

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 10월 17일 (17.10.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/154351 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 21/06 (2006.01) C07F 7/28 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) C08G 63/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/003005
- (22) 국제출원일: 2013년 4월 10일 (10.04.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0038477 2012년 4월 13일 (13.04.2012) KR
- (71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 156-711 서울시 동작구 보라매로 5길 51 (신대방동), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 양영근 (YANG, Young-Keun); 305-720 대전시 유성구 신성동 대림두레아파트 109동 901호, Daejeon (KR). 윤승웅 (YOON, Seung-Woong); 305-721 대전시 유성구 신성동 럭키하나아파트 109동 507호, Daejeon (KR). 황용택 (HWANG, Yong-Tack); 301-788 대전시

중구 오류동 삼성아파트 26동 505호, Daejeon (KR). 임경호 (LIM, Kyung-Ho); 680-772 울산시 남구 신정2동 신정현대아파트 103동 1002호, Ulsan (KR). 배종호 (BAE, Jong-Ho); 680-811 울산시 남구 무거동 1246-5번지 태일빌라 102호, Ulsan (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-080 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: COMPOSITE METAL OXIDE AND A METHOD FOR PRODUCING POLYESTER USING THE SAME

(54) 발명의 명칭: 복합 금속 산화물, 및 이를 이용하여 폴리에스테르를 제조하는 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a novel composite metal oxide catalyst and a method for producing polyester using the same. The metallic bond compound of the present invention has higher catalytic activity than antimonial catalyst and conventional titanium catalyst, readily and stably synthesized, effecting sufficient polymerization activity even with small amount, and can be used as an eco-friendly catalyst for polymerization to produce polyester. Also when producing polyester by using a composite metal oxide of the present invention, phosphor (P) used as a heat stabilizer to reduce pyrolysis during forming hot melt does not lower catalytic activity, and thus can be used much so as to reduce pyrolysis, thereby decreasing yellowing and maintaining high viscosity. Hence, the present invention can be used for producing polyester of excellent physical properties, especially polyethylene terephthalate.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 복합 금속 산화물 촉매 및 이를 이용하여 폴리에스테르를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 금속 결합 화합물에 따르면 안티몬 촉매 및 종래의 티타늄 촉매보다 더 높은 촉매 활성을 가지면서 합성이 용이하고 안정적이면서 적은 양만으로도 충분한 중합 활성을 나타내며 친환경적인 폴리에스테르 중합용 촉매로 사용될 수 있다. 또한 본 발명의 복합 금속 산화물을 사용하여 폴리에스테르를 제조할 경우 열용융 성형시 열분해를 감소시키기 위해 사용하는 열안정제인 인(P)에 의한 촉매 활성을 저하가 없어 인을 기존보다 과량 사용할 수 있기 때문에 열분해가 적게 일어나므로 황변 현상이 줄어들며 높은 점도가 유지될 수 있다. 따라서, 양호한 물성의 폴리에스테르, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 제조에 유용하게 적용할 수 있다.



(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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

복합 금속 산화물, 및 이를 이용하여 폴리에스테르를 제조하는 방법

【기술분야】

5 본 발명은 복합 금속 산화물, 및 이를 이용하여 폴리에스테르를 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 3 종의 금속을 포함하며 안정된 구조를 갖고 폴리에스테르 중합용 촉매로 사용될 수 있는 복합 금속 산화물, 및 이를 이용하여 폴리에스테르를 제조하는 방법에 관한 것이다.

10 본 출원은 2012 년 4 월 13 일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2012-0038477 호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

【배경기술】

15 폴리에스테르(Polyester)는 기계적 특성 및 화학적 특성이 우수하여 다용도로의 응용, 예를 들면 종래부터 음료충전용 용기 및 의료용, 포장재, 시트(Sheet), 필름(Film), 자동차 성형품 등의 분야에 응용이 이루어지고 있다. 대표적으로 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 그 예로 들 수 있는데, 뛰어난 물리적 및 화학적 특성과 치수 안정성 등으로 광범위하게 사용되고 있으며 주로 안티몬(Antimony, Sb)계 촉매를 이용하여 만들어진다.

20 그러나, 안티몬계 촉매로 만든 제품의 경우 중합 과정에서 많은 양의 안티몬을 사용하여야 하고 금속 자체 독성이 있어 오랜 기간 사용시 안티몬이 유출되어 생체 내 유입될 경우 태아성장 저해, 발암성 등과 같은 질병 유발과 환경 문제를 야기하고 있다(*Appl. Polym. Sci.* 2004, 92, 1887). 최근 연구 결과에 의하면, 안티몬 촉매를 사용하여 제조한 음용수 병, 식품 포장재에서도 생 체내 독성을 일으키는 안티몬이 다량으로 검출된다고
25 알려져 있다(*J. Environ. Monit.* 2006, 8, 288). 이에, 일부 선진국에서는 안티몬 계열의 촉매 사용을 규제 또는 금지를 점차적으로 추진하고 있으며, 안티몬과 같은 독성을 유발하는 금속을 대체할 수 있는 친환경적인 촉매 개발을 하고 있다.

이에 독성이 강한 안티몬계 촉매를 대체할 수 있는, 생체내 독성이 적으며 친환경 물질로 알려진 금속 화합물을 폴리에스테르 중합 촉매로 이용하는 방법들이 제안되었다.

예를 들어 국제공개특허 WO95/018839 에서는 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 또는 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 산화 공침전물을 사용하여 폴리에스테르 및 코폴리에스테르를 제조하는 촉매에 대해 개시되어 있다. 또한 일본특허공개 2003-40991 에서는 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 또는 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 등의 복합 산화물은 촉매로 사용하는 폴리에스테르 중합 방법이 제안되었다.

그러나 상기 방법에서 이용된 촉매는 폴리에스테르 중합과정에서 사용되는 열안정제 및 산화방지제 역할을 하는 첨가물로 인(Phosphorus, P)을 소량만 사용해야하는 한계성 때문에 용융 성형시에 폴리에스테르의 열분해, 산화분해 및 황변 문제를 일으키기 쉬운 문제점이 있다. 따라서 기존 복합 산화물 촉매를 이용하여 중합된 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 이용하여 필름, 음용수 용기를 제조할 경우 황변이 일어나 제품에 밝기가 어두워져 상용화하기에는 부적합하다. 또한 촉매 자체적으로 중축합에서 활성이 조절되지 않아 분자량 분포가 넓은 고분자를 만들어 고상중합에서 원하는 점도를 갖는 폴리에스테르를 얻기 어렵다.

이에, 친환경적이면서 중합과정에서 인에 안정한 촉매와 이를 이용한 폴리에스테르 중합에서 얻은 수지를 이용한 성형품 응용시에 열분해, 산화분해 및 황변의 문제점이 적은 촉매의 개발이 여전히 요구되고 있다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

상기와 같은 문제점을 해결하고자, 본 발명의 목적은 안티몬 촉매 및 종래의 티타늄 촉매보다 더 높은 촉매 활성을 가지면서 합성이 용이하고 안정적이면서 적은 양만으로도 충분한 중합 활성을 나타내며 친환경적인 폴리에스테르 중합용 촉매로 사용될 수 있는 복합 금속 산화물을 제공하는 것이다.

또한 본 발명의 목적은 상기 복합 금속 산화물을 이용하여 폴리에스테르를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 마그네슘(Mg), 아연(Zn), 구리(Cu), 망간(Mn), 칼슘(Ca), 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종의 금속(M)과, 티타늄(Ti), 및 알루미늄(Al)을 포함하며, 폴리에스테르 중합용 촉매로 사용되는 복합 금속 산화물을 제공한다.

- 5 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 복합 금속 산화물은 하기 화학식 1 로 표시되는 티타늄 알콕사이드, 하기 화학식 2 로 표시되는 알루미늄 알콕사이드 및 하기 화학식 3 으로 표시되는 금속 알콕사이드의 공침전물(Coprecipitate)일 수 있다.

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



- 15 상기 화학식 1, 2 및 3 에서, R^1, R^2, R^3 는 각각 독립적으로 서로 같거나 다르게 수소 원자 또는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기(Alkyl), $C_2 \sim C_{20}$ 의 알케닐기(Alkenyl), $C_3 \sim C_{20}$ 의 시클로알킬기(Cycloalkyl), $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기(Aryl), $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬실릴기(Alkylsilyl), $C_7 \sim C_{20}$ 의 아릴알킬기(Arylalkyl) 또는 $C_7 \sim C_{20}$ 의 알킬아릴기(Alkylaryl)를 의미하고,

- 20 상기 화학식 3 에서, M 은 Mg, Zn, Cu, Mn, Ca, 및 Fe 로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종이다.

