

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2019년 5월 31일 (31.05.2019) WIPO | PCT

WO 2019/103339 A2

(51) 국제특허분류:
C08G 63/672 (2006.01) C08G 63/78 (2006.01)

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/013024

(22) 국제출원일: 2018년 10월 30일 (30.10.2018)

(25) 출원언어: 한국어

공개:

(26) 공개언어: 한국어

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도로 공개함 (규칙 48.2(g))

(30) 우선권정보:
10-2017-0158925 2017년 11월 24일 (24.11.2017) KR
10-2018-0130140 2018년 10월 29일 (29.10.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김정남 (KIM, Jeongnam); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 안형민 (AHN, Hyungmin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김대철 (KIM, Dae Chul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박성현 (PARK, Sung Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이명환 (LEE, Myung Han); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이정용 (LEE, Jeongyong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,



WO 2019/103339 A2

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYETHERESTER COPOLYMER

(54) 발명의 명칭: 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a polyetherester copolymer and, specifically, to a method for preparing a polyetherester copolymer having a high polyether content and high viscosity by using dicarboxylic acid as a starting material. According to the present invention, a polyetherester copolymer having a high polyether content can be produced with high viscosity without solid-phase polymerization by using cost-low dicarboxylic acid as a starting material.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 디카르복실산을 출발물질로 하여 폴리에테르 함량이 높고 점도가 높은 폴리에테르에스테르 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 원가가 저렴한 디카르복실산을 출발 물질로 하여 폴리에테르 함량이 높은 폴리에테르에스테르 공중합체를 고상중합 없이 고점도로 제조할 수 있다.

【발명의 명칭】

폴리에테르에스테르 공중합체의 제조 방법

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2017년 11월 24일자 한국 특허 출원 제10-2017-0158925호 및 2018년 10월 29일자 한국 특허 출원 제10-2018-0130140호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

10 본 발명은 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 디카르복실산을 출발물질로 하여 폴리에테르 함량이 높고 저경도 특성을 나타내며, 점도가 높은 폴리에테르에스테르 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

15 【배경기술】

열가소성 폴리에테르에스테르 엘라스토머(thermoplastic poly(ether ester) elastomer, TPEE)는 고무의 탄성과 플라스틱의 성형 가공성을 겸비한 고기능 소재로, 가황고무와 PVC(polyvinyl chloride)를 대체하며, 자동차를 비롯한 가전, 전자재, IT, 일상용품 등의 광범위한 분야에서 활용되고 있다.

20 상기 TPEE는 폴리에테르에스테르계 블록 공중합체 수지 조성물이 대표적이다.

폴리에테르에스테르 공중합체는 디올과 디카르복실산으로 구성되는 하드세그먼트와 폴리에테르 디올과 디카르복실산으로 구성되는 소프트세그먼트로 이루어져 엘라스토머의 특성을 갖는다. 상기 하드세그먼트는 엘라스토머의 기계적 물성을 제공하고, 소프트세그먼트는 엘라스토머의 탄성 및 유연성을 제공한다.

이러한 열가소성 폴리에테르에스테르 공중합체는 상업적으로 디올, 디카르복실레이트 및 폴리에테르 디올을 원료로 하여, 에스테르 교환반응(ester exchange reaction) 시킨 후, 반응 생성물을 축중합 반응(polycondensation)시키는 두 단계 반응을 통하여 제조된다.

30 일례로, 널리 알려진 TPEE 중 하나인 폴리부틸렌

테레프탈레이트(polybutylene terephthalate; PBT)-폴리테트라메틸렌에테르글라이콜(poly(tetramethylene ether glycol); PTMG) 공중합체는, 1,4-부틸렌글리콜(1,4-butylene glycol; BG), 디메틸 테레프탈레이트(dimethyl terephthalate; DMT) 및 PTMG를 출발물질로 하여, 5 에스테르 교환반응 및 축중합 단계를 거쳐 제조된다.

한편, 디카르복실레이트 대신 상응하는 디카르복실산을 이용하는 방법이 개발되고 있다. 이 경우 에스테르 교환반응이 아닌 에스테르화(esterification) 반응이 일어나며, 부산물로서 알코올 대신 물이 생성된다. 상기 PBT-PTMG 공중합체를 예로 들면, DMT 대신에 10 테레프탈산(terephthalic acid; PTA)를 출발물질로 사용할 수 있으며, DMT에 비하여 PTA의 원가가 저렴하기 때문에 경제성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

그러나 기존의 디카르복실레이트를 사용하는 공정에서 단순히 출발물질만을 디카르복실산으로 교체하게 되면, 에스테르화 반응이 잘 일어나지 않아 생산성이 떨어지는 문제가 있다. 이러한 현상은 출발물질 중 15 폴리에테르 디올의 함량이 높을수록 더욱 심화되기 때문에 기존에 알려진 디카르복실레이트 기반 공정으로는 폴리에테르 함량이 높은 저경도의 폴리에테르에스테르 공중합체를 제조할 수 없었다.

상기 문제를 해결하기 위하여, PBT-PTMG 공중합체 제조 시, BG 및 PTA를 먼저 반응시켜 프리폴리머를 제조한 다음, PTMG와 반응시키는 방법이 20 제안되었다(Chinese J. Polym. Sci. 33 (2015) 1283-1293). 그러나 상기 제조방법은 에스테르화 반응이 2단계로 복잡해지는 문제가 있다. 또한, 저경도 폴리에테르에스테르 공중합체의 점도를 높이기 위해서는 축중합 반응 후 추가로 고상중합 반응을 거쳐야 하므로, 제조공정이 복잡하여 대량 생산에 부적합한 측면이 있었다.

