



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월14일
 (11) 등록번호 10-1328135
 (24) 등록일자 2013년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 77/06 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
 B29B 9/06 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7012573
 (22) 출원일자(국제) 2006년10월25일
 심사청구일자 2011년10월25일
 (85) 번역문제출일자 2008년05월26일
 (65) 공개번호 10-2008-0074138
 (43) 공개일자 2008년08월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2006/053922
 (87) 국제공개번호 WO 2007/049232
 국제공개일자 2007년05월03일
 (30) 우선권주장
 60/730,197 2005년10월25일 미국(US)
 60/730,198 2005년10월25일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2005023530 A1*
 JP10007893 A
 US20040013833 A1
 WO2005110694 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
엠 앤드 지 폴리메리 이탈리아 에스.피.에이.
 이탈리아 아이-03010 파트리카 (에프알) 비아 모
 로렌세 케이엠 10
 (72) 발명자
페라리, 지안루카
 미국 44274-0590 오하이오 샤론 센터 리지 로드
 6951
지오반니니, 아리안나
 미국 44274-0590 오하이오 샤론 센터 리지 로드
 6951
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 7 항

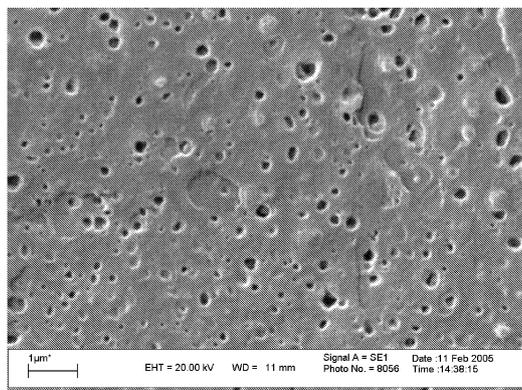
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **계면 장력 감소제를 사용한 폴리에스터 내로의 높은 카복실 폴리아미드의 개선된 분산**

(57) 요약

아미노 대 카복실 말단기의 비율이 폴리아미드 중합체의 상대적인 점도가 2.0 미만인 경우 1.0 미만이며, 상기 상대적인 점도가 2.0 내지 2.3의 범위인 경우 0.30 미만이고, 상기 상대적인 점도가 2.3 초과인 경우 0.20 미만인 폴리아미드 중합체, 결정화될 수 있는 폴리에스터 및 계면 장력 감소제의 블렌드를 포함하는 조성물로부터의 중합체 조성물, 신장되고 신장되지 않은 물품 및 신장되고 신장되지 않은 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

페레로, 시모네

미국 44274-0590 오하이오 샤론 센터 리지 로드
6951

스크리바니, 마리아, 테레사

미국 44274-0590 오하이오 샤론 센터 리지 로드
6951

칼렌더, 더글라스, 데이비드

미국 44274-0590 오하이오 샤론 센터 리지 로드
6951

특허청구의 범위

청구항 1

폴리아미드 중합체, 결정화될 수 있는 폴리에스터 및 계면 장력 감소제를 포함하는 중합체 조성물로서,

계면 장력 감소제는 금속 설포네이트로 구성된 군으로부터 선택되고,

폴리아미드 중합체는 나일론 MXD6 또는 나일론 6이며, 폴리아미드 중합체의 아미노 대 카복실 말단기의 비율이 0.20 미만이고,

85% 이상의 결정화될 수 있는 폴리에스터의 산 단위는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카복실산, 테레프탈산의 디메틸 에스터 및 2,6-나프탈렌 디카복실산의 디메틸 에스터로 구성된 군으로부터 유도되는 중합체 조성물.

청구항 2

제 1 항에 따른 중합체 조성물을 포함하는 하나 이상의 신장된 층을 포함하는 용기의 신장된 벽.

청구항 3

A) 폴리아미드 중합체, 결정화될 수 있는 폴리에스터 및 계면 장력 감소제를 포함하는 물품을 선택하는 단계로서,

계면 장력 감소제는 금속 설포네이트로 구성된 군으로부터 선택되고,

폴리아미드 중합체는 나일론 MXD6 또는 나일론 6이며, 폴리아미드 중합체의 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 0.20 미만이고,

85% 이상의 결정화될 수 있는 폴리에스터의 산 단위는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카복실산, 테레프탈산의 디메틸 에스터 및 2,6-나프탈렌 디카복실산의 디메틸 에스터로 구성된 군으로부터 유도되며,

폴리아미드는 조성물 내에서 폴리아미드 및 결정화될 수 있는 폴리에스터 및 계면 장력 감소제의 합 100 중량부 당 1 내지 15 중량부로 존재하는 단계;

B) 물품의 온도가, 결정화될 수 있는 폴리에스터의 유리 전이 온도 내지 결정화될 수 있는 폴리에스터의 용점보다 10℃ 낮은 온도 범위 이내가 되도록 물품의 온도를 조절하는 단계; 및

C) 하나 이상의 방향에서 물품의 치수를 증가시키기 위해 물품에 힘을 적용하는 단계를 포함하는 용기의 신장된 벽을 제조하기 위한 방법.

청구항 4

A) 결정화될 수 있는 폴리에스터를 건조하는 단계로서, 85% 이상의 결정화될 수 있는 폴리에스터의 산 단위는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카복실산 및 그들의 디메틸 에스터로 구성된 군으로부터 유도되는 단계;

B) 나일론 MXD6 또는 나일론 6인 폴리아미드 중합체를 건조하는 단계로서, 폴리아미드 중합체의 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 0.20 미만인 단계;

C) 결정화될 수 있는 폴리에스터, 폴리아미드 중합체, 및 금속 설포네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 계면 장력 감소제를 액체로 멜트 블렌딩하는 단계; 및

D) 상기 액체를 종이, 필름, 예비 성형체, 및 튜브로 구성된 군으로부터 선택되는 물품으로 형성하는 단계를 포함하는 물품을 제조하기 위한 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 폴리아미드 및 폴리에스터가 같은 용기에서 동시에 건조되는 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 폴리아미드 중합체 및 폴리에스터가 같은 용기 내에서 둘 이상의 구획을 가진 구획화된 (compartmentalized) 펠렛의 형태로 건조되고, 여기서 제 1 구획에는 폴리에스터가 포함되며 제 2 구획에는 폴

리아미드가 포함되는 방법.

청구항 7

결정화될 수 있는 폴리에스터, 폴리아미드 중합체 및 계면 장력 감소제를 포함하는 물품을 제조하기 위한 방법으로서,

85% 이상의 결정화될 수 있는 폴리에스터의 산 단위는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카복실산 및 그들의 디메틸 에스터로 구성된 군으로부터 유도되고, 폴리아미드 중합체는 나일론 MXD6 또는 나일론 6이며, 폴리아미드 중합체의 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 0.20 미만이고, 계면 장력 감소제는 금속 설포네이트로 구성된 군으로부터 선택되며,

상기 방법은,

- A) 건조 용기에서 결정화될 수 있는 폴리에스터를 건조하는 단계로서, 건조 용기에는 폴리아미드가 존재하지 않는 단계,
- B) 결정화될 수 있는 폴리에스터, 폴리아미드 중합체 및 계면 장력 감소제를 액체 멜트 블렌드로 멜트 블렌딩하는 단계; 및
- C) 상기 액체 멜트 블렌드를 종이, 필름, 예비 성형체, 및 튜브로 구성된 군으로부터 선택되는 물품으로 형성하는 단계를 포함하는 물품을 제조하기 위한 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

- 청구항 18
- 삭제
- 청구항 19
- 삭제
- 청구항 20
- 삭제
- 청구항 21
- 삭제
- 청구항 22
- 삭제
- 청구항 23
- 삭제
- 청구항 24
- 삭제
- 청구항 25
- 삭제
- 청구항 26
- 삭제
- 청구항 27
- 삭제
- 청구항 28
- 삭제
- 청구항 29
- 삭제
- 청구항 30
- 삭제
- 청구항 31
- 삭제
- 청구항 32
- 삭제
- 청구항 33
- 삭제

- 청구항 34
- 삭제
- 청구항 35
- 삭제
- 청구항 36
- 삭제
- 청구항 37
- 삭제
- 청구항 38
- 삭제
- 청구항 39
- 삭제
- 청구항 40
- 삭제
- 청구항 41
- 삭제
- 청구항 42
- 삭제
- 청구항 43
- 삭제
- 청구항 44
- 삭제
- 청구항 45
- 삭제
- 청구항 46
- 삭제
- 청구항 47
- 삭제
- 청구항 48
- 삭제
- 청구항 49
- 삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 플라스틱 패키징에 유용한 중합체 조성물에 관한 것이다.

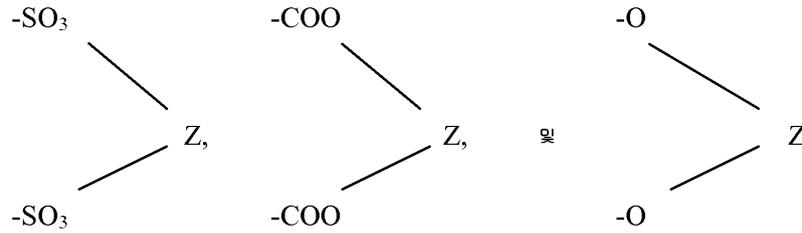
배경기술

[0002] 산소에 민감한 공산품, 특히 음식, 음료 및 의약품 산소의 존재하에서 나빠지거나 상한다. 산소가 없는 환경을 만들기 위한 한 접근은 물리적 장벽이며 용기 벽을 통해 산소의 투과를 감소하거나 제거하지만 산소와는 반응하지 않는 일명 "패시브" 가스 차단 필름의 하나 이상의 층을 포함하는 용기 내에 포장하는 것이다. 예를 들어, 열가소성 폴리에스터(PET)의 층은 흔히 산소 투과를 막기 위한 추가적인 층의 패키징 물질로 보충된다.

[0003] 가스 차단 필름의 차단 층의 추가는 다른 가스들에 대한 포장의 전체적인 패시브-차단도 마찬가지로 증가시킨다. 에틸비닐 알코올(EVOH), 폴리비닐리덴 디클로라이드(PVDC), 및 폴리(m-자일렌 아디파미드)(MXD6)와 같은 폴리아미드는 그들의 훌륭한 가스 차단 특성으로 인해 이러한 목적에 사용되는 필름의 예들이다. 이들 물질들은 맥주 패키징에 종종 사용되는데 왜냐하면 낮은 투과 속도(높은 패시브 차단)가 제품으로부터 벗어난 산소를 보존할 뿐 아니라 음료 내의 이산화탄소를 보존하기 때문이다. 다른 물질의 별개의 층은 바람직하지 않은데 왜냐하면 다중층 구조는 비용이 추가되기 때문이다. 따라서, 모든 성분들을 단일층에 블렌드하는 것이 바람직하며, 이것을 단층 구조라고 부른다. 단층 구조는 미감이 떨어지기 때문에 대부분의 조성물에 대해 쓰지 않는다. 예를 들어, PET(폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 그것의 결정화된 공중합체) 내로 블렌드된 폴리(m-자일렌 아디파미드)(MXD6)의 단층은 바람직한 차단 수준에서 허용할 수 없는 흐릿함을 가진다. 이것은 특히 스트레치 블로우 몰드된 벽 및 재가열 스트레치 블로우 용기 또는 스트레칭된 필름 포장에 대한 예이다. 재가열 스트레치 블로우 용기에서, 예를 들어, MXD6는 PET내로 분산되며 조성물은 다음에 예비 성형체로 불리는 무정형 물질 내로 주입 몰드된다. 예비 성형체는 용기 그 자체이며 일반적으로 한쪽 말단이 막힌 튜브 모양이며 임의로 다른 쪽 말단의 개구 주위로 스크류 캡을 수용하도록 나선선을 낸다. 단지에 대한 예비 성형체의 예에서, 예비 성형체가 격막 또는 디스크를 덮도록 튜브의 길이는 매우 작다.

- [0004] 예비 성형체는 다음에 용기의 모양 내로 신장될 수 있으며, 이는 물질의 배향으로도 공지되었다. 상기 공정에 의존하여, 예비 성형체는 주입 또는 압출 성형 몰딩 후, 다만 그것 또는 주성분(일반적으로 폴리에스터)이 유리 전이 온도 아래로 냉각되기 이전에 신장될 수 있다. 택일적으로, 냉각 몰드된 예비 성형체는 예비 성형체를 만드는 조성물의 유리 전이 또는 연화 온도 이상으로 재가열된 후 신장될 수 있다. PET 내로 분산된 MXD6의 신장되지 않은 예비 성형체는 일반적으로 투명하며 매우 약간의 흐릿함만 있다. 그러나, 스트레칭되거나, 잡아당겨지고, 밀거나 심지어 찢어, 이후의 얇은 벽은 엄청난 양의 흐릿함을 가진다. 이 흐릿함은 무색 단층 병이 매매할 수 없는 폴리에스터-폴리아미드 블렌드로부터 제조된 신장된 벽을 가지게 한다.
- [0005] 미국 특허 제6,288,161호에 따르면, 흐릿함 및 색은 중합체가 배향될 때 물질의 굴절률의 변화에 기인한다. 배향은 광 스캐터링의 증가로 인해 충분한 도메인의 크기가 가시광선(약 400 nm)의 최소파장보다 훨씬 더 커지도록 MXD6의 크기를 더 크게 한다.
- [0006] 미국 특허 제6,288,161호의 표 1은 물품이 9 삭감률로 배향(신장된)될 때 흐릿함에서 4배의 증가가 있음을 보여준다. 미국 특허 제6,288,161호의 표 2 및 3은 용기 벽의 재가열 스트레치 블로우 몰딩에 의해 초래되는 흐릿함의 차이가 더 커짐을 보여준다.
- [0007] 미국 특허 제6,288,161호는 MXD6 도메인이 가시광선의 최소 파장보다 더욱 낮도록 배향의 정도를 제한하는 저신장 공정을 사용함에 의해 흐릿함을 극복하는 것을 교시한다. 저신장은 일명 압출 성형 블로우 몰딩 공정을 통해 달성된다. 저 스트레치 압출 성형 블로우 몰딩은 재가열 블로우 및 주입 스트레치 블로우 몰드와 같은 고신장 공정보다 못한데 이는 경제적 문제 및 더 높은 신장률(삭감)과 관련된 상당히 뛰어난 차단 특성 때문이다. 따라서, 폴리에스터 및 폴리아미드, 바람직하게 MXD6를 포함하는 흐릿함이 적은 단층 고신장된 벽에 대한 필요성이 존재한다.
- [0008] 미국 특허 제6,444,283호는 폴리아미드와 블렌드된 폴리에스터의 필름의 흐릿함이 폴리아미드의 양의 증가와 함께 증가한다고 기재하고 있다. 미국 특허 제6,444,283호는 폴리아미드와 블렌드된 폴리에스터를 포함하는 필름의 흐릿함의 축소가 15000 미만의 수평균 분자량 및 아미노 대 카복실 말단기의 비율이 1.0과 같거나 그 초과인 폴리아미드를 사용하는 것에 의해 감소될 수 있다는 것을 교시한다. 현재, 바람직한 폴리아미드이며 미국 특허 제6,444,283호에서 교시한 필수 분자량에 사용가능한 상업적 등급의 MXD6는 없다.
- [0009] 하라다 등의 일본 특허 출원 제H10-7893호는, 폴리에스터/mx 폴리아미드 블렌드의 우수한 투과성은 말단기가 하기의 식을 만족하는 경우 상용화제 없이도 달성될 수 있다고 교시한다:
- [0010] 1) $50 < a-b < 300$ 및
- [0011] 2) $a+b < 300$,
- [0012] 여기서 a는 그램당 마이크로 당량에서 아미노 말단기의 수이며 b는 그램당 마이크로 당량에서 카복실 말단기 수이다. 하라다 등은 만약 식 1)에서 a-b가 50 미만이면 블렌드된 수지 조성물의 깨끗하게 개선된 투명도를 가진 수지를 얻을 수 없다고 교시한다. a-b가 50을 초과하는 것에 따라, 아미노 말단기의 수는 카복실 말단기의 수를 넘어야 한다. 아미노기의 수가 카복실기의 수를 넘는 경우, 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 정의에 의해 1.0을 초과한다.
- [0013] WO 제2004/069909호는 흐릿함은 폴리에스터 내에 분산된 폴리아미드와 같이 상용할 수 없는 도메인의 크기에 상응하는 파장에서 빛을 흡수하도록 하는 착색제의 첨가에 의해 시각적으로 감추어질 수 있다는 점을 교시한다. 이 기술은 착색제를 필요로 하기 때문에 그것의 사용은 색을 가진 병에 한정된다.
- [0014] 따라서, 신장될 때 허용될 수 없는 시각적 흐릿함을 생성하지 않는 무색의 폴리에스터-폴리아미드 조성물에 대한 필요성이 존재한다.
- [0015] 미국 특허 출원 제2004/0013833 A1호는 폴리아미드, 공중합체를 포함하는, 및 하나 이상의 상용화제를 포함하는 상용화될 수 있는 중합체 블렌드를 개시하고 있다. 미국 특허 출원 제2004/0013833 A1호의 바람직한 상용화제는 방향족 디카복실산 또는 그것의 에스터-형성 유도체의 축중합 반응 생성물인 폴리에스터 이오노머, 디올 또는 그것의 에스터 형성 유도체, 및 미국 특허 제6,500,895 B1호에 개시된 이온성 설포네이트기를 포함하는 에스터 형성 화합물을 포함하지만 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0016] 일본 특허 출원 제0 3181246 A호는 다중층 구조의 충격 내성을 개선하는 것을 목적으로 한다. 상기 출원은 설포네이트화된 폴리에스터 및 MXD6의 조성물을 기재하며 다음을 청구한다:

[0017] 1) 폴리아미드 (A) 층 및 열가소성 폴리에스터(B1) 또는 폴리카보네이트(B2) 층을 포함하는 m-자일릴렌디아민기의 둘 이상의 층을 포함하는 다중층 구조로서, 그것은 전체 디올 및/또는 전체 디카복실산에 대해, 0.1 - 20 mol.%의 디올 및/또는 디카복실산을 포함하며 화학식 X-R로 나타내어지고 여기서 X는 디올 또는 디카복실산이고, R은 $-SO_3Y$, $-COOY$, $-OY$, $-PO(OY)_2$, PO_3Z ,



[0018]

[0019]이며, 여기서 Y는 1가의 금속이고, Z는 2가의 금속이다.

[0020] 일본 특허 출원 제0 3181246호의 저자는 조성물이 상당히 개선된 충격-내성 박리(delamination) 특성을 가진 다중층 구조, 특히 동시-주입 신장된 다중층 구조 및 조성물에 관한 것이며 2가의 금속이 1가의 금속보다 더 잘 수행한다는 점을 기술한다.

[0021] 미국 특허 제5,300,572호는 몰드할 수 있는 폴리에스터 수지 조성물 및 몰드된 물품을 개시하고 있으며 전체 수지 조성물의 중량을 기준으로 다음을 포함하고: A) (a) 방향족 디카복실산 또는 그것의 에스터-형성 유도체 (b) 디올 화합물 또는 그것의 에스터-형성 유도체, 및 (c) 금속 설포네이트기를 포함하는 에스터-형성 화합물의 축중합 반응 생성물인 2 내지 98 중량%의 상용화된 금속 설포네이트기-포함 방향족 폴리에스터 공중합체; B) (B-I) 하나 이상의 a,b-불포화된 카복실산 또는 그것의 유도체를 가진 올레핀 및 비닐 알코올 또는 그것의 에스터 사이의 공중합 반응 생성물인 올레핀 공중합체, (B-II) 폴리아미드 수지 중 하나인 2 내지 98 중량%의 첨가물 수지; 및 임의로 (C) 0 내지 96중량%의 비상용화된 방향족 폴리에스터 수지, 또한 2가의 금속이 바람직한 상용화제이다.

[0022] 미국 특허 제5,300,572호는 재가열 신장 벽 또는 압출 성형 블로우 용기와 같은 신장된 물품에서 말단기의 역할 또는 변형된 폴리에스터 및 폴리아미드 조성물의 사용에 대하여 언급하고 있지 않다. 따라서, 흐릿함이 적은 신장된 벽 단층 용기를 생성할 수 있는 폴리에스터/폴리아미드 조성물에 대한 필요성이 존재한다.

[0023] 카마쓰(Kamatsu)에 의한 일본 특허 출원 JP 제2663578-B2호는 폴리에스터 및 폴리아미드 블렌드를 상용화하기 위한 폴리에스터 내로 공중합된 소듐 이소프탈레이트 설포네이트의 사용을 주장한다. 일본 특허 출원 제JP 2663578-B2호에서 기재된 예들은 모두 소듐 설포이소프탈레이트를 기재로 하며 단지 흐릿함의 감소 및 증가된 양의 MXD6와 함께 흐릿함의 증가만을 보여준다.

[0024] PCT 출원 WO 2005/023530호는 폴리에스터, 이온성 상용화제 및 부분적인 방향족 폴리아미드의 블렌딩으로부터 증가된 색을 감소하기 위한 코발트 및 아연의 사용을 주장한다. 상기 출원은 2가의 금속이 1가의 금속보다 더 효율적이며 소듐 이소프탈산을 갖는 공중합체로 분산된 MXD6의 도메인이 약 200 nm임을 보여주는 예들을 가짐을 교시하고 있다.

[0025] WO 2005/023530호에서 유용한 코발트 화합물은 코발트 아세테이트, 코발트 카보네이트, 코발트 클로라이드, 코발트 하이드록사이드, 코발트 나프테네이트, 코발트 올리에이트, 코발트 리놀리에이트, 코발트 옥토에이트, 코발트 스테아레이트, 코발트 나이트레이트, 코발트 포스페이트, 코발트 설페이트, 코발트(에틸렌 글리콜레이트), 및 다른 것들 사이의 이들 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 활성 산소를 스캐빈징(scavenging)하기 위한 전이 금속 촉매로써, 긴 체인 지방산의 염이 바람직하며, 코발트 옥토에이트 또는 스테아레이트가 가장 바람직하다. 색의 조절을 위해 WO 2005/023539호는 코발트 아세테이트를 선호한다. 그러나, 시장의 정보는 맥주 회사들은 예를 들어, 매매의 염려를 인지하여 코발트를 원하지 않는다는 것이다.

[0026] 상기 언급된 종전 기술 중 어느 것도 신장될 때 200 nm 미만의 평균 입자 크기를 가진 분산된 입자, 증가된 양의 분산된 물질과 함께 실질적으로 증가된 흐릿함을 경험하지 않거나, 제조시 허용될 수 있는 흐릿함을 갖고 우수한 색상을 가지며, 특히 코발트가 없는 우수한 색상의 조성물을 달성하기 위한 기술에 대하여 기재하지 않고 있다.

