(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 5 월 23 일 (23.05.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/098744 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 65/40 (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)
C08G 65/46 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/014084

(22) 국제출원일: 2018 년 11 월 16 일 (16.11.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0153251 2017 년 11 월 16 일 (16.11.2017) KR

(71) 출원인: 한화케미칼 주식회사 (**HANWHA CHEMICAL CORPORATION**) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).

(72) 발명자: 정광석 (**JEONG, Kwang Seok**); 16995 경기도 용인시 기흥구 동백죽전대로 283 108동 1201호, Gyeonggi-do (KR). 김민성 (**KIM, Min Sung**); 02804 서울시 성북구 종암로23길 35 204동 903호, Seoul (KR). 김재헌 (**KIM, Jae Heon**); 13519 경기도 성남시 분당구 성남대로858번길 12 205호, Gyeonggi-do (KR). 박주영 (**PARK, Ju Young**); 16484 경기도 수원시 팔달구 장다리로314번길 10 1001, Gyeonggi-do (KR). 안초희 (**AHN, Cho Hee**); 04633 서울시 중구 퇴계로8길 79 101호, Seoul (KR). 이병현 (**LEE, Byeong Hyeon**); 04195 서울시 마포구 백범로 199 1918호, Seoul (KR). 조상현 (**CHO, Sang Hyun**); 14068 경기도 안양시 동안구 관평로138번길 63 704동 208호, Gyeonggi-do (KR).

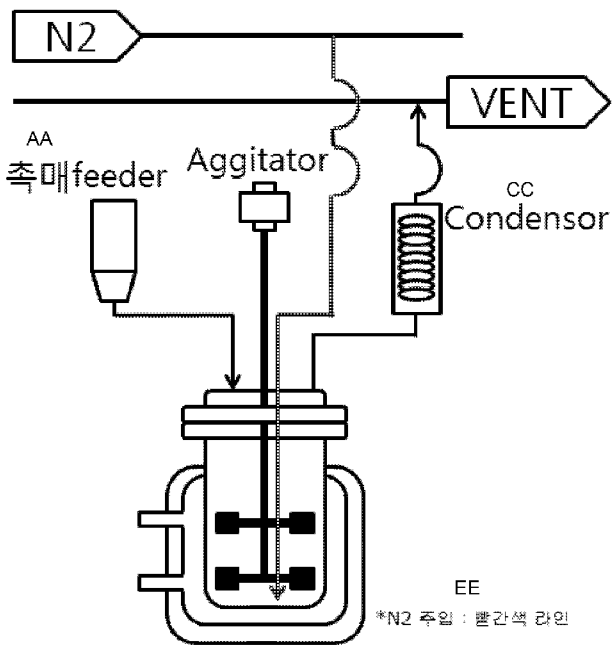
(74) 대리인: 김창덕 (**KIM, Chang Deok**); 06131 서울시 강남구 테헤란로19길 14 502, Seoul (KR).

(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,

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING POLYETHERKETONEKETONE AND POLYETHERKETONEKETONE PREPARED THEREBY

(54) **발명의 명칭:** 폴리에테르케톤케톤 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤



AA ... Catalyst feeder
CC ... Condenser
EE ... *N2 injection: Red line

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for preparing polyetherketoneketone and, more specifically, to a method for preparing polyetherketoneketone and polyetherketoneketone prepared thereby, wherein at the time of a polymerization reaction, nitrogen gas is blown into a liquid reaction mediator with agitation, thereby promptly removing hydrochloric acid as a byproduct generated during the reaction and preventing agglomeration of resin particles, thus suppressing generation of scales, in the present invention, whereas nitrogen gas inside a reactor is simply purged in the prior art.

(57) **요약서:** 본 발명은 폴리에테르케톤케톤 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 중합반응 시, 종래 기술은 반응기 내부에 질소기체를 단순히 배출(purging)하여 적용시킨데 비해 본 발명은 액상의 반응매개체 내부에 질소기체를 불어넣고 동시에 교반함으로써, 반응 도중 발생하는 부산물인 염산을 신속히 제거하고 레진 입자의 뭉침현상을 방지하여 스케일 생성을 억제하는 폴리에테르케톤케톤 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤에 관한 것이다.

WO 2019/098744 A1

[다음 쪽 계속]

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 폴리에테르케톤케톤 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤

기술분야

[1] 본 발명은 폴리에테르케톤케톤 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 중합반응 시, 종래 기술은 반응기 내부에 질소기체를 단순히 배출(purging)하여 적용시킨데 비해 본 발명은 액상의 반응매개체 내부에 질소기체를 불어넣고 동시에 교반함으로써, 반응 도중 발생하는 부산물인 염산을 신속히 제거하고 레진 입자의 뭉침현상을 방지하여 스케일 생성을 억제하는 폴리에테르케톤케톤 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤에 관한 것이다.

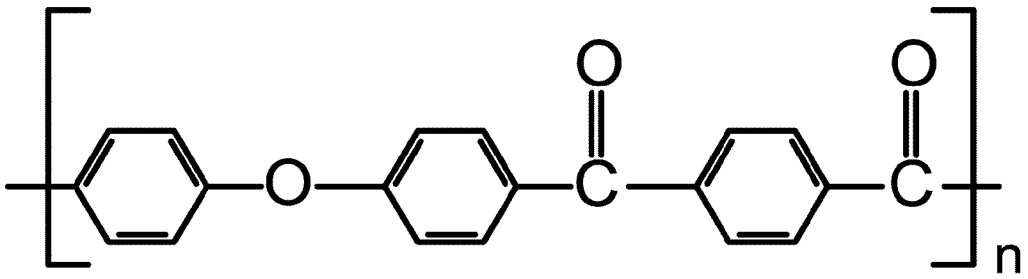
배경기술

[2] 폴리에테르케톤은 이미 공지된 산업용 수지의 총칭류로서 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤 및 폴리에테르케톤과 폴리에테르케톤케톤의 일부가 혼합된 공중합체 등이 있다.

