

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 9일 (09.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/102302 A1

- (51) 국제특허분류: C08G 63/183 (2006.01) C08L 67/03 (2006.01)
C08G 77/445 (2006.01) C08L 83/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/012830
- (22) 국제출원일: 2014년 12월 24일 (24.12.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2013-0167676 2013년 12월 30일 (30.12.2013) KR
- (71) 출원인: 에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.) [KR/KR]; 463-400 경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동), Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 이수민 (LEE, Su-Min); 134-807 서울시 강동구 고덕로 313, 240 동 201 호, Seoul (KR). 김종량 (KIM, Jong Ryang); 463-881 경기도 성남시 분당구 동판교로 123, 112 동 1103 호, Gyeonggi-do (KR). 김태영 (KIM, Tae-Young); 442-150 경기도 수원시 팔달구 수성로 101 번길 20, 123 동 1005 호, Gyeonggi-do (KR). 백지원 (PACK, Ji-Won); 132-733 서울시 도봉구 도봉로 110 다 길 5, 102 동 1304 호, Seoul (KR). 이부연 (LEE, Booyoun); 422-823 경기도 부천시 소사구 성주로 226, 1 동 409 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-912 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2015/102302 A1

(54) Title: POLY(CYCLOHEXYLENEDIMETHYLENE TEREPHTHALATE) COPOLYMER HAVING IMPROVED IMPACT STRENGTH, DISCOLORATION RESISTANCE AND REFLEXIBILITY AND RESIN MOLDED PRODUCT FORMED THEREFROM

(54) 발명의 명칭 : 향상된 충격 강도, 내변색성 및 반사성을 갖는 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 및 이로부터 형성된 수지 성형품

(57) Abstract: The present invention relates to a poly(cyclohexylenedimethylene terephthalate) copolymer and a resin molded product formed therefrom. The poly(cyclohexylenedimethylene terephthalate) copolymer according to the present invention has excellent intrinsic physical properties and enables the provision of a resin molded product having improved impact strength, discoloration resistance and reflexivity without special additives. The resin molded product can maintain excellent initial physical properties even in an environment in which heat and light are continuously supplied, and thus can be used appropriately for LED housings, reflectors, and the like.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 및 이로부터 형성된 수지 성형품에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체는 우수한 고유 물성을 나타내어, 별도의 첨가제 없이도 향상된 충격 강도, 내변색성 및 반사성을 갖는 수지 성형품의 제공을 가능케 한다. 이러한 수지 성형품은 지속적인 열과 빛이 부여되는 환경에서도 초기의 우수한 물성이 유지될 수 있어, LED 용 하우징 또는 리플렉터 등의 용도로 적합하게 사용될 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

향상된 충격 강도, 내변색성 및 반사성을 갖는 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 및 이로부터 형성된 수지 성형품

【발명의 상세한 설명】

【기술분야】

본 발명은 향상된 충격 강도, 내변색성 및 반사성을 갖는 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 및 이로부터 형성된 수지 성형품에 관한 것이다.

【배경기술】

폴리(알킬렌 테레프탈레이트) (Poly(alkylene terephthalate))는 내마모성, 내구성, 열안정성 등 우수한 물성을 가지고 있어, 섬유, 필름, 성형품 등의 재료로 널리 사용되고 있다. 이러한 폴리(알킬렌 테레프탈레이트)로는 대표적으로 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (Poly(ethylene terephthalate), 이하 'PET'), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) (Poly(butylene terephthalate), 이하 'PBT'), 폴리(사이클로헥실렌 디메틸렌테레프탈레이트) (Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate), 이하 'PCT') 등이 상업화되어 있다.

그 중 PCT는 PET 및 PBT와 같은 폴리에스터 재료의 문제점, 즉 느린 결정화 속도로 인한 성형성 저하와 낮은 열변형 온도로 인한 용도의 제한 등을 극복할 수 있는 새로운 재료로 주목을 받고 있다.

이러한 PCT는 테레프탈산(terephthalic acid, 이하 'TPA') 또는 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate, 이하 'DMT')와 1,4-사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol, 이하 'CHDM'이라 한다)의 에스테르 혹은 에스테르 교환 및 중축합 반응에 의해 제조되는 결정성(crystalline) 폴리에스테르로서, 매우 높은 녹는점과 매우 빠른 결정화 속도를 갖는다.

PCT는 범용 폴리에스테르인 PET와 PBT에 비해 뛰어난 내열성, 내화학적성, 내흡습성, 그리고 흐름성을 가지고 있으며, 그 중에서도 열변형 온도(heat deflection temperature)가 245 내지 260 °C, 연속 사용(continuous-use) 온도가 130 내지 150 °C인 특성을 갖는다. 그에 따라, PCT는 액정(liquid crystalline)

폴리에스테르를 제외한 상업화된 부분 방향족(non-wholly aromatic) 폴리에스테르 중 유일하게 폴리아마이드, 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide), 액정 폴리머(liquid crystalline polymer)와 같은 금속 대체 가능 엔지니어링 플라스틱을 의미하는 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 군에 속한다.

5 이러한 PCT는 높은 온도에서 표면 실장 기술(surface mounting technology)이 진행되는 전자 소재 용도나, 제품이 사용되는 동안 열 및 빛에 지속적으로 노출되는 LED(light emitting diode)의 하우징 (housing) 또는 반사체(reflector)의 용도로 적용되고 있다.

그리고, PCT의 적용 분야가 점차 확대됨에 따라, 안정제, 유리섬유 등과 같은 다양한 첨가제를 사용하여 PCT의 색상, 결정화 특성 등을 향상시키기 위한 다양한 방법들이 제안되고 있다. 그러나, 이러한 방법들은 PCT를 포함하는 컴파운드에 관한 것이 대부분이기 때문에, PCT의 물성을 향상시키는 근본적인 방법으로 평가받지 못하고 있다.

【발명의 내용】

15 【해결하려는 과제】

본 발명은 내변색성 및 반사성이 우수하면서도 향상된 충격 강도를 갖는 수지 성형품의 제공을 가능케 하는 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체를 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체로부터 형성된 수지 성형품을 제공하기 위한 것이다.

