

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020 년 4 월 30 일 (30.04.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/085871 A1

(51) 국제특허분류:

C08G 75/0254 (2016.01)

C08G 75/0204 (2016.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/014209

(22) 국제출원일:

2019 년 10 월 25 일 (25.10.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0129195 2018 년 10 월 26 일 (26.10.2018) KR

10-2019-0129868 2019 년 10 월 18 일 (18.10.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 하명진 (HA, Myeongjin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한중진 (HAN, Joong Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박은주 (PARK, Eun-ju); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이승호 (LEE, Sung Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 함명조 (HAM, Myong Jo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이정빈 (LEE, Jeongbin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김영석 (KIM, Youngseok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

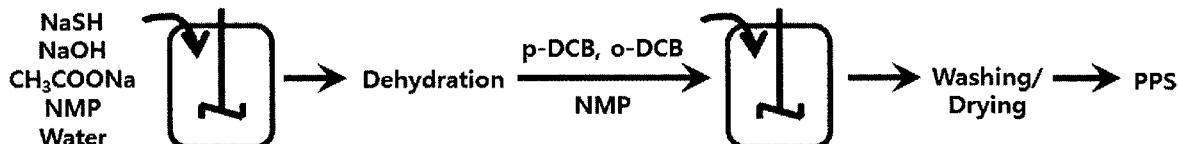
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYARYLENE SULFIDE

(54) 발명의 명칭: 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법

【도 1】



(57) Abstract: The present invention provides a method for producing low-temperature thermoset polyarylene sulfide at a high polymeric yield, the method significantly lowering the degree of crystallinity and also maintaining the melt flow rate low in order to ensure excellent laser fusion and mechanical properties even when used on a molded body on the exit side of a laser beam in a laser fusion method.

(57) 요약서: 본 발명은 레이저 용착법으로 레이저 광선 투과측의 성형체에 사용하는 경우에도 우수한 레이저 용착성과 기계적 물성이 확보되도록, 결정화도를 현저히 낮추면서 용융흐름저항도 낮은 범위로 유지하는 저온 열 경화성 폴리아릴렌 설파이드를 높은 중합 수율로 제조하는 방법을 제공한다.

WO 2020/085871 A1

【발명의 명칭】

폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법

【기술분야】

5 관련 출원들과의 상호 인용

본 출원은 2018년 10월 26일자 한국 특허 출원 제10-2018-0129195호 및 2019년 10월 18일자 한국 특허 출원 제10-2019-0129868호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10

본 발명은 결정화도가 현저히 낮으면서 용융흐름지수도 낮은 범위로 유지하는 저온 열 경화성 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법을 제공한다.

【배경기술】

15 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide; PPS)로 대표되는 폴리아릴렌 설파이드(polyarylene sulfide, PAS)는 우수한 강도, 내열성, 난연성 및 가공성으로 인해 자동차, 전기·전자 제품, 기계류 등에서 금속, 특히 알루미늄이나 아연과 같은 다이캐스팅(die casting) 금속을 대체하는 소재로 폭 넓게 사용되고 있다. 특히, PPS 수지의 경우, 유동성이 좋지
20 때문에 유리섬유 등의 필러나 보강제와 혼련하여 컴파운드로 사용하기에 유리하다.

일반적으로, 이러한 수지를 이용하여 성형품 제조시, 수지 성형품의 형상이 복잡한 경우에는 미리 복수로 분리된 파트를 성형하고, 이들 파트를
25 접합하여 일체화함으로써 복잡한 형상의 제품을 얻는 방법이 이용되고 있다. 이와 같이 복수의 파트를 접합하여 일체화하는 수단으로서, 접착제에 의한 접합, 볼트 등에 의한 기계적인 접합, 레이저 용착, 열판 용착 등의 외부 가열 용착에 의한 접합, 진동 용착, 초음파 용착 등의 마찰열 용착에 의한
30 접합 등이 사용되어 왔다. 이들 수단 중, 접착제에 의한 접합은 큰 접착 강도를 얻기가 어렵고, 또한 기계적인 접합에서는 비용이나 수고가 들어가는

것 이외에 중량 증가를 초래한다는 문제가 있었다. 그러나, 외부 가열 용착에 의한 접합이나 마찰열 용착에 의한 접합은, 접착제나 볼트 등의 여분의 재료를 사용하지 않으며, 또한 환경 오염이나 중량 증가 등의 문제를 발생시키지 않는 이점이 있기 때문에, 최근에는 이용이 증가하고 있다.

5

이러한 외부 가열 용착 중에서도, 특히 레이저 용착법은 간편하게 행할 수 있다는 이점이 있다. 일 예로, 일본특허공개 공보 제1985-214931호에는 겹친 2개의 성형체 중 한 쪽에서 상대측을 향하여 레이저 광선을 조사하는 방식으로 수행하는 레이저 용착법이 기재되어 있다. 이 때,
 10 레이저 광선은 조사측의 성형체를 투과하여, 다른측 성형체에 흡수됨으로써 수지를 용융시켜, 두 성형체 사이를 용착시키도록 되어 있다. 따라서, 레이저 용착법에서는, 레이저 광선을 조사측의 성형체로부터 다른측 성형체까지 투과시키는 것이 용착을 위한 필수 요건이다. 그 때문에, 레이저 광선 투과측의 성형체에 레이저 광선 투과율이 낮은 수지 재료를 이용하면, 2개의
 15 성형체를 접합시킬 수 없거나, 또는 충분한 접합 강도를 얻을 수 없다.

그런데, 종래의 폴리페닐렌 설파이드 수지는 높은 결정성으로, 레이저 광선 투과율이 매우 낮다는 특성이 있다. 이 때문에, 폴리페닐렌 설파이드 수지를 레이저 용착법으로 레이저 광선 투과측의 성형체로서 사용하는
 20 경우에는, 레이저 광선을 투과시킬 수 있도록 얇게 제작해야 하는 필요가 있다. 이에 따라, 폴리페닐렌 설파이드 수지를 레이저 용착법으로 접합시키는 경우에는, 성형체의 설계 자유도가 작아질 수 밖에 없다는 문제가 있었다.

25 따라서, 레이저 용착법으로 레이저 광선 투과측의 성형체에 사용하는 경우에도 우수한 레이저 용착성과 함께 기계적 물성이 우수한 저온 열경화성 폴리아릴렌 설파이드를 효과적으로 제조하는 방법에 대한 연구가 필요하다.

30 【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명은 레이저 용착법으로 레이저 광선 투과층의 성형체에 사용하는 경우에도 우수한 레이저 용착성과 기계적 물성이 확보되도록, 결정화도가 현저히 낮으면서 용융흐름지수도 낮은 범위로 유지하는 저온 열
5 경화성 폴리아릴렌 설파이드를 높은 중합 수율로 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

【기술적 해결방법】

발명의 일 구현예에 따르면, 알칼리 금속의 수황화물 및 알칼리
10 금속의 수산화물을, 물 및 아미드계 화합물의 혼합 용매 중에서 알칼리 금속의 약산염의 존재 하에 탈수 반응(dehydration)을 수행하여, 알칼리 금속의 황화물, 및 물과 아미드계 화합물의 혼합 용매를 포함하는 황 공급원을 제조하는 제1 단계; 및 상기 황 공급원을 포함하는 반응기에 디할로젠화 방향족 화합물 및 아미드계 화합물을 첨가하고, 중합 반응시켜
15 폴리아릴렌 설파이드를 제조하는 제2 단계;를 포함하고, 상기 알칼리 금속의 약산염은 알칼리 금속의 수황화물 1 당량에 대하여 0.25 내지 0.55의 당량비로 사용되고, 상기 디할로젠화 방향족 화합물은 파라 디할로 방향족 화합물 및 오르쏘 디할로 방향족 화합물을 97:3 내지 88:12의 몰비로 포함하는 것인, 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법이 제공된다.

20

일 예로, 상기 알칼리 금속의 약산염은, 알칼리 금속의 수황화물 1 당량에 대하여 0.3 내지 0.5의 당량비로 사용되는 것일 수 있다.

또, 상기 디할로젠화 방향족 화합물은, 파라 디할로 방향족 화합물 및
25 오르쏘 디할로 방향족 화합물을 95:5 내지 90:10의 몰비로 포함하는 것일 수 있다.

또, 상술한 방법으로 제조되는 폴리아릴렌 설파이드는 75% 이상의 수율로 생성되며, 용융흐름지수(MFR, ASTM D1238에 따라 315 °C에서 5 kg
30 하중으로 측정)가 1200 g/10min 이하이고, 결정화도가 26.5% 이하일 수

있다.

【발명의 효과】

상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 결정화도가 현저히 낮으면서
 5 용융흐름지수도 낮은 범위로 유지하는 저온 열 경화성 폴리아릴렌
 설파이드를 높은 중합 수율로 제조할 수 있어, 전기·전자 관련 기기, 정밀
 기계 관련 기기, 사무용 기기, 자동차·차량 관련 부품, 건재, 포장재, 가구,
 일용 잡화 등의 각종 용도의 수지 성형체의 레이저 용착 접합 등에
 효과적으로 사용할 수 있다.

10

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 구현예에 따라 실시예 1의 폴리아릴렌
 설파이드를 제조하는 공정을 간략히 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 실시예 4의 폴리페닐렌
 15 설파이드에 대하여 시차주사열량분석(DSC) 장치(TA instrument, TA Q2000)를
 사용하여 측정한 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 실시예 6의 폴리페닐렌
 설파이드에 대하여 시차주사열량분석(DSC) 장치(TA instrument, TA Q2000)를
 사용하여 측정한 그래프이다.

20 도 4는 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 비교예 1의 폴리페닐렌
 설파이드에 대하여 시차주사열량분석(DSC) 장치(TA instrument, TA Q2000)를
 사용하여 측정한 그래프이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

25 본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는
 데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터
 구별하는 목적으로만 사용된다.

