



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년12월22일
(11) 등록번호 10-0933411
(24) 등록일자 2009년12월14일

(51) Int. Cl.
C08G 63/66 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7008725
(22) 출원일자 2002년10월24일
심사청구일자 2007년10월24일
(85) 번역문제출일자 2003년06월27일
(65) 공개번호 10-2004-0062421
(43) 공개일자 2004년07월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/034108
(87) 국제공개번호 WO 2003/037978
국제공개일자 2003년05월08일
(30) 우선권주장
10/016,195 2001년10월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
US3023192 A
US3651014 A

전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마켓 스트리트 1007
(72) 발명자
폴드핑거,마크,비.
미국19382펜실베이니아주웨스터체스터레이크조지서
클450
순카라,하리,바부
미국19808델라웨어주월밍턴아파트먼트43리머릭서
클5509
(74) 대리인
김영, 장수길

심사관 : 김장강

(54) 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연질 분절 및테트라메틸렌 에스테르 경질 분절을 포함하는 폴리에테르에스테르 엘라스토머

(57) 요약

본 발명은 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연질 분절 약 90 내지 약 60중량% 및 테트라메틸렌 에스테르 경질 분절 약 10 내지 약 40중량%를 포함하는 폴리에테르 에스테르 엘라스토머, 및 섬유 및 다른 성형품에서의 그의 용도에 관한 것이다. 당해 섬유는 우수한 강도 및 연신 회복성을 포함한 우수한 물성을 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연결 분절 90 내지 60중량% 및 테트라메틸렌 에스테르 경질 분절 10 내지 40중량%를 포함하는 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연결 분절 70 내지 85중량% 및 테트라메틸렌 에스테르 경질 분절 15 내지 30중량%를 포함하는 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연결 분절 74 내지 82중량% 및 테트라메틸렌 에스테르 경질 분절 18 내지 26중량%를 포함하는 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 경질 분절 대 연결 분절의 물비가 2.0 내지 4.5인 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 5

제4항에 있어서, 경질 분절 대 연결 분절의 물비가 2.5 내지 4.0인 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 고유 점도가 1.4 내지 2.4dl/g인 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (a) 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜, (b) 1,4-부탄디올 및 (c) 디카르복실산, 에스테르, 산 클로라이드 또는 산 무수물을 제공하여 반응시킴으로써 제조되는 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 8

제7항에 있어서, 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연결 분절을 형성하는데 사용된 중합체성 에테르 글리콜의 85중량% 이상이 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜이고, 테트라메틸렌 에스테르 경질 분절을 형성하는데 사용된 디올의 85몰% 이상이 1,4-부탄디올이고, 디카르복실산, 에스테르, 산 클로라이드 또는 산 무수물의 85몰% 이상이 테레프탈산 및 디메틸 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 9

제7항에 있어서, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 수 평균 분자량이 1,000 이상인 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 10

제7항에 있어서, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 수 평균 분자량이 5,000 미만인 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 11

제9항에 있어서, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 수 평균 분자량이 1,500 내지 3,500인 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 및 폴리테트라메틸렌 에스테르를 제

공하여 반응시킴으로써 제조되는 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 13

화학식 $-(OCH_2CH_2CH_2)_xO-C(=O)-R-C(=O)-$ 로 표현되는 연질 분절 및 화학식 $-O(CH_2)_4O-C(=O)-R-C(=O)-$ 로 표현되는 경질 분절 (식중, x는 17 내지 86이고, R 및 R'은 동일하거나 상이할 수 있고, 디카르복실산 등가물로부터 카르복실 관능기를 제거한 후 잔류하는 2가 라디칼임)을 포함하는 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 14

제1항 내지 제3항 및 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 섬유 형태의 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 15

제1항 내지 제3항 및 제13항 중 어느 한 항에 따른 폴리에테르 에스테르 엘라스토머를 포함하는 섬유를 포함하는 직물.

청구항 16

(a) 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜, (b) 1,4-부탄디올, 및 (c) 디카르복실산, 에스테르, 산 클로라이드 또는 산 무수물을 제공하여 반응시킴으로써 제조되는 제1항 내지 제3항 및 제13항 중 어느 한 항에 따른 폴리에테르 에스테르 엘라스토머의 제조 방법.

청구항 17

폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 및 폴리테트라메틸렌 에스테르를 제공하여 반응시킴으로써 제조되는 제1항 내지 제3항 및 제13항 중 어느 한 항에 따른 폴리에테르 에스테르 엘라스토머의 제조 방법.

명세서

<1> 관련된 특허원에 대한 상호 참조

<2> 본 출원은 본원에 참조로 인용된, 2001년 10월 31일에 출원된 미국 특허출원 제10/016,195호를 우선권으로 주장한다.

기술분야

<3> 본 발명은 폴리에테르 에스테르 엘라스토머, 및 그의 제조법 및 용도에 관한 것이다.

배경기술

<4> 열가소성 엘라스토머(TPE)는 두 다른 종류의 중합체, 즉 가열하면 재형성될 수 있는 열가소성 물질, 및 고무상 중합체인 엘라스토머의 특성을 둘 다 가지는 종류의 중합체이다. TPE의 한 형태는 블록 공중합체로서, 일반적으로 열가소성 물질의 특성과 유사한 중합체 특성을 갖는 일부 블록 및 일반적으로 엘라스토머의 특성과 유사한 특성을 갖는 일부 블록을 함유한다. 열가소성 물질과 유사한 특성을 갖는 블록을 종종 "경질" 분절이라고 하며, 엘라스토머와 유사한 특성을 갖는 블록을 종종 "연질" 분절이라고 한다. 경질 분절은 통상의 열경화성 엘라스토머내에 화학 가교결합으로서 유사한 특성을 제공하는 반면에, 연질 분절은 고무상 특성을 제공하는 것으로 생각된다.

<5> 경질 분절 대 연질 분절의 중량비 및 몰비, 및 분절의 유형은 생성되는 TPE의 특성을 대부분 결정한다. 예를 들어, 연질 분절이 길수록 일반적으로 초기 인장 탄성률이 더 낮은 TPE가 생성되는 반면에, 경질 분절의 비율이 높을수록 초기 인장 탄성률이 더 높은 중합체가 생성된다. 다른 특성들도 물론 영향받을 수 있다. 따라서, 분자 수준에서의 조작은 TPE의 특성 변화에 영향을 주며, 개선된 TPE는 항상 연구 대상이다.

<6> 종종, TPE의 연질 분절은 폴리(알킬렌 옥사이드) 분절로부터 형성된다. 지금까지 주요 폴리에테르 폴리올은

에틸렌 옥사이드, 1,2-프로필렌 옥사이드 및 테트라히드로푸란과 같은 환상 에테르로부터 유도되는 중합체를 기본으로 하였다. 이들 환상 에테르는 시중 공급원으로부터 쉽게 입수할 수 있으며, 개환 중합반응에 적용되면, 폴리에테르 글리콜, 에컨대 각각 폴리에틸렌 에테르 글리콜(PEG), 폴리(1,2-프로필렌) 글리콜(PPG), 및 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(P04G, PTMEG라고도 함)을 제공한다.

<7> 쉬버스(Shivers)에게 허여된 미국 특허 제3,023,192호에는 분절 코폴리에테르에스테르 및 그로부터 제조된 탄성 중합체사가 개시되어 있다. 분절 코폴리에테르에스테르는 (a) 디카르복실산 또는 에스테르-형성 유도체, (b) 화학식 $\text{HO}(\text{RO})_n\text{H}$ 의 폴리에테르 및 (c) 비스페놀 및 저급 지방족 글리콜중에서 선택된 디히드록시 화합물로부터 제조된다. R은 2가 라디칼이고, 대표적인 폴리에테르로는 폴리에틸렌 에테르 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리헥사메틸렌 글리콜 등이 있고, n은 분자량 약 350 내지 6,000의 폴리에테르를 제공하는 값의 정수이다.

