



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년08월23일
(11) 등록번호 10-1058974
(24) 등록일자 2011년08월17일

(51) Int. Cl.
C08G 63/66 (2006.01) C08G 63/664 (2006.01)
C08G 63/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7008484
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월12일
심사청구일자 2008년11월12일
(85) 번역문제출일자 2005년05월12일
(65) 공개번호 10-2005-0086566
(43) 공개일자 2005년08월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/035920
(87) 국제공개번호 WO 2004/044032
국제공개일자 2004년05월27일
(30) 우선권주장
10/293,605 2002년11월13일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US6126992 A
US5959066 A
전체 청구항 수 : 총 39 항

(73) 특허권자
이스트만 케미칼 컴파니
미합중국 테네시 37660 킹스포트 사우스 윌콕스
드라이브 200
(72) 발명자
검로쓰 테드 칼빈
미국 테네시주 37664 킹스포트 쿡스 밸리 로드
1974
터너 샘 리차드
미국 테네시주 37660 킹스포트 서섹스 드라이브
1037
트리스 라니 칼빈
미국 테네시주 37663 킹스포트 파트리지 플레이스
112
(74) 대리인
제일특허법인

심사관 : 김장강

(54) 아이소솔바이드를 함유하는 폴리에스터의 제조방법

(57) 요약

본 발명은,

- (a) 아이소솔바이드의 균질 수용액을 수득하는 단계;
- (b) 단계(a)의 균질 수용액을 반응기에 공급하는 단계;
- (c) 단계(b) 이전, 도중 및/또는 이후에, 단계(a)의 수용액 또는 단계(b)의 반응기에 하나 이상의 글라이콜 및 하나 이상의 다이카복실산을 공급하는 단계;
- (d) 충분한 온도 및 압력에서, 선택적으로 적절한 촉매의 존재하에, 반응기의 내용물을 에스터화하는 단계;
- (e) 예비중합체를 형성하는 단계; 및
- (f) 충분한 온도 및 압력에서 적절한 촉매의 존재하에 예비중합체를 중축합반응시켜 폴리에스터를 형성하는 단계를 포함하는, 폴리에스터의 제조방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 아이소솔바이드의 균질 수용액을 수득하는 단계;
 - (b) 단계(a)의 균질 수용액을 반응기에 공급하는 단계;
 - (c) 단계(b) 이전, 도중 또는 이후, 또는 이들의 조합 중 아무 때에, 단계(a)의 수용액 또는 단계(b)의 반응기에 하나 이상의 글라이콜 및 하나 이상의 다이카복실산을 공급하는 단계;
 - (d) 충분한 온도 및 압력에서, 반응기의 내용물을 에스터화하는 단계;
 - (e) 예비중합체를 형성하는 단계; 및
 - (f) 충분한 온도 및 압력에서 적절한 촉매의 존재하에 예비중합체를 중축합반응시켜 폴리에스터를 형성하는 단계
- 를 포함하는, 폴리에스터의 제조방법.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
아이소솔바이드 단량체에 물을 첨가하여 아이소솔바이드의 균질 수용액을 수득하는 제조방법.

청구항 3

- 제 2 항에 있어서,
아이소솔바이드 1 내지 99중량%를 물에 첨가하고, 이때 아이소솔바이드와 물의 총 중량%가 100중량%인 제조방법.

청구항 4

- 제 3 항에 있어서,
아이소솔바이드 60 내지 95중량%를 물에 첨가하는 제조방법.

청구항 5

- 제 4 항에 있어서,
아이소솔바이드 70 내지 90중량%를 물에 첨가하는 제조방법.

청구항 6

- 제 1 항에 있어서,
아이소솔바이드의 수용액이 필수적으로 아이소솔바이드와 물로만 구성되고, 이러한 아이소솔바이드의 수용액을 반응기에 공급하는 제조방법.

청구항 7

- 제 6 항에 있어서,
단계(a)의 아이소솔바이드의 수용액에 수용성 첨가제, 아이소솔바이드 이외의 단량체, 또는 이들 둘 다를 첨가하는 제조방법.

청구항 8

- 제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,
비-수용성 첨가제, 아이소솔바이드 이외의 단량체, 또는 이들 둘 다를 단계(a)의 아이소솔바이드의 수용액에 첨가하는 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

폴리에스터중의 글라이콜의 총 몰%가 100몰%일 때, 폴리에스터가 아이소솔바이드 약 0.25 내지 50몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소솔바이드 약 0.25 내지 30몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소솔바이드 약 20 내지 30몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소솔바이드 약 1 내지 약 20몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소솔바이드 약 1 내지 약 8몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

폴리에스터가, 아이소솔바이드, 및 에틸렌 글라이콜, 부틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 네오펜틸 글라이콜 및 1,4-사이클로헥산다이메탄올로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 글라이콜을 포함하는 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

폴리에스터가, 아이소솔바이드, 및 에틸렌 글라이콜 및 1,4-사이클로헥산다이메탄올로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 글라이콜을 포함하는 제조방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

폴리에스터가, 테레프탈산, 아이소프탈산 및 나프탈렌다이카복실산으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 다이카복실산을 포함하는 제조방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

폴리에스터가, 테레프탈산 및 아이소프탈산으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 다이카복실산을 포함하는 제조방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

폴리에스터가 테레프탈산을 포함하는 제조방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

폴리에스터가 추가로 아이소프탈산을 포함하는 제조방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

폴리에스터가, 테레프탈산 및 아이소프탈산으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 다이카복실산, 및 아이소솔바이드, 1,4-사이클로헥산다이메탄올 및 에틸렌 글라이콜로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 글라이콜을 포함하는 제조방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%일 때, 폴리에스터가 테레프탈산 80 내지 100몰%, 에틸렌 글라이콜 60 내지 99.75몰% 및 아이소솔바이드 0.01 내지 50몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소솔바이드 0.25 내지 40몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소솔바이드 2 내지 20몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소솔바이드 2 내지 10몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 25