또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을
 30 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의

표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명은 레이저 용착법으로 레이저 광선 투과층의 성형체에 사용하는 경우에도 우수한 레이저 용착성과 기계적 물성이 얻어질 수 있도록, 결정화도가 현저히 낮으면서 용융흐름지수도 낮은 범위로 유지하는 저온 열 경화성 폴리아릴렌 설파이드를 우수한 반응성으로 제조하는 방법이 제공된다.

특히, 본 발명은 N-메틸 피롤리돈(NMP)과 같은 아미드계 화합물 존재 하의 중합 조건에서 황 공급원과 디할로젠화 방향족 화합물을 중합 반응시켜 폴리아릴렌 설파이드(Polyarylene sulfide, PAS)를 제조함에 있어서, 황 공급원을 제조하는 탈수 반응(dehydration)에서 알칼리 금속의 약산염을 최적 함량으로 투입하고, 상기 디할로젠화 방향족 화합물로 파라-디할로벤젠과 오르쏘-디할로벤젠을 소정의 물비로 혼합하여 중합 반응시킴으로써, 고분자 사슬의 직선성을 감소시켜 용점과 결정화도를 낮추면서도 용융흐름지수도 낮은 범위로 유지하며, 높은 반응성을 확보하는 폴리아릴렌 설파이드를 높은 수율로 제조하는 것을 특징으로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 알칼리 금속의 약산염을 소정의 함량 범위로 사용한 탈수 반응을 통해 황 공급원을 제조한 후에, 황 공급원과 반응하는 디할로젠화 방향족 화합물로 오르쏘(ortho) 디할로 방향족 화합물을 소정의 함량 범위로 추가 투입함으로써, 고분자 사슬의 직선성을 감소시켜 용점과 결정화도가 낮으면서도, 용융흐름지수는 낮은 범위로 유지하며, 이와 함께 높은 반응성을 갖는 폴리아릴렌 설파이드를 제조하는 방법이 제공된다.

10 상기 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법은 알칼리 금속의 수황화물 및 알칼리 금속의 수산화물을, 물 및 아미드계 화합물의 혼합 용매 중에서 알칼리 금속의 약산염의 존재 하에 탈수 반응(dehydration)을 수행하여, 알칼리 금속의 황화물, 및 물과 아미드계 화합물의 혼합 용매를 포함하는 황 공급원을 제조하는 제1 단계; 및 상기 황 공급원을 포함하는 반응기에
15 디할로젠화 방향족 화합물 및 아미드계 화합물을 첨가하고, 중합 반응시켜 폴리아릴렌 설파이드를 제조하는 제2 단계;를 포함한다.

 특히, 본 발명은 폴리아릴렌 설파이드를 제조하기 위하여 알칼리 금속의 수황화물 등을 사용한 탈수 반응(dehydration)에서 상기 알칼리
20 금속의 약산염은 알칼리 금속의 수황화물 1 당량에 대하여 0.25 내지 0.55의 당량비로 사용하여 황 공급원을 제조한 후에, 이렇게 제조된 황 공급원을 따라 디할로 방향족 화합물 및 오르쏘 디할로 방향족 화합물을 97:3 내지 88:12의 몰비로 포함하는 디할로젠화 방향족 화합물과 반응시키는 것을 특징으로 한다.

25

 이에, 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법에 있어서, 각 단계별로 설명하고자 한다.

 상기 황 공급원은 알칼리 금속의 수황화물, 알칼리 금속의 수산화물
30 및 산성 화합물을, 물 및 아미드계 화합물의 혼합용매 중에서 탈수

반응(dehydration)을 수행하여 제조된 것이다. 따라서, 상기 황 공급원은 알칼리 금속의 수황화물과 알칼리 금속의 수산화물의 반응에 의해 생성된 알칼리 금속의 황화물과 함께, 탈수 반응 후 잔류하는 물, 아미드계 화합물의 혼합 용매를 포함할 수 있다.

5

이후, 본 발명에서는 연속으로 상기 황 공급원과 디할로젠화 방향족 화합물 및 아미드계 화합물을 이용하여, 중합을 통해 수율이 우수한 폴리아릴렌 설파이드를 제조한다.

10

상기 알칼리 금속의 황화물은 반응시 사용되는 알칼리 금속의 수황화물의 종류에 따라 결정될 수 있으며, 구체적인 예로는 황화리튬, 황화나트륨, 황화칼륨, 황화루비듐 또는 황화세슘 등을 들 수 있으며 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 포함될 수 있다.

15

상기 알칼리 금속의 수황화물과 알칼리 금속의 수산화물의 반응에 의한 황 공급원의 제조시, 사용 가능한 알칼리 금속의 수황화물은 구체적인 예로는 황화수소리튬, 황화수소나트륨, 황화수소칼륨, 황화수소루비듐 또는 황화수소세슘 등을 들 수 있다. 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있으며, 이들의 무수물 또는 수화물도 사용 가능하다.

20

또한, 상기 알칼리 금속의 수산화물의 구체적인 예로는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐, 또는 수산화세슘 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 알칼리 금속의 수산화물은 알칼리 금속의 수황화물 1 당량에 대하여 약 0.90 내지 약 2.0의 당량비, 보다 구체적으로는 약 1.0 내지 약 1.5의 당량비, 보다 더 구체적으로는 약 1.0 내지 약 1.1의 당량비로 사용될 수 있다.

25

한편, 본 발명에 있어서, 당량은 몰 당량(eq/mol)을 의미한다.

30

발명의 일 구현예에 따르면, 상기 알칼리 금속의 수황화물과 알칼리

금속의 수산화물의 반응에 의한 황 공급원의 제조시, 상기 알칼리 금속의 약산염은 알칼리 금속의 수산화물 1 당량에 대하여 약 0.25 내지 약 0.55의 당량비로 사용되고, 바람직하게는 약 0.3 내지 약 0.5의 당량비, 또는 약 0.35 내지 약 0.48의 당량비, 또는 약 0.4 내지 약 0.46의 당량비로 사용될 수 있다. 상기 알칼리 금속의 약산염은 중합 조제로서 오르쏘 디할로 방향족 화합물을 포함하는 디할로겐화 방향족 화합물과의 중합 반응성을 향상시켜 최종 제조된 폴리아릴렌 섀파이드의 결정화도와 용융흐름지수(MFR)를 최적화하여 높은 중합 수율을 달성할 수 있다. 특히, 상기 알칼리 금속의 약산염을 알칼리 금속의 수산화물 1 당량에 대하여 약 0.25 당량 미만으로 사용하거나 약 0.55 당량을 초과하여 사용하는 경우에는, 오르쏘 디할로 방향족 화합물을 포함하는 디할로겐화 방향족 화합물과의 반응성이 좋지 않게 되며 중합 수율이 떨어질 뿐만 아니라, 최종 제조된 폴리아릴렌 섀파이드 결정화도가 높아지며 레이저 용착(laser welding) 용도로 적합하지 않게 된다.

15

상기 알칼리 금속의 약산염은 구체적으로, 리튬이나 나트륨 등의 알칼리 금속 양이온이 아세트산 등의 약산과 반응하여 염을 형성한 화합물을 지칭한다. 일례로, 상기 약산은 산 평형지수인 pK_a 가 약 3.5 이상, 또는 약 4 이상이 될 수 있다. 바람직하게는, 상기 알칼리 금속의 약산염은, 아세트산 리튬, 또는 아세트산 나트륨 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

한편, 상기한 알칼리 금속의 수산화물과 알칼리 금속의 수산화물의
반응은, 물과 아미드계 화합물의 혼합용매 중에서 수행될 수 있는데, 이때
25 상기 아미드계 화합물의 구체적인 예로는 N,N-디메틸포름아미드 또는 N,N-
디메틸아세트아미드 등의 아미드 화합물; N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 N-
시클로헥실-2-피롤리돈 등의 피롤리돈 화합물; N-메틸-ε-카프로락탐 등의
카프로락탐 화합물; 1,3-디알킬-2-이미다졸리디논 등의 이미다졸리디논
화합물; 테트라메틸 요소 등의 요소 화합물; 또는 헥사메틸인산 트리아미드
30 등의 인산 아미드 화합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘

이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이 중에서도 반응 효율 및 폴리아릴렌 설파이드 제조를 위한 중합시 중합 용매로의 공용매 효과를 고려할 때 상기 아미드계 화합물은 보다 구체적으로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)일 수 있다.

- 5 또한, 상기 물은 아미드계 화합물 1 당량에 대하여 약 1 내지 약 8의 당량비로 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로는 약 1.5 내지 약 5, 또는 약 2.5 내지 약 4.5의 당량비로 사용될 수 있다.

- 한편, 상기 제1 단계에서, 알칼리 금속의 수산화물 및 알칼리 금속의 수산화물 등을 포함하는 반응물은 탈수 반응(dehydration)을 통해 알칼리 금속의 황화물을 생성시킬 수 있다. 이 때, 상기 탈수 반응은 약 185 °C 내지 약 205 °C의 온도 범위에서 수행하며, 약 100 rpm 내지 약 500 rpm의 속도로, 좀더 구체적으로는 약 300 rpm 내지 약 500 rpm의 속도로 교반하여 수행될 수 있다. 상기 탈수 반응 온도는 후속 중합 공정에 사용되는 황 공급원에 포함되는 유효 황의 양을 최적화하는 측면에서, 탈수되고 남은 물의 양이 유효 황 1 몰에 대하여 3.5 몰 이하로 낮추기 위해서 약 185 °C 이상으로 수행되어야 한다. 또한, 상기 탈수 반응을 통해 빠져나가는 아미드계 화합물의 함량을 최적화하고 황 공급원에 잔존하는 물의 양이 유효 황 1 몰에 대하여 1.5 몰 이상이 될 수 있도록 하기 위해서는, 상기
- 10 탈수 반응 온도는 약 205 °C 이하에서 수행되어야 한다.

