

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0059845 (43) 공개일자 2010년06월04일
<p>(51) Int. Cl. <i>C08L 67/02</i> (2006.01) <i>C08K 5/3492</i> (2006.01) <i>C08L 77/02</i> (2006.01) <i>C08K 3/22</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7004936</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년08월05일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년03월05일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2008/072172</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/020944 국제공개일자 2009년02월12일</p> <p>(30) 우선권주장 11/834,248 2007년08월06일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아캣트 스트리트 1007</p> <p>(72) 발명자 창, 정, 청 미국 19061 펜실베이니아주 부트윈 헌트 미트 라인 12 쿠리안, 조셉, 브이. 미국 19707 텔라웨어주 호케신 피플스 웨이 209 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 김영, 양영준, 양영환</p>

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 난연성 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 조성물

(57) 요약

멜라민 시아누레이트 난연성 첨가제의 포함에 의해 개선된 난연성 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 조성물이 제공된다.

(72) 발명자

리양, 유안펑

미국 19317 펜실베이니아주 채즈 포트 쿡코드 크로싱
레인 9

매큐웬, 조셉, 피.

미국 19803 델라웨어주 윌밍톤 오크우드 로드 224

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 적어도 약 70 중량%(수지 성분의 중량 기준)의 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 약 75 중량% 내지 약 99.9 중량%(총 조성물 중량 기준)의 수지 성분, 및 (b) 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%(총 조성물 중량 기준)의 멜라민 시아누레이트 난연성 첨가제를 포함하는 약 0.1 중량% 내지 약 25 중량%(총 조성물 중량 기준)의 첨가제 패키지를 포함하는 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 멜라민 시아누레이트는 비할로겐화 멜라민 시아누레이트인 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 멜라민 시아누레이트는 약 10 마이크로미터 미만의 평균 입자 크기를 가진 과립형인 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 첨가제 패키지는 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%(총 조성물 중량 기준)의 멜라민 시아누레이트를 포함하는 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 첨가제 패키지는 약 2 중량% 내지 약 6 중량%(총 조성물 중량 기준)의 멜라민 시아누레이트를 포함하는 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트는 테레프탈산 또는 산 등가물과 1,3-프로판다이올의 중축합에 의해 제조된 유형의 것인 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 1,3-프로판은 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올인 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트는 폴리트라이메틸렌 프탈레이트 단일중합체인 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 수지 성분은 다른 중합체를 포함하는 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 수지 성분은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 수지 성분은 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물.

청구항 12

제9항에 있어서, 수지 성분은 나일론을 포함하는 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 첨가제 패키지는 TiO_2 를 포함하는 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물.

청구항 14

- a) 멜라민 시아누레이트 및 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트를 제공하는 단계;
- b) 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트와 멜라민 시아누레이트를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및
- c) 혼합물을 교반하면서 가열 및 블렌딩하여 조성물을 형성하는 단계를 포함하는, 제1항의 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물을 제조하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 단계 c)는 약 $180^{\circ}C$ 내지 약 $270^{\circ}C$ 에서 발생하는 방법.

청구항 16

제1항의 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 기재 조성물로부터 제조된 용품.

청구항 17

제16항에 있어서, 섬유의 형태인 용품.

명세서

기술분야

[0001] 관련-출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2007년 8월 6일 출원된 본 출원인의 공동 소유인 미국 특허 출원 제11/834,232호 (발명의 명칭: "난연성 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 조성물(FLEME RETARDANT POLYTRIMETHYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITION)", 내부 참조 번호: CL3587); 2007년 8월 6일 출원된 본 출원인의 공동 소유인 미국 특허 출원 제11/834,260호 (발명의 명칭: "난연성 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 조성물", 내부 참조 번호: CL3880); 2007년 8월 6일 출원된 본 출원인의 공동 소유인 미국 특허 출원 제11/834,279호 (발명의 명칭: "난연성 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 조성물", 내부 참조 번호: CL3881); 및 2007년 8월 6일 출원된 본 출원인의 공동 소유인 미국 특허 출원 제11/834,289호 (발명의 명칭: "난연성 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 조성물", 내부 참조 번호: CL3942)에 관련되는 것이다.

[0003] 본 발명은 난연성 첨가제로서 소정의 질소계 화합물(멜라민 시아누레이트)을 포함하는 난연성 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트("PTT")는 일반적으로 1,3-프로판다이올과 테레프탈산 또는 테레프탈산 에스테르의 중축합 반응에 의해 제조된다. PTT 수지는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트("PET", 1,3-프로판다이올이 아니라 에틸렌 글리콜을 사용하여 제조됨) 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트("PBT", 1,3-프로판다이올이 아니라 1,4-부탄다이올을 사용하여 제조됨)와 비교할 때, 기계적 특성, 내후성(weatherability), 내열노화성(heat aging resistance) 및 내가수분해성이 탁월하다.

[0005] PTT, PET 및 PBT는 소정 수준의 난연성을 필요로 하는 많은 응용 분야(예를 들어, 카펫, 가정용 비품, 자동차 부품 및 전자 부품)에서의 용도가 밝혀졌다. PTT는 자체적으로 그리고 스스로, 소정 상황 하에서, 불충분한 난연성을 가질 수 있으며 이는 많은 이러한 응용 분야에서 현재 제한되는 것으로 알려져 있다.