제 21 항에 있어서,

폴리에스터가 에틸렌 글라이콜 80 내지 98몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 26

제 21 항에 있어서,

폴리에스터가 에틸렌 글라이콜 90 내지 98몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 27

제 21 항에 있어서,

폴리에스터가 테레프탈산 90 내지 100몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소프탈산 0 내지 10몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 29

제 20 항에 있어서,

글라이콜의 총 몰%가 100몰%이고 다이카복실산의 총 몰%가 100몰%일 때, 폴리에스터가 1,4-사이클로헥산다이메탄올 50 내지 99.75몰%, 테레프탈산 80 내지 100몰%, 및 아이소솔바이드 0.25 내지 50몰%를 포함하고, 글라이콜 함량의 잔량이 존재하는 경우, 이 잔량은 에틸렌 글라이콜을 포함하는, 제조방법.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소솔바이드 1 내지 40몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소솔바이드 5 내지 30몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 32

제 31 항에 있어서,

폴리에스터가 테레프탈산 90 내지 100몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 33

제 29 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소프탈산을 포함하는 제조방법.

청구항 34

제 20 항에 있어서,

글라이콜의 총 몰%가 100몰%이고 다이카복실산의 총 몰%가 100몰%일 때, 폴리에스터가 1,4-사이클로헥산다이메탄올 50 내지 99.75몰%, 테레프탈산 80 내지 100몰%, 아이소솔바이드 0.25 내지 50몰%를 포함하고, 글라이콜 함량의 잔량이 존재하는 경우, 이 잔량은 에틸렌 글라이콜을 포함하는, 제조방법.

청구항 35

제 34 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소솔바이드 5 내지 30몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 36

제 35 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소솔바이드 10 내지 20몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 37

제 34 항에 있어서,

폴리에스터가 테레프탈산 90 내지 100몰%를 포함하는 제조방법.

청구항 38

제 37 항에 있어서,

폴리에스터가 아이소프탈산을 포함하는 제조방법.

청구항 39

테레프탈산 잔기로부터 유도된 반복단위; 및 아이소솔바이드, 및 에틸렌 글라이콜 잔기 및 1,4-사이클로헥산다이메탄올 잔기로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 글라이콜로부터 유도된 반복단위를 포함하는 폴리에스터를 에스터화반응, 에스터교환반응 또는 이들 둘 다의 반응, 및 이어서 중축합반응시켜 제조하는 방법으로서,

- (a) 아이소솔바이드의 균질 수용액을 수득하는 단계;
- (b) 단계(a)의 균질 수용액을 반응기에 공급하는 단계;
- (c) 단계(b) 이전, 도중 또는 이후, 또는 이들의 조합 중 아무 때에, 단계(a)의 수용액 또는 단계(b)의 반응기에 하나 이상의 글라이콜 및 하나 이상의 다이카복실산을 공급하는 단계;
- (d) 충분한 온도 및 압력에서, 반응기의 내용물을 에스터화하는 단계;
- (e) 예비중합체를 형성하는 단계; 및
- (f) 충분한 온도 및 압력에서 적절한 촉매의 존재하에 예비중합체를 중축합반응시켜 폴리에스터를 형성하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아이소솔바이드 잔기를 함유하는 폴리에스터의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 폴리에스터의 중합반응이 일어나는 반응기에 공급되기 전에 아이소솔바이드를 물에 용해시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리에스터는 섬유, 필름, 판금화(sheeting), 자동차 부속품, 및 식품 및 음료수 용기와 같은 용도를 위한 압출 성형 및 사출성형 수지로 널리 사용된다. 폴리에스터를 제조하는데 있어서, 글라이콜과 다이카복실산이 주변 조건에서 여러번 고체화되기 때문에 이 단량체들을 반응기에 공급하는 것과 관련되어 취급 문제가 발생한다.

[0003] 폴리에스터 공정에 공급되어지는 전통적인 단량체는 슬러리, 용융물 또는 직접 고체 공급물이다.

[0004] 당 분야에서 아이소솔바이드는 일반적으로 특정 형태의 폴리에스터로 혼입되기 위한 단량체로서 알려져 있다. 아이소솔바이드는 에틸렌 글라이콜과 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 포함한 다른 다이올의 부분적 대체물로서 작용할 수 있는 다이올이다. 이것은 테레프탈로일 잔기를 포함하는 폴리에스터에 단량체로서 혼입 될 수도 있다. 아이소솔바이드는 중합체가 더 높은 유리전이온도를 가지게 함으로써, 특정 폴리에스터의 열적 특성을 향상시킨다. 이러한 단량체는 전통적인 폴리에스터가 동일한 기능을 수행할 수 없었던 다양한 용도에 있어서 중합체의 성능을 향상시킬 수도 있다. 이러한 특성은 PET 강성 용기, 열가소성 용기뿐만 아니라 다른 용기들의 시장에서 가치를 지닌다.

[0005] 아이소솔바이드 잔기, 에틸렌 글라이콜 잔기 및 테레프탈로일 잔기를 함유한 공중합체는 이전에 개시되었으나, 제한적인 예에서였다. 이러한 세가지 잔기를 함유하되 에틸렌 글라이콜 대 아이소솔바이드의 몰비가 약 90:10 인 공중합체는 공개된 독일 특허 출원 제 1,263,981 호(1968년)에서 보고되었다. 이러한 중합체는 폴리프로필렌 섬유의 염색능력을 향상시키기 위해 폴리프로필렌과의 혼합물에서 부성분(약 10%)으로 사용되었다. 그것은 다이메틸 테레프탈레이트, 에틸렌 글라이콜 및 아이소솔바이드의 용융 중합반응에 의해 제조되었으나, 공정 조건은 상기 문헌에서 오직 일반적인 용어로만 기술되어 있다.

