



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월25일
 (11) 등록번호 10-1159841
 (24) 등록일자 2012년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 63/82 (2006.01) C08G 63/16 (2006.01)
 C08J 5/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2004-0115104
 (22) 출원일자 2004년12월29일
 심사청구일자 2009년09월03일
 (65) 공개번호 10-2006-0076626
 (43) 공개일자 2006년07월04일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100854604 B1*
 US05656716 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스케이케미칼주식회사
 경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동)
 (72) 발명자
이영록
 서울특별시 송파구 석촌호수로18길 20-19, 301호
 (석촌동, 팰리스빌)
김문수
 전라북도 김제시 문화1길 32-12 (요촌동)
 (뿔면에 계속)
 (74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **티탄 화합물을 촉매로 사용하는 비결정성 폴리에스테르의제조방법**

(57) 요약

본 발명은 티탄(titanium) 화합물을 사용한 비결정성(amorphous) 폴리에스테르(polyester)의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 구체적으로 티탄 화합물을 중축합 반응의 주촉매로 사용하며, 이때 용매에 단순 분산시켜서 사용하는 종래의 투입 방법과 달리 용매에 용해시켜 중축합 반응 전 또는 초기에 투입시키며, 인(P) 계 안정제 이외에 부가적으로 금속 위주의 조촉매, 정색제 또는 열안정제를 투입하여 우수한 물성을 유지하면서 부산물이 감소되고 동시에 양호한 색상을 갖는 비결정성 폴리에스테르를 제조할 수 있는 티탄화합물을 촉매로 사용하는 비결정성 폴리에스테르의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따라 폴리에스테르를 제조하면, 부산물의 함량이 감소되고 색상이 우수한 폴리에스테르를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

신관수

서울특별시 용산구 소월로38길 30-38, 그린빌라
201호 (이태원동)

전재영

경기도 성남시 분당구 불정로 179, 208동 2103호
(정자동, 정든마을)

김종량

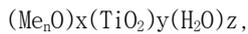
경기도 수원시 권선구 금곡로 45, LG빌리지 201동
1902호 (금곡동)

특허청구의 범위

청구항 1

(1) 유기산과 디올을 에스테르화 또는 에스테르화 교환 반응시키고 중축합시키는 단계; 및
 (2) 티타닐 설페이트(TiOSO₄)의 가수분해로 제조된 100nm보다 작은 결정 크기 및 10 μ m보다 작은 입자/입단 크기를 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 티탄 화합물로써, 유기산의 총량 대비 티탄 원자 함량 기준으로 0.1~1000ppm 인 티탄 촉매를, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 및 1,4-부탄디올로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 용매에 용해시켜 투명한 티탄 용액을 준비하는 단계를 포함하며,
 상기 (1) 단계의 중축합 단계는 상기 (2) 단계에서 생성된 티타늄 용액을 주촉매로 사용하고, 안정제, 조촉매, 정색제, 열안정제 및 기타첨가제를 첨가하여 중축합시키는 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리에스테르의 제조방법.

화학식 1



여기서,

n=1(Me=IIA족), 2(Me=IA 족)

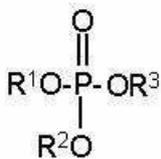
Me=Li, Na, K, Rb, Ca, Mg, Ca, Sr 또는 Ba

x=0.0001 내지 6.0, y=1, 및 z=0.01 내지 2.0.

청구항 2

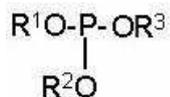
제1항에 있어서, 상기 안정제는 하기 화학식 2, 화학식 3 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물로부터 선택되며, 이의 사용량은 유기산의 총량 대비 인 원자 함량 기준으로 0.1~200ppm으로 포함되는 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리에스테르의 제조방법;

화학식 2



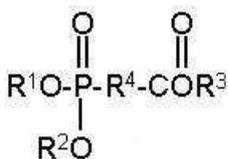
상기 화학식 2에서 R¹, R² 및 R³는 서로 같거나 다르게 수소, 알킬, 페닐기 또는 탄소를 포함한 1가의 원자단;

화학식 3



상기 화학식 3에서 R¹, R², 및 R³는 서로 같거나 다르게 수소, 알킬, 페닐기 또는 탄소를 포함한 1가의 원자단;

