(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0076558
(43) 공개일자 2017년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/183 (2006.01) *C08G 63/80* (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 63/183 (2013.01)
C08G 63/80 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0168859
(22) 출원일자 2016년12월12일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020150186275 2015년12월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
에스케이케미칼주식회사
경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동)
(72) 발명자
이수민
서울특별시 강동구 고덕로 313, 240동 201호(고덕동, 고덕주공2단지아파트)
이유진
경기도 성남시 분당구 장미로 55, 126동 1305호(야탑동, 장미마을)
한규찬
경기도 성남시 분당구 판교로 310(삼평동)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **폴리에스테르 수지, 이의 제조 방법 및 이로부터 형성된 수지 성형품**

(57) 요 약

본 발명은 내열도 및 결정화도가 높은 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법과 이로부터 형성된 내열도 및 기계적 강도가 우수하며 고투명도를 유지하는 수지 성형품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08J 5/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

테레프탈산 혹은 이의 유도체를 포함하는 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 아이소소바이드를 포함하는 디올이 중합되어, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분 및 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지는 폴리에스테르 수지로서,

디올로부터 유도된 전체 디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분이 7 내지 20몰%이며,

오르토클로로페놀에 1.2g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.85 dl/g 이상이며, 유리전이온도가 87℃ 이상이고, 시차주사열량계(DSC)를 통한 1차 스캔 시에 측정된 용융 엔탈피(enthalpy of fusion)가 40 J/g 이상인 폴리에스테르 수지.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 시차주사열량계(DSC)를 통한 1차 스캔 시에 측정된 용융 엔탈피(enthalpy of fusion)가 50 J/g 이상인 폴리에스테르 수지.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 디카르복실산 혹은 이의 유도체는 테레프탈산 혹은 이의 유도체 외의 디카르복실산 혹은 이의 유도체로서, 탄소수 8 내지 14의 방향족 디카르복실산 혹은 이의 유도체 및 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카르복실산 혹은 이의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 전체 디카르복실산 혹은 이의 유도체에 대하여 0 내지 50몰%로 포함하는 폴리에스테르 수지.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 디올로부터 유도된 전체 디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분이 7 내지 11몰%인 폴리에스테르 수지.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기를 6몰% 이하로 포함하는 폴리에스테르 수지.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지으로부터 얻은 두께 6 mm의 시편에 대해 ASTM D1003-97에 따라 측정된 헤이즈가 1% 미만인 폴리에스테르 수지.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 열변형 온도(heat deflection temperature; HDT)가 75℃ 이상인 폴리에스테르 수지.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 수평균분자량이 15,000 내지 50,000 g/mol인 폴리에스테르 수지.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 병, 고온 병(hot fill jar), 고압 용기, 시트, 연신 필름 또는 섬유로 사용되는 폴리에스테르 수지.

청구항 10

(a) 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 포함하는 (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체와, 전체 디올에 대하여 7몰% 이상의 아이소소바이드를 포함하는 (ii) 디올의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 단계;

(b) 오르토클로로페놀에 1.2g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.40 dl/g 내지 0.60 d/g에 도달하도록 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응 생성물을 중축합 반응하는 단계;

(c) 중축합 반응으로 제조된 폴리머를 결정화하는 단계; 및

(d) 오르토클로로페놀에 1.2g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.85 dl/g 이상의 값에 도달하도록 결정화된 폴리머를 고상 중합하는 단계를 포함하는 제 1 항의 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, (ii) 디올 중 일부를 반응 중에 투입하는 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 (a) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 시작 전 슬러리에 혹은 반응 완료 후 생성물에 중축합 촉매, 안정제, 정색제, 결정화제, 산화방지제 또는 가지화제를 첨가하는 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서, (d) 고상 중합하는 단계에서 결정화된 폴리머를 30 시간 이상 고상 중합하는 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항에 따른 폴리에스테르 수지로부터 형성된 수지 성형품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 내열도 및 결정화도가 높은 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법과 이로부터 형성된 내열도 및 기계적 강도가 우수하며 고투명도를 유지하는 수지 성형품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리에스테르 수지로 대표되는 PET (polyethylene terephthalate)는 병(bottle) 등의 용도에 사용되기 우수한 여러 가지 특성에도 불구하고, 유리전이온도가 80℃ 수준이기 때문에 내열도가 요구되는 고온 병(hot fill jar) 등의 용도에는 그 사용이 제한되어 왔다.

[0003] 이러한 문제점을 극복하기 위하여 다양한 모노머를 공중합하여 PET의 유리전이온도를 높이려는 기술이 개발되어 왔다. 이 중에서도 아이소소바이드(isosorbide)는 식물성 원료 물질이라는 점과 유리전이온도를 높일 수 있다는 점, 고상 중합 후 기계적 강도를 향상 시킬 수 있다는 장점으로 인해서 PET에 적용 가능한 공단량체로서 주목을 받고 있다.

[0004] 하지만, 내열도를 증가시키기 위해서 아이소소바이드의 함량을 증가시킬수록 고분자 사슬의 규칙성이 낮아지고, 이는 결정화 속도를 감소시킨다. 낮은 결정화 속도는 결정화 과정 중 융착을 발생하게 하고, 2 이상의 칩이 달라 붙어 생성되는 응집체(agglomerates)의 양을 증가시켜 최종 제품을 생산할 수 없게 하거나 품질을 떨어뜨린다. 또한, 아이소소바이드의 첨가량이 일정 수준 이상이 되면 결정성 수지로서의 기능을 할 수 없게 되기 때문에 결정화 및 고상 중합이 가능하면서 개선할 수 있는 내열도에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 내열도 및 결정화도가 우수한 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0006] 또한, 본 발명은 상기 폴리에스테르 수지로부터 형성되어 내열도, 기계적 강도 및 투명도가 우수한 수지 성형품을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위해, 발명의 일 구현예에 따르면 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 포함하는 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 아이소소바이드를 포함하는 디올이 중합되어, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분(acid moiety) 및 디올로부터 유도된 디올 부분(diol moiety)이 반복되는 구조를 가지는 폴리에스테르 수지로서, 디올로부터 유도된 전체 디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분이 7 내지 20몰%이며, 오르토클로로페놀에 1.2g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.85 dl/g 이상이며, 유리전이온도가 87℃ 이상이고, 시차주사열량계(DSC)를 통한 1차 스캔 시에 측정된 용융 엔탈피(enthalpy of fusion)가 40 J/g 이상인 폴리에스테르 수지가 제공된다.

발명의 효과

[0008] 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 수지는 결정화도가 높고, 내열도 및 기계적 강도가 우수하면서 고투명도를 유지하는 수지 성형품의 제공을 가능케 한다. 이러한 수지 성형품은 재료인 전단 응력 하에서 결정화된 폴리에스테르 수지에 포함된 결정으로부터 기인되는 우수한 물성이 유지될 수 있어, 고온 병(hot fill jar), 고압 용기 등의 용도로 적합하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리에스테르 수지와 이의 제조 방법 및 이로부터 형성된 수지 성형품 등에 대해 설명하기로 한다.

[0010] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하려는 의도로 사용되지 않는다. 그리고, 명백히 반대의 의미가 기재되어 있지 않는 한, 단수 형태들은 복수 형태들을 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0011] 발명의 일 구현예에 따르면, 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 포함하는 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 아이소소바이드를 포함하는 디올이 중합되어, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분(acid moiety) 및 디올로부터 유도된 디올 부분(diol moiety)이 반복되는 구조를 가지는 폴리에스테르 수지로서, 디올로부터 유도된 전체 디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분이 7 내지 20몰%이며, 오르토클로로페놀에 1.2g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.85 dl/g 이상이며, 유리전이온도

가 87℃ 이상이고, 시차주사열량계(DSC)를 통한 1차 스캔 시에 측정된 용융 엔탈피(enthalpy of fusion)가 40 J/g 이상인 폴리에스테르 수지가 제공된다.

[0012] 폴리에스테르 수지로 대표되는 PET의 경우 고분자 사슬의 규칙성이 높아 높은 결정화도를 용이하게 나타낼 수 있고, 이에 따라 상술한 범위의 △Hf를 충족할 수 있다. 그러나, PET는 열변형 온도(heat deflection temperature; HDT)가 낮아 Hot fill bottle 등 고내열성이 요구되는 용도에는 적용이 제한되어 왔다.