<8> 위치에프(Witsiepe)에게 허여된 미국 특허 제3,651,014호에는 순환하는 장쇄 및 단쇄 에스테르 단위로 이루어진

코폴리에테르에스테르가 개시되어 있다. 장쇄 에스테르 단위는 화학식 $\text{-O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ 으로 표현된다. 단

쇄 에스테르 단위는 화학식 $\text{-O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ 으로 표현된다. R 및 R'은 분자량 300 미만의 디카르복실산으로부터 카르복실기를 제거한 후 잔류하는 2가 라디칼이다. G는 분자량이 600보다 크고 용점이 55°C 미만인 장쇄 중합체성 에테르 글리콜로부터 말단 히드록실기를 제거한 후 잔류하는 2가 라디칼이다. D는 저분자량의 디올로부터 말단 히드록실기를 제거한 후 잔류하는 2가 라디칼이다. 당해 특허의 코폴리에스테르는 (a) 디카르복실산(또는 그의 등가물), (b) 선형 장쇄 글리콜 및 (c) 저분자량의 디올로부터 제조되며, 단 둘 이상의 디카르복실산(또는 그의 등가물) 또는 둘 이상의 저분자량 디올이 사용되어야 한다. "폴리(1,2- 및 1,3-프로필렌 옥사이드) 글리콜"을 포함한 장쇄 글리콜의 목록은 칼럼 4에 있지만, 실시예는 장쇄 중합체성 에테르 글리콜로서 P04G의 용도에 관한 것이다.

<9> 그린(Greene) 등에게 허여된 미국 특허 4,906,729호에는 공중합된 테트라히드로푸란 80 내지 97몰% 및 공중합체된 환상 알킬렌 옥사이드, 바람직하게는 공중합된 3-메틸테트라히드로푸란 3 내지 20몰%를 함유하는 장쇄 폴리알킬렌에테르 글리콜로부터 형성된 연질 분절을 갖는 분절 열가소성 코폴리에테르에스테르, 및 강도, 비부하력, 융점 및 변형률의 조화가 개선된 섬유 및 필름이 개시되어 있다.

<10> 그린에게 허여된 미국 특허 제4,937,314호에는 폴리(알킬렌 옥사이드) 글리콜 및 테레프탈산으로부터 유도된 연질 분절 70중량% 이상을 포함하는 열가소성 코폴리에테르에스테르 엘라스토머가 개시되어 있다. 경질 분절은 엘라스토머의 10 내지 30중량%를 구성하고, 폴리(1,3-프로필렌 테레프탈레이트) 95 내지 100%이다. 명세서에는 폴리(알킬렌 옥사이드) 글리콜의 분자량이 약 1,500 내지 약 5,000이고, 탄소 대 산소 비가 2 내지 4.3이라고 개시되어 있다. 대표적인 폴리(알킬렌 옥사이드) 글리콜으로는 폴리(에틸렌 옥사이드) 글리콜, 폴리(1,2-프로필렌 옥사이드) 글리콜, 폴리(1,3-프로필렌 옥사이드) 글리콜, 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 글리콜(P04G) 등이 있다. 실시예에서, 연질 분절은 P04G 및 테트라히드로푸란/에틸렌 옥사이드 코폴리에테르를 기본으로 한다.

<11> 그린에게 허여된 미국 특허 제5,128,185호에는 폴리(알킬렌 옥사이드) 글리콜 및 테레프탈산으로부터 유도된 연질 분절 83중량% 이상을 포함하는 열가소성 코폴리에테르에스테르 엘라스토머가 기술되어 있다. 경질 분절은 엘라스토머의 10 내지 17중량%를 구성하고, 폴리(1,3-프로필렌비벤조이트)를 포함한다. 명세서에는 폴리(알킬렌 옥사이드) 글리콜의 분자량이 약 1,500 내지 약 5,000이고, 탄소 대 산소 비가 2.5 내지 4.3이라고 개시되어 있다. 대표적인 예로는 폴리(에틸렌 옥사이드) 글리콜, 폴리(1,2-프로필렌 옥사이드) 글리콜, 폴리(1,3-프로필렌 옥사이드) 글리콜, 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 글리콜(P04G) 등이 있다. 실시예에서, 연질 분절은 P04G 및 테트라히드로푸란/3-메틸 테트라히드로푸란을 기본으로 한다.

<12> 전술된 특허 모두 본원에 참조로 인용되어 있다.

<13> 종래 기술에서 예시된 것을 기본으로 하는 TPE는 주로 P04G, 테트라히드로푸란과 3-알킬테트라히드로푸란의 공중합체, PEG, PPG 및 이들의 공중합체를 기본으로 한다. 이들 폴리에테르를 기본으로 하여 다양한 폴리에테르에스테르 TPE가 생성될 수 있지만, 인장 강도, 신도, 및 인장 변형 및 회복력을 포함한 연신-회복 특성을 포함한 물성의 전체적인 개선이 여전히 필요하다. 본 발명은 이들 특성의 균형을 전체적으로 개선시키는 것에 대한 뚜렷한 이점을 제공한다. 회복력의 대폭 증가와 응력 감쇠의 대폭 감소는 특히 예상밖이다.

