



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월31일

(11) 등록번호 10-1507627

(24) 등록일자 2015년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 63/85 (2006.01) C08G 63/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7005399

(22) 출원일자(국제) 2008년08월14일

심사청구일자 2013년03월26일

(85) 번역문제출일자 2010년03월11일

(65) 공개번호 10-2010-0066507

(43) 공개일자 2010년06월17일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/064860

(87) 국제공개번호 WO 2009/025312

국제공개일자 2009년02월26일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-214204 2007년08월20일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006188567 A

(73) 특허권자

사카이가가꾸고오교가부시끼가이샤

일본국 오사카후 사카ishi 사카이쿠 에비스지마쵸 5쵸 2반치

(72) 발명자

시미즈 히로미츠

일본 590-0985 오사카후 사카ishi 사카이쿠 에비스지마쵸 5쵸 1 사카이가가꾸고오교가부시끼가이샤 내

다바타 게이치

일본 590-0985 오사카후 사카ishi 사카이쿠 에비스지마쵸 5쵸 1 사카이가가꾸고오교가부시끼가이샤 내

가몬 아키히로

일본 590-0985 오사카후 사카ishi 사카이쿠 에비스지마쵸 5쵸 1 사카이가가꾸고오교가부시끼가이샤 내

(74) 대리인

송승필

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매와 그 제조 방법과 폴리에스테르의 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 따르면, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매의 제조 방법으로서, 고체 염기 입자를 분산시킨 유기 용매 중에서, 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 고체 염기 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하는 제조 방법이 제공된다. 본 발명에 따르면, 바람직하게는, 상기 방법에 있어서, 고체 염기 입자를 분산시킨 유기 용매 중에서, 유기 규소 화합물 및/또는 유기 알루미늄 화합물 및/또는 유기 지르코늄 화합물을 가수분해하여, 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 계속해서, 이와 같이, 내측 피복층을 형성한 고체 염기 입자를 분산시킨 상기 유기 용매 중에서 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성한다.

특허청구의 범위

청구항 1

디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매의 제조 방법으로서, 고체 염기 입자를 분산시킨 유기 용매 중에서, 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 고체 염기 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 2

디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매의 제조 방법으로서, 고체 염기 입자를 분산시킨 유기 용매 중에서, 유기 규소 화합물, 유기 알루미늄 화합물 및 유기 지르코늄 화합물로부터 선택되는 1종 이상을 가수분해하여, 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 계속해서, 이와 같이, 내측 피복층을 형성한 고체 염기 입자를 분산시킨 상기 유기 용매 중에서 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 용매가 지방족 1가 알코올 및 지방족 2가 알코올에서 선택되는 적어도 1종인 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 용매가 에틸렌글리콜인 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 고체 염기가 수산화마그네슘인 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 고체 염기가 하이드로탈사이트인 제조 방법.

청구항 7

고체 염기 입자를 분산시킨 유기 용매 중에서, 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 고체 염기 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하여 얻어지는, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매.

청구항 8

고체 염기 입자를 분산시킨 유기 용매 중에서, 유기 규소 화합물, 유기 알루미늄 화합물 및 유기 지르코늄 화합물로부터 선택되는 1종 이상을 가수분해하여, 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 계속해서, 이와 같이, 내측 피복층을 형성한 고체 염기 입자를 분산시킨 상기 유기 용매 중에서 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하여 얻어지는, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 유기 용매가 지방족 1가 알코올 및 지방족 2가 알코올에서 선택되는 적어도 1종인 폴리에스테르 제조용 촉매.

청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서, 유기 용매가 에틸렌글리콜인 폴리에스테르 제조용 촉매.

청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서, 고체 염기가 수산화마그네슘인 폴리에스테르 제조용 촉매.

청구항 12

제7항 또는 제8항에 있어서, 고체 염기가 하이드로탈사이트인 폴리에스테르 제조용 촉매.

청구항 13

방향족 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 알킬렌글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의해, 상기 방향족 디카르복실산비스(히드록실알킬)에스테르를 포함하는 올리고머를 제조하고, 계속해서, 제7항 또는 제8항에 기재된 중축합 촉매의 존재하에서 이 올리고머를 용융 중축합시키는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매와 그 제조 방법과 이것을 이용하는 폴리에스테르의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등으로 대표되는 폴리에스테르는, 기계적 특성과 화학적 특성이 우수하고, 각각의 특성에 따라, 예컨대, 의료용이나 산업 자재용 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.

[0003] 대표적인 폴리에스테르인 방향족 디카르복실산 성분과 알킬렌글리콜 성분을 주된 구성 성분으로 하는 폴리에스테르, 예컨대, 폴리에틸렌테레프탈레이트는, 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 에스테르화 반응이나, 테레프탈산디메틸과 에틸렌글리콜의 에스테르 교환에 의해 비스(2-히드록시에틸)테레프탈레이트(BHET)와 이것을 포함하는 올리고머를 제조하고, 이것을 중축합 촉매의 존재하에 진공 중, 고온하에 용융 중축합시킴으로써 제조되고 있다.

[0004] 종래, 이러한 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매로서는, 예컨대, 일본 특허 공개 평성 제9-291141호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 삼산화안티몬이 널리 이용되고 있다. 삼산화안티몬은, 저렴하고 우수한 촉매 활성을 갖는 촉매이지만, 중축합 시에 금속안티몬이 석출되어, 얻어지는 폴리에스테르가 거무스름해지고, 또한, 얻어지는 폴리에스테르에 이물이 혼입된다는 문제가 있는 것 외에, 본래, 독성을 갖는다고 하는 문제가 있기 때문에, 최근에 와서는, 안티몬을 포함하지 않는 촉매의 개발이 요망되고 있다.

[0005] 그래서, 예컨대, 우수한 촉매 활성을 가지며, 색상과 열 안정성이 우수한 폴리에스테르를 제공하는 촉매로서, 게르마늄 화합물로 이루어지는 촉매가 알려져 있으나, 이 촉매는 매우 고가일 뿐만 아니라, 중합 중에 반응계로부터 밖으로 유출(溜出)되기 쉽기 때문에, 반응계의 촉매 농도가 경시적으로 변화하여, 중합의 제어가 곤란해진다는 문제를 갖고 있다.

[0006] 한편, 예컨대, 일본 특허 공개 소화 제46-3395호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 글리콜티타네이트 등의 유기 티탄 화합물을 디메틸테레프탈레이트와 에틸렌글리콜의 에스테르 교환에 의한 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매로서 이용할 수 있는 것이 이미 알려져 있다. 또한, 예컨대, 일본 특허 공개 소화 제49-57092호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 테트라알콕시티타네이트로 이루어지는 중축합 촉매가 알려져 있으나, 얻어지는 폴리에스테르가 용융 성형 시에 열 열화(劣化)하여, 착색되기 쉽다는 문제가 있다.

[0007] 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 보여지는 바와 같이, 할로겐화티탄이나 티탄알콕시드를 가수분해하여 티탄 수산화물을 얻고, 이것을 30℃~350℃의 온도에서 가열하여, 탈수, 건조하며, 이렇게 해서 얻어지는 고체상의 티탄 화합물을 중축합 촉매로서 이용하는 것이 제안되어 있다.