- 이러한 탈수 공정 동안에 반응물 중 물 등의 용매가 증류 등을 통해 제거될 수 있으며, 물과 함께 아미드계 화합물의 일부가 배출되고, 또 황 공급원 내 포함된 일부 황이 탈수 공정 동안의 열에 의해 물과 반응하여 황화수소 기체로서 휘산될 수 있다. 또 이때 상기 황화수소와 동일 물의 알칼리 금속의 수산화물이 생성될 수 있다.
- 25

- 특히, 상기 제1 단계에서의 탈수 반응을 수행하는 동안 발생하는 탈수액, 즉, 탈수 공정을 수행하며 외부로 제거되는 탈수액에서, 물과 아미드계 화합물의 혼합용매를 포함하는 전체 혼합물의 총 부피를 기준으로
- 30

아미드계 화합물은 약 25% 내지 약 35%(v/v)로 포함될 수 있다.

한편, 상기와 같은 알칼리 금속의 수황화물, 알칼리 금속의 수산화물 및 알칼리 금속염의 반응 결과로, 알칼리 금속의 황화물이 물과 아미드계 화합물의 혼합 용매 중에 고체상으로 석출되며, 반응계 중에는 미반응의 알칼리 금속의 수황화물이 일부 잔류할 수 있다. 이에 따라 본 발명에 따른 폴리아릴렌 셀파이드 제조시 황 공급원으로, 상기한 알칼리 금속의 수황화물과 알칼리 금속의 수산화물을 반응시켜 제조한 황 공급원이 사용될 경우, 황 공급원의 몰비는 반응 결과로 석출된 알칼리 금속의 황화물과, 미반응의 알칼리 금속 수황화물의 총 몰비를 의미한다.

또한, 상기 탈수 공정 동안에 황 공급원내, 즉, 황 함유 반응물로 투입한 알칼리 금속의 수황화물 등과 계내에 잔존하는 황 공급원내에 포함된 황이 물과 반응하여 황화수소와 알칼리 금속 수산화물이 생성되고, 생성된 황화수소는 휘산되기 때문에, 탈수 공정 동안에 계 외로 휘산하는 황화수소에 의해 탈수 공정 후 계내에 잔존하는 황 공급원 중의 황의 양은 감소될 수 있다. 일례로, 알칼리 금속 수황화물을 주성분으로 하는 황 공급원을 사용할 경우, 탈수 공정 후에 계내에 잔존하는 황의 양은, 반응물로 투입한 황 공급원, 즉, 황 함유 반응물인 알칼리 금속의 수황화물에 포함된 황의 몰 양에서 계 외로 휘산한 황화수소의 몰 양을 뺀 값과 동일하다. 이에 따라 계 외로 휘산한 황화수소의 양으로부터 탈수 공정 후 계내에 잔존하는 황 공급원 중에 포함된 유효 황의 양을 정량하는 것이 필요하다. 구체적으로, 상기 탈수 공정이 끝나고 계내에 잔존하는 물은 유효 황 1몰에 대하여 약 1.5 내지 약 3.5의 몰비, 보다 구체적으로는 약 1.6 내지 약 3.0의 몰비, 보다 더 구체적으로는 약 1.8 내지 약 2.8의 몰비가 될 때까지 수행될 수 있다. 상기 탈수 공정에 의해 황 공급원내 수분량이 지나치게 감소하는 경우에는 중합 공정에 앞서 물을 첨가하여 수분량을 조절할 수 있다.

이에 따라, 상기한 바와 같은 알칼리 금속의 수황화물과 알칼리

금속의 수산화물의 반응 및 탈수에 의해 제조된 황 공급원은, 알칼리 금속의 황화물과 함께, 물 및 아미드계 화합물의 혼합용매를 포함할 수 있으며, 상기 물은 황 공급원내 포함된 황 1 몰에 대해 구체적으로 약 1.5 내지 약 3.5의 몰비로 포함될 수 있다. 또한, 상기 황 공급원은 황과 물의 반응에 의해 생성된 알칼리 금속의 수산화물을 더 포함할 수 있다.

한편, 본 발명의 일 구현예에 따라, 제2 단계는 상기 황 공급원을 디할로젠화 방향족 화합물과 중합반응시켜 폴리아릴렌 설파이드를 제조하는 단계이다.

10

특히, 상기 디할로젠화 방향족 화합물은, 파라(para) 디할로 방향족 화합물과 오르쏘(ortho) 디할로 방향족 화합물만을 포함하는 것으로, 상기 디할로젠화 방향족 화합물 전량을 기준으로 약 97:3 내지 약 88:12의 몰비(파라 디할로 방향족 화합물: 오르쏘 디할로 방향족 화합물의 몰비)로 포함한다. 또한, 상기 디할로젠화 방향족 화합물은 파라(para) 디할로 방향족 화합물과 오르쏘(ortho) 디할로 방향족 화합물을 약 96:4 내지 약 89:11의 몰비, 또는 약 95:5 내지 약 90:10의 몰비로 포함하는 것일 수 있다.

상기 오르쏘 디할로 방향족 화합물의 함량이, 전체 디할로 방향족 화합물의 전량에 대해서 약 3 몰% 미만인 경우에는 제조된 폴리아릴렌 설파이드 중 고분자 사슬의 직쇄성이 높아지며 결정화도가 증가하고 레이저(laser) 투과율이 떨어지므로, 레이저 용착법(laser welding) 용도로 부적합할 수 있다. 반면에, 상기 오르쏘 디할로 방향족 화합물의 함량이 약 12 몰%를 초과하는 경우에는, 중합 반응시 진행되면서 오르쏘 디할로 방향족 화합물의 구조에 기인하는 입체 붐빔 현상(steric hinderance)이 발생하여 중합 반응성이 떨어지고, 그 결과 수율과 용융흐름지수(MFR)가 악화될 수 있다. 또한, 이로 인해 제조된 성형체 가공시, 기계적 물성이나 내열성이 손상되어 실용성에 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 최종 제조된 폴리아릴렌 설파이드가 우수한 내구성과 내화학적 특성과 함께 우수한 레이저 용착성을 확보하기 위하여, 폴리아릴렌 설파이드의

용융흐름지수(MFR) 및 용점과 결정화도를 동시에 낮추는 측면에서, 오르쏘 디할로 방향족 화합물의 함량은 상술한 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

한편, 본 발명에서 상기 디할로젠화 방향족 화합물은, 방향족 고리에서의 두 개의 수소가 할로젠 원자로 치환된 화합물을 지칭한다.

이 중에서, 오르쏘(ortho) 디할로 방향족 화합물은 디할로 방향족 화합물의 구조 이성질체 중 하나인 위치 이성질체(position isomer)의 일종으로, 방향족 화합물에 치환된 2개의 할로젠기가 서로 이웃하여 1번, 2번 위치에 배치된 구조를 갖는 화합물을 지칭한다.

상기 오르쏘(ortho) 디할로 방향족 화합물의 바람직한 일례로는, o-디할로벤젠, o-디할로톨루엔, 또는 o-디할로벤조산 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 오르쏘 디할로젠화 방향족 화합물에 있어서, 할로젠 원자는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드일 수 있다. 이중에서도 폴리아릴렌 설파이드의 용점 및 결정화도를 효과적으로 낮추는 측면에서, 오르쏘 디클로로벤젠(o-DCB)이 사용될 수 있다.

또한, 상기 디할로젠화 방향족 화합물 중 오르쏘(ortho) 디할로 방향족 화합물 이외의 나머지 화합물인 파라(para) 디할로 방향족 화합물은, 방향족 화합물에 치환된 2개의 할로젠기가 서로 마주 보며 1번, 4번 위치에 배치된 구조를 갖는 화합물을 지칭한다.

상기 파라(para) 디할로 방향족 화합물의 바람직한 일례로는, p-디할로벤젠, p-디할로톨루엔, 또는 p-디할로벤조산 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 여기서, 할로젠 원자는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드일 수 있다. 이중에서도 폴리아릴렌 설파이드 제조시 반응성 및 부반응 생성 감소 효과 등을 고려할 때, 파라 디클로로벤젠(p-DCB)이 사용될 수 있다.

한편, 상기 디할로젠화 방향족 화합물은 황 공급원 1 당량을 기준으로 약 0.8 내지 약 1.2의 당량으로 투입될 수 있다. 상기한 함량 범위
 5 내로 투입될 경우, 제조되는 폴리아릴렌 설파이드의 용융점도 저하 및
 폴리아릴렌 설파이드 내에 존재하는 클로린 함량의 증가에 대한 우려 없이,
 우수한 물성적 특징을 갖는 폴리아릴렌 설파이드를 제조할 수 있다. 황
 공급원과 디할로젠화 방향족 화합물의 첨가량 제어에 따른 개선 효과의
 우수함을 고려할 때, 보다 구체적으로는 디할로젠화 방향족 화합물은 약 0.9
 내지 약 1.1의 당량으로 투입될 수 있다.

10

또한, 상기 제2 단계를 진행하기 전에, 디할로젠화 방향족 화합물의
 기화를 막기 위해 상기 황 공급원을 포함하는 반응기의 온도를 약 150 °C
 내지 200 °C의 온도, 또는 약 160 °C 내지 190 °C의 온도, 또는 약 170 °C
 내지 185 °C의 온도로 하강시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

15

또한, 상기한 황 공급원과 디할로젠화 방향족 화합물의 중합반응은
 비프로톤성 극성 유기용매로서, 고온에서 알칼리에 대해 안정적인 아미드계
 화합물의 용매 중에서 수행될 수 있다.

