

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2024/136209 A1

2024 년 6 월 27 일 (27.06.2024)

WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

C08G 65/40 (2006.01)

C08G 65/46 (2006.01)

C07C 45/46 (2006.01)

C07C 45/81 (2006.01)

C07C 49/84 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/019655

(22) 국제출원일:

2023 년 12 월 1 일 (01.12.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0178469 2022 년 12 월 19 일 (19.12.2022) KR

(71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울특별시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).

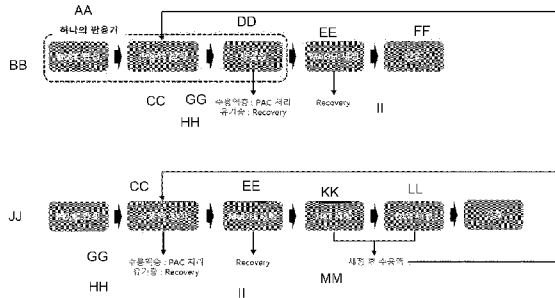
(72) 발명자: 서민국 (SEO, Min Guk); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 박성민 (PARK, Seong-min); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 서상호 (SEO, Sangho); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 정기택 (JUNG, Kitaeg); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전광역시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYETHERKETONEKETONE (PEKK) AND 1,4-BIS(4-PHENOXYBENZOYL)BENZENE (EKKE)

(54) 발명의 명칭: 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법



AA ... One reactor  
BB ... EKKE synthesis  
CC ... Desorption by aqueous solution  
DD ... Recrystallization  
EE ... MeOH washing  
FF ... Drying  
GG ... Aqueous solution layer: PAC treatment  
HH ... Organic layer: Recovery  
II ... Recovery  
JJ ... PEKK synthesis  
KK ... HCl washing  
LL ... DW washing  
MM ... Aqueous solution after washing

(57) Abstract: The present invention relates to a polyetherketoneketone (PEKK) production method and a 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene (EKKE) production method, wherein an acid aqueous solution generated in a polyetherketoneketone (PEKK) washing step is recycled, and used by being introduced in respective steps of removing catalysts in a PEKK solution and an EKKE solution. The acid aqueous solution generated in the PEKK washing step is recycled, and used to remove catalysts in the PEKK solution and the EKKE solution, thereby significantly reducing the amount of wastewater generated and the amount of acid aqueous solution used. Furthermore, a step of synthesizing EKKE, a step of removing a catalyst in the EKKE solution, and a recrystallization step are performed in one reactor, thereby utilizing the heat, generated due to the desorption of the catalyst in the step of removing a catalyst in the EKKE

[다음 쪽 계속]

MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의  
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,  
ME, 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))

solution after EKKE synthesis, in the re-crystallization step, leading to a significant reduction in energy used in the process.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리에테르케톤케톤(PEKK)의 세정 단계에서 발생한 산수용액을 재순환하여 PEKK 용액 및 EKKE 용액 내 촉매 제거 단계에 투입하여 사용하는 것인, 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법에 관한 것으로, PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액을 재순환하여 PEKK 용액 및 EKKE 용액 내 촉매의 제거를 위해 사용함으로써 폐수 발생량 및 산수용액 사용량을 현저하게 저감하고, EKKE를 합성하는 단계, 합성된 EKKE 용액 내 촉매 제거 단계 및 재결정 단계를 하나의 반응기에서 수행함으로써 EKKE 합성 후 EKKE 용액 내 촉매 제거 단계에서 촉매가 탈착됨에 따라 발생하는 열을 재결정 단계에서 활용하여 공정에서 사용되는 에너지를 현저하게 저감할 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법

#### 기술분야

- [1] 본 개시는 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 세정 단계에서 발생한 산수용액을 재순환하여 PEKK 용액 및 EKKE 용액 내 축매의 제거를 위해 사용하는 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] PEKK(Polyetherketoneketone)는 고부가가치 제품으로 그 순도가 매우 중요하다. PEKK 합성 단계에서 제조된 PEKK 용액 내 합성 단계에서 사용되는 축매는 불순물로 남아 PEKK의 물성에 악영향을 끼치므로 이를 충분히 세정하여 제거할 필요가 있다. 이러한 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 및 그 원료인 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 합성 단계에서 사용되는 축매는 일반적으로 메탄올을 사용하여 축매 성분을 추출하여 제거한 후 다시 산수용액으로 세정하는 단계를 거쳐 제거된다. 이 경우 축매의 충분한 제거를 위해 지나치게 많은 양의 메탄올을 사용하고 이로부터 축매를 회수할 때 많은 에너지가 투입되는 단점이 있다. 또한 산수용액으로 PEKK를 세정하는 단계에서 산수용액을 재사용하지 않고 폐기하므로 과량의 폐수가 발생하는 등 많은 환경 문제를 야기하였다.
- [3] 또한, 과량의 메탄올을 제거하기 위해 축매 추출공정의 설비가 커지고 폴리알루미늄 클로라이드(PAC) 처리를 위한 축매 추출공정에서 산수용액 사용량이 증가하는 문제점이 있다.
- [4] 한편, EKKE 합성 후 메탄올 또는 산수용액을 이용하여 EKKE 용액 내 축매를 탈착 시 열이 발생한다. 메탄올을 이용하여 축매를 탈착하는 경우 축매가 메탄올에 용해되면서 열이 발생하는데, 열이 발생함에 따라 메탄올이 기화되어 메탄올 증기가 발생하게 된다. 메탄올 증기가 발생하는 경우 공정 운전이 불안정해지므로, 열의 발생에 의한 메탄올 증기 발생을 막기 위해 별도 냉각 시스템이 필요하다. 그런데 축매 제거 후 EKKE의 재결정 단계에서는 재결정을 위한 승온 시스템이 필요하여 공정에서 사용되는 에너지의 저감이 어려운 문제점이 있다.
- [5] 따라서 PEKK 및 EKKE 합성 시 발생하는 폐수의 양 및 산수용액 사용량이 저감되고, EKKE 합성 시 공정에서 사용되는 에너지를 저감하는 새로운 PEKK 및 EKKE의 제조 방법의 개발이 필요한 실정이다.

#### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [6] 본 개시는 PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액을 재순환하여 PEKK 용액 및 EKKE 용액 내 축매의 제거를 위해 사용함으로써, 폐수 발생량 및 산수용액 사

용량을 현저하게 저감하는 폴리에테르케톤케톤(PEKK)의 제조 방법 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[7] 또한 본 개시는 EKKE를 합성하는 단계, PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액을 재순환하여 사용하는 합성된 EKKE 용액 내 촉매 제거 단계 및 재결정 단계를 하나의 반응기에서 수행하는 것을 특징으로 한다.

