



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월22일
 (11) 등록번호 10-1204136
 (24) 등록일자 2012년11월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 67/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-0080142
 (22) 출원일자 2005년08월30일
 심사청구일자 2010년05월06일
 (65) 공개번호 10-2007-0028642
 (43) 공개일자 2007년03월13일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2000302951 A
 US4983711 B
 KR100503440 B1
 KR100361961 B1

(73) 특허권자
 에스케이케미칼주식회사
 경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동)
 (72) 발명자
이명렬
 서울특별시 강동구 동남로82길 87, 401호 (고덕동)
윤원재
 경기도 용인시 기흥구 중부대로788번길 20, 314동 704호 (상하동, 수원동마을 쌍용아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 원용준

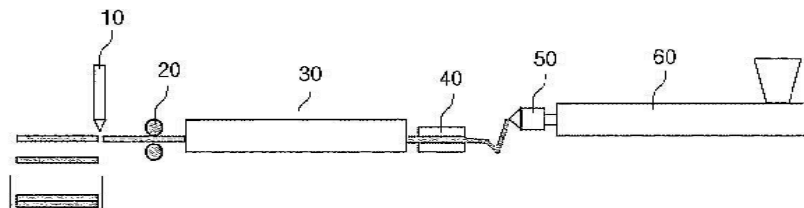
(54) 발명의 명칭 **공중합 폴리에스테르 수지 조성물을 이용하여 프로파일 압출 성형제품을 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 프로파일 압출 성형용 공중합 폴리에스테르 수지 조성물 및 이를 이용한 성형제품에 관한 것으로, 1,4-사이클로헥산디메탄올이 공중합된 폴리에스테르 수지에 모노 앤드 디스테아릴 인산을 첨가한 것에 특징이 있다.

본 발명에 따르면, 1,4-사이클로헥산디메탄올이 공중합된 폴리에스테르 수지에 모노 앤드 디스테아릴 인산을 첨가함으로써 이를 이용하여 파이프(Pipe)나 튜브(Tube)와 같이 일정한 단면적을 갖는 프로파일(Profile) 압출 성형제품의 제조시 가공성이 우수하여 제품의 투명성을 향상시키는 동시에 치수안정성이 우수한 제품을 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

전재영

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

김중량

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

특허청구의 범위

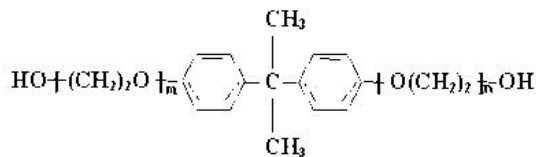
청구항 1

(a) (i) 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분, (ii) 20~80몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 20~80몰%의 에틸렌글리콜을 포함하며, 상기 디카르복실산에 대하여 몰 비로 1.2 내지 3.0의 디올 성분, (iii) 상기 디카르복실산에 대하여 0.05~0.5몰%의 다관능성 모노머, 및 (iv) 상기 디카르복실산에 대하여 0.1~20몰%의 하기 화학식 1로 표시되는 폴리에틸렌글리콜 비스페놀-A 모노머를 에스테르화 반응 및 중축합 반응시켜 제조된 공중합 폴리에스테르 수지; 및 (b) 상기 공중합 폴리에스테르 수지를 기준으로 50~5000ppm의 하기 화학식 2로 표시되는 모노 또는 디 스테아릴 인산계 활제를 포함하는 공중합 폴리에스테르 수지 조성물을 제공하는 단계; 및

상기 공중합 폴리에스테르 수지 조성물을 프로파일 압출 성형하는 단계;

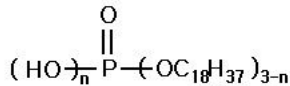
를 포함하고, 상기 공중합 폴리에스테르 수지 조성물의 용융 점도가 2140 내지 2730 Pa?s 범위인 것을 특징으로 하는 프로파일 압출 성형제품의 제조방법:

화학식 1



상기 식에서, m+n은 2~12의 정수이고,

화학식 2



상기 식에서, n 는 1 또는 2의 정수임.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 디카르복실산 성분은 테레프탈산에 대하여 1 내지 40몰%의 이소프탈산을 포함하는 것을 특징으로 하는 프로파일 압출 성형제품의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 다관능성 모노머는 트리멜리틱산(trimellitic acid), 트리멜리틱안하이드라이드(trimellitic anhydride), 헤미멜리틱산, 무수헤미멜리틱산, 트리메식산, 트리카발릭산, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 글리세린 및 펜타에리스리톨로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 프로파일 압출 성형 제품의 제조방법.

