

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 3일 (03.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/104699 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 69/26 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/012067
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 24일 (24.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0157665 2012년 12월 28일 (28.12.2012) KR
10-2013-0161134 2013년 12월 23일 (23.12.2013) KR
- (71) 출원인: 제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.) [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 공단동 290, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 임상균 (IM, Sang Kyun); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 권소영 (KWON, So Young); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김진규 (KIM, Jin Kyu); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 장승현 (JANG, Seung Hyun); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 전인식 (JEON, In Sik); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 제진아 (JE, Jin A); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 진영섭 (JIN, Young Sub); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 이기연 (LEE, Ki Yon); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사,

Gyeonggi-do (KR). 전석민 (JUN, Suk Min); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 세인트하이안 빌딩 12-13층, 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, LT, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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: POLYAMIDE RESIN, METHOD FOR PREPARING SAME, AND MOLDED PRODUCT INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 폴리아미드 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품

(57) Abstract: The present invention relates to a polyamide resin that is obtained by copolymerizing: (A) a dicarboxylic acid component including (a1) an aromatic dicarboxylic acid component; and (B) a diamine component including (b1) about 60 to about 70 mol% of an aromatic diamine component and (b2) about 30 to about 40 mol% of piperazine. Further, the present invention is characterized in having a repeating structure of a dicarboxylic acid moiety derived from the dicarboxylic acid component (A) and a diamine moiety derived from the diamine component (B). The polyamide resin has excellent processability, heat-resistance, and dimensional stability.

(57) 요약서: 본 발명의 폴리아미드 수지는 (a1) 방향족 디카르복실산 성분을 포함하는 (A) 디카르복실산 성분; 및 (b1) 지방족 디아민 성분 약 60 내지 약 70 몰% 및 (b2) 피페라진 약 30 내지 약 40 몰%를 포함하는 (B) 디아민 성분;이 공중합되어, 상기 디카르복실산 성분(A)으로부터 유도된 디카르복실산 부분 및 상기 디아민 성분(B)으로부터 유도된 디아민 부분이 반복되는 구조를 가지는 것을 특징으로 한다. 상기 폴리아미드 수지는 가공성, 내열성 및 치수 안정성이 우수하다.



WO 2014/104699 A1

명세서

발명의 명칭: 폴리아미드 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리아미드 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 가공성, 내열성, 치수 안정성이 우수한 고내열 공중합 폴리아미드 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 폴리아미드 수지로는 나일론 66, 나일론 6 등의 지방족 폴리아미드 수지가 가장 잘 알려져 있다. 이러한 지방족 폴리아미드 수지는 자동차 부품, 전기, 전자제품, 기계 부품 등에 널리 사용되고 있으나, 고내열 특성을 필요로 하는 분야에 적용되기에 충분한 열적 안정성을 가지고 있지 않다.
- [4] 방향족 폴리아미드 수지는 지방족 폴리아미드 수지보다 높은 용융온도와 고내열성을 가지고 있으나, 높은 용융온도로 인하여 가공성이 떨어지며, 제한적인 용도로 사용되어 왔다.
- [5] 일반적으로 고내열 나일론의 경우, 반결정 구조를 가져 내열 온도가 일반 나일론에 비해 상당히 높으므로, 고내열 특성을 요구하는 다양한 분야에 사용될 수 있다. 그러나, 기존 제품의 경우, 유리전이온도(Tg)가 약 90 내지 약 120°C로, 낮은 유리전이온도를 갖고 있다.
- [6] 예를 들어, 폴리아미드(나일론) 6T의 경우, 용융온도가 분해온도보다 높기 때문에, 용융가공이 불가능하며, 가공 온도를 낮추기 위해 공중합시키는 것이 일반적이다. 특히, 공중합 단량체로서, 아디프산(adipic acid)등의 지방족 단량체를 사용할 경우, 약 100°C 미만의 유리전이온도를 갖는다.
- [7] 고내열 나일론을 자동차 UTH(under the hood) 엔진룸 소재로 사용하기 위해서는, 엔진룸의 높은 온도로 인하여, 높은 내열특성을 요구한다. 고분자의 경우 대부분의 물성은 유리전이 온도를 기점으로 낮아지기 때문에, 제품 사용온도 이상의 유리전이 온도를 가져야 한다. 폴리아미드 6T 공중합체 중 지방족 디에시드(aliphatic diacid)를 사용하는 경우 대부분 유리전이 온도가 낮기 때문에 UTH용으로는 적합하지 않다.
- [8] 따라서, 용융 가공성을 높임과 동시에 높은 유리전이온도를 갖는 폴리아미드 수지를 개발할 필요가 있다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명의 목적은 유리전이온도가 약 130°C 이상인 가공성, 내열성, 치수 안정성이 우수한 고내열 공중합 폴리아미드 수지를 제공하기 위한 것이다.
- [11] 본 발명의 다른 목적은 상기 폴리아미드 수지의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [12] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리아미드 수지로 형성된 성형품을 제공하기 위한 것이다.
- [13] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[14]

