

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-545320
(P2024-545320A)

(43)公表日 令和6年12月5日(2024.12.5)

(51)国際特許分類
C 0 7 D 307/68 (2006.01)
C 0 8 G 63/18 (2006.01)

F I
C 0 7 D 307/68
C 0 8 G 63/18

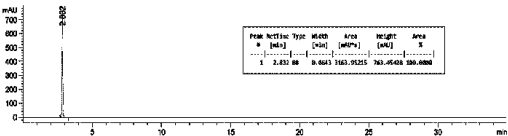
テーマコード (参考)
4 J 0 2 9
Z A B

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全35頁)			
(21)出願番号	特願2024-538066(P2024-538066)	(71)出願人	518215493
(86)(22)出願日	令和4年12月23日(2022.12.23)		コーロン インダストリーズ インク
(85)翻訳文提出日	令和6年6月21日(2024.6.21)		大韓民国 0 7 7 9 3 ソウル ガンソグ
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/021247		マゴクドンロ 1 1 0 (マゴクドン コーロン ワン アンド オンリー タワー)
(87)国際公開番号	WO2023/128498	(74)代理人	100121382
(87)国際公開日	令和5年7月6日(2023.7.6)		弁理士 山下 託嗣
(31)優先権主張番号	10-2021-0189995	(72)発明者	ジョン, ミ ヘ
(32)優先日	令和3年12月28日(2021.12.28)		大韓民国, 0 7 7 9 3 ソウル, ガンソグ, マゴクドンーロ, 1 1 0
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(72)発明者	キム, ジュン ヨン
(31)優先権主張番号	10-2022-0177249		大韓民国, 0 7 7 9 3 ソウル, ガンソグ, マゴクドンーロ, 1 1 0
(32)優先日	令和4年12月16日(2022.12.16)	(72)発明者	ヨン, ダ キョン
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		大韓民国, 0 7 7 9 3 ソウル, ガンソグ
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA		最終頁に続く
	最終頁に続く		

(54)【発明の名称】 フランジカルボン酸系化合物、フランジカルボン酸系化合物の製造方法、ポリエステル、およびポリエステルの製造方法

(57)【要約】

ヒドロキシルーフルフル化合物からヒドロキシフルフル化合物を製造する段階と、ヒドロキシフルフル化合物を不均一触媒の存在下で酸化反応させてフランジカルボン酸系化合物を製造する段階を含む、フランジカルボン酸系化合物の製造方法を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒドロキシルーフリーフルフル化合物からヒドロキシフルフル化合物を製造する段階と、

前記ヒドロキシフルフル化合物を不均一触媒の存在下で酸化反応させてフランジカルボン酸系化合物を製造する段階と

を含む、フランジカルボン酸系化合物の製造方法。

【請求項 2】

前記ヒドロキシルーフリーフルフル化合物は、クロロメチルフルフル (chloromethyl furfural、CMF)、2, 5-ジホルミルフラン (2, 5-diformylfuran、DFF)、5-アセトメチルフルフル (5-acetoxymethyl furfural、AMF)、またはこれらの混合物を含み、

前記ヒドロキシフルフル化合物は、5-ヒドロキシメチルフルフル (hydroxymethyl furfural、HMF)、5-ヒドロキシメチルフルフルエステル、5-ヒドロキシメチルフルフルエーテル、またはこれらの混合物を含む、請求項 1 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法。

【請求項 3】

前記ヒドロキシフルフル化合物を製造する段階は、前記ヒドロキシルーフリーフルフル化合物および溶媒を含む溶液を 100 rpm ~ 500 rpm で攪拌しながら、20 °C ~ 90 °C で、1 分 ~ 60 分間転換反応させる、請求項 1 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法。

【請求項 4】

前記製造されたヒドロキシフルフル化合物に溶媒を添加した後、濾過してフミン (Humins) を除去する段階をさらに含む、請求項 1 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法。

【請求項 5】

前記酸化反応は、前記ヒドロキシフルフル化合物および溶媒を含む溶液を固体塩基および前記不均一触媒の存在下で酸化剤と接触させて行われる、請求項 1 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法。

【請求項 6】

前記不均一触媒は、Fe、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Au、Pt、これらの合金、またはこれらの混合物を含む活性金属、および前記活性金属を担持する担体を含む、請求項 1 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法。

【請求項 7】

前記固体塩基は、MgO、CaO、CaCO₃、ハイドロタルサイト (Hydrotalcite)、またはこれらの混合物を含む、請求項 5 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法。

【請求項 8】

前記溶媒は、水、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、エタノール、メタノール、t-ブチル次亜塩素酸塩、またはこれらの混合物を含む、請求項 5 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法。

【請求項 9】

前記酸化反応は、6 bar ~ 50 bar の圧力および 80 °C ~ 200 °C の温度で 1 時間 ~ 24 時間行われる、請求項 1 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法。

【請求項 10】

前記酸化反応の生成物は、2, 5-フランジカルボン酸 (FDCA) および 5-ホルミルフランカルボン酸 (FFCA) を含み、

前記酸化反応の生成物を不均一還元触媒および溶媒の存在下で水素と接触させて、前記 5-ホルミルフランカルボン酸を除去する精製段階をさらに含む、請求項 1 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法。

【請求項 1 1】

前記精製段階は、5 bar～15 bar および 100℃～200℃で1時間～10時間行われる、請求項 1 0 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法。

【請求項 1 2】

前記酸化反応の生成物から金属成分を除去する金属精製段階をさらに含む、請求項 1 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法。

【請求項 1 3】

前記金属成分は、Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Mo、Ti、Cd、Co、Mn、Na、Mg、K、Ca、Al、As、Sb、Pb、Sn、B、Si、またはこれらの混合物を含む、請求項 1 2 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法。

10

【請求項 1 4】

前記金属精製段階は、イオンフィルタを用いて行われる、請求項 1 2 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 に記載のフランジカルボン酸系化合物の製造方法により製造され、金属成分を全体重量に対して 200 ppm 未満で含む、フランジカルボン酸系化合物。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 に記載のフランジカルボン酸系化合物とジオール系化合物とをエステル化反応させた後、重合反応させてポリエステルを製造する段階を含む、ポリエステルの製造方法。

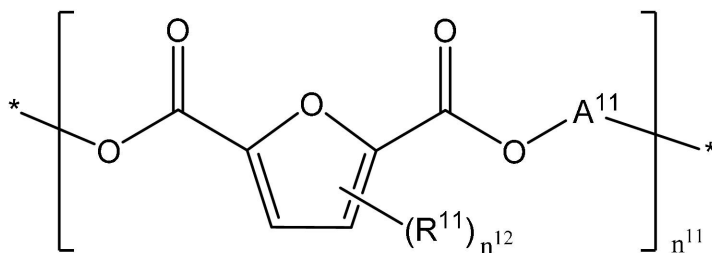
20

【請求項 1 7】

下記の化学式 7 で表される繰り返し単位を含み、金属成分を全体重量に対して 200 ppm 未満で含む、C I E 1 9 7 6 L * a * b * 表色系による b * 値が 1 4 以下である、ポリエステル。

【化 1】

〔化学式 7〕



30

前記化学式 7 中、

前記 A¹¹ は、直鎖または分枝鎖の炭素数 1～15 の 2 価の炭化水素基であり、

前記 R¹¹ は、ハロゲン基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、またはアルキル基であり、

前記 n¹¹ は、繰り返し単位の繰り返し回数であり、

前記 n¹² は、0～2 の整数である。

40

【請求項 1 8】

前記ポリエステルは、全体重量に対して、フミン (H u m i n) を 3 重量 % 以下で含む、請求項 1 7 に記載のポリエステル。

【請求項 1 9】

前記ポリエステルは、全体重量に対して、5-ホルミルフランカルボン酸 (F F C A)、ヒドロキシメチルフランカルボン酸 (H M F C A)、テトラヒドロフラン-2, 5-ジカルボン酸 (T H F D C A)、またはこれらの混合物を 10 重量 % 未満で含む、請求項 1 7 に記載のポリエステル。

【請求項 2 0】

前記ポリエステルは、C I E 1 9 7 6 L * a * b * 表色系による L * 値が 9 3 以上で

50

あり、 a^* 値が $-0.5 \sim 0$ であり、 b^* 値が 14 以下である、請求項 17 に記載のポリエステル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フランジカルボン酸系化合物の製造方法、これにより製造されたフランジカルボン酸系化合物、ポリエステルの製造方法、およびこれにより製造されたポリエステルに関する。

【背景技術】

【0002】

温室ガスの削減のために、米国、欧州のような先進国は二酸化炭素排出規制を強化している。したがって、既存の化石原料資源への依存度を低くし、温室ガスを削減できるバイオ化学産業に対する需要が増加している。つまり、化学産業が石油依存型からバイオ依存型に変化している。

【0003】

一例として、飲料瓶や食品保管容器に主に使用されるポリエチレンテレフタレート (PET) をバイオ-PET (bio-PET) に代替する技術が活発に研究中である。

【0004】

バイオ-PET の製造において単量体として有用なジカルボン酸芳香族ヘテロ環化合物は、通常、5-ヒドロキシメチルフルフラル (5-hydroxymethyl furfural、HMF) を酸化させて製造される誘導体である。5-ヒドロキシメチルフルフラルは糖から得られるため、自然で広範囲に利用可能な原料の誘導体である。

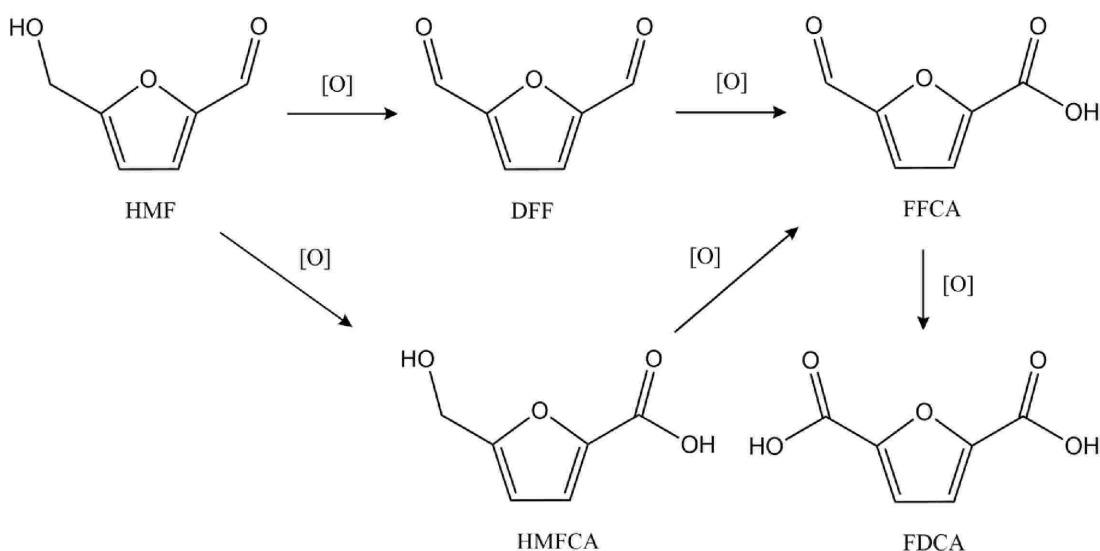
【0005】

参照として、5-ヒドロキシメチルフルフラルに対する酸化反応は、次の反応式 1 に示すように、2,5-フランジカルボン酸 (furan dicarboxylic acid、FDCA) および 2-カルボキシ-5-ホルミルフラン (5-formyl-2-furoic acid、FFCA) を含むモノカルボン酸またはジカルボン酸の芳香族ヘテロ環化合物が主な生成物として得られる。

