

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

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



(10) 국제공개번호
WO 2020/122364 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 65/40 (2006.01) C08L 71/12 (2006.01)
C08G 65/46 (2006.01)
(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/011565
(22) 국제출원일: 2019년 9월 6일 (06.09.2019)
(25) 출원언어: 한국어
(26) 공개언어: 한국어
(30) 우선권정보:
10-2018-0159845 2018년 12월 12일 (12.12.2018) 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

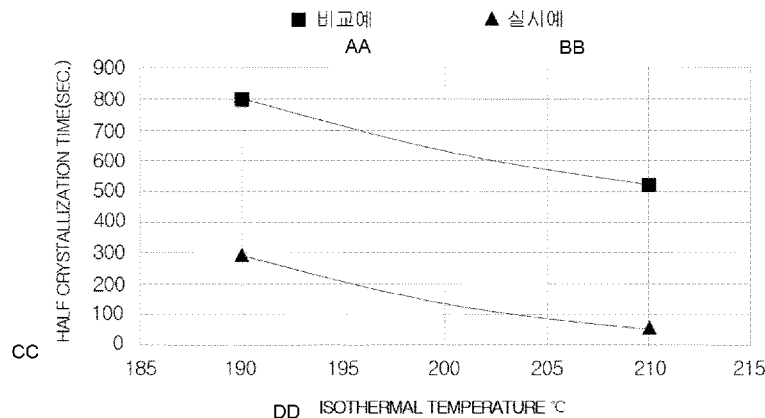
Sung); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 안초희 (AHN, Cho Hee); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 조상현 (CHO, Sang Hyun); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 김재현 (KIM, Jae Heon); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 심유진 (SIM, Yu Jin); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 박주영 (PARK, Ju Young); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 이병현 (LEE, Byong Hyeon); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR).

(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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYETHERKETONEKETONE HAVING INCREASED CRYSTALLIZATION RATE, AND POLYETHERKETONEKETONE PRODUCED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 결정화 속도가 향상된 폴리에테르케톤케톤 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤



AA ... Comparative example
BB ... Example
CC ... HALF CRYSTALLIZATION TIME (SEC.)
DD ... ISOTHERMAL TEMPERATURE °C

(57) Abstract: The present invention pertains to: a method for producing a polyetherketoneketone (hereinafter, also referred to as PEKK); and a polyetherketoneketone produced thereby, and more specifically, to: a method for producing a polyetherketoneketone, wherein 1,4-diphenyl benzene is added to a diphenyl oxide, which is a monomer, to increase the crystallization rate during polymerization and thus improve injection molding processability; and a polyetherketoneketone produced thereby. According to the present invention, provided is a method for producing a polyetherketoneketone (PEKK), the method being characterized by comprising: (a) a step for introducing terephthaloyl chloride (TPC), isophthaloyl chloride (IPC), and at least one selected from among 1,4-diphenoxy

[다음 쪽 계속]

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))

benzene and 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene (EKKE) to a liquid reaction medium and dissolving the same simultaneously to prepare a reaction solution in a reactor; (b) a step for adding a catalyst after reducing the temperature of the reaction solution; and (c) a step for directly blowing an inert gas into the reaction solution and stirring after adding the catalyst. Thus, the effect of increasing the crystallization rate of a resin in a mold during a PEKK resin injection molding process is achieved by increasing the proportions of ether and terephthaloyl chloride in the repeating units of the polymer chain.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리에테르케톤케톤(이하, PEKK라고도 칭한다.) 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤에 관한 것으로, 보다 상세하게는 모노머인 다이페닐 옥사이드에 1,4-다이페닐 벤젠을 첨가하여, 중합반응 시, 결정화속도를 향상시켜, 사출성형가공성이 개선된 폴리에테르케톤케톤 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, (a) 반응기에 1,4-다이페녹시 벤젠 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 테레프탈로일 클로라이드(TPC), 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)와 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 반응 용액의 온도를 낮춘 후 촉매를 투입하는 단계; 및 (c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내부에 비활성 기체를 직접 불어넣고 교반하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤(PEKK)의 제조방법이 제공된다. 따라서 중합사슬의 반복단위에 에테르의 비율 및 테레프탈로일 클로라이드의 비율을 높여 PEKK 레진 사출 가공 시 금형 내에서 레진의 결정화 속도를 향상시킨 효과를 제공한다.

명세서

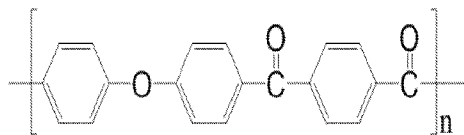
발명의 명칭: 결정화 속도가 향상된 폴리에테르케톤케톤 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리에테르케톤케톤(이하, PEKK라고도 칭한다.) 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤에 관한 것으로, 보다 상세하게는 모노머인 다이페닐 옥사이드에 1,4-다이페닐 벤젠을 첨가하여, 중합반응 시, 결정화속도를 향상시켜, 사출성형가공성이 개선된 폴리에테르케톤케톤 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리에테르케톤은 이미 공지된 산업용 수지의 총칭류로서 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤 및 폴리에테르케톤과 폴리에테르케톤케톤의 일부가 혼합된 공중합체 등이 있다.
- [3] 하기 화학식으로 표시되는 폴리에테르케톤케톤(Polyether Ketone Ketone, PEKK)는 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] [화학식]
- [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 제조공정에 대한 요구가 있다.
- [7] 또한, PEKK 중합과정에서 용융온도 및 결정화가 균형을 이루는 것이 모노머의 물성 및 비율에 있어서 한계가 있었다. 즉, PEKK레진의 용융온도를 적정수준으로 유지하면서, 결정화속도를 향상시켜 사출공정을 개선시키는 것은 상당히 어려운 일이다.
- [8] 더불어, 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.