[0006] 미국 특허 제 6,063,464 호는 에스터교환반응을 통해서 다이올을 다이메틸 에스터의 메틸기로 교환하는 에스터 교환 촉매의 존재하에서 이산의 다이메틸 에스터와 다이올(아이소솔바이드를 포함)을 혼합하는 아이소솔바이드를 함유한 폴리에스터의 중합방법을 기술하고 있다. 촉매는 초기에 반응물과 함께 포함되고/되거나 가열되면서 1회 이상 혼합물에 첨가될 수 있다. 이 특허는 또한 일부 단량체가 중합반응의 초기에 과량으로 포함되어 반응이 진행됨에 따라 종류에 의해 제거될 필요가 있을 수 있음을 교시하고 있다.

[0007] PCT 출원 공개 제 W099/54119 호는 폴리에스터 중합체 및 폴리에스터의 제조방법을 기술하고 있는데, 이때 폴리

에스터는 (1) 이산 잔기를 함유하는 단량체, 다이올 잔기를 포함하는 단량체 및 아이소솔바이드 잔기를 함유하는 단량체를 방향족 이산 및 다이올을 축합시키는데 적당한 축합 촉매와 반응기에서 혼합하고, (2) 단량체 및 단량체를 중합하기 위한 촉매를 가열하여 고유 점도가 약 0.15dL/g 이상인 폴리에스터를 수득함으로써 제조된다. 상기 공정은 공정 초기에 단량체를 포함하는 폴리에스터(아이소솔바이드를 함유)의 혼합을 기술하고 있다.

[0008] 아이소솔바이드를 함유한 폴리에스터 시장은 효율적이고 경제적이며 연속적인 방법으로 제조된 높은 순도의 물질과 수지의 생성물에 의존적인 양호한 수지 품질을 요구한다. 효율적이고 경제적인 방법과 관련하여, 전통적인 용융 상 폴리에스터 제조장치로 용이하게 통합되는 방법을 제공하는 것이 중요하다. 이것은 아이소솔바이드 단량체를 그 제조 위치로부터 사용되는 폴리에스터 공정으로 운반 및 저장하는 실제적 방식을 요구한다.

[0009] 발명의 요약

[0010] 글라이콜 성분의 일부로서 아이소솔바이드를 함유한 폴리에스터의 제조방법에서, 아이소솔바이드를 물중에 용해시켜 아이소솔바이드의 균질 수용액을 제공한다. "균질"이란, 아이소솔바이드가 물중에 완전히 용해된 것을 의미한다. 이 수용액을 반응기에 공급한다. 다른 다이올 및 다이카복실산을 아이소솔바이드 수용액에 첨가한 후 반응기에 공급하거나 별도로 반응기에 첨가한다. 반응기 내용물을 충분한 온도 및 압력에서, 선택적으로 적절한 촉매의 존재하에, 에스터화한다. 예비중합체를 형성한다. 이어서, 이 예비중합체를 충분한 온도 및 압력에서, 적절한 촉매의 존재하에 중축합하여 폴리에스터를 형성한다.

[0011] 본 발명은 아이소솔바이드를 슬러리 또는 고체로서 반응기에 공급하는 것과 달리 아이소솔바이드를 더 쉽게 취급하는 이점을 제공한다. 일반적으로, 슬러리는 공급물중 일정 농도의 단량체를 펌핑 및 유지하기 어렵다. 고체 아이소솔바이드는 매우 흡습성이 강하다. 이것은 또한 일정한 농도 공급을 위한 도전으로 존재한다. 액체 용액은 고체 또는 슬러리보다 훨씬 더 용이하게 저장되고, 운반되고, 측정되고, 균질함을 유지하고, 오염이 부재할 수 있다. 결과적으로, 아이소솔바이드 용액을 저장, 운반, 측정 및 취급하는데 드는 장치 비용이 슬러리 또는 고체로서의 아이소솔바이드를 취급하는데 필요한 것에 비해 훨씬 저렴하다.

[0012] 본 발명의 또 하나의 이점으로는 본 발명의 방법이 폴리에스터 공정에 영향을 덜 미친다는 것이다. 아이소솔바이드는 액체로서 저장될 수 있고 폴리에스터 공정의 에스터화반응 부분으로 용이하게 펌핑될 수 있다. 전형적으로, 다이카복실산 단량체는 흔히 고체이고 액체 글라이콜 단량체 중에 용해되거나 운반체로서 액체 글라이콜 단량체를 사용하는 공정의 에스터화반응 부분으로 슬러리로서 공급된다. 아이소솔바이드를 함유하는 중합체의 제조에 있어서, 아이소솔바이드의 수용액은 임의의 다른 액체 글라이콜 단량체 외에도 운반체로서의 역할을 용이하게 수행할 수 있다. 에스터화반응 동안에 물은 반응의 부산물로 생성되고, 공정으로부터 제거되어야 한다. 아이소솔바이드와 함께 공급되는 물은 쉽게 제거될 수 있다.

[0013] 그러므로, 본 발명은 선행 기술에 비해 다음을 포함하는(이로써 제한되지 않음) 여러 가지 이점을 제공한다: (1) 단량체를 그 제조 위치로부터 사용 위치인 폴리에스터 공정으로 운반 및 저장하는 실용적 방법, (2) 아이소솔바이드 및/또는 다른 수용성 단량체를 용해시키는 용매 및/또는 (3) 비-수용성 단량체의 슬러리용 운반체.

