



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월10일
 (11) 등록번호 10-1796764
 (24) 등록일자 2017년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08K 5/134 (2006.01) C08G 63/672 (2006.01)
 C08J 5/00 (2006.01) C08K 5/372 (2006.01)
 C08K 5/527 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0009405
 (22) 출원일자 2011년01월31일
 심사청구일자 2015년11월11일
 (65) 공개번호 10-2012-0088209
 (43) 공개일자 2012년08월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100545285 B1*
 KR1019930008740 B1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 에스케이케미칼주식회사
 경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동)
 (72) 발명자
 김동진
 서울특별시 금천구 금하로 816, 벽산5단지아파트
 521동 1803호 (시흥동)
 윤원재
 서울특별시 송파구 동남로 193, 쌍용1차 아파트
 203동 1611호 (가락동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 신우, 이상현

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **공중합 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 제조방법**

(57) 요약

색상 안정성(투명성)이 우수한 공중합 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 제조방법이 개시된다. 상기 공중합 폴리에스테르 수지 조성물은, 디카르복실산 성분, 및 아이소소바이드를 포함하는 디올 성분이 공중합되어, 디카르복실산 성분으로부터 유도된 디카르복실산 부분 및 디올 성분으로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지는 공중합 폴리에스테르 수지 95 내지 99.99중량%; 및 힌더드 페놀계 산화방지제, 포스파이트계 산화방지제, 티오에테르계 산화방지제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화방지제 0.01 내지 5중량%를 포함한다.

(72) 발명자

김종량

경기도 수원시 권선구 금곡로 45, 엘지빌리지 201
동 1901호 (금곡동)

이유진

서울특별시 동작구 동작대로11길 58, 2층 (사당동)

황신영

서울특별시 송파구 중대로 24, 웨밀리아파트 110동
1002호 (문정동)

명세서

청구범위

청구항 1

디카르복실산 성분, 및 아이소소바이드를 포함하는 디올 성분이 공중합되어, 디카르복실산 성분으로부터 유도된 디카르복실산 부분 및 디올 성분으로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지는 공중합 폴리에스테르 수지 95 내지 99.99중량%; 및

힌더드 페놀계 산화방지제, 포스파이트계 산화방지제, 티오에테르계 산화방지제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화방지제 0.01 내지 5중량%를 포함하며,

상기 디올 성분은 아이소소바이드 1 내지 60몰% 및 1,4-사이클로헥산디메탄올 40 내지 99몰%를 포함하며, 상기 공중합 폴리에스테르 수지는 90℃ 이상의 유리전이온도를 가지는 것인, 공중합 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 디카르복실산 성분은 탄소수 8 내지 20의 지방족 디카르복실산 성분, 탄소수 4 내지 20의 지방족 디카르복실산 성분 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 공중합 폴리에스테르 수지 조성물.

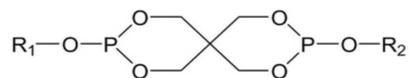
청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 포스파이트계 산화방지제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 공중합 폴리에스테르 수지 조성물.

[화학식 1]

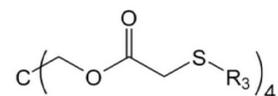


상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

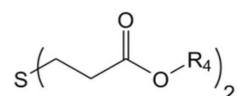
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 티오에테르계 산화방지제는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 공중합 폴리에스테르 수지 조성물.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 공중합 폴리에스테르 수지를 오르토클로로페놀에 1.2g/dl의 농도로 용해시킨 후, 35℃에서 고유점도를 측정하면, 고유점도가 0.15dl/g 이상인 것인 공중합 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 7

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 공중합 폴리에스테르 수지 조성물로 이루어지며, 필름, 시트, 음료수병, 젓병, 섬유, 의료용 및 광학용 제품으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공중합 폴리에스테르 수지 성형품.

청구항 8

디카르복실산 성분, 및 아이소소바이드를 포함하는 디올 성분을 0 내지 10.0kg/cm²의 압력 및 150 내지 300℃의 온도에서 평균 체류시간 2 내지 24시간 동안 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 단계;

상기 반응 생성물을 400 내지 0.01mmHg의 감압 조건 및 150 내지 300℃의 온도에서 평균 체류시간 1 내지 24시간 동안 중축합 반응시켜 공중합 폴리에스테르 수지를 얻는 단계; 및

상기 공중합 폴리에스테르 수지 95 내지 99.99중량%와 힌더드 페놀계 산화방지제, 포스파이트계 산화방지제, 티오에테르계 산화방지제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화방지제 0.01 내지 5중량%가 혼합되도록, 상기 산화 방지제를 상기 반응 생성물의 에스테르화 반응 또는 중축합 반응 시 포함시키거나 생성된 공중합 폴리에스테르 수지와 혼합하는 단계를 포함하며,

