(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 3 월 31 일 (31.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/065686 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 63/85 (2006.01) *C08K 5/098* (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08G 63/199 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
C08G 63/692 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
C08K 5/5333 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/010685

(22) 국제출원일: 2021 년 8 월 11 일 (11.08.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0124994 2020 년 9 월 25 일 (25.09.2020) KR

(71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (**HANWHA SOLUTIONS CORPORATION**) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로86, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김응규 (**KIM, Eung Gyu**); 34128 대전시 유성규 가정로76, Daejeon (KR). 남호성 (**NAM, Ho Seong**); 34128 대전시 유성규 가정로76, Daejeon (KR). 임경원 (**YIM, Kyoung Won**); 34128 대전시 유성규 가정로76, Daejeon (KR). 윤주미 (**YUN, Ju Mi**); 34128 대전시 유성규 가정로76, Daejeon (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, 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 제21조(3))

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING COPOLYESTER

(54) **발명의 명칭:** 코폴리에스테르의 제조방법

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for producing copolyester. More specifically, the method for producing copolyester uses a particular heat-stabilizing agent to reduce the use of cobalt-based coloring agent while minimizing yellowing phenomenon.

(57) **요약서:** 본 발명은 코폴리에스테르의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 특정한 열안정제를 이용하여 코발트계 정색제의 사용을 줄이면서도 황변 현상이 최소화된 코폴리에스테르의 제조방법에 관한 것이다.

WO 2022/065686 A1

명세서

발명의 명칭: 코폴리에스테르의 제조방법

기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2020년 9월 25일자 한국 특허 출원 제10-2020-0124994호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 본 발명은 코폴리에스테르의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 특정한 열안정제를 이용하여 코발트계 정색제의 사용을 줄이면서도 황변 현상이 최소화된 코폴리에스테르의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[5] 폴리에스테르 수지(polyester resin)는 기계적 특성 및 화학적 특성이 우수하여 다용도로의 응용, 예를 들면 종래부터 음용수 용기 및 의료용, 식품 포장재, 식품 용기, 시트(sheet), 필름(film), 자동차 성형품 등의 분야에 응용이 이루어지고 있다.

[6] 대표적인 폴리에스테르 수지로 디카르복실산 성분으로 테레프탈산(terephthalic acid)과, 글리콜 성분으로 에틸렌글리콜(ethyleneglycol)을 사용하여 중합한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)를 그 예로 들 수 있는데, 뛰어난 물리적 및 화학적 특성과 치수 안정성 등으로 광범위하게 사용되고 있다.

[7] 그러나, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지는 결정성 수지로 투명성이 낮아 투명성을 요구하는 시트(sheet), 필름, 식품 포장지, 및 화장품 용기 등 제품 적용에 한계성을 가지고 있다.

[8] 한편, 테레프탈산(terephthalic acid)과, 에틸렌글리콜(ethyleneglycol)에 더하여 글리콜 성분의 공단량체로 CHDM(1,4-cyclohexanedimethanol)을 첨가하여 공중합한 코폴리에스테르 수지를 글리콜 변성 PET 수지(glycolmodified polyethylene terephthalate, PETG)라 하는데, PETG 수지는 비결정성 수지로, 기존의 PET 수지로는 제조하기 어려운 투명하고 두꺼운 필름이나 용기를 제조할 수 있다는 장점이 있다. PETG 수지는 결정화로 인한 백화(白化) 현상 없이 성형 가능한 모든 두께의 투명한 제품을 생산할 수 있으며, 이외에도 밝은 색상과 우수한 광택을 지니고 인쇄성, 내충격성, 내화학성이 뛰어나며 2차 가공성이 용이하다는 장점을 지닌 수지이다.

[9] 그러나, PETG 수지는 중합 과정에서 촉매의 높은 활성으로 인하여 부반응에 의한 황변 생성의 문제가 있어 이를 해결하기 위한 연구가 계속되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 특정한 열안정제를 이용하여 코발트계 정색제의 사용을 줄이면서도 황변 현상이 최소화되어 우수한 색상과 투명성을 갖는 코폴리에스테르 수지의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[11] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은,

[12] 티타늄계 촉매의 존재 하에, 테레프탈산(terephthalic acid), 에틸렌글리콜(ethyleneglycol), 및 사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol, CHDM)을 에스테르화 반응시키는 단계; 및

[13] 인계 열안정제의 존재 하에 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계를 포함하며,

[14] 상기 인계 열안정제는 칼슘 비스[모노에틸(3,5-디-터트-부틸-4-하이드록실벤질)포스포네이트] (calcium bis[monoethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxylbenzyl)phosphonate]) 또는 트리에틸 포스포노아세테이트(triethyl phosphonoacetate)인, 코폴리에스테르의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[15] 본 발명의 제조방법에 따르면, 특정한 열안정제를 이용하여 코발트계 정색제의 사용을 줄이면서도 황변 현상이 최소화되어 우수한 색상과 투명성을 갖는 코폴리에스테르 수지를 제조할 수 있다.

