



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0063619
 (43) 공개일자 2014년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/688 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7004541
 (22) 출원일자(국제) 2012년07월03일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년02월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/045357
 (87) 국제공개번호 WO 2013/012556
 국제공개일자 2013년01월24일
 (30) 우선권주장
 13/188,012 2011년07월21일 미국(US)

(71) 출원인
이스트만 케미칼 캄파니
 미합중국 테네시 37660 킹스포트 사우스 윌콕스
 드라이브 200
 (72) 발명자
쿠오 싸우밍
 미국 테네시주 37664 킹스포트 라마 코트 1400
할 필립 브라이언
 미국 테네시주 37659 존스보로우 캠프리지 그로브
 웨이 256
 (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **개선된 수분산성을 갖는 설포폴리에스터 중합체 조성물**

(57) 요약

2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올, 예컨대 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이올의 잔기를 함유하는 설포폴리에스터는 물에 매우 수분산성이다. 이는 설포네이트 기의 함량을 감소시키거나 에틸렌 글리콜 또는 다른 친수성 글리콜의 함량을 감소시켜, 경화 코팅에서 우수한 내수성을 유지하도록 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올(TACD) 잔기를 포함하는 설포폴리에스터.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

(i) a. 폴리하이드록실 성분을 기준으로 2 내지 60 몰%의 TACD, 및

b. TACD 이외의 폴리하이드록실 화합물

을 포함하는 폴리하이드록실 성분; 및

(ii) a. 다이카복시산 화합물, 다이카복시산 화합물의 유도체 또는 이들의 조합, 및

b. 방향족 또는 지환족 고리에 직접 또는 간접적으로 공유 결합된 하나 이상의 이온성 설포네이트 기를 갖는 설포단량체 성분으로서, 상기 이온성 설포네이트 기는 화학식 $-SO_3^-$ 로 나타내는 구조를 갖는 설포단량체 성분

을 포함하는 산 성분

의 잔기를 포함하는, 설포폴리에스터.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

TACD 화합물이 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이올을 포함하는, 설포폴리에스터.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

TACD 화합물이 시스-2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올 및 트랜스-2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올의 혼합물을 포함하고, 이때 시스/트랜스 몰비는 1.7 내지 0.2인, 설포폴리에스터.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

설포폴리에스터 중에 존재하는 TACD 화합물의 양이 15 내지 57 몰%인, 설포폴리에스터.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

폴리하이드록실 성분(i)의 총 몰을 기준으로, 설포폴리에스터 중에 존재하는 폴리하이드록실 화합물(i)(b) 잔기의 양이 40 내지 85 몰%인, 설포폴리에스터.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

폴리하이드록실 화합물(i)(b)이 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 포함하는, 설포폴리에스터.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

폴리하이드록실 화합물(i)의 총 몰을 기준으로 0 내지 3 몰%의, 하기 구조로 나타내는 단일 단위 또는 반복 단위를 갖는, 설포폴리에스터 중의 폴리하이드록실 화합물의 잔기를 포함하는, 설포폴리에스터:

-(OCH₂-CHR)-

상기 식에서,

R은 H 또는 C₁-C₄ 알킬이다.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

설포단량체가 5-소디오설포아이소프탈산 또는 다이메틸 5-소디오설포아이소프탈레이트를 포함하는, 설포폴리에스터.

청구항 10

제 2 항에 있어서,

산 성분의 총 몰을 기준으로, 설포단량체의 양이 5 내지 20 몰%인, 설포폴리에스터.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

설포폴리에스터가

- (i) a. 폴리하이드록실 성분의 몰을 기준으로 10 내지 60 몰% 범위의 양으로 존재하는 TACD, 및
 - b. 폴리하이드록실 성분의 몰을 기준으로 40 내지 90 몰% 범위의 누적량으로 존재하는, 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 폴리하이드록실 화합물을 포함하는 폴리하이드록실 성분; 및
- (ii) a. 산 성분의 몰을 기준으로 85 내지 95 몰%의 누적량으로 존재하는, 아이소프탈산, 다이메틸 아이소프탈레이트, 테레프탈산, 다이메틸 테레프탈레이트 또는 이들의 혼합물, 및
 - b. 산 성분의 몰을 기준으로 5 내지 15 몰% 범위의 양으로 존재하는 설포단량체를 포함하는 산 성분

의 반응 산물을 포함하는, 설포폴리에스터.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

설포폴리에스터가 수분산성이고,

모든 TACD 잔기가 하기 구조로 나타내는 단일 단위 또는 반복 단위를 갖는 폴리하이드록실 화합물 이외의 폴리하이드록실 화합물로 대체되는 경우, 설포폴리에스터가 수분산성이 아닌, 설포폴리에스터:

-(OCH₂-CHR)-

상기 식에서,

R은 H 또는 C₁-C₄ 알킬이다.

청구항 13

- A. 수성 조성물의 중량을 기준으로 25 내지 약 35 중량%의 양으로 존재하고, 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄다이올(TACD)의 잔기를 함유하는, 설포폴리에스터; 및
- B. 수성 조성물의 중량을 기준으로 65 내지 약 75 중량%의 양으로 존재하는 물을 포함하는 수성 분산액.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

분산액이 분산액을 초과하기 전에 1 중량% 이하의 비분산된 고체를 함유하는, 분산액.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

TACD의 잔기가 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이올의 잔기를 포함하는, 분산액.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

설포폴리에스터(A)가

(i) a. 폴리하이드록실 성분의 물을 기준으로 10 내지 60 몰% 범위의 양으로 존재하는 TACD, 및

b. 폴리하이드록실 성분의 물을 기준으로 40 내지 90 몰% 범위의 누적량으로 존재하는, 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM) 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 폴리하이드록실 화합물

을 포함하는 폴리하이드록실 성분; 및

(ii) a. 산 성분의 물을 기준으로 85 내지 95 몰%의 누적량으로 존재하는, 아이소프탈산, 다이메틸 아이소프탈레이트, 테레프탈산, 다이메틸 테레프탈레이트 또는 이들의 혼합물, 및

b. 산 성분의 물을 기준으로 5 내지 15 몰% 범위의 양으로 존재하는 설포단량체

를 포함하는 산 성분

의 반응 산물을 포함하는, 분산액.

청구항 17

(A) (A) 및 (C)의 총 수지 고체의 중량을 기준으로 5 내지 약 95 중량%의 양으로 존재하고, 2,2,4,4-테트라알킬 사이클로부탄다이올의 잔기를 함유하는, 설포폴리에스터;

(B) 수성 코팅 조성물의 중량을 기준으로 50 내지 약 85 중량%의 양으로 존재하는 물; 및

(C) (A) 및 (C)의 총 수지 고체의 중량을 기준으로 5 내지 약 95 중량%의 양으로 존재하는 중합체 수지를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

TACD의 잔기가 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이올의 잔기를 포함하는, 코팅.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

설포폴리에스터가

(i) a. 폴리하이드록실 성분의 물을 기준으로 10 내지 60 몰% 범위의 양으로 존재하는 TACD, 및

b. 폴리하이드록실 성분의 물을 기준으로 40 내지 90 몰% 범위의 누적량으로 존재하는, 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 폴리하이드록실 화합물

을 포함하는 폴리하이드록실 성분; 및

(ii) a. 산 성분의 물을 기준으로 85 내지 95 몰%의 누적량으로 존재하는, 아이소프탈산, 다이메틸 아이소프탈레이트, 테레프탈산, 다이메틸 테레프탈레이트 또는 이들의 혼합물, 및

b. 산 성분의 물을 기준으로 5 내지 15 몰% 범위의 양으로 존재하는 설포단량체를 포함하는 산 성분의 반응 산물을 포함하는, 코팅.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 설포폴리에스터 중합체 조성물, 특히 설포폴리에스터 6, 및 이의 제조 방법 및 사용 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 설포폴리에스터 중합체는 일반적으로 이온성 설포네이트(SO₃⁻)기를 함유하는 폴리에스터, 특히 폴리에스터 조성물 중의 이산(diacid) 중의 하나로서 설포단량체(예를 들어, 5-소디오설포아이소프탈산(5-SSIPPA 또는 SIP) 또는 다이메틸 5-소디오설포아이소프탈레이트)를 사용하여 합성된 폴리에스터를 지칭한다. 이러한 설포폴리에스터 중합체는 이스트만 케미칼 캄파니(Eastman Chemical Company)로부터 중합체의 이스트만(Eastman) AQ(상표) 계열로서 상업적으로 입수가능하다. 중합체는 계면활성제 또는 아민의 도움없이 물에 분산가능한 선형, 무정형의 폴리에스터이다. 이 수분산성은 중합체 쇄에 부착된 설포네이트 치환기의 이온성 성질에 기인한다.

[0003] 일반적인 이스트만 AQ(상표) 중합체는 이스트만 AQ 38S, AQ 48 울트라(ultra) 및 AQ 55S이고, 이들은 제품의 이름에 표시된 바와 같이, 35 내지 55 °C 범위의 Tg를 갖는다. 또다른 제품인 이스텍(Eastek, 상표) 1200 중합체는 약 63 °C의 더 높은 Tg를 가지고, 프린트용 잉크, 오버프린트(overprint) 및 공업용 목재 코팅용 프라이머에 응용된다. 상기 제품은 훌륭한 내수성, 알코올 저항성을 제공할 수 있고, 빠르게 건조된다. 또한, 이러한 특성은 목재 코팅에서의 마무리칠 용도로 바람직하며, 결과적으로, 마무리칠과 같은 목재 코팅 용도를 위한 이스텍(상표) 1200 중합체에 대한 관심이 증가되고 있다. 또한, 설포네이트 기에 대하여, 설포폴리에스터 중합체는 전형적으로 중합체 쇄 중에 친수성 폴리하이드록실 화합물의 잔기, 예컨대 에틸렌 글리콜(EG), 다이에틸렌 글리콜(DEG) 또는 폴리에틸렌 글리콜(PEG)을 포함하여, 추가로 수분산성을 부여한다. 그러나, 이러한 EG-계 글리콜은, 그의 가수분해 안정성에 대한 결핍 때문에, 코팅에의 용도로 바람직하지 않다. EG-계 글리콜이 없는 설포폴리에스터 중합체의 수분산성이 설포네이트 기의 비율을 증가시킴으로써 유지될 수 있음에 불구하고, 코팅의 충분한 내수성을 얻기 위하여 설포네이트 함량을 낮게 유지하는 것이 바람직하다. 따라서, 저 설포네이트 함량 및 저 EG-계 글리콜 함량을 가지나, 우수한 수분산성을 유지하는 설포폴리에스터 중합체를 제조하는 것이 본 발명의 목적이다.

[0004] EG-계 글리콜 성분은 가수분해적으로 보다 안정하다고 공지되어 있는 다이올(예컨대, 네오펜틸 글리콜(NPG) 및 사이클로헥산 다이메탄올(CHDM))에 의해 대체될 수 있다. 그러나, 이러한 다이올계 설포폴리에스터 중합체는 EG, DEG 또는 PEG계 설포폴리에스터 중합체만큼 수분산적이지 않다. 따라서, EG-계는 아니지만 우수한 수분산성을 제공할 수 있는 다이올 성분에 대한 요구가 존재한다. 이러한 용액의 이점은, 동량의 설포네이트 기를 갖는 다른 비-EG-계 글리콜 개질된 설포폴리에스터에 비해 이러한 중합체의 수분산성을 개선시키거나, 보다 소량의 친수성 기로 동등한 수준의 수분산성을 유지하여 코팅의 내수성을 개선시키는 것이다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은 설포폴리에스터 중합체의 수분산성의 개선 방법에 관한 것이다. 개선된 수분산성은 설포폴리에스터 중합체가 이의 친수성 성분의 함량을 감소시켜, 이를 감소시키지 않으면 불가능한 특정 용도를 위한 용액을 제공할 수 있게 한다. 본원의 발명자들은 예기치않게, 다이올 성분 중 하나로서 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄다이올(TACD)을 포함하는 설포폴리에스터 중합체가 TACD가 없는 것에 비해 상당히 개선된 수분산성을 보여준다는 것을 발견했다.

[0006] 본 발명에서, 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄다이올 잔기를 포함하는 설포폴리에스터 중합체가 제공된다.

