

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

<i>C08G 63/46</i> (2006.01)	(45) 공고일자	2006년03월31일
<i>C08G 63/78</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0567089
<i>C08G 63/91</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2006년03월27일
<i>C08G 63/20</i> (2006.01)		

(21) 출원번호	10-1999-7006903	(65) 공개번호	10-2000-0070654
(22) 출원일자	1999년07월30일	(43) 공개일자	2000년11월25일
번역문 제출일자	1999년07월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/AU1998/000051	(87) 국제공개번호	WO 1998/33837
국제출원일자	1998년01월30일	국제공개일자	1998년08월06일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 리히텐슈타인, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 가나, 감비아, 기니 비사우, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장	제PO4887/97호	1997년01월31일	오스트레일리아(AU)
	제PO6627/97호	1997년05월06일	오스트레일리아(AU)

(73) 특허권자 폴리머스 오스트레일리아 프로프라이어터리 리미티드
오스트레일리아 빅토리아 3168 노팅 힐 비즈니스 파크 드라이브 32

(72) 발명자 반디펜, 게리조우지프
오스트레일리아 빅토리아 3977 크랜버더프스트리트 89

오'세어, 마이클세인
오스트레일리아 빅토리아 3170 멀그레이브워딩코트 4

모우드, 그레이

오스트레일리아빅토리아3791칼리스타몬벌크로드137

(74) 대리인

황광현

심사관 : 성영환

(54) 고분자배합물 및 폴리에스테르의 변성방법

요약

본 발명은 폴리에스테르, 세 개 또는 그 이상의 작용기를 갖는 다가산 무수물 및 세 개 또는 그 이상의 작용기를 갖는 다가 알콜이나 이의 전구체를 포함하는 고분자배합물에 관한 것으로서, 다가 알콜 또는 이의 전구체에 대한 다가산 무수물의 몰비는 0.5 : 1 내지 $(10 \times C) : 1$ 이고, C는 다가 알콜 또는 이의 전구체내의 알콜의 몰수 또는 당량이다.

명세서

발명의 상세한 설명

본 발명은 폴리에스테르에 관한 것이며, 특히 본 발명은 향상된 용융 레올로지(melt rheology : 용융강도, 용융점도, 팽창률, 신장성 등과 같은 다양한 방법들로 측정할 수 있음) 및/또는 개선된 물리적 성질(예를 들어, 감소된 기체 투과성, 증가된 내열성, 더 높은 충격강도 등)을 갖는 변성 폴리에스테르에 관한 것이다. 또한 본 발명은 보다 향상된 용융 레올로지 및/또는 물리적 성질을 제공하기 위해 폴리에스테르를 변성하는 방법에 관한 것이다.

폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 같은 열가소성 폴리에스테르 수지는 뛰어난 기계적 특성, 내열성, 내약품성 및 치수안정성을 갖는다(이것들과 많은 다른 성질들이 향상될 여지는 있다). 이러한 폴리에스테르들은 섬유, 콘테이너 및 필름 같은 제품들을 생산하는 압출, 사출성형 및 연신 중공성형 분야에서 폭넓게 사용된다.

폴리에스테르는 필름 블로잉, 폭내기, 열성형 및 발포압출 같은 분야에서 사용할 수 있으나, 이러한 분야에서의 폴리에스테르의 사용은 좁은 제조장 및 전문 제조장비의 필요성으로 인한 어려움 때문에 종종 제한된다. 이는 일반적으로 이들 분야 및 다른 분야에서의 적용을 위한 폴리에스테르의 용융 레올로지에 결함이 있기 때문이다. 폴리에스테르는 일반적으로 낮은 용융점도, 낮은 용융강도 및 낮은 용융탄성을 갖는다. 몇몇 경우에서 폴리에스테르 수지의 용융 레올로지의 결함은 상대적으로 비싸고 정교한 장비를 사용함으로써 부분적으로 극복될 수도 있지만, 일반적으로 이러한 결함으로 인해 폴리에스테르 수지의 사용이 제한된다.

용융점도나 용융강도를 향상시키기 위해 폴리에스테르에 결사슬을 삽입시키는 피로멜리트산 이무수물(PMDA)을 포함하고 있는 다양한 다기능 결합제의 사용은 예를 들어, Leslie 등의 제 US 4145466 호 및 Ghatta 등의 제 US 5362763 호와 제 US 5422381 호에 기술되어 있다. 이러한 시약들은 고체 상태 중축합에 의한 폴리에스테르의 합성 중에 첨가되거나 충분한 고유점도를 갖는 생성물을 생산하기 위해 용해시켜 혼합하는 이차의 과정을 필요로 한다.

Dijkstra의 제 US 3553157 호, Hayashi의 제 US 5134028 호와 Rotter 및 Melquist의 제 US 5288764 호에서는 용융 가공 공정에서 PET의 성질을 개선하기 위해 PMDA를 단독으로 사용하거나 PET에서 마스터배치로서 사용함을 밝히고 있다.

Muschiatti의 제 US 5229432 호에서는 발포작업시 높은 용융강도의 PET를 제공하기 위해 이산, 이산무수물 및 폴리히드록시 화합물을 포함하는 다양한 가지치기제(branching agent)를 사출성형기 내에서 사용함을 기술하고 있다. 유사하게 Smith 및 Trevitt의 제 CH 678184 A5 호에서는 다가 알콜과 함께 폴리카르복시산 무수물(PMDA가 함유되어 있음)이 용융점도를 향상시키기 위해 용융혼합 공정에서 PET와 결합되어질 수 있음을 밝히고 있다. 그러나 이러한 상기 문헌들은 본 출원인이 발견한 레올로지적 특성에 있어서의 상당한 진보를 성취하기 위해 필요한 성분비에 관한 조심스러운 조절의 필요성에 대해서는 전혀 언급하고 있지 않다.

폴리에스테르의 용융 레올로지의 취약성에 덧붙여, 폴리에스테르는 또한 일반적으로 불충분한 용융 안정성을 갖는다. 용융 안정성은 용융 상태에서의 공정 동안 중합체의 분해(분자량의 감소나 고유점도의 감소 및/또는 분해산물양의 증가로 뒷받침됨)에 대한 저항성으로 설명할 수 있다. 가수분해는 폴리에스테르가 보다 낮은 분자량(보다 낮은 고유점도)을 갖는 물질을 산출하면서 분해되는 과정을 거치는 한 경로이다. 가수분해는 또한 인열 및 인장강도, 굴곡수명과 같은 충격강도 등 중합체의 물리적 특성의 감소로 증명된다.

폴리에스테르의 낮은 용융 안정성은 또한 특히 음식물과 접촉하는 적용에 있어서, PET 폐기물을 효율적으로 재순환할 수 없으므로써 증명된다. 예를 들어, PET가 탄산음료의 용기를 만들기 위해(사출성형으로 예비성형품을 만들고 그 다음에 연신 중공성형을 함) 사용되는 경우에는 분자량의 현저한 감소와 이에 대항하는 PET의 고유점도의 감소가 발생한다. 이러한 현상은 미사용(virgin) 수지에 대해 PET의 용융점도와 용융강도의 감소를 야기하는데, 이로 인한 가공된 재료는 탄산음료병으로 재가공하기에 부적당하다. 재순환된 PET 폐기물을 사용하기 위한 한가지 해결방안은 사출성형으로 병의 예비성형품을 생산하는 동안에 미사용된 PET 사이에 중간층으로서 PET 폐기물을 끼워넣는 것이다. 매우 정교한 사출성형 장비와 방법을 필요로 하는 이러한 해결방안은 미사용 PET로만 제조하는 예비성형품보다 샌드위치된 예비성형품을 연신 중공성형을 통해 병으로 만드는 것이 더 어렵기 때문에 전적으로 만족스러운 것은 아니다.

고체 상태와 같은 재순환된 PET의 분자량을 증가시키기 위한 다른 방법들은 비용이 많이 들고, 종종 재순환된 PET의 사용은 경제적이지 못하다.

본 출원인은 다가 알콜과 다가산 무수물을 함께 사용하는 폴리에스테르 수지의 용융상 반응이 폴리에스테르의 용융 레올로지(예를 들면, 용융점도, 용융강도), 고유점도 및 분자량(Mw, Mz)이 현저히 향상되도록 조절할 수 있음을 발견하였다.

첫 번째 양상에서, 본 발명은 폴리에스테르, 적어도 세 개의 산성기 또는 산성기 잔기를 갖는 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체를 포함하는 고분자배합물을 제공하는데, 상기 다가 알콜은 적어도 세 개의 히드록시기를 가지고, 상기 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체는 2 : 1 내지 $(10 \times C)$: 1 범위의 몰비로 존재하고, 여기에서 C는 다가 알콜의 몰 당 히드록시기의 몰수이다.

본 발명의 두 번째 양상에서, 본 발명은 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체를 폴리에스테르와 용융상으로 반응시킴을 포함하는 폴리에스테르의 변성방법을 제공하는데, 상기 다가산 무수물은 적어도 세 개의 산성기 또는 산성기 잔기를 가지고 상기 다가 알콜은 적어도 세 개의 히드록시기를 가지며, 상기의 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체는 2 : 1 내지 $(10 \times C)$: 1 범위의 몰비로 존재하고, 여기에서 C는 다가 알콜의 몰 당 히드록시기의 몰수이다.