발명의 상세한 설명

- [0027] 발명의 요약
- [0028] 폴리아미드 중합체, 결정화될 수 있는 폴리에스터 및 계면 장력 감소제를 포함하는 하나 이상의 신장된 층을 포함하는 용기의 신장된 벽이 개시되며, 여기서 상기 폴리아미드 중합체는 아미노 카프로산 자신과의 반응 생성물 및 A-D의 반응 생성물로 구성된 군으로부터 선택되는 반응 생성물을 포함하고, 여기서 A는 아디프산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-사이클헥산디카복실산, 또는 나프탈렌디카복실산을 포함하는 디카복실산의 잔기이며 여기서 D는 m-자일렌 디아민, p-자일렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 에틸렌 디아민, 또는 1,4-사이클헥산디메틸아민을 포함하는 디아민의 잔기이고, 여기서 상기 폴리아미드 중합체의 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 폴리아미드 중합체의 상대적인 점도가 2.0 미만인 경우 1.0 미만이며, 상기 상대적인 점도가 2.0 내지 2.3의 범위인 경우 0.30 미만이고, 상기 상대적인 점도가 2.3 초과인 경우 0.20 미만이며, 85% 이상의 결정화될 수 있는 폴리에스터의 산 단위는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카복실산, 테레프탈산의 디메틸 에스터, 또는 2,6-나프탈렌 디카복실산의 디메틸 에스터로 구성된 군으로부터 유도된다.
- [0029] 또한 바람직하게 MXD6 또는 나일론 6이며, 금속 설펜네이트 및/또는 리튬을 포함하는 계면 장력 감소제를 가지며 상기 폴리아미드 중합체의 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 0.20 미만인 폴리아미드 중합체가 개시된다.
- [0030] 또한 개시되는 것은 폴리아미드 중합체, 결정화될 수 있는 폴리에스터 및 계면 장력 감소제를 포함하는 중합체 조성물이며, 여기서 상기 폴리아미드 중합체는 아미노 카프로산 자신과의 반응 생성물 및 A-D의 반응 생성물로 구성된 군으로부터 선택되는 반응 생성물을 포함하고, 여기서 A는 아디프산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-사이클헥산디카복실산, 또는 나프탈렌디카복실산을 포함하는 디카복실산의 잔기이며 여기서 D는 m-자일렌 디아민, p-자일렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 에틸렌 디아민, 또는 1,4-사이클헥산디메틸아민을 포함하는 디아민의 잔기이고, 여기서 상기 폴리아미드 중합체의 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 폴리아미드 중합체의 상대적인 점도가 2.0 미만인 경우 1.0 미만이며, 상기 상대적인 점도가 2.0 내지 2.3의 범위인 경우 0.30 미만이고, 상기 상대적인 점도가 2.3 초과인 경우 0.20 미만이며, 85% 이상의 결정화될 수 있는 폴리에스터의 산 단위는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카복실산, 테레프탈산의 디메틸 에스터, 또는 2,6-나프탈렌 디카복실산의 디메틸 에스터로 구성된 군으로부터 유도된다.
- [0031] 또한 바람직하게 MXD6 또는 나일론 6이며, 금속 설펜네이트 및/또는 리튬을 포함하는 계면 장력 감소제를 가지며 상기 폴리아미드 중합체의 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 0.20 미만인 조성물의 폴리아미드 중합체가 개시된다.
- [0032] 본 발명은 또한 A) 폴리아미드 중합체, 결정화될 수 있는 폴리에스터 및 계면 장력 감소제를 포함하는 물품을 선택하는 단계, 여기서 상기 폴리아미드 중합체는 아미노 카프로산 자신과의 반응 생성물 및 A-D의 반응 생성물로 구성된 군으로부터 선택되는 반응 생성물을 포함하고, 여기서 A는 아디프산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-사이클헥산디카복실산, 또는 나프탈렌디카복실산을 포함하는 디카복실산의 잔기이며 여기서 D는 m-자일렌 디아민, p-자일렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 에틸렌 디아민, 또는 1,4-사이클헥산디메틸아민을 포함하는 디아민의 잔기이고, 여기서 상기 폴리아미드 중합체의 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 폴리아미드 중합체의 상대적인 점도가 2.0 미만인 경우 1.0 미만이며, 상기 상대적인 점도가 2.0 내지 2.3의 범위인 경우 0.30 미만이고, 상기 상대적인 점도가 2.3 초과인 경우 0.20 미만이며, 85% 이상의 결정화될 수 있는 폴리에스터의 산 단위는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카복실산, 테레프탈산의 디메틸 에스터, 또는 2,6-나프탈렌 디카복실산의 디메틸 에스터로 구성된 군으로부터 유도되고, 여기서 조성물 내에서 폴리아미드 더하기 결정화될 수 있는 폴리에스터 더하기 계면 장력 감소제 100 부(part) 당 상기 폴리아미드는 1 내지 15 부로 존재한다; B) 물품의 온도가 결정화될 수 있는 폴리에스터의 유리 전이 온도 및 결정화될 수 있는 폴리에스터의 용점 10°C 미만의 범위 이내가 되도록 물품의 온도를 조절하는 단계; 및 C) 하나 이상의 방향에서 물품의 치수를 증가시키기 위해 물품에 힘을 적용하는 단계를 포함하는 용기의 신장된 벽을 제조하기 위한 방법을 개시한다.
- [0033] 또한 바람직하게 MXD6 또는 나일론 6이며, 금속 설펜네이트 및/또는 리튬을 포함하는 계면 장력 감소제를 가지며 상기 폴리아미드 중합체의 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 0.20 미만인 신장 물품을 제조하기 위한 방법에서 사용되는 폴리아미드 중합체가 개시된다.
- [0034] 또한 A) 결정화될 수 있는 폴리에스터를 건조하는 단계, 여기서 85% 이상의 결정화될 수 있는 폴리에스터의 산 단위는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카복실산 및 그들의 디메틸 에스터로 구성된 군으로부터 유도되고; B) 아미노 카프로산 자신과의 반응 생성물 및 A-D의 반응 생성물로 구성된 군으로부터 선택되는 반응 생성물을 포함하

는 폴리아미드 중합체를 건조하는 단계, 여기서 A는 아디프산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-사이클헥산디카복실산, 또는 나프탈렌디카복실산을 포함하는 디카복실산의 잔기이며 여기서 D는 m-자일렌 디아민, p-자일렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 에틸렌 디아민, 또는 1,4-사이클헥산디메틸아민을 포함하는 디아민의 잔기이고, 여기서 상기 폴리아미드 중합체의 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 폴리아미드 중합체의 상대적인 점도가 2.0 미만인 경우 1.0 미만이며, 상기 상대적인 점도가 2.0 내지 2.3의 범위인 경우 0.30 미만이고, 상기 상대적인 점도가 2.3 초과인 경우 0.20 미만이며; C) 결정화될 수 있는 폴리에스터, 폴리아미드 중합체 및 관능화되고 비관능화된 계면 장력 감소제로 구성된 균으로부터 선택되는 계면 장력 감소제를 액체로 멜트 블렌딩하는 단계; 및 D) 상기 액체를 종이, 필름, 예비 성형체, 및 튜브로 구성된 균으로부터 선택되는 물품으로 형성하는 단계를 포함하는 물품을 제조하기 위한 방법이 개시되었다.

[0035] 또한 바람직하게 MXD6 또는 나일론 6로 구성된 균으로부터 선택되며, 금속 설포네이트 및/또는 리튬을 포함하는 계면 장력 감소제를 가지며 상기 폴리아미드 중합체의 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 0.20 미만인 물품을 제조하는데 사용되는 폴리아미드 중합체가 개시된다.

[0036] 또한 폴리아미드 및 폴리에스터가 같은 용기에서 같은 시간에 건조되는 경우가 최선이며, 폴리아미드 중합체 및 폴리에스터가 같은 용기 내에서 둘 이상의 구획을 가진 구획화된(compartmentalized) 펠렛의 형태로 건조되는 경우 바람직한 건조 방법이 수행되고, 여기서 제 1 구획에는 폴리에스터가 포함되며 제 2 구획에는 폴리아미드가 포함되는, 물품을 제조하는 방법의 건조 단계가 개시된다.

[0037] 발명의 상세한 설명

[0038] 색상 및 흐릿함의 결핍은 폴리에스터와 폴리아미드를 멜트 블렌딩하는 경우 생성되고 폴리에스터가 폴리아미드와 계면 장력 감소제의 존재하에 멜트 블렌딩되는 경우 상당히 감소될 수 있으며 상기 폴리아미드의 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 폴리아미드 중합체의 상대적인 점도가 2.0 미만인 경우 1.0 미만, 바람직하게는 0.75 미만이며, 상기 상대적인 점도가 2.0 내지 2.3의 범위인 경우 아미노 대 카복실 말단기의 비율은 0.30 미만이고, 다음에 상대적인 점도가 2.3 초과이면 0.20 미만이다. 종전 기술은 폴리아미드가 낮은 아미노 대 카복실 말단기의 비율을 갖는 경우 흐릿함이 증가된다고 기재하고 있지만 멜트 블렌딩이 계면 장력 감소제의 존재하에 수행되는 경우에는 반대 현상이 일어나는 것이 발견되었다. 실제로, 흐릿함 및 색상 형성은 폴리아미드의 아미노 대 카복실 말단기 비율이 감소하는 만큼 감소한다.

[0039] 본 발명에서 기재하는 바와 같이 계면 장력 감소제와 폴리에스터 및 폴리아미드의 조합은 종전 기술보다 비신장된 폴리에스터 매트릭스 내에 분산되는 폴리아미드의 도메인의 크기를 감소시킴이 관찰되었다.

[0040] 조성물이 폴리아미드의 표면 영역을 증가시키기 때문에, 이 조성물이 산소 스캐빈저로서 사용되는 폴리아미드의 양을 감소시키는데 사용될 수 있는 것으로 믿어진다. 그러나, 산소 스캐빈저로서 사용되기 위해서, 상기 조성물은 산소와 반응하는 폴리아미드를 포함할 필요성이 있다. 이것은 일반적으로 조성물에 전이 금속 촉매, 주로 구리 또는 코발트 화합물을 첨가하는 것에 의해 달성된다.

[0041] 본 발명에 대해 적당한 폴리아미드는 아미노 카프로산 또는 A-D의 반복 단위를 포함하는 것으로서 설명될 수 있으며, 여기서 A는 아디프산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-사이클헥산디카복실산, 또는 나프탈렌디카복실산을 포함하는 디카복실산의 잔기이며, D는 m-자일렌 디아민, p-자일렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 에틸렌 디아민, 또는 1,4-사이클헥산디메틸아민을 포함하는 디아민의 잔기이다.

[0042] 또한, 이들 폴리아미드는 아미노 카프로산 자신과의 반응 생성물 및/또는 아디프산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-사이클헥산디카복실산, 또는 나프탈렌디카복실산을 포함하는 디카복실산의 잔기와 m-자일렌 디아민, p-자일렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 에틸렌 디아민, 또는 1,4-사이클헥산디메틸아민을 포함하는 디아민의 잔기의 반응 생성물로 구성된 균으로부터 선택되는 하나 이상의 반응 생성물을 포함하는 것으로서 설명될 수 있다.

[0043] 당업자는 공지된 상업적으로 유용한 폴리아미드의 많은 조합을 인지할 것이다. 헥사메틸렌 디아민 및 세바스산의 잔기의 반응 생성물은 나일론 6.10이고 헥사메틸렌 디아민 및 아디프산의 잔기의 반응 생성물은 나일론 6.6이다. 나일론 6.12는 본 발명으로부터 이익이 되는 다른 나일론이다. 나일론 6은 화학식 $H_2N-(CH_2)_5-COOH$ 를 가진 특별한 형태의 폴리아미드이고 카프로락탐이 열린 다음에 아미노 카프로산 자신과의 반응 또는 중합에 의해 제조된다. 나일론 6은 폴리-m-자일렌 아디파미드로 알려진, 아디프산 및 m-자일렌 디아민의 잔기의 반응 생성물인, 적당한 폴리아미드 중합체이다. 이 조성물은 상업적으로 MXD6 또는 나일론 MXD6로서 알려져 있다.

[0044] 폴리아미드는 또한 개질될 수 있으며 설포네이트된 이소프탈산과 같은 계면 장력 개질 화합물로 대체되는 0.01-

15 몰 퍼센트의 각각의 산 또는 디아민을 갖는다, 이는 아래에서 논의된다. 여기서 참조로 완전하게 통합되는 미국 특허 제3,328,484호는 이러한 개질된 공중합 폴리아미드를 기재한다.

- [0045] 조성물에서 사용되는 폴리아미드의 구별되는 특성은 아미노 말단기의 수 대 카복실 말단기의 수의 비율이 1.0 미만, 바람직하게는 0.51 미만, 바람직하게는 0.20 미만, 및 가장 바람직하게는 0.10 미만이다. 실험 섹션에서 나타낸 바와 같이, 더 낮은 비율은 더 나은 결과를 보여주며, 시험된 최저 비율인 0.0395에서 최선의 실험결과가 얻어졌다. 따라서, 0.03 미만 또한 바람직하다. 모든 말단기가 카복실 말단기라면, 아미노 대 카복실 말단기 비율은 그것의 최소값인 0.0이 될 것이다. 이것은 어떤 존재와 아미노 말단기를 반응시킨 다음 중합체 사슬의 말단에 서로 다른 말단기를 위치시키는 것에 의해 달성될 수 있다. 이 기술은 말단 캡핑으로 알려져 있다.
- [0046] 아미노 말단기 대 카복실 말단기의 비율은 또한 아미노 대 카복실 말단기 비율로서 알려져 있으며 아미노 말단기의 수가 카복실 말단기의 수로 나누어 진다. 식에 적용하기 위해서는 각각의 말단기의 수는 동일한 단위, 예를 들어 mmol/kg 또는 밀리당량/kg (meq/kg, 또는 심지어 마이크로Equ/g, 및 당량/kg)으로 표현되어야 한다. 아미노 말단기 및 카복실 말단기의 수를 정량하는 방법은 당업계에 잘 알려져 있으며 시험 방법 섹션에서 논의된다.
- [0047] 폴리아미드의 분자량은 그렇게 중요하지 않지만, 2,000 내지 27,000의 범위가 바람직한 수평균 분자량(Mn)이며, 한 바람직한 범위는 약 13,000 내지 27,000이다. 그러나, 분자량은 약 5,000 내지 16,000의 범위가 더욱 바람직하며, 더욱 바람직하게는 6,000 내지 12,000이고, 폴리아미드가 약 8,500 내지 10,000의 범위의 분자량을 갖는 경우가 가장 바람직하다.
- [0048] 수평균 분자량은 식 2,000,000 나누기 말단기의 전체 수에 의해 결정될 수 있으며, 여기서 말단기의 전체 수는 아미노 말단기의 수 더하기 카복실 말단기의 수이며 밀리당량/킬로그램(meq/kg) 또는 마이크로당량/gm(μ eq/g)로 표현된다. 말단이 캡핑된 중합체의 예에서 분자량은 2,000,000 나누기 말단기의 전체 수이다.
- [0049] 상대 점도(R.V.)는 폴리아미드 중합체 사슬의 길이의 다른 측정이다. 상대 점도(중중 약어로서 η_r)는 "점도비"의 유사어이며 중합체의 용액의 점도(중중 약어로서 η) 대 사용되는 용매의 점도(중중 약어로서 η_s)의 비율이다. 그것의 결정은 시험 방법 섹션에서 자세하게 설명되었다. 적당한 폴리아미드는 1.4 내지 2.9의 범위에서 상대 점도를 가지며, 1.5 내지 2.3가 좀더 바람직하고, 1.5 내지 1.9가 더욱 바람직하며, 1.7 내지 1.9가 가장 바람직하다. 상대 점도가 1.84(Mn > 12,000)를 초과하는 경우, 아미노 대 카복실 말단기 비율은 0.51 미만이 될 수 있으며, 0.40가 좀더 바람직하고, 0.20 미만이 더욱 바람직하며, 0.06 미만이 더욱 바람직하고, 0.03 미만이 가장 바람직하다.
- [0050] MXD6에 대해, 산업에서는 폴리아미드에 대한 수평균 분자량이 식 $M_n = 16,200 \times (R.V. - 1.1)$ (여기서 R. V.는 폴리아미드의 상대 점도이다)에 의해 상대 점도와 관련되는 것으로 받아들여진다.
- [0051] 미국 특허 제6,239,233호는 본 발명의 폴리아미드를 어떻게 제조할 수 있는 가를 기재한다. 미국 특허 제 6,239,233호에 따르면 178.7 g (1.224 몰, 2% 몰 과량)의 아디프산 단위 및 210 g의 증류수의 혼합물을 500 ml 플라스크에 둘 수 있으며 다음에 그것을 약 30분간 아르곤으로 퍼지한다. 빠르게, 163.4 g (1.2 몰)의 m-자일렌디아민을 플라스크에 첨가할 수 있다. 플라스크는 질소를 위한 주입구, 금속 교반기, 및 짧은 증류 컬럼이 장치되어야 한다. 상기 플라스크는 다음에 110°C로 30분간 미리 가열된 벨몬트 금속 바스(bath)에 위치된다. 온도는 다음에 60 분에 걸쳐 275°C로 단계적으로 상승한다. 미국 특허 제6,239,233호의 발명자는 만약 용액이 275°C에서 30 분간 가열된다면, 고유의 0.458 (PM-95)의 점도, 0.01 meq/g의 아미노 말단기, 0.22 meq/g의 COOH 말단기 및 238°C의 용융 발열을 갖는 저 멜트 점도의, 투명한 폴리아미드를 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 이 폴리아미드는 0.01 나누기 0.22, 또는 0.045의 아미노 대 카복실 말단기 농도를 가질 것이다. 0.045 이하의 아미노 대 카복실 말단기 농도를 갖는 폴리아미드가 본 발명에 적합하다.
- [0052] 폴리아미드를 제조하기 위한 여러 다른 기술을 다음과 같다: 한 바람직한 공정은 교반되는 스틸 오토클레이브를 사용하여 2 내지 10 바(bars), 바람직하게는 3 내지 8 바, 및 특히 바람직하게는 4 내지 6 바의 압력에서 수행하는 배치(batch) 공정이다. 다음에 두 단계 압력 프로파일을 적용한다. 원료 물질을 용기 내에 넣은 다음 오토클레이브 내에서 120°C로 가열한다. 2 바의 압력에 도달한 후, ca. 90 w.% 혼합물이 얻어질 때까지 물을 증류해 낸다. 증류하는 동안, 온도는 155-165°C로 증가된다. 다음에 혼합물을 원하는 4 바의 압력에 도달할 때까지 더 가열한다. 4 바에서 남은 물은 증류되고 온도는 245-250°C로 증가된다. 후에 압력은 대기압으로 감소된다. 만약 펠렛화에 필요한 점도가 달성되지 않았다면, 감압 또는 질소 흐름 하에 245-265°C에서 5-30 분간 후 용융 축합 상(post melt condensation Phase)을 사용할 수 있다. 적당한 점도에 도달한 후 폴리아미드는 위

터 베스를 통해 가닥으로 용기로부터 배출되며 펠렛으로 절단된다.

- [0053] 전체 축합 공정 동안 오토클레이브 내부의 성분의 온도는 265℃를 초과하면 안된다. 펠렛화 후 측정된 상대 점도는 1.45 내지 1.70의 범위이다.
- [0054] 적당한 연속 공정은 210 내지 330℃, 바람직하게는 250 내지 300℃, 좀더 바람직하게는 260 내지 280℃의 온도에서 아디프산 및 메타-자일렌 디아민의 염 용액을 가열하는 것에 의해 수행될 수 있으며, 다음에 바람직하게는 배치식(batchwise) 또는 바람직하게 연속적인 방식에서 예비중합체를 분리하고 분리된 메타-자일렌 디아민을 재활용한다. 예비중합체는 다음에 1 내지 20 바, 바람직하게는 1.5 내지 15 바, 및 가장 바람직하게는 4 내지 6 바의 압력하에 230 내지 330℃, 특히 바람직하게는 260 내지 280℃의 온도에서 유지되고 축중합된다.
- [0055] 다른 공정은 2 내지 10 바, 바람직하게는 4 내지 6 바의 압력하에 60 초의 체재 시간 내에서 95% 이상의 중합 전환률 및 최대 7 중량% 물과 함께 디아민 및 디카복실산의 염 용액을 가열하는 것을 포함한다. 이 중합체는 구분된 관 디자인의 증발 영역을 통해 염 용액을 흐르게 함에 의해 얻을 수 있으며, 그것은 가열되며 물 증발 2상 흐름이 생기고; 그것에 의하여 주된 양의 용액인 물이 가스상 내로 들어간다. 사용된 수용액은 보통 30 내지 70 w.%, 바람직하게는 45 내지 65 w.%의 단량체 함량을 갖는다.
- [0056] 여전히 다른 공정은 50 내지 100℃의 온도에서 배치식(batchwise) 또는 바람직하게는 연속적으로 증발 구역 내로, 수용성 염 용액을 흘리는 단계를 포함하며, 여기서 상기 염 용액은 2 내지 10 바, 바람직하게는 4 내지 6 바의 압력하에 250 내지 300℃, 특히 바람직하게는 260 내지 280℃의 온도에서 가열된다. 증발 영역에서 체재 시간은 보통 1 내지 300 초, 바람직하게는 30 내지 120 초 및 특히 바람직하게는 30 내지 60 초이다. 증발 영역의 배출구에서 개질 범위는, 압력에 의존하여, 80 내지 100%, 바람직하게는 90 내지 99.5%, 특히 바람직하게는 95 내지 99%, 특히 96 내지 98 %이며 물 함량은 보통 0.01 내지 10 w.%, 바람직하게는 0.1 내지 5 w.%이며, 1 내지 3 w.%가 특히 바람직하다. 증발 영역은 튜브의 껍으로서 디자인되는 것이 바람직하며, 단일 튜브의 직경은 주기적인 관식 또는 "분리된 모양"으로 형성된다. 또한 그것은 예비중합체의 혼합물을 흐르게 하는데 장점이 된다는 것을 증명하며 관식의 "물질 교환 영역"을 통해 상을 분리하기 전에 증발하고, 고정물에 의해 개질된다. 여기서 증발 영역의 압력 및 온도 조건은 일정하게 유지된다. 고정물은, 예를 들어, 라시히링(Raschig rings)과 같은 캐리어 물질이며, 특히 더 큰 표면 영역을 만들기 위해 와이어 거즈(wire gauze)로 만들어진 캐리어 물질이다. 이 디자인에서, 상들, 예비중합체 및 증기는 가깝게 접촉한다. 이것은 증기에 의해 벗어나는 메타-자일렌 디아민의 양을 감소시킨다. 이 "물질 교환 영역"에서 체재 시간은 보통 1 내지 5 분이다. 증기 및 예비중합체의 두 상 혼합물은 각각 증발 영역 및 "물질 교환 영역"을 벗어난 뒤에 분리된다. 생성된 증기는 물 및 미량의 메타-자일렌디아민을 포함하며, 그것은 물의 증발에 의해 유리된다. 그것에 의하여 단지 극단적인 소량의 메타-자일렌 디아민이 가스 상에 포함된다(중합체 처리량을 기준으로 <0.1 w.%). 증기는 컬럼에 투입될 수 있으며 메타-자일렌 디아민을 다시 얻기 위해 정류될 수 있다. 적절한 컬럼은 5 내지 15 이론적 플레이트를 가진 캐리어 물질 컬럼, 버블-캡 컬럼 또는 시브-플레이트 컬럼이다. 컬럼은 증발 영역으로써 동일한 압력 조건하에서 사용된다. 바람직하게는 정류된 메타-자일렌 디아민은 중합 반응 영역으로 투입된다.
- [0057] 저 분자량 폴리아미드 및 소량의 비-전환된 염의 중합 전환률에 의존하는, 얻어진 예비중합체는 보통 상대 점도 = < 1.2를 가질 것이며, 다음에 중합 반응 영역으로 도입된다. 중합 반응 영역에서, 얻어진 용융물은 245 내지 285℃, 바람직하게는 255 내지 275℃의 온도 및 2 내지 10 바, 특히 4 내지 6 바의 압력에서 축중합될 수 있다. 다른 공정에서 얻어진 폴리아미드는 동시에 잔량의 물을 제거하는 동안 배출 영역으로 노출될 수 있다. 적당한 배출 영역은, 예를 들어, 압출기이다. 이제 물을 제거한(없는) 용융물은 펠렛화될 수 있다. 축중합 후, 용융물은, 예를 들어, 물 펠렛화(구형 및 실린더형 칩) 또는 가닥 펠렛화에서, 공지된 후처리 중 어느 하나에 의해 처리될 수 있다. 얻어진 수지는 또한 추출될 수 있으며, 그것은 배치 방식 또는 연속적 방식으로 수행될 수 있다. 물, 메탄올 또는 에탄올과 같은 C₁-C₈-알칸올이 추출 용질로 사용될 수 있다. 물이 바람직하다. 한 구체적인 방법에서 폴리아미드는 물 펠렛화에서 구형 칩으로 펠렛화된다. 압출기를 떠난 후 상대점도는 1.45 내지 1.55의 범위이다.
- [0058] 추출된 폴리아미드는 상대 점도의 최종 조절을 위해 고체상(또는 고체 상태) 중합 반응(SSP)으로 수행될 수 있다. 이것은 진공 또는 질소 또는 아르곤과 같은 비활성 가스, 바람직하게는 질소 하에서 수행될 수 있다. 온도는 범위를 넘어 변할 수 있으며, 보통 120 내지 230℃, 바람직하게는 130 내지 210℃, 특히 바람직하게는 140 내지 190℃이다.
- [0059] SSP 후 최종 상대 점도는 1.55 내지 2.00의 범위이며, 바람직하게는 1.60 내지 1.9의 범위이고, 특히 1.65 내지

1.75의 범위이다. SSP후 물의 함량은 주로 250 ppm 미만이다.