【0006】

【化 1】

〔反応式 1〕



【0007】

モノカルボン酸またはジカルボン酸の芳香族ヘテロ環化合物が主な生成物として得られる 5-ヒドロキシメチルフルフラルの酸化工程は文献に公知である。例えば、米国登録特

許第4, 977, 283号(Hoechst)には、水性環境下、白金族に属する金属触媒により行われる5-ヒドロキシメチルフルフルルの酸化方法が記述されている。

【0008】

また、米国特許公開第2008-0103318号(Battelle)には、担持体に支持された白金によって促進される5-ヒドロキシメチルフルフルルの酸化方法が記述されている。

【0009】

しかし、このような5-ヒドロキシメチルフルフルルの酸化方法は、製造コストが高い方であり、バッチ式(batch)反応で行うようになるが、このようなバッチ式反応では、原料の投入、反応温度までの加熱、反応生成物の排出など実質的に反応とは無関係な時間を必要とし、反応器の生産性が低くなる問題がある。

10

【0010】

また、触媒を繰り返し使用するためには、触媒と生成物との分離工程が必要であり、また、温度などの変化による触媒の早期活性低下が起こる問題がある。

【0011】

一方、5-ヒドロキシメチルフルフルルの酸化により製造される2, 5-フランジカルボン酸は、熱安定性が低い化合物であって、これをジオール成分とエステル化反応させてポリエステルを製造する過程で黄変、褐変などの熱変色を誘発し、5-ヒドロキシメチルフルフルルの酸化過程で発生する2-カルボキシ-5-ホルミルフランは、ポリエステルの主な変色要因である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】米国登録特許第4, 977, 283号(1990年12月11日)

【特許文献2】米国特許公開第2008-0103318号(2008年5月1日)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

一実施例は、不均一系触媒を用いてフランジカルボン酸系化合物を製造しながらも、ポリエステルの変色要因になる不純物を除去することによって、ポリエステルの変色を防止可能であり、分子量がより大きいポリエステルを製造できるフランジカルボン酸系化合物の製造方法を提供することを目的とする。

30

【0014】

他の実施例は、フランジカルボン酸系化合物の製造方法により製造されたフランジカルボン酸系化合物を提供することを目的とする。

【0015】

さらに他の実施例は、フランジカルボン酸系化合物を用いてポリエステルを製造する方法を提供することを目的とする。

【0016】

さらに他の実施例は、ポリエステルの製造方法により製造されたポリエステルを提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0017】

一実施例によれば、ヒドロキシルーフリーフルフルル化合物からヒドロキシフルフルル化合物を製造する段階と、ヒドロキシフルフルル化合物を不均一触媒の存在下で酸化反応させてフランジカルボン酸系化合物を製造する段階とを含む、フランジカルボン酸系化合物の製造方法を提供する。

【0018】

ヒドロキシルーフリーフルフルル化合物は、クロロメチルフルフルル(chloromethyl fuffural、CMF)、2, 5-ジホルミルフラン(2, 5-dif

50

ormylfuran、DFF)、5-アセトメチルフurfural (5-acetoxymethylfurfural、AMF)、またはこれらの混合物を含むことができる。

【0019】

ヒドロキシルフurfural化合物は、5-ヒドロキシメチルフurfural (hydroxymethylfurfural、HMF)、5-ヒドロキシメチルフurfuralエステル、5-ヒドロキシメチルフurfuralエーテル、またはこれらの混合物を含むことができる。

【0020】

ヒドロキシルフurfural化合物を製造する段階は、ヒドロキシルーフurfural化合物および溶媒を含む溶液を100rpm~500rpmで攪拌しながら、20℃~90℃で、1分~60分間転換反応させて行われる。

10

【0021】

転換反応後、エチルアセテート (ethyl acetate、EA)、メチルイソブチルケトン (methyl isobutyl ketone)、ジエチルエーテル (Diethyl ether)、クロロホルム (chloroform)、水、またはこれらの混合物を含む抽出溶媒を用いてヒドロキシルフurfural化合物を抽出することができる。

【0022】

抽出溶媒は、5℃~30℃で、10Torr~40Torrに減圧しながら揮発させて除去することができる。

20

【0023】

フランジカルボン酸系化合物の製造方法は、製造されたヒドロキシルフurfural化合物に溶媒を添加した後、濾過してフミン (Humins) を除去する段階をさらに含むことができる。

【0024】

酸化反応は、ヒドロキシルフurfural化合物および溶媒を含む溶液を、固体塩基および不均一触媒の存在下、酸化剤と接触させて行われる。

【0025】

不均一触媒は、Fe、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Au、Pt、これらの合金、またはこれらの混合物を含む活性金属、および活性金属を担持する担体を含むことができる。

30

【0026】

不均一触媒は、ヒドロキシルフurfural化合物1モルに対して、触媒中の活性金属を基準として600モル以下で含まれる。

【0027】

固体塩基は、MgO、CaO、CaCO₃、ハイドロタルサイト (Hydrotalcite)、またはこれらの混合物を含むことができる。

【0028】

固体塩基は、ヒドロキシルフurfural化合物100重量部に対して、10重量部~40重量部含まれる。

40

【0029】

酸化剤は、酸素、空気、またはこれらの混合物を含むことができる。

【0030】

溶媒は、水、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、エタノール、メタノール、*t*-ブチル次亜塩素酸塩、またはこれらの混合物を含むことができる。

【0031】

溶媒は、ヒドロキシルフurfural化合物100重量部に対して、1000重量部~9000重量部含まれる。

【0032】

50

酸化反応は、6 bar～50 barの圧力および80℃～200℃の温度で1時間～24時間行われる。

【0033】

酸化反応の生成物は、2,5-フランジカルボン酸(FDCA)および5-ホルミルフランカルボン酸(FFCA)を含むことができる。

【0034】

フランジカルボン酸系化合物の製造方法は、酸化反応の生成物を不均一還元触媒および溶媒の存在下で水素と接触させて、5-ホルミルフランカルボン酸を除去する精製段階をさらに含むことができる。

【0035】

精製段階は、5 bar～15 barおよび100℃～200℃で1時間～10時間行われる。

【0036】

不均一還元触媒は、Cu、Ni、Co、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Rh、Os、Ir、これらの合金、またはこれらの混合物を含む活性金属、および活性金属を担持する担体を含むことができる。

【0037】

フランジカルボン酸系化合物の製造方法は、酸化反応の生成物から金属成分を除去する金属精製段階をさらに含むことができる。

【0038】

金属成分は、Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Mo、Ti、Cd、Co、Mn、Na、Mg、K、Ca、Al、As、Sb、Pb、Sn、B、Si、またはこれらの混合物を含むことができる。

【0039】

金属精製段階は、イオンフィルタを用いて行われる。

【0040】

他の実施例によれば、フランジカルボン酸系化合物の製造方法により製造され、金属成分を全体重量に対して200 ppm未満で含む、フランジカルボン酸系化合物を提供する。

【0041】

フランジカルボン酸系化合物は、全体重量に対して、フミン(Humin)を3重量%以下で含むことができる。

【0042】

フランジカルボン酸系化合物は、全体重量に対して、5-ホルミルフランカルボン酸(FFCA)、ヒドロキシメチルフランカルボン酸(HMFFCA)、テトラヒドロフラン-2,5-ジカルボン酸(THFDCA)、またはこれらの混合物を10重量%未満で含むことができる。

【0043】

さらに他の実施例によれば、フランジカルボン酸系化合物とジオール系化合物とをエステル化反応させた後、重合反応させてポリエステルを製造する段階を含む、ポリエステルの製造方法を提供する。

【0044】

さらに他の実施例によれば、下記の化学式7で表される繰り返し単位を含み、金属成分を全体重量に対して200 ppm未満で含み、CIE1976 L*a*b*表色系によるb*値が14以下である、ポリエステルを提供する。

【0045】

10

20

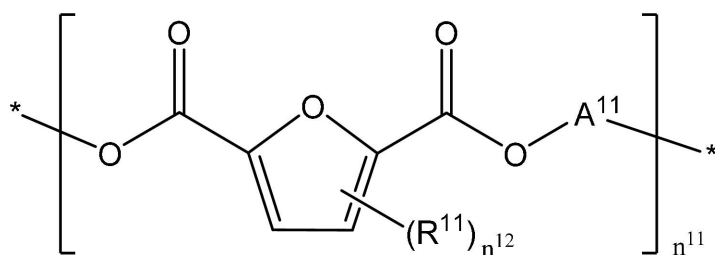
30

40

50

【化 2】

〔化学式 7〕



10

【0046】

化学式 7 中、 A^{11} は、直鎖または分枝鎖の炭素数 1～15 の 2 価の炭化水素基であり、 R^{11} は、ハロゲン基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、またはアルキル基であり、 n^{11} は、繰返し単位の繰返し回数であり、 n^{12} は、0～2 の整数である。

【0047】

金属は、Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Mo、Ti、Cd、Co、Mn、Na、Mg、K、Ca、Al、As、Sb、Pb、Sn、B、Si、またはこれらの混合物を含むことができる。

【0048】

ポリエステルは、全体重量に対して、フミン (Humins) を 3 重量 % 以下で含むことができる。

20

【0049】

ポリエステルは、全体重量に対して、5-ホルミルフランカルボン酸 (FFCA)、ヒドロキシメチルフランカルボン酸 (HMFCa)、テトラヒドロフラン-2, 5-ジカルボン酸 (THFDCA)、またはこれらの混合物を 10 重量 % 未満で含むことができる。

【0050】

ポリエステルは、CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 表色系による L^* 値が 93 以上であり、 a^* 値が -0.5～0 であり、 b^* 値が 1.4 以下であってもよい。

【発明の効果】

【0051】

一実施例によるフランジカルボン酸系化合物の製造方法によれば、不均一系触媒を用いてフランジカルボン酸系化合物を製造しながらも、ポリエステルの変色要因になる不純物を除去することによって、ポリエステルの変色を防止可能であり、分子量がより大きいポリエステルを製造することができる。

