



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098361
 (43) 공개일자 2008년11월07일

(51) Int. Cl.
 C08G 63/85 (2006.01) C08G 63/12 (2006.01)
 C08G 63/78 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7016465
 (22) 출원일자 2008년07월07일
 심사청구일자 2008년07월07일
 번역문제출일자 2008년07월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/313366
 국제출원일자 2006년06월28일
 (87) 국제공개번호 WO 2008/001473
 국제공개일자 2008년01월03일

(71) 출원인
사카이가가꾸고교가부시끼가이샤
 일본국 오사카후 사카이지 사카이쿠 에비스노초니
 시 1쵸 1반 23고오
 (72) 발명자
우마바 도시카츠
 일본 5900985 오사카후 사카이지 사카이쿠 에비스
 지마쵸 5-1사카이가가꾸고교가부시끼가이샤 나
 이
시미즈 히로미츠
 일본 5900985 오사카후 사카이지 사카이쿠 에비스
 지마쵸 5-1사카이가가꾸고교가부시끼가이샤 나
 이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 폴리에스테르 제조용 증축합 촉매와 이것을 이용하는 폴리에스테르의 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 따르면, 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 글리콜과의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매로서, 고체 염기 100 중량부에 대하여, TiO₂ 환산으로 0.1~50 중량부의 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖거나, 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 1~20 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 TiO₂ 환산으로 0.1~50 중량부를 표면에 갖는 고체 염기의 입자로 이루어지는 증축합 촉매가 제공된다. 이러한 촉매는 성분으로서 안티몬을 함유하지 않으면서, 우수한 촉매 활성을 가지며, 우수한 색조와 투명성을 갖는 고분자량 폴리에스테르를 제공한다.

(72) 발명자

모리 겐지

일본 5900985 오사카후 사카이시 사카이쿠 에비스
지마쵸 5-1사카이가가꾸고오교가부시끼가이샤 나이

다바타 케이이치

일본 5900985 오사카후 사카이시 사카이쿠 에비스
지마쵸 5-1사카이가가꾸고오교가부시끼가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 글리콜과의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매로서, 고체 염기 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 0.1~50 중량부의 티탄산으로 이루어지는 피복층을 표면에 갖는 고체 염기의 입자로 이루어지는 중축합 촉매.

청구항 2

디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 글리콜과의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매로서, 고체 염기 100 중량부에 대하여, 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 1~20 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 TiO_2 환산으로 0.1~50 중량부를 표면에 갖는 고체 염기의 입자로 이루어지는 중축합 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 고체 염기의 입자의 물 슬러리에 온도 25~40℃에 있어서 그 pH가 5~12가 되도록 할로겐화티탄 수용액과 알칼리 수용액을 첨가하여, 상기 고체 염기의 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 표면 피복을 형성하고, 이 표면 피복을 갖는 고체 염기의 입자를 건조하고 분쇄하여 얻어지는 것인 중축합 촉매.

청구항 4

제2항에 있어서, 고체 염기의 입자의 수성 슬러리에 5~100℃의 온도로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 SiO_2 환산으로 1~20 중량부의 수용성 규산염 및/또는 Al_2O_3 환산으로 1~20 중량부의 수용성 알루미늄산화물과 산을 첨가하여, 고체 염기의 입자의 표면에 규소 및 알루미늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소 및 알루미늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 이어서, 이렇게 하여 얻어진 고체 염기의 입자의 수성 슬러리에 25~40℃의 온도에 있어서 그 pH가 5~12가 되도록 할로겐화티탄 수용액과 알칼리 수용액을 첨가하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하며, 이어서, 상기 내측 및 외측 피복층을 갖는 고체 염기의 입자를 건조하고 분쇄하여 얻어지는 것인 중축합 촉매.

청구항 5

제2항에 있어서, 고체 염기의 입자의 수성 슬러리에 5~100℃의 온도로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 ZrO_2 환산으로 1~20 중량부의 수용성 지르코늄염과 알칼리를 첨가하여, 고체 염기의 입자의 표면에 지르코늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 이어서, 이렇게 하여 얻어진 고체 염기의 입자의 수성 슬러리에 25~40℃의 온도에 있어서 그 pH가 5~12가 되도록 할로겐화티탄 수용액과 알칼리 수용액을 첨가하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하며, 이어서, 상기 내측 및 외측 피복층을 갖는 고체 염기의 입자를 건조하고 분쇄하여 얻어지는 것인 중축합 촉매.

청구항 6

제2항에 있어서, 고체 염기의 입자의 수성 슬러리에 5~100℃의 온도로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 SiO_2 환산으로 1~20 중량부의 수용성 규산염 및/또는 Al_2O_3 환산으로 1~20 중량부의 수용성 알루미늄산화물과 ZrO_2 환산으로 1~20 중량부의 수용성 지르코늄염을 첨가하여, 고체 염기의 입자의 표면에 규소 및 알루미늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소와 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 이어서, 이렇게 하여 얻어진 고체 염기의 입자의 수성 슬러리에 25~40℃의 온도에 있어서 그 pH가 5~12가 되도록 할로겐화티탄수용액과 알칼리 수용액을 첨가하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하며, 이어서, 상기 내측 및 외측 피복층을 갖는 고체 염기의 입자를 건조하고 분쇄하여 얻어지는 것인 중축합 촉매.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 고체 염기가 수산화마그네슘인 것인 중축합 촉매.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 고체 염기가 하이드로탈사이트인 것인 중축합 촉매.

청구항 9

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 할로겐화티탄이 사염화티탄인 것인 중축합 촉매.

청구항 10

디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 글리콜을 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 중축합 촉매의 존재하에서 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르의 제조 방법.

청구항 11

방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 알킬렌글리콜과의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의해, 상기 방향족 디카르복실산비스(히드록실알킬)에스테르를 함유하는 올리고머를 제조하고, 이어서, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 중축합 촉매의 존재하에서 이 올리고머를 고진공하에 고온에서 용융 중축합시키는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르의 제조 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매와 그러한 중축합 촉매를 이용하는 폴리에스테르의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등으로 대표되는 폴리에스테르는, 기계적 특성과 화학적 특성이 우수하며, 각각의 특성에 따라서, 예컨대 의료용이나 산업 자재용의 섬유, 포장용이나 자기 테이프용 등의 필름이나 시트, 중공 성형품인 병, 전기, 전자 부품의 케이싱, 그 외의 여러 가지 성형품이나 부품 등의 광범위한 분야에서 이용되고 있다.

<3> 대표적인 폴리에스테르인 방향족 디카르복실산 성분과 알킬렌글리콜 성분을 주된 구성 성분으로 하는 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌테레프탈레이트는, 테레프탈산과 에틸렌글리콜과의 에스테르화 반응이나, 테레프탈산디메틸과 에틸렌글리콜과의 에스테르 교환에 의해 비스(2-히드록시에틸)테레프탈레이트(BHET)와 이것을 포함하는 올리고머를 제조하고, 이것을 중축합 촉매의 존재하에 진공 중, 고온하에 용융 중축합시킴으로써 제조되고 있다.

<4> 종래, 이러한 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매로서는, 일본 특허 공고 소화 제46-3395호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 삼산화안티몬이 널리 이용되고 있다. 삼산화안티몬은, 저렴하고 우수한 촉매 활성을 갖는 촉매이지만, 중축합 시에 금속안티몬이 석출되어, 얻어지는 폴리에스테르가 거무스름해지거나, 또한 얻어지는 폴리에스테르에 이물이 혼입된다는 문제가 있는 것 외에, 본래 독성을 갖는다는 문제가 있기 때문에, 최근에 있어서는, 안티몬을 함유하지 않는 촉매의 개발이 요망되고 있다.

<5> 그래서, 예컨대 우수한 촉매 활성을 가지며, 우수한 색조와 열 안정성을 갖는 폴리에스테르를 제공하는 촉매로서, 게르마늄 화합물로 이루어지는 촉매가 알려져 있으나, 이 촉매는 매우 고가일 뿐만 아니라, 중합 중에 반응계로부터 밖으로 유출(溜出)되기 쉬우므로, 반응계의 촉매 농도가 경시적으로 변화하여, 중합의 제어가 곤란해 진다는 문제를 갖고 있다.

<6> 한편, 일본 특허 공고 소화 제46-3395호 공보나 일본 특허 공개 소화 제49-57092호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 글리콜티타네이트나 티탄알콕시드 등의 티탄 화합물도, 디메틸테레프탈레이트와 에틸렌글리콜과의 에스테르 교환에 의한 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매로서 이용할 수 있는 것이 이미 알려져 있다. 예컨대, 미국 특허 제5596069호 명세서에 따르면, 테트라알콕시티타네이트로 이루어지는 중축합 촉매가 알려져 있으나, 얻어지는 폴리에스테르가 용융 성형 시에 열 열화(劣化)되어 착색되기 쉽다는 문제가 있다.

- <7> 그래서, 최근, 티탄 화합물을 중축합 촉매로서 이용하여, 고품질의 폴리에스테르를 높은 생산성으로 제조하는 방법이 여러 가지 제안되어 있다. 예컨대, 일본 특허 공개 제2001-064377호 공보나 일본 특허 공개 제2001-114885호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 할로겐화티탄이나 티탄알콕시드를 가수 분해하여 티탄 수산화물을 얻고, 이것을 30~350℃의 온도에서 가열하며, 탈수, 건조하고, 이렇게 하여 얻어지는 고체상의 티탄 화합물을 중축합 촉매로서 이용하는 것이 제안되어 있다.
- <8> 그러나, 상기 티탄 화합물을 포함하여, 지금까지 알려져 있는 티탄산으로 이루어지는 중축합 촉매는, 그 중에는 금속의 단위 중량당 높은 중합 활성을 갖는 것도 있으나, 대부분의 경우, 중합 활성은 높으나, 얻어지는 폴리에스테르는 여전히 용융 성형 시에 열 열화되어 착색되기 쉬우며, 또한 투명성이 뒤떨어지는 경향이 있었다.

