



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월24일
 (11) 등록번호 10-1911385
 (24) 등록일자 2018년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 63/199 (2006.01) C08G 63/83 (2006.01)
 C08G 63/85 (2006.01) C08K 5/5313 (2006.01)
 C08K 5/5317 (2006.01) C08K 5/5333 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C08G 63/199 (2013.01)
 C08G 63/183 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0113229

(22) 출원일자 2017년09월05일

심사청구일자 2017년09월05일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140039629 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

(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, 정자 벽산블루밍)

(74) 대리인
 해음특허법인

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **유연성을 향상시킨 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트계 수지로서 유연성을 향상시킨 제조 방법으로 수지 조성물은 디메틸테레프탈레이트, 테레프탈산 또는 이에 맞게 구성된 혼합물로서 디카르복실산, 등의 화합물과 디올, 및 트리올 화합물의 몰 비가 1:1.05 이상에서 1:2.5 이하의 구성요소가 되도록 투입하고 상기 디카르복실산 혼합물의 몰 비를 기준으로 네오펜틸글리콜 1%에서 10%까지 첨가하여 수지의 성질을 유연하게 하면서도 내구성이 강화된 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지를 얻을 수가 있다.

이때 고온 중합으로 열분해와 색상이 나빠 질 수 있는데 이를 극복하기 위해 특성에 맞게 복합 촉매와 복합 안정제로 이를 보완 할 수가 있었다. 복합 안정제로는 포스포로스산(Phosphorous acid), 트리메틸포스포릭산(Trimethyl phosphoric Acid), 포스포릭산(Phosphoric acid) 등을 사용하는 것이 좋고 복합 촉매로는 테트라부틸티타네이트(Tetrabutyl titanate) 티타늄옥사이드(TiO₂) 등을 복합적으로 사용하여 반응성도 향상시키고 색상도 향상시키는 효과를 얻을 수가 있다.

에스테르 교환반응 및 에스테르화 반응 시에는 상압반응 또는 가압반응(1 kg/cm²) 상태에서 270℃~300℃ 사이에서 중합을 하는 것이 반응 시간, 모노머 색상 등에 중요한 결과를 가져오고 2차 반응인 폴리머 중합에서도 많은 영향을 미친다. 이렇게 만들어진 모노머를 질소 압력으로 폴리머반응기로 옮긴 다음 온도를 다시 상승시켜서 290℃~310℃까지 상승하고 폴리머 반응 시에는 짧은 시간 내에 분자량을 올리기 위해 감압을 하는데 0.1 torr~2 torr 이내로 낮추어 주어야 추가로 들어간 알콜을 쉽게 반응기에서 제거 할 수가 있다. 이렇게 해서 얻어진 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트는 보다 유연성을 향상시켜 용도개발에 쉽게 접근 할 수가 있어 우수한 수지를 얻을 수가 있다.

(52) CPC특허분류

C08G 63/78 (2013.01)
C08G 63/83 (2013.01)
C08G 63/85 (2013.01)
C08K 5/5313 (2013.01)
C08K 5/5317 (2013.01)
C08K 5/5333 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160052260 A
KR1020140040041 A
KR1020150094144 A
KR1020160048015 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

폴리시크로헥실렌디메틸테레프탈레이트 수지의 제조 방법으로서,

반응기에 1,4-시클로헥산디메탄올(CHDM) 및 네오펜틸 글리콜을 포함하는 디올 화합물, 및 디메틸테레프탈레이트, 테레프탈산 또는 이의 혼합물로 구성된 디카르복실산 유도체 화합물을 1.1:1 내지 2.0:1의 몰비로 투입하는 단계;

원료를 질소 기류 하에서 교반하고, 270 내지 300℃에서 에스테르 교환반응 및 에스테르화 반응시켜 모노머를 생성하는 단계; 및

상기 생성된 모노머를 질소 압력을 이용하여 이송시키고, 0.01 내지 1.0 Torr 및 290 내지 310℃에서 축중합하는 단계

를 포함하고,

상기 디올 화합물이 디카르복실산 유도체 화합물 몰수를 기준으로 네오펜틸 글리콜을 8 내지 10몰% 포함하는 것을 특징으로 하는,

폴리시크로헥실렌디메틸테레프탈레이트 수지의 제조 방법으로서,

촉매를 투입하는 단계를 더 포함하고,

상기 촉매는 티타늄옥사이드; 및 테트라에틸티타네이트, 테트라-n-프로필 티타네이트, 테트라-이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라-이소부틸 티타네이트, 부틸-이소프로필 티타네이트, 디부틸틴옥사이드(dibutyltineoxide), 아세트산망간, 아세트산코발트, 아세트산칼슘 및 아세트산아연으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 복합 촉매인 것을 특징으로 하는,

폴리시크로헥산디메틸테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 디메틸테레프탈레이트 및 상기 테레프탈산으로 PTA(Purified terephthalic acid)를 사용하는,

폴리시크로헥실렌디메틸테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

디올 화합물로서 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올 및 1,4-부탄디올 중 선택된 1종 이상의 디올 화합물이 추가로 사용되고,

추가로 사용되는 디올 화합물의 함량은 전체 디올 화합물의 몰 수를 기준으로 10몰% 이하인,

폴리시크로헥산디메틸테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 디카르복실산 유도체 화합물의 몰 수를 기준으로 이소프탈산(Isophthalic acid) 0.1 내지 1.0몰%를 더 포함하여 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응과, 축중합 반응이 이루어지는,

