

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018 년 12 월 6 일 (06.12.2018) **WIPO | PCT**

WO 2018/222017 A1

(51) 국제특허분류: *D01F 6/62* (2006.01) *D01F 1/09* (2006.01) 공개:
D01D 5/098 (2006.01) *D01F 1/10* (2006.01) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/006322

(22) 국제출원일: 2018 년 6 월 1 일 (01.06.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0069239 2017 년 6 월 2 일 (02.06.2017) KR

(71) 출원인: 에스케이케미칼 주식회사 (**SK CHEMICALS CO., LTD.**) [KR/KR]; 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 이부연 (**LEE, Boo-youn**); 14749 경기도 부천시 소사구 성주로 226, 1동 409호, Gyeonggi-do (KR). 김성기 (**KIM, Sung-Gi**); 16823 경기도 용인시 수지구 손곡로 54, 203동 501호, Gyeonggi-do (KR). 이윤진 (**LEE, Yoo Jin**); 13441 경기도 성남시 분당구 장미로 55, 126동 1305호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 유미 특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW FIRM**); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 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).

(54) Title: POLYESTER FIBER, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND MOLDED PRODUCT FORMED THEREFROM

(54) 발명의 명칭: 폴리에스테르 섬유, 이의 제조 방법 및 이로부터 형성된 성형체

(57) Abstract: The present invention relates to a polyester fiber, a manufacturing method therefor, and a molded product manufactured therefrom. The polyester fiber is formed from a polyester resin comprising a specific amount of a diol moiety derived from isosorbide and having a specific oligomer amount, thereby enabling a molded product, which has excellent brine resistance, chemical resistance and light resistance, has good knot strength, and maintains high transparency, to be provided.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리에스테르 섬유, 이의 제조 방법 및 이로부터 제조되는 성형체에 관한 것이다. 상기 폴리에스테르 섬유는 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분을 특정 함량으로 포함하고, 특정 올리고머 함량을 가지는 폴리에스테르 수지로 형성되어 내염수성, 내화확성, 내광성이 우수하며 양호한 매듭강도를 가지며 고투명도를 유지하는 성형체를 제공할 수 있다.



WO 2018/222017 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

폴리에스테르 섬유, 이의 제조 방법 및 이로부터 형성된 성형체

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2017년 6월 2일자 한국 특허 출원 제10-2017-0069239호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 폴리에스테르 섬유, 이의 제조 방법 및 상기 폴리에스테르
10 섬유로부터 제조된 성형체에 관한 것이다.

【배경기술】

대표적인 합성 섬유의 재료로는 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리아라미드 등이 널리 사용되어 왔다.

나일론 6나 나일론 66 및 나일론 6/66 등의 폴리아미드 수지로
15 구성되는 폴리아미드 섬유는 유연하면서 강인하여 낚시줄이나 어망사 등에 사용되어 왔다. 하지만, 나일론 6, 나일론 66 혹은 나일론 6/66으로 구성되는 폴리아미드 섬유는 비중이 1.14로 해수의 비중과 유사하다. 따라서, 폴리아미드 섬유로 제조되는 낚시줄, 어망사 등이 바다에 자연스럽게 가라 앉지 않는 문제가 있으며, 해수에 장시간 접촉하면
20 인장강도, 매듭강도 등이 저하된다는 문제가 있다. 또한 고투명성을 확보하기 위해 고가의 첨가제를 사용할 것이 요구된다.

한편, 폴리에스테르 수지로 대표되는 PET (polyethylene terephthalate)는 저렴한 가격 및 우수한 물리적 특성을 보유하고 있으며 비중이 1.33으로 높지만, 결정성이 높아 가공 시 높은 온도를 요구하며
25 굽기가 일정 이상 되는 낚시줄과 같은 성형체의 투명성 확보가 불가능한 문제가 있다. 또한, 종이 기계를 위한 펄트와 같은 용도의 경우 알칼리 약품에 대한 일정 수준 이상의 저항성이 요구되나, PET는 알칼리 약품에 노출 시 시간 경과와 함께 강도가 저하되어 교체 주기가 짧은 단점이 있다.

한편, 일반적으로 섬유에 특정 색상을 부여한 성형체를 제조하기

위한 방법에는 일반 폴리에스테르 섬유를 염색한 후 제직하는 방법과 제직 후 염색하는 두 가지 방법이 있는데 이러한 두 가지 방법은 염색 공정 중 흡착 정도가 달라 최종 생산물에 대한 염색이 균일하게 이루어지지 않는 문제가 있다.

- 5 이에 따라, 낚시줄, 어망사로 사용되는 섬유는 빠른 침하 속도, 해수에 대한 높은 저항성, 높은 매듭강도, 고투명성 등을 가질 것이 요구되고 있다. 또한, 종이 기계를 위한 펄트를 제공하기 위해, 알칼리에 대해 높은 안정성을 가져 교체 주기를 늘릴 수 있는 소재 개발이 필요하다. 따라서, 침하 속도를 증가 시킬 수 있으며, 내염수성, 내화학적, 염색성이
- 10 뛰어나고 높은 매듭강도 유지율 특성을 가지는 섬유에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

- 본 발명은 폴리에스테르 섬유 및 이의 제조 방법을 제공하기 위한
- 15 것이다.

또한, 본 발명은 상기 폴리에스테르 섬유로부터 제조되는 성형체를 제공하기 위한 것이다.

【기술적 해결방법】

- 상기 목적을 달성하기 위해, 발명의 일 구현예에 따르면 테레프탈산
- 20 혹은 이의 유도체를 포함하는 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 아이소소바이드를 포함하는 디올이 중합되어, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분 및 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지는 폴리에스테르 수지로부터 형성된 폴리에스테르 섬유로서,
- 상기 폴리에스테르 수지는 디올로부터 유도된 전체 디올 부분에 대하여
- 25 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분을 1 내지 20 몰%로 포함하고, 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분을 이 2 내지 5몰%로 포함하고, 상기 폴리에스테르 수지의 올리고머 함량이 1.3% 이하이며, 상기 폴리에스테르 수지로부터 얻은 두께 6 mm의 시편에 대해 ASTM D1003-97에 따라 측정된 헤이즈가 3% 미만인, 폴리에스테르 섬유가 제공된다.

발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 폴리에스테르 섬유의 제조 방법과 상기 폴리에스테르 섬유로부터 제조되는 성형체가 제공된다.

【발명의 효과】

발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 섬유는 낮은 올리고머 함량을
 5 가지고 두께 6 mm의 시편으로 제작되어 3% 미만의 헤이즈를 나타내는 폴리에스테르 수지로 형성되어 내염수성, 내화학성, 내광성, 염색성 등이 모두 우수하며 양호한 매듭강도를 나타내고 고투명도를 유지하는 성형체를 제공할 수 있다. 따라서, 상기 폴리에스테르 섬유를 사용하면 낚시줄, 어망사, 종이 기계를 위한 펠트(pelt), 로프, 라켓용 거트(gut), 카펫,
 10 용단, 매트 및 의류, 3D 프린터 등의 다양한 용도에 적합한 성형체를 제공할 수 있다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리에스테르 섬유와 이의 제조 방법 및 이로부터 제조되는 성형체 등에 대해 설명하기로 한다.

15 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하려는 의도로 사용되지 않는다. 그리고, 명백히 반대의 의미가 기재되어 있지 않는 한, 단수 형태들은 복수 형태들을 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며,
 20 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

또한, 본 명세서에서 섬유는 장섬유인 필라멘트와 단섬유인 스테이플을 모두 포함하는 의미로 사용된다.

발명의 일 구현예에 따르면, 테레프탈산 혹은 이의 유도체를
 25 포함하는 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 아이소소바이드를 포함하는 디올이 중합되어, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분 및 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지는 폴리에스테르 수지로부터 형성된 폴리에스테르 섬유로서, 상기 폴리에스테르 수지는 디올로부터 유도된 전체 디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된

디올 부분을 1 내지 20 몰%로 포함하고, 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분을 이 2 내지 5몰%로 포함하고,

- 상기 폴리에스테르 수지의 올리고머 함량이 1.3중량% 이하이며, 상기 폴리에스테르 수지로부터 얻은 두께 6 mm의 시편에 대해 ASTM D1003-97에
5 따라 측정된 헤이즈가 3% 미만인, 폴리에스테르 섬유가 제공된다.

본 발명자들은 높은 비중과 내염수성이 요구되는 낚시줄 및 어망사, 내알칼리성이 요구되는 종이 기계를 위한 펄트를 제공하기 위한 합성 섬유를 열심히 연구한 결과, 미연신사의 물성을 조절하여 궁극적으로 원하는 물성의 성형체를 제공할 수 있음을 발견하고 발명을 완성하였다.

- 구체적으로, 특정 함량의 아이소소바이드가 도입되어 있으며, 낮은 올리고머 함량을 가지는 폴리에스테르 수지로 폴리에스테르 섬유를 형성하면, 높은 비중 및 뛰어난 기계적 특성을 나타내며, 우수한 내염수성, 내화학적(내알칼리성), 내광성, 염색성을 가지고 고투명도를 나타내는 성형체를 제공할 수 있음을 발견하였다.
10

- 폴리에스테르 수지로 대표되는 PET의 경우, 고분자 사슬의 규칙성이 높고, 빠른 결정화 속도로 인해 헤이즈가 발생하기 쉬워 고투명성이 요구되는 용도에는 적용이 제한되어 왔다. 특히, 기존의 폴리에스테르 수지는 두꺼운 굵기로 성형하면 헤이즈가 발생하기 쉬워 고투명성이 요구되는 용도에는 적용이 제한되어 왔다.
15

- 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존 고분자 주쇄에 아이소소바이드를 도입시키는 방법이 소개되었다. 하지만, 아이소소바이드로부터 유래한 잔기는 고분자 사슬의 규칙성을 낮게 하여 수지의 결정화 속도를 저하시켰다. 충분한 투명도를 확보하기 위해, 폴리에스테르 수지는 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분을 다량
25 포함해야 하지만, 다량의 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분으로 인해 결정성 수지로 기능하지 못하는 문제가 초래되었다. 비결정성 수지는 분자 구조의 규칙성이 낮아 연신을 통한 성형이 불가능하다는 문제가 있다. 이러한 문제로 인해 고분자 주쇄에 도입될 수 있는 아이소소바이드의 함량에 제약이 있었다.

