

특허와 논문으로 본 PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술 동향

김태일* · *강경석* · 조영주** · 조봉규**

*(주)시온텍, **한국지질자원연구원

Trend on the Development of Commercial Technology for Feedstock Recycling and High End Products from PET Wastes by the Patent and Paper Analysis

Tae-il Kim*, *Kyung-Seok Kang*, Young-Ju Cho** and Bong-Gyoo Cho**

*Siontech Co., Ltd.

**Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

요 약

1990년대에 들어서면서 페플라스틱을 화학적으로 재활용하여 환경문제나 경제적 문제를 해결해보려는 노력이 증대되었고, 이 추세에 따라 폐 PET를 화학적으로 재활용하여 원료화하려는 시도가 활발해졌다. 본 연구에서는 PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술에 대한 특허와 논문을 분석하였다. 분석범위는 1974년에서 2013년까지의 미국, 유럽연합, 일본, 한국의 등록/공개된 특허와 SCI 논문으로 제한하였다. 특허와 논문은 키워드를 사용하여 수집하였으며, 기술의 정의에 의해 필터링 하였다. 특허와 논문의 동향은 연도, 국가, 기업, 기술 등에 따라 분석하여 고찰하였다.

주제어 : PET 폐자원, 화학원료화, 재활용, 특허, 논문, 기술 동향

Abstract

Since 1990s, efforts to recycle the waste plastics by chemical methods have increased. And in accordance with this trend, attempts have become active to use the waste PET as raw materials of chemical industries. In this article, the patents and papers for development of commercial technology for feedstock recycling and high end products from PET wastes were collected and analyzed. The open patents of USA (US), European Union (EP), Japan (JP), and Korea (KR) and SCI journals from 1974 to 2013 were investigated. The patents and papers were collected using key-words and filtered by the definition of the technology. The patents and papers were analyzed by the years, countries, companies, and technologies and the technical trends were discussed in this paper.

Key words : PET waste, Feedstock, recycling, patent, paper, technical trend

1. 서 론

21세기 들어 세계의 선진국들은 지구온난화의 방지,

재생 가능 자원의 사용 촉진을 통한 순환형 사회의 형성 등을 위해 다양한 산업적, 정책적인 전략들을 수립하여 추진 중에 있다. 특히 플라스틱의 사용과 관련하여

· Received : December 27, 2013 · 1st Revised : February 7, 2014 · 2nd Revised : April 22, 2014 · Accepted : October 10, 2014

*Corresponding Author : Kyung-Seok Kang (E-mail : kskang@siontech.com)

Siontech Co., Ltd, CEO, 530, Yongsan-dong, Yuseong-gu Daejeon, 305-500, Korea

Tel : +82-42-935-0401 / Fax : +82-42-935-0405

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

여, 미국, 일본, 독일 등의 선진국들은 경쟁력이 높은 신규 전략 산업의 육성을 목표로, 대량으로 발생하는 플라스틱 폐자원에서부터 재생 가능한 화학원료를 제조하고 이를 바탕으로 고부가가치의 응용 제품군을 개발하기 위해 많은 투자를 하고 있다.

플라스틱의 한 종류인 PET는 반결정성 고분자로, 가격에 비해 열안정성, 투명도, 강도 등 물성이 우수하여 필름, 음료수병, 섬유 등의 다양한 분야에서 그 활용도가 높다. 이로 인해 전체 플라스틱 시장 중 약 60~70%를 차지할 정도로 많은 양이 광범위하게 이용되고 있는데, 이에 반해 폐 PET 제품의 재이용을 위한 회수율은 세계적으로 약 25% 수준에 머무르고 있다. 나머지 미회수 자원은 소각이나 매립 등의 방법으로 처리되고 있어서 환경오염을 유발할 뿐만 아니라 활용 가능한 자원의 최종 폐기에 의한 경제적 손실도 큰 것으로 분석되고 있다. 따라서 효율적인 폐 PET 자원의 활용을 위한 기술 개발이 매우 요구되고 있는 상황이다.

본 연구에서는 향후 국내 폐 PET 자원의 활용성 증대를 위한 기술개발을 추진하는데 있어서 사전 동향 자료를 제공함으로써 관련 연구자들에게 도움을 주고자 하였다. 특정 주제에 대한 연구에서, 특허 및 논문 등의 기술 동향에 대한 사전 분석 작업은 기존에 수행되었던 관련 기술들의 연구 내용을 파악할 수 있을 뿐만 아니라, 향후 연구의 방향을 설정하기 위한 중요한 자료를 제공할 수 있으며, 연구 내용이 중복되는 것을 사전에 방지하는 역할도 한다. 따라서 본 연구에서는 최근 관심이 높아지고 있는 폐 PET 자원의 화학 원료화 및 고부가 활용 분야를 중심으로 한국, 미국, 일본, 유럽의 특허와 논문을 분석함으로써 관련기술의 현황 및 동향을 고찰하고자 한다.