폴리시크로헥산디메틸테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

산화안정제를 투입하는 단계를 더 포함하고,

상기 산화안정제는 트리메틸포스페이트(Tri-methylphosphate), 트리에틸 포스페이트(Tri-ethylphosphate), 네오펜틸디아릴옥시트릴 포스페이트, 트리페닐 포스페이트(Tri-phenylphosphate), 트리에틸포스포노아세테이트(Tri-ethylphosphonoacetate), 인산(Phosphoric acid) 또는 아인산(Phosphorous acid)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인,

폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 디카르복실산 유도체 화합물에 이소프탈산, 나프탈렌 2,6 디카르복실산 및 디메틸이소프탈산 중 선택된 1 종 이상이 2 내지 10몰%로 첨가하여 사용되는,

폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 티타늄계 촉매를 포함하고, 전체 투입량 중 상기 촉매가 10 내지 100ppm을 포함하여 합성되는,

폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

청구항 13

제 7 항에 있어서,

전체 투입량 중 상기 산화안정제를 70 내지 500ppm 포함하여 합성되는,

폴리시크로헥실렌 디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 고유점도(Inherent Viscosity)는 0.4 내지 1.2dl/g인,

폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 폴리시클로헥실렌디메틸테레프탈레이트 수지는 UTM 값으로 38 내지 40.2mps의 강도, 200 내지 220%의 연신율 및 247 내지 252mps의 탄성률을 갖는,

폴리시클로헥실렌디메틸테레프탈레이트 수지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유연성을 향상시킨 폴리시클로헥산디메틸테레프탈레이트(이하에서, 'PCT') 수지의 제조 방법에 관한 발명으로서, 보다 구체적으로는 PCT 수지의 고내열성은 유지하면서 종래의 PCT 수지와 비교하여 유연성을 보다 향상시킴으로써 용도 개발을 용이하게 하고 다양한 산업화에 적용할 수 있는 공중합체(copolymer)로서의 특성을 갖는 PCT 수지의 제조 방법에 관한 발명이다.

배경 기술

[0002] PCT 수지는 일반적으로 폴리알킬렌테레프탈레이트(Polyalkylene terephthalate)계 수지의 일종인데, 상기 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지는 폴리에스테르계로서 테레프탈산(Terephthalic acid, TPA), 또는 디메틸테레프탈레이트(Dimethyl terephthalate, DMT)와 알코올 성분인 알킬렌 디올 화합물을 일정 촉매 하에서 에스테르화 반응 및 폴리머 중합 반응시켜 생성된 고분자 화합물을 지칭한다.

[0003] 이러한 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지는 PP, PE와 같은 고분자 수지에 비해 내열성, 투명성, 강도, 가공성 등 제반 물성이 우수한 특징을 가지고 있다.

[0004] 이러한 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지는 알코올 성분(디올)의 종류에 따라 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, "PET") 수지, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(Polytrimethylene terephthalate, "PTT") 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트(Polybutylene terephthalate, "PBT") 수지, 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트(Polycyclohexylenedimethylene terephthalate, "PCT") 수지 등으로 구분될 수 있다.

[0005] 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-시클로헥산디메탄올(1,4-Cyclohexane dimethanol, CHDM)을 사용한다.

[0006] 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 폴리에스터 공중합체(Copolyester) 또는 2종 이상의 호모폴리머를 상호 블렌딩한 형태로 생산되기도 한다.

[0007] PET는 우수한 물성을 보유하지만 용점이 낮아 제한적이고, PBT 역시 용점이 너무 낮아 정밀화학 또는 기능성 고분자 엔지니어링 플라스틱에 적용하기에는 부적합하여 용점이 높은 수지와 브랜딩하는 기술이 발달되어 왔는데, 고내열성 수지와의 브랜딩 시 열분해 및 색상이 급격히 저하될 수 있는 문제가 있다.

[0008] 이와 같이, 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지는 일반적으로 단일 알코올 성분으로 구성된 호모폴리머의 형태를 갖지만, 그에 적합한 알코올을 선정하고 공중합체로 합성하여 고내열성은 유지하면서 유연성을 향상시키는 기술이 요구된다.

[0009] PCT는 오래전부터 개발되었음에도 불구하고 사용하는데 많은 제약이 있다. 특히, PCT의 적합한 용도를 찾지 못하였는데 최근 고내열성의 수지를 요구하는 기능성 엔지니어링 플라스틱의 분야에서 그 활용도가 점점 증가하고 있다. 예를 들어, LED TV, 전기 자동차 등이 개발되면서 고내열성 수지의 필요가 증가하고 있고(예를 들어, LED TV에는 빛 반사판으로 이용, 전기 자동차에서는 커넥터로 사용), 실제로 그 수요 또한 급격하게 증가하고 있다.

[0010] 앞서 언급한 다른 수지의 특성을 좀 더 살펴보면, 단일 성분계(단일 디올)인 호모폴리머를 기준으로 살펴보면, PET 수지는 용점(256℃)이 높고, 투명성, 강도 등 물성이 우수하여 플라스틱 용기를 비롯하여 범용 플라스틱으로 널리 이용되고 있으나, 결정화 속도가 상대적으로 낮아 높은 결정화도가 요구되는 엔지니어링 플라스틱 용도

로는 한계가 있다.