- 또한, 본 발명은 마그네슘(Mg), 아연(Zn), 구리(Cu), 망간(Mn), 칼슘(Ca), 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종의 금속(M)과, 티타늄(Ti), 및 알루미늄(Al)을 포함하는 복합 금속 산화물의 존재 하에
25 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 중합시키는 단계를 포함하는 폴리에스테르의 제조방법을 제공한다.

【발명의 효과】

본 발명의 복합 금속 산화물은 소량의 사용만으로 폴리에스테르 중합이 가능하여 친환경적인 차세대 촉매로 매우 유용하다.

또한 본 발명의 복합 금속 산화물을 사용하여 폴리에스테르를 제조할
5 경우 열용융 성형시 열분해를 감소시키기 위해 사용하는 열안정제인 인(P)에 의한 촉매 활성 저하가 거의 나타나지 않아 인을 기존보다 과량 사용할 수 있기 때문에 열분해가 적게 일어나므로 황변 현상이 줄어들며 높은 점도가 유지될 수 있다.

또한 상기 폴리에스테르의 제조방법에 의해 수득된 폴리에스테르를
10 이용한 폴리에스테르 수지, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 경우, 투명도, 점도, 밝기, 및 색도 등의 물성이 뛰어나 음료 및 식품 관련 용기 등에 유용하게 적용할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1 은 본 발명의 실시예 1 에 따라 수득된 복합 금속 산화물의
15 사진이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

본 발명의 복합 금속 산화물은 마그네슘(Mg), 아연(Zn), 구리(Cu), 망간(Mn), 칼슘(Ca), 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종의 금속(M)과, 티타늄(Ti), 및 알루미늄(Al)을 포함하며, 폴리에스테르 중합용
20 촉매로 사용될 수 있다.

또한, 본 발명의 폴리에스테르의 제조방법은 상기 복합 금속 산화물의 존재 하에 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 중합시키는 단계를 포함한다.

본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기
25 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는

이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 5 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.

이하, 본 발명의 복합 금속 산화물, 및 이를 이용하여 폴리에스테르를 제조하는 방법을 보다 상세하게 설명한다.

10

복합 금속 산화물

본 발명의 복합 금속 산화물은 마그네슘(Mg), 아연(Zn), 구리(Cu), 망간(Mn), 칼슘(Ca), 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종의 금속(M)과, 티타늄(Ti), 및 알루미늄(Al)을 포함한다.

15 본 발명의 복합 금속 산화물은 폴리에스테르의 중합시 사용할 수 있으며 특히, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate)의 제조에 촉매로 사용될 수 있다.

폴리에스테르 중합용 촉매로 사용할 수 있는 금속의 복합 산화물 또는 이들의 공침전물에 대해서는 제안된 바 있다.

20 그러나, 알려진 복합 금속 산화물은 실제 폴리에스테르의 중합에 적용하기에 충분한 활성을 나타내지 못하고 있다. 또한, 폴리에스테르 중합 과정에서는 열안정제 및 산화방지제 역할을 하는 첨가물로 인(Phosphorus, P)을 포함하는 인계 화합물의 사용이 필요한데, 종래의 금속 복합 산화물 촉매는 인과 함께 사용하였을 때 활성이 낮아져 인을 소량만 사용하여야 하는 한계점이 있다. 따라서 인의 소량 사용으로 인해 용융 성형시 폴리에스테르의 열 분해, 산화 분해 및 황변 문제가 일어나기 쉬워 적용에 한계가 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 복합 금속 산화물은 하기 화학식 1 로 표시되는 티타늄 알콕사이드, 하기 화학식 2 로 표시되는

알루미늄 알콕사이드 및 하기 화학식 3 으로 표시되는 금속 알콕사이드의 공침전물(Coprecipitate)일 수 있다.

[화학식 1]



5

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1, 2 및 3 에서, R^1 , R^2 , R^3 는 각각 독립적으로 서로 같거나
10 다르게 수소 원자 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬기(Alkyl), $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 의 알케닐기(Alkenyl), $\text{C}_3\sim\text{C}_{20}$ 의 시클로알킬기(Cycloalkyl), $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ 의 아릴기(Aryl), $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬실릴기(Alkylsilyl), $\text{C}_7\sim\text{C}_{20}$ 의 아릴알킬기(Arylalkyl) 또는 $\text{C}_7\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬아릴기(Alkylaryl)를 의미하고,

상기 화학식 3 에서, M 은 Mg, Zn, Cu, Mn, Ca, 및 Fe 로 이루어진
15 군으로부터 선택된 1 종이다.

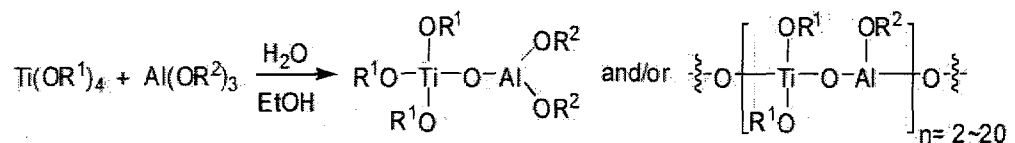
본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 R^1 , R^2 , R^3 는 각각 독립적으로 서로 같거나 다르게 수소 원자 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 의 알킬기이고, 상기 M 은 Mg 일 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 복합 금속 산화물은 하기와
20 같은 반응식 1 내지 3 으로 수득될 수 있다.

먼저, 하기 반응식 1 과 같이 물 및 에탄올 용매 하에 상기 화학식 1 로 표시되는 티타늄 알콕사이드(Titanium alkoxide) 및 상기 화학식 2 로 표시되는 알루미늄 알콕사이드(Aluminium alkoxide)를 혼합함에 따라, 티타늄 알루미늄 복합 산화물이 단일 분자 또는 올리고머 형태로 만들어질 수 있다.

25

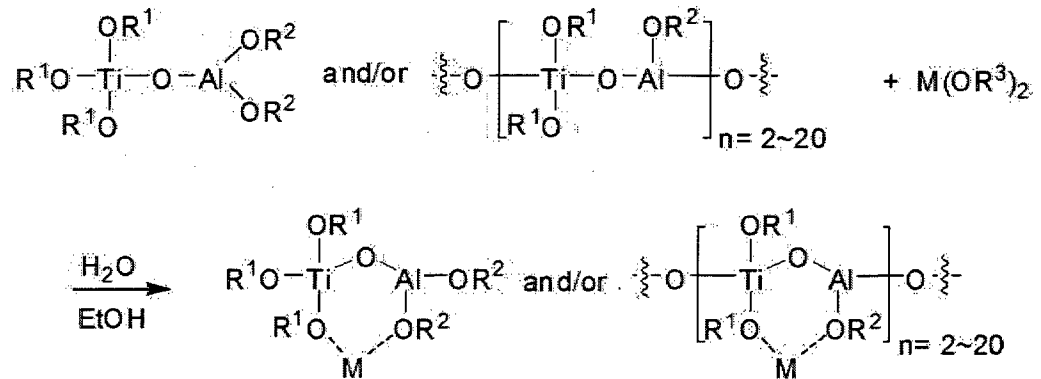
[반응식 1]



다음에, 하기 반응식 2 에 따라 상기 반응식 1 의 반응물에 금속 알콕사이드를 투입함으로써 티타늄(Ti)-알루미늄(Al)-금속(M)-산소가

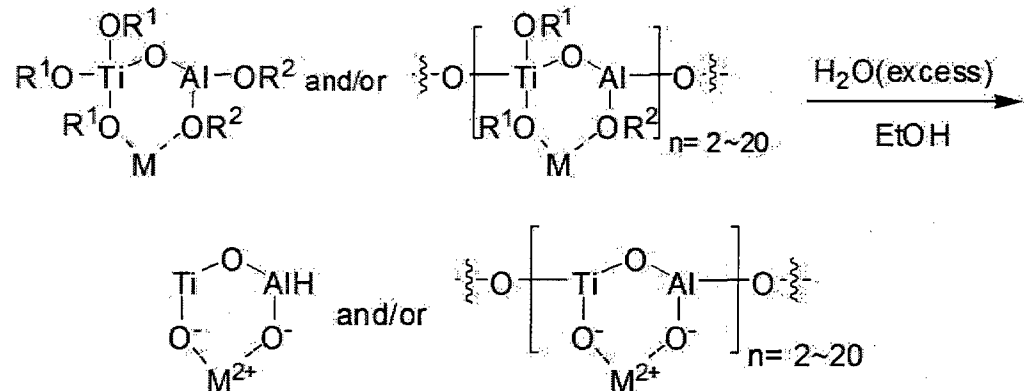
교호적으로 결합되며 안정한 육각형을 이루는 금속 알콕사이드 구조가 형성될 수 있다.

