



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월07일
(11) 등록번호 10-2250302
(24) 등록일자 2021년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/40 (2006.01) C08G 65/48 (2006.01)
C08L 71/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 65/4012 (2013.01)
C08G 65/4087 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0159849
(22) 출원일자 2018년12월12일
심사청구일자 2019년11월05일
(65) 공개번호 10-2020-0072087
(43) 공개일자 2020년06월22일
(56) 선행기술조사문헌
US04716211 A*
IMPERLY, C. M. 등, "Best Synthetic Methods:
Organophosphorus(V) Chemistry", Academic
Press (2015)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한화솔루션 주식회사
서울특별시 중구 청계천로 86 (장교동)
(72) 발명자
정광석
대전광역시 유성구 가정로 76 한화케미칼 중앙연
구소
김민성
대전광역시 유성구 가정로 76 한화케미칼 중앙연
구소
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김창덕

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 윤중화

(54) 발명의 명칭 개선된 폴리에테르케톤케톤 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤

(57) 요약

본 발명은 개선된 폴리에테르케톤케톤의 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤에 관한 것으로, 보다 상세하게는 반응모노머로 1,4-다이페닐 벤젠을 사용하거나, 1,4-다이페닐 벤젠 과 다이페닐 옥사이드 혼합물을 사용하여, 중합반응의 결정화속도를 증가시켜 사출성형가공성을 향상시킨다. 더불어 중합 시, 모노머에 캡핑제를

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



후첨하여 레진의 흐름성도 향상시켜 개선된 폴리에테르케톤케톤 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, (a) 반응기에 1,4-다이페녹시 벤젠 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠 (EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 테레프탈로일 클로라이드(TPC), 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)와 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 반응 용액의 온도를 낮춘 후 촉매를 투입하는 단계; (c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내부에 비활성 기체를 직접 붙여넣고 교반하는 단계; 및 (d) 상기 비활성 기체 투입 후 제1 캡핑제(capping agent)를 첨가하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법을 제공한다. 따라서, 중합반응의 결정화 속도를 증가시켜 사출성형가공성을 향상시키고, 레진의 흐름성도 개선하는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

C08G 65/4093 (2013.01)

C08G 65/48 (2013.01)

C08L 71/12 (2013.01)

C08G 2650/40 (2013.01)

(72) 발명자

김재현

대전광역시 유성구 가정로 76 한화케미칼 중앙연구소

심유진

대전광역시 유성구 가정로 76 한화케미칼 중앙연구소

안초희

대전광역시 유성구 가정로 76 한화케미칼 중앙연구소

조상현

대전광역시 유성구 가정로 76 한화케미칼 중앙연구소

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 반응기에 1,4-다이페녹시 벤젠 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 테레프탈로일 클로라이드(TPC), 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)와 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 반응 용액의 온도를 낮춘 후 촉매를 투입하는 단계;

(c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내부에 비활성 기체를 직접 불어넣고 교반하는 단계; 및

(d) 상기 비활성 기체 투입 후 제1 캡핑제(capping agent)를 첨가하는 단계;를 포함하는 것이고,

상기 비활성 기체를 반응 용액 내부에 직접 불어넣는 노즐이 반응기의 상부 또는 하부에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 1,4-다이페녹시 벤젠은 다이페닐 옥사이드(DPO)를 더 포함하는 것을

특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 1,4-다이페녹시 벤젠 및 다이페닐 옥사이드(DPO)는 중량비는 10 내지 50 : 90 내지 50인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (a)단계에서 반응 용액에 제2 캡핑제(capping agent)를 추가하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 제2 캡핑제와 상기 제1 캡핑제의 몰비는 1 내지 3 : 1 인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 제2 캡핑제 및 제1캡핑제는 벤조일 클로라이드(benzoyl chloride) 및 벤조일 클로라이드 벤젠고리에 지방

족 또는 방향족 탄화수소가 결합된 화합물 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤 케톤의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 화합물은 벤젠술폰닐 클로라이드, 4-클로로비페닐, 4-페녹시벤조페논, 4-(4-페녹시페녹시)벤조페논 및 비페닐 4-벤젠술폰닐페닐 페닐에테르 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르 케톤케톤의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 및 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)의 중량비는 7 내지 10 : 3 내지 0인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 크립톤 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 액상의 반응 매개체는 오쏘-다이클로로벤젠(oDCB) 및 다이클로로메테인 중에서 선택된 적어도 1 종 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 촉매는 알루미늄 클로라이드(AlCl3), 포타슘 카보네이트(K2CO3) 및 염화철(FeCl3) 중에서 선택된 적어도 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 교반하는 단계는 복수개의 교반날개가 형성된 교반기(stirrer)가 회전하여 투입된 비활성 기체를 분산시키는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

교반기는 반응기 내에 적어도 2개 이상 구비되어, 적어도 2개 이상의 방향으로 회전하여 와류현상을 발생시키는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 (b)단계에서 반응 용액의 온도는 -10 내지 -5℃인 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 16

제 1항에 있어서,

상기 (c)단계에서 교반하면서 반응기를 80℃ 내지 100℃로 승온시켜 중합된 폴리에테르케톤케톤을 제조하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 17

제 1항에 있어서,

상기 (d)단계에서 첨가하는 제1 캡핑제(capping agent)는 70℃ 내지 110℃로 범위에서 첨가되는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 18

제 16항에 있어서,

상기 중합된 폴리에테르케톤케톤를 메탄올(CH₃OH), 염산 및 수산화나트륨(NaOH)용액으로 세정하고, 탈이온수(DI water)로 3회 수세하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 19

제 18항에 있어서,

상기 수세하는 단계 이후 170 내지 190℃에서 진공건조하여 폴리에테르케톤케톤 중합 레진 파우더를 얻는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르케톤케톤의 제조방법.

청구항 20

제 1항에 따른 제조방법으로 제조된 폴리에테르케톤케톤.

청구항 21

제 20항에 따른 폴리에테르케톤케톤을 포함하여 제조되는 부품소재.

발명의 설명

기술분야

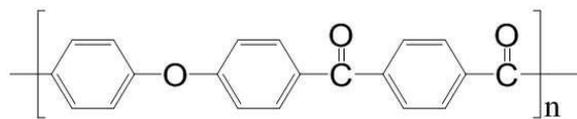
[0001] 본 발명은 개선된 폴리에테르케톤케톤(이하, PEKK라고도 칭한다.) 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤에 관한 것이다. 보다 상세하게는 반응모노머로 1,4-다이페닐 벤젠을 사용하거나, 1,4-다이페닐 벤젠 과 다이페닐 옥사이드를 혼합하여, 중합반응의 결정화속도를 증가시키고 사출성형가공성을 향상시킨다. 더불어 중합 반응 시, 모노머에 캡핑제(capping agent)를 후첨하여 레진의 흐름성도 향상시킴으로써, 개선된 폴리에테르케톤케톤 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤을 제공한다.

