

# (19)대한민국특허청(KR)

## (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. B01J 31/12 (2006.01) B01J 31/38 (2006.01)		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년08월18일 10-0613807 2006년08월10일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문 제출일자 (86) 국제출원번호 국제출원일자	10-2002-7007065 2002년06월01일 2002년06월01일 PCT/US2000/002103 2000년01월28일	(65) 공개번호 (43) 공개일자  (87) 국제공개번호 국제공개일자	10-2002-0059838 2002년07월13일  WO 2001/39885 2001년06월07일
(81) 지정국	국내특허 : 브라질, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 멕시코, 싱가포르, 터키, 남아프리카, 인도네시아, 인도,  EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,		
(30) 우선권주장	09/453,100	1999년12월02일	미국(US)
(73) 특허권자	이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아켓트 스트리트 1007		
(72) 발명자	푸치그,도날드,에드워드 미국19711델라웨어주뉴아크포지로드11		
(74) 대리인	장수길 김영		

심사관 : 이영완

### (54) 에스테르화 촉매 조성물 및 그의 용도

#### 요약

본 발명은 촉매 조성물을 기재하고 있다. 본 발명의 조성물은 티타늄 화합물, 착화제, 차아인산 또는 그의 금속염, 물 및 임의로는 용매를 포함한다. 착화제는 히드록시카르복실산, 알칸올아민, 아미노카르복실산 또는 이들 둘 이상의 배합물일 수 있다. 용매는 물, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 이소프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1-메틸 프로필렌 글리콜, 펜틸렌 글리콜 또는 이들 둘 이상의 배합물일 수 있다. 티타늄 화합물은 지르코늄 화합물과 배합될 수 있다. 또한, 에스테르 또는 폴리에스테르를 제조하기 위해 상기 조성물을 사용하는 방법이 기재되어 있다. 본 방법은 상기 조성물의 존재하에 카르보닐 화합물과 알코올을 에스테르화, 에스테르 교환 반응, 중합 또는 이들 둘 이상의 조합에 적합한 조건하에 접촉시키는 것을 포함한다.

#### 색인어

폴리에스테르, 티타늄 화합물, 착화제, 차아인산, 물, 카르보닐 화합물, 에스테르 교환 반응

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 차아인산을 포함하는 촉매 조성물 및 그의 예를 들어 카르보닐 화합물의 에스테르화 반응, 에스테르 교환 반응 또는 중합 반응에서의 이용 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

일반적으로 "폴리알킬렌 테레프탈레이트"로서 언급되는 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르는 중요한 공업용 중합체의 일종이다. 이는 열가소성 섬유, 필름 및 성형 용도에 폭넓게 사용된다.

폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디알킬 테레프탈레이트 에스테르와 글리콜의 에스테르 교환 반응에 이은 축중합 또는 테레프탈산과 선택된 글리콜의 직접 에스테르화 반응에 이은 축중합에 의해 제조될 수 있다. 에스테르화 반응, 에스테르 교환 반응 또는 축중합 반응을 촉매하기 위하여 촉매가 사용된다.

빈번히, 산화안티몬의 글리콜 용액 형태의 안티몬이 에스테르 교환 반응 또는 에스테르화 공정에서 촉매로서 사용된다. 그러나, 안티몬은 섬유 방사구를 막는 불용성 안티몬 착물을 형성하고 섬유 방사에서 빈번한 조업 정지를 초래하므로 방사구를 세척하여 침전된 안티몬 화합물을 제거해야 한다. 또한, 안티몬 기재의 촉매는 환경적 압력 및 법규적 규제가 증가하고 있으며, 특히 식품 접촉 용도의 경우 그러하다.

테트라이소프로필 및 테트라 n-부틸 티타네이트와 같은 유기 티타네이트는 일반적으로 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 제조하는데 효과적인 축중합 촉매인 것으로 공지되어 있고, 빈번히 선택되는 촉매이다. 그러나, 이 촉매는 물과 접촉시 가수분해하여 글리콜 불용성 올리고머 화합물을 형성하여 촉매 활성이 손실되는 경향이 있다. 또한, 이들 유기 티타네이트는 폴리에스테르화 촉매로서 사용되는 경우 상당량의 황색 변색을 생성한다. 이외에, 많은 유기 티타네이트 촉매가 또한 중합 혼합물중에 실질적으로 불용성이어서 혼합물중의 촉매의 불균일한 분포를 생성한다.

EP 812818호에 개시된 티타늄 비스-암모늄 락테이트, 비스-트리에탄올아민 티타네이트 또는 티타늄 소듐 시트레이트 촉매와 같은 수 상용성 티타네이트가 폴리에스테르화 촉매로서 사용되는 경우 생성된 중합체의 상당한 황색 변색을 초래한다. US 4,622,268호는 금속 화합물 및 인 화합물에 의해 촉매되는 축공중합에 의해 제조된 5성분 코폴리에스테르를 개시하고 있다. US 3,951,886호는 1종 이상의 티타늄 옥살레이트 또는 타르트레이트 화합물의 존재하에 폐 폴리에스테르로부터 제조된 폴리에스테르 수지를 개시하고 있다. WO 99/54039호는 티타늄 화합물, 용해도 촉진제, 인 화합물 및 용매를 포함하는 폴리에스테르 촉매를 개시하고 있다. 유사하게, WO 99/28033호는 에스테르를 제조하기 위한 유기금속 화합물을 개시하고 있다. 유기금속 화합물은 티타늄, 지르코늄 또는 알루미늄, 2개 이상의 히드록실기를 함유하는 알코올, 유기인 화합물 및 염기의 오르토에스테르의 반응 생성물을 포함한다. 그러나, 유기금속 화합물이 폴리에스테르화 촉매로서 사용되는 경우, 또한 최종 생성물에서 바람직하지 못한 상당한 황색 변색을 초래한다는 것이 밝혀졌다.

