



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월05일
(11) 등록번호 10-2223811
(24) 등록일자 2021년02월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/12 (2006.01) A61C 7/14 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01) C08G 63/80 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01) C08K 5/521 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 63/12 (2013.01)
A61C 7/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0067012
- (22) 출원일자 2019년06월05일
심사청구일자 2019년06월05일
- (65) 공개번호 10-2020-0140148
- (43) 공개일자 2020년12월15일
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020160052260 A*
KR1020140130205 A*
KR1020050090985 A*
KR1020080052932 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
- (72) 발명자
김현중
서울특별시 관악구 남부순환로 1811, 1405호(봉천동)
백성호
경기도 수원시 장안구 과장로 53, 108동 1301호
(정자동, 정자벽산블루밍)
- (74) 대리인
해움특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 윤종화

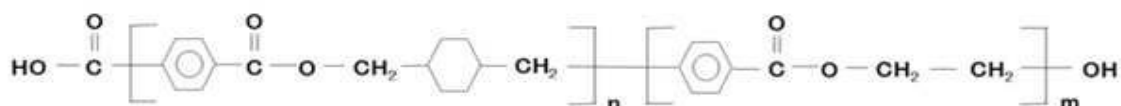
(54) 발명의 명칭 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 치아교정 브라켓에 사용되기 위한 폴리에스테르 공중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법은 종래 섬유, 병, 필름, 식품 용기, 화장품 용기, 김치통, 전기 전자 부품 등 생활에서 다양하게 사용되고 있는 등 인체에 안전한 폴리에스테르 수지를 2종 이상의 다

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



가 알코올(디올)을 사용해 공중합하여 기존 치아교정용 브라켓의 재료로 사용해온 금속, 세라믹 등 보다 안전하고 심색성이 뛰어나며, 고온에서 변형되지 않으면서도 마찰력 및 강도가 높은 고점도, 고분자량의 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체를 제조할 수 있다.

또한, 본 발명의 제조방법은 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 있어 승온속도를 조절하고, 폴리머 반응의 교반속도를 조절하는 공정을 수행함으로써 높은 고유 점도와 우수한 색상을 갖는 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체를 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08G 63/78 (2013.01)

C08G 63/80 (2013.01)

C08K 3/32 (2013.01)

C08K 5/521 (2013.01)

C08L 67/02 (2013.01)

C08L 2203/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체, 2종 이상의 다가 알코올, 촉매 및 안정제를 모노머 반응기에 첨가하고 가열하여 모노머 반응을 수행하는 단계; 및

상기 모노머 반응의 생성물을 폴리머 반응기로 이송하여 중합 반응을 수행하는 단계를 포함하되,

상기 모노머 반응이 반응 온도를 5 내지 7℃/분으로 승온시켜 반응 시작 후 20 내지 40분 내에 부산물이 나오기 시작하도록 하고, 부산물이 나오기 시작한 후에는 반응 온도를 4 내지 6℃/분으로 승온시키는 것을 특징으로 하고,

상기 모노머 반응의 생성물이 200 내지 800 사이의 산가(acid value)를 가지며,

상기 디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체가 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate), 테레프탈산(terephthalic acid), 이소프탈산(isophthalic acid), 다이메틸 아이소프탈산(dimethyl isophthalate), 2,6-나프탈렌디카르복시산(2,6-naphthalenedicarboxylic acid) 및 이들의 유도체로 구성된 군에서 선택된 1종 이상이고,

상기 다가 알코올이 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 1,4-사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 1,3-프로판디올(1,3-propanediol), 네오펜틸 글리콜(neopentyl glycol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 1,4-사이클로헥산디올(1,4-cyclohexanediol) 및 트리메틸올프로판(trimethylol propane; TMP)으로 구성된 군에서 선택된 2종 이상이며,

상기 촉매가 테트라부틸티타네이트(TBT), 티타늄 옥사이드, 테트라-에틸티타네이트, 테트라-n-프로필티타네이트, 테트라-이소프로필티타네이트, 부틸-이소프로필티타네이트, 디부틸틴옥사이드, 아세트망간, 아세트코발트, 아세트칼슘 및 아세트아연으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상이고,

상기 안정제가 트리메틸 포스페이트(trimethyl phosphate), 트리에틸 포스페이트(triethyl phosphate), 트리페닐 포스페이트(triphenyl phosphate), 트리에틸 포스포아세테이트(triethyl phosphonoacetate), 인산(phosphoric acid) 및 아인산(phosphorous acid)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 다가 알코올이 1,4-사이클로헥산디메탄올 50 내지 90mol% 포함하고, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 1,3-프로판디올(1,3-propanediol), 네오펜틸 글리콜(neopentyl glycol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 1,4-사이클로헥산디올(1,4-cyclohexanediol) 및 트리메틸올프로판(trimethylol propane; TMP)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 다가 알코올을 10 내지 50mol% 포함하는 것을 특징으로 하는, 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 다가 알코올이 트리메틸올프로판(TMP)을 전체 알코올 중 0.1 내지 3.0mol%로 포함하는 것을 특징으로

하는, 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체, 및 다가 알코올을 1:1.1 내지 1:3.0의 몰비로 첨가하는 것을 특징으로 하는, 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 촉매가 전체 반응물의 중량을 기준으로 20 내지 400ppm 첨가되는 것을 특징으로 하는, 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 안정제가 전체 반응물의 중량을 기준으로 30 내지 450ppm 첨가되는 것을 특징으로 하는, 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 중합 반응이 250 내지 300℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 중합 반응이 0.1 내지 10mmHg에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 중합 반응이 교반 속도를 점차적으로 줄여가면서 수행되는 것을 특징으로 하는, 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 모노머 반응 및 중합 반응이 산소가 차단된 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET) 수지를 개질하여, 높은 점도를 가져 강도가 우수하고, 마찰력이 높으면서도 색상이 우수한 고분자량의 폴리에스테르 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 치아교정이란 부정치열을 바르게 시술하는 것으로서, 접착제로 각 치아의 표면에 브라켓을 고정하고, 교정용 와이어를 다수의 브라켓에 연결하여, 상기 와이어의 탄성 또는 복원력을 이용하여 치아에 교정력이 부여되게 함으로써 틀어진 치아를 서서히 이동시켜 바르게 정렬하는 것이다.

