



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월12일
(11) 등록번호 10-2532130
(24) 등록일자 2023년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/183 (2006.01) C08G 63/85 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 63/183 (2013.01)
C08G 63/85 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7020894
(22) 출원일자(국제) 2017년12월06일
심사청구일자 2020년11월04일
(85) 번역문제출일자 2019년07월17일
(65) 공개번호 10-2019-0099462
(43) 공개일자 2019년08월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/081632
(87) 국제공개번호 WO 2018/121962
국제공개일자 2018년07월05일
(30) 우선권주장
16207082.5 2016년12월28일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009256643 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자
사빅 글로벌 테크놀러지스 비.브이.
네덜란드 베겐 읍 줌 4612 피엑스 플라스틱스란 1
(72) 발명자
쿠마르 프라샨트
네덜란드 6160 쥐에이 겔린 피오 박스 3008
알리데데오글루 후스누 알프
네덜란드 6160 쥐에이 겔린 피오 박스 3008 사빅
인텔렉추얼 프로퍼티 그룹
얼라이브 케샤바라자
네덜란드 6160 쥐에이 겔린 피오 박스 3008
(74) 대리인
특허법인차

심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정

(57) 요약

본 발명은 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 관한 것으로, 디카르복실산은 평균 입자 직경이 100 μm 이상인 입자의 형태로 상기 공정에 도입된다. 그러한 공정은 중합 시간의 감소를 가져온다. 더욱이, 그것은 감소된 중합 시간에서 고유 점도 및 카르복실 말단 기 함량의 원하는 균형을 갖는 열가소성 폴리에스테르의 생성을 가능하게 한다.

(56) 선행기술조사문헌

EP02085417 A1

KR1020020087424 A

US03842041 A1

US20030104203 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정으로서,

상기 디카르복실산은 평균 입자 직경이 100 μm 이상인 입자의 형태로 상기 공정에 도입되는 것이고,

상기 반응 혼합물은 이소프탈산, 테레프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 상기 디카르복실산을, 상기 반응 혼합물에 존재하는 상기 디카르복실산의 총 중량에 대해 95.0 중량% 이상 포함하는 것이고,

상기 반응 혼합물은 1,4-부탄디올인 디하이드록시알칸을 추가로 포함하는 것이고, 테트라(C1-C8) 티타네이트가 촉매로서 사용되는 것인,

공정.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 디카르복실산 입자의 평균 입자 직경이 200 μm 이하인, 공정.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 반응 혼합물은 100 ppm 내지 300 ppm의 상기 촉매를 포함하는 것인, 공정.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 촉매는 테트라이소프로필 티타네이트인, 공정.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 반응 혼합물은 석신산, 아디프산, 수베르산, 세바스산, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 지방족 디카르복실산을 추가로 포함하는 것인, 공정.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 반응 혼합물은 테레프탈산, 푸란디카르복실산, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 상기 디카르복실산을, 상기 반응 혼합물에 존재하는 상기 디카르복실산의 총 중량에 대해 95.0 중량% 이상 포함하는 것인, 공정.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 열가소성 폴리에스테르는 테레프탈산 및 1,4-부탄디올인 디하이드록시알칸으로부터 유도되는 중합체 단위를 95.0 중량% 이상 포함하는 것인, 공정.

청구항 12

제1항에 있어서,

하기 단계들을 이 순서대로 포함하는, 공정:

- a. 상기 디카르복실산 입자를 반응 베셀 내로 도입하는 단계;
- b. 상기 1,4-부탄디올인 디하이드록시알칸을 상기 반응 베셀 내로 도입하는 단계; 및
- c. 폴리에스테르의 생성을 위하여 상기 촉매를 상기 반응 베셀 내로 도입하는 단계.

청구항 13

제1항, 제2항, 제5항 내지 제6항 및 제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리에스테르는 테레프탈산 및 1,4-부탄디올로부터 유도되는 단위를 95 중량% 이상 포함하는 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)인, 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 관한 것이다. 상세하게는, 본 발명은 디카르복실산을 사용하여 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 관한 것이다. 상세하게는, 본 발명은 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 관한 것으로, 상기 열가소성 폴리에스테르는 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)이며, 상기 열가소성 폴리에스테르는 단량체로서 테레프탈산을 사용하여 생성된다. 상세하게는, 본 발명은 중합 시간의 감소를 목적으로 한다. 더욱이, 그것은 감소된 중합 시간에서 고유 점도 및 카르복실 말단 기 함량의 원하는 균형을 갖는 열가소성 폴리에스테르의 생성을 가능하게 한다.

배경 기술

[0002] 열가소성 폴리에스테르는 매우 다양한 제품에 응용되고 있는 중합체 생성물이다. 예를 들어 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)를 포함한 열가소성 폴리에스테르의 특정 화학종은, 사출 성형에서의 우수한 치수 안정성, 우수한 내열성, 및 우수한 내마모성을 포함하지만 이로 한정되지 않는, 많은 물품의 생성에 특히 유용한 다수의 바람직한 특성을 갖는다. 널리 응용되고 있는 열

가소성 폴리에스테르의 추가의 예에는 폴리에테르 에스테르 블록 공중합체 탄성중합체가 포함된다.