[0007] 또한, 본 발명에서,

[0008] (i) a. 폴리하이드록실 성분을 기준으로 2 내지 60 몰% 범위의 양으로 존재하는 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부

탄다이올(TACD), 및

- [0009] b. TACD 이외의 폴리하이드록실 화합물
- [0010] 을 포함하는 폴리하이드록실 성분; 및
- [0011] (ii) a. 다이카복시산 화합물, 다이카복시산 화합물의 유도체 또는 이들의 조합, 및
- [0012] b. 방향족 또는 지환족 고리에 직접 또는 간접적으로 공유 결합된 하나 이상의 이온성 설포네이트 기를 가지고, 상기 이온성 설포네이트 기는 화학식 $-SO_3^-$ 로 나타내는 구조를 갖는, 설포단량체 성분
- [0013] 을 포함하는 산 성분
- [0014] 의 잔기를 포함하는 설포폴리에스터가 제공된다.
- [0015] 또한, 본 발명에서,
- [0016] A. 수성 조성물의 중량을 기준으로 25 내지 약 35 중량%의 양으로 존재하고, 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄다이올의 잔기를 함유하는, 설포폴리에스터; 및
- [0017] B. 수성 조성물의 중량을 기준으로 65 내지 약 75 중량%의 양으로 존재하는 물
- [0018] 을 포함하는 수성 조성물이 제공된다.
- [0019] 또한, 본 발명에서, 각각의 제조 방법이 제공된다.
- [0020] 또한, 본 발명에서, 상기 언급된 중합체 및 분산액을 이용한 기관의 코팅 방법이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명에서 제공되는 몰 백분율은, 상황에 따라, 설포폴리에스터 중의 모든 단량체 잔기의 총 몰을 기준으로 할 수 있거나, 폴리하이드록실 성분 또는 산 성분의 총 몰을 기준으로 할 수 있다. 예를 들어, 30 몰%의 설포단량체를 함유하는 설포폴리에스터는 100 몰%의 모든 단량체 잔기 전체 중 30 몰%의 설포단량체를 함유하는 설포폴리에스터를 의미한다. 따라서, 모든 단량체 잔기의 매 100 몰당 30 몰의 설포단량체가 존재한다. 그러나, 총 산 잔기를 기준으로 30 몰%의 설포단량체를 함유하는 설포폴리에스터는 100 몰%의 오직 산(ii) 잔기 전체 중 30 몰%의 설포단량체를 함유하는 설포폴리에스터를 의미한다. 따라서, 후자의 경우, 산 잔기의 매 100 몰당 30 몰의 설포단량체가 존재한다.
- [0022] 본원에 사용된 용어 "폴리에스터"는 "호모폴리에스터" 및 "코폴리에스터" 모두를 포괄하는 중합체이다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "설포폴리에스터"는 설포단량체의 잔기를 함유하는 임의의 폴리에스터를 의미한다.
- [0023] 본원에 사용된 용어 "잔기"는 상응하는 단량체를 포함하여 중합체로 혼입되는 임의의 유기 구조를 의미한다. 따라서, 다이카복시산 잔기는 다이카복시산 단량체 또는 이의 회합된 산 할라이드, 에스터, 반-에스터, 염, 무수물 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다. 그래서, 본원에 사용된 바와 같이, 용어 다이카복시산은, 다이올을 사용하여 고분자량 폴리에스터를 제조하는 중축합 반응에 유용한, 다이카복시산 및 다이카복시산의 임의의 유도체(이의 회합된 산 할라이드, 에스터, 반-에스터, 염, 반-염, 무수물, 혼합된 무수물 또는 이들의 혼합물을 포함함)를 포함하는 것으로 의도된다.
- [0024] 본 발명에서, 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄다이올 잔기를 포함하는 설포폴리에스터가 제공된다.
- [0025] 또한, 본 발명에서,
- [0026] (i) a. 폴리하이드록실 성분을 기준으로 2 내지 60 몰% 범위의 양으로 존재하는 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올(TACD), 및
- [0027] b. TACD 이외의 폴리하이드록실 화합물
- [0028] 을 포함하는 폴리하이드록실 성분; 및
- [0029] (ii) a. 다이카복시산 화합물, 다이카복시산 화합물의 유도체 또는 이들의 조합, 및
- [0030] b. 방향족 또는 지환족 고리에 직접 또는 간접적으로 공유 결합된 하나 이상의 이온성 설포네이트 기를 갖

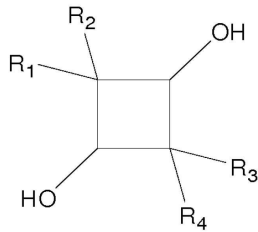
는 설포단량체 성분으로서, 상기 이온성 설포네이트 기는 화학식 $-SO_3^-$ 로 나타내는 구조를 갖는 설포단량체 성분

[0031] 을 포함하는 산 성분

[0032] 의 잔기를 포함하는, 설포폴리에스터가 제공된다.

[0033] 폴리하이드록실 성분(i)은 둘 이상의 하이드록실 기를 갖지만 이온성 설포네이트 기는 갖지 않는, 화합물, 올리고머 및/또는 중합체를 함유한다. 폴리하이드록실 성분(i)은 a) TACD 및 b) TACD 이외의 화합물을 포함한다.

[0034] TACD를 포함하는 조성물은 하나 이상의 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올 화합물을 함유한다. 이러한 화합물은 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



[0035]

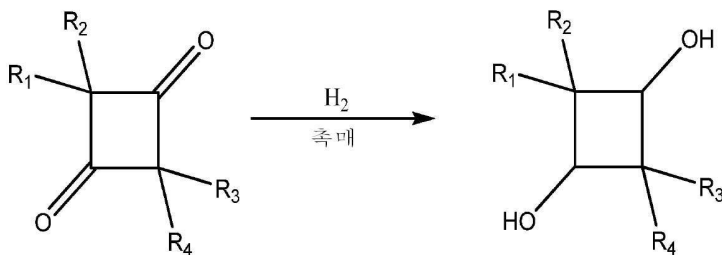
상기 식에서,

[0036]

[0037] R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 알킬 라디칼, 예를 들어, 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬 라디칼을 나타낸다. 알킬 라디칼은 선형, 분지형, 또는 선형 및 분지형의 조합의 알킬 라디칼일 수 있다.

[0038]

2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올의 제조 방법은 제한되지 않으며, 임의의 통상적인 또는 언제든지 공지된 방법이 사용될 수 있다. 하나의 공지된 방법은, 하기 보여지는 바와 같이, 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올을 수소첨가 반응시켜 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올을 제조하는 것이다:



(II)

[0039]

[0040] 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올, 예를 들어, 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이올은 상응하는 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올, 예를 들어, 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이올로 수소첨가된다.

[0041]

2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올 상의 알킬 라디칼 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 1 내지 8 개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 상응하는 다이올로 적합하게 환원되는 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올은 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라에틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라-n-프로필사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라-n-부틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라-n-펜틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라-n-헥실사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라-n-헵틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라-n-옥틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2-다이메틸-4,4-다이에틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2-에틸-2,4,4-트라이메틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,4-다이메틸-2,4-다이에틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,4-다이메틸-2,4-다이-n-프로필사이클로부탄-1,3-다이올, 2,4-n-다이부틸-2,4-다이에틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,4-다이메틸-2,4-다이아이소부틸사이클로부탄-1,3-다이올 및 2,4-다이에틸-2,4-다이아이소아밀사이클로부탄-1,3-다이올을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.

[0042]

TACD 화합물로서 사용될 수 있는 상응하는 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올은 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라에틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라-n-프로필사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라-n-부틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라-n-펜틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라-n-헥실사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라-n-헵틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2,4,4-테트라

라-n-옥틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,2-다이메틸-4,4-다이에틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2-에틸-2,4,4-트라이메틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,4-다이메틸-2,4-다이에틸-사이클로부탄-1,3-다이올, 2,4-다이메틸-2,4-다이-n-프로필사이클로부탄-1,3-다이올, 2,4-n-다이부틸-2,4-다이에틸사이클로부탄-1,3-다이올, 2,4-다이메틸-2,4-다이 아이소부틸사이클로부탄-1,3-다이올 및 2,4-다이에틸-2,4-다이아이소아밀사이클로부탄-1,3-다이올을 포함한다. 바람직하게는 TACD 화합물은 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이올을 포함한다.

[0043] 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올 상의 알킬 라디칼 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 1 내지 6 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3 개의 탄소 원자, 또는 1 또는 2 개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 또다른 실시양태에서, 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올 상의 알킬 라디칼 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 1 개의 탄소 원자를 가질 수 있다.

[0044] 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올의 수소첨가는 전형적으로 시스-2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올 및 트랜스-2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올을 생성한다. 시스/트랜스 몰비는 1.7 내지 0.0, 또는 1.6 내지 0.0, 또는 1.5 내지 0.0, 또는 1.4 내지 0.0, 또는 1.3 내지 0.0, 또는 1.2 내지 0.0, 또는 1.1 내지 0.0, 또는 1.0 내지 0.0, 또는 0.9 내지 0.0, 또는 0.8 내지 0.0, 또는 0.7 내지 0.0, 또는 0.6 내지 0.0, 또는 0.5 내지 0.0, 또는 0.4 내지 0.0, 또는 0.3 내지 0.0, 또는 0.2 내지 0.0, 또는 0.1 내지 0.0의 범위일 수 있다. 시스/트랜스 몰비는 1.7 내지 0.1, 또는 1.6 내지 0.1, 또는 1.5 내지 0.1, 또는 1.4 내지 0.1, 또는 1.3 내지 0.1, 또는 1.2 내지 0.1, 또는 1.1 내지 0.1, 또는 1.0 내지 0.1, 또는 0.9 내지 0.1, 또는 0.8 내지 0.1, 또는 0.7 내지 0.1, 또는 0.6 내지 0.1, 또는 0.5 내지 0.1, 또는 0.4 내지 0.1, 또는 0.3 내지 0.1, 또는 0.2 내지 0.1의 범위일 수 있다. 또는, 시스/트랜스 몰비는 1.7 내지 0.2, 또는 1.6 내지 0.2, 또는 1.5 내지 0.2, 또는 1.4 내지 0.2, 또는 1.3 내지 0.2, 또는 1.2 내지 0.2, 또는 1.1 내지 0.2, 또는 1.0 내지 0.2, 또는 0.9 내지 0.2, 또는 0.8 내지 0.2, 또는 0.7 내지 0.2, 또는 0.6 내지 0.2, 또는 0.5 내지 0.2, 또는 0.4 내지 0.2, 또는 0.3 내지 0.2의 범위일 수 있다.

[0045] 상기 언급된 바와 같이, 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올의 제조 방법은 제한되지 않으며, 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄-1,3-다이올의 제조 방법 또한 제한되지 않는다. 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄다이올의 제조 방법의 한 예는 부티르산 무수물로부터 출발하며, 이때 다이메틸케텐 증기가 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이올로 흡수되어, 다이메틸케텐을 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄다이올로 전환(이합체화)시킨 후 다이올을 다이올로 수소첨가시키는 과정을 위한 공정 용매로서 기능한다. 따라서, 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄다이올의 제조 방법은

[0046] (1) 열분해 구역에 아이소부티르산 무수물을 공급하고, 아이소부티르산 무수물을 약 350 내지 600 °C의 온도에서 가열하여, 다이메틸케텐, 아이소부티르산 및 미반응한 아이소부티르산 무수물을 포함하는 증기 유출물(vapor effluent)을 생성시키는 단계;

[0047] (2) 증기 유출물을 신속하게 냉각시켜 아이소부티르산 및 아이소부티르산 무수물을 응축시키고, 다이메틸케텐 증기로부터 응축물을 분리하는 단계;

[0048] (3) 흡수 구역에 다이메틸케텐 증기를 공급하고, 다이메틸케텐 증기를 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이올을 포함하는 용매와 접촉 및 그 중에 용해시켜, 용매 중의 다이메틸케텐의 용액을 포함하는 유출물을 생성시키는 단계;

[0049] (4) 이합체화 구역에 흡수 구역 유출물을 공급하고, 다이메틸케텐을 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이올로 전환시켜, 본질적으로 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄다이올로 구성된 유출물을 생성시키는 단계; 및

[0050] (5) 수소첨가 구역에 이합체화 구역 유출물을 공급하고, 수소첨가 조건의 압력 및 온도 하에서 유출물을 지지된 수소첨가 촉매와 접촉시켜, 본질적으로 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄다이올로 구성된 유출물을 생성시키는 단계

[0051] 를 포함할 수 있다.

[0052] 공정의 첫번째 단계는 열분해 구역에 통상적으로 불활성 기체(예컨대, 질소)와 조합된 아이소부티르산 무수물을 공급하고, 아이소부티르산 무수물을 감압, 예컨대 20 내지 500 torr 하에 약 350 내지 600 °C에서 가열하는 것을 포함한다. 바람직한 조건은 400 내지 500 °C의 온도 및 40 내지 250 torr의 압력이다. 열분해 구역 내에서의 반응물 및 산물의 접촉 또는 체류 시간은, 사용된 온도 및 압력에 따라, 전형적으로 약 0.1 내지 8 초이다.

단계 (1)은 바람직하게 수행되어 30% 이상, 바람직하게는 약 50 내지 90%의 평균 부티르산 무수물 전환을 달성한다.