[0013] 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존 고분자 주쇄에 아이소소바이드를 도입시키는 방법이 소개되었다. 하지만, 아이소소바이드로부터 유래한 잔기는 고분자 사슬의 규칙성을 낮게 하여 수지의 결정화 속도를 저하시켰으며, 그 결과 수지의 결정화 과정에서 융착이 발생하는 문제를 초래하였다. 결정화 과정은 고상 중합을 위한 필수 단계이다. 따라서, 결정화가 어려운 수지는 고상 중합이 불가능하므로 추가로 고유점도를 상승시킴으로써 얻을 수 있는 기계적 강도 개선이 불가능하다. 이러한 문제로 인해 고분자 주쇄에 도입될 수 있는 아이소소바이드의 함량에 제약이 있었다.

[0014] 반면에, 아이소소바이드의 도입 함량이 7몰% 미만으로 충분하지 못한 경우에는 열변형 온도(heat deflection temperature)가 75℃ 미만으로 충분한 내열도를 나타내지 못하게 된다. 보통 고온병(Hot fill jar) 등의 용도에 적용하기 위해서는 HDT가 높을수록 유리하며 최소한 75℃ 이상의 수준이 요구되기 때문에 낮은 아이소소바이드의 함량은 내열도 측면에서 목표하는 수준을 달성할 수 없게 한다. 이러한 문제 등을 해결하기 위해 사출 성형 후 추가의 열처리 공정을 거쳐 내열도 및 기계적 강도를 향상시킬 수는 있으나, 이런 경우에는 열에 의해 생성된 결정으로 인해 사출품에 haze가 발생하게 되며 특히 이러한 Haze 값이 1% 이상인 경우에는 일반적으로 육안으로도 그 haze가 관찰이 가능하게 되어 식품 용기나 병(bottle) 용도로 사용함에 있어 제한이 있었다.

[0015] 이러한 기술적 한계에도 불구하고, 상기 일 구현예에 따른 폴리에스테르 수지는 상술한 범위의 고유점도, 유리전이온도 및 용융 엔탈피 값을 가져 우수한 내열도 및 기계적 강도를 나타내면서 고결정화도를 나타낼 수 있다.

[0016] 특히, 아이소소바이드의 함량이 충분하여 유리전이온도가 PET 대비 높아 내열도가 높으면서도 결정화 및 고상 중합이 가능하여 고유점도를 충분히 향상시킬 수 있기 때문에 인장강도로 대표하여 표현할 수 있는 기계적 강도가 높아지게 되어 고압 스프레이 용기 등의 고강도와 내열도를 동시에 요구하는 용도로의 적용이 가능하게 된다. 예를 들면, 항복점(yield point)에서의 인장강도 60 Mpa 이상, 파단점(break point)에서의 인장강도 50 MPa 이상의 수준을 달성할 수 있게 되기 때문에 파열압력시험(Burst pressure test) 시에도 약 20 bar 정도의 고압은 견딜 수 있게 되고, 이에 따라 고압 스프레이 용기로의 적용이 가능하다.

[0017] 상기 일 구현예에 따른 폴리에스테르 수지를 제공하기 위해, 생성되는 수지가 충분한 유리전이온도를 가지며 펠렛 간의 융착 없이 결정화가 가능한 수준으로 아이소소바이드를 첨가하여 폴리에스테르 수지를 합성하기 위한 단량체 혼합물을 용융 중합할 수 있다. 그리고, 이렇게 얻어진 중합체를 고상 중합 하되, 고상 중합 전과 후의 중합체의 고유점도를 특정 범위로 조절한다. 구체적으로, 상기 단량체 혼합물을 중합하여 비교적 낮은 고유점도를 갖는 중합체를 얻고, 이를 결정화도가 충분히 높아질 수 있도록 비교적 높은 고유점도를 나타낼 때까지 고상 중합할 수 있다. 또한, 고상 중합 시간을 30 시간 이상과 같이 길게 하여 결정이 고온에서 충분히 생성되게 함으로서 결정화도를 높일 수 있으며 이를 △Hf 로 확인할 수 있다. 이러한 과정을 통해 저분자량의 균일한 고분자 사슬로부터 다수의 결정이 균일하게 생성될 수 있다. 이러한 결정은 크기가 작아서 투명성을 유지하면서 사출 후에도 제품 내에서 결정으로 존재해 항복점 및 파단점에서의 인장강도 등 기계적 강도를 개선하고 동시에 열변형 온도를 상승시키는 등 내열성 개선에 영향을 미칠 수 있다.

[0018] 그리고, 폴리에스테르 수지에 균일한 크기의 결정이 많이 생성될수록 이를 용융시키는데 많은 열량이 필요하게 되므로, 시차주사열량계(DSC)를 통한 1차 스캔 시에 측정된 용융 엔탈피(enthalpy of fusion) 값이 큰 것으로 확인되었다.

[0019] 구체적으로, 일 구현예에 따른 폴리에스테르 수지는 시차주사열량계(DSC)를 통한 1차 스캔 시에 측정된 용융 엔탈피(enthalpy of fusion; △Hf)가 40 J/g 이상으로, 높은 결정화도를 나타낸다. 상기 △Hf 값은 45 J/g 이상, 50 J/g 이상, 52 J/g 이상 혹은 55 J/g 이상일 수 있으며, △Hf의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니나 예를 들면, 100 J/g 이하 혹은 70 J/g 이하일 수 있다.

[0020] 특히, 상기 폴리에스테르 수지는 오르토클로로페놀에 1.2g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.85 dl/g 이상이며, 유리전이온도가 87℃ 이상인 물성을 가지며, 상술한 범위의 △Hf를 충족할 수 있다. 상기 일 구현예에 따른 폴리에스테르 수지의 유리전이온도 및 고유점도의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니나 유리전이온도는 120℃ 이하, 고유점도는 1.40 dl/g 이하로 조절될 수 있다. 이러한 범위 내에서

양호한 제반 물성을 나타내며, 충분한 연신 비율을 나타내 원하는 기계적 물성을 쉽게 구현할 수 있고, 성형이 용이하여 다양한 용도로의 전개가 가능하다.

[0021] 이하, 이러한 폴리에스테르 수지의 제조 방법에 대해 상세히 설명한다.

[0022] (a) 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 포함하는 (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체와, 전체 디올에 대하여 7몰% 이상의 아이소소바이드를 포함하는 (ii) 디올의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 단계; (b) 오르토클로로페놀에 1.2g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.40 dl/g 내지 0.60 dl/g에 도달하도록 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응 생성물을 중축합 반응하는 단계; (c) 중축합 반응으로 제조된 폴리머를 결정화하는 단계; 및 (d) 오르토클로로페놀에 1.2g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.85 dl/g 이상의 값에 도달하도록 결정화된 폴리머를 고상 중합하는 단계를 통해 상기 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있다. 여기서, 폴리에스테르 수지의 제조 방법은 배치(batch)식, 반-연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있고, 상기 에스테르화 반응 및 중축합 반응은 불활성 기체 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직하고, 상기 폴리에스테르 수지와 기타 첨가제의 혼합은 단순 혼합이거나, 압출을 통한 혼합일 수 있다.

[0023] 특히, 상술된 바와 같이 아이소소바이드를 충분히 사용하면서 (b) 중축합 반응 단계 후의 폴리에스테르 수지의 고유점도와 (d) 고상 중합 단계 후의 폴리에스테르 수지의 고유점도의 차이가 크며, (d) 고상 중합 단계 후의 폴리에스테르 수지의 고유점도가 높도록 반응 조건을 조절하여 상술한 범위의 유리전이온도, 고유점도 및 △Hf를 모두 충족하는 폴리에스테르 수지를 제공할 수 있다.

[0024] 본 명세서에서 용어 '디카르복실산 혹은 이의 유도체'는 디카르복실산과 디카르복실산의 유도체 중 선택되는 1종 이상의 화합물을 의미한다. 그리고, '디카르복실산의 유도체'는 디카르복실산의 알킬 에스테르 (모노메틸, 모노에틸, 디메틸, 디에틸 또는 디부틸 에스테르 등 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬 에스테르) 혹은 디카르복실산의 무수물을 의미한다. 이에 따라, 예를 들어, 테레프탈산 혹은 이의 유도체는 테레프탈산; 모노알킬 혹은 디알킬 테레프탈레이트; 및 테레프탈산 무수물과 같이 디올과 반응하여 테레프탈로일 부분(terephthaloyl moiety)을 형성하는 화합물을 통칭하게 된다.

