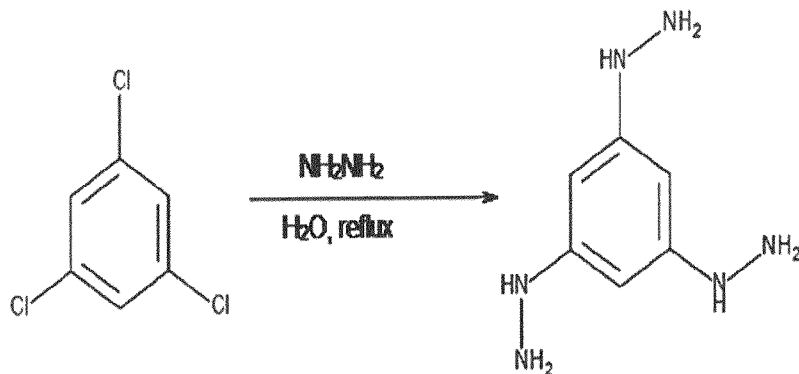


[48] [실시예 2] 화학식 1b로 표시되는 발포제의 제조

[49] 하기 반응식 5에 나타낸 바와 같이, 트리클로로벤젠 30.0 g (0.165 mol, Trichloro benzene) 및 물(H₂O) 150 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, 히드라진 모노하이드레이트 (hydrazine monohydrate) 80% 46.5g (0.74 mol)을 상온에서 천천히 적가한 다음, 2시간 동안 환류 및 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 물(H₂O)로 세척하여, 화학식 1b로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 74%, DT: 300°C, GV: 160ml/g, NMR : δ 5.21 (2H, NH₂), δ 7.37 (1H, Ph), 7.67 (2H, Ph), δ 9.67 (1H, NH)).

[50] [반응식 5]

[51]

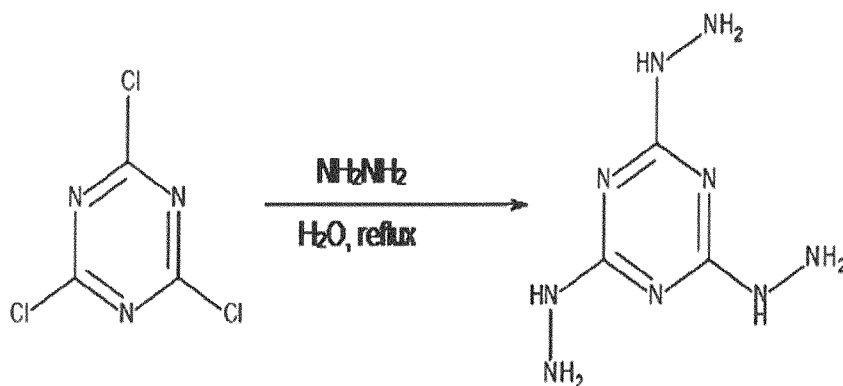


[52] [실시예 3] 화학식 1c로 표시되는 발포제의 제조

[53] 하기 반응식 6에 나타낸 바와 같이, 시아누릭 클로라이드 18.4 g (0.1 mol, Cyanuric chloride) 및 물(H_2O) 276 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, 히드라진 모노하이드레이트 (hydrazine monohydrate) 60% 31.25g (0.5 mol)을 천천히 적가한 다음, 2시간 동안 환류 및 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 물(H_2O)로 세척하여, 화학식 1c로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 91%, DT: 270°C, GV: 220ml/g, NMR : δ 4.64 (1H, NH), δ 8.81 (2H, NH_2)).