[3] 하기 화학식으로 표시되는 폴리에테르케톤케톤(Polyether Ketone Ketone, PEKK)는 내열성이 높고, 강도가 우수하기 때문에 엔지니어링 플라스틱으로 많이 이용되고 있다. 엔지니어링 플라스틱은 자동차, 항공기, 전기 전자 기구, 기계 등의 분야에서 사용되고 있으며, 그 적용 영역은 점차 더욱 확대되고 있는 실정이다.

[4] [화학식]

[5]



[6] 엔지니어링 플라스틱의 적용 영역이 확대됨에 따라 그 사용환경은 점점 더 가혹해지면서 보다 개선된 물성을 나타내는 폴리에테르케톤 화합물에 대한 필요성이 존재한다. 또한, 중합반응 시 비용절감을 위해 수득율을 높인 제조공정에 대한 요구가 있다.

[7] PEKK의 중합반응에 투입되는 모노머는 Friedel-Crafts Acylation 연쇄반응을 통해 중합된다. 이러한 연쇄반응 효율을 증진시키기 위해서는 반응물의 함량을 높이거나 반응 온도 및 시간 조절, 또는 촉매량을 증가시킬 수도 있으나, 비용문제가 있을 수 있으므로 올리고머 또는 스케일 생성을 억제하는 방안이 고려된다.

[8] 실제로 PEKK 중합반응 도중 부산물로 염산(HCl)이 발생하고, 레진 입자간의 뭉침현상(aggregation)으로 인해 반응 효율을 떨어뜨리는 문제가 있다. 이에 따라 염산을 제거하고, 반응물의 분산력을 증가시켜 반응 효율을 증가시키기 위한 기술들이 다양하게 연구되어 왔다.

[9] 종래 기술에는 반응기 내부에 비활성 기체를 단순히 배출(purging)하여 반응 부산물을 제거하고, 적용하는 기술이 공지되어 있는데 이러한 공정을 통해서는 염산의 신속한 제거가 어렵고, 반응물 입자간의 뭉침현상도 발생하여 고수득율의 레진을 얻기가 어려운 문제가 있다.

[10] 한국등록특허 특1995-0000638호에는 특정한 금속-함유 촉매를 사용하여 1,4-비스(4-페녹시벤조일) 벤젠(BPBB)을 제조하는 방법이 제시되어 있다. 과량의 디페닐 에테르가 필요하지 않고, 적은 양의 촉매를 사용하면서 용매를 필요로 하지 않는 공정에 관한 것으로써, 촉매 사용 후 회수하여 재사용할 수 있어 비용 손실을 막는 BPBB를 제조할 수 있는 방법이 개시되어 있다.

[11] 미국등록특허 제9,023,468호는 모노머 3종인 terephthaloyl chloride (TPC), isophthaloyl chloride (IPC) 및 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene을 이용하여 PEKK를 중합하는 공정에 관한 것으로써, $AlCl_3$를 촉매로 사용하고 있으나, 반응 도중 생성되는 부산물의 제거와 스케일 생성 억제하는 공정이 제시되어 있지 않다.

[12] 이에 따라 PEKK 중합반응 도중 발생하는 부산물인 염산을 신속하게 제거하고 생성되는 올리고머의 함량을 최소화하면서 동시에 레진 입자의 뭉침현상을 방지하여 스케일 생성을 억제할 수 있는 공정에 대한 요구가 존재한다.

[13] 따라서, 상기 문제점을 극복하고 고분자량의 레진을 효율적으로 수득하기 위한 PEKK 제조방법의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명은 상술한 문제점을 모두 해결하는 것을 목적으로 한다.

[15] 본 발명의 다른 목적은 중합반응의 부산물인 염산(HCl)을 효율적으로 제거함으로써, 고분자량 레진 수득이 가능한 폴리에테르케톤케톤 제조방법을 제공하는 것이다.

[16] 본 발명의 다른 목적은 레진 입자 내 올리고머를 최소화하고, 레진 입자의 뭉침현상(aggregation)을 방지하여 스케일 생성을 억제할 수 있는 폴리에테르케톤케톤 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[17] 상기한 바와 같은 본 발명의 목적을 달성하고, 후술하는 본 발명의 특징적인 효과를 실현하기 위한, 본 발명의 특징적인 구성은 하기와 같다.

[18] 본 발명에 따른 고분자량의 폴리에테르케톤케톤을 고수득량으로 얻는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법에 있어서, (a) 반응기에 diphenyl oxide (DPO) 및

1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene (EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 terephthaloyl chloride (TPC) 및 isophthaloyl chloride (IPC)와 함께 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 반응 용액의 온도를 낮춘 후 촉매를 투입하는 단계; 및 (c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내에 비활성 기체를 직접 불어넣고 교반하는 단계를 포함한다.

[19] 상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 크립톤 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[20] 상기 교반하는 단계는 복수개의 교반날개가 형성된 교반기(stirrer)가 회전하여 투입된 비활성 기체를 분산시키는 것을 특징으로 한다.

[21] 상기 교반기(stirrer)는 반응기 내에 2개 이상 구비되어 적어도 2개 이상의 방향으로 회전하여 와류현상을 발생시키는 것을 특징으로 한다.