[0025] 상기 (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체로는 주로 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 사용한다. 구체적으로, (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체로는 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 단독으로 사용할 수 있다. 또한, (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체로는 테레프탈산 혹은 이의 유도체와, 테레프탈산 혹은 이의 유도체 외의 디카르복실산 혹은 이의 유도체로서 탄소수 8 내지 14의 방향족 디카르복실산 혹은 이의 유도체 및 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카르복실산 혹은 이의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 탄소수 8 내지 14의 방향족 디카르복실산 혹은 이의 유도체에는 이소프탈산, 디메틸 이소프탈레이트, 프탈산, 디메틸 프탈레이트, 프탈산 무수물, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 등의 나프탈렌 디카르복실산, 디메틸 2,6-나프탈렌 디카르복실레이트 등의 디알킬 나프탈렌 디카르복실레이트, 디페닐 디카르복실산 등 폴리에스테르 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 방향족 디카르복실산 혹은 이의 유도체가 포함될 수 있다. 상기 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카르복실산 혹은 이의 유도체에는 1,4-사이클로헥산 디카르복실산, 1,3-사이클로헥산 디카르복실산 등의 사이클로헥산 디카르복실산, 디메틸 1,4-사이클로헥산 디카르복실레이트, 디메틸 1,3-사이클로헥산 디카르복실레이트 등의 사이클로헥산 디카르복실레이트, 세바식산, 숙신산, 이소데실숙신산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 아디픽산, 글루타릭산, 아젤라이산 등 폴리에스테르 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 선형, 가지형 또는 고리형 지방족 디카르복실산 혹은 이의 유도체가 포함될 수 있다.

[0026] 상기 (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체는 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 전체 (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체에 대하여 50몰% 이상, 60몰% 이상, 70몰% 이상, 80몰% 이상 혹은 90몰% 이상으로 포함할 수 있다. 그리고, 상기 (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체는 테레프탈산 혹은 이의 유도체 외의 디카르복실산 혹은 이의 유도체를 전체 (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체에 대하여 0 내지 50몰%, 0몰% 초과 50몰% 이하 혹은 0.1 내지 40몰%로 포함할 수 있다. 이러한 함량 범위 내에서 적절한 제반 물성을 구현하는 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있다.

[0027] 한편, 상기 아이소소바이드는 제조된 폴리에스테르 수지의 디올로부터 유래하는 전체 디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유래하는 디올 부분이 7 내지 20몰% 혹은 7 내지 11몰%가 되도록 사용될 수 있다. 즉, 상기 아이소소바이드는 전체 디올에 대하여 7몰% 이상으로 사용될 수 있다. 그리고, 상기 아이소소바이드의 사용 함량의 상한은, 제조된 폴리에스테르 수지의 디올로부터 유래하는 전체 디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유래하는 디올 부분이 20몰% 이하가 되도록, 전체 디올에 대하여 약 30몰% 이하 혹은 25몰% 이하로 사용될 수

있다.

[0028] 만일 아이소소바이드의 함량이 상기 범위를 초과하면 황변 현상이 심해질 수 있으며 결정성이 현저히 감소되어 고상 중합이 불가능하고, 상기 범위 미만이면 충분한 내열도 및 기계적 강도를 나타내지 못할 수 있다. 하지만, 아이소소바이드의 함량을 상술한 범위로 조절하여 내열도 및 기계적 강도를 충분히 개선하면서도 고결정화도를 갖는 폴리에스테르 수지를 제공할 수 있다.

[0029] 상기 (ii) 디올은 아이소소바이드 외에 다른 디올로 폴리에스테르 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 화합물을 포함할 수 있으며, 예를 들면, 탄소수 8 내지 40 혹은 8 내지 33의 방향족 디올, 탄소수 2 내지 20 혹은 2 내지 12의 지방족 디올 혹은 이들의 혼합물 등을 포함할 수 있다.

[0030] 상기 방향족 디올의 구체적인 예로는, 폴리옥시에틸렌-(2.0)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(2.0)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(2.2)-폴리옥시에틸렌-(2.0)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시에틸렌-(2.3)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(6)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(2.3)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(2.4)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(3.3)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시에틸렌-(3.0)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시에틸렌-(6)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 등의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드가 부가된 비스페놀 A 유도체(폴리옥시에틸렌-(n)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(n)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 또는 폴리옥시프로필렌-(n)-폴리옥시에틸렌-(n)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 여기서 n은 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌 유닛(unit)의 개수(number)를 나타냄)를 예시할 수 있고, 상기 지방족 디올의 구체적인 예로는, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로판디올 (1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올 등), 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올(1,6-헥산디올 등), 네오펜틸 글리콜(2,2-디메틸-1,3-프로판디올), 1,2-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 테트라메틸사이클로부탄디올 등의 선형, 가지형 또는 고리형 지방족 디올을 예시할 수 있다. 상기 (ii) 디올에는 상기 아이소소바이드 외에 상기 나열된 디올이 단독 또는 둘 이상이 배합된 형태로 포함될 수 있으며, 예를 들면, 상기 아이소소바이드에 상기 에틸렌 글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 폴리옥시에틸렌-(2.0)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 등이 단독 또는 둘 이상 배합된 형태로 포함될 수 있다. 전체 (ii) 디올에 대하여, 상기 아이소소바이드의 함량이 7몰% 미만이면 폴리에스테르 수지의 내열성 상승이 불충분할 우려가 있고, 상기 아이소소바이드의 함량이 20몰%를 초과하면 용융 중합 후 결정성이 현저히 감소되어 고상 중합이 불가능할 수 있으며, 폴리에스테르 수지 또는 이로부터 형성된 제품이 황변(yellowing)할 우려가 있다. 상기 (ii) 디올에 있어서, 아이소소바이드 외에 나머지 디올의 주성분은 에틸렌 글리콜인 것이 바람직하고, 에틸렌 글리콜 외에, 물성 개선을 위한 상기 사용되는 다른 디올의 함량은 예를 들면, 전체 (ii) 디올에 대하여, 0 내지 50몰% 혹은 0.1 내지 30몰%로 조절될 수 있다.

[0031] 상기 일 구현예에 따른 폴리에스테르 수지를 제조하기 위해, (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체에 대하여 (ii) 디올의 몰비가 1.05 이상이 되도록 (i) 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 (ii) 디올을 반응기에 투입할 수 있다. 또한, 상기 (ii) 디올은 필요에 따라 중합 반응 전 한 번에 반응기로 공급되거나 혹은 여러 번에 걸쳐 중합 반응 중에 투입될 수 있다.

[0032] 상기 (a) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에서는 촉매가 사용될 수 있다. 이러한 촉매로는 나트륨, 마그네슘의 메틸레이트(methylate); Zn, Cd, Mn, Co, Ca, Ba, Ti 등의 초산염, 붕산염, 지방산염, 탄산염, 알콕시염; 금속 Mg; Pb, Zn, Sb, Ge 등의 산화물 등을 예시할 수 있다.

[0033] 상기 (a) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응은 배치(batch)식, 반-연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있고, 각각의 원료는 별도로 투입될 수 있으나, 디올에 디카르복실산 혹은 이의 유도체를 혼합한 슬러리 형태로 투입하는 것이 바람직하다.

[0034] 상기 (a) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 시작 전 슬러리에 혹은 반응 완료 후 생성물에 중축합 촉매, 안정제, 정색제, 결정화제, 산화방지제, 가지화제(branching agent) 등을 첨가할 수 있다. 그러나, 상술한 첨가제들의 투입 시기가 이에 한정되는 것은 아니며 폴리에스테르 수지의 제조 단계 중 임의의 시점에 투입될 수도 있다. 상기 중축합 촉매로는, 통상의 티타늄, 게르마늄, 안티몬, 알루미늄, 주석계 화합물 등을 하나 이상 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 유용한 티타늄계 촉매로는, 테트라에틸티타네이트, 아세틸트리프로필티타네이트, 테트라프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 폴리부틸티타네이트, 2-에틸헥실 티타네이트, 옥틸렌글리콜티타네이트, 락테이트티타네이트, 트리에탄올아민 티타네이트, 아세틸 아세토네이트티타네이트, 에틸아

