

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 6월 6일 (06.06.2019)



(10) 국제공개번호

WO 2019/107758 A1

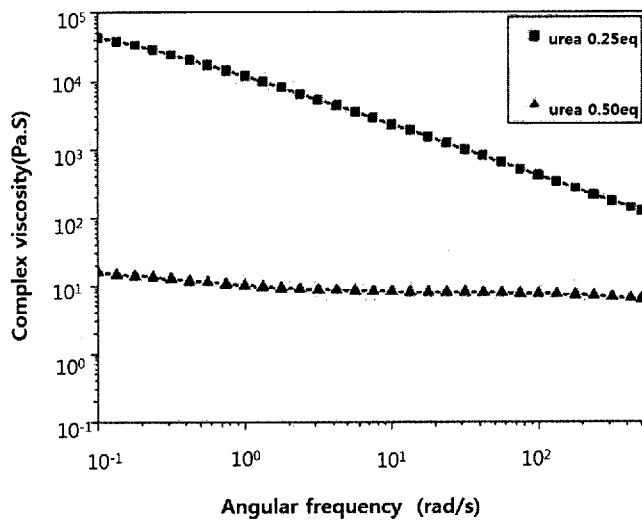
- (51) 국제특허분류: C08G 69/18 (2006.01) C08K 3/12 (2006.01)  
C08K 5/21 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)  
C08K 5/057 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/012972
- (22) 국제출원일: 2018년 10월 30일 (30.10.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0160742 2017년 11월 28일 (28.11.2017)KR
- (71) 출원인: 한화케미칼 주식회사 (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 권경호 (KWON, Kyung Ho); 41051 대구시 동구 해동로 97-1 105동 302호, Daegu (KR). 도승희 (DO, Seung Hoe); 34090 대전시 유성구 은구비남로 56 910동 803호, Daejeon (KR). 이진서 (LEE, Jin Seo); 13531 경기도 성남시 분당구 판교역로 109 A동 749호, Gyeonggi-do (KR). 김대학 (KIM, Dae Hak); 13625 경기도 성

남시 분당구 구미로 50 210동 903호, Gyeonggi-do (KR). 임경원 (YIM, Kyoung Won); 500-825 광주시 북구 삼각동 243번지, Gwangju (KR). 김두경 (KIM, Do Kyoung); 46320 부산시 금정구 서동로 151, Busan (KR). 이혜연 (LEE, Hye Yeon); 08807 서울시 관악구 남현길 63-9 302호, Seoul (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, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDE COMPRISING AMIDE-BASED MOLECULAR WEIGHT MODIFIER, AND POLYAMIDE PRODUCED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 아마이드계-분자량조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리아마이드



(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a polyamide comprising an amide-based molecular weight modifier, and a polyamide produced thereby, wherein the amide-based molecular weight modifier can easily control the molecular weight of the polyamide to have a narrow molecular weight distribution so as to prevent an increase in the molecular weight due to a basic intermediate produced in anion polymerization and a side reaction generated under a high-temperature polymerization condition.

(57) 요약서: 본 발명은 음이온 중합에서 생성되는 염기성 중간체 및 고온 중합 조건에서 발생하는 부반응에 의한 분자량 상승을 방지할 수 있도록 폴리아마이드의 분자량을 용이하게 조절하여 좁은 분자량 분포를 가지도록 하는 아마이드계-분자량조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리아마이드를 제공한다.



WO 2019/107758 A1

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))

## 명세서

### 발명의 명칭: 아마이드계-분자량조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리아마이드

#### 기술분야

- [1] 본원발명은 아마이드계-분자량조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리아마이드에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 음이온 중합에서 생성되는 염기성 중간체 및 고온 중합 조건에서 발생하는 부반응에 의한 분자량 상승을 방지할 수 있도록 폴리아마이드의 분자량을 용이하게 조절하여 좁은 분자량 분포를 가지도록 하는 아마이드계-분자량조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리아마이드에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 폴리아미드 수지는 아미드(-NHCO-) 결합에 의해 결합된 직선형 고분자로서 강인하고 내마찰, 내마모, 내유, 내용제성 등의 물성이 우수하고 용융 성형이 용이하여, 의복 소재용, 산업자재용 섬유, 엔지니어링 플라스틱 등으로서 널리 이용되고 있다. 폴리아미드는 분자 구조에 따라 지방족 폴리아미드, 방향족 폴리아미드, 지방족 고리 폴리아미드로 분류될 수 있으며, 이중 지방족 폴리아미드의 경우 나일론(Nylon), 방향족 폴리아미드의 경우 아라미드(Aramid)라 통칭하여 부르기도 한다.
- [3] 이러한 폴리아미드는 다양한 중합방법으로 제조되며, 나일론 6와 같이 락탐의 개환중합에 의한 것, 나일론 6,6, 나일론 6,10 및 나일론 4,6과 같이 디아민과 이염기산의 중축합에 의한 것, 나일론 11 및 나일론 12와 같이 아미노카르본산의 중축합에 의한 것으로 크게 나눌 수 있다. 이외에 카프로락탐과 6, 10-나일론염(헥사메틸렌디아민과 세바스산염)과의 혼성 축합물 등의 소위 혼성 중합 나일론이 공업적으로 생산되고 있으며, 또 분자 중에 결사슬, 수산기 등의 작용기, 방향 고리와 헤테로 고리를 포함한 각종의 폴리아미드가 연구되고 있다.
- [4] 락탐, 예컨대 카프로락탐은 음이온 중합될 수 있다. 이 방법은 일반적으로 촉매, 및 또한 개시제(활성제로도 일컬어짐)를 사용한다(활성화된 음이온 중합). 지금까지 자주 사용되는 개시제 또는 활성제는 디이소시아네이트 또는 이들의 유도체를 포함하였다.
- [5] US 4,754,000호(Bayer AG)에는, 뷰렛기(biuret group)를 포함하고 비방향족 디이소시아네이트로부터 유도되는 폴리 이소시아네이트를 활성제로 사용하여 폴리아마이드를 제조하는 락탐의 활성화된 음이온 중합이 기술되어 있다.
- [6] EP 1091991호(BASF AG)에는, 평균 3.5개 초과 NCO 작용기를 갖는 폴리이소시아누레이트를 성분 A로서 포함하는 조성물, 및 또한 기술한 조성물을 이용하여 표면 코팅 조성물을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