[반응식 2]



- 5 상기 반응식 2의 반응물에 물을 과량으로 첨가함으로써 가수분해에 의해 티타늄, 알루미늄에 결합하고 있는 작용기 및 알코올 그룹을 대체시키면서 하기 반응식 3과 같이 Ti, Al, 및 금속이 산소가 교호적으로 연결된 안정한 구조의 육각고리를 형성한 복합 금속 산화물의 단일 분자 또는 올리고머가 만들어질 수 있다.

10 [반응식 3]



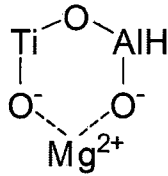
- 15 상기 반응식 1 내지 3에 의한 반응물은 티타늄 알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드, 및 금속 알콕사이드에 대하여 물 및 에탄올의 용매를 가함에 따라 복합 산화물 형태로 침전하여 얻어지므로 공침전물(Coprecipitate) 이라 할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 티타늄 알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드 및 금속 알콕사이드의 사용량은 특별히 제한되지 않으나, 예를

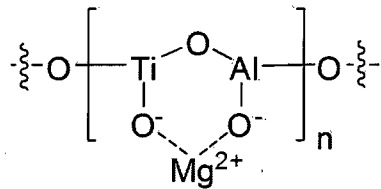
들면 Ti, Al 및 M 의 몰 비율을 기준으로 약 10:1:1 내지 약 1:1:1 로 반응시킬 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속(M)이 마그네슘(Mg)일 때, 상기 복합 금속 산화물은 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시될 수 있다.

5 [화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 5에서, n은 2 내지 20의 정수이다.

10 상기와 같이, 상기 반응식 1 내지 3에 따라, 본 발명의 복합 금속 산화물은 티타늄 알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드, 및 마그네슘 알콕사이드와 같은 금속 알콕사이드를 에탄올 공존하에 용해시키고 실온에서 에탄올과 섞인 물을 넣어주어 한 단계 반응으로 합성이 가능하고 용매 제거 등 간단한 정제 과정을 거쳐 손쉽게 수득할 수 있다.

15 상기와 같이 본 발명의 티타늄, 알루미늄, 및 다른 금속이 결합된 복합 금속 산화물 촉매는 비교적 간단한 방법으로 제조할 수 있고, 폴리에스테르 중합 공정시 기존 티타늄 촉매와 달리 열안정제로 사용되는 인계 화합물을 과량 사용해도 촉매 활성이 유지되기 때문에 고상중합에서 열분해 현상이 일어나지 않아 폴리에스테르 수지의 점도 상승 및 황변의
20 문제점을 방지할 수 있다.

또한 본 발명에 따른 복합 금속 산화물은 수분에 안정하여 보관이 용이하다. 따라서 폴리에스테르의 대량 생산, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 제조시 상업적으로 적용이 가능하다.

본 발명의 복합 금속 산화물은 안티몬계 촉매와는 달리 금속 자체 독성이 상대적으로 적어 인간과 환경에 문제를 야기할 가능성이 낮고, 기존 안티몬계 촉매 대비 적은 양으로도 짧은 반응 시간 내에 높은 활성을 나타낸다. 또한 본 발명의 복합 금속 산화물을 포함하는 폴리에스테르 중합용 촉매를 이용하여 생성된 폴리에스테르는 점도, 색상과 같은 물리적 성질이 우수하다.

폴리에스테르의 제조 방법

본 발명의 폴리에스테르의 제조방법은, 마그네슘(Mg), 아연(Zn), 구리(Cu), 망간(Mn), 칼슘(Ca), 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종의 금속(M)과, 티타늄(Ti), 및 알루미늄(Al)을 포함하는 복합 금속 산화물 촉매의 존재 하에 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 중합하는 단계를 포함한다.

상기 폴리에스테르를 중합하는 단계는 액상 중합 또는 고상 중합으로 수행될 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 중합시키는 단계는, 상기 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 에스테르화 반응시키는 단계 및 상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계를 포함할 수 있다.

보다 구체적으로, 먼저 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 에스테르 반응시킨다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디카르복실산 성분으로는 예를 들면 테레프탈 산(Terephthalic acid), 옥살 산(Oxalic acid), 말론 산(Malonic acid), 아젤라인 산(Azelaic acid), 푸마르 산(Fumaric acid), 피멜 산(Pimelic acid), 수베르 산(Suberic acid), 이소프탈 산(Isophthalic acid), 도데칸(Dodecane) 디카르복시 산(Dicarboxylic acid), 나프탈렌 디카르복실 산(Naphthalene dicarboxylic acid), 비페닐디카르복실 산(Biphenyldicarboxylic acid), 1,4-사이클로헥산 디카르복실 산(1,4-Cyclohexane dicarboxylic acid), 1,3-사이클로헥산 디카르복실 산(1,3-Cyclohexane dicarboxylic acid), 호박 산(Succinic acid), 글루타르 산(Glutaric acid), 아디프 산(Adipic acid), 세바스

산(Sebacic acid), 2,6-나프탈렌 디카르복시 산(2,6- Naphthalene dicarboxylic acid), 1,2-노르보르난(Norbornane) 디카르복시 산(Dicarboxylic acid), 1,3-시클로헥산(Cyclohexane) 디카르복시 산(Dicarboxylic acid), 1,4-시클로헥산(Cyclohexane) 디카르복시 산(Dicarboxylic acid), 1,3-시클로부탄(Cyclobutane) 디카르복시 산(Dicarboxylic acid), 1,4-시클로헥산(Cyclohexane) 디카르복시 산(Dicarboxylic acid), 5-나트륨 술폰이소프탈 산(Sodium sulfoisophthalic acid), 5-칼륨 술폰이소프탈 산(Potassium sulfoisophthalic acid), 5-리튬 술폰이소프탈 산(Lithium sulfoisophthalic acid), 또는 2-나트륨 술폰테레프탈 산(Sodium sulfoterephthalic acid) 등을 예로 들 수 있으나 특별히 이에 한정되는 것은 아니며, 이외에 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 다른 디카르복실산을 사용할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 글리콜 성분으로는 예를 들면, 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol), 1,2-프로필렌 글리콜(Propylene glycol), 1,2-부틸렌 글리콜(Butylene glycol), 1,3-부틸렌 글리콜(Butylene glycol), 2,3-부틸렌 글리콜(Butylene glycol), 1,4-부틸렌 글리콜(Butylene glycol), 1,5-펜탄디올(Pentanediol), 네오펜틸 글리콜(Neopentyl glycol), 1,3-프로필렌 글리콜(Propylene glycol), 디에틸렌 글리콜(Diethylene glycol), 트리에틸렌 글리콜(Triethylene glycol), 1,2-사이클로헥산 디올(Cyclohexane diol), 1,3-사이클로헥산 디올(Cyclohexane diol), 1,4-사이클로헥산 디올(Cyclohexane diol), 프로판 디올(Propane diol), 1,6-헥산디올(Hexane diol), 네오펜틸 글리콜(Neopentyl glycol), 테트라메틸사이클로부탄 디올(Tetramethylcyclobutane diol), 1,4-사이클로헥산 디에탄올(Cyclohexane diethanol), 1,10-데카메틸렌 글리콜(Decamethylene glycol), 1,12-도데칸디올(Dodecane diol), 폴리옥시에틸렌 글리콜(Polyoxyethylene glycol), 폴리옥시메틸렌 글리콜(Polyoxymethylene glycol), 폴리옥시테트라메틸렌 글리콜(Polyoxytetramethylene glycol), 또는 글리세롤(Glycerol) 등을 예로 들 수 있으나 특별히 이에 한정되는 것은 아니며, 이외에 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 다른 글리콜을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 상기 글리콜 성분으로써 에틸렌글리콜을 사용할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 테레프탈산 또는 에스테르 형성 유도체를 포함하는 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 에스테르화 반응시키는 단계는, 약 200 내지 약 300 °C, 바람직하게는 약 230 내지 약 280 °C 의 온도에서 약 1 내지 약 6 시간 동안, 바람직하게는 약 2 내지 약 5 시간 동안 반응시킴으로써 수행할 수 있다.

다음에, 상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합한다.

상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계는 약 200 내지 약 300 °C, 바람직하게는 약 260 내지 약 290 °C 의 온도 및 약 0.1 내지 약 1 torr 의 감압 조건에서 약 1 내지 약 5 시간 동안, 바람직하게는 약 1 시간 30 분 내지 약 4 시간 동안 반응시킴으로써 수행할 수 있다.

본 발명의 폴리에스테르의 제조 방법에서, 촉매로 사용되는 상기 복합 금속 산화물은 폴리에스테르, 마그네슘(Mg), 아연(Zn), 구리(Cu), 망간(Mn), 칼슘(Ca), 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종의 금속(M)과, 티타늄(Ti), 및 알루미늄(Al)을 포함하며 이에 대한 구체적인 설명은 앞서 설명한 바와 같다.