- [9] 실제로 PEKK 중합반응 도중 부산물로 염산(HCl)이 발생하고, 레진 입자간의 뭉침현상(aggregation)으로 인해 반응 효율을 떨어뜨리는 문제가 있다. 이에 따라 염산을 제거하고, 반응물의 분산력을 증가시켜 반응 효율을 증가시키기 위한 기술들이 다양하게 연구되어 왔다.
- [10] 미국 등록특허 3,767,620호는 다이페닐 에테르 및 테레프탈로일 및 이소프탈로일 할라이드를 기재로 한 폴리 케톤을 제공하며, 공지 된 중합체보다 더 큰 열 안정성을 갖는 것을 특징으로 하고 있으나, 다이페닐 에테르를 한정할 뿐, 에테르기가 더 많은 1,4-다이페녹시 벤젠(1,4-diphenoxy benzene)에 대하여 개시가 되어 있지 않다.
- [11] 또한, 미국 등록특허 4,816,556호는 테레프탈로일 및 이소프탈로일 할라이드에 대한 비율을 조절하여, 특정 T/I 비율을 가진 공중합체를 개시하고, 멜팅 포인트가 낮추며, 또한 가공성이 향상된 것을 개시하고 있으나, 이 또한 1,4-다이페녹시 벤젠(1,4-diphenoxy benzene)에 구성 및 효과는 개시가 되어있지 않다.
- [12] 마지막으로 미국 등록특허 9,023,468호는 반복 유니트의 구성하여 폴리 에테르케톤 케톤을 제조하는 방법에 관한 것으로 특히, 이소프탈로일 할라이드 및 테레프탈로일의 비율을 언급하고, 비스1,4(4-페녹시 벤조일)벤젠이 개시 되어있지만, 다이페닐 옥사이드 및 그 혼합물에 관한 언급은 없다. 또한, $AlCl_3$ 를 촉매로 사용하고 있으나, 반응 도중 생성되는 부산물의 제거와 스케일 생성 억제하는 공정이 제시되어 있지 않다.
- [13] 이에 따라 PEKK 중합반응에 있어서, 반응물의 함량비를 조절하면서 중합수지의 결정화 속도 향상 및 그에 따른 성형가공성을 개선시킨 공정이 필요하다. 이와 동시에, 중합 도중 발생하는 부산물인 염산을 신속하게 제거하고 생성되는 올리고머의 함량을 최소화하면서 동시에 레진 입자의 뭉침현상을 방지하여 스케일 생성을 억제할 수 있는 공정에 대한 요구가 존재한다.
- [14] 따라서, 상기 문제점을 극복하고 고분자량의 레진을 효율적으로 수득하기 위한 PEKK 제조방법의 개발이 요구된다.
- [15] [선행기술문헌]
- [16] (특허문헌 1) 미국 등록특허 3,767,620호
- [17] (특허문헌2) 미국 등록특허 4,816,556호
- [18] (특허문헌3) 미국 등록특허 9,023,468호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [19] 본 발명은 상술한 문제점을 모두 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [20] 본 발명의 다른 목적은 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 반복 단위 구조에 페닐에테르(Phenyl ether)비율 증가를 통한 중합수지의 결정화속도 개선을

제공한다.

- [21] 본 발명의 다른 목적은 액상의 반응매개체 내부에 질소기체를 붙여넣고 동시에 교반함으로써 부산물인 염산을 효율적인 제거가 가능하고, 고분자량의 레진 수득이 가능함을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [22] 상기한 바와 같은 본 발명의 목적을 달성하고, 후술하는 본 발명의 특징적인 효과를 실현하기 위한, 본 발명의 특징적인 구성은 하기와 같다.
- [23] 본 발명에 따른 고분자량의 폴리에테르케톤케톤을 고수득량으로 얻는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법은 (a) 반응기에 1,4-다이페녹시 벤젠 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 테레프탈로일 클로라이드(TPC), 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)와 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 반응 용액의 온도를 낮춘 후 촉매를 투입하는 단계; 및 (c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내부에 비활성 기체를 직접 붙여넣고 교반하는 단계를 포함한다.
- [24] 상기 1,4-다이페녹시 벤젠은 다이페닐 옥사이드(DPO)를 추가하여, 1,4-다이페녹시 벤젠 및 다이페닐 옥사이드 혼합물인 것을 특징으로 한다.
- [25] 상기 1,4-다이페녹시 벤젠 및 다이페닐 옥사이드 혼합물의 혼합 비율은 10 내지 50 : 90 내지 50인 것을 특징으로 한다.
- [26] 상기 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 및 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)의 함량비는 7 내지 10 : 3 내지 0인 것을 특징으로 한다.
- [27] 상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 크립톤 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [28] 상기 교반하는 단계는 복수개의 교반날개가 형성된 교반기(stirrer)가 회전하여 투입된 비활성 기체를 분산시키는 것을 특징으로 한다.
- [29] 상기 교반기는 반응기 내에 적어도 2개 이상 구비되어, 적어도 2개 이상의 방향으로 회전하여 와류현상을 발생시키는 것을 특징으로 한다.
- [30] 상기 비활성 기체를 반응용액 내부에 직접 붙여넣는 노즐이 반응기의 상부 또는 하부에 형성되어 복수방향으로 주입되는 것을 특징으로 한다.
- [31] 상기 (a)단계에서 반응 용액은 벤조일 클로라이드, 벤젠술포닐 클로라이드, 4-클로로비페닐, 4-페녹시벤조페논, 4-(4-페녹시페녹시)벤조페논 및 비페닐 4-벤젠술포닐페닐 페닐에테르 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 캡핑제를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [32] 상기 (b)단계에서 반응 용액의 온도는 -10 내지 -5°C인 것을 특징으로 한다.
- [33] 상기 액상의 반응 매개체는 오쏘-다이클로로벤젠(oDCB) 및 다이클로로메테인 중에서 선택된 적어도 1 종 이상의 용매인 것을 특징으로 한다.
- [34] 상기 촉매는 알루미늄 클로라이드(AlCl₃), 포타슘 카보네이트(K₂CO₃) 및 염화철(FeCl₃) 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

