(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C08K 5/16 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년07월24일
(11) 등록번호 10-0603472
(24) 등록일자 2006년07월13일

(21) 출원번호 10-2001-7012624
(22) 출원일자 2001년09월29일
번역문 제출일자 2001년09월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/005604
국제출원일자 2000년03월02일
(65) 공개번호 10-2002-0005652
(43) 공개일자 2002년01월17일
(87) 국제공개번호 WO 2000/58393
국제공개일자 2000년10월05일

(81) 지정국 국내특허 : 브라질, 캐나다, 중국, 인도네시아, 인도, 일본, 대한민국, 멕시코, 터어키,

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

(30) 우선권주장 60/127,080 1999년03월31일 미국(US)
09/505,785 2000년02월17일 미국(US)

(73) 특허권자 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자 쿠리안,조셉,바라파다빌
미국19702델라웨어주뉴어크오크뷰드라이브14

창,징,청
미국29223사우쓰캐롤라이나주콜롬비아노쓰스위트브라이어레인12

(74) 대리인 주성민
김영

심사관 : 정진성

(54) 저방출률의 중합체 조성물

요약

본 발명은 용융 상태의 중합체를 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 화합물, 예를 들어, 폴리아미드와 접촉시킴으로써 가공중에 분해물의 방출률을 감소시키는, 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체를 함유하는 조성물에 관한 것이다.

색인어

용융, 중합체, 용융 안정성, 질소, 안정화 화합물, 폴리아미드, 분해물, 3-히드록시프로파녹시

명세서

기술분야

본 발명은 가공중에 분해물의 방출률이 감소된 중합체 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 중합체 분해물의 방출률이 낮은 중합체 물품의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

3-히드록시프로파녹시 종결 중합체는 열분해되어 아크롤레인을 방출시키는 경향이 있다는 문제가 있다. 아크롤레인은 자극적인 화합물이어서 작업장 수준이 엄격하게 규제되고, 즉 공기중 함량이 0.1 ppm 미만[AEL]으로 제한된다.

<발명의 요약>

본 발명은 아크롤레인 방출과 관련한 안정성이 개선된 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체를 포함하는 조성물을 제공함으로써 상기와 같은 문제를 해결한다. 본 발명은 융용된 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체를 유효량의 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 화합물과 접촉시킴으로써 상기 중합체로부터 아크롤레인의 방출이 감소되도록 제조된 조성물을 포함한다.

본 발명은 또한 a) 용융 상태로 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체를 유효량의 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 화합물과 반응시켜 용융 상태의 상기 중합체로부터 아크롤레인의 방출을 감소시키고, b) 상기 중합체를 중합체 물품으로 제조하는 단계를 포함하는, 아크롤레인의 방출률이 낮은 3-히드록시 종결 중합체로부터 중합체 물품을 제조하는 방법을 포함한다.

발명의 상세한 설명

3-히드록시프로파녹시 종결 중합체, 즉 말단기 $-O-CH_2CH_2CH_2OH$를 함유하는 중합체는 용융 상태에서 분해되어 아크롤레인 $-CH_2=CHCHO$을 발생 및 방출하기 쉽다.

3-히드록시프로파녹시 종결 중합체는 1,3-프로판디올 또는 그의 화합적 등가물로부터 제조된 중합체를 포함한다. 1,3-프로판디올은 화학적으로 또는 생물학적으로 제조할 수 있다. 본 발명의 목적상, 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체라는 용어는 비제한적으로, 1,3-프로판디올 디카르복실레이트 중합체를 포함하며, 예로 들 수 있는 것으로는 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 나프탈렌디카르복실레이트), 폴리(트리메틸렌 이소프탈레이트), 이들의 블렌드 및 공중합체가 있다. 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체로 사용될 수 있는 다른 디카르복실산으로는 1,4-시클로헥산 디카르복실산, 1,3-시클로헥산 디카르복실산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세바신산 및 1,12-도데칸 디오산이 있다. 본 발명의 중합체 제조에 이용되는 합성 경로에 따라, 디카르복실산을 디카르복실산 또는 디카르복실산의 저급 디알킬 에스테르, 예를 들어, 상기 디카르복실산의 디메틸, 디에틸 또는 이소프로필 에스테르로 중합 공정에 도입할 수 있다.