세토아세틱에스테르티타네이트, 이소스테아릴티타네이트, 티타늄디옥사이드, 티타늄디옥사이드/실리콘디옥사이드 공중합체, 티타늄디옥사이드/지르코늄디옥사이드 공중합체 등을 예시할 수 있다. 또한, 유용한 게르마늄계 촉매로는 게르마늄 디옥사이드 및 이를 이용한 공중합체 등이 있다. 상기 안정제로는, 일반적으로 인산, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트 등의 인계 화합물을 사용할 수 있으며, 그 첨가량은 인 원소량을 기준으로 최종 폴리머(폴리에스테르 수지)의 중량 대비 10 내지 200ppm이다. 상기 안정제의 첨가량이 10ppm 미만이면, 안정화 효과가 미흡하여, 폴리머의 색상이 노랗게 변할 우려가 있으며, 200ppm을 초과하면 원하는 고중합도의 폴리머를 얻지 못할 우려가 있다. 또한, 폴리머의 색상을 향상시키기 위해 첨가되는 정색제로는, 코발트 아세테이트, 코발트 프로피오네이트 등의 통상의 정색제를 예시할 수 있고, 그 첨가량은 코발트 원소량을 기준으로 최종 폴리머(폴리에스테르 수지)의 중량 대비 10 내지 200ppm이다. 필요에 따라, 유기화합물 정색제로서 안트라퀴논(Anthraquionone)계 화합물, 페린온(Perinone)계 화합물, 아조(Azo)계 화합물, 메틴(Methine)계 화합물 등을 사용할 수 있으며, 그 첨가량은 최종 폴리머 중량 대비 0 내지 50ppm으로 조절될 수 있다. 만일 정색제를 상기 범위 밖의 함량으로 사용하면 폴리에스테르 수지의 황색을 충분히 가리지 못하거나 물성을 저하시킬 수 있다. 상기 결정화제로는 결정핵제, 자외선 흡수제, 폴리올레핀계 수지, 폴리아마이드 수지 등을 예시할 수 있다. 상기 산화방지제로는 힌더드 페놀계 산화방지제, 포스파이트계 산화방지제, 티오에테르계 산화방지제 혹은 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 상기 가지화제로는 3 이상의 관능기를 가지는 통상의 가지화제로서, 예를 들면, 무수트리멜리틱산(trimellitic anhydride), 트리메틸올 프로판(trimethylol propane), 트리멜리틱산(trimellitic acid) 혹은 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 그 밖에 Clarient사의 Polysynthren Blue RLS 혹은 Clarient사의 Solvaperm Red BB 등의 토너를 사용할 수 있다.

[0035] 상기 (a) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응은 150 내지 300℃ 혹은 200 내지 270℃의 온도 및 0 내지 10.0kgf/cm^2, 0 내지 5.0kgf/cm^2 혹은 0.1 내지 3.0kgf/cm^2의 압력 조건에서 실시될 수 있다. 상기 반응 온도 및 압력이 상기 범위를 벗어날 경우, 폴리에스테르 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 상기 반응 시간(평균 체류시간)은 통상 1 내지 24시간 혹은 2 내지 8시간이며, 반응 온도, 압력, 사용하는 디카르복실산 혹은 이의 유도체 대비 디올의 몰비에 따라 달라질 수 있다.

[0036] 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응을 통해 얻은 생성물은 중축합 반응을 통해 보다 높은 중합도의 폴리에스테르 수지로 제조될 수 있다. 일반적으로, 상기 중축합 반응은 150 내지 300℃, 200 내지 290℃ 혹은 250 내지 290℃의 온도 및 0.01 내지 400mmHg, 0.05 내지 100mmHg 혹은 0.1 내지 10 mmHg의 감압 조건에서 수행된다. 상기 0.01 내지 400mmHg의 감압 조건은 중축합 반응의 부산물인 글리콜을 제거하기 위한 것이다. 따라서, 상기 감압 조건이 상기 범위를 벗어날 경우, 부산물 제거가 불충분할 우려가 있다. 또한, 상기 중축합 반응 온도가 상기 범위를 벗어날 경우, 폴리에스테르 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 상기 중축합 반응은, 원하는 고유점도에 도달할 때까지 필요한 시간 동안, 예를 들면, 평균 체류시간 1 내지 24시간 동안 실시된다.

[0037] 전술한 바와 같이, (b) 중축합 반응 단계를 통해 얻은 낮은 고유점도의 폴리머를 높은 고유점도를 갖도록 (d) 고상 중합함으로써 상술한 범위의 유리전이온도, 고유점도 및 △Hf를 모두 충족하는 폴리에스테르 수지를 제공할 수 있다. 특히, 본 발명자들은 비교적 짧은 고분자 사슬을 고상 중합하면 보다 균일한 결정이 다량 생성될 수 있으며, 이러한 결정에 의해 투명도의 저하 없이 고결정화도를 나타내는 폴리에스테르 수지를 제공할 수 있음을 발견하였다.

[0038] 따라서, 상기 중축합 반응을 통해 생성된 폴리머의 고유 점도는 0.40 dl/g 내지 0.60 dl/g로 조절될 수 있다. 고유 점도가 0.40 dl/g 미만일 경우, 고상 반응에서의 반응 속도가 현저히 낮아지게 되며, 고유 점도가 0.60 dl/g를 초과할 경우, (d) 고상 중합 단계를 거치더라도 고결정화도를 갖는 폴리에스테르 수지를 제공할 수 없게 되며, 용융 중합 중 용융물의 점도가 상승됨에 따라 교반기와 반응기 사이에서의 전단 응력(Shear Stress)에 의해 폴리머가 변색될 가능성이 증가하고, 아세트알데히드와 같은 부반응 물질도 증가하게 된다. 또한 결정화속도가 현저히 느려져서 결정화 과정 중 융착이 발생하고, 또한 결정화 과정 중 펠렛 모양의 변형이 일어나기 쉽다.

[0039] 상기 (c) 결정화 단계에서는 (b) 중축합 반응을 통해 얻은 폴리머를 반응기 밖으로 토출하여 입자화한다. 입자화하는 방법은 Strand형으로 압출 후 냉각액에서 고화 후 커터로 절단하는 Strand cutting법이나, 다이 홀을 냉각액에 침지시켜, 냉각액 중으로 직접 압출하여 커터로 절단하는 underwater cutting법을 사용할 수 있다. 일반적으로 Strand cutting법에서는 냉각액의 온도를 낮게 유지하여, Strand가 잘 고화되어야 커팅에 문제가 없다. underwater cutting법에서는 냉각액의 온도를 폴리머에 맞게 유지하여, 폴리머의 형상이 균일하게 하는 것이 좋다. 하지만 결정성 폴리머의 경우, 토출 중 결정화를 유도하기 위해서 일부러 냉각액의 온도를 높게 유지할 수도 있다.

[0040] 한편, 입자화된 폴리머를 추가적으로 수세정하는 것도 가능하다. 수세정 시 물의 온도는 폴리머의 유리전이온도와 같거나 혹은 약 5 내지 20℃ 정도 낮은 것이 바람직하며, 그 이상의 온도에서는 융착이 발생될 수 있어 바람직하지 않다. 토출 시 결정화를 유도한 폴리머의 입자라면 유리전이온도 보다 높은 온도에서도 융착이 발생되지 않으므로 결정화 정도에 따라 물의 온도를 설정할 수 있다. 입자화된 폴리머의 수세정을 통해 미반응된 원료 중 물에 용해되는 원료의 제거가 가능하다. 입자가 작을수록 입자의 무게 대비 표면적이 넓어지기 때문에 입자의 크기는 작을수록 유리하다. 이러한 목적을 달성하기 위해 입자는 약 14 mg 이하의 평균 무게를 갖도록 제조될 수 있다.

[0041] 입자화된 폴리머는 고상 반응 중 융착되는 것을 방지하기 위해 결정화 단계를 거친다. 대기, 불활성 가스, 수증기, 수증기 함유 불활성 가스 분위기 또는 용액 속에서 진행이 가능하며, 110℃ 내지 180℃ 혹은 120℃ 내지 180℃에서 결정화 처리를 한다. 온도가 낮으면 입자의 결정이 생성되는 속도가 너무 느려지며, 온도가 높으면 결정이 만들어지는 속도보다 입자의 표면이 용융되는 속도가 빨라 입자끼리 붙어 융착을 발생시킨다. 입자가 결정화됨에 따라 입자의 내열도가 상승되게 되므로 결정화를 여러 단계로 나누어 단계별로 온도를 상승시켜 결정화 하는 것도 가능하다.

[0042] 고상반응은 질소, 이산화탄소, 아르곤 등 불활성 가스 분위기 하 또는 400 내지 0.01mmHg의 감압 조건 및 180 내지 220℃의 온도에서 평균 체류시간 1 시간 이상, 바람직하게는 30 시간 이상 동안 진행될 수 있다. 이러한 고상 반응을 통해 분자량이 추가적으로 상승되며, 용융 반응에서 반응되지 않고 잔존해 있는 원료 물질과 반응 중 생성된 환상 올리고머, 아세트알데하이드 등이 제거될 수 있다.

