(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0090921
(43) 공개일자 2024년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/183 (2006.01) *C08G 63/20* (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 63/183 (2013.01)
C08G 63/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7017309
(22) 출원일자(국제) 2022년09월23일
심사청구일자 2024년05월24일
(85) 번역문제출일자 2024년05월24일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2022/120721
(87) 국제공개번호 WO 2023/071646
국제공개일자 2023년05월04일
(30) 우선권주장
202111248549.9 2021년10월26일 중국(CN)

(71) 출원인
지앙수 킹파 사이언스 & 테크놀로지 어드밴스드 머티리얼스 컴퍼니 리미티드
중국, 지앙수 215300, 쑤저우, 쿤샨 이코노믹 앤 테크놀로지컬 디벨롭먼트 존, 씨지앙 로드, 넘버 388
주하이 킹파 바이오머티리얼 컴퍼니 리미티드
중국, 광동 519050, 주하이 진완 디스트릭트, 난슈이 타운, 시화 9 로드 넘버177
킹파 사이언스 앤 테크놀로지 컴퍼니 리미티드
중국 광저우 광저우 하이-테크 인더스트리얼 디벨럽먼트 존 사이언스 시티 케펭 로드 33
(72) 발명자
장, 촨휘
중국, 지앙수 215300, 쑤저우, 쿤샨 이코노믹 앤 테크놀로지컬 디벨롭먼트 존, 씨지앙 로드, 넘버 388
천, 핑쑤
중국, 지앙수 215300, 쑤저우, 쿤샨 이코노믹 앤 테크놀로지컬 디벨롭먼트 존, 씨지앙 로드, 넘버 388
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이룸리온

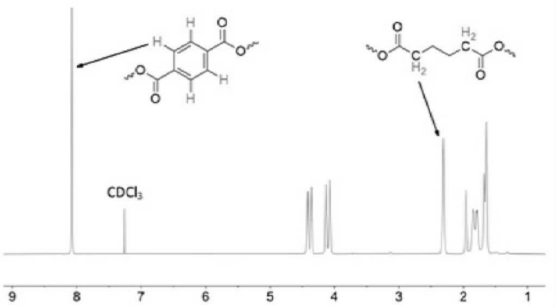
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **반방향족 폴리에스테르 및 이의 제조 방법과 응용**

(57) 요 약

본 발명은 반방향족 폴리에스테르 및 이의 제조 방법과 응용을 제공하며, 상기 반방향족 폴리에스테르는 특정 범위의 이중 결합 함량을 가지고, 공지된 반방향족 폴리에스테르에 비해 더 나은 용융열 유지 안정성과 양호한 색상을 가진다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 63/78 (2013.01)
C08L 67/02 (2013.01)
C08G 2230/00 (2013.01)
(72) 발명자
예, 난뱌오
중국, 지앙수 215300, 쑤저우, 쿤샨 이코노믹 앤 테크놀로지컬 디벨롭먼트 존, 씨지앙 로드, 넘버 388
오우양, 춘핑
중국, 지앙수 215300, 쑤저우, 쿤샨 이코노믹 앤 테크놀로지컬 디벨롭먼트 존, 씨지앙 로드, 넘버 388
마이, 카이진
중국, 지앙수 215300, 쑤저우, 쿤샨 이코노믹 앤 테크놀로지컬 디벨롭먼트 존, 씨지앙 로드, 넘버 388
둥, 슈에텅
중국, 지앙수 215300, 쑤저우, 쿤샨 이코노믹 앤 테크놀로지컬 디벨롭먼트 존, 씨지앙 로드, 넘버 388
젱, 씨앙빈
중국, 지앙수 215300, 쑤저우, 쿤샨 이코노믹 앤 테크놀로지컬 디벨롭먼트 존, 씨지앙 로드, 넘버 388
루, 창리
중국, 지앙수 215300, 쑤저우, 쿤샨 이코노믹 앤 테크놀로지컬 디벨롭먼트 존, 씨지앙 로드, 넘버 388
차이, 통민
중국, 지앙수 215300, 쑤저우, 쿤샨 이코노믹 앤 테크놀로지컬 디벨롭먼트 존, 씨지앙 로드, 넘버 388

명 세 서

청구범위

청구항 1

반방향족 폴리에스테르로서,

제1 성분 A 및 제2 성분 B으로 구성된 반복 단위에서 파생되되,

상기 제1 성분 A는, 제1 성분 A의 총 몰량을 기준으로,

a1) 40~60mol%의 적어도 하나의 지방족 디카르복실산 또는 이의 유도체; 및

a2) 40~60mol%의 적어도 하나의 방향족 디카르복실산 또는 이의 유도체를 포함하고;

상기 제2 성분 B는, 2~12개의 탄소 원자를 갖는 디올을 포함하며;

상기 반방향족 폴리에스테르의 이중 결합 함량은 0.55~4.5mmol/kg인 것을 특징으로 하는, 반방향족 폴리에스테르.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 성분 a1)은 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 1,11-운데칸디카르복실산, 1,10-데칸디카르복실산, 운데칸다이오익산, 1,12-도데칸디카르복실산, 헥사데칸다이오익산, 에이코다이오익산 또는 테트라코산다이오익산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체 중 하나 이상의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 반방향족 폴리에스테르.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 성분 a2)는 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체 중 하나 이상의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 반방향족 폴리에스테르.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 성분 B는 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 중 하나 이상으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 반방향족 폴리에스테르.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 성분 a1)은 아디프산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체이고, 상기 성분 a2)는 테레프탈산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체이며, 상기 제2 성분 B는 1,4-부탄디올인 것을 특징으로 하는, 반방향족 폴리에스테르.

청구항 6

제1항에 있어서,

제1 성분 A의 총 몰량을 기준으로, 상기 반방향족 폴리에스테르는 0.01~5.0mol%의 제3 성분 C, 0.01~5.0mol%의 제4 성분 D를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 반방향족 폴리에스테르.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제3 성분 C는 타타르산, 시트르산, 말산, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 폴리에테르트리올, 글리세롤, 1,3,5-벤젠트리카르복실산, 1,2,4-벤젠트리카르복실산, 1,2,4-벤젠트리카르복실산 무수물, 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실산 또는 피로멜리트산 이무수물 중 하나 이상으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 반방향족 폴리에스테르.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 제4 성분 D는 2개 또는 2개 이상의 관능기를 포함하는 이소시아네이트, 이소시아누레이트, 퍼옥시드, 에폭시드, 옥사졸린, 옥사진, 락탐, 카르보디이미드 또는 폴리카르보디이미드 중 하나 이상으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 반방향족 폴리에스테르.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반방향족 폴리에스테르는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 150~350ml/g인 것을 특징으로 하는, 반방향족 폴리에스테르.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반방향족 폴리에스테르의 카르복실 함량은 5~60mmol/kg인 것을 특징으로 하는, 반방향족 폴리에스테르.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 반방향족 폴리에스테르의 제조 방법으로서,

상기 방법은 하기와 같은 단계를 포함하되,

단계 S1에서, 비율에 따라 제1 성분 A의 a1, 제2 성분 B를 슬러리 조제 케틀에 첨가하고, 조제된 슬러리를 제1 에스테르화 반응기로 수송시키며, 환류된 제2 성분 B와 촉매를 다른 경로로부터 제1 에스테르화 반응기에 첨가하고, 150~200℃, 30~110kPa에서 2~4h 동안 에스테르화 반응을 진행하여, 에스테르화 생성물 Ba1을 얻으며; 비율에 따라 제1 성분 A의 a2, 제2 성분 B를 슬러리 조제 케틀에 첨가하고, 조제된 슬러리를 제2 에스테르화 반응기로 수송시키며, 환류된 제2 성분 B와 촉매를 다른 경로로부터 제2 에스테르화 반응기에 첨가하고, 200~250℃, 30~110kPa에서 2~4h 동안 에스테르화 반응을 진행하여, 에스테르화 생성물 Ba2를 얻으며;

단계 S2에서, 단계 S1의 에스테르화 생성물 Ba1을 반응 온도 170~220℃, 압력 1~10kPa에서 1차 중축합 반응을 진행하고; 단계 S1의 에스테르화 생성물 Ba2를 반응 온도 230~270℃, 압력 1~10kPa에서 1차 중축합 반응을 진행하며; 각각의 반응 생성물이 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 15~60ml/g에 도달할 때까지 양자를 각각 독립적으로 1차 중축합 반응을 진행하고, 1차 중축합 반응의 생성물 Pre-Ba1 및 Pre-Ba2를 각각 얻으며;

단계 S3에서, 단계 S2에서 얻은 1차 중축합 반응의 생성물 Pre-Ba1을 반응 온도 180~230℃, 압력 10~500Pa에서 제1 최종 중합 케틀로 옮기고; 단계 S2에서 얻은 1차 중축합 반응의 생성물 Pre-Ba2를 반응 온도 220~270℃, 압력 10~500Pa에서 제2 최종 중합 케틀로 옮기며; 반응 생성물이 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 50~180ml/g에 도달할 때까지 양자를 각각 독립적으로 중축합 반응을 진행하고, 최종 중합 생성물 Poly-Ba1 및 Poly-Ba2를 각각 얻으며;

단계 S4에서, 단계 S3에서 얻은 최종 중합 생성물 Poly-Ba1 및 Poly-Ba2를 혼합기에서 혼합 반응을 진행하여 반방향족 폴리에스테르를 얻고, GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 150~300ml/g에 도달하도록 하는 것을 특징으로 하는, 반방향족 폴리에스테르의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

단계 S5를 더 포함하며, 상기 단계 S5에서, 단계 S4에서 얻은 반방향족 폴리에스테르에 제4 성분 D를 첨가하여 200~270℃의 반응 온도에서 연쇄 성장 반응을 진행하고, 반응 체류 시간은 0.5~15분이며, GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 150~350ml/g에 도달하는 반응 생성물을 얻는 것을 특징으로 하는, 반방향족 폴리에스테르의 제조 방법.