[8] 또한 상기 공정을 채택함으로써, EKKE 합성 단계에서 EKKE를 합성한 후 EKKE 용액으로부터 PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액을 재순환하여 사용하는 촉매 제거 단계에서 산수용액으로 인해 촉매가 탈착됨에 따라 발생하는 열을 재결정 단계에서 활용할 수 있어 EKKE의 재결정화가 촉진되어 회수율이 우수하며, 또한 기존의 PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액을 재순환하여 사용하지 않는 공정에서 재결정의 촉진을 위해 별도의 승온 절차를 거치는 것에 비하여 에너지를 현저하게 저감할 수 있는 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제 해결 수단

[9] 본 개시는 a) 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)과 프탈산계 할라이드(Phthalic halide)를 용매 및 촉매의 존재 하에서 중합하여 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 용액을 제조하는 단계; b) 탈착액을 투입하여 상기 폴리에테르케톤케톤 용액 내 촉매를 제거하여 촉매가 제거된 폴리에테르케톤케톤 용액을 수득하는 단계; c) 상기 촉매가 제거된 폴리에테르케톤케톤 용액에 산수용액을 투입하여 세정하는 세정 단계; d) 상기 산수용액을 상기 세정 후에 회수하는 단계; 및 e) 상기 회수된 산수용액을 상기 탈착액으로 재사용하는 재순환 단계;를 포함하는, 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법을 제공한다.

[10] 일 구현예에서 상기 회수된 산수용액의 pH는 1 내지 7의 범위인 것일 수 있다.

[11] 일 구현예에서 상기 회수된 산수용액의 총 유기탄소(TOC)는 50 내지 30,000ppm 범위인 것일 수 있다.

[12] 일 구현예에서 상기 회수된 산수용액의 화학적 산소 요구량(COD)는 60 내지 30,000ppm 범위인 것일 수 있다.

[13] 일 구현예에서 상기 회수된 산수용액의 염화이온(Cl<sup>-</sup>) 농도는 1,000 내지 30,000ppm 범위인 것일 수 있다.

[14] 일 구현예에서 상기 회수된 산수용액의 비열은 3.5 내지 4.5J/g·K 범위인 것일 수 있다.

[15] 일 구현예에서 상기 프탈산계 할라이드는 o-프탈산계, m-프탈산계 및 p-프탈산계 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있다.

[16] 일 구현예에서 상기 프탈산계 할라이드(Phthalic halide)는 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride, TPC) 및 아이소프탈로일 클로라이드(Isophthaloyl

chloride, IPC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있다.

- [17] 일 구현예에서 상기 촉매는 염화 알루미늄( $\text{AlCl}_3$ ), 알루미늄 브롬화물( $\text{AlBr}_3$ ), 염화철( $\text{FeCl}_3$ ), 브롬화철( $\text{FeBr}_3$ ), 사염화티타늄( $\text{TiCl}_4$ ), 삼염화붕소( $\text{BCl}_3$ ), 오염화 안티몬( $\text{SbCl}_5$ ), 오픈루오린화안티몬( $\text{SbF}_5$ ) 및 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있다.
- [18] 일 구현예에서 상기 a) 단계에서 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)과 프탈산계 할라이드(Phthalic halide)를 촉매 존재 하에서 중합 시 캡핑제를 더 추가하여 중합하는 것일 수 있다.
- [19] 일 구현예에서 상기 캡핑제는 벤조일클로라이드, 벤젠술폰닐클로라이드, 4-클로로비페닐 및 4-페녹시벤조페논로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있다.
- [20] 일 구현예에서 상기 산수용액은 염산, 황산, 질산, 오르토인산, 피로인산, 폴리인산, 메타인산 및 포스폰산의 군으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 산을 포함하는 것일 수 있다.
- [21] 일 구현예에서 상기 산수용액은  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_3$ 의 저급 알코올을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [22] 또한 본 개시는 a) 테레프탈로일 클로라이드(TPC)와 디페닐 에테르(DPO)를 용매 및 촉매의 존재 하에서 반응시켜 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 용액을 얻는 단계; b) 탈착액을 투입하여 상기 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 용액 내 촉매를 제거하여 촉매가 제거된 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠 용액을 수득하는 단계; 및 c) 상기 촉매가 제거된 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠 용액을 재결정하여 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)를 얻는 단계;를 포함하며, 상기 탈착액은 제1항에 따른 회수된 산수용액인, 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법을 제공한다.
- [23] 일 구현예에서 상기 a), b) 및 c) 단계가 하나의 반응기에서 수행되는 것일 수 있다.
- [24] 일 구현예에서 상기 촉매는 염화 알루미늄( $\text{AlCl}_3$ ), 알루미늄 브롬화물( $\text{AlBr}_3$ ), 염화철( $\text{FeCl}_3$ ), 브롬화철( $\text{FeBr}_3$ ), 사염화티타늄( $\text{TiCl}_4$ ), 삼염화붕소( $\text{BCl}_3$ ), 오염화 안티몬( $\text{SbCl}_5$ ), 오픈루오린화안티몬( $\text{SbF}_5$ ) 및 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있다.

### 발명의 효과

- [25] 본 개시에 따른 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법의 경우, PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액을 재순환하여 PEKK 용액 및 EKKE 용액 내 촉매의 제거를 위해 사용함으로써, 합성된 PEKK 용액 및 EKKE 용액 내 촉매를 충분히 제거하면서 폐수 발생량 및 산수용액 사용량을 현저하게 저감할 수 있다.

