(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0169981
(43) 공개일자 2024년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/80 (2006.01) *C08G 63/183* (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 63/80 (2013.01)
C08G 63/183 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0067862
(22) 출원일자 2023년05월25일
심사청구일자 2023년05월25일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
육지호
서울특별시 강서구 등촌로 163 등촌아이파크아파트
최호원
서울특별시 양천구 신목로 5 목동삼성아파트
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **히팅 롤러를 이용한 PET 고상중합체 제조방법**

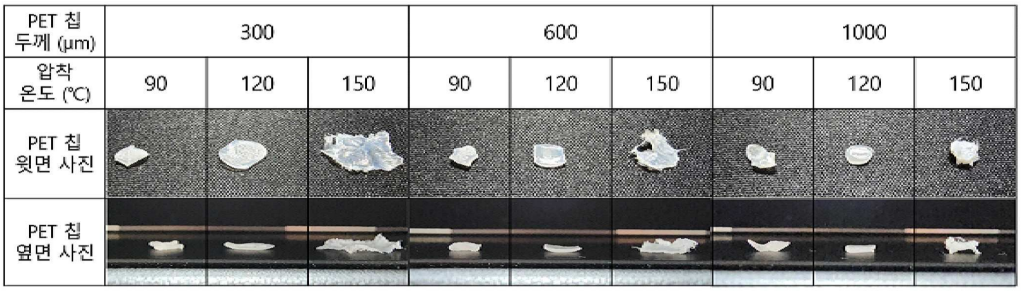
(57) 요 약

폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 프리폴리머 칩을 105℃ 내지 140℃ 범위에서 히팅 롤러를 이용하여 압착하여 1500㎛ 이하의 두께를 갖는 압착 PET 칩을 제조하는 단계; 및

200℃ 내지 300℃까지 승온하고 진공상태에서 2시간 내지 24시간 동안 압착 PET 칩의 고상중합을 수행하는 단계;를 포함하는 PET 고상중합체 제조방법 에 관한 것이다.

본 발명에 따른 PET 고상중합체 제조방법은 고상중합 속도를 증진시키는 효과와 고상중합체의 중합도를 높이는 효과를 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C08G 63/785 (2013.01)
(72) 발명자
박진수
인천광역시 미추홀구 재넘이길 143 문화
배예찬
경기도 수원시 영통구 영통로514번길 53 (영통동, 영통 센트럴파크뷰)

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 프리폴리머 칩을 105℃ 내지 140℃ 범위에서 히팅 롤러를 이용하여 압착하여 1500㎛ 이하의 두께를 갖는 압착 PET 칩을 제조하는 단계; 및

200℃ 내지 300℃까지 승온하고 진공상태에서 2시간 내지 24시간 동안 압착 PET 칩의 고상중합을 수행하는 단계;를 포함하는 PET 고상중합체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 히팅 롤러의 세팅 온도는 110℃ 내지 140℃ 인 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 압착 PET 칩의 두께는 200㎛ 내지 1000㎛인 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제조방법은 PET 프리폴리머의 결정화 단계 없이 압착 PET 칩의 고상중합을 진행하는 것인 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 히팅롤러를 이용하는 압착은 대기하에서 수행되는, 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 압착 PET 칩의 융해열이 50J/g 이상인 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 고상중합 수행 후 압착 PET 칩의 수평균분자량(Mn)이 40000 이상인 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 압착 PET 칩이 고상중합된 후의 고유점도가 1.0dL/g 이상인 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 PET 고상중합체 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)는 1953년 미국에서 최초로 섬유용으로 상업화가 시작되면서 전 세계적으로 급속하게 성장하였고 기계적 물성, 내열성, 화학적 안정성 등이 양호하여 많은 분야에서 사용되고 있으며, 특히 섬유, 이축연신 필름, 시트, 음료용 용기 등의 분야에서 매우 큰 수요를 차지하고 있다.

[0004] 높은 분자량의 PET가 요구되는 경우에는 일반적으로 고상중합방법을 쓸 수 있다. 즉, 수평균분자량이 20000 내외의 PET 고분자 물질을 중합할 경우에는 용융중합을 사용하는 반면, 그 이상의 분자량의 재료를 중합할 경우에는 용융중합에서 얻은 수평균분자량 20000 내외의 PET 고분자 물질을 펠렛(pellet) 형태로 만들고, 이를 다시 150~200℃에서 결정화한 후 200~300℃에서 중합을 더 하게 되는데, 이때 재료의 상태는 고체이므로 일반적으로 이 과정을 고상중합이라고 한다.

