



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C08K 5/16 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08L 67/03 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0032662

(43) 공개일자 2007년03월22일

(21) 출원번호 10-2006-7024631

(22) 출원일자 2006년11월23일

심사청구일자 없음

변역문 제출일자 2006년11월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/017427

(87) 국제공개번호 WO 2005/118674

국제출원일자 2005년05월18일

국제공개일자 2005년12월15일

(30) 우선권주장 10/855,919 2004년05월27일 미국(US)

(71) 출원인 이스트만 케미칼 컴파니
미국 테네시주 37660 킹스포트 노쓰 이스트만 로드 100

(72) 발명자 위버 맥스 앨런
미국 테네시주 37664 킹스포트 힐 로드 125
페어슨 제이슨 클레이
미국 테네시주 37663 킹스포트 피크즈 코트 116
블레클리 데일 밀턴
미국 테네시주 37664 킹스포트 헌터즈 크로싱 레인 378
콜로운 프레데릭 레슬리
미국 테네시주 37660 킹스포트 파햄 플레이스 1025

(74) 대리인 김창세

전체 청구항 수 : 총 58 항

(54) 질소 함유 메틴 광 흡수제를 P E T 및 그의 조성물에혼입시키는 방법

(57) 요약

본 발명은 폴리에스터 수지에 질소 함유 메틴 광 흡수제를 효율적으로 혼입시키는 방법이다. 상기 방법은 다이올 성분, 다 이카복실산, 다 이카복실산 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 이산 성분, 안티몬 함유 화합물, 인 함유 화합물, 금속 함유 화합물 및 질소 함유 메틴 광 흡수제를 배합시킴을 포함하는 반응 혼합물의 형성 방법을 포함한다. 상기 반응 혼합물을 중축합 반응 시스템에서 중합시킨다. 또 다른 실시태양에서 상기 광 흡수제를, 상기 중축합 반응 시스템에서 하나의 반응기의 반응 생성물이 다음 반응기로 운반되는 동안 가한다. 본 발명은 또한 상기 폴리에스터 수지로 제조된 제품에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

a) 티탄 함유 에스터 교환 촉매 화합물이 실질적으로 없는 반응 혼합물을 형성하는 단계로서,

다이올,

다이카복실산, 다이카복실산 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 이산 성분,

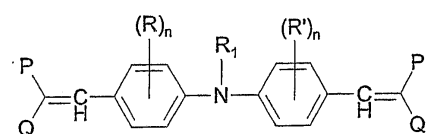
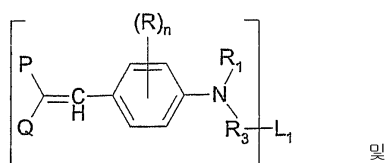
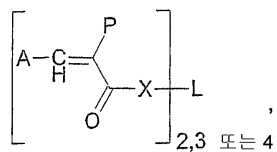
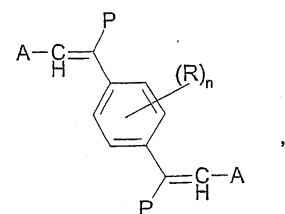
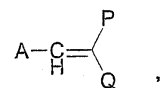
반응 혼합물 전체 중량의 0.1% 미만 양의 안티몬 함유 화합물,

반응 혼합물 전체 중량의 약 0.1% 미만의 양으로 존재하는 인 함유 화합물,

약 10 ppm 내지 약 300 ppm의 양으로 존재하는, 아연 함유 화합물 및 망간 함유 화합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 금속 함유 화합물, 및

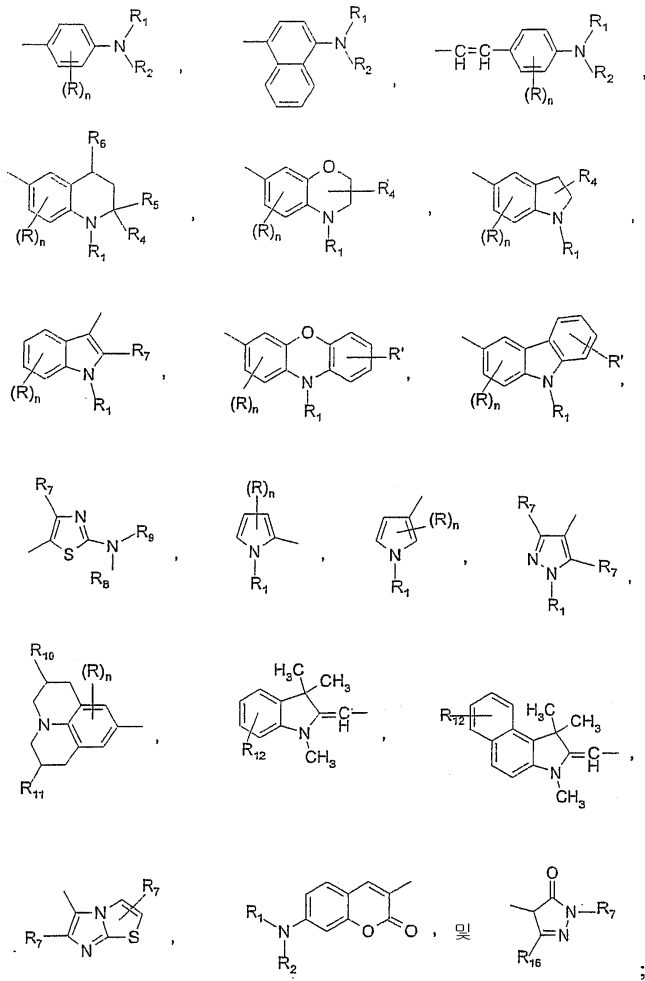
광 흡수 화합물을 합하는 것을 포함하는 반응 혼합물의 형성 단계

(상기 광 흡수 화합물은 하기의 화학식들을 갖는 화합물들로 이루어진 그룹 중에서 선택되며, 폴리에스터 반응성 그룹을 포함한다:



상기 식들에서,

A는 결합된 이중 결합과 공액 결합하고 하기의 화학식들을 갖는 질소 함유 잔기로 이루어진 그룹 중에서 선택되며:



R 및 R'는 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 및 할로겐으로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

n은 1 또는 2이고;

R₁은 C₃-C₈-사이클로알킬, C₃-C₈-알케닐, 아릴, C₁-C₁₂-알킬, 치환된 C₁-C₁₂-알킬, 및 -(CHR₁₃CHR₁₄O)_m-R₁₅로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 여기에서 m은 1 내지 약 500의 정수이며;

R₂는 C₃-C₈-사이클로알킬, C₃-C₈-알케닐, 아릴, C₁-C₁₂-알킬, 치환된 C₁-C₁₂-알킬, -(CHR₁₃CHR₁₄O)_m-R₁₅(여기에서 m은 1 내지 약 500의 정수이다), 및 -COR₁₆, -CO₂R₁₆, -CONHR₁₆ 및 -SO₂R₁₆ 중에서 선택된 아실 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되나, 단 R₂가 아실 그룹일 때, R₁은 수소일 수 있거나; 또는

R₁ 및 R₂가 이들이 결합된 질소 원자와 결합하여 피롤리디노, 피페리디노, 피페라지노, 모폴리노, 티오모폴리노, 티오모폴리노-S,S-다이옥사이드, 숙신이미도, 및 프탈이미도로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 환상 구조를 만들 수 있고;

R₃은 C₁-C₆-알킬렌 및 -(CHR₁₃CHR₁₄O)_m-CHR₁₃CHR₁₄-로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 이때 m은 1 내지 약 500의 정수이며;

R₄, R₅ 및 R₆은 독립적으로 수소 및 C₁-C₆-알킬로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R₇은 수소, C₁-C₆-알킬 및 아릴로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_8 및 R_9 는 독립적으로 C_1-C_{12} -알킬, 치환된 C_1-C_{12} -알킬, 아릴, C_3-C_8 -사이클로알킬 및 C_3-C_8 -알케닐로 이루어진 그룹 중에서 선택되거나, 또는

R_8 및 R_9 가 이들이 결합된 질소 원자와 결합하여 피롤리디노, 피페리디노 및 모폴리노로 이루어진 그룹 중에서 선택된 환상 구조를 생성할 수 있고;

R_{10} 및 R_{11} 은 독립적으로 수소, 할로젠, C_1-C_6 -알킬, 하이드록실 및 C_1-C_6 -알칸오일옥시로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{12} 는 카복시, C_1-C_6 -알콕시카보닐 및 $(R)_n$ 로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{13} 및 R_{14} 는 독립적으로 수소 및 C_1-C_6 -알킬로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{15} 는 수소, 아릴, C_1-C_{12} -알킬 및 C_1-C_6 -알칸오일옥시로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{16} 은 C_1-C_6 -알킬, C_3-C_8 -알케닐, 아릴 및 C_3-C_8 -사이클로알킬로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

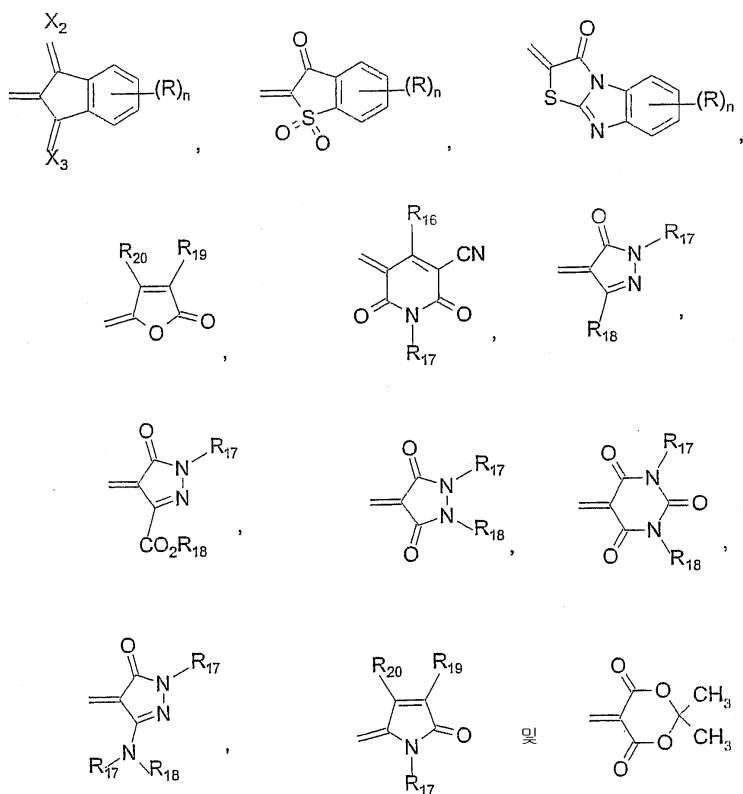
X는 $-O-$, $-NH$ 및 $-N(R_{16})-$ 로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

L은 2, 3 또는 4가 결합 그룹이고;

L_1 은 직접 단일 결합 및 2가 결합 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

P 및 Q는 독립적으로 시아노, $-\text{COR}_{16}$, $-\text{CO}_2\text{R}_{16}$, $-\text{CON}(\text{R}_{17})\text{R}_{18}$, 아릴, 헤테로아릴, 및 $-\text{SO}_2\text{R}_{16}$ 으로 이루어진 그룹 중에서 선택되거나; 또는

P 및 Q는 이들이 결합된 공액 이중 결합 탄소 원자와 결합하여 하기의 화학식들로 이루어진 그룹 중에서 선택된 2가 라디칼들을 생성시킬 수 있고;



상기 식들에서,

R₁₇ 및 R₁₈은 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, 아릴 C₃-C₈-사이클로알킬 및 C₃-C₈-알케닐로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R₁₉는 시아노, 카복시, -CO₂R₁₆, -CON(R₁₇)R₁₈ 및 로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R₂₀은 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

X₂ 및 X₃은 독립적으로 산소 및 =C(CN)CN으로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

X₄는 -O-, -S-, -N(R₁₇)-로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R₂₁은 수소, 및 C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시, 할로젠, 카복시, 시아노 및 -CO₂R₁₆ 중에서 선택된 2개 이하의 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되나; 단

Q는 P가 -카복시, $-\text{CO}_2\text{R}_{16}$, $-\text{C}(\text{R}_{20})=\text{C}(\text{CN})\text{CN}$ 및 로 이루어진 그룹 중에서 선택될 때 수소일 수 있다);

b) 상기 반응 혼합물을 중축합 반응 시스템에서 중합시키는 단계(상기 중축합 반응 시스템은 제 1 반응 챔버, 최종 반응 챔버 및 상기 제 1 반응 챔버와 최종 반응 챔버 사이의 하나 이상의 중간 반응 챔버들을 가지며, 이때 상기 반응 시스템은 상기 반응 혼합물이 제 1 반응 챔버, 하나 이상의 중간 반응 챔버 및 최종 반응 챔버에서 점진적으로 중합되도록 일련적으로 작동한다)

을 포함하는 광 흡수제를 폴리에스터 수지에 혼입시키는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

R_1 및 R_2 가 결합하여 피롤리디노, 피페리디노, 피페라지노, 모폴리노, 티오모폴리노, 티오모폴리노-S,S-다이옥사이드, 숙신이미도, 및 프탈이미도로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 환상 구조를 만드는 방법.