본 발명의 중합체로 사용할 수 있는 공중합체는 전형적으로 상기 언급된 모든 디카르복실산 및 예를 들어, 존재하는 디올의 총몰수를 기준으로 하여 1,3-프로판디올외의 다른 디올 30 몰% 이하를 포함한다. 이러한 디올로는 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄 디올, 1,2-프로판디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에티렌 글리콜, 1,3-부탄 디올, 1,5-펜탄 디올, 1,6-헥산 디올, 1,2-, 1,3- 및 1,4-시클로헥산 디메탄올, 및 디올 또는 폴리올과 알킬렌 옥시드와의 반응 생성물에 의해 제조된 장쇄 디올 및 폴리올이 있다.

본 발명의 중합체가 블렌드로 사용되는 경우, 블렌드 중합체는 상기 열거된 디산 또는 디올이라면 어떠한 것이든지 그로부터 제조할 수 있다. 특별히 바람직한 블렌드는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)를 포함한다.

이들 중합체는 고분자량이어서 상업적으로 유용하다. 그러한 고분자량 중합체는 ASTM D2857.95에 기재된 바와 같이 모세관 점도계에서 공지된 농도의 중합체 용액의 유동 시간 및 중합체 용매의 유동 시간을 측정하여 결정된 고유 점도 (IV)가 0.1 dl/g 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

중합체는 10% 이상의 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체를 함유하는 단독중합체 또는 블렌드 및 공중합체일 수 있다. 예를 들어, 90% 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 10% 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)-(안정화제 화합물로서 폴리아미드 중합체 1 중량% 이하를 함유)를 포함하는 블렌드는 본 발명의 범위에 속한다.

3-히드록시프로파녹시 종결 중합체와 철저히 혼합된 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화제 화합물은 용융 안정성 지방족 또는 방향족 1급, 2급 및 3급 아민 또는 지방족 또는 방향족 아미드로부터 선택된다. 또한, 예로 들 수 있는 것으로는 그러한 관능기를 중합체 측쇄로서 또는 중합체 골격중에 포함하는 중합체, 예를 들어, 폴리아미드, 그의 공중합체 및 그의 블렌드가 있다.

폴리아미드가 사용되는 경우, 이들은 직쇄 또는 분지쇄 구조일 수 있다. 직쇄 폴리아미드의 예로는 단량체 폴리아미드, 예를 들어, 폴리(카프롤락탐), 나일론 6 및 이단량체성 폴리아미드, 예를 들어, 폴리(헥사메틸렌디아민 아디페이트), 나일론 4,6, 나일론 6,6, 나일론 6,10, 나일론 6,12, 나일론 12,12, 또는 이들의 공중합체 및 블렌드가 있다. 특정 방향족 폴리아미드, 예를 들어, 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드) 및 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드)도 사용할 수 있다. 3-, 4-, 다관능성 아민, 예를 들어, 비스(헥사메틸렌트리아민) 또는 BHMT를 사용하여 제조된 폴리아미드도 사용할 수 있다.

3-히드록시프로파녹시 종결 중합체로부터 아크롤레인의 방출을 감소시키기 위해, 안정화 화합물이 질소를 함유하고 중합체 용융물에서 안정한 것만이 필요하다. 안정화 화합물은 또한 중합체와 철저히 혼합되도록 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체의 용융물에서 액상 상태인 것이 바람직하다. 전형적으로, 화합물은 용융된 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체에서의 안정성이 달성되도록 분자량이 충분히 크며, 이 경우 화합물의 액상 상태는 용융 상태일 수 있다. 안정화는 또한 중합체를 착색시키지 않아야 한다. 상기와 같은 폴리아미드는 그러한 특성 모두를 만족시키며, 따라서 안정화 화합물의 바람직한 종이다.