[22] 상기 비활성 기체를 반응용액 내에 직접 불어넣는 노즐이 반응기의 상부 또는 하부에 형성되어 복수방향으로 주입되는 것을 특징으로 한다.

[23] 상기 (a)단계에서 반응 용액은 벤조일 클로라이드, 벤젠술포닐 클로라이드, 4-클로로비페닐, 4-페녹시벤조페논, 4-(4-페녹시페녹시)벤조페논 및 비페닐 4-벤젠술포닐페닐 페닐에테르 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 캡핑제(capping agent)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[24] 상기 (b)단계에서 반응 용액의 온도는 -10 내지 -5℃인 것을 특징으로 한다.

[25] 상기 액상의 반응 매개체는 O-dichlorobenzene (ODCB) 및 Dichloromethane 중에서 선택된 적어도 1 종 이상의 용매인 것을 특징으로 한다.

[26] 상기 촉매는 Aluminum chloride ($AlCl_3$), Potassium carbonate (K_2CO_3) 및 Iron(III) chloride ($FeCl_3$) 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[27] 상기 (c)단계에서 교반하면서 반응기를 80℃ 내지 100℃로 승온시켜 중합된 PEKK를 제조하는 단계를 포함한다.

[28] 상기 중합된 PEKK를 메탄올(CH_3OH), 염산 및 NaOH 용액으로 세정하고, 탈이온수(DI water)로 3회 수세하는 단계를 포함한다.

[29] 상기 수세하는 단계 이후 170 내지 190℃에서 진공건조하여 PEKK 중합 레진 파우더를 얻는 단계를 더 포함한다.

[30] 상기 제조방법으로 제조된 폴리에테르케톤케톤인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[31] 본 발명에 따른 폴리에테르케톤케톤 제조방법은 중합반응의 부산물인 염산을 효율적으로 제거함으로써, 고분자량 레진 수득이 가능한 효과가 있다.

[32] 본 발명에 따른 폴리에테르케톤케톤 제조방법은 레진 입자 내 올리고머를 최소화하고, 레진 입자의 뭉침현상을 방지하여 스케일 생성을 억제할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[33] 도 1 및 2는 본 발명의 폴리에테르케톤케톤 제조방법에 따라 반응 용액 내에

질소기체를 흘려줌과 동시에 교반할 수 있는 장치를 나타내는 도면이다.

[34] 도 3은 본 발명에 따라 제조된 폴리에테르케톤케톤의 GPC 결과를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[35] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭한다.

[36] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[37]

[38] 본 발명에서는 폴리에테르케톤케톤(Poly Ether Ketone Ketone, PEKK) 중합에 투입되는 모노머의 Friedel-Crafts Acylation 연쇄반응을 촉진시켜 올리고머 함량과 스케일 생성을 최소화하기 위한 기술을 제시한다.

[39] 기존에는 반응기 내부에 N_2 질소기체를 단순히 배출(purging)하여 적용하는 공정으로 인해 중합반응의 부산물로서 염산(HCl)이 발생하기 쉽고, 반응물 입자의 낮은 분산력으로 인해 스케일이 생성되는 문제가 있었다.

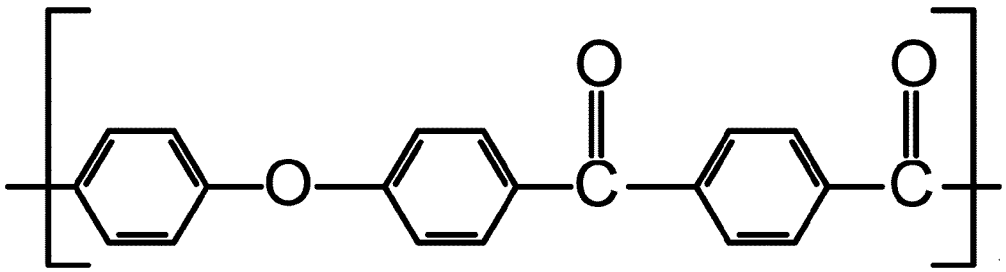
[40] 그러나, 본 발명에서는 액상의 반응 매개체 내부에 비활성 기체를 직접 불어넣어 반응 도중 발생하는 부산물인 염산(HCl)을 신속하게 제거하고 동시에 레진 입자의 뭉침현상(aggregation)을 방지하여 스케일 생성을 억제할 수 있는 제조방법을 제공한다.

[41] 본 발명에 따른 고분자량의 폴리에테르케톤케톤을 고수득량으로 얻는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법은 반응기에 diphenyl oxide (DPO) 및 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene (EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 terephthaloyl chloride (TPC) 및 isophthaloyl chloride (IPC)와 함께 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계; 상기 반응 용액의 온도를 낮춘 후 촉매를 투입하는 단계; 및 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내에 비활성 기체를 직접 불어넣고 동시에 교반하는 단계를 포함한다.

[42] 폴리에테르케톤케톤은 하기 화학구조 1로 표시되는 Terephthaloyl와 하기 화학구조 2로 표시되는 Isophthaloyl가 연쇄적으로 중합되어 생성되는 고분자로서 그 비율에 따라 특성이 결정된다. Terephthaloyl moiety는 직선형으로 단단한 경성을 띄고, 여기에 Isophthaloyl moiety가 그 휘어진 구조로 인해 구조적 다양성을 부여하는데 Isophthaloyl는 고분자 사슬의 유연성, 유동성 및 결정화 특성에 영향을 준다.

