(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 7 월 9 일 (09.07.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/102264 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 63/183 (2006.01) *C08L 67/03* (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/012282

(22) 국제출원일: 2014 년 12 월 12 일 (12.12.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0167674 2013 년 12 월 30 일 (30.12.2013) KR
10-2014-0008439 2014 년 1 월 23 일 (23.01.2014) KR

(71) 출원인: **에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 463-400 경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동), Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **백지원 (PACK, Ji-Won)**; 132-733 서울시 도봉구 도봉로 110 다길 5, 102 동 1304 호, Seoul (KR). **이수민 (LEE, Su-Min)**; 134-807 서울시 강동구 고덕로 313, 240 동 201 호, Seoul (KR). **김태영 (KIM, Tae-Young)**; 442-150 경기도 수원시 팔달구 수성로 101 번길 20, 123 동 1005 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 135-912 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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 제 21 조(3))

WO 2015/102264 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PREPARING POLYCYCLOHEXYLENEDIMETHYLENE TEREPHTHALATE RESIN

(54) **발명의 명칭** : 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조방법

(57) **Abstract**: Provided is a method for preparing a polycyclohexylenedimethylene terephthalate resin, comprising: adding a polycyclohexylenedimethylene terephthalate resin, in which the trans form is more than 70%, to a reaction mixture obtained by reacting a dicarboxylic acid or derivatives thereof with a diol compound; and polycondensing the reaction mixture at a temperature lower than the melting point of the polycyclohexylenedimethylene terephthalate resin in which the trans form is more than 70%. The method for preparing the polycyclohexylenedimethylene terephthalate resin according to the present invention provides a resin having a high crystallization temperature. The resin is crystallizable at high temperatures, and thus has an improved crystallization rate and can provide highly crystalline resin products.

(57) **요약서**: 디카르복실산 또는 이의 유도체를 디올 화합물과 반응시켜 얻은 반응 혼합물에 trans 폼이 70% 초과인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지를 첨가하고, 상기 반응 혼합물을 trans 폼이 70% 초과인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 융점보다 낮은 온도에서 중축합 반응시키는 것을 포함하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조방법은 높은 결정화 온도를 갖는 수지를 제공한다. 상기 수지는 높은 온도에서 결정화될 수 있어 향상된 결정화 속도를 보이며, 고결정성의 수지 제품을 제공할 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조방법

【기술분야】

본 발명은 결정화 온도가 향상된 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

폴리알킬렌 테레프탈레이트(Poly(alkylene terephthalate))는 내마모성, 내구성, 열안정성 등 우수한 물성을 가지고 있어, 섬유, 필름, 성형품 등의 재료로 사용되고 있다. 이러한 폴리알킬렌테레프탈레이트(Poly(alkylene terephthalate))에는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Poly(ethylene terephthalate), 이하 PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(Poly(butylene terephthalate), 이하 PBT), 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트(Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate), 이하 PCT) 등이 상업화되어 있다. 이 중 상업적으로 가장 널리 쓰이고 있는 재료는 섬유 및 병 등의 용도로 사용되고 있는 PET이다.

이러한 PET는 우수한 물성에도 불구하고 결정화 속도가 느려 높은 결정화도가 요구되는 엔지니어링 플라스틱 용도로 사용하려면 핵제 또는 결정화 촉진제 등을 필수적으로 사용하여야 하며, 사출 성형 공정 중 생산속도가 낮아져 금형 온도를 조절하여야 하는 번거로움이 있다.

한편, PBT는 PET보다 결정화 속도가 빠르기 때문에 상술한 엔지니어링 플라스틱 용도로 폭넓게 사용되어 왔다. 그러나, PBT는 PET 대비 낮은 열변형 온도를 가지고 있어 PET 대비 우수한 성형성에도 불구하고 높은 내열도를 요구하는 용도에는 그 사용이 제한된다.

이에 따라, PET 및 PBT의 열악한 성형성 및 낮은 열변형 온도를 보완하기 위하여 높은 열변형 온도를 가지는 PCT 수지에 다양한 핵제를 추가하여 성형성을 향상시키는 방안이 제안되었다. 구체적으로, 특허문헌 1에서는 PCT의 결정화 속도를 향상시키기 위해 수평균분자량이 8,000 이상인 지방족 폴리에스테르를 핵제로 사용하는 방법을 소개하였고, 특허문헌 2에서는 방향족 폴리에스테르를 핵제로 사용하는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 조성을 개시한 바 있다. 또한,

특허문헌 3에서는 수평균분자량이 4,000 이하인 올리고머 폴리에스테르를 포함하는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 조성을 개시한 바 있다.