- [26] 또한 본 개시에 따른 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법의 경우, EKKE를 합성하는 단계, 합성된 EKKE 용액 내 촉매 제거 단계 및 재결정 단계를 하나의 반응기에서 수행함으로써, EKKE 합성 후 EKKE 용액 내 촉매 제거 단계에서 촉매가 탈착됨에 따라 발생하는 열을 재결정 단계에서 활용하여 공정에서 사용되는 에너지를 현저하게 저감하는 효과가 있다.
- [27] PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액으로 PEKK 용액 및 EKKE 용액 내 촉매를 탈착하여 제거하는 경우 촉매를 포함하는 산수용액은 용매로 사용되는 오르토-디클로로벤젠(oDCB)과 층분리가 발생한다. 이러한 층분리로 인해 촉매를 포함하는 산수용액과 용매의 분리가 용이하다. 이를 통해 촉매를 추출하는 별도 공정 없이 바로 촉매를 포함하는 산수용액을 폴리알루미늄 클로라이드(PAC)로 처리할 수 있어 폴리알루미늄 클로라이드(PAC) 처리를 위한 촉매 추출공정에서 산수용액 사용량을 현저하게 저감하고 보다 경제적인 공정 운전이 가능하다.
- [28] 또한 PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액은 메탄올 보다 비열이 커서 촉매 제거 시 발생하는 열을 제어하기 용이하다. 즉, PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액을 이용하여 촉매 제거 시 메탄올을 이용하는 경우에 비해 냉각 시스템을 간소화할 수 있다. 또한 PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액에 메탄올이 포함되지 않으므로 촉매 제거 이후 재결정 단계를 진행하더라도 메탄올 증기가 발생하지 않는다. 뿐만 아니라 본 개시의 EKKE의 제조 방법을 통해 PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액으로 촉매 제거 시 발생하는 열을 냉각하지 않고, 재결정을 위한 열로 활용할 수 있다. 즉, 하나의 반응기에서 EKKE 합성, 촉매의 제거 및 재결정을 진행함으로써, 공정에서 사용되는 에너지를 현저하게 저감할 수 있고, 공정을 간소화할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 본 개시에 따른 폴리에테르케톤케톤(PEKK)의 제조 방법 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법의 공정 개략도이다.
- [30] 도 2는 비교예 1에 따른 폴리에테르케톤케톤(PEKK)의 제조 방법의 공정 개략도이다.
- [31] 도 3은 비교예 2에 따른 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법의 공정 개략도이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하, 본 개시에 따른 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법에 대하여 상술한다.
- [33] 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [34] 또한, 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [35] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미하고, 중량%는 달리 정의되지 않는 한 전체 혼합물 중 어느 하나의 성분이 혼합물 내에서 차지하는 중량%를 의미한다.
- [36] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [37] 본 명세서의 용어 '포함한다'는 '구비한다', '함유한다', '가진다' 또는 '특징으로 한다' 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [38] 본 명세서의 용어 '재순환'은 회수된 용액을 연속적으로 재사용하는 경우와 비연속적으로 재사용하는 경우 모두를 포함한다.
- [39] 본 개시는, a) 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)과 프탈산계 할라이드(Phthalic halide)를 용매 및 촉매의 존재 하에서 중합하여 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 용액을 제조하는 단계; b) 탈착액을 투입하여 상기 폴리에테르케톤케톤 용액 내 촉매를 제거하여 촉매가 제거된 폴리에테르케톤케톤 용액을 수득하는 단계; c) 상기 촉매가 제거된 폴리에테르케톤케톤 용액에 산수용액을 투입하여 세정하는 세정 단계; d) 상기 산수용액을 상기 세정 후에 회수하는 단계; 및 e) 상기 회수된 산수용액을 상기 탈착액으로 재사용하는 재순환 단계;를 포함하는, 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법을 제공한다.
- [40] PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액으로 촉매 제거 시 촉매를 포함하는 산수용액은 용매로 사용되는 오르토-디클로로벤젠(oDCB)과 층분리가 발생하여 촉매를 포함하는 산수용액과 용매의 분리가 용이하다. 이를 통해 촉매를 추출하는 공정 없이 바로 산수용액을 폴리알루미늄 클로라이드(PAC)로 처리하는 것이 가능하다. 또한 상기 회수된 산수용액을 재순환하여 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 용액 내 촉매를 제거함으로써 폐수 발생량 및 산수용액 사용량을 현저하게 저감할 수 있다.
- [41] 일 구현예에서 상기 회수된 산수용액의 pH는 0 이상, 0.5 이상, 1 이상, 1.5 이상 또는 1.8 이상일 수 있다. 또한 상기 회수된 산수용액의 pH는 8 이하, 7.5 이하, 7 이하, 6.5 이하, 6 이하, 5.5 이하, 5 이하, 4.5 이하, 4 이하, 3.5 이하, 3 이하, 2.5 이하 또는 2 이하일 수 있다. 상기 회수된 산수용액의 pH는 1 내지 7의 범위일 수 있다. 상기 회수된 산수용액의 pH가 낮을수록 Al 촉매가 산수용액에 더 잘 용해되어 촉매 제거율이 더 높아지는 효과가 있다.

- [42] 일 구현예에서 상기 회수된 산수용액의 총 유기탄소(TOC)는 50ppm 이상, 100ppm 이상, 500ppm 이상, 1,000ppm 이상, 1,500ppm 이상, 2,000ppm 이상, 또는 2,500ppm 이상일 수 있다. 또한 상기 회수된 산수용액의 총 유기탄소(TOC)는 30,000ppm 이하, 20,000ppm 이하, 10,000ppm 이하, 9,000ppm 이하, 8,000ppm 이하, 7,000ppm 이하, 6,000ppm 이하, 5,000ppm 이하, 4,000ppm 이하, 3,000ppm 이하, 또는 2,800ppm 이하일 수 있다. 상기 회수된 산수용액의 총 유기탄소(TOC)는 50 내지 30,000ppm 범위인 것일 수 있다. 상기 회수된 산수용액의 총 유기탄소(TOC)는 산수용액 내에 함유된 메탄올의 양이 많아질수록 높아진다. 일반적으로 총 유기탄소가 50ppm 이하인 경우 방류가 가능한데 상기 회수된 산수용액의 총 유기탄소(TOC)가 50ppm보다 높을수록 폐수로 처리할 경우에 비해 폐수 처리 비용을 저감할 수 있는 장점이 있다.
- [43] 일 구현예에서 상기 회수된 산수용액의 화학적 산소 요구량(COD)은 60ppm 이상, 100ppm 이상, 500ppm 이상, 1,000ppm 이상, 2,000ppm 이상, 3,000ppm 이상, 또는 3,500ppm 이상일 수 있다. 또한 상기 회수된 산수용액의 화학적 산소 요구량(COD)은 30,000ppm 이하, 20,000ppm 이하, 10,000ppm 이하, 9,000ppm 이하, 8,000ppm 이하, 7,000ppm 이하, 6,000ppm 이하, 5,000ppm 이하, 또는 4,000ppm 이하일 수 있다. 상기 회수된 산수용액의 화학적 산소 요구량(COD)은 60 내지 30,000ppm 범위일 수 있다. 상기 회수된 산수용액의 화학적 산소 요구량(COD)은 산수용액 내에 함유된 메탄올의 양이 많아질수록 높아진다. 일반적으로 화학적 산소 요구량(COD)이 60ppm 이하인 경우 방류가 가능한데 상기 회수된 산수용액의 화학적 산소 요구량(COD)이 60ppm보다 높을수록 폐수로 처리할 경우에 비해 폐수 처리 비용을 저감할 수 있는 장점이 있다.
- [44] 일 구현예에서 상기 회수된 산수용액의 염화이온(Cl<sup>-</sup>) 농도는 1,000ppm 이상, 2,000ppm 이상, 3,000ppm 이상, 3,500ppm 이상, 4,000ppm 이상, 또는 4,500ppm 이상일 수 있다. 또한 상기 회수된 산수용액의 염화이온(Cl<sup>-</sup>) 농도는 30,000ppm 이하, 20,000ppm 이하, 10,000ppm 이하, 9,000ppm 이하, 8,000ppm 이하, 7,000ppm 이하, 6,000ppm 이하, 5,500ppm 이하, 또는 5,000ppm 이하일 수 있다. 상기 회수된 산수용액의 염화이온(Cl<sup>-</sup>) 농도는 1,000 내지 30,000ppm 범위일 수 있다. 상기 회수된 산수용액의 염화이온(Cl<sup>-</sup>) 농도는 산수용액 내에 함유된 염산의 양이 많아질수록 높아진다. 상기 회수된 산수용액의 염화이온(Cl<sup>-</sup>) 농도가 높을수록 산수용액 내에 함유된 염산의 양이 많은 것을 의미하여 산수용액은 낮은 pH를 나타낸다. 산수용액의 pH가 낮을수록 Al 촉매가 산수용액에 더 잘 용해되어 촉매 제거율이 더 높아지는 효과가 있다.
- [45] 일 구현예에서, 상기 회수된 산수용액은 총 유기탄소(TOC, Total Organic Carbon)가 50 내지 30,000 ppm, 화학적 산소 요구량(COD)이 50 내지 30,000 ppm, 및 염화이온(Cl<sup>-</sup>) 농도가 1,000 내지 30,000 ppm인 것을 동시에 만족할 수 있다. 이 경우, 폐수로 처리할 경우에 비해 폐수 처리 비용을 저감하면서 동시에 산수용액

