

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018년 11월 15일 (15.11.2018) WIPO | PCT

WO 2018/208075 A1

(51) 국제특허분류:

C08L 33/20 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/44 (2006.01) C08F 226/06 (2006.01)
D01F 9/22 (2006.01) C08F 222/02 (2006.01)
D01D 5/08 (2006.01) C08L 33/02 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01) C08L 39/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/005300

(22) 국제출원일: 2018년 5월 9일 (09.05.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보: 62/504,409 2017년 5월 10일 (10.05.2017) US

(71) 출원인: 재단법인 한국탄소융합기술원 (KOREA INSTITUTE OF CARBON CONVERGENCE TECHNOLOGY) [KR/KR]; 54853 전라북도 전주시 덕진구 반룡로 110-11, Jeollabuk-do (KR). 더 보드 오브 리첸츠 오브 더 유니버시티 오브 텍사스 시스템 (THE BOARD OF REGENTS OF THE UNIVERSITY OF TEXAS

SYSTEM) [US/US]; 78701 텍사스주 오스틴 웨스트 7번 스트리트 201, Texas (US).

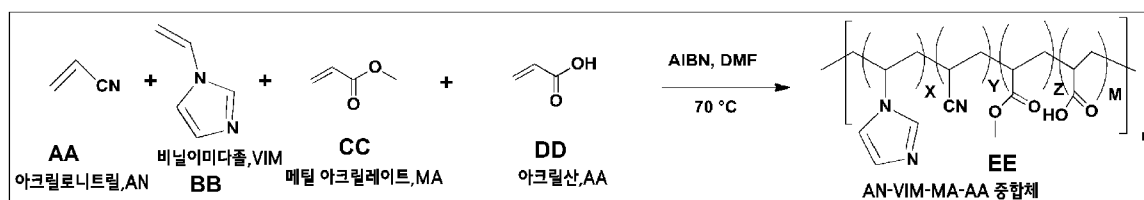
(72) 발명자: 정민혜 (JUNG, Min Hye); 54807 전라북도 전주시 덕진구 반월4길 15, 102-1105, Jeollabuk-do (KR). 신현규 (SHIN, Hyun Kyu); 51506 경상남도 창원시 성산구 상남로 48, 10-408, Gyeongsangnam-do (KR). 박규순 (PARK, Kyu Soon); 55365 전라북도 완주군 이서면 반교로 51, 305-206, Jeollabuk-do (KR). 양덕주 (YANG, Duck Joo); 75028 플라워 마운드 크라운 크롤 서클 4409, Flower Mound (VI). 바첼러벤자민 (BATCHELOR, Benjamin); 75240 델러스 로링 스프링스 엘렌 13306, Dallas (VI). 마흐무드삼수딘 (MAHMOOD, Samsuddin); 75252 델러스 엠씨캘럼 블러바드 아파트 508 7650, Dallas (VI).

(74) 대리인: 특허법인 명장 (MYUNGJANG LAW FIRM); 07788 서울시 강서구 마곡서로 158, 1108호, 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,

(54) Title: QUAD-POLYMER PRECURSOR FOR PRODUCING CARBON FIBER, METHOD FOR PRODUCING SAME AND METHOD FOR USING SAME

(54) 발명의 명칭: 탄소 섬유 제조용 쿼드-중합체 전구체 및 이의 제조 방법 및 사용 방법



AA ... Acrylonitrile, AN
BB ... Vinylimidazole, VIM
CC ... Methyl acrylate, MA
DD ... Acrylic acid, AA
EE ... AN-VIM-MA-AA 중합체

(57) Abstract: A quad-polymer composition comprises (a) acrylonitrile, (b) vinylimidazole, (c) methyl acrylate and (d) a monomer of acrylic acid or itaconic acid. Such quad-polymer composition may be used for forming a fiber (e.g., by means of melt-spinning), and then, such fiber may be annealed, stabilized and/or carbonized so as to generate carbon fiber. When carbonized, the quad-polymer composition may be used for supercapacitors and lithium battery electrodes, and when synthesized, such composition may be used for wound healing fibers, fabrics, coatings and films, and antibacterial/antimicrobial fibers, fabrics, coatings and films. The carbon fiber formed from the quad-polymer composition may be used for vehicles, aerospace structures, marine structures, military equipment/components, sports equipment, robotics, furniture and fiber composites for electronic components.

[다음 쪽 계속]



WO 2018/208075 A1



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

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 쿼드-중합체(quad-polymer) 조성물은 (a) 아크릴로니트릴, (b) 비닐이미다졸, (c) 메틸 아크릴레이트 및 (d) 아크릴산 또는 이타콘산의 단량체를 포함한다. 이러한 쿼드-중합체 조성물은 (예컨대 용융 방사에 의해) 섬유를 형성하는 데 사용될 수 있으며, 그런 다음 이러한 섬유는 어닐링, 안정화 및/또는 탄화되어, 탄소 섬유가 생성될 수 있다. 쿼드-중합체 조성물은 일단 탄화되면 슈퍼커패시터, 리튬 배터리 전극에 사용될 수 있고, 합성된 대로, 이러한 조성물은 상처 치유 섬유, 패브릭, 코팅 및 필름, 및 향균/항미생물 섬유, 패브릭, 코팅 및 필름에 사용될 수 있다. 쿼드-중합체 조성물로부터 형성된 탄소 섬유는 자동차, 항공우주 구조물, 해양 구조물, 군사 장비/부품, 스포츠 용품, 로봇 공학, 가구 및 전자 부품용 섬유 복합물에 사용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 탄소 섬유 제조용 쿼드-중합체 전구체 및 이의 제조 방법 및 사용 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 탄소 섬유의 제조에 사용될 수 있는 용융 가공 가능한(melt-processable) 탄소 섬유 전구체, 보다 특히 탄소 섬유용의 경제적인(저비용의) 용융 가공 가능한 쿼드-중합체(quad-polymer) 전구체, 이러한 전구체의 제조 방법, 및 이의 탄소 섬유의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] Azarova, M. T., et al., World production and consumption of carbon fibres. Fibre Chemistry, 2011. 42(5): p. 271-277 ("Azarova 2011").
- [3] Baker, D. A., et al., Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. Journal of Applied Polymer Science, 2013. 130(2): p. 713-728 ("Baker 2013").
- [4] Batchelor, B. L., et al., Plasticization for melt viscosity reduction of melt processable carbon fiber precursor, Carbon, 2016. 98: 681-688 ("Batchelor 2016").
- [5] Bhal, O. P., et al., Carbon Fibers, Third Edition, in Carbon Fibers, J.B. Donnet, et al., Editors. 1998, Marcel Dekker Inc.: New York. p. 1-84 ("Bhal 1998").
- [6] Bhanu, V. A., et al., Synthesis and characterization of acrylonitrile methyl acrylate statistical copolymers as melt processable carbon fiber precursors. Polymer, 2002. 43(18): p. 4841-4850 ("Bhanu 2002").
- [7] Bortner, M. J., et al., Shear rheological properties of acrylic copolymers and terpolymers suitable for potentially melt processable carbon fiber precursors. Journal of Applied Polymer Science, 2004. 93(6): p. 2856-2865 ("Bortner 2004").
- [8] Cantwell, W. J., et al., The impact resistance of composite materials — a review. Composites, 1991. 22(5): p. 347-362 ("Cantwell 1991").
- [9] Chand, S., Review Carbon fibers for composites. Journal of Materials Science, 2000. 35(6): p. 1303-1312 ("Chand 2000").
- [10] Deng, W., et al., Poly (Acrylonitrile-co-1-Vinylimidazole): A New Carbon Fiber Precursor: Melt Processable and Thermally Crosslinkable Carbon Fiber Precursor, 2012: LAP Lambert Academic Publishing ("Deng 2012").
- [11] Deng, W., et al., Poly (acrylonitrile - co -1-vinylimidazole): A new melt processable carbon fiber precursor. Polymer, 2011. 52(3): p. 622-628 ("Deng 2011").
- [12] Deng, W., et al., Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem), 2009. 50: p. 237("Deng 2009").
- [13] Edie, D. D., The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers Carbon, 1998. 36(4): p. 345-362 ("Edie 1998").

- [14] Eng, F. P., et al., Fourier transform infrared studies on the thermal degradation of polyvinylimidazoles: Part I. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986. 32(5): p. 5021-5034 ("Eng 1986").
- [15] E.P.A. and D.O.T., 2017 and later model year light- duty vehicle green house gas emissions and corporate average fuel economy standards, 2012, Federal Register. p. 62623 - 63200 ("EPA 2012").
- [16] Fu, Z., et al., Structure evolution and mechanism of polyacrylonitrile and related copolymers during the stabilization. *Journal of Materials Science*, 2014. 49(7): p. 2864-2874 ("Fu I 2014").
- [17] Fu, Z., et al., Effects of an itaconic acid comonomer on the structural evolution and thermal behaviors of polyacrylonitrile used for polyacrylonitrile-based carbon fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014. 131(19): p. n/a-n/a ("Fu II 2014").
- [18] Godshall, D., et al., Incorporation of methyl acrylate in acrylonitrile based copolymers: effects on melting behavior. *Polymer*, 2003. 44(15): p. 4221-4228 ("Godshall 2003").
- [19] Guigon, M., et al., Heat-treatment of high tensile strength PAN-based carbon fibres: Microtexture, structure and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 1986. 27(1): p. 1-23 ("Guigon 1986").
- [20] Jain, M., et al., Conversion of acrylonitrile-based precursor fibres to carbon fibres. *Journal of Materials Science*, 1987. 22(1): p. 278-300 ("Jain 1987").
- [21] Li, W., et al., Structural features of polyacrylonitrile-based carbon fibers. *Journal of Materials Science*, 2012. 47(2): p. 919-928 ("Li 2012").
- [22] Mukundan, T., et al., A photocrosslinkable melt processible acrylonitrile terpolymer as carbon fiber precursor. *Polymer*, 2006. 47(11): p. 4163-4171 ("Mikundan 2006").
- [23] Naskar, A. K., et al., UV assisted stabilization routes for carbon fiber precursors produced from melt-processible polyacrylonitrile terpolymer. *Carbon*, 2005. 43(5): p. 1065-1072 ("Naskar 2005").
- [24] Paiva, M. C., et al., UV stabilization route for melt-processible PAN-based carbon fibers. *Carbon*, 2003. 41(7): p. 1399-1409 ("Paiva 2003").
- [25] Rahaman, M. S. A., et al., A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability*, 2007. 92(8): p. 1421-1432 ("Rahaman 2007").
- [26] Rangarajan, P., et al., Effect of comonomers on melt processability of polyacrylonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. 85(1): p. 69-83 ("Ramgarajan I 2002").
- [27] Salem, D. R., *Structure Formation in Polymeric Fibers*. 2001: Hanser ("Salem 2001").
- [28] Rangarajan, P., et al., Dynamic oscillatory shear properties of potentially melt processable high acrylonitrile terpolymers. *Polymer*, 2002. 43(9): p. 2699-2709

- ("Ramgarajan II 2002").
- [29] Yang, D. J., et al., International PCT Patent Application Publication No. WO 2015/175050, Carbon fiber compositions and methods of making, filed February 14, 2015 and published November 19, 2015 ("Yang '050 PCT Patent Application")
- [30] 상기 문헌들을 참조하여, 배경기술을 설명한다.
- [31] 탄소 섬유들은 이들의 우수한 기계적 특성과 더불어 부가적인 양호한 화학적 및 열적 특성 때문에, 항공우주 산업, 스포츠 용품 산업, 자동차 산업 및 방위 산업으로부터 관심을 끌어 왔다(문헌[Edie 1998; Bhal 1998; Cantwell 1991; Chand 2000; Li 2012]. 대부분의 탄소 섬유는 폴리아크릴로니트릴(PAN) 전구체로부터 제조되지만, 일부는 다른 원료들, 예컨대 피치(pitch)(중간상(mesophase)), 리그닌 및 수화된 셀룰로스로부터 유래된다. 피치-기반 전구체는 낮은 원료 비용, 탄소 섬유 제조를 위한 낮은 에너지 요건 및 높은 탄소 수율의 이점을 가지지만, 이들의 기계적 특성은 PAN-기반 탄소 섬유와 비교하여 매우 불량하다(문헌[Azarova 2011; Baker 2013; Rahaman 2007; Salem 2001]). 따라서, 우수한 기계적 특성으로 인해, PAN-기반 전구체가 가장 적절한 것으로 확인된다(문헌[Rahaman 2007; Fu I 2014]).
- [32] 2012년 미국 법제에 따르면, 2017년 모델에 대한 자동차 및 경트럭의 평균 연비가 35.5 mpg일 것이고, 2025년 모델에 대해서는 54.5 mpg일 것이다[EPA 2012]. 차량 중량을 낮추는 것은 더 높은 연비를 달성하고 온실 가스 방출을 감소시키는 효과적인 방식일 것이다. 미국 에너지국(DOE; Department of Energy)에 의한 연구에 따르면, PAN-기반 탄소 섬유 복합물은 자동차 부품의 중량을 금속 부품과 비교하여 60%만큼 감소시키는 잠재력을 가진다[Baker 2013]. 자동차 부품용 복합물을 사용하기 위해, 이는 1.72 GPa의 인장 강도 및 172 GPa의 계수와 같은 기계적 특성을 필요로 한다[Baker 2013]. 그러나, PAN-기반 탄소 섬유의 생산을 위한 현재의 기술은 용액 방사(spinning) 공정을 사용하며, 이러한 공정은 고비용이며 환경적으로 유해한 용매 회수 단계를 필요로 한다. 그러므로, 탄소 섬유 복합물 부품이 모든 자동차 제작에 사용되는 경우, 유해 용매의 소모 및 회수는 막대한 환경적 문제뿐만 아니라 경제적 문제를 유발할 수 있다.
- [33] PAN-기반 전구체는 이들이 용융되기 전에 분해되기 때문에, 극성 용매를 사용한 전구체의 용액 방사(20 중량% 내지 30 중량% 용액)은 전형적인 섬유 형성 공정이다[Ramgarajan I 2002]. 전구체를 탄소 섬유로 전환하는 데 2개의 열적 처리 단계들이 필요하다. 제1 단계에서, 열적-산화적 '안정화'는 산소가 풍부한 환경에서 200°C 내지 300°C 범위의 온도에서 사다리-유사 구조를 형성한다. '탄화'의 제2 단계는 불활성 분위기 하에 통상 약 1,000°C 내지 약 1,400°C에서 수행되어, 탄소 섬유를 형성한다(문헌[Cantwell 1991; Rahaman 2007; Jain 1987]).
- [34] 상기 언급된 바와 같이, 용액 방사 공정은 용매 회수와 연관이 있으며, 이로써

가공 비용이 높다. 용액 방사 공정을 용융 방사로 대체하는 것은 비용 효과적이고 환경 친화적인 탄소 섬유 생산을 위한 주된 이득이다. 용융 가공 가능한 탄소 섬유 전구체는 상이한 연구자들에 의해 연구되었다. 예를 들어, 공단량체, 예컨대 메틸 아크릴레이트(MA), 이타콘산(IA), 메타크릴산(MAA), 아크릴 아미드(AM), 아크릴로일 벤조페논(ABP)을 PAN과 함께 혼입하였으나, 이들의 열적 안정화는 항상 문제가 되었다(문헌[Fu I 2014; Ramgarajan I 2002; Ramgarajan II 2002; Bhanu 2002; Bortner 2004; Fu II 2014; Godshall 2003; Mikundan 2006; Naskar 2005; Paiva 2003]). 특히, Pavia 2003 등[Paiva 2003] 및 Naskar 등[Naskar 2005]은 MA 및 ABP로 제조된 PAN-기반 용융 가공 가능한 전구체 공중합체를 연구하였으며, 이때, UV 보조된 안정화가 필요하였다. 2011년에, Deng 등은 새로운 용융 가공 가능한 탄소 섬유 전구체로서의 폴리(아크릴로니트릴-코-N-비닐이미다졸)(AN/VIM)의 잠재성을 보고하였다[Deng 2012; Deng 2011]. 이러한 새로운 AN/VIM 공중합체는 열적 안정화를 위한 UV 처리를 필요로 하지 않으며, 전형적인 PAN-기반 전구체로서의 안정화를 위해 가공될 수 있다. 최근, Batchelor 등은 올리고머 가소제를 사용한 AN/VIM 전구체 중합체에 대한 용융 점도 감소를 보고하였으며, 이때 오로지 열적 안정화만 사용되었다[Batchelor 2016]. Yang '050 PCT 특허 출원에서, 본 발명자들은 용융 가공 가능한 AN/VIM 공중합체로부터의 자동차 등급 탄소 섬유의 제조를 개시 및 교시하였다. 그러나, AN/VIM 공중합체에서 VIM의 비용이 더 높다는 측면에서, 이러한 기술을 경제적으로 실현 가능하도록 만들 저비용의 대안적인 용융 가공 가능한 전구체가 요망되고 있다.