본 발명의 세 번째 양상에서, 본 발명은 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체와 폴리에스테르 및 적어도 하나의 반응성중합체를 용융상 반응시킴을 포함하는, 적어도 하나의 반응성중합체와 폴리에스테르의 결합방법을 제공하는데, 상기 다가산 무수물은 적어도 세 개의 산성기 또는 산성기 잔기를 가지고 상기 다가 알콜 또는 이의 전구체는 적어도 세 개의 히드록시기를 가지며, 상기의 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체는 2 : 1 내지 $(10 \times C)$: 1 범위의 몰비로 존재하고, 여기에서 C는 다가 알콜의 몰 당 히드록시기의 몰수이다.

본 발명의 네 번째 양상에서, 본 발명은 다가 알콜이나 이의 전구체 및 다가산 무수물을 함께 폴리에스테르 수지와 용융상 반응시켜 형성되는, 가지는 또는 사슬확장형의 폴리에스테르 또는 폴리에스테르 배합물을 제공하는데, 상기 다가산 무수물은 적어도 세 개의 산성기 또는 산성기 잔기를 가지고 상기 다가 알콜은 적어도 세 개의 히드록시기를 가지며, 상기의 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체는 2 : 1 내지 $(10 \times C)$: 1 범위의 몰비로 존재하고, 여기에서 C는 다가 알콜의 몰 당 히드록시기의 몰수이다.

본 발명은 또한 상기한 방법에 의해 생산되는 중합체와 고분자배합물을 제공한다.

본 발명에서 사용하기에 적합한 폴리에스테르는 열가소성 폴리에스테르가 바람직하고, 이는 중합체의 주사슬에 반복되는 카르복실레이트 에스테르기를 갖는, 전부 이종사슬로 이루어진 거대분자 화합물이다. 또한 본 발명에서 사용하기에 적합한 폴리에스테르는 결사슬 또는 그래프트(graft)에 에스테르를 포함하는 중합체이다. 또한 본 발명에서 사용하기에 적합한 폴리에스테르는 카르복실레이트 에스테르기(주사슬에 또는 결사슬 군이나 그래프트로서 존재)를 갖는 단위체와 카르복실레이트 에스테르기(주사슬에 또는 결사슬 군이나 그래프트로서 존재)를 보유하는 폴리에스테르의 유도체를 혼합한 공중합체이다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 폴리에스테르는 또한 주사슬에 또는 결사슬로서 산, 무수물 및 알콜을 함유할 수도 있다(예를 들면, 아크릴 및 메타아크릴을 함유하는 중합체). 그러한 중합체는 폴리에스테르를 변성하기 위한 첨가체로서 작용할 수도 있다.

본 발명에서 사용하는 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), PET의 공중합체, PBT의 공중합체, PEN의 공중합체, 액정 폴리에스테르(LCP) 및 탄산의 폴리에스테르(폴리카보네이트) 그리고 이상의 것들 중 하나 또는 그 이상을 포함하는 배합물이 바람직하다.

PET의 공중합체는 다른 공단위체를 함유한 이형을 포함한다. 예를 들면, 에탄디올은 PET 공중합체를 형성하기 위해 시클로헥산 디메탄올 같은 다른 디올로 대체될 수 있다. PBT의 공중합체는 다른 공단위체를 함유한 이형을 포함한다. PEN의 공중합체는 다른 공단위체를 함유한 이형을 포함한다. PEN/PET의 공중합체도 또한 본 발명에서 유용하다. 본 발명에 의해 폴리에스테르의 다른 배합물이 제공되어질 수도 있다. 본 발명의 방법을 사용하면 배합된 폴리에스테르들 사이의 결합이 증가되는 효과를 볼 수 있다. 본 발명에 의한 변성은 배합물에 제공된 모든 폴리에스테르에서 가능하고 배합물에 제공된 모든 폴리에스테르의 변성 효과와 함께 원위치에서 수행될 수 있다.

액정 폴리에스테르는 폴리히드록시벤조산(HBA), 폴리-2-히드록시-6-나프토산 및 2,6-디히드록시나프탈렌과 테레프탈산의 공중합체인 폴리나프탈렌 테레프탈레이트(PNT)를 포함한다. 다른 폴리에스테르들을 함유한 액정 폴리에스테르의 공중합체도 또한 본 발명에 적합하다.

결사슬이나 그래프트 에스테르, 산 또는 알콜을 함유하는 중합체는 폴리(메틸 메타아크릴레이트)(또는 다른 메타아크릴레이트 혹은 아크릴레이트), 폴리메타아크릴산, 폴리아크릴산, 폴리히드록시에틸 메타아크릴레이트, 녹말, 셀룰로스 등을 포함한다.

산, 에스테르 또는 알콜을 함유하는 중합체를 포함하는 공중합체나 그래프트 공중합체는 에틸렌 코-비닐 아세테이트, 에틸렌 코-비닐 알콜, 에틸렌 코-아크릴산, 그래프트화된 폴리에틸렌의 말레산 무수물 등을 포함한다.

본 발명에서 사용하기에 적합한 다가 알콜은 세 개 이상의 작용기를 가지고 있고 이는 분자당 적어도 세 개의 히드록시기를 가질 것이다. 예를 들면, 글리세롤은 세 개의 작용기를 가지고 펜타에리트리톨은 네 개의 작용기를 갖는다. 적당한 다가 알콜과 이의 전구체에는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨이나 이의 에스테르, 1,2,6-헥산트리올, 솔비톨, 세 개 이상의 히드록시 작용기를 갖는 글리세롤 트리프로필레이트 및 폴리에테르 글리콜, 글리세롤 트리벤조에이트, 1,1,4,4-테트라키스(히드록시메틸)시클로헥산, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 및 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨 등이 포함된다. 글리세롤, 디글리세롤 등과 같이 3 내지 6 개의 탄소를 갖는 다가 개시제를 함유한 에틸렌 산화물, 프로필렌 산화물 등과 같이 2 내지 6 개의 탄소를 갖는 알킬렌 산화물의 축합에 의해 유도된 트리올 또한 사용할 수 있다. 폴리(에틸렌-코-비닐 알콜), 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트) 같은 다가 알콜로서 알콜(또는 이의 유도체)을 함유하는 중합체 또는 공중합체를 또한 사용할 수 있다. 실록산의 히드록시기를 갖는 실란은 또한 적당한 다가 알콜 또는 이의 유도체로서 사용할 수 있다. 하나 이상의 다가 알콜을 화합해서 사용할 수 있다.

바람직한 다가 알콜 또는 이의 유도체는 펜타에리트리톨이나 이의 에스테르 유도체, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 글리세롤을 포함한다.

다가 알콜은 다가 알콜로 원위치 전환된 화합물에 의해 제공될 수도 있다. 그러한 화합물들은 일반적으로 다가 알콜의 전구체로서 여겨진다. 다가 알콜에 대한 적당한 전구체는 상술한 다가 알콜의 에스테르 유도체이다.

본 발명에서 사용하기에 적당한 다가산 무수물은 세 개 이상의 작용기를 가지고 분자당 적어도 세 개의 산성기와 산성기 잔기를 가질 것이다. 트리멜리트산 무수물이 세 개의 작용기를 갖고 피로멜리트산 이무수물이 네 개의 작용기를 갖음으로써 다가산 무수물도 작용기를 가질 것이라고 이해될 것이다.

다가산 무수물의 예로는 방향족 산 무수물, 고리형 지방산 무수물, 할로겐화산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 벤조페논 테트라카르복시산 이무수물, 시클로펜탄테트라카르복시산 이무수물, 디페닐 술폰 테트라카르복시산 이무수물, 5-(2,5-디옥소테트라히드로-3-푸랄)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복시산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)티오에테르 이무수물, 비스페놀-A 비스에테르 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복시산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복시산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복시산, 히드로퀴논 비스에테르 이무수물, 3,4,9,10-페릴렌 테트라카르복시산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산 이무수물, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌-숙신산 이무수물, 비시클로(2,2)옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복시산 이무수물, 테트라히드로푸란-2,3,4,5-테트라카르복시산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐

테트라카르복시산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA) 및 에틸렌디아민 테트라아세트산 이무수물 (EDTAh)이 있다. 또한 산 무수물로서 산 무수물을 함유하는 중합체 또는 공중합체를 사용할 수 있다. 하나 이상의 다가산 무수물을 화합해서 사용할 수 있다.

다가산 무수물은 피로멜리트산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복시산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산 이무수물 및 테트라히드로푸란-2,3,4,5-테트라카르복시산 이무수물이 바람직하다. 다가산 무수물은 피로멜리트산 이무수물이 가장 바람직하다.

다가 알콜 또는 이의 전구체에 대한 다가산 무수물들의 몰비는 2 : 1 내지 $(10 \times C) : 1$ 이며, C 는 다가 알콜의 몰 당 히드록시기의 몰수이다. 다가 알콜에 대한 전구체의 경우에, 히드록시기의 몰수는 전구체의 몰 당 당량과 동일하다.

특히 다가 알콜 또는 이의 전구체에 대한 다가산 무수물의 몰비는 2 : 1 내지 $(2 \times C) : 1$ 인 것이 바람직하다.

몰비의 계산방법을 확실하게 하기 위해 다음의 예로 설명한다 :

계산예 : 피로멜리트산 이무수물(PMDA)과 펜타에리트리톨(Pent'ol)을 사용한 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 변성.

PMDA = 4 개의 작용기를 갖는 산 무수물

펜타에리트리톨 = 4 개의 작용기를 갖는 알콜

이 예에서 사용되는 다가 알콜인 펜타에리트리톨은 4 개의 작용기를 가지고 있으므로 $C = 4$ 이다.

펜타에리트리톨에 대한 PMDA 의 몰비는 2 : 1 내지 $40(10 \times 4) : 1$ 이고, 특히 바람직한 몰비는 2 : 1 내지 $8(2 \times 4) : 1$ 이다.

