



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월12일
(11) 등록번호 10-2202138
(24) 등록일자 2021년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/199 (2006.01) C08G 63/183 (2006.01)
C08G 63/85 (2006.01) C08K 5/521 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 63/199 (2013.01)
C08G 63/183 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0067013
(22) 출원일자 2019년06월05일
심사청구일자 2019년06월05일
(65) 공개번호 10-2020-0140149
(43) 공개일자 2020년12월15일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160052260 A*
(뒷면에 계속)

(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 13 항

심사관 : 윤중화

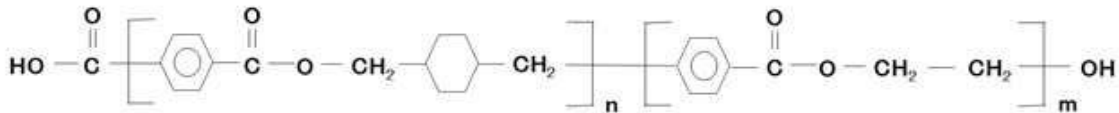
(54) 발명의 명칭 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 높은 용점, 높은 점도를 갖고 강도가 높은 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜 수지를 빠른 공정 시간에 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명에 따른 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법은 종래 섬유, 병, 필름 등에 사용되는 PET에 글리콜을 첨가한 수지로서, 고유 점도가 매우 높고 용점이 높으면서 강도가 높은 고기능성 플라스틱을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법은 모노머 반응 생성물의 절반 가량을 폴리머 반응기로 이송하고, 잔량에 반응물 슬러리를 첨가하여 모노머 반응을 수행함으로써 높은 고유 점도와 우수한 색상을 갖는 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜 수지를 매우 짧은 반응 시간에 제조할 수 있는 효과를 갖는다.

(52) CPC특허분류

C08G 63/78 (2013.01)

C08G 63/85 (2013.01)

C08K 5/521 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080052932 A

KR101911385 B1

JP7100734 B2

JP2003522263 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체, 다가 알코올, 촉매 및 안정제를 포함하는 슬러리를 모노머 반응기에 첨가하고 가열하여 모노머 반응을 수행하는 단계; 및

상기 모노머 반응의 생성물을 폴리머 반응기로 이송하여 중합 반응을 수행하는 단계를 포함하는 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법에 있어서,

상기 모노머 반응의 생성물의 35 내지 65중량%을 폴리머 반응기로 이송하고, 잔량에 상기 슬러리를 추가로 첨가하여 모노머 반응을 수행하고,

상기 슬러리를 첨가 후 수행된 모노머 반응 결과물의 35 내지 65중량%를 폴리머 반응기로 이송하여, 이송된 모노머 반응 결과물에 대하여 중합 반응을 수행하는 것을 특징으로 하며,

상기 디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체가 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate; DMT), 테레프탈산(terephthalic acid; TPA) 및 이들의 유도체로부터 선택되고,

상기 다가 알코올이 에틸렌글리콜(ethylene glycol; EG) 및 1,4-싸이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol; CHDM)을 포함하며,

상기 촉매가 아세트아연, 아세트칼슘, 아세트코발트, 아세트망간, 디부틸틴옥사이드, 부틸-이소프로필티타네이트, 테트라-이소프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 테트라-이소프로필티타네이트, 테트라-n-프로필티타네이트, 티타늄옥사이드, 테트라부틸티타네이트 및 티타늄킬레이트 화합물로 구성된 군에서 선택된 1종 이상이고,