과제 해결 수단

- [15] 본 발명의 하나의 관점은 폴리아미드 수지에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아미드 수지는 (a1) 방향족 디카르복실산 성분을 포함하는 (A) 디카르복실산 성분; 및 (b1) 지방족 디아민 성분 약 60 내지 약 70 몰% 및 (b2) 피페라진 약 30 내지 약 40 몰%를 포함하는 (B) 디아민 성분;이 공중합되어, 상기 디카르복실산 성분(A)으로부터 유도된 디카르복실산 부분 및 상기 디아민 성분(B)으로부터 유도된 디아민 부분이 반복되는 구조를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [16] 구체예에서, 상기 디카르복실산 성분(A)은 약 30 몰% 미만의 (a2) 아디프산을 더욱 포함하며, 상기 디카르복실산 성분(A) 및 상기 디아민 성분(B) 전체에 대하여, 상기 아디프산(a2) 및 상기 피페라진(b2)의 총합량은 약 15 내지 약 30 몰%일 수 있다.
- [17] 구체예에서, 상기 방향족 디카르복실산 성분(a1)은 탄소수 8 내지 20의 방향족 디카르복실산 성분 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [18] 구체예에서, 상기 지방족 디아민 성분(b1)은 탄소수 4 내지 20의 지방족 디아민 성분 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [19] 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지의 유리전이온도(Tg)는 약 130°C 이상일 수 있다.
- [20] 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지의 결정화온도(Tc)는 약 240 내지 약 300°C이고, 용융온도(Tm)는 약 300 내지 약 350°C일 수 있다.
- [21] 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지는 약 50°C 및 상대습도 약 90%에서 약 48시간 동안 처리한 후의 수분 흡수율이 약 3% 이하일 수 있다.
- [22] 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지는 말단기가 지방족 카르복실산 및 방향족 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 말단봉지제로 봉지될 수 있다.
- [23] 예를 들면, 상기 말단봉지제는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 로르산, 트리데칸산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 피발산, 이소부틸산, 벤조산, 톨루산, α -나프탈렌카르복실산, β -나프탈렌카르복실산 및 메틸나프탈렌카르복실산 중 1종 이상을 포함할 수

있다.

[24] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 폴리아미드 수지는 피페라진 약 30 내지 약 40 몰%를 포함하는 디아민 성분이 공중합되어 형성되며, 유리전이온도(Tg)가 약 140°C 이상인 것을 특징으로 한다.

[25] 본 발명의 다른 관점은 상기 폴리아미드 수지의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은 (a1) 방향족 디카르복실산 성분을 포함하는 (A) 디카르복실산 성분, 및 (b1) 지방족 디아민 성분 약 60 내지 약 70 몰% 및 (b2) 피페라진 약 30 내지 약 40 몰%를 포함하는 (B) 디아민 성분을 공중합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[26] 구체예에서, 상기 디카르복실산 성분(A)은 약 30 몰% 미만의 (a2) 아디프산을 더욱 포함하며, 상기 디카르복실산 성분(A) 및 상기 디아민 성분(B) 전체에 대하여, 상기 아디프산(a2) 및 상기 피페라진(b2)의 총함량은 약 15 내지 약 30 몰%일 수 있다.

[27] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 폴리아미드 수지로부터 성형된 성형품에 관한 것이다.

[28]

발명의 효과

[29] 본 발명은 유리전이온도가 약 130°C 이상인 가공성, 내열성, 치수 안정성이 우수한 고내열 공중합 폴리아미드 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[30]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[31] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.

[32] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아미드 수지는, (a1) 방향족 디카르복실산 성분을 포함하는 (A) 디카르복실산 성분, 및 (b1) 지방족 디아민 성분 약 60 내지 약 70 몰% 및 (b2) 피페라진(piperazine) 약 30 내지 약 40 몰%를 포함하는 (B) 디아민 성분이 공중합되어, 상기 디카르복실산 성분(A)으로부터 유도된 디카르복실산 부분 및 상기 디아민 성분(B)으로부터 유도된 디아민 부분이 반복되는 구조를 가지는 것이다.

[33] 또한, 본 발명에 다른 실시예에 따른 폴리아미드 수지는 피페라진 약 30 내지 약 40 몰%를 포함하는 디아민 성분이 공중합되어 형성되며, 유리전이온도(Tg)가 약 140°C 이상인 것을 특징으로 한다.

[34]

[35] 본 명세서에 있어서, 디카르복실산 성분 등의 용어는 디카르복실산, 이의 알킬 에스테르(모노메틸, 모노에틸, 디메틸, 디에틸 또는 디부틸 에스테르 등 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬 에스테르), 이들의 산무수물(acid anhydride) 등을 포함하는 의미로 사용되며, 디아민 성분과 반응하여, 디카르복실산 부분(dicarboxylic acid

moiety)을 형성한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 디카르복실산 부분(dicarboxylic acid moiety) 및 디아민 부분(diamine moiety)은, 디카르복실산 성분 및 디아민 성분이 중합 반응될 때, 수소 원자, 히드록시기 또는 알콕시기가 제거되고 남은 잔기(residue)를 의미한다.

[36]

[37] (A) 디카르복실산 성분

[38] 본 발명에 사용되는 디카르복실산 성분(A)은 고내열 폴리아미드 수지(나일론) 제조에 사용되는 통상의 (a1) 방향족 디카르복실산 성분을 포함하는 것이다.

[39] 상기 방향족 디카르복실산 성분(a1)은 탄소수 8 내지 20의 방향족 디카르복실산 성분 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,4-페닐렌디옥시페닐렌산, 1,3-페닐렌디옥시디아세트산, 디펜산, 4,4'-옥시비스(벤조산), 디페닐메탄-4,4'-디카르복실산, 디페닐설폰-4,4'-디카르복실산, 4,4'-디페닐카르복실산 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산 또는 이들의 혼합물, 구체적으로, 테레프탈산, 또는 테레프탈산과 이소프탈산의 혼합물일 수 있다.

[40] 또한, 상기 디카르복실산 성분(A)은 폴리아미드 수지의 가공성을 더욱 증대시키기 위하여, 전체 디카르복실산 성분(A)에 대하여, 약 30 몰% 미만의 (a2) 아디프산(adipic acid)을 더욱 포함할 수 있다.

[41] 이 경우, 상기 디카르복실산 성분(A) 중, 상기 방향족 디카르복실산 성분(a1)의 함량은 약 70 몰% 초과, 예를 들면 약 75 내지 약 95 몰%, 구체적으로 약 75 내지 약 90 몰%일 수 있고, 상기 아디프산(a2)의 함량은 약 30 몰% 미만, 예를 들면 약 5 내지 약 25 몰%, 구체적으로 약 10 내지 약 25 몰%일 수 있다. 상기 범위에서, 내열성과 가공성등의 물성이 우수한 폴리아미드 수지를 얻을 수 있다.