[0043] 특히, 상기 일 구현예의 폴리에스테르 수지를 제공하기 위해서는 고유점도가 0.85 dl/g 이상의 값에 도달할 때까지 고상 중합을 수행할 수 있다. 이와 같이 낮은 고유점도를 갖는 폴리머를 높은 고유점도에 도달할 때까지 고상 중합하면 전단 응력 하에서의 결정화(shear induced crystallization)에 의해 다량의 결정이 생성되고 이렇게 생성된 결정은 크기가 작아 투명도를 저하시키지 않으면서 내열도 및 결정화도를 향상시킬 수 있다. 또한, 이러한 방법을 통해 제공되는 폴리에스테르 수지는 기존의 폴리에스테르 수지에 비해 가공 후에도 전단 응력 하에서 결정화된 결정을 많이 포함하면서 높은 투명도를 나타내는 장점이 있다. 만일 고유 점도가 상술한 범위 미만이면 우수한 내열성과 고결정화도를 갖는 폴리에스테르 수지를 제공하기 어렵다.

[0044] 상술한 방법에 따라 제조된 폴리에스테르 수지는 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분(acid moiety) 및 디올로부터 유도된 디올 부분(diol moiety)이 반복되는 구조를 가진다. 본 명세서에서, 산 부분(acid moiety) 및 디올 부분(diol moiety)은, 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 디올이 중합되어 이들로부터 수소, 히드록시기 또는 알콕시기가 제거되고 남은 잔기(residue)를 말한다.

[0045] 상술한 방법에서는 아이소소바이드를 특정 범위로 사용하여, 디올로부터 유래하는 전체 디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유래하는 디올 부분이 7 내지 20몰%인 폴리에스테르 수지를 제공할 수 있다. 전술한 바와 같이 상기 폴리에스테르 수지는 아이소소바이드로부터 유래하는 디올 부분의 함량이 상술한 범위로 조절되어 우수한 내열도 및 기계적 강도와 고결정화도를 나타낼 수 있다. 이러한 특성을 보다 개선하기 위해 상기 폴리에스테르 수지의 아이소소바이드로부터 유래하는 디올 부분은 전체 디올 부분에 대하여 7 내지 11몰%로 조절될 수 있다.

[0046] 상기 폴리에스테르 수지는 대부분 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분과 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지나, 부반응으로 인해 디올이 다른 디올과 반응하여 디올로부터 유도된 디올 부분끼리 연결된 구조가 포함되어 있을 수 있다. 그러나, 상술한 방법에 따르면, 이러한 부반응을 현저하게 감소시킬 수 있다. 일 예로, 상기 폴리에스테르 수지 내의 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 약 6몰% 이하 혹은 약 4몰%이하로 포함될 수 있다. 상기 폴리에스테르 수지는 이러한 범위의 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기를 포함함에 따라 충분한 유리전이온도를 나타낼 수 있다. 상기 폴리에스테르 수지는 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기를 포함하지 않을 수 있으므로, 상기 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기의 함량의 하한은 0몰%이다.

[0047] 상기 폴리에스테르 수지는 수평균분자량이 약 15,000 내지 50,000 g/mol 혹은 20,000 내지 40,000 g/mol 정도일 수 있다. 만일 분자량이 상기 범위 미만이면 기계적 물성이 저하되고 병, 시트, 연신 필름 혹은 섬유 용도로의 전개 시 충분히 연신되지 않아 원하는 기계적 물성을 확보하기 어려우며, 분자량이 상기 범위를 초과하면 성형 가공성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[0048] 상기 폴리에스테르 수지는 결정화 온도(Tc)가 120 내지 190℃ 혹은 130 내지 180℃일 수 있다. 이러한 범위 내

에서 폴리에스테르 수지는 적절한 결정화 속도를 가져 고상 중합이 가능하고, 성형 후 고투명도를 나타낼 수 있다.

[0049] 상기 폴리에스테르 수지는 융점(Tm)이 약 200 내지 250℃ 혹은 210 내지 245℃ 정도일 수 있다. 이러한 범위 내에서 폴리에스테르 수지는 적절한 결정성을 가져 양호한 내열성 및 기계적 물성을 나타내고 적절한 온도에서 가공될 수 있어 황변될 우려가 없다.

[0050] 상기 폴리에스테르 수지는 열변형 온도(heat deflection temperature; HDT)가 75℃ 이상일 수 있다. 이러한 범위 내에서 최소한 75℃ 이상의 HDT를 요구하는 고온병(Hot fill jar) 등의 용도로 사용될 수 있는 폴리에스테르 수지를 제공할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 폴리에스테르 수지는 80℃ 이상의 열변형 온도를 나타낼 수 있다. 상기 열변형 온도의 상한은 특별히 안정되지 않으며, 약 120℃ 이하 혹은 90℃ 이하일 수 있다.

[0051] 이러한 폴리에스테르 수지는 상술한 바와 같은 특성을 나타내면서 고투명성을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에스테르 수지를 이용하여 얻은 두께 6 mm의 시편에 대해 ASTM D1003-97에 따라 측정한 헤이즈는 1% 미만일 수 있다.

[0052] 상술한 바와 같이 일 구현예에 따른 폴리에스테르 수지는 우수한 내열성 및 기계적 강도를 나타내면서 높은 결정화도를 나타낸다. 이에 따라, 상기 폴리에스테르 수지는 다양한 분야에 활용될 수 있고, 특히 내열성과 기계적 강도 및 투명성이 우수하여 병, 고온 병(hot fill jar), 고압 용기, 시트, 연신 필름 및 섬유 용도에 유용할 것으로 기대된다.

[0053] 한편, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 폴리에스테르 수지로부터 형성된 수지 성형품이 제공된다. 상기 수지 성형품은 병, 고온 병(hot fill jar), 고압 용기, 시트, 연신 필름 또는 섬유 등일 수 있다.

[0055] 이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로든 한정되는 것은 아니다.

[0057] 하기의 물성은 다음과 같은 방법에 따라 측정되었다.

[0058] (1) 고유점도(IV): 시료를 o-chlorophenol에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시킨 후 Ubbelodhe 점도관을 이용하여 시료의 고유점도를 측정하였다. 구체적으로, 점도관의 온도를 35℃로 유지하고, 점도관의 특정 내부 구간 사이를 용매(solvent)가 통과하는데 걸리는 시간(efflux time) t와 용액(solution)이 통과하는데 걸리는 시간 t_0를 구하였다. 이후, t값과 t_0값을 식 1에 대입하여 비점도(specific viscosity)를 산출하고, 산출된 비점도 값을 식 2에 대입하여 고유점도를 산출하였다.

[0059] [식 1]

[0060] $$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

[0061] [식 2]

[0062] $$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 4A\eta_{sp}} - 1}{2Ac}$$

[0063] 상기 식 2에서, A는 Huggins 상수로서 0.247, c는 농도값으로서 1.2 g/dl의 값이 각각 사용되었다.

[0064] (2) 유리전이온도(glass transition temperature; Tg): 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 수지의 Tg를 DSC (differential scanning calorimetry)를 통해 측정하였다. 측정장치로는 Mettler Toledo社의 DSC 1 모델을 사용하였다. 구체적으로, 분석에 사용할 폴리에스테르 수지 시료를 제습 건조기(모레토社의 모델명 D2T)를 이용하여 120℃의 질소 분위기 하에서 5 내지 10 시간 동안 건조하였다. 따라서, Tg는 시료 내에 잔류하는 수분 함량이 500 ppm 미만인 상태에서 측정되었다. 건조된 시료 약 6 내지 10mg을 취하여, 알루미늄 팬에 채우고, 상온에서 280℃까지 10℃/min의 속도로 가열하고(1차 스캔), 280℃에서 3 분간 어닐링(annealing)하였다. 이후,

시료를 상온까지 급속 냉각시킨 후, 다시 상온에서 280℃까지 10℃/min의 속도로 가열하여(2차 스캔) DSC 곡선을 얻었다. 그리고, Mettler Toledo社에서 제공하는 관련 프로그램(STARe 소프트웨어)의 DSC 메뉴에 있는 glass transition 기능을 통해 DSC 2차 스캔에서 Tg 값을 분석하였다. 이때, Tg는 2차 스캔 시에 얻은 DSC 곡선이 승온 과정 중 처음 계단상으로 변화하는 곳에서 곡선의 최대 경사가 나타나는 온도로 규정되며, 스캔의 온도 범위는 프로그램이 계산해주는 midpoint의 -20℃ 내지 15℃부터 15℃ 내지 20℃로 설정되었다.