30

【0052】

他の実施例によるポリエステルは、色 (黄色度) が改善され、分子量が大きくなるにつれて分子量の分散範囲が狭くなって、強度に優れ、分子量が均一である。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図 1】実施例 1 で製造された 2, 5-フランジカルボン酸を高性能液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて分析した結果を示すグラフである。

40

【図 2】比較例 1 で製造された 2, 5-フランジカルボン酸を高性能液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて分析した結果を示すグラフである。

【図 3】比較例 2 で製造された 2, 5-フランジカルボン酸を高性能液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて分析した結果を示すグラフである。

【図 4】比較例 3 で製造された 2, 5-フランジカルボン酸を高性能液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて分析した結果を示すグラフである。

【図 5】比較例 4 で製造された 2, 5-フランジカルボン酸を高性能液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて分析した結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

50

【0054】

以下に説明する技術の利点および特徴、そしてそれらを達成する方法は詳細に後述する実施例を参照すれば明確になる。しかし、実現される形態は以下に開示される実施例に限定されないといえる。他に定義がなければ、本明細書で使用されるすべての用語（技術および科学的用語を含む）は、当該技術分野における通常の知識を有する者に共通して理解できる意味で利用できる。また、一般に使用される辞書に定義されている用語は明らかに特に定義されていない限り、理想的にまたは過度に解釈されない。明細書全体においてある部分がある構成要素を「含む」とする時、これは特に反対の記載がない限り、他の構成要素を除くのではなく、他の構成要素をさらに包含できることを意味する。さらに、単数形は、文言で特に言及しない限り、複数形も含む。

10

【0055】

一実施例によるフランジカルボン酸系化合物の製造方法は、ヒドロキシルーフリーフルフル化合物からヒドロキシフルフル化合物を製造する転換反応段階と、ヒドロキシフルフル化合物を不均一触媒の存在下で酸化反応させてフランジカルボン酸系化合物を製造する酸化反応段階とを含む。

【0056】

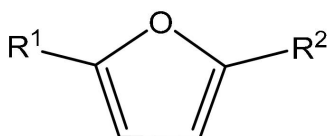
ヒドロキシルーフリーフルフル化合物は、下記の化学式1で表される芳香族ヘテロ環化合物原料であってもよい。

【0057】

【化3】

20

〔化学式1〕



【0058】

化学式1で表される芳香族ヘテロ環化合物原料は、木質から転換された化合物であって、フランジカルボン酸系化合物の製造時に最初に使用される化合物である。一例として、芳香族ヘテロ環は、フラン、チオフェン、ピロール、またはこれらの組み合わせを含むことができる。

30

【0059】

化学式1中、 R^1 および R^2 のいずれか1つは、アルデヒド基であり、残りの1つは、水素基、ヒドロキシ基、アルデヒド基、アセトキシ基、ハロゲン基、置換もしくは非置換の C_1-C_{20} アルキル基、または置換もしくは非置換の C_1-C_{20} アルコキシ基であってもよい。つまり、化学式1中、 R^1 がアルデヒドの場合、 R^2 は、水素基、ヒドロキシ基、アルデヒド基、アセトキシ基、ハロゲン基、置換もしくは非置換の C_1-C_{20} アルキル基、または置換もしくは非置換の C_1-C_{20} アルコキシ基であってもよい。また、一例として、 C_1-C_{20} アルキル基または C_1-C_{20} アルコキシ基は、非置換であるか、1種以上のハロゲン原子で置換されていてもよい。

40

【0060】

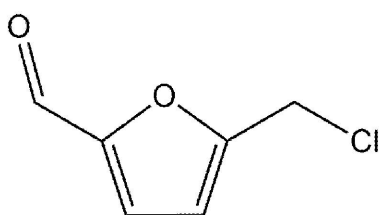
例えば、ヒドロキシルーフリーフルフル化合物は、化学式2～化学式4で表される化合物、またはこれらの組み合わせを含むことができる。つまり、ヒドロキシルーフリーフルフル化合物は、クロロメチルフルフル（chloromethyl fuffural、CMF）、2,5-ジホルミルフラン（2,5-diformylfuran、DFF）、5-アセトメチルフルフル（5-acetoxymethyl fuffural、AMF）、またはこれらの混合物を含むことができる。

【0061】

50

【化 4】

〔化学式 2〕

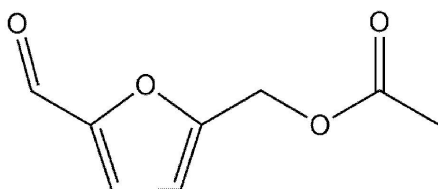


【0062】

10

【化 5】

〔化学式 3〕

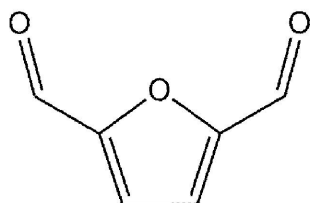


【0063】

20

【化 6】

〔化学式 4〕



【0064】

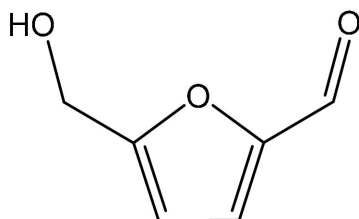
30

ヒドロキシフルフルアル化合物は、5-ヒドロキシメチルフルフルアル (hydroxymethyl furfural、HMF)、5-ヒドロキシメチルフルフルアルエステル、5-ヒドロキシメチルフルフルアルエーテル、またはこれらの混合物を含むことができ、例えば、5-ヒドロキシメチルフルフルアルは、化学式 5 で表される。

【0065】

【化 7】

〔化学式 5〕



40

【0066】

転換反応段階では、ヒドロキシルフリーフルフルアル化合物からヒドロキシフルフルアル化合物を製造する。

【0067】

一例として、転換反応は、溶媒と混合した後、攪拌して行われる。

【0068】

50

溶媒は、水、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、エタノール、メタノール、*t*-ブチル次亜塩素酸塩、またはこれらの混合物を含むことができ、例えば、水を使用する場合、 OH^- を供与してヒドロキシルーフリーフルフル化合物を5-ヒドロキシメチルフルフルに転換させることができる。また、ヒドロキシルーフリーフルフル化合物がクロロメチルフルフルの場合、疎水性 (Hydrophobic) であるので、水に溶解しにくいことから、一部の極性有機溶媒を混合して水によく溶解できるようにする。

【0069】

転換反応の攪拌は、100rpm~500rpm、例えば、150rpm~350rpmで行われる。転換反応の攪拌が100rpm未満の場合、ヒドロキシルーフリーフルフル化合物が十分に溶媒に攪拌されず、ヒドロキシフルフル化合物への転換に困難があり、500rpm超過の場合、スターラー (Stirrer) の溶媒との摩擦熱によってスターラーと反応物との接触面で過度な温度上昇でフミン (Humine) 化が進行して、収率低下の原因になりうる。

10

【0070】

転換反応は、20℃~90℃、例えば、40℃~90℃で行われる。転換反応の温度が20℃未満の場合、反応が進行せず、90℃超過の場合、ヒドロキシフルフル化合物に転換後、高い温度によって自己重合をして、ダイマー (Dimer)、トリマー (Trimer)、フミン (Humine) が生成されて、収率が低下しうる。

20

【0071】

転換反応は、1分~60分、例えば、2分~30分間行われる。転換反応の時間が1分未満の場合、反応が開始されず、60分超過の場合、ダイマー (Dimer)、トリマー (Trimer)、フミン (Humine) が生成されて、収率が低下しうる。

【0072】

一例として、ヒドロキシルーフリーフルフル化合物がクロロメチルフルフルの場合、転換反応では、塩素 (chlorine) が塩素イオン (chloride ion) になり水の水素イオン (H^+) と出会ってHClが形成され、水のヒドロキシルイオン (OH^-) がCl⁻サイトに置換されて5-ヒドロキシメチルフルフルが生成される。

【0073】

選択的に、転換反応後、生成されたヒドロキシフルフル化合物を抽出する段階をさらに含むことができる。

30

【0074】

生成されたヒドロキシフルフル化合物の抽出は、エチルアセテート (ethyl acetate, EA)、メチルイソブチルケトン (methyl isobutyl ketone)、ジエチルエーテル (Diethyl ether)、クロロホルム (chloroform)、水、またはこれらの混合物を含む抽出溶媒を用いて行われる。

【0075】

また、選択的に、ヒドロキシフルフル化合物を抽出した後、抽出に使用された抽出溶媒を除去する段階をさらに含むことができる。

【0076】

40

一例として、抽出段階は、ヒドロキシフルフル化合物を抽出した後、抽出溶媒を5℃~30℃で、10Torr~40Torrに減圧しながら揮発させて除去する段階をさらに含むことができる。

【0077】

抽出溶媒除去時の温度が5℃未満の場合、抽出溶媒が揮発されずにヒドロキシフルフル化合物に一部残ってしまい、30℃超過の場合、内部圧力により内部温度が急激に上昇してヒドロキシフルフル化合物の自己重合が進行して、収率が低下しうる。

【0078】

抽出溶媒除去時の圧力を10Torr未満に維持することは容易ではなく、圧力が40Torr超過の場合、抽出溶媒が完全に揮発されずにヒドロキシフルフル化合物に一

50

部残ってしまうことがある。

【0079】

選択的に、生成されたヒドロキシフルフル化合物からフミン (Hum in) を除去する段階をさらに含むことができる。

【0080】

5-ヒドロキシメチルフルフルは、酸性 pH、高い温度などで不安定で、5-ヒドロキシメチルフルフル同士で重合したり、反応出発物質または反応副生成物などと重合して鎖長に応じて可溶性または不溶性であり、反応溶液の褐色から黒色までの変色をもたらすフミンを生成することがある。ここで、反応出発物質は、クロロメチルフルフル (chloromethyl furfural、CMF)、2, 5-ジホルミルフラン (2, 5-diformylfuran、DFF)、5-アセトメチルフルフル (5-acetoxymethyl furfural、AMF)、またはこれらの混合物であってもよく、反応副生成物は、5-ホルミルフランカルボン酸 (FFCA)、ヒドロキシメチルフランカルボン酸 (HMFCA)、テトラヒドロフラン-2, 5-ジカルボン酸 (THFDCA)、またはこれらの混合物であってもよい。

【0081】

一例として、フミンを除去する段階は、ヒドロキシフルフル化合物に溶媒を添加した後、濾過して行われる。

【0082】

溶媒は、水、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、エタノール、メタノール、*t*-ブチル次亜塩素酸塩、またはこれらの混合物を含むことができる。

