

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 6월 18일 (18.06.2020) WIPO | PCT

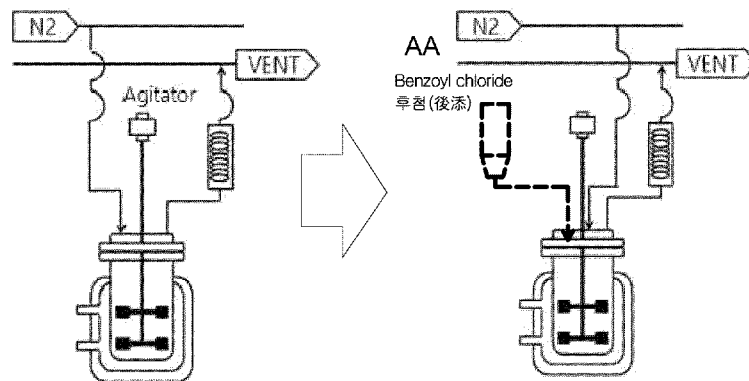


(10) 국제공개번호
WO 2020/122366 A1

- (51) 국제특허분류: C08G 65/40 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/011577
- (22) 국제출원일: 2019년 9월 6일 (06.09.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0158975 2018년 12월 11일 (11.12.2018) KR
- (71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정광석 (JEONG, Kwang Seok); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 김민성 (KIM, Min Sung); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 심유진 (SIM, Yu Jin); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 안초희 (AHN, Cho Hee); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 김재현 (KIM, Jae Heon); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 조상현
- (74) 대리인: 김창덕 (KIM, Chang Deok); 06131 서울시 강남구 테헤란로19길 14 502, 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 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,

(54) Title: PROCESS FOR POLYMERIZING POLYETHER KETONE KETONE, AND POLYETHER KETONE KETONE POLYMERIZED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 폴리에테르케톤케톤의 중합방법 및 이에 의해 중합된 폴리에테르케톤케톤



AA ... Benzoyl chloride

(57) Abstract: The present invention relates to a process for polymerizing PEKK which has improved resin flowability by post-addition of a capping agent during a polymerization process, and to PEKK polymerized thereby. More specifically, the present invention relates to a process for polymerizing PEKK, comprising the steps of: (a) inside a reactor, placing and simultaneously dissolving at least one selected from diphenyl oxide (DPO) and 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene (EKKE) in a liquid reaction medium with terephthaloyl chloride (TPC) and isophthaloyl chloride (IPC), to polymerize a reaction solution; (b) chilling the reaction solution and adding a catalyst thereto; (c) after adding the catalyst, directly injecting an inert gas into the reaction solution and agitating same; and (d) after injecting the inert gas, adding a first capping agent, wherein as chain ends of PEKK are capped with benzoyl groups stable at high temperatures following the addition of the capping agent, the molecular weight of PEKK is adjusted, thereby improving resin flowability. In addition, the present invention relates to PEKK polymerized thereby.



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))

(57) 요약서: 본 발명은 중합과정 중에 캡핑제를 후첨하여 레진 흐름성이 개선된 PEKK의 중합방법 및 이에 의해 중합된 PEKK에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 (a) 반응기에 다이페닐 옥사이드(Diphenyl oxide, DPO) 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene, EKKE) 중에서 선택된 적어도 1 종 이상을 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC) 및 아이소프탈로일(isophthaloyl chloride, IPC) 와 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 중합하는 단계; (b) 상기 반응 용액을 냉각하고 촉매를 투입하는 단계; (c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내부에 비활성 기체를 직접 불어넣고 교반하는 단계; 및 (d) 상기 비활성 기체 투입 후 제1 캡핑제(capping agent)를 첨가하는 단계; 를 포함하여, 캡핑제를 후첨함으로써 PEKK의 사슬 말단이 고온에 강한 benzoyl기로 캡핑되어 분자량을 조절함으로써 레진 흐름성이 향상된 PEKK의 중합방법 및 이에 의해 중합된 PEKK에 관한 것이다.

명세서

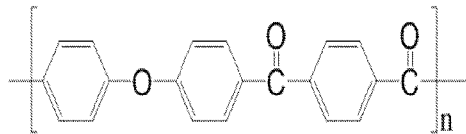
발명의 명칭: 폴리에테르케톤케톤의 중합방법 및 이에 의해 중합된 폴리에테르케톤케톤

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리에테르케톤케톤(Polyether Ketone Ketone, 이하 PEKK로도 칭함)의 중합방법 및 이에 의해 중합된 PEKK에 관한 것으로, 보다 상세하게는 중합과정 중에 캡핑제를 후첨하여 레진 흐름성이 개선된 PEKK의 중합방법 및 이에 의해 중합된 PEKK에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리에테르케톤은 이미 공지된 산업용 수지의 총칭류로서 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤 및 폴리에테르케톤과 폴리에테르케톤케톤의 일부가 혼합된 공중합체 등이 있다.
- [3] 하기 화학구조 1로 표시되는 PEKK는 내열성이 높고, 강도가 우수하기 때문에 엔지니어링 플라스틱으로 많이 이용되고 있다. 엔지니어링 플라스틱은 자동차, 항공기, 전기 전자 기구, 기계 등의 분야에서 사용되고 있으며, 그 적용 영역은 점차 더욱 확대되고 있는 실정이다.
- [4] [화학구조 1]
- [5]



- [6] 엔지니어링 플라스틱의 적용 영역이 확대됨에 따라 그 사용환경은 점점 더 가혹해지면서 보다 개선된 물성을 나타내는 폴리에테르케톤 화합물에 대한 필요성이 존재한다. 또한, 중합반응 시 비용절감을 위해 수득율을 높인 중합공정에 대한 요구가 있다.
- [7] PEKK의 중합반응에 투입되는 모노머는 Friedel-Crafts Acylation 연쇄반응을 통해 중합된다. 이러한 연쇄반응 효율을 증진시키기 위해서는 반응물의 함량을 높이거나 반응 온도 및 시간 조절, 또는 촉매량을 증가시킬 수도 있으나, 비용문제가 있을 수 있으므로 올리고머 또는 스케일 생성을 억제하는 방안이 고려된다.
- [8] 미국등록특허 제4,841,013호는 폴리아릴렌에테르케톤의 제제에 관한 것으로서, 폴리머의 조기 침전되는 현상을 해결하고 폴리머 사슬의 말단 부위의 착화현상에 의한 조기 비활성화를 해결하려는 목적이나, 본원발명의 캡핑제 결합 활성화 목적과 상이하다.
- [9] 미국등록특허 제4,918,237호는 폴리에테르케톤 중합의 중간체인

1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene의 중합공정에 관한 것으로써, 중합공정에서 사용되는 알루미늄 클로라이드의 결점을 해결하려는 목적이나, 근본적인 해결이라고 보기 어렵다.