화학식 4



상기 화학식 2에서 R^1 , R^2 , R^3 은 서로 같거나 다르게 수소, 알킬, 페닐기 또는 탄소를 포함한 1가의 원자단이며, R^4 는 $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ 및 탄소 원자를 1개 이상 포함한 2가의 원자단.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 조촉매는 주기율표의 1A족(알칼리 금속), 2A족(알칼리 토금속), 알루미늄(Al)을 포함한 3B족, 규소(Si)를 포함한 4B족, 스칸듐(Sc)을 포함한 3A족, 티탄을 제외한 지르코늄(Zr) 및 하프늄(Hf)으로 구성된 4A족, 바나듐(V)을 포함한 5A족, 크롬(Cr)을 포함한 6A족, 망간(Mn)을 포함한 7A, 철(Fe)을 포함한 8족, 구리(Cu)를 포함한 1B족 및 아연(Zn)을 포함한 2B족의 원소로 이루어진 군으로부터 하나 또는 그 이상 선택된 금속 원소이며, 사용량은 투입된 유기산 1톤(10^6 g) 대비 원자 총량 기준으로 0.001mol 내지 5.0mol을 사용하는 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리에스테르의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 정색제는 코발트 화합물, 불용해성 무기 안료, 유기 염료 및 안료로 이루어진 군으로부터 하나 또는 그 이상 선택되며, 사용량은 투입한 유기산 1톤(10^6 g) 대비 원자 총량 기준으로 0.01ppm 내지 500ppm인 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리에스테르의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 열 안정제는 구조상 입체적으로 접근이 방해된 페놀계 화합물 또는 포스포네이트 화합물이며, 이의 사용량은 투입한 유기산 1톤 대비 1ppm 내지 10000ppm인 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리에스테르의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 안정제, 조촉매 및 열안정제는 중축합 반응 전 또는 반응 초기에 서로 다른 순서로 투입되는 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리에스테르의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 정색제는 중축합 반응 완료 후 혼합 장치를 통해 별도로 투입되는 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리에스테르의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 방법은 산과 알코올과 반응가능한 다관능성 화합물, 이소프탈산, 디에틸렌글리콜, 사이클로헥산디메탄올, 네오펜틸 글리콜, 디액시드 또는 디알킬액시드의 공중합물을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리에스테르의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 기타 첨가제는 유기 및 무기 착색제, 대전방지제, 자외선 흡수제, 및 형광증백제로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 비결정성 폴리에스테르의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 티탄 화합물을 촉매로 사용하는 비결정성(amorphous) 폴리에스테르의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 비결정성 폴리에스테르의 제조시, 중축합 반응의 주촉매로 사용되는 티탄(titanium) 화합물을 용매에 단순 분산시키지 않고, 용매에 용해시켜 생산 공정에 투입할 경우 색상 및 부산물 함량이 개선된 비결정성 폴리에스테르를 제조할 수 있는 티탄 화합물을 촉매로 사용하는 비결정성 폴리에스테르의 제조방법에 관한 것이다.