- [0011] PBT 수지는 PET 수지에 비해 결정화 속도가 높고, 물성도 우수하여 엔지니어링 플라스틱 용도로 적합하나, 용점이 225℃로 PET 수지(256℃)에 비해 상대적으로 낮아 내열성이 요구되는 플라스틱 용도로는 한계가 있다.
- [0012] 이에 반해 PCT 수지는 용점이 290℃ 이상으로 PBT 수지(225℃)나 PET 수지(256℃)에 비하여 내열성이 매우 우수하고, 결정화 속도도 높으며, 치수안정성(dimensional stability)도 우수하여 슈퍼엔지니어링 플라스틱(super engineering plastic)으로 분류된다.
- [0013] 게다가, PCT 수지는 생산 비용도 상대적으로 저렴한 편이며, 예를 들어 경쟁 플라스틱 제품에 비해 생산 가격의 PCT 수지는 전기/전자에 사용되는 특수 커넥터, 릴레이(계전기), 표면 실장용 소켓, 자동차 엔진룸에 구비되는 하네스용 소켓과 엔진룸 커버, LED TV의 백라이트 반사판 재료로 이용되고 있다.
- [0014] PCT 수지는 산 성분으로 테레프탈산(TPA) 또는 디메틸테레프탈레이트(DMT)와 알코올 성분으로 1,4-시클로헥산디메탄올(CHDM)을 티타늄계 또는 주석계 촉매 존재하에 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키고 축중합하여 획득될 수 있다. 참고로, PCT 수지는 미국 이스트만(EASTMAN) 사가 최초로 개발·생산하여 2000년 뒤퐁(DUPONT) 사에 매각되어 현재 상표명 트라이탄(TRITAN™)으로 시판하고 있으며, 국내에서는 SK 케미칼사에서 생산하고 있다.
- [0015] PCT 수지는 산 성분으로 1,4-시클로헥산디메탄올 단일 성분으로 제조된 PCT 수지는 물론, 산 성분 중에 1,4-시클로헥산디메탄올을 주성분으로 하고, 다른 에틸렌 글리콜과 같은 이중 알코올 성분을 부성분으로 포함된 폴리 에스테르 공중합체를 포함한다.
- [0016] PCT 수지, 특히 호모폴리머 PCT 수지는 용점이 290℃ 이상인 고내열성 수지이다. PCT 수지는 PET, PBT 등에 비해 결정화도는 높고 고내열성이지만 수지의 특성상 유연성이 떨어져서 용도 개발에 많은 제약을 받으며, 따라서 PCT 수지의 유연성을 향상시키는 요구가 당 업계에서 점점 증가하고 있는 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 PCT 수지의 유연성을 높이기 위해 다 가 알콜을 사용하고 그에 따른 반응성 저하 및 색상 변화를 방지하기 위해 복합 촉매 및 복합 안정제를 사용함으로써 유연성과 색상이 우수한 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트계 수지의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명은 SUS 반응기 내에 디메틸테레프탈레이트, 테레프탈산 또는 이의 혼합물로 구성된 디카르복실산 유도체 화합물과, 1,4-시클로헥산디메탄올 함량이 전체 디올 화합물 몰수를 기준으로 90 mol% 이상인 디올 화합물을, 디카르복실산 유도체 화합물과 디올 화합물의 몰비가 1:1.1 ~ 1:2.0가 되도록 투입하고, 상기 디카르복실산 유도체 화합물 몰수를 기준으로 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올 등의 알콜을 2 내지 10mol% 첨가한다. 상기 디메틸테레프탈레이트 및 상기 테레프탈산으로 PTA(Purified Terephthalic Acid)를 사용할 수 있다. 여기서, 카르복실산은 기존의 테레프탈산에 이소프탈산, 나프탈렌 2,6 디카르복실산, 디메틸이소프탈산 등의 산 종류가 1개 이상 2 ~ 10 몰% 이내로 포함하여 중합한다. 이렇게 원료가 투입 다음 산화안정제 및 열안정제를 투입하고, 질소 퍼지(Purge) 하에서 다시 촉매를 투입한 반응기 내로 공기가 들어가지 못하게 차단을 한다.
- [0019] 이때 반응기 내에 산소를 완전히 제거하기 위해 질소를 투입하여 질소 압력이 2 kg/cm² 되도록 압력을 가하고, 배기(vent)하며, 다시 질소를 가압했다가 배기를 시켜주면 반응기 내에 산소를 완전하게 제거할 수가 있다. 에스테르 교환 반응 및 에스테르화 반응이나 폴리머 중합 온도가 매우 높기 때문에 아주 소량의 산소가 있어도 산화되어 색상이 나빠지거나 열분해가 발생하는데, 위와 같이 반응기 내의 산소를 완전하게 제거함으로써 색상 저하 및 열분해를 최대한 방지할 수 있다.
- [0020] 이렇게 산소가 차단된 상태에서 에스테르교환 반응 및 에스테르화 반응을 위한 가열을 수행하는데, 여기서 너무 빨리 가열을 하면 비산의 염려와 색상 변화의 위험이 있고, 반대로 너무 천천히 가열을 하면 반응 속도가 늦어져 생산성이 저하될 뿐 아니라 폴리머 반응에서 고분자가 형성되지 못할 확률이 높아진다. 그러므로, 시작 단

계에서는 1분에 7~10℃ 상승이 효과적이고, 20분이 경과한 후에는 1분에 3~5℃ 정도로 승온시키는 것이 이상적이다.

[0021] 270℃~300℃에서 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시켜 올리고머를 생성한 다음에 모노머를 폴리머 반응기로 이송함에 있어 반드시 질소로 가압하여 이송하여야 하는데, 여기서 너무 높은 압력을 가하면 화상 위험이나 기벽에 튀기 때문에 0.5kg/cm²가 적당하다. 이하의 본 명세서에는, 이렇게 이송된 모노머를 285℃~320℃ 진공 반응 하에서 축중합 반응시키는 것을 특징으로 하는 폴리시클로헥산디메틸테레프탈레이트계 수지의 제조 방법을 제공한다.

[0022] 상기 디올 화합물에서 1,4-시클로헥산디메탄올을 제외한 나머지 디올 화합물은 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올 중에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 이의 함량은 전체 디올 화합물 몰수를 기준으로 2~10 mol % 이하로 함유될 수 있다.