[42]

[43] (B) 디아민 성분

[44] 본 발명에 사용되는 디아민 성분(B)은 높은 내열성을 갖는 폴리아미드 수지를 제조하기 위하여, 상기 지방족 디아민 성분(b1)과 함께, 공중합 단량체로서 상기 피페라진(b2)을 반드시 포함하는 것이다.

[45] 상기 지방족 디아민 성분(b1)은 탄소수 4 내지 20의 지방족 디아민 성분 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 예를 들면, 1,4-부탄디아민, 1,6-헥산디아민(헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine)), 1,7-헵탄디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,10-데칸디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, 2,4,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, 5-메틸-1,9-노난디아민, 2,2-옥시비스(에틸아민), 비스(3-아미노프로필)에테르, 에틸렌글리콜 비스(3-아미노프로필)에테르(EGBA), 1,7-디아미노-3,5-디옥소헵탄, 이들의 혼합물 등의 1종 이상의 지방족 선형

디아민을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들면 1,4-부탄디아민, 1,6-헥산디아민, 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 구체적으로 1,6-헥산디아민을 사용할 수 있다.

[46] 상기 피페라진(b2)은 두 개의 질소 원자를 포함하는 6각형의 고리 구조를 갖는 것으로서, 공중합 시 약 140°C 이상의 높은 유리전이온도(Tg)를 갖는 폴리아미드 수지를 제조할 수 있으나, 피페라진 등의 고리형 2차 아민은 중합 시 구조에 의해 기인하는 높은 내열특성과 아미드(amide) 결합시 수소원자의 결핍으로, 결정성 및 결정화 속도가 저하될 수도 있다. 이 경우, 폴리아미드 수지 제조 시, 상기 아디프산(a2)을 공중합시켜 결정성 및 결정화 속도 저하를 보완해 줄 수 있다.

[47] 상기 디아민 성분(B) 중, 상기 지방족 디아민 성분(b1)의 함량은 약 60 내지 약 70 몰%, 예를 들면 약 61.5 내지 약 68.5 몰%, 구체적으로 약 62.5 내지 약 67.5 몰%이고, 상기 피페라진(b2)의 함량은 약 30 내지 약 40 몰%, 예를 들면 약 31.5 내지 약 38.5 몰%, 구체적으로 약 32.5 내지 약 37.5 몰%이다. 상기 지방족 디아민 성분(b1)의 함량이 약 60 몰% 미만이거나, 상기 피페라진(b2)의 함량이 약 40 몰%를 초과할 경우, 폴리아미드 수지의 결정성 및 가공성이 저하될 우려가 있고, 상기 지방족 디아민 성분(b1)의 함량이 약 70 몰%를 초과하거나, 상기 피페라진(b2)의 함량이 약 30 몰% 미만일 경우, 폴리아미드 수지의 내열성이 저하될 우려가 있다.

[48] 또한, 상기 아디프산(a2) 사용 시, 상기 디카르복실산 성분(A) 및 상기 디아민 성분(B) 전체(100 몰%)에 대하여, 상기 아디프산(a2) 및 상기 피페라진(b2)의 총함량은 약 15 내지 약 30 몰%, 예를 들면 약 17 내지 약 28 몰%일 수 있다. 상기 범위에서, 결정성, 가공성, 내열성 등의 물성이 우수한 폴리아미드 수지를 얻을 수 있다.

[49] 본 발명의 폴리아미드 수지에서, 상기 디카르복실산 성분(A)과 상기 디아민 성분(B)의 비율(몰수비: 디아민 성분(B)/디카르복실산 성분(A))은 약 0.93 내지 약 1.07, 예를 들면 약 0.97 내지 약 1.03일 수 있다. 상기 범위에서, 미반응 단량체에 의한 물성 저하를 방지할 수 있다.

[50]

[51] 본 발명의 폴리아미드 수지는 말단기가 지방족 카르복실산 및 방향족 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 말단봉지제(end capping agent)로 봉지될 수도 있다.

[52] 상기 말단봉지제로는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 로르산, 트리데칸산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 피발산, 이소부틸산, 벤조산, 톨루산, α -나프탈렌카르복실산, β -나프탈렌카르복실산, 메틸나프탈렌카르복실산, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[53] 상기 말단봉지제는 상기 디카르복실산 성분(A) 및 상기 디아민 성분(B) 약 100 몰부에 대하여, 약 0 내지 약 5 몰부, 예를 들면 약 0.01 내지 약 3 몰부로 포함될

수 있다.

[54]

[55] 본 발명에 따른 폴리아미드 수지의 유리전이온도(Tg)는 약 130°C 이상, 예를 들면 약 140°C 이상, 구체적으로 약 145 내지 약 170°C일 수 있다. 상기 범위에서, 자동차 엔진룸 부품 등에 사용되기 위한 고내열성, 열내화성 등을 가질 수 있다.

[56] 상기 폴리아미드 수지의 결정화온도(Tc)는 약 240 내지 약 300°C, 예를 들면 약 250 내지 약 290°C일 수 있고, 용융온도(Tm)는 약 300 내지 약 350°C, 예를 들면 약 305 내지 약 340°C일 수 있다. 상기 범위에서, UTH용 제품 사용에 적합한 내열특성을 갖는다.

[57] 상기 폴리아미드 수지는 약 50°C 및 상대 습도 약 90%에서 약 48시간 동안 처리한 후의 수분 흡수율이 약 3% 이하, 예를 들면 약 2.2% 이하, 구체적으로 약 1.1 내지 약 2.0%일 수 있다. 상기 범위에서, 자동차 엔진룸 부품 등으로서 자동차 부동액(H₂O+EG) 하에서 장기 사용이 가능할 수 있다.

