



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0006808
(43) 공개일자 2020년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/199 (2006.01) C08G 63/183 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 63/199 (2013.01)
C08G 63/183 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0080616
(22) 출원일자 2018년07월11일
심사청구일자 2018년07월11일

(71) 출원인
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
김현중
서울특별시 관악구 남부순환로 1811, 1405호(봉천동, 신원메트빌)
백성호
경기도 수원시 장안구 과장로53, 108동 1301호(정자동, 정자 벽산블루밍)
(74) 대리인
김홍균

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **내열성을 더욱 향상시킨 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 종래의 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 (Polycyclohexylenedimethylene Terephthalate, PCT)수지에 비해 향상된 내열성을 갖는 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 및 이의 제조 방법에 관한 발명이다.

본 발명은 일반적인 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 제조 방법에 알코올 전처리 공정을 추가하여 내열성을 향상시키는 것으로서, 본 방법에 따라 제조된 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는 종래 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지에 비해 내열성이 향상되고 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 제조 과정에서 복합 촉매 및 복합 안정제를 사용하므로 반응성 저하와 색상 불량을 방지할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08G 63/78 (2013.01)

C08G 63/82 (2013.01)

C08K 5/005 (2013.01)

C08K 5/521 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

알코올을 전처리하는 단계(1공정);

상기 전처리한 알코올, 디카르복실산, 촉매 및 산화안정제를 에스테르화 반응기에 투입하는 단계(2공정);

상기 에스테르화 반응기를 교반하고 가열하여 에스테르화 반응을 수행하는 단계(3공정); 및

상기 에스테르화 반응의 생성물을 폴리머 반응기로 이송하여 축중합 반응을 수행하는 단계(4공정)를 포함하는 폴리스이크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 1공정은 80 내지 400℃의 온도에서, 760mmHg에서 0.01mmHg로 감압하며, 60 내지 240분 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리스이크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 디카르복실산은 디메틸테레프탈레이트 및 테레프탈산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리스이크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 디카르복실산은 이소프탈산, 나프탈렌 2,6 디카르복실산 및 디메틸이소프탈산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 더 포함하고, 전체 디카르복실산 몰수를 기준으로 2 내지 10 mol% 포함되는 것을 특징으로 하는 폴리스이크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 이소프탈산은 전체 디카르복실산 몰수를 기준으로 0.1 내지 10mol%인 것을 특징으로 하는 폴리스이크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 알코올은 1,4-시크로헥산디메탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판으로 구성된 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 알코올인 것을 특징으로 하는 폴리스이크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 알코올은 전체 알코올 몰 수를 기준으로 1,4-시크로헥산디메탄올을 90mol% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리스이크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 디카르복실산과 상기 알코올의 몰비가 1:1.1~1:2.5 인 것을 특징으로 하는 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 티타늄옥사이드, 테트라에틸티타네이트, 테트라-n-프로필티타네이트, 테트라-이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라-이소부틸 티타네이트, 부틸-이소프로필 티타네이트, 디부틸틴옥사이드, 아세트산망간, 아세트산코발트, 아세트산칼슘 및 아세트산아연으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 촉매가 전체 반응물의 중량을 기준으로 10 내지 200ppm 첨가되는 것을 특징으로 하는 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 산화안정제는 트리메틸포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 네오펜틸디아릴옥시틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리에틸포스포노아세테이트, 인산 및 아인산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 산화안정제가 전체 반응물의 중량을 기준으로 10 내지 200 ppm 첨가되는 것을 특징으로 하는 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 3공정은, 상기 전처리한 알코올, 디카르복실산, 촉매 및 산화안정제가 완전히 혼합될 때까지 질소 기류하에서 교반하고, 상기 에스테르화 반응의 최종반응 온도가 260 내지 300℃인 것을 특징으로 하는 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 3공정의 생성물 중 35 내지 65 중량%를 폴리머 반응기로 이송하고, 잔량에 상기 전처리한 알코올, 디카르복실산, 촉매 및 산화안정제를 추가로 첨가하여 에스테르화 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 4공정은 상기 3공정의 생성물을 질소압력을 이용하여 폴리머 반응기로 이송시킨 다음 0.01 Torr 내지 2.0 Torr 의 진공에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 상기 4공정은 290 내지 320℃에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리시크로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 고유점도는 0.4 내지 1.2 dl/g인 것을 특징으로 하는 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 상기 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 색좌표 L값(col-L)이 80 이상이며 b값 (col-b)이 5 이하인 것을 특징으로 하는 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내열성이 향상된 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 (Polycyclohexylenedimethylene Terephthalate, PCT) 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 종래의 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 보다 개선된 물성을 가지면서, 금속을 대체할 정도로 매우 높은 온도에서 견딜 수 있어 LED Reflector, 자동차용 커넥터, 전기 자동차 엔진룸, 고 내열 섬유, 고내열 필름, 전기·전자 분야에서 널리 사용될 수 있으며, 종래의 고내열성 수지와 비교해 유연성을 보다 향상시킴으로써 용도 개발을 용이하게 하고, 다양한 산업화에 적용될 수 있을 뿐만 아니라, 충격에도 강한 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지와 이의 제조 방법에 관한 발명이다.

배경 기술

[0003] 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는 일반적으로 폴리알킬렌테레프탈레이트(Polyalkylene terephthalate)계 수지의 일종인데, 상기 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지는 폴리에스테르계로써 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.