- [0002] 현재 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, 이하 'PET'라 함)를 포함한 폴리에스테르 계열의 플라스틱은 기존의 섬유 및 필름 용도 외에, 다양한 적용 분야와 탄산 및 기타 음료시장의 성장, 그리고 유리 용기의 대체 또는 재활용 측면에서 유해성 플라스틱에 대한 대체 플라스틱으로 사용되므로 그 수요가 매년 10% 이상의 성장을 거듭하고 있다. 이 성장 분야의 주 용도로는 탄산음료, 생수, 과즙음료 등의 식음료용 용기와 블리스터 패키징(blister packaging) 및 시트(sheet)가 있으며, 제품 성형성이 향상되고 용융 가공시 부반응이 덜 일어나는 수지에 대한 요구가 증대되고 있다.
- [0003] 대표적인 폴리에스테르인 PET의 제조 과정을 살펴보면, 원료인 테레프탈산(terephthalic acid, 이하 TPA)과 EG가 고온고압의 반응기로 투입되고 여기서 만들어진 저분자량의 올리고머(oligomer)를 고온진공상태에서 반응 촉매, 정색제 및 안정제, 필요하다면 성형성을 개선하기 위한 공중합체를 첨가하여 고분자량의 PET를 중합한다. 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate, 이하 DMT)를 TPA 대신 사용하는 경우에는 DMT와 EG를 고온의 반응기로 촉매와 함께 투입하고 만들어진 올리고머는 TPA를 사용할 때와 동일한 공정을 거친다. 이 공정은 디올(diol)로 1,4-부탄디올(1,4-butandiol)을 사용하는 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutylene terephthalate, 이하 PBT)나 1,3-프로판디올(1,3-propandiol)을 사용하는 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(polytrimethylene terephthalate, 이하 PTT), 또는 1,4-사이클로헥산 디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol; CHDM)을 사용하는 다양한 공중합 폴리에스테르에서도 마찬가지이다.
- [0004] 이런 방식으로 생산된 폴리에스테르는 섬유용으로는 일반적으로 용융 상태에서 그대로 방사 및 연신 등의 추가 공정을 거쳐 제품이 되지만, 특히 PET의 경우 병 용도로 사용하기에는 물성이 부족하므로 일단 펠릿(pellet) 상태로 만든 후 결정화 공정 및 고상중합을 거쳐 원하는 물성을 갖게 된다. 이런 고상 중합 과정은 PBT도 보통 사용한다. 그러나, 이 공정을 거쳐 제조된 PET는 결정화가 일어나기 때문에, 두꺼운 제품의 사출 또는 압출의 경우 결정화에 의해 투명도가 떨어지는 경향이 있다. 따라서, 결정화를 막기 위해 보통 위에서 언급한 바와 같이 다양한 공중합 단량체를 TPA와 EG 외에 첨가하는데, 약 20mol% 이상 첨가할 경우 결정화 속도가 매우 늦어져 실질적으로 결정화가 일어나지 않는 비정질 수지로 바뀌게 된다. 이러한 목적으로 현재 가장 많이 사용되는 단량체로는 EG 대신 투입되는 CHDM이다.
- [0005] 이렇게 제조된 비정질 폴리에스테르는 두꺼운 제품에 사용할 수 있지만, 고상 중합에 필요한 결정화 공정을 거칠 수가 없기 때문에 용융 중합만으로 필요한 분자량을 얻어야 한다. 그러기 위해서는 반응 속도가 빨라야 하므로, 현재 상용화된 금속 촉매인 안티몬(Sb), 게르마늄(Ge), 티탄(Ti) 중 가장 반응 속도가 빠른 티탄을 주로 촉매로 사용하게 된다.
- [0006] 폴리에스테르 연구 초기부터 티탄 화합물이 매우 높은 촉매 활성이 있다는 사실이 널리 알려져 왔지만, 사용 방법이나 화합물의 선택, 중합 속도 제어나 제품의 물성 등에서 여러 가지 문제가 있어서 현재까지 실제 상업화 단계에 이른 경우는 많지 않았다. 이 문제점들을 상술하면, 우선 가장 널리 사용되는 티탄 화합물인 이산화티탄(TiO₂)은 일반적으로 촉매 활성이 거의 없으며, 티탄 알콕사이드(Ti alkoxide) 계열의 유기 티탄 화합물들은 촉매 활성은 매우 높으나 공기 중에서 수분과 반응하여 활성이 없는 이산화티탄으로 분해되는 경향이 있어서 실제적인 사용이 불편하다. 더군다나 유기 티탄 화합물들을 촉매로 사용할 경우 제품의 색상이 노란색 쪽으로 치우쳐 상업적으로 부적당할 뿐 아니라, 촉매 활성이 지나치게 높아 중합 과정에서 부산물 함유량을 포함한 여러 물성을 안정적으로 제어하기가 어려웠다. 따라서, 티탄 화합물에 대해 수분에 대한 안정성을 부

