

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 8월 3일 (03.08.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/131372 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 63/183 (2006.01) C08G 63/672 (2006.01)
C08G 63/137 (2006.01) C08G 63/80 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/000467
- (22) 국제출원일: 2017년 1월 13일 (13.01.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0011391 2016년 1월 29일 (29.01.2016) KR
- (71) 출원인: (주) 효성 (HYOSUNG CORPORATION)
[KR/KR]; 04144 서울시 마포구 마포대로 119 효성빌딩
(공덕동), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김맹석 (KIM, Maeng Sok); 14080 경기도 안양
시 동안구 시민대로 74, Gyeonggi-do (KR). 김무송
(KIM, Moo Song); 14070 경기도 안양시 동안구 귀인
로 237 210 동 2004 호, Gyeonggi-do (KR). 김천기
(KIM, Chon Ki); 21350 인천시 부평구 부개로 12 605
동 102 호, Incheon (KR). 오승택 (O, Seung Taek);
14063 경기도 안양시 동안구 흥안대로 414 번길 39 202
동 804 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 김홍균 (KIM, Hong-Gyun); 05854 서울시 송파
구 법원로 114 엠스퀘이트 B 동 309 호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HIGH-VISCOSITY ISOSORBIDE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE POLYMER

(54) 발명의 명칭: 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조방법

(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing a high-viscosity isosorbide polyethylene terephthalate polymer, comprising: a step of preparing a slurry by mixing ethylene glycol (EG), terephthalic acid (TPA) and isosorbide of the following chemical formula 1; an esterification step of the slurry; a melt polymerization step; and a solid state polymerization step, wherein the isosorbide is injected in an amount of 4.0-10 mol%, and more preferably, 4-6 mol% on the basis of TPA. The present invention can prepare a high-viscosity isosorbide polyethylene terephthalate polymer, which can be used in an industrial fiber, by adding isosorbide when preparing the polyethylene terephthalate polymer.

(57) 요약서: 본 발명은, 에틸렌글라이콜(EG, Ethyleneglycol), 테레프탈산(TPA, Terephthalic acid) 및 하기 화학식 1의 아이소소바이드를 혼합하여 슬러리(Slurry)를 제조하는 단계; 상기 슬러리의 에스테르화 반응 단계; 용융 중합 단계; 및 고상 중합 단계;를 포함하고, 상기 아이소소바이드는 테레프탈산 기준 4.0 내지 10 mol%, 보다 바람직하게는 4 내지 6mol% 투입되는 것을 특징으로 하는 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조방법을 제공한다. 본 발명은 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조 시 아이소소바이드를 추가하여 산업용 섬유에 사용이 가능한 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물을 제조할 수 있다.

WO 2017/131372 A1

명세서

발명의 명칭: 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 공중합 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기존 폴리에틸렌테레프탈레이트 결합을 이루는 에틸렌글라이콜(EG, Ethyleneglycol)과 테레프탈산(TPA, Terephthalic acid) 외에 추가로 아이소소바이드(Isosorbide)를 도입하여 산업용 섬유에 사용이 가능한 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 일반적으로, 폴리에스테르 수지, 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지는 디카르복실산 또는 이의 에스테르 형성성 유도체 및 디올 또는 이의 에스테르 형성성 유도체로부터 합성되는 선상 고분자로, 가격이 저렴하면서도, 기계적 특성과 화학적 물성이 우수할 뿐만 아니라 가스 차단성 또한 우수하여 각종 용기, 필름, 섬유 등의 제조에 폭 넓게 사용되고 있다. 한편, 폴리에스테르는 축합 중합법으로 제조되는데, 외부 조건에 따른 평형반응으로 고온, 고진공의 조건을 통해 상업적으로 사용 가능한 점도를 얻게 되며, 이때 최종 중합물 내에 일정량의 올리고머가 잔류하게 된다.
- [4] 폴리에스테르 수지의 성형성을 향상시키고 결정성을 제거하기 위해, 둘 이상의 글리콜 또는 디카르복실산 성분으로 공중합된 폴리에스테르 수지가 상업적으로 널리 이용되고 있다. 테레프탈산과 에틸렌글리콜로만 구성된 호모폴리에스테르의 경우, 연신 결정화와 열고정을 통해 물성 및 내열성을 향상시킬 수 있으나, 적용 용도 및 내열성 향상에 한계가 있고, 둘 이상의 글리콜 또는 디카르복실산 성분으로 공중합된 폴리에스테르의 경우에는, 연신이나 결정화 공정에 의해 내열성을 향상시키기 어려운 단점이 있다. 폴리에스테르의 내열성을 향상시키는 다른 방법으로서, 녹말로부터 유도된 친환경 디올(diol) 화합물인 아이소소바이드(isosorbide)를 모노머의 하나로 사용하는 방법이 알려져 있으며, 고내열 소재에 많이 이용되어지고 있으며, 특히 음료 병에 많이 사용되고 있으나, 고내열이 필요한 산업용 섬유에는 아직 사용된 바가 없다.