20 상기 아미드계 화합물의 구체적인 예는 앞서 설명한 바와 같으며,
 예시된 화합물들 중에서도 반응 효율 등을 고려할 때, 보다 구체적으로 상기
 아미드계 화합물은 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 N-시클로헥실-2-피롤리돈
 등의 피롤리돈 화합물일 수 있다.

25 상기 제1 단계에서의 황 공급원 중에 포함된 아미드계 화합물이
 공용매로서 작용할 수 있으므로, 제2 단계에서 첨가되는 아미드계 화합물은
 중합반응계 내에 존재하는 아미드계 화합물에 대한 물(H₂O)의
 몰비(물/아미드계 화합물의 몰비)가 약 0.85 이상이 되도록 하는 양으로
 첨가될 수 있다.

30

특히, 상기 제2 단계에서 추가로 투입되는 아미드계 화합물은, 상기 알칼리 금속의 수황화물 1 당량을 기준으로 약 1.0 내지 2.0 당량 혹은 약 1.1 내지 1.85 당량으로 첨가할 수 있다. 여기서, 상기 제2 단계에서 중합 반응 수행시 아미드계 화합물은, 황 1몰에 대하여 2.5 내지 4.0의 몰비가
 5 되도록 추가 투입하는 것이다. 이는 제2 단계의 중합 반응 진행시 계 내에 존재하는 최종 아미드계 화합물의 함량에 해당하는 것으로, 제1 단계의 탈수 반응을 통해 얻어진 황 공급원에서 남아있는 아미드계 화합물과 제2 단계에서 추가로 투입되는 아미드계 화합물의 총량이라고 할 수 있다. 한편, 상기 제2 단계의 중합 반응시 계 내에 존재하는 아미드계 화합물의 최종
 10 함량은, 예컨대, 제1 단계 및 제2 단계 진행시 각각 투입되는 아미드계 화합물의 총량으로부터 제1 단계의 탈수액으로 빠져나가는 아미드계 화합물의 양을 차감하여 산측함으로써 확인할 수 있다.

또한, 상기 중합반응시 분자량 조절제, 가교제 등 중합반응이나
 15 분자량을 조절하기 위한 기타 첨가제가 최종 제조되는 폴리아릴렌 설파이드의 물성 및 제조 수율을 저하시키지 않는 범위 내의 함량으로 더 첨가될 수도 있다.

한편, 본 발명의 상기 황 공급원을 디할로젠화 방향족 화합물과 중합
 20 반응시켜 폴리아릴렌 설파이드를 제조하는 제2 단계의 중합 공정은 약 200 °C 내지 300 °C에서 수행될 수 있다. 또는, 상기한 온도 범위 내에서 온도를 변화시키며 다단계로 수행될 수도 있다.

일 예로, 할로젠화 방향족 화합물과 황화합물을 반응시켜 폴리아릴렌
 25 설파이드의 프리 폴리머(pre-polymer)를 생성시키는 전단 중합 공정과, 상기 프리 폴리머를 이용하여 분자량 및 용융 점도를 증가시키는 후단 중합 공정을 포함하여, 다단계로 수행될 수 있다. 구체적으로, 약 200 °C 이상에서 약 245 °C 이하까지의 1차 중합반응 후, 연속하여 1차 중합반응시의 온도보다 높은 온도에서, 구체적으로는 약 250 °C 이상에서 약 260 °C
 30 이하까지 2차 중합반응이 수행될 수 있다.

상기 1차 중합반응은 프리폴리머가 효과적으로 생성될 수 있도록 오르쏘 디할로방향족 화합물을 포함한 디할로 방향족 화합물의 전환율과 수율 향상 측면에서 약 200 °C 이상에서 약 245 °C 이하의 온도 범위에서
5 수행될 수 있다. 이 때, 상기 1차 중합반응은 바람직하게는 약 210 °C 이상에서 약 240 °C 이하, 또는 약 220 °C 이상에서 약 235 °C 이하의 온도 범위에서 수행할 수 있다.

또, 상기 2차 중합반응은 용융 점도를 충분한 정도로 유지하여 사출
10 성형을 효과적으로 수행할 수 있도록 하는 측면에서 약 250 °C 이상으로 수행되어야 하고, 과도한 온도 상승으로 고온 분해 반응에 의한 수율 저하 및 용융 점도 감소를 방지하는 측면에서 약 260 °C 이하에서 수행될 수 있다. 이 때, 상기 2차 중합반응은 바람직하게는 약 253 °C 이상에서 약 260 °C 이하, 또는 약 255 °C 이상에서 약 260 °C 이하의 온도 범위에서 수행할
15 수 있다.

상기 중합 공정에서, 1차 중합 반응 후에 2차 중합 반응 온도까지 약 0.35 °C/min 내지 약 2 °C/min, 또는 약 0.4 °C/min 내지 약 1.5 °C/min, 또는 약 0.5 °C/min 내지 약 1.2 °C/min가 될 수 있다.

20

한편, 상기 1차 중합 반응에서 방향족 화합물 투입 이후부터 2차 중합 반응 온도로 승온하기 이전까지의 반응 시간은 약 1.5 시간 내지 약 4 시간, 또는 약 2 시간 내지 약 3 시간이 될 수 있다.

25

또한, 상기 2차 중합 반응에서 승온을 완료한 이후부터 물을 투입하여 냉각하기 이전까지의 반응 시간은 약 0.3 시간 내지 약 3 시간, 또는 약 0.5 내지 약 2 시간이 될 수 있다.

상기한 중합반응의 결과로 생성된 반응생성물은, 수상과 유기상으로
30 분리되어 있으며, 이때 유기상 중에 중합반응물인 폴리아릴렌 설파이드가

용해되어 포함된다. 이에 따라 제조된 폴리아릴렌 설파이드의 석출 및 분리를 위한 공정이 선택적으로 더 수행될 수 있다.

구체적으로, 상기 폴리아릴렌 설파이드의 석출은 황 1 당량에 대하여 물을 약 3 내지 약 5의 당량비로 반응 혼합물에 첨가하고 냉각함으로써 수행될 수 있다. 상기한 함량 범위로 물이 첨가될 때, 우수한 효율로 폴리아릴렌 설파이드를 석출할 수 있다.

이후 석출된 폴리아릴렌 설파이드에 대해서는 통상의 방법에 따라, 세척 및 여과 건조 공정이 선택적으로 더 수행될 수 있다.

상기 폴리아릴렌 설파이드의 구체적인 제조 방법은 후술하는 실시예를 참고할 수 있다. 그러나, 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법이 본 명세서에 기술한 내용에 한정되는 것은 아니며, 상기 제조 방법은 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 채용하는 단계를 추가로 채용할 수 있고, 상기 제조 방법의 단계(들)는 통상적으로 변경 가능한 단계(들)에 의하여 변경될 수 있다.

한편, 상기한 바와 같은 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법에 의해 기존 대비, 우수한 기계적 물성을 구현할 수 있도록 낮은 용융흐름지수(MFR)과 함께 우수한 레이저 용착성을 나타낼 수 있도록 용점과 결정화도를 현저히 낮추면서도, 중합 반응 수율이 우수한 폴리아릴렌 설파이드를 용이하게 제조할 수 있다.

구체적으로, 상기 제조 방법에 의해 제조되는 폴리아릴렌 설파이드는 약 75% 이상의 수율로 생성되며, 용융흐름지수(MFR, ASTM D1238에 따라 315 °C에서 5 kg 하중으로 측정)이 약 1200 g/10min 이하 또는 약 500 g/10min 내지 약 1200 g/10min이고, 결정화도가 약 26.5% 또는 약 3.0% 내지 약 26.5%일 수 있다.

바람직하게는, 상기 폴리아릴렌 설파이드의 중합 반응 수율은 약 79% 이상, 혹은 약 80% 이상, 혹은 약 84% 이상이 될 수 있다.

바람직하게는, 상기 폴리아릴렌 설파이드의 용융흐름지수(MFR)은 약 5 1100 g/10min 이하 또는 약 550 g/10min 내지 약 1100 g/10min, 혹은 약 1000 g/10min 이하 또는 약 580 g/10min 내지 약 1000 g/10min, 혹은 약 980 g/10min 이하 또는 약 600 g/10min 내지 약 980 g/10min일 수 있다. 여기서, 상기 용융흐름지수는 미국재료시험학회 ASTM D 1238에 따라 315 °C에서 5 kg 하중으로 측정한 값이다. 특히, 상기 폴리아릴렌 설파이드를 10 성형체로 제조하여 사용하는 데 가공성 향상 측면에서 용융흐름지수(MFR)은 상술한 범위로 유지될 수 있다. 예컨대, 상기 폴리아릴렌 설파이드의 용융흐름지수(MFR)가 약 1200 g/10min을 초과하는 경우에는, 고분자의 물성을 가질만큼 충분히 분자량이 크지 못하다는 것을 의미하는 것으로, 이러한 폴리아릴렌 설파이드는 우수한 내구성 및 내화학적 특성을 갖지 15 못할 수 있다.

바람직하게는, 상기 폴리아릴렌 설파이드의 결정화도(Crystallinity)는 약 26.1% 이하 또는 약 3.5% 내지 약 26.1%, 혹은 약 25.5% 이하 또는 약 4% 내지 약 25.5%, 혹은 약 22% 이하 또는 약 5% 내지 22%일 수 있다. 20 상기 결정화도는 시차주사열량분석(DSC: Differential Scanning Calorimeter) 장치(TA instrument, TA Q2000)를 사용하여 측정할 수 있으며, 결정화도의 측정 방법은 후술할 시험예에서 보다 구체화될 수 있다. 또한, 상기 폴리아릴렌 설파이드를 레이저 용착법으로 레이저 광선 투과측의 성형체에 사용하는 경우에 우수한 레이저 용착성을 확보하는 측면에서, 25 결정화도(Crystallinity)는 상술한 범위로 유지될 수 있다.