여하는 동시에 촉매 활성을 제어하려는 다양한 시도가 있었다. 이런 시도는 일본특허 제2004-91773호, 제 2004-91585호 및 미국특허 제5,656,716호 등에서 볼 수 있다.

[0007] 폴리에스테르 중합 공정의 주요 부산물 중 하나인 고리상 올리고머는, 다음에 설명할 여러 가지 이유로 인해 필름 및 쉬트, 사출용 용도에서 중요한 부산물로 취급된다. 필름 용도에서는 필름 상태로 2축 연신한 후 고온 또는 용매에 노출되면 표면으로 석출되어서 좋지 못하며, 쉬트 용도에서는 압출 과정에서 쓰는 롤(roll) 표면에 붙기 때문에 압출한 쉬트 제품의 표면 평탄도를 떨어뜨려 제품의 외관 및 투명도를 손상시키며 헤이즈(haze)를 증가시키기 때문이다. 이런 문제들은 제품의 상품 가치를 저하시키는 요인이 된다.

[0008] 상술한 바와 같이 티탄 촉매를 사용할 경우 중합 정반응의 속도가 매우 빠른 장점이 있는 반면, 부반응 속도도 동시에 빨라지게 되는데 특히, 비정질 폴리에스테르의 경우는 황색을 나타내는 지표인 Col-b 수치가 중요한 요소로 부각된다. 따라서, 티탄 촉매의 활성을 제어하여 부산물, 특히 고리상 올리고머의 함량 및 추가 생성량을 낮추고, 제품 및 2차 성형 가공품에서 색상을 양호하게 유지할 수 있도록 하는 것이 본 발명이 해결하고자 하는 바이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0009] 이에 상술한 문제를 해결하기 위한 연구를 수행한 결과, 티탄 화합물을 촉매로 사용하여 비결정성 폴리에스테르의 제조 시, 촉매를 용매에 단순분산시키는 종래와 달리), 특정 용매에 용해시켜 공정에 투입하고 여기에 안정제 외에 필요에 따라 금속 위주의 조촉매, 정색제(기존 Co, 또는 유기 및 무기 안료나 염료 포함), 또는 추가적인 열안정제를 조합하는 경우, 기존 촉매를 사용한 제품과 거의 유사하거나 더욱 우수한 물성을 가지면서 부반응 속도를 감소시키고 주요 부산물인 고리상 올리고머의 함량이 감소되는 동시에 투명하고 양호한 색상을 갖는 비결정성 폴리에스테르를 얻을 수 있음을 발견하였으며, 본 발명은 이를 기초로 완성되었다.

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 물성을 유지하면서 부산물인 고리상 올리고머의 함량이 감소된 동시에 색상이 양호한 티탄 화합물을 촉매로 사용하는 비결정성 폴리에스테르의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 우수한 물성을 갖고 고리상 올리고머의 함량이 감소된 동시에 색상이 양호한 비결정성 폴리에스테르를 제공하는 데 있다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 비결정성 폴리에스테르로 제조된 제품을 제공하는 데 있다.

[0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 티탄화합물을 촉매로 사용하는 비결정성 폴리에스테르의 제조방법은 유기산과 디올을 에스테르화 또는 에스테르화 교환 반응시키고 중축합시키는 단계를 포함하며, 주촉매, 안정제, 조촉매, 정색제, 열안정제 및 기타첨가제를 첨가하는 결정성 폴리에스테르의 제조에 있어서, 상기 주촉매는 티타닐 설페이트(TiOSO₄)의 가수분해로 제조된 100nm보다 작은 결정 크기 및 10 μ m보다 작은 입자/입단 크기를 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 티탄 화합물이며, 유기산의 총량 대비 티탄 원자 함량 기준으로 1000ppm 미만으로 사용되고, 용매에 용해시켜 중축합 반응 전 또는 초기에 투입되는 것으로 이루어진다;

화학식 1

[0014] (Me_nO)_x(TiO₂)_y(H₂O)_z,

[0015] 여기서,

[0016] n=1(Me=IIA족), 2(Me=IA 족)

[0017] Me=Li, Na, K, Rb, Ca, Mg, Ca, Sr 또는 Ba

[0018] x=0.0001 내지 6.0, y=1, 및 z=0.01 내지 2.0이다.

[0019] 상기 본 발명의 다른 목적은 상술한 방법을 통해 이를 수 있으며, 쉬트, 필름, 압출 성형품 및 사출 성형품등의 다양한 제품의 원료로 사용하여 본 발명의 또 다른 목적을 이룰 수 있다.

발명의 구성 및 작용

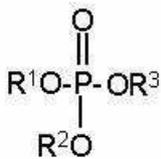
[0020] 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0021] 전술한 바와 같이, 본 발명은 폴리에스테르 중합시 주촉매로 사용되는 티탄 화합물을 용매에 분산시키는 것이 아니라, 특정 용매에 용해시켜 투여하고, 여기에 인(phosphorous, P)계 안정제 이외에 필요에 따라 금속위주

의 조촉매, 정색제(기존의 코발트 또는 유기 및 무기 안료 또는 염료를 포함함), 또는 추가적으로 열 안정제를 더욱 포함시켜 비결정성 폴리에스테르를 제조하게 된다.