[54] [반응식 6]

[55]

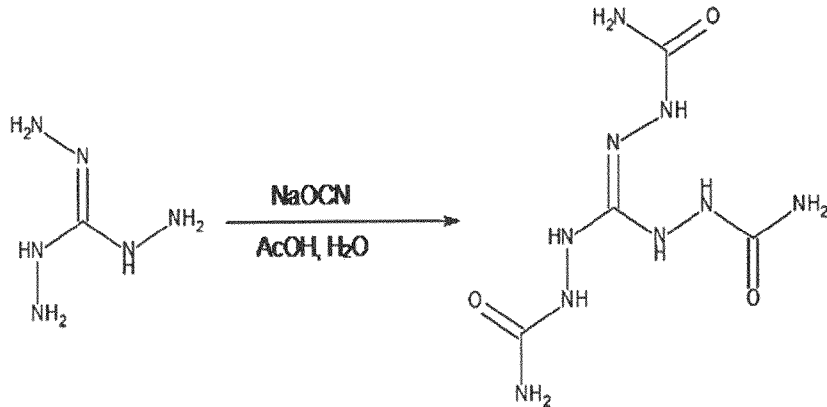


[56] [실시예 4] 화학식 1m로 표시되는 발포제의 제조

[57] 하기 반응식 7에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에서 합성한 화학식 1d로 표시되는 화합물 20.0g (0.21 mol), 아세트산 63.0 g (1.05 mol, acetic acid) 및 물(H_2O) 200 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, NaOCN 61.2 g (0.942 mol)을 천천히 실온에서 적가한 다음, 75 °C에서 하룻밤(overnight) 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 물(H_2O) 및 에탄올(EtOH)로 세척하여, 화학식 1m로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 88%, DT: 295°C, GV: 166ml/g, NMR : δ 7.22 (1H, NH), δ 8.87 (1H, NH), δ 9.99 (2H, NH_2)).

[58] [반응식 7]

[59]

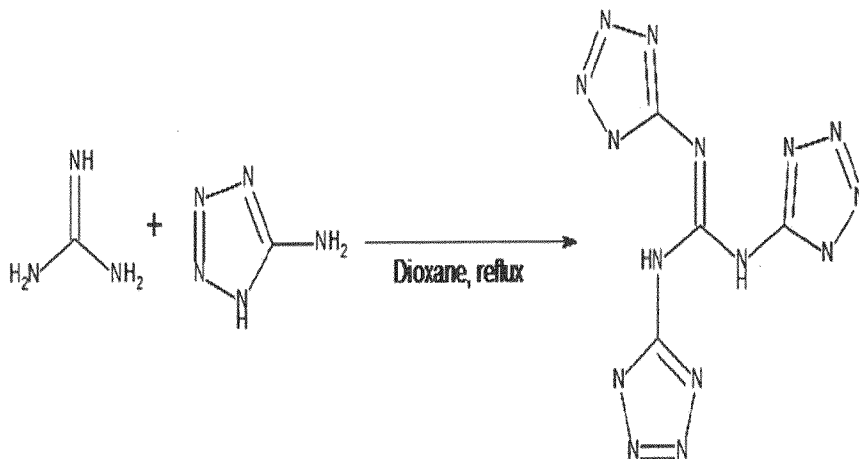


[60] [실시예 5] 화학식 1n로 표시되는 발포제의 제조

[61] 하기 반응식 8에 나타낸 바와 같이, 구아니딘 하이드로클로라이드 5.0 g (0.05 mol, Guanidine hydrochloride) 및 용매로서 디옥산(Dioxane) 100 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, 테트라졸 아민 15.6g (0.18 mol, tetrazole amine)을 실온에서 적가한 다음, 2시간 동안 환류 및 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 디옥산(Dioxane) 및 에탄올(EtOH)로 세척하여, 화학식 1n로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 51%, DT: 280°C, GV: 80ml/g, NMR : δ 6.45 (1H, NH), δ 14.35 (1H, NH)).

