

PEN수지 제조공법 기술 개발

Polyethylene Naphthalate

S-Oil(주) · 한국과학기술연구원(KIST)

한국과학기술연구원(KIST) 정보재료소자센터의 조현남 박사팀은 S-Oil(주)과 지난 3년간 공동으로 차세대 폴리에스터로 알려진 PEN(Polyethylene Naphthalate) 수지 신규 제조공법 개발을 완료하여 국내(제286251호, 2001년 1월) 및 미국 특허(제6040417호, 2000년)를 취득했다. 이번에 개발한 기술은 기존의 PEN수지 제조공법보다 원료의 다양성과 생산성을 높이고 PEN수지의 품질을 향상시킨 제조공법이며 추가로 2건의 특허를 국내외(한국, 미국)에 출원 중에 있다.

기존 범용의 폴리에스터(PET 수지: 현재 섬유, 비디오 및 오디오 필름, 플라스틱 병 등으로 대규모 사용되고 있음. 국내 제조회사: 코오롱, 삼양사, SK 케미칼, 새한, 효성, 태광, 한국합섬, 호남석유등 10 여개사, 국내 생산량 150만 여톤, 세계 1400 만톤 정도)보다 내열성 및 강도가 훨씬 우수한 PEN은 이미 항공기용 타이어 코드, 디지털 비디오 테이프, 특수 사진용 필름 등에 사용되고 있을 뿐 아니라 향후 플라스틱 반도체의 기본 소재 등으로 광범위하게 사용될 것으로 보이며, 특히 환경호르몬이 없기 때문에

식품 포장재, 음료 및 유아용 Bottle로도 사용되고 있는 차세대 폴리에스터임. 특히 PEN으로 제조한 Bottle은 고온에서 살균 소독 및 약 25회까지 재사용(Refillable)이 가능한 환경 친화적 제품이며, 특히 Gas 차단 효과가 탁월하여 맥주 등의 식음료 용기로도 각광을 받고 있다.

PEN은 반응물인 NDA(Naphthalene Dicarboxylic acid) 또는 NDC(Dimethyl Naphthalene Dicarboxylate)를 에틸렌글리콜(EG)과 반응시켜 제조하는데, 현재는 원료 확보가 용이하고, PEN 제조가 용이한 NDC가 주로 사용되고 있으나, 향후에는 PEN 제조 Cost 절감, 원료제조공정의 단순화가 가능한 등의 이점때문에 NDA가 주로 사용될 것으로 알려져 있다.

본 연구팀은 기존 공정의 안티몬 촉매보다 그 효과가 뛰어난 특수 티타늄계 신규 촉매 및 그 제조방법을 개발하여 파이롯 실험을 성공적으로 마쳤을 뿐 아니라, 기존방법으로는 상업적 규모로 PEN을 제조하기가 매우 어려운 NDA를 원료로 사용하는 경우에도 NDC를 사용하는 경우처럼 품질이 우수한 PEN을 고효율로 제조

할 수 있도록 하기 위해 아직까지 세계적으로도 시도된 바 없는 혁신적인 PEN 제조방법도 개발하여 특허출원중이다.

상기 개발된 기술들을 활용하는 경우 NDA 및 NDC 모두를 PEN 제조원료로 사용할 수 있을 뿐 아니라, 기존 촉매의 약 절반 수준으로 촉매를 사용하면서도 PEN의 생산성은 약 20-30% 향상시킬 수 있기 때문에, 향후 PEN 원료의 공급이 원활한 경우 개발된 신 공정은 크게 각광을 받을 것으로 기대된다.

1. PEN수지의 특징

- PET보다 월등한 물성을 보유한 차세대 폴리에스터
- 우수한 내열성 → 고온 살균 및 재사용할 수 있는 용기 재료로 사용 가능
- 탁월한 가스(Air, Oxygen, CO₂) 차단성 → PET로는 제조가 불가능한 Alcoholic(Ex. : Beer) 용기로 사용가능