청구항 13

반방향족 폴리에스테르 몰딩 조성물로서,

중량 백분율을 기준으로,

5~95wt%의 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 반방향족 폴리에스테르;

5~95wt%의 첨가제 및/또는 기타 중합체; 및

0~70wt%의 보강재 및/또는 충전제를 포함하는 것을 특징으로 하는, 반방향족 폴리에스테르 몰딩 조성물.

청구항 14

퇴비성 분해성 제품의 제조에서 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 반방향족 폴리에스테르의 응용으로서,

상기 퇴비성 분해성 제품은 섬유, 박막 또는 용기인 것을 특징으로 하는, 응용.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 생분해성 폴리에스테르 분야에 관한 것으로, 구체적으로 특정 이중 결합 함량을 갖는 반방향족 폴리에스테르 및 이의 제조 방법과 응용에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지방족 이염기산 또는 이의 유도체, 지방족 디올, 방향족 이염기산 또는 이의 유도체로부터 생분해성 지방족-방향족 코폴리에스테르를 제조할 수 있다. 상기 코폴리에스테르는 독일 BASF사에서 생산하는 Ecoflex를 대표로 하고, 그 원료는 1,6-아디프산(AA), 1,4-부탄디올(BDO), 테레프탈산이다. 상기 코폴리에스테르는 용융 체적 흐름률(MVR)이 낮아 가공 성능이 우수하고, 산가가 매우 낮아 내가수분해성이 우수하다. 그러나 방향족 폴리에스테르인 PET 및 PBT 등에 비해 반방향족 폴리에스테르는 열분해되기 더 쉽고, 열분해 후 이중 결합 및 카르복실 등의 구조가 생성되어 중합 생성물의 성능이 저하되고 나중에 사용하는데 도움이 되지 않는다.

발명의 내용

[0003] 상기 문제를 해결하기 위해, 본 발명의 목적은 반방향족 폴리에스테르를 제공하는 것이며, 상기 반방향족 폴리에스테르는 특정 이중 결합 함량을 갖기 때문에 더 나은 용융열 유지 안정성과 양호한 색상을 갖도록 한다.

[0004] 본 발명의 다른 목적은 상기 반방향족 폴리에스테르의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 상기 목적은 하기와 같은 기술적 해결수단을 통해 구현된다.

[0006] 반방향족 폴리에스테르는 제1 성분 A 및 제2 성분 B으로 구성된 반복 단위에서 파생되되,

[0007] 상기 제1 성분 A는, 제1 성분 A의 총 몰량을 기준으로,

[0008] a1) 40~60mol%의 적어도 하나의 지방족 디카르복실산 또는 이의 유도체; 및

[0009] a2) 40~60mol%의 적어도 하나의 방향족 디카르복실산 또는 이의 유도체를 포함하고;

[0010] 상기 제2 성분 B는, 2~12개의 탄소 원자를 갖는 디올을 포함하며;

[0011] 상기 반방향족 폴리에스테르의 이중 결합 함량은 0.55~4.5mmol/kg, 바람직하게는 0.70~2.5mmol/kg, 보다 바람직

하게는 0.75~0.95mmol/kg이다.

[0012] 폴리에스테르 합성 과정에서는 원료 단량체의 다양한 구조 또는 비율, 다양한 종류의 촉매, 분지화제 및 사슬 연장제, 제조 공정, 반응 시간, 중합 온도 등과 같은 많은 요인의 영향으로 인해 최종적으로 제조된 폴리에스테르의 분자 구조에는 큰 차이가 있다. 본 발명은 연구를 통해 반방향족 폴리에스테르의 이중 결합 함량이 반방향족 폴리에스테르의 용융열 유지 안정성 및 색상과 밀접한 관련이 있음을 발견하였다.

[0013] 본 발명은 연구를 통해 반방향족 폴리에스테르의 이중 결합 함량을 0.55~4.5mmol/kg 범위 내로 제어함으로써 얻어지는 반방향족 폴리에스테르가 더 나은 용융열 유지 안정성과 양호한 색상을 가짐을 예기치 않게 발견하였다.

[0014] 본 발명에서, 상기 성분 a1) 지방족 디카르복실산 또는 이의 유도체는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 1,11-운데칸디카르복실산, 1,10-데칸디카르복실산, 운데칸다이오익산, 1,12-도데칸디카르복실산, 헥사데칸다이오익산, 에이코다이오익산 또는 테트라코산다이오익산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체 중 하나 이상의 혼합물로부터 선택된다.

[0015] 구체적인 선택예로서, 상기 성분 a1)은 옥살산, 디메틸옥살레이트, 말론산, 디메틸말로네이트, 숙신산, 디메틸숙시네이트, 메틸숙신산, 글루타르산, 디메틸글루타레이트, 비스(2-히드록시에틸)글루타레이트, 비스(3-히드록시프로필)글루타레이트, 비스(4-히드록시부틸)글루타레이트, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 아디프산, 디메틸아디페이트, 비스(2-히드록시에틸)아디페이트, 비스(3-히드록시프로필)아디페이트, 비스(4-히드록시부틸)아디페이트, 3-메틸아디프산, 2,2,5,5-테트라메틸아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 디메틸아젤레이트, 세바스산, 1,11-운데칸디카르복실산, 1,10-데칸디카르복실산, 운데칸다이오익산, 1,12-도데칸디카르복실산, 헥사데칸다이오익산, 에이코다이오익산, 테트라코산다이오익산, 다이머산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체 중 하나 이상, 바람직하게는 숙신산, 아디프산, 세바스산, 1,12-도데칸디카르복실산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체 중 하나 이상, 보다 바람직하게는 아디프산, 세바스산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체 중 하나 또는 둘, 가장 바람직하게는 아디프산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체로부터 선택된다.

[0016] 본 발명에서, 상기 성분 a2) 방향족 디카르복실산 또는 이의 유도체는 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체 중 하나 이상의 혼합물, 바람직하게는 테레프탈산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체로부터 선택된다.

[0017] 구체적인 선택예로서, 상기 성분 a2)는 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 비스(2-히드록시에틸)테레프탈레이트, 비스(3-히드록시프로필)테레프탈레이트, 비스(4-히드록시부틸)테레프탈레이트, 이소프탈산, 디메틸이소프탈레이트, 비스(2-히드록시에틸)이소프탈레이트, 비스(3-히드록시프로필)이소프탈레이트, 비스(4-히드록시부틸)이소프탈레이트, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,6-벤젠디카르복실산디메틸에스테르, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 2,7-벤젠디카르복실산디메틸에스테르, 3,4'-디페닐에테르디카르복실산, 3,4'디페닐에테르디카르복실산디메틸에스테르, 4,4'-디페닐에테르디카르복실산, 4,4'-디페닐에테르디카르복실산디메틸에스테르, 3,4'-페닐설파이드디카르복실산, 3,4'-페닐설파이드디카르복실산디메틸에스테르, 4,4'-디페닐설파이드디카르복실산, 4,4'-페닐설파이드디카르복실산디메틸에스테르, 3,4'-디페닐술폰디카르복실산, 3,4'-디페닐술폰디카르복실산디메틸에스테르, 4,4'-디페닐술폰디카르복실산, 4,4'-디페닐술폰디카르복실산디메틸에스테르, 3,4'-벤조페논디카르복실산, 3,4'-벤조페논디카르복실산디메틸에스테르, 4,4'-벤조페논디카르복실산, 4,4'-벤조페논디카르복실산디메틸에스테르, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산디메틸에스테르, 4,4'-메틸렌비스(벤조산), 4,4'-메틸렌비스(다메틸벤조에이트) 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체 중 하나 이상, 바람직하게는 테레프탈산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체로부터 선택된다.

[0018] 본 발명에서, 상기 제2 성분 B는 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 중 하나 이상, 바람직하게는 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올 또는 1,4-부탄디올로부터 선택된다.

[0019] 가장 바람직하게는, 성분 a1)이 아디프산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체이고, 성분 a2)가 테레프탈산 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 무수물 유도체인 경우, 제2 성분 B는 1,4-부탄디올 조합을 사용한다.

[0020] 본 발명에 따른 반방향족 폴리에스테르는, 제1 성분 A의 총 몰량을 기준으로, 0.01~5.0mol%의 제3 성분 C, 0.01~5.0mol%의 제4 성분 D를 더 포함한다.

[0021] 상기 제3 성분 C는 타타르산, 시트르산, 말산, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 폴리에테르

트리올, 글리세롤, 1,3,5-벤젠트리카르복실산, 1,2,4-벤젠트리카르복실산, 1,2,4-벤젠트리카르복실산 무수물, 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실산 또는 피로멜리트산 이무수물 중 하나 이상, 바람직하게는 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 또는 글리세롤으로부터 선택된다.

[0022] 상기 제4 성분 D는 사슬 연장제이고, 상기 사슬 연장제는 2개 또는 2개 이상의 관능기를 포함하는 이소시아네이트, 이소시아누레이트, 퍼옥시드, 에폭시드, 옥사졸린, 옥사진, 락탐, 카르보디이미드 또는 폴리카르보디이미드 중 하나 이상의 혼합물이다.