한편, 상기 폴리아릴렌 설파이드는 용점(Tm)이 약 280 °C 이하 또는 약 230 °C 내지 약 280 °C, 혹은 약 275 °C 이하 또는 약 235 °C 내지 약 275 °C, 혹은 약 264 °C 이하 또는 약 240 °C 내지 약 264 °C일 수 있다.

구체적으로, 상기 폴리아릴렌 설파이드의 용점(T_m)은 시차주사열량분석(DSC: differential scanning calorimeter) 장치(TA instrument, TA Q2000)를 사용하여 측정할 수 있다.

- 5 일예로, 폴리아릴렌 설파이드를 섭씨 325 °C 까지 가열한 후 5 분 동안 그 온도를 유지하고, 다시 섭씨 50 °C 까지 내린 후 다시 온도를 325 °C 까지 증가시켜 DSC(differential scanning calorimeter, TA 사 제조) 곡선의 꼭대기를 용점으로 한다. 이 때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10 °C/min 이고, 용점은 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정한 결과를
10 사용한다.

- 그리고, 상기 폴리아릴렌 설파이드는 약 180 °C 내지 약 250 °C의 결정화 온도(T_c)를 가질 수 있다. 여기서, 상기 폴리아릴렌 설파이드의 결정화 온도(T_c)는 시차주사열량분석(DSC: Differential Scanning Calorimeter)
15 장치(TA instrument, TA Q2000)를 사용하여 측정할 수 있으며, 이에 대한 측정 방법은 이 기술 분야에 잘 알려진 바 구체적인 설명은 생략한다.

- 그리고, 상기 폴리아릴렌 설파이드는 약 20 Pa · S 내지 약 150 Pa · S 의 용융점도를 가질 수 있다. 여기서, 상기 폴리아릴렌 설파이드의
20 용융점도는 ARES-G2(Advanced Rheometric Expansion System)을 사용하여 측정할 수 있다. 일예로, 폴리아릴렌 설파이드 수지(건조 시료 중량 약 5~10 g)를 평형 플레이트에 놓고 주파수 스위핑(frequency sweeping) 방식을 이용하여 각 주파수(Angular frequency)를 0.1 에서 100 rad/s까지 변화시켜 가면서 300 °C에서 측정한다.

- 25 한편, 상기 폴리아릴렌 설파이드는 약 10000 g/mol 초과 내지 약 30000 g/mol 이하의 중량평균분자량(M_w)를 갖는 것일 수 있다. 여기서, 상기 폴리아릴렌 설파이드의 중량평균분자량(M_w)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정할 수 있으며, 예컨대, 겔투과
30 크로마토그래피(GPC) 장치로 Waters PL-GPC220 기기를 이용하고, Polymer

Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 사용하여 측정할 수 있으며, 이에 대한 측정 방법은 이 기술 분야에 잘 알려진 바 구체적인 설명은 생략한다.

- 5 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

- 10 PPS 폴리머를 만들기 위해 70% 황화수소 나트륨 (NaSH)과 수산화 나트륨 (NaOH)를 1:1.05의 당량 비율로 혼합하여 황화 나트륨을 제조한다. 이 때, 0.35 당량의 아세트산 나트륨(CH_3COONa) 분말 및 1.65 당량의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 4.72 당량의 탈이온수(DI water)를 반응기에 첨가하였다. 여기서, 당량은 몰 당량(eq/mol)을 의미한다. 이렇게 NaSH, 15 NaOAc, NaOH, NMP, DI water를 반응기에 넣고, 반응기를 체결하였다. 이 때, 고체 시약을 먼저 넣고 NMP, DI water 순으로 투입하였으며, 반응기 안을 질소 분위기로 만들어 준 후, 질소 라인은 제거하였다.

- 그리고나서, 상기 반응기는 Pitched paddle 타입의 임펠러를 이용하여 20 450 rpm으로 교반하며, 약 195 °C까지 1시간 40분 동안 가열하여 탈수시켰다. 여기서, 반응 개시후 천천히 탈수 밸브를 열고 반응기 내부를 승온시키면 반응기 내부에서 증기가 발생하기 시작하는데, 아래쪽에 냉각기(cooler)를 설치하여 증기를 액화시킨 후 모았다. 이때, 탈수액이 410 mL에 도달하면 탈수 밸브를 잠그고, 히터를 꺼서 온도를 낮췄다. 그 후, 25 반응기의 온도를 약 180 °C까지 하강시키고, 파라-디클로로벤젠(p-DCB)와 오르쏘-디클로로벤젠(o-DCB)를 황화수소 나트륨의 1.35 당량 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 녹인 혼합액을 정량 펌프를 사용하여 반응기 내로 투입하였다. 상기 혼합액에서 p-DCB:o-DCB의 몰비는 95:5가 되도록 혼합하였으며, p-DCB 및 o-DCB의 총량은 황화수소 나트륨의 1.04 배 30 당량이 되도록 하여 반응기에 첨가하였다. 이 후 반응 혼합물은, 전단

반응으로는 약 230 °C까지 가열하여 약 3 시간 동안 반응시키고, 다시 후단 반응으로 약 260 °C로 약 40 분간 승온한 후, 약 1 시간 동안 이 온도를 유지하며 반응을 수행하였다.

- 5 반응 종료 후 반응기에 황 1 당량에 대하여 3.03 당량의 탈이온수(DI water)를 첨가하고 약 5 분 동안 교반하였다. 그리고 나서 반응기를 밤새(overnight) 식힌 후 밸브를 열어 남아 있는 미반응 p-DCB와 o-DCB, 용매를 제거한 후 압력이 상압과 같아지게 되면 반응기를 열어 PPS 슬러리를 회수하였다. 얻어진 PPS 슬러리는 상온에서 NMP와 DI water의
- 10 혼합용액에서 세척한 후 거르고, 물로 다시 세척하였다. 그 후, 섭씨 100 °C의 NMP로 2회, 100 °C 0.4 wt% 아세트산(acetic acid) 수용액으로 1회, 섭씨 100 °C의 DI water로 4 회로 pH가 7이 될 때까지 세척한 후 컨벡션 오븐과 진공 오븐을 사용하여 건조하였다.

15 실시예 2 내지 4

하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 반응기에 투입하는 아세트산 나트륨(CH_3COONa) 함량을 각각 달리한 적용하여 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 PPS 폴리머를 제조하였다.

20 실시예 5

하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 반응기에 투입하는 파라-디클로로벤젠(p-DCB)와 오르쏘-디클로로벤젠(o-DCB) 함량을 p-DCB:o-DCB의 몰비가 90:10이 되도록 혼합하여 투입한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 PPS 폴리머를 제조하였다.

25

실시예 6

하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 반응기에 투입하는 아세트산 나트륨(CH_3COONa) 함량을 달리한 적용하여 투입한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 PPS 폴리머를 제조하였다.

30

비교예 1

하기 표 1에 나타난 바와 같이, 반응기에 투입하는 오르쏘-디클로로벤젠(o-DCB)를 혼합하지 않고 파라-디클로로벤젠(p-DCB)만을 황화수소 나트륨의 1.04 배 당량이 되도록 투입한 것을 제외하고는, 실시예 5 1과 동일한 방법으로 PPS 폴리머를 제조하였다.

비교예 2

하기 표 1에 나타난 바와 같이, 반응기에 투입하는 오르쏘-디클로로벤젠(o-DCB) 대신에 메타-디클로로벤젠(m-DCB)를 혼합하여 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 PPS 폴리머를 제조하였다. 10

비교예 3

하기 표 1에 나타난 바와 같이, 반응기에 투입하는 파라-디클로로벤젠(p-DCB)와 메타-디클로로벤젠(m-DCB) 함량을 p-DCB:m-DCB의 15 몰비가 90:10이 되도록 혼합하여 투입한 것을 제외하고는, 비교예 2와 동일한 방법으로 PPS 폴리머를 제조하였다.

비교예 4 내지 5

하기 표 1에 나타난 바와 같이, 반응기에 투입하는 아세트산 20 나트륨(NaOAc , CH_3COONa) 함량을 각각 NaSH 1 당량에 대하여 0.2 당량비 및 0.6 당량비로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 PPS 폴리머를 제조하였다.

비교예 6

25 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 반응기에 투입하는 아세트산 나트륨(NaOAc , CH_3COONa) 대신에 염화리튬(LiCl)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 PPS 폴리머를 제조하였다.

비교예 7

30 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 반응기에 투입하는 아세트산

나트륨(NaOAc , CH_3COONa) 대신에 염화나트륨(NaCl)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 PPS 폴리머를 제조하였다.