- [35] 상기 (c)단계에서 교반하면서 반응기를 80°C 내지 110°C로 승온시켜 중합된 폴리에테르케톤케톤을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [36] 상기 중합된 폴리에테르케톤케톤을 메탄올(CH₃OH), 염산 및 수산화나트륨(NaOH)용액으로 세정하고, 탈이온수(DI water)로 3회 수세하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [37] 상기 수세하는 단계 이후 170 내지 190°C에서 진공건조하여 폴리에테르케톤케톤 중합 레진 파우더를 얻는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [38] 본 발명에 따른, 상기에 따른 제조방법으로 제조된 폴리에테르케톤케톤이 제공된다.
- [39] 본 발명에 따른, 상기 폴리에테르케톤케톤을 포함하여 제조되는 부품소재가 제공된다.

발명의 효과

- [40] 본 발명의 따르면, 폴리에테르케톤케톤의 중합사슬의 반복단위에 에테르의 비율 및 테레프탈로일 클로라이드의 비율을 높여 PEKK레진 사출 가공 시 금형 내에서 레진의 결정화 속도를 향상시킨 효과를 제공한다.
- [41] 따라서, 폴리에테르케톤케톤 레진 사출공정 시 성형 가공성을 개선하는 효과를 제공한다.
- [42] 또한, 본 발명에 따르면, 중합반응의 액상의 반응매개체 내부에 질소기체를 불어넣고 동시에 교반함으로써 부산물인 염산을 효율적인 제거가 가능하고, 고분자량의 레진 수득이 가능한 효과가 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [43] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 폴리에테르케톤케톤(PEKK)의 결정화속도를 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [44] 도 2 및 3은 본 발명의 폴리에테르케톤케톤 제조방법에 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.
- [46] 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

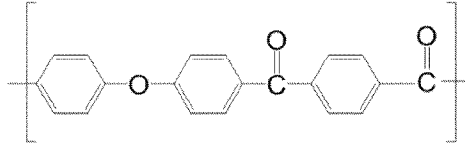
더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭한다.

- [47] 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.
- [48] 본 발명에서는 폴리에테르케톤케톤(Poly Ether Ketone Ketone, PEKK) 중합에 투입되는 모노머의 Friedel-Crafts Acylation 연쇄반응을 촉진시켜 올리고머 함량과 스케일 생성을 최소화시킴과 동시에 중합과정에서 결정화속도를 향상시켜, 사출성형가공성이 개선된 폴리에테르케톤케톤의 제조방법 및 그에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤을 제공한다.
- [49] 보다 자세하게는, 본 발명은 반응에 사용되는 모노머를 다이페닐 옥사이드(Diphenyl oxide, DPO)와 1,4-다이페녹시 벤젠(1,4-diphenoxy benzene)을 혼합하여 통상적인 폴리에테르케톤케톤의 용융온도를 유지함과 동시에 결정화속도를 상승시키는 효과를 제공한다. 따라서, 결정화 속도를 촉진시켜 사출성형공정성을 개선한 PEKK중합기술을 제시한다.
- [50] 또한 기존에는 반응기 내부에 N₂ 질소기체를 단순히 배출(purging)하여 적용하는 공정으로 인해 반응용액 내에서 중합반응의 부산물인 염산(HCl) 배출이 용이하지 않고, 반응물 입자의 낮은 분산력으로 인해 스케일이 생성되는 문제가 있었다.
- [51] 따라서, 본 발명에서는 액상의 반응 매개체 내부에 비활성 기체를 직접 불어넣어 반응 도중 발생하는 부산물인 염산(HCl)을 신속하게 제거하고 동시에 레진 입자의 뭉침현상(aggregation)을 방지하여 스케일 생성을 억제할 수 있는 제조방법을 제공한다.
- [52] 본 발명에 따른 고분자량의 폴리에테르케톤케톤을 고수득량으로 얻는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법은 (a) 반응기에 1,4-다이페녹시 벤젠 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride, TPC), 아이소프탈로일 클로라이드(Isophthaloyl chloride, IPC)와 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 반응 용액의 온도를 낮춘 후 촉매를 투입하는 단계; 및 (c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내부에 비활성 기체를 직접 불어넣고 교반하는 단계를 포함한다.
- [53] 상기 1,4-다이페녹시 벤젠은 다이페닐 옥사이드(DPO)를 추가하여, 1,4-다이페녹시 벤젠 및 다이페닐 옥사이드 혼합물인 것을 특징으로 한다.
- [54] 나아가, 상기 1,4-다이페녹시 벤젠 및 다이페닐 옥사이드 혼합물의 혼합 비율은 10 내지 50 : 90 내지 50인 것을 특징으로 한다.
- [55] 폴리에테르케톤케톤은 하기 화학구조 1로 표시되는 테레프탈로일(Terephthaloyl)과 하기 화학구조 2로 표시되는 아이소프탈로일(Isophthaloyl)이 연쇄적으로 중합되어 생성되는 고분자로서 그