[0023] 상기 2개 또는 2개 이상의 관능기를 포함하는 이소시아네이트는 방향족 이소시아네이트 또는 지방족 이소시아네이트일 수 있고, 바람직하게는 방향족 디이소시아네이트 또는 지방족 디이소시아네이트이다. 바람직하게는, 상기 방향족 디이소시아네이트는 톨루엔2,4-디이소시아네이트, 톨루엔2,6-디이소시아네이트, 디페닐메탄2,2'-디이소시아네이트, 디페닐메탄2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄4,4'-디이소시아네이트, 나프탈렌1,5-디이소시아네이트 또는 자일렌디이소시아네이트이다.

[0024] 보다 바람직하게는, 상기 방향족 디이소시아네이트는 디페닐메탄2,2'-디이소시아네이트, 디페닐메탄2,4'-디이소시아네이트 또는 디페닐메탄4,4'-디이소시아네이트이다.

[0025] 상기 2개 또는 2개 이상의 관능기를 포함하는 이소시아네이트는 또한 3개의 고리를 갖는 트리스(4-이소시아네이토-페닐)메탄일 수 있다.

[0026] 바람직하게는, 상기 지방족 디이소시아네이트는 바람직하게는 2개 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 임의의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌 디이소시아네이트 또는 시클로알킬렌 디이소시아네이트이고, 보다 바람직하게는 3개 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 상기 지방족 디이소시아네이트는 헥사메틸렌1,6-디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 또는 메틸렌비스(4-이소시아네이토시클로헥산)일 수 있고, 가장 바람직하게는 헥사메틸렌1,6-디이소시아네이트 또는 이소포론디이소시아네이트이다.

[0027] 바람직하게는, 상기 2개 또는 2개 이상의 관능기를 포함하는 이소시아누레이트는 지방족 이소시아누레이트로, 2개 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 디이소시아네이트 또는 시클로알킬렌 디이소시아네이트, 예를 들어 이소포론디이소시아네이트 또는 메틸렌비스(4-이소시아네이토시클로헥산)에서 유래된다. 상기 알킬렌 디이소시아네이트는 직쇄 또는 분지쇄의 화합물일 수 있다. 특히 헥사메틸렌1,6-디이소시아네이트와 같은 n-헥사메틸렌디이소시아네이트의 고리형 삼량체, 오량체 또는 그 이상의 올리고머를 기반으로 하는 이소시아누레이트가 바람직하다.

[0028] 바람직하게는, 상기 2개 또는 2개 이상의 관능기를 포함하는 퍼옥시드는 바람직하게는 벤조일퍼옥시드, 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)메틸시클로도데칸, n-부틸4,4-디(부틸퍼옥시)발레레이트, 디큐밀퍼옥시드, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, 디부틸퍼옥시드, α,α-디(tert-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥스-3-인 또는 tert-부틸퍼옥시큐멘이다.

[0029] 바람직하게는, 상기 2개 또는 2개 이상의 관능기를 포함하는 에폭시드는 바람직하게는 히드로퀴논, 디글리시딜 에테르, 레조르시놀 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 수소화 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 테레프탈산 디글리시딜 에스테르, 테트라히드로프탈산 디글리시딜 에스테르, 헥사히드로프탈산 디글리시딜 에스테르, 디메틸프탈산 디글리시딜 에스테르, 페닐렌 디글리시딜 에테르, 에틸렌 디글리시딜 에테르, 트리메틸렌 디글리시딜 에테르, 테트라메틸렌 디글리시딜 에테르, 헥사메틸렌 디글리시딜 에테르, 소르비톨 디글리시딜 에테르, 폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 펜타에리트리톨 폴리글리시딜 에테르, 디글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 폴리글리시딜 에테르, 레조르시놀 디글리시딜 에테르, 네오펜틸글리콜 디글리시딜 에테르, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 디에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르, 디프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르 또는 폴리1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르이다.

[0030] 상기 2개 또는 2개 이상의 관능기를 포함하는 에폭시드는 또한 바람직하게는 스티렌, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 기반으로 하고 에폭시기를 포함하는 공중합체이며, 상기 에폭시기는 바람직하게는 (메틸)글리시딜 아크릴레이트이다. 유리한 것으로 입증된 화합물은 공중합체의 글리시딜 메타크릴레이트의 비율이 20 중량%를 초과, 보다 바람직하게는 30 중량%를 초과, 보다 더 바람직하게는 50 중량%를 초과하는 공중합체이다. 이러한 중합체의 에폭시 당량 중량은 바람직하게는 150~3000g/당량, 보다 바람직하게는 200~500g/당량이다. 중합체의 중량 평균 분자량 Mw는 바람직하게는 2000~25000, 보다 바람직하게는 3000~8000이다. 중합체의 수 평균 분자

량 Mn은 바람직하게는 400~6000, 보다 바람직하게는 1000~4000이다. 다분산 지수(Q=Mw/Mn)는 바람직하게는 1.5~5이다.

[0031] 상기 2개 또는 2개 이상의 관능기를 포함하는 옥사졸린, 옥사진은 바람직하게는 디옥사졸린 또는 디옥사진이고, 그 가교 부분은 단일 결합이며, $(CH_2)z$-알킬렌에서, z=2, 3 또는 4이고, 예를 들어 메틸렌, 에틸-1,2-디일, 프로프-1,3-디일 또는 프로프-1,2-디일, 또는 페닐렌이다. 구체적으로, 상기 디옥사졸린은 2,2'-비스(2-옥사졸린), 비스(2-옥사졸리닐)메탄, 1,2-비스(2-옥사졸리닐)에탄, 1,3-비스(2-옥사졸리닐)프로판, 1,4-비스(2-옥사졸리닐)부탄, 2,2'-비스(2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-에틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4,4'-디에틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-프로필-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-부틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-헥실-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-페닐-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-시클로헥실-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-페닐메틸-2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-m-페닐렌비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-m-페닐렌비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-헥사메틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-옥타메틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-데카메틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-에틸렌비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-테트라메틸렌비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-9,9'-디페녹시에탄비스(2-옥사졸린), 2,2'-시클로헥실렌비스(2-옥사졸린) 또는 2,2'-디페닐렌(2-옥사졸린)이다.

[0032] 보다 바람직하게는 1,4-비스(2-옥사졸리닐)벤젠, 1,2-비스(2-옥사졸리닐)벤젠 또는 1,3-비스(2-옥사졸리닐)벤젠이다.

[0033] 구체적으로, 디옥사진은 2,2'-비스(2-디옥사진), 비스(2-디옥사지닐)메탄, 1,2-비스(2-디옥사지닐)에탄, 1,3-비스(2-디옥사지닐)프로판, 1,4-비스(2-디옥사지닐)부탄, 1,4-비스(2-디옥사지닐)벤젠, 1,2-비스(2-디옥사지닐)벤젠 또는 1,3-비스(2-디옥사지닐)벤젠이다.

[0034] 상기 2개 또는 2개 이상의 관능기를 포함하는 카르보디이미드 또는 폴리카르보디이미드는 바람직하게는 N,N'-디-2,6-디이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-o-톨릴카르보디이미드, N,N'-디페닐카르보디이미드, N,N'-디옥틸데실카르보디이미드, N,N'-디-2,6-디메틸페닐카르보디이미드, N-톨릴-N'-시클로헥실카르보디이미드, N,N'-디-2,6-디-tert-부틸페닐카르보디이미드, N-톨릴-N'-페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-니트로페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-아미노페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-히드록시페닐카르보디이미드, N,N'-디시클로헥실카르보디이미드, N,N'-디-p-톨릴카르보디이미드, p-페닐렌비스디-o-톨릴카르보디이미드, p-페닐렌 비스디시클로헥실카르보디이미드, 헥사메틸렌비스디시클로헥실카르보디이미드, 4,4'-디시클로헥실메탄카르보디이미드, 에틸렌비스디페닐카르보디이미드, N,N'-페닐메틸-카르보디이미드, N-옥타데실-N'-페닐카르보디이미드, N-벤질-N'-페닐카르보디이미드, N-옥타데실-N'-톨릴카르보디이미드, N-시클로헥실-N'-톨릴카르보디이미드, N-페닐-N'-톨릴카르보디이미드, N-벤질-N'-톨릴카르보디이미드, N,N'-디-o-에틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-에틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-o-이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-o-이소부틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-이소부틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-2,6-디에틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-2-에틸-6-이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-2-이소부틸-6-이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-2,4,6-트리메틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-2,4,6-트리이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-2,4,6-트리이소부틸페닐카르보디이미드, 디이소프로필카르보디이미드, 디메틸카르보디이미드, 디이소부틸카르보디이미드, 디옥틸카르보디이미드, tert-부틸이소프로필카르보디이미드, 디-β-나프틸카르보디이미드 또는 디-tert-부틸카르보디이미드이다.

[0035] 바람직하게는, 상기 반방향족 폴리에스테르는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 150~350ml/g이다.

[0036] 바람직하게는, 상기 반방향족 폴리에스테르의 카르복실 함량은 5~60mmol/kg, 바람직하게는 10~30mmol/kg이다.

