(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 6 월 6 일 (06.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/117652 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 65/46 (2006.01) *B01D 3/00* (2006.01)
C08G 65/40 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/018863

(22) 국제출원일: 2023 년 11 월 22 일 (22.11.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0162172 2022 년 11 월 29 일 (29.11.2022) KR

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

(72) 발명자: 강병찬 (**KANG, Byungchan**); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 서민국 (**SEO, Min Guk**); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 정기택 (**JUNG, Kitaeg**); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 박성민 (**PARK, Seongmin**); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR).

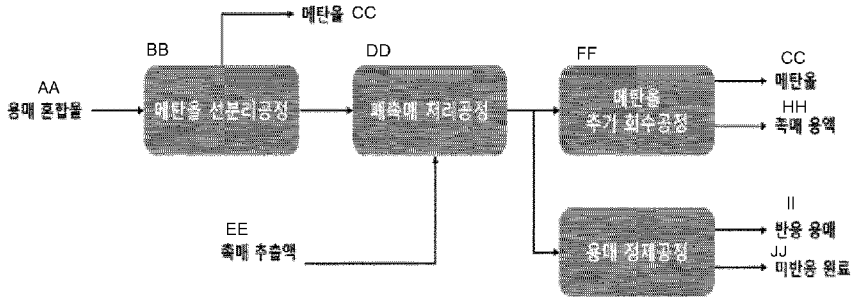
(74) 대리인: 특허법인 플러스 (**PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM**); 35209 대전광역시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (KR).

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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

(54) **Title:** METHOD FOR PURIFYING WASTE MIXTURE GENERATED IN PEKK PRODUCTION PROCESS

(54) **발명의 명칭:** PEKK 제조 공정에서 발생하는 폐 혼합물의 정제 방법



AA ... Solvent mixture
BB ... Methanol pre-separation process
CC ... Methanol
DD ... Waste catalyst treatment process
EE ... Catalyst extract
FF ... Additional methanol recovery process
GG ... Solvent purification process
HH ... Catalyst solution
II ... Reaction solvent
JJ ... Unreacted raw material

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for purifying a waste mixture generated in a polyetherketoneketone (PEKK) production process, the method comprising a step for removing a non-solvent from a waste mixture comprising the non-solvent, a solvent, and a catalyst. By removing the non-solvent from the waste mixture generated in the PEKK production process, the energy amount and equipment investment costs used for purifying the waste mixture may be reduced, and an operation range may be provided in which trouble such as layer separation or solid precipitation in the waste mixture does not occur.

(57) **요약서:** 본 발명은 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물로부터 비용매를 제거하는 단계를 포함하는 PEKK(Polyetherketoneketone) 제조 공정에서 발생한 폐 혼합물의 정제 방법에 관한 것으로, PEKK 제조 공정에서 발생한 폐 혼합물로부터 비용매를 제거함으로써 폐 혼합물의 정제에 사용되는 에너지량과 설비 투자비를 감소시킬 수 있고, 폐 혼합물 내 고상 석출 또는 층분리 등의 트러블이 발생하지 않는 운전 범위를 제공할 수 있다.

WO 2024/117652 A1

[다음 쪽 계속]

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: PEKK 제조 공정에서 발생하는 폐 혼합물의 정제 방법

기술분야

[1] PEKK(Polyetherketoneketone) 제조 공정은 유기 용매 내에서 중합 후, 비용매를 투입하여 PEKK를 석출한 후 이를 필터링 등의 수단을 통하여 PEKK를 회수하는 공정으로 수행된다. 그러나, 상기 공정에서 많은 양의 비용매가 필요하고, 따라서 PEKK 중합체를 회수한 후, 여액에는 많은 양의 비용매(예를 들면 메탄올 등), 용매(예를 들면 오르토-디클로로벤젠(oDCB)) 및 촉매(예를 들면 $AlCl_3$)를 포함하는 폐 혼합물이 발생하고, 이로부터 촉매 성분이 없는 비용매 및 용매를 분리하여 재사용할 필요성이 있다.

[2] 따라서 PEKK 제조에서 발생하는 폐 혼합물로부터 촉매를 정량적으로 제거하고, 저비용 및 간단한 설비로도 비용매 및 용매를 회수하는 새로운 정제공정을 제공할 필요가 있다.

[3] PEKK 제조 공정에서 발생한 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물로부터 비용매, 예를 들면 메탄올 및 용매, 예를 들면 오르토-디클로로벤젠(oDCB)을 제거하여 재활용하기 위해, 종래에는 상기 폐 혼합물을 증류하여 분리하였다. 그런데 이 경우 증류탑에서 메탄올과 o-DCB을 증류할 때, 상기 폐 혼합물에 포함된 촉매가 함께 증류되고 증류탑 표면에 점착되어 증류탑을 막거나 증류탑이 부식 등으로 손상되는 문제점이 있다.

[4] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 상기 폐 혼합물을 바로 증류하지 않고, 산 수용액을 투입하여 상기 폐 혼합물에 존재하는 메탄올과 촉매를 수상으로 추출하는 상분리법에 의해 정제하는 방법이 있다. 그러나 99% 이상의 촉매가 수상으로 추출되기 위해서는 과량의 물 또는 산 성분이 필요하여 과도한 에너지와 과량의 산 수용액이 요구되었다. 또한 이후 사용된 산 수용액의 정제에서 매우 많은 에너지와 큰 설비가 요구되는 문제점이 있다. 더구나 상기 방법으로 정제하여도 99.8% 이상으로 촉매 성분이 추출되지 않고, 추출되지 않고 남은 촉매 성분이 향후 증류탑의 손상의 원인이 되기도 하였다.

[5] 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위한 새로운 정제기술의 개발이 강력히 요구되고 있으며, 이에 따라 충분한 에너지 절약 및 적은 설비로도 충분히 촉매를 제거할 수 있고(예를 들면 99.8% 이상), 또한 증류탑의 손상이 없는 정제기술의 개발이 필요한 실정이다.

