

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 9일 (09.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/102416 A1

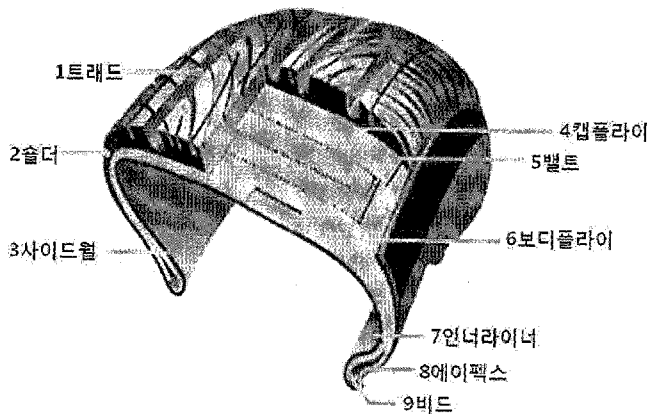
- (51) 국제특허분류:
C08G 63/85 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01)
C08G 63/80 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
C08G 63/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/013131
- (22) 국제출원일: 2014년 12월 31일 (31.12.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0168168 2013년 12월 31일 (31.12.2013) KR
10-2014-0193999 2014년 12월 30일 (30.12.2014) KR
- (71) 출원인: 코오롱인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.) [KR/KR]; 427-709 경기도 과천시 코오롱로 11, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 임수진 (IM, Sujin); 446-797 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30 (마북동), Gyeonggi-do (KR).
박지용 (PARK, Jiyong); 446-797 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30 (마북동), 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYESTER RESIN FOR TIRE CORD AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 타이어 코드용 폴리에스테르 수지 및 이의 제조방법



- 1 ... Tread
2 ... Shoulder
3 ... Sidewall
4 ... Cap ply
5 ... Belt
6 ... Body ply
7 ... Inner liner
8 ... Apex
9 ... Bead

(57) Abstract: The present invention relates to a polyester resin for a tire cord and a preparation method therefor. According to the preparation method, a polyester resin for a tire cord, of which the shape stability and heat resistance are improved due by having a linear uniform inner structure, can be prepared.

(57) 요약서: 본 발명은 타이어 코드용 폴리에스테르 수지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 이러한 제조방법에 따르면 선형의 균일한 내부구조를 가져 형태안정성과 내열성이 향상된 타이어 코드용 폴리에스테르 수지가 제조될 수 있다.

WO 2015/102416 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

타이어 코드용 폴리에스테르 수지 및 이의 제조방법

5 【기술분야】

본 발명은 타이어 코드용 폴리에스테르 수지 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 선형의 균일한 내부구조를 가져 형태안정성과 내열성이 향상된 타이어 코드용 폴리에스테르 수지와, 이의 제조방법에 관한 것이다.

10

【발명의 배경이 되는 기술】

타이어는 섬유/강철/고무의 복합체로서, 일반적으로 도 1 과 같은 구조를 갖는다. 여기서, 도 1 의 6 에 해당하는 보디 플라이(body ply)는 타이어 내부의 핵심 보강재인 코드 층으로서, 카커스(carcase)로도 불리며, 자동차의 전체적인 하중을 지지하면서 타이어의 형상을 유지하고 충격을 견디며 주행 중 굴신운동에 대한 강한 내피로성이 요구되는 부분이다. 이와 같은 보디 플라이, 즉 타이어 코드에는 일반적으로 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지 소재가 적용되고 있다.

최근 승용차의 고급화에 따라 고속 주행에 적합한 타이어의 개발이 요구되고 있으며, 이에 따라 타이어의 고속주행 안정성 및 고내구성이 매우 중요한 특성으로 인식되고 있고, 이를 만족시키기 위해서 타이어 코드 소재의 형태 안정성이 무엇보다 중요하게 대두되고 있다.

특히, 낮은 형태 안정성을 갖는 소재를 타이어 코드로 사용하는 경우 차량의 주행 속도가 갑자기 높아지면 그 외관 형태가 쉽게 변형되어 타이어를 영구 변형시킬 수 있고, 이로 인해 타이어의 고속주행성능이나 차량의 조정성 또는 승차감을 떨어뜨릴 수 있다.

일반적으로, 이러한 타이어 코드의 형태 안정성은 결정특성, 결정화 속도 등의 영향을 받고, 상기 결정특성, 결정화 속도는 DEG 함량, 분자량, 분자량분포, 분자구조 균일성, 가지화도 등의 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

30 보다 구체적으로, 상기 폴리에스테르 수지의 결정화 속도가 빠를수록

타이어코드의 형태 안정성은 높아지며, DEG 함량, 분자량 분포, 분자량, 첨가제, 분자구조 균일성, 가지화도 등이 결정화 속도에 영향을 미칠 수 있다.

이에 따라, 높은 결정화 속도를 가지고, 형태 안정성이 우수한 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법의 개발이 필요하다.

5

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은, 선형의 균일한 내부구조를 가져 형태안정성과 내열성이 향상된 타이어 코드용 폴리에스테르 수지를 제공하기 위한 것이다.

10

본 발명은 또한, 선형의 균일한 내부구조를 가져 형태안정성과 내열성이 향상된 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

15

본 명세서에서는, 방향족 2 가 작용기와 2 가의 지방족 작용기가 에스테르 결합을 매개로 연결된 에스테르 반복 단위를 포함하고, 100 ppmw 내지 180 ppmw 의 안티몬(Sb) 및 30 ppmw 이하의 인(P)을 함유하고, 중량평균분자량에 대한 평균 유체 역학 반경(hydrodynamic radius)의 비율이 0.40 nm³mol/g 이상인, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지가 제공된다.

20

또한 본 명세서에서는, 안티몬계 촉매의 존재 하에, 디카르복실산 및 글리콜을 반응시켜 폴리에스테르 예비중합체를 형성하는 단계; 및 상기 폴리에스테르 예비중합체를 고상 중합하는 단계;를 포함하고, 상기 안티몬계 촉매는 상기 디카르복실산 및 글리콜 총량 대비 100 ppmw 내지 180 ppmw 의 안티몬을 포함하는, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법이 제공된다.

25

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 타이어 코드용 폴리에스테르 수지 및 이의 제조방법에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 방향족 2 가 작용기와 2 가의 지방족 작용기가 에스테르 결합을 매개로 연결된 에스테르 반복 단위를 포함하고, 100 ppmw 내지 180 ppmw 의 안티몬(Sb) 및 30 ppmw 이하의 인(P)을 함유하고, 중량평균분자량에 대한 평균 유체 역학 반경(hydrodynamic radius)의 비율이

0.40 nm³mol/g 이상인, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지가 제공될 수 있다.