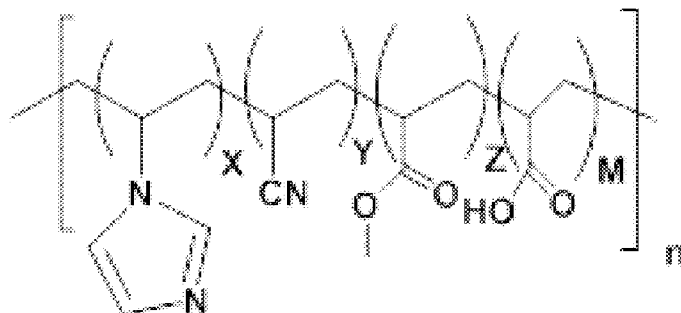
발명의 상세한 설명

기술적 과제

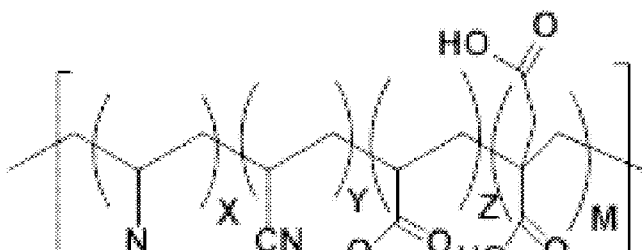
- [35] 본 발명의 목적은, 상술한 문제점을 해결할 수 있는, 탄소 섬유 제조용 쿼드-중합체 전구체 및 이의 제조 방법 및 사용 방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [36] 본 발명은 쿼드-중합체 조성물에 관한 것이다. 쿼드-중합체 조성물은
[37] 및



로 이루어진 군으로부터

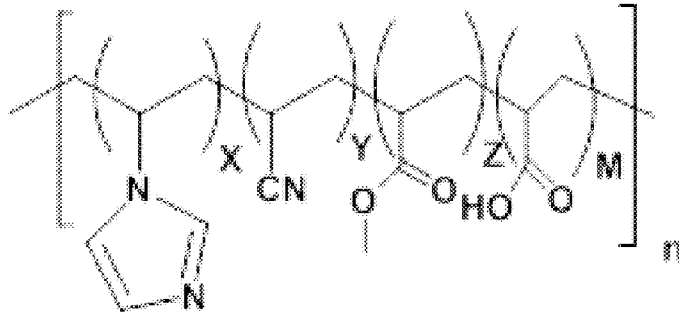


선택되는 화학 구조를 포함한다. X, Y, Z 및 M은 쿼드-중합체 조성물의 중량%이다. $X + Y + Z + M = 100\%$ 이다.

[38] 본 발명의 실시는 하기 특징들 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[39] 쿼드-중합체 조성물은 하기의 화학 구조를 가질 수 있다.

[40] .



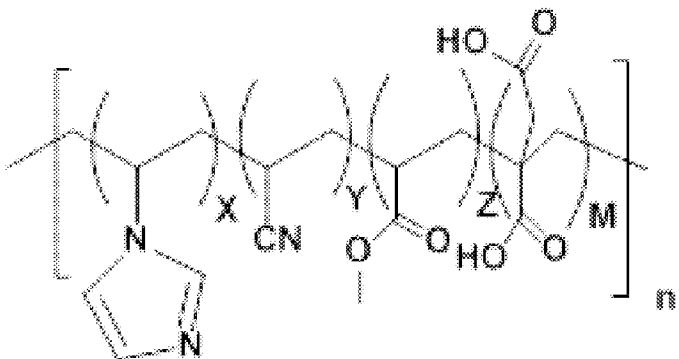
[41] X는 0.1 중량% 내지 40.0 중량%의 범위일 수 있다. Y는 50.0 중량% 내지 99.0 중량%의 범위일 수 있다. Z는 0.1 중량% 내지 50.0 중량%의 범위일 수 있다. M은 0.1 중량% 내지 40.0 중량%의 범위일 수 있다.

[42] X는 0.1 중량% 내지 10.0 중량%의 범위일 수 있다. Y는 60.0 중량% 내지 95.0 중량%의 범위일 수 있다. Z는 2.5 중량% 내지 30.0 중량%의 범위일 수 있다. M은 0.1 중량% 내지 10.0 중량%의 범위일 수 있다.

[43] X는 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 범위일 수 있다. Y는 70.0 중량% 내지 92.5 중량%의 범위일 수 있다. Z는 2.5 중량% 내지 25.0 중량%의 범위일 수 있다. M은 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 범위일 수 있다.

[44] 쿼드-중합체 조성물은 하기의 화학 구조를 가질 수 있다.

[45] .



[46] X는 0.1 중량% 내지 40.0 중량%의 범위일 수 있다. Y는 50.0 중량% 내지 99.0 중량%의 범위일 수 있다. Z는 0.1 중량% 내지 50.0 중량%의 범위일 수 있다. M은 0.1 중량% 내지 40.0 중량%의 범위일 수 있다.

[47] X는 0.1 중량% 내지 10.0 중량%의 범위일 수 있다. Y는 60.0 중량% 내지 95.0 중량%의 범위일 수 있다. Z는 2.5 중량% 내지 30.0 중량%의 범위일 수 있다. M은 0.1 중량% 내지 10.0 중량%의 범위일 수 있다.

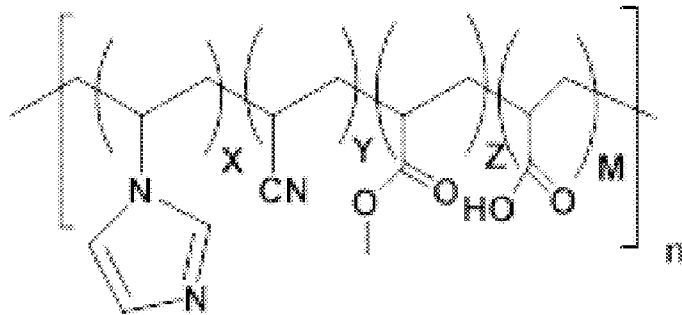
[48] X는 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 범위일 수 있다. Y는 70.0 중량% 내지 92.5 중량%의 범위일 수 있다. Z는 2.5 중량% 내지 25.0 중량%의 범위일 수 있다. M은 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 범위일 수 있다.

[49] 쿼드-중합체 조성물은 18 KDa 내지 200 KDa 범위의 분자량을 가질 수 있다. 쿼드-중합체 조성물은 1.2 내지 3.0 범위의 다분산 지수(PDI; polydispersity index)를 가질 수 있다.

[50] 일반적으로, 또 다른 양태에서, 본 발명은 쿼드-중합체 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 방법은 (a) 아크릴로니트릴, (b) 비닐이미다졸, (c) 메틸 아크릴레이트 및 (d) 아크릴산 및 이타콘산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산으로부터 쿼드-중합체 조성물을 합성하는 단계를 포함한다. 쿼드 중합체는 화학 구조를 가지며, 여기서,

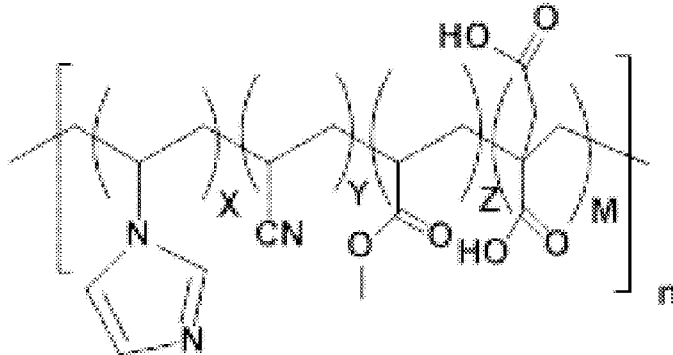
[51] (A) 산이 아크릴산인 경우, 화학 구조는

[52] 이고,



[53] (B) 산이 이타콘산인 경우, 화학 구조는

[54] 이다.



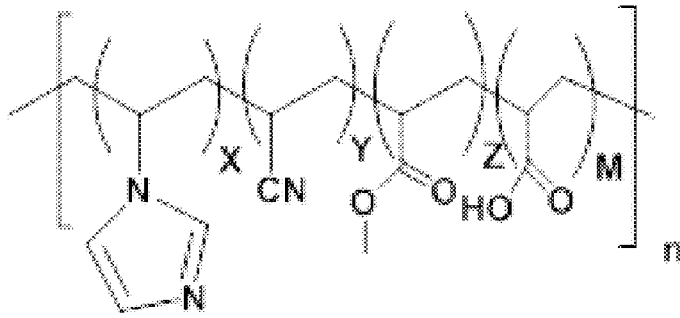
[55] X, Y, Z 및 M은 쿼드-중합체 조성물의 중량%이다. $X + Y + Z + M = 100\%$ 이다.

[56] 본 발명의 실시는 하기 특징들 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[57] 산은 아크릴산일 수 있고, 화학 구조는

[58]

이다.

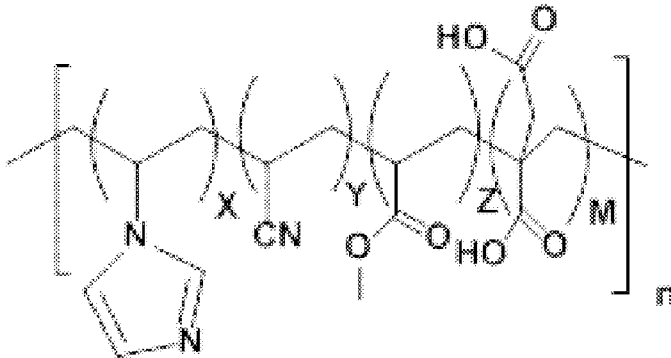


[59]

산은 이타콘산일 수 있고, 화학 구조는

[60]

이다.



[61]

아크릴로니트릴의 중량%, 비닐이미다졸의 중량%, 메틸 아크릴레이트의 중량% 및 산의 중량%는 총 100% 중량%에 대한 총 중량%일 수 있다. 아크릴로니트릴의 중량%는 50.0 중량% 내지 99.0 중량%일 수 있다. 비닐이미다졸의 중량%는 0.1 중량% 내지 40.0 중량%일 수 있다. 메틸 아크릴레이트의 중량%는 0.1 중량% 내지 50.0 중량%일 수 있다. 산의 중량%는 0.1 중량% 내지 40.0 중량%일 수 있다.

[62]

X는 0.1 중량% 내지 40.0 중량%일 수 있다. Y는 50.0 중량% 내지 99.0 중량%일 수 있다. Z는 0.1 중량% 내지 50.0 중량%일 수 있다. M은 0.1 중량% 내지 40.0 중량%일 수 있다.

[63]

아크릴로니트릴의 중량%는 60.0 중량% 내지 95.0 중량%일 수 있다. 비닐이미다졸의 중량%는 0.1 중량% 내지 10.0 중량%일 수 있다. 메틸 아크릴레이트의 중량%는 2.5 중량% 내지 30.0 중량%일 수 있다. 산의 중량%는 0.1 중량% 내지 10.0 중량%일 수 있다.

[64]

X는 0.1 중량% 내지 10.0 중량%일 수 있다. Y는 60.0 중량% 내지 95.0 중량%일 수 있다. Z는 2.5 중량% 내지 30.0 중량%일 수 있다. M은 0.1 중량% 내지 10.0 중량%일 수 있다.

[65]

아크릴로니트릴의 중량%는 70.0 중량% 내지 92.5 중량%일 수 있다. 비닐이미다졸의 중량%는 0.1 중량% 내지 5.0 중량%일 수 있다. 메틸 아크릴레이트의 중량%는 2.5 중량% 내지 25.0 중량%일 수 있다. 산의 중량%는

0.1 중량% 내지 10.0 중량%일 수 있다.

[66] X는 0.1 중량% 내지 5.0 중량%일 수 있다. Y는 70.0 중량% 내지 92.5 중량%일 수 있다. Z는 2.5 중량% 내지 25.0 중량%일 수 있다. M은 0.1 중량% 내지 10.0 중량%일 수 있다.

[67] 일반적으로, 또 다른 양태에서, 본 발명은 쿼드-중합체 조성물에 관한 것이다. 쿼드-중합체 조성물은 제1 단량체, 제2 단량체, 제3 단량체 및 제4 단량체를 포함한다. 제1 단량체는 쿼드-중합체 조성물 내 Y의 중량%에서 아크릴로니트릴이다. 제2 단량체는 1-비닐 이미다졸, 4-비닐 이미다졸, 2-비닐 이미다졸 및 1-메틸-2-비닐 이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서, 제2 단량체는 쿼드-중합체 조성물 내 X의 중량%에서이다. 제3 단량체는 쿼드-중합체 조성물 내 Z의 중량%에서 아크릴레이트이다. 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 제4 단량체는 쿼드-중합체 조성물 내 M의 중량%에서 산이다. 산은 아크릴산, 이타콘산 및 메타크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 제1 단량체의 Y 중량%, 제2 단량체의 X 중량%, 제3 단량체의 Z 중량% 및 제4 단량체의 M 중량%의 총합은 100%이다.

[68] 본 발명의 실시는 하기 특징들 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[69] 제2 단량체는 1-비닐 이미다졸일 수 있다. 제3 단량체는 메틸 아크릴레이트일 수 있다. 제4 단량체는 아크릴산 또는 이타콘산일 수 있다.

[70] 일반적으로, 또 다른 양태에서, 본 발명의 쿼드-중합체의 섬유의 형성 방법에 관한 것이다. 쿼드-중합체는 아크릴로니트릴인 제1 단량체를 포함한다. 쿼드-중합체는 1-비닐 이미다졸, 4-비닐 이미다졸, 2-비닐 이미다졸 및 1-메틸-2-비닐 이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 제2 단량체를 추가로 포함한다. 쿼드-중합체는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 제3 단량체를 추가로 포함한다. 쿼드-중합체는, 산이고 아크릴산, 이타콘산 및 메타크릴산로 이루어진 군으로부터 선택되는 제4 단량체를 추가로 포함한다. 본 방법은 제1 단량체, 제2 단량체, 제3 단량체 및 제4 단량체를 조합하여, 쿼드-중합체 조성물을 형성하는 단계를 포함한다. 본 방법은 추가로, 쿼드-중합체 조성물을 용융-방사하여, 쿼드-중합체 조성물의 섬유를 형성하는 단계를 포함한다.

[71] 본 발명의 실시는 하기 특징들 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[72] 제1 단량체, 제2 단량체, 제3 단량체 및 제4 단량체를 조합하여 쿼드-중합체 조성물을 형성하는 단계는 용매의 이용을 포함할 수 있다. 이러한 용매는 다이메틸포름아미드(DMF), 다이메틸 설펍사이드(DMSO), 다이메틸아세타미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [73] 쿼드-중합체의 용융-방사는 얇은 섬유를 수득할 수 있다. 얇은 섬유는 약 10 mm 내지 250 mm의 직경을 가질 수 있다.
- [74] 얇은 섬유는 (a) 모세관 레오미터에서 다이(die)를 사용하는 단계; (b) 용융된 중합체를 인장(tension) 하에 신장(stretch)시키는 단계; 및 (c) 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공정을 포함하여 수득될 수 있다.
- [75] 제1 단량체, 제2 단량체, 제3 단량체 및 제4 단량체를 조합하여 쿼드-중합체 조성물을 형성하는 단계는 개시제를 사용하여 라디칼 중합을 개시하는 단계를 포함할 수 있다.
- [76] 개시제는 열적 개시제를 포함할 수 있다.
- [77] 열적 개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 1,1'-아조비스(사이클로헥산카르보니트릴), 벤조일 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼옥사이드 및 라우로일 퍼옥사이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [78] 열적 개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)일 수 있다.
- [79] 제1 단량체, 제2 단량체, 제3 단량체 및 제4 단량체를 조합하여 쿼드-중합체 조성물을 형성하는 단계는 연쇄 전달제의 이용을 포함할 수 있다.
- [80] 연쇄 전달제는 1-도데칸티올을 포함할 수 있다.
- [81] 용융 방사 단계는 적어도 부분적으로, 100°C 내지 200°C 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [82] 용융 방사 단계는 적어도 부분적으로, 대기 분위기 또는 불활성 분위기에서 수행될 수 있다.
- [83] 본 방법은 추가로, (i) 섬유를 어닐링하는 단계; (ii) 섬유를 안정화시키는 단계; (iii) 섬유를 탄화시키는 단계; 및 (iv) 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 부가적인 단계를 포함할 수 있다.
- [84] 부가적인 단계는 (i) 섬유를 어닐링하는 단계; (ii) 섬유를 안정화시키는 단계; 및 (iii) 섬유를 탄화시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [85] 제2 단량체는 비닐이미다졸일 수 있다. 제3 단량체는 메틸 아크릴레이트일 수 있다. 제3 단량체는 아크릴산 또는 이타콘산일 수 있다.
- [86] 부가적인 단계는 어닐링 단계를 포함할 수 있다. 어닐링 단계는 적어도 부분적으로, 상기 섬유에 인장을 적용하면서 100°C 내지 190°C 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [87] 부가적인 단계는 어닐링 단계를 포함할 수 있다. 쿼드-중합체 섬유의 직경은 용융 방사 단계 및 어닐링 단계 동안에 섬유의 반복된 연신(drawing)에 의해 1 μm 내지 300 μm 범위까지 감소될 수 있다.
- [88] 쿼드-중합체 섬유의 직경은 1 μm 내지 40 μm 의 범위일 수 있다.
- [89] 쿼드-중합체 섬유의 직경은 1 μm 내지 20 μm 의 범위일 수 있다.
- [90] 부가적인 단계는 어닐링 단계 및 안정화 단계를 포함할 수 있다.
- [91] 어닐링 단계 및 안정화 단계는 함께 수행될 수 있다.