- [0053] 공정의 두번째 단계는 열분해 유출물을 신속하게 냉각시켜 열분해 반응의 산물에 의한 아이소부티르산 및 미반응된 부티르산 무수물을 응축시키고, 다이메틸케텐 증기로부터 응축된 액체를 분리시켜 아이소부티르산 및 다이메틸 케텐의 반응을 최소화하는 것을 포함한다. 증기의 냉각은 통상적인 장치, 예컨대 하나 이상의 열교환기 또는 효율적인 열 제거를 제공하는 외부 냉각 사이클론(externally cooled cyclone)을 사용하여 수행될 수 있다. 두번째 단계에 필요한 냉각은 일반적으로 열분해 유출물의 온도를 40 °C 이상, 바람직하게는 약 20 내지 30 °C로 감소시켜야 한다. 응축된 아이소부티르산 및 아이소부티르산 무수물은 통상의 기체 액체 분리 수단, 예컨대 하나 이상의 사이클론에 의해, 기상의 다이메틸케텐으로부터 분리될 수 있다. 감압 하에 열분해 단계가 수행되는 경우, 두번째 단계의 온도 감소 및 분리는 일반적으로 열분해 구역 내의 압력과 실질적으로 동일한 압력에서 수행된다.
- [0054] 세번째 단계에서, 두번째 단계로부터의 매우 휘발성인 다이메틸케텐 증기는 진공 펌프에 의해 끌려와 흡수 구역에 공급되고, 다이메틸케텐 증기를 액체(용융된) 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이온을 포함하는 불활성 용매와 접촉 및 그 중에 용해시킨다. 진공 15 펌프는 열분해 또는 크래킹의 압력을 감소시키기 위해 사용되고, 분리 구역을 냉각하는 것은 바람직하게는 액체 봉인이 요구되지 않는 유형이다. 흡수 구역은 전형적으로 약 100 내지 150 °C, 바람직하게는 약 115 내지 120 °C의 온도 및 약 1 내지 3 절대기압에서 작동되어, 액상 중에 다이온 추출용제를 유지한다. 본질적으로 다이온에 의해 흡수된 모든 다이메틸케텐은 다이온으로 이합체화된다. 흡수 구역 내의 압력을 증가시키는 것은 일반적으로 다이메틸케텐 흡수의 증가를 야기할 것이다.
- [0055] 흡수 구역은 다이메틸케텐 증기와 액체 용매 간의 밀접한 접촉을 제공하는 장치를 포함한다. 예를 들어, 장치는 하나 이상의 포장 물질 또는 트레이를 장착한 컬럼으로 구성될 수 있으며, 이때 다이메틸케텐 증기는 컬럼의 저부에 또는 저부 가까이에서 공급되고 용매는 컬럼의 상부에 또는 상부 가까이에서 공급되어, 하강하는 액체 용매에 의해 상승하는 기체의 용해를 야기한다. 흡수제(absorber)를 통과하는 다이온의 유속은 바람직하게는 다이메틸케텐의 4% 용액으로 주어진다.
- [0056] 네번째 단계의 이합체화 구역은 단계 (3)의 유출물이 약 120 내지 140 °C의 온도에서 유출물 중의 모든 다이메틸케텐이 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄다이온으로 실질적으로 전환되기에 충분한 시간, 예컨대 약 50 내지 80 분의 체류 시간 동안 유지되도록 하는 임의의 장치를 포함할 수 있다. 따라서, 이합체화 구역은 단계 (3)의 유출물의 가열 수단을 장착한 교반 용기로 구성될 수 있다. 이합체화 구역의 산물 유출물은 본질적으로 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄다이온으로 구성된다. 흡수 구역에 공급된 다이메틸케텐의 양에 상응하는 산물 다이온 약간이 수소첨가 구역에 공급된다. 남아있는 다이온은 흡수 구역으로 재순환된다.
- [0057] 최종 단계는 단계 (4) 유출물 중에 존재하는 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄다이온의 수소첨가를 포함하며, 이때 유출물은 수소첨가 촉매, 즉, 카보닐 화합물을 그의 상응하는 알코올로 수소첨가시키는 것을 촉진하는 데에 효과적인 촉매(예컨대, 비제한적으로, 라니 니켈(Raney nickel), 라니 코발트 몰리브덴 촉진된 니켈, 구리 크로마이트 및 지지된 VIII족 금속)의 존재 하에서 수소첨가 조건의 압력 및 온도에서 수소와 접촉된다. 수소첨가는 바람직하게는 지지된 촉매, 예컨대 알루미늄나 상의 니켈, 실리카 상의 니켈, 탄소 또는 알루미늄나 상의 루테튬, 알루미늄나 상의 백금 및 탄소 상의 백금의 존재 하에서 수행된다. 지지된 니켈 65 촉매가 특별히 바람직하다. 수소첨가 조건은 130 내지 200 °C의 범위의 온도 및 약 100 내지 2000 psig 범위의 압력으로부터 선택될 수 있다. 상기 조건은 바람직하게는 130 내지 180 °C 및 약 300 내지 400 psig 범위이다.
- [0058] 상술된 방법에 따른 수소첨가 단계로부터 수득한 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄다이올은 통상의 증류 및 또는 결정화 방법에 의해 단리될 수 있다. 필요한 경우, 산물 다이올은, 임의적으로 감압 하에서, 증류되어 실질적으로 순수한 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄다이올을 수득할 수 있다.
- [0059] 다이메틸케텐은 약 350 내지 450 °C의 온도 및 500 torr 미만의 압력에서 아이소부티르산 무수물과 1 초 초과 동안 접촉함으로써 제조될 수 있다. 보다 낮은 온도의 사용은 공정 비용을 감소시키는 것뿐만 아니라, 보다 적은 분해 산물의 형성을 야기함으로써, 전환된 아이소부티르산 무수물을 기준으로 다이메틸케텐의 수율을 증가시킨다. 본 발명의 실시양태는 350 내지 450 °C의 온도 및 약 50 내지 250 torr의 압력에서, 바람직하게는 약 0.01 내지 10 초의 접촉 시간을 사용한다.
- [0060] TACD 화합물을 포함하는 조성물은, TACD 조성물의 중량을 기준으로, 15 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 90

중량% 이상, 또는 95 중량% 이상, 또는 97 중량% 이상, 또는 98 중량% 이상, 또는 99 중량% 이상의 양으로 존재하는 TACD를 가질 수 있고, 이는 폴리하이드록실 성분(i)(b), 또는 이산 성분(ii), 또는 설포단량체(iii)와 조합하기 전, TACD 조성물 중의 모든 성분이다.

[0061] TACD 조성물은 설포폴리에스터를 제조하기 위해 사용된 약간의 통상적인 폴리하이드록실 화합물(i)(b)을 대체한다. 폴리하이드록실 성분의 일부로서 TACD를 사용함으로써, 설포폴리에스터의 수분산성이 TACD 화합물이 없는 동일한 설포폴리에스터에 비해 개선된다. 이는 유연성을 제공하여 큰 수분산성을 제공하는 설포폴리에스터를 사용하게 하거나, 설포폴리에스터 중의 설포단량체의 양을 낮추어 설포폴리에스터를 함유하는 경화 코팅의 내수성을 개선하는 반면에, 동등한 수준의 수분산성을 제공하는 이점을 갖는다. 예를 들어, 설포폴리에스터는 에틸렌 글리콜 또는 다른 친수성 기 없이 제조될 수 있으나, 이러한 설포폴리에스터는 수분산성을 유지하기 위해 다량의 설포단량체를 요구하며, 코팅의 내수성을 저하시키는 단점이 수반된다. TACD를 사용함으로써, 우수한 수분산성을 획득할 수 있는 반면에, 설포단량체의 함량을 증가시킬 필요성을 방지하여 우수한 내수성을 또한 획득할 수 있다.

[0062] TACD 화합물이 설포폴리에스터의 수분산성을 개선하였다는 발견은 놀라웠다. 예를 들어, 에틸렌 글리콜은 친수성이며 소정의 산소:탄소 비를 갖는다. TACD의 산소:탄소 비는 에틸렌 글리콜의 비보다 낮으므로, 이에 기초하여 TACD는 에틸렌 글리콜과 유사한 수준의 수분산성을 제공하지 않을 것이라고 예상할지도 모른다. TACD가 이러한 장점을 제공하는 이유는 명확하지 않다. 또한, 단일 폴리하이드록실 단량체로서 에틸렌 글리콜을 사용하는 것은, 설포폴리에스터를 수분산성 있게 하는 반면, 에틸렌 글리콜의 친수성 성질에 기인한 가수분해에 대한 민감도 또한 증가시킨다. 따라서, 약간의 에틸렌 글리콜 단량체를 공단량체(co-monomer)로서 TACD로 대체함에 의해 설포폴리에스터 단량체의 양이 유지되어 가수분해에 대한 코팅의 저항성을 개선하는 반면, 동등한 수준의 수분산성을 획득할 수 있다.

[0063] 사용된 TACD 단량체 잔기의 양은, 폴리하이드록실 성분의 물을 기준으로, 2 몰% 이상의 설포폴리에스터 중에 존재하는 양을 제공하기에 충분하다. 예를 들어, TACD 화합물의 양은, 폴리하이드록실 성분의 물을 기준으로, 4 몰% 이상, 또는 5 몰% 이상, 또는 7 몰% 이상, 또는 10 몰% 이상, 또는 15 몰% 이상, 또는 20 몰% 이상, 또는 25 몰% 이상, 또는 30 몰% 이상, 또는 35 몰% 이상, 또는 40 몰% 이상, 또는 45 몰% 이상일 수 있다. 범위의 상한에 있는 TACD 화합물의 양은 특별히 제한되지 않으나, 현실적으로 60 몰%를 초과할 필요가 없거나, 57 몰%를 초과하지 않거나, 55 몰%를 초과하지 않거나, 53 몰%를 초과하지 않거나, 50 몰%를 초과하지 않거나, 45 몰%를 초과하지 않거나, 40 몰%를 초과하지 않거나, 35 몰%를 초과하지 않거나, 30 몰%를 초과하지 않는다.

[0064] 설포폴리에스터 중에 존재하는 TACD의 잔기의 양은, 설포폴리에스터 중의 모든 잔기의 물을 기준으로, 1 몰% 이상, 또는 2 몰% 이상, 또는 2.5 몰% 이상, 또는 3.5 몰% 이상, 또는 5 몰% 이상, 또는 7.5 몰% 이상, 또는 10 몰% 이상, 또는 12.5 몰% 이상, 또는 15 몰% 이상, 또는 17.5 몰% 이상, 또는 20 몰% 이상, 또는 22.5 몰% 이상이다. 범위의 상한에 있는 TACD 화합물의 양은 특별히 제한되지 않으나, 설포폴리에스터 중의 모든 잔기의 물을 기준으로, 현실적으로 30 몰%를 초과할 필요가 없거나, 27.5 몰%를 초과하지 않거나, 26 몰%를 초과하지 않거나, 25 몰%를 초과하지 않거나, 22.5 몰%를 초과하지 않거나, 20 몰%를 초과하지 않거나, 17.5 몰%를 초과하지 않거나, 15 몰%를 초과하지 않는다.

[0065] 폴리하이드록시 성분의 잔기 중에 존재하는 TACD 잔기의 양의 범위의 예는 2 내지 60 몰%, 또는 5 내지 60 몰%, 또는 10 내지 60 몰%, 또는 15 내지 60 몰%, 또는 20 내지 60 몰%, 또는 25 내지 60 몰%, 또는 30 내지 60 몰%, 또는 2 내지 55 몰%, 또는 5 내지 55 몰%, 또는 10 내지 55 몰%, 또는 15 내지 55 몰%, 또는 20 내지 55 몰%, 또는 25 내지 55 몰%, 또는 30 내지 55 몰%, 또는 2 내지 50 몰%, 또는 5 내지 50 몰%, 또는 10 내지 50 몰%, 또는 15 내지 50 몰%, 또는 20 내지 50 몰%, 또는 25 내지 50 몰%, 또는 30 내지 50 몰%, 또는 2 내지 45 몰%, 또는 5 내지 45 몰%, 또는 10 내지 45 몰%, 또는 15 내지 45 몰%, 또는 20 내지 45 몰%, 또는 25 내지 45 몰%, 또는 30 내지 45 몰%, 또는 2 내지 40 몰%, 또는 5 내지 40 몰%, 또는 10 내지 40 몰%, 또는 15 내지 40 몰%, 또는 20 내지 40 몰%, 또는 25 내지 40 몰%, 또는 30 내지 40 몰%를 포함한다. 설포폴리에스터 중의 모든 잔기의 물을 기준으로 적합한 범위는 이들 수치 범위를 반으로 나눈 각각의 값이다.

[0066] TACD 이외의 적합한 폴리하이드록실 화합물(i)(b)은 둘 이상의 하이드록실 기를 갖고, 이온성 설포네이트 기를 갖지 않으며, TACD 이외의 화합물인 화합물을 포함한다. 이러한 화합물의 예는 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올 (네오펜틸 글리콜 또는 NPG), 1,2-사이클로hexan-다이메탄올, 1,3-사이클로hexan다이메탄올, 1,4-사이클로hexan다이메탄올, 2,2,4-트라이메틸-1,3-펜탄다이올, 하이드록시피발릴 하이드록시피발레이트, 2-메틸-1,3-프로판다이올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판다이올, 2-에틸-2-아이소부틸-1,3-프로판다이올, 1,3-부탄다이올,

1,4-부탄다이올, 1,5-펜탄다이올, 1,6-헥산다이올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,6-헥산다이올, 1,10-데칸다이올, 1,4-벤젠다이메탄올, 수소첨가된 비스페놀 A, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 1,1,1-트라이메틸올 프로판, 1,1,1-트라이메틸올 에탄, 글리세린, 펜타에리스리톨, 에리스리톨, 트레이톨, 다이펜타에리스리톨, 소르비톨 등을 포함한다.

[0067] 설포폴리에스터 중에 존재하는 TACD 조성물(i)(a) 이외의 폴리하이드록실 화합물(i)(b)의 잔기의 함량은, 폴리하이드록실 성분(i)의 총 몰을 기준으로 하는 각각의 경우에, 40 몰% 이상, 또는 45 몰% 이상, 또는 50 몰% 이상, 또는 55 몰% 이상, 또는 60 몰% 이상, 또는 65 몰% 이상, 또는 70 몰% 이상, 또는 75 몰% 이상, 또는 80 몰% 이상, 또는 85 몰% 이상; 및 98 몰% 이하, 또는 96 몰% 이하, 또는 95 몰% 이하, 또는 93 몰% 이하, 또는 90 몰% 이하, 또는 85 몰% 이하, 또는 80 몰% 이하, 또는 75 몰% 이하, 또는 70 몰% 이하, 또는 65 몰% 이하, 또는 60 몰% 이하, 또는 55 몰% 이하이다. 예를 들어, 범위는 40 내지 98 몰%, 또는 45 내지 98 몰%, 또는 50 내지 98 몰%, 또는 내지 98 몰%, 또는 60 내지 98 몰%, 또는 65 내지 98 몰%, 또는 70 내지 98 몰%, 또는 40 내지 95 몰%, 또는 40 내지 90 몰%, 또는 40 내지 85 몰%, 또는 40 내지 80 몰%, 또는 40 내지 75 몰%, 또는 40 내지 70 몰%, 또는 40 내지 65 몰%, 또는 40 내지 60 몰%, 또는 45 내지 95 몰%, 또는 45 내지 90 몰%, 또는 45 내지 85 몰%, 또는 45 내지 80 몰%, 또는 50 내지 95 몰%, 또는 50 내지 90 몰%, 또는 50 내지 85 몰%, 또는 50 내지 80 몰%를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0068] 바람직하게는, 폴리하이드록실 성분(i)(b)은 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올(네오펜틸 글리콜 또는 NPG), 1,3-사이클로헥산다이메탄올, 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM), 2,2,4-트라이메틸-1,3-펜탄다이올, 하이드록시피발릴 하이드록시피발레이트, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판다이올, 2-메틸-1,3-프로판다이올, 트라이메틸올 프로판 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 한 예에서, 폴리하이드록실 성분은 (a) TACD 및 (b) NPG 및 CHDM 중 하나, 및 임의적으로 에틸렌 글리콜 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0069] 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 등이 폴리하이드록실 성분으로서 사용될 수 있지만, 사용된다 하더라도, 바람직하게는 소량으로 사용된다. 따라서, 설포폴리에스터 중합체는, 폴리하이드록실 화합물의 총 몰을 기준으로, 50 몰% 이하, 또는 40 몰% 이하, 또는 30 몰% 이하, 또는 20 몰% 이하, 또는 15 몰% 이하, 또는 10 몰% 이하, 또는 5 몰% 이하, 또는 3 몰% 이하의, 하기 구조에 의해 대표되는 단일 단위 또는 반복 단위를 갖는 폴리하이드록실 화합물의 잔기를 함유할 수 있다:

[0070] $-(OCH_2-CHR)-$

[0071] 상기 식에서,

[0072] R은 H 또는 C₁-C₄ 알킬이다.