따라서, 디카르복실산을 출발물질로 사용하며, 폴리에테르 함량이 높아 25 저경도 특성을 나타내면서도 점도가 높은 폴리에테르에스테르 공중합체를 제조할 수 있는 방법으로서, 대량 생산에 적합하도록 공정이 단순하고 경제적인 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법이 필요한 실정이다.

30 [선행기술문헌]

비특허문헌 1: Chinese J. Polym. Sci. 33 (2015) 1283-1293

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

5 본 발명의 목적은 디카르복실산을 출발물질로 하여, 고상중합을 거치지 않고도 저경도 및 고점도를 나타내며, 폴리에테르 함량이 높은 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

【기술적 해결방법】

10 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 폴리에테르의 함량이 60 내지 90 중량%이고, 25 °C에서의 고유점도가 2.0 초과인 고점도 폴리에테르에스테르 공중합체를 제조하는 방법으로서,

a) 디올, 디카르복실산 및 폴리에테르 디올을 촉매 존재 하에 반응시키는 에스테르화 반응 단계;

15 b) 상기 a) 단계가 완료된 반응 혼합물에 추가로 촉매를 투입하고, 감압 하에 축중합시켜 예비 중합물을 제조하는 제1축중합 단계; 및

c) b) 단계보다 낮은 압력 조건 하에 상기 예비 중합물을 축중합시키는 제2축중합 단계; 를 포함하며,

상기 a) 단계에 투입되는 디올/디카르복실산의 몰 비는 2.5 초과이고,

20 상기 a) 및 b) 단계에 투입되는 촉매량은 활성 금속을 기준으로 각각 50 ppm 이상인,

고점도 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법을 제공한다.

상기 a) 단계는 80 내지 150 °C로 유지되는 증류 컬럼이 설치된 반응기에서 이루어질 수 있다.

25 상기 a) 단계는 150 내지 300 °C의 온도 및 100 내지 760 torr의 압력 조건 하에서 수행될 수 있다.

상기 b) 단계는 180 내지 250 °C의 온도 및 5 torr 초과 100 torr 이하의 압력 조건 하에서 수행될 수 있다.

30 상기 c) 단계는 180 내지 250 °C의 온도 및 5 torr 이하의 압력 조건 하에서 수행될 수 있다.

상기 a) 단계 및 b) 단계에서 투입되는 촉매의 총량은 500 ppm 미만일 수 있다.

상기 폴리에테르 디올은 수평균 분자량이 500 내지 3000 g/mol인 것일 수 있다.

5 바람직하기로, 상기 폴리에테르에스테르 공중합체의 25 °C에서의 고유점도는 2.2 이상일 수 있다.

상기 폴리에테르에스테르 공중합체의 ASTM D1238에 의하여 측정된 용융지수는 12 g/10min 이하일 수 있다.

10 상기 폴리에테르에스테르 공중합체의 Shore D 경도는 40 이하일 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면 원가가 저렴한 디카르복실산을 출발 물질로 하여 폴리에테르 함량이 높은 저점도의 폴리에테르에스테르 공중합체를 고상중합
15 없이 고유점도 2.0 초과와 고점도로 제조할 수 있다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은
20 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

25 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

30 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명은 폴리에테르의 함량이 60 내지 90 중량%이고, 25 °C에서의 고유점도가 2.0 이상인 고점도 폴리에테르에스테르 공중합체를 제조하는 방법으로서,

- 5 a) 디올, 디카르복실산 및 폴리에테르 디올을 촉매 존재 하에 반응시키는 에스테르화 반응 단계;
- b) 상기 a) 단계가 완료된 반응 혼합물에 추가로 촉매를 투입하고, 감압 하에 축중합시켜 예비 중합물을 제조하는 제1축중합 단계; 및
- c) b) 단계보다 낮은 압력 조건 하에 상기 예비 중합물을 축중합시키는 제2축중합 단계; 를 포함하며,
- 10 상기 a) 단계에 투입되는 디올/디카르복실산의 몰 비는 2.5 초과이고, 상기 a) 및 b) 단계에 투입되는 촉매량은 활성 금속을 기준으로 각각 50 ppm 이상인,

고점도 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법을 제공한다.

- 본 발명의 제조방법에 따르면, 출발물질로 디카르복실레이트 대신에
15 보다 저렴한 디카르복실산을 사용하여, 기존의 디카르복실레이트 공정을 변형하지 않고도 폴리에테르 함량이 높고, 저경도 특성을 나타내며, 고유점도가 2.0 초과로 높은 고점도 폴리에테르에스테르 공중합체를 생산할 수 있다.

- 본 발명의 제조방법은 기존 디카르복실레이트 공정 설비 또는 기존
20 디카르복실산을 이용한 PBT 제조 공정 설비를 이용하여 수행될 수 있으며, 2 단계의 에스테르화 반응, 고상중합 반응이 불필요하므로, 원가 및 공정 운용 비용을 크게 절감시킬 수 있고, 생산성이 향상되어 대량 생산 공정에 적합하다.