[62] [반응식 8]

[63]

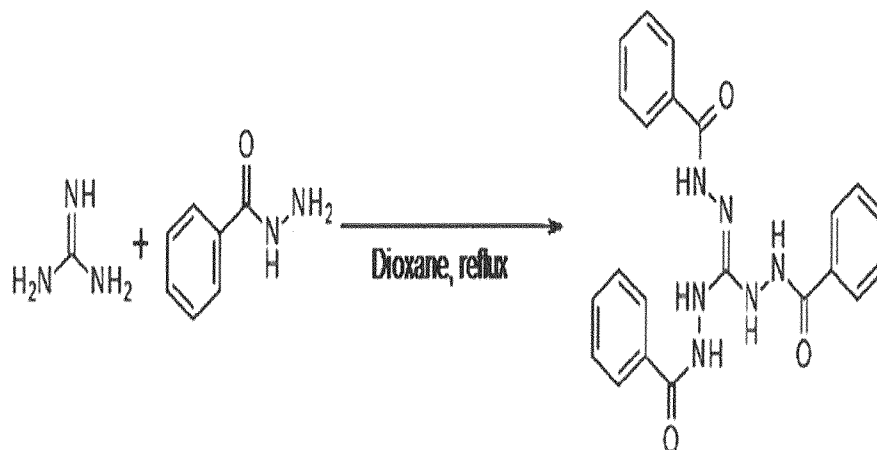


[64] [실시예 6] 화학식 1o로 표시되는 발포제의 제조

[65] 하기 반응식 9에 나타낸 바와 같이, 구아니딘 하이드로클로라이드 20.0 g (0.2 mol, Guanidine hydrochloride) 및 용매로서 디옥산(Dioxane) 200 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, 벤조산 하이드라지드 100.0 g (0.73 mol, benzoic acid hydrazide)을 적가한 다음, 하룻밤(overnight) 동안 환류 및 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 디옥산(Dioxane)으로 세척하여, 화학식 1o로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 77%, DT : 110°C, GV: 100ml/g NMR : δ 6.99 (1H, NH), 7.33 (5H, ph), δ 11.13 (1H, NH)).

[66] [반응식 9]

[67]

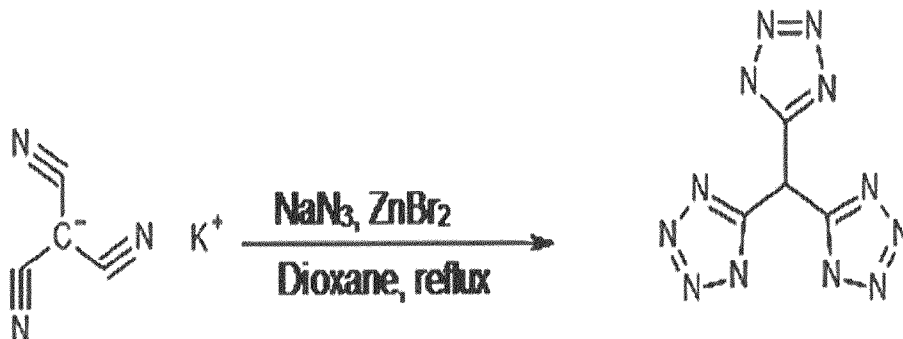


[68] [실시예 7] 화학식 1k로 표시되는 발포제의 제조

[69] 하기 반응식 10에 나타낸 바와 같이, 포타슘 트리시아노메타이드 1.29 g (10 mmol, Potassium tricyanomethide), NaN_3 2.2 g (33 mmol), ZnBr_2 6.76 g (30 mmol) 및 용매로서 물(H_2O) 50 mL를 플라스크에 넣고, 하룻밤(overnight) 동안 환류 및 교반하였다. 반응물을 실온에서 물로 세척하여 갈색 화합물을 얻고, 이를 4N HCl에 첨가하여 18 시간 동안 교반하였다. 반응물을 여과(filter)하여 얻은 고체 화합물을 다시 1M NaOH 25 mL에 용해시킨 후, 여과하였다. 여과물(filterate)을 4N HCl로 중화시킨 후, 물로 세척하여, 화학식 1k로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 46%, DT : 310°C, GV: 84ml/g NMR : δ 7.01 (1H, CH), δ 12.01 (1H, NH)).