<14> **발명의 요약**

- <15> 본 발명은 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연결 분절 약 90 내지 약 60중량% 및 테트라메틸렌 에스테르 경질 분절 약 10 내지 약 40중량%를 포함하는 폴리에테르 에스테르 엘라스토머에 관한 것이다. 이들은 바람직하게는 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연결 분절 약 70중량% 이상, 더 바람직하게는 약 74중량% 이상을 함유하고, 바람직하게는 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연결 분절 약 85중량% 이하, 더 바람직하게는 약 82중량% 이하를 함유한다. 이들은 바람직하게는 테트라메틸렌 에스테르 경질 분절 약 15중량% 이상, 더 바람직하게는 약 18중량% 이상을 함유하고, 바람직하게는 약 30중량% 이하, 더 바람직하게는 약 26중량% 이하를 함유한다.
- <16> 경질 분절 대 연결 분절의 몰비는 바람직하게는 약 2.0 이상, 더 바람직하게는 약 2.5 이상이고, 바람직하게는 약 4.5 이하, 더 바람직하게는 약 4.0 이하이다.
- <17> 폴리에테르 에스테르는 바람직하게는 고유 점도가 약 1.4dl/g 이상, 더 바람직하게는 약 1.6dl/g 이상, 바람직하게는 약 2.4dl/g 이하, 더 바람직하게는 약 1.9dl/g 이하이다.
- <18> 폴리에테르 에스테르는 바람직하게는 (a) 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜, (b) 1,4-부탄디올 및 (c) 디카르복실산, 에스테르, 산 염화물 또는 산 무수물을 제공하여 반응시킴으로써 제조된다.
- <19> 바람직한 실시양태로, 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연결 분절을 형성하는데 사용된 중합체성 에테르 글리콜의 40중량% 이상은 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜이고, 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연결 분절을 형성하는데 사용된 중합체성 에테르 글리콜의 60중량% 이하는 바람직하게는 폴리에틸렌 에테르 글리콜, 폴리프로필렌 에테르 글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 폴리헥사메틸렌 에테르 글리콜, 및 테트라히드로푸란과 3-알킬 테트라히드로푸란의 공중합체, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체성 에테르 글리콜이다.
- <20> 바람직한 실시양태로, 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연결 분절을 형성하는데 사용된 중합체성 에테르 글리콜의 85중량% 이상은 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜이다.
- <21> 바람직하게는, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 수 평균 분자량은 약 1,000 이상, 더 바람직하게는 약 1,500 이상이다. 바람직하게는, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 수 평균 분자량은 약 5,000 미만, 더 바람직하게는 약 3,500 이하이다.
- <22> 바람직한 실시양태로, 테트라메틸렌 에스테르 경질 분절을 형성하는데 사용된 디올의 75몰% 이상은 1,4-부탄디올이고, 디올의 25몰% 이하는 바람직하게는 탄소수 2 내지 15의, 1,4-부탄디올이 아닌 디올, 더 바람직하게는 에틸렌, 이소부틸렌, 트리메틸렌, 펜타메틸렌, 2,2-디메틸트리메틸렌, 2-메틸트리메틸렌, 헥사메틸렌 및 데카메틸렌 글리콜, 디히드록시 시클로헥산, 시클로헥산 디메탄올, 히드로퀴논 비스(2-히드록시에틸) 에테르, 및 이들의 혼합물중에서 선택된다.
- <23> 1,4-부탄디올이 아닌 바람직한 디올은 탄소수가 2 내지 8이다. 가장 바람직한 것은 에틸렌 글리콜 및 1,3-프로판디올, 및 이들의 혼합물이다.
- <24> 바람직한 실시양태로, 테트라메틸렌 에스테르 경질 분절을 형성하는데 사용된 디올의 85몰% 이상은 1,4-부탄디올이다.
- <25> 바람직하게는, 디카르복실산, 에스테르, 산 염화물 또는 산 무수물은 방향족 디카르복실산 또는 에스테르이고, 더 바람직하게는 디메틸 테레프탈레이트, 비벤조이트, 이소프탈레이트, 프탈레이트 및 나프탈레이트; 테레프탈산, 비벤조산, 이소프탈산, 프탈산 및 나프탈산; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더 바람직한 것은 방향족 디에스테르이다.
- <26> 바람직한 실시양태로, 디카르복실산, 에스테르, 산 염화물 또는 산 무수물의 50몰% 이상(더 바람직하게는 70몰% 이상 및 더욱 더 바람직하게는 85몰% 이상)은 테레프탈산 및 디메틸 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- <27> 다른 바람직한 실시양태로, 디카르복실산, 에스테르, 산 염화물 또는 산 무수물은 테레프탈산 및 디메틸 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- <28> 다른 실시양태로, 본 발명은 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 및 폴리테트라메틸렌 에스테르를 제공하여 반응시킴으로써 제조되는 폴리에테르 에스테르에 관한 것이다.

- <29> 하나의 실시양태로, 본 발명은 화학식
$$\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)}_x\text{O-C(=O)-R-C(=O)-}$$
 로 표현되는 연질 분절 및 화학식
$$\text{-O(CH}_2\text{)}_x\text{O-C(=O)-R-C(=O)-}$$
 로 표현되는 경질 분절을 포함하는 폴리에테르 에스테르에 관한 것이다(식중, x는 약 17 내지 약 86이고, R 및 R'은 동일하거나 상이할 수 있고, 디카르복실산 등가물로부터 카르복실 관능기를 제거한 후에 잔류하는 2가 라디칼임).
- <30> 본 발명은 또한 폴리에테르 에스테르로부터 제조된 섬유에 관한 것이다.
- <31> 바람직한 섬유로는 일성분 필라멘트, 스테이플 섬유, 다성분 성분(예: 이성분 섬유(하나 이상의 성분으로서 폴리에테르 에스테르를 함유함))이 있다. 당해 섬유는 직물, 편직물 및 부직물을 제조하는데 사용된다.
- <32> 본 발명은 또한 폴리에테르 에스테르, 섬유 및 직물을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <33> 본 발명의 폴리에테르 에스테르는 지금까지 달성되지 않은 우수한 강도 및 연신-회복 특성을 갖는 용융 방사성 열가소성 엘라스토머를 제조하는데 사용될 수 있다.

발명의 상세한 설명

- <34> 본 발명은 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연질 분절 약 90 내지 약 60중량% 및 테트라메틸렌 에스테르 경질 분절 약 10 내지 약 40중량%를 포함하는 폴리에테르 에스테르 엘라스토머에 관한 것이다. 이들은 바람직하게는 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연질 분절 약 70중량% 이상, 더 바람직하게는 약 74중량% 이상을 함유하고, 바람직하게는 폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연질 분절 약 85중량% 이하, 더 바람직하게는 약 82중량% 이하를 함유한다. 이들은 바람직하게는 테트라메틸렌 에스테르 경질 분절 약 15중량% 이상, 더 바람직하게는 약 18중량% 이상을 함유하고, 바람직하게는 약 30중량% 이하, 더 바람직하게는 약 26중량% 이하를 함유한다.
- <35> 폴리에테르 에스테르는 바람직하게는 고유 점도가 약 1.4dl/g 이상, 더 바람직하게는 약 1.6dl/g 이상, 및 바람직하게는 약 2.4dl/g 이하, 더 바람직하게는 약 1.9dl/g 이하이다.
- <36> 본원에서, "폴리트리메틸렌 에테르 에스테르 연질 분절" 및 "연질 분절"은 에스테르 연결을 형성하는, 중합체성 에테르 글리콜과 디카르복실산 등가물의 반응 생성물을 언급하는데 사용되며, 이때 연질 분절을 형성하는데 사용된 중합체성 에테르 글리콜의 40중량% 이상은 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜(P03G)이다. 바람직하게는 연질 분절을 형성하는데 사용된 중합체성 에테르 글리콜의 45중량% 이상, 더 바람직하게는 50중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 85중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 95 내지 100중량%는 P03G이다.
- <37> 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜, 디카르복실산 등가물 등을 언급할 때, 하나 이상의 이들 항목을 언급하는 것으로 이해하여야 한다. 따라서, 예를 들어 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜인 연질 분절을 형성하는데 사용된 중합체성 에테르 글리콜 40중량% 이상을 언급할 때, 하나 이상의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜이 사용될 수 있는 것으로 이해하여야 한다.
- <38> P03G를 사용하여 연질 분절을 형성할 때, P03G는 화학식
$$\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)}_x\text{O-C(=O)-R-C(=O)-}$$
 (식중, R은 디카르복실산 등가물로부터 카르복실 관능기를 제거한 후 잔류하는 2가 라디칼을 나타냄)으로 표현되는 단위를 포함하는 것으로 나타낼 수 있다.
- <39> 광범위한 분자량의 P03G가 사용될 수 있다. 바람직하게는 P03G는 수 평균 분자량(Mn)이 약 1,000 이상, 더 바람직하게는 약 1,500 이상, 가장 바람직하게는 약 2,000 이상이다. Mn은 바람직하게는 약 5000 미만, 더 바람직하게는 약 4,000 미만, 가장 바람직하게는 약 3,500 미만이다. 따라서, 상기 화학식에서 x는 약 17 이상, 더 바람직하게는 약 25 이상, 가장 바람직하게는 약 34 이상이고, 약 86 미만, 더 바람직하게는 약 67 미만, 가장 바람직하게는 약 60 미만이다. 본 발명에 유용한 P03G는 미국 특허출원 공개공보 제2002/7043호 및 제2002/10374호, 및 이들의 PCT 대응출원 WO 01/44348호 및 01/44150호에 기술되어 있으며, 이들은 모두 본원에 참조로 인용되어 있다.
- <40> P03G는 당업계에 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, P03G는 1,3-프로판디올의 탈수에 의

해 또는 옥세탄의 개환 중합에 의해 제조될 수 있다. 당해 방법은 폴리에테르 글리콜이 최종 중합체 생성물의 사양을 충족시키는 한 어느 것이든 상관없다. P03G를 제조하는 방법은 미국 특허출원 공개공보 제2002/7043호 및 제2002/10374호, 및 이들의 PCT 대응출원 WO 01/44348호 및 01/44150호에 기술되어 있으며, 이들은 모두 본원에 참조로 인용되어 있다.

