

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2016년 12월 1일 (01.12.2016)



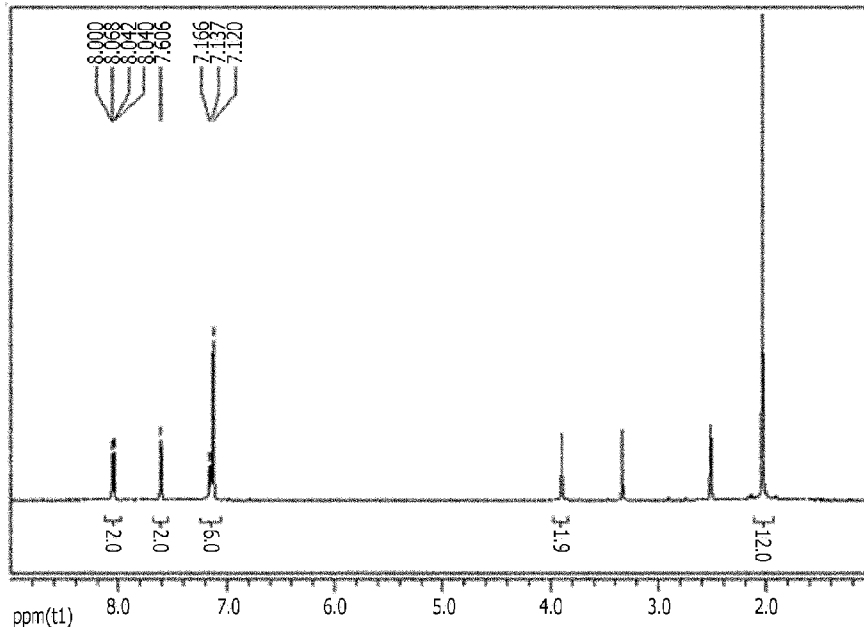
(10) 국제공개번호  
WO 2016/190621 A1

- (51) 국제특허분류: C07C 255/51 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)  
C08G 73/00 (2006.01)
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM);  
06242 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, Seoul (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/005370
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 국제출원일: 2016년 5월 20일 (20.05.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0071800 2015년 5월 22일 (22.05.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (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, 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),
- (72) 발명자: 이승희 (LEE, Seung Hee); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김상우 (KIM, Sang Woo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 안기호 (AHN, Ki Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: PHTHALONITRILE COMPOUND

(54) 발명의 명칭 : 프탈로니트릴 화합물



(57) Abstract: The present application relates to a novel phthalonitrile compound and a use thereof. The phthalonitrile compound has a novel structure and can exhibit excellent effects in a use known for which a phthalonitrile compound can be applied. The use of the phthalonitrile compound can be exemplified by a material or a precursor such as a phthalonitrile resin, a phthalonitrile dye, a fluorescent whitening agent, a photographic sensitizer, or an acid anhydride.

(57) 요약서: 본 출원은 신규한 프탈로니트릴 화합물 및 그 용도에 관한 것이다. 상기 프탈로니트릴 화합물은 신규한 구조를 가지고, 프탈로니트릴 화합물이 적용될 수 있는 것으로 공지된 용도에서 우수한 효과를 나타낼 수 있다. 이러한 프탈로니트릴 화합물의 용도로는, 소위 프탈로니트릴 수지, 프탈로시아닌 염료, 형광 증백제, 포토그래피 증감제 또는 산무수물 등의 원료 내지는 전구체가 예시될 수 있다.



WO 2016/190621 A1

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))

## 명세서

### 발명의 명칭: 프탈로니트릴 화합물

#### 기술분야

- [1] 본 출원은 2015년 5월 22일자 제출된 대한민국 특허출원 제10-2015-0071800호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 대한민국 특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 출원은 프탈로니트릴 화합물, 프탈로니트릴 수지, 중합성 조성물, 프리폴리머, 복합체, 그 전구체와 제조 방법 및 용도에 대한 것이다.

#### 배경기술

- [3] 프탈로니트릴은, 다양한 용도에 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 프탈로니트릴을 모노머로 하여 제조되는 수지(프탈로니트릴 수지)를 유리 섬유나 탄소 섬유 등과 같은 충전제에 함침시켜 형성되는 복합체(composite)는, 자동차, 비행기 또는 선박 등의 소재로 사용될 수 있다. 상기 복합체의 제조 과정은, 예를 들면, 프탈로니트릴과 경화제의 혼합물 또는 그 혼합물의 반응에 의해 형성되는 프리폴리머와 충전제를 혼합한 후에 경화시키는 과정을 포함할 수 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 복합체 제조가 효과적으로 이루어지기 위해서는, 중합성 조성물이나 프리폴리머가 적절한 용융성과 유동성을 가지고, 소위 프로세스 윈도우(process window)가 넓을 것이 요구된다.
- [4] 프탈로니트릴 화합물의 다른 용도로는, 프탈로시아닌 염료(phthalocyanine pigment)의 전구체로서의 용도를 들 수 있다. 예를 들어, 프탈로니트릴 화합물을 금속과 복합시켜서 안료로서 적용할 수 있다.
- [5] 프탈로니트릴 화합물은 또한 형광 증백제(fluorescent brightener) 또는 포토그래피 증감제(photographic sensitizer)의 전구체 또는 산무수물의 전구체 등으로 적용될 수 있다. 예를 들어, 적절한 산화 공정과 탈수 공정을 거쳐서 상기 프탈로니트릴 화합물을 산무수물로 전환시킬 수 있으며, 이러한 산무수물은 폴리아믹산 또는 폴리이미드 등의 전구체로서 사용될 수도 있다.
- [6] [선행기술문헌]
- [7] [특허문헌]
- [8] (특허문헌 1) 한국등록특허 제0558158호

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

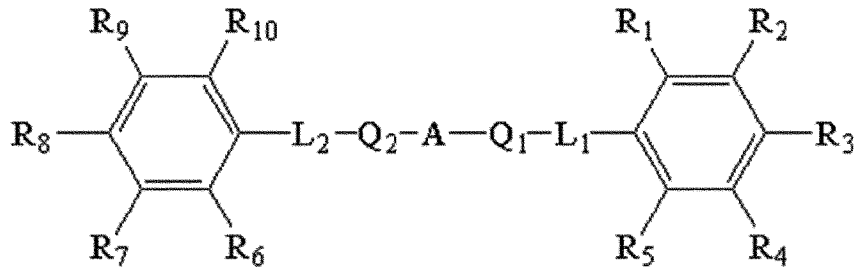
- [9] 본 출원은 신규한 프탈로니트릴 화합물 및 그 용도를 제공한다. 상기 화합물의 용도에는 프탈로니트릴 화합물이 적용될 수 있는 것으로 알려진 대부분의 용도가 포함될 수 있고, 그 예로는 프탈로니트릴 수지, 중합성 조성물, 프리폴리머, 복합체, 안료, 형광 증백제, 포토그래피 증감제 또는 산무수물의 전구체 내지는 원료가 예시될 수 있다.

## 과제 해결 수단

[10] 본 출원은 프탈로니트릴 화합물에 대한 것이다. 상기 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[11] [화학식 1]

[12]



[13] 화학식 1에서 A는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기 또는 알킬리덴기이고, Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 적어도 하나의 알킬기로 치환되어 있는 방향족 2가 라디칼이며, L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 알킬렌기, 알킬리덴기, 산소 원자 또는 황 원자이고, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>10</sub>은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 시아노기이되, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 적어도 2개는 시아노기이며, R<sub>6</sub> 내지 R<sub>10</sub> 중 적어도 2개는 시아노기이다.