- [0003] 그러한 열가소성 폴리에스테르의 생성은 일반적으로 중축합 공정을 통해 이루어진다. 그러한 중축합 공정에서, 반응 혼합물은 디하이드록시 알칸 및 디카르복실산을 포함할 수 있다. 특히, 열가소성 폴리에스테르는 디하이드록시 알칸 및 방향족 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 생성될 수 있다. 그러한 열가소성 폴리에스테르는, 예를 들어 사출 성형에 의한 성형품의 생성, 예를 들어 직물 응용을 위한 섬유의 생성, 및 블로우 성형에 의한 중공 형상의 생성을 포함한 매우 다양한 응용에 그들을 특히 적합하게 하는 기계적 특성, 열적 특성 및 가공 특성의 균형을 가질 수 있다.
- [0004] 그러한 열가소성 폴리에스테르의 생성에 사용되기에 적합한 디카르복실산은 일반적으로 비교적 높은 용융 온도, 예컨대 200°C 초과와 용융 온도를 갖는다. 이 때문에, 그러한 디카르복실산은 일반적으로 그러한 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 분말형 고체 형태로 도입된다.
- [0005] 상업적으로 매력적인 다양한 열가소성 폴리에스테르의 생성에 사용되는 특정 디카르복실산은 테레프탈산이다. 테레프탈산은 전세계적 규모로 범용 화학물질로서 생성되며, 열가소성 폴리에스테르의 생성에 널리 사용된다.
- [0006] 열가소성 폴리에스테르의 상업적인 생산에서, 공정의 특히 중요한 특성은 중합 시간이다. 중합 플랜트의 이용률을 증가시키기 위하여, 가능한 한 짧은 시간 내에 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 능력이 요구된다. 그러한 중합 시간의 감소는 생성되는 제품의 양에 대해 소비되는 유틸리티의 감소뿐만 아니라, 중합 플랜트의 정해진 시간 내의 총 생산 능력 둘 모두에 있어 이점이 있다. 예를 들어, 중합 시간의 감소는 플랜트의 연간 생산 능력, 그리고 이에 따른 생산 효율을 증가시킬 수 있다. 생산 효율의 증가는 상업적 규모의 열가소성 폴리에스테르의 제조 공정에 있어 중요한 추진요인이다. 따라서, 열가소성 폴리에스테르의 중합 시간의 감소에 대한 요망이 계속 존재한다.

발명의 내용

- [0007] 이는 본 발명에 따른 공정에 의해 제공된다. 본 발명은 용융 온도가 200°C 이상인 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 관한 것으로, 디카르복실산은 평균 입자 직경이 100 μm 이상인 입자의 형태로 상기 공정에 도입된다.
- [0008] 그러한 공정은 중합 시간의 감소를 가져온다. 더욱이, 그것은 감소된 중합 시간에서 고유 점도 및 카르복실 말단 기 함량의 원하는 균형을 갖는 열가소성 폴리에스테르의 생성을 가능하게 한다.
- [0009] 더욱 특히, 본 발명에 따른 공정에서, 디카르복실산 입자의 평균 입자 크기는 110 μm 이상, 더 바람직하게는 120 μm 이상, 더욱 더 바람직하게는 130 μm 이상, 훨씬 더 바람직하게는 140 μm 이상인 것이 바람직하다.
- [0010] 디카르복실산 입자의 평균 입자 크기는 300 μm 이하, 더 바람직하게는 250 μm 이하, 더욱 더 바람직하게는 200 μm 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0011] 특히, 디카르복실산 입자의 평균 입자 크기는 100 μm 이상 및 300 μm 이하, 더 바람직하게는 100 μm 이상 및 250 μm 이하, 더욱 더 바람직하게는 100 μm 이상 및 200 μm 이하, 예컨대 110 μm 이상 및 200 μm 이하, 또는 120 μm 이상 및 200 μm 이하, 또는 130 μm 이상 및 200 μm 이하, 또는 140 μm 이상 및 200 μm 이하인 것이 바람직하다.
- [0012] 그러한 평균 입자 직경을 갖는 디카르복실산 입자의 사용은 디카르복실산이 더 신속하게 그리고 더 신뢰성 있게 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정으로 이송될 수 있다는 점에서 추가로 유익하다. 특히, 디카르복실산 입자가 분말로서 또는 슬러리 상태로 튜빙 시스템을 통해 공정으로 이송되는 경우에, 그러한 디카르복실산 입자의 사용은 재료 형성(build-up) 및/또는 이송 시스템의 차단 가능성 감소를 가져온다.
- [0013] 디카르복실산 입자의 입자 크기는 ISO 9276-2:2014에 따라 D₅₀ 입자 크기로서 결정될 수 있다.
- [0014] 디카르복실산의 용융 온도는, 예를 들어 ASTM E324 (2016)에 따라 결정될 수 있다.
- [0015] 또한 본 발명은, 그의 구현예 중 하나에서, 하기 단계들을 이 순서대로 포함하는 공정에 관한 것이다:
- [0016] a. 소정량의 디카르복실산 입자를 반응 베셀(vessel) 내로 도입하는 단계;
- [0017] b. 소정량의 디하이드록시알칸을 반응 베셀 내로 도입하는 단계; 및
- [0018] c. 폴리에스테르의 생성을 위한 소정량의 촉매를 반응 베셀 내로 도입하는 단계.