[70] [반응식 10]

[71]

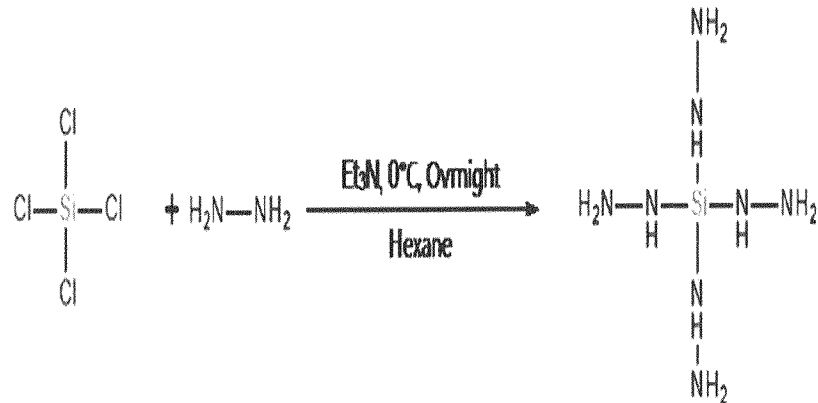


[72] [실시예 8] 화학식 1s로 표시되는 발포제의 제조

[73] 하기 반응식 11에 나타낸 바와 같이, 실리콘 테트라클로라이드 16.9 g (0.1 mol, Silicon tetrachloride) 및 용매로서 헥산(Hexane) 200 mL를 플라스크에 넣고 0°C 교반하였다. 상기 플라스크에 100% 하이드라진 용액 15.6g (0.4 mol, Hydrazine Hydrate 100%)을 넣고, 하룻밤 동안 0°C~20°C 교반하였다. 끝으로, -5°C 에서 헥산(Hexane) 용액 하에 재결정을 작업을 하면, 화학식 1s로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 65%).

[74] [반응식 11]

[75]

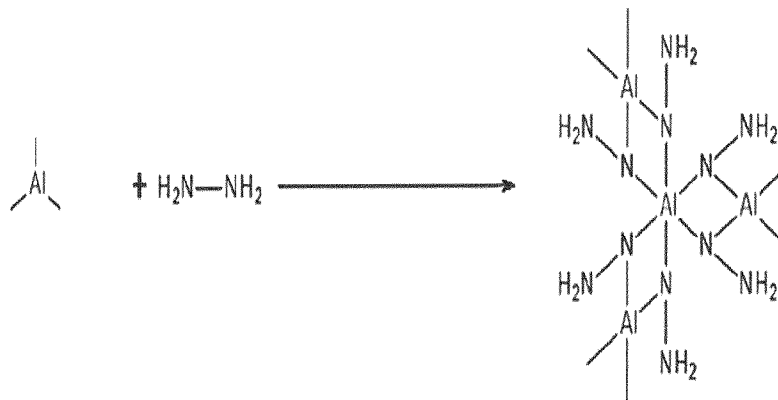


[76] [실시예 9] 화학식 1t로 표시되는 발포제의 제조

[77] 하기 반응식 12에 나타난 바와 같이, 트리메틸알루미늄 7.21 g (0.1 mol, Trimethylaluminium) 및 용매로서 헥산(Hexane) 200 mL를 플라스크에 넣고 0°C 교반하였다. 상기 플라스크에 100% 하이드라진 용액 7.5g (0.15 mol, Hydrazine Hydrate 100%)을 넣고, 30분 동안 0°C~20°C 교반하였다. 끝으로, -30°C 에서 헥산(Hexane) 용액 하에 재결정을 작업을 하면, 화학식 1t로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 85%, mp: 105°C).