- 본 발명에서 열가소성 폴리에테르에스테르 공중합체는 디올,
25 디카르복실산 및 폴리에테르 디올을 출발물질로 하여, 촉매 존재 하에 에스테르화 반응시킨 다음, 얻어진 반응 혼합물을 별도의 축중합술로 이송하여 촉매 존재 하에 축중합하는 단계를 거쳐 제조된다.

- 본 발명에서 상기 디올은 탄소수 2 내지 10의 지방족 또는 지환족 디올로서, 분자량 300 g/mol 이하인 것이 본 발명의 효과 구현 측면에서 바람직하다. 구체적으로, 본 발명에 사용될 수 있는 디올의 예로는 1,4-
30 부틸렌글리콜(1,4-부탄디올), 모노에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜,

프로필렌글리콜 및 네오펜틸 글리콜 등과 같은 지방족 디올; 및 1,1-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산 디메탄올 및 트리시클로데칸디메탄올 등의 지환식 디올; 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 본 발명에서 상기 디올은 1,4-부틸렌글리콜일 수 있다.

5 본 발명에 사용될 수 있는 디카르복실산의 예로는 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 아디프산 및 세바신산을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 디카르복실산은 테레프탈산일 수 있다.

10 본 발명의 제조방법에서는, 폴리에테르를 60 중량% 이상 포함하여 저경도 특성을 갖는 폴리에테르에스테르 공중합체를, 고상중합 반응 없이 고점도로 제조하기 위하여 상기 디올 및 디카르복실산을 특정 함량비로 포함한다. 즉, 저경도 및 고점도의 폴리에테르에스테르 공중합체를 고상중합 반응 없이 제조하기 위해서, 본 발명의 에스테르화 반응 단계에서 투입되는 디올/디카르복실산의 몰 비(molar ratio)는 2.5 초과, 또는 2.6 이상, 또는 15 2.8 이상이면서, 4 이하, 또는 3.7 이하, 또는 3.5 이하의 범위일 수 있다.

이와 같이 디올/디카르복실산의 몰 비가 2.5 를 초과하여야만 고상중합 과정을 거치지 않고도 폴리에테르 함량이 60 내지 90 중량%인 저경도 폴리에테르에스테르 공중합체를 고점도로 제조할 수 있다.

20 상기 '저경도' 특성은 폴리에테르에스테르 공중합체에서 폴리에테르의 함량이 60 중량% 이상으로 높을 때 얻어지는 특성이며, 구체적으로 Shore D 40 이하, 바람직하기로 Shore D 35 이하의 경도를 갖는 경우 저경도 폴리에테르에스테르 공중합체로 볼 수 있다. 상기 저경도 폴리에테르에스테르 공중합체의 경도 하한값은 특별히 제한되는 것은 아니나, 일례로 Shore D 20 이상, 또는 Shore D 25 이상일 수 있다. 이와 같이 저경도 특성을 갖는 25 폴리에테르에스테르 공중합체는, IT 기기의 그립부, 고탄성 섬유류 등의 용도에 보다 적합하게 사용될 수 있다.

30 한편, 폴리에테르에스테르 공중합체의 경도 특성에 따라 '고점도'의 기준값이 상이하게 되는데, 고경도 폴리에테르에스테르 공중합체에 비하여 저경도 폴리에테르에스테르 공중합체의 '고점도' 기준이 더 높다. 구체적으로, 폴리에테르 함량이 60 중량% 미만인 고경도 폴리에테르에스테르 공중합체의

경우는 25 °C에서의 고유점도가 약 1.2 이상일 때 고점도 특성을 만족한다고 인정되나, 본 발명의 제조방법에 따라 제조되는, 폴리에테르 함량이 60 중량% 이상인 저경도 폴리에테르에스테르 공중합체의 경우, 25 °C에서의 고유점도가 2.0 초과일 때 고점도 특성을 만족한다고 볼 수 있다. 바람직하기로, 본 발명에 따라 제조된 폴리에테르에스테르 공중합체는 25 °C에서의 고유점도가 2.0 초과, 보다 바람직하게는 2.2 이상이다.

한편, 디올/디카르복실산의 몰 비가 4를 초과하는 경우에도 고점도 공중합체 제조가 가능하지만, 과량의 디올을 제거하기 위해 축중합 단계에서의 에너지 소모가 커지는 단점이 있으므로 4 이하의 몰 비를 충족하는 것이 바람직하다.

한편, 본 발명에서 최종 제조되는 폴리에테르에스테르 공중합체는 폴리에테르 함량이 60 내지 90 중량%, 또는 70 내지 90 중량% 범위를 만족한다. 이와 같은 범위를 만족할 때, 저경도의 폴리에테르에스테르 공중합체를 제조할 수 있는 효과가 있다.

제조되는 공중합체 내 폴리에테르의 함량은 에스테르화 반응에 투입되는 폴리에테르 디올의 함량을 조절함으로써 조절될 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에테르의 함량범위를 얻기 위하여, 출발물질인 폴리에테르 디올은 디올, 디카르복실산 및 폴리에테르 디올로 구성되는 출발물질 총 100 중량%에 대하여 35 내지 90 중량%, 또는 40 내지 85 중량%로 사용된다.