본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 섬유는 이러한 제약에도 불구하고, 전체 디올 부분에 대하여 1 내지 20 몰%, 3 내지 20 몰%, 3 내지 18 몰%, 5 내지 20 몰%, 5 내지 15 몰%, 9 내지 20 몰%, 혹은 9 내지 15 몰%, 혹은 6 내지 12 몰%의 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분을 포함하는 폴리에스테르 수지로 형성되어 우수한 투명도는 물론 내염수성, 내화학적, 내광성 및 염색성을 향상시킬 수 있으며, 뛰어난 기계적 특성을 나타낼 수 있다.

보다 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 섬유는 두께 6 mm의 시편으로 제작되었을 때 ASTM D1003-97에 따라 측정된 헤이즈가 3% 미만, 2.5% 미만, 2% 미만, 1.5% 미만 혹은 1.0% 미만인 폴리에스테르 수지로부터 형성될 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 섬유는 두께 6 mm의 시편으로 제작되었을 때 전혀 헤이즈가 관찰되지 않는 폴리에스테르 수지로부터 형성될 수 있으므로, 상기 헤이즈의 하한은 0%일 수 있다.

또한, 상기 폴리에스테르 섬유를 형성하는 폴리에스테르 수지는 오르토클로로페놀에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.45 내지 1.5 dl/g, 0.50 내지 1.2 dl/g, 0.60 내지 1.0 dl/g 혹은 0.65 내지 0.98 dl/g일 수 있다. 만일 고유점도가 상기 범위 미만이면 성형 시 외관 불량 발생할 수 있으며, 충분한 기계적 강도를 확보하지 못할 수 있고, 고연신으로 원하는 물성을 발현하기가 어려울 수 있다. 또한, 고유점도가 상기 범위를 초과하면 성형 시 용융물의 점도 증가로 인해 압출기의 압력이 상승하여 방사 공정이 원활하지 못할 수 있으며, 압력 상승을 해소하고자 압출기의 온도를 상승시킬 경우 열에 의한 변형으로 물성이 저하될 수 있고, 연신 공정에서 연신 장력이 상승하여 공정상 문제가 발생할 수 있다.

한편, 상기 폴리에스테르 섬유는 카본블랙, 자외선 차단제, 대전방지제, 충격 보강제, 산화방지제 및 미세입자로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 첨가제를 첨가하는 방식은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 폴리에스테르 수지의

제조 시에 첨가하거나 혹은 첨가제의 고농도의 마스터 배치를 제작하여 이것을 희석하여 혼합하는 등의 방법을 이용할 수 있다.

이하, 이러한 폴리에스테르 섬유의 제조 방법에 대해 상세히 설명한다.

- 5 상기 폴리에스테르 섬유는 (a) 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 포함하는 디카르복실산 혹은 이의 유도체와, 전체 디카르복실산 혹은 이의 유도체 100 몰에 대하여 1 몰 내지 25 몰의 아이소소바이드 및 65 몰 내지 200 몰의 에틸렌 글리콜을 포함하는 디올의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 단계;

- 10 (b) 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응 생성물을 중축합 반응하여,

- 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 포함하는 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 아이소소바이드를 포함하는 디올이 중합되어, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분 및 디올로부터 유도된 디올 부분이
15 반복되는 구조를 가지는 폴리에스테르 수지로서, 디올로부터 유도된 전체 디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분이 1 내지 20 몰%이고, 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분이 이 2 내지 5몰%인 폴리에스테르 수지를 제조하는 단계;

- (c) 상기 (b) 단계에서 얻은 폴리에스테르 수지를 240℃ 내지
20 310℃에서 용융 방사하는 단계; 및

 (d) 상기 (c) 단계에서 얻은 용융 방사된 미연신사를 폴리에스테르 수지의 유리전이온도 이상에서 연신하는 단계를 포함하는 방법을 통해 상기 폴리에스테르 섬유를 제조할 수 있다.

- 상기 제조 방법에서, 상기 (b) 단계는, 상기 중축합 반응 생성물이
25 오르토클로로페놀에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.45 dl/g 내지 0.75 dl/g에 도달하도록 상기 중축합 반응을 진행할 수 있고, 이에 대해 그 이후의 단계를 진행할 수 있다.

또, 상기 (c) 단계에서는 비교적 저온에서 폴리에스테르 수지를 용융 방사하여 고분자의 열 분해를 최소화하고 고분자의 장쇄 구조를 유지할 수

있다. 구체적으로, 상기 (c) 단계는 240℃ 내지 310℃ 혹은 250℃ 내지 300℃의 온도에서 수행될 수 있다. 만일 용융 방사 온도가 240℃ 미만이면, 고분자가 용융되지 않는 문제가 있고, 310℃를 초과하면 고분자의 열 분해가 증가하여 섬유의 성형 시에 섬유가 쉽게 끊어져 원하는 물성이
5 발현되지 않을 수 있으며, 원사의 표면 손상으로 전반적인 물성 저하를 초래할 수 있다.

상기 (c) 단계에서 얻은 용융 방사된 미연신사는 사용된 폴리에스테르 수지의 유리전이온도 이하로 냉각될 수 있다. 이후, 미연신사를 상기 폴리에스테르 수지의 유리전이온도 이상의 온도에서
10 연신할 수 있다. 구체적으로, 미연신사의 연신 공정은 80℃ 내지 220℃ 혹은 90℃ 내지 210℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 (c) 단계에서는 미연신사를 고배율로 연신할 수 있다. 구체적으로, 상기 미연신사를 연신비 3 배 이상 혹은 4 배 이상으로 연신할 수 있다.

상기 폴리에스테르 섬유의 제조 방법에서, 폴리에스테르 수지는
15 상술한 (a) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 단계; 및 (b) 중축합 반응 단계를 통해 제조할 수 있다.

여기서, 폴리에스테르 수지는 배치(batch)식, 반-연속식 또는 연속식으로 제조될 수 있고, 상기 에스테르화 반응 혹은 에스테르 교환 반응과 중축합 반응은 불활성 기체 분위기 하에서 수행되는 것이
20 바람직하며, 상기 폴리에스테르 수지와 기타 첨가제의 혼합은 단순 혼합이거나, 압출을 통한 혼합일 수 있다.

추가적으로 필요에 따라, 고상 중합 반응을 이어서 진행할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 수지의 제조 방법은 (b) 단계 후 (c) 단계 전에 (b0-1) 중축합 반응(용융 중합)으로 제조된
25 폴리머를 결정화하는 단계; 및 (b0-2) 오르토클로로페놀에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 (b) 단계에서 얻은 수지의 고유점도 보다 0.05 내지 0.40 dl/g 높은 값에 도달하도록 결정화된 폴리머를 고상 중합하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

- 본 명세서에서 용어 '디카르복실산 혹은 이의 유도체'는 디카르복실산과 디카르복실산의 유도체 중 선택되는 1종 이상의 화합물을 의미한다. 그리고, '디카르복실산의 유도체'는 디카르복실산의 알킬 에스테르 (모노메틸, 모노에틸, 디메틸, 디에틸 또는 디부틸 에스테르 등
- 5 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬 에스테르) 혹은 디카르복실산의 무수물을 의미한다. 이에 따라, 예를 들어, 테레프탈산 혹은 이의 유도체는 테레프탈산; 모노알킬 혹은 디알킬 테레프탈레이트; 및 테레프탈산 무수물과 같이 디올과 반응하여 테레프탈로일 부분(terephthaloyl moiety)을 형성하는 화합물을 통칭하게 된다.
- 10 상기 (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체로는 주로 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 사용한다. 구체적으로, (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체로는 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 단독으로 사용할 수 있다. 또한, (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체로는 테레프탈산 혹은 이의 유도체와,
- 15 탄소수 8 내지 14의 방향족 디카르복실산 혹은 이의 유도체 및 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카르복실산 혹은 이의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 탄소수 8 내지 14의 방향족 디카르복실산 혹은 이의 유도체에는 이소프탈산, 디메틸 이소프탈레이트, 프탈산, 디메틸 프탈레이트, 프탈산 무수물, 2,6-나프탈렌
- 20 디카르복실산 등의 나프탈렌 디카르복실산, 디메틸 2,6-나프탈렌 디카르복실레이트 등의 디알킬 나프탈렌 디카르복실레이트, 디페닐 디카르복실산 등 폴리에스테르 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 방향족 디카르복실산 혹은 이의 유도체가 포함될 수 있다. 상기 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카르복실산 혹은 이의 유도체에는 1,4-사이클로헥산
- 25 디카르복실산, 1,3-사이클로헥산 디카르복실산 등의 사이클로헥산 디카르복실산, 디메틸 1,4-사이클로헥산 디카르복실레이트, 디메틸 1,3-사이클로헥산 디카르복실레이트 등의 사이클로헥산 디카르복실레이트, 세바식산, 숙신산, 이소데실숙신산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 아디픽산, 글루타릭산, 아젤라이산 등 폴리에스테르 수지의 제조에

통상적으로 사용되는 선형, 가지형 또는 고리형 지방족 디카르복실산 혹은
이의 유도체가 포함될 수 있다.

상기 (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체는 테레프탈산 혹은 이의
유도체를 전체 (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체에 대하여 50 몰% 이상,
5 60 몰% 이상, 70 몰% 이상, 80 몰% 이상 혹은 90 몰% 이상으로 포함할 수
있다. 그리고, 상기 (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체는 테레프탈산 혹은
이의 유도체 외의 디카르복실산 혹은 이의 유도체를 전체 (i) 디카르복실산
혹은 이의 유도체에 대하여 0 내지 50 몰%, 0 몰% 초과 50 몰% 이하 혹은
0.1 내지 40 몰%로 포함할 수 있다. 이러한 함량 범위 내에서 적절한 제반
10 물성을 구현하는 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있다.