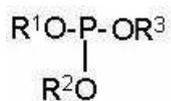
- [0022] 상기 티탄 화합물 촉매는 미국특허 제5,656,716호에 공개된 금속과 티탄의 복합 산화물을 사용한다. 상기 금속과 티탄의 복합 산화물은 구체적으로, 티타닐 셀레이트의 가수분해로 제조된 하기 화학식 1로 표시되는 100 nm보다 작은 결정 크기 및 10 μ m보다 작은 입자/입단(particle/aggregare) 크기를 갖는 화합물이다;
- [0023] 화학식 1
- [0024] $(Me_nO)_x(TiO_2)_y(H_2O)_z$
- [0025] 상기 화학식 1에서, n=1(Me=IIA족) 또는 2(Me=IA 족)이며,
- [0026] Me=Li, Na, K, Rb, Ca, Mg, Ca, Sr 또는 Ba이고,
- [0027] x=0.0001 내지 6.0, y=1, 및 z=0.01 내지 2.0이다.
- [0028] 상기 미국특허 제5,656,716호에는 폴리에스테르 중합의 기본적인 요소인 주촉매 티탄과 안정제인 인의 투입량은 비교적 자세히 기술되어 있으나, 투입 방법은 상세히 지정되어 있지 않다.
- [0029] 본 발명에서는 상기 금속과 티탄의 복합 산화물을 특정 용매, 구체적으로 디올류의 용매에 용해시켜 사용할 경우 더욱 바람직한 물성을 얻을 수 있었으며, 금속 위주의 조촉매, 정색제(기존에 가장 널리 쓰이는 코발트 화합물, 또는 유기 및 무기 안료나 염료 포함), 또는 열 안정제를 추가하여 포함시킬 경우 기존 방식으로 용매에 단지 분산시켜 사용한 경우보다 우수한 물성을 갖는 비결정성 폴리에스테르를 얻을 수 있었다. 이 이유는 용해 없이 단순히 분산시켜 넣을 경우 부분적으로 촉매 농도의 변동이 생길 수 있고, 농도가 높은 부분에서 부반응이 촉진되며, 국소적으로 촉매가 집중되는 경우 육안으로도 보일 정도의 헤이즈를 초래할 정도로 응집이 가능하기 때문으로 판단된다. 촉매를 용해시켜 투입하는 경우 투입 촉매량을 더 균일하게 제어할 수 있다는 부수적인 이점도 있다. 본 발명에서 촉매를 용해시키기 위해 사용되는 용매로는 이에 한정되는 것은 아니나, 에틸렌글리콜(Ethylene glycol, 이하 EG), 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol, 이하 DEG), 1,3-프로판디올(1,3-propanediol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol) 등의 디올류 용매 또는 기타용매이며, 바람직하게는 에틸렌글리콜이다.
- [0030] 본 발명에서 상기 촉매의 투입량 자체는 위에 언급한 특허와 다르지 않으나, 무관하며, 주원료로 투입되는 유기산, 예를 들어, TPA의 총량 대비 티탄 원자 총량 기준으로 0.1ppm 내지 1000ppm 미만을 사용하며, 이의 사용량이 0.1ppm 미만이면 중합 반응 속도가 매우 느린 경향이 있고, 1000ppm을 초과하면 반응시 부반응 속도가 빨라져서 제품의 색이 황색으로 치우치는 경향이 있다.
- [0031] 상기 안정제로 사용되는 인 화합물로는 상례대로 인산(H₃PO₄)과 아인산(H₃PO₃)을 위시하여, 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 알킬 포스페이트(alkyl phosphate)나 알킬 포스파이트(alkyl phosphite)등의 인산과 아인산의 간단한 유도체들 이외에, 하기 화학식 4로 표시되는 다양한 구조의 포스포네이트(phosphonate) 화합물을 사용할 수 있다.

화학식 2



- [0032]
- [0033] 상기 화학식 2에서 R¹, R² 및 R³는 서로 같거나 다르게 수소, 알킬, 페닐기 또는 탄소를 포함한 1가의 원자단이다.

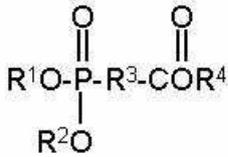
화학식 3



- [0034]

[0035] 상기 화학식 3에서 R^1 , R^2 , 및 R^3 는 서로 같거나 다르게 수소, 알킬, 페닐기 또는 탄소를 포함한 1가의 원자단이다.

화학식 4



[0036]

[0037] 상기 화학식 4에서 R^1 , R^2 , 및 R^3 는 서로 같거나 다르게 수소, 알킬, 페닐기 또는 탄소를 포함한 1가의 원자단이며 R^4 는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 및 탄소 원자를 1개 이상 포함한 2가의 원자단인 화합물이다. 상기 안정제의 사용량은 역시 상술한 특허와 다르지 않으나, 무관하며, 주원료로 투입되는 유기산 총량 대비 인 원자 총량 기준으로 0.1ppm 내지 200ppm이고, 이 범위 이하면 지나친 부반응으로 인해 물성이 악화되며, 이상이면 반응 속도가 느려지는 경향이 있다.

[0038] 본 발명에서 사용되는 조촉매는 주기율표의 1A족(알칼리 금속), 2A족(알칼리 토금속), 알루미늄(Al)을 포함한 3B족, 규소(Si)를 포함한 4B족 및 스칸듐(Sc)을 포함한 3A족, 티탄을 제외한 지르코늄(Zr)과 하프늄(Hf)으로 구성된 4A족, 바나듐(V)을 포함한 5A족, 크롬(Cr)을 포함한 6A족, 망간(Mn)을 포함한 7A, 철(Fe)을 포함한 8족, 구리(Cu)를 포함한 1B족, 및 아연(Zn)을 포함한 2B족의 원소 중 최소 1종 이상 선택할 수 있으며, 투입한 유기산 1톤(10^6 g) 대비 원자 총량 기준으로 0.001 mol 내지 5.0mol을 사용 가능하다. 이 범위 이하면 효과가 미미하며, 이상이면 물성에 악영향을 줄 수 있다.