- [7] US 3423372호는 캡핑되지 않은 폴리이소시아네이트를 사용하며(따라서, 반응성을 현저히 감소시킴), 그 실시예에서의 활성화제 농도는 매우 낮으므로(1/200~ 1/50 몰), 중합 시간이 상당히 지연되게 된다.
- [8] EP 0156129호는 다중 작용성 활성화제의 전구체로서 고무(즉, 탄성중합체)를 사용하며, 따라서 그 결과로 생성된 PA는 최대 1.12 GPa로서 경질이 아니다. 상기 활성화제는 높은 Mw를 가지며, 여기서는 다량의 활성화제가 필요하다(20% 이상). 이작용성 활성화제와 다작용성 활성화제의 혼합물이 사용되며; 따라서, 생성된 폴리아마이드는 가교된 물질이 아니다.
- [9] 또한, 미국 특허 제 4,067,861호(1978년)에서는 압출기를 통한 락탐의 음이온 중합기술로서 일정한 토출량(output) 및 균일한 점도와 물성을 얻기 위해 압출기 몸체(body)와 압출기 다이(die) 사이에 미터링 펌프(metering pump)를 설치한 방법으로, 점도의 불균일성을 기계적으로 해결하려고 하였으나 근본적인 해결책은 아니다.
- [10] 미국 특허 제 3,878,173호(1975년)에서는 열분해에 의해 점도가 불안정한 문제와 구조적으로 불규칙한 브랜칭 구조(disorderly branching structure) 형성을 지적하고 있지만, 합성한 중합체의 분해(decomposition)를 막기 위해 보다 산성을 띄는 첨가제로 문제해결을 시도하고 있을 뿐, 불균일한 브랜칭 구조 해결에 대한 언급은 전혀 없다. 참고로 폴리아마이드 음이온 중합 시 발생하는 브랜칭 부반응에 대해서는 M. P. Stevens, 'Polymer Chemistry', 2nd Ed., Oxford University Press, p 429 (1990)와 G. Odian, 'Principles of Polymerization', 2nd Ed., John Wiley & Sons, p541 (1981)에서 자세하게 언급하고 있다.
- [11] 특히, 미국 특허 제 5,747,634호(1998년)에서는 보다 균일한 제품을 얻기 위해 촉매와 개시제(반응 촉진제)를 동시에 함유하는 용액 액체 시스템(solution liquid system)을 도입하고 있다. 여기서는 용액 시스템을 도입하여 일정한 품질을 갖는 균일한 제품을 얻고, 재현성 높은 결과를 얻은 것으로 서술하고 있으나, 반응 압출 방법에 적용하기에는 용매 제거 문제 등으로 인해 효율적이지 못한 문제점이 있다.
- [12] [선행기술문헌]
- [13] (특허문헌 1) US 6713596B1
- [14] (특허문헌 2) 한국등록특허10-1533891
- [15] (특허문헌 3) 한국등록특허10-1349063
- [16] (특허문헌 4) 한국등록특허10-0322263
- [17] (비특허문헌 5) METHOD FOR ANIONIC POLYMERIZATION OF LACTAMS(Atofina) J. Applied Polymer Science, 2003, 90, 344-351, In-situ Formation and Compounding of Polyamide 12 by Reactive Extrusion
- 발명의 상세한 설명**  
**기술적 과제**

[18] 본원 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[19] 본원 발명의 목적은, 음이온 중합에서 생성되는 염기성 중간체 및 고온 중합 조건에서 발생하는 부반응에 의한 분자량 상승을 방지할 수 있도록 폴리아마이드의 분자량을 용이하게 조절하여 좁은 분자량 분포를 가지도록 하는 아마이드계-분자량조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리아마이드를 제공하는 데 있다.

[20] 본원 발명의 다른 목적은, 촉매로 용매를 사용하지 않는 친환경 공정 방법으로 기존 중합 방법에 비교하여 저온에서 짧은 중합 반응시간 내에서 높은 전환율을 갖고 균일한 분자량의 고분자 중합이 가능한 아마이드계-분자량조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리아마이드를 제공하는 데 있다.

**과제 해결 수단**

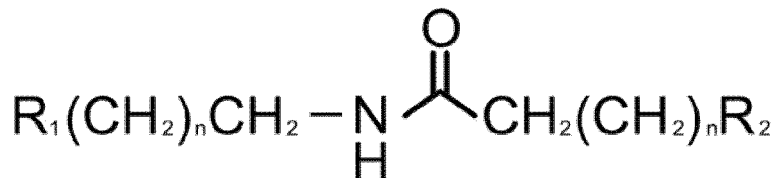
[21] 이러한 목적을 달성하기 위한 본원 발명에 따른 아마이드계 분자량 조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법은,

[22] 음이온 중합 반응에 의한 아마이드계 분자량 조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법으로써,

[23] 락탐, 상기 락탐 전체 100 중량부에 대하여, 개시제로써 알카리 금속 0.01 내지 20 중량부, 분자량 조절제로써 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 0.3 내지 10 중량부, 활성화제 0.002 내지 7.0 중량부로 포함하는 아마이드계 분자량 조절제를 포함할 수 있다.

[24] [화학식 1]

[25]

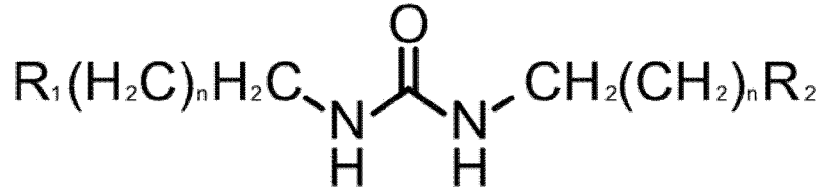


[26] 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 헤테로원자를 포함하는 치환기이거나 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로겐이고, 상기 n은 각각 독립적으로 0 ~ 20 인 유리수이다.

[27] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 분자량 조절제는 하기의 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 아마이드계 분자량 조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법.

[28] [화학식 2]

[29]



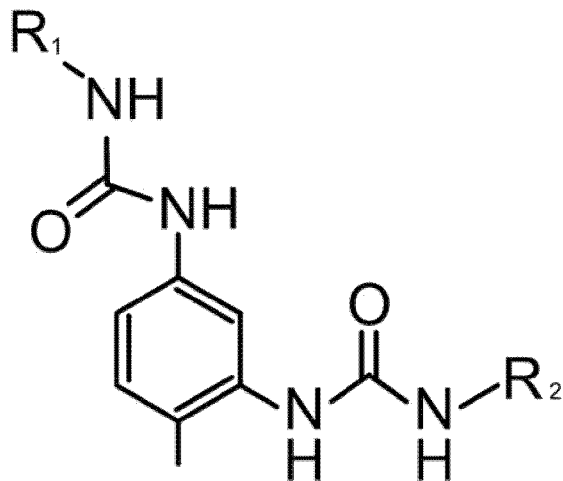
[30]

상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 헤테로원자를 포함하는 치환기이거나 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로겐이고, 상기 n은 각각 독립적으로 0 ~ 20 인 유리수이다.

[31]

[화학식 3]

[32]



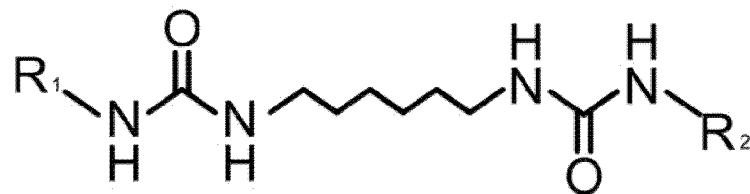
[33]

상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 헤테로원자를 포함하는 치환기이거나 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로겐이고, 상기 n은 각각 독립적으로 0 ~ 20 인 유리수이다.

[34]

[화학식 4]

[35]



[36]

상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 헤테로원자를 포함하는 치환기이거나 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2

내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로젠이고, 상기 n은 각각 독립적으로 0 ~ 10 인 유리수이다.