내에 함유된 염산에 의해 낮은 pH를 나타내어 Al 촉매가 산수용액에 더 잘 용해되고 촉매 제거율이 더 높아지는 효과를 달성할 수 있다.

- [46] 일 구현예에서 상기 회수된 산수용액의 비열은 2.5 J/g·K 이상, 3.5 J/g·K 이상 또는 4.0 J/g·K 이상일 수 있다. 또한 상기 회수된 산수용액의 비열은 5.0 J/g·K 이하 또는 4.5 J/g·K 이하일 수 있다. 상기 회수된 산수용액의 비열은 3.5 내지 4.5 J/g·K 범위일 수 있다. 상기 회수된 산수용액의 비열 범위는 메탄올의 비열인 2.47 J/g·K에 비해 상당히 높다. 메탄올을 이용하여 촉매를 탈착하는 경우 촉매가 메탄올에 용해되면서 열이 발생한다. 메탄올은 비열 및 끓는점이 각각 2.47 J/g·K 및 64.7°C로 낮기 때문에 열에 의해 메탄올은 기화되어 메탄올 증기가 발생하게 된다. 반면 상기 회수된 산수용액을 이용하여 촉매를 탈착하는 경우 비열 및 끓는점이 메탄올에 비해 높기 때문에 기화가 발생하지 않아 안정적인 공정 운전이 가능한 장점이 있다.
- [47] 일 구현예에서 상기 프탈산계 할라이드는 o-프탈산계, m-프탈산계 및 p-프탈산계 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로는 상기 프탈산계 할라이드는 m-프탈산계 및 p-프탈산계 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있다.
- [48] 일 구현예에서 상기 프탈산계 할라이드(Phthalic halide)는 프탈로일 클로라이드, 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride, TPC) 및 아이소프탈로일 클로라이드(Isophthaloyl chloride, IPC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로는 상기 프탈산계 할라이드(Phthalic halide)는 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride, TPC) 및 아이소프탈로일 클로라이드(Isophthaloyl chloride, IPC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 프탈산계 할라이드(Phthalic halide)는 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride, TPC) 및 아이소프탈로일 클로라이드(Isophthaloyl chloride, IPC)를 포함할 수 있다.
- [49] 일 구현예에서 상기 촉매는 루이스산 촉매일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에서 상기 촉매는 염화 알루미늄( $\text{AlCl}_3$ ), 알루미늄 브롬화물( $\text{AlBr}_3$ ), 염화철( $\text{FeCl}_3$ ), 브롬화철( $\text{FeBr}_3$ ), 사염화티타늄( $\text{TiCl}_4$ ), 삼염화붕소( $\text{BCl}_3$ ), 오염화안티몬( $\text{SbCl}_5$ ), 오플루오린화안티몬( $\text{SbF}_5$ ) 및 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로는 상기 촉매는 염화 알루미늄( $\text{AlCl}_3$ )일 수 있다.
- [50] 일 구현예에서 상기 a) 단계에서 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)과 프탈산계 할라이드(Phthalic halide)를 촉매 존재 하에서 중합 시 캡핑제를 더 추가하여 중합하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에서 상기 캡핑제는 벤조일클로라이드, 벤젠술폰닐클로라이드, 4-클로로비페닐 및 4-페녹시벤

조폐논로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로는 상기 캡핑제는 벤조일클로라이드를 포함할 수 있다.

- [51] 일 구현예에서 상기 산수용액은 염산, 황산, 질산, 오르토인산, 피로인산, 폴리인산, 메타인산 및 포스폰산의 군으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 산을 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로는 상기 산수용액은 염산을 포함하는 것일 수 있다.
- [52] 일 구현예에서 상기 산수용액은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub>의 저급 알코올을 더 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로는 상기 산수용액은 메탄올을 더 포함하는 것일 수 있다. 이러한 메탄올은 PEKK 합성 후 촉매 제거 및 PEKK 세정 단계에서 사용될 수 있으며 이러한 사용 후 산수용액에 포함되는 것일 수 있다.
- [53] 일 구현예에서 상기 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법은 상기 b) 단계 후 상기 촉매가 제거된 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 용액을 메탄올로 세정하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [54] 일 구현예에서 상기 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법은 상기 c) 단계 후 상기 촉매가 제거된 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 용액을 물로 세정하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [55] 일 구현예에서 상기 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법은 상기 c) 단계 후 상기 촉매가 제거된 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 용액을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [56] 일 구현예에서 상기 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)는 하기 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법에 의해 제조된 것일 수 있다.
- [57] 일 구현예에서 상기 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법은 PEKK 1kg 생산 당 폐수 발생량이 60kg 이하, 50kg 이하, 40kg 이하, 30kg 이하, 25kg 이하, 20kg 이하, 19kg 이하, 18kg 이하, 17kg 이하, 16.5kg 이하, 16kg 이하, 15.5kg 이하 또는 15kg 이하, 14kg 이하, 13kg 이하, 12kg 이하, 11kg 이하, 10kg 이하, 9kg 이하, 8kg 이하, 7kg 이하, 6kg 이하, 5kg 이하, 4kg 이하, 3kg 이하, 2kg 이하 또는 1kg 이하일 수 있다. 일 구현예에서 상기 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법은 PEKK 1kg 생산 당 폐수 발생량이 0kg일 수 있다.
- [58] 일 구현예에서 상기 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법은 PEKK 1kg 생산 당 폴리알루미늄 클로라이드(PAC) 처리를 위한 촉매 추출공정에서 산수용액 사용량이 40kg 이하, 35kg 이하, 30kg 이하, 25kg 이하, 20kg 이하, 19kg 이하, 18kg 이하, 17kg 이하, 16.5kg 이하, 16kg 이하, 15.5kg 이하, 15kg 이하, 14kg 이하, 13kg 이하, 12kg 이하, 11kg 이하, 10kg 이하, 9kg 이하, 8kg 이하, 7kg 이하, 6kg 이하, 5kg 이하, 4kg 이하, 3kg 이하, 2kg 이하 또는 1kg 이하일 수 있다. 일 구현예에서 상기 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법은 PEKK 1kg 생산 당 폴리알루미늄 클로라이드(PAC) 처리를 위한 촉매 추출공정에서 산수용액 사용량이 0kg일 수 있다.