그러나, 특허문헌 1 내지 3은 컴파운드 단계에서 다양한 핵제를 PCT에 첨가하여 PCT의 결정화 속도를 향상시키는 조성을 제안한 것으로, PCT 자체의 결정화 속도를 개선한 것이 아니다. 따라서, PCT 자체의 결정화 속도를 개선하기 위한 근본적인 해결책 마련이 필요한 실정이다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

미국 등록 특허 제5,242,967호

미국 등록 특허 제4,223,125호

미국 등록 특허 제4,223,113호

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

본 발명은 결정화 온도가 향상된 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조 방법을 제공한다.

【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 구현예에 따르면, 디카르복실산 또는 이의 유도체를 디올 화합물과 반응시켜 얻은 반응 혼합물에 trans 폼이 70% 초과인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지를 첨가하고, 상기 반응 혼합물을 trans 폼이 70% 초과인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 융점보다 낮은 온도에서 중축합 반응시키는 것을 포함하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조 방법이 제공된다.

상기 제조 방법에서 디카르복실산으로는 테레프탈산, 이소프탈산 및 나프탈렌 2,6-디카르복실산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 디카르복실산을 사용할 수 있고, 디카르복실산의 유도체로는 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트 및 디메틸 나프탈렌 2,6-디카르복실레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 디카르복실산의 유도체를 사용할 수 있으며, 디올 화합물로는 사이클로헥산디메탄올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올 및 네오펜틸 글리콜로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 디올 화합물을 사용할 수 있다.

한편, 상기 제조 방법에서는 상기 디카르복실산 또는 이의 유도체를 티타늄 화합물 존재 하에서 디올 화합물과 반응시켜 반응 혼합물을 얻을 수 있다.

상기 반응 혼합물에 첨가되는 trans 폼이 70% 초과인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지는 디카르복실산 또는 이의 유도체 100 중량부에 대하여 0.2 내지 20 중량부로 투입될 수 있다. 이러한 함량 범위에서 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 중합 공정을 방해하지 않고, 결정화 온도가 상승된 수지를 제공할 수 있다.

또한, 상기 반응 혼합물은 trans 폼이 70% 초과인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 융점보다 2℃ 이상 낮은 온도에서 중축합 반응시켜 결정화 온도가 상승된 수지를 제공할 수 있다.

【발명의 효과】

발명의 일 구현예에 따른 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조 방법은 높은 결정화 온도를 갖는 수지를 제공한다. 상기 수지는 높은 온도에서 결정화될 수 있어 향상된 결정화 속도를 보이며, 고결정성의 수지 제품을 제공할 수 있다. 따라서, 상기 제조 방법을 이용하면 고품질의 성형품을 효과적으로 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조 방법 등에 대해 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 디카르복실산 또는 이의 유도체를 디올 화합물과 반응시켜 얻은 반응 혼합물에 trans 폼이 70% 초과인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지를 첨가하고, 상기 반응 혼합물을 trans 폼이 70% 초과인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 융점보다 낮은 온도에서 중축합 반응시키는 것을 포함하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조 방법이 제공된다.

상기 제조 방법은 디카르복실산을 디올 화합물과 에스테르화 반응시켜 반응 혼합물을 제공하거나 혹은 디카르복실산의 유도체를 디올 화합물과 에스테르 교환 반응시켜 반응 혼합물을 제공할 수 있다.

상기 디카르복실산 또는 이의 유도체와 디올 화합물로는 PCT 수지의

제조에 사용되는 것을 특별한 제한 없이 모두 사용할 수 있다.

비제한적인 예로, 상기 디카르복실산으로는 테레프탈산, 이소프탈산 및 나프탈렌 2,6-디카르복실산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 디카르복실산을 사용할 수 있다. 이때, 테레프탈산은 전체 디카르복실산에 대하여 80mol% 이상, 90mol% 이상 또는 95mol% 이상으로 사용할 수 있다. 만일 테레프탈산을 상기 범위 미만으로 사용하면 제조되는 폴리에스테르 수지가 충분한 결정성 및 성형성을 나타내지 못하여 목적하는 용도로 활용이 어려울 수 있다.

