

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 4 월 28 일 (28.04.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/064241 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 63/18 (2006.01) C08G 63/78 (2006.01)
C08G 63/40 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/011270
- (22) 국제출원일: 2015 년 10 월 23 일 (23.10.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0144231 2014 년 10 월 23 일 (23.10.2014) KR
- (71) 출원인: 에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.) [KR/KR]; 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 문정미 (MOON, Jung-Me); 13371 경기도 성남시 중원구 둔촌대로 193 102 동 816 호, Gyeonggi-do (KR). 김태영 (KIM, Tae-Young); 16425 경기도 수원시 팔달구 수성로 101 번길 20 123 동 1005 호, Gyeonggi-do (KR). 이수민 (LEE, Su-Min); 05224 서울시 강동구 고덕로 313 240 동 201 호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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))

(54) Title: POLYCYCLOHEXYLENEDIMETHYLENE TEREPHTHALATE RESIN HAVING ENHANCED CRYSTALLIZATION SPEED AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 결정화 속도가 향상된 폴리사이클로헥실렌디메틸테레프탈레이트 수지 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a polycyclohexylenedimethylene terephthalate (PCT) resin having enhanced crystallization speed and a method for preparing same. A PCT resin, according to an embodiment of the present invention, comprises: a reactant of (A) a dicarboxylic acid compound or a dicarboxylic acid ester compound and (B) a diol compound total of which 90 mol % or more is cyclohexanedimethanol; and 10-1000 ppm of antimony (Sb) atoms on the basis of the total weight of the resin, wherein the differential between the melting point (Tm) and a reduced crystallization temperature (Tmc) is 45°C or lower. A PCT resin, according to the present invention, has high crystallization speed and thus enables fast production of various molded products. In particular, the PCT resin has high crystallization temperature and high heat resistance and thus enables fast production of a high-quality heat-resistant molded product by means of injection molding.

(57) 요약서: 본 발명은 결정화 속도가 향상된 폴리사이클로헥실렌디메틸테레프탈레이트 수지 (PCT 수지) 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면에 따른 PCT 수지는 (A) 디카르복실산 화합물 또는 디카르복실산 에스테르 화합물과 (B) 전체 디올 화합물 중 90 몰% 이상이 사이클로헥산디메탄올인 디올 화합물의 반응물; 및 수지 중량 대비 10 내지 1000 ppm 의 안티몬(Sb) 원자를 포함하며, 융점(Tm) 및 강은 결정화 온도(Tmc)의 차이가 45°C 이하이다. 본 발명에 따른 PCT 수지는 결정화 속도가 빨라 높은 생산 속도로 다양한 성형품을 생산할 수 있다. 특히, 상기 PCT 수지는 높은 결정화 온도 및 고내열성을 가져 사출 성형 방법을 이용하여 빠른 속도로 고품질의 내열성 성형 제품을 생산할 수 있다.

WO 2016/064241 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

결정화 속도가 향상된 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 및 이의 제조방법

5 【기술분야】

본 발명은 결정화 속도가 향상된 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

10 폴리알킬렌테레프탈레이트(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 폴리에틸렌테레프탈레이트(Poly(ethylene terephthalate), 이하 PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(Poly(butylene terephthalate), 이하 PBT),
15 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트(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
20 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
25 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
30 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】

- 10 미국 등록 특허 제5,242,967호
미국 등록 특허 제4,223,125호
미국 등록 특허 제4,223,113호

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

- 15 본 발명은 결정화 속도가 향상된 PCT 수지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

- 본 발명의 일 측면에 따른 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는 (A) 디카르복실산 화합물 또는 디카르복실산 에스테르 화합물과 (B) 전체
20 디올 화합물 중 90 몰% 이상이 사이클로헥산디메탄올인 디올 화합물의 반응물; 및 수지 중량 대비 10 내지 1000 ppm의 안티몬(Sb) 원자를 포함하며, 용점(Tm) 및 강온 결정화 온도(Tmc)의 차이가 45℃ 이하이다.

- 이러한 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는 o-클로로페놀 용액에 1.2 g/dl의 농도로 용해시킨 후 측정된 35℃의 고유점도 값이 0.35 dl/g
25 이상일 수 있다.

- 상기 수지는 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 10℃/분으로 320℃까지 승온시켜 320℃에서 2 분간 유지하고, -200℃/분으로 220℃ 내지 240℃까지 강온하여 220℃ 내지 240℃에서 30 분간 결정화시킨 후, -200℃/분으로 40℃까지 강온하여 5 분간 유지시키고, 이후 10℃/분으로 320℃까지 승온시켜 얻은 시간에
30 따른 결정화 피크를 이용하여 아브라미 플롯(Avrami plot)을 그린 후, 하기 식

1로 표시되는 아브라미 식(Avrami equation)에서 결정화 속도 상수인 k 와 아브라미(Avrami) 지수인 n 을 구하고, 이를 식 2에 대입하여 구한 반결정화 시간($t_{1/2}$)이 10 내지 90초일 수 있다.

5 [식 1]

$$x(t) = 1 - e^{-k(t)^n}$$

[식 2]

$$t_{1/2} = (\ln 2/k)^{(1/n)}$$

10

본 발명의 다른 측면에 따른 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법은 (A) 디카르복실산 화합물 또는 디카르복실산 에스테르 화합물, (B) 전체 디올 화합물 중 90 몰% 이상이 사이클로헥산디메탄올인 디올 화합물, (C) 인계 안정제 및 (D) 안티몬(Sb) 원자 기준으로 수지 중량 대비 10 내지 1000 ppm으로 첨가되는 안티몬계 촉매를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계; 및 상기 반응으로 얻어진 반응 생성물을 중축합시키는 단계를 포함한다.