청구항 3.

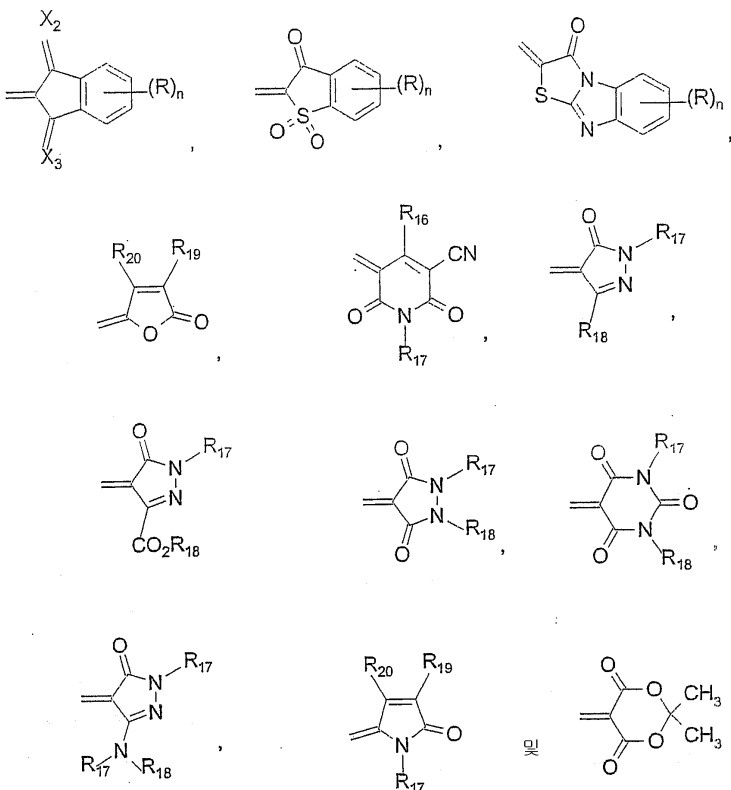
제 1 항에 있어서,

R_8 및 R_9 가 결합하여 피롤리디노, 피페리디노 및 모폴리노로 이루어진 그룹 중에서 선택된 환상 구조를 생성시키는 방법.

청구항 4.

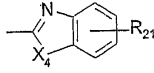
제 1 항에 있어서,

P 및 Q가 이들이 결합된 공액 이중 결합 탄소 원자와 결합하여 하기의 화학식들로 이루어진 그룹 중에서 선택된 환상 2가 라디칼들을 생성시키고;



(상기 식들에서,

R_{17} 및 R_{18} 은 독립적으로 수소, C_1 - C_6 -알킬, 아릴 C_3 - C_8 -사이클로알킬 및 C_3 - C_8 -알케닐로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

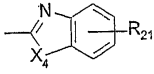
R₁₉는 시아노, 카복시, -CO₂R₁₆, -CON(R₁₇)R₁₈ 및  로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R₂₀은 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

X₂ 및 X₃은 독립적으로 산소 및 =C(CN)CN로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

X₄는 -O-, -S-, -N(R₁₇)-로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R₂₁은 수소, 및 C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시, 할로젠, 카복시, 시아노 및 -CO₂R₁₆ 중에서 선택된 2개 이하의 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되나; 단

Q는 P가 -카복시, -CO₂R₁₆, -C(R₂₀)=C(CN)CN 및  로 이루어진 그룹 중에서 선택될 때 수소일 수 있다);

광 흡수 화합물이 폴리에스터 반응성 그룹을 포함하는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

0.0 내지 2 ppm의 티탄 금속을 반응 혼합물에 가하는 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

제 1 챔버 중의 반응 압력이 약 20 내지 50 psi이고 최종 반응 챔버 중의 반응 압력이 약 0.1 mmHg 내지 약 2 mmHg이고, 하나 이상의 중간 반응기 각각의 반응 압력이 50 psi 내지 0.1 mmHg가 되도록 하는 반응 압력을 갖는 각각의 반응 챔버를 사용하여 중합시키는 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

0.0 ppm의 티탄 금속을 반응 혼합물에 가하는 방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

다이올 성분이 에틸렌 글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 1,2-프로판다이올, 1,3-프로판다이올, 1,4-부탄다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올, 1,6-헥산다이올, 1,2-사이클로헥산다이올, 1,4-사이클로헥산다이올, 1,2-사이클로헥산다이메탄올, 1,3-사이클로헥산다이메탄올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄 다이올; X,8-비스(하이드록시메틸) 트라이사이클로-[5.2.1.0]-데칸(이때 X는 3, 4 또는 5를 나타낸다),쇄 중에 하나 이상의 산소 원자를 함유하는 다이올, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

이산 성분이 테레프탈산, 아이소프탈산, 나프탈렌 다이카복실산, 1,4-사이클로헥산다이카복실산, 1,3-사이클로헥산다이카복실산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세바크산, 1,12-도데칸다이오산, 및 이들 산의 에스터; 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 성분을 포함하는 방법.

청구항 10.

제 7 항에 있어서,

이산 성분이 다이메틸 테레프탈레이트를 포함하는 방법.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

다이올 성분 대 이산 성분의 몰 비가 약 0.5 내지 약 4인 방법.

청구항 12.

제 1 항에 있어서,

반응 혼합물이 아연, 망간, 및 이들의 혼합물, 안티몬 함유 성분 및 인 함유 성분으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 금속을 함유하는 성분을 또한 포함하는 방법.

청구항 13.

제 12 항에 있어서,

금속 함유 성분이 아연 아세테이트 또는 망간 아세테이트이고, 안티몬 함유 성분이 안티몬 트라이옥사이드이고, 인 함유 성분이 인산인 방법.

청구항 14.

제 13 항에 있어서,

금속 함유 성분이 약 10 내지 약 200 ppm의 양으로 존재하는 아연 아세테이트인 방법.

청구항 15.

제 13 항에 있어서,

안티몬 트라이옥사이드가 약 20 내지 약 500 ppm의 양으로 존재하는 방법.

청구항 16.

제 13 항에 있어서,

인산이 약 5 내지 약 200 ppm의 양으로 존재하는 방법.

청구항 17.

제 1 항에 있어서,

철 함유 화합물, 토너, 코발트 함유 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 또한 포함하는 방법.

청구항 18.

제 1 항에 있어서,

화학식 $-(CHR'CHR''O-)_{\text{m}}$ 으로 나타내는 알콕실화된 잔기가 에틸렌 옥사이드 잔기, 프로필렌 옥사이드 잔기, 및 이 둘 모두의 잔기로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, m이 약 50 미만인 방법.

청구항 19.

제 18 항에 있어서,

m이 8 미만인 방법.

청구항 20.

제 18 항에 있어서,

m이 1 내지 3인 방법.

청구항 21.

a) 다이올,

다이카복실산, 다이카복실산 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 이산 성분을,

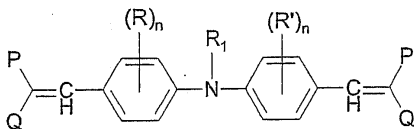
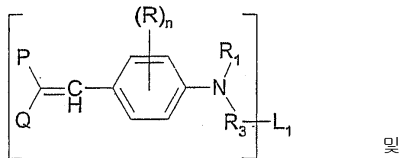
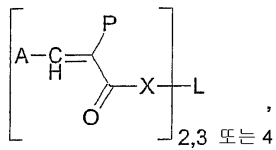
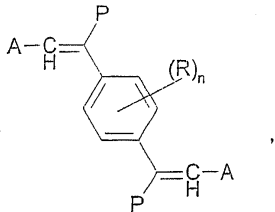
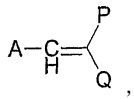
반응 챔버 RC^1 로 나타낼 수 있는 제 1 반응 챔버, 반응 챔버 RC^k 로 나타낼 수 있는 최종 반응 챔버, 및 하나 이상의 중간 반응 챔버를 갖는 반응 챔버 RC^i 로 나타낼 수 있는 일련의 반응 챔버들을 포함하는 중축합 반응 시스템에서 합하는 것을 포함하는 반응 혼합물의 형성 단계,

b) 상기 반응 혼합물을 다중 챔버 반응 중합 시스템에서 연속적으로 중합시키는 단계(이때 상기 반응 시스템은 반응 챔버 RC^i 로부터의 생성물 P^i 로 나타낼 수 있는 반응 생성물이, 반응 챔버 RC^i 를 반응 챔버 RC^{i+1} 에 연결시키는 도관 C^i 로 나타낼 수 있는 도관에 의해 반응 챔버 RC^{i+1} 로 운반될 수 있도록 일련적으로 작동한다),

c) 상기 반응 생성물 P^i 가 반응 챔버 RC^i 로부터 반응 챔버 RC^{i+1} 로 운반됨에 따라 상기 반응 생성물에 광 흡수제를 가하는 단계(이때 i 및 k 는 정수이고 k 는 반응 챔버의 총 수이다)

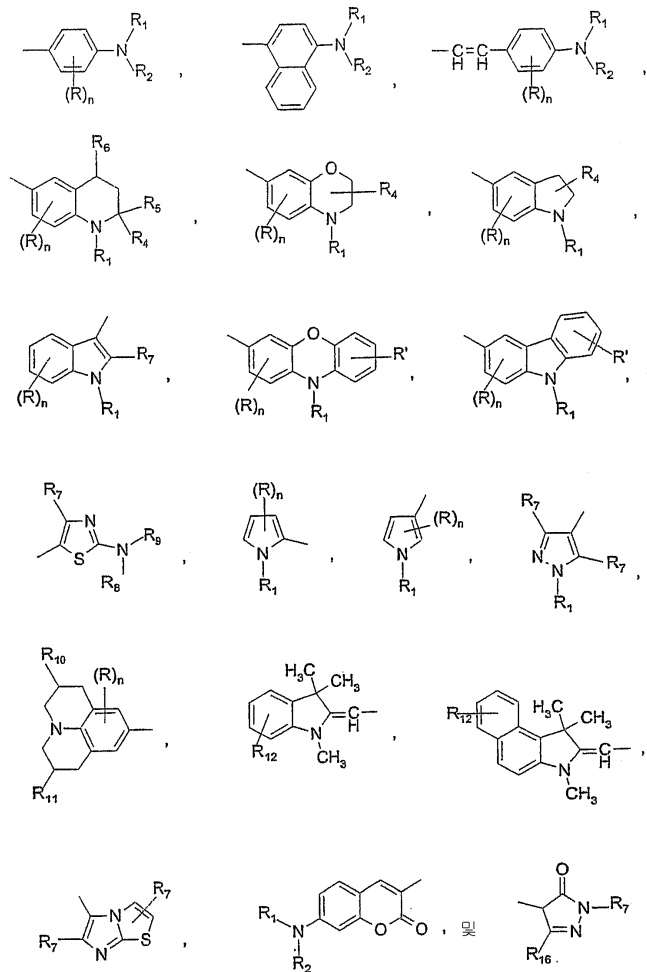
를 포함하며,

이때 상기 광 흡수 화합물이 하기의 화학식들을 갖는 화합물들로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 폴리에스터 반응성 그룹을 포함하는 광 흡수제를 폴리에스터 수지에 혼입시키는 방법:



상기 식들에서,

A는 결합된 이중 결합과 공액 결합하고 하기의 화학식들을 갖는 질소 함유 잔기로 이루어진 그룹 중에서 선택되며:



R 및 R'는 독립적으로 수소, C_1 - C_6 -알킬, C_1 - C_6 -알콕시 및 할로겐으로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

n은 1 또는 2이고;

R_1 은 C_3 - C_8 -사이클로알킬, C_3 - C_8 -알케닐, 아릴, C_1 - C_{12} -알킬, 치환된 C_1 - C_{12} -알킬, 및 $-(CHR_{13}CHR_{14}O)_m-R_{15}$ 로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 여기에서 m은 1 내지 약 100의 정수이며;

R_2 는 C_3 - C_8 -사이클로알킬, C_3 - C_8 -알케닐, 아릴, C_1 - C_{12} -알킬, 치환된 C_1 - C_{12} -알킬, $-(CHR_{13}CHR_{14}O)_m-R_{15}$ (여기에서 m은 1 내지 약 100의 정수이다), 및 $-COR_{16}$, $-CO_2R_{16}$, $-CONHR_{16}$ 및 $-SO_2R_{16}$ 중에서 선택된 아실 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되나, 단 R_2 가 아실 그룹일 때, R_1 은 수소일 수 있거나; 또는

R_1 및 R_2 가 이들이 결합된 질소 원자와 결합하여 피롤리디노, 피페리디노, 피페라지노, 모폴리노, 티오모폴리노, 티오모폴리노-S,S-다이옥사이드, 숙신이미도, 및 프탈이미도로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 환상 구조를 만들 수 있고;