본 발명자들은 타이어 코드에 적용 가능한 높은 형태 안정성을 갖는 폴리에스테르 수지에 관한 연구를 진행하여, 촉매와 인계 화합물을 적게 사용하여 높은 고유 점도를 갖는 폴리에스테르 예비중합체를 제조하고, 이를
5 마일드(mild)한 조건에서 고상중합하여 수득되는 폴리에스테르 수지가 부반응에 의하여 생성되는 가지가 적어 선형화도가 높고 균일한 내부구조를 가지며, 형태 안정성이 우수한 것을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

상기 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 중량평균분자량에 대한 평균 유체 역학 반경(hydrodynamic radius)의 비율은 선형화도와 비례하며, 0.40
10 nm³mol/g 이상일 수 있고, 바람직하게는 약 0.45 내지 0.68 nm³mol/g 일 수 있다.

그리고, 상기 타이어 코드용 폴리에스테르 수지는 290℃부터 190℃까지 200℃/min 의 속도로 온도를 내렸을 때, DSC 상에서 발열 피크의 절대값이 최대치가 나타나는 시간이 대략 400 초 이내일 수 있다. 즉, 폴리에스테르 수지를 290℃부터 190℃까지 200℃/min 의 속도로 온도를 내리고 190℃에서 유지하였을
15 때, 290℃에서 온도를 내리기 시작할 때부터 DSC 상에서 발열 피크의 절대값이 최대치가 나타날 때까지의 시간이 400 초 이내일 수 있으며, 이를 후술할 실시예에서는 결정화 속도로 측정하였다.

그리고, 상기 타이어 코드용 폴리에스테르 수지는 하기 화학식 1 의 고분자 결정화도가 50% 내지 60%, 바람직하게는 55 내지 60%일 수 있다.

20 [화학식 1]

$$X(\%) = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right)$$

상기 화학식 1 에서, X 는 고분자 결정화도이고, ρ_c 는 100% 결정성 고분자의 밀도이고, ρ_a 는 무정형 고분자의 밀도이고, ρ 는 상기 타이어 코드용 에스테르 수지의 밀도이다.

25 그리고, 상기 타이어 코드용 폴리에스테르 수지는 1.0 내지 1.4 dl/g 의 고유 점도를 가질 수 있다. 상기 폴리에스테르 예비중합체의 고유 점도가 0.65 dl/g 이상, 바람직하게는 0.65 내지 0.80 dl/g 일 수 있으며, 이를 고상중합하여 제조한 폴리에스테르 수지의 고유 점도가 1.0 내지 1.4 dl/g 일 수 있다.

이러한 타이어 코드용 폴리에스테르 수지는 폴리에틸렌 테레프탈레이트일

수 있다. 즉, 상기 폴리에스테르 수지는 상기 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법에 따라 디카르복실산으로 테레프탈산(Terephthalic acid)을 사용하고, 글리콜로 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)을 사용하여 제조한 폴리에틸렌 테레프탈레이트일 수 있다.

5

한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 안티몬계 촉매의 존재 하에, 디카르복실산 및 글리콜을 반응시켜 폴리에스테르 예비중합체를 형성하는 단계; 및 상기 폴리에스테르 예비중합체를 고상 중합하는 단계;를 포함하고, 상기 안티몬계 촉매는 상기 디카르복실산 및 글리콜 총량 대비 100 ppmw 내지 180 ppmw 의 안티몬을 포함하는, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법이 제공될 수 있다.

본 발명자들은 타이어 코드에 적용 가능한 높은 형태 안정성을 갖는 폴리에스테르 수지에 관한 연구를 진행하여, 부반응을 유발하는 첨가제와 촉매를 적게 사용하여 높은 고유 점도를 갖는 폴리에스테르 예비중합체를 제조하고, 이를 마일드(mild)한 조건에서 고상중합하여 수득되는 폴리에스테르 수지가 부반응에 의하여 생성되는 가지가 적어 선형화도가 높고 균일한 내부구조를 가지며, 형태 안정성이 우수한 것을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

특히, 상기 일 구현예의 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법은 안티몬계 촉매와 인계 화합물을 적게 사용하여, 이들을 다량 사용함으로써 나타날 수 있는 내부 결점 및 부반응에 의한 가지화를 최소화할 수 있어, 내부 구조가 균일한 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있다.

이러한 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법은 디카르복실산 및 글리콜 총량 대비 100 ppmw 내지 180 ppmw 의 안티몬을 포함하는 안티몬계 촉매의 존재 하에, 디카르복실산 및 글리콜을 중합반응시켜 폴리에스테르 예비중합체를 제조하는 단계; 및 상기 폴리에스테르 예비중합체를 고상중합하는 단계;를 포함할 수 있다.

상기 폴리에스테르 예비중합체를 제조하는 단계는 부반응을 유발하는 촉매 등의 첨가제 함량을 적게 사용함으로써, 폴리머의 가지를 생성하는 부반응을 억제할 수 있고, 이에 따라 폴리머의 분자 구조 균일성을 향상시켜 제조되는 폴리에스테르 수지의 형태 안정성을 개선시킬 수 있다.

이러한 폴리에스테르 예비중합체를 제조하는 단계는 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 에스테르화 반응시키는 단계; 및 상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계를 포함할 수 있으며, 이러한 상기 디카르복실산 및 글리콜을 중합반응시켜 폴리에스테르 예비중합체를 제조하는 단계는 후술할 고상중합하는 단계와 대비하여 용융중합하는 단계로 볼 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 디카르복실산 및 글리콜을 에스테르화 반응시키는 단계는 약 100 내지 300 °C, 바람직하게는 약 150 내지 260 °C 의 온도에서 약 1 내지 6 시간 동안, 바람직하게는 약 2 내지 5 시간 동안 반응시킴으로써 수행할 수 있다.