발명의 상세한 설명

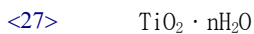
- <9> **발명의 개시**
- <10> 본 발명자들은 종래의 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매에 있어서의 상술한 문제를 해결하기 위하여 예의 연구한 결과, 티탄산으로 이루어지는 피복층을 고체 염기의 입자의 표면에 형성시키고, 이것을 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매로서 이용함으로써, 폴리에스테르의 제조 시 분해가 억제되어, 금속의 단위 중량당 높은 중합 활성으로 고분자량의 폴리에스테르를 제공하고, 게다가, 이 폴리에스테르는 용융 성형 시, 열 열화에 의한 착색이 거의 없다는 것을 발견하고, 본 발명에 이른 것이다.
- <11> 따라서, 본 발명은 안티몬을 함유하지 않으면서, 우수한 촉매 활성을 가지며, 우수한 색조와 투명성을 갖는 폴리에스테르를 제공하는 신규의 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매와, 그러한 중축합 촉매를 이용하는 폴리에스테르의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <12> 본 발명에 따르면, 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 글리콜과의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매로서, 고체 염기 100 중량부에 대하여, TiO₂ 환산으로 0.1~50 중량부의 티탄산으로 이루어지는 피복층을 표면에 갖는 고체 염기의 입자로 이루어지는 중축합 촉매가 제공된다.
- <13> 상기 촉매는, 고체 염기의 입자의 물 슬러리(water slurry)에 온도 25~40℃에 있어서 그 pH가 5~12가 되도록 할로겐화티탄 수용액과 알칼리 수용액을 첨가하고, 상기 고체 염기의 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 표면 피복을 형성하며, 이 표면 피복을 갖는 고체 염기의 입자를 건조하고 분쇄하여 얻어지는 것이다.
- <14> 또한, 본 발명에 따르면, 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 글리콜과의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매로서, 고체 염기 100 중량부에 대하여, 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 1~20 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 TiO₂ 환산으로 0.1~50 중량부를 표면에 갖는 고체 염기의 입자로 이루어지는 중축합 촉매가 제공된다.
- <15> 상기 촉매 중, 입자의 표면에 규소 및 알루미늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소 및 알루미늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층과 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 갖는 촉매는, 고체 염기의 입자의 수성 슬러리에 5~100℃의 온도로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 SiO₂ 환산으로 1~20 중량부의 수용성 규산염 및/또는 Al₂O₃ 환산으로 1~20 중량부의 수용성 알루미늄염과 산을 첨가하여, 고체 염기의 입자의 표면에 규소 및 알루미늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소 및 알루미늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 이어서, 이렇게 하여 얻어진 고체 염기의 입자의 수성 슬러리에 25~40℃의 온도에 있어서 그 pH가 5~12가 되도록 할로겐화티탄 수용액과 알칼리 수용액을 첨가하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하며, 이어서, 상기 내측 및 외측 피복층을 갖는 고체 염기의 입자를 건조하고 분쇄하여 얻어지는 것이다.
- <16> 상기 촉매 중, 입자의 표면에 지르코늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층과 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 갖는 촉매는, 고체 염기의 입자의 수성 슬러리에 5~100℃의 온도로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 ZrO₂ 환산으로 1~20 중량부의 수용성 지르코늄염과 알칼리를 첨가하여, 고체 염기의 입자의 표면에 지르코늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 이어서, 이렇게 하여 얻어진 고체 염기의 입자의 수성 슬러리에 25~40℃의 온도에 있어서 그 pH가 5~12가 되도록 할로겐화티탄 수용액과 알칼리 수용액을 첨가하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하며, 이어서, 상기 내측 및 외측 피복층을

갖는 고체 염기의 입자를 건조하고 분쇄하여 얻어지는 것이다.

- <17> 또한, 상기 촉매 중, 입자의 표면에 규소 및 알루미늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소와 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층과 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 갖는 촉매는, 고체 염기의 입자의 수성 슬러리에 5~100℃의 온도로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 SiO₂ 환산으로 1~20 중량부의 수용성 규산염 및/또는 Al₂O₃ 환산으로 1~20 중량부의 수용성 알루미늄염과 ZrO₂ 환산으로 1~20 중량부의 수용성 지르코늄염을 첨가하여, 고체 염기의 입자의 표면에 규소 및 알루미늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소와 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 이어서, 이렇게 하여 얻어진 고체 염기의 입자의 수성 슬러리에 25~40℃의 온도에 있어서 그 pH가 5~12가 되도록 할로겐화티탄 수용액과 알칼리 수용액을 첨가하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하며, 이어서, 상기 내측 및 외측 피복층을 갖는 고체 염기의 입자를 건조하고 분쇄하여 얻어지는 것이다.
- <18> 본 발명에 따르면, 상술한 여러 가지 중축합 촉매에 있어서, 상기 고체 염기는 바람직하게는 수산화마그네슘 또는 하이드로탈사이트이다.
- <19> 또한, 본 발명에 따르면, 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 글리콜을 상기 중축합 촉매의 존재 하에서 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 것으로 이루어지는 폴리에스테르의 제조 방법이 제공된다.
- <20> 특히 본 발명에 따르면, 바람직한 양태로서, 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 알킬렌 글리콜과의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의해, 상기 방향족 디카르복실산비스(히드록실알킬)에스테르를 함유하는 올리고머를 제조하고, 이어서, 상기 중축합 촉매의 존재하에서 이 올리고머를 고진공하에 고온에서 용융 중축합시키는 것으로 이루어지는 폴리에스테르의 제조 방법이 제공된다.
- <21> 또한, 상술한 본 발명에 따른 여러 가지 중축합 촉매의 조제에 있어서 이용하는 할로겐화티탄은 사염화티탄인 것이 바람직하다.

<22> **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

- <23> 본 발명에 따른 제1 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매는, 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 글리콜과의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매로서, 고체 염기 100 중량부에 대하여, TiO₂ 환산으로 0.1~50 중량부의 티탄산으로 이루어지는 피복층을 표면에 갖는 고체 염기의 입자로 이루어지는 것이다.
- <24> 본 발명에 따른 제2 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매는, 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 글리콜과의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매로서, 고체 염기 100 중량부에 대하여, 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 1~20 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 TiO₂ 환산으로 0.1~50 중량부를 표면에 갖는 고체 염기의 입자로 이루어지는 것이다.
- <25> 본 발명에 있어서, 고체 염기로서, 예컨대 알칼리 금속이나 알칼리토류 금속의 산화물이나 수산화물, 여러 가지 복합 산화물 외에, 알루미늄, 아연, 란탄, 지르코늄, 토륨 등의 산화물 등이나, 이들의 복합물을 들 수 있다. 이들의 산화물이나 복합물은, 일부가 탄산염 등의 염류로 치환되어 있어도 좋다. 따라서, 본 발명에 있어서, 고체 염기로서, 보다 구체적으로는, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 아연 등의 산화물이나 수산화물, 예컨대 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화스트론튬, 산화바륨, 산화아연 등이나, 하이드로탈사이트 등의 복합 산화물을 예시할 수 있다. 그 중에서도, 본 발명에 따르면, 수산화마그네슘 또는 하이드로탈사이트가 바람직하게 이용된다.
- <26> 본 발명에 있어서, 티탄산이란 화학식으로 표시되는 함수(含水) 산화티탄으로서, 이러한 티탄산은, 예컨대 후술하는 바와 같이, 어떤 종의 티탄 화합물을 알칼리 가수 분해함으로써 얻을 수 있다:



<28> 식 중, n은 0<n≤2를 만족하는 수이다.

<29> 우선, 본 발명에 따른 제1 중축합 촉매에 대해서 설명한다. 본 발명에 따른 제1 중축합 촉매에 있어서, 고체 염

기 100 중량부에 대하여, 티탄산으로 이루어지는 피복층의 비율이 TiO₂ 환산으로 0.1 중량부보다도 적을 때에는, 얻어지는 중축합 촉매의 중합 활성이 낮아, 고분자량의 폴리에스테르를 생산성 좋게 얻을 수 없고, 한편, 고체 염기 100 중량부에 대하여, 티탄산으로 이루어지는 피복층의 비율이 TiO₂ 환산으로 50 중량부보다도 많을 때에는, 폴리에스테르의 제조 시에, 폴리에스테르의 분해가 일어나기 쉬우며, 또한 얻어진 폴리에스테르의 용융 성형 시에 열 열화에 의한 착색이 발생하기 쉽다.

<30> 이러한 본 발명에 따른 제1 중축합 촉매는, 고체 염기의 입자의 수성 슬러리를 5~100℃, 바람직하게는 25~40℃의 온도로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 TiO₂ 환산으로 0.1~50 중량부의 티탄 화합물을 첨가하고, 얻어진 혼합물에 알칼리를 첨가하며, 상기 슬러리를 pH 5~12, 바람직하게는 7~10에서 가수 분해하여, 고체 염기의 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하고, 이러한 피복층을 갖는 고체 염기의 입자를 건조하고 분쇄함으로써 얻을 수 있다. 상기 건조 온도는 바람직하게는 60~180℃의 범위이고, 특히 바람직하게는, 100~130℃의 범위이다.

<31> 본 발명에 따른 제1 중축합 촉매는, 다른 방법에 의해서도 얻을 수 있다. 고체 염기의 수성 슬러리를 5~100℃, 바람직하게는 25~40℃로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 TiO₂ 환산으로 0.1~50 중량부의 티탄 화합물과 알칼리를 거의 당량비로 첨가하고, 필요에 따라 알칼리를 더 첨가하며, pH 5~12, 바람직하게는 7~10에서 가수 분해하고, 마찬가지로 고체 염기의 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하며, 60~180℃의 온도에서 건조하고 분쇄함으로써 얻을 수 있다.

<32> 본 발명에 따른 중축합 촉매의 조제에 있어서, 상기 알칼리 가수 분해에 의해 티탄산 피복을 형성할 수 있는 티탄 화합물로서는, 예컨대 사염화티탄 등과 같은 티탄할로겐화물, 옥살산티타닐암모늄염 등과 같은 티탄산염, 테트라이소프로폭시드 등과 같은 티탄알콕시드 등을 들 수 있으나, 그러나, 이들 예시에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 가수 분해에 이용하는 상기 알칼리로서는, 예컨대 암모니아나 수산화나트륨을 예시할 수 있으나, 알칼리도 또한 상기 예시에 한정되는 것은 아니다.

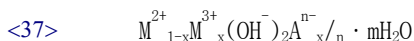
<33> 본 발명에 따른 제1 중축합 촉매에 있어서, 고체 염기는 바람직하게는 수산화마그네슘 또는 하이드로탈사이트이다. 따라서, 본 발명에 따른 바람직한 제1 중축합 촉매의 하나는, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, TiO₂ 환산으로 0.1~50 중량부의 티탄산으로 이루어지는 피복층을 표면에 갖는 수산화마그네슘 입자로 이루어지는 것이고, 본 발명에 따른 바람직한 제1 중축합 촉매의 다른 하나는, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, TiO₂ 환산으로 0.1~50 중량부의 티탄산으로 이루어지는 피복층을 표면에 갖는 하이드로탈사이트 입자로 이루어지는 것이다.

<34> 상기 제1 중축합 촉매의 바람직한 것 중, 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자로 이루어지는 중축합 촉매의 조제에 이용하는 수산화마그네슘의 슬러리란, 예컨대 염화마그네슘이나 질산마그네슘 등과 같은 수용성 마그네슘염의 수성 용액을 수산화나트륨이나 암모니아 등의 알칼리로 중화하고, 수산화마그네슘을 침전시켜 얻어지는 수성 슬러리가, 수산화마그네슘 입자를 수성 촉매 중에 분산하여 얻어지는 슬러리를 말한다. 이러한 수용성 마그네슘염의 수성 용액을 알칼리로 중화하여, 수산화마그네슘의 수성 슬러리를 얻는 경우, 수용성 마그네슘염의 수용액과 알칼리를 동시 중화해도 좋고, 또한 한 쪽을 다른 쪽에 첨가하여 중화해도 좋다.