- [0019] 바람직하게는, 또한 본 발명은, 그의 구현에 중 하나에서, 하기 단계들을 이 순서대로 포함하는 공정에 관한 것이다:
- [0020] a. 소정량의 디카르복실산 입자를 반응 베셀 내로 도입하는 단계;
- [0021] b. 소정량의 1,4-부탄디올인 디하이드록시알칸을 반응 베셀 내로 도입하는 단계; 및
- [0022] c. 폴리에스테르의 생성을 위한 소정량의 촉매를 반응 베셀 내로 도입하는 단계.
- [0023] 본 발명에 따른 공정에 사용되는 반응 혼합물은 디하이드록시알칸을 포함할 수 있다. 디하이드록시알칸은 α, ω -디하이드록시알칸일 수 있다. 디하이드록시알칸은, 예를 들어 2개 내지 10개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 디하이드록시알칸은 선형 디하이드록시알칸일 수 있다. 본 발명에 따른 공정에 사용될 수 있는 디하이드록시알칸은, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 헥실렌 글리콜, 이소소르비드, 테트라메틸 사이클로부탄디올, 사이클로헥산디메탄올, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는, 디하이드록시알칸은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 더욱 더 바람직하게는, 디하이드록시알칸은 에틸렌 글리콜 또는 1,4-부탄디올이다.
- [0024] 열가소성 폴리에스테르는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 열가소성 폴리에스테르가 단일중합체인 경우에, 본 발명에 따른 공정에 사용되는 디하이드록시알칸은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올 또는 1,4-부탄디올로부터 선택된다. 열가소성 폴리에스테르가 공중합체인 경우에, 디하이드록시알칸은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0025] 바람직하게는, 디하이드록시알칸은 1,4-부탄디올이다.
- [0026] 본 발명에 따른 공정에 사용되는 용융 온도가 200°C 이상인 디카르복실산은, 예를 들어 이소프탈산, 테레프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 용융 온도가 200°C 이상인 디카르복실산은, 예를 들어 테레프탈산일 수 있다. 용융 온도가 200°C 이상인 디카르복실산은, 예를 들어 푸란디카르복실산일 수 있다.
- [0027] 용융 온도가 200°C 이상인 디카르복실산은 사이클릭 모이어티를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 일 구현예에서, 반응 혼합물은 테레프탈산 또는 푸란디카르복실산 또는 이들의 조합을, 반응 혼합물에 존재하는 디카르복실산의 총 중량에 대해 95.0 중량% 이상, 바람직하게는 98.0 중량% 이상 포함한다. 또 다른 구현예에서, 반응 혼합물에 존재하는 디카르복실산은 테레프탈산 또는 푸란디카르복실산 또는 이들의 조합으로 이루어진다. 특정 구현예에서, 반응 혼합물에 존재하는 디카르복실산은 테레프탈산으로 이루어진다.
- [0029] 본 발명의 소정의 추가의 구현예에서, 반응 혼합물은 지방족 디카르복실산을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 지방족 디카르복실산은 2개 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 디카르복실산일 수 있다. 예를 들어, 지방족 디카르복실산은 석신산, 아디프산, 수베르산, 세바스산, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 지방족 디카르복실산은 아디프산일 수 있다.
- [0030] 반응 혼합물은, 예를 들어, 석신산, 아디프산, 수베르산, 세바스산, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 지방족 디카르복실산을, 디카르복실산의 총 중량에 대해 50.0 중량% 이하, 바람직하게는 30.0 중량% 이하, 더 바람직하게는 20.0 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 10.0 중량% 이하로 포함할 수 있다. 예를 들어, 반응 혼합물은, 예를 들어, 아디프산을, 디카르복실산의 총 중량에 대해 50.0 중량% 이하, 바람직하게는 30.0 중량% 이하, 더 바람직하게는 20.0 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 10.0 중량% 이하로 포함할 수 있다.
- [0031] 열가소성 폴리에스테르는 테레프탈산 및 디하이드록시알칸으로부터 유도되는 중합체 단위를 95.0 중량% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 열가소성 폴리에스테르는 테레프탈산 및 디하이드록시알칸으로부터 유도되는 중합체 단위를 98.0 중량% 이상 포함한다.
- [0032] 반응 혼합물은 디카르복실산의 총 중량에 대해 95.0 중량% 이상의 테레프탈산을, 그리고 디하이드록시알칸의 총 중량에 대해 95.0 중량% 이상의 1,4-부탄디올을 포함하는 것이 바람직하다. 대안적으로, 반응 혼합물은 디카르복실산의 총 중량에 대해 95.0 중량% 이상의 테레프탈산을, 그리고 디하이드록시알칸으로서 단지 1,4-부탄디올만을 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정은, 예를 들어 하기 단계들을 포함하는 공정일 수 있다:

[0034] (a) 에스테르화 반응기 내에서 디카르복실산 및 디하이드록시알칸을 포함하는 반응 혼합물을 반응시켜 제1 폴리 에스테르 올리고머를 생성하는 단계;

[0035] (b) (a)로부터 수득된 제1 폴리 에스테르 올리고머를 하나 이상의 반응기, 예컨대 하나 이상의 연속 교반 탱크 반응기 내에서 제1 중축합하여 제2 폴리 에스테르 올리고머를 수득하는 단계; 및

[0036] (c) (b)로부터 수득된 제2 폴리 에스테르 올리고머를 저압 반응기 내에서 추가로 중축합하여 열가소성 폴리 에스테르를 수득하는 단계.