상기 안정제가 트리메틸포스페이트(trimethylphosphate), 트리에틸포스페이트(triethylphosphate), 네오펜틸디아릴옥시트릴포스페이트, 트리페닐포스페이트(triphenylphosphate), 트리에틸포스포노아세테이트(triethylphosphonoacetate), 인산(Phosphoric acid) 및 아인산(Phosphorous acid)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜(polycyclohexylenedimethylene terephthalate glycol)의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체; 및 다가 알코올을 1:1.1 내지 1:3.0의 몰비로 첨가하는 것을 특징으로 하는, 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 다가 알코올이 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 네오펜틸글리콜(neopentyl glycol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol) 및 트리메틸올프로판(trimethylol propane; TMP)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 다가 알코올이 1,4-사이클로헥산디메탄올을 50 내지 90몰% 포함하고, 에틸렌글리콜; 및 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 네오펜틸글리콜(neopentyl glycol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol) 및 트리메틸올프로판(trimethylol propane; TMP)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 다가 알코올을 10 내지 50mol% 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 다가 알코올이 트리메틸올프로판(TMP)을 전체 알코올 중 0.1 내지 1.5mol%로 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 촉매가 전체 반응물의 중량을 기준으로 20 내지 800ppm 첨가되는 것을 특징으로 하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 안정제가 전체 반응물의 중량을 기준으로 30 내지 600ppm 첨가되는 것을 특징으로 하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 모노머 반응이 반응 온도를 5 내지 10℃/분으로 승온시켜 최종 반응 온도가 250 내지 290℃가 되도록 수행되는 것을 특징으로 하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 중합 반응이 250 내지 300℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 중합 반응이 진공을 30 내지 40분에 걸쳐 적용하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 모노머 반응 및 중합 반응이 산소가 차단된 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 중합 반응이 교반 속도를 점차적으로 줄여가면서 수행되는 것을 특징으로 하는, 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 중합 반응이 0.001 내지 1.5mmHg에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 높은 강도를 갖고 융점이 높은 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜 수지를 빠른 공정 시간에 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지는 폴리에스테르계로서 테레프탈산(terephthalic acid; TPA) 또는 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate; DMT)를 산 원료로 사용하고 알코올 성분으로서 알킬렌 디올 화합물을 사용하여 일정 촉매 하에서 에스테르화 반응 및 폴리머 중합 반응시켜 생성된 고분자 화합물을 지칭한다.

[0004] 상기 산 원료로서는 70년대까지는 품질 문제로 DMT를 주로 사용하였으나, 70년초 미국 DUPONT이 순도 높은 TPA

공법을 처음으로 개발한 이후 섬유 회사를 시작으로 DMT에서 TPA로 바뀌기 시작하여 지금까지 사용되어왔다. 최근에는 수출 관리 때문에 특수한 분야를 제외하고는 TPA를 전 세계적으로 사용하는 추세이다.

- [0005] 이러한 폴리아킬렌테레프탈레이트계 수지는 알코올 성분(디올)의 종류에 따라 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET) 수지, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(polytrimethylene terephthalate; PTT) 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutylene terephthalate; PBT) 수지, 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트(polycyclohexylenedimethylene terephthalate; PCT) 수지 등으로 구분될 수 있다.
- [0006] PET 수지는 알코올 성분(디올)으로 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)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-싸이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexane dimethanol; CHDM)을 사용한다.
- [0007] 이러한 폴리아킬렌테레프탈레이트계 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.
- [0008] 폴리아킬렌테레프탈레이트계 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 3종 이상의 디올을 알코올 원료로 한 폴리에스테르 공중합체 또는 3종 이상의 호모폴리머를 상호 블렌딩한 형태로 생산되기도 한다.
- [0009] 폴리아킬렌테레프탈레이트계 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 물성이 다소 약하여 쉽게 깨지거나 수명이 오래가지 못하는 문제가 있었다.
- [0010] 이러한 문제를 극복하기 위해 개발된 것이 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜(polycyclohexylenedimethylene terephthalate glycol; PCTG) 수지이다. PCTG 수지는 PET에 글리콜을 첨가하여 만든 것으로서, 고용점이면서도 고점도, 고강도의 물성을 가지고 있어 PET를 대체할 수 있는 고강도, 고기능성 플라스틱으로서 기대되고 있다. 특히, 열에 약한 PET 수지의 단점을 보완하는 것이 특징이다. PCTG 수지는 현재 시장 진입 단계로서, 전기·전자 분야에서 커넥터용, 전기자동차 엔진 부품의 금속 대체용 등 고내열성 수지가 요구되는 분야에서 사용되고 있다.
- [0011] PCTG의 제조방법은 대한민국 등록특허공보 제10-0145803호, 공개특허공보 제10-1996-0004399호 등에서 기재하고 있는데, 상기 문헌들에서는 PCTG 수지를 일반적인 폴리에스테르계 수지의 제조방법과 동일한 선상에서 설명을 하고 있기 때문에, 일반적인 PET 수지보다 훨씬 더 높은 용점 및 강도를 요구하는 PCTG 수지를 제조하기에는 부적절하다. 예를 들어, PET의 경우 일정 부분 고유 점도(Intrinsic Viscosity)를 올려서 더 이상 점도가 올라가지 않으면 고상 중합을 통하여 점도를 올리는 방법이 가능하지만, PCTG는 고상 중합이 어려워서 오래전부터 개발되었음에도 불구하고 제조 및 사용에 많은 제약이 있었다.
- [0012] 이와 같은 상황에서, 본 발명의 발명자들은 간단한 공정으로 용점 및 강도가 높으면서도 반응성을 향상시킨 고점도 PCTG 수지를 빠른 시간에 제조하는 방법을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하고자 하는 것으로서, 간단한 방법과 공정 조건으로도 용점이 높으면서도 강도가 높은 고점도 PCTG 수지를 빠른 공정 시간에 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체, 다가 알코올, 촉매 및 안정제를 포함하는 슬러리를 모노머 반응기에 첨가하고 가열하여 모노머 반응을 수행하는 단계; 및
- [0017] 상기 모노머 반응의 생성물을 폴리머 반응기로 이송하여 중합 반응을 수행하는 단계를 포함하는 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법에 있어서,
- [0018] 상기 모노머 반응 생성물의 35 내지 65중량%을 폴리머 반응기로 이송하고, 잔량에 상기 슬러리를 추가로 첨가하