【0083】

濾過は、例えば、常温、常圧下で行われる。

【0084】

酸化反応段階では、ヒドロキシフルフル化合物を不均一触媒の存在下で酸化反応させてフランジカルボン酸系化合物を製造する。

【0085】

一例として、酸化反応は、ヒドロキシフルフル化合物および溶媒を含む溶液を固体塩基および不均一触媒の存在下で酸化剤と接触させて行われる。

【0086】

不均一触媒は、活性金属、および活性金属を担持する担体を含むことができる。

【0087】

活性金属は、ヒドロキシフルフル化合物からフランジカルボン酸系化合物の製造時に生成物収率の向上に寄与する活性を有する。

【0088】

活性金属は、多様な酸化数を有することができる Fe、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Au、Pt、またはこれらの組み合わせを含むことができ、例えば、Ru、Pd、Pt、または Au を含むことができる。

【0089】

不均一触媒は、不均一触媒の全体重量に対して、活性金属を 0.1 重量% ~ 10 重量% 含むことができ、例えば、0.1 重量% ~ 5 重量% 含むことができる。活性金属の含有量が 0.1 重量% 未満の場合、酸化反応が進行せず、10 重量% 超過の場合、連続工程反応上反応に必要な含有量以上になるため、不必要な含有量によって経済的損失があり、担体に活性金属が均一に担持 (deposition) されずに活性金属同士でかたまっていることがある。

【0090】

担体は、金属酸化物、炭素質物質、金属ケイ酸塩、金属炭化物、またはこれらの混合物を含むことができる。金属酸化物は、例えば、シリカ、ジルコニア、アルミナ、またはこれらの混合物を含むことができる。炭素質物質は、例えば、カーボンプラックであっても

10

20

30

40

50

よい。

【0091】

一例として、担体は、塩基性金属酸化物担体であってもよい。塩基性金属酸化物担体は、ヒドロキシルフルフル化合物と配位結合して錯体を形成できる塩基性金属酸化物を含む。

【0092】

一例として、フランジカルボン酸系化合物は、ヒドロキシルフルフル化合物を不均一触媒の存在下で極性溶媒中で酸化反応させて製造できるが、生成されたフランジカルボン酸系化合物は白色パウダー (powder) であって、反応過程で液状状態で存在してこそ、反応器内で析出しない。この時、塩基性金属酸化物は、フランジカルボン酸系化合物と配位結合して反応が終わるまで生成物を液状に維持させる役割を果たす。

10

【0093】

フランジカルボン酸系化合物と配位結合して錯体を形成できる塩基性金属酸化物は、BaO、Nd₂O₃、Cs₂O、CsX (XはOH、Cl、Br、またはIである)、塩基性ゼオライト、塩基性複合金属酸化物、金属-有機骨格体 (Metal-Organic Frameworks、MOFs)、ハイドロタルサイト (hydrotalcite)、ヒドロキシアパタイト (hydroxyapatite)、またはこれらの組み合わせを含むことができる。

【0094】

一例として、塩基性ゼオライトは、シリカ／アルミナ (SiO₂／Al₂O₃) のモル比が20～1000のハイシリカベータまたはモルデナイト酸性ゼオライトの水素がNa、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、またはこれらの組み合わせを含むイオンで置換されたゼオライトであってもよい。

20

【0095】

一例として、塩基性複合金属酸化物は、Mg₂Al₂O₄、ZnAl₂O₄、BaTiO₃、ZnTiO₃、MgO-SiO₂、CaO-SiO₂、SrO-SiO₂、BaO-SiO₂、MgO-Al₂O₃、CaO-Al₂O₃、SrO-Al₂O₃、BaO-Al₂O₃、MgO-TiO₂、CaO-TiO₂、SrO-TiO₂、BaO-TiO₂、MgO-ZnO、CaO-ZnO、SrO-ZnO、BaO-ZnO、またはこれらの組み合わせを含むことができる。

30

【0096】

一例として、金属-有機骨格体は、Zr系MOFs、Mg系MOFs、Ca系MOFs、Sr系MOFs、Ba系MOFs、またはこれらの組み合わせを含むことができる。

【0097】

一例として、ハイドロタルサイトは、[Mg₄Al₂(OH)₁₂(CO₃)・4H₂O]、[Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃)・4H₂O]、[Mg₄Zn₂Al₂(OH)₁₆(CO₃)・4H₂O]、[Ca₄Al₂(OH)₁₂(NO₃)₂・xH₂O]、[Ca₆Al₂(OH)₁₆(NO₃)₂・xH₂O]、[Ca₄Zn₂Al₂(OH)₁₆(CO₃)・4H₂O]、またはこれらの組み合わせを含むことができる。

【0098】

不均一触媒の使用量は、例えば、ヒドロキシルフルフル化合物1モルに対して、触媒中の活性金属を基準として600モル以下、または50モル～600モル使用できる。

40

【0099】

固体塩基は、MgO、CaO、CaCO₃、ハイドロタルサイト (Hydrotalcite)、またはこれらの混合物を含むことができる。固体塩基は、キレート (chelate) として作用してフランジカルボン酸系化合物を塩 (salt) 形態で水に溶解する役割を果たす。これによって、酸化反応生成物のpHは変化しない。

【0100】

固体塩基は、ヒドロキシルフルフル化合物100重量部に対して、10重量部～40重量部、例えば、15重量部～35重量部含まれる。固体塩基の含有量が10重量部未満

50

の場合、酸化反応が進行してフランジカルボン酸系化合物が析出し、40重量部超過の場合、フランジカルボン酸系化合物の結晶化段階で過剰のHCl水溶液を使用して、環境汚染と過剰の廃水が生じて製造価格が上昇する。

【0101】

合成時の内部pHは、6～8であってもよい。このpH範囲内で進行させる場合、フランジカルボン酸系化合物が生成されながら析出しない。フランジカルボン酸系化合物の析出は、回分式反応器では大して問題にならないが、連続式管型反応器の内部でフランジカルボン酸系化合物が析出すると、管型反応器を連結するノズル詰まりの原因になりうる。

【0102】

酸化剤は、酸素、空気、またはこれらの混合物を含むことができる。

10

【0103】

溶媒は、水、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、エタノール、メタノール、テトラヒドロフラン、またはこれらの混合物を含むことができ、例えば、水を使用する場合、酸素をより良く溶解できる。

【0104】

溶媒は、ヒドロキシフルフル化合物100重量部に対して、1000重量部～9000重量部含まれる。溶媒の含有量が1000重量部未満の場合、ヒドロキシフルフル化合物の溶解が十分でなくて、酸化反応が開始されないことや注入される酸化剤が十分に溶存しないことがあり、9000重量部超過の場合、ヒドロキシフルフル化合物の濃度低下で反応物の濃度が低くなって、工程全体での経済的損失がありうる。

20

【0105】

酸化反応の温度は、80℃～200℃、例えば、100℃～180℃であってもよい。酸化反応温度が80℃未満の場合、反応が開始されず、200℃超過の場合、ヒドロキシフルフル化合物の自己重合が起きて副反応が進行することがある。

【0106】

酸化反応の圧力は、6bar～50bar、例えば、8bar～30barであってもよい。酸化反応の圧力が6bar未満の場合、フランジカルボン酸系化合物を生成するための十分な酸素が供給されずに収率が低下し、30bar超過の場合、内部温度が高くなって副反応が進行することがある。

【0107】

酸化反応は、1時間～24時間、例えば、1時間～12時間行われる。酸化反応時間が1時間未満の場合、反応しないことがあり、24時間超過の場合、副反応が進行してフミン(Humin)が生成されることがある。

30

【0108】

酸化反応段階により得られた反応生成物は、ヒドロキシフルフル化合物とフランジカルボン酸系化合物を含む粗質(crude)組成物であってもよい。

【0109】

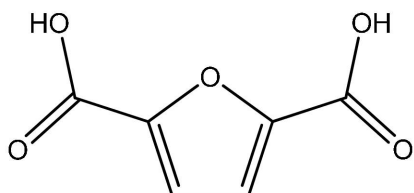
一例として、フランジカルボン酸系化合物として目的とする化合物は、下記の化学式6で表される2,5-フランジカルボン酸(2,5-furandicarboxylic acid、FDCA)であってもよい。

40

【0110】

【化8】

[化学式6]



50

【0111】

この時、反応生成物は、意図せず化学式1で表されるヒドロキシフルフル化合物（一例として、化学式2～化学式4で表される化合物）を含むことができる。

【0112】

つまり、反応は、前述した原料を用いた不均一触媒の存在下での酸化反応であって、これらの反応から得られる芳香族ヘテロ環化合物の酸化物（以下、フランジカルボン酸系化合物または反応生成物という）は、バックボーンに含まれている不飽和基が酸化して、反応式1に示すように、主に2,5-フランジカルボン酸（FDCA）を含むが、反応中間物の5-ヒドロキシメチル-2-フランカルボン酸（HMFA）と5-ホルミルフランカルボン酸（FFCA）などを含むことができる。

10

【0113】

また、5-ヒドロキシメチル-2-フランカルボン酸（HMFA）と5-ホルミルフランカルボン酸（FFCA）を精製する過程で発生するテトラヒドロフラン-2,5-ジカルボン酸（THFDA）を含むことができる。

【0114】

これらの副生成物は、一般に、ヒドロキシフルフル化合物よりも融点が高いため、溶融状態で反応器から取り出しにくくて、精製または結晶化などの後処理を必要とする。

【0115】

したがって、選択的に、酸化反応の生成物を不均一還元触媒および溶媒の存在下で水素と接触させて、5-ホルミルフランカルボン酸を除去する精製段階をさらに含むことができる。例えば、5-ホルミルフランカルボン酸は、反応生成物を溶媒に溶解して、5-ホルミルフランカルボン酸は、水素化反応（水添反応）によりフラン環（Furan ring）の二重結合を乱して溶媒の水に溶解して除去し、水に溶けないフランジカルボン酸系化合物を得ることができる。

20

【0116】

精製段階で使用される不均一還元触媒は、活性金属、および活性金属を担持する担体を含むことができる。

【0117】

不均一還元触媒の活性金属は、Cu、Ni、Co、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Rh、Os、Ir、これらの合金、またはこれらの混合物を含むことができる。

30

【0118】

担体は、金属酸化物、炭素質物質、金属ケイ酸塩、金属炭化物、またはこれらの混合物を含むことができる。金属酸化物は、例えば、シリカ、ジルコニア、アルミナ、またはこれらの混合物を含むことができる。炭素質物質は、例えば、カーボンブラックであってもよい。

【0119】

不均一還元触媒の使用量は、例えば、酸化反応の生成物1モルに対して、不均一還元触媒中の活性金属を基準として50モル～300モル使用できる。

【0120】

溶媒は、水、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、エタノール、メタノール、テブチル次亜塩素酸塩、またはこれらの混合物を含むことができ、例えば、水を使用する場合、溶媒中の酸素の溶存量が多くて酸化反応が容易であり得る。