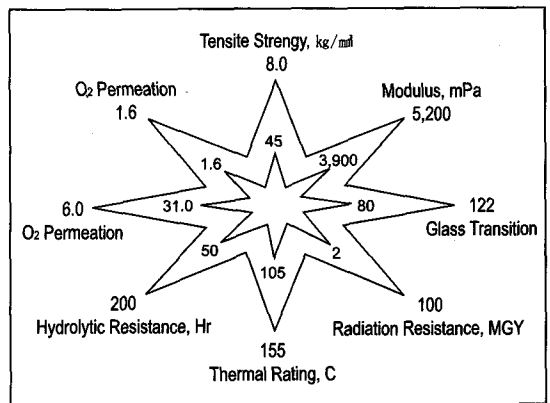
- 향상된 기계적 강도 및 안정성 → 수명이 향상된 Video tape, 방음벽 등의 재료
- 무독성 → 환경호르몬 미함유, 식품 포장용 재료로 사용 가능(FDA 승인)

2. 용도 및 수급

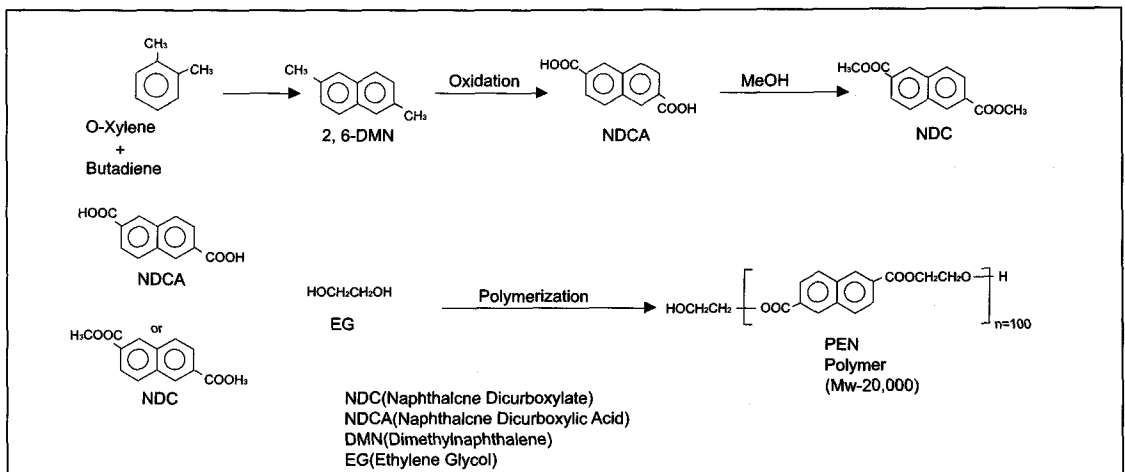
2-1. 용도

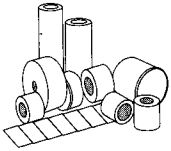
- 기존 PET 시장 대체

(그림 1) PEN수지의 가스차단성



(그림 2) PEN수지의 합성과정





- Video Tape, 음료수 용기
- 고성능 Video Tape 및 Digital Audio Tape
- 고품질/고성능 제품 제조(예 : 항공기용 타이어코드 등)
- 신규 용도: Plastic 맥주병, 무독성 식품용기, 젓병, 1회용 음식용기, 내열성 포장재(레토르트 용기)- 현재는 높은 가격으로 인해 주로 특수용 Film에 주로 사용됨.

2-2. 수요전망

- Global(해외) :\$167 million/Yr (2002)
(출처 : Chemical week 1999/04/28 P54)
- Domestic(국내): 약 5,000 MT/Yr (\$ 25 ~ 35 million/Yr.)

2-3. 향후전망

- 주용도: 재활용(Refillability) 가능한 Alcohol 및 음료수 용기 (특히 맥주용기)
- Future PEN market depends on the availability of enough NDC (or NDCA) at reasonable cost.

