



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월25일
(11) 등록번호 10-1159842
(24) 등록일자 2012년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/692 (2006.01) C08G 63/88 (2006.01)
C08G 63/85 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-0115163
(22) 출원일자 2004년12월29일
심사청구일자 2009년09월03일
(65) 공개번호 10-2006-0076814
(43) 공개일자 2006년07월05일
(56) 선행기술조사문헌
JP51107395 X1*
JP55080428 X2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스케이케미칼주식회사
경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동)
(72) 발명자
신관수
서울특별시 용산구 소월로38길 30-38, 그린빌라
201호 (이태원동)
전재영
경기도 성남시 분당구 불정로 179, 208동 2103호
(정자동, 정든마을)
김종량
경기도 수원시 권선구 금곡로 45, LG빌리지 201
동 1902호 (금곡동)
(74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

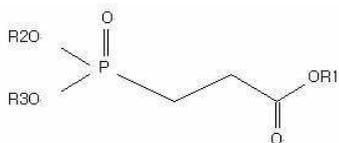
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **폴리에스테르 수지 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 폴리에스테르 수지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 구체적으로 디카르복실산과 디올 성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르화 교환반응시키는 단계 및, 티타늄 촉매 존재하에서 상기 반응물을 중축합반응 및 고상중합반응시키는 단계를 포함하며, 하기 화학식 1로 표시되는 인 화합물을 폴리에스테르 수지의 이론 획득량 기준으로 인 원자가 0.1 내지 25ppm이 되도록 상기 에스테르화 반응 또는 에스테르화 교환반응 단계의 초기 또는 말기 또는 중축합반응 초기에 첨가하는 폴리에스테르 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

화학식 1



상기 화학식 1에서 R1, R2, 및 R3는 서로 같거나 다르게 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

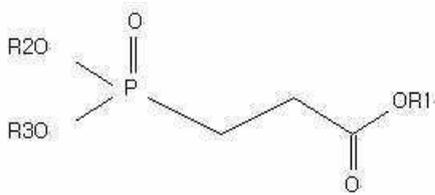
본 발명에 따르면 특정 인 화합물을 소량 사용하여 티타늄 촉매의 활성, 특히 고상중축합시 활성이 개선되어 열안정성이 우수하며 황변이 없고 부산물의 함량이 감소되므로, 경제적인 장점이 있으며, 또한, 부산물이 감소되므로 특히 각종 식품용기등의 제조에 보다 적합한 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

디카르복실산과 디올 성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르화 교환반응시키는 단계 및, 티타늄 촉매 존재하에서 상기 반응물을 중축합반응 및 고상중합반응시키는 단계를 포함하는 폴리에스테르 수지의 제조방법으로서, 여기서 하기 화학식 1로 표시되는 카르복시에틸렌 포스폰산(CEPA)을 폴리에스테르 수지의 이론 획득량 기준으로 인 원자가 0.1 내지 25ppm이 되도록 상기 에스테르화 반응 또는 에스테르화 교환반응 단계의 초기 또는 말기, 또는 중축합반응 초기에 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지의 제조방법:

화학식 1



상기 화학식 1에서 R1, R2, 및 R3가 각각 수소임.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항의 방법에 따라 제조된 폴리에스테르 수지.

청구항 4

제3항에 따른 폴리에스테르 수지로 성형된 성형체로서, 상기 성형체는 식품용기, 필름, 또는 섬유인 성형체.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0001] 본 발명은 폴리에스테르 수지 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 티타늄 촉매를 사용하는 폴리에스테르 수지의 제조 시, 특정 인 화합물을 소량 사용하여 티타늄 촉매의 활성과 반응성이 우수하게 되며, 특히 고상중축합 활성이 충분히 개선되어, 열안정성이 우수하고 황변되지 않고 부산물의 함량이 감소되어 물성이 향상된 폴리에스테르 수지를 경제적으로 제조할 수 있는 폴리에스테르 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 일반적으로 폴리에스테르 수지는 가격이 저렴하면서도, 기계적, 화학적 물성, 가스 차단성이 우수하여, 각종 용기, 필름, 섬유 등의 제조에 폭 넓게 사용되고 있다. 이러한 폴리에스테르 수지의 중합에는 다양한 촉매가 사용되고 있다. 그러나, 널리 사용되고 있는 촉매인 안티몬 촉매는 환경적으로 바람직하지 않은 중금속을 포함할 뿐만 아니라, 적정 반응성을 얻기 위해서는 수지에 대하여 수백 ppm으로 다량 사용해야 한다는 문제점이 있으며, 폴리에스테르 수지에 헤이즈가 생기며, 방사나 성형 공정시 안티몬이 석출되므로 설비의 세정주기가 짧아지고, 특히 용기로 성형될 경우에는 고온의 내용물에 의해 안티몬이 추출되는 문제점이 있었다. 또다른 촉매인 게르마늄 촉매는 환경 친화적이지만 고가이므로 상업적으로 유용하지 않다는 문제점이 있었다. 상기 안티몬 및 게르마늄 촉매의 문제점을 개선할 수 있는 촉매로서, 환경 친화적이고 저가이며, 반응성이 우수하여 수 ppm 미만의 함량이 첨가되어도 중합 반응성이 적절한 티타늄 촉매가 종래부터 주목을 받아오고 있으나, 티타늄 촉매는 다량 첨가시 수지의 황변화 정도가 크고 소량 첨가시 활성이 떨어지는 단점이 있었다. 특히, 고상중축합시에는 그 활성이 타 촉매에 대비하여 더욱 현저히 저하하는 문제점이 있었다. 또한, 적절한 안정