- [37] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 알카리 금속은 금속 수소화물(metal hydride), 금속 수산화물(metal hydroxide) 및 금속 알콕시화물(metal alkoxide)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [38] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 락탐은 바람직하게는 라우로락탐일 수 있으나, 이에 한정된 것이 아니며, 카프로락탐, 피페리돈, 피롤리돈, 에난토락탐 및 카프릴락탐을 포함할 수 있으며, 경우에 따라서, 프로피오락탐(propiolactam), 2-피롤리돈(2-pyrrolidone), 발러로락탐(valerolactam), 카프로락탐(caprolactam), 헵타노락탐(heptanolactam), 옥타노락탐(octanolactam), 노네노락탐(nonanolactam), 데카노락탐(decanolactam), 언데카노락탐(undecanolactam) 및 도데카노락탐(dodecanolactam) 및 상기 락탐 중 1종 이상이 포함할 수 있다.
- [39] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 활성화제는 이산화탄소, 벤조일클로라이드(benzoyl chloride), N-아세틸 카프로락탐(N-acetyl caprolactam), N-아세틸 라우로락탐(N-acetyl lauro lactam), 옥타데실 이소시아네이트(octadecyl isocyanate(SIC)), 톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate(TDI)), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate(HDI)) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [40] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 중합 반응은 실험용 반응기를 기준으로 0.5 내지 120분 범위 내에서 수행될 수 있다. 여기서, 상기 중합 반응 시간은 특히 제한되는 것은 아니며, 투입되는 화합물의 중량 또는 반응기의 사이즈 및 종류에 따라 적절히 조절될 수 있음은 물론이다.
- [41] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 중합 반응에서 상기 락탐은 95% 이상의 전환율을 갖고 중합될 수 있다.
- [42] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 중합 온도는 180 내지 300°C 범위에서 수행될 수 있다.
- [43] 한편, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조된 폴리아마이드를 제공한다.
- [44] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 폴리아마이드는 3.0 이하의 분자량 분포 범위를 갖을 수 있다.
- [45] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 폴리아마이드의 중량평균분자량(Mw)은 20,000 내지 100,000 이내의 범위를 갖을 수 있다.
- [46] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 폴리아마이드는 선형, 분지형, 고분지형(hyperbranched) 또는 수지상(dendritic) 구조일 수 있다.

- [47] 한편, 본 발명은, 상기 폴리아마이드를 포함하는 제조되는 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.
- [48] 구체적인 예에서, 상기 부품 소재를 포함하는 제품은 차량용 에어덕트, 플라스틱/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.

### 발명의 효과

- [49] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명은 음이온 중합에서 생성되는 염기성 중간체 및 고온 중합 조건에서 발생되는 부반응에 의한 분자량 상승을 방지할 수 있도록 폴리아마이드의 분자량을 용이하게 조절 및 좁은 분자량 분포를 가지는 폴리아마이드를 제조할 수 있다.
- [50] 본 발명은 또한 촉매로 용매를 사용하지 않는 친환경 공정 방법으로 기존 중합 방법에 비교하여 저온에서 짧은 중합 반응시간 내에서 높은 전환율을 갖고 균일한 분자량의 고분자 중합이 가능한 효과가 있다.
- [51] 본 발명은 또한 중합 시간이 짧고 벌크중합이 가능하여 연속 공정을 통하여 생산성을 크게 향상시켜 제조공정의 효율 및 제조 비용을 크게 줄일 수 있는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [52] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 중합 시료의 레오미터(Rheometer) 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [53] 후술하는 본 발명에 대한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 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 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다.
- [54] 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.
- [55] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "치환" 내지 "치환된"이란, 본

발명의 작용기 중의 하나 이상의 수소 원자가 할로젠 원자(-F, -Cl, -Br 또는 -I), 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 하이드라진기, 하이드라존기, 카르복실기, 에스테르기, 케톤기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 지환족유기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알키닐기, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 및 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 것을 의미하며, 상기 치환기들은 서로 연결되어 고리를 형성할 수도 있다.

[56] 본 발명에서, 상기 "치환"은 특별한 언급이 없는 한, 수소 원자가 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기 등의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[57] 또한, 상기 "탄화수소기"는 특별한 언급이 없는 한, 선형, 분지형 또는 환형의 포화 또는 불포화 탄화수소기를 의미하고, 상기 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 등은 선형, 분지형 또는 환형일 수 있다.

[58] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "알킬기"란 C1 내지 C30 알킬기를 의미하고, "아릴기"란 C6 내지 C30 아릴기를 의미한다. 본 명세서에서, "헤테로고리"란 O, S, N, P, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 하나의 고리 내에 1개 내지 3개 함유하는 기를 말하며, 예컨대, 피리딘, 티오펜, 피라진 등을 의미하나 이에 제한되지 않는다.

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

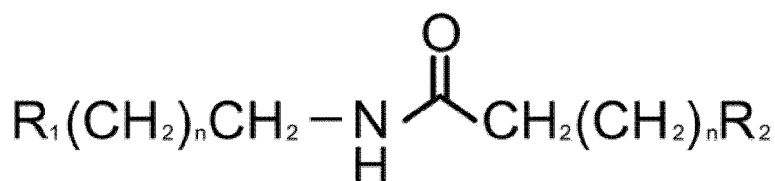
[60] 상술한 바와 같이, 종래의 음이온 중합에서는 음이온 중합에서 생성되는 염기성 중간체 및 고온 중합 조건에서 발생하는 브랜칭(Branching)반응이나 가교반응(Cross-linking)와 같은 부반응에 의한 분자량 상승에 의한 고분자의 고점도 현상을 해결하는데 한계가 있었다.

[61] 이에 본 발명에서는 음이온 중합 반응에 의한 아마이드계 분자량 조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법으로써,

[62] 락탐, 상기 락탐 전체 100 중량부에 대하여, 개시제로써 알칼리 금속 0.01 내지 20 중량부, 분자량 조절제로써 하기 화학식 1로 표시되는 아마이드계 화합물 0.3 내지 10 중량부, 활성화제로써 이산화탄소 0.002 내지 7.0 중량부로 포함하는 아마이드계 분자량 조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법을 제공하여 전술한 문제점에 대한 해결안을 모색하였다.

[63] [화학식 1]

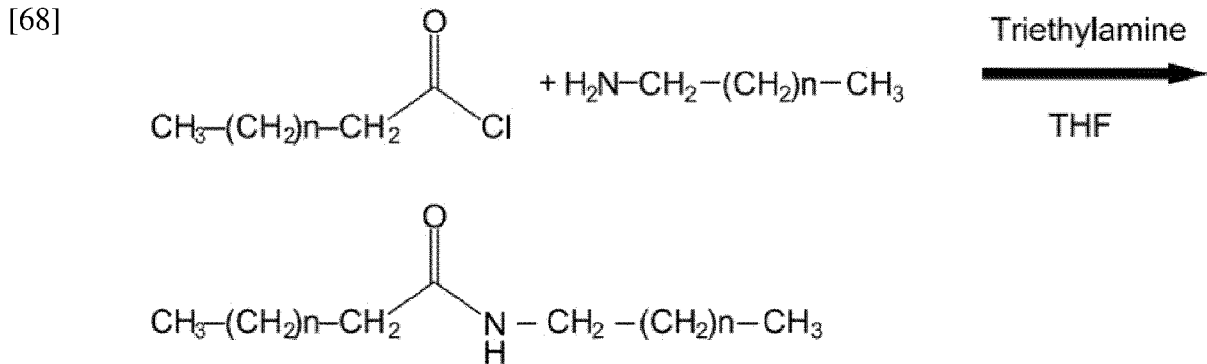
[64]



[65] 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 헤테로원자를 포함하는 치환기이거나 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로젠이고, 상기 n은 각각 독립적으로 0 ~ 20 인 유리수이다.