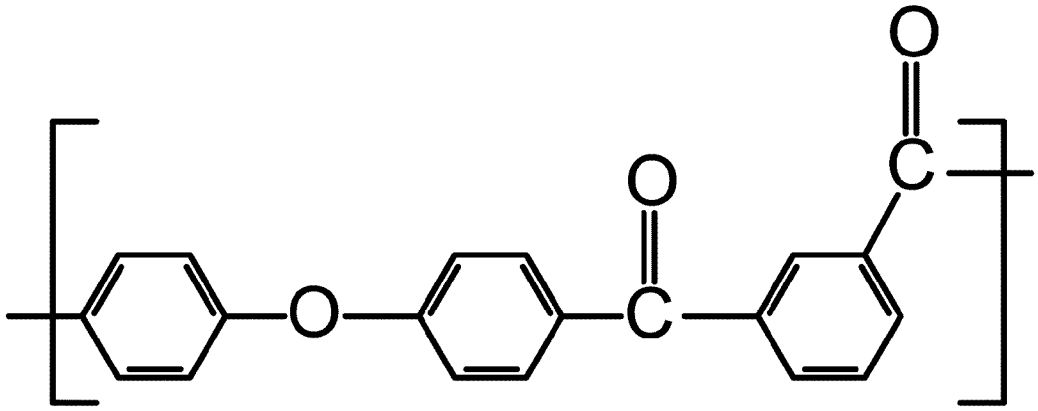
[43] [화학구조 1]

[44]



[45] [화학구조 2]

[46]



[47] 이 때, 상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 크립톤 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 한다. 상기 비활성 기체는 중합반응 과정 중에 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[48] 상기 교반하는 단계는 복수개의 교반날개가 형성된 교반기(stirrer)가 회전하여 투입된 비활성 기체를 분산시키는 것을 특징으로 하며, 상기 교반기(stirrer)는 반응기 내에 2개 이상 구비되어 적어도 2개 이상의 방향으로 회전하여 와류현상을 발생시킬 수 있다. 상기 교반기의 회전축이 정방향과 역방향으로 교대로 소정 각도씩 회전하도록 구비될 수 있다. 또한, 상기 교반날개가 회전축과 일정 각도를 이루도록 형성되어 반응기 내 조성물의 분산력을 높일 수 있다.

[49] 도 1 및 2는 본 발명의 폴리에테르케톤케톤 제조방법에 따라 반응 용액 내에 질소기체를 흘려줌과 동시에 교반할 수 있는 장치를 나타내는 도면이다. 도 1 및

2를 참고하면, 본 발명에 따른 PEKK 제조방법은 상기 비활성 기체를 반응용액 내에 직접 불어넣는 노즐이 반응기의 상부 또는 하부에 형성되어 복수방향으로 주입될 수 있다. 이로 인해 비활성 기체에 의한 염산 제거를 더 신속하고 효율적으로 일어나게 할 수 있다.

[50] 상기 모노머 3종을 액상의 반응 매개체에 넣고 용해시킬 때 동시에 캡핑제(capping agent)를 넣어 함께 용해시킬 수 있다. 이때 캡핑제는 중합반응 매질에 첨가되어 중합체 사슬의 적어도 1개 말단에서 중합체를 캡핑화시키는 역할을 한다. 이로 인해 사슬의 지속적인 연장을 종결하고, 중합된 고분자의 분자량을 조절한다. 바람직한 캡핑제로 벤조일 클로라이드, 벤젠술포닐 클로라이드, 4-클로로비페닐, 4-페녹시벤조페논, 4-(4-페녹시페녹시)벤조페논, 비페닐 4-벤젠술포닐페닐 페닐에테르 등이 사용될 수 있다.

[51] 본 발명에 따른 제조방법에서 촉매 투입 시, 반응 용액의 온도를 낮춘 후 투입하게 되는데 이때 온도는 촉매에 따라 달라질 수 있으나, -10 내지 -5℃인 것이 바람직하다.

[52] 상기 촉매는 Aluminum chloride ($AlCl_3$), Potassium carbonate (K_2CO_3) 및 Iron(III) chloride ($FeCl_3$) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되지 않고 Friedel-Crafts Acylation 중합반응의 촉매로 통상적으로 사용되는 것이면 가능하다.

[53] 또한, 상기 액상의 반응 매개체는 O-dichlorobenzene (ODCB) 및Dichloromethane 중에서 선택된 적어도 1 종 이상의 용매일 수 있으나, 이에 한정되지 않고 Friedel-Crafts Acylation 중합반응의 용매로 통상적으로 사용되는 것이면 가능하다.

[54] 상기 비활성 기체 투입 후, 교반하면서 반응기를 80℃ 내지 100℃로 승온시켜 PEKK를 중합한다. 본 발명에 따른 중합반응은 다양한 반응기에서 수행될 수 있으나, 바람직하게는 연속교반반응기(CSTR) 또는 루프 반응기 내에서 수행될 수 있다.

[55] 본 발명에 따른 PEKK 제조방법은 중합된 PEKK를 메탄올 3회, 염산과 NaOH 용액으로 세정하고, 탈이온수(DI water)로 3회 수세하는 단계를 더 포함한다.

[56] 상기 수세하는 단계 이후 170 내지 190℃에서 진공건조하여 PEKK 중합 레진 파우더를 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.