[0023] 본 발명의 PCT계 수지는 내충격성을 향상시키기 위하여 디카르복실산 성분으로 이성질체인 이소프탈산(Isophthalic acid)이 소량 더 포함되어 중합될 수 있다. 여기서, 이소프탈산의 함량은 상기 디카르복실산 유도체 화합물 몰수를 기준으로 0.1~10 mol% 포함되는 것이 바람직하다.

[0024] 상기 촉매는 티타늄옥사이드, 테트라에틸티타네이트, 테트라-n-프로필 티타네이트, 테트라-이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라-이소부틸 티타네이트, 부틸-이소프로필 티타네이트의 티타늄계, 디부틸틴옥사이드(Dibutyltinoxide)의 주석계, 아세트산망간, 아세트산코발트, 아세트산칼슘, 아세트산아연으로 이루어진 군에서 선택된 1 종류 이상에서 전체 투입량에 10 ppm~100 ppm 사이에 투입하는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 산화안정제는 트리메틸포스페이트(Tri-methylphosphate), 트리에틸 포스페이트(Tri-ethylphosphate), 네오펜틸디아릴옥시리틀 포스페이트, 트리페닐 포스페이트(Tri-phenylphosphate), 트리에틸포스포노아세테이트(Tri-ethylphosphonoacetate), 인산(Phosphoric acid) 또는 아인산(Phosphorous acid)로 이루어진 군에서 선택된 1종류 이상의 종류를 선별하여 PCT 전체 투입량의 20 ppm~120 ppm을 투입하는 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명에서 해결 과제에 결정적인 수단은 다가 알콜을 사용하여 공중합체를 만들어서 유연성을 높게 하는 것인데, 특히 수지의 성질 중 유연성을 측정할 수 있도록 UTM을 사용하여 수치화한 것을 특징으로 한다. 고유점도 0.5~1.2 dl/g, col-L 80 이상의 값(수치가 높을수록 양호함)을 요구하고 col-b 6 이하의 값(수치가 낮을수록 양호함)이 좋으며 UTM 값이 강도:38~40.2 mps, 연신율:200~220%, 탄성률:247~252 mps 내의 수치일 때 탄성률이 우수하다.

발명의 효과

[0027] 본 발명은 일반적인 폴리시클로헥산디메틸테레프탈레이트 수지제조 방법에 알콜 종류를 다양화해서 유연성을 향상시키는 것으로서, 본 방법에 따라 제조된 PCT 수지는 종래 PCT 수지에 비해 유연성이 향상되고 폴리시클로헥산디메틸테레프탈레이트 제조 과정에서 복합 촉매 및 복합 안정제를 사용함으로 반응성 저하와 색상 불량을 방지한다.

[0028] 이로 인해 용도 개발에 어려움을 겪고 있던 전기 전자 커넥터, 소켓, SMT 등 예도 적용이 용이해지고, 방열판, 자동차 모터 커버, 온도 조절기 등에도 사용 가능하며, 따라서 그 활용이 증가할 것으로 기대된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명에 있어서, 용어 "폴리시클로헥산디메틸테레프탈레이트계 수지(PCT계 수지)"는 호모폴리머인 PCT 수지는 물론, PCT 폴리에스테르 공중합체(Copolyester) 또한 포함한다. PCT 수지는 디올 성분으로 1,4-시클로헥산디메탄올 단독으로 중합된 것을 의미하고, PCT 폴리에스테르 공중합체는 1,4-시클로헥산디메탄올 외에 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올 등이 함께 중합된 다성분계 PCT 수지를 의미한다. 본 발명에 있어서, 상기 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올은 전체 디올 몰수를 기준으로 10 mol% 이하를 갖는다. 본 발명에 있어서 PCT계 수지는 디올 성분 중 1,4-시클로헥산디메탄올 함량이 90 mol% 이상이고, 네오펜틸글리콜 함량이 10mol% 이내로 제조된다.

[0030] 본 발명자는 PCT 수지의 유연성을 높여 내구성도 향상시키고 전기·전자, 전기 자동차 등 금속 대체용으로도 활용하도록 하기 위해서 PCT 수지 개질 연구를 수행한 결과, 종래 PCT 단량체 성분보다는 알콜 성분을 복합적으로 사용하면서도 반응성이나 색상 변화에 좋은 영향을 줄 수 있는 다가 알콜, 복합 촉매 및 복합 안정제의 선정에

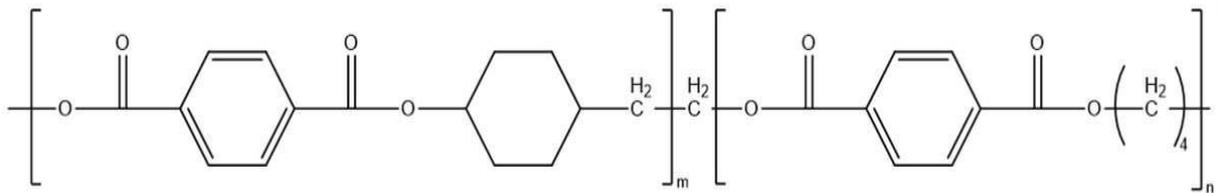
특히 중점을 두었다.