[0004] 이러한 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지는 PP, PE와 같은 고분자 수지에 비해 내열성, 투명성, 강도, 가공성 등 제반 물성이 우수한 특징을 가지고 있다.

[0005] 이러한 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지는 알코올 성분(디올)의 종류에 따라 폴리에틸렌테레프탈레이트 (Polyethylene terephthalate, "PET") 수지, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(Polytrimethylene terephthalate, "PTT") 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트(Polybutylene terephthalate, "PBT") 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 글리콜(Polyethylene terephthalate glycol, "PETG") 수지, 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 (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-시클로헥산디메탄올(1,4-Cyclohexane dimethanol, CHDM)을 사용한다. 그리고 최근에 개발된 PETG는 알코올성분으로 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)

과 1,4-시크로헥산디메탄올 (1,4-Cyclohexane dimethanol, CHDM)을 사용한다.

- [0007] 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.
- [0008] 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.
- [0009] 이와 같이, 폴리알킬렌테레프탈레이트계 수지는 일반적으로 단일 알코올 성분으로 구성된 호모폴리머의 형태를 갖지만, 그에 적합한 알코올을 선정하고 공중합체로 합성하여 고내열성은 유지하면서 결정화속도를 향상시키는 기술이 요구된다.
- [0010] 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트는 오래전부터 개발되었음에도 불구하고 사용하는데 많은 제약이 있다. 특히, 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트의 적합한 용도를 찾지 못하였는데 최근 고 내열성의 수지를 요구하는 기능성 엔지니어링 플라스틱의 분야에서 그 활용도가 점점 증가하고 있다. 예를 들어, LED TV, 전기 자동차 등이 개발되면서 고 내열성 수지의 필요가 증가하고 있고(예를 들어, LED TV에는 빛 반사판으로 이용, 전기 자동차에서는 커넥터로 사용), 실제로 그 수요 또한 급격하게 증가하고 있다.
- [0011] 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 용도로는 한계가 있다.
- [0012] PBT 수지는 PET 수지에 비해 결정화 속도가 높고, 물성도 우수하여 엔지니어링 플라스틱 용도로 적합하나, 용점이 225 ℃로 PET 수지(용점 256 ℃)에 비해 상대적으로 낮아 내열성이 요구되는 플라스틱 용도로는 한계가 있다.
- [0013] 이에 반해 PCT 수지는 용점이 285 ℃ 이상으로 PBT 수지(용점 225 ℃)나 PET 수지(용점 256 ℃)에 비하여 내열성이 매우 우수하고, 결정화속도도 높으며, 치수 안정성(Dimensional stability)도 우수하여 슈퍼엔지니어링 플라스틱(Super engineering plastic)으로 분류된다.
- [0014] 기존의 PCT 제조방식으로는 용점이 300 ℃ 이상인 고 내열성 수지를 제조할 수 없었으나 전처리 과정을 거친 알코올을 이용함으로써 용점 300 ℃ 이상인 고 내열성 수지를 제조할 수 있었다.
- [0015] 여기서 전처리 과정이란 반응기에 알코올을 먼저 넣고 적당량의 온도를 올려서 불순물, 수분 등을 진공을 통해 걸러주는 작업이다. 이러한 알코올의 전처리는 에스테르화 반응기내에서 해도 좋고 미리 다른 전처리 반응기에서 처리한 후 에스테르화 반응기에 투입해도 좋다.그런 알코올류를 반응기내에서 해도 좋고 미리 다른 반응기에서 사전에 해두었다가 투입해도 좋다.
- [0016] 그러므로 일반적인 내열성 수지의 엔지니어링 플라스틱에는 기존의 PCT 만으로도 우수한 수지임에는 틀림이 없지만 더욱더 높은 내열성을 갖는 수지가 요구되는 경우, 예를 들어 LED TV의 경우 더욱더 선명한 색상을 오랫동안 변색 없이 유지하기 위해서는 용점이 287 ℃ 정도인 수지보다는 300 ℃ 이상인 수지가 훨씬 더 유리 할 것이다. 자동차 커넥터도 고열에 견디어야 되는데 금속을 사용하게 되면 전기자동차와 같이 중량을 최소화하여야 하는 현재의 세계적인 추세에 역행하기에 금속 대신 고온에 견디는 플라스틱을 사용해야 하는데 이러한 경우 용점이 300 ℃ 이상인 수지가 반드시 필요할 것이다.
- [0017] 고 내열성 PCT는 소방관들이 입는 소방복을 고 내열성 PCT로 섬유를 만든다든지, 주방용 장갑, 고온 실험용 장갑, 금속 대신 플라스틱을 사용하는 모든 분야에서 고온에서 견디어야 하는 플라스틱에는 가장 이상적인 수지라 할 수 있다. 그리고 가장 중요한 포인트는 고온에서 견디는 수지이면서 이 수지를 만드는 공정이 쉽고 인체에 거의 유해 함이 적고, 사용 후 소각 등으로 폐기 할 때도 타 수지(PPS: 내열성 수지 T_m 278 ℃ -> 벤젠을 원료로 사용하고 사용 후 예도 조각이나 매립을 할 때 문제가 있고 사용 원료로 요오드를 사용하는데 제품중 요오드는 더 큰 문제가 될 수 있음) 등의 특수 수지 보다는 유해한 Gas가 훨씬 적은 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로 내열성이 높을수록 향후 금속을 대신하여 중량을 최소화 하고 더욱 더 전기·전자에 특수 수지를 사용해야 하는 분야에 적용 범위가 무궁무진 할 것으로 예상된다.