<41> 연질 분질의 60중량% 이하는 P03G가 아닌 중합체성 에테르 글리콜을 포함할 수 있다. 폴리에틸렌 에테르 글리콜(PEG), 폴리프로필렌 에테르 글리콜(PPG), 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(P04G), 폴리헥사메틸렌 에테르 글리콜, 및 테트라히드로푸란과 3-알킬 테트라히드로푸란의 공중합체(THF/3MeTHF)로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 바람직하다. 다른 중합체성 에테르 글리콜은 바람직하게는 수 평균 분자량이 약 1,000 이상, 더 바람직하게는 약 1,500 이상, 및 바람직하게는 약 5,000 이하, 더 바람직하게는 약 3,500 이하이다. 특히 중요한 공중합체는 테트라히드로푸란과 3-메틸 테트라히드로푸란의 공중합체(THF/3MeTHF)이다. 바람직하게는 연질 분질을 형성하는데 사용된 폴리에틸렌 에테르 글리콜의 55중량% 이하, 더 바람직하게는 50중량% 이하, 가장 바람직하게는 15중량% 이하는 P03G이다.

<42> "테트라메틸렌 에스테르 경질 분질" 및 "경질 분질"이란 에스테르 연결을 형성하는, 디올(들)과 디카르복실산 등가물의 반응 생성물을 언급하는 것으로, 이때 경질 분질을 형성하는데 사용된 디올의 50몰% 이상, 더 바람직하게는 75몰% 이상, 더욱 더 바람직하게는 85몰% 이상 및 가장 바람직하게는 95 내지 100몰%는 1,4-부탄디올이다.

<43> 1,4-부탄디올을 사용하여 경질 분질을 형성할 때, 경질 분질은 화학식
$$-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$$
 (식중, R'은 디카르복실산 등가물로부터 카르복실 관능기를 제거한 후 잔류하는 2가 라디칼임)을 갖는 단위를 포함하는 것으로 표현될 수 있다. 대부분의 경우, 본 발명의 폴리에테르 에스테르의 연질 분질 및 경질 분질을 제조하는데 사용된 디카르복실산 등가물은 동일할 것이다.

<44> 경질 분질은 또한 부틸렌 디올이 아닌 디올 50몰% 이상(바람직하게는 25몰% 이하, 더 바람직하게는 15몰% 이하)으로 제조될 수 있다. 이들은 바람직하게는 분자량이 400g/mol 미만이다. 다른 디올은 바람직하게는 지방족 디올이며, 지환상 또는 환상일 수 있다. 에틸렌, 이소부틸렌, 트리메틸렌, 펜타메틸렌, 2,2-디메틸트리메틸렌, 2-메틸트리메틸렌, 헥사메틸렌 및 데카메틸렌 글리콜, 디히드록시 시클로헥산, 시클로헥산 디메탄올, 히드로퀴논 비스(2-히드록시에틸) 에테르와 같은 탄소수 2 내지 15의 디올이 바람직하다. 탄소수 2 내지 8의 지방족 디올이 특히 바람직하다. 에틸렌 글리콜 및 1,3-프로판디올로 이루어진 군으로부터 선택된 디올이 가장 바람직하다. 둘 이상의 다른 디올이 사용될 수 있다.

<45> "디카르복실산 등가물"이란 본 발명의 화합물을 제조한다는 관점에서 볼 때 디카르복실산 및 그의 등가물, 및 이들의 혼합물을 뜻한다. 등가물은 글리콜과 디올의 반응에서 실질적으로 디카르복실산과 유사하게 작용하는 화합물이다.

<46> 디카르복실산 등가물은 방향족, 지방족 또는 지환족일 수 있다. 이 점에 있어서, "방향족 디카르복실산 등가물"은 각각의 카르복실산기가 이하 언급되는 것과 같은 벤젠 고리 시스템의 탄소 원자에 결합된 디카르복실산 등가물이다. "지방족 디카르복실산 등가물"은 각각의 카르복실기가 완전 포화된 탄소 원자, 또는 올레핀 이중 결합의 일부인 탄소 원자에 결합된 디카르복실산 등가물이다. 탄소 원자가 고리내에 있으면, 등가물은 "지환족"이다.

<47> 디카르복실산 등가물은 치환기가 중합 반응을 방해하지 않거나 폴리에테르 에스테르 생성물의 특성에 불리한 영향을 주지 않는 한, 임의의 치환기 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 디카르복실산 등가물은 디카르복실산, 디카르복실산의 디에스테르, 및 디에스테르-형성 유도체(예: 산 할라이드(예컨대, 산 클로라이드) 및 무수물)가 있다.

<48> 디카르복실산 및 디카르복실산의 디에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 디카르복실산 등가물이 특히 바람직하다. 디카르복실산의 디메틸 에스테르가 더 바람직하다.

<49> 방향족 디카르복실산 또는 디에스테르 그 자체, 또는 소량의 지방족 또는 지환족 디카르복실산 또는 디에스테르를 갖는 방향족 디카르복실산 또는 디에스테르가 바람직하다. 방향족 디카르복실산의 디메틸 에스테르가 가장 바람직하다.

<50> 본 발명에 유용한 대표적인 방향족 디카르복실산으로는 테레프탈산, 이소프탈산, 비벤조산, 나프탈산, 벤젠 핵

으로 치환된 디카르복실산 화합물(예: 비스(p-카르복시페닐)메탄, 1,5-나프탈렌 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 2,7-나프탈렌 디카르복실산, 4,4'-술포닐 디벤조산 등), 및 C₁-C₁₀ 알킬 및 다른 고리 치환 유도체(예: 할로, 알콕시 또는 아릴 유도체)가 있다. p-(히드록시메톡시)벤조산과 같은 히드록시산도 방향족 디카르복실산이 존재한다면 사용될 수도 있다. 본 발명에 유용한 대표적인 지방족 및 방향족 디카르복실산은 세바산, 1,3- 또는 1,4-시클로헥산 디카르복실산, 아디프산, 도데칸디산, 글루타르산, 숙신산, 옥살산, 아젤라산, 디에틸말론산, 푸마르산, 시트라콘산, 알릴말로네이트 산, 4-시클로헥산-1,2-디카르복실레이트 산, 피멜산, 수베르산, 2,5-디에틸아디프산, 2-에틸수베르산, 2,2,3,3-테트라메틸 숙신산, 시클로헥탄디카르복실산, 데카히드로-1,5- (또는 2,6-) 나프탈렌 디카르복실산, 4,4'-비시클로헥실 디카르복실산, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실카르복실산), 3,4-푸란 디카르복실레이트, 및 1,1-시클로부탄 디카르복실레이트이다. 상기 언급된 지방족 디카르복실산의 디에스테르, 산 할라이드 및 무수물 형태의 디카르복실산 등가물도 또한 본 발명의 폴리에테르 에스테르를 제공하는데 유용하다. 대표적인 방향족 디에스테르로는 디메틸 테레프탈레이트, 비벤조에이트, 이소프탈레이트, 프탈레이트 및 나프탈레이트가 있다.