[0005] 고상중합의 반응물이 고체 상태의 PET 펠렛이므로, 중합반응의 진행은 PET 고분자의 말단기간의 화학반응과 화학반응 결과 생성되는 휘발성 부산물인 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 물이나 아세트알데히드(acetaldehyde) 등이 펠렛 내부로부터 펠렛 외부로 확산되어 나오는 확산과정에 의하여 진행된다.

[0006] PET를 고상중합 공정을 통해 고분자화 할 경우 열적 및 역학적 물성이 우수해져 고성능 산업용 섬유, Bottle 또는 Film 용 수지 등에 사용될 수 있다. 고상중합 공정은 용융중합 공정에 비해 긴 시간이 소요되며 따라서 공정 비용 절감을 위해 빠른 속도의 고상중합이 요구된다.

[0007] 본 발명자들은 특정 온도 범위에서 히팅 롤러를 이용하여 압착 PET 칩을 제조하고 이를 이용하여 고상중합을 하였을 때, 고상중합 속도가 빨라지고 PET 고상중합체의 중합도를 높일 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 PET 고상중합 속도를 증가시키면서, 높은 중합도의 PET 고상중합체 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0012] 본 발명의 일 측면은 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 프리폴리머 칩을 105℃ 내지 140℃ 범위에서 히팅 롤러를 이용하여 압착하여 1500㎛ 이하의 두께를 갖는 압착 PET 칩을 제조하는 단계; 및

[0013] 200℃ 내지 300℃까지 승온하고 진공상태에서 2시간 내지 24시간 동안 압착 PET 칩의 고상중합을 수행하는 단계;를 포함하는 PET 고상중합체 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 PET 고상중합체 제조방법은 PET 프리폴리머의 결정화 단계 없이 고상중합 속도를 증진시키면서 고상중합체의 중합도를 높일 수 있도록 한다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 히팅 롤러가 포함된 장비 사진이다.

도 2는 히팅 롤러의 사진이다.

도 3은 히팅 롤러의 세팅 온도에 따른 압착된 PET 칩의 사진이다.

도 4는 고상중합 시간에 따른 PET 칩의 고유점도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0020] 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0022] 본 발명의 일 측면은, PET 고상중합체 제조방법을 제공한다.

[0023] 구체적으로, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 프리폴리머 칩을 105℃ 내지 140℃ 범위에서 히팅 롤러를 이용하여 압착하여 1500㎛ 이하의 두께를 갖는 압착 PET 칩을 제조하는 단계; 및 200℃ 내지 300℃까지 승온하고 진공상태에서 2시간 내지 24시간 동안 압착 PET 칩의 고상중합을 수행하는 단계;를 포함하는 PET 고상중합체 제조방법을 제공한다.

[0024] 본 발명에서 PET 프리폴리머는 물질을 제조함에 있어서 취급하기 편리한 상태의 중간 형태의 저분자량 고분자 물질을 말하며, PET 프리폴리머는 펠릿 또는 칩의 형태일 수 있다.

[0025] 히팅 롤러는 가열된 두 개의 원통형 롤러 형태일 수 있다. 히팅 롤러는 세팅 온도 및 롤러들의 사이 간격을 조절할 수 있으며, 구체적으로는 히팅 롤러의 세팅 온도는 60℃ 내지 200℃, 80℃ 내지 160℃, 90℃ 내지 150℃, 105℃ 내지 140℃, 110℃ 내지 140℃, 또는 115℃ 내지 135℃일 수 있다.

[0026] 압착 PET 칩의 두께는 100㎛ 내지 1500㎛ 일 수 있다. 구체적으로는 100㎛ 내지 1400㎛, 100㎛ 내지 1200㎛, 100㎛ 내지 1000㎛, 200㎛ 내지 1000㎛, 200㎛ 내지 900㎛, 200㎛ 내지 800㎛, 또는 300㎛ 내지 800㎛ 두께일 수 있다. 압착 PET 칩의 두께는 이후의 고상중합을 위해서 제시된 상한의 두께 이하를 갖는 것이 바람직하나, 다만, 생산 공정에서의 이송을 위해서 제시된 하한의 두께 이상을 갖도록 하는 것이 바람직하다.