따라서, 글리콜중에 실질적으로 가용성이며 효율적이고 색상이 감소된 중합체를 제조하고 양호한 촉매 활성을 나타내고 섬유 방사구를 막지 않고 환경 친화적인 신규한 촉매의 개발에 대한 필요성이 증가하고 있다.

본 발명의 촉매 조성물의 이점은 본 발명의 촉매를 사용하여 제조된 중합체가 유기 티타네이트 촉매 단독을 사용하여 제조된 중합체와 비교하여 개선된 광학 특성(예를 들어, 원치않는 색상이 감소됨)을 갖는다는 것이다. 본 발명의 또다른 이점은 본 발명의 촉매가 폴리에스테르를 제조하는데 사용되는 알코올중에 가용성이고 섬유 방사구를 막는 폴리에스테르중의 침전물을 생성하지 않으며 환경 친화적이라는 것이다. 다른 이점이 본 발명이 하기에 더욱 완전히 개시됨에 따라 더욱 명백해질 것이다.

### <발명의 요약>

본 발명의 제1 실시 양태에 따라, 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 제조하기 위한 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 촉매 또는 축중합 촉매로서 사용될 수 있는 촉매 조성물이 제공된다. 촉매 조성물은 티타늄 또는 티타늄 화합물, 착화제, 차아인산 또는 그의 염 및 임의로는 용매를 포함한다. 착화제는 히드록시카르복실산, 알칸올아민, 아미노카르복실산 및 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본 발명의 제2 실시 양태에 따라, 예를 들어 에스테르 또는 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있는 방법이 제공된다. 본 방법은 촉매 조성물의 존재하에 카르보닐 화합물과 알코올을 접촉시키는 것을 포함한다. 촉매 조성물은 상기 개시된 것과 동일할 수 있다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 촉매 조성물은 실질적으로 용매에 가용성이다. 용어 "실질적으로"는 사소한 것 이상을 의미한다. 조성물이 용매에 완전히 용해되는 것이 바람직하다. 그러나, 또한 조성물의 실질적인 부분이 용매에 현탁 또는 분산될 수 있다.

본 발명의 제1 실시 양태에 따라, 촉매 조성물이 제공된다. 이 촉매 조성물은 티타늄 화합물, 착화제 및 차아인산 또는 그의 염을 포함하거나 그를 주성분으로 하거나 그로 이루어질 수 있다. 촉매 조성물을 용매를 더 포함할 수 있다.

본 발명에 따라, 바람직한 티타늄 화합물은 유기 티타늄 화합물이다. 본원에서 또한 테트라알킬 티타네이트로서 언급되는 티타늄 테트라히드로카르빌옥시드는 쉽게 이용가능하고, 효과적이기 때문에 가장 바람직한 유기 티타늄 화합물로 제시된다. 적합한 티타늄 테트라히드로카르빌옥시드 화합물의 예에는 화학식  $Ti(OR_4)$  (여기서, R은 각각 독립적으로 라디칼당 1 내지 약 30개, 바람직하게는 2 내지 약 18개, 가장 바람직하게는 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 알킬, 시클로알킬, 알코아릴 및 히드로카르빌 라디칼로부터 선택되고, R은 각각 동일하거나 상이할 수 있음)로 표시된 것이 포함된다. 히드로카르복실기가 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼인 라디칼당 2 내지 약 12개의 탄소 원자를 함유하는 티타늄 테트라히드로카르빌옥시드가 가장 바람직한데, 이는 비교적 값이 싸며 더욱 쉽게 이용가능하고, 용액을 형성하는데 효과적이기 때문이다. 적합한 티타늄 테트라히드로카르빌옥시드에는 티타늄 테트라에톡시드, 티타늄 테트라프로폭시드, 티타늄 테트라이소프로폭시드, 티타늄 테트라-n-부톡시드, 티타늄 테트라헥속시드, 티타늄 테트라 2-에틸헥속시드, 티타늄 테트라옥톡시드, 및 이들 둘 이상의 조합물이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다.

중합체를 제조하기 위하여 티타늄 화합물이 사용되는 경우, R기에서 할로젠화물 또는 다른 활성 치환체의 존재는 이들 치환체가 촉매 반응을 간섭하거나 또는 중합체를 오염시킬 수 있는 바람직하지 않은 부산물을 형성할 수 있기 때문에 일반적으로 회피된다. 또한, 각 R기는 유기 티타네이트의 합성을 용이하게 하기 위하여 동일한 것이 바람직하다. 몇몇 경우에, 둘 이상의 R기는 티타늄 원자 이외에 함께 화학적으로 결합된 공통의 화합물 (즉, 트리에탄올 아민, 시트르산 또는 락트산과 같은 다좌 리간드)로부터 형성될 수 있다.

본 발명에 따라, 티타늄 테트라히드로카르빌옥시드는 또한 지르코늄 화합물과 배합되어 티타늄 테트라히드로카르빌옥시드 및 지르코늄 테트라히드로카르빌옥시드를 포함하는 혼합물을 제조할 수 있다. 제시되는 바람직한 지르코늄 테트라히드로카르빌옥시드에는 지르코늄 테트라에톡시드, 지르코늄 테트라프로폭시드, 지르코늄 테트라이소프로폭시드, 지르코늄 테트라-n-부톡시드, 지르코늄 테트라헥속시드, 지르코늄 테트라 2-에틸헥속시드, 지르코늄 테트라옥톡시드, 및 이들 둘 이상의 조합물이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다. Ti/Zr의 몰비는 약 0.001:1 내지 약 10:1의 범위일 수 있다.