발명의 상세한 설명

[0014] 본 발명은 다음 단계를 포함하는 폴리에스터의 제조방법에 관한 것이다:

[0015] (a) 아이소솔바이드의 균질 수용액을 수득하는 단계;

[0016] (b) 단계(a)의 균질 수용액을 반응기에 공급하는 단계;

[0017] (c) 단계(b) 이전, 도중 및/또는 이후에, 하나 이상의 글라이콜(아이소솔바이드 포함여부에 상관없이) 및 하나 이상의 다이카복실산을 단계(a)의 균질 수용액 또는 단계(b)의 반응기에 공급하는 단계;

[0018] (d) 충분한 온도 및 압력에서, 선택적으로 적절한 촉매의 존재하에, 반응기의 내용물을 에스터화하는 단계;

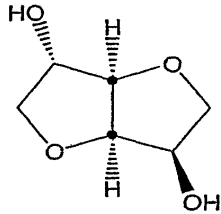
[0019] (e) 예비중합체를 형성하는 단계; 및

[0020] (f) 충분한 온도 및 압력에서 적절한 촉매의 존재하에 예비중합체를 중축합반응시켜 폴리에스터를 형성하는 단

계.

[0021]

본 발명에서 유용한 아이소솔바이드 단량체는 다이올 1,4:3,6-다이안하이드로-D-소르비톨이다. 아이소솔바이드 단량체의 구조는 하기에 도시되어 있다. 이것은 설탕 및 전분과 같이 재사용될 수 있는 원료로 제조된다. 예를 들면, 아이소솔바이드는 글루코스로부터 직접 유도된 소르비톨의 탈수반응으로부터 생성된다. 글루코스는 옥수수로부터 추출된 전분의 효소적 가수분해에 의해 수득된다. 아이소솔바이드는 매년 재사용될 수 있는 물질로부터 생성된 다이올이다. 아이소솔바이드는 다음과 같은 구조를 가지고 있다:



[0022]

[0023]

본 발명의 단계(a)에서, 물중의 아이소솔바이드 중량이 약 1 내지 약 99중량%, 바람직하게는 60 내지 95 중량%, 더 바람직하게는 70 내지 90중량%, 보다 더 바람직하게는 70 내지 85중량%인 양으로 아이소솔바이드를 물과 혼합함으로써 아이소솔바이드의 균질 수용액을 수득할 수 있다(이때, 물 및 아이소솔바이드의 총 중량은 100중량%이다). 아이소솔바이드의 균질 수용액은 또한 상업적으로 수득될 수 있다. 아이소솔바이드를 물과 기계적으로 혼합하는 것은 필요치 않다. 그러나, 당 분야에 공지된 임의의 통상적인 혼합 수단에 의해 더욱 신속하게 용해시키기 위해 아이소솔바이드를 물과 기계적으로 혼합할 수 있다. 바람직한 방법은 주변 조건에서 아이소솔바이드를 용해시키는 것이다. 또 다른 바람직한 방법은 제조 및 단리동안 완전 건조를 피하는 것이다. 아이소솔바이드는 일반적으로 수성계에서 제조되기 때문에, 아이소솔바이드의 수용액을 본 발명에서 직접 사용할 수 있다.

[0024]

단계(b)와 단계(c)에서 보여지는 바와 같이, 단계(a)의 아이소솔바이드 수용액은 다음과 같은 반응기에 공급된다: (1) 임의의 다른 단량체 및/또는 첨가제가 용액중에 존재하지 않는 것, (2) 수용성 첨가제 및/또는 수용성 단량체(아이소솔바이드 포함여부에 상관없이)가 아이소솔바이드 수용액중에 용해되어 있는 것 또는 (3) 반응기에 공급되기 전에 비-수용성 단량체 및/또는 비-수용성 첨가제가 아이소솔바이드 수용액으로 슬러리화 되거나 되지 않은 것. 그러나, 아이소솔바이드가 임의의 다른 단량체 또는 첨가제가 첨가되기 전에 물에 용해된 것이 바람직하다. "수용성"이란, 특정 농도에서 단일상 액체가 형성됨을 의미한다. "비-수용성"이란, 특정 농도에서 단일상 액체가 형성되지 않음을 의미한다.

[0025]

특히 놀라운 것은, 아이소솔바이드 수용액에 1,4-사이클로헥산다이메탄올 및/또는 에틸렌 글라이콜과 같은 다른 단량체가 첨가될 때, 용액으로부터 아이소솔바이드가 침전되지 않는다는 것이다. 또한, 아이소솔바이드 수용액은 응결, 결정화 및 가공할 수 있는 점성에 대한 내성(펌핑능력 및 유동성)과 같은 용액 안정성을 양호하게 제공한다. 본 발명에서 다른 단량체 또는 폴리에스터 첨가제를 첨가하기 전 또는 에틸렌 글라이콜과 같은 특정 단량체를 첨가한 후 및 반응기에 공급하기 전에 아이소솔바이드 수용액을 저장하는 것이 선택적이다. 아이소솔바이드 수용액의 저장 조건은 주변 조건인 것이 바람직하다. 아이소솔바이드 수용액을 반응기에 공급하기 위한 반응 조건은 주변 조건 또는 그 이상의 온도일 수 있다.

[0026]