본 명세서에서 수지 중량에 대한 단위 ppm은 PCT 수지 총 중량에 대하여 백만분의 일에 해당하는 중량을 의미한다. 예를 들어, PCT 수지 1000 g에 특정 물질이 1 ppm의 함량으로 포함되어 있다는 것은 특정 물질의 중량이 1 mg이란
20 의미이다. 그리고, PCT 수지 제조 과정에서 사용되는 촉매 혹은 안정제와 같은 물질의 함량이 수지 중량에 대한 ppm으로 기재되어 있다면, 해당 PCT 수지 제조 과정에서 사용된 단량체 등의 함량으로부터 계산된 PCT 수지의 이론적인 중량을 기준으로 하는 ppm으로 이해될 수 있다.

상기 인계 안정제는 인산, 아인산, 트리에틸 포스페이트, 트리메틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트 및 트리에틸 포스포노 아세테이트로 이루어진
25 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

이러한 인계 안정제는 인(P) 원자 기준으로 수지 중량 대비 0.1 내지 30 ppm으로 첨가될 수 있다.

상기 안티몬계 촉매는 안티모니 트리옥사이드(antimony trioxide),
30 안티모니 테트라옥사이드(antimony tetraoxide), 및 안티모니

펜타옥사이드(antimony pentaoxide)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

상기 혼합물을 반응시키는 단계에서는 티타늄계 촉매를 추가로 첨가할 수 있다. 이러한 티타늄계 촉매는, 예를 들면, 티타늄 옥사이드, 테트라-n-프로필
5 티타네이트, 테트라-이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라-이소부틸 티타네이트, 및 부틸-이소프로필 티타네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상일 수 있다. 티타늄계 촉매는 티타늄(Ti) 원자 기준으로 수지 중량 대비 0.1 내지 40 ppm으로 첨가될 수 있다.

상기 반응 생성물을 중축합시키는 단계는 290 내지 320℃의 온도 및 0.1
10 내지 2.0 torr의 압력 하에서 100 내지 300 분 동안 수행될 수 있다.

본 발명의 또 다른 측면에 따른 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 컴파운드 수지는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지; 및 유기 충전물 및 무기
충전물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

15 본 발명의 또 다른 측면에 따른 성형품은 상기 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 컴파운드 수지를 이용하여 제조될 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는
20 결정화 속도가 빨라 높은 생산 속도로 다양한 성형품을 생산할 수 있다. 특히, 본 발명의 PCT 수지는 높은 결정화 온도 및 고내열성을 가져 사출 성형 방법을 이용하여 빠른 속도로 고품질의 내열성 성형 제품을 생산할 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는
25 바, 특정 실시예들을 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 발명은 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을
30 생략한다.

본 발명의 일 측면에 따른 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는 (A) 디카르복실산 화합물 또는 디카르복실산 에스테르 화합물과 (B) 전체 디올 화합물 중 90 몰% 이상이 사이클로헥산디메탄올인 디올 화합물의 반응물; 및 수지 중량 대비 10 내지 1000 ppm의 안티몬(Sb) 원자를 포함하며, 용점(T_m) 및 강온 결정화 온도(T_{mc})의 차이가 45℃ 이하이다.

또한, 본 발명의 다른 측면에 따른 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법은 (A) 디카르복실산 화합물 또는 디카르복실산 에스테르 화합물, (B) 전체 디올 화합물 중 90 몰% 이상이 사이클로헥산디메탄올인 디올 화합물, (C) 인계 안정제 및 (D) 안티몬(Sb) 원자 기준으로 수지 중량 대비 10 내지 1000 ppm으로 첨가되는 안티몬계 촉매를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계; 및 상기 반응으로 얻어진 반응 생성물을 중축합시키는 단계를 포함한다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지(PCT 수지) 및 제조방법에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

PCT 수지는 범용 폴리에스테르인 PET와 PBT에 비해 뛰어난 내열성, 내화학적성, 내흡습성 그리고 흐름성을 가지고 있다. 특히, PCT 수지는 열변형 온도(heat deflection temperature)가 245 내지 260℃로 매우 높고, 연속 사용(continuous-use) 온도가 130 내지 150℃로, 액정(liquid crystalline) 폴리에스테르를 제외한 상업화된 부분 방향족(non-wholly aromatic) 폴리에스테르 중 유일하게 금속 대체 가능한 엔지니어링 플라스틱으로 분류되고 있다. 이러한 PCT 수지는 다른 수지들에 비해 색상 안정성이 뛰어나고, 수분 흡수율이 (폴리아마이드 대비) 낮아, 높은 온도에서 진행되는 표면 실장 기술(Surface Mounting Technology)이 요구되는 전자 소재 용도나 구동시 열 및 빛에 지속적으로 노출되는 LED (Light Emitting Diode)의 하우징(housing) 용도 또는 반사체(reflector) 용도로 유용하게 활용될 수 있다.

다만, 기존의 PCT 수지는 결정화 속도가 충분히 높지 않다는 문제점이 있어, 본 발명이 속하는 기술분야에서는 컴파운드 단계에서 PCT 수지의 결정화 속도 향상을 위하여 첨가제를 투입하는 다양한 방안이 제안되었다. 그러나, PCT 수지 자체의 결정화 온도를 향상시키는 근본적인 해결 방안은 개발되지 못하고

있었다.

이에 본 발명자들은 PCT 수지의 특정 조합의 단량체들 및 촉매를 이용하여 PCT 수지를 제조할 경우, PCT 수지 자체의 결정화 속도를 향상시킬 수 있다는 것을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

본 발명의 일 측면에 따른 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는 (A) 디카르복실산 화합물 또는 디카르복실산 에스테르 화합물과 (B) 전체 디올 화합물 중 90 몰% 이상이 사이클로헥산디메탄올인 디올 화합물의 반응물; 및 수지 중량 대비 10 내지 1000ppm의 안티몬(Sb) 원자를 포함하며, 용점(T_m) 및 강온 결정화 온도(T_{mc})의 차이가 45°C 이하이다.

