

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08G 63/12 (2006.01) C08K 3/20 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월03일 10-0556336 2006년02월22일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-1999-0062076 1999년12월24일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2001-0063964 2001년07월09일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 주식회사 효성
 서울특별시 마포구 공덕동 450번지

(72) 발명자 조은래
 서울특별시마포구연남동255-33

 이종
 서울특별시영등포구양평동1가20

 김영조
 경기도김포시장기동월드아파트117동203호

(74) 대리인 백영방

심사관 : 성영환

(54) 산업용사 제조용 폴리에틸렌 나프탈레이트 중합물의 제조방법

요약

본 발명은 강도가 9.0g/데니어 이상인 산업용 고강력사 제조용 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 중합물의 제조방법이다.

본 발명은 PEN 중합시에 결정핵제로써 이산화티탄을 나프탈렌 디칼복시레이트(NDC)의 물 수에 대하여 100ppm 이상 첨가하여 제조하는 방법임.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 산업용사 제조용 폴리에틸렌 나프탈레이트(Poly ethylene naphtalate;PEN) 중합물의 제조방법에 관한 것이다.

더욱 상세하게는 강도가 9.0g/데니어 이상인 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)사를 제조하는데 사용되는 PEN 중합물의 제조방법에 관한 것이다.

최근 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 수지는 제품의 경량화, 고성능화, 고내열성 등이 요구되면서 상기 요구 물성을 보완해 줄 PEN으로 대체되고 있다.

PEN은 PET의 벤젠고리 대신에 강직한 구조를 갖는 나프탈레이트 고리 (Naphthalate ring)구조를 도입함으로써 기존의 PET와 구조적으로 매우 유사하면서도 유리전이 온도 및 내열성, 인장강도, 크리이프 저항 등의 기계적 물성이 PET에 비해 매우 우수하며, 기체 차단성은 PET에 비해 5배 이상 뛰어나기 때문에 고강도 박막필름, 기체차단성 병, 방습성 병 (barrier bottle), 내열용기 등에 많이 사용되고 있다.

특히 이러한 PEN의 성질은 고강도, 고내열성을 요구하는 벨트나 호스용 보강재로 적합하며, 타이어 코드용으로 최적의 물성을 발현 할 수 있다.

이러한 PEN 중합물을 제조하기 위한 종래의 기술로는 일본 공개 특허 소 62-143938 호, 평 6-56975 호, 평 6-293825 호, 평 7-82465 호, 평 8-169940 호, 평 9-77859 호 등이 있으며, 미국 특허 5,350,829 호, 5,294,695 호가 있다.

일본 공개 특허 소 62-143938 호에서는 열 안정제를 투입하여 PEN의 열분해를 방지하여 칼복실 말단기 농도를 감소시켜 PEN의 원사 강도를 높이는 중합물의 합성방법을 제시하였다.

평 6-56975 에서는 칼복실기 말단 농도가 40당량/10⁶gr 이하이고, 또한 디에틸렌 글리콜의 함량이 1.3중량% 이하인 PEN 조성물에 대하여 기재하고 있다.

그러나 PEN 중합물은 용융 점도가 높아서 방사시 용융 온도보다 10℃ 이상 고온에서 방사하여야 하므로 상기의 방법으로 PEN을 제조하더라도 열분해를 막는데는 한계가 있다.

평 6-293825 호, 평 7-82464 호에는 반응 촉매제 량을 조절하여 뛰어난 투명성, 열 안정성, 표면 평탄성 및 컬(Curl) 해소성을 겸비한 PEN 중합물을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

평 8-169940 호는 NDC(Naphthalene dicarboxylate)와 디올(diol)을 에스터 교환 반응 및 중축합 반응 시켜 PEN을 제조함에 있어서, 에스터교환 반응시 NDC의 중량에 대하여 0.1 ~ 0.5중량%의 에스터교환 반응 촉매를 사용하고, 전기 중축합반응시 NDC의 0 ~ 0.04중량%의 중축합 반응 촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는 PEN의 제조방법을 기재하였다.