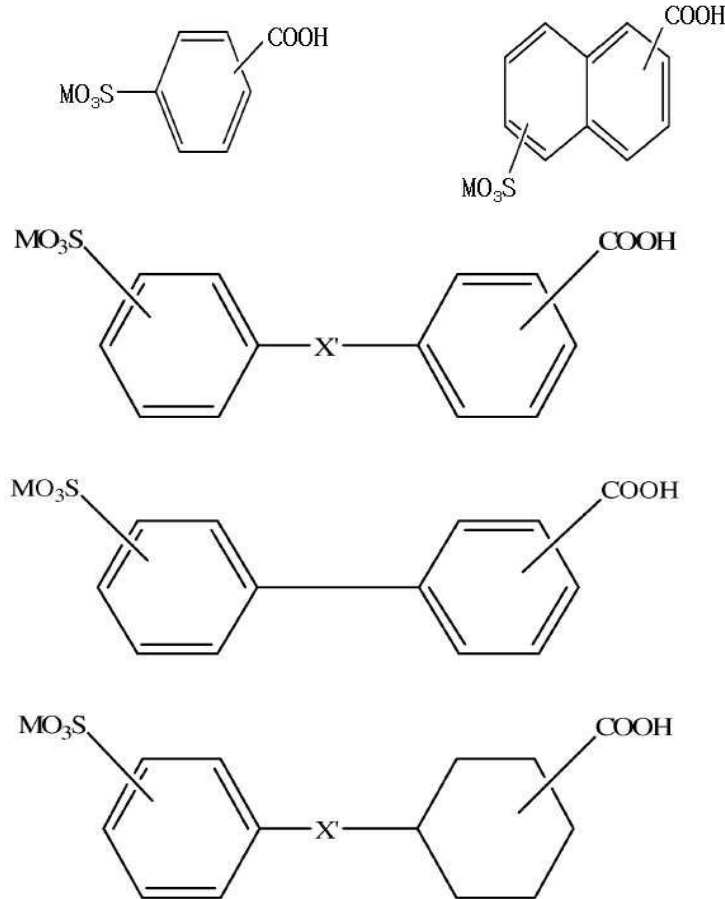
[0073] 또한, 설포폴리에스터는, 필요에 따라, 모든 단량체의 총 몰을 기준으로, 0 초과 약 25 몰% 이하의, 3 개 이상의 작용기를 갖는 분지형 단량체를 포함할 수 있으며, 이때 작용기는 하이드록실, 카복실 또는 이들의 조합이다. 분지형 단량체의 비제한적인 예는 1,1,1-트라이메틸올 프로판, 1,1,1-트라이메틸올 에탄, 글리세린, 펜타에리스리톨, 에리스리톨, 트레이톨, 다이펜타에리스리톨, 소르비톨, 트라이멜리트산 무수물, 파이로멜리트산 이무수물, 다이메틸올 프로피온산 또는 이들의 조합이다. 분지형 단량체 농도 범위의 추가 예는 0 초과 약 20 몰% 이하 및 0 초과 약 10 몰% 이하이다. 분지형 단량체의 존재는 본 발명의 설포폴리에스터에 많은 가능한 이점을 야기할 수 있으며, 이는 유동성, 용해도 및 인장 특성을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 일정한 분자량에서, 분지형 설포폴리에스터는, 선형 유사체에 비해, 후중합 가교 결합 반응(post-polymerization crosslinking)을 용이하게 하는 말단기의 더 큰 농도를 가질 것이다. 그러나, 고농도의 분지화제에서, 설포폴리에스터는 그 합성 동안 겔화되기 쉽다. 본 발명의 선형 또는 분지형 설포폴리에스터를 사용하는 가교 결합을 위한 적합한 가교제(crosslinker)는, 각각 당업계에 공지된, 요소/포름알데하이드 유형, 멜라민/포름알데하이드 유형 및 아이소시아네이트 유형 가교제를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 요소/포름알데하이드 유형 및 멜라민/포름알데하이드 유형 가교제는 다수의 $-N(CH_2OR)_2$ 작용기(이때, R은 C₁-C₄ 알킬 기, 바람직하게는 메틸 기임)를 갖는다. 적합한 가교제의 예는 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 메틸렌 비스(4-사이클로헥실 아이소시아네이트), 아이소포론 다이아이소시아네이트, 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트, 바이하이듀어(Bayhydur, 등록상표) 친수성 폴리아이소시아네이트(바이엘(BAYER)), 헥사메톡시메틸멜라민, 테트라메톡시메틸벤조구아닌, 테트라메톡시메틸요소 및 혼합된 부톡시/메톡시 치환된 멜라민 또는 요소를 포함하나, 이

에 제한되지 않는다.

- [0074] 설포폴리에스터는, 모든 단량체의 총 물을 기준으로, 5 몰% 미만, 또는 3 몰% 미만, 또는 2 몰% 미만, 또는 1 몰% 미만, 또는 0.5 몰% 미만의, 3 개 이상의 작용기를 갖는 분지형 단량체의 잔기를 함유할 수 있다.
- [0075] 또한, 설포폴리에스터는 (ii) 산 성분으로부터 제조된다. 산 성분은 (ii)(a) 다이카복시산 화합물 및 (ii)(b) 설포단량체를 포함한다.
- [0076] 다이카복시산 화합물(ii)(a)은, 폴리하이드록실 성분을 사용하여 에스터 결합(ester linkage)을 형성하는 것이 가능한, 둘 이상의 카복시산 기, 이들의 유도체 및 이들의 조합을 갖는 화합물이다. 예를 들어, 폴리에스터는 폴리하이드록실 화합물 및 다이카복시산의 유도체, 예를 들어, 이산의 다이메틸 에스터 또는 다른 다이알킬 에스터, 또는 이산 염화물 또는 다른 이산 할로겐화물, 또는 산 무수물을 사용함으로써 합성될 수 있다.
- [0077] 사용될 수 있는 다이카복시산의 예는 지방족 다이카복시산, 지환족 다이카복시산, 방향족 다이카복시산, 이들 각각의 유도체 또는 이들 산의 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 따라서, 적합한 다이카복시산은 아이소프탈산(또는 다이메틸 아이소프탈레이트), 테레프탈산(또는 다이메틸 테레프탈레이트), 프탈산, 프탈산 무수물, 1,4-사이클로헥산다이카복시산, 1,3-사이클로헥산다이카복시산, 헥사하이드로프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 테트라클로로프탈산 무수물, 도데칸디오산, 세박산, 아젤라산, 말레산 또는 무수물, 푸마르산, 숙신산 무수물, 숙신산, 아디프산, 2,6-나프탈렌다이카복시산, 글루타르산, 이타콘산(itatonic acid), 다이글리콜산, 2,5-노보난다이카복시산, 1,4-나프탈렌다이카복시산, 2,5-나프탈렌-다이카복시산, 다이펜산; 4,4'-옥시다이벤조산, 4,4'-설포닐다이벤조산 및 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0078] 바람직하게는, 다이카복시산 화합물은 아이소프탈산(또는 다이메틸 아이소프탈레이트), 테레프탈산(또는 다이메틸 테레프탈레이트), 프탈산, 프탈산 무수물, 아디프산, 1,4-사이클로헥산다이카복시산, 1,3-사이클로헥산다이카복시산, 헥사하이드로프탈산 무수물, 2,6-나프탈렌다이카복시산(또는 다이메틸 2,6-나프탈렌다이카복실레이트) 또는 이들의 혼합물이다.
- [0079] 다이카복시산 성분은, 바람직하게는, 아이소프탈산(또는 다이메틸 아이소프탈레이트), 테레프탈산(또는 다이메틸 테레프탈레이트) 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0080] 설포폴리에스터 합성 동안, TACD는 다량의 이산, 예컨대 IPA 및/또는 TPA의 존재 하에서 분해되기 쉬운 경향이 있다. 이 문제는 하나 또는 모든 카복시산 작용기를 이산, 예컨대 다이메틸 아이소프탈레이트(DMI) 또는 다이메틸 테레프탈레이트(DMT)의 다이메틸 에스터로 대체함으로써 제거될 수 있다. 따라서, 고온에서의 중축합 반응에서, DMI 및 DMT는 IPA 및 TPA 대신 다이카복시산 화합물(ii)(a)로서 사용될 수 있거나, 다이카복시산 화합물(ii)(b)의 물을 기준으로, 50 몰% 초과 양으로 존재하는 성분으로서 사용될 수 있다.
- [0081] 다이카복시산 메틸 에스터가 언급되었음에도 불구하고, 고차 알킬 에스터, 예컨대 에틸, 프로필, 아이소프로필, 부틸 등을 포함하는 것이 또한 용인된다. 또한, 방향족 에스터, 특히 페닐이 사용될 수 있다.
- [0082] 다이카복시산 외에, 단작용성(monofunctional) 또는 다작용성(polyfunctional acid) 카복시산(3 개 이상의 카복시산 기)이 사용될 수 있다. 트라이카복시산은, 예를 들어, 트라이멜리트산 무수물일 수 있다. 단작용성 산은, 예를 들어, 벤조산, t-부틸벤조산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 헥산산, 베르사트산(versatic acid), 옥탄산 또는 다른 C₂-C₂₀ 산 또는 불포화된 지방산, 예컨대 탈로우산, 리놀레산, 리놀렌산, 올레산, 소야산(soya acid), 아마인산, 크로톤산, 톨유 지방산, 로진산 및 이들의 혼합물 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0083] 설포폴리에스터는, 산 성분의 총 물을 기준으로, 80 몰% 이상, 85 몰% 이상, 90 몰% 이상, 92 몰% 이상, 94 몰% 이상, 95 몰% 이상, 96 몰% 이상; 또는 97 몰% 이하, 95 몰% 이하, 93 몰% 이하, 91 몰% 이하, 85 몰% 이하의 양으로 존재하는 다이카복시산 화합물 (및/또는 유도체) 잔기를 함유한다.
- [0084] 또한, 설포폴리에스터는 (ii)(b) 설포단량체를 폴리하이드록실 성분 및/또는 다이카복시산 (및/또는 유도체) 화합물과 반응시킴으로써 수득된다. 설포단량체는 하나 이상의 카복시산 기를 함유할 수 있고, 하나 이상의 -SO₃⁻ 기를 함유하며, 또한 임의적으로 하이드록실 기를 함유할 수 있다. 단작용성 설포단량체는 하나의 카복시산 기 또는 이의 유도체를 함유한다. 이작용성(difunctional) 설포단량체는 2 개의 카복시산 기 (또는 이의 유도체), 또는 하이드록실 기 및 카복시산 기 (또는 이의 유도체)의 조합을 함유한다. 임의적으로, 설포단량체는 하기에 논의된 바와 같이 사전 반응된다.