[0039] 상기 정색제는 기존의 코발트 화합물, 특히 코발트 아세테이트를 포함한 용해성 정색제 또는 기존에 상업적으로 이용 가능한 이산화티탄이나 황화카드뮴(CdS) 등의 불용해성 무기 안료 또는 클라리언트(Clariant)사의 산도플라스트 레드 2G(Sandoplast Red 2G) 등으로 대표되는 유기 합성 염료 및 안료들 중 어느 것이나 선택 가능하며, 2종 이상을 혼합할 수도 있다. 이의 사용량은 투입한 유기산 1톤(10^6 g) 대비 원자 총량 기준으로 0.01ppm 내지 500ppm이다.

[0040] 상기 인 화합물 안정제이외에 추가적인 열안정제를 사용하는 경우, 인 및 기타 금속 원자들을 포함하거나 포함하지 않을 수도 있으며, 구조상 입체적으로 접근이 방해된 페놀계 화합물(sterically hindered phenolics)이 열안정제의 주성분으로서 바람직하다. 상기 화합물의 실례로는, 인 원자가 없는 화합물은 시바 스페셜티 케미컬즈(Ciba Specialty Chemicals)의 Irganox 1010, 인 원자가 있는 것은 같은 회사의 Irganox 1222 등이나 다양한 포스포네이트(phosphonate) 화합물을 들 수 있으며, 보통 투입한 유기산 1톤 대비 1ppm 내지 10000ppm, 바람직하게는 100ppm 내지 5000ppm을 사용한다. 상기 사용량이 1ppm 미만이면 효과가 미미하고, 10000ppm을 초과하면 보통 반응성이 나빠지거나 생산 비용이 크게 증가하게 된다. 상기 열안정제를 첨가하는 경우 상기 인 화합물 안정제를 사용하지 않을 수도 있다.

[0041] 상기 촉매, 안정제, 조촉매, 정색제 및 열 안정제의 첨가 위치 및 시기는 첨가한 화합물이 반응물 내에서 충분히 분산되지만 한다면 중합 단계의 어디서나 가능하지만, 첨가 목적을 충분히 달성하기 위해서는 주로 부반응이 많이 일어나는 중축합 반응(polycondensation reaction)의 이전 또는 초기에, 상호간의 반응을 피하기 위해 종류별로 투입 위치를 달리하여 첨가하는 것이 바람직하며, 보통 중합 주성분으로 사용하는 디올이나, 물 또는 저비점 알코올에 분산 또는 용해시켜 공정에 투입하는 편이 좋다. 하지만 정색제로 사용하는 유기 염료 및 유기/무기 안료의 경우 중축합 반응 완료 후 별도의 혼합 장치를 설치하여 투입할 수도 있다.

[0042] 본 발명으로 제조된 비정질 폴리에스테르에 CHDM 외에, 주원료 산 및 알코올과 반응가능한 다관능성 화합물(polyfunctional compound) 등을 결합시키거나, 열가소성의 성질을 잃지 않는 범위 내에서 예를 들어, 사용된 총 산 성분 대비 0.01몰% 내지 20몰%로 이소프탈산(isophthalic acid, IPA)이나 디에틸렌글리콜(diethylene glycol, DEG), 또는 네오펜틸 글리콜(neopentyl glycol, NPG) 등의 여러 디올(diol)이나 디엑시드(diacid) 또는 디알킬엑시드(dialkyl acid)의 공중합물을 첨가시킬 수 있다. 상기 언급한 화합물의 유도체인 유기산 염이나 할로겐화합물 및 산소화합물 등도 사용될 수 있다.