PCT 수지는 후술하는 바와 같이 디카르복실산 화합물 및 디올 화합물을 에스테르화 반응시켜 생성하거나, 또는 디카르복실산 에스테르 화합물 및 디올 화합물을 에스테르 교환 반응시켜 생성할 수 있다. 특히, 상기 PCT 수지는 PCT 수지의 중합에 참여하는 전체 디올 화합물 중 90 몰% 이상이 사이클로헥산디메탄올인 것일 수 있다. 또한, 상기 PCT 수지는 수지 중량 대비 10 내지 1000ppm의 안티몬(Sb) 원자를 포함할 수 있다. 만일 PCT 수지의 중합에 참여하는 전체 디올 화합물이 90 몰% 미만으로 사이클로헥산디메탄올을 포함하거나, 또는 PCT 수지가 수지 중량 대비 10 ppm 미만으로 안티몬 원자를 포함하면, PCT 수지의 결정화 속도 향상 효과가 미미할 수 있다. 또한, PCT 수지가 수지 중량 대비 1000 ppm을 초과하도록 안티몬 원자를 포함하면 PCT 수지의 색상이 매우 어두워진다는 문제점이 있다. 보다 바람직하게 PCT 수지에 포함되는 안티몬 원자의 함량을 수지 중량 대비 70 내지 150ppm 정도로 조절할 수 있다. 이러한 범위 내에서 PCT 수지는 매우 빠른 결정화 속도를 나타내면서 밝은 색상을 나타낼 수 있다. 일 예로, 상술한 범위로 안티몬 원자를 포함하는 PCT 수지는 150°C 에서 1 시간 열처리 후 측정된 Color-L* 값이 70 이상일 수 있다.

상기 특정 조합의 단량체 반응물과 안티몬을 포함하는, PCT 수지는 용점(T_m)에 가까운 높은 강온 결정화 온도(T_{mc})를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 PCT 수지는 용점(T_m) 및 강온 결정화 온도(T_{mc})의 차이가 45°C 이하일 수 있다. 이러한 PCT 수지는 높은 결정화 온도로 인하여 빠른 결정화 속도를 가질 수 있다. 일 예로, 상기 PCT 수지는 10 내지 90초, 10 내지 85초 혹은 10 내지

70초의 반결정화 시간을 가질 수 있다. 상기와 같이 짧은 반결정화 시간을 가지는 PCT 수지는 성형 단계에서 빠른 속도로 결정화하여 제품의 생산 속도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

상기 반결정화 시간은 다음과 같은 절차를 거쳐 구할 수 있다. 우선, 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 수지를 수지의 용점(T_m) 이상의 온도까지 일정 속도로 승온시킨다. 이어서, 수지를 수지의 강온 결정화 온도(T_{mc}) 이하의 온도로 강온시키고, 강온된 수지를 수지의 강온 결정화 온도 이하의 일정 온도에서 결정화시킨다. 이후, 결정화된 수지를 다시 일정 속도로 약 40℃까지 강온하여 일정 시간 유지시킨 다음 다시 수지를 수지의 용점 이상의 온도까지 일정 속도로 승온시킨다. 그리고, 이 과정에서 얻은 시간에 따른 결정화 피크를 이용하여 아브라미 플롯(Avrami plot)을 그린다. 상기 아브라미 플롯을 통하여 하기 식 1로 표시되는 아브라미 식(Avrami equation)에서 결정화 속도 상수인 k 와 아브라미(Avrami) 지수인 n 을 구하고, 이를 식 2에 대입하여 반결정화 시간($t_{1/2}$)을 구할 수 있다.

[식 1]

$$x(t) = 1 - e^{-k(t)^n}$$

[식 2]

$$t_{1/2} = (\ln 2/k)^{(1/n)}$$

본 발명의 일 구현예에 따른 PCT 수지는, 예를 들면, 약 220℃ 이상 혹은 약 240℃ 이상의 높은 강온 결정화 온도를 가질 수 있다. 따라서, 일 구현예에 따른 PCT 수지의 반결정화 시간은 수지를 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 10℃/분으로 320℃까지 승온시켜 320℃에서 2 분간 유지하고, -200℃/분으로 220℃ 내지 240℃까지 강온하여 220℃ 내지 240℃에서 30 분간 결정화시킨 후, -200℃/분으로 40℃까지 강온하여 5 분간 유지시키고, 이후 10℃/분으로 320℃까지 승온시켜 얻은 시간에 따른 결정화 피크를 이용하여 구할 수 있다.

상기 PCT 수지는 또한, o-클로로페놀 용액에 1.2 g/dl의 농도로 용해시킨 후 측정된 35℃의 고유점도 값이 0.35 dl/g 이상일 수 있다. 상기

고유점도 값의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 적절한 흐름성 및 취급성을 위하여 2.0 dl/g 이하로 조절될 수 있다.

본 발명의 다른 측면에 따른 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법은 (A) 디카르복실산 화합물 또는 디카르복실산 에스테르 화합물, (B) 전체 디올 화합물 중 90 몰% 이상이 사이클로헥산디메탄올인 디올 화합물, (C) 인계 안정제 및 (D) 안티몬(Sb) 원자 기준으로 수지 중량 대비 10 내지 1000 ppm으로 첨가되는 안티몬계 촉매를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계; 및 상기 반응으로 얻어진 반응 생성물을 중축합시키는 단계를 포함한다.