폴리에스터는 일반적으로 하나 이상의 다이카복실산 및 하나 이상의 글라이콜을 포함한다. 본 발명의 폴리에스터의 제조에 있어서 아이소솔바이드 이외의 단량체가 아이소솔바이드와 함께 사용된다. 이러한 단량체들은 일반적으로 아이소솔바이드 이외의 글라이콜 하나 이상 및 다이카복실산 하나 이상을 포함한다. 본 발명에서 유용한 아이소솔바이드 이외의 글라이콜로는 탄소원자수 6 내지 20의 지환족 다이올 또는 탄소원자수 2 내지 20, 더 바람직하게는 2 내지 12의 지방족 다이올이 포함된다. 이러한 다이올의 예로는 에틸렌 글라이콜, 1,3-프로판다이올, 1,4-부탄다이올, 1,5-펜탄다이올; 1,6-헥산다이올; 3-메틸펜탄다이올-(2,4-), 2-메틸펜탄다이올-(1,4-), 2,2,4-트라이메틸펜탄다이올-(1,3-), 2-에틸헥산다이올-(1,3-), 2,2-다이에틸프로판다이올(1,3-), 1,3-헥산다이올, 1,4-다이-(하이드록시에톡시)-벤젠, 2,2-비스-(4-하이드록시사이클로헥실)-프로판, 2,2-비스-(3-하이드록시에톡시페닐)-프로판다이올, 네오펜틸 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 1,8-옥탄다이올, 1,10-데칸다이올, 시스 또는 트랜스-1,4-사이클로헥산다이메탄올 및 시스와 트랜스 단량체의 혼합물, 2,2,4,4,-테트라메틸-1,3-사이클로부탄다이올, 트라이에틸렌 글라이콜, 2,2-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]프로판, 1,1-비스[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]사이클로헥산, 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌, 1,4:3,6-다이안하이드로만니톨, 1,4:3,6-다이안하이드로이디톨 및 1,4-안하이드로에리트리톨이 포함되나, 이들로 제한되는 것

은 아니다.

[0027] 아이소솔바이드 이외의 바람직한 다이올 잔기는 에틸렌 글라이콜, 1,4-부탄다이올, 1,3-프로판다이올, 네오펜틸 글라이콜, 및 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유도된다. 아이소솔바이드 이외의 가장 바람직한 글라이콜은 에틸렌 글라이콜 및 1,4-사이클로헥산다이메탄올이다. 2개 초과와 작용기를 갖는 알콜, 예를 들면, 트라이메틸로프로판 및 펜타에리트리톨을 소량으로 사용할 수도 있다. 이러한 글라이콜들과 아이소솔바이드의 임의의 조합을 사용할 수도 있다. 본 발명의 폴리에스터의 글라이콜 성분은 하나 이상의 이들 글라이콜(아이소솔바이드 이외의 것)을 50 내지 99.75몰% 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 유용한 폴리에스터의 글라이콜 성분에 있어서, 본원에 지칭된 글라이콜의 몰퍼센트는 총 100몰%이다.

[0028] 본 발명의 유용한 다이카복실산으로는 바람직하게는 탄소원자수 6 내지 40, 더 바람직하게는 탄소원자수 8 내지 14의 지방족 다이카복실산; 바람직하게는 탄소원자수 2 내지 40, 더 바람직하게는 탄소원자수 4 내지 12의 지환족 다이카복실산; 또는 탄소원자수 5 내지 40, 더 바람직하게는 탄소원자수 8 내지 12의 지환족 다이카복실산이 포함되나, 이들로 제한되지 않는다. 본 발명에 유용한 다이카복실산의 예로는, 테레프탈산, 아이소프탈산, 1,4-나프탈렌다이카복실산, 2,6-나프탈렌다이카복실산, 2,7-나프탈렌다이카복실산, 1,4-사이클로헥산다이카복실산, 사이클로헥산다이아세트산, 5-소디오설포아이스오프탈산, 아디프산, 아젤라산, 글루타르산, 말레산, 말론산, 다이메틸말론산, 알틸말론산, 옥살산, 세바크산, 석신산, 탄산, 설포아이스오프탈산, 2,5-푸란다이카복실산, 2,5-티오펜다이카복실산, 3,4'-및 4,4'-다이페닐 설파이드 다이카복실산, 다이페닐-4,4'-다이카복실산, 나프탈렌다이카복실레이트, 3,4'-및 4,4'-다이페닐설폰 다이카복실산, 3,4'-및 4,4'-벤조페논다이카복실산, 4,4'-메틸렌 비스(사이클로헥실)다이카복실산, 트랜스-1,4-사이클로헥산다이카복실산, 시스-1,4-사이클로헥산다이카복실산, 시스- 및/또는 트랜스-1,3-사이클로헥산다이카복실산, 4-사이클로헥산-1,2-다이카복실산, 2-에틸수베르산, 1,2-비스(4-카복시페녹시)에탄, 4,4'-메틸렌-비스(벤조)산, 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실)카복실산, 3,4-푸란다이카복실산, 1,1-사이클로부탄 다이카복실산, p-카복시페닐/옥시벤조산, 에틸렌(p-옥시벤조산), 트랜스-4,4'-스틸벤다이카복실산, 2,2,3,3-테트라메틸석신산, 사이클로펜탄다이카복실산, 테카하이드로-1,5-나프틸렌 다이카복실산, 테카하이드로-2,6-나프탈렌 다이카복실산, 4,4-바이사이클로헥실 다이카복실산, 푸마르산, 다이머산, 레조치놀다이아세트산, 및 4,4'-바이벤조산 등이 포함되나 이들로 제한되지 않는다.

[0029] 이들중, 테레프탈산, 아이소프탈산, 나프탈렌다이카복실산 및 사이클로헥산다이카복실산이 바람직하다. 더욱 바람직한 산은 테레프탈산, 아이소프탈산 및 나프탈렌다이카복실산이다. 더욱 더 바람직한 산은 단독 또는 조합 형태로 사용된 테레프탈산 및 아이소프탈산이다.

[0030] 사이클로헥산다이카복실산이 본 발명에서 사용될 때, 시스-, 트랜스-, 또는 시스/트랜스 혼합물이 사용될 수 있다. 임의의 나프탈렌다이카복실산 이성질체 또는 이성질체의 혼합물이 사용될 수 있다. 몇 개의 바람직한 나프탈렌다이카복실산 이성질체로는 2,6-, 2,7-, 1,4-, 및 1,5-이성질체가 포함된다.

[0031] 1,3,5-벤젠트라이카복실산과 같은 삼작용성 산을 소량으로 사용할 수도 있다. 더욱이, "방향족" 및 "지환족"이란, 지방족 기로 치환된 방향족 화합물과 같은 치환된 방향족 또는 지환족 화합물을 의미한다.