비율에 따라 특성이 결정된다. Terephthaloyl moiety는 직선형으로 단단한 경성을 띄고, 여기에 Isophthaloyl moiety가 그 휘어진 구조로 인해 구조적 다양성을 부여하는데 Isophthaloyl은 고분자 사슬의 유연성, 유동성 및 결정화 특성에 영향을 준다.

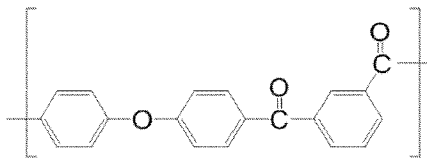
[56] [화학구조 1]

[57]



[58] [화학구조2]

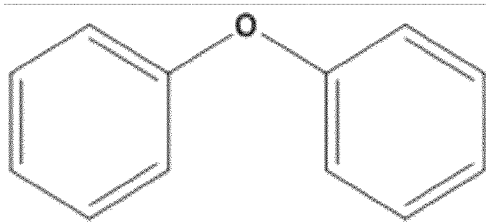
[59]



[60] 또한, 폴리에테르케톤케톤의 모노머 중 하나인, 다이페닐 옥사이드(Diphenyl oxide, DPO)는 하기 화학구조 3과 같다. 이는 에테르기가 1개인 구조로, 결정화 속도 특성에 영향을 준다.

[61] [화학구조 3]

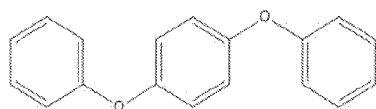
[62]



[63] 본 발명에 따른, 폴리에테르케톤케톤은 다이페닐 옥사이드(Diphenyl oxide, DPO)를 에테르기가 2개인 에테르기가 2개인 1,4-다이페녹시 벤젠(1,4-diphenoxy benzene)를 단독 사용하거나, 다이페닐 옥사이드(Diphenyl oxide, DPO) 혼합 사용하여 결정화속도를 향상시키는 것이 제공된다.

[64] [화학구조 4]

[65]



[66] 상기 1,4-다이페녹시 벤젠 및 다이페닐 옥사이드 혼합물의 혼합 비율은 10 내지

50 : 90 내지 50인 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 30 내지 50 : 70 내지 50인 범위가 제공된다. 1,4-다이페녹시 벤젠이 10 이하의 경우, 결정화 속도 상승 효과가 분명하지 않은 문제가 있다. 반대로 50 이상인 경우에는 인장강도 저하의 문제가 있으므로, 상기 범위가 바람직하다.

- [67] 또한, 폴리에테르케톤케톤의 중합 시, 케톤기 모노머로 Terephthaloyl chloride 및 Isophthaloyl chloride를 동시에 적용하는데, 이들의 투입비율에 의해 폴리에테르케톤케톤의 결정화 속도 및 용융온도가 결정된다.
- [68] 일반적으로 폴리에테르케톤케톤의 Terephthaloyl chloride 비율이 높을수록 결정화 속도가 빨라지나, Isophthaloyl chloride 대비 Terephthaloyl chloride 비율이 너무 높으면 용융이 어려운 문제점이 생긴다. 예를 들어서, Terephthaloyl chloride Isophthaloyl chloride의 비율이 10:0이라면, 용융온도가 약 400°C 근방까지 상승하여, 용융이 어려워 사출 가공성 측면에서 불리하다.
- [69] 또한, 본 발명에서는 통상적인 폴리에테르케톤케톤의 용융온도인 350°C 내외에서 폴리에테르케톤케톤의 용융온도를 유지함과 동시에 결정화 속도를 상승시키는 목적으로 PEKK 중합 모노머인 (Diphenyl oxide, DPO)의 일부를 에테르기가 2개인 1,4-diphenoxy benzene과 혼합하여 사용한다. 이를 통하여 레진의 용융온도를 낮춤과 동시에, PEKK 중합 시 Terephthaloyl chloride 적용 비율을 최대화 할 수 있게 되며, PEKK 중합 레진의 결정화 속도를 증가시킬 수 있으며, 사출 가공성의 향상을 제공한다.
- [70] 자세하게는 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 및 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)의 함량비는 7 내지 10 : 3 내지 0인 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 9:1 범위가 제공된다. 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 이 7이하의 경우, 결정화 속도가 감소하는 문제가 있다. 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)가 3을 초과하는 경우에도 마찬가지로 결정화 속도가 감소하는 문제가 있으므로, 상기 범위가 바람직하다.
- [71] 본 발명에 따른, 상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 크립톤 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 한다. 상기 비활성 기체는 중합반응 과정 중에 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [72] 상기 교반하는 단계는 복수개의 교반날개가 형성된 교반기(stirrer)가 회전하여 투입된 비활성 기체를 분산시키는 것을 특징으로 하며, 상기 교반기(stirrer)는 반응기 내에 2개 이상 구비되어 적어도 2개 이상의 방향으로 회전하여 와류현상을 발생시킬 수 있다. 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.
- [73] 본 발명의 폴리에테르케톤케톤 제조방법에 따라 반응 용액 내에 질소기체를 흘려줌과 동시에 교반할 수 있는 장치를 도면 2 및 3에 나타내었다. 도 2 및 3을 참고하면, 본 발명에 따른 PEKK 제조방법은 상기 비활성 기체를 반응용액 내에

직접 불어넣는 노즐이 반응기의 상부 또는 하부에 형성되어 복수방향으로 주입될 수 있다. 이로 인해 비활성 기체에 의한 염산 제거를 더 신속하고 효율적으로 일어나게 할 수 있다.