<51> 상기 중에서, 테레프탈산, 비벤조산, 이소프탈산 및 나프탈산; 디메틸 테레프탈레이트, 비벤조에이트, 이소프탈레이트, 나프탈레이트 및 프탈레이트; 및 이들의 혼합물이 바람직하다. 특히 바람직한 디카르복실산 등가물은 페닐렌 디카르복실산의 등가물, 특히 테레프탈산 및 이소프탈산 및 이들의 디에스테르, 특히 디메틸 에스테르, 디메틸 테레프탈레이트 및 디메틸 이소프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다. 또한, 둘 이상의 디카르복실산 등가물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 소량의 다른 디카르복실산 등가물을 갖는 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트가 사용될 수 있다. 하나의 실시예에서, 테레프탈산과 이소프탈산의 디에스테르의 혼합물이 사용되었다.

<52> 바람직한 실시양태로, 디카르복실산, 에스테르, 산 클로라이드 또는 산 무수물의 50몰% 이상(더 바람직하게는 70몰% 이상, 더욱 더 바람직하게는 85몰% 이상, 가장 바람직하게는 약 95 내지 100몰%)은 테레프탈산 및 디메틸 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<53> 폴리에테르 에스테르는 바람직하게는 (a) 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜, (b) 1,4-부탄디올 및 (c) 디카르복실산, 에스테르, 산 클로라이드 또는 산 무수물을 제공하여 반응시킴으로써 제조된다. 전술한 다른 글리콜, 디올 등도 또한 제공하여 반응시킬 수 있다.

<54> 본 발명의 폴리에테르 에스테르는 편리하게 출발 디카르복실산 등가물에 따라 통상의 에스테르 교환 반응, 에스테르화 반응 또는 트랜스에스테르화 반응으로 출발하여 제조된다. 예를 들어, 150 내지 250℃에서 촉매의 존재 하에 디메틸 테레프탈레이트를 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜 및 과량의 1,4-부탄디올과 함께 가열하고, 에스테르 교환에 의해 형성된 메탄올을 제거한다. 당해 반응은 전형적으로 약 1기압의 압력에서 수행된다. 반응 생성물은 디메틸 테레프탈레이트 및 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜 및 1,4-부탄디올, 주로 비스(히드록시부틸) 테레프탈레이트와 소량의 상응하는 올리고머를 갖는 다양한 양의 (히드록시-폴리트რი메틸렌 에테르) 테레프탈레이트의 에스테르 교환 반응 생성물의 혼합물이다. 그 다음, 당해 혼합물을 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜 연질 분절 및 테트라메틸렌 테레프탈레이트 경질 분절(1,4-부탄디올과 디메틸 테레프탈레이트의 축합 생성물)을 갖는 엘라스토머성 폴리에테르 에스테르의 공중합체로 중합 또는 중축합시킨다. 중합(중축합)은 디올을 제거하는 추가의 에스테르 교환 및 증류를 포함하여 분자량을 증가시킨다. 중축합은 전형적으로 진공하에 수행된다. 압력은 전형적으로 0.01 내지 18mmHg(1.3 내지 2400Pa), 바람직하게는 0.05 내지 4mmHg(6.7 내지 553Pa), 가장 바람직하게는 0.05 내지 2mmHg이다. 중축합은 전형적으로 약 220℃ 내지 260℃의 온도에서 수행된다.

<55> 에스테르 교환 및 중합 단계는 전술한 것이 아닌 또 다른 방법을 포함할 수 있다. 예를 들어, 랜덤화가 일어날 때까지 촉매(에스테르 교환의 경우 기술된 것, 바람직하게는 테트라부틸 티타네이트와 같은 티탄 촉매)의 존재 하에 폴리트რი메틸렌 에테르 글리콜을 폴리테트라메틸렌 에스테르(예컨대, 폴리테트라메틸렌 테레프탈레이트)와 반응시킬 수 있다. 두 방법 모두 블록 공중합체를 생성한다.

<56> 고온에서의 과도한 체류 시간 및 가능한 수반되는 열분해를 피하기 위하여, 에스테르 교환에 촉매가 사용될 수 있다. 에스테르 교환 방법에 유용한 촉매로는 티탄, 란탄, 주석, 안티몬, 지르코늄 및 아연의 유기 및 무기 화합물이 있다. 테트라이소프로필 티타네이트 및 테트라부틸 티타네이트와 같은 티탄 촉매가 바람직하며, 티탄 촉매는 최종 중합체의 중량을 기준으로 티탄 약 25ppm 이상(바람직하게는 약 50ppm 이상, 더 바람직하게는 약 70ppm 이상) 및 약 1,000ppm 이하(바람직하게는 약 700ppm 이하, 더 바람직하게는 약 400ppm 이하)의 양(중량 기준)으로 첨가된다. 테트라이소프로필 티타네이트 및 테트라부틸 티타네이트도 또한 중축합 촉매로서 효과적이다. 에스테르 교환 또는 직접 에스테르화 반응 후에 또는 중합 전에 추가의 촉매가 첨가될 수 있다. 바람직

하계는 촉매는 테트라부틸 티타네이트(TBT)이다.