[16] 따라서 본 발명의 코폴리에스테르의 제조방법에 의해 수득된 코폴리에스테르 수지는, 투명도, 색상 등의 물성이 뛰어나, 이에 제한되는 것은 아니나, 특히 투명성을 필요로 하는 화장품, 음료, 식품 관련 용기 등과 수축 필름, 시트 및 각종 성형품 등에 유용하게 적용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[17] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[18] 또한 본 발명에 있어서, 각 구성 요소가 각 구성 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 구성 요소가 직접 각 구성 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 구성 요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.

[19] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및

기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[20] 이하, 본 발명의 코폴리에스테르 제조방법을 보다 상세하게 설명한다.

[21]

[22] 본 발명의 일 구현예에 따른 코폴리에스테르의 제조방법은, 티타늄계 촉매의 존재 하에, 테레프탈산(terephthalic acid), 에틸렌글리콜(ethyleneglycol), 및 사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol, CHDM)을 에스테르화 반응시키는 단계; 및 인계 열안정제의 존재 하에 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계를 포함하며, 상기 인계 열안정제는 칼슘 비스[모노에틸(3,5-디-터트-부틸-4-하이드록실벤질)포스포네이트] (calcium bis[monoethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxylbenzyl)phosphonate]) 또는 트리에틸 포스포노아세테이트(triethyl phosphonoacetate)인 것을 특징으로 한다.

[23] 보다 구체적으로, 먼저 테레프탈산(terephthalic acid), 에틸렌글리콜(ethyleneglycol), 및 사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol, CHDM)을 에스테르화 반응시킨다.

[24] 일반적으로, 폴리에스테르 수지(polyester resin)는 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 단량체로 하여 에스테르화 반응 및 중축합 반응을 통해 합성되는 고분자이다. 이러한 폴리에스테르의 일종인 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)는 디카르복실산 성분으로 테레프탈산(terephthalic acid)과, 글리콜 성분으로 에틸렌글리콜(ethyleneglycol)을 사용하여 중합한 수지로, 종래 범용으로 생산되고 있는 대표적인 결정성 수지이다.

[25] 그러나, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지는 결정성 수지로 투명성이 낮아 투명성을 요구하는 시트(sheet), 필름, 식품 포장지, 및 화장품 용기 등 제품 적용에 한계성을 가지고 있다.

[26] 한편, 테레프탈산과 에틸렌글리콜에 더하여 글리콜 성분의 공단량체로 CHDM(1,4-cyclohexanedimethanol)을 첨가하여 공중합한 코폴리에스테르 수지를 글리콜 변성 PET 수지(glycolmodified polyethylene terephthalate, PETG)라 하는데, PETG 수지는 비결정성 수지로, 기존의 PET 수지로는 제조하기 어려운 투명하고 두꺼운 필름이나 용기를 제조할 수 있다는 장점이 있다. PETG 수지는 결정화로 인한 백화 현상 없이 성형 가능한 모든 두께의 투명한 제품을 생산할 수 있으며, 이외에도 밝은 색상과 우수한 광택을 지니고 인쇄성, 내충격성, 내화학성이 뛰어나며 2차 가공성이 용이하다는 장점을 지닌 수지이다.

[27] 본 발명의 제조방법은 코폴리에스테르 수지이며, 보다 구체적으로 테레프탈산과 에틸렌글리콜에 더하여 글리콜 성분의 공단량체로 사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol, CHDM)을 사용하여 중합한 글리콜 변성 PET 수지(glycolmodified polyethylene terephthalate, PETG)를

제조하기 위한 것이다.

[28] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 디카르복실산 성분으로 상기 테레프탈산 외에, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 다른 디카르복실산을 추가로 사용할 수 있다.

[29] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 글리콜 성분으로 예를 들면, 상기 에틸렌글리콜 및 사이클로헥산디메탄올 외에 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 다른 글리콜을 사용할 수 있다.

[30] 상기 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분과, 상기 에틸렌글리콜 및 사이클로헥산디메탄올을 포함하는 글리콜 성분의 몰비는 약 1:1 내지 약 1:2일 수 있다. 이론적으로 에스테르화 반응은 디카르복실산 성분과 글리콜 성분이 1:1의 몰비로 반응하는 것이지만, 디카르복실 산 성분 및 글리콜 성분이 상기와 같은 몰비를 가질 때 보다 효율적인 에스테르화 반응이 일어날 수 있다.

[31] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전체 글리콜 성분 100 몰%에 대하여 사이클로헥산디메탄올은 약 10 몰% 이상, 또는 약 20 몰% 이상, 또는 약 30 몰% 이상이면서, 90 몰% 이하, 또는 약 80 몰% 이하, 또는 약 70 몰% 이하, 또는 약 50 몰% 이하로 포함될 수 있다. 상기 사이클로헥산디메탄올이 차지하는 몰비가 너무 적을 경우 중합한 글리콜 변성 PET 수지의 특성이 잘 나타나지 않고, 상기 사이클로헥산디메탄올이 너무 많이 포함될 경우, 중합물의 결정화가 생길 수 있는 문제점이 생길 수 있다. 이러한 관점에서 상기 사이클로헥산디메탄올은 상술한 범위로 포함되는 것이 바람직할 수 있다.