[78] [반응식 12]

[79]



[80] [실험예 1] 발포제의 분해온도

[81] 실시예 1 내지 7과 비교예로서 아조디카본아미드(ADCA) 각각 500 mg을 가열하여 분해시키면서, 분해온도(DT: Decomposition temperature) 및 가스부피(GV: gas volume)를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[82] [표1]

	발포제 화합물	분해온도(°C)	가스부피(mL/g)	비교
비교예	아조디카본아미드(ADCA)	202	220	-
실시예 1	화학식 1d	224	300	Gas량 높고, 유해가스 X
실시예 2	화학식 1b	300	160	고온공정 적용 O 유해가스 X
실시예 3	화학식 1c	270	220	고온공정 적용 O 유해가스 X
실시예 4	화학식 1m	295	166	고온공정 적용 O 유해가스 X
실시예 5	화학식 1n	280	80	고온공정 적용 O 유해가스 X
실시예 6	화학식 1o	110	100	우월성 없음
실시예 7	화학식 1k	310	84	고온 공정 적용 O 유해가스 X

[83] 도 1 및 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 발포제를 이용하여, 각각 폴리프로필렌(PP) 및 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA)를 발포시켜 얻은 발포체의 내부 기공 형태를 보여주는 전자 현미경 사진이다. 도 1, 2 및 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 발포제는, 범용적으로 사용되는 아조디카본아미드(ADCA)와 비교하여, 분해온도 및 가스부피가 유사하거나 우수하고, 균일한 기공을 가지며, 유해가스가 발생하지 않는 발포체를 형성할 수 있다.

[84] [실험예 2] PVC sol에 대한 유해가스 분석

[85] 상기 실시예 1에서 합성한 화학식 1d로 표시되는 발포제 3.5 phr와 발포 대상 수지(Resin)로서 PVC sol 100 gr을 3000 rpm의 속도로 설정된 기계식 교반기(mechanical stirrer)에서 2분간 혼합하였다. 상기 혼합 sol 100 gr을 코팅(coating)지에 붓고, 1.1 mm의 바-코터(Bar-coater)를 이용하여 도포시킨 후, 열풍 순환식 오븐에 넣어 PVC foam을 제조하였고, 제조된 PVC 폼의 발포배율 및 유해 가스인 폼아미드 농도를 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이때, 상기 열풍 순환식 오븐의 온도는 230 °C였고, 발포 시간은 1 분 14 초였다. 또한, 하기 표 2의 폼아미드의 농도는 환경유해물질 분석(SGS)을 통하여 한국 생산 기술 연구원에서 검사하였다. N.D.(Not detected)는 폼아미드의 농도가

측정할 수 없을 만큼 소량 발생했거나, 발생하지 않은 것을 의미한다.

[86] [표2]

품 목	발포 배율	Formamide 농도
D300L (ADCA)	7.3 mm	405 ppm
실시예 1(화학식 1d)	4.5 mm (61.6%)	N.D

[87] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 범용적으로 사용되는 아조디카본아미드(ADCA)는 폼아미드가 다량 발생하는 반면, 본 발명에 따른 발포제는 폼아미드가 측정할 수 없을만큼 소량 발생했거나, 발생하지 않는다는 것을 알 수 있다.

[88] [실험예 3] 발포제의 분해시 발생하는 가스 성분 분석

[89] Pyrolizer는 Eco-cup LF 를 사용하여 시료(실시예 1에서 합성한 화학식 1d로 표시되는 발포제와 비교예로써의 아조디카본아미드(ADCA))를 미량 계량(weighing)하고, 전처리 없이 바로(direct) 측정하였다. 상기 시료는 250 °C의 온도를 가지는 가열로(Furnance)에서 1 분간 처리한 뒤, 분해 가스를 담아 가스크로마토그래프 질량분석계(gas chromatograph/mass spectrophotometer, 이하, GC-MS)로 관찰하였다.