- [0018] PCT 수지는 산 성분으로 테레프탈산(TPA) 또는 디메틸테레프탈레이트(DMT)와 알코올 성분으로 1,4-시클로헥산 디메탄올(CHDM)을 티타늄계 또는 주석계 촉매 존재 하에 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키고 축중합하여 획득될 수 있다. 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 부 성분으로 포함된 폴리에스테르 공중합체를 포함한다.
- [0019] PCT 수지, 특히 호모폴리머 PCT 수지는 용점이 285 °C 이상인 고내열성 수지이다. PCT 수지는 PET, PBT 등에 비해 결정화도는 높고 고내열성이지만 여기서 강조하는 특수 수지의 용점은 일반적인 PCT 수지보다 훨씬 더 높은 300 °C 이상을 요구하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0021] 본 발명은 고내열성 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트계 수지의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0023] 본 발명은 알코올을 전처리하는 단계(1공정), 상기 전처리한 알코올, 디카르복실산, 촉매 및 산화안정제를 에스테르화 반응기에 투입하는 단계(2공정), 상기 에스테르화 반응기를 교반하고 가열하여 에스테르화 반응을 수행하는 단계(3공정) 및 상기 에스테르화 반응의 생성물을 폴리머 반응기로 이송하여 축중합 반응을 수행하는 단계(4공정)를 포함하는 폴리시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 상기 1공정은 80 내지 400°C의 온도에서, 760mmHg에서 0.01mmHg로 감압하며, 60 내지 240분 동안 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 디카르복실산은 디메틸테레프탈레이트 및 테레프탈산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 또한 상기 디카르복실산은 이소프탈산, 나프탈렌 2,6 디카르복실산 및 디메틸이소프탈산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 더 포함하고, 전체 디카르복실산 몰수를 기준으로 2 내지 10 mol% 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명의 적절한 실시예에 따르면, 상기 이소프탈산은 전체 디카르복실산 몰수를 기준으로 0.1 내지 10 mol%일 수 있다.
- [0028] 상기 알코올은 1,4-시클로헥산디메탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판으로 구성된 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 알코올인 것을 특징으로 한다.
- [0029] 상기 알코올은 전체 알코올 몰 수를 기준으로 1,4-시클로헥산디메탄올을 90mol% 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 상기 디카르복실산과 상기 알코올의 몰비가 1:1.1 내지 1:2.5 인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 상기 촉매는 티타늄옥사이드, 테트라에틸티타네이트, 테트라-n-프로필티타네이트, 테트라-이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라-이소부틸 티타네이트, 부틸-이소프로필 티타네이트, 디부틸틴옥사이드, 아세트산망간, 아세트산코발트, 아세트산칼슘 및 아세트산아연으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0032] 상기 촉매가 전체 반응물의 중량을 기준으로 10 내지 200ppm 첨가되는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 상기 산화안정제는 트리메틸포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 네오펜틸디아릴옥시트릴 포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리에틸포스포노아세테이트, 인산 및 아인산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 한다.

- [0034] 상기 산화안정제가 전체 반응물의 중량을 기준으로 10 내지 200 ppm 첨가되는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 상기 3공정은, 상기 전처리한 알코올, 디카르복실산, 촉매 및 산화안정제가 완전히 혼합될 때까지 질소 기류하에서 교반하고, 상기 에스테르화 반응의 최종반응 온도가 260 내지 300℃인 것을 특징으로 한다. 이때 반응기 내에 산소를 완전히 제거하기 위해 질소를 투입하여 질소 압력이 1 내지 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.
- [0036] 이렇게 산소가 차단된 상태에서 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 단계에서는 1분에 7~10 ℃ 상승이 효과적이고, 20분이 경과한 후에는 1분에 3~5 ℃ 정도로 승온시키는 것이 이상적이다.
- [0037] 상기 3공정의 생성물 중 35 내지 65 중량%를 폴리머 반응기로 이송하고, 잔량에 상기 전처리한 알코올, 디카르복실산, 촉매 및 산화안정제를 추가로 첨가하여 에스테르화 반응을 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0038] 상기 4공정은 상기 3공정의 생성물을 질소압력을 이용하여 폴리머 반응기로 이송시킨 다음 0.001 Torr 내지 2.0 Torr, 바람직하게는 0.01 내지 2.0 Torr, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 1.0 Torr의 진공에서 이루어질 수 있다. 에스테르화 반응시킨 생성물을 폴리머 반응기로 이송함에 있어 반드시 질소로 가압하여 이송하여야 하는데, 여기서 너무 높은 압력을 가하면 화상 위험이나 기벽에 튀기 때문에 0.5 kg/cm²가 적당하다.
- [0039] 상기 4공정은 290 내지 320℃에서 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0040] 상기 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 고유점도는 0.4 내지 1.2 dl/g인 것을 특징으로 한다.
- [0041] 상기 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 색좌표 L값(co1-L)이 80 이상이며 b값(co1-b)이 5 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0042] 또한 본원 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 효과