청구항 6

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0006] 본 발명은 프로파일 압출 성형용 공중합 폴리에스테르 수지 조성물 및 이를 이용한 성형제품에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 프로파일 압출 성형제품의 제조시 용융물의 흐름성을 개선시켜서 가공성을 향상시키게 되고, 이로 인해 제품의 투명성이 향상되는 동시에 치수안정성이 우수한 제품을 얻을 수 있는 프로파일 압출 성형용 공중합 폴리에스테르 수지 조성물 및 이를 이용한 성형제품에 관한 것이다.
- [0007] 통상적으로 사용되는 폴리에스테르 수지는 그 용융점도가 사출 및 카렌다 롤(Calendar Roll)을 이용한 시트(Sheet) 성형에는 적절한 수준이나, 일정한 단면적을 가지며 카렌다 롤을 사용하지 않는 프로파일(Profile) 성형에는 상대적으로 낮다.
- [0008] 특히, 1,4-사이클로헥산디메탄올이 공중합된 폴리에스테르 수지를 사용하는 경우에는 냉각 속도가 느려서 원하는 치수의 제품을 얻는 것이 매우 어렵다. 또한, 시트 및 병(Bottle)으로 사용되는, 에틸렌글리콜과 테레프탈산에 기타 여러 가지 글리콜 또는 디카르복실산으로 공중합한 폴리에스테르 수지의 경우에는 냉각효율이 떨어지면 결정화에 의한 백탁이 발생되므로 투명성이 요구되는 적용분야에는 적용이 어려운 단점이 있다.
- [0009] 이러한 이유로 압출성을 증대시키려는 여러 기술들이 개발되었으나 현재까지는 주로 중합적인 측면에서 수지를 개질하는 노력들이 대부분이다.
- [0010] 이와 관련하여, 미국 특허 제5,399,595호에는 높은 고유점도(IV; Intrinsic Viscosity)를 갖는 공중합 폴리에스테르를 이용하는 방법이 소개되어 있다. 상기 특허에서는 0.5~5.0몰%의 디카르복실산 설펜단량체를 첨가하여 0.70~1.20dl/g의 고 IV를 갖도록 중합하는 방법을 기술하고 있으나, 이 경우 압출은 가능할 수 있지만 결정화에 의한 백탁은 방지하기가 어렵다.
- [0011] 미국 특허 제4,983,711호는 압출 중공성형(Extrusion Blow Molding)에서 3관능기를 갖는 첨가제를 첨가하여 용융점도를 높이는 방법을 기재하고 있다. 상기 방법에 따르면, 테레프탈산에 대해 에틸렌글리콜 25~75몰% 및 1,4-사이클로헥산디메탄올 25~75몰%를 갖는 공중합 폴리에스테르 수지에 트리멜리트산(trimellitic acid) 또는 무수트리멜리트산(trimellitic anhydride)을 0.10~0.25몰% 첨가하는 것이다. 이 경우 분자량이 브랜칭(Branching)에 의하여 상승되어 용융점도가 올라가지만, 높은 용융점도로 인해 전단응력이 증가하고, 이로 인해 가공시 성형기 내의 압력이 증가하는 문제가 발생한다. 또한, 압출 다이 부근에서 불규칙적인 흐름(melt fracture)이 형성되므로 제품의 치수안정성이 저하되고, 그로 인해 투명성에도 좋지 않은 영향을 미치게 된다.
- [0012] 한편, 미국 특허 제6,100,320호는 프로파일 압출(Profile Extrusion)에서 아연계 활제를 첨가하여 제품과 압출 다이와의 저항을 낮추는 방법을 사용하고 있다. 상기 특허에 따르면, 테레프탈산에 대해 에틸렌글리콜 50~85몰% 및 네오펜틸글리콜 15~50 몰% 또는 에틸렌글리콜 5~97몰% 및 1,4-사이클로헥산디메탄올 3~95 몰%를 갖는 공중합 폴리에스테르 수지에 가공시 아연계 활제를 첨가한다. 이 경우, 아연계 활제가 외부활제로 작용하여 고분자와 압출기 다이와의 저항값이 낮아지고, 이로 인해 불규칙적인 흐름이 발생하지 않게 되나, 아연계 활제의 높은 녹는점으로 인해 가공시 분산이 원활하게 이루어지지 않고, 제품 생산시 피쉬 아이 처럼 활제가 뭉쳐서 생기는 미용용 부분이 생성되는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0013] 이에 본 발명에서는 상술한 문제점들을 해결하고, 기존의 공중합 폴리에스테르 수지를 이용하여 성형된 프로파일 압출 성형제품보다 우수한 특성을 갖는 제품을 제조하기 위하여 연구 검토한 결과, 1,4-사이클로헥산디메탄올이 공중합된 폴리에스테르 수지에 모노 앤드 디스테아릴 인산을 투입함으로써 프로파일 압출시 용융된 수지의 흐름이 불규칙하게 나오는 문제를 해결하고, 또한 기존의 특허보다 상대적으로 분산도가 우수하여 더 좋은 투명성을 가지는 제품을 만들 수 있었고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.
- [0014] 따라서, 본 발명의 목적은 제품의 가공성 및 투명성을 향상시키는 동시에 그로 인하여 치수안정성이 우수한 프로파일 압출 성형용 공중합 폴리에스테르 수지 조성물 및 이를 이용한 성형제품을 제공하는데 있다.
- [0015] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 프로파일 압출 성형용 공중합 폴리에스테르 수지 조성물은:
- [0016] (a) (i) 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분과, (ii) 20~80몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 20~80몰%의 에틸렌글리콜을 포함하는 디올 성분과, 그리고 (iii) 상기 디카르복실산에 대하여 0.05~0.5몰%의 다관능

