

PTT(Poly(trimethylene terephthalate))

고분자 제조기술과 응용 용도개발 동향

2003. 4

김기수(전문 연구위원)

<목 차>

제 1 장 서론	1
1. 기술의 개요 및 배경	1
2. PTT 고분자의 일반 특성	2
제 2 장 국내외 기술 특허 현황	6
1. 원료 및 PTT 생산 동향	6
2. 섬유 분야 기술 및 용도 개발 동향	9
2.1 PTT Filament Yarns	10
2.1.1 POY, SDY(HOY, FDY), SD/POY의 제조	10
2.1.2 POY로부터의 DTY 제조	13
2.1.3 DTY, SDY, POY로부터 생지(生地)의 제조	14
2.1.4 생지로부터 염색가공 직물 제조	14
2.2 PTT Staple Fibers	15
2.3 PTT Nonwoven	16
2.4 PTT BCF 카펫	17
3. 플라스틱 분야 기술 및 용도 개발 동향	19
3.1 고분자(Copolymer) 제조와 공정 특성	19
3.2 필름 및 용기	22
3.3 엔지니어링 플라스틱	27
4. 국내외 특허 동향	28
4.1 국내외 특허 전반 동향	28
4.2 출원된 특허 내용	29
4.2.1 미국 특허	30
4.2.2 유럽 특허	32
4.2.3 일본 특허	35
4.2.4 한국 특허	38
제 3 장 맺음말	40

<표 차례>

<표 1-1> PTT와 경쟁 소재간의 기본 물성 비교	4
<표 2-1> PDO 제법과 표준 코스트	7
<표 2-2> PDO, PTT의 생산 현황과 계획	9
<표 2-3> PTT 압출 조건	10
<표 2-4> dtex 220/46 PTT POY의 가공 조건의 예	13
<표 2-5> 카펫용 소재별 카펫 특성치 비교	19
<표 2-6> ETP 수지의 기본 물리 특성	20
<표 2-7> PET, PTT, PBT의 결정 구조 특성	20
<표 2-8> PTT의 기본 압출 조건	22
<표 2-9> 국가별, 연도별 특허 출원건수 추이	28
<표 2-10> 현재까지 출원된 PTT 관련 미국 특허 목록	30
<표 2-11> 현재까지 출원된 PTT 관련 유럽 특허 목록	32
<표 2-12> 현재까지 출원된 PTT 관련 일본 특허 목록	35
<표 2-13> 현재까지 출원된 PTT 관련 일본 특허 목록	38
<표 3-1> PTT 기술개발을 위한 정부 지원 대책 과제	40

<그림 차례>

<그림 1-1> PTT의 분자 구조	2
<그림 1-2> 대표적으로 상업화된 방향족 폴리에스테르	3
<그림 1-3> PET 고분자의 분자쇄 구조	4
<그림 1-4> PTT 고분자의 분자쇄 구조	5
<그림 2-1> 아크로레인 수화법으로부터 PDO 제조	6
<그림 2-2> 에틸렌옥사이드법에 의한 PDO 제조	6
<그림 2-3> PTT POY의 강도(tenacity)와 방사속도(m/min)의 관계	11
<그림 2-4> PTT POY의 신도(elongation)와 방사속도(m/min)의 관계	12
<그림 2-5> PTT-DTY의 신축과 촉감면에서의 시장 포지셔닝	14
<그림 2-6> PTT 편직물의 연색 후가공 공정 개략도	15

<그림 2-7> PTT 카펫 Bulk와 열처리 온도의 관계	18
<그림 2-8> PET, PTT, PBT 분자쇄 구조 비교	21
<그림 2-9> PTT, PET, Nylon 6의 기계적 특성 비교	24
<그림 2-10> PTT, PET, Nylon 6, PTN 간의 수축력 비교	24
<그림 2-11> PTN과 타수지 간의 탄산가스 차단 특성 비교	25
<그림 2-12> PTN과 타수지 간의 수증기 차단 특성 비교	26
<그림 2-13> PTN과 타수지 간의 산소 차단성 비교	26
<그림 2-14> PTI의 열접착성 특성	27

제 1 장 서론

1. 기술의 개요 및 배경

폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(polytrimethylene terephthalate, PTT) 고분자는 최근에 들어와서 상업화되어 새로운 용도 분야로 활발히 전개되고 있는 반결정성(半結晶性)의 열가소성 폴리에스테르계 수지이다. 역사적으로는 오래 전부터 알려져 왔던 소재이나, 사용되는 두 가지 모노머 중의 하나인 1,3-프로판디올(1,3-propanediol, 1,3-PDO, 혹은 프로필렌그리콜로도 불린다)이 양적으로나 순도(純度, purity)적 측면에서 충분히 생산되어 공급되지 못했기 때문이다. 그렇지만 최근에야 이르러 1,3-PDO를 효율적으로 제조할 수 있는 공법들이 개발되기 시작하였다. 그 대표적인 제조 공법에는 현재로 세 가지가 있다. Shell의 EO법, Degussa의 아크로레인(acrolein) 수화(水和)법 그리고 Du Pont의 바이오(bio)법 등이다. 좀 더 상세한 내용은 제2장의 “원료” 부분에서 설명하려고 한다.

현재까지 PTT의 주요 분야는 섬유 분야로의 전개이다. 그 대표적인 이유로는 PTT는 기존의 섬유용도 소재인 폴리아미드(나일론)과 폴리에스테르(PET)의 특징을 고루 갖고 있기 때문이다. PTT 섬유의 특징으로는 고탄성(elasticity), 복원회복력(recovery), 염색특성, 오염 저항(stain resistance), 자외선 안정성, 저흡습률(低吸濕率), 그리고 낮은 정전기성 등을 들 수 있다. 최근에는 섬유분야에만 국한되지 않고, 다양한 공중합 등을 통하여 플라스틱 가공 분야에도 점점 유망한 소재로 다가가고 있다.

현재 생산되는 고분자는 상업적으로는 대부분 Shell과 Du Pont에서 생산되고 있고 섬유 부문의 시장에서도 모두 Shell의 상품명인 Corterra나 Du Pont의 Sorona라는 상품명으로 전개되고 있다. 일본과 미국을 중심으로 용도 개발, 특히 섬유용 소재로서 그 시장을 점차 확보해 나가고 있다. 최근 들어서 잘 등장하지 않고 있는 신규 대형 고분자로서, 2010년에는 그 생산량이 100만 톤을 넘을 것이라는 예측도 나오고 있다. 이에 본고에서는 최근에 들어서 더욱 활발히 수행되고 있는 기술 개발 및 특허에 대한 동향을 보다 심층적으로 분석하고자 한다.

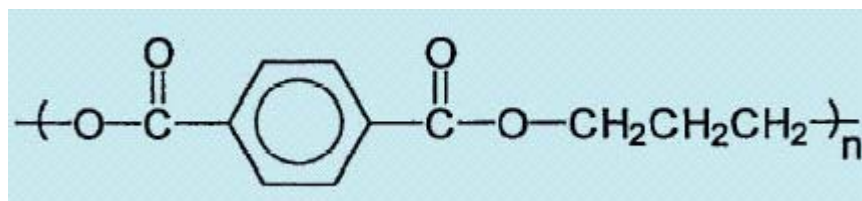
2. PTT 고분자의 일반 특성

열가소성(熱可塑性) 폴리에스테르계 수지에는, 방향족 디카르본산과 지방족 디올로부터 만들어지는 그룹과, 방향족 디카르본산과 방향족 디페닐로부터 만들어지는 그룹이 있다. 전자(前者) 그룹에는 PET(polyethylene terephthalate), PBT(polybutylene terephthalate), PTT(polytrimethylene terephthalate), PCT(polycyclohexylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthalate)등이 상품화되어 있다. 후자(後者)에는 프탈산과 비스페놀A로부터 만들어지는 폴리아릴레이트나 각종 액정 폴리에스테르계 수지 등의 특수한 고성능 엔프라(Enpla, engineering plastics)가 있다.

이들 중에서 최근에 각광을 받기 시작한 수지중의 하나가 PTT이다. 이 PTT는 PET나 PBT로 잘 알려져 있는 열가소성 폴리에스테르계 수지의 유사 계열로서, PET와 PBT 사이의 특성을 메워주는 수지로 등장하였다. PET의 고성능과 PBT의 성형성의 장점을 모두 가지면서, PET와 같은 정도의 가격 경쟁력을 갖춘 획기적인 열가소성 수지이다. Shell에서 "Corterra"라는 상품명으로 1995년 카펫용 섬유로, 그리고 1997년 NPE에서 범용(汎用) 엔프라(engineering plastics) 시장에 소개되었다.

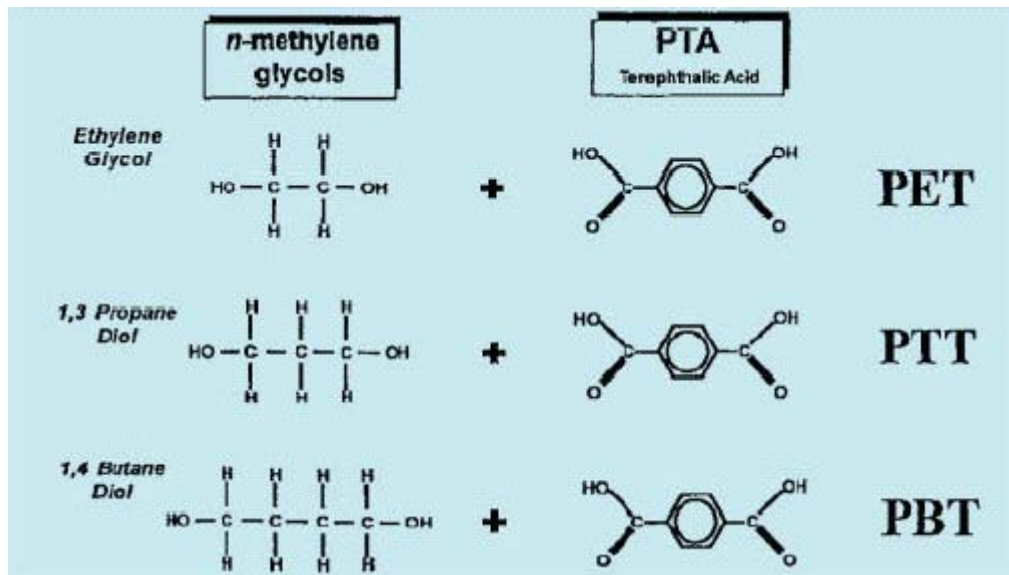
PTT 고분자의 반복 단위는 <그림 1-1>의 화학 구조와 같다. 최근에 발표된 대부분의 문헌 자료에는 주로 PTT로 명기(銘記)되어 있으나, 약칭(略稱)으로 3GT나 PTMT로 불리기도 한다. 이들은 모두 poly(trimethylene terephthalate)로부터 기인된 실험적 명칭이라 하여, 기존의 동족 계열인 PET와 PBT와 대응시켜(<그림 1-2> 참조) PPT(poly(propylene terephthalate))라고 부르는 저자들도 있다.

<그림 1-1> PTT의 분자 구조



PTT는 지방족의 1,3-프로판디올(1,3-propanediol, 1,3-PDO 트리메틸렌디올(trimethylenediol))과 테레프탈산(terephthalic acid)를 모노머로 하여 축합중합에 의하여 만들어 지는 것으로써, 고분자 자체는 오래 전부터 잘 알려져 왔다. 그러나 모노머의 하나인 1,3-PDO가 고가(高價)이기 때문에, 상품으로는 개발되지 못하였다. Shell Chemical사는, 90년대 초기에 에틸렌옥사이드(ethylene oxide)에 포름알데히드(formaldehyde)와 수소를 첨가하는 방법으로 1,3-PDO의 저가격(低價格) 제조에 성공하여, 그를 양산 개시한 이후, PTT를 PET와 대등한 가격으로 제조 판매하는 것이 가능하게 되었다.

