



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월31일
 (11) 등록번호 10-1323835
 (24) 등록일자 2013년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)
C08L 77/06 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
B29B 9/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7012522
 (22) 출원일자(국제) 2006년10월25일
 심사청구일자 2011년10월25일
 (85) 번역문제출일자 2008년05월26일
 (65) 공개번호 10-2008-0082961
 (43) 공개일자 2008년09월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2006/053924
 (87) 국제공개번호 WO 2007/049233
 국제공개일자 2007년05월03일
 (30) 우선권주장
 60/730,197 2005년10월25일 미국(US)
 60/730,198 2005년10월25일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001009833 A

JP2003527457 A

KR100231626 B1

KR1020000005804 A

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 폴리에스테르 및 폴리아미드의 동시 고체상 중합을 위한 안정한 폴리아미드

(57) 요 약

본 명세서는 폴리아미드가 폴리에스테르와 관련된 고체상 중합 조건에 노출될 때 안정하고 겔을 형성하지 않는 폴리아미드를 기술한다.

(72) 발명자

스크리바니, 마리아 테레사

미국 44274-0590 오하이오 샤론 센터 리지 로드
6951

페레로, 시모네

미국 44274-0590 오하이오 샤론 센터 리지 로드
6951

스트라우치, 요아힘

미국 44274-0590 오하이오 샤론 센터 리지 로드
6951

특허청구의 범위

청구항 1

테레프탈산, 2,6 나프탈렌 디카르복실산 및 이들의 디에스테르로 이루어진 군으로부터 유도된, 85% 이상의 결정화가능한 폴리에스테르 산 부분을 갖는 결정화가능한 폴리에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리에스테르; 및 아미노 카프론산의 반복단위 및 A-D의 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 잔기를 포함하는 폴리아미드를 포함하는 수지 조성물로서,

A는 아디프산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 또는 나프탈렌디카르복실산 또는 이들의 혼합물을 포함하는 디카르복실산의 잔기이며, D는 m-크실릴렌 디아민, p-크실릴렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 에틸렌 디아민, 또는 1,4 시클로헥산디메틸아민, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 디아민의 잔기이며,

폴리아미드는 가수분해 후 0.22 중량% 미만의 트리아민 함량 및 말단기의 총수의 20 내지 80% 범위에 속하지 않는 카르복실 함량을 지니는, 수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 90% 이상의 결정화가능한 폴리에스테르의 산 부분이 테레프탈산으로부터 유도되며, 90% 이상의 결정화가능한 폴리에스테르의 글리콜 부분이 에틸렌 글리콜로부터 유도되는 수지 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서, 폴리아미드가 MXD6 나일론인 수지 조성물.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 폴리에스테르내에 분산된 폴리아미드를 지닌 수지 펠렛으로서 존재하는 조성물.

청구항 5

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 제 1 구획된 구역 및 제 2 구획된 구역을 포함하는 구획된 펠렛으로서 존재하며, 제 1 구획된 구역은 폴리에스테르를 포함하며, 제 2 구획된 구역은 폴리아미드를 포함하는 조성물.

청구항 6

동일한 온도에서 동일한 시간 동안 폴리에스테르와 폴리아미드를 고체상 종합하는 방법으로서,

A) 테레프탈산, 2,6 나프탈렌 디카르복실산 및 이들의 디에스테르로 이루어진 군으로부터 유도된, 85% 이상의 결정화가능한 폴리에스테르 산 부분을 갖는 결정화가능한 폴리에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리에스테르; 및 아미노 카프론산의 반복단위 및 A-D의 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 잔기를 포함하는 폴리아미드를 선택하는 단계로서, A는 아디프산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 또는 나프탈렌디카르복실산, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 디카르복실산의 잔기이며, D는 m-크실릴렌 디아민, p-크실릴렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 에틸렌 디아민, 또는 1,4 시클로헥산디메틸아민, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 디아민의 잔기이며, 폴리아미드는 가수분해 후 0.22 중량% 미만의 트리아민 함량 및 말단기의 총수의 20 내지 80% 범위에 속하지 않는 카르복실 함량을 지니는 단계;

B) 폴리에스테르와 폴리아미드를 수지 펠렛으로 조합하여 수지 펠렛이 폴리에스테르 및 폴리아미드 모두를 포함하게 하는 단계;

C) 수지 펠렛을 40°C 내지 펠렛이 액체가 되는 온도 보다 1°C 낮은 온도로 가열하는 단계; 및

D) 수지 펠렛을 상기 온도 범위에서 0.05 d1/g 이상으로 폴리에스테르의 고유점도를 증가시키기에 충분한 시간 동안 유지시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 90% 이상의 결정화가능한 폴리에스테르의 산 부분이 테레프탈산으로부터 유도되며, 90% 이상

의 결정화가능한 폴리에스테르의 글리콜 부분이 에틸렌 글리콜로부터 유도되는 방법.

청구항 8

제 6항에 있어서, 폴리아미드가 MXD6 나일론인 방법.

청구항 9

제 6항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르 및 폴리아미드를 펠렛으로 조합하여 폴리아미드를 폴리에스테르내에 분산시키는 방법.

청구항 10

제 6항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르 및 폴리아미드가 제 1 구획된 구역 및 제 2 구획된 구역을 포함하는 구획된 펠렛으로 조합되며, 제 1 구획된 구역은 폴리에스테르를 포함하며, 제 2 구획된 구역은 폴리아미드를 포함하는 방법.

청구항 11

제 7항에 있어서, 수지 펠렛이 165°C 내지 235°C의 범위의 온도로 가열되는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 11항에 있어서, 폴리아미드가 MXD6 나일론인 방법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 폴리에스테르 및 폴리아미드를 펠렛으로 조합하여 폴리아미드를 폴리에스테르내에 분산시키는 방법.

청구항 15

제 13항에 있어서, 폴리에스테르 및 폴리아미드가 제 1 구획된 구역 및 제 2 구획된 구역을 포함하는 구획된 펠렛으로 조합되며, 제 1 구획된 구역은 폴리에스테르를 포함하며, 제 2 구획된 구역은 폴리아미드를 포함하는 방법.

청구항 16

제 6항에 있어서, 결정화가능한 폴리에스테르가 리튬 술포이소프탈레이트를 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리에스테르 조건에서 폴리에스테르와 폴리아미드의 동시 고체상 중합을 위해 적합한 폴리아미드에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 많은 산업 물품들은 이들의 성질을 경제적으로 개선시키기 위해 여러 성분들을 포함한다. 열가소성 및 열경화성 물질로 이루어진 다중-성분 물품은 일반적으로 물품, 예를 들어 시트, 필름, 섬유, 병 또는 종종 예비성형물이라 불리워지는 사출성형 부품에 다양한 성분들을 균일하게 조합하는 최종 용융-혼합 압출기로 제작된다. 물품, 특히 예비성형물은 종종 다른 물품, 예를 들어 병, 트레이, 항아리(jar), 또는 백(bag)을 제조하기 위해 추가로 가공된다.

[0003] 많은 패키지는 용기 벽의 별도의 층에 물질을 통합한다. 이는, 제 2 압출기가 배리어(barrier) 물질을 용융시키고 용기의 벽을 형성하는 물품의 별도 층에 배리어 물질을 주입하면서 하나의 압출기를 이용하여 주성분을 용

용시키고 물품을 형성하도록 수행된다. 미국특허 제4,501,781호에는, 예를 들어 폴리아미드 층 및 폴리에스테르 층을 도입하여 다층 용기를 제조함으로써 용기의 패시브(passive) 배리어 성질을 개선시키는 것이 기재되어 있다.

- [0004] 미국특허 제4,501,781호에는, 또한 폴리아미드가 별도 층에 배치되는 것과는 대조적으로 용기벽에 폴리아미드가 폴리에스테르와 균일하게 배합될 수 있다고 교시되어 있다. 균일하게 조합된 물질을 사용할 때, 제작 비용은 물질들을 보다 일찍 조합할 때 최대화된다. 폴리아미드 및 폴리에스테르의 경우에, 둘 모두는 고체상 중합으로서 공지된 열 공정으로부터 이롭다.
- [0005] 고체상 중합은 폴리에스테르 및 폴리아미드 모두의 수평균분자량을 효과적으로 증가시킨다. 수평균분자량의 증가는 여러 기술, 예를 들어 대수 점도(inherent viscosity, Inh. V.) 및 고유 점도(intrinsic viscosity, I.V.), 상대 점도(R.V.), 및 말단기의 총수(TEG)로 측정될 수 있다. 고체상 중합 공정에서, 펠렛은 펠렛이 액체가 되는 온도보다 낮은 온도에 노출된다. 이러한 온도 노출은 추진력(driving force), 예를 들어 불활성 가스 또는 진공의 존재하에서 일어난다. 중합 반응의 부산물은 펠렛으로부터 제거되어, 폴리머 분자량의 평형 증가를 촉진한다. 열 가공은 40°C 내지 펠렛이 액체가 되는 온도보다 조금 낮은 온도, 예를 들어 1°C 낮은 온도, 보다 통상적으로 상업적 이유로, 펠렛이 액체가 되는 온도보다 5°C 낮은 온도에서 일어날 수 있다.
- [0006] 폴리에스테르 및 폴리아미드가 모두 이들의 개개의 제조 동안에 펠렛화되기 때문에, 미국특허번호 제5,340,884호에서는 중축합 후 제 1 절단 단계에서 폴리에스테르 및 폴리아미드를 조합하여 부가적이고/거나 후속의 압출 및 절단 단계를 제거하는 것을 주장한다. 그러나, 미국특허번호 제5,340,884호에서는 또한 폴리에스테르/폴리아미드 배합물이 고체상태 중합과 같은 추가 열 가공으로 수행되는 경우 중축합 반응기로부터 제거될 때 폴리아미드 및 폴리에스테르를 배합하는 것에 대해 주의하고 있다. 후속 열 가공은 요망되지 않는 칼라 및/또는 헤이즈(haze)를 형성시킬 수 있고, 상승된 온도에서 연장된 시간 동안에 폴리아미드의 분자량의 변경시킬 수 있다.
- [0007] 미국특허번호 제6,238,233호에서는 산 말단 폴리아미드와 폴리에스테르를 배합하는 것이 교시되어 있다. 그러나, 미국특허번호 제6,238,233호에서는 폴리에스테르/폴리아미드 배합물이 고체상태[상] 중합을 수행하는 경우 펠렛화되기 전에 중축합 반응기로부터 제거될 때 용융된 폴리에스테르와 산 말단 폴리아미드를 배합시키는 것에 대해 주의하는데, 이는 요망되지 않는 칼라 및/또는 헤이즈가 상승된 온도에서 연장된 시간 동안 발생할 수 있기 때문이다.
- [0008] WO 2005/110694 A1에서는 구획된 펠렛을 사용하여, 폴리에스테르-폴리아미드 배합물을 동시에 열적으로 처리함으로써 야기되는 칼라를 감소시키는 것이 교시되어 있다. WO 2005/110694 A1에 따르면, 폴리에스테르-폴리아미드 조성물은 대부분의 폴리에스테르가 펠렛의 한 구획 또는 구역에 배치되고 대부분의 폴리아미드가 열 가공 전에 다른 구획 또는 구역에 배치될 때 열 가공하는 동안 증가된 칼라를 나타내지 않는다. WO 2005/110694 A1에서는 특정 화합물이 높은 가공 온도 및 연장된 가공 시간에 안정적이지 않음을 알리고 있다. WO 2005/110694 A1에서는 구획 중 하나가 보다 높은 가공 온도에서 견딜 수 없는 경우, 반응 촉진제를 사용하거나 출발 분자량을 증가시켜 펠렛을 보다 낮은 온도 및 보다 짧은 시간에 고체상 중합시키는 것이 교시되어 있다. 이러한 방법들은 물질을 함께 열적으로 가공하기 위한 비용을 증가시킨다.
- [0009] 그러므로, 각 물질의 성질에 불리한 영향을 주지 않으면서 폴리에스테르 및 폴리아미드를 함유한 펠렛을 고체상 중합시킬 수 있는 폴리아미드 조성물에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 상세한 설명