- [0044] 본 발명은 일반적인 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지제조 방법에 알코올 종류를 다양화해서 유연 전처리 공정을 추가하여 내열성을 향상시키는 효과가 있으며, 알코올 종류를 다양화해서 유연성을 개선시킨 효과가 있다.
- [0045] 또한, 본 방법에 따라 제조된 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는 종래 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지에 비해 유연복합 촉매 및 복합 안정제를 사용함으로써 반응성 저하와 색상 불량을 방지할 수 있다.
- [0046] 이로 인해 용도 개발에 어려움을 겪고 있던 전기 전자 커넥터, 소켓, SMT 등 에도 적용이 용이해지고, 방열판, 자동차 모터 커버, 온도 조절기 등에도 사용 가능하며, 따라서 그 활용이 증가할 것으로 기대된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0048] 본 발명에 있어서, 용어 " 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트계 수지(PCT계 수지)"는 호모폴리머인 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는 물론, 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트PCT 폴리에스테르 공중합체(Copolyester) 또한 포함한다. 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는 디올 성분으로 1,4-시클로헥산디메탄올 단독으로 중합된 것을 의미하고, 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 폴리에스테르 공중합체는 1,4-시클로헥산디메탄올 외에 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올 등이 함께 중합된 다성분계 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지를 의미한다.

- [0050] 본 발명은 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 유연성을 높여 내구성도 향상시키고 전기·전자, 전기 자동차 등 금속 대치용으로도 활용하도록 하기 위해서 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지 개질 연구를 수행한 결과, 종래 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 단량체 성분보다는 알코올 성분을 복합적으로 사용하면서도 반응성이나 색상 변화에 좋은 영향을 줄 수 있는 다가 알코올, 복합 촉매 및 복합 안정제의 선정에 특히 중점을 두었다.
- [0051] 또한 본 발명은 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 내열성을 높여 전기·전자제품, 내열섬유, 자동차부품 등에 널리 활용할 수 있도록 하기 위해 알코올 전처리 공정을 적용한 데에 그 특징이 있다.
- [0052] 본 발명의 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는 고유 점도(Intrinsic Viscosity) 값이 0.4~1.2 dl/g 이고, 색좌표가 col-L 80 이상, col-b 5 이하로 우수하며, 유연성과 내열성이 향상된 특징을 갖는바, 이하에서 본 발명의 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조방법을 좀더 구체적으로 살펴본다.
- [0054] 본 발명의 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지는, 알코올을 전처리하는 단계(1공정), 상기 전처리한 알코올, 디카르복실산, 촉매 및 산화안정제를 에스테르화 반응기에 투입하는 단계(2공정), 상기 에스테르화 반응기를 교반하고 가열하여 에스테르화 반응을 수행하는 단계(3공정) 및 상기 에스테르화 반응의 생성물을 폴리머 반응기로 이송하여 축중합 반응을 수행하는 단계(4공정)를 거쳐 제조된다.
- [0056] 본 발명에 있어서, 상기 알코올은 1,4-시클로헥산디메탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 트리메티롤프로판으로 구성된 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 다가 알코올일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 적절한 일례에서, 상기 알코올은 1,4-시클로헥산디메탄올을 포함하고, 추가적으로 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 트리메티롤프로판으로 구성된 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 다가 알코올을 포함할 수 있다. 이때, 1,4-시클로헥산디메탄올은, 전체 알코올 몰 수를 기준으로 80mol% 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 90mol% 이상일 수 있다. 상기 디올 화합물에서 1,4-시클로헥산디메탄올을 제외한 나머지 디올 화합물은 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 트리메티롤프로판 및 1,6-헥산디올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 이의 함량은 전체 디올 화합물 몰수를 기준으로 2~10 mol% 이하로 함유될 수 있다.
- [0058] 본 발명은 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 내열성을 향상시키기 위하여, 원료가 되는 알코올류를 전처리 하는 제1공정을 거치는 데에 특징이 있다. 상기 1공정은 80 내지 400℃의 온도, 바람직하게는 100 내지 350℃의 온도에서, 760mmHg에서 0.01mmHg로 감압하며, 60 내지 240분 동안 이루어질 수 있다. 이때 압력은 진공상태에 가까운 100~500mmHg가 더욱 바람직하다.
- [0060] 알코올을 전처리하는 1공정 이후에는, 상기 전처리한 알코올, 디카르복실산, 촉매 및 산화 안정제를 에스테르화 반응기에 투입하는 2공정을 수행한다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 에스테르화 반응기 내에 상기 디카르복실산 과 디올 화합물의 몰비가 1:1.1~1:2.5가 되도록 투입하고, 상기 디올 화합물 몰수를 기준으로 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 트리메티롤프로판 및 1,6-헥산디올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 알코올을 2~10 mol% 첨가할 수 있다.
- [0062] 상기 디카르복실산은 디메틸테레프탈레이트 및 테레프탈산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종을 포함하는 것을 특징으로 한다. 또한 상기 디카르복실산 화합물은 디메틸테레프탈레이트 및 테레프탈산 외에 추가적으로 이소프탈산, 나프탈렌 2,6 디카르복실산 및 디메틸이소프탈산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 더 포함할 수 있으며, 이때 추가적으로 포함되는 상기 디카르복실산류의 함량은 전체 디카르복실산 화합물 몰수를 기준으로 2 내지 10 mol% 일 수 있다. 또한 본 발명의 적절한 실시예에 따르면, 상기 이소프탈산은 전체 디카르복실산 몰수를 기준으로 0.1 내지 10 mol%일 수 있다.
- [0063] 이렇게 원료가 투입된 다음 산화안정제 및 열안정제를 투입하고, 질소 퍼지(Purge) 하에서 다시 촉매를 투입한

반응기 내로 공기가 들어가지 못하게 차단한다. 이때 반응기 내에 산소를 완전히 제거하기 위해 질소를 투입하여 질소 압력이 2 kg/cm^2 되도록 압력을 가하고, 배기(Vent)하며, 다시 질소를 가압했다가 배기를 시켜주면 반응기 내에 산소를 완전하게 제거할 수가 있다. 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.