예에 의하면, 펜타에리트리톨의 0.1 몰 % (폴리에스테르내의 에스테르의 전체 양에 기초함)의 소비와 4 : 1 의 펜타에리트리톨에 대한 PMDA 의 몰비를 사용하는 것은 0.4 몰 % 의 PMDA 의 투입과 대응된다.

PET 100 kg(에틸렌테레프탈레이트 반복단위 520.83 몰 - 192 g/mole)을 변성하기 위해, 펜타에리트리톨 0.1 몰 % 는 70.83 g 과 같은 0.520 몰에 해당한다. PMDA 0.4 몰 % 는 454.15 g 과 같은 2.083 몰에 해당한다. 펜타에리트리톨 0.1 몰 % 는 전체혼합물(첨가제와 PET 를 혼합 것)의 0.07 wt % 에 해당한다. 이에 대응하여 PMDA 0.4 몰 % 는 전체 혼합물의 0.45 wt % 에 해당한다.

폴리에스테르내의 전체 에스테르양에 대한 몰 % 로서 바람직한 다가 알콜 또는 이의 유도체의 양은 0.005 내지 4 몰 % 이며, 바람직하게는 0.01 내지 1 몰 % 이고, 더 바람직하게는 0.01 내지 0.015 몰 % 이다. 다가산 무수물의 몰 % 는 상기의 몰비식을 사용해서 다가 알콜의 작용기로부터 계산할 수 있다. 그 한도는 0.005 내지 $40 \times C$, 바람직하게는 0.1 내지 $2 \times C$ 이다.

계산예 : 펜타에리트리톨($C = 4$)과 PMDA 를 사용하고 펜타에리트리톨에 대한 PMDA 의 몰비가 4 : 1 인 PET 의 변성.

펜타에리트리톨($C=4$) 범위 0.005 ~ 4 몰 % (0.003 ~ 2.8 wt %)

바람직하게 0.01 ~ 1 몰 % (0.007 ~ 0.7 wt %)

더 바람직하게 0.01 ~ 0.015 몰 % (0.007 ~ 0.11 wt %)

삭제

삭제

삭제

폴리에스테르를 동반한 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체의 반응 속도를 향상시키기 위해 반응 혼합물에 축합 촉매를 첨가할 수도 있다. 축합촉매는 또한 반응 정도를 향상시키기 위해 사용할 수 있으므로 향상된 용융강도 특성을 더 할 수 있다.

전형적인 축합촉매는 삼산화안티몬, 산화티타늄 및 디부틸틴디라우레이트 같은 루이스 산을 포함한다. 본 발명에서는 또한 이외의 다른 축합촉매도 사용할 수 있다.

본 발명의 변성 폴리에스테르들은 변성 폴리에스테르를 제조하는 데 사용하는 것들과 동일하거나 상이한 비변성 폴리에스테르 수지와 유리하게 혼합할 수 있다. 변성 폴리에스테르는 미리합성될 마스터배치로서 사용할 수 있고, 그 후 배합물에 향상된 특성들을 부여하기 위해 용융혼합 또는 다른 공정의 장비로 혼합하거나 가공할 수 있다.

본 발명의 고분자배합물에 첨가할 수 있는 다른 첨가물들에는 축합 및 고체상 중축합의 연합에 의해 조절되는 가지난 폴리에스테르의 제조에 대하여 Edelman 등의 제 US 4,161,579 호에 기술된 것처럼 사슬확장 및/또는 가지치기 정도를 조절하기 위해 차단제로서 작용하는 단일작용 첨가물이 포함된다. 적당한 단일작용 첨가물의 예로는 산(예를 들어, 벤조산) 또는 무수물이나 이의 에스테르(예를 들면, 벤조산 무수물, 아세트산 무수물)가 있다. 또한 단일작용 알콜도 또한 사용할 수 있다.

탄산염 같은 첨가물은 발포 생성물이 요구되는 고분자배합물의 발포를 향상시키기 위해 첨가할 수 있다. 화학적 발포보다 오히려 물리적 발포를 성취하기 위해 본 발명의 고분자배합물에 또한 기체를 주입할 수도 있다.

첨가 가능한 다른 첨가제로는 안료, 충전제, 산화방지제, 자외선 안정제, 색 향상제(또는 본래의 폴리에스테르 제조에 포함되지 않았던 다른 첨가제) 등이 있다.

본 발명들 중 세 번째 양상에서 사용하기에 적합한 반응성중합체는 다른 폴리에스테르 또는 다가산 무수물 또는 다가 알콜이나 이의 전구체 또는 폴리에스테르와 반응할 수 있는 작용기를 함유하고 있는 다른 중합체를 포함할 수 있다.

본 발명의 공정에서 폴리에스테르는 다가 알콜이나 이의 전구체 및 다가산 무수물과 용융혼합에 의해 쉽게 반응할 수 있다. 용융혼합은 쌍축압출성형기, 단축압출성형기, 다른 종류의 다축압출성형기 및 파렐 혼합기(Farell mixer) 같은 연속 압출 장치로 쉽게 수행할 수 있다. 반연속 또는 배치 중합체 가공 장치 또한 용융혼합을 위해 사용될 수 있다. 적당한 장치로는 사출성형기, 반버리 혼합기(Banbury mixer) 및 배치 혼합기가 있다. 정지된 상태의 혼합장치는 다가 알콜과 이의 전구체 및 다가산 무수물이 폴리에스테르와 완전히 섞이도록 하기 위해 공정 과정의 세분화 및 재조합에 유리하도록 배열된 고정 장애물을 포함하는 관들을 가지고 있다.

유리하게, 본 출원인은 용융혼합기내에서 다가 알콜 또는 이의 전구체에 다가산 무수물 및 폴리에스테르나 폴리에스테르 배합물을 혼합하는 반응이 실질적으로 향상된 용융 레올로지와 폴리에스테르 또는 폴리에스테르 배합물만큼 높거나 보다 높은 고유점도를 갖는 생성물을 제공함을 발견하였다. 다가 알콜이나 이의 전구체 및 다가산 무수물을 결합하여 사용하는 효과는 어느 한 쪽의 반응물을 단독으로 사용하는 것보다 훨씬 크다. 그 효과는 중축합 촉매의 첨가에 의해 더 향상될 수 있다. 이것은 생성물이 전술한 Smith 와 Trevitt 의 공정에 비해 첨가되는 반응물을 매우 낮은 수준으로 사용해서 형성될 수 있음을 의미한다. 게다가, 본 출원인은 이렇게 형성된 생성물이 PMDA 만을 사용하여 형성된 생성물 보다 실질적으로 더 옅은 색을 띤다는 것을 알아내었다.

이론에 얽매이고 싶지는 않지만, 다가 알콜이 가알콜분해에 의해 폴리에스테르와 반응해서 가지난 폴리에스테르를 생성하며 또한 폴리에스테르가 히드록시 말단기의 실질적인 일부분을 가지고 있다고 여겨진다. 다가산 무수물은 공정 동안 분자량을 감소시키지 않고, 사용된 무수물에 대한 다가 알콜의 몰비에 의존하는 분자량과 고유점도의 증가를 가져오는 결합제 및 탈수제로 작용한다. 다가산 무수물은 또한 가지치기제로서 작용할 수 있다. 변성될 폴리에스테르가 가질 용해도 또는 상화성을 고려해서 원하는 정도의 가치를 줄 수 있는 다가 알콜과 다가산 무수물이 선택되어야 한다.

또한 용융혼합 후, 심지어 중축합에 의한 고체상태에서조차도 반응은 계속될 것이라고 생각된다. 다가 알콜이나 이의 전구체 및 다가산 무수물은 반응 동안 폴리에스테르에 첨가되는데, 동시에 또는 잇따라 및 폴리에스테르 용융시 또는 그 전이나 후에 또는 최초의 변성 이후 두번째 용융 공정 동안에 첨가될 수 있다. 이러한 연속된 첨가는 합성된 중합체의 성능 뿐만 아니라 그 구조를 조절할 수 있다. 예를 들어, 다가산 무수물과 함께 다가 알콜 또는 이의 전구체의 첨가는 폴리에스테

르와의 경쟁을 야기하는데, 이는 예비의 별 같은 분자를 형성할 수 있다. 폴리에스테르와의 다가 알콜 또는 이의 전구체의 선택적인 반응으로 처음에는 사슬분할/가수분해가 야기된다. 다가산 무수물과의 차후의 반응에서 반응 생성물들 간의 짝지움이 일어날 수 있다.

본 출원인은 호퍼내에서 폴리에스테르 분말을 다가산 무수물 및 다가 알콜 또는 이의 전구체와 혼합함으로써 마스터배치를 생산하고 이 혼합물을 변성될 폴리에스테르가 들어있는 쌍압출성형기에 중량계량적으로 공급하는 것이 쉬움을 발견했다. 용융혼합은 압출성형기에서 수행한다. 비반응 성분이나 형성될 수 있는 부산물(예를 들어, 물) 등을 제거하기 위해 진공상태의 압출성형기를 사용하는 것이 바람직하다. 그런 다음 압출성형기에 존재하는 압출된 생성물을 냉각(예를 들어, 수조를 통과시킴) 시키고 펠릿화한다. 선택적으로 고체상 중축합에 의해 계속 반응시킬 수 있다.