- [74] 상기 모노머 3종(1,4-diphenoxy benzene, TPC, IPC) 또는 4종(1,4-diphenoxy benzene, DPO, TPC, IPC)을 액상의 반응 매개체에 넣고 용해시킬 때 동시에 캡핑제(capping agent)를 넣어 함께 용해시킬 수 있다. 이때 캡핑제는 중합반응 매질에 첨가되어 중합체 사슬의 적어도 1개 말단에서 중합체를 캡핑화시키는 역할을 한다. 이로 인해 사슬의 지속적인 연장을 종결하고, 중합된 고분자의 분자량을 조절한다. 바람직한 캡핑제로 벤조일 클로라이드, 벤젠술포닐 클로라이드, 4-클로로비페닐, 4-페녹시벤조페논, 4-(4-페녹시페녹시)벤조페논, 비페닐 4-벤젠술포닐페닐 페닐에테르 등이 사용될 수 있다.
- [75] 본 발명에 따른 제조방법에서 촉매 투입 시, 반응 용액의 온도를 낮춘 후 투입하게 되는데 이때 온도는 촉매에 따라 달라질 수 있으나, -10 내지 -5°C인 것이 바람직하다.
- [76] 상기 촉매는 알루미늄 클로라이드($AlCl_3$), 포타슘 카보네이트(K_2CO_3) 및 염화철($FeCl_3$) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되지 않고 Friedel-Crafts Acylation 중합반응의 촉매로 통상적으로 사용되는 것이면 가능하다.
- [77] 또한, 상기 액상의 반응 매개체는 오쏘-다이클로로벤젠(oDCB) 및 다이클로로메테인(Dichloromethane) 중에서 선택된 적어도 1 종 이상의 용매일 수 있으나, 이에 한정되지 않고 Friedel-Crafts Acylation 중합반응의 용매로 통상적으로 사용되는 것이면 가능하다.
- [78] 상기 비활성 기체 투입 후, 교반하면서 반응기를 80°C 내지 110°C로 승온시켜 폴리에테르케톤케톤을 중합한다. 본 발명에 따른 중합반응은 다양한 반응기에서 수행될 수 있으나, 바람직하게는 연속교반반응기(CSTR) 또는 루프 반응기 내에서 수행될 수 있다.
- [79] 본 발명에 따른 PEKK 제조방법은 중합된 PEKK를 메탄올 3회, 염산과 수산화나트륨($NaOH$)용액으로 1회 세정하고, 탈이온수(DI water)로 3회 수세하는 단계를 더 포함한다.
- [80] 상기 수세하는 단계 이후 170 내지 190°C에서 진공건조하여 PEKK 중합 레진 파우더를 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [81] 따라서, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 폴리에테르케톤케톤을 제공한다.
- [82] 또한, 상기 폴리에테르케톤케톤을 포함하여 제조되는 부품 소재를 제공한다. 부품 소재의 일 실시예는 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 부품 소재를

제공한다. 다만 이에 제한 되지 않는다.

[83] 상기 제조방법으로 제조된 폴리에테르케톤케톤은 종래 기술을 통해 제조된 폴리에테르케톤케톤에 비해 개선된 물성을 나타낸다.

[84] 특히, 폴리에테르케톤케톤의 중합사슬의 반복단위에 에테르의 비율 및 테레프탈로일 클로라이드의 비율을 높여 PEKK레진 사출 가공 시 금형 내에서 레진의 결정화 속도를 향상시키고, 폴리에테르케톤케톤 레진 사출공정 시 성형 가공성을 개선하는 효과를 제공한다.

[85] 더불어 중합반응 시, 반응 매개체 내부에 질소기체를 불어넣음과 동시에 교반함으로써, 반응 부산물인 염산을 신속하게 제거하고, 레진 입자간의 뭉침현상을 방지하여 스케일 생성을 억제함으로써, 고분자량의 폴리에테르케톤케톤을 고수득율로 얻을 수 있는 것을 특징으로 한다.

[86] 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.

[87] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[88] <실시예>

[89] 실시예 1

[90] 반응기에 모노머인 Diphenyl oxide (DPO), 1,4-diphenoxy benzene, terephthaloyl chloride (TPC) 및 isophthaloyl chloride (IPC)와 캡핑제(Capping Agent)인 Benzoyl chloride를 반응용매인 오쏘-다이클로로벤젠(oDCB)에 넣고 동시에 용해한 후 반응기 온도를 -10 내지 -5°C로 낮춘다. 이 경우 terephthaloyl chloride (TPC) 및 isophthaloyl chloride (IPC)의 비율은 9:1이다.

[91] 용액온도를 -10 내지 -5°C로 일정하게 유지시키면서 촉매인 $AlCl_3$ 를 투입한다. 촉매 투입이 끝난 후 용액 내에 N_2 를 불어넣음과 동시에 용액을 stirring하면서 반응기를 100°C로 승온시켜 PEKK를 중합한다. 중합된 레진은 메탄올 3회, 1M 염산과 0.5M NaOH용액으로 세정하고 DI water 3회 수세 및 180°C 진공건조하여 PEKK 중합 레진을 얻었다.