상기 복합 금속 산화물은 폴리에스테르 중합의 어느 단계에서나 투입 가능하다. 예를 들어, 에스테르화 반응 단계에만 투입하거나, 에스테르화 반응물의 중축합 단계에만 투입하거나, 에스테르화 반응 단계 및 중축합 단계에 모두 투입하는 것이 가능하며, 촉매의 활성화에는 큰 차이가 없다.

상기 복합 금속 산화물의 투입량은, 최종적으로 생산되는 폴리에스테르의 중량에 대하여 상기 복합 금속 산화물에 포함된 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 및 금속(M)의 총 함량이 약 5 내지 약 200 ppm, 바람직하게는 약 7 내지 약 100 ppm, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 50 ppm 이 되도록 투입할 수 있다. 상기 티타늄, 알루미늄, 및 금속의 총 함량이 5 ppm 미만이면 충분한 촉매 활성을 나타내기 어렵고 200 ppm 을 초과하면 유기염료와 같은 조색제로도 황변을 개선하기 어렵고 안티몬 촉매 비하여 가격이 높아지는 문제점이 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 폴리에스테르의 열분해를 감소시키기 위하여 열안정제를 상기 중축합 반응 단계에 투입할 수 있다.

상기 열안정제는, 에스테르화 교환반응과 중축합 반응에 가해지는 열과 추가적으로 발생하는 반응열 및 교반으로 인하여 발생하는 마찰열 등에 분자쇄가 짧아지는 역반응 또는 분해반응들에 의하여 발생하는, 착색제(Colorbody)의 생성을 억제하거나, 촉매의 활성을 조절하여 의도하지 않은 부가반응을 억제하고, 최종 형성되는 폴리에스테르의 황변을 억제하여 폴리머의 색상이 투명하고 무색에 가깝게 하는 역할을 한다.

따라서 통상적으로 무색과 투명성이 강조되는 식품포장재, 음용수 용기 등 제품의 경우 색상 안전성을 높이기 위해서는 열안정제로 인산계 화합물을 사용하며, 상기 열안정제는 반응 중 잔류물로 발생이 되는 물, 알코올계 화합물, 라디칼 생성물 등과 같은 중축합을 저해하는 물질과 반응하여 부가반응을 억제한다. 또한 대표적인 티타늄계 및 전이금속을 촉매로 사용하는 경우 폴리에스테르 중축합 과정 중, 고온에서 발생하는 유기물과 잔류 금속이 결합하여 폴리에스테르 생성물에 황변을 유발하는데, 열안정제로 사용되는 인계 화합물을 사용할 경우 다수의 금속들이 인과 결합하여 헤테로폴리산을 형성함으로써, 금속 불순물을 봉쇄한다.

또한 상기 열안정제 사용은 플랜트(Plant) 공정과 같은 장시간 고상 중합에서 열분해 방지 효과를 지니고 있어 폴리에스테르의 점도 상승에 영향을 주며, 황변을 방지하는 중요한 기능을 지니고 있으나 티타늄계 촉매가 상기 열안정제로 주로 사용되는 인계 화합물과 쉽게 반응하여 촉매의 활성이 저하되기도 한다. 따라서 이를 방지하기 위해 보통 열안정제와 촉매를 시간 간격을 두고 투입한다. 그러나 본 발명의 복합 금속 산화물 촉매의 경우 상기 인계 화합물과 같은 열안정제와 혼합하여 투입하거나 인계 화합물을 과량 투입하여도 촉매 활성은 줄어들지 않는 추가의 장점이 있다.

상기 안정제는 인(P) 원소를 포함하는 공지의 인계 화합물일 수 있다. 상기 인계 화합물로는 예를 들어, 트라이메틸 포스페이트(Trimethyl phosphate), 트라이에틸 포스페이트(Triethyl phosphate), 트라이페닐 포스페이트(Triphenyl phosphate), 인 산(Phosphoric acid), 페닐포스핀(Phenylphosphine), 또는 2-카르복시에틸페닐 포스핀 산(Carboxylicethylphenyl phosphinic acid) 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 인계 화합물의 첨가량은 상기 폴리에스테르를 기준으로 한 인
원소 함량이 약 20 ppm 이상, 예를 들어 약 20 내지 약 200 ppm,
바람직하게는 약 40 내지 약 180 ppm, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 약 160
ppm 의 양으로 첨가할 수 있다. 상기 범위로 인계 화합물을 첨가하는 것이
5 폴리에스테르 중합에서 점도 상승 및 열분해를 방지하는 관점에서
바람직하다. 이외에 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 다른 인계
화합물을 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 색상을 향상시키기 위해
조색제를 추가로 첨가할 수 있다. 상기 조색제의 예로는 코발트
10 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
15 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 코발트를 포함하는 화합물을 들 수
있으나, 이에 제한되지는 않는다.

20 상기 조색제의 첨가량은 상기 폴리에스테르를 기준으로 한 코발트
원소 함량이 약 150 ppm 이하, 예를 들어 약 30 내지 약 150 ppm,
바람직하게는 약 60 내지 약 100 ppm 의 양으로 첨가할 수 있다. 코발트
화합물은 그 자체 어느 정도의 촉매 활성을 가지고 있는 것은 알려져
있지만, 촉매 효과를 발휘하는 정도로 과량 첨가하면 폴리에스테르 내 잔류
25 금속이 증가하여 독성 유발 및 밝기 저하가 일어날 수 있다. 따라서, 상기
범위로 첨가할 때 폴리에스테르의 밝기나 열안정성의 저하를 일으키는 일
없이 착색을 저해할 수 있다.

또한 본 발명에서의 코발트 화합물의 첨가 단계는 중합반응중 상기
테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 에스테르화
30 반응시키는 단계 또는 상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계

중 한정되지 않고 어느 단계에서나 투여 가능하다. 또한 이외에 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 다른 코발트계 화합물을 사용할 수 있다.

본 발명의 폴리에스테르의 제조방법에 따르면, 상기 폴리에스테르는 액상 중합에 의해 형성될 수 있으며 이때 형성된 폴리에스테르는
5 고유점도가 약 0.60 내지 약 0.65 dl/g 인 범위를 갖는다.

본 발명의 폴리에스테르의 제조방법에 따르면, 상기 폴리에스테르는 고상 중합에 의해 형성될 수 있으며 이때 형성된 폴리에스테르는 고유점도가 약 0.70 내지 약 0.87 dl/g 인 범위를 갖는다.

본 발명의 폴리에스테르의 제조방법에 따라 제조된 폴리에스테르는
10 수평균 분자량이 약 10,000 내지 약 200,000 g/mol, 바람직하게는 약 10,000 내지 약 100,000 g/mol, 보다 바람직하게는 약 12,000 내지 약 50,000 g/mol 일 수 있다.

본 발명의 폴리에스테르의 제조방법에 따라 제조된 폴리에스테르는 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트일 수 있다. 또한, 용도가 특별히
15 제한되지는 않으나 특히 우수한 투명도, 밝기, 색상 조건이 요구되는 식품포장재, 병, 필름 또는 섬유성 플라스틱에 널리 사용될 수 있다.

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.

20

<실시예>

실험조건

실시예에서 금속 산화물 촉매의 합성은 공기중에서 진행되었고, 일반적인 합성 방법을 이용하였다.

25 합성용 반응 용매인 알코올 종류의 용매는 일반적인 것을 사용하였다. 티타늄 이소프로포사이드(Titanium isopropoxide), 알루미늄 이소프로포사이드(Aluminum isopropoxide), 마그네슘 메톡사이드(Magnesium methoxide), 코발트 아세테이트(Cobalt acetate), 트리에틸 포스페이트(Triethyl phosphate), 테레프탈 산(Terephthalic acid), 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 등은
30 특별히 정제과정 없이 사용하였다.

복합 금속 산화물의 제조

실시예 1

티타늄 이소프로포사이드(Titanium isopropoxide) 4.5 mL(15.19 mmol) 및
 5 알루미늄 이소프로포사이드(Aluminum isopropoxide) 0.5 mg(2.45 mmol)을
 에탄올 70 mL 에 열을 가하여 용해시켰다. 여기에 마그네슘
 메톡사이드(Magnesium methoxide, 6 ~ 7 wt% in methanol, 2.5 mL)를 주사기를
 이용하여 천천히 가하였다. 다음에 증류수 2.5 g 와 에탄올 3 mL 를 혼합한 후
 희석된 용액을 실온(23 °C)에서 30 분에 걸쳐 서서히 적가하였다.

10 혼합물을 1 시간 동안 교반한 후, 생긴 백색 침전물은 글래스 필터를
 이용하여 여과하고 모아진 고체는 공기중에 도출된 상태에서 잔사를
 증류수(10 mL x 2)로 세척하고 다시 에탄올(20 mL x 2)로 세척하였다.