[32]

[33] 본 발명의 코폴리에스테르의 제조 방법에서, 상기 테레프탈산, 에틸렌글리콜, 및 사이클로헥산디메탄올을 에스테르화 반응시키는 단계는 티타늄계 촉매의 존재 하에 수행된다. 상기 티타늄계 촉매는 예를 들어, 테트라에틸티타네이트, 아세틸트리프로필티타네이트, 테트라프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 폴리부틸티타네이트, 2-에틸헥실 티타네이트, 옥틸렌글리콜티타네이트, 락테이트티타네이트, 트리에탄올아민 티타네이트, 아세틸아세토네이트티타네이트, 에틸아세토아세틱에스테르티타네이트, 이소스테아릴티타네이트, 또는 티타늄디옥사이드 등일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[34] 상기 티타늄계 촉매의 함량은, 최종적으로 생산되는 코폴리에스테르의 중량에 대하여 상기 티타늄계 촉매에 포함된 티타늄의 총 함량이 약 5 ppm 이상, 또는 약 10 ppm 이상, 또는 약 15 ppm 이상이면서, 약 200 ppm 이하, 또는 약 150 ppm 이하, 또는 약 100 ppm 이하가 되도록 투입할 수 있다. 상기 티타늄의 총 함량이 너무 적으면 충분한 촉매 활성을 나타내기 어려워 중합시간이 길어지는 문제점이 있고, 반대로 너무 많을 경우 부반응에 의한 황변 현상을 야기하고, 촉매 가격이 높아지는 문제점이 있다.

[35]

[36] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 테레프탈산, 에틸렌글리콜, 및 사이클로헥산디메탄올을 에스테르화 반응시키는 단계는, 약 220 내지 약 270 ℃, 바람직하게는 약 240 내지 약 260 ℃의 온도에서 약 1 내지 약 10 시간 동안, 바람직하게는 약 2 내지 약 5 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 에스테르화 반응시 온도를 220 ℃ 미만으로 진행할 경우 반응 시간이 길어지고, 오랜 반응 시간으로 제조되는 폴리에스테르 수지의 황변(yellowing)이 될 가능성이 높아질 수 있다. 반대로 에스테르화 반응시 온도를 270 ℃ 초과로 진행할 경우 높은 반응 온도로 인한 황변의 문제가 있을 수 있다.

[37] 상기 에스테르화 반응은 배치식 또는 연속식으로 수행될 수 있고, 상기 테레프탈산, 에틸렌글리콜, 및 사이클로헥산디메탄올은 각각 별도로 또는 혼합하여 투입할 수 있다.

[38]

[39] 다음에, 인계 열안정제의 존재 하에 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계를 수행한다.

[40] 본 발명의 제조방법에 따르면, 코폴리에스테르의 열분해를 감소시키기 위하여 인계 열안정제를 상기 중축합 반응 단계에 투입하며, 상기 인계 열안정제로 칼슘 비스[모노에틸(3,5-디-터트-부틸-4-하이드록실벤질)포스포네이트] (calcium bis[monoethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxylbenzyl)phosphonate]) 또는 트리에틸 포스포노아세테이트(triethyl phosphonoacetate)를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[41]

[42] 열안정제는, 에스테르화 교환 반응과 중축합 반응에서 열에 의해 발생되는, 착색제(Colorbody)의 생성을 억제하거나, 촉매의 활성을 조절하여 의도하지 않은 부가반응을 억제하고, 시간 고상 중합에서 열분해 방지 효과를 나타내어 최종 형성되는 폴리에스테르의 황변을 억제하여 색상이 투명하고 무색에 가깝게 하는 역할을 한다.

[43] 본 발명의 제조방법에 따르면, 코폴리에스테르 수지를 제조함에 있어서 특정한 구조의 인계 열안정제를 사용함으로써 변색에 취약한 티타늄계 촉매의 단점을 보완하여, 최종 형성되는 코폴리에스테르의 황변을 억제하여 색상 및 투명성을 향상시킬 수 있다.

[44] 종래에는 인계 열안정제로 트리에틸 포스페이트(triethyl phosphate, TEP)이 주로 사용되나 글리콜 변성 PET 수지의 제조시 트리에틸 포스페이트를 열안정제로 사용할 경우 색상 특성을 충분히 향상시킬 수 없다.

[45] 이에 본 발명에서는, 인계 열안정제 중에서도 칼슘 비스[모노에틸(3,5-디-터트-부틸-4-하이드록실벤질)포스포네이트] (calcium bis[monoethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxylbenzyl)phosphonate]) 또는 트리에틸 포스포노아세테이트(triethyl phosphonoacetate)를 사용하였을 경우 글리콜 변성 PET 수지의 제조시 매우 우수한 색상 특성을 나타낼 수 있음을 확인하여 본 발명에 이르게 되었다.