한편, 상기 아이소소바이드(isosorbide, 1,4:3,6-
dianhydroglucitol)는 제조된 폴리에스테르 수지의 디올로부터 유도된 전체
디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분이 1 내지 20
몰%, 혹은 6 내지 12 몰%가 되도록 사용된다.

15 폴리에스테르 수지의 합성 중 아이소소바이드의 일부가 휘발되거나
반응하지 않을 수 있으므로, 폴리에스테르 수지에 상술한 함량의
아이소소바이드를 도입하기 위해, 아이소소바이드는 전체 디카르복실산
혹은 이의 유도체 100 몰에 대하여 1 몰 내지 25 몰, 혹은 6.5 몰 내지 25
몰로 사용될 수 있다.

20 만일 아이소소바이드의 함량이 상기 범위를 초과하면 황변 현상이
발생할 수 있고, 결정성이 현저히 감소되어 연신 공정에 불리할 수 있으며,
상기 범위 미만이면 충분한 내염수성, 내화학적 및 기계적 강도를 나타내지
못하며 헤이즈가 발생할 수 있다. 하지만, 아이소소바이드의 함량을 상술한
범위로 조절하여 두께 6 mm의 시편으로 제작되었을 때 고투명도를 나타내는
25 폴리에스테르 수지를 제공할 수 있으며, 이를 이용해 우수한 내염수성,
내화학적, 내광성 및 투명성을 갖는 폴리에스테르 섬유를 제공할 수 있다.

폴리에스테르 수지에 도입된 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올
부분의 함량은 폴리에스테르 수지의 제조를 위해 사용된 에틸렌 글리콜의
함량에 직접적으로 비례하는 것은 아니다. 하지만, 폴리에스테르 수지의

디올로부터 유도된 전체 디올 부분에 대하여 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분이 2 내지 5 몰%가 되도록 에틸렌 글리콜을 전체 디카르복실산 혹은 이의 유도체 100 몰에 대하여 65몰 내지 200몰, 혹은 80 몰 내지 200 몰로 사용할 수 있다.

- 5 만일 폴리에스테르 수지에 도입된 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분의 함량이 상기 범위를 초과하면 충분한 내열도를 나타내지 못하며 상기 범위 미만이면 헤이즈가 발생할 수 있다. 반대로, 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분의 함량이 상기 범위에 못미치는 경우, 기계적 물성이 충분치 못할 수 있다.
- 10 상기 폴리에스테르 수지는 전체 디올 부분에 대하여 상술한 아이소소바이드 및 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분 및 잔량의 지방족 디올로부터 유도된 디올 부분을 포함할 수 있다. 상기 지방족 디올은 탄소수 2 내지 12의 지방족 디올일 수 있으며, 상기 지방족 디올의 구체적인 예로는, 트리에틸렌 글리콜, 프로판디올 (1,2-프로판디올, 1,3-
15 프로판디올 등), 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올(1,6-헥산디올 등), 네오펜틸 글리콜(2,2-디메틸-1,3-프로판디올), 1,2-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 테트라메틸사이클로부탄디올 등의 선형, 가지형 또는 고리형 지방족 디올을 예시할 수 있다. 상기 디올에는 상기
20 아이소소바이드 외에 상기 나열된 디올이 단독 또는 둘 이상이 배합된 형태로 포함될 수 있으며, 예를 들면, 상기 아이소소바이드에 상기 에틸렌 글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올 등이 단독 또는 둘 이상 배합된 형태로 포함될 수 있다. 상기 디올에 있어서, 아이소소바이드 외의 디올은 에틸렌 글리콜일 수 있다. 아이소소바이드 및 에틸렌 글리콜 외에 물성 개선을
25 위해 사용되는 다른 디올의 함량은 예를 들면, 전체 디올에 대하여, 0 내지 50 몰% 혹은 0.1 내지 30 몰%로 조절될 수 있다.

한편, 상기 폴리에스테르 수지를 제조하기 위해, 디카르복실산 혹은 이의 유도체에 대하여, 디올의 몰비가 1.01 이상이 되도록 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 (ii) 디올을 반응기에 투입할 수 있다. 또한, 상기

디올은 필요에 따라 중합 반응 전 한 번에 반응기로 공급되거나 혹은 여러 번에 걸쳐 중합 반응 중에 투입될 수 있다.

보다 구체적인 일 예에 따르면, 반응 초기에 디카르복실산 혹은 이의 유도체와, 디올의 최초 투입량을 특정 범위로 조절하여 특정 분자량 분포를 5 충족하는 폴리에스테르 수지 제조를 제조할 수 있으며, 이를 사용하여 일 구현예의 폴리에스테르 섬유 및 이에 포함되는 폴리에스테르 수지를 보다 효과적으로 얻을 수 있다.

일 예에서, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로 디카르복실산을 사용하는 경우에는, 상기 디카르복실산에 대하여, 디올의 초기 혼합 몰 10 비율을 1:1.01 내지 1.05로 조절할 수 있으며, 상기 디카르복실산 혹은 이의 유도체로 디카르복실산 알킬 에스테르 혹은 디카르복실산 무수물 등의 유도체를 사용하는 경우에는, 디카르복실산 혹은 이의 유도체에 대하여, 디올의 초기 혼합 몰 비율을 1:2.0 내지 1:2.1로 조절할 수 있다.

이러한 초기 혼합 몰 비율은 반응기에서의 중합 반응 개시 15 시점에서의 혼합 몰 비율을 의미할 수 있고, 반응 도중에는 필요에 따라 디카르복실산 혹은 이의 유도체 및/또는 디올이 더 추가될 수도 있다.

한편, 상기 (a) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에서는 촉매가 사용될 수 있다. 이러한 촉매로는 나트륨, 마그네슘의 메틸레이트(methylate); Zn, Cd, Mn, Co, Ca, Ba, Ti 등의 초산염, 붕산염, 20 지방산염, 탄산염, 알콕시염; 금속 Mg; Pb, Zn, Sb, Ge 등의 산화물 등을 예시할 수 있다.

상기 (a) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응은 배치(batch)식, 반-연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있고, 각각의 원료는 별도로 투입될 수 있으나, 디올에 디카르복실산 혹은 이의 유도체를 혼합한 슬러리 형태로 25 투입하는 것이 바람직하다.

상기 (a) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 시작 전 슬러리에 혹은 반응 완료 후 생성물에 중축합 촉매, 안정제, 정색제, 결정화제, 산화방지제, 가지화제(branching agent) 등을 첨가할 수 있다.

그러나, 상술한 첨가제들의 투입 시기가 이에 한정되는 것은 아니며

- 폴리에스테르 수지의 제조 단계 중 임의의 시점에 투입될 수도 있다. 상기 중축합 촉매로는, 통상의 티타늄, 게르마늄, 안티몬, 알루미늄, 주석계 화합물 등을 하나 이상 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 유용한 티타늄계 촉매로는, 테트라에틸티타네이트, 아세틸트리프로필티타네이트, 5 테트라프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 폴리부틸티타네이트, 2-에틸헥실 티타네이트, 옥틸렌글리콜티타네이트, 락테이트티타네이트, 트리에탄올아민 티타네이트, 아세틸 아세토네이트티타네이트, 에틸아세토아세틱에스테르티타네이트, 이소스테아릴티타네이트, 티타늄디옥사이드, 티타늄디옥사이드/실리콘디옥사이드공중합체, 10 티타늄디옥사이드/지르코늄디옥사이드 공중합체 등을 예시할 수 있다. 또한, 유용한 게르마늄계 촉매로는 게르마늄 디옥사이드 및 이를 이용한 공중합체 등이 있다. 중축합 촉매의 첨가량은 중심 금속 원자 기준으로 최종 폴리머(폴리에스테르 수지) 중량 대비 1 ppm 내지 300 ppm으로 조절될 수 있다.
- 15 상기 안정제로는, 일반적으로 인산, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트 등의 인계 화합물을 사용할 수 있으며, 그 첨가량은 인 원자 기준으로 최종 폴리머(폴리에스테르 수지)의 중량 대비 10 내지 5000 ppm이다. 상기 안정제의 첨가량이 10 ppm 미만이면, 안정화 효과가 미흡하여, 폴리머의 색상이 노랗게 변할 우려가 있으며, 5000 ppm을 20 초과하면 원하는 고중합도의 폴리머를 얻지 못할 우려가 있다. 또한, 폴리머의 색상을 향상시키기 위해 첨가되는 정색제로는, 코발트 아세테이트, 코발트 프로피오네이트 등의 코발트계 정색제를 예시할 수 있고, 그 첨가량은 코발트 원자 기준으로 최종 폴리머(폴리에스테르 수지)의 중량 대비 1 내지 300 ppm이다. 필요에 따라, 유기화합물 정색제로서 25 안트라퀴논(Anthraquinone)계 화합물, 페린온(Perinone)계 화합물, 아조(Azo)계 화합물, 메틴(Methine)계 화합물 등을 사용할 수 있으며, 시판되는 제품으로는 Clariant사의 Polysynthren Blue RLS 혹은 Clariant사의 Solvaperm Red BB 등의 토너를 사용할 수 있다. 상기 유기화합물 정색제의 첨가량은 최종 폴리머 중량 대비 0 내지 50 ppm으로

조절될 수 있다. 만일 정색제를 상기 범위 밖의 함량으로 사용하면 폴리에스테르 수지의 황색을 충분히 가리지 못하거나 물성을 저하시킬 수 있다.

상기 결정화제로는 결정핵제, 자외선 흡수제, 폴리올레핀계 수지, 폴리아마이드 수지 등을 예시할 수 있다. 상기 산화방지제로는 힌더드 페놀계 산화방지제, 포스파이트계 산화방지제, 티오에테르계 산화방지제 혹은 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 상기 가지화제로는 3 이상의 관능기를 가지는 통상의 가지화제로서, 예를 들면, 무수트리멜리틱산(trimellitic anhydride), 트리메틸올 프로판(trimethylol propane), 트리멜리틱산(trimellitic acid) 혹은 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다.