본 발명에서 사용하기에 적합한 티타늄 테트라히드로카르빌옥시드는 예를 들어 암모니아와 같은 염기의 존재하에서 티타늄 테트라클로라이드 및 알코올을 혼합하여 티타늄 테트라카르빌옥시드 또는 테트라알킬 티타네이트를 형성함으로써 제조될 수 있다. 알코올은 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 또는 이소부탄올일 수 있다. 일반적으로 메탄올은 생성된 티타늄 테트라메톡시드가 반응 혼합물에서 불용성이어서 그 단리가 복잡하기 때문에 사용되지 않는다. 이렇게 제조된 티타늄 테트라히드로카르빌옥시드는 먼저 여과법과 같은 당분야에 공지된 임의의 수단에 의해 부산물인 염화암모늄을 제거하고, 이어서 반응 혼합물로부터 티타늄 테트라히드로카르빌옥시드를 증류하여 회수될 수 있다. 이러한 공정은 약 0 내지 약 150 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 장쇄의 알킬기를 갖는 티타네이트가  $C_4$  이하의 R기를 갖는 것과 분자당 탄소수 4 이상의 알코올의 에스테르 교환 반응에 의하여 제조될 수 있다.

상업적으로 시판되는 유기 티타늄 화합물의 예에는 미국 델라웨어주 윌밍턴의 이. 아이. 듀폰. 드 네모아 앤드 캄파니에서 시판하는 타이졸(TYZOR) (등록상표) TPT 및 타이졸 (등록상표) TBT (각각, 테트라 이소프로필 티타네이트 및 테트라 n-부틸 티타네이트)가 포함되나 이에 제한되지 않는다.

본 발명에 사용하기에 적합한 착화제는 일반적으로 히드록시카르복실산, 알칸올아민, 아미노카르복실산 또는 이들 둘 이상의 조합물이다. 착화제가 α-히드록시카르복실산, 알칸올아민 또는 α-아미노카르복실산(여기서, 히드로카르빌기 또는 알킬기의 탄소수는 기당 1 내지 약 15, 바람직하게는 1 내지 10임) 및 이들 둘 이상의 조합물인 것이 바람직하게 제시된다.

적합한 착화제의 예는 락트산, 글리콜산, 시트르산, 타르타르산, 말산, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 테트라히드록시이소프로필에틸렌디아민, 글리신, 비스-히드록시에틸 글리신, 히드록시에틸 글리신 및 이들 둘 이상의 조합물을 포함하나 이들에 제한되지는 않는다.

본 발명에 따라, 차아인산은 화학식  $H_2P(O)OM$ (여기서, M은 수소, 암모늄 이온, 금속 이온 또는 이들 둘 이상의 조합물이고, 인 원자는 2개의 수소 원자에 결합되어 있음)의 무기산이다. 금속 이온은 임의의 금속 이온일 수 있다. 금속 이온이 알칼리 금속 이온인 것이 바람직하게 제시된다. 차아인산 또는 그의 금속염은 수용액으로서 상업적으로 시판되고 통상 본원에서 수용액으로서 사용된다.

실질적으로 상기 기재된 촉매 조성물을 용해할 수 있는 임의의 용매가 본 발명에 사용될 수 있다. 용매로는 물 또는 화학식  $R^1(OH)_n$ 의 알코올, 화학식  $(HO)_nA(OH)_n$ 의 알킬렌 글리콜, 화학식  $R^1O[CH_2CH(R^1)O]_nH$ 의 폴리알킬렌 글리콜 또는 알콕실화 알코올 또는 이들의 둘 이상의 조합물이 바람직하게 제시된다. 여기서, 각  $R^1$ 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 라디칼 당 1 내지 약 10, 바람직하게는 1 내지 약 8, 가장 바람직하게는 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 히드록시카르빌 라디칼이다.  $R^1$ 으로는 분지쇄 또는 직쇄의 알킬 라디칼이 바람직하게 제시된다. A는 분자당 2 내지 약 10, 바람직하게는 2 내지 약 7, 가장 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 각 n은 동일하거나 상이할 수 있으며, 독립적으로 1 내지 약 10, 바람직하게는 1 내지 약 7, 가장 바람직하게는 1 내지 5의 범위의 수이다. 적합한 용매의 예에는 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 이소프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1-메틸 프로필렌 글리콜, 펜틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 2-에틸 헥산올 및 이들의 둘 이상의 조합물이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다. 바람직한 용매로는 물, 에틸렌 글리콜 또는 이들의 조합물이 바람직하게 제시된다. 가장 바람직한 용매는 물이 제시된다.

또한, 용매는 테트라알킬티타네이트와 착화제의 반응에서 형성된 것, 예를 들어 테트라이소프로필티타네이트로부터의 이소프로필 알코올 또는 테트라 n-부틸티타네이트로부터의 n-부틸 알코올일 수 있다.

본 발명의 제1 실시 양태에 따라, 착화제 대 티타늄 화합물의 몰비는 용매의 존재하에 티타늄 화합물의 침전을 실질적으로 방지할 수 있는 임의의 효과적인 비율일 수 있다. 일반적으로, 그 비율은 약 1:1 내지 약 10:1, 바람직하게는 약 1:1 내지 약 7:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 4:1의 범위일 수 있다. 차아인산 또는 그의 염 대 티타늄 화합물의 몰비(P:Ti)는 조성물이 촉매로서 사용되어 폴리에스테르를 제조하는 경우 폴리에스테르의 황색도를 감소시킬 수 있는 임의의 비율일 수 있다. 바람직한 비율은 약 0.1:1 내지 약 10:1, 바람직하게는 약 0.5:1 내지 약 7:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 4:1의 범위일 수 있다. 용매가 조성물중에 존재하여 가용성 또는 실질적 가용성 조성물을 제조할 수 있다. 이외에, 티타늄 화합물은 촉매 조성물의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 촉매 조성물에 약 0.01 내지 약 30, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 15, 가장 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%의 범위로 존재할 수 있다.