상기 디올 성분은 아이소소바이드 1 내지 60몰% 및 1,4-사이클로헥산디메탄올 40 내지 99몰%를 포함하며, 상기 공중합 폴리에스테르 수지는 90℃ 이상의 유리전이온도를 가지는 것인, 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 디카르복실산 성분은 탄소수 8 내지 20의 방향족 디카르복실산 성분, 탄소수 4 내지 20의 지방족 디카르복실산 성분 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

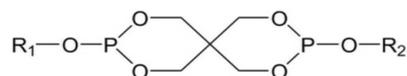
청구항 10

삭제

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 포스파이트계 산화방지제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

[화학식 1]

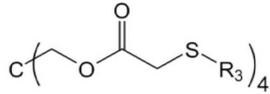


상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

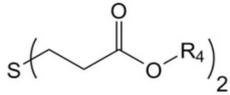
청구항 12

제8항에 있어서, 상기 티오에테르계 산화방지제는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 공중합 폴리에스테르 수지를 오르토클로로페놀에 1.2g/dl의 농도로 용해시킨 후, 35℃에서 고유점도를 측정하면, 고유점도가 0.15dl/g 이상인 것인 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공중합 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 색상 안정성(투명성)이 우수한, 아이소소바이드가 공중합된 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리에스테르 수지는 포장재, 성형품, 필름 등의 분야에서 광범위하게 사용되고 있으며, 환경 호르몬이 존재하지 않는 친환경 플라스틱의 하나이다. 최근, 내열 식품 용기로 주로 사용되는 폴리카보네이트에 있어서, 비스페놀에이의 유해성이 밝혀지면서, 친환경 투명 내열 폴리에스테르 수지의 필요성이 증대되고 있다. 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, 1,4:3,6-dianhydroglucitol)를 모노머의 하나로 사용하는 방법이 알려져 있다.

[0003] 미국 특허 5,959,066호에는, 테레프탈산 또는 디메틸테레프탈레이트 및 아이소소바이드를 포함하는 다양한 디올을 이용하여, 고유점도 0.35dl/g 이상의 폴리에스테르를 용융중합으로 제조하는 방법이 개시되어 있다. 고유점도 0.35dl/g 이상의 폴리에스테르 수지는 광학제품과 코팅용으로 사용되고, 고유점도 0.4dl/g 이상의 폴리에스테르 수지는 CD용으로 사용되며, 고유점도 0.5dl/g 이상의 폴리에스테르 수지는 병, 필름, 시트, 사출용으로 사용될 수 있다. 또한, 미국 특허 6,063,464호에는, 아이소소바이드를 포함하는 글리콜 성분을 사용하여, 고유점도 0.15dl/g 이상의 폴리에스테르를 용융중합으로 제조하는 방법이 개시되어 있으며, 이외에도 미국 특허 6,656,577호, 미국 특허 6,359,070호, 미국 특허 6,140,422호 등에 아이소소바이드를 포함하는 글리콜 성분을 사용하여, 공중합 폴리에스테르 수지를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0004] 상기 특허들에는 아이소소바이드를 포함하는 모든 산과 디올에 대해 일반적인 촉매를 이용한 폴리에스테르 중합법이 개시되어 있으나, 폴리에스테르 합성 또는 성형 시 황변(yellowing) 현상이 발생할 수 있으므로, 일반적인 플라스틱 용도로 사용하기 위해서는 색상 안정성(투명성)이 발휘되는 조성이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은, 색상 안정성(투명성)이 우수한 공중합 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 디카르복실산 성분, 및 아이소소바이드를 포함하는 디올 성분이 공중합되어, 디카르복실산 성분으로부터 유도된 디카르복실산 부분 및 디올 성분으로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지는 공중합 폴리에스테르 수지 95 내지 99.99중량%; 및 힌더드 페놀계 산화방지제, 포스파이트계 산화방지제, 티오에테르계 산화방지제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화방지제 0.01 내지 5중량%를 포함하는 공중합 폴리에스테르 수지 조성물을 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은, 디카르복실산 성분, 및 아이소소바이드를 포함하는 디올 성분을 0 내지 10.0kg/cm²의 압력 및 150 내지 300℃의 온도에서 평균 체류시간 2 내지 24시간 동안 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 단계; 상기 반응 생성물을 400 내지 0.01mmHg의 감압 조건 및 150 내지 300℃의 온도에서 평균 체류시간 1 내지 24시간 동안 중축합 반응시켜 공중합 폴리에스테르 수지를 얻는 단계; 및 상기 공중합 폴리에스테르 수지 95 내지 99.99중량%와 힌더드 페놀계 산화방지제, 포스파이트계 산화방지제, 티오에테르계 산화방지제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화방지제 0.01 내지 5중량%가 혼합되도록, 상기 산화 방지제를 상기 반응 생성물의 에스테르화 반응 또는 중축합 반응 시 포함시키거나 생성된 공중합 폴리에스테르 수지와 혼합하는 단계를 포함하는 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 수지 조성물은, 디올 성분으로서, 아이소소바이드를 포함하는 공중합 폴리에스테르 수지를 사용함으로써, 내충격성 및 내열성이 우수하며, 힌더드 페놀계 산화방지제, 포스파이트계 산화방지제, 티오에테르계 산화방지제, 이들의 혼합물 등의 산화방지제를 포함함으로써, 색상 안정성(투명성)이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0010] 본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 수지 조성물은, 디카르복실산 성분(dicarboxylic acid component), 및 아이소소바이드를 포함하는 디올 성분(diol component)이 공중합되어, 디카르복실산 성분으로부터 유도된 디카르복실산 부분(dicarboxylic acid moiety) 및 디올 성분으로부터 유도된 디올 부분(diol moiety)이 반복되는 구조를 가지는 공중합 폴리에스테르 수지 및 힌더드 페놀계 산화방지제, 포스파이트계 산화방지제, 티오에테르계 산화방지제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화방지제를 포함한다.