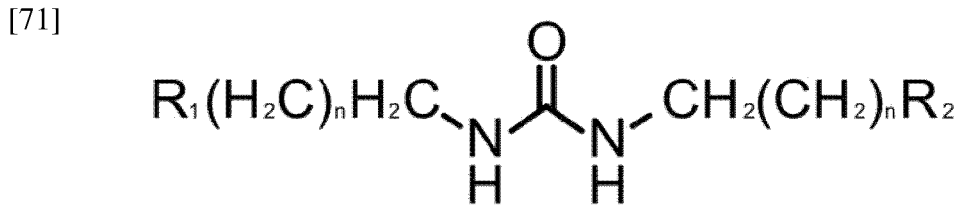
[66] 여기서, 본 발명에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 분자량 조절제는 하기의 반응식 1로 제조할 수 있다.

[67] <반응식 1>



[69] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 분자량 조절제는 하기 화학식 2로 표시되는 우레아계 화합물을 포함할 수 있다.

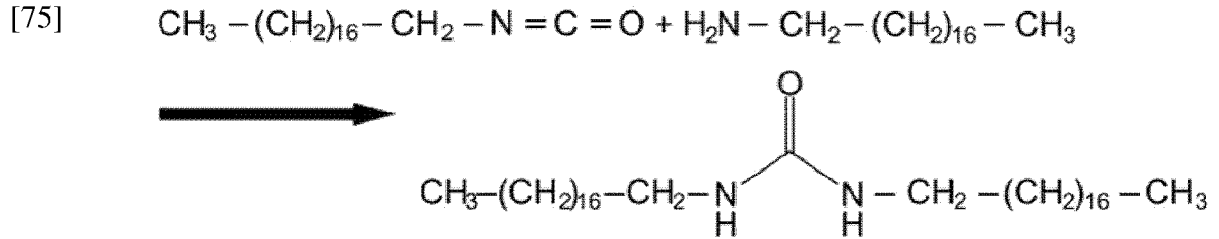
[70] [화학식 2]



[72] 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 헤테로원자를 포함하는 치환기이거나 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로젠이고, 상기 n은 각각 독립적으로 0 ~ 20 인 유리수이다.

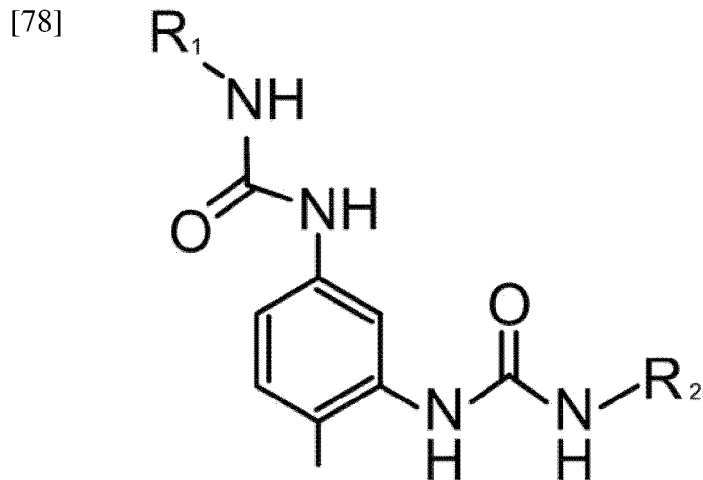
[73] 여기서, 본 발명에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 분자량 조절제는 하기의 반응식 2로 제조할 수 있다.

[74] <반응식 2>



[76] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 분자량 조절제는 하기 화학식 3으로 표시되는 우레아계 화합물을 포함할 수 있다.

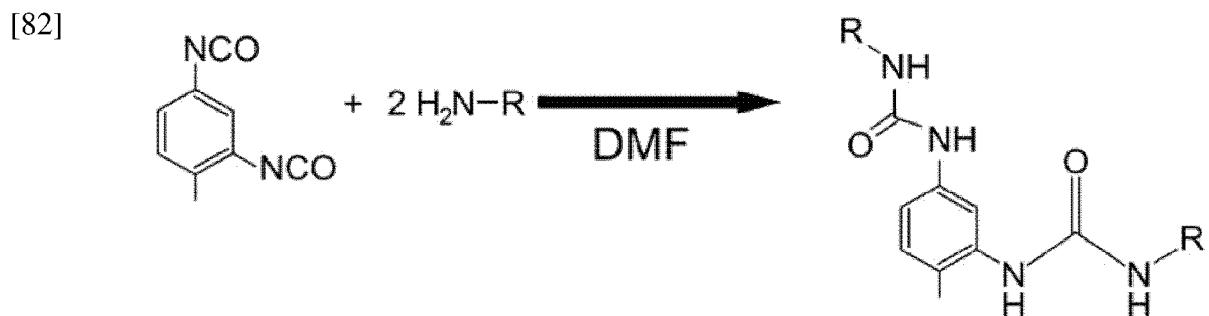
[77] [화학식 3]



[79] 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 헤테로원자를 포함하는 치환기이거나 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로겐이고, 상기 n은 각각 독립적으로 0 ~ 20 인 유리수이다.

[80] 여기서, 본 발명에 따르면, 상기 화학식 3으로 표시되는 분자량 조절제는 하기의 반응식 3으로 제조할 수 있다.

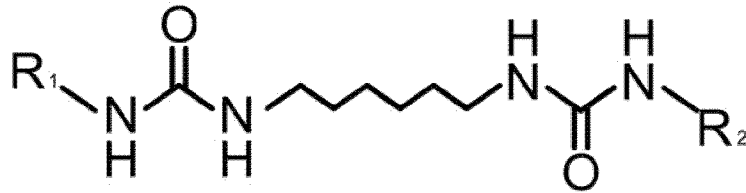
[81] <반응식 3>



[83] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 분자량 조절제는 하기 화학식 4로 표시되는 우레아계 화합물을 포함할 수 있다.

[84] [화학식 4]

[85]

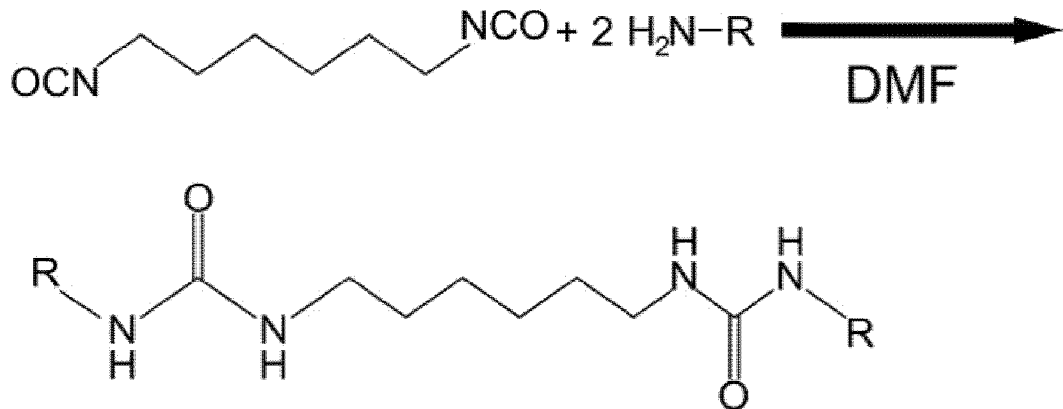


[86] 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 헤테로원자를 포함하는 치환기이거나 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로겐이고, 상기 n은 각각 독립적으로 0 ~ 10 인 유리수이다.