생성물을 진공 상태에서 8 시간 동안 70 ~ 80 °C 로 건조시켜 복합
 금속 산화물 2.7g 을 수득하였다.

15 도 1 은 상기 실시예 1 에 따라 수득된 복합 금속 산화물의 사진이다.
 도 1 을 참고하면, 백색의 분말 형태로 티타늄-알루미늄-마그네슘 복합 금속
 산화물의 공침전물이 수득되었다.

얻어진 생성물을 ICP(Inductively Coupled Plasma, 기기모델명: Thermo-
 Elemental X-series)와 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometry, 기기모델명: ZSX-
 20 Primus 2)로 분석한 결과, 티타늄, 알루미늄, 마그네슘이 모두 포함되어 있는
 것으로 분석되었다.

비교예 1

티타늄 이소프로포사이드(Titanium isopropoxide) 4.5 mL(15.19 mmol) 및
 25 테트라에틸오쏘실리케이트(Tetraethylorthosilicate) 0.5 mL(2.24 mmol)을 에탄올
 30 mL 에 희석시켰다. 여기에 증류수 3 g 과 에탄올 3 mL 를 혼합한 후
 희석된 용액을 실온(23 °C)에서 30 분에 걸쳐 서서히 적가하였다.

혼합물을 1 시간 동안 교반한 후, 생긴 백색 침전물은 글래스 필터를
 이용하여 여과하고 모아진 고체는 공기중에 도출된 상태에서 잔사를
 30 증류수(10 mL x 2)로 세척하고 다시 에탄올(20 mL x 2)로 세척하였다.

생성물을 진공 상태에서 8 시간 동안 70~80 °C 로 건조시켰다.

비교예 2

5 티타늄 이소프로포사이드(Titanium isopropoxide) 4.5 mL(15.19 mmol)를 에탄올 60 mL 에 용해시킨 후 마그네슘 메톡사이드(Magnesium methoxide, 6 ~ 7 wt% in methanol, 2.5 mL)를 넣어 희석시켰다. 여기에 증류수 3 g 과 에탄올 3 mL 를 혼합한 후 희석된 용액을 실온(23 °C)에서 30 분에 걸쳐 서서히 적가하였다.

10 혼합물을 1 시간 동안 교반한 후, 생긴 백색 침전물은 글래스 필터를 이용하여 여과하고 모아진 고체는 공기중에 도출된 상태에서 잔사를 증류수(10 mL x 2)로 세척하고 다시 에탄올(20 mL x 2)로 세척하였다. 생성물을 진공 상태에서 8 시간 동안 70~80 °C 로 건조시켰다.

비교예 3

15 알루미늄 이소프로포사이드(Aluminum isopropoxide) 0.5 mg(2.45 mmol)를 에탄올 70 mL 에 열을 가하여 용해시킨 후 티타늄 이소프로포사이드(Titanium isopropoxide) 4.5 mL(15.19 mmol)를 넣어 희석시켰다. 여기에 증류수 2.5 g 와 에탄올 3 mL 를 혼합한 후 희석된 용액을 실온(23 °C)에서 30 분에 걸쳐 서서히 적가하였다.

20 혼합물을 1 시간 동안 교반한 후, 생긴 백색 침전물은 글래스 필터를 이용하여 여과하고 모아진 고체는 공기중에 도출된 상태에서 잔사를 증류수(10 mL x 2)로 세척하고 다시 에탄올(20 mL x 2)로 세척하였다. 생성물을 진공 상태에서 8 시간 동안 70~80 °C 로 건조시켰다.

25 폴리에스테르의 제조

실시예 2

테레프탈 산(Terephthalic acid, 14.5 Kg, 87.3 mol), 모노에틸렌 글리콜(Monoethylene glycol, 6.42 Kg, 105.75 mol), 이소프탈 산(Isophthalic acid, 0.448 Kg, 3 mol), 코발트 아세테이트(Cobalt acetate, 1.73 g, 100 ppm) 및 상기
30 실시예 1 의 복합 금속 산화물 촉매 300 mg 을 모노에틸렌 글리콜 100 g 에

용해시킨 후 반응기에 넣어 교반하면서 가열하여 상온에서 250 °C 로 온도를 올려 주며 3 시간 동안 에스테르화 반응을 실시하였다.

반응기에 연결되어 반응 중 발생하여 증류되는 물을 측정하는 타워 온도 센서(Sensor)가 250 에서 135 °C 로 낮아지는 시점에서 반응을 멈추고,
 5 에스테르화 반응에 의해 생성된 BHET(Bis-hydroxyethylene terephthalate)를 중축합 반응기로 관을 통하여 이동하였다. 이 때 상기 실시예 1 의 복합 금속 산화물 촉매 300 mg, 트리에틸 포스페이트(Triethyl phosphate, 3.1 g) 코발트 아세테이트(Cobalt acetate, 1.729 g) 그리고 유기염료(Toner: blue=0.138 g; red=0.069 g)를 모노에틸렌 글리콜 200 g 에 넣어 용해시킨 후 함께 넣고 60
 10 분간에 걸쳐 중축합 반응기의 압력을 28 에서 0.5 torr 까지 감압하고, 동시에 250 에서 285 °C 까지 온도를 올려 주었다. 이 상태에서 2 시간 동안 중축합 반응을 실시하여 반응기 내부의 온도가 285 에서 265 °C 로 떨어지는 시점과 동시에 반응기 내부에 장착된 교반기 속도는 0.64 에서 0.52 로 낮아지는 수치에서 반응을 멈추어 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 수득하였다.

15 얻어진 폴리에틸렌 테레프탈레이트는 고유점도가 0.60 dl/g 이상, 수평균 분자량이 15,300 ~ 20,400 g/mol 이었다. 반응이 종료된 반응물은 냉각수를 거쳐 펠렛타이저(Pelletizer)를 통하여 분쇄하여 투명한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 10 kg 의 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

20

실시예 3

실시예 2 액상중합에서 얻어진 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 대기중에서 건조하여 수분을 제거하였다. 고상중합기기에 수지를 넣어 온도 210 °C 에서 질소를 공급하고 24 시간 동안 열을 가하여 반응시켰다. 반응
 25 종료 후, 제품성형이 가능한 점도를 지닌 하얀 고체 화합물 형태의 결정성 구조이며, 고유점도 0.76 dl/g 이상, 수평균 분자량이 32,600 ~ 35,200 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 수득하였으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

30

실시예 4

복합 금속 산화물의 투입량, 투입 단계 및 트리에틸 포스페이트의 양을 다르게 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로 중축합하여 수평균 분자량이 14,600 ~ 21,000 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

실시예 5

실시예 3 과 동일한 공정으로 실시예 4 의 액상중합으로 얻은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 고상중합하여 결정성 구조를 가지며, 수평균 분자량이 30,500 ~ 34,200 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

실시예 6

복합 금속 산화물의 투입량, 투입 단계 및 트리에틸 포스페이트의 양을 다르게 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로 중축합하여 수평균 분자량이 15,500 ~ 19,800 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

실시예 7

실시예 3 과 동일한 공정으로 실시예 6 의 액상중합으로 얻은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 고상중합하여 결정성 구조를 가지며, 수평균 분자량이 29,000 ~ 33,400 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

실시예 8

복합 금속 산화물의 투입량, 투입 단계 및 트리에틸 포스페이트의 양을 다르게 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로 중축합하여 수평균 분자량이 15,600 ~ 19,900 g/mol 인 폴리에틸렌

테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 9

5 실시예 3 과 동일한 공정으로 실시예 8 의 액상 중합으로 얻은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 고상중합하여 결정성 구조를 가지며, 수평균 분자량이 31,000 ~ 33,200 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 10

10 트리에틸 포스페이트의 양을 다르게 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로 중축합하여 수평균 분자량이 14,900 ~ 21,000 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 11

15 실시예 10 의 액상중합으로 얻은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 고상중합하여 결정성 구조를 가지며, 수평균 분자량이 29,000 ~ 33,400 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여
20 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 12

복합 금속 산화물의 투입량, 투입 단계 및 트리에틸 포스페이트의 양을 다르게 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로
25 중축합하여 수평균 분자량이 15,200 ~ 20,800 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 13

실시에 3 과 동일한 공정으로 실시예 12 의 액상중합으로 얻은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 고상중합하여 결정성 구조를 가지며, 수평균 분자량이 31,000 ~ 34,600 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

5

실시예 14

복합 금속 산화물의 투입량을 다르게 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로 중축합하여 수평균 분자량이 15,500 ~ 21,400 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

10

실시예 15

실시예 3 과 동일한 공정으로 실시예 14 의 액상중합으로 얻은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 고상중합하여 결정성 구조를 가지며, 수평균 분자량이 31,000 ~ 34,400 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

15

실시예 16

복합 금속 산화물의 투입량을 다르게 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로 중축합하여 수평균 분자량이 14,700 ~ 20,800 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

20

실시예 17

실시예 3 과 동일한 공정으로 실시예 16 의 액상중합으로 얻은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 고상중합하여 결정성 구조를 가지며, 수평균 분자량이 28,000 ~ 35,400 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

25

실시예 18

30

트리에틸 포스페이트의 양을 다르게 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로 중축합하여 수평균 분자량이 15,700 ~ 21,400 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

5

실시예 19

실시예 3 과 동일한 공정으로 실시예 18 의 액상중합으로 얻은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 고상중합하여 결정성 구조를 가지며, 수평균 분자량이 31,000 ~ 34,700 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을
10 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

실시예 20

복합 금속 산화물의 투입량, 투입 단계 및 트리에틸 포스페이트의 양을 다르게 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로
15 중축합하여 수평균 분자량이 16,000 ~ 19,000 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

실시예 21

실시예 3 과 동일한 공정으로 실시예 20 의 액상중합으로 얻은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 고상중합하여 결정성 구조를 가지며, 수평균 분자량이 31,100 ~ 34,400 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을
20 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

실시예 22

복합 금속 산화물의 투입량, 투입 단계 및 트리에틸 포스페이트의 양을 다르게 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로 중축합하여 수평균 분자량이 15,400 ~ 19,000 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에
25 나타내었다.