2. 기술 검색대상 및 분석기준

2.1. 특허 및 논문검색 대상

PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술 관련 특허와 논문을 분석하기 위하여 관련된 모든 특허와 논문을 검색하여 분석하는 것이 이상적이지만, 모든 것을 수집하는 데는 한계가 있으므로 우선 자료의 검색 범위를 설정할 필요가 있다. 본 연구에서는 특허의 공개 또는 등록일 및 논문의 게재연도는 제한하지 않았으며, 키워드는 특허의 명칭, 요약, 청구항에 제한을 두어 검색하였다. 이에, 1974년부터 2012년까지 등록 또는 공개된 특허와 1982년부터 2013년까지 게재된 논문이 검색

Table 1. Analyses of the patents and papers

	Patent	Paper
The name of search database	WIPS	Scopus
The number of analysis	601	191
The date of search	from 1974 to 2013	

되었으며, Table 1과 같은 검색 DB를 사용하여 진행하였다. 논문과 특허는 Scopus DB 및 WIPS DB를 사용하여 한국, 미국, 일본, 유럽연합, PCT 특허로 제한하였다. 본 연구에서는 검색된 특허와 논문의 요약문을 검토하여, 선정된 특허 601건과 논문 191건을 대상으로 분석하였다. 특허의 경우, 출원 후 1년 6개월 이후에 공개되는 특허제도의 특성상 2012년도부터 미공개 특허가 존재하므로 분석 결과의 유효기간은 2011년까지인 것으로 볼 수 있다.

2.2. 검색식 및 검색 결과

대상특허와 논문 검색을 위해 PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술과 관련된 키워드를 선정하였고, 상기 기술에 맞춰 각각의 키워드를 연산자로 조합하여 Table 2와 같은 유효데이터를 추출하였다.

PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술 조합식으로 얻어진 특허와 논문의 RAW DATA 및 중복 제거한 데이터들을 노이즈 제거하여 얻은 유효데이터는 Table 3과 같다.

2.3. 데이터 구축

Table 4와 같이 모노머화 기술, 폴리올화 기술에 관한 2개의 기술 분야로 나누어 분석하였다. 모노머화 기술은 글리콜리시스, 메타놀리시스, 하이드롤리시스, 혼성해중합 기술에 관한 4개의 세부기술로 나누었으며, 폴리올화 기술은 불포화 폴리에스터, 폴리우레탄, 표면코팅 기술에 관한 3개의 세부기술로 분류하였다.

3. PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술 관련 특허 동향 분석

3.1. 연도별 동향

PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술의 연도별 특허출원 건수를 Fig. 1에 나타내었다. PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술 관련 특허는 1974년에 처음 출원되어, 1990년대 초반까지 미미한 특

Table 4. Technical classification of Development of commercial technology for feedstock recycling and high end products from PET wastes

Technical classification	Detail technical classification
Monomer	Glycolysis
	Methanolysis
	Hydrolysis
	Hybrid depolymerization
Polyol	Polyurethane
	Unsaturated polyester
	Surface coating

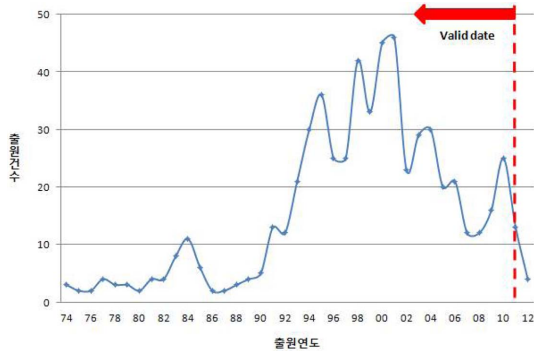


Fig. 1. Trend in the number of the patents from 1974 to 2012.

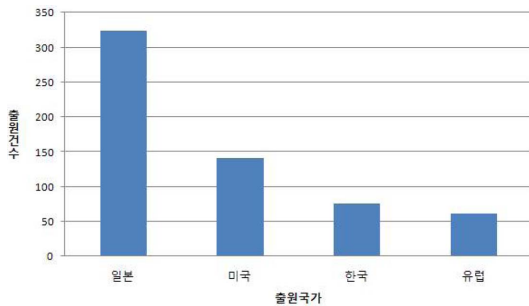


Fig. 2. Number of the patents from different countries.

61건(10.1%)의 점유율을 보이고 있다.

3.3. 주요 출원인

Table 5는 특허로부터 도출된 주요출원인(Top 10) 현황을 나타낸 표이다. 주요 출원인 현황 및 점유율을 살펴보면, 총 특허 601건 중 상위 10위권 내의 출원인에 의한 특허출원 건수가 245건(40.8%)으로, 일본의 Teijin

Table 5. Main applicants of patents

Main applicant	Number of patents
Teijin(JP)	80
Toray Ind(JP)	30
Teijin Fibers(JP)	28
Toyobo(JP)	19
Eastman Kodak(US)	18
Eastman Chemical(US)	17
웅진케미칼 (KR)	15
Mitsui Chem(JP)	15
IS(JP)	12
Nippon Ester(JP)	11

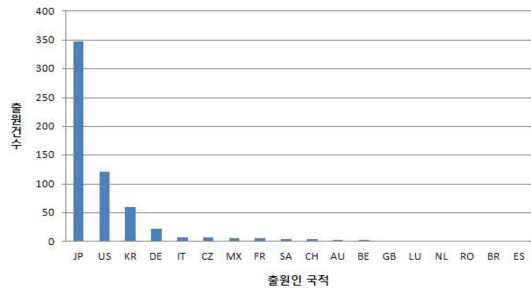


Fig. 3. Number of the patents from countries of applicants.

이 주도하고 있는 것으로 보인다. 일본의 Teijin이 80건, Toray Ind 30건, Teijin Fibers 28건, Toyobo 19건, 미국의 Eastman Kodak이 18건, Eastman Chemical 17건, 한국의 웅진케미칼과 일본의 Mitsui Chem이 각각 15건, IS 12건 그리고 Nippon Ester가 11건 등의 순으로 나타났다.