상기 디카르복실산의 유도체로는 디카르복실산의 에스테르 화합물을 사용할 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 디카르복실산 유도체로는 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트 및 디메틸 나프탈렌 2,6-디카르복실레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 디카르복실산의 유도체를 사용할 수 있다. 이때, 디메틸 테레프탈레이트는 전체 디카르복실산의 유도체에 대하여 80mol% 이상, 90mol% 이상 또는 95mol% 이상으로 사용할 수 있다. 만일 디메틸 테레프탈레이트를 상기 범위 미만으로 사용하면 제조되는 폴리에스테르 수지가 충분한 결정성 및 성형성을 나타내지 못하여 목적하는 용도로 활용이 어려울 수 있다.

또한, 비제한적인 예로, 상기 디올 화합물로는 사이클로헥산디메탄올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올 및 네오펜틸 글리콜로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 디올 화합물을 사용할 수 있다. 이때, 사이클로헥산디메탄올은 전체 디올 화합물에 대하여 80mol% 이상, 90mol% 이상 또는 95mol% 이상으로 사용할 수 있다. 만일 디올 화합물을 상기 범위 미만으로 사용하면 제조되는 폴리에스테르 수지가 충분한 결정성 및 성형성을 나타내지 못하여 목적하는 용도로 활용이 어려울 수 있다.

상기 디카르복실산 또는 이의 유도체와 디올 화합물의 혼합 비율은 특별히 한정되지 않으며, 디카르복실산 또는 이의 유도체 1몰에 대하여 디올 화합물을 0.8몰 내지 2몰로 사용하여 반응 혼합물을 제공할 수 있다.

상기 디카르복실산 또는 이의 유도체는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용하는 촉매 존재 하에서 디올 화합물과 반응할 수 있다. 이러한 촉매로는 티타늄 화합물, 게르마늄 화합물 또는 이들의 혼합물 등을 예시할 수

있다. 상기 티타늄 화합물의 사용 함량은 최종 PCT 수지 내에 잔류하는 티타늄 원소의 함량이 PCT 수지 총 중량을 기준으로 20ppm 이하가 되도록 조절될 수 있고, 게르마늄 화합물의 사용 함량은 최종 PCT 수지 내에 잔류하는 게르마늄 원소의 함량이 PCT 수지 총 중량을 기준으로 1,000ppm 이하가 되도록 조절될 수 있다.

또한, 디카르복실산 또는 이의 유도체와 디올 화합물의 반응 초기에는 인계 안정제를 추가로 투입할 수 있다. 그 결과, 고온에서 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 중 일어날 수 있는 부반응을 효율적으로 억제할 수 있다. 상기에서 사용될 수 있는 인계 안정제로는 인산(phosphoric acid) 또는 아인산(phosphorous acid) 등의 인산과 트리에틸 포스페이트(triethyl phosphate), 트리메틸 포스페이트(trimethyl phosphate), 트리페닐 포스페이트(triphenyl phosphate) 또는 트리에틸 포스포노 아세테이트(triethyl phosphonoacetate) 등의 인산 에스테르계 화합물을 사용할 수 있다.

상기 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응은 본 발명이 속하는 기술분야에 알려진 바에 따라 실시될 수 있다. 일 예로, 상기 디카르복실산 또는 이의 유도체와 디올 화합물을 포함하는 전구체 혼합물을 약 230 내지 290℃의 온도 및 약 0 내지 3 atm의 압력 하에서 반응시킬 수 있다. 상기 온도 및 압력은 사용하는 단량체들의 비점을 고려하여 조절될 수 있으며, 반응 시간은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 1 내지 5 시간 정도로 조절될 수 있다.

상기 제조 방법은 상기 에스테르 반응 혹은 에스테르 교환 반응으로 얻은 반응 혼합물에 특정 수지를 첨가하고, 반응 혼합물을 특정 수지의 융점보다 낮은 온도에서 중축합 반응시켜 높은 결정화 온도를 갖는 PCT 수지를 제공할 수 있다. 특히, 상기 제조 방법은 상기 특정 수지로, trans 폼이 70% 초과인 PCT 수지를 사용한다.