상기 (a) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응은 150 내지 300℃ 혹은 200 내지 270℃의 온도 및 0 내지 10.0 kgf/cm² (0 내지 7355.6mmHg), 0 내지 5.0 kgf/cm² (0 내지 3677.8mmHg) 혹은 0.1 내지 3.0 kgf/cm² (73.6 내지 2206.7mmHg)의 압력 조건에서 실시될 수 있다. 여기서 괄호 밖에 기재된 압력은 게이지 압력을 의미하며(kgf/cm² 단위로 기재됨), 괄호 안에 기재된 압력은 절대 압력을 의미한다(mmHg 단위로 기재됨).

상기 반응 온도 및 압력이 상기 범위를 벗어날 경우, 폴리에스테르 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 상기 반응 시간(평균 체류시간)은 통상 1 내지 24 시간 혹은 2 내지 8 시간이며, 반응 온도, 압력, 사용하는 디카르복실산 혹은 이의 유도체 대비 디올의 몰비에 따라 달라질 수 있다.

상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응을 통해 얻은 생성물은 중축합 반응을 통해 보다 높은 중합도의 폴리에스테르 수지로 제조될 수 있다. 일반적으로, 상기 중축합 반응은 150 내지 300℃, 200 내지 290℃ 혹은 250 내지 290℃의 온도 및 0.01 내지 400 mmHg, 0.05 내지 100 mmHg 혹은 0.1 내지 10 mmHg의 감압 조건에서 수행된다. 여기서 압력은 절대 압력의 범위를 의미한다. 상기 0.01 내지 400 mmHg의 감압 조건은 중축합 반응의 부산물인 글리콜 등과 미반응물인 아이소소바이드 등을 제거하기 위한 것이다. 상기 0.01 내지 400 mmHg의 감압 조건은 중축합 반응의

부산물인 글리콜 등과 미반응물인 아이소소바이드 등을 제거하기 위한 것이다. 따라서, 상기 감압 조건이 상기 범위를 벗어날 경우, 부산물 및 미반응물의 제거가 불충분할 우려가 있다. 또한, 상기 중축합 반응 온도가 상기 범위를 벗어날 경우, 폴리에스테르 수지의 물성이 저하될 우려가 있다.

- 5 상기 중축합 반응은, 원하는 고유점도에 도달할 때까지 필요한 시간 동안, 예를 들면, 평균 체류시간 1 내지 24 시간 동안 실시된다.

- 폴리에스테르 수지 내에 잔류하는 아이소소바이드 등의 미반응물의 함량을 감소시킬 목적으로 에스테르화 반응 혹은 에스테르 교환 반응 말기 혹은 중축합 반응 초기, 즉 수지의 점도가 충분히 높지 않은 상태에서 진공
- 10 반응을 의도적으로 길게 유지하여 미반응된 원료를 계외로 유출 시킬 수 있다. 수지의 점도가 높아지면, 반응기 내 잔류하고 있는 원료가 계외로 빠져나오기 어렵게 된다. 일 예로, 중축합 반응 전 에스테르화 반응 혹은 에스테르 교환 반응을 통해 얻은 반응 생성물을 약 400 내지 1mmHg 혹은 약 200 내지 3mmHg 감압 조건에서 0.2 내지 3시간 동안 방치하여 폴리에스테르
- 15 수지 내에 잔류하는 아이소소바이드 등의 미반응물을 효과적으로 제거할 수 있다. 이때, 상기 생성물의 온도는 에스테르화 반응 혹은 에스테르 교환 반응 온도와 중축합 반응 온도와 같거나 혹은 그 사이의 온도로 조절될 수 있다.

- 위 진공 반응의 제어를 통해 미반응 원료를 계외로 유출시키는 공정
- 20 내용을 추가함에 따라, 폴리에스테르 수지 내에 잔류하는 아이소소바이드 등의 미반응물의 함량을 감소시킬 수 있고, 그 결과 일 구현예의 물성을 충족하는 폴리에스테르 섬유 및 이에 포함되는 폴리에스테르 수지를 더욱 효과적으로 얻을 수 있다.

- 한편, 이미 상술한 바와 같이, 중축합 반응 후 폴리머의 고유점도는
- 25 0.45 내지 0.75 dl/g인 것이 적당하다.

특히, 전술한 (b0-1) 결정화 단계 및 (b0-2) 고상 중합 단계를 채용한다면, 중축합 반응 후 폴리머의 고유점도를 0.45 내지 0.75 dl/g, 0.45 내지 0.70 dl/g 혹은 0.50 내지 0.70 dl/g으로 조절할 수 있다. 만일, 중축합 반응 후 고유점도가 0.45 dl/g 미만일 경우, 고상 중합 반응에서의

- 반응 속도가 현저히 낮아지게 되며, 분자량 분포가 매우 넓은 폴리에스테르 수지가 얻어지고, 고유점도가 0.75 dl/g를 초과할 경우, 용융 중합 중 용융물의 점도가 상승됨에 따라 교반기와 반응기 사이에서의 전단 응력(Shear Stress)에 의해 폴리머가 변색될 가능성이 증가하며,
- 5 아세트알데히드와 같은 부반응 물질도 증가하게 된다. 한편, 높은 고유점도를 갖도록 중축합 반응을 진행하고 고상 중합 단계에 도입하면 균일한 분자량 분포의 폴리에스테르 수지를 얻을 수 있어 내화학적 및 투명성을 보다 향상시킬 수 있다.

- 한편, 전술한 (b0-1) 결정화 단계 및 (b0-2) 고상 중합 단계를
- 10 채용하지 않는다면, 중축합 반응 후 폴리머의 고유점도를 0.65 내지 0.75 dl/g로 조절할 수도 있다. 만일 고유점도가 0.65 dl/g 미만이면, 저분자량의 고분자로 인해 결정화 속도가 상승하여 우수한 내열성과 투명성을 갖는 폴리에스테르 수지를 제공하기 어렵고, 고유점도가 0.75 dl/g를 초과하면 용융 중합 중 용융물의 점도가 상승됨에 따라 교반기와
- 15 반응기 사이에서의 전단 응력(Shear Stress)에 의해 폴리머가 변색될 가능성이 증가하며, 아세트알데히드와 같은 부반응 물질도 증가하게 된다.

- 상기 (a) 및 (b) 단계를 통해 일 구현예에 따른 폴리에스테르 섬유를 형성할 수 있는 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있다. 그리고, 필요에 따라
- (b) 중축합 반응 후에 (b0-1) 결정화 단계 및 (b0-2) 고상 중합 단계를
- 20 추가로 진행하여 보다 높은 중합도를 갖는 폴리에스테르 수지를 제공할 수 있다.

- 구체적으로, 상기 (b0-1) 결정화 단계에서는 (b) 중축합 반응을 통해 얻은 폴리머를 반응기 밖으로 토출하여 입자화한다. 입자화하는 방법은 Strand형으로 압출 후 냉각액에서 고화 후 커터로 절단하는 Strand
- 25 cutting법이나, 다이 홀을 냉각액에 침지시켜, 냉각액 중으로 직접 압출하여 커터로 절단하는 underwater cutting법을 사용할 수 있다. 일반적으로 Strand cutting법에서는 냉각액의 온도를 낮게 유지하여, Strand가 잘 고화되어야 커팅에 문제가 없다. underwater cutting법에서는 냉각액의 온도를 폴리머에 맞게 유지하여, 폴리머의 형상이 균일하게 하는

것이 좋다. 하지만 결정성 폴리머의 경우, 토출 중 결정화를 유도하기 위해서 일부러 냉각액의 온도를 높게 유지할 수도 있다.

한편, 입자화된 폴리머를 추가적으로 수세정하는 것도 가능하다. 수세정 시 물의 온도는 폴리머의 유리전이온도와 같거나 혹은 약 5 내지 20℃ 정도 낮은 것이 바람직하며, 그 이상의 온도에서는 용착이 발생할 수 있어 바람직하지 않다. 토출 시 결정화를 유도한 폴리머의 입자라면 유리전이온도 보다 높은 온도에서도 용착이 발생되지 않으므로 결정화 정도에 따라 물의 온도를 설정할 수 있다. 입자화된 폴리머의 수세정을 통해 미반응된 원료 중 물에 용해되는 원료의 제거가 가능하다. 입자가 작을수록 입자의 무게 대비 표면적이 넓어지기 때문에 입자의 크기는 작을수록 유리하다. 이러한 목적을 달성하기 위해 입자는 약 14 mg 이하의 평균 무게를 갖도록 제조될 수 있다.

입자화된 폴리머는 고상 중합 반응 중 용착되는 것을 방지하기 위해 결정화 단계를 거친다. 대기, 불활성 가스, 수증기, 수증기 함유 불활성 가스 분위기 또는 용액 속에서 진행이 가능하며, 110℃ 내지 180℃ 혹은 120℃ 내지 180℃에서 결정화 처리를 한다. 온도가 낮으면 입자의 결정이 생성되는 속도가 너무 느려지며, 온도가 높으면 결정이 만들어지는 속도보다 입자의 표면이 용융되는 속도가 빨라 입자끼리 붙어 용착을 발생시킨다. 입자가 결정화됨에 따라 입자의 내열도가 상승되게 되므로 결정화를 여러 단계로 나누어 단계별로 온도를 상승시켜 결정화 하는 것도 가능하다.

고상 중합 반응은 질소, 이산화탄소, 아르곤 등 불활성 가스 분위기 하 또는 400 내지 0.01 mmHg의 감압 조건 및 180 내지 220℃의 온도에서 평균 체류시간 1 시간 이상, 바람직하게는 10 시간 이상 동안 진행될 수 있다. 이러한 고상 중합 반응을 통해 분자량이 추가적으로 상승되며, 용융 반응에서 반응되지 않고 잔존해 있는 원료 물질과 반응 중 생성된 환상 올리고머, 아세트알데하이드 등이 제거될 수 있다.

상기 일 구현예에 따른 폴리에스테르 수지를 제공하기 위해서는 고유점도가 (b) 중축합 반응 단계에서 얻은 수지의 고유점도 보다 0.05

내지 0.40 dl/g 높은 값에 도달할 때까지 고상 중합을 수행할 수 있다. 만일 고상 중합 반응 후 수지의 고유점도와 고상 중합 반응 전 수지의 고유점도 간의 차이가 0.05 dl/g 미만이면 충분한 중합도 향상 효과를 얻을 수 없고, 고상 중합 반응 후 수지의 고유점도와 고상 중합 반응 전 수지의

5 고유점도 간의 차이가 0.40 dl/g을 초과하면 분자량 분포가 넓어져 충분한 내열도를 나타낼 수 없고 올리고머 함량이 상대적으로 증가하여 헤이즈가 높게 발생할 가능성이 높아진다.