<그림 1-2> 대표적으로 상업화된 방향족 폴리에스테르



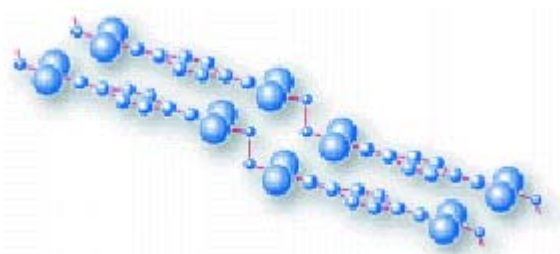
섬유 용도나 플라스틱 용도 분야에서 경쟁이 되는 고분자들과의 대표적인 특성을 <표 1-1>에 표시하였다. 용도에 따라 그 물성의 장점이 발휘되는 소재를 다양하게 선택할 수 있고, 가격과 결합된 코스트-퍼포먼스적(cost-performance) 채택이 용이하게 된다. PTT의 경우 PET와 PBT의 중간체적 성질을 갖고 있고, 타 소재인 나일론이나 PP등과의 경쟁에 있어서 폴리에스테르가 갖는 장점을 또한 발휘할 수 있게 된다.

<표 1-1> PTT와 경쟁 소재간의 기본 물성 비교

	융점(°C)	유리전이온도(°C)	비중(g/cm ³)
PTT	228	45-65	1.33
PET	265	70-80	1.40
PBT	225	22-25	1.34
Nylon 6	220	40-87	1.13
Nylon 66	265	50-90	1.14
PP	168	-17 to -4	0.91

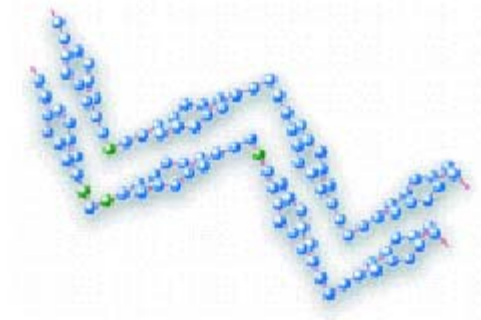
<그림 1-3>과 <그림 1-4>에 전형적인 폴리에스테르인 PET와 본 보고서의 주재인 PTT의 물리적 분자구조 형태를 표시하였다. 이 분자구조가 바로 분자 수준에서의 3가지 중요한 차이점을 나타내 주고 있다. 첫째로는 PTT가 나선형(나선형, helical) 형태인 반면에 PET는 거의 직선형 형태를 보이고 있다. 이 PTT의 나선형 형태가 바로 탄성적 특성에 있어 중요한 높은 “bulk” 수준을 형성하는 데 기여하는 것이다. 두 번째는 분자쇄가 보다 용이하게 움직일 수 있는 분자 구조 형태임으로 해서 PTT는 낮은 유리전이온도(Tg)를 갖는 것이다. 이것은 바로 PTT 직물이 보다 낮은 온도에서 염색되므로 상대적으로 에너지 비용의 감소를 가져오게 되는 것이다. 세 번째는 영(Young) 모듈러스가 낮음으로 해서 PTT 직물이 PET 직물에 비하여 부드러운 감촉(soft)이 부여되는 이유로 설명될 수 있다.

<그림 1-3> PET 고분자의 분자쇄 구조



$$T_g = 70-80^{\circ}\text{C}, \text{ Young modulus} = 9.15 \text{ N/m}^2$$

<그림 1-4> PTT 고분자의 분자쇄 구조



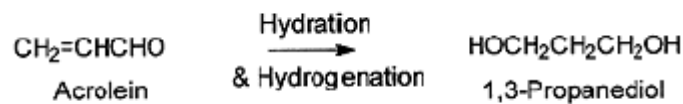
$T_g = 45-65^{\circ}\text{C}$, Young modulus = 2.58 N/m^2

제 2 장 국내외 기술 특허 현황

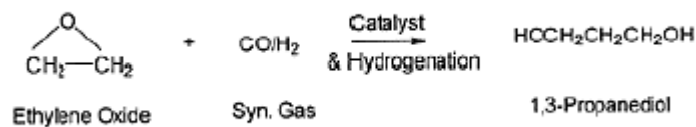
1. 원료 및 PTT 생산 동향

PTT는 디올(diol) 성분이 1,3-프로판디올(1,3-PDO, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)이며, PET로 대표되는 포화 폴리에스테르 수지의 일종이다. PDO는 수많은 제법이 검토되고 있으나, 현재, 이크로레인(acrolein)법(<그림 2-1>)과 에틸렌옥사이드 법(<그림 2-2>)의 생산 설비가 가동 중이다.

<그림 2-1> 아크로레인 수화법으로부터 PDO 제조



<그림 2-2> 에틸렌옥사이드법에 의한 PDO 제조



상대적으로 비교적 오래된 제법인 아크로레인법은 Degussa가 상업화하여 생산 중에 있고, 이어 Shell에 의하여 에틸렌옥사이드법이 공업화되었다(US patent 6,093,786, 2000). 최근에는 Du Pont이 전분(corn sugar)을 발효하는 방법으로 PDO를 개발 중에 있으며, Shell도 글리세린(glycerine)을 효소 발효 법으로 PDO를 생산할 수 있다고 발표하였다. <표 2-1>에 일본의 CMC사가 조사한(2000년 8월) “PDO 제법과 표준 코스트”를 비교하였다.

<표 2-1> PDO 제법과 표준 코스트

프로세스		아크로레인법	EO법	글리세린법	전분바이오법
제조능력		100,000t/년 8,000h/년가동			
투자금액(100만엔)		13,200	17,600	17,800	32,700
항목		코스트(엔(円)/kg)			
변동비	원재료비	70.0	53.0	160.0	90.0
	용역비	6.5	12.0	13.0	14.0
	부산물 공제	(0.4)	(6.2)	(64.0)	(64.0)
	계	76.1	58.8	109.0	40.0
고정비		29.0	37.3	38.8	45.3
제조원가		105.1	96.1	147.8	85.3
출발원료		아크로레인	EO	글리세린	콘 스타치
기업화 동향		Degussa	Shell		개발중

주) 2000년 8월 기준 작성으로써 그 당시의 일본 엔(円) 그대로 표시함.

PDO는 PTT의 원료로서 뿐만 아니고, 각종 포화 폴리에스테르의 개질(改質), 신규 폴리우레탄의 원료, 더 나아가서 정밀화학(fine chemical)등의 광범위한 분야에서 그 수요가 일어나고 있다. PDO의 용도를 개괄(概括)해 보면, 포화 폴리에스테르 용도로는 PTT, PTN(poly(trimethylene naphthalate)), PDO의 각종 공중합 폴리에스테르 등이 있다. 폴리우레탄으로는 폼(form), 에라스토머, 접착제, 도료 등으로 사용된다. 기타 용도로는 부동액, 분체도료, 용제, 도로용 제설제(除雪劑), 의약품등 각종 정밀화학 제품에 널리 쓰이고 있다.

PTT는 시장 개척을 선행(先行)해 가고 있는 Shell에 의한 예측에 의하면 2010년에 이르러는 세계적으로 100만 톤의 수요에 이를 것으로 보는 신규 대형 고분자이다. Shell은 년산 73,000톤의 EO법 PDO 설비를 1999년 말 완성하였다. Shell의 PTT 생산은 미국 내에서는 연간 20,000톤의 설비가 가동중에 있고, 캐나다의 SGF Chime와 50:50 출자로 PTTPOLY·CANADA를 설립하여, 캐나다 몬트리올 교외에 10만 톤 설비를 신설(新設)할 계획으로 있어 2002년 착공, 2003년 말 조업(操業)을 개시할 예정으로 있다.

Degussa는 아크로레인법으로 PDO를 공업화하였고, 현재, 독일에 건설한

년산 9,000톤 규모 설비를 가동 중에 있고, Du Pont에 공급하고 있다.

Du Pont은 PDO 바이오 기술을 개발하고 있고, 2000년 8월, 영국의 테드 앤드 라일 시트릭 애시드와 공동 개발에 대한 계약을 체결, 2003년에 상업 프랜트를 건설할 예정으로 있다. Du Pont의 PTT 생산은, 현재, 12,000톤 설비로 생산하고 있고, 향후 1기(期) 5만 톤을 시작으로 하여, 장래는 20만 톤까지 증설할 구상을 가지고 있다.

일본에서는 아세히카세이(旭化成)가 1999년 연간 1,000톤의 PTT 섬유 설비를 완성하였고, "소로(SOLO)"의 브랜드로 판매하고 있다. 동사(同社)는 2002년 5월, Du Pont과 제휴하여, PTT 섬유를 개발하고 있던 테이진(帝人)과 50:50 투자로 합작회사 "소로텍스(SOLOTEX)"를 설립하였다. 판매는 2006년에 10,000톤 체제를 확립하는 것을 목표로 하고 있다. 지금 현재는 모(母)회사들에 생산을 위탁하고 있으나, 장래의 목표는 중합에서 방사(紡絲)까지 일괄 생산하는 방안을 구상하고 있다. 한편, 토레이는 2001년 5월, Du Pont과 PTT 섬유의 기술 라이선스 및 제조 판매에 관하여 포괄 계약을 체결하고, 기업화를 준비 중에 있다(<표 2-2> 참조).

2001년의 PTT 생산량은 Shell과 Du Pont 양사를 합하여 1-2만 톤이고 아사히카세히가 PTT 섬유를 300톤 생산한 것으로 보여 진다. PTT 섬유는 신장 회복력이나, 내오염성, 무황변성 등 PET나 나일론보다 우수하여, 현재 Shell, Du Pont 모두 100% 카펫 등의 비의류 섬유에 쓰이고 있다. 카펫용에서는 나일론을 대체하고, 그 수요가 점차 확대되어 갈 것으로 예상되고 있고, 의류용 섬유에서도, 촉감이나 안감용으로서의 우수성을 평가받고 있기 때문에, 섬유 분야에서의 대형 시장 형성 가능성이 매우 높은 소재이다.

<표 2-2> PDO, PTT의 생산 현황과 계획

메이커	공장	PDO			PTT		비고
		제법	현능력 (t)	계획 (t)	현능력 (t)	계획 (t)	
Shell	미국	EO법	73,000				1999년말완공
	미국				20,000		2000.7 5천톤 증설
	멕시코					(115,000)	계획 중지
PTTpoly	캐나다					100,000	2003년말 가동예정
KOSA	미국				수 1,000		Shell 기술
소로텍스	일본						중합-방사 일관생산
Degussa	독일	Acrolein법	9,000				Du Pont에 공급 중
	벨기에	Acrolein법	2,000				휴지 중
	미국	Acrolein법		(45,000)			건설계획 동결
Du Pont	미국	바이오법		*			*2003년 건설예정
	미국				12,000	50,000	제3기 건설 10-20만 톤

2. 섬유 분야 기술 및 용도 개발 동향

1995년 5월 Shell Chemical이 PTT의 본격 생산을 발표하였을 때, PTT의 특성 중에서 강조하였던 장점으로는 “폴리에스테르의 오염 견뢰성(stain resistance) 과 나일론의 탄력성(resilience)”이었다. 이러한 특성이 부각되는 분야는 섬유분야가 주된 것으로써 카펫과 의류 용도를 대상으로 상업화를 추진을 시작하였다. 이에 본고에서는 BCF 카펫과 textile 용도 분야에 대하여 보다 상세히 다루고자 한다.