- [59] 또한 본 개시에 의한 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법에 대하여 상술한다. 앞서 본 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법에서 설명한 내용과 중복되는 내용은 생략한다.
- [60] 본 개시는, a) 테레프탈로일 클로라이드(TPC)와 디페닐 에테르(DPO)를 용매 및 촉매의 존재 하에서 반응시켜 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 용액을 얻는 단계; b) 탈착액을 투입하여 상기 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 용액 내 촉매를 제거하여 촉매가 제거된 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠 용액을 수득하는 단계; 및 c) 상기 촉매가 제거된 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠 용액을 재결정하여 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)를 얻는 단계;를 포함하며, 상기 탈착액은 제1항에 따른 회수된 산수용액인, 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법을 제공한다.
- [61] PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액으로 촉매 제거 시 촉매를 포함하는 산수용액은 용매로 사용되는 오르토-디클로로벤젠(oDCB)과 층분리가 발생하여 촉매를 포함하는 산수용액과 용매의 분리가 용이하다. 이를 통해 촉매를 추출하는 공정 없이 바로 촉매를 포함하는 산수용액을 폴리알루미늄 클로라이드(PAC)로 처리하는 것이 가능하다. 또한 회수된 산수용액을 재순환하여 상기 b) 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 용액 내 촉매를 제거함으로써 폐수 발생량 및 산수용액 사용량을 현저하게 저감할 수 있다.
- [62] 일 구현예에서 상기 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법으로 제조된 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)가 상기 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법에서 사용될 수 있다.
- [63] 일 구현예에서 상기 a), b) 및 c) 단계가 하나의 반응기에서 수행되는 것일 수 있다. EKKE 합성 후 산수용액 또는 메탄올을 이용하여 촉매를 탈착 시 열이 발생한다. EKKE를 합성하는 단계, 촉매 제거 단계 및 재결정 단계를 하나의 반응기에서 수행하는 경우 별도 냉각 시스템이 필요하지 않고 촉매를 탈착 시 발생하는 열을 EKKE의 재결정 단계에서 활용할 수 있어 EKKE 합성 공정에서 사용되는 에너지를 현저하게 저감할 수 있다.
- [64] 일 구현예에서 상기 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법은 EKKE 1kg 당 재결정 시 필요 열량이 4000kJ 이하, 3500kJ 이하, 3000kJ 이하일 수 있다. 또한 상기 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법은 EKKE 1kg 당 재결정 시 필요 열량이 1000kJ 이상, 1500kJ 이상, 2000kJ 이상 또는 2500kJ 이상일 수 있다. 상기 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법은 EKKE 1kg 당 재결정 시 필요 열량이 1000kJ 내지 4000kJ 범위일 수 있다.
- [65] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다. 발명에서 달리 언급하지 않는 한 온도는 모두 °C 단위를 의미하고, 다른 언급이 없는 한 조성물의 사용량은 중량%의 단위를 의미한다.

[66] [실시예 1 - PEKK의 합성]

[67] EKKE 26.6g 과 TPC 4.26g 및 이소프탈로일 클로라이드(IPC) 6.75g 과 캡핑제인 벤조일 클로라이드(BC) 0.48g을 반응용매인 오르토-디클로로벤젠(oDCB) 650g에 용해시킨 용액을 제조하였다. 위 용액을 -5°C로 냉각시킨 후 온도를 유지하면서  $\text{AlCl}_3$  48g을 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 혼합용액의 온도를 90°C로 승온하여 폴리에테르케톤케톤(PEKK)를 합성하였다. 합성 이후 반응용액을 30°C 이하로 냉각하여 PEKK를 충분히 석출시키고, 촉매를 추출하기 위하여 하기 염산수용액 세정과 증류수 세정에서 나온 산수용액 1L를 도 1과 같이 재순환하여 상기 PEKK가 석출된 PEKK 용액에 투입해 촉매를 산수용액으로 추출하였다. 상기 PEKK가 석출된 산수용액과 오르토-디클로로벤젠(oDCB)의 혼합 용액으로부터 고체인 PEKK를 여과하여 세정조로 보내고, 산수용액을 포함하는 수용층과 오르토-디클로로벤젠(oDCB)을 포함하는 유기층을 상분리하여 산수용액을 포함하는 수용층은 폴리알루미늄 클로라이드(PAC) 제조 원료로 처리하고, 오르토-디클로로벤젠(oDCB)을 포함하는 유기층은 회수하였다. 여과된 PEKK를 메탄올로 0.4L씩 3회 반복 세정하였다. 그 후 메탄올 세정된 PEKK를 1M 염산수용액 0.2L로 1회 세정하였다. 이후 증류수로 0.4L씩 5회 반복 세정한 후 건조하여 PEKK를 수득하였다. 염산수용액 세정과 증류수 세정에서 나온 산수용액은 촉매를 제거하기 위해 재순환하여 사용하였다. 수득된 PEKK의 순도는 98% 이상이었다.

[68] 상기 공정에 따르면 종래의 비교예 1에 비하여 메탄올의 사용이 현저히 감소되고, 또한 산수용액을 재순환하여 사용함으로써, 매우 환경 친화적인 공정 운전이 가능하고, 적은 양의 세정액을 이용하며 순도 또한 우수한 PEKK를 얻을 수 있었다. 이 경우 PEKK 1kg 생산 당 폐수 발생량이 0kg이었고, 폴리알루미늄 클로라이드(PAC) 처리를 위한 촉매 추출공정에서 산수용액 사용량 또한 0kg으로 측정되어 폐수 발생량 및 산수용액 사용량을 현저하게 저감하는 우수한 효과를 확인할 수 있었다.