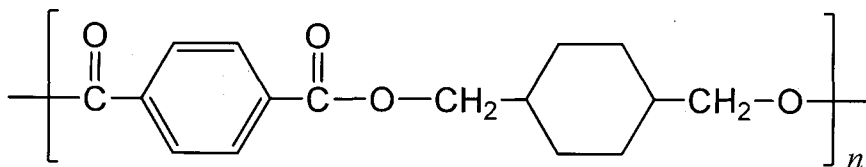
【과제의 해결 수단】

본 발명에 따르면,

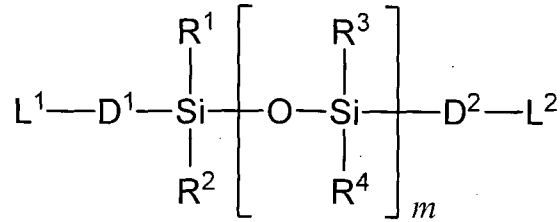
하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위와,

25 하기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산 화합물로부터 유래한 반복 단위를 포함하는 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체가 제공된다:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

5 R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이고;

D^1 및 D^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 지방족 하이드로카빌기, 또는 탄소수 4 내지 10의 지환족 하이드로카빌기이고;

L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 히드록시기 또는 히드록시 페닐기이고;

n 및 m 은 각각 독립적으로 5 내지 300의 정수이다.

10 본 발명에 따르면, 상기 폴리실록산 화합물로부터 유래한 반복 단위는 공중합체 전체 중량의 0.1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

그리고, 상기 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체는 10,000 내지 100,000의 중량 평균 분자량과 10,000 내지 50,000의 수 평균 분자량을 가질 수 있다.

15 한편, 본 발명에 따르면,

촉매의 존재 하에, 디올 화합물, 디카르복실산 화합물, 및 상기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산 화합물을 혼합하여 에스테르화 반응시키는 단계; 및 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 중축합 반응시키는 단계를 포함하는 상기 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체의 제조 방법이 제공된다.

20 본 발명에 따르면, 상기 에스테르화 반응은, 1,4-사이클로헥산디메탄올을 포함하는 디올 화합물 100 중량부에 대하여, 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트 또는 이의 혼합물을 포함하는 디카르복실산 화합물 90 내지 110 중량부, 및 상기 폴리실록산 화합물 0.01 내지 10 중량부를 포함하는 조성물을 사용하여 수행될 수 있다.

25 그리고, 필요에 따라, 상기 에스테르화 반응을 위한 조성물에는, 트리메틸 포스페이트(trimethyl phosphate), 트리에틸 포스페이트(triethyl phosphate), 트리페닐 포스페이트(triphenyl phosphate), 트리에틸 포스포노 아세테이트(triethyl

phosphonoacetate), 인산 (phosphoric acid), 및 아인산(phosphorous acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 인계 안정체가 상기 디올 화합물 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5 중량부로 더욱 포함될 수 있다.

5 그리고, 본 발명에 따르면, 상기 에스테르화 반응은 230 내지 290 °C의 온도 및 0.01 내지 3.0 kg/cm²의 압력 조건 하에서 120 내지 600 분 동안 수행될 수 있다.

10 그리고, 본 발명에 따르면, 상기 촉매는 티타늄 옥사이드, 티타늄 킬레이트 화합물, 테트라-n-프로필 티타네이트, 테트라-이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라-이소부틸 티타네이트, 및 부틸-이소프로필 티타네이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 티타늄계 촉매일 수 있다.

또한, 본 발명에 따르면, 상기 중축합 반응은 290 내지 320 °C의 온도 및 0.1 내지 2.0 torr의 압력 조건 하에서 60 내지 360 분 동안 수행될 수 있다.

15 한편, 본 발명에 따르면, 상기 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체로부터 형성된 수지 성형품이 제공된다.

본 발명에 따르면, 상기 수지 성형품은 25°C 하에서 1/8" 두께의 시편에 대하여 20 J/m 이상의 충격 강도(ASTM D256)를 나타낼 수 있다.

또한, 상기 수지 성형품은 140°C 하에서 48 시간 방치 후 Color L*^{*}-b*^{*} 값이 상온 하에서의 초기값 대비 95% 이상인 물성을 나타낼 수 있다.

20 그리고, 상기 수지 성형품은 140°C 하에서 48 시간 방치 후 450 nm 파장에 대한 반사율이 상온 하에서의 초기값 대비 95% 이상인 물성을 나타낼 수 있다.

이러한 수지 성형품은 LED용 하우징 또는 리플렉터의 용도로 사용될 수 있다.

25 이하, 본 발명의 구체적인 구현 예들에 따른 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체, 이의 제조 방법 및 이로부터 형성된 수지 성형품에 대하여 보다 상세히 설명하기로 한다.

30 그에 앞서, 본 명세서 전체에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를

나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 또한, 명세서에서 사용되는 '포함'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

5

I. PCT 공중합체

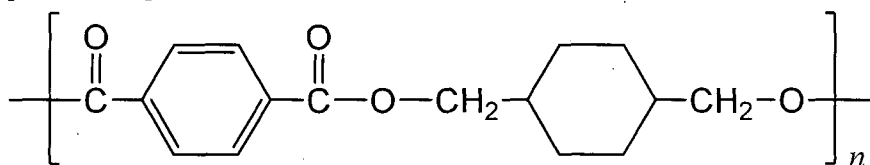
본 발명의 일 구현 예에 따르면,

하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위와,

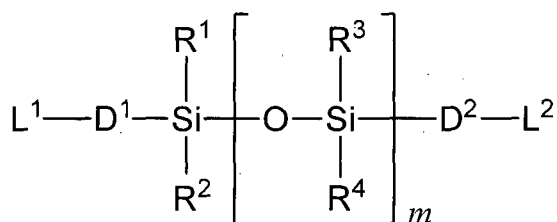
하기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산 화합물로부터 유래한 반복 단위

10 를 포함하는 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 (이하 'PCT 공중합체')가 제공된다:

[화학식 1]



[화학식 2]



15

상기 화학식 2에서,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이고;

20 D¹ 및 D²는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 지방족 하이드로카빌기, 또는 탄소수 4 내지 10의 지환족 하이드로카빌기이고;

L¹ 및 L²는 각각 독립적으로 히드록시기 또는 히드록시 페닐기이고;

n 및 m은 각각 독립적으로 5 내지 300의 정수이다.

본 발명자들의 지속적인 연구에 따르면, 디올 화합물 및 디카르복실산 화합물을 사용한 에스테르화 반응 후, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산 화합물을 혼합하여 중축합 반응을 통해 얻은 공중합체는, 내변색성과 반사성이

25

우수하면서도 특히 향상된 충격 강도를 갖는 수지 성형품의 제공을 가능케 함을 확인하였다.

즉, 상기 PCT 공중합체는 상기 화학식 1과 같은 PCT의 기본 반복 단위와 상기 화학식 2와 같은 폴리실록산 화합물에 의한 반복 단위를 동시에 포함하는 공중합체이다. 이러한 PCT 공중합체는 통상적인 PCT에 비하여 향상된 고유
5 물성을 가짐에 따라, 종래에 알려진 PCT 컴파운드 (즉, PCT 및 물성 향상을 목적으로 적용되는 첨가제를 포함하는 조성물)와 비교하여, 별도의 첨가제 없이도 향상된 물성 (특히, 향상된 충격 강도, 내변색성 및 반사성 등)을 갖는 수지 성형품의 제공을 가능케 한다.