2.1 PTT Filament Yarns

2.1.1 POY, SDY(HOY, FDY), SD/POY의 제조

PET나 PA(Polyamide, 나일론)와 마찬가지로 PTT 고분자(칩)도 압출과 방사(紡絲) 공정에 투입되기 전 단계에서 충분히 건조(乾燥, drying)시켜 주어야 한다. 그렇지만 PET의 건조 공정에 필요한 결정화 공정은 PTT의 경우에는 사용할 필요가 없다. PTT 고분자 건조의 핵심은 수분율을 30ppm 이하로만 가져가면 충분하다. 전형적인 PTT 건조 조건은 아래의 표에 나타내었다.

<표 2-3> PTT 압출 조건

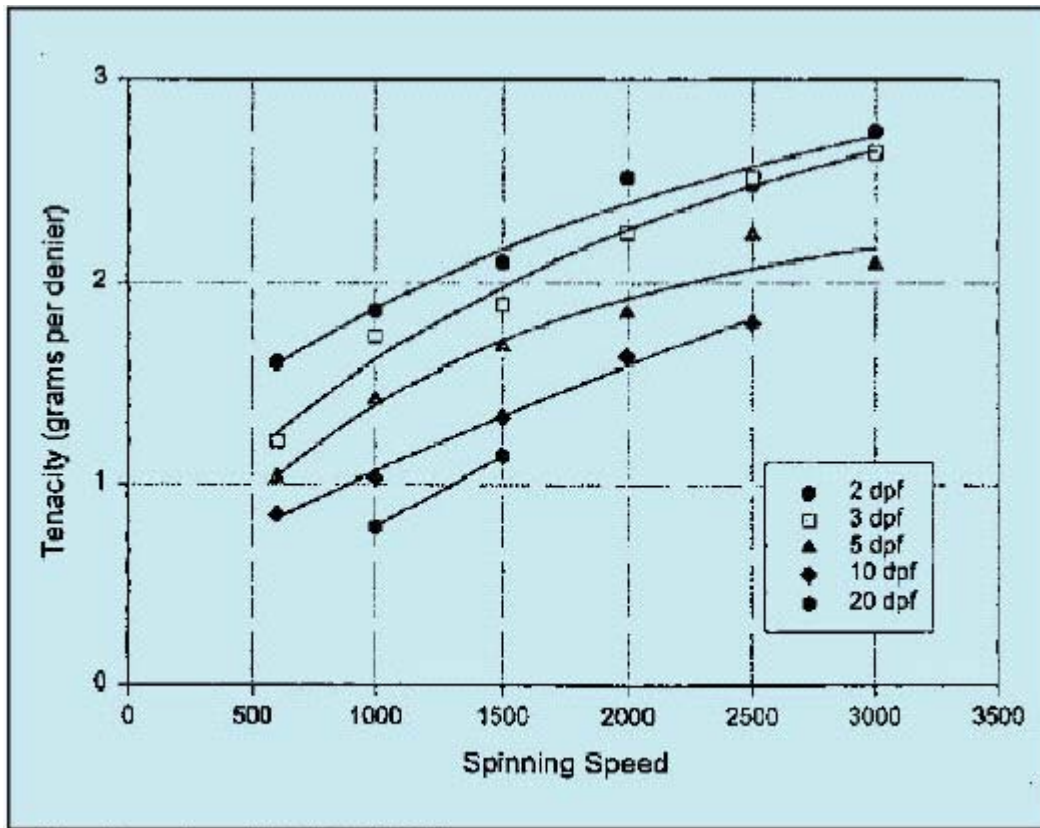
Drying
- No crystallization step
- Closed-loop hot air dryer
- 130 °C for a 4 hour residence time
- Dew point much lower than - 40 °C
- Dry to less than 30 ppm for best performance
- 13 x molecular sieve as a desiccant, with regular maintenance
Extrusion
- Typical melt temperature from 245-265 °C
- Various extruder zone settings to achieve proper melt temperature.

일반적으로 PTT의 압출 온도는 PET의 경우보다는 30°C 정도 낮게 가져간다. 보통 245에서 265°C 사이의 용융온도가 주로 사용된다. 265°C보다 높은 온도에서는 고분자의 열화(劣化, degradation) 속도가 급격히 빨라지기 때문이다. PTT용 압출기로는 통상적으로 PET나 PA 6, PA 66에 쓰이는 압출기를 사용하면 별 문제가 없다.

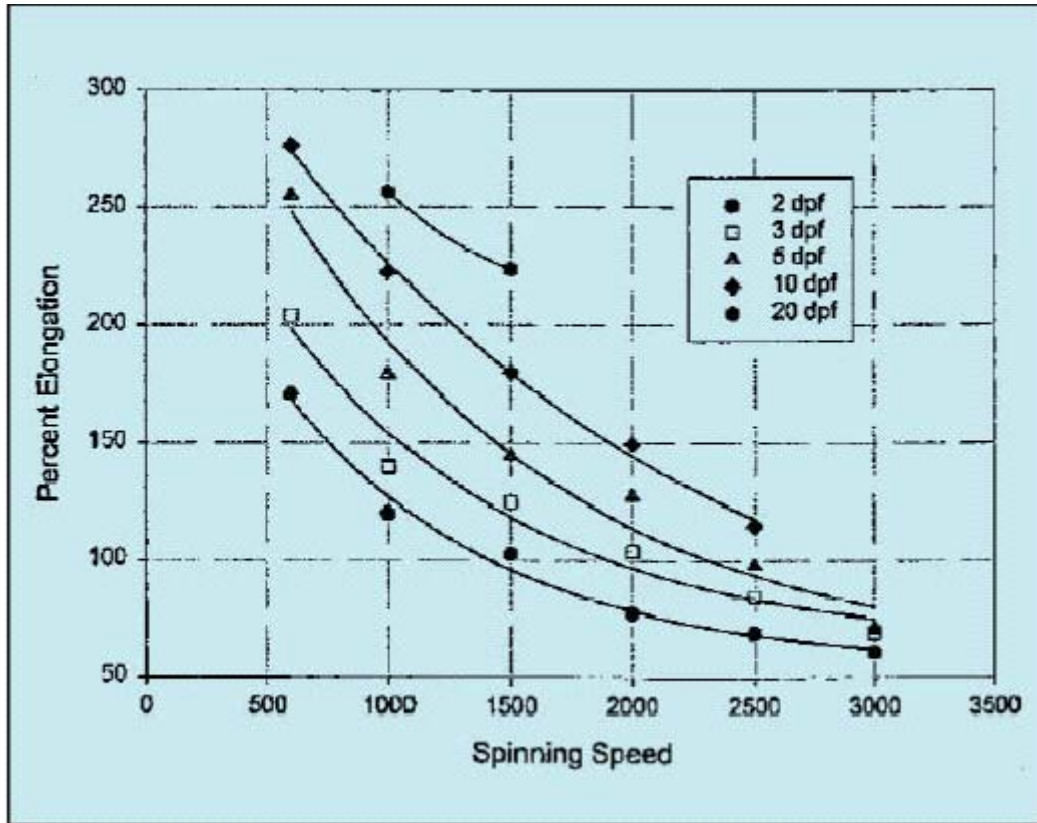
PTT의 방사(紡絲, spinning)의 경우에는 몇 가지 다른 방사 공정을 사용하여 장섬유(長纖維, filament)를 제조할 수 있다. 그들은 각각 POY(preoriented yarn), Spin-Drawn Yarn(SDY 혹은 FDY), Spin-Draw-Machine 으로부터의 POY, 그리고 Undrawn Filament(UDF, 未延伸絲)등 이다. PTT POY는 2,500

에서 5,000m/min의 방사 속도로 고데트(godet) 유무에 상관없이 만들어 진다. PTT POY의 방사속도(without Godet)와 강도, 신도와의 관계를 <그림 2-3>과 <그림 2-4>에 나타내었다. 이 관계의 물성은 방사노즐의 hole size가 0.35mm, 그리고 L/D가 2.0에서 측정되었다.

<그림 2-3> PTT POY의 강도(tenacity)와 방사속도(m/min)의 관계



<그림 2-4> PTT POY의 신도(elongation)와 방사속도(m/min)의 관계



PTT POY는 가열 고데트가 장착된 Spin-Draw 방사기에서도 제조할 수 있다. Spin-Draw 방사기는 통상 SDY와 FDY를 제조하는 데 사용되어 왔다. 여러 방사 조건, 예를 들면, 냉각 공기의 풍속(flow rate)과 온도, 유제 적용 위치, 방사와 연신 속도, 고데트의 온도와 wrap 수 등은 각 공장의 개개 설비 별로 미세한 조정을 통하여 설정된다. 고데트의 속도와 그들 간의 속도비(速度比, speed ratios)는 방사 안정성에 있어 매우 중요하다. 노즐(nozzle)의 경우 기존의 PET나 나일론에 쓰이는 것이 PTT에도 적용될 수 있으나, 보다 큰 L/D를 가지는 것이 방사 안정성 면에서 유리하다. PTT filament 한 가닥의 굵기(dpf, denier per filament)는 보통 1 이하에서부터 5 부근의 dtex이고 총 굵기(total denier)는 28에서 330dtex 정도의 사종(絲種)이 직물용으로 주로 쓰이고 있다. PTT UDF 방사의 경우는 POY나 SDY의 경우와는 다소 다른 측면이 있다. 주로 staple 생산에 이용됨으로, staple fiber 설명 시 소개한다.

권취(捲取, winding)의 경우 여러 종류의 권취기가 사용될 수 있다. Barmag Birotor Craft 권취기는 충분히 검증된 것이기는 하나 그 밖에 Teijin

Seiki나 Toray 설비도 적합한 것으로 알려져 있다. 여기에서 중요한 것은 권취 시 권취 장력이 충분히 낮아야 패키지(package) 수축을 막을 수 있다는 점이다. 우수한 패키지 형태를 얻기 위해서는 overfeed speed나 순차적인 권취 각도의 변화가 필요하다.

2.1.2 POY로부터의 DTY 제조

다양한 연사기(texturing machine)가 PTT POY를 연사(撚絲)하는 데 사용되어 왔다. 대표적인 가공 조건을 <표 2-4>에 나타내었다. disk 타입 설비에서는 disc 재질로써 폴리우레탄이나 세라믹이 사용되고, 통상 1-6-1 disc 형태의 초기 조건으로 운전된다. Belt 타입(Murata)이나 pin 타입 설비도 운전에 적합하다. 그러나 실제의 운전 조건은 설비 모델뿐만 아니고 실의 굵기(denier)나 강신도 등 POY의 물성 등에 따라서 변하게 된다.

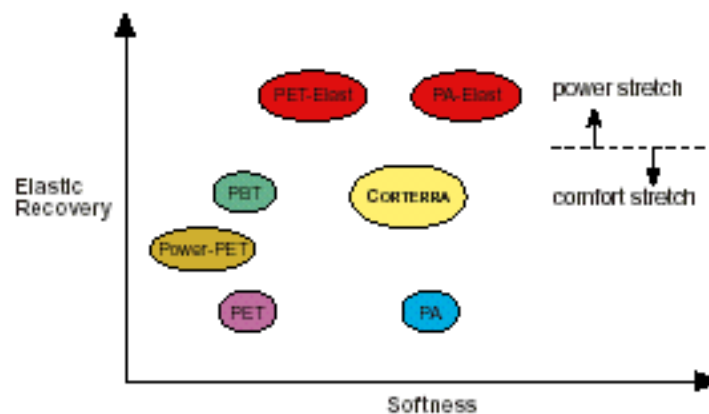
<표 2-4> dtex 220/46 PTT POY의 가공 조건의 예

A	Non-contact heater machine
	<ul style="list-style-type: none"> • First heater 1st part - 230 °C, 2nd part - 260 °C • Second heater: off • DR: 1.3 • DY 1.6 for PU disc, 1.85 for ceramic disc • Disc stack: 1-6-1 • Speed 650-750 m/min.
B	Contact heater machine
	<ul style="list-style-type: none"> • First heater: 160 °C • DR: 1.3 or 1.28 • DY: 1.6 for PU, 1.85 for ceramic disc • Speed 700 m/min
C	Murata
	<ul style="list-style-type: none"> • First heater: 160 °C • DR: 1.28 • VR: 1.39 • Crossing angle 105 degrees • Speed starts at 500 m/min.
For all machines, use tension ratio:	
T1 (DR)/T2 (DY) = 1 or slightly less than 1.	