- [10] 미국등록특허 제4,987,171호는 폴리에테르케톤케톤의 안정화에 관한 것으로써, 폴리에테르케톤케톤의 열적 안정성을 목적으로 유기 하이드로퍼옥사이드 및 활성산소를 포함하여 특정 온도 범위 내에서 중합하는 방법에 관한 것으로써, 본원발명의 목적과 전혀 다른 것이다.
- [11] 미국등록특허 제5,734,005호는 폴리아릴케톤의 중합에 관한 것이나, 본원발명의 캡핑제를 후첨하는 단계에 대해서는 전혀 개시되어 있지 않다.
- [12] 따라서, 캡핑제를 후첨하여 분자량을 조절함으로써 레진 흐름성을 개선할 수 있는 PEKK의 중합방법 및 이에 의해 중합된 PEKK의 개발이 요구되고 있다.
- [13] [선행기술문헌]
- [14] (특허문헌 1) US 4841013
- [15] (특허문헌 2) US 4918237
- [16] (특허문헌 3) US 4987171
- [17] (특허문헌 4) US 5734005

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 본 발명은 상술한 문제점을 모두 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [19] 본 발명의 목적은 중합 초기의 캡핑제가 중합 과정 중 촉매와의 반응을 통해 경쟁물질이 되어 제 역할을 하지 못하므로, 본래의 역할을 할 수 있도록 캡핑제를 후첨하는 PEKK의 중합방법 및 이에 의해 중합된 PEKK를 제공하는 것이다.
- [20] 본 발명의 또 다른 목적은 캡핑제를 후첨함으로써 캡핑제의 결합 활성화를 통해 분자량을 조절하여 레진 흐름성을 개선하는 PEKK의 중합방법 및 이에 의해 중합된 PEKK를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [21] 상기한 바와 같은 본 발명의 목적을 달성하고, 후술하는 본 발명의 특징적인 효과를 실현하기 위한, 본 발명의 특징적인 구성은 하기와 같다.
- [22] 본 발명에 따른 고분자량의 폴리에테르케톤케톤을 고수득량으로 얻는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법은, (a) 반응기에 다이페닐 옥사이드(Diphenyl oxide, DPO) 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene, EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC) 및 아이소프탈로일(isophthaloyl chloride, IPC)와 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 중합하는 단계; (b) 상기 반응 용액을 냉각하고 촉매를 투입하는 단계; (c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내부에 비활성 기체를 직접 불어넣고 교반하는 단계; 및 (d) 상기 비활성 기체 투입 후

- 제1 캡핑제(capping agent)를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.
- [23] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 제2 캡핑제와 상기 제1 캡핑제의 중량비는 1:0.1 내지 1:1를 포함할 수 있다.
- [24] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 제1 캡핑제 및 제2 캡핑제는 벤조일 클로라이드(benzoyl chloride) 및 벤조일 클로라이드 벤젠고리에 지방족 또는 방향족 탄화수소가 결합된 화합물 중 적어도 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [25] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 화합물은 벤젠술포닐 클로라이드, 4-클로로비페닐, 4-페녹시벤조페논, 4-(4-페녹시페녹시)벤조페논 및 비페닐 4-벤젠술포닐페닐 페닐에테르 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [26] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 (c) 단계는 복수개의 교반날개가 형성된 교반기(stirrer)가 회전하여 투입된 비활성 기체를 분산시킬 수 있다.
- [27] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 교반기는 반응기 내에 적어도 2개 이상 구비되어 적어도 2개 이상의 방향으로 회전하여 와류현상을 발생시킬 수 있다.
- [28] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 비활성 기체를 반응 용액 내부에 직접 넣어넣는 노즐이 반응기의 상부 또는 하부에 형성되어 비활성 기체가 복수방향으로 주입될 수 있다.
- [29] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 (b)단계에서 냉각 온도는 -10 내지 -5°C를 포함할 수 있다.
- [30] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 (c)단계에서 교반하면서 반응기를 80 내지 100°C로 승온하는 단계를 포함할 수 있다.
- [31] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 (d)단계의 온도가 70 내지 110°C로 유지될 수 있다.
- [32] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 (d)단계 후 메탄올(CH_3OH), 염산 및 수산화나트륨(NaOH)용액으로 세정하고, 탈이온수(DI water)로 수세하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [33] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 수세하는 단계 후 170 내지 190°C에서 진공 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [34] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 액상의 반응 매개체는 오쏘-다이클로로벤젠(o-dichlorobenzene, oDCB) 및 다이클로로메테인(dichloromethane) 중에서 선택된 적어도 1 종 이상의 용매를 포함할 수 있다.
- [35] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 촉매는 알루미늄 클로라이드(aluminum chloride, AlCl_3), 포타슘 카보네이트(potassium carbonate, K_2CO_3) 및 염화철(iron(III) chloride, FeCl_3) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [36] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 크립톤 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함할 수 있다.

[37] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 중합방법에 의해 중합된 PEKK를 포함할 수 있다.

[38] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 PEKK 포함하는 부품 소재를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[39] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 PEKK의 중합방법 및 이에 의해 중합된 PEKK는 고온 가공 시 라디칼 형성이 어려운 벤조일(benzoyl)기가 PEKK 고분자 사슬 말단에 형성되는 효과가 있다.

[40] 또한, 본 발명에 따른 PEKK의 중합방법 및 이에 의해 중합된 PEKK는 캡핑제를 후첨함으로써 캡핑제의 결합 활성화를 통해 PEKK 고분자 사슬 말단 대부분을 benzoyl기로 형성시켜 PEKK 분자량을 조절하여 레진 흐름성과 열안정성을 개선하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[41] 도 1은 본 발명의 PEKK를 중합하는 도중에 캡핑제(capping agent)를 후첨하는 것을 나타내는 도면이다.

[42] 도 2는 본 발명의 PEKK 사슬 말단의 benzoyl기에 대한 H-NMR 그래프이다.