[0004] 치아교정에는 상기 와이어를 조금씩 조이는 과정이 포함되어 있는데 와이어의 조임에 따라 브라켓이 부러지거나 끊어지는 것을 방지하기 위해 마찰력과 강도가 강해야 하고, 뜨거운 물로 세정을 했을 때도 변형이 없어야 한다. 또한, 치아교정에 사용될 경우 약 1년 6개월 정도 치아에 부착하여 사용하였다가 이후에는 분리시켜야 하므로 분리가 용이해야 한다.

[0005] 상기 치아 교정에 사용되는 브라켓은 보통 금속 혹은 소결성형된 세라믹과 같은 소재를 사용하는 것이 일반적이다.

[0006] 그러나, 금속 브라켓은 음식물이 끼고 미관상 좋지 않다는 단점이 있고, 세라믹은 단단하다는 장점이 있으나 깨지기 쉽다는 단점이 있다.

[0007] 한편, 폴리에스테르계 수지로서, 폴리알킬렌테레프탈레이트(polyalkylene terephthalate)계 수지는 폴리에스테르계로서 테레프탈산(terephthalic acid; TPA) 또는 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate; DMT)를 산원료로 사용하고 알코올 성분으로서 알킬렌디올 화합물을 사용하여 일정 촉매 하에서 에스테르화 반응 및 폴리

며 중합 반응을 시켜 생성된 고분자 화합물을 지칭한다.

- [0008] 상기 산 원료로서는 80년대까지는 품질 문제로 DMT를 주로 사용하였으나, 최근에는 수율 관리 때문에 특수한 분야를 제외하고는 TPA를 전 세계적으로 사용하는 추세이다.
- [0009] 이러한 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지는 알코올(디올) 성분의 종류에 따라 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET) 수지, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(polytrimethylene terephthalate; PTT) 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutylene terephthalate; PBT) 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 글리콜(polyethyleneterephthalate glycol, PETG) 수지, 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트(polycyclohexylenedimethylene terephthalate; PCT) 수지 등으로 구분될 수 있다.
- [0010] PET 수지는 알코올 성분(디올)으로 에틸렌 글리콜(ethylene glycol; EG)을 사용하고, PTT 수지는 알코올 성분(디올)으로 1,3-프로판디올(1,3-propanediol)을 사용하며, PBT 수지는 알코올 성분(디올)으로 1,4-부탄디올(1,4-butanediol)을 사용하고, 그리고 PCT 수지는 알코올 성분(디올)으로 1,4-사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexane dimethanol; 1,4-CHDM)을 사용한다. 그리고 최근에 개발된 폴리에틸렌테레프탈레이트 글리콜(polyethyleneterephthalate glycol, PETG)은 알코올 성분(디올)으로 에틸렌 글리콜 및 1,4-사이클로헥산디메탄올을 복합적으로 사용한다.
- [0011] 이러한 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지는 PP, PE와 같은 고분자 수지에 비해 내열성, 투명성, 강도, 가공성 등 제반 물성이 우수한 특징을 가지고 있기 때문에 섬유, 필름, 병 등 일상생활에서 널리 사용되고 있다.
- [0012] 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지로서 가장 많이 사용되고 있는 PET는 우수한 물성을 가지고 있어 섬유, 병, 필름 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있지만, 고강도 플라스틱 또는 고기능성 플라스틱으로 사용하기에는 결정화 속도가 상대적으로 낮아 높은 결정화도가 요구되는 엔지니어링 플라스틱 용도로는 한계가 있다.
- [0013] PBT는 PET에 비해 결정화 속도가 높고, 물성도 우수하여 엔지니어링 플라스틱 용도로 적합하지만, 용점이 225℃이므로 PET 보다 상대적으로 낮아 내열성이 요구되는 플라스틱 용도로는 한계가 존재한다.
- [0014] 이처럼 기존의 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지는 정밀화학 또는 기능성 고분자 엔지니어링 플라스틱에 적용하기에는 부적합하여 용점이 높은 수지와 블렌딩할 경우 열분해가 일어나거나 원하는 색상을 얻기 어렵다는 문제가 있다.
- [0015] 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지는 일반적으로 단일 알코올 성분으로 구성되는 호모폴리머(homopolymer)의 형태를 갖지만, 알코올 성분에 따라 고분자 수지의 용점, 결정화도, 내열성, 강도 등 제반 물성에 차이가 있어, 요구되는 물성에 따라 2종 이상의 디올을 알코올 원료로 한 폴리에스테르 공중합체 또는 2종 이상의 호모폴리머를 상호 블렌딩한 형태로 생산될 수 있다.
- [0016] 한편, PCT 수지는 고온, 습기 및 알칼리에 강하고, 절연성능이 뛰어나며 용점이 285℃ 이상으로 내열성이 우수하여 주로 고내열성의 수지를 요구하는 기능성 엔지니어링 플라스틱의 분야에서 활용도가 높아 LED TV, 자동차, 전자부품용 커넥터, 전자레인지용 고내열성 수지 등에 사용된다. PCT 수지는 결정화속도도 높고 열처리 부품의 치수 변화 정도를 의미하는 치수안정성(dimensional stability)도 우수하여 '슈퍼 엔지니어링 플라스틱(super engineering plastics)'으로 분류된다.
- [0017] 본 발명에서는 치아교정 브라켓용으로 사용되는 수지로서 호모폴리머(homopolymer)의 한계를 극복하기 위해, 투명도가 우수한 PET와 고내열성이 우수한 PCT의 장점을 갖는 공중합체 수지를 개발하였다.
- [0018] 치아교정 브라켓용 수지에 관련된 문헌으로서, 대한민국 공개특허공보 제10-2007-7008615호는 폴리카보네이트, 폴리술폰 또는 폴리에스테르술폰 등으로 이루어진 플라스틱 브라켓 및 그 제조방법에 대해 개시하고 있고, 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0059267호는 인체적합성을 갖는 합성수지를 이용한 치열교정용 브라켓에 대해 기재하고 있으나, 고분자량의 고점도를 갖는 치아교정용 브라켓 용도의 폴리에스테르 공중합체 수지에 대해서는 아직까지 연구가 활발히 진행되지 않고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명의 목적은 상술한 바와 같은 기존 호모폴리머 수지의 한계를 극복하고자 하는 것으로서, 투명하면서도 마찰력 및 강도가 높은 고점도, 고분자량의 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조 방법을 제공하는

것이다.