성 모노머를 에스테르화 반응 및 중축합 반응시켜 된 공중합 폴리에스테르 수지;

[0017] (b) 상기 공중합 폴리에스테르 수지를 기준으로 50~5000ppm의 모노 앤드 디스테아릴 인산
 [0018] 을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

[0019] 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0020] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 1,4-사이클로헥산디메탄올이 공중합된 폴리에스테르 수지에 모노 앤드 디스테아릴 인산을 첨가함으로써 이를 이용하여 파이프(Pipe)나 튜브(Tube)와 같이 일정한 단면적을 갖는 프로파일(Profile) 압출 성형제품의 제조시 흐름성과 같은 가공성을 향상시키고, 그로 인해 제품의 제품 표면의 불규칙적인 형상 및 투명성이 우수한 제품을 얻을 수 있고, 또한 치수안정성이 개선된 프로파일 압출 성형용 공중합 폴리에스테르 수지 조성물 및 이를 이용한 성형제품이 제공된다.

[0021] 본 발명에서 사용되는 공중합 폴리에스테르 수지는 에스테르화 반응의 제1단계 및 중축합 반응의 제2단계를 통해서 제조된다.

[0022] 제1단계인 에스테르화 반응은 बै치(Batch)식 또는 연속식으로 수행할 수 있고, 각각의 원료는 별도로 투입할 수도 있으나 디올 성분에 디카르복실산 성분을 슬러리 형태로 만들어 투입하는 것이 가장 바람직하다.

[0023] 좀 더 상세하게는, 우선, 테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분과, 에틸렌글리콜 및 1,4-사이클로헥산디메탄올을 포함하는 디올 성분을 반응시켜 제조되는 공중합 폴리에스테르 수지에 다관능성 모노머와, 선택적으로 폴리에틸렌글리콜 비스페놀-A를 첨가하여 반응시킨다.

[0024] 여기서, 상기 디카르복실산 성분에 대하여 디올 성분의 함량이 몰비로 1.2 내지 3.0이 되도록 투입하여 230~260℃ 및 1.0~3.0 kg/cm²의 조건하에서 에스테르화 반응을 실시하는 것이 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 상기 에스테르화 반응온도는 240~260℃이고, 더욱 바람직하게는 245~255℃이다. 또한, 상기 에스테르화 반응시간은 통상적으로 100~300분 정도가 소요되는데, 이는 반응온도, 압력 및 사용되는 디카르복실산 대비 글리콜의 몰비에 따라 적절히 조절할 수 있다.

[0025] 본 발명에서 사용되는 디카르복실산 성분으로는 상기 테레프탈산 이외에도, 물성 개선을 위하여 이소프탈산, 1,4-사이클로헥산디카르복실산, 1,3-사이클로헥산디카르복실산, 숙신산, 글루타릭산, 아디픽산, 세바식산 및 2,6-나프탈렌디카르복실산 등이 포함되나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[0026] 바람직하게는 상기 테레프탈산 대비 1 내지 40몰%의 이소프탈산을 사용하는 것이 좋다.