[0008] 그러나, 상술한 중축합 촉매의 제법은, 모두 건조, 분쇄를 거쳐 얻어지는 것으로, 그 결과, 적지 않게 입자 응집이 발생하여, 반응 중인 촉매 분산성이 악화되기 때문에, 본래의 촉매 성능을 발휘할 수 없는 경우가 있고, 그리고 얻어지는 폴리에스테르는, 용융 성형 시에 열 열화하여 착색되기 쉬우며, 또한, 투명성이 뒤떨어지는 경향이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명자들은, 종래의 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매에 있어서의 상술한 문제를 해결하기 위해서 예의 연구한 결과, 고체 염기 입자를 분산시킨 유기 용매 중, 바람직하게는, 지방족 1가 알코올 및 지방족 2가 알코올에서 선택되는 적어도 1종의 유기 용매 중에서, 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 고체 염기 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성시키고, 이것을 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매로서 이용함으로써, 폴리에스테르의 제조 시, 분해가 억제되어, 촉매를 구성하는 금속 원소(티탄)의 단위 중량당, 높은 중합 활성으로 고분자량의 폴리에스테르를 제공하며, 또한, 이 폴리에스테르는, 용융 성형 시, 열 열화에 의한 착색이 거의 없는 것을 발견하고, 본 발명에 이른 것이다.

[0010] 따라서, 본 발명은, 안티몬을 포함하지 않으면서, 우수한 촉매 활성을 가지며, 색상과 투명성이 우수한 폴리에스테르를 제공하는 폴리에스테르 제조용 중축합 촉매의 제조 방법과, 그러한 중축합 촉매와, 그러한 중축합 촉매를 이용하는 폴리에스테르의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명에 따르면, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매의 제조 방법으로서, 고체 염기 입자를 분산시킨 유기 용매 중에서, 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 고체 염기 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하는 것을 특징으로 하는 제조 방법이 제공된다. 이하, 이 제조 방법을 본 발명의 제1 방법이라고 한다.

[0012] 또한, 본 발명에 따르면, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매의 제조 방법으로서, 고체 염기 입자를 분산시킨 유기 용매 중에서, 유기 규소 화합물 및/또는 유기 알루미늄 화합물 및/또는 유기 지르코늄 화합물을 가수분해하여, 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 계속해서, 이와 같이, 내측 피복층을 형성한 고체 염기 입자를 분산시킨 상기 용매 중에서 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하는 것을 특징으로 하는 제조 방법이 제공된다. 이하, 이 제조 방법을 본 발명의 제2 방법이라고 한다.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 고체 염기는, 바람직하게는, 수산화마그네슘 또는 하이드로탈사이트이다. 또한, 본 발명에 따르면, 상기 유기 용매는, 바람직하게는, 지방족 1가 알코올 및 지방족 2가 알코올에서 선택되는 적어도 1종이고, 가장 바람직하게는, 에틸렌글리콜이다.

[0014] 또한, 본 발명에 따르면, 고체 염기 입자를 분산시킨 상기 유기 용매 중에서, 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 고체 염기 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성함으로써 얻어지는, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매가 제공된다.

[0015] 또한, 본 발명에 따르면, 고체 염기 입자를 분산시킨 상기 유기 용매 중에서, 유기 규소 화합물 및/또는 유기 알루미늄 화합물 및/또는 유기 지르코늄 화합물을 가수분해하여, 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 계속해서, 이와 같이, 내측 피복층을 형성한 고체 염기 입자를 분산시킨 상기 용매 중에서 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성함으로써 얻어지는, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매가 제공된다.

[0016] 상기한 것 외에, 본 발명에 따르면, 방향족 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 알킬렌글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의해, 상기 방향족 디카르복실산비스(히드록실알킬)에스테르를 포함

하는 올리고머를 제조하고, 계속해서, 상술한 중축합 촉매의 존재하에서 이 올리고머를 고진공하에 고온에서 용융 중축합시키는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르의 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 방법에 따르면, 폴리에스테르 중축합 촉매가 당초부터 용매 중에 분산된 분산액으로서 얻어진다. 특히, 상기 용매로서 에틸렌글리콜을 이용함으로써, 얻어진 촉매를 그대로, 에틸렌글리콜을 폴리에스테르의 하나의 원료로 하는 폴리에스테르의 제조를 위한 중축합 반응에 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법에 의해 얻어지는 촉매에 따르면, 폴리에스테르의 제조 시, 폴리에스테르의 거무스름해짐이나 폴리에스테르 중으로의 이물의 혼입 없이, 또한, 폴리에스테르의 분해 없이, 높은 중합 활성으로, 우수한 색상과 투명성을 갖는 고분자량 폴리에스테르를 얻을 수 있다.

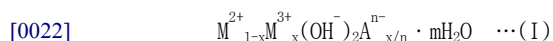
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 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 된다. 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.

[0019] 수산화마그네슘 입자는, 예컨대, 염화마그네슘이나 질산마그네슘 등과 같은 수용성 마그네슘염의 수성 용액을 수산화나트륨이나 암모니아 등의 알칼리로 중화하고, 수산화마그네슘을 침전시켜 얻어진다. 이러한 수용성 마그네슘염의 수성 용액을 알칼리로 중화하여, 수산화마그네슘의 입자를 얻는 경우, 수용성 마그네슘염의 수용액과 알칼리를 동시 중화해도 되고, 또한, 한쪽을 다른쪽에 더하여 중화해도 된다.

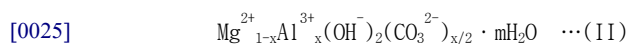
[0020] 또한, 상기 수산화마그네슘 입자는, 그 유래는, 조금도 제약되는 것은 아니며, 예컨대, 천연 광석을 분쇄하여 얻어진 분말, 마그네슘염 수용액을 알칼리로 중화하여 얻어진 분말 등이어도 된다.

[0021] 또한, 하이드로탈사이트는, 바람직하게는, 하기 일반식 I로 표시된다:



[0023] 상기 식에서, M^{2+} 는 Mg^{2+} , Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 에서 선택되는 적어도 1종의 2가 금속 이온을 나타내고, M^{3+} 는 Al^{3+} , Fe^{3+} 및 Ti^{3+} 에서 선택되는 적어도 1종의 3가 금속 이온을 나타내며, A^{n-} 는 SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} 및 OH^- 에서 선택되는 적어도 1종의 음이온을 나타내고, n은 상기 음이온의 가수를 나타내며, x는 $0 < x < 0.5$ 를 만족하는 수이고, m은 $0 \leq m < 2$ 를 만족하는 수이다.

[0024] 특히, 본 발명에서는, M^{2+} 가 Mg^{2+} 이고, M^{3+} 가 Al^{3+} 이며, A^{n-} 가 CO_3^{2-} 인 하이드로탈사이트, 즉, 일반식 II



[0026] (식 중, x 및 m은 상기와 동일함)

[0027] 로 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.