[57] 상기 제조방법으로 제조된 폴리에테르케톤케톤은 종래 기술을 통해 제조된 폴리에테르케톤케톤에 비해 개선된 물성을 나타낸다. 또한, 본 발명에 따라 반응 매개체 내부에 질소기체를 불어넣음과 동시에 교반함으로써, 반응 부산물인 염산을 신속하게 제거하고, 레진 입자간의 뭉침현상을 방지하여 스케일 생성을 억제함으로써, 고분자량의 폴리에테르케톤케톤을 고수득율로 얻을 수 있는 것을 특징으로 한다.

[58]

[59] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히

설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[60] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[61]

[62] **<실시예>**

[63] 실시예 1

[64] 반응기에 모노머인 diphenyl oxide (DPO) 및 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene (EKKE) 중에서 선택된 1종을 terephthaloyl chloride (TPC) 및 isophthaloyl chloride (IPC)와 Capping Agent인 Benzoyl chloride를 반응용매인 O-dichlorobenzene (ODCB)에 넣고 동시에 용해한 후 반응기 온도를 -10 내지 -5℃로 낮춘다. 용액온도를 -10 내지 -5℃로 일정하게 유지시키면서 촉매인 $AlCl_3$를 투입한다. 촉매 투입이 끝난 후 용액 내에 N_2를 불어넣음과 동시에 용액을 stirring하면서 반응기를 90℃로 승온시켜 PEKK를 중합한다. 중합된 레진은 메탄올 3회, 1M 염산과 0.5M NaOH용액으로 세정하고 DI water 3회 수세 및 180℃ 진공건조하여 PEKK 중합 레진을 얻었다.

[65] 비교예 1

[66] 촉매 투입이 끝난 후 반응기 내에 N_2를 배출하면서(purging) 용액을 stirring한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 PEKK 중합 레진을 얻었다.

[67]

[68] **<실험예> GPC 분석 (Gel permeation chromatography)**

[69] Waters GPC System (1515 isocratic pump, 2414 RI detector)과 Agilent PLgel 10 μm MIXED-B Column을 이용하여 chloroform과 dichloroacetic acid의 비율을 각각 9/1로 혼합한 Solvent에 시료를 용해한 후 1분당 1ml로 40분간 흘려주는 방식으로 GPC 분석을 실시하여 본 발명에 따라 제조된 PEKK 레진의 분자량 및 분포도를 측정하였다.

[70]

[71] 하기의 표 1에서는 실시예 1과 비교예 1의 인장강도 물성을 나타내었다.

[72] [표1]

	인장강도 측정결과
실시예 1	103 Mpa
비교예 1	91 Mpa

[73] 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1의 PEKK는 종래 질소기체 주입 기술을 통해 제조된 비교예 1에 비해 높은 인장강도를 나타냄을 확인하였다.

[74] 또한, 도면 3의 GPC 분석결과를 통해 본 발명에 따라 제조된 실시예 1의

PEKK는 올리고머가 거의 없고, 고분자량의 레진 수득이 가능함을 확인하였다.

[75] 이를 통해 본 발명에 따른 제조방법을 통해 중합된 PEKK는 개선된 물성을 보이며, 레진 입자 내 올리고머를 최소화할 수 있어 수득율을 높일 수 있는 효과를 가짐을 확인하였다.

[76]

[77] 본 발명에 따른 폴리에테르케톤케톤 제조방법은 중합반응의 부산물인 염산(HCl)을 효율적으로 제거함으로써, 고분자량 레진 수득이 가능한 효과가 있다.

[78] 또한, 본 발명에 따른 폴리에테르케톤케톤 제조방법은 레진 입자 내 올리고머를 최소화하고, 레진 입자의 뭉침현상(aggregation)을 방지하여 스케일(scale) 생성을 억제할 수 있는 효과가 있다.

[79]

[80] 이상에서 본 발명이 구체적인 구성요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명이 상기 실시예들에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형을 꾀할 수 있다.

[81] 따라서, 본 발명의 사상은 상기 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하게 또는 등가적으로 변형된 모든 것들은 본 발명의 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

청구범위

[청구항 1] 고분자량의 폴리에테르케톤케톤을 고수득량으로 얻는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법에 있어서,
(a) 반응기에 diphenyl oxide (DPO) 및 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl) benzene (EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 terephthaloyl chloride (TPC) 및 isophthaloyl chloride (IPC)와 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계;
(b) 상기 반응 용액의 온도를 낮춘 후 촉매를 투입하는 단계; 및
(c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내부에 비활성 기체를 직접 불어넣고 교반하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 크립톤 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 교반하는 단계는 복수개의 교반날개가 형성된 교반기(stirrer)가 회전하여 투입된 비활성 기체를 분산시키는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

[청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 교반기는 반응기 내에 2개 이상 구비되어 적어도 2개 이상의 방향으로 회전하여 와류현상을 발생시키는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 비활성 기체를 반응용액 내부에 직접 불어넣는 노즐이 반응기의 상부 또는 하부에 형성되어 복수방향으로 주입되는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 (a)단계에서 반응 용액은 벤조일 클로라이드, 벤젠술포닐 클로라이드, 4-클로로비페닐, 4-페녹시벤조페논, 4-(4-페녹시페녹시)벤조페논 및 비페닐 4-벤젠술포닐페닐 페닐에테르 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 캡핑제(capping agent)를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 (b)단계에서 반응 용액의 온도는 -10 내지 -5℃인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 액상의 반응 매개체는 O-dichlorobenzene (ODCB) 및 Dichloromethane

중에서 선택된 적어도 1 종 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 촉매는 Aluminum chloride ($AlCl_3$), Potassium carbonate (K_2CO_3) 및 Iron(III) chloride ($FeCl_3$) 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