R_3 은 C_1 - C_6 -알킬렌 및 $-(CHR_{13}CHR_{14}O)_m-CHR_{13}CHR_{14}$ -로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 이때 m은 1 내지 약 100의 정수이며;

R_4 , R_5 및 R_6 은 독립적으로 수소 및 C_1 - C_6 -알킬로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_7 은 수소, C_1 - C_6 -알킬 및 아릴로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_8 및 R_9 는 독립적으로 C_1-C_{12} -알킬, 치환된 C_1-C_{12} -알킬, 아릴, C_3-C_8 -사이클로알킬 및 C_3-C_8 -알케닐로 이루어진 그룹 중에서 선택되거나, 또는

R_8 및 R_9 가 이들이 결합된 질소 원자와 결합하여 피롤리디노, 피페리디노 및 모폴리노로 이루어진 그룹 중에서 선택된 환상 구조를 생성할 수 있고;

R_{10} 및 R_{11} 은 독립적으로 수소, 할로젠, C_1-C_6 -알킬, 하이드록실 및 C_1-C_6 -알칸오일옥시로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{12} 는 카복시, C_1-C_6 -알콕시카보닐 및 $(R)_n$ 로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{13} 및 R_{14} 는 독립적으로 수소 및 C_1-C_6 -알킬로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{15} 는 수소, 아릴, C_1-C_{12} -알킬 및 C_1-C_6 -알칸오일옥시로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{16} 은 C_1-C_6 -알킬, C_3-C_8 -알케닐, 아릴 및 C_3-C_8 -사이클로알킬로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

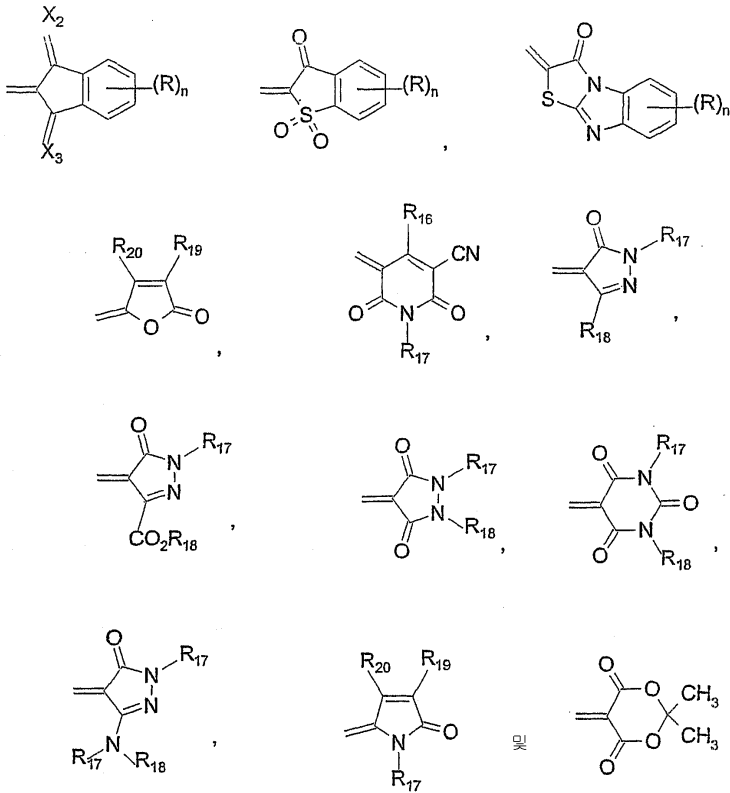
X는 $-O-$, $-NH$ 및 $-N(R_{16})-$ 로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

L은 2, 3 또는 4가 결합 그룹이고;

L_1 은 직접 단일 결합 및 2가 결합 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

P 및 Q는 독립적으로 시아노, $-\text{COR}_{16}$, $-\text{CO}_2\text{R}_{16}$, $-\text{CON}(\text{R}_{17})\text{R}_{18}$, 아릴, 헤테로아릴, 및 $-\text{SO}_2\text{R}_{16}$ 으로 이루어진 그룹 중에서 선택되거나; 또는

P 및 Q는 이들이 결합된 공액 이중 결합 탄소 원자와 결합하여 하기의 화학식들로 이루어진 그룹 중에서 선택된 2가 라디칼들을 생성시킬 수 있고;



상기 식들에서,

R₁₇ 및 R₁₈은 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, 아릴 C₃-C₈-사이클로알킬 및 C₃-C₈-알케닐로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R₁₉는 시아노, 카복시, -CO₂R₁₆, -CON(R₁₇)R₁₈ 및  로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R₂₀은 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

X₂ 및 X₃은 독립적으로 산소 및 =C(CN)CN으로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

X₄는 -O-, -S-, -N(R₁₇)-로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R₂₁은 수소, 및 C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시, 할로젠, 카복시, 시아노 및 -CO₂R₁₆ 중에서 선택된 2개 이하의 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되나; 단

Q는 P가 -카복시, $-CO_2R_{16}$, $-C(R_{20})=C(CN)CN$ 및 로 이루어진 그룹 중에서 선택될 때 수소일 수 있다.

청구항 22.

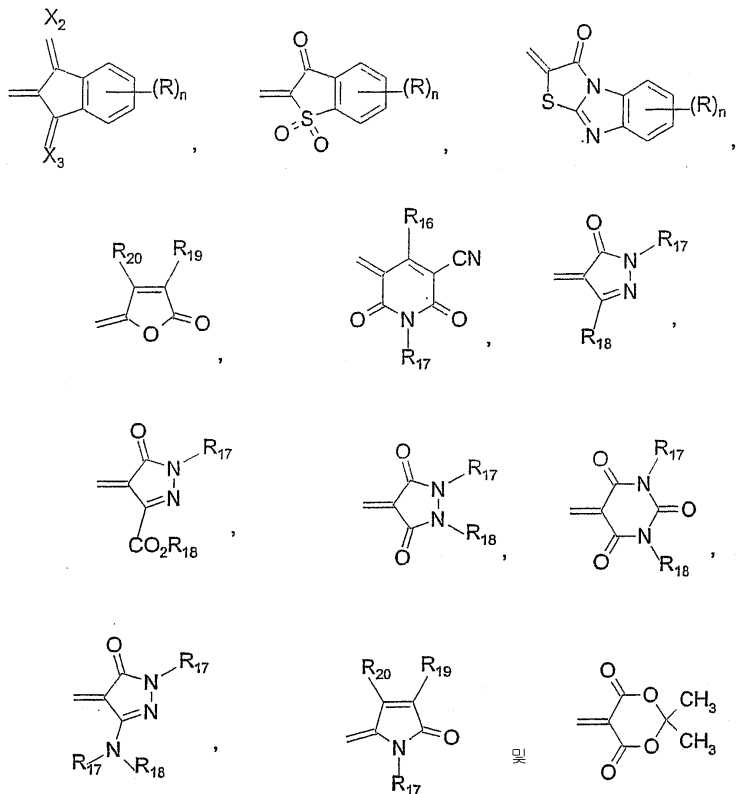
제 21 항에 있어서,

R_1 및 R_2 가 결합하여 피롤리디노, 피페리디노, 피페라지노, 모폴리노, 티오모폴리노, 티오모폴리노-S,S-다이옥사이드, 숙신이미도, 및 프탈이미도로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 환상 구조를 만드는 방법.

청구항 23.

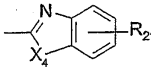
제 21 항에 있어서,

P 및 Q가 이들이 결합된 공액 이중 결합 탄소 원자와 결합하여 하기의 화학식들로 이루어진 그룹 중에서 선택된 환상 2가 라디칼들을 생성시키는 방법;



상기 식들에서,

R_{17} 및 R_{18} 은 독립적으로 수소, C_1 - C_6 -알킬, 아릴 C_3 - C_8 -사이클로알킬 및 C_3 - C_8 -알케닐로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

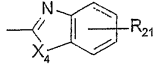
R_{19} 는 시아노, 카복시, $-CO_2R_{16}$, $-CON(R_{17})R_{18}$ 및 로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{20} 은 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

X_2 및 X_3 은 독립적으로 산소 및 $=C(CN)CN$ 로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

X_4 는 $-O-$, $-S-$, $-N(R_{17})-$ 로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{21} 은 수소, 및 C_1 - C_6 -알킬, C_1 - C_6 -알콕시, 할로젠, 카복시, 시아노 및 $-CO_2R_{16}$ 중에서 선택된 2개 이하의 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되나; 단

Q는 P가 -카복시, $-\text{CO}_2\text{R}_{16}$, $-\text{C}(\text{R}_{20})=\text{C}(\text{CN})\text{CN}$ 및  로 이루어진 그룹 중에서 선택될 때 수소일 수 있다.

청구항 24.

제 21 항에 있어서,

반응 생성물 P^{k-2} 가 반응 챔버 RC^{k-2} 와 반응 챔버 RC^{k-1} 사이에서 운반되는 동안 광 흡수제를 상기 반응 생성물 P^{k-2} 에 가하는 방법.

청구항 25.

제 21 항에 있어서,

0.0 내지 2 ppm의 티탄 금속을 반응 혼합물에 가하는 방법.

청구항 26.

제 21 항에 있어서,

다이올 성분이 에틸렌 글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 1,2-프로판다이올, 1,3-프로판다이올, 1,4-부탄다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올, 1,6-헥산다이올, 1,2-사이클로헥산다이올, 1,4-사이클로헥산다이올, 1,2-사이클로헥산다이메탄올, 1,3-사이클로헥산다이메탄올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄 다이올; X,8-비스(하이드록시메틸) 트라이사이클로-[5.2.1.0]-데칸(이때 X는 3, 4 또는 5를 나타낸다), 쇠 중에 하나 이상의 산소 원자를 함유하는 다이올 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 27.

제 21 항에 있어서,

이산 성분이 테레프탈산, 아이소프탈산, 나프탈렌 다이카복실산, 1,4-사이클로헥산다이카복실산, 1,3-사이클로헥산다이카복실산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세바크산, 1,12-도데칸다이오산, 및 이들 산의 에스터, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 성분을 포함하는 방법.

청구항 28.

제 27 항에 있어서,

이산 성분이 다이메틸 테레프탈레이트를 포함하는 방법.

청구항 29.

제 28 항에 있어서,

다이올 성분 대 이산 성분의 몰 비가 약 0.5 내지 약 4인 방법.

청구항 30.

제 21 항에 있어서,

반응 혼합물이 아연, 망간, 및 이들의 혼합물, 안티몬 함유 성분 및 인 함유 성분으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 금속을 함유하는 성분을 또한 포함하는 방법.

청구항 31.

제 30 항에 있어서,

금속 함유 성분이 아연 아세테이트 또는 망간 아세테이트이고, 안티몬 함유 성분이 안티몬 트라이옥사이드이고, 인 함유 성분이 인산인 방법.

청구항 32.

제 31 항에 있어서,

금속 함유 성분이 약 10 내지 약 200 ppm의 양으로 존재하는 아연 아세테이트인 방법.

청구항 33.

제 31 항에 있어서,

안티몬 트라이옥사이드가 약 20 내지 약 500 ppm의 양으로 존재하는 방법.

청구항 34.

제 31 항에 있어서,

인산이 약 5 내지 약 200 ppm의 양으로 존재하는 방법.

청구항 35.

제 21 항에 있어서,

철 함유 화합물, 토너, 코발트 함유 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 또한 포함하는 방법.

청구항 36.

제 21 항에 있어서,

0.0 ppm의 티탄 금속을 반응 혼합물에 가하는 방법.

청구항 37.

제 22 항에 있어서,

화학식 $-(CHR'CHR''O-)_m$ 으로 나타내는 알콕실화된 잔기가 에틸렌 옥사이드 잔기, 프로필렌 옥사이드 잔기, 및 이 둘 모두의 잔기로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, m이 약 50 미만인 방법.

청구항 38.

제 37 항에 있어서,

m이 8 미만인 방법.

청구항 39.

제 37 항에 있어서,

m이 1 내지 3인 방법.

청구항 40.