[0037] 본 발명과 관련하여, 저압 반응기 내의 압력은, 예를 들어 0.05 mbar 이상 및 5.0 mbar 이하일 수 있다.

[0038] 폴리 에스테르 올리고머는, 예를 들어 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머일 수 있다. 대안적으로, 폴리 에스테르 올리고머는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 올리고머일 수 있다. 대안적으로, 폴리 에스테르 올리고머는 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 올리고머일 수 있다.

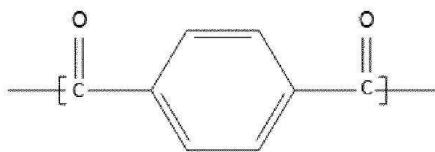
[0039] 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머는, 예를 들어 테레프탈산 및 1,4-부탄디올을 포함하는 반응 혼합물의 반응으로부터 수득될 수 있다. 선택적으로, 반응 혼합물은 하나 이상의 추가의 디카르복실산을 포함할 수 있다. 적합한 추가의 디카르복실산은, 예를 들어 방향족 디카르복실산, 예컨대 이소프탈산 및 나프탈렌 디카르복실산 으로부터 선택될 수 있다. 대안적으로, 적합한 추가의 디카르복실산은, 예를 들어 지방족 디카르복실산, 예컨대 1,2-사이클로hex산 디카르복실산, 1,4-사이클로hex산 디카르복실산, 1,4-부탄 디카르복실산, 1,6-hex산 디카르복실산, 1,8-옥탄 디카르복실산, 및 1,10-데칸 디카르복실산으로부터 선택될 수 있다. 반응 생성물은 또한 하나 이상의 추가의 디하이드록시알칸, 예컨대 에탄디올 및 프로판디올을 포함할 수 있다.

[0040] 예를 들어, 반응 혼합물은 디카르복실산으로서 단지 테레프탈산만을, 그리고 디하이드록시알칸으로서 단지 1,4-부탄디올만을 포함할 수 있다. 그러한 경우에, 본 공정으로부터 수득되는 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)는 호모-폴리(부틸렌 테레프탈레이트)이다. 다른 구현예에서, 반응 혼합물은 디카르복실산의 총 중량에 대해 90.0 중량% 이상, 대안적으로 95.0 중량% 이상, 대안적으로 98.0 중량% 이상의 테레프탈산을 포함할 수 있다. 추가의 구현예에서, 반응 혼합물은 디하이드록시알칸의 총 중량에 대해 90.0 중량% 이상, 대안적으로 95.0 중량% 이상, 대안적으로 98.0 중량% 이상의 1-4-부탄디올을 포함할 수 있다.

[0041] 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머는 중합체의 사슬 내에 테레프탈산 및/또는 1,4-부탄디올로부터 유도되는 단위를, 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머의 총 중량에 대해 90.0 중량% 이상, 바람직하게는 95.0 중량% 이상, 더 바람직하게는 98.0 중량% 이상 포함하는 것이 바람직하다.

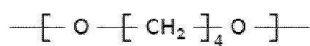
[0042] 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머는 바람직하게는 중합체 사슬 내에 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따른 단위를, 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머의 총 중량에 대해 90.0 중량% 이상, 바람직하게는 95.0 중량% 이상, 더 바람직하게는 98.0 중량% 이상 포함한다:

[0043] [화학식 I]



[0044]

[0045] [화학식 II]



[0046]

[0047] PBT 수지를 제조하는 데 사용되는 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머는, 예를 들어 0.10 내지 0.13 dl/g의 고유 점도 (IV) 및 80 mmol/kg 내지 110 mmol/kg의 CEG를 가질 수 있다. 고유 점도는, 예를 들어 ASTM D2857-95 (2007)에 따라 결정될 수 있다.