[0028] 본 발명에 따르면, 제1 방법에 있어서 고체 염기 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층의 형성, 또는 제2 방법에 있어서 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층의 형성과, 이것에 이어지는 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층의 형성은, 유기 용매 중, 즉, 반응 용매 중에서 행해진다. 본 발명에 따르면, 이 유기 용매로서, 지방족 1가 알코올 및 지방족 2가 알코올에서 선택되는 적어도 1종이 이용된다. 여기에, 본 발명에 따르면, 상기 지방족 1가 알코올은, 바람직하게는, 다음의 일반식 III

- [0029] R_1-OH
- [0030] (식 중, R_1 은 탄소 원자수 1~4의 알킬기를 나타냄)
- [0031] 로 표시된다. 따라서, 이러한 지방족 1가 알코올로서, 예컨대, 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올 등을 들 수 있다.
- [0032] 또한, 지방족 2가 알코올은, 바람직하게는, 다음의 일반식 IV
- [0033] $HO-R_2-OH$
- [0034] (식 중, R_2 는 탄소 원자수 1~4의 알킬렌기를 나타냄)
- [0035] 로 표시된다. 따라서, 이러한 지방족 2가 알코올로서, 예컨대, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜 등을 들 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 중축합 촉매는, 유기 용매 중에 잘 분산된 분산액으로서 얻을 수 있기 때문에, 지방족 2가 알코올, 특히, 에틸렌글리콜이 바람직하게 이용된다. 그러나, 유기 용매는, 상기에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 티탄산이란, 일반식
- [0038] $TiO_2 \cdot nH_2O$
- [0039] (식 중, n 은 $0 < n \leq 2$ 를 만족하는 수임)
- [0040] 으로 표시되는 함수 산화티탄이며, 이러한 티탄산은, 예컨대, 후술하는 바와 같이, 어떤 종류의 유기 티탄 화합물을 가수분해함으로써 얻을 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 제1 방법은, 고체 염기 입자를 분산시킨 상기 유기 용매 중에서, 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 고체 염기 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성함으로써, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매를 얻는 것이다.
- [0042] 유기 티탄 화합물로서는, 가수분해성 유기 기를 갖는 화합물이면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 티탄테트라알콕시드가 바람직하게 이용된다. 티탄테트라알콕시드의 구체예로서는, 예컨대, 테트라이소프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 테트라시클로헥실티타네이트, 테트라페닐티타네이트 등을 들 수 있다.
- [0043] 본 발명에 있어서, 유기 티탄 화합물을 가수분해하기 위한 수단 및 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는, 유기 티탄 화합물에 물을 작용시킴으로써, 용이하게 가수분해할 수 있다.
- [0044] 이와 같이, 유기 티탄 화합물을 물로 가수분해하는 경우에는, 가수분해에 이용하는 물의 양은, 이용하는 유기 티탄 화합물이 갖는 유기 기를 가수분해하기에 충분한 양이다. 유기 티탄 화합물에 있어서의 티탄의 원자가는 4가이기 때문에, 유기 티탄 화합물의 가수분해에 필요한 물의 이론량은 이용하는 유기 티탄 화합물의 4배 몰량이다. 따라서, 본 발명에서는, 유기 티탄 화합물의 가수분해에 이용하는 물의 양은, 통상, 이용하는 유기 티탄 화합물에 대하여 4배 몰량 이상이면 된다. 그러나, 물을 너무나 많이 이용해도, 얻어지는 중축합 촉매 분산액 중에 잔존하는 물의 양이 불필요하게 증가할 뿐이므로, 통상, 이용하는 유기 티탄 화합물에 대하여 4배 물이 이용된다.
- [0045] 본 발명의 제1 방법에 따르면, 바람직하게는, 상기 유기 용매 중에 고체 염기 입자를 분산시키고, $5^\circ C \sim 100^\circ C$, 바람직하게는, $25^\circ C \sim 85^\circ C$ 의 온도로 유지하면서, 이것에 상기 고체 염기 100 중량부에 대하여 TiO_2 환산으로 0.1 중량부~50 중량부의 유기 티탄 화합물과 물을 첨가하고, 필요에 따라, 산 촉매 또는 알칼리 촉매를 첨가해서, 상기 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 고체 염기 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성함으로써, 분산매를 상기 용매로 하는 분산액으로서 본 발명에 따른 폴리에스테르 중축합 촉매를 얻을 수 있다. 이러한 방법에 따르면, 고체 염기 입자 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 0.1 중량부~50 중량부의 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖는 고체 염기 입자를 얻을 수 있다. 상기 가수분해의 산 촉매로서는, 예컨대, 질산, 아세트산 등이 이용되고, 알칼리 촉매로서는, 예컨대, 암모니아 등이 필요에 따라 이용된다.
- [0046] 이렇게 해서 얻어지는 폴리에스테르 중축합 촉매를 이하, 본 발명에 따른 제1 중축합 촉매라고 한다. 이러한 본 발명에 따른 제1 중축합 촉매에 있어서, 고체 염기 100 중량부에 대하여, 티탄산으로 이루어지는 피복층의 비율

이 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.

[0047] 본 발명의 제2 방법은, 고체 염기 입자를 분산시킨 상기 유기 용매 중에서, 유기 규소 화합물 및/또는 유기 알루미늄 화합물 및/또는 유기 지르코늄 화합물을 가수분해하여, 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 계속해서, 이와 같이, 내측 피복층을 형성한 고체 염기 입자를 분산시킨 상기 유기 용매 중에서 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성함으로써, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르 제조용 촉매를 얻는 것이다.

[0048] 상기 유기 규소 화합물, 유기 알루미늄 화합물 및 유기 지르코늄 화합물도, 가수분해성 유기 기를 갖는 화합물이면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 유기 규소 화합물로서는, 예컨대, 테트라에틸오르토실리케이트 등이 이용되고, 유기 알루미늄 화합물로서는, 예컨대, 알루미늄이소프로폭시드, 알루미늄세컨더리부톡시드 등이 이용되며, 유기 지르코늄 화합물로서는, 예컨대, 지르코늄 n-프로폭시드, 지르코늄 n-부톡시드 등이 이용된다.

[0049] 본 발명에 따른 제2 방법에 있어서도, 유기 티탄 화합물의 가수분해에 있어서와 마찬가지로, 유기 규소 화합물, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 지르코늄 화합물을 가수분해하기 위한 수단 및 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는, 이들 유기 금속 화합물에 물을 작용시킴으로써, 용이하게 가수분해할 수 있다.

[0050] 이와 같이, 유기 규소 화합물, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 지르코늄 화합물을 물로 가수분해하는 경우에는, 이들 유기 금속 화합물의 가수분해에 이용하는 물의 양은, 이용하는 유기 금속 화합물이 갖는 유기 기를 가수분해하기에 충분한 양이며, 유기 규소 화합물 및 유기 지르코늄 화합물의 가수분해에 필요한 물의 이론량은 각각 4배 몰량이다. 따라서, 본 발명에서는, 유기 규소 화합물 및 유기 지르코늄 화합물의 가수분해에 이용하는 물의 양은, 통상, 각각 이용하는 유기 금속 화합물에 대하여 4배 몰량 이상이면 된다. 마찬가지로, 유기 알루미늄 화합물의 가수분해에 필요한 물의 이론량은 3배 몰량이므로, 유기 알루미늄 화합물의 가수분해에 이용하는 물의 양은, 통상, 이용하는 유기 알루미늄 화합물에 대하여 3배 몰량 이상이면 된다. 그러나, 어떠한 유기 금속 화합물의 경우에 대해서도, 그 가수분해에 물을 너무나 많이 이용해도, 얻어지는 중축합 촉매 분산액 중에 잔존하는 물의 양이 불필요하게 증가할 뿐이므로, 유기 규소 화합물 및 유기 지르코늄 화합물의 가수분해에는, 통상, 4배 물이 이용되고, 유기 알루미늄 화합물의 가수분해에는, 통상, 3배 물이 이용된다.