[0011] 본 발명에 사용되는 디카르복실산 성분(dicarboxylic acid component)으로는 폴리에스테르 수지 제조에 통상적으로 사용되는 통상의 디카르복실산 성분을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 탄소수 8 내지 20, 바람직하게는 8 내지 14의 방향족 디카르복실산 성분, 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 12의 지방족 디카르복실산 성분, 이들의 혼합물 등의 디카르복실산 성분을 사용할 수 있다. 상기 방향족 디카르복실산 성분의 구체적인 예로는, 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 등의 나프탈렌디카르복실산, 디페닐 디카르복실산 등을 예시할 수 있으며, 상기 지방족 디카르복실산 성분의 구체적인 예로는, 1,4-사이클로헥산디카르복실산, 1,3-사이클로헥산디카르복실산 등의 사이클로헥산디카르복실산, 프탈산, 세바식산, 숙신산, 이소테실숙신산, 말레산, 푸

마르산, 아디픽산, 글루타릭산, 아젤라이산 등의 선형, 가지형 또는 고리형 지방족 디카르복실산 성분을 예시할 수 있다. 상기 디카르복실산 성분은 단독 또는 둘 이상이 배합된 형태로 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 텔레프탈산 또는 1,4-사이클로헥산디카르복실산이 단독으로 사용되거나, 폴리에스테르 수지의 물성 개선을 위하여, 상기 텔레프탈산 또는 1,4-사이클로헥산디카르복실산을 제외한 디카르복실산 성분이 공중합 디카르복실산 성분(공중합 모노머)로서 함께 사용될 수도 있다. 물성 개선을 위한 상기 공중합 디카르복실산 성분의 함량은, 전체 디카르복실산 성분에 대하여, 0 내지 50몰%, 바람직하게는 0.01 내지 40몰%, 예를 들면, 0.1 내지 30몰%이다. 여기서, 상기 공중합 디카르복실산 성분의 함량이 너무 작거나 많은 경우에는, 물성 개선의 효과가 불충분하거나, 폴리에스테르 수지의 물성이 오히려 저하될 우려가 있다.

[0012] 본 명세서에 있어서, 디카르복실산 성분 등의 용어는 테레프탈산 등의 디카르복실산, 이의 알킬 에스테르(모노메틸, 모노에틸, 디메틸, 디에틸 또는 디부틸 에스테르 등 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬 에스테르) 및/또는 이들의 산무수물(acid anhydride)을 포함하는 의미로 사용되며, 글리콜(디올) 성분과 반응하여, 테레프탈로일 부분(terephthaloyl moiety) 등의 디카르복실산 부분(dicarboxylic acid moiety)을 형성한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 디카르복실산 부분(dicarboxylic acid moiety) 및 디올 부분(diols moiety)은, 디카르복실산 성분 및 디올 성분이 통상의 폴리에스테르 중합 반응될 때, 수소, 히드록시기 또는 알콕시기가 제거되고 남은 잔기(residue)를 말한다.

