



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0010173
(43) 공개일자 2011년02월01일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
C07C 67/333 (2006.01) C07C 67/31 (2006.01)
C07C 69/82 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-0067595</p> <p>(22) 출원일자 2009년07월24일
심사청구일자 2009년07월24일</p> | <p>(71) 출원인
한국과학기술원
대전 유성구 구성동 373-1</p> <p>(72) 발명자
김도현
대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 생명과
학공학과 공정해석연구실</p> <p>이경균
경상남도 진해시 석동 130-1</p> <p>무하마드 임란
대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 생명과
학공학과 공정해석연구실</p> <p>(74) 대리인
이한영</p> |
|---|--|

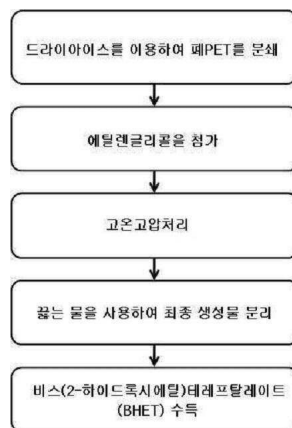
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 폐 폴리에틸렌테레프탈레이트를 이용한 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폐 폴리에틸렌테레프탈레이트를 이용한 폴리에스테르 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 폐 폴리에틸렌테레프탈레이트를 이용한 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트를 제조하는 방법은, 폐 PET를 분쇄한 다음, 에틸렌글리콜을 가하고 고온, 고압의 초임계 상태(supercritical state)에서 20 내지 45분 동안 반응시키는 공정을 포함한다. 본 발명의 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트를 제조하는 방법에 의하면, 폐 PET로부터 폴리에스테르 원료물질인 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트(BHET)의 고수율 대량생산이 가능하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

페 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 분쇄한 다음, 에틸렌글리콜을 가하고 초임계 조건에서 20 내지 45분 동안 반응시켜 고체상의 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트(BHET)를 수득하는 공정을 포함하는, 페 폴리에틸렌 테레프탈레이트로부터 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트를 제조하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

페 PET는 페 PET 성형품, 페 PET 섬유, 페 PET 필름 또는 페 PET 음료수병인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

드라이아이스(dry ice)를 이용하여 유효직경이 10mm 이하로 분쇄시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

초임계 조건은 719.7K 이상, 1,300K 이하의 온도조건 및 7.7Mpa 이상, 15MPa이하의 압력조건인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

오토클레이브(autoclave)에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

초임계 조건에서 20 내지 45분 동안 반응시킨 반응물을 차가운 물에 냉각시켜 분산시킨 다음, 열을 가하여 물을 끓여주고 다시 냉각시키는 공정을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는

방법.

청구항 7

페 PET를 드라이아이스(dry ice)를 이용하여 분쇄한 다음, 에틸렌글리콜을 가하고 719.7K 이상, 1,300K 이하의 온도조건 및 7.7Mpa 이상, 15MPa 이하의 압력조건에서 30 내지 35분 동안 반응시켜 90% 이상의 수율로 BHET를

수득하는 공정을 포함하는, 페 폴리에틸렌테레프탈레이트로부터 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트를 제조하는 방법.

청구항 8

페 PET를 드라이아이스(dry ice)를 이용하여 분쇄한 다음, 에틸렌글리콜을 가하고 719.7K 이상, 1,300K 이하의 온도조건 및 7.7Mpa 이상, 15MPa 이하의 압력조건에서 30 내지 35분 동안 반응시킨 반응물을 차가운 물에 냉각시켜 분산시킨 다음, 열을 가하여 물을 끓여주고 다시 냉각시켜 90% 이상의 수율로 BHET를 수득하는 공정을 포함하는, 페 폴리에틸렌테레프탈레이트로부터 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트를 제조하는 방법.

청구항 9

페 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 분쇄한 다음, 에틸렌글리콜을 가하고 초임계 조건에서 20 내지 45분 동안 반응시켜 고체상의 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트(BHET)를 수득하는 공정을 포함하는 제조방법에 의하여 제조된, 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트.