[58] 상기 수분 흡수율은, 길이 약 100mm, 너비 약 100mm, 두께 약 3mm 시편을 제작하여 약 120°C에서 약 4시간 동안 진공 건조하고, 건조된 시편의 중량(W0)를 측정함 다음, 건조된 시편을 항온 항습기 내에서 약 50°C, 상대 습도(RH) 약 90%에서 약 48시간 동안 처리한 후 시편의 중량(W1)를 측정하고, 하기 식에 따라 산출할 수 있다.

[59] 수분 흡수율(%) = $|W1 - W0| / W0 * 100$

[60] 상기 폴리아미드 수지는 약 98%의 황산 용액 또는 *o*-클로로페놀을 사용하여 약 25°C에서 우베로드(Ubbelohde) 점도계를 사용하여 측정고유점도[η]가 약 0.15 내지 약 1 dL/g일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[61] 상기 폴리아미드 수지는 강도 유지율이 약 82% 이상, 예를 들면 약 85 내지 약 95%일 수 있다. 상기 강도 유지율은 항온항습기에서 약 80°C, 상대 습도 약 95%로 약 24시간 처리 전의 인장강도에 대한 처리 후의 인장 강도의 비율로 측정할 수 있다. 상기 인장 강도는 ISO 527(약 23°C, 약 5mm/min)에 따라 측정할 수 있다.

[62]

[63] 본 발명의 다른 관점은 상기 폴리아미드 수지의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리아미드의 제조방법은 상기 방향족 디카르복실산 성분(a1)을 포함하는 디카르복실산 성분(A), 및 상기 지방족 디아민 성분(b1) 약 60 내지 약 70 몰% 및 피페라진(b2) 약 30 내지 약 40 몰%를 포함하는 디아민 성분(B)을 공중합하는 단계를 포함한다.

[64] 구체예에서, 상기 디카르복실산 성분(A)은 약 30 몰% 미만의 (a2) 아디프산을 더욱 포함할 수 있으며, 상기 디카르복실산 성분(A) 및 상기 디아민 성분(B) 전체에 대하여, 상기 아디프산(a2) 및 상기 피페라진(b2)의 총합량은 약 15 내지 약 30 몰%일 수 있다.

[65]

- [66] 상기 폴리아미드 수지의 제조방법에서, 상기 공중합은 통상의 공중합 제조 방법에 따라 수행될 수 있으며, 예를 들면, 용융 중합 방법 등을 사용하여 수행할 수 있다.
- [67] 상기 공중합 시, 중합 온도는 약 80 내지 약 300°C, 예를 들면 약 80 내지 약 280°C일 수 있고, 중합 압력은 약 10 내지 약 40 kgf/cm²일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [68] 한 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지는, 상기 디카르복실산 성분(A), 상기 디아민 성분(B), 촉매 및 물을 반응기에 채우고, 약 80 내지 약 150°C에서 약 0.5 내지 약 2시간 동안 교반시킨 후, 약 200 내지 약 280°C의 온도 및 약 20 내지 약 40 kgf/cm²의 압력에서, 약 2 내지 약 4시간 동안 유지한 다음, 압력을 약 10 내지 약 20 kgf/cm²로 낮추고 약 1 내지 약 3시간 동안 (공중합) 반응시키는 단계, 및 이 때 얻어진 폴리아미드를 유리전이온도(Tg)와 용융온도(Tm)사이의 온도로 진공 상태에서 약 10 내지 약 30시간 동안 고상 중합(Solid State Polymerization)하는 단계를 통하여 얻을 수 있다.
- [69] 상기 공중합 반응에는 촉매가 사용될 수 있다. 상기 촉매로는 포스포러스계 촉매가 사용될 수 있으며, 예를 들면, 포스포릭산, 포스포러스산, 하이포포스포러스산 또는 그 염이나 유도체 등이 사용될 수 있다. 보다 구체적인 예로서, 포스포릭산, 포스포러스산, 하이포포스포러스산, 소듐 하이포포스페이트, 소듐 하이포포스피네이트 등이 사용될 수 있다.
- [70] 상기 촉매는 예를 들면, 전체 단량체((A)+(B)) 약 100 중량부에 대하여, 약 0 내지 약 3 중량부, 예를 들면 약 0.001 내지 약 1 중량부, 구체적으로 약 0.01 내지 약 0.5 중량부로 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [71] 또한, 상기 폴리아미드 수지의 제조방법에는 상기 말단봉지제가 상기 함량으로 사용될 수 있으며, 말단봉지제의 함량을 조절하여 합성된 폴리아미드 수지의 점도를 조절할 수 있다.
- [72]
- [73] 본 발명의 또 다른 관점은 성형품에 관한 것이다. 본 발명에 따른 성형품은 상기 폴리아미드 수지로부터 형성(제조)된다. 예를 들면, 상기 폴리아미드 수지는 고온의 유리전이온도를 요구하는 자동차 UTH(under the hood) 엔진룸 소재로 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 성형품은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 용이하게 형성될 수 있다.
- [74]
- 발명의 실시를 위한 형태**
- [75] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [76]

[77] 실시예

[78] 실시예 1-6 및 비교예 1-6

[79] 하기 표 1 및 2의 구성에 따라, 디카르복실산 성분(Diacid)으로서, 테레프탈산(TPA) 및 아디프산(AA)과 디아민 성분(Diamine)으로서, 1,6-헥사메틸렌디아민(HMDA), 2-메틸헨탄디아민(MPD) 및 피페라진(PIP)을 상기 디카르복실산 성분 및 디아민 성분 100 몰부에 대하여, 말단봉지제로서 아세트산 1.5 몰부, 상기 디카르복실산 성분 및 디아민 성분 100 중량부에 대하여, 촉매로서 소듐 하이포포스피네이트 0.1 중량부 및 물 40 중량부와 함께 1리터 오토클레이브(autoclave)에 넣고 질소로 충전하였다. 130°C에서 60분간 교반시키고, 250°C로 2시간 동안 승온시킨 후, 25 kgf/cm²를 유지하면서 3시간 동안 반응시킨 다음, 15 kgf/cm²로 감압시킨 후 1시간 동안 반응시켜, 폴리아미드 예비 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리아미드 예비 공중합체를 230°C에서 8시간 동안 고상 중합을 실시하여 폴리아미드 수지를 얻었다.

