



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 31/26 (2006.01)

C08G 63/84 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0045229

(43) 공개일자 2007년05월02일

(21) 출원번호 10-2007-7002872

(22) 출원일자 2007년02월05일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년02월05일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/027553

(87) 국제공개번호 WO 2006/017569

국제출원일자 2005년08월02일

국제공개일자 2006년02월16일

(30) 우선권주장 10/912,866 2004년08월06일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아켓트 스트리트 1007

(72) 발명자 푸르지그, 도날드, 에드워드
미국 19711 델라웨어주 뉴워크 포지 로드 11

(74) 대리인 장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 티타늄 및 알루미늄을 포함한 조성물 및 폴리에스테르 제조

(57) 요약

본 발명은 조성물 및 그 조성물을 이용하는 방법에 관한 것이다. 상기 조성물은 용매 중의 티타늄 킬레이트 및 알루미늄 히드록시할라이드를 포함하거나, 그로부터 제조된다. 본 발명의 방법은 조성물의 존재하에서 카르보닐 화합물을 글리콜을 접촉시키는 것을 포함하고, 상기 조성물은 티타늄 킬레이트 및 알루미늄 히드록시할라이드를 포함하거나 그로부터 제조된 것이다. 상기 조성물은 용매중에서 알루미늄 히드록시할라이드를 티타늄 킬레이트에 첨가하는 순서로 제조할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

물 또는 알콜 중, 또는 물 및 알콜 중의 티타늄 킬레이트 및 알루미늄 히드록시할라이드를 포함하거나, 그로부터 제조된 촉매 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 티타늄 킬레이트가 티타늄 히드록시카르복실레이트인 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 티타늄 히드록시카르복실레이트가 테트라알킬 티타네이트 및 히드록시카르복시산을 포함하거나, 그로부터 제조된 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 테트라알킬 티타네이트가 $Ti(OR)_4$ 이고, 여기서 R은 그 자체로 1 내지 약 20 개의 탄소 원자를 가진 히드록카르빌 라디칼인 조성물.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 테트라알킬 티타네이트가 테트라에틸 티타네이트, 테트라프로필 티타네이트, 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라부틸 티타네이트, 테트라헥실 티타네이트, 테트라옥틸 티타네이트, 또는 이들 중 둘 이상의 조합인 조성물.

청구항 6.

제4항에 있어서, 상기 테트라알킬 티타네이트가 테트라이소프로필 티타네이트인 조성물.

청구항 7.

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 히드록시카르복시산이 락트산, 글리콜산, 시트르산, 타르타르산, 말산, 또는 이들 중 둘 이상의 조합인 조성물.

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 히드록시카르복시산이 락트산인 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 티타늄 킬레이트가 티조르(등록상표) LA (티타늄 비스-암모늄 락테이트)인 조성물.

청구항 10.

제1항 또는 제9항에 있어서, 상기 알루미늄 히드록시할라이드가 알루미늄 히드록시클로라이드인 조성물.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 알루미늄 히드록시클로라이드가 약 5 내지 약 20 중량의 알루미늄 함량을 갖는 조성물.

청구항 12.

제1항 또는 제9항에 있어서, 알루미늄 대 티타늄의 중량비가 약 2:1 내지 약 25:1의 범위에 있는 조성물.

청구항 13.

제1항에 기재된 조성물의 존재하에서 카르보닐 화합물과 알코올을 접촉시키는 것을 포함하는 폴리에스테르의 제조 방법.

청구항 14.

제9항에 기재된 조성물의 존재하에서, 카르보닐 화합물과 알코올을 접촉시키는 것을 포함하는 폴리에스테르의 제조 방법.

청구항 15.

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 카르보닐 화합물이 유기산이고 상기 글리콜이 에틸렌 글리콜인 방법.

청구항 16.

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카르보닐 화합물이 테레프탈산, 디메틸 테레프탈레이트, 또는 양자 모두인 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 조성물이 인 화합물, 코발트 화합물, 또는 양자 모두를 더 포함하는 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 인 화합물이 인산이고 상기 코발트 화합물이 코발트 아세테이트인 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 티타늄 및 알루미늄을 포함한 조성물 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

예컨대, 일반적으로 "폴리알킬렌 테레프탈레이트"라고 불리는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르는 중요한 산업용 중합체류이다. 이들은 열가소성 섬유, 필름 및 성형 응용분야에서 널리 사용된다.

폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디알킬 테레프탈레이트 에스테르와 글리콜의 에스테르교환 반응 후 테레프탈산과 선택된 글리콜의 축중합 또는 직접 에스테르화에 이어, 축중합에 의해 제조될 수 있다. 축매가 에스테르화, 에스테르교환 및/또는 축중합을 축매하기 위해 이용된다.

안티몬이 산화 안티몬의 글리콜 용액의 형태로 종종 에스테르교환 또는 에스테르 공정에서 축매로서 이용된다. 그러나, 안티몬은 섬유 방사구를 막히게 하는 불용성 안티몬 착물을 형성하고, 침전된 안티몬 화합물을 없도록 방사구를 닦아내기 위해 섬유 방사를 종종 중단하게 한다. 안티몬계 축매는 또한 특히 식료품 접촉 이용에 있어, 환경적 압력의 증가와 규제 하에 놓여있다.

테트라이소프로필 및 테트라 n-부틸 티타네이트와 같은 유기 티타네이트가 일반적으로 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 제조에 효과적인 축중합 축매로 알려져 있고, 종종 가장 좋은 축매이다. 그러나, 이들 축매는 물과 접촉하여 가수분해되고, 축매 활성을 잃어버리는 글리콜-불용성 올리고머종을 형성하는 경향이 있다. 이들 유기 티타네이트는 폴리에스테르화 축매로 이용되는 경우 상당량의 황색 퇴색이 발생할 수 있다. 아연, 코발트 또는 망간과 같은 공축매는 축매 활성을 증강시키고 색깔을 최소화하기 위해 유기 티타네이트와 함께 이용되어 왔으나, 이들은 여전히 생성되는 중합체 내에 약간의 황색 퇴색을 발생시킨다. JP 2003 306538 및 JP 2003 305537는 축매로서 알루미늄 화합물, 인 화합물 및 임의로는 Sb, Ge, Ti, Co 및 Mg 화합물에서 선택되는 금속 화합물을 이용하여 폴리에스테르를 제조하는 방법을 개시한다. 또한, JP 2000 143789는 축매로서 티타늄 화합물 및 Al, Ba, Co, Mg, Mn, Sr, Zn 및 알칼리 금속 화합물에서 선택되는 제2 화합물, 및/또는 인 화합물을 이용하여 폴리에스테르를 제조하는 방법을 개시한다.

높은 축매 활성을 유지하고 티타늄 축매 요구를 감소시키면서도, 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 색깔을 개선시키기 위한 향상된 축매 조성물이 필요하다. 바람직하게는, 축매 조성물은 안정한 용액 형태이다.

발명의 상세한 설명

<발명의 요약>

본 발명은 티타늄 화합물 및 알루미늄 화합물을 포함하거나 그로부터 제조되는 조성물을 포함한다.

본 발명은 또한 티타늄 화합물 및 알루미늄 화합물을 포함하거나 그로부터 제조되는 조성물의 존재하에서 카르보닐 화합물과 알칼을 접촉시키는 것을 포함하는 방법을 포함한다.

<발명의 상세한 설명>

본 발명의 조성물은, 폴리알킬렌 테레프탈레이트와 같은 에스테르 또는 폴리에스테르를 제조하기 위한 에스테르화 또는 축중합 축매로서 유용한 축매 조성물일 수 있다. 상기 조성물은 용매 중에 티타늄 킬레이트 히드록시카르복실레이트 화합물 및 알루미늄 히드록시알라이드 화합물의 용액 또는 슬러리를 포함하거나, 그것으로 필수적으로 이루어지거나 또는 그것으로 이루어지는 조성물일 수 있다. 알루미늄 대 티타늄의 중량비 (원소:원소)는 약 1:1 내지 약 3:1, 또는 약 2:1 내지 약 25:1, 또는 약 5:1 내지 약 20:1일 수 있다.