[14] 본 출원에서 용어 알킬렌기 또는 알킬리덴기는 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기일 수 있다. 상기 알킬렌기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형일 수 있으며, 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.

[15] 본 출원에서 용어 알킬기 또는 알콕시기는 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 알콕시기일 수 있다. 상기 알킬기 또는 알콕시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형일 수 있으며, 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.

[16] 본 출원에서 용어 아릴기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 벤젠, 벤젠을 포함하는 화합물 또는 상기 중 어느 하나의 유도체로부터 유래된 1가 라디칼을 의미할 수 있다. 상기에서 벤젠을 포함하는 화합물로는, 2개 이상의 벤젠 고리가 각각 2개의 탄소 원자를 공유하면서 축합되어 있거나, 적절한 링커에 의해 연결되어 있는 구조를 가지는 화합물이 예시될 수 있다. 방향족 2가 라디칼은, 예를 들면, 6개 내지 25개, 6개 내지 20개, 6개 내지 15개 또는 6개 내지 12개의 탄소 원자를 포함할 수 있으며, 임의로 하나 이상의 치환기로 치환되어 있을 수 있다.

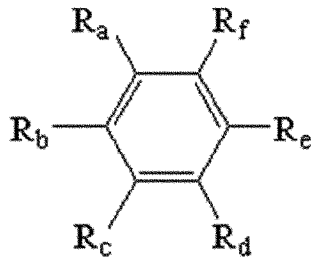
[17] 본 출원에서 용어 방향족 2가 라디칼은, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 벤젠, 벤젠을 포함하는 화합물 또는 상기 중 어느 하나의 유도체로부터 유래된 2가 라디칼을 의미할 수 있다. 상기에서 벤젠을 포함하는 화합물로는, 2개 이상의

벤젠 고리가 각각 2개의 탄소 원자를 공유하면서 축합되어 있거나, 적절한 링커에 의해 연결되어 있는 구조를 가지는 화합물이 예시될 수 있다. 방향족 2가 라디칼은, 예를 들면, 6개 내지 25개, 6개 내지 20개, 6개 내지 15개 또는 6개 내지 12개의 탄소 원자를 포함할 수 있으며, 임의로 하나 이상의 치환기로 치환되어 있을 수 있다. 본 출원에서 용어 2가 라디칼 또는 라디칼의 형성은 상기 벤젠, 벤젠을 포함하는 화합물 또는 그 유도체가 화학식 1에서 다른 치환체, 예를 들면, A, L1 및/또는 L2와 공유 결합을 형성하고 있는 상태를 의미할 수 있다. 따라서, 본 출원에서 용어 2가 라디칼은, 상기 공유 결합이 2개 존재하는 경우를 의미할 수 있다.

- [18] 본 출원에서 상기 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 방향족 라디칼, 알킬렌기 또는 알킬리덴기에 임의적으로 치환되어 있을 수 있는 치환기로는, 염소 또는 불소 등의 할로젠, 글리시딜기, 에폭시알킬기, 글리시독시알킬기 또는 지환식 에폭시기 등의 에폭시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 이소시아네이트기, 티올기, 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기 등이 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [19] 상기 화학식 1의 화합물에서  $Q_1$  및  $Q_2$ 는 각각 방향족 2가 라디칼이 되, 상기 방향족 2가 라디칼은 적어도 하나의 알킬기에 의해 치환되어 있다.
- [20] 하나의 예시에서 상기 방향족 라디칼은, 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나의 방향족 화합물로부터 유래되는 라디칼일 수 있다.

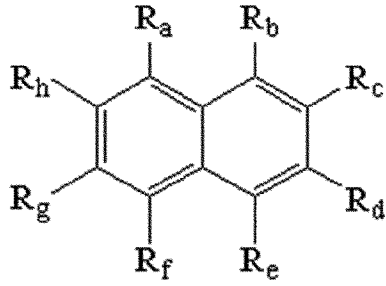
[21] [화학식 2]

[22]



- [23] 화학식 2에 의해 형성되는 라디칼이 화학식 1의  $Q_1$ 인 경우에 화학식 2의  $R_a$  내지  $R_f$  중 2개가 공유 결합을 형성하되, 상기 공유 결합을 형성하는 치환기 중 어느 하나는 화학식 1의  $L_1$ 과 공유 결합을 형성하고, 다른 하나는 화학식 1에서 A와 공유 결합을 형성하고 있을 수 있으며, 상기 라디칼이 화학식 1의  $Q_2$ 인 경우에 화학식 2의  $R_a$  내지  $R_f$  중 2개가 공유 결합을 형성하되, 상기 공유 결합을 형성하는 치환기 중 어느 하나는 화학식 1의  $L_2$ 와 공유 결합을 형성하고, 다른 하나는 화학식 1에서 A와 공유 결합을 형성하고 있을 수 있다.
- [24]  $R_a$  내지  $R_f$  중에서 상기 공유 결합을 형성하고 있지 않은 치환기는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기일 수 있으며, 적어도 하나는 알킬기이다.
- [25] [화학식 3]

[26]

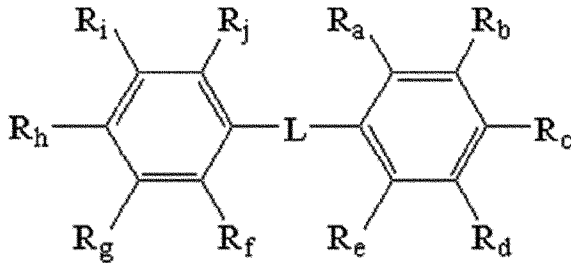


[27] 화학식 3에 의해 형성되는 라디칼이 화학식 1의  $Q_1$ 인 경우에 화학식 3의  $R_a$  내지  $R_h$  중 2개가 공유 결합을 형성하되, 상기 공유 결합을 형성하는 치환기 중 어느 하나는 화학식 1의  $L_1$ 과 공유 결합을 형성하고, 다른 하나는 화학식 1에서 A와 공유 결합을 형성하고 있을 수 있으며, 상기 라디칼이 화학식 1의  $Q_2$ 인 경우에 화학식 3의  $R_a$  내지  $R_h$  중 2개가 공유 결합을 형성하되, 상기 공유 결합을 형성하는 치환기 중 어느 하나는 화학식 1의  $L_2$ 와 공유 결합을 형성하고, 다른 하나는 화학식 1에서 A와 공유 결합을 형성하고 있을 수 있다.

[28]  $R_a$  내지  $R_h$  중에서 상기 공유 결합을 형성하고 있지 않은 치환기는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기일 수 있고, 적어도 하나는 알킬기이다.

[29] [화학식 4]

[30]



[31] 화학식 4에서  $L$ 는, 알킬렌기, 알킬리덴기, 산소 원자 또는 황 원자일 수 있다. 한편, 화학식 4에 의해 형성되는 라디칼이 화학식 1의  $Q_1$ 인 경우에 화학식 4의  $R_a$  내지  $R_h$  중 2개가 공유 결합을 형성하되, 상기 공유 결합을 형성하는 치환기 중 어느 하나는 화학식 1의  $L_1$ 과 공유 결합을 형성하고, 다른 하나는 화학식 1에서 A와 공유 결합을 형성하고 있을 수 있으며, 상기 라디칼이 화학식 1의  $Q_2$ 인 경우에 화학식 4의  $R_a$  내지  $R_h$  중 2개가 공유 결합을 형성하되, 상기 공유 결합을 형성하는 치환기 중 어느 하나는 화학식 1의  $L_2$ 와 공유 결합을 형성하고, 다른 하나는 화학식 1에서 A와 공유 결합을 형성하고 있을 수 있다.