[43] 도 3은 캡핑제를 후첨하지 않고 중합한 PEKK 사슬 말단의 benzyol기에 대한 H-NMR 그래프이다.

[44] 도 4 및 5는 본 발명의 PEKK의 중합방법에 따라 반응 용액 내에 질소기체를 흘려줌과 동시에 교반할 수 있는 장치를 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[45] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭한다.

[46] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[47] 상술한 바와 같이, 기존에는 가공 시 높은 온도에 의해 일부 PEKK 고분자 사슬

내 또는 PEKK 고분자 사슬 말단에 국부적으로 라디칼이 생성되어, 이 라디칼 전자가 인접한 PEKK 고분자 사슬과 결합할 수 있었다. 이러한 메커니즘을 통해 발생하는 사슬 간 결합에 의해 폴리머 내에 network를 형성하면, 저장탄성을 증가에 따른 용융점도 증가를 야기한다. 이는 장비에 하중을 인가하여 가공성을 악화시키므로, 이는 가공품 치밀도 및 외관상 품질 저하의 원인이 되었다. 상기 문제점을 해결하고자 캡핑제를 첨가하는데, PEKK 고분자 사슬 말단의 라디칼 형성을 방지하여야 하는 캡핑제가 중합 시 촉매와의 반응으로 오히려 반응물질과 경쟁물질이 되어 제 역할을 하지 못하는 문제점이 있었다. 즉, PEKK중합 모노머인 TPC, IPC 및 DPO와 캡핑제를 동시에 혼합하면, 중합 초기 캡핑제는 TPC 및 IPC와 같이 촉매인 $AlCl_3$ 의 Al-Cl 배위 결합에 의해 생성된 carbonyl carbocation으로 변하게 된다. 그리고 중합 용액을 가열하는 동안 TPC 및 IPC의 carbocation과 캡핑제의 carbocation이 DPO에 대해 친전자체(electrophile)반응 시 서로 경쟁관계가 되어 캡핑제로서의 제 역할을 하지 못하는 문제점이 있었다.

- [48] 이에, 본 발명에서는 캡핑제 투입량 중 일부를 중합반응 도중에 후첨하여 PEKK 사슬 말단이 고온에 강한 benzoyl기로 캡핑되도록 하여 사슬의 가교 결합을 억제하여 레진 흐름성과 열안정성을 개선하는 PEKK의 중합방법 및 이에 의해 중합된 PEKK를 제공한다.
- [49] 본 발명에서는 고온 가공 시 PEKK 사슬 말단에 국부적으로 라디칼이 발생하는 것을 방지하여야 하는 캡핑제가 중합 초기에 투입하는 경우에는 TPC 및 IPC 모노머와 Fridel-crafts acylation 반응에 대하여 경쟁관계가 되기 때문에 본래 역할을 수행하지 못하게 되는 것을 막기 위해, 캡핑제를 중합 도중 후첨함으로써 PEKK 고분자 사슬 말단을 benzoyl기로 캡핑하는 PEKK의 중합방법 및 이에 의해 중합된 PEKK를 제시한다. benzoyl기는 고온 가공 시 라디칼 형성이 어려우므로 PEKK 고분자 사슬 말단이 benzoyl기로 캡핑된 PEKK는 레진 흐름성과 열안정성이 개선될 수 있다. 즉, 캡핑제를 후첨함으로써 캡핑제의 결합 활성화를 통해 PEKK 고분자 사슬 말단 상당량을 benzoyl기로 형성시켜 PEKK 분자량을 조절하여 레진 흐름성과 열안정성이 개선된 효과가 있다.
- [50] 구체적으로, 이하에서는 본 발명에 따른 PEKK의 중합방법을 도면을 참조하여 설명한다.
- [51] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자량의 폴리에테르케톤케톤을 고수득량으로 얻는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법은, (a) 반응기에 다이페닐 옥사이드(Diphenyl oxide, DPO) 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(1,4-bis(4-phenoxy benzoyl) benzene, EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC) 및 아이소프탈로일(isophthaloyl chloride, IPC)와 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 중합하는 단계; (b) 상기 반응 용액을 냉각하고 촉매를 투입하는 단계; (c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내부에 비활성 기체를

- 직접 불어넣고 교반하는 단계; 및 (d) 상기 비활성 기체 투입 후 제1 캡핑제(capping agent)를 첨가하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [52] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a)단계에서 반응 용액에 제2 캡핑제(capping agent)를 추가할 수 있다. 구체적으로, 모노머를 액상의 반응 매개체에 넣고 용해시킬 때 동시에 제2 캡핑제(capping agent)를 넣어 함께 용해시킬 수 있다.
- [53] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 캡핑제는 중합반응 매질에 첨가되어 PEKK 고분자 사슬의 적어도 1개 말단에서 중합체를 캡핑화시키는 역할을 한다. 이로 인해 PEKK 고분자 사슬의 지속적인 연장을 종결하고, 중합된 고분자의 분자량을 조절한다.
- [54] 상기 제2 캡핑제와 상기 제1 캡핑제의 몰비는 1 내지 3 : 1 인 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 3 : 1의 범위가 제공된다. 예를 들어, 제2 캡핑제가 1.5 mol%으로 포함되는 경우, 제1 캡핑제는 0.5 mol% 로 포함될 수 있다. 다만 이에 제한되지 않는다.
- [55] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기의 3:1의 범위일 때, 본 발명이 목적하고자 하는 캡핑제로서의 역할을 최대화 할 수 있으며, 이에 따라 분자량의 조절하여 레진 흐름성이 개선되는 효과를 제공한다. 또한, 이 경우, 제 2 및 제 1캡핑제는 동일한 종류 일수도 있고, 아닐 수도 있다.
- [56] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 캡핑제 및 제2 캡핑제는 benzoyl chloride 벤젠 고리에 지방족 탄화수소 또는 방향족 탄화수소가 결합된 것을 모두 포함하고, 그 화합물을 모두 포함할 수 있다. 또한, 바람직하게는 벤조일 클로라이드 및 벤젠술포닐 클로라이드, 4-클로로비페닐, 4-페녹시벤조페논, 4-(4-페녹시페녹시)벤조페논 및 비페닐 4-벤젠술포닐페닐 페닐에테르 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 화합물, 더욱 바람직하게는 벤조일 클로라이드를 포함할 수 있다.
- [57] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (c) 단계는 복수개의 교반날개가 형성된 교반기(stirrer)가 회전하여 투입된 비활성 기체를 분산시키고, 중합 모노머와 촉매를 반응 용매 안에 균일하게 용해 시키는 것을 특징으로 한다.
- [58] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 교반기(stirrer)는 반응기 내에 적어도 2개 이상 구비되어 적어도 2개 이상의 방향으로 회전하여 와류현상을 발생시킬 수 있다.
- [59] 또한, 상기 교반기의 회전축이 정방향과 역방향으로 교대로 소정 각도씩 회전하도록 구비될 수 있다. 또한, 상기 교반날개가 회전축과 일정 각도를 이루도록 형성되어 반응기 내 조성물의 분산력을 높일 수 있다.
- [60] 도 4 및 5는 본 발명의 PEKK의 중합방법에 따라 반응 용액 내에 질소기체를 흘려줌과 동시에 교반할 수 있는 장치를 나타내는 도면이다.
- [61] 도 4 및 5를 참고하면, 본 발명에 따른 PEKK의 중합방법은 상기 비활성 기체를 반응 용액 내부에 직접 불어넣는 노즐이 반응기의 상부 또는 하부에 형성되어