[0065] (3) Enthalpy of fusion 또는 heat of fusion (△Hf): 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 수지의 결정화도를 확인하기 위해 △Hf를 DSC (differential scanning calorimetry)를 통해 측정하였다. 측정장치로는 Mettler Toledo社의 DSC 1 모델을 사용하였다. 구체적으로, 분석에 사용할 폴리에스테르 수지 시료를 제습 건조기(모레토社의 모델명 D2T)를 이용하여 120℃의 질소 분위기 하에서 5 내지 10 시간 동안 건조하였다. 따라서, △Hf는 시료 내에 잔류하는 수분 함량이 500 ppm 미만인 상태에서 측정되었다. 건조된 시료 6 내지 10mg을 취하여, 30℃에서 3 분간 온도 유지 후, 30℃에서 280℃까지 10℃/min의 속도로 온도를 상승시킨 뒤, 280℃에서 3분간 온도를 유지하였다(1차 스캔). 그리고, Mettler Toledo社에서 제공하는 관련 프로그램(STARe 소프트웨어)의 TA 메뉴에 있는 integration 기능을 통해 DSC 1차 스캔에서의 Tm peak(융점)에 대한 △Hf 값을 분석하였다. 상기에서 1차 스캔의 온도 범위는 프로그램이 계산해주는 onset point-10℃부터 Tm peak+10℃까지로 설정되었다.

[0066] (4) 열변형 온도(heat deflection temperature; HDT): ASTM D648 시험방법에 의거하여 시험용 시편을 준비하고 Toyoseiki社의 6M-2모델 시험기를 이용하여 열변형 온도를 측정하였다.

[0067] (5) 인장강도: ASTM D638 시험방법에 의거하여 시험용 시편을 준비하고 Zwick/Roell社의 Z011모델 UTM 만능시험기를 사용하여 5㎝/분의 속도 조건에서 인장강도를 측정하였다.

[0068] (6) Haze: 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 수지를 이용하여 두께 6 mm의 시편을 준비하고, ASTM D1003-97 측정법으로 Minolta社의 CM-3600A 측정기를 사용하여 상기 시편의 Haze를 측정하였다.

[0070] 실시예 1: 폴리에스테르 수지의 제조

[0071] 3297g의 테레프탈산 (19.85mol), 1269g의 에틸렌 글리콜 (20.4mol), 435g의 아이소소바이드 (2.98mol)을 투입하고, 촉매로 0.86g의 GeO_2, 0.72g의 Sb_2O_3, 안정제로 인산(phosphoric acid) 2.35g 정색제로는 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.34g을 사용하였다.

[0072] 2kgf/cm^2의 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 220℃까지 90분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2시간 유지한 후, 260℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0073] 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 260℃ 및 2 torr 미만의 진공 조건 하에서 150분 동안 중축합 반응시켜 고유점도(IV)가 0.50 dl/g인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[0074] 상기 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.91 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0075] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 테레프탈산 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 9몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 90몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 1몰%이었다.

[0076] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1st scan에서의 enthalpy of fusion은 58.5 J/g, Tg (2nd scan) 89.5℃, HDT 82.1℃, 항복점에서의 인장강도 65 MPa, 파단점에서의 인장강도 54 MPa, Haze 0.66%로 확인되었다.

[0078] 실시예 2: 폴리에스테르 수지의 제조

[0079] 3297g의 테레프탈산 (19.85mol), 1672g의 에틸렌 글리콜 (26.9mol), 695g의 아이소소바이드 (4.76mol)을 투입하고, 촉매로 0.86g의 GeO_2, 0.72g의 Sb_2O_3, 안정제로 인산(phosphoric acid) 2.35g 정색제로는 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.34g을 사용하였다.

[0080] 2kgf/cm^2의 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 220℃까지 90분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2시간 유지한 후, 260℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0081] 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 260℃ 및 2 torr 미만의 진공 조건 하에서 150분 동안 중축합 반응시켜 고유점도(IV)가 0.50 dl/g인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[0082] 상기 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.96 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0083] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 테레프탈산 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 9몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 90몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 1몰%이었다.

[0084] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1st scan에서의 enthalpy of fusion은 59.0 J/g, Tg (2nd scan) 89.0℃, HDT 82.3℃, 항복점에서의 인장강도 63 MPa, 파단점에서의 인장강도 53 MPa, Haze 0.63%로 확인되었다.

[0086] 실시예 3: 폴리에스테르 수지의 제조

[0087] 3297g의 테레프탈산 (19.85mol), 1503g의 에틸렌 글리콜 (24.2mol), 522g의 아이소소바이드 (3.57mol)을 투입하고, 촉매로 0.86g의 GeO_2, 0.72g의 Sb_2O_3, 안정제로 인산(phosphoric acid) 2.35g 정색제로는 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.34g을 사용하였다.

[0088] 2kgf/cm^2의 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 220℃까지 90분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2시간 유지한 후, 260℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0089] 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 260℃ 및 2 torr 미만의 진공 조건 하에서 150분 동안 중축합 반응시켜 고유점도(IV)가 0.52 dl/g인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[0090] 상기 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.98 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0091] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 테레프탈산 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 9몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 90몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 1몰%이었다.

[0092] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1st scan에서의 enthalpy of fusion은 57.7 J/g, Tg (2nd scan) 90.5℃, HDT 81.7℃, 항복점에서의 인장강도 63 MPa, 파단점에서의 인장강도 53 MPa, Haze 0.65%로 확인되었다.

[0094] 실시예 4: 폴리에스테르 수지의 제조

[0095] 173kg의 테레프탈산 (1041mol), 78.9kg의 에틸렌 글리콜 (1271mol), 27.4kg의 아이소소바이드 (187mol)을 투입하고, 촉매로 45.4g의 GeO_2, 37.71g의 Sb_2O_3, 안정제로 인산(phosphoric acid) 123g 정색제로는 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 17.8g을 사용하였다.

[0096] 2kgf/cm^2의 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 220℃까지 90분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2시간 유지한 후, 260℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0097] 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 260℃ 및 2 torr 미만의 진공 조건 하에서 150분 동안 중축합 반응시켜 고유점도(IV)가 0.48 dl/g인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[0098] 상기 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.97 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0099] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 테레프탈산 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 9몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 90몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 1몰%이었다.

[0100] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1st scan에서의 enthalpy of fusion은 57.1 J/g, Tg (2nd scan) 89.9℃, HDT 82.0℃, 항복점에서의 인장강도 64 MPa, 파단점에서의 인장강도 53 MPa, Haze 0.69%로 확인되었다.

[0102] 실시예 5: 폴리에스테르 수지의 제조

[0103] 2910g의 테레프탈산 (17.52mol), 1370g의 에틸렌 글리콜 (22.07mol), 448g의 아이소소바이드 (3.07mol)을 투입하고, 촉매로 0.50g의 GeO_2, 0.63g의 Sb_2O_3, 안정제로 인산(phosphoric acid) 2.06g을 사용하였다.

[0104] 2kgf/cm^2의 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 220℃까지 90분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2시간 유지한 후, 260℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0105] 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 260℃ 및 2 torr 미만의 진공 조건 하에서 150분 동안 중축합 반응시켜 고유점도(IV)가 0.50 dl/g인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[0106] 상기 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.96 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0107] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 테레프탈산 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 7몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 91몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 2몰%이었다.

[0108] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1st scan에서의 enthalpy of fusion은 58.7 J/g, Tg (2nd scan) 87.3℃, HDT 81.0℃, 항복점에서의 인장강도 63 MPa, 파단점에서의 인장강도 52 MPa, Haze 0.77%로 확인되었다.

[0110] 실시예 6: 폴리에스테르 수지의 제조

[0111] 3290g의 테레프탈산 (19.8mol), 1487g의 에틸렌 글리콜 (24.0mol), 687g의 아이소소바이드 (4.70mol)을 투입하고, 촉매로 0.86g의 GeO_2, 0.72g의 Sb_2O_3, 안정제로 인산(phosphoric acid) 2.35g 정색제로는 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.34g을 사용하였다.

[0112] 2kgf/cm^2의 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 220℃까지 90분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2시간 유지한 후, 260℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0113] 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 260℃ 및 2 torr 미만의 진공 조건 하에서 150분 동안 중축합 반응시켜 고유점도(IV)가 0.51 dl/g인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[0114] 상기 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.95 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0115] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 테레프탈산 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 10.9 몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 87.1 몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 2 몰%이었다.

[0116] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1st scan에서의 enthalpy of fusion은 50.4 J/g, Tg (2nd scan) 92.1℃, HDT 84.3℃, 항복점에서의 인장강도 64 MPa, 파단점에서의 인장강도 54 MPa, Haze 0.54%로 확인되었다.