배경기술

[6] PEKK(Polyetherketoneketone)는 고부가가치 제품으로 그 순도가 매우 중요하여, 제조 시 다량의 용매 및 비용매를 사용할 필요가 있으므로, 이를 재회수하고 정제하여 반복적으로 사용할 필요가 있다. 따라서 PEKK 제조공정에서 배출되는

폐 혼합물에는 비용매와 반응 용매인 오르토-디클로로벤젠(oDCB), 미반응 원료, 촉매, 예를 들면 $AlCl_3$ 등이 혼합되어 있다.

[7] 따라서 중간체인 EKKE(1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene) 및 PEKK 생산공정에서 제조원가 절감을 위해서는 상기 폐 혼합물의 정제를 통한 비용매와 용매 등의 재활용이 필요하며, 이때 많은 양의 에너지가 사용된다.

[8] PEKK 제조 공정에서 발생한 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물로부터 비용매, 예를 들면 메탄올 및 용매, 예를 들면 오르토-디클로로벤젠(oDCB)을 제거하여 재활용하기 위해, 종래에는 상기 폐 혼합물을 증류하여 분리하였다. 그런데 이 경우 증류탑에서 메탄올과 o-DCB을 증류할 때, 상기 폐 혼합물에 포함된 촉매가 함께 증류되고 증류탑 표면에 점착되어 증류탑을 막거나 증류탑이 부식 등으로 손상되는 문제점이 있다.

[9] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 상기 폐 혼합물을 바로 증류하지 않고, 산 수용액을 투입하여 상기 폐 혼합물에 존재하는 메탄올과 촉매를 수상으로 추출하는 상분리법에 의해 정제하는 방법이 있다. PEKK 제조 공정에서 촉매로 사용되는 루이스 산 촉매, 예를 들면 $AlCl_3$ 등은 산성 수용액에 높은 용해도를 갖기 때문이다. 그러나 99% 이상의 촉매가 수상으로 추출되기 위해서는 과량의 물 또는 산 성분이 필요하여 과도한 에너지와 과량의 산성 수용액이 요구되었다. 이는 폐 혼합물에 포함된 용매, 비용매, 미반응 원료 등에 의해 촉매가 충분히 용출되지 않기 때문으로 보인다. 뿐만 아니라 과량의 산성 수용액의 사용이 필요함에 따라 촉매 추출 단계에서 과량의 폐수 또는 폐기물 발생하는 문제점이 있다. 또한 이후 사용된 수용액의 정제에서 매우 많은 에너지와 큰 설비가 요구되는 문제점이 있다. 더구나 상기 방법으로 정제하여도 99.8% 이상으로 촉매 성분이 추출되지 않고, 추출되지 않고 남은 촉매 성분이 향후 증류탑의 손상의 원인이 되기도 하였다.

[10] 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위해 충분한 에너지 절약 및 적은 설비로도 충분히 촉매를 제거할 수 있고(예를 들면 99.8% 이상), 또한 증류탑의 손상이 없는 정제기술의 개발이 요구되었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명에 따른 촉매 제거 방법은 PEKK 제조 공정에서 발생한 폐 혼합물로부터 비용매를 제거함으로써 폐 혼합물의 정제에 사용되는 에너지량과 설비 투자비를 감소시키고, 촉매 추출액으로 사용되는 산성 수용액의 사용량 및 폐수 또는 폐기물의 양을 감소시킬 수 있다.

[12] 또한 본 발명에 따른 촉매 제거 방법으로 촉매를 99.8% 이상 추출할 수 있을 뿐만 아니라, 폐 혼합물 내 고상 석출 또는 층분리 등의 트러블이 발생하지 않는 운전 범위를 제공할 수 있다.

과제 해결 수단

[13] 본 개시는 PEKK(Polyetherketoneketone) 제조 공정에서 발생한 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물의 정제 방법으로서, 상기 폐 혼합물로부터 비용매를 제거하는 단계; 및 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물에 산성 수용액을 가하여 촉매를 추출하는 단계;를 포함하는, PEKK 제조 공정에서 발생한 폐 혼합물의 정제 방법을 제공한다.

[14] 일 구현예에서 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물의 비용매 함량 대비 촉매 함량의 중량비가 0.005 이상일 수 있다.

[15] 일 구현예에서 상기 촉매는 루이스 산 촉매일 수 있다.

[16] 일 구현예에서 상기 루이스 산 촉매는 염화 알루미늄($AlCl_3$), $AlCl_x$-$(CH_3O)_{(3-x)}$ (여기서 상기 x는 0 내지 2의 정수이다.), 알루미늄 브롬화물($AlBr_3$), 염화철($FeCl_3$), 브롬화철 ($FeBr_3$), 사염화티타늄($TiCl_4$), 삼염화붕소(BCl_3), 오염화안티몬($SbCl_5$) 및 오플루오린화안티몬(SbF_5)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.

[17] 일 구현예에서 상기 용매는 클로로벤젠, 오르토-디클로로벤젠, 자일렌, 톨루엔, 파라-시멘, 메시틸렌, 시클로헥산, 에틸벤젠, 에틸락테이트, 2-에톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 시클로헥사논, 시클로펜타논 및 아니솔로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.

[18] 일 구현예에서 상기 비용매는 C_1 내지 C_3의 저급 알코올인 것일 수 있다.

[19] 일 구현예에서 상기 산성 수용액은 염산, 황산, 오르토인산, 피로인산, 폴리인산, 메타인산 및 포스폰산의 군으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[20] 일 구현예에서 상기 비용매를 제거하는 단계는 증류를 통해 수행되는 것일 수 있다.

[21] 일 구현예에서 상기 증류는 플래시 증류(Flash distillation), 분별 증류, 진공 증류, 수증기 증류, 분해 증류, 추출 증류, 공비 증류, 정밀 증류, 비비등 증류 및 분자 증류로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.

[22] 일 구현예에서 상기 비용매를 제거하는 단계 및 상기 촉매를 추출하는 단계가 순차적으로 진행되는 것일 수 있다.

[23] 일 구현예에서 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물 중 용매의 중량 대비 상기 촉매 추출액의 중량비가 0.6 내지 5.0인 것일 수 있다.