[69] [비교예 1]

[70] EKKE 26.6g 과 TPC 4.26g 및 이소프탈로일 클로라이드(IPC) 6.75g 과 캡핑제인 벤조일 클로라이드(BC) 0.48g을 반응용매인 오르토-디클로로벤젠(oDCB) 650g에 용해시킨 용액을 제조하였다. 위 용액을 -5°C로 냉각시킨 후 온도를 유지하면서  $\text{AlCl}_3$  48g을 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 혼합용액의 온도를 90°C로 승온하여 폴리에테르케톤케톤(PEKK)를 합성하였다. 합성반응 이후 반응용액을 30°C 이하로 냉각시킨 후 온도를 유지하며 메탄올(MeOH) 1L를 투입해 촉매를 탈착하였다. 촉매 제거 이후 PEKK를 여과하여 고체인 PEKK는 세정조로, 남은 액체는 추출 탱크로 보냈다. 추출탱크로 보내진 남은 액체의 동일부피 만큼 1M 염산수용액을 투입해  $\text{AlCl}_3$  촉매를 추출하였다. 추출 후 수용층은 폴리알루미늄 클로라이드(PAC) 제조 원료로 처리하고, 오르토-디클로로벤젠(oDCB)을 포함하는 유기층은 회수하였다. 여과된 PEKK를 메탄올로 0.4L씩 3회 반복 세정하였다. 그 후 메탄올 세정된 PEKK를 1M 염산수용액 0.2L로 1회 세정하였다. 이후 증류

수로 0.4L씩 5회 반복 세정하였다. 염산수용액 세정과 증류수 세정에서 나온 산수용액은 폐수탱크로 보내 폐수 처리하였다. 세정 이후 건조기로 물을 제거하였다. 수득된 PEKK의 순도는 96% 이상이었다. 발생한 폐수는 pH 1.8, TOC 값 약 2703 ppm, COD(Mn) 3870 ppm, 염화이온 농도[Cl<sup>-</sup>] 약 4786ppm으로 측정되었다.

[71] 이 경우 PEKK 1kg 생산 당 폐수 발생량 65kg과 폴리알루미늄 클로라이드(PAC) 처리를 위한 촉매 추출공정에서 산수용액 사용량 44kg이 측정되었다.

[72] 실시예 1과 같이 PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액을 사용하여 촉매를 탈착하는 경우 PEKK 1kg 생산 당 폐수 발생량 및 폴리알루미늄 클로라이드(PAC) 처리를 위한 촉매 추출공정에서 산수용액 사용량이 비교예 1에 비해 현저하게 저감되는 것을 확인할 수 있다.

[73] [실시예 2 - EKKE의 합성]

[74] 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 30.16g, 디페닐 에테르(DPO) 126.28g을 오르토-디클로로벤젠(oDCB) 676g에 용해시킨 용액을 제조하였다. 위 용액을 -5°C로 냉각시킨 후 온도를 유지하면서 알루미늄 클로라이드(AlCl<sub>3</sub>) 81.7g을 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 혼합용액의 온도를 20°C로 승온하여 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)를 합성하였다. 합성 반응 이후 냉각 없이 PEKK의 세정 단계에서 발생한 산수용액 1L를 도 1과 같이 재순환하여 투입해 촉매를 탈착 및 추출하였다. 위 용액을 90°C에서 재결정하였다. 촉매 제거 및 재결정 이후 EKKE를 여과하여 고체인 EKKE는 세정조로, 남은 액체의 수용층은 폴리알루미늄 클로라이드(PAC) 제조 원료로 처리하고, 남은 액체의 유기층은 회수하였다. EKKE를 메탄올로 0.4L씩 3회 반복 세정하였다. 세정 이후 건조기로 메탄올을 제거하였다. 수득된 EKKE의 순도는 98% 이상이었다.

[75] 반응열량측정기(RC1e)로 측정한 열량 및 비열 데이터를 바탕으로 EKKE 1kg 당 재결정 시 필요 열량을 계산하였더니 2625kJ로 확인되었다.

[76] [비교예 2]

[77] 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 30.16g, 디페닐 에테르(DPO) 126.28g을 오쏘디클로로벤젠(oDCB) 676g에 용해시킨 용액을 제조하였다. 위 용액을 -5°C로 냉각시킨 후 온도를 유지하면서 알루미늄 클로라이드(AlCl<sub>3</sub>) 81.7g을 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 혼합용액의 온도를 20°C로 승온하여 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)를 합성하였다. 합성반응 이후 반응용액을 10°C 이하로 냉각시킨 후 온도를 유지하며 메탄올(MeOH) 1L를 투입해 촉매를 탈착하였다. 촉매 제거 이후 EKKE를 여과하여 고체인 EKKE는 세정조로, 남은 액체는 추출 탱크로 보냈다. 추출탱크로 보내진 남은 액체의 동일 부피만큼 1M 염산수용액을 투입해 AlCl<sub>3</sub> 촉매를 추출했다. 추출 후 수용층은 폴리알루미늄 클로라이드(PAC) 제조 원료로 처리하고, 유기층은 회수하였다. EKKE를 메탄올로 0.4L씩 3회 반복 세정하였다. 세정된 EKKE에 oDCB 1L를 투입하고 160°C에서 재결정하였다. 재결정

후 EKKE를 메탄올로 3회 반복 세정하였다. 세정 이후 건조기로 메탄올을 제거하였다. 수득된 EKKE의 순도는 96% 이상이었다.

[78] 반응열량측정기 (RC1e)로 측정한 열량 및 비열 데이터를 바탕으로 EKKE 1kg 당 재결정 시 필요 열량을 계산하였더니 4514kJ로 확인되었다.

[79] 실시예 2와 같이 EKKE 합성, 촉매 제거 및 재결정 단계를 하나의 반응기에서 수행하는 경우, 촉매 제거 시 발생하는 열을 재결정 단계 진행 시 이용할 수 있어 비교예 2에 비해 재결정 단계에서 필요한 열량이 현저하게 감소하는 것을 확인하였다.

[80] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 균등한 범위를 사용할 수 있으며, 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서, 상기 기재 내용은 하기의 특허청구범위에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다.