평 9-77859 호는 색상과 투명성이 양호한 PEN 제조법을 기재하고 있다.

미국 특허 5,350,829 호는 글리콜 가용성인 마그네슘, 망간, 아연 등의 화합물을 촉매로 사용하였으며, NDC와 EG의 몰비는 1 : 1.05 ~ 1 : 2.5이며, 에스터화 반응 온도는 240 ~ 330℃, 압력은 5kg/cm², 축중합은 270 ~ 330℃ 감압 하에서 진행시키는 방법을 기재하고 있다.

미국 특허 5,294,695 호는 고점도의 PEN 중합 방법으로 NDC와 EG를 사용하여 2 단계 공정으로 제조하는 방법으로서, 1 단계는 500 ~ 30토르(torr), 2 단계는 10 ~ 0.1토르(torr) 압력에서 반응시키고 있다.

이때 생성된 PEN의 고유점도는 0.4 ~ 1.0dl/g 이다.

상기한 바와 같은 종래의 방법들로 제조한 PEN은 고강력사를 제조하는데 한계가 있으며, 제조공정이 복잡하다는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 결정화 속도를 높여서 고강력사 제조에 적합한 PEN 중합물의 제조방법을 제공하는데 그 목적을 둔 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 나프탈렌 디칼복시레이트(NDC)와 디올을 에스터 교환 반응 및 중축합 반응 시켜 PEN을 제조함에 있어서, 에스터교환 반응시 NDC의 몰수에 대하여 100ppm 이상의 에스터교환 반응 촉매를 사용하고, 중축합 반응시 200ppm 이상의 중축합 반응 촉매를 사용하였으며, 열 안정제 50ppm 이상을 중축합 반응시 첨가하였으며, 중합물의 결정 형성시 핵제로 사용 될 촉매를 첨가 하는 것을 특징으로 하는 PEN의 제조방법이다.

이하 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명자는 NDC 단위가 90몰% 이상을 함유하고, 고유점도가 0.3 ~ 1인 PEN 중합물을 제조하여 PEN 섬유를 제조함에 있어서, 결정화 핵제로 쓰인 촉매의 양이 제조된 섬유의 강력 증가에 영향을 준다는 사실을 확인하였다.

본 발명에서는 에스터교환 반응시 NDC의 몰수에 대하여 100ppm 이상의 에스터교환 반응 촉매인 망간(Mn) 화합물을 사용하였고, 반응 온도는 190 ~ 240℃에서 실시하였으며, 중축합 반응시 중축합 반응 촉매인 Sb₂O₃ 화합물을 200ppm 이상 사용하였고, 반응 온도는 240 ~ 290℃에서 실시하였다.

본 발명에서는 열 안정제로서 트리메틸렌 포스페이트(Trimethylene phosphate)를 NDC 몰수에 대하여 50ppm ~ 300ppm까지 중축합 반응시 첨가하였고, 핵제로서 이산화티탄(TiO₂)을 NDC 몰수에 대하여 각각 100 ~ 1000ppm 이하, 1001ppm ~ 3000ppm, 3001ppm 이상을 NDC 용융시 첨가하여 제조하였다.

상기와 같이 제조된 중합물로 섬유를 제조할 때 2단 연신을 실시하였다.

총 연신비율의 50 ~ 95%를 1차 연신시에, 계속하여 2차로 5 ~ 50%의 연신을 실시하였으며, 각 롤러의 온도는 제 2, 제 3 연신롤러를 PEN의 유리 전이 온도 이상으로 가열하여 연신을 실시하였고, 특히 제 4, 제 5 연신롤러를 각각 150 ~ 250℃, 120 ~ 220℃ 범위로 설정하여 열고정 및 배향 결정화가 완성되도록 하였다.

PEN의 결정화 속도는 PET에 비하여 상당히 낮으므로 본 발명에서는 핵제를 첨가함으로써 결정화 속도를 높일 수 있었다.