[0006] 다양한 난연성 첨가제의 첨가를 통해 PTT 조성물의 난연 특성을 개선하기 위한 몇몇 시도가 있었다. 예를 들어, 할로젠 타입 난연제를 함유하는 PTT 조성물이 널리 연구되었다. 예를 들어, 영국 특허 제1473369호는 폴리프로필렌 테레프탈레이트 또는 PBT, 데카브로모다이페닐 에테르, 안티모니 트라이옥사이드 및 석면을 함유하는 수지 조성물을 개시한다. 미국 특허 제4131594호는 PTT 및 그래프트 공중합체 할로젠-타입 난연제, 예를 들

어, 테카브로모바이페닐 에테르 또는 테트라브로모비스페놀 A의 폴리카르보네이트 올리고머, 산화안티몬 및 유리 섬유를 함유하는 수지 조성물을 개시한다.

[0007] 무-할로젠 난연성 폴리에스테르 제형을 제조하기 위한 몇몇 시도가 이루어졌다. P-함유 또는 N-함유 화합물에 기초한 무-할로젠 난연제를 사용하여 폴리에스테르 난연제를 제조하는 방법이 잘 알려져 있다. 따라서, 일본 특허 출원 공개 제06/157880호는 멜라민 시아누레이트 및 방향족 포스페이트를 함유하는 충전된 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 개시한다. 일본 특허 공보 제3115195호는 N-헤테로사이클릭 화합물 및 다작용기 화합물 및 선택적으로 P계 난연제를 갖는 폴리에스테르를 개시한다. 미국 특허 제4203888호는 유기 다이포스페이트를 갖는 폴리에스테르를 개시한다. 그러나, 이들 조성물은 양호한 열 안정성을 나타내지 않으며, 특히 장기간의 열 노화 시에 그러하다.

[0008] 유럽 특허 출원 공개 제0955338호, 유럽 특허 출원 공개 제0955333호 및 일본 특허 출원 공개 제07/310284호는 멜라민 시아누레이트, 암모늄 폴리포스페이트 또는 멜라민 폴리포스페이트, 포스페이트 에스테르 및 유리 섬유를 함유하는 PBT 수지 조성물을 제안하고 있다. 그러나, 이들 조성물은 왜곡 변형(warpage deformation)이 크며 성형시 외양이 불량하므로 시장의 요구를 충분히 충족시킬수 없다.

[0009] 미국 특허 출원 공개 제2002/0120076A1호는 유동성 및 기계적 특성의 개선된 조합을 갖는 폴리에스테르 성형 조성물을 개시한다. 이 성형 조성물은 폴리에스테르 및 그래프트 공중합체의 총 중량부를 100으로 할 때 80 중량부 내지 99.9 중량부의 열가소성 폴리에스테르 및 0.1 중량부 내지 20 중량부의 폴리아민-폴리아미드 그래프트 공중합체를 포함한다. 폴리아민-폴리아미드 그래프트 공중합체는 하기 단량체, 즉 (a) 적어도 4개의 질소 원자, 바람직하게는 적어도 8개의 질소 원자, 및 특히 바람직하게는 적어도 11개의 질소 원자를 가지며, 수평균 분자량 M_n 이 적어도 146 g/mol, 바람직하게는 적어도 500 g/mol, 및 특히 바람직하게는 적어도 800 g/mol인 분지형 폴리아민을, 그래프트 공중합체를 기준으로, 0.5 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1.5 중량% 내지 16 중량%, 그리고 (b) 락탐, 오메가-아미노카르복실산으로부터 및/또는 다이아민 및 다이카르복실산의 동물의 조합으로부터 선택되는 폴리아미드-형성 단량체들을 사용하여 제조된다.

[0010] 개선된 난연 특성을 갖는 PTT 조성물이 여전히 요구된다.

발명의 내용

[0011] 본 발명에 따르면, 멜라민 시아누레이트를 PTT 내로 블렌딩하여 그러한 PTT의 난연 특성을 효과적으로 개선할 수 있음이 밝혀졌다.

[0012] 따라서, 본 발명은 (a) 적어도 약 70 중량%(수지 성분의 중량 기준)의 PTT를 포함하는 약 75 중량% 내지 약 99.9 중량%(총 조성물 중량 기준)의 수지 성분, 및 (b) 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%(총 조성물 중량 기준)의 멜라민 시아누레이트를 난연성 첨가제로서 포함하는 약 0.1 중량% 내지 약 25 중량%(총 조성물 중량 기준)의 첨가제 패키지를 포함하는 PTT 기재 조성물을 제공한다.

[0013] PTT는 테레프탈산 또는 산 등가물과 1,3-프로판다이올의 중축합에 의해서 제조된 유형의 것이며, 1,3-프로판다이올은 바람직하게는 재생 가능한 공급원으로부터 생화학적으로 얻어진 유형의 것("생물학적으로 유도된" 1,3-프로판다이올)이다.

[0014] 본 발명은 또한

[0015] a) 멜라민 시아누레이트 및 PTT를 제공하는 단계;

[0016] b) PTT와 멜라민 시아누레이트를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및

[0017] c) 혼합물을 교반하면서 가열 및 블렌딩하여 조성물을 형성하는 단계를 포함하는, 개선된 난연성을 갖는 PTT 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0018] 본 발명의 다른 태양은 PTT 조성물을 포함하는 용품 (예를 들어, 섬유, 필름 및 성형 부품)에 관한 것이며, 이러한 용품은 개선된 난연 특성을 갖는다.