- [92] 어닐링 단계 및 안정화 단계는 개별적으로 수행될 수 있다. 어닐링 단계 및 안정화 단계는 상이한 온도에서 수행될 수 있다.
- [93] 안정화 단계는 쿼드-중합체 섬유를 제1 온도까지 가열하는 단계를 포함하는 공정에 의해 수행될 수 있다. 안정화 단계는 쿼드-중합체 섬유를 제1 온도에서 제1 기간 동안 유지시키는 단계를 추가로 포함하는 공정에 의해 수행될 수 있다. 안정화 단계는 쿼드-중합체 섬유를 제2 온도까지 가열하는 단계를 추가로 포함하는 공정에 의해 수행될 수 있다. 안정화 단계는 쿼드-중합체 섬유를 제2 온도에서 제2 기간 동안 유지시키는 단계를 추가로 포함하는 공정에 의해 수행될 수 있다.
- [94] 어닐링 단계는 쿼드-중합체 섬유를 제3 온도까지 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 어닐링 단계는 쿼드-중합체 섬유를 제3 온도에서 제1 기간 동안 유지시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 어닐링 단계는 쿼드-중합체 섬유를 실온까지 냉각시키는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 여기서, 어닐링 단계는 안정화 단계 전에 수행된다.
- [95] 안정화 단계는 쿼드-중합체 섬유를 190°C까지 3°C/분의 속도로 가열하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 안정화 단계는 쿼드-중합체 섬유를 190°C에서 180분이라는 제1 기간 동안 유지시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 안정화 단계는 쿼드-중합체 섬유를 240°C까지 1°C/분의 속도로 가열하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 안정화 단계는 쿼드-중합체 섬유를 190°C에서 180분이라는 제2 기간 동안 유지시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 안정화 단계는 쿼드-중합체 섬유를 실온까지 냉각시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [96] 어닐링 단계는 쿼드-중합체 섬유를 130°C까지 가열하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 어닐링 단계는 쿼드-중합체 섬유를 190°C에서 48시간이라는 제3 기간 동안 유지시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 어닐링 단계는 쿼드-중합체 섬유를 실온까지 냉각시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 어닐링 단계는 안정화 단계 전에 수행될 수 있다.
- [97] 탄화 단계는 안정화된 섬유를 불활성 분위기 하에 900°C 내지 1400°C의 온도 이하의 온도까지 가열시킴으로써 수행될 수 있다.
- [98] 쿼드-중합체 조성물은 18 KDa 내지 200 KDa 범위의 분자량을 가질 수 있다. 쿼드-중합체 조성물은 1.2 내지 3.0 범위의 다분산 지수(PDI)를 가질 수 있다.
- [99] 일반적으로, 또 다른 양태에서, 본 발명은 아크릴로니트릴 단량체를 70 중량% 내지 92.5 중량%로 포함하는 쿼드-중합체로부터 제조된 탄소 섬유 조성물에 관한 것이다. 쿼드-중합체는 추가로, 비닐이미다졸 단량체를 0.1 중량% 내지 5.0 중량%로 포함한다. 쿼드-중합체는 추가로, 메틸 아크릴레이트 단량체를 2.5 중량% 내지 25.0 중량%로 포함한다. 쿼드-중합체는 추가로, 산 단량체를 0.1 중량% 내지 5.0 중량%로 포함한다. 산 단량체는 아크릴산 단량체 또는 이타콘산 단량체이다. 탄소 섬유 조성물은 용융 방사, 안정화 및 탄화에 의해 제조된다. 탄소 섬유 조성물은 0.5 μm 내지 150 μm 범위의 직경을 가진다.

- [100] 본 발명의 실시는 하기 특징들 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [101] 탄소 섬유 조성물은 $0.5\ \mu\text{m}$ 내지 $30\ \mu\text{m}$ 범위의 직경을 가질 수 있다.
- [102] 탄소 섬유 조성물은 $0.5\ \mu\text{m}$ 내지 $15\ \mu\text{m}$ 범위의 직경을 가질 수 있다.
- [103] 일반적으로 또 다른 양태에서, 본 발명은 상기 기재된 쿼드-중합체 조성물을 포함하는 장치에 관한 것이다.
- [104] 본 발명의 실시는 하기 특징들 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [105] 장치는 슈퍼커패시터, 리튬 배터리 전극, 상처 치유 섬유, 패브릭, 코팅 및 필름, 및 항균/항미생물 섬유, 패브릭, 코팅 및 필름으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [106] 일반적으로 또 다른 양태에서, 본 발명은 상기 기재된 쿼드-중합체 조성물을 포함하는 섬유를 포함하는 장치에 관한 것이다.
- [107] 본 발명의 실시는 하기 특징들 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [108] 본 섬유는 상기 기재된 방법에 의해 제조된다.
- [109] 이러한 장치는 자동차, 항공우주 구조물, 해양 구조물, 군사 장비/부품, 스포츠 용품, 로봇 공학, 가구 및 전자 부품으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [110] 전술한 내용은, 후속하는 본 발명의 상세한 설명이 보다 잘 이해될 수 있도록, 본 발명의 특징 및 기술적 이점을 보다 광범위하게 기재하였다. 본 발명의 부가적인 특징 및 이점들은 이하 기재될 것이며, 본 발명의 청구항의 주제를 형성한다. 당업자는, 개시된 개념 및 특정한 실시형태가 본 발명의 동일한 목적을 수행하기 위해 다른 구조들을 변형하거나 디자인하기 위한 기반으로서 쉽게 이용될 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 당업자는, 이러한 등가적인 구성이 첨부된 청구항에 나타낸 바와 같은 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않음을 인지해야 한다.
- [111] 또한, 본 발명은 이의 적용 시, 하기 상세한 설명에 나타나 있거나 도면에 예시되어 있는 구성성분의 구성 및 배열의 상세한 사항으로 제한되지 않음을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시형태를 허용하며, 다양한 방식으로 실시 및 수행될 수 있다. 또한, 본원에 이용된 어법 및 용어는 설명을 위한 것이며 제한하려는 것으로 간주되어서는 안됨을 이해해야 한다.

발명의 효과

- [112] 본 발명은 새로운 용융-가공 가능한 탄소 섬유 전구체의 합성을 기재하고 있다. 자유 라디칼 용액 중합 기술은, 화학적 및 열적으로 특징화되는 전구체 중합체에 사용된다. 저비용의 원료를 사용하면, 이를 현재의 기술과 비교하여 비용 효과적으로 만든다. 적합한 열적 특성은 이러한 중합체를 용융-가공 가능하게 만들 수 있다. 얇은 섬유는 전구체 중합체의 용융-압출에 의해 제조된다. 이들 용융 압출된 전구체 섬유는 대기 상태에서 열적 안정화를 수행하는 능력을 가진다. 열적으로 안정화된 섬유는 불활성 조건에서 탄화 공정에 의해 고강도 탄소 섬유를 제조하는 데 사용된다. 단일 전구체 섬유, 및 전구체 섬유들의

토우(tow)는 둘 다 열적으로 안정화되고 탄화되어, 탄소 섬유가 수득된다.

- [113] 본 발명은 보다 저렴한 단량체로 된 4-구성성분 시스템의 사용을 통한, 보다 저비용의 탄소 섬유의 제조 방법을 제공한다. 각각의 단량체는 용융 가공 가능한 탄소 섬유의 개발을 위한 특정한 목적 및 용도를 가진다. 아크릴로니트릴은 탄소 섬유의 개발에 필요한 주요 구성성분이다. 이는 탄소 섬유의 네트워크를 형성하기 위해 고리화되는 니트릴기이다. 비닐-이미다졸(VIM)이 PAN 내에 혼입되는 경우, 이는 결정도(crystallinity)를 교란시킴으로써 용융 가공을 허용하는 한편, 불포화된 펜던트 이미다졸기는 승온에서 열적 가교 능력을 보조한다. 탄소 섬유의 미세구조 및 기계적 특성은, 탄소에 대한 질소의 원자비(N/C)의 균형화에 일조하는 VIM에 의해 추가로 영향을 받으며(문헌[Guigon 1986; Deng 2009; Eng 1986]), 한편 제3 구성성분 메틸 아크릴레이트 또한 혼입되어, 시스템의 용융 특성을 증강시킨다. 메틸 아크릴레이트(저비용의 단량체)의 사용은 N-비닐이미다졸의 더 높은 비용을 경감시킨다. 그런 다음, 제4 구성성분인 아크릴산 또는 이타콘산이 열적 환경에서 안정화의 개시의 진보에 사용된다. 쿼드 중합체 시스템을 개발하려는 목적은 (1) AN/VIM 공중합체의 더 높은 비용과 연관된 원료 비용을 낮추고, (2) 용융-방사 공정 및 중합체 섬유의 열적 안정화 동안 중합체의 열적 안정성을 증강시키기 위한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [114] 도 1은 자유 라디칼 중합에 의한 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체 전구체의 합성 반응식을 보여준다.
- [115] 도 2는 공급 중합체 및 생성된 중합체에서 단량체들의 비율(중량%)의 제1 범위를 포함하여, AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체 합성 반응식을 보여준다.
- [116] 도 3은 공급 중합체 및 생성된 중합체에서 단량체들의 비율(중량%)의 제2 범위를 포함하여, AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체 합성 반응식을 보여준다.
- [117] 도 4는 공급 중합체 및 생성된 중합체에서 단량체들의 비율(중량%)의 제3 범위를 포함하여, AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체 합성 반응식을 보여준다.
- [118] 도 5는 본 발명의 실시형태를 사용하여 합성된 2개의 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체의 ATR-FTIR 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.
- [119] 도 6은 ATR-FTIR 스펙트럼이 도 5에 도시된, 2개의 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체의 ¹H-NMR 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.
- [120] 도 7은 ATR-FTIR 스펙트럼이 도 5에 도시된, 2개의 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체의 GPC 크로마토그램을 보여주는 그래프이다.
- [121] 도 8은 ATR-FTIR 스펙트럼이 도 5에 도시된, 2개의 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체의 DSC 서모그램을 보여주는 그래프이다.
- [122] 도 9는 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체로부터 용융 압출된 연속 섬유의 이미지이다.

- [123] 도 10은 직경이 약 68 mm인 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체로부터 방사된 대로의(as-spun) 섬유의 이미지이다.
- [124] 도 11은 직경이 약 25 mm인 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체로부터 방사된 대로의 섬유의 이미지이다.
- [125] 도 12는 신장 방법에 의해 제조된 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체로부터 방사된 대로의 섬유의 이미지이며, 섬유의 직경은 20 mm이다.
- [126] 도 13은 본 발명의 실시형태에 대한 안정화의 가열 프로그램의 다이어그램을 나타낸 도면으로, 도 13a 내지 도 13f는 다양한 다이어그램을 나타낸다.
- [127] 도 14는 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체로부터 제조된 안정화된 섬유의 이미지이며, 섬유의 직경은 약 132 mm이다.
- [128] 도 15는 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체 섬유로부터 제조된 안정화된 다중 섬유의 이미지이며, 이때 토우 5 섬유는 함께 안정화되고, 섬유 중 어느 것도 함께 융합되지 않았다.
- [129] 도 16은 본 발명의 앞의 실시형태 탄화의 가열 프로그램의 다이어그램을 나타낸 도면으로, 도 16a 내지 도 16e는 다양한 다이어그램을 나타낸다.
- [130] 도 17은 직경이 147 μm 인 열적으로 안정화된 섬유의 이미지이다.
- [131] 도 18은 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체로부터 제조된 탄소 섬유의 광학 이미지이다.
- [132] 도 19는 도 18에 도시된 탄소 섬유의 응력-변형 곡선을 보여주는 그래프이다.
- [133] 도 20은 자유 라디칼 중합에 의한 AN-VIM-MA-IA 쿼드-중합체 전구체의 합성 반응식을 보여준다.
- [134] 도 21은 공급 중합체 및 생성된 중합체에서 단량체들의 비율(중량%)의 제1 범위를 포함하여, AN-VIM-MA-IA 쿼드-중합체 합성 반응식을 보여준다.

발명의 실시를 위한 형태

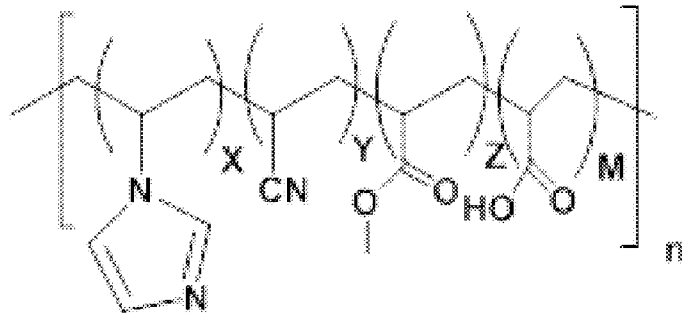
- [135] 본 발명은 단량체의 4-구성성분 시스템의 사용을 통한 탄소 섬유의 제조 방법을 제공한다. 각각의 단량체는 용융 가공 가능한 탄소 섬유의 개발을 위한 특정한 목적 및 용도를 가진다. 아크릴로니트릴(AN)은 탄소 섬유의 개발에 필요한 주요 구성성분이다. 이는 탄소 섬유의 네트워크를 형성하기 위해 고리화되는 니트릴기이다. 비닐-이미다졸(VIM)은 탄소-대-질소(C/N) 비율을 고강도 섬유의 개발을 위한 적절한 수준에서 유지시키면서도, 용융 가공성을 허용하는 구성성분이다. 제3 구성성분 메틸 아크릴레이트(MA) 또한, 용융 가공 가능한 단량체 단위이지만, 이의 주요 목적은 N-비닐이미다졸의 더 높은 비용을 상쇄시키는 비용의 저하이다. 그런 다음, 제4 구성성분인 아크릴산(AA) 또는 이타콘산(IA)이 열적 환경에서 안정화의 개시의 진보에 사용된다. 쿼드 중합체 시스템을 개발하려는 주요 목적은 (1) 오리지널 공중합체의 높은 비용과 연관된 개발 비용을 낮추고, (2) 중합체 섬유의 안정화를 증강시키기 위한 것이다.

[136]

[137] AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체 합성

- [138] Yang '050 PCT 특허 출원은 공중합체를 형성하기 위해 아크릴로니트릴(AN) 및 N-비닐이미다졸(VIM)의 합성을 포함하여 AN-기반 공중합체의 다양한 합성을 개시 및 교시하고 있다. 예를 들어, Yang '050 PCT 특허 출원의 도 1을 참조한다. 본 발명의 중합은 유사한 방식으로 수행될 수 있긴 하지만, 사용되는 단량체는 도 1에 도시된 반응식에서와 같이 변경되며, 상기 도 1은 AN, VIM, MA 및 AA의 용액 중합의 반응식을 예시하고 있다. Yang '050 PCT 특허 출원은 부록 1에 부착되어 있으며, 그 전체가 모든 목적을 위해 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [139] 본 발명의 일 실시형태에서, AN, VIM, MA 및 AA 단량체의 자유 라디칼 용액 중합을 열전대 프로브, 축합기, 첨가 깔때기 및 질소 유입구가 장착된 250 mL 내지 2,000 mL 플라스크에서 수행하였다. 상기 플라스크에 DMF를 충전하고, 질소를 이용하여 30분 동안 퍼지(purge)하였다. 그런 다음, 단량체, AIBN 및 연쇄 전달제, 1-도데칸티올을 상기 플라스크 내에 2시간 내지 8시간의 기간에 걸쳐 적가하였다. 중합 반응을 70°C에서 밤새 계속해서 교반하면서 수행하였다. 중합체를 탈이온수에서 침전시키고, 여과하고, 메탄올 및 헥산으로 세척하여, 잔여 단량체를 제거한 다음, 일정한 중량이 수득될 때까지 진공 오븐 내에서 2일 동안 건조하였다.
- [140] AN-VIM-MA-AA 쿼드 중합체 내 공단량체는 쿼드-중합체 내에서 임의의 적합한 비율로 존재할 수 있다. 예를 들어, 4개의 단량체 AN, VIM, MA 및 AA가 사용되는 경우, 생성된 쿼드-중합체는 AN: VIM: MA: AA의 중량비 범위를 가질 수 있어서, 단량체의 총 양은 중량%에서 100% 이하가 된다.
- [141] 본 발명의 소정의 실시형태에서, 쿼드-중합체의 공급물 및 생성물 내에서 각각의 단량체의 양은 도 2에 도시된 바와 같이 다양하다. 구체적으로, 이들은 하기와 같다.
- [142] 공급비(중량%): $AN + VIM + MA + AA = 100\%$ 이며, 여기서,
- [143] $AN = 50.0$ 중량% 내지 99.0 중량%
- [144] $VIM = 0.1$ 중량% 내지 40.0 중량%
- [145] $MA = 0.1$ 중량% 내지 50.0 중량%
- [146] $AA = 0.1$ 중량% 내지 40.0 중량%이고,
- [147] 생성물(AN-VIM-MA-AA 중합체)은 하기 화학식을 가지며,

[148]

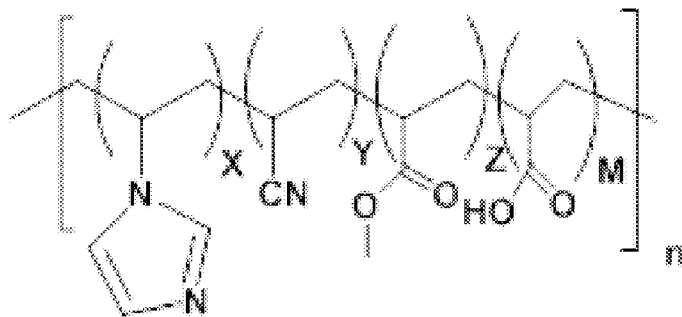
[149] 여기서, 중합체 조성물(중량%): $X + Y + Z + M = 100\%$ 이며, 여기서,[150] $X = 0.1$ 중량% 내지 40.0 중량%[151] $Y = 50.0$ 중량% 내지 99.0 중량%[152] $Z = 0.1$ 중량% 내지 50.0 중량%[153] $M = 100 - X - Y - Z\%$ 이다.