- [0021] 본 발명의 목적은 또한, 상기 방법으로 제조된 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체를 제공하는 것이다.
- [0022] 본 발명의 목적은 또한, 상기 폴리에스테르 공중합체로 구성된 치아교정용 브라켓을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0024] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체, 2종 이상의 다가 알코올, 촉매 및 안정제를 모노머 반응기에 첨가하고 가열하여 모노머 반응을 수행하는 단계; 및 상기 모노머 반응의 생성물을 폴리머 반응기로 이송하여 중합 반응을 수행하는 단계를 포함하되, 상기 모노머 반응의 생성물이 200 내지 800 사이의 산가(acid value)를 갖는 것을 특징으로 하는, 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 다가 알코올은 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 1,4-사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 1,3-프로판디올(1,3-propanediol), 네오펜틸 글리콜(neopentyl glycol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 1,4-사이클로헥산디올(1,4-cyclohexanediol) 및 트리메틸올프로판(trimethylol propane; TMP)으로 구성된 군에서 선택된 2종 이상일 수 있다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 상기 다가 알코올은 1,4-사이클로헥산디메탄올 50 내지 90몰%, 및 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 1,3-프로판디올(1,3-propanediol), 네오펜틸 글리콜(neopentyl glycol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 1,4-사이클로헥산디올(1,4-cyclohexanediol) 및 트리메틸올프로판(trimethylol propane; TMP)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 다가 알코올 10 내지 50mol%를 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 다가 알코올은 트리메틸올프로판(TMP)을 전체 알코올 중 0.1 내지 3.0mol%로 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체는 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate), 테레프탈산(terephthalic acid), 이소프탈산(isophthalic acid), 다이메틸 아이소프탈산(dimethyl isophthalate), 2,6-나프탈렌디카르복시산(2,6-naphthalenedicarboxylic acid) 및 이들의 유도체로 구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체, 및 다가 알코올의 몰비는 1:1.1 내지 1:3.0일 수 있다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 촉매는 테트라부틸타타네이트(TBT), 티타늄 옥사이드, 테트라-에틸타타네이트, 테트라-n-프로필타타네이트, 테트라-이소프로필타타네이트, 부틸-이소프로필타타네이트, 디부틸틴옥사이드, 아세트말간, 아세트코발트, 아세트칼슘 및 아세트아연으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 촉매는 전체 반응물의 중량을 기준으로 20 내지 400ppm 첨가될 수 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 안정제는 트리메틸 포스페이트(trimethyl phosphate), 트리에틸 포스페이트(triethyl phosphate), 트리페닐 포스페이트(triphenyl phosphate), 트리에틸 포스포토아세테이트(triethyl phosphonoacetate), 인산(phosphoric acid) 및 아인산(phosphorous acid)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 안정제는 전체 반응물의 중량을 기준으로 30 내지 450ppm 첨가될 수 있다.
- [0034] 본 발명에 있어서, 상기 모노머 반응은 반응 온도를 5 내지 7℃/분으로 승온시켜 반응 시작 후 20 내지 40분 내에 부산물이 나오기 시작하도록 하는 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명에서, 상기 중합 반응은 250 내지 300℃에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 상기 중합 반응은 0.1 내지 10mmHg에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 상기 중합 반응은 교반 속도를 점차적으로 줄여가면서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 상기 모노머 반응 및 중합 반응은 산소가 차단된 상태에서 수행되는 것이 바람직하다.

- [0040] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조된 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체를 제공한다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 상기 공중합체는 0.6 내지 1.1dl/g의 고유 점도를 가질 수 있다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 상기 공중합체는 색좌표 L* 값이 70 이상이고, b* 값이 6 이하일 수 있다.
- [0043] 본 발명은 또한, 상기 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 치아교정용 브라켓을 제공한다.

발명의 효과

- [0045] 본 발명에 따른 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법은 종래 섬유, 병, 필름, 식품 용기, 화장품 용기, 김치통, 전기 전자 부품 등 생활에서 다양하게 사용되고 있는 등 인체에 안전한 폴리에스테르 수지를 2종 이상의 다가 알코올을 사용해 공중합하여 기존 치아교정용 브라켓의 재료로 사용해 온 금속, 세라믹 등 보다 안전하고 색상이 우수하며, 고온에서 변형되지 않으면서도 마찰력 및 강도가 높은 고분자량의 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명의 제조방법은 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 있어 승온속도를 조절하고, 폴리머 반응의 교반속도를 조절하는 공정을 수행함으로써 높은 고유 점도와 우수한 색상을 갖는 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0048] 도 1은 본 발명에 의해 제조된 폴리에스테르 공중합체의 화학 구조를 나타낸다.
- 도 2는 Ubbelodhe 점도관의 내부 구간 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다. 이하 설명은 본 발명의 구현예들을 용이하게 이해하기 위한 것일 뿐이며, 보호범위를 제한하기 위한 것은 아니다.
- [0051] 본 발명은 색상이 우수하고, 고온에서 형태가 변형되지 않으며, 마찰력 및 강도가 높은 고분자량의 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0052] 상기 폴리에스테르 공중합체는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET)와 같은 결정화 수지인 호모폴리머 보다는 폴리에틸렌테레프탈레이트 글리콜(polyethyleneterephthalate glycol; PETG), 폴리사이클로헥실렌테레프탈레이트 글리콜(polycyclohexyleneterephthalate glycol; PCTG)과 같은 공중합체(copolymer)를 만들어야 색상이 우수하면서도 강도가 높은 수지를 만들 수 있다. 이를 위하여 반드시 알코올을 2종류 이상 혼합하여 중합반응을 하여야 한다.
- [0053] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 상기 폴리에스테르 공중합체는 알코올(디올) 성분으로 EG와 1,4-CHDM을 사용하는 것이 바람직하며, 1,4-CHDM의 몰비율이 EG의 몰비율보다 높은 것이 더욱 바람직하다. 즉, 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜(PCTG)이 더욱 바람직하다.
- [0054] 본 발명의 바람직한 구현예에 따른 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 화학 구조는 도 1에 나타난 바와 같다.
- [0055] 구체적으로, 본 발명에 따른 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체는 아래의 방법에 의해 제조될 수 있다:
- [0056] 디카르복시산 또는 디카르복시산의 유도체, 다가 알코올, 촉매 및 안정제를 모노머 반응기에 첨가하고 가열하여 모노머 반응을 수행하는 단계; 및
- [0057] 상기 모노머 반응의 생성물을 폴리머 반응기로 이송하여 중합 반응을 수행하는 단계를 포함하는 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.
- [0059] 이하, 본 발명의 바람직한 구현예를 예로 들어 본 발명의 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0061] 디카르복시산 및 알코올
- [0062] 본 발명의 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조에 사용되는 디카르복시산 또는 디카르복시산의 유

도체는 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate; DMT), 테레프탈산(terephthalic acid; TPA), 이소프탈산(isophthalic acid), 디메틸 이소프탈산(dimethyl isophthalate), 2,6-나프탈렌디카르복시산(2,6-naphthalenedicarboxylic acid) 등의 방향족 카르복시산 및 이의 유도체 중 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하고, DMT 및 TPA 중 하나 이상을 사용하는 것이 고기능성 공중합체를 제조하기 위하여 가장 바람직하며, TPA가 경도와 색상의 관점에서 가장 바람직하다.