비활성 기체가 복수방향으로 주입될 수 있다. 이로 인해 비활성 기체에 의한 염산 제거를 더 신속하고 효율적으로 일어나게 할 수 있다.

- [62] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 단계의 냉각 온도는 -10 내지 -5°C를 포함할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 중합방법에서 촉매 투입 시, 반응 용액의 온도를 낮춘 후 투입하게 되는데 이때 온도는 촉매에 따라 달라질 수 있으나, -10 내지 -5°C인 것이 바람직하다.
- [63] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (c)단계에서 교반하면서 반응기를 80 내지 110°C로 승온하는 단계를 포함할 수 있다.
- [64] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (d)단계의 온도가 70 내지 120°C, 바람직하게는 80 내지 110°C, 더욱 바람직하게는 100°C로 유지되는 것을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 (d)단계의 온도가 100°C로 유지 중인 상태에서 PEKK에 benzoyl chloride를 추가로 투입할 수 있다.
- [65] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (d)단계 후 메탄올(CH₃OH), 염산 및 수산화나트륨(NaOH)용액으로 세정하고, 탈이온수(DI water)로 수세하는 단계를 더 포함할 수 있다. 자세하게는 메탄올 3 회, 염산과 수산화나트륨(NaOH)용액으로 1 회 세정하고, 탈이온수(DI water)로 3 회 수세하는 단계를 더 포함한다.
- [66] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 수세하는 단계 후 170 내지 190°C에서 진공 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [67] 또한, 상기 진공 건조하는 단계에서 바람직하게는 PEKK 파우더를 얻을 수 있다.
- [68] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 액상의 반응 매개체는 o-dichlorobenzene (oDCB) 및 dichloromethane 중에서 선택된 적어도 1 종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않고 Friedel-Crafts Acylation 중합반응의 용매로 통상적으로 사용되는 것이면 가능하다.
- [69] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매는 aluminum chloride (AlCl₃), potassium carbonate (K₂CO₃) 및 iron(III) chloride (FeCl₃) 중에서 선택된 적어도 1 종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않고 Friedel-Crafts Acylation 중합반응의 촉매로 통상적으로 사용되는 것이면 가능하다.
- [70] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 크립톤 중에서 선택된 적어도 1 종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않고, 상기 비활성 기체는 중합반응 과정 중에 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [71] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합방법으로 중합된 PEKK를 포함할 수 있다. 상기 중합방법으로 중합된 PEKK는 종래 기술을 통해 중합된 PEKK에 비해 레진 흐름성에서 개선된 물성을 나타낸다.
- [72] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 PEKK의 중합방법에 의해 중합된 PEKK를 포함하는 차량용 소재, 전자기기용 소재, 산업용 파이프 소재, 건축토목용 소재, 3D 프린터용 소재, 섬유용 소재, 피복 소재, 공작 기계용 소재,

의료용 소재, 항공용 소재, 태양광 소재, 전지용 소재, 스포츠용 소재, 가전용 소재, 가정용 소재 및 화장품용 소재로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 부품 소재를 포함할 수 있다.

- [73] 구체적인 예에서, 상기 부품 소재를 포함하는 제품은 차량용 에어덕트, 플라스틱 및 고무 화합물, 접착제, 라이트, 고분자 광학 섬유, 연료 필터 캡, 라인 시스템, 전자기기의 케이블, 반사체, 케이블의 시스, 광학 섬유, 전선 보호관, 컨트롤 유닛, 라이트, 파이프용 관, 라이너, 파이프 코팅제, 유전 탐사 호스, 3D 프린터, 멀티 필라멘트, 스프레이 호스, 벨브, 덕트, 펄프, 기어, 의료용 카테터, 항공기용 난연제, 태양전지 보호판, 화장료, 고경도 필름, 스키부츠, 헤드셋, 안경 프레임, 칫솔, 물병 또는 아웃솔일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [74] 그리고, 본 발명에 따른 중합반응은 다양한 반응기에서 수행될 수 있으나, 바람직하게는 연속교반반응기(CSTR) 또는 루프 반응기 내에서 수행될 수 있다.
- [75] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.
- [76] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[77]

[78] [실시예]

- [79] 반응기에 모노머 3종인 terephthaloyl chloride (TPC), isophthaloyl chloride (IPC) 및 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene (EKKE)과 캡핑제인 benzoyl chloride 1.5 mol% 반응용매인 o-dichlorobenzene (oDCB)에 넣고 동시에 용해한 후 반응기 온도를 -10 내지 -5°C로 낮추고 용액의 온도를 일정하게 유지하면서 촉매인 AlCl₃를 투입한다. 촉매 투입이 끝난 후 용액 내에 N₂를 불어넣음과 동시에 용액을 stirring하면서 반응기를 100°C로 승온시켜 PEKK를 중합한다. 그후 100°C로 유지한 상태에서 PEKK에 benzoyl chloride를 추가로 0.5mol% 투입한다. 중합된 PEKK는 메탄올 3회, 1M 염산과 0.5M NaOH용액으로 세정하고 DI water 3회 수세 및 180°C에서 진공 건조하였다.