[0037] 본 발명은 또한 상기 반방향족 폴리에스테르의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은 하기와 같은 단계를 포함하되,

[0038] 단계 S1에서, 비율에 따라 제1 성분 A의 a1, 제2 성분 B를 슬러리 조제 케틀에 첨가하고, 조제된 슬러리를 제1 에스테르화 반응기로 수송시키며, 환류된 제2 성분 B와 촉매를 다른 경로로부터 제1 에스테르화 반응기에 첨가하고, 150~200℃, 30~110kPa에서 2~4h 동안 에스테르화 반응을 진행하여, 에스테르화 생성물 Ba1을 얻으며; 비율에 따라 제1 성분 A의 a2, 제2 성분 B를 슬러리 조제 케틀에 첨가하고, 조제된 슬러리를 제2 에스테르화 반응기로 수송시키며, 환류된 제2 성분 B와 촉매를 다른 경로로부터 제2 에스테르화 반응기에 첨가하고, 200~250℃, 30~110kPa에서 2~4h 동안 에스테르화 반응을 진행하여, 에스테르화 생성물 Ba2를 얻으며;

[0039] 단계 S2에서, 단계 S1의 에스테르화 생성물 Ba1을 반응 온도 170~220℃, 압력 1~10kPa에서 1차 중축합 반응을 진행하고; 단계 S1의 에스테르화 생성물 Ba2를 반응 온도 230~270℃, 압력 1~10kPa에서 1차 중축합 반응을 진행하며; 각각의 반응 생성물이 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 15~60ml/g에 도달할 때까지 양자를 각각 독립적으로 1차 중축합 반응을 진행하고, 1차 중축합 반응의 생성물 Pre-Ba1 및 Pre-Ba2를 각각 얻으며;

[0040] 단계 S3에서, 단계 S2에서 얻은 1차 중축합 반응의 생성물 Pre-Ba1을 반응 온도 180~230℃, 압력 10~500Pa에서 제1 최종 중합 케틀로 옮기고; 단계 S2에서 얻은 1차 중축합 반응의 생성물 Pre-Ba2를 반응 온도 220~270℃, 압력 10~500Pa에서 제2 최종 중합 케틀로 옮기며; 반응 생성물이 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 50~180ml/g에 도달할 때까지 양자를 각각 독립적으로 중축합 반응을 진행하고, 최종 중합 생성물 Poly-Ba1 및 Poly-Ba2를 각각 얻으며;

[0041] 단계 S4에서, 단계 S3에서 얻은 최종 중합 생성물 Poly-Ba1 및 Poly-Ba2를 혼합기에서 혼합 반응을 진행하여 반방향족 폴리에스테르를 얻고, GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 150~300ml/g에 도달하도록 한다.

[0042] 바람직하게는, 단계 S1에서, Ba2 에스테르화 생성물을 제조할 때, 최종 반방향족 폴리에스테르 중량을 기준으로 0.001~1%의 촉매를 첨가한다. 바람직하게는, 상기 촉매의 첨가량은 최종 반방향족 폴리에스테르 중량의 0.02~0.2%이다. 촉매의 첨가량을 제어하면 후속 가공 과정이 보다 안정적일 수 있다. 추가로, 상기 촉매는 주석 화합물, 안티몬 화합물, 코발트 화합물, 납 화합물, 아연 화합물, 알루미늄 화합물 또는 티타늄 화합물, 보다 바람직하게는 아연 화합물, 알루미늄 화합물 또는 티타늄 화합물, 가장 바람직하게는 티타늄 화합물일 수 있다. 다른 화합물에 비해 테트라부틸 오르토티타네이트 또는 테트라이소프로필 오르토티타네이트와 같은 티타늄 화합물의 장점은 제품 또는 다운스트림 제품에 남아 있는 잔류량에 있어 독성이 적다는 것이다. 이러한 특성은 생분해성 폴리에스테르에서 특히 중요한데, 이는 퇴비 주머니 또는 커버 필름의 형태로 환경에 직접 유입되기 때문이다.

[0043] 본 발명의 공정에서 언급되는 압력은 모두 절대 압력(절대압)이다.

[0044] 단계 S1에서, 제2 성분 B의 총 몰량은 통상적으로 제1 성분 A의 1.1~3.0배이고, 과량의 제2 성분 B는 에스테르화 반응기에 연결된 정제 기기(일반적으로 증류탑)를 통해 회수된 후 에스테르화 반응기로 유입된다. 회수된 제2 성분 B의 양은 통상적으로 신선한 제2 성분 B의 사용량의 20~50wt%이다.

[0045] 단계 S2에서, Pre-Ba1 예비중합체를 제조할 때, 반응 온도는 보다 바람직하게는 180~200℃이고, 반응 압력은 보다 바람직하게는 2~5kPa이다.

[0046] 단계 S2에서, Pre-Ba2 예비중합체를 제조할 때, 필요한 경우, 단계 S1에서 남은 촉매량을 단계 S2에서 첨가할 수 있다. 반응 온도는 보다 바람직하게는 240~260℃이고, 반응 압력은 보다 바람직하게는 2~5kPa이다.

[0047] 단계 S2에서, Pre-Ba1 및 Pre-Ba2를 각각 제조할 때, 일반적인 반응 시간은 2~5h이고, 통상적인 경우, 상기 반응 시간 후에 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 15~60ml/g인 1차 중축합 반응의 생성물 Pre-Ba1과 Pre-Ba2가 생성될 수 있다. 단계 S2 반응 후 1차 중축합 반응의 생성물 Pre-Ba1과 Pre-Ba2의 카르복실 함량은 일반적으로 10~60mmol/kg이다.

[0048] 단계 S3의 중축합 반응 단계에서, 필요한 경우, 부동화제를 프리폴리에스테르와 혼합할 수 있다. 사용 가능한 부동화제는 통상적으로 인산, 아인산 및 이의 에스테르류를 포함한 인 화합물이다. 최종 폴리에스테르의 중량을 기준으로, 부동화제의 사용량은 통상적으로 0.001~0.1wt%, 바람직하게는 0.01~0.05wt%이다.

[0049] 단계 S3에서, Poly-Ba1 폴리에스테르를 제조할 때, 반응 온도는 보다 바람직하게는 190~220℃이고, 반응 압력은 보다 바람직하게는 50~200Pa이다.

[0050] 단계 S3에서, Poly-Ba2 폴리에스테르를 제조할 때, 반응 온도는 보다 바람직하게는 240~260℃이고, 반응 압력은 보다 바람직하게는 20~100Pa이다.

[0051] 단계 S3에서, 중축합 반응 시간은 바람직하게는 1~5h, 보다 바람직하게는 2~4h이다. 생성된 Poly-Ba1 및 Poly-Ba1 폴리에스테르는, GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 50~180ml/g이다. 또한, 단계 S3 반응 후 Poly-Ba1 및 Poly-Ba1 폴리에스테르의 카르복실 함량은 일반적으로 5~60mmol/kg이고, 보다 바람직하게는 카르복실 함량은 10~30mmol/kg이다.

[0052] 단계 S4에서, Poly-Ba1 및 Poly-Ba2의 혼합은 혼합기에서 수행되고, 상기 혼합기는 원료 주입 시스템, 온도 조절 시스템, 고전단 균질화 펌프 및 균질기를 포함하며; 상기 혼합기의 온도 범위는 200℃~280℃, 바람직하게는 240℃~260℃이고; Poly-Ba1 및 Poly-Ba2의 혼합기 내 체류 시간은 1~4h, 바람직하게는 1.5~2h이다. 혼합기를 통과한 후, GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 150~300ml/g에 도달하는 반응 생성물을 얻는다.

[0053] 바람직하게는, 필요한 경우, 단계 S5를 더 포함하며, 상기 단계 S5에서, 단계 S4에서 얻은 반방향족 폴리에스테르에 제4 성분 D를 첨가하여 200~270℃의 반응 온도에서 연쇄 성장 반응을 진행하고, 반응 체류 시간은 0.5~15분, 바람직하게는 2~5분이며, GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 150~350ml/g에 도달하는 반응 생성물을 얻는다.

[0054] 본 발명의 공정에서는 사슬 연장 단계 이전에 지방족 다이오익산과 방향족 다이오익산을 각각 독립적으로 중합 반응을 진행하고, 사슬 연장 단계까지 지방족 폴리에스테르 올리고머와 방향족 폴리에스테르 올리고머가 혼합되지 않는다. 제조된 반방향족 폴리에스테르의 이중 결합 함량은 0.55~4.5mmol/kg으로, 용융열 유지 안정성이 양호하고 색상도 양호하다.

[0055] 본 발명에 따른 반방향족 폴리에스테르는 합성 과정에서 이중 결합 함유 화합물(예: 운데실렌산 등)을 직접 공중합하는 등의 다른 공정을 통해 반방향족 폴리에스테르의 이중 결합 함량을 0.55~4.5mmol/kg으로 제어한다.

[0056] 본 발명은 또한 퇴비성 분해성 제품의 제조에서 상기 반방향족 폴리에스테르의 응용을 제공하며, 상기 퇴비성 분해성 제품은 섬유, 박막 또는 용기 등일 수 있다.

[0057] 본 발명은 또한 반방향족 폴리에스테르 몰딩 조성물을 제공하며, 중량비를 기준으로,

[0058] 5~95wt%의 상기 반방향족 폴리에스테르;

[0059] 5~95wt%의 첨가제 및/또는 기타 중합체; 및

[0060] 0~70wt%의 보강재 및/또는 충전제를 포함한다.

[0061] 구체적인 선택으로서, 상기 첨가제 및/또는 기타 중합체는 지방족 폴리에스테르, 폴리카프로락톤, 전분, 셀룰로오스, 폴리히드록시알카노에이트 및 폴리락트산으로부터 선택되는 하나 이상의 성분일 수 있다.

[0062] 선행기술에 비해, 본 발명은 하기와 같은 유익한 효과를 가진다.

[0063] 본 발명은 반방향족 폴리에스테르를 제공하며, 상기 반방향족 폴리에스테르는 특정 범위의 이중 결합 함량을 가지고, 공지된 반방향족 폴리에스테르에 비해 더 나은 용융열 유지 안정성과 양호한 색상을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0064] 도 1은 실시예 1에서 얻은 반방향족 폴리에스테르의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 보여준다.