[24] 일 구현예에서 상기 촉매가 추출된 폐 혼합물로부터 비용매를 추가 회수하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[25] 일 구현예에서 상기 촉매가 추출된 폐 혼합물을 정제하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[26] 본 발명은 PEKK 제조공정에서 발생하는 상기 폐 혼합물을 정제하여 재활용하는 방법으로서, 종래의 산 수용액을 투입하여 폐 혼합물을 상 분리하여 촉매를

제거하는 것에 따른 과량의 산 수용액 사용 문제, 과량의 산 수용액을 이용하여 상 분리하여 촉매성분을 수상으로 추출할 때 비용매의 존재로 인하여 충분히 촉매가 수상으로 추출되지 않는 문제, 추출되어도 후단에서 수행되는 수용상의 증류 시 촉매의 휘발에 의해 증류탑의 표면에 점착되어 부식되거나 또는 증류탑을 막는 현상 등을 해결할 수 있다.

[27] 즉, 폐 혼합물에서 산 수용액을 투입하여 촉매를 추출하기 전 단계에서, 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물로부터 비용매를 제거하는 단계를 채택함으로써, 폐 혼합물 중 비용매의 중량비를 감소시켜 작은 양의 산 수용액을 사용하여도 충분히 촉매를 추출할 수 있는 효과를 가질 수 있다.

[28] 촉매 추출 단계에서 비용매의 중량비가 낮을 경우, 보다 적은 양의 산성 수용액을 이용해서 정량적으로 촉매 추출이 가능하고, 99.8% 이상 촉매를 추출할 수 있다. 뿐만 아니라 본 발명은 촉매 추출 단계 전에 비용매를 제거함으로써 촉매 추출액인 산성 수용액의 사용량을 저감할 수 있다.

[29] 또한, 폐 혼합물로부터 비용매를 제거하는 단계를 촉매 추출 전에 채택함으로써 촉매 추출을 위한 추출 장치나 액체-액체 디캔터(liquid-liquid decanter), 또는 후단의 증류 설비 등의 설비 사이즈를 줄일 수 있어 매우 경제적이다.

[30] 한편, 촉매 추출액인 산성 수용액의 사용량 감소에 따라, 후단에 이어지는 비용매를 추가 회수하는 단계에서 수용층 증류에 필요한 에너지도 감소한다. 적은 양의 산성 수용액이 사용될 경우 수용층의 총량이 감소하게 됨에 따라 수용층 증류에 보다 적은 에너지가 요구된다.

[31] 또한 본 발명은 촉매 추출 전 비용매를 제거하는 단계에서, 촉매에 의한 고상 석출 및 층분리가 발생하지 않는 범위에서 메탄올를 제거하는 경우, 후단의 촉매 추출공정에서의 효과를 극대화할 수 있다. 상기 운전 범위 내에서 운전할 경우, 고상 석출 및 층분리 현상에 따른 파울링(Fouling) 및 이송 트러블을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[32] 도 1은 본 발명에 따른 PEKK 제조 공정에서 발생하는 폐 혼합물의 정제 방법의 공정 개략도이다.

[33] 도 2는 메탄올을 제거 후 폐 혼합물에 고상 석출 및 층분리 현상이 나타난 사진이다.

[34] 도 3은 메탄올을 제거 후 폐 혼합물에 고상 석출 및 층분리 현상이 나타나지 않은 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[35] 이하, 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물로부터 비용매를 제거하는 단계를 포함하는 PEKK(Polyetherketoneketone) 제조 공정에서 발생한 폐 혼합물의 정제 방법에 대하여 상술한다.

[36] 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[37] 또한, 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[38] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미하고, 중량%는 달리 정의되지 않는 한 전체 폐 혼합물 중 어느 하나의 성분이 폐 혼합물 내에서 차지하는 중량%를 의미한다.

[39] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[40] 본 명세서의 용어 '포함한다'는 '구비한다', '함유한다', '가진다' 또는 '특징으로 한다' 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

[41] 본 명세서의 용어 '비용매를 제거'는 비용매를 일부 제거하는 경우와 비용매를 전부 제거하는 경우를 모두 포함한다.

[42] 이하, 본 발명인 폐 혼합물의 정제 방법에 대하여 상세히 설명한다.

[43] 본 발명은 PEKK 제조공정에서 얻어지는 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물로부터 비용매를 제거하는 단계; 및 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물에 산 수용액을 가하여 촉매를 추출하는 단계;를 포함하는, PEKK(Polyetherketoneketone) 제조 공정에서 발생한 폐 혼합물의 정제 방법을 제공한다.

[44] 또한 일 구현예에서 상기 촉매를 추출하는 단계 후, 산 수용액에 의한 수상과 용매에 의한 유기상을 상 분리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[45] 일 구현예로는 상기 수상 및 유기상을 분리한 후, 각 상의 용액을 증류하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[46] 일 구현예에서 상기 제거된 비용매를 PEKK 중합 후 석출하는 단계에서 비용매로 재순환하여 사용하거나, 상기 증류된 용매를 PEKK 중합 용매로 재활용하거나 또는 상기 증류된 산 수용액으로부터 얻어진 물을 촉매 추출 단계의 산 수용액의 제조에 재활용하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[47] 일 구현예에서 상기 비용매를 제거하는 단계에서 비용매를 적어도 일부 제거할 수 있다.

[48] 일 구현예에서 상기 비용매는 C_1 내지 C_3의 알코올일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로는 상기 비용매는 메탄올일 수 있다.

[49] 일 구현예에서 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물의 비용매 함량 대비 촉매 함량의 중량비는 0.00001 이상, 0.0001 이상, 0.001 이상, 0.005 이상, 0.01 이상, 0.03 이상 또는 0.06 이상일 수 있다. 또한 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물의 비용매 함량 대비 촉매 함량의 중량비는 100 이하, 50 이하, 10 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하, 2 이하, 1 이하, 0.9 이하, 0.8 이하, 0.7 이하, 0.6 이하, 0.5 이하, 0.4 이하, 0.3 이하, 0.2 이하, 0.18 이하 또는 0.15 이하일 수 있다.