상기 조성물을 제조하기 위해 임의의 티타늄 킬레이트를 사용할 수 있다. 다수의 그러한 킬레이트가, 예컨대 이아이 듀폰드 네모아스 컴퍼니 ("듀폰") (미국 델라웨어주 윌밍톤)에서 시판되거나, 또는 당업계에 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 시판되는 티타늄 킬레이트의 예는 모두 듀폰에서 입수가능한 아세틸아세토아세테이트 티타네이트 킬레이트 (티조르(TYZOR)(등록상표) AA), 에틸 아세토네이트 티타네이트 킬레이트 (티조르(등록상표) DC), 트리에탄올아민 티타네이트 (티조르(등록상표) TE) 및 락트산 티타네이트, 암모늄염 (티조르(등록상표) LA)을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. "티타늄 킬레이트"는 화학식 $TiX_m(OR)_n$ 을 말하고, 여기서 X는 킬레이트제로부터 유도된 라디칼, m은 0 내지 2 (O는 아님), n은 0 내지 4, R은 독립적으로 추가로 치환될 수 있는 약 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 히드록시카르보닐 라디칼이다. 킬레이트제는 카르보닐 화합물 또는 알카놀아민일 수 있다. 카르복시산, 케톤, 에스테르, 케토에스테르, 아미노카르복시산, 트리에탄올아민 또는 이들 중 둘 이상의 조합이 티타늄 킬레이트를 제조하기 위해 이용될 수 있다. 적당한 히드록시카르복시산의 예는 락트산, 글리콜산, 시트르산, 타르타르산, 말산 및 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하나, 이에 한정되지는 않는다. 바람직하게는, 히드록시카르복시산은 α -히드록시카르복시산이고, 여기서 히드록시카르빌기 또는 알킬기는 기당 1 내지 약 15, 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소원자를 갖는다 (예컨대 락트산). 다른 킬레이트제는 에탄올아민, 트

리에탄올아민, 2,4-펜탄디온, 1,4-헥산디온, 1,3-펜탄디온, 2,4-헥산디온, 디피발로일 메탄, 디메틸 말로네이트, 디에틸 말로네이트, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 이소프로필 아세토아세테이트, 부틸 아세토아세테이트, 및 이들 중 둘 이상의 조합물 포함한다.

예를 들어, 티타늄 히드록시카르복실레이트는 테트라알킬 티타네이트 및 히드록시카르복시산을 포함하거나, 이로부터 제조될 수 있다. 테트라알킬 티타네이트는 화학식 $Ti(OR)_4$ 를 갖고, 여기서 R은 상기 개시된 대로이다. 적당한 테트라알킬 티타네이트는 테트라에틸 티타네이트, 테트라프로필 티타네이트, 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라부틸 티타네이트, 테트라헥실 티타네이트, 테트라옥틸 티타네이트, 및 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 상기 개시된 티조르(등록상표) LA는 티타늄 히드록시카르복실레이트의 예이고, 이것은 약 50% 활성 성분을 갖는 수용액이다.

사용하기에 적당한 알루미늄 화합물은 알루미늄 히드록시할라이드 화합물과 같은 알루미늄 할라이드일 수 있다. 종종 사용되는 알루미늄 할라이드는 알루미늄 히드록시클로라이드이다.

알루미늄 히드록시클로라이드는 또한 폴리알루미늄 클로라이드, 알루미늄 클로라이드 히드록시드, 알루미늄 옥시클로라이드, 알루미늄 클로로히드레이트 및 염기성 알루미늄 클로라이드 등의 다른 이름으로도 알려져 있다. 본 발명에 유용한 알루미늄 히드록시클로라이드 화합물은 히드록시 및 클로라이드 기를 함유한 임의의 알루미늄 또는 폴리알루미늄 화합물일 수 있다. 그러한 화합물은 전형적으로 수용액 (그러나, 고체 형태로도 가능)으로서 다양한 공급원에서 즉시 구입할 수 있으며, 일반적으로 약 5 내지 약 20 중량%의 알루미늄을 포함한다. 시판되는 알루미늄 히드록시클로라이드의 예는, 비중 1.34이고 알루미늄 함량이 11.9 중량%인 용액 ULTRION 8187 (일리노이주 나페르빌, 날코 컴퍼니(Nalco Company))이다. 이 화합물은 앞으로 날코 (등록상표) 8187로 언급한다.

상기 조성물은 용액이거나 용매 중의 슬러리 형태일 수 있다. 용매의 예는 물 또는 화학식 $R^1(OH)$ 의 알콜, 화학식 $(HO)A(OH)$ 의 알킬렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜 또는 화학식 $R^1O[CH_2CH(R^2)O]_nH$ 의 알콕시화 알콜, 또는 이들 중 둘 이상의 조합 (여기서, R^1 은 동일하거나 상이할 수 있고, 라디칼 당 1 내지 약 10 개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌 라디칼이다)이다. R^2 는 알킬 라디칼 또는 수소일 수 있다. "A"는 분자 당 2 내지 약 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼일 수 있다. 아래첨자 n은 1 내지 약 10 범위의 숫자이다. 용매의 예는 물, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 이소프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1-메틸프로필렌 글리콜, 펜틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 2-에틸 헥산올, 및 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

조성물은 예컨대, 개별 성분들을 함께 혼합하는 것과 같이 당업계에 공지된 임의의 수단에 의해 제조될 수 있다. 티타늄 화합물 및 알루미늄 화합물은 수용액으로 이용하기 편하고, 그렇게 혼합될 수 있다. 촉매 조성물은 물 외에, 에스테르화 또는 에스테르교환 또는 축중합 반응과 병용가능하거나 상기 반응들을 방해하지 않는 제2 용매 내에서 제조될 수도 있다.