여 모노머 반응을 수행하고,

- [0019] 상기 슬러리 첨가 후 수행된 모노머 반응 결과물의 35 내지 65중량%를 폴리머 반응기로 이송하여, 이송된 모노머 반응 결과물에 대하여 중합 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는, 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜(polycyclohexylenedimethylene terephthalate glycol)의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체; 및 다가 알코올을 1:1.1 내지 1:3.0의 몰비로 첨가할 수 있다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체는 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate; DMT), 테레프탈산(terephthalic acid; TPA), 이소프탈산(isophthalic acid), 나프탈렌디카르복시산(naphthalene dicarboxylic acid; NDA) 및 이들의 유도체로부터 선택될 수 있다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 다가 알코올은 에틸렌글리콜(ethylene glycol; EG), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 네오펜틸글리콜(neopentyl glycol), 1,4-싸이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol; CHDM), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol) 및 트리메틸올프로판(trimethylol propane; TMP)로 구성된 군에서 선택된 2종 이상의 다가 알코올일 수 있으며, 바람직하게는, 1,4-싸이클로헥산디메탄올 50 내지 90몰%, 및 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 네오펜틸글리콜(neopentyl glycol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol) 및 트리메틸올프로판(trimethylol propane; TMP)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 다가 알코올 10 내지 50mol%를 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 다가 알코올은 트리메틸올프로판(TMP)을 전체 알코올 중 0.1 내지 1.5mol%로 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 촉매는 아세트아연, 아세트칼슘, 아세트코발트, 아세트망간, 디부틸틴옥사이드, 부틸-이소프로필티타네이트, 테트라-이소프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 테트라-이소프로필티타네이트, 테트라-n-프로필티타네이트, 티타늄옥사이드, 테트라부틸티타네이트 및 티타늄킬레이트 화합물로 구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0025] 본 발명에서, 상기 촉매는 전체 반응물의 중량을 기준으로 20 내지 800ppm 첨가될 수 있다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 상기 안정제는 트리메틸포스페이트(trimethylphosphate), 트리에틸포스페이트(triethylphosphate), 네오펜틸디아릴옥시틸포스페이트, 트리페닐포스페이트(triphenylphosphate), 트리에틸포스포노아세테이트(triethylphosphonoacetate), 인산(Phosphoric acid) 및 아인산(Phosphorous acid)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0027] 본 발명에서, 상기 안정제는 전체 반응물의 중량을 기준으로 30 내지 600ppm 첨가될 수 있다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 모노머 반응은 반응 온도를 5 내지 10℃/분으로 승온시켜 최종 반응 온도가 250 내지 290℃가 되도록 수행될 수 있다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 중합 반응은 250 내지 300℃에서 수행될 수 있다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 중합 반응은 진공을 30 내지 40분에 걸쳐 적용하여 수행될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 모노머 반응 및 중합 반응은 산소가 차단된 상태에서 수행될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 중합 반응은 교반 속도를 점차적으로 줄여가면서 수행될 수 있다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 중합 반응은 0.001 내지 1.5mmHg에서 수행될 수 있다.
- [0034] 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 제조된 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜을 제공한다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 상기 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜은 0.6 내지 0.9dl/g의 고유 점도를 가질 수 있으며, 색좌표 L^* 값이 70 이상이고, b^* 값이 6 이하일 수 있다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 따른 폴리싸이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 제조방법은 종래 섬유, 병, 필름 등에 사용되는 PET에 2종 이상의 다가알코올을 첨가한 수지로서, 모노머 반응 생성물의 절반 가량을 폴리머 반응기로 이송하고, 잔량에 반응물 슬러리를 첨가하여 모노머 반응을 수행함으로써 용점, 강도가 높고 고유점도가 매우

높은 고기능성 플라스틱을 짧은 시간 내에 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명에 의해 제조된 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜의 화학 구조를 나타낸다.
 도 2는 Ubbelodhe 점도관의 내부 구간 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 구현예에 대하여 상세하게 설명한다. 이하 설명은 본 발명의 구현예들을 용이하게 이해하기 위한 것일 뿐이며, 보호범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

[0042] 본 발명은 용점, 강도가 높고 고유점도가 매우 높은 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜(PCTG) 수지를 간단한 공정으로 단시간 내에 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다. 상기 PCTG의 화학 구조는 도 1에 나타낸 바와 같다.