이산 잔기;

다이올 잔기;

하기의 화학식들을 갖는 화합물들로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 광 흡수 화합물 또는 그의 잔기(이때 상기 광 흡수 화합물은 폴리에스터 반응성 그룹을 포함한다);

0.1% 미만의 양으로 존재하는 안티몬 원자;

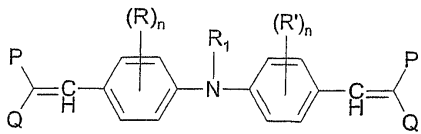
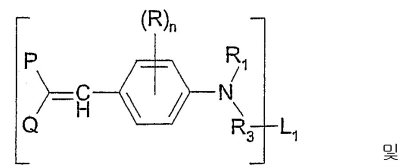
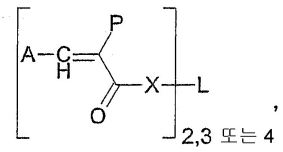
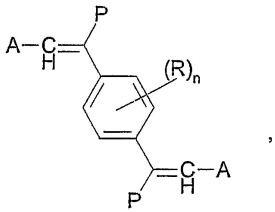
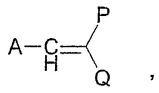
약 0.1% 미만의 양으로 존재하는 인 원자;

약 10 ppm 내지 약 300 ppm의 양으로 존재하는 아연, 망간 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 금속 원자; 및

임의로 0.0 내지 5 ppm의 양으로 존재하는 티탄 원자

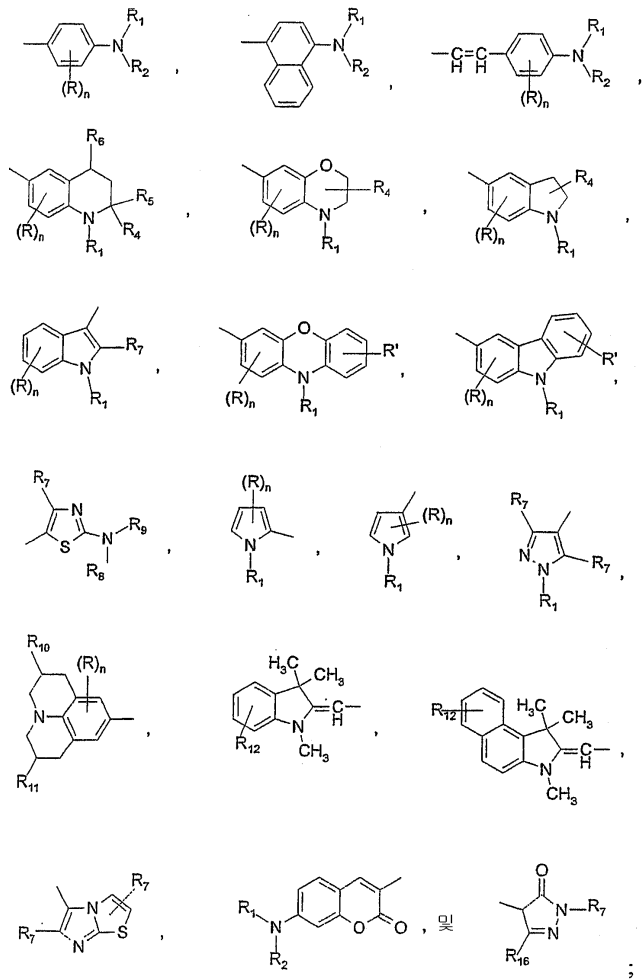
를 포함하는

폴리에스터 조성물:



상기 식들에서,

A는 결합된 이중 결합과 공액 결합하고 하기의 화학식들을 갖는 질소 함유 잔기로 이루어진 그룹 중에서 선택되며:



R 및 R'는 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 및 할로겐으로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

n은 1 또는 2이고;

R₁은 C₃-C₈-사이클로알킬, C₃-C₈-알케닐, 아릴, C₁-C₁₂-알킬, 치환된 C₁-C₁₂-알킬, 및 -(CHR₁₃CHR₁₄O)_m-R₁₅로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 여기에서 m은 1 내지 약 500의 정수이며;

R₂는 C₃-C₈-사이클로알킬, C₃-C₈-알케닐, 아릴, C₁-C₁₂-알킬, 치환된 C₁-C₁₂-알킬, -(CHR₁₃CHR₁₄O)_m-R₁₅(여기에서 m은 1 내지 약 500의 정수이다), 및 -COR₁₆, -CO₂R₁₆, -CONHR₁₆- 및 -SO₂R₁₆ 중에서 선택된 아실 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되나, 단 R₂가 아실 그룹일 때, R₁은 수소일 수 있거나; 또는

R₁ 및 R₂가 이들이 결합된 질소 원자와 결합하여 피롤리디노, 피페리디노, 피페라지노, 모폴리노, 티오모폴리노, 티오모폴리노-S,S-다이옥사이드, 숙신이미도, 및 프탈이미도로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 환상 구조를 만들 수 있고;

R₃은 C₁-C₆-알킬렌 및 -(CHR₁₃CHR₁₄O)_m-CHR₁₃CHR₁₄-로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 이때 m은 1 내지 약 500의 정수이며;

R₄, R₅ 및 R₆은 독립적으로 수소 및 C₁-C₆-알킬로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R₇은 수소, C₁-C₆-알킬 및 아릴로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_8 및 R_9 는 독립적으로 C_1-C_{12} -알킬, 치환된 C_1-C_{12} -알킬, 아릴, C_3-C_8 -사이클로알킬 및 C_3-C_8 -알케닐로 이루어진 그룹 중에서 선택되거나, 또는

R_8 및 R_9 가 이들이 결합된 질소 원자와 결합하여 피롤리디노, 피페리디노 및 모폴리노로 이루어진 그룹 중에서 선택된 환상 구조를 생성할 수 있고;

R_{10} 및 R_{11} 은 독립적으로 수소, 할로젠, C_1-C_6 -알킬, 하이드록실 및 C_1-C_6 -알칸오일옥시로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{12} 는 카복시, C_1-C_6 -알콕시카보닐 및 $(R)_n$ 로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{13} 및 R_{14} 는 독립적으로 수소 및 C_1-C_6 -알킬로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{15} 는 수소, 아릴, C_1-C_{12} -알킬 및 C_1-C_6 -알칸오일옥시로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{16} 은 C_1-C_6 -알킬, C_3-C_8 -알케닐, 아릴 및 C_3-C_8 -사이클로알킬로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

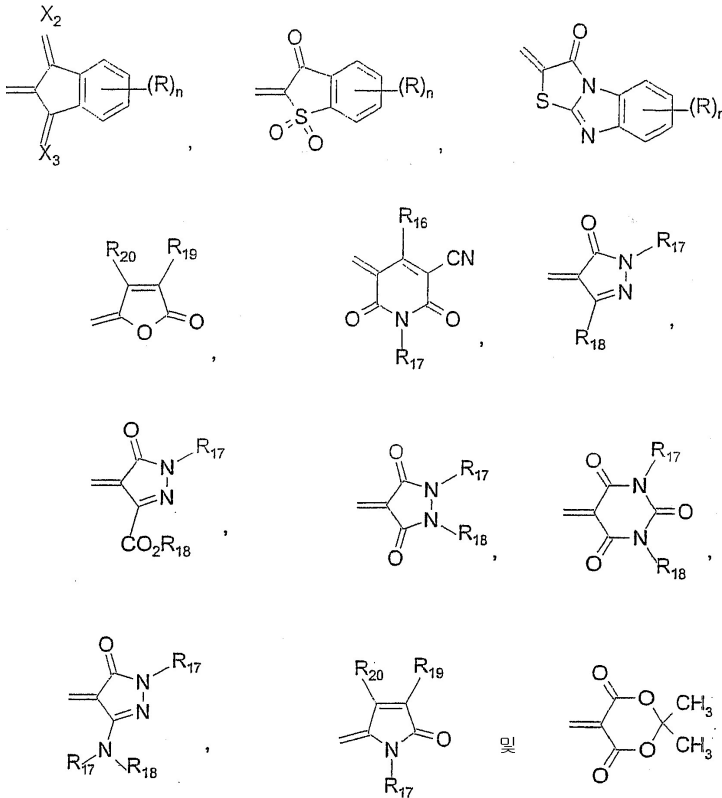
X는 $-O-$, $-NH$ 및 $-N(R_{16})-$ 로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

L은 2, 3 또는 4가 결합 그룹이고;

L_1 은 직접 단일 결합 및 2가 결합 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

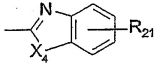
P 및 Q는 독립적으로 시아노, $-\text{COR}_{16}$, $-\text{CO}_2\text{R}_{16}$, $-\text{CON}(\text{R}_{17})\text{R}_{18}$, 아릴, 헤테로아릴, 및 $-\text{SO}_2\text{R}_{16}$ 으로 이루어진 그룹 중에서 선택되거나; 또는

P 및 Q는 이들이 결합된 공액 이중 결합 탄소 원자와 결합하여 하기의 화학식들로 이루어진 그룹 중에서 선택된 2가 라디칼들을 생성시킬 수 있고;



상기 식들에서,

R_{17} 및 R_{18} 은 독립적으로 수소, C_1 - C_6 -알킬, 아릴 C_3 - C_8 -사이클로알킬 및 C_3 - C_8 -알케닐로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

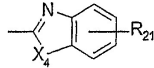
R_{19} 는 시아노, 카복시, $-\text{CO}_2R_{16}$, $-\text{CON}(R_{17})R_{18}$ 및 로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R_{20} 은 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

X_2 및 X_3 은 독립적으로 산소 및 $=\text{C}(\text{CN})\text{CN}$ 으로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

X_4 는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(R_{17})-$ 로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

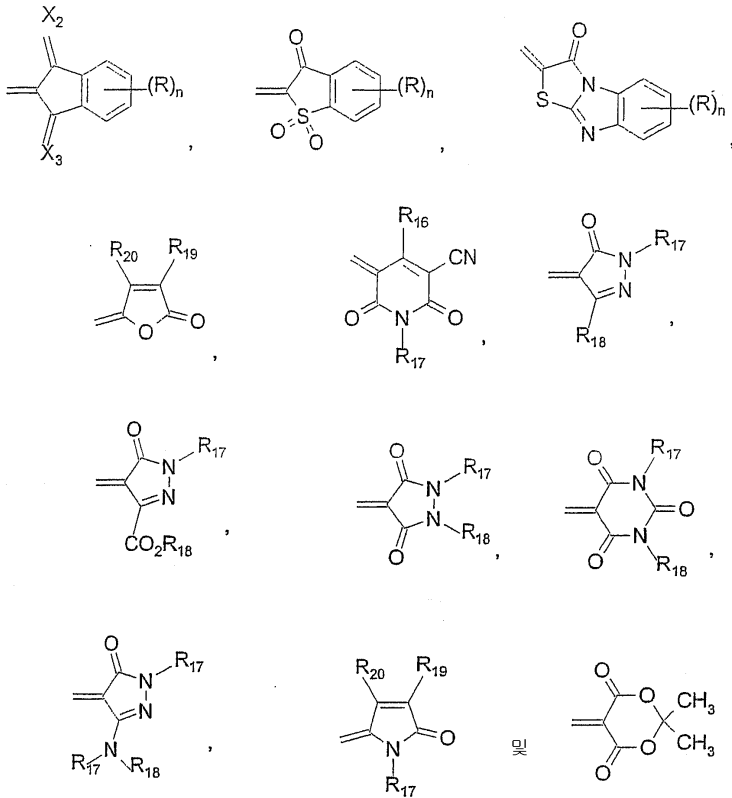
R_{21} 은 수소, 및 C_1 - C_6 -알킬, C_1 - C_6 -알콕시, 할로젠, 카복시, 시아노 및 $-\text{CO}_2R_{16}$ 중에서 선택된 2개 이하의 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되나; 단

Q는 P가 -카복시, $-\text{CO}_2R_{16}$, $-\text{C}(R_{20})=\text{C}(\text{CN})\text{CN}$ 및 로 이루어진 그룹 중에서 선택될 때 수소일 수 있다.

청구항 41.

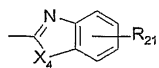
제 40 항에 있어서,

P 및 Q가 이들이 결합된 공액 이중 결합 탄소 원자와 결합하여 하기의 화학식들로 이루어진 그룹 중에서 선택된 환상 2가 라디칼들을 생성시키는 폴리에스터 조성물;



상기 식들에서,

R₁₇ 및 R₁₈은 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, 아릴 C₃-C₈-사이클로알킬 및 C₃-C₈-알케닐로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

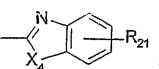
R₁₉는 시아노, 카복시, -CO₂R₁₆, -CON(R₁₇)R₁₈ 및  로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R₂₀은 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

X₂ 및 X₃은 독립적으로 산소 및 =C(CN)CN로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

X₄는 -O-, -S-, -N(R₁₇)-로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R₂₁은 수소, 및 C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시, 할로젠, 카복시, 시아노 및 -CO₂R₁₆ 중에서 선택된 2개 이하의 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되나; 단

Q는 P가 -카복시, -CO₂R₁₆, -C(R₂₀)=C(CN)CN 및  로 이루어진 그룹 중에서 선택될 때 수소일 수 있다.

청구항 42.

제 40 항에 있어서,

이산 잔기가 다이카복실산 잔기, 다이카복실산 유도체 잔기 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 폴리에스터 조성물.

청구항 43.

제 42 항에 있어서,

이산 잔기가 다이카복실산 에스터 잔기인 폴리에스터 조성물.

청구항 44.

제 40 항에 있어서,

이산 잔기가 다이메틸 테레프탈레이트 잔기인 폴리에스터 조성물.

청구항 45.

제 40 항에 있어서,

다이올 잔기가 글리콜 잔기인 폴리에스터 조성물.

청구항 46.