도 2는 실시예 1에서 얻은 반방향족 폴리에스테르의 ^{1}H NMR 스펙트럼 중 이중 결합 피크 부분을 확대한 도면을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065] 특별한 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 원료, 시약 및 용매는 모두 아무런 처리 없이 상업적으로 구입한 것들이다. 이하, 실시예를 결합하여 본 발명을 더 상세하게 설명하지만, 본 발명의 실시형태는 하기 실시예에 의해 한정되지 않으며, 본 발명의 사상과 원칙을 벗어나지 않는 전제 하에서 모든 변경, 수정, 대체, 조합, 단순화는 등가 교체 방식으로서 본 발명의 보호범위에 포함된다. 또한, 본 명세서에서 “부” 및 “%”는 특별한 설명이 없는 한 각각 “질량부” 및 “질량%”를 의미한다.

[0066] **성능 테스트 방법:**

[0067] **반방향족 폴리에스테르의 이중 결합 함량의 테스트 방법**(실시예 1에서 테레프탈산, 아디프산 및 1,4-부탄디올의 반응으로부터 얻은 PBAT를 예로 들면):

[0068] 20mg의 반방향족 폴리에스테르 샘플을 취하여 0.6ml의 중수소화 클로로포름에 용해시킨 후, Bruker사 AV 500 핵자기공명분광계를 사용하여 ^{1}H NMR을 측정하고, 클로로포름 용매 피크를 7.26ppm으로 보정한다. 참고문헌(*J.*

Appl. Polym. Sci. 2007,*104*(4): 2643-2649.)으로부터 알다시피, 테레프탈산 반복 단위에서 벤젠 고리의 4개의 수소 원자는 8.10ppm 근처에 나타나고; 아디프산 반복 단위에서 카르보닐에 인접한 2개의 CH_2 단위의 4개의 수소 원자는 2.33ppm 근처에 나타난다. 도 1에 도시된 바와 같다. 다이오익산 성분의 몰 함량은 8.10ppm 및 2.33ppm의 두 피크의 적분 면적(I_T 및 I_A)으로 나타낼 수 있다.

[0069] PBAT의 테레프탈산 몰 함량=$I_T/(I_T+I_A)\times100\%$

[0070] PBAT의 아디프산 몰 함량=$I_A/(I_T+I_A)\times100\%$

[0071] 참고문헌 및 SDBS 데이터베이스의 3-부텐-1-올(CAS: 627-27-0)의 ^{1}HNMR 스펙트럼으로부터 알다시피, 5.0~5.2ppm의 피크 1은 이중 결합 말단 메틸렌의 2개의 수소 원자 CH_2=CH-의 피크이고, 5.7~5.9ppm의 피크 2는 이중 결합 메틴의 수소 원자 CH_2=CH-의 피크이다. 도 2에 도시된 바와 같다.

[0072] 반방향족 폴리에스테르의 이중 결합 함량이 낮기 때문에 이중 결합 말단 메틸렌의 2개의 수소 원자의 피크를 계산 근거로 삼아 이중 결합 함량 C(단위: mmol/kg)의 계산 공식을 얻는다.

[0073] $$C=\frac{\frac{I_1}{2}}{\frac{I_T+I_A}{4}\times M_0}\times10^6=\frac{2I_1}{(I_T+I_A)\times M_0}\times10^6$$

[0074] 여기서,

[0075] I_1은 이중 결합 말단 메틸렌의 2개의 수소 원자 CH_2=CH- 피크의 적분 면적이고;

[0076] I_T는 테레프탈산 반복 단위에서 벤젠 고리의 4개의 수소 원자의 적분 면적이며;

[0077] I_A는 아디프산 반복 단위에서 카르보닐에 연결된 2개의 -CH_2-의 4개의 수소 원자의 적분 면적이고;

[0078] M_0은 반방향족 폴리에스테르 PBAT의 단일 반복 단위의 평균 분자량이며;

[0079] 실시예 1에서 테레프탈산 및 아디프산의 몰비는 0.467:0.533이고, 반복 단위의 평균 분자량 M_0은 M_0=0.467*MPBT+0.533*MPBA이다. 여기서, MPBT는 PBT 반복 단위 분자량이 220 g/mol이고; MPBA는 PBA 반복 단위 분자량이 200 g/mol이며; 실시예 1에서 반방향족 폴리에스테르 PBAT 반복 단위의 평균 분자량은 M_0=209g/mol이다.

[0080] 반방향족 폴리에스테르의 점도값:

[0081] GB/T 17931-1999 규정에 따라, 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05oC의 항온 수조 하에 측정되고, 샘플 농도는 5mg/ml이다.

[0082] **카르복실 함량:**

[0083] 우선 1998년 10월 DIN EN 12634에 따라 산가 AN(mg KOH/g)을 결정한 후, 카르복실 함량(mmol/kg)=AN/56×10^3을 구한다. 사용된 용매 혼합물은 1부피의 DMSO, 8부피의 이소프로판올, 및 7부피의 톨루엔을 포함한다. 반방향족 폴리에스테르 샘플을 취하여 70° C로 가열하여 모든 중합체를 투명한 용액으로 용해시키고, 적정 과정에서 중합체의 침전을 방지하기 위해 용액 온도를 60~70° C로 유지한다. 적정액은 테트라부틸암모늄 수산화물을 사용하고, 독성이 강한 테트라메틸암모늄 수산화물의 사용을 피해야 한다. 동시에 혼합 용매가 공기 중 CO_2를 흡수하여 블랭크 용매에 의해 소비된 적정액의 부피에 영향을 미치는 것을 방지하기 위해, 블랭크 용매에 의해 소비된 적정액의 부피를 테스트할 때 블랭크 용매를 70° C로 가열한 후 0.5h 동안 일정한 온도를 유지해야 하고, 그런 다음 즉시 알칼리 용액을 사용하여 블랭크 용매를 적정하여 가열 후 블랭크 용매가 공기 중 CO_2를 더 흡수하는 것을 방지한다.

[0084] **용융열 유지 안정성 테스트:**

[0085] GB/T 3682.1-2018 플라스틱 열가소성 플라스틱의 용융 질량 흐름률(MFR) 및 용융 체적 흐름률(MVR)의 측정 파트 1: 표준 방법을 참조하여, 반방향족 폴리에스테르의 용융 지수 MFR을 테스트한다. 테스트 온도는 190℃, 하중은 2.16kg이다. 용융 시간은 5min이고, 용융 지수를 구하여, MFR_0으로 기록하며; 용융 시간은 20min이고, 용융 지수를 구하여, MFR_1로 기록한다. 따라서 보온성 용융 지수 유지율 $R=MFR_0/MFR_1\times100\%$를 얻을 수 있다. R 값이 낮을수록 보온 안정성이 떨어진다.

[0086] **반방향족 폴리에스테르의 색상:**

[0087] 펠릿화 및 건조된 샘플을 취하여 GB/T 14190-2017 5.5.2 방법 B(건조법)에 따라 테스트한다. 테스트를 통해 Hunter Lab 표색계의 L, a, b 값을 구하고, Hunter 백색도를 정의한다.

[0088] $WH=100-[(100-L)^2+a^2+b^2]^{1/2}$

[0089] Hunter 백색도값이 클수록 샘플의 색상이 좋아진다.

[0090] **실시예 1:**

[0091] 단계 S1에서, 437kg/h의 아디프산, 404kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제1 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 135kg/h이고, 동시에 0.60kg/h의 글리세롤 및 0.224kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 190℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba1을 얻고;

[0092] 437kg/h의 테레프탈산, 356kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제2 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 119kg/h이고, 동시에 0.53kg/h의 글리세롤 및 0.406kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 240℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba2를 얻고;

[0093] 단계 S2에서, 에스테르화물 Ba1을 제1 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.096kg/h, 트리페닐포스페이트 0.245kg/h를 첨가하며, 온도는 200℃, 반응 케틀의 압력은 4kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 44ml/g에 도달하고;

[0094] 에스테르화물 Ba2를 제2 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.174kg/h, 트리페닐포스페이트 0.44kg/h를 첨가하며, 온도는 250℃, 반응 케틀의 압력은 2kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 27ml/g에 도달하고;

[0095] 단계 S3에서, 예비중합체 Pre-Ba1은 용융 펌프를 통해 제1 최종 중합 케틀로 수송되고, 제1 최종 중합 케틀의 온도는 220℃, 압력은 120Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 138ml/g에 도달하고;

[0096] 예비중합체 Pre-Ba2는 용융 펌프를 통해 제2 최종 중합 케틀로 수송되고, 제2 최종 중합 반응 케틀의 온도는 250℃, 압력은 20Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 115ml/g에 도달하고;

[0097] 단계 S4에서, Poly-Ba1 및 Poly-Ba2의 두 최종 중합체는 혼합기로 연속적으로 수송되고, 혼합기의 온도는 250℃, 체류 시간은 1.5h이었다. 그런 다음, 얻은 폴리에스테르를 이축압출기에 투입하고, 동시에 5.2kg/h의 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 계량하여 첨가하며, 온도를 240℃로 설정하였다. 3분의 체류 시간 후, 수중 펠렛타이저를 사용하여 상기 폴리에스테르를 조립화한 다음, 건조시켜 최종 폴리에스테르 생성물을 얻었다.