[0043] 상기 PCTG는 기존의 PET에 2종 이상의 다가알코올을 첨가하여 용점이 높은 고강도의 수지를 만들 수가 있다.

[0044] 구체적으로, 본 발명에 따른 고기능성 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜 수지는 아래의 방법에 의해 제조될 수 있다:

[0045] 디카르복시산 및 디카르복시산 유도체, 다가 알코올, 촉매 및 안정제를 포함하는 슬러리를 모노머 반응기에 첨가하고 가열하여 모노머 반응을 수행하는 단계; 및

[0046] 상기 모노머 반응의 생성물을 폴리머 반응기로 이송하여 중합 반응을 수행하는 단계를 포함하는 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜 수지의 제조방법.

[0047] 이하, 본 발명의 바람직한 구현예인 PCTG 수지를 예로 들어 본 발명의 제조방법을 상세히 설명한다.

디카르복시산 및 다가 알코올

[0050] 본 발명의 폴리사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 글리콜 수지의 제조에 사용되는 디카르복시산 및 디카르복시산 유도체는 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate; DMT), 테레프탈산(terephthalic acid; TPA), 이소프탈산(isophthalic acid), 나프탈렌디카르복시산(naphthalene dicarboxylic acid; NDA) 등의 방향족 디카르복시산 및 이의 유도체 중 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하며, DMT 및 TPA 중 하나 이상을 사용하는 것이 고기능성 PCTG를 제조하기 위하여 가장 바람직하며, TPA가 용점 및 강도의 관점에서 가장 바람직하다.

[0051] 상기 다가 알코올은 1,4-사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol; CHDM), 에틸렌글리콜(ethylene glycol; EG), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 네오펜틸글리콜(neopentyl glycol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 트리메틸올프로판(trimethylol propane; TMP) 등의 다가 알코올을 2종 이상 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0052] 본 발명에 있어서, 상기 다가 알코올 성분은 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 에틸렌글리콜을 포함하는 것이 바람직하며, 전체 다가 알코올 성분 중 1,4-사이클로헥산디메탄올을 50 내지 90몰% 포함하고, 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올 및 트리메틸올프로판으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 다가 알코올을 10 내지 50mol% 포함하는 것이 더욱 반응성이 우수한 수지를 얻기 위해 바람직하다. 더욱 바람직하게는 1,4-사이클로헥산디메탄올 외의 다가 알코올을 1,4-사이클로헥산디메탄올 함량의 3 내지 40mol%로 포함하는 것이 더욱 반응성이 좋은 수지를 얻을 수 있다.

[0053] 또한, 반응성 향상과 높은 점도를 얻기 위해서는 기능성을 저해하지 않으면서도 용점이 높은 수지를 제조할 수 있는 다가 알코올의 도입이 중요하다. 이와 같은 다가 알코올로는 트리메틸올프로판(TMP)을 전체 알코올 중 0.1 내지 1.5mol%로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0054] 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.

[0055] 본 발명에서, 상기 디카르복시산 또는 디카르복시산 유도체와 다가 알코올은 1:1.1 내지 1:3.0의 몰비로 사용되

는 것이 바람직하다. 상기 몰비가 1:1.1 이하이면 과량으로 사용되는 알코올의 함량이 너무 적어 고분자 합성이 어렵고, 1:3.0 이상이면 상업적으로 원가에 미치는 영향이 커서 생산 비용이 부담이 되는 문제가 있다.

[0057] 촉매 및 안정제

[0058] 고강도 및 고점도의 수지를 얻기 위해서는 촉매와 안정제 선정이 중요하다.

[0059] 본 발명에서 사용가능한 촉매로는 아세트아연, 아세트갈슘, 아세트코발트, 아세트망간, 디부틸틴옥사이드, 부틸-이소프로필티타네이트, 테트라-이소프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 테트라-이소프로필티타네이트, 테트라-n-프로필티타네이트, 티타늄옥사이드, 테트라부틸티타네이트, 티타늄킬레이트 화합물 등이 바람직하고, 2종의 촉매를 9:1 내지 8:2의 몰비로 혼합하여 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0060] 상기 촉매는 전체 반응물의 중량을 기준으로 20 내지 800ppm 첨가되는 것이 안정적인 고분자 중합을 위하여 바람직하다. 촉매 투입량이 20ppm 이하면 효과가 미미하여 중합 반응이 잘 진행되지 않아 고분자가 되기 어렵고, 800ppm 이상이면 제조된 PCTG의 색상이 나빠질 염려가 있다.