[5]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 목적은 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조 시 아이소소바이드를 추가로 도입하여 산업용 섬유에 사용이 가능한 고점도

아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[7]

과제 해결 수단

[8] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 하나의 양상은, 에틸렌글라이콜(EG, Ethyleneglycol), 테레프탈산(TPA, Terephthalic acid) 및 하기 화학식 1의 아이소소바이드를 혼합하여 슬러리(Slurry)를 제조하는 단계; 상기 슬러리의 에스테르화 반응 단계; 용융 중합 단계; 및 고상 중합 단계; 를 포함하고, 상기 아이소소바이드는 테레프탈산 기준 4.0 내지 10 mol%, 보다 바람직하게는 4 내지 6mol% 투입되는 것을 특징으로 하는 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조방법을 제공한다.

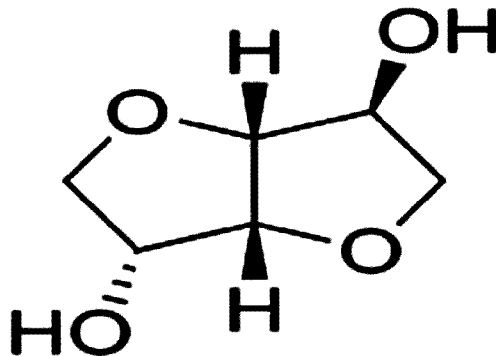
[9] 이때, 아이소소바이드 함량이 4.0 mol%미만이거나 10mol%를 초과하면 칩간 융착이 발생하게 된다. 또한, 상기 아이소소바이드와 에틸렌글라이콜의 적정 함량비에 따라 아이소바이드 반응 및 PET 중합의 기본 물성이 정해지게 된다.

[10] 본 발명에서는 에틸렌글라이콜과 아이소소바이드의 TPA 대비 몰비로 1.01에서 1.3 이하로 하여 아이소소바이드 80% 이상 반응을 시키고, 부반응인 DEG를 0.8% 수준까지 달성하게 되었다. 에틸렌글라이콜과 아이소소바이드의 TPA 대비 몰비가 1.3을 넘어가게 되면 아이소소바이드의 휘발성 때문에 적절한 반응을 할 수 없고, 몰비가 1.01 미만에서는 적절한 에스테르 반응이 되지 않아 중합할 수 없게 된다. 이렇게 중합한 폴리머는 고상 중합을 통해 고점도에 이르게 되는데, 고상 중합에서는 적절한 표면 결정화를 시켜야 칩간의 서로 붙는 융착이 없고, 고상 시간을 단축할 뿐 아니라, 생산 로스를 줄일 수 있다. 표면 결정화는 칩이 수분이 없는 상태에서 진공 또는 질소 흐름 상태에서 충분히 열을 주어 표면 결정화를 시키게 된다.

[11] 이렇게 중합하여 고상 중합한 폴리머는 고점도 아이소소바이드 펫트가 되고 이를 산업용 및 고강성 고온용 용도에 사용할 수 있다.

[12] [화학식 1]

[13]



[14] 이때, 상기 용융 중합 단계를 통하여 제조되는 용융 중합물의 고유점도가 0.6 dl/g 내지 0.8dl/g이고, 디에틸렌글라이콜 함량이 0.85 wt% 이하이고, 상기 고상 중합

단계를 통하여 제조되는 고상 중합물의 고유점도가 0.9 dl/g 내지 1.3 dl/g인 것을 특징으로 하는 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조방법을 제공한다. 이때, 용융중합물의 고유점도가 0.6 dl/g 미만이면 고상 중합시 표면 결정화를 시키는데 온도를 설정하기 어려운 문제점이 있고, 용융중합물의 고유점도가 0.8dl/g 초과하면 경제성이 떨어진다.

