(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0119112
(43) 공개일자 2019년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08G 63/672* (2006.01) *C08G 63/181* (2006.01)
*C08G 63/83* (2006.01) *C08G 63/84* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C08G 63/672* (2013.01)
*C08G 63/181* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7027760
(22) 출원일자(국제) 2018년02월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년09월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/019363
(87) 국제공개번호 WO 2018/156859
국제공개일자 2018년08월30일
(30) 우선권주장
62/462,948 2017년02월24일 미국(US)

(71) 출원인
**듀폰 인더스트리얼 바이오사이언시스 유에스에이, 엘엘씨**
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915 센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
(72) 발명자
**순카라 하리 바부**
미국 19707 델라웨어주 호케신 프릿제 코트 3
**폴라디 라자 하리**
미국 19702 델라웨어주 베어 메간 레인 8
(74) 대리인
**양영준, 류현경**

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **아연 촉매를 이용한 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 제조 공정**

## (57) 요 약

a) 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르, 1,3-프로판디올, 아연 화합물, 및 선택적으로 폴리(알킬렌 에테르) 디올을 포함하는 혼합물을 약 120℃ 내지 약 220℃ 범위의 온도에서 접촉시켜 예비중합체를 형성하는 단계(퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 대 1,3-프로판디올의 몰비는 1:1.3 내지 1:2.2의 범위임); 및 b) 예비중합체를 감압 하에서 약 220℃ 내지 약 260℃ 범위의 온도로 가열하여 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 공정이 본원에 개시된다. 단계 a)의 혼합물은 안트라퀴논 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

(52) CPC특허분류
*C08G 63/83* (2013.01)
*C08G 63/84* (2013.01)

# *명 세 서*

## *청구범위*

### 청구항 1

a) 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르, 1,3-프로판디올, 아연 화합물, 및 선택적으로 폴리(알킬렌 에테르) 디올을 포함하는 혼합물을 약 120℃ 내지 약 220℃ 범위의 온도에서 접촉시켜 예비중합체를 형성하는 단계

(상기 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 대 상기 1,3-프로판디올의 몰비는 1:1.3 내지 1:2.2의 범위임); 및

b) 상기 예비중합체를 감압 하에서 약 220℃ 내지 약 260℃ 범위의 온도로 가열하여 중합체를 형성하는 단계

를 포함하는 공정.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르는 2,5-퓨란디카복실레이트 디메틸 에스테르이고, 상기 중합체는 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트)인, 공정.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 아연 화합물은 아세트산아연, 아연 아세틸아세토네이트, 글리콜산아연, 아연 *p*-톨루엔설포네이트, 탄산아연, 아연 트리플루오로아세테이트, 산화아연, 또는 질산아연을 포함하는, 공정.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 아연 화합물의 농도는 상기 중합체의 총 중량을 기준으로 약 20 ppm 내지 약 300 ppm의 범위인, 공정.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 단계 a)는 티타늄 화합물의 부재 하에 수행되는, 공정.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 단계 b)는 티타늄 화합물의 부재 하에 수행되는, 공정.

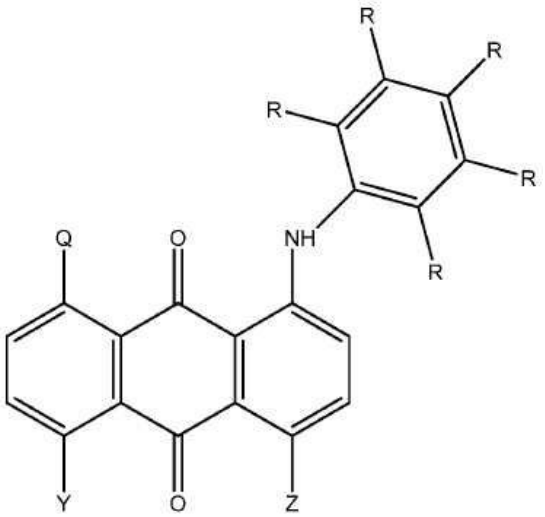
### 청구항 7

제1항에 있어서, 단계 a) 및 단계 b)는 모두 티타늄 화합물의 부재 하에 수행되는, 공정.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 단계 a)의 혼합물은 구조식 A로 표시되는 안트라퀴논 화합물을 추가로 포함하되

[구조식 A]




(식 중, 각각의 R은 독립적으로 H, OH, $C_1$-$C_6$ 알킬, $NHCOCH_3$, $SO_2NHC_6H_{11}$로 이루어진 군으로부터 선택되고, 각각의 Q, Y, 및 Z는 독립적으로 H, OH, $NH_2$, 및 NHR'으로부터 선택되고, R'은 사이클로헥실 또는 치환된 아릴임),

상기 안트라퀴논 화합물은 상기 중합체의 총 중량을 기준으로 약 1 ppm 내지 약 20 ppm 범위의 양으로 상기 혼합물에 존재하는, 공정.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 안트라퀴논 화합물은 1,4-비스[(2,4,6-트리메틸페닐)아미노]안트라센-9,10-디온인, 공정.

**청구항 10**

제8항에 있어서, 단계 a)의 혼합물은 인 화합물을 추가로 포함하되, 인은 상기 중합체의 총 중량을 기준으로 약 1 ppm 내지 약 50 ppm 범위의 양으로 상기 혼합물에 존재하는, 공정.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 단계 a)의 혼합물은 인 화합물을 추가로 포함하되, 인은 상기 중합체의 총 중량을 기준으로 약 1 ppm 내지 약 50 ppm 범위의 양으로 상기 혼합물에 존재하는, 공정.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 단계 b)로부터 얻은 중합체는 적어도 0.60 dL/g의 고유 점도를 갖는, 공정.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

c) 단계 b)로부터 얻은 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 약 110℃ 내지 약 130℃ 범위의 온도에서 결정화시켜, 결정화된 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 얻는 단계를 추가로 포함하는 공정.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

d) 상기 결정화된 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 상기 중합체의 융점 미만의 온도에서 고상으로 중합하는 단계를 추가로 포함하는 공정.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 상기 공정은 회분식, 반연속식, 또는 연속식인, 공정.

**청구항 16**

제1항의 공정에 의해 얻은 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체.

**청구항 17**

제1항에 있어서, 단계 a)의 혼합물에 폴리(알킬렌 에테르)글리콜이 존재하고, 상기 폴리(알킬렌 에테르 글리콜)은 폴리(에틸렌 에테르) 글리콜, 폴리(1,2-프로필렌 에테르) 글리콜, 폴리(트리메틸렌 에테르) 글리콜, 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜 및 폴리(에틸렌-코-테트라메틸렌 에테르) 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 중합체는 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 경질 분절 및 폴리(알킬렌 에테르 퓨란디카복실레이트) 연질 분절을 포함하는 블록 공중합체인, 공정.

**청구항 18**

제17항의 공정에 의해 얻은, 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 경질 분절 및 폴리(알킬렌 에테르 퓨란디카복실레이트) 연질 분절 단위를 포함하는 공중합체.

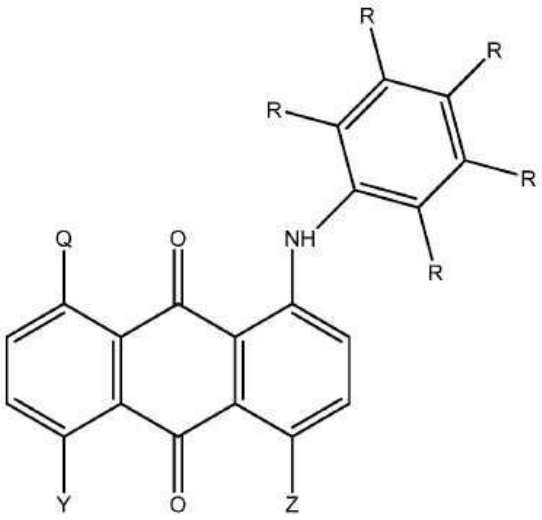
**청구항 19**

폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 제조하는 공정에서 중축합 속도를 증가시키는 방법으로서,

a) 혼합물을 약 140℃ 내지 약 220℃ 범위의 온도에서 접촉시켜 예비중합체를 형성하는 단계

(상기 혼합물은 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르, 1,3-프로판디올, 아연 화합물, 및 구조식 A로 표시되는 안트라퀴논 화합물을 포함하고,

[구조식 A]




식 중, 각각의 R은 독립적으로 H, OH, $C_1$-$C_6$ 알킬, $NHCOCH_3$, $SO_2NHC_6H_{11}$로 이루어진 군으로부터 선택되고, 각각의 Q, Y, 및 Z는 독립적으로 H, OH, $NH_2$, 및 NHR'으로부터 선택되고, R'은 사이클로헥실 또는 치환된 아릴이고,

상기 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 대 상기 1,3-프로판디올의 몰비는 1:1.3 내지 1:2.2의 범위임); 및

b) 상기 예비중합체를 감압 하에서 약 220℃ 내지 약 260℃ 범위의 온도로 가열하여 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 형성하는 단계

를 포함하는 방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2017년 2월 24일 출원된 미국 가출원 제62/462,948호에 대한 우선권을 주장하며, 그 전체는 본원에 참조로 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 발명은 아연 촉매를 이용한 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 제조 공정에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0005] 폴리에스테르는 산업적으로 의미 있는 중요한 부류의 중합체이다. 폴리에스테르는 의류, 카펫, 포장 필름, 페인트, 전자 장치, 및 운송을 비롯한 많은 산업 분야에서 사용된다. 일반적으로, 폴리에스테르는 하나 이상의 2가 산 또는 이의 에스테르를 하나 이상의 디올과 축합시켜 제조되며, 출발 물질은 석유로부터 유래된다.

[0006] 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트)(PTF)는 출발 물질인 퓨란 디카복실산 또는 이의 에스테르 및 1,3-프로판디올이 바이오매스 공급원료로부터 생성될 수 있는 중요한 새로운 중합체이다. 퓨란 디카복실산(FDCA)은 (많은 공급원, 예를 들어 바이오매스 및/또는 고과당 옥수수 시럽으로부터 쉽게 구할 수 있는) 하이드록시메틸 푸르푸랄의 산화에 의해 생성될 수 있고, 1,3-프로판디올은 당의 발효에 의해 생성될 수 있다. 이들 재료는 모두 산업적으로 상당한 양으로 생산되기 시작하고 있는 재생 가능한 재료이다.

[0007] PTF는 100% 재생 가능한 재료로 만들어 질 수 있지만, 중합체의 생산은 상당한 도전 과제였다. 예를 들어, PTF를 제조하기 위해 에스테르교환 및 중축합에 일반적으로 사용되는 티타늄 촉매는 PTF에 바람직하지 않은 황색을 부여할 수 있는 불순물을 생성할 수도 있다.

[0008] 색을 덜 띠는 PTF를 제조하는 공정이 필요하다.

## 발명의 내용

[0009] 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 제조하는 공정, 이러한 공정에 의해 제조된 중합체, 및 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트 중합체)를 제조하는 공정에서 중축합 속도를 증가시키는 방법이 본원에 개시된다. 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 경질 분절 및 폴리(알킬렌 에테르 퓨란디카복실레이트) 연질 분절을 포함하는 블록 공중합체를 제조하는 공정, 및 이러한 공정에 의해 제조된 공중합체가 또한 개시된다. 일 구현예에서 하기 단계들을 포함하는 공정이 개시된다.

[0010] a) 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르, 1,3-프로판디올, 아연 화합물, 및 선택적으로 폴리(알킬렌 에테르) 디올을 포함하는 혼합물을 약 120℃ 내지 약 220℃ 범위의 온도에서 접촉시켜 예비중합체를 형성하는 단계

[0011] (퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 대 1,3-프로판디올의 몰비는 1:1.3 내지 1:2.2의 범위임); 및

[0012] b) 예비중합체를 감압 하에서 약 220℃ 내지 약 260℃ 범위의 온도로 가열하여 중합체를 형성하는 단계.