- [0060] 나일론 6의 예에서, 말단기는 정의에 의하면 같은 값으로 알려져 있다. 높은 수의 카복실 말단기를 생성하기 위해서는, 아미노 말단기의 수가 감소하는 동시에 추가적인 디카복실산을 카복실기의 수를 증가시키는 중합체와 반응시켜야 한다.
- [0061] 상기의 모든 예에서, 펠렛화 단계를 피하고 다른 것에 도입된 폴리에스터와 함께 폴리아미드를 구획화된 펠렛의 영역으로 도입하는 것에 의해 폴리에스터와 폴리아미드를 조합하는 것이 바람직하다. 이 펠렛 구조는 나중에 설명한다. 조성물 내의 폴리에스터 더하기 폴리아미드 100 부당 조성물 내의 폴리아미드의 바람직한 양은 1 내지 15 부, 바람직하게는 조성물 내의 폴리에스터 더하기 폴리아미드 100 부당 3 내지 8 부, 가장 유용하게 일어나는 폴리에스터 더하기 폴리아미드 100 부당 4 내지 7 부 및 폴리에스터 더하기 폴리아미드 100 부당 6 내지 10 부이다. 용어 폴리에스터 및 폴리아미드는 조성물 내에 폴리에스터 또는 폴리아미드의 한 종 이상이 있을 수 있다는 사실을 나타내는데 사용된다. 또한 아래에서 알려진 바와 같이, 만약 계면 장력 감소제가 폴리에스터 중합체 사슬의 부분이라면, 계면 장력 감소제는 또한 폴리에스터이며 조성물 내에 "폴리에스터"의 양을 결정하기 위한 계산에 포함된다.
- [0062] 또한, 나중에 폴리에스터를 낮추는 높은 농도량의 폴리아미드가 있는 마스터배치에서 물질을 제공하는 것이 계획된다. 마스터배치는 나머지로 폴리에스터 및 계면 장력 감소제를 갖는 50 내지 95 중량%의 폴리아미드를 포함한다.
- [0063] 본 발명에 적당한 폴리에스터는 디카복실산과 디올의 반응, 또는 그것의 상응하는 에스터로부터 제조되는 폴리에스터로 형성된 필름이다. 다수의 디올 및 이산(diacids)의 다양한 공중합체가 또한 사용될 수 있다. 에틸렌 테레프탈레이트와 같은 단지 하나의 화학 조성물의 반복 단위를 포함하는 폴리에스터는 동중중합체이다. 같은 거대 분자에 둘 이상의 화학적으로 서로 다른 반복 단위를 갖는 중합체는 공중합체로 불린다. 반복 단위의 다양성은 초기 중합 반응에서 존재하는 단량체의 서로 다른 타입의 수에 의존한다. 폴리에스터의 경우에서, 공중합체는 이산 또는 다수의 이산과 하나 이상의 디올의 반응을 포함하며, 때때로 또한 3량체로써 나타내어진다.
- [0064] 용어 "공중합체"는 셋 이상의 단량체를 갖는 어떤 중합체를 나타낸다. PET의 경우, 동중중합체는 테레프탈산 및 에틸렌 글리콜 단량체로부터 제조된 폴리에틸렌 테레프탈레이트이다. 이소프탈산, 디에틸렌 글리콜, 사이클헥산 디메탄올 또는 그들 모두의 첨가는 PET 공중합체를 제조한다. 에틸렌 글리콜과 함께 디카복실산의 중합 반응은 또한 100 몰의 디카복실산에 대해 약 1 몰의 디에틸렌 글리콜, 99 몰의 에틸렌 글리콜을 가질 것이라는 점이 잘 알려져 있다. 이것은 디에틸렌 글리콜이 원위치에서 형성되기 때문이며, 비록 반응기 내로 직접적으로 충전되지는 않지만 그것은 주로 중합체 내에 존재할 것이다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 기본 반복 단위는 그것이 중합체 사슬에서 발견되는 것처럼 에틸렌 테레프탈레이트로 알려져 있다. 그것은 테레프탈산 또는 그것의 유도체, 디메틸 테레프탈레이트로 알려진 테레프탈산의 디메틸 에스터와 에틸렌 글리콜의 반응 생성물이다. 명명은 다른 프탈레이트처럼 다음을 따른다. 에틸렌 이소프탈레이트는 에틸렌 글리콜 및 이소프탈산으로부터 유도된 이소프탈레이트 산 부분으로부터 글리콜을 갖는다. 이이소프탈레이트 부분은 이소프탈산 또는 이소프탈산의 디메틸 에스터-디메틸 이소프탈레이트로부터 올 수 있거나 그로부터 유도되며; 에틸렌 설포이소프탈레이트는 상응하는 설포이소프탈산(SIPA) 또는 설포이소프탈산의 디메틸 에스터, 디메틸 설포이소프탈레이트(DMSI)로부터 유도된 설포이소프탈레이트와 같은 방법으로 처리된다. 아래에서 언급한 바와 같이 DMSI는 종종 마찬가지로 설포이소프탈레이트의 비스-하이드록시 에스터로서 반응기에 첨가된다.
- [0065] 적당한 디카복실산은 약 4 내지 약 40개의 탄소 원자를 포함하는 것들을 포함한다. 특정한 디카복실산은 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌 디카복실산, 사이클헥산디카복실산, 사이클헥산디아세트산, 디페닐-4,4'-디카복실산, 1,3-페닐렌디옥시디아세트산, 1,2-페닐렌디옥시디아세트산, 1,4-페닐렌디옥시디아세트산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 아젤레익산, 세바스산, 등을 포함하지만 이것에 국한되는 것은 아니다. 특정한 에스터는 프탈산 에스터 및 나프탈렌 디카복실산 디에스터를 포함하지만 이것에 국한되는 것은 아니다. 비록 상기 목록은 기본적인 디카복실산을 나타내지만, 상응하는 디메틸 에스터로부터 동등한 폴리에스터를 제조할 수 있는 것은 당업계에 공지되어 있다. 따라서, 디카복실산으로부터 유도된 상은 디카복실산의 디메틸 에스터를 사용하여 제조된 폴리에스터를 포함한다; 예를 들어, 테레프탈산으로부터 유도는 폴리에스터가 테레프탈산을 사용하여 제조되는지, 디메틸 테레프탈레이트를 사용하여 제조되는지에 상관없이 테레프탈레이트를 나타낸다. 동일한 명명, 예를 들어 설포네이트, 이소프탈레이트, 나프탈레이트, 및 설포이소프탈레이트처럼 다른 단량체에 대해 적용된다. 이들 산 또는 에스터는 바람직하게는 약 2 내지 약 24개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디올, 약 7 내지 약 24개의 탄소 원자를 갖는 사이클지방족 디올, 약 6 내지 약 24개의 탄소 원자를 갖는 방향족 디올, 또는 4

내지 24 개의 탄소 원자를 갖는 글리콜 에테르와 반응할 수 있다. 적당한 디올은 에틸렌 글리콜, 1,4-부텐디올, 트리메틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,4-사이클헥산디메탄올, 디에틸렌 글리콜, 레소시놀, 및 하이드로퀴논을 포함하지만 이것에 국한되는 것은 아니다.

[0066] 일반적으로 약 0.01 내지 약 3 몰 퍼센트의 양으로 다관능성 공단량체가 사용될 수도 있다. 적당한 공단량체는 무수 트리멜리틱, 트리메틸롤프로판, 이무수 피로멜리틱(PMDA), 및 펜타에리트리톨을 포함하지만 이것에 국한되는 것은 아니다. 폴리에스터-형성 다중산 또는 폴리올이 또한 사용될 수 있다. 폴리에스터 및 코폴리에스터의 블렌드가 또한 본 발명에 유용하게 될 수 있다.

[0067] 카복실산 또는 에스테르와 글리콜의 에스테르화 반응 또는 축중합 반응은 일반적으로 촉매의 존재하에 일어난다. 적당한 촉매는 안티모니 옥사이드, 안티모니 트리아세테이트, 안티모니 에틸렌 글리콜레이트, 오가노마그네슘, 틴 옥사이드, 티타늄 알콕사이드, 디부틸 틴 디라우레이트, 및 게르마늄 옥사이드를 포함하지만 이것에 국한되는 것은 아니다. 이들 촉매들은 아연, 망간, 또는 마그네슘 아세테이트 또는 벤조에이트와 조합하여 사용될 수 있다. 안티모니를 포함하는 촉매가 바람직하다.

[0068] 본 발명의 폴리에스터는 또한 파란 색상을 주는 경향이 있는 소량의 인산염과 같은 인 화합물, 및 코발트 화합물과 같은 촉매를 포함할 수 있다. 또한, 소량의 폴리올레핀과 같은 다른 중합체가 연속적인 매트릭스에 허용될 수 있다. 비록 코발트 염이 색의 형성을 감소시키는데 사용될 수 있고 WO 2005/023530 A1에서 교시된 바 있지만, 코발트 염의 사용은 미만의 아미노 대 카복실 말단기 비율을 갖고 계면 장력 감소제가 리튬 설포이소프탈산(LiSIPA)로부터 유도된 리튬염(금속 설포네이트), 특히 리튬 설포이소프탈레이트인 경우 코발트 염의 사용은 색의 형성을 감소시키기 위해 필요하지 않다는 사실이 발견되었다. 당업계에 공지된 택일적인 색상제가 또한 사용될 수 있다. 따라서 본 발명의 조성물은 코발트 없이 형성될 수 있다.

[0069] 색상 첨가를 위한 다른 선택은 폴리아미드에 안정화제를 첨가하는 것이다. 본 발명의 폴리에스터는 축중합 중합체에 적합한 사실상의 어떤 중합 반응 공정에 의해 제조될 수 있다. 폴리에스터 중합체 및 공중합체는 에스테르화 반응을 포함하는 용융상 중합 반응, 또는 상응하는 단량체의 디에스터의 트랜스에스테르화 반응에 이어서 용융상 중합 반응 진공(vacuum)에 의해 제조될 수 있다. 용융상 중합 반응은 배치에서, 연속적 또는 반연속적인 방식으로, 또는 이들을 조합하여 수행될 수 있다.

[0070] 용융상 중합 반응의 완결 후, 폴리에스터는 필름 또는 부분과 같은 형태로 제조되거나 가닥으로 되어 펠렛과 같은 더 작은 칩으로 절단된다. 폴리에스터는 주로 다음에 결정화되며 고체상(고체 상태) 중합 반응(SSP) 단계를 통해 병과 같은 어떤 물품의 제조에 필요한 고유 점도를 달성한다. 결정화 및 중합 반응은 텀블러 건조기 반응기 배치-타입 시스템 내 텀블러 건조기 반응기에서 수행될 수 있다. 고체상 중합 반응은 중합체가 고 진공이 되어 중합 반응 부산물을 추출하는 같은 텀블러 건조기에서 연속적이 될 수 있다.

[0071] 택일적으로, 결정화 반응 및 중합 반응은 연속적인 고체상 중합 반응 공정에서 달성될 수 있으며 그것으로 인하여 중합체는 각 용기 내에서 그것의 선결된 처리 후 용기로부터 다른 용기로 흐른다. 결정화 조건은 중합체의 결정화 및 스티킹(sticking) 경향과 관계가 있다. 그러나, 바람직한 온도는 약 100°C 내지 약 150°C이다. 결정화될 수 있는 폴리에스터의 경우, 고체상 중합 반응 조건은 일반적으로 중합체의 용융 온도보다 10°C 미만이다. 비결정화될 수 있는 폴리에스터의 경우, 고체상 중합 반응 온도는 중합체가 스스로 스티킹을 시작하는 온도보다 10°C 미만이다. 결정화될 수 있는 중합체에 대한 전형적인 고체상 중합 반응 온도는 약 200°C 내지 약 232°C, 및 좀더 바람직하게는 약 215°C 내지 약 232°C의 범위이다. 당업자는 최적의 고체상 중합 반응 온도가 중합체 특성이며 제품 내 공중합체의 타입 및 양에 의존하는 것을 이해할 것이다. 그러나, 최적의 고체상 중합 반응 조건의 결정은 산업에서 빈번히 수행되며 과도한 실험이 없이도 쉽게 얻을 수 있다. 고체상 중합 반응은 고유 점도를 원하는 수준으로 올리기 위한 충분한 시간에 대해 수행되며, 그것은 적용에 의존할 것이다. 전형적인 병 적용에 대해, 바람직한 고유 점도(I.V.)는 방법 섹션에서 기재된 방법에 따라 결정된 바와 같이 약 0.65 내지 약 1.0 데시리터/그램이다. 이 I.V.에 도달하는데 필요한 시간은 약 8 내지 약 21 시간이다.

[0072] 본 발명의 실습을 위해 적당한 계열의 폴리에스터는 결정화될 수 있는 테레프탈산 또는 2,6-나프탈렌 디카복실산 또는 그들 각각의 디메틸 에스테르로부터 유도된 그것의 산 단위의 85 몰% 이상을 갖는 폴리에스터로써 정의되는 테레프탈레이트 또는 나프탈레이트 폴리에스터이다. 일반적으로 중합체 결정화될 수 있는 공단량체 함량은 주로 약 15 내지 20 몰 % 미만으로 유지되는 것으로 받아들여진다.

[0073] 용어 "결정화될 수 있는 폴리에스터"는 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스터가 배향 또는 열 유도된 결정도를 통해 반-결정이 될 수 있다는 것을 의미한다. 플라스틱은 완전히 결정이며 결정 형태는 언급된 반-결

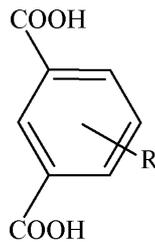
정보보다 더 정확하다. 용어 "반-결정"은 결정 영역의 날카로운 특성 및 무정형 영역의 발산 특성을 갖는 X-레이 패턴을 나타내는 중합체를 기재하는 것을 의미한다. 반-고체는 순수한 결정 및 무정형 상태와는 구별되어야 한다는 점은 당업계에서 공지되어 있다.

- [0074] 한 바람직한 결정화될 수 있는 폴리에스터는 PET이며, 그것은 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 및 산 또는 그들의 디-에스터의 에틸렌 글리콜과의 약 1:1 화학양론적 반응에서 실포이소프탈레이트(SIPA)의 디-에스터 또는 디-카복실산으로부터 유도된 실포이소프탈레이트의 금속염과 개질된 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 공중합체를 포함하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 공중합체로 구성된 폴리에스터의 군이다.
- [0075] 흥미있는 특정 공중합체는 산 부분으로써 하나 이상의 실포이소프탈레이트 및 이소프탈산 또는 그것의 디에스터, 2,6-나프탈렌 디카복실산 또는 그것의 디에스터, 및 사이클헥산 디메탄올로 구성된 군으로부터 선택되는 공단량체로부터 유도되는 하나 이상의 다른 산 부분을 갖는 결정화될 수 있는 폴리에틸렌 테레프탈레이트이다. 바람직한 실포이소프탈레이트는 조성물 내의 폴리에스터의 산 부분을 기준으로 0.05 내지 2.0 몰 퍼센트의 범위 내의 리튬 실포이소프탈레이트의 수준을 갖는 리튬 실포이소프탈레이트이다. 2.0 몰 퍼센트를 초과하는 경우 의도하는 효과가 없어지는 것은 아니지만, 2.0 몰 퍼센트 초과는 추가적인 개선점이 거의 없다.
- [0076] 다른 바람직한 결정화될 수 있는 폴리에스터는 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(PTT)이다. 그것은, 예를 들어, 1,3-프로판디올과 하나 이상의 방향족 이산 또는 그들의 알킬 에스터의 반응에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 이산 및 알킬 에스터는 테레프탈산(TPA) 또는 디메틸 테레프탈레이트(DMT)을 포함한다. 따라서, PTT는 바람직하게 약 80 몰 퍼센트 이상의 TPA 또는 DMT를 포함한다. 이러한 폴리에스터 내에서 공중합될 수 있는 다른 디올은, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-사이클헥산 디메탄올, 및 1,4-부탄디올을 포함한다. 실포이소프탈산의 금속염과 같은 계면 장력 감소제에 더하여, 공중합체를 제조하기 위해 동시에 사용될 수 있는 다른 방향족 및 지방족 산은, 예를 들어, 이소프탈산 및 세바스산을 포함한다.
- [0077] PTT 제조를 위한 바람직한 촉매는 티타늄 및 지르코늄 화합물을 포함한다. 적당한 촉매 티타늄 화합물은 티타늄 알킬레이트 및 그들의 유도체, 티타늄 킴플렉스 염, 하이드록시카복실산과의 티타늄 킴플렉스, 티타늄 디옥사이드-실리콘 디옥사이드-공-침전물, 및 수화된 알칼리-포함 티타늄 디옥사이드를 포함하지만 이에 국한되지 않는다. 특별한 예들은 테트라-(2-에틸헥실)-티타네이트, 테트라스테아릴 티타네이트, 디이소프로폭시-비스(아세틸-아세토나토)-티타늄, 디-n-부톡시-비스(트리에탄올아미나토)-티타늄, 트리부틸모노아세틸티타네이트, 트리이소프로필 모노아세틸티타네이트, 테트라벤조산 티타네이트, 알칼리 티타늄 옥살레이트 및 말로네이트, 포타슘 헥사플루오로티타네이트, 및 타타르산, 시트르산 또는 락트산과의 티타늄 킴플렉스를 포함한다. 바람직한 촉매 티타늄 화합물은 티타늄 테트라부틸레이트 및 티타늄 테트라이소프로필레이트이다. 상응하는 지르코늄 화합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0078] 다른 바람직한 결정화될 수 있는 폴리에스터는 PEN으로써 알려지기도 한 폴리에틸렌 나프탈레이트이다. 그것은 에틸렌 글리콜과 2,6-나프탈렌 디카복실산 또는 그것의 디에스터(2,6-디메틸 나프탈레이트)의 반응에 의해 제조된다. 또한 본 발명의 결정화될 수 있는 폴리에스터는 후에 소비자 또는 산업적으로 재활용된 폴리에스터 단량체, 촉매, 및 올리고머와 같은 폴리에스터로부터 유도된 재활용된 폴리에스터 또는 물질을 포함할 수 있는 것이 예상된다.
- [0079] 폴리에스터 및 폴리아미드 사이의 계면 장력을 감소시키는 하나 이상의 계면 장력 감소제를 포함하는 조성물이 본 발명의 본질이다. 계면 장력 감소제의 중요성을 이해하기 위해, 폴리에스터-폴리아미드 분산에서 작용하는 계면 장력 감소제의 역할을 이해할 필요가 있다.
- [0080] 폴리에스터-폴리아미드 분산은 분산된 중합체 및 매트릭스 상 중합체로 구성된 다중-상 계로서 기재될 수 있다. 분산된 중합체는 불연속적 상이며, 매트릭스 중합체 전체에 걸쳐 많은 작은 입자들이 있다. 매트릭스 중합체는 연속적인 상이며, 중합체가 분리된 단위 내로 부서지지 않지만, 항상 스스로와 접촉되어 있다. 즉, 주로 단 하나의 매트릭스 상만이 있지만, 분산된 중합체의 많은 입자들이 있다. 기술적으로, 따라서, 분산된 성분은 각 입자들이 그것의 상인 것처럼 많은 상들로 고려될 수 있다. 그러나, 그 기재에서, 각 입자는 다른 입자의 동일한 평형 특성을 가진다. 본 발명의 목적을 위해, 용어 "분산된 상" 또는 "분산된 중합체"는 연속적인 상에서 존재하는 불연속적인 성분의 전체 분리된 입자를 나타낸다.
- [0081] 폴리아미드는 폴리에스터에서 분리된 입자를 형성하는 폴리에스터 매트릭스 내로 분산되는 것으로 믿어진다. 그리고, 어떤 이론에 근거한 것은 아니지만, 폴리에스터/폴리아미드 계의 낮은 분산은 두 중합체 사이에 존재하는 높은 계면 장력(IFT)의 원인이 된다고도 믿어진다.