- 발명의 개요
- [0011] 본 발명은 테레프탈산, 2,6 나프탈렌 디카르복실산 및 이들의 디에스테르로 이루어진 군으로부터 유도된, 85% 이상의 결정화가능한 폴리에스테르 산 부분을 갖는 결정화가능한 폴리에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리에스테르, 및 아미노 카프론산의 반복단위 및 A-D의 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 잔기를 포함하는 폴리아미드를 포함하는 수지 조성물을 기술하는 것으로, 여기서 A는 아디프산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 또는 나프탈렌디카르복실산, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 디카르복실산의 잔기이며, D는 m-크실릴렌 디아민, p-크실릴렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 에틸렌 디아민, 또는 1,4 시클로헥산디메틸아민, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 디아민의 잔기이며, 폴리아미드는 0.22 미만의 가수분해 후 트리아민 함량 및 말단기의 총수의 20 내지 80% 범위에 속하지 않는 카르복실 함량을 지닌다. 또한 본 발명은 수지 조성물이 테레프탈산으로부터 유도된 90% 이상의 결정화가능한 폴리에스테르의 산 부분, 및 에틸렌 글리콜로부터 유도된 90% 이상의 결정화가능한 폴리에스테르의 글리콜 부분을 지닐 수 있음을 기술한다. 바람직한 폴리아미드,

MXD6가 또한 기술된다. 또한 본 발명은 조성물이 폴리에스테르에 분산된 폴리아미드를 지닌 수지 펠렛으로서 또는 제 1 구획된 구역 및 제 2 구획된 구역을 포함하는 구획된 펠렛으로서 존재할 수 있음을 기술하고 있으며, 여기서 제 1 구획된 구역은 폴리에스테르를 포함하며, 제 2 구획된 구역은 폴리아미드를 포함한다.

[0012] 폴리에스테르 및 폴리아미드를 동일한 온도에서 동일한 시간 동안 고체상 중합하는 방법이 또한 기술되어 있으며, 여기서, 상기 방법은 A) 테레프탈산, 2,6 나프탈렌 디카르복실산 및 이들의 디에스테르로 이루어진 군으로부터 유도된, 85% 이상의 결정화가능한 폴리에스테르 산 부분을 갖는 결정화가능한 폴리에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리에스테르, 및 아미노 카프론산의 반복단위 및 A-D의 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 잔기를 포함하는 폴리아미드를 선택하는 단계로서, A는 아디프산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-시클로헥산 디카르복실산, 또는 나프탈렌디카르복실산, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 디카르복실산의 잔기이며, D는 m-크실릴렌 디아민, p-크실릴렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 에틸렌 디아민, 또는 1,4 시클로헥산디메틸아민, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 디아민의 잔기이며, 폴리아미드는 0.22 미만의 가수분해 후 트리아민 함량 및 말단기의 총수의 20 내지 80% 범위에 속하지 않는 카르복실 함량을 지니는 단계; B) 폴리에스테르와 폴리아미드를 수지 펠렛으로 조합하여 수지 펠렛이 폴리에스테르 및 폴리아미드 모두를 포함하게 하는 단계; C) 수지 펠렛을 40 °C 내지 펠렛이 액체가 되는 온도 보다 1°C 낮은 온도로 가열하는 단계; 및 D) 수지 펠렛을 상기 온도 범위에서 폴리에스테르의 고유점도를 0.05 dL/g 이상으로 증가시키기에 충분한 시간 동안 유지시키는 단계를 포함한다.

[0013] 본 발명은 또한 90% 이상의 결정화가능한 폴리에스테르의 산 부분이 테레프탈산으로부터 유도될 수 있으며, 90% 이상의 결정화가능한 폴리에스테르의 글리콜 부분이 에틸렌 글리콜로부터 유도될 수 있음을 기술한다. 또한, 본 방법을 위해 바람직한 폴리아미드는 MXD6 나일론이다.

[0014] 본 발명은 또한 폴리아미드가 폴리에스테르내에 분산되도록 폴리아미드 및 폴리에스테르가 펠렛내에서 조합될 수 있거나, 제 1 구획된 구역 및 제 2 구획된 구역을 포함하는 구획된 펠렛내에서 조합될 수 있음을 기술하고, 여기서 제 1 구획된 구역은 폴리에스테르를 포함하며, 제 2 구획된 구역은 폴리아미드를 포함한다. 본 발명은 또한 수지 펠렛을 165°C 내지 235°C의 범위의 온도로 가열시킴을 기술하며, 여기서 90% 이상의 결정화가능한 폴리에스테르의 산 부분은 테레프탈산으로부터 유도되며, 90% 이상의 결정화가능한 폴리에스테르의 글리콜 부분은 에틸렌 글리콜로부터 유도된다. 또한 결정화가능한 폴리에스테르가 리튬 술포이소프탈레이트를 포함하는 것을 기술한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 코어-쉘(core-sheath) 구조의 2개의 구획 또는 구역을 갖는 수지 펠렛을 나타낸 것이다.

[0017] 도 2는 코어가 외부 쉘층에 의해 캡슐화되거나, 에워싸여지거나, 싸여지는(enclosed) 코어-쉘 구조의 두개의 구획 또는 구역을 갖는 수지 펠렛을 나타낸 것이다.

[0018] 도 3은 다중층 또는 샌드위치 구조의 세개의 구획 또는 구역을 갖는 수지 펠렛을 나타낸 것이다.

[0019] 도 4는 코어를 둘러싸는 두개의 동심층에 배열된 세개의 구획된 구역의 수지 펠렛을 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

[0021] 본 명세서는 기술자가 얻어진 배합물의 성질에 현저하게 불리하게 영향을 미치지 않으면서 동일한 용기에, 동일한 조건하에서 폴리아미드 및 결정화가능한 폴리에스테르 모두를 고체상 중합할 수 있는 폴리아미드 및 결정화가능한 폴리에스테르의 특징을 기술한다.

[0022] 고체상 중합은 중요한 산업 공정이다. 이는 폴리에스테르 및 폴리아미드 모두의 수평균분자량을 효과적으로 증가시킨다. 수평균분자량의 증가는 많은 기술, 예를 들어 고유 점도(I.V.), 상대 점도(R.V.), 및 말단기의 총수(TEG)로 측정될 수 있다. 고체상 중합 공정에서, 펠렛은 펠렛이 액체가 되는 온도보다 낮은 온도에 노출된다. 이러한 온도 노출은 추진력, 예를 들어 불활성 가스 또는 진공의 존재하에서 일어난다. 중합 반응의 부산물은 펠렛으로부터 제거되어, 중합체 분자량의 평형 증가를 촉진한다.

[0023] 결정화가능한 폴리에스테르-폴리아미드 조합을 위한 고체상 중합 (SSP) 조건은 일반적으로 결정화가능한 폴리에스테르에 대한 고체상 중합 조건을 반영하며, 바람직하게는 약 200°C 내지 약 235°C, 더욱 바람직하게는 약 215°C 내지 약 235°C의 온도를 포함한다. 고체상 중합은 하나 이상의 구획의 분자량을 요망되는 수준으로 상승시키는데 충분한 시간 동안 수행되며, 이는 적용 및 초기 고유 점도에 따른 것이다. 병을 제조하는데 사용되는 폴리에스테르의 바람직한 분자량은 일반적으로 방법 섹션에 기술된 방법에 의해 결정된 바와 같이, 약 0.68 내지 약 0.88 데시리터/그램의 고유 점도(I.V.)에 상응한다. 이러한 분자량에 도달하는데 요구되는 시간은 약 8 내

지 약 45시간의 범위일 수 있다. 결정화가능한 폴리에스테르의 I.V.는 통상적으로 적어도 0.05 dL/g 증가하며, 더욱 통상적으로는 0.2 내지 0.4 dL/g 증가한다.

[0024] 폴리아미드가 충분한 온도 및 시간의 폴리에스테르 고체상 중합 조건에 노출될 때 겔을 형성하는 것으로 관찰되었다. 고체상 중합의 시간 및 온도 조건을 변경하기 위하여 WO 2005/110694 A1의 교시(이는 본원에 전문이 통합됨)를 이용할 수 있지만, 이는 겔을 감소시킬 수 있을 뿐 이를 전체적으로 제거할 수 없음을 증명한 것이다.

[0025] 겔 형성의 주된 요인은 폴리아미드 중에 트리아민이 존재하기 때문인 것으로 발견되었다. 임의의 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 두 개의 아미노 말단기를 반응시키고, $-\text{NH}_3$ 를 방출하여 3차 아민, 또는 트리아민을 형성함으로써 트리아민이 형성된다. 출발 화합물은 EQ-2의 생성물을 형성하는 EQ-1로서 도시된다:

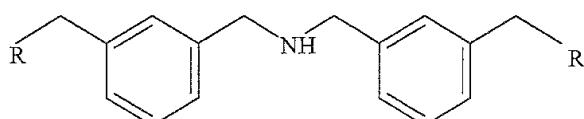
EQ-1:



[0026]

[0027] 상기 식에서, R은 NH_2 또는 연속 폴리머 사슬이다.