청구항 10

페 PET를 드라이아이스(dry ice)를 이용하여 분쇄한 다음, 에틸렌글리콜을 가하고 719.7K 이상, 1,300K 이하의 온도조건 및 7.7Mpa 이상, 15MPa 이하의 압력조건에서 30 내지 35분 동안 반응시킨 반응물을 차가운 물에 냉각시켜 분산시킨 다음, 열을 가하여 물을 끓여주고 다시 냉각시키는 공정을 포함하는 제조방법에 의하여 제조된, 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 페 폴리에틸렌테레프탈레이트(poly(ethyleneterephthalate), PET)를 이용한 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트(bis(2-hydroxyethyl) terephthalate, BHET)의 제조방법에 관한 것이다. 좀 더 구체적으로, 본 발명은 페 폴리에틸렌테레프탈레이트를 분쇄한 다음, 초임계 해당공정(supercritical glycolysis)에 의해 폴리에스테르 원료물질인 폴리에스테르 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] PET는 테레프탈산(terephthalic acid, TPA) 또는 디메틸테레프탈레이트(dimethylterephthalate, DMT)를 원료로 하여 생성된 폴리에스테르로서, 고강도, 저중량, 가스(특히, 이산화탄소)에 대한 저투과성, 높은 광투과율, 대량생산의 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 1970년대 중반부터 PET는 미국과 캐나다, 서유럽 등에서 음료수 병으로 널리 사용되어 왔으며, 최근에는 다양한 오디오와 비디오 테이프 및 섬유의 제조에도 이용되는 등 다양한 산업 및 생활분야에 자리잡기 시작하여, 수요와 소비량이 계속 증가할 것으로 예상된다.

[0003] 한편, 이렇게 우수한 특성을 가지는 PET는 용이하게 자연 분해되지 않는 특성으로 인하여, 심각한 환경오염 문제를 야기시키는 것이 문제점으로 대두되어 왔다. 이러한 페 PET를 재활용하는 방법으로는, 크게 물리적인 방법과 화학적인 방법이 알려져 있다. 물리적 재활용 방법은 PET 클립이나 플레이크 형태로 이용하는 것이고, 화학적인 방법은 중합된 페 PET를 원료물질인 단량체(monomer) 또는 올리고머(oligomer)로 분해하기 위해서 사용하는 것이나, 산업적인 측면에서는 화학적인 방법을 이용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0004] 그동안 개발된 화학적인 방법으로는, 메탄올 분해(methanolysis), 해당공정 (glycolysis), 가수분해

(hydrolysis), 가아미노 분해(aminolysis), 가암모니아 분해(ammonolysis) 등이 있는데, 이들 방법 중 메탄올 분해, 해당공정, 가수분해 등이 가장 널리 이용되고 있다. 그러나, 상기 분해방법 중 메탄올 분해와 가수분해는 PET를 분해할시 생성된 제품의 품질과 양이 극히 제한적이며, 분해 반응시간이 길고, PET 합성의 원료물질인 TPA 또는 DMT 중 한 종류만 생산하여 이들을 원료로 하는 각 PET 생산공정에 제한적으로 사용될 수 밖에 없다는 단점을 가진다.

[0005] 따라서, 상술한 종래기술의 문제점을 해결하여, 메탄올 분해와 가수분해에 비하여 상대적으로 용이하게 BHET를 생산할 수 있는 해당공정을 이용한다면, 대량으로 배출되는 폐 PET를 이용하여 새로운 PET 생산의 원료로 사용할 수 있을 것으로 예상되나, 아직까지는 이에 대한 보고가 전무한 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명자들은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 예의 연구노력한 결과, 초임계 상태에서 용이하게 BHET를 제조할 수 있는 해당공정을 이용하면, PET의 해중합 반응에 의한 사용성, 용해성, 분산성이 우수한 폴리에스테르 원료물질인 단량체, 즉, 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트를 제조할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0007] 결국, 본 발명의 주된 목적은 초임계 해당공정을 이용하여 폐 폴리에틸렌 테레프탈레이트로부터 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0008] 본 발명에 따르면, 폐 PET를 재활용하여 얻어지는 해당공정의 원료물질인 에틸렌글리콜을 초임계 상태 (supercritical state), 즉, 최소 온도가 719.70K, 최소 압력이 7.7Mpa이상의 조건에서 BHET를 제조한다.