[46]

[47] 상기 인계 화합물로 칼슘 비스[모노에틸(3,5-디-터트-부틸-4-하이드록실벤질)포스포네이트] (calcium bis[monoethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxylbenzyl)phosphonate])를 사용할 때, 상기 인계 화합물의 함량은 최종적으로 생산되는 코폴리에스테르의 중량에 대하여, 상기 칼슘 비스[모노에틸(3,5-디-터트-부틸-4-하이드록실벤질)포스포네이트]에 포함된 인 원소 함량이 약 50 ppm 이상, 또는 약 100 ppm 이상, 또는 약 300 ppm 이상이면서, 약 1,000 ppm 이하, 또는 약 900 ppm 이하, 또는 약 850 ppm 이하가 되도록 투입할 수 있다. 상기 범위로 칼슘 비스[모노에틸(3,5-디-터트-부틸-4-하이드록실벤질)포스포네이트]을 첨가하는 것이 폴리에스테르 중합에서 점도 상승 및 열분해를 방지하는 관점에서 바람직할 수 있다.

[48] 또한, 상기 인계 화합물로 트리에틸 포스포노아세테이트(triethyl phosphonoacetate)를 사용할 때, 상기 인계 화합물의 함량은 최종적으로 생산되는 코폴리에스테르의 중량에 대하여, 상기 트리에틸 포스포노아세테이트에 포함된 인 원소 함량이 약 5 ppm 이상, 또는 약 10 ppm 이상, 또는 약 15 ppm 이상이면서, 약 100 ppm 이하, 또는 약 80 ppm 이하, 또는 약 50 ppm 이하가 되도록 투입할 수 있다. 상기 범위로 트리에틸 포스포노아세테이트를 첨가하는 것이 폴리에스테르 중합에서 점도 상승 및 열분해를 방지하는 관점에서 바람직할 수 있다.

[49]

[50] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 색상을 향상시키기 위해 코발트계 정색제를 추가로 첨가할 수 있다. 상기 코발트계 정색제의 예로는 코발트 아세테이트(Cobalt acetate), 코발트 아세틸아세톤에이트(Cobalt acetylacetonate), 코발트 벤조일아세토네이트(Cobalt benzoylacetonate), 코발트 하이드록사이드(Cobalt hydroxide), 코발트 브로마이드(Cobalt bromide), 코발트 클로라이드(Cobalt chloride), 코발트 아이오다이드(Cobalt iodide), 코발트 플로라이드(Cobalt fluoride), 코발트 시아나이드(Cobalt cyanide), 코발트 나이트레이트(Cobalt nitrate), 코발트 설페이트(Cobalt sulfate), 코발트 셀레나이드(Cobalt selenide), 코발트 포스페이트(Cobalt phosphate), 코발트 옥사이드(Cobalt oxide), 코발트 씨오시아네이트(Cobalt thiocyanate) 또는 코발트 프로피오네이트(Cobalt propionate) 등의 코발트계 화합물을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[51] 상기 코발트계 정색제의 함량은 최종적으로 생산되는 코폴리에스테르의 중량에 대하여, 코발트 원소 함량이 약 3 ppm 이상, 또는 약 5 ppm 이상, 또는 약 7 ppm 이상이면서, 약 100 ppm 이하, 또는 약 90 ppm 이하, 또는 약 70 ppm 이하가 되도록 투입할 수 있다. 코발트 화합물을 상기 범위로 첨가할 때 코폴리에스테르의 밝기나 열안정성의 저하를 일으키는 일 없이 착색을 저해할

수 있다.

[52] 또한 본 발명에서의 코발트 화합물의 첨가 단계는 중합반응 중 에스테르화 반응 단계 또는 상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계 중 한정되지 않고 어느 단계에서나 투여 가능하다.

[53]

[54] 상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계는 약 250 내지 약 300 ℃, 바람직하게는 약 260 내지 약 290 ℃의 온도에서 약 30 분 내지 약 6 시간 동안, 바람직하게는 약 1 내지 약 4 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 중축합 반응시 온도를 250℃ 미만으로 진행될 경우 반응 시간이 길어지고, 저분자를 형성한 코폴리에스테르가 만들어지며, 오랜 반응 시간으로 제조되는 폴리에스테르 수지의 황변(yellowing)이 될 가능성이 높아질 수 있고, 온도가 300℃를 초과하여 진행될 경우 높은 반응 온도로 인한 황변의 문제가 있을 수 있다.

[55] 또한, 상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계는 약 760 내지 약 1 mmHg, 바람직하게는 약 760 내지 약 0.01 mmHg의 감압 조건에서 반응시킴으로써 수행할 수 있다. 상기와 같은 감압 조건으로 중축합 반응을 수행할 때 중축합 반응 중에 생성되는 부산물을 충분히 반응계 외로 제거할 수 있다.