고체상 중축합은 일반적으로 분자량이 증가된 물질을 생산하기 위해 몇 가지 종류의 압출기를 이미 한 번 통과했던 물질들에서 수행한다. 그들의 녹는점 이하로 가열된 어떤 중합체(예를 들어, 폴리에스테르)는 중합체를 건조시키고 물질의 분자량과 고유점도의 증가를 야기하는 중합체의 중합반응을 늘리는 데 도움이 된다. 이것은 (a) 중합체를 긴 시간(15~40 시간) 동안 높은 온도에서 가열하거나 (b) 생산된 중합물질에 이온화 복사선(ionising radiation)을 한 번 쏘임으로써 이루어진다.

본 발명의 방법은 폴리에스테르가 단독으로 혹은 다른 중합체나 충전제 같은 첨가제와 배합되어 열 공정(예를 들어, 압출) 동안 폴리에스테르에게 발생하는 순분해(예를 들면, 가수분해)를 제한하거나 통제하는 데 사용할 수 있다.

본 발명의 고분자배합물은 기포안정성을 유지하는 동안 더 높은 용융점도, 용융점탄성 및 용융강도로 인한 더 높은 팽창비, 더 많은 이축 배향 및 더 빠른 압출량을 주는 블로운 필름 가공에 사용하기 위해 유리하게 선택될 수 있다.

본 발명의 고분자배합물들의 향상된 용융 레올로지는 공정 단계를 축소시키고 물질특성을 향상시킬 수 있다. 용융 레올로지의 향상은 본 발명의 폴리에스테르가 사전 건조 없이 처리되어지게 하고 폴리에스테르의 중공성형을 촉진하며, 특히 연신 중공성형과 폴리에스테르의 발포를 촉진하여 유리 강화 폴리에스테르에서 사용된 것처럼 극성충진제에 대한 폴리에스테르의 접착을 향상시키고 폴리에스테르가 더 쉽게 열성형되도록 하며 배리어(barrier)와 산소 투과성을 포함하는 향상된 성질을 갖는 공중합체를 제공하기 위해 결합되도록 한다.

재순환된 폴리에스테르는 다가 알콜이나 이의 전구체 및 다가산 무수물과 편리하게 반응할 수 있다. 본 발명은 재순환된 폴리에스테르를 향상시켜서 용융점도면에서 미사용 폴리에스테르와 비슷하거나 더 우수하게한다(예를 들어, 연신 중공성형된 병에서의 안쪽 층처럼 그것의 공정과 성능을 향상시킨 재순환 PET 의 변성). 이러한 재순환 폴리에스테르들은 다른 물질들 사이에서 포장재료로 사용하기에 적당하다.

본 발명의 고분자배합물은 제조과정 동안 발색을 최소화하고 음식물과 접촉되는 적용에 대한 압출물의 수준을 낮게 허용한 반면에 용융 레올로지의 향상을 보여준다.

본 발명의 변성 폴리에스테르는 용융강도와 용융 레올로지의 향상에 덧붙여 향상된 결정화 특성들을 제공한다. 변성된 폴리에스테르는 증가된 최고 결정화 온도와 증가된 결정화 속도 및 결정화도를 제공한다. 최고 결정화 온도, 결정화도 및 결정화 속도의 증가는 단지 낮은 수준의 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체의 첨가로도 충분히 효과적으로 나타난다. 결정화 특성의 향상이 특히 유리한 점은 낮은 수준의 변성 마스터배치가 비변성 폴리에스테르의 배합물과 결합해서 사용되어질 때 관찰되어진다는 것이다. 용융강도 또는 용융 레올로지가 충분히 향상되지 않았을 때 조차도 결정화 특성의 향상은 유리하다.

폴리올레핀 같은 성핵제(nucleator)가 폴리에스테르의 결정화 효능을 높이기 위해 폴리에스테르와 배합되어 일반적으로 폴리에스테르의 초기변색과 분해를 야기한다. 변색과 분해는 열성형기 레이스(lace) 또는 트림(trim)의 재생산을 불가능하게 한다. 본 발명의 변성된 폴리에스테르는 핵을 이루는 폴리올레핀의 사용에 대한 수요를 경감시키고 게다가 열성형기의 레이스 또는 트림이 쉽게 재생산되도록 한다.

일반적으로 단지 무작위의 폴리에스테르 공중합체만이 반응기의 축합/중축합 공정에 의해서 생산되어지거나 형성되어질 수 있다. 몇몇 활용에 대해서 테이퍼 폴리에스테르(tapered polyester) 또는 블록 폴리에스테르를 사용하는 것이 더 바람직하다. 그러한 물질을 제조하기 위한 종래의 방법은 에스테르교환반응에 의한 것이다. 에스테르교환반응은 조절하기 어려운 반응이며 과도한 에스테르교환반응은 유용하지 않은 더 많은 무작위 공폴리에스테르를 유발한다(예를 들어, 약간의 PET/PEN 배합물은 만약 과도하게 에스테르교환반응이 일어나면 연신 중공성형을 할 수 없다). 본 발명들 중 세 번째 양상에서의 결합방법은 블록 폴리에스테르 공중합체를 형성하기 위한 대안을 제공한다. 결합과 가지치기는 또한 넓은범위의

응용에 대해서 비선형 블록 폴리에스테르의 생산수단을 제공한다. 결합/가지치기에 의해 형성된 블록 공중합체는 어느쪽 이든지 예를 들면, 사출성형에 의해 배합물 내에서 직접 합성될 수 있다. 블록 공중합체에 있어서 향상된 용융 레올로지보다 다른 특성들이 요구될 수 있다는 것에 착안해서 공중합체의 분자량 또는 가지치기 정도의 현저한 증가가 요구되지 않을 수도 있다.

개선된 특성(예를 들어, 기체 투과성, 내열성, 충격 강도) 또는 향상된 가공성(예를 들면, 연신 중공성형, 압출 중공성형, 시트성형, 발포, 열성형, 압출, 사출성형 또는 중합체의 다른 열 가공에 적합한 높은 용융점도)을 갖는 제품의 생산을 위한 공급원료 또는 첨가물로서 사용하기 위한 가지난 또는 사슬확장형 중합체 또는 공중합체는 본 발명의 방법에 의해 형성될 수 있다.

결합(및 에스테르교환반응)에 의한 사슬확장형 폴리에스테르 또는 공중합체-폴리에스테르(예를 들어, 상이한 폴리에스테르나 단일 폴리에스테르 및 에스테르나 알콜 함유 중합체의 혼합물)의 생산에 의해 폴리에스테르류 또는 폴리에스테르 함유 공중합체 또는 배합물을 전래의 또는 비 - 전래의 적용에 있어서의 가공성 및/또는 제품효능을 향상시키는 데 본 발명이 유리하게 사용될 수 있다.

본 발명들 중 세 번째 양상의 방법에 의해 생산된 가지난/사슬 확장형 공중합체 생성물은 향상된 용융 레올로지를 가질 수도 가지지 않을 수도 있다. 그러나, 그 생성물은 다른 방법에 의해 생산된 유사 성분의 공중합체와 비교했을 때 구조적인 면에서 이점을 가질 것이다.

이 상세한 설명 및 청구범위의 전체에 걸쳐, 전후관계가 다른 경우를 필요로 하지 않는다면, "Comprise" 또는 "Comprises" 또는 "Comprising" 같은 활용형들은 정해진 정수 또는 정수들의 그룹을 포함하나 어떤 다른 정수 또는 정수들의 그룹을 배제하지는 않는다.

본 발명은 다음의 제한 없는 실시예들에 의해서 더 기술된다.

실시예

- 일반적인 방법

(1) 쌍축압출성형기(TSE)에서의 변성

본 실시예에서는 두가지 서로 다른 쌍축압출성형기가 사용되는데, 그 이름은 (i) JSW TEX 30 과 (ii) W+P ZSK 30 이다. 다음에 각 압출성형기와 사용된 작업조건들에 관해 개관한다.

JSW TEX 30

JSW TEX 30 은 30 mm 의 스크루(screw)직경과 42 의 전체 L/D 를 갖는 쌍축압출성형기[L/D 3.5 인 10 단계의 온도로 조절되는 배럴 섹션(barrel section), L/D 1.167 인 세 개의 가열되지 않는 샘플링 모니터링 블록 및 L/D 3.5 인 냉각되는 공급 블록으로 구성]이다. 압출성형기는 스크루 속도 100 내지 400 rpm 에서 5 내지 30 kg/kr 의 압출량을 갖는 공 - 회전(자기 와이핑하면서 맞물림) 또는 반대 방향의 회전(비자기 와이핑하면서 맞물림)모드로 작동되었다. 배럴 섹션 온도는 250 내지 320 °C 로 하였다. 전형적인 배럴 세트 온도 프로파일은 다음과 같이(구역 1 에서 다이까지) 250 °C 에서 280 °C 까지 9 단계로 나누어진다. 녹는점과 압력은 배럴 속 및 다이내의 세 군데 지점에서 감시되었다.

삭제

W+P ZSK 30

W+P ZSK 30 는 30 mm 의 스크루 직경과 40 의 전체 L/D 를 갖는, 자기 와이핑하면서 공 - 회전하는 쌍축압출성형기[여섯개의 가열된 배럴 구역으로 구성]이다. 압출성형기는 스크루 속도 100 내지 200 rpm 에서 5 내지 10 kg/kr 의 압출량을 갖도록 작동되었다. 배럴 섹션 온도는 260 내지 280 °C 로 하였다. 전형적인 배럴 세트 온도 프로파일은 다음과 같이(구역 1 에서 다이까지) 260 °C 에서 280 °C 까지 5 단계로 나누어진다. 녹는점과 압력은 압출성형기의 다이 섹션에서 감시되었다.