배경기술

[0002] 폴리에테르케톤은 이미 공지된 산업용 수지의 총칭류로서 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤 및 폴리에테르케톤과 폴리에테르케톤케톤의 일부가 혼합된 공중합체 등이 있다.

[0003] 하기 화학식으로 표시되는 폴리에테르케톤케톤(Polyether Ketone Ketone, PEKK)는 내열성이 높고, 강도가 우수하기 때문에 엔지니어링 플라스틱으로 많이 이용되고 있다. 엔지니어링 플라스틱은 자동차, 항공기, 전기 전자 기구, 기계 등의 분야에서 사용되고 있으며, 그 적용 영역은 점차 더욱 확대되고 있는 실정이다.

[0004] [화학식]



[0005] 엔지니어링 플라스틱의 적용 영역이 확대됨에 따라 그 사용환경은 점점 더 가혹해지면서 보다 개선된 물성을 나타내는 폴리에테르케톤 화합물에 대한 필요성이 존재한다. 또한, 중합반응 시 비용절감을 위해 수득율을 높인 제조공정에 대한 요구가 있다.

[0007] 또한, 중합과정에서 용융온도 및 결정화가 균형을 이루는 것은 모노머의 물성 및 비율에 있어서 한계가 있었다.

[0008] 따라서, 폴리에테르케톤케톤 레진의 용융온도를 적정수준으로 유지하면서, 결정화속도를 향상시켜 사출공정을 개선 및 레진의 흐름성까지 개선하는 것은 상당히 어려운 일이다.

[0009] 더불어, 폴리에테르케톤케톤 중합반응에 투입되는 모노머는 Friedel-Crafts Acylation 연쇄반응을 통해 중합된다. 이러한 연쇄반응 효율을 증진시키기 위해서는 반응물의 함량을 높이거나 반응 온도 및 시간 조절, 또는 촉매량을 증가시킬 수도 있으나, 이는 비용문제가 있을 수 있으므로 올리고머 또는 스케일 생성을 억제하는 방안이 고려된다.

[0010] 실제로 중합반응 도중 부산물로 염산(HCl)이 발생하고, 레진 입자간의 뭉침현상(aggregation)으로 인해 반응 효율을 떨어뜨리는 문제가 있다. 이에 따라 염산을 제거하고, 반응물의 분산력을 증가시켜 반응 효율을 증가시키기 위한 기술들이 다양하게 연구되어 왔다.

[0011] 미국 등록특허 3,767,620호는 다이페닐 에테르 및 테레프탈로일 및 이소프탈로일 할라이드를 기제로 한 폴리 케톤을 제공하며, 공지된 중합체보다 더 큰 열 안정성을 갖는 것을 특징으로 하고 있으나, 다이페닐 에테르를 한정할 뿐, 에테르기가 더 많은 1,4-다이페녹시 벤젠(1,4-diphenoxy benzene)에 대하여 개시가 되어 있지 않다.

[0012] 또한, 미국 등록특허 4,816,556호는 테레프탈로일 및 이소프탈로일 할라이드에 대한 비율을 조절하여, 특정 T/I 비율을 가진 공중합체를 개시하고, 멜팅 포인트가 낮추며, 또한 가공성이 향상된 것을 개시하고 있으나, 이 또한 1,4-다이페녹시 벤젠(1,4-diphenoxy benzene)에 구성 및 효과는 개시가 되어있지 않다.

[0013] 미국등록특허 제4,918,237호는 폴리에테르케톤 중합의 중간체인 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene의 중합공정에 관한 것으로서, 중합공정에서 사용되는 알루미늄 클로라이드의 결점을 해결하려는 목적이나, 상기의 문제점을 근본적으로 해결한다고 보기 어렵다.

[0014] 마지막으로 미국 등록특허 9,023,468호는 반복 유니트의 구성하여 폴리 에테르케톤 케톤을 제조하는 방법에 관한 것으로 특히, 이소프탈로일 할라이드 및 테레프탈로일의 비율을 언급하고, 비스1,4(4-페녹시 벤조일)벤젠이 개시 되어있지만, 다이페닐 옥사이드 및 그 혼합물에 관한 언급은 없다. 또한, AlCl₃를 촉매로 사용하고 있으나, 반응 도중 생성되는 부산물의 제거와 스케일 생성 억제하는 공정이 제시되어 있지 않다.

- [0015] 이에 따라 PEKK 중합반응에 있어서, 반응물의 함량비를 조절하면서 중합수지의 결정화 속도 향상 및 그에 따른 성형가공성을 개선시킨 공정이 필요하다. 또한, 분자량을 조절하여 레진 흐름성을 개선시킨 공정 또한 요구된다.
- [0016] 이와 동시에, 중합 도중 발생하는 부산물인 염산을 신속하게 제거하고 생성되는 올리고머의 함량을 최소화하면서 동시에 레진 입자의 뭉침현상을 방지하여 스케일 생성을 억제할 수 있는 공정에 대한 요구가 존재한다.
- [0017] 따라서, 상기 문제점을 극복하고 고분자량의 레진을 효율적으로 수득하기 위한 PEKK 제조방법의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0018] (특허문헌 0001) 미국 등록특허 3,767,620호
- (특허문헌 0002) 미국 등록특허 4,816,556호
- (특허문헌 0003) 미국 등록특허 4,918,237호
- (특허문헌 0004) 미국 등록특허 9,023,468호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 본 발명은 상술한 문제점을 모두 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0020] 본 발명의 목적은 폴리에테르케톤(PEKK) 반복 단위 구조에 페닐에테르(Phenyl ether)비율 증가를 통한 중합수지의 결정화속도 개선을 제공한다. 이에 따른 사출성형가공성 향상을 제공하는 목적이 있다.
- [0021] 본 발명의 목적은 폴리에테르케톤(PEKK) 중합 과정에서 캡핑제를 후첨하여 레진의 흐름성을 개선을 제공한다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 목적은 액상의 반응매개체 내부에 질소기체를 불어넣고 동시에 교반함으로써 부산물인 염산을 효율적인 제거가 가능하고, 고분자량의 레진 수득이 가능함을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0023] 상기한 바와 같은 본 발명의 목적을 달성하고, 후술하는 본 발명의 특징적인 효과를 실현하기 위한, 본 발명의 특징적인 구성은 하기와 같다.
- [0024] (a) 반응기에 1,4-다이페녹시 벤젠 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 테레프탈로일 클로라이드(TPC), 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)와 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 반응 용액의 온도를 낮춘 후 촉매를 투입하는 단계; (c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내부에 비활성 기체를 직접 불어넣고 교반하는 단계; 및 (d) 상기 비활성 기체 투입 후 제1 캡핑제(capping agent)를 첨가하는 단계;를 포함하는 폴리에테르케톤 제조방법을 제공한다.
- [0025] 상기 1,4-다이페녹시 벤젠은 다이페닐 옥사이드(DPO)를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 1,4-다이페녹시 벤젠 및 다이페닐 옥사이드(DPO)는 중량비는 10 내지 50 : 90 내지 50인 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a)단계에서 반응 용액에 제2 캡핑제(capping agent)를 추가하는 것을 특징으로 하며, 상기 제2 캡핑제와 상기 제1 캡핑제의 몰비는 1 내지 3 : 1 인 것을 포함한다. 자세하게는 상기 제2 캡핑제 및 제1 캡핑제는 벤조일 클로라이드(benzoyl chloride) 및 벤조일 클로라이드 벤젠고리에 지방족 또는 방향족 탄화수소가 결합된 화합물 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 화합물은 벤젠술폰닐 클로라이드, 4-클로로비페닐, 4-페녹시벤조페논, 4-(4-페녹시페녹시)벤조페논 및 비