<35> 또한, 상기 수산화마그네슘 입자는, 그 유래는 전혀 제약되는 것은 아니며, 예컨대 천연 광석을 분쇄하여 얻어진 분말, 마그네슘염 수용액을 알칼리로 중화하여 얻어진 분말 등이어도 좋다.

<36> 또한, 상기 제1 중축합 촉매의 바람직한 것 중, 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자로 이루어지는 중축합 촉매의 조제에 이용하는 하이드로탈사이트는 바람직하게는 하기 화학식 I로 표시된다:

화학식 I

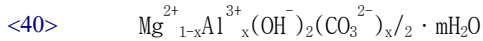


<38> 식 중, M²⁺는 Mg²⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺에서 선택되는 적어도 1종의 2가 금속 이온을 나타내고, M³⁺는 Al³⁺, Fe³⁺ 및 Ti³⁺에서 선택되는 적어도 1종의 3가 금속 이온을 나타내며, Aⁿ⁻는 SO₄²⁻, Cl⁻, CO₃²⁻ 및 OH⁻에서 선택되는 적어도 1종

의 음이온을 나타내고, n은 상기 음이온의 가수를 나타내며, x는 $0 < x < 0.5$ 를 만족하는 수이고, m은 $0 \leq m < 2$ 를 만족하는 수이다.

<39> 특히 본 발명에 있어서는, M^{2+} 가 Mg^{2+} 이고, M^{3+} 가 Al^{3+} 이며, A^{n-} 가 CO_3^{2-} 인 하이드로탈사이트, 즉, 화학식 II로 표시되는 것이 바람직하게 이용된다. 이러한 하이드로탈사이트는 시판품으로서 용이하게 입수할 수 있으나, 필요에 따라 적절한 원료를 이용하여, 종래부터 알려져 있는 방법, 예컨대 수열법에 의해 제조할 수도 있다.

화학식 II



<41> 식 중, x 및 m은 상기와 동일하다.

<42> 또한, 본 발명에 있어서, 예컨대 수산화마그네슘이나 하이드로탈사이트의 수성 슬러리란, 슬러리의 분산매가 물 또는 소량의 수용성 유기 용제를 포함하는 수용액을 말하고, 수성 용액이란, 마찬가지로 용액의 용매가 물 또는 소량의 수용성 유기 용제를 포함하는 수용액을 말하며, 수성 매체란, 물 또는 소량의 수용성 유기 용제를 포함하는 수용액을 말한다.

<43> 본 발명에 있어서, 하이드로탈사이트의 수성 슬러리란, 전술한 하이드로탈사이트를 전술한 수성 매체 중에 분산하여 얻어지는 슬러리를 말한다.

<44> 다음으로, 본 발명에 따른 제2 중축합 촉매에 대해서 설명한다. 본 발명에 따른 제2 중축합 촉매에 있어서, 고체 염기 100 중량부에 대하여, 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층의 비율이 1 중량부보다도 적을 때에는, 얻어지는 중축합 촉매의 중합 활성은 높지만, 얻어진 폴리에스테르의 색조의 개선이 보이지 않고, 한편, 고체 염기 100 중량부에 대하여, 내측 피복층의 비율이 산화물 환산으로 20 중량부보다도 많을 때에는, 얻어지는 중축합 촉매의 중합 활성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<45> 한편, 고체 염기 100 중량부에 대하여, 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층의 비율이 TiO_2 환산으로 0.1 중량부보다도 적을 때에는, 얻어지는 중축합 촉매의 중합 활성이 낮아, 고분자량의 폴리에스테르를 생산성 좋게 얻을 수 없고, 한편, 고체 염기 100 중량부에 대하여, 티탄산으로 이루어지는 피복층의 비율이 TiO_2 환산으로 50 중량부보다도 많을 때에는, 폴리에스테르의 제조 시에, 폴리에스테르의 분해가 일어나기 쉽고, 또한 얻어진 폴리에스테르의 용융 성형 시에 열 열화에 의한 착색이 발생하기 쉽다.

<46> 이러한 본 발명에 따른 제2 중축합 촉매 중, 고체 염기의 입자의 표면에 규소 및 알루미늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소 및 알루미늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층과 이 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 갖는 중축합 촉매는, 고체 염기의 입자의 수성 슬러리를 $5 \sim 100^\circ C$, 바람직하게는 $30 \sim 60^\circ C$ 의 온도로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 SiO_2 환산으로 1~20 중량부의 수용성 규산염 및/또는 Al_2O_3 환산으로 1~20 중량부의 수용성 알루미늄산염을 첨가하고, 또한 산을 첨가하며, 상기 슬러리를 pH 7~12, 바람직하게는 8~9로 중화하고 수세하여, 고체 염기의 입자의 표면에 규소 및 알루미늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소 및 알루미늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 이어서, 이렇게 하여 얻어진 고체 염기의 입자의 수성 슬러리를 $5 \sim 100^\circ C$, 바람직하게는, $25 \sim 40^\circ C$ 의 온도로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 TiO_2 환산으로 0.1~50 중량부의 티탄 화합물을 첨가하고, 얻어진 혼합물에 알칼리를 첨가하며, 상기 슬러리를 pH 5~12, 바람직하게는 7~10에서 가수 분해하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하고, 이어서, 이러한 내측 피복층과 외측 피복층을 갖는 고체 염기의 입자를 건조하고 분쇄함으로써 얻을 수 있다.

<47> 또한, 고체 염기의 입자의 표면에 지르코늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층과 이 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 갖는 중축합 촉매는, 상기와 동일하게 해서, 고체 염기의 입자의 수성 슬러리를 $5 \sim 100^\circ C$, 바람직하게는 $30 \sim 60^\circ C$ 의 온도로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 ZrO_2 환산으로 1~20 중량부의 수용성 지르코늄염과 알칼리를 첨가하고, 상기 슬러리를 pH 7~12, 바람직하게는 8~9로 중화하고 수세하여, 고체 염기의 입자의 표면에 지르코늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 이어서, 이렇게 하여 얻어진 고체 염기의 입자의 수성 슬러리를 상기와 동일하게 처리하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산

로 이루어지는 외측 피복층을 형성하며, 건조하고 분쇄함으로써 얻을 수 있다.

- <48> 또한, 고체 염기의 입자의 표면에 규소 및 알루미늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소와 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층과 이 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 갖는 중축합 촉매는, 상기와 동일하게 해서, 고체 염기의 입자의 수성 슬러리를 5~100℃, 바람직하게는 30~60℃의 온도로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 SiO₂ 환산으로 1~20 중량부의 수용성 규산염 및/또는 Al₂O₃ 환산으로 1~20 중량부의 수용성 알루미늄산염과 ZrO₂ 환산으로 1~20 중량부의 수용성 지르코늄염을 첨가하고, 상기 슬러리를 pH 7~12, 바람직하게는 8~9로 중화하고 수세하여, 고체 염기의 입자의 표면에 규소 및 알루미늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소와 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 이어서, 이렇게 하여 얻어진 고체 염기의 입자의 수성 슬러리를 상기와 동일하게 처리하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하며, 건조하고 분쇄함으로써 얻을 수 있다.
- <49> 상술한 본 발명에 따른 중축합 촉매의 조제에 있어서, 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성한 후, 이것을 건조하는 온도는 바람직하게는 60~180℃의 범위이고, 특히 바람직하게는, 100~130℃의 범위이다.
- <50> 본 발명에 따른 이 제2 중축합 촉매는, 다른 방법에 의해서도 얻을 수 있다. 즉, 고체 염기의 입자의 표면에 상술한 바와 같이 하여 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성한 후, 이러한 고체 염기의 입자의 수성 슬러리를 5~100℃, 바람직하게는 25~40℃로 유지하면서, 이것에 상기 고체 염기 100 중량부에 대하여, TiO₂ 환산으로 0.1~50 중량부의 상기 티탄 화합물과 알칼리를 거의 당량비로 첨가하고, 필요에 따라 알칼리를 더 첨가하며, pH 5~12, 바람직하게는 7~10에서 가수 분해함으로써, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하고, 이것을 60~180℃의 온도에서 건조하고 분쇄함으로써 얻을 수 있다.
- <51> 상기 내측 피복층을 형성하기 위한 수용성 규산염으로서, 예컨대 규산나트륨이나 규산칼륨을 들 수 있고, 수용성 알루미늄산염으로서, 예컨대 알루미늄산나트륨이나 알루미늄산칼륨을 들 수 있으며, 수용성 지르코늄염으로서, 예컨대 옥시염화지르코늄이나 삼염화지르코늄을 들 수 있으나, 이들 예시에 한정되는 것은 아니다.
- <52> 또한, 외측 피복층으로서 티탄산 피복을 형성하기 위한 티탄 화합물로서는, 예컨대 사염화티탄 등과 같은 티탄 할로젠화물, 옥살산티타닐암모늄염 등과 같은 티탄산염, 테트라이소프로폭시드 등과 같은 티탄알콕시드 등을 들 수 있으나, 이들 예시에 한정되는 것은 아니다.
- <53> 또한, 상기 가수 분해에 이용하는 알칼리로서는, 예컨대 암모니아나 수산화나트륨을 예시할 수 있으나, 알칼리도 또한 상기 예시에 한정되는 것은 아니다.
- <54> 본 발명에 따른 폴리에스테르의 제조 방법은, 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 글리콜을 상기 제1 또는 제2 중축합 촉매의 존재하에 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 것으로 이루어진다.
- <55> 본 발명에 있어서, 디카르복실산으로서, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 도데칸디카르복실산 등에 의해 예시되는 지방족 디카르복실산이나 그의 에스테르 형성성 유도체, 예컨대 디알킬에스테르나 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등에 의해 예시되는 방향족 디카르복실산이나 그의 에스테르 형성성 유도체, 예컨대 디알킬에스테르를 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 글리콜로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 부틸렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 예시할 수 있다.
- <56> 상술한 것 중에서는, 예컨대 디카르복실산으로서, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산이 바람직하게 이용되고, 또한 글리콜로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜 등의 알킬렌글리콜이 바람직하게 이용된다.
- <57> 따라서, 본 발명에 있어서, 폴리에스테르의 바람직한 구체예로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌나프탈레이트, 폴리(1,4-시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트) 등을 들 수 있다.
- <58> 그러나, 본 발명에 있어서, 이용할 수 있는 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체나, 글리콜 또는 그의 에스테르 형성성 유도체는, 상기 예시에 한정되는 것은 아니며, 또한 얻어지는 폴리에스테르도, 상기 예시에 한정되는 것은 아니다.