예로서, 상기 조성물이 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 제조하기 위한 축중합 촉매로서 이용되는 경우, 상기 조성물은 에틸렌 글리콜 중에서 제조될 수 있다. 만일 촉매 조성물이 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 제조하기 위해 이용되는 경우, 상기 조성물은 1,4-부탄디올 내에서 제조될 수 있다. 촉매 조성물이 폴리프로필렌 테레프탈레이트의 제조에 이용되는 경우, 상기 조성물은 1,3-프로필렌 글리콜 내에서 제조될 수 있다.

만일 알콜이 존재한다면 발열 반응성 때문에, 가연성 알콜의 방출을 피하기 위해, 성분들의 혼합은 불활성 대기, 예컨대 질소, 이산화탄소, 헬륨 또는 이들 중 둘 이상의 조합 하에서 수행될 수 있다. 이런 단계는 약 0 °C 내지 약 100 °C, 바람직하게는 약 20 °C 내지 약 50 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 일반적으로 임의의 양의 용매가 그 양이 조성물을 실질적으로 용해시킬 수 있는 한 이용될 수 있다. 국부적 농축을 피하기 위해, 혼합 단계 동안, 온화하거나 격렬한 교반을 이용할 수 있다.

임의로는, 조성물은 코발트, 아연, 지르코늄 또는 이들 금속 중 하나 이상을 포함하는 화합물, 및 이들 중 둘 이상의 조합과 같은 공촉매와 함께 사용될 수 있다. 예를 들어, 아연 아세테이트, 아연 클로라이드, 아연 니트레이트, 아연 술페이트, 코발트(II) 아세테이트 테트라히드레이트, 코발트(II) 니트레이트, 코발트(II) 클로라이드, 코발트 아세틸아세토네이트, 코발트 나프탈레이트, 코발트 히드록시드, 코발트 살리실 살리실레이트, 지르코늄 프로폭사이드, 지르코늄 부톡사이드 또는 이들 중 둘 이상의 조합이 공촉매로서 이용될 수 있다. 공촉매는 용매 또는 슬러리 조성물과 별도로 이용될 수 있다.

임의로는, 조성물은 촉매 개질제, 예컨대 인산, 포스페이트, 차아인산 또는 그의 염, 또는 인 함유 에스테르를 포함하는 인 화합물과 별도로 첨가함으로써 사용될 수 있다. 인 함유 에스테르는 분자 중에 인을 함유하는 에스테르를 말하고, 유리 P-

OH기가 없는 포스포이트 에스테르를 포함한다. 그러한 에스테르는, 트리메틸 포스포이트; 트리에틸 포스포이트; 트리부틸 포스포이트; 트리-이소프로필포스포이트; 트리스도데실 포스포이트; 트리노닐데실 포스포이트; 트리페닐포스포이트; 아인산, [1,1'-비페닐]-4,4'-디일비스-, 테트라키스(2,4-비스(1,1-디메틸에틸)페닐)페에스테르; (트리스-(2,4-디-*t*-부틸) 포스포이트; 트리(에틸렌 글리콜) 포스포이트; 트리(프로필렌 글리콜) 포스포이트; 트리(부틸렌 글리콜) 포스포이트; 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 비롯한, 트리스-알킬 및 아릴 포스포이트 또는 아릴 디포스포나이트 에스테르와 같은 트리스-포스포이트 에스테르 또는 디포스포나이트 에스테르를 포함한다. 인 화합물은 축중합 단계 이전 또는 동안 조성물에 도입될 수 있다. 즉, 아래 개시된 다른 성분 및 올리고머와 함께 혼합될 수 있다.

본 발명은 또한 폴리알킬렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르를 제조하기 위한 축중합 촉매로서 유용한 안정한 용액, 상기한 용매 중에 티타늄 히드록시카르복실레이트 화합물 또는 조성물, 알루미늄 히드록시클로라이드 화합물 또는 조성물을 포함하는 용액에 관한 것이다. 상기 개시된 알루미늄 화합물 대 티타늄 화합물의 임의의 비가 이용될 수 있다.