촉매 조성물은 당업계의 숙련자에 공지된 임의의 수단에 의해 제조될 수 있다.

또한, 촉매 조성물은 물 이외에 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 또는 축중합 반응과 상용성이 있는 또는 간섭하지 않는 제2 용매에서 제조될 수 있다. 예를 들면, 본 촉매 조성물이 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 제조하기 위한 축중합 반응 촉매로서 사용된다면, 에틸렌 글리콜 중에서 제조되는 것이 바람직하며, 촉매 조성물이 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 제조하기 위하여 사용된다면, 바람직하게는 1,4-부탄디올 중에서 제조되고, 촉매 조성물이 폴리프로필렌 테레프탈레이트를 제조하기 위하여 사용된다면 바람직하게는 1,3-프로필렌 글리콜 중에서 제조된다. 디옥틸프탈레이트의 제조의 경우, 2-에틸헥실 알코올이 바람직하다.

각 성분은 임의의 순서로 배합될 수 있지만, 먼저 착화제 및 티타늄 화합물을 일반적으로 용매중에서 배합하여 제1 혼합물을 제조하는 것이 바람직하다. 그 후, 제1 혼합물은 존재하는 경우 제2 착화제와 배합되어 제2 혼합물을 제조할 수 있다. 일반적으로, 제1 또는 제2 혼합물을 제조하기 위한 배합물은 교반될 수 있고 약 0 내지 약 100 °C, 바람직하게는 약 20 내지 약 50 °C의 온도의 범위에서 수행될 수 있다. 일반적으로, 실질적으로 조성물을 용해할 수 있는 양인 한 임의의 양의 용매가 사용될 수 있으며, 조성물에 사용되는 티타늄 화합물 1 몰당 약 5 내지 약 50, 바람직하게는 약 10 내지 약 30, 가장 바람직하게는 10 내지 20 몰의 범위일 수 있다. 그 후, 제1 또는 제2 혼합물은 차아인산 또는 그의 염과 배합되어 본 발명의 조성물을 제조한다.

본 조성물의 제조는 반응의 발열성 때문에 알코올이 존재하는 경우 인화성 알코올이 방출되는 것을 피하기 위하여 바람직하게는 질소, 이산화탄소, 헬륨 또는 이들의 둘 이상의 배합물과 같은 불활성 분위기하에서 수행된다.

개별 성분의 양은 일반적으로 제조되는 촉매 화합물중의 각 성분 대 티타늄의 몰비가 상기 기재된 범위내에 있도록 하는 값일 수 있다.

본 발명의 제2 실시 양태에 따라, 예를 들면 에스테르 또는 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있는 방법이 제공된다. 본 방법은 촉매 조성물의 존재하에서 카르보닐 화합물을 알코올과 접촉시키는 것을 포함한다. 상기 촉매 조성물은 본 발명의 제1 실시 양태에서 상기 기재된 것과 동일하다.

본 발명의 제2 실시 양태에 따라, 알코올과 배합하여 에스테르 또는 폴리에스테르를 제조할 수 있는 임의의 카르보닐 화합물이 사용될 수 있다. 일반적으로, 그러한 카르보닐 화합물에는 산, 에스테르, 아마이드, 산 무수물, 산 할로젠화물, 산으로부터 유도된 반복 단위를 갖는 카르복실산 올리고머 또는 중합체의 염, 또는 이들의 둘 이상의 조합물이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다. 바람직한 산으로는 카르복실산과 같은 유기산 또는 그의 염이 제시된다. 바람직한 방법으로는 폴리에스테르의 제조를 위한 (1) 산 또는 에스테르와 (2) 알코올 또는 글리콜의 중합 반응이 제시된다.

에스테르 또는 폴리에스테르의 제조를 위한 바람직한 방법은 반응 매질을 본 발명의 제1 실시 양태에서 상기 기재된 조성물과 접촉시키는 것을 포함하거나, 기본적으로 그로 이루어지거나 또는 그로 이루어진다. 반응 매질은 알코올 및 (1) 유기산, 그의 염, 그의 에스테르 또는 이들의 배합물, 또는 (2) 유기산 또는 에스테르로부터 유도된 반복 단위를 갖는 올리고머를 포함하거나, 그를 주성분으로 하거나, 그로 이루어질 수 있다.

유기산 또는 그의 에스테르는 화학식  $R^2COOR^2$  (식중, 각  $R^2$ 는 독립적으로 (1) 수소, (2) 말단에 카르복실산기를 갖는 히드로카르복실 라디칼 또는 (3) 히드로카르빌 라디칼 또는 이들의 둘 이상의 조합물이며, 여기서 각 라디칼은 라디칼 당 1 내지 약 30, 바람직하게는 약 3 내지 약 15개의 탄소 원자를 가지며, 알킬, 알케닐, 아릴, 알크아릴, 아르알킬 라디칼, 또는 이들의 둘 이상의 조합물일 수 있다. 바람직한 유기산으로는 화학식  $HO_2CA^1CO_2H$  (식중,  $A^1$ 은 알킬렌기, 아릴렌기, 알케

닐렌기 또는 이들의 둘 이상의 조합물임)을 갖는 유기산이다. 각  $A^1$ 은 기당 약 2 내지 약 30, 바람직하게는 약 3 내지 약 25, 더욱 바람직하게는 약 4 내지 약 20, 가장 바람직하게는 4 내지 15개의 탄소 원자를 갖는다. 적합한 유기산의 예에는 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈산, 숙신산, 아디프산, 프탈산, 글루타르산, 아크릴산, 옥살산, 벤조산, 말레산, 프로펜산 및 이들의 둘 이상의 조합물이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다. 바람직한 유기 이산으로는 제조된 폴리에스테르가 넓은 범위의 공업 용도를 가지기 때문에 테레프탈산이 제시된다. 적합한 에스테르의 예에는 디메틸 아디페이트, 디메틸 프탈레이트, 디메틸 테레프탈레이트, 메틸 벤조에이트, 디메틸 글루타레이트 및 이들의 둘 이상의 배합물이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다.