[154] 소정의 실시형태에서, 보다 바람직하게는 쿼드-중합체의 공급물 및 생성물 내 각각의 단량체의 양은 도 3에 도시된 바와 같이 다양하다. 구체적으로, 이들은 하기와 같다.

[155] 공급비(중량%): $AN + VIM + MA + AA = 100\%$ 이며, 여기서,[156] $AN = 60.0$ 중량% 내지 95.0 중량%[157] $VIM = 0.1$ 중량% 내지 10.0 중량%[158] $MA = 2.5$ 중량% 내지 30.0 중량%[159] $AA = 0.1$ 중량% 내지 10.0 중량%이고,

[160] 생성물(AN-VIM-MA-AA 중합체)은 하기 화학식을 가지며,

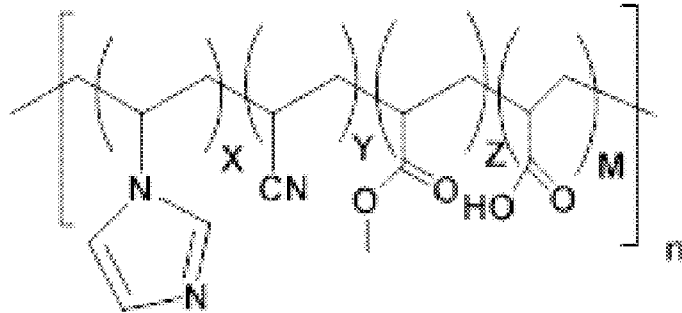
[161]

[162] 여기서, 중합체 조성물(중량%): $X + Y + Z + M = 100\%$ 이며, 여기서,[163] $X = 0.1$ 중량% 내지 10.0 중량%[164] $Y = 60.0$ 중량% 내지 95.0 중량%[165] $Z = 2.5$ 중량% 내지 30.0 중량%[166] $M = 100 - X - Y - Z\%$ 이다.

[167] 소정의 실시형태에서, 가장 바람직하게는 쿼드-중합체의 공급물 및 생성물 내 각각의 단량체의 양은 도 4에 도시된 바와 같이 다양하다. 구체적으로, 이들은

하기와 같다.

- [168] 공급비(중량%): AN + VIM + MA + AA = 100%이며, 여기서,
 [169] AN = 70.0 중량% 내지 92.5 중량%
 [170] VIM = 0.1 중량% 내지 5.0 중량%
 [171] MA = 2.5 중량% 내지 25.0 중량%
 [172] AA = 0.1 중량% 내지 5.0 중량%이고,
 [173] 생성물(AN-VIM-MA-AA 중합체)은 하기 화학식을 가지며,
 [174]



- [175] 여기서, 중합체 조성물(중량%): $X + Y + Z + M = 100\%$ 이며, 여기서,
 [176] $X = 0.1$ 중량% 내지 5.0 중량%
 [177] $Y = 70.0$ 중량% 내지 92.5 중량%
 [178] $Z = 2.5$ 중량% 내지 25.0 중량%
 [179] $M = 100 - X - Y - Z\%$ 이다.
 [180] 예를 들어, 본 발명의 일 실시형태에서("실시예 A"), AN, VIM, MA 및 AA 단량체의 혼합물(AN: 79.0 중량부, VIM: 2.5 중량부, MA: 16.0 중량부 및 AA: 2.5 중량부) 28.80 gm의 유리 라디칼 중합을 열전대 프로브, 축합기, 첨가 깔때기 및 질소 유입구가 장착된 500 mL 플라스크에서 수행하였다. 상기 플라스크에 DMF 33 gm을 충전하고, 질소를 이용하여 30분 동안 퍼지하였다. 그런 다음, 단량체, DMF(33.6 gm), AIBN(0.123 gm) 및 연쇄 전달제, 1-도데칸티올(0.016 gm)을 상기 플라스크 내에 2시간의 기간에 걸쳐 적가하였다. 중합 반응을 70°C에서 밤새 계속해서 교반하면서 수행하였다. 중합체를 탈이온수에서 침전시키고, 여과하고, 메탄올 및 헥산으로 세척하여, 잔여 단량체를 제거한 다음, 일정한 중량이 수득될 때까지 진공 오븐 내에서 2일 동안 건조하였다. 중합체 수율은 95% 내지 85%이었다. 이러한 결과적인 생성물은 본원 및 도 5 내지 도 8에서 "실시예 A"로 지칭된다.
 [181] 추가로 예를 들어, 본 발명의 또 다른 실시형태에서("실시예 B"), AN, VIM, MA 및 AA 단량체의 혼합물(AN: 85.0 중량부, VIM: 2.5 중량부, MA: 10.0 중량부 및 AA: 2.5 중량부) 281.0 gm의 유리 라디칼 중합을 열전대 프로브, 축합기, 첨가 깔때기 및 질소 유입구가 장착된 2000 mL 플라스크에서 수행하였다. 상기 플라스크에 DMF 330.0 gm을 충전하고, 질소를 이용하여 30분 동안 퍼지하였다.

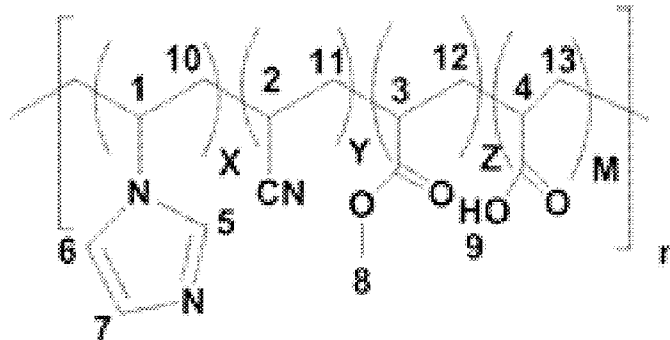
그런 다음, 단량체, DMF(336 gm), AIBN(1.232 gm) 및 연쇄 전달제, 1-도데칸티올(0.16 gm)을 상기 플라스크 내에 8시간의 기간에 걸쳐 적가하였다. 중합 반응을 70°C에서 밤새 계속해서 교반하면서 수행하였다. 중합체를 탈이온수에서 침전시키고, 여과하고, 메탄올 및 헥산으로 세척하여, 잔여 단량체를 제거한 다음, 일정한 중량이 수득될 때까지 진공 오븐 내에서 2일 동안 건조하였다. 중합체 수율은 93% 내지 88%이었다. 이러한 결과적인 생성물은 본원 및 도 5 내지 도 8에서 "실시에 B"로 지칭된다.

[182] 중합의 성공을 각각 도 5 및 도 6에 도시된 바와 같이 ATR-FTIR 분광광도법 및 $^1\text{H-NMR}$ 분광광도법에 의해 평가하였다.

[183] 도 5는 실시에 A의 ATR-FTIR 스펙트럼(501) 및 실시에 B의 ATR-FTIR 스펙트럼(502)을 보여준다. 이들 스펙트럼(501 내지 502)은 실시에 A 및 실시에 B의 중합이 성공적이었음을 보여준다. 주요 피크를 식별하였으며 도 5에 표시해 두었고, 이는 OH 스트레칭(503)(3606 cm^{-1}), CH_2 스트레칭(504)(2930 cm^{-1}), $\text{C}\equiv\text{N}$ 스트레칭(505)(2241 cm^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ 스트레칭(506)(1724 cm^{-1}), 백본의 CH_2 밴드(507)(1442 cm^{-1}), C-N 고리 스트레칭(508)(1226 cm^{-1}), C-H 고리 상-내(in-phase) 굽힘(509)(1080 cm^{-1}) 및 이미다졸 고리 굽힘(510)(665 cm^{-1})이다.

[184] 도 6은 실시에 A의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(601) 및 실시에 B의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(602)을 보여준다. 이들 스펙트럼(601 내지 602)은 실시에 A 및 실시에 B의 중합이 성공적이었음을 보여준다. 인서트(603)는 파선 박스(604)의 스펙트럼의 확대도이다. 화학식에서, 주요 피크를 식별하였으며 도 6(하기 중합체에 상응함)에 표시해 두었고, 이는 인서트(603)에 나타나 있기도 하다.

[185]



[186] 공급물 및 중합체 내 단량체 비율은 도 4에 나타낸 비율을 따랐다(가장 바람직한 조성물에 대해).

[187] 일반적으로, 더 높은 분자량 중합체는 더 고강도의 섬유를 생성할 것이다. 그러나, 극도로 높은 분자량 중합체는, 고분자량 중합체가 더 높은 용융 점도를 제공하기 때문에 용융-가공의 능력에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 점도가 너무 높은 경우, 생성된 조성물이 압출되기 어려울 수 있다.

[188] 본 발명의 실시형태에서, 쿼드-중합체의 분자량은 18 KDa 내지 300 KDa의 범위이었으며, 다분산 지수(PDI)는 1.2 내지 4.0이었다. 본 발명의 소정의

실시형태에서, 쿼드-중합체의 분자량은 40 KDa 내지 120 KDa의 범위이었으며, PDI는 1.2 내지 2.0이었다.

[189] 도 7은 실시예 A의 GPC 크로마토그램(701) 및 실시예 B의 GPC 크로마토그램(702)을 보여준다. 이러한 GPC 분석의 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[190] [표1]

실시예 A 및 실시예 B 유래의 중합체 시료의 GPC 분석

실시예	Mn, KDa	Mw, KDa	PDI
A	71.4	95.5	1.3
B	67.0	95.1	1.4

[191] 도 8은 실시예 A의 DSC 서모그램(801) 및 실시예 B의 DSC 서모그램(802)을 보여주며, 실시예 A 및 실시예 B의 DSC 분석은 이 도면에 나타난 바와 같이 각각 약 98°C 및 약 103°C에서 유리 전이 온도를 가진다. 실시예 A 및 실시예 B 둘 다의 중합체 시료들은 열-중량 분석(TGA)으로부터 입증된 이들의 높은 분해 온도(약 250°C)로부터 증명되는 바와 같이 우수한 열적 안정성을 보여주었다. 실시예 A 및 실시예 B 둘 다에 대한 높은 찌르(char) 수율(약 52%)은 또한, 찌르 수율 분석으로부터 관찰되었다. DSC, TGA 및 찌르 수율 분석의 요약은 하기 표 2에 나타낸다.

[192] [표2]

열적 분석의 요약

실시예	T _g , °C	T _d , °C	찌르, %
A	98	250	50
B	103	260	52

[193] 나아가 예를 들어, 본 발명의 또 다른 실시형태에서("실시예 C"), 쿼드 중합체 전구체를 제조하였으며, 이러한 전구체는 우수한 압출 능력, 열적 안정화 및 탄화 능력을 나타내었다. 실시예 C는 공급 조성이 AN: VIM: MA: AA = 79 : 2.5 : 16 : 2.5 중량%인 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체이다. 이러한 새로운 전구체 중합체는 97°C의 낮은 T_g를 갖고, 얇은 섬유로 압출될 수 있다. 하나의 주요 이점은 이의 열적 안정화 능력이다. AN-VIM 공중합체 전구체(Yang '050 PCT 특허 출원에 개시 및 교시되어 있음)와 유사하게, 이러한 새로운 쿼드 중합체 전구체는 열적으로 안정화 가능하여, 임의의 UV 처리를 필요로 하지 않는다. 이러한 쿼드 중합체 전구체에 대한 원료 비용은 약 1.45 \$/lb일 것이며, 이는 AN-VIM 공중합체 전구체에 대한 1.85 \$/lb의 역치값보다 약 22% 더 낮다. 기계적 시험 결과 또한, 이들 전구체에 대해 우수한 특성을 보여주었다. 직경이 77 μm인 탄화된 섬유는 894 MPa의 인장 강도(TS) 및 220 GPa의 영률(YM; Yong's

modulus)을 보여주었으며, 한편, 안정화된 섬유는 294 MPa의 TS 및 7004 MPa의 계수를 보여주었다. 순수한(neat) 섬유 및 어닐링된 섬유의 TS는 각각 109 MPa 및 163 MPa이었다. 또한, 최적화된 압출 조건에서, 매우 얇은 섬유가 제조될 수 있다. 직경이 25 μm 인 이러한 섬유는 높은 기계적 강도를 보여주었으며, TS가 369 MPa이고 YM이 7.4 GPa이었다.

[194]

[195] 용융 방사된 섬유

[196] 상기 주지된 바와 같이, 열적 특성은 쿼드-중합체가 용융-가공에 적합하도록 한다. 예를 들어, 상기 기재된 바와 같은 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체 전구체를 분쇄기에서 거친 과립으로 분쇄하였다. Rosaland RH-7 모세관 레오미터를 사용하여, 섬유를 압출하였다. 전형적인 시도에서, 공중합체 11 g을 대기 조건에서 100°C 내지 200°C에서 예열된 레오미터에 로딩하고, 10분 동안 가열되도록 놔두었다. 용융된 중합체는 직경이 0.01 mm 내지 1.0 mm 범위인 다이를 통과하였다. 연속 섬유(901)를 이러한 방법에 의해 제조하였으며, 여기서 섬유(901)는 도 9(스케일을 제공하기 위해 도 9에 롤러(902)가 존재함)에 도시되어 있다. 도 10 내지 도 11은 AN-VIM-MA-AA 쿼드 중합체로부터 방사된 대로의 섬유들을 보여주었으며, 이러한 섬유의 직경은 각각 약 68 mm 및 약 25 mm이다. 또한, 또 다른 방법의 경우, 용융된 중합체를 인장 하에 신장시켜, 더 얇은 섬유를 수득하였다. 도 12는 스트레칭 방법에 의해 제조된 AN-VIM-MA-AA 쿼드 중합체 유래의 방사된 대로의 섬유를 보여주며, 이러한 섬유의 직경은 20 mm이다.

[197]

[198] 어닐링 및 안정화

[199] 어닐링 또는 연신은 중합체 사슬을 섬유 축에 평행하게 정렬시키는 단계이다. 이러한 공정은 섬유 강도를 증가시키는 데 중요하다. 어닐링 및 안정화 단계는 함께 또는 개별적으로 수행된다.

[200] (도 13a에 도시된 바와 같이) 가열 프로그램, HP1에서, 어닐링 및 안정화 단계를 함께 수행하고, (도 13b에 도시된 바와 같이) HP2에서, 이들 단계를 개별적으로 수행한다. 섬유 직경은, 적용된 인장 하에 어닐링 안정화 공정에 의해 10% 내지 150%까지 감소된다.

[201] 안정화는 아크릴로니트릴기의 고리화 단계이다. 안정화 단계의 가열 프로그램은 도 13a 내지 도 13f에 도시되어 있다.

[202] 도 13a에 도시된 바와 같이, 제1 가열 프로그램, HP1을 3°C/분의 속도에서 190°C까지 직접 설정하였고, 해당 온도에서 180분 동안 유지시킨 다음, 상기 온도를 1°C/분의 속도에서 240°C까지 상승시키고, 해당 온도에서 또 다른 180분 동안 유지시킨 다음, 실온까지 냉각시켰다.

[203] 도 13b에 도시된 바와 같이, HP2에서, 섬유를 130°C까지 48시간 동안 가열한 다음, HP1에서 수행된 동일한 단계를 반복하였다. 실험 및 결과로부터, 가열

프로그램 HP2가 안정화된 섬유의 형성에 최상으로 작용하였음을 확인하였다. 다른 가열 프로그램들 HP3 내지 HP6은 도 13c 내지 도 13f에 도시되어 있다. 모든 가열 프로그램 HP1 내지 HP6에서, 안정화된 섬유는 가열 동안 섬유의 말단에서 중량의 부가된 인장과 더불어 수행되었다.