[90] 발포제의 가스 분석에 이용한 GC-MS 분석 기기는 (Agilent社 7890)을 이용하였고, GC-MS의 컬럼(Column)은 Ultra Alloy-5 (30 m * 0.25 mm *0.25 μ m)를 이용하였다. 흐름 속도(Flow rate)는 1 ml/min으로 하였고, 30 분간 관찰 하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[91] [표3]

Component	Formula	Area %	
		실시예 1(화학식 1d)	비교예(ADCA)
Ammonia	NH ₃	12.6	41.9
Water	H ₂ O	0.0	0.0
Nitrogen	N ₂	85.2	0.0
Nitrogen + Carbon monoxide	-	0.0	23.6
Carbon dioxide	CO ₂	2.2	32.7
Formamide	H ₂ NCO H	0.0	1.8
SUM		100	100

[92] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 범용적으로 사용되는 아조디카본아미드(ADCA)의 경우, 폼아미드, 암모니아 등의 유해가스가 다량 발생하는 반면, 본 발명에 따른 발포제는 발생하는 기체의 대부분이 인체에

무해한 질소 기체로써, 포름아미드가 발생하지 않고, 암모니아 등의 유해 물질 발생량이 적은 장점이 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 가열분해 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, X는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 헤테로고리기 또는 원소 주기율표의 13족, 14족 또는 15족 원자이고, R은 단일 결합 또는 이중 결합이며, D는 히드라진 포함 기(group including hydrazine moiety)이고, n는 3 내지 6의 정수이다.

[청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 X는 탄소 원자, 페닐기, 1,3,5-트리아진기, 질소(N), 실리콘(Si) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 히드라진 포함 기(D)는 히드라진기(-NHNH₂), 니트로아민기(-NHNO₂), 및 -N-N- 부분을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 가열분해 화합물.

[청구항 3] 제 2항에 있어서, 상기 -N-N- 부분을 포함하는 헤테로고리기는 테트라졸기 및 테트라졸아민기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 가열분해 화합물.

[청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 히드라진 포함 기는 히드라진 부분에 치환되는 치환기로서, 카보닐기, 아미드기, 헤테로 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 아민기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기를 포함하는 것인, 가열분해 화합물.

[청구항 5] 제 4항에 있어서, 상기 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기는 탄소수 1 내지 10의 가지형 또는 선형의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 시클로알케닐기 또는 시클로알키닐기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 및 1 내지 5개의 헤테로 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 4 내지 10의 헤테로아릴기 또는 헤테로시클릭기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 가열분해 화합물.

[청구항 6] 제 1항에 있어서, 상기 D는 인접한 기 간에 탄소수 2 내지 5의 알킬기를 포함하는 알루미늄을 중심으로 결합되는 것인, 가열분해 화합물.

[청구항 7] 45 내지 90 중량%의 수지; 및
10 내지 55 중량%의 화학식 1로 표시되며 상기 수지에 분산되어 있는
가열분해 화합물을 포함하는 마스터 배치.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, X는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 헤테로고리기 또는 원소 주기율표의 13족, 14족 또는 15족 원자이고, R은 단일 결합 또는 이중 결합이며, D는 히드라진 포함 기(group including hydrazine moiety)이고, n는 3 내지 6의 정수이다.

- [청구항 8] 제 7항에 있어서, 상기 수지는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리염화비닐(PVC), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리아미드, 아세탈, 스티렌부타디엔 고무(SBR), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA), 에틸렌프로필렌 고무(EPDM), 열가소성 탄성체(TPE), 열가소성 폴리우레탄(TPU), 열가소성 고무(TPR), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS), 고무, 에폭시 수지 및 아크릴 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 마스터 배치.

- [청구항 9] 하기 화학식 1로 표시되는 가열분해 화합물을 이용하여 발포된 발포체.
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, X는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 헤테로고리기 또는 원소 주기율표의 13족, 14족 또는 15족 원자이고, R은 단일 결합 또는 이중 결합이며, D는 히드라진 포함 기(group including hydrazine moiety)이고, n는 3 내지 6의 정수이다.