[50] 일 구현예에서 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물의 비용매 함량 대비 촉매 함량의 중량비가 0.005 이상인 경우 비용매를 적은 비율로 공정에 투입하는 운전이 가능하여 공정의 경제성 및 공정 운전의 유연성을 확보할 수 있다.

[51] 일 구현예에서 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물의 비용매 함량 대비 촉매 함량의 중량비가 0.4 이하일 경우 비용매와 용매와의 상분리나 또는 촉매가 석출되지 않으므로 공정상에서 더욱 유리하므로 더욱 선호되지만 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[52] 즉, 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물의 비용매 함량 대비 촉매 함량의 중량비가 0.4 이하일 경우, 비용매 제거 후 혼합물에서 고상 석출, 층분리가 발생하지 않고 이에 따라 컬럼 파울링 및 이송 트러블을 방지할 수 있는 장점이 있어서 더욱 선호된다.

[53] 일 구현예에서 상기 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물로부터 비용매를 제거하는 단계에서의 비용매 회수율은 10% 이상, 30% 이상 또는 50% 이상일 수 있다. 또한 상기 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물로부터 비용매를 제거하는 단계에서의 비용매 회수율은 85% 이하, 80% 이하, 75% 이하 또는 70% 이하일 수 있다.

[54] 일 구현예에서 상기 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물로부터 비용매를 제거하는 단계에서의 비용매 회수율은 10 내지 85%일 수 있다. 구체적으로는 상기 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물로부터 비용매를 제거하는 단계에서의 비용매 회수율은 10% 내지 80%일 수 있다. 구체적으로는 상기 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물로부터 비용매를 제거하는 단계에서의 비용매 회수율은 50% 내지 80%일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물로부터 비용매를 제거하는 단계에서의 비용매 회수율은 50% 내지 70%일 수 있다.

[55] 일 구현예에서 상기 용매는 o-디클로로벤젠(ortho-Dichlorobenzene, oDCB), m-디클로로벤젠(meta-Dichlorobenzene, mDCB), p-디클로로벤젠(para-dichlorobenzene, pDCB), 1,2,4-트리클로로벤젠(1,2,4-trichlorobenzene), 1,2,3-트리클로로벤젠(1,2,3-trichlorobenzene), o-디플루오로벤젠(ortho-difluorobenzene), 1,2-디클로로에테인(1,2-dichloroethane), 1,1,2,2-테트라클로로에테인(1,1,2,2-tetrachloroethane), 테트라클로로에틸렌(Tetrachloroethylene), 이황화탄소(carbon disulfide), 디페닐

옥사이드(Diphenyl oxide, DPO), 디클로로메탄(Dichloromethane), 나이트로벤젠(nitrobenzene), 아세트산(Acetic acid), 아세톤(Acetone) 및 염산(HCl) 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[56] 일 구현예에서 상기 용매는 클로로벤젠, 오르토-디클로로벤젠, 자일렌, 톨루엔, 파라-시멘, 메시틸렌, 시클로헥산, 에틸벤젠, 에틸락테이트, 2-에톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 시클로헥사논, 시클로펜타논 및 아니솔로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로는 상기 용매는 클로로벤젠 및 오르토-디클로로벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 용매는 오르토-디클로로벤젠일 수 있다.

[57] 일 구현예에서 상기 촉매는 루이스 산 촉매일 수 있으며, 예를 들면 금속할라이드, 예를 들면 알루미늄 클로라이드일 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[58] 일 구현예에서 상기 촉매는 알루미늄 클로라이드(Aluminium chloride, $AlCl_3$), 알루미늄 옥사이드(Aluminium oxide, Al_2O_3), 디알킬알루미늄 클로라이드(Dialkylaluminum chloride, R_2AlCl) 및 알킬알루미늄 디클로라이드(Alkylaluminum dichloride, $RAlCl_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[59] 일 구현예에서 상기 루이스 산 촉매는 염화 알루미늄($AlCl_3$), $AlCl_x$-$(CH_3O)_{(3-x)}$ (여기서 상기 x는 0 내지 2의 정수이다.), 알루미늄 브롬화물($AlBr_3$), 염화철($FeCl_3$), 브롬화철 ($FeBr_3$), 사염화티타늄($TiCl_4$), 삼염화붕소(BCl_3), 오염화안티몬($SbCl_5$) 및 오플루오린화안티몬(SbF_5)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로는 상기 루이스 산 촉매는 염화 알루미늄($AlCl_3$) 및 알루미늄 브롬화물($AlBr_3$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 루이스 산 촉매는 염화 알루미늄($AlCl_3$)일 수 있다.

[60] 일 구현예에서 상기 촉매 추출액은 산성 수용액일 수 있다.

[61] 상기 촉매 추출액으로 산성 수용액을 사용할 경우, 반응 용매 대비 산성 수용액에 높은 용해도를 가지는 촉매의 특성에 따라 폐 혼합물에 산성 수용액을 가하여 촉매 추출율을 높일 수 있는 장점이 있다.

[62] 일 구현예에서 상기 산성 수용액은 염산, 황산, 오르토인산, 피로인산, 폴리인산, 메타인산 및 포스폰산의 군으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로는 상기 산성 수용액은 염산 및 황산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 산성 수용액은 염산일 수 있다.

[63] 일 구현예에서 상기 산성 수용액의 농도는 0.05M 이상, 0.3M 이상 또는 0.6M 이상일 수 있다. 또한 상기 산성 수용액의 농도는 5M 이하, 3M 이하 또는 2M 이하일 수 있다.

[64] 일 구현예에서 상기 산성 수용액의 농도 범위는 0.05M 내지 5M일 수 있다. 구체적으로는 상기 산성 수용액의 농도 범위는 0.3M 내지 3M일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 산성 수용액의 농도 범위는 0.6M 내지 2M일 수 있다.