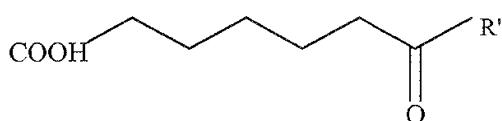
EQ-2:



[0028]

[0029] EQ-2는 또한 EQ-3과 반응할 것이다.

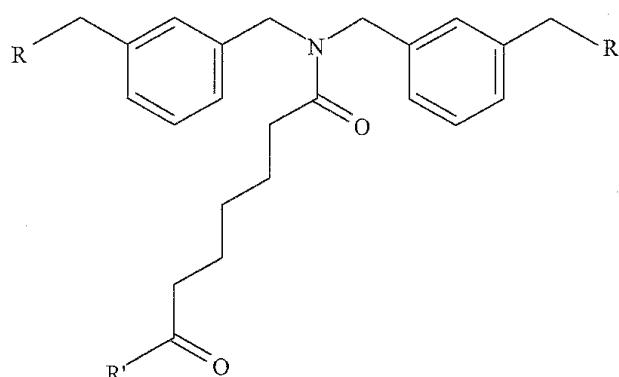
EQ-3:



[0030]

[0031] 상기 식에서, R'은 OH 또는 EQ-4를 형성하기 위한 연속 폴리머 사슬이다.

EQ-4:

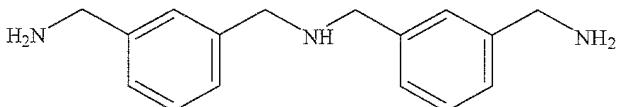


[0032]

[0033] 이는 분지된 겔인 것으로 사료된다.

[0034] 폴리아미드에서 3차 아민의 양은 시험 방법 섹션에 기술된 바와 같이 폴리아미드를 가수분해함으로써 간접적으로 측정될 수 있다. 가수분해 하에서, 3차 아민은 하기 화학식 EQ-5의 화합물로 환원될 것이다.

EQ-5



[0035]

[0036] 트리아민, 생성물 EQ-5의 양은 겔 형성을 제거하기 위해 특정 수준 미만이어야 한다. 본 명세서의 목적을 위하여, 청구된 폴리아미드는 %로 표시되는 폴리아미드 샘플의 중량으로 나눈 폴리아미드 샘플 중 EQ-5의 화합물의 양인 0.22 중량% 미만의 가수분해 후 트리아민 함량을 지닌 것으로 특징된다.

[0037]

[0037] 본 명세서 및 청구범위에서 사용되는 구 "트리아민 함량" 및 "가수분해 후 트리아민 함량"은 가수분해 전 폴리아미드의 총량의 중량%로서 표시되는 폴리아미드의 가수분해 후 EQ-5의 물질의 양을 의미한다. 트리아민 함량이 단위없이 표시되는 경우, 항상 중량%라고 추측한다. 예를 들어, 0.22의 트리아민 함량은 0.22 중량%, 또는 0.22%의 트리아민 함량이다.

[0038]

[0038] 가수분해 후 트리아민 함량을 요망되는 수준 미만으로 유지함으로써, 폴리아미드는 겔을 형성시키지 않으면서 폴리에스테르 온도에서 고체상 중합될 수 있다. 이러한 데이터는, 폴리에스테르에 균일하게 분산된 폴리아미드의 펠렛 및 폴리에스테르를 포함하는 하나의 구획된 구역과 폴리아미드를 포함하는 다른 구획된 구역을 지닌 구획된 펠렛 모두가 낮은 트리아민 함량을 지니거나 또는 바람직하게는 트리아민을 전혀 지니지 않는 폴리아미드로부터 유익한 것으로 나타났다. 구획된 펠렛이 폴리아미드 및 폴리에스테르를 개별적으로 유지시키기 때문에, 폴리아미드에 형성된 겔은 크고 시각적으로 식별할 수 있다. 균일하게 분산된 펠렛 중의 폴리아미드 도메인의 크기가 너무 작아서 형성되는 겔이 주로 증가된 헤이즈로서 관찰되는 것으로 사료된다. 겔 형성에도 불구하고, 칼라의 변화는 또한 낮은 트리아민 함량을 지닌 폴리아미드가 열적으로 처리될 때 균일하게 분산된 펠렛에서 발생한다. 그러므로, 최고의 결과는 낮은 트리아민 함량을 지닌 폴리아미드 및 결정화 가능한 폴리에스테르가 구획된 펠렛 구조에서 고체상 중합될 때 달성된다.

[0039]

[0039] 가수분해 후 트리아민 함량은 방법 섹션에 기술된 가수분해 기술을 이용하여 측정될 수 있다.

[0040]

[0040] 트리아민 함량을 낮게 유지시키는 한 방법은 과량의 디카르복실산의 존재하에 반응을 수행하는 것이다.

[0041]

[0041] 본 발명을 위해 적합한 폴리아미드는 반복 단위 아미노 카프론산 또는 A-D를 포함하는 것으로서 기술될 수 있으며, 여기서, A는 아디프산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 또는 나프탈렌디카르복실산 또는 이들의 혼합물을 포함하는 디카르복실산의 잔기이며, D는 m-크실릴렌 디아민, p-크실릴렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 에틸렌 디아민, 또는 1,4 시클로헥산디메틸아민, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 디아민의 잔기이다. 이러한 폴리아미드는 말단기 적정을 측정한 경우 2,000 내지 60,000의 수평균분자량의 범위일 수 있다.

[0042]

[0042] 상대 점도는 제조 공정 동안 부반응의 결과로서 발생할 수 있는 상이한 말단기에 대해 수행되지 않는 분자량을 결정하는데 사용된다. 선택된 상대 점도는 폴리아미드 및 폴리에스테르가 용융 배합될 때 요망되는 수준을 충족하는 점도일 수 있다. 일반적으로, 이는 1.0 내지 3.0의 범위이며, 상대 점도가 1.4 내지 2.0일 때 가장 요망되는 성질이 얻어진다.

[0043]

[0043] 이러한 폴리아미드는 또한 아미노 카프론산 자체의 반응 및 아디프산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 또는 나프탈렌디카르복실산을 포함하는 디카르복실산의 잔기와 m-크실릴렌 디아민, p-크실릴렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 에틸렌 디아민, 또는 1,4-시클로헥산디메틸아민을 포함하는 디아민의 반응 생성물로 이루어진 군으로부터 선택된 반응 생성물을 포함하는 것으로서 기술될 수 있다.

[0044]

[0044] 당업자는 또한 공지된 상업적으로 입수가능한 폴리아미드의 수많은 조합을 인지할 것이다. 세박산의 잔기와 헥사메틸렌 디아민의 반응 생성물은 나일론 6.10이며, 아디프산의 잔기와 헥사메틸렌 디아민의 반응 생성물은 나일론 6.6이다. 나일론 6.12는 본 발명에 유익한 또다른 나일론이다. 나일론 6은 카프로락탐을 개환시킨 후 화학식 H₂N-(CH₂)₅-COOH을 갖는 얻어진 아미노 카프론산을 중합함으로써 얻어지는 특정한 타입의 폴리아미드이다. 바람직한 폴리아미드는 폴리-m-크실릴렌 아디파미드로 공지된, m-크실릴렌 디아민 및 아디프산의 잔기의 반응 생성물이다. 이러한 생성물은 MXD6 또는 나일론 MXD6으로서 상업적으로 공지되어 있으며 미쓰비시 가스 케미칼 컴퍼니(Mitsubishi Gas Chemical Company, Japan)로부터 구입될 수 있다.

[0045]

[0045] 그러나, 폴리아미드의 가수분해 후 트리아민 함량의 중량%는 0.22 미만, 바람직하게는 0.21 미만, 0.15 미만, 및 가장 바람직한 수준으로 0.10 미만이어야 한다.