본 발명에 사용될 수 있는 폴리에테르 디올은 단일 중합체 또는 공중합체 형태일 수 있으며, 구체적인 예로는 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜-폴리에틸렌글리콜 및 폴리헥사메틸렌글리콜 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 폴리에테르 디올은 폴리테트라메틸렌글리콜일 수 있다.

이때, 상기 폴리에테르 디올의 수평균 분자량(Mn)은 특별히 한정되는 것은 아니나, 500~3,000 g/mol, 1,000~2,500 g/mol 혹은 1,500~2,200 g/mol 범위인 것이 폴리에테르 함량이 60 중량% 이상인 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조에 적합하며, 본 발명의 효과를 확보할 수 있어 바람직하다.

상기 수평균 분자량은, 예를 들어, 겔투과 크로마토그래피 (GPC) 또는 말단 적정법(아세트산 무수물을 사용하여 폴리에테르 디올의 말단을 아세틸화시키고, 미반응 아세트산 무수물을 아세트산으로 분해시키고, 알칼리를 사용하여 역적정함으로써 아세틸화된 폴리에테르 디올의 OH 가를 측정하고, OH 가로부터 폴리에테르 디올의 수평균 분자량을 결정하는 것을 포함하는 방법) 또는 ¹H NMR분석을 통한 -OH 말단기 분석법으로 결정할 수 있다.

디올, 디카르복실산 및 폴리에테르 디올을 반응시키는 에스테르화 반응은 촉매 존재 하에 이루어지며, 이때 상기 촉매는 당업계에 알려진 물질이 적절히 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 촉매는 활성 금속으로서 티타늄 또는 주석을 포함하는 촉매일 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 촉매는 테트라부틸티타네이트(tetrabutyl titanate; TBT), 테트라에틸티타네이트 또는 테트라(이소프로필)티타네이트와 같은 티타늄계 촉매; 또는 n-부틸스타노익산, 옥틸스타노익산, 다이메틸틴 옥사이드, 다이부틸틴 옥사이드, 다이옥틸틴 옥사이드, 다이페닐틴 옥사이드, 트라이-n-부틸틴 아세테이트, 트라이-n-부틸틴 클로라이드, 또는 트라이-n-부틸틴 플루오라이드와 같은 주석계 촉매가 사용될 수 있다. 또한, 상기 언급한 촉매 이외에, 활성 금속으로서 Mg, Ca, Mn, Zn, Pb, Zr 등을 포함하는 산화물이나 아세트산염과 같은 촉매가 단독 혹은 조합되어 사용될 수 있다. 이 중 바람직하기로 TBT와 같은 티타늄계 촉매를 사용할 수 있다.

한편, 본 발명에서 상기 촉매는 에스테르화 반응뿐만 아니라 축중합 단계에서도 투입된다.

일반적으로 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조 시 에스테르화(또는 에스테르 교환) 반응 및 축중합 반응의 촉매는 동일하며, 두 반응 사이에 분리공정을 포함하지 않으므로, 최초 에스테르화(또는 에스테르 교환) 반응 시작 시, 또는 도중에 일정량의 촉매를 투입한 후, 축중합 단계에서 촉매를 추가로 투입하지 않을 수 있다.

그러나 본 발명자들의 실험 결과 폴리에테르 디올 함량이 높고 고점도인 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조를 위해서는 촉매를 에스테르화 반응 단계 및 축중합 반응 단계에 분할하여 투입하는 것이 바람직함이 확인되었다. 따라서, 본 발명에서는 에스테르화 단계 및 제1축중합 단계에

촉매를 분할 투입한다.

구체적으로 에스테르화 반응 단계인 a) 단계 및 제1축중합 단계인 b) 단계의 시작 전, 촉매의 활성 금속을 기준으로, 출발물질 총 중량에 대하여 각각 50 ppm 이상의 촉매를 투입하며, 보다 구체적으로는 a) 및 b) 단계에서 각각 50 내지 250 ppm, 또는 100 내지 200 ppm의 촉매를 투입한다. 이때, 투입되는 총 촉매의 양은, 활성 금속을 기준으로 a) 및 b) 단계를 합하여 500 ppm을 초과하지 않는 것이 바람직하다. 만일, 촉매의 사용량이 각 단계에서 50 ppm 미만이면 촉매량이 부족하여 반응 진행률이 떨어질 수 있고, 총 500 ppm을 초과하면 부반응을 일으키거나, 촉매가 잔류하여 제품에 불순물로 작용할 수 있으므로 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.

이하, 본 발명의 제조방법을 단계별로 설명한다.

본 발명의 a) 단계는 디올, 디카르복실산 및 폴리에테르 디올을 촉매 존재 하에 반응시키는 에스테르화 반응 단계로서, 디올 및 디카르복실산 또는 폴리에테르 디올 및 디카르복실산 간의 에스테르화 반응이 일어나면서 부산물로 물과 테트라히드로퓨란(THF)가 생성된다.

상술한 본 발명의 효과를 달성하기 위하여, 상기 a) 단계의 반응 온도는 150 내지 300 °C, 또는 200 내지 240 °C의 온도 범위가 적합하며, 반응 압력은 100 torr 이상 내지 760 torr 미만, 또는 100 내지 500 torr, 또는 200 내지 400 torr의 범위가 적합하다. 구체적으로, 출발물질 및 촉매를 반응기에 투입한 후, 교반 하에 0.1 내지 10 °C/min로 승온하여 상기 온도 범위까지 도달하도록 한 다음, 약 30 분 내지 4 시간, 또는 1 내지 2 시간 동안 에스테르화 반응을 수행할 수 있다.