[92]

[93] 비교예 1

[94] 반응기에 모노머인 Diphenyl oxide (DPO), terephthaloyl chloride (TPC) 및 isophthaloyl chloride (IPC)를 캡핑제(Capping Agent)인 Benzoyl chloride를 반응용매인 오쏘-다이클로로벤젠(oDCB)에 넣고 동시에 용해한 후 반응기 온도를 -10 내지 -5°C로 낮춘다. 이 경우 terephthaloyl chloride (TPC) 및 isophthaloyl chloride (IPC)의 비율은 7:3이다.

[95] 용액온도를 -10 내지 -5°C로 일정하게 유지시키면서 촉매인 $AlCl_3$ 를 투입한다. 촉매 투입이 끝난 후 용액 내에 N_2 를 불어넣음과 동시에 용액을 stirring하면서 반응기를 100°C로 승온시켜 PEKK를 중합한다. 중합된 레진은 메탄올 3회, 1M

염산과 0.5M NaOH용액으로 세정하고 DI water 3회 수세 및 180°C 진공건조하여 PEKK 중합 레진을 얻었다.

[96]

[97] 실험예 1

[98] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따른 PEKK 중합 레진을 DSC를 이용하여, 반결정화(Half-crystallization)까지 걸리는 소요시간을 측정하였다. 이를 [표1]에 나타내었다. 측정 방법은 등온(isothermal)방식으로 승온속도는 일정하게 고정하고 (10°C/min) 고분자가 용융된 상태에서 결정화 온도까지 급랭(quenching, 감온속도 -500°C/min)한 후 결정화 시 발생하는 엔탈피 변화를 통해 특정 결정화 정도까지 도달하는데 걸리는 소요시간을 계산하여 결정화속도를 측정한다. 측정장비는 Perkin Elmer사 DSC 8000 이다.

[99] [표1]

	실시예	비교예
용융온도(Tm, °C)	350	340
Half-crystallization(210°C 기준, second)	53	520

[100] 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따라 모노머 4종(TPC,IPC,DPO, 1,4-diphenoxy benzene)으로 제조된 실시예 1의 PEKK는 모노머 3종(TPC,IPC,DPO)을 이용하여, 제조된 비교예 1에 비해 Half-crystallization 까지 소요시간이 약 1/10 정도 감소한 것을 확인할 수 있었다.본 발명에 따른 폴리에테르케톤케톤의 중합사슬의 반복단위에 에테르의 비율 및 테레프탈로일 클로라이드의 비율을 높여 PEKK레진 사출 가공 시 금형 내에서 레진의 결정화 속도를 향상시킨 효과를 제공한다. 따라서, 폴리에테르케톤케톤 레진 사출공정 시 성형 가공성을 개선하는 효과를 제공한다.

[101] 또한, 본 발명에 따른 폴리에테르케톤케톤 제조방법은 레진 입자 내 울리고머를 최소화하고, 레진 입자의 뭉침현상(aggregation)을 방지하여 스케일(scale) 생성을 억제할 수 있는 효과가 있다.

[102] 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.

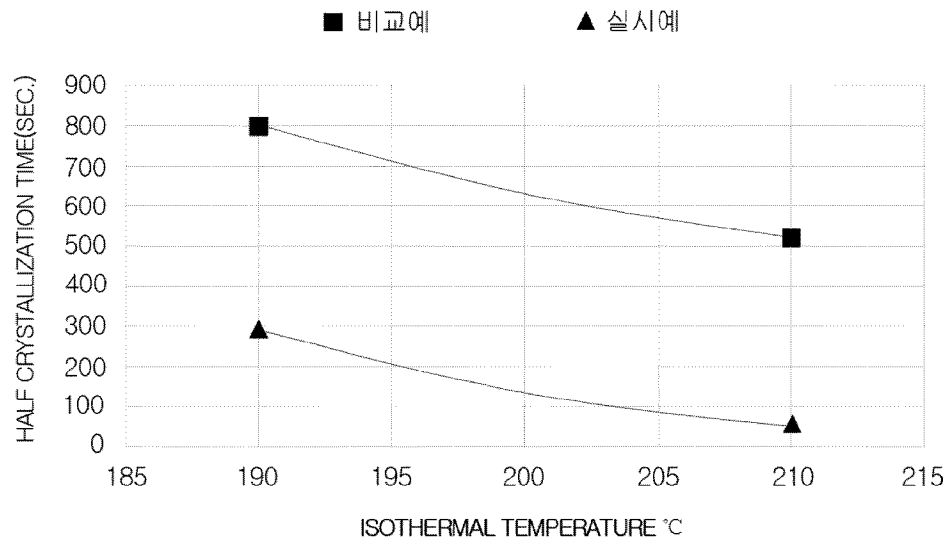
[103] 따라서, 본 발명의 사상은 상기 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하게 또는 등가적으로 변형된 모든 것들은 본 발명의 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