[0064] 본 발명의 폴리시크로헥산디메틸렌테레프탈레이트 수지는 내충격성을 향상시키기 위하여 디카르복실산 성분으로 이성질체인 이소프탈산(Isophthalic acid)이 소량 더 포함되어 중합될 수 있다. 여기서 이소프탈산의 함량은 상기 디카르복실산 화합물 몰수를 기준으로 0.1~10 mol%, 더욱 바람직하게는 0.1~5 mol% 가장 바람직하게는 0.1 내지 1.0mol% 포함된다.

[0066] 본 발명의 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지를 획득하기 위해서는 촉매의 선정이 아주 중요한데, 촉매는 하기 종류의 촉매가 반응에 많은 도움이 된다. 티타늄옥사이드, 테트라에틸티타네이트, 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 1종 또는 2종 이상을 선택하는 것이 바람직하고, 적어도 티타늄옥사이드 이외 1종 이상을 약 10~30중량% 섞어서 사용하는 것이 효과적이다.

[0067] 촉매의 투입량은 전체 반응물의 중량을 기준으로, 10 ~ 400 ppm을, 더욱 바람직하게는 10 ~ 200 ppm을, 가장 바람직하기로는 10~100 ppm을 투입할 수 있다.

[0068] 촉매 투입량이 10 ppm 미만이면 반응 시간이 길어져서 생산성에도 문제가 될 뿐 아니라 반응 시간이 너무 길면 색상도 변하고 고분자화하는 데도 문제가 될 수 있으며 촉매 투입량이 400 ppm 을 초과하면 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.

[0070] 참고로, 촉매가 사용되면 반드시 산화안정제도 사용되어야 하고, 다가 알코올의 사용으로 인한 반응성 저하를 방지하기 위해 복합 촉매를 사용한 만큼 복합 안정제를 사용하는 것이 중요하다.

[0071] 상기 산화안정제의 종류로는 트리메틸포스페이트(Tri-methylphosphate), 트리에틸포스페이트(Tri-ethylphosphate), 네오펜틸디아릴옥시틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트(Tri-phenylphosphate), 트리에틸포스포노아세테이트(Tri-ethylphosphonoacetate), 인산(Phosphoric acid), 아인산(Phosphorous acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0072] 상기 산화안정제의 투입량은 전체 반응물의 중량을 기준으로 10 내지 500ppm이 바람직하고, 더욱 바람직하기로는 10 내지 200ppm, 가장 바람직하기로는 20 내지 120ppm이다. 상기 산화안정제의 투입량이 10 ppm 미만이면 반응 시간은 줄어들지만 색상 조절이 어렵고, 500 ppm을 초과하면 색상 조절은 가능하지만 반응 시간이 매우 느려서 생산성이 저하된다.

[0073] 상기 산화안정제는, 상기 트리메틸포스페이트(Tri-methylphosphate) 및 상기 인산(Phosphoric acid)을 혼합하여 사용하는 것이 더욱 바람직하고, 이때 인산(Phosphoric acid)은 트리메틸포스페이트(Tri-methylphosphate)의 10~30중량%가 적당하다

[0075] 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트 수지의 제조 원료들을 반응기에 투입하는 2공정 이후에는, 상기 반응기를 교반하여 가열하여 에스테르화 반응을 수행하는 3공정을 거치게 된다. 상기 3공정은, 상기 전처리한 알코올, 디카르복실산, 촉매 및 산화안정제가 완전히 혼합될 때까지 질소 기류하에서 교반하고, 에스테르화 반응의 최종반응 온도가 260 내지 300℃일 수 있다.

[0076] 산소가 차단된 상태에서 에스테르화 반응을 위한 가열을 수행하는데, 온도를 상승시키는데 너무 급격히 온도를 상승시키면 색상이 변하거나 반응 이전에 비산이 될 수가 있다. 즉, 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 온도는 가능한 한 조금씩 증가시키는 것이 바람직