[87] 여기서, 본 발명에 따르면, 상기 화학식 4로 표시되는 분자량 조절제는 하기의 반응식으로 제조할 수 있다.

[88] <반응식>

[89]



[90] 구체적으로, 이하에서는 본 발명에 따른 아미이드계 분자량 조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조에 포함되는 조성물들을 설명한다.

[91] 먼저, 본 발명에 따른 상기 라우로락탐은 폴리아마이드를 제조하기 위한 모노머로써 바람직하게 사용될 수 있다, 다만 이에 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 카프로락탐, 피페리돈, 피롤리돈, 에난토락탐 및 카프릴락탐을 포함할 수 있으며, 경우에 따라서, 프로피오락탐(propiolactam), 2-피롤리돈(2-pyrrolidone), 발러로락탐(valerolactam), 카프로락탐(caprolactam), 헵타노락탐(heptanolactam), 옥타노락탐(octanolactam), 노네노락탐(nonanolactam), 데카노락탐(decanolactam), 언데카노락탐(undecanolactam) 및 도데카노락탐(dodecanolactam)을 포함할 수 있다.

[92] 또한, 본 발명에 따른 상기 알카리 금속 촉매는 폴리아마이드를 제조하기 위한 개시제이며 상기 라우로락탐 음이온 형성을 허용하는 화합물로써, 금속 수소화물(metal hydride), 금속 수산화물(metal hydroxide) 및 금속

알콕시화물(metal alkoxide)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [93] 구체적인 예에서, 상기 금속 수소화물은 소듐 하이드라이드(sodium hydride) 및 포타슘 하이드라이드(potassium hydride)을 포함할 수 있고, 상기 금속 수산화물은 소듐 하이드록사이드(sodium hydroxide) 및 포타슘 하이드록사이드(potassium hydroxide)을 포함할 수 있으며, 상기 금속 알콕시화물은 포타슘 테트라-부톡사이드(potassium tert-butoxide) 및 알루미늄 이소프로포사이드(aluminum isopropoxide)을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [94] 예컨대 나트륨 카프로락타메이트 또는 칼륨 카프로락타메이트, 알칼리 토류 금속 카프로락타메이트, 예컨대 마그네슘 브로마이드 카프로락타메이트, 마그네슘 클로라이드 카프로락타메이트, 또는 마그네슘 비스카프로락타메이트, 알칼리 금속, 예컨대 나트륨 또는 칼륨, 알칼리 금속 염기, 예 나트륨 염기, 예컨대 수소화나트륨, 나트륨, 수산화나트륨, 나트륨 메탄올레이트, 나트륨 에탄올레이트, 나트륨 프로판올레이트, 또는 나트륨 부탄올레이트, 또는 예를 들어 칼륨 염기, 예컨대 수소화칼륨, 칼륨, 수산화칼륨, 칼륨 메탄올레이트, 칼륨 에탄올레이트, 칼륨 프로판올레이트, 칼륨 부탄올레이트, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군, 바람직하게는 나트륨 카프로락타메이트, 칼륨 카프로락타메이트, 마그네슘 브로마이드 카프로락타메이트, 마그네슘 클로라이드 카프로락타메이트, 마그네슘 비스카프로락타메이트, 수소화나트륨, 나트륨, 수산화나트륨, 나트륨 에탄올레이트, 나트륨 메탄올레이트, 나트륨 프로판올레이트, 나트륨 부탄올레이트, 수소화칼륨, 칼륨, 수산화칼륨, 칼륨 메탄올레이트, 칼륨 에탄올레이트, 칼륨 프로판올레이트, 칼륨 부탄올레이트, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 수소화나트륨, 나트륨, 및 나트륨 카프로락타메이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [95] 이러한 금속 촉매는 고체의 형태 또는 용액으로 사용될 수 있으며 촉매를 고체의 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 촉매는 바람직하게는 촉매가 용해될 수 있는 라우로락탐 용융물에 첨가된다. 이들 촉매는 특히 신속한 반응을 가져오며, 이에 의해 본 발명에 따른 폴리아마이드를 위한 제조 공정의 효율을 증가시킬 수 있다.
- [96] 여기서, 본 발명에 따르면, 상기 알칼리 금속 촉매는 상기 라우로락탐 전체 100 중량부에 대해, 0.01 내지 20 중량부로 포함할 수 있다. 바람직하게는 0.03 내지 10 중량부로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 5.0 중량부로 포함할 수 있다.
- [97] 이 때, 상기 알칼리 금속 촉매가 0.01 중량부 미만으로 첨가되는 경우에는 미중합 또는 반응속도 저하 문제가 있을 수 있고, 상기 알칼리 금속 촉매가 20 중량부를 초과하는 경우에는 분자량 저하 문제가 있을 수 있으므로 상기의 범위

좋다.

- [98] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 분자량 조절제는 바람직하게는 상기 화학식1 내지 화학식4의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [99] 여기서, 본 발명에 따르면, 상기 분자량 조절제는 상기 라우로락탐 전체 100 중량부에 대해, 0.3 내지 10 중량부로 포함할 수 있다. 바람직하게는 0.4 내지 0.7 중량부로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3.0 중량부로 포함할 수 있다.
- [100] 이 때, 상기 분자량 조절제가 0.3 중량부 미만으로 첨가되는 경우에는 겔화(가교, 브랜칭 반응) 문제가 있을 수 있고, 상기 분자량 조절제가 10 중량부를 초과하는 경우에는 분자량 저하 문제가 있을 수 있으므로 상기의 범위 좋다.
- [101] 이와 관련하여, 도 1에 나타난 바와 같이, 상기와 같이 제조된 중합 시료의 레오미터(Rheometer) 측정 결과에서 상기와 같은 분자량조절제를 포함하는 중합 시료의 경우에 점도가 감소되는 것을 확인하였으며, 이로부터 상기 분자량조절제를 상기 범위로 포함하는 경우에 효과적으로 분자량을 조절할 수 있다.
- [102] 마지막으로, 본 발명에 따르면, 상기 활성화제로써 바람직하게는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 벤조일클로라이드(benzoyl chloride), N-아세틸 카프로락탐(N-acetyl caprolactam), N-아세틸 라우로락탐(N-acetyl lauro lactam), 옥타데실 이소시아네이트(octadecyl isocyanate(SIC)), 톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate(TDI)), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate(HDI)) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [103] 이산화탄소는 상기 라우로락탐 전체 100중량부에 대해, 0.002 내지 7.0 중량부로 포함할 수 있다. 바람직하게는 0.005 내지 0.5 중량부로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량부로 포함할 수 있다.
- [104] 이 때, 상기 이산화탄소가 0.002 중량부 미만으로 첨가되는 경우에는 미중합 또는 반응속도저하 문제가 있을 수 있고, 상기 이산화탄소가 7.0 중량부를 초과하는 경우에는 겔화(gelation) 또는 해중합(depolymerization) 문제가 있을 수 있으므로 상기의 범위 좋다.
- [105] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [106]
- [107] [실시예]
- [108] <실시예 1>
- [109] 분자량 조절제로 아세트아닐리드(Acetanilide)를 이용한 중합 시료의 제조
- [110] 플라스크 내의 수분을 제거하기 위해 진공 상태에서 60°C로 유지되고 있는