[0098] **실시예 2:**

[0099] 단계 S1에서, 605kg/h의 세바스산, 404kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된

슬러리는 제1 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 135kg/h이고, 동시에 0.60kg/h의 글리세롤 및 0.224kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 180℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba1을 얻고;

[0100] 437kg/h의 테레프탈산, 356kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제2 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 119kg/h이고, 동시에 0.53kg/h의 글리세롤 및 0.406kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 240℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba2를 얻고;

[0101] 단계 S2에서, 에스테르화물 Ba1을 제1 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.096kg/h, 트리페닐포스페이트 0.245kg/h를 첨가하며, 온도는 190℃, 반응 케틀의 압력은 4kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 46ml/g에 도달하고;

[0102] 에스테르화물 Ba2를 제2 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.174kg/h, 트리페닐포스페이트 0.44kg/h를 첨가하며, 온도는 250℃, 반응 케틀의 압력은 2kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 29ml/g에 도달하고;

[0103] 단계 S3에서, 예비중합체 Pre-Ba1은 용융 펌프를 통해 제1 최종 중합 케틀로 수송되고, 제1 최종 중합 반응 케틀의 온도는 210℃, 압력은 120Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 147ml/g에 도달하고;

[0104] 예비중합체 Pre-Ba2는 용융 펌프를 통해 제2 최종 중합 케틀로 수송되고, 제2 최종 중합 반응 케틀의 온도는 250℃, 압력은 20Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 119ml/g에 도달하고;

[0105] 단계 S4에서, Poly-Ba1 및 Poly-Ba2의 두 최종 중합체는 혼합기로 연속적으로 수송되고, 혼합기의 온도는 250℃, 체류 시간은 1.4h이었다. 그런 다음, 얻은 폴리에스테르를 이축압출기에 투입하고, 동시에 5.2kg/h의 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 계량하여 첨가하며, 온도를 240℃로 설정하였다. 3분의 체류 시간 후, 수중 펠렛타이저를 사용하여 상기 폴리에스테르를 조립화한 다음, 건조시켜 최종 폴리에스테르 생성물을 얻었다.

[0106] **실시예 3:**

[0107] 단계 S1에서, 437kg/h의 아디프산, 404kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제1 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 135kg/h이고, 동시에 0.88kg/h의 트리메틸올프로판(TMP) 및 0.224kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 190℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba1을 얻고;

[0108] 437kg/h의 테레프탈산, 356kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제2 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 119kg/h이고, 동시에 0.772kg/h의 트리메틸올프로판 및 0.406kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 240℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba2를 얻고;

[0109] 단계 S2에서, 에스테르화물 Ba1을 제1 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.096kg/h, 트리페닐포스페이트 0.245kg/h를 첨가하며, 온도는 200℃, 반응 케틀의 압력은 4kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 42ml/g에 도달하고;

[0110] 에스테르화물 Ba2를 제2 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.174kg/h, 트리페닐포스페이트 0.44kg/h를 첨가하며, 온도는 250℃, 반응 케틀의 압력은 2kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에

서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 25ml/g에 도달하고;

[0111] 단계 S3에서, 예비중합체 Pre-Ba1은 용융 펌프를 통해 제1 최종 중합 케틀로 수송되고, 제1 최종 중합 케틀의 온도는 220℃, 압력은 120Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 129ml/g에 도달하고;

[0112] 예비중합체 Pre-Ba2는 용융 펌프를 통해 제2 최종 중합 케틀로 수송되고, 제2 최종 중합 케틀의 온도는 250℃, 압력은 20Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 111ml/g에 도달하고;

[0113] 단계 S4에서, Poly-Ba1 및 Poly-Ba2의 두 최종 중합체는 혼합기로 연속적으로 수송되고, 혼합기의 온도는 250℃, 체류 시간은 1.5h이었다. 그런 다음, 얻은 폴리에스테르를 이축압출기에 투입하고, 동시에 5.2kg/h의 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 계량하여 첨가하며, 온도를 240℃로 설정하였다. 3분의 체류 시간 후, 수중 펠렛타이저를 사용하여 상기 폴리에스테르를 조립화한 다음, 건조시켜 최종 폴리에스테르 생성물을 얻었다.

[0114] **실시예 4:**

[0115] 단계 S1에서, 437kg/h의 아디프산, 404kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제1 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 135kg/h이고, 동시에 0.224kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 190℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba1을 얻고;

[0116] 437kg/h의 테레프탈산, 356kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제2 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 119kg/h이고, 동시에 0.406kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 240℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba2를 얻고;

[0117] 단계 S2에서, 에스테르화물 Ba1을 제1 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.096kg/h, 트리페닐포스페이트 0.245kg/h를 첨가하며, 온도는 200℃, 반응 케틀의 압력은 4kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 49ml/g에 도달하고;

[0118] 에스테르화물 Ba2를 제2 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.174kg/h, 트리페닐포스페이트 0.44kg/h를 첨가하며, 온도는 250℃, 반응 케틀의 압력은 2kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 35ml/g에 도달하고;

[0119] 단계 S3에서, 예비중합체 Pre-Ba1은 용융 펌프를 통해 제1 최종 중합 케틀로 수송되고, 제1 최종 중합 케틀의 온도는 220℃, 압력은 120Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 141ml/g에 도달하고;

[0120] 예비중합체 Pre-Ba2는 용융 펌프를 통해 제2 최종 중합 케틀로 수송되고, 제2 최종 중합 케틀의 온도는 250℃, 압력은 20Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 120ml/g에 도달하고;

[0121] 단계 S4에서, Poly-Ba1 및 Poly-Ba2의 두 최종 중합체는 혼합기로 연속적으로 수송되고, 혼합기의 온도는 250℃, 체류 시간은 1.5h이었다. 그런 다음, 얻은 폴리에스테르를 이축압출기에 투입하고, 동시에 5.2kg/h의 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 계량하여 첨가하며, 온도를 240℃로 설정하였다. 3분의 체류 시간 후, 수중 펠렛타이저를 사용하여 상기 폴리에스테르를 조립화한 다음, 건조시켜 최종 폴리에스테르 생성물을 얻었다.

[0122] **실시예 5:**

[0123] 단계 S1에서, 437kg/h의 아디프산, 404kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제1 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유

량은 135kg/h이고, 동시에 0.60kg/h의 글리세롤 및 0.224kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 190℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba1을 얻고;

[0124] 437kg/h의 테레프탈산, 356kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제2 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 119kg/h이고, 동시에 0.53kg/h의 글리세롤 및 0.406kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 240℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba2를 얻고;

[0125] 단계 S2에서, 에스테르화물 Ba1을 제1 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.096kg/h, 트리페닐포스페이트 0.245kg/h를 첨가하며, 온도는 200℃, 반응 케틀의 압력은 4kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 42ml/g에 도달하고;

[0126] 에스테르화물 Ba2를 제2 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.174kg/h, 트리페닐포스페이트 0.44kg/h를 첨가하며, 온도는 250℃, 반응 케틀의 압력은 2kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 28ml/g에 도달하고;

[0127] 단계 S3에서, 예비중합체 Pre-Ba1은 용융 펌프를 통해 제1 최종 중합 케틀로 수송되고, 제1 최종 중합 케틀의 온도는 220℃, 압력은 120Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 140ml/g에 도달하고;

[0128] 예비중합체 Pre-Ba2는 용융 펌프를 통해 제2 최종 중합 케틀로 수송되고, 제2 최종 중합 케틀의 온도는 250℃, 압력은 20Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 125ml/g에 도달하고;

[0129] 단계 S4에서, Poly-Ba1 및 Poly-Ba2의 두 최종 중합체는 혼합기로 연속적으로 수송되고, 혼합기의 온도는 250℃, 체류 시간은 1.5h이었다. 그런 다음, 얻은 폴리에스테르를 이축압출기에 투입하고, 동시에 11.2kg/hN,N'-비스(2,6-디이소프로필페닐)카르보디이미드(Stabaxol I)를 계량하여 첨가하며, 온도를 240℃로 설정하였다. 3분의 체류 시간 후, 수중 펠렛타이저를 사용하여 상기 폴리에스테르를 조립화한 다음, 건조시켜 최종 폴리에스테르 생성물을 얻었다.

[0130] **실시예 6:**

[0131] 단계 S1에서, 437kg/h의 아디프산, 404kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제1 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 135kg/h이고, 동시에 0.60kg/h의 글리세롤 및 0.224kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 190℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba1을 얻고;

[0132] 600kg/h의 테레프탈산, 488kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제2 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 163kg/h이고, 동시에 0.73kg/h의 글리세롤 및 0.56kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 240℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되고, 얻어진 에스테르화물 A1은 반응 케틀에서 연속적으로 추출되어, 에스테르화물 Ba2를 얻으며;

[0133] 단계 S2에서, 에스테르화물 Ba1을 제1 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.096kg/h, 트리페닐포스페이트 0.245kg/h를 첨가하며, 온도는 200℃, 반응 케틀의 압력은 4kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 47ml/g에 도달하고;

[0134] 에스테르화물 Ba2를 제2 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.24kg/h, 트리페닐포스페이트 0.60kg/h를 첨가하며, 온도는 250℃, 반응 케틀의 압력은 2kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서

25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 35ml/g에 도달하고;

[0135] 단계 S3에서, 예비중합체 Pre-Ba1은 용융 펌프를 통해 제1 최종 중합 케틀로 수송되고, 제1 최종 중합 케틀의 온도는 220℃, 압력은 120Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 132ml/g에 도달하고;

[0136] 예비중합체 Pre-Ba2는 용융 펌프를 통해 제2 최종 중합 케틀로 수송되고, 제2 최종 중합 케틀의 온도는 250℃, 압력은 20Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 119ml/g에 도달하고;

[0137] 단계 S4에서, Poly-Ba1 및 Poly-Ba2의 두 최종 중합체는 혼합기로 연속적으로 수송되고, 혼합기의 온도는 250℃, 체류 시간은 1.5h이었다. 그런 다음, 얻은 폴리에스테르를 이축압출기에 투입하고, 동시에 6.11kg/h의 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 계량하여 첨가하며, 온도를 240℃로 설정하였다. 3분의 체류 시간 후, 수중 펠렛타이저를 사용하여 상기 폴리에스테르를 조립화한 다음, 건조시켜 최종 폴리에스테르 생성물을 얻었다.