- [0046] 또한 폴리아미드가 아미노와 산 말단기의 불평형 수를 지니는 것이 바람직하다. 폴리아미드가 말단기가 평형을 크게 벗어나는 경우 고체상 중합 동안 더욱 안정적임이 발견되었다. 심하게 불평형인 비율을 유지함으로써, 폴리아미드의 고체상태 중합 속도는 매우 느려지며, 이에 따라 폴리아미드의 분자량 증가는 제한된다. 이는 고체상 중합 동안, 폴리에스테르의 분자량이 증가하지만 폴리아미드의 상대 점도는 비교적 변하지 않게 유지될 수 있음 의미한다.
- [0047] 통상적으로, 보다 낮은 고체상 중합 속도를 위하여, 카르복실 함량은 말단기의 총수의 20% 미만 또는 말단기의 총수의 80% 초과일 것이다. 더욱 감소된 속도를 위하여, 기술자는 카르복실 말단기 함량의 수를 말단기 총수의 10% 미만 또는 90% 초과로 유지시킬 것이다. 이러한 특징을 나타내는 다른 방법은 카르복실 함량이 말단의 총수의 20 내지 80%에 속하지 않게 하는 것이다. 이는 카르복실 함량이 20 내지 80%이지 않지만, 15% 또는 85%일 수 있음을 의미한다.
- [0048] 카르복실 함량은 방법 섹션에 기술된 바와 같이 카르복실 말단기의 수 및 아미노 말단기의 수에 대해 폴리아미드를 분석함으로써 용이하게 결정된다. 카르복실 함량은 이후 카르복실 말단기의 수 및 아미노 말단기의 수의 총합으로 나누어진 카르복실 말단기의 수이다. 표 1의 실시예 3을 이용하여, 카르복실기의 수는 228이며, 아미노기의 수는 7이며, 이에 따라 카르복실 함량은 $228/(228+7)=97\%$ 이다.
- [0049] 바람직한 폴리아미드는 하기 방식 중 임의의 것으로 제조된 MXD6이다. 먼저, 하기 실시예가 공정 파라미터를 열거하는 한, 모든 공정은 아디프산 및 메타-크실릴렌디아민을 사용하며, 여기서 아디프산과 메타-크실릴렌디아민의 몰비는 1.5:1 내지 1.001:1, 바람직하게는 1.2:1 내지 1.005:1, 특히 1.1:1 내지 1.007:1, 특히 바람직하게는 1.05:1 내지 1.01:1의 범위로 변경될 수 있다.
- [0050] 바람직한 한 공정은 2 내지 10 bar, 바람직하게는 3 내지 8 bar 및 특히 바람직하게는 4 내지 6 bar의 압력에서 작동하는 교반 강철 오토클레이브를 이용한 배치 공정이다. 이에 의해, 두 단계 압력 프로필이 적용된다. 원료 물질은 용기에 배치되고 이후 오토클레이브 내부를 120°C로 가열한다. 2 bar의 압력에 도달한 후, ca. 90 w.% 혼합물이 수득될 때까지 물은 중류된다. 중류 동안, 온도는 155 내지 165°C로 증가된다. 혼합물은 이후 4 bar의 요망되는 압력에 도달될 때까지 추가로 가열된다. 4 bar에서 나머지 물은 중류되고 온도는 245 내지 250°C로 증가된다. 이후에 압력은 대기압으로 감소된다. 펠렛화를 위해 필요한 점도에 아직 도달되지 않은 경우, 깊은 또는 질소 흐름 하, 245 내지 265°C에서 5 내지 30분 동안 용융후 축합 상을 이용할 수 있다. 적절한 점도에 도달한 후에, 폴리아미드는 용기로부터 수욕을 통해 가닥으로서 배출되고 펠렛으로 절단된다.
- [0051] 오토클레이브 내측의 내용물의 온도는 전체 축합 공정 동안에 265°C를 초과하지 않도록 한다. 펠렛화 후 측정된 상대 점도는 1.45 내지 1.70의 범위이다.
- [0052] 폴리아미드는 210 내지 330°C, 바람직하게는 250 내지 300°C, 더욱 바람직하게는 260 내지 280°C에서 아디프산 및 메타-크실릴렌 디아민의 염 용액을 가열시킨 후, 바람직하게는 배치식 또는 바람직하게는 연속 방식으로 예비폴리머를 분리하고, 분리된 메타-크실릴렌 디아민을 재순환시키므로써 연속 공정으로 제조될 수 있다. 예비 폴리머는 이후 1 내지 20 bar, 바람직하게는 1.5 내지 15 bar, 및 가장 바람직하게는 4 내지 6 bar의 압력하, 230 내지 330°C, 특히 바람직하게는 260 내지 280°C의 온도에서 유지되고 중축합된다.
- [0053] 폴리아미드를 제조하기 위한 다른 공정은 2 내지 10 bar, 바람직하게는 4 내지 6 bar의 압력하에서 60초의 잔류 시간내에 디카르복실산과 디아민의 염 용액을 적어도 95%의 전환율 및 최대 7 중량% 물을 지니도록 가열함을 포함한다. 이러한 폴리머는 섹션화된 튜브 디자인 증발 구역을 통해 염 용액을 통과시키므로써 달성될 수 있으며, 여기서 가열 및 수분 증발에 의해 두개의 상 흐름이 형성되고, 이에 의해 대부분의 용액수가 가스 상으로 이동된다. 사용되는 수용액은 대개 30 내지 70 w.%, 바람직하게는 45 내지 65 w.%의 모노머 함량을 갖는다.
- [0054] 특히 바람직한 공정은 50 내지 100°C의 온도의 염 수용액을 배치식 또는 바람직하게는 연속적으로 증발 구역으로 이동시키는 것으로 이루어지며, 여기서 염 용액은 2 내지 10 bar, 바람직하게는 4 내지 6 bar하, 250 내지 300°C, 바람직하게는 260 내지 280°C의 온도로 가열된다. 증발 구역에서의 잔류 시간은 대개 1 내지 300초, 바람직하게는 30 내지 120초, 및 특히 바람직하게는 30 내지 60초이다. 증발 구역의 배출구에서, 전환율은 80 내지 100%, 바람직하게는 90 내지 99.5%, 특히 바람직하게는 95 내지 99%, 특히 96 내지 98%의 범위이며, 사용되는 압력에 따라, 물 함량은 대개 0.01 내지 10 w.%, 바람직하게는 0.1 내지 5 w.%, 특히 바람직하게는 1 내지 3 w.%이다. 증발 구역은 바람직하게는 튜브의 팩(pack)으로 디자인되며, 여기서 단일 튜브의 직경은 주기적으로 튜브 또는 "쪼개진 모양(split shaped)"으로 형성된다. 또한, 상들을 장착물로 개조된 튜브형 "물질 교환 구역"을 통해 분리하기 전에 예비폴리머 및 스트림의 혼합물을 이동시키는 것이 유리한 것으로 증명되었다. 여

기서, 증발 구역의 압력 및 온도 조건은 일정하게 유지된다. 장착물은 예를 들어, 라시히링(Raschig ring)과 같은 캐리어 물질, 금속 링 및 특히 큰 표면적을 형성시키기 위한 와이어 가우즈로 이루어진 캐리어 물질이다. 이러한 디자인에서, 상, 예비폴리머 및 스템은 밀접하게 접촉된다. 이는 스템에 의해 유리되는 메타-크실릴렌 디아민의 양을 감소시킨다. 이러한 "물질 교환 구역"에서의 잔류 시간은 대개 1 내지 5분이다. 스템 및 예비 폴리머의 2 상 혼합물은 증발 구역 및 "물질 교환 구역"을 각각 벗어난 후에 분리된다. 발생된 증기는 물 및 소량의 메타-크실릴렌디아민을 함유하고, 이는 물의 증발에 의해 유리된다. 이에 의해 매우 적은 양의 메타-크실릴렌 디아민만이 가스 상에 함유된다(폴리머 처리량을 기초로 하여 <0.1 w.%). 증기는 컬럼에 공급되고 정류되어 메타-크실릴렌 디아민을 회수할 수 있다. 적절한 컬럼으로는 캐리어 물질 컬럼, 버블-캡 컬럼 또는 5 내지 15의 이론적 플레이트를 지닌 시브-플레이트 컬럼이 있다. 컬럼은 증발 구역과 동일한 압력 조건하에 구동한다. 바람직하게는, 정류된 메타-크실릴렌 디아민은 다시 증발 구역으로 공급된다.

- [0055] 저분자량 폴리아미드 및 소량의 비-전환된 염의 전환 정도에 따라 대개 1.2 이하의 상대 점도를 갖는 수득된 예비폴리머는 이후 중합 구역으로 도입된다. 중합 구역에서, 얻어진 용융물은 245 내지 285°C, 바람직하게는 255 내지 275°C의 온도 및 2 내지 10 bar, 특히 4 내지 6 bar의 압력에서 중축합될 수 있다.
- [0056] 바람직한 한 공정에서 얻어진 폴리아미드는 나머지 물의 동시 제거 동안에 배출 구역으로 향하게 될 수 있다. 적절한 배출 구역은 예를 들어, 압출기이다. 물로부터 유리된 용융물은 펠렛화될 수 있다. 중축합 후에, 용융물은 널리 공지된 후처리 중 임의의 하나로, 예를 들어 물 펠렛화(구형 및 실린더형 칩) 또는 가닥 펠렛화 하에서 처리될 수 있다. 얻어진 수지는 또한 추출될 수 있는데, 이는 배치형 또는 연속적으로 수행될 수 있다. 물, C₁-C₈-알칸올, 예를 들어 메탄올 또는 에탄올은 추출 용제로서 사용될 수 있다. 물이 바람직하다. 바람직한 공정에서, 폴리아미드는 물 펠렛화(water pelletizing) 하에서 구형 칩으로 펠렛화된다. 압출기에서 배출된 후의 상대 점도는 약 1.45 내지 약 1.55의 범위이다.
- [0057] 추출된 폴리아미드는 이후 상대 점도의 최종 조절을 위하여 고체상 또는 고체 상태 중합(SSP)을 수행할 수 있다. 이는 진공하, 또는 불활성 가스, 예를 들어 아르곤, 바람직하게는 질소 하에서 수행될 수 있다. 온도는 대개 120 내지 230°C, 바람직하게는 130 내지 210°C, 특히 바람직하게는 140 내지 190°C의 범위에 걸쳐 변경할 수 있다.
- [0058] SSP 후의 최종 상대 점도 1.55 내지 2.00, 바람직하게는 1.60 내지 1.9 및 특히 1.65 내지 1.75이다. SSP 후, 물 함량은 대개 250 ppm 미만이다.
- [0059] 상기 모든 경우에서, 펠렛화 단계를 회피하고 폴리아미드를 다른 구역에 도입된 폴리에스테르를 지닌 구획된 펠렛의 구역에 도입함으로써 폴리아미드를 폴리에스테르와 조합하는 것이 바람직할 것이다. 이러한 펠렛 구조는 하기에서 더욱 상세히 기술할 것이다.
- [0060] 본 발명을 위해 적합한 폴리에스테르는 결정화가능한 폴리에스테르이다. 용어 결정화가능한은 폴리에스테르, 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 또는 이들의 공중합체가 지향 또는 열유도된 결정도를 통해 반-결정체로 될 수 있음을 의미한다. 어떠한 플라스틱도 완전한 결정체가 아니며 결정형은 더욱 정확하게는 반-결정체로서 기술된다는 것은 널리 공지되어 있다. 용어 반-결정체는 당해 분야에 널리 공지된 것으로, 결정체 영역의 날카로운 피크 및 비정질 영역의 확산 피크 특징을 갖는 X-선 패턴을 나타내는 폴리머를 기술하는 것으로 의도된다. 또한 당해 분야에서 반-결정체가 순수한 결정체 및 비정질 상태와 구별된다는 것은 널리 공지된 것이다. 시차주사열량분석기(D.S.C)는 결정도의 양을 측정하기 위해 사용될 수 있다. 통상적인 결정도 수준은 사용되는 열처리 및 핵형성 기술의 타입에 따라 5 내지 65%의 범위이다. 통상적으로 결정화가능한 폴리에스테르는 비정질이지만, 5% 미만의 결정도를 가질 때, 결정화가능한 것으로 여겨질 것이다.
- [0061] 일반적으로 폴리에스테르는 제 1 산 및 제 1 디올 이상의 모노머의 몰 수가 폴리머에서 산 및 디올의 총수의 15% 미만인 경우 결정화가능한, 즉 반-결정체가 될 수 있다고 여겨진다. 그러므로, 결정화가능한 폴리에스테르는 일반적으로 제 1 산 및 제 1 디올의 유도체를 포함하는 것으로 기술될 수 있으며, 여기서 제 1 산의 몰 수와 제 1 디올의 몰 수의 합을 폴리머 중 산 및 글리콜의 총 몰수로 나눈 값은 적어도 85%이다.
- [0062] 호모폴리머가 결정화가능하지 않은 특정 경우를 인식하는 것이 중요하다. 예를 들어 폴리에틸렌 이소프탈레이트는 100 몰의 에틸렌 글리콜과 반응된 100 몰의 이소프탈산으로부터 유도된 것으로, 아직 비정질 폴리머이다. 이러한 폴리머는 결정화가능하지 않기 때문에 결정화가능한 폴리에스테르에서 배제된다.
- [0063] 그러므로, 바람직한 결정화가능한 폴리에스테르는 더욱 상세하게는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 제 1 산의 유도체, 및 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄 디올 및 1,3-프로판 디올로 이루어

진 군으로부터 선택된 제 1 디올의 유도체를 포함하며, 여기서, 제 1 산의 몰 수와 제 1 디올의 몰 수의 합을 폴리머 중 산 및 글리콜의 총 몰수로 나눈 값은 적어도 85%이다.