[0027] 두 개의 히팅 롤러 사이 간격의 조절을 통해서 압착 PET 칩의 두께를 조절할 수 있다. 두 롤러의 실제 간격과 동일하거나 두꺼운 두께를 갖는 압착 PET 칩이 제조되는데, 간격 기준으로 100 내지 200% 정도 사이의 두께를 갖는 압착 칩이 얻어질 수 있으나, 이는 롤러의 재질 또는 롤러의 하중 등에 의해서 롤러를 통해서 가해지는 압력, 그리고 투입되는 칩의 두께 등에 따라서 원하는 두께의 칩을 생산하는 것은 통상의 창작 능력 범위내에서 가능하다. 본 발명에서의 실시예에서 따르면 200㎛, 450㎛, 800㎛로 조절할 경우 평균 두께 300㎛, 600㎛, 1000㎛의 압착 PET 칩을 제조할 수 있었다.

[0029] 히팅 롤러를 이용하는 압착은 대기하에서 또는 수중하에서 수행될 수 있으나, 대기하에서 수행함으로써 이후의 고상중합에 별도의 건조 과정 없이 투입하는 것이 가능한바, 바람직하게 대기하에서 수행할 수 있다.

[0030] 히팅 롤러를 이용하여 제조된 압착 PET칩은 그 융해열이 50J/g 이상일 수 있으며, 53J/g 이상, 55J/g 이상,

57J/g 이상, 59J/g 이상 또는 60J/g 이상일 수 있다.

[0031] 고상중합은 공지된 고상중합 조건하에서 수행할 수 있다. 진공하에서 또는 불활성 기체 스트림의 존재하에서 수행될 수 있다. 불활성 기체 스트림의 존재하에서 수행되는 경우 중합시키는 PET 프리폴리머로 충진된 고상 중합 영역 전체에서 불활성 기체가 완전히 균일하게 흐르는 것이 바람직하다. 불활성 기체가 고상중합 영역 내의 특정 부분을 우회하지 않고 상기 영역을 통해 균질하게 또는 균일하게 흐르도록 하기 위해서, 불활성 기체 분산용 기기가 사용될 수도 있다. 한편 고상중합 반응기는 고정상, 정지상, 유동상, 또는 이동상을 가질 수 있다.

[0032] 고상중합체는 고체 상태에서 중합을 수행하여 얻어진, 구조가 반복되는 고분자 물질을 말한다. PET 프리폴리머의 분자량 또는 고유점도를 바람직한 고분자량 PET 고상중합체의 분자량 또는 고유점도로 증가시키기에 충분한 시간동안 고상중합시켜야 한다.

[0033] 고상중합 수행 후 압착 PET 칩의 수평균분자량(Mn)은 20000 이상, 25000 이상, 30000 이상, 35000 이상, 40000 이상, 45000 이상, 또는 50000 이상일 수 있으나, 바람직하게 40000 이상을 가진다.

[0034] 적어도 0.5dL/g의 고유점도를 갖도록 제조한 고분자량 PET 고상중합체가 바람직하다. 응용에 따라서는 0.65dL/g, 0.80dL/g, 1.0dL/g, 1.1dL/g 또는 1.2dL/g 이상의 고유점도를 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[0035] 필요한 중합 시간은 1시간 내지 36시간의 범위, 2시간 내지 24시간의 범위, 4시간 내지 24시간의 범위, 또는 4시간 내지 12시간의 범위일 수 있다.

[0037] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통해 상세히 설명한다.

[0038] 단, 후술하는 실시예 및 실험예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] **실시예 1: 압착 PET 칩의 제조**

[0041] 원 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 칩(효성 PET 칩, 고유점도 0.60dl/g)을 압착한 PET 칩의 대량 제조를 위하여, 도 2에 나타난 것과 같은 히팅 롤러(지름 16cm)가 있는 장비를 제작하고 이를 이용하여 압착된 PET 칩을 제조하였다(도 1 참조).

[0042] 본 실험에서는 히팅 롤러의 온도를 각각 90℃, 120℃, 150℃로 세팅하고, 1rpm의 속도로 회전시키면서 두 롤러의 간격을 200㎛, 450㎛, 800㎛로 조절하여 평균 두께 300㎛, 600㎛, 1000㎛의 압착된 PET 칩을 제조하였다.