- <59> 일반적으로, 폴리에틸렌테레프탈레이트로 대표되는 폴리에스테르는, 다음 중 어느 하나의 방법에 의해 제조되고 있다. 즉, 테레프탈산으로 대표되는 디카르복실산과 에틸렌글리콜로 대표되는 글리콜과의 직접 에스테르화 반응에 의해, 상기 BHET를 포함하는 저분자량의 올리고머를 얻고, 이 올리고머를 중축합 촉매의 존재하에 고진공, 고온하에 더 용융 중축합시켜서, 소정의 분자량을 갖는 폴리에스테르를 얻는 방법이나, 또는 디메틸테레프탈레이트로 대표되는 테레프탈산디알킬에스테르와 에틸렌글리콜로 대표되는 글리콜과의 에스테르 교환 반응에 의해, 마찬가지로 상기 BHET를 포함하는 저분자량의 올리고머를 얻고, 이 올리고머를 중축합 촉매의 존재하에 고진공, 고온하에 더 용융 중축합시켜서, 소정의 분자량을 갖는 폴리에스테르를 얻는 방법이다.
- <60> 본 발명에 있어서도, 상술한 제1 또는 제2 중축합 촉매를 이용하는 것 이외에는, 종래부터 알려져 있는 바와 같이, 전술한 직접 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의해 상기 BHET를 포함하는 저분자량의 올리고머를 얻고, 이어서, 이 올리고머를 상기 중축합 촉매의 존재하에 고진공, 고온하에 용융 중축합시킴으로써, 소정의 분자량을 갖는 폴리에스테르를 얻을 수 있다.
- <61> 폴리에틸렌테레프탈레이트의 제조를 예로 들어 설명하면, 통상적인 방법에 따라서, 알려져 있는 바와 같이, 디메틸테레프탈레이트와 에틸렌글리콜을 촉매, 예컨대 아세트산칼슘과 함께 반응조에 넣고, 상압하에 가열하며, 에틸렌글리콜의 환류 온도에서, 메탄올을 반응계 밖으로 증류 제거하면서 반응시킴으로써, BHET를 포함하는 저분자량의 올리고머를 얻을 수 있다. 올리고머의 중합도는, 통상 10 정도까지이다. 필요에 따라 가압하에 반응을 행해도 좋다. 유출(溜出)된 메탄올의 양으로 반응을 추적할 수 있으며, 통상 에스테르화율은 95% 정도이다.
- <62> 또한, 직접 에스테르화 반응에 의할 때에는, 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 반응조에 넣고, 생성되는 물을 증류 제거하면서, 필요에 따라 가압하에 가열하면, 마찬가지로 BHET를 포함하는 저분자량의 올리고머를 얻을 수 있다. 이러한 직접 에스테르화 반응에 의할 때에는, 미리 제조한 BHET를 포함하는 저분자량의 올리고머를 원료와 함께 반응조에 넣고, 이 저분자량의 올리고머의 공존하에 직접 에스테르화 반응을 행하는 것이 바람직하다.
- <63> 이어서, 이렇게 하여 얻어진 저분자량의 올리고머는 중합조로 이송되고, 폴리에틸렌테레프탈레이트의 용점(통상 240~280℃임) 이상의 온도로 감압하에 가열하여, 미반응의 에틸렌글리콜과 반응에 의해 생성된 에틸렌글리콜을 반응계 밖으로 증류 제거하면서, 동시에 용융 반응물의 점도를 모니터링하면서, 상기 올리고머를 용융 중축합시킨다. 이 중축합 반응은, 필요에 따라 복수의 반응조를 이용하여, 각각의 반응조에 있어서, 반응 온도와 압력을 최적으로 변경시키면서 행해도 좋다. 반응 혼합물의 점도가 소정 값에 도달하면, 감압을 멈추고, 예컨대 질소 가스로 중합조 내를 상압으로 되돌리고, 얻어진 폴리에스테르를 반응조로부터 예컨대 스트랜드 상태로 토출시키고, 수냉하고 절단하여 펠릿으로 한다. 본 발명에 따르면, 이렇게 하여, 통상 고유 점도 $[\eta]$ 가 0.4~1.0 dL/g 인 폴리에스테르를 얻을 수 있다.
- <64> 본 발명에 따른 폴리에스테르 제조용의 제1 및 제2 중축합 촉매는 모두, 상기 BHET를 함유하는 올리고머의 제조를 위한 직접 에스테르화 반응이나 에스테르 교환 반응시에 반응계에 첨가해도 좋고, 또한 저분자량의 올리고머를 얻은 후, 이것을 더 중축합시킬 때에 반응계에 첨가해도 좋다. 또한, 본 발명에 따른 중축합 촉매는, 그대로 분말 상태로 반응계에 첨가해도 좋고, 또한 원료로서 이용하는 글리콜에 분산시켜서 반응계에 첨가해도 좋다. 그러나, 본 발명에 따른 중축합 촉매는, 글리콜, 특히 에틸렌글리콜에 용이하게 분산시킬 수 있기 때문에, 바람직하게는 상기 BHET를 함유하는 올리고머의 제조를 위한 직접 에스테르화 반응이나 에스테르 교환 반응 시에, 반응계에 첨가하여 이용된다.
- <65> 본 발명에 따른 제1 및 제2 중축합 촉매는 모두, 이용하는 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체 100 몰부에 대하여, 통상 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ 몰부의 범위에서 이용된다. 이용하는 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체 100 몰부에 대하여, 본 발명에 따른 중축합 촉매의 비율이 1×10^{-5} 몰부보다도 적을 때에는, 촉매 활성이 충분하지 않아, 목적으로 하는 고분자량의 폴리에스테르를 얻을 수 없을 우려가 있고, 한편, 1×10^{-1} 몰부보다도 많을 때에는, 얻어지는 폴리에스테르가 열 안정성이 뒤떨어질 우려가 있다.
- <66> 본 발명에 따른 중축합 촉매는 모두, 용융 중합뿐만 아니라, 고상 중합이나 용액 중합에 있어서도 촉매 활성을 갖고 있으며, 어떠한 경우에도, 폴리에스테르의 제조에 이용할 수 있다.
- <67> 본 발명에 따른 중축합 촉매는 성분으로서 안티몬을 함유하지 않기 때문에, 얻어지는 폴리에스테르에 거무스름함을 부여하거나, 얻어지는 폴리에스테르 내에 이물로서 혼입되는 일이 없고, 게다가 안티몬을 성분으로서 포함하는 촉매와 동등 또는 그 이상의 촉매 활성을 가지며, 우수한 색조와 투명성을 갖는 폴리에스테르를 얻을 수 있다. 게다가, 본 발명에 따른 중축합 촉매는 독성이 없으며 안전하다.

<68> 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 글리콜과의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르의 제조에 있어서, 티탄산의 산 촉매 작용은, 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체의 카르보닐기에 루이스 산으로서 배위하여, 글리콜의 상기 카르보닐탄소에의 공격을 용이하게 함과 동시에, 글리콜의 해리도 촉진하여, 그 구핵성을 크게 하는 것이라고 추측된다. 그러나, 이 산 촉매 작용이 너무 강할 때에는, 바람직하지 않은 부반응이 일어나서, 폴리에스테르의 분해 반응이나 착색을 초래하는 것으로 생각된다.

<69> 여기에, 본 발명에 따른 제1 중축합 촉매에 따르면, 티탄산으로 이루어지는 피복층을 고체 염기의 입자의 표면에 형성함으로써, 티탄산의 산 촉매 작용이 적당해지는 결과, 우수한 색조와 투명성을 갖는 고분자량 폴리에스테르를 제공하는 것으로 생각된다. 또한, 본 발명에 따른 제2 중축합 촉매에 따르면, 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층과 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 고체 염기의 입자의 표면에 형성함으로써, 고체 염기의 과도한 염기 촉매 작용을 억제할 수 있으며, 또한 티탄산의 산 촉매 작용이 더 적합해지는 결과, 한층 우수한 색조와 투명성을 갖는 고분자량 폴리에스테르를 제공하는 것으로 생각된다.

<70> 그러나, 본 발명에 따르면, 폴리에스테르의 제조에 있어서, 본 발명에 따른 중축합 촉매를 이용하는 이점을 손상시키지 않는 범위에서, 종래부터 알려져 있는 중축합 촉매, 예컨대 안티몬, 게르마늄, 티탄, 주석, 알루미늄 등의 화합물로 이루어지는 중축합 촉매를 병용해도 좋다. 또한, 필요에 따라서 알칼리 금속 화합물, 열 안정성 향상을 위해서, 인산 화합물을 병용해도 좋다.

<71> **산업상 이용 가능성**

<72> 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 글리콜과의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조에 있어서, 본 발명에 따른 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매를 이용함으로써, 폴리에스테르의 제조 시, 폴리에스테르의 거무스름해짐이나 폴리에스테르 내로의 이물의 혼입 없이, 또한 폴리에스테르의 분해 없이, 높은 중합 활성으로, 우수한 색조와 투명성을 갖는 고분자량 폴리에스테르를 얻을 수 있다.

실시예

<73> 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도는 ISO1628-1에 의해 측정하고, 색조는 45° 확산 방식 색차계(스가시켄키(주) 제조의 SC2-CH형)를 이용하여 측정하였다. 또한, 얻어진 폴리에스테르의 헤이즈 값은, 폴리에스테르를 280℃에서 가열 용융하여, 단(段)을 갖는 각판(角板)을 성형해서, JIS K-7136에 의한 5 mm 두께의 각 판에 대하여 측정한 것이다.

<74> 수산화마그네슘 및 하이드로탈사이트의 제조

<75> 참고예 1

<76> (수산화마그네슘의 물 슬러리의 조제)

<77> 물 5 L를 반응기에 넣고, 이것에 4 몰/L의 염화마그네슘 수용액 16.7 L와 14.3 몰/L의 수산화나트륨 수용액 8.4 L를 교반하에 동시에 첨가한 후, 170℃에서 0.5 시간 수열 반응을 행하였다. 이렇게 하여 얻어진 수산화마그네슘을 여과, 수세하고, 얻어진 케이크를 물에 다시 현탁시켜서, 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L)를 얻었다.

<78> 참고예 2

<79> (하이드로탈사이트의 물 슬러리의 조제)

<80> 3.8 몰/L 농도의 황산마그네슘 수용액 2.6 L와 0.85 몰/L 농도의 황산알루미늄 수용액 2.6 L의 혼합 용액과 9.3 몰/L 농도의 수산화나트륨 수용액 2.8 L와 2.54 몰/L 농도의 탄산나트륨 수용액 2.6 L의 혼합 용액을 교반하에 동시에 반응기에 첨가한 후, 180℃에서 2 시간 수열 반응을 행하였다. 반응 종료 후, 얻어진 슬러리를 여과, 세정한 후, 건조, 분쇄하여 $Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot 0.48H_2O$ 인 조성을 갖는 하이드로탈사이트를 얻었다. 이 하이드로탈사이트를 물에 현탁시켜, 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L)를 얻었다.