[0063] 상기 다가 알코올은 에틸렌글리콜(ethylene glycol; EG), 1,4-사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol; 1,4-CHDM), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 1,3-프로판디올(1,3-propanediol), 네오펜틸 글리콜(neopentyl glycol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 1,4-사이클로헥산디올(1,4-cyclohexanediol), 트리메틸올프로판(trimethylol propane; TMP) 등의 다가 알코올을 2종 이상 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0064] 본 발명에 있어서, 상기 다가 알코올 성분은 에틸렌글리콜 및 1,4-사이클로헥산디메탄올을 포함하는 것이 바람직하며, 전체 다가 알코올 성분 중 1,4-사이클로헥산디메탄올을 50 내지 90mol% 포함하고, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올 및 트리메틸올프로판으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 다가 알코올을 10 내지 50mol% 포함하는 것이 우수한 물성의 수지를 얻기 위해 바람직하다.

[0065] 또한, 반응성 향상과 높은 점도를 얻기 위해서는 기능성을 저해하지 않으면서도 강도가 높은 수지를 제조할 수 있는 다가 알코올의 도입이 중요하다. 이와 같은 다가 알코올로는 트리메틸올프로판(TMP)을 전체 알코올 중 0.1 내지 3.0mol%로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0066] 본 발명에 있어서, 알코올로서 트리메틸올프로판(TMP)을 소량 사용하는 경우 중합체의 구조가 도 1의 형태가 아닌 일부 사슬에서 가지가 형성된 형태를 가질 수 있는데, 도 1은 대표적인 또는 예시적인 실시 형태를 표현한 것이며, 본 발명에서는 이와 같이 소량의 가지 형태를 갖는 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 유도체도 포괄하여 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜로 명명하기로 한다.

[0067] 본 발명에서, 상기 디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체와 다가 알코올은 1:1.1 내지 1:3.0의 몰비로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 몰비가 1:1.1 이하이면 과량으로 사용되는 알코올의 함량이 너무 적어 고분자 합성이 어렵고, 1:3.0 이상이면 부산물이 너무 많아 반응 속도가 느리고 상업적으로 원가에 미치는 영향이 커서 비용이 부담이 되는 문제가 있다.

[0069] 촉매 및 안정제

[0070] 고분자량인면서 양호한 색상을 갖는 폴리에스테르 공중합체를 얻기 위해서는 촉매와 안정제 선정이 중요하다.

[0071] 본 발명에서 사용가능한 촉매로는 테트라부틸타타네이트(TBT), 티타늄 옥사이드, 테트라-에틸타타네이트, 테트라-n-프로필타타네이트, 테트라-이소프로필타타네이트, 부틸-이소프로필타타네이트, 디부틸틴옥사이드, 아세트망간, 아세트코발트, 아세트칼슘, 아세트아연 등이 바람직하며, 1종 이상의 촉매를 전체 반응물의 중량을 기준으로 20 내지 400ppm 첨가하는 것이 안정적인 고분자 중합을 위하여 바람직하다. 촉매 투입량이 20ppm 이하면 효과가 미미하여 중합 반응이 잘 진행되지 않아 고분자가 되기 어렵고, 400ppm 이상이면 제조된 폴리에스테르 공중합체의 색상이 나빠질 염려가 있다.

[0072] 본 발명에서 사용 가능한 안정제로는 일반적인 폴리에스테르 중합 반응에 사용되는 안정제를 사용하는 것이 가능하지만, 더욱 바람직하게 트리메틸 포스페이트(trimethyl phosphate), 트리에틸 포스페이트(triethyl phosphate), 트리페닐 포스페이트(triphenyl phosphate), 트리에틸 포스포아세트레이트(triethyl phosphonoacetate), 인산(phosphoric acid), 아인산(phosphorous acid) 등의 안정제를 단독 또는 혼합하여 사용하는 것이 좋다.

[0073] 상기 안정제는 전체 반응물의 30 내지 450ppm로 첨가되는 것이 바람직하다. 안정제 함량이 30ppm 이하이면 폴리에스테르 공중합체의 색상이 나빠질 염려가 있고, 450ppm 이상이면 반응시간이 길어서 생산성이 저하될 우려가 있으며, 안정제가 촉매에 비해 너무 많으면 고분자량의 중합체를 얻기가 어렵다.

[0075] 반응 공정

[0076] 본 발명에 따른 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조 공정은 디카르복시산 또는 이의 유도체, 다가 알코올, 촉매 및 안정화제를 모노머 반응기에 첨가하여 모노머 반응을 수행하는 제 1 단계와 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응이 완료된 생성물을 폴리머 반응기로 옮겨 중합 반응을 수행하는 제 2 단계로

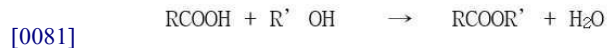
구성된다.

[0077] 양질의 수지를 얻기 위하여, 반응을 하기 전에 반드시 상기 모노머 반응기 및 폴리머 반응기를 깨끗하게 세정하여야 한다. 세정제로는 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)이 가장 바람직하다. 모노머 반응기는 200℃의 온도에서 3 내지 4시간 동안 세정제를 투입하여 세정하는 것이 효과적이고, 폴리머 반응기는 250℃의 온도에서 3kg/cm²의 압력을 가하며 3 내지 4시간 동안 세정제를 투입하여 세정하는 것이 효과적이며, 2회 이상 같은 방법으로 세정하는 것이 더욱 바람직하다.

[0078] 상기 모노머 반응은 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의해 수행된다.