청구범위

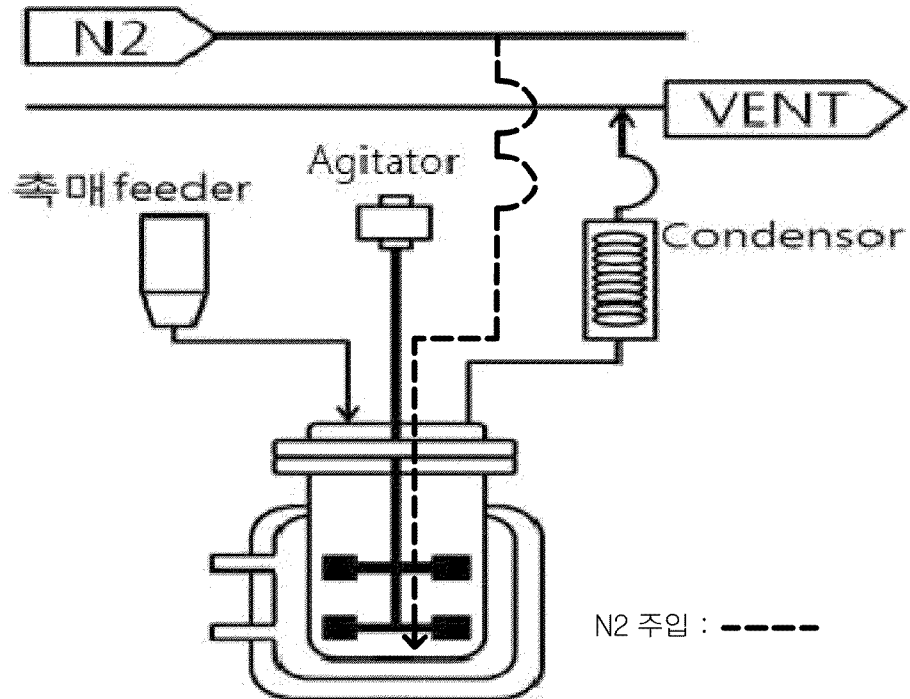
- [청구항 1] 고분자량의 폴리에테르케톤케톤을 고수득량으로 얻는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법에 있어서,
(a) 반응기에 1,4-다이페녹시 벤젠 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 테레프탈로일 클로라이드(TPC), 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)와 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계;
(b) 상기 반응 용액의 온도를 낮춘 후 촉매를 투입하는 단계; 및
(c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내부에 비활성 기체를 직접 불어넣고 교반하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤(PEKK)의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 1,4-다이페녹시 벤젠은 다이페닐 옥사이드(DPO)를 추가하여,
1,4-다이페녹시 벤젠 및 다이페닐 옥사이드 혼합물인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 1,4-다이페녹시 벤젠 및 다이페닐 옥사이드 혼합물의 혼합 비율은 10 내지 50 : 90 내지 50인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 및 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)의 함량비는 7 내지 10 : 3 내지 0인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 크립톤 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 교반하는 단계는 복수개의 교반날개가 형성된 교반기(stirrer)가 회전하여 투입된 비활성 기체를 분산시키는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 교반기는 반응기 내에 적어도 2개 이상 구비되어, 적어도 2개 이상의 방향으로 회전하여 와류현상을 발생시키는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 비활성 기체를 반응용액 내부에 직접 불어넣는 노즐이 반응기의 상부 또는 하부에 형성되어 복수방향으로 주입되는 것을 특징으로 하는

- 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 (a)단계에서 반응 용액은 벤조일 클로라이드, 벤젠술포닐 클로라이드, 4-클로로비페닐, 4-페녹시벤조페논, 4-(4-페녹시페녹시)벤조페논 및 비페닐 4-벤젠술포닐페닐 페닐에테르 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 캡핑제를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 (b)단계에서 반응 용액의 온도는 -10 내지 -5°C인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 액상의 반응 매개체는 오쏘-다이클로로벤젠(oDCB) 및 다이클로로메테인 중에서 선택된 적어도 1 종 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 12] 제 1항에 있어서,
상기 촉매는 알루미늄 클로라이드(AlCl_3), 포타슘 카보네이트(K_2CO_3) 및 염화철(FeCl_3) 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 13] 제 1항에 있어서,
상기 (c)단계에서 교반하면서 반응기를 80°C 내지 110°C로 승온시켜 중합된 폴리에테르케톤케톤을 제조하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 14] 제 13항에 있어서,
상기 중합된 폴리에테르케톤케톤을 메탄올(CH_3OH), 염산 및 수산화나트륨(NaOH)용액으로 세정하고, 탈이온수(DI water)로 3회 수세하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 15] 제 14항에 있어서,
상기 수세하는 단계 이후 170 내지 190°C에서 진공건조하여 폴리에테르케톤케톤 중합 레진 파우더를 얻는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 16] 제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 폴리에테르케톤케톤.
- [청구항 17] 제 16항에 따른 폴리에테르케톤케톤을 포함하여 제조되는 부품소재.