카르복실산 금속 염 또는 그의 에스테르의 예에는 화학식  $(R^3O_2C)_2ArS(O)_2OM^1$  (여기서, 각  $R^3$ 은 동일하거나 상이할 수 있고 수소 또는 탄소수 1 내지 약 6, 바람직하게는 2의 알킬기임)의 5-술포 이소프탈레이트 금속 염 및 그의 에스테르가 포함된다.  $Ar$ 은 페닐렌기이다.  $M^1$ 은 나트륨과 같은 알칼리 금속 이온일 수 있다. 에스테르의 예는 5-술포 이소프탈레이트 나트륨 염의 비스-글리콜레이트 에스테르이다.

산을 에스테르화하여 에스테르 또는 폴리에스테르를 제조할 수 있는 임의의 알코올이 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 알코올은 화학식  $R^1(OH)_n$ 의 화합물, 화학식  $(HO)_nA(OH)_n$ 의 알킬렌 글리콜 또는 이들의 조합물이고, 여기서  $R^1$ ,  $A$  및  $n$ 은 상기 기재된 것과 동일하다. 적합한 알코올의 예에는 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 이소프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1-메틸 프로필렌 글리콜, 펜틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 2-에틸 헥산올 및 이들 둘 이상의 조합물이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다. 가장 바람직한 알코올로는 넓은 범위의 공업 용도를 갖는 제조되는 폴리에스테르를 위한 에틸렌 글리콜과 같은 알킬렌 글리콜이다.

카르보닐 화합물이 상기 기재된 5-술포 이소프탈레이트 금속 염 또는 그의 에스테르를 포함하는 경우, 알코올은 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 이소프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1-메틸 프로필렌 글리콜, 펜틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 시클로헥실-1,4-비스메탄올 및 이들 둘 이상의 배합물과 같은 글리콜이다. 가장 바람직한 알코올은 에틸렌 글리콜과 같은 알킬렌 글리콜이 제시된다.

5-술포-이소프탈레이트 금속 염 또는 그의 에스테르와 글리콜의 접촉에 의해 5-술포 이소프탈레이트 금속 염의 비스-글리콜레이트 에스테르가 제조된다.

촉매의 존재하의 카르보닐 화합물과 알코올의 접촉은 임의의 적합한 수단에 의하여 수행될 수 있다. 예를 들면, 카르보닐 화합물과 알코올은 촉매와 접촉하기 전에 배합될 수 있다. 그러나, 촉매를 먼저 기계적 혼합 또는 교반과 같은 임의의 적합한 수단에 의하여 알코올에 분산하여 분산액을 제조하고, 이어서 에스테르 또는 폴리에스테르의 제조를 수행하기에 충분한 조건하에서 분산액을 (1) 카르보닐 화합물 및 (2) 알코올과 배합하는 것이 바람직하게 제시된다.

카르보닐 화합물 및 알코올의 올리고머는 일반적으로 총 약 1 내지 약 100, 바람직하게는 약 2 내지 약 10의 카르보닐 화합물 및 알코올 유래의 반복 단위를 갖는다.

에스테르 또는 폴리에스테르의 제조를 수행하기에 임의의 적합한 조건에는 약 150 내지 약 500 °C, 바람직하게는 약 200 내지 약 400 °C, 가장 바람직하게는 250 내지 300 °C의 범위의 온도, 약 0.001 내지 약 1 대기압 범위의 압력, 약 0.2 내지 약 20, 바람직하게는 약 0.3 내지 약 15, 가장 바람직하게는 0.5 내지 10 시간이 포함될 수 있다.

알코올 대 카르보닐 화합물의 몰비는 에스테르 또는 폴리에스테르의 제조를 수행할 수 있는 한 임의의 비율일 수 있다. 일반적으로, 이 비율은 약 1:1 내지 약 10:1, 바람직하게는 약 1:1 내지 약 5:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 4:1의 범위일 수 있다.

Ti 또는 Zr로 표현되는 촉매는 카르보닐 화합물 및 알코올을 포함하는 매질의 중량 당 약 0.0001 내지 약 30,000 (ppmw), 바람직하게는 약 0.001 내지 약 1,000 ppmw, 가장 바람직하게는 0.001 내지 100 ppmw의 범위로 존재할 수 있다. 촉매 안정성 또는 성능을 향상시키기 위하여 또한 다른 성분이 존재할 수 있다.

또한, 본 발명의 제2 실시 양태에 따라, 양이온성 염색가능한 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 제조에 사용될 수 있는 방법이 제공된다. 본 방법은 (i) 테레프탈레이트산 또는 디알킬 테레프탈레이트 및 (ii) 5-술포이소프탈산 또는 에스테르, 그의 금속 염, 또는 상기 제조된 5-술포이소프탈레이트 금속 염의 비스-글리콜레이트 에스테르를 포함하는 혼합물을 상기 기재된 촉매의 존재하에 글리콜과 접촉시키는 것을 포함한다. 5-술포 이소프탈레이트 금속 염의 비스-글리콜레이트 에스테르는 일반적으로 혼합물중에 혼합물의 약 1 내지 약 5 중량%의 범위로 존재한다. 글리콜의 범위 및 양은 상기 기재된 것과 동일할 수 있다.