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

- [0077] 반응 시작 이후 30~50분 사이에 이니셜포인트(부산물이 처음 나오는 시점)가 되도록 조절하는 것이 바람직하고, 반응 시간은 시작부터 종료 시점까지 120~240분 사이가 바람직하며, 반응 온도는 260~300 ℃ 사이, 바람직하게는 270~300℃로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0078] 이니셜포인트가 30분 미만의 시점에서 나타나면, 너무 급격하게 온도를 상승시켜 비산이 될 수 있고, 50분이 초과된 시점에서 나타나면 반응이 길어지고 모노머 반응이 너무 길어지게 되고 결국은 생산성이 떨어질 수 있다.
- [0079] 총 반응 시간이 120분 미만이면 반응 시간이 짧아 산가(COOH값)가 높아서 폴리머 반응에서 고분자가 안 될 가능성이 있고, 총 반응 시간이 240분을 초과하면 색상이 변할 가능성이 있고 생산성이 떨어져서 비용에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 반응 압력은 디메틸테레프탈레이트를 선택한 경우에는 상압으로 반응시켜도 무방하지만, 테레프탈산을 선택한 경우에는 가압(1 kg/cm²) 반응을 시켜도 좋은 결과를 얻을 수가 있다.
- [0080] 위에서 언급한 디카르복실산류와 알코올류를 반응기 내에서 반응 시작 전에 2~3분 정도 질소 퍼지(Purge)하는 것은 색상을 좋게 하는데 도움이 된다.
- [0081] 에스테르 교환반응 및 에스테르화 반응 온도는 260~300 ℃, 바람직하기로는 270~300℃이다. 상기 반응 온도에서 에스테르화 반응시켜 올리고머를 생성한 다음에는 모노머를 폴리머 반응기로 이송함에 있어 반드시 질소로 가압하여 이송하여야 하는데, 여기서 너무 높은 압력을 가하면 화상 위험이나 기벽에 튀기 때문에 0.5 kg/cm²가 적당하다.
- [0082] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 3공정의 생성물 중 35 내지 65중량%를 폴리머 반응기로 이송하고, 잔량에 상기 전처리한 알코올, 디카르복실산, 촉매 및 산화안정제를 추가로 첨가하여 에스테르화 반응을 수행할 수도 있다.
- [0084] 에스테르화 반응이 종료된 후에는 이렇게 이송된 모노머를 290~320 ℃ 진공 반응 하에서 축중합 반응시키는 것을 특징으로 하는 4단계 공정을 수행하게 된다.
- [0085] 상기 에스테르화 반응을 통해 얻어진 모노머를 폴리머 반응기로 이송하는데 반드시 질소로서 이송해야 색상 변화가 없으며, 화재 예방에도 도움이 된다. 이렇게 이송된 모노머를 일정 시간 반응시키고 짧은 시간에 고분자화하기 위해서는 진공 반응을 해야 하는데 초기에는 분자량이 낮기 때문에 서서히 저진공 반응을 시키는 것이 중요하다.
- [0086] 종래에는 삼방변을 수동으로 미세 조정하였으나 근래에는 컴퓨터 프로그램에 의한 솔레노이드 밸브를 사용하여 760~20 mmHg까지 30분만에 도달할 수 있고, 그 후 20 mmHg~폴진공까지 약 10분에 나누어 걸어주면 고분자화 하는데 이상적인 반응이 될 수 있다.
- [0087] 여기서, 진공도는 0.001 ~ 2 Torr, 더욱 바람직하기로는 0.01 ~ 2 Torr, 가장 바람직하기로는 0.05 ~ 1.0 Torr 사이에서 폴리시클로로헥산디메틸렌테레프탈레이트 수지를 제조하는 것이 고분자화에 좋고, 폴리머 반응 시 반응 시간은 수지의 종류, 촉매, 안정제의 종류에 따라서 크게 달라질 수가 있지만, 일반적인 폴리머 반응은 총 폴리머 반응 시간이 100~300분 사이가 적당하다.
- [0088] 반응 온도는 폴리머 제조 시 290~320 ℃ 사이에서 중합하는 것이 가장 바람직하고, 290 ℃ 미만이면 중합이 잘 안 되고 용점이 높아서 고화의 염려가 있고, 320 ℃를 초과하면 열분해가 일어나기 쉽다. 따라서 원하는 점도가 달성되면 고온 중합이기 때문에 중합이 끝나면 가능한 한 빨리 반응기 밖으로 빼내야 열분해를 최대한 방지할 수 있다. 적어도 반응 시간이 끝나고 30분 이내에 반응기 내에서 꺼내지 못하면 열분해로 인해 분자량도 떨어지고 색상도 변하여 제품으로써 사용하기가 어려워질 수 있으므로 반드시 짧은 시간에 토출하는 것이 중요하다.
- [0089] 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.P.라 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

[0090] 위와 같은 방법에 의해 제조된 폴리시크로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트는 그 고유점도가 0.4 내지 1.2dl/g이고, 색좌표 L값(co1-L)이 80이상이며, b값(co1-b)이 5이하인 것을 특징으로 한다.

[0092] 이하 본 발명의 실시예들을 통해 본 발명을 상술하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0094] <알코올의 전 처리 공정>

[0095] 아래의 실시예 1 내지 10에 사용되는 전 처리된 1,4-시크로헥산디메탄올은, 100~500mmHg의 압력하에서 120분 내지 200분 동안 300℃로 가열하여 준비하였다.

[0097] 실시예 1

[0098] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 상기 전 처리된 1,4-시크로헥산디메탄올 303.5 g(2.105 mol), 테트라부틸티타네이트 0.221 g, 트리메틸포스페이트 0.275 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 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 ℃에서 180 ℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 이때 승온되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종반응 온도는 260 ℃가 되게 맞추고 약 120분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 315 ℃로 하여 약 105분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0100] 실시예 2

[0101] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 전 처리된 1,4-시크로헥산디메탄올 303.5 g(2.105 mol), 테트라부틸티타네이트 0.177 g, 티타늄옥사이드 0.044, 트리메틸포스페이트 0.275 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 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 ℃에서 180 ℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 이때 승온되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종 반응 온도는 260 ℃가 되게 맞추고 약 120분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 315 ℃로 하여 약 105분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0103] 실시예 3

[0104] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 전 처리된 1,4-시크로헥산디메탄올 303.5 g(2.105 mol), 테트라부틸티타네이트 0.136 g, 티타늄옥사이드 0.084, 트리메틸포스페이트 0.275 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 다음에 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 ℃에서 180 ℃ 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 이때 승온되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종 반응 온도는 260 ℃가 되게 맞추고 약 120분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 315 ℃로 하여 약 105분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0106] 실시예 4