- [0031] 본 발명은 반응기 내에서 1,4-시크로헥산디메탄올을 포함하는 디올 화합물에 테레프탈산 또는 디메틸테레프탈산, 이소프탈산을 포함하는 디카르복실산을 포함하는 산류/글리콜(glycol)류가 1:1.1에서 1:3 이하의 몰%를 기준으로 중합한 값이 고유점도(Intrinsic Viscosity) 값이 0.4~1.2 dl/g이고 UTM 값이 강도:38~40.2 mps, 연신율:200~220%, 탄성률: 247~252mps 값이 col-L 80 이상, col-b 5 이하의 우수하고 탄성률이 향상된 폴리시클로헥산디메틸테레프탈레이트 수지의 제조 방법을 제안한다.
- [0032] 상기 고분자 화합물을 획득하기 위해서는 촉매의 선정이 아주 중요한데, 촉매는 하기 종류의 촉매가 반응에 많은 도움이 된다. 티타늄옥사이드, 테트라부틸티타네이트, 테트라-n-프로필 티타네이트, 테트라-이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라-이소부틸 티타네이트, 부틸-이소프로필 티타네이트의 티타늄계, 디부틸틴옥사이드(Dibutyltineoxide)의 주석계, 아세트망간, 아세트코발트, 아세트칼슘, 아세트아연으로 이루어진 군에서 선택하는 것이 바람직하고 적어도 티타늄옥사이드 이외 1종 이상을 약 10%~30% 섞어서 사용하는 것이 효과적이며 두 종류 합쳐서 원부원료 투입량에 50 ppm~400 ppm 사이가 바람직하다.
- [0033] 촉매 투입량이 50 ppm 이하이면 반응 시간이 길어져서 생산성에도 문제가 될 뿐 아니라 반응 시간이 너무 길면 색상도 변하고 고분자화하는 데도 문제가 될 수 있으며 촉매 투입량이 400 ppm 이상이면 반응 시간은 줄어드는 대신 색상 조절이 너무 어렵고 제품화 이후 장기간 상온 방치 시에 변질의 우려가 있기 때문에, 어떠한 종류의 촉매를 선정하느냐 또한 중요한 문제이다.
- [0034] 참고로, 촉매가 사용되면 반드시 안정제도 사용되어야 하고, 다가 알콜의 사용으로 반응성 저하를 방지하기 위해 복합 촉매를 사용한 만큼 복합 안정제를 사용하는 것이 중요하다. 안정제의 종류로는 트리메틸포스페이트(Tri-methylphosphate), 트리에틸포스페이트(Tri-ethylphosphate), 네오펜틸디아릴옥시릴 포스페이트, 트리페닐 포스페이트(Tri-phenylphosphate), 트리에틸포스포노아세테이트(Tri-ethylphosphonoacetate), 인산(Phosphoric acid), 아인산(Phosphorous acid) 등이 있고, 트리메틸포스페이트(Tri-methylphosphate), 인산(Phosphoric acid)를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하며, 인산(Phosphoric acid)은 트리메틸포스페이트(Tri-methylphosphate)의 10~30%가 적당하다.
- [0035] 이렇게 두 종류의 합이 전체 투입량 중 70 ppm~500 ppm이 바람직한데, 70 ppm 이하로 투입되면 반응 시간은 줄어들지만 색상 조절이 어렵고, 500 ppm 이상 투입되면 색상 조절은 가능하지만 반응 시간이 매우 느려서 생산성이 저하되기 때문에, 안정제 선정과 함께 트리메틸포스페이트(Tri-methylphosphate) 및 인산(Phosphoric acid)의 적당량 투입이 매우 중요하다.
- [0036] 위에서 언급한 산류와 글리콜류를 반응기 내에서 반응 시작 전에 2~3분 정도 질소 퍼지(Purge)하는 것은 색상을 좋게 하는데 도움이 된다.
- [0037] 그 다음 온도를 상승시키는데 너무 급격히 온도를 상승시키면 색상이 변하거나 반응 이전에 비산이 될 수가 있다. 따라서, 온도는 가능한 한 조금씩 증가시키는 것이 바람직한데, 다만 온도를 너무 천천히 증가시키면 생산성의 저하를 야기한다. 반응 시작 이후 30~50분 사이에 이니셜포인트(부산물인 처음 나오는 시점)가 되도록 조절하는 것이 바람직하고, 반응 시간은 시작부터 종료 시점까지 120분부터 240분 사이가 바람직하며, 반응 온도는 270℃~300℃ 사이로 조절하는 것이 바람직하다. 이니셜포인트가 30분 이내면 너무 급격하게 온도를 상승시켜 비산이 될 수 있고, 50분이 넘어가면 반응이 길어지고 모노머 반응이 너무 길어지게 되고 결국은 생산성이 떨어질 수 있다.
- [0038] 총 반응 시간이 120분 이내면 반응 시간이 짧아서 산가(COOH값)가 높아서 폴리머 반응에서 고분자가 안 될 가능성이 있고, 총 반응 시간이 240분 이상이면 색상이 변할 가능성이 있고 생산성이 떨어져서 비용에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 반응 압력은 디메틸테레프탈레이트인 경우에는 상압으로 반응시켜도 무방하지만, 테레프탈산인 경우에는 가압(1 kg/cm²) 반응을 시켜도 좋은 결과를 얻을 수가 있다. 이렇게 중합하여 얻어진 모노머를 폴리머 반응기로 이송하는데 반드시 질소로서 이송해야 색상 변화가 없으며, 화재 예방에도 도움이 된다. 이렇게 이송된 모노머를 일정 시간 반응시키고 짧은 시간에 고분자화 하기 위해서는 진공 반응을 해야 하는데 초기에는 분자량이 낮기 때문에 서서히 저진공 반응을 시키는 것이 중요하다.
- [0039] 종래에는 삼방변을 수동으로 미세 조정하였으나 근래에는 컴퓨터 프로그램에 의한 솔레노이드 밸브를 사용하여 760 mmHg~20 mmHg까지 30분만에 도달할 수 있고, 그 후 20 mmHg~풀진공까지 약 10분에 나누어 걸어주면 고분자화 하는데 이상적인 반응이 될 수 있다. 여기서, 진공도는 0.01 torr~1 torr 사이에서 폴리시클로헥산디메틸테레프탈레이트 수지를 제조하는 것이 고분자에 좋고, 폴리머 반응시 반응 시간은 수지의 종류, 촉매, 안정제에

따라서 크게 달라질 수가 있지만 일반적인 폴리머 반응은 총 폴리머 반응 시간이 100분~300분 사이가 적당하다.