제 45 항에 있어서,

다이올 잔기 성분이 에틸렌 글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 1,2-프로판다이올, 1,3-프로판다이올, 1,4-부탄다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올, 1,6-헥산다이올, 1,2-사이클로헥산다이올, 1,4-사이클로헥산다이올, 1,2-사이클로헥산다이메탄올, 1,3-사이클로헥산다이메탄올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄 다이올, X,8-비스(하이드록시메틸)트라이사이클로-[5.2.1.0]-데칸(이때 X는 3, 4 또는 5를 나타낸다), 쇠 중에 하나 이상의 산소 원자를 함유하는 다이올, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 폴리에스터 조성물.

청구항 47.

제 40 항에 있어서,

이산 잔기가 테레프탈산, 나프탈렌 다이카복실산, 아이소프탈산, 1,4-사이클로헥산다이카복실산, 1,3-사이클로헥산다이카복실산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세바크산, 1,12-도데칸디오산, 이들 산의 에스터, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 성분을 포함하는 폴리에스터 조성물.

청구항 48.

제 40 항에 있어서,

약 20 meq/g 미만의 카복실 단부를 갖는 폴리에스터 조성물.

청구항 49.

제 40 항에 있어서,

안티몬 원자가 약 20 내지 약 500 ppm의 양으로 존재하는 폴리에스터 조성물.

청구항 50.

제 40 항에 있어서,

인 원자가 약 10 내지 약 200 ppm의 양으로 존재하는 폴리에스터 조성물.

청구항 51.

제 40 항에 있어서,

폴리에스터에 첨가되는 티탄 금속의 양이 0.0 ppm인 폴리에스터 조성물.

청구항 52.

제 40 항에 있어서,

흑색 산화 철을 또한 포함하는 폴리에스터 조성물.

청구항 53.

제 52 항에 있어서,

흑색 산화 철의 양이 1 ppm 내지 10 ppm의 범위인 폴리에스터 조성물.

청구항 54.

제 40 항의 폴리에스터로부터 제조된 열가소성 제품.

청구항 55.

제 54 항에 있어서,

제품이 병, 보관 용기, 시트, 필름, 플라크, 호스, 튜브 및 주사기로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 열가소성 제품.

청구항 56.

제 54 항에 있어서,

화학식 $-(\text{CHR}'\text{CHR}''\text{O})_m$ 으로 나타내는 알콕실화된 잔기가 에틸렌 옥사이드 잔기, 프로필렌 옥사이드 잔기, 및 이 둘 모두의 잔기로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, m 이 약 50 미만인 열가소성 제품.

청구항 57.

제 56 항에 있어서,

m 이 8 미만인 열가소성 제품.

청구항 58.

제 56 항에 있어서,

m 이 1 내지 3인 열가소성 제품.

명세서

기술분야

본 발명은 폴리에스터 조성물에 광 흡수 화합물을 효율적으로 혼입시키기 위한 방법에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명의 방법은 질소 함유 메틴 광 흡수 화합물을 폴리에스터 조성물에 혼입시키는 것에 관한 것이다.

배경기술

폴리에스터는 다수의 포장 및 섬유계 용도에 널리 사용되는 중합체성 수지이다. 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)("PET") 또는 개질된 PET는 음료수 및 식품 용기, 예를 들어 탄산음료, 물, 주스, 식품, 세제, 화장품 및 다른 제품용의 플라스틱병 및 단지의 제조에 선택되는 중합체이다.

전형적인 폴리에스터 형성 중축합 반응에서, 다이올, 예를 들어 에틸렌 글리콜을 다이카복실산 또는 다이카복실산 에스터와 반응시킨다. 상기 반응을 적합한 반응 촉매의 첨가에 의해 가속화시킨다. 상기 폴리에스터 축합 반응의 생성물은 가역적인 경향이 있으며 상기 폴리에스터의 분자량을 증가시키기 위해서, 상기 반응을 종종 연속적으로 작동하는 다수의 반응 챔버를 갖는 다중 챔버 중축합 반응 시스템에서 수행한다. 전형적으로는, 상기 다이올 및 다이카복실산 성분을 비교적 고압에서 제 1 반응기에 도입시킨다. 이어서 승온에서 중합 후에 생성되는 중합체를 상기 제 1 챔버보다 낮은 압력에서 작동하는 제 2 반응 챔버로 옮긴다. 상기 중합체는 이러한 제 2 챔버에서 계속 성장하며, 이때 휘발성 화합물은 제거된다. 상기 공정을 각 반응기에 대해 연속적으로 반복하며, 상기 각각의 공정은 점점 더 낮은 압력에서 작동한다. 이러한 계단식 축합의 결과 점점 더 큰 분자량과 점점 더 큰 고유 점도를 갖는 폴리에스터가 형성된다.

상기 중축합 공정 동안, 다양한 첨가제들, 예를 들어 착색제 및 광 흡수제를 첨가할 수 있다. 광 흡수제는 중요한 첨가제이며, 폴리에스터에 안정성을 부여하고 가시광선 및 UV 광선에의 노출에 의해 유발되는 분해로부터 PET 용기 중에 포장된 제품을 보호한다. 미국 특허 제 4,617,374 호(이후부터 '374 특허)에는 중축합 도중 폴리에스터 또는 폴리카보네이트 중에 혼입시킬 수 있는 몇몇 UV-흡수 메틴 화합물의 용도가 개시되어 있다. 이들 화합물은 자외선 또는 가시광선 흡수를 증대시키며, 이때 최대 흡광도는 약 320 nm 내지 약 380 nm의 범위 내에 있다. 작용적으로, 상기 화합물은 종결제로서 중합체쇄 상에서 축합하는 산 또는 에스터 그룹을 함유한다. 더욱이, 상기 '374 특허의 UV 흡수제는 폴리에스터, 예를 들어 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 및 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)와 폴리(1,4-사이클로헥실렌다이메틸렌 테레프탈레이트)의 공중합체의 제조에 유용한 것으로 밝혀졌다. 그러나, 일부 광 흡수 화합물들은 다소 휘발성이어서, 형성된 폴리에스터 중의 상기 광 흡수제의 수율을 100%에 약간 못미친다(80% 내지 85%의 값이 전형적이다). 더욱이, 상기 화합물은 상기 공정 라인에서 축합됨으로써 상기 장치를 막히게 할 수 있다. 광 흡수제의 손실은 공정 라인의 세척에 필요한 비 가동 시간과 상기 폴리에스터의 비교적 높은 비용으로 인해 상기 화합물의 제조 비용을 가중시킨다.

따라서, 광 흡수 화합물을 용융 상 중축합 방법에 의해 제조된 폴리에스터 조성물에 혼입시키는 개선된 방법 및/또는 광 흡수제를 함유하는 개선된 폴리에스터 조성물이 필요하다.

발명의 개요

본 발명은 광 흡수제를 폴리에스터 수지에 혼입시키는 방법을 제공함으로써 종래 기술의 문제들을 극복한다.

하나의 실시태양에서, 방법은 티탄 함유 에스터 교환 촉매 화합물이 실질적으로 없는 반응 혼합물을 형성하는 단계로서, 다이올, 다이카복실산, 다이카복실산 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 이산 성분, 반응 혼합물 전체 중량의 0.1% 미만 양의 안티몬 함유 화합물, 반응 혼합물 전체 중량의 약 0.1% 미만의 양으로 존재하는 인 함유 화합물, 약 10 ppm 내지 약 300 ppm의 양으로 존재하는, 아연 함유 화합물 및/또는 망간 함유 화합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 금속 함유 화합물, 및 폴리에스터 반응성 잔기를 갖는 광 흡수제를 합하는 것을 포함하는 반응 혼합물의 형성 단계를 포함한다. 상기 안티몬 함유 화합물, 인 함유 화합물 및 금속-함유 화합물은 본 발명의 방법에서 발생하는 축합 중합을 촉진시키기 위해 사용되는 촉매 시스템을 포함한다. 이어서 상기 반응 혼합물을 티타늄 에스터 교환 촉매 화합물의 부재 하에서 중축합 반응 시스템에서 중합시킨다. 상기 중축합 반응 시스템은 제 1 반응 챔버, 최종 반응 챔버 및 임의로 상기 제 1 반응 챔버와 최종 반응 챔버 사이의 하나 이상의 중간 반응 챔버들을 가짐을 특징으로 한다. 상기 반응 시스템은 상기 반응 혼합물을 제 1 반응 챔버, 하나 이상의 중간 반응 챔버 및 최종 반응 챔버에서 점진적으로 중합하도록 일련적으로 작동한다. 따라서, 상기 반응 혼합물이 상기 일련의 반응 챔버들을 통해 진행함에 따라 중합이 일어나고 상기 다이올과 이산 성분의 축합 반응에 의해 폴리에스터가 형성된다. 더욱이, 휘발성 화합물을 각각의 반응 챔버에서 제거하며 상기 폴리에스터의 평균 분자량은 상기 연속적인 반응 챔버들의 감소하는 반응 압력에 의해 반응기에서 반응기로 증가한다.

본 발명의 또 다른 실시태양에서, 폴리에스터 조성물에는 광 흡수제의 혼입 방법을 제공한다. 상기 실시태양의 방법은

- a) 다이올; 및 다이카복실산, 다이카복실산 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 이산 성분을 반응 챔버 RC^1 로 나타낸 제 1 반응 챔버, 반응 챔버 RC^k 로 나타낸 최종 반응 챔버, 및 하나 이상의 중간 반응 챔버를 갖는 반응 챔버 RC^i 로 나타내는 일련의 반응 챔버들을 포함하는 중축합 반응 시스템에서 합하는 것을 포함하는 반응 혼합물의 형성 단계,
- b) 상기 반응 혼합물을 다중 챔버 중합 시스템에서 연속적으로 중합시키는 단계(이때 상기 반응 시스템은 반응 챔버 RC^i 로부터의 생성물 P^i 로 나타내는 반응 생성물이, 반응 챔버 RC^i 를 반응 챔버 RC^{i+1} 에 연결시키는 도관 C^i 로 나타내는 도관에 의해 반응 챔버 RC^{i+1} 로 운반될 수 있도록 일련적으로 작동한다),
- c) 상기 반응 생성물 P^i 가 반응 챔버 RC^i 로부터 반응 챔버 RC^{i+1} 로 운반됨에 따라 상기 반응 생성물에 광 흡수제를 가하는 단계(이때 i 및 k 는 정수이고 k 는 반응 챔버의 총 수이다)를 포함한다.

본 발명의 또 다른 실시태양에서, 티타늄 금속 비 함유 폴리에스터 조성물을 제공한다. 이 실시태양의 티타늄 비 함유 폴리에스터 조성물은 다이올 잔기, 이산 잔기, 광 흡수제 잔기, 안티몬 원자, 인 원자, 및 아연, 망간 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 금속 원자를 포함한다. 상기 안티몬, 인 및 금속 원자는 상기 폴리에스터 조성물을 형성하는 축합 중합을 촉진시키는데 사용되는 촉매 시스템의 잔기를 나타낸다.

본 발명의 더욱 또 다른 실시태양에서, 상기 폴리에스터로부터 제조된 제품을 제공한다.

발명의 상세한 설명

이제, 본 발명자들에게 현재 공지된 본 발명을 실시하기 위한 최상의 방식을 구성하는, 본 발명의 바람직한 조성물 또는 실시태양 및 방법을 상세히 언급할 것이다.

본 발명에 사용된 "잔기"란 용어는 폴리에스터 조성물 내로 혼입되는 화합물 부분을 지칭한다.

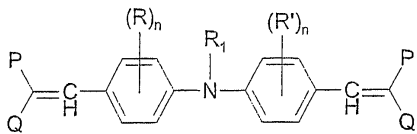
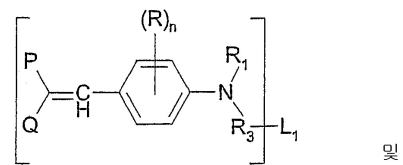
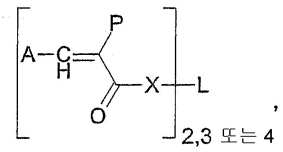
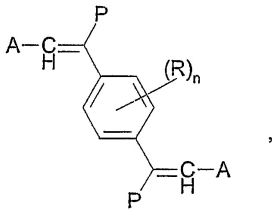
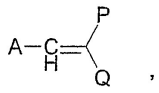
본 발명의 실시태양에서, 폴리에스터 수지에 광 흡수제를 혼입시키는 방법을 제공한다. 상기 실시태양의 방법은 티탄 함유 에스터 교환 촉매 화합물이 실질적으로 없고 다이올, 다이카복실산, 다이카복실산 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그

룹 중에서 선택된 이산 성분, 반응 혼합물 전체 중량의 0.1% 미만 양의 안티몬 함유 화합물, 반응 혼합물 전체 중량의 약 0.1% 미만의 양으로 존재하는 인 함유 화합물, 약 10 ppm 내지 약 300 ppm의 양으로 존재하는, 아연 함유 화합물, 망간 함유 화합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 금속 함유 화합물, 및 광 흡수제를 포함하는 반응 혼합물을 형성시킴을 포함한다. 본 발명자들은 상기 폴리에스터 조성물을 티탄 함유 에스터 교환 촉매가 실질적으로 없는 반응 혼합물로부터 제조할 수 있음을 발견하였다. 본 발명에 사용된 "실질적으로 없는" 또는 "부재 하에서"란 어구는 미량의 티탄 함유 화합물의 존재를 배제하지 않으며, 이에 대해서, 0 내지 약 5 ppm의 티탄 금속의 존재는 티탄 함유 에스터 교환 촉매의 부재 하에서 수행된 공정으로 고려되는 것에 의해 제조된 폴리에스터 조성물 중에서 발견될 수 있는 미량으로 간주된다. 바람직하게는, 상기 공정을 2 ppm 이하의 티탄 금속을 함유하는 화합물을 사용하여 수행하며, 보다 바람직하게는 0.0 ppm의 티탄 금속 함유 화합물이 본 발명의 방법에 사용된다. 티탄 금속을 최소로 유지시키는 것이 바람직하지만, 0 내지 약 5 ppm, 바람직하게는 2 ppm 미만의 티탄 금속을 상기 폴리에스터 조성물에 가할 수 있으며, 이는 여전히 본 발명에 따르는 것이다. 보다 바람직하게는 0.0 ppm의 티탄 금속을 상기 폴리에스터 조성물에 가한다.