30

실시예 23

실시예 3 과 동일한 공정으로 실시예 22 의 액상중합으로 얻은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 고상중합하여 결정성 구조를 가지며, 수평균 분자량이 31,400 ~ 35,800 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

실시예 24

복합 금속 산화물의 투입량, 투입 단계 및 트리에틸 포스페이트의 양을 다르게 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로 중축합하여 수평균 분자량이 15,700 ~ 19,000 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

실시예 25

실시예 3 과 동일한 공정으로 실시예 24 의 액상중합으로 얻은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 고상중합하여 결정성 구조를 가지며, 수평균 분자량이 31,000 ~ 36,100 g/mol 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

비교예 4

실시예 1 의 복합 금속 산화물 촉매 대신 비교예 1 의 Ti/Si 결합 산화물을 촉매로 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로 중축합을 시도하였으나 반응 속도가 매우 느리며 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 얻을 수 없었다.

비교예 5

실시예 1 의 복합 금속 산화물 촉매 대신 비교예 2 의 Ti/Mg 결합 산화물을 촉매로 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로

중축합을 시도하였으나 반응 속도가 매우 느리며 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 얻을 수 없었다.

비교예 6

- 5 실시예 1 의 복합 금속 산화물 촉매 대신 비교 3 의 Ti/Al 결합 산화물을 촉매로 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로 중축합을 시도하였으나 반응 속도가 매우 느리며 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 얻을 수 없었다.

비교예 7

- 10 실시예 1 의 복합 금속 산화물 촉매 대신 산화안티몬(Sb_2O_3) 촉매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 와 동일한 공정으로 중축합하여 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠렛을 얻었으며, 공정 조건을 정리하여 하기 표 1 에 나타내었다.

15

[표 1]

실시예 No	중합 방법	금속원소 총합량 (단위: ppm)	1 단계 (에스테르화 반응)		2 단계 (중축합 반응)		TEP 투입량 (단위: ppm)
			촉매 투입량 (단위:g)	반응 시간 (단위: hr)	촉매 투입량 (단위:g)	반응 시간 (단위: hr)	
실시예 2	액상 중합	Ti=14, Al=0.8, Mg=0.8	0.3	3.0	0.3	2.0	180
실시예 3	고상 중합	상동	상동	상동	상동	상동	상동
실시예 4	액상 중합	Ti=9.3, Al=0.5, Mg=0.5	0.4	3.22	0	2.56	75
실시예 5	고상 중합	상동	상동	상동	상동	상동	상동
실시예 6	액상 중합	Ti=9.3, Al=0.5, Mg=0.5	0.2	3.47	0.2	2.19	80
실시예 7	고상 중합	상동	상동	상동	상동	상동	상동

실시예 8	액상 중합	Ti=11.7, Al=0.7, Mg=0.7	0.2	3.47	0.3	2.45	140
실시예 9	고상 중합	상동	상동	상동	상동	상동	상동
실시예 10	액상 중합	Ti=14, Al=0.8, Mg=0.8	0.3	3.29	0.3	1.53	80
실시예 11	고상 중합	상동	상동	상동	상동	상동	상동
실시예 12	액상 중합	Ti=16.3, Al=0.9, Mg=0.9	0.3	3.56	0.4	2.21	160
실시예 13	고상 중합	상동	상동	상동	상동	상동	상동
실시예 14	액상 중합	Ti=16.3, Al=0.9, Mg=0.9	0.3	3.47	0.4	2.14	180
실시예 15	고상 중합	상동	상동	상동	상동	상동	상동
실시예 16	액상 중합	Ti=11.7, Al=0.7, Mg=0.7	0.3	3.51	0.2	3.24	180
실시예 17	고상 중합	상동	상동	상동	상동	상동	상동
실시예 18	액상 중합	Ti=14, Al=0.8, Mg=0.8	0.3	3.37	0.3	2.33	160
실시예 19	고상 중합	상동	상동	상동	상동	상동	상동
실시예 20	액상 중합	Ti=9.3, Al=0.5, Mg=0.5	0	4.36	0.4	3.32	180
실시예 21	고상 중합	상동	상동	상동	상동	상동	상동
실시예 22	액상 중합	Ti=14, Al=0.8, Mg=0.8	0	4.37	0.6	2.28	180
실시예 23	고상 중합	상동	상동	상동	상동	상동	상동
실시예 24	액상 중합	Ti=16.3, Al=0.9, Mg=0.9	0	4.30	0.7	2.15	180
실시예 25	고상 중합	상동	상동	상동	상동	상동	상동
비교예 4	액상 중합	Ti=14 Si=0.8	중합반응 진행 안됨				180

비교예 5	액상 중합	Ti=14 Mg=0.8	중합반응 진행 안됨				180
비교예 6	액상 중합	Ti=14 Al=0.8	중합반응 진행 안됨				180
비교예 7	액상 중합	Sb=253	0.3	3.0	0.3	2.0	180

<실험예>

측정방법

고유점도(Intrinsic Viscosity, IV)

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

[계산식 1]

R.V. = 시료의 낙하 초수/용매의 낙하 초수

[계산식 2]

- 15 I.V. = $1/4(R.V.-1)/C + 3/4(\ln R.V./C)$

카르복실기 말단(Carboxylic end group, CEG, -COOH)의 농도

- 4 mm 크기의 측정 대상이 되는 폴리에스테르 수지 0.5 g 을 100 mL 용해관에 넣고, 오르토-클로로페놀 용매 25 mL 를 첨가하여 100 °C 에서
- 20 1 시간 용해시킨 후 시료를 준비하였다. 상기 시료를 0.02 M 의 KOH 메탄올 용액으로 적정하여 측정하였다. 카르복실 그룹의 수는 카르복실 그룹 당량/중합체 10^6 g(또는 mmol/kg)로서 지칭된다.

수산기 말단(Diethylene glycol, DEG, -OH)의 농도

- 25 4 mm 크기의 측정 대상이 되는 폴리에스테르 수지 0.5 g 을 100 mL 용해관에 넣고, 오르토-클로로페놀 용매 25 mL 를 첨가하여 100 °C 에서

1 시간 용해시킨 후 시료를 준비하였다. 상기 시료에 과량의 아디핀산 50 mL 첨가하여 100 °C 에서 1 시간 동안 반응시켜 수산기 말단을 카르복실기 말단으로 치환시켰다. 여분의 아디핀산을 제거한 후 치환된 시료의 카르복실기 말단 양과 치환되지 않은 시료의 카르복실기 말단 양의 차로
5 계산하였다.

폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 색상(Color= L, a, b)

측정 대상이 되는 폴리에스테르 수지 50 g 을 공기 중에서 수분을 제거한 후 칼로리미터(Colorimeter) 모델 SA-2000 에 넣어 색상을 10 회
10 측정하여 평균 값이 표준값이다.

L, a, 및 b 색상 시스템은 폴리에스테르 색상 평가를 위한 기준으로서 국제적으로 공통되게 활용하고 있다. 이러한 색상 수치는 색상 측정을 표준화하기 위한 색상 시스템중의 하나이고, 인식가능한 색상들 및 색상 차이를 기술하는 것이다. 이 시스템에서, L 은 명도 인자이고 a 및 b 는 색상
15 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
20 수치이다.

실험예 1

실시에 2 및 비교예 4 내지 7 에서 사용된 촉매에 따른 고유점도 및 Color 값(L, b)을 측정하여 하기 표 2 에 기재하였다.