[0138] **실시예 7:**

[0139] 단계 S1에서, 437kg/h의 아디프산, 404kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제1 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 135kg/h이고, 동시에 0.60kg/h의 글리세롤 및 0.224kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 190℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba1을 얻고;

[0140] 437kg/h의 테레프탈산, 356kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제2 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 119kg/h이고, 동시에 0.53kg/h의 글리세롤 및 0.406kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 240℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되고, 얻어진 에스테르화물 A1은 반응 케틀에서 연속적으로 추출되어, 에스테르화물 Ba2를 얻으며;

[0141] 단계 S2에서, 에스테르화물 Ba1을 제1 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.096kg/h, 트리페닐포스페이트 0.245kg/h를 첨가하며, 온도는 200℃, 반응 케틀의 압력은 4kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 40ml/g에 도달하고;

[0142] 에스테르화물 Ba2를 제2 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.174kg/h, 트리페닐포스페이트 0.44kg/h를 첨가하며, 온도는 250℃, 반응 케틀의 압력은 2kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 29ml/g에 도달하고;

[0143] 단계 S3에서, 예비중합체 Pre-Ba1은 용융 펌프를 통해 제1 최종 중합 케틀로 수송되고, 제1 최종 중합 케틀의 온도는 220℃, 압력은 120Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 130ml/g에 도달하고;

[0144] 예비중합체 Pre-Ba2는 용융 펌프를 통해 제2 최종 중합 케틀로 수송되고, 제2 최종 중합 케틀의 온도는 250℃, 압력은 20Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 114ml/g에 도달하고;

[0145] 단계 S4에서, Poly-Ba1 및 Poly-Ba2의 두 최종 중합체는 혼합기로 연속적으로 수송되고, 혼합기의 온도는 250℃, 체류 시간은 1.5h이었다. 그런 다음, 얻은 폴리에스테르를 이축압출기에 투입하고, 동시에 5.2kg/h의 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 계량하여 첨가하며, 온도를 240℃로 설정하였다. 6분의 체류 시간 후, 수중 펠렛타이저를 사용하여 상기 폴리에스테르를 조립화한 다음, 건조시켜 최종 폴리에스테르 생성물을 얻었다.

[0146] **실시예 8:**

[0147] 단계 S1에서, 437kg/h의 아디프산, 404kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제1 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유

량은 135kg/h이고, 동시에 0.60kg/h의 글리세롤 및 0.224kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 190℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba1을 얻고;

[0148] 437kg/h의 테레프탈산, 356kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제2 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 119kg/h이고, 동시에 0.53kg/h의 글리세롤 및 0.406kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 240℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되고, 얻어진 에스테르화물 A1은 반응 케틀에서 연속적으로 추출되어, 에스테르화물 Ba2를 얻으며;

[0149] 단계 S2에서, 에스테르화물 Ba1을 제1 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.096kg/h, 트리페닐포스페이트 0.245kg/h를 첨가하며, 온도는 200℃, 반응 케틀의 압력은 4kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 43ml/g에 도달하고;

[0150] 에스테르화물 Ba2를 제2 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.174kg/h, 트리페닐포스페이트 0.44kg/h를 첨가하며, 온도는 250℃, 반응 케틀의 압력은 2kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 25ml/g에 도달하고;

[0151] 단계 S3에서, 예비중합체 Pre-Ba1은 용융 펌프를 통해 제1 최종 중합 케틀로 수송되고, 제1 최종 중합 케틀의 온도는 220℃, 압력은 120Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 133ml/g에 도달하고;

[0152] 예비중합체 Pre-Ba2는 용융 펌프를 통해 제2 최종 중합 케틀로 수송되고, 제2 최종 중합 케틀의 온도는 250℃, 압력은 20Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 112ml/g에 도달하고;

[0153] 단계 S4에서, Poly-Ba1 및 Poly-Ba2의 두 최종 중합체는 혼합기로 연속적으로 수송되고, 혼합기의 온도는 250℃, 체류 시간은 1.5h이었다. 그런 다음, 얻은 폴리에스테르를 이축압출기에 투입하고, 동시에 5.2kg/h의 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 계량하여 첨가하며, 온도를 240℃로 설정하였다. 12분의 체류 시간 후, 수중 펠렛타이저를 사용하여 상기 폴리에스테르를 조립화한 다음, 건조시켜 최종 폴리에스테르 생성물을 얻었다.

[0154] **실시예 9:**

[0155] 단계 S1에서, 437kg/h의 아디프산, 404kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제1 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 135kg/h이고, 동시에 0.60kg/h의 글리세롤 및 0.224kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 190℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba1을 얻고;

[0156] 437kg/h의 테레프탈산, 356kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제2 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 119kg/h이고, 동시에 0.53kg/h의 글리세롤 및 0.406kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 240℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되고, 얻어진 에스테르화물 A1은 반응 케틀에서 연속적으로 추출되어, 에스테르화물 Ba2를 얻으며;

[0157] 단계 S2에서, 에스테르화물 Ba1을 제1 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.096kg/h, 트리페닐포스페이트 0.245kg/h를 첨가하며, 온도는 200℃, 반응 케틀의 압력은 4kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 47ml/g에 도달하고;

[0158] 에스테르화물 Ba2를 제2 전중축합 반응 케틀로 옮기고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.174kg/h, 트리페닐포스페이트 0.44kg/h를 첨가하며, 온도는 250℃, 반응 케틀의 압력은 2kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 29ml/g에 도달하고;

[0159] 단계 S3에서, 예비중합체 Pre-Ba1은 용융 펌프를 통해 제1 최종 중합 케틀로 수송되고, 제1 최종 중합 케틀의 온도는 220℃, 압력은 120Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba1은 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 136ml/g에 도달하고;

[0160] 예비중합체 Pre-Ba2는 용융 펌프를 통해 제2 최종 중합 케틀로 수송되고, 제2 최종 중합 케틀의 온도는 250℃, 압력은 20Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-Ba2는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 120ml/g에 도달하고;

[0161] 단계 S4에서, Poly-Ba1 및 Poly-Ba2의 두 최종 중합체는 혼합기로 연속적으로 수송되고, 혼합기의 온도는 250℃, 체류 시간은 2h이었다. 그런 다음 수중 펠렛타이저를 사용하여 상기 폴리에스테르를 조립화한 다음, 건조시켜 최종 폴리에스테르 생성물을 얻었다.

[0162] **실시예 10:**

[0163] 고순도 질소 보호 하에, 테레프탈로일클로라이드 1951g, 아디포일클로라이드 2000g 및 운데세노일클로라이드(CAS: 38460-95-6) 0.73g을 2000ml의 디클로로메탄에 용해시켜, 아실클로라이드 용액을 얻은 다음, 아이스 배스에 보관하고, 0℃로 냉각시켜 비축하였다. 1,4-부탄디올 1890g 및 트리에틸아민 4240g을 3000ml의 디클로로메탄에 첨가하고, 골고루 교반한 후, 알코올아민 용액을 얻었다. 상기 알코올아민 용액을 아실클로라이드 용액에 천천히 적가하고, 적가 속도를 제어하여 용액 온도를 3℃ 이내로 제어하며, 약 1시간 동안 적가하였다. 적가 후 아이스 배스를 제거하고, 실온에서 24시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 그런 다음 생성물을 트리에틸아민과 에탄올의 혼합액(부피비 1:2)에 적가하고, 백색 침전이 생성되며, 침전이 끝날 때까지 정치한 후 흡인 여과하였다. 그런 다음 트리에틸아민과 에탄올의 혼합액과 탈이온수로 여러 번 세척한 후, 마지막으로 70° C 진공 오븐에 넣고 10시간 동안 건조시켜 분말 형태의 중합체를 얻었다. 이축압출기를 사용하여 분말 형태의 중합체를 압출 온도 240° C에서 압출 및 조립화하고, 수냉 및 건조를 거쳐 최종 폴리에스테르 생성물을 얻었다.

[0164] **비교예 1:**

[0165] 단계 S1에서, 437kg/h의 테레프탈산, 437kg/h의 아디프산, 760kg/h의 1,4-부탄디올, 1.13kg/h의 글리세롤 및 0.63kg/h의 테트라부틸 오르토티타네이트를 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 253kg/h이고, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하며, 온도는 240℃, 체류 시간은 2~4h이고, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 BA를 얻으며;

[0166] 단계 S2에서, 에스테르화 생성물 BA는 중력에 의해 전중축합 반응 케틀에 투입되고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.27kg/h, 트리페닐포스페이트 0.685kg/h를 첨가하며, 온도는 250℃, 반응 케틀의 압력은 2kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-BA는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 39ml/g에 도달하고;

[0167] 단계 S3에서, 예비중합체 Pre-BA는 용융 펌프를 통해 디스크 반응기(즉, 최종 중합 반응 케틀)로 수송되고, 최종 중합 반응 케틀의 온도는 250℃, 압력은 20Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-BA는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 133ml/g에 도달하고;

[0168] 단계 S4에서, 얻은 폴리에스테르를 이축압출기에 투입하고, 동시에 5.2kg/h의 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 계량하여 첨가하며, 온도를 240℃로 설정하였다. 3분의 체류 시간 후, 수중 펠렛타이저를 사용하여 상기 폴리에스테르를 조립화한 다음, 건조시켜 최종 폴리에스테르 생성물을 얻었다.