상기 일 구현 예의 PCT 공중합체에 있어서, 상기 화학식 1의 반복 단위는 디올 화합물 (예를 들어, 1,4-사이클로헥산디메탄올)과 디카르복실산 화합물 (예를
10 들어, 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트 또는 이의 혼합물)의 에스테르화 반응 및 중축합 반응에 의해 도입될 수 있다.

상기 화학식 1의 반복 단위에서 n 은 특별히 제한되지 않는다. 다만, 발명의
15 구현 예에 따르면, 상기 n 은 5 이상, 바람직하게는 5 내지 300, 또는 5 내지 200, 또는 5 내지 150, 또는 5 내지 100인 것이 PCT 공중합체의 물성 확보에 유리할 수 있다.

그리고, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산 화합물은 상기 디올 화합물 및 디카르복실산 화합물의 에스테르화 반응의 반응물과 함께 중축합되어,
20 이로부터 유래한 반복 단위가 공중합체에 포함될 수 있다.

상기 화학식 2의 폴리실록산 화합물에서, 상기 R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이다. 예를 들어, 상기 R^1 내지 R^4 는 각각
25 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 등의 알킬기; 또는 페닐, 나프틸기 등의 아릴기일 수 있고, 상기 알킬기 및 아릴기에 포함된 수소 원자는 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기 등으로 치환 또는 비치환될 수 있다.

그리고, 상기 화학식 2의 폴리실록산 화합물에서, 상기 D^1 및 D^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 지방족 하이드로카빌기, 또는 탄소수 4 내지
30 10의 지환족 하이드로카빌기이다. 예를 들어, 상기 D^1 및 D^2 는 각각 독립적으로

탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기 등일 수 있다.

또한, 상기 화학식 2의 폴리실록산 화합물에서, 상기 L^1 및 L^2 는 히드록시기를 갖는 말단 그룹으로서, 각각 독립적으로 히드록시기 또는 히드록시 페닐기일 수 있다.

그리고, 상기 화학식 2에서 m 은 5 이상, 바람직하게는 5 내지 300, 또는 5 내지 200, 또는 5 내지 150, 또는 5 내지 100인 것이 상기 폴리실록산 화합물 유래의 반복 단위 도입에 따른 효과의 발현과 PCT 공중합체의 물성 확보에 유리할 수 있다.

비제한적인 예로, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산 화합물은 500 내지 15,000, 바람직하게는 1,000 내지 15,000, 또는 1,000 내지 12,000의 중량 평균 분자량을 갖는 것이 상기 폴리실록산 화합물 유래의 반복 단위 도입에 따른 효과의 발현과 PCT 공중합체의 물성 확보에 유리할 수 있다.

한편, 일 구현 예에 따르면, 상기 폴리실록산 화합물로부터 유래한 반복 단위는 공중합체 전체 중량의 0.1 내지 30 중량%, 또는 0.1 내지 25 중량%, 또는 1 내지 20 중량%, 또는 1 내지 15 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 즉, 상기 폴리실록산 화합물 유래의 반복 단위 도입에 따른 충격 강도 향상 효과를 충분히 발현시키면서도, 상기 반복 단위의 과량 포함시 제조 과정 중 반응기 내부에서 외부로 토출이 불가능한 문제점이 발생할 수 있음을 감안하여, 상기 반복 단위의 함량 비율은 전술한 범위에서 조절되는 것이 바람직하다.

이와 같은 폴리(사이클로헥실디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체는 10,000 내지 100,000, 또는 30,000 내지 80,000의 중량 평균 분자량과; 10,000 내지 50,000, 또는 15,000 내지 35,000의 수 평균 분자량을 갖는 것이 적절한 기계적 물성의 발현에 유리할 수 있다.

그리고, 상기 폴리(사이클로헥실디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체는 1.1 dl/g 이하, 또는 0.5 내지 1.0 dl/g의 고유 점도를 갖는 것이 적절한 가공성의 확보를 위해 유리할 수 있다.

II. PCT 공중합체의 제조 방법

한편, 본 발명의 다른 구현 예에 따르면,

축매의 존재 하에, 디올 화합물, 디카르복실산 화합물, 및 상기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산 화합물을 혼합하여 에스테르화 반응시키는 단계; 및
상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 중축합 반응시키는 단계를 포함하는 상기 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체의 제조 방법이 제공된다.

일 구현 예에 따르면, 상기 에스테르화 반응에는, 1,4-사이클로헥산디메탄올을 포함하는 디올 화합물과, 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트 또는 이의 혼합물을 포함하는 디카르복실산 화합물이 주로 사용될 수 있다.

이 밖에도, 상기 에스테르화 반응에는, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판 디올, 네오펜틸 글리콜과 같은 디올 화합물; 아이소프탈산(isophthalic acid), 나프탈렌 2,6-디카르복실산(2,6-naphthalenedicarboxylic acid), 디메틸이소프탈산(dimethylisophthalate), 디메틸 나프탈렌 2,6-디카르복실산(dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate)과 같은 디카르복실산 화합물이 함께 사용될 수 있다. 다만, PCT 공중합체 고유의 물성을 확보하기 위하여, 상기 디올 화합물로 1,4-사이클로헥산디메탄올을 80 mol% 이상, 상기 디카르복실산 화합물로 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트 또는 이의 혼합물을 80 mol% 이상으로 사용하는 것이 바람직하다.

그리고, 적절한 에스테르화 반응의 효율을 확보하기 위하여, 상기 에스테르화 반응은 디올 화합물 100 중량부에 대하여 디카르복실산 화합물 90 내지 110 중량부, 또는 80 내지 100 중량부, 또는 75 내지 90 중량부를 포함하는 조성물을 사용하여 수행되는 것이 바람직하다.

이때, 상기 폴리실록산 화합물은 상기 에스테르화 반응에 사용된 디올 화합물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부, 또는 0.1 내지 10 중량부, 또는 1 내지 5 중량부로 혼합될 수 있다. 즉, 상기 폴리실록산 화합물 유래의 반복 단위 도입에 따른 충격 강도 향상 효과를 충분히 발현시키면서도, 상기 반복 단위의 과량 포함시 제조 과정 중 반응기 내부에서 외부로 토출이 불가능한 문제점이 발생할 수 있음을 감안하여, 상기 폴리실록산 화합물의 첨가량은 전술한 범위에서 조절되는 것이 바람직하다.

그리고, 상기 에스테르화 반응은 축매 (바람직하게는 티타늄계 축매)의

존재 하에 수행될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 티타늄계 촉매는 티타늄 옥사이드, 티타늄 킬레이트 화합물, 테트라-n-프로필 티타네이트, 테트라-이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라-이소부틸 티타네이트, 및 부틸-이소프로필 티타네이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 화합물일 수 있다.