상위 10위권 내의 출원인을 살펴보면, 일본국적 소속이 7개 기관, 미국국적 소속 2개 기관, 한국국적 소속이 1개 기관으로 나타났다.

3.4. 출원인 국적별 현황

Fig. 3은 특허의 출원인 국적별 특허출원 건수를 나타낸 그래프이다. 출원인 국적별 현황을 살펴보면, 총 건수 601건 중 일본국적 출원인이 347건으로 57.7%의 가장 큰 점유율을 차지하였고, 다음으로 미국국적 출원인이 121건으로 20.1%를 나타냈다. 한국국적 출원인은 60건(10.1%), 독일국적 출원인 22건(3.7%), 이탈리아국적 출원인 8건(1.3%), 체코국적 출원인 7건(1.2%), 멕시코와 프랑스국적 출원인 각각 6건(1.0%), 사우디아라

Table 6. Number of the patents applied from different countries for specific recycling technologies

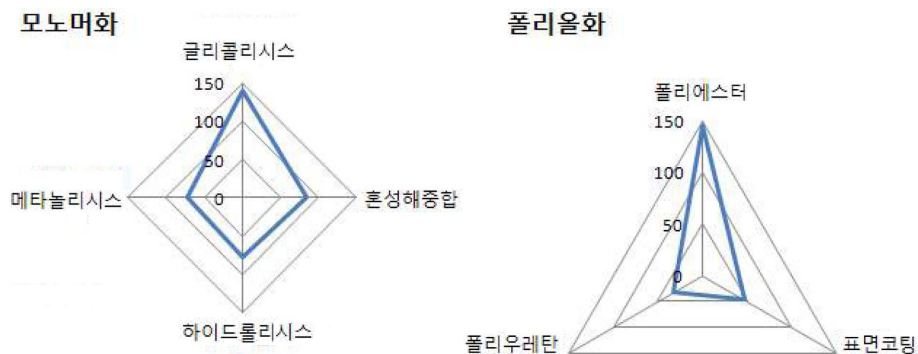
nationality	Monomer	Polyol	Total
JP	215	109	324
US	83	58	141
KR	32	43	75
EP	45	16	61
Total	375	226	

비아국적 출원인 5건(0.8%), 스위스국적 출원인 4건(0.7%), 호주와 벨기에국적 출원인 각각 3건(0.5%), 영국, 룩셈부르크, 네덜란드국적 출원인 각각 2건(0.3%), 루마니아, 브라질, 스페인국적 출원인 각각 1건(0.2%)의 순으로 나타났다.

3.5. 기술별 동향

Table 6은 PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용 기술 분야 특허의 기술별 건수를 나타낸 그래프이다. 기술별 점유율을 살펴보면, 모노머화 기술 관련 특허가 375건으로 62.4%의 가장 큰 점유율을 차지하였으며, 폴리올화 기술 관련 특허는 226건으로 37.6%를 나타냈다. 국가별 기술의 점유율 및 현황을 살펴보면, 일본, 미국, 유럽특허는 모두 모노머화 기술 관련 특허가 더 많이 출원된 것으로 나타났다. 특히 일본특허의 경우, 모노머화 기술 관련 특허가 215건, 폴리올화 기술 관련 특허가 109건으로 106건의 현저한 차이를 보였다. 한국특허의 경우, 타국특허와 달리 폴리올화 기술 관련 특허가 모노머화 기술관련 특허보다 많은 출원건수를 나타냈다.

Fig. 4는 PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용

**Fig. 4.** Number of the patent for specific recycling detail technologies.

기술 분야 특허의 세부기술별 건수를 나타낸 그래프이다. 세부기술별 현황을 살펴보면, 모노머화 기술은 글리콜리시스 기술에 연구역량이 집중된 것으로 나타나고, 폴리올화 기술은 불포화폴리에스터 기술 관련 특허가 주를 이루고 있는 것으로 보인다.

모노머화 기술의 경우, 글리콜리시스 기술 관련 특허가 141건, 다음으로 혼성해중합 기술 관련 특허가 84건, 하이드롤리시스 기술 관련 특허 78건, 메타놀리시스 기술 관련 특허 72건의 순으로 나타났다. 폴리올화 기술의 경우, 불포화폴리에스터 기술 관련 특허가 146건, 표면코팅 기술 관련 특허 47건, 폴리우레탄 기술 관련 특허 33건의 순으로 나타났다.

4. PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용 기술 관련 논문 동향 분석

4.1. 연도별 동향

PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술의 연도별 논문게재 건수를 Fig. 5에 나타냈다. PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술 관련 논문은 1982년에 처음 출원되어, 1990년대 중반까지 미미한 논문게재를 보였다. 1997년부터 최근까지 활발한 논문활동을 나타내고 있으며, 2013년에 21건의 가장 많은 논문을 게재하였다.

4.2. 국가별 동향

Fig. 6은 논문의 국가별 게재건수를 나타낸 그래프이다. 게재국가별 현황을 살펴보면, 상위 9위권 내의 국가가 차지하는 점유율은 총 논문 191건 중 132건으로 69.1%를 나타냈다. 인도가 46건으로 가장 많은 논문을

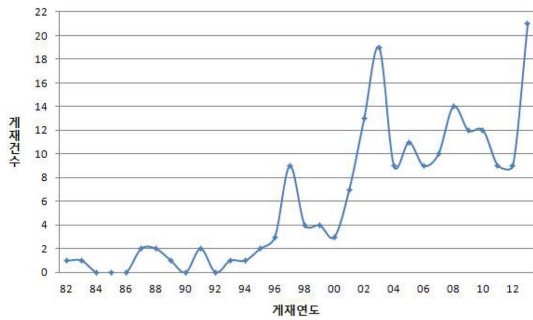


Fig. 5. Trend of the published paper from 1991 to 2013.