## 청구범위

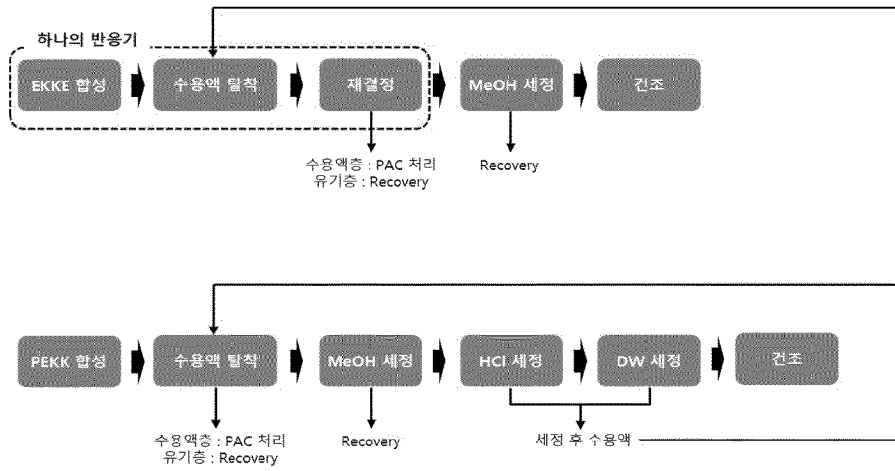
- [청구항 1] a) 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)과 프탈산계 할라이드(Phthalic halide)를 용매 및 촉매의 존재 하에서 중합하여 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 용액을 제조하는 단계;  
b) 탈착액을 투입하여 상기 폴리에테르케톤케톤 용액 내 촉매를 제거하여 촉매가 제거된 폴리에테르케톤케톤 용액을 수득하는 단계;  
c) 상기 촉매가 제거된 폴리에테르케톤케톤 용액에 산수용액을 투입하여 세정하는 세정 단계;  
d) 상기 산수용액을 상기 세정 후에 회수하는 단계; 및  
e) 상기 회수된 산수용액을 상기 탈착액으로 재사용하는 재순환 단계;를 포함하는, 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 회수된 산수용액의 pH는 1 내지 7인 것인, 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 회수된 산수용액의 총 유기탄소(TOC)는 50 내지 30,000ppm 범위인 것인, 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 회수된 산수용액의 화학적 산소 요구량(COD)는 60 내지 30,000ppm 범위인 것인, 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 회수된 산수용액의 염화이온(Cl<sup>-</sup>) 농도는 1,000 내지 30,000ppm 범위인 것인, 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 회수된 산수용액의 비열은 3.5 내지 4.5J/g·K 범위인 것인, 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 프탈산계 할라이드는 o-프탈산계, m-프탈산계 및 p-프탈산계 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것인, 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 프탈산계 할라이드(Phthalic halide)는 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride, TPC) 및 아이소프탈로일 클로라이드(Isophthaloyl chloride, IPC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것인, 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,

상기 촉매는 염화 알루미늄( $\text{AlCl}_3$ ), 알루미늄 브롬화물( $\text{AlBr}_3$ ), 염화철( $\text{FeCl}_3$ ), 브롬화철( $\text{FeBr}_3$ ), 사염화티타늄( $\text{TiCl}_4$ ), 삼염화붕소( $\text{BCl}_3$ ), 오염화안티몬( $\text{SbCl}_5$ ), 오픈루오린화안티몬( $\text{SbF}_5$ ) 및 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것인, 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법.

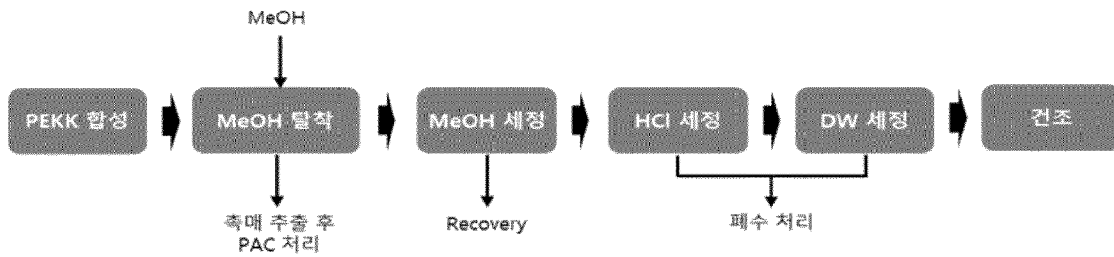
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 a) 단계에서 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)과 프탈산계 할라이드(Phthalic halide)를 용매 및 촉매의 존재 하에서 중합 시 캡핑제를 더 추가하여 중합하는 것인, 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,  
상기 캡핑제는 벤조일클로라이드, 벤젠술폰닐클로라이드, 4-클로로비페닐 및 4-페녹시벤조페논로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것인, 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 산수용액은 염산, 황산, 질산, 오르토인산, 피로인산, 폴리인산, 메타인산 및 포스폰산의 군으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 산을 포함하는 것인, 폴리에테르케톤케톤의 제조 방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 산수용액은  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_3$ 의 저급 알코올을 더 포함하는 것인, 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.
- [청구항 14] a) 테레프탈로일 클로라이드(TPC)와 디페닐 에테르(DPO)를 용매 및 촉매의 존재 하에서 반응시켜 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 용액을 얻는 단계;  
b) 탈착액을 투입하여 상기 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 용액 내 촉매를 제거하여 촉매가 제거된 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠 용액을 수득하는 단계; 및  
c) 상기 촉매가 제거된 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠 용액을 재결정하여 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)를 얻는 단계;를 포함하며,  
상기 탈착액은 제1항에 따른 회수된 산수용액인, 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,  
상기 a), b) 및 c) 단계가 하나의 반응기에서 수행되는 것인, 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE)의 제조 방법.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,  
상기 촉매는 염화 알루미늄( $\text{AlCl}_3$ ), 알루미늄 브롬화물( $\text{AlBr}_3$ ), 염화철( $\text{FeCl}_3$ ), 브롬화철( $\text{FeBr}_3$ ), 사염화티타늄( $\text{TiCl}_4$ ), 삼염화붕소( $\text{BCl}_3$ ), 오염화안티몬( $\text{SbCl}_5$ ), 오픈루오린화안티몬( $\text{SbF}_5$ ) 및 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )으로 이루어진

군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것인, 페녹시벤조일)벤젠 (EKKE)의 제조 방법.

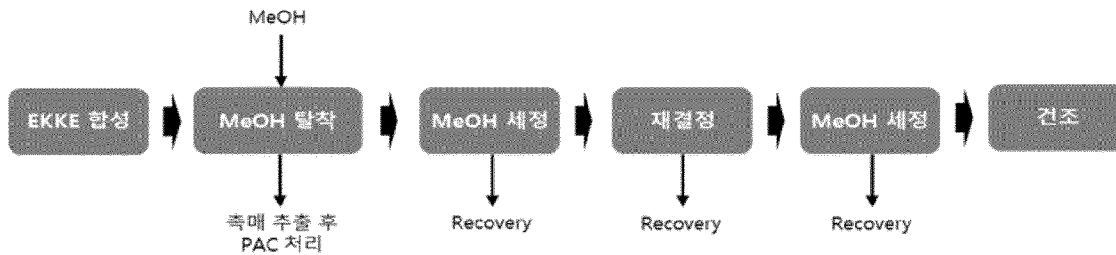
[도1]



[도2]