이때, 상기 티타늄계 촉매는 최종 PCT 공중합체의 중량 대비 촉매에 포함된 티타늄 원소의 함량이 20 ppm 이하가 되도록 조절되는 것이 바람직하다. 즉, 적절한 중축합 반응을 유도하면서도, 촉매의 과량 첨가시 부반응으로 인한 수지의 황변(Color-b 증가) 또는 수지의 가공시 분자량 감소 등의 문제점이 야기될 수 있음을 감안하여, 상기 촉매의 함량은 전술한 범위에서 조절되는 것이 바람직하다.

그리고, 상기 에스테르화 반응에는 열 안정성을 확보하기 위하여 인계 안정제가 더욱 사용될 수 있다. 이러한 인계 안정제는 트리메틸 포스페이트(trimethyl phosphate), 트리에틸 포스페이트(triethyl phosphate), 트리페닐 포스페이트(triphenyl phosphate), 트리에틸 포스포노 아세테이트(triethyl phosphonoacetate), 인산 (phosphoric acid), 및 아인산(phosphorous acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 화합물일 수 있다.

그리고, 이러한 안정제의 첨가에 따른 효과가 충분히 발현될 수 있도록 하기 위하여, 상기 인계 안정제는 상기 디올 화합물 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5 중량부, 또는 0.01 내지 5 중량부, 0.01 내지 1 중량부로 포함될 수 있다. 또는 상기 인계 안정제는 최종 PCT 공중합체의 중량 대비 안정제에 포함된 인 원소의 함량이 30 ppm 이하가 되도록 조절하는 것이 바람직하다. 이는 인계 안정제의 함량이 30 ppm을 초과할 경우 공중합체의 색상이 나빠지고, 중축합 반응의 촉매 활성을 떨어트릴 수 있어 반응 시간과 중합도에도 영향을 미칠 수 있기 때문이다.

이러한 에스테르화 반응은 통상적인 조건 하에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 230 내지 290 °C의 온도 및 0.01 내지 3.0 kg/cm²의 압력 조건 하에서 120 내지 600 분 동안 수행될 수 있다.

한편, 상기 에스테르화 반응 단계에 이어서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 중축합 반응시키는 단계가 수행될 수 있다. 일 구현 예에

따르면, 상기 중축합 반응은 상기 에스테르화 반응과 연속적으로 수행될 수 있다. 여기서, 상기 중축합 반응은 통상적인 조건 하에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 290 내지 320 °C의 온도 및 0.1 내지 2.0 torr의 압력 조건 하에서 60 내지 360 분 동안 수행될 수 있다.

- 5 그리고, 상기 구현 예에 따른 PCT 공중합체의 제조 방법에는, 상기 중축합 반응의 생성물을 압출하여 펠렛을 제조하는 단계, 그리고 상기 펠렛을 결정화하여 고상 중합하는 단계 등 통상적인 수지 가공 공정이 필요에 따라 포함될 수 있다.

III. 수지 성형품

- 10 한편, 본 발명의 또 다른 구현 예에 따르면, 전술한 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체로부터 형성된 수지 성형품이 제공된다.

- 상기 수지 성형품은 상기 PCT 공중합체를 사용하여 형성됨에 따라, 종래에 알려진 PCT 컴파운드 (즉, PCT 및 물성 향상을 목적으로 적용되는 첨가제를 포함하는 조성물)를 사용하여 형성된 수지 성형품과 비교하여, 별도의 첨가제 없이도 향상된 물성 (특히, 향상된 충격 강도, 내변색성 및 반사성 등)을 나타낼 수 있다.

- 구체적으로, 상기 수지 성형품은 25°C 하에서 1/8" 두께의 시편에 대하여 20 J/m 이상, 바람직하게는 20 내지 100 J/m, 또는 20 내지 85 J/m의 충격 강도(ASTM D256)를 나타낼 수 있다.

또한, 상기 수지 성형품은 140°C 하에서 48 시간 방치 후 Color L*·b* 값이 상온 하에서의 초기값 대비 95% 이상으로 우수한 내열성과 내변색성을 나타낼 수 있다.

- 25 그리고, 상기 수지 성형품은 140°C 하에서 48 시간 방치 후 450 nm 파장에 대한 반사율이 상온 하에서의 초기값 대비 95% 이상으로, 열악한 환경에서도 우수한 반사성을 유지할 수 있다.

- 30 그에 따라, 이러한 수지 성형품은 특히 열과 빛에 지속적으로 노출되는 LED용 하우징, LED용 리플렉터, 각종 발광 장치용 하우징 등의 용도로 적합하게 사용될 수 있으며, 이 밖에도 높은 온도에서 표면 실장 기술이 적용되는 전자 소재 분야에도 적용될 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체는 우수한 고유 물성을 나타내어, 별도의 첨가제 없이도 향상된 충격 강도, 내변색성 및 반사성을 갖는 수지 성형품의 제공을 가능케 한다. 이러한 수지 성형품은
5 지속적인 열과 빛이 부여되는 환경에서도 초기의 우수한 물성이 유지될 수 있어, LED용 하우징 또는 리플렉터 등의 용도로 적합하게 사용될 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을
10 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

실시예 1

약 1.7 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 1.5 kg의 terephthalic acid, 약 0.4 g의 triethyl phosphate, 약 38 g의 polydimethylsiloxane (상기 화학식 2에서, R¹ 내지 R⁴가 각각 메틸기이고, D¹ 및 D²가 각각
15 프로필렌기이고, L¹ 및 L²가 각각 히드록시기인 화합물, Mw 2,253), 및 약 0.15 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에 투입하고, 상압에서 3 시간 동안 280℃까지 승온시키며 에스테르화 반응을 진행하였다.

계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300℃ 및
20 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 (Mw 51,000, Mn 25,000, 고유점도 0.73 dl/g) 를 얻었다.

실시예 2

25 약 46 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 36 kg의 terephthalic acid, 약 8.7 g의 triethyl phosphate, 약 911 g의 polydimethylsiloxane (상기 화학식 2에서, R¹ 내지 R⁴가 각각 메틸기이고, D¹ 및 D²가 각각 프로필렌기이고, L¹ 및 L²가 각각 히드록시기인 화합물, Mw 2,253), 및 약 4.1 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에 투입하고,
30 상압에서 3 시간 동안 280℃까지 승온시키며 에스테르화 반응을 진행하였다.

계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300℃ 및 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 (Mw 53,225, Mn 23,945, 고유점도 0.68 dl/g) 를 얻었다.