[0019] PTT 조성물은 총 조성물 중량을 기준으로 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 6 중량%의 멜라민 시아누레이트를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 명세서에 언급된 모든 공보, 특허 출원, 특허 및 다른 참고 문헌은, 달리 표시되지 않는다면, 마치 완전히 개시된 것처럼 모든 점에서 전체적으로 본 명세서에 참고로 명백하게 포함된다.
- [0021] 달리 정의되지 않으면, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우에는, 정의를 포함한 본 명세서가 좌우할 것이다.
- [0022] 명백히 나타난 경우를 제외하고, 상표명은 대문자로 표시된다.
- [0023] 달리 언급되지 않는다면, 모든 백분율, 부, 비 등은 중량 기준이다.
- [0024] 양, 농도 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한값 및 바람직한 하한값의 목록으로 주어질 때, 이는 범위가 별도로 개시되는지와는 상관없이 임의의 상한 범위 한계치 또는 바람직한 값 및 임의의 하한 범위 한계치 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에서 수치값의 범위를 열거하는 경우, 달리 언급되지 않는다면, 당해 범위는 그의 종점, 및 당해 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하는 것으로 의도된다. 범위를 정의할 때 본 발명의 범주를 열거된 특정 값으로 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [0025] 용어 "약"이 범위의 값 또는 종점을 설명하는 데 사용될 때, 그 개시 내용은 언급되는 특정한 값 또는 종점을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "포함하다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖는다", "갖는"이라는 용어 또는 이들의 임의의 다른 변형은 배타적이지 않은 포함을 커버하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 더욱이, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 "또는"을 말하며 배타적인 "또는"을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A "또는" B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), A 및 B가 모두가 참 (또는 존재함).
- [0027] 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 발명의 요소 및 구성요소를 설명하기 위해 채용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 이해되어야 하고, 단수형은 그가 달리 의미하는 것이 명백하지 않으면 복수를 또한 포함한다.
- [0028] 본 명세서에서 재료, 방법 및 예는 오직 예시적인 것이며, 특별히 언급된 것을 제외하고는 한정하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 등가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 본 명세서에 기재된다.
- [0029] 수지 성분
- [0030] 상기에 나타난 바와 같이, 수지 성분 (및 조성물 전체)은 주된 양의 PTT를 포함한다.
- [0031] 본 발명에 사용하기에 적합한 PTT는 본 기술 분야에 잘 알려져 있으며, 1,3-프로판다이올과 테레프탈산 또는 테레프탈산 등가물의 중축합에 의해서 편리하게 제조된다.
- [0032] "테레프탈산 등가물"은 당업자에 의해 일반적으로 인식되는 것처럼, 중합체 글리콜 및 다이올과의 반응에서 실질적으로 테레프탈산과 같이 작용하는 화합물을 의미한다. 본 발명을 위한 테레프탈산 등가물은, 예를 들어, 에스테르(예를 들어, 다이메틸 테레프탈레이트), 및 에스테르-형성 유도체, 예를 들어, 산 할라이드(예를 들어, 산 클로라이드) 및 무수물을 포함한다.
- [0033] 테레프탈산 및 테레프탈산 에스테르가 바람직하며, 다이메틸 에스테르가 더욱 바람직하다. PTT의 제조 방법은, 예를 들어, 미국 특허 제6277947호, 미국 특허 제6326456호, 미국 특허 제6657044호, 미국 특허 제6353062호, 미국 특허 제6538076호, 본 출원인의 공동 소유인 미국 특허 출원 제2003/0220465A1호 (2006년 12월 14일 출원되고 발명의 명칭이 "폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트)를 제조하기 위한 연속 공정"(Continuous Process for Producing Poly(trimethylene Terephthalate)))에서 논의된다.
- [0034] PTT를 제조하는 데 사용하기 위한 1,3-프로판다이올은 바람직하게는 재생가능한 공급원으로부터 생화학적으로 얻어진다 ("생물학적으로 유도된" 1,3-프로판다이올).
- [0035] 1,3-프로판다이올의 특히 바람직한 공급원은 재생가능한 생물학적 공급원을 사용한 발효 공정에 의한 것이다.

재생가능한 공급원 유래의 출발 물질의 예시적인 예로서, 옥수수 공급 재료와 같은 생물학적인 그리고 재생가능한 자원으로부터 생성되는 공급 재료를 이용하는, 1,3-프로판다이올(PDO)에 대한 생화학적 경로가 개시되었다. 예를 들어, 글리세롤을 1,3-프로판다이올로 전환시킬 수 있는 박테리아 균주가 클렙시엘라(Klebsiella) 중, 시트로박터(Citrobacter) 중, 클로스트리듐(Clostridium) 중 및 락토바실러스(Lactobacillus) 중에서 발견된다. 이 기술은 앞서 포함된 미국 특허 제5633362호, 미국 특허 제5686276호 및 미국 특허 제5821092호를 포함하는 몇몇 공보에 개시되어 있다. 미국 특허 제5821092호는 특히 제조할 미생물을 사용하여 글리세롤로부터 1,3-프로판다이올을 생물학적으로 제조하는 공정을 개시한다. 상기 방법은 1,2-프로판다이올에 대하여 특이성을 갖는 이중성 pdu 다이올 데하이드라타아제(dehydratase) 유전자로 형질 전환된 이. 콜라이(E. coli) 박테리아를 포함한다. 형질 전환된 이. 콜라이는 탄소원으로서 글리세롤의 존재 하에 배양되며, 1,3-프로판다이올이 성장 배지로부터 단리된다. 박테리아 및 효모 둘 모두는 글루코스 (예를 들어, 옥수수 당) 또는 기타 탄수화물을 글리세롤로 전환시킬 수 있기 때문에, 이들 간행물에 개시된 방법은 신속하고, 저렴하며 환경적으로 믿을 수 있는 1,3-프로판다이올 단량체 공급원을 제공한다.