2.1.3 DTY, SDY, POY로부터 생지(生地)의 제조

PTT DTY, SDY, POY를 가지고 용이하게 생지(生地, grege(grey) fabrics)를 얻을 수 있다. PTT 소재로 경편(經編, knitted)이나 평직물(平織物, woven) 형태의 천이 개발되고 시도되어 오고 있다. 일반적으로 PTT를 활용한 고신축 직물은 적절한 stitching density(needles/inch)와 실 굵기를 이용하여 interlock knitting을 활용하여 얻을 수 있다. 평직을 통해서도 한 방향 및 양방향의 좋은 신축 직물을 얻을 수 있다. PTT 생지는 PET에 비하여 감촉이 훨씬 좋고, 부드러운 특성을 나타낸다. 또한 PTT와 타섬유들과 경사 혹은 위사로 사용 설계한 조합 형태로도 직물을 제조할 수 있다. 이 들에 많이 이용되는 소재로는 PET, 아세테이트, 아크릴, 면, 양모, 나일론 등이 있다.

<그림 2-5> PTT-DTY의 신축과 촉감면에서의 시장 포지셔닝



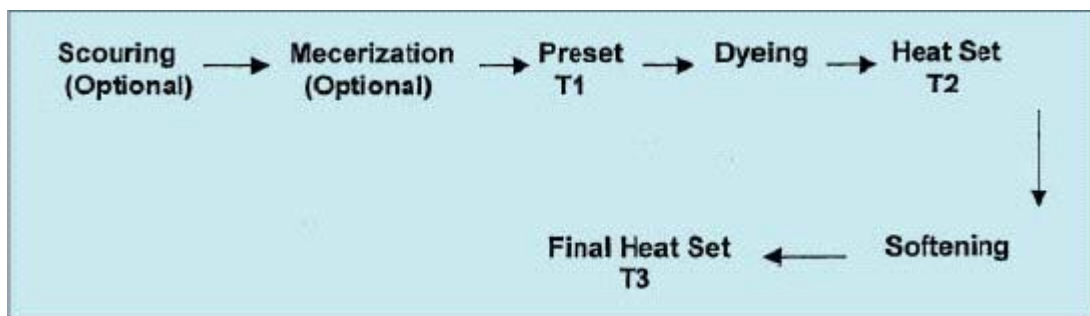
2.1.4 생지로부터 염색가공 직물 제조

염색과 후가공의 경우 설비, 직물의 재질이나 타입 별로 그 방법이 다르다. 편직물의 경우에는 보통 desizing이나 scouring 공정은 생략된다. 그러나 직물의 relaxation이나 preheat set는 경우에 따라서 행하여진다. <그림 2-5>에 PTT의 염색 수준의 개략도를 나타내었다. PTT의 경우 PET와 마찬가지로 분산 염료를 사용한다. 적당한 염색온도는 100에서 110oC이다. 고신축(power stretch) 직물을 얻기 위해서는 적절한 온도의 열고정(heat-set) 공정이 필요하

다. 또한 유연 처리 공정이나 직물 유연제를 염색이나 열고정 공정에 부여하기도 한다. 최종 단계의 열고정은 앞 단계의 열고정 온도보다는 같거나 낮은 온도로 처리하여야 한다.

직물의 경우에는 PET와 마찬가지로 sizing과 scouring(desizing) 공정이 필요하다. 염색 공정은 편물의 경우와 유사하다. 다만 열고정과 유연처리 과정은 선택 사항이고 최종 열고정은 필수 사항이다.

<그림 2-6> PTT 편직물의 연색 후가공 공정 개략도



Note : Temperature $T1 > T2 > T3$

2.2 PTT Staple Fibers

직물용 PTT staple fiber는 통상 two-stage PET staple fiber 생산 설비에서 만들어진다. draw/relax나 draw/annealed 공정 모두 PTT staple 생산에 사용될 수 있다. PTT textile staple은 staple yarn이나 nonwoven textile 용도에 적합하도록 생산되어 왔다. 제조 기술적 측면에서 볼 때, PET staple fiber의 생산 기술에 준하여 행하여지고 있다.

건조 공정과 압출 공정의 조건은 POY나 SDY와 유사하다. 그러나 방사조건은 약간 달라 적절한 조정이 필요하다. 왜냐하면 staple 압출 설비는 용융 상태 체류시간이 길고 position당 토출량이 크기 때문이다. 안정한 PTT UDY 압출 공정을 얻기 위해서는 용융 체류 시간과 온도를 최소화 해야만 한다. 냉각통(냉각통, quenching cabin) 온도는 용융 공정 온도와 spinning position당 실 가닥수에 의존한다. 주된 목적은 대기 온도 하에서 균일한 creel 수축에 적당하도록 UDY를 냉각시키기 위함이다.

crimper에 들어가는 연신 토우 feed의 실 굵기는 연신 공정에 공급하기 위한 staple creel의 크기를 결정한다. PTT staple fiber 생산에 있어서의 creel size는 PET의 경우와는 달라야한다. creel로부터의 PTT UDY tow는 tension 상태가 되지 전까지는 열을 가하지 않아야 만이 균일한 UDY 수축을 얻을 수 있다. creel에서의 수축이 달라지면 연신비율 차이를 가져오게 된다. draw/relax이나 draw/annealed이나에 따라서 PTT staple 제조 시 crimping 조건이 달라진다.

PTT staple fiber는 그 자체로 방적되거나 면, 양모, 혹은 다른 종류의 staple fiber와 혼섬(混纖)하기도 한다. 상대적으로 높은 신축 특성이 100% PTT 혹은 혼섬사의 경우에 얻을 수 있다. PTT staple yarn의 신축 특성은 crimp, 열처리, 그리고 relaxation 조건 등에 의하여 좌우된다. PTT staple로부터 만들어진 실은 장섬유의 경우와 유사한 방법으로 평직이나 편직으로 생지를 제직할 수 있다. PTT staple yarn의 경우는 PET나 아크릴에 비하여 신축 특성이 크다는 점을 가공 공정 과정에서 충분히 유의할 필요가 있다. 염색이나 가공 과정도 장섬유와 크게 다르지 않게 이루어진다. 다만 staple yarn으로서의 특징인 신축 특성을 역시 고려하면서 진행하여야 그 특성이 충분히 발휘되게 된다. 그 결과 최소한 적어도 면이나 아크릴 소재보다 우수한 촉감 특성을 나타내게 되는 것이다.

2.3 PTT Nonwoven

PTT 부직포(不織布, nonwoven)는 PET와 마찬가지로 staple fiber 공법, spunbond 공법, 그리고 meltblown 공법으로 만들 수가 있다. PTT staple을 다른 소재, 예를 들면 PET, 나일론, 폴리프로필렌과 함께 needle punch나 물 교락(水交絡, hydroentanglement)법으로 부직포화 할 수 있다. PTT 부직포의 특징도 역시 부드러운 촉감과 고(高) 벌크(bulk)성에 있다.

PTT spunbond는 고속 공정(예: Hills/Ason process)이나 저속 공정(예: Reifenhauer process)에서 만들 수 있다. 저속 공정의 경우 calender setting을 잘만 하면 보다 형태 안정성이 우수한 staple 직물을 얻을 수가 있다. Shell에서는 PTT 카펫 backing용으로 spunbond 기술을 개발하고 있다. 이는

PTT 카펫 전체를 PTT 소재로 하여 리사이클 상의 이점을 얻고자 함이다. 고속 공정을 통하여 얻어진 직물의 경우 부드러움과 처침성(drap)면에서 우수할뿐더러 특히 감마선에 대한 저항성이 우수하다. 이 특성은 의료용 직물 분야에서 감마선에 약한 폴리프로필렌의 약점과, 촉감과 spunbond 공정에서의 압출 문제점을 가진 PET의 약점을 보완해 주는 역할을 동시에 하는 소재로써 향후 기대되고 있다. 최근에는 core나 side-by-side type의 복합 방사 기술도 활발히 개발되고 있다.

2.4 PTT BCF 카펫

BCF로의 방사(紡絲)는 통상의 폴리프로필렌/나일론6용의 BCF 방사기를 활용하여 255-265°C에서 행하여진다. 압출되기 전에 수분을 50ppm 이하로 건조되어야 하는데, 탈습(脫濕)된 공기로 150°C에서 약 4시간 처리하면 충분하다. PTT는 PET에 비하여 결정화 속도가 빠르기 때문에, PET에서처럼 건조 과정 전에 결정화 공정을 거칠 필요는 없다.

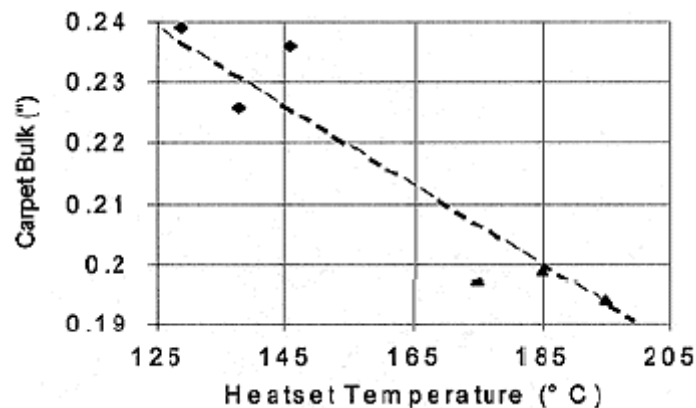
전형적인 방사-가공 공정을 예를 들어 설명해 보기로 한다. 건조 과정을 기친 칩(chip, pellet)은 69 홀(hole)의 삼각 단면(trilobal)의 노즐을 통하여 방사되고, 3.3배의 배율로 연신된 다음 185°C, 90psi의 hot air로 가연(假捻, texturing)하여 1,450 데니어의 BCF사를 만든다. 이 실은 Hammel 연사기로 2 가닥을 꼬아준다. 이 때의 꼬임 수는 3.5-4.5twists/inch 이다. 이 실은 130°C autoclave, 혹은 135°C Superba, 혹은 185°C Suessen에서 열처리를 시켜 준다. 그 이후 tufting과 염색을 거쳐 latex backing하여 카펫으로 제조된다.

PTT의 가장 큰 특징 중의 하나는 hot air texturing을 통하여 매우 높은 bulk BCF를 만들 수 있다는 점이다. 이 bulk의 생성은 hot air texturing 하는 온도와 압력, 그리고 texturing jet에 들어가기 전의 feed roll 온도에 따라 gut성되고 조절된다. 실의 bulk도 45%(Textechno Texturemat tester로 측정 한 >20%의 crimp에 해당함) 수준도 위의 3가지 파라미터를 조절함으로써 얻을 수 있다. 카펫 산업에서는 항상 실의 bulk도를 높이기 위한 노력을 한다. PTT의 기본 물성 특성은 위의 간단한 조건을 조절함으로써 쉽게 얻어 질 수

있게 한다.