[0040] 반응 온도는 폴리머 제조 시 290℃~320℃ 사이에서 중합하는 것이 가장 바람직하고, 290℃ 이하이면 중합이 잘 안 되고 용점이 높아서 고화의 염려가 있고, 320℃ 이상이면 열분해가 일어나기 쉽다. 따라서, 원하는 점도가 달성되면 고온 중합이기 때문에 중합이 끝나면 가능한 한 빠른 시간 내에 반응기 밖으로 빼내야 열분해를 최대한 방지 할 수 있다. 적어도 반응 시간이 끝나고 30분 이내에 반응기 내에서 꺼내지 못하면 열분해로 인해 분자량도 떨어지고 색상도 변하여 제품으로서 사용하기가 어려워질 수 있으므로 반드시 짧은 시간에 토출하는 것이 중요하다.

[0041] 본 발명에서의 실험은 회분법(Batch polymerization)을 실시하지만, 양산 설비로 들어갔을 때는 연속 중합(Continuous polymerization) 및 회분법(Batch polymerization, 이하 Bx라 함) 모두 실시가 가능하며, 참고로 2000톤까지는 회분법이 바람직하고, 2000톤 이상이면 연속중합(Continuous polymerization, 이하 C.P라 함) 방식이 바람직하다. C.P 공법이 초기에 조건을 설정하기가 어렵지만, 일단 조건을 설정하면 인건비를 절약할 수 있을 뿐만 아니라 품질 관리도 더 용이하여 Bx식 보다는 C.P 공법의 색상이 선호된다.



[0042] (화학 구조식)

[0043] 실시예 1.

[0045] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄을 595 g(4.132 g mol), 네오펜틸 글리콜 8.784(0.08 g mol), 티타늄옥사이드 0.397 g, 테트라부틸티타네이트 0.04 g, 트리메틸포스페이트 0.49 g, 포스포로스산 0.05 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음에 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0046] 실시예 2.

[0047] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄을 582.93 g(4.05 g mol), 네오펜틸 글리콜 17.54 g(0.168 g mol), 티타늄옥사이드 0.353 g, 테트라부틸티타네이트 0.08 g, 트리메틸포스페이트 0.44 g, 포스포로스산 0.11 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음에 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0048] 실시예 3.

[0049] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012g mol), 1,4-시크로헥산디메탄을 570.78 g(3.96 g mol), 네오펜틸 글리콜 26.31 g(0.25 g mol), 티타늄옥사이드 0.308 g, 테트라부틸티타네이트 0.132 g, 트리메틸포스페이트 0.38 g, 포스포로스산 0.16 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

출한다.

[0050]

실시예 4.

[0051]

에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄올 558.64 g(3.87 g mol), 네오펜틸글리콜 35.08 g(0.34 g mol), 티타늄옥사이드 0.308 g, 테트라부틸티타네이트 0.132 g, 트리메틸포스페이트 0.38 g, 포스포로스산 0.16 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소 압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0052]

실시예 5.

[0053]

에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄올 546.50 g(3.79 g mol), 네오펜틸글리콜 43.85 g(0.42 g mol), 티타늄옥사이드 0.308 g, 테트라부틸티타네이트 0.132 g, 트리메틸포스페이트 0.38 g, 포스포로스산 0.16 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0054]

비교예 1.

[0055]

에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄올 607.2 g(4.217 g mol), 티타늄옥사이드 0.442 g, 트리메틸포스페이트 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소 압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0056]

비교예 2.

[0057]

에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄올 595 g(4.132 g mol), 네오펜틸글리콜 8.784 g(0.08 g mol), 티타늄옥사이드 0.442 g, 포스포로스산 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30 ~ 40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0058]

비교예 3.

[0059]

에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄올 595 g(4.132 g mol), 네오펜틸글리콜 8.784 g(0.08 g mol), 티타늄옥사이드 0.397 g, 테트라부틸티타네이트 0.04 g, 트리메틸포스페이트 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0060]

비교예 4.

- [0061] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄올 595 g(4.132 g mol), 네오펜틸 글리콜 8.784 g(0.08 g mol) 티타늄옥사이드 0.442 g, 트리메틸포스페이트 0.49 g, 포스포로스산 0.05 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.
- [0062] 비교예 5.
- [0063] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄올 595 g(4.132 g mol), 네오펜틸 글리콜 8.784 g(0.08 g mol), 티타늄옥사이드 0.397 g, 테트라부틸티타네이트 0.04 g, 포스포로스산 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.
- [0064] 실시예 1.(표 2)
- [0065] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄올 546.50 g(3.79 g mol), 네오펜틸글리콜 43.85 g(0.42 g mol), 테트라에틸티타네이트 0.442 g, TMP 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.
- [0066] 실시예 2.(표 2)
- [0067] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄올 546.50 g(3.79 g mol), 네오펜틸글리콜 43.85 g(0.42 g mol), 테트라에틸티타네이트 0.442 g, PA 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.
- [0068] 실시예 3.(표 2)
- [0069] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄올 546.50 g(3.79 g mol), 네오펜틸글리콜 43.85 g(0.42 g mol), 테트라-n-부틸티타네이트 0.442 g, TMP 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.
- [0070] 실시예 4.(표 2)
- [0071] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄올 546.50 g(3.79 g mol), 네오펜틸글리콜 43.85 g(0.42 g mol), 테트라-n-부틸티타네이트 0.442 g, PA 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃

에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0072] 실시예 5.(표 2)

[0073] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄을 546.50 g(3.79 g mol), 네오펜틸글리콜 43.85 g(0.42 g mol), 테트라-이소부틸티타네이트, 0.442, TMP 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0074] 실시예 6.(표 2)

[0075] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄을 546.50 g(3.79 g mol), 네오펜틸글리콜 43.85 g(0.42 g mol), 테트라-이소부틸티타네이트, 0.442, PA 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0076] 실시예 7.(표 2)

[0077] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄을 546.50 g(3.79 g mol), 네오펜틸글리콜 43.85 g(0.42 g mol), Tio2 0.442, TMP 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0078] 실시예 8.(표 2)

[0079] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄을 546.50 g(3.79 g mol), 네오펜틸글리콜 43.85 g(0.42 g mol), Tio2 0.442, PA 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0080] 실시예 9.(표 2)

[0081] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄을 546.50 g(3.79 g mol), 네오펜틸글리콜 43.85 g(0.42 g mol), TBT 0.442, TMP 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0082] 실시예 10.(표 2)

[0083] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 500 g(3.012 g mol), 1,4-시크로헥산디메탄을 546.50 g(3.79 g mol), 네오펜틸글리콜 43.85 g(0.42 g mol), TBT 0.442, PA 0.55 g 등을 질소 퍼지(Purge) 하에 넣은 다음 산소를 제거하기 위해 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 배기(Vent)시키고 다시 질소압을 가하고 배기(Vent)시키기를 3회 반복하고 반응기 뚜껑을 커버한 다음 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160℃에서 180℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 약 180분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 PA 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데 이때 진공도는 0.001에서 1.0 torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300℃로 하여 약 100분 정도 진공 반응을 하고 토출한다.

[0084] 고유점도 평가

[0085] 실시예 1 내지 5와 비교예 1 내지 5 모두에 대해 고유점도(IV)를 측정하였다.

[0086] 측정 방법으로는 o-클로로페놀(chlorophenol)에 PCT 수지를 용매에 1.2 dl/g 의 농도로 넣고 70~80℃에서 60분~90분 정도로 중탕 가열 후 완전 용해되면 상온까지 식힌 후 30℃의 점도관에 넣고 측정하기 위해 우베로데(Ubbelohde) 점도계(Capillary Viscometer)를 사용하여 측정하는데 하기와 같은 식으로 비점도(Specific Viscosity)를 측정하고 고유점도를 측정하였다.

[0087] * 비점도
$$(\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

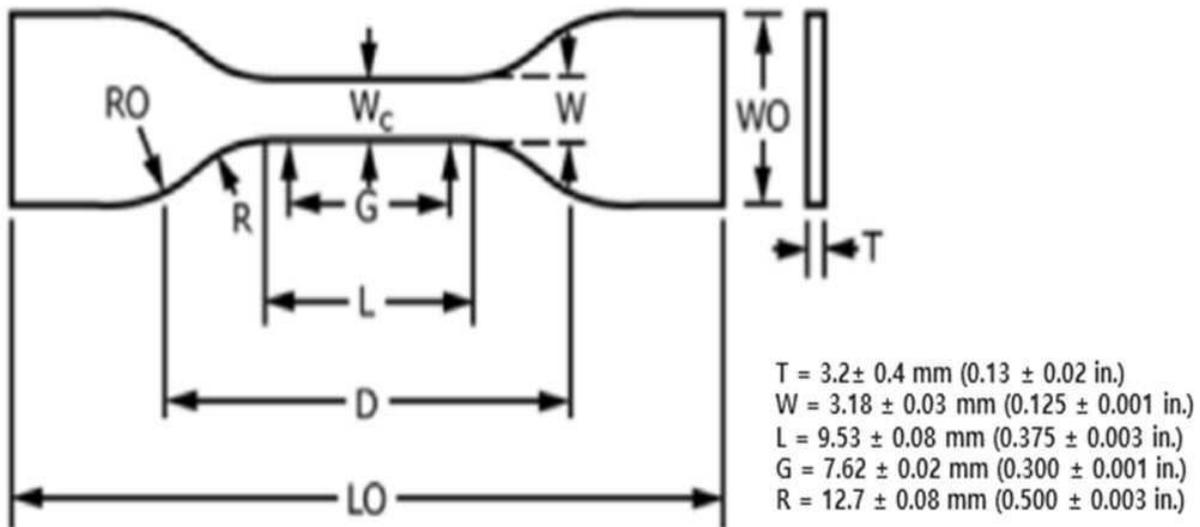
[0088] (여기서, t는 용매가 점도계 내부 일정 구간을 통과하는 데에 소요된 시간; t₀는 용액이 동일 구간을 통과하는 시간을 측정한 것)

[0089] * 고유점도
$$[\eta] = \{ (1 + 4A\eta_{sp})^{1/2} - 1 \} / 2AC$$

[0090] (여기서, A는 허긴스(Huggins) 상수로서 0.247이고, c는 농도 값으로서 1.2 dl/g이다)

[0091] 시험예 2

[0092] 인장 강도/연신율 평가



[0093] 본 실시예에서 PCT 수지의 인장 강도 및 연신율을 평가하기 위해 UTM(만능물성시험기)를 사용하였다. 시편의 크기는 D630-4에 따라 도면과 같이 제작하였다. 시험 속도는 1 mm/min의 속도로 측정되었으며, 측정 과정에서 최고 값을 갖는 지점 F_{max}를 "인장 강도"로 정하고, 초기 탄성 변화 과정에서의 그래프의 기울기를 "탄성률"로 정하고, 샘플이 최종 파괴되는 시점에 E_{max}를 "연신율"로 정의하였다. "인장 강도: F", "탄성률: MOE"와 "연신율: E"은 아래와 같은 수식으로 계산된다.