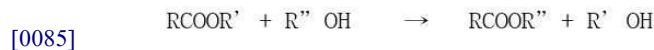
[0079] 에스테르화 반응(esterification)은 산과 알코올이 반응하여 에스테르를 형성하는 반응이며, 알코올의 수소 원자가 카복실산의 아실기로 치환되는 형태이다. 에스테르화 반응의 화학 반응식은 아래와 같다:

화학식 1



[0083] 에스테르 교환 반응(ester interchange)은 에스테르에 알코올, 산 또는 다른 에스테르를 작용시켜서 산기 또는 알킬기의 교환을 일으켜 다른 종류의 에스테르를 생성시키는 반응이며, 화학 반응식은 아래와 같다:

화학식 2



[0087] 두 반응은 생성물이 에스테르라는 공통점이 있으나, 에스테르화 반응은 부산물로 물이 생성되고 에스테르 교환 반응은 부산물로 알코올이 생성된다는 차이점이 존재한다.

[0088] 본 발명에서는 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응을 통하여 반응물인 디카복시산과 다가 알코올이 반응하여 에스테르를 형성할 수 있다.

[0089] 1차 반응인 모노머 반응은 시작 후 분당 5 내지 7℃ 정도로 온도를 상승시키면서 수행하는 것이 바람직하다. 승온 속도가 분당 5℃ 이하인 경우에는 생산성이 떨어져 생산원가가 높아질 수 있음은 물론이고 고분자화가 어려워지며, 승온 속도가 분당 7℃ 이상인 경우에는 부산물 유출구로 모노머가 비산될 수 있고 색상이 나빠질 수 있다.

[0090] 본 발명에서는 모노머 반응기내 온도가 160 내지 180℃ 사이에서 부산물이 나오기 시작하도록 조절하는 것이 바람직하다. 부산물은 산 종류에 따라 메탄올 또는 물이 나오는데 증류탑 온도가 올라가면서 부산물의 첫 방울이 떨어질 때를 이니셜포인트(initial point)라고 한다. 이니셜포인트는 반응 시작 후 20 내지 40분 사이에서 일어나는 게 이상적이고, 20분 이내에 일어나면 온도가 너무 급격히 상승하여 모노머가 비산될 우려가 있고, 40분이 초과되면 전체적인 반응시간이 길어져 폴리에스테르 공중합체의 색상이 나빠지고 생산성도 저하되는 문제가 있다. 상기 이니셜포인트 시간을 고려하였을 때 반응기내 온도는 160 내지 180℃인 것이 바람직하다. 이니셜포인트가 지나면 승온 속도를 분당 4 내지 6℃ 정도로 조절하는 것이 바람직하다.

[0091] 이니셜포인트가 지나고 부산물이 나오기 시작하면서 반응기 내부의 기화열을 뺏어가기 때문에 반응기내 온도가 잘 올라가지 않는다. 이 때 무리하게 반응기내 온도를 올리려고 하면 버블(bubble) 현상이 일어나므로 주의해야 한다. 이후 반응을 지속시켜 최종 반응 온도가 260 내지 280℃가 되도록 하는 것이 바람직하다. 모노머 반응 온도가 280℃ 초과인 경우 수지의 색상이 나빠지고 열분해 및 비산의 염려가 존재한다. 모노머 반응 온도가 260℃ 미만일 경우 반응시간이 길어져 전체적인 생산성이 저하된다는 문제점이 발생한다. 모노머 반응 시간은 120 내지 180분이 바람직하고, 100 내지 200rpm의 교반속도에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0092] 모노머 반응을 통해 생성된 생성물은 200 내지 800 사이의 COOH 산가(acid value)를 갖는 것이 분자량 40,000 이상의 고분자 폴리에스테르 공중합체를 얻기 위한 측면에서 바람직하다. 산가가 높은 것, 즉, 800 이상의 산가를 갖는 경우, 디메틸테레프탈레이트, 테레프탈산, 디메틸이소프탈레이트, 이소프탈산 등의 산 종류가 미반응으

로 많이 남아 있다는 것을 의미한다. 즉, 산가가 800 이상이면 폴리에스테르 공중합체의 분자량을 30,000 이상으로 올리기 어려워 점도가 높은 폴리에스테르 공중합체를 얻기가 어렵다.