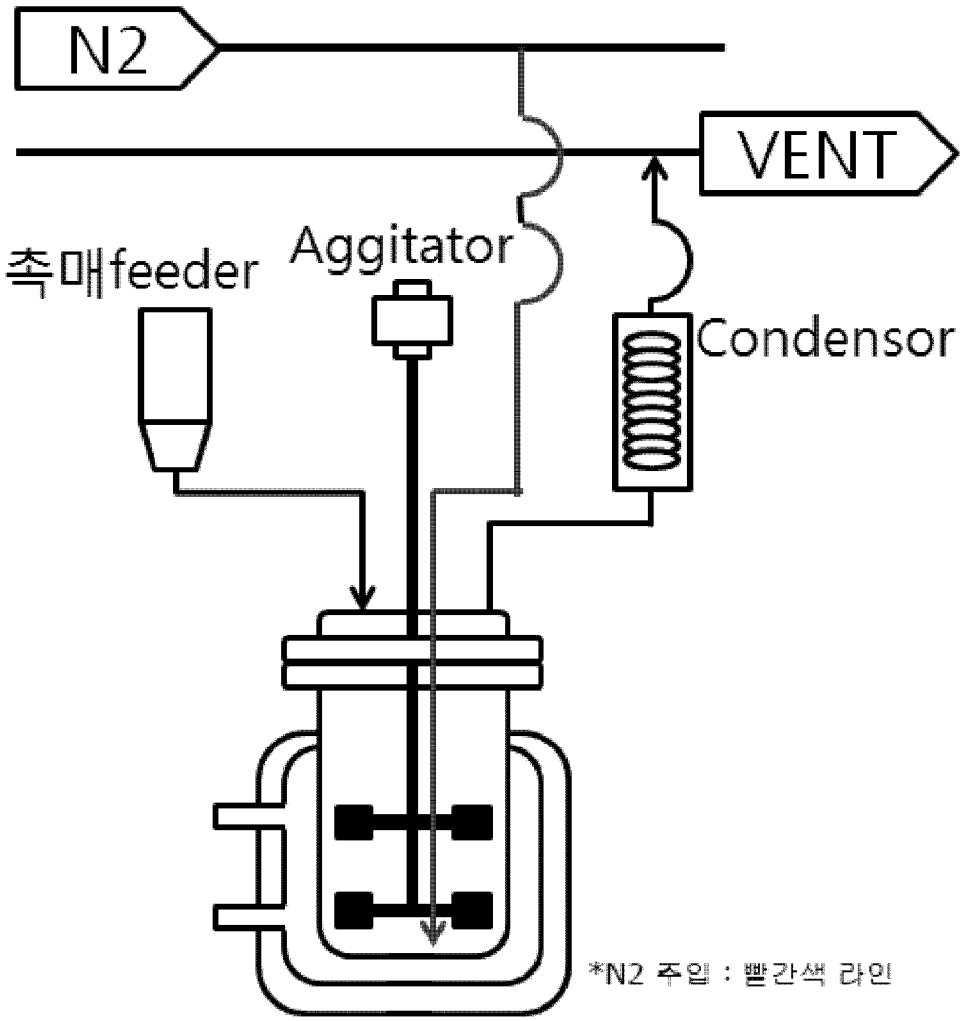
[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 (c)단계에서 교반하면서 반응기를 80℃ 내지 100℃로 승온시켜 중합된 PEKK를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 중합된 PEKK를 메탄올(CH_3OH), 염산 및 NaOH 용액으로 세정하고, 탈이온수(DI water)로 3회 수세하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

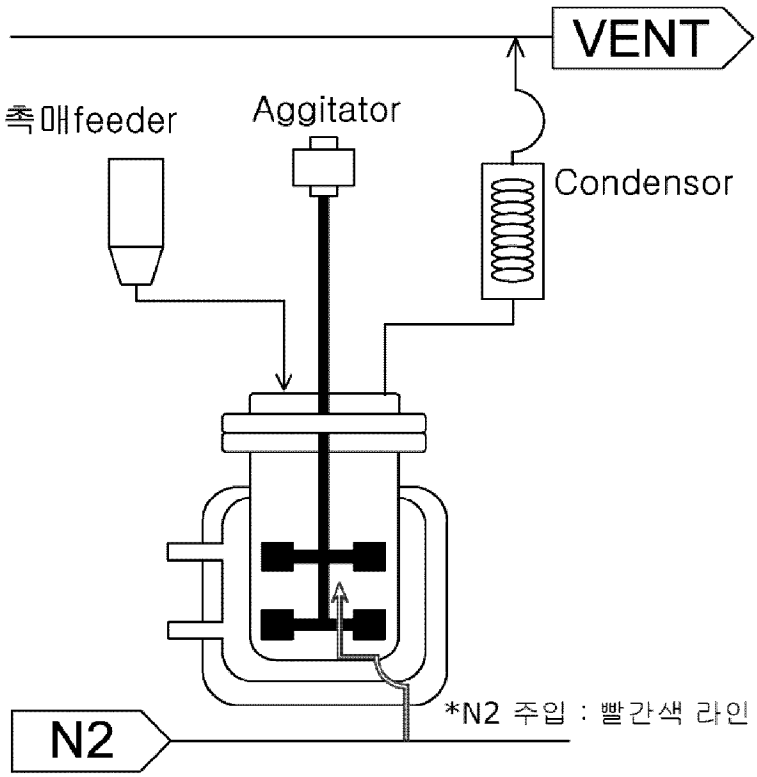
[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 수세하는 단계 이후 170 내지 190℃에서 진공건조하여 PEKK 중합 레진 파우더를 얻는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

[청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 폴리에테르케톤케톤.