상기 디카르복실산으로 테레프탈산(Terephthalic acid), 옥살산(Oxalic acid), 말론산(Malonic acid), 아젤라인산(Azelaic acid), 푸마르산(Fumaric acid), 피멜산(Pimelic acid), 수베르산(Suberic acid), 이소프탈산(Isophthalic acid), 도데칸(Dodecane) 디카르복시산(Dicarboxylic acid), 나프탈렌디카르복실산(Naphthalene dicarboxylic acid), 비페닐디카르복실산(Biphenyldicarboxylic acid), 1,4-사이클로헥산디카르복실산(1,4-Cyclohexane dicarboxylic acid), 1,3-사이클로헥산디카르복실산(1,3-Cyclohexane dicarboxylic acid), 호박산(Succinic acid), 글루타르산(Glutaric acid), 아디프산(Adipic acid), 세바스산(Sebacic acid), 2,6-나프탈렌디카르복시산(2,6-Naphthalene dicarboxylic acid), 1,2-노르보르난(Norbornane) 디카르복시산(Dicarboxylic acid), 1,3-시클로헥산(Cyclohexane) 디카르복시산(Dicarboxylic acid), 1,4-시클로헥산(Cyclohexane) 디카르복시산(Dicarboxylic acid), 1,3-시클로부탄(Cyclobutane) 디카르복시산(Dicarboxylic acid), 1,4-시클로헥산(Cyclohexane) 디카르복시산(Dicarboxylic acid), 5-나트륨술포이소프탈산(Sodium sulfoisophthalic acid), 5-칼륨술포이소프탈산(Potassium sulfoisophthalic acid), 5-리튬술포이소프탈산(Lithium sulfoisophthalic acid), 2-나트륨술포테레프탈산(Sodium sulfoterephthalic acid) 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 상기 디카르복실산으로써 테레프탈산을 사용할 수 있다.

또한, 상기 글리콜로 에틸렌글리콜(Ethylene glycol), 1,2-프로필렌글리콜(Propylene glycol), 1,2-부틸렌글리콜(Butylene glycol), 1,3-부틸렌글리콜(Butylene glycol), 2,3-부틸렌글리콜(Butylene glycol), 1,4-부틸렌글리콜(Butylene glycol), 1,5-펜탄디올(Pentanediol),

5 네오펜틸글리콜(Neopentyl glycol), 1,3-프로필렌글리콜(Propylene glycol), 디에틸렌글리콜(Diethylene glycol), 트리에틸렌글리콜(Triethylene glycol), 1,2-사이클로헥산디올(Cyclohexane diol), 1,3-사이클로헥산디올(Cyclohexane diol), 1,4-사이클로헥산디올(Cyclohexane diol), 프로판디올(Propanediol), 1,6-헥산디올(Hexanediol), 네오펜틸글리콜(Neopentyl glycol),

10 테트라메틸사이클로부탄디올(Tetramethylcyclobutanediol), 1,4-사이클로헥산디에탄올(Cyclohexane diethanol), 1,10-데카메틸렌글리콜(Decamethylene glycol), 1,12-도데칸디올(Dodecanediol), 폴리옥시에틸렌글리콜(Polyoxyethylene glycol), 폴리옥시메틸렌글리콜(Polyoxymethylene glycol),

15 폴리옥시테트라메틸렌글리콜(Polyoxytetramethylene glycol), 글리세롤(Glycerol) 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌글리콜을 사용할 수 있다.

다음으로, 상기 디카르복실산 및 글리콜의 에스테르화 반응의 반응물을 중축합할 수 있다. 상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계는 약 200

20 내지 300 °C, 바람직하게는 약 260 내지 290 °C 의 온도 및 약 0.1 내지 1 torr 의 감압 조건에서 수행할 수 있다.

그리고, 상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 반응은 200°C 내지 300°C의 온도에서 2 시간 내지 15 시간, 또는 4 시간 또는 10 시간 동안 수행할 수 있다. 상기와 같이 2 시간 이상, 또는 4 시간 이상의 시간 동안 상기

25 디카르복실산 및 글리콜을 반응 시킴에 따라서, 보다 높은 고유 점도를 갖는 폴리에스테르 예비중합체를 합성할 수 있다.

그리고, 상기 안티몬계 촉매 및 인계 화합물은 폴리에스테르 중합의 어느 단계에서나 투입 가능하다. 예를 들어, 에스테르화 반응 단계에만 투입하거나, 에스테르화 반응물의 중축합 단계에만 투입하거나, 또는 에스테르화 반응 단계

30 및 중축합 단계에 모두 투입하는 것이 가능하며, 바람직하게는 안티몬계 촉매는

에스테르화 반응 단계에 투입하고, 인계 화합물은 중축합 단계에 투입할 수 있다.

그리고, 상기 폴리에스테르 예비중합체의 고유 점도가 0.65 dl/g 이상일 수 있고, 바람직하게는 0.65 내지 0.80 dl/g 일 수 있다. 상기 일 구현예의 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법은 폴리에스테르 예비중합체의 고유 점도를 0.65 dl/g 이상으로 높게 제조하여, 결정화도를 낮게 유지할 수 있으므로, 후술할 고상중합단계에서 반응이 진행되면서 발생하는 부산물이 더 쉽게 빠져나올 수 있고, 반응속도가 빨라져 고상중합 시간이 짧아지거나 고상중합 온도를 낮출 수 있다.

그리고, 상기 폴리에스테르 예비중합체는 290℃부터 210℃까지 200℃/min 의 속도로 온도를 내렸을 때, DSC 상에서 발열 피크의 절대값이 최대치가 나타나는 시간이 대략 300 초 이내일 수 있다. 즉, 폴리에스테르 예비중합체를 290℃부터 210℃까지 200℃/min 의 속도로 온도를 내리고 210℃에서 유지하였을 때, 290℃에서 온도를 내리기 시작할 때부터 DSC 상에서 발열 피크의 절대값이 최대치가 나타날 때까지의 시간이 300 초 이내일 수 있으며, 이를 후술할 실시예에서는 결정화 속도로 측정하였다.

또한, 상기 폴리에스테르 예비중합체는 전단속도가 10 S⁻¹ 일때의 용융점도가 50 내지 500 Pa·S 일 수 있고, 바람직하게는 100 내지 300 Pa·S 일 수 있다.

한편, 상기 일 구현예의 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법에서 사용되는 안티몬계 촉매는 가격이 저렴하며, 촉매 활성이 높아 디카르복실산과 글리콜의 축중합 속도를 빠르게 할 수 있고, 제조되는 폴리에스테르 예비중합체의 고유 점도와 같은 물성도 개선시킬 수 있다.