- <57> 에스테르 교환 중합은 일반적으로 용매의 첨가없이 용융물에서 수행되지만, 휘발성 성분의 제거를 촉진하기 위하여 저온에서 물 및 디올과 같은 불활성 용매가 첨가될 수 있다. 당해 기법은 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 또는 디올과 디카르복실산 등가물의 반응에서, 특히 직접 에스테르화를 포함하는 경우, 즉 디카르복실산 등가물이 이산인 경우에 유용하다. 특정 중합체의 제조에 다른 특별한 중합 기법이 유용할 수 있다. 중합(중축합)은 또한 방출된 디올을 제거하기 위하여 진공중에서 또는 불활성 기체의 기류중에서 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜, 디카르복실산 등가물 및 1,4-부탄디올의 반응으로부터 나뉘어진 고체 생성물을 가열함으로써 고상에서 실행될 수 있다. 이러한 유형의 중축합을 본원에서 "고상 중합"(또는 약어 "SPP")이라고 한다.
- <58> 전술한 방법 또는 폴리에테르 에스테르 제조의 임의의 단계를 위해 배치식 또는 연속식 방법이 사용될 수 있다. 에스테르 교환에 의한 연속 중합이 바람직하다.
- <59> 본 발명의 폴리에테르 에스테르 엘라스토머를 제조할 때, 때때로 용융 강도를 증가시키기 위하여 공지의 분지제를 도입하는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 분지제는 전형적으로 중합체 100g당 0.00015 내지 0.005당량의 농도로 사용된다. 분지제는 3 내지 6개의 히드록실기를 갖는 폴리올, 3 또는 4개의 카르복실기를 갖는 폴리카르복실산, 또는 총 3 내지 6개의 히드록실 및 카르복실기를 갖는 히드록시 산일 수 있다. 대표적인 폴리올 분지제로는 글리세롤, 소르비톨, 펜타에리트리톨, 1,1,4,4-테트라키스(히드록시메틸)시클로hex산, 트리메틸올프로판, 및 1,2,6-헥산 트리올이 있다. 적합한 폴리카르복실산 분지제로는 헤미멜리트산, 트리멜리트산, 트리메스 피로멜리트산, 1,1,2,2-에탄테트라카르복실산, 1,1,2-에탄트리카르복실산, 1,3,5-펜탄트리카르복실산, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 및 유사 산이 있다. 산을 그대로 사용할 수 있지만, 그의 저급 알킬 에스테르의 형태로 사용하는 것이 바람직하다.
- <60> 폴리에테르 에스테르의 특성은 조성(디카르복실산 등가물, 1,4-부탄디올, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜, 다른 디올, 다른 글리콜 등), 경질 분질의 중량% 및 경질 분질 대 연질 분질의 물비를 달리 함으로써 영향받을 것이다.
- <61> 연질 분질당 경질 분질 반복 단위의 바람직한 물비(HS/SS)는 경질 분질 반복 단위의 조성, 경질 분질의 중량%, 및 폴리에테르 글리콜의 분자량에 따라 좌우될 것이다. 경질 분질 대 연질 분질의 물비는 바람직하게는 약 2.0 이상, 더 바람직하게는 약 2.5 이상이고, 바람직하게는 약 4.5 이하, 더 바람직하게는 약 4.0 이하이다. 당해 비가 상기 범위의 최소값 미만인 경우, 중합체는 바람직하지 못하게 낮은 강도 및 낮은 용점을 가질 수 있다. 5보다 큰 비에서는, 중합체를 용융 가공할 때 어려움을 겪을 수 있다. 가공성 및 특성의 최상의 균형은 경질 분질 대 연질 분질의 물비가 2.5 내지 4.0인 공중합체의 경우 얻어진다.
- <62> 본 발명의 폴리에테르 에스테르는 섬유, 필름 및 다른 성형품의 제조에 유용하다.
- <63> 섬유는 일성분 및 다성분 섬유(예: 이성분 섬유(하나 이상의 성분으로서 폴리에테르 에스테르를 함유함))를 포함하며, 연속 필라멘트 또는 스테이플 섬유일 수 있다. 섬유를 사용하여 직물, 편직물 및 부직물을 제조한다. 부직물은 열결합(고온 공기 및 부분 결합), 에어 엔탱글먼트(air entanglement) 등을 포함한, 용융취입, 스펠본드(spunbond) 및 카드(card) 및 결합 직물에 사용되는 것과 같은 통상의 기법을 사용하여 제조할 수 있다.
- <64> 섬유는 바람직하게는 약 10데니어(11dtex) 이상, 바람직하게는 약 2,000데니어(2,200dtex) 이하, 더 바람직하게는 약 1,200데니어(1,320dtex) 이하, 가장 바람직하게는 약 120데니어(132dtex) 이하이다.
- <65> 방사 속도는 약 200미터/분(m/min) 이상, 더 바람직하게는 약 400m/min 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 500m/min 이상일 수 있고, 약 1,200m/min 이상까지일 수 있다.
- <66> 섬유는 약 1.5배 내지 약 6배, 바람직하게는 약 1.5배 이상, 바람직하게는 약 4배 이하로 연신될 수 있다. 단일 단계 연신이 바람직한 연신 기법이다. 대부분의 경우 섬유를 연신하지 않는 것이 바람직하다.
- <67> 섬유는 열경화될 수 있고, 바람직하게 온도는 약 140℃ 이상, 바람직하게는 약 160℃ 이하이다.
- <68> 가공제는 방사 또는 후속 가공을 위해 적용될 수 있으며, 실리콘 오일, 미네랄 오일, 및 폴리에스테르 및 폴리에테르 에스테르 엘라스토머 등에 사용되는 다른 방사 가공제를 포함한다.
- <69> 섬유는 신축성 있으며, 우수한 염소 저항성을 가지고, 정상적인 폴리에스테르 염색 조건하에 염색될 수 있으며, 우수한 강도 및 연신 회복 특성, 특히 개선된 비부하력 및 응력 감쇠를 포함한 우수한 물성을 갖는다.
- <70> 폴리에테르 에스테르 또는 섬유에 통상의 첨가제를 공지의 기법에 의해 도입할 수 있다. 첨가제로는 불투명제

(예컨대, TiO₂, 황화아연 또는 산화아연), 착색제(예컨대, 염료), 안정제(예컨대, 산화방지제, 자외선 안정제, 열안정제 등), 충전제, 난연제, 안료, 향미생물제, 대전방지제, 형광증백제, 증량제, 가공보조제, 점도증가제 및 다른 기능성 첨가제가 있다.

실시예

<71> 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제공되는 것이지, 제한하려는 것이 아니다. 여기서, 모든 비율, 부 등은 달리 나타내지 않는 한, 중량 기준이다.

<72> 경질 분질 중량 비율 계산

<73> 경질 분질의 중량 비율은 하기 수학식에 따라 계산하였다:

$$\frac{100(M_{hs})[(w_1/M_1)-(w_2/M_2)]}{(M_{hs})[(w_1/M_1)-(w_2/M_2)] + (M_{ss})(w_2/M_2)}$$

<74> <75> 상기 식에서,

<76> w₁은 디카르복실산 증가물의 중량이고,

<77> w₂는 글리콜의 중량이고,

<78> M₁은 디카르복실산 증가물의 분자량(원자 질량 단위("amu"), g/몰)이고,

<79> M₂는 글리콜의 분자량(amu, g/몰)이고,

<80> M_{hs}는 경질 분질 반복 단위의 분자량(amu, g/몰)이고,

<81> M_{ss}는 연질 분질의 분자량(amu, g/몰)이다.

<82> 수 평균 분자량(Mn)

<83> 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 수 평균 분자량(Mn)은 NMR 분광 방법을 사용하여 히드록실 말단기를 분석하거나 적정에 의해 결정하였다. 히드록실가는 ASTM E222 방법에 따라 결정하였고, 이것은 어떤 것이 본 발명의 범주 내에 포함되는지를 분석하는데 사용되어야 하는 방법이다.

<84> 고유 점도

<85> 고유 점도(IV) 측정은 ASTM 방법 2857-70에 따라 하였다. 중합체 샘플은 70℃에서 3시간동안 건조 시킨 후 측정하였다. 샘플은 m-크레졸내 0.5% 용액을 사용하여 30℃에서 실험하였다. 효율, 정확성 및 정밀성을 개선시키기 위하여, 오토비스크(AutoVisc, 등록상표) 오토매틱 메저링 시스템(Automatic Measuring System)(미국 조지아주 게인스빌 소재의 디자인 사이언티픽(Design Scientific), 지금은 미국 펜실바니아주 스테이트 칼리지 소재의 캐논 인스트루먼트즈(Cannon Instruments)에 의해 오토비스크 I이라는 이름으로 제조되는 것으로 생각됨) 자동 점도 측정 시스템이 사용되었다. 인간 조작자 대신에 고밀도 적외선 섬유 광학 검출 시스템이 사용되었고, 일정한 온도를 제공하는데 일반적으로 사용되는 오일욕 또는 수욕 대신에 공기욕이 사용되었다. 오토비스크는 ASTM D-445("투명 및 불투명 액체의 운동학 점도의 표준 시험 방법(Standard Test Method For Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids)")의 정확성 사양을 초과한다.

<86> 섬유 방사 과정 1

<87> 용융 방사를 수행하기 위하여, 내경 2.2cm(7/8인치) 및 길이 12.7cm(5인치)의 원통형 셀을 사용하였다. 셀에는 유압 램(ram)이 장착되었고, 이는 샘플의 위에 삽입되었다. 램은 셀내에 편안하게 들어맞도록 디자인된 제거가

능한 테플론(Teflon, 등록상표) 팁(tip)을 가졌다. 셀 온도를 조절하기 위하여 셀의 하부 4분의 1을 둘러싸는 환형 전기 가열기를 사용하였다. 셀 가열기내의 열전쌍은 셀 온도를 기록하였다. 셀의 저부에는 방사구가 결합되었고, 방사구의 내부는 직경 1.27cm(0.5인치) 및 길이 0.64cm(0.25인치)의 원통형 통로를 포함하는데, 이는 셀 공동의 저부에 연결되었다. 방사구 공동은 저부(즉, 출구에 가장 밀접한)로부터 출발하여, 하기 순서로 삽입된 하기 메쉬의 스테인레스강 필터를 함유하였다: 50, 50, 325, 50, 200, 50, 100, 50. 압축성 환형 알루미늄 씰(seal)을 필터 "적층물"의 위에 설치하였다. 필터 아래에는 직경 약 2.5cm(1인치) 및 내경 0.16cm(1/16인치)의 원통형 통로가 있고, 그의 하부는 점차 가늘어져(수직으로부터 60도의 각도로) 길이 0.069cm(0.027인치) 및 내경 0.023cm(0.009인치)의 출구 오리피스와 만난다. 방사구 온도는 별도의 환형 가열기에 의해 조절되었다. 배출되는 필라멘트를 40미터/분으로 작동되는 피드 롤(feed roll) 세트에 이어서 160m/분(4배 연신비)으로 작동되는 연신 롤 세트에 감은 다음, 최종 패키지로 전달하였다. 연신 롤 대 피드 롤의 속도비는 연신비를 한정한다. 본원에 보고된 물성은 4의 연신비에서 방사된 섬유에 대한 것이다.