[0051] 따라서, 본 발명의 제2 방법에 따르면, 바람직하게는, 상기 유기 용매에 고체 염기 입자를 분산시키고, $5^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 의 온도를 유지하면서, 바람직하게는, $25^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 의 온도로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 SiO_2 환산으로 1 중량부~20 중량부의 유기 규소 화합물 및/또는 Al_2O_3 환산으로 1 중량부~20 중량부의 유기 알루미늄 화합물 및/또는 ZrO_2 환산으로 1 중량부~20 중량부의 유기 지르코늄 화합물과 물을 첨가하며, 필요에 따라, 전술한 바와 같은 산 촉매 또는 알칼리 촉매를 첨가해서, 상기 유기 규소 화합물 및/또는 유기 알루미늄 화합물 및/또는 유기 지르코늄 화합물을 가수분해하여, 상기 고체 염기 입자의 표면에 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 또는 규소, 알루미늄 및 지르코늄에서 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하고, 계속해서, 이렇게 해서 얻어진 내측 피복층을 갖는 고체 염기 입자에 대해서, 전술한 제1 방법과 동일하게 하여, 그 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성함으로써, 폴리에스테르 중축합 촉매를 얻는 것이다.

[0052] 즉, 상기 유기 용매 중, 고체 염기 입자의 표면에 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, 상기 유기 용매를 $5^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 의 온도로 유지하면서, 바람직하게는, $25^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 의 온도로 유지하면서, 이것에 고체 염기 100 중량부에 대하여 TiO_2 환산으로 0.1 중량부~50 중량부의 유기 티탄 화합물과 물을 첨가하고, 필요에 따라, 전술한 바와 같은 산 촉매 또는 알칼리 촉매를 첨가해서, 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성할 수 있다.

[0053] 본 발명에서는, 상술한 바와 같이, 유기 용매 중, 고체 염기 입자의 표면에 내측 피복층을 형성한 후, 유기 티탄 화합물을 가수분해하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성할 때에 이용하는

유기 용매는, 고체 염기 입자의 표면에 내측 피복층을 형성할 때에 이용하는 유기 용매와 동일할 필요는 없다.

[0054] 이렇게 해서, 본 발명에 따르면, 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 피복층 1 중량부~20 중량부를 고체 염기 입자의 표면에 갖고, 그 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층 0.1 중량부~50 중량부를 갖는 폴리에스테르 중축합 촉매를 상기 용매를 분산매로 하는 분산액으로서 얻을 수 있다.

[0055] 이렇게 해서 얻어지는 폴리에스테르 중축합 촉매를 이하, 본 발명에 따른 제2 중축합 촉매라고 한다. 이러한 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 높으나, 얻어진 폴리에스테르의 색상의 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.

[0056] 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 쉬우며, 또한, 얻어진 폴리에스테르의 용융 성형 시에 열 열화에 의한 착색이 발생하기 쉽다.

[0057] 본 발명에 따른 폴리에스테르의 제조 방법은, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 글리콜을 상기 제1 또는 제2 중축합 촉매의 존재하에 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 것으로 이루어진다. 여기에, 본 발명에 따르면, 제1 및 제2 중축합 촉매 모두, 당초부터, 상기 유기 용매에 분산되어 있기 때문에, 얻어진 분산액 상태로, 또는 필요에 따라, 적절한 농도로 조절하여, 즉시 반응에 이용할 수 있다.

[0058] 본 발명에 있어서, 디카르복실산으로서는, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 도데칸디카르복실산 등에 의해 예시되는 지방족 디카르복실산이나 그 에스테르 형성성 유도체, 예컨대, 디알킬에스테르나, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등에 의해 예시되는 방향족 디카르복실산이나 그 에스테르 형성성 유도체, 예컨대, 디알킬에스테르를 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 글리콜로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 부틸렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트 등을 예시할 수 있다.

[0059] 상술한 것 중에서는, 예컨대, 디카르복실산으로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산이 바람직하게 이용되고, 또한, 글리콜로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜 등의 알킬렌글리콜이 바람직하게 이용된다.

[0060] 따라서, 본 발명에 있어서, 폴리에스테르의 바람직한 구체예로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌나프탈레이트, 폴리(1,4-시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트) 등을 들 수 있다.

[0061] 그러나, 본 발명에 있어서, 이용할 수 있는 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체나, 글리콜 또는 그 에스테르 형성성 유도체는, 상기 예시에 한정되는 것은 아니며, 또한, 얻어지는 폴리에스테르도, 상기 예시에 한정되는 것은 아니다.

[0062] 일반적으로, 폴리에틸렌테레프탈레이트로 대표되는 폴리에스테르는, 다음 중 어느 하나의 방법에 의해 제조되고 있다. 즉, 테레프탈산으로 대표되는 디카르복실산과 에틸렌글리콜로 대표되는 글리콜의 직접 에스테르화 반응에 의해, 상기 BHET를 포함하는 저분자량의 올리고머를 얻고, 또한, 이 올리고머를 중축합 촉매의 존재하에 고진공, 고온하에 용융 중축합시켜, 소량의 분자량을 갖는 폴리에스테르를 얻는 방법이나, 또는 디메틸테레프탈레이트로 대표되는 테레프탈산디알킬에스테르와 에틸렌글리콜로 대표되는 글리콜의 에스테르 교환 반응에 의해, 마찬가지로, 상기 BHET를 포함하는 저분자량의 올리고머를 얻고, 또한, 이 올리고머를 중축합 촉매의 존재하에 고진공, 고온하에 용융 중축합시켜, 소량의 분자량을 갖는 폴리에스테르를 얻는 방법이다.

[0063] 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, 계속해서, 이 올리고머를 상기 중축합 촉매의 존재하에 고진공, 고온하에 용융 중축합시킴으로써, 소

요의 분자량을 갖는 폴리에스테르를 얻을 수 있다.

[0064] 폴리에틸렌테레프탈레이트의 제조를 예로 들어 설명하면, 통상적인 방법에 따라, 알려져 있는 바와 같이, 디메틸테레프탈레이트와 에틸렌글리콜을 촉매, 예컨대, 아세트산칼슘과 함께 반응조에 넣고, 상압하에 가열하여, 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 된다. 유출(溜出)된 메탄올의 양으로 반응을 추적할 수 있으며, 통상, 에스테르화율은 95% 정도이다.

[0065] 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.

[0066] 계속해서, 이렇게 해서 얻어진 저분자량의 올리고머는, 중합조로 이송하고, 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 된다. 반응 혼합물의 점도가 소요값에 이르면, 감압을 멈추고, 예컨대, 질소 가스로 중합조 내를 상압으로 되돌리며, 얻어진 폴리에스테르를 반응조로부터, 예컨대, 스트랜드 형상으로 토출시키고, 수랭(水冷)하며, 절단하여, 펠릿으로 한다. 본 발명에 따르면, 이렇게 해서, 통상, 고유 점도 $[\eta]$ 가 0.4 dL/g~1.0 dL/g인 폴리에스테르를 얻을 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 폴리에스테르 제조용 제1 및 제2 중축합 촉매는 모두, 상기 BHET를 포함하는 올리고머의 제조를 위한 직접 에스테르화 반응이나 에스테르 교환 반응 시에 반응계에 첨가해도 되고, 또한, 저분자량의 올리고머를 얻은 후, 이것을 또한 중축합시킬 때에 반응계에 첨가해도 된다. 또한, 본 발명에 따른 중축합 촉매는, 전술한 바와 같이, 예컨대, 에틸렌글리콜과 같은 용매에 분산시킨 분산액의 형태로 얻어지기 때문에, 그대로, 또는 적절히 희석하여, 반응계에 첨가할 수 있다. 특히, 본 발명에 따르면, 촉매는, 이와 같이, 에틸렌글리콜과 같은 용매에 분산시킨 분산액의 형태로 얻어지기 때문에, 바람직하게는, 상기 BHET를 포함하는 올리고머의 제조를 위한 직접 에스테르화 반응이나 에스테르 교환 반응 시에, 반응계에 첨가하여 이용된다.