[32]  $R_a$  내지  $R_h$  중에서 상기 공유 결합을 형성하고 있지 않은 치환기는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기일 수 있고, 적어도 하나는 알킬기일 수 있다.

[33] 상기 방향족 2가 라디칼에 치환되어 있는 알킬기의 숫자는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 1개 내지 12개, 1개 내지 8개, 1개 내지 4개 또는 1개 내지 2개일 수 있다.

- [34] 하나의 예시에서 화학식 1의  $Q_1$  및  $Q_2$ 의 방향족 라디칼은 상기 화학식 2의 방향족 화합물에 의해 형성될 수 있다. 이러한 경우에 화학식 2의  $R_a$  내지  $R_f$  중에서 A와 공유 결합을 형성하는 치환기를 기준으로 적어도 오소(ortho), 메타(meta) 또는 파라(para) 위치에 존재하는 치환기, 적절하게는 파라(para) 위치의 치환기가  $L_1$  및/또는  $L_2$ 와 공유 결합을 형성하는 라디칼일 수 있다.
- [35] 또한, 상기 구조에서 화학식 2의  $R_a$  내지  $R_f$  중에서 A와 공유 결합을 형성하는 치환기를 기준으로 적어도 오소(ortho), 메타(meta) 또는 파라(para) 위치에 존재하는 치환기, 적절하게는 오소 또는 메타 위치, 또는 메타 위치에 존재하는 치환기 중 적어도 하나가 알킬기일 수 있고, 예를 들면, 메타 위치에 존재하는 2개의 치환기가 모두 알킬기일 수 있다.
- [36] 화학식 1에서 A는 알킬렌기 또는 알킬리덴기이고, 예를 들면, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기 또는 알킬리덴기일 수 있다.
- [37] 화학식 1에서  $L_1$  및  $L_2$ 는 알킬렌기, 알킬리덴기, 산소 원자 또는 황 원자이며,  $L_1$  및  $L_2$ 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.  $L_1$  및  $L_2$ 의 적절한 예시로는 알킬렌기, 알킬리덴기 또는 산소 원자를 들 수 있으며, 예를 들면, 상기  $L_1$  및  $L_2$ 는 모두 산소 원자일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [38] 화학식 1에서  $R_1$  내지  $R_{10}$ 은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 시아노기이되,  $R_2$  내지  $R_4$  중 적어도 2개는 시아노기이고,  $R_7$  내지  $R_9$  중 적어도 2개는 시아노기이다. 시아노기가 아닌  $R_1$  내지  $R_{10}$ 의 적절한 예시로는, 수소, 알킬기 또는 알콕시기; 또는 수소 또는 알킬기를 들 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 하나의 예시에서 화학식 1에서는  $R_2, R_3, R_7$  및  $R_8$ 이 시아노기이고, 나머지 치환기는, 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기; 수소, 알킬기 또는 알콕시기; 또는 수소 또는 알킬기일 수 있다.
- [39] 상기 화학식 1의 화합물은, 상기와 같이 방향족 라디칼에 알킬기가 치환되어 있는 구조를 가진다. 이에 의해 상기 화합물은 낮은 가공 온도와 적절한 온셋 온도(onset temperature)를 나타내며, 넓은 프로세스 윈도우를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 화합물은 우수한 내열성을 나타낼 수 있다. 본 출원에서 용어 가공 온도는, 상기 화합물, 그를 포함하는 하기 중합성 조성물 또는 프리폴리머 등이 가공 가능한 상태로 존재하는 온도를 의미할 수 있다. 이러한 가공 온도는, 예를 들면, 용융 온도( $T_p$ ) 또는 유리전이온도( $T_g$ )일 수 있다.
- [40] 이에 따라 상기 화합물은, 경화성이 우수하고, 적절한 가공 온도와 넓은 프로세스 윈도우(process window)를 나타내며, 우수한 물성의 복합체를 형성할 수 있는 중합성 조성물 및 프리폴리머를 제공할 수 있다.
- [41] 하나의 예시에서 상기 화합물의 가공 온도는, 50°C 내지 250°C, 80°C 내지 200°C 또는 90°C 내지 150°C의 범위 내에 있을 수 있다. 이러한 범위는 적절한 유동성과 가공성을 나타내고, 넓은 프로세스 윈도우가 확보되며, 우수한 물성의 복합체를 형성할 수 있는 중합성 조성물 또는 프리폴리머를 구현하는 것에 유리하다.

- [42] 화학식 1의 화합물은, 소위 프탈로니트릴 화합물이 적용될 수 있는 것으로 공지되어 있는 다양한 용도에서 효과적으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 프탈로니트릴 화합물은, 소위 프탈로니트릴 수지를 제조할 수 있는 원료 내지는 전구체로서 효과적으로 사용될 수 있다. 상기 화합물은, 적절한 용융 온도를 나타내고, 경화제와의 반응성이 우수하며, 넓은 프로세스 윈도우(process window)를 나타내어, 상기 용도에 효과적으로 적용될 수 있다. 상기 화합물은, 상기 용도 외에도 프탈로시아닌 염료(phthalocyanine pigment) 등과 같은 염료의 전구체, 형광 증백제(fluorescent brightener), 포토그래피 증감제(photographic sensitizer) 또는 산무수물의 전구체 내지 원료 등으로 적용될 수 있다.
- [43] 화학식 1의 화합물은 공지의 유기 화합물의 합성법에 따라 합성할 수 있다. 예를 들면, 화학식 1의 화합물은, 페놀성 히드록시기를 가지는 방향족 화합물과 적어도 2개의 시아노기를 가지는 방향족 화합물을 반응시키는 방법(ex. nitro displacement method) 등으로 합성할 수 있다. 유기 화학 분야에는 상기 화학식 1의 화합물의 구조를 형성할 수 있는 상기 방향족 화합물들이 알려져 있고, 이러한 화합물은 목적하는 구조를 고려하여 모두 상기 화합물의 제조에 적용될 수 있다.
- [44] 본 출원은 또한, 상기 화합물의 용도에 관한 것이다. 상기 화합물의 용도로는, 전술한 바와 같이 프탈로니트릴 수지, 프탈로시아닌 염료, 형광 증백제, 포토그래피 증감제 또는 산무수물의 원료 내지는 전구체가 예시될 수 있다. 상기 용도의 일 예시로서, 예를 들면, 본 출원은, 프탈로니트릴 수지에 대한 것일 수 있다. 상기 프탈로니트릴 수지는, 상기 화학식 1의 화합물 유래의 중합 단위를 포함할 수 있다. 본 출원에서 용어 소정 화합물 유래의 중합 단위는 그 화합물의 중합 내지 경화에 의해 형성된 폴리머의 골격을 의미할 수 있다.
- [45] 프탈로니트릴 수지는, 프탈로니트릴 화합물의 중합 단위를 중량을 기준으로 40% 이상, 45% 이상, 50% 이상, 55% 이상, 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 85% 이상 또는 90% 이상 포함할 수 있다. 프탈로니트릴 수지에 상기 비율로 포함되는 프탈로니트릴 화합물의 중합 단위는, 상기 화학식 1의 화합물의 중합 단위 또는 상기 화학식 1의 화합물과 다른 프탈로니트릴 화합물의 혼합물의 중합 단위일 수 있다. 상기 비율은 다른 예시에서 100% 미만 또는 99% 이하일 수 있다.
- [46] 프탈로니트릴 수지는, 화학식 1의 화합물의 중합 단위에 추가로 다른 프탈로니트릴 화합물의 중합 단위를 포함할 수도 있다. 이러한 경우에 선택 및 사용될 수 있는 프탈로니트릴 화합물의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 프탈로니트릴 수지의 형성 및 그 물성의 조절에 유용한 것으로 알려진 공지의 화합물이 적용될 수 있다. 이러한 화합물의 예로는, 미국 특허 제4,408,035호, 미국 특허 제5,003,039호, 미국 특허 제5,003,078호, 미국 특허 제5,004,801호, 미국 특허 제5,132,396호, 미국 특허 제5,139,054호, 미국 특허 제5,208,318호, 미국 특허 제5,237,045호, 미국 특허 제5,292,854호 또는 미국 특허 제5,350,828호