[0013] 일 구현예에서, 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르는 2,5-퓨란디카복실레이트 디메틸 에스테르이고, 중합체는 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트)이다. 다른 구현예에서, 단계 a)의 혼합물은 하기 개시된 구조식 A로 표시되는 안트라퀴논 화합물을 추가로 포함한다. 또 다른 구현예에서, 아연 화합물은 아세트산아연, 아연 아세틸아세토네이트, 글리콜산아연, 아연 p-톨루엔설포네이트, 탄산아연, 아연 트리플루오로아세테이트, 산화아연, 또는 질산아연을 포함한다. 다른 구현예에서, 아연 화합물의 농도는 중합체의 총 중량을 기준으로 약 20 ppm 내지 약 300 ppm의 범위이다. 추가 구현예에서, 단계 a)의 혼합물은 인 화합물을 추가로 포함하고, 인 화합물은 중합체의 총 중량을 기준으로 약 1 ppm 내지 약 50 ppm 범위의 양으로 혼합물에 존재한다.

[0014] 일 구현예에서, 공정의 단계 a)는 티타늄 화합물의 부재 하에 수행된다. 다른 구현예에서, 공정의 단계 b)는 티타늄 화합물의 부재 하에 수행된다. 다른 구현예에서, 공정의 단계 a) 및 단계 b)는 모두 티타늄 화합물의 부재 하에 수행된다.

[0015] 다른 구현예에서, 공정은

[0016] c) 단계 b)로부터 얻은 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 약 110℃ 내지 약 130℃ 범위의 온도에서 결정화시켜, 결정화된 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 얻는 단계를 추가로 포함한다.

[0017] 또 다른 구현예에서, 공정은

[0018] d) 결정화된 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 중합체의 융점 미만의 온도에서 고상으로 중합하는

단계를 추가로 포함한다.

[0019] 다른 구현예에서, 단계 a)의 혼합물에 폴리(알킬렌 에테르)글리콜이 존재하고, 폴리(알킬렌 에테르 글리콜)은 폴리(에틸렌 에테르) 글리콜, 폴리(1,2-프로필렌 에테르) 글리콜, 폴리(트리메틸렌 에테르) 글리콜, 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜 및 폴리(에틸렌-코-테트라메틸렌 에테르) 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택되며, 중합체는 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 경질 분절 및 폴리(알킬렌 에테르 퓨란디카복실레이트) 연질 분절을 포함하는 블록 공중합체이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0020] 본원에 인용된 모든 특허, 특허 출원, 및 공보는 그 전체가 본원에 참조로 포함된다.

[0021] 본원에 사용된 용어 "구현예" 또는 "발명"은 한정하려는 것이 아니라 청구범위에 정의되거나 본원에 기술된 임의의 구현예에 일반적으로 적용된다. 이들 용어는 본원에서 상호교환적으로 사용된다.

[0022] 본 명세서에서, 여러 용어 및 약어가 사용된다. 달리 명시하지 않는 한, 다음 정의가 적용된다.

[0023] 요소 또는 성분에 대한 단수형은 요소 또는 성분의 경우(즉, 발생)의 수와 관련하여 비제한적인 것이다. 따라서, 단수형은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 요소 또는 성분의 단수형은 그 수가 명백히 단수임을 의미하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0024] "포함하는"이란 용어는 청구범위에서 나타내는 언급된 특징, 정수, 단계, 또는 성분의 존재를 의미하지만, 하나 이상의 다른 특징, 정수, 단계, 성분 또는 이의 그룹의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다. "포함하는"이란 용어는 "본질적으로 ~로 이루어진" 및 "~로 이루어진"이란 용어에 의해 포함되는 구현예를 포함하려는 것이다. 유사하게, "본질적으로 ~로 이루어진"이란 용어는 "~로 이루어진"이란 용어에 의해 포함되는 구현예를 포함하려는 것이다.

[0025] 존재하는 경우, 모든 범위는 포괄적이며 조합 가능하다. 예를 들어, "1 내지 5"의 범위가 언급된 경우, 언급된 범위는 "1 내지 4", "1 내지 3", "1~2", "1~2 및 4~5", "1~3 및 5" 등의 범위를 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[0026] 수치와 관련하여 본원에 사용된 용어 "약"은 문맥에서 이 용어가 달리 구체적으로 정의되지 않는 한, 그 수치의 +/- 0.5의 범위를 나타낸다. 예를 들어, 어구 "약 6의 pH 값"은 그 pH 값이 구체적으로 달리 정의되지 않는 한, 5.5 내지 6.5의 pH 값을 나타낸다.

[0027] 본 명세서 전체에 걸쳐 주어진 모든 최대 수치 제한은, 마치 모든 하한 수치 제한이 본원에 명백하게 적힌 것처럼, 이러한 모든 하한 수치 제한을 포함하려는 것이다. 본 명세서 전체에 걸쳐 주어진 모든 최소 수치 제한은, 마치 더 큰 모든 수치 제한이 본 설명에 명백하게 적힌 것처럼, 이러한 더 큰 모든 수치 제한을 포함할 것이다. 본 명세서 전체에 걸쳐 주어진 모든 수치 범위는 마치 더 좁은 모든 수치 범위 전부가 본 설명에 명백하게 적힌 것처럼 이러한 더 넓은 수치 범위 내에 있는 더 좁은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0028] 당업자가 다음의 상세한 설명을 읽으면 본 발명의 특징 및 장점을 보다 쉽게 이해할 것이다. 명확성을 위해 개별적인 구현예의 맥락에서 전술하고 후술한 본 발명의 특정 특징들은 단일 요소로 조합하여 제공될 수도 있음을 이해해야 한다. 역으로, 간결성을 위해, 단일 구현예의 맥락에서 기술되는 본 발명의 다양한 특징은 개별적으로 또는 임의의 하위 조합으로 제공될 수도 있다. 또한, 단수형의 언급은 문맥에서 달리 명시하지 않는 한 복수형을 포함할 수도 있다(예를 들어, 단수형은 하나 이상을 지칭할 수 있다).

[0029] 본 출원에 명시된 다양한 범위의 수치의 사용은, 달리 명시하지 않는 한, 기재된 범위 내의 최소값과 최대값 모두 앞에 단어 "약"이 있는 것처럼 근사치로 표시된다. 이러한 방식으로, 범위 내의 값과 실질적으로 동일한 결과를 달성하도록 기재 범위 상하의 약간의 편차가 사용될 수 있다. 또한, 이러한 범위의 개시는 최소값과 최대값 사이의 모든 값을 포함하는 연속적인 범위로 의도된 것이다.

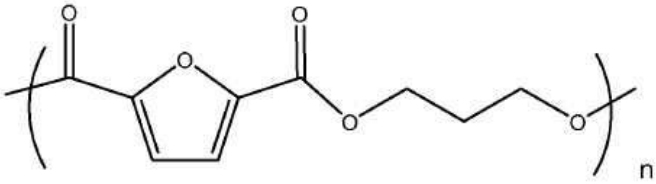
[0030] 본원에 사용된 바와 같이,

[0031] 어구 "폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트)" 또는 PTF는 1,3-프로판디올과 퓨란 디카복실산으로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 중합체를 의미한다. 일부 구현예에서, 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트)는 1,3-프로판디올과 퓨란 디카복실산으로부터 유도된 반복 단위를 95 몰% 이상 포함한다. 또 다른 구현예에서, 1,3-프로판디올 및 퓨란 디카복실산 반복 단위의 몰%는 95 또는 96 또는 97 또는 98 또는 99 몰% 이상이며, 몰%는 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트)를 형성하는 단량체의 총량 기준이다. 일부 구현예에서, 퓨란 디카복실산은 2,3-퓨

란 디카복실산, 2,4-퓨란 디카복실산, 2,5-퓨란 디카복실산, 또는 이들의 조합이다. 다른 구현예에서, 퓨란 디카복실산은 2,5-퓨란 디카복실산이다.

[0032] 용어 "트리메틸렌 퓨란디카복실레이트 반복 단위"는 교번하는 퓨란디카복실레이트 및 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 기로 이루어진 구조를 반복 단위로 갖는 중합체를 의미하며, "퓨란디카복실레이트"는 퓨란-2,3-디카복실레이트, 퓨란-2,4-디카복실레이트, 및 퓨란-2,5-디카복실레이트를 포함한다. 이 반복 단위의 분자량은 196 g/몰이다. 용어 "트리메틸렌 퓨란-2,5-디카복실레이트 반복 단위"는 화학식 I에 따른, 교번하는 퓨란-2,5-디카복실레이트 및 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 기로 이루어진 구조를 반복 단위로 갖는 중합체를 의미한다.

[0033] [화학식 I]

[0034] 

[0035] 유사하게, 용어 "트리메틸렌 퓨란-2,4-디카복실레이트 반복 단위"는 교번하는 퓨란-2,4-디카복실레이트 및 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 기로 이루어진 구조를 반복 단위로 갖는 중합체를 의미하고, 용어 "트리메틸렌 퓨란-2,3-디카복실레이트 반복 단위"는 교번하는 퓨란-2,3-디카복실레이트 및 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 기로 이루어진 구조를 반복 단위로 갖는 중합체를 의미한다. n의 값(반복 단위의 수)은 예를 들어 10 내지 1000, 또는 50~500, 또는 25~185, 또는 80~185일 수 있다.

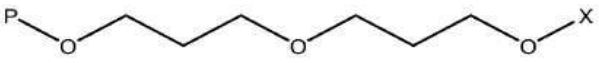
[0036] 중합체 내 반복 단위의 수에 따라, 고유 점도는 변할 수 있다.

[0037] 어구 "중합체 백본" 및 "중합체의 주쇄"는 본원에서 상호교환적으로 사용되며, 서로 공유 결합된 2개 이상의 단량체 단위가 연속적인 중합체 사슬을 생성함을 의미한다.

[0038] 본원에 사용된 어구 "말단기"는 중합체 백본의 말단에 존재하는 반응성 또는 비반응성 작용기를 의미한다.

[0039] 어구 중합체의 "디-프로판디올" 또는 "디-PDO" 반복 단위 또는 말단기는 화학식 II에 따른 구조를 갖는 단위를 의미한다.

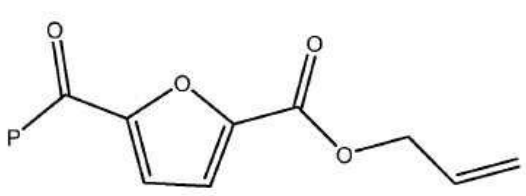
[0040] [화학식 II]

[0041] 

[0042] 식 중, P는 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트)이고, X는 P 또는 수소이다. 디-PDO 기는 X가 수소인 말단기일 수 있거나, 디-PDO기는 X가 P인 중합체 백본 내의 반복 단위일 수 있다.

[0043] 어구 "알릴 말단기"는, 예를 들어 화학식 III에 따른, 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체 말단의 알릴기를 의미한다.

[0044] [화학식 III]

[0045] 

[0046] 식 중, P는 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 나타낸다.

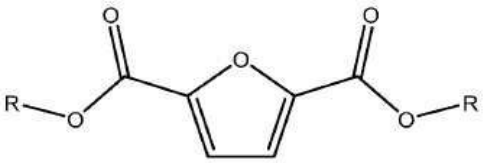
[0047] 어구 "알킬 에스테르 말단기"는 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체 말단의 알킬 에스테르기를 의미한다. 일부 구현예에서, 알킬 말단기는 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸일 수 있다.

[0048] 어구 "카복실산 말단기"는 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체 말단의 카복실산기를 의미한다.

[0049] 어구 "탈카복실 말단기"는 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체 말단의 퓨란 고리가 카복실산기를 갖지 않음을 의미한다.

[0050] 어구 "환상 올리고에스테르"는 화학식 I에 따른 구조의 2개 내지 8개의 반복 단위로 이루어진 환상 화합물을 의미한다. 어구 "환상 2량체 올리고에스테르"는 화학식 IV에 따른 구조를 갖는 2량체를 의미한다.

[0051] [화학식 IV]

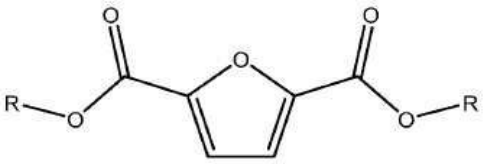
[0052] 

[0053] 그 외 환상 올리고에스테르는 화학식 I의 반복 단위의 3량체, 4량체, 5량체, 6량체, 7량체, 및 8량체를 포함한다.