[0068] 본 발명의 방법에 의해 얻어지는 제1 및 제2 중축합 촉매는 모두, 이용하는 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체 100 몰부에 대하여, 통상, $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ 몰부의 범위에서 이용된다. 이용하는 디카르복실산 또는 그 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 없게될 우려가 있고, 한편, 1×10^{-1} 몰부보다도 많을 때에는, 얻어지는 폴리에스테르가 열 안정성이 뒤떨어질 우려가 있다.

[0069] 본 발명에 따른 중축합 촉매는 모두, 용융 중합 뿐만 아니라, 고상 중합이나 용액 중합에 있어서도, 촉매 활성을 갖고 있으며, 어느 쪽의 경우에도, 폴리에스테르의 제조에 이용할 수 있다.

[0070] 본 발명에 따른 중축합 촉매는, 성분으로서, 안티몬을 포함하지 않기 때문에, 얻어지는 폴리에스테르에 거무스름함을 부여하거나, 얻어지는 폴리에스테르 중에 이물로서 혼입되는 일이 없고, 또한, 안티몬을 성분으로서 포함하는 촉매와 동등 또는 그 이상의 촉매 활성을 가지며, 우수한 색상과 투명성을 갖는 폴리에스테르를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 중축합 촉매는, 독성이 없고, 안전하다.

[0071] 특히, 본 발명의 방법에 따르면, 폴리에스테르 중축합 촉매가 당초부터 용매 중에 분산된 분산액으로서 얻어지기 때문에, 그대로, 또는 필요에 따라 적절하게 농도를 조절한 후, 반응계에 첨가할 수 있다.

[0072] 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 글리콜의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에스테르의 제조에 있어서, 티탄산의 산 촉매 작용은, 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체의 카르보닐기에 루이스산으로서 배위하여, 글리콜의 상기 카르보닐탄소에 대한 공격을 용이하게 함과 동시에, 글리콜의 해리도 촉진하여, 그 구핵성(求核性)을 크게 하는 것이라 추측된다. 그러나, 이 산 촉매 작용이 지나치게 강할 때에는, 바람직하지 않은 부반응이 발생하여, 폴리에스테르의 분해 반응이나 착색을 초래한다고 보여진다. 여기에, 본 발명에 따른 중축합 촉매에 따르면, 티탄산으로 이루어지는 피복층을 고체 염기인 수산화마그네슘이나 하이드로탈사이트의 입자의 표면에 형성함으로써, 티탄산의 산 촉매 작용이 적당해지는 결과, 우수한 색상과 투명성을 갖는 고분자량 폴리에스테르를 제공하는 것이라 보여진다.

- [0073] 또한, 본 발명의 방법에 의해 얻어지는 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 있고, 또한, 티탄산의 산 촉매 작용이 더 적합해지는 결과, 한층 우수한 색상과 투명성을 갖는 고분자량 폴리에스테르를 제공하는 것이라 보여진다.
- [0074] 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 된다. 또한, 필요에 따라 알칼리 금속 화합물, 열 안정성 향상을 위해서, 인산 화합물을 병용해도 된다.
- [0075] 실시예
- [0076] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다. 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도는, ISO1628-1에 의해 측정하고, 색상은, 45° 확산 방식 색차계(스가 시험기(주) 제조 SC2-CH형)를 이용하여 측정하였다.
- [0077] 또한, 얻어진 폴리에스테르의 헤이즈값은, 단차를 갖는 각판(角板)을 성형하고, JIS K-7136에 준거하는 헤이즈미터를 이용하여, 그 5 mm 두께 부분에 대해서 측정하였다.
- [0078] 얻어진 중축합 촉매의 분산액의 침강률 η 은, 50 cc의 시험관에 촉매의 분산액을 소정량 넣어, 30일간 정치(靜置)하고, 이때의 상청층의 높이를 시험 개시 시의 분산액의 시험관의 바닥부로부터의 액면의 높이의 비율로서 구하였다. 즉,
- [0079] $\eta = \text{상청층의 높이(cm)} \div \text{시험 개시 시의 촉매 분산액의 액면의 높이(cm)} \times 100$
- [0080] Δb 는, 수지를 205℃의 열풍 순환식 오븐 안에 16시간 넣고, 시험 전후의 색상(b값)의 변화로부터 구하였다.
- [0081] 수산화마그네슘 및 하이드로탈사이트의 제조
- [0082] 참고예 1
- [0083] (수산화마그네슘의 조제)
- [0084] 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 0.5시간 수열 반응을 행하였다. 이렇게 해서 얻어진 수산화마그네슘을 여과, 수세(水洗)하고, 건조하여, 수산화마그네슘을 얻었다.
- [0085] 참고예 2
- [0086] (하이드로탈사이트의 조제)
- [0087] 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 넣은 후, 180℃에서 2시간 수열 반응을 행하였다. 반응 종료 후, 얻어진 슬러리를 여과, 세정한 후, 건조, 분쇄하여, $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.48\text{H}_2\text{O}$ 인 조성을 갖는 하이드로탈사이트를 얻었다.
- [0088] 제1 중축합 촉매의 조제와 그것을 이용하는 폴리에스테르의 제조 실시예
- [0089] 실시예 1
- [0090] (중축합 촉매 A의 조제)
- [0091] 온도 75℃~85℃로 유지한 에틸렌글리콜 2.5 l 중에 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘 1107 g을 분산시키고, 교반하면서, 이것에 티탄테트라이소프로폭시드($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 395.0 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하여, 용액을 얻었다. 계속해서, 이 용액에 티탄테트라이소프로폭시드에 대하여 4배 물량의 물 100 g을 첨가하고, 4시간 숙성하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하였다. 이렇게 해서, 본 발명에 따른 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖는 수산화마그네슘(중축합 촉매 A)의 에틸렌글리콜 분산액을 얻었다.
- [0092] 이 에틸렌글리콜 분산액에 있어서의 중축합 촉매의 비율은, 에틸렌글리콜 용액 100 중량부에 대하여, 30 중량부

었다. 이 에틸렌글리콜 분산액의 침강률을 표 1에 나타낸다. 또한, 상기 중축합 촉매에 있어서의 티탄산 피복의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다.

[0093] (폴리에스테르 a의 제조)

[0094] 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 A의 에틸렌글리콜 분산액 0.0045 g(중축합 촉매로서 0.00135 g, 즉, 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 바닥부에 당도록, 모세관을 반응관 내에 삽입하고, 이 모세관을 이용하여, 반응조 내에 1시간 질소를 불어 넣으며, 생성된 메탄올의 대부분을 유출(溜出)시키면서, 2시간 가열을 계속하여, BHET를 포함하는 올리고머를 얻었다.