열처리 방법과 온도에 따라 PTT BCF bulk 발현이 나타난다. 일반적으로 PTT는 고온의 Seussen 설비보다 저온의 Superba에서의 열처리에서 보다 높은 bulk를 생성시킨다. PTT 카펫 bulk와 열처리 온도와의 관계를 <그림 2-7>에 나타내었다.

<그림 2-7> PTT 카펫 Bulk와 열처리 온도의 관계



BCF 카펫에서 카펫 bulk와 tip definition 사이에는 서로 반대되는 관계를 가지고 있다. 높은 bulk를 가질수록 좋은 coverage 효과를 가지나, 카펫의 tip definition은 희생을 감수해야 한다. 실 꼬임수가 높거나 열처리 온도를 적절히 선정하면 tip definition과 floor 성능을 증가시킬 수 있다. 카펫의 종류(조직)나 목적하는 시장에 따라서 texturing, twisting, 그리고 열처리 조건을 적절히 변화를 줌으로써 bulk와 tip definition 사이의 균형을 조절해야 한다.

PTT BCF 카펫의 특성을 기존의 소재인 나일론, PET, PP와 비교하여 <표 2-5>에 대표적인 특성치로 비교하여 나타내었다.

<표 2-5> 카펫용 소재별 카펫 특성치 비교

Property	PP	PET	NYLON	PTT
Yarn Bulk	Good	Good	Excellent	Excellent
Resiliency	Poor	Fair	Excellent	Excellent
Dyeing	Limited Solution Dyed	Good Dispersed Dyed Pressure Carrier	Excellent Acid Dyed	Very Good Dispersed Dyed Atmo. Boil No Carrier
Stain Resistance	Excellent	Excellent	Poor to Good	Excellent
Electrostatic	Excellent	Excellent	Poor to Good	Excellent
Abrasion Resistance	Very Good	Excellent	Excellent	Excellent
Hand	Fair to Good	Excellent	Very Good	Excellent

3. 플라스틱 분야 기술 및 용도 개발 동향

3.1 고분자(Copolymer) 제조와 공정 특성

트리메틸렌 유닛을 함유하는 폴리트리메틸렌 프탈레이트나 나프탈레이트(PTT, PTL, PTN) 호모폴리머(homopolymer)와 코폴리머(copolymer)는 방향족 폴리에스테르로써 1,3-프로판디올(PDO)과 테레프탈산(terephthalic acid), 이소프탈산(isophthalic acid), 혹은 나프탈산(naphthalic acid)을 직접 축중합하거나 또 다른 코모노머인 이소프탈산, 1,4-부탄디올(butanediol) 등을 공축중합 함으로써 만들어 진다. 이들 중 본고의 핵심 대상 소재인 PTT는 한마디로 요약하여 말한다면 기존 소재인 PET와 PBT의 특성을 결합한 것이라 볼 수 있다. PTT를 만드는 용융 축중합법도 PET의 그것과 유사하고 동일한 설비를 통하여 제조가 가능하다. 얻어진 분자량과 분자량 분포도 기존의 다른 폴리에스테르들과 유사한 특성을 나타낸다. 그러므로 사용 용도면에서도 나일론, PET, PBT등이 차지하고 있는 분야인 섬유, 필름, 그리고 엔지니어링 열가소성 수지 시장이 그 대중(大宗)을 이루고 있다.

물리적 특성 면에서 보면, PTT는 결정화 속도가 빠른 성형 방향족 폴리에

스테르로써 결정 융점은 225°C이고 유리전이온도는 약 50°C이다(<표 2-6>).

<표 2-6> ETP 수지의 기본 물리 특성

Physical Property	PET	PTT	PBT	Nyl 66	PC	Nyl 6
Specific Gravity	1.40	1.35	1.34	1.14	1.20	1.14
Melt Temperature, °C	265	225	228	265		230
Glass Trans. Temp., T _g , °C	80	45-75	25	50-90	150	50

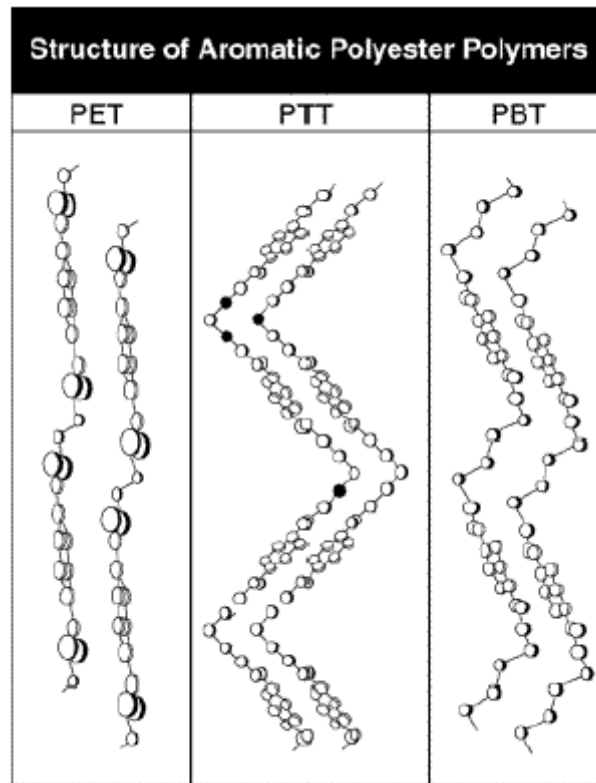
이 반결정 고체는 투명하고 강인한 열가소성 수지로써 강도와 형태 안정성 등이 요구되는 구조적 ETP(engineering thermoplastic) 용도에 적합하다. 용융 고분자는 압출하여 시트(sheet)나 이축 연신 필름으로 쉽게 성형시킬 수 있다. 또한 상당히 특이한 분자 구조적 특징을 가지고 있음으로 해서 여러 가지 특성을 아울러 갖고 있다. n-메틸렌 글리코올로부터 얻어지는 고분자들 중에서 n이 홀수 값을 가지면 아주 특이한 분자 구조를 가지는데(<표 2-7>), 장축(長軸) 방향으로 “스프링 유사(spring-like)” 구조를 보여주고 있다(<그림 2-8>). 이 것이 바로 PTT가 갖는 독특한 특성이고 특정 용도 분야에서는 큰 장점으로 부각되고 있다.

<표 2-7> PET, PTT, PBT의 결정 구조 특성

	PET	PTT	PBT
a, Å	4.56	4.6	4.83
b	5.94	6.2	5.95
c	10.75	18.3	11.67
α, °	98.5	98	100
β	118	90	64
γ	112	112	80
Crystal Density(g/cm ³)	1.515	1.397	1.305

PET, PTT, PBT 모두 트리클리닉(triclinic) 결정 형태를 가짐

<그림 2-8> PET, PTT, PBT 분자쇄 구조 비교



ETP 용도에서는 고강도 알로이(alloy)를 얻기 위하여 휠러(filler)가 첨가되는데 휠러 단위 무게당 강성(剛性, rigidity)을 극대화하기 위하여 적절히 표면 처리된 휠러가 고분자에 보강재로 첨가하기도 한다. PTT 필름은 아주 부드럽고 높은 수축 성능을 갖고 있다. 특히 낮은 온도에서 높은 수축력을 나타낸다. 1,3-프로판디올을 사용하여 제조한 PTT 이외의 호모폴리머나 코폴리머는 아주 독특한 기본 특성을 갖고 있다. 이 점은 PTT의 가공성을 높이기도 하고 원하는 다른 성능 특성을 부여하기도 한다.

PTT의 용융 거동(melt rheology)은 PBT와 아주 유사하다. 점도와 변형 속도와의 관계(melt viscosity power law exponents)를 살펴보면, 융점(T_m)보다 10~15°C 높은 온도에서는 완만한 비-뉴턴(non-Newtonian) 유체 특성을 나타내고, 융점보다 40~50°C 높은 온도에서는 전형적인 뉴턴 유체특성을 나타내고 있다.

공정 조건 특성 면에서 보면, PTT 고분자는 다른 여타의 열가소성 수지와 마찬가지로 압출(extrusion), 사출 성형(injection molding), 부로우 성형(blow

injection), 그리고 용융 방사(melt-spinning) 등의 용융 가공 공정을 통하여 제조 가공이 가능하다. 사출 성형시 싸이클 타임은 PBT와 거의 같다. 디몰딩(demolding) 시간은 결정 핵제를 조절함으로써 쉽게 조절할 수 있다. 용융 상태의 PTT 고분자는 용융 장력이 우수하여 필름이나 섬유로 쉽게 압출시킬 수 있다. 전형적인 열가소 공정에서의 적정 공정 온도는 250°C 정도가 적합하나, 용융 방사나 필름 제조 공정에서는 그보다 약간 높은 260~265°C 정도가 적합 수준이다. 디몰딩 시간이 15 내지 20초가 되는 수준의 몰드 온도는 75~90°C이다. 다른 모든 폴리에스테르와 마찬가지로 가수 분해로 인한 분자량 저하를 막기 위하여 용융 공정에 투입되기 이전에 정밀하게 건조하여야만 한다. PTT의 부로우 몰딩의 경우도 타 폴리에스테르 보틀 기술의 경우와 같이 먼저 프리폼(preform, parison)을 사출 성형으로 만들고 난 후 부로우 이축 연신을 시행하는 방법을 사용한다. 고배향 필름을 제조하기 위해서는 연신 온도가 PET에 비하여 훨씬 낮고, 연신 온도 폭(window)도 훨씬 좁으나 공정 속도(line speed)는 높게 가져갈 수 있다.

<표 2-8> PTT의 기본 압출 조건

Drying : No crystallization step
Closed-loop hot-air dryer at 130°C for 4hours
dew point preferably lower than -40°C
Dry to <50ppm
Desiccant : 13X with regular maintenance

Typical Melt Temperature : 250~265°C

3.2 필름 및 용기

결정성(結晶性) 수지는 연신(延伸)함으로써 기체 차단(gas barrier)성, 투명성, 강도가 향상되는 성질을 가지고 있다. PET는 이 성질을 이용하여 2축 연신 필름의 거대(巨大) 시장을 형성하고 있다. 그러나 PBT는 유리전이온도(Tg)가 낮아서 연신 특성이 나쁨으로 연신 필름으로서 이용되지 않는다. 그러나 PTT는 유리전이온도는 PBT보다 높고 연신 적성(適性)이 좋고 결정화가 빠르기 때문에 제막(製膜) 생산성이 우수할 것으로 예상된다. 또한 포화 폴리

에스테르 수지는 디올 성분의 탄소수가 많아지면 유연해지는 경향을 가지고 있다. 탄소수는, 2개의 EG로 된 호모(homo) PET 필름은 뻣뻣하나, EG의 일부를 탄소수가 4개인 1,4-BDO로 치환함으로써 유연(柔軟)하게 만들 수 있게 된다. 이 성질을 이용하여, 1,4-BDO를 공중합(共重合)한 필름이 캔(can)용 라미네이트 필름이나 강판(鋼板)용 화장(化粧) 필름으로 개발되고 있다. PTT의 그리콜(glycol) 성분은 탄소수가 3개인 PDO가 원료이기 때문에 유연한 성질을 가지고 있고, PET 필름과는 다른 용도를 개척할 것으로 예상되고 있다.