- [0085] 설포단량체는 설포네이트 기($-SO_3^-$)를 함유한다. 이 기는 염의 형태여서 설포단량체가 방향족 또는 지환족 핵에 부착된 $-SO_3M$ 기(이때, M은 설포네이트 염의 양이온임)를 함유할 수 있다. M은 수소 또는 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 또는 전이 금속 이온일 수 있다. 적합한 금속 양이온의 예는 Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} , Fe^{++} 또는 Fe^{+++} 등을 포함한다. 그 대신에, 예를 들어 미국특허 제4,304,901호에 기재된 바와 같이, 설포네이트 염의 양이온은 비금속, 예컨대 질소성 염기일 수 있다. 질소-계 양이온은 질소-함유 염기로부터 유도되고, 이는 지방족, 지환족 또는 방향족 화합물일 수 있다. 이러한 질소-함유 염기의 예는 암모니아, 다이메틸에탄올아민, 디에탄올아민, 트라이에탄올아민, 피리딘, 모폴린 및 피페리딘을 포함한다. 질소-계 설포네이트 염을 함유하는 단량체는 전형적으로 용융물 중에서 중합체를 제조하기 위해 요구되는 조건에서 열적으로 안정하지 않기 때문에, 질소-계 설포네이트 염 기를 함유하는 설포폴리에스터의 유용한 제조 방법은 알칼리 금속 염 형태의 설포네이트 기의 요구량을 함유하는 중합체를 물 중에 분산시키거나 소산(dissipate)시키거나 용해시킨 후, 알칼리 금속 양이온을 질소-계 양이온으로 교환시키는 것이다.
- [0086] 1 가 알칼리 금속 이온이 설포네이트 염의 양이온으로 사용되는 경우, 수득된 설포폴리에스터는 중합체 중의 설포단량체의 함량, 물의 온도, 설포폴리에스터의 표면적/두께 등에 따른 분산액의 비율로 물에 완전히 분산될 수 있다. 2 가 금속 이온이 사용되는 경우, 수득된 설포폴리에스터는 냉수에 의해 쉽게 분산되지 않으나, 온수에 의해 보다 쉽게 분산된다. 단일 중합체 조성물 내에서 하나 이상의 반대 이온의 이용이 가능하고, 이는 제조로 수득된 물건의 물-반응성을 맞추거나 미세조정하는 수단을 제공할 수 있다. 설포단량체 잔기의 예는 설포네이트 염 기가 방향족 산 핵, 예를 들어, 벤젠, 나프탈렌, 다이페닐, 옥시다이페닐, 설포닐다이페닐 및 메틸렌다이페닐; 또는 지환족 고리, 예를 들어, 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 사이클로부틸, 사이클로헵틸 및 사이클로옥틸에 부착된 단량체 잔기를 포함한다. 본 발명에서 사용될 수 있는 설포단량체 잔기의 다른 예는 설포프탈산, 설포테레프탈산, 설포아이스프탈산 또는 이들의 조합의 금속 설포네이트 염이다. 사용될 수 있는 설포단량체의 다른 예는 5-소디오설포아이스프탈산 및 이의 에스터이다.
- [0087] 설포단량체는 당업계에 널리 공지된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 설포네이트 기가 방향족 고리에 부착된 설포단량체는 방향족 화합물을 발연황산으로 설포화시켜 상응하는 설포산을 수득한 후, 금속 산화물 또는 염기, 예를 들어 나트륨 아세테이트와 반응시켜 설포네이트 염을 제조함으로써 제조될 수 있다. 다양한 설포단량체의 제조 절차가, 예를 들어, 미국특허 제3,779,993호, 제3,018,272호 및 제3,528,947호에 기재되어 있고, 이들 제조 절차는 본원에 참조로서 포함되어 있다.
- [0088] 또한, 중합체가 분산된 형태인 경우, 예를 들어, 나트륨 설포네이트 염 및 이온 교환 방법을 사용하여, 나트륨을 다른 이온(예컨대, 아연)으로 대체함으로써 폴리에스터를 제조하는 것이 가능하다. 이온 교환 절차의 이 유형은, 중합체 반응물의 용융상(melt-phase)에 통상적으로 더 용해되는 한에 있어서는, 일반적으로 2 가 염을 사용하여 중합체를 제조하는 것보다 우수하다.
- [0089] $-SO_3^-$ 기가 부착될 수 있는 방향족 또는 지환족 핵의 예는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 다이페닐, 옥시다이페닐, 설포닐-다이페닐, 메틸렌다이페닐 등을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0090] 바람직한 설포단량체는 설포아이스프탈산, 설포테레프탈산, 설포프탈산, 4-설포-나프탈렌-2,7-다이카복시산 또는 이의 유도체의 금속 염, 예컨대 나트륨, 리튬 또는 칼륨 염을 포함한다. 바람직한 설포단량체의 보다 구체적인 예는 5-소디오설포아이스프탈산 또는 이의 유도체, 예컨대 다이메틸 5-소디오설포아이스프탈레이트를 포함한다. 다른 단량체는 리튬 5-설포아이스프탈산, 다이메틸 리튬 5-설포아이스프탈레이트, 칼륨 5-설포아이스프탈산 및 다이메틸 칼륨 5-설포아이스프탈레이트를 포함한다.

[0091] 설포단량체의 다른 예는 하기 화학식에 의해 대표되는 것들을 포함한다:



[0092]

[0093] 상기 식에서,

[0094] X'는 CH₂, SO₂ 또는 O이고,

[0095] M은 상기 정의된 바와 같다.

[0096] 이러한 설포단량체의 추가적인 예는 미국특허 제3,734,874호에 개시되어 있고, 이들 단량체는 참조로서 본원에 포함되어 있다.

[0097] 임의적으로, 하나 이상의 이온성 설포네이트 기를 함유하는 설포단량체는 폴리올과 사전 반응되어, 차후의 설포폴리에스터 중합체 합성을 위한 폴리올(예컨대, 다이올) 설포단량체 부가물을 생성할 수 있다. 예를 들어, 단작용성 설포단량체는 3 개 이상의 하이드록실 기를 함유하는 폴리올과 사전 반응할 수 있다. 사전 반응하는 경우, 설포단량체 상의 카복시산 기는 폴리올과 완전히 반응될 수 있거나, 오직 부분적으로 반응될 수 있거나, 또는 이들의 조합되어, 부분적으로 및 완전히 반응된 설포단량체 화합물의 분포를 갖는다.

[0098] 단작용성 설포단량체와 사전 반응될 수 있는 폴리올의 예는 트라이메틸올프로판, 트라이메틸올에탄, 글리세롤, 펜타에리스리톨 및 에리스리톨을 포함한다. 폴리올 설포단량체 부가물이 이작용성 설포단량체를 폴리올과 반응 시킴으로써 제조되는 경우, 폴리올은 바람직하게는 다이올이다. 다이올의 적합한 예는 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올(네오펜틸 글리콜), 1,3-사이클로헥산다이메탄올, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 2,2,4-트라이메틸-1,3-헥탄다이올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판다이올, 하이드록시피발릴 하이드록시피발레이트, 2-메틸-1,3-프로판다이올, 1,4-부탄다이올 및 1,6-헥산다이올을 포함한다.

[0099] 설포폴리에스터를 제조하기 위해 사용된 설포단량체의 양 또는 설포폴리에스터 중에 존재하는 설포단량체 잔기의 양은, 산 성분의 총 물을 기준으로, 3 몰% 이상, 또는 5 몰% 이상, 또는 7 몰% 이상, 또는 8 몰% 이상, 또는 9 몰% 이상; 또는 20 몰% 이하, 또는 15 몰% 이하, 또는 12 몰% 이하, 또는 10 몰% 이하, 또는 8 몰% 이하, 또는 6 몰% 이하, 또는 5 몰% 이하의 양일 수 있다.

[0100] 설포폴리에스터는 상기 언급된 임의의 양의 임의의 성분의 반응 산물일 수 있다.

- [0101] 또한, 설포폴리에스터는
- [0102] (i) a. 폴리하이드록실 성분의 물을 기준으로 2 내지 60 몰%, 또는 10 내지 50 몰% 범위의 양으로 존재하는 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-다이올(TACD), 및
- [0103] b. 폴리하이드록실 성분의 물을 기준으로 40 내지 98 몰%, 또는 50 내지 90 몰% 범위의 누적량으로 존재하는, 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 폴리하이드록실 화합물
- [0104] 을 포함하는 폴리하이드록실 성분; 및
- [0105] (ii) a. 산 성분의 물을 기준으로 85 내지 95 몰%, 또는 87 내지 91 몰%의 누적량으로 존재하는, 아이소프탈산 (또는 다이메틸 아이소프탈레이트 또는 다른 유도체), 테레프탈산(또는 다이메틸 테레프탈레이트 또는 다른 유도체) 또는 이들의 혼합물, 및
- [0106] b. 산 성분의 물을 기준으로 5 내지 15 몰%, 또는 9 내지 13 몰% 범위의 양으로 존재하는 설포단량체를 포함하는 산 성분
- [0108] 의 반응 산물일 수 있다.
- [0109] 설포폴리에스터는 약 30 mg KOH/g 미만의 산가(acid number) 및 약 800 내지 약 15,000 g/몰의 수평균분량을 가질 수 있다. 설포폴리에스터는 약 0.1 dL/g 이상, 바람직하게는 약 0.2 내지 0.3 dL/g, 가장 바람직하게는 약 0.3 dL/g 초과와 고유 점도(이하, "Ih.V."로 축약됨)를 가질 수 있으며, 이는 25 °C 및 용매 100 mL 중의 설포폴리에스터 약 0.5 g의 농도에서 페놀/테트라클로로에탄 용매의 용액의 60/40 중량부에서 측정된다.
- [0110] 또한, 본 발명에서, TACD 및 TACD 이외의 모든 폴리하이드록실 화합물의 물을 기준으로 2 내지 60 몰%의 양으로 존재하는, TACD, 바람직하게는 TMCD의 잔기를 포함하는 설포폴리에스터가 제공된다.
- [0111] 본 발명의 설포폴리에스터는 전형적인 중축합 반응 조건을 사용하여, 적절한 다이카복시산, 에스터, 무수물, 또는 염, 설포단량체, 및 폴리하이드록실 성분의 적절한 혼합물로부터 쉽게 제조된다. 그들은 연속식, 반연속식 및 회분식 방식의 작업으로 제조될 수 있고, 다양한 반응기 유형을 이용할 수 있다. 적합한 반응기 유형의 예는 교반 탱크, 연속 교반 탱크, 슬러리, 관형, 도포형 박막(wiped-film), 강하 경막(falling film) 또는 압출 반응기를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 본원에 사용되는 용어 "연속식"은 중단되지 않는 방식으로 반응물이 도입되고 동시에 산물이 배출되는 공정을 의미한다. "연속식"에 의해, 공정이 작동 중에 실질적으로 또는 완전히 연속적인 것을 의미하고, "회분식" 공정과 대조된다. "연속식"은 어떤 식으로든 공정의 연속 정상적인 중단, 예를 들어, 시동, 반응기 유지 또는 예정된 중단 기간 때문에 이를 막는 것을 의미하지 않는다. 본원에 사용되는 용어 "회분식" 공정은 어떠한 물질도 공급되지 않거나 반응기로부터 제거되는 동안, 모든 반응물을 반응기에 첨가한 후 소정의 과정에 따라 처리되는 공정을 의미한다. 용어 "반연속식"은 반응물 일부를 공정의 시작 시에 충전하고 나머지 반응물은 반응이 진행함에 따라 연속적으로 공급되는 공정을 의미한다. 그 대신에, 반연속식 공정은 또한 하나 이상의 산물이 반응이 진행됨에 따라 연속적으로 제거되는 것을 제외하고, 모든 반응물이 공정의 시작 시에 첨가되는 회분식 공정과 유사한 공정을 포함할 수 있다. 공정은 경제적인 이유로 유리하게는 연속식 공정으로서 작동되고, 너무 긴 시간 동안 고온에서 반응기에 머무를 수 있는 경우, 설포폴리에스터로서 중합체의 우수한 착색을 연출하는 것은 외관이 악화될 수 있다.
- [0112] 예를 들어, 미국특허 제3,018,272호, 제3,075,952호 및 제3,033,822호에 기재된 바와 같이, 다른 방법들이 널리 공지되어 있으며 또한 사용될 수 있음에도 불구하고, 설포단량체는 중합체가 제조되는 반응 혼합물에 직접적으로 가장 자주 첨가된다. 설포단량체, 폴리하이드록실 성분 및 산 성분 중 잔류 성분의 반응은 통상의 폴리에스터 중합 조건을 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 에스터 교환 반응(즉, 다이카복시산 화합물의 에스터 형태로부터)으로써 설포폴리에스터를 제조하는 경우, 반응 방법은 2 단계를 포함할 수 있다. 첫번째 단계에서, TACD 및 다른 폴리하이드록실 화합물을 포함하는 폴리하이드록실 성분, 및 설포단량체 및 다이카복시산 화합물 (예를 들어, 다이메틸 아이소프탈레이트)를 포함하는 산 성분은 고온, 전형적으로 약 150 내지 약 250 °C에서 약 0.5 내지 약 8 시간 동안 약 0.0 내지 약 414 kPa gauge(60 pounds per square inch, "psig") 범위의 압력에서 반응된다. 바람직하게는, 에스터 교환반응을 위한 온도는 약 180 내지 약 230 °C 범위에서 약 1 내지 약 4 시간 동안이고, 바람직한 압력은 약 103 내지 약 276 kPa gauge(15 내지 40 psig)이다. 그 후, 반응 산물은 보다 고온 및 감압 하에서 가열되어 다이올을 제거함으로써 설포폴리에스터를 형성하고, 이는 이들 조건 하에서 쉽게 증발되고, 계로부터 제거된다. 두번째 단계 또는 중축합 단계는, 고유 점도에 의해 결정되는 원하는 중합

도를 갖는 중합체를 수득할 때까지, 보다 고진공 및 고온, 일반적으로 약 230 내지 약 350 °C, 바람직하게는 약 250 내지 약 310 °C, 가장 바람직하게는 약 260 내지 약 290 °C의 범위 하에서 약 0.1 내지 약 6 시간, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 2 시간 동안 계속된다. 증축합 단계는 약 53 내지 약 0.013 kPa(400 내지 0.1 torr) 범위의 감압 하에서 수행될 수 있다. 교반 또는 적절한 조건은 두 단계 모두에서 사용되어 반응 혼합물의 적절한 열전달 및 표면 회복을 보장할 수 있다. 두 단계의 반응은 적절한 촉매, 예를 들어, 알콕시타타늄 화합물, 알칼리 금속 수산화물 및 알코올레이트, 유기 카복시산의 염, 알킬 주석 화합물, 금속 산화물 등에 의해 촉진된다. 바람직하게는, 촉매는 유기 금속산 촉매, 예컨대 주석의 카복실레이트, 예컨대 부틸스탄산(butylstannic acid)이다. 첨가된 촉매량은 당업자가 이해하고 있는 바와 같은 통상적인 실험에 의해 측정될 수 있다. 바람직하게는, 촉매는 반응물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 1.0 중량%의 범위로 첨가된다. 특히, 산 및 에스터의 혼합된 단량체 공급물이 사용되는 경우, 미국특허 제5,290,631호에 기재된 바와 유사한, 3 단계 제조 절차가 또한 사용될 수 있다.

[0113] 에스터 교환 반응 메커니즘에 의한 폴리하이드록실 성분 및 산 성분의 반응이 완료되는 것을 보장하기 위해, 1 몰의 산 성분에 약 1.05 내지 약 2.5 몰의 폴리하이드록실 성분을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 당업자는 산 성분에 대한 폴리하이드록실 성분의 비율이 일반적으로 반응 공정이 일어나는 반응기의 형태에 의해 결정된다는 것을 이해할 것이다.