- [0064] 당업자는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 같은 테레프탈산과 에틸렌 글리콜의 반응물, 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)와 같은 테레프탈산과 1,4-부탄 디올의 반응물, 및 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(PTT)와 같은 테레프탈산과 1,3-프로판 디올의 반응물을 인식할 것이다. 2,6-나프탈렌 디카르복실산과 에틸렌 글리콜의 반응물은 폴리에틸렌 프탈레이트로서 공지되어 있다.
- [0065] 폴리머내에서 반응된 산 및 글리콜의 총량의 측정은 중합 후 폴리머에서 수행되는 것으로 인식될 것이다. 종류 및 각 종류의 상대적인 양의 결정은 폴리머를 이의 개개 모노머로 탈중합하고 얻어진 모노머를 가스 크로마토그래피로 정량화함으로써 수행된다.
- [0066] 그러나, 특정 모노머가 반응기내에 고의적으로 채워지지 않지만 그럼에도 불구하고 이들은 형성되고 사슬에 도입되는 것으로 인식되는 것이 중요하다. 예를 들어, 디카르복실산과 에틸렌 글리콜의 중합이 또한 디카르복실산 100 몰에 대해 대략 1 내지 2 몰의 디에틸렌 글리콜, 99 내지 98 몰의 에틸렌 글리콜을 갖는 것으로 널리 공지되어 있다.
- [0067] 이러한 결정화가능한 폴리머는 이의 호모폴리머 및 코폴리머 형태로 존재한다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 코폴리머 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 코폴리머는 또한 코폴리에틸렌 테레프탈레이트로 표시된다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 PET로서 공지된 폴리에스테르의 부류는 산 단위의 총수를 기초로 하여 적어도 85%의 반복 산 단위가 테레프탈산 또는 테레프탈산의 디에스테르로부터 유도되고, 글리콜 단위의 총수를 기초로 하여 적어도 85%의 반복 글리콜 단위가 에틸렌 글리콜로부터 유도되고 나머지 산 및/또는 글리콜 단위가 적어도 하나의 다른 상이한 반복단위로부터 유도된 폴리에스테르이다. 제 3의, 및 후속 반복단위는 예를 들어 이소프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 시클로헥산디메탄을, 1,4-부탄 디올 또는 1,3-프로판 디올로부터 유도될 수 있다.
- [0068] 결정화가능한 폴리에스테르는 디올과, 디카르복실산 또는 이의 상응하는 디에스테르의 반응을 수반하는 용융상 중합에 의해 제조될 수 있다. 다중 디올 및 이산(diacid)의 사용으로부터 얻어진 다양한 코폴리머가 또한 사용될 수 있다. 단지 하나의 화학적 조성의 반복단위를 함유하는 폴리머는 호모폴리머이다. 동일한 거대분자에 두 개 이상의 화학적으로 상이한 반복단위를 지닌 폴리머는 코폴리미라 칭한다. 명확하게 하기 위하여, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 시클로헥산디메탄과 반응된 테레프탈레이트, 이소프탈레이트 및 2,6-나프탈레이트 부분의 폴리머는 6개의 다른 모노머를 함유하며 이는 코폴리머로 여겨진다. 반복단위의 다양성은 초기 중합 반응에서 존재하는 상이한 타입의 모노머의 수에 따른다. 폴리에스테르의 경우에, 코폴리머는 하나 이상의 디올과 하나 이상의 이산을 반응시킴을 포함하며, 때때로 또한 삼원폴리미로서 언급된다. 부가적으로, 모노머의 랜덤화는 필수적인 것이 아니다. 코폴리미 또는 삼원폴리미는 또한 상이한 모노머를 지닌 폴리미로 언급되며 이들은 블록 또는 랜덤 분포를 갖는다.
- [0069] 적절한 디카르복실산은 약 6 내지 약 40개의 탄소원자를 포함하는 것을 포함한다. 특정 디카르복실산은 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 2,6-디카르복실산, 시클로헥산디카르복실산, 시클로헥산디아세트산, 디페닐-4,4'-디카르복실산, 1,3-페닐렌디옥시디아세트산, 1,2-페닐렌디옥시아세트산, 1,4-페닐렌디옥시아세트산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 세박산 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 특정 에스테르는 프탈산 에스테르 및 나프탈산 디에스테르를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0070] 또한 폴리에스테르 이오노머, 예를 들어 메탈로-솔포네이트를 형성하는 모노머가 포함된다. 상용화제로서 하기 전 보다 상세히 논의되는 바와 같이, 이러한 이오노머는 리튬, 나트륨, 아연, 황, 및 인의 술폰화된 이소프탈레이트 염을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0071] 이러한 산 또는 에스테르는 약 2개 내지 약 10개의 탄소원자를 지닌 지방족 디올, 약 7개 내지 약 14개의 탄소원자를 지닌 지환족 디올, 약 6개 내지 약 15개의 탄소원자를 지닌 방향족 디올, 또는 4개 내지 10개의 탄소원자를 지닌 글리콜 에테르와 반응될 수 있다. 적절한 디올은 1,4-부탄디올, 트리메틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄을, 디에틸렌 글리콜, 레소르시놀, 및 히드로퀴논을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0072] 다작용성 코모노머는 또한 통상적으로 약 0.1 내지 약 3 몰%의 양으로 사용될 수 있다. 적절한 코모노머는 트리멜리트산 무수물, 트리메틸올프로판, 피롤멜리트산 이무수물(PMDA), 및 펜타에리트리톨을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 폴리에스테르-형성 폴리산 또는 폴리올이 또한 사용될 수 있다.
- [0073] 바람직한 한 폴리에스테르는 테레프탈산, 또는 이의 에스테르와 에틸렌 글리콜의 대략 1:1 화학양론적 반응으로부터 형성된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET 호모폴리미)이다. 바람직한 다른 폴리에스테르는 2,6-나프탈렌 디

카르복실산, 또는 이의 에스테르와, 에틸렌 글리콜의 대략 1:1 내지 1:1.6 화학양론적 반응으로부터 형성된 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN 호모폴리머)이다. 바람직한 또다른 폴리에스테르는 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)이다. PET 코폴리머, PEN 코폴리머, 및 PBT 코폴리머가 또한 바람직하다. 고려되는 특정 코- 및 삼원-폴리머는 이소프탈산 또는 이의 에스테르, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 또는 이의 에스테르, 및/또는 시클로헥산디메탄올로부터 유도된 부분의 조합을 지닌 PET이다. 98:2:98:2 테레프탈레이트:이소프탈레이트:에틸렌 글리콜:디에틸렌 글리콜은 본 발명에 대한 바람직한 결정화가능한 폴리에스테르의 물비일 것이다.

[0074] 카르복실산 또는 에스테르와 에틸렌 글리콜의 에스테르화 또는 중축합 반응은 통상적으로 촉매의 존재하에서 수행된다. 적절한 촉매는, 안티모니 옥사이드, 안티모니 트리아세테이트, 안티모니 에틸렌 글리콜레이트, 유기-마그네슘, 주석 옥사이드, 티탄 알콕사이드, 디부틸 주석 디라우레이트, 및 게르마늄 옥사이드를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 이러한 촉매는 아연, 망간, 또는 마그네슘 아세테이트, 또는 벤조에이트와 조합하여 사용될 수 있다. 안티모니를 포함하는 촉매가 바람직하다.

[0075] 특히 결정화가능한 폴리에스테르가 0.2 내지 0.95 dL/g의 고체상 중합전 I.V.를 갖는 것이 특히 고려된다. 예를 들어, 적어도 0.45 dL/g의 필름 형성 결정화가능한 폴리에스테르를 사용할 수 있으며, 0.49 내지 0.59 dL/g, 더욱 바람직하게는 0.52 내지 0.56 dL/g의 중간체 공급물 I.V.의 필름 형성 결정화가능한 폴리에스테르를 사용할 수 있다. 웨랫은 또한 0.59 내지 0.75 dL/g, 더욱 바람직하게는 0.61 내지 0.64 dL/g 범위의 공급 I.V.의 결정화가능한 폴리에스테르 병 수지를 포함할 수 있다. 측정된 폴리머의 I.V.가 단일 값이지만, 이러한 값은 다양한 문자 사슬길이의 복합체를 나타내는 것으로 언급된다. 고체상 중합 동안 통상적인 I.V. 증가는 적어도 0.04 dL/g이지만, 0.2 만큼, 또는 심지어 0.4 dL/g 만큼 증가할 수 있다.

[0076] 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(PTT)는 다른 바람직한 결정화가능한 폴리에스테르이다. 이는 예를 들어 1,3-프로판디올과 하나 이상의 방향족 이산 또는 이의 알킬 에스테르의 반응에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 이산 및 알킬 에스테르는 테레프탈산(TPA) 또는 디메틸 테레프탈레이트(DMT)를 포함한다. 따라서, PTT는 바람직하게는 적어도 약 85 몰%의 TPA 또는 DMT로부터 유도된 산을 지닌다. 이러한 폴리에스테르에서 공중합될 수 있는 다른 디올은 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 및 1,4-부탄디올을 포함한다. 이소프탈산 및 세박산은 코폴리머를 제조하기 위해 동시에 사용될 수 있는 방향족 및 지방족 산의 예이다.

[0077] PTT를 제조하기 위한 바람직한 촉매는 티탄 및 지르코늄 화합물을 포함한다. 적절한 촉매 티탄 화합물은 티탄 알킬레이트 및 이의 유도체, 티탄 착물 염, 히드록시카르복실산을 지닌 티탄 착물, 티탄 디옥사이드-실리콘 디옥사이드-코-침전물, 및 수화된 알칼리-함유 티탄 디옥사이드를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 특정 예로는 테트라-(2-에틸헥실)-티타네이트, 테트라스테아릴 티타네이트, 디이소프로포록시-비스(아세틸-아세토네이트)-티탄, 디-n-부톡시-비스(트리에탄올아미네이트)-티탄, 트리부틸모노아세틸티타네이트, 트리이소프로필 모노아세틸티타네이트, 테트라벤조산 티타네이트, 알칼리 티탄 옥살레이트 및 말로네이트, 칼륨 헥사플루오로티타네이트, 및 타르타르산, 시트르산 또는 락트산을 지닌 티탄 착물을 포함한다. 바람직한 촉매 티탄 화합물로는 티탄 테트라부틸레이트 및 티탄 테트라이소프로필레이트가 있다. 상용하는 지르코늄 화합물이 또한 사용될 수 있다.