[0118] 실시예 7: 폴리에스테르 수지의 제조

[0119] 4000g의 디메틸테레프탈레이트 (20.6mol), 1880g의 에틸렌 글리콜 (30.3mol), 550g의 아이소소바이드 (3.76mol)을 투입하고, 촉매로서 tetra-n-butoxy titanium, Manganese (Ⅱ) acetate tetrahydrate를 금속 기준으로 8ppm, 정색제로서 Clarient사의 Polysyntheren Blue RBL 6ppm, Clarient사의 Sandplast Red G 6ppm을 투입한 다음 반응기에 질소를 흘려주며 반응기의 온도를 150℃까지 60분에 걸쳐 올렸다. 이후, 질소 퍼징을 중단하고 반응기의 온도를 250℃까지 2시간에 걸쳐 올리면서 반응 부산물인 메탄올을 수집하였다. 그리고, 반응기 컬럼의 온도가 떨어져 메탄올의 발생이 종료되었음을 확인될 때까지 반응을 진행하였다.

[0120] 이 후, 안정제로서 phosphoric acid를 8 ppm 투입한 뒤, 반응기의 압력을 상압 상태에서 5 Torr (5mmHg)까지 30분에 걸쳐 낮추는 동시에 반응기의 온도를 상온에서 285℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 이후, 반응기의 온도를 285℃, 압력을 2 Torr (2mmHg)로 유지하여 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 혼합물(용융물)의 고유점도(IV)가 0.51 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0121] 그리고, 상기 중축합 반응을 통해 얻은 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 20L/kg*h 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 205℃까지 40℃/시간의 속도로 승온한 뒤 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.96 dl/g이 될 때까지 48시간 동안 진행하였다.

[0122] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 테레프탈산 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 8몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 90몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 2몰%이었다.

[0123] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1st scan에서의 enthalpy of fusion은 55.4 J/g, Tg (2nd scan) 89.0℃, HDT 82.1℃, 항복점에서의 인장강도 62 MPa, 파단점에서의 인장강도 53 MPa,

Haze 0.69%로 확인되었다.

[0125] 실시예 8: 폴리에스테르 수지의 제조

[0126] 3427g의 테레프탈산 (6.19mol), 1590g의 에틸렌 글리콜 (25.6mol), 904g의 아이소소바이드 (6.19mol)을 투입하고, 촉매로 0.91g의 GeO_2, 0.75g의 Sb_2O_3, 안정제로 인산(phosphoric acid) 2.50g 정색제로는 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.89g을 사용하였다.

[0127] 2kgf/cm^2의 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 220℃까지 90분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2시간 유지한 후, 260℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0128] 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 260℃ 및 2 torr 미만의 진공 조건 하에서 150분 동안 중축합 반응시켜 고유점도(IV)가 0.51 dl/g인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[0129] 상기 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.85 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0130] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 테레프탈산 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 11.5 몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 84.7 몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 3.8 몰%이었다.

[0131] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1st scan에서의 enthalpy of fusion은 41.0 J/g, Tg (2nd scan) 89.5℃, HDT 82.3℃, 항복점에서의 인장강도 63 MPa, 파단점에서의 인장강도 52 MPa, Haze 0.52%로 확인되었다.

[0133] 비교예 1: 폴리에스테르 수지의 제조

[0134] 3297g의 테레프탈산 (19.85mol), 1318g의 에틸렌 글리콜 (21.2mol), 377g의 아이소소바이드 (2.58mol)을 투입하고, 촉매로 0.86g의 GeO_2, 0.72g의 Sb_2O_3, 안정제로 인산(phosphoric acid) 2.35g 정색제로는 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.34g을 사용하였다.

[0135] 2kgf/cm^2의 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 220℃까지 90분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2시간 유지한 후, 260℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0136] 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 260℃ 및 2 torr 미만의 진공 조건 하에서 150분 동안 중축합 반응시켜 고유점도(IV)가 0.65 dl/g인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[0137] 상기 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.91 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0138] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 테레프탈산 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 9몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 90몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 1몰%이었다.

[0139] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1^{st} scan에서의 enthalpy of fusion은 38.0 J/g, Tg (2^{nd} scan) 89.1℃, HDT 81.6℃, 항복점에서의 인장강도 57 MPa, 파단점에서의 인장강도 47 MPa,

Haze 0.64%로 확인되었다.

[0141] 비교예 2: 폴리에스테르 수지의 제조

[0142] 3297g의 테레프탈산 (19.8mol), 1318g의 에틸렌 글리콜 (21.2 mol), 377g의 아이소소바이드 (2.58mol)을 투입하고, 촉매로 0.86g의 GeO_2, 0.72g의 Sb_2O_3 안정제로 인산(phosphoric acid) 2.35g 정색제로는 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.34g을 사용하였다.

[0143] 2kgf/cm^2의 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 220℃까지 90분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2시간 유지한 후, 260℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0144] 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 260℃ 및 2 torr 미만의 진공 조건 하에서 150분 동안 중축합 반응시켜 고유점도(IV)가 0.50 dl/g인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[0145] 상기 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.70 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0146] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 테레프탈산 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 9몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 90몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 1몰%이었다.

[0147] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1st scan에서의 enthalpy of fusion은 39.6 J/g, Tg (2nd scan) 89.7℃, HDT 81.8℃, 항복점에서의 인장강도 56 MPa, 파단점에서의 인장강도 18 MPa, Haze 0.63%로 확인되었다.

[0149] 비교예 3: 폴리에스테르 수지의 제조

[0150] 3297g의 테레프탈산 (19.85mol), 1516g의 에틸렌 글리콜 (24.42mol), 348g의 아이소소바이드 (2.38mol)을 투입하고, 촉매로 0.86g의 GeO_2, 0.72g의 Sb_2O_3, 안정제로 인산(phosphoric acid) 2.35g 정색제로는 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.34g을 사용하였다.

[0151] 2kgf/cm^2의 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 220℃까지 90분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2시간 유지한 후, 260℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0152] 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 260℃ 및 2 torr 미만의 진공 조건 하에서 150분 동안 중축합 반응시켜 고유점도(IV)가 0.60 dl/g인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[0153] 상기 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.97 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0154] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 테레프탈산 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 5몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 94몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 1몰%이었다.

[0155] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1st scan에서의 enthalpy of fusion은

53.5 J/g, Tg (2^{nd} scan) 84.5℃, HDT 74.0℃, 항복점에서의 인장강도 57 MPa, 파단점에서의 인장강도 48 MPa, Haze 0.85%로 확인되었다.

[0157] 비교예 4: 폴리에스테르 수지의 제조

[0158] 2190g의 디메틸테레프탈레이트 (11.3mol), 1500g의 에틸렌 글리콜 (24.2mol), 60g의 아이소소바이드 (0.41mol)을 투입하고, 촉매 및 정색제의 용도로 manganese (Ⅱ) acetate tetrahydrate 0.8g, antimony (Ⅲ) oxide 0.98g, cobalt (Ⅲ) acetate tetrahydrate 0.6g을 투입한 다음 반응기에 질소를 흘려주며 반응기의 온도를 150℃까지 60분에 걸쳐 올렸다. 이후, 질소 퍼징을 중단하고 반응기의 온도를 250℃까지 2시간에 걸쳐 올리면서 반응 부산물인 메탄올을 수집하였다. 그리고, 반응기 컬럼의 온도가 떨어져 메탄올의 발생이 종료되었음을 확인될 때까지 반응을 진행하였다.

[0159] 이 후, 안정제로서 phosphoric acid를 P 원소 기준으로 80ppm 투입한 뒤, 반응기의 압력을 상압 상태에서 5 Torr (5mmHg)까지 30분에 걸쳐 낮추는 동시에 반응기의 온도를 상온에서 285℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 이후, 반응기의 온도를 285℃, 압력을 2 Torr (2mmHg)로 유지하여 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 혼합물(용융물)의 고유점도(IV)가 0.50 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0160] 그리고, 상기 중축합 반응을 통해 얻은 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 213℃까지 40℃/시간의 속도로 승온한 뒤 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.70 dl/g이 될 때까지 15시간 동안 진행하였다.

[0161] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 디메틸테레프탈레이트 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 0.2몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 98.8몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 1몰%이었다.

[0162] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1^{st} scan에서의 enthalpy of fusion은 50.5 J/g, Tg (2^{nd} scan) 80.1℃, HDT 70.6℃, 항복점에서의 인장강도 55 MPa, 파단점에서의 인장강도 17 MPa, Haze 0.95%로 확인되었다.