[0054] 어구 "퓨란 디카복실산"은 2,3-퓨란 디카복실산; 2,4-퓨란 디카복실산; 및 2,5-퓨란 디카복실산을 포함한다. 일 구현예에서, 퓨란 디카복실산은 2,3-퓨란 디카복실산이다. 일 구현예에서, 퓨란 디카복실산은 2,4-퓨란 디카복실산이다. 일 구현예에서, 퓨란 디카복실산은 2,5-퓨란 디카복실산이다.

[0055] 어구 "퓨란디카복실레이트 디알킬 에스테르"는 퓨란 디카복실산의 디알킬 에스테르를 의미한다. 일부 구현예에서, 퓨란디카복실레이트 디알킬 에스테르는 화학식 V에 따른 구조를 가질 수 있다.

[0056] [화학식 V]

[0057] 

[0058] 식 중, 각각의 R은 독립적으로 $C_1$ 내지 $C_8$ 알킬이다. 일부 구현예에서, 각각의 R은 독립적으로 메틸, 에틸, 또는 프로필이다. 다른 구현예에서, 각각의 R은 메틸이고, 퓨란 디카복실레이트 디알킬 에스테르는 2,5-퓨란 디카복실 디메틸 에스테르(FDME)이다. 또 다른 구현예에서, 각각의 R은 에틸이고, 퓨란 디카복실레이트 디알킬 에스테르는 2,5-퓨란 디카복실 디에틸 에스테르이다.

[0059] 용어 "a* 값", "b* 값", 및 "L* 값"은 CIE L*a*b* 색 공간에 따른 색을 의미한다. a* 값은 적색의 정도(양의 값) 또는 녹색의 정도(음의 값)를 나타낸다. b* 값은 황색의 정도(양의 값) 또는 청색의 정도(음의 값)를 나타낸다. L* 값은 색 공간의 밝기를 나타내며, 0은 흑색을 나타내고 100은 확산 백색을 나타낸다. 중합체의 황색도는 황색도 지수(YI)로도 나타낸다(YI 값이 더 높을수록 더 황색을 띤다).

[0060] 용어 "예비중합체"는 적어도 하나의 트리메틸렌 퓨란디카복실레이트 반복 단위, 비스(1,3-프로판디올)퓨란디카복실레이트를 갖는 비교적 낮은 분자량의 화합물 또는 올리고머를 의미한다. 일반적으로, 예비중합체는 약 196 내지 약 6000 g/몰 범위의 분자량을 갖는다. 가장 작은 예비중합체는 일반적으로 비스(1,3-프로판디올) 퓨란디카복실레이트인 반면, 가장 큰 것은 2개 내지 30개 범위의 트리메틸렌 퓨란디카복실레이트 반복 단위를 가질 수 있다.

[0061] 본원에 사용된 "중량 평균 분자량" 또는 "$M_w$"는 다음과 같이 계산된다.

[0062] $M_w = \Sigma N_i M_i^2 / \Sigma N_i M_i$; 여기서, $M_i$는 사슬의 분자량이고 $N_i$는 그 분자량을 갖는 사슬의 개수이다. 중량 평균 분자량은 가스 크로마토그래피(GC), 고압 액체 크로마토그래피(HPLC), 및 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 등의 기술에 의해 측정될 수 있다.

[0063] 본원에 사용된 "수 평균 분자량" 또는 "$M_n$"은 샘플 내 모든 중합체 사슬의 통계적 평균 분자량을 의미한다. 수 평균 분자량은 $M_n = \Sigma N_i M_i / \Sigma N_i$로서 계산되며, 여기서, $M_i$는 사슬의 분자량이고 $N_i$는 그 분자량을 갖는 사슬의 개수이다. 중합체의 수 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피, Mark-Houwink 식을 통한 점도측정법, 및 증기압

삼투압법, 말단기 결정, 또는 양성자 NMR과 같은 총괄적 방법 등의 기술에 의해 측정될 수 있다.

[0064] 일부 구현예에서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 공정에 관한 것이다.

[0065] a) 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르, 1,3-프로판디올, 아연 화합물, 및 선택적으로 폴리(알킬렌 에테르) 디올을 포함하는 혼합물을 약 120℃ 내지 약 220℃ 범위의 온도에서 접촉시켜 예비중합체를 형성하는 단계

[0066] (퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 대 1,3-프로판디올의 몰비는 1:1.3 내지 1:2.2의 범위임); 및

[0067] b) 예비중합체를 감압 하에서 약 220℃ 내지 약 260℃ 범위의 온도로 가열하여 중합체를 형성하는 단계.

[0068] 공정의 일 구현예에서, 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르는 2,5-퓨란디카복실레이트 디메틸 에스테르이고, 중합체는 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트)이다.

[0069] 다른 폴리에스테르와 마찬가지로, 폴리(트리메틸렌-2,5-퓨란디카복실레이트) 중합체(PTF)의 성질은, 예를 들어 그 구조, 조성, 분자량, 및 결정화도 특성에 의존한다. 일반적으로, 분자량이 높을수록 기계적 성질이 더 우수하다. 고분자량의 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트)를 제조하기 위한 본원에 개시된 공정에서, PTF는 직접 에스테르화 또는 에스테르 교환(에스테르교환), 및 최종 중합체의 용융 온도보다 높은 온도에서의 중축합을 포함하는 2단계 용융 중합으로 제조된다. 중축합 단계 후, 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체는 결정화될 수 있고, 이어서 필요에 따라 중합체의 융점 미만의 온도에서 고상으로 중합될 수 있다.

[0070] 본원에 개시된 바와 같이, 적어도 0.6 dL/g의 고유 점도 및/또는 적어도 15,000 g/몰의 수 평균 분자량을 갖는 PTF 중합체는 고상 중합 없이 용융 중합 공정으로 제조된다.

[0071] PTF 중합체의 분자량은 여러 기술, 예를 들어 말단기 분석으로부터 수 평균 분자량을 제공하는 양성자 NMR, 수 평균 분자량과 중량 평균 분자량 및 고유 점도를 제공하는 크기 배제 크로마토그래피로 측정될 수 있다. 개시된 공정에 따라 제조된 PTF 중합체의 고유 점도는 표준 방법에 의해, 예를 들어 본원의 하기 실험 섹션에 개시된 바와 같이 측정될 수 있고, 0.6 내지 1.20 dL/g의 범위일 수 있다. 다른 구현예에서, 고유 점도는 0.70 내지 1.00 dL/g, 또는 0.70 내지 0.90 dL/g, 또는 0.70 내지 0.80 dL/g의 범위일 수 있다. 본 발명의 공정에 따라 제조된 PTF 중합체의 수 평균 분자량($M_n$)은 15,000 내지 40,000 g/몰의 범위일 수 있다. 다른 구현예에서, 수 평균 분자량은 15,000 내지 30,000 g/몰 또는 15,000 내지 25,000 g/몰의 범위일 수 있다. PTF 중합체의 중량 평균 분자량($M_w$)은 30,000 내지 80,000 g/몰, 또는 30,000 내지 70,000 g/몰, 또는 30,000 내지 60,000 g/몰의 범위일 수 있다.

[0072] 시차 주사 열량측정(DSC) 결과, 개시된 용융 중합 공정을 이용해 제조된 PTF 중합체는 중합체 샘플이 10℃/분으로 가열되는 경우 융점을 갖지 않는 것으로 나타났으며, 이는 중합체가 대부분 비정질 상태임을 나타낸다. 결정화된 PTF 중합체를 제조하기 위해, 비정질 PTF 중합체는 저온 결정화 온도로 가열되며, 예를 들어 100 내지 130℃ 범위의 온도로 가열하여 융점이 측정될 수 있는 결정화된 PTF 중합체를 얻는다. 결정화된 PTF 중합체의 용융 온도는 반복 단위 I의 분자 구조와 결정화 속도 및 형태에 의존한다. PTF 중합체의 분자량이 증가함에 따라, 결정화 속도는 감소하고, 따라서 용융 온도가 감소한다. 형성된 결정의 용융 온도($T_m$) 및 엔탈피 또는 융해열($\Delta H_m$)은 DSC의 열-냉각 및 열 사이클로부터 측정된다. 순수한 결정질 중합체의 융해열은 중합체의 결정화도를 추정하기 위해 100% 결정질 PTF의 이론적인 용융열과 함께 사용될 수 있는 중요한 파라미터이다. 백분율 결정화도는 취성, 인성, 강성 또는 모듈러스, 광학적 선명도, 크리프 또는 저온 유동, 장벽 저항(가스의 유입 또는 유출 방지 기능), 및 장기 안정성을 비롯해 반결정질 중합체가 나타내는 많은 주요 특성과 직접적으로 관련된다.

[0073] 결정화된 PTF 중합체는 중합체가 10℃/분으로 가열되는 경우 DSC에서 다수의 피크를 갖는 넓은 용융 온도 범위를 가질 수 있는 반면, 중합체가 매우 느린 속도, 예를 들어 1℃/분으로 가열되는 경우에는 하나의 좁은 피크를 얻을 수 있다. 결정화된 PTF 중합체의 주 피크의 용융 온도는 제1 가열 DSC 스캔으로부터 측정되며, 155 내지 185℃, 바람직하게는 165 내지 185℃의 범위이다. 중합체의 유리 전이 온도는 10℃/분 속도의 제2 가열 DSC 스캔에서 얻어지며, 57 내지 62℃의 범위 내이다.

[0074] 결정질 PTF의 물리적, 기계적, 및 광학적 성질은 중합체의 형태적 특징, 예를 들어 중합체 크기, 형상, 완전성, 방향성, 및/또는 부피 분율에 크게 의존한다. 결정화 속도는 일반적으로 특정 온도에서의 분 또는 초 단위의 등온 반결정화 시간($t_{1/2}$) 값을 사용하여 표현되며, DSC 실험으로부터 얻을 수 있다. 등온 결정화 온도는 PTF 중합체의 유리 전이 온도($T_g$)와 융점($T_m$) 사이이며, 70~160℃ 범위의 다양한 온도에서 측정될 수 있다. 등온 용융 결정화 후의 후속 DSC 가열 기록은 중합체의 용융 거동에 관한 정보를 제공할 수 있다. 반결정화 시간 및 결정화

속도는 결정화 온도, 평균 분자량, 분자량 분포, 중합체의 사슬 구조, 임의의 공단량체, 조핵제, 및 가소제의 존재와 같은 인자에 의존한다. 용융 중합 공정에서의 분자량 증가는 결정화 속도를 감소시키므로, 용융물로부터 제조된 중합체는 대부분 비정질이다. 일반적으로, 결정화 속도가 느린 중합체는 공학 및 포장 용도에서의 사용이 제한된다.

[0075] 용융 중합 공정으로 제조된 폴리에스테르는 환상 올리고머 에스테르를 불순물로서 포함하는 것으로 알려져 있다. 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)의 경우, 환상 올리고머 에스테르의 대부분은 일반적으로 2 내지 4 중량%의 양으로 존재하는 환상 3량체이다. 대조적으로, 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)의 경우, 환상 올리고머 에스테르의 주요 종은 2.5 중량% 이상으로 중합체에 존재할 수 있는 환상 2량체이다. 환상 올리고머 에스테르 불순물은 중합, 가공 중에 문제가 될 수 있고, 사출 성형 부품, 의류 섬유, 필라멘트, 및 필름과 같은 최종 용도에서 문제가 될 수 있다. 중합체 중의 환상 올리고머 에스테르 농도를 낮추면, 예를 들어 섬유 방사 중의 와이프 사이클(wipe cycle) 시간 연장, 사출 성형 부품의 올리고머 블루밍(blooming) 감소, 및 필름의 블러싱(blushing) 감소에 의해 중합체 제조에 긍정적인 영향을 미칠 수 있다.

[0076] 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)와 같은 폴리에스테르 중의 환상 올리고머 에스테르의 함량을 줄이는 한 가지 방법은 고상 중합을 이용하는 것이다. PTF 중합체에서의 주요 환상 올리고에스테르는 환상 2량체이다. 중합체 중의 2량체를 포함한 환상 에스테르의 총량은 실험 섹션에 기술된 바와 같이 양성자 NMR 분석으로 측정될 수 있다.

[0077] 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체는 중합체 사슬의 열 또는 열산화 분해, 용융 중합 조건 중의 다른 부반응, 및 단량체(들) 내 불순물로 인한, 하이드록실기 이외의 말단기, 예를 들어 알릴, 카복실산, 탈카복실산, 알킬에스테르, 알데히드, 및 디-PDO를 포함할 수 있다. 하이드록실기 이외의 말단기의 형성을 최소화하는 것이 바람직하다.