[0078] 본 발명의 바람직한 폴리에스테르는 또한 소량의 인 화합물, 예를 들어 포스페이트, 및 촉매, 예를 들어 청색 빛깔의 부여하는 코발트 화합물을 함유할 수 있다. 포함될 수 있는 다른 제제로는 적외선 흡수제, 예를 들어 카본 블랙, 흑연, 및 다양한 철 화합물이 있다. 폴리에스테르는 또한 코발트가 결여될 수 있다.

[0079] 상술된 용융상 중합은 결정화 단계 이후에 수행되고, 이후 고체상 중합(SSP) 단계로 이어져 병 제작을 위해 필수적인 고유 점도에 의해 측정한 분자량을 증가시킬 수 있다. 결정화 및 중합은 배치-타입 시스템에서 회전통 건조기 반응에서 수행될 수 있다. 대안적으로는, 결정화 및 중합은 연속 고체상 공정에서 수행될 수 있으며, 이에 의해 폴리머가 각 용기에서의 사전결정된 열처리 후에 하나의 용기에서 다른 용기로 흐른다.

[0080] PET를 위한 결정화 조건은 바람직하게는 약 100°C 내지 약 150°C의 온도를 포함한다. PET를 결정화하기 위한 통상적인 열처리 작업은 웨랫에서의 PET의 결정도를 적어도 5% 만큼 증가시킨다.

[0081] 고체상 중합 조건은 바람직하게는 약 200°C 내지 결정화된 폴리에스테르의 용융점 보다 약 1°C 낮은 온도를 포함한다. 242 내지 248°C에서 용융되는 상업적인 결정화가능한 폴리에스테르에 대해, 200°C 내지 약 235°C, 및 더욱 바람직하게는 약 215°C 내지 약 235°C의 범위에서 작업하는 것이 바람직하다. 고체상 중합은 분자량을 요망되는 수준으로 증가시키기 충분한 시간 동안 수행되며, 이는 적용 및 초기 고유 점도에 따른 것이다. 통상적인 병 적용에 대해, 바람직한 분자량은 방법 섹션에서 기술된 방법에 의해 결정된 바와 같이 약 0.54 내지 약

0.88 데시리터/그램의 고유 점도에 상응한다. 이러한 문자량에 도달시키기 위해 요망되는 시간은 약 8 내지 약 45 시간의 범위일 수 있다. I.V.는 통상적으로 적어도 0.04 dL/g 증가하며, 더욱 통상적으로 0.2 내지 0.4 dL/g의 범위로 증가한다.

- [0082] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 열가소성 폴리머 매트릭스는 재생된 폴리에스테르 또는 재생된 폴리에스테르로부터 유도된 물질, 예를 들어 폴리에스테르 모노머, 촉매, 및 올리고머를 포함할 수 있다.
- [0083] 폴리에스테르-폴리아미드 조성물은 또한 폴리에스테르로의 폴리아미드의 분산을 증가시키는 상용화제를 포함할 수 있다. 미국특허출원 2004/0013833 A1(이의 교시는 전문으로 본원에 통합됨)에서 확인되는 이러한 상용화제의 예로는 이소프탈산(IPA)-개질된 PET 및 PET 이오너머가 상용화제로서 기술된다.
- [0084] 미국특허출원 2004/0013833 A1의 바람직한 상용화제로는 이온성 상용화제, 바람직하게는 금속 술포네이트 염 기를 함유하는 코폴리에스테르가 있다. 술포네이트 염의 금속 이온으로는 Na⁺, Li⁺, K⁺, Zn⁺⁺, Mn⁺⁺, 및 Ca⁺⁺가 있다. 술포네이트 염 기가 종종 방향족 핵, 예를 들어, 벤젠, 나프탈렌, 디페닐, 옥시디페닐, 술포닐디페닐, 또는 메틸렌디페닐 핵에 결합되지만, 이는 비-방향족 핵, 예를 들어 술포네이트화된 폴리스티렌에 결합될 수 있다.
- [0085] 바람직하게는, 방향족 산 핵으로는 술포이소프탈산, 술포테레프탈산, 술포이소프탈산, 4-술포나프탈렌, 2,7-디카르복실산, 및 이의 에스테르가 있다. 이온성 상용화제의 바람직한 범위는 개개의 산 또는 글리콜 부분의 0.05 내지 2.0 몰 중량%이다.
- [0086] 상용화제는 조성물 중에서 제 3 성분으로서 존재할 수 있거나 이온성 상용화제는 폴리에스테르 또는 폴리아미드 수지의 문자 사슬에 중합될 수 있다. 상용화제가 폴리에스테르 매트릭스내에 공중합되는 경우, 이온성 상용화제의 물은 산 및 글리콜의 총 물에 포함된다. 예를 들어, 0.5 몰의 리튬 술포이소프탈산을 폴리에스테르 문자에 공중합한다는 것은 200 몰의 중합체 중 총 모노머에 대해 99.5 몰의 테레프탈산, 0.5 몰의 리튬 술포이소프탈산 및 98 몰의 에틸렌 글리콜 및 2 몰의 디에틸렌 글리콜임을 의미할 것이다.
- [0087] 미국특허 3,328,484호(이의 교시는 본원에 참고문헌으로 통합됨)에서는 폴리아미드에 이오노머를 도입하는 것이 기술되어 있다.
- [0088] 고체상 중합 동안 칼라 형성을 최소화하기 위하여, WO 2005/110694A1(이의 교시는 모두 본원에 통합됨)에서 교시된 구획된 펠렛이 사용될 수 있으며, 이에 따라 바람직한 구조를 갖는다. 특정 구체예는 외부 구획으로 둘러싸인 내부 구조로서, 여기서 낮은 트리아민 함량을 지닌 폴리아미드는 코어에 존재한다. 이러한 구체예에서, 온도 노출은 코어 주변 스킨을 용융시키지 않으면서 캡슐화된 코어 중의 물질을 용융시키거나 액화시킬 수 있는 것으로 이해될 것이다. 액화된 내부 구획 및 고체 스킨을 지닌 이러한 펠렛은 액체 펠렛으로 여겨지지 않는다.
- [0089] 미국특허 5,627,218 및 5,747,548(이의 교시는 참고문헌으로 본원에 통합됨)에서는 구획된 펠렛을 제조하기 위한 수많은 기술을 기술하고 있다. 일 구체예에서, 펠렛에 적어도 두개의 구역, 또는 영역, 바람직하게는 코어 및 쉘을 갖는다. 달리 기술되지 않는 한, 미국특허 6,669,986(이의 교시는 참고문헌으로 본원에 통합됨)에 교시된 바와 같이 밀봉된 말단을 지닌 코어-쉘은 바람직한 펠렛 구조이다.
- [0090] 코어-쉘 구조는 두개의 압출기를 이용하여 얻어진다. 다른 구역의 제 3 물질이 요망되는 경우, 추가 압출기가 요구된다. 제 1 압출기는 가닥의 중심에 선형으로 압출되는 코어 물질을 형성하는 액체 공급물을 공급한다. 동시에, 쉘 물질은 제 2 압출기에서 코어를 중심으로 커버하는 쉘층으로 압출된다. 미국특허 6,669,986에서는 코어-쉘 펠렛을 제조하기 위한 다중 홀 다이 장치를 기술하고 있다. 도 1은 쉘(2)에 의해 실질적으로 커버되는 코어(1)를 지닌 코어-쉘 구획된 펠렛을 나타낸 것이다. 바람직한 구체예에서, 폴리에스테르는 외부 쉘(2)로 압출되고, 낮은 트리아민 함량을 지닌 폴리아미드(바람직하게는 MXD6)는 코어(1)로 압출된다. 도 4와 같이 가닥이 두 개 초파의 환형 동심층으로 이루어질 수 있다는 것은 당업자에게는 자명한 것이다. 이는 다른 압출기 및 상이한 다이를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0091] 제 1 단계는 다중 가닥을 압출하는 것이다. 하나의 성분은 펠렛의 중심에 압출되고, 다른 성분은 중심 성분 주변에 압출된다. 압출된 다중 가닥은 펠렛기기에 의해 절단되고, 요망되는 경우 이전 또는 이후에 냉각되고, 다중 펠렛으로 형성된다.
- [0092] 가닥은 이후 통상적인 방법에 의해 냉각된다. 예를 들어, 가닥은 냉각수를 지닌 물탱크에 담궈질 수 있다. 수냉각된 다중 가닥은 바람직하게는 표면 수분을 종종 스판 건조기에 의해 제거한 후, 펠렛기기로 보내어진다.
- [0093] 펠렛기기는 다중 가닥을 회전 나이프 등에 의해 특정된 길이로 절단한다. 다중 가닥을 절단함으로써, 코어 물

질 및 셀 물질을 포함하는 이중 원주형태 다층 펠렛이 수득된다.