"안정한 용액"은 적어도 1주일 또는 한 달 동안 까지도 실온(약 25℃)에서 보관되는 경우 어떤 종류의 침전, 또는 실질적 침전이 없는 용액으로 남아있는 용액을 말한다. 더욱 안정한 용액을 얻기 위해, 알루미늄 히드록시클로라이드 용액이 티타늄 히드록시카르복실레이트 용액에 (그 반대 순서가 아님) 첨가된다. 이론에 의해 제한되지 않고, 상기 순서는 침전을 형성하는 어떤 불특정 성분의 국부적인 과농축을 예방하는 것 같다. 또는, 알루미늄 히드록시클로라이드 용액 및 티타늄 히드록시클로라이드 용액은 혼합 용기에 동시에 첨가될 수 있다. 안정한 용액을 얻는 임의의 방법이 이용될 수 있다.

상기 조성물 또는 상기 조성물이 임의의 공촉매 및/또는 촉매 개질제와 함께, 에스테르화, 에스테르교환, 축중합 또는 이들의 조합을 촉진시킴으로써 임의의 공지된 용융 또는 고체 상태 기법을 이용하여 폴리에스테르를 제조하기 위해 이용될 수 있다.

예를 들어, 폴리에스테르를 제조하는데 이용되는 방법이 제공된다. 상기 방법은 상기 개시된 조성물의 존재하에, 이관능성 카르보닐 화합물과 같은 카르보닐 화합물과 글리콜을 접촉시키는 것을 포함한다.

글리콜과 혼합되는 경우 폴리에스테르를 제조할 수 있는 임의의 그러한 카르보닐 화합물이 사용될 수 있다. 일반적으로, 그러한 카르보닐 화합물은 이관능성 산, 에스테르, 아미드, 산 무수물 및 산 할라이드, 및 이관능성 카르복시산 올리고머의 염 또는 이관능성 산으로부터 유도된 반복 단위를 갖는 중합체, 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 이관능성 산의 예는 이관능성 카르복시산 또는 그의 염 또는 에스테르이다.

폴리에스테르를 제조하기 위한 방법의 예는 반응 매질을 본 발명의 제1 실시태양에서 상기 개시된 조성물과 접촉하는 것을 포함하거나, 그것으로 필수적으로 이루어지거나, 그것으로 이루어진다. 반응 매질은 글리콜과, (1) 유기산, 그의 염, 그의 에스테르 또는 이들의 조합 또는 (2) 유기 산 또는 에스테르로부터 유도된 반복 단위를 갖는 올리고머 중 어느 하나를 포함하거나, 그것으로 필수적으로 이루어지거나, 그것으로 이루어진다.

적당한 유기산의 예는 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈산, 숙신산, 아디프산, 글루타르산, 옥살산, 말레산 및 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하나, 이에 한정되지는 않는다. 적당한 에스테르의 예는 디메틸 아디페이트, 디메틸 프탈레이트, 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 글루타레이트 및 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

카르복시산 금속염 또는 그의 에스테르의 예는 5-술포 이소프탈레이트 금속염 및 화학식 $(R^3O_2C)_2ArS(O)_2OM^1$ 를 갖는 그의 에스테르를 포함한다. 여기서, R^3 는 같거나 상이할 수 있고, 수소 또는 1 내지 6, 또는 2 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이다. Ar은 페닐렌기이다. M^1 은 나트륨과 같은 알칼리 금속 이온이다. 에스테르의 예는 5-술포 이소프탈레이트 나트륨 염의 비스-글리콜레이트 에스테르이다.

이관능성 카르보닐 화합물을 에스테르화하여 폴리에스테르를 생성할 수 있는 임의의 글리콜이 본 발명에서 이용될 수 있다. 적당한 글리콜의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 이소프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1-메틸 프로필렌 글리콜, 펜틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 및 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하나, 이에 한정되지는 않는다.

카르보닐 화합물 및 글리콜의 접촉은 임의의 적당한 수단에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 카르보닐 화합물과 글리콜을 촉매와 접촉시키기 전에 혼합할 수 있다. 촉매는 기계적 혼합 또는 교반과 같은 임의의 적당한 수단에 의해 글리콜 중에 분산되어 분산액을 생성시킬 수 있고, 이어서 상기 분산액을 (1) 카르보닐 화합물 및 (2) 글리콜과 폴리에스테르를 제조하기에 충분한 조건하에서 혼합할 수 있다.

올리고머는 카르보닐 화합물 및 알콜로부터 유도된 총 약 1 내지 약 100, 또는 약 2 내지 약 10 개의 반복 단위를 가질 수 있다.