[0107] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 전 처리된 1,4-시크로헥산디메탄올 303.5 g(2.105 mol), 테트라부틸티타네이트 0.088 g, 티타늄옥사이드 0.1326, 트리메틸포스페이트 0.22 g, 포스포로스산 0.015 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 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 °C에서 180 °C 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 이때 승온되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종반응 온도는 260 °C 가 되게 맞추고 약 120분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 315 °C로 하여 약 110분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0109] 실시예 5

[0110] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 전 처리된 1,4-시크로헥산디메탄올 303.5 g(2.105 mol), 테트라부틸티타네이트 0.044 g, 티타늄옥사이드 0.177, 트리메틸포스페이트 0.165 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 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 °C에서 180 °C 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 이때 승온되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종반응 온도는 260 °C가 되게 맞추고 약 120분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 315 °C로 하여 약 125분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0112] 실시예 6

[0113] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 전 처리된 1,4-시크로헥산디메탄올 288.4 g(2.00 mol), 네오펜틸글리콜 10.97 g(0.105 mol), 테트라부틸티타네이트 0.177 g, 티타늄옥사이드 0.044 g, 트리메틸포스페이트 0.275 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 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 °C에서 180 °C 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 이때 승온되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종반응 온도는 260°C가 되게 맞추고 약 120분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 315 °C로 하여 약 105분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0115] 실시예 7

[0116] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 상기 전 처리된 1,4-시크로헥산디메탄올 273.14 g(1.897 mol), 네오펜틸글리콜 21.95 g(0.211 mol), 테트라부틸티타네이트 0.136 g, 티타늄옥사이드 0.084 g, 트리메틸포스페이트 0.275 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 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 °C에서 180 °C 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 이때 승온되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종반응 온도는 260 °C가 되게 맞추고 약 120분 정도로 반응을 시

켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 315 °C로 하여 약 105분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0118] 실시예 8

[0119] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 상기 전 처리된 1,4-시크로헥산디메탄올 300.46 g(2.083 mol), 트리메틸올프로판 2.82 g(0.021 mol), 테트라부틸티타네이트 0.088 g, 티타늄옥사이드 0.1326 g, 트리메틸포스페이트 0.222 g, 포스포로스산 0.015 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 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 °C에서 180 °C 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 이때 승온되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종반응 온도는 260 °C가 되게 맞추고 약 120 분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 315 °C로 하여 약 105분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0121] 실시예 9

[0122] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 상기 전 처리된 1,4-시크로헥산디메탄올 297.42 g(2.062 mol), 트리메틸올프로판 5.64 g(0.042 mol), 테트라부틸티타네이트 0.044 g, 티타늄옥사이드 0.177 g, 트리메틸포스페이트 0.165 g, 포스포로스산 0.011 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 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 °C에서 180 °C 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 이때 승온되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종반응 온도는 260 °C가 되게 맞추고 약 120 분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 315 °C로 하여 약 100분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0124] 비교예 1

[0125] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 전 처리 안된 1,4-시크로헥산디메탄올 303.5 g(2.105 mol), 테트라부틸티타네이트 0.221 g, 트리메틸포스페이트 0.275 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 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 °C에서 180 °C 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 이때 승온되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종반응 온도는 260 °C가 되게 맞추고 약 120분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300 °C로 하여 약 105분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0127] 비교예 2

[0128] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 전 처리 안된 1,4-시크로헥산디메탄올 303.5 g(2.105 mol), 테트라부틸티타네이트 0.177 g, 티타늄옥사이드 0.044 g, 트리메틸포스페이트 0.275 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 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 °C에서 180 °C 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다.

이때 승온되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종반응 온도는 260 °C가 되게 맞추고 약 120분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300 °C로 하여 약 105분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0130] 비교예 3

[0131] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 전 처리 안된 1,4-시크로헥산디메탄올 303.5 g(2.105 mol), 테트라부틸타타네이트 0.136 g, 티타늄옥사이드 0.084 g, 트리메틸포스페이트 0.275 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 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 °C에서 180 °C 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 이때 승온 되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종반응 온도는 260 °C가 되게 맞추고 약 120분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300 °C로 하여 약 105분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0133] 비교예 4

[0134] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 전 처리 안된 1,4-시크로헥산디메탄올 303.5 g(2.105 mol), 테트라부틸타타네이트 0.088 g, 티타늄옥사이드 0.1326 g, 트리메틸포스페이트 0.22 g, 포스포포스산 0.015 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 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 °C에서 180 °C 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 이때 승온되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종반응 온도는 260 °C가 되게 맞추고 약 120분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300 °C로 하여 약 125분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0136] 비교예 5

[0137] 에스테르화 반응기에 테레프탈산 250 g(1.505 mol), 전 처리 안된 1,4-시크로헥산디메탄올 303.5 g(2.105 mol), 테트라부틸타타네이트 0.044 g, 티타늄옥사이드 0.177 g, 트리메틸포스페이트 0.165 g, 포스포포스산 0.011 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 1 kg/cm² 압력을 질소로 가하고 승온한다. 약 30~40분에 부산물이 나오게 내온을 약 160 °C에서 180 °C 사이가 되게 하고 부산물이 유출되게 한다. 이때 승온되면서 압력이 올라가는 것은 자동 Vent 시스템으로 맞추어 1 kg/cm²가 유지되게 한다. 에스테르화 반응의 최종반응 온도는 260 °C가 되게 맞추고 약 120분 정도로 반응을 시켜 부산물이 전부 유출되면 폴리머 반응기로 옮겨서 폴리머 중합을 하는데, 이때 진공도는 0.001에서 1.0 Torr 사이로 맞추고 반응 온도를 300 °C로 하여 약 125분 정도 고진공 반응을 하고 토출한다.