[0036] 상기에 기재되고 언급된 방법에 의해 제조되는 것과 같은 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올은, 1,3-프로판다이올의 제조를 위한 공급 재료를 구성하는, 식물에 의해 혼입되는 대기중 이산화탄소로부터의 탄소를 포함한다. 이러한 방식으로, 본 발명의 맥락에서 사용하기에 바람직한 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올은 단지 재생가능한 탄소를 포함하며, 화석 연료-기재의 또는 석유-기재의 탄소를 포함하지 않는다. 그러므로, 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올을 이용하는 것을 기반으로 하는 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트는 환경에 대하여 영향을 덜 미치는데, 그 이유는 사용되는 1,3-프로판다이올이 감소 중인 화석 연료를 고갈시키지 않으며, 분해시에 식물이 다시 한 번 사용하도록 대기중 탄소를 다시 방출하기 때문이다. 따라서, 본 발명의 조성물은 석유 기재의 다이올을 함유하는 유사 조성물보다 더 자연적이며 환경적 영향이 덜한 것을 특징으로 할 수 있다.

[0037] 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올, 및 그를 기재로 하는 폴리트라이메틸렌-테레프탈레이트는, 이중 탄소-동위원소 핑거 프린팅(finger printing)에 의하면 석유 화학적 공급원으로부터 또는 화석 연료 탄소로부터 생성되는 유사 화합물과는 구별될 수 있다. 이 방법은 화학적으로 동일한 물질들을 유용하게 구별하고, 생물권(식물) 구성요소의 성장의 공급원 (그리고 아마도 연수(year))에 의해 탄소 물질을 배분한다. 동위원소, ^{14}C 및 ^{13}C 는 이러한 문제에 대하여 상보적인 정보를 가져온다. 핵 반감기가 5730년인 방사성 탄소 연대 측정 동위원소 (^{14}C)는 화석의 ("죽은") 그리고 생물권의 ("살아있는") 공급 재료들 사이에 표본 탄소를 배분하는 것을 확실하게 한다 (문헌[Currie, L. A. "Source Apportionment of Atmospheric Particles," Characterization of Environmental Particles, J. Buffle and H.P. van Leeuwen, Eds., 1 of Vol.I of the IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series (Lewis Publishers, Inc) (1992) 3-74]). 방사성 탄소 연대 측정에서의 기본적인 가정은 대기중 ^{14}C 농도의 항상성이 살아있는 유기체에서의 ^{14}C 의 항상성에 이르게 된다는 것이다. 단리된 샘플을 처리할 때, 샘플의 연대는 하기 관계식에 의해 대략적으로 추론될 수 있다:

[0038]
$$t = (-5730/0.693)\ln(A/A_0)$$

[0039] 여기서, t는 연대이며, 5730년은 방사성 탄소의 반감기이고, A 및 A_0 은 각각 샘플 및 현대 표준물의 ^{14}C 비활성이다 (문헌[Hsieh, Y., Soil Sci. Soc. Am J., 56, 460, (1992)]). 그러나, 1950년 이래로 대기중 핵 시험과, 1850년 이래로 화석 연료의 연소 때문에, ^{14}C 는 두 번째의 지구화학적 시간 특성을 획득하였다. 대기중 CO_2 중의, 그리고 그에 따라 살아있는 생물권에서의 그의 농도는 1960년대 중반에는 핵 시험 피크에서 대략 2배가 되었다. 그 뒤 줄곧 이것은 대략 1.2×10^{-12} 인 정상 상태의, 우주선에 의해 생기는(cosmogenic) (대기중) 기준선의 동위원소 비율($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$)로 점진적으로 되돌아갔으며, 이때 대략적인 완화(relaxation) "반감기"는 7 내지 10년이었다. (이러한 후자의 반감기는 문자 그대로 취해져서는 안되며, 오히려, 핵시대의 시작 이래로 대기중의 그리고 생물권의 ^{14}C 의 변동을 추적하기 위하여 상술된 대기중 핵 유입/붕괴 기능을 사용하여야 한다). 최근의 생물권 탄소의 연간 연대 측정의 가능성을 제공하는 것은 이러한 후자의 생물권 ^{14}C 시간 특성이다. ^{14}C 는 가속기 질량 분석(accelerator mass spectrometry, AMS)에 의해 측정할 수 있으며, 그 결과는 "현대 탄소 분율(fraction of modern carbon)" (f_M)의 단위로 주어진다. f_M 은 미국 국립 표준 기술원(National Institute of Standards and Technology, NIST)의 표준 기준 물질(Standard Reference Material, SRM) 4990B 및 4990C - 각

각 옥살산 표준물 HOxI 및 HOxII로 공지됨 - 에 의해 정의된다. 기본적인 정의는 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비의 HOxI (AD 1950을 기준으로 함)의 0.95배와 관련된다. 이는, 붕괴-보정된 산업 혁명 이전 목재와 대략적으로 동등하다. 현재의 살아있는 생물권 (식물 재료)의 경우, $f_M \approx 1.1$ 이다.