임의의 이론에 얽매이기를 바라는 것은 아니지만, 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 화합물중의 질소 관능기는 중합체쇄 또는 그의 분해물중의 3-히드록시프로파녹시 말단과 상호작용하여 아크롤레인을 생성시키는 경로를 방해 또는 중지시키거나, 또는 분자 수준으로 생성된 아크롤레인과 상호작용하여 방출을 방해 또는 중지시킨다. 상이한 부가물을 생성하는 아민(1급, 2급 및 3급 아민)과 알데히드사이의 반응은 문헌에 잘 기록되어 있다. 아민과 알데히드사이의 반응을 검토하기 위해 문헌 [Rec. Chem. Prog., 29, 85-101 (1968)]을 참조하시오.

본 발명의 조성물중 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 화합물의 양은 아크롤레인의 방출을 감소시키기에 효과적인 양으로 정의한다. 일반적으로, 존재하는 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체의 양을 기준으로 하여 10 중량% 미만이다. 1 중량%가 효과적인 것으로 입증되었다. 효과적인 양의 범위는 약 0.01 내지 약 10 중량%일 수 있다.

3-히드록시프로파녹시 종결 중합체, 공중합체 및 블렌드로부터 제조된 물품으로는 섬유 (일성분, 이성분계, 예를 들어, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 갖는 이성분계, 또는 다성분계), 필라멘트, 필름, 주조물 및 성형물이 있을 수 있다. 이러한 물품의 제법은 일반적으로 제조 공정중의 몇몇 단계에서 출발 중합체가 용융 형태이도록 요구된다. 용융 단계중에 아크롤레인 방출이 가장 효과적이다.

3-히드록시프로파녹시 종결 중합체 및 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 화합물을 포함하는 조성물은 고형의 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 화합물과 혼합된 플레이크 또는 펠렛형 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체로부터 형성될 수 있다. 이어서, 생성된 혼합물을 용융가공, 즉 압출기에서 용융가공하여 치밀한 중합체 혼합물을 형성시킨다. 이와 달리, 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 화합물을 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체의 용융 스트림으로 도입하여 혼합한다. 이 경우, 폴리아미드 또는 코폴리아미드 또는 폴리아미드 블렌드가 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 화합물로 사용되는 경우, 이 물질은 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체와 건식 블렌딩시키고, 그 후 용융물로서 가공하거나 3-히드록시프로파녹시 말단 중합체로 공급할 수 있다. 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 화합물의 질소 관능기를 함유하는 올리고머도 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체의 용융물로 혼합시킬 수 있다. 3-히드록시프로파녹시 말단 올리고머의 고상화는 올리고머 또는 중합체성 질소 함유 안정화 화합물의 존재하에 일어날 수 있다. 이러한 모든 경우, 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체와 안정화 화합물은 서로 접촉하게 되는데, 이 때 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체는 용융 상태이다. 이 용융물로부터 제조된 물품, 예를 들어, 필라멘트, 필름 또는 성형품은 이 때 주위 대기하에서 해로운 양의 아크롤레인의 존재를 수반한다.

하기 실시예에서, 방사 시험을 상태조절 용기, 스크류 어셈블리 및 방사 팩을 포함하는 방사 어셈블리에서 시간당 17.7 kg (39 파운드)인 1050 개의 홀 스테이플 스피너렛 (hole staple spinneret)으로 중합체 체류 시간 약 5분으로 수행하였다.

스크류의 작동을 중단하고, 각 중합체 품목을 충전시키기 전에 상태조절 용기를 세정하였다. 각 중합체 품목을 160 ℃의 재순환 가스를 사용하여 30 분 동안 상태조절하였다. 스크류 시스템이 안정화된지 30 분 후에 모든 샘플을 모았다. 아크롤레인을 측정하기 위해 니오시 (NIOSH)법 NIOSH 2532M을 이용하였다.

실시예

비교예 1 및 2

비스(3-히드록시프로필)테레프탈레이트의 중축합에 의해 제조된, 고유 점도 1.02 dl/g의 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 펠렛 샘플을 274 ℃로 유지시킨 용융방사기로 도입하여 용융방사시켰다. 30 분 동안 방사한 후, 스피너렛 아래 4 인치 (10.16 cm) 및 약 다발 5 인치 (12.7 cm) 전으로 에어 샘플링하였다. 그 결과를 비교예 1 및 2 각각에 나타냈다.