[0061] 본 발명에서 사용 가능한 안정제로는 일반적인 폴리에스테르 중합 반응에 사용되는 안정제를 사용하는 것이 가능하지만, 더욱 바람직하게 트리메틸포스페이트(trimethylphosphate), 트리에틸포스페이트(triethylphosphate), 네오펜틸디아릴옥시드릴포스페이트, 트리페닐포스페이트(triphenylphosphate), 트리에틸포스포노아세테이트(triethylphosphonoacetate), 인산(Phosphoric acid), 아인산(Phosphorous acid) 등의 안정제를 단독 또는 혼합하여 사용하는 것이 좋다.

[0062] 상기 안정제는 전체 반응물의 30 내지 600ppm로 첨가되는 것이 바람직하다. 안정제 함량이 30ppm 이하이면 PCTG의 색상이 나빠질 염려가 있고, 600ppm 이상이면 반응시간이 길어서 생산성이 저하될 우려가 있으며, 안정제가 촉매에 비해 너무 많으면 고분자량의 중합체를 얻기가 어렵다.

[0064] 반응 공정

[0065] 본 발명에 따른 PCTG의 제조방법은 디카르복시산 또는 이의 유도체, 다가 알코올, 촉매 및 안정화제를 혼합한 슬러리를 모노머 반응기에 첨가하여 에스테르화 반응을 수행하는 제 1 단계와 에스테르화 반응이 완료된 생성물을 폴리머 반응기로 옮겨 중합 반응을 수행하는 제 2 단계로 구성된다.

[0066] 1차 반응인 모노머 반응은 시작 후 분당 5 내지 10℃ 정도로 온도를 상승시키면서 수행하는 것이 바람직하다. 반응기내 온도가 160 내지 180℃ 사이에서 부산물이 나오기 시작한다. 부산물은 주로 메탄올 또는 물이 나오는데 증류탑 온도가 올라가고 부산물 첫 방울이 떨어질 때를 이니셜포인트(initial point)라고 한다. 이니셜포인트 시간이 반응 시작 후 25분 이내면 온도가 너무 급격히 상승하여 모노머가 비산될 우려가 있고 원하는 분자량까지 도달이 어려우며, 45분 초과면 반응시간이 길어져 수지의 색상이 나빠지고 생산성도 저하되는 문제가 있다.

[0067] 이니셜포인트 이후 반응을 지속시켜 최종 반응 온도가 250 내지 290℃가 되도록 하는 것이 바람직하다. 모노머 반응 시간은 120 내지 240분이 바람직하다. 모노머 반응을 통해 생성된 생성물은 100 내지 800 사이의 COOH 산가(acid value)를 갖는 것이 바람직하다.

[0068] 폴리에스테르 반응은 앞에서 언급한 바와 같이 DMT 또는 TPA를 사용하고, 바람직하게는 TPA를 사용하는데, TPA의 단점은 에틸렌글리콜 등의 알코올에 용융이 잘 안되어 반응이 느려 결국 반응시간이 많이 걸린다는 점이다.

[0069] 본 발명에서는, 이를 해결하기 위해 1차 반응인 모노머 반응(에스테르 반응)의 반응물을 2배로 늘려서 반응을 하고, 반응 생성물의 25 내지 75중량%를 폴리머 반응기로 이송하고, 나머지 생성물은 반응물 슬러리(디카르복시산 또는 이의 유도체, 다가 알코올, 촉매, 안정제 등)을 이송된 함량만큼 다시 추가로 첨가하여 모노머 반응을 수행하였다. 상기 폴리머 반응기로 이송하는 반응 생성물의 양은 전체 생성물의 35 내지 65중량%가 더 바람직하고, 45 내지 55중량%가 더욱 바람직하며, 전체의 절반을 이송하는 것이 가장 바람직하다.

[0070] 일반적으로 모노머 반응의 생성물을 폴리머 반응기에 한꺼번에 투입하여 반응을 수행하면 모노머 반응 시작부터 종료까지 대략 6 내지 8시간 정도 소요된다. 반면, 모노머 반응의 생성물을 35 내지 65중량%만 폴리머 반응기로 이송하고 나머지는 반응물 슬러리와 혼합하여 다시 모노머 반응을 수행하는 경우, 전체적인 반응시간이 3 내지 4시간 가량으로 대폭 줄어드는 효과를 발휘한다. 이와 같은 반응 시간의 감소는 수지의 색상 관리를 용이하게 하고 생산성 향상 및 생산 원가 절감에도 기인할 수 있다.