[0032] 코폴리에스터는 하나 이상의 상기 다이카복실산으로부터 제조될 수 있다.

[0033] "다이카복실산"은 이러한 산의 상응하는 산 무수물, 에스터 및 산 염화물을 포함하는 것으로 이해된다. 본 발명에서 유용한 폴리에스터의 산 성분에 있어서, 본원에 지칭된 산의 몰%는 총 100몰%이다.

[0034] 상업적인 이유로, 다음의 폴리에스터가 본 발명의 바람직한 양태이다:

[0035] 아이소솔바이드 잔기를 가진 테레프탈산 및/또는 아이소프탈산 및 에틸렌 글라이콜 및/또는 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 포함하는 폴리에스터가 바람직하다.

[0036] 본 발명의 코폴리에스터의 산 성분은 본원에 기재된 임의의 다이카복실산을 약 10 내지 약 100몰% 함유할 수 있다. 그러나, 본 발명의 폴리에스터는 50몰% 이상, 바람직하게는 60몰% 내지 100몰%, 더 바람직하게는 80 내지 100몰%, 보다 더 바람직하게는 90 내지 100몰%의 테레프탈산을 포함하는 하나 이상의 다이카복실산을 포함하는 것이 바람직하다. 테레프탈산이란 다이메틸테레프탈레이트와 같은 적절한 합성 등가물을 포함한다.

[0037] 아이소프탈산이 다이카복실산으로 존재할 때, 아이소프탈산은 0.1 내지 50몰%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.

[0038] 또한, 코폴리에스터의 산 성분이 나프탈렌다이카복실산을 포함할 때, 이는 0.1 내지 50몰%의 양으로 존재

하는 것이 바람직하다. 폴리에스터에 테레프탈산과 나프탈렌다이카복실산이 둘 다 존재할 때, 나프탈렌다이카복실산이 0.1 내지 50몰%로 존재하고 테레프탈산이 50 내지 99.9몰%로 존재하는 것이 바람직하다.

[0039] 본 발명의 폴리에스터는 아이소솔바이드 잔기를 약 0.01 내지 약 50몰%, 바람직하게는 약 0.25 내지 약 30몰%, 더 바람직하게는 약 10 내지 약 30몰%, 보다 더 바람직하게는 약 20 내지 약 30몰%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다. 용도에 따라서 아이소솔바이드는 1몰% 내지 3몰%, 1몰% 내지 6몰%, 1몰% 내지 8몰% 및 1몰% 내지 20몰%와 같은 다른 적절한 범위내로 존재할 수 있다.

[0040] 하나의 바람직한 양태는 이산 성분이 바람직하게는 80 내지 100몰%, 더 바람직하게는 90 내지 100몰%, 더욱 더 바람직하게는 95 내지 100몰%의 테레프탈산을 포함하고 다이올 성분이 60 내지 99.75몰%, 더 바람직하게는 80 내지 98몰%, 더욱 더 바람직하게는 90 내지 98몰%의 에틸렌 글라이콜을 포함하는 폴리에스터를 포함한다. 이러한 바람직한 양태에서, 아이소솔바이드는 상기 폴리에스터의 글라이콜의 0.01 내지 50몰%, 바람직하게는 0.25 내지 40몰%, 더 바람직하게는 2 내지 20몰%, 더욱 더 바람직하게는 2 내지 10몰%를 차지한다. 이러한 양태에서 1,4-사이클로헥산다이메탄올이 폴리에스터의 글라이콜 성분의 나머지를 차지하는 것이 바람직하나 필수적인 것은 아니다. 또한, 1,4-사이클로헥산다이메탄올은 폴리에스터의 글라이콜 성분의 0 내지 10몰%를 차지하는 것이 바람직하다. 선택적으로, 아이소프탈산은 폴리에스터의 이산 성분의 0 내지 10몰%를 차지하는 것이 또한 바람직하다.

[0041] 또 하나의 바람직한 양태는 다이올 성분이 50 내지 99.75몰%, 바람직하게는 20 내지 50몰%, 더욱 바람직하게는 30 내지 50몰%의 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 포함하는 폴리에스터를 포함한다. 아이소솔바이드는 이러한 폴리에스터의 글라이콜 성분의 0.25% 내지 50몰%, 바람직하게는 1 내지 40몰%, 더욱 바람직하게는 5 내지 30몰%를 차지한다. 본 양태에서 글라이콜 성분의 나머지가 에틸렌 글라이콜인 것이 바람직하나 필수적인 것은 아니다. 본 양태에서 폴리에스터의 이산 성분이 80 내지 100몰%, 바람직하게는 90 내지 100몰%, 더욱 바람직하게는 95 내지 100몰%의 테레프탈산을 포함하는 것이 또한 바람직하나 필수적인 것은 아니다. 또한, 아이소프탈산이 본 발명의 이산 성분에 포함될 수도 있다.

[0042] 또 하나의 바람직한 양태는 글라이콜 성분이 50 내지 99.75몰%, 바람직하게는 55 내지 95몰%, 더욱 바람직하게는 60 내지 90몰%, 더욱 더 바람직하게는 60 내지 70몰%의 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 포함하는 폴리에스터를 포함한다. 아이소솔바이드는 상기 폴리에스터의 글라이콜 성분의 0.25% 내지 50몰%, 더 바람직하게는 5 내지 30몰%, 더욱 더 바람직하게는 10 내지 20몰%를 차지한다. 본 양태에서, 글라이콜 성분의 나머지가 에틸렌 글라이콜인 것이 바람직하나 필수적인 것은 아니다. 본 양태에서, 또한 폴리에스터의 이산 성분이 80 내지 100몰%, 더 바람직하게는 90 내지 100몰%, 더욱 더 바람직하게는 95 내지 100몰%의 테레프탈산을 포함하는 것이 바람직하나 필수적인 것은 아니다. 추가의 바람직한 이산은 아이소프탈산이다.