등에서 공지되어 있는 화합물이 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

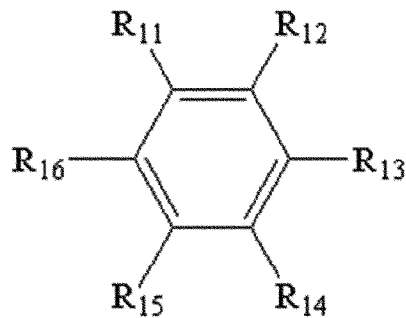
[47] 프탈로니트릴 수지에서 상기 화학식 1의 화합물의 중합 단위는, 상기 화합물과 경화제의 반응에 의해 형성되는 중합 단위일 수 있다. 이러한 경우 사용될 수 있는 경화제의 종류는 화학식 1의 화합물과 반응하여 고분자를 형성할 수 있는 것이라면, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 소위 프탈로니트릴 수지의 형성에 유용한 것으로 알려진 화합물이라면 어떠한 화합물도 사용할 수 있다. 이러한 경화제는 상기 기술한 미국 특허들을 포함한 다양한 문헌에 알려져 있다.

[48] 하나의 예시에서는 경화제로서 방향족 아민 화합물과 같은 아민 화합물 또는 히드록시 화합물을 사용할 수 있다. 본 출원에서 히드록시 화합물은, 분자 내에 적어도 하나 또는 두 개의 히드록시기를 포함하는 화합물을 의미할 수 있다. 프탈로니트릴 화합물을 경화시켜 수지를 형성할 수 있는 경화제는 다양하게 공지되어 있고, 이러한 경화제는 본 출원에서 대부분 적용될 수 있다.

[49] 경화제의 하나의 예시로는 하기 화학식 5의 화합물을 들 수 있다.

[50] [화학식 5]

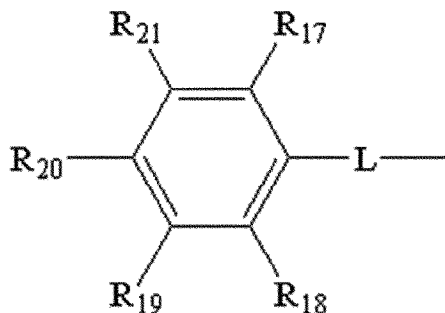
[51]



[52] 화학식 5에서 R<sub>11</sub> 내지 R<sub>16</sub>은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 히드록시기, 아미노기 또는 하기 화학식 6의 치환기이고, R<sub>11</sub> 내지 R<sub>16</sub> 중 2개 이상은, 히드록시기, 아미노기 또는 하기 화학식 6의 치환기이다.

[53] [화학식 6]

[54]



[55] 화학식 6에서 L은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기 또는 알킬리덴기이고, R<sub>17</sub> 내지 R<sub>21</sub>은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 히드록시기 또는 아미노기이며, R<sub>17</sub> 내지 R<sub>21</sub>은 중 적어도 하나는 히드록시기 또는 아미노기이다.

- [56] 화학식 5에서 2개 이상, 예를 들면 2개 내지 5개, 2개 내지 4개, 2개 내지 3개 또는 2개 존재하는 히드록시기, 아미노기 또는 하기 화학식 6의 치환기는 서로에 대하여 오소, 메타 또는 파라 위치에 존재할 수 있다.
- [57] 또한 화학식 6에서 적어도 하나, 예를 들면 1개 존재하는 히드록시기 또는 아미노기는 화학식 6의 L을 기준으로 오소, 메타 또는 파라 위치에 존재할 수 있다.
- [58] 본 출원은 또한 중합성 조성물에 대한 것이다. 중합성 조성물은, 상기 기술한 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 중합성 조성물은 상기 화학식 1의 화합물과 함께 경화제를 추가로 포함할 수 있다.
- [59] 상기 중합성 조성물은, 프탈로니트릴 화합물을 중량을 기준으로 40% 이상, 45% 이상, 50% 이상, 55% 이상, 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 85% 이상 또는 90% 이상 포함할 수 있다. 중합성 조성물에 상기 비율로 포함되는 프탈로니트릴 화합물은, 상기 화학식 1의 화합물 또는 상기 화학식 1의 화합물과 다른 프탈로니트릴 화합물의 혼합물일 수 있다. 상기 비율은 다른 예시에서 100% 미만 또는 99% 이하일 수 있다.
- [60] 중합성 조성물에 포함되는 경화제로는, 예를 들면, 이미 기술한 것과 같은 경화제를 사용할 수 있다.
- [61] 중합성 조성물에서 경화제의 비율은 특별히 제한되지 않는다. 상기 비율은, 예를 들면, 조성물에 포함되어 있는 화학식 1의 화합물 등의 경화성 성분의 비율이나 종류 등을 고려하여 목적하는 경화성이 확보될 수 있도록 조절될 수 있다. 예를 들면, 경화제는 중합성 조성물에 포함되어 있는 화학식 1의 화합물 1몰 당 약 0.02몰 내지 2.5몰, 약 0.02몰 내지 2.0몰 또는 약 0.02몰 내지 1.5몰 정도로 포함되어 있을 수 있다. 그렇지만, 상기 비율은 본 출원의 예시에 불과하다. 통상 중합성 조성물에서 경화제의 비율이 높아지면, 프로세스 윈도우가 좁아지는 경향이 있고, 경화제의 비율이 낮아지면, 경화성이 불충분해지는 경향이 있으므로, 이러한 점 등을 고려하여 적절한 경화제의 비율이 선택될 수 있다.
- [62] 본 출원의 중합성 조성물은, 경화성이 우수하면서, 적절한 가공 온도와 넓은 프로세스 윈도우(process window)를 나타낼 수 있다.
- [63] 하나의 예시에서 상기 중합성 조성물의 가공 온도는, 50°C 내지 250°C, 80°C 내지 200°C 또는 90°C 내지 150°C의 범위 내에 있을 수 있다. 이러한 경우에 상기 중합성 조성물의 프로세스 윈도우, 즉 상기 가공 온도( $T_p$ )와 상기 화학식 1의 화합물과 경화제의 경화 온도( $T_c$ )의 차이( $T_c - T_p$ )의 절대값은 30°C 이상, 50°C 이상 또는 100°C 이상일 수 있다. 하나의 예시에서 상기 경화 온도( $T_c$ )가 상기 가공 온도( $T_p$ )에 비하여 높을 수 있다. 이러한 범위는 중합성 조성물을 사용하여, 예를 들어 후술하는 복합체를 제조하는 과정에서 적절한 가공성을 확보하는 것에 유리할 수 있다. 상기에서 프로세스 윈도우의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 상기 가공 온도( $T_p$ )와 경화 온도( $T_c$ )의 차이( $T_c - T_p$ )의

절대값은 400°C, 300°C 이하 또는 200°C 이하일 수 있다.