페닐 4-벤젠술폰닐페닐 페닐에테르 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 및 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)의 중량비는 7내지 10: 3 내지 0인 것을 특징으로 한다.
- [0030] 상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 크립톤 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 포함하며, 상기 비활성 기체를 반응용액 내부에 직접 불어넣는 노즐이 반응기의 상부 또는 하부에 형성되어 복수방향으로 주입되는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 또한, 상기 액상의 반응 매개체는 오쏘-다이클로로벤젠(oDCB) 및 다이클로로메테인 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 용매인 것을 특징으로 하며,
- [0032] 상기 촉매는 알루미늄 클로라이드(AlCl3), 포타슘 카보네이트(K2CO3) 및 염화철(FeCl3) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함한다.
- [0033] 상기 교반하는 단계는 복수개의 교반날개가 형성된 교반기(stirrer)가 회전하여 투입된 비활성 기체를 분산시키며, 상기 교반기는 반응기 내에 적어도 2개 이상 구비되어, 적어도 2개 이상의 방향으로 회전하여 와류현상을 발생시킨다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b)단계에서 반응 용액의 온도는 -10 내지 -5℃인 것을 특징으로 한다.
- [0035] 또한, 상기 (c)단계에서 교반하면서 반응기를 80℃ 내지 100℃로 승온시켜 중합된 폴리에테르케톤케톤을 중합 제조한다.
- [0036] 상기 (d)단계에서 첨가하는 제1 캡핑제(capping agent)는 70℃ 내지 110℃로 범위에서 첨가되는 것을 포함한다.
- [0037] 상기와 같이 중합된 폴리에테르케톤케톤을 메탄올(CH₃OH), 염산 및 수산화나트륨(NaOH)용액으로 세정하고, 탈이온수(DI water)로 3회 수세하는 단계를 포함한다.
- [0038] 상기 수세하는 단계 이후 170 내지 190℃에서 진공건조하여 폴리에테르케톤케톤 중합 레진 파우더를 얻는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기에 따른 제조방법으로 제조된 폴리에테르케톤케톤이 제공되며, 상기 폴리에테르케톤케톤을 포함하여 제조되는 부품소재가 제공된다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명의 따르면, 폴리에테르케톤케톤(PEKK)의 중합사슬의 반복단위에 에테르의 비율 및 테레프탈로일 클로라이드의 비율을 높여 폴리에테르케톤케톤 레진 사출 가공 시 금형 내에서 레진의 결정화 속도를 향상시킨 효과를 제공한다.
- [0041] 이에 따라서, 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 레진 사출공정 시 성형 가공성을 개선하는 효과를 제공한다.
- [0042] 본 발명의 따르면 특히, 캡핑제를 첨가 또는 후첨함으로써 고온 가공 시 라디칼 형성이 어려운 벤조일(benzoyl)기가 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 고분자 사슬 말단에 형성이 되며, 캡핑제의 결합 활성화를 통하여 폴리에테르케톤케톤 고분자 사슬 말단 대부분에 벤조일(benzoyl)기가 형성되고 폴리에테르케톤케톤(PEKK)분자량을 조절하므로써, 레진 흐름성을 개선하는 효과가 있다.
- [0043] 더불어, 본 발명에 따르면, 중합반응의 액상의 반응매개체 내부에 질소기체를 불어넣고 동시에 교반함으로써 부산물인 염산을 효율적인 제거가 가능하고, 고분자량의 레진 수득이 가능한 효과가 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 폴리에테르케톤케톤의 결정화속도를 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 폴리에테르케톤케톤사슬 말단의 벤조일(benzoyl)기에 대한 H-NMR 그래프이다.
- 도 3은 캡핑제를 후첨하지 않고 중합한 PEKK 사슬 말단의 벤조일(benzoyl)기에 대한 H-NMR 그래프이다.
- 도 4는 폴리에테르케톤케톤의 중합 시, 제 1캡핑제(capping agent)를 첨가하는(후첨) 공정을 나타내는 도면이다.
- 도 5 및 6은 본 발명의 폴리에테르케톤케톤 제조방법에 따라 반응 용액 내에 질소기체를 흘려줌과 동시에 교반