PCT 수지의 중합을 위하여 사용되는 사이클로헥산디메탄올에는 trans 이성질체와 cis 이성질체가 있다. 일반적으로 사이클로헥산디메탄올은 약 70mol%의 trans 이성질체와 약 30mol%의 cis 이성질체를 포함한다. 이와 같이 trans 이성질체와 cis 이성질체의 혼합물로 구성된 사이클로헥산디메탄올을 이용하여 PCT 수지를 중합하면, 사이클로헥산디메탄올의 trans 이성질체로부터

유래된 trans 폼과 사이클로헥산디메탄올의 cis 이성질체로부터 유래된 cis 폼을 포함하는 PCT 수지가 얻어진다. 예를 들어, 약 70mol%의 trans 이성질체와 약 30mol%의 cis 이성질체의 혼합물인 사이클로헥산디메탄올을 이용하여 PCT 수지를 중합하면, 수지 내 전체 trans 및 cis 폼의 총 개수에 대하여 약 70%에 해당하는 개수가 trans 폼이며, 약 30%에 해당하는 개수가 cis 폼인 PCT 수지가 얻어진다. 그러므로, 사용하는 사이클로헥산디메탄올의 trans 이성질체 및 cis 이성질체의 비율에 따라 제조되는 PCT 수지 내의 cis 폼과 trans 폼의 비율이 결정될 수 있다.

상기 trans 폼이 70% 초과인 PCT 수지는 trans 이성질체의 함량이 70mol%를 초과하는 사이클로헥산디메탄올을 이용하여 중합된 수지일 수 있다. 일반적으로 사용되는 사이클로헥산디메탄올에서 trans 이성질체의 함량은 약 70mol%이므로, trans 이성질체의 함량이 70mol%를 초과하는 사이클로헥산디메탄올은, trans 이성질체의 함량이 70mol% 정도인 사이클로헥산디메탄올을 촉매 존재 하에서 이성화 반응시켜 얻을 수 있다.

구체적으로, 상기 trans 폼이 70% 초과인 PCT 수지는 trans 이성질체의 함량이 70mol%를 초과하는 사이클로헥산디메탄올을 테레프탈산 또는 테레프탈산의 에스테르 화합물과 중합하여 얻을 수 있다. 상기 중합은 본 발명이 속하는 기술분야에 알려진 방법에 의하여 수행될 수 있다.

이러한 trans 폼이 70% 초과인 PCT 수지를 상기 PCT 수지의 제조 공정에 투입하여 결정화 온도가 향상된 PCT 수지를 제조할 수 있다. 이러한 결과는 제조된 PCT 수지 내에 도입된 trans 폼이 70% 초과인 PCT 수지가 제조된 PCT 수지 내에서 핵제로 작용하기 때문인 것으로 예상된다. 따라서, 본 명세서에서는 제조되는 PCT 수지와 상기 PCT 수지의 제조 공정에 투입되는 trans 폼이 70% 초과인 PCT 수지를 구별하기 위하여, trans 폼이 70% 초과인 PCT 수지를 '핵제 A'로 호칭한다.

상기 핵제 A는 단량체 혼합물을 에스테르화 반응 혹은 에스테르 교환 반응시킨 후 얻어지는 반응 혼합물에 첨가되어 PCT 수지의 중합에 미치는 영향을 최소화하면서 중합되는 PCT 수지에 도입될 수 있다.

상기 반응 혼합물에 첨가되는 핵제 A는 PCT 수지의 제조를 위하여 첨가된 디카르복실산 또는 이의 유도체 100 중량부에 대하여 0.2 내지 20 중량부로

투입될 수 있다. 만일 상기 핵제 A의 함량이 상기 범위 미만이면, 제조되는 PCT 수지의 결정화 온도 상승 효과가 미미할 수 있다. 또한, 상기 핵제 A의 함량이 상기 범위를 초과하면 상기 핵제 A가 중축합 반응 중 반응기 내에서 결정화를 일으켜 PCT 수지의 중합 반응에 영향을 미칠 수 있으며, 더 나아가 핵제 A의 함량이 25 중량부 이상이면 PCT 수지의 중합 반응이 아예 진행되지 않는 문제가 발생할 수 있다.