제를 사용하여 티타늄의 활성을 제어하지 않으면 아세트 알데히드나 올리고머와 같은 부산물의 생성이 많아 각종 식품용기로서는 적합하지가 않았다.

[0003] 미국특허 제5,744,572호에서는 고상중축합 활성을 개선시킨 인(P)화합물을 개시하고 있으나, 그 첨가량이 수백 ppm 수준으로 지나치게 많은 단점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

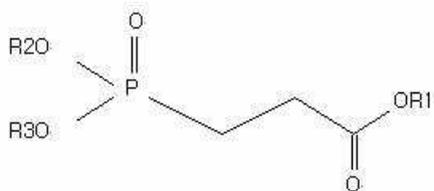
[0004] 이에 본 발명에서는 상기의 문제점을 해결하기 위한 연구를 수행한 결과, 티타늄 촉매를 사용하여 폴리에스테르 수지를 제조 시, 특정 인 화합물을 소량 첨가하여 티타늄 촉매의 활성을 충분히 제어할 수 있으며, 특히 고상 중축합 시의 활성이 개선되어 황변되지 않고 부산물의 생성량이 감소되어 경제적으로 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있음을 발견하였으며, 본 발명은 이를 기초로 완성되었다.

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은 특정 인 화합물을 소량 사용하여 티타늄 촉매의 활성 및 반응성이 개선되어 열안정성이 우수하며, 황변되지 않고 부산물의 생성이 감소되어 물성이 향상된 경제적인 폴리에스테르 수지의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법으로 제조된 폴리에스테르 수지를 제공하는 데 있다.

[0007] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 폴리에스테르 수지의 제조방법은 디카르복실산과 디올 성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르화 교환반응시키는 단계 및, 티타늄 촉매 존재하에서 상기 반응물을 중축합반응 및 고상중합반응시키는 단계를 포함하며, 하기 화학식 1로 표시되는 인 화합물을 폴리에스테르 수지의 이론 획득량 기준으로 인 원자가 0.1 내지 25ppm이 되도록 상기 에스테르화 반응 또는 에스테르화 교환반응 단계의 초기 또는 말기 또는 중축합반응 초기에 첨가하는 것으로 구성된다.

[0008] 화학식 1



[0009] 상기 화학식 1에서 R1, R2, 및 R3는 서로 같거나 다르게 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[0011] 상기 본 발명의 다른 목적을 이루기 위한 폴리에스테르의 수지는 상기 방법을 통해 이룰 수 있다.

발명의 구성 및 작용

[0012] 이하 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0013] 상술한 바와 같이, 디카르복실산 및 디올을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응시키고, 이후 티타늄 촉매를 사용하여 중합시켜 폴리에스테르 수지를 제조 시, 상기 티타늄 촉매의 활성, 특히 고상중축합시 활성을 개선할 수 있는 특정 인 화합물을 소량 첨가하여 열안정성이 우수하고 부산물의 생성이 감소되며 황변되지 않아 색상이 우수한 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

[0014] 이하 본 발명의 폴리에스테르 수지의 제조방법을 좀더 구체적으로 설명한다.

[0015] 우선, 디카르복실산 및 디올을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시켜 저중축합물을 제조하는 단계를 수행한다. 본 단계는 통상적인 폴리에스테르 수지 제조를 위한 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응으로 수행할 수 있다.