[0027] 한편, 본 발명에서 사용되는 디올 성분으로는 에틸렌글리콜과 1,4-사이클로헥산디메탄올이 각각 20~80몰%의 양으로 사용된다.

[0028] 특히, 상기 1,4-사이클로헥산디메탄올은 상기 테레프탈산과 에틸렌글리콜만을 원료로 하는 호모폴리머의 성형성 및 기타 물성을 개선하기 위하여 사용되는데, 시스-, 트랜스- 또는 두 이성체의 혼합물 등을 모두 사용할 수 있다. 이때, 그 사용량은 최종 폴리머 중에서 원하는 몰%와 근사한 양을 투입하는데, 바람직하게는 결정화에 따른 성형성 불량을 방지하기 위하여 전체 글리콜 성분 중 20~80몰%인 것이 좋다.

[0029] 상술한 디올 성분 이외에도 본 발명에서 사용가능한 기타 글리콜 화합물로는 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 1,2-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,2-사이클로헥산디메탄올 및 1,3-사이클로헥산디메탄올 등이 있다.

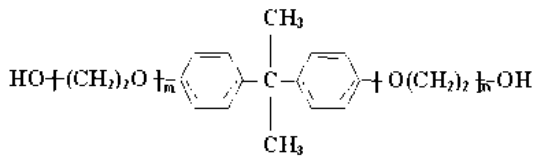
[0030] 본 발명에서 사용되는 다관능성 모노머는 프로파일 압출 성형성을 향상시키기 위한 가교제 성분으로서, 트리멜리틱산(trimellitic acid), 트리멜리틱안하이드라이드, 헤미멜리틱산, 무수헤미멜리틱산, 트리메식산, 트리카발릭산, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 글리세린 및 펜타에리스리톨 등이 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 이때, 상기 다관능성 모노머의 사용량은 상기 디카르복실산에 대하여 0.05~0.5몰%인 것이 좋고, 상기 사용량이 0.05몰% 미만이면 프로파일 압출 성형에 유용한 용융강도(melt strength)에 도달하지 못하는 문제가 있으며, 0.5몰%를 초과할 경우 활발한 가교작용으로 인하여 투명도가 저하되어 원하는 성형품을 얻을 수 없다.

[0032] 한편, 본 발명에서 추가적으로 사용가능한 폴리에틸렌글리콜 비스페놀-A는 공중합 수지의 성형성을 향상시키기

위한 성분으로서 하기 화학식 1로 표시된다:

화학식 1



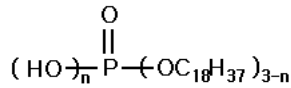
- [0033]
- [0034] 상기 식에서, m+n은 2~12의 정수이다.
- [0035] 이때, 상기 폴리에틸렌글리콜 비스페놀-A의 사용량은 상기 디카르복실산에 대하여 0.1~20몰%인 것이 좋고, 상기 사용량이 0.1몰% 미만이면 폴리에틸렌글리콜 비스페놀-A의 첨가에 따른 물성향상효과를 확인하기가 어렵고, 20몰%를 초과할 경우 반응성이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0036] 상기 에스테르화 반응에는 촉매가 필요하지 않으나, 반응시간 단축을 위하여 선택적으로 촉매를 투입할 수도 있다.
- [0037] 상술한 바와 같은 에스테르화 반응의 제1단계가 완료된 후에는 중축합 반응의 제2단계가 실시되는데, 상기 중축합 반응을 개시하기에 앞서 제1단계에서 얻은 에스테르화 반응물에 중축합 반응시 통상적으로 사용되는 성분으로서 중축합 촉매, 안정제 및 정색제 등을 필요에 따라서 선택적으로 사용할 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 사용가능한 중축합 촉매로는 티타늄, 게르마늄 및 안티몬화합물 등이 있지만, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 티타늄계 촉매는 일반적으로 1,4-사이클로헥산디메탄올을 테레프탈산 중량대비로 15% 이상 공중합시킨 폴리에스테르 수지의 중축합 촉매로 사용되는 촉매로서, 안티몬계 촉매에 비하여 소량을 사용하여도 반응이 가능하며, 또한 게르마늄계 촉매보다 가격이 저렴한 장점을 갖는다.
- [0040] 본 발명에서 사용가능한 티타늄계 촉매로는 테트라에틸티타네이트, 아세틸트리프로필티타네이트, 테트라프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 폴리부틸티타네이트, 2-에틸헥실티타네이트, 옥틸렌글리콜티타네이트, 락테이트티타네이트, 트리에탄올아민티타네이트, 아세틸아세토네이트티타네이트, 에틸아세토아세틱에스테르티타네이트, 이소스테아릴티타네이트, 티타늄디옥사이드, 티타늄디옥사이드와 실리콘디옥사이드 공침물 및 티타늄디옥사이드와 지르코늄디옥사이드 공침물 등을 들 수 있다.
- [0041] 이때, 상기 중축합 촉매의 사용량은 최종 폴리머의 색상에 영향을 미치므로 원하는 색상과 사용되는 안정제 및 정색제에 따라 달라질 수 있지만, 바람직하게는 최종 폴리머의 중량 대비 티타늄 원소량을 기준으로 1~100ppm, 더욱 바람직하게는 1~50ppm이 좋고, 실리콘 원소량을 기준으로 10ppm 이하가 좋다. 이때, 상기 티타늄 원소량이 1ppm 미만이면 원하는 중합도에 도달할 수 없고, 100ppm을 초과하면 최종 폴리머의 색상이 노랗게 되어 원하는 색상을 얻을 수가 없다.
- [0042] 또한, 기타 첨가제로서 안정제 및 정색제 등이 사용될 수 있다.
- [0043] 본 발명에서 사용가능한 안정제로는 통상적으로 인산, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리에틸포스포노아세이트 등을 들 수 있고, 그 첨가량은 인원소량을 기준으로 최종 폴리머의 중량 대비 10~100ppm인 것이 좋다. 이때, 상기 안정제의 첨가량이 10ppm 미만이면 원하는 밝은 색상을 얻기 어렵고, 100ppm을 초과하면 원하는 고 중합도에 도달하지 못하는 문제가 있다.
- [0044] 또한, 본 발명에서 색상을 향상시키기 위해 사용가능한 정색제로는 코발트 아세테이트 및 코발트 프로피오네이트 등의 통상의 정색제를 들 수 있고, 그 첨가량은 최종 폴리머 중량대비 0~100ppm이 좋다.
- [0045] 상기 정색제 이외에도 기존에 공지된 유기화합물을 정색제로 사용할 수 있다.
- [0046] 한편, 이러한 성분들이 첨가된 후 수행되는 제2단계의 중축합 반응은 260~290℃ 및 400~0.1mmHg의 감압조건하에서 실시되는 것이 좋지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 중축합 단계는 원하는 고유점도에 도달할 때까지 필요한 시간동안 실시하는데, 반응온도는 일반적으로 260~290℃이고, 바람직하게는 260~280℃, 더욱 바람직하게는 265~275℃인 것이 좋다.
- [0048] 또한, 상기 중축합 반응은 부산물로 나오는 글리콜을 제거하기 위하여 400~0.1mmHg의 감압하에서 실시함으로써

1,4-사이클로헥산디메탄올이 공중합된 폴리에스테르 수지를 얻는다.

[0049] 본 발명에 따르면, 상술한 바에 따라 공중합된 폴리에스테르 수지의 성형 가공시 흐름성과 같은 우수한 가공성을 부여하기 위하여 모노 앤드 디스테아릴 인산을 투입한다.

[0050] 본 발명에서 사용되는 활제로는 모노 앤드 디스테아릴 인산과 같은 유기산이 포함되나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

화학식 2



[0051]

[0052] 이때, 상기 제품의 사용량은 최종폴리머 중량대비 50 내지 5000ppm(part per millions of resin)인 것이 좋다. 상기 사용량이 50ppm 미만인 경우에는 적은 양으로 인해 원활한 분산작용이 이루어지지 않게 되고, 이로 인해 압출기 다이에서 나올 때 발생하는 불규칙적인 흐름 현상을 억제하지 못하는 문제가 발생한다. 반면, 투입된 모노 앤드 디스테아릴 인산의 양이 5000ppm을 초과하는 경우에는 과도한 투입으로 인해 스크류 회전이 어렵고, 과도한 파우더 칩으로 인해 제품 내에 열전달이 이루어지지 않으며 이로 인해 미용용된 제품의 투명도가 저하되어 원하는 성형품을 얻을 수 없다.