핵제를 첨가하지 않은 중합물은 반결정화 시간이 7분 이상임에 대하여 NDC 몰수에 대하여 100 ~ 1000ppm을 첨가한 중합물은 반결정화 시간이 5 ~ 7분이며, 1001ppm ~ 3000ppm 이하를 첨가한 중합물의 반결정화 시간은 3 ~ 5분이다.

또한 3001ppm 이상을 첨가한 중합물의 반결정화 시간은 3분 이하로서 핵제를 100ppm 이상 첨가하면 PEN 중합물의 결정화 속도가 높아짐을 알 수 있다.

상기와 같이 제조된 원사는 타이어 등 각종 고무제품의 보강제로서 우수한 기계적 물성 및 열안정성을 가진다.

실시에 1

열안정제인 트리메틸렌 포스페이트를 NDC 몰수에 대하여 200ppm 중축합 반응시 첨가하였고, 핵제로서 이산화티탄을 NDC 몰수에 대하여 700ppm을 NDC 용융시 첨가하였다.

에스터교환 반응시 NDC의 몰수에 대하여 290ppm 이상의 에스터 교환 반응 촉매인 망간 화합물을 사용하였고, 반응 온도는 190 ~ 240℃에서 실시하였으며, 중축합 반응시 380ppm의 중축합 반응 촉매인 Sb₂O₃ 화합물을 사용하였고, 반응 온도는 240 ~ 290℃에서 실시하였다.

상기와 같이 제조된 중합물을 고상 중합하여 점도를 올렸으며 이를 방사하고 2단 연신을 하였다.

제조한 원사의 물성을 표 1에 나타내었다.

비교예 1

열 안정제와 핵제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하며, 얻어진 결과는 표 1과 같다.

비교예 2

핵제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하며, 얻어진 결과는 표 1과 같다.

< 표 1 >

		실시예 1	비교예 1	비교예 2
중합물	점도(IV)	0.85	0.85	0.85
	열안정제(Wtppm)	200	0	200
	TiO ₂ (Wtppm)	700	0	0
	Sb ₂ O ₃ (Wtppm)	380	380	380
원사	총연신비	6.0	5.4	6.0
	강도(g/d)	9.4	8.2	9.2
	신도(%)	8.1	7.8	8.3
	수축률(%)	4.0	4.1	4.3

실시예 2

핵제를 2000ppm을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하며, 얻어진 결과는 표 2와 같다.

비교예 3

핵제를 50ppm을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하며, 그 결과는 표 2와 같다.

< 표 2 >

		실시예 2	비교예 3
중합물	점도(IV)	0.85	0.85
	열안정제(Wtppm)	200	200
	TiO ₂ (Wtppm)	2000	50
	Sb ₂ O ₃ (Wtppm)	380	380
원사	총연신비	6.0	6.0
	강도(g/d)	9.8	9.0
	신도(%)	7.5	7.8
	수축률(%)	3.8	4.1

실시예 3

핵제를 3500ppm을 첨가한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하며, 이때 얻어진 결과는 표 3과 같다.

< 표 3 >

		실시예 3
중합물	점도(IV)	0.85
	열안정제(Wtppm)	200
	TiO ₂ (Wtppm)	3500
	Sb ₂ O ₃ (Wtppm)	380
원사	총연신비	6.0
	강도(g/d)	9.1
	신도(%)	7.8
	수축률(%)	3.7

발명의 효과

본 발명은 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 중합물을 제조할 때 핵제의 단순한 첨가만으로도 PEN 중합물의 결정화 시간을 단축 시킬 수 있기 때문에 결국 열분해를 일으킴이 없이 고강도(9.0g/d 이상)의 PEN 사를 제조할 수 있는 PEN 중합물을 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

나프탈렌 디칼복시레이트(NDC)와 디올을 에스터교환 반응 후 중축합시켜서 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)를 제조함에 있어서, 에스터교환 반응 또는 중축합 반응시에 이산화티탄(TiO_2)을 나프탈렌 디칼복시레이트(NDC)의 몰수에 대하여 최소한 100ppm을 첨가하여 중축합 시키는 것을 특징으로 하는 산업용사 제조용 폴리에틸렌 나프탈레이트 중합물의 제조방법.