[0013] 본 발명에 사용되는 디올 성분(diols component)은, 아이소소바이드(isosorbide, 1,4:3,6-dianhydroglucitol)를 반드시 포함하는 것으로서, 전체 디올 성분에 대하여, 1 내지 60몰%, 바람직하게는 4 내지 40몰%, 더욱 바람직하게는 10 내지 30몰%의 아이소소바이드를 포함한다. 상기 디올 성분의 나머지 성분(공중합 디올 성분, 공중합 모노머)으로는, 폴리에스테르 수지 제조에 통상적으로 사용되는 통상의 디올 성분을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 탄소수 8 내지 40, 바람직하게는 8 내지 33의 방향족 디올 성분, 탄소수 2 내지 20, 바람직하게는 2 내지 12의 지방족 디올 성분, 이들의 혼합물 등의 디올 성분을 사용할 수 있다. 상기 방향족 디올 성분의 구체적인 예로는, 폴리옥시에틸렌-(2.0)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(2.0)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(2.2)-폴리옥시에틸렌-(2.0)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시에틸렌-(2.3)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(6)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(2.3)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(2.4)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(3.3)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시에틸렌-(3.0)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시에틸렌-(6)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 등의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드가 부가된 비스페놀 A 유도체(폴리옥시에틸렌-(n)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(n)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 또는 폴리옥시프로필렌-(n)-폴리옥시에틸렌-(n)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 여기서 n은 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌 유닛(unit)의 개수(number)를 나타냄)를 예시할 수 있고, 상기 지방족 디올 성분의 구체적인 예로는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로판디올 (1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올 등), 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올(1,6-헥산디올 등), 네오펜틸 글리콜(2,2-디메틸-1,3-프로판디올), 1,2-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 테트라메틸사이클로부탄디올 등의 선형, 가지형 또는 고리형 지방족 디올 성분을 예시할 수 있다. 상기 디올 성분은 상기 아이소소바이드 외에 상기 공중합 디올 성분이 단독 또는 둘 이상이 배합된 형태로 사용될 수 있으며, 예를 들면, 상기 아이소소바이드에 상기 에틸렌글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 폴리옥시에틸렌-(2.0)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 등이 단독 또는 둘 이상 배합된 형태로 사용될 수 있다. 특히, 1,4-사이클로헥산디메탄올이 상기 공중합 디올 성분으로서 사용될 경우, 1,4-사이클로헥산디메탄올의 함량이 증가할수록, 공중합 폴리에스테르 수지의 내충격 강도가 급격히 증가한다. 전체 디올 성분에 대하여, 상기 아이소소바이드의 함량이 1몰% 미만이거나, 상기 공중합 디올 성분이 99몰%를 초과하면 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 내열성 상승이 불충분할 우려가 있고, 상기 아이소소바이드의 함량이 60몰%를 초과하거나, 상기 공중합 디올 성분이 40몰% 미만이면 공중합 폴리에스테르 수지 또는 제품이 황변(yellowing)할 우려가 있다.

[0014] 본 발명에 사용되는 공중합 폴리에스테르 수지는 상기 디카르복실산 성분 및 디올 성분으로부터 공중합되며, 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지를 오르토클로로페놀(orthochlorophenol: OCP)에 1.2g/dl의 농도로 용해시킨 후, 35°C에서 고유점도를 측정하면, 0.15dl/g 이상, 바람직하게는 0.5dl/g 이상, 더욱 바람직하게는 0.7dl/g 이상의 고유점도를 나타내며, 상기 공중합 폴리에스테르 수지를 이용하여 3.2mm 두께의 시편을 제조한 후, 노치

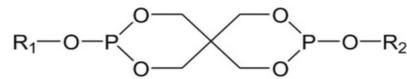
아이조드 충격강도(izod impact strength, ASTM D256 방법, 측정온도: 23℃)를 측정하면, 바람직하게는 50J/m 이상의 충격강도를 나타낸다. 또한, 본 발명에 따른 폴리에스테르 수지를 300℃에서 5분간 어닐링(annealing)하고, 상온으로 냉각시킨 후, 승온 속도 10℃/min로 다시 스캔(2nd Scan)하면, 바람직하게는 90℃ 이상의 유리전이온도(Tg, Glass Transition Temperature) 온도를 가진다.

[0015] 본 발명에 사용되는 산화방지제는, 본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 색상 안정성(투명성)을 높이기 위한 것으로서, 상기 공중합 폴리에스테르 수지 중합 반응 중 또는 중합 후 혼합함으로써 공중합 폴리에스테르 수지 조성물에 포함시킨다. 상기 산화방지제로는 힌더드 페놀계 산화방지제, 포스파이트계 산화방지제, 티오에테르계 산화방지제, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.

[0016] 상기 힌더드 페놀계 산화방지제의 대표적인 예로는 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠(1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene), 1,6-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온아미도]헥산(1,6-Bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido]hexane), 1,6-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온아미도]프로판(1,6-Bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido]propane), 테트라키스[메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로시나메이트)]메탄(tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinamate)]methane) 등을 예시할 수 있다.

[0017] 상기 포스파이트계 산화방지제로는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.