부분 방향족 폴리에스테르 수지는 당해 분야에 공지된 바에 따라, 통상적으로 (A) 디카르복실산과 (B) 디올 화합물로부터 중합될 수 있다. 상기 (A) 디카르복실산은 주로 테레프탈산(TPA)일 수 있다. 그러나, 상기 (A) 디카르복실산에는 소량의 이소프탈산(isophthalic acid; IPA), 나프탈렌 2,6-디카르복실산(2,6-naphthalenedicarboxylic acid; 2,6-NDA) 또는 이들의 혼합물이 포함될 수 있다. 구체적으로 전체 디카르복실산 중 90 몰% 이상은 테레프탈산일 수 있다. 그리고, (A) 디카르복실산은 전체 디카르복실산 중 10 몰% 이하로 테레프탈산 이외의 다른 디카르복실산을 포함할 수 있다.

본 명세서에서 단량체들의 함량은 반응기에 투입된 단량체들의 함량이거나, 또는 반응기에 투입된 단량체들 중 일부가 증발 등으로 유출된 후 반응기에 잔류하는 단량체들의 함량일 수 있다. 이 중에서 목적하는 물성을 가지는 PCT 수지의 용이한 제조를 위하여 상기 단량체들의 함량은 반응기에 잔류하는 단량체들의 함량을 의미할 수 있다. 그리고, 반응기에 잔류하는 단량체들의 함량은 최종 생성된 PCT 수지 내에 포함된 반복 단위의 몰 또는 중량 비율로부터 확인할 수 있다.

상기 (B) 디올 화합물은 주로 사이클로헥산디메탄올일 수 있다. 그러나, (B) 디올 화합물의 경우에도 소량의 다른 디올 화합물, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올 및 네오펜틸 글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 전체 디올 화합물 중 90 몰% 이상은 사이클로헥산디메탄올일 수 있다. 그리고, (B) 디올 화합물은 전체 디올 화합물 중 10 몰% 이하로 사이클로헥산디메탄올 이외의 다른 디올 화합물을 포함할 수 있다. 특히, (B) 디올 화합물은 전체 디올 화합물 중

90 몰% 이상을 사이클로헥산디메탄올로 하여 보다 높은 결정화 온도를 가지는 PCT 수지를 제공할 수 있다.

상기 PCT 수지는 디카르복실산 및 디올 화합물의 에스테르화 반응 외에도 (A)디카르복실산 에스테르 화합물 및 (B) 디올 화합물 간의 에스테르 교환 반응으로도 합성될 수 있다. (A) 디카르복실산 에스테르 화합물로는 주로 디메틸 테레프탈레이트(DMT)을 사용할 수 있다. 그러나, (A) 디카르복실산 에스테르 화합물도 디카르복실산의 경우와 같이 소량의 디메틸 이소프탈레이트(dimethyl isophthalate; DMI), 디메틸 나프탈렌-2,6-디카르복실레이트(dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate; 2,6-NDC) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 구체적으로 전체 디카르복실산 에스테르 화합물 중 90 몰% 이상은 디메틸 테레프탈레이트일 수 있다. 그리고, (A) 디카르복실산 에스테르 화합물은 전체 디카르복실산 에스테르 화합물 중 10 몰% 이하로 다른 디카르복실산 에스테르 화합물을 포함할 수 있다.

상기 (C) 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 (C) 인계 안정제는 인(P) 원자 기준으로 수지 중량 대비 0.1 내지 30 ppm으로 첨가될 수 있다. 상기(C) 인계 안정제는 상술한 범위의 함량으로 사용되어 촉매의 활성에 영향을 주지 않고, 이에 따라 반응 속도 및 중합도의 저하 없이 수지의 품질에 영향을 줄 수 있는 부반응을 방지할 수 있다.

한편 (C) 인계 안정제는 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응의 초기 또는 반응 이전에 투입될 수 있다. 그 결과, 고온에서 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 중 일어날 수 있는 부반응을 효율적으로 억제할 수 있다.

상기 (D) 안티몬계 촉매로는, 예를 들면, 안티모니 트리옥사이드(antimony trioxide), 안티모니 테트라옥사이드(antimony tetraoxide) 및 안티모니 펜타옥사이드(antimony pentaoxide)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

이러한 안티몬계 촉매는 안티몬(Sb) 원자가 최종 생성되는 수지에 10 내지 1000 ppm의 함량으로 포함되도록 첨가된다. 만일 안티몬계 촉매의 함량이 상기 범위 미만이면 PCT 수지의 강온 결정화 속도가 향상되지 않고, 상기 범위를 초과하면 최종 생성되는 수지의 색상이 어두워지는 문제가 발생할 수 있다.

- 5 상기 (A) 디카르복실산 화합물 또는 디카르복실산 에스테르 화합물, (B) 디올 화합물, (C) 인계 안정제 및 (D) 안티몬계 촉매를 포함하는 혼합물에는 티타늄계 촉매를 추가로 첨가할 수 있다.

- 상기 티타늄계 촉매로는, 예를 들면, 티타늄 옥사이드, 테트라-n-프로필 티타네이트, 테트라-이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라-
10 이소부틸 티타네이트 및 부틸-이소프로필 티타네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다. 티타늄계 촉매는 변색을 일으키는 부반응을 제어하기 위하여 티타늄(Ti) 원자 기준으로 수지 중량 대비 0.1 내지 40 ppm으로 첨가될 수 있다. 만일 티타늄계 촉매의 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 반응 속도가 저하되고, 티타늄계 촉매의 함량이 상기 범위를 초과하면
15 수지의 색상이 악화되고 열분해 반응을 일으킬 수 있다.