[65] 일 구현예에서 상기 비용매를 제거하는 단계는 증류를 통해 수행되는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[66] 일 구현예에서 상기 증류는 플래시 증류(Flash distillation), 분별 증류, 진공 증류, 수증기 증류, 분해 증류, 추출 증류, 공비 증류, 정밀 증류, 비비등 증류 및 분자 증류로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로는 상기 증류는 플래시 증류(Flash distillation), 분별 증류 및 진공 증류로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 증류는 플래시 증류(Flash distillation)일 수 있다.

[67] 일 구현예에서 상기 비용매를 제거하는 단계 및 상기 촉매를 추출하는 단계가 순차적으로 진행되는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[68] 일 구현예에서 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물 중 용매의 중량 대비 상기 촉매 추출액의 중량비가 0.5 이상, 0.6 이상 또는 0.7 이상일 수 있다. 또한 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물 중 용매의 중량 대비 상기 촉매 추출액의 중량비는 20.0 이하, 10.0 이하, 5.0 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 1.0 이하 또는 0.8 이하일 수 있다.

[69] 일 구현예에서 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물 중 용매의 중량 대비 상기 촉매 추출액의 중량비가 0.6 내지 5.0일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물 중 용매의 중량 대비 상기 촉매 추출액의 중량비가 0.6 내지 2.0일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물 중 용매의 중량 대비 상기 촉매 추출액의 중량비가 0.6 내지 1.0일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 비용매가 제거된 폐 혼합물 중 용매의 중량 대비 상기 촉매 추출액의 중량비가 0.6 내지 0.8일 수 있다.

[70] 일 구현예에서 본 발명에 따른 폐 혼합물의 정제 방법은 상기 촉매가 추출된 폐 혼합물로부터 비용매를 추가 회수하는 단계를 더 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[71] 본 발명은 폐 혼합물로부터 비용매를 제거함으로써 촉매 추출 단계에서 촉매 추출액의 사용량을 감소시키는 효과를 달성할 수 있다. 촉매 추출액의 사용량이 감소함에 따라, 후단에 이어지는 비용매를 추가 회수하는 단계에서 수용층 증류에 필요한 에너지도 감소한다. 적은 양의 촉매 추출액이 사용될 경우 수용층의 총량이 감소하게 됨에 따라 수용층 증류에 보다 적은 에너지가 요구되는 장점이 있다.

[72] 일 구현예에서 본 발명에 따른 폐 혼합물의 정제 방법은 상기 촉매가 추출된 폐 혼합물을 정제하는 단계를 더 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[73] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다. 발명에서 달리 언

급하지 않는 한 온도는 모두 ℃ 단위를 의미하고, 다른 언급이 없는 한 조성물의 사용량은 중량%의 단위를 의미한다.

[74] 1) 비용매 제거 공정 추가에 따른 산성 수용액 사용량과 용매 및 원료 손실 확인 실험

[75] [실시예 1]

[76] 반응기에 모노머 3종인 terephthaloyl chloride(TPC), isophthaloyl chloride(IPC) 및 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene(EKKE)과 캡핑제인 benzoyl chloride 1.5 mol%를 반응 용매인 오르토-디클로로벤젠(oDCB)에 넣고 동시에 용해한 후 반응기 온도를 -10 내지 -5℃로 낮추고 용액의 온도를 일정하게 유지하면서 촉매인 $AlCl_3$를 투입한다. 촉매 투입이 끝난 후 용액 내에 N_2를 퍼지하는 동시에 용액을 교반하면서 반응기를 100℃로 승온시키고 100℃로 유지한 상태에서 benzoyl chloride를 추가로 0.5mol% 투입하여 PEKK를 중합한다. 중합된 PEKK는 메탄올을 가하여 PEKK를 석출시키고 필터링하여 PEKK를 분리하고, 메탄올, 오르토-디클로로벤젠(o-DCB) 및 $AlCl_3$를 포함하는 폐 혼합물을 얻는다. 상기 폐 혼합물은 $AlCl_3$ 20g, 메탄올 710g 및 오르토-디클로로벤젠(o-DCB)을 270g 포함한다.

[77] 이어 상기 폐 혼합물을 플래시 드럼(Flash drum)을 이용하여 메탄올을 플래시 증류(Flash distillation)하여 제거한다. 상기 플래시 드럼은 전단에 위치한 열교환기를 통해 가열한 폐 혼합물이 감압 밸브를 지나며 진공으로 운전되는 플래시 드럼으로 이송되면서 메탄올이 플래시 증류되어 제거된다. 이 때 메탄올의 제거율은 50%이다.

[78] 메탄올이 50% 제거된 상기 폐 혼합물에 1M HCl 수용액을 용매인 오르토-디클로로벤젠(o-DCB)의 중량의 0.7배 가한다. 폐 혼합물은 주로 메탄올, 오르토-디클로로벤젠(o-DCB)과 촉매($AlCl_3$)의 폐 혼합물이기 때문에, 산성 수용액인 HCl이 첨가되면 수용층, 유기층으로 분리된다. 이때 수용층 성분은 물, HCl, 메탄올이 주 성분이며, 유기층은 오르토-디클로로벤젠과 소량의 메탄올을 포함하고 있다. 또한 폐 혼합물에는 촉매인 $AlCl_3$가 포함되어 있는데, $AlCl_3$는 층분리 이후 수용층으로 이동하게 된다. 이러한 방식으로 $AlCl_3$ 촉매를 추출하여 제거한다. 이 경우 용매 손실과 미반응 원료 손실을 표 1에 나타내었다.