- [64] 중합성 조성물은 상기 화학식 1의 화합물 외에 다른 프탈로니트릴 화합물 등을 포함한 다양한 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 첨가제의 예로는 다양한 충전제가 예시될 수 있다. 충전제로 사용될 수 있는 물질의 종류는 특별히 제한되지 않고, 목적하는 용도에 따라 적합한 공지의 충전제가 모두 사용될 수 있다. 예시적인 충전제로는, 금속 물질, 세라믹 물질, 유리, 금속 산화물, 금속 질화물 또는 탄소계 물질 등이 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 충전제의 형태도 특별히 제한되지 않고, 아라미드 섬유, 유리 섬유 또는 세라믹 섬유 등과 같은 섬유상 물질, 또는 그 물질에 의해 형성된 직포, 부직포, 끈 또는 줄, 나노 입자를 포함하는 입자상, 다각형 또는 기타 무정형 등 다양한 형태일 수 있다. 상기에서 탄소계 물질로는, 그래파이트(graphite), 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노튜브 등이나 그들의 산화물 등과 같은 유도체 내지는 이성질체 등이 예시될 수 있다. 그러나, 중합성 조성물이 추가로 포함할 수 있는 성분은 상기에 제한되는 것은 아니며, 예를 들면, 폴리이미드, 폴리아미드 또는 폴리스티렌 등과 같은 소위 엔지니어링 플라스틱의 제조에 적용될 수 있는 것으로 알려진 다양한 단량체들이나 기타 다른 첨가제도 목적에 따라 제한 없이 포함할 수 있다.
- [65] 본 출원은 또한, 상기 중합성 조성물, 즉 상기 화학식 1의 화합물 및 경화제를 포함하는 중합성 조성물의 반응에 의해 형성되는 프리폴리머(prepolymer)에 대한 것이다.
- [66] 본 출원에서 용어 프리폴리머 상태는, 상기 중합성 조성물 내에서 화학식 1의 화합물과 경화제가 어느 정도의 일어난 상태(예를 들면, 소위 A 또는 B 스테이지 단계의 중합이 일어난 상태)이나, 완전히 중합된 상태에는 이르지 않고, 적절한 유동성을 나타내어, 예를 들면, 후술하는 바와 같은 복합체의 가공이 가능한 상태를 의미할 수 있다. 하나의 예시에서 상기 프리폴리머 상태는, 상기 중합성 조성물의 중합이 어느 정도 진행된 상태로서, 그 조성물의 상온에서의 분말 또는 파우더 등과 같은 고체 상태일 수 있다. 본 출원에서의 용어 상온은, 가온되거나 감온되지 않은 자연 그대로의 온도로서, 예를 들면, 약 10°C 내지 30°C, 약 15°C 내지 30°C, 약 20°C 내지 30°C, 25°C 또는 23°C 정도의 온도를 의미할 수 있다.
- [67] 상기 프리폴리머 역시 우수한 경화성, 적절한 가공 온도 및 넓은 프로세스 윈도우(process window)를 나타낼 수 있다.
- [68] 예를 들면, 상기 프리폴리머의 가공 온도는, 50°C 내지 250°C, 80°C 내지 200°C 또는 90°C 내지 150°C의 범위 내에 있을 수 있다. 이러한 경우에 상기 프리폴리머의 프로세스 윈도우, 즉 상기 가공 온도( $T_p$ )와 상기 프리폴리머의 경화 온도( $T_c$ )의 차이( $T_c - T_p$ )의 절대값은 30°C 이상, 50°C 이상 또는 100°C 이상일 수 있다. 하나의 예시에서 상기 경화 온도( $T_c$ )가 상기 가공 온도( $T_p$ )에 비하여 높을 수 있다. 이러한 범위는 프리폴리머를 사용하여, 예를 들어 후술하는 복합체를 제조하는 과정에서 적절한 가공성을 확보하는 것에 유리할

수 있다. 상기에서 프로세스 윈도우의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 상기 가공 온도( $T_p$ )와 경화 온도( $T_c$ )의 차이( $T_c - T_p$ )의 절대값은  $400^{\circ}\text{C}$  이하,  $300^{\circ}\text{C}$  이하 또는  $200^{\circ}\text{C}$  이하일 수 있다.

- [69] 프리폴리머는 상기 성분 외에 공지의 임의의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 첨가제의 예로는 전술한 충전제 등이 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [70] 본 출원은 또한 복합체(composite)에 대한 것이다. 상기 복합체는 상기 기술한 프탈로니트릴 수지 및 충전제를 포함할 수 있다. 상기 기술한 바와 같이, 본 출원의 화학식 1의 화합물을 통해 우수한 경화성, 적절한 가공 온도와 넓은 프로세스 윈도우(process window)의 달성이 가능하며, 이에 따라 다양한 충전제를 포함하는 우수한 물성의 소위 강화 수지 복합체(reinforced polymer composite)를 용이하게 형성할 수 있다. 이와 같이 형성된 복합체는 상기 프탈로니트릴 수지와 충전제를 포함할 수 있고, 예를 들면, 자동차, 비행기 또는 선박 등의 내구재 등을 포함한 다양한 용도에 적용될 수 있다.
- [71] 충전제의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 목적하는 용도를 고려하여 적절하게 선택될 수 있다. 충전제의 구체적인 예시는 전술한 바와 같으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [72] 충전제의 비율도 특별히 제한되는 것은 아니며, 목적하는 용도에 따라 적정 범위로 설정될 수 있다.
- [73] 본 출원은 또한, 상기 복합체를 제조하기 위한 전구체에 대한 것이고, 상기 전구체는 예를 들면, 상기 기술한 중합성 조성물과 상기 충전제를 포함하거나, 혹은 상기 기술한 프리폴리머와 상기 충전제를 포함할 수 있다.
- [74] 복합체는 상기 전구체를 사용한 공지의 방식으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 복합체는 상기 전구체를 경화시켜서 형성할 수 있다.
- [75] 하나의 예시에서 상기 전구체는, 상기 기술한 화학식 1의 화합물을 용융 상태에서 경화제와 배합하여 제조된 중합성 조성물 내지는 상기 프리폴리머를 가열 등에 의해 용융시킨 상태에서 상기 충전제와 배합하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기와 같이 제조된 전구체를 목적하는 형상으로 성형한 후에 경화시켜서 전술한 복합체의 제조가 가능하다. 상기 중합성 조성물 또는 프리폴리머는 적절한 가공 온도와 넓은 프로세스 온도를 가지고, 경화성이 탁월하여 상기 과정에서 성형 및 경화가 효율적으로 수행될 수 있다.
- [76] 상기 과정에서 프리폴리머 등을 형성하는 방법, 그러한 프리폴리머 등과 충전제를 배합하고, 가공 및 경화시켜 복합체를 제조하는 방법 등은 공지된 방식에 따라 진행될 수 있다.
- [77] 본 출원은 또한 상기 화합물을 포함하는 프탈로시아닌 염료의 전구체, 형광 증백제의 전구체 또는 포토그래피 증감제의 전구체에 대한 것이거나, 상기 화합물로부터 유래된 산무수물에 대한 것일 수 있다. 상기 화합물을 사용하여 상기 전구체를 조성하는 방법 또는 상기 산무수물을 제조하는 방법은 특별히

제한되지 않고, 프탈로니트릴 화합물을 사용하여 상기 전구체 내지는 산무수물을 제조할 수 있는 것으로 알려진 공지의 방식이 모두 적용될 수 있다.

### 발명의 효과

- [78] 본 출원에서는 프탈로니트릴 화합물 및 그 용도를 제공할 수 있다. 상기 프탈로니트릴 화합물은 신규한 구조를 가지고, 프탈로니트릴 화합물이 적용될 수 있는 것으로 공지된 용도에서 우수한 효과를 나타낼 수 있다. 이러한 프탈로니트릴 화합물의 용도로는, 소위 프탈로니트릴 수지, 프탈로시아닌 염료, 형광 증백제, 포토그래피 증감제 또는 산무수물 등의 원료 내지는 전구체가 예시될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [79] 도 1은 제조에 1의 화합물의 NMR 결과를 보여준다.  
 [80] 도 2는 제조에 2의 화합물의 NMR 결과를 보여준다.  
 [81] 도 3은 제조에 3의 화합물의 NMR 결과를 보여준다.