[0043] 도 3은 히팅 롤러의 세팅 온도에 따른 압착된 PET 칩의 사진이다. 히팅 롤러의 온도가 115℃보다 낮은 경우는 PET 칩의 압착이 잘 되지 않으며, 온도가 135℃보다 높은 경우는 히팅 롤러에 PET 칩이 눌어붙는 문제가 발생하는 것을 확인하였다.

[0044] 따라서 실험 결과, PET 칩의 압착 온도는 115℃ 내지 135℃가 바람직함을 확인할 수 있다. 이하에서는 히팅 롤러의 온도를 120℃로 하여 압착된 PET 칩들을 이용하여서 실험을 진행하였다.

[0046] **실시예 2: 압착 PET 칩의 융착 실험**

[0047] 원 PET 칩 및 300㎛, 600㎛, 1000㎛로 압착한 PET 칩을 진공 하에서 상온에서 고상중합 온도인 235℃까지 1℃/min의 속도로 승온 후에 각 칩을 꺼내서 융착 정도를 육안으로 판정하였다.

[0048] 승온 후에 칩의 상태를 살펴보면, 원 PET 칩의 경우 50% 이상의 PET 칩이 반응기 벽면이나 PET 칩끼리 융착되었으나, 압착 PET 칩에서는 빠른 표면 결정화에 의해서 융착된 칩들이 전혀 발견되지 않았다.

표 1

[0050]

칩 종류	융점(°C)	융해열(J/g)
PET 칩	255.9	46.9

300㎛ 압착 PET 칩	255.3	64.7
600㎛ 압착 PET 칩	254.7	65.7
1000㎛ 압착 PET 칩	256.2	68.4

[0051] 상온에서 고상중합 온도인 235℃까지 1℃/min의 속도로 승온 후에 취해진 각 칩들의 융점과 융해열을 시차 주사 열량계(DSC)로 측정하고 상기 표 1에 정리하였다. 모든 PET 칩들의 융점은 거의 차이가 없었으나, 융해열은 압착된 PET 칩이 원 PET 칩에 비하여 매우 높았다. 이는 압착 PET 칩은 원 PET 칩에 비하여 결정화가 용이하게 일어남을 의미하며, 이러한 이유로 융착이 되지 않는다는 것을 확인하였다.

[0052] 따라서 압착을 통해 만들어진 PET 칩들은 승온 과정에서 융착 현상이 발생하지 않으므로 초기 결정화 공정의 생략이 가능하여 고상중합의 생산성을 높일 수 있다는 것을 입증하였다.

[0054] **실시예 3: PET 칩의 고상중합 및 물성평가**

[0055] 1kg 스케일의 회전식 고상중합기에 PET 칩 500g을 넣고 진공 펌프를 연결하여 중합기 내부를 진공으로 만들어 준 후 중합통을 회전시키며 고상중합을 실시하였다. 상온에서 235℃까지 1℃/min의 속도로 승온 후에 235℃를 유지하면서 2시간에 한 번씩 시료를 분취하여 분자량 분석을 실시하였다.

[0056] 중합시간 0 시간 시료는 235℃에 도달하자마자 수득한 시료를 말하며, 그 후로 2, 4, 6, 8, 10, 12시간 후에 고상중합 된 PET 시료를 수득하였다.

[0057] PET 칩의 각종 물성 평가는 다음과 같은 방법으로 실시하였다.

[0058] (1) 고유점도(IV) 측정: Phenol/TCE (6/4 w/w) 25mL 용액에 분쇄한 PET 0.25g을 녹인 후, 25℃에서 우베로드(Ubbelodhde) 점도계를 사용하여 측정하였다.

[0059] (2) PET 칩의 융점과 융해열 측정방법: PET 칩 시료(5 mg)에 대해서 시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여 열적 특성을 측정하였다. 시료 온도에 있어 30℃에서 300℃까지 10℃/min 속도로 승온하며 분석하였다.

[0060] (3) PET 칩의 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분자량 측정방법: PET 칩 0.05g을 Chloroform과 HFIP(1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol)의 98/2 혼합액 1mL로 80 ℃에서 1시간 용해한다. 용해액을 Chloroform 9 mL로 희석 후 Filtering 한다.