- 실시예 및 비교예에 따른 폴리페닐렌 설파이드 제조시 구체적인
- 5 디클로로벤젠(DCB) 단량체 혼합 조성과 반응 조성 조건은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

[표 1]

	DCB 중 이성질체 함량 (몰%)			반응 조성 (당량)					
	p-DCB	o-DCB	m-DCB	NaSH	NaOH	NaOAc	LiCl	NaCl	DCB
실시예 1	95	5	0	1.0	1.05	0.35	0	0	1.04
실시예 2	95	5	0	1.0	1.05	0.4	0	0	1.04
실시예 3	95	5	0	1.0	1.05	0.42	0	0	1.04
실시예 4	95	5	0	1.0	1.05	0.44	0	0	1.04
실시예 5	90	10	0	1.0	1.05	0.42	0	0	1.04
실시예 6	90	10	0	1.0	1.05	0.44	0	0	1.04
비교예 1	100	0	0	1.0	1.05	0.35	0	0	1.04
비교예 2	95	0	5	1.0	1.05	0.35	0	0	1.04
비교예 3	90	0	10	1.0	1.05	0.35	0	0	1.04
비교예	95	5	0	1.0	1.05	0.2	0	0	1.04

4									
비교예 5	95	5	0	1.0	1.05	0.6	0	0	1.04
비교예 6	95	5	0	1.0	1.05	0	0.44	0	1.04
비교예 7	95	5	0	1.0	1.05	0	0	0.44	1.04

시험예 1

실시에 및 비교예에서 제조한 폴리페닐렌 설파이드에 대해 하기와 같은 방법으로 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

5

1) 수율 (Yield, %)

건조된 폴리페닐렌 설파이드(PPS)의 무게를 전자 저울로 측정 한 후, 반복 단위(repeat unit) 값 (108.16 g/mol) 기준으로 몰 수를 계산하였다. 이는 더 적게 투입된 황화 나트륨 몰 수 또는 파라-디클로로벤젠의 몰 수를
10 기준으로 하여 실제로 회수한 폴리머의 수율(mol/mol %)을 산출했다.

특히, 좀더 정확한 수율 측정을 위하여, 중합 후 얻은 폴리페닐렌 설파이드(PPS) 슬러리의 세척을 위해서 상온의 물에 희석한 후 단순히 체에 거르는 과정을 실시하여 슬러리 내에 유기용매에 잘 녹거나 고온의 물에서
15 용해가 되는 물질들을 완전히 제거하지 않은 채 수율을 측정하는 종래 방식을 적용하지 않고, 고온의 세척수와 고온의 유기용매에 최소한 3 차례 이상 강하게 세척한 후 하루 동안 고온의 진공오븐에서 건조한 후 수율을 측정하였다.

20

2) 용융흐름지수 (MFR)

미국재료시험학회규격 D 1238-10 의 방법에 따라, 실시에 및 비교예를 통해 제조한 폴리페닐렌 설파이드의 용융질량흐름율(MFR, melt flow rate)를 측정하였다.

이 때, Gottfert MI-4 장치를 사용하여, 온도 섭씨 315 °C에서 약 4
 분간 가열한 후 5 kg의 하중 조건 하에서 각 폴리페닐렌 설파이드를 놓고
 용융된 물질을 압출물의 시간별 구획부분(timed segments)에 대해 중량(g)을
 5 측정하고, 10분 단위당 용융 압출물의 중량(g)으로 압출 속도(g/10min)를
 산출하였다.

3) 용융온도 (Tm, °C)

시차주사열량분석(DSC: differential scanning calorimeter) 장치(TA
 10 instrument, TA Q2000)를 사용하여 용융온도, 즉, 융점(Tm, °C)를 측정하였다.

구체적으로 각 폴리페닐렌 설파이드를 섭씨 325 °C 까지 가열한 후
 5 분 동안 그 온도를 유지하였고, 다시 섭씨 50 °C 까지 내린 후 다시 온도를
 325 °C 까지 증가시켜 DSC(differential scanning calorimeter, TA 사 제조)
 15 곡선의 꼭대기를 융점으로 하였다. 이 때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10
 °C/min 이고, 융점은 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정한 결과를
 사용하였다.

4) 결정화도 (crystallinity, %)

20 Materials Chemistry and Physics 2012, 131(3), 605-614에 기재된
 방법에 따라 시차주사열량분석(DSC: differential scanning calorimeter)
 장치(TA instrument, TA Q2000)를 사용하여 결정화도(%)를 측정하였다.

구체적으로, 시차주사열량분석(DSC: differential scanning calorimeter)
 25 장치(TA instrument, TA Q2000)를 사용하여 폴리페닐렌 설파이드의 델타 Hc
 (ΔHc, J/g)를 측정하고 하기 식 1 에 따라 결정화도(%)를 측정하였다.

[식 1]

$$\text{결정화도(\%)} = [(\Delta H_f - \Delta H_c) / \Delta H_f] \times 100$$

상기 식 1에서, 델타 Hf (ΔHf)는 폴리페닐렌 설파이드의
 30 용융엔탈피(Tm)이고, 델타 Hc (ΔHc)는 폴리페닐렌 설파이드의

재결정화엔탈피(150 °C 근처에서 나오는 peak)이고, 델타 H_f° (ΔH_f°)는 결정화도가 100%이라고 가정했을 때의 폴리페닐렌 설파이드의 용융엔탈피이다. 참고로, 결정화도가 100%라고 가정했을때의 폴리페닐렌 설파이드의 용융엔탈피는, 80 J/g으로 알려져 있다(Polymer Data Handbook 5 참조).

[표 2]

	수율 (%)	MFR (g/10min)	Tm (°C)	결정화도 (%)
실시예 1	79.6	799	272	25.07
실시예 2	80.6	802	273.3	25.42
실시예 3	82.7	753	266.52	21.95
실시예 4	84.1	732	263.43	20.24
실시예 5	83.9	974	240.94	6.73
실시예 6	84.4	865	240.43	5.08
비교예 1	80.2	682	284.71	54.58
비교예 2	78.7	1194	269.1	45.13
비교예 3	73.1	1504	254.91	26.4
비교예 4	72.3	1574	274.2	28.85
비교예 5	70.2	1642	275.71	27.16
비교예 6	48.9	-	-	-
비교예 7	50.4	-	-	-

또한, 도 2 내지 4에는 각각, 실시예 4, 실시예 6, 및 비교예 1에 따라 제조된 폴리페닐렌 설파이드에 대한 시차주사열량분석(DSC: Differential Scanning Calorimeter) 장치(TA instrument, TA Q2000)를 사용하여 측정한 그래프를 나타내었다. 도 2, 도 3, 및 도 4의 DSC 그래프에 따르면, 실시예 4 및 6의 폴리페닐렌 설파이드는 용점(Tm)과 결정화온도(Tc)가 비교예 1에 비해 낮은 범위에서 나타나며, 이에 따라 실시예 4 및 6의 폴리페닐렌 설파이드 결정화도가 비교예 1에 비해 크게 낮아진 것을 알 수 있다.

상기 표 2 에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 폴리아릴렌
 설파이드(Polyarylene sulfide, PAS)를 제조시 특정의 알칼리 금속 약산염 및
 상기 디할로젠화 방향족 화합물 중 오르쏘 디할로 방향족 화합물을 모두
 5 최적화하여 투입함으로써, 실시예 1 내지 6 은 성형체에 사용하는 경우에도
 우수한 레이저 용착성을 갖도록 결정화도가 25.42% 이하이면서도,
 용융흐름지수 974 g/10min 이하로 높은 기계적 물성이 함께 얻어지는 저온
 열 경화성 폴리페닐렌 설파이드를 79.6% 이상의 높은 수율로 제조할 수
 있다.

10

반면에, 비교예 1 내지 7 은 이처럼 결정화도와 용융흐름지수가 모두
 낮은 범위로 유지하는 저온 열 경화성 폴리아릴렌 설파이드를 제조하기
 어려움을 알 수 있다. 특히, 오르쏘-디클로로벤젠(o-DCB)를 사용하지 않은
 비교예 1 과 메타-디클로로벤젠(m-DCB)를 사용한 비교예 2 의 경우,
 15 결정화도가 54.58% 및 45.13%로 증가하며, 레이저 용착성이 좋지 않아
 레이저 광선 투과측의 성형체에 사용하기에는 어려움을 알 수 있다. 또한,
 메타-디클로로벤젠(m-DCB)를 함량을 증가시킨 비교예 3 과 아세트산
 나트륨(NaOAc) 함량을 달리한 비교예 4 및 5 의 경우에는, 반응 수율이
 70.2% 내지 73.1%에 불과할 뿐만 아니라, 용융 흐름지수가 1504 g/10min
 20 및 1574 g/10min, 1642 g/10min 으로 증가하며 기계적 물성이 좋지 않으며
 성형품 가공시 내구성 및 내화학성이 저하될 수 있다. 또한, 아세트산
 나트륨(NaOAc) 대신에 염화리튬(LiCl)이나 염화나트륨(NaCl)을 사용한
 비교예 6 및 7 의 경우에는 반응 수율이 48.9% 및 50.4%으로 현저히
 저하되어 중합 반응 자체가 불가능하다고 할 수 있다.

25

【청구의 범위】

【청구항 1】

알칼리 금속의 수황화물 및 알칼리 금속의 수산화물을, 물 및
아미드계 화합물의 혼합 용매 중에서 알칼리 금속의 약산염의 존재 하에
5 탈수 반응(dehydration)을 수행하여, 알칼리 금속의 황화물, 및 물과
아미드계 화합물의 혼합 용매를 포함하는 황 공급원을 제조하는 제1 단계;
및

상기 황 공급원을 포함하는 반응기에 디할로젠화 방향족 화합물 및
아미드계 화합물을 첨가하고, 중합 반응시켜 폴리아릴렌 설파이드를
10 제조하는 제2 단계;

를 포함하고,

상기 알칼리 금속의 약산염은 알칼리 금속의 수황화물 1 당량에
대하여 0.25 내지 0.55의 당량비로 사용되고,

상기 디할로젠화 방향족 화합물은 파라 디할로 방향족 화합물 및
15 오르쏘 디할로 방향족 화합물을 97:3 내지 88:12의 몰비로 포함하는 것인,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

20 상기 알칼리 금속의 약산염은, 알칼리 금속의 수황화물 1 당량에
대하여 0.3 내지 0.5의 당량비로 사용되는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【청구항 3】

25 제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속의 약산염은, 아세트산 리튬, 아세트산 나트륨, 또는
이들의 혼합물을 포함하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

30 【청구항 4】

제1항에 있어서,
상기 제1 단계의 탈수 반응은 130 °C 내지 205 °C의 온도 범위에서
수행하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