[80] [비교예]

- [81] 중합 중간에 benzoyl chloride를 추가로 후첨하지 않은 점을 제외하고, 실시예와 동일하게 PEKK를 중합하였다.

[82] [실험예]

[83] <실험예1>

[84] **H-NMR 분석(benzoyl기 분석)**

- [85] 실시예 및 비교예의 PEKK 사슬 말단에 benzoyl기의 증가 여부를 H-NMR을 통해 확인하고, 그 결과는 도 2 및 3의 그래프에 나타내었다. 또한, benzoyl기에 결합된 3가지 중 수소원자 C를 제외한 수소원자 A 및 B의 H-NMR의 면적을 하기 표 1에 나타내었다. 수소원자 C는 PEKK back bone에 결합된 다른 수소원자와

peak가 중복되어 판독하기 어렵다.

[86] [표1]

H-NMR 분석 Peak 면적	수소원자 A(7.80 ppm)	수소원자 B(7.65 ppm)
실시예	0.5300	0.0600
비교예	0.3437	0.0276

[87] 도 2 및 3를 참조하면, benzoyl chloride를 후첨하지 않고 중합된 비교예의 PEKK 사슬 말단의 benzoyl기보다 실시예의 PEKK의 사슬 말단에 benzoyl기가 많다는 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명의 PEKK의 중합방법에 의해 중합된 PEKK의 사슬 말단이 고온에 강한 benzoyl기로 캡핑되었음을 H-NMR 그래프를 통해 알 수 있다. 또한, 표 1에서와 같이 실시예의 수소원자들의 면적이 비교예의 것보다 더 좁음을 알 수 있다.

[88] 이로써, 기존 PEKK의 중합방법에 의하는 경우 캡핑제인 benzoyl chloride는 중합 모노머인 TPC 및 IPC와 Friedel-Crafts Acylation 반응에 있어 경쟁관계가 되기 때문에 캡핑제가 제 역할을 못해 풀리며 사슬 말단에 benzoyl기 말단이 충분히 생성되지 못하였음을 알 수 있다. 반면, 본 발명에 따른 캡핑제를 후첨하는 단계를 포함하는 중합방법에 의해 중합된 PEKK는 사슬 말단이 고온에 안정한 benzoyl기로 캡핑되어 레진 고온 가공 시 라디칼이 잘 형성되지 않음으로써 레진 흐름성과 열안정성이 개선될 수 있다.

[89] <실험예2>

[90] **Inherent Viscosity 및 Melt Index 측정**

[91] 실시예 및 비교예의 Inherent Viscosity와 Melt Index를 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. Inherent Viscosity는 고분자 묶은 용액의 점도를 순용매의 점도로 나눈 값을 의미한다. Melt Index는 압출식 플라스틱ومی터를 이용하여 일정 압력, 일정 온도에 따른 용융 수지의 유출량을 측정하고, 이것을 g/10min의 단위에서 표현한 것이다.

[92] [표2]

	Inherent Viscosity(dL/g)	Melt Index(g/10min)
실시예	1.0	20
비교예	1.3	1

[93] 표 2에서와 같이, 본원발명의 실시예의 Inherent Viscosity는 1.0이고, Melt Index는 20으로 측정되었다. 반면, 비교예의 Inherent Viscosity는 1.3이고, Melt Index는 1로 측정되어, Melt Index의 경우 거의 20배의 차이가 나타났다.

[94] 실시예의 경우, 캡핑제를 후첨함으로써 캡핑제인 benzoyl chloride가 DPO 또는 EKKE와 결합하여 PEKK 고분자 사슬 말단에 benzoyl기가 다수 형성되고 이러한 benzoyl기 말단은 TPC 및 IPC의 Friedel-Crafts Acylation 반응을 억제하므로

중합반응이 제어되어 분자량이 조절되었음을 알 수 있다.

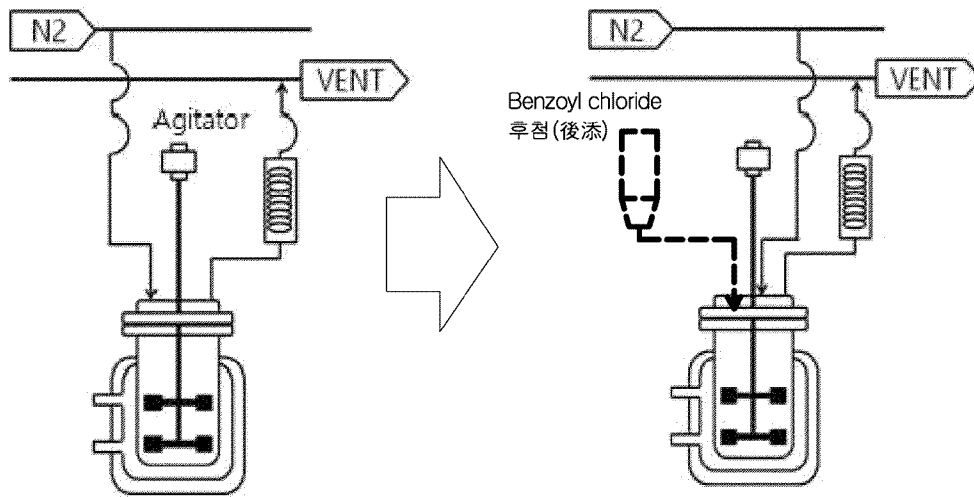
- [95] 반면, 비교예의 결과에서 보여주는 바, 캡핑제를 후첨하는 단계가 포함되지 않음으로써, 중합 초기 캡핑제가 TPC 및 IPC와 마찬가지로 촉매인 AlCl_3 의 Al-Cl 배위 결합에 의해 생성된 carbonyl carbocation으로 변하게 된다. 그리고 중합 용액을 가열하는 동안 TPC 및 IPC의 carbocation과 캡핑제의 carbocation이 DPO에 대해 친전자체(electrophile)반응 시 경쟁관계가 되어 캡핑제로서의 제 역할을 하지 못하는 문제점이 해결되지 않았음을 알 수 있다.
- [96] 이상에서 본 발명이 구체적인 구성요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명이 상기 실시예들에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형을 꾀할 수 있다.
- [97] 따라서, 본 발명의 사상은 상기 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하게 또는 등가적으로 변형된 모든 것들은 본 발명의 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