- [15] 이에틸렌글리콜 함량이 0.85 wt%를 초과하면 최종 제품의 물성 저하 및 고상 중합시 칩간의 용착이 발생할 우려가 있다. 또한 고상 중합물의 고유점도가 0.9 dl/g 미만이면 충분한 물성을 낼 수 없고, 1.3 dl/g을 초과하면 후공정에서 가공이 용이하지 않아 제품화시키는데 어려움이 있다.

[16]

발명의 효과

- [17] 본 발명은 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조 시 아이소소바이드를 추가하여 산업용 섬유에 사용이 가능한 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물을 제조할 수 있다.

[18]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 본 발명에 따른 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조방법은 에틸렌글라이콜(EG, Ethyleneglycol), 테레프탈산(TPA, Terephthalic acid) 및 아이소소바이드를 혼합하여 슬러리(Slurry)를 제조하는 단계; 에스테르화 반응 단계; 용융중합 단계; 및 고상중합 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

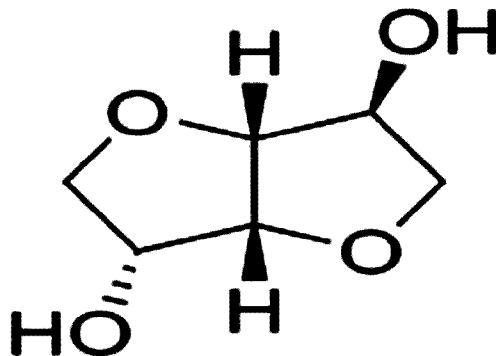
- [20] 이때, 상기 용융중합 단계를 거쳐 제조된 용융 중합물은 고유점도가 0.6dl/g 내지 0.8dl/g이고, 디에틸렌글리콜 함량이 0.85 wt% 이하이며, 상기 고상중합 단계를 거쳐 제조된 고상중합물은 고유점도가 0.9 dl/g 내지 1.3 dl/g 인 것을 특징으로 한다.

- [21] 용융중합물의 고유점도가 너무 높아질 경우 변색이 생길 우려가 있다.

- [22] 본 발명에서 추가로 투입되는 아이소소바이드는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

- [23] [화학식 1]

[24]



- [25] 상기 화학식 1로 표시되는 아이소소바이드는 녹말로부터 유도된 친환경 디올(diol) 화합물이다.
- [26] 본 발명에 따른 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물은 산 성분(acid component)과 디올 성분(diol component)이 공중합 되어, 산 성분으로부터 유도된 산 부분(acid moiety) 및 디올 성분으로부터 유도된 디올 부분(diol moiety)이 반복되는 구조를 가진다.
- [27] 본 발명에 사용되는 산 성분은 테레프탈산이고, 디올 성분은 에틸렌 글리콜 및 아이소소바이드이다.
- [28] 이하에서 본 발명에 따른 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조 방법의 각 단계에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [29] 본 발명에 따른 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조 방법에 있어서, 첫 번째 단계는 테레프탈산(TPA), 에틸렌글리콜(EG) 및 아이소소바이드를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계이다. 이때 상기 에틸렌글리콜/테레프탈산의 몰비는 1.01 내지 1.3인 것이 바람직하고, 상기 아이소소바이드는 테레프탈산 기준 4 내지 10mol%, 보다 바람직하게는 4 내지 6mol%인 것이 바람직하다.
- [30] 상기 제조된 슬러리에 안티몬 화합물을 안티몬 금속 기준 150 내지 250ppm으로 첨가하여 에스테르화 반응 및 용융 중합을 시킨다. 이때, 안티몬 화합물은 중합촉매로서 안티몬 금속 기준으로 150 내지 250ppm, 바람직하게는 150 내지 220ppm을 사용하는 것이 바람직하다. 안티몬 화합물을 안티몬 금속 기준 250ppm을 초과하여 사용하면, 환원 금속안티몬 석출에 의해 방사팩의 필터가 막혀, 팩사용주기가 현저히 짧아지고, 연신성이 저하되어 작업성이 저하된다. 또한 안티몬 화합물을 안티몬 금속 기준 150ppm미만으로 사용하면, 중합 온도와 진공 정도의 조절만으로는 중합속도를 제어할 수 없고 중합속도가 현저히 늦어져 상업적인 생산이 어려워진다.
- [31] 상기 중합촉매로는 안티몬 화합물 이외의 다른 촉매를 병용할 수 있으며, 다른 촉매로는 예컨대 Ge계, Ti계 화합물, Al계 화합물 등이 있다. 또한, 방사, 연신 작업성 향상 또는 기타 목적을 위하여 중합 촉매 이외의 이산화티타늄, 실리카 등의 금속화합물을 첨가할 수 있다. 다만, 이경우에도 상기 금속화합물은 본 발명에 따라 제조되는 중합물로 제조되어지는 원사의 내열성과 강력발현에 크게 악영향을 미치지 않는 범위내에서 첨가하는 것이 바람직하며, 예컨대 150ppm 이하로 첨가될 수 있다.
- [32] 상기 용융중합 시 중합 온도는 특별히 한정되지는 않으나 275 내지 288°C로 하는 것이 바람직하다. 또한, 중합 온도와 시간을 조절하여 에스테르화 반응율을 90%이상 높이는 것이 바람직하다. 에스테르화 반응율이 90%이상으로 되지 않으면, 미반응 테레프탈산이 다량 존재하게 되어, 본 발명의 제조방법으로 제조된 중합물을 이용하여 원사제조 시 공정성이 현저히 떨어지고, 고강도 원사제조에 불리하게 된다. 또한, 적절한 중축합 반응을 할 수 없을 뿐 아니라,