이러한 안티몬계 촉매로는 산탄산안티몬, 안티몬글리콜레이트, 삼아세트산 안티몬, 삼산화안티몬(Sb₂O₃) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

그리고, 이러한 안티몬계 촉매는 상기 디카르복실산 및 글리콜 총량 대비 100 내지 180 ppmw 의 안티몬을 포함할 수 있다. 상기 안티몬계 촉매는 디카르복실산과 글리콜의 축중합 속도를 증가시켜, 폴리에스테르 예비중합체의 생성을 촉진시킬 수 있지만, 너무 많은 함량의 안티몬계 촉매를 사용하는 경우 제조되는 폴리에스테르 수지의 열화(劣化)를 촉진시키거나, 방사구금 하에서 응집을 일으켜 방사시의 연신성을 저하시킬 수 있으므로 상술한 함량 범위로

사용하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 폴리에스테르 예비중합체를 형성하는 단계는 안티몬계 촉매뿐만 아니라, 안티몬계 촉매 및 인계 화합물의 존재 하에서 이루어질 수도 있다. 이때, 인계 화합물은 폴리에스테르 수지의 제조에서 열화 및 변색을
5 방지하는 역할을 할 수 있다. 구체적으로, 상기 인계 화합물은 에스테르화 교환반응과 중축합 반응에 가해지는 열, 반응이 진행됨에 따라 발생하는 반응열 등에 의한 열화를 방지할 수 있으며, 역반응 또는 분해반응들에 의하여 발생하는 착색체(Colorbody)의 생성을 억제하거나, 촉매의 활성을 조절하여 의도하지 않은 부가반응을 억제함으로써 최종 형성되는 폴리에스테르의 황변을 억제하여
10 폴리에스테르 수지의 색상이 투명하고 무색에 가깝게 하는 역할을 할 수 있다.

상기 인계 화합물은 폴리에스테르 수지의 제조공정 중에서 특히, 에스테르화 공정에서 생성되는 Bis-2-hydroxyethyl terephthalate (BHT)와 반응하여 BHT-P 복합체 또는 BHT-Metal-P 복합체를 형성할 수 있고, 촉매로 사용되는 안티몬 금속과도 복합체를 형성할 수 있다. 이러한 복합체는 최종
15 제조되는 폴리에스테르 수지의 내부에 잔류하여 결점으로 작용할 수 있고, 상기 복합체들은 가지화 구조로 고분자가 제조되므로 결정화 속도를 저하시키는 원인이 될 수 있다.

따라서, 상기 인계 화합물을 너무 많이 투입하는 경우, 폴리에스테르 수지의 결점으로 잔류하거나 촉매와 결합하여 촉매의 활성을 떨어트릴 수
20 있으므로, 상기 인계 화합물은 상기 디카르복실산 및 글리콜 총량 대비 30 ppmw 이하, 또는 5 ppmw 내지 30 ppmw 의 인을 포함하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 20 ppmw 이하를 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 인계 화합물의 투입량을 적게 하면서도, 상술한 열화 및 변색을 방지하는 역할을 하기 위해서는 상술한 범위의 함량으로 인계 화합물을 투입하는 것이 바람직하다.

상기 일 구현예의 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법에서는
25 상기 인(P)계 화합물로 폴리인산, 유기인화합물, 4 포스포늄 화합물 등을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 인산(Phosphoric acid), 트리메틸 포스페이트(Trimethyl phosphate), 트리에틸 포스페이트(Triethyl phosphate), 트리페닐 포스페이트(Triphenyl phosphate), 페닐포스핀(Phenylphosphine), 2-
30 카르복시에틸페닐 포스핀산(Carboxylicethylphenyl phosphinic acid) 또는

이들의 혼합물 등의 공지의 인계 화합물을 사용할 수 있다.

다음으로, 상기 일 구현예의 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법은 상기와 같은 방법으로 제조한 폴리에스테르 예비중합체를 고상중합할 수 있다. 고상중합은 배치식 중합방법과 연속식 고상 중합방법 등의
5 폴리에스테르 수지의 제조에 사용되는 것으로 알려진 고상중합방법을 제한 없이 사용할 수 있다.

그리고, 상기 폴리에스테르 예비중합체를 고상중합하는 단계는 상기 제조된 폴리에스테르 예비중합체를 약 100 °C 내지 250°C의 온도에서 예비 결정화시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 폴리에스테르
10 예비중합체를 예비 결정화시키는 단계는 약 100 °C 내지 250 °C, 바람직하게는 약 150 내지 220°C의 불활성 기체 또는 진공하에서 약 1 내지 10 시간 동안 건조 및 결정화 시킬 수 있다.

그리고, 상기 폴리에스테르 예비중합체를 고상중합하는 단계는 상기 예비 결정화된 폴리에스테르 수지를 약 150 내지 300°C의 온도 및 불활성 기체하에서
15 고상중합 할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 고상중합 단계의 온도는 약 150 내지 250°C, 바람직하게는 약 170 내지 250°C에서 이루어질 수 있으며, 상술한 범위의 온도에서 일정 시간 동안 고상중합 할 수 있다. 또한, 상기 불활성 기체는 질소가스일 수 있으며, 약 1 시간 내지 40 시간 동안 고상중합 할 수 있다.

상술한 바와 같이, 상기 안티몬계 촉매 및 인계 화합물의 존재 하에,
20 디카르복실산 및 글리콜을 중합반응시켜 폴리에스테르 예비중합체를 제조하는 단계를 통하여 제조된 폴리에스테르 예비중합체는 0.65 dl/g 이상의 높은 고유 점도를 나타내므로, 예비 결정화 단계에서 표면 결정화도를 낮게 유지할 수 있어 고상중합단계에서 반응이 진행되면서 발생하는 부산물이 더 쉽게 빠져나올 수 있고, 반응속도가 빨라질 수 있다.

이에 따라, 상기 일 구현예의 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의
25 제조방법은 상기와 같은 범위의 낮은 온도 범위 및 짧은 반응 시간 동안 고상중합 단계를 진행하여도 타이어 코드에 적용이 가능한 1.0 내지 1.4 dl/g 의 고유 점도를 갖는 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있다.

그리고, 상기 일 구현예의 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의
30 제조방법에 따라 제조된 폴리에스테르는 바람직하게는 폴리에틸렌

테레프탈레이트일 수 있다. 즉, 상기 폴리에스테르 수지의 제조방법에 따라 디카르복실산으로 테레프탈산(Terephthalic acid)을 사용하고, 글리콜로 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)을 사용하여 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 제조할 수 있다.

5

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 선형의 균일한 내부구조를 가져 형태안정성과 내열성이 향상된 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법과 이로부터
10 수득되는 폴리에스테르 수지가 제공될 수 있다. 이러한 타이어 코드용 폴리에스테르 수지는 우수한 형태안정성으로 인해 타이어의 형태가 변형되는 것을 최소화할 수 있고, 차량의 전체적인 하중을 효과적으로 지지할 수 있다. 따라서, 상기 타이어 코드는 공기 주입식 타이어의 보디 플라이용 등의 용도로 바람직하게 사용되어, 차량의 조정성 및 승차감을 향상시킬 수 있다.