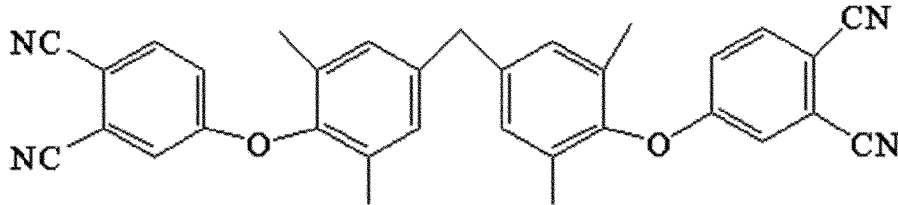
### 발명의 실시를 위한 형태

- [82] 이하 실시예 및 비교예를 통하여 본 출원의 프탈로니트릴 수지 등을 구체적으로 설명하지만, 상기 수지 등의 범위가 하기 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [83]
- [84] 1. NMR, DSC 및 TGA 분석
- [85] NMR 분석은 장비(Agilent 500 MHz NMR device)를 사용하여 제조사의 매뉴얼에 따라 수행(사용 용매: DMSO(d6)(dimethylsulfoxide-d6))하였다.
- [86] 또한, DSC(Differential scanning calorimetry) 분석은, TA Instrument사의 Q20 system을 이용하여 35°C에서 450°C까지 약 10°C/분의 속도로 승온하면서 N2 플로우(N2 flow) 분위기에서 측정하였다.
- [87] 또한, TGA(Thermogravimetric Analysis) 분석은 Mettler-Toledo사의 TGA e850을 이용하여 화합물의 경우 25°C에서 800°C까지 약 10°C/분의 속도로 승온하면서 N2 플로우(N2 flow) 분위기에서 측정하고, 중합성 조성물의 경우 25°C에서 900°C까지 약 10°C/분의 속도로 승온하면서 N2 플로우(N2 flow) 분위기에서 측정하였다.
- [88]
- [89] 제조에 1.
- [90] 하기 화학식 A의 화합물은 니트로 치환(nitro displacement) 반응에 의해 합성하였다. Bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)methane(CAS No. 5384-21-4) 41.0 g과 150mL의 DMF(dimethyl formamide)를 500 mL의 플라스크(3 neck round-bottom flask)에 넣고 상온에서 교반하였다. 상기 혼합물에 4-nitrophthalonitrile 55.4g을 첨가하고, DMF 50 g을 추가하여 교반하여 용해시켰다. 탄산칼륨 66.3 g을 DMF 50g과 함께 투입하고, 교반하면서 온도를

85°C까지 승온시켰다. 5 시간 정도 반응시키고, 상온까지 냉각시킨 후에 냉각된 반응 용액을 0.2N의 염산 수용액에 부어 중화 침전시키고, 침전물을 필터링한 후에 물로 씻어 주었다. 필터링한 생성물을 100°C 진공 오븐에서 하루 동안 건조시켜 물과 잔류 용매를 제거하고, 목적 화합물을 얻었다. 제조된 화합물에 대한 NMR 분석 결과는 도 1에 기재하였다.

[91] [화학식 A]

[92]



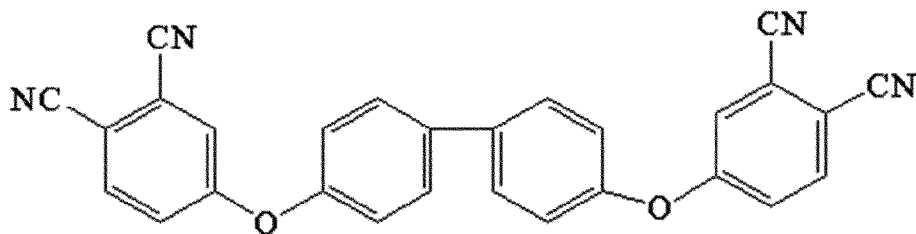
[93]

[94] 제조예 2.

[95] 하기 화학식 B의 화합물도 니트로 치환(nitro displacement) 반응에 의해 합성하였다. 4,4'-dihydroxybiphenyl 27.9 g과 100mL의 DMF(dimethyl formamide)를 500 mL의 플라스크(3 neck round-bottom flask)에 넣고 상온에서 교반하였다. 상기 혼합물에 4-nitrophthalonitrile 51.9g을 첨가하고, DMF 50 g을 추가하여 교반하여 용해시켰다. 탄산칼륨 62.2 g을 DMF 50g과 함께 투입하고, 교반하면서 온도를 85°C까지 승온시켰다. 5 시간 정도 반응시키고, 상온까지 냉각시킨 후에 냉각된 반응 용액을 0.2N의 염산 수용액에 부어 중화 침전시키고, 침전물을 필터링한 후에 물로 씻어 주었다. 필터링한 생성물을 100°C 진공 오븐에서 하루 동안 건조시켜 물과 잔류 용매를 제거하고, 목적 화합물을 얻었다. 제조된 화합물에 대한 NMR 분석 결과는 도 2에 기재하였다.

[96] [화학식 B]

[97]



[98]

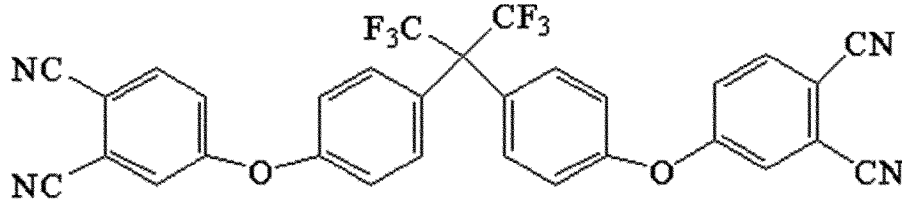
[99] 제조예 3.

[100] 하기 화학식 C의 화합물도 니트로 치환(nitro displacement) 반응에 의해 합성하였다. 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane 0.4 g과 150mL의 DMF(dimethyl formamide)를 500 mL의 플라스크(3 neck round-bottom flask)에 넣고 상온에서 교반하였다. 상기 혼합물에 4-nitrophthalonitrile 51.9g을 첨가하고,

DMF 50 g을 추가하여 교반하여 용해시켰다. 탄산칼륨 62.2 g을 DMF 50g과 함께 투입하고, 교반하면서 온도를 85°C까지 승온시켰다. 5 시간 정도 반응시키고, 상온까지 냉각시킨 후에 냉각된 반응 용액을 0.2N의 염산 수용액에 부어 중화 침전시키고, 침전물을 필터링한 후에 물로 씻어 주었다. 필터링한 생성물을 100°C 진공 오븐에서 하루 동안 건조시켜 물과 잔류 용매를 제거하고, 목적 화합물을 얻었다. 제조된 화합물에 대한 NMR 분석 결과는 도 3에 기재하였다.

[101] [화학식 C]

[102]



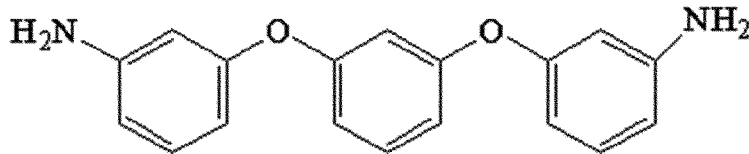
[103]

[104] 제조예 4.

[105] 하기 화학식 D의 화합물(m-APB)은 TCI사의 제품을 구매하여 추가 정제 없이 사용하였다.