에스테르 또는 폴리에스테르의 제조에 영향을 주는 임의의 적당한 조건은 약 150 °C 내지 약 500 °C, 바람직하게는 약 200 °C 내지 약 400 °C, 가장 바람직하게는 250 °C 내지 300 °C 범위의 온도, 약 0.001 내지 약 1 기압 범위의 압력, 약 0.2 내지 약 20, 바람직하게는 약 0.3 내지 약 15, 가장 바람직하게는 0.5 내지 10 시간의 기간을 포함할 수 있다.

글리콜 대 카르보닐 화합물의 몰 비는 폴리에스테르를 제조할 수 있는 한 임의의 비일 수 있다. 일반적으로 상기 비는 약 1:1 내지 약 10:1, 또는 약 1:1 내지 약 5:1, 또는 약 1:1 내지 약 4:1의 범위일 수 있다.

Ti로 표현되는 촉매는 카르보닐 화합물 및 글리콜을 포함하는 매질의 약 0.0001 내지 약 50,000, 또는 약 0.001 내지 약 10,000, 또는 0.001 내지 1000 ppmw (parts per million by weight)의 범위로 존재할 수 있다. 상기 개시된 공촉매는, 이용되는 경우, 같은 범위로 존재할 수 있다 (Zr, Zn 또는 Co로 표현). 기타 성분, 예컨대 종래의 에스테르화 및 에스테르교환 촉매 (예를 들어, 망간) 및 촉매 안정성 또는 성능을 향상시키는 것들이 본원에 개시된 조성물의 도입과 함께, 또는 이후에 제조 공정에 도입될 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 더 설명하기 위해 제공되고, 본 발명의 범위를 과도하게 제한하는 것으로 해석되지 않는다. 모든 티조르(등록상표) 제품은 상기 언급된 듀폰으로부터 얻었다.

실시예

40 rpm (분당 회전수)에서 회전하는 지피 믹서 (Jiffy Mixer) 교반기, 열전대, 콘텐서 및 질소 스위프(sweep)를 1 리터 수지 탱관에 공급했다. 표 1에 나타난 모든 개별 촉매 성분을 115 ml의 에틸렌 글리콜, 400 g의 테레프탈산 올리고머 (TPA 올리고머, 그 전체가 본원에 참고로 포함되는, 미국 특허 6,066,714호, 컬럼 8, 5-22행에 개시된 방법에 의해 제조)와 함께 첨가했다. 교반기를 켜고 약 2.5 시간에 걸쳐 온도를 275 °C로 상승시켰다. 275 °C 및 120 mm Hg의 압력에서 20 분, 280 °C 및 30 mmHg의 압력에서 추가로 20 분 동안 교반하면서 정치시켜 내용물을 중합시켰다. 이어서, 내용물을 일렉트로-크래프트 모토매틱 토크 콘트롤러(Electro-Craft Motomatic torque controller)로 측정했을 때 15 온스-인치 (0.106 뉴턴-미터) 토크에 도달하기에 충분한 시간 동안 285 °C에서 1 내지 2 mm Hg 압력에서 교반하면서 정치하였다. 이 단계를 위한 시간을 종결 시간으로 기록하였고, 사용한 촉매에 따라 달랐다. 이어서, 중합체 용융물을 수조에 부어 용융물을 고화하고, 생성된 고체를 150 °C에서 12 시간 동안 어닐링하고, 이전에 기재된 스펙트로포토메터를 이용한 컬러 측정을 위해 2 mm 필터를 통과시키기 위해 갈았다. 스펙트로포토메터로 측정된 컬러 비교 결과는 아래 표에 제시되어 있다.

SP-78 스펙트로포토메터와 같은 장비를 이용하여 L-값 및 b-값의 측면에서, 생성된 중합체의 컬러를 측정하였다. L-값은 명도를 나타내고, 큰 값일수록 높은(바람직한) 명도를 나타낸다. 78 이상의 값이 양호한 것으로 고려된다. b-값은 황색도를 나타내고, 큰 값일수록 높은(바람직하지 않은) 황색도를 나타낸다. 일반적으로, b-값은 7 미만인 것이 양호한 것으로 고려된다. a-값은 적색도를 나타내고, 높은 양의 a-값일수록 더 적색이고, 낮은 음의 a-값일수록 더 녹색이다.

표 상의 ppm (parts per million) 농도는, 폴리에스테르의 중량과 관련하여, 열거된 금속의 중량 농도를 나타낸다.