- [0094] 일반적으로, 약 2 내지 8 mm의 외측 직경을 갖는 다층 또는 구획된 펠렛이 제조된다. 본 발명은 또한 가닥으로부터 제조된 펠렛으로 제한되지 않는다. 예를 들어, 미국특허 5,627,218에 기술된 바와 같이, 열가소성 폴리머는 층을 이룬 시트로 주조될 수 있으며, 이후 큐브 형태로 절단된다. 최소 구조는 2 층이지만, 본 발명의 주조 구조를 위한 바람직한 구조는 도 3에 도시된 바와 같다. 샌드위치 또는 층을 이룬 구조에서, 적어도 3개의 층으로 존재하며, 여기서 중간층(33)은 제 1 외부층(31)과 제 2 외부층(32) 사이에 샌드위치된다.
- [0095] 구획된 구역은 제 1 구획된 구역, 제 2 구획된 구역, 및 각 증가된 구역 수로 수차적으로 라벨링된 것으로서 분류될 수 있다. 예를 들어, 코어-쉘 디자인은 최소 두개의 구획된 구역을 갖는다. 코어 쉘 디자인은 동심축 고리의 수에 따라 보다 많은 구역을 가질 수 있다.
- [0096] 구획된 구역의 크기는 균일한 분산과 관련된 구역의 크기와 구별된다. 균일한 분산은 구역을 형성하지만, 이들은 펠렛 총부피의 매우 적은 퍼센트로 나타내는 각 구역으로 미세하게 나누어진다. 구획된 구역은 총 부피의 매우 큰 퍼센트일 것이다.
- [0097] 구획된 구역을 위하여, 구역의 부피는 펠렛 총부피의 적어도 0.001%이어야 한다. 실제적으로 0.01 부피%가 더욱 바람직하며, 0.1 부피% 이상이 가장 바람직하다.
- [0098] 이는 도 1에 도시된 코어-쉘을 이용하여 용이하게 기술된다. 전체 펠렛에 대해 구획된 구역(코어)의 부피의 퍼센트는 펠렛의 실린더 부분의 반경의 제곱에 대해 코어의 반경의 제곱의 비율이다.
- [0099] 바람직한 구체예는 코어-쉘 디자인으로서, 여기서 코어는 4000 내지 50,000의 수평균분자량 및 0.20 미만의 가수분해 후 트리아민 함량을 지닌 m-크실릴렌 아디파미드 폴리아미드(MXD6)를 포함하며, 쉘은 0.4 내지 1.2 d1/g의 고유 점도(I.V.)를 지닌 폴리에스테르, 상세하게는 결정화가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함한다. 구 결정화가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 결정화가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트들 모두는 테레프탈산 또는 테레프탈산의 디메틸 에스테르 또는 이의 균등물로부터 유도된 적어도 85%의 산 부분을 지닌 결정화가능한 폴리에스테르의 군을 칭하는 것이다. 따라서, 2 몰% 이소프탈산 및 98 몰% 테레프탈산과 에틸렌 글리콜을 반응시켜 제조된 폴리에스테르는 결정화가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트이다.
- [0100] 펠렛이 제조된 직후에, 두 물질은 이후 표준 결정화 조건하에서 추가로 처리되고 젤을 형성하지 않으면서 고체상 중합될 수 있다.
- [0101] 본 발명의 물품은 물질이 결정체 또는 비정질인지가 중요하지 않다. 예를 들어 결정화전 6,000의 수평균분자량 및 0.22 미만의 트리아민 함량을 지닌 MXD6 나일론을 포함하는 코어를 0.49 I.V. 비정질 결정화가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 쉘로 캡슐화한 펠렛은 물품의 구체예 중의 하나이다. 결정화 후 동일한 펠렛은 구체예 중의 하나인데, 이는 고체상 중합된 동일한 펠렛이며, 결정화가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 I.V.가 0.84이며 MXD6의 수평균분자량이 또한 증가된다.
- [0102] 도 2에 도시된 바와 같은 다른 바람직한 구체예는 내측 코어(21)가 쉘(21)에 의해 완전하게 싸여지고 밀봉되도록 펠렛의 말단을 폐쇄시킨다. 내부층(들)의 내용물을 둘러싼 외부층 쉘을 지닌 펠렛을 제조하는 한 방법은 수중 다이 이후에 펠렛 가닥을 절단한다. 바람직한 펠렛 구조는 폴리에스테르 코폴리머에 의해 둘러싸인 0.20 미만의 가수분해 후 트리아민 함량을 지닌 MXD6 코어이다.
- [0103] 구획된 구역의 완전한 분리는 필수적인 것이 아님을 인지할 필요가 있다. 물질이 별도의 구역에 존재할 수 있더라도, 이는 폴리에스테르 구역에 일부 폴리아미드(MXD6)가 존재할 수 있으며, 폴리아미드(MXD6) 구역에 일부 폴리에스테르가 존재할 수 있다.
- [0104] 폴리아미드 구역이 결정화가능한 폴리에스테르 구역에서 발견된 동일한 결정화가능한 폴리에스테르를 함유하는 것이 특히 고려된다.
- [0105] WO 2005/110694 A1에서는 공동이 높은 가닥 생산 속도에서 펠렛에 형성될 수 있으며 공동을 감소시키기 위한 특정 기술을 나열하고 있다. 공동을 제거하기 위한 바람직한 방법은 폴리에스테르에 PET 이오노머를 첨가하는 것이다. 이는 제 3 PET 이온머를 사용하거나 결정화가능한 폴리에스테르의 사슬에 이오노머 종, 예를 들어 리튬 슬포이소프탈레이트를 도입함으로써 이루어질 수 있다.
- [0106] 실험 결과
- [0107] 침습 조건에서 젤의 형성을 방해하기 위한 낮은 트리아민 함량의 능력은 하기 일련의 실험에서 기술하였다.

- [0108] 표 1의 시리즈는 겔을 형성하는 트리아민의 역할을 나타낸 것이다. 말단기, 상대 점도, 및 트리아민 함량을 지닌 다양한 MXD6 폴리아미드는 표 1에 나열되어 있다. 이러한 펠렛을 이후 230°C로 가열하고, 질소하, 이러한 온도에서 14 시간 동안 유지하였다.
- [0109] 25 ml의 트리플루오로아세트산 (TFA) 및 CH₂Cl₂의 1:1 혼합물에 0.1 그램의 열처리된 폴리아미드를 첨가하여 폴리아미드를 겔에 대해 분석하였다. 완전한 용해는 겔이 존재하지 않음을 지시하는 것이다. 겔의 존재는 불용성에 의해 지시된다.
- [0110] 폴리아미드를 또한 최종 상대 점도에 대해 분석하였다. 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 높은 트리아민 함량은 겔을 지니며, 낮은 트리아민 물질은 겔을 지니지 않는다. 큰 불균형의 말단기를 지닌 이러한 폴리머는 더욱 안정된 말단기를 지닌 폴리머 만큼 상대 점도의 큰 증가로 인해 이루어질 수 없었다.

표 1 폴리아미드 펠렛

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8
SSP 전								
아미노 말단기 (mmol/kmol)	199	7	9	9	11	9	36	20
카르복실(산) 말단기 (mmol/kmol)	33	255	228	161	197	133	79	65
상대 점도	1.650	1.572	1.599	1.845	1.702	1.99	2.05	2.65
가수분해 후 트리아민 함량(%)	0.40	0.09	0.11	0.08	0.16	0.09		0.10
SSP 후								
열처리 후 상대 점도		1.845	1.792	2.113	1.891	2.39	3.52	
겔	형성	비형성	비형성	비형성	비형성	비형성	비형성	비형성
상대 점도의 증가		0.273	0.193	0.268	0.189	0.40	1.47	

[0112]

[0113] 표 2는 구획된 펠렛에서 이를 폴리머의 유용성을 기술한 것이다. 실시예 9 내지 11에서, 지시된 특징을 지닌 폴리아미드를 결정화가능한 폴리에스테르의 셀로 둘러싸인 구획된 펠렛의 코어에 배치하였다. 펠렛을 이후 지시된 온도 및 시간에 대해 고체상 중합에 노출하였다. 모든 경우에, 트리아민 함량은 겔을 형성하기에 충분히 높았다.

[0114]

실시예 12, 13 및 14에서, 지시된 특징을 지닌 폴리아미드를 결정화가능한 폴리에스테르의 셀을 지닌 구획된 펠렛의 코어에 배치하였다. 펠렛을 이후 지시된 폴리에스테르 고체상 중합 조건에 노출하였다. 알 수 있는 바와 같이, 폴리에스테르는 I.V.는 증가하였으며, 폴리아미드는 상대 점도 또는 말단기 분석에 의해 측정된 분자량의 증가를 나타내지 않았으며 겔도 형성되지 않았다. 셀에 사용된 폴리에스테르는 0.5 몰% 리튬 술포이소프탈산을 함유하였다. 실시예 14에서, 가능한 겔이 관찰되었으며, 이에 따라 "약간(slight)의 등급에 해당한다. 그러나, 병 측벽에 겔은 형성되지 않았으며, 이는 헤이즈로서 증명되었다.

[0115]

실시예 15 및 16에서, 지시된 특징의 폴리아미드를 결정화가능한 폴리에스테르와 용융 배합한 후 지시된 조건에서 고체상 중합하였다. 겔이 관찰되지 않았다. 실시예 14와 15의 주요한 차이는 실시예 15의 결정화가능한 폴리에스테르가 0.5 몰%의 리튬 술포이소프탈산으로부터 유도된 이의 산 단위를 함유하였다는 것이다.

[0116] 표 2. 폴리에스테르 및 폴리아미드를 지닌 펠렛

실시예 번호	9	10	11	12	13	14	15	16
펠렛 구조 C-S=코어-쉘 M-B=용융 배합	C-S	C-S	C-S	C-S	C-S	C-S	M-B	M-B
MXD6의 양(중량%)	5	5	5	4.7*	5.40	5	5*	5*
SSP 전								
아미노 말단기 (mmol/kmol)	186	31	15	16	10	13	16	16
카르복실(산) 말단기 (mmol/kmol)	16	83	73	172	221	89	172	172
총 말단기를 기초로 한 Mn	9901	17543	22727	10638	8658	19607	10638	10638
상대 점도	1.75	2.45	2.86	1.79	1.6	2.428	1.79	1.79
트리아민 함량 중량%	0.71	0.67	0.62	0.19	0.11	0.22	0.19	0.19
SSP 후								
아미노 말단기 (mmol/kmol)				12	9			
카르복실(산) 말단기 (mmol/kmol)				171	228			
총 말단기를 기초로 한 Mn				10929	8439			
상대 점도				1.82	1.59			
겔	적음	큼	큼	없음	없음	약간	없음	없음
고체상 중합 조건								
시간(시)	14	14	14		10-11	10	12	7
온도(°C)	210	210	210		212	212	210	210

* 250 ppm의 나트륨 히포포스피트 안정제가 함유됨

[0117]

시험 방법

[0119]

고유 점도

[0120]

60/40 폐놀/테트라클로로에탄에 가용성이 중간의 문자량 및 낮은 결정체 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 관련된 중합체의 고유 점도를, 0.1 그램의 폴리머 및 분쇄된 펠렛을 25 ml의 60/40 폐놀 테트라클로로에탄 용액에 용해하고, 용액의 점도를 우벨로데(Ubbelohde) 1B 점도계를 이용하여 30°C +/- 0.05에서 용매와 대해 동일한 온도에서의 용액의 점도를 결정하여 측정할 수 있다. 고유 점도를 상대 점도를 기초로 하여 빌레이어(Billmeyer) 방정식을 이용하여 계산하였다.