- [0093] 산가가 낮을수록 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응이 완벽하게 일어난 것으로 판단될 수 있으나, 본 발명에서는 산가가 200 이하인 경우 산가가 800 이상일 때와 마찬가지로 폴리에스테르 공중합체의 분자량을 30,000 이상, 즉 IV 0.68dl/g 이상으로 올리기 어려워 점도가 높은 폴리에스테르 공중합체를 얻기가 어렵다는 것을 발견하였다. 이는 산이 어느 정도 남아 있어야 오히려 폴리에스테르 공중합체의 고분자화의 촉매 역할을 한다는 것을 의미한다.
- [0094] 상기 모노머 반응을 통해 생성된 생성물을 폴리머 반응기로 완전히 이송하여 중합반응을 진행한다. 폴리머 반응기로 옮겨진 반응물(모노머)은 다시 온도를 올려서 중합 반응을 진행시킨다. 이송된 모노머는 필요에 따라 촉매와 안정제를 추가로 투입할 수 있다.
- [0095] 폴리머 반응기로 이송된 모노머는 처음에는 30rpm 정도의 낮은 속도로 교반하는 것이 바람직하다. 반응 초기에 분자량이 낮은 상태에서 회전 속도가 높은 경우 비산의 위험이 크기 때문이다. 추가로 투입된 촉매와 안정제가 반응물과 함께 안정될 때까지 교반을 하다가 약 10분 후에 60rpm으로 올려주는 것이 비산을 방지하기 위해 바람직하다.
- [0096] 이송 후 약 15분 후, 어느 정도 안정화가 되면 반응기에 진공을 걸어서 부산물을 최대한 빨리 반응기로부터 제거하는 것이 고분자화를 용이하게 하기 위해 바람직하다. 이때 진공은 30 내지 40분간 서서히 적용하는 것이 바람직하다. 진공을 너무 빨리 적용하면 모노머가 비산하여 컨테이너로 넘어가는 경우가 있다. 그러한 경우 진공 라인이 막혀서 진공도가 떨어지면 고분자화가 어려워지기도 하고 미반응 물질의 비산으로 인하여 디카르복시산과 알코올의 물비가 맞지 않아 원하는 물성의 중합체를 얻을 수 없게 된다. 예를 들어, 760mmHg에서 10mmHg까지 30 내지 40분 동안 압력이 떨어지도록 프로그램을 입력함으로써 정밀하게 진공을 적용하여 모노머의 비산을 방지할 수 있다. 10mmHg로 압력이 떨어진 후에는, 다시 약 15분 동안 10mmHg에서 0.1mmHg까지 압력 강하를 걸어주는 것이 비산을 최대한 방지하기 위해 바람직하다.
- [0097] 본 발명에서, 중합 반응의 교반속도를 적절히 조절하는 것이 고분자량 공중합체를 제조하기 위해 바람직하다. 중합 반응 초기에는 교반 속도를 30 내지 60rpm으로 하여 빠른 속도로 교반을 수행하는 것이 바람직하다. 그러나, 중합 반응이 진행됨에 따라 분자량이 증가하면 교반기 주위로 중합체들이 말려서 더 이상 중합이 이루어지지 않고 오히려 해중합이 발생할 수 있다. 즉, 점도의 부하에 의해 교반기에 걸리는 전력이 점차 올라가게 되는데 전력이 더 이상 올라가지 못하고 헛팅이 생기면 더 이상 중합체의 분자량을 올리기 어려운 문제가 있다. 따라서, 적당한 시기에 교반 속도를 줄여 다시 점도가 올라가도록 유도하는 것이 중요하다.
- [0098] 한 번이라도 헛팅이 일어나면 폴리에스테르 공중합체의 고분자화가 어려워지므로 본 발명의 경우 60rpm의 속도로 교반을 시작할 경우, 중합체가 교반기에 말리기 전 적절한 시기에 교반 속도를 약 40rpm으로 조절하고, 계속하여 30rpm, 20rpm, 10rpm의 순서로 반응기 내에서 수지가 교반기에 말리기 전에 서서히 속도를 줄여야 한다. 이와 같이 교반 속도를 3 내지 5 단계로 점차적으로 낮추면서 반응을 수행하면 고분자량의 고점도 수지를 제조할 수 있다.
- [0099] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 극수 전환 전동기(pole change moter)를 사용하여 교반을 수행할 수 있다. 극수 전환 전동기는 유도전동기의 속도를 여러 단으로 바꾸는 경우 사용되는 전동기이다. 유도 전동기에서는 전동기의 극수와 전원의 주파수에 따라 회전수가 결정되므로 전동기의 결선을 변환시켜 2종의 극수를 모아 그 회로를 바꿈으로써 회전수를 제어할 수 있다. 상기 극수 전환 전동기가 약 30kW의 전력치에서 더 이상 전력이 상승하지 않고 헛팅이 발생할 경우, 30kW에 도달하기 전 미리 15 내지 20kW의 전력치에서 pole change 하여 교반 속도를 조절하는 방식으로 중합 반응을 진행하는 것이 바람직하다.
- [0100] 이와 같은 방식으로 점도를 최대한 올려 반응을 종료함으로써 분자량이 30,000 이상, 바람직하게는 40,000 이상의 고점도를 갖는 폴리에스테르 공중합체를 제조할 수 있다. 종래 용융 중합을 이용하여 폴리에스테르 공중합체를 제조할 경우 대부분 30,000 이하의 분자량을 갖는 중합체 수지만 제조하는 것이 가능하였기 때문에 특수한 용도에 사용하기 위하여 30,000 이상의 분자량을 갖는 고분자를 제조하기 위해서는 고상 중합 반응을 이용해야 했다. 그러나, 고상 중합 반응은 용융 중합에 비해 시간이 5배 이상 발생하는 등 인건비, 에너지, 시간 등이 많이 소요되어 비효율적이었다. 본 발명에서는 고상 중합 반응을 사용하지 않고 용융 중합만으로도 분자량 30,000 이상, 바람직하게는 40,000 이상의 폴리에스테르 공중합체의 제조가 가능하다는 것을 확인하였다.
- [0101] 본 발명에서의 중합 반응은 250 내지 300℃에서 진행되도록 하는 것이 바람직하며, 270 내지 300℃에서 진행되

도록 하는 것이 더욱 바람직하다. 250℃ 이하에서 중합 반응을 할 경우에는 반응 시간이 오래 걸리고 고분자화된 폴리에스테르 공중합체를 얻기 어렵고, 300℃ 이상에서는 열분해가 되기 쉽고 폴리에스테르 공중합체의 색상이 나빠지기 쉽기 때문이다.

- [0102] 본 발명에서의 중합 반응 시간은 100 내지 600분일 수 있으며, 200 내지 300분이 가장 바람직하다.
- [0103] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 공중합체의 품질을 좋게 하기 위해서는, 촉매, 안정제, 반응 온도, 교반, 반응기 등의 여러 반응 조건들을 고려해야 하지만, 공정 중 산소 차단이 중요하다.
- [0104] 산소 차단은 반응기 내에서 반응물을 모노머 반응기로 첨가할 때, 모노머 반응시, 모노머 반응 후 중합체 반응기로 이송할 때, 중합 반응시 및 생성물을 토출할 때를 포함하는 전 단계에서 이루어지는 것이 바람직하다. 이와 같은 관점에서, 진공 파괴 및 토출 압력을 위해서는 질소를 사용하는 것이 바람직하다. 공정 전반에서 산소를 차단함으로써 반응물의 산화를 방지하고 반응 중 발생할 수 있는 가스로 인한 화재를 방지할 수 있다. 상기 질소는 0.5 내지 1kg/cm²의 압력으로 사용하여 이송하면 모노머 반응의 생성물이 잔량 없이 모두 이송될 수 있다.
- [0105] 본 발명에 따른 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체의 제조방법은 본 명세서에서 설명된 바와 같은 용융 중합 대신 고체상으로 진행되는 고체상 중합(solid state polymerization) 반응을 이용하여 수행하는 경우 고유점도를 0.1 내지 0.2dl/g 더 상승시켜 최종 고유점도를 0.7 내지 1.3dl/g으로 상승시킬 수 있다.
- [0106] 본 발명에서, 반응 공정은 기본적으로 회분법(Batch Polymerization)에 기반하여 설명하였지만, 대규모 양산 설비로 적용되는 경우 연속 중합(continuous polymerization)에 의해 생산하는 것이 유리하다. 대략적으로 연간 5,000톤 이상 생산할 경우 연속 중합 공법이 유리하다.