5

실시예 3

약 732 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 600 kg의 terephthalic acid, 약 108 g의 triethyl phosphate, 약 15.2 kg의 polydimethylsiloxane (상기 화학식 2에서, R¹ 내지 R⁴가 각각 메틸기이고, D¹ 및 D²가 각각 프로필렌기이고, L¹ 및 L²가 각각 히드록시기인 화합물, Mw 2,253), 및 약 35.8 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에 투입하고, 상압에서 3 시간 동안 280℃까지 승온시키며 에스테르화 반응을 진행하였다.

계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300℃ 및 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 (Mw 47,168, Mn 21,886, 고유점도 0.64 dl/g) 를 얻었다.

실시예 4

약 1.7 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 1.5 kg의 terephthalic acid, 약 0.4 g의 triethyl phosphate, 약 19 g의 polydimethylsiloxane (상기 화학식 2에서, R¹ 내지 R⁴가 각각 메틸기이고, D¹ 및 D²가 각각 프로필렌기이고, L¹ 및 L²가 각각 히드록시기인 화합물, Mw 2,253), 및 약 0.15 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에 투입하고, 상압에서 3 시간 동안 280℃까지 승온시키며 에스테르화 반응을 진행하였다.

계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300℃ 및 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 (Mw 51,295, Mn 24,549, 고유점도 0.71 dl/g) 를 얻었다.

30

실시예 5

- 5 약 1.7 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 1.5 kg의 terephthalic acid, 약 0.4 g의 triethyl phosphate, 약 57 g의 polydimethylsiloxane (상기 화학식 2에서, R¹ 내지 R⁴가 각각 메틸기이고, D¹ 및 D²가 각각 프로필렌기이고, L¹ 및 L²가 각각 히드록시기인 화합물, Mw 2,253), 및 약 0.15 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에 투입하고, 상압에서 3 시간 동안 280℃까지 승온시키며 에스테르화 반응을 진행하였다.
- 10 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300℃ 및 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 (Mw 49,985, Mn 23,750, 고유점도 0.65 dl/g) 를 얻었다.

실시예 6

- 15 약 1.7 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 1.5 kg의 terephthalic acid, 약 0.4 g의 triethyl phosphate, 약 57 g의 polydimethylsiloxane (상기 화학식 2에서, R¹ 내지 R⁴가 각각 메틸기이고, D¹ 및 D²가 각각 프로필렌기이고, L¹ 및 L²가 각각 히드록시기인 화합물, Mw 1,418), 및 약 0.15 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에 투입하고, 상압에서 3 시간 동안 280℃까지 승온시키며 에스테르화 반응을 진행하였다.
- 20 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300℃ 및 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 (Mw 51,769, Mn 23,084, 고유점도 0.71 dl/g) 를 얻었다.

실시예 7

- 30 약 1.7 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 1.5 kg의 terephthalic acid, 약 0.4 g의 triethyl phosphate, 약 57 g의 polydimethylsiloxane

(상기 화학식 2에서, R¹ 내지 R⁴가 각각 메틸기이고, D¹ 및 D²가 각각 프로필렌기이고, L¹ 및 L²가 각각 히드록시기인 화합물, Mw 2,253), 및 약 0.15 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에 투입하고, 상압에서 3 시간 동안 280°C까지 승온시키며
5 에스테르화 반응을 진행하였다.

계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300°C 및 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 (Mw 51,622, Mn 22,106, 고유점도 0.69 dl/g) 를 얻었다.

10

실시예 8

약 1.7 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 1.5 kg의 terephthalic acid, 약 0.4 g의 triethyl phosphate, 약 57 g의 polydimethylsiloxane (상기 화학식 2에서, R¹ 내지 R⁴가 각각 메틸기이고, D¹ 및 D²가 각각
15 프로필렌기이고, L¹ 및 L²가 각각 히드록시기인 화합물, Mw 4,172), 및 약 0.15 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에 투입하고, 상압에서 3 시간 동안 280°C까지 승온시키며 에스테르화 반응을 진행하였다.

계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300°C 및
20 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 (Mw 52,551, Mn 22,726, 고유점도 0.70 dl/g) 를 얻었다.

실시예 9

약 1.7 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 1.5 kg의 terephthalic acid, 약 0.4 g의 triethyl phosphate, 약 57 g의 polydimethylsiloxane (상기 화학식 2에서, R¹ 내지 R⁴가 각각 메틸기이고, D¹ 및 D²가 각각
25 프로필렌기이고, L¹ 및 L²가 각각 히드록시기인 화합물, Mw 9,178), 및 약 0.15 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율
30 15%)를 반응기에 투입하고, 상압에서 3 시간 동안 280°C까지 승온시키며

에스테르화 반응을 진행하였다.

계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300℃ 및 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체 (Mw 49,016, Mn 21,627, 5 고유점도 0.67 dl/g) 를 얻었다.

비교예 1

약 1.7 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 1.5 kg의 terephthalic acid, 약 0.4 g의 triethyl phosphate, 및 약 0.15 g의 titanium oxide 계 10 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에 투입하고, 상압에서 3 시간 동안 280℃까지 승온시키며 에스테르화 반응을 진행하였다.

계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300℃ 및 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 15 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) (Mw 50,349, Mn 23,800, 고유점도 0.65 dl/g) 를 얻었다.

비교예 2

약 1.7 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 1.5 kg의 20 terephthalic acid, 약 0.4 g의 triethyl phosphate, 약 38 g의 polytetramethyleneglycol, 및 약 0.15 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에 투입하고, 상압에서 3 시간 동안 280℃까지 승온시키며 에스테르화 반응을 진행하였다.

계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300℃ 및 25 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) (Mw 52,000, Mn 24,500, 고유점도 0.69 dl/g) 를 얻었다.

비교예 3

30 약 46 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 36 kg의 terephthalic

acid, 약 6.5 g의 triethyl phosphate, 및 약 4.1 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에 투입하고, 상압에서 3 시간 동안 280℃까지 승온시키며 에스테르화 반응을 진행하였다.

계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300℃ 및
5 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) (Mw 48,637, Mn 22,406, 고유점도 0.67 dl/g) 를 얻었다.

비교예 4

10 약 732 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 600 kg의 terephthalic acid, 약 108 g의 triethyl phosphate, 및 약 35.8 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에 투입하고, 상압에서 3 시간 동안 280℃까지 승온시키며 에스테르화 반응을 진행하였다.

15 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300℃ 및 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) (Mw 46,708, Mn 22,225, 고유점도 0.66 dl/g) 를 얻었다.

비교예 5

20 약 1.7 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 1.5 kg terephthalic acid, 약 38 g의 octamethylcyclotetrasiloxane, 약 0.4 g의 triethyl phosphate, 및 약 0.15 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에 투입하고, 상압에서 3시간 동안 280℃까지 승온시키며
25 에스테르화 반응을 진행하였다.

계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300℃ 및 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하여, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) (Mw 48,000, Mn 23,000, 고유점도 0.68 dl/g) 를 얻었다.