[0048] 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머는 촉매의 존재 하에서 테레프탈산을 1,4-부탄디올(BDO)과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 다양한 등급의 테레프탈산이 사용될 수 있지만, 정제된 테레프탈산(PTA)이 바람직하다. 정제된 PTA는 다수의 벤더로부터 구매 가능하며, 통상적인 기법을 사용하여 측정될 때 전형적으로 10% 이하의 불순물을 함유한다. 전형적으로, 1,4-부탄디올(BDO)과 PTA는 촉매, 예컨대 테트라(C1-C8 알킬) 티타네이트, 예컨

대 테트라이소프로필 티타네이트(TPT)인 촉매의 존재 하에서 6:1 내지 2:1의 몰비로 배합된다. 0.10 dl/g 내지 0.13 dl/g의 IV 및 80 mmol/kg 내지 110 mmol/kg의 CEG를 달성하기 위하여, 2:1의 BDO 대 PTA 비가 사용된다. 대략 0.13 dl/g 내지 0.17 dl/g의 IV 및 90 mmol/kg 내지 180 mmol/kg의 CEG를 달성하기 위하여, 3:1의 BDO 대 PTA 비가 사용된다. 대안적으로, 0.25 dl/g 내지 0.43 dl/g의 IV 및 20 mmol/kg 미만의 CEG를 달성하기 위하여, 4:1의 BDO 대 PTA 비가 사용된다. BDO 대 PTA의 몰비는 생성되는 PBT 올리고머의 원하는 IV 및 CEG에 따라 변동될 것이다.

[0049] 일 구현예에서, 0.1 ppm 내지 300 ppm의 테트라(C1-C8 알킬) 티타네이트 촉매가 사용된다. 일 구현예에서, 0.1 ppm 내지 100 ppm의 테트라(C1-C8 알킬) 티타네이트 촉매가 사용된다.

[0050] 일 구현예에서, 0.1 ppm 내지 200 ppm의 TPT 촉매가 사용된다. 일 구현예에서, 0.1 ppm 내지 100 ppm의 TPT 촉매가 사용된다.

[0051] 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머를 제조하기 위하여, 성분 BDO, PTA, 및 TPT를 배합하고 대략 160°C 내지 180°C의 온도까지 가열한다. 반응 혼합물의 온도가 대략 160°C 내지 180°C의 범위일 때, 온도는 대략 220°C 내지 265°C까지 점차적으로 상승된다. 대략 230°C 내지 260°C에서 에스테르 교환이 일어나고, 시각적 검사에 기초하여 투명점(clearing point)에 도달할 때 완료된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "투명점"은 반응 매체가 균질한 용융물이 될 때 일어난다. 투명점에 도달한 후에, 압력은 선택적으로 약 6.6 kPa 내지 101 kPa로 조정되고, 온도는 생성된 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머에서 원하는 IV 및 CEG 값을 달성하기에 충분한 시간 동안 대략 230°C 내지 260°C 정도로 유지된다. 반응의 완료 후에, 압력은 대기압으로 복귀되고 중합체가 분석된다. 촉매를 함유하는, 생성된 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머는 고체로 냉각되고, 이어서 플레이크화, 분말화, 또는 펠릿화될 수 있고, 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 수지를 제조하는 데 사용된다.

[0052] 일 구현예에서, 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머는 0.1 ppm 내지 300 ppm의 테트라(C1-C8 알킬) 티타네이트 촉매를 함유한다. 일 구현예에서, 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머는 0.1 ppm 내지 100 ppm의 테트라(C1-C8 알킬) 티타네이트 촉매를 함유한다.

[0053] 본 발명에 따른 공정은 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머로부터 출발하여 저압 반응기 내에서의 중축합에 의한 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)의 생성을 수반한다. 그러한 저압 반응기는 연속 반응기인 것이 바람직하며, 연속 반응기에서는 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머가 적어도 하나의 진입 포트를 통해 공급되고, 수득된 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)는 적어도 하나의 출구 포트를 통해 제거된다. 그러한 저압 반응기에서 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머는, 예를 들어 혼합되어 원하는 범위까지 중축합 반응을 진행시키기 위한 소정의 표면 영역을 생성할 수 있다. 그러한 표면 영역은 또한 적절한 탈기를 보장하는 데 있어서 유익할 수 있다. 탈기에 의해 제거되는 휘발성 물질은 반응 혼합물의 재료의 미반응 분획뿐만 아니라 형성된 부산물을 포함할 수 있다. 반응 혼합물의 재료의 그러한 미반응 분획은, 예를 들어 미반응 디하이드록시알칸, 예컨대 1,4-부탄디올을 포함할 수 있다. 그러한 형성된 부산물은, 예를 들어 물 및 테트라하이드로푸란(THF)을 포함할 수 있다. 소정 구현예에서, 본 공정은 반응 혼합물의 재료의 미반응 분획 및 부산물을 분리하기 위한 장치, 및 반응 혼합물의 재료의 미반응 분획의 소정 부분을 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 올리고머를 생성하는 공정으로, 예컨대 에스테르화 공정으로 다시 공급하기 위한 장치를 포함할 수 있다.

[0054] 저압 반응기에서 원하는 혼합을 달성하기 위한 다양한 방법이 있다. 중축합 반응의 공정의 경우, 저압 반응기 내의 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)의 점도는 증가한다. 그러한 이유로, 저압 반응기에는 바람직하게는 혼합 수단, 예컨대 배플(baffle)이 구비되어 있다. 그러한 혼합 배플은 바람직하게는 저압 반응기의 내용물을 혼합하도록 소정의 토크를 제공한다. 혼합 배플은 하나 이상의 샤프트에 부착되어 교반기를 형성할 수 있다. 바람직하게는, 저압 반응기는 이중-샤프트 링 반응기이다.