상기 반응 혼합물에 핵제 A를 첨가한 후, 상기 반응 혼합물을 핵제 A의 융점보다 낮은 온도에서 중축합 반응시킬 수 있다. 만일 상기 반응 혼합물을 핵제 A의 융점 이상의 온도에서 중축합 반응시키면, 중축합 반응 동안 핵제 A가 용융되어 결정성이 나타내지 못하는 상태로 PCT 수지에 도입되어, 최종 PCT 수지 내에 핵제 A가 도입되었다 하더라도 핵제로서 역할하지 못할 수 있다. 따라서, 상기 반응 혼합물은 핵제 A의 융점보다 낮은 온도에서 중축합될 수 있다. 구체적으로 상기 반응 혼합물은 핵제 A의 융점보다 약 2℃ 이상 낮은 온도 혹은 약 5 내지 15℃ 낮은 온도에서 중축합될 수 있다. 보다 구체적으로, trans 폼이 70% 초과인 PCT 수지(핵제 A)의 융점은 대략 295 내지 305℃이므로, 상기 반응 혼합물은 약 280 내지 300℃ 또는 약 285 내지 295℃의 온도에서 중축합될 수 있다.

상기 반응 혼합물의 중축합 반응은 반응 온도를 제외하고, 본 발명이 속하는 기술분야에 알려진 조건 하에서 진행될 수 있다. 일 예로, 상기 중축합 반응은 약 0.1 내지 2.0 torr의 압력 하에서 진행될 수 있으며, 약 100 내지 300분 동안 진행될 수 있다.

또한, 상기 제조 방법은 상술한 공정 외에 본 발명에서 통상적으로 채용하는 공정을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 제조 방법은 필요에 따라 상기 중축합 반응 생성물을 성형하여 펠렛을 형성하는 공정; 및/또는 중축합 반응 생성물 또는 펠렛을 결정화하여 고상 중합하는 공정을 추가로 채용할 수 있다. 만일 고상 중합 공정을 채용하는 경우 고상 중합은 약 230 내지 270℃의 온도 및 0.2 내지 2.0 torr의 압력과 질소 분위기 하에서 실시할 수 있다.

상기 제조 방법과 같이, PCT 수지의 중합 중에 핵제 A를 첨가하고, PCT 수지의 중합 온도를 핵제 A의 융점보다 낮게 조절하면 높은 결정화 온도를 갖는

PCT 수지를 제공할 수 있다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

실시예 1: 핵제 A-1의 제조 및 PCT 수지의 제조

(1) 핵제 A-1의 제조

trans 이성질체를 75mol%로 포함하는 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM) 55kg, 테레프탈산(TPA) 48kg, 트리에틸 포스페이트 7g, 티타늄 옥사이드계 촉매(Sachtleben 사의 상표명 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율: 15%) 10g 을 반응기에 투입하였다. 이어서, 반응기의 온도를 약 280℃까지 올리고, 약 280℃의 온도 및 상압에서 약 3 시간 동안 에스테르화 반응을 진행하였다.

이후, 반응기의 온도를 300℃로 올리고, 에스테르화 반응으로 얻은 반응 혼합물을 0.5 내지 1 torr의 압력 하에서 150분 동안 중축합 반응(polycondensation)시켜 PCT 수지를 얻었다. 이후, 상기 PCT 수지를 분쇄기로 분쇄하여 핵제 A-1을 준비하였다.

(2) PCT 수지의 제조

trans 이성질체를 68mol%로 포함하는 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM) 55kg, 테레프탈산(TPA) 48kg, 트리에틸 포스페이트 7g, 티타늄 옥사이드계 촉매(Sachtleben 사의 상표명 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율: 15%) 10g 을 반응기에 투입하였다. 이어서, 반응기의 온도를 약 280℃까지 올리고, 약 280℃의 온도 및 상압에서 약 3 시간 동안 에스테르화 반응을 진행하였다.

이후, 상기 반응기에 상기에서 제조한 핵제 A-1 2.4kg을 투입하였다. 그리고, 에스테르화 반응으로 얻은 반응 혼합물과 핵제 A-1을 290℃의 온도 및 0.5 내지 1 torr의 압력 하에서 약 150분 동안 중축합 반응시켜 PCT 수지를 제조하였다.

실시예 2: 핵제 A-2의 제조 및 PCT 수지의 제조

(1) 핵제 A-2의 제조

trans 이성질체를 80mol%로 포함하는 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM) 55kg, 테레프탈산(TPA) 48kg, 트리에틸 포스페이트 7g, 티타늄 옥사이드계 촉매(Sachtleben 사의 상표명 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율: 15%) 10g 을 반응기에 투입하였다. 이어서, 반응기의 온도를 약 280℃까지 올리고, 약 280℃의 온도 및 상압에서 약 3 시간 동안 에스테르화 반응을 진행하였다.