- [0043] 한편, 본 발명에서는 목적에 따라 상기 안정제, 조촉매, 정색제, 열안정제 이외에 유기 및 무기 착색제, 대전 방지제, 자외선 흡수제, 및 형광증백제와 같은 기타 첨가물을 더욱 포함할 수 있으며, 이의 사용량은 투입 유기산 총량 대비 0.01중량% 내지 50중량%이며, 이의 범위를 벗어날 경우 물성 개선 효과가 없거나 물성을 악화시킬 수 있다.
- [0044] 이하 실시예를 통해 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하나, 이에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 실시예 및 비교예에서 사용되는 물성의 측정법 및 제조된 시료를 병으로 후가공시키는 방법은 다음과 같다.
- [0046] 1)극한점도(intrinsic viscosity, 이하 IV로 칭함) ; 오르토클로로페놀(*o*-chlorophenol, OCP)에 대상 폴리에스테르를 용해시킨 후 Ubelohde 점도계를 사용하여 35℃에서 측정했다.
- [0047] 2)색상(Color) ; 측정 장비는 입상(粒狀) 중합물의 색 측정에는 미놀타 CR-410 색상 측정기(colorimeter)를, 성형품 및 액체의 색과 헤이즈(haze)의 측정에는 니폰 덴쇼쿠(Nippon Denshoku) COH-300A 헤이즈측정기(Hazemeter)를 사용했다. Col-L은 클수록 흰색을, 작을수록 검은 색을 나타내며, Col-a는 클수록 적색, 작을수록 녹색에 가까우며, Col-b는 클수록 노란 색을, 작을수록 파란색에 가까움을 의미한다. Col-L, Col-a, Col-b의 상세한 정의는 미국 표준 시험 방법(ASTM)에 규정된 헌터 스케일(Hunter Scale)에 준하며, 헤이즈의 정의도 역시 ASTM에 준한다.
- [0048] 3)고리상 올리고머 ; 시료를 오르토클로로페놀과 클로로포름의 부피기준 1:3 혼합액에 용해시킨 후 PL사 PL220 겔투과크로마토그래피(Gel-permeation chromatography)에서 분석했다. 분석 결과는 머무름 시간(retention time)이 빠른 고분자 부분과, 고분자 부분에 어깨 피크(shoulder peak)로 붙어 나오는 올리고머 부분의 면적을 계산해서 올리고머 부분의 면적이 전체 면적에서 차지하는 비율로 계산했다.
- [0049] 4)금속 및 인 원자 함량 ; 시료를 산에 용해시킨 후, 알드리치(Aldrich) 사에서 판매하는 표준 용액과 함께 조빈 이본(Jobin Yvonne) 사의 울티마(Ultima) 유도결합 플라즈마 분석기(Inductively-Coupled Plasma)에서 분석했다.
- [0050] 5)쉬트 제조 방법 ; 하케(Haake) 레오미터(Rheometer)에서 배럴(barrel) 온도 240℃, 다이(die) 온도 240℃, 롤 온도 40℃의 조건에서 두께 0.5mm의 쉬트를 압출했다.
- [0051] 비교예 1
- [0052] 교반기와 유출 콘덴서를 구비한 반응기에 테레프탈산 996부, 1,4-사이클로헥산디메탄올 294부, 에틸렌글리콜 618부를 넣고 질소로 압력을 2.0kg/cm²로 올린후 반응기의 온도를 서서히 255℃까지 올리면서 반응을 시킨다. 이 때 발생하는 물을 계외로 유출시켜 에스테르 반응시키고 물의 발생, 유출이 종료되면 교반기와 냉각 콘덴서 및 진공 시스템이 부착된 중축합 반응기로 반응물을 옮긴다.
- [0053] 이 에스테르화 반응물에 상술한 미국특허 제5,656,716호에 공개된 형태의 티탄 화합물인 티타닐 설페이트의 가수분해로 얻은 산화티탄과 금속 산화물의 복합물(상술한 금속 산화물과 산화티탄의 상대비를 나타내는 x, y는 각각 0.30, 0.70, Me=Na)을, 을 티탄 원자의 총량을 기준으로 투입한 테레프탈산의 총량 대비 54ppm이 되도록 에틸렌글리콜에 혼합하여 교반한 후 첨가하고, 트리에틸포스포노아세테이트(triethylphosphonoacetate)를 인 원자 총량을 기준으로 투입한 테레프탈산의 총량 대비 80ppm이 되도록 첨가하며 코발트 아세테이트(cobalt acetate)를 코발트 원자 총량 기준으로 투입한 테레프탈산의 총량 대비 107ppm이 되도록 첨가한 후에, 내부온도를 240℃에서 275℃까지 올리면서 압력을 1차로 상압에서 50mmHg까지 40분간 저진공 반응으로 에틸렌글리콜을 제거하고 다시 0.1mmHg까지 서서히 감압하여 고진공 하에서 원하는 고유점도가 될 때까지 반응시키고 이를 도출하고 세립상으로 절단한다.
- [0054] 이렇게 제조된 1,4-사이클로헥산디메탄올 공중합폴리에스테르 수지를 상술한 방법에 의해 고유점도와 색상을 측정하였으며, 압출한 후 헤이즈와 올리고머 함량도 측정하였다.
- [0055] 비교예 2
- [0056] 상기 비교예 1에서 사용한 티탄 화합물 촉매를 티탄 원자 총량 기준으로 테레프탈산 대비 67ppm, 트리에틸포스포노아세테이트를 인 원자 총량이 테레프탈산 대비 67ppm, 코발트 아세테이트를 코발트 원자 총량이 테레프탈산 대비 80ppm이 되도록 사용하고, 중축합 과정에서 반응기 내온을 270℃까지 올린 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0057] 비교예 3