[80]

[81] 표 1

[Table 1]

단량체 (몰%)		실시예					
		1	2	3	4	5	6
Diacid	TPA	100	100	100	85	90	75
	AA	-	-	-	15	10	85
Diamine	HMDA	70	65	60	65	70	70
	MPD	-	-	-	-	-	-
	PIP	30	35	40	35	30	30
몰수비	[Diamine]/ [Diacid]	1.015					

[82]

[83] 표 2

[Table 2]

단량체 (몰%)		비교예					
		1	2	3	4	5	6
Diacid	TPA	100	65	55	100	85	75
	AA	-	35	45	-	15	25
Diamine	HMDA	100	100	100	70	50	100
	MPD	-	-	-	30	-	-
	PIP	-	-	-	-	50	-
몰수비	[Diamine] /[Diacid]	1.015					

[84]

[85] 실험예

[86] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리아미드 수지에 대하여 다음과 같은 방법으로 용융온도, 용융열량, 결정화온도, 결정화열량, 유리전이온도, 고유점도, 유동성, 강도 유지율 및 흡수율을 평가하여 그 결과를 하기 표 3 및 4에 나타내었다.

[87]

[88] 물성 평가 방법

- [89] (1) 용융온도, 결정화온도 및 유리전이온도(단위: °C): 실시예와 비교예에서 고상 중합 후 얻은 폴리아미드 수지에 대해 Different Scanning Calorimeter(DSC)를 사용하여 측정하였다. DSC는 TA사의 Q20 측정기를 이용하였고, 질소 분위기, 30 내지 400°C의 온도 범위에서 승온 속도 10°C/min, 냉각 속도 10°C/min의 조건으로 측정하였다. 이때, 결정화온도는 냉각 시 발열 피크의 최대 지점으로 하였고, 용융온도는 두 번째 승온 시 흡열 피크의 최대 지점으로 결정하였다. 또한, 유리전이온도는 두 번째 승온 시 측정된 온도로 결정하였다.
- [90] (2) 용융열량 및 결정화열량(단위: J/g): 용융열량은 두 번째 승온 시 흡열피크의 면적비, 결정화 열량은 첫 번째 냉각 시 발열피크의 면적비로 결정하였다.
- [91] (3) 고유점도(단위: dL/g): 97%의 황산 용액 및 25°C에서 우베로드(Ubbelodhde) 점도계를 사용하여 측정하였다.
- [92] (4) 유동성(단위: mm): 스미토모 사출기 SG75H-MIV을 사용하였으며, 실린더 온도와 금형 온도를 320°C로 설정하고, 사출압력을 15MPa로 설정하여 유동 거리를 측정하였다.
- [93] (5) 수분 흡수율(단위: %): 길이 100mm, 너비 100mm, 두께 3mm인 시편을 제작하여 120°C에서 4시간 동안 진공 건조하였다. 건조된 시편의 중량(W0)를

측정하고, 건조된 시편을 항온항습기내에서 50°C, RH 90%에서 48시간 동안 처리한 후 시편의 중량(W1)를 측정하였다. 하기 식에 따라 수분 흡수율을 계산하였다.

[94]
$$\text{수분 흡수율}(\%) = |W1 - W0| / W0 * 100$$

[95] (6) 강도 유지율(단위: %): 강도 유지율은 항온항습기에서 온도 80°C, 상대 습도 95%로 24시간 처리 전의 인장강도에 대한 처리 후의 인장 강도의 비율을 측정하여 얻었다. 인장 강도는 ISO 527(23°C, 5mm/min)에 따라 측정하였다.

[96]

[97] 표 3

[Table 3]

	실시예					
	1	2	3	4	5	6
용융온도 (°C)	333	321	315	312	319	305
용융열량 (J/g)	39	32	26	39	39	31
결정화온도 (°C)	290	266	255	253	263	260
결정화열량 (J/g)	41	28	25	38	38	29
유리전이온도 (°C)	163	165	166	144	151	140
고유점도 (dL/g)	0.20	0.20	0.18	0.18	0.21	0.23
유동성 (mm)	90	94	95	97	92	95
강도 유지율 (%)	90	88	87	85	86	87
수분 흡수율 (%)	2.0	2.0	1.9	1.9	1.8	1.7

[98]

[99] 표 4

[Table 4]

	비교예					
	1	2	3	4	5	6
용융온도 (°C)	365	322	307	327	-	343
용융열량 (J/g)	-	57	45	58	-	29
결정화온도 (°C)	338	290	275	302	-	308
결정화열량 (J/g)	-	52	42	40	-	27
유리전이온도 (°C)	-	99	90	143	161	147
고유점도 (dL/g)	0.23	0.20	0.21	0.19	0.17	0.19
유동성 (mm)	85	94	102	97	-	75
강도 유지율 (%)	85	86	85	88	-	81
수분 흡수율 (%)	1.6	2.1	2.8	2.1	-	1.9

[100]

[101] 상기 표 3 및 4의 결과로부터, 본 발명에 따른 폴리아미드 수지(실시에 1 내지 6)는 내열성이 우수하고, 용융온도, 결정화온도, 유동성 등의 결과로부터 성형성이 우수함을 알 수 있다. 또한, 수분 흡수율이 낮고, 강도 유지율이 높음을 알 수 있다. 특히, 동일한 비율의 피페라진 공중합체를 사용하는 폴리아미드 수지 중(실시에 1, 5 및 6, 실시에 2 및 4), 아디프산을 공중합체로 사용할 경우(실시에 4 내지 6), 유리전이온도는 다소 저하되지만, 가공성이 개선됨을 알 수 있다.