상기 에스테르화 반응은 가역반응이므로, 정반응(에스테르 결합 형성)이 지속적으로 일어날 수 있도록 하기 위해서는 부산물인 물과 THF를 제거하여야 한다. 그러나 이 과정 중 출발물질인 디올이 함께 증발되면 원료의 손실이 발생할 뿐만 아니라 고점도의 폴리에테르에스테르 공중합체를 얻기 위한 디올 및 디카르복실산의 몰 비율을 확보할 수 없게 되므로, 디올의 증발을 최소화하면서 물과 THF를 제거할 수 있는 방법이 필요하다.

이를 위하여, 본 발명에서 상기 a) 단계는 상술한 바와 같이 100 torr 이상 내지 760 torr 미만, 또는 100 내지 500 torr, 또는 200 내지 400 torr의

감압 하에서 진행하되, 80 내지 180 °C, 또는 100 내지 150 °C로 유지되는 증류 컬럼이 설치된 반응기에서 이루어질 수 있다. 이와 같은 조건에서 에스테르화 반응의 전환율이 크게 향상될 수 있으며, 폴리에테르의 함량이 높은 저경도의 폴리에테르에스테르 공중합체를 제조할 수 있다. 만일, 5 상압(760 torr)하에서 반응을 진행하게 되면 디올의 증발률은 낮아지나 에스테르화 반응의 전환률이 떨어져 폴리에테르에스테르 공중합체의 점도를 충분히 높일 수 없고, 감압 하에서 증류 컬럼 없이 진행하는 경우는 디올의 증발률이 너무 높아 디올/디카르복실산의 몰 비를 2.5 초과로 유지할 수 없는 문제가 있다.

10 이때, 상기 증류 컬럼은 패킹 컬럼(Packing column), 또는 트레이 컬럼(Tray column)이 바람직하며, 보다 구체적으로는 스트럭처드 패킹 컬럼(Structured packing column)이 바람직하다.

상기 a) 단계가 완료되면, 이어서 b) 및 c)의 축중합 단계를 진행한다. 축중합 단계는 에스테르화 반응기와 별도의 반응기에서 이루어질 수 있으며, 15 증류 컬럼 없이 진행될 수 있다. 구체적으로, 상기 축중합 단계는 a) 단계가 완료된 반응 혼합물에 추가로 활성 금속 기준 50 ppm 이상의 촉매를 투입한 다음 진행된다.

본 발명에서는 상기 축중합 단계를 b) 및 c)의 두 단계로 나누어 진행한다. 상기 b) 및 c) 단계는 실질적으로 연속하여 진행되는 것이나, 압력 20 조건에서 차이가 있다. 구체적으로, 상기 b) 단계는 과량의 디올을 제거하는 과정이며, c) 단계는 폴리에테르에스테르 공중합체의 점도를 높이는 과정이다.

본 발명의 b) 단계는 비교적 완화된 조건에서 수행되는 제1축중합 단계로서, a) 단계가 완료된 반응 혼합물에 추가로 촉매를 투입하고 감압 하에 교반시키며 축중합하여 예비 중합물을 수득하는 단계이다.

25 상기 b) 단계의 수행 압력은 5 torr 초과 100 torr 이하, 또는 10 내지 50 torr 범위가 바람직하며, 수행 온도는 180 내지 250 °C, 또는 230 내지 250 °C 범위가 바람직하다. 이와 같은 조건에서, a) 단계에서 미반응된 과량의 디올은 기화되어 제거된다. 상기 b) 단계의 반응 시간은 특별히 제한되지 않으나, 약 20 내지 1시간, 또는 20 내지 40분일 수 있다.

30 만일, 상기 b) 단계의 수행 없이 바로 5 torr 이하의 고진공으로

축중합을 진행하면, 미반응 디올의 기화가 급격히 일어나 반응기 내 돌비(bumping)현상이 발생할 수 있고, 반응물의 온도 저하가 심화될 수 있다. 또한, 폴리에테르에스테르 공중합체를 고점도로 얻을 수 없게 되는 문제가 있을 수 있으므로, 본 발명에서는 본격적인 축중합 반응 전에, 완화된 조건

5 하에서 예비적으로 제1축중합 단계를 수행한다.

한편, a) 또는 b) 단계에서는, 반응 효율 향상 및 제조되는 폴리에테르에스테르 공중합체의 물성 조절 등을 위하여 통상적으로 사용되는 1종 이상의 첨가제를 함께 투입할 수 있다.

사용 가능한 첨가제의 예로는, 폴리에테르에스테르 공중합체의 용융

10 강도 증가를 위한 분지제(예를 들어, 글리세롤, 소르비톨, 펜타에리트리톨, 1,1,4,4-테트라키스(하이드록시메틸)사이클로헥산, 트라이메틸올 프로판, 피로멜리트산, 1,1,2,2-에탄테트라카르복실산 등), 색 특성 개선을 위한 무광제(예를 들어, TiO_2 , 황화아연 또는 산화아연), 착색제(예를 들어, 염료), 안정제(예를 들어, 산화방지제, 자외광 안정제, 열 안정제, 등), 충전제,

15 난연제, 안료, 향미생물제, 정전기 방지제, 광 증백제, 증량제, 가공 보조제 또는 점도 증진제 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 들 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 일례로, 폴리에테르에스테르 공중합체의 열 안정성을 높이기 위하여, 힌더드 페놀(hindered phenol, 예를 들어, Irganox 1098)형태의 안정제를 투입할 수

20 있다.