화학식 1

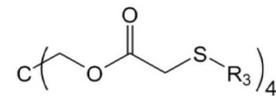


[0018]

[0019] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이다. 상기 포스파이트계 산화방지제의 대표적인 예로는 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트(Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol-di-phosphite), 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트(Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol-di-phosphite) 등을 예시할 수 있다.

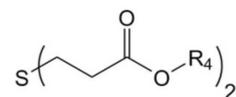
[0020] 상기 티오에테르계 산화방지제로는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.

화학식 2



[0021]

화학식 3



[0022]

- [0023] 상기 화학식 2 및 4에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이다. 상기 티오에테르계 산화방지제의 대표적인 예로는, 테트라키스[메탄-3-(라우릴티오)프로피오네이트]메탄(Tetrakis[methane-3-(laurylthio)propionate]methane), 디스테아릴 티오디프로피오네이트(Distearyl thiodipropionate), 디라우릴 티오디프로피오네이트(Dilauryl thiodipropionate) 등을 예시할 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 공중합 폴리에스테르 수지 95 내지 99.99중량%, 바람직하게는 96 내지 99중량% 및 상기 산화방지제 0.01 내지 5중량%, 바람직하게는 1 내지 4중량%를 포함한다. 전체 공중합 폴리에스테르 수지 조성물에 대하여, 상기 공중합 폴리에스테르 수지의 함량이 95중량% 미만이거나, 상기 산화방지제의 함량이 5중량%를 초과하면, 헤이지(hazy)가 발생하여 투명성이 저하될 우려가 있고, 전체 공중합 폴리에스테르 수지 조성물에 대하여, 상기 공중합 폴리에스테르 수지의 함량이 99.99중량%를 초과하거나, 상기 산화방지제의 함량이 0.01중량% 미만이면, 황변(yellowing)이 발생하여 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 색상 안정성(투명성)이 저하될 우려가 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 수지 조성물은 색상 안정성(투명성), 내열성 및 내충격성이 우수하므로, 성형하여, 필름, 시트, 음료수병, 젓병, 섬유, 의료용, 광학용 제품 등으로 유용하게 사용될 수 있다.
- [0026] 다음으로, 본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법을 설명한다. 먼저, (a) 상기 디카르복실산 성분과 (i) 상기 아이소소바이드를 포함하는 디올 성분을 0 내지 10.0kg/cm²의 압력 및 150 내지 300℃의 온도에서 평균 체류시간 1 내지 24시간 동안 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시킨 다음, (b) 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응 생성물을 400 내지 0.01mmHg의 감압 조건 및 150 내지 300℃의 온도에서 평균 체류시간 1 내지 24시간 동안 중축합 반응시켜 공중합 폴리에스테르 수지를 얻는다. 다음으로, (c) 상기 공중합 폴리에스테르 수지 95 내지 99.99중량%와 상기 산화방지제 0.01 내지 5중량%가 혼합되도록, 상기 산화 방지제를 상기 반응 생성물의 에스테르화 반응 또는 중축합 반응 시 포함시키거나 생성된 공중합 폴리에스테르 수지와 혼합하여, 본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 수지 조성물을 제조할 수 있다. 여기서, 상기 에스테르화 반응 및 중축합 반응은 불활성 기체 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직하고, 상기 공중합 폴리에스테르 수지와 상기 산화 방지제의 혼합은 단순 혼합이거나, 압출을 통한 혼합일 수 있다.
- [0027] 본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 중합방법을 구체적으로 살펴보면, 아이소소바이드를 포함하는 공중합 폴리에스테르 수지를 제조할 때, 1차적으로 테레프탈산 등의 디카르복실산 성분에 대하여 아이소소바이드를 포함하는 전체 디올(글리콜) 성분이 몰비로 1.05 내지 3.0이 되도록 투입하고, 150 내지 300℃, 바람직하게는 200 내지 270℃, 더욱 바람직하게는 240 내지 260℃ 및 0 내지 10.0kg/cm², 바람직하게는 0 내지 5.0kg/cm², 더욱 바람직하게는 0.1 내지 3.0kg/cm²의 압력 조건에서 에스테르화 반응을 실시한다. 여기서, 상기 디올 성분/디카르복실산 성분 비율이 1.05 미만이면, 중합반응 시, 미반응 디카르복실산 성분이 잔류하여 수지의 투명성이 저하될 우려가 있고, 3.0을 초과할 경우, 중합반응속도가 너무 느려서 수지의 생산성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 반응 온도 및 압력이 상기 범위를 벗어날 경우, 공중합 폴리에스테르 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 상기 에스테르화 반응시간(평균 체류시간)은 통상 1 내지 24시간, 바람직하게는 2 내지 8시간이며, 반응온도, 압력, 사용하는 디카르복실산 대비 글리콜의 몰비에 따라 달라질 수 있다.
- [0028] 공중합 폴리에스테르 수지의 제조 과정을 에스테르화 반응((a) 단계) 및 중축합 반응((b) 단계)으로 구분할 경우, 에스테르화 반응에는 촉매가 필요하지 않으나, 반응시간 단축을 위하여 촉매를 투입할 수도 있다. 상기 에스테르화 반응(제1 단계)은 배치(batch)식 또는 연속식으로 수행될 수 있고, 각각의 원료는 별도로 투입될 수 있으나, 디올 성분에 디카르복실산 성분을 혼합한 슬러리 형태로 투입하는 것이 바람직하다. 여기서, 아이소소바이드 등의 상온에서 고형분인 글리콜은 물 또는 에틸렌글리콜에 용해시켜, 테레프탈산 등의 디카르복실산 성분과 함께 슬러리를 형성하거나, 디카르복실산 성분, 아이소소바이드 및 에틸렌글리콜 등의 공중합 디올 성분이 혼합된 슬러리에, 물을 추가로 투입하여 아이소소바이드의 용해도를 높이거나, 60℃ 이상에서 슬러리를 제조하