[0078] 일 구현예의 공정의 단계 a)에서, 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르, 1,3-프로판디올, 선택적으로 폴리(알킬렌 에테르) 디올, 및 아연 화합물로 이루어지거나, 본질적으로 이들로 이루어진 혼합물이 120℃ 내지 220℃ 범위의 온도에서 접촉되어 예비중합체를 형성한다. "본질적으로 ~로 이루어진"이란 퓨란 디카복실레이트 에스테르 또는 1,3-프로판디올이 아닌 1 중량% 이하의 다른 디에스테르, 2가산, 또는 폴리올 단량체가 혼합물에 존재함을 의미한다. 다른 구현예에서, 제1 단계에서 접촉된 혼합물에는 산 작용성 성분, 예를 들어 퓨란디카복실산과 같은 산 작용성 단량체가 없거나 본질적으로 없다. 본원에 사용된 "~가 본질적으로 없는"은 혼합물이 혼합물 중의 단량체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만의 산 작용성 단량체를 포함함을 의미한다. 다른 구현예에서, 산 작용성 단량체의 양은 4% 또는 3% 또는 2% 또는 1% 미만이거나, 산 작용성 단량체의 양은 0%이다. 중합 공정 중 산의 존재는 최종 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트)의 색상의 증가로 이어질 수 있는 것으로 확인되었고, 따라서 산의 양은 가능한 낮게 유지되어야 한다.

[0079] 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르는 알려진 임의의 디에스테르, 예를 들어 에스테르기에 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르일 수 있다. 용어 "퓨란디카복실산 디알킬 에스테르"는 본원에서 용어 "퓨란디카복실레이트 디알킬 에스테르"와 상호교환적으로 사용된다. 일부 구현예에서, 퓨란디카복실레이트 디알킬 에스테르는 퓨란디카복실레이트 디메틸 에스테르, 퓨란디카복실레이트 디에틸 에스테르, 퓨란디카복실레이트 디프로필 에스테르, 퓨란디카복실레이트 디부틸 에스테르, 퓨란디카복실레이트 디펜틸 에스테르, 퓨란디카복실레이트 디헥실 에스테르, 퓨란디카복실레이트 디헵틸 에스테르, 퓨란디카복실레이트 디옥틸 에스테르, 또는 이들의 조합이다. 다른 구현예에서, 퓨란디카복실레이트 디알킬 에스테르는 퓨란디카복실레이트 디메틸 에스테르, 퓨란디카복실레이트 디에틸 에스테르, 또는 퓨란디카복실레이트 디메틸 에스테르와 퓨란디카복실레이트 디에틸 에스테르의 혼합물이다. 퓨란디카복실레이트 디알킬 에스테르의 에스테르기는 퓨란 고리의 2,3-, 2,4-, 또는 2,5- 위치에 위치할 수 있다. 일부 구현예에서, 퓨란디카복실레이트 디알킬 에스테르는 2,3-퓨란디카복실레이트 디알킬 에스테르; 2,4-퓨란디카복실레이트 디알킬 에스테르; 2,5-퓨란디카복실레이트 디알킬 에스테르; 또는 이들의 혼합물이다. 또 다른 구현예에서, 퓨란디카복실레이트 디알킬 에스테르는 2,5-퓨란디카복실레이트 디알킬 에스테르인 반면, 또 다른 구현예에서, 퓨란디카복실레이트 디알킬 에스테르는 2,5-퓨란디카복실레이트 디메틸 에스테르이다.

[0080] 접촉 단계에서, 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 대 1,3-프로판디올의 몰비는 1:1.3 내지 1:2.2의 범위이다. 다시 말해, 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 1 몰당 1.3 몰 이상 2.2 몰 이하의 1,3-프로판디올이 사용될 수 있다. 원칙적으로, 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 1 몰당 2.2 몰 초과의 1,3-프로판디올이 사용될 수 있지만, 2.2 몰 초과의 1,3-프로판디올은 거의 이점이 없으며, 미반응 1,3-프로판디올의 적어도 일부를 제거하는 데 필

요한 시간 및 에너지의 양을 증가시킬 수 있다. 다른 구현예에서, 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 대 1,3-프로판디올의 몰비는 1:1.3 내지 1:2.1, 또는 1:1.3 내지 1:2.0의 범위일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 대 1,3-프로판디올의 비는 1:1.4 내지 1:1.8 또는 1:1.5 내지 1:1.8의 범위일 수 있다.

[0081] 아연 화합물은 접촉 단계에 존재하고 에스테르교환 반응에 대한 촉매로서 작용하며, 이 반응에서 중합체 백본 내에 퓨란디카복실레이트 모이어티를 갖는 예비중합체가 형성된다. 혼합물 중의 아연 금속 또는 양이온으로서 아연의 농도는 중합체의 중량을 기준으로 20 백만분율(ppm) 내지 300 ppm의 범위이다. 중합체의 중량은 첨가된 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르의 몰수에 반복 단위의 질량을 곱하여 계산될 수 있다. 다른 구현예에서, 접촉 단계에 존재하는 아연의 양은 25 내지 250 ppm, 또는 30 내지 200 ppm, 또는 20 내지 200 ppm, 또는 40 내지 150 ppm, 또는 50 내지 100 ppm의 범위일 수 있다. 적합한 아연 화합물은, 예를 들어 아세트산아연, 아연 아세틸아세토네이트, 글리콜산아연, 아연 *p*-톨루엔설포네이트, 탄산아연, 아연 트리플루오로아세테이트, 산화아연, 및 질산아연을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 아연 화합물은 무수 또는 수화된 형태의 아세트산아연을 포함한다. 일 구현예에서, 아연 화합물은 아연 아세틸아세토네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 아연 화합물은 글리콜산아연을 포함한다. 일 구현예에서, 아연 화합물은 아연 *p*-톨루엔설포네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 아연 화합물은 탄산아연을 포함한다. 일 구현예에서, 아연 화합물은 아연 트리플루오로아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 아연 화합물은 산화아연을 포함한다. 일 구현예에서, 아연 화합물은 질산아연을 포함한다. 반응 중에 존재하는 활성 촉매는 반응 혼합물에 첨가된 화합물과 다를 수 있다. 적합한 아연 화합물은 상업적으로 입수할 수 있거나, 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0082] 접촉 단계 중에, 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르는 1,3-프로판디올과 에스테르교환되어 비스(1,3-프로판디올) 퓨란디카복실레이트 예비중합체 및 퓨란디카복실산 출발 물질의 에스테르의 알코올에 상응하는 알킬 알코올을 형성한다. 예를 들어, 퓨란디카복실산 디메틸 에스테르가 사용되는 경우, 예비중합체 외에도 메탄올이 형성된다. 단계 a) 중에, 알킬 알코올은 증류에 의해 제거된다. 접촉 단계는 대기압에서, 또는 다른 구현예에서는, 약간 상승되거나 감소된 압력에서 수행될 수 있다. 압력은 약 0.04 MPa 내지 약 0.4 MPa의 범위일 수 있다. 접촉 단계는 120℃ 내지 220℃ 범위, 예를 들어 150℃ 내지 220℃, 또는 160℃ 내지 220℃, 또는 170℃ 내지 215℃, 또는 180℃ 내지 210℃, 또는 190℃ 내지 210℃ 범위의 온도에서 수행된다. 시간은 일반적으로 1시간 내지 수 시간, 예를 들어 2, 3, 4, 또는 5시간, 또는 1시간과 5시간 사이의 임의의 시간이다.

[0083] 에스테르교환 단계 후, 예비중합체는 감압 하에서 220℃ 내지 260℃ 범위의 온도로 가열되어, 촉매 하의 중축합 단계에서 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 형성한다. 에스테르교환 단계에 사용된 것과 동일한 아연 화합물이 중축합 단계에서 촉매로 사용될 수 있다. 아연 화합물의 총량은 그 전체가 에스테르교환 단계 전에 첨가되거나, 두 부분으로 나누어 일부는 에스테르교환 단계 전에 첨가되고 나머지 일부는 중축합 단계 전에 첨가될 수 있다. 1,3-프로판디올 부산물은 중축합 단계 중에 제거된다. 온도는 일반적으로 220℃ 내지 260℃, 예를 들어 225℃ 내지 255℃ 또는 230℃ 내지 250℃의 범위이다. 압력은 약 1 기압 미만 내지 0.0001 기압일 수 있다. 이 단계에서, 예비중합체는 중축합 반응을 거쳐, (고유 점도 또는 용융 유속의 증가로 나타나는 바와 같이) 중합체의 분자량이 증가하고 1,3-프로판디올이 유리된다. 중축합 단계는 중합체의 고유 점도가 약 0.6 내지 1.2 dL/g에 도달하는 시간 동안 220℃ 내지 260℃ 범위의 온도에서 계속될 수 있다. 시간은 일반적으로 1시간 내지 수 시간, 예를 들어 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10시간, 또는 1시간과 10시간 사이의 임의의 시간이다. 일 구현예에서, 단계 b)로부터 얻은 중합체는 적어도 0.60 dL/g의 고유 점도를 갖는다. 중합체의 목표 고유 점도에 도달하면, 반응기 및 그 내용물을, 예를 들어 실온으로, 냉각시켜 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 얻을 수 있다.

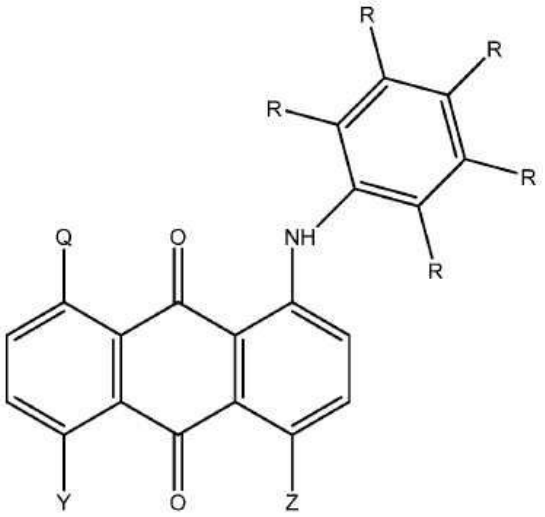
[0084] 공정 단계 a) 및 b)는 회분식, 반연속식, 또는 연속식 용융 중합 반응기에서 수행될 수 있다. 공정은 회분식, 반연속식, 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 회분식 중합 공정(에스테르화, 예비중합, 또는 중축합)은 최종 생성물을 제조하기 위해 단위 작업/단위 작업들을 통해 단계적 방식으로 진행되는 원료를 포함한다. 연속식 중합 공정은 최종 제품을 생산하기 위해 단위 작업/단위 작업들을 통해 연속적인 방식으로 진행되는 원료를 포함한다. 반응 중에 재료가 단위에 연속적으로 첨가되고 중합 후에 최종 생성물이 연속적으로 제거되는 경우 공정은 연속적인 것으로 간주된다. 반연속식 중합 공정은 회분식 공정 단계 및 연속식 공정 단계를 포함한다. 예를 들어, 예비중합체를 제조하기 위한 에스테르화 단계는 회분식으로 수행될 수 있고, 후속 중합 단계(들)는 연속적으로 수행될 수 있다.

[0085] 본원에 개시된 아연 화합물은 본원에 개시된 공정들의 단계 a) (에스테르교환) 뿐만 아니라 단계 b) (중축합)에서 촉매로서 작용할 수 있다. 일 구현예에서, 단계 a) 및 단계 b)는 모두 아연 화합물을 촉매로 사용하여 수행된다. 일 구현예에서, 단계 a) 및 단계 b)는 모두, 동일한 아연 화합물을 촉매로 사용하여 수행된다. 일 구현예

에서, 단계 a) 및 단계 b)는 모두 아연 화합물만을 촉매로 사용하여 수행된다. 일 구현예에서, 단계 a) 및 단계 b)는 모두 아연 화합물을 촉매로 사용하여 수행되고, 단계 a) 및 단계 b)는 모두 추가적인 금속 촉매 없이 수행된다. 일 구현예에서, 단계 a)는 티타늄 화합물의 부재 하에 수행된다. 다른 구현예에서, 단계 b)는 티타늄 화합물의 부재 하에 수행된다. 또 다른 구현예에서, 단계 a) 및 단계 b)는 모두 티타늄 화합물의 부재 하에 수행된다.