30

비교예 6

약 1.7 kg의 1,4-cyclohexanedimethanol (trans 70 %), 약 1.5 kg의 terephthalic acid, 약 0.4 g의 triethyl phosphate, 및 약 0.15 g의 titanium oxide 계 촉매 (Sachtleben사의 Hombifast PC, 촉매 중 유효 Ti 비율 15%)를 반응기에
 5 투입하고, 상압에서 3시간 동안 280℃까지 승온시키며 에스테르화 반응을 진행하였다. 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물에 대하여 300℃ 및 0.5 내지 1 torr의 조건 하에서 150 분 동안 중축합 반응을 진행하였다.

그리고, 여기에 약 57 g의 polydimethylsiloxane (상기 화학식 2에서, R¹ 내지 R⁴가 각각 메틸기이고, D¹ 및 D²가 각각 프로필렌기이고, L¹ 및 L²가 각각
 10 히드록시기인 화합물, Mw 2,253)을 첨가하고 10분간 교반하여 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 수지 조성물 (Mw 28,158, Mn 13,743, 고유점도 0.47 dl/g) 을 얻었다.

시험예 1

15 실시예 및 비교예를 통해 얻은 각각의 PCT 수지를 o-chlorophenol에 1.2 g/dl의 농도로 용해시킨 후 Ubbelodhe 점도관을 이용하여 고유점도를 측정하였다.

이때, 점도관의 온도를 35℃로 유지하고, 점도관 내부 구간 a-b 사이를 용매(solvent)가 통과하는 데에 걸리는 시간(efflux time)을 t, 용액(solution)이
 통과하는 데에 걸리는 시간을 t₀ 라고 할 때, 비점도(specific viscosity)는 하기 식
 20 1과 같이 정의되고, 고유점도를 하기 식 2를 이용하여 계산하였다.

[식 1]

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

[식 2]

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 4A\eta_{sp}} - 1}{2Ac}$$

25 상기 식 2에서, A는 Huggins 상수로서 0.247를, c는 농도값으로서 1.2 g/dl 의 값이 각각 사용되었다.

시험예 2

실시에 및 비교예를 통해 얻은 각각의 PCT 수지를 사용하여 준비된 시편에 대하여 CIE LAB 지표에 따라 상온 하에서의 초기 Color L*-b* 값을 측정하였다. 그리고, 동일한 시편에 대하여 140℃ 하에서 방치 후 시간 경과에 따른 Color L*-b* 값을 측정하였고, 그 결과를 표 1 및 표 2에 나타내었다.

5 색상 측정시 CIE LAB 지표를 사용하였다. CIE LAB 계는 인간이 색채를 감지하는 노랑-파랑, 초록-빨강 등의 반대 색설에 기초하여 CIE에서 정의한 색 공간 좌표로서, L*값은 밝기 (0-100; 0은 black, 100은 white), a*값은 초록-빨강 (0을 기준으로 [+]는 빨강, [-]는 초록), 그리고 b*값은 노랑-파랑 (0을 기준으로 [+]는 노랑, [-]는 파랑) 등의 색상을 나타낸다.

10

【표 1】

컬러	초기	140℃ 하에서 방치 후 시간 경과에 따른 Color L*-b*				
		1시간	10시간	24시간	48시간	초기값 대비 유지율(%)
실시예 1	90.72	90.61	89.33	89.03	88.25	97.28
실시예 2	90.80	90.65	89.33	89.15	88.31	97.26
실시예 3	90.72	90.63	89.37	89.07	88.29	97.32
실시예 4	90.73	90.62	89.36	89.05	88.4	97.43
실시예 5	90.69	90.58	89.32	89.02	88.01	97.04
실시예 6	90.70	90.60	88.50	87.90	86.60	95.50
실시예 7	91.30	90.20	87.40	88.50	87.60	95.90
실시예 8	91.70	90.90	90.00	89.60	88.50	96.50
실시예 9	92.70	92.10	91.50	91.30	90.10	97.20

【표 2】

컬러	초기	140℃ 하에서 방치 후 시간 경과에 따른 Color L*-b*				
		1시간	10시간	24시간	48시간	초기값 대비 유지율(%)
비교예 1	90.58	90.47	88.27	85.78	82.5	91.08
비교예 2	87.20	87.17	85.04	84.4	71.02	81.44
비교예 3	87.02	86.90	85.50	78.98	75.80	87.11
비교예 4	87.30	86.80	83.16	77.45	74.00	84.77
비교예 5	90.40	90.29	90.05	87.50	83.35	92.20
비교예 6	80.45	-	-	-	-	-

시험예 3

실시에 및 비교예를 통해 얻은 각각의 PCT 수지를 사용하여 준비된 시편에 대하여 Blue(450 nm) 파장대에 대한 초기 반사율을 측정하였다. 그리고, 동일한 시편에 대하여 140℃ 하에서 방치 후 시간 경과에 따른 Blue(450 nm) 파장에 대한 반사율을 측정하였고, 그 결과를 표 3 및 표 4에 나타내었다.

【표 3】

반사율	초기	140℃ 하에서 방치 후 시간 경과에 따른 반사율				
		1시간	10시간	24시간	48시간	초기값 대비 유지율(%)
실시예 1	78.51	78.49	78.01	77.01	75.63	96.33
실시예 2	78.55	78.53	78.05	77.05	76.11	96.89
실시예 3	78.61	78.58	78.09	77.08	75.16	95.61
실시예 4	77.48	77.46	77.03	76.11	75.03	96.84
실시예 5	79.11	79.09	78.68	77.68	76.23	96.36
실시예 6	80.10	79.50	78.10	77.00	76.30	95.30
실시예 7	80.80	80.50	78.80	78.00	77.40	95.80
실시예 8	81.60	81.30	80.90	78.20	78.80	96.60
실시예 9	83.50	83.10	82.40	81.90	81.30	97.40

【표 4】

반사율	초기	140℃ 하에서 방치 후 시간 경과에 따른 반사율				
		1시간	10시간	24시간	48시간	초기값 대비 유지율(%)
비교예 1	79.39	79.24	78.82	77.86	75.41	94.99
비교예 2	72.31	72.28	71.82	70.02	67.57	93.44
비교예 3	79.43	79.28	78.86	77.9	75.44	94.98
비교예 4	78.52	77.39	76.62	75.64	73.11	93.11
비교예 5	79.52	79.28	78.95	77.90	75.35	94.76
비교예 6	68.54	-	-	-	-	-

10

시험예 4

실시에 및 비교예를 통해 얻은 각각의 PCT 수지를 사용하여 준비된 두께 1/8"의 시편에 대하여 25℃ 하에서 ASTM D256에 따라 충격 강도(Notched Izod)를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