[56]

[57] 본 발명의 제조방법에 따라 수득되는 코폴리에스테르 수지는 고유점도(IV)가 약 0.5 내지 약 1.0 dl/g의 범위를 나타낼 수 있다.

[58] 본 발명의 제조방법에 따라 수득된 코폴리에스테르는, 고유점도(IV)가 0.65 내지 0.74 dl/g일 때, color b의 값이 0 이하로, 예를 들어 0 이하, 또는 -0.3 이하, 또는 -0.5 이하이면서, -3.5 이상, 또는 -3.2 이상, 또는 -3 이상일 수 있다.

[59] 또한 본 발명의 제조방법에 따라 수득된 코폴리에스테르는 고유점도(IV)가 0.75 내지 0.80 dl/g일 때, color b의 값이 5 이하로, 예를 들어 5 이하, 또는 4.5 이하, 또는 0 이하이면서, -8.0 이상, 또는 -7.5 이상, 또는 -7.0 이상일 수 있다.

[60]

[61] 이와 같이 본 발명의 제조방법에 따라 수득된 코폴리에스테르는, 황변 현상이 억제되며, 제품에 선호되는 청색 변색 정도가 높은 특성을 나타낸다.

[62] L, a, 및 b 색상 시스템은 폴리에스테르 색상 평가를 위한 기준으로서 국제적으로 활용하고 있다. 이러한 색상 수치는 색상 측정을 표준화하기 위한 색상 시스템중의 하나이고, 인식가능한 색상들 및 색상 차이를 기술하는 것이다. 이 시스템에서, L은 명도 인자이고 a 및 b는 색상 측정수이다. 일반적으로, 황색/청색 균형을 나타내는 b 값이 음용수 용기 및 식품 포장재 제조에서 중요한 수치이다. 양의 b 값은 황색 변색을 의미하고 음의 값은 청색 변색을 의미한다. 그리고 양의 a 값은 붉은 변색을 의미하고 음의 값은 녹색 변색을 의미한다. 또한 L 값은 밝기를 나타내는 수치인자를 의미하며, 음용수 용기 및 식품 포장재 제조에서 b 값과 같이 매우 중요한 수치이다.

[63] 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 코폴리에스테르는 용도가 특별히 제한되지는 않으나 특히 우수한 투명도, 밝기, 색상 조건이 요구되는 식품포장재, 병, 필름 또는 섬유성 플라스틱에 널리 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 투명성을 필요로 하는 화장품, 음료, 식품 관련 용기 등과 수축 필름, 시트 및 각종 성형품에 사용될 수 있다.

[64] 이하에서, 본 발명에 따른 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[65]

[66] **<실시예>**

[67] **실시예 1**

[68] 테레프탈산 1162 g, 에틸렌글리콜 412 g, 1,4-사이클로헥산디메탄올 302 g, 티타늄계 촉매를 반응기에 넣고 반응기를 질소 분위기로 치환한 후 교반 가열하여 250℃까지 천천히 승온하여 1 barg에서 2 시간 동안 반응시켰다.

[69] 반응 과정에서 컬럼 상부의 온도는 125℃ 이하로 유지되었고, 물의 배출이 더 이상 진행되지 않는 시점에서 서서히 감압하여 반응기 내부의 생성된 물을 모두 계외로 유출시켰다.

[70] 이후에 Irganox 1425(최종 코폴리에스테르 기준으로 830 ppm)와 코발트 아세테이트(최종 코폴리에스테르 기준으로 20 ppm)를 반응기에 투입하였다.

[71] 추가로 30분간 교반시킨 후 가열시스템, 교반기, 감압이 가능한 반응기로 이송 후 교반하며 반응기 내부를 760 mmHg에서 5 mmHg까지 80 분에 걸쳐 서서히 감압하고 최종 중합물의 온도가 267℃가 될 때까지 서서히 승온하면서 반응시켰다.

[72] 이후 진공용량을 최대로 높여서 최종적으로 0.5 mmHg까지 도달시키고 반응온도는 270℃까지 올려 반응을 진행시켰다. 이후 목표로 하는 점도에 도달했을 때 반응을 종료하였다. 수득한 코폴리에스테르 중합물을 토출하여 냉각 및 절단하여 펠렛형태로 제조 후 점도, 색상, 분자량 등을 분석하였다.

[73]

[74] 실시예 1에서, 코발트 아세테이트의 함량, 인계 열안정제의 종류 및 함량, 중합 시간, 점도 등을 다르게 하여 실시예 2 내지 4 및 비교예 1 내지 2를 수행하였다.

[75] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 공정 조건을 정리하여 하기 표 1에 나타내었다.