[0114] 직접적인 에스터화에 의한 설포폴리에스터의 제조, 즉 다이카복시산 성분의 산 형태에서, 설포폴리에스터는 산 성분을 폴리하이드록실 성분과 반응시킴으로써 제조된다. 반응은 약 7 내지 약 1379 kPa gauge(1 내지 200 psig), 바람직하게는 689 kPa(100 psig) 미만의 압력에서 수행되어, 약 1.4 내지 약 10의 평균 중합도를 갖는 저분자량의 선형 또는 분지형 설포폴리에스터 산물을 생성한다. 직접적인 에스터화 반응 동안 사용된 온도는 전형적으로 약 180 내지 약 280 °C, 보다 바람직하게는 약 220 내지 약 270 °C 범위이다. 그 후에, 이 저분자량 중합체는 증축합 반응에 의해 중합될 수 있다.

[0115] 설포폴리에스터는 임의의 유리 전이 온도(이하, "Tg"로 축약됨)를 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 설포폴리에스터는, 당업자에게 널리 공지된 표준 기술, 예컨대 시차주사 열량측정법("DSC")을 이용하여 건조 중합체 상에서 측정된, 25 °C 이상의 Tg를 가진다. 설포폴리에스터의 Tg 측정은 "건조 중합체", 즉, 중합체 시료를 약 200 °C로 가열함으로써 외래 또는 흡수된 물이 제거되고, 실온으로 회복시킨 중합체를 이용하여 수행된다. 전형적으로, 설포폴리에스터는 DSC 장치에서 시료가 물 기화 온도 이상의 온도로 가열되는 제 1 열주사(thermal scan)를 수행하고, 시료를 상기 온도에서 중합체에 흡수된 물의 기화가 완결될 때까지 유지시키고(표시된 바와 같이, 크고 광범위한 흡열), 시료를 실온으로 냉각시킨 다음, Tg 측정값을 얻는 제 2 열주사를 수행함으로써 건조된다. 설포폴리에스터에 나타나는 유리 전이 온도의 추가 예는 30 °C 이상, 35 °C 이상, 40 °C 이상, 50 °C 이상, 60 °C 이상, 65 °C 이상, 80 °C 이상 및 90 °C 이상이다. 다른 Tg가 가능함에 불구하고, 건조 설포폴리에스터의 전형적인 유리 전이 온도는 약 30 °C, 약 48 °C, 약 55 °C, 약 65 °C, 약 70 °C, 약 75 °C, 약 85 °C, 약 90 °C, 약 100 °C 및 약 110 °C이다.

[0116] 본 발명의 설포폴리에스터의 수성 분산액은, 전형적으로 약 60 내지 약 95 °C 범위의 온도 및 상압 하에서, 설포폴리에스터 중합체의 중량을 기준으로 5%의 유기 공용매가 존재하는 물에 수지를 분산시킴으로써 제조된다. 분산 공정은 물 및 공용매의 가열된 혼합물에 수지를 서서히 첨가함으로써 또는 수지 및 공용매의 가열된 혼합물에 물을 서서히 첨가함으로써 수행될 수 있다. 전자의 방법은 고 Tg(예컨대 60 °C 초과)를 갖는 수지에 바람직하며, 이는, 예를 들어, 분쇄기를 이용하여 분쇄될 수 있고, 그 후 가열된 물에 첨가될 수 있다. 저 Tg를 갖는 수지에 있어서, 가열된 수지 혼합물에 물을 첨가하는 것이 바람직하다. 수지 또는 물의 첨가가 완결된 후, 균질한 분산액이 수득될 때까지 계속 교반한다. 공정은 전형적으로 몇 시간이 소요된다. 이 용어에 대해 설포폴리에스터가 용해되어 참용액을 형성할 뿐만 아니라, 설포폴리에스터가 수성 매질 중에 분산되는 조건을 포함하는 것이 의도된다. 종종, 설포폴리에스터 조성물의 통계적 성질로 인해, 단일 설포폴리에스터 시료가 수성 매질 중에 위치하는 경우, 가용 분획 및 분산 분획을 갖는 것이 가능하다.

[0117] 또한, 본 발명에서, TACD 및 TACD 이외의 모든 폴리하이드록실 화합물의 물을 기준으로 2 내지 60 몰%의 양으로 존재하는, TACD, 바람직하게는 TMCD의 잔기를 포함하는 설포폴리에스터가 제공되며, 이때 설포폴리에스터는 TACD의 부존재 하에서 실질적으로 수분산될 수 없다. 설포폴리에스터 중합체의 수성 분산액은 전형적으로 고온 및 상압 하에서 제조된다. 코팅 제제 중에 고체 입자가 존재하는 것은 코팅 결함을 야기할 수 있고 이러한 산물은 상업적으로 실용적이지 못하게 하므로, 수득된 수성 분산액이 실질적으로 고체 미립자 물질을 갖지 않는 것이 중요하다. 설포폴리에스터 중합체의 수분산성은 유기 공용매를 사용하여 수지가 분산되도록 도움으로써 개선될 수 있으나, 수성 제제 중의 유기 용매의 광범위한 사용은 친환경적인 수계 제품이라는 목적에 맞지 않

때문에 바람직하지 않다. 수분산성은 상압에서, 설폴리테의 중량을 기준으로 약 10% 이하의 양으로 존재하는 하나 이상의 유기 공용매의 존재 하에 실질적으로 비분산된 고체 미립자 물질이 존재하지 않는 수성 분산액을 형성하는 설폴리테의 능력으로서 정의된다.

[0118] 따라서, 본 발명에 명시된 분산 공정의 완결 후에 상당량의 수지가 분산되지 않은 채 남아있는 경우, 수분산성이 없다고 여겨진다. 분산 공정 이후, 분산액 중의 비분산된 고체 잔기의 미량의 존재(예를 들어, 분산액의 중량을 기준으로 약 1 중량% 미만)는, 고체가 여과에 의해 쉽게 제거될 수 있기 때문에, 허용가능한 것으로 간주된다. 분산액의 적절한 점도를 얻기 위해 사용된 물의 양에 따라, 분산된 최종 고형분 백분율은 약 25 내지 약 35 %로 변할 수 있다.

[0119] 따라서, 본 발명에서, 또한 수분산성인 설폴리테가 제공되며, 이때 모든 TACD 잔기가 하기 구조에 의해 대표되는 단일 단위 또는 반복 단위를 갖는 것 이외의 폴리하이드록실 화합물로 대체되는 경우, 설폴리테는 수분산성이 아니다:

[0120] $-(OCH_2-CHR)-$

[0121] 상기 식에서,

[0122] R은 H 또는 C₁-C₄ 알킬이다.

[0123] 본 발명의 이점은 설폴리테에 존재하는 다른 단량체 잔기의 백분율 또는 유형으로 인해 설폴리테를 수분산시킬 수 없더라도 TACD를 사용함으로써 수분산적으로 만들 수 있다는 것이다. 설폴리테가 수분산적인지 여부를 측정하기 위하여, 구조 $-(OCH_2-CHR)-$ (이때, R은 H 또는 C₁-C₄ 알킬이고, 수분산성 시험에 사용됨)로 대표되는 단일 단위 또는 반복 단위를 갖는 것 이외의 임의의 폴리하이드록실 화합물로 사용된 TACD의 양을 대체한 것 외에는 동일한 합성 공정 및 방법이 비교로 사용되었다. 이 실시양태에서, TACD의 능력의 이점을 이용하여, 비수분산적 설폴리테에 일지라도 원하는 수분산성을 제공할 수도 있다.

[0124] 또한, 본 발명에서,

[0125] A. 수성 조성물의 중량을 기준으로 25 내지 약 35 중량%의 양으로 존재하고, 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄다이올의 잔기를 함유하는, 설폴리테; 및

[0126] B. 수성 조성물의 중량을 기준으로 65 내지 약 75 중량%의 양으로 존재하는 물

[0127] 을 포함하는 수성 분산액이 제공된다.

[0128] 유기 공용매는 임의적이거나, 존재하는 경우, 분산액의 중량을 기준으로, 0 초과 10 중량%, 또는 20 중량% 이하, 또는 30 중량% 이하의 범위로 존재한다. 바람직하게는, 분산액은 분산액을 여과하기 전에 1 중량% 이하의 비분산된 고체를 함유한다.

[0129] 물과 조합하여 사용될 수 있는 적합한 유기 공용매는 수혼화성(water-miscible) 공용매이다. 이러한 수혼화성 공용매의 예는 알코올, 케톤, 글리콜 에터, 에스터 등을 포함한다. 바람직하게는, 공용매는 저분자량 알코올, 예컨대 C₁-C₈ 알코올, 예를 들어, 에탄올, n-프로판올, 아이소프로판올, n-부탄올, 2-부탄올, 아이소부탄올을 포함한다. 또한, 바람직한 것은 에틸렌 글리콜 모노부틸 에터, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에터, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에터, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에터, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에터, 다이에틸렌 글리콜 모노메틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 모노프로필 에터, 다이프로필렌 글리콜 모노메틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 아세테이트 등; 에틸 아세테이트, 아이소부틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 등; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 프로필 케톤 등을 포함한다.

[0130] 원하는 경우, 궁극적인 용도에서 목적하는 특성에 따라, 설폴리테는 하나 이상의 하나 이상의 보조 중합체와 혼합될 수 있다. 보조 중합체는 용도에 따라 수분산성이거나 아닐 수 있고, 설폴리테와 혼화성 또는 비혼화성일 수 있다. 보조 중합체가 비수분산성인 경우, 설폴리테와의 혼합물은 비혼화성인 것이 바람직하다. 본원에 사용된 용어 "혼화성"은 단일 조성물-의존적 T_g로 표시된 바와 같이, 혼합물이 단일하고 균질한 무정형의 상을 가짐을 의미하도록 의도된다. 예를 들어, 제 2 중합체와 혼화성인 제 1 중합체는, 예를 들어, 미국특허 제6,211,309호에 제시된 바와 같이, 제 2 중합체를 "가소화"하는 데에 사용될 수 있다. 대조적으로, 본원에 사용된 용어 "비혼화성"은 임의로 혼합된 둘 이상의 상을 보여주는 혼합물을 나타내고, 하나 이상의 T_g를 나타낸다. 일부 중합체는 비혼화성일 수 있으나, 설폴리테와 호환될 수 있다. 혼화성 및 비혼화성

중합체 혼합물의 추가의 일반적 설명 및 이의 특성에 대한 다양한 분석적 기법을 문헌[Polymer Blends Volumes 1 and 2, Edited by D.R. Paul and C.B. Bucknall, 2000, John Wiley & Sons, Inc.]에서 발견할 수 있다.

- [0131] 설포폴리에스터와 혼합될 수 있는 수분산성 중합체의 비제한적인 예는 폴리메타크릴산, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리에틸렌-아크릴산 공중합체, 폴리비닐 메틸 에터, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 옥사이드, 하이드록시 프로필 셀룰로오스, 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오스, 아이소프로필 셀룰로오스, 메틸 에터 녹말, 폴리아크릴아미드, 폴리(*N*-비닐 카프로락탐), 폴리에틸 옥사졸린, 폴리(2-아이소프로필-2-옥사졸린), 폴리비닐 메틸 옥사졸리돈, 폴리비닐 메틸 옥사졸리디몬, 폴리(2,4-다이메틸-6-트라이아지닐에틸렌) 및 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체이다. 설포폴리에스터와 혼합될 수 있는 비수분산성인 중합체의 예는 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 동중중합체 및 공중합체; 폴리(에틸렌 테레프탈레이트); 폴리(부틸렌 테레프탈레이트); 및 폴리아미드, 예컨대 나일론-6; 폴리락타이드; 카프로락톤; 이스타 바이오(Estar Bio, 등록상표)(폴리(테트라메틸렌 아디페이트-코-테레프탈레이트), 이스트만 케미칼 캠퍼니의 제품); 폴리카보네이트; 폴리우레탄; 및 폴리비닐 클로라이드를 포함하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0132] 또한, 최종-사용 특성(end-use property)을 조정하기 위해 하나 이상의 설포폴리에스터의 혼합물이 사용될 수 있다. 따라서, 혼합은 또한 설포폴리에스터의 가공 특성을 변경하기 위해 이용될 수 있다.
- [0133] 설포폴리에스터 및 보조 중합체는 회분식, 반연속식 또는 연속식 공정에서, 또는 용융 압출에 의해 혼합될 수 있다.
- [0134] 따라서, 본 발명에서, 또한
- [0135] A. (A) 및 (C)의 총 수지 고체의 중량을 기준으로 5 내지 약 95 중량%, 5 내지 50 중량%, 또는 5 내지 35 중량%의 양으로 존재하고, 2,2,4,4-테트라알킬사이클로부탄다이올의 잔기를 함유하는, 설포폴리에스터;
- [0136] B. 수성 코팅 조성물의 중량을 기준으로 50 내지 약 85 중량%의 양으로 존재하는 물; 및
- [0137] C. (A) 및 (C)의 총 수지 고체의 중량을 기준으로 5 내지 약 95 중량%, 30 내지 95 중량%, 50 내지 95 중량% 또는 60 내지 95 중량%의 양으로 존재하는 중합체 수지
- [0138] 를 포함하는 수성 코팅 조성물이 제공된다.
- [0139] (C)의 중합체 수지는, 폴리에스터, 폴리에스터-아미드, 폴리아미드, 알키드, 아크릴산, 라텍스, 폴리우레탄, 에폭시, 비닐 중합체, 폴리아이소시아네이트, 멜라민, 페놀수지류, 요소 수지, 및 알키드 유화액, 라텍스 유화액과의 셀룰로오스 중합체를 포함하는, 전형적으로 코팅 용도에 사용되는 수지의 임의의 유형일 수 있고, 폴리우레탄 분산액이 바람직하다.
- [0140] 수계 코팅 조성물은 당업계에 공지된 (유기 또는 무기) 안료 및/또는 다른 첨가제 및 충전제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 일반적으로, 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.1 내지 15 중량%의 범위로 존재한다. 예를 들어, 수성 페인트 조성물은 페인트에 사용되는 안료 및 하나 이상의 첨가제 또는 충전제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제 또는 충전제는 표면평활제(leveling agent), 유동제(rheology agent) 및 유동조절제(flow control agent), 예컨대 실리콘, 플루오로카본, 우레탄 또는 셀룰로오스계; 증량제(extendor); 경화제(curing agent), 예컨대 다작용성 아이소시아네이트, 다작용성 카보네이트, 다작용성 에폭사이드, 또는 다작용성 아크릴레이트; 반응성 복합보조제(reactive coalescing aid), 예컨대 미국특허 제5,349,026호에 기재된 것들(이들은 참조로서 본원에 포함되어 있다); 평탄화제(flattening agent); 습윤 안료 및 분산제 및 계면활성제; 자외선(UV) 흡수제; 자외선 안정화제; 착색 안료; 증량제; 소포제(defoaming agent) 및 항기포제(antifoaming agent); 항침강제(anti-settling agent), 흐름 방지제(anti-sag agent) 및 점증제(bodifying agent); 스킨방지제(anti-skinning agent); 색분리방지제(anti-flooding) 및 부유방지제(anti-floating agent); 살진균제(fungicide) 및 방미제(mildewcides); 부식방지제; 농조화제(thickening agent); 가소화제; 반응성 가소화제; 건조제; 촉매; 가교제; 또는 복합보조제를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 이러한 첨가제의 구체적인 예는 문헌[Raw Materials Index, published by the National Paint & Coatings Association, 1500 Rhode Island Avenue, NW, Washington, D.C. 20005]에서 발견될 수 있고, 이들은 참조로서 본원에 포함되어 있다.
- [0141] 평탄화제의 예는 더블유알 그레이스 앤드 캠퍼니(W. R. Grace & Company)의 데이비슨(Davison) 화학부로부터 상표명 SYLOID(상표)으로 입수가 가능한 합성 실리카; 허큘레스 인코포레이티드(Hercules Inc.)로부터 상표명 HERCOFLAT(상표)로 입수가 가능한 프로필렌; 제이엠 후버 코포레이션(J.M Huber Corporation)으로부터 상표명 ZEOLEX(상표)로 입수가 가능한 합성 실리케이트; 및 폴리에틸렌을 포함한다.