플라스크에 진공을 해제한 후에 라우로락탐 20g, Acetanilide 0.14g, NaH 0.02g을 넣고 진공 하에서 온도를 160°C까지 승온 시켰다. 그 다음 반응 온도를 230°C로 설정하고 질소 가스를 넣어주면서 상기 물질들이 용융되면서 발생하는 수소 가스를 제거한 후에 이산화탄소 3.4ml를 주입하고 30분 동안 반응시켰다. 최종적으로 30분 경과 후 포름산 수용액(포름산:증류수=1:1)를 플라스크에 넣어 반응을 종료시키고, 하기 표 1에 따른 함량을 갖는 시료를 회수하였다. 이를 사용하여 분자량 및 분자량 분포도(PDI: polydispersity index)를 확인하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[111]

[112] [표1]

	라우로락탐(g)	알칼리 금속(g)	분자량 조절제(g)	CO <sub>2</sub> 함량(ml)
실시예 1	20	0.02	0.14	3.4
실시예 2	20	0.02	0.12	3.4
실시예 3	20	0.02	0.18	3.4
실시예 4	20	0.02	0.24	3.4
실시예 5	20	0.02	0.27	3.4
실시예 6	20	0.02	0.05	3.4
실시예 7	20	0.02	0.6	3.4
실시예 8	20	0.02	0.9	3.4
실시예 9	20	0.02	0.15	0.2
실시예 10	20	0.02	0.15	6
실시예 11	20	0.02	0.15	1000
비교예 1	20	0.02	-	1.7
비교예 2	20	0.02	0.15	1.7

[113]

[114] <실시예 2>

[115] 분자량 조절제로 우레아(Urea)를 이용한 중합 시료의 제조

[116] 분자량 조절제로 Urea 0.12g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 반응시켰다.

[117]

[118] <실시예 3>

[119] 분자량 조절제로 우레아(Urea)를 이용한 중합 시료의 제조

[120] 분자량 조절제로 Urea 0.18g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한

방법으로 반응시켰다.

[121]

[122] <실시예 4>

[123] 분자량 조절제로 우레아(Urea)를 이용한 중합 시료의 제조

[124] 분자량 조절제로 Urea 0.24g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 반응시켰다.

[125]

[126] <실시예 5>

[127] 분자량 조절제로 우레아(Urea)를 이용한 중합 시료의 제조

[128] 분자량 조절제로 di-Urea 0.27g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 반응시켰다.

[129]

[130] <실시예 6~11>

[131] 상기 표 1과 같이 조성물의 함량비를 달리 한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 시료를 제조하였다.

[132]

[133] <실시예 12~13>

[134] 하기 표 2와 같이 조성물의 함량비와 종류를 달리하고 중합조건을 설정한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 시료를 제조하였다.

[135] [표2]

	라우로락탐(g)	알칼리 금속(g)	분자량조절제(g)	NAC (N-Acetylcaprolactam)함량(ml)	중합온도(°C)
실시예 12	20	0.12	0.24(Urea)	0.80	230
실시예 13	20	0.12	0.14(Urea)	0.80	180

[136]

[137] [비교예]

[138] <비교예 1>

[139] 분자량 조절제를 첨가 하지 않은 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 반응시켰다.

[140]

[141] <비교예 2>

[142] 분자량 조절제로 EBS 0.15g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 반응시켰다.

[143]

[144] [표3]

	분자량(g/mol)	분자량 분포도(PDI)	중합
실시예 1	95,000	2.5	중합
실시예 2	120,000	6.2	겔화
실시예 3	60,000	2.3	중합
실시예 4	34,000	2.4	중합
실시예 5	36,000	2.4	중합
실시예 6	64,000	2.2	중합
실시예 7	21,000	2.5	중합
실시예 8	15,000	2.5	중합
실시예 9	3,000	6.2	미중합
실시예 10	85,000	2.5	중합
실시예 11	>160,000	5.7	겔화
실시예 12	85,000	2.5	중합
실시예 13	93,000	2.4	중합
비교예 1	>160,000	6.5	겔화
비교예 2	73,500	2.5	중합

[145]

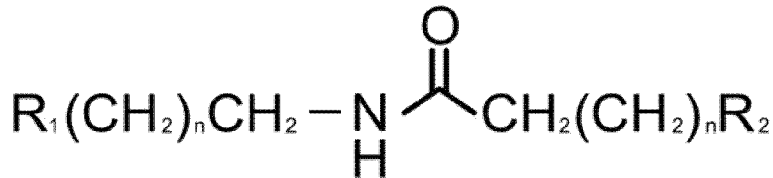
[146] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 분자량 조절제를 첨가 하지 않은 비교예 1의 경우에 실시예 1과 비교하여 목표 분자량을 벗어난 고분자량과 높은 분자량 분포의 결과를 나타냈다. 다만, 분자량 조절제로 EBS 를 사용한 비교예 2의 경우에 실시예 1과 비교하여 상대적으로 낮은 분자량을 나타냈으나 분자량 분포에서는 목표 분자량 분포 범위를 나타냈다.

[147]

[148] 이상 본 발명의 실시예에 따른 도면을 참조하여 설명하였지만, 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

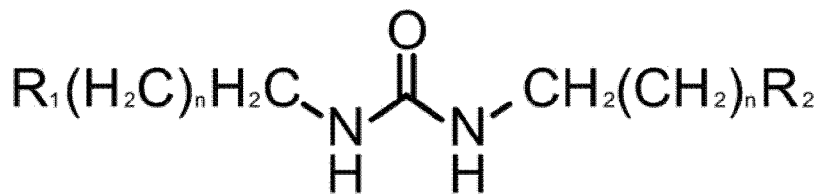
### 청구범위

[청구항 1] 음이온 중합 반응에 의한 아마이드계 분자량 조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법으로써,  
 락탐, 상기 락탐 전체 100 중량부에 대하여, 개시제로써 알카리 금속 0.01 내지 20 중량부, 분자량 조절제로써 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 0.3 내지 10 중량부, 활성화제 0.002 내지 7.0 중량부로 포함하는 아마이드계 분자량 조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법,  
 [화학식 1]