15 【도면의 간단한 설명】

도 1은 일반적인 타이어의 구성을 나타낸 부분 절개 사시도이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는
20 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

【실시예 및 비교예】: 폴리에스테르 수지의 제조

에스테르화 반응기에 테레프탈산 1620kg(9.75 kmole)과 에틸렌글리콜
25 597kg(9.62 kmole), 안티몬 촉매를 투입하고, 1.5 kg/cm² G의 압력과 255 ℃의 온도 조건에서 4 시간 동안 에스테르화 반응을 시켰다. 반응 중 발생한 물과 에스테르화 반응종료 후 추가로 발생하는 에틸렌글리콜을 증류탑을 통해 분리하였다. 이렇게 제조된 에스테르화 반응의 반응물에 내열제로 인산을 하기 표 1의 함량으로 첨가하고, 280℃ 온도와 0.3 torr의 고진공하에서 6 시간 동안
30 중축합 반응을 수행하여 폴리에틸렌테레프탈레이트 예비중합체를 제조하였다.

이렇게 제조된 폴리에틸렌테레프탈레이트 예비중합체의 표면을 170℃의 온도에서 약 2 시간 동안 예비 결정화를 진행한 후, 225℃의 온도에서 4 시간, 190℃ 온도에서 30 시간 동안 질소가스 하에서 고상중합을 진행하여 최종 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 제조하였다.

- 5 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 예비중합체의 고유 점도는 하기 표 1에 기재한 바와 같이 0.65 dl/g 내지 0.68 dl/g이었으며, 이를 고상중합하여 제조한 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지는 1.0dl/g 수준의 고유 점도를 나타내었다.

[실험예] 폴리에스테르 수지의 물성 측정

10 (1) 선형화도 측정

- 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 수지의 선형화도는 SEC-MALS / Viscostar 장비를 이용하였으며, 분쇄한 폴리에스테르 수지 샘플을 액체질소를 이용하여 OCP/Chloform(1:4) 용액에 5mg/ml의 농도로 녹인 후 필터링하여 장비에 주입하여 측정하였다. 사용한 컬럼은 Mixed(or Linear) Column(Various size)이고, 주입량은 500uL로 하였다. 선형화도 값은 X 축을 Molar Mass(Mw, g/mol)로 하고, Y 값을 평균 유체 역학 반경(Hydrodynamic Radius, nm)로 하여 그래프로 나타냈을 때, 측정된 값들의 기울기이며, 선형화도가 높을수록 기울기 값이 커진다.

20 (2) 결정화 속도 측정

- 용융중합하여 제조한 폴리에틸렌테레프탈레이트 예비중합체를 DSC 측정용 샘플로 만든 다음 상온에서 290℃까지 200℃/min의 속도로 승온하여 3분간 유지 후 210℃까지 200℃/min의 속도로 내려서 등온(isothermal)으로 15분 정도 유지시켰다. 이 때, 290℃에서 온도를 내리기 시작할 때부터 DSC 상에서 발열 피크의 절대값이 최대치가 나타날 때까지의 시간을 결정화 속도로 측정하였다.

그리고, 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 예비중합체를 고상중합한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 중합체는 상기 예비중합체의 결정화 속도 측정방법과 동일하나 등온유지하는 온도를 210℃에서 190℃로 낮추어 측정하였다.

30 (3) 결정화도 측정

결정화도는 밀도구배관법을 이용해 측정하였다. 실험에 사용한 밀도구배관은 LLOYD 사의 DC-2 제품을 사용하였으며 유리플롯 4 개를 사용하여 calibration curve 를 만들고 고상중합한 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 밀도구배관에 넣어 밀도를 측정하였다. 결정화도는 하기 화학식 1로 계산하였다.

5 [화학식 1]

$$X(\%) = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right)$$

ρ_c = 100% 결정성 고분자의 밀도

ρ_a = 무정형 고분자의 밀도

ρ = 측정하고자 하는 시료의 밀도

10

(4) 고유 점도 측정

2-클로로 페놀 25ml 에 상기 실시예 및 비교예에서 용융중합으로 제조한 폴리에스테르 수지 2 g 을 넣고, 100 °C 항온조에 60 분간 용해시킨 후, 오스트발트(Ostwald) 점도계에 옮겨 담아 25 °C 항온조에서 10 분간 유지시키고, 점도계와 흡인장치(Aspirator)를 이용하여 용액의 낙하 초수를 구할 수 있다. 용매의 낙하 초수도 동일한 방법으로 구한 다음, 하기 계산식 1 및 2에 의해 고유 점도(I.V.) 값을 계산하였다. 하기 계산식에서, C 는 시료의 농도를 나타낸다.

[계산식 1]

20 R.V. = 시료의 낙하 초수/용매의 낙하 초수

[계산식 2]

I.V.(고유 점도) = $1/4(R.V.-1)/C + 3/4(\ln R.V./C)$

(5) 저 전단 용융점도 측정

25 폴리에틸렌테레프탈레이트 예비중합체 및 수지를 290°C, 질소하에서 5 분 동안 용융시킨 후 Flow-Linear Sweep 으로 TA Instruments 사의 Discovery HR-2 을 사용하여 전단속도별 용융점도값을 측정하였다. 이 때, 25mm Parallel plate 을 사용하였으며 Plate 사이의 간격은 1050 μm 로 하였다. 측정된 값 중에서 전단속도가 10 S^{-1} 일때의 용융점도값을 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

	조성		폴리 에틸렌 테레프탈레이트 예비 중합체			
	Sb 함량 (ppmw)	P 함량 (ppmw)	고유 점도 (dl/g)	결정화 속도 (Sec)	선형화도 (nm ³ mol/g)	저 전단 용융점도 (Pa·S)
실시예 1	180	30	0.65	250	0.43	207
실시예 2	150	15	0.65	200	0.46	167
실시예 3	150	0	0.65	180	0.50	159
실시예 4	130	10	0.65	277	0.45	215
실시예 5	130	0	0.65	222	0.46	171
실시예 6	100	0	0.65	250	0.45	180
실시예 7	180	30	0.68	264	0.47	227
실시예 8	150	15	0.68	210	0.51	218
실시예 9	150	0	0.68	196	0.53	209
실시예 10	130	10	0.68	299	0.46	240
실시예 11	130	0	0.68	235	0.50	220
실시예 12	100	0	0.68	283	0.47	234
비교예 1	200	40	0.65	277	0.35	218
비교예 2	200	30	0.65	262	0.37	215
비교예 3	180	40	0.65	271	0.34	221
비교예 4	90	0	0.65	301	0.33	222
비교예 5	200	40	0.68	329	0.34	245
비교예 6	200	30	0.68	301	0.42	242
비교예 7	180	40	0.68	275	0.40	
비교예 8	90	0	0.68	331	0.36	