[0043] 중합체의 단량체 조성은 특정 용도 및 특정 성질에 대해 선택된다. 부분 결정질의 중합체가 요구되는 용도, 예컨대 뜨거운 병 또는 차가운 병, 섬유 및 필름과 같은 식품 및 음료의 용기의 경우에, 중합체는 아이소솔바이드 잔기의 물을 기준으로 일반적으로 약 0.01% 내지 50%, 바람직하게는 약 2% 내지 약 20% 범위의 단량체 조성을 갖는다.

[0044] 투명 광학 제품을 제조하는데 사용되는 것과 같은 비결정질의 중합체가 요구되는 용도의 경우에는, 아이소솔바이드 잔기의 양이 물 기준으로 약 0.25% 내지 약 50%, 바람직하게는 약 5% 내지 약 30%의 범위이다.

[0045] 본 발명의 방법에 의해 형성된 폴리에스터는, 25℃의 온도에서 α -클로로페놀중의 중합체의 1%(중량/부피) 용액에 대해 측정될 때, 약 0.15dL/g 이상, 더 바람직하게는 약 0.35dL/g 이상의 고유 점도(이는 분자량의 척도이다)를 가질 수 있다. 이러한 고유 점도는 광학제품 및 광학코팅과 같은 일부 용도에 충분하다. 콤팩트 디스크와 같은 용도에는 약 0.4dL/g 이상의 고유 점도가 바람직하다. 0.5dL/g과 같은 더 높은 고유 점도는 병, 필름, 판금, 성형 수지와 같은 많은 다른 용도에 바람직하다. 25℃에서 결정된 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에탄에서 결정된 0.1dL/g 이상, 바람직하게는 0.1 내지 1.5dL/g, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 0.9dL/g의 목적 고유 점도를 획득하기 위해서 조건을 조정할 수 있다. 폴리에스터를 추가로 처리함으로써 고유 점도를 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.5, 2.0dL/g 및 그 이상까지 달성할 수도 있다.

[0046] 그 제조방법은 예를 들어 미국 특허 제 2,465,319 호 및 제 3,047,539 호에 기재되어 있다. 그러나, 본 발명의 폴리에스터는 당 분야에 공지된 임의의 몇 개의 방법으로도 제조될 수 있다.

[0047] 또한, 산 성분이 테레프탈산 또는 다이메틸 테레프탈레이트인 것을 비롯한 중합체가 당 분야에서 공지된 용융중합 공정에 의해 제조될 수 있고, 폴리에스터 중합체 조성물에 요구될 수 있는 유리 산 또는 임의의 다른

이산의 다이메틸 에스터를 포함할 수도 있다. 이산 또는 다이메틸 에스터는 촉매의 존재하에서 다이올(에틸렌 글라이콜, 아이소솔바이드, 선택적 다이올)과 함께, 단량체들이 결합하여 에스터 및 다이에스터, 이어서 올리고머, 최종적으로 중합체를 형성하기에 충분히 높은 온도로 가열된다. 중합 공정의 종료시 중합체 생성물은 용융 중합체이다. 다이올 단량체(예를 들면, 에틸렌 글라이콜 및 아이소솔바이드)는 휘발성이어서 중합반응이 진행됨에 따라 반응기로부터 부분적으로 증류된다.

[0048] 중합반응은 하나 이상의 전통적인 중합반응 촉매의 존재하에 수행될 수 있다. 폴리에스터 축합용으로 전형적인 촉매 또는 촉매계는 당 분야에 잘 알려져 있다. 적절한 촉매는 예를 들면 미국 특허 제 4,025,492 호, 제 4,136,089 호, 제 4,176,224 호, 제 4,238,593 호 및 제 4,208,527 호에 개시되어 있고, 이들 개시내용은 본원에 참고로 혼입되어 있다. 더욱이, 문헌[R.E.Wilfong, Journal of Polymer Science, 54, 385, (1961)]은 폴리에스터 축합반응에 유용한 전형적인 촉매를 기술하고 있다. 바람직한 촉매계로는 Ti, Ti/P, Mn/Ti/Co/P, Mn/Ti/P, Zn/Ti/Co/P, Zn/Al 및 Li/Al이 포함된다. 중축합반응에서 코발트가 사용되지 않을 때, 공중합성 토너를 코폴리에스터에 혼입시켜 색상이 중요한 속성일 수 있는 의도된 용도에 적합할 수 있도록 이들 코폴리에스터의 색상을 조절할 수 있다. 촉매 및 토너외에도 항산화제, 염료 등과 같은 다른 전통적인 첨가제도 전형적인 양으로 코폴리에스터화하는데 사용될 수 있다.

[0049] 이런 첨가제의 예로는 안료, 착색제, 안정화제, 항산화제, 압출성형 보조제, 슬립제, 카본블랙, 난연제 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0050] 또한, 본 발명의 범주내에서 형성된 폴리에스터를 제조하는데 하나 이상의 분지화제가 유용할 수 있다. 분지화제는 폴리에스터의 산 단위부분에 또는 글라이콜 단위부분에 분지를 제공하는 것이거나 혼성물(hybrid)일 수 있다. 이러한 분지화제의 일부는 본원에 이미 기술되었다. 그러나, 이러한 분지화제의 예로는 다작용성 산, 다작용성 글라이콜 및/또는 산/글라이콜 혼성물이 있다. 그 예로는 트라이 또는 테트라카복실산, 예컨대 트라이메스산, 피로멜리트산 및 그의 저급 알킬 에스터 등, 및 테트롤, 예컨대 펜타에리트리톨이 있다. 또한, 트라이올, 예컨대 트라이메틸로프로판 또는 다이하이드록시 카복실산 및 하이드록시다이카복실산 및 유도체, 예컨대 다이메틸 하이드록시 테레프탈레이트 등이 본 발명에 있어서 유용하다.