[0086] 다른 구현예에서, 단계 a)의 혼합물은 구조식 A로 표시되는 안트라퀴논 화합물을 추가로 포함한다.

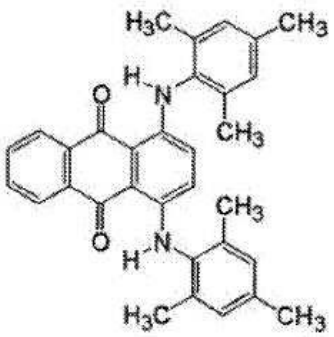
[0087] [구조식 A]

[0088] 

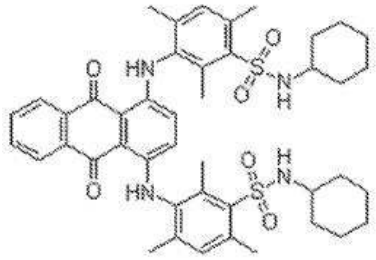

[0089] 식 중, 각각의 R은 독립적으로 H, OH, $C_1$-$C_6$ 알킬, $NHCOCH_3$, $SO_2NHC_6H_{11}$로 이루어진 군으로부터 선택되고, 각각의 Q, Y, 및 Z는 독립적으로 H, OH, $NH_2$, 및 NHR'으로부터 선택되고, R'은 사이클로헥실 또는 치환된 아릴기이다. 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르, 1,3-프로판디올, 아연 화합물, 및 선택적으로 폴리(알킬렌 에테르) 디올을 포함하는 혼합물에서, 하나 이상의 안트라퀴논 화합물이 중합체의 총 중량을 기준으로 약 1 ppm 내지 약 20 ppm 범위의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 안트라퀴논은 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm, 5 ppm, 6 ppm, 7 ppm, 8 ppm, 9 ppm, 10 ppm, 11 ppm, 12 ppm, 13 ppm, 14 ppm, 15 ppm, 16 ppm, 17 ppm, 18 ppm, 19 ppm, 또는 20 ppm (또는 이들 중 두 값 사이의 임의의 양)으로 혼합물에 존재할 수 있다.

[0090] 유용한 안트라퀴논 화합물은 상업적으로 입수할 수 있다. 바람직하게, 안트라퀴논 화합물에는 할로겐이 없다. 구조식 A로 표시되는 안트라퀴논 화합물의 예는 다음을 포함한다.

[0091] 1,4-비스(메시틸아미노)안트라퀴논 또는 1,4-비스[(2,4,6-트리메틸페닐)아미노] 안트라센으로도 알려진, 하기 구조식을 갖는 솔벤트 블루 104:

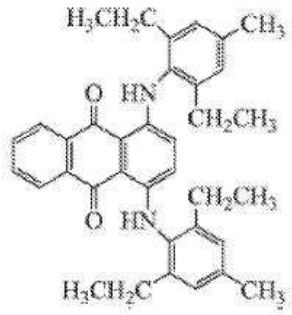
[0092] 


[0093] 4,4'-(1,4-안트라퀴노닐렌디이미노) 비스[N-사이클로헥실-2-메시틸렌설폰아미드]로도 알려진, 하기 구조식을 갖는 솔벤트 블루 45:



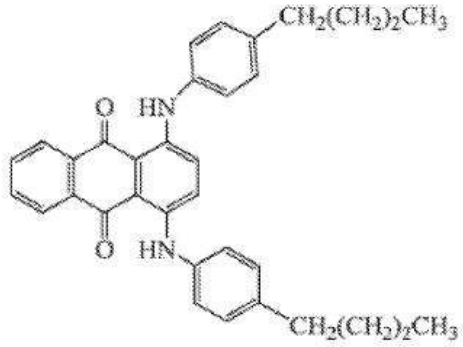
[0094]

[0095] 1,4-비스[(2,6-디에틸-4-메틸페닐) 아미노]안트라센-9,10-디온으로도 알려진, 하기 구조식을 갖는 솔벤트 블루 97:



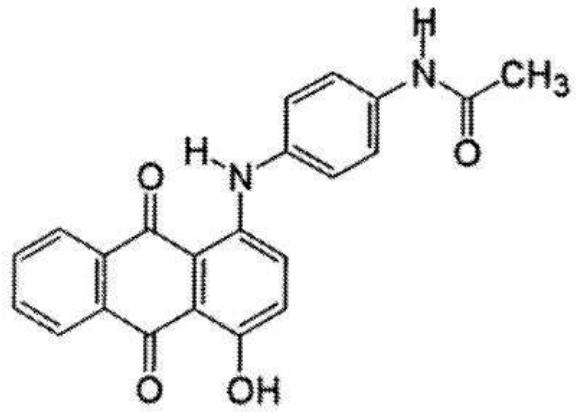
[0096]

[0097] 1,4-비스[(4-n-부틸페닐)아미노 안트라센-9,10-디온으로도 알려진, 하기 구조식을 갖는 솔벤트 블루:



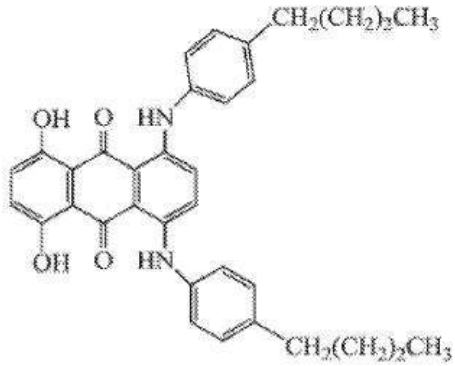
[0098]

[0099] N-(4-((9,10-디하이드로-4-하이드록시-9,10-디옥소-1-안트릴)아미노)페닐)아세트아미드로도 알려진, 하기 구조식을 갖는 솔벤트 블루 122:



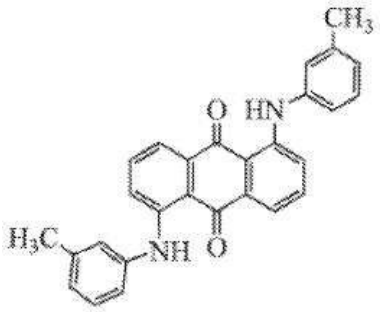
[0100]

[0101] 1,4-비스[(4-n-부틸페닐)아미노-5,8-디하이드록시]안트라센-9,10-디온으로도 알려진, 하기 구조식을 갖는 솔벤트 그린 28:



[0102]

[0103] 1,5-비스[(3-메틸페닐)아미노] 안트라센-9,10-디온으로도 알려진, 하기 구조식을 갖는 솔벤트 레드 207:



[0104]

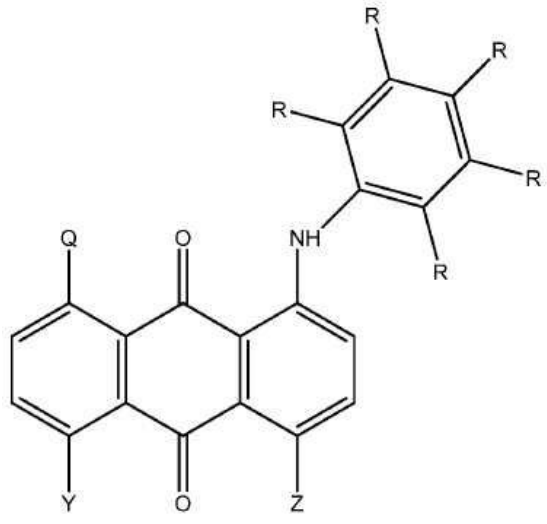
[0105] 안트라퀴논 화합물은 컬러 토너로서 작용할 수 있다. 중합체의 색은 하나 또는 둘 이상의 안트라퀴논 화합물을 사용하여 조절될 수 있다. 일부 구현예에서, 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체는 분광 색도계로 측정시 10 미만, 예를 들어 3 미만의 b* 색상 값을 갖는다. 일부 구현예에서, 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트)의 L* 색상 값은 65 초과, 예를 들어 75 초과이다.

[0106] 안트라퀴논 화합물은 중축합 속도를 향상시키기 위해 아연 화합물과 함께 공촉매로서 작용할 수도 있다. 일 구현예에서, 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 제조하는 공정에서 중축합 속도를 증가시키는 방법이 개시되고, 이 방법은

[0107] a) 혼합물을 약 120℃ 내지 약 220℃ 범위의 온도에서 접촉시켜 예비중합체를 형성하는 단계

[0108] (혼합물은 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르, 1,3-프로판디올, 아연 화합물, 및 구조식 A로 표시되는 안트라퀴논 화합물을 포함하고,

[0109] [구조식 A]



[0110]

[0111] 식 중, 각각의 R은 독립적으로 H, OH, $C_1$-$C_6$ 알킬, $NHCOCH_3$, $SO_2NHC_6H_{11}$로 이루어진 군으로부터 선택되고, 각각의

Q, Y, 및 Z는 독립적으로 H, OH, $NH_2$, 및 NHR'으로부터 선택되고, R'은 사이클로헥실 또는 치환된 아릴기이고,

[0112] 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 대 1,3-프로판디올의 몰비는 1:1.3 내지 1:2.2의 범위임); 및

[0113] b) 예비중합체를 감압 하에서 약 220℃ 내지 약 260℃ 범위의 온도로 가열하여 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 형성하는 단계를 포함한다.

[0114] 치환된 아릴기는 H, OH, $C_1$-$C_6$ 알킬, $NHCOCH_3$, 및 $SO_2NHC_6H_{11}$로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0115] 단계 a)의 혼합물이 안트라퀴논 화합물을 추가로 포함하는지 여부에 관계없이, 본원에 개시된 공정의 일부 구현예에서, 단계 a)의 혼합물은 인 화합물을 추가로 포함한다. 인의 농도는 중합체의 총 중량을 기준으로 약 1 ppm 내지 약 50 ppm의 범위일 수 있다. 예를 들어, 인의 양은 1 ppm, 2 ppm, 3, ppm, 4 ppm, 5 ppm, 6 ppm, 7 ppm, 8 ppm, 9 ppm, 10 ppm, 11 ppm, 12 ppm, 13 ppm, 14 ppm, 15 ppm, 16 ppm, 17 ppm, 18 ppm, 19 ppm, 20 ppm, 21 ppm, 22 ppm, 23 ppm, 24 ppm, 25 ppm, 26 ppm, 27 ppm, 28 ppm, 29 ppm, 30 ppm, 31 ppm, 32 ppm, 33 ppm, 34 ppm, 35 ppm, 36 ppm, 37 ppm, 38 ppm, 39 ppm, 40 ppm, 41 ppm, 42 ppm, 43 ppm, 44 ppm, 45 ppm, 46 ppm, 47 ppm, 48 ppm, 49 ppm, 또는 50 ppm (또는 이들 중 두 값 사이의 임의의 양)일 수 있다. 일 구현예에서, 인의 양은 약 1 ppm 내지 약 25 ppm일 수 있다. 다른 구현예에서, 인의 양은 약 1 ppm 내지 약 10 ppm일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 인의 양은 약 5 ppm 내지 약 20 ppm일 수 있다. 일 구현예에서, 단계 a)의 혼합물은 본원에 개시된 안트라퀴논 화합물, 및 인 화합물을 추가로 포함한다. 다른 구현예에서, 단계 a)의 혼합물은 인 화합물을 추가로 포함하고 안트라퀴논 화합물을 포함하지 않는다.

[0116] 적합한 인 화합물은 인산, 아인산, 폴리인산, 인산 에스테르, 예컨대 트리에틸 포스페이트, 트리부틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일 구현예에서, 인 화합물은 인산을 포함한다. 인 화합물은 상업적으로 입수할 수 있다.

[0117] 아연 화합물, 안트라퀴논 화합물, 및 인 화합물은 임의의 형태로, 예를 들어 분말로, 또는 1,3-프로판디올과 같은 용매 중의 슬러리 또는 용액으로 첨가될 수 있다.