[0016] 상기 디카르복실산 성분으로는, 테레프탈산 및 이의 에스테르 형성 유도체, 프탈산, 이소프탈산, 트리멜리틱산(trimellitic acid), 피로멜리틱산(pyromellitic acid), 페닐렌디옥시 디카르복실산, 4,4-디페닐 디카르복실산, 4,4-디페닐에테르 디카르복실산, 4,4-디페닐케톤 디카르복실산, 4,4-디페닐술폰 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 헥사히드로 테레프탈산, 헥사히드로 이소프탈산 등의 지환족 디카르복실산, 호박산, 글리탈산, 아디핀산, 피메린산, 수베린산, 아제라인산, 세바신산 등의 지방족 디카르복실산 및 이들의 에스테르 형성 유도체를 사용할 수 있으며, 상기 화합물의 1종 또는 2종 이상의 공중합된

화합물을 사용할 수도 있다.

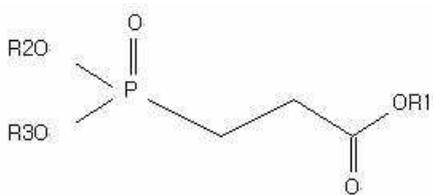
[0017] 상기 디올 성분으로는, 에틸렌글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜, 펜타메틸렌 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜, 옥타메틸렌 글리콜, 데카메틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 등의 지방족 디올, 1,2-사이클헥산 디올, 1,4-사이클헥산 디올, 1,1-사이클로헥산 디메틸올(1,1-cyclohexane dimethylol), 1,4-사이클로헥산 디메틸올 등의 지환족 디올, 크실렌 글리콜(xylene glycol), 4,4-디하이드록시 바이페닐(4,4-dihydroxy biphenyl), 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane), 2,2-비스(4-하이드록시페닐)설폰(2,2-bis(4-hydroxy phenyl)sulfone) 등의 방향족 디올을 사용할 수 있으며, 이들 디올(diol)의 1종 또는 2종 이상의 에틸렌글리콜과 함께 공중합된 화합물을 사용할 수도 있다.

[0018] 상기 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응의 반응물인 디카르복실산과 디올의 함량비는, 디카르복실산 성분 1몰에 대하여 디올 성분 1.05 내지 2몰인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 디올 성분이 1.05 내지 1.4몰인 것이다. 상기 디올 성분의 함량이 너무 많으면 부반응이 촉진되어 디에틸렌글리콜과 같은 바람직하지 않은 부반응물이 생성될 우려가 있고, 디올 성분의 함량이 너무 적으면, 에스테르화 반응이 불충분하게 진행되거나 반응시간이 지연되는 문제가 있다.

[0019] 상기 에스테르 반응 또는 에스테르 교환 반응은, 통상적인 에스테르 반응 또는 에스테르 교환 반응의 공정 조건으로 수행할 수 있으며, 예를 들어, 230℃ 내지 260℃의 온도 및 0.5 내지 2kgf/cm²의 압력 하에서 수행할 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 폴리에스테르 수지의 제조 공정 중에 바람직하게는 인(P)화합물을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응의 초기 또는 말기, 또는 중축합반응 초기에 투입할 수 있으며, 본 발명의 인(P) 화합물은 상술한 미국특허 제5,744,572호에 언급한 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이며, 필요에 따라서 통상적인 다른 인(P) 화합물을 소량씩 혼합하여 사용하여도 무방하나 그 비율이 10%를 넘지 않는 것이 유리하다. 통상적인 인(P) 화합물로는 아인산(phosphorous acid), 인산(phosphoric acid), 트리페닐 인산(triphenyl phosphate), 트리메틸 인산(trimethyl phosphate, TMP), 트리에틸 인산(triethyl phosphate, TMP), 트리부틸 인산(tributyl phosphate), 모노부틸 인산(monobutyl phosphate), 디부틸 인산(dibutyl phosphate), 디옥틸 인산(dioctyl phosphate), 트리노닐페닐 인산(trinonylphenyl phosphate), 벤질 아인산, 메틸 아인산 메틸 에스테르, 페닐 아인산 에틸 에스테르 및 이들의 혼합물을 예시할 수 있다.

[0021] 화학식 1



[0022]

[0023] 상기 화학식 1에서 R1, R2, 및 R3는 서로 같거나 다르게 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다. 바람직하게, 본 발명에서 사용되는 인 화합물은 상기 화학식 1에서 R1, R2 및 R3가 모두 수소인 카르복시에틸렌 포스폰산(Carboxyethylene Phosphonic acid, 이하, CEPA라 함)이다. 상기 화학식 1로 표시되는 인 화합물 함량은 이론 수지 획득량 기준으로 0.1ppm 내지 25ppm의 인(P) 원자가 포함되도록 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 20ppm이다. 상기 인 화합물의 함량이 0.1ppm 미만이면, 티타늄 촉매 활성의 개선 효과가 미미하고, 25ppm을 초과하면 과용의 의미가 있게 된다.