[도3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/019655

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08G 65/40(2006.01)i; C08G 65/46(2006.01)i; C07C 45/46(2006.01)i; C07C 45/81(2006.01)i; C07C 49/84(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 65/40(2006.01); B01J 23/26(2006.01); B01J 27/10(2006.01); C07C 45/61(2006.01); C07C 63/26(2006.01);  
C08G 61/12(2006.01); C08G 65/46(2006.01)

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) &amp; keywords: 폴리에테르케톤케톤(polyetherketoneketone), 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene), 산 수용액(acid aqueous solution), 재순환(recirculation)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | KR 10-2019-0056128 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 24 May 2019 (2019-05-24)<br>See claims 1-11.                            | 1-16                  |
| Y         | KR 10-2022-0028244 A (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) 08 March 2022 (2022-03-08)<br>See claims 1-13.                         | 1-16                  |
| Y         | JP 10-259160 A (HITACHI LTD.) 29 September 1998 (1998-09-29)<br>See claims 1-3; and paragraph [0014].                      | 1-16                  |
| A         | KR 10-2020-0072084 A (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) 22 June 2020 (2020-06-22)<br>See entire document.                      | 1-16                  |
| A         | CN 114933694 A (ZHEJIANG PAIKRYPTON NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 August 2022 (2022-08-23)<br>See entire document. | 1-16                  |



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

06 March 2024

Date of mailing of the international search report

07 March 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

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

International application No.

**PCT/KR2023/019655**

| Patent document<br>cited in search report |                 |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |                 |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------------|---|--------------------------------------|-------------------------|-----------------|----|--------------------------------------|
| KR                                        | 10-2019-0056128 | A | 24 May 2019                          | CN                      | 111433254       | A  | 17 July 2020                         |
|                                           |                 |   |                                      | CN                      | 111433254       | B  | 16 May 2023                          |
|                                           |                 |   |                                      | EP                      | 3712193         | A1 | 23 September 2020                    |
|                                           |                 |   |                                      | JP                      | 2021-503528     | A  | 12 February 2021                     |
|                                           |                 |   |                                      | JP                      | 7038821         | B2 | 18 March 2022                        |
|                                           |                 |   |                                      | US                      | 2020-0339750    | A1 | 29 October 2020                      |
|                                           |                 |   |                                      | WO                      | 2019-098744     | A1 | 23 May 2019                          |
| KR                                        | 10-2022-0028244 | A | 08 March 2022                        | CN                      | 115867529       | A  | 28 March 2023                        |
|                                           |                 |   |                                      | EP                      | 4206176         | A1 | 05 July 2023                         |
|                                           |                 |   |                                      | JP                      | 2023-531948     | A  | 26 July 2023                         |
|                                           |                 |   |                                      | US                      | 2023-0357114    | A1 | 09 November 2023                     |
|                                           |                 |   |                                      | WO                      | 2022-045665     | A1 | 03 March 2022                        |
| JP                                        | 10-259160       | A | 29 September 1998                    | CN                      | 1069627         | C  | 15 August 2001                       |
|                                           |                 |   |                                      | CN                      | 1194970         | A  | 07 October 1998                      |
|                                           |                 |   |                                      | JP                      | 3341620         | B2 | 05 November 2002                     |
|                                           |                 |   |                                      | KR                      | 10-0286856      | B1 | 16 April 2001                        |
|                                           |                 |   |                                      | KR                      | 10-1998-0080396 | A  | 25 November 1998                     |
|                                           |                 |   |                                      | TW                      | 512141          | B  | 01 December 2002                     |
| KR                                        | 10-2020-0072084 | A | 22 June 2020                         | WO                      | 2020-122364     | A1 | 18 June 2020                         |
| CN                                        | 114933694       | A | 23 August 2022                       | None                    |                 |    |                                      |

## A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 65/40(2006.01)i; C08G 65/46(2006.01)i; C07C 45/46(2006.01)i; C07C 45/81(2006.01)i; C07C 49/84(2006.01)i

## B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 65/40(2006.01); B01J 23/26(2006.01); B01J 27/10(2006.01); C07C 45/61(2006.01); C07C 63/26(2006.01);  
C08G 61/12(2006.01); C08G 65/46(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에테르케톤케톤(polyetherketoneketone), 1,4-비스(4-페녹시벤조일)  
)벤젠(1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene), 산 수용액(acid aqueous solution), 재순환(recirculation)

## C. 관련 문헌

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                 | 관련 청구항 |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Y     | KR 10-2019-0056128 A (한화케미칼 주식회사) 2019.05.24<br>청구항 1-11                                   | 1-16   |
| Y     | KR 10-2022-0028244 A (한화솔루션 주식회사) 2022.03.08<br>청구항 1-13                                   | 1-16   |
| Y     | JP 10-259160 A (HITACHI LTD.) 1998.09.29<br>청구항 1-3; 단락 [0014]                             | 1-16   |
| A     | KR 10-2020-0072084 A (한화솔루션 주식회사) 2020.06.22<br>전문                                         | 1-16   |
| A     | CN 114933694 A (ZHEJIANG PAIKRYPTON NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.)<br>2022.08.23<br>전문 | 1-16   |

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

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을  
정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일  
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.

“&amp;” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년03월06일(06.03.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년03월07일(07.03.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌               | 공개일        |
|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| KR 10-2019-0056128 A  | 2019/05/24 | CN 111433254 A       | 2020/07/17 |
|                       |            | CN 111433254 B       | 2023/05/16 |
|                       |            | EP 3712193 A1        | 2020/09/23 |
|                       |            | JP 2021-503528 A     | 2021/02/12 |
|                       |            | JP 7038821 B2        | 2022/03/18 |
|                       |            | US 2020-0339750 A1   | 2020/10/29 |
|                       |            | WO 2019-098744 A1    | 2019/05/23 |
| KR 10-2022-0028244 A  | 2022/03/08 | CN 115867529 A       | 2023/03/28 |
|                       |            | EP 4206176 A1        | 2023/07/05 |
|                       |            | JP 2023-531948 A     | 2023/07/26 |
|                       |            | US 2023-0357114 A1   | 2023/11/09 |
|                       |            | WO 2022-045665 A1    | 2022/03/03 |
| JP 10-259160 A        | 1998/09/29 | CN 1069627 C         | 2001/08/15 |
|                       |            | CN 1194970 A         | 1998/10/07 |
|                       |            | JP 3341620 B2        | 2002/11/05 |
|                       |            | KR 10-0286856 B1     | 2001/04/16 |
|                       |            | KR 10-1998-0080396 A | 1998/11/25 |
|                       |            | TW 512141 B          | 2002/12/01 |
| KR 10-2020-0072084 A  | 2020/06/22 | WO 2020-122364 A1    | 2020/06/18 |
| CN 114933694 A        | 2022/08/23 | 없음                   |            |