이후, 반응기의 온도를 300℃로 올리고, 에스테르화 반응으로 얻은 반응 혼합물을 0.5 내지 1 torr의 압력 하에서 150분 동안 중축합 반응(polycondensation)시켜 PCT 수지를 얻었다. 이후, 상기 PCT 수지를 분쇄기로 분쇄하여 핵제 A-2를 준비하였다.

(2) PCT 수지의 제조

실시예 1에서 핵제 A-1 대신 핵제 A-2를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.

실시예 3: 핵제 A-3의 제조 및 PCT 수지의 제조

(1) 핵제 A-3의 제조

trans 이성질체를 85mol%로 포함하는 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM) 55kg, 테레프탈산(TPA) 48kg, 트리에틸 포스페이트 7g, 티타늄 옥사이드계 촉매(Sachtleben 사의 상표명 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율: 15%) 10g 을 반응기에 투입하였다. 이어서, 반응기의 온도를 약 280℃까지 올리고, 약 280℃의 온도 및 상압에서 약 3 시간 동안 에스테르화 반응을 진행하였다.

이후, 반응기의 온도를 300℃로 올리고, 에스테르화 반응으로 얻은 반응 혼합물을 0.5 내지 1 torr의 압력 하에서 150분 동안 중축합 반응(polycondensation)시켜 PCT 수지를 얻었다. 이후, 상기 PCT 수지를 분쇄기로 분쇄하여 핵제 A-3를 준비하였다.

(2) PCT 수지의 제조

실시예 1에서 핵제 A-1 대신 핵제 A-3를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.

실시예 4: PCT 수지의 제조

실시예 2에서 핵제 A-2를 96g으로 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와

동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.

실시예 5: PCT 수지의 제조

실시예 2에서 핵제 A-2를 4.8kg으로 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.

실시예 6: PCT 수지의 제조

실시예 2에서 핵제 A-2를 9.6kg으로 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.

비교예 1: PCT 수지의 제조

실시예 1 에서 중축합 반응 온도를 300℃로 조절한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.

비교예 2: PCT 수지의 제조

실시예 2 에서 중축합 반응 온도를 305℃로 조절한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.

비교예 3: PCT 수지의 제조

실시예 3 에서 중축합 반응 온도를 310℃로 조절한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.

시험예: PCT 수지의 물성 평가

실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 PCT 수지의 점도, 융점 및 결정화 온도를 하기 기재된 방법으로 측정하여 표 1에 나타내었다.

(1) 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 얻은 PCT 수지의 고유점도는 수지를 o-chlorophenol에 1.2 g/dL의 농도로 용해시킨 후 Ubbelodhe 점도관을 이용하여 측정하였다. 점도관의 온도를 35℃로 유지하고, 점도관 내부 구간 a-b 사이를 용매(solvent)가 통과하는 데에 걸리는 시간(efflux time, t)과

용액(solution)이 통과하는 데에 걸리는 시간(t_0)을 구하였다. 이후, t값과 t_0값을 식 1에 대입하여 비점도(specific viscosity)를 산출하고, 산출된 비점도 값을 식 2에 대입하여 고유점도를 산출하였다.

[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 0.247를, c는 농도값으로서 1.2 g/dL 의 값이 각각 사용되었다.

(2) 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 얻은 PCT 수지의 융점과 결정화 온도를 하기와 같은 방법으로 측정하였다.

DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 PCT 수지를 상온에서 320℃까지 20℃/min의 속도로 가열하고 PCT 수지의 열이력(Thermal history)을 제거하였다. 이후, PCT 수지를 냉각하고, 다시 상온에서 320℃까지 10℃/min의 속도로 가열하여 PCT 수지의 융점을 관찰하였다. 이어서 상기 PCT 수지를 320℃에서 상온까지 20℃/min의 속도로 냉각하여 결정화 온도를 관찰하였다.

수지의 결정화 온도가 높을 경우 동일한 온도의 금형에서 수지의 결정화도를 향상시킬 수 있다는 것을 의미한다.