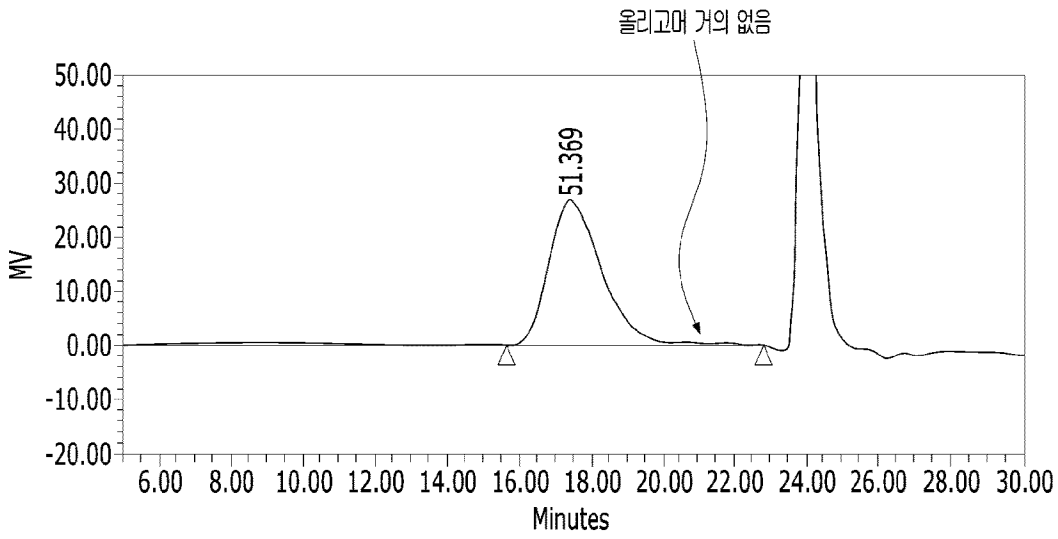
[도1]


N2
VENT
촉매feeder
Aggitator
Condensor
*N2 주입 : 빨간색 라인

[도2]


VENT
촉매feeder
Aggitator
Condensor
*N2 주입 : 빨간색 라인
N2

[도3]


올리고머 거의 없음
51.369
50.00
40.00
30.00
20.00
10.00
0.00
-10.00
-20.00
MV
6.00 8.00 10.00 12.00 14.00 16.00 18.00 20.00 22.00 24.00 26.00 28.00 30.00
Minutes

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/014084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 65/40(2006.01)i, C08G 65/46(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 65/40; C08G 63/60; C08G 65/00; C08G 67/00; C08G 8/02; C08G 65/46; C08J 3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: polyether ketone ketone, inert gas, nitrogen, agitation, dispersion, catalyst, vacuum drying

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4716211 A (CLENDINNING, R. A. et al.) 29 December 1987 See columns 1, 3-6.	1-13
Y	TIMPERLEY, C. M. et al., "Best Synthetic Methods: Organophosphorus (V) Chemistry", LONDON et al.: ELSEVIER, 2015 See page 367, fourth paragraph.	1-13
Y	JP 02-043220 A (TOYOBO CO., LTD.) 13 February 1990 See claim 1; and pages 2-4.	1-13
A	US 9023468 B2 (TOWLE, I.) 05 May 2015 See columns 14, 15; and claims 1-17.	1-13
A	WO 84-03891 A1 (RAYCHEM CORPORATION) 11 October 1984 See the entire document.	1-13

☐ 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
25 FEBRUARY 2019 (25.02.2019)	**04 MARCH 2019 (04.03.2019)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/014084

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 4716211 A	29/12/1987	CA 1246297 A	06/12/1988
		DE 3607902 A1	11/09/1986
		GB 2172294 A	17/09/1986
		JP 61-211336 A	19/09/1986
JP 02-043220 A	13/02/1990	NONE	
US 9023468 B2	05/05/2015	CA 2804687 A1	13/01/2011
		CA 2804687 C	17/10/2017
		EP 2451858 A2	16/05/2012
		US 2012-0263953 A1	18/10/2012
		WO 2011-004164 A2	13/01/2011
		WO 2011-004164 A3	19/05/2011
WO 84-03891 A1	11/10/1984	AR 248414 A1	18/08/1995
		AT 41667 T	15/04/1989
		AT 69613 T	15/12/1991
		AT 81518 T	15/10/1992
		AT 84803 T	15/02/1993
		AU 2816584 A	25/10/1984
		AU 2821684 A	25/10/1984
		AU 566373 B2	15/10/1987
		BR 8406499 A	12/03/1985
		CA 1244996 A	15/11/1988
		CA 1255845 A	13/06/1989
		CA 1266749 A	13/03/1990
		CA 1271771 A	17/07/1990
		CN 85101389 A	20/05/1987
		DE 3485955 T2	19/05/1993
		DE 3587012 T2	26/08/1993
		EP 0124276 A2	07/11/1984
		EP 0124276 A3	27/12/1985
		EP 0124276 B1	22/03/1989
		EP 0138990 A1	02/05/1985
		EP 0174207 A2	12/03/1986
		EP 0174207 A3	13/04/1988
		EP 0174207 B1	21/11/1991
		EP 0178183 A2	16/04/1986
		EP 0178183 A3	11/05/1988
		EP 0178183 B1	20/01/1993
		EP 0178871 A2	23/04/1986
		EP 0178871 A3	15/06/1988
		EP 0243997 A1	04/11/1987
		EP 0243997 B1	14/10/1992
		ES 8602050 A1	16/11/1985
		ES 8700677 A1	16/11/1986
		ES 8704521 A1	16/04/1987
		ES 8708143 A1	01/10/1987
		GB 2138433 A	24/10/1984