[204] 도 14는 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체로부터 제조된 안정화된 섬유의 광학 현미경 사진을 보여준다. 섬유의 직경은 약 132 mm이었다.

[205]

[206] 다중-섬유 어닐링 및 안정화

[207] 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 섬유 토우에서 다중-필라멘트의 안정화를, 섬유의 임의의 용융 또는 융합 없이 수행한다. 도 15는 이러한 다중-섬유 안정화 공정의 결과, 즉 AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체 섬유로부터 제조된 안정화된 다중 섬유를 보여주었으며, 여기서 5개의 섬유로 된 토우는 함께 안정화되었으며 섬유 중 어느 것도 함께 융합되지 않았다.

[208] 이러한 다중 섬유 안정화는 상당한 성과이었다. 이전에, AN-VIM 전구체 (Yang '050 PCT 특허 출원에 개시 및 교시됨)를 이용한 경우, 이는 가능하지 않았다. 그러나, 본 발명의 쿼드 중합체 전구체를 이용하면, 다중-섬유 열적 안정화가 성공적으로 수행되었다.

[209]

[210] 탄화

[211] 열적으로 안정화된 섬유는 불활성 조건에서 탄화 공정에 의해 고강도 탄소 섬유를 제조하는 데 사용될 수 있다. 단일 전구체 섬유, 및 전구체 섬유들의 토 둘 다 열적으로 안정화되고 탄화되어, 탄소 섬유가 수득될 수 있다.

[212] 예를 들어, 탄화 단계의 가열 프로그램이 도 16a(CP1)에 도시되어 있다. 탄화는 섬유 형성에 있어서 마지막 단계(불활성 조건에서 수행됨)이며, 여기서, 안정화된 섬유는 추가의 가열 처리를 받는다. 전형적인 가열 프로그램은 다수의 단계들을 수반한다(예컨대 도 16a에 도시되어 있는 CP1에서). 예를 들어, CP1의 제1 단계에서, 섬유를 1.5°C/분에서 150°C까지 가열하고, 해당 온도에서 10분 동안 유지시킨 다음, 상기 온도를 0.75°C/분의 속도에서 440°C까지 상승시키고, 해당 온도에서 60분 동안 유지시킨다. 그런 다음, 온도를 2°C/분의 속도에서 600°C까지 가열하고, 해당 온도에서 10분 동안 유지시킨 다음, 다시 2.5°C/분의 속도에서 900°C까지 상승시키고, 10분 동안 유지시킨다. 그런 다음, 탄화된 섬유를 실온까지 냉각시킨다.

[213] 탄화 단계의 대안적인 가열 프로그램은 도 16b 내지 도 16e(각각 CP2 내지 CP5)에 도시되어 있다.

[214] AN-VIM-MA-AA 쿼드-중합체를 (상기 고찰 및 기재된 공정을 사용하여) 합성하고, 단일 섬유 압출기(레오미터)를 사용하여 압출시킨 다음, 압출된 섬유를 190°C에서 180분 동안 안정화시킨 후, 3°C/분의 단계에서 240°C까지 가열시키고, 인장을 적용한 후, 탄화를 수행하여, 탄소 섬유를 생성하였다.

사용된 탄화 조건은, 안정화된 섬유를 질소 분위기 하에 오븐에서 가열하여, 다수의 단계들(도 16a(CP1)에 도시된 바와 같이)에서 온도를 900°C에 도달시켰다.

[215] 대략 6 cm 또는 2.25 인치 길이의 탄소 섬유를, AN-VIM-MA-AA 공중합체로부터 제조된 안정화된 섬유의 탄화에 의해 성공적으로 제조하였다.

[216]

[217] 어닐링, 안정화 및 탄화

[218] 본 발명의 일 실시형태에서, 예를 들어 직경이 338 mm 내인 용융 압출된 섬유에 있어서 가열 프로그램 HP2(도 13b)에 따라 어닐링 및 안정화된 경우, 직경이 86 mm인 안정화된 섬유가 제조될 수 있다("실시예 D"). 표 3은 방사된 대로의 섬유 대(vs) 안정화된 섬유의 특성을 보여준다.

[219] [표3]

용융방사된 섬유 대 HP 2에 따라 안정화된 섬유

섬유	TS	YM	직경
용융방사된 섬유어닐링된 섬유열적으로 안정화된 섬유	109 MPa163 MPa235 MPa	3890 MPa6645 MPa183 GPa	338 mm270 mm147 mm

[220] 도 17은 실시예 D의 경우 직경이 147 μm 인 열적으로 안정화된 섬유를 보여준다.본 발명의 일 실시형태에서, 예를 들어 직경이 168 mm 내인 용융 압출된 섬유에 있어서 가열 프로그램 HP1(도 13a)에 따라 어닐링 및 안정화되고, 탄화 가열 프로그램 CP1(도 16a)에 따라 탄화된 경우("실시예 E"), 직경이 77 mm인 탄소 섬유가 제조되었다. 표 4는 방사된 대로의 섬유 대(vs) 안정화된 섬유 및 탄화된 섬유의 특성을 보여준다.

[221] [표4]

용융방사된 섬유 대 안정화된 섬유 및 탄화된 섬유: HP 1에 의한 안정화 및 도 16a에 도시된 탄화

섬유	TS	YM	직경
용융방사된 섬유	192 MPa	3092 MPa	168 mm
열적으로 안정화된 섬유	294 MPa	7004 MPa	136 mm
탄화된 섬유	894 MPa	220 GPa	77 mm

[222] 도 18은 직경이 77 μm 인 실시예 E의 탄소 섬유를 보여준다. 도 19는 실시예 E의 탄소 섬유를 이용하여 수행된 Instron 측정 시험의 결과를 보여준다. 섬유는 대략 894 MPa의 인장 강도(TS) 및 220GPa의 영률(YM)을 제공하였다.

[223]

[224] AN-VIM-MA-IA 쿼드-중합체의 일반적인 합성

[225] 상기 주지된 바와 같이 본 발명의 실시형태에서, 제4 구성성분은 아크릴산(AA) 대신 이타콘산(IA)일 수 있다. AN, VIM, MA 및 IA 단량체의 자유 라디칼 용액 중합을 열전대 프로브, 축합기, 첨가 깔때기 및 질소 유입구가 장착된 250 mL 내지 2000 mL 플라스크에서 수행하였다. 상기 플라스크에 DMF를 충전하고, 질소를 이용하여 30분 동안 퍼지하였다. 그런 다음, 단량체, AIBN 및 연쇄 전달제, 1-도데칸티올을 상기 플라스크 내에 2시간 내지 8시간의 기간에 걸쳐 적가하였다. 중합 반응을 70°C에서 밤새 계속해서 교반하면서 수행하였다. 중합체를 탈이온수에서 침전시키고, 여과하고, 메탄올 및 헥산으로 세척하여, 잔여 단량체를 제거한 다음, 일정한 중량이 수득될 때까지 진공 오븐 내에서 2일 동안 건조하였다. 도 20은 AN, VIM, MA 및 IA의 용액 중합의 반응식을 예시하고 있다.

[226] AN-VIM-MA-IA 쿼드 중합체 내 단량체는 쿼드-중합체 내에서 임의의 적합한 비율로 존재할 수 있으며, 예를 들어, 4개의 단량체 AN, VIM, MA 및 IA가 사용되는 경우, 생성된 쿼드-중합체는 AN: VIM: MA: IA의 중량비 범위를 가질 수 있어서, 단량체의 총 양은 중량%에서 100% 이하가 된다. 본 발명의 소정의 실시형태에서, 쿼드-중합체의 공급물 및 생성물 내에서 각각의 단량체의 양은 도 21에 도시된 바와 같이 다양하다. 구체적으로, 이들은 하기와 같다.

[227] 공급비(중량%): AN + VIM + MA + IA = 100%이며, 여기서,

[228] AN = 50.0 중량% 내지 99.0 중량%

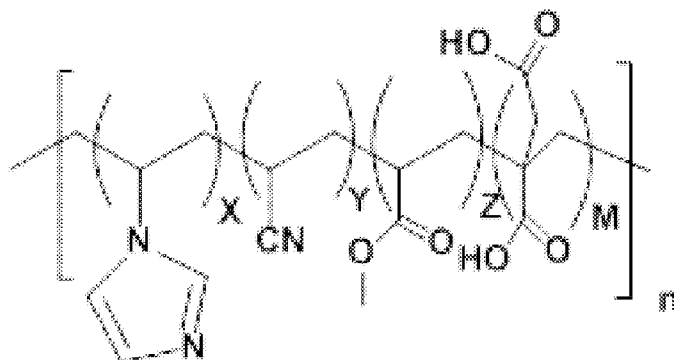
[229] VIM = 0.1 중량% 내지 40.0 중량%

[230] MA = 0.1 중량% 내지 50.0 중량%

[231] IA = 0.1 중량% 내지 40.0 중량%이고,

[232] 생성물(AN-VIM-MA-IA 중합체)은 하기 화학식을 가지며,

[233]



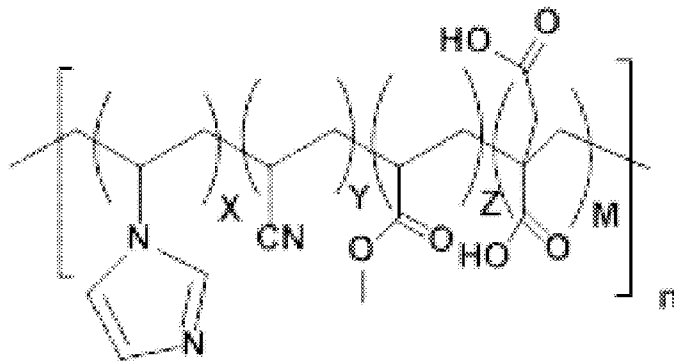
[234] 여기서, 중합체 조성물(중량%): X + Y + Z + M = 100%이며, 여기서,

[235] X = 0.1 중량% 내지 40.0 중량%

[236] Y = 50.0 중량% 내지 99.0 중량%

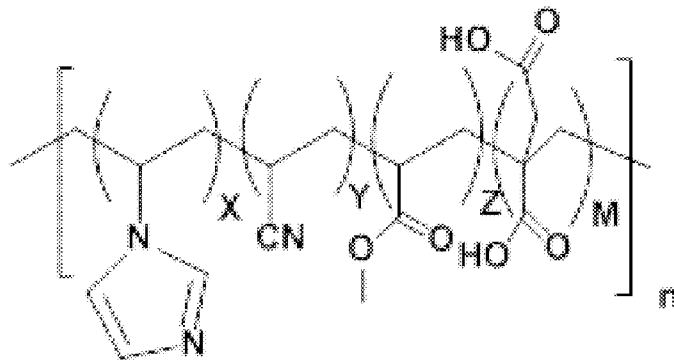
[237] Z = 0.1 중량% 내지 50.0 중량%

- [238] $M = 100 - X - Y - Z\%$ 이다.
- [239] 소정의 실시형태에서, 보다 바람직하게는 쿼드-중합체의 공급물 및 생성물 내 각각의 단량체의 양은 하기와 같이 다양하다.
- [240] 공급비(중량%): $AN + VIM + MA + IA = 100\%$ 이며, 여기서,
- [241] $AN = 60.0$ 중량% 내지 95.0 중량%
- [242] $VIM = 0.1$ 중량% 내지 10.0 중량%
- [243] $MA = 2.5$ 중량% 내지 30.0 중량%
- [244] $IA = 0.1$ 중량% 내지 10.0 중량%이고,
- [245] 생성물(AN-VIM-MA-IA 중합체)은 하기 화학식을 가지며,
- [246]



- [247] 여기서, 중합체 조성물(중량%): $X + Y + Z + M = 100\%$ 이며, 여기서,
- [248] $X = 0.1$ 중량% 내지 10.0 중량%
- [249] $Y = 60.0$ 중량% 내지 95.0 중량%
- [250] $Z = 2.5$ 중량% 내지 30.0 중량%
- [251] $M = 100 - X - Y - Z\%$ 이다.
- [252] 소정의 실시형태에서, 가장 바람직하게는 쿼드-중합체의 공급물 및 생성물 내 각각의 단량체의 양은 하기와 같이 다양하다.
- [253] 공급비(중량%): $AN + VIM + MA + IA = 100\%$ 이며, 여기서,
- [254] $AN = 70.0$ 중량% 내지 92.5 중량%
- [255] $VIM = 0.1$ 중량% 내지 5.0 중량%
- [256] $MA = 2.5$ 중량% 내지 25.0 중량%
- [257] $IA = 0.1$ 중량% 내지 5.0 중량%이고,
- [258] 생성물(AN-VIM-MA-IA 중합체)은 하기 화학식을 가지며,

[259]

[260] 여기서, 중합체 조성물(중량%): $X + Y + Z + M = 100\%$ 이며, 여기서,[261] $X = 0.1$ 중량% 내지 5.0 중량%[262] $Y = 70.0$ 중량% 내지 92.5 중량%[263] $Z = 2.5$ 중량% 내지 25.0 중량%[264] $M = 100 - X - Y - Z\%$ 이다.

[265]

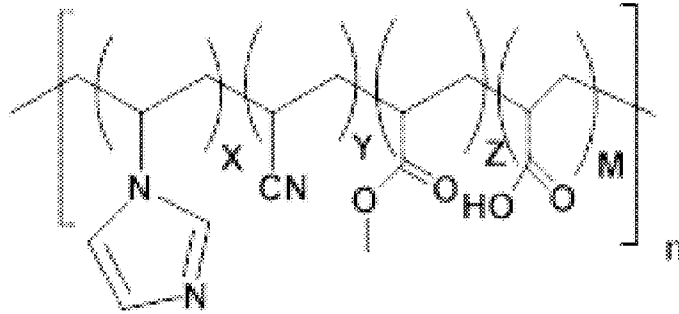
[266] 부가적인/대안적인 실시형태

[267] 부가적인 실시형태에서: 제2 단량체(N-비닐이미다졸)는 대안적으로, 4-비닐 이미다졸, 2-비닐 이미다졸 또는 1-메틸-2-비닐 이미다졸일 수 있으며; 제3 단량체(메틸 아크릴레이트)는 대안적으로, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 *tert*-부틸 아크릴레이트일 수 있고; 제4 단량체(아크릴산 또는 이타콘산)는 대안적으로, 메타크릴산일 수 있다.

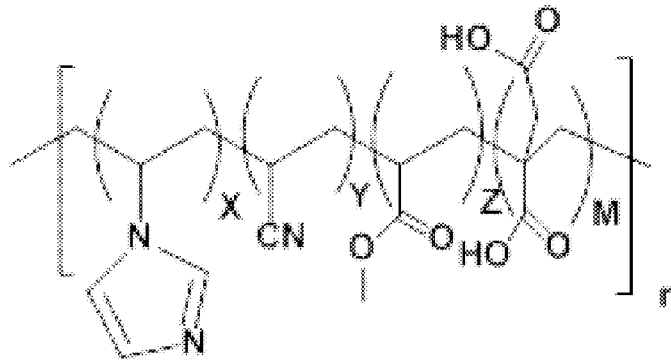
청구범위

[청구항 1] 하기 (a) 및 (b)로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학 구조를 포함하는 쿼드-중합체(quad-polymer) 조성물로서,

(a) ; 및

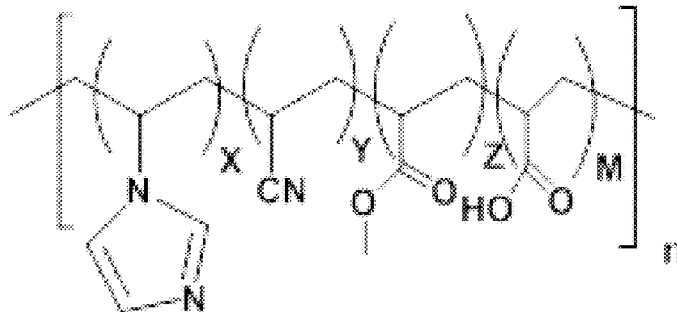


(b)



(i) X, Y, Z 및 M은 쿼드-중합체 조성물의 중량%이고,
(ii) $X + Y + Z + M = 100\%$ 인, 쿼드-중합체 조성물.

[청구항 2]



의 화학 구조를 가진, 쿼드-중합체 조성물.

[청구항 3]

제2항에 있어서,

- (a) X가 0.1 중량% 내지 40.0 중량%의 범위이며;
- (b) Y가 50.0 중량% 내지 99.0 중량%의 범위이고;
- (c) Z가 0.1 중량% 내지 50.0 중량%의 범위이고;
- (d) M이 0.1 중량% 내지 40.0 중량%의 범위인, 쿼드-중합체 조성물.