5

【청구항 5】

제1항에 있어서,
상기 디할로젠화 방향족 화합물은, 파라 디할로 방향족 화합물 및
오르쏘 디할로 방향족 화합물을 95:5 내지 90:10의 몰비로 포함하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

10

【청구항 6】

제1항에 있어서,
상기 디할로젠화 방향족 화합물 중 오르쏘(ortho) 디할로 방향족
15 화합물은, o-디할로벤젠, o-디할로톨루엔, 및 o-디할로벤조산으로 이루어진
군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,
상기 디할로젠화 방향족 화합물 중 파라(para) 디할로 방향족
20 화합물은, p-디할로벤젠, p-디할로톨루엔, 및 p-디할로벤조산으로 이루어진
군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

25

【청구항 8】

제1항에 있어서,
상기 디할로젠화 방향족 화합물은, 상기 알칼리 금속의 수황화물 1
당량을 기준으로 0.8 당량 내지 1.2 당량으로 사용하는,
30 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【청구항 9】

- 제1항에 있어서,
상기 제2 단계에서 아미드계 화합물은, 황 1몰에 대하여 2.5 내지
5 4.0의 몰비가 되도록 첨가하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

【청구항 10】

- 제1항에 있어서,
10 상기 제2 단계의 중합 반응은 200 °C 내지 300 °C의 온도 범위에서
수행하는,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

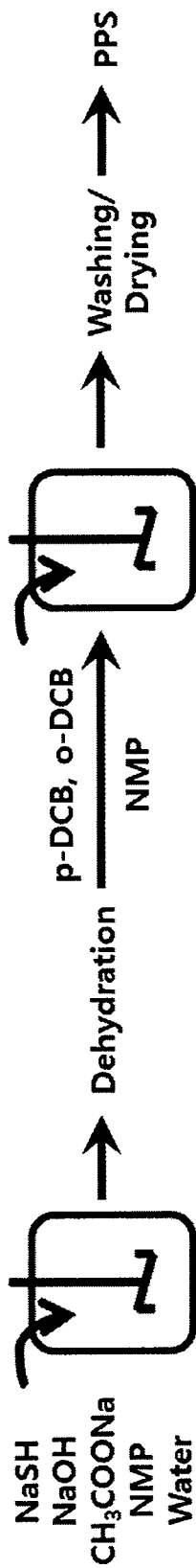
【청구항 11】

- 15 제1항에 있어서,
상기 폴리아릴렌 설파이드는 75% 이상의 수율로 생성되며, ASTM D
1238에 따라 315 °C에서 5 kg 하중으로 측정한 용융흐름지수가 1200
g/10min 이하이고, 결정화도가 26.5% 이하인,
폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법.