[0053] 상술한 바와 같은 본 발명의 프로파일 압출 성형용 공중합 폴리에스테르 조성물은 통상의 프로파일 압출 성형방법에 따라 압출 성형함으로써 제품 표면의 불규칙적인 형상과 색상 및 치수안정성이 개선된, 파이프 및 튜브와 같은 일정한 단면적을 갖는 프로파일 압출 성형품을 얻을 수 있다.

[0054] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 통해 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하지만 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

[0055] 하기 실시예 및 비교예에서 제시되는 물성은 다음과 같은 방법으로 측정되었다.

[0056] @ 프로파일 압출기 : 도 1에 나타낸 바와 같이, 절단기(10), 인출장치(Take-off Equipment; 20), 성형기(Former; 30), 성형 다이(40), 압출 다이(50) 및 압출기(60)가 구비된 프로파일 압출기를 사용하며, 프로파일 압출에 사용되는 성형기(30) 및 인출장치(20)는 일반적으로 사용되는 것을 이용하였다. 이 단축압출기의 L/D 비율은 30이며, 폴리올레핀 및 폴리염화비닐을 압출할 수 있는 일반형 구조를 가지고 있다.

[0057] 압출기 실린더의 온도는 240℃, 다이의 온도는 220℃이며 rpm은 30이었다. 제품은 사각 모양의 튜브 형태로 튜브의 두께는 0.5mm이다.

[0058] ◎ 투명도(%) 및 Haze : 일본 덴소쿠(Nippon Denshoku) 사의 헤이즈미터(Haze-meter) 을 사용하여 측정

[0059] ◎ 표면불량 : 도 1에 나타낸 바와 같은 압출기를 이용하여 만든 제품을 기준으로 압출방향으로 300mm, 압출과 직각 방향으로 15mm 를 관찰하였을 때, 생산시의 불규칙적인 흐름성이 원인이 되어 발생하게 되는 무늬, 즉 압출과 직각 방향으로 발생하는 선의 개수로 표면 불량을 수치화함

[0060] ◎ 피쉬아이 : 도 1에 나타낸 바와 같은 압출기를 이용하여 만든 제품을 기준으로 압출방향으로 300mm, 압출과 직각 방향으로 15mm 를 관찰하였을 때, 제품 표면에 발생하는 피쉬아이의 개수를 수치화함

[0061] ◎ 용융압력 : 독일 베쿰(Bekum) 사의 압출 중공 성형기기(Extrusion Blow Molding)를 이용하여 측정. 측정하고자 하는 종류의 시료 약 20kg을 성형기기에 투입한 후 20여분의 안정화 시간이 흐른 후, 성형기기의 셋팅(setting) 내부 온도와 실제 내부 온도 차이가 ±1℃ 미만이고, 용융압력의 편차가 4bar 미만일 때의 평균 값을 측정한다.

[0062] ◎ 용융점도: 미국 피지카(Physica) 사의 피지카 레오미터(Physica Rheometer)를 이용하여 전단율(shear rate)(1/s)=1 영역에서 평행 플레이트형(Parallel plate type)을 통해 측정

[0063] ◎ 용융강도: 독일 베쿰(Bekum) 사의 압출중공성형기기(Extrusion Blow Molding)를 이용하여 측정. 기기의 RPM을 20으로 하고, Cycle time은 17초, 다이의 지름은 30 밀리미터, 압출기의 온도와 다이의 온도는 각 구간별로 195~220℃, 190~205℃로 한 후 압출중공성형기기의 다이로부터 100 밀리미터 하단부의 지름을 측정한다.