[0108] 폴리에스테르 공중합체의 물성

- [0109] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체는 0.6 내지 1.1dl/g의 고유점도 (intrinsic viscosity)를 가질 수 있으며, 0.75 내지 0.85dl/g의 고유점도를 가질 수 있다.
- [0110] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 공중합체는 30,000 이상의 분자량, 특히 40,000 이상의 분자량, 가장 바람직하게는 약 50,000의 분자량을 가져 매우 우수한 경도를 나타내기 때문에 치아교정용 브라켓에 사용되기에 적합하다. 본 발명의 일 실시예에서는 본 발명의 방법으로 제조된 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체에 대하여 연필 경도(H) 굵힘 시험을 수행하였을 때 굵힘이 발생하지 않아 기존의 PET 수지나 종래 기술로 제조된 PCTG 수지에 비하여 우수한 경도를 갖는 수지를 제조할 수 있다는 것을 확인하였다.
- [0111] 또한, 본 발명에 따른 치아교정 브라켓용 폴리에스테르 공중합체는 색좌표의 L* 값이 75이상, b* 값이 6 이하의 값을 갖는 것이 바람직하며, L* 값이 80 이상, b* 값이 5 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0113] 실시예

- [0114] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0116] 고유점도 측정방법

- [0117] o-클로로페놀(chlorophenol)에 실시예 및 비교예의 폴리에스테르 수지를 1.2g/dl 농도로 용해시킨 후 Ubbelodhe 점도관을 사용하여 고유 점도를 측정하였다.
- [0118] 점도관의 내부 온도를 35℃로 유지하고, 도 2에 도시한 바와 같은 점도관 내부의 구간 a - b 사이를 용액 (Solution)이 통과하는 데에 걸리는 시간을 t, 용매가 통과하는 데에 걸리는 시간(Efflux time)을 t₀ 라고 할 때 비점도(Specific Viscosity) 및 고유점도는 다음과 같이 정의된다.

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

[0119] * 비점도

- [0120] (여기서, t는 용매가 점도계 내부 일정 구간을 통과하는 데에 소요된 시간; t₀는 용액이 동일 구간을 통과하는 시간을 측정한 것)

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 4A\eta_{sp}} - 1}{2Ac}$$

* 고유점도

(여기서, A는 허긴스(Huggins) 상수로서 0.247이고, c는 농도 값으로서 1.2 dl/g이다)

균형 시험 방법

제조된 폴리에스테르 수지의 강도를 측정하기 위하여, 연필 경도 균형 시험을 수행하였다.

제조된 폴리에스테르 공중합체 수지 표면에 경도측정용 연필(경도 단위: H)을 45° 각도로 1kg의 하중을 주면서 이동한 다음 균형이 발생하는지 육안으로 관찰하여 그 결과를 '균형'과 '안균형'으로 구분하여 기록하였다.

실�험예 1: 기존 PET 수지와 물성 비교

실시예 1

테레프탈산(TPA) 166g(1gmol), 에틸렌글리콜(EG) 26.04g(0.42gmol), 1,4-사이클로헥산디메탄올(1,4-CHDM) 141.76g(0.98gmol), 트리메틸올프로판(TMP) 5g(0.037gmol), 촉매로서 테트라부틸티타네이트(TBT) 0.12g, 안정제로서 트리메틸포스페이트(TM) 0.06g 및 인산(PA) 0.06g을 계량하여 준비하였다.

TPA를 에스테르화 반응기에 넣은 다음 EG, 1,4-CHDM 및 TMP를 계량된 양의 절반 정도를 반응기에 투입하였다. 그런 다음 촉매(TBT) 및 안정제(TM 및 PA)를 순서대로 투입하고, 나머지 절반의 알코올을 투입구 및 교반기에 묻은 산, 촉매, 안정제 등을 씻어 넣듯이 투입하였다. 원료 투입 후 질소를 미세하게 흘려 보내준 뒤, 반응기 뚜껑을 잘 닫은 후에 다시 한번 질소를 미세하게 흘려 보내주었다.

질소 퍼징으로 질소압을 1kg/cm² 가한 상태에서 승온을 하여 반응을 시작하였다. 반응기의 온도를 분당 6~7℃씩 상승시켜서 반응물들의 에스테르화 반응을 유도하였다. 이니셜포인트는 30~40분 사이로 조절하여 탑온도가 100℃가 되도록 하였다. 부산물이 나오기 시작하는 이니셜포인트가 지나면 반응기의 온도를 분당 3~4℃ 상승시키고 최대 온도는 270℃을 넘지 않게 하였다.

부산물이 모두 나와 반응이 종료되면 생성물을 모두 폴리머 반응기(polymerization autoclave; PA)로 이송시켰다.

모노머를 폴리머 반응기로 이송시킨 후 30rpm의 속도로 교반을 시작하였다. 약 10분 후 안정화가 되면 반응기에 30분간 760mmHg에서 10mmHg까지 압력이 떨어지도록 서서히 진공을 걸어주고, 다시 10분간 10mmHg에서 0.1mmHg까지 압력 강하를 걸어주었다.

폴리머 반응시에 반응 온도는 최대 270℃를 넘지 않도록 하며, 중합 반응을 진행하여 분자량을 증가시키다가 전력치가 20kW가 되면 pole change를 하여 교반 속도를 20rpm으로 줄여 반응을 진행하였고, 또 다시 전력치가 20kW가 되면 다시 pole change하여 10rpm으로 교반 속도를 줄였으며, 반응시간이 240분이 되었을 때 전력치 상승이 멈추어 반응을 종료하였다.

반응 조건 및 제조된 폴리에스테르 공중합체의 물성을 아래의 표 1에 나타내었다.

실시예 2 내지 5

촉매 및 안정제의 조성과 반응 시간을 아래의 표 1에 기재된 내용으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정으로 폴리에스테르 공중합체를 제조하였다.

비교예 1 내지 5

디카르복시산, 알코올, 촉매 및 안정제의 종류 및 조성과 반응 시간을 아래의 표 1에 기재된 내용으로 한 것과 폴리머 반응의 반응 온도를 280℃로 유지(비교예 3의 경우 290℃로 유지)한 것을 제외하고는 실시예와 동일한 공정으로 폴리에스테르 공중합체를 제조하였다.