[76] [표1]

	티타늄 촉매 (단위: ppm)	코발트 아세테이트 (단위: ppm)	인계 열안정제 (단위: ppm)	0.5mmHg에서의 중합시간 (단위: min)
실시예 1	20	20	Irganox 1425, 830 ppm	68
실시예 2	20	40	TEPa, 20 ppm	110
비교예 1	20	40	TEP, 20 ppm	79
실시예 3	20	20	Irganox 1425, 830 ppm	49
실시예 4	20	40	TEPa, 20 ppm	90
비교예 2	20	40	TEP, 20 ppm	56

[77] 1) 표 1에서, 티타늄계 촉매, 코발트 아세테이트, 인계 열안정제의 함량은 모두 최종 생성되는 코폴리에스테르를 기준으로 한 각 원소(Ti, Co, P)의 함량을 의미한다.2) Irganox 1425는 calcium bis[monoethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxylbenzyl)phosphonate], TEP는 triethyl phosphate, TEPa는 triethyl phosphonoacetate를 의미한다.

[78] 3) 중합시간은 0.5 mmHg 이하인 Full 진공에서의 중축합 반응 시간을 의미한다.

[79]

[80] **<실험예>**

[81] 측정방법

[82] 1) 고유점도(Intrinsic Viscosity, I.V)

[83] 페놀과 1,1,2,2-테트라클로로 에탄올을 6:4의 무게비로 혼합한 시약 100 mL에 측정 대상이 되는 수지 0.4 g을 넣고, 90 분간 용해시킨 후, 우베로데(Ubbelohde) 점도계에 옮겨 담아 30 ℃ 항온조에서 10 분간 유지시키고, 점도계와 흡인장치(Aspirator)를 이용하여 용액의 낙하 초수를 구할 수 있다. 용매의 낙하 초수도 동일한 방법으로 구한 다음, 하기 계산식 1 및 2에 의해 R.V 값 및 I.V 값을 계산하였다. 하기 계산식에서, C는 시료의 농도를 나타낸다.

[84] [계산식 1]

[85] R.V = 시료의 낙하 초수/용매의 낙하 초수

[86] [계산식 2]

[87] I.V = 1/4(R.V-1)/C + 3/4(ln R.V/C)

[88]

[89] 2) 수지 색상(Color= L, a, b)

[90] 측정 대상이 되는 수지 50 g을 공기 중에서 수분을 제거한 후 칼로리미터(Colorimeter) 모델 SA-2000에 넣어 색상을 10회 측정하여 평균값을 취하였다.

[91]

[92] 3) 중량평균분자량(Mn) 및 수평균분자량(Mn)

[93] 겔투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 중량평균분자량(Mw) 및 수평균분자량(Mn)을 각각 측정하였다.

[94]

[95] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에서 수득된 코폴리에스테르 수지의 고유점도, Color 값(L, b), 중량평균분자량(Mn) 및 수평균분자량(Mn)을 측정하여 하기 표 2에 기재하였다.

[96] [표2]

	I.V (dl/g)	Color			Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
		L	a	b		
실시예 1	0.78	63.2	1.7	-3.5	36,800	65,200
실시예 2	0.76	67.9	-0.38	4.5	45,600	72,000
비교예 1	0.78	59.8	-1.3	12	34,900	65,000
실시예 3	0.66	63.2	1.1	-3	32,100	55,400
실시예 4	0.69	61	1.8	-0.6	36,500	56,600
비교예 2	0.72	61.1	-0.4	6.2	33,600	60,300

[97] 상기 표 1 및 2를 참고하면, 본 발명의 제조방법에 따라 특정한 인계 열안정제를 사용하여 제조한 실시예들의 코폴리에스테르 수지의 경우, 종래 방법에 따라 트리에틸 포스페이트를 열안정제로 사용한 비교예들보다 동일 점도 범위에서 우수한 색상 특성을 나타내었다.

청구범위

[청구항 1] 티타늄계 촉매의 존재 하에, 테레프탈산(terephthalic acid), 에틸렌글리콜(ethyleneglycol), 및 사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol, CHDM)을 에스테르화 반응시키는 단계; 및
인계 열안정제의 존재 하에 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계를 포함하며,
상기 인계 열안정제는 칼슘 비스[모노에틸(3,5-디-터트-부틸-4-하이드록실벤질)포스포네이트] (calcium bis[monoethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxylbenzyl)phosphonate]) 또는 트리에틸 포스포노아세테이트(triethyl phosphonoacetate)인, 코폴리에스테르의 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 티타늄계 촉매는, 테트라에틸티타네이트, 아세틸트리프로필티타네이트, 테트라프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 폴리부틸티타네이트, 2-에틸헥실 티타네이트, 옥틸렌글리콜티타네이트, 락테이트티타네이트, 트리에탄올아민 티타네이트, 아세틸아세토네이트티타네이트, 에틸아세토아세틱에스테르티타네이트, 이소스테아릴티타네이트, 및 티타늄디옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 코폴리에스테르의 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 티타늄계 촉매의 함량은, 최종적으로 생산되는 코폴리에스테르의 중량에 대하여 상기 티타늄계 촉매에 포함된 티타늄의 함량이 5 ppm 이상 200 ppm 이하인, 코폴리에스테르의 제조방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 테레프탈산, 에틸렌글리콜, 및 사이클로헥산디메탄올을 에스테르화 반응시키는 단계는, 200 내지 270 ℃의 온도에서 1 내지 10 시간 동안 수행하는, 코폴리에스테르의 제조방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 인계 화합물로 칼슘 비스[모노에틸(3,5-디-터트-부틸-4-하이드록실벤질)포스포네이트] (calcium bis[monoethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxylbenzyl)phosphonate])를 사용할 때, 상기 인계 화합물의 함량은, 최종적으로 생산되는 코폴리에스테르의 중량에 대하여, 상기 인계 화합물에 포함된 인 원소 함량이 50 ppm 이상 1,000 ppm 이하인, 코폴리에스테르의 제조방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,