상기 혼합물은 상술한 구성 외에 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용하는 기타 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

- 상기 혼합물을 반응시키는 단계에서는 본 발명이 속하는 기술분야에 널리 알려져 있는 방법을 이용하여 혼합물을 반응시킬 수 있다. 일 예로, 상기
20 혼합물을 반응시키는 단계는 상술한 성분을 준비된 탱크에 투입하고, 교반하여 혼합물을 제조하는 것을 포함할 수 있다. 이때, 인계 안정제는 탱크에 미리 투입되어 (A) 디카르복실산 화합물 또는 디카르복실산 에스테르 화합물과 (B) 디올 화합물을 안정적으로 혼합시킬 수 있다.

- 상기 혼합물을 반응시키는 단계는 상기와 같이 제조된 혼합물을 본
25 발명이 속하는 기술분야에 알려진 설비 및 반응 조건으로 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 것을 포함할 수 있다. 구체적으로, 0 내지 0.3 MPa(0 내지 2,206.7 torr)의 압력 하에서 상기 혼합물을 230 내지 290℃의 온도로 가열하여 (A) 화합물 및 (B) 화합물 간의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응을 수행할 수 있다. 상기 혼합물을 반응시키는 단계가 혼합물을 에스테르화
30 반응시키는 방식으로 진행되는 경우에는 에스테르화 반응 중 생성되는 물이 즉시

제거되도록 시스템을 구성할 수 있다.

상기 혼합물을 반응시키는 단계는 에스테르화 반응 또는 에스테르화 교환 반응이 약 90% 이상으로 진행될 때까지 상기 혼합물을 상술한 압력 범위에서 상술한 온도로 가열할 수 있다. 일 예로, 상기 혼합물은 상술한 압력 범위에서 상술한 온도로 약 1 내지 10 시간 동안 가열될 수 있다.

상기 혼합물을 반응시키는 단계에서 목적하는 반응이 약 90% 이상 진행되면, 상기 반응으로 얻어진 반응 생성물을 중축합시키는 단계를 수행할 수 있다. 상기 반응 생성물을 중축합시키는 단계는 반응 생성물을 중축합 반응기로 이송하는 것을 포함할 수 있다. 중축합 반응기로 이송된 반응 생성물은 약 0.1 내지 2.0 torr의 압력 하에서 290 내지 320℃의 온도로 가열될 수 있다. 상기 중축합 반응기로 이송된 반응 생성물은 중합도가 약 100 이상이 될 때까지 중축합될 수 있다. 구체적으로 상기 반응 생성물은 상술한 압력 범위에서 상술한 온도로 약 100 내지 300 분간 가열되어 중축합될 수 있다.

상기 PCT 수지의 제조방법은 반응 생성물을 중축합시키는 단계 이후에 상기 중축합 반응 생성물을 압출하여 펠렛을 제조하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 단계에서 제조된 펠렛은 o-클로로페놀 용액에 1.2 g/dl의 농도로 용해시킨 후 측정한 35℃의 고유점도가 0.35 내지 2.0 dl/g일 수 있다.

또한, 상기 PCT 수지의 제조방법은 필요에 따라 상기 펠렛을 제조하는 단계 이후에 상기 펠렛을 결정화하여 고상 중합하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

상기 고상 중합하는 단계는 질소 분위기의 0.2 내지 2.0 torr의 압력 하에서 결정화된 펠렛을 230 내지 270℃의 온도로 가열하는 것을 포함할 수 있다. 상기 고상 중합하는 단계를 거쳐 제조된 PCT 수지는, o-클로로페놀 용액에 1.2 g/dl의 농도로 용해시킨 후 측정한 35℃의 고유점도 값이 0.7 내지 2.0 dl/g일 수 있다.

상기 PCT 수지의 제조방법은 상술한 단계 외에 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 채용하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

상기 PCT 수지는 통상의 유기 충전물 및/또는 무기 충전물과 혼합되어 PCT 컴파운드 수지를 제공할 수 있다. 상기 유기 충전물 및 무기 충전물로는, 예를 들면, 유리 섬유, 티타늄 산화물, 상용화제, 안정화제 또는 이들의 혼합물

등을 들 수 있다. 다만, 상기 PCT 컴파운드 수지는 결정화 속도가 빠른 상기 PCT 수지를 포함하므로, PCT 수지의 결정화 속도를 향상시키기 위하여 사용하였던 기존의 핵제를 포함하지 않거나 기존 대비 적은 함량으로 포함할 수 있다. 따라서, 상기 PCT 컴파운드 수지를 사용하면 높은 생산 속도로 다양한 성형품을 5 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

1,4-사이클로헥산디메탄올(trans 70%) 2.0 kg, 테레프탈산 1.8 kg, 트리에틸 포스페이트 0.4 g, 티타늄 옥사이드계 촉매(Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 Ti 원자 함량 15 중량%) 0.2 g, 안티모니 트리옥사이드(촉매 중 안티몬 원자 함량 83.5 중량%) 0.2 g을 반응기에 투입하고, 상압에서 3 시간 동안 280℃까지 승온하여 에스테르화 반응을 진행하였다. 이어서, 에스테르화 반응 생성물을 0.5 내지 1 torr의 압력 하에서 295℃의 온도로 150 분 동안 가열함으로써, 에스테르화 반응 생성물을 폴리에스테르 중축합(polycondensation)하여 PCT 수지를 제조하였다.

실시예 2

실시예 1에서 티타늄 옥사이드계 촉매의 함량을 0.1 g으로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.

실시예 3

실시예 2에서 안티모니 트리옥사이드의 함량을 0.4 g으로 변경한 것을 제외하고 실시예 2와 동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.

실시예 4

실시예 1에서 안티모니 트리옥사이드의 함량을 0.4 g으로 변경한 것을

제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.

실시예 5

실시예 1에서 안티모니 트리옥사이드의 함량을 1.4 g으로 변경한 것을
5 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.