[0095] 계속해서, 얻어진 반응 혼합물을 222℃에서 15분간 가열하면, 에틸렌글리콜이 유출되어, 중축합이 개시되었다. 이 후, 283℃로 승온하고, 이 온도로 유지하면, 에틸렌글리콜이 더 유출하여, 중축합이 진행되었다. 10분 후, 감압을 개시하고, 15분간에 걸쳐, 27 Pa 이하까지 압력을 저감하였다. 그 후, 3시간으로 중축합을 종료하였다. 중축합 반응의 종료 후, 반응조 내를 질소 가스로 상압으로 되돌리고, 얻어진 폴리에스테르를 반응조의 바닥부의 배출구로부터 스트랜드 형상으로 토출시키고, 냉각하고, 절단해서, 폴리에스테르의 펠릿을 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상, 헤이즈값 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.

[0096] 실시예 2

[0097] (폴리에스테르 b의 제조)

[0098] 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, 4시간에 걸쳐 에스테르화 반응을 행하였다. 이렇게 해서 얻어진 저분자량 올리고머 중, 50 g을 질소 가스 분위기하, 온도 250℃, 상압으로 유지한 중축합 반응조로 옮겼다.

[0099] 중축합 촉매 A의 에틸렌글리콜 분산액 0.0083 g(중축합 촉매로서 0.0025 g, 즉, 3.9×10^{-5} 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.015 몰부)을 미리 에틸렌글리콜에 분산시켜 슬러리로 하고, 이 슬러리를 상기 중축합 반응조에 넣었다. 이 후, 반응조 내를 3시간에 걸쳐 250℃로부터 280℃까지 승온하고, 이 온도를 유지함과 동시에, 1시간에 걸쳐 상압으로부터 절대 압력 40 Pa로 감압하며, 이 압력을 유지하면서, 또한, 2시간 가열을 계속하여, 중축합 반응을 행하였다. 중축합 반응의 종료 후, 반응조 내를 질소 가스로 상압으로 되돌리고, 얻어진 폴리에스테르를 반응조의 바닥부의 배출구로부터 스트랜드 형상으로 토출시키고, 냉각하고, 절단해서, 폴리에스테르의 펠릿을 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상, 헤이즈값 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.

[0100] 실시예 3

[0101] (중축합 촉매 B의 조제)

[0102] 온도 75℃~85℃로 유지한 에틸렌글리콜 1.1 ℓ 중에 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트 500 g을 분산시키고, 교반하면서, 이것에 티탄테트라이소프로폭시드($Ti(OC_3H_7)_4$) 177.8 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하여, 용액을 얻었다. 계속해서, 이 용액에 티탄테트라이소프로폭시드에 대하여 4배 물량의 물 45 g을 첨가하고, 4시간 숙성하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하였다. 이렇게 해서, 본 발명에 따른 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖는 하이드로탈사이트(중축합 촉매 B)의 에틸렌글리콜 분산액을 얻었다. 이 에틸렌글리콜 분산액에 있어서의 중축합 촉매의 비율은, 에틸렌글리콜 용액 100 중량부에 대하여, 30 중량부였다. 이 에틸렌글리콜 분산액의 침강률을 표 1에 나타낸다. 또한, 이 중축합 촉매에 있어서의 티탄산 피복의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다.

[0103] (폴리에스테르 c의 제조)

[0104] 측관을 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 B의 에틸렌글리콜 분산액 0.039 g(중축합 촉매로서 0.0117 g, 즉, 2.1×10^{-5} 몰, 테레프탈산디메틸 100 몰부에 대하여 0.03 몰부)을 넣고, 이 반응조의 일부를 온도 197℃의 오일 배스

에 넣어, 테레프탈산디메틸을 에틸렌글리콜에 용해시켰다. 반응조의 바닥부에 당도록, 모세관을 반응관 내에 삽입하고, 이 모세관을 이용하여, 반응조 내에 1시간 질소를 붙어 넣으며, 생성된 메탄올의 대부분을 유출시키면서, 2시간 가열을 계속하여, BHET를 포함하는 올리고머를 얻었다.

[0105] 계속해서, 얻어진 반응 혼합물을 222℃에서 15분간 가열하면, 에틸렌글리콜이 유출되어, 중축합이 개시되었다. 이 후, 283℃로 승온하고, 이 온도로 유지하면, 에틸렌글리콜이 더 유출되어, 중축합이 진행되었다. 10분 후, 감압을 개시하여, 15분간에 걸쳐, 27 Pa 이하까지 압력을 저감하였다. 그 후, 3시간으로 중축합을 종료하였다. 중축합 반응의 종료 후, 반응조 내를 질소 가스로 상압으로 되돌리고, 얻어진 폴리에스테르를 반응조의 바닥부의 배출구로부터 스트랜드 형상으로 토출시키고, 냉각하고, 절단해서, 폴리에스테르의 펠릿을 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상, 헤이즈값 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.

[0106] 실시예 4

[0107] (폴리에스테르 d의 제조)

[0108] 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, 4시간에 걸쳐 에스테르화 반응을 행하였다. 이렇게 해서 얻어진 저분자량 올리고머 중, 50 g을 질소 가스 분위기하, 온도 250℃, 상압으로 유지한 중축합 반응조로 옮겼다.

[0109] 중축합 촉매 B의 에틸렌글리콜 분산액 0.073 g(중축합 촉매로서 0.0218 g, 즉, 3.9×10^{-5} 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.015 몰부)을 미리 에틸렌글리콜에 분산시켜 슬러리로 하고, 이 슬러리를 상기 중축합 반응조에 첨가하였다. 이 후, 반응조 내를 3시간에 걸쳐 250℃로부터 280℃까지 승온하고, 이 온도를 유지함과 동시에, 1시간에 걸쳐 상압으로부터 절대 압력 40 Pa로 감압하고, 이 압력을 유지하면서, 또한, 2시간 가열을 계속하여, 중축합 반응을 행하였다. 중축합 반응의 종료 후, 반응조 내를 질소 가스로 상압으로 되돌리고, 얻어진 폴리에스테르를 반응조의 바닥부의 배출구로부터 스트랜드 형상으로 토출시키고, 냉각하고, 절단해서, 폴리에스테르의 펠릿을 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상, 헤이즈값 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.

[0110] 제2 중축합 촉매의 조제와 그것을 이용하는 폴리에스테르의 제조 실시예

[0111] 실시예 5

[0112] (중축합 촉매 C의 조제)

[0113] 온도 75℃~85℃로 유지한 에틸렌글리콜 2.5 ℓ 중에 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘 1107 g을 분산시키고, 교반하면서, 이것에 테트라에틸오르토실리케이트($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 191.7 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하여, 용액을 얻었다. 계속해서, 이 용액에 테트라에틸오르토실리케이트에 대하여 4배 몰량의 물 66 g을 첨가하고, 6시간 숙성하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다.

[0114] 다음으로, 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 에틸렌글리콜 분산액을 교반하면서, 이것에 티탄테트라이소프로폭시드($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 395.0 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하였다. 계속해서, 이것에 티탄테트라이소프로폭시드에 대하여 4배 몰량의 물 100 g을 첨가하고, 4시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다. 이렇게 해서 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘(중축합 촉매 C)의 에틸렌글리콜 분산액을 얻었다.

[0115] 이 중축합 촉매에 있어서, 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, SiO_2 환산으로 5 중량부이고, 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다. 또한, 이 중축합 촉매의 에틸렌글리콜 분산액의 침강률을 표 1에 나타낸다.

[0116] (폴리에스테르 e의 제조)

[0117] 상기 중축합 촉매 C를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상, 헤이즈값 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.