【표 2】

	폴리 에틸렌 테레프탈레이트 수지		
	결정화도(%)	결정화 속도(Sec)	선형화도(nm*mol/g)
실시예 1	-	397	0.50
실시예 2	-	401	0.53
실시예 3	58.3	198	0.63
실시예 4	-	266	0.49
실시예 5	-	249	0.50
실시예 6	-	370	0.47
실시예 7	-	351	0.55
실시예 8	-	323	0.64
실시예 9	56.3	210	0.65
실시예 10	-	244	0.59
실시예 11	-	225	0.61
실시예 12	-	301	0.50
비교예 1	-	522	0.39
비교예 2	58.0	545	0.49
비교예 3	-	437	0.43
비교예 4	-	633	0.42
비교예 5	-	528	0.39
비교예 6	56.1	433	0.45
비교예 7	-	557	0.42
비교예 8	-	657	0.41

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 상술한 일 구현예의 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법에 따라 제조한 실시예의 폴리에스테르 예비중합체는 고유 점도가 0.65dl/g 이상이었고, 이를 고상중합하여 제조한 폴리에스테르 수지는 1.0dl/g 수준의 고유 점도를 나타내었다. 또한, 상기 실시예에서 제조한 폴리에스테르 수지는 결정화 속도가 비교예에 비하여 현저히

빠르고, 선형화도가 0.40 이상을 나타내었다. 선형화도가 높은 수지의 경우 저전단에서의 점도값이 선형화도가 낮은 수지에 비해 낮게 측정되었다.

- 이로부터, 상기 실시예와 같이 촉매와 인계 화합물을 적게 사용하여 높은 고유 점도를 갖는 폴리에스테르 예비중합체를 제조할 수 있고, 이를 마일드한 조건에서 고상중합하여 수득되는 폴리에스테르 수지가 부반응에 의하여 생성되는 가지가 적어 선형화도가 높고 균일한 내부구조를 가지며, 형태 안정성이 우수한 것을 확인할 수 있다.
- 5

【특허청구범위】

【청구항 1】

방향족 2 가 작용기와 2 가의 지방족 작용기가 에스테르 결합을 매개로 연결된 에스테르 반복 단위를 포함하고,

5 100 ppmw 내지 180 ppmw 의 안티몬(Sb) 및 30 ppmw 이하의 인(P)을 함유하고,

중량평균분자량에 대한 평균 유체 역학 반경(hydrodynamic radius)의 비율이 0.40 nm³mol/g 이상인, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지.

10 【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 290℃부터 190℃까지 200℃/min 의 속도로 온도를 내렸을 때, DSC 상에서 발열 피크의 절대값이 최대치가 나타나는 시간이 400 초 이내인, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법.

15

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 1 의 고분자 결정화도가 50% 내지 60%인 타이어 코드용 폴리에스테르 수지:

20

[화학식 1]

$$X(\%) = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right)$$

상기 화학식 1 에서, X는 고분자 결정화도이고,

ρ_c 는 100% 결정성 고분자의 밀도이고,

ρ_a 는 무정형 고분자의 밀도이고,

25

ρ 는 상기 타이어 코드용 에스테르 수지의 밀도이다.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

고유 점도가 1.0 내지 1.4 dl/g 인 타이어 코드용 폴리에스테르 수지.

【청구항 5】

안티몬계 촉매의 존재 하에, 디카르복실산 및 글리콜을 반응시켜 폴리에스테르 예비중합체를 형성하는 단계; 및

- 5 상기 폴리에스테르 예비중합체를 고상 중합하는 단계;를 포함하고,
 상기 안티몬계 촉매는 상기 디카르복실산 및 글리콜 총량 대비 100 ppmw 내지 180 ppmw 의 안티몬을 포함하는, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법.

10 【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

상기 폴리에스테르 예비중합체를 형성하는 단계는 안티몬계 촉매; 및
 상기 디카르복실산 및 글리콜 총량 대비 30 ppmw 이하의 인을 포함하는 인계
 화합물;의 존재 하에서 이루어지는, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의
 15 제조방법.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서,

상기 폴리에스테르 예비중합체를 형성하는 단계는

- 20 상기 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 에스테르화 반응시키는 단계;
 및 상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계를 포함하는 타이어 코드용
 폴리에스테르 수지의 제조방법.

【청구항 8】

- 25 제 5 항에 있어서,

상기 디카르복실산은 테레프탈산(Terephthalic acid), 옥살산(Oxalic acid), 말론산(Malonic acid), 아젤라인산(Azelaic acid), 푸마르산(Fumaric acid), 피멜산(Pimelic acid), 수베르산(Suberic acid), 이소프탈산(Isophthalic acid), 도데칸(Dodecane) 디카르복시산(Dicarboxylic acid),
 30 나프탈렌디카르복실산(Naphthalene dicarboxylic acid),

비페닐디카르복실산(Biphenyldicarboxylic acid), 1,4-
 사이클로헥산디카르복실산(1,4-Cyclohexane dicarboxylic acid), 1,3-
 사이클로헥산디카르복실산(1,3-Cyclohexane dicarboxylic acid),
 호박산(Succinic acid), 글루타르산(Glutaric acid), 아디프산(Adipic acid),
 5 세바스산(Sebacic acid), 2,6-나프탈렌디카르복시산(2,6-Naphthalene
 dicarboxylic acid), 1,2-노르보르난(Norbornane) 디카르복시산(Dicarboxylic
 acid), 1,3-시클로헥산(Cyclohexane) 디카르복시산(Dicarboxylic acid), 1,4-
 시클로헥산(Cyclohexane) 디카르복시산(Dicarboxylic acid), 1,3-
 시클로부탄(Cyclobutane) 디카르복시산(Dicarboxylic acid), 1,4-
 10 시클로헥산(Cyclohexane) 디카르복시산(Dicarboxylic acid), 5-
 나트륨술포이소프탈산(Sodium sulfoisophthalic acid), 5-
 칼륨술포이소프탈산(Potassium sulfoisophthalic acid), 5-
 리튬술포이소프탈산(Lithium sulfoisophthalic acid), 및 2-
 나트륨술포테레프탈산(Sodium sulfoterephthalic acid)으로 이루어진 군에서
 15 선택된 1 종 이상을 포함하는, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법.