[0040]

안정한 탄소 동위원소 비($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)는 공급원 식별 및 배분에 대해 상보적인 경로를 제공한다. 주어진 생물공급된(biosourced) 물질 중 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비는 이산화탄소가 고정되고 또한 정확한 대사 경로를 반영할 때의 대기 중 이산화탄소에서의 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비의 결과이다. 지역적인 변동이 또한 발생한다. 석유, C_3 식물 (광엽 식물), C_4 식물 (벼과 식물(the grasses)), 및 해수중 탄산염(marine carbonate)은 모두 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 및 상응하는 $\delta^{13}\text{C}$ 값에서 유의한 차이를 나타낸다. 더욱이, C_3 및 C_4 식물의 지질 물질은 대사 경로의 결과로서 동일 식물의 탄수화물 성분으로부터 유래되는 물질과는 다르게 분석된다. 측정의 정밀도 내에서, ^{13}C 는 동위원소 분획화 효과들로 인하여 큰 변동을 나타내며, 상기 효과들 중 본 발명에 있어서 가장 중요한 것은 광합성 기작이다. 식물에서의 탄소 동위원소 비에서의 차이의 주요 원인은 식물에서의 광합성에 의한 탄소 대사 경로, 특히 1차 카르복실화 동안 발생하는 반응, 즉, 대기중 CO_2 의 초기 고정에서의 차이와 밀접하게 관련된다. 두 가지 큰 부류의 식물로는 " C_3 " (또는 캘빈(Calvin)-벤슨(Benson)) 광합성 사이클을 포함하는 것과, " C_4 " (또는 해치(Hatch)-슬랙(Slack)) 광합성 사이클을 포함하는 것이 있다. C_3 식물, 예를 들어 활엽수 및 침엽수가 온대 기후대에서 우점종이다. C_3 식물에서, 1차 CO_2 고정 또는 카르복실화 반응은 리불로스1,5-다이포스페이트 카르복실라아제 효소를 포함하며, 안정한 제1 생성물은 C_3 화합물이다. 반면, C_4 식물은 열대성 목초류(tropical grasses), 옥수수 및 사탕수수와 같은 식물을 포함한다. C_4 식물에서는, 다른 효소인 포스페놀-피루베이트 카르복실라아제에 관련된 추가의 카르복실화 반응이 1차 카르복실화 반응이다. 안정한 제1 탄소 화합물은 4탄소산이며, 이는 그 후 데카르복실화된다. 그와 같이 방출되는 CO_2 는 C_3 사이클에 의해 재고정된다.

[0041]

C_4 및 C_3 식물은 둘 모두 일정 범위의 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비를 나타내지만, 전형적인 값은 약 -10 내지 -14/mil (C_4) 및 -21 내지 -26/mil (C_3)이다 (문헌[Weber et al., J. Agric. Food Chem., 45, 2942 (1997)]). 석탄 및 석유는 일반적으로 이러한 후자의 범위 내이다. ^{13}C 측정 척도는 PDB(pee dee belemnite) 석회석에 의해 설정되는 0으로 원래 정의되며, 여기서 값들은 이 물질로부터의 천분을 편차 단위로 주어진다. " $\delta^{13}\text{C}$ " 값은 ‰로 약기되는 (mil당) 천분을 단위이며, 하기와 같이 계산된다:

[0042]

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{샘플}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{표준물}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{표준물}}} \times 1000\text{‰}$$

[0043]

PDB 기준 물질(reference material, RM)은 다 써버렸기 때문에, 일련의 대안적인 RM이 IAEA, USGS, NIST 및 다른 선택된 국제적인 동위원소 실험실과 협력하여 개발되었다. PDB로부터의 mil 당 편차에 대한 표기는 $\delta^{13}\text{C}$ 이다. 측정은 질량 44, 45 및 46의 분자 이온에 대한 고정밀도의 안정한 비의 질량 분석법(IRMS)에 의해 CO_2 에서 행해진다.

[0044]

그러므로, 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올, 및 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올을 함유하는 조성물은 ^{14}C (f_M) 및 이중 탄소-동위원소 핑거프린팅에 기초하여 그의 석유 화학 제품 유래된 상대물과 완전히 구별될 수 있으며, 이는 물질의 새로운 조성물을 나타낸다. 이들 생성물들의 구별 능력은 상업적으로 이들 물질들을 추적하는 데 유익하다. 예를 들어, "신(new)" 및 "구(old)" 탄소 동위원소 프로파일 둘 모두를 포함하는 제품은 단지 "구" 물질로 만들어진 제품과 구별될 수 있다. 따라서, 본 발명의 물질은 그의 독특한 프로파일을 기초로 하여 그리고 경쟁을 규정할 목적에 있어서 저장 수명을 결정하기 위하여, 그리고 특히 환경 영향의 평가를 위하여 상업적으로 추구될 수 있다.

[0045]

바람직하게는, PTT를 제조하는 데 있어서 반응물로서 또는 반응물의 성분으로서 사용되는 1,3-프로판다이올은 기체 크로마토그래피 분석에 의해 측정할 때 중량 기준으로 순도가 약 99% 초과, 그리고 더 바람직하게는 약 99.9% 초과일 것이다. 미국 특허 제7038092호, 미국 특허 제7098368호, 미국 특허 제7084311호 및 미국 특허

출원 공개 제20050069997A1호에 개시된 바와 같이 정제된 1,3-프로판다이올이 특히 바람직하다.