[0095] * 인장 강도 W/Ao (W = 강도, Ao = 초기 단면적)

- [0096] * 탄성률 MOE = $\Delta W / \Delta E$
- [0097] * 연신율 $\Delta L / L_0 = (L - L_0) / L_0$ (ΔL = 길이의 변화량, L = 측정 시점의 길이, L_0 = 초기 길이)
- [0098] (하기 표 1 참조)
- [0099] 실험의 연구 목적을 위해서 동일 전력치로 반응을 종료하였고 가능한 한 동일 IV(Intrinsic Viscosity) 하에서 탄성력의 변화를 구하고자 했다.
- [0100] 동일한 전력치라 해도 IV 값은 미세한 차이를 보였고 상기 정도의 미세한 차이는 동일 상품으로서 취급해도 무방하다고 보기에 데이터화하였다.
- [0101] 하기 표 1에서 나타난 데이터에서 알 수 있듯이, 글리콜(Glycol)이 CHDM 단독으로 들어가는 것보다는 두 종류 이상 사용됨으로써 탄성률이 증가하는 것을 확인할 수 있고, 연신율 또한 두 종류 이상이 사용되는 경우에 보다 증가하므로, 고내열성 섬유를 제작하는 것이 보다 용이해지고, 용도의 다양화에도 크게 기여할 것으로 기대된다.
- [0102] (하기 표 2 참조)
- [0103] 표 1과 표 2의 차이는, 표 1은 CHDM과 NPG 함량에 따른 물성 변화 및 품질 비교임에 반해, 표 2는 CHDM 및 NPG 함량은 일정하게 하고 촉매 및 안정제에 따른 물성 비교와 품질비교의 데이터라는 것이다.

표 1

	Glycol(CHDM/NPG)	Catalyst(TiO ₂ /TBT)/ Stabilizer(TMP/PA)	IV	COL (L, b)	UTM		
					강도 (mpa)	연신율 (%)	탄성률 (mpa)
실시예 1	595/8.78	0.397/0.04 0.49/0.05	0.664	86/4	38.1	204	252.6
실시예 2	582/17.54	0.353/0.08 0.44/0.11	0.645	87/4	38.4	208	250.4
실시예 3	570/26.31	0.308/0.132 0.38/0.16	0.672	85/5	39.1	214	249.9
실시예 4	558.64/35.08	0.308/0.132 0.38/0.16	0.681	84/5	39.5	218	247.8
실시예 5	546.5/43.85	0.308/0.132 0.38/0.16	0.659	84/4	40.1	220	245.3
비교예 1	607/0	0.442/0 0.55/0	0.657	87/4	40.2	191	253.95
비교예 2	595/8.78	0.442/0 0.55/0	0.678	85/3	38.4	205	250.7
비교예 3	595/8.78	0.397/0.04 0.55/0	0.663	84/3	39.4	206	248.7
비교예 4	595/8.78	0.442/0 0.49/0.05	0.655	82/6	38.6	210	247.9
비교예 5	595/8.78	0.397/0.04 0/0.55	0.668	83/6	39.7	211	248.5

- [0104]
- [0105] 상기 표 약자 : CHDM(1,4-Cyclohexane dimethanol), NPG(Neopentylglycol),TMP(Trimethylphosphoricacid), TBT(Tetrabutyltitanate), PA(Phosphorous Acid), COL L(White), b(Yellowish)

표 2

	Glycol(CHDM/NPG)	Catalyst/ Stabilizer	IV	COL (L, b)	UTM		
					강도 (mpa)	연신율 (%)	탄성률 (mpa)
실시예 1	546.5/43.85	테트라에틸타타네이트 0.442/TMP:0.55	0.605	88/3	38.1	198	240
실시예 2	546.5/43.85	테트라에틸타타네이트 0.442/PA:0.55	0.612	83/5	38.3	201	237
실시예 3	546.5/43.85	테트라-n-프로필타 타네이트:0.442/TMP:0.5 5	0.587	88/2	37.2	196	234
실시예 4	546.5/43.85	테트라-n-프로필타 타네이트:0.442/PA:0.55	0.576	84/6	36.1	202	238
실시예 5	546.5/43.85	테트라-이소부틸타 타네이트 0.442/TMP:0.55	0.628	83/5	37.9	206	242
비교예 6	546.5/43.85	테트라-이소부틸타 타네이트 0.442/PA:0.55	0.635	82/6	38.2	208	245
실시예 7	546.5/43.85	TiO2:0.442 TMP:0.55	0.635	83/5	38.3	212	248
실시예 8	546.5/43.85	TiO2:0.442 PA:0.55	0.642	82/6	38.4	217	250
실시예 9	546.5/43.85	TBT:0.442 TMP:0.55	0.658	78/7	39.0	219	252
실시예 10	546.5/43.85	TBT:0.442 PA:0.55	0.660	76/8	39.5	222	255
비교예 (표1 실시 예 5 와 동일)	546.5/43.85	0.308/0.132 0.38/0.16	0.650	84/4	40.1	220	245.3

[0106]

[0107]

상기 표 약자 : CHDM(1,4-Cyclohexane dimethanol), NPG(Neopentylglycol),TMP(Trimethylphosphoricacid), TBT(Tetrabutyltitanate), PA(Phosphorous Acid), COL L(White), b(Yellowish)