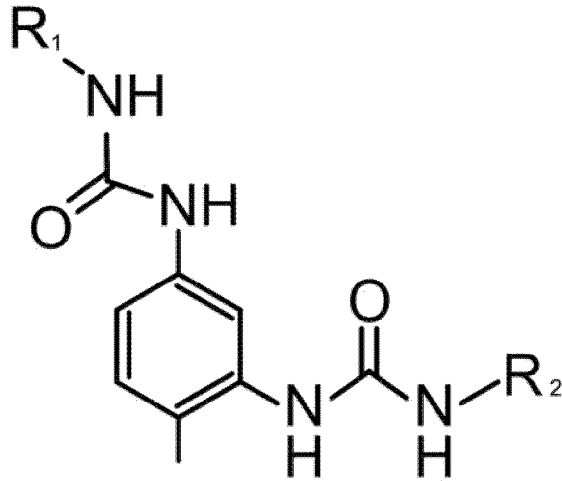
상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 헤테로원자를 포함하는 치환기이거나 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로젠이고, 상기 n은 각각 독립적으로 0 ~ 20 인 유리수이다.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,  
 상기 분자량 조절제는 하기의 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 아마이드계 분자량 조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법,  
 [화학식 2]



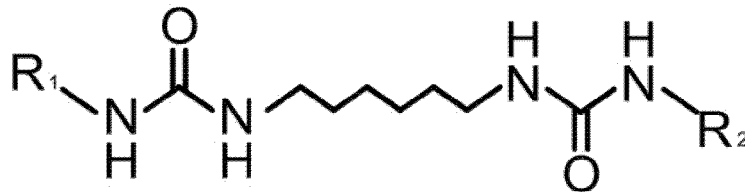
상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 헤테로원자를 포함하는 치환기이거나 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로젠이고, 상기 n은 각각 독립적으로 0 ~ 20 인 유리수이다.

[화학식 3]



상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 헤테로원자를 포함하는 치환기이거나 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로젠이고, 상기 n은 각각 독립적으로 0 ~ 20 인 유리수이다.

[화학식 4]



상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 헤테로원자를 포함하는 치환기이거나 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로젠이고, 상기 n은 각각 독립적으로 0 ~ 10 인 유리수이다.

[청구항 3]

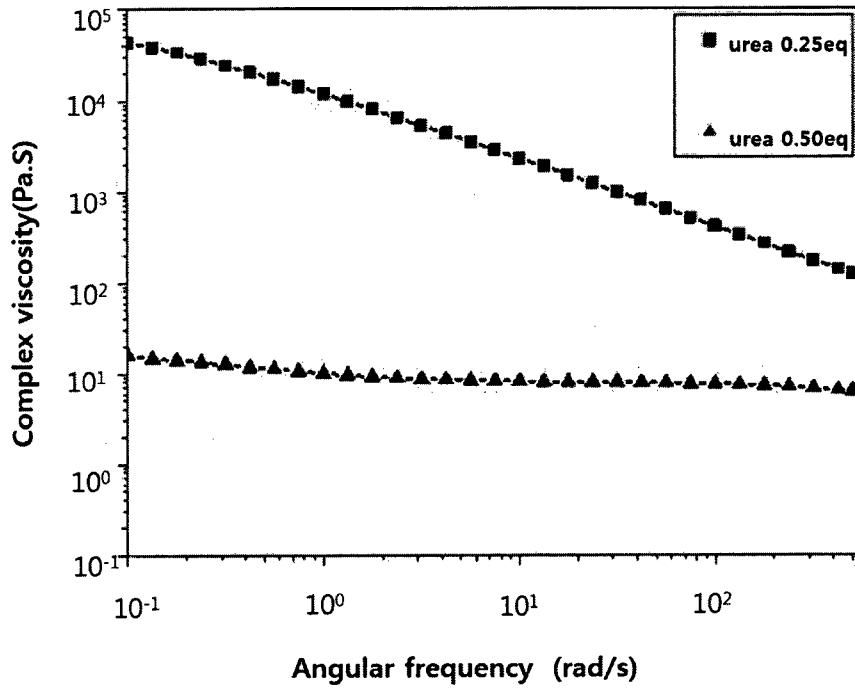
제 1 항에 있어서,

상기 락탐은 라우로락탐에 한정된 것이 아니며, 카프로락탐, 피페리돈, 피롤리돈, 에난토락탐 및 카프릴락탐을 포함할 수 있으며, 경우에 따라서, 프로피오락탐(propiolactam), 2-피롤리돈(2-pyrrolidone), 발러로락탐(valerolactam), 카프로락탐(caprolactam), 헵타노락탐(heptanolactam), 옥타노락탐(octanolactam), 노네노락탐(nonanolactam), 데카노락탐(decanolactam), 언데카노락탐(undecanolactam) 및 도데카노락탐(dodecanolactam) 및 상기

- 락탐 중 1종 이상이 포함된 혼합물의 음이온 개환 중합에 의한 폴리아마이드 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,  
상기 활성화제는 이산화탄소, 벤조일클로라이드(benzoyl chloride), N-아세틸 카프로락탐(N-acetyl caprolactam), N-아세틸 라우로락탐(N-acetyl lauro lactam), 옥타데실 이소시아네이트(octadecyl isocyanate(SIC)), 톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate(TDI)), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate(HDI)) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 개환 중합에 의한 폴리아마이드 제조방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,  
상기 알칼리 금속은 금속 수소화물(metal hydride), 금속 수산화물(metal hydroxide) 및 금속 알콕시화물(metal alkoxide)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 아마이드계 분자량 조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 중합 반응은 0.5 내지 120분 범위 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는 아마이드계 분자량 조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법.
- [청구항 7] 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 중합 반응에서 상기 락탐은 95% 이상의 전환율을 갖는 것을 특징으로 하는 아마이드계 분자량 조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,  
상기 중합 온도는 180 내지 300°C 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 아마이드계 분자량 조절제를 포함하는 폴리아마이드 제조방법.
- [청구항 9] 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 폴리아마이드 제조방법으로 제조된 폴리아마이드.
- [청구항 10] 제 9항에 있어서,  
상기 폴리아마이드는 3.0 이하의 분자량 분포 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리아마이드.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서,  
상기 폴리아마이드의 중량평균분자량(Mw)은 20,000 내지 100,000 이내의 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리아마이드.
- [청구항 12] 제 9 항에 있어서,  
상기 폴리아마이드는 선형, 분지형, 고분지형(hyperbranched) 또는 수지상(dendritic) 구조인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드.
- [청구항 13] 제 9 항에 따른 폴리아마이드를 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 소재.

[도 1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/012972

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08G 69/18(2006.01)i, C08K 5/21 (2006.01)i, C08K 5/057(2006.01)i, C08K 3/12(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 69/18; C08G 69/14; C08G 69/16; C08G 69/20; C08G 69/28; C08G 69/46; C08G 73/02; C08L 77/02; C08K 5/21; C08K 5/057; C08K 3/12; C08K 3/22

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 &amp; Keywords: anion polymerization, molecular weight regulator, amide, lactam, polyamide

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0638535 B1 (LOYEN, Karine et al.) 25 October 2006 See claims 1, 12, 14; pages 4-5, example 1; and page 7, table 1.	1,3-8
Y		2
Y	KR 10-1188589 B1 (BASF SE.) 08 October 2012 See claims 1, 2; and paragraphs [0068]-[0071].	2
A	KR 10-2015-0119252 A (BASF SE.) 23 October 2015 See claims 1-13; and paragraph [0082].	1-8
A	KR 10-2002-0023654 A (ATOFINA) 29 March 2002 See abstract; and claim 1.	1-8
A	KR 10-2017-0045889 A (KOLON INDUSTRIES, INC. et al.) 28 April 2017 See claims 1-8, 10, 12.	1-8

 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

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


Date of the actual completion of the international search

31 JANUARY 2019 (31.01.2019)

Date of mailing of the international search report

31 JANUARY 2019 (31.01.2019)

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

International application No.