실시예 6

실시예 4에서 1,4-사이클로헥산디메탄올 2.0 kg 중 400 g을 260 g의
에틸렌 글리콜로 대체한 것을 제외하고 실시예 4와 동일한 방법으로 PCT 수지를
10 제조하였다.

비교예 1

실시예 1에서 안티모니 트리옥사이드를 사용하지 않은 것을 제외하고
실시예 1과 동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.
15

비교예 2

실시예 1에서 1,4-사이클로헥산디메탄올 2.0 kg 중 300 g을 280 g의
에틸렌 글리콜로 대체한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 PCT 수지를
제조하였다.
20

비교예 3

실시예 1에서 안티모니 트리옥사이드의 함량을 0.02 g으로 변경한 것을
제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 PCT 수지를 제조하였다.

시험예

25 이상의 실시예 및 비교예에서 얻은 PCT 수지의 물성을 하기 방법으로
측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

(1) 고유점도 측정: o-chlorophenol에 PCT 수지를 1.2 g/dl의 농도로
용해시킨 후 Ubbelodhe 점도관을 사용하여 35℃에서 고유점도를 측정하였다.

30 (2) 색상 측정: PCT 수지를 150℃ convection oven에서 1 시간 동안

결정화 시킨 후, 색상 측정기를 사용하여 PCT 수지의 색상을 측정하였다. 150℃에서 1 시간 열처리 후 측정된 Color-L*은 명암을 의미하며, 그 수치가 클수록 흰색에 가까움을 의미한다. 한편, 150℃에서 1 시간 열처리 후 측정된 Color-b*는 음수이면 파랑에 가까우며, 양수이면 노랑에 가까워짐을 의미한다.

5 (3) 용점(Tm), 강온 결정화 온도(Tmc) 측정: 시차주사열량계(DSC)를 사용하여, 시료를 알루미늄 팬에 채우고, 10℃/분으로 320℃까지 승온시켜 320℃에서 2분간 유지한 후, -150℃/분으로 30℃까지 강온하고, 이어서 10℃/분으로 320℃까지 승온시켰을 때 얻어지는 흡열 곡선 정점의 온도를 용점(Tm)으로 하였다. 이어서 320℃에서 2분간 유지한 후, -10℃/분으로 30℃까지 강온시켰을 때의 발열 곡선 정점의 온도를 강온 결정화 온도(Tmc)로 하였다.

(4) 반결정화속도 측정: 시차주사열량계(DSC)를 사용하여, 시료를 알루미늄 팬에 채우고, 10℃/분으로 320℃까지 승온시켜 320℃에서 2 분간 유지한 후, -200℃/분으로 200℃ 내지 240℃까지 강온하고, 200℃ 내지 240℃ 사이의 어느 특정 온도에서 30 분간 결정화시킨 후, -200℃/분으로 40℃까지 강온 및 5 분간 유지시켰다. 상기 결정화 온도는 시료의 강온 결정화 온도를 고려하여 결정하였으며, 실시예 1 내지 5의 경우에는 240℃의 온도에서 시료를 결정화시키고, 실시예 6의 경우에는 225℃의 온도에서 시료를 결정화시키고, 비교예 1 및 3의 경우에는 230℃의 온도에서 시료를 결정화시켰으며, 비교예 2의 경우에는 200℃의 온도에서 시료를 결정화시켰다.

20 이후 결정화된 시료의 온도를 10℃/분의 속도로 320℃까지 승온시켜 시간에 따른 결정화 피크(peak)를 얻었다. 상기 방법으로 얻은 결정화 피크를 이용하여 Avrami plot을 그린 후, 하기 식 1로 표시되는 Avrami equation에서 결정화 속도 상수인 k와 Avrami 지수인 n을 구하고, 이를 식 2에 대입하여 결정화도가 0.5가 되는 반결정화 시간($t_{1/2}$)을 구하였다.

25

[식 1]

$$x(t) = 1 - e^{-k(t)^n}$$

[식 2]

30

$$t_{1/2} = (\ln 2/k)^{(1/n)}$$

【표 1】

	CHDM 함량 ^(a)	Ti 함량	Sb 함량	고유 점도	150℃ 1 시간 열처리 후 Color-L*	150℃ 1 시간 열처리 후 Color-b*	Tm	Tmc	Tm- Tmc	반결 정화 시간
단위	몰%	[ppm]	[ppm]	[dl/g]			[℃]	[℃]	[℃]	[초]
실시예 1	100	30	50	0.78	78.6	-0.8	287	244	43	85
실시예 2	100	15	50	0.62	78.5	-1.9	286	246	40	85
실시예 3	100	15	100	0.73	73.0	-2.9	286	246	40	68
실시예 4	100	30	100	0.78	74.0	-1.4	286	250	36	68
실시예 5	100	30	400	0.77	55.6	-4.9	286	251	35	41
실시예 6	92	30	100	0.75	76.5	-1.2	270	225	45	83
비교예 1	100	30	0	0.77	89.0	3.9	286	231	55	100
비교예 2	85	30	50	0.79	88.5	5.8	265	201	64	340
비교예 3	100	30	5	0.78	79.0	1.2	287	235	52	99

(a) PCT 수지에 포함된 전체 디올 화합물의 잔기 중 사이클로헥산디메탄올(CHDM)의 잔기가 차지하는 함량을 몰%로 나타낸 것이다.

5 실시예 6의 경우 반응기에 디올 화합물로 CHDM 1600 g (11.1 mol)과 에틸렌 글리콜(EG) 260 g (4.2 mol)을 투입 하였으나, EG의 일부는 반응 중 날아가 실시예 6에서 제조된 PCT 수지에 CHDM 유래의 잔기가 92몰%로 포함되는 것으로 확인되었다.