25

[표 2]

구분	중축합 시간(hr)	고유점도 (IV)	Color 값	
			L	b
실시에 2	2.31	0.61	50.42	-0.95

비교예 4	중합반응 진행안됨			
비교예 5	중합반응 진행안됨			
비교예 6	중합반응 진행안됨			
비교예 7	2.30	0.62	52.61	-1.54

상기 표 2 와 같이, 비교예 4 내지 6 의 촉매를 사용하였을 때 열안정제로 인(P)을 180 ppm 으로 사용한 경우 중합이 전혀 이루어지지 않았다. 이는 열안정제에 포함되어 있는 인(P)이 촉매 내 내포되어 있는
5 티타늄 금속과 고진공 및 고온조건에서 쉽게 반응하기 때문에 촉매 활성이 급격히 감소하여 중축합을 이루지 못하기 때문인 것으로 볼 수 있다.

그러나 실시예 2 와 같이 본 발명의 촉매의 경우 인(P)을 180 ppm 으로 사용하는 조건에서 중합이 양호하게 이루어졌다. 본 발명의 복합 금속 산화물 촉매의 경우 기존 티타늄계 촉매와 달리 화합물 구성이 다르며
10 구조가 안정적이기 때문에 열안정제에 포함되어 있는 인(P)과 반응성이 상대적으로 적어 인산계 화합물을 과량 투입하는 조건에서도 중축합이 잘 이루어지는 것으로 볼 수 있다.

또한 일반적인 티타늄계 촉매는 중축합 과정에서 인(P)계 화합물과 반응이 쉽고 빠르게 일어나기 때문에 이를 방지하기 위해 보통 시간 간격을
15 두고 투입하나, 본 발명의 촉매의 경우 인(P)계 화합물과 같이 혼합하여 투입하여도 촉매 활성은 줄어들지 않았다.

실험예 2

상기 실시예 4 내지 25 에서 복합 금속 산화물 촉매의 투입단계 및
20 촉매량에 따른 중축합 비교결과 및 열안정제 투입량에 따른 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 수득하기 위한 중축합 시간, 고유점도, Color 값(L, b, a), 카르복시기(CEG) 말단의 농도, 및 수산기 말단(DEG)의 농도를 측정하여 하기 표 3 에 나타내었다.

실시예 No	고유점 도 (IV)	Color			CEG 농도 (단위:mmol/ Kg)	DEG 농도 (단위:wt%)
		L	b	a		
실시예 4	0.61	48.22	-2.28	0.95	63.40	2.92
실시예 5	0.70	76.48	-2.61	-0.12	59.60	2.85
실시예 6	0.62	48.46	-1.66	1.27	37.80	2.96
실시예 7	0.72	77.40	-2.16	0.15	29.10	2.72
실시예 8	0.62	49.97	-0.63	0.08	15.30	3.34
실시예 9	0.77	77.25	-0.44	-1.02	12.80	3.01
실시예 10	0.61	49.32	0.35	0.51	9.10	2.79
실시예 11	0.79	77.02	0.03	-0.51	10.40	2.74
실시예 12	0.62	50.87	2.25	0.10	14.20	1.72
실시예 13	0.76	75.28	1.64	-0.79	13.20	1.90
실시예 14	0.61	51.59	2.89	-0.65	14.50	2.59
실시예 15	0.77	75.18	2.51	-1.37	12.40	2.50
실시예 16	0.61	51.03	-0.74	0.65	28.70	3.01
실시예 17	0.70	76.33	-1.57	-0.36	26.20	2.95
실시예 18	0.62	50.85	-0.61	0.15	14.20	2.94
실시예 19	0.76	76.61	-0.47	-0.87	10.70	2.74
실시예 20	0.62	47.43	-0.82	0.68	18.70	3.75
실시예 21	0.72	76.60	-1.73	-0.30	16.80	3.74
실시예 22	0.62	50.16	-2.05	0.53	19.70	4.23

실시예 23	0.76	77.13	-1.66	-0.65	16.90	3.55
실시예 24	0.62	47.78	2.88	-0.64	15.20	1.45
실시예 25	0.80	75.77	2.00	-1.25	13.11	1.10

상기 표 3 과 같이, 본 발명의 복합 금속 산화물 촉매를 일반적인 안티몬 촉매와 같이 에스테르화 반응 단계에만 투입하거나, 중축합 단계에만 투입하거나 또는 2 단계에 모두 나누어 투입하였을 경우 중축합반응
 5 소요시간 및 이때 생성되는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 물리적 성질은 각각 다르게 나타났으나 모두 대체로 양호한 물성을 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 수득할 수 있었다.

또한, 액상중합에 의해 수득된 폴리에틸렌 테레프탈레이트는 0.61 내지 0.62 dl/g 의 점도를 나타내었으며, 고상중합에 의해 수득된 폴리에틸렌
 10 테레프탈레이트는 0.70 내지 0.80 dl/g 의 양호한 점도를 나타내었다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

마그네슘(Mg), 아연(Zn), 구리(Cu), 망간(Mn), 칼슘(Ca), 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종의 금속(M)과, 티타늄(Ti) 및 알루미늄(Al)을 포함하며, 폴리에스테르 중합용 촉매로 사용되는 복합 금속 산화물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 복합 금속 산화물은 하기 화학식 1 로 표시되는 티타늄 알콕사이드, 하기 화학식 2 로 표시되는 알루미늄 알콕사이드 및 하기 화학식 3 으로 표시되는 금속 알콕사이드의 공침전물(Coprecipitate)인 복합 금속 산화물:

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1, 2 및 3 에서, $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 는 각각 독립적으로 서로 같거나 다르게 수소 원자 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬기(Alkyl), $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 의 알케닐기(Alkenyl), $\text{C}_3\sim\text{C}_{20}$ 의 시클로알킬기(Cycloalkyl), $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ 의 아릴기(Aryl), $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬실릴기(Alkylsilyl), $\text{C}_7\sim\text{C}_{20}$ 의 아릴알킬기(Arylalkyl) 또는 $\text{C}_7\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬아릴기(Alkylaryl)를 의미하고,

상기 화학식 3 에서, M 은 Mg, Zn, Cu, Mn, Ca, 및 Fe 로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종이다.

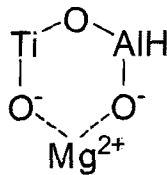
【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 는 각각 독립적으로 서로 같거나 다르게 수소 원자 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 의 알킬기이고, 상기 M 은 Mg 인 복합 금속 산화물.

【청구항 4】

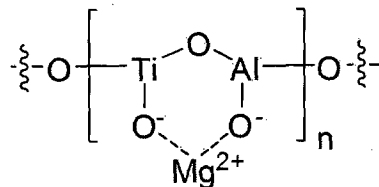
제 1 항에 있어서, 상기 복합 금속 산화물은 하기 화학식 4 또는 하기 화학식 5 로 표시되는 복합 금속 산화물:

[화학식 4]



5

[화학식 5]



상기 화학식 5 에서, n 은 2 내지 20 의 정수이다.

10 【청구항 5】

마그네슘(Mg), 아연(Zn), 구리(Cu), 망간(Mn), 칼슘(Ca), 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종의 금속(M)과, 티타늄(Ti), 및 알루미늄(Al)을 포함하는 복합 금속 산화물의 존재 하에 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 중합시키는 단계를 포함하는 폴리에스테르의 제조방법.

15

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 금속(M)이 마그네슘(Mg)인 폴리에스테르의 제조방법.

20

【청구항 7】

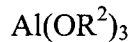
제 5 항에 있어서, 상기 복합 금속 산화물은 하기 화학식 1 로 표시되는 티타늄 알콕사이드, 하기 화학식 2 로 표시되는 알루미늄

알콕사이드 및 하기 화학식 3 으로 표시되는 금속 알콕사이드의 공침전물(Coprecipitate)인 폴리에스테르의 제조방법:

[화학식 1]



5 [화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1, 2 및 3 에서, $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 는 각각 독립적으로 서로 같거나
10 다르게 수소 원자 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬기(Alkyl), $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 의 알케닐기(Alkenyl), $\text{C}_3\sim\text{C}_{20}$ 의 시클로알킬기(Cycloalkyl), $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ 의 아릴기(Aryl), $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬실릴기(Alkylsilyl), $\text{C}_7\sim\text{C}_{20}$ 의 아릴알킬기(Arylalkyl) 또는 $\text{C}_7\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬아릴기(Alkylaryl)를 의미하고,

상기 화학식 3 에서, M 은 Mg, Zn, Cu, Mn, Ca, 및 Fe 로 이루어진
15 군으로부터 선택된 1 종이다.

【청구항 8】

제 5 항에 있어서, 상기 폴리에스테르의 중량에 대하여 상기 복합
금속 산화물에 포함된 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 및 금속(M)을 포함한 원소의
20 총 함량이 5 내지 200 ppm 이 되도록 첨가하는 폴리에스테르의 제조방법.