- [0082] 닫힌 계에 대한(An Introduction to the Principles of Surface Chemistry, Aveyard, R. and Haydon, D.A. 1973을 참조), 계의 내부 에너지 U에 대한 미분 표현은 $dU = dQ + dW$ 로 기재되며, 여기서 dQ 는 계에 의해 얻어진 열이고 dW 는 일의 변화이다. 관계는 다음에 dW 에 대해 분리되고 이는 상기 식을 다음과 같이 감소시킨다:
- [0083] $dW = -pdV + \gamma dA$
- [0084] 여기서 dV 는 부피의 변화이고 γ 는 계면 장력이며, dA 는 계면 영역에서의 변화이다(두 성분 사이의 내부 표면의 영역). 용융된 폴리에스터/폴리아미드의 혼합물로 존재하는 것과 같이, 액체-액체 계에서는, 부피 변화는 없으며($dV=0$), 상기 식은 계면 장력의 함수로서 일에서 변화 및 계면 영역에서 변화를 감소시킨다.
- [0085] $dW = \gamma dA$
- [0086] 더욱 낮은 계면 장력은, 따라서, 두 물질 사이에 접촉하는 영역을 더 높게 한다. 물질의 주어진 양에 대한 더욱 높은 영역의 계면 접촉은 단지 매트릭스 물질 내로 분산된 물질의 더욱 작은 입자를 생성함에 의해 달성된다. 더욱 높은 계면 접촉 영역은 더욱 작은 직경, 결론적으로 더욱 많은 수의 입자를 필요로 한다. 계면 장력 감소제의 유효성은 직접적으로 평균 입자 크기에 의해 달성될 수 있다. 더욱 낮은 평균 분산 입자 크기는, 더욱 낮은 계면 장력 및 더욱 효과적인 계면 장력 감소제를 의미한다.
- [0087] 표면 영역에서 이러한 증가 및 상응하는 도메인 크기의 감소 및 이후에 도메인의 수에서의 증가는 경계(barrier)를 증가시키고, 미감(감소된 흐릿함)을 개선하며 또한 폴리아미드가 활성화되어 산소와 반응하는 경우 산소 스캐빈징 능력의 양을 증가시키는 것으로 믿어진다. 이 활성화는 종종 폴리아미드를 주로 양의 원자가 상태인 전이 금속 촉매로 노출됨에 의해 수행된다.
- [0088] 표면 영역을 증가시키기 위한 다른 방법이 존재한다. 이들은 벨트 블렌딩 공정 동안 전단의 양의 증가, 점도비의 변화, 물질을 가교하거나 그래프트하는 시도를 포함한다. 발명자들은 상기 모든 기술들에 대해 잘 알지만, 하나 이상의 중합체를 직접적으로 개질시켜 두 중합체 사이의 계면 장력을 감소시키는 성공을 거둔 기술은 없다. 그들의 액체 상태에서 두 중합체 사이의 계면 장력은 포함되는 높은 온도 때문에 결정하기 어렵다. 한 기술은 스핀 장력계를 사용하는 것이다. 그러나, 정교한 장치 없이 동일한 양의 작업(토크, 스크류 디자인, 온도)을 사용하여 하나는 개질되고, 다른 하나는 개질되지 않은 두 개의 분리된 중합체 분산을 제조하고, 분산된 물질의 평균 입자 크기에서 달라짐을 비교하는 것이 더욱 쉽다.
- [0089] 계면 장력에서 감소의 직접적인 효과는 신장된 물품에서 나일론 도메인에 의해 초래되는 흐릿함의 감소 또는 개질된 폴리에스터-폴리아미드 계과 개질되지 않은 폴리에스터-폴리아미드 분산의 평균 폴리아미드 입자 크기를 비교에 의해 보여질 수 있다. 평균 도메인 크기의 비교는 계면 장력이 감소하는지를 쉽게 결정한다. 일부 계면 장력 감소제는 그들 스스로 고유의 흐릿함을 생성하므로, 계면 장력 감소제의 유효성의 표지자로서 흐릿함을 사용하는 것은 매우 조심스러워야 한다. 만약 실험자가 흐릿함을 표지자로서 사용한다면, 실험자는 나일론이 없는 컨트롤의 흐릿함과 나일론의 변화된 수준에서의 흐릿함을 비교해야만 한다.
- [0090] 조성물은 분리된 조성물 내에 존재하거나 폴리에스터, 폴리아미드 또는 둘 모두의 중합체 사슬로 반응되는 유효량의 계면 장력 감소제를 가질 것을 필요로 한다. 분리된 계면 장력 감소제 및 폴리에스터 또는 폴리아미드, 또는 계면 장력 감소제가 개질된 둘 모두의 조합이 계획된다. 계면 장력 감소제는 동일하게 될 필요가 없다. 조합 또한 계획된다.
- [0091] 바람직하게는, 계면 장력 감소제는 중합체 사슬 내로 반응된 공단량체로부터 유도된다. 공단량체가 되기 위해, 계면 장력 감소제는 조성물 내에서 계면 장력 감소제를 허용하여 하나 이상의 다른 중합체 또는 중합체 공단량체과 반응하기 위해 관능화된 하나 이상의 단말기이다.
- [0092] 폴리에스터의 경우, 이들은 폴리에스터 이오노머 폴리아미드의 경우, 계면 장력 감소제는 폴리아미드 이오노머를 사용하여 극성 공단량체가 될 수 있다. 이들 공단량체의 예들은 미국 특허 제6,500,895(B1)호에 기재된 각각의 설포네이트의 1가 및/또는 2가 염이며, 그 교시는 여기서 참조로 통합된다. 또한 포함되는 것은 일본 특허 출원 제0 3281246 A호에서 발견된 다음의 화학식에 기재된 1가 및 2가 금속염이며, 그 교시는 여기서 참조로 통합된다.
- [0093] 다양한 금속염을 기재하는 한 방법은 용어 "관능화된 금속 설포네이트"를 $R-SO_3M$ 형태의 화합물을 기술하기 위해 사용하는 것이며, 여기서 M은 금속 이온이고 R은 지방족, 방향족, 또는 고리형 화합물이고 관능화된 금속염이 폴리에스터 또는 폴리아미드, 또는 M이 금속 이온을 나타내는 그들의 각각의 단량체 또는 올리고머와 반응하는 것을 허용하는 하나 이상의 관능기를 갖는다. 본 발명에 포함되는 관능화된 금속 설포네이트는 지방족 및 방향

족 알코올, 카복실산, 디올, 디카복실산, 및 다관능성 알코올, 카복실산, 아민 및 디아민을 포함하는 설포네이트된 공단량체의 리튬 및 소듐염이다. 대조적으로, 비관능성 금속 설포네이트는 R-SO₃M의 것들이며, R은 관능기를 갖지 않는다. 어구 금속 설포네이트는 따라서 관능성 및 비관능성 금속 설포네이트 모두를 나타낸다. 이 설포네이트된 폴리스티렌 또는 폴리올레핀의 예는 폴리에스터-폴리아미드 계 내에서 계면 장력 감소제로서 작용하는 것으로 알려져 있다.

[0094] 일반적으로, 계면 장력 감소제는 X-R 형태의 관능화된 형태로 존재하며, 여기서 X는 알코올, 카복실산 또는 에폭시, 가장 바람직하게는 디카복실산 또는 디올이고, R은 -SO₃M, -COOM, -OM, -PO₃(M)₂이며(M은 Li, Na, Zn, Sn, K 및 Ca로 구성된 군으로부터 선택될 수 있는 +1 또는 +2 원자가 상태인 금속), X-R은 폴리에스터 중합체 내로 공중합되어 계면 장력을 개질한다. 필요로 되는 X-R의 양은 중합체 조성물에서 각각의 디카복실산 또는 디올 몰의 전체 수와 관련하여 0.01 몰 퍼센트를 넘을 것이다. 디올 또는 디카복실산 모두를 포함하는 X-R도 가능하다. 그 경우, 몰 퍼센트는 각각의 디올, 디카복실산 또는 단위가 반복된 중합체의 전체 몰수에 근거한다. 관능화된 계면 장력 감소제는 2 이상의 R기를 포함할 수 있다. R은 X의 방향족 고리로 직접 결합되며, 그것은 디올, 디카복실산, 또는 메틸렌기와 같은 측쇄가 될 수 있다. 다음의 구조는 예이다:

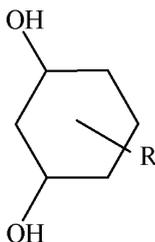


[0095] 여기서 R은 -SO₃M, -COOM, -OM, -PO₃(M)₂이며, M은 Li, Na, Zn, Sn, Ca 및 K로 구성된 군으로부터 선택될 수 있는 +1 또는 +2 원자가 상태인 금속이다. R이 -SO₃M인 경우, 화합물은 설포네이트, 유기 설포네이트, 또는 보다 구체적으로, 설포이소프탈산으로 알려진다. 만약 이 실체가 계면 장력 감소제이면, 폴리에스터는 설포이소프탈산의 금속염으로부터 유도된 산 단위를 포함할 것이며, 여기서 상기 금속은 리튬, 소듐, 아연, 티, 칼슘 및 포타슘으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0097] X로 표시된 디카복실산은 각각 오르쏘, 메타, 또는 파라가 될 수 있다. 그들은 예를 들어 테레프탈산, 이소프탈산, 오르쏘프탈산, 나프탈렌 디카복실산, 디페닐에테르 디카복실산, 디페닐-4,4-디카복실산 등과 같은 방향족 디카복실산을 포함한다.

[0098] X는 또한 지방족이 될 수 있다. 그 경우, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베린산, 아젤레익산, 세바스산, 등과 같은 지방족 디카복실산이 적당하다. 사이클헥산디카복실산 및 이들의 하나 이상의 중들과 같은 사이클지방족 디카복실산이 사용될 수 있다. 또한 포함되는 것은 이세티온산이다. 특히 디카복실산의 혼합물도 고려된다.

[0099] X는 또한 알코올, 바람직하게는 아래 구조의 디올을 나타낼 수 있다:



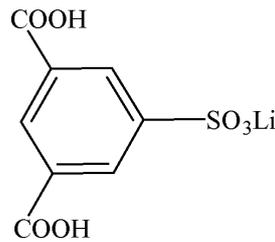
[0100] 여기서 R은 -SO₃M, -COOM, -OM, -PO₃(M)₂이며, M은 Li, Na, Zn, Sn, K 및 Ca로 구성된 군으로부터 선택될 수 있는 +1 또는 +2 원자가 상태인 금속이다.

[0102] X로 표시된 디올은 또한 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 디에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜과 같은 지방족 글리콜 및 사이클헥산 디올, 사이클헥산디메탄올과 같은 사이클지방족 디올이 될 수 있으며 하나 이상의 종이 조합되어 사용될 수 있다. 이들 중, 에틸렌 글리콜,

디에틸렌 글리콜 및 사이클헥산디올이 바람직하다.

[0103] 계면 장력을 감소시키기 위해 사용되는 다른 관능화된 계면 장력 감소제는 폴리에틸렌 글리콜(Carbowax)과 같은 하이드록실로 종결된 폴리에테르 및 에톡실화된 디메틸 히단토인과 같은 고리형 아미드를 포함한다. 게다가, 폴리에스터는 에폭시로 종결된 폴리에테르를 포함하는 에폭시로 종결된 화합물과 반응하여 중합체에 폴리에테르 측쇄를 생성할 수 있다.

[0104] 많은 금속이 사용되고 충전 기술은 바이-메탈(bi-metal)이 바람직하다고 교시하고 있지만, 1가 금속인 리튬이 소듐보다 훨씬 나은 작용을 한다는 점은 예측하지 못해왔다. 실제로, 리튬염은 이전에 측정된 수준보다 훨씬 더 낮은 수준의 평균 도메인을 갖는 분산을 생성한다. 아래에 기술한 바와 같이, 코발트 화합물이 없는 리튬 설포이소프탈레이트는 여기서 참조로 통합된 WO 2005/023530 A1에서 기재하고 있는 코발트염의 존재 하에 동일한 양의 MXD6와 블렌드된 소듐 설포이소프탈레이트보다 더 나은 색상을 갖는다. 따라서 코발트가 없는 조성물은 청구된 조성물, 물품, 및 방법의 한 예이다. 본 명세서의 실험 결과에 의해 나타나는 바와 같이, 조성물을 포함하는 물품이 신장되는 경우, 리튬염의 존재 하에 폴리에스터 매트릭스 내에 분산되는 폴리아미드 도메인은 폴리에스터 매트릭스만큼 신장되지 않는다. 이것은 신장된 물품에서, 훨씬 적은 도메인이 가시광선(약 400 nm 내지 700 nm)의 범위에서 직경 하강을 가진다는 것을 의미한다.



[0105]

[0106] 리튬 설포이소프탈산(LiSIPA) 또는 설포산 리튬염 개질된 이소프탈산.

[0107] 염 형태의, 디-카복실산, 디-에스터, 또는 리튬 설포이소프탈레이트의 비스-하이드록시에틸 에스터와 같은 선 반응된 저 분자량 올리고머가 바람직하다. 또한 리튬 설포네이트의 경우에서, 계면 장력 감소제는 디올 형태처럼 존재할 가능성이 있다. 가능한 대안은 펜던트 사슬의 말단에 설포네이트기를 갖는 에틸렌 글리콜이다. 폴리에스터 분자의 말단에 설포네이트를 위치하는 것도 제안되었다. 이것은 용융 반응기 또는 압출기에서 설포네이트된 벤조산의 염 또는 다른 이세티온산과 같은 모노관능성 종과 폴리에스터의 반응 또는 공중합에 의해 달성될 수 있다.

[0108] 또한 공중합으로도 알려진 반응에 사용하기 위해서는 어느 한 쪽의 중합체, 개질제는 하나 이상의 관능기를 가져야만 한다. 이들 관능기의 예들은 카복실산(-COOH), 알코올(-OH), 카복실산의 에스터, 에폭시 종결, 디아민, 또는 아민 말단기이다.

[0109] 높은 I.V. 폴리에스터는 두 관능성 말단기를 가지기 때문에, 폴리아미드 및 금속 설포네이트를 포함하지 않는 폴리에스터와 블렌드되는 경우 그것의 뼈대 구조에 금속 설포네이트를 포함하는 높은 I.V. 폴리에스터는 계면 감소제이다. 높은 I.V. 폴리에스터는 두 말단이 종결되어야 하고, 그것은 비-관능화된 계면 장력 감소제로 간주된다.

[0110] 비관능성 계면 장력 감소제는 극성기, 특히 리튬염을 함유하지만, 계면 장력 감소제가 폴리에테르 또는 폴리아미드와 반응하도록 하는 임의의 말단 작용기는 지니지 않는 화합물이다. 설포화된 폴리스티렌의 리튬염이 그 예이다. 3개의 성분 시스템에서, 계면 장력 감소제의 몰%는 폴리에테르의 모든 산기에 기초한 몰%이다.

[0111] 하기에 교시되는 바와 같이, 중합체는 바람직하게는 계면 장력 감소제에 의해 개질된다. 이러한 개질은 계면 장력 감소제를 중합체 사슬로 공중합시킴으로써 수행된다.

[0112] 조성물은 두 개의 성분 형태로 존재하는 주성분을 포함할 수 있다. 두 개의 주성분 외에, 기타 화합물이 물론 조성물에 존재할 수 있다. 상기 두 개의 성분 형태의 한 구체예에서, 계면 장력 감소제는 폴리에테르 중합체와 공중합되어 폴리에테르 및 계면 장력 감소제 둘 모두를 지닌 폴리에테르가 제조된다. 따라서, 단일한 폴리에테르 분자는 본 발명에 청구된 두 개의 성분인 폴리에테르 및 계면 장력 감소제를 함유한다. 폴리아미드는 계면 장력 감소제를 지니지 않을 수 있다. 대안적으로, 계면 장력 감소제는 또한 폴리아미드에 혼입될 수 있다. 두 개의 성분 형태의 또 다른 구체예에서, 계면 장력 감소제는 폴리아미드 중합체와 함께 공중합되어

폴리아미드 및 계면 장력 감소제 둘 모두를 지닌 폴리아미드가 제조된다. 따라서, 단일한 폴리아미드 분자는 본 발명에 청구된 두 개의 성분인 폴리아미드 및 계면 장력 감소제를 함유한다. 폴리에스테르는 계면 장력 감소제를 지니지 않을 수 있다. 대안적으로, 계면 장력 감소제는 또한 폴리에스테르에 혼입될 수 있다.

- [0113] 조성물의 주성분은 또한 두개 이상의 성분으로 존재할 수 있다. 또한, 주성분 외에, 기타 화합물이 물론 조성물에 존재할 수 있다. 예를 들어, 한 구체에는 중합체와 공중합된 계면 장력 감소제를 지니지 않는 폴리에스테르, 중합체와 공중합된 계면 장력 감소제를 지니는 폴리에스테르, 및 폴리아미드와 공중합된 계면 장력 감소제를 지니지 않는 폴리아미드이다. 또 다른 구체에는 중합체와 공중합된 계면 장력 감소제를 지니는 폴리에스테르, 중합체와 공중합된 계면 장력 감소제를 지니는 폴리아미드와 공중합된 계면 장력 감소제를 지니는 폴리아미드이다. 또 다른 구체에는 중합체와 공중합된 계면 장력 감소제를 지니지 않는 폴리에스테르, 중합체와 공중합된 계면 장력 감소제를 지니는 폴리에스테르, 폴리아미드와 공중합된 계면 장력 감소제를 지니는 폴리아미드, 및 폴리아미드와 공중합된 계면 장력 감소제를 지니지 않는 폴리아미드이다. 기술된 구체에서 관찰될 수 있는 바와 같이, 계면 장력 감소제, 예를 들어 설폰화된 폴리스티렌, 폴리에스테르 또는 폴리아미드가 세번째 성분일 수 있고, 이는 폴리에스테르 및/또는 폴리아미드와 함께 공중합될 수 있다.
- [0114] 계면 장력 감소제의 단지 일부가 폴리아미드 중합체와 함께 공중합되는, 12,000 이하(R.V. 1.84 이하)의 수평균 분자량(Mn)을 지니는 저분자량 폴리아미드가 바람직하다. 즉, 분자량이 12,000 미만이거나 폴리아미드 중합체의 상대 점도가 1.84 미만인 경우 계면 장력 감소제의 적어도 일부는 폴리아미드 중합체와 공중합되지 않는다. 더욱 특히, 분자량이 12,000 이하이거나 폴리아미드 중합체의 상대 점도가 1.84 미만인 경우에 리튬 또는 나트륨 설포이소프탈산으로부터 유래된 부분의 적어도 일부는 폴리아미드 중합체와 공중합되지 않아야 한다. 폴리아미드와 공중합되지 않은 부분은 바람직하게는 폴리에스테르와 공중합된다.
- [0115] 종종 계면 장력 감소제의 양에는 상한이 없으나, 계면 장력을 감소시키기 위해 필요한 계면 장력 감소제의 수준은 조성물 내의 각각의 산 또는 디올 부분의 전체 몰수에 비해 0.01 몰% 내지 15 몰%의 범위이다. 예를 들어, 통상적인 동중합체 폴리에스테르는 테레프탈산으로부터 유래된 100 몰%의 테레프탈레이트 및 에틸렌 글리콜로부터 유래된 약 100 몰%의 에틸렌을 지니며, 잔여 글리콜은 제조 과정 동안 단일 반응 용기(in situ)에서 유래되는 디에틸렌 글리콜로부터 유래되는 디에틸렌이다. 5 몰%의 이온성 디카복실산 공단량체, 예를 들어 리튬 설포이소프탈산을 지니는 100 몰의 중합체는 테레프탈산으로부터 유래된 95 몰의 테레프탈레이트, 5 몰의 리튬 설포이소프탈레이트 및 에틸렌 글리콜로부터 유래된 약 100 몰의 에틸렌을 함유한다. 유사하게, 이소프탈산과 같은 또 다른 공단량체를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 2 몰의 테레프탈레이트를 2 몰의 이소프탈레이트로 대체하여 2 몰의 이소프탈레이트를 지니는 중합체를 생성하는 경우, 93 몰의 테레프탈레이트, 5 몰의 설포이소프탈레이트 및 약 100 몰의 에틸렌이 100 몰의 중합체 반복 단위를 이루게 된다.
- [0116] 3개의 성분 혼합 시스템에서, 산의 몰은 개질된 중합체 중의 산의 몰 + 혼화가능한 개질되지 않은 중합체 중의 산의 몰이다. 예를 들어, 두 개의 폴리에스테르가 존재하고, 이중 하나는 설포이소프탈레이트를 함유하고 나머지는 함유하지 않는 경우, 설포이소프탈레이트의 몰%는 함께 첨가된 두 개의 폴리에스테르의 산 부분의 몰로 나누어진 설포이소프탈레이트의 몰이다.
- [0117] 폴리에스테르의 제조에서 단일 반응 용기(in situ)에서 디-에틸렌 글리콜이 형성되고, 글리콜에서 유래된 반복 단위의 전체 몰의 약 1-3%가 디에틸렌 글리콜로부터 유래된 디에틸렌이라는 것이 또한 널리 공지되어 있다. 따라서, 폴리에스테르 조성물은 통상적으로 97 몰%의 에틸렌 및 3 몰%의 디-에틸렌이다.
- [0118] 계면 장력 감소제의 양은 실험적으로 결정된다. 일반적으로, 소량이 요구되고, 이는 추가량이 효과가 없는 임계량에 근접한다. 표면 과학 분야에서, 이러한 양은 임계 미셀 농도(CMC)로 언급된다. 실시예에서 관찰되는 바와 같이, 소량의 설폰화 물질은 현저한 효과를 지니지만, 리튬 설포이소프탈산으로부터 유래된 리튬 설포이소프탈레이트의 경우 산 부분의 약 0.4 또는 0.7 몰%와 같은 특정량에서는 계면 장력 감소제의 양의 증가에 의한 효과의 증가가 관찰되지 않는다. CMC를 초과하는 수준이 CMC의 기능적 당량이 되며, 이는 폴리에스테르-폴리아미드의 계면 장력을 감소시키는 것과 관련되기 때문이다. 기타 염과는 달리, 특히 리튬염은 100 몰의 중합체 반복 단위당 약 0.3 내지 1.0 몰에서 최적 수준을 나타낸다. 이는 또한 0.4 내지 1.0 몰%의, 리튬염이 부착되는 산 또는 글리콜 부분으로 표현될 수 있다.
- [0119] 금속 설포이소프탈산으로부터 유래된 금속 설포이소프탈레이트에 대한 통상적인 수준은 약 0.01 내지 약 15 몰%의 범위이며, 약 0.05 내지 약 10 몰%의 범위가 더욱 바람직하고, 약 0.1 내지 5 몰%의 범위가 또한 바람직하고, 약 0.2 내지 약 4 몰% 및 약 0.4 내지 약 2 몰%의 범위가 또한 우수한 유효 범위이다. 설포네이트

계면 장력 감소제의 양은 중합체 및 금속에서의 황의 양을 측정함으로써 결정된다. 설포네이트가 이소프탈레이트의 부류에 속하는 경우, 이들은 금속 설포이소프탈산 또는 글리콜로부터 유래된 금속 설포이소프탈레이트인 것으로 기술될 수 있고, 여기서 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 아연 및 망간으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0120] 본 발명에서 사용되는 계면 장력 감소제로 개질된 폴리에스테르는 중합 과정에 의해 제조될 수 있다. 통상적인 기술은 에스테르, 산 및 개질 공정으로 나누어질 수 있다. 에스테르 공정에서, 카복실산 또는 산들의 디메틸 에스테르는 가열하에서 글리콜 또는 글리콜들과 반응되고, 메탄올이 제거되어, 산의 비스-히드록시에틸 에스테르가 발생된다. 이후, 비스-히드록시에틸 에스테르는 이러한 물질을 진공에 적용시키고, 가열하여 글리콜을 제거하고, 분자량을 증가시킴으로써 이의 액체 형태로 중합화된다. 계면 장력 감소제를 지닌 목적 중합체를 위한 통상적인 공정은 다음과 같은 비로 개시된다: 98 몰의 디메틸 테레프탈레이트, 2 몰의 설포이소프탈레이트의 디메틸 나트륨염 및 220 몰의 글리콜, 통상적으로 에틸렌 글리콜. 220 몰의 글리콜에서, 120 몰은 공정 동안 제거되는 과량이다. 비스-(히드록시에틸) 또는 디메틸 에스테르 형태의 설포화된 공단량체를 수득하는 것이 가능하다는 것이 인지되어야 한다.

[0121] 명확히 하기 위해, X% 이상의 특정 산으로 공중합되었다는 것은 화합물이 중합체의 산기, 예를 들어 테레프탈산 또는 이소프탈산의 일부로 간주되는 것을 의미한다. 이는 또한 얼마나 많은 몰의 화합물이 사용되는지 결정하기 위한 참고를 제공한다. 이는 화합물이 산으로서 상기 공정에 첨가되어야 한다는 것을 의미하지 않는다. 예를 들어, 리튬 설포이소프탈산은 두 개의 말단 카복실기를 지닌 산, 카복실산의 디메틸 에스테르, 디메틸 에스테르의 비스-히드록시 에스테르, 산 부분이 적어도 부분적으로는 설포이소프탈레이트염인 글리콜 산 중합체의 매우 저분자량의 올리고머, 또는 디-알코올로서 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 공중합될 수 있다.