<81> 제1 중축합 촉매의 조제와 그것을 이용하는 폴리에스테르의 제조의 실시예

<82> 실시예 1

<83> (중축합 촉매 A의 조제)

<84> 사염화티탄 수용액(TiO_2 환산으로 69.2 g/L) 0.016 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 0.016 L

를 조제하였다. 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 그 수산화마그네슘의 물 슬러리에 그 pH가 10.0이 되도록, 상기 사염화티탄 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 0.02 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하였다. 이렇게 하여 얻어진 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 본 발명에 따른 중축합 촉매 A를 얻었다. 이 중축합 촉매에 있어서의 티탄산 피복의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, TiO₂ 환산으로 0.1 중량부였다.

<85> (폴리에스테르 a의 제조)

<86> 측관(側管)을 부착한 유리제 반응조에 테레프탈산디메틸 13.6 g(0.070 몰), 에틸렌글리콜 10.0 g(0.16 몰), 아세트산칼슘 이수화물 0.022 g 및 중축합 촉매 A 0.0012 g(2.1×10^{-5} 몰, 테레프탈산디메틸 100 몰부에 대하여 0.03 몰부)을 넣고, 이 반응조의 일부를 온도 197℃의 오일 베스(oil bath)에 넣어, 테레프탈산디메틸을 에틸렌글리콜에 용해시켰다. 반응조의 저부(底部)에 이르도록, 모세관(capillary)을 반응관 내에 삽입하고, 이 모세관을 이용해서, 반응조 내에 1 시간 질소를 불어 넣고, 생성된 메탄올의 대부분을 유출시키면서, 2 시간 가열을 계속하여 BHET를 함유하는 올리고머를 얻었다.

<87> 이어서, 222℃에서 15 분간 가열하면 에틸렌글리콜이 유출되어, 중축합이 개시되었다. 이후, 283℃로 승온하고, 이 온도로 유지하면, 에틸렌글리콜이 더 유출되어 중축합이 진행되었다. 10 분 후, 감압을 개시하고, 15 분간에 걸쳐서, 27 Pa 이하까지 압력을 저감하였다. 그 후, 3 시간으로 중축합을 종료하였다. 중축합 반응의 종료 후, 반응조 내를 질소 가스로 상압으로 되돌리고, 얻어진 폴리에스테르를 반응조의 저부의 배출구로부터 스트랜드 상태로 토출시키고, 냉각하고 절단하여 폴리에스테르의 펠릿을 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.

<88> 실시예 2

<89> (폴리에스테르 b의 제조)

<90> 테레프탈산 43 g(0.26 몰)과 에틸렌글리콜 19 g(0.31 몰)을 반응조에 넣고, 질소 가스 분위기하에 교반하여 슬러리로 하였다. 이 반응조의 온도를 250℃, 대기압에 대한 상대 압력을 1.2×10^5 Pa로 유지하면서, 4 시간에 걸쳐서 에스테르화 반응을 행하였다. 이렇게 하여 얻어진 저분자량 올리고머 중, 50 g을 질소 가스 분위기하, 온도 250℃, 상압으로 유지한 중축합 반응조로 옮겼다.

<91> 중축합 촉매 A 0.0022 g(3.9×10^{-5} 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.015 몰부)을 미리 에틸렌글리콜에 분산시켜서 슬러리로 하고, 이 슬러리를 상기 중축합 반응조에 첨가하였다. 이 후, 반응조 내를 3 시간에 걸쳐서 250℃에서 280℃까지 승온하고, 이 온도를 유지함과 동시에, 1 시간에 걸쳐서 상압으로부터 절대 압력 40 Pa로 감압하며, 이 압력을 유지하면서, 또한 2 시간 가열을 계속하여 중축합 반응을 행하였다. 중축합 반응의 종료 후, 반응조 내를 질소 가스로 상압으로 되돌리고, 얻어진 폴리에스테르를 반응조의 저부의 배출구로부터 스트랜드 상태로 토출시키고, 냉각하고 절단하여 폴리에스테르의 펠릿을 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.

<92> 실시예 3

<93> (중축합 촉매 B의 조제)

<94> 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.2 g/L) 0.16 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 0.16 L를 조제하였다. 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 이 수산화마그네슘의 슬러리에 그 pH가 10.0이 되도록, 상기 사염화티탄 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 0.2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하였다. 이렇게 하여 얻어진 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 본 발명에 따른 중축합 촉매 B를 얻었다. 이 중축합 촉매에 있어서의 티탄산 피복의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, 티탄산 환산으로 1.0 중량부였다.

<95> (폴리에스테르 c의 제조)

- <96> 상기 중축합 촉매 B를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <97> 실시예 4
- <98> (폴리에스테르 d의 제조)
- <99> 상기 중축합 촉매 B를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <100> 실시예 5
- <101> (중축합 촉매 C의 조제)
- <102> 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.2 g/L) 1.6 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 1.6 L를 조제하였다. 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L의 반응기에 넣은 후, 이 수산화마그네슘의 슬러리에 그 pH가 10.0이 되도록, 상기 사염화티탄 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 2시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하였다. 이렇게 하여 얻어진 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 본 발명에 따른 중축합 촉매 C를 얻었다. 이 중축합 촉매에 있어서의 티탄산 피복의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, TiO₂ 환산으로 10 중량부였다.
- <103> (폴리에스테르 e의 제조)
- <104> 상기 중축합 촉매 C를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <105> 실시예 6
- <106> (폴리에스테르 f의 제조)
- <107> 상기 중축합 촉매 C를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <108> 실시예 7
- <109> (중축합 촉매 D의 조제)
- <110> 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.2 g/L) 3.2 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 3.2 L를 조제하였다. 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 이 수산화마그네슘의 슬러리에 그 pH가 10.0이 되도록, 상기 사염화티탄 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 4시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하였다. 이렇게 하여 얻어진 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 본 발명에 따른 중축합 촉매 D를 얻었다. 이 중축합 촉매에 있어서의 티탄산 피복의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, TiO₂ 환산으로 20 중량부였다.
- <111> (폴리에스테르 g의 제조)
- <112> 상기 중축합 촉매 D를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <113> 실시예 8
- <114> (폴리에스테르 h의 제조)
- <115> 상기 중축합 촉매 D를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <116> 실시예 9
- <117> (중축합 촉매 E의 조제)

- <118> 사염화티탄 수용액(TiO_2 환산으로 69.2 g/L) 8.0 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 8.0 L를 조제하였다. 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 40 L 용량의 반응기에 넣은 후, 이 수산화마그네슘의 슬러리에 그 pH가 10.0이 되도록, 상기 사염화티탄 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 10 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하였다. 이렇게 하여, 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 본 발명에 따른 중축합 촉매 E를 얻었다. 이 중축합 촉매에 있어서의 티탄산 피복의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 50 중량부였다.
- <119> (폴리에스테르 i의 제조)
- <120> 상기 중축합 촉매 E를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <121> 실시예 10
- <122> (폴리에스테르 j의 제조)
- <123> 상기 중축합 촉매 E를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <124> 실시예 11
- <125> (중축합 촉매 F의 조제)
- <126> 사염화티탄 수용액(TiO_2 환산으로 69.4 g/L) 0.07 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 0.07 L를 조제하였다. 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 이 하이드로탈사이트의 슬러리에 그 pH가 9.0이 되도록, 상기 사염화티탄 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 0.2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하였다. 이렇게 하여, 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 본 발명에 따른 중축합 촉매 F를 얻었다. 이 중축합 촉매에 있어서의 티탄산 피복의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 1.0 중량부였다.
- <127> (폴리에스테르 k의 제조)
- <128> 상기 중축합 촉매 F를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <129> 실시예 12
- <130> (폴리에스테르 l의 제조)
- <131> 상기 중축합 촉매 F를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <132> 실시예 13
- <133> (중축합 촉매 G의 조제)
- <134> 사염화티탄 수용액(TiO_2 환산으로 69.4 g/L) 0.72 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 0.72 L를 조제하였다. 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L의 반응기에 넣은 후, 이 하이드로탈사이트의 슬러리에 그 pH가 9.0이 되도록, 상기 사염화티탄 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하였다. 이러한 물 슬러리로부터 하이드로탈사이트를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 본 발명에 따른 중축합 촉매 G를 얻었다. 이 중축합 촉매에 있어서의 티탄산 피복의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다.
- <135> (폴리에스테르 m의 제조)

- <136> 상기 중축합 촉매 G를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <137> 실시예 14
- <138> (폴리에스테르 n의 제조)
- <139> 상기 중축합 촉매 G를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <140> 실시예 15
- <141> (중축합 촉매 H의 조제)
- <142> 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.4 g/L) 3.6 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 3.6 L를 조제하였다. 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L의 반응기에 넣은 후, 이 하이드로탈사이트의 물 슬러리에 그 pH가 9.0이 되도록, 상기 사염화티탄 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 10 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하였다. 이렇게 하여 얻어진 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 본 발명에 따른 중축합 촉매 H를 얻었다. 이 중축합 촉매에 있어서의 티탄산 피복의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, TiO₂ 환산으로 50 중량부였다.
- <143> (폴리에스테르 o의 제조)
- <144> 상기 중축합 촉매 H를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <145> 실시예 16
- <146> (폴리에스테르 p의 제조)
- <147> 상기 중축합 촉매 H를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <148> 비교예 1
- <149> (폴리에스테르 q의 제조)
- <150> 실시예 1에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 삼산화안티몬 0.0061 g(2.1×10^{-5} 몰, 테레프탈산디메틸 100 몰부에 대하여 0.03 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <151> 비교예 2
- <152> (폴리에스테르 r의 제조)
- <153> 실시예 2에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 삼산화안티몬 0.0114 g(3.9×10^{-5} 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.015 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <154> 비교예 3
- <155> (티탄산의 조제)
- <156> 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.4 g/L) 7.2 L를 조제하였다. 상기 사염화티탄 수용액을 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 이 사염화티탄 수용액에 교반하면서 그 pH가 7.0이 되도록 적하하였다. 적하 종료 후, 슬러리로부터 티탄산을 여과하고, 수세한 후, 재여과하여 티탄산의 케이크(TiO₂ 환산으로 33 중량%)를 얻었다.
- <157> (폴리에스테르 s의 제조)
- <158> 실시예 1에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 상기 티탄산의 케이크 0.0051 g(TiO₂로서 2.1×10^{-5} 몰, 테레프탈산

디메틸 100 몰부에 대하여 0.03 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.