- [0064] 다음 식을 이용하여 용융강도(%)를 계산하면 다음과 같다:
- [0065] $\frac{(X-D)}{D} \times 100$
- [0066] 여기서, X는 다이로부터 10센티미터 압출 후의 지름이고, D는 다이의 지름이다. 따라서, X 값이 D보다 작을 경우 퍼센트 용융강도는 음의 값을 가지며, D보다 큰 경우 양의 값을 갖는다.
- [0067] 실시예 1
- [0068] 테레프탈산 6몰을 기준으로 1,4-사이클로헥산디메탄올이 294g, 에틸렌글리콜이 469g 및 트리멜리틱안하이드라이드를 2.0g 첨가하고, 이에 화학식 1에서 m+n=2인 폴리에틸렌글리콜 비스페놀-A 10g을 교반기와 유출 콘덴서를 구비한 3L 반응기에서 혼합하면서 온도를 서서히 255℃까지 끌어올리면서 반응시킨다.
- [0069] 이때, 발생하는 물을 계외로 유출시켜 에스테르 반응시키고 물의 발생, 유출이 종료되면 교반기와 냉각 콘덴서 및 진공 시스템이 부착된 증축합 반응기로 내용물을 옮긴다.
- [0070] 에스테르화 반응물에 테트라부틸타타네이트 0.5g이 되도록 첨가하고, 트리에틸포스페이트를 0.4g이 되도록 첨가하며 코발트 아세테이트를 0.5g이 되도록 첨가한 후에 내부온도를 240℃에서 275℃까지 올리면서 압력을 1차로 상압에서 50mmHg까지 40분간 저진공반응을 에틸렌 글리콜을 빼내고 다시 0.1mmHg까지 서서히 감압하여 고진공하에서 원하는 고유점도가 될 때까지 반응시키고 이를 토출하고 칩상으로 절단한다.
- [0071] 상기와 같은 반응과정을 거쳐 제작한 수지는 IV의 하락을 방지하기 위하여 65℃에서 6시간 동안 제습건조기를 이용하여 건조하였다. 이렇게 건조된 수지는 혼련기(Mixer, Tumbler)를 이용하여 모노 앤드 디스테아릴 인산 0.66g 과 프리 믹싱(Pre-mixing)을 한다. 그 다음, 도 1에 나타낸 바와 같은 일반적인 프로파일 압출기를 사용하여 프로파일 제품을 제작하였다. 상기 반응 조건과 함께 표면불량, 피쉬아이, 투명도, 용융점도, 용융강도 및 용융압력에 대한 정보를 표 1에 나타내었다.
- [0072] 실시예 2
- [0073] 모노 앤드 디스테아릴 인산 모노머를 3.9g 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 프로파일 제품을 제작하였다. 상기 반응 조건과 함께 표면불량, 피쉬아이, 투명도, 용융점도, 용융강도 및 용융압력에 대한 정보를 표 1에 나타내었다.
- [0074] 실시예 3
- [0075] 혼련기를 이용한 프리 믹싱 없이 이축 스크류 압출기(Twin screw Extruder) 를 이용하여 첨가제인 모노 앤드 디스테아릴 인산을 마스터 배치 제작한 후, 전체 폴리머량 대비 각각 1.0g이 되도록 마스터 배치 형태로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 프로파일 제품을 제작하였다. 상기 반응 조건과 함께 표면불량, 피쉬아이, 투명도, 용융점도, 용융강도 및 용융압력에 대한 정보를 표 1에 나타내었다.
- [0076] 실시예 4
- [0077] 이소프탈산을 테레프탈산 대비 31몰% 첨가하여 공중합물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 프로파일 제품을 제작하였다. 상기 반응 조건과 함께 표면불량, 피쉬아이, 투명도, 용융점도, 용융강도 및 용융압력에 대한 정보를 표 1에 나타내었다.
- [0078] 실시예 5
- [0079] 폴리에틸렌글리콜 비스페놀-A 모노머를 반응단계에서 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 프로파일 제품을 제작하였다. 상기 반응 조건과 함께 표면불량, 피쉬아이, 투명도, 용융점도, 용융강도 및 용융압력에 대한 정보를 표 1에 나타내었다.