이들 첨가제는 각각이 목적하는 효과를 확보하되, 제조되는 폴리에테르에스테르 공중합체의 물성 특성을 저하시키지 않는 범위 내에서 적절한 함량으로 사용될 수 있으며, 구체적으로는 원료물질 총 100 중량%에 대해 0.1 내지 10 중량%로 사용될 수 있다.

25 c) 단계는 b) 단계와 연속하는 반응이며, 동일 반응기에서 압력만을 더욱 낮춘 상태로 예비 중합물을 축중합시키는 단계이다. c) 단계의 수행 온도가 250 °C 를 초과하여 너무 높아질 경우 제조되는 폴리에테르에스테르 공중합체의 고점도 특성이 다소 떨어질 수 있으므로, 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, c) 단계의 반응 온도는 250 °C 미만일

30 수 있다.

또한, c) 단계의 수행 압력은 b) 보다 낮은 압력으로서, 5 torr 이하, 또는 0.5 내지 3 torr 범위인 것이 바람직하다.

이와 같은 조건에서 약 30분 내지 5 시간, 또는 1 내지 3 시간 동안 축중합시키며, 토크 값이 1.5 Nm 내지 3.0 Nm 범위에 도달하였을 때 반응을
5 완료시켜, 최종적으로 폴리에테르에스테르 공중합체를 제조한다.

상기와 같은 방법으로 제조된 폴리에테르에스테르 공중합체는, 폴리에테르의 함량이 60 내지 90 중량%, 바람직하기로 70 내지 90 중량%로 높으며, 이에 따라 쇼어 경도(Shore D)가 40 미만, 바람직하기로 20 내지 35인 것을 특징으로 한다. 이와 같이 낮은 경도를 나타냄에 따라, 본 발명에 의해
10 제조된 공중합체는 우수한 유연성을 나타낸다.

또한, 본 발명의 제조방법에 따르면, 고상중합 단계 없이 에스테르화 반응 및 축중합 반응만으로, 폴리에테르 함량이 높으면서 고점도인 폴리에테르에스테르 공중합체를 제조할 수 있다. 즉, 본 발명에 의하여 제조되는 폴리에테르에스테르 공중합체는 25 °C에서의 고유점도가 2.0 초과,
15 또는 2.1 이상, 또는 2.3 내지 4.0으로 높게 나타난다. 더불어, 상기 폴리에테르에스테르 공중합체는 ASTM D1238 방식으로 측정된 용융지수(MI)가 12 g/10min 이하, 바람직하기로 10 g/10min 이하의 값을 만족한다.

따라서, 본 발명에 따르면 기존의 디카르복실레이트를 이용하는 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조 설비를 그대로 이용하여, 원가가 저렴한
20 디카르복실산으로부터 간단한 공정으로 고점도 및 높은 폴리에테르 함량을 나타내는 폴리에테르에스테르 공중합체를 제조할 수 있다. 이에, 본 발명은 대량 생산 및 산업 공정에 적합하며, 공정의 경제성 및 생산성을 향상시킬 수 있다.

이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위
25 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[실시예]

30 실시예 1

2L 초자 반응기에 테레프탈산(PTA) 20부, 1,4-부틸렌글리콜(BG) 33부 및 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG) ($M_n = 2,000$) 47부, TBT촉매 50 ppm(Ti 원소 기준)을 투입 후 질소 하에서 1시간 동안 200 °C까지 교반하며 승온하였다. 상기 BG/PTA 몰 비율은 3.0 이었으며, PTMG는 PBT-PTMG 공중합체의 폴리에테르 함량이 69 중량%가 되도록 사용되었다.

에스테르화(ES) 반응은 200-230 °C, 300 torr에서 2시간 동안 수행하였다. 이때, 증류 컬럼을 대체하여, 120 °C 로 유지되는 환류 응축기(reflux condenser) 및 딘-스탁 트랩(Dean-Stark trap)을 반응기에 설치하고 ES 반응을 진행하였다. 반응 완료 후, 딘-스탁 트랩에 포집된 물, THF 혼합물의 밀도 차이를 이용하여 하기 수학적 1로 계산된 에스테르화 반응 전환율은 97%였다.

[수학적 1]

(1) THF발생량(ml)

$$= (\text{Trap포집부피} - \text{Trap포집질량}) / (\text{H}_2\text{O밀도} - \text{THF밀도})$$

(2) THF발생에 수반되는 이론 H₂O발생량(ml)

$$= \text{THF발생량} * \text{THF밀도} / \text{THF분자량} * \text{H}_2\text{O분자량}$$

(3) 에스테르화 반응 시 이론 H₂O발생량(ml)

$$= \text{PTA투입량} / \text{PTA분자량} * \text{H}_2\text{O분자량} * \text{H}_2\text{O밀도} * 2$$

$$(4) \text{ES반응 전환율}(\%) = (\text{Trap포집부피} - (1) + (2)) / (3) * 100$$

ES반응 후, 반응기에 Ti촉매 50ppm, 산화방지제로 Irganox 1098을 3000ppm 투입하였다. 제1축중합(PP) 반응은 환류 응축기를 제거한 상태로, 230 ~ 240 °C 영역에서 30분 동안 10 torr까지 감압하며 수행하였다.