[0118] 다른 구현예에서, 공정은 단계 b)로부터 얻은 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 약 110℃ 내지 약 130℃ 범위의 온도에서 결정화시켜, 결정화된 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 얻는 단계 c)를 추가로 포함한다. 일반적인 결정화 시간은 약 1시간 내지 수 시간의 범위일 수 있다.

[0119] 또 다른 구현예에서, 공정은 결정화된 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 중합체의 융점 미만의 온도에서 고상으로 중합하는 단계 d)를 추가로 포함한다. 이 단계는 더 높은 분자량의 중합체를 얻기 위해 수행될 수 있다. 일반적으로, 고상 중합 단계에서, 결정화된 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트)의 펠릿, 과립, 칩, 또는 플레이크는 호퍼, 텀블링 건조기, 또는 수직 튜브 반응기에서 160℃와 중합체의 용융 온도 미만 사이의 고온에 일정 시간 동안 노출된다.

[0120] 단계 a)의 혼합물은 선택적으로 폴리(알킬렌 에테르) 디올을 포함할 수 있다. 폴리(알킬렌 에테르) 디올의 수평균 분자량은 약 250 내지 약 3000 g/몰의 범위일 수 있다. 일 구현예에서, (폴리(알킬렌 에테르) 글리콜 또는 PAEG로도 알려진) 폴리(알킬렌 에테르) 디올은 단계 a)의 혼합물에 존재하고, 얻어진 중합체는 (코폴리에스테르로도 알려진) 공중합체이다. 공중합체는 (트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 및 폴리에테르 폴리올 단량체 단위를 포함한다. 적합한 폴리(알킬렌 에테르) 디올의 예는 폴리(테트라메틸렌 글리콜)(PTMEG)이다.

[0121] 코폴리에스테르는, 먼저 PDO, PAEG, 및 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르로부터 예비중합체가 제조되어 백본 내에 2,5-퓨란디카복실레이트 모이어티를 갖는 올리고머를 생성하는 2단계 공정에 의해 제조될 수 있다. 이 중간 생성물은 바람직하게 2종의 디올 단량체(PDO 및 PAEG) 및 1종의 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 단량체로 이루어진 에스테르이다. 본원에 개시된 중축합 조건 하에서의 예비중합체의 용융 중합은 공중합체를 제공한다. 폴리알킬렌 에테르 디올로서 PTMEG가 사용되는 경우, 생성된 공중합체는 퓨란-PTMEG 연질 분절 및 PTF 경질 분절을 포함한다.

[0122] 대안적으로, 약 250 내지 약 3000 g/몰 범위의 수 평균 분자량을 갖는 폴리에스테르 디올이 PAEG 대신 사용될 수 있고, 생성된 공중합체는 퓨란-폴리에스테르 디올 연질 분절 및 PTF 경질 분절을 포함한다. 폴리에스테르 디올은 디카복실산과 디올의 반응 생성물이다. 바람직한 폴리에스테르 디올은 재생 가능한 공급원인 2가산 및 디올, 예컨대 석신산, 퓨란디카복실산, 또는 세바신산을 이용해 제조되고, 디올은 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 또는 이소소르비드이다.

[0123] 본원에 개시된 공정에 의해 얻은 중합체 및 공중합체는 중합 용융물로부터 직접 필름 또는 시트로 성형될 수 있다. 대안으로, 조성물은 용융물로부터 취급이 용이한 형상(예컨대, 펠릿)으로 성형될 수 있고, 이는 이어서 필름 또는 시트를 형성하는 데 사용될 수 있다. 시트는, 예를 들어 표지판, (버스 정류장 대기소, 천창, 또는 레저 차량에서와 같은) 판유리, 디스플레이, 자동차 라이트, 및 열성형 물품을 형성하는 데 사용될 수 있다.

[0124] 대안적으로, 본원에 기재된 조성물을 포함하는 물품은 압축 성형, 사출 성형, 압출 성형, 블로우 성형, 사출 블로우 성형, 사출 연신 블로우 성형, 압출 블로우 성형 등과 같은 임의의 종래의 성형 공정에 의해 제조될 수 있는 성형품이다. 물품은, 예를 들어 압축 성형에 의해 형성된 코어가 사출 성형에 의해 오버몰딩되는 경우와 같이, 이들 공정 중 둘 이상의 조합에 의해 형성될 수도 있다.

[0125] 특히, 이러한 중합체 및 공중합체는 다음과 같은 것들을 제조하는 데 적합하다.

[0126] o 의류 또는 바닥재용 섬유

[0127] o 단일 배향 및 이중 배향 필름, 및 다른 중합체와 다층화된 필름;

[0128] o 식품과 사용하기 위한 랩 또는 수축 필름;

[0129] o 우유, 요구르트, 육류, 음료수 등을 위한 용기에서와 같은 단층 및 다층의 열성형된 식품 포장재 또는 용기;

[0130] o 이에 한정되는 것은 아니지만, 스테인리스강, 탄소강, 알루미늄과 같은 금속으로 이루어진 기판 위에 압출 코팅 또는 분말 코팅 방법을 이용하여 얻은 코팅(이러한 코팅은 실리카, 알루미나와 같은 유동 제어를 위한 제제, 바인더를 포함할 수 있음);

[0131] o 예를 들어, 종이, 플라스틱, 알루미늄 또는 금속 필름과 같은 강성 또는 가요성 받침을 갖는 다층 라미네이트;

[0132] o 소결에 의해 얻은 부품을 제조하기 위한 발포 비드 또는 발포성 비드;

[0133] o 예비 발포 물품을 사용하여 형성된 발포 블록을 비롯한 발포 제품 및 반발포 제품; 및

[0134] o 발포 시트, 열성형된 발포 시트, 및 이들로 만든 식품 포장에 사용하기 위한 용기.

[0135] 본 발명의 비제한적 구현예는 다음을 포함한다.

[0136] 1. a) 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르, 1,3-프로판디올, 아연 화합물, 및 선택적으로 폴리(알킬렌 에테르) 디올을 포함하는 혼합물을 약 120℃ 내지 약 220℃ 범위의 온도에서 접촉시켜 예비중합체를 형성하는 단계

[0137] (퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 대 1,3-프로판디올의 몰비는 1:1.3 내지 1:2.2의 범위임); 및

[0138] b) 예비중합체를 감압 하에서 약 220℃ 내지 약 260℃ 범위의 온도로 가열하여 중합체를 형성하는 단계

[0139] 를 포함하는 공정.

[0140] 2. 구현예 1에 있어서, 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르는 2,5-퓨란디카복실레이트 디메틸 에스테르이고, 중합체는 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트)인, 공정.

[0141] 3. 구현예 1 또는 2에 있어서, 아연 화합물은 아세트산아연, 아연 아세틸아세토네이트, 글리콜산아연, 아연 *p*-톨루엔설포네이트, 탄산아연, 아연 트리플루오로아세테이트, 산화아연, 또는 질산아연을 포함하는, 공정.

[0142] 4. 구현예 1, 2, 또는 3에 있어서, 아연 화합물의 농도는 중합체의 총 중량을 기준으로 약 20 ppm 내지 약 300 ppm의 범위인, 공정.

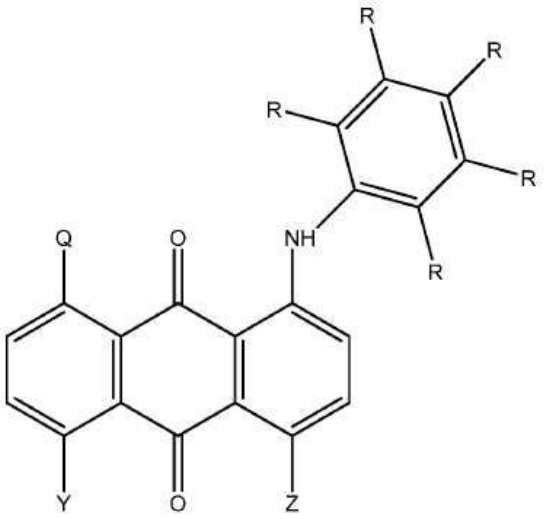
[0143] 5. 구현예 1, 2, 3, 또는 4에 있어서, 단계 a)는 티타늄 화합물의 부재 하에 수행되는, 공정.

[0144] 6. 구현예 1, 2, 3, 4, 또는 5에 있어서, 단계 b)는 티타늄 화합물의 부재 하에 수행되는, 공정.

[0145] 7. 구현예 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6에 있어서, 단계 a) 및 단계 b)는 모두 티타늄 화합물의 부재 하에 수행되는, 공정.

[0146] 8. 구현예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 또는 7에 있어서, 단계 a)의 혼합물은 구조식 A로 표시되는 안트라퀴논 화합물을 추가로 포함하되

[0147] [구조식 A]

[0148] 


[0149] (식 중, 각각의 R은 독립적으로 H, OH, $C_1$-$C_6$ 알킬, $NHCOCH_3$, $SO_2NHC_6H_{11}$로 이루어진 군으로부터 선택되고, 각각의 Q, Y, 및 Z는 독립적으로 H, OH, $NH_2$, 및 NHR'으로부터 선택되고, R'은 사이클로헥실 또는 치환된 아릴임),

[0150] 안트라퀴논 화합물은 중합체의 총 중량을 기준으로 약 1 ppm 내지 약 20 ppm 범위의 양으로 혼합물에 존재하는, 공정.

[0151] 9. 구현예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 또는 8에 있어서, 안트라퀴논 화합물은 1,4-비스[(2,4,6-트리메틸페닐)아미노]안트라센-9,10-디온인, 공정.

[0152] 10. 구현예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9에 있어서, 단계 a)의 혼합물은 인 화합물을 추가로 포함하되, 인은 중합체의 총 중량을 기준으로 약 1 ppm 내지 약 50 ppm 범위의 양으로 혼합물에 존재하는, 공정.

[0153] 11. 구현예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10에 있어서, 단계 b)로부터 얻은 중합체는 적어도 0.60 dL/g의 고유 점도를 갖는, 공정.

[0154] 12. 구현예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 또는 11에 있어서, 단계 b)로부터 얻은 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 약 110℃ 내지 약 130℃ 범위의 온도에서 결정화시켜, 결정화된 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 얻는 단계 c)를 추가로 포함하는 공정.

[0155] 13. 구현예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 또는 12에 있어서, 결정화된 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 중합체의 융점 미만의 온도에서 고상으로 중합하는 단계 d)를 추가로 포함하는 공정.

[0156] 14. 구현예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 또는 13에 있어서, 공정은 회분식, 반연속식, 또는 연속식인, 공정.

[0157] 15. 구현예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 또는 14에 있어서, 단계 a)의 혼합물에 폴리(알킬렌 에테르)글리콜이 존재하고, 폴리(알킬렌 에테르 글리콜)은 폴리(에틸렌 에테르) 글리콜, 폴리(1,2-프로필렌 에테르) 글리콜, 폴리(트리메틸렌 에테르) 글리콜, 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜 및 폴리(에틸렌-코-테트라메틸렌 에테르) 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택되며, 중합체는 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 경질 분절 및 폴리(알킬렌 에테르 퓨란디카복실레이트) 연질 분절을 포함하는 블록 공중합체인, 공정.

[0158] 16. 구현예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 또는 14의 공정에 의해 얻은 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체.

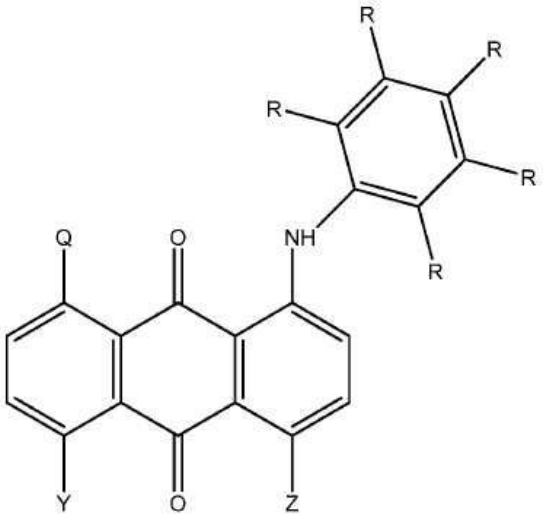
[0159] 17. 구현예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 또는 15의 공정에 의해 얻은, 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 경질 분절 및 폴리(알킬렌 에테르 퓨란디카복실레이트) 연질 분절 단위를 포함하는 공중합체.