여, 아이소소바이드가 용융된 상태의 슬러리를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0029] 상기 에스테르화 반응((a) 단계)의 완료 후에는, 중축합 반응((b) 단계)이 실시되며, 상기 중축합 반응((b) 단계)의 개시 전에, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응의 생성물에 중축합 촉매, 안정제, 정색제 등을 첨가할 수 있다. 상기 중축합 촉매로는, 통상의 티타늄, 게르마늄, 안티몬, 알루미늄, 주석계 화합물 등을 하나 이상 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 유용한 티타늄계 촉매로는, 테트라에틸티타네이트, 아세틸트리프로필티타네이트, 테트라프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 폴리부틸티타네이트, 2-에틸헥실 티타네이트, 옥틸렌글리콜티타네이트, 락테이트티타네이트, 트리에탄올아민 티타네이트, 아세틸 아세토네이트티타네이트, 에틸아세토아세틱에스테르티타네이트, 이소스테아릴티타네이트, 티타늄디옥사이드, 티타늄디옥사이드/실리콘디옥사이드 공중합체, 티타늄디옥사이드/지르코늄디옥사이드 공중합체 등을 예시할 수 있다. 또한, 유용한 게르마늄계 촉매로는 게르마늄 디옥사이드 및 이를 이용한 공중합체 등이 있다. 중축합 반응에 첨가되는 안정제로는, 일반적으로 인산, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트 등의 인계 화합물을 사용할 수 있으며, 그 첨가량은 인 원소량을 기준으로 최종 폴리머(공중합 폴리에스테르 수지)의 중량 대비 10 내지 100ppm이다. 상기 안정제의 첨가량이 10ppm 미만이면, 안정화 효과가 미흡하여, 폴리머의 색상이 노랗게 변할 우려가 있으며, 100ppm을 초과하면 원하는 고중합도의 폴리머를 얻지 못할 우려가 있다. 또한, 폴리머의 색상을 향상시키기 위해 첨가되는 정색제로는, 코발트 아세테이트, 코발트 프로피오네이트 등의 통상의 정색제를 예시할 수 있고, 필요에 따라, 유기화합물 정색제를 사용할 수도 있으며, 그 첨가량은 최종 폴리머 중량 대비 0 내지 100ppm이다. 일반적으로, 상기 중축합 반응은 150 내지 300℃, 바람직하게는 200 내지 290℃, 더욱 바람직하게는 260 내지 280℃ 및 400 내지 0.01mmHg, 바람직하게는 100 내지 0.05 mmHg, 더욱 바람직하게는 10 내지 0.1 mmHg의 감압 조건에서 수행된다. 상기 400 내지 0.01 mmHg의 감압 조건은 중축합 반응의 부산물인 글리콜을 제거하기 위한 것이다. 따라서, 상기 감압 조건이 상기 범위를 벗어날 경우, 부산물 제거가 불충분할 우려가 있다. 또한, 상기 중축합 반응 온도가 상기 범위를 벗어날 경우, 공중합 폴리에스테르 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 상기 중축합 반응은, 원하는 고유점도에 도달할 때까지 필요한 시간 동안, 예를 들면, 평균 체류시간 1 내지 24시간 동안 실시된다.
- [0030] 마지막으로, 본 발명에 따른 공중합 폴리에스테르 수지 조성물을 제조하기 위하여, 상기 산화방지제를 상기 반응 생성물의 에스테르화 반응 또는 중축합 반응 시 포함시키거나 생성된 공중합 폴리에스테르 수지와 혼합한다.
- [0031] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 하기 실시예 및 비교예에 있어서, TPA는 테레프탈산(terephthalic acid), AA는 아디픽산(adipic acid), CHDA는 1,4-사이클로헥산디카르복실산(1,4-cyclohexane dicarboxylic acid), ISB는 아이소소바이드(isosorbide, 1,4:3,6-dianhydroglucitol), CHDM은 1,4-사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexane dimethanol), EG는 에틸렌글리콜(ethylene glycol), BPA-EO는 폴리오시에틸렌-(2.0)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판올 나타내며, 폴리머의 성능 평가 방법은 다음과 같다.
- [0032] (1) 고유점도(IV): 150℃ 오르토클로로페놀(OCP)에 0.12% 농도로 폴리머를 용해시킨 후, 35℃의 항온조에서 우벨로드형 점도계를 사용하여 측정.
- [0033] (2) 내열성(Tg): 유리전이온도(Glass-rubber transition temperature: Tg)로써, 폴리에스테르 수지를 300℃에서 5분간 어닐링(Annealing)하고, 상온으로 냉각시킨 후, 승온 속도 10℃/min에서, 다시 스캔(2nd Scan)시의 Tg 온도를 측정함.
- [0034] (3) 색상 안정성(Color L 및 Color b): Pacific Scientific사의 Colorgard System을 사용하여 측정함.
- [0035] (4) 헤이즈(%): 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 필름 샘플을 온도 23℃, 습도 65%RH의 분위기에서 24시간 동안 숙성한 다음, JIS(Japanese Industrial Standards) K7136에 준하여, 헤이즈 미터(Haze meter, 장치명: NDH2000, 제조사: Nippon Denshoku(일본))로 상기 필름 샘플의 각기 다른 위치 3곳에 대한 헤이즈(%)를 측정하여, 각각의 측정 결과의 평균치를 결과치로 산출함.
- [0036] [비교예 1 내지 3] 공중합 폴리에스테르 수지의 제조