[청구항 4]

제2항에 있어서,

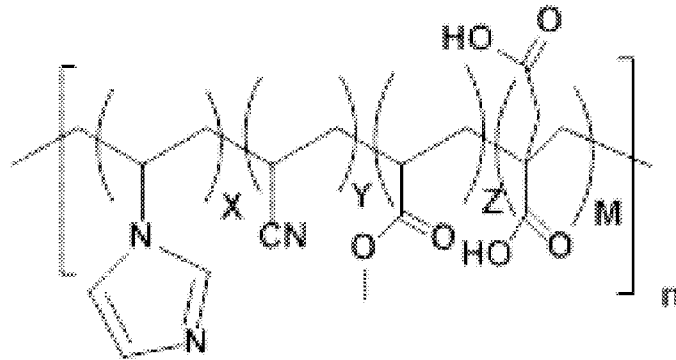
- (a) X가 0.1 중량% 내지 10.0 중량%의 범위이며;
- (b) Y가 60.0 중량% 내지 95.0 중량%의 범위이고;
- (c) Z가 2.5 중량% 내지 30.0 중량%의 범위이고;
- (d) M이 0.1 중량% 내지 10.0 중량%의 범위인, 쿼드-중합체 조성물.

[청구항 5]

제2항에 있어서,

- (a) X가 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 범위이며;
- (b) Y가 70.0 중량% 내지 92.5 중량%의 범위이고;
- (c) Z가 2.5 중량% 내지 25.0 중량%의 범위이고;
- (d) M이 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 범위인, 쿼드-중합체 조성물.

[청구항 6]



의 화학 구조를 가진 쿼드-중합체 조성물.

[청구항 7]

제6항에 있어서,

- (a) X가 0.1 중량% 내지 40.0 중량%의 범위이며;
- (b) Y가 50.0 중량% 내지 99.0 중량%의 범위이고;
- (c) Z가 0.1 중량% 내지 50.0 중량%의 범위이고;
- (d) M이 0.1 중량% 내지 40.0 중량%의 범위인, 쿼드-중합체 조성물.

[청구항 8]

제6항에 있어서,

- (a) X가 0.1 중량% 내지 10.0 중량%의 범위이며;
- (b) Y가 60.0 중량% 내지 95.0 중량%의 범위이고;
- (c) Z가 2.5 중량% 내지 30.0 중량%의 범위이고;
- (d) M이 0.1 중량% 내지 10.0 중량%의 범위인, 쿼드-중합체 조성물.

[청구항 9]

제6항에 있어서,

- (a) X가 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 범위이며;
- (b) Y가 70.0 중량% 내지 92.5 중량%의 범위이고;
- (c) Z가 2.5 중량% 내지 25.0 중량%의 범위이고;
- (d) M이 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 범위인, 쿼드-중합체 조성물.

[청구항 10]

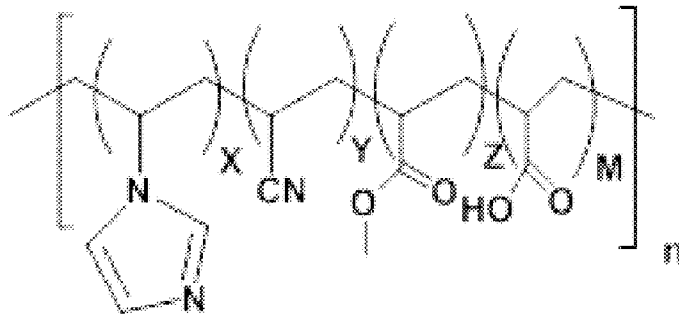
제1항에 있어서,

- (a) 쿼드-중합체 조성물이 18 KDa 내지 200 KDa 범위의 분자량을 가지고,
- (b) 쿼드-중합체 조성물이 1.2 내지 3.0 범위의 다분산 지수(PDI; polydispersity index)를 가지는, 쿼드-중합체 조성물.

[청구항 11] (a) 아크릴로니트릴, (b) 비닐이미다졸, (c) 메틸 아크릴레이트 및 (d) 아크릴산 및 이타콘산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산으로부터 쿼드-중합체 조성물을 합성하는 단계를 포함하는, 쿼드-중합체 조성물의 제조 방법으로서,

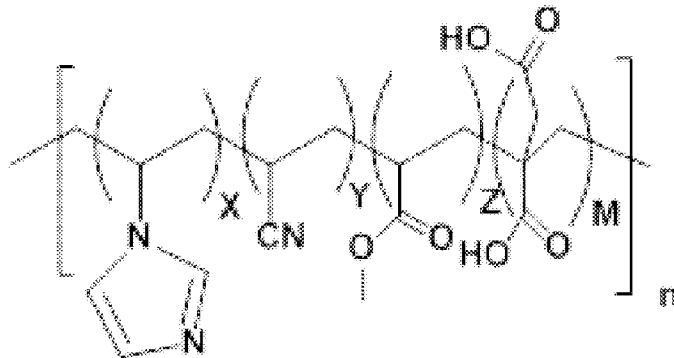
(i) 쿼드 중합체는 하기의 화학 구조를 가지며,
(A) 산이 아크릴산인 경우, 화학 구조는

이고,



(B) 산이 이타콘산인 경우, 화학 구조는

이며,



(ii) X, Y, Z 및 M은 쿼드-중합체 조성물의 중량%이고,

(iii) $X + Y + Z + M = 100\%$ 인, 쿼드-중합체 조성물의 제조 방법.

[청구항 12] 제11항에 있어서,

- (a) 총 중량%에 대한 아크릴로니트릴의 중량%, 비닐이미다졸의 중량%, 메틸 아크릴레이트의 중량% 및 총 산 중량%가 100%이며;
- (b) 아크릴로니트릴의 중량%가 50.0 중량% 내지 99.0 중량%의 범위이며;
- (c) 비닐이미다졸의 중량%가 0.1 중량% 내지 40.0 중량%의 범위이며;
- (d) 메틸 아크릴레이트의 중량%가 0.1 중량% 내지 50.0 중량%의 범위이고;
- (e) 산의 중량%가 0.1 중량% 내지 40.0 중량%의 범위인, 쿼드-중합체 조성물의 제조 방법.

[청구항 13] 제12항에 있어서,

- (a) 아크릴로니트릴의 중량%가 60.0 중량% 내지 95.0 중량%의 범위이며;

- (b) 비닐이미다졸의 중량%가 0.1 중량% 내지 10.0 중량%의 범위이며;
- (c) 메틸 아크릴레이트의 중량%가 2.5 중량% 내지 30.0 중량%의 범위이고;
- (d) 산의 중량%가 0.1 중량% 내지 10.0 중량%의 범위인, 쿼드-중합체 조성물의 제조 방법.

[청구항 14] 제12항에 있어서,

- (a) 아크릴로니트릴의 중량%가 70.0 중량% 내지 92.5 중량%의 범위이며;
- (b) 비닐이미다졸의 중량%가 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 범위이며;
- (c) 메틸 아크릴레이트의 중량%가 2.5 중량% 내지 25.0 중량%의 범위이고;
- (d) 산의 중량%가 0.1 중량% 내지 10.0 중량%의 범위인, 쿼드-중합체 조성물의 제조 방법.

[청구항 15] 제1 단량체, 제2 단량체, 제3 단량체 및 제4 단량체를 포함하는 쿼드-중합체 조성물로서,

- (a) 제1 단량체는 쿼드-중합체 조성물 내 Y의 중량%에서 아크릴로니트릴이며;
- (b) 제2 단량체는 1-비닐 이미다졸, 4-비닐 이미다졸, 2-비닐 이미다졸 및 1-메틸-2-비닐 이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서, 제2 단량체는 쿼드-중합체 조성물 내 X의 중량%에 있으며;
- (c) 제3 단량체는 쿼드-중합체 조성물 내 Z의 중량%에서 아크릴레이트이며, 여기서, 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- (d) 제4 단량체는 쿼드-중합체 조성물 내 M의 중량%에서 산이며, 여기서, 산은 아크릴산, 이타콘산 및 메타크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- (e) 제1 단량체의 Y 중량%, 제2 단량체의 X 중량%, 제3 단량체의 Z 중량% 및 제4 단량체의 M 중량%의 총합은 100%인, 쿼드-중합체 조성물.

[청구항 16] 제15항에 있어서,

- (a) 제2 단량체가 1-비닐 이미다졸이며;
- (b) 제3 단량체가 메틸 아크릴레이트이고;
- (c) 제4 단량체가 아크릴산 또는 이타콘산인, 쿼드-중합체 조성물.

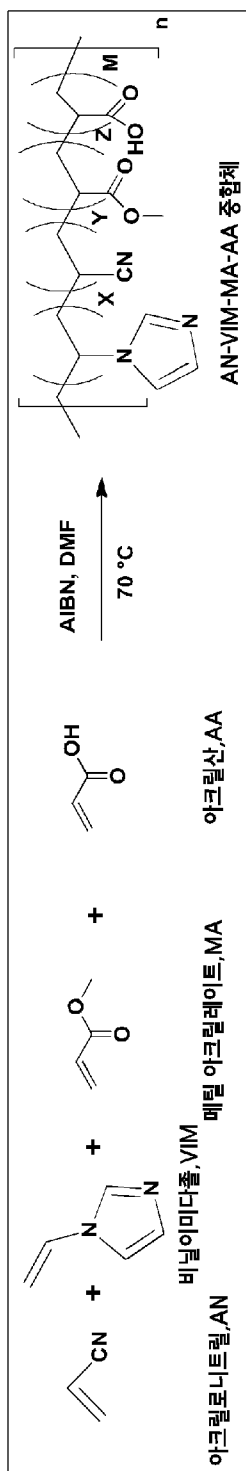
[청구항 17] (a) 아크릴로니트릴인 제1 단량체, (b) 1-비닐 이미다졸, 4-비닐 이미다졸, 2-비닐 이미다졸 및 1-메틸-2-비닐 이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 제2 단량체, (c) 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 제3 단량체, 및 (d) 아크릴산, 이타콘산 및 메타크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제4 단량체를 포함하는

쿼드-중합체의 섬유의 형성 방법으로서,
상기 형성 방법은

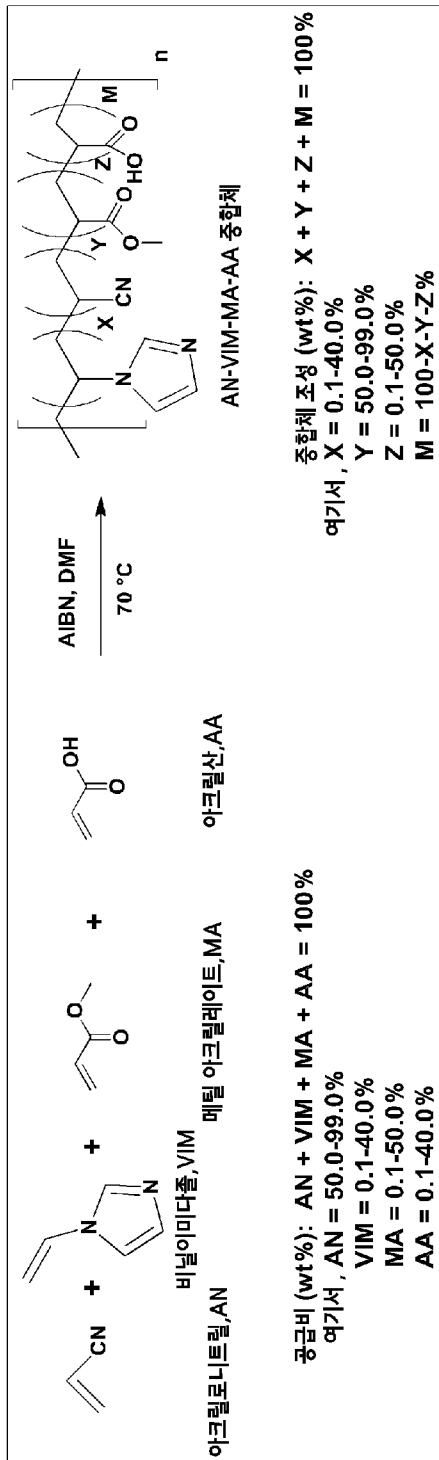
- (i) 제1 단량체, 제2 단량체, 제3 단량체 및 제4 단량체를 조합하여,
쿼드-중합체 조성물을 형성하는 단계; 및
 - (ii) 쿼드-중합체 조성물을 용융-방사하여, 쿼드-중합체 조성물의 섬유를
형성하는 단계
- 를 포함하는, 쿼드-중합체의 섬유의 형성 방법.

- [청구항 18] (a) 아크릴로니트릴 단량체 70 중량% 내지 92.5 중량%, (b) 비닐이미다졸
단량체 0.1 중량% 내지 5.0 중량%, (c) 메틸 아크릴레이트 단량체 2.5
중량% 내지 25.0 중량%, 및 (d) 산 단량체 0.1 중량% 내지 5.0 중량%를
포함하는 쿼드-중합체로부터 제조된 탄소 섬유 조성물로서,
산 단량체는 아크릴산 단량체 또는 이타콘산 단량체이고,
(i) 탄소 섬유 조성물은 용융 방사, 안정화 및 탄화에 의해 제조되고,
(ii) 탄소 섬유 조성물은 0.5 μm 내지 150 μm 범위의 직경을 가지는, 탄소
섬유 조성물.
- [청구항 19] 제1항에 따른 쿼드-중합체 조성물을 포함하는 장치 또는 제품.
- [청구항 20] 제1항에 따른 쿼드-중합체 조성물을 포함하는 섬유를 포함하는 장치 또는
제품.

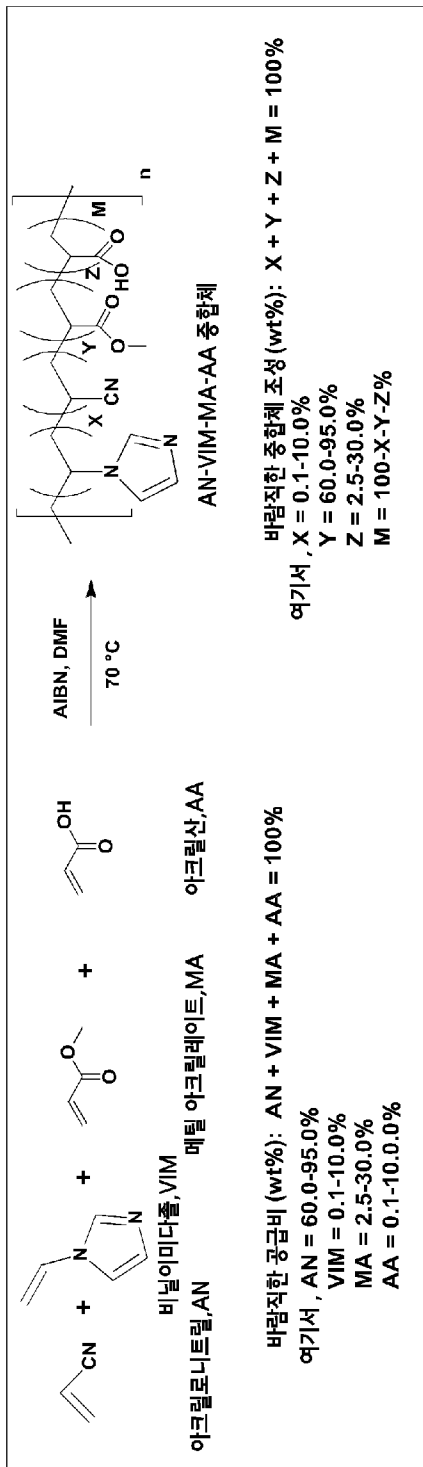
[도1]



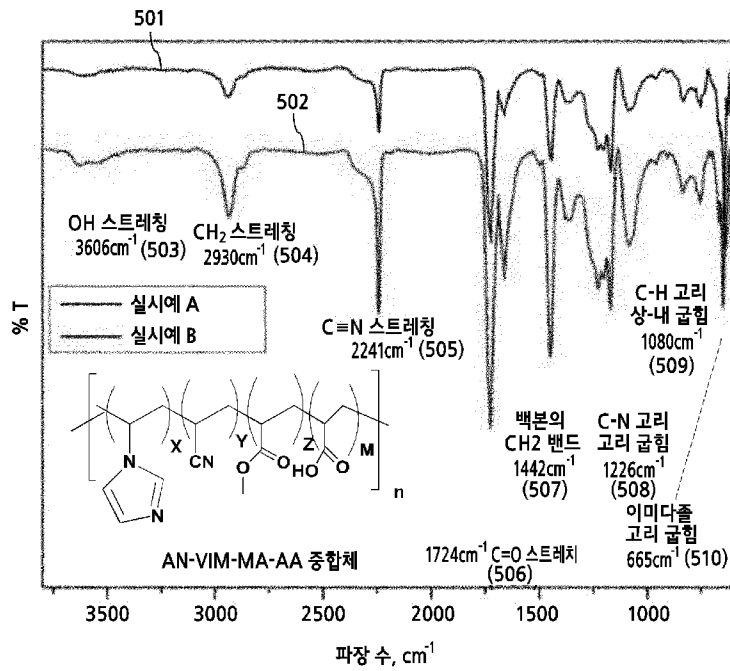
[도2]