[106] [화학식 D]

[107]



[108]

[109] 상기 제조예 1 내지 3의 화합물의 용융 온도(Tm) 등의 물성은 하기 표 1에 정리된 바와 같다.

[110] [표1]

|      | Tm(단위: °C) | Residue at 800°C(단위: %) |
|------|------------|-------------------------|
| 제조예1 | 193        | 73                      |
| 제조예2 | 235        | 1.1                     |
| 제조예3 | 183        | 0.5                     |

[111]

[112] 실시예 1.

[113] 제조예 1에서 합성된 화학식 A의 화합물 4g에 경화제(제조예 4의 화합물)을 상기 화학식 A의 화합물 1몰 당 12몰이 존재하도록 배합하여 중합성 조성물을 제조하였다. 상기 혼합물을 200°C 정도에서 용융시키고, 5분 동안 급속하게 냉각시켜서 전구체(prepreg)를 제조할 수 있다.

[114]

[115] 비교예 1.

[116] 제조예 1에서 합성된 화학식 A의 화합물 대신 제조예 2의 화학식 B의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 중합성 조성물을 제조하고, 그 물성을 평가하였다.

[117]

[118] 비교예 2.

[119] 제조예 1에서 합성된 화학식 A의 화합물 대신 제조예 3의 화학식 C의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 중합성 조성물을 제조하고, 그 물성을 평가하였다.

[120]

[121] 상기 실시예 1 및 비교예 1과 2의 결과에 대하여 측정된 물성을 정리하면 하기 표 2와 같다.

[122] [표2]

|          | Tm(단위:<br>°C) | Exothermal Onset<br>Temperature(단위:°C<br>) | Process<br>Window(단위:°C) | Residue at<br>900°C(단위:%) |
|----------|---------------|--|--------------------------|---------------------------|
| 실시예<br>1 | 186           | 296  | 110                      | 75                        |
| 비교예<br>1 | 233           | 263  | 30                       | 64                        |
| 비교예<br>2 | 230           | 280  | 70                       | 52                        |

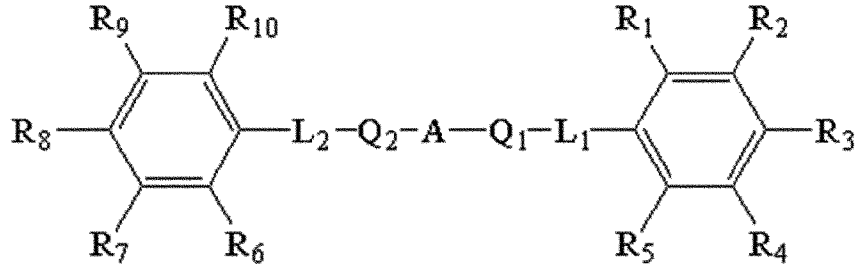
[123]

[124] 표 1 및 2의 결과로부터 본 출원의 특정 화학식의 화합물은, 낮은 가공 온도(용융 온도, Tm)와 적절한 온셋 온도(onset temperature)를 나타내며, 넓은 프로세스 윈도우를 나타내는 것을 확인할 수 있고, 화합물의 내열성도 우수함을 알 수 있다.

## 청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1의 화합물:

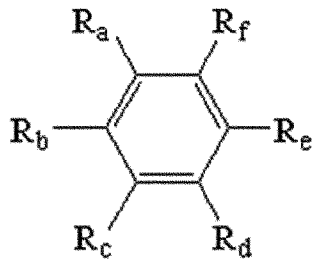
[화학식 1]



화학식 1에서 A는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기 또는 알킬리덴기이고,  $Q_1$  및  $Q_2$ 는 적어도 하나의 알킬기로 치환되어 있는 방향족 2가 라디칼이며,  $L_1$  및  $L_2$ 는 각각 독립적으로 알킬렌기, 알킬리덴기, 산소 원자 또는 황 원자이고,  $R_1$  내지  $R_{10}$ 은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 시아노기이되,  $R_1$  내지  $R_5$  중 적어도 2개는 시아노기이며,  $R_6$  내지  $R_{10}$  중 적어도 2개는 시아노기이다.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서, 화학식 1의  $Q_1$  및  $Q_2$ 는 각각 독립적으로 하기 화학식 2의 방향족 화합물로부터 유래되는 라디칼인 화합물:

[화학식 2]



화학식 2에서  $R_a$  내지  $R_f$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기이고,  $R_a$  내지  $R_f$  중 2개는 공유 결합을 형성하되, 상기 공유 결합을 형성하는 2개 중 어느 하나는 화학식 1의  $L_1$  또는  $L_2$ 과 공유 결합을 형성하고, 다른 하나는 화학식 1의 A와 공유 결합을 형성하며,  $R_a$  내지  $R_f$  중 상기 공유 결합을 형성하고 있지 않은 치환기 중 적어도 하나는 알킬기이다.

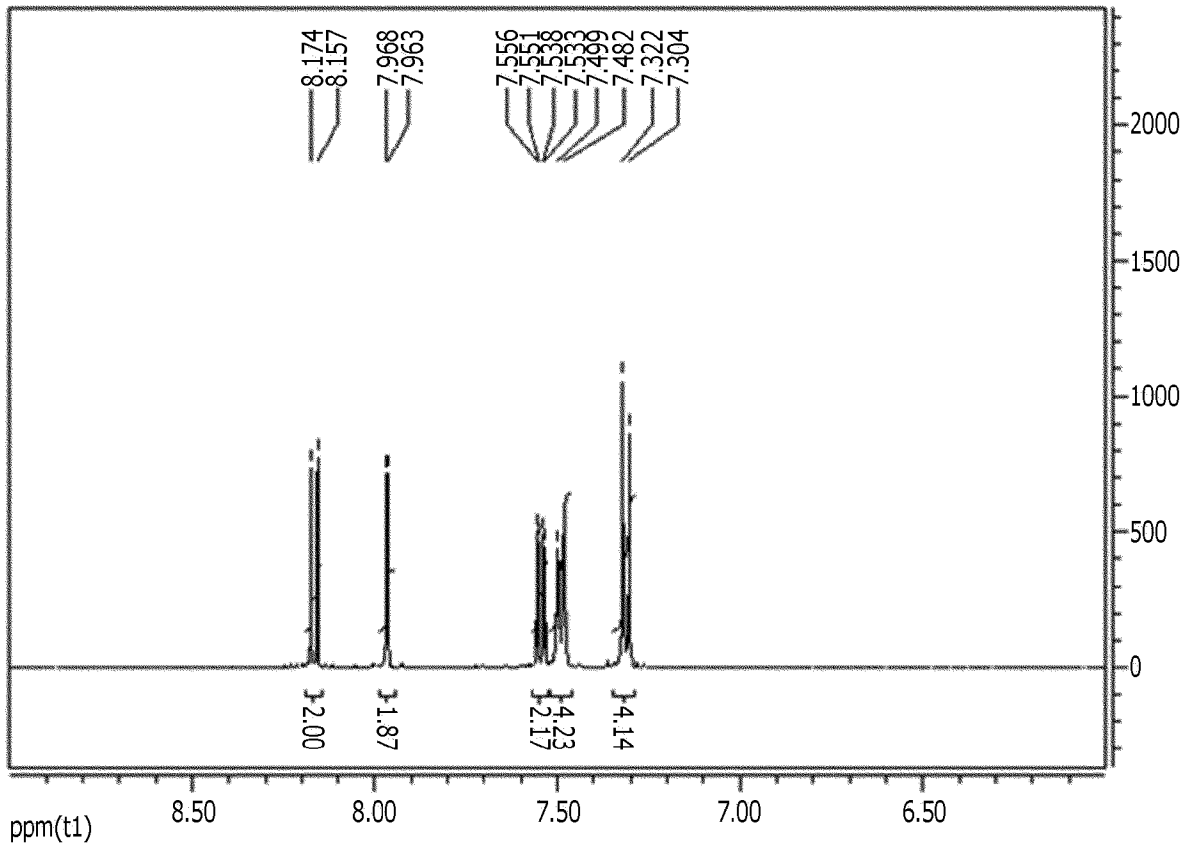
[청구항 3] 제 2 항에 있어서, 화학식 2의  $R_a$  내지  $R_f$  중에서 화학식 1의 A와 공유 결합을 형성하는 치환기를 기준으로 파라 위치에 존재하는 치환기는 화학식 1의  $L_1$  또는  $L_2$ 와 공유 결합을 형성하고 있는 화합물.