40

【0121】

溶媒の含有量は、酸化反応の生成物100重量部に対して、1000重量部～9000重量部、例えば、2000重量部～8000重量部であってもよい。溶媒の含有量が1000重量部未満の場合、反応が開始されず、9000重量部超過の場合、経済性が低下する。

【0122】

精製反応の温度は、100℃～200℃、例えば、100℃～180℃であってもよい

50

。精製反応温度が100℃未満の場合、反応が開始されないことがあり、200℃超過の場合、副反応が進行することがある。

【0123】

精製反応の圧力は、5 bar～15 bar、例えば、6 bar～13 barであってもよい。精製反応圧力が5 bar未満の場合、水素不足で二重結合が乱れないことがあり、15 bar超過の場合、内部温度上昇で副反応が進行することがある。

【0124】

精製反応は、1時間～10時間、例えば、1時間～6時間行われる。精製反応時間が1時間未満の場合、5-ホルミルフランカルボン酸がヒドロキシメチルフランカルボン酸に十分に転換されず、10時間超過の場合、副反応が進行することがある。

【0125】

選択的に、酸化反応の生成物から金属成分を除去する金属精製段階をさらに含むことができる。酸化反応段階で不均一触媒を用いることによって、フランジカルボン酸系化合物が金属成分を含むことができ、これはポリエステルの変色要因になりうる。

【0126】

金属成分は、Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Mo、Ti、Cd、Co、Mn、Na、Mg、K、Ca、Al、As、Sb、Pb、Sn、B、Si、またはこれらの混合物を含むことができる。特に、金属成分は、Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Mo、Ti、Cd、Co、Mn、またはこれらの混合物を含む遷移金属であってもよい。遷移金属は、ポリマー重合時に変色に影響を与える。また、遷移金属の場合、熱を加えると金属酸化物に変換され、金属酸化物の場合、固有の色を有する。例えば、Feは、熱を加えるとFe₂O₃ (Iron (III) oxide) に変化しやすく、これは暗褐色 (dark brown) の色を有するようになる。したがって、フランジカルボン酸系化合物から金属成分を除去することによって、ポリエステルの変色を防止可能である。

【0127】

一例として、金属精製段階は、イオンフィルタ方法を用いて行われる。イオンフィルタは、常温で、金属成分の含有量が200 ppm未満、例えば、190 ppm、180 ppm未満、170 ppm未満、160 ppm未満、150 ppm未満、140 ppm未満、130 ppm未満、120 ppm未満、110 ppm未満、100 ppm未満、90 ppm未満、80 ppm未満、70 ppm未満、60 ppm未満、50 ppm未満、40 ppm未満、30 ppm未満、20 ppm未満、10 ppm未満、9 ppm未満、7 ppm未満、5 ppm未満、3 ppm未満、1 ppm未満、0.9 ppm未満、0.8 ppm未満、0.7 ppm未満、0.6 ppm未満、0.5 ppm未満、0.4 ppm未満、0.3 ppm未満、0.2 ppm未満、0.1 ppm未満、0.09 ppm未満、0.08 ppm未満、または0.073 ppm以下になるまで進行させることができる。金属成分の含有量が200 ppm以上の場合、ポリマーを重合する過程で変色の問題を引き起こしてポリエステルチップ (Chip) のb*値の上昇をもたらすことがある。

【0128】

以後、反応生成物をHClなどの酸で滴定した後、水 (DIW) で水洗して再結晶化工程を経て、精製されたフランジカルボン酸系化合物を得ることができる。

【0129】

他の実施例によるフランジカルボン酸系化合物は、上述したフランジカルボン酸系化合物の製造方法により製造される。

【0130】

フランジカルボン酸系化合物の製造方法において金属精製段階をさらに含むことによって、フランジカルボン酸系化合物は、全体重量に対して、金属成分、特に、遷移金属成分を200 ppm未満、例えば、190 ppm、180 ppm未満、170 ppm未満、160 ppm未満、150 ppm未満、140 ppm未満、130 ppm未満、120 ppm未満、110 ppm未満、100 ppm未満、90 ppm未満、80 ppm未満、70 ppm未満、60 ppm未満、50 ppm未満、40 ppm未満、30 ppm未満、20

10

20

30

40

50

ppm未満、10 ppm未満、9 ppm未満、7 ppm未満、5 ppm未満、3 ppm未満、1 ppm未満、0.9 ppm未満、0.8 ppm未満、0.7 ppm未満、0.6 ppm未満、0.5 ppm未満、0.4 ppm未満、0.3 ppm未満、0.2 ppm未満、0.1 ppm未満、0.09 ppm未満、0.08 ppm未満、または0.073 ppm以下であってもよく、0 ppm以上であってもよい。フランジカルボン酸系化合物が全体重量に対して金属成分を200 ppm以上含む場合、ポリマーを重合する過程で変色の問題を引き起こしてポリエステルチップ (Chip) のb*値の上昇をもたらすことがある。

【0131】

また、フランジカルボン酸系化合物の製造方法においてフミンを除去する段階をさらに含むことによって、フランジカルボン酸系化合物は、全体重量に対して、フミン (Hum in) を3重量%以下、例えば、1重量%～3重量%含むことができる。フランジカルボン酸系化合物が全体重量に対してフミン (Hum in) を3重量%超過で含む場合、フランジカルボン酸系化合物のb*値が上昇し、これは重合時の変色の主要因として作用する。

10

【0132】

また、フランジカルボン酸系化合物の製造方法において精製段階をさらに含むことによって、フランジカルボン酸系化合物は、全体重量に対して、5-ホルミルフランカルボン酸 (FFCA)、ヒドロキシメチルフランカルボン酸 (HMFCA)、テトラヒドロフラン-2, 5-ジカルボン酸 (THFDA)、またはこれらの混合物を10重量%未満で含むことができる。フランジカルボン酸系化合物が全体重量に対して5-ホルミルフランカルボン酸 (FFCA)、ヒドロキシメチルフランカルボン酸 (HMFCA)、テトラヒドロフラン-2, 5-ジカルボン酸 (THFDA)、またはこれらの混合物を10重量%以上含む場合、ポリマーの分子量が目標とする数値に上昇せず、以後、チップ (chip) 化が行われないことがある。

20

【0133】

他の実施例によるポリエステルの製造方法は、フランジカルボン酸系化合物とジオール系化合物とをエステル化反応させた後、重合反応させてポリエステルを製造する段階を含む。

【0134】

エステル化反応段階では、フランジカルボン酸系化合物を含む芳香族ジカルボン酸系化合物およびジオール系化合物を反応させてオリゴマーを製造する。

30

【0135】

芳香族ジカルボン酸系化合物は、フランジカルボン酸系化合物のほか、追加的な芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、またはこれらの混合物をさらに含むことができる。

【0136】

芳香族ジカルボン酸は、炭素数8～20、例えば、炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸、またはこれらの混合物であってもよく、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-スチルベンジカルボン酸、2, 5-フランジカルボン酸、または2, 5-チオフェンジカルボン酸などであってもよい。テレフタル酸は、テレフタル酸などのジカルボン酸、そのアルキルエステル (モノメチル、モノエチル、ジメチル、ジエチルまたはジブチルエステルなど炭素数1～4の低級アルキルエステル) および/またはこれらの酸無水物 (acid anhydride) を含み、ジオール成分と反応してテレフタロイル部分 (terephthaloyl moiety) などのジカルボン酸部分 (dicarboxylic acid moiety) を形成することができる。

40

【0137】

脂肪族ジカルボン酸は、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、ブラシル酸、テトラデカンジ酸、フマル酸、2, 2-

50

ジメチルグルタル酸、スベリン酸、マレイン酸、イタコン酸、またはマレイン酸などであってもよい。特に、脂肪族ジカルボン酸系化合物は、コハク酸またはアジピン酸であってもよい。

【0138】

ジオール系化合物は、例えば、脂肪族ジオールであってもよい。脂肪族ジオールは、ポリエステルに優れた相溶性および延長特性 (e l o n g a t i o n) を付与できる。

【0139】

一例として、脂肪族ジオールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパンジオール（1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオールなど）、1，4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール（1，6-ヘキサジオールなど）、ネオペンチルグリコール（2，2-ジメチル-1，3-プロパンジオール）、1，2-シクロヘキサジオール、1，4-シクロヘキサジオール、1，2-シクロヘキサジメタノール、1，3-シクロヘキサジメタノール、1，4-シクロヘキサジメタノール、テトラメチルシクロブタンジオールなどの線状、分枝状または環状脂肪族ジオール成分が挙げられる。

【0140】

エステル化反応中に消失したり未反応の物質の量を考慮して、目的とする共重合体の組成よりジオール系化合物を過剰量使用することができる。

【0141】

一例として、エステル化反応段階で、ジカルボン酸系化合物10モル部を基準として、ジオール系化合物10モル部～50モル部を反応させることができ、例えば、12モル部～45モル部、14モル部～40モル部、16モル部～35モル部、または18モル部～30モル部を反応させることができる。ジオール系化合物を50モル部超過で使用すれば、エステル化反応速度の低下や、最終ポリエステルの物性および生産性の低下が起こり得る。これに対し、ジオール系化合物を10モル部未満で使用すれば、ジカルボン酸系化合物の未反応成分が過度に残留して、エステル化反応終了時点の正確な確認が不可能である。これによって、エステル化反応を長く進行させて最終ポリエステルの熱変色を誘発したり、最終ポリエステルの物性および明度を低下させることがある。

【0142】

エステル化反応段階は、窒素（N₂）雰囲気、160℃～260℃の温度範囲で、1時間～8時間行われる。エステル化反応段階は、原料配合比、目的とするポリエステルの具体的な特性などにより適切に調節可能である。例えば、エステル化反応段階は、それぞれ独立して、180℃以上、160℃以上、170℃以上、または180℃以上かつ、260℃以下、240℃以下、220℃以下の温度範囲で行われる。また、エステル化反応段階は、それぞれ独立して、1時間以上、1.5時間以上、または2時間以上かつ、8時間以下、7時間以下、または6時間以下で行われる。

【0143】

エステル化反応段階の各温度、圧力、反応時間などが各範囲未満であれば、反応収率が低かったり十分な反応が起こらず、最終製造されるポリエステルの物性が低下する。エステル化反応の温度、圧力、反応時間などが各範囲を超えると、製造されるポリエステルの外観が黄変（y e l l o w）する可能性が高くなったり解重合反応が進行して、製造方法でポリエステルが合成されないことがある。

【0144】

エステル化反応段階は、それぞれ独立して、バッチ（b a t c h）式または連続式で行われる。

【0145】

一方、エステル化反応段階は、それぞれ独立して、エステル化反応触媒の存在下で行われてもよい。特に、エステル化反応触媒は、エステル化反応段階に投入して、反応初期から反応速度を改善し、ポリエステルが熱に露出する時間を短縮させることができる。