【청구항 9】

제 5 항에 있어서,

상기 글리콜은 에틸렌글리콜(Ethylene glycol), 1,2-
 20 프로필렌글리콜(Propylene glycol), 1,2-부틸렌글리콜(Butylene glycol), 1,3-
 부틸렌글리콜(Butylene glycol), 2,3-부틸렌글리콜(Butylene glycol), 1,4-
 부틸렌글리콜(Butylene glycol), 1,5-펜탄디올(Pentanediol),
 네오펜틸글리콜(Neopentyl glycol), 1,3-프로필렌글리콜(Propylene glycol),
 디에틸렌글리콜(Diethylene glycol), 트리에틸렌글리콜(Triethylene glycol),
 25 1,2-사이클로헥산디올(Cyclohexane diol), 1,3-사이클로헥산디올(Cyclohexane
 diol), 1,4-사이클로헥산디올(Cyclohexane diol), 프로판디올(Propanediol),
 1,6-헥산디올(Hexanediol), 네오펜틸글리콜(Neopentyl glycol),
 테트라메틸사이클로부탄디올(Tetramethylcyclobutanediol), 1,4-사이클로헥산
 30 디에탄올(Cyclohexane diethanol), 1,10-데카메틸렌글리콜(Decamethylene
 glycol), 1,12-도데칸디올(Dodecanediol),

폴리옥시에틸렌글리콜(Polyoxyethylene glycol),
 폴리옥시메틸렌글리콜(Polyoxymethylene glycol),
 폴리옥시테트라메틸렌글리콜(Polyoxytetramethylene glycol), 및
 글리세롤(Glycerol)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함하는, 타이어
 5 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법.

【청구항 10】

제 5 항에 있어서,
 상기 디카르복실산 및 글리콜의 반응은 200℃ 내지 300℃의 온도에서
 10 6 시간 내지 20 시간 동안 수행되는, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의
 제조방법.

【청구항 11】

제 5 항에 있어서,
 15 상기 디카르복실산 및 글리콜을 중합 반응시켜 제조되는 폴리에스테르
 예비중합체의 고유 점도가 0.65 dl/g 이상인, 타이어 코드용 폴리에스테르
 수지의 제조방법.

【청구항 12】

20 제 5 항에 있어서,
 상기 폴리에스테르 예비중합체는 290℃부터 210℃까지 200℃/min 의
 속도로 온도를 내렸을 때, DSC 상에서 발열 피크의 절대값이 최대치가 나타나는
 시간이 300 초 이내인, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법.

【청구항 13】

25 제 5 항에 있어서,
 상기 폴리에스테르 예비중합체는 전단속도가 10 S⁻¹ 일때의 용융점도가 50
 내지 500 Pa·S 인 타이어 코드용 폴리에스테르 수지.

【청구항 14】

제 5 항에 있어서,

상기 안티몬계 촉매는 산탄산안티몬, 안티몬글리콜레이트, 삼아세트산 안티몬, 및 삼산화안티몬(Sb_2O_3)으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 화합물을 포함하는, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법.

5

【청구항 15】

제 6 항에 있어서,

상기 인계 화합물은 인산(Phosphoric acid), 트리메틸 포스페이트(Trimethyl phosphate), 트리에틸 포스페이트(Triethyl phosphate),
10 트리페닐 포스페이트(Triphenyl phosphate), 페닐포스핀(Phenylphosphine), 및 2-카르복시에틸페닐 포스핀산(Carboxylicethylphenyl phosphinic acid) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 화합물을 포함하는, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법.

15 【청구항 16】

제 5 항에 있어서,

상기 폴리에스테르 예비중합체를 고상중합하는 단계는,

상기 제조된 폴리에스테르 예비중합체를 100℃ 내지 250℃의 온도에서 예비 결정화시키는 단계를 더 포함하는, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의
20 제조방법.

【청구항 17】

제 16 항에 있어서,

상기 폴리에스테르 예비중합체를 고상중합하는 단계는 상기 예비
25 결정화된 폴리에스테르 수지를 150℃ 내지 300℃의 온도 및 불활성 기체하에서 고상 중합하는 단계를 포함하는, 타이어 코드용 폴리에스테르 수지의 제조방법.

【청구항 18】

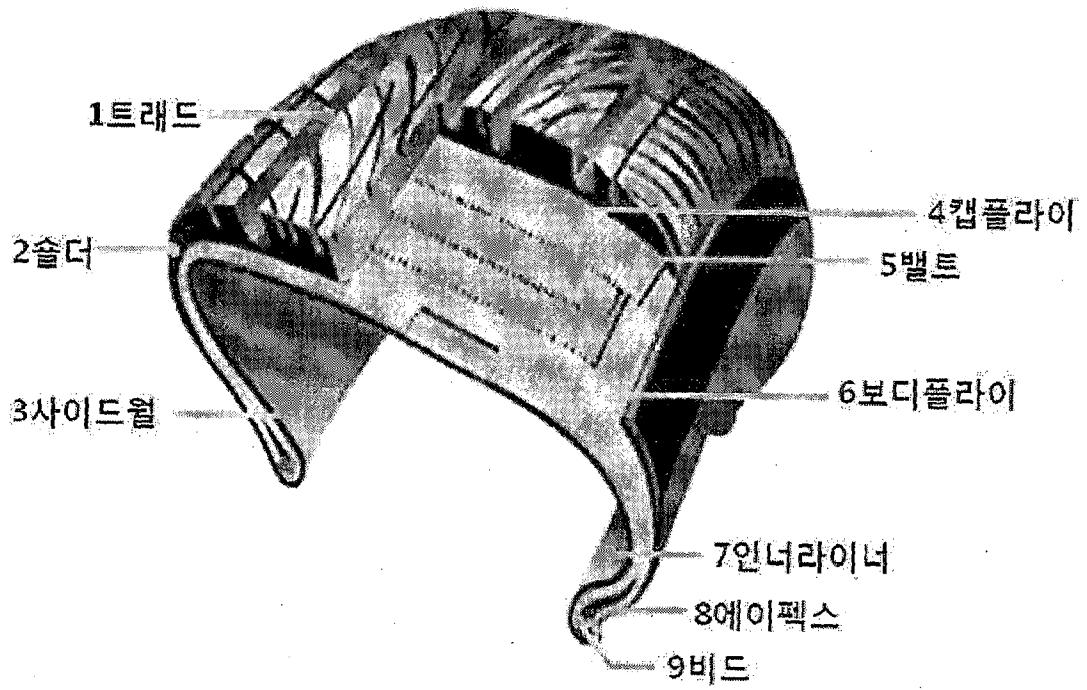
제 5 항에 있어서,

30 상기 폴리에스테르 수지는 폴리에틸렌 테레프탈레이트인, 타이어 코드용

폴리에스테르 수지의 제조방법.