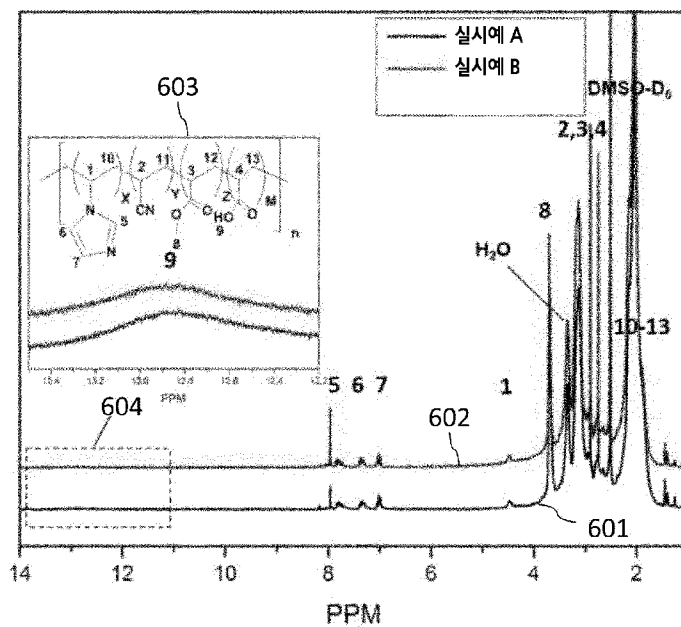
[도3]



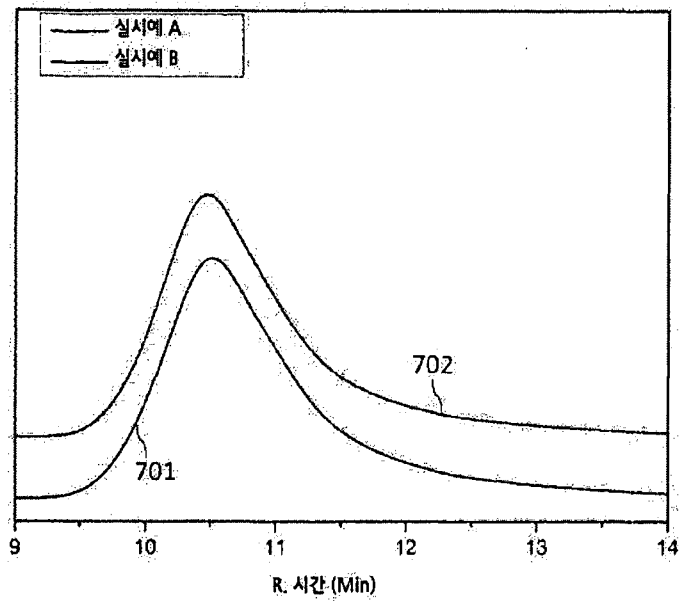
[도5]



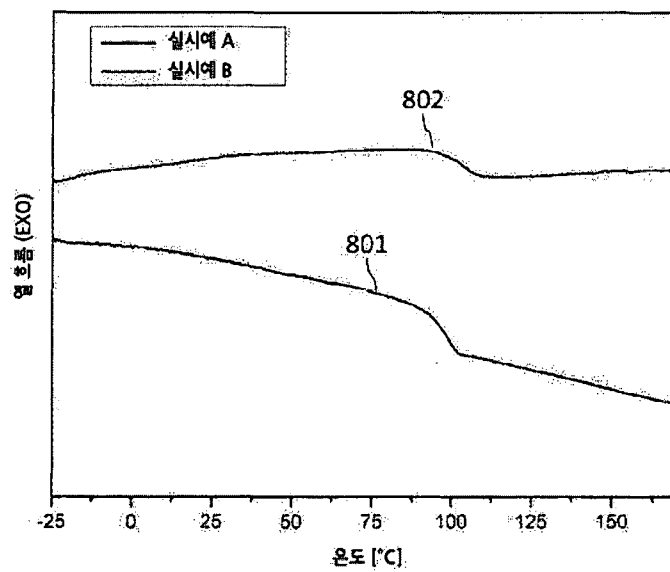
[도6]



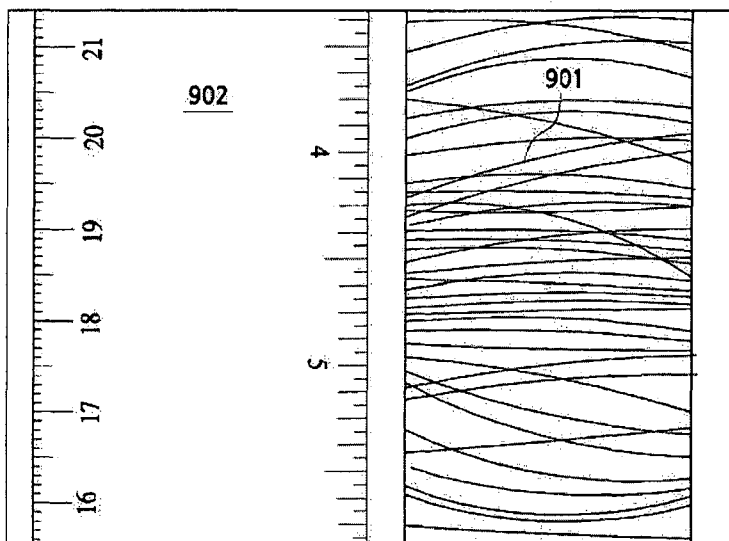
[도7]



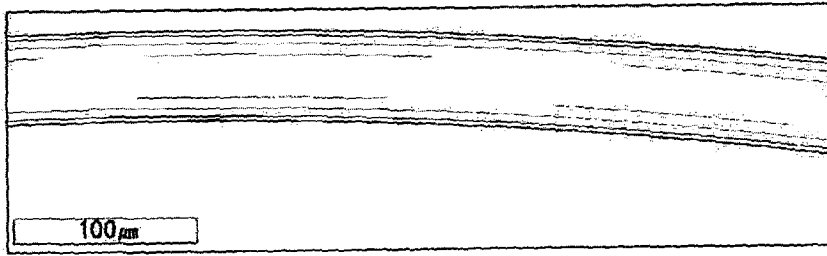
[도8]



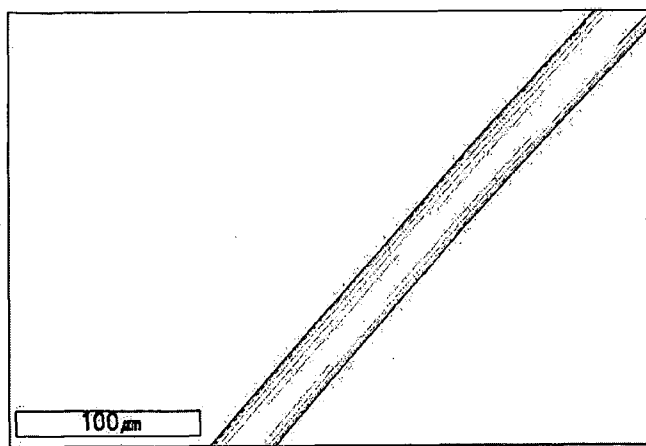
[도9]



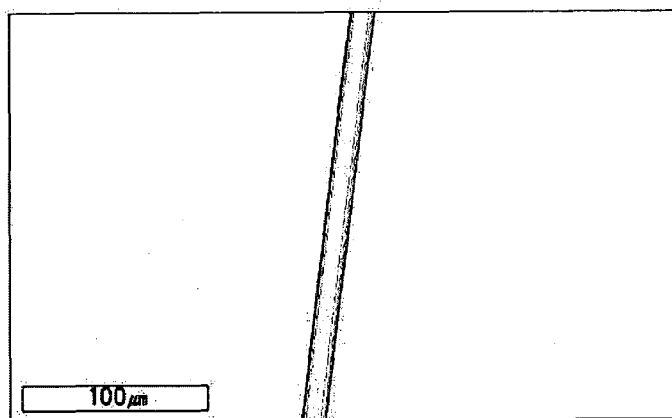
[도 10]



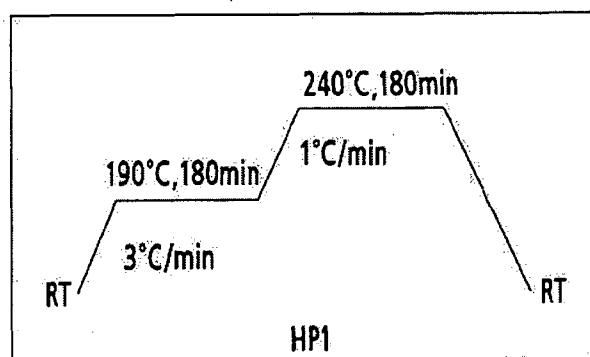
[도 11]



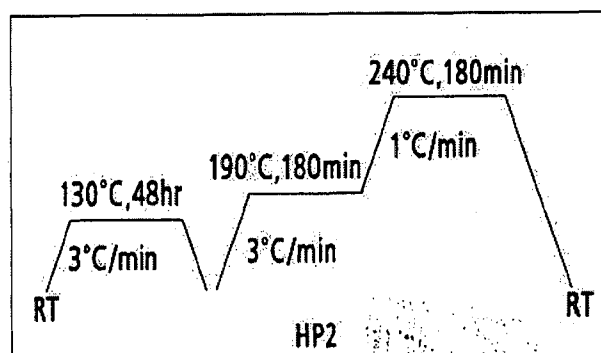
[도 12]



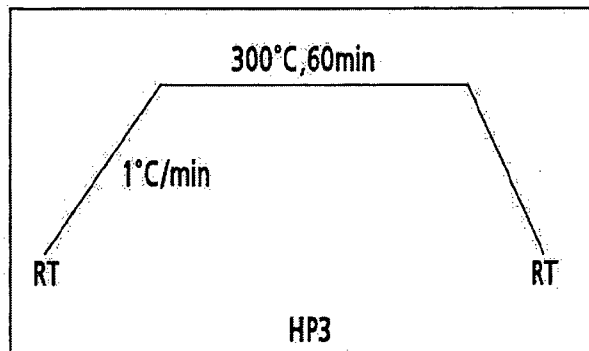
[도 13a]



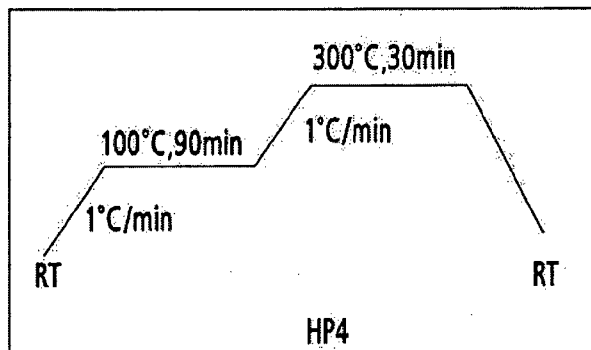
[도 13b]



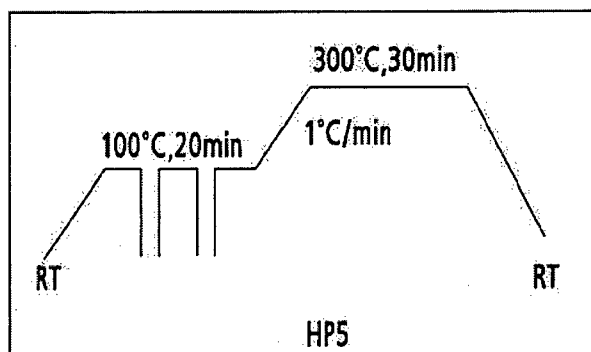
[도 13c]



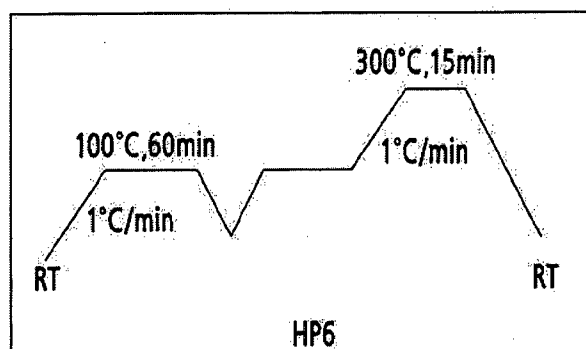
[도 13d]



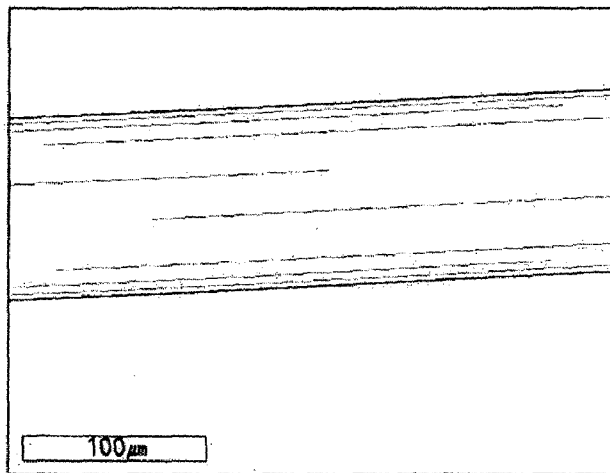
[도 13e]



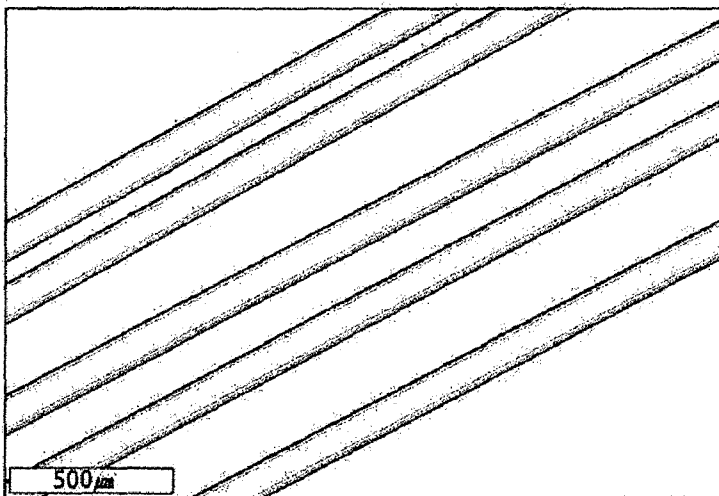
[도 13f]



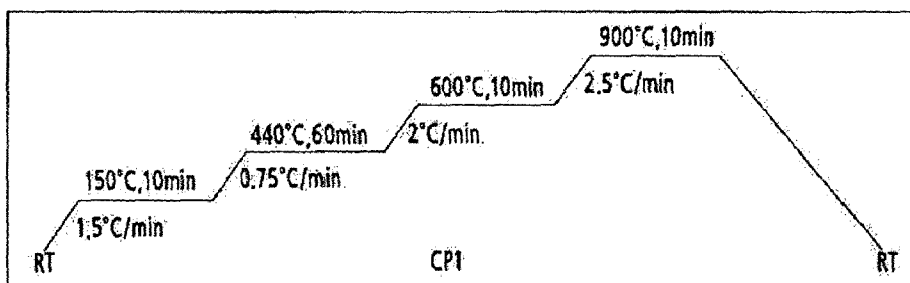
[도 14]



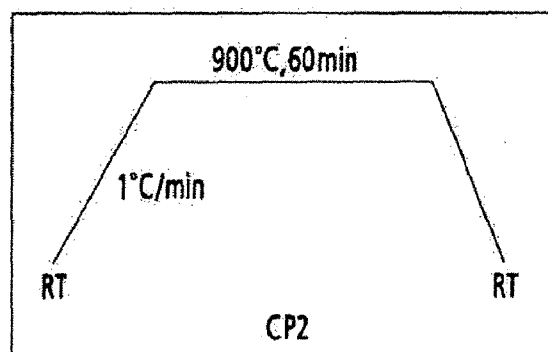
[도 15]



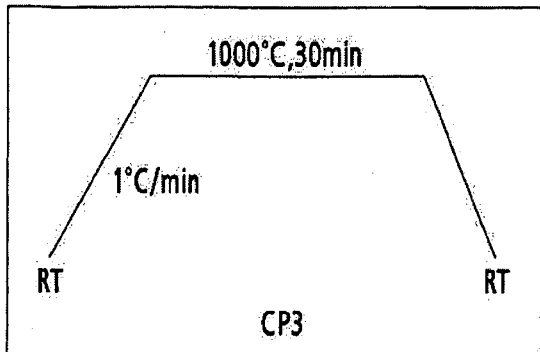
[도 16a]