비교예 1

이것은 0.2028 g의 안티몬 글리콜레이트 (56.7% Sb), 0.0882 g의 코발트 아세테이트 테트라히드레이트를 이용한 참고예로서, 5 ml의 에틸렌 글리콜 중에 슬러리로 첨가하였다. 인산을 10% 용액 (0.31 g)으로서 첨가했다.

비교예 2

이 예에서는 안티몬 글리콜레이트를 사용하지 않고, 5 ml의 물 중에 용액으로 첨가된 0.042 g의 날코(등록상표) 8187 (11.9% Al) 및 0.034 g의 코발트 아세테이트 테트라히드레이트를 이용했다. 인산을 10% 용액 (0.19 g)으로서 첨가했다.

비교예 3

이 예에서는 5 ml의 물 중에서 용액으로 첨가된 0.2101 g의 날코(등록상표) 8187을 이용했다.

비교예 4

이 예에서는 5 ml의 물 중에서 용액으로 첨가된 0.4202 g의 날코(등록상표) 8187을 이용했다.

비교예 5

이 예에서는 5 ml의 물 중에서 용액으로 첨가된 0.061 g의 티조르(등록상표) LA (8.2% Ti를 함유한 티타늄 비스-암모늄 락테이트)를 이용했다.

비교예 6

알루미늄 및 티타늄 촉매의 수성 혼합물을 12.05 g의 티조르(등록상표) LA를 12.6 g의 날코(등록상표) 8187 용액에 첨가함으로써 제조했다. 이 촉매의 샘플 (0.124 g)을 5 ml의 물에 녹이고, 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산 올리고머에 첨가하고, 상기 개시한대로 중합을 수행했다.

실시예 1

수성 촉매를 6.02 g의 티조르(등록상표) LA를 84.03 g의 날코(등록상표) 8187 용액 (11.9% Al)에 첨가함으로써 제조했다. 이 촉매 샘플 (0.4507 g)을 5 ml의 물에 녹이고, 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산 올리고머에 첨가하고, 상기 개시한대로 중합을 수행했다.

실시예 2

수성 촉매를 12.05 g의 티조르(등록상표) LA를 21.01 g의 날코(등록상표) 8187 용액에 첨가함으로써 제조했다. 이 촉매 샘플 (0.166 g)을 5 ml의 물에 녹이고, 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산 올리고머에 첨가하고, 상기 개시한대로 중합을 수행했다.

위 결과들을 표 1에 나타낸다.

[표 1]

실시예	금속*(ppm)	시간 (분)	L-값	a-값	b-값
비교예 1	Sb/Co/P (230/42/19)	75	73.79	-1.74	5.03
비교예 2	Al/Co/P (9.7/16/12)	195	76.77	-0.84	4.04
비교예 3	Al (50)	180+	85.28	-0.5	3.95
비교예 4	Al (100)	130	82.08	-2.9	5.12
비교예 5	Ti (10)	65	79.72	-1.83	7.83
비교예 6	Ti/Al (10/15)	105	83.33	-1.41	7.33
실시예 1	Ti/Al (5/100)	105	83.59	-0.9	5.93
실시예 2	Ti/Al (10/25)	90	82.33	-1.39	6.34

* 코발트를 5 ml 물 중의 코발트 아세테이트의 용액으로서 첨가했다. 인은 인산의 10% 수용액으로 첨가했다.

비교예 1의 결과를 비교 목적으로 이용했다. 안티몬 옥사이드 대신 날코(등록상표) 8187을 이용한 비교예 2가 컬러면에서 만족스러운 생성물을 산출했으나, 반응이 너무 느렸다. 날코(등록상표) 8187만을 이용한 비교예 3 및 4는 우수한 컬러 성

능을 나타냈지만, 촉매 활성이 너무 느렸다. 티조르(등록상표) LA를 이용한 비교예 5는 만족스러운 활성을 나타냈으나, b-값이 7을 넘는 생성물을 산출했다. 비교예 6에서는, Al/Ti의 비가 본 발명의 한계 밖이었고, b 컬러가 7의 한계 밖인 중합체를 산출했다.

실시에 1은 Al/Ti 비가 본 발명의 한계 이내이고, 허용가능한 b 컬러 (<7)를 갖는 중합체를 나타냈다. 유사한 결과가 실시예 2에서도 나타났다.

실시예 3

수성 촉매를 12.05 g의 티조르(등록상표) LA를 42.02 g의 날코(등록상표) 8187 용액에 첨가함으로써 제조했다. 이 촉매 샘플 (0.2711 g)을 5 ml의 물에 녹이고, 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산 올리고머에 첨가했다. 인 안정화제를 10% 인산 (0.158 g)으로서 첨가했다. 상술한 대로 중합을 수행했다.