3. 용도구성 [표 1]참조

[표 1] PEN수지의 용도

용도	Ton/Yr ('97, Japan)	구성비%
VTR테이프 제조	700	15
디지털 기록용테이프 제조	2,000	43
콘텐츠 제조용 필름	100	2
변환기용 절연 필름	400	9
사진기용 필름	500	11
전기모터용 절연 필름	100	2
스피커 부품	10	-0.5
전선 절연용 재료	500	11
기타	350	8
합계	4,660	100

4. 원료수급

4-1. 핵심원료: NDCA(Naphthalene Dicarboxylic Acid) 또는 NDC (Naphthalene Dicarboxylate)

- NDC :BP-Amoco (27,000 MT/Yr) 독점 상업 생산중, 핵심중간체인 2,6-DMN(Dimethylnaphthalene)을 산화시켜 제조함
- NDCA: 아직 상업생산되지 않으나, 향후 PEN 제조에 주로 사용될 전망임
- MGC(Mitsubishi Gas Chemical), Kobe-Steel, Chevron 등에서 NDC 상업 생산을 추진 중임

5. 기술현황

5-1. 해외

5-1-1. NDC 생산기술

- Amoco가 세계 최초로 o-Xylene과 Butadiene 을 원료로 상업 생산 (97년, 27,000톤/년) 시작
- 일본 MGC(Mitsubishi Chemical)사는 Pilot Plant 운영중임(년산 1000톤), 공장건설 예정
- Amoco 및 Mitsubishi Chemical 등은 NDCA의 상용화를 위한 분리 정제기술 개발중

5-1-2. PEN 중합기술

- NDC와 EG를 원료로 하는 PEN 중합촉매 상용화
- NDCA를 원료로 사용한 PEN 중합 기술 개발중
- Amoco 및 Mitsui 등

5-2. 국내

5-2-1. NDC 생산기술

- 기술 보유 업체 없음(삼성석유화학 : Amoco로부터 기술도입을 시도하였으나 거절당함)

5-2-2. PEN 중합기술

- NDC를 원료로 하는 PEN 제조기술은 DMT(Dimethyl Terephthalate)로부터 PET 제조와 유사

· 코오롱: 중합기술 개발, 젯병 및 성형물 제조용 PEN 제조 (원료 - Amoco)

· SKC: 중합기술 개발 및 Pilot Test, 상업화 유보 (원료 확보문제)

- NDCA를 원료로 사용한 PEN 중합기술은 아직 시도되지 않은 것으로 조사됨

6. PENT수지 개발 주요성과:

연구기간: 3년 ('97.8.1. ~ '00. 7.31.)

6-1. NDC와 EG를 원료로 하는 PEN 제조 기술 확립 및 신규 중합 촉매 개발

- 촉매 : Titanium과 인산화합물을 주성분으로 하는 복합촉매- 효과

· 반응 시간 단축 (Overall 15%, Polycondensation - 30-40%)

· 우수한 Product 색상

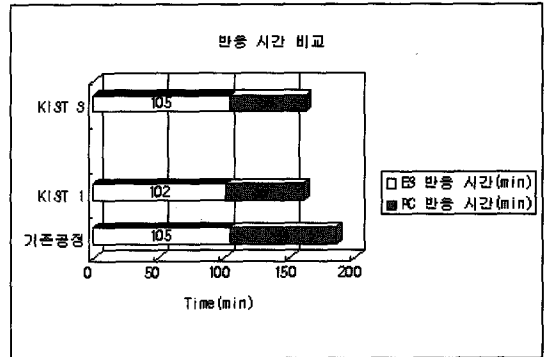
· 촉매 사용량 절감 (Dosage ~200 ppm, Conventional 400 ppm)

· 기존 2단계 촉매를 단일화

· NDCA에도 적용가능 촉매효과

- 특허 등록

[표 2] 반응 시간 비교



· 국내 특허 : 286251 (2001년 1월)

· 미국 특허 : 6040417 (2000년 3월)

6-2. NDCA와 EG의 Slurry와 방법 개발

- NDCA와 EG 반응의 문제점

· Not easily mixed

· EG 과량 (>NDCA의 3배 이상) 필요

· 낮은 반응성 => 반응시간 김 (>10Hrs)

- 신규개발

· NDCA와 EG의 원활한 혼합 방법 개발

· EG 사용량 절감 (~1.5 times of NDCA)

· 반응시간 단축 : ~ 6.5Hrs

· 특허출원 : 미국 09/589267(00/06/07),

국내 2000-9635(00/02/26)

6-3. NDCA와 EG계 반응에 적합한 촉매 개발

- NDCA를 사용하여 제조한 PEN은 NDC 사용시보다 대체로 노랗게 됨

- 신규개발 : 반응속도 향상 및 색상 개선이 가능한 신규 촉매를 개발

- 특허출원 : 국내 2000-87321 (00/12/30) [ko]