【표 5】

	충격 강도 (J/m)		충격 강도 (J/m)
실시예 1	24.1	비교예 1	12.1
실시예 2	25.6	비교예 2	12.4
실시예 3	24.8	비교예 3	12.6
실시예 4	20.2	비교예 4	12.3
실시예 5	28.7	비교예 5	12.2
실시예 6	21.3	비교예 6	-
실시예 7	56.8	-	-
실시예 8	69.9	-	-
실시예 9	81.6	-	-

5 상기 표 1 내지 5를 참고하면, 실시예들에 따른 PCT 공중합체를 사용한 시편은 20 J/m 이상의 높은 충격 강도를 보여, 비교예들에 따른 시편에 비하여 약 2 배 이상 향상된 충격 강도를 갖는 것으로 확인되었다. 나아가, 실시예들에 따른 PCT 공중합체를 사용한 시편은 노화 후 Color L^{*}-b^{*} 값과 반사율이 초기 값 대비 각각 95% 이상으로 나타나, 비교예들에 비하여 내변색성이 우수하면서도 높은 반사율을 유지할 수 있는 것으로 확인되었다.

10 특히, 말단에 히드록시기를 포함하지 않는 실록산 화합물을 사용한 비교예 5의 경우, 디카르복실산 화합물과 반응을 일으키지 못해 실록산 화합물의 첨가에 따른 효과가 거의 나타나지 않는 것으로 확인되었다.

15 그리고, 중축합 반응 이후에 폴리실록산 화합물을 투입하여 물리적으로 혼합한 비교예 6의 경우, 혼합 과정에서 열분해가 일어나 분자량이 낮아지고 컬러가 나빠지는 문제점이 있는 것으로 확인되었다. 또한, 컴파운딩 과정에서 폴리실록산을 투입할 경우 분산의 문제로 인해 물성 향상 효과가 크지 않은 것으로 확인되었다.

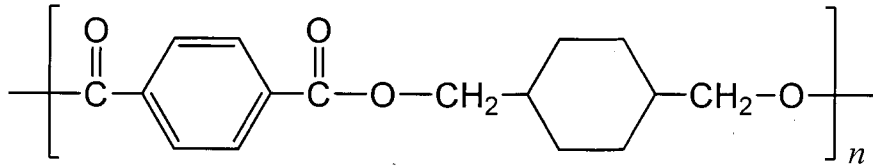
【특허청구범위】

【청구항 1】

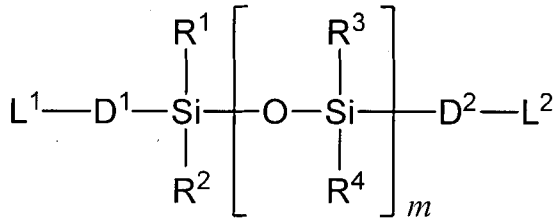
하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위와,

하기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산 화합물로부터 유래한 반복 단위를 포함하는 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체:

[화학식 1]



[화학식 2]



10 상기 화학식 2에서,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이고;

D¹ 및 D²는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 지방족 하이드로카빌기, 또는 탄소수 4 내지 10의 지환족 하이드로카빌기이고;

15 L¹ 및 L²는 각각 독립적으로 히드록시기 또는 히드록시 페닐기이고;

n 및 m은 각각 독립적으로 5 내지 300의 정수이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

20 상기 폴리실록산 화합물로부터 유래한 반복 단위는 공중합체 전체 중량의 0.1 내지 30 중량%로 포함되는 폴리(사이클로헥실디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체.

【청구항 3】

25 제 1 항에 있어서,

10,000 내지 100,000의 중량 평균 분자량과 10,000 내지 50,000의 수 평균 분자량을 갖는 폴리(사이클로헥실디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체.

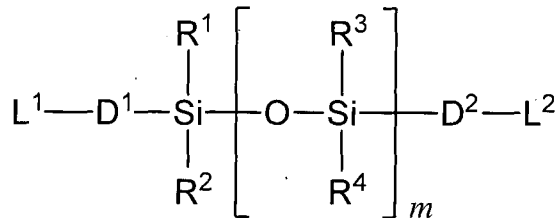
【청구항 4】

- 5 제 1 항에 있어서,
 1.1 dl/g 이하의 고유 점도를 갖는 폴리(사이클로헥실디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체.

【청구항 5】

- 10 촉매의 존재 하에, 디올 화합물, 디카르복실산 화합물, 및 하기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산 화합물을 혼합하여 에스테르화 반응시키는 단계; 및
 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 중축합 반응시키는 단계를 포함하는 제 1 항에 따른 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체의 제조 방법:

- 15 [화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이고;

- 20 D¹ 및 D²는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 지방족 하이드로카빌기, 또는 탄소수 4 내지 10의 지환족 하이드로카빌기이고;

L¹ 및 L²는 각각 독립적으로 히드록시기 또는 히드록시 페닐기이고;

m은 5 내지 300의 정수이다.

- 25 【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응은, 1,4-사이클로헥산디메탄올을 포함하는 디올 화합물

100 중량부에 대하여, 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트 또는 이의 혼합물을 포함하는 디카르복실산 화합물 90 내지 110 중량부, 및 상기 폴리실록산 화합물 0.01 내지 10 중량부를 포함하는 조성물을 사용하여 수행되는, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체의 제조 방법.

5

【청구항 7】

제 6 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응을 위한 조성물에는, 트리메틸 포스페이트(trimethyl phosphate), 트리에틸 포스페이트(triethyl phosphate), 트리페닐 포스페이트(triphenyl phosphate), 트리에틸 포스포노 아세테이트(triethyl phosphonoacetate), 인산 (phosphoric acid), 및 아인산(phosphorous acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 인계 안정제가 상기 다음 화합물 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5 중량부로 더욱 포함되는, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체의 제조 방법.

15

【청구항 8】

제 5 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응은 230 내지 290 °C의 온도 및 0.01 내지 3.0 kg/cm²의 압력 조건 하에서 120 내지 600 분 동안 수행되는, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체의 제조 방법.

20

【청구항 9】

제 5 항에 있어서,

상기 촉매는 티타늄 옥사이드, 티타늄 킬레이트 화합물, 테트라-n-프로필 티타네이트, 테트라-이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라-이소부틸 티타네이트, 및 부틸-이소프로필 티타네이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 화합물인, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체의 제조 방법.

25

【청구항 10】

30

제 5 항에 있어서,

상기 중축합 반응은 290 내지 320 °C의 온도 및 0.1 내지 2.0 torr의 압력 조건 하에서 60 내지 360 분 동안 수행되는, 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체의 제조 방법.

5

【청구항 11】

제 1 항에 따른 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트) 공중합체로부터 형성된 수지 성형품.