효 과

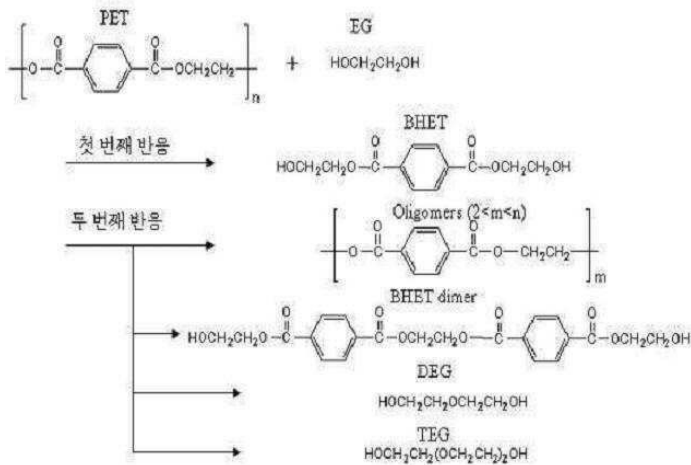
[0009] 본 발명의 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트를 제조하는 방법에 의하면, 폐 PET로부터 새로운 PET를 생산하기 위한 원료물질인 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트(BHET)의 고수율 대량생산이 가능하다. 본 발명의 방법에 의하여 폐 PET를 재활용하여 제조한 BHET는 수용성으로, 폴리에스테르 수지를 제조하는 원료물질로 사용되며, 이렇게 제조된 폴리에스테르수지는 전자사진용 현상제, 잉크젯 잉크, 분체도료, 접착제, 수용성 섬유 가공제, 코팅제용 수지, 식품 보관용기, 음료수병, 등 다양한 소재로 사용할 수 있어 고부가 가치를 창출할 수 있을 뿐만 아니라, 재활용 기술향상 및 환경문제를 해결할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 폐 폴리에틸렌테레프탈레이트를 이용한 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트를 제조하는 방법은, 폐 PET를 분쇄한 다음, 에틸렌글리콜을 가하고 고온, 고압의 초임계 상태(supercritical state)에서 20 내지 45분 동안 반응시키는 공정을 포함한다(참조: 도 1). 이때, PET는 일반적으로 TPA와 DMT 및 에틸렌글리콜(ethyleneglycol)로부터 합성된 중합체로서, 이에 한정되는 것은 아니나, 폐 PET 성형품, 폐 PET 섬유, 폐 PET 필름, 폐 PET 음료수병 등 각종 폐 PET를 포함하며, 드라이아이스(dry ice)를 이용하여 유효직경이 10mm 이하로 분쇄시키는 것이 바람직하다. 반응은 오토클레이브(autoclave)에서 수행하며, 최종적인 반응 생성물(BHET)은 초임계 조건에서 20 내지 45분 동안 반응시킨 반응물을 차가운 물에 냉각시켜 분산시킨 다음, 열을 가하여 물을 끓여주고 다시 냉각시켜 고체 화합물을 수득하는 것이 바람직하다.

[0011] 한편, 상기 초임계 온도조건은 719.7K 이상, 1300K 이하의 조건이 바람직한데, 1300K 이상이 되면, 반응기의 손상과 대량생산에 어려움이 있고, 719.7K 이하가 되면 초임계 조건에서 예상되는 고수율과 짧은 반응시간을 기대할 수 없다. 또한, 초임계 압력조건은 7.7Mpa 이상, 15Mpa 이하의 조건이 바람직한데, 15Mpa 이상이 되면, 반응기의 손상 및 반응기 제작의 비용이 증가하여 대량생산이 어려워 지고, 7.7Mpa 이하가 되면, 폐 PET의 원료화 반응시간이 길며 수율이 낮아진다. 따라서, 가장 바람직하게는, 폐 PET를 드라이아이스(dry ice)를 이용하여 분쇄한 다음, 에틸렌글리콜을 가하고 719.7K 이상, 1300K 이하의 온도조건 및 7.7Mpa 이상 15Mpa 이하의 압력조건에서 30 내지 35분 동안 반응시키면, 90% 이상의 수율로 BHET를 수득할 수 있다.

화학식 1



PET: 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate)
 EG: 에틸렌글리콜(ethylene glycol)
 BHET: 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트(bis(2-hydroxyethyl)terephthalate)
 DEG: 디에틸렌글리콜(diethylene glycol)
 TEG: 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol)

[0012]

[0013] 이때, PET와 에틸렌글리콜 반응은 상기 화학식 1의 반응공정에 의하여 진행된다. 화학식 1은 본 발명의 폐 폴리에틸렌테레프탈레이트로부터 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트를 제조하는 화학반응 공정을 개략적으로 나타낸 것이다. 상기 화학식 1에서 보듯이, 폐 PET의 분해공정에서 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트를 생성하는 것이 목적이지만, 상기 공정에서 첫 번째 반응뿐만 아니라, 두 번째 반응으로 인하여 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트이외의 생성물이 분해과정에서 제조되어, 화학식 1에 나타난 여러 반응물 중 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트의 비율이 90%이상 생성된다.