【도면】

【도 1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/013131**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C08G 63/85(2006.01)i, C08G 63/80(2006.01)i, C08G 63/12(2006.01)i, C08K 5/49(2006.01)i, C08L 67/02(2006.01)i, B60C 1/00(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 63/85; C08G 63/80; D01F 1/10; C08G 63/78; D01F 6/62; C08G 63/12; C08K 5/49; C08L 67/02; B60C 1/00

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: antimony, phosphate compound, polyester, tire cord, hydrodynamic radius, crystallinity, pre-polymerization, 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 02822503 B2 (TORAY IND INC) 11 November 1998 See claim 1; column 6, lines 39-48; and example 1.	5,7-14,16-18
A		1-4,6,15
A	KR 10-2007-0016469 A (HYOSUNG CORPORATION) 08 February 2007 See claim 1; and example 1.	1-18
A	KR 10-1998-0040297 A (KOLON CORPORATION) 17 August 1998 See claim 1; and example 1.	1-18
A	KR 10-1994-0002693 B1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 30 March 1994 See claim 1; and example 1.	1-18
A	JP 2000-199126 A (TORAY IND INC) 18 July 2000 See claim 1; and paragraph [0032].	1-18



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

26 MARCH 2015 (26.03.2015)

Date of mailing of the international search report

27 MARCH 2015 (27.03.2015)

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 SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/013131

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 02822503 B2	11/11/1998	JP 03-146707 A	21/06/1991
KR 10-2007-0016469 A	08/02/2007	KR 10-0808803 B1 WO 2007-015617 A1	29/02/2008 08/02/2007
KR 10-1998-0040297 A	17/08/1998	KR 10-0215638 B1	16/08/1999
KR 10-1994-0002693 B1	30/03/1994	EP 0454868 A1 EP 0454868 B1 JP 02887324 B2 JP 03-161508 A JP 03-185141 A KR 10-1992-0701540 A US 5242645 A WO 91-07529 A1	06/11/1991 25/09/1996 26/04/1999 11/07/1991 13/08/1991 12/08/1992 07/09/1993 30/05/1991
JP 2000-199126 A	18/07/2000	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08G 63/85(2006.01)i, C08G 63/80(2006.01)i, C08G 63/12(2006.01)i, C08K 5/49(2006.01)i, C08L 67/02(2006.01)i, B60C 1/00(2006.01)i																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 63/85; C08G 63/80; D01F 1/10; C08G 63/78; D01F 6/62; C08G 63/12; C08K 5/49; C08L 67/02; B60C 1/00 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: 안티몬, 인화합물, 폴리에스테르, 타이어 코드, 유체 역학 반경, 결정화도, 예비중합, 고상중합																							
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 02822503 B2 (TORAY IND INC) 1998.11.11 청구항 1; 컬럼 6, 라인 39-48; 및 실시예 1 참조.</td> <td>5,7-14,16-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-4,6,15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2007-0016469 A (주식회사 효성) 2007.02.08 청구항 1; 및 실시예 1 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-1998-0040297 A (주식회사 코오롱) 1998.08.17 청구항 1; 및 실시예 1 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-1994-0002693 B1 (도레이가부시기가이샤) 1994.03.30 청구항 1; 및 실시예 1 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-199126 A (TORAY IND INC) 2000.07.18 청구항 1; 및 단락 [0032] 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	JP 02822503 B2 (TORAY IND INC) 1998.11.11 청구항 1; 컬럼 6, 라인 39-48; 및 실시예 1 참조.	5,7-14,16-18	A		1-4,6,15	A	KR 10-2007-0016469 A (주식회사 효성) 2007.02.08 청구항 1; 및 실시예 1 참조.	1-18	A	KR 10-1998-0040297 A (주식회사 코오롱) 1998.08.17 청구항 1; 및 실시예 1 참조.	1-18	A	KR 10-1994-0002693 B1 (도레이가부시기가이샤) 1994.03.30 청구항 1; 및 실시예 1 참조.	1-18	A	JP 2000-199126 A (TORAY IND INC) 2000.07.18 청구항 1; 및 단락 [0032] 참조.	1-18
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
X	JP 02822503 B2 (TORAY IND INC) 1998.11.11 청구항 1; 컬럼 6, 라인 39-48; 및 실시예 1 참조.	5,7-14,16-18																					
A		1-4,6,15																					
A	KR 10-2007-0016469 A (주식회사 효성) 2007.02.08 청구항 1; 및 실시예 1 참조.	1-18																					
A	KR 10-1998-0040297 A (주식회사 코오롱) 1998.08.17 청구항 1; 및 실시예 1 참조.	1-18																					
A	KR 10-1994-0002693 B1 (도레이가부시기가이샤) 1994.03.30 청구항 1; 및 실시예 1 참조.	1-18																					
A	JP 2000-199126 A (TORAY IND INC) 2000.07.18 청구항 1; 및 단락 [0032] 참조.	1-18																					
☐ 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 신구성 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 2015년 03월 26일 (26.03.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 03월 27일 (27.03.2015)																					
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82 42 472 7140		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405 																					

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2014/013131

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 02822503 B2	1998/11/11	JP 03-146707 A	1991/06/21
KR 10-2007-0016469 A	2007/02/08	KR 10-0808803 B1	2008/02/29
		WO 2007-015617 A1	2007/02/08
KR 10-1998-0040297 A	1998/08/17	KR 10-0215638 B1	1999/08/16
KR 10-1994-0002693 B1	1994/03/30	EP 0454868 A1	1991/11/06
		EP 0454868 B1	1996/09/25
		JP 02887324 B2	1999/04/26
		JP 03-161508 A	1991/07/11
		JP 03-185141 A	1991/08/13
		KR 10-1992-0701540 A	1992/08/12
		US 5242645 A	1993/09/07
		WO 91-07529 A1	1991/05/30
JP 2000-199126 A	2000/07/18	없음	