[0024] 다음으로, 티타늄 촉매 존재하에서 상기 에스테르화 반응의 생성물인 저중축합물의 중축합 반응 단계를 수행한다. 상기 티타늄 촉매로는 테트라-n-프로필 티타네이트(tetra-n-propyl titanate), 테트라-I-프로필 티타네이트(tetra-I-propyl titanate), 테트라-n-부틸 티타네이트(tetra-n-butyl titanate), 테트라-t-부틸 티타네이트(tetra-t-butyl titanate), 초산티탄, 수산티탄, 복금속계의 티타늄촉매 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 정색제로서 코발트 화합물, 유기 토너, 무기 토너 또는 이들의 혼합물을 투입할 수도 있으며, 필요에 따라 산화방지제로서 힌더드 페놀(hindered phenol)계 화합물을 투입할 수 있다.

[0025] 상기 중축합 반응도 역시 통상적인 폴리에스테르 수지 제조방법의 중축합 반응 조건으로 수행할 수 있으며, 예를 들어 250 내지 300℃, 바람직하게는 260 내지 300℃의 온도 및 0.5torr의 감압하에서 수행할 수 있고, 바람직하게는 상기 촉매와 첨가제를 투입한 후에는 250 내지 300℃의 온도에서 순차적으로 감압하여 수행할

수 있다.

- [0026] 상기 중축합 반응은 최종생성물인 폴리에스테르 중축합 반응물의 고유점도가 요구되는 수준에 도달하는 공정 시간 동안 수행되며, 바람직하게는 고유점도가 0.3 내지 1.0dl/g, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 0.8dl/g에 도달할 때까지 수행된다. 만일 용융 중합시 고유점도가 1.0dl/g을 초과하면, 아세트알데하이드나 환상 3량체와 같은 부산물이 증가하고, 고유점도가 0.3dl/g 미만이면 폴리에스테르 수지의 기계적 강도가 불량하며, 하기의 고상중합반응을 수행하여 고유점도를 추가 상승시키는 경우 고상중합시간이 길어져 경제적으로 불리하다는 문제점이 있다.
- [0027] 한편, 본 발명에서는 상기 중축합반응의 생성물인 폴리에스테르 중축합물의 고유점도를 증가시키기 위하여, 상기 폴리에스테르 중축합물을 고상중합반응시키는 단계를 더욱 포함할 수 있다.
- [0028] 이와 같이, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 폴리에스테르 수지는 사출 블로우(blow)성형, 방사, 캐스팅 등 통상의 방법에 의하여, 용기, 필름, 섬유 등 최종 제품으로 성형될 수 있으며, 아세트알데하이드, 환상 3량체 등의 부산물이 적으므로, 보틀(bottle) 등 각종 식품용기의 제조에 특히 적합하다.
- [0029] 하기 실시예 및 비교예를 통해 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하나, 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 이하 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리에스테르의 물성 측정법 및 후가공 방법은 다음과 같다.
- [0031] 1)고상중축합: 칩상의 폴리에스테르 수지를 100g정량 후 튜브관에 채워 튜브마개를 덮어 조인후에 오일 베스(oil bath)에 담구고, 2리터/분의 유량으로 질소를 흘려주면서 210℃의 온도에서 16시간 동안 체류시켰다. 상기 튜브를 오일 베스로 부터 꺼내어 질소 기류 하에서 상온까지 냉각시켰으며, 튜브마개를 열어 조심스럽게 상,하부 각 10g을 빼내어 버린후, 중간 부분의 80g을 별도로 샘플링하여 수지의 고유점도를 측정하였다.
- [0032] 2)고유점도(Intrinsic viscosity: 이하, IV라 함): 수지시료를 액체질소를 이용하여 동결분쇄를 시행한 후, 시료 0.36g을 농도가 1.2g/dl이 되도록 o-클로로페놀 용매에 150℃의 온도에서 15분간 용해시킨 후, 우베로드 점도계를 이용하여 35℃에서 원액과의 상대점도(η_{rel})를 측정하였고, 이로부터 비점도(specific viscosity) η_{sp} ($=\eta_{rel} - 1$)를 산출한 후, 허긴스(Huggins)식을 사용하여 수지의 고유점도값(IV)을 환산하였다.
- [0033] 3)금속 원자 함유량: 시료 2g을 혼합산으로 완전용해시킨 후, 유도결합 플라즈마 발광 분광 분석법에 의하여 금속 원자 함유량을 구하였다.
- [0034] 4)수지 색조: 수지시료를 원주상의 측정용 셀(cell)에 일정량 충전한 후, Lab 표색계에 있어서 헌터(hunter)의 채도식 색좌표 b를 반사법으로 3회 측정하여 평균값을 구하였다.
- [0035] 5)프리폼 및 보틀 제조: 수지를 170℃에서 12시간 동안 진공건조시키고, 사출 성형기(ASB150, 닛세이 머신)에 투입하여, 높이 145mm, 외경 28mm, 두께 4mm, 중량 48g의 프리폼을 제조(실린더 온도 275℃, 성형사이클 23초)하였다.
- [0036] 6)아세트알데하이드(AA) 함유량: 프리폼을 동결분쇄 후, 분쇄물 약 1g을 20ml 용기에 담고, 150℃로 40분간 가열하면서 얻어지는 아세트알데하이드의 양을 가스 크로마토그래피를 이용하여 측정하고, 순수 아세트알데하이드의 회석액 값과 비교하여 그 절대값을 구하였다.
- [0037] 실시예 1
- [0038] 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지의 제조
- [0039] 테레프탈산 9960중량부(약 60몰), 에틸렌글리콜 4650중량부(약 75몰)의 슬러리(slurry) 반응액을 에스테르화 반응기에 넣고 반응기의 온도를 250℃로, 반응기의 압력을 질소를 투입하여 1.0kgf/cm²로 유지하면서 에스테르화 반응을 수행하였으며, 반응이 진행되는 동안 에스테르화 반응물 중의 물과 소량의 에틸렌글리콜의 혼합액을 증류 컬럼(distillation column)을 통해 반응기 외부로 유출하면서 반응체류시간이 400분이 되도록 하고, 상기 에스테르화 반응이 완결된 후, CEPA(Carboxyethylene Phosphonic Acid)을 폴리에스테르 수지 이론 획득량 기준으로 인(P)원자가 10ppm이 되도록 투입하였고, 중축합축매로서 티탄알콕사이드(titan alkoxide)계열의 테트라-n-부틸-티타네이트를 티타늄 원자가 수지 이론 획득량 기준으로 10ppm이 되도록 투입한 후에, 에스테르화 반응의 생성물인 저중축합물을 중축합 반응기로 이송하였다. 다음으로 280℃, 0.5torr 조건 하에서 중축합반응을 고유점도(IV)가 61에 도달할때까지 수행하였으며, 계속해서 상기 중축합반응 생성물을 160℃에서 2시간 동안 방치하여 결정화시킨 후, 결정화된 반응물을 고상중합 반응기에 이송시켰고, 이송된 반응물에 질소