청구범위

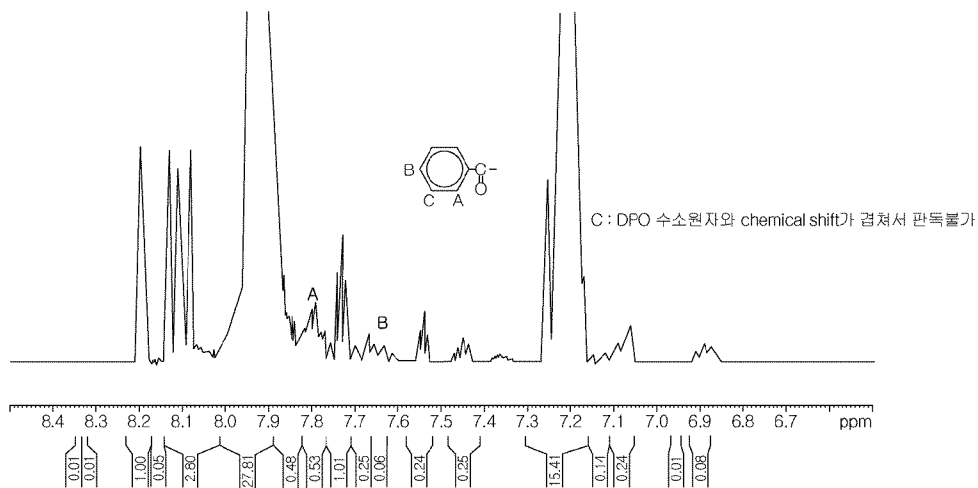
- [청구항 1] 고분자량의 폴리에테르케톤케톤을 고수득량으로 얻는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법에 있어서,
(a) 반응기에 다이페닐 옥사이드(Diphenyl oxide, DPO) 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene, EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC) 및 아이소프탈로일(isophthaloyl chloride, IPC)와 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 중합하는 단계;
(b) 상기 반응 용액을 냉각하고 촉매를 투입하는 단계;
(c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내부에 비활성 기체를 직접 불어넣고 교반하는 단계; 및
(d) 상기 비활성 기체 투입 후 제1 캡핑제(capping agent)를 첨가하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 (a)단계에서 반응 용액에 제2 캡핑제(capping agent)를 추가하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 제2 캡핑제와 상기 제1 캡핑제의 몰비는 1 내지 3:1 인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 제1 캡핑제 및 제2 캡핑제는 벤조일 클로라이드(benzoyl chloride) 및 벤조일 클로라이드 벤젠고리에 지방족 또는 방향족 탄화수소가 결합된 화합물 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 화합물은 벤젠술폰닐 클로라이드, 4-클로로비페닐, 4-페녹시벤조페논, 4-(4-페녹시페녹시)벤조페논 및 비페닐 4-벤젠술폰닐페닐 페닐에테르 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 (c)단계는 복수개의 교반날개가 형성된 교반기(stirrer)가 회전하여 투입된 비활성 기체를 분산시키는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 교반기는 반응기 내에 적어도 2개 이상 구비되어 적어도 2개 이상의 방향으로 회전하여 와류현상을 발생시키는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.

- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 비활성 기체를 반응용액 내부에 직접 넣어넣는 노즐이 반응기의 상부 또는 하부에 형성되어 복수방향으로 주입되는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 (b)단계에서 냉각 온도는 -10 내지 -5°C인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 (c)단계에서 교반하면서 반응기를 80 내지 110°C로 승온하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 (d)단계의 온도가 70 내지 120°C로 유지되는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 (d)단계 후 메탄올(CH₃OH), 염산 및 수산화나트륨(NaOH)용액으로 세정하고, 탈이온수(DI water)로 수세하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 수세하는 단계 이후 170 내지 190°C에서 진공 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 액상의 반응 매개체는 오쏘-다이클로로벤젠(o-dichlorobenzene, oDCB) 및 다이클로로메테인(dichloromethane) 중에서 선택된 적어도 1 종 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 촉매는 알루미늄 클로라이드(aluminum chloride, AlCl₃), 포타슘 카보네이트(potassium carbonate, K₂CO₃) 및 염화철(iron(III) chloride, FeCl₃) 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 16] 제1항에 있어서,
상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 크립톤 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 중합방법.
- [청구항 17] 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 중합방법으로 중합된 폴리에테르케톤케톤.
- [청구항 18] 제17항에 따른 폴리에테르케톤케톤을 포함하는 부품 소재.

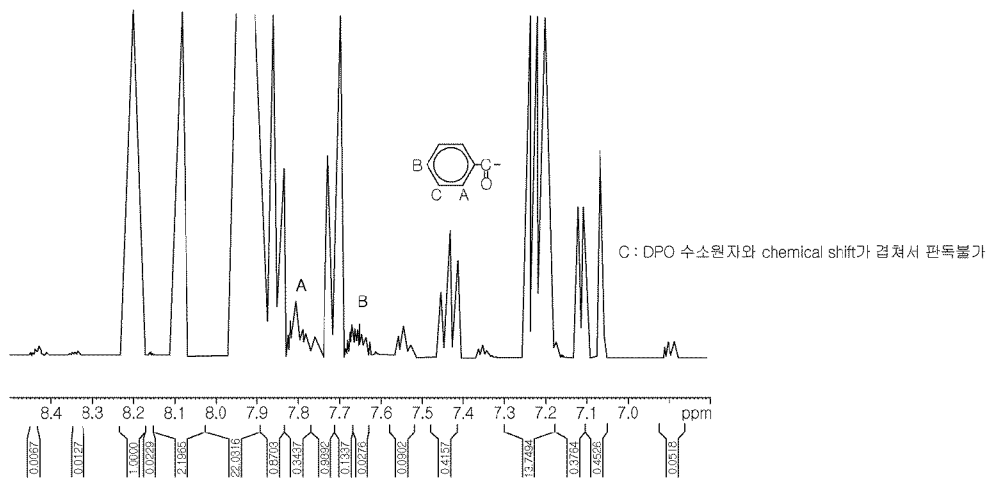
[도1]