상기 실시태양에서, 이어서 반응 혼합물을 다중 챔버 중합 시스템에서 중합시킨다. 상기 중축합 반응 시스템은 제 1 반응 챔버, 최종 반응 챔버, 및 상기 제 1 반응 챔버와 최종 반응 챔버 사이의 하나 이상의 중간 반응 챔버들을 가짐을 특징으로 한다. 상기 반응 시스템은 상기 반응 혼합물을 제 1 반응 챔버, 하나 이상의 중간 반응 챔버 및 최종 반응 챔버에서 점진적으로 중합하도록 일련적으로 작동한다. 상기 광 흡수제를 용융 단계의 임의의 시점에서 첨가할 수 있다. 상기 최종 반응 챔버로부터 회수된 폴리에스터는 약 0.2 내지 약 0.75 dL/g의 고유 점도를 갖는다. 최종적으로, 상기 반응 혼합물은 0.0 내지 약 5 ppm의 티탄 함유 원자를 가짐을 또한 특징으로 한다.

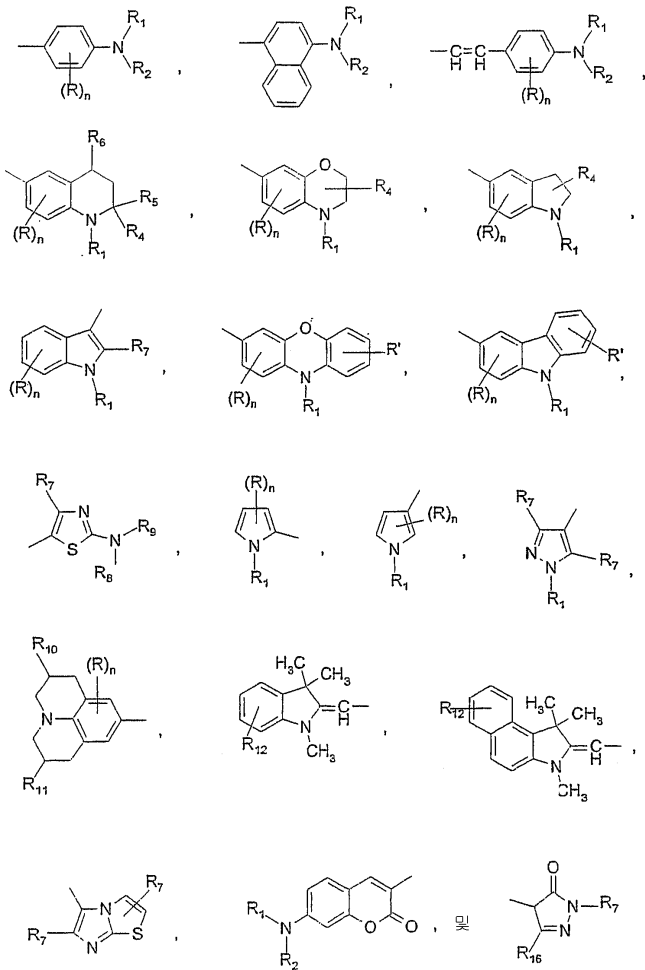
광범위하게, 본 발명의 실시예에 유용한 광 흡수제들이 미국 특허 제 4,981,516; 5,030,708; 5,401,438; 4,661,566; 4,617,373; 5,106,942; 5,274,072; 5,456,725; 6,207,740; 및 6,559,216 호에 개시되어 있으며, 이들 특허는 본 발명에 참고로 인용된다. 보다 구체적으로, 본 발명의 실시예에 유용한 UV-가시광선 흡수 화합물은 "공액 방향족 또는 헤테로방향족 시스템과 결합된 그룹 >C=C< "으로서 본 발명에 정의된 하나 이상의 메틴 잔기를 갖는다. 상기 잔기는 일반적으로 약 350 내지 650 나노미터(nm)의 범위 내에서 자외선 및/또는 가시광선 흡수 성질을 부여한다. 보다 바람직하게는, 상기 화합물은 약 350 내지 550 nm 범위 내의 광을 흡수한다. 메틴 화합물은 대개 약 200 내지 약 600 달톤의 분자량을 갖지만, 보다 작거나 보다 큰 분자량도 유용하다. 상기 광 흡수 화합물은 폴리에스터 제조 도중 하나 이상의 작용기와 반응하여 상기 폴리에스터를 중합체 쇄로 제조하는 하나 이상의 폴리에스터 반응성 그룹을 가짐을 추가의 특징으로 한다. 상기과 같은 폴리에스터 반응성 그룹은 하이드록실, 카복시, 아미노 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-알콕시카보닐}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-알콕시카보닐옥시}$ 및 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-알칸올}$ 일옥시 중에서 선택된다. 상기 광 흡수 화합물은 약 300 °C 이하의 중합체 가공 온도에서 열 안정성이다.

본 발명의 실시예에 유용한 바람직한 메틴 광 흡수 화합물 또는 단량체는 하기의 화학식들을 갖는다:



상기 식들에서,

A는 결합된 이중 결합과 공액 결합하고 하기의 화학식들을 갖는 질소 함유 잔기의 그룹 중에서 선택되며:



R 및 R'는 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 및 할로젠 중에서 선택되고;

n은 1 또는 2이고;

R₁은 C₃-C₈-사이클로알킬, C₃-C₈-알케닐, 아릴, C₁-C₁₂-알킬, 치환된 C₁-C₁₂-알킬, 및 -(CHR₁₃CHR₁₄O)_m-R₁₅ 중에서 선택되고, 여기에서 m은 1 내지 약 500, 바람직하게는 1 내지 약 100, 보다 바람직하게는 1 내지 8, 가장 바람직하게는 1 내지 3의 정수이며;

R₂는 C₃-C₈-사이클로알킬, C₃-C₈-알케닐, 아릴, C₁-C₁₂-알킬, 치환된 C₁-C₁₂-알킬, -(CHR₁₃CHR₁₄O)_m-R₁₅, 및 -COR₁₆, -CO₂R₁₆, -CONHR₁₆- 및 -SO₂R₁₆ 중에서 선택된 아실 그룹 중에서 선택되나, 단 R₂가 아실 그룹일 때, R₁은 수소일 수 있거나; 또는

R₁ 및 R₂가 이들이 결합된 질소 원자와 결합하여 피롤리디노, 피페리디노, 피페라지노, 모폴리노, 티오모폴리노, 티오모폴리노-S,S-다이옥사이드, 숙신이미도, 및 프탈이미도 중에서 선택되는 환상 구조를 만들 수 있고;

R₃은 C₁-C₆-알킬렌 및 -(CHR₁₃CHR₁₄O)_m-CHR₁₃CHR₁₄- 중에서 선택되고;

R₄, R₅ 및 R₆은 독립적으로 수소 및 C₁-C₆-알킬 중에서 선택되고;

R₇은 수소, C₁-C₆-알킬 및 아릴 중에서 선택되고;

R_8 및 R_9 는 독립적으로 C_1 - C_{12} -알킬, 치환된 C_1 - C_{12} -알킬, 아릴, C_3 - C_8 -사이클로알킬 및 C_3 - C_8 -알케닐 중에서 선택되거나, 또는 R_8 및 R_9 가 이들이 결합된 질소 원자와 결합하여 피롤리디노, 피페리디노 및 모폴리노와 같은 환상 구조를 생성할 수 있고;

R_{10} 및 R_{11} 은 독립적으로 수소, 할로젠, C_1 - C_6 -알킬, 하이드록실 및 C_1 - C_6 -알칸오일옥시 중에서 선택되고;

R_{12} 는 카복시, C_1 - C_6 -알콕시카보닐 또는 $(R)_n$ 이고;

R_{13} 및 R_{14} 는 독립적으로 수소 및 C_1 - C_6 -알킬 중에서 선택되고;

R_{15} 는 수소, 아릴, C_1 - C_{12} -알킬 및 C_1 - C_6 -알칸오일옥시 중에서 선택되고;

R_{16} 은 C_1 - C_6 -알킬, C_3 - C_8 -알케닐, 아릴 및 C_3 - C_8 -사이클로알킬 중에서 선택되고;

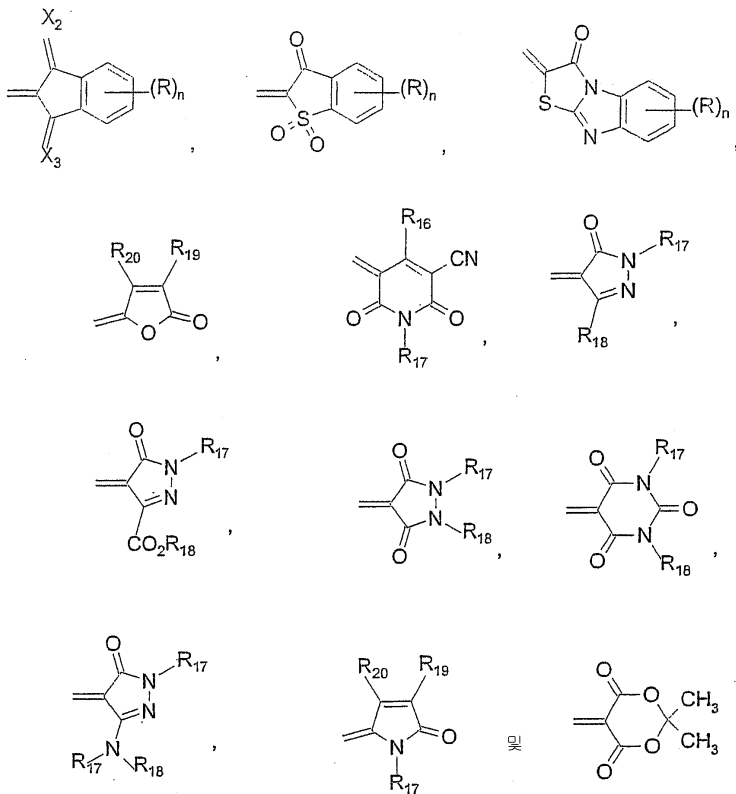
X는 -O-, -NH 및 -N(R_{16})- 중에서 선택되고;

L은 2, 3 또는 4가 결합 그룹이고;

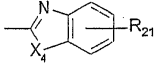
L_1 은 직접 단일 결합 및 2가 결합 그룹 중에서 선택되고;

P 및 Q는 독립적으로 시아노, -COR₁₆, -CO₂R₁₆, -CON(R₁₇)R₁₈, 아릴, 헤테로아릴, 및 -SO₂R₁₆ 중에서 선택되거나; 또는

P 및 Q는 이들이 결합된 공액 이중 결합 탄소 원자와 결합하여 하기의 환상 2가 라디칼들을 생성시킬 수 있고;



R_{17} 및 R_{18} 은 독립적으로 수소, C_1 - C_6 -알킬, 아릴 C_3 - C_8 -사이클로알킬 및 C_3 - C_8 -알케닐 중에서 선택되고;

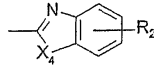
R₁₉는 시아노, 카복시, -CO₂R₁₆, -CON(R₁₇)R₁₈ 및  중에서 선택되고;

R₂₀은 아릴 및 헤테로아릴 중에서 선택되고;

X₂ 및 X₃은 독립적으로 산소 및 =C(CN)CN 중에서 선택되고;

X₄는 -O-, -S-, -N(R₁₇)- 중에서 선택되고;

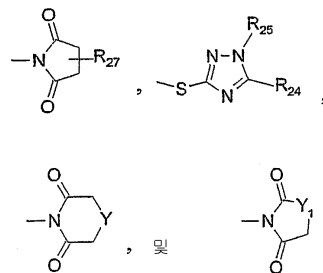
R₂₁은 수소, 및 C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시, 할로젠, 카복시, 시아노 및 -CO₂R₁₆ 중에서 선택된 2개 이하의 그룹 중에서 선택되나; 단

Q는 P가 -카복시, -CO₂R₁₆, -C(R₂₀)=C(CN)CN 및  중에서 선택될 때 수소일 수 있다.