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/014084

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		GB 2138433 B	21/10/1987
		GB 2179951 A	18/03/1987
		GB 2179951 B	14/10/1987
		IL 71422 A	20/12/1987
		JP 06-0263871 A	20/09/1994
		JP 06-076490 B2	28/09/1994
		JP 06-080113 B2	12/10/1994
		JP 07-030178 B2	05/04/1995
		JP 60-500961 A	27/06/1985
		JP 61-083226 A	26/04/1986
		JP 61-091223 A	09/05/1986
		JP 61-091224 A	09/05/1986
		KR 10-1985-0006684 A	16/10/1985
		KR 10-1993-0004616 B1	02/06/1993
		US 4593086 A	03/06/1986
		US 4698393 A	06/10/1987
		US 4709007 A	24/11/1987
		US 4721771 A	26/01/1988
		US 4879366 A	07/11/1989
		US 4912195 A	27/03/1990
		WO 84-03892 A1	11/10/1984
		ZA 8402420 B	26/06/1985

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2018/014084

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 65/40(2006.01)i, C08G 65/46(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 65/40; C08G 63/60; C08G 65/00; C08G 67/00; C08G 8/02; C08G 65/46; C08J 3/12

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

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

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 폴리에테르케톤케톤, 불활성 기체, 질소, 교반, 분산, 촉매, 진공건조

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 4716211 A (CLENDINNING, R. A. 등) 1987.12.29 컬럼 1, 3-6 참조.	1-13
Y	TIMPERLEY, C. M. 등, “Best Synthetic Methods: Organophosphorus (V) Chemistry”, LONDON 등: ELSEVIER, 2015 페이지 367, 네 번째 단락 참조.	1-13
Y	JP 02-043220 A (TOYOBO CO., LTD.) 1990.02.13 청구항 1; 및 페이지 2-4 참조.	1-13
A	US 9023468 B2 (TOWLE, I.) 2015.05.05 컬럼 14, 15; 및 청구항 1-17 참조.	1-13
A	WO 84-03891 A1 (RAYCHEM CORPORATION) 1984.10.11 전문 참조.	1-13

☐ 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
2019년 02월 25일 (25.02.2019)	2019년 03월 04일 (04.03.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/014084

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 4716211 A	1987/12/29	CA 1246297 A	1988/12/06
		DE 3607902 A1	1986/09/11
		GB 2172294 A	1986/09/17
		JP 61-211336 A	1986/09/19
JP 02-043220 A	1990/02/13	없음	
US 9023468 B2	2015/05/05	CA 2804687 A1	2011/01/13
		CA 2804687 C	2017/10/17
		EP 2451858 A2	2012/05/16
		US 2012-0263953 A1	2012/10/18
		WO 2011-004164 A2	2011/01/13
		WO 2011-004164 A3	2011/05/19
WO 84-03891 A1	1984/10/11	AR 248414 A1	1995/08/18
		AT 41667 T	1989/04/15
		AT 69613 T	1991/12/15
		AT 81518 T	1992/10/15
		AT 84803 T	1993/02/15
		AU 2816584 A	1984/10/25
		AU 2821684 A	1984/10/25
		AU 566373 B2	1987/10/15
		BR 8406499 A	1985/03/12
		CA 1244996 A	1988/11/15
		CA 1255845 A	1989/06/13
		CA 1266749 A	1990/03/13
		CA 1271771 A	1990/07/17
		CN 85101389 A	1987/05/20
		DE 3485955 T2	1993/05/19
		DE 3587012 T2	1993/08/26
		EP 0124276 A2	1984/11/07
		EP 0124276 A3	1985/12/27
		EP 0124276 B1	1989/03/22
		EP 0138990 A1	1985/05/02
		EP 0174207 A2	1986/03/12
		EP 0174207 A3	1988/04/13
		EP 0174207 B1	1991/11/21
		EP 0178183 A2	1986/04/16
		EP 0178183 A3	1988/05/11
		EP 0178183 B1	1993/01/20
		EP 0178871 A2	1986/04/23
		EP 0178871 A3	1988/06/15
		EP 0243997 A1	1987/11/04
		EP 0243997 B1	1992/10/14
		ES 8602050 A1	1985/11/16
		ES 8700677 A1	1986/11/16
		ES 8704521 A1	1987/04/16
		ES 8708143 A1	1987/10/01
		GB 2138433 A	1984/10/24

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/014084

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		GB 2138433 B	1987/10/21
		GB 2179951 A	1987/03/18
		GB 2179951 B	1987/10/14
		IL 71422 A	1987/12/20
		JP 06-0263871 A	1994/09/20
		JP 06-076490 B2	1994/09/28
		JP 06-080113 B2	1994/10/12
		JP 07-030178 B2	1995/04/05
		JP 60-500961 A	1985/06/27
		JP 61-083226 A	1986/04/26
		JP 61-091223 A	1986/05/09
		JP 61-091224 A	1986/05/09
		KR 10-1985-0006684 A	1985/10/16
		KR 10-1993-0004616 B1	1993/06/02
		US 4593086 A	1986/06/03
		US 4698393 A	1987/10/06
		US 4709007 A	1987/11/24
		US 4721771 A	1988/01/26
		US 4879366 A	1989/11/07
		US 4912195 A	1990/03/27
		WO 84-03892 A1	1984/10/11
		ZA 8402420 B	1985/06/26