[0055] 적합한 저압 반응기의 한 예가 US2008-0064834A1에 기재되어 있다. 본 발명에 따른 공정에서의 그러한 저압 반응기의 사용은 본 공정으로부터 수득되는 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)의 균일하고 예측 가능한 재료 품질에 기여할 수 있다.

[0056] 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명은 용융 온도가 200°C 이상인 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 관한 것으로, 디카르복실산은 평균 입자 직경이 100 μm 이상인 입자의 형태로 상기 공정에 도입되고;

[0057] 본 발명에 따른 공정에 사용되는 용융 온도가 200°C 이상인 디카르복실산은 이소프탈산, 테레프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;

- [0058] 반응 혼합물은 이소프탈산, 테레프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 또는 이들의 조합을 반응 혼합물에 존재하는 디카르복실산의 총 중량에 대해 95.0 중량% 이상, 바람직하게는 98.0 중량% 이상 포함하고;
- [0059] 반응 혼합물은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 디하이드록시알칸을 추가로 포함한다.
- [0060] 더 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명은 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 관한 것으로, 디카르복실산은 평균 입자 직경이 100 μm 이상 및 200 μm 이하인 입자의 형태로 상기 공정에 도입되고;
- [0061] 본 발명에 따른 공정에 사용되는 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산은 이소프탈산, 테레프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;
- [0062] 반응 혼합물은 이소프탈산, 테레프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 또는 이들의 조합을 반응 혼합물에 존재하는 디카르복실산의 총 중량에 대해 95.0 중량% 이상, 바람직하게는 98.0 중량% 이상 포함하고;
- [0063] 반응 혼합물은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 디하이드록시알칸을 추가로 포함한다.
- [0064] 또한, 일 구현예에서, 본 발명은 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 관한 것으로, 디카르복실산은 평균 입자 직경이 100 μm 이상 및 200 μm 이하인 입자의 형태로 상기 공정에 도입되고;
- [0065] 본 발명에 따른 공정에 사용되는 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산은 이소프탈산, 테레프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;
- [0066] 반응 혼합물은 석신산, 아디프산, 수베르산, 세바스산, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 지방족 디카르복실산을 추가로 포함하고;
- [0067] 반응 혼합물은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 디하이드록시알칸을 추가로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0068] 추가로 또한, 일 구현예에서, 본 발명은 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 관한 것으로, 디카르복실산은 평균 입자 직경이 100 μm 이상 및 200 μm 이하인 입자의 형태로 상기 공정에 도입되고;
- [0069] 본 발명에 따른 공정에 사용되는 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산은 이소프탈산, 테레프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;
- [0070] 반응 혼합물은 석신산, 아디프산, 수베르산, 세바스산, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 지방족 디카르복실산을, 디카르복실산의 총 중량에 대해 20 중량% 이하로 추가로 포함하고;
- [0071] 반응 혼합물은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 디하이드록시알칸을 추가로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0072] 더욱 더 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명은 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 관한 것으로, 디카르복실산은 평균 입자 직경이 100 μm 이상 및 200 μm 이하인 입자의 형태로 상기 공정에 도입되고;
- [0073] 본 발명에 따른 공정에 사용되는 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산은 테레프탈산, 푸란디카르복실산, 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;
- [0074] 반응 혼합물은 테레프탈산, 푸란디카르복실산, 또는 이들의 조합을, 반응 혼합물에 존재하는 디카르복실산의 총 중량에 대해 95.0 중량% 이상, 바람직하게는 98.0 중량% 이상 포함하고;
- [0075] 반응 혼합물은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 디하이드록시알칸을 추가로 포함한다.
- [0076] 가장 특히, 본 발명은 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 관한 것으로, 디카르복실산은 평균 입자 직경이 100 μm 이상 및 200 μm 이하인 입자의 형태로 상기 공정에 도입되고;