- [0142] 분산제 및 계면활성제의 예는 나트륨 비스(트라이테실) 설포숙시네이트, 다이(2-에틸헥실) 나트륨 설포숙시네이트, 나트륨 다이헥실설포숙시네이트, 나트륨 다이사이클로헥실 설포숙시네이트, 다이아밀 나트륨 설포숙시네이트, 나트륨 다이아이소부틸 설포숙시네이트, 다이나트륨 아이소테실 설포숙시네이트, 설포숙신산의 다이나트륨 에톡실화된 알코올 하프 에스터, 다이나트륨 알킬 아미도 폴리에톡시 설포숙시네이트, 테트라나트륨 *N*-(1,2-다이카복시-에틸)-*N*-옥스타테실 설포숙신나메이트, 다이나트륨 *N*-옥타설포숙신나메이트, 설펜화된 에톡실레이티드 노닐페놀, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 등을 포함한다.
- [0143] 점도, 현탁 및 유동조절제의 예는 폴리아미노아미드 포스페이스트, 폴리아민 아미드의 고분자량 카복시산 염 및 불포화 지방산의 알킬 아민 염을 포함하며, 모든 것은 로부터 비와이케이 케미 유에스에이(BYK Chemie U.S.A.) 로부터 상표 ANTI TERRA(상표) 하에 입수가 가능하다. 추가 예는 폴리실록산 공중합체, 폴리아크릴레이트 용액, 셀룰로오스 에스터, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 소수성으로 개질된 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 폴리아미드 왁스, 폴리올레핀 왁스, 카복시메틸 셀룰로오스, 암모늄 폴리아크릴레이트, 나트륨 폴리아크릴레이트 및 폴리에틸렌 옥사이드를 포함한다.
- [0144] 몇 가지 독점적인 항기포제는, 예를 들어, 버크만 래보러토리즈 인코포레이티드(Buckman Laboratories Inc.)의 상표명 BRUBREAK로, 비와이케이 케미 유에스에이의 상표명 BYK(상표)로, 헨켈 코포레이션/코팅 케미칼스(Henkel Corp./Coating Chemicals)의 상표명 FOAMASTER(상표) 및 NOPCO(상표)로, 애쉬랜드 케미칼 캄파니(Ashland Chemical Company)의 드류 인더스트리얼 디비전(Drew Industrial Division)의 상표명 DREWPLUS(상표)로, 트로이 케미칼 코포레이션(Troy Chemical Corporation)의 상표명 TROYSOL(상표) 및 TROYKYD(상표)로, 유니온 카바이드 코포레이션(Union Carbide Corporation)의 상표명 SAGTM으로 상업적으로 입수가 가능하다.
- [0145] 살진균제, 방미제 및 살생물제의 예는 4,4-다이메틸옥사졸리딘, 3,4,4-트라이메틸-옥사졸리딘, 개질된 바륨 메타보레이트, 칼륨 *N*-하이드록시-메틸-*N*-메틸다이티오카바메이트, 2-(티오시아노-메틸티오) 벤조티아졸, 칼륨 다이메틸 다이티오카바메이트, 아다만탄, *N*-(트라이클로로메틸티오) 프탈이미드, 2,4,5,6-테트라클로로아이소프탈로니트릴, 오르쏘페닐 페놀, 2,4,5-트라이클로로페놀, 데하이드로아세트산, 구리 나프테네이트, 구리 옥토에이트, 유기 비소, 트라이부틸 주석 옥사이드, 아연 나프테네이트 및 구리 8-퀴놀리네이트를 포함한다.
- [0146] UV 흡수제 및 UV 광 안정화제의 예는 어메리칸 사이안아마이드 캄파니(American Cyanamide Company)로부터 상표명 Cyasorb UV로, 및 시바 가이거(Ciba Geigy)로부터 상표명 TINUVIN으로 상업적으로 입수가 가능한 치환된 벤조페논, 치환된 벤조트리아아졸, 장애 아민 및 장애 벤조에이트; 및 다이에틸-3-아세틸-4-하이드록시-벤질-포스포네이트, 4-도데실옥시-2-하이드록시 벤조페논 및 레조르시놀 모노벤조에이트를 포함한다.
- [0147] 본 발명에 따른 코팅된 물건을 제조하기 위해, 본 발명의 설포폴리에스터를 함유하는 제제화된 코팅 조성물이 기관에 도포되고, 건조된다. 기관은, 예를 들어, 목재; 플라스틱; 금속, 예컨대 알루미늄 또는 강(steel); 카드보드; 유리; 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 시팅(sheeting); 예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 폴리에스터(예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트), 아크릴시팅뿐만 아니라 다른 고체 기관을 함유하는 다양한 혼합물일 수 있다.
- [0148] 본 발명에 따른 코팅 조성물에는 사용에 적합한 안료는, 표면 코팅의 당업자들에게 널리 공지되어있는, 특히 문헌[the Colour Index, 3d Ed., 2d Rev., 1982, published by the Society of Dyers and Colourists in association with the American Association of Textile Chemists and Colorists]에 의해 개진되어 있는, 전형적인 유기 및 무기 안료이다. 예는 하기를 포함하나, 이에 제한되지 않는다: CI 안료 백색 6(티타늄 이산화물); CI 안료 적색 101(적철 산화물); CI 안료 황색 42, CI 안료 청색 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4(구리 프탈로시아닌); CI 안료 적색 49:1; 및 CI 안료 적색 57:1을 포함한다.
- [0149] 코팅 조성물은 다양한 표면, 기관 또는 물건, 예컨대 종이, 플라스틱, 강, 알루미늄, 목재, 석고 보드, 콘크리트, 벽돌, 석조 또는 양철판(프라이밍되거나 프라이밍되지 않은 것)에 도포될 수 있다. 코팅될 표면, 기관 또는 물건의 유형은 일반적으로 사용된 코팅 제제의 유형을 결정한다. 코팅 제제는 당업계에 공지된 수단을 사용하여 도포될 수 있다. 예를 들어, 코팅 제제는 분무, 솔질, 롤링 또는 기관을 코팅하는 임의의 다른 도포 방법으로 도포될 수 있다. 일반적으로, 코팅은 가열함으로써 건조될 수 있으나, 바람직하게는 공기 건조하는 것이 허용된다. 바람직하게는, 본 발명의 중합체를 사용하는 코팅은 열경화 또는 주위경화될 수 있다. 다른 양태로서, 본 발명은 본 발명의 코팅 제제를 사용하여 코팅된 성형체 또는 형성체에 관한 것이다. 본 발명의 코팅 조성물에 적합한 코팅 용도의 예는 내부 또는 외부적 건축용 코팅, 산업용 목재 코팅, 일반적인 금속 코팅 및 인쇄 잉크 코팅을 포함한다.

[0150] **실시에**

[0151] 실시에 1. 마스터배치(Masterbatch) NPG/SIP 부가물의 제조

[0152] NPG/SIP 부가물의 마스터배치를 설폴폴리에스터 중합체 합성에 사용하기 위해 제조하였다. 기계적 교반기, 가열된 부분 응축기, 딥-스타크 어댑터(Dean-Stark adapter) 및 물 응축기가 장착된 2-L 3 구 환저 플라스크에 네오펜틸 글리콜(758.26 g, 7.29 몰), 5-소디오설폴아이스프탈산(491.12 g, 2.92 몰), 증류수(84 g) 및 촉매, 파스캣(Fascat) 4100(아르코마 인코포레이티드(Arkema Inc.))(1.014 g)을 충전하였다. 반응 혼합물을 서서히 90 °C로 가열하여, 슬러리를 형성시키고, 차후에 이를 115 °C로 가열하였다. 수득된 물 증류액을 딥-스타크 트랩(Dean-Stark trap)에 수집하였다. 약 1 시간 동안 교반한 후, 총 45 ml의 물을 수집하였다. 반응 혼합물에 실질적으로 미립자 고체가 없어질 때까지, 130 °C에서 30 분 동안, 150 °C에서 30 분 동안, 170 °C에서 1 시간 동안, 최종적으로 190 °C에서 약 5 시간 동안 반응을 계속하였다. 총 192 ml의 증류액을 수집하였다. 혼합물을 약 100 °C로 냉각한 다음, 고체화되기 전에 수집하였다. 투명한 고체 덩어리를 수득하였고, 이를 부수어 저장하였다.

[0153] 실시에 2(비교예). TMCD 없이 설폴폴리에스터 #1의 합성(총 이산을 기준으로, SIP= 12.2 몰%)

[0154] 반응물: 1,4-사이클로헥산 다이메탄올 CHDM 90(몰 중의 90% CHDM)(48.15 g 또는 0.301 몰), NPG/SIP 부가물(30.00 g), 아이소프탈산(11.77 g 또는 0.071 몰), 다이메틸 테레프탈레이트(55.01 g 또는 0.284 몰), 및 산 촉매, 파스캣 4100(0.22 g)을 기계적 교반기, 가열된 부분 응축기, 딥-스타크 어댑터 및 물 응축기가 장착된 500-mL 3 구 환저 플라스크에 채웠다. 반응 혼합물을 질소 하에서, 190 °C에서 20 분 동안, 200 °C에서 1 시간 동안, 220 °C에서 1 시간 동안, 및 240 °C에서 1.5 시간 동안 반응시켜, 점성 혼합물을 수득하였다. 총 24 mL의 증류액을 딥-스타크 트랩에 수집하였다. 그 후, 감압 하에서 추가 반응을 위해 반응기를 재조립하여 유리 진공 튜브에 연결하였다. 반응을 진공 하 240 °C에서 (서서히 2 mmHg로 감소시킴) 25 분 동안 계속시켜, 매우 점성인 혼합물을 수득하였다. 수득한 혼합물을 냉각시킨 후에 경질의 고체 산물을 수득하였다(Tg 86.4 °C; Mn 1942, Mw 7636).

[0155] 실시에 3(비교예). 설폴폴리에스터 #1을 이용한 수성 분산액 1의 제조

[0156] 분쇄기를 사용하여 설폴폴리에스터 #1(약 55 g)을 먼저 분쇄하였다. 물(106.25 g) 및 공용매인 에틸렌 글리콜 모노부틸 에터(EB)(2.50 g)의 혼합물을 기계적 교반기 및 물 응축기가 장착된 3 구 환저 플라스크에서 제조한 다음, 90 °C로 가열하였다. 교반된 혼합물에 서서히 설폴폴리에스터 중합체 분말(50 g)을 조금씩 첨가하였다. 또한, 첨가 동안, 수 소포제인 비와이케이-025(비와이케이-케미)(0.125 g)를 첨가하였다. 첨가는 약 1 시간 내에 완결되어 분산액을 수득하였고, 이것이 상당량의 비분산된 수지 조각을 함유하고 있음을 발견하였다. 추가의 EB(2.50 g)를 첨가하여, 수지를 분산시키도록 하였다. 그 후에, 수지를 더 분산시키기 위해 추가의 물(먼저 11.90 g, 그 다음에 13.74 g)을 첨가하였다. 2 시간 더 교반을 계속시키고, 물의 최종 분율(7.7 g)을 첨가하여 % 고체를 25%로 감소시켰다. 25 분 후에 분산 공정을 중단하였다. 수득된 분산액이 여전히 상당량의 수지 조각을 함유하고 있음을 발견하였고, 사용하기에 부적당한 것으로 간주하였다.