[0122] 관용구 "산의 공중합된 염"은 청구의 범위를 산 형태만을 이용하는 것으로 한정하는 것이 아니라, 화합물이 중합체 중의 산에서 유래된 기중 하나인 것을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0123] 관용구 "-와 공중합된"은 화합물이, 예를 들어 중합체 사슬에서 또는 펜던트기로서 중합체와 화학적으로 반응된 것을 의미한다. 예를 들어, 리튬 설포이소프탈레이트와 공중합된 폴리에스테르, 또는 0.01 몰% 이상의 설포이소프탈레이트를 폴리에스테르로 공중합시킴으로써 개질된 폴리에스테르는 설포이소프탈레이트가 하나 이상의 화학적 결합을 이용하여 중합체 사슬에 결합된 것을 포함하여 중합체에 결합된 것을 의미한다. 상기 관용구들은 상기 물질들을 중합체에 혼입시키는 방법에 대해서는 무관하다. 리튬 설포이소프탈레이트와 함께 공중합된 폴리에스테르, 또는 0.01 몰% 이상의 리튬 설포이소프탈레이트를 폴리에스테르로 공중합시킴으로써 개질된 폴리에스테르는, 리튬 설포이소프탈레이트가 비제한적인 예로 리튬 설포이소프탈산, 리튬 설포벤조산, 리튬 설포이소프탈산의 디메틸 에스테르, 리튬 설포벤조산의 메틸 에스테르, 리튬 설포이소프탈레이트의 디-알코올, 리튬 설포히드록시 벤젠, 히드록시 벤젠 설포산의 리튬염, 또는 리튬 설포이소프탈레이트를 함유하는 올리고머 또는 중합체를 이용하여 혼입되었거나 그렇지 않은 간에, 리튬 설포이소프탈레이트를 함유하는 폴리에스테르를 의미한다.

[0124] 선행 문단은 예로서 리튬이 사용되었으나, 나트륨 및 기타 금속염도 동일하게 사용된다. 본 명세서에서 리튬을 참고로 한 것이 청구의 범위를 리튬염만으로 한정하고자 하는 것이 아님이 인지되어야 한다. 리튬이 바람직한 금속이나, 특정한 아미노산 대 말단 카복실(카복실산)기의 비에서의 폴리아미드의 사용이 실시예에서 입증되는 바와 같이 기타 금속의 이용을 효과적으로 입증하였다.

[0125] 관용구 "및 유도체" 및 "및 이의 유도체"는 중합체로 공중합될 수 있는 계면 장력 감소제의 다양한 기능화된 형태를 의미한다. 예를 들어, 리튬 설포이소프탈레이트 "및 이의 유도체"는 집합적인 것을 의미하며, 리튬 설포이소프탈산, 리튬 설포이소프탈산의 디메틸 에스테르, 리튬 설포이소프탈산의 비스-히드록시에틸 에스테르, 리튬 설포이소프탈레이트의 디-알코올, 저분자량 올리고머, 및 중합 사슬 내에 리튬 설포이소프탈레이트를 함유하는 높은 I.V. 중합체를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0126] 동일한 명명법이 글리콜 또는 알코올 함유 계면 장력 감소제에 적용된다.

[0127] 산 공정에서, 출발 물질은 디-카복실산이고, 물이 1차 부산물이다. 통상적인 산 공정에서의 전하비는 98 몰의 테레프탈산, 2 몰의 설포이소프탈산의 금속염(예를 들어, 리튬 설포이소프탈산 - LiSIPA), 및 120 몰의 글리콜, 통상적으로 에틸렌 글리콜이다. 글리콜과 산의 반응 후, 물질은 에스테르 공정과 동일한 중합 공정 조건에 적용된다. 실제로는, 다수의 염이 분해되며, 따라서 실시예에 기술된 바와 같이 사전-반응된 비스-히드록시 에스테르 형태로서 첨가된다.

- [0128] 개질 공정은 특정 단계에서 중간 생성물을 배합시키는, 상기 공정중 하나의 변형이다. 예를 들어 산 공정은 단지 테레프탈산과 함께 사용되어 이의 저분자량 중간체를 생성할 수 있고, 에스테르 공정은 동중중합체인 설폰화된 폴리에스테르의 비스-히드록시에틸 에스테르를 생성하곤 한다. 이러한 두 중간체는 이후 조합되고, 보다 무작위적인 공중합체로 중합화된다. 또 다른 변형은 완성된 개질된 중합체를 용융 반응기에 첨가하는 것으로, 이는 용융 공정이 개질된 중합체를 해중합시킨 후, 무작위적인 공중합체를 형성하도록 한다. PET, PET-이오노머(-ionomer), 및 폴리아미드의 3개의 성분이 두 개의 성분 시스템(PET-이오노머, 폴리아미드)의 보다 무작위한 공중합체만큼 효과적인지는 밝혀지지 않았으나, 3개의 성분 시스템은 본 발명의 일부로 간주된다.
- [0129] 개질된 중합체를 제조하기 위한 다른 기술은 다량의 계면 장력 감소 부분을 갖는 개질된 폴리에스테르를 개질되지 않은 폴리에스테르로 완전하게 트랜스-에스테르화시켜 더욱 블럭화된 공중합체를 생성시키는 것이다. 이는, 긴 체류 시간 및/또는 고온 압출과 같은 다른 기술을 이용하여 수행될 수 있다.
- [0130] 유사한 공단량체를 혼입시키는 다른 방법은 미국 특허 제3,936,389호, 제3,899,470호, 제5,178,950호, 및 미국 법정 발명 등록 H1760호에 기재되어 있으며, 이들 모두의 교시 내용은 본원에 포함된다.
- [0131] 조성물의 제조 공정에서, 폴리에스테르, 폴리아미드 및 계면 장력 감소제는 임의의 공지된 기술에 의해서 용융 배합된 다음, 물품으로 몰딩, 형성 또는 주조된다. 용융 배합에는 적어도 폴리에스테르 및 폴리아미드가 액체가 되도록 개별 물질을 가열시키고 이 액체를 전단 응력에 노출시키는 것을 포함한다. 이는 압출기 또는 가열된 용기 중에서 수행될 수 있고, 연속식 또는 회분식 조작으로 수행될 수 있다. 계면 장력 감소제가 폴리아미드 또는 폴리에스테르 내로 결합되지 않는 경우, 온도는 이들을 또한 액화시키기에 충분해야 한다. 실제적인 배합은 교반된 용기 또는 압출기, 예컨대 사출 성형기에서 수행될 수 있었다. 물질이 용융 배합된 후에, 이것은 물품으로 형상화된다.
- [0132] 물품의 예로는 필름, 섬유, 펠릿, 예비성형체, 및 사출 성형된 형태가 있다. 종종 이들 물품은 병, 용기, 트레이 또는 신장된 필름과 같은 다양한 물품을 제조하도록 추가 처리된다. 몇몇의 경우에, 조성물이 물품 내에 층으로 도입되어, 최종 생성된 물품에서 층이 된다.
- [0133] 물품을 제조하기 위해, 용융 배합물은 노즐 또는 다이를 통과할 것이다. 필름 또는 시트의 경우에, 배합된 조성물은 다이를 통해 주입되어 대개는 롤 상으로 나온다. 예비성형체 또는 사출 성형된 부품의 경우에는, 용융 배합된 조성물이 몰드 내로 주입되어, 몰드의 형태를 취한다. 펠릿의 경우에는, 용융 배합된 조성물이 절단되는 스트랜드를 형성하는 구멍을 통해 주입된다. 섬유의 경우에는, 스트랜드가 절단되지 않은 상태로 유지되고 보빈(bobbin) 상으로 권취된다.
- [0134] 폴리아미드 및 폴리에스테르가 모두 흡습성을 나타내기 때문에, 이들 모두를 용융 배합 전에 건조시키는 것이 바람직하다. 일반적으로, 어떠한 물질도 용융 배합 시에 250 ppm 초과를 물을 함유해서는 안 된다. 그러나, 건조 전에 재료로부터 제거된 수분의 최종량은 실시자에게 달려있다. 따라서, 본원의 목적을 위해, 용어 "건조" 또는 "건조하기" 또는 "건조 단계"는 중합체가 용점 미만에 있는 경우에 중합체로부터 수분을 제거하는 것을 의미한다. 건조는 중합체와 접촉하는 수분, 예컨대 펠릿화 동안의 표면 수분의 제거를 의미하는 것은 아니다. 건조는 특정 수준에서 또는 그 미만에서 수분을 제거하는 것을 의미하지는 않는다. 이는 단지 용점 아래의 수분 제거를 의미한다. 건조는, 일반적으로 펠릿 형태의 중합체를 질소와 같은 불활성 기체 또는 제습된 공기의 존재하에서 고온이나 중합체의 용점 미만으로 노출시킴으로써 가장 효율적으로 실시된다.
- [0135] 하나의 기술은 폴리에스테르 및/또는 폴리에스테르를 폴리아미드와는 개별적으로 계면 장력 감소제로 건조시킨 다음, 이들 성분을 동일한 압출기 중에서 용융 배합시키는 것이다. 다르게 말하면, 폴리에스테르를 임의의 폴리아미드의 부재 하에서 건조시키거나, 또는 폴리아미드를 함유하지 않은 용기 중에서 폴리에스테르를 건조시키는 것이다. 몇몇의 폴리아미드가 폴리에스테르와 함께 허용될 수 있을지라도, 폴리아미드의 수준은 건조 용기 중의 중합체의 1 중량%를 넘지 않아야 한다. 따라서, 폴리에스테르는 실질적으로 임의의 폴리아미드를 함유하지 않은 용기 중에서 건조될 수 있었고, 여기서 "실질적으로 함유하지 않음"은 용기 내용물의 1 중량% 미만의 폴리아미드가 존재함을 의미하는 것이다. 이러한 유형의 건조는 동일한 용기 중에서 단지 여러 차례 수행될 수 있거나; 건조는 2개의 개별 용기 중에서 수행될 수 있었다. 물질을 하나의 위치에서 건조시키고, 이 물질을 수분 차단된 용기 중에서 포장하고 물질을 다양한 위치에서 사용하는 것이 심지어 가능하다. 이것은 종종 사전 건조로 지칭되며, 이는 고찰된 건조 기술이다.
- [0136] 당업자는 폴리에스테르를 단지 건조시키거나 폴리아미드를 단지 건조시킬 수 있다.
- [0137] WO 2005/110694 A1호는 폴리아미드 및 폴리에스테르를 건조시키는 가장 효율적인 방법이 동일한 용기 중에서 함

게 수행될 수 있음을 교시하고 있다. 그러나, 폴리아미드의 존재하에서 동시에 건조되는 폴리에스테르는 색채 형성을 유발시킨다. 이의 교시 내용이 본질적으로 포함되는 WO 2005/110694 A1호는 건조 동안의 색채 형성을 최소화시키기 위해, 폴리에스테르를 포함하는 제 1 구역 및 폴리아미드를 포함하는 제 2 구역의 적어도 2개의 구역을 갖는 구획화된 펠릿의 사용 및 제조를 교시하고 있다. 도 5 내지 8은 구획화된 펠릿의 다양한 구체예를 증명하고 있다.

- [0138] 3성분 시스템에서, 제 1 구획, 바람직하게는 도 5에서 도면 부호 (2)로 그리고 도 6에서 도면 부호(22)로 표시된 외피(sheath) 내에 폴리에스테르를, 다른 구획, 바람직하게는 도 5에서는 도면 부호(1)로, 그리고 도 6에서는 도면 부호(21)로 표시된 코어 내에 폴리아미드를 배치시키고 계면 장력 감소제는 임의의 구획에 배치시킨 구획화된 구성이 사용될 것이다. 성분들은 이후 조성물이 생성되도록 배합되는데, 이때 구획화된 펠릿이 용융 압출된다. 폴리에스테르 및 폴리아미드를 완전하게 분리시키는 것은 구획화된 구성에 대해서 필수적인 것이 아님이 주목된다.
- [0139] 구획화된 펠릿이 되기 위해서는, 구획의 부피가 펠릿 총 부피의 0.001 퍼센트 이상이 되어야 한다. 실제로, 0.01 부피 퍼센트가 더욱 바람직하고, 0.1 부피 퍼센트 이상이 가장 바람직하다. 전체 펠릿에 대해 구획화된 구역(코어)의 부피 퍼센트는, 펠릿의 원통형 부분의 반경의 제곱에 대한 코어 반경의 제곱의 비이다.
- [0140] 하나의 바람직한 구체예는 코어가 m-크실렌 아디프아미드 폴리아미드(MXD6)를 포함하고 외피가 폴리에스테르, 구체적으로 0.4 내지 1.2 dl/g의 고유 점도 (I.V.)를 갖는 결정화가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 심초형(core-sheath) 설계이다.
- [0141] 성분들을 용융 배합하는 바람직한 과정은 구획화된 펠릿을 건조시키는 것을 포함하는데, 여기서 펠릿은 제 1 구획 및 제 2 구획을 가지며, 펠릿의 상기 제 1 구획은 폴리에스테르를 포함하며 상기 제 2 구획은 폴리아미드를 포함한다. 계면 장력 감소제, 바람직하게는 금속 설포네이트 염, 예컨대 리튬 설포네이트, 리튬 설포이소프탈레이트 또는 나트륨 설포이소프탈레이트는 어느 하나의 구획 또는 다양한 구획 내에 존재할 수 있거나, 계면 장력 감소제는 용융 압출 동안 개별적으로 첨가될 수 있다.
- [0142] 계면 장력 감소제가 폴리에스테르 분자의 주쇄 내로 혼입되거나 이 폴리에스테르 분자와 공중합되면, 계면 장력 감소제는 폴리에스테르를 함유하는 구획 내에 구획화된 펠릿으로 존재할 것인데, 그 이유는 폴리에스테르가, 계면 장력 감소제가 이의 주쇄 내로 혼입된 둘 모두의 폴리에스테르이기 때문이다. 다르게는, 구획화된 펠릿은 외피 중에 폴리에스테르를 함유하고 코어 중에는 폴리아미드를 함유할 수 있으며, 계면 장력 감소제는 별도의 형태로 존재할 수 있다. 2개의 펠릿 시스템의 경우에, 계면 장력 감소제를 함유하는 펠릿은 구획화된 펠릿으로서 개별 용기 또는 동일한 용기 중에서 건조될 수 있다.
- [0143] 펠릿을 건조시킨 후에, 폴리에스테르, 폴리아미드, 및 계면 장력 감소제가 용융 배합된 다음, 물품으로 몰딩, 형성 또는 구조된다. 용융 배합에는, 폴리에스테르, 폴리아미드, 및 중합체 중에서 결합되지 않는다면 계면 장력 감소제가 이들의 각각의 용점 초과로 존재하도록 개별 물질들을 가열시킨 다음, 이들을 압출기 중에서 존재하는 것과 같은 전단 응력 하에서 함께 혼합시키는 것을 포함한다. 실제적인 배합은 교반된 용기 또는 압출기, 예컨대 사출 성형기 중에서 수행될 수 있었다. 물질이 용융 배합된 후에, 이것은 이전에 논의된 물품 중 하나로 형성화된다.
- [0144] 계면 장력이 조성물 내로 언제 도입되었는지와는 무관하게, 성형된 물품은 일반적으로 불투명해지지 않는다. 그러나, 물품이 추가 물품, 대개는 용기 측벽으로 신장되지만 하면, 구형 도메인이 연장되어 타원형이 되고, 이 타원의 하나 이상의 직경이 가시광을 간섭시키기에 충분히 커지게 될 것이다. 수학적으로 표현된, 타원의 직경 중 하나는 약 400 nm 초과 약 720 nm 미만이 될 것인데, 이는 가시광의 파장 범위에 상응한다.
- [0145] 본 발명의 용기 측벽 및 용기 벽은 용기의 덮개, 바닥 및 최상부 측면을 지칭하며, 정육 포장용 랩과 같은 필름이 제품 주위를 감을 수 있다. 용기는 완전하게 신장될 수 있거나, 신장 및 비신장된 부분을 가질 수 있다. 예를 들어, 재가열된 블로운 (reheat blown) 병 또는 인젝션 스트레치 블로운 (injection stretch blown) 병은 벽 중간에 고도로 신장된 부분을 갖는 용기이고, 상기 벽은, 이 벽이 목 및 쓰레드 영역 (thread area)에서 신장되지 않을 때까지 연속적으로 적게 신장된다. 명확하게, 쓰레드, 목, 및 마개가 씌워지는 밀봉 부분이 용기 벽 부분으로 간주된다. 재가열된 블로운 병에서, 쓰레드 및 목 영역은 일반적으로 신장되지 않는다. 예비성형체 또는 파리슨(parison)이 또한 하나 이상의 벽을 갖는 용기이다. 중간 생성물이긴 하지만, 예비성형체는 포장된 내용물을 함유할 수 있다.
- [0146] 신장은 성형된 물품, 필름 또는 섬유가 조성물의 신장 온도로 가열되거나 냉각되는 경우에 일어난다. 신장 온

도는 물품이 신장될 수 있는 온도로, 이는 대개 물품의 유리 전이 온도 아래 10℃ 내지 물품 용점 아래 10℃의 범위 내이다. 이후, 물품은 대개 하나 이상의 지점에서 늘려지고, 여기에 물품을 당기거나 늘이는 힘이 가해진다. 물품은 하나 또는 두 개의 방향으로, 또는 버블 또는 병의 경우에는 3개의 방향으로 당겨지거나 신장될 수 있다. 섬유 또는 일축의 신장된 필름이 일축 신장의 예이다. 신장된 섬유는 강도를 형성하도록 이의 길이 방향으로 당겨진다. 필름은, 점진적으로 더욱 빠르게 이동하는 일련의 기어를 갖는 텐터 프레임(tenter frame)이라 불리는 기계 중에 놓여서, 각각의 기어 또는 다른 부착 기구 사이에서 필름을 연신시킬 것이다.

- [0147] 병, 이축 배향된 필름, 또는 블로운 필름의 경우에, 물품은 적어도 2개의 방향으로 신장된다. 블로운 병 또는 재가열된 블로운 또는 재가열된 스트레치 블로운 병의 경우에, 예비성형체는 쓰레드에서 일정하게 유지되고, 압축된 공기와 같은 압력이 예비성형체 또는 파리손으로 또한 공지된 물품 내로 도입된다. 압축된 공기는 이후, 물품을 둘러싸는 블로우 몰드 형태를 취하도록 물품을 팽창시킬 것이다. 물품 및 몰드의 설계에 따라 다르나, 물품은 2개의 방향에서 가변하는 신장도를 가질 것이다.
- [0148] 필름에서는, 기계 및 횡단 방향에서 물품을 동시에 신장시키는 몇몇 기술이 존재한다. 그러나, 산업적인 실시에서 필름을 먼저 한 방향으로 신장시킨 다음 다른 방향으로 신장시키는 것이 더욱 일반적이다.
- [0149] 이렇게 신장된 물품은 이 조성물이 특히 유용한 물품이다. 분산된 중합체의 도메인의 직경이 매우 작도록 계면장력을 낮춤으로써, 물품은 더욱 높은 수준으로 신장될 수 있고, 물품은 계속하여 감소된 불투명도의 외관을 유지할 수 있는데, 그 이유는 더욱 많은 신장된 입자가 여전히 400 nm 또는 빛의 파장 아래에 있기 때문이다.
- [0150] 연신(draw)으로도 공지된 신장의 양은, 신장비(stretch ratio) 또는 신장 면적으로 기술된다. 일축 신장의 경우에, 상기 비는 신장된 물품의 길이를 신장되지 않은 물품의 길이로 나눈 값으로, 여기서 상기한 둘 모두의 길이는 신장 방향에서 측정된 것이다. 8 cm로 신장된 2 cm의 견본의 신장비는 4일 것이다.
- [0151] 이축으로 신장된 물품에 있어서, 상기 비는 종종 1 방향의 신장비에 이 방향의 신장비를 곱한 값으로 기술되는데, 여기서 1 방향은 2 방향에 대해 수직이다. 따라서, 1 방향에서 3배로 신장되고 다른 방향 (1 방향에 대해 수직인)에서도 3배로 신장된 물품의 신장비는 3×3 또는 9이다. 그러나, 1 방향에서의 신장비가 2이고 이에 수직인 방향에서의 신장비가 4.5인 물품의 신장비는 또한 9이다.
- [0152] 신장비, 연신비 또는 하향 연신비를 측정하기 위한 다른 기술은 원을 물품 평면 상으로 그리고, 원 면적을 측정하고, 물품을 신장시킨 다음, 원래 원의 확장된 원주로 둘레가 한정된 새로운 면적을 측정하는 것이다. 이후, 신장비는 새롭게 신장된 원의 면적을 신장되지 않은 원래 원의 면적으로 나눈 값이다. 이 신장비는 또한, 각각의 직경 또는 각각의 반경의 비를 이용하여 결정될 수 있다.
- [0153] 3차원 신장의 경우에, 구체의 부피 또는 면적에서의 변화가 신장비를 결정하는데 사용될 수 있었다.
- [0154] 신장비를 측정하는데 사용된 기술이 어떤 것이든 상관없이, 성형된 물품을 신장시키면 분산된 성분이 또한 신장되게 된다. 분산된 성분이 신장되지 않더라도, 분산된 성분을 둘러싸는 도메인은 신장될 것이다. 도메인이 연신되는 경우, 도메인이 분산된 물질로 완전히 충전된 경우이든지 약 400 nm 보다 크고 약 720 nm 보다 작은 경우가 아니든지 간에, 신장된 물품은 증가된 헌터 헤이즈(Hunter Haze) 값을 지니는데, 여기서 헤이즈는 적어도 2.5도 만큼의 투과 방향으로부터의 광 편차량의 척도이다.
- [0155] 충분한 입자가 400 내지 720 나노미터의 직경을 지니는 경우, 헤이즈는 육안으로 검출될 수 있다. 하기 논의되는 바와 같이, 입자 크기 분포의 표준 편차가 또한 중요해진다.
- [0156] 따라서, 분산된 입자의 직경이 충분히 작아서, 신장된 경우, 분산된 입자 및 이러한 입자를 포함하는 도메인의 가장 긴 치수가 400 nm 미만이 되게 하는 것이 중요하다. 한 방향으로 3배 신장되고 또 다른 방향으로 3배 신장되는 물품의 경우, 신장되지 않은 물품의 최대 입자 크기는 400 nm를 3으로 나눈 값 또는 133 nm이어야 한다. 2 x 4.5로 신장된 물품의 경우, 입자 크기는 400을 4.5로 나눈 값 또는 89 nm 이거나 그 미만이어야 한다. 신장되지 않은 매트릭스 상내의 분산된 입자의 표적 평균 직경은 400을 가장 긴 신장 치수로 나눈 값으로 용이하게 표현될 수 있다. 예를 들어, 최종 신장 치수가 7 x 2인 경우, 목표는 신장되지 않은 물품내의 평균 입자 직경이 400을 7로 나눈 값 또는 57 nm가 되도록 계면 장력을 변형시키는 것이다. 평균 직경이 특정 크기 미만이 되는 것이 중요할 뿐만 아니라 분포가 신장 후에 400 내지 700 nm로 존재하는 분산된 입자의 수를 감소시키기에 충분히 좁게 되는 것이 중요하다. 목표는 가시 영역내의 도메인의 수를 최소화시키는 것이므로, 평균 도메인 크기를 감소시키는 것이 중요하고, 또한 광범위한 분포를 감소시키는 것이 중요하다.
- [0157] 입자가 분포된 상태로 존재하므로, 평균 입자 직경이 사용된다. 신장비의 범위를 고려해 볼 때, 신장되지 않은

용기내의 분산된 입자의 평균 직경은 125 nm 미만, 더욱 바람직하게는 100 nm 미만, 더욱더 바람직하게는 80 nm 미만이어야 한다. 높은 신장비로 신장시키려는 물품의 경우, 평균 입자 직경이 90 nm 미만인 고 강도 물질이 사용되어야 하는데, 70 nm 미만의 입자 크기가 바람직하고, 60 nm 미만의 입자 크기가 더욱 바람직하고, 50 nm 미만의 평균 입자 직경을 지는 경우 최상의 외관이 나타난다. 병(bottle)이 낮거나 용인되는 헤이즈를 지나도록 하기 위해 모든 입자가 신장된 병에서 400 nm 미만일 필요는 없다. 그러나, 목표는 가능한 많은 도메인이 400 nm 미만이 되게 하는 것이다.