[0014] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0015] 우선, 범용으로 폐 PET를 재활용할 수 있는 방법을 연구하기 위하여, 각기 다른 3종류의 PET를 사용하여 동일한 실험을 진행한 후, BHET의 수율에 대한 실험을 진행하였다.

[0016] 실시예 1: 폐 PET를 이용한 BHET의 제조

[0017] 폐 PET((주)SK화학, 도 2에 분자량 분포를 나타냄) 펠렛을 믹서기에 넣고 유리전이 온도 이하로 낮추어 PET가

쉽게 분쇄되도록 드라이 아이스를 넣어 1시간 동안 방치하였다. 그런 다음, 0.3g의 분쇄된 PET 및 5.0g의 에틸렌글리콜을 오토클레이브(autoclave)에 넣어 723K에서 20 내지 45분 동안 반응시키고, 꺼내어 차가운 물에서 식혀 분산시켜 주었다. 이어, 열을 가하여 용액의 온도를 증가시켜 물을 끓여 주었다. 이때, 끓는 물을 이용하는 이유는, BHET는 끓는 물에서 완전히 용해되지만, 반응되지 않은 올리고머들은 물에 용해되지 않아 손쉽게 생성된 BHET를 분리할 수 있고, 끓는 물에 녹았던 BHET는 물의 온도를 낮추어 주면 BHET가 결정화 되어 쉽게 분리가 가능하도록 해주는 역할을 한다. 반응 생성물인 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트(bis(2-hydroxyethyl)terephthalate, BHET)를 정량분석하기 위하여, 물과 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)이 50:50(부피비)으로 혼합된 용액에 용해시켜, 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)로 분석하였다: 이때, HPLC조건은 분석물질을 20 µl 투입하고, 0.8ml/min 유속의 THF/H₂O를 용매로 Reverse-phase Zorbax-C8 컬럼을 사용하여 254nm에서 측정하였다. 그 결과, 반응 30분 후 폐 PET는 90% 이상의 수율로 BHET로 변환되었는 바, 단시간에 대량의 BHET가 생성함을 알 수 있었다.

[0018] 실시예 2: 폐 PET 혼합물질을 이용한 BHET의 제조

[0019] 폐 PET 혼합물질(다양한 종류의 폐 PET 병을 분쇄한 시료, 도 2에 분자량 분포를 나타냄)를 드라이아이스를 이용하여 칩(chip)의 형태로 분쇄한 다음, 0.3g의 분쇄된 PET와 5.0g의 에틸렌글리콜을 오토클레이브에 넣어 723K에서 20 내지 45분 동안 반응시키고, 오토클레이브를 차가운 물에서 식혀주었다. 반응 생성물인 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트(BHET)를 정량분석하기 위하여, 물과 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)이 50:50(부피비)으로 혼합된 용액에 용해시켜, 실시예 1에서와 동일한 조건에서 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)로 분석하였다. 그 결과, 반응 20 내지 45분 후 폐 PET는 90% 이상의 수율로 BHET로 변환되었는 바, 단시간에 대량의 BHET가 생성함을 알 수 있었다.

[0020] 실시예 3: 폐 PET 병을 이용한 BHET의 제조

[0021] 코카콜라 음료수 폐 PET 병(도 2에 분자량 분포를 나타냄)을 드라이아이스를 이용하여 분말 형태로 분쇄한 다음, 0.3g의 분쇄된 PET와 5.0g의 에틸렌글리콜을 오토클레이브에 넣어 723K에서 20 내지 45분 동안 반응시키고, 오토클레이브를 차가운 물에서 식혀주었다. 반응 생성물인 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트(BHET)를 정량분석하기 위하여, 물과 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)이 50:50(부피비)으로 혼합된 용액에 용해시켜 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)로 분석하였다. 그 결과, 반응 20 내지 45분 후 폐 PET는 90% 이상의 수율로 BHET로 변환되었는 바, 단시간에 대량의 BHET가 생성함을 알 수 있었다.