폴리에스터 반응성 그룹이 없는, 본 발명에 개시된 메틴 화합물들 중 일부는 본 발명에 개시된 조건 하에서 사용될 때 증가된 색 수율을 제공할 수 있다. 그러나, 본 발명에 유용한 메틴 화합물은 카복시, -CO₂R₁₆, -OCOR₁₆, -OCON(R₁₇)R₁₈, -OCO₂R₁₆, 카복실 및 클로로카보닐 중에서 선택된 하나 이상의 반응성 그룹(제조 도중 폴리에스터 조성물에 반응할 수 있다)을 갖는다.

본 발명에 사용된 "C₁-C₁₂-알킬"이란 용어는 탄소수 1 내지 12를 가지며 직쇄 또는 분지쇄인 지방족 탄화수소 라디칼을 의미한다.

본 발명에 사용된 "치환된 C₁-C₁₂-알킬"이란 용어는 할로젠, 하이드록실, 시아노, 카복시, 숙신이미드, 프탈이미드, 2-피롤리디노, C₃-C₈-사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 비닐설폰, 프탈이미디노, o-벤조산 설프이미도, -OR₂₂, -SR₂₃, -SO₂R₂₄, -SO₂CH₂CO₂SR₂₃, -CON(R₂₅)R₂₆, -SO₂N(R₂₅)R₂₆, -O₂CN(R₂₅)R₂₆, -OCOR₂₄, -O₂CR₂₄, -OCO₂R₂₄, -



OCR₂₄, -N(R₂₅)SO₂R₂₄, -N(R₂₅)COR₂₄,

(상기 식들에서,

R₂₂는 C₁-C₆-알킬, C₃-C₈-사이클로알킬; C₃-C₈-알케닐 및 아릴 중에서 선택되고;

R₂₃은 C₁-C₆-알킬, C₃-C₈-사이클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴 중에서 선택되고;

R₂₄는 C₁-C₆-알킬, C₃-C₈-사이클로알킬 및 아릴 중에서 선택되고;

R₂₅ 및 R₂₆은 독립적으로 수소, C₁-C₆-알킬, C₃-C₈-사이클로알킬 및 아릴 중에서 선택되고;

R₂₇은 하이드록시 및 C₁-C₆-알칸오일옥시 중에서 선택되고;

Y는 -O-, -S- 및 -N(R₂₄)- 중에서 선택되고;

Y₁은 C₂-C₄-알킬렌, -O-, -S- 및 -N(R₂₅)- 중에서 선택된다)

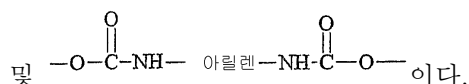
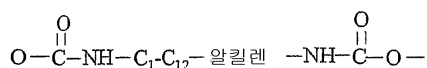
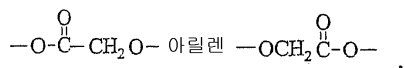
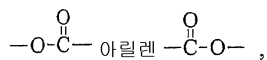
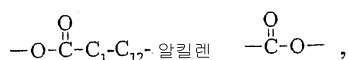
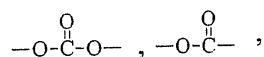
중에서 선택된 하나 내지 3개의 그룹으로 치환된 C₁-C₁₂-알킬 라디칼을 의미한다.

"C₁-C₆-알킬"이란 용어는 하이드록실, 할로젠, 카복시, 시아노, 아릴, 아릴티오, 아릴설포닐, C₁-C₆-알콕시, C₁-C₆-알킬티오, C₁-C₆-알킬설포닐, C₁-C₆-알콕시카보닐, C₁-C₆-알콕시카보닐옥시 및 C₁-C₆-알칸오일옥시 중에서 선택된 2개 이하의 그룹으로 임의로 치환될 수 있는, 직쇄 및 분지쇄 탄화수소 라디칼을 의미한다.

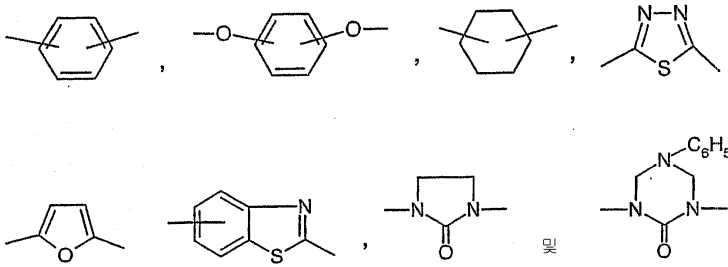
"C₁-C₆-알콕시", "C₁-C₆-알킬티오", "C₁-C₆-알킬설포닐", "C₁-C₆-알콕시카보닐", "C₁-C₆-알콕시카보닐옥시" 및 "C₁-C₆-알칸오일옥시"란 용어는 각각 하기의 구조들을 나타낸다: C₁-C₆-알킬 그룹이 하이드록시, 시아노, 할로젠, 아릴, -OC₁-C₄-알킬, -OCOC₁-C₄-알킬 및 CO₂C₁-C₄-알킬 중에서 선택된 2개 이하의 그룹에 의해 임의로 치환될 수 있는 -OC₁-C₆-알킬, -S-C₁-C₆-알킬, -O₂S-C₁-C₆-알킬, -CO₂-C₁-C₆-알킬, -O₂C-O-C₁-C₆-알킬 및 -O₂C-C₁-C₆-알킬, 이때 상기 그룹의 C₁-C₄-알킬 부분은 탄소수 1 내지 4를 갖는 포화된 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼을 나타낸다.

"C₃-C₈-사이클로알킬" 및 "C₃-C₈-알케닐"이란 용어는 각각 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 포화된 지환족 라디칼 및 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼을 나타내는데 사용되며, 이때 각각의 라디칼은 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다.

L에 대한 2가 결합 그룹은 C₁-C₁₂-알킬렌, -(CHR₁₃CHR₁₄O)_mCHR₁₃CHR₁₄-, C₃-C₈-사이클로알킬렌, -CH₂-C₃-C₈-사이클로알킬렌-CH₂- 및 C₃-C₈-알케닐렌 중에서 선택될 수 있다. 상기 C₁-C₁₂ 알킬렌 결합 그룹은 그의 주쇄 내에 헤테로원자, 예를 들어 산소, 황 및 질소 및 치환된 질소, (-N(R₁₇)-)를 함유할 수 있으며, 이때 R₁₇은 앞서 정의한 바와 같고/같거나, 환상 그룹, 예를 들어 C₃-C₈-사이클로알킬렌, 아릴렌, 2가 헤테로방향족 그룹 또는 에스터 그룹, 예를 들어



원자들의 C₁-C₁₂-알킬렌 쇠에 통합시킬 수 있는 환상 잔기들 중 일부는 하기와 같다:



L에 대한 3가 및 4가 라디칼은 3 또는 4개의 공유 결합을 함유하는 C₃-C₈-지방족 탄화수소 잔기들 중에서 선택된다. 3가 및 4가 라디칼의 예로는 각각 -HC(CH₂-)₂ 및 C(CH₂-)₄가 있다.

L₁에 대한 2가 결합 그룹은 -O-, -S-, -SO₂-, =N-SO₂R₁, -S-S-, -CO₂-, -OCO₂-, 아릴렌, -O-아릴렌-O-, C₃-C₈-사이클로알킬렌, -O₂C-C₁-C₁₂-알킬렌-CO₂-, -O₂C-아릴렌-CO₂-, -O₂C-C₃-C₈-사이클로알킬렌-CO₂-, -O₂CNH-C₁-C₁₂-알킬렌-NHCO₂- 및 -O₂CNH-아릴렌-NHCO₂- 중에서 선택될 수 있다.

"C₂-C₄-알킬렌", "C₁-C₆-알킬렌" 및 "C₁-C₁₂-알킬렌"이란 용어는 각각 탄소수 2 내지 4, 1 내지 6 및 1 내지 12를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 2가 탄화수소 라디칼을 의미하며, 이들은 하이드록실, 할로젠, 아릴 및 C₁-C₆-알칸오일옥시 중에서 선택된 2개 이하의 그룹으로 임의로 치환될 수 있다.

"C₃-C₈-사이클로알킬렌" 및 "C₃-C₈-알킬렌"이란 용어는 각각 탄소수 3 내지 8을 갖는 2가의 포화된 환상 탄화수소 라디칼, 및 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하고 탄소수 3 내지 8을 갖는 2가 탄화수소 라디칼을 의미한다.

본 발명에 사용된 "아릴"이란 용어는 페닐 및 C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시, 할로젠, 카복시, 하이드록실, C₁-C₆-알콕시카보닐, C₁-C₆-알킬설폰, C₁-C₆-알킬티오, 티오시아노, 시아노, 니트로 및 트라이플루오로메틸 중에서 선택된 하나 이상의 그룹으로 치환된 페닐을 의미한다.

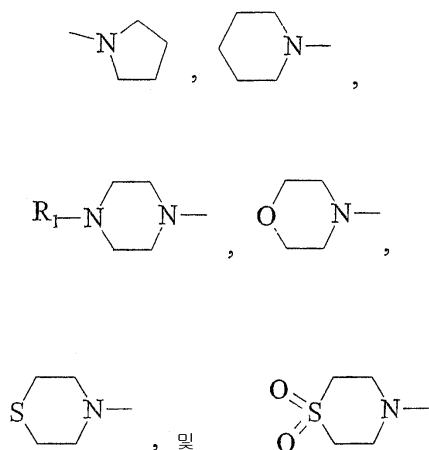
"헤테로아릴"이란 용어에서 헤테로아릴 그룹 또는 상기 그룹의 헤테로아릴 부분은 산소, 황 및 질소, 및 이들 원자들의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 탄소와 함께 함유하여 상기 헤테로방향족 고리를 통해 완성되는 모노 또는 바이사이클로 헤테로방향족 라디칼이다. 적합한 헤테로아릴 그룹의 예로는 비제한적으로 퓨릴, 티에닐, 티아졸릴, 아이소티아졸릴, 벤조티아졸릴, 피라졸릴, 피롤릴, 티아다이하졸릴, 옥사다이하졸릴, 벤즈옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 피리디, 피리미디닐 및 트리아졸릴이 있고, 이러한 그룹들은 C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시, 아릴, C₁-C₆-알콕시, 카보닐, 할로젠, 아릴티오, 아릴설폰, C₁-C₆-알킬티오, C₁-C₆-알킬설폰, 시아노, 트라이플루오로메틸 및 니트로 중에서 선택된 하나 이상의 그룹으로 임의로 치환된다.

"아릴렌"이란 용어는 1,2-; 1,3-; 1,4-페닐렌, 나프틸 및 C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시, 할로젠, 카복시, 하이드록시, C₁-C₆-알콕시카보닐, C₁-C₆-알킬설폰, C₁-C₆-알킬티오, 티오시아노, 시아노, 니트로 및 트라이플루오로메틸 중에서 선택된 하나 이상의 그룹으로 임의로 치환된 라디칼들을 나타내는데 사용된다.

할로젠이란 용어는 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 나타내는데 사용된다.

화학식 -(CHR₁₃CHR₁₄O)_m-R₁₅ 및 -(CHR₁₃CHR₁₄O)_m-CHR₁₃CHR₁₄-에 의해 정의되는 알콕실화된 잔기는 m이 1 내지 500; 바람직하게는 m이 1 내지 약 100; 보다 바람직하게는 m이 8 미만, 가장 바람직하게는 m이 1 내지 3인쇄 길이를 갖는다. 바람직한 실시태양에서, 상기 알콕실화된 잔기는 에틸렌 옥사이드 잔기, 프로필렌 옥사이드 잔기 또는 상기 둘 모두의 잔기이다.

본 발명에 사용된 "피롤리디노", "피페리디노", "피페라지노", "모폴리노", "티오모폴리노" 및 "티오모폴리노-s,s-다이옥사이드"는 각각 하기의 환상 라디칼들을 의미한다:



상기에서,

R₁은 상기 정의한 바와 같다.

숙련가는 본 발명에 명시된 범위의 탄소 원자를 갖는 그룹 또는 잔기들, 예를 들어 C₁-C₄-알킬, C₁-C₆-알킬, C₁-C₁₂-알킬, C₃-C₈-사이클로알킬, C₃-C₈-알케닐, C₁-C₁₂-알킬렌, C₁-C₆-알킬렌 각각에 대한 언급이 상기 범위 내로 언급된 탄소 원자수 모두의 잔기를 포함함을 이해할 것이다. 예를 들어, "C₁-C₆-알킬"이란 용어는 C₁ 그룹(메틸) 및 C₆ 그룹(헥실) 종점뿐만 아니라 상응하는 C₂, C₃, C₄ 및 C₅ 그룹을 각각 이들의 이성체들을 포함하여 포함한다. 또한, 명시한 탄소 원자 범위 내의 개별적인 점들은 각각 추가로 연합하여 본질적으로 상기 명시된 전체 범위 내에 있는 하위범위들을 개시할 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, "C₃-C₈-사이클로알킬"이란 용어는 C₃ 내지 C₈의 개별적인 환상 잔기들 뿐만 아니라 C₄-C₆-사이클로알킬과 같은 하위범위도 고려한다.