본 촉매 조성물은 임의의 통상적인 용융물 또는 고형물 상태의 기술을 사용하여 에스테르 또는 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있다. 촉매 조성물은 통상적인 에스테르화 반응 및 에스테르 교환 반응 촉매 (예를 들면, 망간, 코발트, 및(또는) 아연 염)와 상용성이 있으며, 에스테르화 반응 촉매의 도입과 동시에 또는 그 후의 제조 방법에 도입될 수 있다. 또한, 본 촉매 조성물이 에스테르화 반응을 촉진하는데 효과적이며, 에스테르화 반응 촉매 뿐만아니라 축중합 반응 촉매의 일부 또는 전부에 대한 치환물로서 사용될 수 있다는 것이 드디어 밝혀졌다.

하기 실시예는 본 발명을 더 설명하기 위하여 제공되며 본 발명의 범위를 과도하게 제한하는 것으로 해석되지 않는다. 실시예에 기재된 모든 타이줄(등록상표) 제품은 듀폰(미국 델라웨어주 월밍톤 소재)에서 시판된 것이었다.

## 실시예

### <비교예 1>

교반기, 응축기, 적가 깔대기 및 질소 블리드(bleed)가 장착된 100 ml의 플라스크에 타이줄(등록상표) LA 100 g(0.17 몰) 및 소듐 벤젠 포스폰산 60 g(0.34 몰)을 충전하여 Ti 5.1%를 함유하는 투명하고 무색의 용액을 제조하였다. 타이줄(등록상표) LA는 락트산 2 몰을 타이줄(등록상표) TPT에 가한 후 물을 가하고, 이소프로필 알코올 부산물을 제거하고, 28% 수산화암모늄 수용액으로 중화시킴으로써 제조된 티타늄 비스암모늄 락테이트의 수용액이었다. 타이줄(등록상표) TPT는 테트라이소프로필 티타네이트이다. 타이줄(등록상표) LA 및 타이줄(등록상표) TPT는 이.아이.듀폰 드 네모아 앤드 캄파니(미국 델라웨어주 월밍톤 소재)에서 시판된 것이었다.

### <비교예 2>

비교예 1에서와 같이 장착한 250 ml 플라스크에 시트르산 61.3 g(0.319 몰) 및 물 46.4 g을 충전하였다. 교반을 개시하고 타이줄(등록상표) TPT 36 g(0.127 몰)을 적가하여 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 가열하여 환류시키고 1시간 동안 유지시키고 이 동안 증류물 50 g을 딘-쉬타르크(Dean-Stärke) 트랩을 통해 제거하였다. 잔류 혼합물을 70°C로 냉각시키고,



32% 수산화나트륨 수용액 47.5 g(0.38 몰)을 가하였다. 생성된 용액을 여과하고 에틸렌 글리콜 63 g을 여액에 가하였다. 에틸렌 글리콜 함유 용액을 20 mmHg 진공하에 회전증발기상에서 스트리핑하여 점성 용액 137.5 g을 수득하고, 이를 에틸렌 글리콜 63 g으로 희석시켜 3% Ti를 함유하는 연황색 액체 200 g을 수득하였다.

#### <실시예 1>

교반기, N<sub>2</sub> 유입구, 가열 맨틀, 적가 깔대기 및 응축기가 장착된 250 ml 플라스크에 타이졸(등록상표) LA 100 g(0.17 몰)을 충전하였다. 교반을 개시하고, 차아인산의 50% 수용액 45 g(0.34 몰)을 가하였다. 반응 물질을 실온에서 2시간 동안 교반하여 Ti 5.8%를 함유하는 무색의 투명한 용액 145 g을 수득하였다.

#### <실시예 2>

타이졸(등록상표) LA 나트륨 염 106.4 g(0.17 몰) 및 차아인산의 50% 수용액 45 g(0.34 몰)을 사용하여 실시예 1을 반복하여 Ti 5.4%를 함유하는 무색의 투명한 용액 151.4 g을 얻었다. 락트산 2 몰을 타이졸(등록상표) TPT에 가한 후 물을 가하고, 이소프로필 알코올 부산물을 제거하고, 23.4 중량% 수산화나트륨 용액으로 중화시킴으로써 타이졸(등록상표) LA 나트륨 염(티타늄 소듐 락테이트)의 용액을 제조하였다.

#### <실시예 3>

타이졸(등록상표) LA 100 g(0.17 몰) 및 차아인산나트륨의 50% 수용액 72 g(0.34 몰)을 사용하여 실시예 1을 반복하여 Ti 4.8%를 함유하는 무색의 투명한 용액을 얻었다.

#### <실시예 4>

타이졸(등록상표) LA 100 g(0.17 몰) 및 차아인산의 50% 수용액 33.8 g(0.26 몰)을 사용하여 실시예 1을 반복하여 Ti 6.1%를 함유하는 무색의 투명한 용액 133.8 g을 얻었다.

#### <실시예 5>

티타늄 비스-소듐 락테이트의 수용액 106.4 g(0.17 몰)을 차아인산의 50% 수용액 33.7 g(0.26 몰)에 가함으로써 실시예 1을 반복하여 Ti 6.2%를 함유하는 무색의 투명한 용액 140.1 g을 얻었다. 락트산 2 몰을 타이졸(등록상표) TPT에 가한 후 물을 가하고, 이소프로필 알코올 부산물을 제거하고, 23.4 중량% 수산화나트륨 용액으로 중화시킴으로써 티타늄 비스-소듐 락테이트의 용액을 제조하였다.

#### <실시예 6>

타이졸(등록상표) LA 100 g(0.17 몰) 및 차아인산나트륨의 50% 수용액 53.8 g(0.26 몰)을 사용하여 실시예 1을 반복하여 Ti 5.3%를 함유하는 무색의 투명한 용액 153.8 g을 얻었다.