[0071] 폴리머 반응기로 옮겨진 반응물(모노머 반응의 생성물)은 다시 온도를 올려서 중합 반응을 진행시킨다. 중합 반

응은 250 내지 290℃에서부터 승온시켜, 250 내지 300℃에서 중합 반응이 진행되도록 하는 것이 바람직하다.

[0072] 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 모노머 또는 올리고머가 비산하여 컨테이너로 넘어가는 경우가 있다. 그러한 경우 진공 라인이 막혀서 진공도가 떨어지면 고분자화가 어려워 지기도 하고 미반응 물질의 비산으로 인하여 디카르복시산 또는 이의 유도체와 다가 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 모노머 또는 올리고머의 비산을 방지할 수 있다. 10mmHg로 압력이 떨어진 후에는, 다시 약 15분 동안 10mmHg에서 0.1mmHg까지 압력 강하를 걸어주는 것이 비산을 최대한 방지하기 위해 바람직하다. 더욱 바람직하게는 중합 반응이 0.001 내지 1.5mmHg의 압력에서 수행되는 것이 고분자량 수지의 제조에 적합하다.

[0073] 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 전력치가 점차 올라가게 되는데 전력치가 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.

[0074] 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.

[0075] 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 2중의 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.

[0076] 본 발명에 있어서, PCTG 수지의 색상과 강도를 좋게 하기 위해서는, 촉매, 안정제, 반응 온도, 교반, 반응기 등의 여러 반응 조건들을 고려해야 하지만, 무엇보다 공정 중 산소 차단이 중요하다.

[0077] 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.

[0078] 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 1,000톤 이상 생산할 경우 연속 중합 공법이 유리하지만, 1,000톤 이하로 생산할 경우 회분법이 더 유리하다고 할 수 있다.

[0080] 수지의 물성

[0081] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 PCTG 수지는 0.4 내지 1.2dl/g, 바람직하게는 0.60 내지 0.90dl/g의 고유점도(Intrinsic Viscosity)를 갖는 것이 바람직하다. 이는 일반적인 PET 수지의 고유점도가 0.6 내지 0.65dl/g 정도인 것에 비하여 현저히 높은 수준인데, 이와 같은 고유점도가 확보되어야 용점이 높으면서도 강도가 높은 수지를 얻을 수 있다.

[0082] 또한, 본 발명에 따른 PCTG 수지는 색좌표의 L* 값이 65 이상, b* 값이 6 이하의 값을 갖는 것이 바람직하며, L* 값이 70 이상, B* 값이 5이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0084] 용도

[0085] 본 발명에 따른 PCTG 수지는 용점 및 강도가 매우 높기 때문에 고내열성이므로 식품 용기, 김치냉장고 김치통, 화장품 용기, 3D 프린터 수지, 치아 관련 수지, 자동차용 커넥터, 전자레인지용 조리기구 등에 적용하기가 적합하다.

[0086] 특히, 현재 3D 프린터에 사용되는 수지는 곡물에서 추출하여 만든 친환경 수지로 알려져 있는 폴리락트산(PLA)을 많이 사용하고 있는데 PLA는 잘 부러지는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 아크릴로니트릴 뷰타디엔 스타이렌(ABS) 수지가 제안되었으나, ABS 수지는 3D 프린팅시 녹으면서 유해 가스가 발생하기 때문에 대부분의 3D 프린팅 작업이 좁은 공간에서 이루어진다는 것을 고려할 때 장시간 작업 시 인체에 위해를 가할 우려가 있다.

[0087] 본 발명에 따른 PCTG 수지는 점도 및 강도가 높으며 인체에 유해한 가스를 배출하지 않기 때문에 상기 PLA 또는 ABS 수지를 대체하여 3D 프린터에 유용하게 사용될 수 있으며, 친환경 소재인 PLA 수지와 PCTG 수지의 브랜딩을 사용하는 것도 가능하다.

[0088] 또한, 본 발명에 따른 PCTG 수지는 고강도이기 때문에 임플란트 용으로도 활용이 가능하다.

[0090] **실시예**

[0092] 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.

[0094] **고유점도 측정방법**

[0095] o-클로로페놀(chlorophenol)에 실시예 및 비교예의 PCTG 수지를 1.2g/dl 농도로 용해시킨 후 Ubbelodhe 점도관을 사용하여 고유 점도를 측정하였다.

[0096] 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.