반응이 된다고 하더라도 적합한 중합물 물성을 얻지 못하게 된다.

[33] 또한, 상기 중합 후반기에는 중합물을 최종중합반응기에서 2.5torr이하의 고진공하에 1.5시간 이상, 바람직하게는 2시간 이상 체류하게 함으로써 비교적 소량의 중합촉매로도 효율적으로 중합을 수행할 수 있다.

[34] 다음으로, 본 발명의 방법에 따르면, 상기에서 얻어진 중합물을 고상중합시킨다. 상기 고상 중합은 Regular PET와 다르게 건조 및 결정화, 고상 중합 3단계를 거치게 된다. 건조는 100°C 이하에서 6시간에서 12시간, 결정화는 아이소 바이드 함량에 따라 변하지만 150°C 내지 180°C 사이에서 3~5시간 정도 하며, 고상 중합온도는 220 내지 240°C의 온도에서 진공하 또는 질소분위기하에서 수행될 수 있다.

[35] 고상중합에 의하여 얻어진 고상중합물은 고유점도 0.9 수준 이상, 바람직하게는 0.9 내지 1.3 수준으로 얻어진다.

[36]

[37] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 좀더 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않으며, 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 중합물의 물성 평가는 다음과 같은 방법으로 실시하였다.

[38]

[39] (1) 점도

[40] ASTM D 4603에 따라서 페놀과 1,1,2,2-테트라클로로에탈을 6:4의 무게비로 혼합한 시약(90°C)에 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합체 0.1g을 농도가 0.4g/100ml되도록 90분간 용해시킨 후 우베로데(Ubbelohde) 점도계에 옮겨담아 30°C 항온조에서 10분간 유지시키고, 점도계와 흡인장치(aspirator)를 이용하여 용액의 낙하 초수를 구했다.

[41] 용매의 낙하 초수도 동일한 방법으로 구한 다음, 수학적 식 1 및 2에 의해 R.V.(상대 점도)값 및 I.V.(고유 점도) 값을 계산하였다.

[42] <수학적 식 1>

[43] $R.V. = \text{시료의 낙하 초수} / \text{용매의 낙하 초수}$

[44] <수학적 식 2>

[45] $I.V. = 1/4 \times [(R.V.-1)/C] + 3/4 \times (\ln R.V./C)$

[46] (상기 식에서, C는 용액 중의 시료의 농도(g/100ml)를 나타낸다.)