[0022] 실시예 4: BHET의 반응시간에 따른 수율의 변화

[0023] 상기 실시예 1-3의 방법을 이용하여 제조된 BHET의 반응시간에 따른 수율의 변화를 확인하였다(참조: 표 1)

표 1

[0024] PET의 종류와 반응시간에 따른 수율변화 관찰실험 조건

PET 종류	PET (g)	에틸렌 글리콜(g)	반응온도 (K)	반응시간 (분)
실시예 1의 PET	0.3	5.0	723	25
실시예 1의 PET	0.3	5.0	723	30
실시예 1의 PET	0.3	5.0	723	35
실시예 1의 PET	0.3	5.0	723	40
실시예 1의 PET	0.3	5.0	723	45
실시예 2의 폐PET	0.3	5.0	723	25

실시예 2의 페PET	0.3	5.0	723	30
실시예 2의 페PET	0.3	5.0	723	35
실시예 2의 페PET	0.3	5.0	723	40
실시예 2의 페PET	0.3	5.0	723	45
실시예 3의 페PET	0.3	5.0	723	25
실시예 3의 페PET	0.3	5.0	723	30
실시예 3의 페PET	0.3	5.0	723	35
실시예 3의 페PET	0.3	5.0	723	40
실시예 3의 페PET	0.3	5.0	723	45

[0025] 도 3은 본 발명의 표 1의 실험방법에 의해 제조된 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트의 수율을 나타내는 그래프이다. 도 3의 그래프에서 보듯이, 반응시간이 30분 이후에도 BHET 생성물을 얻을 수 있지만, 반응시간이 30 내지 35분 사이에 BHET의 최대수율을 얻을 수 있음을 확인하였다.

[0026] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 당해 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허 청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 본 발명을 다양하게 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

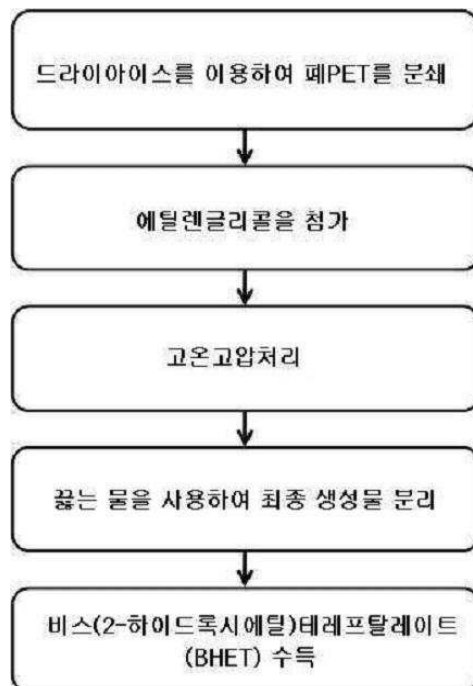
[0027] 도 1은 본 발명의 페 폴리에틸렌테레프탈레이트로부터 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트를 제조하는 공정을 개략적으로 나타낸 그림이다.

[0028] 도 2는 본 발명에서 사용된 페 폴리에틸렌테레프탈레이트의 평균 분자량을 나타내는 그래프이다.

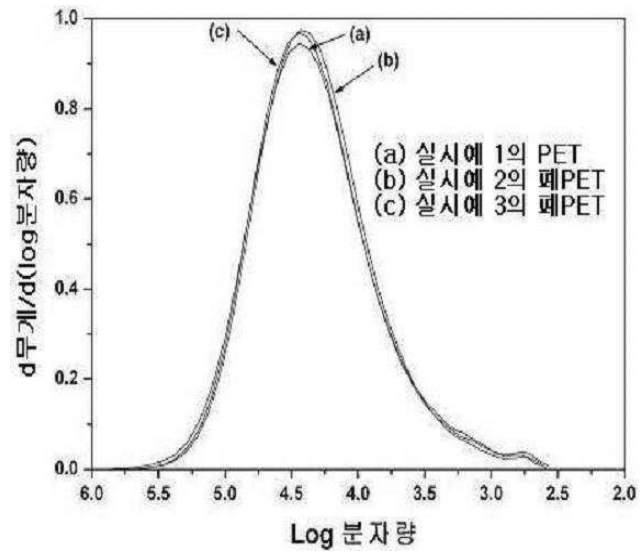
[0029] 도 3은 본 발명의 방법에 있어서, 반응시간에 따른 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트의 제조수율을 나타내는 그래프이다.

도면

도면1



도면2



도면3