- [0077] 본 발명에 따른 공정에 사용되는 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산은 테레프탈산이고;
- [0078] 반응 혼합물은 테레프탈산을, 반응 혼합물에 존재하는 디카르복실산의 총 중량에 대해 95.0 중량% 이상, 바람직 하계는 98.0 중량% 이상 포함하고;
- [0079] 반응 혼합물은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 디하이드록 시알칸을 추가로 포함한다.
- [0080] 바람직하게는, 열가소성 폴리에스테르는 테레프탈산 및 1,4-부탄디올인 디하이드록시알칸으로부터 유도되는 중 합체 단위를 95.0 중량% 이상 포함한다.
- [0081] 더 가장 특히, 본 발명은 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 관한 것으로, 디카르복실산은 평균 입자 직경이 100 μm 이상 및 200 μm 이하인 입자의 형태로 상기 공정에 도입되고;
- [0082] 본 발명에 따른 공정에 사용되는 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산은 테레프탈산이고;
- [0083] 반응 혼합물은 테레프탈산을, 반응 혼합물에 존재하는 디카르복실산의 총 중량에 대해 95.0 중량% 이상, 바람직 하계는 98.0 중량% 이상 포함하고;
- [0084] 반응 혼합물은 디하이드록시알칸을 추가로 포함하며, 디하이드록시알칸은 1,4-부탄디올이다.
- [0085] 본 발명에 따른 공정에서, 반응 혼합물은 디하이드록시알칸을 추가로 포함할 수 있다. 디하이드록시알칸은 1,4- 부탄디올인 것이 바람직하다.
- [0086] 디하이드록시알칸이 반응 혼합물에 존재하는 경우, 디하이드록시알칸 대 디카르복실산의 몰비는 바람직하게는 1.0 이상, 더 바람직하게는 1.5 이상, 더욱 더 바람직하게는 2.0 이상, 훨씬 더 바람직하게는 2.0 이상 및 4.0 이하이다.
- [0087] 본 발명의 특정 구현예에서, 소정량의 테트라(C1-C8) 티타네이트가 본 공정에 촉매로서 사용된다. 특히 바람직 하게는, 100 ppm 내지 300 ppm 양의 촉매가 반응 혼합물 내로 도입된다. 촉매는 바람직하게는 테트라이소프로필 티타네이트이다. 바람직한 구현예에서, 반응 혼합물은 촉매로서 100 ppm 내지 300 ppm의 테트라이소프로필 티타 네이트를 포함한다.
- [0088] 더 가장 특히, 본 발명은 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 열가소성 폴리에스테르를 생성하는 공정에 관한 것으로, 디카르복실산은 평균 입자 직경이 100 μm 이상 및 200 μm 이하인 입자의 형태로 상기 공정에 도입되고;
- [0089] 본 발명에 따른 공정에 사용되는 용융 온도가 200℃ 이상인 디카르복실산은 테레프탈산이고;
- [0090] 반응 혼합물은 테레프탈산을, 반응 혼합물에 존재하는 디카르복실산의 총 중량에 대해 95.0 중량% 이상, 바람직 하계는 98.0 중량% 이상 포함하고;
- [0091] 반응 혼합물은 디하이드록시알칸을 추가로 포함하며, 디하이드록시알칸은 1,4-부탄디올이고;
- [0092] 반응 혼합물은 촉매로서 100 ppm 내지 300 ppm의 테트라이소프로필 티타네이트를 추가로 포함한다.
- [0093] 디카르복실산 입자의 평균 입자 직경은 120 μm 이상 및 150 μm 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0094] 본 발명에 사용되는 바와 같은 평균 입자 직경(average particle diameter)은 ASTM D1921-06에 따라 평균 입자 직경(mean particle diameter)으로서 결정되는 것으로 이해될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0095] 이제, 본 발명은 하기의 비제한적 실시예에 의해 예시될 것이다.
- [0096] 열가소성 폴리에스테르의 제조
- [0097] 응축기 및 진공 배출구가 구비된 500 ml 3구 둥근바닥 플라스크에서, 본 발명의 공정에 따라 PBT 중합체를 제조 하였다. 플라스크를 온도가 Camille 시스템에 의해 제어되는 유조(oil bath) 중에 침지하였다.
- [0098] 74.8 g의 1,4-부탄디올 및 121.7 g의 테레프탈산 플레이크의 반응 혼합물을 기계식 교반기 및 토크 판독기가 구 비된 플라스크 내로 도입하였다. 오일 온도를 240℃로 설정하였으며, 10분 후에, 1,4-부탄디올 및 테레프탈산의

총 중량에 대해 180 ppm의 촉매를 플라스크에 첨가하였다. 촉매는 테트라이소프로필 티타네이트였다. 질소 분위기 하에서 260 rpm으로 교반하면서 반응 혼합물의 온도를 240℃로 유지하였다. 1,4-부탄디올과 테레프탈산의 에스테르화 반응을 대기압에서 수행하였다. 반응 혼합물이 그의 투명점, 즉 시각적 관찰이 반응 혼합물이 투명한 액체가 되었음을 보여준 지점에 도달하였을 때, 체류 시간을 기록하였다. 이것은 중합 반응의 에스테르화 단계의 완료로서 표시되었다.

[0099] 플라스크 내의 압력을 0.2 mbar로 감소시킴으로써 중합 반응을 개시하였다. 기계식 교반기의 주어진 속도에서의 토크의 증가를 관찰하였다. 주어진 속도에서 특정 토크 수준에 도달하는 데 필요한 시간을 결정하였다. 토크의 증가는 중합 반응 동안 일어나는 중합체 사슬 형성에 대한 지표이다. 토크가 더 높을수록 더 높은 중합도에 도달한다. 특정 토크 수준에 더 신속하게 도달할수록, 중합 반응은 더 신속히 수행된다.

[0100] 중합을 단계적으로 수행하였다: 먼저, 교반기를 260 rpm으로 설정하였다. 3.40 N·m의 토크 수준에 도달하였을 때, 체류 시간을 기록하고, 교반기 속도를 130 rpm으로 감소시켰다. 이것은 교반기의 토크를 감소시켰다. 중합체 형성 후에 다시 3.40 N·m의 토크 수준에 도달하였을 때, 체류 시간을 기록하고, 교반기 속도를 65 rpm으로 추가로 감소시켰다. 다시 추가의 중합체 형성 후에 3.40 N·m의 토크 수준에 도달하였을 때, 체류 시간을 기록하고, 교반기 속도를 32 rpm으로 추가로 감소시켰다. 다시 3.40 N·m의 토크에 도달하였을 때, 체류 시간을 기록하였다. 수득된 생성물을 냉각시켜 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 중합체 샘플을 수득하였다.