- [0058] 트리에틸포스포노아세테이트를 동일한 인 원자 총량을 유지하면서 트리에틸포스페이트(triethylphosphate)로 대체한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0059] 비교예 4
- [0060] 정색제로서 솔벤트 블루(Solvent Blue) 45를 테레프탈산 사용량 대비 3.3ppm이 되도록 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0061] 비교예 5
- [0062] 트리에틸포스포노아세테이트를 투입하지 않고, 시바 스페셜티 케미컬의 Irganox 1010을 테레프탈산 사용량 대비 666.6ppm를 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0063] 하기 표 1에 비교예 1 내지 5의 결과를 나타내었다.
- [0064] 실시예 1
- [0065] 상기 비교예 1에서 사용된 티탄 촉매 1.5g과 EG 997.0g을 혼합한 후, 교반하면서 온도 180℃를 장시간 유지하여 10mm 측정용 셀(cell)에 넣고 헤이즈를 측정한 결과가 2.0% 이하인, 외관상 투명한 용액을 얻었다. 이 용액을 비교예 1의 중합 과정에서 EG에 혼합하여 투입하던 촉매 대신 사용한 것을 제외하고는, 티탄 원자의 투입량을 포함하여 모든 것을 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0066] 실시예 2
- [0067] 티탄 촉매를 투입할 때 실시예 1에 언급한 촉매 용액을 사용한 것을 제외하고는, 티탄 원자의 투입량을 포함하여 모든 것을 비교예 2와 동일하게 실시하였다.
- [0068] 실시예 3
- [0069] 티탄 촉매를 투입할 때 실시예 1에 언급한 촉매 용액을 사용한 것을 제외하고는, 티탄 원자의 투입량을 포함하여 모든 것을 비교예 3과 동일하게 실시하였다.
- [0070] 실시예 4
- [0071] 티탄 촉매를 투입할 때 실시예 1에 언급한 촉매 용액을 사용한 것을 제외하고는, 티탄 원자의 투입량을 포함하여 모든 것을 비교예 4와 동일하게 실시하였다.
- [0072] 실시예 5
- [0073] 티탄 촉매를 투입할 때 실시예 1에 언급한 촉매 용액을 사용한 것을 제외하고는, 티탄 원자의 투입량을 포함하여 모든 것을 비교예 5와 동일하게 실시하였다.
- [0074] 하기 표 2에 실시예 1 내지 5의 결과를 나타내었다.

표 1

주요물성/비교예		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
촉매 잔 존량	Ti(ppm)	38	47	39	37	38
	P(ppm)	42	38	45	44	0
	Co(ppm)	76	58	75	77	76
세립의 물성	IV(dl/g)	0.79	0.81	0.78	0.79	0.80
	CoI-b	1.4	2.2	8.1	-4.5	2.3
쉬트의 물성	헤이즈(%)	2.0	3.1	1.9	2.1	2.0
	올리고머(wt%)	0.43	0.45	0.44	0.43	0.41

표 2

주요물성/실시예		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
촉매 잔 존량	Ti(ppm)	38	48	38	38	39
	P(ppm)	41	40	45	43	0
	Co(ppm)	75	58	77	76	77

세립의	IV(dℓ/g)	0.80	0.81	0.79	0.78	0.80
물성	Col-b	0.7	1.2	6.5	-5.8	1.2
쉬트의	헤이즈(%)	1.0	2.2	0.7	2.1	2.0
물성	올리고머(wt%)	0.39	0.40	0.41	0.37	0.35

[0077] 상기 표1,2로부터, 티탄 화합물 촉매를 디올계 용매에 용해시켜 사용할 때, 제품의 색조가 우수하였으며 이로 부터 얻어진 쉬트에 존재하는 부산물인 고리상 올리고머가 감소하며 쉬트의 투명도도 상당히 개선됨을 알 수 있었다.

발명의 효과

[0078] 상기 실시예 및 비교예에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 방법에 따라 티탄 화합물 촉매를 용매에 용해하여 사용하면 색조가 우수할 뿐만 아니라 부산물인 고리상 올리고의 함량도 감소된 비결정성 폴리에스테르를 제조할 수 있었다. 따라서, 본 발명의 방법은 필름, 쉬트 및 사출 성형품을 제조하기 위한 원료의 제조에 적합할 것으로 기대된다.