【0146】

一例として、エステル化反応触媒は、チタン系触媒であるチタンオキシド、チタンブトキシド、またはチタンアルコキシドなどであってもよい。

【0147】

エステル化反応触媒は、合成されるポリエステル中の中心金属原子を基準として10 ppm～1000 ppm使用できる。エステル化反応触媒の含有量が過度に小さければ、エステル化反応の効率が大きく向上しにくく、反応に参加しない反応物の量が大きく増加することがある。また、エステル化反応触媒の含有量が過度に多ければ、製造されるポリエステルの外観物性が低下することがある。さらに、エステル化反応触媒の含有量が過度に多ければ、製造されるポリエステルの黄変発生および外観物性が低下しうる。

【0148】

重合段階では、エステル化反応段階で製造されたオリゴマーを重合させる。一例として、重合段階は、オリゴマーを予備重合させる予備重合段階と、予備重合された重合体を重縮合反応させる重縮合段階とを含むことができる。

【0149】

予備重合段階では、オリゴマーを予備重合させて、エステル化反応生成物より重合度が高い重合体を製造する。

【0150】

予備重合段階、重縮合段階、またはこれら両者ともを含む重合段階は、触媒の存在下で行われる。

【0151】

重合反応触媒は、合成されるポリエステル中の中心金属原子を基準として2 ppm～100 ppm使用できる。重合反応触媒の含有量が過度に小さければ、反応に参加しない反応物の量が大きく増加し、重合反応触媒の含有量が過度に多ければ、不活性粒子として残留してポリマーの物性を低下させることがある。

【0152】

一方、予備重合過程では熱安定剤を使用することができ、これを使用すれば、予備重合過程はもちろん、その後の重縮合反応中の熱変色を最小化することができる。

【0153】

具体的には、熱安定剤は、トリメチルホスホノアセテート (trimethyl phosphonoacetate)、トリエチルホスホノアセテート (triethyl phosphonoacetate)、リン酸 (phosphoric acid)、亜リン酸 (phosphorous acid)、ポリリン酸 (polyphosphoric acid)、トリメチルホスフェート (trimethyl phosphate: TMP)、トリエチルホスフェート (triethyl phosphate)、トリメチルホスフィン (trimethyl phosphine)、トリフェニルホスフィン (triphenyl phosphine) を含むリン系熱安定剤の群より選択される1つ以上を含むことができる。

【0154】

例えば、熱安定剤は、エステル化反応触媒対比約2倍の量で投入可能である。熱安定剤を範囲で使用すれば、予備重合および重縮合反応中の熱変色を最小化することができる。

【0155】

予備重合は、温度制御条件下で行われる (Thermal pre-condensation)。

【0156】

具体的には、予備重合は、220℃～260℃の温度範囲に到達するまで昇温させる段階と、到達温度を維持し、第2エステル化反応生成物を予備重合させる段階とを含んで行われる。

【0157】

また、昇温時の圧力が0 atm～0.3 atmに到達するまで減圧させた後、到達温度の維持時、到達圧力も維持できる。

10

20

30

40

50

【0158】

予備重合段階は、後述する重縮合反応 (V a c u u m) へ進む前に事前に常圧から真空に変更する段階であって、常圧 (1 a t m) から真空 (0 a t m) へ段階的に変更する段階であってもよい。予備重合段階が省かれると、急激な真空状態に変わる過程でエステル化反応生成物が揮発して、突沸現象を誘発し、最終ポリエステルの収率を減少させ、その物性にも悪影響を及ぼすことがある。

【0159】

予備重合後、予備重合された重合体を重縮合反応させる。

【0160】

重縮合反応 (p o l y - c o n d e n s a t i o n) 段階は、真空雰囲気、220℃～300℃の温度範囲および0.8 t o r r ～0.4 t o r r 以下の圧力下、2時間～6時間行われる。

10

【0161】

重縮合反応段階は、0 a t m よりも少し真空度が高い状態で行われる。真空ゲージで真空度を測定し、通常、0.8 t o r r ～0.4 t o r r の範囲で重合を進行させる。

【0162】

重縮合時、重縮合反応触媒を使用することができる。

【0163】

重縮合触媒は、重縮合反応の開始前にエステル化反応の生成物に添加されてもよく、エステル化反応前にジオール成分およびジカルボン酸成分を含む混合物に添加されてもよいし、エステル化反応段階の途中に添加されてもよい。

20

【0164】

重合反応触媒および重縮合触媒は、それぞれ独立して、チタン系化合物、ゲルマニウム系化合物、アンチモン系化合物、アルミニウム系化合物、スズ系化合物、またはこれらの混合物を使用することができる。

【0165】

チタン系化合物としては、テトラエチルチタネート、アセチルトリプロピルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、ポリブチルチタネート、2-エチルヘキシルチタネート、オクチレングリコールチタネート、ラクテートチタネート、トリエタノールアミンチタネート、アセチルアセトネートチタネート、エチルアセトアセティックエステルチタネート、イソステアрилチタネート、チタンジオキシド、チタンジオキシド／シリコンジオキシド共重合体、チタンジオキシド／ジルコニウムジオキシド共重合体などが挙げられる。

30

【0166】

ゲルマニウム系化合物としては、ゲルマニウムジオキシド (g e r m a n i u m d i o x i d e、GeO₂)、ゲルマニウムテトラクロライド (g e r m a n i u m t e t r a c h l o r i d e、GeCl₄)、ゲルマニウムエチレングリコキシド (g e r m a n i u m e t h y l e n e g l y c o x i d e)、ゲルマニウムアセテート (g e r m a n i u m a c e t a t e)、これらを用いた共重合体、これらの混合物などが挙げられる。

40

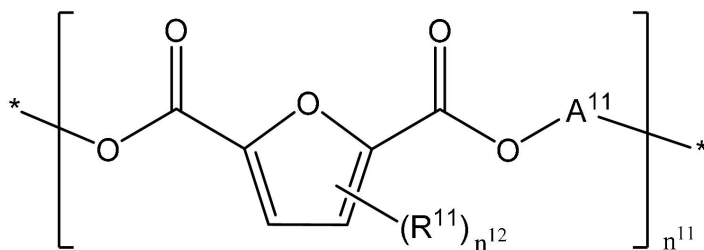
【0167】

他の実施形態によれば、下記の化学式7で表される繰り返し単位を含むポリエステルを提供する。

【0168】

【化 9】

〔化学式 7〕



10

【0169】

化学式 7 中、 A^{11} は、それぞれ独立して、直鎖または分枝鎖の炭素数 1～15 の 2 価の脂肪族炭化水素基であり、 R^{11} は、ハロゲン基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、またはアルキル基であり、 n^{11} は、各繰り返し単位の繰り返し回数であり、 n^{12} は、0～2 の整数である。

【0170】

一例として、 n^{11} は、ポリエステル分子量により適切に調節可能であり、例えば、 n^{11} は、それぞれ独立して、1～20 の整数であってもよい。

【0171】

一方、ポリエステルは、全体重量に対して、金属成分、特に、遷移金属成分を 200 ppm 未満、例えば、190 ppm、180 ppm 未満、170 ppm 未満、160 ppm 未満、150 ppm 未満、140 ppm 未満、130 ppm 未満、120 ppm 未満、110 ppm 未満、100 ppm 未満、90 ppm 未満、80 ppm 未満、70 ppm 未満、60 ppm 未満、50 ppm 未満、40 ppm 未満、30 ppm 未満、20 ppm 未満、10 ppm 未満、9 ppm 未満、7 ppm 未満、5 ppm 未満、3 ppm 未満、1 ppm 未満、0.9 ppm 未満、0.8 ppm 未満、0.7 ppm 未満、0.6 ppm 未満、0.5 ppm 未満、0.4 ppm 未満、0.3 ppm 未満、0.2 ppm 未満、0.1 ppm 未満、0.09 ppm 未満、0.08 ppm 未満、または 0.073 ppm 以下であってもよく、0 ppm 以上で含むことができる。ポリエステルが全体重量に対して金属成分を 200 ppm 以上含む場合、ポリマーを重合する過程で変色の問題を引き起こしてポ

20

30

【0172】

また、ポリエステルは、全体重量に対して、フミン (Hum in) を 3 重量% 以下、例えば、1 重量%～3 重量% 含むことができる。ポリエステルが全体重量に対してフミン (Hum in) を 3 重量% 超過で含む場合、ポリエステルチップ (Ch ip) の b^* 値の上昇をもたらすことがある。

【0173】

また、ポリエステルは、全体重量に対して、5-ホルミルフランカルボン酸 (FFCA)、ヒドロキシメチルフランカルボン酸 (HM FCA)、テトラヒドロフラン-2, 5-ジカルボン酸 (TH F DCA)、またはこれらの混合物を 10 重量% 未満で含むことができる。ポリエステルが全体重量に対して 5-ホルミルフランカルボン酸 (FFCA)、ヒドロキシメチルフランカルボン酸 (HM FCA)、テトラヒドロフラン-2, 5-ジカルボン酸 (TH F DCA)、またはこれらの混合物を 10 重量% 以上含む場合、ポリマーの分子量が目標とする数値に上昇せず、以後、チップ (ch ip) 化が行われないことがある。

40

【0174】

ポリエステルは、数平均分子量 (M_n) が 25,000 g/mol～65,000 g/mol、例えば、30,000 g/mol～63,000 g/mol、35,000 g/mol～61,000 g/mol、38,000 g/mol～60,000 g/mol、または 40,000 g/mol～58,000 g/mol であってもよい。

50

【0175】

ポリエステルは、数平均分子量が25,000 g/mol未満であれば、包装材に用いるためのフィルム化加工が難しいだけでなく、所望のモジュラスを達成できないことがある。これとは異なり、65,000 g/mol超過の場合、粘度が高くなって生産性および収率が低くなりうる。

【0176】

ポリエステルは、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の比、つまり、分子量分布(Molecular weight distribution、MWD)は、1.1~3.0、例えば、1.4~2.7、1.6~2.5、または1.79~2.4であってよい。

10

【0177】

ポリエステルの分子量分布が1.1未満であれば、工程のコントロールが難しくて不良率が高くなり、工程費用が上昇する。それに対し、ポリエステルの分子量分布が3.0超過の場合、不均一な分子量分布によって、製品の製造時に不良を誘発しうる。

【0178】

ポリエステルは、CIE1976 L*a*b*表色系によるL*値が93以上であり、a*値が-0.5~0であり、およびb*値が14以下であってよく、例えば、CIE1976 L*a*b*表色系によるL*値が100以上であり、a*値が-0.5~0であり、およびb*値が7以下、5以下、3以下、1以下、または0~-1であってよい。