10 비교예 2의 경우 반응기에 디올 화합물로 CHDM 1700 g (11.8 mol)과 에틸렌 글리콜(EG) 280 g (4.5 mol)을 투입 하였으나, EG의 일부는 반응 중 날아가 비교예 2에서 제조된 PCT 수지에 CHDM 유래의 잔기가 85몰%로 포함되는 것으로 확인되었다.

15 상기 시험에 결과에서 볼 수 있듯이, 전체 디올 화합물 중 90 몰% 이상이 사이클로헥산디메탄올인 혼합물을 이용하여 제조되며, 안티몬 원자가

포함된 실시예의 PCT 수지의 경우 대체로 높은 강온 결정화 온도와 85초 이하의 짧은 반결정화 시간을 가지는 것이 확인된다. 따라서, 본 발명의 일 구현예에 따른 PCT 수지를 이용하면 향상된 결정화 속도로 인하여 단시간에 많은 양의 사출 성형품을 생산할 수 있을 것으로 기대된다.

5

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

10

등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

(A) 디카르복실산 화합물 또는 디카르복실산 에스테르 화합물과 (B) 전체 디올 화합물 중 90 몰% 이상이 사이클로헥산디메탄올인 디올 화합물의 반응물;
5 및

수지 중량 대비 10 내지 1000 ppm의 안티몬 원자를 포함하며,
용점 및 강온 결정화 온도의 차이가 45℃ 이하인
폴리사이클로헥실렌메틸테레프탈레이트 수지.

【청구항 2】

10 제1항에 있어서, o-클로로페놀 용액에 1.2 g/dl의 농도로 용해시킨 후
측정한 35℃의 고유점도 값이 0.35 dl/g 이상인
폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 시차주사열량계를 사용하여 10℃/분으로 320℃까지
15 승온시켜 320℃에서 2 분간 유지하고, -200℃/분으로 220℃ 내지 240℃까지
강온하여 220℃ 내지 240℃에서 30 분간 결정화시킨 후, -200℃/분으로 40℃까지
강온하여 5 분간 유지시키고, 이후 10℃/분으로 320℃까지 승온시켜 얻은 시간에
따른 결정화 피크를 이용하여 아브라미 플롯을 그린 후, 하기 식 1로 표시되는
아브라미 식에서 결정화 속도 상수인 k와 아브라미 지수인 n을 구하고, 이를 식
20 2에 대입하여 구한 반결정화 시간 $t_{1/2}$ 이 10 내지 90초인
폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지:

[식 1]

$$x(t) = 1 - e^{-k(t)^n}$$

[식 2]

25 $t_{1/2} = (\ln 2/k)^{(1/n)}$

【청구항 4】

(A) 디카르복실산 화합물 또는 디카르복실산 에스테르 화합물, (B) 전체 디올 화합물 중 90 몰% 이상이 사이클로헥산디메탄올인 디올 화합물, (C) 인계 안정제 및 (D) 안티몬 원자 기준으로 수지 중량 대비 10 내지 1000 ppm으로
30 첨가되는 안티몬계 촉매를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계; 및

상기 반응으로 얻어진 반응 생성물을 중축합시키는 단계를 포함하는 제1항에 따른 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 인계 안정제는 인산, 아인산, 트리에틸 포스페이트, 5 트리메틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트 및 트리에틸 포스포노 아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

【청구항 6】

제4항에 있어서, 상기 인계 안정제는 인 원자 기준으로 수지 중량 대비 10 0.1 내지 30 ppm으로 첨가되는 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

【청구항 7】

제4항에 있어서, 상기 안티몬계 촉매는 안티모니 트리옥사이드, 안티모니 테트라옥사이드 및 안티모니 펜타옥사이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 15 1종 이상인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

【청구항 8】

제4항에 있어서, 상기 반응시키는 단계에서 티타늄계 촉매를 추가로 첨가하는 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 티타늄계 촉매는 티타늄 옥사이드, 테트라-n-프로필 20 티타네이트, 테트라-이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라-이소부틸 티타네이트, 및 부틸-이소프로필 티타네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

25 【청구항 10】

제8항에 있어서, 상기 티타늄계 촉매는 티타늄 원자 기준으로 수지 중량 대비 0.1 내지 40 ppm으로 첨가되는 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

【청구항 11】

30 제4항에 있어서, 상기 중축합시키는 단계는 290 내지 320℃의 온도 및 0.1

내지 2.0 torr의 압력 하에서 100 내지 300 분 동안 수행되는
폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

【청구항 12】

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른
5 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지; 및

유기 충전물 및 무기 충전물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종
이상을 포함하는 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 컴파운드 수지.

【청구항 13】

제12항의 폴리사이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 컴파운드 수지를
10 이용하여 제조된 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/011270**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08G 63/18(2006.01)i, C08G 63/40(2006.01)i, C08G 63/78(2006.01)i, C08L 67/00(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 63/18; C08L 67/03; C08L 67/02; C08G 63/183; C08G 63/86; C08L 67/00; C08K 5/435; C08L 77/00; C08G 63/78; C08K 3/22; C08G 63/40

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 trioxide, antimony tetraoxide, antimony pentaoxide, poly (1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate), 1,4-cyclohexanedimethanol, terephthalic acid, crystallization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2014-0070455 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA, L.L.C.) 10 June 2014 See abstract; paragraphs [0026]-[0035], [0047]-[0051] and [0135]-[0143]; claims 1-14; and figure 1.	1-13
A	KR 10-2012-0088734 A (ADEKA CORPORATION) 08 August 2012 See abstract; paragraphs [0068]-[0070], [0084] and [0197]-[0201]; and claims 1-18.	1-13
A	KR 10-2011-0119627 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 02 November 2011 See abstract; and claims 1-11.	1-13
A	US 4143093 A (RUTER, Jorn) 06 March 1979 See abstract; and column 2, line 49-column 3, line 11.	1-13
A	US 4806589 A (CHEN, Augustin T. et al.) 21 February 1989 See abstract; and column 3, lines 29-45.	1-13
PX	KR 10-2015-0054697 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 20 May 2015 See paragraphs [0028]-[0039], [0066] and [0071]; and tables 2 and 4.	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