[0061] Instrument: Agilent 1100 GPC system

[0062] Column: Waters styragel HR 5E+4E

[0063] Eluent: Chloroform과 HFIP 의 98/2 혼합액

[0064] Flow Rate: 1.0 ml/min

[0065] Detection: RI Detector

[0067] 도 4는 고상중합 시간에 따른 PET 칩의 고유점도 그래프이다. 고상중합 시간의 증가에 따라 고유점도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 고유점도의 증가속도는 300㎛ PET 칩이 가장 빨랐으며, 600㎛ PET 칩, 1000㎛ PET 칩, PET 칩 순서로 증가속도가 빠른 것이 확인하였다. PET 칩의 두께가 얇을수록 고상중합 시 생성되는 반응 부산물의 확산속도가 증가하여 고상중합이 빠르게 진행된다는 것을 확인하였다.

표 2

[0069]

칩 종류	고상중합 시간 (h)	고유점도 (dL/g)	Mn (g/mol)	분자량 분산도
PET 칩	0	0.60	21060	1.96
PET 칩	12	1.07	35870	1.87
300㎛ 압착 PET 칩	12	1.19	44290	1.88
600㎛ 압착 PET 칩	12	1.15	41570	1.86

1000㎛ 압착 PET 칩	12	1.11	40050	1.87

[0070] 상기 표 2에 기재된 바와 같이, PET 칩을 물리적으로 압착하여 PET 펠렛의 표면적을 상승시킴으로써 고상중합 시 생성되는 반응 부산물의 확산속도를 증가시키고, 이로 인하여 전체 PET 펠렛의 중합도를 높일 수 있음을 확인하였다.

[0071] 이상의 실시예를 통하여, 본원발명에 따라 PET 고상중합체를 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0072] 이상의 결과에 기초하여, 상기 PET 고상중합체 제조방법을 이용하여 고상중합 속도를 증진할 수 있을 것으로 기대되며, PET 중합도를 높이는 효과를 나타낼 수 있을 것으로 기대된다.

도면

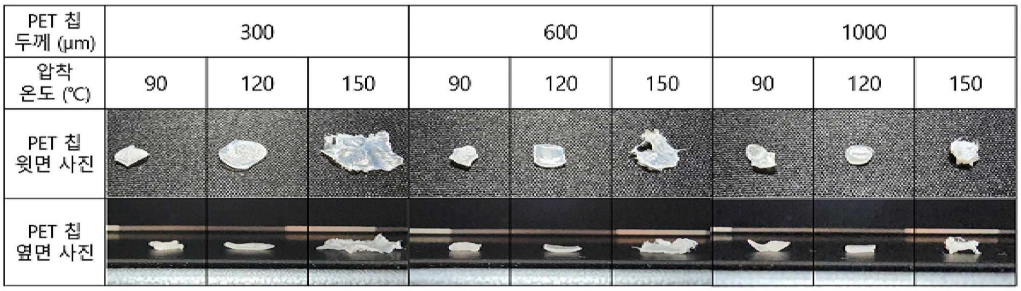
도면1



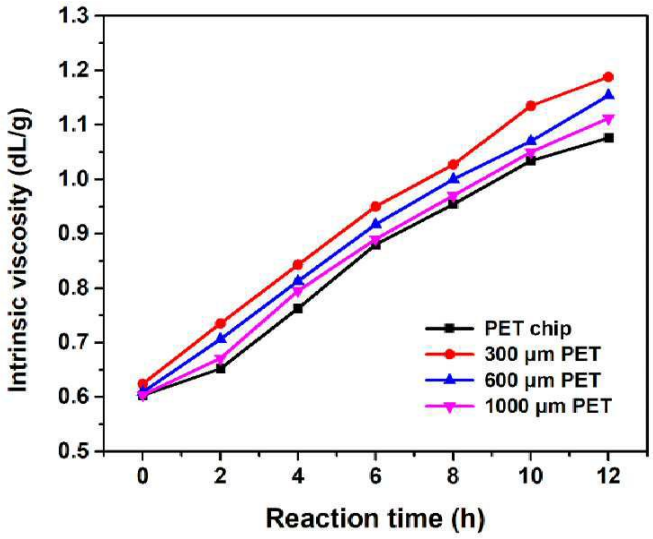
도면2



도면3


PET 칩 두께 (μm)
300
600
1000
압착 온도 (℃)
90
120
150
90
120
150
90
120
150
PET 칩 윗면 사진
PET 칩 옆면 사진

도면4


Intrinsic viscosity (dL/g)
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0
2
4
6
8
10
12
Reaction time (h)
PET chip
300 μm PET
600 μm PET
1000 μm PET