[0101] 하기 표에, 상이한 크기의 테레프탈산 플레이크를 사용하여, 주어진 교반기 속도에서 특정 토크 수준에 도달하기까지의 총 체류 시간이 제시되어 있다.

[표 1]

중합 시간

| 실험 | 1 | 2 | 3 |
|-------------------------------|-------|--------|--------|
| TPA 크기 | 74 μm | 120 μm | 141 μm |
| 에스테르화 시간 | 35 | 33 | 28 |
| 260 rpm에서 3.40 N·m에 이르기까지의 시간 | 76 | 63 | 45 |
| 130 rpm에서 3.40 N·m에 이르기까지의 시간 | 94 | 70 | 48 |
| 65 rpm에서 3.40 N·m에 이르기까지의 시간 | 100 | 75 | 51 |
| 32 rpm에서 3.40 N·m에 이르기까지의 시간 | 107 | 81 | 56 |

[0103] 상기 표에서, TPA 크기는 중합 반응에 도입되는 테레프탈산 플레이크의 평균 입자 크기이다. 에스테르화 시간은 반응 플라스크에 촉매를 첨가한 시점과 투명점이 관찰된 시점 사이의 시간이다. 260 rpm에서 3.40 N·m에 이르기까지의 시간은 촉매를 첨가한 시점과 260 rpm의 교반기 속도에서 3.40 N·m의 토크가 관찰된 시점 사이의 시간이고; 마찬가지로, 130 rpm에서 3.40 N·m에 이르기까지의 시간, 65 rpm에서 3.40 N·m에 이르기까지의 시간, 및 32 rpm에서 3.40 N·m에 이르기까지의 시간은 촉매를 첨가한 시점과 각각 130 rpm, 65 rpm 및 32 rpm에서 3.40 N·m의 토크가 관찰된 시점 사이의 시간이다.

[0105] 반응으로부터 수득된 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 중합체 샘플은 재료 특성화를 거쳐서 고유 점도 및 카르복실 말단 기 함량을 결정하였다.

[0106] 고유 점도는 자동 Viscotek Microlab 500 상대 점도계 Y501을 사용하여 ASTM D2857-95 (2007)에 따라 결정하였다. 0.200 g의 샘플을 페놀 및 1,1,2,2-테트라클로로에탄의 60/40 부피/부피% 용액 중에 용해시켰다. 고유 점도는 dl/g로 표현하였다.

[0107] 샘플의 카르복실 말단 기 함량은 800 Dosino 2 ml 투입 유닛 및 814 USB 샘플 프로세서를 사용하여, Metrohm-Autotitrator Titrando 907을 사용하여 ASTM D7409-15에 따라 결정하였다. 모든 유닛은 Tiamo 2.0 풀 버전을 사용하여 PC로부터 제어된다. 1.5 g 내지 2.0 g의 샘플을 80℃에서 50 ml의 o-크레졸 중에 완전 용해시켰다. 용해시킨 후에, 샘플을 실온까지 냉각시키고, 50 ml의 o-크레졸 및 1 ml의 물을 첨가하였다. 동일한 절차에 따라 블랭크를 제조하였다. 전극 및 적정제 투입장치를 샘플 용액 내에 담그고, 적정을 시작하였다. 적정의 당량점을 하기 식에 따라 카르복실 말단 기 값의 계산에 사용하였다.

[0108] $CEG = (Q_S - Q_B) * N_{NaOH} * 1000$

[0109] 상기 식에서,

[0110] CEG = 카르복실 말단 기 함량(단위: mmol/kg);

[0111] Q_s = 샘플의 적정량(단위: ml);

[0112] Q_b = 블랭크의 적정량(단위: ml); 및

[0113] N_{NaOH} = NaOH의 농도(단위: mol/l).

[0114] 샘플의 고유 점도(I.V.) 및 카르복실 말단 기 함량(CEG)이 표 II에 제시되어 있다:

[0115] [표 II]

샘플 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)의 재료 특성

| 실험 | 1 | 2 | 3 |
|------|------|------|------|
| I.V. | 1.05 | 1.10 | 1.11 |
| CEG | 21 | 29 | 28 |

[0116]

[0117] 이는, 샘플 중합체의 고유 점도 및 카르복실 말단 기 함량이 단지 약간만 상이하며, 이들 모두는 생성되어야 하는 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 생성물의 원하는 규격에 부합함을 입증한다.

[0118] 표 1에서의 중합 시간 데이터로부터의 결과를 비교함으로써, 평균 입자 크기가 100 μm 이상인 테레프탈산이 사용되는 본 발명에 따른 공정이, 표 2에서의 결과에 의해 입증된 바와 같이 여전히 원하는 생성물을 얻으면서, 더 신속한 공정을 도출한다는 것이 입증된다.