[102]

반면, 피페라진을 공단량체로 사용하지 않는 비교예 1 내지 3의 폴리아미드 수지는 유리전이온도가 100°C 미만으로 내열성이 떨어지거나, 높은 용융온도로 인해 분해되어 유리전이온도, 용융열량, 결정화열량 등을 측정할 수 없었으며, 공단량체로서, 피페라진 대신 MPD를 사용한 비교예 4의 폴리아미드 수지는 MPD의 고리화 반응에 의해 고상중합 시 분자량 상승을 저해할 우려가 있다. 피페라진 함량이 30 몰% 미만인 비교예 6의 경우, 비교적 높은 용융온도와 결정성이 낮기 때문에 UTH용으로 적합치 않음을 알 수 있다. 또한, 피페라진 함량이 40 몰%를 초과하고, 전체 디카르복실산 성분 및 디아민 성분에 대하여, 공단량체(아디프산, 피페라진) 총합량이 30 몰%를 초과하는 비교예 5의 경우,

무정형이 되어 Tg 이외의 열특성은 확인할 수 없었다.

[103]

[104] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] (a1) 방향족 디카르복실산 성분을 포함하는 (A) 디카르복실산 성분; 및
(b1) 지방족 디아민 성분 약 60 내지 약 70 몰% 및 (b2) 피페라진 약 30 내지 약 40 몰%를 포함하는 (B) 디아민 성분;이 공중합되어, 상기 디카르복실산 성분(A)으로부터 유도된 디카르복실산 부분 및 상기 디아민 성분(B)으로부터 유도된 디아민 부분이 반복되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 디카르복실산 성분(A)은 약 30 몰% 미만의 (a2) 아디프산을 더욱 포함하며, 상기 디카르복실산 성분(A) 및 상기 디아민 성분(B) 전체에 대하여, 상기 아디프산(a2) 및 상기 피페라진(b2)의 총합량은 약 15 내지 약 30 몰%인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 방향족 디카르복실산 성분(a1)은 탄소수 8 내지 20의 방향족 디카르복실산 성분 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 지방족 디아민 성분(b1)은 탄소수 4 내지 20의 지방족 디아민 성분 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지의 유리전이온도(T_g)는 약 130°C 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지의 결정화온도(T_c)는 약 240 내지 약 300°C이고, 용융온도(T_m)는 약 300 내지 약 350°C인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 약 50°C 및 상대습도 약 90%에서 약 48시간 동안 처리한 후의 수분 흡수율이 3% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 말단기가 지방족 카르복실산 및 방향족 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 말단봉지제로 봉지되는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 말단봉지제는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 로르산, 트리데칸산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 피발산, 이소부틸산, 벤조산, 톨루산, α -나프탈렌카르복실산, β -나프탈렌카르복실산 및 메틸나프탈렌카르복실산 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.

- [청구항 10] 피페라진 약 30 내지 약 40 몰%를 포함하는 디아민 성분이 공중합되어 형성되며, 유리전이온도(Tg)가 약 140°C 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.
- [청구항 11] (a1) 방향족 디카르복실산 성분을 포함하는 (A) 디카르복실산 성분, 및 (b1) 지방족 디아민 성분 약 60 내지 약 70 몰% 및 (b2) 피페라진 약 30 내지 약 40 몰%를 포함하는 (B) 디아민 성분을 공중합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 디카르복실산 성분(A)은 약 30 몰% 미만의 (a2) 아디프산을 더욱 포함하며, 상기 디카르복실산 성분(A) 및 상기 디아민 성분(B) 전체에 대하여, 상기 아디프산(a2) 및 상기 피페라진(b2)의 총함량은 약 15 내지 약 30 몰%인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지의 제조방법.
- [청구항 13] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 폴리아미드 수지로부터 형성된 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/012067**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08G 69/26(2006.01)i, C08G 69/28(2006.01)i, C08L 77/06(2006.01)i, C08J 5/00(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)

C08G 69/26; C08G 69/08; C08G 69/48; C08L 77/06; G03F 7/037; C08L 77/00; C08F 283/04; C08G 69/28; C08J 5/00

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: polyamide, glass transition temperature, dicarboxylic acid, diamine, piperazine, adipic acid, copolymerization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012-093722 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 12 July 2012 See abstract; claim 1; paragraphs [0040]-[0043], [0049]-[0051], [0062]-[0070], [0078]-[0081], [0097], [0102], [0106], [0243]; and tables 5-8.	1-13
Y	US 2003-0055210 A1 (SAWADA, M. et al.) 20 March 2003 See abstract; claim 1; and paragraphs [0001], [0011], [0032]-[0037], [0052], [0057], [0132].	1-13
A	JP 2001-002917 A (TOYOBO CO., LTD.) 09 January 2001 See abstract; and paragraphs [0009], [0010], [0012], [0013], [0023].	1-13
A	US 5516855 A (CLAGETT, D. C. et al.) 14 May 1996 See abstract; claim 1; column 4, lines 35-67, column 7, lines 15-30; and table 1.	1-13
A	JP 2004-059829 A (SUMITOMO ELECTRIC IND. LTD. et al.) 26 February 2004 See abstract; claim 1; and paragraph [0049].	1-13
A	US 4433117 A (TAKAYANAGI, M. et al.) 21 February 1984 See abstract; and column 2, line 4 - column 3, line 47, column 7, lines 55-61.	1-13