상기한 두 쌍축압출성형기에 대해 압출성형기내에 존재하는 변성된 폴리에스테르는 수조에서 냉각되고, 펠렛화된 후 결정화되며 어떤 더이상의 분석에 앞서 질소 존재하에 오븐 또는 건조제 건조기(이슬점 -70°C) 내에서 건조된다.

(2) 단축성형압출기(SSE)에서의 변성

본 실시예에서 사용된 단축성형압출기는 $L/D = 25$ (네 개의 가열된 배럴 섹션들)이고 스크루 직경이 19 mm 인 브라벤더 (Brabender) 단축성형압출기이다.

(또한 브라벤더내에서 혼합도 가능함)

(3) 변성제 조합

상기한 쌍축압출성형기(JSW TEX 30 과 W+ P ZSK 30)와 단축압출성형기(브라벤더)에 대해 변성제(다가산 무수물, 다가 알콜 및 중합촉매)는 다음과 같이 적용하였다 : (i) 변성된 마스터배치로서 - 그곳에서 변성제가 분말의 형태로 변성될 중합체와 배합된 후 중합체 펠릿 또는 분말의 주공급과 함께 압출성형기의 주공급구로 투입되었다. (ii) 변성될 중합체 펠릿 또는 분말의 주공급과 함께 주공급구에 순수하게 첨가되었다. (iii) 변성될 모든 중합체(특히 분말 중합체)와 미리 배합된 후 압출성형기의 주공급구로 투입되었다.

변성된 마스터배치는 전형적으로 2 % W/W 내지 60 % W/W 의 변성제 및 폴리에스테르(전형적으로 분말 형태)인 나머지 부분을 포함한다.

평가방법

시료의 특성에 근거한 가공과 배합의 효과는 다음 방법에 의해 감시되었다 :

(i) 고유점도(IV)는 대븐포트(Davenport) 용융점도계 또는 모세관점도계를 사용한 당량용액의 고유점도를 사용해서 측정했다.

(ii) 용융강도는 "레오텐스(Rheotens)" 용융강도 시험기, 타입 010.1 에 기초하여 측정되었는데, 이것은 독일 부헨의 고트 페르트 베르크슈토프 - 프루프마쉬넨 게엠베하(Gottfert Werkstoff-Prufmaschinen GmbH)에서 생산되었다. 이 시험은 두개의 반대방향으로 회전하는 닙(nip) 롤러 사이의 닙속으로 압출된 중합체 가닥을 수직으로 늘리는 것을 포함한다. 그 가닥은 스크루 직경이 19 mm 이고 직경에 대한 길이의 비(L/D)가 25 인 브라벤더 플라스틱코드(Brabender Plasticord) 단축압출기를 사용하여 잡아늘려졌다. 압출물은 직각 모세관 다이(직경 2 mm)를 통해 빠져 나온다. 사용된 온도 프로파일은 압출성형기의 배럴과 다이의 길이를 따라 일정했고 그 온도는 270 °C 로 맞추어졌다. 용융유동지수(MFI)는 230 °C, 2.16 kg 의 하중에서 측정되었다. 닙 롤러는 측정되어질 늘려진 가닥에 가해지는 힘을 계산하는 천칭에 올려놓는다. 닙 롤러의 속도는 일정한 가속도로 증가된다. 시험이 진행됨에 따라, 결국 가닥이 끊어질 때까지 그 힘이 증가된다. 파손될 때의 그 힘을 "용융강도" 라 한다.

용융강도 시험을 위한 시험 수요에 대해 국제적으로 제정된 표준이 없어서, 주어진 세트의 시험조건하에서 얻어진 비교 용융강도값들은 본 발명에서 사용된 용융강도의 증가에 대한 정량을 제공한다. 사용된 시험 조건들은 다음과 같다 : 다이온도 270 °C, 압출성형기 압출량 4 g/min 이하, 가속도 1.2 cm/sec², 취거리(draw distance) 210 mm, 무광 처리된 강철 롤러들.

(iii) GPC 분자량 분석은 2 wt % 헥사플루오로이소프로판올(HFIP)/98 wt % 클로로포름 혼합물에 녹여서 두개의 중합체 랩스 GPC 컬럼(Polymer Labs GPC column)(효과적인 분자량 100~2,000,000)을 통해 시료를 용리시킴으로써 조사됐다. 국제적인 규칙이 PET 당량 분자량을 주는데 사용되었다.

(iv) 펄킨 엘머(Perkin Elmer) DSC-7 또는 TA 인스트루먼트 모듈레이티드(Instniment Modulated) DSC 를 사용하는 DSC 분석은 20 °C/min 의 주사속도로 수행되었다.

(v) ASTM 1238 에 따라 용융유동지수(MFI)는 2.16 kg 의 부하(시료는 160 °C 에서 4 시간동안 미리 건조시킴)를 사용하여 280 °C 에서 시험하였다.

(vi) 적하시간은 폴리에스테르 가닥(다이 면에서 절단)이 압출성형기(JSW TEX 30, W+P ZSK 30 또는 브라벤더 SSE 중 어느 하나)의 다이로부터 바닥으로 떨어지는 시간을 측정해서 결정되었다. 적하시간 시험은 용융점도, 신장점도, 사슬 얽힘도(다이 스웰에서 보여지는 바와 같음) 및 탄성도[넥(neck) 생성을 저지하는 경향으로 알 수 있음]의 영향을 결합시킨 것이다.

[표 1]

실시에에서 사용된 폴리에스테르 및 다른 중합체의 공급원료

번호	상품명	생산자	설명
1	Skypet AC	Skico, Korea	0.75 의 고유점도(IV)를 갖는 PET 공중합체
2	Shinpet 5015w	Shinkong, Tiawan	0.75 의 고유점도를 갖는 PET 공중합체
3	Eastapak 9663	Eastman Chemical Ltd	0.80 의 IV를 갖는 PET 단일중합체
4	Cleartuf 8406	Shell Chemical Company	0.84 의 IV를 갖는 PET 공중합체
5	Hypertuf 86017	Shell Chemical Company	92 몰 % PEN 과 8 몰 % PET 의 조성을 갖는 PET 와 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 의 공중합체
6	Repete	ACI	사용 후 재순환된 PET , 표시 IV = 0.70
7	Phoenix PCR PET	Phoenix Pty Ltd, USA	사용 후 재순환된 PET , 표시 IV = 0.70
8	St Jude PCR PET	St Jude Pty Ltd, USA	녹색 구리 프탈로시아닌 녹색 안료를 포함한 사용 후 재순환된 PET , 표시 IV=0.70
9	Eastapak 9506	Eastman Chemical Ltd	0.95 의 IV를 갖는 PET 단일중합체

대조 실시예 CE-1 내지 CE-10 - PMDA 단독 첨가의 효과 - 촉매 미첨가

시료 번호	PMDA wt%	Pent'ol wt%	축매 wt%	물비 PMDA/pent'ol	IV ^a (dL/g)
CE-1	0.000 ^a	0.000	0.000	-	0.75
CE-2	0.000 ^b	0.000	0.000	-	0.59
CE-3	0.050	0.000	0.000	-	0.62
CE-4	0.100	0.000	0.000	-	0.70
CE-5	0.200	0.000	0.000	-	0.70
CE-6	0.300	0.000	0.000	-	0.70
CE-7	0.500	0.000	0.000	-	0.83
CE-8	1.000	0.000	0.000	-	0.77
CE-9	1.500	0.000	0.000	-	0.66
CE-10	3.000	0.000	0.000	-	<0.50

a 압출되지 않은 시료 - 조사표준 미사용 Skypet AC

b 압출된 미사용 재료

c 대분포트법으로 계산된 IV

삭제

대조 실시예 CE-11 내지 CE-15 - 펜타에리드리톨 단독 첨가의 효과 - 축매 미첨가

시료 번호	PMDA wt%	Pent'ol wt%	축매 wt%	물비 PMDA/pent'ol	IV ^a (dL/g)
CE-11	0.000 ^a	0.000	0.000	-	0.75
CE-12	0.000 ^b	0.000	0.000	-	0.59
CE-13	0.000	0.100	0.000	-	0.64
CE-14	0.000	0.200	0.000	-	0.66
CE-15	0.000	0.300	0.000	-	0.57

a 압출되지 않은 시료 - 조사표준 미사용 Skypet AC

b 압출된 미사용 재료

c 대분포트법으로 계산된 IV

삭제

실시예 1 내지 9 - 첨가물의 다른 물비의 효과(PMDA/Pent'ol) - 축매 미첨가

시료 번호	PMDA wt%	Pent'ol wt%	축매 wt%	물비 PMDA/pent'ol	IV ^c (dL/g)
CE-16	0.000 ^a	0.000	0.000	-	0.75
CE-17	0.000 ^b	0.000	0.000	-	0.59
1	0.300	0.374	0.000	0.5:1.0	0.65
2	0.300	0.188	0.000	1.0:1.0	0.68
3	0.300	0.094	0.000	2.0:1.0	0.71
4	0.300	0.062	0.000	3.0:1.0	0.75
5	0.300	0.047	0.000	4.0:1.0	0.76
6	0.300	0.037	0.000	5.0:1.0	0.80
7	0.300	0.031	0.000	6.0:1.0	0.78
8	0.300	0.023	0.000	8.0:1.0	0.76
9	0.300	0.019	0.000	10.0:1.0	0.73