[79] [실시예 2]

[80] 용매인 오르토-디클로로벤젠(o-DCB) 중량의 2배인 540g의 HCl 수용액을 가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[81] [실시예 3]

[82] 메탄올의 제거율이 70%인 것 및 오르토-디클로로벤젠(o-DCB) 중량의 0.6배인 162g의 HCl 수용액을 가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[83] [실시예 4]

[84] 메탄올의 제거율이 70%인 것 및 용매인 오르토-디클로로벤젠(o-DCB) 중량의 2배인 540g의 HCl 수용액을 가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[85] [비교예 1]

[86] 메탄올을 일부 플래시 증류(Flash distillation)하여 제거하는 단계를 실시하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[87] [비교예 2]

[88] 메탄올을 일부 플래시 증류(Flash distillation)하여 제거하는 단계를 실시하지 않는 것 및 용매인 오르토-디클로로벤젠(o-DCB) 중량의 2배인 540g의 HCl 수용액을 가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[89] [표1]

구분	메탄올 제거	용매 대비 추출액 사용량	촉매 제거율	o-DCB 손실	원료 손실
비교예 1	X	0.7배	98.0%	17%	13%
비교예 2	X	2배	99.1%	3%	1%
실시예 1	O(50%)	0.7배	99.9%	3%	0%
실시예 2	O(50%)	2배	99.9%	2%	0%
실시예 3	O(70%)	0.6배	99.9%	3%	0%
실시예 4	O(70%)	2배	99.9%	1.5%	0%

[90] 메탄올 제거 단계를 거치지 않는 경우 용매와 미반응 원료 손실을 최소화하기 위해서는 용매인 오르토-디클로로벤젠(o-DCB) 중량 대비 2배 수준의 산성 수용액이 필요하며(비교예 2) 용매인 오르토-디클로로벤젠(o-DCB) 중량 대비 0.7배의 산성 수용액의 양으로는 큰 용매 및 원료 손실을 나타내었다(비교예 1). 반면, 메탄올을 50% 제거한 경우 용매인 오르토-디클로로벤젠(o-DCB)의 중량 대비 0.7배의 산성 수용액(실시예 1)만으로도 메탄올 제거 단계를 거치지 않는 경우의 용매인 오르토-디클로로벤젠(o-DCB)의 중량 대비 2배의 산성 수용액을 사용(비교예 2)한 경우와 비슷하거나 더 우수한 촉매 제거율, 용매 손실 및 원료 손실을 달성하는 효과를 나타내었다. 메탄올을 70% 제거한 경우 용매인 오르토-디클로로벤젠(o-DCB)의 중량 대비 0.6배의 촉매 추출액(실시예 3)만으로도 메탄올 제거 단계를 거치지 않는 경우의 용매인 오르토-디클로로벤젠(o-DCB)의 중량 대비 2배의 촉매 추출액을 사용(비교예 2)한 경우와 비슷하거나 더 우수한 촉매 제거율, 용매 손실 및 원료 손실을 달성하는 효과를 나타내었다.

[91] 2) 메탄올 제거 공정 조건 변화에 따른 고상 석출 및 층분리 발생 확인 실험

[92] [실시예 5]

[93] 반응기에 모노머 3종인 terephthaloyl chloride(TPC), isophthaloyl chloride(IPC) 및 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene(EKKE)과 캡핑제인 benzoyl chloride 1.5 mol%를

반응 용매인 오르토-디클로로벤젠(oDCB)에 넣고 동시에 용해한 후 반응기 온도를 -10 내지 -5℃로 낮추고 용액의 온도를 일정하게 유지하면서 촉매인 $AlCl_3$를 투입한다. 촉매 투입이 끝난 후 용액 내에 N_2를 퍼지하는 동시에 용액을 교반하면서 반응기를 100℃로 승온시키고 100℃로 유지한 상태에서 benzoyl chloride를 추가로 0.5mol% 투입하여 PEKK를 중합한다. 중합된 PEKK는 메탄올을 가하여 PEKK를 석출시키고 필터링하여 중합된 PEKK를 분리하고, 메탄올, 오르토-디클로로벤젠(o-DCB) 및 $AlCl_3$를 포함하는 폐 혼합물을 얻는다. 폐 혼합물의 질량과 조성을 분석하여 용액 내 메탄올 함량을 확인한다. 상기 폐 혼합물은 $AlCl_3$ 20g, 메탄올 710g 및 오르토-디클로로벤젠(o-DCB)을 270g 포함한다.

[94] 이어서 메탄올 제거가 일어나는 플래시 드럼과 동일한 조건을 모사한 장치에서 서서히 상기 폐 혼합물을 가열하여 증류시켰다. 이후 메탄올이 제거된 증류된 용액을 응축시켜서 다시 액체로 회수하여 분석하였다. 이러한 실험을 반복하여 메탄올 회수율을 파악하였는데, 메탄올 회수율은 50%였다. 고상이 석출되거나 층분리가 발생하는지 여부를 확인하고 발생할 경우 발생 시점의 메탄올 회수율을 분석하였다. 실험 결과는 표 2에 나타내었다.

[95] [실시예 6]

[96] 메탄올 회수율이 80%인 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하였다.

[97] [실시예 7]

[98] 메탄올 회수율이 85%인 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하였다.

[99] [실시예 8]

[100] 폐 혼합물이 촉매($AlCl_3$) 30g, 메탄올 670g 및 오르토-디클로로벤젠(o-DCB)을 300g 포함하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하였다.

[101] [실시예 9]

[102] 폐 혼합물이 촉매($AlCl_3$) 30g, 메탄올 670g 및 오르토-디클로로벤젠(o-DCB)을 300g 포함하는 것 및 메탄올 회수율이 75%인 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하였다.

[103] [비교예 3]

[104] 폐 혼합물이 촉매($AlCl_3$) 30g, 메탄올 670g 및 오르토-디클로로벤젠(o-DCB)을 300g 포함하는 것 및 메탄올 회수율이 90%인 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하였다.

[105] [표2]

구분	메탄올 제거 조건		메탄올 제거 결과		
	$AlCl_3$ 중량비	**메탄올 회수율**	**$AlCl_3$/메탄올 중량비**	**고상 석출**	**층분리**
실시예 5	0.02	50%	0.06	X	X
실시예 6	0.02	80%	0.14	X	X

실시예 7	0.02	85%	0.19	X	X
실시예 8	0.03	50%	0.09	X	X
실시예 9	0.03	75%	0.18	X	X
비교예 3	0.03	90%	0.45	O	O

[106] 비교예 3과 같은 메탄올 제거 조건에서는 도 2와 같이 고상 석출과 층분리 현상이 발생하였다. 반면, 실시예 5 내지 9의 메탄올 제거 조건에서는 도 3과 같이 고상 석출과 층분리 현상이 발생하지 않은 것을 확인할 수 있다.