PCT/KR2018/012972

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: **10-13**  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
Claims 10 to 13 refer to a claim not meeting the requirement of PCT Rule 6.4(a), and thus are unclear.
  
3.  Claims Nos.: **9**  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2018/012972**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-0638535 B1	25/10/2006	CA 2498712 A1	02/09/2005		
		CA 2498712 C	15/06/2010		
		CN 1690103 A	02/11/2005		
		CN 1690103 C	20/08/2008		
		DK 1571173 T3	04/05/2009		
		EP 1571173 A1	07/09/2005		
		EP 1571173 B1	11/02/2009		
		FR 2867190 A1	09/09/2005		
		IL 167198 A	30/11/2010		
		JP 04886991 B2	29/02/2012		
		JP 2005-248180 A	15/09/2005		
		JP 2012-017476 A	26/01/2012		
		KR 10-2006-0076759 A	04/07/2006		
		TW 200600525 A	01/01/2006		
		US 2005-0197446 A1	08/09/2005		
		US 8124686 B2	28/02/2012		
		KR 10-1188589 B1	08/10/2012	CN 100537637 C	09/09/2009
				CN 1993402 A	04/07/2007
EP 1776409 A1	25/04/2007				
EP 1776409 B1	07/05/2008				
JP 04605811 B2	05/01/2011				
JP 2008-508409 A	21/03/2008				
MX 2007000915 A	16/04/2007				
MY 140308 A	31/12/2009				
US 2008-0312353 A1	18/12/2008				
US 2010-0152313 A1	17/06/2010				
WO 2006-015743 A1	16/02/2006				
KR 10-2015-0119252 A	23/10/2015			BR 112015019494 A2	18/07/2017
		CA 2901287 A1	21/08/2014		
		CN 105121550 A	02/12/2015		
		CN 105121550 B	03/11/2017		
		EP 2956507 A1	23/12/2015		
		EP 2956507 B1	18/10/2017		
		IL 240567 A	24/09/2015		
		PH 12015501901 A1	04/01/2016		
		RU 2015138787 A	17/03/2017		
		WO 2014-124973 A1	21/08/2014		
KR 10-2002-0023654 A	29/03/2002	CA 2357596 A1	22/03/2002		
		CN 1234752 C	04/01/2006		
		CN 1346838 A	01/05/2002		
		EP 1191050 A1	27/03/2002		
		EP 1191050 B1	26/01/2005		
		FR 2814466 A1	29/03/2002		
		FR 2814466 B1	10/01/2003		
		JP 03417938 B2	16/06/2003		
		JP 2002-146009 A	22/05/2002		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2018/012972**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 2002-0161167 A1 US 6579965 B2	31/10/2002 17/06/2003
KR 10-2017-0045889 A	28/04/2017	NONE	

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
C08G 69/18(2006.01)i, C08K 5/21(2006.01)i, C08K 5/057(2006.01)i, C08K 3/12(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i

**B. 조사된 분야**  
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
C08G 69/18; C08G 69/14; C08G 69/16; C08G 69/20; C08G 69/28; C08G 69/46; C08G 73/02; C08L 77/02; C08K 5/21; C08K 5/057; C08K 3/12; C08K 3/22

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: 음이온 중합 반응, 분자량 조절제, 아마이드, 락탐, 폴리아마이드

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0638535 B1 (루아이엡 까린 등) 2006.10.25 청구항 1, 12, 14; 페이지 4-5, 실시예 1; 및 페이지 7, 표 1 참조.	1,3-8
Y		2
Y	KR 10-1188589 B1 (바스프 에스이) 2012.10.08 청구항 1, 2; 및 단락 [0068]-[0071] 참조.	2
A	KR 10-2015-0119252 A (바스프 에스이) 2015.10.23 청구항 1-13; 및 단락 [0082] 참조.	1-8
A	KR 10-2002-0023654 A (아토피나) 2002.03.29 요약; 및 청구항 1 참조.	1-8
A	KR 10-2017-0045889 A (코오롱인더스트리 주식회사 등) 2017.04.28 청구항 1-8, 10, 12 참조.	1-8

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 2019년 01월 31일 (31.01.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 01월 31일 (31.01.2019)
--	---

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
---	------------------------------------

**제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)**

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1.  청구항:  
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
  
2.  청구항: 10-13  
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,  
    청구항 제10항 내지 제13항은 PCT 규칙 6.4(a)의 규정을 충족시키지 않는 항을 인용하고 있으므로 불명료합니다.
  
3.  청구항: 9  
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

**제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)**

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1.  출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
  
2.  추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
  
3.  출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
  
4.  출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에  
관한 기재

- 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일		
KR 10-0638535 B1	2006/10/25	CA 2498712 A1	2005/09/02		
		CA 2498712 C	2010/06/15		
		CN 1690103 A	2005/11/02		
		CN 1690103 C	2008/08/20		
		DK 1571173 T3	2009/05/04		
		EP 1571173 A1	2005/09/07		
		EP 1571173 B1	2009/02/11		
		FR 2867190 A1	2005/09/09		
		IL 167198 A	2010/11/30		
		JP 04886991 B2	2012/02/29		
		JP 2005-248180 A	2005/09/15		
		JP 2012-017476 A	2012/01/26		
		KR 10-2006-0076759 A	2006/07/04		
		TW 200600525 A	2006/01/01		
		US 2005-0197446 A1	2005/09/08		
		US 8124686 B2	2012/02/28		
		KR 10-1188589 B1	2012/10/08	CN 100537637 C	2009/09/09
				CN 1993402 A	2007/07/04
EP 1776409 A1	2007/04/25				
EP 1776409 B1	2008/05/07				
JP 04605811 B2	2011/01/05				
JP 2008-508409 A	2008/03/21				
MX 2007000915 A	2007/04/16				
MY 140308 A	2009/12/31				
US 2008-0312353 A1	2008/12/18				
US 2010-0152313 A1	2010/06/17				
WO 2006-015743 A1	2006/02/16				
KR 10-2015-0119252 A	2015/10/23	BR 112015019494 A2	2017/07/18		
		CA 2901287 A1	2014/08/21		
		CN 105121550 A	2015/12/02		
		CN 105121550 B	2017/11/03		
		EP 2956507 A1	2015/12/23		
		EP 2956507 B1	2017/10/18		
		IL 240567 A	2015/09/24		
		PH 12015501901 A1	2016/01/04		
		RU 2015138787 A	2017/03/17		
		WO 2014-124973 A1	2014/08/21		
KR 10-2002-0023654 A	2002/03/29	CA 2357596 A1	2002/03/22		
		CN 1234752 C	2006/01/04		
		CN 1346838 A	2002/05/01		
		EP 1191050 A1	2002/03/27		
		EP 1191050 B1	2005/01/26		
		FR 2814466 A1	2002/03/29		
		FR 2814466 B1	2003/01/10		
		JP 03417938 B2	2003/06/16		
		JP 2002-146009 A	2002/05/22		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2002-0161167 A1 US 6579965 B2	2002/10/31 2003/06/17
KR 10-2017-0045889 A	2017/04/28	없음	