상기 인계 화합물로 트리에틸 포스포노아세테이트(triethyl phosphonoacetate)를 사용할 때, 상기 인계 화합물의 함량은, 최종적으로 생산되는 코폴리에스테르의 중량에 대하여, 상기 인계 화합물에 포함된 인 원소 함량이 5 ppm 이상 100 ppm 이하인, 코폴리에스테르의 제조방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 중축합하는 단계에서, 코발트계 정색제를 더 포함하는,
코폴리에스테르의 제조방법.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 코발트계 정색제는, 코발트 아세테이트(Cobalt acetate), 코발트 아세틸아세톤에이트(Cobalt acetylacetonate), 코발트 벤조일아세토네이트(Cobalt benzoylacetonate), 코발트 하이드록사이드(Cobalt hydroxide), 코발트 브로마이드(Cobalt bromide), 코발트 클로라이드(Cobalt chloride), 코발트 아이오다이드(Cobalt iodide), 코발트 플로라이드(Cobalt fluoride), 코발트 시아나이드(Cobalt cyanide), 코발트 나이트레이트(Cobalt nitrate), 코발트 설페이트(Cobalt sulfate), 코발트 셀레나이드(Cobalt selenide), 코발트 포스페이트(Cobalt phosphate), 코발트 옥사이드(Cobalt oxide), 코발트 씨오시아네이트(Cobalt thiocyanate) 및 코발트 프로피오네이트(Cobalt propionate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 코폴리에스테르의 제조방법.

[청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 코발트계 정색제의 함량은 최종적으로 생산되는 코폴리에스테르의 중량에 대하여, 상기 코발트계 정색제에 포함된 코발트 원소 함량이 3 ppm 이상 100 ppm 이하인, 코폴리에스테르의 제조방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계는 250 내지 300℃의 온도 및 760 내지 0.01 mmHg의 감압 조건에서 30 분 내지 6 시간 동안 수행하는, 코폴리에스테르의 제조방법.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 코폴리에스테르는, 고유점도(IV)가 0.65 내지 0.74 dl/g일 때, color b의 값이 -3.5 이상 0 이하인, 코폴리에스테르의 제조방법.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 코폴리에스테르는, 고유점도(IV)가 0.75 내지 0.80 dl/g일 때, color b의 값이 -8.0 이상 5 이하인, 코폴리에스테르의 제조방법.

[청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된,
코폴리에스테르.

[청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 코폴리에스테르는 화장품, 음료, 식품 관련 용기, 수축 필름, 또는 시트에 사용되는 코폴리에스테르.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/010685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/85(2006.01)i; **C08G 63/183**(2006.01)i; **C08G 63/199**(2006.01)i; **C08G 63/692**(2006.01)i; **C08K 5/5333**(2006.01)i; **C08K 5/098**(2006.01)i; **C08K 5/00**(2006.01)i; **C08K 3/013**(2018.01)i; **C08L 67/02**(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 63/85(2006.01); B32B 7/02(2006.01); C08G 63/16(2006.01); C08G 63/181(2006.01); C08G 63/183(2006.01); C08G 63/692(2006.01); C08G 63/78(2006.01); C08G 63/83(2006.01); C08G 63/84(2006.01); C08G 63/86(2006.01); C08K 3/32(2006.01)

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 폴리에스테르(polyester), 에스테르화 반응(esterification reaction), 중축합반응(polycondensation reaction), 사이클로헥산디메탄올(cyclohexanedimethanol, CHDM), 티타늄 촉매(titanium catalyst), 인계 열 안정제(phosphorous heat stabilizer)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010-0273956 A1 (JENKINS, Jason Christopher et al.) 28 October 2010 (2010-10-28) See paragraphs [0070], [0089], [0103], [0111], [0123], [0127], [0131], [0164], [0166] and [0170]; and claims 1 and 21.	1-4,6-14
Y		5
Y	US 2007-0248803 A1 (KLIESCH, Holger et al.) 25 October 2007 (2007-10-25)	5
X	KR 10-1551562 B1 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 08 September 2015 (2015-09-08) See paragraphs [0027]-[0030], [0032] and [0041]; and claim 2.	1-4,6-14
X	US 2015-0141612 A1 (SK CHEMICALS CO., LTD.) 21 May 2015 (2015-05-21) See paragraph [0037]; and claims 1 and 4.	1-4,6-14