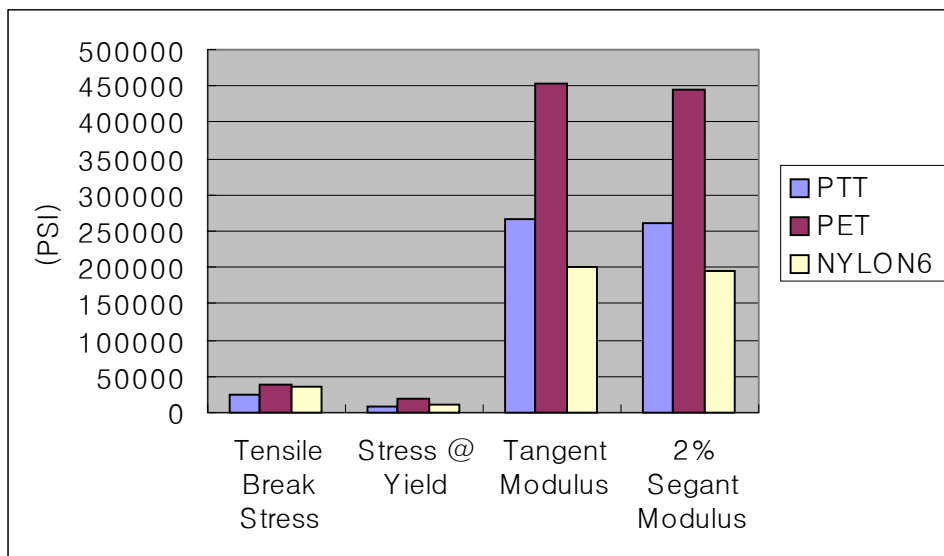
PTT의 산(酸) 성분을 전량 2,6-나프탈렌디카르보네이트(NDC)로 치환한 폴리트리메틸렌나프탈렌(polytrimethylene naphthalene, PTN)은, PEN을 상회(上廻)하는 기체 차단성을 가지고 있고, UV 차단성도 PEN과 동등한 것으로 추정된다. 결정화 속도는 PTT와 동일한 거동을 나타내는 것으로 예상되어 생산성도 매우 높을 것으로 보이므로 새로운 차단성 필름으로서 발전할 가능성이 있다. PDO는 이와 같이 새로운 타입의 폴리에스테르 필름 원료인 동시에 PET 필름에 UV 차단성, 유연성을 개선하기 위한 코모노머(co-monomer)로서 중요한 역할을 담당하고, PET 필름의 사용 영역 확대에 기여할 것으로 예상된다. PDO가 저렴한 가격으로 공급이 가능할 것으로 보므로, 향후 필름 분야의 개발 경쟁도 활발해 질 것으로 예상된다.

폴리에스테르의 연신 적성을 이용한 용도의 한 가지는 병(瓶, bottle)으로서, 소형 PET 병이 시판된 이래 그 편리성 때문에 캔(can)을 급격히 대체하기 시작하였다. PTT는 연신 적합성을 갖고 있고, 연신 부로우 보틀(blow bottle) 제조가 가능한 하나, 내열성, 기체 차단성 등 제반 물성에서 PET에 비하여 뒤떨어진다. 호모 PTT로는 PET를 차별화하는 것은 곤란하나, 최근 Eastman Chemical의 특허(US 5,989,665(1999))에 의하면, 디올 성분으로서 PDO, 산 성분으로서 TPA, NDC, 코모노머로서 EG, IPA를 사용한 PTT 코폴리머가 우수한 기체 차단성을 나타내고 있다. PTT계의 병은 필름과 마찬가지로, 코폴리머로써 발전할 것으로 예상된다. 필름에서와 같이, PTN은 우수한 기체 차단성을 가지고 있고, UV 차단성도 PEN과 동등하고, 성형성도 PTT와 마찬가지로 우수하기 때문에 새로운 포화 폴리에스테르 수지로서 병 분야에서도 발전할 가능성이 크다고 하겠다.

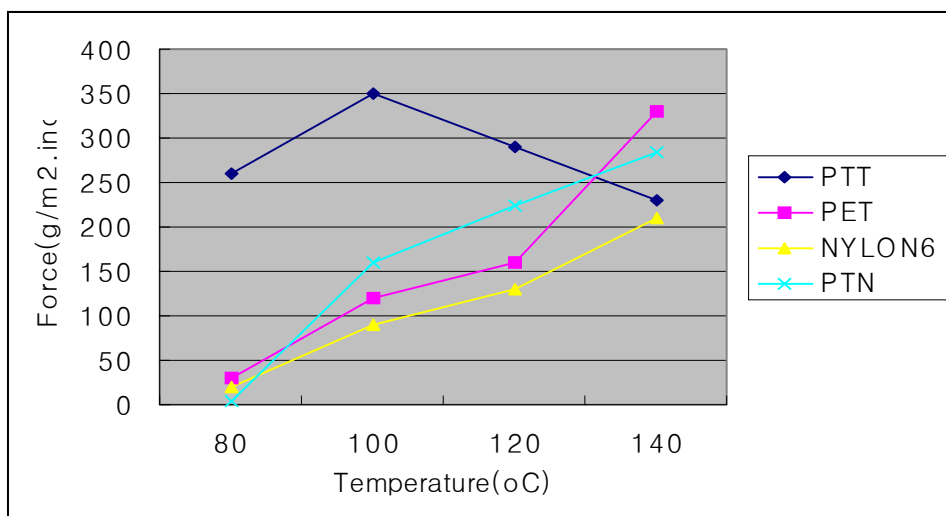
PTT의 필름으로서의 기계적 특성을 보면, 섬유에서와 마찬가지로 PET 등

에 비하여 훨씬 유연(柔軟)한 특징을 보여주고 있다(<그림 2-9>). 또한 PTT 필름은 PET나 나일론 6에 비교하여 높은 수축력(<그림 2-10>)과 높은 수축율(percent shrinkage)을 갖은 특징을 갖고 있다. 이것은 곧 PET와 같은 정도의 수축력과 수축율을 나타내는 온도가 PTT의 경우 훨씬 낮음을 의미한다.

<그림 2-9> PTT, PET, Nylon 6의 기계적 특성 비교

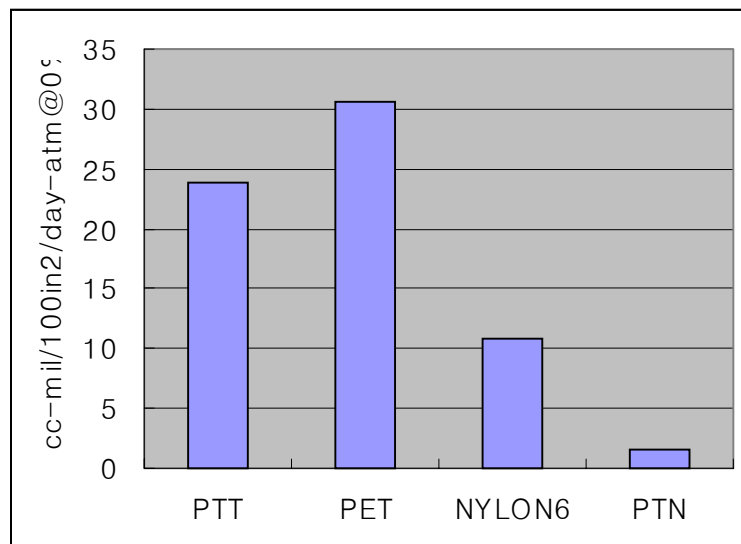


<그림 2-10> PTT, PET, Nylon 6, PTN 간의 수축력 비교

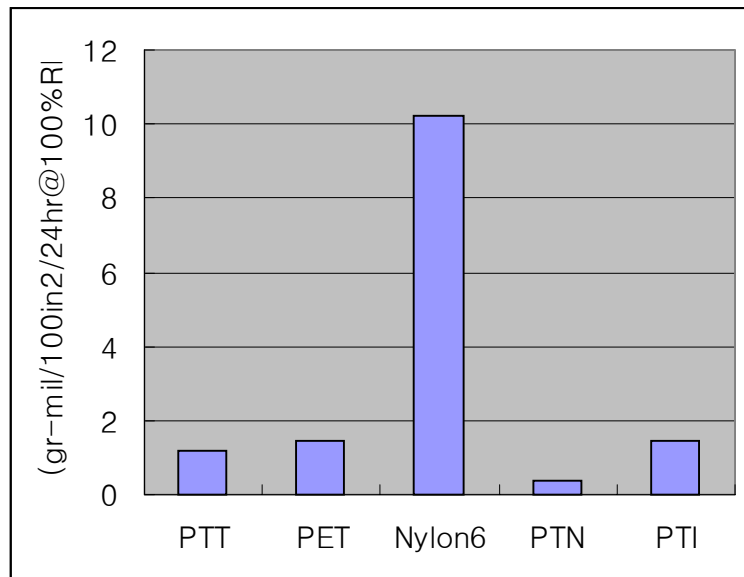


필름과 용기 사용 분야에서 또 하나의 중요한 특성은 기체 투과 특성이다. PDO를 원료로 한 PTN과 PTI가 특히 기존의 소재들인 PET나 나일론에 비하여 우수한 기체 차단 특성을 나타내고 있다. 탄산가스, 수증기, 그리고 산소에 대하여 <그림 2-11>, <그림 2-12>, 과 <그림 2-13>에 도시(圖示)하였다. 이러한 우수한 기체 차단 성능으로 PTN과 PTI 등은 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride, Saran) 이나 에틸렌-비닐알코올 공중합물(EVOH)를 대체할 수 있는 가장 기대되는 소재로 등장하고 있다. 그 결과 PTN이나 PTI로 라미네이트한 PET 필름이나 용기(병, 트레이 등)로 사용될 수 있음에 따라 향후 리사이클이 훨씬 용이한 소재로 등장할 것으로 보고 있다.

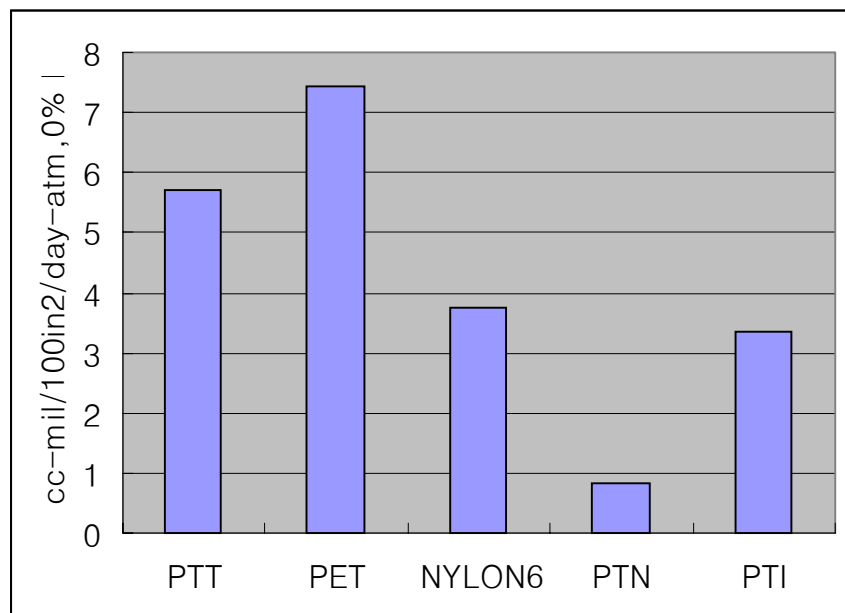
<그림 2-11> PTN과 타수지 간의 탄산가스 차단 특성 비교



<그림 2-12> PTN과 타수지 간의 수증기 차단 특성 비교



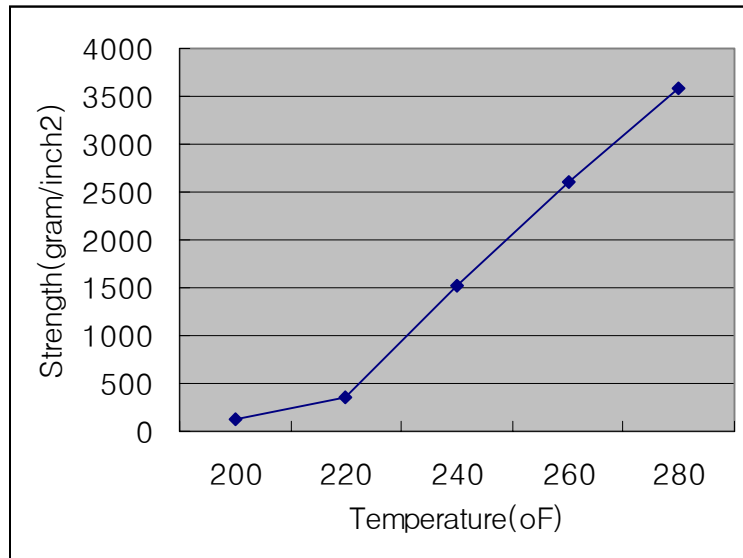
<그림 2-13> PTN과 타수지 간의 산소 차단성 비교



특별한 용도의 필름에서 요구되는 성질 중의 하나가 열 접착성(heat sealability)이다. PDO를 원료로 한 고분자 중에서는 PTI가 폴리에틸렌 과 PVDC과 비슷한 낮은 온도(<그림 2-14>)에서 열접착이 가능하다. 그러나 PET 필름에 seal coat할 경우 폴리에틸렌은 접착제 층이 필요하나 PTI의 경

우에는 필요 없게 되는 장점을 가지고 있다. 이것 역시 폴리에스테르계를 모두 사용함에 따라 향후 문제되는 고분자 소재의 리사이클성 향상에 기여할 수 있게 될 것이다.