[0164] 비교예 5: 폴리에스테르 수지의 제조

[0165] 3297g의 테레프탈산 (19.85mol), 1269g의 에틸렌 글리콜 (20.4mol), 435g의 아이소소바이드 (2.98mol)을 투입하고, 촉매로 0.86g의 GeO_2, 0.72g의 Sb_2O_3, 안정제로 인산(phosphoric acid) 2.35g 정색제로는 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.34g을 사용하였다.

[0166] 2kgf/cm^2의 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 220℃까지 90분에 걸쳐 올리고, 220℃에서 2시간 유지한 후, 260℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 그 다음, 반응기 내의 혼합물을 육안으로 관찰하여 혼합물이 투명해질 때까지 반응기의 온도를 260℃로 유지하며 에스테르화 반응을 진행하였다.

[0167] 계속해서, 상기 에스테르화 반응으로 수득된 생성물을 260℃ 및 2 torr 미만의 진공 조건 하에서 150분 동안 중축합 반응시켜 고유점도(IV)가 0.50 dl/g인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[0168] 상기 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/시간의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.75 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0169] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 테레프탈산 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 9몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 90몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 1몰%이었다.

[0170] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1st scan에서의 enthalpy of fusion은 41.2 J/g, Tg (2nd scan) 89.3℃, HDT 79.8℃, 항복점에서의 인장강도 56 MPa, 파단점에서의 인장강도 18 MPa, Haze 0.76%로 확인되었다.

[0172] 비교예 6: 폴리에스테르 수지의 제조

[0173] 4000g의 디메틸테레프탈레이트 (20.6mol), 1860g의 에틸렌 글리콜 (30.0mol), 595g의 아이소소바이드 (4.07mol)을 투입하고, 촉매로서 tetra-n-butoxy titanium, Manganese (Ⅱ) acetate tetrahydrate를 금속 기준으로 8ppm, 정색제로서 Clarient사의 Polysyntheren Blue RBL 6ppm, Clarient사의 Sandplast Red G 6ppm을 투입한 다음 반응기에 질소를 흘려주며 반응기의 온도를 150℃까지 60분에 걸쳐 올렸다. 이후, 질소 퍼징을 중단하고 반응기의 온도를 250℃까지 2시간에 걸쳐 올리면서 반응 부산물인 메탄올을 수집하였다. 그리고, 반응기 컬럼의 온도가 떨어져 메탄올의 발생이 종료되었음을 확인될 때까지 반응을 진행하였다.

[0174] 이 후, 안정제로서 phosphoric acid를 8 ppm 투입한 뒤, 반응기의 압력을 상압 상태에서 5 Torr (5mmHg)까지 30분에 걸쳐 낮추는 동시에 반응기의 온도를 상온에서 285℃까지 2시간에 걸쳐 올렸다. 이후, 반응기의 온도를 285℃, 압력을 2 Torr (2mmHg)로 유지하여 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 혼합물(용융물)의 고유점도(IV)가 0.55 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0175] 그리고, 상기 중축합 반응을 통해 얻은 폴리에스테르 수지를 입자화한 다음 140℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 20L/kg*h 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 상온에서 140℃까지 40℃/시간의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 205℃까지 40℃/시간의 속도로 승온한 뒤 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(IV)가 0.75 dl/g이 될 때까지 15시간 동안 진행하였다.

[0176] 이렇게 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 잔기에 대하여 테레프탈산 유래의 잔기는 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래의 잔기에 대하여 아이소소바이드 유래의 잔기는 11몰%, 에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 87몰%, 디에틸렌 글리콜 유래의 잔기는 2몰%이었다.

[0177] 상기 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 측정한 결과 DSC 1st scan에서의 enthalpy of fusion은 37.5 J/g, Tg (2nd scan) 88.0℃, HDT 80.5℃, 항복점에서의 인장강도 56 MPa, 파단점에서의 인장강도 19 MPa, Haze 0.69%로 확인되었다.

[0179] 시험예: 폴리에스테르 수지의 평가

[0180] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 6에서 제조한 폴리에스테르 수지의 물성을 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0181]

	고상반응 전 수지의 고유점도 [dl/g]	고상반응 후 수지의 고유점도 [dl/g]	Tg [℃]	△Hf [J/g]	HDT [℃]	인장강도 (@yield point) [MPa]	인장강도 (@break point) [MPa]	Haze [%]
실시예 1	0.50	0.91	89.5	58.5	82.1	65	54	0.66
실시예 2	0.50	0.96	89.0	59.0	82.3	63	53	0.63
실시예 3	0.52	0.98	90.5	57.7	81.7	63	53	0.65
실시예 4	0.48	0.97	89.9	57.1	82.0	64	53	0.69
실시예 5	0.50	0.96	87.3	58.7	81.0	63	52	0.77
실시예 6	0.51	0.95	92.1	50.4	84.3	64	54	0.54
실시예 7	0.51	0.96	89.0	55.4	82.1	62	53	0.69
실시예 8	0.51	0.85	89.5	41	82.3	63	52	0.52
비교예 1	0.65	0.91	89.1	38.0	81.6	57	47	0.64
비교예 2	0.50	0.70	89.7	39.6	81.8	56	18	0.63
비교예 3	0.60	0.97	84.5	53.5	74.0	57	48	0.85
비교예 4	0.50	0.70	80.1	50.5	70.6	55	17	0.95

비교예 5	0.50	0.75	89.3	41.2	79.8	56	18	0.76
비교예 6	0.55	0.75	88.0	37.5	80.5	56	19	0.69

[0182] 상기 실시예 1과 비교예 1을 참조하면, 동일한 조성의 단량체 혼합물을 동일한 반응 조건에서 중합하였으나, 고상 중합 전 중합체의 고유점도의 차이에 따라 △Hf 값이 달라지는 것이 확인된다. 또한, 실시예 1과 비교예 2를 참조하면, 고상 중합 전 얻어진 중합체의 고유점도가 동일하더라도 고상 중합 후의 고유점도에 따라 △Hf 값이 달라지는 것이 확인된다. 즉, 낮은 고유점도를 갖는 펠렛을 높은 고유점도에 도달할 때까지 고상 중합함으로써 △Hf 값을 증가시킬 수 있다. 이러한 결과로부터 실시예 1에 따라 제조된 수지의 결정화도가 비교예 1의 수지 대비 높다는 것을 확인할 수 있고, 또한 고상 중합 전 후의 고유점도를 특정 범위로 조절함으로써 HDT, 항복점의 인장강도 및 파단점의 인장강도도 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0183] 비교예 3 및 4의 경우에는 폴리에스테르 수지의 전체 디올 부분에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분의 비율이 낮아 고분자 사슬의 규칙성이 높다. 이에 따라, 비교예 3 및 4에 따라 제조된 수지는 높은 △Hf 값, 즉 높은 결정화도를 나타내나, 고분자 사슬 내에 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분의 낮은 비율로 인해 유리전이온도가 낮게 나타났다. 이로써, 비교예 3 및 4에서는 실시예 1 내지 8의 HDT 대비 매우 낮은 HDT를 나타냈으며, 이로부터 내열도 개선이 미미함을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 실질적으로 고온병(Hot fill jar) 등에서 요구되는 HDT가 최소 75℃ 이상임을 고려할 때, 비교예 3 및 4의 수지는 Hot fill jar 등의 용도에 적용하는 것이 부적합하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0184] 또한, 비교예 4, 5 및 6에 따라 제조된 폴리에스테르 수지는 고상 중합 후의 최종 고유점도가 낮아 파단점의 인장강도로 확인할 수 있는 기계적 강도가 매우 열악함을 확인할 수 있었다.

[0185] 이로써, 높은 내열도 및 기계적 물성을 나타내기 위해서는 고분자 사슬 내에 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분의 비율이 충분히 높아 폴리에스테르 수지가 일정 수준 이상의 유리전이온도를 가져야 하며, 추가로 우수한 내열도 및 기계적 물성을 유지하면서 결정화도도 개선하기 위해서는 낮은 고유점도를 갖는 펠렛을 높은 고유점도에 도달할 때까지 고상 중합하여야 함이 확인된다.

[0186] 참고로, 모든 실시예의 Haze 측정 결과 Haze가 1% 미만으로 측정되었다. 따라서, 기계적 강도와 내열도(HDT)가 향상됨과 동시에 투명도도 유지하고 있음을 확인할 수 있었고, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 수지를 Bottle 등의 용도로 적용하기에 문제가 없음을 확인하였다.