- [0046] 정제된 1,3-프로판다이올은 바람직하게는 하기 특성을 갖는다:
- [0047] (1) 220 nm에서 약 0.200 미만, 그리고 250 nm에서 약 0.075 미만, 그리고 275 nm에서 약 0.075 미만의 자외선 흡광도; 및/또는
- [0048] (2) 시에랩(CIELAB) "b*" 색상 값이 약 0.15 미만 (ASTM D6290)이며, 270 nm에서 흡광도가 약 0.075 미만인 조성물; 및/또는
- [0049] (3) 약 10 ppm 미만의 과산화물 조성물; 및/또는
- [0050] (4) 기체 크로마토그래피로 측정할 때 약 400 ppm 미만, 더 바람직하게는 약 300 ppm 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 150 ppm 미만의 전체 유기 불순물(1,3-프로판다이올 이외의 유기 화합물) 농도.
- [0051] 본 발명에 유용한 PTT는 PTT 단일중합체 (실질적으로 1,3-프로판다이올과 테레프탈산 및/또는 등가물로부터 유도됨) 및 공중합체 그 자체 또는 블렌드(blend)이다. 본 발명에 사용되는 PTT는 바람직하게는 1,3-프로판다이올 및 테레프탈산 (및/또는 그 등가물, 예를 들어, 다이메틸 테레프탈레이트)로부터 유도된 반복 단위 약 70 몰% 이상을 포함한다.
- [0052] PTT는 다른 다이올 또는 이산으로부터 제조된 반복 단위 최대 30 몰%를 포함할 수 있다. 다른 이산은, 예를 들어, 아이소프탈산, 1,4-사이클로헥산 다이카르복실산, 2,6-나프탈렌 다이카르복실산, 1,3-사이클로헥산 다이카르복실산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 세박산, 1,12-도데칸 이산, 및 그 유도체, 예를 들어, 이들 다이카르복실산의 다이메틸, 다이에틸, 또는 다이프로필 에스테르를 포함한다. 다른 다이올은 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄다이올, 1,2-프로판다이올, 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 1,3-부탄다이올, 1,5-헵탄다이올, 1,6-헥산다이올, 1,2-, 1,3- 및 1,4-사이클로헥산 다이메탄올, 및 다이올 또는 폴리올과 알킬렌 옥사이드의 반응 생성물에 의해 제조된 장쇄 다이올 및 폴리올을 포함한다.
- [0053] 본 발명에 유용한 PTT 중합체는 또한 작용성 단량체, 예를 들어, 양이온 염색성을 부여하는 데 유용한 설포네이트 화합물 최대 약 5 몰%를 포함할 수 있다. 바람직한 설포네이트 화합물의 특정 예는 5-리튬 설포아이소프탈레이트, 5-소듐 설포아이소프탈레이트, 5-포타슘 설포아이소프탈레이트, 4-소듐 설포-2,6-나프탈렌다이카르복실레이트, 테트라메틸포스포늄 3,5-다이카르복시벤젠 설포네이트, 테트라부틸포스포늄 3,5-다이카르복시벤젠 설포네이트, 트라이부틸-메틸포스포늄 3,5-다이카르복시벤젠 설포네이트, 테트라부틸포스포늄 2,6-다이카르복시나프탈렌-4-설포네이트, 테트라메틸포스포늄 2,6-다이카르복시나프탈렌-4-설포네이트, 암모늄 3,5-다이카르복시벤젠 설포네이트, 및 메틸, 다이메틸 등과 같은 그의 에스테르 유도체를 포함한다.
- [0054] 더욱 바람직하게는, PTT는 1,3-프로판다이올과 테레프탈산(또는 등가물)로부터 유도된 반복 단위 적어도 약 80 몰%, 또는 적어도 약 90 몰%, 또는 적어도 약 95 몰%, 또는 적어도 약 99 몰%를 포함한다. 가장 바람직한 중합체는 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 단일중합체 (실질적으로 오직 1,3-프로판다이올과 테레프탈산 또는 등가물의 중합체)이다.
- [0055] 수지 성분은 PTT와 블렌딩된 다른 중합체, 예를 들어, PET, PBT, 나일론, 예를 들어, 나일론-6 및/또는 나일론-6,6 등을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 수지 성분의 중량을 기준으로 적어도 약 70 중량%, 또는 적어도 약 80 중량%, 또는 적어도 약 90 중량%, 또는 적어도 약 95 중량%, 또는 적어도 약 99 중량%의 PTT를 포함한다. 바람직한 일 실시 형태에서, PTT는 이러한 다른 중합체 없이 사용된다.
- [0056] 첨가제 패키지
- [0057] 본 발명의 PTT 기재 조성물은 첨가제, 예를 들어, 산화방지제, 잔류 촉매, 광택제거제(delusterant) (예를 들어, TiO_2 , 황화아연 또는 산화아연), 착색제 (예를 들어, 염료), 안정화제, 충전제 (예를 들어, 탄산칼슘), 향미생물제, 정전기 방지제, 광 증백제, 증량제, 가공 조제 및 이하에서 "칩 첨가제(chip additive)"라고 부르는 기타 기능성 첨가제를 포함한다. TiO_2 또는 유사한 화합물 (예를 들어, 황화아연 및 산화아연)은, 사용될 때, PTT 조성물을 제조하는 데 통상 사용되는 양, 즉 섬유를 제조하는 데 있어서는 최대 약 5 중량% 이상 (총 조성물 중량 기준)이고 일부 다른 최종 용도에서는 더 많은 양으로 안료 또는 광택제거제로서 사용된다. 섬유 및 필름을 위한 중합체에 사용되는 경우, TiO_2 는 바람직하게는 적어도 약 0.01 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 0.02 중량%, 및 바람직하게는 최대 약 5 중량%, 더욱 바람직하게는 최대 약 3 중량%, 가장 바람직하게는 최대 약 2 중량% (총 조성물 중량 기준)의 양으로 첨가된다.