상기 고상 중합 반응은 수지의 고유점도가 고상 중합 반응 전의 수지의 고유점도 보다 0.05 내지 0.40 dl/g 높으며, 0.70 dl/g 이상, 0.70

10 내지 1.0 dl/g, 혹은 0.70 내지 0.98 dl/g의 값에 도달할 때까지 수행할 수 있다. 이러한 범위의 고유점도에 도달할 때까지 고상 중합하면 고분자의 분자량 분포가 좁아져 성형 시 결정화 속도를 낮출 수 있다. 이에 따라, 투명도를 저하시키지 않으면서 내열도 및 결정화도를 향상시킬 수 있다. 만일 고상 중합 반응 후 수지의 고유점도가 상기 범위 미만이면 저분자량의

15 올리고머에 의한 결정화 속도 증가로 인해 우수한 투명성을 갖는 폴리에스테르 섬유를 제공하기 어렵다.

상술한 방법에 따라 제조된 폴리에스테르 수지는 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분(acid moiety) 및 디올로부터 유도된 디올 부분(diol moiety)이 반복되는 구조를 가진다. 본 명세서에서, 산

20 부분(acid moiety) 및 디올 부분(diol moiety)은, 디카르복실산 혹은 이의 유도체 및 디올이 중합되어 이들로부터 수소, 히드록시기 또는 알콕시기가 제거되고 남은 잔기(residue)를 말한다.

특히, 상기 폴리에스테르 수지는 상술한 방법에 따라 제조되어 디올로부터 유도된 전체 디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된

25 디올 부분이 1 내지 20 몰%이며, 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분이 2 내지 5 몰%이고, 상기 폴리에스테르 수지의 올리고머 함량이 1.3중량% 이하이며, 상기 폴리에스테르 수지로부터 얻은 두께 6 mm의 시편에 대해 ASTM D1003-97에 따라 측정된 헤이즈가 3% 미만인 특성을 가진다. 이에 따라, 상기 폴리에스테르 수지로부터 형성된 폴리에스테르

섬유는 전술한 바와 같이 우수한 내염수성, 내화학적, 내광성 및 염색성을 나타내며 향상된 기계적 강도와 투명성을 나타낼 수 있다.

- 상기 폴리에스테르 수지는 대부분 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분과 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지나, 부반응으로 인해 디올이 다른 디올과 반응하여 디올로부터 유도된 디올 부분끼리 연결된 구조가 포함되어 있을 수 있다. 그러나, 상술한 방법에 따르면, 이러한 부반응을 현저하게 감소시킬 수 있다. 일 예로, 상기 폴리에스테르 수지 내의 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 상술한 함량으로 포함될 수 있다. 상기 폴리에스테르 수지는 이러한 범위의 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기를 포함함에 따라 충분한 유리전이온도를 나타낼 수 있다.

- 상기 폴리에스테르 섬유를 형성하는 폴리에스테르 수지는 수평균분자량(M_n)이 약 12,000 내지 50,000 g/mol 혹은 15,000 내지 40,000 g/mol 정도일 수 있다. 상기 폴리에스테르 수지는 중량평균분자량(M_w)이 45,000 내지 250,000 g/mol 혹은 50,000 내지 225,000 g/mol 정도일 수 있다. 또한, 상기 폴리에스테르 수지의 분자량 분포(PDI)는 2.5 내지 4.5 혹은 2.8 내지 4.0일 수 있다.

- 만일 중량평균분자량이 상기 범위 미만이면 기계적 물성, 예를 들면, 인장강도, 매듭강도 등이 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과하면 용점이 높아짐에 따라 가공성이 저하될 수 있으며 방사 시 압력이 상승하여 방사 공정이 원활하지 못할 수 있다.

- 상기 폴리에스테르 수지는 유리전이온도(T_g)가 82°C 내지 105°C 정도일 수 있다. 이러한 범위 내에서 황변 현상 없이 폴리에스테르 수지의 제반 물성을 양호하게 나타낼 수 있다.

- 상기 폴리에스테르 수지는 시차열량주사계(DSC) 측정 조건에 따라서 결정화 온도(T_c)와 용점(T_m)이 존재하거나 존재하지 않을 수 있다. 유리전이온도(T_g)가 82°C 내지 90°C 범위의 폴리에스테르 수지는 결정화 온도(T_c)가 120°C 내지 200°C 혹은 130°C 내지 190°C 정도일 수 있다. 유리전이온도(T_g)가 90°C 내지 105°C 혹은 92°C 내지 105°C 범위의

폴리에스테르 수지는 결정화 온도(T_c)가 측정되지 않거나 130°C 내지 190°C 혹은 140°C 내지 180°C 정도일 수 있다. 이러한 범위 내에서 상기 폴리에스테르 수지는 적절한 결정화 속도를 가져 고상 중합 반응이 가능하고, 성형 후 고투명도를 나타낼 수 있다.

5 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 섬유는 상술한 폴리에스테르 수지로부터 형성되어 23°C 에서 측정된 밀도가 1.3 내지 1.4 g/m^3 일 수 있다. 이에 따라, 상기 폴리에스테르 섬유는 해수보다 높은 약 1.3 이상의 비중을 나타낼 수 있어 이로부터 제조되는 낚시줄 혹은 어망이 자연스럽게 물 속으로 가라앉아 당 업계의 요구를 충족시킬 수 있다.

10 상기 폴리에스테르 섬유는 3.0 g/d 이상, 3.0 내지 5.0 g/d , 혹은 3.2 내지 4.5 g/d 의 인장강도를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 폴리에스테르 섬유는 14% 이상, 14% 내지 50% 혹은 15% 내지 50% 의 신율을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 상기 폴리에스테르 섬유로부터 제조되는 성형체는 충분한 인성(toughness)과 적절한 모듈러스를 발현할 수 있다.

15 상기 폴리에스테르 섬유는 오버핸드매듭(Over Hand Knot) 방법으로 측정한 매듭강도가 2.0 g/d 이상, 2.0 내지 4.0 g/d , 혹은 2.1 내지 4.0 g/d 일 수 있다. 그리고, 상기 폴리에스테르 섬유는 인장강도에 대한 매듭강도의 백분율로 계산되는 매듭강도 유지율이 40% 이상, 40% 내지 80% , 50% 내지 80% , 60% 내지 80% , 65% 내지 80% , 65% 내지 75% 혹은 68% 내지
20 75% 일 수 있다.

 상술한 바와 같이 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 섬유는 우수한 내염수성, 내화학성, 내광성 및 염색성을 나타내며 향상된 기계적 강도와 투명도로 인해 다양한 분야에 활용될 수 있고, 특히 높은 비중 및 높은 내염수성이 요구되는 낚시줄 및 어망사, 그리고 높은
25 내화학성(내알칼리성)이 요구되는 종이 기계를 위한 펠트(pelt) 용도에 유용할 것으로 기대된다. 부가하여, 상기 폴리에스테르 섬유는 상술한 우수한 특성으로 인해 로프, 라켓용 거트(gut), 카펫, 융단, 매트 및 의류 등의 용도에도 유용할 것으로 기대된다. 더 나아가, 상기 폴리에스테르 섬유는 4mm 이하의 직경을 갖는 폴리에스테르 필라멘트 섬유의 형태를

가짐에 따라, 3D 프린터용의 용도로소 유용할 것으로 기재된다.

한편, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 폴리에스테르
섬유로부터 제조되는 성형체가 제공된다. 상기 성형체는 낚시줄, 어망사,
펠트(pelt), 로프, 라켓용 거트(gut), 카펫, 융단, 매트, 의류, 또는 3D
5 프린터용 수지 성형품 등일 수 있다.

이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다
구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로
이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로도 한정되는 것은 아니다.

10

하기의 물성은 다음과 같은 방법에 따라 측정되었다.

(1) 고유점도(IV): 시료를 o-chlorophenol에 1.2 g/dl의 농도로
150℃에서 15 분간 용해시킨 후 Ubbelohde 점도관을 이용하여 시료의
고유점도를 측정하였다. 구체적으로, 점도관의 온도를 35℃로 유지하고,
15 점도관의 특정 내부 구간 사이를 용매(solvent)가 통과하는데 걸리는
시간(efflux time) t_0 와 용액(solution)이 통과하는데 걸리는 시간 t 를
구하였다. 이후, t_0 값과 t 값을 식 1에 대입하여 비점도(specific
viscosity)를 산출하고, 산출된 비점도 값을 식 2에 대입하여 고유점도를
산출하였다.

20 [식 1]

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

[식 2]

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 4A\eta_{sp}} - 1}{2Ac}$$

상기 식 2에서, A는 Huggins 상수로서 0.247, c는 농도값으로서 1.2
25 g/dl의 값이 각각 사용되었다.

(2) 유리전이온도(glass transition temperature; Tg): 실시예 및
비교예에서 제조한 폴리에스테르 수지의 Tg를 DSC (differential scanning

- calorimetry)를 통해 측정하였다. 측정장치로는 Mettler Toledo社의 DSC 1 모델을 사용하였다. 구체적으로, 분석에 사용할 폴리에스테르 수지 시료를 제습 건조기(모레토社의 모델명 D2T)를 이용하여 120℃의 질소 분위기 하에서 5 내지 10 시간 동안 건조하였다. 따라서, Tg는 시료 내에 잔류하는
- 5 수분 함량이 500 ppm 미만인 상태에서 측정되었다. 건조된 시료 약 6 내지 10 mg을 취하여, 알루미늄 팬에 채우고, 상온에서 280℃까지 10℃/min의 속도로 가열하고(1차 스캔), 280℃에서 3 분간 어닐링(annealing)하였다. 이후, 시료를 상온까지 급속 냉각시킨 후, 다시 상온에서 280℃까지 10℃/min의 속도로 가열하여(2차 스캔) DSC 곡선을 얻었다. 그리고,
- 10 Mettler Toledo社에서 제공하는 관련 프로그램(STARe 소프트웨어)의 DSC 메뉴에 있는 glass transition 기능을 통해 DSC 2차 스캔에서 Tg 값을 분석하였다. 이때, Tg는 2차 스캔 시에 얻은 DSC 곡선이 승온 과정 중 처음 계단상으로 변화하는 곳에서 곡선의 최대 경사가 나타나는 온도로 규정되며, 스캔의 온도 범위는 프로그램이 계산해주는 midpoint의 -20℃ 내지
- 15 15℃부터 15℃ 내지 20℃로 설정되었다.