- [0118] 실시예 6
- [0119] (중축합 촉매 D의 조제)
- [0120] 온도 75℃~85℃로 유지한 에틸렌글리콜 2.5 ℓ 중에 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘 1107 g을 분산시키고, 교반하면서, 이것에 알루미늄이소프로폭시드($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) 221.4 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하여, 용액을 얻었다. 계속해서, 얻어진 반응 혼합물에 알루미늄이소프로폭시드에 대하여 3배 몰량의 물 78.2 g을 첨가하고, 6시간 숙성하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 알루미늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다.
- [0121] 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 에틸렌글리콜 분산액을 교반하면서, 이것에 티탄테트라이소프로폭시드($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 395.0 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하였다. 계속해서, 이것에 티탄테트라이소프로폭시드에 대하여 4배 몰량의 물 100 g을 첨가하고, 4시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다. 이렇게 해서 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘(중축합 촉매 D)의 에틸렌글리콜 분산액을 얻었다.
- [0122] 이 중축합 촉매에 있어서, 알루미늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, Al_2O_3 환산으로 5 중량부이고, 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다. 또한, 이 중축합 촉매의 에틸렌글리콜 분산액의 침강률을 표 1에 나타낸다.
- [0123] (폴리에스테르 f의 제조)
- [0124] 상기 중축합 촉매 D를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상, 헤이즈값 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.
- [0125] 실시예 7
- [0126] (중축합 촉매 E의 조제)
- [0127] 온도 75℃~85℃로 유지한 에틸렌글리콜 2.5 ℓ 중에 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘 1107 g을 분산시키고, 교반하면서, 이것에 지르코늄 n-프로폭시드($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 147.0 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하여, 용액을 얻었다. 계속해서, 이 용액에 지르코늄 n-프로폭시드에 대하여 4배 몰량의 물 85.9 g을 첨가하고, 6시간 숙성한, 수산화마그네슘 입자의 표면에 지르코늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다.
- [0128] 다음으로, 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 에틸렌글리콜 분산액을 교반하면서, 이것에 티탄테트라이소프로폭시드($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 395.0 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하였다. 계속해서, 얻어진 반응 혼합물에 티탄테트라이소프로폭시드에 대하여 4배 몰량의 물 100 g을 첨가하고, 4시간 숙성하여, 상기 내측 피복층 상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다. 이렇게 해서 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘(중축합 촉매 E)의 에틸렌글리콜 분산액을 얻었다.
- [0129] 이 중축합 촉매에 있어서, 지르코늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, ZrO_2 환산으로 5 중량부이고, 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다. 또한, 이 중축합 촉매의 에틸렌글리콜 분산액의 침강률을 표 1에 나타낸다.
- [0130] (폴리에스테르 g의 제조)
- [0131] 상기 중축합 촉매 E를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상, 헤이즈값 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.
- [0132] 실시예 8
- [0133] (중축합 촉매 F의 조제)
- [0134] 온도 75℃~85℃로 유지한 에틸렌글리콜 2.5 ℓ 중에 참고예 1에서 얻어진 수산화마그네슘 1107 g을

분산시키고, 교반하면서, 이것에 테트라에틸오르토실리케이트($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 64.0 g과 알루미늄이소프로폭시드($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) 74.0 g과 지르코늄 n-프로폭시드($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 49.1 g의 혼합 용액을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하여, 용액을 얻었다. 계속해서, 이 용액에 물 52.5 g을 첨가하고, 6시간 숙성하여, 상기 수산화마그네슘 입자의 표면에 규소와 알루미늄과 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다.

[0135] 이 내측 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 에틸렌글리콜 분산액을 교반하면서, 이것에 티탄테트라이소프로폭시드($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 395.0 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하였다. 계속해서, 얻어진 반응 혼합물에 티탄테트라이소프로폭시드에 대하여 4배 물량의 물 100 g을 첨가하고, 4시간 숙성하여, 상기 내측 피복층상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다. 이렇게 해서, 내측 및 외측 피복층을 갖는 수산화마그네슘(중축합 촉매 F)의 에틸렌글리콜 분산액을 얻었다.

[0136] 이 중축합 촉매에 있어서, 규소와 알루미늄과 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층의 비율은, 각각의 원소에 대해서 SiO_2 , Al_2O_3 및 ZrO_2 환산으로, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, 5 중량부이고, 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다. 또한, 이 중축합 촉매의 에틸렌글리콜 분산액의 침강률을 표 1에 나타낸다.

[0137] (폴리에스테르 h의 제조)

[0138] 상기 중축합 촉매 F를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상, 헤이즈값 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.

[0139] 실시예 9

[0140] (중축합 촉매 G의 조제)

[0141] 온도 $75^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 로 유지한 에틸렌글리콜 1.1 ℓ 중에 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트 500 g을 분산시키고, 교반하면서, 이것에 테트라에틸오르토실리케이트($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 86.7 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하여, 용액을 얻었다. 계속해서, 이 용액에 테트라에틸오르토실리케이트에 대하여 4배 물량의 물 30 g을 첨가하고, 6시간 숙성하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다.

[0142] 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 에틸렌글리콜 분산액을 교반하면서, 이것에 티탄테트라이소프로폭시드($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 177.8 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하였다. 계속해서, 얻어진 반응 혼합물에 티탄테트라이소프로폭시드에 대하여 4배 물량의 물 45 g을 첨가하고, 4시간 숙성하여, 상기 내측 피복층상에 외측 피복층을 형성하였다. 이렇게 해서, 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트(중축합 촉매 G)의 에틸렌글리콜 분산액을 얻었다.

[0143] 이 중축합 촉매에 있어서, 규소 산화물로 이루어지는 내측 피복층의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, SiO_2 환산으로 5 중량부이고, 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다. 또한, 이 중축합 촉매 G의 에틸렌글리콜 분산액의 침강률을 표 1에 나타낸다.

[0144] (폴리에스테르 i의 제조)

[0145] 상기 중축합 촉매 G를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상, 헤이즈값 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.

[0146] 실시예 10

[0147] (중축합 촉매 H의 조제)

[0148] 온도 $75^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 로 유지한 에틸렌글리콜 1.1 ℓ 중에 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트 500 g을 분산시키고, 교반하면서, 이것에 알루미늄이소프로폭시드($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) 100.0 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하여, 용액을 얻었다. 계속해서, 이 용액에 알루미늄이소프로폭시드에 대하여 3배 물량의 물 26.5 g을 첨가하고, 6시간 숙성하여, 하이드로탈사이트입자의 표면에 알루미늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형

성하였다.