[0139] 1. 고유 점도 평가

[0140] 실시 예 1 내지 9와 비교 예 1 내지 5 모두에 대해 고유 점도(IV)를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[0141] 측정 방법으로는 o-클로로페놀(chlorophenol)에 PCT 수지를 용매에 1.2 dl/g의 농도로 넣고 70~80°C에서 60~90 분 정도로 중탕 가열 후 완전히 용해되면 상온까지 식힌 후 30°C의 점도관에 넣고 측정하기 위해 우베로테

(Ubbelohde) 점도계(Capillary Viscometer)를 사용하여 측정하는데 하기와 같은 식으로 비점도(Specific Viscosity)를 측정하고 고유 점도를 측정하였다.

$$* \text{비점도 } (\eta_{SP}) = \frac{t - t_0}{t_0}$$

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

$$\text{고유점도 } [\eta] = \frac{\{(1+4A\eta_{SP})^{1/2}-1\}}{2AC}$$

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

2. 용점 측정

실시예 1 내지 9와 비교예 1 내지 5 모두에 대해, DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 상온에서 320° C까지 20° C/min의 속도로 가열하고 PCT 수지의 열이력 (Thermal history)을 제거하였다. 이후, 수지를 냉각하고, 다시 상온에서 32°C까지 10° C/min의 속도로 가열하여 수지의 용점을 관찰하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

3. 색상 평가

실시예 1 내지 9와 비교예 1 내지 5 모두에 대해 수분을 제거한 후 칩(chip)을 유리 셀에 채우고 색차계(SA-2000)를 사용하여 CIE-L*a*b* (CIE 1976) 표색계에서 L*, 및 b*를 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	Terephthalic acid/CHDM/NPG/Trimethylolpropane (g)	Catalyst(TBT/TiO ₂)	반응시간(분)		IV	COL	T _m (°C)
		Stabilizer(TMP/PA)	ES	PA		L / b	
실시예1	250/303.5/0/0	0.221/0	120	105	0.631	81/4	300
		0.275/0					
실시예2	250/303.5/0/0	0.177/0.044	120	105	0.639	82/4	301
		0.275					
실시예3	250/303.5/0/0	0.136/0.084	120	105	0.636	81/5	301
		0.275					
실시예4	250/303.5/0/0	0.088/0.1326	125	110	0.638	82/4	302
		0.22/0.015					
실시예5	250/303.5/0/0	0.044/0.177	125	110	0.622	82/4	301
		0.165/0.11					
실시예6	250/288.4/10.97/0	0.177/0.044	120	105	0.659	82/4	301
		0.275					
실시예7	250/273.14/21.95/0	0.136/0.084	120	105	0.66	81/5	301
		0.275					
실시예8	250/300.46/0/2.82	0.088/0.1326	125	110	0.658	82/4	300
		0.22/0.015					
실시예9	250/297.42/0/5.64	0.044/0.177	125	110	0.662	82/4	301
		0.165/0.11					

비교예1	250/303.5/0/0	0.221/0	120	105	0.631	81/5	287
		0.275/0					
비교예2	250/303.5/0/0	0.177/0.044	120	105	0.633	82/4	286
		0.275					
비교예3	250/303.5/0/0	0.136/0.084	120	105	0.629	80/4	287
		0.275					
비교예4	250/303.5/0/0	0.088/0.1326	125	110	0.638	81/4	288
		0.22/0.015					
비교예5	250/303.5/0/0	0.044/0.177	125	110	0.632	82/3	287
		0.165/0.11					

- [0156] 상기 표 약자: CHDM(1,4-Cyclohexane dimethanol), NPG(Neopentylglycol), TMP(Trimethylphosphoricacid), TBT(Tetrabutyltitanate), PA(Phosphorous Acid), COL L(White), b(Yellowish)
- [0157] 반응시간: ES(Esterification), PA(Polymerization Autoclave)
- [0159] 실험의 연구 목적을 위해서 가능한 한 동일한 반응 시간을 주었으며 동일한 IV(Intrinsic Viscosity) 하에서 용점(T_m) 변화를 구하고자 했다.
- [0160] 동일한 전력치라 해도 IV 값은 미세한 차이를 보였고 상기 정도의 미세한 차이는 동일 상품으로서 취급해도 무방하다고 보기에 데이터화 하였다.
- [0161] 본 발명에서 고내열성에 비해서 다소 강도 및 유연성이 떨어지는 것을 방지하여 용도를 다양화 하는 데에는 고유 점도 IV(Intrinsic Viscosity)를 높이는 것이 다양한 용도로 사용될 수 있을 것으로 보아 실시예 6 내지 9에서는 폴리에스터 공중합체를 만드는 데 중점을 두었다.
- [0162] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명의 제조방법에 따른 실시예 1 내지 9는 알코올에 전처리를 하지 않은 비교예 1 내지 5 대비 용점이 높아 내열성이 향상된 것을 확인할 수 있다.