할 수 있는 장치를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭한다.
- [0046] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0047] 본 발명에서는 폴리에테르케톤케톤(Poly Ether Ketone Ketone, PEKK) 중합에 투입되는 모노머의 Friedel-Crafts Acylation 연쇄반응을 촉진시켜 올리고머 함량과 스케일 생성을 최소화시키고 동시에 중합과정에서 결정화속도를 향상시켜, 사출성형가공성이 개선된 폴리에테르케톤케톤의 제조방법 및 그에 의해 제조된 폴리에테르케톤케톤을 제공한다.
- [0048] 보다 자세하게는, 본 발명은 반응에 사용되는 모노머를 1,4-다이페녹시 벤젠(1,4-diphenoxy benzene)를 사용하거나 다이페닐 옥사이드(Diphenyl oxide, DPO)와 1,4-다이페녹시 벤젠(1,4-diphenoxy benzene)을 혼합하여 사용한다. 따라서, 통상적인 폴리에테르케톤케톤의 용융온도를 유지함과 동시에 결정화 속도를 상승시키는 효과를 제공한다. 결정화 속도를 촉진과 더불어 사출성형가공성을 개선한 폴리에테르케톤케톤(PEKK)중합기술을 제공한다.
- [0049] 또한, 기존에는 가공 시 높은 온도에 의해 일부 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 고분자 사슬 내 또는 사슬 말단에 국부적으로 라디칼이 생성되어, 이 라디칼 전자가 인접한 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 고분자 사슬과 결합할 수 있었다. 이러한 메커니즘을 통해 발생하는 사슬 간 결합에 의해 폴리머 내에 네트워크(network) 또는 브랜치(branch)를 형성하면, 저장탄성을 증가에 따른 용융점도 증가를 야기한다. 이는 장비에 하중을 인가하여 가공성을 악화시키므로, 이는 가공품 치밀도 및 외관상 품질 저하의 원인이 되었다.
- [0050] 상기 문제점을 해결하고 레진 분자량 조절을 위해 캡핑제를 첨가하는데, 레진 고온 가공 시 PEKK 고분자 사슬 말단의 라디칼 형성을 방지하여야 하는 캡핑제가 기존 중합 방식으로 중합할 시 반응물질인 TPC 및 IPC 모노머와 경쟁물질이 되어 제 역할을 하지 못하는 문제점이 있었다. 즉, 폴리에테르케톤케톤(PEKK)중합 모노머인 TPC, IPC 및 DPO와 캡핑제를 동시에 혼합하면, 중합 초기 캡핑제는 TPC 및 IPC와 같이 촉매인 AlCl₃의 Al-Cl 배위 결합에 의해 생성된 carbonyl carbocation으로 변하게 된다. 그리고 중합 용액을 가열하는 동안 TPC 및 IPC의 carbocation과 캡핑제의 탄소양이온(carbocation)이 DPO에 대해 친전자체(electrophile)반응 시 서로 경쟁관계가 되어 캡핑제로의 제 역할을 하지 못하는 문제점이 있었다.
- [0051] 이에, 본 발명에서는 캡핑제 투입량 중 일부를 중합반응 도중에 후첨하여 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 사슬 말단이 고온에 강한 벤조일(benzoyl)기로 캡핑되도록 하여 사슬의 가교 결합을 억제하여 레진 흐름성과 열안정성을 개선하는 효과를 제공한다.
- [0052] 다시 말해, 본 발명에서는 고온 중합 시 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 사슬 말단에 국부적으로 라디칼이 발생하는 것을 방지하여야 하는 캡핑제가 중합 초기에 투입하는 경우에는 촉매와의 반응으로 본래 역할을 수행하지 못하게 되는 것을 방지하기 위하여, 캡핑제를 후첨함으로써 PEKK 고분자 사슬 말단을 벤조일(benzoyl)기로 캡핑하는 것을 제공한다. benzoyl기는 고온 가공 시 라디칼 형성이 어렵다. 따라서 PEKK 고분자 사슬 말단이 benzoyl기로 캡핑된 폴리에테르케톤케톤(PEKK)는 분자량이 조절되고, 이로써 레진 흐름성과 열안정성이 개선될 수 있다. 즉, 캡핑제를 후첨함으로써 캡핑제의 결합 활성화를 통해 PEKK 고분자 사슬 말단 대부분을 benzoyl기로 형성시켜 PEKK 분자량 조절을 통한 레진 흐름성 및 열안정성 개선을 제공한다.
- [0053] 더불어 기존에는 반응기 내부에 N₂ 질소기체를 단순히 배출(purging)하여 적용하는 공정으로 인해 중합반응의 부산물로서 염산(HCl)이 발생하기 쉽고, 반응물 입자의 낮은 분산력으로 인해 스케일이 생성되는 문제가

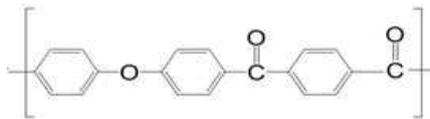
있었다. 따라서, 본 발명에서는 액상의 반응 매개체 내부에 비활성 기체를 직접 불어넣어 반응 도중 발생하는 부산물인 염산(HCl)을 신속하게 제거하고 동시에 레진 입자의 뭉침현상(aggregation)을 방지하여 스케일 생성을 억제할 수 있는 제조방법을 제공한다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따르면 (a) 반응기에 1,4-다이페녹시 벤젠 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠(EKKE) 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride, TPC), 아이소프탈로일 클로라이드(Isophthaloyl chloride, IPC)와 액상의 반응 매개체에 넣고 동시에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 반응 용액의 온도를 낮춘 후 촉매를 투입하는 단계; (c) 상기 촉매 투입 후 반응 용액 내부에 비활성 기체를 직접 불어넣고 교반하는 단계 및 (d) 상기 비활성 기체 투입 후 제1 캡핑제(capping agent)를 첨가하는 단계;를 포함한다.

[0055] 상기 1,4-다이페녹시 벤젠은 다이페닐 옥사이드(DPO)를 더 포함할 수 있다. 이 경우에 상기 1,4-다이페녹시 벤젠 및 다이페닐 옥사이드(DPO)는 중량비는 10 내지 50 : 90 내지 50인 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 한다.

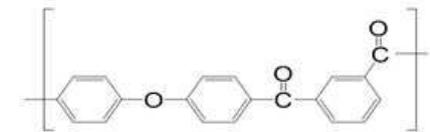
[0056] 폴리에테르케톤케톤은 하기 화학구조 1로 표시되는 테레프탈로일(Terephthaloyl)과 하기 화학구조 2로 표시되는 아이소프탈로일(Isophthaloyl)이 연쇄적으로 중합되어 생성되는 고분자로서 그 비율에 따라 특성이 결정된다. Terephthaloyl moiety는 직선형으로 단단한 경성을 띄고, 여기에 Isophthaloyl moiety가 그 휘어진 구조로 인해 구조적 다양성을 부여하는데 Isophthaloyl은 고분자 사슬의 유연성, 유동성 및 결정화 특성에 영향을 준다.

[0057] [화학구조 1]



[0058]

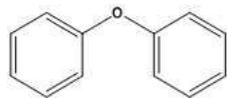
[0059] [화학구조2]



[0060]

[0061] 또한, 폴리에테르케톤케톤의 모노머에 해당하는 다이페닐 옥사이드(Diphenyl oxide, DPO)는 하기 화학구조 3과 같다. 이는 에테르기가 1개인 구조를 가지며, 결정화 속도 특성에 영향을 준다.

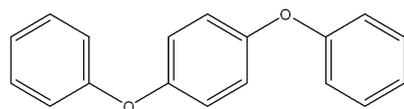
[0062] [화학구조 3]



[0063]

[0064] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 폴리에테르케톤케톤은 다이페닐 옥사이드(Diphenyl oxide, DPO)를 에테르기가 2개인 1,4-다이페녹시 벤젠(1,4-diphenoxy benzene)를 단독 사용하거나, 다이페닐 옥사이드(Diphenyl oxide, DPO) 혼합 사용함으로써, 결정화속도를 향상시키는 것이 제공된다.