[0051] 본 발명은 그의 바람직한 양태의 하기 실시예로써 추가로 예시될 수 있지만, 이들 실시예는 달리 지시되지 않는 한 단지 예시 목적으로 포함된 것이고 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아님은 물론이다. 달리 지시되지 않는 한 출발물질은 시판된다.

실시예

[0052] 실시예 1 - 본 발명의 예

[0053] 아이소솔바이드(219.21g)를 용해될 때까지 물 38.68g과 혼합하였다(물중 85중량%의 아이소솔바이드, 물 및 아이소솔바이드의 중량%는 총 100중량%이다). 이 용액에 830.5g의 아모코(Amoco) TA-22 TPA, 504.6g의 CHDM-D(용융된 것, 약 50℃), (미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼 컴퍼니에 의해 시판), 및 31.4g의 에틸렌 글라이콜의 슬러리를 첨가하였다. 이러한 혼합된 슬러리를 진공을 사용하는 파르(Parr) 압력 반응기에 넣었다. 파르 반응기를 밀봉하고, 20psig로 가압하고, 약 1시간에 걸쳐 275℃로 가열하고, 이 조건을 4시간 50분동안 유지하면서 부착된 분류 컬럼 및 이어서 응축기를 통해 물을 제거하였다. 파르 압력 반응기를 감압시키고 반응 생성물인 폴리에스터 올리고머를 배출하기 전에 35분간에 걸쳐 10psig로 감압시켰다. 이 폴리에스터 올리고머는 회백색이지만 투명하여 미용해된 TPA의 징후가 없었다. 폴리에스터 올리고머를 전통적인 중합기술을 통해서 중합체로 전환시켰다.

[0054] 실시예 2 - 본 발명의 예

[0055] 분쇄 유리 헤드, 교반기 및 질소 유입구가 장착된 500ml들이 둥근 바닥 플라스크에 다이메틸 테레프탈레이트 97.0g(0.50몰), 에틸렌 글라이콜 33.2g(0.5357몰), 1,4-사이클로헥산다이메탄올 23.7g(0.1643몰), 83.5%의 아이소솔바이드(60.6g)를 함유한 아이소솔바이드 수용액으로부터의 아이소솔바이드 50.6g(0.35몰), 부탄올 용액중의 티탄 촉매 16ppm(parts per million), 및 에틸렌 글라이콜 용액중의 망간 촉매 46ppm을 첨가하였다. 플라스크를 질소정화와 대기를 교대로 3회 정화하여 100mm 진공으로 만들었다. 플라스크를 벨몬트(Belmont) 금속욕에 침지하고, 200℃ 에서 200rpm의 교반속도로 2시간동안 가열하였다. 온도를 210℃로 상승시키고 이 조건을 추가로 2시간동안 유지하였다. 그 후, 메탄올의 이론상의 양을 수거하였다. 에틸렌 글라이콜/부탄올 용액중 60ppm

의 인 촉매를 첨가하고 온도를 280℃로 상승시켰다. 플라스크의 압력을 5분간에 걸쳐 대기압으로부터 0.1 내지 0.5mmHg로 감소시켰다. 온도를 280℃로 유지하고 압력을 60분동안 0.1 내지 0.5mm로 유지하였다. 15rpm의 최소 교반 속도가 수득될 때까지 점도가 증가함에 따라, 교반을 줄였다. 진공을 중단하고 질소를 플라스크에 섞이게 하였다. 중합체를 냉각시키고 플라스크와 바닥으로부터 제거하여 3mm 스크린을 통과하게 하였다. 분석 결과는 다음과 같았다: 고유 점도= 0.54dL/g; 에틸렌 글라이콜 52.6몰%, 1,4-사이클로헥산다이메탄올 32.2몰%; 아이소솔바이드 14.6몰%; 다이에틸렌 글라이콜 0.60몰%; GPC Mw = 29400, L*색값 = 82.97, a*색값 = -1.15, b*색값 = 11.88; 제 2주기 유리 전이온도 = 97.0℃.

[0056] **실시예 3 - 비교예(실시예 1과 비교)**

[0057] 533.57g의 용융된(약 50℃) CHDM-D(미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼 컴퍼니에 의해 시판)를 첨가하기 전에, 2L들이 금속 비커에서 아이소솔바이드(219.21g)를 830.5g의 아모코 TA-22 TPA 및 31.0g의 에틸렌 글라이콜에 첨가하였다. 이러한 혼합물은 매우 두껍고 반죽과 같아서 충분히 유동적이지 못하여 추가로 가열 및 교반하지 않고서는 파르 반응기에 첨가할 수 없다. 결합된 반죽을 180℃ 이상으로 가열하여 관과 밸브 장치를 통해 진공을 사용하는 파르 반응기에 넣어질 수 있기에 충분히 열은 슬러리를 수득한다. 파르 반응기를 밀봉하고, 22psig로 가압하고 약 1시간에 걸쳐 277℃로 가열하고, 이 조건을 5시간 동안 유지하면서 부착된 분류 컬럼 및 이어서 응축기를 통해 물을 제거하였다. 파르 압력 반응기를 감압시키고 반응 생성물인 폴리에스터 올리고머를 배출하기 전에 35분간에 걸쳐 10psig로 감압시켰다. 폴리에스터 올리고머는 회백색이지만 투명하여 미용해된 TPA의 징후가 없었다. 폴리에스터 올리고머를 전통적인 중합기술을 통해 중합체로 전환시켰다.

[0058] 본 발명은 특히 그의 바람직한 양태를 참조하여 상세히 기술되었지만, 본 발명의 정신 및 범위 내에서 변화와 변형이 가능함은 물론이다.