[청구항 4] 제 3 항에 있어서, 화학식 2의  $R_a$  내지  $R_f$  중에서 화학식 1의 A와 공유 결합을 형성하는 치환기를 기준으로 오소 또는 메타 위치에 존재하는 치환기 중 적어도 하나는 알킬기인 화합물.

- [청구항 5] 제 3 항에 있어서, 화학식 2의  $R_a$  내지  $R_f$  중에서 화학식 1의 A와 공유 결합을 형성하는 치환기를 기준으로 메타 위치에 존재하는 치환기 중 적어도 하나는 알킬기인 화합물.
- [청구항 6] 제 3 항에 있어서, 화학식 2의  $R_a$  내지  $R_f$  중에서 화학식 1의 A와 공유 결합을 형성하는 치환기를 기준으로 메타 위치에 존재하는 2개의 치환기가 알킬기인 화합물.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,  $L_1$  및  $L_2$ 는 각각 독립적으로 알킬렌기, 알킬리텐기 또는 산소 원자인 화합물.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 화학식 1에서  $R_2$  내지  $R_4$  중 어느 2개가 시아노기이고,  $R_7$  내지  $R_9$  중 어느 2개가 시아노기인 화합물.
- [청구항 9] 제 1 항의 화합물 유래의 중합 단위를 포함하는 프탈로니트릴 수지.
- [청구항 10] 제 1 항의 화합물 및 경화제를 포함하는 중합성 조성물.
- [청구항 11] 제 10 항의 중합성 조성물의 반응물인 프리폴리머.
- [청구항 12] 제 9 항의 프탈로니트릴 수지 및 충전제를 포함하는 복합체.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서, 충전제는 금속 물질, 세라믹 물질, 유리, 금속 산화물, 금속 질화물 또는 탄소계 물질인 복합체.
- [청구항 14] 제 10 항의 중합성 조성물 또는 제 11 항의 프리폴리머; 및 충전제를 포함하는 제 13 항의 복합체의 전구체.
- [청구항 15] 제 14 항의 전구체를 경화시키는 단계를 포함하는 복합체의 제조 방법.



[도3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2016/005370**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C07C 255/51(2006.01)i, C08G 73/00(2006.01)i, C08K 3/00(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)

C07C 255/51; C08G 73/06; B01D 71/64; C07C 65/24; C08G 73/00; C08K 3/00

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: phthalonitrile, polymer, cyano, cyano, dicyano

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | WO 99-18145 A1 (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 15 April 1999<br>See abstract; line 10 on page 4-line 26 on page 6; claim 1. | 1-15                  |
| X         | GEOFFERY, C. E. et al., J. APPL. POLYM. SCI., 2014, Vol. 131, pp. 41191<br>See abstract; figure 1; table 1.   | 1-15                  |
| X         | EASTMOND, G. C. et al., POLYMER, 1994, Vol. 35(19), pp. 4215-4227<br>See abstract; scheme 2; codes g, i, h, j of table 1.   | 1-15                  |
| X         | JP 03-041050 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY P.L.C.) 21 February 1991<br>See abstract; general formula VIII on page 413; example 27; comparative experiment H.               | 1-15                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 AUGUST 2016 (22.08.2016)

Date of mailing of the international search report

22 AUGUST 2016 (22.08.2016)

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/KR2016/005370**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| WO 99-18145 A1                         | 15/04/1999       | CA 2302711 A1        | 15/04/1999       |
|  |                  | CA 2303361 A1        | 15/04/1999       |
|  |                  | DE 69828700 D1       | 24/02/2005       |
|  |                  | DE 69828700 T2       | 16/03/2006       |
|  |                  | EP 1021478 A1        | 26/07/2000       |
|  |                  | EP 1021478 A4        | 13/12/2000       |
|  |                  | EP 1021478 B1        | 19/01/2005       |
|  |                  | JP 2001-519448 A     | 23/10/2001       |
|  |                  | KR 10-2001-0024393 A | 26/03/2001       |
|  |                  | US 05925475 A        | 20/07/1999       |
|  |                  | WO 99-18145 A1       | 15/04/1999       |
| JP 03-041050A                          | 21/02/1991       | EP 0413415 A1        | 20/02/1991       |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
C07C 255/51(2006.01)I, C08G 73/00(2006.01)I, C08K 3/00(2006.01)I

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
C07C 255/51; C08G 73/06; B01D 71/64; C07C 65/24; C08G 73/00; C08K 3/00

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: 프탈로니트릴, 폴리머, 시아노, 싸이아노, 디시아노

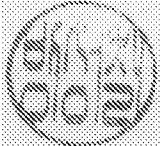
**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재  | 관련 청구항 |
|-------|---|--------|
| X     | WO 99-18145 A1 (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 1999.04.15<br>초록; 페이지 4의 라인 10 - 페이지 6의 라인 26; 청구항 1 참조. | 1-15   |
| X     | GEOFFERY, C. E. 등, J. APPL. POLYM. SCI., 2014, Vol. 131, pp. 41191<br>초록; 그림 1; 표 1 참조.   | 1-15   |
| X     | EASTMOND, G. C. 등, POLYMER, 1994, Vol. 35(19), pp. 4215-4227<br>초록; 스킴 2; 표 1의 코드 g, i, h, j 참조.  | 1-15   |
| X     | JP 03-041050 A (The British Petroleum Company p.l.c.) 1991.02.21<br>초록; 페이지 413의 일반식 VIII; 실시예 27; 비교실험 H 참조.   | 1-15   |

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌  
 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌  
 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌  
 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌  
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌  
 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

|  |   |
|--|---|
| 국제조사의 실제 완료일<br>2016년 08월 22일 (22.08.2016) | 국제조사보고서 발송일<br>2016년 08월 22일 (22.08.2016) |
|--|---|

|   |                                    |   |
|---|------------------------------------|---|
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br>대한민국 특허청<br>(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,<br>4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-481-8578 | 심사관<br>방성철<br>전화번호 +82-42-481-8697 |  |
|---|------------------------------------|---|

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌   | 공개일  |
|-----------------------|------------|--|--|
| WO 99-18145 A1        | 1999/04/15 | CA 2302711 A1<br>CA 2303361 A1<br>DE 69828700 D1<br>DE 69828700 T2<br>EP 1021478 A1<br>EP 1021478 A4<br>EP 1021478 B1<br>JP 2001-519448 A<br>KR 10-2001-0024393 A<br>US 05925475 A<br>WO 99-18145 A1 | 1999/04/15<br>1999/04/15<br>2005/02/24<br>2006/03/16<br>2000/07/26<br>2000/12/13<br>2005/01/19<br>2001/10/23<br>2001/03/26<br>1999/07/20<br>1999/04/15 |
| JP 03-041050A         | 1991/02/21 | EP 0413415 A1  | 1991/02/20   |