이들 실시태양 중 임의의 성분으로서 첨가되는 광 흡수제의 수준은 특히 폴리에스터 생성물에 대해 의도되는 용도, 예상되는 광 노출 수준, 상기 폴리에스터에 의해 둘러싸인 임의의 제품의 빛에 대한 감도, 선택된 특정 광 흡수제의 몰 흡광 계수, 상기 폴리에스터로부터 제조되는 제품의 두께, 상기 폴리에스터 중에 존재하는 다른 첨가제들, 예를 들어 임의의 착색제, 불투명화제, 촉매 잔기, 재 가열제, 핵형성제, 디네스팅제, 슬립제 등의 성질, 중합 전, 중합 도중 또는 중합 후 첨가의 여부, 및 상기 폴리에스터 반복 단위의 조성에 따라 변한다. 일반적으로, 대부분의 포장 용도의 경우, 필요한 광 흡수제의 예상 수준은 중합체의 중량을 기준으로 0 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.001 내지 2 중량%일 것이다. 명시된 이러한 범위는 단지 예시를 목적으로 제공되며 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

상기 중합을 제 1 챔버 중의 반응 압력이 약 20 내지 50 psi이고 최종 반응 챔버 중의 반응 압력은 약 0.1 내지 약 2 mm Hg 이도록 수행한다. 중간 반응기 중의 압력은 하나 이상의 중간 반응기 각각에서 50 psi 내지 0.1 mm Hg로 연속적으로 떨어진다. 각 반응기 챔버 중의 반응 온도는 약 200 내지 약 300 °C이다.

본 발명의 방법에 사용되는 반응 혼합물은 다이올 성분을 포함한다. 바람직하게는, 상기 다이올 성분은 글리콜이다. 적합한 다이올로는 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 1,2-프로판다이올, 1,3-프로판다이올, 1,4-부탄다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올, 1,6-헥산다이올, 1,2-사이클로헥산다이올, 1,4-사이클로헥산다이올, 1,2-사이클로헥산다이메탄올, 1,3-사이클로헥산다이메탄올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄 다이올; X,8-비스(하이드록시메틸)트라이사이클로-[5.2.1.0]-데칸(이때 X는 3, 4 또는 5를 나타낸다), 및 쇠 중에 하나 이상의 산소 원자를 함유하는 다이올, 예를 들어 각각의 지방족 잔기 중에 약 2 내지 약 18, 바람직하게는 2 내지 12의 탄소 원자를 함유하는 다이올 에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 트라이프로필렌 글리콜 등으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 다이올이 있다. 지환족 다이올을 시스 또는 트랜스 형태로, 또는 상기 두 형태의 혼합물로서 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 다이올은 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 성분을 포함한다. 많은 경우에, 상기 다이올은 다량의 에틸렌 글리콜 및 개질 량의 사이클로헥산다이메탄올 및/또는 다이에틸렌 글리콜을 포함할 수 있다.

상기 반응 혼합물은 또한 지방족, 지환족, 또는 방향족 다이카복실산 및 상기와 같은 다이카복실산의 에스터로 이루어진 그룹 중에서 선택된 이산 성분을 포함한다. 적합한 이산 성분은 테레프탈산, 나프탈렌 다이카복실산, 아이소프탈산, 1,4-사이클로헥산다이카복실산, 1,3-사이클로헥산다이카복실산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세바크산, 1,12-도데칸다이오산 등; 및 이들 다이카복실산의 에스터로 이루어진 그룹 중에서 선택된 이산 성분을 또한 포함한다. 상기 중합체의 제조에서, 상기 중합체의 작용성 산 유도체, 예를 들어 다이카복실산의 다이메틸, 다이에틸, 또는 다이프로필 에스터를 사용하는 것이 종종 바람직하다. 이들 산의 무수물도 또한 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 이산 성분은 다이카복실산 에스터를 포함한다. 보다 바람직하게는, 상기 이산 성분은 테레프탈산 또는 다이메틸 테레프탈레이트이다. 가장 바람직하게는, 상기 이산 성분은 다이메틸 테레프탈레이트를 포함한다. 상기 다이올 성분 대 이산 성분의 몰 비는 약 0.5 내지 약 4이다. 보다 바람직하게는, 상기 다이올 성분 대 이산 성분의 몰 비는 약 1 내지 약 3이다. 가장 바람직하게는, 상기 다이올 대 이산 성분의 비는 약 2이다.

상기 반응 혼합물은 아연, 망간 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 금속을 함유하는 성분, 안티몬 함유 성분, 및 인 함유 성분을 또한 포함한다. 전형적으로는, 상기 금속 함유 성분은 아연 아세테이트 또는 망간 아세테이트이고, 안티몬 함유 성분은 안티몬 트라이옥사이드이며, 인 함유 성분은 인산 또는 그의 알킬 에스터이다. 바람직하게는, 상기 금속 함유 성분은 아연 아세테이트이고 약 10 내지 약 200 ppm의 양으로 존재하며, 상기 안티몬 트라이옥사이드는 약 20 내지 약 500 ppm의 양으로 존재하고, 인은 약 5 내지 약 200 ppm의 양으로 존재한다.

상기 반응 혼합물은 철 함유 화합물, 토너, 코발트 함유 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 성분을 임의로 포함한다. 예를 들어 본 발명의 반응 혼합물 및 폴리에스터 조성물은 흑색 산화철을 1 ppm 내지 50 ppm, 또는 1 ppm 내지 10 ppm 범위의 양으로 함유할 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시태양에서, 폴리에스터 조성물에 티탄 함유 에스터 교환 촉매의 존재 또는 부재 하에서의 광 흡수제의 혼입 방법을 제공한다. 상기 실시태양의 방법은 다이올, 다이카복실산, 다이카복실산 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 이산 성분 및 이들의 혼합물을 포함하는 반응 혼합물을 중축합 반응 시스템에서 형성시킴을 포함한다. 상기 중축합 반응 시스템은 일련의 반응 챔버를 포함한다. 각각의 반응 챔버들을 구분할 목적으로, 각 챔버를 RC^i 표지로 지정할 수 있다. 따라서, 각 챔버를 반응 챔버 RC^i 로 나타낼 수 있다. 상기 중축합 시스템은 반응 챔버 RC^1 로서 나타낼 수 있는 제 1 반응 챔버, 반응 챔버 RC^k 로서 나타낼 수 있는 최종 반응 챔버, 및 하나 이상의 중간 반응 챔버들을 갖는다. 본 발명에 사용된 바와 같이, i 및 k 는 정수이고, k 는 반응 챔버의 총 수이다. 중축합 시스템은 반응 챔버 RC^i 로부터의 생성물 P^i 로서 나타낼 수 있는 반응 생성물을, 반응 챔버 RC^i 를 반응 챔버 RC^{i+1} 에 연결하는, 도관 C^i 로 나타낼 수 있는 도관에 의해 반응 챔버 RC^{i+1} 로 직접 또는 간접 운반할 수 있도록 일련적으로 작동한다(즉 각 반응 챔버로부터의 중합 생성물이 일련적으로 다음 반응 챔버로 운반된다). 본 발명에 사용된 "간접 운반할 수 있는"은 반응 챔버 RC^i 로부터의 생성물을 반응 챔버 RC^{i+1} 로부터 물리적으로 중단시킬 수 있지만, 여전히 상기 반응 챔버로, 예를 들어 유조차 또는 철도 차량을 통해 공급 원료를 제공할 수 있음을 의미한다. 그러나, 간접함을 위해서, 본 발명에서는 상기와 같은 반응 챔버 및 도관을 유체 연통하는 것으로 가정하지만, 직접 및 간접 생성물 운반이 모두 본 발명의 범위에 포함된다. 따라서, 상기 반응 혼합물은 상기가 중축합 시스템을 통해 진행함에 따라 연속적으로 중합된다. 바람직하게는, 광 흡수제를, 반응 생성물 P^{k-2} 가 반응 챔버 RC^{k-2} 와 반응 챔버 RC^{k-1} 사이에서 운반되는 동안 반응 생성물 P^{k-2} 에 가한다(즉, 광 흡수제를 마지막에서 세 번째 반응 챔버를 마지막에서 두 번째 반응 챔버에 연결하는 도관에 가한다). 상기 광 흡수제, 다이올 및 이산 성분은 상기 나열한 바와 동일한 양으로 상기 나열한 바와 같다. 상기 광 흡수제를 순수하게 또는 RC^1 에 사용된 동일하거나 상이한 다이올과 같은 담체 중에서 가할 수 있다. 광 흡수제를 도관에 공급함으로써, 폴리에스터 조성물 중의 광 흡수제의 수율을 증가시킬 수 있다. 이론에 얽매려고 하는 것은 아니지만, 광 흡수제를 도관내로 공급함으로써, 상기 광 흡수제는 용융물에 용해되기에 충분한 체류 시간을 갖거나, 또는 중합체 상에 흡수되거나, 또는 달리 상기 다이올의 플래싱으로 인해 제거됨에 따른 광 흡수제의 손실을 촉진시키는 조건 하에서 전형적으로 작동하는 반응 챔버에 상기 광 흡수제를 가하는 것과 대조적으로 용융물 중에 남는 것으로 여겨진다. 상기 실시태양에서, 상기 반응을 바람직하게는 0.0 내지 5 ppm의 티탄 함유 에스터 교환 촉매, 보다 바람직하게는 0.0 ppm 티탄 함유 화합물의 존재 하에서 수행한다.

본 발명의 더욱 또 다른 실시태양에서, 티탄 비 함유 폴리에스터 조성물을 제공한다. 바람직하게는, 상기 폴리에스터 조성물을 본 발명의 방법들 중 임의의 하나에 의해 제조한다. 상기 실시태양의 티탄 비 함유 폴리에스터 조성물은 다이올 잔기, 이산 잔기, 광 흡수제 잔기, 0.1% 미만의 양으로 존재하는 안티몬 원자; 약 0.1% 미만의 양으로 존재하는 인 원자; 약 5 ppm 내지 약 300 ppm 양의 아연, 망간 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 금속 원자; 및 0.0 내지 5 ppm

범위의 양으로 존재하는 티탄 원자를 포함한다. 티탄 비 함유 폴리에스터 조성물은 0.0 내지 5 ppm의 티탄 금속을 함유하는 것을 의미한다. 상기 광 흡수제 잔사는 상기 논의된 광 흡수 화합물(들)을 갖는다. 보다 바람직하게는, 상기 안티몬 원자는 약 20 내지 약 500 ppm의 양으로 존재하고, 인 원자는 약 10 내지 약 200 ppm의 양으로 존재하며, 상기 조성물은 2 ppm, 가장 바람직하게는 0.0 ppm의 티탄 금속을 함유한다.

상기 이산 잔기는 바람직하게는 다이카복실산 잔기, 다이카복실산 유도체 잔기, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 상기 이산 잔기는 다이카복실산 에스터 잔기이다. 가장 바람직하게는, 상기 이산 잔기는 다이메틸 테레프탈레이트 잔기이다. 상기 다이올 잔기는 바람직하게는 글리콜 잔기이다. 상기 다이올 잔기를 에틸렌 글리콜 잔기, 다이에틸렌 글리콜 잔기, 1,4-사이클로헥산다이메탄올 잔기, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택한다. 상기 다이올 잔기 대 이산 잔기의 비는 약 0.5 내지 약 4이다. 더욱이, 본 발명의 폴리에스터 조성물은 약 20 meq/g 미만의 카복실 단부를 갖는다.

당해 분야의 숙련가는 내용물의 탁월한 광 보호가 중요할 수 있는 다양한 열가소성 제품들을 본 발명의 폴리에스터로부터 제조할 수 있음을 알 것이다. 상기와 같은 제품의 예로는 병, 보관 용기, 시트, 필름, 섬유, 플라크, 호스, 튜브, 주사기 등이 있다. 기본적으로, 저-색상, 저-이동성 광 흡수제를 갖는 폴리에스터의 가능한 용도는 방대하며 쉽게 가릴 수 없다.

본 발명을 상세히 개시하였지만, 당해 분야의 숙련가들은 본 발명에 개시하고 기술한 본 발명의 범위 및 진의로부터 이탈됨 없이 본 발명의 다양한 태양들을 변경시킬 수 있음을 알 것이다. 따라서, 본 발명의 범위를, 예시되고 개시된 특정한 실시태양으로 제한하고자 하지 않으며, 오히려 본 발명의 범위를 첨부된 청구의 범위 및 그의 등가물에 의해 결정하고자 한다. 더욱이, 본 발명에 제공된 모든 특허, 특허 출원, 공보 및 참고문헌들의 내용 전체를 본 발명의 실시예에 관한 임의의 내용에 참고로 인용한다.