- [0158] 결정성 폴리에스테르, 낮은 아미노 대 카복실 말단기를 지닌 폴리아미드 및 리튬 설포이소프탈레이트 계면 장력 감소제의 조성물이 신장되는 경우, 폴리아미드 도메인은 물품의 신장물 보다 훨씬 적게 신장된다.
- [0159] 본 발명의 용기 벽의 두께는 필름의 경우의 0.01mm 내지 일반적으로 6.5mm 미만인 예비성형체의 두께일 수 있다. 병의 경우, 신장된 벽은 일반적으로 0.2 내지 0.9mm의 두께를 지닌다. 또한, 용기 벽은 두께가 다양한 층들로 구성될 수 있으며, 층들의 두께는 일반적으로 0.02 내지 0.2mm이다. 용기의 바람직한 벽인 단일층은 하나의 층으로 구성된다. 폴리에스테르-폴리아미드 분산물의 단일층은 하나의 층으로 구성된다. 이것은 단일층이 이를 감싸는 라벨을 지닐 수 없음을 의미하지 않는다. 이는 여전히 단일층 병이다. 대조적으로, 다중층 병은 하나 이상의 조성물 층을 함유한다.
- [0160] 이 시점에서의 분산물의 분석은 폴리에스테르 매트릭스 상내로 분산된 폴리아미드를 나타낸다. 분산 특성을 분석하기 위한 다수의 기술이 존재한다. 그러나, 물품상의 측정 위치가 중요하다. 신장되지 않은 물품내의 분산된 폴리아미드의 도메인 크기를 포함하는 분산 특성은 신장된 물품의 신장되지 않은 영역에서 측정될 수 있다. 신장되지 않은 영역은 벽의 신장되지 않은 영역, 예를 들어 스레드(thread), 넥(neck) 및 특정 밀봉 표면에 존재할 수 있거나, 이는 신장 전에 물품상에서 측정될 수 있다. 물품을 신장하기 전에 물품내의 분산된 입자의 크기를 측정하면 신장 후에 신장되지 않은 부분의 크기를 측정할 경우와 동일한 값이 수득된다. 따라서, 신장된 벽이 신장되지 않은 부분을 지니지 않는 경우, 신장 전의 분산된 입자의 크기가 사용되어야 한다. 많은 경우, 실시예에서의 측정은 신장 전에 예비성형체 또는 용융예비성형체(parison)상에서 이루어졌다.
- [0161] 벽의 신장된 구역에서의 도메인의 측정은 그 자체로 명백한 것이고, 일반적으로 최대 신장 영역에서 이루어지는데, 이는 그러한 영역이 가시광 영역내의 도메인의 최대 갯수를 지닐 것이 거의 확실하기 때문이다
- [0162] SEM 기술의 경우, 분쇄된 샘플은 PET로부터 폴리아미드를 분리하기 위해 차가운 포름산으로 처리하고, 샘플은 주사 전자 현미경(SEM)으로 검사하였다. 명암(contrast)을 기초로 하여, 폴리아미드가 이전에 존재했던 도메인이 용이하게 결정되고 측정될 수 있다(도 1 및 3 참조). 도 1 및 3은 매트릭스 간의 명암을 도시한다. 도메인은 수작업에 의해 또는 컴퓨터 기술에 의해 측정될 수 있다.
- [0163] 성형된 샘플이 신장되지 않은 경우, 입자는 구형으로 존재한다. SEM 사진은 수작업으로 또는 다양한 컴퓨터 프로그램으로 분석될 수 있다. 그 후, 평균 입자 크기가 사진으로부터 용이하게 계산될 수 있다. 평균은 사진상의 모든 입자의 직경을 더하고, 사진상의 입자의 갯수로 나눔으로써 측정된다.
- [0164] 유사하게, 도 2 및 4에 도시된 분포 분석은 주어진 직경에 상응하는 입자 갯수의 막대그래프를 작성함으로써 이루어질 수 있다. 또한, 데이터는 입자 밀도 함수를 생성시키도록 표준화될 수 있다. 이러한 표준화는 관찰된 영역 당 입자 갯수를 수득한 후, 결과를 표준화시키는데 요망되는 인자를 곱하거나 이러한 인자로 나눔으로써 이루어진다.
- [0165] 예를 들어, 100 제곱 나노미터 당 250개 입자의 관찰결과를 1000 제곱 나노미터에 대한 입자의 갯수로 표준화하고자 하는 경우, 1000 제곱 나노미터를 100 제곱 나노미터로 나눈 인자인 10을 250에 곱한다.
- [0166] 신장물은 도메인 신장비를 동일한 방향에서의 폴리에스테르 신장비로 나눈 값으로 정의되며, 다음과 같이 측정될 수 있다.
- [0167] 도메인 신장비는 측정된 방향에서의 신장 후의 도메인의 평균 길이를 신장 전의 도메인의 평균 길이로 나눈 값이다. 신장되지 않은 도메인이 구형이므로, 임의의 반경 또는 방향이 사용될 수 있다.
- [0168] 일부 용기의 경우, 신장 축에서 도메인 직경을 측정하는 것이 필수적이지 않은데, 이는 또 다른 축에서 신장된 경우 동일한 결과를 나타내기 때문이다. 병 측벽에서, 분석은 벽 가장자리에 평행하거나 시계선(line of sight)에 수직으로 걸쳐있는 도메인상에서 이루어질 수 있다. 최대 신장물은 테(hoop) 또는 외측 반경 방향에 존재하는 것으로 여겨진다. 시계선에 수직이고 축 방향에 평행한 도메인이 분석되는 경우 동일한 측정치가 수득될 것임이 주목된다. 이는 도메인의 최대 부분이 둘 모두의 시각(angle of view)에서 동일하기 때문이다.

분석이 시계선에 대해 수직이고 테 방향에 대해 평행하게 수행되는 경우에만, 최대 도메인 직경이 상이해진다.

- [0169] 폴리에스테르 또는 매트릭스 신장비는 도메인이 측정되는 근사 영역에서 동시에 신장된 매트릭스의 양의 변화이다. 신장률 계산을 위해 신장비를 측정하는 가장 쉬운 방법은 길이가 알려진 물품상에 선(line)을 배치하는 것이다. 물품은 아마도 선의 방향으로 신장되고, 새로운 길이가 측정된다. 폴리에스테르 신장비는 신장된 선의 길이를 신장되지 않은 선의 길이로 나눈 값이다.
- [0170] 신장률은 도메인 신장비를 매트릭스 또는 폴리에스테르 신장비로 나눈 값이다. 시리즈 9에 도시된 바와 같이, 통상적인 이소프탈산 나트륨 계면 장력 감소제의 신장률은 91이지만, 리튬 염을 사용한 경우의 신장률은 71이었다.
- [0171] 열가소성 제품의 색상 및 휘도는 시각적으로 관찰될 수 있고, 또한 헌터랩 컬러퀘스트 스펙트로미터(HunterLab ColorQuest Spectrometer)에 의해 정량적으로 측정될 수 있다. 이러한 기기는 1976 CIE, a*, b* 및 L* 색상 및 휘도 표시를 사용한다. a* 좌표는 색상 축(colour axis)을 규정하며, 여기서 플러스 값은 색상 스펙트럼의 적색 말단쪽을 향하고, 마이너스 값은 녹색 말단쪽을 향한다.
- [0172] b* 좌표는 제 2 색상 축을 규정하며, 여기서 플러스 값은 가시 스펙트럼의 황색 말단쪽을 향하고, 마이너스 값은 가시 스펙트럼의 청색 말단쪽을 향한다.
- [0173] L* 값이 높다는 것은 물질의 휘도가 향상된 것을 나타낸다.
- [0174] 상기 논의에 기초해 볼 때, 바람직한 조성물은 리튬 설포이소프탈레이트로 개질된 폴리에스테르, 특히 아미노 대 카복실 말단기 비가 0.06 미만이고 상대 점도가 약 1.695인 폴리아미드 중합체, 바람직하게는 MXD6 또는 나일론 6과 블렌딩된 결정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 이의 공중합체이다.
- [0175] 또 다른 바람직한 구체에는 결정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 이의 공중합체, 아미노 대 카복실 말단기 비가 0.06 미만이고 상대 점도가 약 1.695인 폴리아미드(특히, MXD6 또는 나일론-6) 및 별도의 계면 장력 감소제의 블렌드이다. 이러한 별도의 계면 장력 감소제는 설포화된 폴리스티렌의 금속염 또는 설포화된 폴리에스테르의 금속염일 수 있다.
- [0176] 바람직한 물품은 용기의 단일층 신장된 벽이다. 이러한 벽은 폐쇄된 말단을 지닌 중공 튜브인 예비성형체로부터 신장될 수 있거나, 조성물을 연속 튜브로 압출시키고 주형이 튜브를 둘러싸고 있어 튜브를 죄어서 한쪽 말단에서 폐쇄되게 하는 압출 블로우 방법으로부터 신장될 수 있다. 그 후, 공기가 나머지 말단에 주입되어 튜브를 용기의 형태로 팽창시키고 신장시킨다.
- [0177] 신장된 벽의 헤이즈는 중요한 속성이다. 신장된 벽이 어느 지점에서든 헌터 헤이즈(Hunter haze)는 헌터 헤이즈 % 또는 벽 두께 밀리미터 당 퍼센트 헌터 헤이즈로서 표현되는 특정한 바람직한 헤이즈를 초과하지 않아야 한다. 바람직하게는, 벽은 mm 당 20 퍼센트 미만의 헌터 헤이즈를 지녀야 하고, 더욱 바람직하게는 밀리미터 당 16 퍼센트 미만의 헌터 헤이즈를 지녀야 하고, 더욱더 바람직하게는 밀리미터 당 12 퍼센트 미만의 헌터 헤이즈를 지녀야 하고, 더욱더 바람직하게는 밀리미터 당 10 퍼센트 미만의 헌터 헤이즈를 지녀야 하고, 더욱더 바람직하게는 밀리미터 당 9 퍼센트 미만의 헌터 헤이즈를 지녀야 하고, 가장 바람직하게는 mm 당 8.5 퍼센트 미만의 헌터 헤이즈를 지녀야 한다.

실시예

- [0186] **실현**
- [0187] 하기 실시예는 본 발명의 실용성을 입증한다. 실시예 1 내지 3에서, 표 1에 제공된 분자량 및 말단기를 지닌 폴리아미드 펠렛 100 g을 개별적으로 건조시키고, 표 1에 제시된 특성을 지닌 결정성 폴리에스테르 1900 g과 용융 블렌딩시켰다. 실시예 2 및 3의 결정성 폴리에스테르가 중합체의 주쇄로 중합되는 계면 장력 감소제를 지시된 물 퍼센트로 함유한다는 것이 주목된다. 실시예 2A 및 2B는 이.아이. 듀폰 네무어스(E.I. Dupont Nemours, USA)로부터 입수가 가능한 크리스타(Crystar) 3919/089이다. 실시예 3A 및 3B에서 사용되는 주쇄로 공중합되는 계면 감소제인 리튬 설포이소프탈레이트를 지닌 결정성 폴리에스테르는 다음과 같은 방식으로 제조하였다.
- [0188] 리튬 설포이소프탈산(LiSIPA)로부터 유래된 리튬 이소프탈레이트 형태로 다양한 양의 리튬 설포네이트를 함유하는 결정성 폴리에스테르는, 7567 g의 테레프탈산, 157 g의 이소프탈산 및 2974 g의 에틸 글리콜을 이전 배치(batch)로부터의 사전반응시킨 올리고머의 용기에 넣음으로써 제조하였다. 함유물을 262°C에서 3.38 바 압력하에서 유지시켰다. 35분 후, 에틸렌 글리콜 중의 리튬 아세테이트의 리튬 1 중량% 혼합물 45.4 g 및 에틸렌 글

리콜에 희석된 인산의 인 1 중량% 혼합물 18.1 g을 반응기에 채웠다. 함유물을 이러한 용기에서 3.38 바에서 271°C의 오일 온도로 교반하에 3시간 동안 유지시켰고, 함유물 온도는 248°C에서 263°C로 증가하였다. 상기 시간 동안 물이 용기로부터 제거되었다.

[0189] 3시간 동안 반응시킨 후, 함유물의 일부를 제 2 용기로 옮겼다. 제 1 용기에 남아있는 양은 원료 물질이 최초로 채워진 경우 용기에 존재하였던 양과 거의 동일하였다. 제 2 용기로 옮겨진 경우, 5%의 리튬 설포이소프탈산의 비스-히드록시 에스테르 - 95%의 에틸렌 글리콜 용액 146 g과 에틸렌 글리콜 1044 g을 제 1 용기로부터 제 2 용기로 옮겨진 물질에 첨가하였다. 제 2 용기의 내용물을 대기압 및 244°C에서 진탕시켰다. 30분 후에, 146 g의 리튬 설포이소프탈산의 비스-히드록시 에스테르, 1044 g의 에틸렌 글리콜을 제 2 용기에 첨가하였다. 혼합 30분 후에, 코발트 아세테이트와 에틸렌 글리콜의 0.47중량% 코발트 혼합물 38.6 g을 제 2 용기에 첨가하였다. 혼합 3분 후에, 에틸렌 글리콜중의 산화안티몬의 1중량% 안티몬 혼합물 206 g을 용기에 첨가하였다. 45분 후에, 압력을 100 torr로 저하시키고, 또 다른 26분 후에, 압력을 1.0 torr로 저하시켰다. 40분 후에 압력을 0.2 torr로 저하시키고, 20분 동안 유지시킨 후에 성분을 배출시켜 재료를 펠릿화하였다.

[0190] 무정형 재료를 다른 몇 개의 유사하게 생산된 배치와 합하고, 이어서 고형상을 0.802 I.V.(dl/g)이 도달될 때까지 배치 회전 진공 용기중에서 0.1mmHg 및 232°C에서 중합시켰다. 리튬 설포이소프탈레이트의 양은 생성된 물 백분율에 대해서 다양하였다. 표에 보고된 리튬 설포이소프탈레이트의 양은 X-레이를 이용하여 중합체중의 황의 양을 측정하는 것을 기초로 하며 충전된 양을 기초로 하지 않는다.

[0191] 실시예 1A 및 1B는 계면 장력 감소제를 사용하지 않으면서 아미노 대 카복실 말단기 비를 저하시키는 유해한 효과를 입증하는 비교예이다. 1A 및 1B는 아미노 대 카복시 말단기 비가 감소함에 따라 극적으로 증가하는 헤이즈(haze)를 나타내고 있다. 이러한 사항은 비의 저하와 함께 폴리아미드의 분자량이 저하되는 경우에도 그러하다. 계면 장력 감소제의 존재에 의한 반대 영향이 실시예 2A를 실시예 2B와 비교하고, 실시예 3A를 실시예 3B와 비교함으로써 입증되고 있으며, 이러한 두 비교 모두는 금속 형태와 무관하게 아미노 대 카복실기 말단이 감소하는 경우에 헤이즈가 감소됨을 입증하고 있다. Li 염의 우수성은 리튬 (실시예 3) 및 나트륨 (실시예 2)의 색상을 비교함으로써 입증되고 있다.

[0192] 표 I - 아미노 대 카복실 말단기 비(AEG/CEG)를 변화시킨 폴리아미드와 배합된 폴리에스테르에 대한 계면 장력 감소제의 영향

실시예	1A	1B	2A	2B	3A	3B
폴리아미드(중합체 성분 중의 중량%)	5	5	5	5	5	5
R.V.	2.3-2.5 ^(a)	1.695	2.3-2.5 ^(a)	1.695	2.3-2.5 ^(a)	1.695
아미노 말단기 (AEG) (mmol/kg)	16	12	16	12	16	12
카르복시 말단기 (CEG) (mmol/kg)	68	196	68	196	68	196
AEG/CEG (아미노 대 카르복시 말단기 비율)	0.24	0.0612	0.24	0.0612	0.24	0.0612
전체 말단기(TEG)를 기초로 한 Mn	23810	9615	23810	9615	23810	9615
폴리에스테르 및 계면장력 감소제 (중합체 성분중의 중량%)	95	95	95	95	95	95
TPA mole % ^(b)	97.5	97.5	98.2	98.2	98.3	98.3
IPA mole % ^(b)	2.5	2.5	0		1.2	1.2
LiSIPA mole % ^(b)	0	0	0		0.5	0.5
NaSIPA mole % ^(b)	0	0	1.72	1.72		
코발트 (ppm)	0	0	40	40	25	25
예비 성형체						
평균 도메인 크기 (nm)	239	405	71.9	58.6	47.6	44.93
스트레칭된 병의 측정						
호프(Hoop) 방향에서의 중합체 스트레치 비율	2.91	3.09	3.36	3.36	2.73	2.73
헌터(Hunter) b*	11.83	12.96	10.59	8.35	8.3	5.7
두께 (mm)	0.3	0.29	0.28	0.28	0.29	0.31
도메인 크기 (nm)	799	1146	220	234	93.2	68
호프 방향에서의 도메인 스트레치 비율	3.34	2.8	3.06	4.0	1.96	1.5
호프 방향에서의 중합체 스트레치 비율	2.91	3.09	3.36	3.36	2.73	2.73
스트레치 백분율	115	90	91	119	71	55
헤이즈 (%)	12.09	21.6	5.7	3.9	6.1	4.9
% 헤이즈 /mm	40	74	20	14	21	16

[0193]

[0194]

[0195]

[0196]

[0197]

[0198]

(a) MXD6 6007에 대한 전형적인 측정값

(b) 산(acid)기의 몰%는 약어로부터 유래된 산 부분을 나타낸다. 예를 들어, TPA 몰%는 중합체중의 (테레프탈산: TPA 로부터 유래된) 테레프탈레이트의 몰 수를 나타낸다. 이와 같은 표현은 다른 단량체에서도 마찬가지로이며 이러한 명명법을 다른 표에서 나타낸 경우도 그러하다.

실시예 4, (표 II)는 코발트가 요구되지 않음을 입증하고 있다. 실시예 4A에서, 나트륨 설포-이소프탈레이트 계면 장력 감소제로 개질된 폴리에스테르가 두 용기 반응기 트레인에서 생산되었다. 이하의 설명은 0.5 몰% 나트륨 설포이소프탈레이트를 함유하는 중합체가 제조되는 방법이 입증되고 있다. 동일한 과정이 2.0 몰%에 대해서 이용되었다.

8933.0 g의 디메틸 테레프탈레이트, 69.7 g의 디-메틸 나트륨 설포이소프탈레이트, 7175 g의 에틸렌 글리콜 및 261 g의 망간 아세테이트를 첫 번째 용기에 첨가하였다. 성분들을 분당 0.4℃의 속도로 214℃로 가열하고 메탄올을 제거하였다. 3660 ml의 메탄올을 제거한 후에, 성분들을 제 2 용기로 옮기고, 배치 온도를 226℃로 상승시켰다. 67 g의 포스파이트 안정화제를 첨가하고, 5분 동안 혼합하였다. 140 g의 이소프탈산을 이어서 배치에 첨가하였다. 15분 동안 교반한 후에, 77 g의 코발트 아세테이트, 및 173 g의 글리콜화된 산화안티몬을 첨가하고, 용기를 0.13mm 바의 진공에 넣었다. 배치를 연속하여 진탕하고, 온도를 256℃로 상승시켰다. 생성된 중합체를 배출시키고, 요구된 고유 점도에 도달한 후에 펠릿화시켰다. 이러한 특성의 배치에서 생산된 중합체는 I.V.가 0.53dl/g이고, 카복실 말단기 수(중합체 그램당 당량 밀리그램)가 14이고, 용점이 246.9℃였다.

재료의 분자량은 회전 진공 용기에서 몇 개의 용융 배치를 고흡상 중합시킴으로써 증가하였다. 고흡상 중합은 동일한 분자 구성의 5 개의 용융 배치를 용기에 넣음으로써 수행될 수 있다. 용기의 압력은 0.13mm 바로 저하

되며, 온도는 225℃로 설정되고, 용기는 서서히 회전되어 재료가 그 자체적으로 파괴되게 하였다. 12 시간 파괴 후에, 온도를 6 시간 동안 230℃로 상승시키고, 2 시간 동안 235℃로 상승시켰다. 펠릿을 이어서 냉각시키고 배출시켰다. 최종 고유 점도는 0.82dl/g이었다.

[0199] 실시예 4B는 포몰레이션(formulation)이 조절되어 2 몰% 나트륨 이소프탈레이트를 지니는 중합체를 생성시키도록 조절됨을 제외하고는 실시예 4A와 아주 유사하다.

[0200] 실시예 4C에서는, 코발트를 사용하지 않았다. 0.5 몰%의 리튬 설펜네이트를 함유하는 폴리에스테르를 코발트 아세테이트가 비코발트 컬러 패키지로 대체됨을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 제조되었다. 컬러 패키지는 반응 초기에 첨가되며, SB138(솔벤트 블루우 138: Solvent Blue 138)의 최종 중합체 수율을 기초로 3.03ppm 및 SV50(솔벤트 바이올렛 50: Solvent Violet 50)의 최종 중합체 수율을 기초로 1.60ppm으로 구성되었다. 두 착색제는 컬러캠 인터네셔널(Colorchem International)로부터 아마플라스트 바이올렛 PC(Amaplast Violet PC) 및 아마플라스트 블루우 HB(Amaplast Blue HB)로서 얻을 수 있다. 착색제 수준은 코발트 아세테이트와 유사한 L*, a*, b*를 생성하도록 선택되었다.

[0201] 실시예 4B 및 4C의 개질된 폴리에스테르는 별도로 건조되었으며, 이어서 7중량%의 MXD6 나일론(일본의 미쯔비시 가스 케미컬(Mitsubishi Gas Chemical)로부터의 그레이트 6007(Grade 6007))과 배합되고, 예비 성형체로 사출 성형되고, 후속하여 병(bottle)으로 블로잉되었다. 실시예 4A는 MXD6 나일론 (일본의 미쯔비시 가스 케미컬(Mitsubishi Gas Chemical)로부터의 그레이트 6001)과 혼합되고, 유사한 방식으로 병으로 제조된다. 실시예 4D는 더 큰 분자량 및 아미노 대 카복실 말단기 비율을 지니는 MXD6를 표에 기재된 것들 이외에 하기 첨가제를 함유하는 폴리에스테르 조성물과 함께 사용하였다: 12ppm P(인산으로서), 250 ppm Sb, 30 ppm FeP (철 포스파이드), 50 ppm Li(아세테이트로서), SB138(2.42 ppm) 및 SV50 (1.60ppm). 제조된 병은 다른 것들에 비해서 우수한 것으로 측정되었을 뿐만 아니라, 병을 시각적으로 검사한 모든 사람들에게 의해서 최상의 미적인 병으로 평가되었다.