23 DECEMBER 2015 (23.12.2015)

Date of mailing of the international search report

23 DECEMBER 2015 (23.12.2015)

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/KR2015/011270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0070455 A	10/06/2014	CN 103849125 A	11/06/2014
		EP 2738204 A1	04/06/2014
		JP 2014-105337 A	09/06/2014
		TW 201439194 A	16/10/2014
KR 10-2012-0088734 A	08/08/2012	CN 102575089 A	11/07/2012
		CN 103483779 A	01/01/2014
		CN 103484970 A	01/01/2014
		EP 2484725 A1	08/08/2012
		JP 2011-074295 A	14/04/2011
		JP 2011-116895 A	16/06/2011
		JP 2011-137127 A	14/07/2011
		JP 2011-137278 A	14/07/2011
		JP 2012-012487 A	19/01/2012
		JP 5563282 B2	30/07/2014
		JP 5781744 B2	24/09/2015
		TW 201125911 A	01/08/2011
		US 2012-0189793 A1	26/07/2012
		US 2014-0001672 A1	02/01/2014
		WO 2011-040337 A1	07/04/2011
KR 10-2011-0119627 A	02/11/2011	CN 102272197 A	07/12/2011
		EP 2370494 A2	05/10/2011
		EP 2370494 B1	10/09/2014
		EP 2447298 A1	02/05/2012
		JP 2012-514081 A	21/06/2012
		US 2010-0168328 A1	01/07/2010
		WO 2010-078141 A2	08/07/2010
		WO 2010-078141 A3	26/08/2010
US 4143093 A	06/03/1979	JP 53-126318 A	04/11/1978
US 4806589 A	21/02/1989	EP 0303234 A3	03/01/1990
		JP 01-126363 A	18/05/1989
		KR 10-1989-0003881 A	18/04/1989
KR 10-2015-0054697 A	20/05/2015	TW 201527417 A	16/07/2015
		WO 2015-072725 A1	21/05/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 63/18(2006.01)i, C08G 63/40(2006.01)i, C08G 63/78(2006.01)i, C08L 67/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 63/18; C08L 67/03; C08L 67/02; C08G 63/183; C08G 63/86; C08L 67/00; C08K 5/435; C08L 77/00; C08G 63/78; C08K 3/22; C08G 63/40

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: 안티모니 트리옥사이드, 안티모니 테트라옥사이드, 안티모니 펜타옥사이드, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 테레프탈산, 결정화

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2014-0070455 A (솔베이 스페셜티 폴리머즈 유에스에이, 엘.엘.씨.) 2014.06.10 요약; 단락 [0026]-[0035], [0047]-[0051] 및 [0135]-[0143]; 청구항 1-14; 및 도면 1 참조.	1-13
A	KR 10-2012-0088734 A (가부시키가이샤 아데카) 2012.08.08 요약; 단락 [0068]-[0070], [0084] 및 [0197]-[0201]; 및 청구항 1-18 참조.	1-13
A	KR 10-2011-0119627 A (사빅 이노베이티브 플라스틱스 아이피 비.브비.) 2011.11.02 요약; 및 청구항 1-11 참조.	1-13
A	US 4143093 A (RUTER, JORN) 1979.03.06 요약; 및 컬럼 2, 라인 49 - 컬럼 3, 라인 11 참조.	1-13
A	US 4806589 A (CHEN, AUGUSTIN T. 등) 1989.02.21 요약; 및 컬럼 3, 라인 29-45 참조.	1-13
PX	KR 10-2015-0054697 A (에스케이케미칼주식회사) 2015.05.20 단락 [0028]-[0039], [0066] 및 [0071]; 및 표2 및 4 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 12월 23일 (23.12.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 12월 23일 (23.12.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0070455 A	2014/06/10	CN 103849125 A EP 2738204 A1 JP 2014-105337 A TW 201439194 A	2014/06/11 2014/06/04 2014/06/09 2014/10/16
KR 10-2012-0088734 A	2012/08/08	CN 102575089 A CN 103483779 A CN 103484970 A EP 2484725 A1 JP 2011-074295 A JP 2011-116895 A JP 2011-137127 A JP 2011-137278 A JP 2012-012487 A JP 5563282 B2 JP 5781744 B2 TW 201125911 A US 2012-0189793 A1 US 2014-0001672 A1 WO 2011-040337 A1	2012/07/11 2014/01/01 2014/01/01 2012/08/08 2011/04/14 2011/06/16 2011/07/14 2011/07/14 2012/01/19 2014/07/30 2015/09/24 2011/08/01 2012/07/26 2014/01/02 2011/04/07
KR 10-2011-0119627 A	2011/11/02	CN 102272197 A EP 2370494 A2 EP 2370494 B1 EP 2447298 A1 JP 2012-514081 A US 2010-0168328 A1 WO 2010-078141 A2 WO 2010-078141 A3	2011/12/07 2011/10/05 2014/09/10 2012/05/02 2012/06/21 2010/07/01 2010/07/08 2010/08/26
US 4143093 A	1979/03/06	JP 53-126318 A	1978/11/04
US 4806589 A	1989/02/21	EP 0303234 A3 JP 01-126363 A KR 10-1989-0003881 A	1990/01/03 1989/05/18 1989/04/18
KR 10-2015-0054697 A	2015/05/20	TW 201527417 A WO 2015-072725 A1	2015/07/16 2015/05/21