실시예 4

수성 촉매를 6.025 g의 티조르(등록상표) LA를 58.86 g의 날코(등록상표) 8187 용액에 첨가하여 제조했다. 이 촉매 샘플 (0.3246 g)을 5 ml의 물에 녹이고, 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산 올리고머에 첨가했다. 인 안정화제를 10% 인산 (0.158 g)으로서 첨가했다. 상술한 대로 중합을 수행했다.

실시예 5

표 2에 표시된 바와 같이, 0.0443 g의 코발트 아세테이트 테트라히드레이트를 5 ml 물 중의 용액으로서 첨가한 것을 제외하고는, 본 실시예는 실시예 3과 동일하다.

실시예 6

표 2에 표시된 바와 같이 0.0221 g의 코발트 아세테이트 테트라히드레이트를 5 ml 물 중의 용액으로서 첨가한 것을 제외하고는, 본 실시예는 실시예 4와 동일하다. 인산을 물 중의 10% 용액으로서 첨가했다 (0.079 g).

실시예 7

수성 촉매를 12.05 g의 티조르(등록상표) LA를 58.86 g의 날코(등록상표) 8187 용액에 첨가하여 제조했다. 이 촉매 (0.3551 g) 및 0.0443 g의 코발트 아세테이트 테트라히드레이트의 샘플을 5 ml의 물에 녹이고, 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산 올리고머에 첨가했다. 인 안정화제를 10% 인산 (0.158 g)으로서 첨가했다. 상술한 대로 중합을 수행했다.

실시예 8

0.0886 g의 코발트 아세테이트 테트라히드레이트 및 0.301 g의 10% 인산 용액을 이용한 것을 제외하고는, 본 실시예는 실시예 4와 동일하다.

[표 2]

실시예	금속(ppm)	시간 (분)	L-값	a-값	b-값
3	Ti/Al/P (10/50/10)	90	79.03	-1.58	4.57
4	Ti/Al/P (5/70/10)	135	82.04	-0.99	5.12
5	Ti/Al/Co/P (10/50/21/10)	60	77.44	-1.2	3.97
6	Ti/Al/Co/P (5/70/10/5)	110	81.27	-0.99	4.25
7	Ti/Al/Co/P (10/70/21/10)	80	78.3	-1.48	5.37

8	Ti/Al/Co/P (5/70/42/19)	50	74.41	-1.54	4.37
---	----------------------------	----	-------	-------	------

표 2는 코발트 토너 및 인 안정화제를 적절하게 선택함으로써, 촉매의 활성화에 영향을 주지 않고 티타늄/알루미늄 촉매 용액의 b 컬러 성능을 향상시킬 수 있음을 보여준다. 실시예 4는 실시예 2 보다 빠른 속도로 중합하고, 향상된 b 컬러를 갖는다. 실시예 5 및 7은 실시예 3보다 빠른 속도로 중합하고, 향상된 b 컬러를 갖는다.

실시예 9 내지 11

표 3은 티조르(등록상표) LA 및 날코(등록상표) 8187 용액을 다른 순서로 첨가하는 효과를 보여준다. 열거된 양은 용액의 그래프로 표현된다.

[표 3]

실시예	혼합 과정	티조르(등록상표) LA	날코(등록상표) 8187	외관
9	티조르(등록상표) LA를 날코(등록상표) 8187 용액에 첨가	3.1	29.4	침전
10	날코(등록상표) 8187 용액을 티조르(등록상표) LA에 첨가	3.1	29.4	용액
11	날코(등록상표) 8187 용액을 티조르(등록상표) LA에 첨가	3.1	10.5	용액

알루미늄 히드록시클로라이드 조성물 (날코(등록상표) 8187)을 티조르(등록상표) LA (티타늄 비스-암모늄 락테이트) 조성물에 교반과 함께 (실시예 10 및 11) 첨가하는 경우, 맑고 옅은 황색 용액이 생성되었고, 이것은 30 일에 걸쳐 보관하는 동안 침전을 생성하지 않았다. 그러나, 티조르(등록상표) LA가 날코(등록상표) 8187 용액에 첨가 (실시예 9)되는 경우에는, 즉시 침전이 형성되었다. 그렇게 형성된 슬러리가 촉매로서 효과가 있기는 하지만, 운반 및 판매에는 적당하지 않을 것이다.