[0065] [화학구조 4]



[0066]

[0067] 상기 1,4-다이페녹시 벤젠 및 다이페닐 옥사이드(DPO)는 중량비는 10 내지 50 : 90 내지 50인 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 한다.

[0068] 바람직하게는 30 내지 50 : 70 내지 50인 범위가 제공된다. 1,4-다이페녹시 벤젠이 10 이하의 경우, 결정화 속도 상승 효과가 분명하지 않은 문제가 있다. 반대로 50 이상인 경우에는 인장강도 저하의 문제가 있으므로, 상

기 범위가 바람직하다.

- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a)단계에서 반응 용액에 제2 캡핑제(capping agent)를 추가하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 모노머를 액상의 반응 매개체에 넣고 용해시킬 때 동시에 제2 캡핑제(capping agent)를 넣어 함께 용해시킬 수 있다. 즉, 상기 모노머3종(1,4-Diphenoxy benzene, TPC, IPC) 또는 4종(1,4-Diphenoxy benzene, DPO, TPC, IPC)을 액상의 반응 매개체에 넣고 용해시킬 때 동시에 캡핑제(capping agent)를 넣어 함께 용해시키며, 이 경우 캡핑제로 바람직하게는 벤조일 클로라이드가 사용될 수 있다.
- [0070] 캡핑제는 중합반응 매질에 첨가되어 폴리에테르케톤케톤 고분자 사슬의 적어도 1개 말단에서 중합체를 캡핑화시키는 역할을 한다. 이로 인해 폴리에테르케톤케톤 고분자 사슬의 지속적인 연장을 종결하고, 중합된 고분자의 분자량을 조절한다.
- [0071] 상기 제2 캡핑제와 상기 제1 캡핑제의 몰비는 1 내지 3 : 1 인 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 3 : 1의 범위가 제공된다. 예를 들어, 제2 캡핑제가 1.5 mol%으로 포함되는 경우, 제1 캡핑제는 0.5 mol% 로 포함될 수 있다. 다만 이에 제한되지 않는다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기의 3:1의 범위일 때, 본 발명이 목적하고자 하는 캡핑제로서의 역할을 최대화 할 수 있으며, 이에 따라 분자량의 조절하여 레진 흐름성이 개선되는 효과를 제공한다. 또한, 이 경우, 제2 및 제1캡핑제는 동일한 종류 일수도 있고, 아닐 수도 있다.
- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 캡핑제 및 제1캡핑제는 벤조일 클로라이드(benzoyl chloride) 및 벤조일 클로라이드 벤젠고리에 지방족 또는 방향족 탄화수소가 결합된 화합물 중 적어도 1종 이상을 포함한다. 상기 화합물은 벤젠술폰닐 클로라이드, 4-클로로비페닐, 4-페녹시벤조페논, 4-(4-페녹시페녹시)벤조페논 및 비페닐 4-벤젠술폰닐페닐 페닐에테르 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 벤조일 클로라이드를 포함할 수 있다. 다만 이에 제한되지 않는다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 폴리에테르케톤케톤의 중합 시, 케톤기 모노머로 테레프탈로일 클로라이드, Terephthaloyl chloride(TPC) 및 아이소프탈로일 클로라이드, Isophthaloyl chloride(IPC)를 동시에 적용하는데, 이들의 투입비율에 의해 폴리에테르케톤케톤의 결정화 속도 및 용융온도가 결정된다.
- [0076] 일반적으로 폴리에테르케톤케톤의 Terephthaloyl chloride(TPC) 비율이 높을수록 결정화 속도가 빨라지나, Isophthaloyl chloride(IPC) 대비 Terephthaloyl chloride(TPC)비율이 너무 높으면 용융이 어려운 문제점이 생긴다. 예를 들어서, Terephthaloyl chloride : Isophthaloyl chloride의 비율이 10:0이라면, 용융온도가 약 400℃까지 상승하여, 용융이 어려워 사출 가공성 측면에서 불리하다.
- [0077] 또한, 본 발명에서는 통상적인 폴리에테르케톤케톤의 용융온도인 350℃ 내외에서 폴리에테르케톤케톤의 용융온도를 유지함과 동시에 결정화 속도를 상승시키는 목적으로 PEKK 중합 모노머인 (Diphenyl oxide, DPO)의 일부를 에테르기가 2개인 1,4-diphenoxy benzene과 혼합하여 사용한다. 이를 통하여 레진의 용융온도를 낮춤과 동시에, PEKK 중합 시 Terephthaloyl chloride 적용 비율을 최대화 할 수 있게 되며, PEKK 중합 레진의 결정화 속도를 증가시킬 수 있으며, 사출 가공성의 향상을 제공한다.
- [0078] 자세하게는 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 및 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)의 함량비는 7 내지 10 : 3 내지 0인 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 9:1 범위가 제공된다. 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 이 7이하의 경우, 결정화 속도가 감소하는 문제가 있다. 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)가 3을 초과하는 경우에도 마찬가지로 결정화 속도가 감소하는 문제가 있으므로, 상기 범위가 바람직하다.
- [0079] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 크립톤 중에서 선택된 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 한다. 상기 비활성 기체는 중합반응 과정 중에 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0080] 본 발명의 폴리에테르케톤케톤 제조방법에 따라 반응 용액 내에 질소기체를 흘려줌과 동시에 교반할 수 있는 장치를 도면 5 및 6에 나타내었다. 도 5 및 6을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따르면 PEKK 제조방법은 상기 비활성 기체를 반응용액 내에 직접 불어넣는 노즐이 반응기의 상부 또는 하부에 형성되어 복수방향으로 주입될 수 있다. 이로 인해 비활성 기체에 의한 염산 제거를 더 신속하고 효율적으로 일어나게 할 수 있다.
- [0081] 또한, 상기 액상의 반응 매개체는 오쏘-다이클로로벤젠(oDCB) 및 다이클로로메테인(Dichloromethane)중에서 선택된 적어도 1 종 이상의 용매일 수 있으나, 이에 한정되지 않고 Friedel-Crafts Acylation 중합반응의 용매로 통상적으로 사용되는 것이면 가능하다.