<그림 2-14> PTI의 열접착성 특성



3.3 엔지니어링 플라스틱

100%(neat) PTT의 사출 성형품의 기계적, 전기적 특성은 PET와 PBT 사이의 중간 특성치를 나타낸다. 굴곡 강도, 264psi에서의 HDT, notched Izod impact 등은 그 중간 특성 수준이고, 인장 강도와 dielectricity 특성은 PET에 가깝다. 타 소재와 비교하여 보면, 폴리에스테르류의 수지는 전반적으로 나일론에 비하여는 기계적 특성에서는 불리하고, 전기적 특성에서는 유리하다. 폴리에스테르류 수지와 버금가는 사용 온도를 가지는 수지로는 비결정성 폴리카보네이트(polycarbonate)가 있는데, HDT와 충격 강도 면에서는 우수하지만 다른 모든 기계적, 전기적 특성 면에서는 열세한 위치에 있다. PTT 고분자는 다른 폴리에스테르계 고분자에서 기본적으로 나타나는 유기 용제나 음식물에 대한 저항특성이 좋을 뿐 아니라 무기산이나 표백제 등에 대하여도 그 저항성이 우수하다.

ETP 응용 분야의 대부분은 적절한 강성과 HDT를 얻기 위하여 유리(glass)

나 고 강성 충전제(filler)를 보강제로써 첨가하여 사용한다. 그렇게 함으로써 HDT 수준을 해당 고분자의 용점(Tm) 부근까지 올릴 수 있게 된다. PTT 고분자를 적절한 사이즈의 유리 섬유로 보강하면 다른 ETP 수지에서 볼 수 없는 독특한 특성을 나타낸다. 그 대표적인 특성이 굴곡 강도와 유리 섬유 함량과의 관계이다. 그와 동시에 PBT와 나일론 6에 비하여 높은 HDT와 강도를 가진다. 이러한 PTT 나뭇의 독특한 성질을 적절히 활용하여 디자인하면 코스트-퍼포먼스적 활용이 사출 성형품의 경쟁력에 일조(一助)할 것으로 사료된다.

4. 국내외 특허 동향

4.1 국내외 특허 전반 동향

PTT에 관하여 1990년 이후 출원일을 기준으로 하여 특허 검색 결과 1995년부터 출원되기 시작하였다. <표 2-9>에서 보는바와 같이 미국은 1996년, 일본은 1997년, 유럽은 1998년, 한국은 2001년부터 본격적으로 다량의 특허가 출원되고 있다.

<표 2-9> 국가별, 연도별 특허 출원건수 추이

	2002년	2001년	2000년	1999년	1998년	1997년	1996년	1995년	1994-1990년
미국	0	6	9	1	5	1	3	1	0
일본	0	1	10	12	10	17	0	0	0
유럽	2	20	19	4	7	0	3	2	0
한국	10	7	0	2	1	0	3	0	0

미국 특허 총 28건을 분석하여 보면 듀폰 14건, Shell 5건, 아사히카세이(일본) 4건, 기타 3건으로, 대부분 몇 개의 기업이 출원을 독점하고 있다. 출원

일별 연도별 분포는 표에서 보는바와 같으나, 특허 공고일 기준으로 보면 2002년 9건, 2001년 9건으로 향후 몇 년간 활발히 특허가 나올 것으로 예상된다.

한국 특허 총 23건을 분석하여 보면 듀폰 13건, Shell 2건, 아사히카세히 4건, 효성(한국) 3건, 테이진(일본) 1건으로 출원되었다. 이로 볼 때 대부분이 외국에서 출원되었고(87%), 한국 국내로부터의 출원은 3건뿐으로 13%에 지나지 않는다. 또한 2002년에 공개된 특허 건수는 16건으로 1996년 이후 공고된 건수 총 23건의 70%에 해당될 정도로 아주 최근의 활발한 특허 아이템(item)으로 등장하고 있다. 특허의 내용면에서 보면 듀폰과 Shell에서 주로 출원된 원료 및 중합물 제조에 관련한 7건을 제외하면 모두 섬유 제조 및 그 용도 개발에 관련된 특허들이다.

4.2 출원된 특허 내용

최근에 특허 특허 출원이 활발한 분야 중의 하나이므로 관심이 깊은 분들을 위하여 1995년 이후에 출원된 특허를 각국별로 전부를 목록화하여 다음에 기록하였다. 한국과학기술정보연구원(KISTI)의 홈페이지(www.kisti.re.kr)에 들어가서 “과학기술 DB”를 클릭한 후 “특허기술정보”에 들어가면 여기에 나열된 특허 관련 사항을 볼 수 있다. 본 건에 관련한 검색어는 영문(英文)의 경우는 "polytrimethylene terephthalate"로 하였고, 한국어의 경우는 “폴리트리메틸렌 테레프탈레이트”로 하여 검색하였다. 초록과 원문을 선택적으로 확인할 수 있다. 여기서는 특허 제목과 KISTI DB상의 문헌 번호와 함께 출원 회사를 표시하였다. 기술 개발 분야와 관련 출원회사를 참조할 수 있도록 하였다. 특허의 상세 내역을 보기를 원하면 KISTI DB를 참조하기 바란다.

4.2.1 미국 특허

<표 2-10> 현재까지 출원된 PTT 관련 미국 특허 목록

출원일	특허번호	특허제목	출원인
2001	2002106458455	Poly(trimethylene terephthalate) tetra channel cross-section staple fiber	du Pont
2001	2002086441129	High temperature solid state polymerization of poly(trimethylene terephthalate)	Shell
2001	2002076426398	Poly(trimethylene terephthalate) polymer composition	du Pont
2001	2002066403762	Solid state polymerization process for poly(trimethylene terephthalate) utilizing a combined crystallization/preheating step	Shell
2001	2002056383632	Fine denier yarn from poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
2001	2001126333106	Draw textured poly(trimethylene terephthalate) yarn	du Pont
2000	2002106468655	Smooth polyester fiber	Asahi Kasei
2000	2002076423814	Polyester resin composition	Asahi Kasei
2000	2002036353062	Continuous process for producing poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
2000	2002016335421	Preparation of poly(methylene terephthalate) with low level of (1,3-propylene glycol)	du Pont
2000	2001116316101	Polyester fiber and fabrics made by using the same	Asahi Kasei
2000	2001096287688	Partially oriented poly(trimethylene terephthalate) yarn	du Pont
2000	2001096284370	Polyester fiber with excellent processability and process for producing the same	Asahi Kasei
2000	2001086281325	Preparation of poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
2000	2001076255442	Esterification process	du Pont

1999	2001116315934	Process for preparing poly(trimethylene terephthalate) carpet yarn	Shell
1998	2001076254961	Process for preparing poly(trimethylene terephthalate) carpet yarn	Shell
1998	2001056232400	(trimethylene terephthalate) and method of making such balls	Acushnet
1998	2000086109015	Process for making poly(trimethylene terephthalate) yarn	Prisma Fibers
1998	2000046053734	Toothbrush and method of cleaning teeth	Chesebrough-Pond's
1998	1999115990265	Production of poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
1997	2000096113825	Process for preparing poly(trimethylene terephthalate) carpet yarn	Shell
1996	2001066242091	Yarns comprised of bulked continuous filaments of poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
1996	1997095662980	Carpets made from poly(trimethylene terephthalate) bulked continuous filaments	du Pont
1996	1998065763104	Production of poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
1995	1997075645782	Bulked continuous filaments	du Pont

4.2.2 유럽 특허

<표 2-11> 현재까지 출원된 PTT 관련 유럽 특허 목록

출원일	특허번호	특허제목	출원인
2002	2002082063080	Complex fiber excellent in post-processability and method of producing the same	Asahi Kasei
2002	2002082062868	Polytrimethylene terephthalate and process for producing the same	Asahi Kasei
2001	2002092070606	Low temperature heat-sealable polyester film and method for producing the same	du Pont
2001	2002050240583	Method to improve properties of poly(trimethylene terephthalate) film	du Pont
2001	2002050236865	Poly(trimethylene terephthalate) based meltblown nonwovens	Shell
2001	2002030222926	Poly(trimethylene terephthalate) tetrachannel cross-section staple fiber	du Pont
2001	2002030222925	Process for making poly(trimethylene terephthalate) staple fibers, yarns and fabrics	du Pont
2001	2002030218684	Process for making poly(trimethylene terephthalate) yarn	Prisma Fibers
2001	2002052040583	Method to produce a poly(trimethylene terephthalate) film	du Pont
2001	2002081230449	Poly(trimethylene terephthalate) tetra channel cross-section staple fiber	du Pont
2001	2002081230450	Process for making poly(trimethylene terephthalate) staple fibers, and poly(trimethylene terephthalate) staple fibers, yarns, and fabrics	du Pont
2001	2002031183409	Poly(trimethylene terephthalate) yarn	du Pont
2001	2002041192302	Fine denier yarn from poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
2001	2001090168962	Poly(trimethylene terephthalate) textile staple production	Shell
2001	2002011175521	Partially oriented poly(methylene terephthalate) yarn	du Pont
2001	2001110186044	Meltblown web	du Pont
2001	2001100175200	Monofilament yarn and process for producing the same	Asahi Kasei