- [0058] "안료"는 본 기술 분야에서 통상 안료라고 말하는 그러한 물질들을 말한다. 안료는 중합체 또는 용품 (예를 들어, 칩 또는 섬유)에 색상을 부여하는 보통 건조 분말의 형태의 물질이다. 안료는 무기 또는 유기일 수 있으며, 천연 또는 합성일 수 있다. 일반적으로, 안료는 불활성 (예를 들어, 전자적으로 중성이며 중합체와 반응하지 않음)이며, 안료가 첨가되는 매질, 본 경우에는 폴리티라이메틸렌 테레프탈레이트 조성물에서 불용성이거나 또는 상대적으로 불용성이다. 일부 경우에, 안료는 용해성일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 조성물에 사용되는 난연성 첨가제는 멜라민 시아누레이트이며, 바람직하게는 비-할로겐화 멜라민 시아누레이트이다. 멜라민 시아누레이트는 국제특허 공개 W02006/095337호에 개시된 것과 같이, 멜라민과 시아누르산의 반응 생성물이다. 적합한 멜라민 시아누레이트는 예를 들어, 아펙스 케미칼 컴퍼니(Apex Chemical Co.) (플레임프루프(FLEAMEPROOF) MC-M) 및 악조 노벨(Akzo Nobel) NV (피롤(FYROL) MC)로부터 구매가능하다. 바람직한 멜라민 시아누레이트는 약 10 마이크로미터 미만의 입자 크기를 가진 과립형이다.
- [0060] 하나 이상의 멜라민 시아누레이트의 혼합물 뿐만 아니라 하나 이상의 멜라민 시아누레이트와 하나 이상의 다른 난연성 첨가제의 혼합물이 본 발명에 사용하기에 적합하다.
- [0061] 본 발명의 PTT 기재 조성물은 당업자에게 잘 알려진 종래의 블렌딩 기술, 예를 들어, 중합체 압출기에서의 혼합(compounding), 용융 블렌딩(melt blending) 등을 사용하여 제조할 수 있다.
- [0062] 바람직하게는, 수지 성분 및 난연성 첨가제(들)는 용융 블렌딩된다. 더욱 구체적으로, 이들은 용융 블렌드를 형성하기에 충분한 온도에서 혼합 및 가열되며, 바람직하게는 연속 방식으로 섬유로 방사되거나 또는 형상화된 용품으로 형성된다. 성분들은 많은 다양한 방식으로 블렌딩된 조성물로 형성될 수 있다. 예를 들어, 이 성분들은 (a) 동시에 가열 및 혼합되거나, (b) 가열 전에 별도의 장치에서 사전 혼합되거나, 또는 (c) 가열된 후에 혼합될 수 있다. 혼합, 가열 및 형성은 그러한 목적을 위해 설계된 종래의 장비, 예를 들어, 압출기, 밴버리(Banbury) 혼합기 등에 의해서 수행될 수 있다. 온도는 각 성분의 용점보다는 높아야 하나 가장 낮은 분해 온도보다는 낮아야만 하고, 따라서 PTT 및 난연성 첨가제의 임의의 특정 조성물을 위해 조절되어야 한다. 온도는 전형적으로 약 180℃ 내지 약 270℃의 범위이다.
- [0063] 사용되는 난연성 첨가제의 양은 총 조성물 중량을 기준으로 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%이다. 더욱 바람직하게는, 그 양은 총 조성물 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 6 중량%이다.
- [0064] 용도
- [0065] 본 발명의 PTT 기재 조성물은, 앞서 포함된 많은 참고 문헌에 개시된 바와 같이, 섬유, 천, 필름 및 기타 유용한 용품과, 그러한 조성물 및 용품의 제조 방법에 유용하다. 예를 들어, 연속 및 절단 (예를 들어, 스테이플) 섬유, 양(yarn), 및 편직포, 부직포 및 직포를 제조하는 데 사용될 수 있다. 섬유는 단성분 섬유 또는 다성분 (예를 들어, 2성분) 섬유일 수 있으며, 많은 다양한 형상 및 형태를 가질 수 있다. 섬유는 직물(textile) 및 바닥재(flooring)에 유용하다.
- [0066] 본 발명의 PTT 기재 조성물의 특히 바람직한 최종 용도는 미국 특허 제7013628호에 개시된 바와 같이 카펫용 섬유를 제조하는 데 있다.
- [0067] [실시예]
- [0068] 하기 실시예에서, 달리 나타내지 않는 한, 모든 부, 백분율 등은 중량 기준이다.
- [0069] 성분
- [0070] 본 실시예에 사용된 PTT는 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E.I. du Pont de Nemours and Company)(미국 델라웨어주 월밍턴 소재)로부터 입수가 가능한 소로나(등록상표)(SORONA) "반광택(semi-bright)" 중합체였다.
- [0071] 본 실시예에 사용된 멜라민 시아누레이트 첨가제는 아펙스 케미칼 컴퍼니(미국 사우스 캐롤라이나주 소재)로부터 입수가 가능한 플레임프루프 MC-M이었다.
- [0072] 인화성 개선을 입증하기 위한 대책은 (1) 난연성 첨가제를 PTT에 혼합하고, (2) 개질된 PTT의 필름을 캐스팅(cast)하고, (3) 필름의 인화성을 시험하여 난연성 첨가제를 사용한 인화성 개선을 결정하는 것이었다.
- [0073] 난연성 첨가제 혼합
- [0074] 소로나(등록상표) 중합체를 진공 오븐에서 120℃에서 16시간 동안 건조시켰고, 난연성 첨가제를 또한 진공 오븐