20

【0179】

例えば、ポリエステル表色系の測定方法は、次の通りである。ポリエステル試料2 gをHexafluoroisopropanol(HFIP)20 mlに溶かす(0.1 g/ml in HFIP)。Konica Minolta社のCM-3700A製品で溶液表色系測定専用のTuartz cellに試料溶液の表色系を測定する。

【0180】

L*値は、高い値を有するほど、白色に近い色を示すことができる。ただし、ポリエステルの適用した製品の用途、目的などに応じて、L*値は、93以上、93.5以上、94以上、または94.5以上かつ、100以下、99以下、98以下、97以下、または96以下の範囲内で、明度を制御することができる。

30

【0181】

a*値の場合、0以下の範囲でその値が小さくなるほど、赤色は薄くなり、緑色が濃くなる。ただし、ポリエステルの適用した製品の用途、目的などに応じて、a*値は、0以下、-0.03以下、-0.06以下、または-0.1以下かつ、-0.5以上、-0.52以上、-0.54以上、または-0.56以上の範囲内で、赤色と緑色の程度を制御することができる。

【0182】

b*値の場合、14以下の範囲でその値が小さくなるほど、黄色は薄くなり、青色が濃くなる。特に、後述する試験例によれば、すべての実施例は、b*値が14以下であって、その製造過程での黄変、褐変などの熱変色が抑制されたことが分かる。ただし、ポリエステルの適用した製品の用途、目的などに応じて、b*値は、14以下の範囲内で、黄色と青色の程度を制御することができる。

40

【0183】

ポリエステルは、25℃での固有粘度が0.6 dL/g~2.0 dL/g、例えば、0.7 dL/g~1.08 dL/gであってよい。

【0184】

また、ポリエステルの固有粘度が0.4 dL/g~1.6 dL/g、例えば、0.6 dL/g~0.7 dL/gであってよい。

【0185】

一例として、ポリエステルのガラス転移温度(Tg)が-40℃~50℃であってよい。

50

よい。

【実施例】

【0186】

以下、発明の具体的な実施例を提示する。ただし、下記に記載された実施例は発明を具体的に例示または説明するためのものに過ぎず、これによって発明の範囲が制限されてはならない。

【0187】

〔製造例1：2，5－フランジカルボン酸（FDCA）の製造〕

【0188】

（実施例1）

クロロメチルフルフルアル（CMF）を水（H₂O）と混合し、約85℃で3分間反応させて5－ヒドロキシメチルフルフルアルに転換させる。エチルアセテート（EA）を用いて5－ヒドロキシメチルフルフルアル（HMF）を抽出する。常温で減圧しながらロータリー蒸発器（rotary evaporator）でエチルアセテートを揮発させて除去し、固形分100%の5－ヒドロキシメチルフルフルアルを製造する。

【0189】

Ru/C触媒、固体塩基MgOを連続反応器に満たし、溶媒H₂Oおよび空気を供給しながら、30bar、140℃（WHSV=0.3h⁻¹）で5－ヒドロキシメチルフルフルアルを酸化反応させて、2，5－フランジカルボン酸（FDCA）を約97%の収率で得る。この時、pH変化は7に維持されることを確認する。これは、固体塩基のMgOが2，5－フランジカルボン酸を塩形態で水に溶解することを意味する。

【0190】

酸化反応終了後、HCl水溶液で滴定して2，5－フランジカルボン酸を結晶化させ、パウダー形態の2，5－フランジカルボン酸を得る。

【0191】

一方、2，5－フランジカルボン酸をオートクレーブ（autoclave）で150℃、9bar H₂で3時間反応させて5－ホルミルフランカルボン酸およびヒドロキシメチルフランカルボン酸を除去し、この時発生するテトラヒドロフラン－2，5－ジカルボン酸を精製し、イオンフィルタを用いて金属成分を除去する。

【0192】

（比較例1）

実施例1において、5－ホルミルフランカルボン酸およびヒドロキシメチルフランカルボン酸を除去する精製過程および金属成分を除去する精製過程を経由しないことを除けば、実施例1と同様に実施して2，5－フランジカルボン酸を製造する。

【0193】

（比較例2）

実施例1において、ヒドロキシメチルフランカルボン酸のみを除去し、金属成分を除去する精製過程を経由しないことを除けば、実施例1と同様に実施して2，5－フランジカルボン酸を製造する。

【0194】

（比較例3）

実施例1において、5－ホルミルフランカルボン酸およびヒドロキシメチルフランカルボン酸を除去し、5－ホルミルフランカルボン酸およびヒドロキシメチルフランカルボン酸を除去する過程で発生するテトラヒドロフラン－2，5－ジカルボン酸を除去せず、金属成分を除去する精製過程を経由しないことを除けば、実施例1と同様に実施して2，5－フランジカルボン酸を製造する。

【0195】

（比較例4）

実施例1において、金属成分を除去しないことを除けば、実施例1と同様に実施して2，5－フランジカルボン酸を製造する。

10

20

30

40

50

【0196】

[実験例1：2，5－フランジカルボン酸の成分分析]

実施例および比較例で製造された2，5－フランジカルボン酸を高性能液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて成分分析し、その結果をそれぞれ図1～図5に示す。

【0197】

また、実施例および比較例で製造された2，5－フランジカルボン酸を誘導結合プラズマ分光分析法（icp-oes）で金属成分の含有量を測定し、その結果を表1にまとめる。

【0198】

誘導結合プラズマ分光分析法は、液体の試料をプラズマに導入し、光線が単色化／多色化装置から放出されると検出器に焦点が合わされ、この時、誘導される信号を処理して元素の組成を定量化する。

【0199】

【表1】

金属成分 (単位：ppm)	λ	比較例1	実施例1	比較例2	比較例4
Na	588.9	129.9	33.364	112.53	100.2
Ca	393.2	20	20	3.2	25.132
K	766.4	N.D	N.D	32	38.222
Mg	279.5	60.2	22.5	55.5	45.5
Fe	238.204	0.482	0.073	13.57	1.67
Mn	257.61	N.D	N.D	0.174	N.D
Co	228.616	N.D	N.D	N.D	N.D
Cr	267.716	N.D	N.D	N.D	N.D
Ni	221.647	N.D	N.D	N.D	N.D
Cu	324.754	N.D	N.D	N.D	N.D
Mo	202.03	N.D	N.D	N.D	N.D
Pb	246.9	N.D	N.D	N.D	N.D
Ti	323.452	N.D	N.D	10	N.D
Cd	226.502	N.D	N.D	N.D	N.D
Zn	213.856	N.D	N.D	5	N.D
合計	－	210.582	75.937	231.974	210.724

【0200】

図1は、FDCA精製後のHPLC結果であり、図2～図5は、FDCA精製前にFFCAピーク（Peak）が存在するHPLC結果である。図1～図5で左側に最も高いピークがFDCAを示し、その右側に小さいピークがFFCAを示す。FFCAを3%以上含む場合、ポリエステル重合時のエンドキャッピング（End capping）として作用して分子量が大きくなりないようにし、変色の主要要因として作用する。

【0201】

[製造例2：ポリエステルの製造]

10Lオートクレーブ（Autoclave）反応器ホッパーに2，5－フランジカルボン酸0.9molとエチレングリコール（EG）1.2molを投入した後、Ti系触媒（物質名：Titanium isopropoxide）を、Ti系金属ベースで50ppmを投入し、210℃の温度範囲および2.5barの窒素雰囲気中で3時間エステル化反応を進行させる。

【0202】

エステル化反応終了後、反応器の内部温度を1時間昇温させて240℃の温度範囲に到達させた後、真空ポンプを用いて1時間段階的に圧力を低くして反応器の内部圧力を0.7 Torr以下に減圧し、オートクレーブのTorque meterに伝達される負荷が80% Torqueに到達された時にドレインして、ポリエステルを得る。

【0203】

〔実験例2：ポリエステルの分析〕

実施例1および比較例1の2，5－フランジカルボン酸を用いて製造されたポリエステルに対してゲル透過クロマトグラフィー（GPC）の測定結果を表2にまとめる。

【0204】

【表2】

	Mn	Mw	Mz	PDI
比較例1	16160	37853	72364	2.3423
実施例1	20678	37574	54835	1.8171

【0205】

表2を参照すれば、5－ホルミルフランカルボン酸などを精製しない比較例1の2，5－フランジカルボン酸を用いて製造されたポリエステルは、PDI（ $=Mw/Mn$ ）が約2.34であり、5－ホルミルフランカルボン酸などを精製した実施例1の2，5－フランジカルボン酸を用いて製造されたポリエステルは、PDI（ $=Mw/Mn$ ）が約1.81に減少することを確認できる。

【0206】

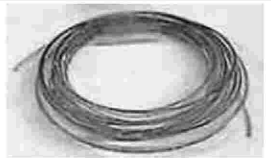
また、実施例1の2，5－フランジカルボン酸を用いて製造されたポリエステルの場合、低分子ピーク（peak）が減少し、Mnが高分子量にシフト（shift）され、全体PDIが狭くなってより単分散（monodisperse）ポリマーが得られたことが分かる。

【0207】

さらに、実施例1、比較例1、および比較例4で製造された2，5－フランジカルボン酸を用いて製造されたポリエステルに対してFFCAの含有量、粘度（IV）、およびb*値を測定し、その結果を表3にまとめる。

【0208】

【表3】

	比較例1	比較例4	実施例1
FFCAの含有量 (重量%)	1.68 %	0 %	0 %
ポリエステルの色			
重合時間	約2時間30分	約2時間30分	約2時間30分
粘度(IV)	0.521	0.533	0.529
b*	25	17	1

【0209】

表3を参照すれば、全体遷移金属の含有量が200 ppm以下の時、ポリエステルの変色がないことが分かる。

【0210】

以上、本発明の好ましい実施例について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに

10

20

30

40

50

限定されるものではなく、以下の特許請求の範囲で定義している本発明の基本概念を利用した当業者の様々な変形および改良形態も本発明の権利範囲に属する。

【産業上の利用可能性】

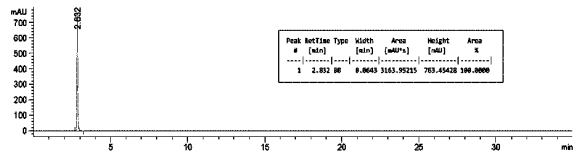
【0211】

本開示は、不均一系触媒を用いてフランジカルボン酸系化合物を製造しながらも、ポリエステルの変色要因になる不純物を除去することによって、ポリエステルの変色を防止可能であり、分子量がより大きいポリエステルを製造できるフランジカルボン酸系化合物の製造方法を提供することができる。