실시예 1 및 2

방사를 비교예 1에서와 같이 수행하되, 99 중량%의 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트- 상기와 동일 배치)와 1 중량%의 시판되는 나일론 6 중합체 (0.025% TiO_2를 함유하는 40 RV, 멕시코 몬테리 소재 Nylmex 제품)의 물리적 혼합물을 용융방사 어셈블리로 공급하였다. 15 분 및 30 분에 에어 샘플링하여 얻은 샘플로부터의 데이타를 실시예 1 및 2로서 각각 나타내었다.

실시예 3 및 4

방사를 비교예 1 (및 실시예 1)에서와 같이 수행하되, 95 중량%의 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트- 상기와 동일 배치)와 5 중량%의 시판되는 나일론 6 중합체 (0.025% TiO_2를 함유하는 40 RV, 멕시코 몬테리 소재 Nylmex사 제품)의 물리적 혼합물을 용융방사 어셈블리로 공급하였다. 15 분 및 30 분에 에어 샘플링하여 얻은 샘플로부터의 데이타를 실시예 3 및 4로서 각각 나타내었다.

[표 1]

에어 샘플					
실시예 번호	중합체 온도 ℃	나일론 6 중량%	샘플 부피 리터*	아크롤레인 ㎍	농도 ppm(㎍/g)
비교예 1	274	0	15	4.73	0.14
비교예 2	274	0	30	4.98	0.07
1	274	1	15	<0.50	<0.01
2*	274	1	30	<0.50	<0.01
3	274	5	15	<0.50	<0.01
4	274	5	30	<0.50	<0.01
에어 샘플링률 - 1 리터/분					

이 결과는 폴리아미드가 중합체로 도입되어 3-히드록시프로파녹시 말단중합체와 접촉하도록 용융 상태로 존재하면 용융 상태로부터 3-히드록시프로파녹시 말단 중합체를 제조하는 동안 아크롤레인의 방출이 약 10배 이상 감소하였다는 것을 보여준다. 폴리아미드 대신 또는 폴리아미드에 부가하여 다른 용융 안정성 질소 함유 안정화 화합물이 사용된 경우 유사한 결과를 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

3-히드록시프로파녹시 종결 중합체 및

상기 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체의 중량 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%의 용융시 상기 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체로부터 아크롤레인의 방출을 감소시키기 위한 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 중합체

를 주성분으로 하는 섬유 또는 필름 제조용 조성물.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체가 1,3-프로판디올 디카르복실레이트인 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 중합체가 중합체 측쇄로서 또는 중합체 골격중에 아민 또는 아미드를 함유하는 중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 중합체가 아미드 관능기를 함유하는 중합체인 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 중합체가 아민 관능기를 함유하는 중합체인 조성물.

청구항 7.

제4항에 있어서, 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 중합체가 나일론 6, 나일론 4,6, 나일론 6,6, 나일론 6,10, 나일론 6,12, 나일론 12,12 또는 이들의 공중합체 및 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

청구항 8.

제4항에 있어서, 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 중합체가 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드), 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드) 및 비스(헥사메틸렌트리아민)으로부터 제조된 폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

청구항 9.

a) 용융된 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체를 상기 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체의 중량 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%의 용융된 용융 안정성 유기 질소 함유 안정화 중합체와 접촉시켜 용융 상태에서 상기 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체로부터 아크롤레인의 방출을 감소시키는 단계, 및

b) 상기 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체를 섬유로 방사시키는 단계를 포함하는, 제1항에 따른 조성물을 사용하여 3-히드록시프로파녹시 종결 중합체로부터 섬유를 제조하는 방법.

청구항 10.

a) (i) 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 또는 공중합체를 포함하는 중합체의 용융된 블렌드를 제공하고,

(ii) 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 또는 공중합체로부터 아크롤레인의 방출을 감소시키는 용융된 용융 안정성 폴리아민 또는 폴리아미드 안정화 중합체를 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 또는 공중합체의 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%로 제공하고,

제1항에 따른 조성물을 (i) 및 (ii)로부터 형성하는 단계, 및

b) 상기 조성물을 섬유로 방사시키는 단계를 포함하는 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 또는 공중합체로부터 섬유를 제조하는 방법.