[0160] 18. 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 제조하는 공정에서 중축합 속도를 증가시키는 방법으로서,

[0161] a) 혼합물을 약 120℃ 내지 약 220℃ 범위의 온도에서 접촉시켜 예비중합체를 형성하는 단계

[0162] (혼합물은 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르, 1,3-프로판디올, 아연 화합물, 및 구조식 A로 표시되는 안트라퀴논 화합물을 포함하고,

[0163] [구조식 A]

[0164] 


[0165] 식 중, 각각의 R은 독립적으로 H, OH, $C_1$-$C_6$ 알킬, $NHCOCH_3$, $SO_2NHC_6H_{11}$로 이루어진 군으로부터 선택되고, 각각의 Q, Y, 및 Z는 독립적으로 H, OH, $NH_2$, 및 NHR'으로부터 선택되고, R'은 사이클로헥실 또는 치환된 아릴이고,

[0166] 퓨란디카복실산 디알킬 에스테르 대 1,3-프로판디올의 몰비는 1:1.3 내지 1:2.2의 범위임); 및

[0167] b) 예비중합체를 감압 하에서 약 220℃ 내지 약 260℃ 범위의 온도로 가열하여 폴리(트리메틸렌 퓨란디카복실레이트) 중합체를 형성하는 단계

[0168] 를 포함하는 방법.

[0169] **실시예**

[0170] 달리 명시하지 않는 한, 모든 성분은 Sigma-Aldrich Chemical Company(St. Louis, Missouri)로부터 입수 가능하다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 재료는 받은 그대로 사용되었다.

[0171] 2,5-퓨란 디카복실 디메틸 에스테르(FDME)는 Sarchem Laboratories Inc(Farmingdale, NJ)로부터 입수하였다.

[0172] 1,3-프로판디올(BioPDO™)은 DuPont Tate & Lyle LLC로부터 입수하였다. 약어 "PDO"는 이 성분에 대한 실시예 전체에 걸쳐 사용된다.

[0173] 아연 디아세테이트(무수), 아연 디아세테이트 이수화물, 인산(85% 용액), 아세트산코발트, 1,4-부탄디올, 및 테트라 n-부틸 티타네이트(TBT)는 Sigma-Aldrich로부터 입수하였다.

[0174] 1,4-비스[(2,4,6-트리메틸페닐)아미노]안트라센-9,10-디온(분산액 중의 Optica™ 글로벌 PRT 블루-2 토너로 시판) 및 3H-나프토[1,2,3-데]퀴놀린-2,7-디온, 3-메틸-6-[(4-메틸페닐)아미노](Optica™ 글로벌 PRT 레드-2 토너 분산액으로 시판) 화합물은 ColorMatrix(Berea, OH)로부터 입수하였다.

[0175] 본원에 사용된 "Comp. Ex."는 비교예를 의미하고, "Ex"는 실시예를 의미하고, "ppm"은 백만분율을 의미하고, "g"는 그램을 의미하고, "kg"는 킬로그램을 의미하고, "mL"는 밀리리터를 의미하고, "min"은 분을 의미하고, "h"는 시간을 의미하고, "mol"은 몰을 의미하고, "rpm"은 분당 회전수를 의미한다.

[0176] **시험 방법**

[0177] **색 측정**

[0178] Hunterlab COLORQUEST™ 분광 색도계(Reston, Virginia)를 이용해 색을 측정하였다. 색은 3자극 컬러 스케일인 CIE L* a* b*(샘플의 명암에 해당하는 색상 값(L*), 적색-녹색 스케일 상의 색상 값(a*), 및 황색-청색 스케일 상의 색상 값(b*))로 측정된다. 보고된 색상 값은 전반적으로, 진공 하의 오븐에서 밤새 110℃에서 결정화된 중합체에 대한 것이다. 이 기기에서 계산된 황색도 지수(YI) 값도 보고된다.

[0179] **등온 결정화**

[0180] 약 2 내지 3 mg의 PTF 시료를 30℃/분의 가열 속도로 실온에서 230℃로 가열하고, 3분 동안 유지한 후, 30℃/분으로 0℃까지 냉각시켜 비정질 PTF를 수득하였다(DSC 기기에서 퀜칭). 이어서, 퀜칭된 시료를 110℃ 내지 120℃의 결정화 온도로 빠르게 가열하고, 2~4시간 동안 유지시켰다. 이어서, 결정화된 시료에 단일 열 실험을 실시하여 결정화도를 조사하였다.

[0181] **크기 배제 크로마토그래피에 의한 분자량**

[0182] 크기 배제 크로마토그래피(SEC) 시스템, Alliance 2695™(Waters Corporation, Milford, MA)은 Waters 2414™ 시차 굴절률 검출기, 멀티 앵글 광 산란 광도계 DAWN Heleos(Wyatt Technologies, Santa Barbara, CA), 및 ViscoStar II™ 차동 모세관 점도계 검출기(Wyatt)를 구비하였다. 데이터 수집 및 정리를 위한 소프트웨어는 Wyatt의 Astra® 버전 6.1이었다. 사용된 컬럼은 2 x $10^7$의 배제 한계 및 8000/30 cm의 이론단을 갖는 2개의 Shodex GPC HFIP-806M™ 스티렌-디비닐 벤젠 컬럼; 및 2 x $10^5$의 배제 한계 및 10,000/30 cm의 이론단을 갖는 1개의 Shodex GPC HFIP-804M™ 스티렌-디비닐 벤젠 컬럼이었다.

[0183] 실온에서 적정한 교반으로 4시간 동안 혼합함으로써, 0.01 M의 나트륨 트리플루오로아세테이트를 함유한 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(HFIP)에 시편을 용해시키고, 이어서 0.45 μm PTFE 필터를 통해 여과하였다. 용액의 농도는 약 2 mg/mL였다.

[0184] 0.5 mL/분의 유속으로 35℃로 설정된 크로마토그래프로 데이터를 얻었다. 주입 부피는 100 μL였다. 실행 시간은 80분이었다. 상기 3개의 검출기 모두로부터 데이터를 통합하여 데이터 정리를 수행하였다. 광 산란 검출기에는 8개의 산란각이 사용되었다. 컬럼 보정을 위한 표준은 데이터 처리에 포함시키지 않았다. 중합체의 중량 평균 분자량($M_w$)이 보고된다.

[0185] **고유 점도에 의한 분자량**

[0186] Viscotek® 강제 유동 점도계(Forced Flow Viscometer) 모델 Y-501C에서 PET T-3, DuPont™ SELAR® PT-X250, DuPont™ Sorona® 2864를 보정 표준으로 사용하여, Goodyear R-103B Equivalent IV 방법을 이용해 고유 점도(IV)를 측정하였다. 페놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄의 60/40 혼합물을 중합체에 대한 용매로 사용하였다. 30 mL의 용매 혼합물에 0.15 g의 수지를 첨가하여 샘플을 제조하고 교반하고, 혼합물을 30분 동안 100℃로 가열하고, 추가 30분 동안 실온으로 냉각시키고, 용액을 고유 점도를 측정하였다.

[0187] **용융 흐름 지수(MFI) 또는 용융 유속(MFR)**

[0188] 용융 흐름 지수(MFI)는 10분 동안 몇 그램의 중합체가 다이를 통해 흐르는지에 대한 척도이다. 건조된 PTF 중합체 수지의 용융 유속을 ASTM D1238에 따라 2160 g의 하중으로 210℃에서 용융 유동 장치(Extrusion Plastometer, Tinium Olsen, Willow Grove, PA)를 이용해 측정하였다. 다양한 분자량의 PTF 중합체 수지에 대해 MFR과 IV 간의 상관 관계를 규명하였다.

[0189] **$^1$H(양성자) NMR에 의한 수 평균 분자량($M_n$) 및 말단기 정량화**

[0190] 4.68초의 획득 시간, 90도 펄스, 및 30초의 리사이클 딜레이를 사용하고 16개의 과도응답을 평균하여 110℃에서 0.7 mL의 1,1,2,2-테트라클로르에탄-d2(tce-d2) 중의 약 55 mg의 샘플에서 700 MHz NMR을 이용해 $^1$H NMR 스펙트럼을 수집하였다.

[0191] $^1$H NMR 계산 방법

[0192] 샘플을 통합하고, 당해 분야의 표준에 따라 몰 백분율을 계산하였다. PTF 중합체에 대한 피크 지정을 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

[0193]

| δ (ppm) | 양성자/위치 | 설명 |
|---|---|---|
| 9.75 | 1H 말단기 | 알데히드 |
| 7.58/6.51 | 1H 말단기 | 탈카복실화 퓨란 |
| 7.28 | 2H 백본 | 퓨란디카복실레이트 |
| 6.89 | 4H | 퓨란디카복실레이트-PDO 환상 2량체 |
| 4.82 및 5.35~5.45 | 2H, 2H 말단기 | 알릴 말단 |
| 4.2 내지 4.75 | 2H 백본 | 프로판디올 에스테르화 |
| 3.96 | 3H 말단기 | 메틸 에스테르 |
| 3.81 | 4H | 미반응 프로판디올 |
| 3.75 | 2H 말단기 | 프로판디올 하이드록실 말단 |
| 3.62 | 4H 백본 | 디-PDO |
| 3.48 | 4H 말단 | 디-PDO |
| 7.55 | 1H | (트리플루오로아세트산 무수물로 유도체화된) 퓨란카복실산 말단 |

[0194] $^1$H NMR로 폴리(트리메틸렌-2,5-퓨란디카복실레이트) 중의 환상 2량체 에스테르의 총량을 측정하는 방법

[0195] 표 1에 나타낸 바와 같이, 환상 2량체의 퓨란 고리 수소(δ 6.89)와 PTF 중합체의 퓨란 고리 수소(δ 7.2)는 서로 다른 화학적 변위를 갖는다. 다음 식을 이용해 환상 2량체의 중량%를 계산하였다.

$$\text{환상2 량체의 분자량} = \frac{\text{환상2 량체의 퓨란 고리 수소의 } nI * 392}{\text{중합체 말단의 } nI \text{ 의 합}}$$

$$\text{환상2 량체의 wt \%} = \frac{\text{환상2 량체의 분자량} * 100}{\text{중합체와 환상2 량체의 분자량의 합}}$$

[0196] $nI$ = 정규화된 적분 값

[0197] 실시예 1

[0198] 아연 촉매를 이용해 제조된 폴리트리메틸렌 2,5-퓨란디카복실레이트(PTF) 예비중합체

[0199] 질소 유입구, 응축기, 및 기계식 교반기가 장착된 3 L의 3구 유리 반응기에 다음 양의 성분을 넣었다: 2,5-퓨란디카복실레이트 디메틸 에스테르(FDME)(1.41 kg, 7.64 mol) 및 1,3-프로판디올(0.873 kg, 11.47 mol). FDME에 대한 PDO의 몰비는 1.5였다. 플라스크를 설정 온도 160℃로 예열된 금속 욕에 넣었다. Ekato Paravisc 임펠러를 이용해 100 rpm으로 10분 동안 반응 혼합물을 교반하여 질소 분위기 하에서 균질 용액을 수득하였다. 이 설정 온도에서 무수 아연 디아세테이트(0.779 g; 중합체의 중량을 기준으로 185 ppm의 아연)를 혼합물에 첨가하였다. 에스테르교환 반응을 개시하기 위해 금속 욕의 온도를 170℃로 설정하고, 모아진 응축 증류액의 첫 번째 방울을 반응의 시작(시간 0)으로 기록하였다. 이 온도에서 반응을 30분 동안 계속하고, 온도를 190℃로 올리고, 추가 30분 동안 반응을 계속하였다. 이 시간까지 대부분의 증류액(약 545 mL)이 회수되었고, 이 시점에 증류 속도가 느려져 반응이 거의 완료되었음을 나타냈다. 에스테르교환 시간은 첫 번째 메탄올 증류액 방울이 관찰된 시점부터 이론적 양의 메탄올 증류액이 회수된 시점까지로 기록되었다. 질소 퍼징을 중단하면서 진공 램프(ramp)를 시작하였다. 압력은 1 내지 1.5시간에 걸쳐 대기압으로부터 약 0.2 mm Hg 내지 0.4 mm Hg 절대압의 최종 낮은 압력까지 점차 감소하였고, 이 시간 동안 과잉 1,3-프로판디올의 대부분이 트랩에 회수되었다. 이 단계에서, 플라스크 내 압력을 질소 흐름 하에서 대기압으로 되돌리고 금속 욕에서 플라스크를 제거하였다. 플라스크를 실온으로 냉각시키고, 플라스크로부터 예비중합체를 회수하였다.