10 **【청구항 12】**

제 11 항에 있어서,

25°C 하에서 1/8" 두께의 시편에 대한 충격 강도(ASTM D256)가 20 J/m 이상인 수지 성형품.

15 **【청구항 13】**

제 11 항에 있어서,

140°C 하에서 48 시간 방치 후 Color L*-b* 값이 상온 하에서의 초기값 대비 95% 이상인 수지 성형품.

20 **【청구항 14】**

제 11 항에 있어서,

140°C 하에서 48 시간 방치 후 450 nm 파장에 대한 반사율이 상온 하에서의 초기값 대비 95% 이상인 수지 성형품.

25 **【청구항 15】**

제 11 항에 있어서,

LED용 하우징 또는 리플렉터의 용도로 사용되는 수지 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/012830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/183(2006.01)i, C08G 77/445(2006.01)i, C08L 67/03(2006.01)i, C08L 83/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 63/183; C08F 299/08; C08J 3/20; C08L 67/02; C08L 83/04; B32B 19/00; C08F 283/12; C08G 77/445; C08L 67/03; C08L 83/10

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: poly(1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate), copolymer, polysiloxane, polydimethylsiloxane, esterification, polycondensation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5102941 A (YAMAMOTO, N. et al.) 07 April 1992 See abstract; claims 1, 3, 5 and 6; column 6, lines 34-55.	1-15
A	ANTIC, VESNA V. et al., "Synthesis, structure and properties of thermoplastic poly(ester-siloxane) elastomers", J. Serb. Chem. Soc. 2006, 71(7), pp. 839-842 See abstract; figure 1.	1-15
A	WO 03-035764 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 01 May 2003 See abstract; claims 1 and 9.	1-15
A	US 5334656 A (YAMAMOTO, N. et al.) 02 August 1994 See abstract; claims 1-11.	1-15
A	US 2007-0213458 A1 (TOPOULOS, G.) 13 September 2007 See abstract; claims 1 and 5.	1-15

 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

"I" 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

24 MARCH 2015 (24.03.2015)

Date of mailing of the international search report

24 MARCH 2015 (24.03.2015)

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/KR2014/012830

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 05102941 A	07/04/1992	EP 0393616 A3	16/01/1991
		EP 0393616 B1	21/12/1994
		JP 02988684 B2	13/12/1999
		JP 03-047862 A	28/02/1991
WO 03-035764 A1	01/05/2003	AT 444994 T	15/10/2009
		CN 1571820 A	26/01/2005
		CN 1571820 C0	19/04/2006
		DE 60233958 D1	19/11/2009
		EP 1444298 A1	11/08/2004
		EP 1444298 B1	07/10/2009
		EP 1444298 B9	03/03/2010
		JP 2005-507021 A	10/03/2005
		KR 10-2004-0055789 A	26/06/2004
		US 6569958 B1	27/05/2003
		WO 0303-5764 A1	01/05/2003
US 05334656 A	02/08/1994	CA 2049862 A1	28/02/1992
		CA 2049862 C	15/04/2003
		EP 0476293 A1	25/03/1992
		EP 0476293 B1	20/11/1996
		JP 02641113 B2	13/08/1997
		JP 05-005055 A	14/01/1993
		KR 10-0173466 B1	01/04/1999
US 2007-0213458 A1	13/09/2007	EP 1925038 A2	28/05/2008
		EP 2472603 A1	04/07/2012
		JP 2009-507990 A	26/02/2009
		JP 2012-136710 A	19/07/2012
		JP 5254018 B2	07/08/2013
		JP 5592425 B2	17/09/2014
		US 2011-310622 A1	22/12/2011
		US 2013-158184 A1	20/06/2013
		US 8007885 B2	30/08/2011
		WO 2007-033129 A2	22/03/2007
WO 2007-033129 A3	14/06/2007		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08G 63/183(2006.01)i, C08G 77/445(2006.01)i, C08L 67/03(2006.01)i, C08L 83/10(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 C08G 63/183; C08F 299/08; C08J 3/20; C08L 67/02; C08L 83/04; B32B 19/00; C08F 283/12; C08G 77/445; C08L 67/03; C08L 83/10

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: 폴리(사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트), 공중합체, 폴리실록산, 폴리디메틸실록산, 에스테르화, 중축합


C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 5102941 A (YAMAMOTO, N. et al.) 1992.04.07 요약; 청구항 1, 3, 5 및 6; 컬럼 6, 34-55줄 참조.	1-15
A	ANTIC, VESNA V. et al., "Synthesis, structure and properties of thermoplastic poly(ester-siloxane) elastomers", J. Serb. Chem. Soc. 2006, 71(7), pp. 839-842 요약; 도 1 참조.	1-15
A	WO 03-035764 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 2003.05.01 요약; 청구항 1 및 9 참조.	1-15
A	US 5334656 A (YAMAMOTO, N. et al.) 1994.08.02 요약; 청구항 1-11 참조.	1-15
A	US 2007-0213458 A1 (TOPOULOS, G.) 2007.09.13 요약; 청구항 1 및 5 참조.	1-15

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
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2015년 03월 24일 (24.03.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 03월 24일 (24.03.2015)
--	---

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
--	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 05102941 A	1992/04/07	EP 0393616 A3	1991/01/16
		EP 0393616 B1	1994/12/21
		JP 02988684 B2	1999/12/13
		JP 03-047862 A	1991/02/28
WO 03-035764 A1	2003/05/01	AT 444994 T	2009/10/15
		CN 1571820 A	2005/01/26
		CN 1571820 C0	2006/04/19
		DE 60233958 D1	2009/11/19
		EP 1444298 A1	2004/08/11
		EP 1444298 B1	2009/10/07
		EP 1444298 B9	2010/03/03
		JP 2005-507021 A	2005/03/10
		KR 10-2004-0055789 A	2004/06/26
		US 6569958 B1	2003/05/27
		WO 0303-5764 A1	2003/05/01
US 05334656 A	1994/08/02	CA 2049862 A1	1992/02/28
		CA 2049862 C	2003/04/15
		EP 0476293 A1	1992/03/25
		EP 0476293 B1	1996/11/20
		JP 02641113 B2	1997/08/13
		JP 05-005055 A	1993/01/14
		KR 10-0173466 B1	1999/04/01
US 2007-0213458 A1	2007/09/13	EP 1925038 A2	2008/05/28
		EP 2472603 A1	2012/07/04
		JP 2009-507990 A	2009/02/26
		JP 2012-136710 A	2012/07/19
		JP 5254018 B2	2013/08/07
		JP 5592425 B2	2014/09/17
		US 2011-310622 A1	2011/12/22
		US 2013-158184 A1	2013/06/20
		US 8007885 B2	2011/08/30
		WO 2007-033129 A2	2007/03/22
		WO 2007-033129 A3	2007/06/14