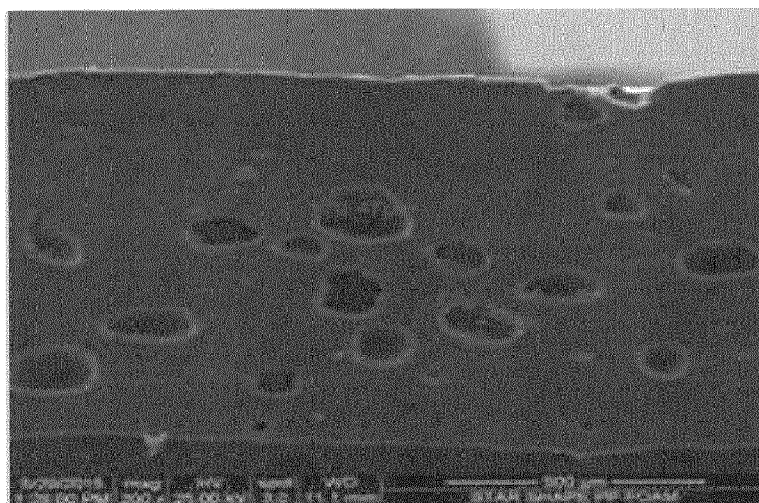
- [청구항 10] 하기 화학식 1로 표시되는 가열분해 화합물과 발포 대상 수지를 혼합하는 단계; 및
상기 가열분해 화합물과 발포 대상 수지를 가열하는 단계를 포함하는 수지의 발포 방법.

[화학식 1]



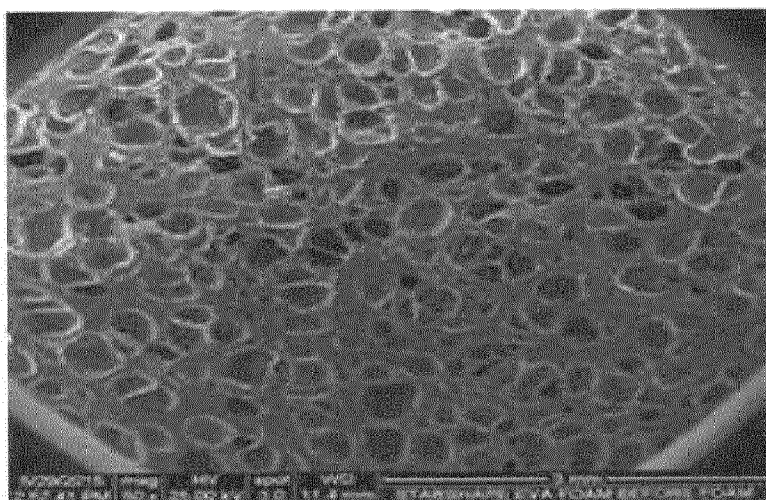
상기 화학식 1에서, X는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 헤테로고리기 또는 원소 주기율표의 13족, 14족 또는 15족 원자이고, R은 단일 결합 또는 이중 결합이며, D는 히드라진 포함 기(group including hydrazine moiety)이고, n는 3 내지 6의 정수이다.

[51]



Star shape PP foam

[도2]



Star shape EVA foam

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/012247**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C08J 9/10(2006.01)i, C08J 3/22(2006.01)i, C08L 101/00(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 9/10; C09K 3/10; C08L 63/00; B32B 5/20; B05D 7/24; C08L 75/04; C08L 53/00; C08L 67/00; C08J 5/18; C08J 9/04; C08J 3/22; C08L 101/00

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: heat-decomposable compound, foamed resin, hydrazine group, nitroamine group, master batch

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015-0252185 A1 (CERTAINTED CORPORATION) 10 September 2015 See paragraphs [0012]-[0018]; claims 1-20; and tables 1-5.	1-10
X	US 4351911 A (FOX, D. W.) 28 September 1982 See column 6, lines 10-38; examples 1 and 3-10; and claims 1-13.	1-10
X	KR 10-2013-0077669 A (TORAY ADVANCED MATERIALS KOREA INC.) 09 July 2013 See paragraphs [0049]-[0055]; and claims 1 and 6.	1-10
X	KR 10-2014-0146065 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.) 24 December 2014 See paragraphs [0036]-[0050]; and claims 1-10.	1-10
A	KR 10-2015-0011017 A (SAINT-GOBAIN PERFORMANCE PLASTICS CORPORATION) 29 January 2015 See the entire document.	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