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

청구범위

[청구항 1] PEKK(Polyetherketoneketone) 제조 공정에서 발생한 비용매, 용매 및 촉매를 포함하는 폐 혼합물의 정제 방법으로서,
상기 폐 혼합물로부터 비용매를 제거하는 단계; 및
상기 비용매가 제거된 폐 혼합물에 산성 수용액을 가하여 촉매를 추출하는 단계;를 포함하는,
PEKK 제조 공정에서 발생한 폐 혼합물의 정제 방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 비용매가 제거된 폐 혼합물의 비용매 함량 대비 촉매 함량의 중량비가 0.005 이상인 것인, 폐 혼합물의 정제 방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 촉매는 루이스 산 촉매인 것인, 폐 혼합물의 정제 방법.

[청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 루이스 산 촉매는 염화 알루미늄($AlCl_3$), $AlCl_x$-$(CH_3O)_{(3-x)}$ (여기서 상기 x는 0 내지 2의 정수이다.), 알루미늄 브롬화물($AlBr_3$), 염화철($FeCl_3$), 브롬화철 ($FeBr_3$), 사염화티타늄($TiCl_4$), 삼염화붕소(BCl_3), 오염화안티몬($SbCl_5$) 및 오플루오린화안티몬(SbF_5)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것인, 폐 혼합물의 정제 방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 용매는 클로로벤젠, 오르토-디클로로벤젠, 자일렌, 톨루엔, 파라-시멘, 메시틸렌, 시클로헥산, 에틸벤젠, 에틸락테이트, 2-에톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 시클로헥사논, 시클로펜타논 및 아니솔로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것인, 폐 혼합물의 정제 방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 비용매는 C_1 내지 C_3의 저급 알코올인 것인, 폐 혼합물의 정제 방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 산성 수용액은 염산, 황산, 오르토인산, 피로인산, 폴리인산, 메타인산 및 포스폰산의 군으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인, 폐 혼합물의 정제 방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 비용매를 제거하는 단계는 증류를 통해 수행되는 것인, 폐 혼합물의 정제 방법.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 증류는 플래시 증류(Flash distillation), 분별 증류, 진공 증류, 수증기 증류, 분해 증류, 추출 증류, 공비 증류, 정밀 증류, 비비등 증류 및 분자 증류로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것인, 폐 혼합물의 정제 방법.

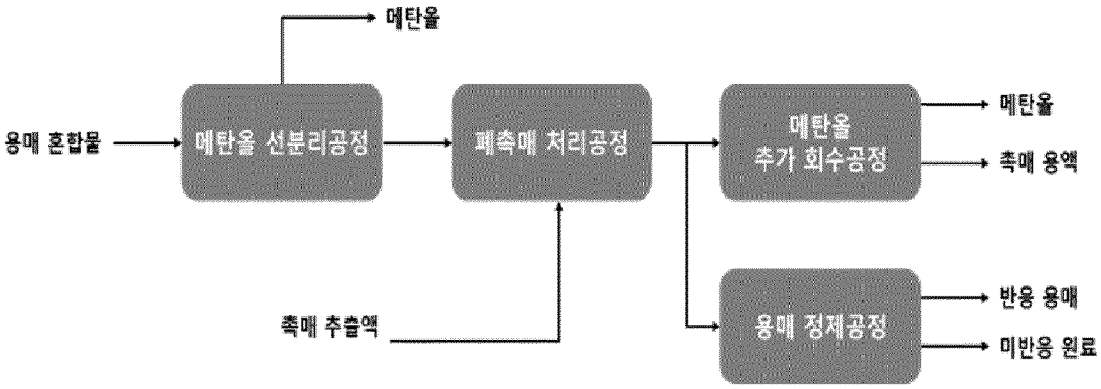
[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 비용매를 제거하는 단계 및 상기 촉매를 추출하는 단계가 순차적으로 진행되는 것인, 폐 혼합물의 정제 방법.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 비용매가 제거된 폐 혼합물 중 용매의 중량 대비 상기 촉매 추출액의 중량비가 0.6 내지 5.0인 것인, 폐 혼합물의 정제 방법.

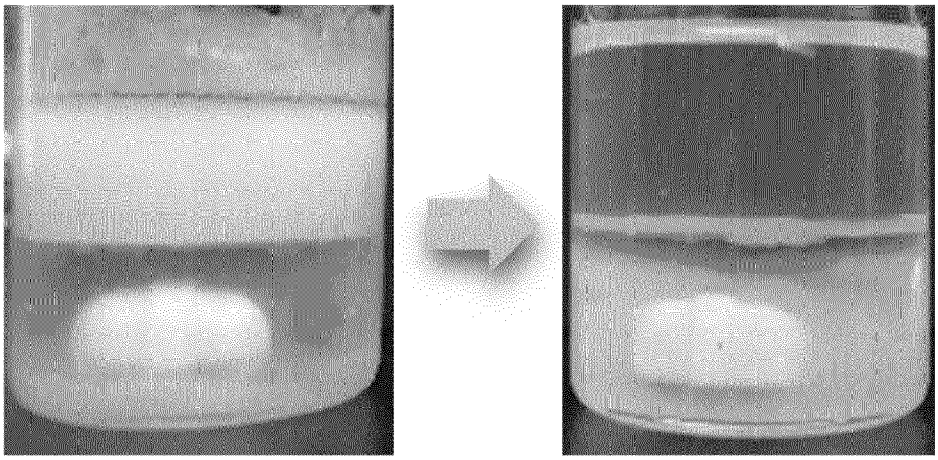
[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 촉매가 추출된 폐 혼합물로부터 비용매를 추가 회수하는 단계를 더 포함하는 것인, 폐 혼합물의 정제 방법.

[청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 촉매가 추출된 폐 혼합물을 정제하는 단계를 더 포함하는 것인, 폐 혼합물의 정제 방법.