a 압출되지 않은 시료 - 조사표준 미사용 Skypet AC

b 압출된 미사용 재료

c 대븐포트법으로 계산된 IV

삭제

실시에 10 내지 17 - 첨가물의 다른 물비의 효과(PMDA/Pent'ol) - 축매 첨가

시료 번호	PMDA wt%	Pent'ol wt%	축매 wt%	물비 PMDA/pent'ol	IV ^c (dL/g)
CE-18	0.000 ^a	0.000	0.000	-	0.75
CE-19	0.000 ^b	0.000	0.000	-	0.59
10	0.300	0.186	0.015	1.0:1.0	0.62
11	0.300	0.093	0.015	2.0:1.0	0.69
12	0.300	0.062	0.015	3.0:1.0	0.74
13	0.300	0.047	0.015	4.0:1.0	0.77
14	0.300	0.037	0.015	5.0:1.0	0.86
15	0.300	0.031	0.015	6.0:1.0	0.91
16	0.300	0.023	0.015	8.0:1.0	0.85
17	0.300	0.019	0.015	10.0:1.0	0.84

a 압출되지 않은 시료 - 조사표준 미사용 Skypet AC

b 압출된 미사용 재료

c 대븐포트법으로 계산된 IV

삭제

실시에 18 내지 27 - 다른 수준의 첨가물 효과

시료 번호	PMDA wt%	Pent'ol wt%	축매 wt%	물비 PMDA/ pent'ol	용융 감도 인장 (cN)	용융 감도 속도 (cm/sec)	IV ^c (dL/g)	IV ^d (dL/g)
CE-20	0.000 ^a	0.000	0.000	-	0.7	47	0.75	-
CE-21	0.000 ^b	0.000	0.000	-	0.5	34	0.59	-
18	0.300	0.186	0.015	1.0:1.0	0.4	45	0.62	-
19	0.300	0.093	0.015	2.0:1.0	0.5	47	0.69	-
20	0.300	0.062	0.015	3.0:1.0	0.5	45	0.74	-
21	0.326	0.057	0.015	3.6:1.0	8.0	106	0.93	1.02
22	0.354	0.058	0.015	3.8:1.0	10.0	115	0.88	0.98
23	0.670	0.110	0.029	3.8:1.0	59	18	0.98	-
24	0.300	0.037	0.015	5.0:1.0	9.5	118	0.86	-
25	0.600	0.062	0.030	6.0:1.0	26.7	10	0.91	-
26	0.351	0.031	0.015	7.1:1.0	7.0	112	0.91	0.94
27	0.300	0.023	0.015	8.0:1.0	1.2	60	0.85	-

- a** 압출되지 않은 시료 - 조사표준 미사용 Skypet AC
b 압출된 미사용 재료
c 대븐포트법으로 계산된 IV
d 페놀/테트라클로로에탄 용액법으로 계산된 IV

삭제

실시에 28 내지 29 - 다른 등급의 PET(Shinpet) 첨가물에 대한 다른 물비의 효과

시료 번호	PMDA wt%	Pent'ol wt%	축매 wt%	물비 PMDA/Pent'ol	용융 감도 인장 (cN)	용융 감도 속도 (cm/sec)	IV ^c (dL/g)
CE-22	0.000 ^a	0.000	0.000	-	0.6	40	0.73
CE-23	0.000 ^b	0.000	0.000	-	<1	50	0.69
CE-24	0.990	0.000	0.000	-	4	49	0.84
28	0.857	0.134	0.000	4.0:1.0	70	10	1.00
29	0.912	0.078	0.000	7.3:1.0	43	17	0.94

- a** 압출되지 않은 시료 - 조사표준 미사용 Shinpet 5015 w
b 압출된 미사용 재료
c 대븐포트법으로 계산된 IV

삭제

실시에 30 내지 32 - 재순환 등급의 PET(ACI)의 첨가물에 대한 다른 물비의 효과

시료 번호	PMDA wt%	Pent'oi wt%	축매 wt%	물비 PMDA/Pent'oi	IV ^c (dL/g)
CE-25	0.000 ^a	0.000	0.000	-	<0.7
CE-26	0.000 ^b	0.000	0.000	-	0.54
30	0.326	0.057	0.015	3.6:1.0	1.01
31	0.354	0.029	0.029	7.6:1.0	0.91
32	0.297	0.086	0.030	2.2:1.0	0.89

a 압출되지 않은 시료 - 사용 후 재순환된 PET (ACI Repete, 미사용 IV 0.7)

b 첨가물 없이 압출된 시료

c 대분포트법으로 계산된 IV

삭제

실시예 33 내지 37 - PET(Cleartuf 8406)과 PEN-코-PET(Hypertuf 86017)의 배합물의 변성에 관한 반응 환경의 효과
- TSEa 에서의 변성

시료 번호	Comp.	T'put	PMDA		촉매		MFI
	Clearuf 8406 (hypertuf 86017) %w/w	(kg/hr)	%w/w	Pent'ol %w/w	%w/w	압출 모터 전류 (amps)	@280● C 2.16 kg (g/10min)
CE-27	100 (0)	5	0	0	0	9	18.0
CE-28	0 (100)	5.2	0	0	0	10	5.6
CE-29	75.9 (24.1)	5	0	0	0	9	?
33	100 (0)	5.2	0.354	0.029	0.015	19	?
34	3.8 (96.2)	5.2	0.354	0.029	0.015	17	1.3
35	76.1 (23.9)	10.2	0.181	0.015	0.008	14	6.8
36	76.5 (23.5)	5.2	0.354	0.029	0.015	21	2.7
37	76.5 (23.5)	10.4	0.354	0.029	0.015	17	4.5

a JSW TEX 30

b 변성제는 PET 분말(Clearuf 8406)과 배합되고 0.2 kg/hr 로 마스터배치로서 첨가된다.

삭제

실시에 38 내지 42 PET 공중합체(Shinpet 5015 w)의 변성 -- 부가적인 몰비(PMDA 와 Pent'ol)의 영향 - TSEa 에서의 변성

시료 번호	PMDA %w/w	Pent'ol %w/w	촉매 %w/w	물비 PMDA: pent'ol	MFI @280°C g/10min
CE-30	0	0	0	-	33.9
38	0.3	0.062	0.015	3.0:1	8.6
39	0.3	0.046	0.015	4.0:1	8.6
40	0.3	0.037	0.015	5.0:1	12.1
41	0.3	0.031	0.015	6.0:1	-
42	0.3	0.027	0.015	7.0:1	9.3

α JSW TEX 30

삭제

실시예 43 내지 47 - SSE 에서 PET 공중합체(SHinpert 5015 w)의 변성 - 부가적인 수준의 영향

시료 번호	PMDA %w/w	Pent'ol %w/w	촉매 %w/w	물비 PMDA: pent'ol	적하 시간 (secs) <i>a</i>	모터 토크 (MG)
CE-31	0	0	0	-	4.4	50
43	0.15	0.0187	0.0075	5:1	8.4	200
44	0.3	0.037	0.015	5:1	15.5	450
45	0.45	0.056	0.0225	5:1	16.0	400
46	0.6	0.075	0.030	5:1	17.0	600
47	3.0	0.37	0.15	5:1	21.3	-

압출성형기 세트의 배럴 온도 프로파일 : 270, 280; 320; 280°C

스크루 속도 = 20 rpm

a 측정된 녹는점은 302 내지 303°C 이다.

삭제

실시에 48 내지 51 - SSE 에서 PET 단일중합체(Eastman 9663)의 변성 - 부가적인 수준의 영향

시료 번호	PMDA %w/w	Pent'ol %w/w	축매 %w/w	물비 PMDA: pent'ol	적하 시간 (secs) <i>a</i>	모터 토크 (MG)	MFI @280°C g/10min
CE-32	0	0	0	-	5.9	-	24.7
48	0.1	0.012	0.005	5:1	10.5	350	17.8
49	0.2	0.025	0.010	5:1	22.2	350	12.1
50	0.3	0.037	0.015	5:1	43.8	735	5.4
51	0.6	0.075	0.030	5:1	113.9	1000	-

압출성형기 세트의 배럴온도 프로파일 : 250, 260; 300; 270°C

스크루 속도 = 20 rpm

a 측정된 녹는점은 294 내지 296°C 이다.

삭제

실시에 51 내지 55 - 미사용 PET 단일중합체와 선변성 PET 단일중합체(Eastman 9663)의 배합 효과 - SSE 에서의 변성

시료 번호	변성된 PET의 배합 비율 (미사용 PET) %w/w	배합물내 PMDA %w/w	배합물내 Pent'ol %w/w	배합물내 촉매 %w/w	물비 PMDA: pent'ol	적하 시간 (secs) α
CB-32	0 (100)	0	0	0	-	5.9
50	100 (0)	0.3	0.037	0.015	5:1	43.8
51	100 (0)	0.6	0.075	0.030	5:1	113.9
52	실시에 50의 10%wt (미사용 90%wt)	0.03	0.0037	0.0015	5:1	6.5
53	실시에 50의 20%wt (미사용 80%wt)	0.06	0.0074	0.003	5:1	6.6
54	실시에 51의 5%wt (미사용 95%wt)	0.03	0.0037	0.0015	5:1	11.1
55	실시에 51의 10%wt (미사용 90%wt)	0.06	0.0074	0.003	5:1	14.6

압출성형기 세트의 배럴 온도 프로파일 : 250, 260; 300; 270°C

스크루 속도 = 20 rpm

α 측정된 녹는점은 294 내지 296 °C 이다.