에서 80℃에서 16시간 동안 건조시켰다.

[0075] 건조된 중합체를 8.2 kg/hr (18 lb/hr)의 속도로, 제1 구역에서의 190℃ 내지 스크류 팁 및 구멍(hole)이 하나인 스트랜드 다이(one hole strand die) (직경: 4.76 mm)에서의 250℃의 온도 프로파일을 갖는 더블류 앤 피(W & P) 30A 이축 압출기 (MJM #4, 30 mm 스크류)의 스로트(throat)에 공급하였다. 건조된 난연성 첨가제를 중합체의 특정 농도를 달성하는 데 필요한 속도, 예를 들어, 0.9 kg/hr (2 lb/hr)으로 압출기의 스로트에 공급하여 중합체에 10% 로딩하였다. 작동하는 동안 압출기의 스로트를 건조 질소 가스로 퍼징하여 중합체 분해를 최소화하였다. 각각의 난연성 첨가제를 도입하기 전에 압출 시스템을 3분 초과 시간 동안 건조 중합체로 퍼징하였다. 4.76 mm 다이로부터의 개질되지 않은 중합체 또는 혼합된 중합체 스트랜드를 필름으로의 후속 처리를 위해 펠렛으로 절단하였다.

[0076] 필름 제조

[0077] 필름을 제조하는 데 사용하기 전에 모든 샘플을 120℃에서 16시간 동안 건조시켰다.

[0078] 개질되지 않은 소로나(등록상표) 중합체 및 혼합된 소로나(등록상표) 중합체 샘플을 더블류 앤 피 28D 이축 압출기 (MGW #3, 28 mm 스크류)의 스로트에 공급하였다. 작동하는 동안 압출기 스로트를 건조 질소로 퍼징하여 분해를 최소화하였다. 구역 온도는 제1 구역에서의 200℃로부터 100 rpm의 스크류 속도를 갖는 스크류 팁에서의 240℃까지의 범위였다. 용융된 중합체를 필름 다이(254 mm 폭 × 4 mm 높이)로 전달하여 4 mm 두께의 필름(254 mm 폭 및 최대 약 18 미터 길이)을 제조하였다. 각각의 혼합된 시험 아이템을 사용한 필름 제조 전에 적어도 5분 동안 압출기 시스템을 개질되지 않은 소로나(등록상표) 중합체로 퍼징하였다.

[0079] 시험 샘플 준비

[0080] 각각의 시험 아이템의 경우, 51 mm × 152 mm 다이를 사용하여 4 mm 두께의 필름으로부터 10개의 시험 시편을 프레스 절단하였다. 5개의 시편은 필름의 길이 방향(압출 방향)으로 절단하였고 5개의 시편은 횡 방향(압출에 수직한 방향)으로 절단하였다. 시험 필름 표본을 30분 초과 동안 105℃에서 오븐 건조시키고 이어서 시험 전에 15분 초과 동안 건조기에서 냉각시켰다.

[0081] 필름 인화성 시험

[0082] 상기한 바와 같이 얻어진 필름 시편(51 mm × 152 mm × 4 mm)을 45°의 각도로 유지한다. 부탄 화염(19 mm 길이)을 발화가 일어날 때까지 필름의 아래쪽 51 mm 폭 모서리에 가하였다. 화염이 자체 소화된 후에, 타거나 없어진 필름 시편의 퍼센트를 결정하고 소비된 퍼센트로서 기록하였다. 소비된 퍼센트 결과치가 낮을수록 첨가제의 난연성이 더 우수하다.

[0083] 비교예 A

[0084] 난연성 첨가제가 없는 소로나(등록상표) PTT 필름을 상기한 바와 같이 준비하였고 시험하였다. 난연성 첨가제가 없는 경우, 중합체 필름은 자체 소화되지 않고 화염에 의해 완전히, 즉 100% 소비되었다.

[0085] 실시예 1

[0086] 비교예 A 및 실시예 1에 대한 시험 결과를 표 II에 제시한다. 예시된 바와 같이, 난연성 첨가제는 낮은 2%의 첨가제 수준에서도 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트의 난연성을 개선하였다.

표 2

예	난연제	인화성 시험 중 소비된 퍼센트			
		10 중량% 난연제	5 중량% 난연제	2 중량% 난연제	0 중량% 난연제
비교예 A	없음				100
1	플레이프루프 MC-M	9	40	58	

[0087]