[0157] 실시에 4. CHDM/TMCD= 80/20 몰%를 사용한 설폴폴리에스터 #2의 합성(총 이산을 기준으로, SIP= 12.2 몰%)

[0158] 반응물: CHDM 90(몰 중의 90% CHDM)(38.52 g 또는 0.241 몰), TMCD(8.67 g 또는 0.060 몰), NPG/SIP 부가물(30.00 g), IPA(11.77 g 또는 0.071 몰), DMT(55.01 g 또는 0.284 몰), 및 산 촉매, 파스캣 4100(0.22 g)을 기계적 교반기, 가열된 부분 응축기, 딥-스타크 어댑터 및 물 응축기를 장착한 500-mL 3 구 환저 플라스크에 채웠다. 반응 혼합물을 질소 하에서, 190 °C에서 40 분 동안, 200 °C에서 1.5 시간 동안, 220 °C에서 1.5 시간 동안, 및 240 °C에서 1 시간 동안 반응시켜, 점성인 혼합물을 수득하였다. 총 24.5 mL의 증류액을 딥-스타크 트랩에 수집하였다. 그 후, 감압 하에서 추가 반응을 위해 반응기를 재조립하여 유리 진공 튜브에 연결하였다. 반응을 진공 하 240 °C에서 (서서히 5 mmHg로 감소시킴) 40 분 동안 계속시켜, 매우 점성인 혼합물을 수득하였다. 수득한 혼합물을 냉각시킨 후에 경질의 고체 산물을 수득하였다(Tg 82.4 °C; Mn 1897, Mw 5674).

[0159] 실시에 5. 설폴폴리에스터 #2를 사용한 수성 분산액 2의 제조

[0160] 분쇄기를 사용하여 설폴폴리에스터 #2(약 55 g)를 먼저 분쇄하였다. 물(106.25 g) 및 공용매인 에틸렌 글리콜 모노부틸 에터(EB)(2.50 g)의 혼합물을, 기계적 교반기 및 물 응축기가 장착된 3 구 환저 플라스크에서 제조한 다음, 80 °C로 가열하였다. 교반된 혼합물에 서서히 설폴폴리에스터 중합체 분말(50 g)을 조금씩 첨가하였다. 첨가는 약 30 분 내에 완결되어, 점성인 분산액을 형성하였다. 첨가 동안, 수 소포제인 비와이케이-025(비와이

케이-케미)(0.125 g)를 또한 첨가하였다. 점도를 감소시키기 위해 추가의 물(10.42 g)을 첨가하였다. 80 °C에서 1 시간 동안 교반을 계속시키고, 추가의 물(11.90 g)을 첨가하였다. 추가로 75 분 동안 교반시킨 후, 혼합물을 60 °C로 냉각시키고, 이후에 수집하였다. 수득된 분산물을 여과시켜 미량의 미립자 물질을 제거하여, 균질한 반투명의 분산액을 수득하였다. % 고체는 28.1%인 것으로 측정되었다.

[0161] 실시예 6. CHDM/TMCD=70/30 몰%를 사용한 설폴폴리에스터 #3의 합성(총 이산을 기준으로, SIP= 12.2 몰%)

[0162] 반응물: CHDM 90(몰 중의 90% CHDM)(33.71 g 또는 0.211 몰), TMCD(13.00 g 또는 0.090 몰), NPG/SIP 부가물(30.00 g), IPA(11.77 g 또는 0.071 몰), DMT(55.01 g 또는 0.284 몰), 및 산 촉매, 파스캣 4100(0.22 g)을, 기계적 교반기, 가열된 부분 응축기, 단-스타크 어댑터 및 물 응축기를 장착한 500-mL 3 구 환저 플라스크에 채웠다. 반응 혼합물을 질소 하에서, 190 °C에서 45 분 동안, 200 °C에서 50 분 동안, 220 °C에서 75 분 동안, 및 240 °C에서 1 시간 동안 반응시켜, 점성인 혼합물을 수득하였다. 총 25 mL의 증류액을 단-스타크 트랩에 수집하였다. 그 후, 감압 하에서 추가 반응을 위해 반응기를 재조립하여 유리 진공 튜브에 연결하였다. 반응을 진공 하 240 °C에서 (서서히 2 mmHg로 감소시킴) 30 분 동안 계속시켜, 매우 점성인 혼합물을 수득하였다. 수득한 혼합물을 냉각시킨 후에 경질의 고체 산물을 수득하였다(Tg 81.1 °C; Mn 1769, Mw 5194).

[0163] 실시예 7. 설폴폴리에스터 #3을 사용한 수성 분산액 3의 제조

[0164] 분쇄기를 사용하여 설폴폴리에스터 #3(약 55 g)을 먼저 분쇄하였다. 물(106.25 g) 및 공용매인 에틸렌 글리콜 모노부틸 에터(EB)(2.50 g)의 혼합물을, 기계적 교반기 및 물 응축기가 장착된 3 구 환저 플라스크에서 제조한다. 90 °C로 가열하였다. 교반된 혼합물에 서서히 설폴폴리에스터 중합체 분말(50 g)을 조금씩 첨가하였다. 첨가는 약 30 분 내에 완결되어, 점성인 분산액을 형성하였다. 첨가 동안, 수 소포제인 비와이케이-025(비와이케이-케미)(0.125 g)를 또한 첨가하였다. 점도를 감소시키기 위해 추가의 물(5.04 g)을 첨가하였다. 90 °C에서 30 분 동안 교반을 계속시키고, 추가의 물(17.28 g)을 첨가하였다. 추가로 80 분 동안 교반시킨 후, 혼합물을 60 °C로 냉각시키고, 이후에 수집하였다. 수득된 분산물을 여과시켜 미량의 미립자 물질을 제거하여, 균질한 반투명의 분산액을 수득하였다. % 고체는 28.6%인 것으로 측정되었다.

[0165] 실시예 8. CHDM/TMCD= 50/50 몰%를 사용한 설폴폴리에스터 #4의 합성(총 이산을 기준으로, SIP= 12.2 몰%)

[0166] 반응물: CHDM 90(몰 중의 90% CHDM)(24.08 g 또는 0.150 몰), TMCD(21.67 g 또는 0.150 몰), NPG/SIP 부가물(30.00 g), IPA(11.77 g 또는 0.071 몰), DMT(55.01 g 또는 0.284 몰), 및 산 촉매, 파스캣 4100(0.22 g)을, 기계적 교반기, 가열된 부분 응축기, 단-스타크 어댑터 및 물 응축기를 장착한 500-mL 3 구 환저 플라스크에 채웠다. 반응 혼합물을 질소 하에서, 190 °C에서 50 분 동안, 200 °C에서 30 분 동안, 220 °C에서 40 분 동안, 및 240 °C에서 1 시간 동안 반응시켜, 점성인 혼합물을 수득하였다. 총 25.5 mL의 증류액을 단-스타크 트랩에 수집하였다. 그 후, 감압 하에서 추가 반응을 위해 반응기를 재조립하여 유리 진공 튜브에 연결하였다. 반응을 진공 하 240 °C에서 (서서히 3 mmHg로 감소시킴) 40 분 동안 계속시켜, 매우 점성인 혼합물을 수득하였다. 수득한 혼합물을 냉각시킨 후에 경질의 고체 산물을 수득하였다(Tg 81.8°C; Mn 1588, Mw 4430).

[0167] 실시예 9. 설폴폴리에스터 #4를 사용한 수성 분산액 4의 제조

[0168] 분쇄기를 사용하여 설폴폴리에스터 #4(약 55 g)를 먼저 분쇄하였다. 물(106.25 g) 및 공용매인 에틸렌 글리콜 모노부틸 에터(EB)(2.50 g)의 혼합물을, 기계적 교반기 및 물 응축기가 장착된 3 구 환저 플라스크에서 제조한다. 90 °C로 가열하였다. 교반된 혼합물에 서서히 설폴폴리에스터 중합체 분말(50 g)을 조금씩 첨가하였다. 첨가는 약 40 분 내에 완결되어, 점성인 분산액을 형성하였다. 첨가 동안, 수 소포제인 비와이케이-025(비와이케이-케미)(0.125 g)를 또한 첨가하였다. 추가로 1 시간 동안 교반시킨 후, 혼합물을 60 °C로 냉각시키고, 이후에 수집하였다. 수득된 분산물을 여과시켜 미량의 미립자 물질을 제거하여, 균질한 반투명의 분산액을 수득하였다. % 고체는 32.1%인 것으로 측정되었다.

[0169] 실시예 10. CHDM/TMCD= 50/50 몰%를 사용한 설폴폴리에스터 #5의 합성(총 이산을 기준으로, SIP= 10.0 몰%)

[0170] 반응물: CHDM 90(몰 중의 90% CHDM)(21.82 g 또는 0.136 몰), TMCD(19.63 g 또는 0.136 몰), NPG/SIP 부가물(20.00 g), IPA(9.81 g 또는 0.059 몰), DMT(45.87 g 또는 0.236 몰), 및 산 촉매, 파스캣 4100(0.18 g)을, 기계적 교반기, 가열된 부분 응축기, 단-스타크 어댑터 및 물 응축기를 장착한 500-mL 3 구 환저 플라스크에 채웠다. 반응 혼합물을 질소 하에서, 190 °C에서 1 시간 동안, 200 °C에서 40 분 동안, 220 °C에서 80 분 동안, 및 240 °C에서 40 분 동안 반응시켜, 점성인 혼합물을 수득하였다. 총 16.5 mL의 증류액을 단-스타크 트랩에 수집하였다. 그 후, 감압 하에서 추가 반응을 위해 반응기를 재조립하여 유리 진공 튜브에 연결하였다. 반응을 진공 하 240 °C에서 (서서히 10 mmHg로 감소시킴) 35 분 동안 계속시켜, 매우 점성인 혼합물을 수득하였다. 수득

한 혼합물을 냉각시킨 후에 경질의 고체 산물을 수득하였다(Tg 81.2℃; Mn 2195, Mw 5882).

[0171] 실시예 11. 설폴폴리에스터 #5를 사용한 수성 분산액 5의 제조

[0172] 분쇄기를 사용하여 설폴폴리에스터 #5(약 55 g)를 먼저 분쇄하였다. 물(106.25 g) 및 공용매인 에틸렌 글리콜 모노부틸 에터(EB)(2.50 g)의 혼합물을, 기계적 교반기 및 물 응축기가 장착된 3 구 환저 플라스크에서 제조한 다음, 90 ℃로 가열하였다. 교반된 혼합물에 서서히 설폴폴리에스터 중합체 분말(50 g)을 조금씩 첨가하였다. 첨가는 약 70 분 내에 완결되어, 점성인 분산액을 형성하였다. 첨가 동안, 수 소포제인 비와이케이-025(비와이케이-케이)(0.125 g)를 또한 첨가하였다. 추가로 95 ℃에서 3 시간 동안 교반을 계속시킨 후, 혼합물을 60 ℃로 냉각시키고, 이후에 수집하였다. 수득된 분산물을 여과시켜 미량의 미립자 물질을 제거하여, 균질한 반투명의 분산액을 수득하였다. % 고체는 32.7%인 것으로 측정되었다.

[0173] 실시예 12(비교예). TMCD 없이 설폴폴리에스터 #6의 합성(총 이산을 기준으로, SIP= 10.0 몰%)

[0174] 반응물: CHDM 90(물 중의 90% CHDM)(43.63 g 또는 0.273 몰), NPG/SIP 부가물(20.00 g), IPA(9.81 g 또는 0.059 몰), DMT(45.87 g 또는 0.236 몰), 및 산 촉매, 파스캣 4100(0.18 g)을, 기계적 교반기, 가열된 부분 응축기, 단-스타크 어댑터 및 물 응축기를 장착한 500-mL 3 구 환저 플라스크에 채웠다. 반응 혼합물을 질소 하에서, 190 ℃에서 1 시간 동안, 200 ℃에서 1 시간 동안, 220 ℃에서 30 분 동안, 및 240 ℃에서 15 분 동안 반응시켜, 점성인 혼합물을 수득하였다. 총 21 mL의 증류액을 단-스타크 트랩에 수집하였다. 그 후, 감압 하에서 추가 반응을 위해 반응기를 제조립하여 유리 진공 튜브에 연결하였다. 반응을 진공 하 240 ℃에서 (서서히 8 mmHg로 감소시킴) 30 분 동안 계속시켜, 매우 점성인 혼합물을 수득하였다. 수득한 혼합물을 냉각시킨 후에 경질의 고체 산물을 수득하였다(Tg 71 ℃; Mn 2169, Mw 7682).

[0175] 실시예 13(비교예). 설폴폴리에스터 #6을 사용한 수성 분산액 6의 제조

[0176] 분쇄기를 사용하여 설폴폴리에스터 #6(약 55 g)을 먼저 분쇄하였다. 물(106.25 g) 및 공용매인 에틸렌 글리콜 모노부틸 에터(EB)(2.50 g)의 혼합물을, 기계적 교반기 및 물 응축기가 장착된 3 구 환저 플라스크에서 제조한 다음, 90 ℃로 가열하였다. 교반된 혼합물에 서서히 설폴폴리에스터 중합체 분말(50 g)을 조금씩 첨가하였다. 첨가는 약 1 시간 내에 완결되어, 혼합물이 대부분 비분산된 분말(벽돌 가루 같은)을 함유하는 슬러리가 되었다. 첨가 동안, 수 소포제인 비와이케이-025(비와이케이-케이)(0.125 g)를 또한 첨가하였다. 수지를 분산시키기 위해 추가량(2.5 g)의 EB를 첨가하였다. 95 ℃에서 추가의 2 시간 동안 교반을 계속하였다. 혼합물이 대부분 비분산된 수지 분말로 남아있었고, 수분산성이 없다고 간주되었다.