삭제

삭제

실시에 56 - PET 공중합체(Shinpet 5015 w)에의 트리멜리트산 무수물(TMA), 펜타에리트리톨 및 촉매 첨가 효과 - SSE 에서의 변성

시료 번호	TMA %w/w	Pent'ol %w/w	촉매 %w/w	물비 TMA: pent'ol	MFI @280° C g/10min
CE-33	0	0	0	-	54.0
56	0.259	0.047	0.015	4:1	40.3

압출성형기 세트의 배럴 온도 프로파일 : 250; 260;300;270°C
스크루 속도 = 20 rpm

삭제

실시에 57 내지 59 - PET 공중합체(Shinpet 5015 w)에의 시클로펜탄 1,2,3,4, 테트라카르복시산 이무수물(CPTDA), 펜타에리드리톨 및 촉매 첨가 효과 - SSE 에서의 변성

시료 번호	CPTDA %w/w <i>a</i>	Pent'ol %w/w	촉매 %w/w	물비 CPTDA: pent'ol <i>b</i>	MFI @280°C g/10min
CE-34	0	0	0	-	54.0
57	0.73	0.188	0.030	2:1	51.4
58	0.36	0.047	0.015	4:1	36.6
59	0.36	0.031	0.015	6:1	30.4

a 사용된 CPTDA 의 공업용의 % W/W - 표시 순도 80 %

b 사용된 CPTDA 가 80 % 의 순도를 갖는다는 가정에 기초함

삭제

실시에 60 - PET 공중합체(Shinpet 5015 w)에의 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA), 펜타에리드리톨 및 촉매 첨가 효과 - SSE 에서의 변성

시료 번호	ODPA %w/w	Pent'ol %w/w	촉매 %w/w	물비 ODPA: pent'ol	MFI @280°C g/10min
CE-34	0	0	0	-	54.0
60	0.84	0.094	0.032	4:1	48.0

삭제

실시예 61 내지 65 - PET 공중합체(Shinpet 5015 w)에의 PMDA, 트리메틸올레탄(TMA) 및 촉매 첨가 효과 - SSE 에서의 변성

시료 번호	PMDA %w/w	THME %w/w	촉매 %w/w	물비 PMDA: THME	적하 시간 (secs)	모터 토크 (MG)	MFI @280°C g/10min
CE-34	0	0	0	-	6.6	15	54.0
CE-35	0.3	0	0	-	19.9	120	16.2
CE-36	0.3	0	0.015	-	24.9	292	7.2
61	0.6	0.092	0.030	3.6:1	175.0	380	
62	0.3	0.083	0.015	2:1	17.0	74	12.7
63	0.3	0.041	0.015	4:1	64.5	265	3.1
64	0.3	0.028	0.015	6:1	54.1	200	6.1
65	0.3	0.021	0.015	8:1	77.0	220	6.8

THME - 작용기 =3

삭제

실시예 66 내지 70 - PET 공중합체(Shinpet 5015 w)에의 PMDA, 글리세롤 및 촉매 첨가 효과 - SSE 에서의 변성

시료 번호	PMDA %w/w	글리세롤 %w/w	촉매 %w/w	물비 PMDA: 글리세롤	적하 시간 (secs)	모터 토크 (MG)	MFI @280°C g/10min
CE-34	0	0	0	-	6.6	15	54.0
CE-35	0.3	0	0	-	19.9	120	16.2
CE-36	0.3	0	0.015	-	24.9	292	7.2
66	0.6	0.063	0.03	4:1	365	600	0.9
67	0.3	0.063	0.015	2:1	41.9	800	7.3
68	0.3	0.032	0.015	4:1	54.7	300	6.3
69	0.3	0.021	0.015	6:1	49.0	350	5.4
70	0.3	0.016	0.015	8:1	29.1	140	5.6

삭제

실시예 71 내지 77 - PET 공중합체(Shinpet 5015 w)에의 PMDA, 디펜타에리드리톨(DPE) 및 촉매 첨가 효과 - SSE 에
서의 변성

시료 번호	PMDA w/w	DPE %w/w	축매 %w/w	물비 PMDA DPE	적하 시간 (secs)	모터 토크 (MG)	MFI @280°C g/10min
CE-34	0	0	0	-	6.6	15	54.0
CE-35	0.3	0	0	-	19.9	120	16.2
CE-36	0.3	0	0.015	-	24.9	292	7.2
71	0.3	0.35	0.015	1:1	105.8	253	5.2
72	0.1	0.058	0.005	2:1	18.6	200	17.7
73	0.2	0.116	0.010	2:1	44.8	310	10.4
74	0.3	0.175	0.015	2:1	362.0	900	3.5
75	0.3	0.087	0.015	4:1	181.0	245	4.8
76	0.3	0.044	0.015	8:1	68.1	480	4.7
77	0.3	0.029	0.015	12:1	48.9	1485	2.8

삭제

실시에 78 내지 79 - 재순환된 PET(Phoenix-PCR PET)의 변성 효과 - 다른 수준의 변성제 - TSEa 에서의 변성

시료 번호	PMDA %w/w	pent'ol %w/w	축매 %w/w	물비 PMDA pent'ol	다이 스웰비	MFI @280°C g/10min
CE-37	0	0	0	-	-	58
CE-38	0	0	0	-	0.6	72
78	0.740	0.115	0.011	4:1	3.8	8.0
79	1.398	0.217	0.021	4:1	5.3	0.8

(주석 : Phoenix 는 5kg/hr 에서 가공됨)

a W+P ZSK 30

삭제

실시에 80 내지 82 - 재순환된 PET(St Jude-PCR PET - "녹색" 으로 착색됨)의 변성 효과 - 다른 수준의 변성제 - TSEa 에서의 변성

시료 번호	PMDA %w/w	Pent'ol %w/w	축매 %w/w	물비 PMDA pent'ol	다이 스웰비	MFI @280°C g/10min
CE-39	0	0	0	-	-	59
CE-40	0	0	0	-	0.7	75
80	0.435	0.068	0.007	4:1	1.2	30
81	0.865	0.135	0.013	4:1	1.8	9.6
82	1.730	0.270	0.026	4:1	2.8	1.0

(주석 : St Jude 는 10 kg/hr에서 가공됨)

a W+P ZSK 30

삭제

실시에 78 내지 82 및 40 - 변성된 재순환 PET 와 미사용 PET 의 발포능에 대한 평가 - CO₂ 를 사용하여 SSE 에서의 발포

매우 작은 직경(약 1mm)의 봉압출다이가 장치된 L : D 가 40 : 1 인 30 mm 직경의 킬리온 세그먼트드축 압출성형기가 이 작업에 사용되었다. 예비조건된 수지는 호퍼에서 계량되고 19D 길이로 가소화된 공급장치이다. 이산화탄소가 이 시점에서 일정한 압력으로 주입되었고, (기체 증압기에 의해 움직이는 기체에 의해 도움이 됨), 용융액속에 혼합되었다. 다른 작업조건들은 수지의 레올로지적 특성의 유형에 의존해서 사용되었다. 각 실시에서 조건들은 좋은 성형구조를 생산하기 위해 다양화 되었다. 다이 온도는 235 내지 267 °C, 다이 압력은 1500 내지 2500 psi, 그리고 기체압력은 1000 내지 2000 psi 였다. 스크루 속도와 공급량은 일정하게 유지하였다. 수지들은 밀도, 셀 크기 및 균일성에 대하여 280 C/2.16 kg 에서 용융유동 수치를 분석하였다.

시료 번호	첨가제의 전체량 (%w/w)	기체 주입 압력 (MPa) a	다이어서의 압력 (MPa)	녹는점 (°C)	거품 밀도 (Kg/m³)	평균 거품 셀 크기 (µm)
Phoenix	0	2.1	2.6	242	<i>b</i>	<i>b</i>
78	0.9	2.3	11.2	242	0.19	450
79	1.7	2.6	2.8	262	0.17	370
St Jude						
CE-40	0	2.1	2.6	239	<i>b</i>	<i>b</i>
80	0.5	0.9	1.2	247	0.43	490
81	1.0	6.1	14.2	248	0.11	430
82	2.0	3.2	4.0	266	0.11	350
Shinpet						
40	~0.3	3.5	4.0	252	0.15	440

a 기체 투입구에서의 압력 = 가스통에서의 압력 + 용융액으로부터의 압력

b 발포되지 않음

삭제

이 분야의 숙련자들은 여기에 기술된 본 발명이 특별히 한정되어 기술된 것과는 다른 방법의 변형물들과 변성물들에 영향 받기 쉽다고 판단할 것이다. 본 발명이 그것의 의도와 범위내에 포함되는 모든 변형물들과 변성물들을 모두 포함한다고 이해될 것이다. 본 발명은 또한 이 명세서에서 개별적 또는 집단적으로, 상술한 단계들 또는 특성들 중 어느 둘 이상의 결합으로 관련되거나 지적된 모든 단계들, 특성들, 조성물들 및 화합물들을 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리에스테르, 적어도 세 개의 산성기 또는 산성기 잔기를 갖는 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체를 포함하되, 상기 다가 알콜은 적어도 세 개의 히드록시기를 가지고, 상기 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체는 2 : 1 내지 (10×C) : 1 범위의 몰비로 존재하며, C는 다가 알콜의 몰 당 히드록시기의 몰수인, 향상된 용융 레올로지 및 물리적 특성을 갖는 변성 폴리에스테르를 형성하기 위한 고분자배합물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), PET 의 공중합체, PBT 의 공중합체, PEN 의 공중합체, 액정 폴리에스테르(LCP) 및 탄산(폴리카보네이트)의 폴리에스테르, 및 상기한 물질들 중 하나 또는 그 이상을 포함하는 배합물 중에서 선택한 것임을 특징으로 하는 고분자배합물.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리에스테르가 폴리에틸렌 테레프탈레이트임을 특징으로 하는 고분자배합물.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 다가산 무수물이 피로멜리트산 이무수물임을 특징으로 하는 고분자배합물.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 다가 알콜이 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 글리세롤로 이루어진 그룹으로부터 선택한 것임을 특징으로 하는 고분자배합물.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 몰비가 2 : 1 내지 (2×C) : 1 임을 특징으로 하는 고분자배합물.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 고분자배합물이 중축합 촉매를 추가로 포함함을 특징으로 하는 고분자배합물.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 중축합 촉매가 삼산화안티몬임을 특징으로 하는 고분자배합물.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 고분자배합물이 비변성 폴리에스테르 수지, 단일-작용 첨가물, 발포제, 안료, 충전제, 산화방지제, UV 안정제 및 색 향상제 중에서 선택한 첨가물을 추가로 포함함을 특징으로 하는 고분자배합물.