- [0082] 본 발명의 일 실시예에 따르면 제조방법에서 촉매 투입 시, 반응 용액의 온도를 낮춘 후 투입하게 되는데 이때 온도는 촉매에 따라 달라질 수 있으나, -10 내지 -5℃인 것이 바람직하다.
- [0083] 상기 촉매는 알루미늄 클로라이드(AlCl₃), 포타슘 카보네이트(K₂CO₃) 및 염화철(FeCl₃) 중에서 선택된 1종 이상 일 수 있으나, 이에 한정되지 않고 Friedel-Crafts Acylation 중합반응의 촉매로 통상적으로 사용되는 것이면 가능하다.
- [0084] 본 발명의 일 실시예에 따르면 교반하는 단계는 복수개의 교반날개가 형성된 교반기(stirrer)가 회전하여 투입된 비활성 기체를 분산시키는 것을 특징으로 하며, 상기 교반기(stirrer)는 반응기 내에 2개 이상 구비되어 적어도 2개 이상의 방향으로 회전하여 와류현상을 발생시킬 수 있다. 상기 교반기의 회전축이 정방향과 역방향으로 교대로 소정 각도씩 회전하도록 구비될 수 있다. 또한, 상기 교반날개가 회전축과 일정 각도를 이루도록 형성되어 반응기 내 조성물의 분산력을 높일 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 단계의 냉각 온도는 -10 내지 -5℃를 포함할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 제조방법에서 촉매 투입 시, 반응 용액의 온도를 낮춘 후 투입하게 되는데 이때 온도는 촉매에 따라 달라질 수 있으나, -10 내지 -5℃인 것이 바람직하다.
- [0086] 상기 비활성 기체 투입 후, 교반하면서 반응기를 80℃ 내지 100℃로 승온시켜 폴리에테르케톤케톤을 중합한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 중합반응은 다양한 반응기에서 수행될 수 있으나, 바람직하게는 연속교반반응기(CSTR) 또는 루프 반응기 내에서 수행될 수 있다.
- [0087] 상기 (d)단계의 온도가 70 내지 110℃, 바람직하게는 80 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 90℃로 유지되는 것을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 (d)단계의 온도가 90℃로 유지 중인 상태에서 폴리에테르케톤케톤에 제1캡핑제인 benzoyl chloride를 추가로 투입하는 것이 제공될 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 (d) 단계 후 메탄올(CH₃OH), 염산 및 NaOH용액 중 적어도 어느 하나로 세정하고, 탈 이온수(DI water)로 수세하는 단계;를 더 포함할 수 있다.상기 수세하는 단계 이후 170 내지 190℃에서 진공건조하여 PEKK 중합 레진 파우더를 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0089] 따라서, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 폴리에테르케톤케톤을 제공한다.
- [0090] 또한, 상기 폴리에테르케톤케톤을 포함하여 제조되는 부품 소재를 제공한다. 부품 소재의 일 실시예는 차량용 소재, 전자기기용 소재, 산업용 파이프 소재, 건축토목용 소재, 3D 프린터용 소재, 섬유용 소재, 피복 소재, 공작 기계용 소재, 의료용 소재, 항공용 소재, 태양광 소재, 전지용 소재, 스포츠용 소재, 가전용 소재, 가정용 소재 및 화장품용 소재로 이루어진 군에서 선택되는 부품 소재를 제공한다. 다만 이에 제한 되지 않는다.
- [0091] 상기 제조방법으로 제조된 폴리에테르케톤케톤은 종래 기술을 통해 제조된 폴리에테르케톤케톤에 비해 개선된 물성을 나타낸다.
- [0092] 특히, 폴리에테르케톤케톤의 중합사슬의 반복단위에 에테르의 비율 및 테레프탈로일 클로라이드의 비율을 높여 PEKK레진 사출 가공 시 금형 내에서 레진의 결정화 속도를 향상시키고, 폴리에테르케톤케톤 레진 사출공정 시 성형 가공성을 개선하는 효과를 제공한다.
- [0093] 또한, 중합된 폴리에테르케톤케톤의 경우, 고온 가공 시 라디칼 형성이 어려운 벤조일(benzoyl)기가 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 고분자 사슬 말단에 형성된다. 특히, 캡핑제를 후첨함으로써 캡핑제의 결합 활성화를 통하여 폴리에테르케톤케톤 고분자 사슬 말단 대부분을 벤조일(benzoyl)기가 형성되어서, 폴리에테르케톤케톤의 분자량 조절이 가능하고 이를 통해 레진 흐름성과 열안정성을 개선하는 효과를 제공한다.
- [0094] 더불어 중합반응 시, 반응 매개체 내부에 질소기체를 불어넣음과 동시에 교반함으로써, 반응 부산물인 염산을 신속하게 제거하고, 레진 입자간의 뭉침현상을 방지하여 스케일 생성을 억제함으로써, 고분자량의 폴리에테르케톤케톤을 고수득율로 얻을 수 있는 것을 특징으로 한다.
- [0095] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.
- [0096] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0098] <실시예>

[0099] 실시예 1

[0100] 반응기에 모노머인 1,4-다이페녹시 벤젠, Diphenyl oxide (DPO), terephthaloyl chloride (TPC) 및 isophthaloyl chloride (IPC)와 캡핑제(Capping Agent)인 벤조일 클로라이드(Benzoyl chloride) 1.5 mol%를 반응용매인 오쏘-다이클로로벤젠(oDCB)에 넣고 동시에 용해한 후 반응기 온도를 -10 내지 -5°C로 낮춘다. 이 경우 terephthaloyl chloride (TPC) 및 isophthaloyl chloride (IPC)의 비율은 9:1이다.

[0101] 용액온도를 -10 내지 -5°C로 일정하게 유지시키면서 촉매인 AlCl₃를 투입한다. 촉매 투입이 끝난 후 용액 내에 N₂를 불어넣음과 동시에 용액을 교반(stirring)하면서 반응기를 100°C로 승온시켜 폴리에테르케톤(PEKK)을 중합한다. 그 후 90°C로 유지한 상태에서 PEKK에 benzoyl chloride를 추가로 0.5mol% 투입한다. 최종 중합된 레진은 메탄올 3회, 1M 염산과 0.5M NaOH용액으로 세정하고 DI water 3회 수세 및 180°C 진공건조하여 PEKK 중합 레진을 얻었다.

[0103] 비교예 1

[0104] 반응기에 모노머인 Diphenyl oxide (DPO), Terephthaloyl chloride (TPC) 및 Isophthaloyl chloride (IPC)를 캡핑제(Capping Agent)인 Benzoyl chloride 2.0 mol% 반응용매인 오쏘-다이클로로벤젠(oDCB)에 넣고 동시에 용해한 후 반응기 온도를 -10 내지 -5°C로 낮춘다.

[0105] 용액온도를 -10 내지 -5°C로 일정하게 유지시키면서 촉매인 AlCl₃를 투입한다. 촉매 투입이 끝난 후 용액 내에 N₂를 불어넣음과 동시에 용액을 교반(stirring)하면서 반응기를 100°C로 승온시켜 PEKK를 중합한다. 중합된 레진은 메탄올 3회, 1M 염산과 0.5M NaOH용액으로 세정하고 DI water 3회 수세 및 180°C 진공건조하여 PEKK 중합 레진을 얻었다.