[0037] 7L 용적의 반응기에, 표 1에 나타난 함량이 되도록, 원료를 투입하고, 전체 원료 중량에 대하여, 게르마늄 촉매 200ppm, 포스페이트계 안정제 70ppm 및 코발트계 정색제 50ppm을 투입(각각 중심원소의 원자 기준)한 후, 240 내지 300℃의 열을 가하여, 에스테르화 반응을 진행하였다. 부산물인 물이 계위로 70 내지 99중량% 유출되었을 때, 중축합 반응을 진행하고, 일정 점도에 도달하였을 때, 중합을 종료하였다. 표 1에 나타난 바와 같이, 제조된 공중합 폴리에스테르 수지의 고유점도(IV), 내열성(Tg), Color L 및 Color b를 측정하여 표 1에 함께 나타내었다.

[0038] [실시에 1 내지 6 및 비교예 4] 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 제조

[0039] 표 1에 따라, 원료를 투입하여 공중합 폴리에스테르 수지 제조하고, 공중합 폴리에스테르 수지 제조 시 또는 제조 후, 테트라키스[메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드록시나메이트)]메탄(tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy hydrocinamate)]methane, A01), 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트(Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol-di-phosphite, A02), 테트라키스[메탄-3-(라우릴티오)프로피오네이트]메탄(tetrakis[methane-3-(laurylthio)propionate]methane, A03) 중 하나 이상을 혼합(전체 공중합 폴리에스테르 수지 조성물 중량에 대하여, ppm 단위로 투입)한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 고유점도(IV), 내열성(Tg), Color L 및 Color b를 측정하여 표 1에 함께 나타내었다.

표 1

[0040]

| | 비교예 | | | | 실시에 | | | | | |
|-------------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| TPA(%) | 100 | 80 | 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 80 | 0 |
| AA(%) | 0 | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 | 0 |
| CHDA(%) | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| ISB(%) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| CHDM(%) | 50 | 0 | 30 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 0 | 30 |
| EG(%) | 30 | 50 | 0 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 50 | 0 |
| BPA-EO(%) | 0 | 30 | 50 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 30 | 50 |
| AO1(ppm) | 0 | 0 | 0 | 30000 | 1000 | 5000 | 0 | 5000 | 5000 | 5000 |
| AO2(ppm) | 0 | 0 | 0 | | 0 | | 5000 | 5000 | | |
| AO3(ppm) | 0 | 0 | 0 | 30000 | 1000 | 5000 | 5000 | 0 | 5000 | 5000 |
| IV(dl/g) (중합도) | 0.70 | 0.80 | 0.75 | 0.10 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.80 | 0.75 |
| 내열성 (Tg, ℃) | 107 | 75 | 50 | 85 | 107 | 107 | 107 | 107 | 75 | 50 |
| Color L | 64 | 63 | 63 | 70 | 65 | 67 | 67 | 67 | 65 | 65 |
| Color b | 1 | 2 | 2 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 |