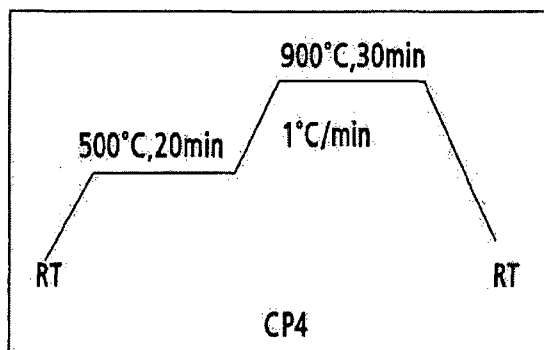
[도 16b]



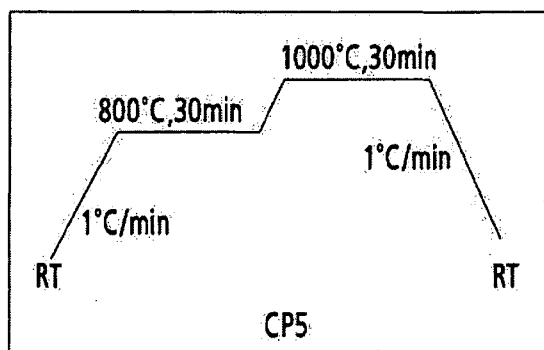
[도 16c]



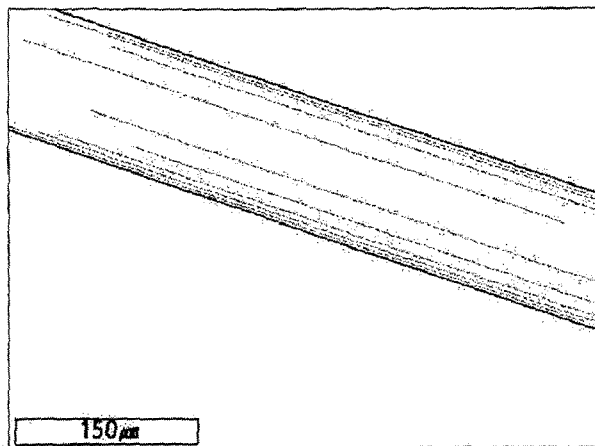
[도 16d]



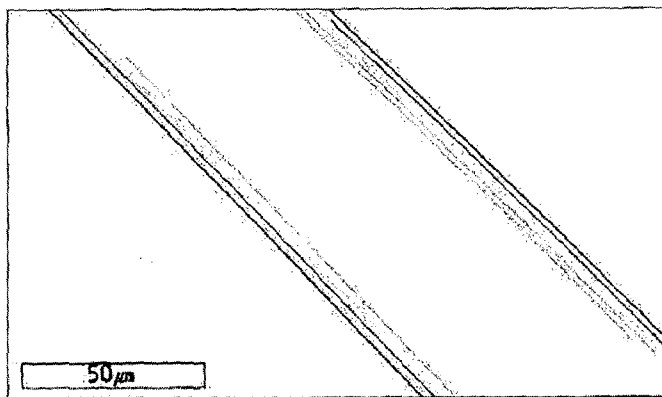
[도 16e]



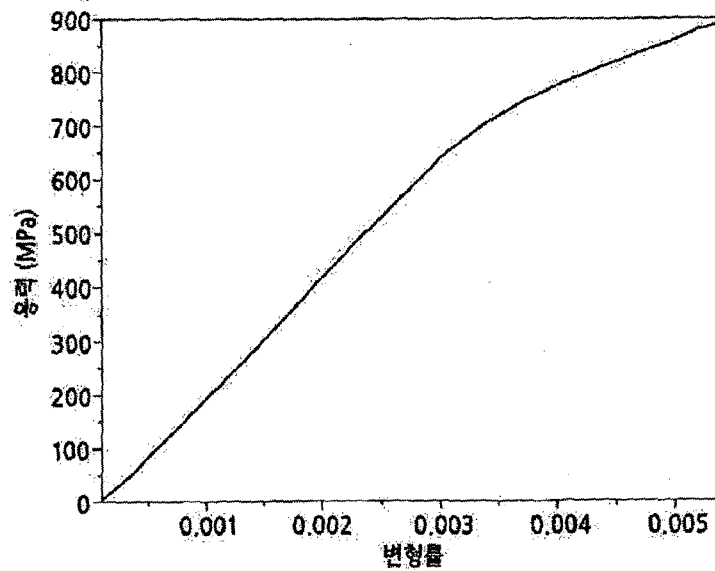
[도17]



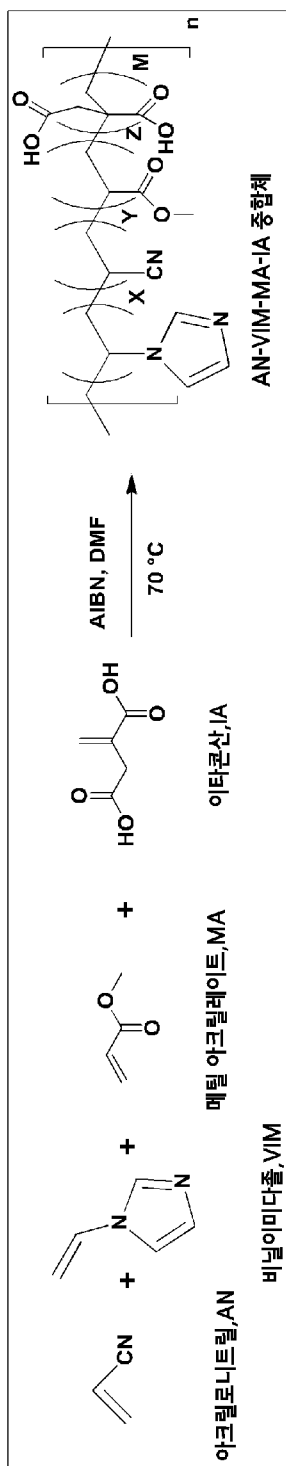
[도18]



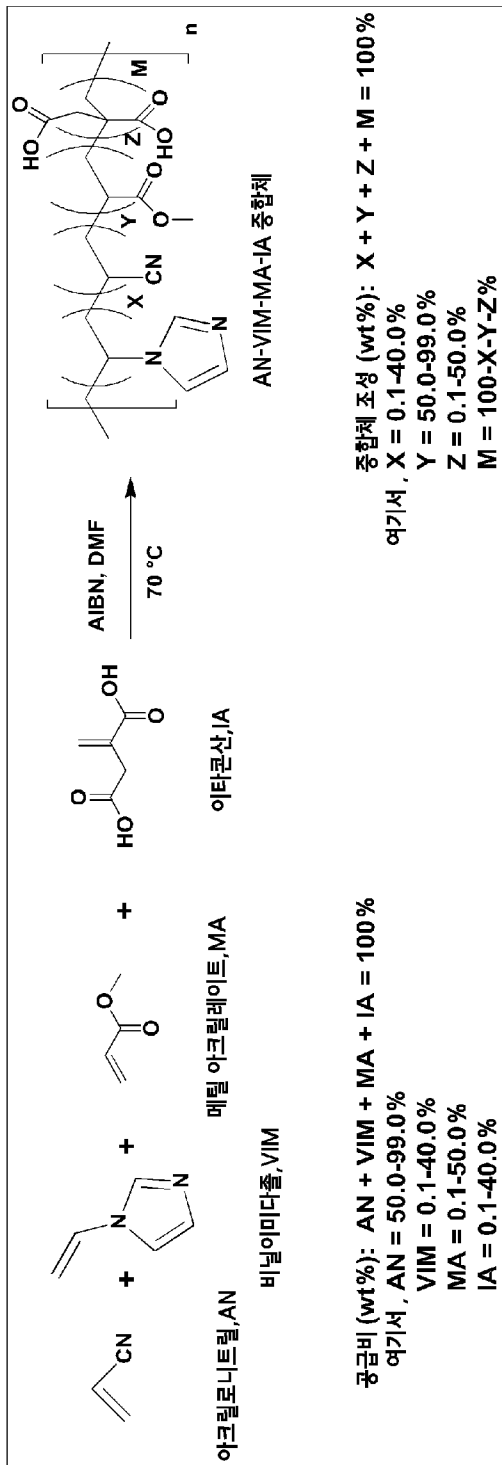
[도19]



[도20]



[도21]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/005300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 33/20(2006.01)i, C08F 220/44(2006.01)i, D01F 9/22(2006.01)i, D01D 5/08(2006.01)i, C08F 220/06(2006.01)i, C08F 220/18(2006.01)i, C08F 226/06(2006.01)i, C08F 222/02(2006.01)i, C08L 33/02(2006.01)i, C08L 39/04(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)

C08L 33/20; C08F 220/44; D01F 9/22; D01D 5/08; C08F 220/06; C08F 220/18; C08F 226/06; C08F 222/02; C08L 33/02; C08L 39/04

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: quad-polymer, vinyl imidazole, acrylonitrile, methylacrylate, acrylic acid, itaconic acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015-0174807 A1 (CYTEC INDUSTRIES INC.) 25 June 2015 See paragraphs [0055], [0066], [0083]; and claims 1-16.	1-16,19,20
Y		17,18
Y	WO 2015-175050 A2 (THE BOARD OF REGENTS OF THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM et al.) 19 November 2015 See claims 1-15.	17,18
X	KR 10-2005-0100635 A (TEIJIN LIMITED) 19 October 2005 See paragraphs [0041]-[0043]; and claims 1-17.	1-16,19,20
Y		17,18
Y	KR 10-2016-0047004 A (KOREA INSTITUTE OF CARBON CONVERGENCE TECHNOLOGY) 02 May 2016 See claims 1-7.	17,18
X	KR 10-2006-0086055 A (TAEKWANG INDUSTRIAL CO., LTD.) 31 July 2006 See paragraphs [0042], [0050]-[0053], [0071]-[0072]; and claims 1, 6-11.	1-5,10-16,19,20
Y		6-9,17,18
Y	KR 10-2011-0110048 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 06 October 2011 See paragraphs [0017], [0019], [0067].	6-9



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

14 AUGUST 2018 (14.08.2018)

Date of mailing of the international search report

14 AUGUST 2018 (14.08.2018)

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/KR2018/005300

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1562510 B1 (KOREA INSTITUTE OF CARBON CONVERGENCE TECHNOLOGY) 26 October 2015 See paragraphs [0017], [0036], [0054]; and claims 4, 9.	17,18
A	CN 101148489 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 26 March 2008 See claims 1-3.	1-20
A	LI, P. et al., "Study on Polymerization of Acrylonitrile with Methylacrylate and Itaconic Acid in Mixed Solvent", Journal of Applied Polymer Science, 1995, vol. 56, no. 7, pages 877-880 See pages 877, 878.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/005300

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2015-0174807 A1	25/06/2015	AU 2014-370386 A1	30/06/2016
		AU 2014-370386 A1	02/07/2015
		AU 2014-370386 B2	19/07/2018
		CA 2934795 A1	02/07/2015
		CN 106459229 A	22/02/2017
		EP 3087107 A1	02/11/2016
		JP 2017-503066 A	26/01/2017
		KR 10-2016-0103013 A	31/08/2016
		MX 2016008340 A	15/12/2016
		RU 2016129965 A	30/01/2018
		RU 2647861 C2	21/03/2018
		TW 201529612 A	01/08/2015
		US 9957645 B2	01/05/2018
		WO 2015-099913 A1	02/07/2015
WO 2015-175050 A2	19/11/2015	US 2017-0167055 A1	15/06/2017
		WO 2015-175050 A3	07/01/2016
KR 10-2005-0100635 A	19/10/2005	AT 424425 T	15/03/2009
		CN 1820033 A	16/08/2006
		CN 1820033 C	03/09/2008
		EP 1589042 A1	26/10/2005
		EP 1589042 B1	04/03/2009
		JP 04-137940 B2	20/08/2008
		TW 200418888 A	01/10/2004
		TW 1297693 B	11/06/2008
		US 2006-0183834 A1	17/08/2006
		US 7338997 B2	04/03/2008
		WO 2004-065434 A1	05/08/2004
KR 10-2016-0047004 A	02/05/2016	NONE	
KR 10-2006-0086055 A	31/07/2006	KR 10-0636851 B1	19/10/2006
KR 10-2011-0110048 A	06/10/2011	CN 102822400 A	12/12/2012
		EP 2554725 A2	06/02/2013
		EP 2554725 B1	09/09/2015
		JP 05-722991 B2	27/05/2015
		JP 2013-524028 A	17/06/2013
		PT 2554725 E	02/11/2015
		US 2013-0113130 A1	09/05/2013
		US 9187847 B2	17/11/2015
		WO 2011-122881 A2	06/10/2011
		WO 2011-122881 A3	08/03/2012
KR 10-1562510 B1	26/10/2015	NONE	
CN 101148489 A	26/03/2008	CN 100545181 C	30/09/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 33/20(2006.01)i, C08F 220/44(2006.01)i, D01F 9/22(2006.01)i, D01D 5/08(2006.01)i, C08F 220/06(2006.01)i, C08F 220/18(2006.01)i, C08F 226/06(2006.01)i, C08F 222/02(2006.01)i, C08L 33/02(2006.01)i, C08L 39/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 33/20; C08F 220/44; D01F 9/22; D01D 5/08; C08F 220/06; C08F 220/18; C08F 226/06; C08F 222/02; C08L 33/02; C08L 39/04

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: 쿼드 중합체, 비닐아미다졸, 아크릴로니트릴, 메틸아크릴레이트, 아크릴산, 이타콘산

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2015-0174807 A1 (CYTEC INDUSTRIES INC.) 2015.06.25 단락 [0055], [0066], [0083]; 및 청구항 1-16 참조.	1-16, 19, 20
Y		17, 18
Y	WO 2015-175050 A2 (THE BOARD OF REGENTS OF THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM 등) 2015.11.19 청구항 1-15 참조.	17, 18
X	KR 10-2005-0100635 A (테이진 가부시카가이샤) 2005.10.19 단락 [0041]-[0043]; 및 청구항 1-17 참조.	1-16, 19, 20
Y		17, 18
Y	KR 10-2016-0047004 A (재단법인 한국탄소융합기술원) 2016.05.02 청구항 1-7 참조.	17, 18
X	KR 10-2006-0086055 A (태광산업주식회사) 2006.07.31 단락 [0042], [0050]-[0053], [0071]-[0072]; 및 청구항 1, 6-11 참조.	1-5, 10-16, 19, 20
Y		6-9, 17, 18
Y	KR 10-2011-0110048 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2011.10.06 단락 [0017], [0019], [0067] 참조.	6-9

☒ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 08월 14일 (14.08.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 08월 14일 (14.08.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



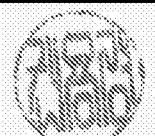
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1562510 B1 (재단법인 한국탄소융합기술원) 2015.10.26 단락 [0017], [0036], [0054]; 및 청구항 4, 9 참조.	17, 18
A	CN 101148489 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2008.03.26 청구항 1-3 참조.	1-20
A	LI, P. 등, "Study on polymerization of acrylonitrile with methylacrylate and itaconic acid in mixed solvent", Journal of applied polymer science, 1995, 56권, 7호, 페이지 877-880 페이지 877, 878 참조.	1-20

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2015-0174807 A1	2015/06/25	AU 2014-370386 A1 AU 2014-370386 A1 AU 2014-370386 B2 CA 2934795 A1 CN 106459229 A EP 3087107 A1 JP 2017-503066 A KR 10-2016-0103013 A MX 2016008340 A RU 2016129965 A RU 2647861 C2 TW 201529612 A US 9957645 B2 WO 2015-099913 A1	2016/06/30 2015/07/02 2018/07/19 2015/07/02 2017/02/22 2016/11/02 2017/01/26 2016/08/31 2016/12/15 2018/01/30 2018/03/21 2015/08/01 2018/05/01 2015/07/02
WO 2015-175050 A2	2015/11/19	US 2017-0167055 A1 WO 2015-175050 A3	2017/06/15 2016/01/07
KR 10-2005-0100635 A	2005/10/19	AT 424425 T CN 1820033 A CN 1820033 C EP 1589042 A1 EP 1589042 B1 JP 04-137940 B2 TW 200418888 A TW I297693 B US 2006-0183834 A1 US 7338997 B2 WO 2004-065434 A1	2009/03/15 2006/08/16 2008/09/03 2005/10/26 2009/03/04 2008/08/20 2004/10/01 2008/06/11 2006/08/17 2008/03/04 2004/08/05
KR 10-2016-0047004 A	2016/05/02	없음	
KR 10-2006-0086055 A	2006/07/31	KR 10-0636851 B1	2006/10/19
KR 10-2011-0110048 A	2011/10/06	CN 102822400 A EP 2554725 A2 EP 2554725 B1 JP 05-722991 B2 JP 2013-524028 A PT 2554725 E US 2013-0113130 A1 US 9187847 B2 WO 2011-122881 A2 WO 2011-122881 A3	2012/12/12 2013/02/06 2015/09/09 2015/05/27 2013/06/17 2015/11/02 2013/05/09 2015/11/17 2011/10/06 2012/03/08
KR 10-1562510 B1	2015/10/26	없음	
CN 101148489 A	2008/03/26	CN 100545181 C	2009/09/30