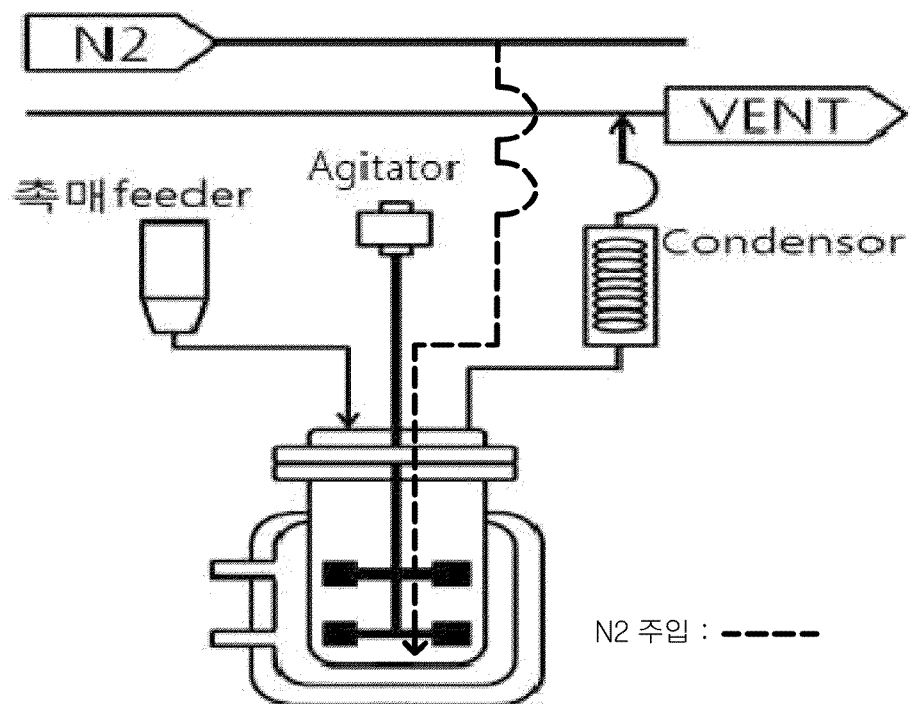
[도2]



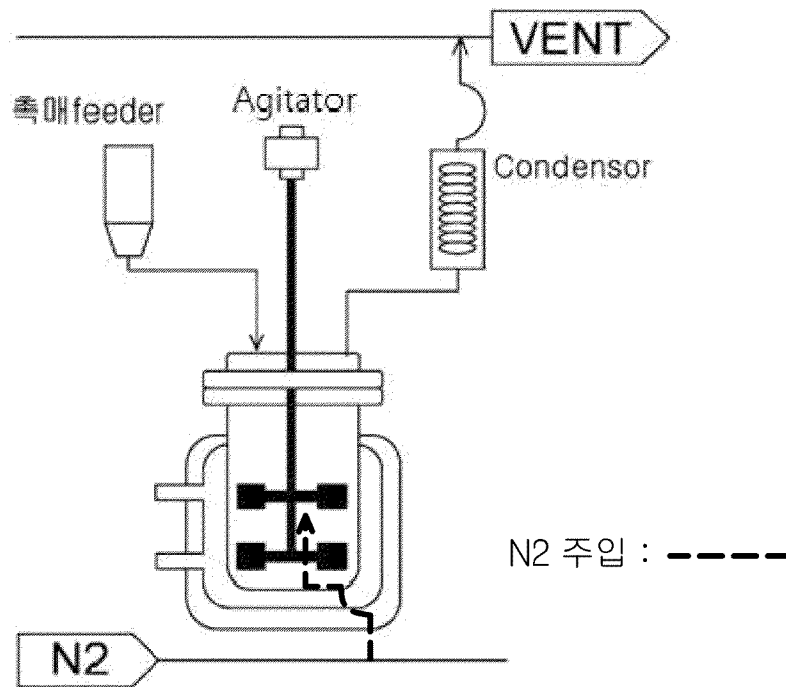
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/011577**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08G 65/40(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 65/40; A61L 27/18; B29C 45/00; C08G 61/12; C08G 65/48; C08G 67/00; C08G 73/10; C08K 3/32; C08L 71/12

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: polyether ketone ketone, capping, polymerization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-516909 A (CYTEC INDUSTRIES INC. et al.) 22 June 2017 See paragraphs [0003]-[0064], [0096]-[0108], [0141]-[0191].	1-18
A	US 9023468 B2 (TOWLE, Ian) 05 May 2015 See the entire document.	1-18
A	KR 10-1993-0004616 B1 (RAYCHEM CORPORATION) 02 June 1993 See the entire document.	1-18
A	JP 07-216083A (HERCULES INC.) 15 August 1995 See the entire document.	1-18
A	KR 10-2018-0031735 A (ARKEMA FRANCE) 28 March 2018 See the entire document.	1-18



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 DECEMBER 2019 (13.12.2019)

Date of mailing of the international search report

16 DECEMBER 2019 (16.12.2019)

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/KR2019/011577

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2017-516909 A	22/06/2017	AU 2015-264157 A1	10/11/2016
		AU 2015-264157 A1	26/11/2015
		AU 2015-264157 B2	02/08/2018
		CA 2949718 A1	26/11/2015
		CN 106661205 A	10/05/2017
		CN 106661205 B	06/08/2019
		CN 110317322 A	11/10/2019
		EP 3145980 A1	29/03/2017
		TW 201609859 A	16/03/2016
		TW 1649347 B	01/02/2019
		US 2015-0337082 A1	26/11/2015
		US 9683079 B2	20/06/2017
		WO 2015-179587 A1	26/11/2015
US 9023468 B2	05/05/2015	CA 2804687 A1	13/01/2011
		CA 2804687 C	17/10/2017
		EP 2451858 A2	16/05/2012
		GB 0911905 D0	19/08/2009
		US 2012-0263953 A1	18/10/2012
		WO 2011-004164 A2	13/01/2011
		WO 2011-004164 A3	19/05/2011
KR 10-1993-0004616 B1	02/06/1993	CA 1244996 A	15/11/1988
		CA 1244996 A1	15/11/1988
		CA 1255845 A	13/06/1989
		CA 1255845 A1	13/06/1989
		CA 1266749 A	13/03/1990
		CA 1266749 C	13/03/1990
		CA 1271771 A	17/07/1990
		CA 1271771 C	17/07/1990
		EP 0124276 A2	07/11/1984
		EP 0124276 B1	22/03/1989
		EP 0138990 A1	02/05/1985
		EP 0174207 A2	12/03/1986
		EP 0174207 B1	21/11/1991
		EP 0178183 A2	16/04/1986
		EP 0178183 B1	20/01/1993
		EP 0178871 A2	23/04/1986
		EP 0178871 A3	15/06/1988
		EP 0243997 A1	04/11/1987
		EP 0243997 B1	14/10/1992
		JP 06-076490 B2	28/09/1994
		JP 06-080113 B2	12/10/1994
		JP 06-263871 A	20/09/1994
		JP 07-030178 B2	05/04/1995
		JP 60-500961 A	27/06/1985
		JP 61-083226 A	26/04/1986
		JP 61-091223 A	09/05/1986
		JP 61-091224 A	09/05/1986