- [0149] 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 에틸렌글리콜 분산액을 교반하면서, 이것에 티탄테트라이소프로폭시드($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 177.8 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하였다. 계속해서, 얻어진 반응 혼합물에 티탄테트라이소프로폭시드에 대하여 4배 몰량의 물 45 g을 첨가하고, 4시간 숙성하여, 상기 내측 피복층상에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다. 이렇게 해서, 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트(중축합 촉매 H)의 에틸렌글리콜 분산액을 얻었다.
- [0150] 이 중축합 촉매에 있어서, 알루미늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, Al_2O_3 환산으로 5 중량부이고, 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다. 또한, 이 중축합 촉매 H의 에틸렌글리콜 분산액의 침강물을 표 1에 나타낸다.
- [0151] (폴리에스테르 j의 제조)
- [0152] 상기 중축합 촉매 H를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상, 헤이즈값 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.
- [0153] 실시예 11
- [0154] (중축합 촉매 I의 조제)
- [0155] 온도 $75^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 로 유지한 에틸렌글리콜 1.1 ℓ 중에 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트 500 g을 분산시키고, 교반하면서, 이것에 지르코늄 n-프로폭시드($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 66.4 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하여, 용액을 얻었다. 계속해서, 이 용액에 지르코늄 n-프로폭시드에 대하여 4배 몰량의 물 14.6 g을 첨가하고, 6시간 숙성하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 지르코늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다.
- [0156] 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 에틸렌글리콜 분산액을 교반하면서, 이것에 티탄테트라이소프로폭시드($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 177.8 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하였다. 계속해서, 얻어진 반응 혼합물에 티탄테트라이소프로폭시드에 대하여 4배 몰량의 물 45 g을 첨가하고, 4시간 숙성하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다. 이렇게 해서, 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트(중축합 촉매 I)의 에틸렌글리콜 분산액을 얻었다.
- [0157] 이 중축합 촉매에 있어서, 지르코늄 산화물로 이루어지는 내측 피복층의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, ZrO_2 환산으로 5 중량부이고, 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다. 또한, 이 중축합 촉매 I의 에틸렌글리콜 분산액의 침강물을 표 1에 나타낸다.
- [0158] (폴리에스테르 k의 제조)
- [0159] 상기 중축합 촉매 I를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상, 헤이즈값 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.
- [0160] 실시예 12
- [0161] (중축합 촉매 J의 조제)
- [0162] 온도 $75^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 로 유지한 에틸렌글리콜 1.1 ℓ 중에 참고예 2에서 얻어진 하이드로탈사이트 500 g을 분산시키고, 교반하면서, 이것에 테트라에틸오르토실리케이이트($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 29.0 g과 알루미늄이소프로폭시드($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) 33.4 g과 지르코늄 n-프로폭시드($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 22.2 g의 혼합 용액을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하여, 용액을 얻었다. 계속해서, 이 용액에 물 23.7 g을 첨가하고, 6시간 숙성하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 규소와 알루미늄과 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층을 형성하였다.
- [0163] 이 내측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트의 에틸렌글리콜 분산액을 교반하면서, 이것에 티탄테트라이소프로폭시드($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 177.8 g을 2시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 1시간 숙성하였다. 계속해서, 얻어진 반응 혼합물에 티탄테트라이소프로폭시드에 대하여 4배 몰량의 물 45 g을 첨가하고, 4시간 숙성하여, 하이드로탈사이트

입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층을 형성하였다. 이렇게 해서, 내측 및 외측 피복층을 갖는 하이드로탈사이트(중축합 촉매 J)의 에틸렌글리콜 분산액을 얻었다.

[0164] 이 중축합 촉매에 있어서, 규소와 알루미늄과 지르코늄의 복합 산화물로 이루어지는 내측 피복층의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, 각각 SiO_2 , Al_2O_3 및 ZrO_2 환산으로 5 중량부이고, 티탄산으로 이루어지는 외측 피복층의 비율은, 하이드로탈사이트에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다. 또한, 이 중축합 촉매 J의 에틸렌글리콜 분산액의 침강률을 표 1에 나타낸다.

[0165] (폴리에스테르 l의 제조)

[0166] 상기 중축합 촉매 J를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상, 헤이즈값 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.

[0167] 비교예 1

[0168] (중축합 촉매 K의 조제)

[0169] 4염화티탄 수용액(TiO_2 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 4염화티탄 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 2시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 1시간 숙성하여, 수산화마그네슘 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하였다. 이렇게 해서 얻어진 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 갖는 수산화마그네슘의 물 슬러리를 여과하고, 수세, 건조한 후, 분쇄하여, 본 발명에 따른 중축합 촉매 K를 얻었다. 이 중축합 촉매에 있어서의 티탄산 피복의 비율은, 수산화마그네슘 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다. 또한, 이 중축합 촉매의 물 슬러리의 침강률을 표 1에 나타낸다.

[0170] (폴리에스테르 m의 제조)

[0171] 상기 중축합 촉매 K를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상, 헤이즈값, 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.

[0172] 비교예 2

[0173] (중축합 촉매 L의 조제)

[0174] 4염화티탄 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 4염화티탄 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 2시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 1시간 숙성하여, 하이드로탈사이트 입자의 표면에 티탄산으로 이루어지는 피복층을 형성하였다. 이러한 물 슬러리로부터 하이드로탈사이트를 여과하고, 수세, 건조한 후, 분쇄하여 본 발명에 따른 중축합 촉매 L을 얻었다. 이 중축합 촉매에 있어서의 티탄산 피복의 비율은, 하이드로탈사이트 100 중량부에 대하여, TiO_2 환산으로 10 중량부였다. 또한, 이 중축합 촉매의 물 슬러리의 침강률을 표 1에 나타낸다.

[0175] (폴리에스테르 n의 제조)

[0176] 상기 중축합 촉매 L을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상 및 헤이즈값 및 Δb 값을 표 1에 나타낸다.

[0177] 비교예 3

[0178] (폴리에스테르 o의 제조)

[0179] 실시예 1에 있어서, 중축합 촉매 A를 대신하여, 삼산화안티몬 $0.0061 \text{ g}(2.1 \times 10^{-5} \text{ 몰})$, 테레프탈산디메틸 100 몰부에 대하여 0.03 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상 및 헤이즈값을 표 1에 나타낸다.

[0180] 비교예 4

[0181] (폴리에스테르 p의 제조)

[0182] 실시예 2에 있어서, 중축합 촉매 A를 대신하여, 삼산화안티몬 $0.0114\text{ g}(3.9 \times 10^{-5})$ 몰, 중축합에 제공한 테레프탈산 성분 100 몰부에 대하여 0.015 몰부)을 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 폴리에스테르를 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 폴리에스테르의 고유 점도, 색상 및 헤이즈값을 표 1에 나타낸다.

표 1

	폴리에스테르	중축합촉매	고유 점도 (dL/g)	색상			헤이즈 값 (%)	침강률 (%)	Δb
				L 값	a 값	b 값			
실시예 1	a	A	0.67	94.2	-2.0	+1.5	4.0	12	8.5
실시예 2	b	A	0.67	94.1	-2.2	+1.9	4.3		8.6
실시예 3	c	B	0.70	91.0	-1.8	+1.1	3.8	15	8.9
실시예 4	d	B	0.68	90.0	-1.9	+1.1	3.9		8.7
실시예 5	e	C	0.70	93.0	-1.7	+1.6	3.6	18	8.8
실시예 6	f	D	0.64	88.9	-2.0	+1.9	4.3	20	9.2
실시예 7	g	E	0.68	91.0	-1.9	+1.7	4.2	22	9.1
실시예 8	h	F	0.65	89.6	-2.2	+1.6	3.9	21	8.9
실시예 9	i	G	0.65	90.3	-2.3	+1.2	4.1	19	8.4
실시예 10	j	H	0.71	91.2	-2.1	+1.7	4.3	20	8.7
실시예 11	k	I	0.64	90.5	-2.4	+1.3	4.0	22	8.8
실시예 12	l	J	0.66	91.5	-2.3	+1.2	4.5	21	8.7
비교예 1	m	K	0.68	94.4	-2.0	+1.4	4.2	45	10.3
비교예 2	n	L	0.72	91.3	-1.9	+1.1	3.8	43	10.7
비교예 3	o	Sb ₂ O ₃	0.72	91.0	-2.2	+1.9	4.0	..	8.5
비교예 4	p	Sb ₂ O ₃	0.69	90.3	-2.3	+1.9	4.3	..	8.4

[0183]