2001	2001100173189	Multicolor flooring article	du Pont
2001	2001090168962	Poly(trimethylene terephthalate) textile staple production	Shell
2001	2001090166838	Fine denier yarn from poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
2001	2001090166837	Poly(trimethylene terephthalate) yarn	du Pont
2001	2001090166836	Partially oriented poly(trimethylene terephthalate) yarn	du Pont
2000	2002101245604	Modified potrimethylene terephthalate	Asahi Kasei
2000	2002071219732	Poly(trimethylene terephthalate)	Asahi Kasei
2000	2002071219733	Poly(trimethylene terephthalate) multifilament yarn	Asahi Kasei
2000	2002031188852	Machine sewing thread	Asahi Kasei
2000	2002051206497	Preparation of poly(trimethylene terephthalate) with low level of di(1,3-propylene glycol)	du Pont
2000	2002051208130	Preparation of poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
2000	2002051209262	Polytrimethylene terephthalate fiber and process for producing the same	Asahi Kasei
2000	2001030114450	Preparation of poly(trimethylene terephthalate) with low level of di(1,3-propylene glycol)	du Pont
2000	2002010208504	Stretchable high-density woven fabric	Asahi Kasei
2000	2002011172467	Poly(trimethylene terephthalate) fiber	Asahi Kasei
2000	2001080158983	Process for esterifying 1,3-propanediol	du Pont
2000	2001080158981	Continuous process for producing poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
2000	2001080158980	Continuous process for producing poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
2000	2001030116413	Poly(trimethylene terephthalate) modified cross-section yarn	Asahi Kasei
2000	2001030114451	Preparation of poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
2000	2001010104393	Polytrimethylene terephthalate fiber and process for producing the same	Asahi Kasei
2000	2001040123650	Poly(trimethylene terephthalate) multifilament yarn	Asahi Kasei
2000	2000090055403	Poly(trimethylene terephthalate) fiber	Asahi Kasei
1999	2000111052325	Smooth polyester fiber	Asahi Kasei
1999	1999129965989	High barrier polyester / phenylene di(oxyacetic acid) polyester blends	Eastman Chem

1999	1999129965988	Polyester / phenylene ^o xy(oxyacetic acid) copolyester blends having inproved gas barrier properties	Eastman Chem
1999	1999109954001	Golf balls formed of compositions comprising poly(trimethylene terephthalate) and method of making such balls	Acushnet
1998	2000101043428	Fibers for electric flocking and electricity flocked article	Asahi Kasei
1998	2000091033422	Polyester fiber with excellent processability and process to producing the same	Asahi Kasei
1998	2000071016741	Polyester fiber and fabrics made by using the same	Asahi Kasei
1998	2000071016692	Polyester resin composition	Asahi Kasei
1998	2000061006220	Polyester fiber and fabric prepared therefrom	Asahi Kasei
1998	1999100949363	Process for making poly(trimethylene terephthalate) yarn	Cookson fibers
1998	1999029905936	Toothbrush	Unilever
1996	1996120745711	Process for preparing poly(trimethylene terephthalate) yarns	Shell
1996	1997079723543	Production of poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
1996	1998100868467	Production of poly(trimethylene terephthalate)	du Pont
1995	1996019600808	Process for making poly(trimethylene terephthalate) bulked continuous filaments, the filaments thereof and carpets made therefrom	du Pont
1995	1997040767846	Process for making poly(trimethylene terephthalate) bulked continuous filaments, the filaments thereof and carpets made therefrom	du Pont

4.2.3 일본 특허

<표 2-12> 현재까지 출원된 PTT 관련 일본 특허 목록

출원일	특허번호	특허제목	출원인
2001	2002080226619	Foam	Asahi Kasei
2000	2002040097353	Resin composition and method of producing the same	Teijin
2000	2002020060476	Method for producing polytrimethylene terephthalate having improved heat resistance	Teijin
2000	2002010013026	Monofilament yarn for slide fastner	Asahi Kasei
2000	2002010004149	Woven fabric having rugged surface and method of producing the same	Toray
2000	2002010004148	Polyester woven fabric	Toray
2000	2002010003592	Method of producing modified polyester	Teijin
2000	2002010003589	Method of producing modified polyester	Teijin
2000	2001110316949	Differently shrinking polyester-based blended yarn	Asahi Kasei
2000	2001110316943	W-shaped cross section fiber of polytrimethylene terephthalate	Asahi Kasei
2000	2001091254226	Partially oriented polyester yarn	Asahi Kasei
1999	2001071181942	Bulky spun yarn woven fabric	Teijin
1999	2001061172375	Copolyester improved in normal temperature soil release properties, and antistaining polyester fiber	Teijin
1999	2001051123333	Split type conjugate yarn	Teijin

1999	2001051123331	Split type polyester conjugate fiber	Teijin
1999	2001041115340	Polyester hot-melting type conjugated stable fiber and non-woven fabric therefrom	Teijin
1999	2001031081639	Combinrd filament yarn	Asahi Kasei
1999	2001031081638	Intertwisted yarn	Asahi Kasei
1999	2001031073229	Polyester-based heat bonding conjugate stable fiber	Unitika
1999	2001031064853	Knitted work	Asahi Chem
1999	2001031064828	Polyester-based conjugate fiber and nonwoven fabric	Unitika
1999	2001011020136	Polyester yarn suitable for false-twisting processing	Asahi Chem
1999	2000120355845	Stretching spun like woven fabric	Asahi Chem
1998	2001110329057	Trimethylene terephthalate copolymer	Asahi Kasei
1998	2000060154457	Dyeing and finishing method for woven fabric	Asahi Chem
1998	2000030067986	Connector material	Teijin
1998	2000020063538	Polyester film and its production	Teijin
1998	2000020063537	Polyester	Teijin
1998	1999100269751	Artificial leather and base fabric thereof	Asahi Chem
1998	1999100269740	Pile fabric	Asahi Chem
1998	1999110315403	Stocking	Asahi Chem
1998	1999090262460	Washcloth towel	Ashi Chem
1998	1999090253209	Female member of hook-and-loop fastener, and hook-and-loop fastner	Asahi Chem
1997	1999070200175	Woven or knitted fabric excellent in color development	Asahi Chem

1997	1999070200174	High density woven fabric	Asahi Chem
1997	1999070200143	Spinning of polyester	Asahi Chem
1997	1999060172525	Polyester resin composition and fiber composed of the same	Asahi Chem
1997	1999060151773	Transparent barrier film	Toyobo
1997	1999040115130	Laminated lap film	Asahi Chem
1997	1999040115129	Multilayer shrink film	Asahi Chem
1997	1999040107149	Nonwoven fabric	Asahi Chem
1997	1999040105223	Flexible polyester film excellent in gas barrier property	Toyobo
1997	1999040105222	Heat-shrinkable multilayered film	Asahi Chem
1997	1999040100779	Synthetic leather	Asahi Chem
1997	1999040100722	Easily dyeable polyester fiber	Asahi Chem
1997	1999040093049	Raised fabric	Asahi Chem
1997	1999040093033	Woven fabrics	Asahi Chem
1997	1999040093031	Stretch woven backing	Asahi Chem
1997	1999030081048	Conjugate polyester fiber	Asahi Chem
1997	1999010012824	Lining fabric using polytrimethylene terephthalate fiber	Asahi Chem

4.2.4 한국 특허

<표 2-13> 현재까지 출원된 PTT 관련 일본 특허 목록

출원일	특허번호	특허제목	출원인
2002	200200075410	폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)의 연속 제조 방법	듀폰
2002	200200075409	폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)의 연속 제조 방법	듀폰
2002	200200086706	모노필라멘트사 및 그 제조방법	아사히 가세이
2002	200200086634	연신사 편	아사히 가세이
2002	200200049049	테트라채널 단면의 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)스테이플 섬유	듀폰
2002	200200049047	폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)스테이플 섬유, 실 및 직물	듀폰
2002	200200030096	폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)의 제조	듀폰
2002	200200027573	디(1,3-프로필렌 글리콜)의 수준이 낮은 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)의 제조	듀폰
2002	200200025994	폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 이형사	아사히 가세이
2002	200200025951	폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 섬유 및 이의 제조방법	아사히 가세이
2001	200200087161	카펫용 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) BCF 이형단면사	(주)효성
2001	200200087159	폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 카펫의 제조방법	(주)효성
2001	200200033098	가연가공용 폴리에스테르 섬유	데이진
2001	200200011403	부분 배향 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)사	듀폰
2001	200200011402	폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)사	듀폰
2001	200200011401	폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)로 제조된 미세한 데니어의 실	듀폰
2001	200100112407	1,3-프로판디올의 에스테르화 방법	듀폰
1999	200107063952	별키성이 우수한 폴리에스테르/폴리(1,3-트리메틸렌)테레프탈레이크혼섬사의 제조방법	(주)효성
1999	200103020309	폴리트리메틸렌 테레프탈레이트의 제조 시 부산물 스트림의 정제	셀

1998	199910076628	폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)의 제조 방법	듀폰
1996	199708704080	폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 벌크화된 연속 필라멘트의 제조 방법	듀폰
1996	199612041433	폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 야안의 제조 방법	셀
1996	199906219107	폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 벌크화된 연속 필라멘트 및 이로부터 제조된 카펫	듀폰

제 3 장 맺음말

PTT 고분자에 대한 기술 및 용도 개발은 2000년을 전후하여 현재에 이르기까지 상당히 활발하게 이루어지고 있다. PBT와 PET 등의 타소재와의 특성상의 경쟁력뿐만 아니고 원료로부터 제품에 이르기까지의 가격 경쟁력 면에서도 유리할 수 있는 입장에 있다. 그 반증으로써 핵심 원료인 PDO를 저가(低價)로 제조할 수 있는 합성법이 아직도 활발히 경쟁적으로 연구 개발되고 있다. 현재는 Shell, 듀폰 등 세계 거대 화학회사가 주도하고 있다.

일본 및 미국을 중심으로 용도 개발, 특히 섬유용 소재로써, 그 시장을 점차 확보해 나가고 있다. 최근 들어서는 잘 등장하지 않고 있는 신규 대형 고분자로써, 2010년에는 100만 톤을 넘을 것이라는 예측도 나오고 있다. 한국의 경우 아직은 초기 단계인 것으로 보이고, 효성 등 국내 화섬(化纖) 업계에서 정부의 정책 과제(<표 3-1>)와 함께 관심을 갖고 참여하고 있다. 세계적으로 볼 때, 모노머인 PDO의 공업화가 Shell에 의해 1999년 말 본격 생산 개시된 점으로 볼 때 한국에서도 향후에는 원료-중합-방사-제품에 이르는 총체적인 체제 구축에 목표를 둔 본격적인 공업화 추진에 보다 적극적인 노력이 필요하다.

<표 3-1> PTT 기술개발을 위한 정부 지원 대책 과제

	국책 과제명
과학기술부	기초과학지원연구사업(목적기초 연구사업)
	(과제) Poly(trimethylene terephthalate)(PTT) 섬유의 실용화 기술
산업자원부	산업혁신기술개발(공통 핵심기술)
	(과제) 고신축성 폴리에스테르 섬유 (PTT)의 염색가공기술 개발
	산업혁신기술개발(중기 거점기술)
	(과제) PTT BCF 및 Carpet 제조 기술개발
	(과제) PTT 방적사 및 고기능 장섬유 제조 기술개발
	(과제) PTT 복합소재를 활용한 환편물 개발
	(과제) PTT 복합소재를 활용한 경편성물 개발
	(과제) PTT 소재의 염색성 평가 및 직편물의 염색가공공정 기술개발

<참고문헌>

1. J.-C. Dupeuble et al., Chemical Fiber International, Man-made Fiber Year Book, August 2001, p.66.
2. Ch. Hwo et al., Chemical Fiber International, Vol.50, February, 2002, p.53.
3. 특허건수 : 미국특허(USPA), 유럽특허(EUPA), 일본특허(JEPA), 한국공고/등록특허(KUPA) KISTI DB(1990-2002년).
4. M. Buscemi et al., Chemical Fiber International, Man-made Fiber Year Book, August 2002, p.29.
5. S. Masao, 工業材料(日本), Vol.50, No.6(2002), p.5.
6. G.P. Karayanndis et al., Polymer, Vol.44(2003), p.931.
7. <http://www.shellchemicals.com/chemicals>.
8. 김정철 외, 섬유 기술과 산업, 제6권(2002), 제1/2호, p.29.
9. 이종복, 섬유 기술과 산업, 제6권(2002), 제1/2호, p.41.