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

28 MARCH 2014 (28.03.2014)

Date of mailing of the international search report

28 MARCH 2014 (28.03.2014)

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/KR2013/012067

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2012-093722 A1	12/07/2012	CN 103314034 A EP 2662397 A1 KR 10-2013-0086067 A US 2013-0261256 A1	18/09/2013 13/11/2013 30/07/2013 03/10/2013
US 2003-0055210 A1	20/03/2003	CN 1312222 C CN 1404507 A DE 60137318 D1 EP 1273628 A1 EP 1273628 A4 EP 1273628 B1 JP 04754077 B2 JP 2001-311001 A TW 289583 A US 6780963 B2 WO 01-60919 A1	25/04/2007 19/03/2003 26/02/2009 08/01/2003 29/12/2004 07/01/2009 24/08/2011 09/11/2001 11/11/2007 24/08/2004 23/08/2001
JP 2001-002917 A	09/01/2001	NONE	
US 05516855 A	14/05/1996	AU 2003-284296 A1 EP 0315027 A3 EP 0574149 A1 EP 0574149 B1 EP 1555940 A2 EP 1555940 B1 JP 01-198626 A JP 03227026 B2 JP 03974257 B2 JP 04024324 B2 JP 06-053293 A JP 08-288342 A JP 10-339743 A US 05340885 A US 05345170 A US 05434512 A US 05457398 A US 05532609 A US 05561377 A US 05604444 A US 05659255 A US 05663653 A US 05869975 A US 05973505 A US 06035482 A US 06130544 A US 2001-0001538 A1 US 2001-0009377 A1 US 2001-0009378 A1 US 2001-0040461 A1	04/05/2004 31/10/1990 15/12/1993 25/11/1998 27/07/2005 07/10/2009 10/08/1989 12/11/2001 12/09/2007 19/12/2007 25/02/1994 01/11/1996 22/12/1998 23/08/1994 06/09/1994 18/07/1995 10/10/1995 02/07/1996 01/10/1996 18/02/1997 19/08/1997 02/09/1997 09/02/1999 26/10/1999 14/03/2000 10/10/2000 24/05/2001 26/07/2001 26/07/2001 15/11/2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/012067

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 2002-0043981 A1	18/04/2002
		US 2002-0079911 A1	27/06/2002
		US 2002-0093353 A1	18/07/2002
		US 2003-0034789 A1	20/02/2003
		US 2003-0048110 A1	13/03/2003
		US 2003-0057979 A1	27/03/2003
		US 2003-0205997 A1	06/11/2003
		US 2003-0210033 A1	13/11/2003
		US 2004-0061514 A1	01/04/2004
		US 2004-0087860 A1	06/05/2004
		US 2005-0017741 A1	27/01/2005
		US 2005-0035777 A1	17/02/2005
		US 2005-0040837 A1	24/02/2005
		US 2005-0184744 A1	25/08/2005
		US 2005-0194983 A1	08/09/2005
		US 2006-0103403 A1	18/05/2006
		US 2006-0132157 A1	22/06/2006
		US 2006-0208748 A1	21/09/2006
		US 2007-0109001 A1	17/05/2007
		US 2007-0194803 A1	23/08/2007
		US 2007-0290700 A1	20/12/2007
		US 2008-0106290 A1	08/05/2008
		US 6232788 B1	15/05/2001
		US 6232789 B1	15/05/2001
		US 6313649 B2	06/11/2001
		US 6335628 B2	01/01/2002
		US 6380751 B2	30/04/2002
		US 6384615 B2	07/05/2002
		US 6485427 B1	26/11/2002
		US 6486687 B2	26/11/2002
		US 6492822 B2	10/12/2002
		US 6496024 B2	17/12/2002
		US 6608496 B1	19/08/2003
		US 6636059 B2	21/10/2003
		US 6720782 B2	13/04/2004
		US 6740036 B1	25/05/2004
		US 6801047 B2	05/10/2004
		US 6803779 B2	12/10/2004
		US 6850082 B2	01/02/2005
		US 6980012 B2	27/12/2005
		US 6987398 B2	17/01/2006
		US 7009383 B2	07/03/2006
		US 7057407 B2	06/06/2006
		US 7164279 B2	16/01/2007
		US 7220229 B2	22/05/2007
		US 7221174 B2	22/05/2007
		US 7321233 B2	22/01/2008
		US 7330023 B2	12/02/2008
		US 7348787 B2	25/03/2008
		US 7492147 B2	17/02/2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/012067

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 7504842 B2	17/03/2009
		US 7589518 B2	15/09/2009
		US 7595632 B2	29/09/2009
		US 7608043 B1	27/10/2009
		WO 2004-036150 A2	29/04/2004
		WO 2004-036150 A3	02/12/2004
JP 2004-059829 A	26/02/2004	JP 4053369 B2	27/02/2008
US 04433117 A	21/02/1984	JP 02043782 B	01/10/1990
		JP 1618514 C	30/09/1991
		JP 58-162634 A	27/09/1983
		JP 59-012972 A	23/01/1984

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 69/26(2006.01)i, C08G 69/28(2006.01)i, C08L 77/06(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 69/26; C08G 69/08; C08G 69/48; C08L 77/06; G03F 7/037; C08L 77/00; C08F 283/04; C08G 69/28; C08J 5/00

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: 폴리아미드, 유리전이온도, 디카르복실산, 디아민, 피페라진, 아디프산, 공중합