- <159> 비교예 4
- <160> (폴리에스테르 t의 제조)
- <161> 실시예 2에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 비교예 3에서 얻어진 티탄산의 케이크 0.0093 g(TiO_2 로서 3.9×10^{-5} 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.015 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <162> 비교예 5
- <163> (티탄산과 수산화마그네슘의 혼합물의 조제)
- <164> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 비교예 3에서 얻어진 티탄산의 케이크(TiO_2 환산으로 33 중량%) 335 g을 첨가하고, 2 시간 교반하며, 교반 종료 후, 1 시간 숙성하였다. 이러한 슬러리로부터 혼합물을 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 티탄산과 수산화마그네슘의 혼합물을 얻었다. 이 혼합물에 있어서의 티탄산의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다.
- <165> (폴리에스테르 u의 제조)
- <166> 실시예 1에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 상기 티탄산과 수산화마그네슘의 혼합물 0.0013 g(2.1×10^{-5} 몰, 테레프탈산디메틸 100 몰부에 대하여 0.03 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <167> 비교예 6
- <168> (폴리에스테르 v의 제조)
- <169> 실시예 2에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 비교예 5에서 얻어진 티탄산과 수산화마그네슘의 혼합물 0.0024 g(3.9×10^{-5} 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.015 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <170> 비교예 7
- <171> (티탄산과 하이드로탈사이트의 혼합물의 조제)
- <172> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 슬러리(100 g/L) 11.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 비교예 3에서 얻어진 티탄산의 케이크(TiO_2 환산으로 33 중량%) 334 g을 첨가하고, 2 시간 교반하며, 교반 종료 후, 1 시간 숙성하였다. 이러한 슬러리로부터 혼합물을 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 티탄산과 하이드로탈사이트의 혼합물을 얻었다. 이 혼합물에 있어서의 티탄산의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다.
- <173> (폴리에스테르 w의 제조)
- <174> 실시예 1에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 상기 티탄산과 하이드로탈사이트의 혼합물 0.012 g(2.1×10^{-5} 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.030 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.
- <175> 비교예 8
- <176> (폴리에스테르 x의 제조)
- <177> 실시예 2에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 비교예 7에서 얻어진 티탄산과 하이드로탈사이트의 혼합물 0.022

g(3.9×10^{-5} 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.015 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 1에 나타낸다.

표 1

	폴리에스테르	중축합 촉매	고유 점도 (dL/g)	색상			헤이즈 값 (%)
				L 값	a 값	b 값	
실시예 1	a	A	0.65	90.2	-2.6	+1.8	4.5
실시예 2	b	A	0.60	92.1	-2.1	+1.6	4.3
실시예 3	c	B	0.62	89.4	-2.8	+1.9	4.4
실시예 4	d	B	0.66	89.7	-2.5	+1.6	4.6
실시예 5	e	C	0.68	94.4	-2.0	+1.4	4.2
실시예 6	f	C	0.66	94.0	-2.2	+1.8	4.1
실시예 7	g	D	0.62	91.4	-2.7	+1.9	4.5
실시예 8	h	D	0.63	92.2	-2.4	+1.2	4.4
실시예 9	i	E	0.59	89.1	-3.1	+1.9	4.9
실시예 10	j	E	0.58	89.6	-2.9	+1.7	4.8
실시예 11	k	F	0.70	93.7	-2.0	+1.1	3.6
실시예 12	l	F	0.71	89.4	-2.1	+1.4	4.0
실시예 13	m	G	0.72	91.3	-1.9	+1.1	3.8
실시예 14	n	G	0.69	89.8	-2.0	+1.2	3.8
실시예 15	o	H	0.68	90.3	-2.2	+1.3	4.2
실시예 16	p	H	0.67	88.8	-2.3	+1.4	3.9
비교예 1	q	Sb ₂ O ₃	0.72	91.0	-2.2	+1.9	4.0
비교예 2	r	Sb ₂ O ₃	0.69	90.3	-2.3	+1.9	4.3
비교예 3	s	티탄산	0.38	64.7	-3.1	+12.5	19.3
비교예 4	t	티탄산	0.41	64.8	-3.5	+13.0	18.3
비교예 5	u	*1)	0.35	51.7	-2.9	+10.5	13.3
비교예 6	v	*1)	0.40	51.3	-2.4	+10.2	12.7
비교예 7	w	*2)	0.65	72.3	-2.7	+9.5	9.9
비교예 8	x	*2)	0.59	75.3	-3.1	+9.2	10.6

(주) *1) 티탄산과 수산화마그네슘의 혼합물

*2) 티탄산과 하이드로탈사이트의 혼합물

표 1에 나타내는 결과로부터 명백하듯이, 본 발명에 따르면, 삼산화안티몬을 중축합 촉매로서 이용하는 경우와 거의 동등한 고유 점도와 색조와 헤이즈 값을 갖는 폴리에스테르를 얻을 수 있다. 이에 비해서, 티탄산을 단독으로 중축합 촉매로서 이용할 때에는, 고유 점도가 낮고, 색상, 헤이즈 값에 있어서도 뒤떨어지는 폴리에스테르를 얻을 수 있는 것에 불과하다. 또한, 티탄산을 수산화마그네슘이나 하이드로탈사이트와 혼합하여, 중축합 촉매로서 이용해도, 마찬가지로 얻어지는 폴리에스테르는, 고유 점도가 낮고, 색상, 헤이즈 값도 만족할 수 있는 것이 아니다.

제2 중축합 촉매의 조제와 그것을 이용하는 폴리에스테르의 제조

이하의 실시예에서 얻어진 중축합 촉매에 있어서, 고체 염기 100 중량부에 대한 규소 산화물, 알루미늄 산화물 및 지르코늄 산화물의 중량부 수는 각각 SiO₂, Al₂O₃ 및 ZrO₂로 환산한 것이며, 복합 산화물의 경우는, 이것에 포함되는 원소가 규소, 알루미늄 및 지르코늄일 때, 각각 SiO₂, Al₂O₃ 및 ZrO₂로서 환산하여 구한 것이다.

- <184> 실시예 1
- <185> (중축합 촉매 A의 조제)
- <186> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 190.9 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.2 g/L) 0.016 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 0.016 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 0.02 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <187> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 0.1 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 A를 얻었다.
- <188> (폴리에스테르 a의 제조)
- <189> 촉관을 부착한 유리제 반응조에 테레프탈산디메틸 13.6 g(0.070 몰), 에틸렌글리콜 10.0 g(0.16 몰), 아세트산 칼슘 이수화물 0.022 g 및 중축합 촉매 A 0.0013 g(2.1×10^{-5} 몰, 테레프탈산디메틸 100 몰부에 대하여 0.03 몰부)을 넣고, 이 반응조의 일부를 온도 197℃의 오일 배스에 넣어, 테레프탈산디메틸을 에틸렌글리콜에 용해시켰다. 반응조의 저부에 이르도록, 모세관을 반응관 내에 삽입하고, 이 모세관을 이용해서, 반응조 내에 1 시간 질소를 불어 넣고, 생성된 메탄올의 대부분을 유출시키면서, 2 시간 가열을 계속하여 BHET를 함유하는 올리고머를 얻었다.
- <190> 이어서, 222℃에서 15 분간 가열하면, 에틸렌글리콜이 유출되어, 중축합이 개시되었다. 이 후, 283℃로 승온하고, 이 온도로 유지하면, 에틸렌글리콜이 더 유출되어, 중축합이 진행되었다. 10 분 후, 감압을 개시하고, 15 분간에 걸쳐서, 27 Pa 이하까지 압력을 저감하였다. 그 후, 3 시간으로 중축합을 종료하였다. 중축합 반응의 종료 후, 반응조 내를 질소 가스로 상압으로 되돌리고, 얻어진 폴리에스테르를 반응조의 저부의 배출구로부터 스트랜드 상태로 토출시키고, 냉각하고 절단하여 폴리에스테르의 펠릿을 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <191> 실시예 2
- <192> (폴리에스테르 b의 제조)
- <193> 테레프탈산 43 g(0.26 몰)과 에틸렌글리콜 19 g(0.31 몰)을 반응조에 넣고, 질소 가스 분위기하에 교반하여, 슬러리로 하였다. 이 반응조의 온도를 250℃, 대기압에 대한 상대 압력을 1.2×10^5 Pa로 유지하면서, 4 시간에 걸쳐서 에스테르화 반응을 행하였다. 이렇게 하여 얻어진 저분자량 올리고머 중, 50 g을 질소 가스 분위기하, 온도 250℃, 상압으로 유지한 중축합 반응조로 옮겼다.
- <194> 중축합 촉매 A 0.0024 g(3.9×10^{-5} 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.015 몰부)을 미리 에틸렌글리콜에 분산시켜서 슬러리로 하고, 이 슬러리를 상기 중축합 반응조에 첨가하였다. 이 후, 반응조 내를 3 시간에 걸쳐서 250℃에서 280℃까지 승온하고, 이 온도를 유지함과 동시에, 1 시간에 걸쳐서 상압으로부터 절대 압력 40 Pa로 감압하고, 이 압력을 유지하면서, 또한 2 시간 가열을 계속하여 중축합 반응을 행하였다. 중축합 반응의 종료 후, 반응조 내를 질소 가스로 상압으로 되돌리고, 얻어진 폴리에스테르를 반응조의 저부의 배출구로부터 스트랜드 상태로 토출시키고, 냉각하고 절단하여 폴리에스테르의 펠릿을 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <195> 실시예 3
- <196> (중축합 촉매 B의 조제)
- <197> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 381.8 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어

어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO_2 환산으로 69.2 g/L) 0.016 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 0.016 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 0.02 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.

- <198> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 10 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 0.1 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 B를 얻었다.
- <199> (폴리에스테르 c의 제조)
- <200> 상기 중축합 촉매 B를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <201> 실시예 4
- <202> (폴리에스테르 d의 제조)
- <203> 상기 중축합 촉매 B를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <204> 실시예 5
- <205> (중축합 촉매 C의 조제)
- <206> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO_2 로서 29 중량%) 190.9 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO_2 환산으로 69.2 g/L) 0.16 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 0.16 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 0.2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <207> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 1 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 C를 얻었다.
- <208> (폴리에스테르 e의 제조)
- <209> 상기 중축합 촉매 C를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <210> 실시예 6
- <211> (폴리에스테르 f의 제조)
- <212> 상기 중축합 촉매 C를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <213> 실시예 7
- <214> (중축합 촉매 D의 조제)
- <215> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO_2 로서 29 중량%) 381.8 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO_2 환산으로 69.2 g/L) 0.16 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 0.16 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 0.2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.