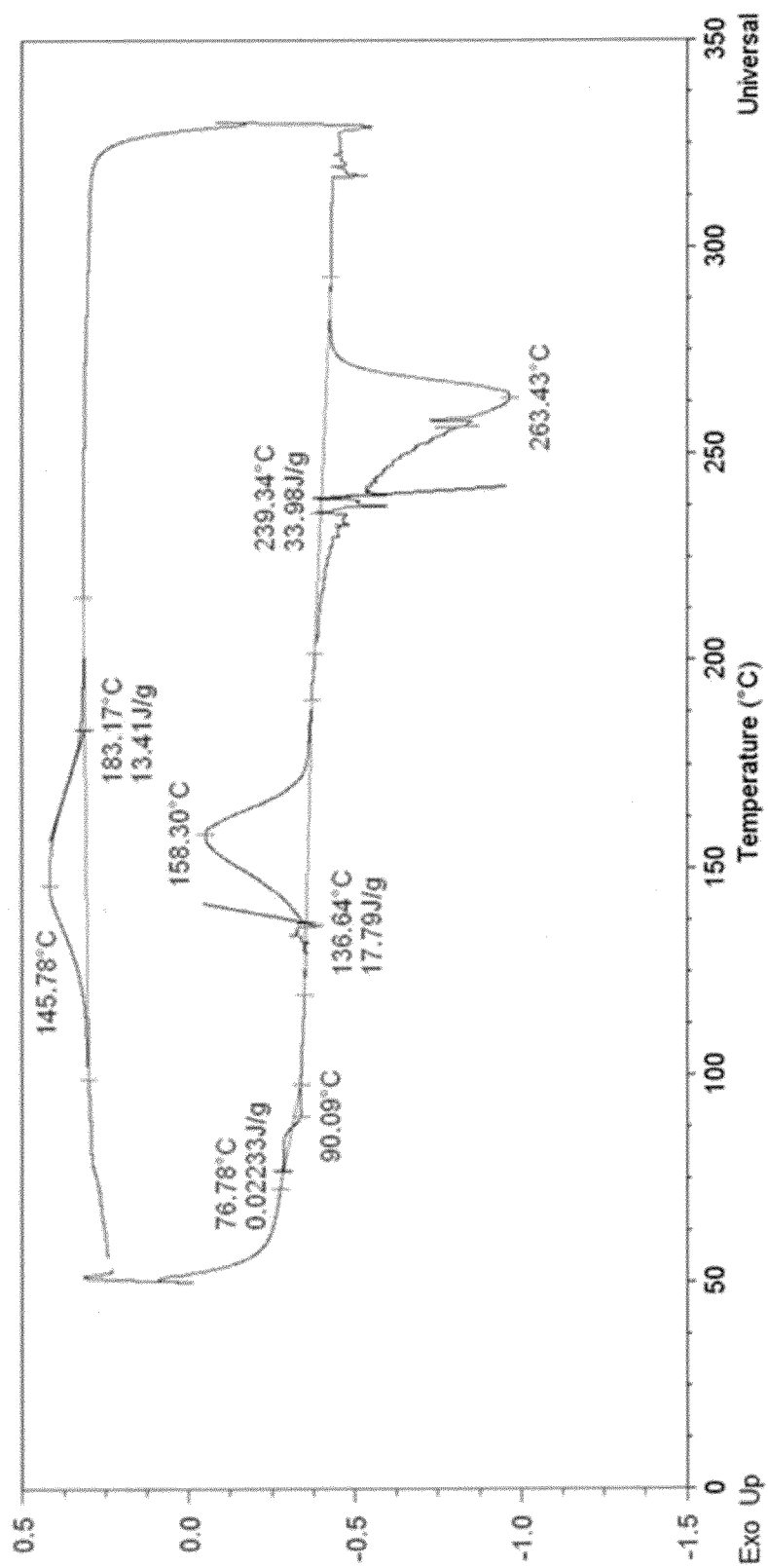
20

【도 1】

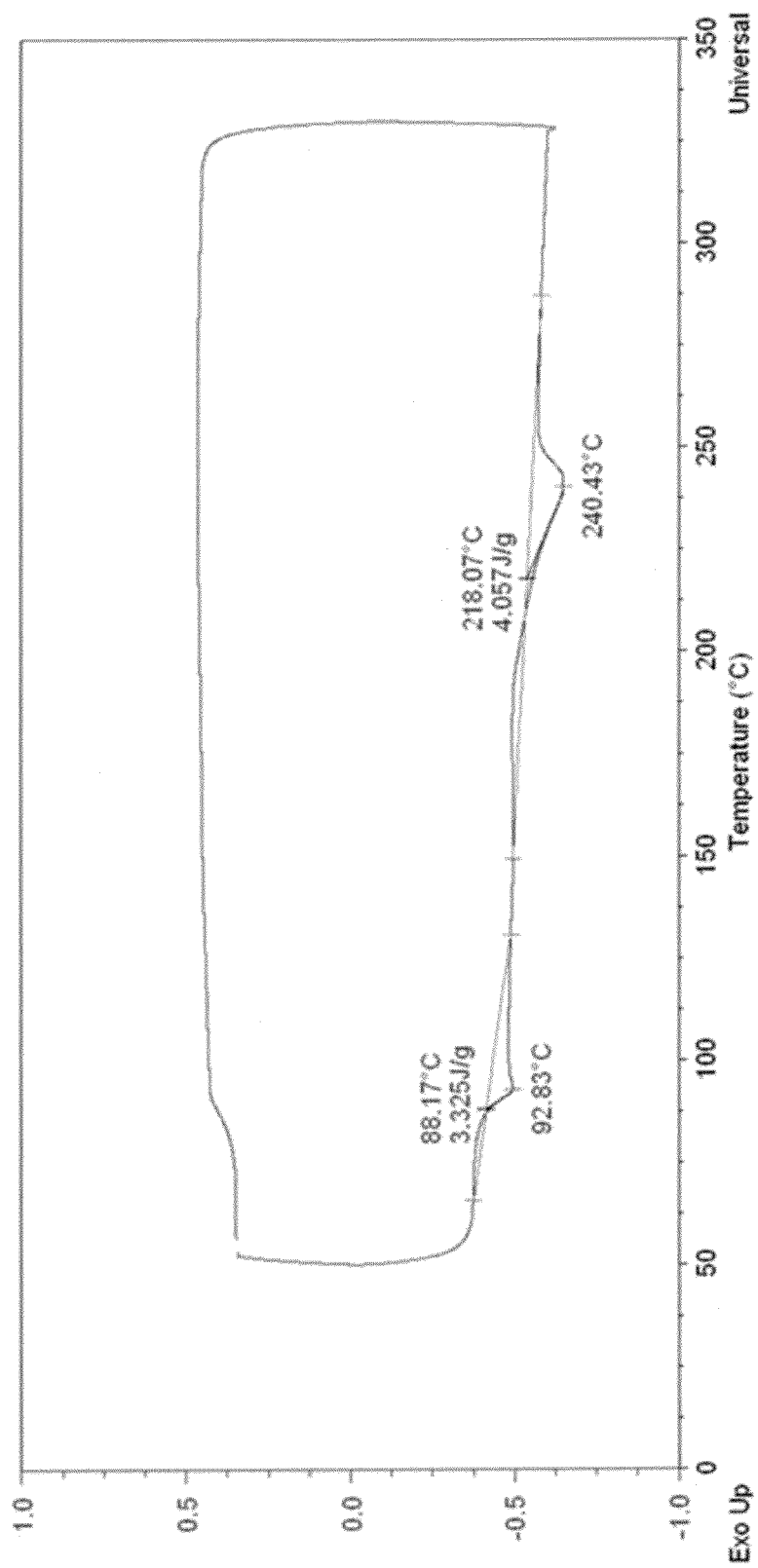
【도면】



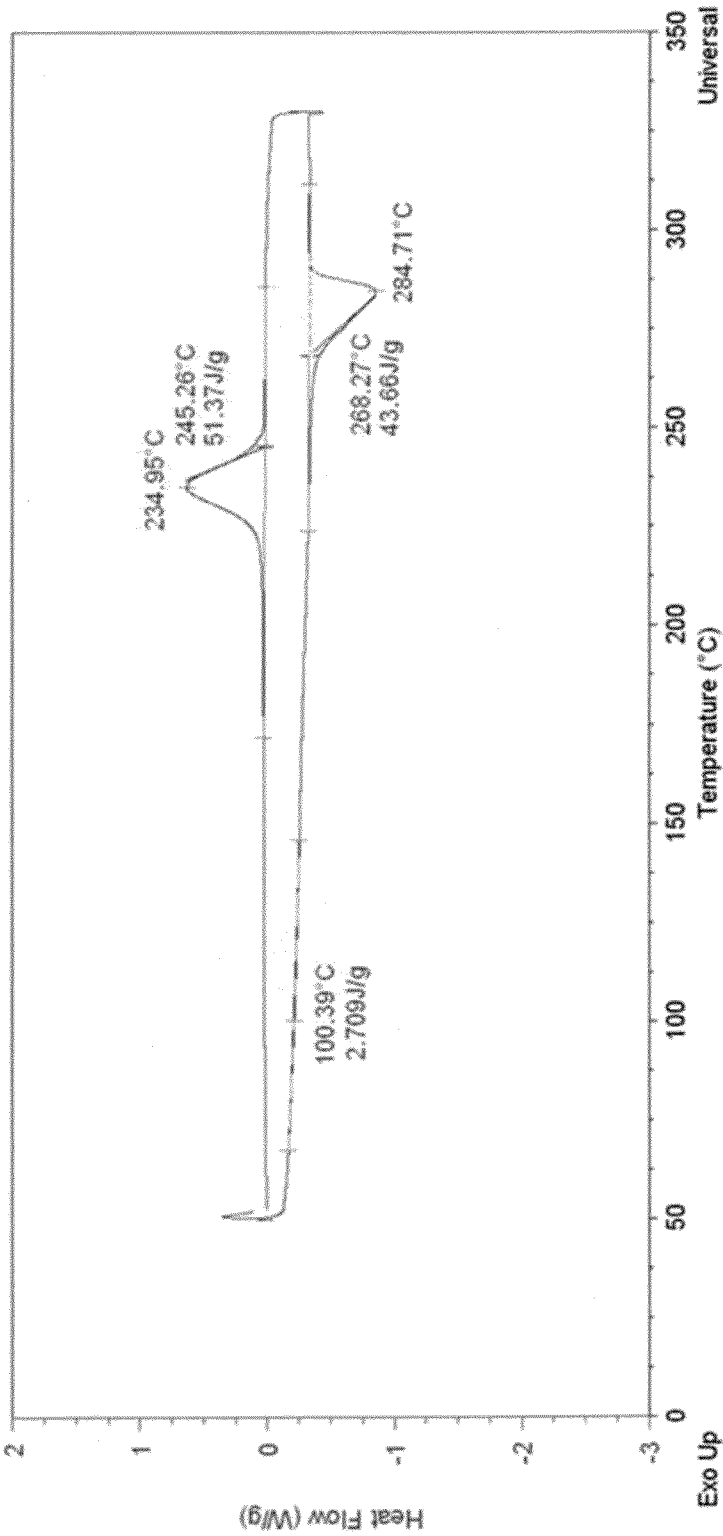
【도 2】



【도 3】



【도 4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/014209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 75/0254(2016.01)i, C08G 75/0204(2016.01)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 75/0254; C08G 75/00; C08G 75/02; C08G 75/14; C08G 75/0204

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyarylene sulfide, alkali metal hydrosulfide, p-dihaloaromatic compound, o-dihaloaromatic compound, molar ratio, equivalence ratio

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0280271 A2 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 31 August 1988 See claims 1-3, 11; pages 3-6; example 1; table 1.	1-11
A	KR 10-0222316 B1 (TONEN CHEMICAL CO.) 01 October 1999 See claims 1-7; page 5.	1-11
A	KR 10-0182327 B1 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 15 May 1999 See claims 1-9; pages 2-4.	1-11
A	JP 3797446 B2 (TONEN CHEM. CORP.) 19 July 2006 See claims 1-4; paragraphs [0036]-[0038].	1-11
A	JP 2002-201274 A (DIC EP INC.) 19 July 2002 See claim 1; paragraphs [0020], [0021].	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 FEBRUARY 2020 (13.02.2020)

Date of mailing of the international search report

13 FEBRUARY 2020 (13.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/014209

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
EP 0280271 A2	31/08/1988	CA 1312410 C	05/01/1993
		EP 0280271 A3	05/12/1990
		JP 63-243133 A	11/10/1988
		KR 10-1988-0010017 A	06/10/1988
		US 4882416 A	21/11/1989
KR 10-0222316 B1	01/10/1999	CA 2085723 A1	18/06/1993
		CA 2085723 C	19/08/2003
		EP 0547718 A2	23/06/1993
		EP 0547718 B1	17/03/1999
		JP 05-222196 A	31/08/1993
		JP 05-222197 A	31/08/1993
		JP 06-157756 A	07/06/1994
		JP 2604673 B2	30/04/1997
		JP 2604674 B2	30/04/1997
		JP 3164448 B2	08/05/2001
		US 5342920 A	30/08/1994
KR 10-0182327 B1	15/05/1999	EP 0536684 A1	14/04/1993
		JP 05-239210 A	17/09/1993
		JP 2648270 B2	27/08/1997
		US 5239051 A	24/08/1993
JP 3797446 B2	19/07/2006	DE 69732554 T2	29/12/2005
		EP 0839851 A2	06/05/1998
		EP 0839851 A3	29/08/2001
		EP 0839851 B1	23/02/2005
		JP 10-130388 A	19/05/1998
		JP 10-195196 A	28/07/1998
		JP 3680457 B2	10/08/2005
		KR 10-0532733 B1	27/01/2006
		KR 10-1998-0033352 A	25/07/1998
		US 2003-0065131 A1	03/04/2003
		US 6600009 B2	29/07/2003
JP 2002-201274 A	19/07/2002	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 75/0254(2016.01)i, C08G 75/0204(2016.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 75/0254; C08G 75/00; C08G 75/02; C08G 75/14; C08G 75/0204

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리아릴렌 설파이드(polyarylene sulfide), 알칼리 금속의 수황화물(alkali metal hydrosulfide), 파라 디할로 방향족 화합물(p-dihaloaromatic compound), 오르소 디할로 방향족 화합물(o-dihaloaromatic compound), 몰비(molar ratio), 당량비(equivalent ratio)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	EP 0280271 A2 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 1988.08.31 청구항 1-3, 11; 페이지 3-6; 실시예 1; 표 1	1-11
A	KR 10-0222316 B1 (토넨 케미칼 코퍼레이션) 1999.10.01 청구항 1-7; 페이지 5	1-11
A	KR 10-0182327 B1 (휘립프스 피트로오리암 컴퍼니) 1999.05.15 청구항 1-9; 페이지 2-4	1-11
A	JP 3797446 B2 (TONEN CHEM. CORP.) 2006.07.19 청구항 1-4; 단락 [0036]-[0038]	1-11
A	JP 2002-201274 A (DIC EP INC.) 2002.07.19 청구항 1; 단락 [0020], [0021]	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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

2020년 02월 13일 (13.02.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 02월 13일 (13.02.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
EP 0280271 A2	1988/08/31	CA 1312410 C EP 0280271 A3 JP 63-243133 A KR 10-1988-0010017 A US 4882416 A	1993/01/05 1990/12/05 1988/10/11 1988/10/06 1989/11/21
KR 10-0222316 B1	1999/10/01	CA 2085723 A1 CA 2085723 C EP 0547718 A2 EP 0547718 B1 JP 05-222196 A JP 05-222197 A JP 06-157756 A JP 2604673 B2 JP 2604674 B2 JP 3164448 B2 US 5342920 A	1993/06/18 2003/08/19 1993/06/23 1999/03/17 1993/08/31 1993/08/31 1994/06/07 1997/04/30 1997/04/30 2001/05/08 1994/08/30
KR 10-0182327 B1	1999/05/15	EP 0536684 A1 JP 05-239210 A JP 2648270 B2 US 5239051 A	1993/04/14 1993/09/17 1997/08/27 1993/08/24
JP 3797446 B2	2006/07/19	DE 69732554 T2 EP 0839851 A2 EP 0839851 A3 EP 0839851 B1 JP 10-130388 A JP 10-195196 A JP 3680457 B2 KR 10-0532733 B1 KR 10-1998-0033352 A US 2003-0065131 A1 US 6600009 B2	2005/12/29 1998/05/06 2001/08/29 2005/02/23 1998/05/19 1998/07/28 2005/08/10 2006/01/27 1998/07/25 2003/04/03 2003/07/29
JP 2002-201274 A	2002/07/19	없음	