(3) 섬유의 굵기

실시에 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 섬유와 나일론 6 섬유의 장경 및 단경을 광학현미경(Optical Microscope)를 이용하여 측정한 후 평균값으로 표시하였다.

20 (4) 올리고머 함량

- 실시에 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 섬유와 나일론 6 섬유의 시료 0.3g을 150℃의 o-chlorophenol 15mL에 15분간 용해시킨 후, 상온에서 클로로포름 9mL를 추가하였다. GPC는 Tosoh제품이며, RI detector를 사용하여 시료의 분자량을 측정하였다. 전체 면적에서 1000 이하의 분자량
- 25 면적을 구하여 올리고머 함량을 측정하였다.

(5) 밀도(23℃에서 측정)

실시에 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 섬유와 나일론 6 섬유의 23℃에서의 밀도는 밀도구배관을 이용하여 측정하였다. 일정 범위의 밀도를 측정할 수 있도록 밀도가 서로 다른 두 용액을 순차적으로 혼합하여 눈금이

있는 유리관 속에 넣어 제조한 후 확인된 밀도를 갖는 유리 구슬을 부유시켜 검량 곡선을 작성하였다. 밀도 구배관에 측정 시편을 가라앉혀 부유 높이를 측정하여 검량선을 바탕으로 밀도를 비례적으로 계산하였다.

(6) 신율

- 5 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 섬유와 나일론 6 섬유에 대하여 Zwick/Roell社의 Z011모델 UTM 만능시험기를 사용하여 200 mm/min의 속도 조건에서 측정해 시편이 절단되었을 때의 신율을 측정하였다.

(7) 인장강도

- 10 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 섬유와 나일론 6 섬유에 대하여 Zwick/Roell社의 Z011모델 UTM 만능시험기를 사용하여 200 mm/min의 속도 조건에서 절단 강력(kgf)을 섬도로 나누어 인장강도로 규정하였다.

(8) 매듭강도

- 15 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 섬유와 나일론 6 섬유에 대하여 섬유의 중앙 부분에 매듭을 지은 후 인장강도와 동일한 방법으로 절단시의 강도를 측정하였다.

(9) 매듭강도 유지율

인장강도에 대한 매듭강도의 백분율로 매듭강도 유지율을 평가하였다.

매듭강도 유지율(%) = 매듭강도 / 인장강도 * 100

(10) 내염수성

- 20 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 섬유와 나일론 6 섬유를 각각 10%의 NaCl 용액에 넣고 상온에서 120 시간 동안 침지시킨 후 UTM Instron을 이용하여 강력을 측정하였다. 침지 전 강력(초기 강력)에 대한 침지 후 강력의 비율(침지 후 강력 / 초기강력 * 100)로 내염수성을 평가하였다.

- 25 (11) 내화학적성

실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 섬유와 나일론 6 섬유를 각각 20%의 NaOH 용액 혹은 20%의 KOH 용액에 넣고 상온에서 120 시간 동안 침지시킨 후 UTM Instron을 이용하여 강력을 측정하였다. 침지 전 강력(초기 강력)에 대한 침지 후 강력의 비율(침지 후 강력 / 초기강력 * 100)로 내화학적성을 평가하였다.

100)로 NaOH에 대한 내화학적 및 KOH에 대한 내화학적을 평가하였다.

(12) 내광성

실시에 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 섬유와 나일론 6 섬유를 50℃에서 50 시간 동안 자외선(340 nm, 0.55 W/m²)에 노출시킨 후 UTM Instron을 이용하여 강력을 측정하였다. 노출 전 강력(초기 강력)에 대한 노출 후 강력의 비율(노출 후 강력 / 초기강력 * 100)로 내광성을 평가하였다.

(13) 헤이즈(Haze)

실시에 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 수지 및 나일론 6 수지를 이용하여 실시예 및 비교예의 섬유의 굵기와 동일한 두께의 시편을 준비하고, ASTM D1003-97 측정법으로 Minolta社의 CM-3600A 측정기를 이용하여 상기 시편의 Haze를 측정하였다.

(14) 흡수율

실시에 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 섬유와 나일론 6 섬유 각각으로부터 10 g의 섬유를 채취하여 24 시간 동안 증류수에 침지시켜 상온에 방치한 후 105 내지 110℃의 오븐에서 무게 변화가 없을 때까지 건조시켰다. 24 시간 상온에 방치한 섬유(건조 전 섬유)의 무게와 건조된 섬유의 무게를 측정하여 아래 식을 통해 흡수율을 계산하였다.

흡수율(%) = (건조 전 섬유의 무게 - 건조된 섬유의 무게) / 건조된 섬유의 무게 * 100

실시예 1: 폴리에스테르 수지 및 폴리에스테르 섬유의 제조

컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 3284 g의 테레프탈산 (19.7 mol), 1067 g의 에틸렌 글리콜 (17.2 mol), 347 g의 아이소소바이드 (2.3 mol), 42g의 디에틸렌 글리콜 (0.4 mol)을 투입하고, 촉매로 1.0 g의 GeO₂, 안정제로 인산(phosphoric acid) 1.46 g, 정색제로 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.7 g을 사용하였다. 이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압 보다 1.0 kgf/cm² 만큼 높은 가압 상태로 만들었다(절대 압력: 1495.6 mmHg).

그리고 반응기의 온도를 220℃까지 90 분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2 시간 유지한 후, 260℃까지 2 시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 욕안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과
5 콘덴서를 거쳐 650 g의 부산물이 유출되었다.

에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7 L 용적의 반응기로 이송시켰다.

그리고, 반응기의 압력을 상압 상태에서 5 Torr (절대 압력: 5
10 mmHg)까지 30 분에 걸쳐 낮추고, 동시에 반응기의 온도를 280℃까지 1 시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr (절대 압력: 1 mmHg) 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 혼합물(용융물)의 고유점도(IV)가 0.61 dl/g이 될 때까지 진행하였다. 반응기 내의 혼합물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 혼합물을
15 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

상기 입자를 150℃에서 1 시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20 L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50 L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지
20 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3 시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.98 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

이렇게 제조된 폴리에스테르 수지를 약 250℃ 내지 300℃에서
25 용융시킨 후 방사하고 냉각시켰다. 그리고, 이를 4 배의 연신비로 연신하여 Φ 3.5 mm 굵기의 폴리에스테르 섬유를 제조하였다.

실시예 2: 폴리에스테르 수지 및 폴리에스테르 섬유의 제조

컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L

용적의 반응기에 3284 g의 테레프탈산 (19.8 mol), 1065 g의 에틸렌 글리콜 (18.7 mol), 231 g의 아이소소바이드 (1.6 mol) 42g의 디에틸렌 글리콜 (0.4mol) 을 투입하고, 촉매로 1.0 g의 GeO_2 , 안정제로 인산(phosphoric acid) 1.46 g, 정색제로 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.7 g을
 5 사용하였다. 이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압 보다 1.0 kgf/cm² 만큼 높은 가압 상태로 만들었다(절대 압력: 1495.6 mmHg).

그리고 반응기의 온도를 220℃까지 90 분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2 시간 유지한 후, 260℃까지 2 시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를
 10 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과 콘덴서를 거쳐 700 g의 부산물이 유출되었다.

에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7 L 용적의 반응기로 이송시켰다.

15 그리고, 반응기의 압력을 상압 상태에서 5 Torr (절대 압력: 5 mmHg)까지 30 분에 걸쳐 낮추고, 동시에 반응기의 온도를 280℃까지 1 시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr (절대 압력: 1 mmHg) 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 혼합물(용융물)의 고유점도(IV)가 0.6 dl/g이 될 때까지 진행하였다.
 20 반응기 내의 혼합물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 혼합물을 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

상기 입자를 150℃에서 1 시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20 L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50
 25 L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3 시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.75 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

이렇게 제조된 폴리에스테르 수지를 약 250℃ 내지 300℃에서 용융시킨 후 방사하고 냉각시켰다. 그리고, 이를 4 배의 연신비로 연신하여 Φ 0.5 mm 굵기의 폴리에스테르 섬유를 제조하였다.

5 실시예 3: 폴리에스테르 수지 및 폴리에스테르 섬유의 제조

컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 3284 g의 테레프탈산 (19.7 mol), 1067 g의 에틸렌 글리콜 (17.2 mol), 347 g의 아이소소바이드 (2.3 mol) 63g의 디에틸렌 글리콜 (0.6mol) 을 투입하고, 촉매로 1.0 g의 GeO_2 , 안정제로 인산(phosphoric acid) 1.46 g, 정색제로 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.7 g을 사용하였다이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압 보다 1.0 kgf/cm^2 만큼 높은 가압 상태로 만들었다(절대 압력: 1495.6 mmHg).

그리고 반응기의 온도를 220℃까지 90 분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2 시간 유지한 후, 260℃까지 2 시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과 콘덴서를 거쳐 700 g의 부산물이 유출된 것을 확인한 이후에 반응기에 221 g의 에틸렌 글리콜 (3.5 mol)을 추가로 첨가하였다.

에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7 L 용적의 반응기로 이송시켰다.

그리고, 반응기의 압력을 상압 상태에서 5 Torr (절대 압력: 5 mmHg)까지 30 분에 걸쳐 낮추고, 동시에 반응기의 온도를 280℃까지 1 시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr (절대 압력: 1 mmHg) 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 혼합물(용융물)의 고유점도(IV)가 0.55 dl/g이 될 때까지 진행하였다. 반응기 내의 혼합물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 혼합물을 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

상기 입자를 150℃에서 1 시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20 L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50 L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3 시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.98 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

이렇게 제조된 폴리에스테르 수지를 약 250℃ 내지 300℃에서 용융시킨 후 방사하고 냉각시켰다. 그리고, 이를 4 배의 연신비로 연신하여 Φ 0.5 mm 굵기의 폴리에스테르 섬유를 제조하였다.