청구항 10.

폴리에스테르와 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체를 용융상으로 용융상 반응시킴을 포함하되, 상기 다가산 무수물은 적어도 세 개의 산성기 또는 산성기 잔기를 가지고 상기 다가 알콜은 적어도 세 개의 히드록시기를 가지며, 상기 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체는 2 : 1 내지 (10×C) : 1 범위의 몰비로 존재하며, C 는 다가 알콜의 몰 당 히드록시기의 몰수인 폴리에스테르의 변성방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), PET 의 공중합체, PBT 의 공중합체, PEN 의 공중합체, 액정 중합체(LCP) 및 탄산(폴리카보네이트)의 폴리에스테르, 및 상기한 물질들의 배합물 중에서 선택한 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 폴리에스테르가 폴리에틸렌 테레프탈레이트임을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 다가산 무수물이 피로멜리트산 이무수물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 다가 알콜이 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 글리세롤로 구성되는 그룹으로부터 선택한 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 물비가 2 : 1 내지 (2×C) : 1 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 용융상 반응은 중축합 촉매 존재시 시행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제 16 항에 있어서, 중축합 촉매가 삼산화안티몬임을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 용융상 반응은 비변성 폴리에스테르 수지, 단일-기능 첨가물, 발포제, 안료, 충전제, 산화방지제, UV 안정제 및 색 향상제 중에서 선택한 첨가물 존재시 시행함을 특징으로 하는 변성방법.

청구항 19.

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 폴리에스테르가 다가산 무수물 및 다가 알콜 또는 이의 전구체와 용융혼합에 의해 반응됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 폴리에스테르가 분말형태임을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

폴리에스테르 및 적어도 하나의 반응성중합체와 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체를 용융상으로 용융상 반응 시킴을 포함하되, 상기 다가산 무수물은 적어도 세 개의 산성기 또는 산성기 잔기를 가지고 상기 다가 알콜은 적어도 세 개의 히드록시기를 가지며, 상기 다가산 무수물 및 다가 알콜 또는 이의 유도체는 2 : 1 내지 $(10 \times C) : 1$ 범위의 몰비로 존재하며, C 는 다가 알콜의 몰 당 히드록시기의 몰수인 폴리에스테르와 적어도 하나의 반응성중합체의 결합방법.

청구항 22.

제 21 항에 있어서, 폴리에스테르가 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), PET 의 공중합체, PBT 의 공중합체, PEN 의 공중합체, 액정 중합체(LCP) 및 탄산(폴리카보네이트)의 폴리에스테르, 및 상기한 물질들의 배합물 중에서 선택한 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 23.

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서, 폴리에스테르나 적어도 하나의 반응성 있는 중합체 또는 이들 둘다가 폴리에틸렌 테레프탈레이트임을 특징으로 하는 방법.

청구항 24.

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서, 다가산 무수물은 피로멜리트산 이무수물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 25.

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서, 다가 알콜은 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 글리세롤로 구성되는 그룹 중에서 선택한 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 26.

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서, 몰비가 2 : 1 내지 $(2 \times C) : 1$ 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 27.

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서, 용융상 반응은 중축합 촉매의 존재시 시행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 28.

제 27 항에 있어서, 중축합 촉매는 삼산화안티몬임을 특징으로 하는 방법.

청구항 29.

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서, 용융상 반응은 비변성 폴리에스테르 수지, 단일-작용 첨가물, 발포제, 안료, 충전제, 산화방지제, UV 안정제 및 색 향상제 중에서 선택한 첨가물 존재시 시행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 30.

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서, 폴리에스테르와 적어도 하나의 반응성중합체가 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체와 용융혼합에 의해 반응됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 31.

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서, 폴리에스테르가 분말형태임을 특징으로 하는 방법.

청구항 32.

다가 알콜이나 이의 전구체 및 다가산 무수물을 폴리에스테르 수지와 용융상 반응시켜 형성하되, 상기 다가산 무수물은 적어도 세 개의 산성기 또는 산성기 잔기를 가지고 상기 다가 알콜은 적어도 세 개의 히드록시기를 가지며, 상기 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체는 2 : 1 내지 (10×C) : 1 범위의 몰비로 존재하고, C 는 다가 알콜의 몰 당 히드록시기의 몰수인 가지난 또는 사슬확장형 폴리에스테르.

청구항 33.

제 32 항에 있어서, 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), PET 의 공중합체, PBT 의 공중합체, PEN 의 공중합체, 액정 폴리에스테르(LCP) 및 탄산(폴리카보네이트)의 폴리에스테르, 및 상기한 물질들 중 하나 또는 그 이상을 포함하는 배합물 중에서 선택한 것임을 특징으로 하는 가지난 또는 사슬확장형 폴리에스테르.

청구항 34.

제 32 항 또는 제 33 항에 있어서, 폴리에스테르가 폴리에틸렌 테레프탈레이트임을 특징으로 하는 가지난 또는 사슬확장형 폴리에스테르.

청구항 35.

제 32 항 또는 제 33 항에 있어서, 다가산 무수물이 피로멜리트산 이무수물임을 특징으로 하는 가지난 또는 사슬확장형 폴리에스테르.

청구항 36.

제 32 항 또는 제 33 항에 있어서, 다가 알콜은 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 글리세롤로 구성되는 그룹으로부터 선택한 것임을 특징으로 하는 가지난 또는 사슬확장형 폴리에스테르.

청구항 37.

제 32 항 또는 제 33 항에 있어서, 물비가 2 : 1 내지 $(2 \times C) : 1$ 임을 특징으로 하는 가지난 또는 사슬확장형 폴리에스테르.

청구항 38.

제 32 항 또는 제 33 항에 있어서, 용융상 반응은 중축합 촉매 존재시 시행함을 특징으로 하는 가지난 또는 사슬확장형 폴리에스테르.

청구항 39.

제 38 항에 있어서, 중축합 촉매가 삼산화안티몬임을 특징으로 하는 가지난 또는 사슬확장형 폴리에스테르.

청구항 40.

제 32 항 또는 제 33 항에 있어서, 용융상 반응은 비변성 폴리에스테르 수지, 단일-기능 첨가물, 발포제, 안료, 충전제, 산화방지제, UV 안정제 및 색 향상제 중에서 선택한 첨가물 존재시 시행함을 특징으로 하는 가지난 또는 사슬확장형 폴리에스테르.

청구항 41.

다가 알콜이나 이의 전구체 및 다가산 무수물을 폴리에스테르 수지와 용융상 반응시켜 형성하되, 상기 다가산 무수물은 적어도 세 개의 산성기 또는 산성기 잔기를 가지고 상기 다가 알콜은 적어도 세 개의 히드록시기를 가지며, 상기 다가산 무수물 및 다가 알콜이나 이의 전구체는 2 : 1 내지 $(10 \times C) : 1$ 범위의 물비로 존재하고, C 는 다가 알콜의 몰 당 히드록시기의 몰수인, 변성 폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르 배합물.

청구항 42.

제 41 항에 있어서, 용융상 반응으로 형성된 폴리에스테르 수지는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), PET 의 공중합체, PBT 의 공중합체, PEN 의 공중합체, 액정 폴리에스테르(LCP) 및 탄산(폴리카보네이트)의 폴리에스테르, 및 상기한 물질들 중 하나 또는 그 이상을 포함하는 배합물 중에서 선택한 것임을 특징으로 하는 폴리에스테르 배합물.

청구항 43.

제 41 항 또는 제 42 항에 있어서, 폴리에스테르가 폴리에틸렌 테레프탈레이트임을 특징으로 하는 폴리에스테르 배합물.

청구항 44.

제 41 항 또는 제 42 항에 있어서, 다가산 무수물이 피로멜리트산 이무수물임을 특징으로 하는 폴리에스테르 배합물.

청구항 45.

제 41 항 또는 제 42 항에 있어서, 다가 알콜은 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 글리세롤로 구성되는 그룹으로부터 선택한 것임을 특징으로 하는 폴리에스테르 배합물.

청구항 46.

제 41 항 또는 제 42 항에 있어서, 물비가 2 : 1 내지 $(2 \times C) : 1$ 임을 특징으로 하는 폴리에스테르 배합물.

청구항 47.

제 41 항 또는 제 42 항에 있어서, 용융상 반응은 중축합 촉매 존재시 시행함을 특징으로 하는 폴리에스테르 배합물.

청구항 48.

제 47 항에 있어서, 중축합 촉매가 삼산화안티몬임을 특징으로 하는 폴리에스테르 배합물.

청구항 49.

제 41 항 또는 제 42 항에 있어서, 용융상 반응은 비변성 폴리에스테르 수지, 단일-기능 첨가물, 발포제, 안료, 충전제, 산화방지제, UV 안정제 및 색 향상제 중에서 선택한 첨가물 존재시 시행함을 특징으로 하는 폴리에스테르 배합물.