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 November 2021	**30 November 2021**

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008-0188602 A1 (JERNIGAN, Mary Therese) 07 August 2008 (2008-08-07) See paragraphs [0079] and [0096]; and claims 1 and 20.	1-4,6-14
A	KR 10-2019-0107562 A (SK CHEMICALS CO., LTD. et al.) 20 September 2019 (2019-09-20) See entire document.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/010685

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2010-0273956 A1	28 October 2010	JP 2012-525466 A	22 October 2012
		JP 5753158 B2	22 July 2015
		KR 10-1752927 B1	11 July 2017
		KR 10-2012-0023697 A	13 March 2012
		US 7915374 B2	29 March 2011
US 2007-0248803 A1	25 October 2007	EP 1763437 A1	21 March 2007
		WO 2006-000326 A1	05 January 2006
KR 10-1551562 B1	08 September 2015	KR 10-2015-0094144 A	19 August 2015
US 2015-0141612 A1	21 May 2015	JP 2015-517606 A	22 June 2015
		JP 6371278 B2	08 August 2018
		KR 10-1995457 B1	02 July 2019
		KR 10-2013-0132138 A	04 December 2013
		US 9284405 B2	15 March 2016
US 2008-0188602 A1	07 August 2008	JP 2010-518195 A	27 May 2010
		JP 5612313 B2	22 October 2014
		KR 10-1471218 B1	09 December 2014
		KR 10-2009-0114375 A	03 November 2009
		US 8901272 B2	02 December 2014
KR 10-2019-0107562 A	20 September 2019	US 2021-0079157 A1	18 March 2021

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/010685

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 63/85(2006.01)i; **C08G 63/183**(2006.01)i; **C08G 63/199**(2006.01)i; **C08G 63/692**(2006.01)i; **C08K 5/5333**(2006.01)i; **C08K 5/098**(2006.01)i; **C08K 5/00**(2006.01)i; **C08K 3/013**(2018.01)i; **C08L 67/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 63/85(2006.01); B32B 7/02(2006.01); C08G 63/16(2006.01); C08G 63/181(2006.01); C08G 63/183(2006.01); C08G 63/692(2006.01); C08G 63/78(2006.01); C08G 63/83(2006.01); C08G 63/84(2006.01); C08G 63/86(2006.01); C08K 3/32(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

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

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에스테르(polyester), 에스테르화 반응(esterification reaction), 중축합반응(polycondensation reaction), 사이클로헥산디메탄올(cyclohexanedimethanol, CHDM), 티타늄 촉매(titanium catalyst), 인계 열 안정제(phosphorous heat stabilizer)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2010-0273956 A1 (JENKINS, JASON CHRISTOPHER 등) 2010.10.28 단락 [0070], [0089], [0103], [0111], [0123], [0127], [0131], [0164], [0166], [0170]; 및 청구항 1, 21 참조.	1-4,6-14
Y		5
Y	US 2007-0248803 A1 (HOLGER KLIESCH 등) 2007.10.25	5
X	KR 10-1551562 B1 (롯데케미칼 주식회사) 2015.09.08 단락 [0027]-[0030], [0032], [0041]; 및 청구항 2 참조.	1-4,6-14
X	US 2015-0141612 A1 (SK CHEMICALS CO., LTD.) 2015.05.21 단락 [0037]; 및 청구항 1, 4 참조.	1-4,6-14

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2021년11월29일(29.11.2021)	**2021년11월30일(30.11.2021)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	권용경
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-3371**

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/010685

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2008-0188602 A1 (JERNIGAN, MARY THERESE) 2008.08.07 단락 [0079], [0096]; 및 청구항 1, 20 참조.	1-4,6-14
A	KR 10-2019-0107562 A (에스케이케미칼 주식회사 등) 2019.09.20 전체 문헌 참조.	1-14

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/010685

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2010-0273956 A1	2010/10/28	JP 2012-525466 A	2012/10/22
		JP 5753158 B2	2015/07/22
		KR 10-1752927 B1	2017/07/11
		KR 10-2012-0023697 A	2012/03/13
		US 7915374 B2	2011/03/29
US 2007-0248803 A1	2007/10/25	EP 1763437 A1	2007/03/21
		WO 2006-000326 A1	2006/01/05
KR 10-1551562 B1	2015/09/08	KR 10-2015-0094144 A	2015/08/19
US 2015-0141612 A1	2015/05/21	JP 2015-517606 A	2015/06/22
		JP 6371278 B2	2018/08/08
		KR 10-1995457 B1	2019/07/02
		KR 10-2013-0132138 A	2013/12/04
		US 9284405 B2	2016/03/15
US 2008-0188602 A1	2008/08/07	JP 2010-518195 A	2010/05/27
		JP 5612313 B2	2014/10/22
		KR 10-1471218 B1	2014/12/09
		KR 10-2009-0114375 A	2009/11/03
		US 8901272 B2	2014/12/02
KR 10-2019-0107562 A	2019/09/20	US 2021-0079157 A1	2021/03/18