[0121]

폐놀/테트라클로로에탄에 가용성이지 않은 고분자량 또는 높은 결정체 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 관련된 폴리머의 고유 점도를, 0.1 그램의 폴리머 또는 분쇄된 펠렛을 25 ml의 50/50 트리플루오로아세트산/디클로로메탄에 용해하고, 타입 OC 우벨로데(Ubbelohde) 점도계를 이용하여 30°C +/- 0.05에서 용매와 대해 동일한 온도에서의 용액의 점도를 결정하여 측정할 수 있다. 고유 점도를 빌레이어(Billmeyer) 방정식을 이용하여 계산하고, 60/40 폐놀/테트라클로로에탄 용매를 이용하여 수득된 것과 일관된 결과를 얻기 위해 선형회귀법을 이용하여 변환하였다. 선형 회귀법은

[0122]

60/40 폐놀/테트라클로로에탄에서의 I.V.=

[0123]

50/50 트리플루오로아세트산/디클로로메탄에서의 $0.8229 \times I.V. + 0.0124$

[0124]

결정도 결정

[0125]

각 방법에서 다중 화합물을 함유한 펠렛에 대해, 측정된 밀도 또는 요구되는 열의 양(DSC 기술)을 펠렛 중의 화합물 양의 중량평균으로 조절하였다.

[0126]

구획된 펠렛 중의 성분 분리 및 성분의 결정

[0127]

펠렛 중의 각 성분의 양을 수많은 상이한 기술로 결정할 수 있다. 예를 들어, 이는 펠렛을 제조할 때 얼마나 많은 화합물을 첨가하는 알 수 있거나, 성분들을 물리적으로 분리할 수 있거나, 성분들을 각각 용해하고, 용매를 제거하고, 중량을 획득하여 성분들을 분리할 수 있다. 폴리아미드-PET의 경우에, 포름산을 사용하여 코어로부터 폴리아미드를 용해하고, PET 켈을 잔류시킬 수 있다. PET의 양을 직접 계량할 수 있고 폴리아미드 양을 구별하여 측정할 수 있다. 폴리아미드 코어가 포름산에 가용성이지 않은 다른 화합물을 함유하는 경우, 용액을

여과하고, 물을 첨가하여 포름산으로부터 폴리아미드를 침전시킬 수 있다. 샘플을 이후 건조시키고, 직접 계량하여 폴리아미드의 양을 결정한다. 임의의 경우에, 소량의 첨가제 또는 다른 비-폴리아미드, 비-PET 물질은 임의의 큰 범위에 대해 결정도의 절대값에 영향을 미치지 않을 것이다.

[0128] 펠렛으로부터 분리된 직후에, 성분의 개개의 결정도 또는 고유 점도를 결정할 수 있다. 본 발명은 주로 설명하기 위한 것으로 하기 실시예에 의해 기술된 것으로서, 본 발명의 범위 또는 실행될 수 있는 방식으로 제한되는 것으로 여겨지지 않는다. 달리 상세하게 지시되지 않는 한, 부 및 퍼센트는 중량부 또는 중량%로 제공된다.

말단기 분석

[0130] 폴리아미드는 산 말단기 및 아미노 말단기를 함유한다. 종종 AEG는 아미노 말단기 함량, CEG는 카르복실(또는 산) 말단기 함량으로 짧게 기재된다.

[0131] 사용되는 농도는 폴리아미드 질량 단위 당 말단기의 양(몰), 예를 들어 폴리아미드 1kg 당 X mmol으로서 규정된다. 상이한 단위의 표현으로의 변환은 당업계예에서 널리 공지되어 있다. 비율을 계산하기 위한 목적으로, 둘 모두의 용어는 동일한 단위으로 기술되는 것이 중요하다.

[0132] 아미노 말단기(AEG)의 측정을, 지시체의 존재하에 폴리아미드의 용액을 적정하여 수행할 수 있다. 페놀 및 메탄올(예를 들어, 75 중량% 페놀 및 25 중량% 메탄올)의 혼합물을 가온시키므로써 폴리아미드를 용해하였다. 공지된 양의 폴리아미드를 용액에 첨가하고, 이들이 용해될 때까지 정치시켰다. 수많은 변형예가 존재하며, 예를 들어 균일한 용액이 수득될 때까지 용액을 환류하에서 유지시킬 수 있다.

[0133] 적절한 지시제 또는 지시체 혼합물(예를 들어, 벤질오렌지 또는 메틸렌 블루의 메탄올성 용액)을 냉각된 용액에 첨가하였다. 이러한 혼합물을 에틸렌 글리콜 중 과염소산을 함유한 메탄올로, 칼라가 변할 때까지 적정하였다. 아미노 말단기 농도를 과염소산의 소비로부터 계산할 수 있다.

[0134] 대안적으로는, 적정을 또한 에틸렌 글리콜 중 과염소산으로 전위적으로 수행할 수 있다. 이러한 타입의 분석을 하기와 같이 적정-처리기(Messrs, Metrohm)으로 수행된다. 1 kg 페놀을 429 g의 메탄올 p.a.와 혼합하고, 약간 가온시켰다. 50 ml의 상기 용액에 1 g의 폴리머 과립을 첨가하고, 역류하에서 용액이 90°C에 도달할 때까지 20 분동안 가온시켰다. 용액을 에틸렌-글리콜 중 과염소산의 0.1N 용액으로 적정하였다.

[0135] 카르복실 말단기의 측정을 또한 지시제를 사용한 폴리아미드의 용액의 적정으로 수행할 수 있다. 폴리아미드를 가온시키면서, 예를 들어 질소 플러시하에서 비등시키면서 벤질 알코올(페닐메탄올)에 용해하였다.

[0136] 적절한 지시제 또는 지시체 혼합물(크레졸 레드의 프로판올성 용액)을 가열 용액에 첨가하였다. 이러한 용액을 즉시 알코올성 칼륨 히드록사이드 용액(메탄올, 1-프로판올 및 1-헥산올의 혼합물에 용해된 KOH)으로 칼라가 변하지 않을 때까지 적정하였다. 카르보길 말단기 농도를 칼륨 히드록사이드의 소비로부터 계산할 수 있다.

[0137] 대안적으로는, 1 g의 폴리머 과립을 50 ml의 벤질 알코올을 혼합하여 벤질 알코올 중 NaOH 용액으로 전도성으로 적정을 또한 수행하고, 역류 하, 180°C에서 가열할 수 있다. 질소의 일정한 기류를 통과시켰다. 폴리머의 완전한 용해 후에, 0.1N의 벤질-알코올성 소다 알칼리액으로 적정하였다.

상대 점도

[0139] MXD6를 포함한 폴리아미드의 상대 점도를, DIN EN ISO 1628-1 및 ISO 307-1984에 따라 우벨로드 점도계 2 타입 50120 (Schott)을 이용하여 100 ml 96 w.% 황산 중 1 g 폴리아미드의 샘플로 측정하였다.

가수분해후 트리아민 함량

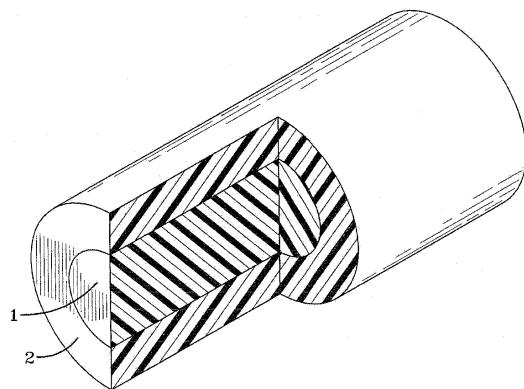
[0141] 가수분해후 트리아민 함량을 UV 검출과 결합된 모세관 전기영동을 이용하여 폴리아미드의 완전한 가수분해 후 측정하였다. 내부 표준물, N-메틸-이미다졸의 방법으로 정량화하였다.

[0142] 15 ml 1N 황산 중 200 mg의 폴리아미드를 오토클래이브에서 180°C에서 4시간 동안 가열하여 폴리아미드를 가수분해하였다. 0.5 ml의 가수분해된 용액을 1 ml의 내부 표준물의 용액과 혼합하였다. 이후 표준 pH 전극으로 측정하여 pH가 6에 도달할 때까지 차가운 포화 Ba(OH)₂를 첨가하여 술페이트를 BaSO₄로 침전시켰다. 잔류 용액을 물로 50 ml 부피로 희석하였다.

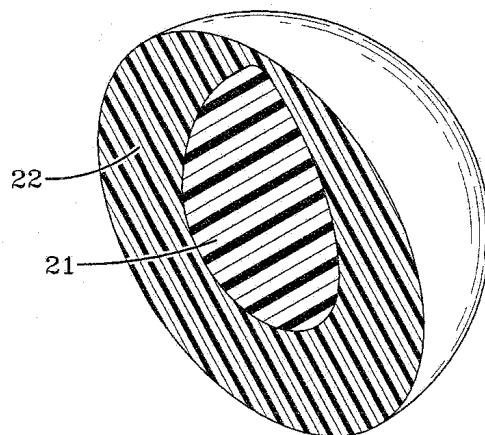
[0143] 잔류 용액의 분취액을 전기영동으로 분석하였다. 전기영동을 위해 컴팩트 시스템(Bio-Rad, Munich Germany로부터의 Biofocus), 모세관 (발연 실리카, 코팅되지 않음) 및 전기 통합체를 사용하였다.

- [0144] 전기영동 조건:
- [0145] 모세관 (발연 실리카, 코팅되지 않음): 총 길이: 40 cm; 분리 길이: 35.5 cm, 내부 직경: 75 μm ;
- [0146] 캐소드 전해질: 20 mM NaH₂PO₄ (pH는 H₃PO₄에 의해 2.5로 설정됨)
- [0147] 애노드 전해질: 20 mM NaH₂PO₄ (pH는 H₃PO₄에 의해 2.5로 설정됨)
- [0148] 분리 전압: + 15 kV / + 375 V/cm
- [0149] 온도: 25°C
- [0150] 검출: UV/ $\lambda = 200 \text{ nm}$.

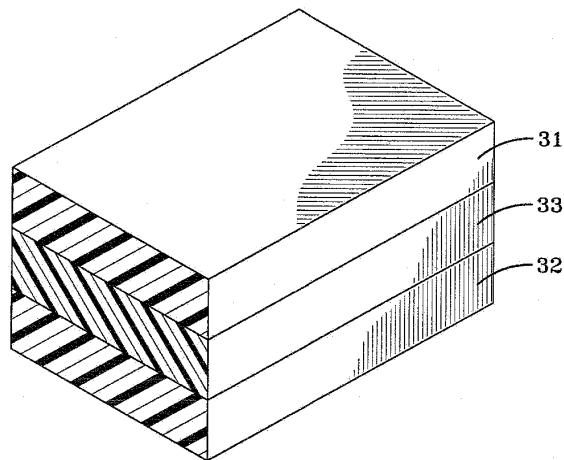
도면1



도면2



도면3



도면4