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	WO 2012-093722 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 2012.07.12 요약; 청구항 1; 단락 [0040]-[0043], [0049]-[0051], [0062]-[0070], [0078]-[0081], [0097], [0102], [0106], [0243]; 및 표 5-8 참조.	1-13
Y	US 2003-0055210 A1 (SAWADA, M. 외) 2003.03.20 요약; 청구항 1; 및 단락 [0001], [0011], [0032]-[0037], [0052], [0057], [0132] 참조.	1-13
A	JP 2001-002917 A (TOYOBO CO., LTD.) 2001.01.09 요약; 및 단락 [0009], [0010], [0012], [0013], [0023] 참조.	1-13
A	US 5516855 A (CLAGETT, D. C. 외) 1996.05.14 요약; 청구항 1; 컬럼 4, 라인 35-67, 컬럼 7, 라인 15-30; 및 표 1 참조.	1-13
A	JP 2004-059829 A (SUMITOMO ELECTRIC IND. LTD. 외) 2004.02.26 요약; 청구항 1; 및 단락 [0049] 참조.	1-13
A	US 4433117 A (TAKAYANAGI, M. 외) 1984.02.21 요약; 및 컬럼 2, 라인 4 - 컬럼 3, 라인 47, 컬럼 7, 라인 55-61 참조.	1-13



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 특허문헌

“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

2014년 03월 28일 (28.03.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 03월 28일 (28.03.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

최승희

전화번호 +82-42-481-8740



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2012-093722 A1	2012/07/12	CN 103314034 A EP 2662397 A1 KR 10-2013-0086067 A US 2013-0261256 A1	2013/09/18 2013/11/13 2013/07/30 2013/10/03
US 2003-0055210 A1	2003/03/20	CN 1312222 C CN 1404507 A DE 60137318 D1 EP 1273628 A1 EP 1273628 A4 EP 1273628 B1 JP 04754077 B2 JP 2001-311001 A TW 289583 A US 6780963 B2 WO 01-60919 A1	2007/04/25 2003/03/19 2009/02/26 2003/01/08 2004/12/29 2009/01/07 2011/08/24 2001/11/09 2007/11/11 2004/08/24 2001/08/23
JP 2001-002917 A	2001/01/09	없음	
US 05516855 A	1996/05/14	AU 2003-284296 A1 EP 0315027 A3 EP 0574149 A1 EP 0574149 B1 EP 1555940 A2 EP 1555940 B1 JP 01-198626 A JP 03227026 B2 JP 03974257 B2 JP 04024324 B2 JP 06-053293 A JP 08-288342 A JP 10-339743 A US 05340885 A US 05345170 A US 05434512 A US 05457398 A US 05532609 A US 05561377 A US 05604444 A US 05659255 A US 05663653 A US 05869975 A US 05973505 A US 06035482 A US 06130544 A US 2001-0001538 A1 US 2001-0009377 A1 US 2001-0009378 A1 US 2001-0040461 A1	2004/05/04 1990/10/31 1993/12/15 1998/11/25 2005/07/27 2009/10/07 1989/08/10 2001/11/12 2007/09/12 2007/12/19 1994/02/25 1996/11/01 1998/12/22 1994/08/23 1994/09/06 1995/07/18 1995/10/10 1996/07/02 1996/10/01 1997/02/18 1997/08/19 1997/09/02 1999/02/09 1999/10/26 2000/03/14 2000/10/10 2001/05/24 2001/07/26 2001/07/26 2001/11/15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2002-0043981 A1	2002/04/18
		US 2002-0079911 A1	2002/06/27
		US 2002-0093353 A1	2002/07/18
		US 2003-0034789 A1	2003/02/20
		US 2003-0048110 A1	2003/03/13
		US 2003-0057979 A1	2003/03/27
		US 2003-0205997 A1	2003/11/06
		US 2003-0210033 A1	2003/11/13
		US 2004-0061514 A1	2004/04/01
		US 2004-0087860 A1	2004/05/06
		US 2005-0017741 A1	2005/01/27
		US 2005-0035777 A1	2005/02/17
		US 2005-0040837 A1	2005/02/24
		US 2005-0184744 A1	2005/08/25
		US 2005-0194983 A1	2005/09/08
		US 2006-0103403 A1	2006/05/18
		US 2006-0132157 A1	2006/06/22
		US 2006-0208748 A1	2006/09/21
		US 2007-0109001 A1	2007/05/17
		US 2007-0194803 A1	2007/08/23
		US 2007-0290700 A1	2007/12/20
		US 2008-0106290 A1	2008/05/08
		US 6232788 B1	2001/05/15
		US 6232789 B1	2001/05/15
		US 6313649 B2	2001/11/06
		US 6335628 B2	2002/01/01
		US 6380751 B2	2002/04/30
		US 6384615 B2	2002/05/07
		US 6485427 B1	2002/11/26
		US 6486687 B2	2002/11/26
		US 6492822 B2	2002/12/10
		US 6496024 B2	2002/12/17
		US 6608496 B1	2003/08/19
		US 6636059 B2	2003/10/21
		US 6720782 B2	2004/04/13
		US 6740036 B1	2004/05/25
		US 6801047 B2	2004/10/05
		US 6803779 B2	2004/10/12
		US 6850082 B2	2005/02/01
		US 6980012 B2	2005/12/27
		US 6987398 B2	2006/01/17
		US 7009383 B2	2006/03/07
		US 7057407 B2	2006/06/06
		US 7164279 B2	2007/01/16
		US 7220229 B2	2007/05/22
		US 7221174 B2	2007/05/22
		US 7321233 B2	2008/01/22
		US 7330023 B2	2008/02/12
		US 7348787 B2	2008/03/25
		US 7492147 B2	2009/02/17

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 7504842 B2	2009/03/17
		US 7589518 B2	2009/09/15
		US 7595632 B2	2009/09/29
		US 7608043 B1	2009/10/27
		WO 2004-036150 A2	2004/04/29
		WO 2004-036150 A3	2004/12/02
JP 2004-059829 A	2004/02/26	JP 4053369 B2	2008/02/27
US 04433117 A	1984/02/21	JP 02043782 B	1990/10/01
		JP 1618514 C	1991/09/30
		JP 58-162634 A	1983/09/27
		JP 59-012972 A	1984/01/23