상기 실시예 1 내지 5와 비교예 1 내지 5의 실험 조건 및 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	TPA (g)	다가 알코올 (g)			촉매 (g)			안정제 (g)		모노머 반응시간 (min)	중합 반응 시간 (min)	제조된 수지의 물성		
		EG	1,4-CHDM	TMP	TBT	TiO ₂	CA	TM	PA			고유점도 (dl/g)	색(L*/a*)	굽힘 시험 (H)
실시예 1	166	26.04	141.76	5	0.12	-	-	0.06	0.06	170	240	0.75	78/5	인굽힘
실시예 2	166	26.04	141.76	5	0.096	0.024	-	0.06	0.06	150	200	0.76	78/4	인굽힘
실시예 3	166	26.04	141.76	5	0.072	0.048	-	0.06	0.06	120	150	0.77	80/3	인굽힘
실시예 4	166	26.04	141.76	5	0.048	0.072	-	0.06	0.06	130	200	0.8	82/3	인굽힘
실시예 5	166	26.04	141.76	5	0.024	0.096	-	0.06	0.06	150	270	0.77	77/5	인굽힘
비교예 1	166	84	-	-	-	-	0.12	0.06	0.06	150	180	0.65	70/6	굽힘
비교예 2	166	84	-	-	0.024	-	0.096	0.06	0.06	140	145	0.66	71/6	굽힘
비교예 3	166	84	-	-	0.048	-	0.072	0.06	0.06	130	140	0.67	70/5	굽힘
비교예 4	166	84	-	-	0.072	-	0.048	0.06	0.06	120	120	0.68	71/5	굽힘
비교예 5	166	84	-	-	0.096	-	0.024	0.06	0.06	120	115	0.68	70/6	굽힘

[0147]

[0149]

상기 표 1에서, 비교예 1 내지 5는 알코올 종류를 1가지만 사용한 호모폴리머(homopolymer)로서 기존의 섬유, 필름, 병 등으로 사용되는 PET의 생산 조건을 나타낸 것이다.

[0150]

알코올 종류를 3가지 사용한 폴리에스테르 공중합체인 실시예 1 내지 5의 조건으로 생산된 폴리에스테르 공중합체가 비교예 1 내지 5보다 훨씬 더 높은 분자량, 높은 강도 및 우수한 색상을 갖는 수지라는 점을 알 수 있다.

[0151]

구체적으로, 실시예 1 내지 5의 폴리에스테르 공중합체는 0.75 내지 0.8dl/g의 고유점도를 나타내어 비교예 1 내지 5의 기존 PET의 고유점도(IV)가 0.65 내지 0.7dl/g인 것에 비하여 현저히 우수한 고유점도를 나타내었다. 이는 본원의 실시예에서 제조된 폴리에스테르 공중합체의 강도가 종래의 PET 수지에 비하여 2배 이상 높다는 것을 나타낸다.

[0152]

특히, 연필 경도 굽힘 시험 결과, 비교예 1 내지 5의 수지는 H 정도의 연필에 의하여 굽힘이 발생하였지만, 실시예 1 내지 5의 수지는 H 정도의 연필에 의해 굽힘이 발생하지 않아, 본 발명의 수지가 충분한 경도를 갖는다는 것을 알 수 있었다.

[0153]

또한, 실시예 중에서는 실시예 4의 촉매 조건으로 제조된 폴리에스테르 공중합체의 고유점도 및 색상이 가장 우수하다는 것을 알 수 있다. 따라서, 실시예 4와 동일한 촉매조건으로 하기 실험예 2를 진행하였다.

[0155] 실험예 2: 온도별 고유점도 변화

[0157] 실시예 6 내지 10

[0158] 중합 온도를 아래의 표 2에 기재된 값으로 변경한 것을 제외하면 상기 실시예 4와 동일한 조성 및 공정으로 모노머 반응 및 폴리머 반응을 수행하여 폴리에스테르 공중합체를 제조하였다. 폴리머 반응의 반응시간 및 결과를 아래의 표 2에 함께 나타내었다.

[0160] 비교예 6 내지 10

[0161] 비교예 6 내지 10에서는 각각 비교예 1 내지 5와 동일한 조건으로 모노머 반응을 진행한 후 모노머를 PA로 이송시켜, 폴리머 반응의 최대 반응 온도를 아래의 표 2에 기재된 수치로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 같은 방식으로 폴리머 반응을 진행하였으며, 폴리머 반응의 반응시간 및 결과를 표 2에 함께 나타내었다.

표 2

	TPA (g)	다가 알코올 (g)			촉매 (g)			안정제 (g)		중합 반응			제조된 수지의 물성		
		EG	1,4-CHDM	TMP	TBT	TiO ₂	CA	TM	PA	온도(°C)	시간(min)	고유점도 (dl/g)	색(L*/b*)	안급함 시험 (H)	
실시예 6	166	26.04	141.76	5	0.048	0.072	-	0.06	0.06	280	240	0.75	83/3	안급함	
실시예 7	166	26.04	141.76	5	0.048	0.072	-	0.06	0.06	285	200	0.78	85/3	안급함	
실시예 8	166	26.04	141.76	5	0.048	0.072	-	0.06	0.06	290	180	0.8	85/3	안급함	
실시예 9	166	26.04	141.76	5	0.048	0.072	-	0.06	0.06	295	170	0.75	82/4	안급함	
실시예 10	166	26.04	141.76	5	0.048	0.072	-	0.06	0.06	300	160	0.73	77/4	안급함	
비교예 6	166	84	-	-	-	-	0.12	0.06	0.06	280	170	0.66	78/5	급함	
비교예 7	166	84	-	-	0.024	-	0.096	0.06	0.06	285	150	0.65	76/7	급함	
비교예 8	166	84	-	-	0.048	-	0.072	0.06	0.06	290	145	0.64	74/10	급함	
비교예 9	166	84	-	-	0.072	-	0.048	0.06	0.06	295	140	0.62	70/15	급함	
비교예 10	166	84	-	-	0.096	-	0.024	0.06	0.06	300	130	0.6	68/18	급함	

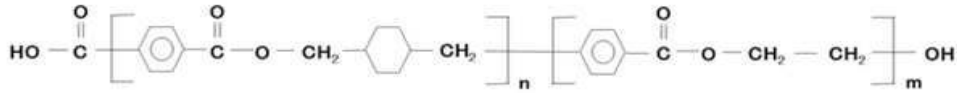
[0163]

[0165]

상기 표 2에서, 중합 반응 온도를 290℃로 설정한 실시예 8의 폴리에스테르 공중합체가 가장 우수한 고유점도 및 색상을 나타낸다는 것을 확인할 수 있다. 반면, 기존 PET 생산 조건에 해당되는 비교예 6 내지 10은 온도가 높아질수록 제조된 수지의 고유점도가 떨어지고 색상이 나빠져 실시예와는 다른 경향성을 나타내었다.

도면

도면1



도면2