【図面】

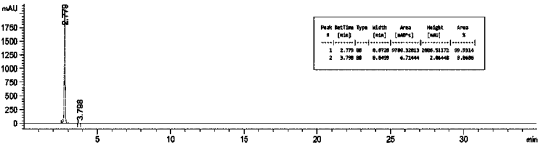
【図1】

[図1]



【図2】

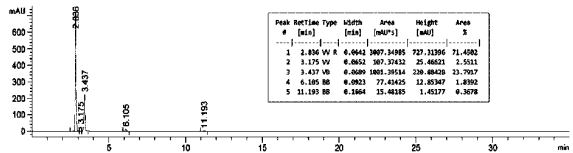
[図2]



10

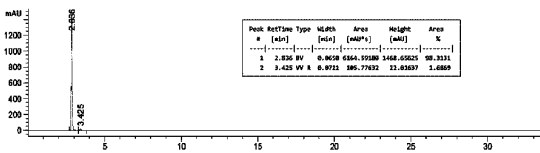
【図3】

[図3]



【図4】

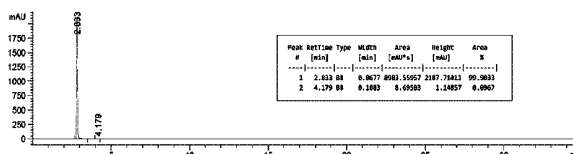
[図4]



20

【図5】

[図5]



30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2022/021247
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07D 307/46(2006.01)i; C07D 307/68(2006.01)i; C08G 63/672(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) C07D 307/46(2006.01); B01J 23/38(2006.01); B01J 23/42(2006.01); B01J 23/89(2006.01); C07D 307/68(2006.01); C08G 63/183(2006.01); C08G 63/78(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), STN (Registry, Caplus) & keywords: 퓨란디카르복실산계 화합물(furan dicarboxylic acid compound), 히드록실-프리-푸르푸랄(hydroxyl-free-furfural), 5-히드록시메틸푸르푸르푸랄(5-hydroxymethyl furfural, HMF), 폴리에스테르(polyester)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2021-0072855 A (UNIPLUS CO., LTD.) 18 June 2021 (2021-06-18) See claim 11; and paragraphs [0003], [0009], [0011], [0013], [0052], [0083] and [0137].	1-9,15
Y		10-14,16
A		17-20
Y	KR 10-2326588 B1 (KOLON INDUSTRIES, INC.) 12 November 2021 (2021-11-12) See paragraphs [0220]-[0223], [0229] and [0230].	10,11
Y	KR 10-2018-0107143 A (STORA ENSO OYJ) 01 October 2018 (2018-10-01) See claim 105; and paragraphs [0056], [0057], [0072], [0117], [0119], [0146], [0216], [0217] and [0220].	12-14,16
X	KR 10-1409431 B1 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 18 June 2014 (2014-06-18) See claims 1 and 4; paragraphs [0034], [0053] and [0074]; example 1; and table 1.	17-20
☒ 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 28 March 2023		Date of mailing of the international search report 29 March 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2022)

International application No.

PCT/KR2022/021247

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019-014382 A1 (STORA ENSO OYJ) 17 January 2019 (2019-01-17) See entire document.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/021247

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of group 1: claims 1-16 pertain to a method for preparing a furandicarboxylic acid-based compound, a furandicarboxylic acid-based compound prepared thereby, and a method for preparing polyester comprising the compound,

The invention of group 2: claims 17-20 pertain to polyester represented by chemical formula 7.

10

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

20

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

30

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/021247

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
KR	10-2021-0072855	A		18 June 2021		KR	10-2287108	B1	09 August 2021
KR	10-2326588	B1		12 November 2021		KR	10-2021-0114142	A	23 September 2021
KR	10-2018-0107143	A		01 October 2018		AU	2017-207824	A1	26 July 2018
						AU	2017-207824	B2	20 May 2021
						BR	112018014278	A2	18 December 2018
						BR	112018014278	B1	12 July 2022
						CA	3010631	A1	20 July 2017
						CN	108779088	A	09 November 2018
						CN	108779088	B	08 October 2021
						EP	3402787	A1	21 November 2018
						JP	2019-511560	A	25 April 2019
						RU	2018128356	A	14 February 2020
						RU	2018128356	A3	29 May 2020
						RU	2750483	C2	28 June 2021
						SG	11201805514	A	30 July 2018
						US	10208006	B2	19 February 2019
						US	10442780	B2	15 October 2019
						US	10654819	B2	19 May 2020
						US	10851074	B2	01 December 2020
						US	2017-0197930	A1	13 July 2017
						US	2019-0233386	A1	01 August 2019
						US	2020-0010441	A1	09 January 2020
						US	2020-0231558	A1	23 July 2020
						US	2021-0078964	A1	18 March 2021
						WO	2017-123763	A1	20 July 2017
KR	10-1409431	B1		18 June 2014		KR	10-2014-0003167	A	09 January 2014
WO	2019-014382	A1		17 January 2019		AU	2018-301662	A1	30 January 2020
						AU	2018-301662	B2	30 June 2022
						BR	112020000611	A2	14 July 2020
						CA	3069521	A1	17 January 2019
						CN	110997647	A	10 April 2020
						EP	3652161	A1	20 May 2020
						JP	2020-527557	A	10 September 2020
						JP	7158462	B2	21 October 2022
						KR	10-2020-0028962	A	17 March 2020
						SG	11201913469	A	30 January 2020
						TW	201908300	A	01 March 2019
						US	11192872	B2	07 December 2021
						US	2020-0223812	A1	16 July 2020
						US	2022-0153715	A1	19 May 2022

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2022)

10

20

30

40

50

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2022/021247
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07D 307/46(2006.01)i; C07D 307/68(2006.01)i; C08G 63/672(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07D 307/46(2006.01); B01J 23/38(2006.01); B01J 23/42(2006.01); B01J 23/89(2006.01); C07D 307/68(2006.01); C08G 63/183(2006.01); C08G 63/78(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), STN(Registry, Caplus) & 키워드: eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 퓨란디카르복실산계 화합물(furan dicarboxylic acid compound), 히드록실-프리-푸르푸랄(hydroxyl-free-furfural), 5-히드록시메틸푸르푸르알(5-hydroxymethyl furfural, HMF), 폴리에스테르(polyester)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2021-0072855 A (주식회사 유니폴러스) 2021.06.18 청구항 11; 단락 [0003], [0009], [0011], [0013], [0052], [0083], [0137]	1-9,15
Y		10-14,16
A		17-20
Y	KR 10-2326588 B1 (코오롱인더스트리 주식회사) 2021.11.12 단락 [0220]-[0223], [0229], [0230]	10,11
Y	KR 10-2018-0107143 A (스토라 엔소 오와이제이) 2018.10.01 청구항 105; 단락 [0056], [0057], [0072], [0117], [0119], [0146], [0216], [0217], [0220]	12-14,16
X	KR 10-1409431 B1 (롯데케미칼 주식회사) 2014.06.18 청구항 1, 4; 단락 [0034], [0053], [0074]; 실시예 1; 표 1	17-20
☒ 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 2023년03월28일(28.03.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년03월29일(29.03.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2022년 7월)

10

20

30

40

50

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2022/021247

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

제1군 발명: 청구항 1-16은 퓨란디카르복실산계 화합물의 제조 방법, 이로부터 제조된 퓨란디카르복실산계 화합물 및 상기 화합물을 포함하는 폴리에스테르 제조 방법에 관한 것이고,
제2군 발명: 청구항 17-20은 화학식 7로 표시되는 폴리에스테르에 관한 것입니다.

- ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
- ☒ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
- ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
- ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

- 이의신청에 관한 기재
- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
 - ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
 - ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2022/021247

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0072855 A	2021/06/18	KR 10-2287108 B1	2021/08/09
KR 10-2326588 B1	2021/11/12	KR 10-2021-0114142 A	2021/09/23
KR 10-2018-0107143 A	2018/10/01	AU 2017-207824 A1	2018/07/26
		AU 2017-207824 B2	2021/05/20
		BR 112018014278 A2	2018/12/18
		BR 112018014278 B1	2022/07/12
		CA 3010631 A1	2017/07/20
		CN 108779088 A	2018/11/09
		CN 108779088 B	2021/10/08
		EP 3402787 A1	2018/11/21
		JP 2019-511560 A	2019/04/25
		RU 2018128356 A	2020/02/14
		RU 2018128356 A3	2020/05/29
		RU 2750483 C2	2021/06/28
		SG 11201805514 A	2018/07/30
		US 10208006 B2	2019/02/19
		US 10442780 B2	2019/10/15
		US 10654819 B2	2020/05/19
		US 10851074 B2	2020/12/01
		US 2017-0197930 A1	2017/07/13
		US 2019-0233386 A1	2019/08/01
		US 2020-0010441 A1	2020/01/09
		US 2020-0231558 A1	2020/07/23
		US 2021-0078964 A1	2021/03/18
		WO 2017-123763 A1	2017/07/20
KR 10-1409431 B1	2014/06/18	KR 10-2014-0003167 A	2014/01/09
WO 2019-014382 A1	2019/01/17	AU 2018-301662 A1	2020/01/30
		AU 2018-301662 B2	2022/06/30
		BR 112020000611 A2	2020/07/14
		CA 3069521 A1	2019/01/17
		CN 110997647 A	2020/04/10
		EP 3652161 A1	2020/05/20
		JP 2020-527557 A	2020/09/10
		JP 7158462 B2	2022/10/21
		KR 10-2020-0028962 A	2020/03/17
		SG 11201913469 A	2020/01/30
		TW 201908300 A	2019/03/01
		US 11192872 B2	2021/12/07
		US 2020-0223812 A1	2020/07/16
		US 2022-0153715 A1	2022/05/19

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2022년 7월)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,D
K,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),O
A(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,B
B,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI
,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,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,W
S,ZA,ZM,ZW

ーグ, マゴクドンー口, 1 1 0

- (72)発明者 ハ, ジ ミン
大韓民国, 0 7 7 9 3 ソウル, ガンソーグ, マゴクドンー口, 1 1 0
- (72)発明者 シン, ミ
大韓民国, 0 7 7 9 3 ソウル, ガンソーグ, マゴクドンー口, 1 1 0
- (72)発明者 パク, ノ ウ
大韓民国, 0 7 7 9 3 ソウル, ガンソーグ, マゴクドンー口, 1 1 0
- (72)発明者 ホン, チュン ヒ
大韓民国, 0 7 7 9 3 ソウル, ガンソーグ, マゴクドンー口, 1 1 0
- (72)発明者 パク, キ ヒョン
大韓民国, 0 7 7 9 3 ソウル, ガンソーグ, マゴクドンー口, 1 1 0

F ターム (参考) 4J029 AA03 AB04 AB07 AC01 AD01 AE01 BA03 CF19 HA01 HB01
JB131 JF321 KC01 KD02 KD07 KE03 KE06