#### <실시예 7>

타이졸(등록상표) LA 100 g(0.17 몰) 및 차아인산의 50% 수용액 22.5 g(0.26 몰)을 사용하여 실시예 1을 반복하여 Ti 6.7%를 함유하는 무색의 투명한 용액 122.5 g을 얻었다.

#### <실시예 8>

티타늄 비스-소듐 락테이트의 수용액 106.4 g(0.17 몰) 및 차아인산의 50% 수용액 22.5 g(0.17 몰)을 사용하여 실시예 1을 반복하여 Ti 6.7%를 함유하는 무색의 투명한 용액 128.9 g을 얻었다.

#### <실시예 9>

타이졸(등록상표) LA 100 g(0.17 몰) 및 차아인산나트륨의 50% 수용액 36 g(0.17 몰)을 사용하여 실시예 1을 반복하여 Ti 6%를 함유하는 무색의 투명한 용액 136 g을 얻었다.

<실시에 10>

실시에 1에서와 같이 장착한 100 ml 플라스크에 타이졸(등록상표) TPT 14.2 g(0.05 몰)을 충전하였다. 교반을 개시하고 트리에탄올아민 14.9 g(0.1 몰)을 적가하였다. 적가를 완료했을 때, 50% 차아인산 수용액 13.2 g(0.1 몰)을 적가하였다. 반응 혼합물을 2시간 동안 교반하여 5.7% Ti를 함유하는 무색의 투명한 용액 42.3 g을 수득하였다.

<실시에 11>

테레프탈산 올리고머의 제조 방법은 다음과 같이 나타내었다. 오토클레이브에 테레프탈산 100 lb (45.4 kg) 및 에틸렌 글리콜 67 lb (30.4 kg)을 충전하였다. 이 배치를 15 rpm의 교반 속도에서 240 °C로 가열하고, 물 21.6 lb (9.8 kg) 및 에틸렌 글리콜 14.3 lb (6.5 kg)을 제거하였다. 그 후, 충전물을 90 분에 걸쳐 275 °C로 가열하고, 잔류 에틸렌 글리콜을 285 °C 및 2 mmHg 진공 미만에서 제거하였다. 축합 물질이 종료된 것으로 판단되면, 용융 물질을 수성 조에 압출하여 생성물을 고형화하였다. 생성된 올리고머를 건조하여 사용 전에 잔류 수분을 제거하였다.

생성된 올리고머 및 그로부터 제조된 임의의 중합체의 색상을 SP-78 분광광도계와 같은 기구를 사용하여 L-값 및 b-값으로 측정하였다. L-값은 광도를 나타내며, 수치 값이 클수록 광도가 크다 (바람직함). b-값은 황색도를 나타내며, 수치 값이 클수록 황색도가 크다 (바람직하지 못함).

1리터의 수지 용기에 40 rpm으로 회전하는 지피 믹서(Jiffy Mixer) 교반기, 열전쌍, 응축기 및 질소 스위프를 구비하였다. 이 용기에 시험할 촉매, 에틸렌 글리콜 115 ml, 및 상기 제조된 테레프탈산 올리고머 400 g를 가하였다. 교반기를 작동하고, 온도를 약 2.5 시간에 걸쳐 275 °C로 승온하였다. 내용물을 교반하에 20 분 동안 275 °C 및 120 mmHg의 압력, 및 추가의 20 분 동안 280 °C에서 30 mmHg의 압력을 유지하여 중합시켰다. 그 후, 내용물을 일렉트로-크래프트 모토매틱(Electro-Craft Motomatic) 토크 조절기로 측정된 토크가 15 oz-in (온스-인치)(0.106 N-m)에 도달하기에 충분한 시간 동안 1 내지 2 mmHg의 압력에서 285 °C에서 교반하에 유지하였다. 이 단계 동안의 시간을 완료 시간으로 기록하였으며, 사용된 촉매에 따라 달랐다. 중합체 용융물을 수조에 부어 용융물을 고형화하고, 생성된 고형물을 150 °C에서 12 시간 동안 어닐링 처리하고, 앞서 설명한 분광광도계를 사용하여 색상을 측정하기 위하여 2 mm 필터를 통과하도록 분쇄하였다. 분광광도계로 측정한 색상을 비교한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실시예	ppm	L	b
안티몬 글리콜레이트 <sup>A</sup>	300 Sb	75.66	6.07
타이졸(등록상표) TPT <sup>B</sup>	25 Ti	70.68	10.54
타이졸(등록상표) LA <sup>C</sup>	25 Ti	72.39	10.96
1-타이졸(등록상표) LA/H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (2/1) <sup>D</sup>	25 Ti	70.22	5.36
2-타이졸(등록상표) LA(Na염)/H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (2/1)	25 Ti	74.64	5.00
3-타이졸(등록상표) LA/NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> (2/1)	25 Ti	71.67	4.94
4-타이졸(등록상표) LA/H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (1.5/1)	25 Ti	73.11	8.96
5-타이졸(등록상표) LA(Na염)/H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (1.5/1)	25 Ti	72.42	7.94
6-타이졸(등록상표) LA/NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> (1.5/1)			
7-타이졸(등록상표) LA/H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (1/1)	25 Ti	72.38	8.73
8-타이졸(등록상표) LA(Na염)/H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (1/1)	25 Ti	72.41	8.48
9-타이졸(등록상표) LA/NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> (1/1)	25 Ti	75.02	8.40
10-트리에탄올아민 티타네이트/H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (1/2)	25 Ti	72.33	6.49
비교예 1-타이졸(등록상표) LA/BPANA(2/1)	25 Ti	70.66	11.11
비교예 2-티타늄 소듐 시트레이트	25 Ti	68.40	11.46
<sup>A,B 및 C</sup> 대조 조업임			
<sup>D</sup> 괄호안의 비율은 티타늄 착물 대 인 화합물의 몰비임			