- <216> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 10 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 1 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 D를 얻었다.
- <217> (폴리에스테르 g의 제조)
- <218> 상기 중축합 촉매 D를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <219> 실시예 8
- <220> (폴리에스테르 h의 제조)
- <221> 상기 중축합 촉매 D를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <222> 실시예 9
- <223> (중축합 촉매 E의 조제)
- <224> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29중량%) 38.2 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.2 g/L) 1.6 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 1.6 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <225> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 1 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 E를 얻었다.
- <226> (폴리에스테르 i의 제조)
- <227> 상기 중축합 촉매 E를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <228> 실시예 10
- <229> (폴리에스테르 j의 제조)
- <230> 상기 중축합 촉매 E를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <231> 실시예 11
- <232> (중축합 촉매 F의 조제)
- <233> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 190.9 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.2 g/L) 1.6 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 1.6 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <234> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 F를 얻었다.

- <235> (폴리에스테르 k의 제조)
- <236> 상기 중축합 촉매 F를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <237> 실시예 12
- <238> (폴리에스테르 l의 제조)
- <239> 상기 중축합 촉매 F를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <240> 실시예 13
- <241> (중축합 촉매 G의 조제)
- <242> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 381.8 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.2 g/L) 1.6 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 1.6 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <243> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 10 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 G를 얻었다.
- <244> (폴리에스테르 m의 제조)
- <245> 상기 중축합 촉매 G를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <246> 실시예 14
- <247> (폴리에스테르 n의 제조)
- <248> 상기 중축합 촉매 G를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <249> 실시예 15
- <250> (중축합 촉매 H의 조제)
- <251> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 763.6 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.2 g/L) 1.6 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 1.6 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <252> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 20 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 H를 얻었다.
- <253> (폴리에스테르 o의 제조)
- <254> 상기 중축합 촉매 H를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.

- <255> 실시예 16
- <256> (폴리에스테르 p의 제조)
- <257> 상기 중축합 촉매 H를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <258> 실시예 17
- <259> (중축합 촉매 I의 조제)
- <260> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 190.9 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.2 g/L) 3.2 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 3.2 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 4 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <261> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 20 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 I를 얻었다.
- <262> (폴리에스테르 q의 제조)
- <263> 상기 중축합 촉매 I를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <264> 실시예 18
- <265> (폴리에스테르 r의 제조)
- <266> 상기 중축합 촉매 I를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <267> 실시예 19
- <268> (중축합 촉매 J의 조제)
- <269> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 190.9 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.2 g/L) 8.0 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 8.0 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 10 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <270> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 50 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 J를 얻었다.
- <271> (폴리에스테르 s의 제조)
- <272> 상기 중축합 촉매 J를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <273> 실시예 20
- <274> (폴리에스테르 t의 제조)
- <275> 상기 중축합 촉매 J를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻

어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.

- <276> 실시예 21
- <277> (중축합 촉매 K의 조제)
- <278> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 알루미늄산나트륨 수용액(Al_2O_3 로서 19 중량%) 495.3 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 알루미늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO_2 환산으로 69.2 g/L) 1.6 L와 수산화나트륨 수용액($NaOH$ 환산으로 99.6 g/L) 1.6 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <279> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 알루미늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 K를 얻었다.
- <280> (폴리에스테르 u의 제조)
- <281> 상기 중축합 촉매 K를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <282> 실시예 22
- <283> (중축합 촉매 L의 조제)
- <284> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 옥시염화지르코늄 수용액(ZrO_2 로서 10 중량%) 1136.7 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 수산화나트륨을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 지르코늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO_2 환산으로 69.2 g/L) 1.6 L와 수산화나트륨 수용액($NaOH$ 환산으로 99.6 g/L) 1.6 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <285> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 지르코늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 L을 얻었다.
- <286> (폴리에스테르 v의 제조)
- <287> 상기 중축합 촉매 L을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <288> 실시예 23
- <289> (중축합 촉매 M의 조제)
- <290> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO_2 로서 29 중량%) 95.5 g과 알루미늄산나트륨 수용액(Al_2O_3 로서 19 중량%) 247.6 g을 첨가하였다. 또한 pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소와 알루미늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO_2 환산으로 69.2 g/L) 1.6 L와 수산화나트륨 수용액($NaOH$ 환산으로 99.6 g/L) 1.6 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <291> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 규소와 알루미늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5

중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 M을 얻었다.

<292> (폴리에스테르 w의 제조)

<293> 상기 중축합 촉매 M을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.

<294> 실시예 24

<295> (중축합 촉매 N의 조제)

<296> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 95.5 g과 옥시염화지르코늄 수용액(ZrO₂로서 10 중량%) 568.4 g을 첨가하고, pH 8.5에서 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소와 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.2 g/L) 1.6 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 1.6 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.

<297> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 규소와 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 N을 얻었다.

<298> (폴리에스테르 x의 제조)

<299> 상기 중축합 촉매 N을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.

<300> 실시예 25

<301> (중축합 촉매 O의 조제)

<302> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 알루미늄나트륨 수용액(Al₂O₃로서 19 중량%) 247.6 g과 옥시염화지르코늄 수용액(ZrO₂로서 10 중량%) 568.4 g을 첨가하고, pH 8.5에서 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 알루미늄과 지르코늄 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.2 g/L) 1.6 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 1.6 L를 그 pH가 10.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.

<303> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 알루미늄과 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 O를 얻었다.

<304> (폴리에스테르 y의 제조)

<305> 상기 중축합 촉매 O를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.

<306> 실시예 26

<307> (중축합 촉매 P의 조제)

<308> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 물 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 63.6 g과 알루미늄나트륨 수용액(Al₂O₃로서 19 중량%) 165.1 g과 옥시염화지르코늄 수용액(ZrO₂로서 10 중량%) 378.9 g을 첨가하고, pH 8.5에서 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소와 알루미늄과 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.2 g/L) 1.6 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 99.6 g/L) 1.6 L를 그 pH가 10.0이 되도록,

동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.

- <309> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여 규소와 알루미늄과 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 P를 얻었다.
- <310> (폴리에스테르 z의 제조)
- <311> 상기 중축합 촉매 P를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <312> 실시예 27
- <313> (중축합 촉매 Q의 조제)
- <314> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 86.2 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.4 g/L) 0.07 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 0.07 L를 그 pH가 9.0이 되도록, 동시에 0.2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <315> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 1 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 Q를 얻었다.
- <316> (폴리에스테르 aa의 제조)
- <317> 상기 중축합 촉매 Q를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <318> 실시예 28
- <319> (폴리에스테르 ab의 제조)
- <320> 상기 중축합 촉매 Q를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <321> 실시예 29
- <322> (중축합 촉매 R의 조제)
- <323> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 172.4 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.4 g/L) 0.07 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 0.07 L를 그 pH가 9.0이 되도록, 동시에 0.2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <324> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 10 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 1 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 R을 얻었다.
- <325> (폴리에스테르 ac의 제조)
- <326> 상기 중축합 촉매 R을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻

어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.

- <327> 실시예 30
- <328> (폴리에스테르 ad의 제조)
- <329> 상기 중축합 촉매 R을 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <330> 실시예 31
- <331> (중축합 촉매 S의 조제)
- <332> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 17.2 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.4 g/L) 0.7 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 0.7 L를 그 pH가 9.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <333> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 1 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 S를 얻었다.
- <334> (폴리에스테르 ae의 제조)
- <335> 상기 중축합 촉매 S를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <336> 실시예 32
- <337> (폴리에스테르 af의 제조)
- <338> 상기 중축합 촉매 S를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <339> 실시예 33
- <340> (중축합 촉매 T의 조제)
- <341> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 86.2 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.4 g/L) 0.7 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 0.7 L를 그 pH가 9.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 표면에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <342> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 T를 얻었다.
- <343> (폴리에스테르 ag의 제조)
- <344> 상기 중축합 촉매 T를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <345> 실시예 34
- <346> (폴리에스테르 ah의 제조)

- <347> 상기 중축합 촉매 T를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <348> 실시예 35
- <349> (중축합 촉매 U의 조제)
- <350> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 172.4 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.4 g/L) 0.7 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 0.7 L를 그 pH가 9.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <351> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 10 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 U를 얻었다.
- <352> (폴리에스테르 ai의 제조)
- <353> 상기 중축합 촉매 U를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <354> 실시예 36
- <355> (폴리에스테르 aj의 제조)
- <356> 상기 중축합 촉매 U를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <357> 실시예 37
- <358> (중축합 촉매 V의 조제)
- <359> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 86.2 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.4 g/L) 3.5 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 3.5 L를 그 pH가 9.0이 되도록, 동시에 10 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <360> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 50 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 V를 얻었다.
- <361> (폴리에스테르 ak의 제조)
- <362> 상기 중축합 촉매 V를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <363> 실시예 38
- <364> (폴리에스테르 al의 제조)
- <365> 상기 중축합 촉매 V를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <366> 실시예 39

- <367> (중축합 촉매 W의 조제)
- <368> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 알루미늄산나트륨 수용액(Al_2O_3 로서 19 중량%) 223.7 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 알루미늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO_2 환산으로 69.4 g/L) 0.7 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 0.7 L를 그 pH가 9.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <369> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여 알루미늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 W를 얻었다.
- <370> (폴리에스테르 am의 제조)
- <371> 상기 중축합 촉매 W를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <372> 실시예 40
- <373> (중축합 촉매 X의 조제)
- <374> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 옥시염화지르코늄 수용액(ZrO_2 로서 10 중량%) 513.3 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 수산화나트륨을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 지르코늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO_2 환산으로 69.4 g/L) 0.7 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 0.7 L를 그 pH가 9.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <375> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여 지르코늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 X를 얻었다.
- <376> (폴리에스테르 an의 제조)
- <377> 상기 중축합 촉매 X를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <378> 실시예 41
- <379> (중축합 촉매 Y의 조제)
- <380> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO_2 로서 29 중량%) 43.1 g과 알루미늄산나트륨 수용액(Al_2O_3 로서 19 중량%) 111.8 g을 첨가하였다. 또한, pH 8.5가 될 때까지 황산을 넣고, 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 규소와 알루미늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO_2 환산으로 69.4 g/L) 0.7 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 0.7 L를 그 pH가 9.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <381> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여 규소와 알루미늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 Y를 얻었다.
- <382> (폴리에스테르 ao의 제조)

- <383> 상기 중축합 촉매 Y를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <384> 실시예 42
- <385> (중축합 촉매 Z의 조제)
- <386> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 43.1 g과 옥시염화지르코늄 수용액(ZrO₂로서 10 중량%) 256.7 g을 첨가하고, pH 8.5에서 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 규소와 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.4 g/L) 0.7 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 0.7 L를 그 pH가 9.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <387> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여 규소와 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 Z를 얻었다.
- <388> (폴리에스테르 ap의 제조)
- <389> 상기 중축합 촉매 Z를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <390> 실시예 43
- <391> (중축합 촉매 AA의 조제)
- <392> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 알루미늄산나트륨 수용액(Al₂O₃로서 19 중량%) 111.9 g과 옥시염화지르코늄 수용액(ZrO₂로서 10 중량%) 256.6 g을 첨가하고, pH 8.5에서 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 알루미늄과 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.4 g/L) 0.7 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 0.7 L를 그 pH가 9.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.
- <393> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여 알루미늄과 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 AA를 얻었다.
- <394> (폴리에스테르 aq의 제조)
- <395> 상기 중축합 촉매 AA를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <396> 실시예 44
- <397> (중축합 촉매 AB의 조제)
- <398> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 물 슬러리(100 g/L) 5.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 60℃로 승온, 유지하면서, 규산나트륨 수용액(SiO₂로서 29 중량%) 28.7 g과 알루미늄산나트륨 수용액(Al₂O₃로서 19 중량%) 74.6 g과 옥시염화지르코늄 수용액(ZrO₂로서 10 중량%) 171.1 g을 첨가하고, pH 8.5에서 1 시간 숙성을 행하였다. 그 후, 여과, 수세하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 규소와 알루미늄과 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다. 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 슬러리에 사염화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.4 g/L) 0.7 L와 수산화나트륨 수용액(NaOH 환산으로 100 g/L) 0.7 L를 그 pH가 9.0이 되도록, 동시에 2 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로

로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다.