【표 1】

	핵제 A		PCT 수지				
	trans 함량(1)	융점	핵제 A 함량(2)	중축합 온도	고유점도 [dL/g]	융점	결정화 온도
실시예 1	75 mol%	295℃	5	290℃	0.70	287℃	247℃
실시예 2	80 mol%	300℃	5	290℃	0.69	288℃	262℃

실시예 3	85 mol%	305℃	5	290℃	0.65	287℃	283℃
실시예 4	80 mol%	300℃	0.2	290℃	0.68	287℃	260℃
실시예 5	80 mol%	300℃	10	290℃	0.68	289℃	265℃
실시예 6	80 mol%	300℃	20	290℃	0.69	290℃	270℃
비교예 1	75 mol%	295℃	5	300℃	0.67	287℃	231℃
비교예 2	80 mol%	300℃	5	305℃	0.65	287℃	231℃
비교예 3	85 mol%	305℃	5	310℃	0.63	287℃	232℃

(1) trans 함량: 핵제 A를 제조하기 위하여 첨가된 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM)의 trans 이성질체 함량

(2) 핵제 A 함량 (단위: 중량부): PCT 수지를 제조하기 위하여 첨가된 디카르복실산 100 중량부에 대한 PCT 수지를 제조하기 위하여 첨가된 핵제 A의 중량 비율

상기 표 1을 참고하면, 디카르복실산 및 디올 화합물의 에스테르화 반응으로 얻은 반응 혼합물을 중축합할 때 trans 이성질체의 함량이 70mol%를 초과하는 CHDM으로부터 제조된 핵제 A를 첨가하고, 반응 혼합물과 핵제 A를 핵제 A의 융점 보다 낮은 온도에서 중축합하면 결정화 온도가 높은 PCT 수지를 얻을 수 있음이 확인된다. 이러한 결과는 융점이 295 내지 305℃인 핵제 A-1 내지 A-3가 중축합 반응 온도인 290℃에서 용융되지 않고 결정상을 유지한 상태로 PCT 수지에 도입되어 PCT 수지의 핵제로서 역할할 수 있기 때문인 것으로 예상된다.

특히, 실시예 1 내지 3을 참고하면, 핵제 A를 제조하기 위하여 사용된 CHDM의 trans 이성질체의 함량이 증가될수록 상기 핵제 A의 존재 하에 중축합된 PCT 수지의 결정화 온도가 높아지는 것이 확인된다.

또한, 실시예 4 내지 6을 참고하면, 소정 함량 내에서 핵제 A의 사용 함량이 증가되면 상기 핵제 A의 존재 하에 중축합된 PCT 수지의 결정화 온도가 높아지는 것이 확인된다.

반면, 비교예 1 내지 3을 참고하면, 디카르복실산 및 디올 화합물의 에스테르화 반응으로 얻은 반응 혼합물을 중축합할 때, trans 이성질체의

함량이 70mol%를 초과하는 CHDM으로부터 제조된 핵제 A를 첨가하더라도, 반응 혼합물과 핵제 A를 핵제 A의 융점을 초과하는 온도에서 중축합하면 얻어진 PCT 수지의 결정화 온도가 231℃ 내지 232℃ 정도로 낮은 것이 확인된다. 이러한 결과는 융점이 295 내지 305℃인 핵제 A-1 내지 A-3의 결정이 중축합 반응 온도인 300 내지 310℃에서 용융되고, 용융된 상태로 PCT 수지에 도입되어, 핵제 A-1 내지 A-3가 PCT 수지의 핵제로서 역할을 못하였기 때문인 것으로 예상된다.

이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

디카르복실산 또는 이의 유도체를 디올 화합물과 반응시켜 얻은 반응 혼합물에 trans 폼이 70% 초과인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지를 첨가하고,

상기 반응 혼합물을 trans 폼이 70% 초과인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 융점보다 낮은 온도에서 중축합 반응시키는 것을 포함하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 디카르복실산으로 테레프탈산, 이소프탈산 및 나프탈렌 2,6-디카르복실산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 디카르복실산을 사용하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 디카르복실산의 유도체로 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트 및 디메틸 나프탈렌 2,6-디카르복실레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 디카르복실산의 유도체를 사용하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 디올 화합물로 사이클로헥산디메탄올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올 및 네오펜틸 글리콜로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 디올 화합물을 사용하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 디카르복실산 또는 이의 유도체를 티타늄 화합물 존재 하에서 디올 화합물과 반응시켜 반응 혼합물을 얻는,

폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 trans 폼이 70% 초과인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지는 디카르복실산 또는 이의 유도체 100 중량부에 대하여 0.2 내지 20 중량부로 투입되는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물을 trans 폼이 70% 초과인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 융점보다 2℃ 이상 낮은 온도에서 중축합 반응시키는 것을 포함하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/012282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/183(2006.01)i, C08G 63/78(2006.01)i, C08L 67/03(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 63/183; C08L 67/02; C08K 7/02; C08G 63/199; B29C 49/00; C08K 7/14; C08G 59/18; C08G 63/78; C08G 63/672; C08J 5/00; C08L 67/03