표 1은 티타늄 및 차아인산 또는 그의 염을 포함하는 촉매(실시에 1 내지 10)를 사용하여 제조된 폴리에스테르가 차아인산 또는 그의 염 없이 티타늄 화합물을 사용하여 제조된 것보다 상당히 낮은 b 값, 즉 낮은 황색도를 갖는다는 것을 나타낸다. 또한, 표 1은 티타늄, 벤젠포스폰산, 나트륨 염을 함유하는 촉매(비교예 1) 및 유기인 화합물을 사용하여 제조된 폴리에스테르가 각각 11.11 및 11.46의 바람직하지 못하게 높은 b 값을 갖는다는 것을 나타낸다. 타이졸(등록상표) LA 및 비교예 2를 사용한 대조 조업은 염기를 사용하거나 사용하지 않는 티타늄 α-히드록시카르복실산 착물이 차아인산 또는 그의 염을 함유하는 것보다 높은 b 색상 값을 제공한다는 것을 나타낸다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

티타늄 화합물, 착화제, 차아인산 또는 그의 염 및 임의로는 용매, 지르코늄 화합물 또는 이들 둘다를 포함하거나 배합하여 제조되며, 이때 상기 티타늄 화합물은 화학식  $Ti(OR_4)$  (여기서, R은 각각 알킬 라디칼, 시클로알킬 라디칼 또는 아르알킬 라디칼이고, 라디칼당 1 내지 약 30개의 탄소 원자를 함유함)의 화합물이고, 상기 착화제는 히드록시카르복실산, 알칸올아민 또는 아미노카르복실산인 촉매 조성물.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 티타늄 화합물과 상기 착화제가 티타늄 착물을 형성하고, 상기 착화제가 α-히드록시카르복실산, 알칸올아민 또는 아미노카르복실산인 조성물.

### 청구항 3.

삭제

### 청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 티타늄 화합물이 테트라 이소프로필 티타네이트 또는 테트라 n-부틸 티타네이트이고, 물, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 이소프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1-메틸 프로필렌 글리콜 또는 펜틸렌 글리콜인 용매를 더 포함하거나 그로부터 제조된 조성물.

#### 청구항 5.

삭제

#### 청구항 6.

삭제

#### 청구항 7.

제4항에 있어서, 상기 지르코늄 화합물이 지르코늄 테트라에톡시드, 지르코늄 테트라프로폭시드, 지르코늄 테트라이소프로폭시드, 지르코늄 테트라-n-부톡시드, 지르코늄 테트라헥속시드, 지르코늄 테트라 2-에틸헥속시드 또는 지르코늄 테트라옥톡시드인 조성물.

#### 청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 착화제가 락트산, 글리콜산, 시트르산, 타르타르산, 말산, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 테트라히드록시이소프로필에틸렌디아민, 글리신, 비스-히드록시에틸 글리신 또는 히드록시에틸 글리신인 조성물.

#### 청구항 9.

제1항, 제2항, 제4항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 따른 촉매 조성물의 존재하에 카르보닐 화합물과 알코올을 접촉시키는 것을 포함하며, 상기 카르보닐 화합물은 화학식  $R^2COOR^2$  (식중, 각  $R^2$ 는 독립적으로 (1) 수소, (2) 말단에 카르복실산기를 갖는 히드록카르복실 라디칼 및 (3) 히드록카르빌 라디칼(여기서 각 라디칼은 라디칼 당 1 내지 약 30개의 탄소 원자를 가지며, 알킬, 알케닐, 아릴, 알크아릴, 아르알킬 라디칼일 수 있음), (4) 5-술포 이소프탈레이트 금속 염 또는 그의 에스테르 및 (5) 이들 둘 이상의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택됨)의 화합물이고, 상기 알코올은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 이소프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1-메틸 프로필렌 글리콜 또는 펜틸렌 글리콜인 방법.

#### 청구항 10.

삭제

#### 청구항 11.

삭제

#### 청구항 12.

삭제

#### 청구항 13.

제9항에 있어서, 상기 카르보닐 화합물이 테레프탈산, 디메틸 테레프탈레이트, 이소프탈산, 나프탈산, 숙신산, 아디프산, 프탈산, 글루타르산, 아크릴산, 옥살산, 벤조산, 말레산, 프로펜산, 또는 5-술포 이소프탈레이트 나트륨 염의 비스-글리콜레이트 에스테르인 방법.

#### 청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 카르보닐 화합물이 테레프탈산, 또는 테레프탈산과 5-술포 이소프탈레이트 나트륨 염의 비스-글리콜레이트 에스테르의 혼합물인 방법.

## 청구항 15.

제1항, 제2항, 제4항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 따른 촉매 조성물의 존재하에 카르보닐 화합물과 알코올을 접촉시키는 것을 포함하며, 상기 카르보닐 화합물은 화학식  $R^2COOR^2$  (식중, 각  $R^2$ 는 독립적으로 (1) 수소, (2) 말단에 카르복실산기를 갖는 히드로카르복실 라디칼 및 (3) 히드로카르빌 라디칼(여기서 각 라디칼은 라디칼 당 약 3 내지 약 15개의 탄소 원자를 가지며, 알킬, 알케닐, 아릴, 알크아릴, 아르알킬 라디칼일 수 있음), (4) 5-술포 이소프탈레이트 금속 염 또는 그의 에스테르 및 (5) 이들 둘 이상의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택됨)의 화합물이고, 상기 알코올은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 이소프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1-메틸 프로필렌 글리콜 또는 펜틸렌 글리콜인 방법.

## 청구항 16.

삭제