를 2리터/분의 유량으로 계속 흘려주면서 210℃에서 16시간 동안 체류시킨후 물성을 측정하였다.

[0040] 실시예 2 및 비교예 1,2,3, 및 4

[0041] 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지의 제조

[0042] 하기 표 1에 나타난 바와 같이 인 화합물의 종류와 첨가량을 달리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0043] 하기 표 1에 실시예 및 비교예로부터 제조된 수지의 물성 결과를 나타내었다.

표 1

[0044]

항목		실시예1	실시예2	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
안정제 종류		CEPA	CEPA	인산	TEP	TMP	—
금속원자	Ti (ppm)	10	10	10	10	10	10
	P (ppm)	10	20	10	10	10	0
용융 중축합	IV	0.61	0.60	0.62	0.59	0.60	0.62
고상 중축합	IV	0.81	0.79	0.80	0.80	0.81	0.83
	고상시간(hr)	15	17	33	24	26	14
	Col-b	5.6	5.2	5.2	5.3	5.5	8.5
프리폼 물성	AA(ppm)	16	14	12	12	13	21

발명의 효과

[0045]

상기 실시예 및 비교예에 나타난 바와 같이, 본 발명의 폴리에스테르 수지의 제조방법에 따라 인 화합물을 소량 첨가하여도 티타늄 촉매의 활성 특히, 고상중축합시의 활성이 충분히 개선되어 고상시간이 단축되었고, 아세트알데히드와 같은 부산물의 생성이 적고, 황변이 없어 물성이 향상되었으며, 따라서, 다양한 제품, 특히 식품용기 원료로 적합한 폴리에스테르 수지를 경제적으로 제조할 수 있을 것으로 기대된다.