[도1]


메탄올
용매 혼합물
메탄올 선분리공정
폐촉매 처리공정
메탄올
추가 회수공정
메탄올
촉매 용액
촉매 추출액
용매 정제공정
반응 용매
미반응 원료

[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/018863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 65/46(2006.01)i; **C08G 65/40**(2006.01)i; **B01D 3/00**(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 65/46(2006.01); B08B 3/04(2006.01); B08B 3/08(2006.01); C07C 45/46(2006.01); C07C 49/784(2006.01); C08G 61/12(2006.01); C08G 8/02(2006.01)

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 폴리에테르케톤케톤(polyetherketoneketone), 정제(purification), 비용매(non-solvent), 촉매(catalyst), 용매(solvent), 산성 수용액(acidic aqueous solution)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-527188 A (ARKEMA FRANCE) 03 September 2020 (2020-09-03) See paragraphs [0023] and [0096]-[0111].	1-13
A	KR 10-1994-0007864 B1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 26 August 1994 (1994-08-26) See entire document.	1-13
A	KR 10-2020-0034750 A (ARKEMA FRANCE) 31 March 2020 (2020-03-31) See entire document.	1-13
A	CN 115318734 A (SHENZHEN WATER NEW MATERIAL CO., LTD.) 11 November 2022 (2022-11-11) See entire document.	1-13
A	CN 106046356 A (SHANDONG KAISHENG NEW MATERIALS CO., LTD.) 26 October 2016 (2016-10-26) See 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 February 2024	**28 February 2024**

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**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/018863

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-527188 A	03 September 2020	CN 110914331 A	24 March 2020
		CN 110914331 B	25 July 2023
		EP 3431522 A1	23 January 2019
		EP 3431522 B1	18 November 2020
		EP 3655458 A1	27 May 2020
		KR 10-2020-0032137 A	25 March 2020
		KR 10-2604704 B1	20 November 2023
		RU 2020106894 A	18 August 2021
		US 10851205 B2	01 December 2020
		US 2019-0077911 A1	14 March 2019
		US 2020-0165386 A1	28 May 2020
		WO 2019-016121 A1	24 January 2019
KR 10-1994-0007864 B1	26 August 1994	CA 2010840 A1	24 August 1990
		CA 2010840 C	16 May 2000
		EP 0460013 A1	11 December 1991
		EP 0460013 B1	29 June 1994
		JP 03-505751 A	12 December 1991
		JP 6062760 B2	17 August 1994
		US 05017685 A	21 May 1991
		WO 90-10024 A1	07 September 1990
KR 10-2020-0034750 A	31 March 2020	CA 3071324 A1	07 February 2019
		CN 110997609 A	10 April 2020
		EP 3438085 A1	06 February 2019
		EP 3661903 A1	10 June 2020
		JP 2020-530051 A	15 October 2020
		US 10793669 B2	06 October 2020
		US 2019-0040189 A1	07 February 2019
		US 2020-0239631 A1	30 July 2020
		WO 2019-025579 A1	07 February 2019
CN 115318734 A	11 November 2022	None	
CN 106046356 A	26 October 2016	CN 106046356 B	28 August 2018

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/018863

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 65/46(2006.01)i; **C08G 65/40**(2006.01)i; **B01D 3/00**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 65/46(2006.01); B08B 3/04(2006.01); B08B 3/08(2006.01); C07C 45/46(2006.01); C07C 49/784(2006.01); C08G 61/12(2006.01); C08G 8/02(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

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

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에테르케톤케톤(polyetherketoneketone), 정제(purification), 비용매(non-solvent), 촉매(catalyst), 용매(solvent), 산성 수용액(acidic aqueous solution)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2020-527188 A (ARKEMA FRANCE) 2020.09.03 단락 [0023], [0096]-[0111]	1-13
A	KR 10-1994-0007864 B1 (이아이듀우판디네모아앤드캄파니) 1994.08.26 전체 문헌	1-13
A	KR 10-2020-0034750 A (아르끄마 프랑스) 2020.03.31 전체 문헌	1-13
A	CN 115318734 A (SHENZHEN WATER NEW MATERIAL CO., LTD.) 2022.11.11 전체 문헌	1-13
A	CN 106046356 A (SHANDONG KAISHENG NEW MATERIALS CO., LTD.) 2016.10.26 전체 문헌	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
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년02월27일(27.02.2024)	**2024년02월28일(28.02.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

허주형

전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/018863

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2020-527188 A	2020/09/03	CN 110914331 A	2020/03/24
		CN 110914331 B	2023/07/25
		EP 3431522 A1	2019/01/23
		EP 3431522 B1	2020/11/18
		EP 3655458 A1	2020/05/27
		KR 10-2020-0032137 A	2020/03/25
		KR 10-2604704 B1	2023/11/20
		RU 2020106894 A	2021/08/18
		US 10851205 B2	2020/12/01
		US 2019-0077911 A1	2019/03/14
		US 2020-0165386 A1	2020/05/28
		WO 2019-016121 A1	2019/01/24
KR 10-1994-0007864 B1	1994/08/26	CA 2010840 A1	1990/08/24
		CA 2010840 C	2000/05/16
		EP 0460013 A1	1991/12/11
		EP 0460013 B1	1994/06/29
		JP 03-505751 A	1991/12/12
		JP 6062760 B2	1994/08/17
		US 05017685 A	1991/05/21
		WO 90-10024 A1	1990/09/07
KR 10-2020-0034750 A	2020/03/31	CA 3071324 A1	2019/02/07
		CN 110997609 A	2020/04/10
		EP 3438085 A1	2019/02/06
		EP 3661903 A1	2020/06/10
		JP 2020-530051 A	2020/10/15
		US 10793669 B2	2020/10/06
		US 2019-0040189 A1	2019/02/07
		US 2020-0239631 A1	2020/07/30
		WO 2019-025579 A1	2019/02/07
CN 115318734 A	2022/11/11	없음	
CN 106046356 A	2016/10/26	CN 106046356 B	2018/08/28