【청구항 9】

제 5 항에 있어서, 상기 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분 및
글리콜 성분을 중합시키는 단계는,

25 상기 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을
에스테르화 반응시키는 단계; 및

상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계를 포함하는
폴리에스테르의 제조방법.

30 【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계는 상기 폴리에스테르를 기준으로 한 인(P) 원소 함량을 기준으로 20 내지 200 ppm 농도의 인계 화합물을 투입하여 중축합하는 폴리에스테르의 제조방법.

5

【청구항 11】

제 10 항에 있어서, 상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계는, 상기 폴리에스테르를 기준으로 한 인(P) 원소 함량을 기준으로 40 내지 180 ppm 농도의 인계 화합물을 투입하여 중축합하는 폴리에스테르의

10

제조방법.

【청구항 12】

제 10 항에 있어서, 상기 인계 화합물은 트라이메틸 포스페이트(Trimethyl phosphate, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$), 트라이에틸 포스페이트(Triethyl phosphate, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$), 트라이페닐 포스페이트(Triphenyl phosphate, $(\text{PhO})_3\text{PO}$) 및 인산(Phosphoric acid, H_3PO_4) 로 구성되는 군으로부터 선택된 1 종 이상을 포함하는 폴리에스테르의 제조방법.

15

【청구항 13】

제 9 항에 있어서, 상기 복합 금속 산화물을 상기 중축합 반응 단계에 투입하는 폴리에스테르의 제조방법.

20

【청구항 14】

제 13 항에 있어서, 상기 복합 금속 산화물을 상기 에스테르화 반응 단계에 더 투입하는 폴리에스테르의 제조방법.

25

【청구항 15】

제 9 항에 있어서, 상기 테레프탈산 또는 에스테르 형성 유도체를 포함하는 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 에스테르화 반응시키는

단계는, 200 내지 300 °C 의 온도에서 2 내지 6 시간 동안 반응시키는 폴리에스테르의 제조방법.

【청구항 16】

- 5 제 9 항에 있어서, 상기 에스테르화 반응의 반응물을 중축합하는 단계는 200 내지 300 °C 의 온도 및 0.1 내지 1 torr 의 감압 조건에서 1 내지 5 시간 동안 반응시키는 폴리에스테르의 제조방법.

【청구항 17】

- 10 제 5 항에 있어서, 액상중합 또는 고상중합에 의해 수행하는 폴리에스테르의 제조방법.

【청구항 18】

- 15 제 17 항에 있어서, 상기 폴리에스테르는 액상중합에 의해 형성되며 고유점도가 0.60 내지 0.65 dl/g 인 폴리에스테르의 제조방법.

【청구항 19】

- 20 제 17 항에 있어서, 상기 폴리에스테르는 고상중합에 의해 형성되며 고유점도가 0.70 내지 0.87 dl/g 인 폴리에스테르의 제조방법.

【청구항 20】

제 5 항에 있어서, 상기 폴리에스테르는 식품포장재, 병, 필름 또는 섬유성 플라스틱에 사용되는 폴리에스테르의 제조방법.

25 【청구항 21】

제 5 항에 있어서, 상기 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트인 폴리에스테르의 제조방법.

【도면】

【도 1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/003005**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 21/06(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, C07F 7/28(2006.01)i, C08G 63/02(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)

B01J 21/06; C08G 63/80; C08G 63/16; C08G 63/85; C08G 63/18; B01J 31/12; C08G 63/78; C07F 7/28; C08G 63/00; B01J 37/02; C08G 63/02

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: polyester, polyester, magnesium, manganese; iron, titanium, aluminum, aluminum, phosphorus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0022422 A (HONAM PETROCHEMICAL CORP.) 12 March 2012 See claims 1, 2	1,5,6,9-12,15-17,20
X	KR 10-0697027 B1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 21 March 2007 See claims 1, 3, 29, 31, 57 and 74-76	1,5,6,8-21
X	KR 10-1110628 B1 (SK CHEMICALS CO., LTD.) 15 February 2012 See claim 6	1,5,6,10-12,19,21
A	US 2007-0225469 A1 (AKITA, Minako et al.) 27 September 2007 See claims 1, 5, 10 and 11	1-21



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

11 JULY 2013 (11.07.2013)

Date of mailing of the international search report

12 JULY 2013 (12.07.2013)

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/KR2013/003005

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0022422 A	12/03/2012	JP 2012-052115A US 2012-0058287 A1	15/03/2012 08/03/2012
KR 10-0697027 B1	21/03/2007	EP 1013692 A2 EP 1013692 A3 EP 1911785 A1 EP 1911786 A1 EP 1911786 B1 JP 03-895080B2 JP 03-907881B2 JP 04-036579B2 JP 04-067719B2 JP 04-408997B2 JP 2001-048966A JP 2001-048973A JP 2001-064377A JP 2001-064378A JP 2001-081161A JP 2001-081172A JP 2001-081173A JP 2001-081176A JP 2001-089557A JP 2001-114885A JP 2001-114886A JP 4408997 B2 TW585881 A US 2002-0137879 A1 US 6346070 B1 US 6451959 B1	28/06/2000 09/06/2004 16/04/2008 16/04/2008 15/06/2011 22/03/2007 18/04/2007 23/01/2008 26/03/2008 20/11/2009 20/02/2001 20/02/2001 13/03/2001 13/03/2001 27/03/2001 27/03/2001 27/03/2001 27/03/2001 03/04/2001 24/04/2001 24/04/2001 03/02/2010 01/05/2004 26/09/2002 12/02/2002 17/09/2002
KR 10-1110628 B1	15/02/2012	JP 2006-057097A	02/03/2006
US 2007-0225469 A1	27/09/2007	CN1950423 A CN1950423 C0 EP 1746120 A1 JP 2006-028482A KR 10-2007-0012469 A WO 2005-108461 A1	18/04/2007 26/11/2008 24/01/2007 02/02/2006 25/01/2007 17/11/2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 21/06(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, C07F 7/28(2006.01)i, C08G 63/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 21/06; C08G 63/80; C08G 63/16; C08G 63/85; C08G 63/18; B01J 31/12; C08G 63/78; C07F 7/28; C08G 63/00; B01J 37/02; C08G 63/02

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, 폴리에스터, 마그네슘, 망간, 철, 티타늄, 알루미늄, 알루미늄, 인계

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0022422 A (호남석유화학 주식회사) 2012.03.12 청구항 1, 2 참조	1, 5, 6, 9-12, 15-17, 20
X	KR 10-0697027 B1 (미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤) 2007.03.21 청구항 1, 3, 29, 31, 57, 74-76 참조	1, 5, 6, 8-21
X	KR 10-1110628 B1 (에스케이케미칼주식회사) 2012.02.15 청구항 6 참조	1, 5, 6, 10-12, 19, 21
A	US 2007-0225469 A1 (AKITA, MINAKO 외 2인) 2007.09.27 청구항 1, 5, 10, 11 참조	1-21



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

2013년 07월 11일 (11.07.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 07월 12일 (12.07.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

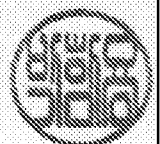
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

박함용

전화번호 +82-42-481-8409



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0022422 A	2012/03/12	JP 2012-052115A US 2012-0058287 A1	2012/03/15 2012/03/08
KR 10-0697027 B1	2007/03/21	EP 1013692 A2 EP 1013692 A3 EP 1911785 A1 EP 1911786 A1 EP 1911786 B1 JP 03-895080B2 JP 03-907881B2 JP 04-036579B2 JP 04-067719B2 JP 04-408997B2 JP 2001-048966A JP 2001-048973A JP 2001-064377A JP 2001-064378A JP 2001-081161A JP 2001-081172A JP 2001-081173A JP 2001-081176A JP 2001-089557A JP 2001-114885A JP 2001-114886A JP 4408997 B2 TW585881 A US 2002-0137879 A1 US 6346070 B1 US 6451959 B1	2000/06/28 2004/06/09 2008/04/16 2008/04/16 2011/06/15 2007/03/22 2007/04/18 2008/01/23 2008/03/26 2009/11/20 2001/02/20 2001/02/20 2001/03/13 2001/03/13 2001/03/27 2001/03/27 2001/03/27 2001/03/27 2001/04/03 2001/04/24 2001/04/24 2010/02/03 2004/05/01 2002/09/26 2002/02/12 2002/09/17
KR 10-1110628 B1	2012/02/15	JP 2006-057097A	2006/03/02
US 2007-0225469 A1	2007/09/27	CN1950423 A CN1950423 C0 EP 1746120 A1 JP 2006-028482A KR 10-2007-0012469 A WO 2005-108461 A1	2007/04/18 2008/11/26 2007/01/24 2006/02/02 2007/01/25 2005/11/17