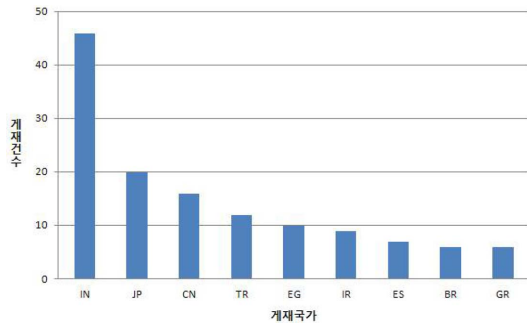


Fig. 6. Number of the papers from different countries.

게재한 것으로 보이며, 다음으로 일본이 20건의 논문을 게재하였다. 중국은 16건의 논문을 게재하였고, 터키 12건, 이집트 10건, 이란 9건, 스페인 7건, 브라질과 그리스 각각 6건 등의 순으로 나타났다.

4.3. 기술별 동향

Fig. 7은 PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용

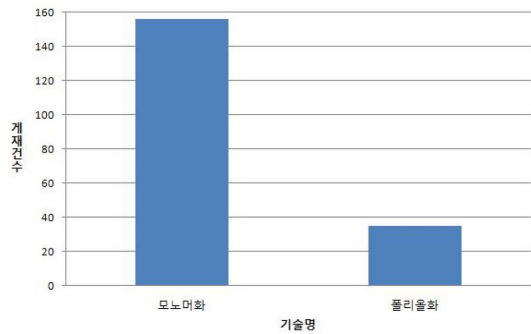


Fig. 7. Numbers of the papers for specific recycling technologies.

기술 분야 논문의 기술별 건수를 나타낸 그래프이다. 기술별 점유율을 살펴보면, 모노머화 기술 관련 논문이 156건으로 81.7%의 가장 큰 점유율을 차지하였고, 폴리올화 기술 관련 논문은 35건으로 18.3%를 나타냈다.

Fig. 8는 PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용 기술 분야 논문의 세부기술별 건수를 나타낸 그래프이다. 세부기술별 현황을 살펴보면, 모노머화 기술은 글리콜리시스 기술 관련 특허가 가장 많이 출원된 것으로 나타났고, 폴리올화 기술은 폴리우레탄 기술 관련 특허와 불포화폴리에스터 기술 관련 특허가 주를 이루고 있는 것으로 보인다.

모노머화 기술의 경우, 글리콜리시스 기술 관련 특허가 71건, 하이드롤리시스 기술 관련 특허 46건, 페타놀리시스 기술 관련 특허 22건, 혼성해중합 기술 관련 특허가 17건의 순으로 나타났다. 폴리올화 기술의 경우, 폴리우레탄 기술 관련 특허가 16건으로 가장 많이 출원되었으며, 다음으로 불포화폴리에스터 기술 관련 특

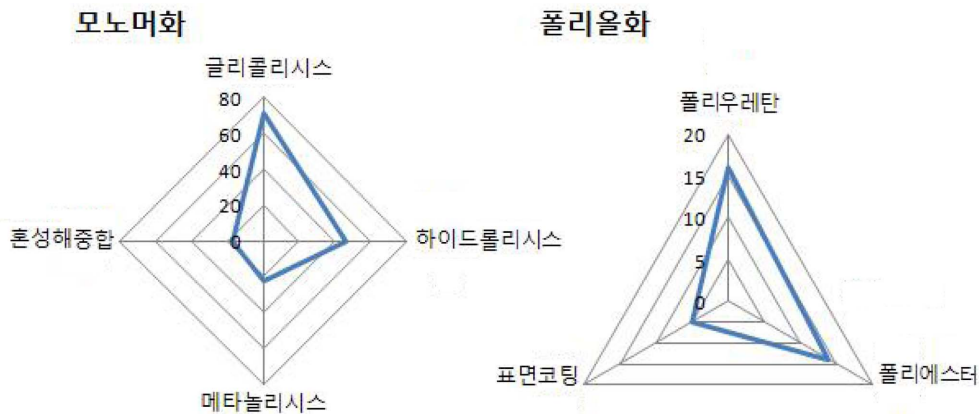


Fig. 8. Numbers of the papers for specific recycling detail technologies.

Table 7. Main organizations of papers

Main organization	Number of paper
Istanbul University (TR)	11
Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI) (EG)	7
University of Mumbai (IN)	7
North Maharashtra University (IN)	6
Aristotle University of Thessaloniki (GR)	5
Universidad del Pais Vasco (ES)	5
S.S.B.T.'s college of Engineering and Technology (IN)	4
Tohoku University (JP)	4

히 14건, 표면코팅 기술 관련 특허가 5건으로 미미한 특허출원을 보였다.

4.4. 주요기관 동향

Table 7은 구축된 논문게재 DB로부터 도출된 논문게재 주요기관(Top 9) 현황을 나타낸 표이다. 논문의 게재기관 현황 및 점유율을 살펴보면, 총 건수 191건 중 상위 8위권 내의 게재기관에 의한 논문건수가 49건으로 25.7%의 점유율을 차지하였으며, 터키의 Istanbul University이 11건으로 기술을 주도하고 있는 것으로 보인다. 이집트의 Egyptian Petroleum Research Institute와 인도의 University of Mumbai가 각각 7건, North Maharashtra University 6건, 그리스의 Aristotle University of Thessaloniki, 스페인의 Universidad del Pais Vasco 각각 5건, 인도의 S.S.B.T.'s college of Engineering and Technology와 일본의 Tohoku University가 각각 4건 등의 순으로 나타났다.

PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술 관련 논문게재 상위 8위권 내의 기관을 살펴보면, 인도가 3건, 터키, 이집트, 그리스, 스페인, 일본이 각각 1개 기관으로 나타났다.

5. 특허 및 논문의 심층 분석

선별된 핵심특허와 핵심논문은 노이즈 및 중복제거를 통해 추출된 유효데이터를 각 해당기술 전문가에 의해 선정된 것으로 Table 8. List of the core patents과

Table 9. List of the core papers로 정리하여 나타내었다. PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술 관련 핵심특허 36건 중 29건이 모노머화 기술 관련 특허로 나타났으며, 나머지 7건이 폴리올화 기술 관련 특허인 것으로 나타났다. 핵심논문의 경우, 총 16건 중 13건이 모노머화 기술 관련 논문으로 나타났으며, 나머지 3건이 폴리올화 기술 관련 논문인 것으로 나타났다.

모노머화 기술 관련 핵심특허 및 핵심논문을 살펴보면, 1987년에 Mitsubishi Chem Ind는 폴리에스테르 생산 관련 특허를 일본에 출원하였고, 1979년에 Davy International은 폴리에스테르 생산을 위한 프로세스 관련 특허를 미국에 출원하였다. 1984년에 Toray Ind는 페폴리에스테르의 해중합 관련 특허를 일본에 출원하였고, 1990년에 Eastman Kodak은 에틸렌 글리콜 및 디메틸 테레프탈레이트의 회수 과정에 관한 특허를 미국에 출원하였으며, 1991년에 E I du Pont de Nemours & Company는 열가소성 폴리에스테르 스크랩으로부터 메틸 에스테르의 회수 관련 특허를 일본에 출원하였다.

1993년에 Eastman Kodak은 폴리에틸렌글리콜 및 디메틸테레프탈레이트의 복구 과정에 관한 특허를 유럽에 출원하였고, 1995년에 Houjiyou Yunitcii는 무수 테레프탈산의 회수 방법에 관한 특허를 일본에 출원하였다. 1996년에 ARS ING는 테레프탈레이트 비스 히드록시 에틸의 준비 과정에 관한 특허를 유럽에 출원하였고, 1997년에 Teijin은 폴리 알킬렌 테레프탈레이트에서의 테레프탈산 디메틸의 회수 방법에 관한 특허를 일본에 출원하였으며, Yamamoto, S.는 압력 하에서 가수 분해 해중합에 의한 폴리 에틸렌 테레프탈레이트의 화학적 재활용에 관한 논문을 게재하였다.¹⁾ 1998년에 Eastman Kodak은 저압 메타놀리시스를 이용한 폴리에틸렌 나프탈레이트에서의 단량체의 회수 프로세스에 관한 특허를 일본에 출원하였고, IS는 폴리 에틸렌 테레프탈레이트의 재활용에 관한 특허 2건을 일본에 출원하였다. Teijin은 테레프탈산 디메틸의 회수 방법 관련 특허를 일본에 출원하였으며, Agency of Ind Science & Technol은 폴리에틸렌테레프탈레이트로부터의 모노머 회수 방법 관련 특허를 일본에 출원하였다.

1999년에 Beijing University는 PET 폐기물의 분해에 초입계유체 기술의 응용 관련 논문을 게재하였고,²⁾ Eastman Chemical은 폴리에스테르를 재활용하기 위한 과정, 폴리에스테르 해중합과 정화 과정 관련 특허를 각각 1999년과 2000년에 미국에 출원하였으며, Wakayama Prefecture는 2000년에 폴리에스테르 및 폴리우레탄 제조

Table 8. List of the core patents

Technical classification	Detail technical classification	[Nationality] Patent (Publication) number	Patent (Publication) date	Applicant
Monomer	Glycolysis	[KR] 2011-0046464	2011.05.17	웅진케미칼
		[EP] 1996-830027	1996.01.24	ARS ING
		[US] 1979-023831	1979.03.26	Davy International
		[US] 2000-478018	2000.01.05	Eastman Chemical
		[JP] 1998-016792	1998.01.29	Eastman Kodak
		[EP] 1993-119009	1993.11.25	Eastman Kodak
		[US] 2004-955297	2004.09.30	Invista North America
		[JP] 2001-362669	2001.11.28	IS
		[JP] 1998-241115	1998.08.11	
		[JP] 1978-026171	1978.03.08	Mitsubishi Chem Ind
		[JP] 2002-103708	2002.04.05	Mitsubishi Heavy
		[JP] 2008-286736	2008.11.07	Toray Ind
		[JP] 1984-104482	1984.05.25	
		[JP] 2000-136984	2000.05.10	Wakayama Prefecture
	Methanolysis	[US] 2006-089435	2006.12.30	BP Corp North America
		[JP] 1991-318617	1991.11.07	E I du Pont de Nemours & Company
		[US] 1990-521070	1990.04.24	Eastman Kodak
		[JP] 1998-124210	1998.04.17	IS
		[JP] 2001-317559	2001.10.16	Teijin
		[JP] 1998-130300	1998.05.13	
[JP] 1997-098829		1997.04.16		
Monomer	Hydrolysis	[JP] 1995-133048	1995.05.31	Houjiyou Yunitcii
		[JP] 2001-227320	2001.07.27	Univ Shimane
	Hybrid depolymerization	[KR] 2009-0096032	2009.10.09	충남대학교
		[KR] 2007-0037480	2007.04.17	충남대학교
		[JP] 1998-009401	1998.01.21	Agency of Ind Science & Technol
		[US] 1999-438859	1999.11.12	Eastman Chemical
		[US] 2002-491783	2002.10.16	Teijin
		[JP] 2001-317562	2001.10.16	Teijin
Polyol	Unsaturated polyester	[KR] 2009-0074742	2009.08.13	웅진케미칼
		[JP] 1994-154790	1994.07.06	Mitsubishi Chem
		[US] 1985-756107	1985.07.18	Sloss Industries
		[JP] 2008-168363	2008.06.27	Toray Ind
		[JP] 2000-214460	2000.07.14	Toray Ind
		[JP] 1997-089348	1997.04.08	Toray Ind
		[JP] 1996-054424	1996.03.12	Toray Ind