31 JANUARY 2017 (31.01.2017)

Date of mailing of the international search report

31 JANUARY 2017 (31.01.2017)

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/KR2016/012247

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2015-0252185 A1	10/09/2015	CA 2862425 A1 EP 2797995 A1 EP 2797995 A4 JP 2015-503668 A US 2013-202793 A1 US 9487654 B2 WO 2013-101973 A1 WO 2013-101973 A4	04/07/2013 05/11/2014 12/08/2015 02/02/2015 08/08/2013 08/11/2016 04/07/2013 22/08/2013
US 4351911 A	28/09/1982	JP 50-038765 A	10/04/1975
KR 10-2013-0077669 A	09/07/2013	NONE	
KR 10-2014-0146065 A	24/12/2014	CN 104245807 A EP 2825585 A1 JP 2015-514825 A US 2015-0025165 A1 WO 2013-134945 A1	24/12/2014 21/01/2015 21/05/2015 22/01/2015 19/09/2013
KR 10-2015-0011017 A	29/01/2015	CN 102985507 A CN 102985507 B KR 10-1522578 B1 US 2012-009401 A1 US 9156227 B2 WO 2012-006543 A2 WO 2012-006543 A3	20/03/2013 25/11/2015 22/05/2015 12/01/2012 13/10/2015 12/01/2012 26/04/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 9/10(2006.01)i, C08J 3/22(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 9/10; C09K 3/10; C08L 63/00; B32B 5/20; B05D 7/24; C08L 75/04; C08L 53/00; C08L 67/00; C08J 5/18; C08J 9/04; C08J 3/22; C08L 101/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 가열분해 화합물, 발포 수지, 히드라진기, 니트로아민기, 마스터배치

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2015-0252185 A1 (CERTAINTED CORPORATION) 2015.09.10 단락 [0012]-[0018]; 청구항 1-20; 및 표 1-5 참조.	1-10
X	US 4351911 A (FOX, D. W.) 1982.09.28 컬럼 6, 라인 10-38; 실시예 1 및 3-10; 및 청구항 1-13 참조.	1-10
X	KR 10-2013-0077669 A (도레이첨단소재 주식회사) 2013.07.09 단락 [0049]-[0055]; 및 청구항 1 및 6 참조.	1-10
X	KR 10-2014-0146065 A (다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨) 2014.12.24 단락 [0036]-[0050]; 및 청구항 1-10 참조.	1-10
A	KR 10-2015-0011017 A (생-고뱅 퍼포먼스 플라스틱스 코퍼레이션) 2015.01.29 전문 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

“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 31일 (31.01.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 01월 31일 (31.01.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



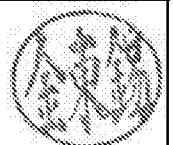
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2015-0252185 A1	2015/09/10	CA 2862425 A1 EP 2797995 A1 EP 2797995 A4 JP 2015-503668 A US 2013-202793 A1 US 9487654 B2 WO 2013-101973 A1 WO 2013-101973 A4	2013/07/04 2014/11/05 2015/08/12 2015/02/02 2013/08/08 2016/11/08 2013/07/04 2013/08/22
US 4351911 A	1982/09/28	JP 50-038765 A	1975/04/10
KR 10-2013-0077669 A	2013/07/09	없음	
KR 10-2014-0146065 A	2014/12/24	CN 104245807 A EP 2825585 A1 JP 2015-514825 A US 2015-0025165 A1 WO 2013-134945 A1	2014/12/24 2015/01/21 2015/05/21 2015/01/22 2013/09/19
KR 10-2015-0011017 A	2015/01/29	CN 102985507 A CN 102985507 B KR 10-1522578 B1 US 2012-009401 A1 US 9156227 B2 WO 2012-006543 A2 WO 2012-006543 A3	2013/03/20 2015/11/25 2015/05/22 2012/01/12 2015/10/13 2012/01/12 2012/04/26