[47]

[48] (2)디에틸렌글리콜(DEG) 수준 분석

[49] 모노에탄올 아민을 이용하여 가아민 분해(aminolysis)시킨 후 GC로 분석하였다. 구체적으로, 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합체 1g을 취하고, 여기에 모노에탄올 아민 3ml를 가하고, 냉각기를 장착한 후 핫 플레이트에서 완전히 가열 분해시켰다. 냉각 후 내부표준(1,6-헥산디올)을 함유하는 MeOH 20ml, 테레프탈산(TPA) 10g을 가한 후, GC를 이용하여 분석하였다. DEG 표준

정량곡선은 동일한 내부표준을 함유하고 DEG 함량이 각각 0, 0.05, 0.1, 0.15%인 MeOH 용액을 이용하여 작성하였다.

[50]

[51] 실시예 1

[52] 에틸렌글리콜과 아이소바이드의 diol 함량을 테레프탈산 몰비 1.15로 하여 혼합하고, 여기에 아이소소바이드를 테레프탈산 기준 5 mol% 첨가하여 슬러리를 제조한 후, 상기 슬러리를 용융시키고, 여기에 삼산화안티몬을 안티몬 금속 기준 190ppm(에틸렌글리콜과 테레프탈산 투입량 무게 대비)을 첨가하고 중합온도 280-288°C의 온도로 중합하였다. 중합 후반부에 최종 중합반응기에서 진공 1.3 torr하에서 2시간 체류시켰다. 이와 같은 중합에 의하여, 디에틸렌글리콜(DEG)이 0.85wt%, 고유점도(I.V.)가 0.7인 폴리에스테르 용융 중합물이 얻어졌다.

[53] 이어서, 상기 중합물을 225°C에서 12시간 고상중합하여, 고유점도(I.V.)가 1.01인 고상중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트 칩을 제조하였다.

[54]

[55] 실시예 2

[56] 에틸렌글리콜과 아이소바이드의 diol 함량을 테레프탈산 몰비 1.10로 하여 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고상중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트 칩을 제조하여, 디에틸렌글리콜(DEG)이 0.75wt%, 고유점도(I.V.)가 0.72인 폴리에스테르 용융 중합물이 얻어졌으며, 고유점도(I.V.)가 1.04인 고상중합 폴리에틸렌테레프탈레이트 칩을 제조하였다.

[57]

[58] 비교예 1

[59] 에틸렌글리콜과 아이소바이드의 diol 함량을 테레프탈산 몰비 1.40로 하고, 고상합 시 고상온도를 220°C로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고상중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트 칩을 제조하였다.

[60]

[61] 비교예 2

[62] 에틸렌글리콜과 아이소바이드의 diol 함량을 테레프탈산 몰비 1.50로 하고, 고상중합 시 고상온도를 215°C, 고상시간을 16시간으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고상중합 폴리에틸렌 테레프탈레이트 칩을 제조하였다.

[63]

[64] [표1]

구분	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
용융중합고유점도(I. V., dl/g)	0.7	0.72	0.75	0.7
DEG수준(wt%)	0.85	0.75	1.2	1.4
고상시간(hr)	12	12	12	26
고상온도(°C)	225	225	220	215
고상중합고유점도(I. V., dl/g)	1.01	1.04	0.84	0.8
고상중합시 칩간의 융착 또는 반응기 내벽융착 유무	무	무	유	유

[65] 상기 표 1에서 나타난 바와 같이 실시예 1, 2의 경우 고상중합시 칩간의 융착 또는 반응기 내벽 융착이 생기지 않는 것을 확인 할 수 있었다.

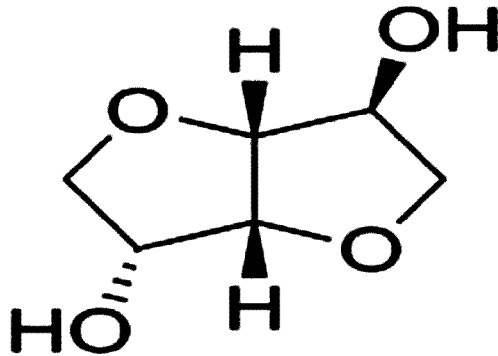
[66] 고상 중합의 융착을 없게 하는 것은 중합물의 손실을 줄일 뿐 아니라, 고상속도를 빠르게 하여 에너지 절감 효과가 있고, 단시간 고상 중합을 하면서 중합물의 분자량 분포를 더욱 균일하게 진행할 수 있다. 이렇게 고상 중합한 고점도 중합물은 그 물성이 장시간 고상 중합한 것보다 우수한 특성이 있다.