<88> 섬유 방사 과정 2

<89> 연신 롤이 80m/min(연신비 2배)으로 작동하는 것을 제외하고는, 섬유 시험 과정 1의 과정을 실행하였다.

<90> 섬유 강도 및 신도

<91> 파단 강도(T, g/데니어, gpd) 및 파단 신도(E)는 아크릴 접촉면이 달린 시리즈 2712(002) 뉴메틱 액션 그립스(Series 2712(002) Pneumatic Action Grips)가 설치된 인스트론(Instron, 등록상표) 시험기에서 측정하였다.

<92> 강도 및 신도 측정에서 사용된 섬유의 평균 데니어는 Den 1로서 보고된다.

<93> 섬유 비부하력, 응력 감쇠 및 변형률

<94> 비부하력, 응력 감쇠 및 변형률을 측정하는데 사용된 섬유의 평균 데니어는 Den 2로서 보고된다.

<95> 비부하력은 $\text{dN/tex}_{\text{eff}} \times 1000$ 으로 측정되었다. 각각의 측정에 길이 2인치(5cm) 게이지의 하나의 필라멘트를 사용하였다. 별도의 측정은 제로 내지 300% 신장 주기를 사용하여 측정하였다. 비부하력(즉, 특정 신도에서의 응력)은 샘플을 분당 1000%의 일정한 신도에서 5회 순환시킨 다음, 5회 연장 후 30초동안 300% 연장에서 고정시킨 후 측정하였다. 이 마지막 연장으로부터 비부하하면서, 다양한 신도에서 응력 또는 비부하력을 측정하였다. 비부하력은 본원에서 일반적인 형태 " $\text{UP}_{x/y}$ "(식중, x는 섬유를 5회 순환시킨 신도(%)이고, y는 응력 또는 비부하력이 측정된 신도(%)임)를 사용하여 유효 비부하력으로서 보고된다.

<96> 응력 감쇠는 5회 부하 주기의 끝에 300% 연장에서 고정시킨 샘플에 대하여 30초에 걸쳐 섬유의 응력의 손실률로서 측정되었다.

<97>
$$S = ((F-C) * 100)/F$$

<98> 상기 식에서,

<99> S는 응력 감쇠(%)이고,

<100> F는 완전 연장시의 응력이고,

<101> C는 30초후의 응력이다.

<102> 변형률은 차트 종이에 기록된 응력/변형 곡선으로부터 측정하였다.

<103> 약어

<104> 편의를 위하여, 본원에서 몇몇 약어를 사용한다:

<105> 4GT: 폴리테트라메틸렌 테레프탈레이트

- <106> 4GT 경질 분절: 1,4-부탄디올 및 디메틸 테레프탈레이트(DMT)로부터 형성된 테트라메틸렌 테레프탈레이트 경질 분절
- <107> PO4G: 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜
- <108> PO4G 연질 분절: 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 및 DMT로부터 형성된 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 연질 분절
- <109> THF/3MeTHF: 테트라히드로푸란 및 3-메틸 테트라히드로푸란의 공중합체
- <110> THF/3MeTHF 연질 분절: THF/3MeTHF로부터의 연질 분절
- <111> PO3G: 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜
- <112> PO3G 연질 분절: 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 및 DMT로부터의 연질 분절
- <113> PO3G/4GT 엘라스토머: PO3G 연질 분절 및 4GT 경질 분절을 포함하는 엘라스토머
- <114> PO4G/4GT 엘라스토머: PO4G 연질 분절 및 4GT 경질 분절을 포함하는 엘라스토머
- <115> THF/3MeTHF/4GT 엘라스토머: THF/3MeTHF 연질 분절 및 4GT 경질 분절을 포함하는 엘라스토머
- <116> PO3G 제조
- <117> 계류중인 미국 특허출원 공개공보 제2002/7043호(WO 01/44348호에 대응함)의 실시예 4에 기술된 과정을 사용하여 수 평균 분자량이 2360인 PO3G를 제조하였다.
- <118> 중합을 170℃에서 11.5시간동안 수행하고, 가수분해를 100℃에서 6시간동안 수행한 것을 제외하고는, 전술한 과정에 따라 수 평균 분자량이 1590인 PO3G를 제조하였다.
- <119> 전술한 과정에 따라 2L 반응기 용기내에서 수 평균 분자량이 3080인 PO3G를 제조하였다. 중합은 160 내지 170℃에서 36시간동안 수행하였고, 중합체의 가수분해는 100℃에서 6시간동안 수행하였다.
- <120> 전술한 과정에 따라 22L 반응기 용기내에서 수 평균 분자량이 2800인 PO3G를 제조하였다. 중합은 160 내지 170℃에서 29시간동안 수행하였고, 중합체의 가수분해는 100℃에서 6시간동안 수행하였다.
- <121> 엘라스토머 제조
- <122> 엘라스토머를 제조하기 위하여, 2조각 수지 케틀(kettle)을 사용하였다. 직경 80mm, 500ml 용량의 케틀 저부는 o-고리와 겹자에 의해 3구 케틀 상부에 연결되었다. 하나의 연결부에 휘발성 반응 부산물을 응축시키는 저온 트랩(trap)으로 향하는 테이크-오프 아암(take-off arm)이 설치되었다. 저온 트랩은 다시 아르곤 또는 질소와 같은 불활성 기체를 전달하거나 진공을 제공할 수 있는 매니폴드(manifold)에 연결되었다. 반응물은 스테인레스강 패들 교반기가 달린 기계적 교반기를 사용하여 교반하였고, 콜-파머 서보다인(Cole-Parmer Servodyne, 등록상표) 콘트롤러(Controllor) 4445-30 토크미터에 접속되었다. 토크미터에 의해 각각의 실험이 예정된 토크값에서 재현성있게 중결되는 것이 가능하였다.
- <123> 실시예 1
- <124> 수지 케틀에 수 평균 분자량이 2360인 PO3G 폴리에테르 글리콜 50.0g(21.3mmol), 1,4-부탄디올 18.1g(201mmol), 디메틸 테레프탈레이트 18.0g(92.7mmol) 및 에타녹스(Ethanox, 등록상표) 330 산화방지제 0.30g을 투입하였다. 플라스크를 배기시키고 N₂ 기체로 3회 역충전하여 불활성 분위기를 만들었다. 양성 N₂ 기체 흐름하에 촉매 용액 1.0ml를 첨가하였다. 촉매는 타이저(Tyzor, 등록상표) TBT 테트라부틸 티타네이트(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이 아이 듀폰 드 네무아 앤드 캄파니(E. I. du Pont de Nemours and Company))이었고, 1,4-부탄디올내 5% 용액으로서 사용되었다. 반응물은 주석/비스부스 금속욕에 침지하여 가열하였다. 중합은 N₂하에 240℃에서 45분동안 진행시켰다. 이때 진공을 도입시키고, 압력을 90분에 걸쳐 대기압에서 0.05 내지 0.10mmHg(6.7 내지 13.3Pa)로 낮추었다. 반응은 충분한 점도가 얻어질 때까지 240℃에서 진공하에 계속하

였다. 플라스크를 N₂로 역충전시키고, 중합체는 고온일 때 제거하였다. 단리 수율은 전형적으로 70 내지 90%이었다. 섬유는 섬유 방사 과정 1에 따라 제조하였다. 특성은 하기 표 1에 제공되어 있다.