[0107] 실험예 1

[0108] DSC를 이용하여, 반결정화(Half-crystallization) 속도측정

[0109] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따른 PEKK 중합 레진을 DSC를 이용하여, 반결정화(Half-crystallization)까지 걸리는 소요시간을 측정하였다. 이를 [표1]에 나타내었다. 측정 방법은 등온(isothermal)방식으로 승온속도는 일정하게 고정하고 (10°C/min) 고분자가 용융된 상태에서 결정화 온도까지 급랭(quenching, 감온속도 -500°C/min)한 후 결정화 시 발생하는 엔탈피 변화를 통해 특정 결정화 정도 까지 도달하는데 걸리는 소요시간을 계산하여 결정화 속도를 측정한다. 측정장비는 Perkin Elmer사 DSC 8000 이다.

[0111] 실험예 2

[0112] H-NMR 분석(benzoyl기 분석)

[0113] 실시예 1 및 비교예 1의 폴리에테르케톤(PEKK)사슬 말단에 벤조일(benzoyl)기의 증가 여부를 H-NMR을 통해 확인하고, 그 결과는 도 2 및 3의 그래프에 나타내었다. 또한, benzoyl기에 결합된 3가지 중 수소원자 C를 제외한 수소원자 A 및 B의 H-NMR의 면적을 하기 표 1에 나타내었다. 이 때, 수소원자 C는 PEKK back bone에 결합된 다른 수소원자와 peak가 중복되어 판독하기 어려운 결과를 얻었다.

[0115] 실험예 3

[0116] Inherent Viscosity 및 Melt Index 측정

[0117] 실시예 1 및 비교예 1의 Inherent Viscosity와 Melt Index를 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. Inherent Viscosity는 고분자 묶은 용액의 점도를 순용매의 점도로 나눈 값을 의미한다. Melt Index는 압출식 플라스토미터를 이용하여 일정 압력, 일정 온도에 따른 용융 수지의 유출량을 측정하고, 이것을 g/10min의 단위에서 표현한 것이다.

표 1

	실시예	비교예
용융온도	355	340
Half-crystallization (210°C기준, second)	49	520

표 2

[0121]

H-NMR 분석 Peak 면적	수소원자 A(7.80 ppm)	수소원자 B(7.65 ppm)
실시예	0.470	0.050
비교예	0.344	0.028

표 3

[0123]

	Inherent Viscosity(dL/g)	Melt Index(g/10min)
실시예	1.14	28
비교예	1.26	5

[0124]

상기 표 1에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따라 모노머 4종(TPC, IPC, DPO, 1,4-다이페녹시 벤젠)으로 제조된 실시예 1의 PEKK는 모노머 3종(TPC, IPC, DPO)을 이용하여, 제조된 비교예 1에 비해 Half-crystallization 까지 소요시간이 약 1/10 정도로 감소한 것을 확인할 수 있었다.

[0125]

상기 표 2와 도면 2 및 3을 참조하면, benzoyl chloride를 후첨하지 않고 중합된 비교예의 PEKK 사슬 말단의 benzoyl기보다 실시예의 PEKK의 사슬 말단에 benzoyl기가 많다는 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명의 PEKK의 중합 제조방법에 의해 중합된 PEKK의 사슬 말단이 고온에 강한 benzoyl기로 캡핑되었음을 H-NMR 그래프를 통해 알 수 있다. 또한, 표 1에서와 같이 실시예의 수소원자들의 면적이 비교예의 것보다 더 좁음을 알 수 있다. 기존 PEKK의 중합제조방법에 의하는 경우 촉매와 캡핑제의 반응에 의해 캡핑제가 제 역할을 못해 일부 폴리머 사슬 말단에 국부적으로 라디칼이 발생하였음을 알 수 있다. 반면, 본 발명에 따른 캡핑제를 후첨하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 중합된 PEKK는 사슬 말단이 고온에 안정한 benzoyl기로 캡핑되어 레진 고온 가공 시 라디칼이 잘 형성되지 않음으로써 레진 흐름성이 개선될 수 있다.

[0126]

상기 표 3에서와 같이, 본원발명의 실시예의 Inherent Viscosity는 1.14이고, Melt Index는 28(g/10min)으로 측정되었다. 반면, 비교예의 Inherent Viscosity는 1.26(dL/g)이고, Melt Index는 5(g/10min)로 측정되어, Melt Index의 경우 거의 5 배의 차이가 나타났다.

[0127]

따라서, 실시예의 경우, 캡핑제를 후첨함으로써 캡핑제가 PEKK 고분자 사슬 말단에 Fridel-Crafts Acylation 반응을 억제하는 benzoyl기로 캡핑되어 분자량이 조절되었음을 알 수 있다.

[0128]

반면, 비교예의 결과에서 보여주는 바, 캡핑제를 후첨하는 단계가 포함되지 않음으로써, 중합 초기 캡핑제가 TPC 및 IPC와 마찬가지로 촉매인 AlCl₃의 Al-Cl 배위 결합에 의해 생성된 carbonyl carbocation으로 변하게 된다. 그리고 중합 용액을 가열하는 동안 TPC 및 IPC의 carbocation과 캡핑제의 carbocation이 DPO에 대해 친전자체(electrophile)반응 시 경쟁관계가 되어 캡핑제로서의 제 역할을 하지 못하는 문제점이 해결되지 않았음을 알 수 있다.

[0129]

본 발명의 일 실시예에 따르면 폴리에테르케톤케톤의 중합사슬의 반복단위에 에테르의 비율 및 테레프탈로일 클로라이드의 비율을 높여 PEKK레진 사출 가공 시 금형 내에서 레진의 결정화 속도를 향상시킨 효과를 제공한다. 따라서, 폴리에테르케톤케톤 레진 사출공정 시 성형 가공성을 개선하는 효과를 제공한다.

[0130]

본 발명의 일 실시예에 따르면 특히, 캡핑제를 첨가 또는 후첨함으로써 고온 가공 시 라디칼 형성이 어려운 벤조일(benzoyl)기가 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 고분자 사슬 말단에 형성이 되며, 캡핑제의 결합 활성화를 통하여 폴리에테르케톤케톤 고분자 사슬 말단 대부분에 벤조일(benzoyl)기가 형성되어 PEKK 분자량을 조절하므로써, 레진 흐름성과 열안정성을 개선하는 효과가 있다.

[0131]

또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 폴리에테르케톤케톤 제조방법은 레진 입자 내 울리고머를 최소화하고, 레진 입자의 뭉침현상(aggregation)을 방지하여 스케일(scale) 생성을 억제할 수 있는 효과가 있다.