비교예 1: 폴리아미드 수지 및 폴리아미드 섬유의 제조

폴리아미드 수지로 UBE社의 Nylon 5034MTX1 수지를 사용하였으며, 실시예 1과 동일한 방법으로 Φ 3.5 mm 굵기의 폴리아미드 섬유를 제조하였다.

비교예 2: 폴리에스테르 수지 및 폴리에스테르 섬유의 제조

컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 2873 g의 테레프탈산 (17.3 mol), 1679 g의 에틸렌 글리콜 (27.0 mol), 329 g의 아이소소바이드 (2.3 mol) 37g의 디에틸렌 글리콜 (0.3mol) 을 투입하고, 촉매로 1.0 g의 GeO_2 , 안정제로 인산(phosphoric acid) 1.46 g, 정색제로 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.7 g을 사용하였다이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압 보다 1.0 kgf/cm² 만큼 높은 가압 상태로 만들었다(절대 압력: 1495.6 mmHg).

그리고 반응기의 온도를 220℃까지 90 분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2 시간 유지한 후, 260℃까지 2 시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과 콘덴서를 거쳐 750 g의 부산물이 유출되었다.

에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7 L 용적의 반응기로 이송시켰다.

그리고, 반응기의 압력을 상압 상태에서 5 Torr (절대 압력: 5 mmHg)까지 30 분에 걸쳐 낮추고, 동시에 반응기의 온도를 280℃까지 1 시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr (절대 압력: 1 mmHg) 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 혼합물(용융물)의 고유점도(IV)가 0.4 dl/g이 될 때까지 진행하였다. 반응기 내의 혼합물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 혼합물을 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

이렇게 제조된 폴리에스테르 수지를 약 250℃ 내지 300℃에서 용융시킨 후 방사하고 냉각시켰다. 그리고, 이를 4 배의 연신비로 연신하여 Φ 1.0 mm 굵기의 폴리에스테르 섬유를 제조하였다.

15

실시에 4 내지 6, 비교예 3 및 4: 폴리에스테르 수지 및 폴리에스테르 섬유의 제조

먼저, 실시에 4 내지 6 및 비교예 3은 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 디올의 초기 투입 몰 비율을 실시에 1과 동일하게 제어하였으며, 비교예 4는 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 디올의 초기 투입 몰 비율을 비교예 2와 동일하게 제어하였다.

추가로, 에틸렌 글리콜, 아이소소바이드 및 디에틸렌 글리콜의 총 투입량을 제어하여, 폴리에스테르 수지에 도입된 아이소소바이드 및 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분의 함량은 하기 표 1과 같이 조절하였으며, 기타 중축합 반응/고상 중합 반응의 목표 고유점도 값 및 섬유의 굵기를 표 1과 같이 조절한 것을 제외하고 나머지 조건은 실시에 1과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지 및 폴리에스테르 섬유를 제조하였다.

시험예: 폴리에스테르 섬유의 평가

실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 폴리에스테르 수지의 제조 조건 및 물성을 상술한 방법에 따라 평가하고 그 결과를 표 1에 기재하였다.

5

【표 1】

	실시예						비교예			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
ISB 함량 [몰%]	9	5	9	9	15	20	0	9	0	35
DEG 함량 [몰%]	2	2	3	2	3	5	-	1	-	5
고유점도 (중축합) [dl/g]	0.61	0.6	0.55	0.45	0.70	0.65	-	0.40	0.70	0.75
고유점도 (고상중합) [dl/g]	0.98	0.75	0.98	0.85	0.75	0.70	-	0.40	1.00	0.75
Tg [℃]	90	82.5	90	90	95	104	20 (50% RH)	90	78	130
섬유 굵기 [직경(Φ): mm]	3.5	0.5	0.5	1.0	3.5	1.0	3.5	1.0	3.5	0.5
올리고머 [중량%]	0.5	0.7	0.5	0.6	0.7	0.9	6.1	1.4	1.6	0.9
밀도 [g/m ³]	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.14	1.38	1.38	1.38
신율 [%]	26	45	33	38	19	15	25	10	22	-
인장강도	4.0	4.3	4.5	4.2	3.4	3.2	4.4	1.6	4.1	-

[g/d]										
매듭강도	2.9	3.0	3.3	3.2	2.3	2.1	1.8	0.3	2.3	-
[g/d]										
매듭강도 유지율	72	70	73	75	68	65	40	20	55	-
[%]										
내염수성	102	99	100	100	100	105	68	40	99	-
[%]										
내화학적성 (NaOH 20%)	90	87	89	90	91	91	81	45	62	-
[%]										
내화학적성 (KOH 20%)	93	88	91	93	92	94	80	57	62	-
[%]										
내광성	89	90	89	90	90	90	83	30	55	-
[%]										
Haze	1.2	0.7	1.1	1.0	0.8	0.7	8.0	0.7	6.5	0.6
[%]										
흡수율	0.76	0.65	0.76	0.75	0.72	0.70	5.10	0.72	0.70	0.75
[%]										

ISB 함량: 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 디올 유래의 잔기에 대한 아이소소바이드 유래의 잔기의 몰 비율

DEG 함량: 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 디올 유래의 잔기에 대한 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기의 몰 비율

5 **Tg:** 폴리에스테르 수지의 Tg

상기 실시예 1 및 5와 비교예 1 및 3을 참조하면, 섬유의 굵기는 동일하나 서로 다른 물성을 나타내는 것이 확인된다. 구체적으로, 폴리아미드 수지로부터 제조된 비교예 1의 나일론 6 섬유는 초기 인장강도는 높은 편이나 매듭강도 및 매듭강도 유지율이 낮고 흡수율이 높으며 염수에 노출되었을 때 강도 유지율이 급격히 저하(내염수성 열약)되는 것이 확인된다. 그리고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 제조된

비교예 3의 폴리에스테르 섬유는 고분자 사슬의 규칙성이 높아 성형 후 헤이즈가 발생되고 알칼리 용액에 취약함(내화학적 열악)이 확인된다. 이에 반해, 실시예 1 및 5의 폴리에스테르 섬유는 낮은 올리고머 함량으로 헤이즈와 매듭강도 유지율, 내염수성, 내화학적, 내광성 모두 우수함이

5 확인된다.

상기 실시예 2와 비교예 4를 참조하면, 폴리에스테르 섬유의 최종 고유점도와 섬유의 굵기는 동일하지만, 비교예 4와 같이 폴리에스테르 섬유에 도입된 아이소소바이드의 함량이 20 몰%를 초과하면 연신에 의한

10 배향이 일어나지 않는다. 이에 따라, 비교예 4의 폴리에스테르 섬유로는 연신비 3 배 이상의 섬유를 성형할 수 없었으며, 상기 시험예에 기재된 물성을 평가할 수 없었다.

상기 실시예 4 및 비교예 2를 참조하면, 폴리에스테르 섬유에 동일한 함량으로 아이소소바이드가 도입되더라도, 제조 과정에서 디올의 초기 투입

15 몰 비율이 적절한 범위를 벗어나고, 디에틸렌 글리콜의 함량이 적절한 함량을 벗어나기에 따라, 폴리에스테르 섬유의 최종 고유점도가 상이하게 되고, 그 결과 비교예 2에서 기계적 물성이 충분치 못함이 확인된다.

이로써, 내염수성, 내화학적, 내광성 등이 모두 우수하며 양호한 매듭강도를 나타내고 고투명도를 유지하는 폴리에스테르 섬유를 제공하려면, 디올의 초기 투입/혼합 비율이 적절한 범위로 제어되는 등의 특정 공정

20 조건 하에 제조되고, 폴리에스테르 섬유에 도입되는 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분과 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분의 함량이 특정 범위를 충족해야 하며, 상기 폴리에스테르 섬유의 올리고머 함량이 1.3중량% 이하이며, 상기 폴리에스테르 섬유로부터 얻은 두께 6 mm의 시편에 대해 ASTM D1003-97에 따라 측정된 헤이즈가 3% 미만이어야 함이

25 확인된다.

본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 섬유는 상술한 바와 같이 우수한 특성을 나타내 낚시줄, 어망사, 종이 기계를 위한 펠트(pelt), 로프, 라켓용 거트(gut), 카펫, 융단, 매트, 의류, 3d 프린터 등의 용도로 사용되기에 효과적임을 확인할 수 있었다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

테레프탈산 혹은 이의 유도체를 포함하는 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 아이소소바이드를 포함하는 디올이 중합되어, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분 및 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지는 폴리에스테르 수지로부터 형성된 폴리에스테르 섬유로서,

상기 폴리에스테르 수지는 디올로부터 유도된 전체 디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분을 1 내지 20 몰%로 포함하고, 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분을 이 2 내지 5몰%로 포함하고,

상기 폴리에스테르 수지의 올리고머 함량이 1.3중량% 이하이며, 상기 폴리에스테르 수지로부터 얻은 두께 6 mm의 시편에 대해 ASTM D1003-97에 따라 측정된 헤이즈가 3% 미만인, 폴리에스테르 섬유

15

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지로부터 얻은 두께 6 mm의 시편에 대해 ASTM D1003-97에 따라 측정된 헤이즈가 2% 미만인, 폴리에스테르 섬유

20

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지의 수평균분자량이 12,000 내지 50,000 g/mol인, 폴리에스테르 섬유.

25 【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지의 중량평균분자량이 45,000 내지 225,000 g/mol인, 폴리에스테르 섬유.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지의 분자량 분포가 2.5 내지 4.5인, 폴리에스테르 섬유.

【청구항 6】

- 5 제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지는 전체 디올 부분에 대하여, 5 내지 12 몰%의 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분, 2 내지 5몰%의 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분, 및 잔량의 지방족 디올로부터 유도된 디올 부분을 포함하는, 폴리에스테르 섬유.