<125> 비교예 A

<126> PO3G 대신에 PO4G, 폴리에테트라메틸렌 에테르 글리콜(분자량 2000)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하였다. 특성은 하기 표 1에 제공되어 있다.

<127> 비교예 B

<128> PO3G 대신에 테트라히드로푸란(THF)과 3-메틸테트라히드로푸란(3MeTHF)의 공중합체(92% THF/8% 3MeTHF)(분자량 2117)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하였다. 특성은 하기 표 1에 제공되어 있다.

<129> 실시예 2

<130> 방사 과정 2(4배 연신비 대신에 2배 연신비)를 사용하여 실시예 1을 반복하였다. 특성은 하기 표 1에 제공되어 있다.

<131> 비교예 C

<132> PO3G 대신에 PO4G, 폴리에테트라메틸렌 에테르 글리콜(분자량 2000)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2를 반복하였다. 특성은 하기 표 1에 제공되어 있다.

<133> 비교예 D

<134> PO3G 대신에 테트라히드로푸란(THF)과 3-메틸테트라히드로푸란(3MeTHF)의 공중합체(92% THF/8% 3MeTHF)의 공중합체(분자량 2117)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2를 반복하였다. 특성은 하기 표 1에 제공되어 있다.

표 1

Ex.	SS	HS	%HS	HS/SS 몰비	IV	연신비	Den 1	강도 (g/d)	신도(%)	Den 2	비부 하력	응력 완 화 (%)	변형률 (%)
1	PO3G	4GT	23.0	3.36	1.68	4×	81	0.77	439	77	121	12.33	43
A	PO4G	4GT	22.6	2.88	1.63	4×	79	0.77	374	78	42	31.69	89
B	THF/ 3Me-THF	4GT	24.0	3.22	1.79	4×	87	0.83	426	73	96	25.43	45
2	PO3G	4GT	23.0	3.36	1.68	2×	70	0.56	623	74	74	10.87	58
C	PO4G	4GT	22.6	2.88	1.63	2×	73	0.53	572	77	40	23.82	62
D	THF/ 3Me-THF	4GT	24.0	3.22	1.79	2×	78	0.58	536	80	71	18.97	54

<136> 표 1에서 알 수 있듯이, 폴리에테트라메틸렌 에테르 글리콜의 연질 분절로부터 유도된 폴리에테르 에스테르 엘라스토머는 당업계에 공지된 폴리에테르 에스테르에 비하여, 인성(강도 및 신도) 및 연신-회복(비부하력, 변형률률(%) 및 응력 감쇠)의 점에서 개선된 특성, 특히 더 높은 비부하력 및 더 낮은 응력 감쇠를 제공한다.

<137> 더 높은 비부하력은 원하는 수축력을 얻는데 물질이 덜 필요함을 나타낸다. 더 낮은 응력 감쇠는 본 발명의 섬유로 만들어진 탄성 가먼트가 반복 사용 또는 장기간 사용시 그의 탄성을 보유할 것임을 나타낸다.

<138> 실시예 3 내지 7

<139> 상이한 Mn을 갖는 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 사용하고 반응물의 양을 변화시키면서 실시예 1을 반복하였다. 특성은 하기 표 2에 제공되어 있다.

<140> 실시예 8 내지 12

<141> 방사 과정 2(4배 연신비 대신에 2배 연신비)를 사용하여 실시예 3 내지 7을 반복하였다. 특성은 하기 표 2에 제공되어 있다.

표 2

<142>

Ex.	%HS	HS/SS 몰비	P03G Mn	IV	연신비	Den 1	강도 (g/데니어)	신도(%)	Den 2	비부 하력	응력 감쇠(%)	변형률 (%)
3	25	2.6	1590	1.60	4×	68	0.69	367	70	142	14.0	50
4	21	2.99	2360	1.68	4×	80	0.76	435	70	129	13.2	36
5	19	3.12	2800	1.53	4×	71	0.58	457	63	104	13.6	38
6	19.5	3.53	3080	1.64	4×	80	0.75	460	84	114	11.6	33
7	17	2.99	3080	1.66	4×	76	0.63	498	83	96	11.4	31
8	25	2.6	1590	1.60	2×	64	0.52	551	69	91	12.0	66
9	21	2.99	2360	1.68	2×	63	0.58	590	70	85	12.5	49
10	19	3.12	2800	1.53	2×	67	0.37	658	67	71	12.6	49
11	19.5	3.53	3080	1.64	2×	69	0.52	638	73	77	11.8	45
12	17	2.99	3080	1.66	2×	56	0.51	594	70	67	11.9	41

<143> 이 데이터는 본 발명이 광범위한 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜, 및 다양한 HS/SS 몰비를 갖는 엘라스토머의 경우에 효과가 있음을 나타낸다.

<144> 실시예 13

<145> 디메틸 테레프탈레이트 15몰% 대신에 디메틸 이소프탈레이트를 사용하고, 반응물의 양을 변화시킴으로써 실시예 1을 반복하였다. 특성은 하기 표 3에 제공되어 있다.

<146> 실시예 14

<147> 방사 과정 2(4배 연신비 대신에 2배 연신비)를 사용하여 실시예 5를 반복하였다. 특성은 하기 표 3에 제공되어 있다.

표 3

<148>

Ex.	%HS	HS/SS 몰비	IV	Den 1	강도 (g/데니어)	신도 (%)	Den 2	비부하력	응력 감쇠(%)	변형률 (%)
13	23	3.36	1.55	53	0.70	430	59	109	14.4	34
14	23	3.36	1.55	53	0.51	611	55	75	13.6	46

<149> 실시예 15

<150> P03G 대신에 중합체의 블렌드를 사용하여 실시예 1을 반복하였다. 블렌드는 P03G(Mn=2360), P04G(Mn=2041) 및 P04G(Mn=2918)를 30/17/13의 비로 함유하였다. 특성은 하기 표 5에 제공되어 있다.

<151> 실시예 16

<152> 방사 과정 2(4배 연신비 대신에 2배 연신비)를 사용하여 실시예 5를 반복하였다. 특성은 하기 표 5에 제공되어 있다.

표 5

<153> 30/17/13의 P03G(Mn=2360)/P04G(Mn=2041)/P04G(Mn=2918)

Ex.	%HS	HS/SS 물비	IV	Den 1	강도 (g/데니어)	신도 (%)	Den 2	비부하력	응력 감쇠(%)	변형률 (%)
15	21.0	3.59	1.58	73	0.59	444	72	97	19.0	39
16	21.0	3.59	1.58	68	0.41	624	64	81	15.5	47

<154> 표 5로부터 알 수 있듯이, 표 1의 데이터와 비교하여, P03G와 P04G의 블렌드는 P03G 및 P04G 사이의 중간 특성을 갖는다.

<155> 본 발명의 실시양태의 전술한 개시내용은 설명 및 기술의 목적으로 제공되었다. 철저하게 검토하거나 본 발명을 개시된 자세한 형태로 제한시키려는 것이 아니다. 상기 개시내용으로 미루어 보아 당업자라면 본원에 기술된 실시양태의 다수의 변화 및 변경을 알 것이다. 본 발명의 범주는 본원에 첨부된 청구의 범위, 및 이들의 등가물에 의해서만 한정된다.