- <399> 이렇게 하여 얻어진 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트 입자의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여 규소와 알루미늄과 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층 5 중량부와 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 10 중량부를 갖는 본 발명에 따른 중축합 촉매 AB를 얻었다.
- <400> (폴리에스테르 ar의 제조)
- <401> 상기 중축합 촉매 AB를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 2에 나타낸다.
- <402> 비교예 1
- <403> (티탄산과 수산화마그네슘의 혼합물의 조제)
- <404> 사업화티탄 수용액(TiO₂ 환산으로 69.4 g/L) 7.2 L를 조제하였다. 상기 사업화티탄 수용액을 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 이 사업화티탄 수용액에 교반하면서 그 pH가 7.0이 되도록 적하하였다. 적하 종료 후, 슬러리로 부터 티탄산을 여과하고, 수세한 후, 재여과하여 티탄산의 케이크(TiO₂ 환산으로 33 중량%)를 얻었다.
- <405> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 상기 티탄산의 케이크(TiO₂ 환산으로 33 중량%) 335 g을 첨가하고, 2 시간 교반하며, 교반 종료 후, 1 시간 숙성하였다. 이러한 슬러리로 부터 혼합물을 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 티탄산과 수산화마그네슘의 혼합물을 얻었다. 이 혼합물에 있어서의 티탄산의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, TiO₂ 환산으로 10 중량부였다.
- <406> (폴리에스테르 as의 제조)
- <407> 실시예 1에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 상기 티탄산과 수산화마그네슘의 혼합물 0.0013 g(2.1×10^{-5} 몰, 테레프탈산디메틸 100 몰부에 대하여 0.03 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 3에 나타낸다.
- <408> 비교예 2
- <409> (폴리에스테르 at의 제조)
- <410> 실시예 2에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 비교예 1에서 얻어진 티탄산과 수산화마그네슘의 혼합물 0.0024 g(3.9×10^{-5} 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.015 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 3에 나타낸다.
- <411> 비교예 3
- <412> (티탄산과 하이드로탈사이트의 혼합물의 조제)
- <413> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 슬러리(100 g/L) 11.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 비교예 1에서 얻어진 티탄산의 케이크(TiO₂ 환산으로 33 중량%) 334 g을 첨가하고, 2 시간 교반하며, 교반 종료 후, 1 시간 숙성하였다. 이러한 슬러리로 부터 혼합물을 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 티탄산과 하이드로탈사이트의 혼합물을 얻었다. 이 혼합물에 있어서의 티탄산의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, TiO₂ 환산으로 10 중량부였다.
- <414> (폴리에스테르 au의 제조)
- <415> 실시예 1에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 상기 티탄산과 하이드로탈사이트의 혼합물 0.012 g(2.1×10^{-5} 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.030 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 3에 나타낸다.
- <416> 비교예 4

- <417> (폴리에스테르 av의 제조)
- <418> 실시예 2에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 비교예 3에서 얻어진 티탄산과 하이드로탈사이트의 혼합물 0.022 g(3.9×10^{-5} 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.015 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 3에 나타낸다.
- <419> 비교예 5
- <420> (티탄산과 규소 산화물과 수산화마그네슘의 혼합물의 조제)
- <421> 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘의 슬러리(123 g/L) 9.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 실리카(와코 준야쿠 제조) 110 g과 비교예 1에서 얻어진 티탄산의 케이크(TiO_2 환산으로 33 중량%) 335 g을 첨가하고, 2 시간 교반하며, 교반 종료 후, 1 시간 숙성하였다. 이러한 슬러리로부터 혼합물을 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 티탄산과 실리카와 수산화마그네슘의 혼합물을 얻었다.
- <422> (폴리에스테르 aw의 제조)
- <423> 실시예 1에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 상기 티탄산과 실리카와 수산화마그네슘의 혼합물 0.0013 g(2.1×10^{-5} 몰, 테레프탈산디메틸 100 몰부에 대하여 0.03 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 3에 나타낸다.
- <424> 비교예 6
- <425> (티탄산과 규소 산화물과 하이드로탈사이트의 혼합물의 조제)
- <426> 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트의 슬러리(100 g/L) 11.0 L를 25 L 용량의 반응기에 넣은 후, 실리카(와코 준야쿠 제조) 110 g과 비교예 1에서 얻어진 티탄산의 케이크(TiO_2 환산으로 33 중량%) 334 g을 첨가하고, 2 시간 교반하며, 교반 종료 후, 1 시간 숙성하였다. 이러한 슬러리로부터 혼합물을 여과하고, 수세, 건조한 후 분쇄하여 티탄산과 규소 산화물과 하이드로탈사이트의 혼합물을 얻었다.
- <427> (폴리에스테르 ax의 제조)
- <428> 실시예 1에 있어서, 중축합 촉매 A 대신에, 상기 티탄산과 실리카와 하이드로탈사이트의 혼합물 0.012 g(2.1×10^{-5} 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.030 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색조 및 헤이즈 값을 표 3에 나타낸다.

표 2

	폴리에스테르	중축합 촉매	고유 점도 (dL/g)	색상			헤이즈 값 (%)
				L값	a값	b값	
실시예 1	a	A	0.68	91.5	-2.5	+1.4	4.1
실시예 2	b	A	0.70	90.2	-2.5	+1.6	4.0
실시예 3	c	B	0.59	89.4	-2.1	+1.4	3.8
실시예 4	d	B	0.59	93.5	-2.0	+1.3	3.7
실시예 5	e	C	0.69	90.3	-2.4	+1.3	3.7
실시예 6	f	C	0.70	93.5	-2.3	+1.5	4.2
실시예 7	g	D	0.66	92.4	-1.9	+1.5	4.0
실시예 8	h	D	0.64	93.8	-2.1	+1.3	3.9
실시예 9	i	E	0.73	92.8	-2.5	+1.6	3.8
실시예 10	j	E	0.72	89.0	-2.6	+1.5	4.2
실시예 11	k	F	0.68	92.7	-2.1	+1.7	4.1
실시예 12	l	F	0.72	94.0	-2.0	+1.5	3.8
실시예 13	m	G	0.65	90.9	-2.4	+1.5	4.0
실시예 14	n	G	0.64	92.9	-2.5	+1.7	3.8
실시예 15	o	H	0.71	91.9	-2.1	+1.6	4.1
실시예 16	p	H	0.67	93.8	-2.1	+1.2	4.0
실시예 17	q	I	0.73	94.4	-2.1	+1.3	3.7
실시예 18	r	I	0.71	89.0	-2.2	+1.5	4.0
실시예 19	s	J	0.59	93.3	-2.0	+1.6	4.1
실시예 20	t	J	0.67	89.7	-2.4	+1.3	3.8
실시예 21	u	K	0.64	89.7	-2.1	+1.6	4.1
실시예 22	v	L	0.66	90.7	-1.9	+1.7	4.1

<429>

	폴리에스테르	중축합 촉매	고유 점도 (dL/g)	색상			헤이즈 값 (%)
				L 값	a 값	b 값	
실시예 23	w	M	0.68	90.3	-2.0	+1.8	3.9
실시예 24	x	N	0.61	89.2	-2.4	+1.8	4.1
실시예 25	y	O	0.64	91.4	-1.9	+1.7	4.0
실시예 26	z	P	0.65	89.4	-2.1	+1.7	4.2
실시예 27	aa	Q	0.73	89.9	-2.4	+1.3	4.0
실시예 28	ab	Q	0.68	93.9	-2.4	+1.4	3.9
실시예 29	ac	R	0.61	90.3	-1.9	+1.2	3.8
실시예 30	ad	R	0.59	89.3	-2.0	+1.3	4.1
실시예 31	ae	S	0.70	89.0	-2.1	+1.1	4.4
실시예 32	af	S	0.61	91.9	-2.4	+1.2	4.1
실시예 33	ag	T	0.62	90.9	-2.3	+1.1	4.2
실시예 34	ah	T	0.67	90.5	-2.5	+1.1	3.9
실시예 35	ai	U	0.60	92.3	-2.2	+1.3	3.9
실시예 36	aj	U	0.61	89.8	-2.5	+1.4	3.7
실시예 37	ak	V	0.73	90.7	-2.1	+1.2	4.0
실시예 38	al	V	0.64	89.4	-2.4	+1.3	3.8
실시예 39	am	W	67.00	90.5	-2.3	+1.5	4.1
실시예 40	an	X	0.66	90.2	-2.5	+1.4	3.9
실시예 41	ao	Y	0.67	89.5	-2.5	+1.1	3.9
실시예 42	ap	Z	0.65	90.1	-2.2	+1.1	3.9
실시예 43	aq	AA	0.61	89.7	-2.1	+1.7	4.2
실시예 44	ar	AB	0.62	91.0	-2.5	+1.4	4.3

<430>

표 3

	폴리에스테르	중축합 촉매	고유 점도 (dL/g)	색상			헤이즈 값 (%)
				L 값	a 값	b 값	
비교예 1	as	*1)	0.35	63.0	-2.9	+10.5	13.3
비교예 2	at	*1)	0.40	62.0	-2.4	+10.2	12.7
비교예 3	au	*2)	0.65	72.3	-2.7	+9.5	9.9
비교예 4	av	*2)	0.59	75.3	-3.1	+9.2	10.6
비교예 5	aw	*3)	0.34	60.0	-2.5	+10.7	13.1
비교예 6	ax	*4)	0.64	72.4	-2.6	+9.4	9.5

<431>

<432>

(주) *1) 티탄산과 수산화마그네슘의 혼합물

<433>

*2) 티탄산과 하이드로탈사이트의 혼합물

<434>

*3) 티탄산과 규소 산화물과 수산화마그네슘의 혼합물

<435>

*4) 티탄산과 규소 산화물과 하이드로탈사이트의 혼합물