[67]

[68] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상술한 실시예에 국한되는 것은 아니고, 본 발명의 취지 또는 범위를 벗어나지 않고 본 발명을 다양하게 변경하고 변형할 수 있다는 사실은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부한 특허청구범위 및 그와 균등한 범위로 정해져야 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 에틸렌글라이콜(EG, Ethyleneglycol), 테레프탈산(TPA, Terephthalic acid) 및 하기 화학식 1의 아이소소바이드를 혼합하여 슬러리(Slurry)를 제조하는 단계;
 상기 슬러리의 에스테르화 반응 단계;
 용융 중합 단계; 및
 고상 중합 단계;를 포함하고,
 상기 아이소소바이드는 테레프탈산 기준 4.0 내지 10 mol% 투입되는 것을 특징으로 하는 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조방법.
 [화학식 1]



- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
 상기 용융 중합 단계를 통하여 제조되는 용융 중합물의 고유점도가 0.6 dl/g 내지 0.8dl/g이고, 디에틸렌글리콜 함량이 0.85 wt% 이하인 것을 특징으로 하는 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
 상기 고상 중합 단계를 통하여 제조되는 고상 중합물의 고유점도가 0.9 dl/g 내지 1.3 dl/g인 것을 특징으로 하는 고점도 아이소소바이드 폴리에틸렌테레프탈레이트 중합물의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/000467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/183(2006.01)i, C08G 63/137(2006.01)i, C08G 63/672(2006.01)i, C08G 63/80(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 63/183; C08G 63/42; C08G 63/16; C08G 63/664; B29D 22/00; C08G 63/66; C08J 5/18; B32B 27/36; C08G 63/137; C08G 63/672; C08G 63/80

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: ethylene glycol, terephthalic acid, isosorbide, solid state polymerization, intrinsic viscosity, diethylene glycol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2005-0012278 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 31 January 2005 See page 3, lines 1, 11-13; page 4, lines 8, 9; and example 2.	1-3
A	KR 10-2001-0034809 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 25 April 2001 See claims 1-36.	1-3
A	KR 10-2014-0092113 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 23 July 2014 See claims 1-9.	1-3
A	KR 10-2010-0024502 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 05 March 2010 See claims 1-19.	1-3
A	KR 10-2001-0034804 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 25 April 2001 See claims 1-22.	1-3



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

17 APRIL 2017 (17.04.2017)

Date of mailing of the international search report

17 APRIL 2017 (17.04.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/000467

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2005-0012278 A	31/01/2005	CN 101675282 A	28/09/2005
		CN 101675282 B	26/05/2010
		JP 2005-530000 A	06/10/2005
		JP 4368791 B2	18/11/2009
		KR 10-0967289 B1	01/07/2010
		US 2003-0232959 A1	18/12/2003
		US 6656577 B1	02/12/2003
		WO 03-106531 A1	24/12/2003
KR 10-2001-0034809 A	25/04/2001	AU 1999-35464 A1	08/11/1999
		AU 1999-35464 B2	29/11/2001
		CA 2328608 A1	28/10/1999
		CN 101298343 A	06/06/2001
		EP 1112174 A1	04/07/2001
		EP 1112174 B1	01/07/2009
		JP 2002-512268 A	23/04/2002
		JP 3413640 B2	03/06/2003
		KR 10-0545285 B1	24/01/2006
		US 6063464 A	16/05/2000
		WO 99-54119 A1	28/10/1999
KR 10-2014-0092113 A	23/07/2014	WO 2014-112770 A1	24/07/2014
KR 10-2010-0024502 A	05/03/2010	AU 2003-291465 A1	03/06/2004
		CN 101711302 A	21/12/2005
		CN 101711302 C	28/03/2007
		EP 1560869 A1	10/08/2005
		EP 1560869 B1	26/07/2006
		JP 2006-506485 A	23/02/2006
		JP 2011-099118 A	19/05/2011
		JP 2014-240504 A	25/12/2014
		JP 2016-094613 A	26/05/2016
		JP 5184739 B2	17/04/2013
		JP 6034350 B2	30/11/2016
		KR 10-1058974 B1	23/08/2011
		KR 10-1058989 B1	23/08/2011
		US 2004-0092703 A1	13/05/2004
		US 6914120 B2	05/07/2005
		WO 2004-044032 A1	27/05/2004
KR 10-2001-0034804 A	25/04/2001	AU 1999-36369 A1	08/11/1999
		AU 1999-36369 B2	29/11/2001
		CA 2328836 A1	28/10/1999
		CA 2328836 C	26/01/2010
		CN 101142962 C	24/03/2004
		CN 101298417 A	06/06/2001
		EP 1088017 A1	04/04/2001
		EP 1088017 B1	24/03/2004
		JP 2002-512280 A	23/04/2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/000467