[0202] 표 II 코발트의 제거

실시예	4A	4B	4C	4D
폴리아미드 (중합체 성분중의 중량%)	6001, 7%	6007, 7%	6007, 7%	5
R.V.	2.1 ^(a)	2.3-2.5 ^(a)	2.3-2.5 ^(a)	1.72
AEG (mmol/kg)	38 ^(a)	14	14	11
CEG (mmol/kg)	98 ^(a)	64	64	162
AEG/CEG (아미노/카복실 말단기 비율)	0.388	0.219	0.219	0.0612
전체 말단기를 기초로 한 Mn	14,706	25,641	25,641	11,560
폴리에스테르 (중합체 성분중의 중량%)				
TPA mole %	97.71	95.55	98.3	98.3
IPA mole %	1.79	2.45	1.2	1.2
LiSIPA mole %	0	0	0.5	0.5
NaSIPA mole %	0.5	2.0	0	0
코발트 (ppm)	25-40 ^(c)	25-40 ^(c)	0.0	0.0
병의 런터 b*	14.91	15.58	12.49	4.73 ^(b)

[0203] (a) 전형적인 값

[0205] (b) 세 개의 병의 평균

[0206] (c) MXD6과 배합하기 전의 최종 수지 컬러에 좌우되는 코발트 범위

- [0207] 실시예 5: 낮은 아미노 대 카복실 말단기 비의 전체적인 효과
- [0208] 실시예 5A에서, 코발트 아세테이트로서 첨가된 20ppm 코발트와 함께 실시예 3과 유사한 방법으로 제조된 94.6부의 수지를 5.4부의 MXD6 나일론과 용융 배합하고, 예비 성형체로 사출 성형하였다. MXD6 나일론은 1.599의 상대점도, 9mmol/kg의 아미노 말단기(AEG), 228mmol/kg 카복실 (산) 말단기(CEG), (AEG/CEG=0.0395) 및 8,439의 수평균 분자량을 지녔다. 비스트레칭된 예비 성형체에서의 도메인의 평균 직경은 53.8+/-20.4 nm였다. 예상외로 놀랍게도, 스트레칭된 부분에서의 도메인의 평균 직경은 89.9 +/- 40.2 nm였다.
- [0209] 실시예 5B는 실시예 5A를 반복했지만, 1.989의 상대점도, 9mmol/kg의 아미노 말단기, 133mmol/kg 카복실 (산) 말단기(CEG), (AEG/CEG=0.0677) 및 14,598의 수평균 분자량을 지니는 상이한 MXD6을 사용하였다. 비스트레칭된 예비 성형체에서의 도메인의 평균 직경은 49.6 +/- 22.5 nm였다. 스트레칭된 부분에서의 도메인의 평균 직경은 94.3 +/- 77.3 nm였다.
- [0210] 실시예 5C는 선행기술의 교시에 따른 비교예이다. 작은 분자량, 높은 아미노 대 카복실 말단기 비의 MXD6을 계면 장력 감소제 없이 폴리에스테르와 용융 배합하였다. MXD6 폴리아미드는 상대점도가 1.687이고, 아미노 말단기가 199mmol/kg이며, 카복실 (산) 말단기가 33mmol/kg이고, 비가 (AEG/CEG=6.03)이며, 수평균 분자량이 8,621이다. 폴리에스테르는 클리어터프® MAX(Cleartuf® MAX), 즉 이소프탄산으로부터 유래된 이소프탈레이트를 1.7 내지 1.8 몰%로 함유하는 0.84I.V. 결정화 가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트였고, 예비 성형체로서 사출성형되었다. 비스트레칭된 예비 성형체에서의 도메인의 평균 직경은 87.37 +/- 24.9 nm였다. 스트레칭된 부분에서의 도메인의 평균 직경은 308.8 +/- 83.23 nm였다. 이러한 결과는 308/87=3.54가 예비 성형체에 의해서 나타난 한 방향에서의 대략적인 스트레치임을 주시할 때 예상된 결과이다.
- [0211] 실시예 5E 및 5F는, 종래기술에 교시된 높은 아미노 대 카복실 말단기 비와는 상반되게, 낮은 아미노 대 카복실 말단기 비의 폴리아미드 사용의 우수성을 나타내고 있다. 실시예 5E는 종래기술에 따른 비교예이다. 실시예 5E에서, 실시예 5C(AEG/CEG=6.03)의 폴리아미드가 0.5 몰% 리튬 설포이소프탈레이트를 함유하는 폴리에스테르와 혼합되었다. 실시예 5F에서, AEG/CEG = 0.0647(1.0 미만)의 폴리아미드를 실시예 5E의 폴리에스테르에 첨가하였다. 동일한 양의 폴리아미드에 의한 헤이즈에서의 개선은 낮은 AEG/CEG가 계면 장력 감소제의 존재하에서 사용되는 경우의 높은 AEG/CEG에 비해서 우수함을 입증하고 있다.
- [0212] 실시예 6은 구획으로 구분된 펠릿에서의 조성물의 사용을 입증하고 있다. 실시예 6A에서, 실시예 5F와 동일한 특성을 지니는 폴리에스테르 및 폴리아미드를 구획으로 구분된 펠릿 구성체 내로 위치시켰다. 폴리아미드는 코어에 있으며 폴리에스테르는 쉬쓰(sheath)에 있다. 구획으로 구분된 펠릿을 이어서 교반 용기중에서 질소를 펠릿에 통과시키면서 210 내지 215℃로 가열하였다. 펠릿을 그 조건에서 전체 펠릿의 고유 점도가 약 0.81 dl/g에 도달될 때까지 유지시켰다. 실시상, 이러한 시간은 약 10 내지 14 시간이었다. 펠릿을 이어서 예비 성형체로 사출 성형하고, 병으로 스트레칭시켰다. 실시예 6B에서, 아주 더 높은 상대점도의 폴리아미드를 사용하였다. 표 III에서 알 수 있는 바와 같이, 구획으로 구분된 구조로부터 제조된 병의 헤이즈는 별도로 첨가된 성분과 동일한 헤이즈를 지녔다.

[0213] 표 III - 지지 실시예 및 구획으로 구분된 펠릿

	실시예	5A	5B	5C	5D	5E	5F	6A	6B
폴리아미드(중합체 성분중의 중량%)		5.4	4.9	5	5	5	5	5	5
R.V.		1.599	1.989	1.687	2.38-2.5 ^(a)	1.687	1.68	1.68	2.428
AEG (mmol/kg)		9	9	199	14	199	13	13	13
CEG (mmol/kg)		228	133	33	64	33	201	201	89
AEG/CEG (아미노/카복실 말단기 비)		0.0395	0.0677	6.03	0.219	6.03	0.0647	0.0647	0.146
전체 말단기를 기초로 한 Mn		8,439	14,598	8,621	25,641	8,621	9,346	9,346	19,608
폴리에스테르(중합체 성분중의 중량%)		94.6	95.1	95	95	95	95	95	95
TPA mole %		98.3	98.3	98.3 ^(b)	98.3	98.3	98.3	98.3	98.3
IPA mole %		1.2	1.2	1.7 ^(b)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
LiSIPA mole %		0.5	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
NaSIPA mole %		0	0	0	0	0	0	0	0
코발트 (ppm)		20	20	0	25	25	25	25	25
스트레칭된 병의 측벽									
헤이즈 (%)		3.47	5.19	5.4	5.4	3.7	2.6	2.8	4.44
% 헤이즈 /mm			15.26	16.8	16.9	11.6	8.13	8.8	16.4

[0214]

[0215]

(a) 다양한 로트(lot)에 대해서 측정된 값의 범위

[0216]

(b) 사용된 수지형의 전형적인 값

[0217]

시험 방법

[0218]

고유 점도

[0219]

60/40 페놀/테트라클로로에탄에 용해성인 중간 분자량 및 낮은 결정성 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 관련 중합체의 고유 점도는 0.1 g의 폴리머 또는 분쇄된 펠릿을 25 ml의 60/40 페놀/테트라클로로에탄 용액 내로 용해시키고, 우베로드 IB 점도계(Ubbelohde IB viscometer)를 사용하여 동일한 온도에서의 용매에 비한 30°C +/- 0.05에서의 용액의 점도를 측정함으로써 측정될 수 있다. 고유 점도는 상대점도를 기초로 빌메이어 방정식(Billmeyer equation)을 이용함으로써 계산된다.

[0220]

페놀/테트라클로로에탄에 용해되지 않는 고분자량 또는 높은 결정성 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)의 고유 점도는 0.1 g의 중합체 또는 분쇄된 펠릿을 25 ml의 50/50의 트리플루오로아세트산/디클로로메탄에 용해시키고, 타입 OC 우베로드 점도계를 사용하여 동일한 온도에서의 용매에 비한 30°C +/- 0.05에서의 용액의 점도를 측정함으로써 측정되었다. 고유 점도는 빌메이어 방정식을 이용하여 계산하며, 직선회귀법(linear regression)을 이용하여 전환시켜 60/40 페놀/테트라클로로에탄 용매를 사용하여 얻은 것과 일치되는 결과를 얻는다. 선형 회귀법은 다음과 같다:

[0221]

$$60/40 \text{ 페놀/테트라클로로에탄에서의 } I.V.=0.8229 \times 50/50 \text{ 트리플루오로아세트산/디클로로메탄에서의 } IV + 0.0124$$

[0222]

중합체중의 산 및 글리콜 부분의 몰%

[0223]

산 및 글리콜 부분의 몰%는 중합체를 그 구성성분으로 분해시키고, 내부 표준과 촉매로서의 아연 아세테이트를 함유하는 메탄올 용액에서 단량체를 유도체화시킴으로써 측정될 수 있다. 산은 카복실산의 디메틸 에스테르로 유도체화되면서 글리콜 부분은 글리콜로서 존재한다. 정량화는 이어서 내부 표준 기술을 이용함으로써 측정될 수 있다.

[0224]

유도체화 용액은 0.30 g의 아연 아세테이트를 1000 ml 볼륨 플라스크에서 3.0 g의 시약 등급의 테트라에틸렌 글

리콜 디메틸 에테르 및 약 500 ml의 에탄올의 용액에 용해시킴으로써 제조된다. 용해 후에, 플라스크는 메탄올로 표시 부분까지 충전되고 완전한 혼합을 위해서 진탕된다.

[0225] 샘플은 0.2 +/- 0.02 g의 중합체를 칭량하여 4 ml의 유도체화 용액을 함유하는 반응기에 옮김으로써 분해된다. 반응기를 완전히 밀봉하고, 오븐에 넣거나, 달리 220 °C +/- 5°C로 2 시간 동안, 최대 2.5 시간 동안 가열하였다. 반응기를 오븐으로부터 제거하거나, 반응기로부터 열을 제거하고, 실온으로 냉각시켰다. 용액을 10 ml 볼륨 플라스크에 옮기고, 반응기 벽을 클로로포름 또는 디클로로메탄으로 모든 결정이 용액으로 존재할 때까지 세정하였다. 플라스크를 클로로포름 또는 디클로로메탄으로 표시 부분까지 충전시켰다.

[0226] 내부 표준 방법에 대한 기술은 크로마토그래피를 이용하는 기술분야에 공지되어 있다. 샘플의 수는 장치에 좌우되지만, 전형적으로 산 및 글리콜의 조성을 변화시킨 4 개의 표준 용액이 제조된다. 이들 표준 용액을 이어서 크로마토그래피 기계에 넣고, 검정곡선을 확립시켰다. 검정곡선이 확립된 후에, 미지 샘플을 크로마토그래피에 의해서 분석한다.

[0227] 일반적으로 샘플의 중량%인 산 및 글리콜의 양이 측정되면, 중합체중의 성분의 몰 백분율의 양은 단지 표준 수학적 변환이다.

[0228] 예를 들어, 테레프탈산으로부터 유래된 산 부분의 몰 백분율은 크로마토그래피상에서 측정된 디메틸 테레프탈레이트(DMT)의 중량을 DMT의 분자량으로 나눈 값을 샘플중의 디카복실산의 디메틸 에스테르의 전체 몰수로 나눈 값일 것이다. 디카복실산의 각각의 디메틸 에스테르의 몰수는 단지 측정된 중량을 각각의 분자량으로 나눈 값이다. 따라서,

$$\%Moles_{DMT} = \frac{Moles_{DMT}}{Moles_{TOTAL}}$$

[0229]

[0230] 여기서,

[0231] % Mole_{DMT} = DMT의 몰 백분율(이는 또한 샘플의 유도체화 전의 TPA의 당량 몰과 동일하다)

[0232] 및

$$Moles_{TOTAL} = \sum_{\text{모든 메틸 에스테르}} Moles_A$$

[0233]

[0234] 여기서,

[0235] Mole_{TOTAL} = 샘플중의 디메틸 에스테르의 전체 몰수(산의 몰과 동일)

[0236] Mole_A = 산의 몰수와 동일한 각각의 디메틸 에스테르의 몰수.

[0237] 상대점도

[0238] MXD6을 포함하는 폴리아미드의 상대점도는 DIN EN ISO 1628-1 및 ISO 307 - 1984에 따른 우베로드 점도계 2 타입 50120 (Schott)를 사용함으로써 96중량% 황산 용매에 상대적인 100 ml의 96중량% 황산중의 1 g 폴리아미드 샘플로 측정되었다. 점도계가 침지되는 정적인 배치는 25 +/- 0.05°C이어야 한다. 황산내로의 폴리아미드의 용해는 30°C 미만의 온도에서 발생한다. 용해가 완료되면, 약 25°C로 냉각시키고, 용액을 볼륨 마크까지 용매로 희석시키고, 잘 혼합한다. 희석 동안의 용액의 온도는 23 내지 27°C이어야 한다.

[0239] 헌터 헤이즈(Hunter Haze) 측정

[0240] 측정은 병의 측벽을 통해서 수행된다. 분류된 시편 홀더, 및 그린, 그레이 및 화이트 보정 타일, 및 광 트랩이 있는 헌터랩 컬러퀘스트 스피어 분광광도계 시스템(HunterLab ColorQUEST Sphere Spectrophotometer System)을 사용하여 헤이즈와 컬러를 측정할 수 있다. 헌터랩 분광광도계 통합 스피어 센서는 컬러 및 외관 측정기구이다. 램프로부터의 광은 적분구(integrating sphere)에 의해서 확산되고 사물을 통과(투과)하거나 렌즈로 반사(반사율)된다. 렌즈는 빛을 모아서 이를 회절격자로 보내고 회절격자는 이를 각 성분 파장으로 분산시킨다. 분산된 빛은 실리콘 다이오드 어레이 상으로 반사된다. 다이오드로부터의 신호는 증폭기를 통해 변환기로 전달되고 처리되어 데이터를 생성시킨다. 헤이즈 데이터는 소프트웨어에 의해서 제공된다. 이는 "헤이즈

%"(0%는 투과물이고, 100%는 불투과물이다)를 나타내도록 전체 광 투과율에 대한 확산 광 투과율의 계산된 비를 100으로 곱한 값이다. 투과율 또는 반사율을 위해서 제조된 샘플은 깨끗하고 어떠한 표면 스크래치 또는 마멸 부가 없어야 한다. 샘플의 크기는 구체 개구의 크기와 일치해야 하며, 투과율의 경우에; 샘플크기는 격실 치수에 의해서 제한된다. 각각의 샘플은 4 가지의 상이한 위치, 예를 들어, 병의 측벽 또는 대표적인 필름 부분에서 시험된다.

- [0241] 파나메트릭스 마그나-마이크 8000 홀 이펙트 톱크니스 게이지(Panametrics Magna-Mike 8000 Hall Effect Thickness Gauge) 또는 이와 유사한 장치가 병의 측벽 두께를 측정하는데 사용될 수 있다.
- [0242] 구획으로 구분된 펠릿에서의 성분들에 대한 성분 분리 및 양의 측정
- [0243] 펠릿에서의 각 성분의 양은 대체로 한 성분을 다른 성분으로부터 용해시켜 냄으로써 측정될 수 있다. 폴리에스테르로부터 폴리아미드를 분리하기 위해서, 1 g의 펠릿을 50 ml의 포름산이 들어있는 플라스크에 넣고 이를 초음파 배쓰(bath)에 넣는다. 플라스크 용액을 30℃로 유지된 초음파 배쓰에 의해서 110hz 음파파쇄 주파수로 15분 이상 동안 진탕시켜 폴리아미드 성분을 용해시킨다. 그런 후에, 물질을 이어서 진공 여과 동안 탈이온수로 2회 세척한다. 물의 pH가 체크되어야 하며, 산성인 경우에는 세척 단계가 비-산성이 될 때까지 반복된다. PET의 양은 직접적으로 칭량될 수 있으며, 폴리아미드의 양은 달리 측정된다. 폴리아미드 코어가 포름산에 용해되지 않는 다른 화합물을 함유하는 경우, 용액은 여과될 수 있으며, 폴리아미드가 물을 첨가함으로써 포름산으로부터 침전된다. 샘플은 이어서 건조되고 폴리아미드의 양이 직접적인 칭량에 의해서 측정된다. 서로 분리되면, 성분의 각각의 결정성 또는 고유점도가 측정될 수 있다. I.V.의 경우에, 보고된 I.V.은 6 개의 분석에 대한 평균이다.
- [0244] 분산된 도메인 크기 분석
- [0245] 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)
- [0246] 샘플을 예비 성형체 또는 용기의 벽을 커팅하고, 커팅된 조각을 액체 질소에 5분 동안 넣음으로써 제조한다. 조각을 이어서 일격을 가해서 파괴한다. 예비 성형체 또는 벽의 한 조각을 소정의 각으로 슬라이스(slice)로 커팅한다. 슬라이스를 50cc 비이커에 넣고, 약 25cc의 >96% 포름산(플루카, 알드리치 또는 머크(Fluka, Aldrich or Merck)사로부터 ACS 시약 [64-18-6]으로 구입 가능)으로 덮고, 실온에서 교반한다. 샘플을 한 시간 후에 제거하고, 물이 중성의 pH가 될 때까지 슬라이스를 물로 세척한다. 샘플을 이어서 아세톤으로 세척한다.
- [0247] 아세톤에서의 세척 후에, 피검물을 한천 자동 스퍼터 코터(agar auto sputter coater (model 108 A, s.n. A10S))내로 넣고, 전도성이 되도록 황금과 함께 평판화시킨다. 한천 자동 스퍼터 코터를 위한 전형적인 조건은 황금 금속을 이용하여 30초 동안 20mA 전류에서 아르곤 흐름을 이용하는 것이다.
- [0248] 코팅된 피검물을 이어서 SEM 홀더에 넣고, 사진을 찍는다. 전형적인 SEM 장치는 이차 전자 검출 1 획득 시스템에 의한 진공 챔버 방식에서 사용된 SEM Leo Electronic Microscopy Ltd, model LEO 1450 VP, s.n. 01-22이다. 그 밖의 설정은
- [0249] 장력 EHT: 20KV
- [0250] 작동거리(working distance) 또는 WD로도 알려진 초점 거리: 10-11mm
- [0251] 스팟 크기(치수없이): 큰 배율에서 200-300이 80으로 축소
- [0252] 필라멘트 전류: 필라멘트 노화도(filament age)에 따라서 3 내지 3.5A.
- [0253] 폴리아미드 도메인의 치수 및 분포는 자동이나 수동 방식으로 Lucia M 소프트웨어 (니콘으로부터 이용가능함, 일본)를 이용하여 측정된다. 통상적으로, 250개를 초과하는 도메인을 대략 10개의 상이한 사진 상에서 측정하며, 사진 당 분석된 도메인의 수가 양호한 분산과 함께 증가된다. 이후 도메인에 대한 통계적 분석을 수행하여도 4에서와 같이 도메인의 평균, 중앙 값 및 분포, 및 각 샘플에 대하여 유닛 영역 당 주어진 크기 간격에서 도메인의 빈도를 결정한다.
- [0254] 말단기 분석
- [0255] 폴리아미드는 카복실 말단기와 아미노 말단기를 함유한다. 종종 간략하게 AEG = 아미노 말단기 함량, CEG = 카복실(또는 산) 말단기 함량으로서 표시된다.
- [0256] 말단기 농도는 폴리아미드의 질량 유닛 당 말단기의 양 (mol)으로서 정의되며, 예를 들어 폴리아미드 1 kg에 대

한 "X" mmol의 말단기이다. 상이한 유닛 표시로의 환산은 당 분야에 널리 공지되어 있다. 비율을 산출하기 위해, AEG 및 CEG 둘 모두가 동일한 유닛으로 표시되는 것이 중요할 뿐이다. 하기 분석 시험은 지시된 유닛 중 말단기의 수를 제공한다. 두 측정 모두에 대하여, 폴리아미드가 0.3% 미만의 물을 지녀야 함이 강조되어야 한다. 그렇지 않으면, 70°C에서 진공으로의 건조가 필수적이다. 분석에 사용된 장치도 이들의 표면에 잔여 산 또는 염기가 없도록 건조되어야 한다.