10 【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지는 중심 금속 원자 기준으로 1 ppm 내지 300 ppm의 중축합 촉매, 10 ppm 내지 5000 ppm의 인계 안정제 또는 1 ppm 내지 300 ppm의 코발트계 정색제를 함유하는, 폴리에스테르 섬유.

15

【청구항 8】

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지는 유리전이온도가 82℃ 내지 105℃인, 폴리에스테르 섬유.

20 【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 23℃에서 측정된 밀도가 1.3 내지 1.4 g/m³인, 폴리에스테르 섬유.

【청구항 10】

- 25 제 1 항에 있어서, 신율이 14% 이상인, 폴리에스테르 섬유.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서, 인장강도가 3.0 g/d 이상인, 폴리에스테르 섬유.

【청구항 12】

제 1 항에 있어서, 매듭강도가 2.0 g/d 이상인, 폴리에스테르 섬유.

【청구항 13】

- 5 제 1 항에 있어서, 인장강도에 대한 매듭강도의 백분율인 매듭강도 유지율이 40% 이상인, 폴리에스테르 섬유.

【청구항 14】

- 10 제 1 항에 있어서, 카본블랙, 자외선 차단제, 대전방지제, 충격 보강제, 산화방지제, 미세입자로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는, 폴리에스테르 섬유.

【청구항 15】

- 15 (a) 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 포함하는 디카르복실산 혹은 이의 유도체와, 전체 디카르복실산 혹은 이의 유도체 100 몰에 대하여 1 몰 내지 25 몰의 아이소소바이드 및 65 몰 내지 200 몰의 에틸렌 글리콜을 포함하는 디올의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 단계;

(b) 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응 생성물을 중축합 반응하여,

- 20 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 포함하는 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 아이소소바이드를 포함하는 디올이 중합되어, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분 및 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지는 폴리에스테르 수지로서, 디올로부터 유도된 전체 디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분이 1 내지 20
25 몰%이고, 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분이 이 2 내지 5몰%인 폴리에스테르 수지를 제조하는 단계;

(c) 상기 (b) 단계에서 얻은 폴리에스테르 수지를 240℃ 내지 310℃에서 용융 방사하는 단계; 및

(d) 상기 (c) 단계에서 얻은 용융 방사된 미연신사를 폴리에스테르

수지의 유리전이온도 이상에서 연신하는 단계를 포함하고,

상기 (b) 단계는, 상기 중축합 반응 생성물이 오르토클로로페놀에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.45 dl/g 내지 0.75 dl/g에 도달하도록 상기 중축합 반응을 진행하는

5 폴리에스테르 섬유의 제조 방법.

【청구항 16】

제 15 항에 있어서, 상기 (a) 단계에서,

상기 디카르복실산 혹은 이의 유도체는 디카르복실산이고, 상기
10 디카르복실산 : 상기 디올의 초기 혼합 물 비율은 1:1.01 내지 1.05로 조절되거나,

상기 디카르복실산 혹은 이의 유도체는 디카르복실산 알킬 에스테르 또는 디카르복실산 무수물의 디카르복실산 유도체이고, 상기 디카르복실산 유도체 : 상기 디올의 초기 혼합 물 비율은 1:2.0 내지 1:2.1로 조절되는
15 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

【청구항 17】

제 15 항에 있어서, 상기 (b) 중축합 반응 전에, 상기 (a) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응으로 얻은 생성물을 400 내지
20 1mmHg 감압 조건에서 0.2 내지 3시간 동안 방치하여 아이소소바이드를 포함한 미반응물을 제거하는 단계를 더 포함하는 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

【청구항 18】

제 15 항에 있어서, 상기 (d) 단계에서 미연신사를 연신비 3 배
25 이상으로 연신하는, 폴리에스테르 섬유의 제조 방법.

【청구항 19】

제 15 항에 있어서, 상기 (d) 단계는 80℃ 내지 220℃에서 수행되는,

폴리에스테르 섬유의 제조 방법.

【청구항 20】

제 15 항에 있어서, 상기 (b) 단계 후 (c) 단계 전에, (b0-1) 중축합 반응으로 제조된 폴리머를 결정화하는 단계; 및 (b0-2) 오르토클로로페놀에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 (b) 단계에서 얻은 수지의 고유점도 보다 0.05 내지 0.40 dl/g 높은 값에 도달하도록 결정화된 폴리머를 고상 중합하는 단계를 추가로 포함하는, 폴리에스테르 섬유의 제조 방법.

10

【청구항 21】

제 1 항에 따른 폴리에스테르 섬유로부터 제조되는 성형체.

【청구항 22】

제 21 항에 있어서, 상기 성형체는 낚시줄, 어망사, 펠트(pelt), 로프, 라켓용 거트(gut), 카펫, 용단, 매트, 의류, 성형체.

【청구항 23】

제 21 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 섬유는 4mm 이하의 직경을 갖는 폴리에스테르 필라멘트 섬유의 형태를 가지며, 상기 성형체는 3D 프린터용 수지 성형품인 성형체.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/006322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F 6/62(2006.01)i, D01D 5/098(2006.01)i, D01F 1/09(2006.01)i, D01F 1/10(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)

D01F 6/62; D01F 6/92; D01F 6/84; C08G 63/199; D01D 5/30; C08G 63/185; D03D 1/02; D01F 8/14; D01D 5/098; D01F 1/09; D01F 1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyester fiber, terephthalic acid, thiol, isosorbide, diethylene glycol, intrinsic viscosity, solid state polymerization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-512315 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 23 April 2002 See paragraphs [0006]-[0013], [0017], [0023], [0031]-[0045], [0052], [0059]-[0062], claims 1-3, 10, 15-35; and table 2.	1-23
X	KR 10-2015-0062234 A (TORAY CHEMICAL KOREA INC.) 08 June 2015 See paragraphs [0060], [0071]; example 1; claims 1, 16; and table 1.	1-19,21-23
A	JP 11-323658 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 26 November 1999 See the entire document.	1-23
A	JP 2006-214057 A (TEIJIN LTD.) 17 August 2006 See the entire document.	1-23
A	KR 10-2010-0113769 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 22 October 2010 See the entire document.	1-23



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

10 SEPTEMBER 2018 (10.09.2018)

Date of mailing of the international search report

10 SEPTEMBER 2018 (10.09.2018)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/006322

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2002-512315 A	23/04/2002	AU 3637199 A AU 740725 B2 CA 2328470 A1 CN 1102676 C CN 1298460 A EP 1127179 A1 KR 10-2001-0034807 A US 6063495 A WO 99-54534 A1 WO 99-54534 A9	08/11/1999 15/11/2001 28/10/1999 05/03/2003 06/06/2001 29/08/2001 25/04/2001 16/05/2000 28/10/1999 27/01/2000
KR 10-2015-0062234 A	08/06/2015	NONE	
JP 11-323658 A	26/11/1999	NONE	
JP 2006-214057 A	17/08/2006	NONE	
KR 10-2010-0113769 A	22/10/2010	CN 102459723 A CN 102459723 B EP 2420600 A2 EP 2420600 B1 JP 2012-524173 A JP 5736365 B2 KR 10-1025598 B1 KR 10-1060246 B1 KR 10-2010-0117022 A US 2012-0040167 A1 US 9758903 B2 WO 2010-120107 A2 WO 2010-120107 A3	16/05/2012 07/01/2015 22/02/2012 05/10/2016 11/10/2012 17/06/2015 30/03/2011 29/08/2011 02/11/2010 16/02/2012 12/09/2017 21/10/2010 31/03/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

D01F 6/62(2006.01)i, D01D 5/098(2006.01)i, D01F 1/09(2006.01)i, D01F 1/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D01F 6/62; D01F 6/92; D01F 6/84; C08G 63/199; D01D 5/30; C08G 63/185; D03D 1/02; D01F 8/14; D01D 5/098; D01F 1/09; D01F 1/10

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: 폴리에스테르 섬유, 테레프탈산, 디올, 아이소소바이드, 디에틸렌 글리콜, 고유 점도, 고상 중합

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2002-512315 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2002.04.23 단락 [0006]-[0013], [0017], [0023], [0031]-[0045], [0052], [0059]-[0062]; 청구항 1-3, 10, 15-35; 및 표 2 참조.	1-23
X	KR 10-2015-0062234 A (도레이케미칼 주식회사) 2015.06.08 단락 [0060], [0071]; 실시예 1; 청구항 1, 16; 및 표 1 참조.	1-19, 21-23
A	JP 11-323658 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 1999.11.26 전체 문헌 참조.	1-23
A	JP 2006-214057 A (TEIJIN LTD.) 2006.08.17 전체 문헌 참조.	1-23
A	KR 10-2010-0113769 A (주식회사 코오롱) 2010.10.22 전체 문헌 참조.	1-23

☐ 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 09월 10일 (10.09.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 09월 10일 (10.09.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



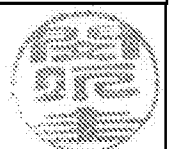
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2002-512315 A	2002/04/23	AU 3637199 A AU 740725 B2 CA 2328470 A1 CN 1102676 C CN 1298460 A EP 1127179 A1 KR 10-2001-0034807 A US 6063495 A WO 99-54534 A1 WO 99-54534 A9	1999/11/08 2001/11/15 1999/10/28 2003/03/05 2001/06/06 2001/08/29 2001/04/25 2000/05/16 1999/10/28 2000/01/27
KR 10-2015-0062234 A	2015/06/08	없음	
JP 11-323658 A	1999/11/26	없음	
JP 2006-214057 A	2006/08/17	없음	
KR 10-2010-0113769 A	2010/10/22	CN 102459723 A CN 102459723 B EP 2420600 A2 EP 2420600 B1 JP 2012-524173 A JP 5736365 B2 KR 10-1025598 B1 KR 10-1060246 B1 KR 10-2010-0117022 A US 2012-0040167 A1 US 9758903 B2 WO 2010-120107 A2 WO 2010-120107 A3	2012/05/16 2015/01/07 2012/02/22 2016/10/05 2012/10/11 2015/06/17 2011/03/30 2011/08/29 2010/11/02 2012/02/16 2017/09/12 2010/10/21 2011/03/31