- [0080] 실시예 6
- [0081] 폴리에틸렌글리콜 비스페놀-A 모노머를 190g 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 프로파일 제품을 제작하였다. 상기 반응 조건과 함께 표면불량, 피쉬아이, 투명도, 용융점도, 용융강도 및 용융압력에 대한 정보를 표 1에 나타내었다.
- [0082] 비교예 1
- [0083] 모노 또는 디 스테아릴 인산 화합물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 프로파일 제품을 제작하였다. 상기 반응 조건과 함께 표면불량, 피쉬아이, 투명도, 용융점도, 용융강도 및 용융압력에 대한 정보를 표 1에 나타내었다.
- [0084] 비교예 2
- [0085] 중합단계에서 폴리에틸렌글리콜 비스페놀-A 및 프로파일 압출시 모노 또는 디 스테아릴 인산 화합물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 프로파일 제품을 제작하였다. 상기 반응 조건과 함께 표면불량, 피쉬아이, 투명도, 용융점도, 용융강도 및 용융압력에 대한 정보를 표 1에 나타내었다.
- [0086] 비교예 3
- [0087] 모노 앤드 디스테아릴 인산을 첨가하지 않고, 대신에 아연계 활제를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 프로파일 제품을 제작하였다. 상기 반응 조건과 함께 표면불량, 피쉬아이, 투명도, 용융점도, 용융강도 및 용융압력에 대한 정보를 표 1에 나타내었다.
- [0088] 비교예 4
- [0089] 인계 안정제를 추가 투입한 것을 제외하고는 상기 비교예 3과 동일한 방법으로 실시하여 프로파일 제품을 제작하였다. 상기 반응 조건과 함께 표면불량, 피쉬아이, 투명도, 용융점도, 용융강도 및 용융압력에 대한 정보를 표 1에 나타내었다.
- [0090] 비교예 5
- [0091] 이소프탈산을 테레프탈산 대비 31몰% 첨가하여 공중합물을 제조한 것을 제외하고는 상기 비교예 3와 동일한 방법으로 실시하여 프로파일 제품을 제작하였다. 상기 반응 조건과 함께 표면불량, 피쉬아이, 투명도, 용융점도, 용융강도 및 용융압력에 대한 정보를 표 1에 나타내었다.
- [0092] 비교예 6
- [0093] 중합반응단계에서 트리멜리틱산과 폴리에틸렌글리콜 비스페놀-A 모노머를 첨가하지 않았고, 또한 중합된 원료를 이용하여 프로파일 압출시 다른 어떤 물질을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하여 프로파일 제품을 제작하였다. 그러나, 이 경우, 낮은 용융점도 및 강도로 인해 프로파일 제품이 제작되지 않았다. 상기 반응 조건과 함께 표면불량, 피쉬아이, 투명도, 용융점도, 용융강도 및 용융압력에 대한 정보를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0094]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
이소프탈산/테레프탈산	0	0	0	31몰%	0	0	0	0	0	0	31몰%	0
모노&디스테아릴인산 (g)	0.66	3.9	1.0	0.66	0.66	0.66	0	0	0	0	0	0
모노&디스테아릴인산의 투입 형태	분말	분말	마스터 배치	분말	분말	분말	-	-	-	-	-	-
트리멜리틱산 (g)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0
폴리에틸렌 글리콜 비스페놀-A (g)	10	10	10	10	0	190	10	0	10	10	10	0
인계안정제 (g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0
아연계활제 (g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0.66	0.66	0.66	0
표면불량	5개 이하	5개 이하	5개 이하	5개 이하	5개 이하	5개 이하	50개 이상	50개 이상	5개 이하	5개 이하	5개 이하	성형 안됨
피쉬아이	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	5개 이상	5개 이상	5개 이상	-
투명도 (%)	90.3	90.6	89.9	90.2	90.0	90.1	86.2	86.8	87.4	85.2	87.2	-
투명도 (Haze)	1.4	1.6	1.5	1.4	1.3	1.4	2.5	2.6	2.2	2.1	2.3	--
용융압력 (bar)	95±4	93±4	96±4	94±4	105±4	75±4	95±4	105±4	95±4	97±4	96±4	94±4
용융점도 (Pa.s) (275℃)	2150	2160	2150	2140	2100	2730	2160	2090	2170	2150	2130	1090
용융강도 (%)	21.0	21.2	21.0	21.3	19.0	22.0	21.0	19.0	20.8	21.0	20.1	10.5

발명의 효과

[0095]

상기 실시예 및 비교예를 통해서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따르면, 1,4-사이클로헥산디메탄올이 공중합된 폴리에스테르 수지에 모노 앤드 디 스테아릴 인산계 활제를 첨가하여 사용함으로써 종래의 방법에 따른 공중합 폴리에스테르를 이용하는 경우에 비하여 우수한 색상 및 치수안정성, 그리고 깨끗한 제품 표면을 갖는 프로파일 압출 성형제품을 얻을 수 있다.

[0096]

본 발명의 기술적 사상 또는 범위 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함

이 명백하다. 따라서, 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위 및 그 동등범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 본 발명에 따른 성형 제품의 압출시 사용되는 프로파일 압출기를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0002] ※ 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 ※

[0003] 10 : 절단기 20 : 인출장치

[0004] 30 : 성형기 40 : 성형 다이

[0005] 50 : 압출 다이 60 : 압출기

도면

도면1