[0097] * 비점도
$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

[0098] (여기서, t는 용매가 점도계 내부 일정 구간을 통과하는 데에 소요된 시간; t₀는 용액이 동일 구간을 통과하는 시간을 측정한 것)

[0100] * 고유점도
$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 4A\eta_{sp}} - 1}{2Ac}$$

[0101] (여기서, A는 허긴스(Huggins) 상수로서 0.247이고, c는 농도 값으로서 1.2 dl/g이다)

[0103] **실시예 1**

[0104] 테레프탈산(TPA) 166g(1gmol), 1,4-시크로헥산디메탄올(CHDM) 100.8g(0.7gmol), 에틸렌글리콜(EG) 42.6g(0.69gmol), 트리메틸올프로판(TMP) 1.88g(0.014gmol), 테트라부틸티타네이트(TBT) 0.025g, 이산화티타늄(TiO₂) 0.01g, 인산(PA) 0.035g 및 트리메틸포스페이트(TM) 0.01g을 계량하여 준비하였다.

[0105] TPA를 에스테르화 반응기에 넣은 다음 CHDM, EG 및 TMP를 계량된 양의 절반 정도를 반응기에 투입하였다. 그런 다음 촉매(TBT 및 TiO₂) 및 안정제(PA, TM)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.

[0106] 질소 퍼징을 1분 정도 수행한 후 승온을 하여 반응을 시작하였다. 반응기의 온도를 분당 5~10℃씩 온도를 상승 시켜서 반응물들의 에스테르화 반응을 유도하였다. 이니셜포인트는 30~50분 사이로 조절하였으며, 최대 온도는 260℃로 조절하였다.

[0107] 모노머의 절반을 폴리머 반응기로 이송하기 위하여 반응기에 사이펀(siphon)관을 천정에서부터 2/3 아래로 박고 질소 압력을 가하여 사이펀관 위에 위치한 모노머를 폴리머 반응기(polymerization autoclave; PA)로 이송시켰

다.

- [0108] 생성물의 절반을 이송시킨 후, 에스테르화 반응기에 상기 반응물들로 구성된 슬러리를 채워넣고 다시 모노머 반응을 수행하였다. 최대 온도를 260℃로 조절하였으며, 부산물이 다 나올 때까지의 반응시간을 체크한 결과 240분간 모노머 반응을 수행한 것을 확인하였다.
- [0109] 상기 모노머 반응을 수행한 결과물의 절반을 폴리머 반응기로 이송시키고, 이송된 결과물에 대하여 반응 온도를 290℃로 승온시켜 60rpm의 속도로 교반을 시작하였다. 진공도를 1.0torr로 맞추고, 중합 반응을 진행하다가 교반기의 전력치가 20kW가 되면 pole change하여 교반 속도를 10rpm으로 줄여 반응을 진행하여 점도를 최대한 올리다가 전력치가 더 이상 올라가지 못하고 멈추면 신속하게 질소로 진공을 파괴하고 토출을 실시하였다. 반응은 약 190분 정도 수행되었다.
- [0110] 반응 조건 및 제조된 PCTG 수지의 물성을 아래의 표 1에 나타내었다.
- [0112] **실시예 2**
- [0113] 반응 온도 및 반응 시간을 표 1에 기재된 내용으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정으로 모노머 반응을 진행하였다.
- [0114] 폴리머 반응은 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 초기 교반 속도를 40rpm으로 하고, 전력치가 20kW가 되면 10rpm으로 변경하였다. 중합 반응은 약 200분간 수행 후 종료되었다.
- [0116] **실시예 3**
- [0117] 반응 온도 및 반응 시간을 표 1에 기재된 내용으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정으로 모노머 반응을 진행하였다.
- [0118] 폴리머 반응은 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 초기 교반 속도를 60rpm으로 하고 전력치가 20kW가 되면 30rpm으로 변경하여 다시 반응을 수행하다가 또 다시 전력치가 20kW가 되면 10rpm으로 줄여 반응을 수행하였다. 중합 반응은 약 175분 후에 종료되었다.
- [0120] **실시예 4**
- [0121] 상기 실시예 3과 동일하되, 폴리머 반응의 교반을 60rpm에서 40rpm, 20rpm 및 10rpm으로 변경하여 반응을 수행하였다. 중합 반응은 약 170분 후 종료되었다.
- [0123] **실시예 5**
- [0124] 상기 실시예 3과 동일하되, 폴리머 반응의 교반을 60rpm에서 45rpm, 30rpm, 20rpm 및 10rpm으로 변경하여 반응을 수행하였다. 중합 반응은 약 160분 후 종료되었다.
- [0126] **비교예 1 내지 5**
- [0127] 표 1에 기재된 조성 및 반응 조건으로 PCTG를 제조하되, 모노머 반응 후 생성물 전량을 폴리머 반응기로 이송하였으며, 중합 반응 중 전력치에 따른 교반 속도의 변경없이 표 1에 기재된 반응 속도에 따라 중합 반응을 수행하여 PCTG 수지를 제조하였다.