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: dicarboxylic acid, dicarboxylic acid derivatives, diol, trans form, Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate), melting point, polycondensation, crystallization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-178349 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 27 June 2000 See paragraphs [0010]-[0012] and [0016]-[0020]; claims 1-8; and examples 1, 8 and 9.	1-7
A	JP 05-287180 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 02 November 1993 See paragraphs [0005]-[0008] and [0011]; and claims 1-13.	1-7
A	JP 07-100904 A (TORAY IND. INC.) 18 April 1995 See paragraph [0009]; claims 1-4; and examples 1-6.	1-7
A	JP 2766397 B2 (POLYPLASTICS CO.) 18 June 1998 See paragraphs [0007]-[0030]; and examples 1-3.	1-7
A	JP 06-287416 A (TORAY IND. INC.) 11 October 1994 See paragraphs [0011] and [0015]-[0018]; and claim 1.	1-7
A	KR 10-1996-0004399 A (LG CHEM. LTD.) 23 February 1996 See claims 1-10.	1-7

☐ 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	Date of mailing of the international search report
27 FEBRUARY 2015 (27.02.2015)	**27 FEBRUARY 2015 (27.02.2015)**
Name and mailing address of the ISA/**KR** Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

International application No.
PCT/KR2014/012282

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2000-178349 A	27/06/2000	JP 3693831 B2	14/09/2005
JP 05-287180 A	02/11/1993	EP 0551687 A1	21/07/1993
JP 07-100904 A	18/04/1995	NONE	
JP 2766397 B2	18/06/1998	EP 0493077 A2 EP 0493077 A3 EP 0493077 B1 KR 10-1992-0012162 A US 5233016 A	01/07/1992 16/12/1992 02/04/1997 25/07/1992 03/08/1993
JP 06-287416 A	11/10/1994	NONE	
KR 10-1996-0004399 A	23/02/1996	KR 10-0145803 B1	06/05/1998

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2014/012282

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 63/183(2006.01)i, C08G 63/78(2006.01)i, C08L 67/03(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08G 63/183; C08L 67/02; C08K 7/02; C08G 63/199; B29C 49/00; C08K 7/14; C08G 59/18; C08G 63/78; C08G 63/672; C08J 5/00; C08L 67/03

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: 디카르복실산, 디카르복실산 유도체, 디올, trans 폼, 폴리사이클로헥실렌 디메틸렌 테레프탈레이트, 융점, 중축합, 결정화

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2000-178349 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 2000.06.27 단락 [0010]-[0012] 및 [0016]-[0020]; 청구항 1-8; 및 실시예 1, 8 및 9 참조.	1-7
A	JP 05-287180 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1993.11.02 단락 [0005]-[0008] 및 [0011]; 및 청구항 1-13 참조.	1-7
A	JP 07-100904 A (TORAY IND. INC.) 1995.04.18 단락 [0009]; 청구항 1-4; 및 실시예 1-6 참조.	1-7
A	JP 2766397 B2 (POLYPLASTICS CO.) 1998.06.18 단락 [0007]-[0030]; 및 실시예 1-3 참조.	1-7
A	JP 06-287416 A (TORAY IND. INC.) 1994.10.11 단락 [0011] 및 [0015]-[0018]; 및 청구항 1 참조.	1-7
A	KR 10-1996-0004399 A (주식회사 엘지화학) 1996.02.23 청구항 1-10 참조.	1-7

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2015년 02월 27일 (27.02.2015)	2015년 02월 27일 (27.02.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관
김동석
전화번호 +82-42-481-8647

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/012282

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2000-178349 A	2000/06/27	JP 3693831 B2	2005/09/14
JP 05-287180 A	1993/11/02	EP 0551687 A1	1993/07/21
JP 07-100904 A	1995/04/18	없음	
JP 2766397 B2	1998/06/18	EP 0493077 A2 EP 0493077 A3 EP 0493077 B1 KR 10-1992-0012162 A US 5233016 A	1992/07/01 1992/12/16 1997/04/02 1992/07/25 1993/08/03
JP 06-287416 A	1994/10/11	없음	
KR 10-1996-0004399 A	1996/02/23	KR 10-0145803 B1	1998/05/06