[0200] 회수된 예비중합체를 양성자 NMR로 분석하고, 예비중합체의 특성을 표 2에 나타내었다.

[0201] 비교예 A

[0202] **티타늄 촉매를 이용해 제조된 폴리트리메틸렌 2,5-퓨란디카복실레이트(PTF) 예비중합체**

[0203] TBT를 촉매로 사용하고 표 2에 나타낸 공정 조건을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 바와 같이 PTF 예비중합체를 제조하였다.

*표 2*

[0204]

| | Ex 1 | Comp Ex A |
|---|---|---|
| 촉매 | 185 ppm Zn | 100 ppm Ti |
| 에스테르교환<br>설정 온도, ℃<br>시간, 분 | <br>170~190<br>60 | <br>190~210<br>150 |
| 예비축합<br>설정 온도, ℃<br>진공 램프 시간, 분<br>최종 압력, mm Hg | <br>200<br>90<br>0.2~0.4 | <br>210<br>90<br>0.2~0.4 |
| Mn (NMR) | 1900 | 3300 |
| 말단기, meq/kg<br>하이드록실<br>메틸<br>알릴<br>탈카복실 | <br>1054<br>16<br>없음<br>없음 | <br>598<br>30<br>없음<br>없음 |
| 디-PDO, wt% | 0.1 | 0.3 |
| 환상 2량체, wt% | 0.4 | 0.4 |
| 색<br>L*<br>a*<br>b* | <br>95.6<br>-0.5<br>3.0 | <br>87.9<br>-0.7<br>5.7 |

[0205] 실시예 1의 PTF 예비중합체의 특성은 아연 촉매가 비교예 A의 PTF 예비중합체를 제조하는 데 이용된 티타늄 촉매에 비해 매우 효과적인 에스테르교환 촉매임을 나타낸다. 반응은 더 온화한 온도에서 더 빨랐다. 실시예 1의 예비중합체 중의 메틸 에스테르 말단기의 양은 비교예 A에서보다 더 낮았고, 몰비, 촉매량, 및 에스테르교환 온도와 시간을 최적화함으로써 더 감소될 수 있을 것이다. CIE L* 및 b*로 표시되는 예비중합체의 색상은 티타늄 촉매를 이용해 제조된 예비중합체의 색상보다 훨씬 우수하였다.

[0206] **실시예 2**

[0207] **폴리트리메틸렌 2,5-퓨란디카복실레이트(PTF) 중합체**

[0208] 3 L의 3구 유리 반응기에 다음 양의 성분을 넣었다: 2,5-퓨란디카복실레이트 디메틸 에스테르(FDME)(1.41 kg, 7.64 mol) 및 1,3-프로판디올(0.873 kg, 11.47 mol). FDME에 대한 PDO의 몰비는 1.5였다. 플라스크를 설정 온도 160℃로 예열된 금속 욕에 넣었다. Ekato Paravisc 임펠러를 이용해 100 rpm으로 10분 동안 반응 혼합물을 교반하여 질소 분위기 하에서 균질 용액을 수득하였다. 이 설정 온도에서 아연 디아세테이트 이수화물(0.61 g; 중합체의 중량을 기준으로 130 ppm의 아연)을 혼합물에 첨가하였다. 에스테르교환 반응을 개시하기 위해 금속 욕의 온도를 170℃로 설정하고, 모아진 응축 증류액의 첫 번째 방울을 반응의 시작(시간 0)으로 기록하였다. 이 온도에서 30분 동안 반응을 계속한 후, 온도를 서서히 190℃로 올리고, 추가 35분 동안 반응을 계속하였다. 이 시간까지 대부분의 증류액(약 545 mL)이 회수되었고, 이 시점에 증류 속도가 느려져 반응이 거의 완료되었음을 나타냈다.

[0209] 질소 퍼징을 중단하면서 진공 램프를 시작하였다. 압력은 1 내지 1.5시간에 걸쳐 대기압으로부터 0.2 mm Hg 내지 0.4 mm Hg 절대압의 최종 낮은 압력까지 점차 감소하였고, 이 시간 동안 과잉 1,3-프로판디올의 대부분이 트랩에 회수되었다. 금속 욕의 온도를 240℃로 올리고, 이러한 조건 하에서 2~4시간 동안 중축합 반응을 계속하였다. 이 시간 동안, 중합체의 분자량이 증가함에 따라 모터 토크의 상승이 모니터링되었고, 혼합 속도를 점차 감소시켰다. 밀리 볼트(mV) 단위의 토크 값이 60 mV에 도달할 때마다, 교반 속도를 100에서 80, 이어서 60, 이어서 40, 이어서 20 rpm으로 감소시켰다. 20 rpm에서 토크 값의 급격한 증가가 관찰되지 않으면, 질소 흐름 하에

서 압력을 대기압으로 증가시켜 반응을 종료시키고, 금속 욕에서 플라스크를 제거하였다. 플라스크를 실온으로 냉각시키고, 플라스크로부터 고상 중합체를 회수하였다.

[0210] 회수된 중합체를 진공 오븐에서 밤새 110~120℃에서 건조시키고 결정화시켰다. 최종 중합체의 특성을 표 3에 나타내었다.

[0211] **실시예 3**

[0212] 아세트산아연(무수) 및 아세트산코발트 촉매를 이용해 실시예 2에 기재된 바와 같이 중합체를 제조하였다. 중합체의 공정 조건 및 특성을 표 3에 나타내었다.

[0213] **실시예 4**

[0214] 무수 아세트산아연 및 에스테르교환 단계 후에 첨가된 컬러 토너 1,4-비스[(2,4,6-트리메틸페닐)아미노]안트라센-9,10-디온("PRT 블루-2") 및 3H-나프토[1,2,3-데]퀴놀린-2,7-디온, 3-메틸-6-[(4-메틸페닐)아미노]("PRT 레드-2")의 존재 하에 중축합 반응이 수행된 점을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 바와 같이 중합체를 제조하였다. 중합체의 공정 조건 및 특성을 표 3에 나타내었다.

[0215] **실시예 5**

[0216] 무수 아세트산아연 및 인산의 존재 하에 중축합 반응이 수행된 점을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 바와 같이 중합체를 제조하였다. 인산은 에스테르교환 단계 후에 첨가되었다. 중합체의 공정 조건 및 특성을 표 3에 나타내었다.

[0217] **실시예 6**

[0218] 아세트산아연 이수화물, 블루 및 레드 안트라퀴논 화합물, 및 인산의 존재 하에 중축합 반응이 수행된 점을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 바와 같이 중합체를 제조하였다. 안트라퀴논 및 인 화합물은 에스테르교환 단계 후에 첨가되었다. 중합체의 공정 조건 및 특성을 표 3에 나타내었다.

[0219] **비교예 B**

[0220] 테트라부틸 티타네이트 촉매를 이용해 실시예 2에 기재된 바와 같이 PTF 중합체를 제조하였고, 중합체의 공정 조건 및 특성을 표 3에 나타내었다.

표 3

[0221]

| | Comp Ex B | Ex 2 | Ex 3 | Ex 4 | Ex 5 | Ex 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 금속 촉매, ppm | 100 Ti | 130 Zn | 140/30 Zn/Co | 150 Zn | 150 Zn | 150 Zn |
| 에스테르교환<br>설정 온도, ℃<br>시간, 분 | <br>190~210<br>140 | <br>170~190<br>65 | <br>170~200<br>65 | <br>170~190<br>60 | <br>170~190<br>73 | <br>170~190<br>64 |
| 첨가제 ppm | 없음 | 없음 | 없음 | 5 PRT 블루<br>5 PRT 레드 | 16 P | 6 P<br>2PRT 블루<br>2PRT 레드 |
| 중축합<br>설정 온도, ℃<br>압력, mm Hg<br>시간, 분 | <br>240℃<br>약 0.2<br>225 | <br>240℃<br>약 0.2<br>210 | <br>240℃<br>약 0.2<br>195 | <br>240℃<br>약 0.2<br>155 | <br>240℃<br>약 0.2<br>240 | <br>240℃<br>약 0.2<br>205 |
| Mn (NMR) | 15080 | 16610 | 17670 | 14600 | 15120 | 16650 |
| 말단기, meq/kg<br>하이드록실<br>카복실<br>메틸<br>알릴<br>탈카복실 | <br>123<br>6<br>9<br>9<br>3 | <br>102.8<br>10<br>7<br>11<br>4 | <br>95.8<br>12<br>5<br>9<br>5 | <br>127<br>9<br>5<br>8<br>4 | <br>97.2<br>14<br>13<br>15<br>5 | <br>89.6<br>13<br>11<br>12<br>5 |
| 디-PDO, wt% | 0.4 | 0.7 | 0.8 | 0.6 | 0.8 | 0.7 |
| 환상 2량체, wt% | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 중합체 색<br>L*<br>a*<br>b*<br>YI | <br>76.3<br>0.2<br>15.0<br>31 | <br>83.0<br>-2.0<br>10.0<br>19 | <br>81.1<br>-0.5<br>10.3<br>21 | <br>75.0<br>0.5<br>-2.4<br>-5 | <br>84.9<br>-2.1<br>8.4<br>15 | <br>78.5<br>-0.5<br>4.3<br>9 |

[0222] 표 3의 데이터는 아연 촉매가 그 자체로 다른 중합 촉매 없이 PTF 중합체(실시예 2)에 대한 매우 효과적인 중합 촉매임을 분명히 나타낸다. 폴리에스테르에 대해 알려진 가장 효과적인 중합 촉매인 티타늄 촉매(비교예 B)와 비교할 때, PTF 중합체에 대한 아연 촉매는 티타늄보다 훨씬 더 효과적인 것으로 확인된다. 더 낮은 에스테르교환 온도, 및 더 짧은 에스테르교환 및 중축합 시간에도 불구하고, 중합체의 분자량은 더 높아(15080 대비 16610) 티타늄에 비해 우수한 아연 촉매의 활성을 나타낸다. 또한, 아연 촉매를 이용해 얻은 결정화된 PTF 중합체는 티타늄 촉매 기반의 중합체보다 중합체의 백색도(L*)가 6 단위보다 더 많이 높고 황색도(b*)가 5 단위만큼 더 낮으므로 색상이 더 우수하다.

[0223] 종래의 코발트 토너가 PET 중합체의 황색을 마스킹하기 위해 가장 널리 사용되는 토너 중 하나이므로 실시예 3의 중합체에 대해 얻은 색상 결과는 놀라운 것이지만, 실시예 3에서, 코발트 촉매는 실시예 2의 중합체와 비교할 때 PTF 중합체의 황색에 유의한 영향을 미치지 않았다. 혼합 촉매 시스템을 사용한 결과 분자량이 약간 더 높은 중합체가 생성되었다.

[0224] 실시예 4~6은 토너 및 인 화합물의 존재 하에서의 아연 촉매의 유효성을 입증한다. 컬러 토너는 중축합 시간의 단축에 도움을 주었고 인은 중합체 색상을 더 개선시켰다.

[0225] **비교예 C**

[0226] 아세트산아연을 사용해 폴리부틸렌 퓨란디카복실레이트를 제조하기 위해, 다음 양의 성분으로 170~210℃에서 90분 동안 실시예 1에 기재된 바와 같이 에스테르교환 반응을 수행하였다: FDME(1300 g; 7.05 몰), BDO(952.8 g; 10.59 몰), 및 무수 아세트산아연(120 ppm). 메탄올 증류액의 이론적 양인 571 mL 대신 총 915 mL의 증류액이 회수되었다. 증류액은 양성자 NMR로 분석하여 52.8 wt%의 메탄올, 41.4 wt%의 테트라하이드로퓨란, 4.2 wt%의 1,4-부탄디올, 및 1.6 wt%의 FDME를 함유하는 것으로 확인되었다. 이 실시예는 FDME 및 BDO로부터 폴리(부틸렌

2,5-퓨란디카복실레이트)를 합성함에 있어 촉매로서 아세트산아연의 비효율성을 보여준다.