표 1

실시예	TPA (g)	알코올 (g)			촉매 (g)		안정제 (g)		폴리머 반응기 이송	모노머 반응 조건		중합 반응 조건			제조된 수지의 물성		
		1,4-CHDM	BG	TMP	TBT	TIO ₂	PA	TM		온도 (°C)	시간 (min)	교반 속도 (rpm)	온도 (°C)	시간 (min)	압력 (mmHg)	고유점도 (dl/g)	COL (L/b)
실시예 1	166	100.8	42.6	1.88	0.025	0.01	0.035	0.01	폴리머 반응기 이송	260	240	60 → 10	290	190	0.2	0.75	74/4
실시예 2	166	100.8	42.6	1.88	0.025	0.01	0.035	0.01	폴리머 반응기 이송	270	235	40 → 10	290	200	0.25	0.73	73/4
실시예 3	166	100.8	42.6	1.88	0.025	0.01	0.035	0.01	모노머 생성물의 1/2 이송	280	235	60 → 30 → 10	290	175	0.25	0.8	73/5
실시예 4	166	100.8	42.6	1.88	0.025	0.01	0.035	0.01	모노머 생성물의 1/2 이송	290	230	60 → 40 → 20 → 10	290	170	0.2	0.82	73/4
실시예 5	166	100.8	42.6	1.88	0.025	0.01	0.035	0.01	모노머 생성물 전체 이송	300	220	60 → 45 → 30 → 20 → 10	290	160	0.2	0.78	73/5
비교예 1	332	85.1	201.6	3.75	0.05	0.02	0.07	0.02	모노머 생성물 전체 이송	260	420	60	290	160	0.2	0.65	74/4
비교예 2	332	85.1	201.6	3.75	0.05	0.02	0.07	0.02	모노머 생성물 전체 이송	270	400	50	290	180	0.25	0.635	75/4
비교예 3	332	85.1	201.6	3.75	0.05	0.02	0.07	0.02	모노머 생성물 전체 이송	280	395	40	290	200	0.25	0.645	73/4
비교예 4	332	85.1	201.6	3.75	0.05	0.02	0.07	0.02	모노머 생성물 전체 이송	290	380	30	290	240	0.2	0.65	72/5
비교예 5	332	85.1	201.6	3.75	0.05	0.02	0.07	0.02	모노머 생성물 전체 이송	300	370	20	290	280	0.25	0.65	72/4

[0129]

[0131]

상기 표 1에서, 모노머 생성물의 1/2를 폴리머 반응기로 이송하고 반응물 슬러리를 첨가하여 모노머 반응을 수행한 실시예의 공정이 모노머 생성물 전량을 폴리머 반응기로 이송한 비교예의 공정에 비하여 훨씬 빠른 모노머 반응 속도를 나타내면서도 유사하거나 더 뛰어난 수준의 고유 점도를 갖는 PCTG 수지를 제조할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0132]

또한, 중합 반응 과정에서 실시예 1 내지 5는 비교예의 공정에 비하여 더 뛰어난 수준의 고유 점도를 갖는 수지를 제조한다는 것을 확인하였으나, 실시예 5와 같이 5번 이상 교반 속도를 변경할 경우에는 점도가 더 이상 상승하지 못하고 되려 감소하게 될 수 있어 적절한 교반 속도 변경 횟수가 중요하다.

[0133]

특히, 일반적으로 고분자 수지의 고유 점도가 올라가면 원하는 색상을 얻기가 어려운데, 실시예 1 내지 5에서는 고유 점도는 높이면서도 비교예 1 내지 5와 비슷한 수준의 색상을 갖는 PCTG 수지를 제조할 수 있다는 것을 확

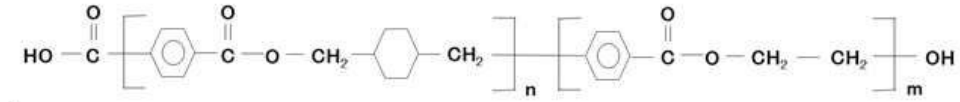
인하였다.

[0134]

종합적으로 실시예 4의 반응 온도 및 교반 속도 변경 조건에서 고유점도가 가장 높은 0.82dl/g을 나타낸다는 것을 알 수 있으며, 모노머 반응 온도가 290℃ 이상인 경우 색상에 좋지 않으므로 280℃ 이하가 적당하다는 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