Table 9. List of the core papers

Technical classification	Detail technical classification	Source title, Volume, Pages	Publication year	Organization	
Monomer	Glycolysis	Journal of Chemical Engineering of Japan Volume 41 Pages 923-928	2008	충남대학교	
		Polymer Degradation and Stability Volume 87 Pages 117-120	2005	China University	
		Journal of Applied Polymer Science Volume 88 Pages 788-792	2003	Chulalongkorn University	
		Journal of Applied Polymer Science Volume 87 Pages 2004-2010	2003	Southern Taiwan Univ. of Technology	
		Chemical Engineering Journal Volume 168 Pages 312-320	2011	Universidad del Pais Vasco	
		Chemical Engineering Journal Volume 173 Pages 210-219	2011	Universidade Estadual de Maringá	
		Journal of Applied Sciences Volume 12 Pages 1547-1555	2012	Universiti Putra Malaysia	
	Methanolysis	Beijing Huagong Daxue Xuebao (Ziran Kexueban)/Journal of Beijing University of Chemical Technology Volume 26 Pages 74	1999	Beijing University	
		Journal of Applied Polymer Science	2013	Qingdao University	
		Polymer Degradation and Stability Volume 75 Pages 185-191	2002	State Key Laboratory of Coal Conversion	
	Hydrolysis	International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials Volume 57 Pages 73-80	2008	King Abdulaziz University	
	Monomer	Hydrolysis	KOBELCO Technology Review Volume Pages 52-55	1997	Yamamoto, S.
		Hybrid depolymerization	Polymer International Volume 56 Pages 984-995	2007	Egyptian Petroleum Research Institute
Polyol	Unsaturated polyester	Nonwovens Report International Volume Pages 1-5	2001	-	
		-	1987	NAT CHEM LAB POONA	
	Surface coating	Journal of Applied Polymer Science Volume 89 Pages 3693-3699	2003	National Research Center	

방법 관련 특허를 일본에 출원하였다. 2001년에 IS는 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 생산 방법에 관한 특허를 일본에 출원하였고, Teijin은 폴리 에틸렌 테레프탈레이트 포장재를 위한 테레프탈산, 폴리 에틸렌 테레프탈레이트 플라스틱병의 재활용 방법 관련 특허를 일본에 출원하였다. Univ Shimane은 폴리 에틸렌 테레프탈레이트의 처리 방법에 관한 특허를 일본에 출원하였다.

2002년에 Mitsubishi Heavy는 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 생산 방법에 관한 특허를 일본에 출원하였고, Teijin은 폴리 에틸렌 테레프탈레이트 병의 재활용 방법 관련 특허를 미국에 출원하였으며, State Key Laboratory of Coal Conversion은 화학적 재활용을 위한 초입계 메탄을 PET의 메타놀리시스 해중합에 관한 연구에 관한 논문을 게재하였다.³⁾ 2003년에 Chulalongkorn University는 PET 병에서 불포화 폴리 에스테르 수지의 합성 : 불포화 폴리 에스테르 수지의 특성에 글리콜 타입의 효과에 관한 논문을 게재하였고,⁴⁾ Southern Taiwan Univ. of Technology는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 청량 음료병의 재활용 관련 논문을 게재하였다.⁵⁾ 2004년에 Invista North America는 폴리에스테르 재료의 재활용 관련 특허를 미국에 출원하였으며, BP Corp North America는 폴리 에틸렌 테레프탈레이트의 재활용 관련 특허를 미국에 출원하였다.

2005년에 China University는 비스히드록시에틸테레프탈레이트 페폴리에틸렌 해중합반응에 관한 연구에 관한 논문을 게재하였고,⁶⁾ 2007년에 Egyptian Petroleum Research Institute는 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 고분자 계면 활성제의 표면과 열역학 변수 관련 논문을 게재하였으며,⁷⁾ 충남대학교는 폴리에스테르 폐기물의 재생방법 및 이에 사용되는 장치에 관한 특허를 한국에 출원하였다. 2008년에 충남대학교는 새로운 하이브리드 프로세스를 이용한 폴리에틸렌테레프탈레이트의 화학적 재활용에 관한 논문을 게재하였고,⁸⁾ King Abdulaziz University는 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 화학적 분해 관련 논문을 게재하였으며,⁹⁾ Toray Ind는 폴리에스테르를 위한 테레프탈산 비스 히드록시 에틸의 제조 방법 관련 특허를 일본에 출원하였다. 2009년에 충남대학교는 폴리에스테르 폐기물의 재생방법 및 그 재생장치에 관한 특허를 한국에 출원하였고, 2011년에 웅진케미칼은 페폴리에스테르를 이용한 재생 폴리에스테르 및 그 제조방법 관련 특허를 한국에 출원하였고, Universidad del Pais Vasco는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 폐기물의 촉매 작용에 관한 논문을 게재하였으며,¹⁰⁾