[0132]

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

[0133]

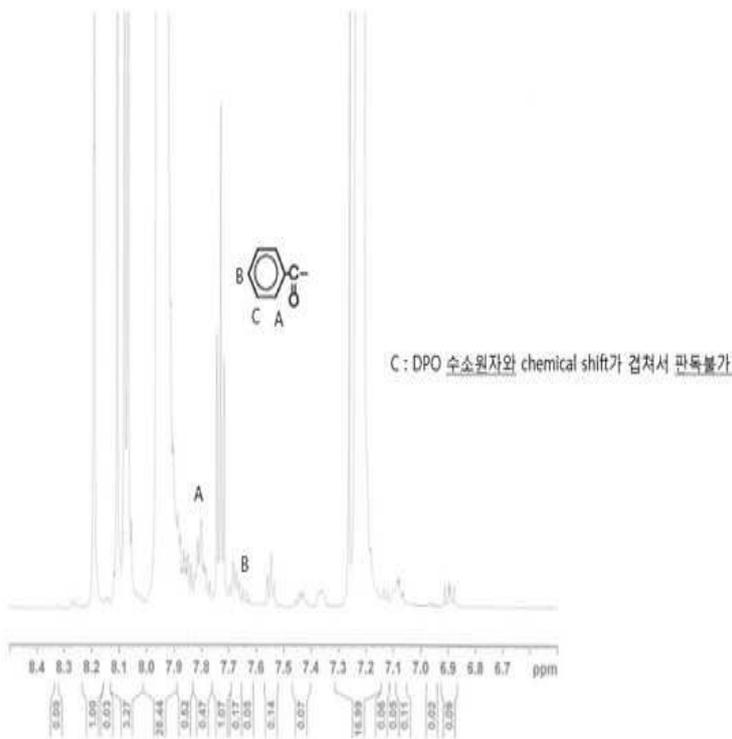
따라서, 본 발명의 사상은 상기 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하게 또는 등가적으로 변형된 모든 것들은 본 발명의 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

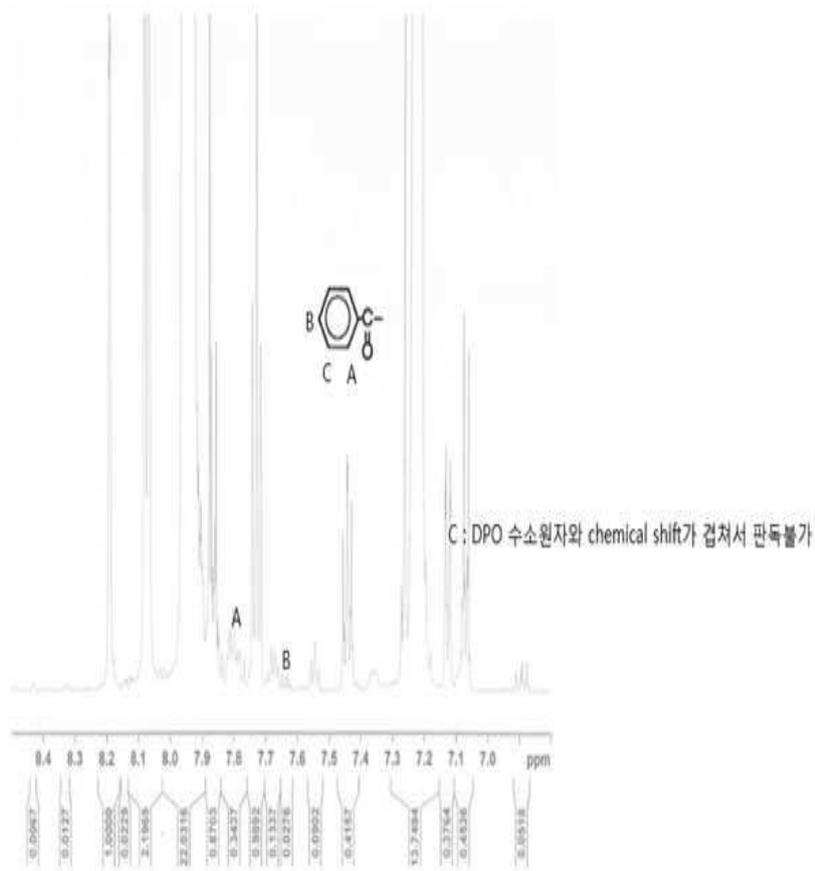
도면1



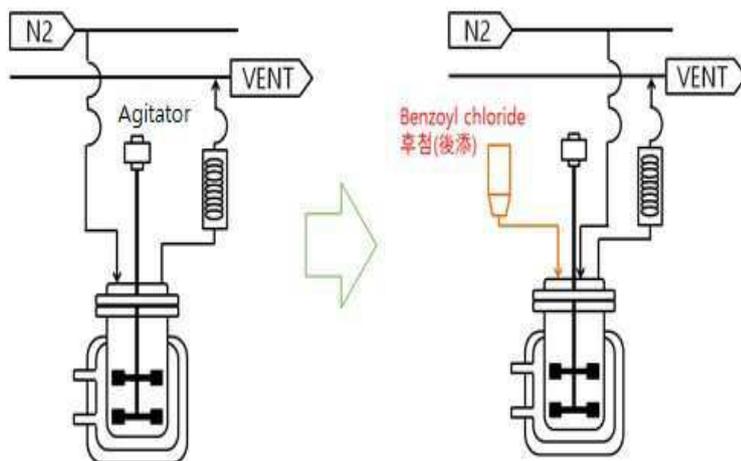
도면2



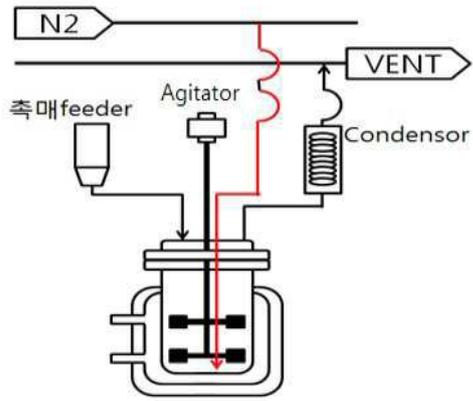
도면3



도면4

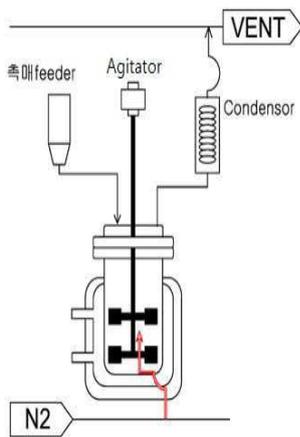


도면5



※ N2 주입: 빨간색 라인

도면6



※ N2 주입: 빨간색 라인