[0041] 상기 표 1에 있어서, 디카르복실산 성분 및 디올 성분의 조성(%)은 모두 최종 공중합 폴리에스테르 수지에 포함된 디카르복실산 성분 및 디올 성분의 조성으로써, 핵자기공명분석(NMR 분석)을 통하여 확인한 값이다. 상기 표 1로부터, 통상의 공중합 폴리에스테르 수지(비교예 1 내지 3)와 비교하여, 본 발명에 따른 산화방지제를 포함하는 공중합 폴리에스테르 수지 조성물(실시에 1 내지 7)은 색상 안정성(Color L 및 Color b)가 상대적으로 우수함을 알 수 있다. 다만, 전체 공중합 폴리에스테르 수지 조성물에 대하여, 산화방지제의 함량이 5중량%를 초과할 경우(비교예 4), 반응속도가 매우 느려져 원하는 중합도(1.5dl/g 이상)의 공중합 폴리에스테르 수지 조성물을 얻지 못함을 알 수 있다.

[0042] [비교예 5 내지 7] 폴리에스테르 수지 성형품의 제조

[0043] 하기 표 2에 따라, 상기 비교예 1 내지 3에서 제조된 공중합 폴리에스테르 수지를 각각 40℃에서 6시간 동안 1torr의 진공 하에서 감압 건조한 뒤, T 다이(die)를 장착한 지름 20mm 트윈 스크류(twin screw) 압출기에서,

표 2에 나타난 압출온도 조건으로 시트(Sheet)상으로 압출하였다. 5℃로 냉각한 드럼(drum)위에 정전인가 캐스트(cast)하여 폴리에스테르 수지 성형품(시트(sheet))을 제작하였다. 상기 시트의 color L, color b 및 헤이즈(haze, %)를 측정하여 표 2에 나타내었다.

[0044] [실시에 7 내지 13] 폴리에스테르 수지 성형품의 제조

[0045] 하기 표 2에 따라, 상기 비교예 1 내지 3에서 제조된 공중합 폴리에스테르 수지에 테트라키스[메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로시나메이트)]메탄(tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinamate)]methane, A01), 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트(Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol-di-phosphite, A02), 테트라키스[메탄-3-(라우릴티오)프로피오네이트]메탄(tetrakis[methane-3-(laurylthio)propionate]methane, A03) 중 하나 이상을 콜드 블렌드(cold blend)한 후, 각각 40℃에서 6시간 동안 1torr의 진공 하에서 감압 건조한 뒤, T 다이(die)를 장착한 지름 20mm 트윈 스크류(twin screw) 압출기에서, 표 2에 나타난 압출온도 조건으로 시트(Sheet)상으로 압출하였다. 5℃로 냉각한 드럼(drum)위에 정전인가 캐스트(cast)하여 폴리에스테르 수지 성형품(시트(sheet))을 제작하였다. 상기 시트의 color L, color b 및 헤이즈(haze, %)를 측정하여 표 2에 나타내었다.

표 2

| | 비교예 | | | 실시에 | | | | | | |
|----------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| | 5 | 6 | 7 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 수지 | A | B | C | A | A | A | A | A | B | C |
| A01(ppm) | 0 | 0 | 0 | 500 | 1000 | 3000 | 0 | 1000 | 0 | 1500 |
| A02(ppm) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1000 | 2000 | 1500 | 1500 |
| A03(ppm) | 0 | 0 | 0 | 500 | 2000 | 5000 | 1000 | 0 | 1500 | 0 |
| 압출온도(℃) | 270 | 240 | 240 | 270 | 270 | 270 | 270 | 270 | 240 | 240 |
| Color L | 61 | 60 | 60 | 62 | 63 | 64 | 63 | 63 | 62 | 62 |
| Color b | 3 | 5 | 5 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| Haze(%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4.8 | 0 | 0 | 0 | 0 |

[0047] (A: 비교예 1에서 제조된 공중합 폴리에스테르 수지, B: 비교예 2에서 제조된 공중합 폴리에스테르 수지, C: 비교예 3에서 제조된 공중합 폴리에스테르 수지)

[0048] 상기 표 2로부터, 산화방지제를 블렌드하지 않은 종래의 폴리에스테르 수지성형품(시트, 비교예 5 내지 7)과 비교하여, 본 발명에 따른 폴리에스테르 수지 성형품(시트, 실시에 7 내지 13)은 색상 안정성(Color L 및 Color b)이 상대적으로 우수함을 알 수 있다.