제2축중합(PC) 반응은 235 ~ 240 °C, 1 torr 이하 영역에서 3시간 동안 수행하였다. PC반응 중 mechanical stirrer에 부착된 토크 값이 지속적으로 증가되며, 토크 2.3Nm도달 후에는 반응을 완료하여 PBT-PTMG 공중합체를 수득하였다

실시예 2

2L 초자 반응기에 테레프탈산(PTA) 18부, 1,4-부틸렌글리콜(BG) 26부

및 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG) ($M_n = 2,000$) 56부, Ti촉매(tetrabutyl titanate, TBT) 100 ppm (Ti원소 기준)을 투입 후 질소 하에서 1시간 동안 200 °C까지 교반하며 승온하였다. 상기 BG/PTA 몰 비율은 3.0이었으며, PTMG는 PBT-PTMG 공중합체의 폴리에테르 함량이 77 중량%가 되도록 사용되었다.

5 출발물질을 상기와 같이 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 ES, PP 및 PC 단계를 수행하여, PBT-PTMG 공중합체를 제조하였다.

 상기 에스테르화 반응의 전환율은 98% 이었으며, 반응 종결 시 토크는 2.0Nm 이었다.

10 실시예 3

 BG/PTA 몰 비율 2.6으로, Ti촉매를 ES 반응 전 50ppm, 반응 후 100 ppm을 투입한 것 이외에는 실시예 2와 동일한 방법으로 PBT-PTMG 공중합체를 제조하였다.

 상기 에스테르화 반응의 전환율은 98% 이었으며, 반응 종결 시 토크는
15 2.0Nm 이었다.

실시예 4

 BG/PTA 몰 비율 2.6으로, Ti촉매를 ES 반응 전, 후 각각 200 ppm을 투입하고, PC반응을 2시간 수행한 것 이외에는 실시예 2와 동일한 방법으로
20 PBT-PTMG 공중합체를 제조하였다.

 상기 에스테르화 반응의 전환율은 97% 이었으며, 반응 종결 시 토크는 2.6Nm 이었다.

실시예 5

25 BG/PTA 몰 비율 2.6으로, Ti촉매를 ES 반응 전, 후 각각 200 ppm을 투입하고, PC반응을 245 ~ 250 °C영역에서 2시간 30분 수행한 것 이외에는 실시예 2와 동일한 방법으로 PBT-PTMG 공중합체를 제조하였다.

 상기 에스테르화 반응의 전환율은 97% 이었으며, 반응 종결 시 토크는 1.7Nm 이었다.

30

비교예 1

Ti촉매를 ES단계에만 50ppm을 투입한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 방법으로 PBT-PTMG 공중합체를 제조하였다. 실시예 3과 동일하게 에스테르화 반응 전환율은 97%였으나, 반응 종결 시 토크는 1.0Nm으로 낮았다.

5

비교예 2

Ti촉매를 ES단계 100ppm만 투입한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 PBT-PTMG 공중합체를 제조하였다. 실시예 1과 동일하게 에스테르화 반응 전환율은 97%였으나, 반응 종결 시 토크는 1.9Nm이었다.

10

비교예 3

BG/PTA 몰 비율 2.6으로, Ti촉매를 ES단계 25ppm, PP단계 125ppm 투입한 것 이외에는 실시예 2와 동일한 방법으로 PBT-PTMG 공중합체를 제조하였다. 에스테르화 반응 전환율은 51%에 불과했으며, 반응 종결 시 토크는 0.5Nm이었다.

15

비교예 4

BG/PTA 몰 비율을 2.5로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일한 방법으로 PBT-PTMG 공중합체를 제조하였다.

20

상기 에스테르화 반응의 전환율은 93%였으며, 반응 종결 시 토크는 1.8Nm이었다.

비교예 5

BG/PTA 몰 비율 1.7로 PC반응을 3시간 수행한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 PBT-PTMG 공중합체를 제조하였다.

25

상기 에스테르화 반응의 전환율은 86%였으며, 실시예 3과 달리 토크가 1.1Nm에서 더 이상 증가하지 않았다.

실험예

30

상기 각 실시예 및 비교예에서 제조된 PBT-PTMG 공중합체의 PTMG 함량,

25 °C에서의 고유점도($[\eta]$) 및 용융지수(dg/min)를 각각 다음과 같은 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

(1) PTMG 함량 측정 방법

5 약 10 ~ 20mg 공중합체를 1ml 클로로포름-d, 트리플루오로아세트산-d 혼합 용액(10:1비율)에 투입하여 완전히 녹을 때까지 상온에서 교반하였다. ¹H NMR (500MHz, Agilent)spectrum을 측정하여 PBT 및 PTMG함량을 분석하였다.

(2) 고유점도 측정 방법

10 고유 점도는 다양한 농도의 고분자 용액(용매 o-chlorophenol)을 제조한 후 Zero Shear Viscosity를 측정을 통해 계산하였다. Zero Shear Viscosity는 Rotational Rheometer인 DHR II [TA Instruments, USA] 장비를 이용하여 Shear Rate 50 s⁻¹에서 측정되는 점도를 사용하였다.