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/011577

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		KR 10-1985-0006684 A	16/10/1985
		US 4593086 A	03/06/1986
		US 4698393 A	06/10/1987
		US 4709007 A	24/11/1987
		US 4721771 A	26/01/1988
		US 4879366 A	07/11/1989
		US 4912195 A	27/03/1990
		WO 84-03891 A1	11/10/1984
		WO 84-03892 A1	11/10/1984
JP 07-216083A	15/08/1995	CA 2075576 A1	10/02/1993
		EP 0532893 A2	24/03/1993
KR 10-2018-0031735 A	28/03/2018	BR 112018000869 A2	11/09/2018
		BR 112018000895 A2	11/09/2018
		CN 107849237 A	27/03/2018
		CN 107849238 A	27/03/2018
		EP 3325535 A1	30/05/2018
		EP 3325536 A1	30/05/2018
		FR 3039157 A1	27/01/2017
		FR 3039157 B1	28/06/2019
		JP 2018-520257 A	26/07/2018
		JP 2018-520258 A	26/07/2018
		KR 10-2018-0031734 A	28/03/2018
		US 2018-0201759 A1	19/07/2018
		US 2018-0208741 A1	26/07/2018
		WO 2017-013368 A1	26/01/2017
		WO 2017-013369 A1	26/01/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 65/40(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 65/40; A61L 27/18; B29C 45/00; C08G 61/12; C08G 65/48; C08G 67/00; C08G 73/10; C08K 3/32; C08L 71/12

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: 폴리에테르케톤케톤(polyether ketone ketone), 캡핑(capping), 중합(polymerization)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2017-516909 A (CYTEC INDUSTRIES INC. 등) 2017.06.22 단락 [0003]-[0064], [0096]-[0108], [0141]-[0191] 참조.	1-18
A	US 9023468 B2 (IAN TOWLE) 2015.05.05 전체 문헌 참조.	1-18
A	KR 10-1993-0004616 B1 (레이캬코포레이션) 1993.06.02 전체 문헌 참조.	1-18
A	JP 07-216083A (HERCULES INC.) 1995.08.15 전체 문헌 참조.	1-18
A	KR 10-2018-0031735 A (아르코마 프랑스) 2018.03.28 전체 문헌 참조.	1-18

☐ 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

2019년 12월 13일 (13.12.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 12월 16일 (16.12.2019)

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
JP 2017-516909 A	2017/06/22	AU 2015-264157 A1 AU 2015-264157 A1 AU 2015-264157 B2 CA 2949718 A1 CN 106661205 A CN 106661205 B CN 110317322 A EP 3145980 A1 TW 201609859 A TW I649347 B US 2015-0337082 A1 US 9683079 B2 WO 2015-179587 A1	2016/11/10 2015/11/26 2018/08/02 2015/11/26 2017/05/10 2019/08/06 2019/10/11 2017/03/29 2016/03/16 2019/02/01 2015/11/26 2017/06/20 2015/11/26
US 9023468 B2	2015/05/05	CA 2804687 A1 CA 2804687 C EP 2451858 A2 GB 0911905 D0 US 2012-0263953 A1 WO 2011-004164 A2 WO 2011-004164 A3	2011/01/13 2017/10/17 2012/05/16 2009/08/19 2012/10/18 2011/01/13 2011/05/19
KR 10-1993-0004616 B1	1993/06/02	CA 1244996 A CA 1244996 A1 CA 1255845 A CA 1255845 A1 CA 1266749 A CA 1266749 C CA 1271771 A CA 1271771 C EP 0124276 A2 EP 0124276 B1 EP 0138990 A1 EP 0174207 A2 EP 0174207 B1 EP 0178183 A2 EP 0178183 B1 EP 0178871 A2 EP 0178871 A3 EP 0243997 A1 EP 0243997 B1 JP 06-076490 B2 JP 06-080113 B2 JP 06-263871 A JP 07-030178 B2 JP 60-500961 A JP 61-083226 A JP 61-091223 A JP 61-091224 A	1988/11/15 1988/11/15 1989/06/13 1989/06/13 1990/03/13 1990/03/13 1990/07/17 1990/07/17 1984/11/07 1989/03/22 1985/05/02 1986/03/12 1991/11/21 1986/04/16 1993/01/20 1986/04/23 1988/06/15 1987/11/04 1992/10/14 1994/09/28 1994/10/12 1994/09/20 1995/04/05 1985/06/27 1986/04/26 1986/05/09 1986/05/09

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		KR 10-1985-0006684 A	1985/10/16
		US 4593086 A	1986/06/03
		US 4698393 A	1987/10/06
		US 4709007 A	1987/11/24
		US 4721771 A	1988/01/26
		US 4879366 A	1989/11/07
		US 4912195 A	1990/03/27
		WO 84-03891 A1	1984/10/11
		WO 84-03892 A1	1984/10/11
JP 07-216083A	1995/08/15	CA 2075576 A1	1993/02/10
		EP 0532893 A2	1993/03/24
KR 10-2018-0031735 A	2018/03/28	BR 112018000869 A2	2018/09/11
		BR 112018000895 A2	2018/09/11
		CN 107849237 A	2018/03/27
		CN 107849238 A	2018/03/27
		EP 3325535 A1	2018/05/30
		EP 3325536 A1	2018/05/30
		FR 3039157 A1	2017/01/27
		FR 3039157 B1	2019/06/28
		JP 2018-520257 A	2018/07/26
		JP 2018-520258 A	2018/07/26
		KR 10-2018-0031734 A	2018/03/28
		US 2018-0201759 A1	2018/07/19
		US 2018-0208741 A1	2018/07/26
		WO 2017-013368 A1	2017/01/26
		WO 2017-013369 A1	2017/01/26