[0169] **비교예 2:**

[0170] 단계 S1에서, 437kg/h의 아디프산, 404kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제1 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은 135kg/h이고, 동시에 0.60kg/h의 글리세롤 및 0.224kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 190℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되어, 에스테르화물 Ba1을 얻고;

[0171] 437kg/h의 테레프탈산, 356kg/h의 1,4-부탄디올을 슬러리 조제 케틀에 연속적으로 첨가하고, 조제된 슬러리는 제2 에스테르화 반응기로 연속적으로 수송되며, 다른 경로인 공정탑 저부로부터의 1,4-부탄디올의 유량은

119kg/h이고, 동시에 0.53kg/h의 글리세롤 및 0.406kg/h의 n-부틸티타네이트를 첨가하며, 반응기의 압력을 40kPa(절대압)로 제어하고, 온도는 240℃, 체류 시간은 2~4h이며, 반응에서 생성된 물, 테트라히드로푸란, 부탄디올이 제거되고, 얻어진 에스테르화물 A1은 반응 케틀에서 연속적으로 추출되어, 에스테르화물 Ba2를 얻으며;

[0172] 단계 S2에서, Ba1 및 Ba2의 두 에스테르화물은 혼합기로 연속적으로 수송되고, 혼합기의 온도는 230℃, 체류 시간은 30min이었다. 혼합기에서 유출되는 혼합물은 중력에 의해 전중축합 반응 케틀에 투입되고, 동시에 n-부틸티타네이트 0.27kg/h, 트리페닐포스페이트 0.685kg/h를 첨가하며, 온도는 250℃, 반응 케틀의 압력은 2kPa, 체류 시간은 2~3h이고, 과량의 부탄디올이 추출되며, 이때 반응 생성물 Pre-BA는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 37ml/g에 도달하고;

[0173] 단계 S3에서, 예비중합체 Pre-BA는 용융 펌프를 통해 디스크 반응기(즉, 최종 중합 반응 케틀)로 수송되고, 최종 중합 반응 케틀의 온도는 250℃, 압력은 20Pa, 반응 시간은 2~4h이었다. 이때 반응 생성물 Poly-BA는 GB/T 17931-1999 규정에 따라 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 용액에서 25±0.05℃의 항온 수조 하에 측정된 점도값이 128ml/g에 도달하고;

[0174] 단계 S4에서, 얻은 폴리에스테르를 이축압출기에 투입하고, 동시에 5.2kg/h의 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 계량하여 첨가하며, 온도를 240℃로 설정하였다. 3분의 체류 시간 후, 수중 펠렛타이저를 사용하여 상기 폴리에스테르를 조립화한 다음, 건조시켜 최종 폴리에스테르 생성물을 얻었다.

[0175] **비교예 3:**

[0176] 고순도 질소 보호 하에, 테레프탈산 2.36kg, 아디프산 2.36kg, 1,4-부탄디올 4.38kg, 글리세롤 6.1g, n-부틸티타네이트 4.9g를 반응 케틀에 투입하고, 240℃로 온도를 올려 120min 동안 일정하게 유지하였다. 그런 다음 트리페닐포스페이트 3.7g을 투입하였다. 60분 이내에 반응 케틀의 압력을 50Pa 이하로 낮추고, 260° C에서 60~120min 동안 반응시켰다. 그런 다음 반응 케틀에 고순도 질소를 채우고, 28.1g의 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 첨가하며, 항온 260° C에서 5min 동안 교반한 후 배출시켰다.

[0177] 표 1 실시예 1~10 및 비교예 1~3 성능 테스트 결과

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
분지화제	글리세롤	글리세롤	TMP	0	글리세롤	글리세롤	글리세롤
사슬 연장제	HDI	HDI	HDI	HDI	Stabaxol I	HDI	HDI
사슬 연장 반응 체류 시간/min	3	3	3	3	3	3	6
테레프탈산/mol%	46.7	46.9	46.6	46.5	46.8	54.8	46.9
아디프산/mol%	53.3		53.4	53.5	53.2	46.2	53.1
세바스산/mol%		53.1					
이중 결합 함량 C/mmol/kg	0.79	0.85	0.81	0.82	0.81	0.82	2.2
카르복실/mmol/kg	22	26	23	24	12	23	35
점도값/ml/g	205	207	209	192	210	207	220
보온성 용융 지수 유지율 R/%	89	82	87	85	85	88	73
Hunter 백색도	82.3	80.2	81.9	81.6	80.6	81.1	76.3

[0178]

[0179] 표 1(계속):

	실시예 8	실시예 9	실시예 10	비교예 1	비교예 2	비교예 3
분지화제	글리세롤	글리세롤	-	글리세롤	글리세롤	글리세롤
사슬 연장제	HDI	0	-	HDI	HDI	HDI
사슬 연장 반응 체류 시간/min	12	-	-	3	3	5
테레프탈산/mol%	46.6	46.7	46.7	46.5	46.8	46.4
아디프산/mol%	53.4	53.3	53.3	53.5	53.2	53.6
이중 결합 함량 C/mmol/kg	4.1	1.24	0.84	10.6	8.3	11.1
카르복실/mmol/kg	41	29	29	33	30	34
점도값/ml/g	201	179	180	210	208	203
보온성 용융 지수 유지율 R/%	71	77	83	56	62	54
Hunter 백색도	75.6	78.8	80.1	66.8	70.9	65.4

[0180]

[0181] 상기 결과로부터 알다시피, 본 발명은 반방향족 폴리에스테르의 이중 결합 함량을 0.55~4.5mmol/kg 범위 내로 제어하고, 보온성 용융 지수 유지율이 높으며, Hunter 백색도가 높고, 색상이 좋다.

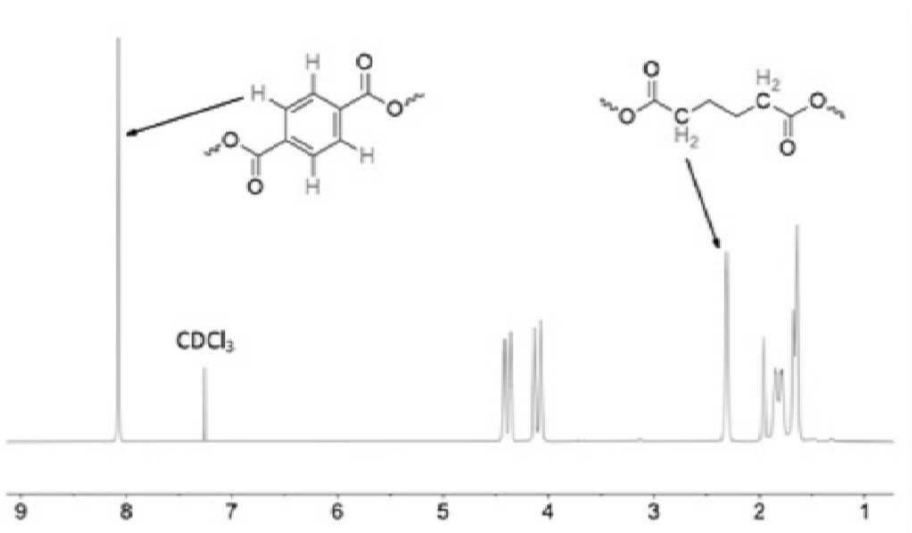
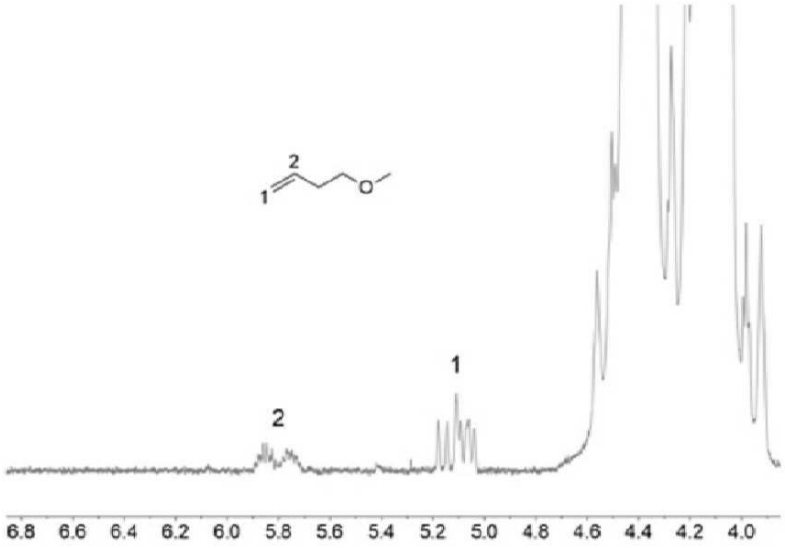
[0182] 비교예 1은 공정 전반에 걸쳐 혼합 에스테르화 단계를 사용하고, 중합 온도가 비교적 높아, 반방향족 폴리에스테르 중 지방족 폴리에스테르에서 유래된 부분이 열분해되기 쉽고, 얻어진 이중 결합 함량이 비교적 높으며, 보온성 용융 지수 유지율이 매우 낮고, 색상이 좋지 않으며;

[0183] 비교예 2에서는 지방족 폴리에스테르와 방향족 폴리에스테르가 독립적으로 에스테르화되었으나, 에스테르화 후의 과정에서 양자가 여전히 혼합되어, 이중 결합 함량을 감소시키고 보온성 용융 지수 유지율 및 색상을 향상시키는 효과는 어느 정도 있으나, 에스테르화 단계의 반응 시간은 전체 중합 반응 시간에서 차지하는 비중이 비교적 작아 개선 효과가 제한적이며;

[0184] 비교예 3에서는 배치 공정을 사용하고, 얻어진 이중 결합 함량이 비교적 높고, 보온성 용융 지수 유지율이 비교적 낮으며, 색상이 좋지 않다.

도면

도면1



도면2