- [0257] 아미노 말단기 (AEG)의 측정은 폴리아미드의 용액을 지시제의 존재하에 적정함에 의해 수행된다. 페놀 및 메탄올 (예컨대, 75 w.% 페놀 및 25 w.% 메탄올)의 혼합물을 가온시킨 다음 공지된 양의 폴리아미드를 상기 용액에 첨가하고 이것이 용해될 때까지 정치시킴에 의해 폴리아미드를 용해시킨다.
- [0258] 지시제 용액은, 65 mg의 벤질 오렌지 및 35 mg의 메틸렌 블루를 100 ml 부피의 플라스크에서 50 ml의 메탄올에 용해시킴에 의해 제조된다. 용해시킨 후, 플라스크 상의 100 ml 표시에 도달하도록 메탄올을 첨가시킨다.
- [0259] 적정제 용액은 에틸렌 글리콜 중 과염소산 용액을 함유하는 메탄올이다. 이것은, 1.72 ml의 과염소산을 1000 ml 부피의 플라스크에 피펫팅하고 나서 100 ml의 메탄올을 피펫팅함에 의해 제조된다. 이후 에틸렌 글리콜을 1000 ml 플라스크의 1000 ml 표시까지 채우고 진탕시켜 양호하게 혼합시킨다.
- [0260] 표준 용액은, 약 50 ml의 페놀/메탄올 용액 중 0.04 g의 6-아미노헥산산을 50-60°C에서 250 ml 비이커에서 용해시킴에 의해 제조된다. 이후 이 용액을 정량적으로 250 ml 부피의 플라스크에 옮기고 플라스크의 250 ml 표시까지 용매 혼합물로 채운다.
- [0261] 정량 방정식의 "f" 인자는, 25 ml의 표준 용액을 100 ml의 에를렌마이어 플라스크에 피펫팅함에 의해 결정된다. 자기 교반 바를 플라스크에 정위시키고 상승 파이프를 플라스크에 부착시킨다. 이후 플라스크를 105°C로 예열된 가열된 자기 교반 플레이트에 정위시킨다. 이후 용액을 환류하에 20분 동안 비등시킨다. 용액의 비등점은 약 90°C이다. 용액을 실온 (23°C)까지 냉각시킨 후 3 방울의 지시제 용액을 첨가한다. 이후 용액을 색이 녹색에서 적색으로 변할 때까지 교반하에 과염소산 용액으로 적정한다.
- [0262] 소비된 과염소산 용액의 양은 ml로 V1이다.
- [0263] 용매 용액의 소비는 기준 없이 하기와 같이 수행된다: 25 ml의 용매 용액을 100 ml의 에를렌마이어 플라스크로 피펫팅한다. 자기 교반 바를 플라스크에 정위시키고 상승 파이프를 플라스크에 부착시킨다. 이후 플라스크를 105°C로 예열된 가열된 자기 교반 플레이트에 정위시킨다. 이후 용액을 환류하에 20분 동안 비등시킨다. 용액의 비등점은 약 90°C이다. 용액을 실온 (23°C)까지 냉각시킨 후 3 방울의 지시제 용액을 첨가한다. 이후 용액을 색이 녹색에서 적색으로 변할 때까지 교반하에 과염소산 용액으로 적정한다.
- [0264] 소비된 과염소산 용액의 양은 ml로 V0이다. 소비가 0.1 ml를 초과하면, 용매 혼합물을 교체하여야 하고 용매 혼합물을 이용하여 제조된 모든 재료도 교체하여야 한다.
- [0265] 과염소산 용액의 "f" 인자는 하기와 같다:
- [0266] $f = (W_s/MW)/(1000*(V_1-V_0))$; mmol NH₂/ml 용액
- [0267] 상기 식에서, W_s는 6-아미노헥산산의 정확한 중량이고 (g),
- [0268] MW는 6-아미노헥산산의 분자량이다 (131.18 g/mol).
- [0269] 폴리아미드의 아미노 말단기는, 분자량 (W_p)이 0.0001 g으로 공지되어 있는 약 1 g의 폴리아미드를 100 ml의 에를렌마이어 플라스크에 정위시키고 25 ml의 용매 용액을 플라스크로 피펫팅함에 의해 결정된다. 자기 교반 바를 플라스크에 정위시키고 상승 파이프를 플라스크에 부착시킨다. 이후 플라스크를 105°C로 예열된 가열된 자기 교반 플레이트에 정위시킨다. 이후 용액을 환류하에 20분 동안 비등시킨다. 용액의 비등점은 약 90°C이다. 용액을 실온 (23°C)까지 냉각시킨 후 3 방울의 지시제 용액을 첨가한다. 이후 용액을 색이 녹색에서 적색으로 변할 때까지 교반하에 과염소산 용액으로 적정한다. 소비된 과염소산 용액의 양은 ml로 V2이다.
- [0270] 아미노기 (AEG)의 수는 하기와 같다:
- [0271] $AEG = [(V_2-V_0)*"f"*1000/W_p]$ (mmol NH₂/kg 폴리아미드)
- [0272] 상기 식에서, V2는 샘플 적정에 의해 소비된 과염소산 용액의 부피이고,
- [0273] V0은 용매에 의해 소비된 과염소산 용액의 부피이고,

- [0274] "f"는 앞서 결정된 인자이고,
- [0275] W_p 는 0.0001 g에 가장 가까운 샘플의 정확한 중량이다.
- [0276] 아미노 말단기 농도는 과염소산의 소비로부터 계산될 수 있다.
- [0277] 카복실산 말단기의 측정도 역시 지시제를 사용하여 폴리아미드 용액의 적정에 의해 수행될 수 있다. 질소 환류 하에 가온, 예컨대 비등 (약 245°C)시킴에 의해 폴리아미드를 벤질 알코올 (페닐메탄올)에 용해시킨다.
- [0278] 적합한 지시제 또는 지시제 혼합물 (예컨대, 크레졸 레드와 프로판올 용액)을 고온 용액 (180°C)에 첨가한다. 곧, 이 용액을 색이 변할 때까지 알코올성 수산화칼륨 용액 (메탄올, 1-프로판올 및 1-헥산올의 혼합물에 용해된 KOH)으로 적정한다. 카복실산 말단기 농도를 수산화칼륨의 소비로부터 계산할 수 있다.
- [0279] 적정제 용액은, 5.51 KOH를 부피 플라스크에서 100 ml 표시까지 채워진 메탄올로 용해시킴에 의해 제조된다. 20 ml의 KOH-메탄올 용액을 1000 ml의 부피 플라스크로 피펫팅한다. 이후 플라스크를 430 ml의 1-프로판올 및 550 ml의 1-헥산올로 채운다. 이 용액의 농도는 약 0.02 N이다.
- [0280] 지시제 용액을, 100 mg의 크레졸 레드와 100 ml의 1-프로판올에 용해시킴에 의해 제조한다.
- [0281] 25 ml의 벤질 알코올을 교반 바가 구비된 에를렌마이어 플라스크에 피펫팅함에 의해 용액을 시험한다. 질소용 조인트를 지니는 상승 파이프 (환류용)를 에를렌마이어 플라스크에 부착시키고 시스템을 질소로 플러싱하였다. 에를렌마이어 플라스크의 벤질 알코올을 이후 자기 교반기 상에서 약간 끓는 정도로 (245°C) 25분 동안 가열한다. 이후, 플라스크를 교반기에서 제거하고, 상승 파이프를 제거하여 180°C까지 냉각되게 하고, 6 방울의 지시제 용액을 첨가하였다. 곧, 용액을 색이 황색에서 보라색으로 변할 때까지 KOH-용액으로 적정하였다. 적정 동안 용액의 온도는 140°C 미만이 되어서는 안 된다. KOH-용액의 소비는 V_0 (ml)이며 0.4 ml 미만이여야 한다. 소비가 0.4 ml를 초과하면, 용매를 새로운 것으로 교체하여야 한다.
- [0282] "f" 인자를 적정 용액에 대해 결정하여야 한다. 이것은, 공지된 COOH의 폴리아미드 기준을 이용하여 수행된다. 이 경우에, 바스프(DE)로부터의 울트라미드(Ultramid) AS2503을 80.5 mmol/kg의 COOH와 함께 사용하였다. 대략 1 g (정확하게는 0.0001 g)의 폴리아미드 기준을 100 ml의 에를렌마이어 플라스크에 정위시킨다. 25 ml의 벤질 알코올을 교반 바가 구비된 플라스크로 피펫팅한다. 질소용 조인트를 지니는 상승 파이프 (환류용)를 에를렌마이어 플라스크에 부착시키고 시스템을 질소로 플러싱하였다. 벤질 알코올-폴리아미드를 이후 자기 교반기 상에서 약간 끓는 정도로 (245°C) 25분 동안 가열한다. 이후, 플라스크를 교반기에서 제거하고, 상승 파이프를 제거하여 180°C까지 냉각되게 하고, 6 방울의 지시제 용액을 첨가하였다. 적정 동안 용액의 온도는 140°C 미만이 되어서는 안 된다. 용액을 색이 황색에서 보라색으로 변할 때까지 KOH-용액으로 적정하였다.
- [0283] 이 때 "f" 인자는 다음과 같다:
- [0284] $f = CEG * W / (V_1 - V_0)$
- [0285] 상기 식에서, "f" = 적정 용액의 인자이고,
- [0286] CEG = 기준 폴리아미드 COOH 말단기, 이 경우 AS2503의 mEqu/kg이고,
- [0287] V_1 은 적정 용액의 소비이고 (ml),
- [0288] V_0 은 시스템 중 적정 용액의 소비이고 (ml),
- [0289] W는 AS2503 샘플의 정확한 중량이다.
- [0290] 예를 들어, 기준 폴리아미드에 대해 80.5 mmol/kg 값을 이용하는 경우,
- [0291] $W = 1.0100 \text{ g}$
- [0292] $V = 4.16 \text{ ml}$
- [0293] $V_0 = 0.14 \text{ ml}$
- [0294] $f = 80.5 * 1.0100 / (4.16 - 0.14) = 20.23$ 이다.
- [0295] "f"의 값은 18 내지 22의 범위내에 있어야 하며, 그렇지 않으면 측정을 반복하여야 한다.
- [0296] 샘플 폴리아미드의 COOH 말단기 (CEG)는, 대략 1 g (정확하게는 0.0001 g)의 폴리아미드를 100 ml의 에를렌마이어

어 플라스크에 정위시킴에 의해 결정된다. 25 ml의 벤질 알코올을 교반 바가 구비된 플라스크로 피펫팅한다. 질소용 조인트를 지니는 상승 파이프 (환류용)를 에rlenmeyer 플라스크에 부착시키고 시스템을 질소로 플러싱 하였다. 벤질 알코올-폴리아미드를 이후 자기 교반기 상에서 약간 끓는 정도로 (245℃) 25분 동안 가열한다. 이후, 플라스크를 교반기에서 제거하고, 상승 파이프를 제거하여 180℃까지 냉각되게 하고, 6 방울의 지시제 용액을 첨가하였다. 즉시, 용액을 색이 황색에서 보라색으로 변할 때까지 KOH-용액으로 적정하였다. 적정 동안 용액의 온도는 140℃ 미만인 되어서는 안 된다. 소비된 적정제 용액의 양은 ml로 V2이다.

[0297] 이 때 COOH 말단기는 다음과 같다:

[0298] $f = CEG * W / (V1 - V0)$

[0299] $CEG = [(V2 - V0) * f] / W$

[0300] 상기 식에서, "f" = 미리 결정된 적정 용액의 인자이고,

[0301] CEG = mmol/kg이고,

[0302] V2는 샘플에 의한 적정 용액의 소비이고 (ml),

[0303] V0은 시스템 중 적정 용액의 소비이고 (ml),

[0304] W는 폴리아미드 샘플의 정확한 중량이다 (g).

[0305] 예를 들어,

[0306] $W = 1.0150 \text{ g}$

[0307] $V2 = 4.11 \text{ ml}$

[0308] $V0 = 0.16 \text{ ml}$

[0309] "f" = 사전에 결정된 20.23

[0310] $CEG = [(4.11 - 0.16) * 20.23] / 1.015 = 78.3 \text{ mmol/kg}$ 이다.

도면의 간단한 설명

[0178] 도 1은 리튬 설포이소프탈산(LiSIPA)으로부터 유도된 리튬 설포이소프탈레이트와 같은 계면 장력 감소제 없이 폴리에스터 매트릭스 내에 분산된 폴리아미드 도메인의 주사 전자 현미경 마이크로사진(SEM)을 묘사한 것이다. 시험 방법 섹션에서 자세하게 설명한 바와 같이, 상기 샘플은 차가운 포름산으로 폴리아미드를 제거하는 것에 의해 제조되며 샘플을 주사 전자 현미경에 노출시킨다.

[0179] 도 2는 도 1의 폴리에스터-폴리아미드 계에 상응하는 도메인의 분산의 그래픽 연출을 묘사한 것이다.

[0180] 도 3은 계면 장력 감소제 - 리튬 설포이소프탈산(LiSIPA)으로부터 유도된 리튬 설포이소프탈레이트의 존재하에 서 폴리에스터 매트릭스로 분산된 폴리아미드 도메인의 주사 전자 현미경 마이크로사진(SEM)을 묘사한 것이다. 앞에서 자세하게 설명한 바와 같이, 상기 샘플은 차가운 포름산으로 폴리아미드를 제거하는 것에 의해 제조된다.

[0181] 도 4는 도 3의 폴리에스터-폴리아미드 계에 상응하는 도메인의 분산의 그래픽 연출을 묘사한 것이다.

[0182] 도 5는 핵-덮개 구성에서 두 구획 또는 영역을 가진 수지 펠렛을 묘사한 것이다.

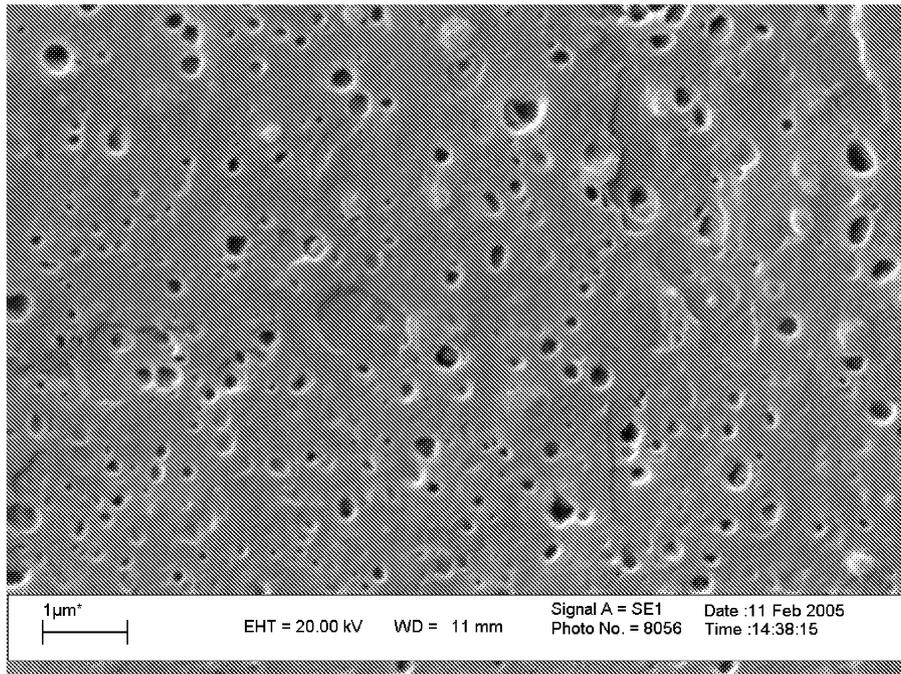
[0183] 도 6은 핵-덮개 구성에서 두 구획 또는 영역을 가진 수지 펠렛을 묘사한 것으로 여기서 상기 핵은 외부 덮개 층에 의해 캡슐화되고, 둘러싸이며, 에워싸인다.

[0184] 도 7은 다중층 또는 샌드위치 구조에서 세 구획 또는 영역을 가진 수지 펠렛을 묘사한 것이다.

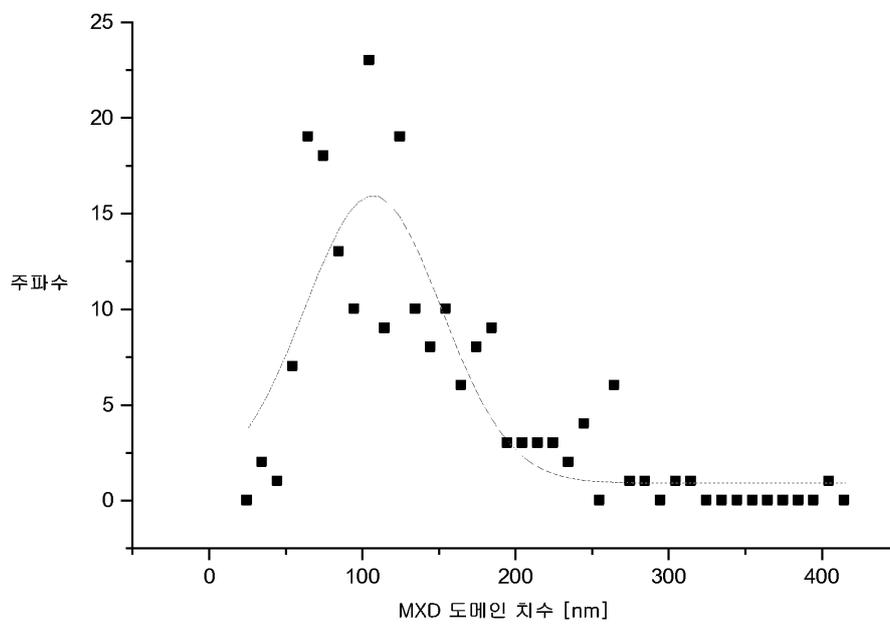
[0185] 도 8은 핵을 둘러싼 두 개의 동심원 층으로 구성된 세 개로 구획된 영역의 수지 펠렛을 묘사한 것이다.

도면

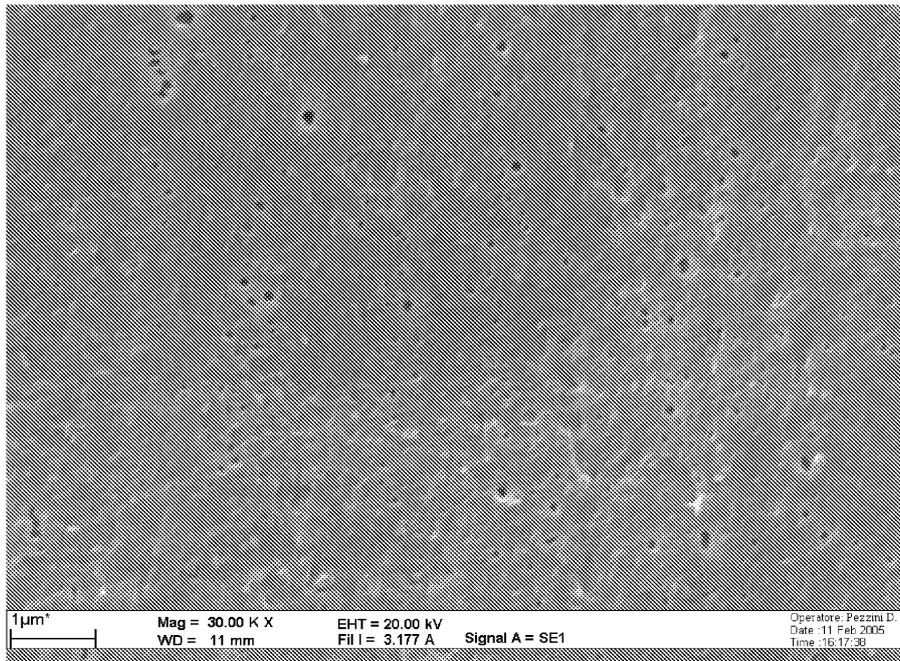
도면1



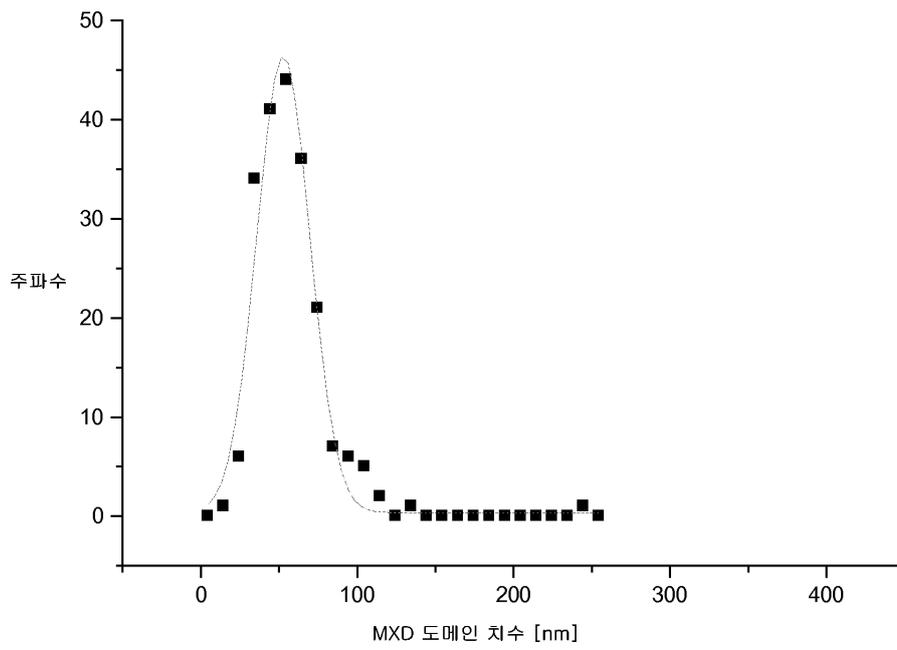
도면2



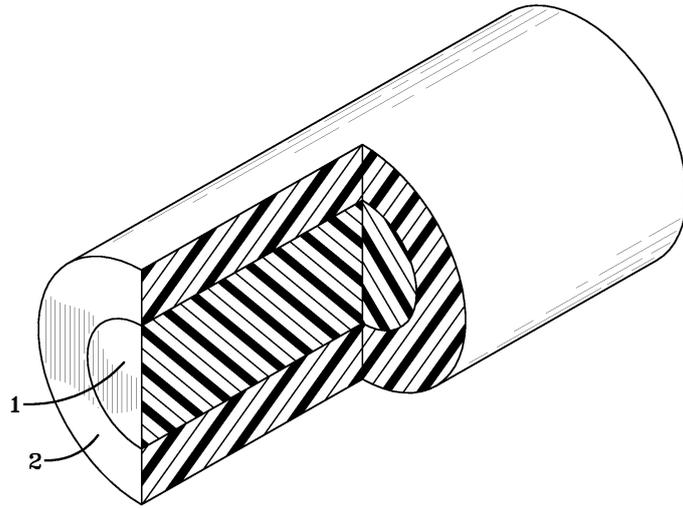
도면3



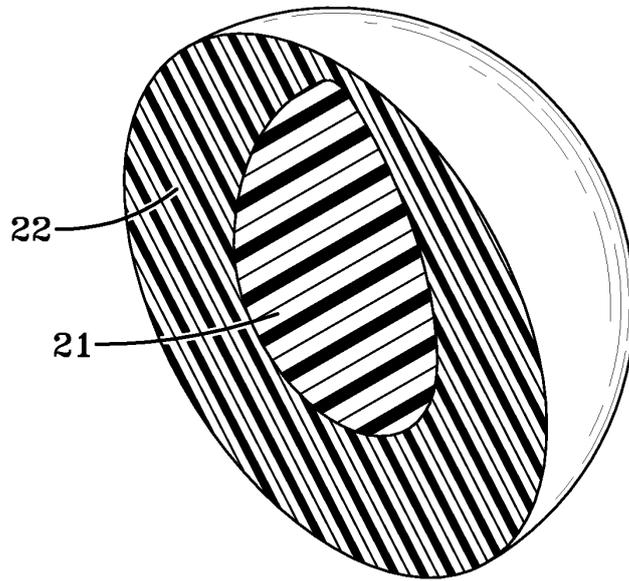
도면4



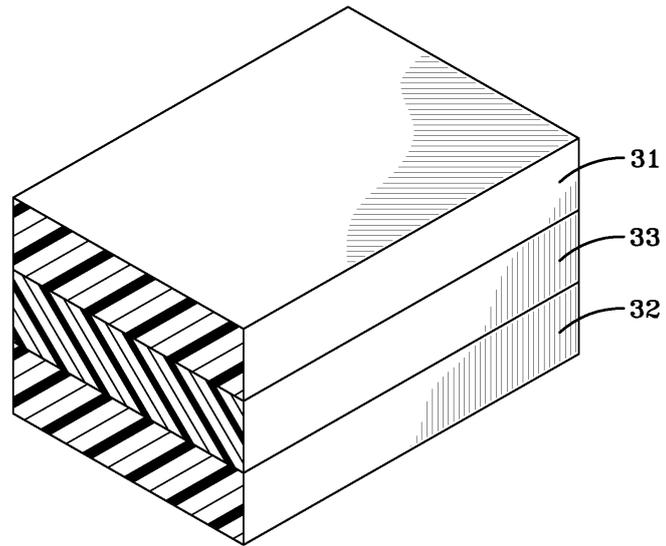
도면5



도면6



도면7



도면8