15 고분자 용액 제조 농도는 2wt%, 1wt%, 0.5wt%, 0.25wt%였으며, 농도(c) 별 비점도(Specific viscosity, η_{sp})를 측정하여 하기 수학적 식 2로부터 고유 점도를 계산하였다.

[수학적 식 2]

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

20 (3) 용융지수 측정 방법

50 °C에서 24시간 제습건조과정을 거친 샘플을 ASTM D1238과 동일한 방식(230 °C에서 2.16kg의 하중 존재 하에 4분의 유지시간)으로 용융지수를 측정하였다.

(4) 경도 측정 방법

25 ASTM D2240에 의거하여 Shore D 경도를 측정하였다.

【표 1】

	BG/PTA ratio	Ti 촉매(Ti 함량 기준)		고유 점도	용융 지수	Shore D 경도
		ES (ppm)	PP+PC (ppm)			
실시예 1	3.0	50	50	2.3	6.5	33
실시예 2	3.0	100	50	2.2	12	30
실시예 3	2.6	50	100	2.3	11	30
실시예 4	2.6	200	200	2.7	4.0	30
실시예 5	2.6	200	200	2.4	6.0	30
비교예 1	3.0	50	0	1.8	24	33
비교예 2	3.0	100	0	1.9	7.5	33
비교예 3	2.6	25	125	1.6	50	30
비교예 4	2.5	100	50	1.9	10	30
비교예 5	1.7	200	200	2.0	15	30

상기 표 1을 참조하면, BG/PTA 몰 비율을 2.5 초과로 하고, 촉매를 ES 반응 및 PP 반응에 각각 50 ppm 이상 투입한 경우(실시예 1 ~ 5), PTMG의 함량이 75 중량% 이상으로 높은 경우에도 에스테르화 반응 전환율이 97%이상이었으며, 제조된 PBT-PTMG 공중합체는 25 °C에서의 고유점도가 2.2 이상, 230 °C 2.16kg하에서의 용융지수 12 이하로 높은 점도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

그러나 촉매를 ES 반응 및 PP 반응에 분할하여 투입하지 않은 경우(비교예 1 및 2)에는 고유 점도가 1.9 이하로 고점도 특성을 만족하지 못하였다.

또한, 촉매를 ES 및 PP 각 반응에 투입된 촉매 함량이 50 ppm에 미달하거나(비교예 3), BG/PTA 몰 비율이 2.5 이하인 경우(비교예 4 및 5)에는 에스테르화 반응 전환율이 95% 미만이었으며, 모두 고유 점도가 2.0 이하로 고점도 특성을 만족하지 못하였다.

상기 결과로부터, 플리에테르 함량이 높으면서도 저경도, 고점도

특성을 갖는 폴리에테르에스테르 공중합체를 제조하기 위해서는, 본 발명의 디올/디카르복실산의 몰 비 및 축매 분할 투입 조건을 모두 만족하여야 함을 확인할 수 있다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

폴리에테르의 함량이 60 내지 90 중량%이고, 25 °C에서의 고유점도가 2.0 초과인 고점도 폴리에테르에스테르 공중합체를 제조하는 방법으로서,

5 a) 디올, 디카르복실산 및 폴리에테르 디올을 촉매 존재 하에 반응시키는 에스테르화 반응 단계;

b) 상기 a) 단계가 완료된 반응 혼합물에 추가로 촉매를 투입하고, 감압 하에 축중합시켜 예비 중합물을 제조하는 제1축중합 단계; 및

10 c) b) 단계보다 낮은 압력 조건 하에 상기 예비 중합물을 축중합시키는 제2축중합 단계; 를 포함하며,

상기 a) 단계에 투입되는 디올/디카르복실산의 몰 비는 2.5 초과이고, 상기 a) 및 b) 단계에 투입되는 촉매량은 활성 금속을 기준으로 각각 50 ppm 이상인,

고점도 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법.

15

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 a) 단계는 80 내지 150 °C로 유지되는 증류 컬럼이 설치된 반응기에서 이루어지는 것인, 고점도 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법.

20

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 a) 단계는 150 내지 300 °C의 온도 및 100 torr 이상 내지 760 torr 미만의 압력 조건 하에서 수행되는, 고점도 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법.

25

【청구항 4】

제1항에 있어서,

30 상기 b) 단계는 180 내지 250 °C의 온도 및 5 torr 초과 100 torr 이하의 압력 조건 하에서 수행되는, 고점도 폴리에테르에스테르 공중합체의

제조방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

- 5 상기 c) 단계는 180 내지 250 °C의 온도 및 5 torr 이하의 압력 조건 하에서 수행되는, 고점도 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

- 10 상기 a) 단계 및 b) 단계에서 투입되는 촉매의 총량은 500 ppm 미만인, 고점도 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

- 15 상기 폴리에테르 디올은 수평균 분자량이 500 내지 3000 g/mol인, 고점도 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

- 20 상기 폴리에테르에스테르 공중합체의 25 °C에서의 고유점도는 2.2 이상인, 고점도 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

- 25 상기 폴리에테르에스테르 공중합체의 ASTM D1238에 의하여 측정된 용융지수는 12 g/10min 이하인, 고점도 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법.

【청구항 10】

- 30 제1항에 있어서,

상기 폴리에테르에스테르 공중합체의 Shore D 경도는 40 이하인,
고점도 폴리에테르에스테르 공중합체의 제조방법.