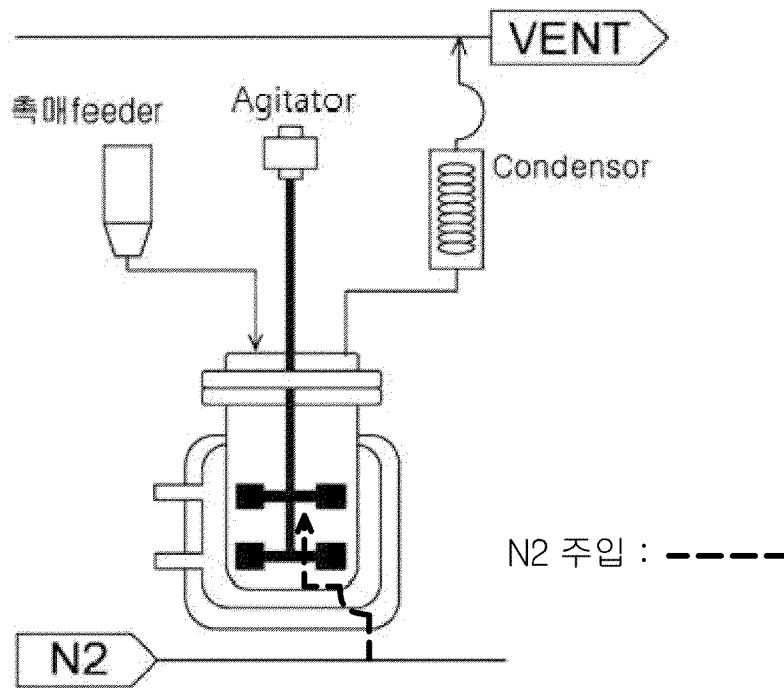
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/011565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 65/40(2006.01)i, C08G 65/46(2006.01)i, C08L 71/12(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; C08G 61/12; C08G 63/60; C08G 65/00; C08G 65/46; C08G 75/23; C08G 8/02; 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), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: poly ether ketone ketone(PEKK), 1,4-diphenoxy benzene, diphenyl oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4716211 A (CLENDINNING, R. A. et al.) 29 December 1987 See claims 1-2, 5-6; columns 4-6; and table 2.	1-17
Y	TIMPERLY, C. M. et al. Best Synthetic Methods: Organophosphorus (V) Chemistry. Academic Press. 2015 See page 367, fourth paragraph.	1-17
DY	US 9023468 B2 (TOWLE, I.) 05 May 2015 See claims 1-17.	1-17
A	WO 2010-072760 A1 (NEXAM CHEMICAL AB.) 01 July 2010 See claims 1-6, 10-11.	1-17
A	WO 2015-177550 A1 (KETONEX LIMITED) 26 November 2015 See the entire document.	1-17
PX	KR 10-2019-0056128 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 24 May 2019 See claims 1-13; and paragraphs [0063]-[0065].	1-17



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

16 DECEMBER 2019 (16.12.2019)

Date of mailing of the international search report

17 DECEMBER 2019 (17.12.2019)

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/KR2019/011565

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 4716211 A	29/12/1987	CA 1246297 A JP 61-211336 A	06/12/1988 19/09/1986
US 9023468 B2	05/05/2015	CA 2804687 A1 CA 2804687 C EP 2451858 A2 US 2012-0263953 A1 WO 2011-004164 A2 WO 2011-004164 A3	13/01/2011 17/10/2017 16/05/2012 18/10/2012 13/01/2011 19/05/2011
WO 2010-072760 A1	01/07/2010	EP 2373721 A1 EP 2373721 B1 ES 2493041 T3 WO 2010-074625 A1	12/10/2011 25/06/2014 11/09/2014 01/07/2010
WO 2015-177550 A1	26/11/2015	EP 3145975 A1 US 2017-0081467 A1	29/03/2017 23/03/2017
KR 10-2019-0056128 A	24/05/2019	WO 2019-098744 A1	23/05/2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 65/40(2006.01)i, C08G 65/46(2006.01)i, C08L 71/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 65/40; A61L 27/18; C08G 61/12; C08G 63/60; C08G 65/00; C08G 65/46; C08G 75/23; C08G 8/02; 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), STN (Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 폴리에테르케톤케톤(Poly etherketoneketone, PEKK), 1,4-다이페녹시 벤젠(1,4-diphenoxy benzene), 다이페닐 옥사이드(diphenyl oxide)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 4716211 A (CLENDINNING, R. A. 등) 1987.12.29 청구항 1-2, 5-6; 컬럼 4-6; 및 표 2 참조.	1-17
Y	TIMPERLY, C. M. 등, "Best Synthetic Methods: Organophosphorus (V) Chemistry" , Academic Press, 2015 페이지 367, 네 번째 단락 참조.	1-17
DY	US 9023468 B2 (TOWLE, I.) 2015.05.05 청구항 1-17 참조.	1-17
A	WO 2010-072760 A1 (NEXAM CHEMICAL AB) 2010.07.01 청구항 1-6, 10-11 참조.	1-17
A	WO 2015-177550 A1 (KETONEX LIMITED) 2015.11.26 전문 참조.	1-17
PX	KR 10-2019-0056128 A (한화케미칼 주식회사) 2019.05.24 청구항 1-13; 및 단락 [0063]-[0065] 참조.	1-17

☐ 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 16일 (16.12.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 12월 17일 (17.12.2019)

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
US 4716211 A	1987/12/29	CA 1246297 A JP 61-211336 A	1988/12/06 1986/09/19
US 9023468 B2	2015/05/05	CA 2804687 A1 CA 2804687 C EP 2451858 A2 US 2012-0263953 A1 WO 2011-004164 A2 WO 2011-004164 A3	2011/01/13 2017/10/17 2012/05/16 2012/10/18 2011/01/13 2011/05/19
WO 2010-072760 A1	2010/07/01	EP 2373721 A1 EP 2373721 B1 ES 2493041 T3 WO 2010-074625 A1	2011/10/12 2014/06/25 2014/09/11 2010/07/01
WO 2015-177550 A1	2015/11/26	EP 3145975 A1 US 2017-0081467 A1	2017/03/29 2017/03/23
KR 10-2019-0056128 A	2019/05/24	WO 2019-098744 A1	2019/05/23