Universidade Estadual de Maringá는 촉매 작용에 의한 PET의 화학적 재활용 관련 논문을 게재하였다.¹¹⁾

2012년에 Universiti Putra Malaysia는 비스 히드록시 에틸 테레프탈레이트 복구를 위해 두 단계의 증발과 결정화 시스템의 프로세스 시뮬레이션에 관한 논문을 게재하였고,¹²⁾ 2013년에 Qingdao University는 테레프탈레이트 촉매로 산성 이온 성 액체를 사용한 폴리에틸렌 부탄올 알코올 분해 반응에 관련된 논문을 게재하였다.¹³⁾

폴리올화 기술 관련 핵심특허 및 핵심논문을 살펴보면, 1985년에 Sloss Industries는 고분자 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 포리카보실릭 산함유 폴리올과 고분자 발포체의 증류제품을 PET 폐품으로부터 회수하는 방법에 관한 특허를 미국에 출원하였고, 1987년에 Nat Chem Lab Poona는 폴리 에틸렌 테레프탈레이트 폐기물 불포화 폴리에스테르 수지 합성 및 특징 관련 논문을 게재하였다.¹⁴⁾ 1994년에 Mitsubishi Chem은 폴리에스테르의 생산에 관한 특허를 일본에 출원하였고, Toray Ind는 폴리에스테르 제조 및 생산 관련 특허 3건을 1996년, 1997년, 2000년에 각각 일본에 출원하였다. 2001년에 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 재활용 관련 논문이 게재되었고,¹⁵⁾ 2008년에 Toray Ind는 폴리에스테르의 생산 방법 관련 특허를 일본에 출원하였다. 2003년에 National Research Center는 페폴리에틸렌 테레프탈레이트를 기반으로 한 폴리에스테르의 제조 관련 논문을 게재하였으며,¹⁶⁾ 2009년에 웅진케미칼은 페폴리에스테르를 이용한 재생 폴리에스테르 및 그 제조방법에 관한 특허를 한국에 출원하였다.

6. 결 론

PET는 자연 미생물에 의해서는 완전히 분해되지 않고, 산업의 발달과 소비 증가에 따른 PET의 광범위한 사용과 보급에 의한 많은 PET 폐기물의 발생은 심각한 환경문제를 야기한다. 이를 처리하기 위한 매립 및 소각은 소중한 화학자원의 경제적 손실이기도 하다. 이러한 환경 및 경제적 문제들을 다룰 수 있는 PET의 재활용 및 재처리에 관한 다양한 방법들을 제시하였다. 그 중 폴리에스테르 폐자원의 화학원료화가 매력적인 방법으로 각광받고 있다. 화학 원료화는 화학반응을 통해 고분자 PET 사슬을 분해시키고, 그 후 분리 정제과정을 통해 단량체와 같은 원료 화합물을 만드는 것이다. 이 원료 화합물로부터 새로운 폴리에스테르를 재합성할 수

있기 때문에 폐 PET의 처리에 좋은 대안이라 할 수 있다.

따라서 PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술 관련 특허 및 논문 분석을 실시하였다. 특허의 경우 1974년에 처음 출원되어, 1990년대 초반까지 미미한 특허활동을 나타냈다. 이후 2001년까지 증가세를 보이다가, 최근까지 감소세를 나타냈다. 2001년에는 가장 많은 45건의 특허가 출원되었다. 국가별 출원동향을 살펴보면, 일본특허가 324건으로 53.9%의 가장 큰 점유율을 차지하였다. 주요출원인 현황 및 점유율을 살펴보면, 총 특허 601건 중 상위 10위권 내의 출원인에 의한 특허출원 건수가 245건(40.8%)으로, 일본의 Teijin이 주도하고 있는 것으로 보인다. 출원인 국적별 현황을 살펴보면, 총 건수 601건 중 일본국적 출원인이 347건으로 57.7%의 가장 큰 점유율을 차지하였고, 다음으로 미국국적 출원인이 121건으로 20.1%를 나타냈다. 기술별 점유율을 살펴보면, 모노머화 기술 관련 특허가 375건으로 62.4%의 가장 큰 점유율을 차지하였으며, 폴리올화 기술 관련 특허는 226건으로 37.6%를 나타냈다. 세부기술별 현황을 살펴보면, 모노머화 기술은 글리콜리시스 기술에 연구역량이 집중된 것으로 나타나고, 폴리올화 기술은 불포화폴리에스터 기술 관련 특허가 주를 이루고 있는 것으로 보인다.

PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술 관련 논문은 1982년에 처음 게재되어, 1990년대 중반까지 미미한 논문게재를 보였다. 1997년부터 최근까지 활발한 논문활동을 나타내고 있으며, 2013년에 21건의 가장 많은 논문을 게재하였다. 게재국가별 현황을 살펴보면, 인도가 46건으로 가장 많은 논문을 게재한 것으로 보이며, 다음으로 일본이 20건의 논문을 게재하였다. 기술별 점유율을 살펴보면, 모노머화 기술 관련 논문이 156건으로 81.7%의 가장 큰 점유율을 차지하였고, 폴리올화 기술 관련 논문은 35건으로 18.3%를 나타냈다. 세부기술별 현황을 살펴보면, 모노머화 기술은 글리콜리시스 기술 관련 특허가 가장 많이 출원된 것으로 나타나고, 폴리올화 기술은 폴리우레탄 기술 관련 특허와 불포화폴리에스터 기술 관련 특허가 주를 이루고 있는 것으로 보인다. 논문의 게재기관 현황을 살펴보면, 터키의 Istanbul University이 11건으로 기술을 주도하고 있는 것으로 보인다.

PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술 관련 핵심특허 36건 중 29건이 모노머화 기술 관련 특허로 나타났으며, 나머지 7건이 폴리올화 기술 관련 특허인

것으로 나타났다. 핵심논문의 경우, 총 16건 중 13건이 모노머화 기술 관련 논문으로 나타났으며, 나머지 3건이 폴리올화 기술 관련 논문인 것으로 나타났다.

1990년대에 들어서면서 폐플라스틱을 화학적으로 재 활용하여 환경문제나 경제적 문제를 해결해보려는 노력이 증대되었고, 이 추세에 따라 폐PET를 화학적으로 재활용하여 원료화하려는 시도가 활발해졌다. 앞으로 석유자원은 계속해서 줄어들 것이고, PET의 합성원료를 얻는데 많은 어려움이 있을 것이라는 것은 자명한 일이다. 폐PET를 단순히 물질 재활용하고, 오염이 심해 물질 재활용이 어려운 저급의 PET를 폐기처분하는 것은 유용한 자원을 낭비하는 것이기에, 이러한 문제점을 해결하기 위해 PET 폐자원의 화학적 재활용 기술 개발이 필요하다.

PET 폐자원의 화학원료화 및 고부가 활용기술은 일본이 한국보다 현저히 우위에 있으므로, 독창적인 연구 개발을 통해 원천/핵심특허를 선점해야 할 필요가 있다. 또한 국내외에서 상대적으로 특허출원이 부진한 폴리올화 기술의 주요출원인 및 발명자 등을 파악하여 공백특허 및 IPC(국제특허분류)를 연구개발에 집중시켜 중복 방지와 권리충돌 등의 문제 발생을 미연에 방지할 필요가 있는 것으로 사료된다.

사 사

본 논문은 환경부 글로벌 환경기술개발사업 중 폐 금속·유용자원 재활용 기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Yamamoto, S., Aoki M., Yamagata, M., 1997: *Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) by hydrolytic depolymerization under pressure*, KOBELCO Technology Review, pp52-55.
2. Cao, W., Zhang, J., Li, Y., 1999: *Application of supercritical fluid technique in the degradation of PET waste*, Beijing Huagong Daxue Xuebao (Ziran Kexueban)/Journal of Beijing University of Chemical Technology, 26, pp74.
3. Yang, Y., et al., 2002: *Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling*, Polymer Degradation and Stability, 75, pp185-191.
4. Pimpan, V., Sirisook, R., Chuayjuljit, S., 2003: *Synthesis of*

unsaturated polyester resin from postconsumer PET bottles: Effect of type of glycol on characteristics of unsaturated polyester resin, Journal of Applied Polymer Science, 88, pp788-792.

5. Chen, C.-H., 2003: *Study of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. III. Further investigation*, Journal of Applied Polymer Science, 87, pp2004-2010.
6. Xi, G., Lu, M., Sun, C., 2005: *Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate)*, Polymer Degradation and Stability, 87, pp117-120.
7. Atta, A.M., 2007: *Surface and thermodynamic parameters of polymeric surfactants from recycled poly(ethylene terephthalate)*, Polymer International, 56, pp984-995.
8. Kim, B.-K., et al., 2008: *Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) using a new hybrid process*, Journal of Chemical Engineering of Japan, 41 pp923-928.
9. Abdelaal, M.Y., Sobahi, T.R., Makki, M.S.I., 2008: *Chemical degradation of poly(ethylene terephthalate)*, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 57, pp73-80.
10. Lopez-Fonseca R., et al., 2011: *Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate*, Chemical Engineering Journal, 168, pp312-320.
11. Viana, M.E., et al., 2011: *Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction*, Chemical Engineering Journal, 173, pp210-219.
12. Goh, H.W., et al., 2012: *Process simulation of two-stage evaporation and crystallization systems for bis(2-hydroxyethyl) terephthalate recovery*, Journal of Applied Sciences, 12, pp1547-1555.
13. Liu, S., et al., 2013: *Butanol alcoholysis reaction of polyethylene terephthalate using acidic ionic liquid as catalyst*, Journal of Applied Polymer Science.
14. Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M., 1987: *Unsaturated polyester resins from poly(ethylene terephthalate) waste. I. Synthesis and characterization*.
15. 2001: *Green PET progress*, 358, pp1-5
16. Tawfik, M.E., 2003: *Preparation and characterization of water-extended polyester based on recycled poly(ethylene terephthalate)*, Journal of Applied Polymer Science, 89, pp3693-3699

김 태 일

• 현재 (주)시온텍 전무

강 경 석

• 현재 (주)시온텍 대표이사

조 영 주

• 현재 글로벌담환경기술개발사업 폐금속·유용자원재활용기술 개발사업단 연구지원실장
 • 당 학회지 제21권 3호 참조

조 봉 규

• 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
 • 당 학회지 제18권 5호 참조