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		JP 4477233 B2	09/06/2010
		KR 10-0529665 B1	21/11/2005
		US 6126992 A	03/10/2000
		WO 99-54378 A1	28/10/1999

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 63/183(2006.01)i, C08G 63/137(2006.01)i, C08G 63/672(2006.01)i, C08G 63/80(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 63/183; C08G 63/42; C08G 63/16; C08G 63/664; B29D 22/00; C08G 63/66; C08J 5/18; B32B 27/36; C08G 63/137; C08G 63/672; C08G 63/80

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: 에틸렌글라이콜, 테레프탈산, 아이소소바이트, 고상 중합, 고유점도, 디에틸렌글리콜

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2005-0012278 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2005.01.31 페이지 3, 라인 1, 11-13; 페이지 4, 라인 8, 9; 및 실시예 2 참조.	1-3
A	KR 10-2001-0034809 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2001.04.25 청구항 1-36 참조.	1-3
A	KR 10-2014-0092113 A (에스케이케미칼주식회사) 2014.07.23 청구항 1-9 참조.	1-3
A	KR 10-2010-0024502 A (이스트만 케미칼 컴파니) 2010.03.05 청구항 1-19 참조.	1-3
A	KR 10-2001-0034804 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2001.04.25 청구항 1-22 참조.	1-3

☐ 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

2017년 04월 17일 (17.04.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 04월 17일 (17.04.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



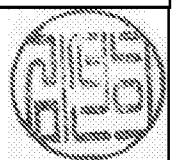
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2005-0012278 A	2005/01/31	CN 101675282 A CN 101675282 B JP 2005-530000 A JP 4368791 B2 KR 10-0967289 B1 US 2003-0232959 A1 US 6656577 B1 WO 03-106531 A1	2005/09/28 2010/05/26 2005/10/06 2009/11/18 2010/07/01 2003/12/18 2003/12/02 2003/12/24
KR 10-2001-0034809 A	2001/04/25	AU 1999-35464 A1 AU 1999-35464 B2 CA 2328608 A1 CN 101298343 A EP 1112174 A1 EP 1112174 B1 JP 2002-512268 A JP 3413640 B2 KR 10-0545285 B1 US 6063464 A WO 99-54119 A1	1999/11/08 2001/11/29 1999/10/28 2001/06/06 2001/07/04 2009/07/01 2002/04/23 2003/06/03 2006/01/24 2000/05/16 1999/10/28
KR 10-2014-0092113 A	2014/07/23	WO 2014-112770 A1	2014/07/24
KR 10-2010-0024502 A	2010/03/05	AU 2003-291465 A1 CN 101711302 A CN 101711302 C EP 1560869 A1 EP 1560869 B1 JP 2006-506485 A JP 2011-099118 A JP 2014-240504 A JP 2016-094613 A JP 5184739 B2 JP 6034350 B2 KR 10-1058974 B1 KR 10-1058989 B1 US 2004-0092703 A1 US 6914120 B2 WO 2004-044032 A1	2004/06/03 2005/12/21 2007/03/28 2005/08/10 2006/07/26 2006/02/23 2011/05/19 2014/12/25 2016/05/26 2013/04/17 2016/11/30 2011/08/23 2011/08/23 2004/05/13 2005/07/05 2004/05/27
KR 10-2001-0034804 A	2001/04/25	AU 1999-36369 A1 AU 1999-36369 B2 CA 2328836 A1 CA 2328836 C CN 101142962 C CN 101298417 A EP 1088017 A1 EP 1088017 B1 JP 2002-512280 A	1999/11/08 2001/11/29 1999/10/28 2010/01/26 2004/03/24 2001/06/06 2001/04/04 2004/03/24 2002/04/23

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

JP 4477233 B2	2010/06/09
KR 10-0529665 B1	2005/11/21
US 6126992 A	2000/10/03
WO 99-54378 A1	1999/10/28