



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0082362
 (43) 공개일자 2009년07월30일

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01) *C08K 3/10* (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7008179

(22) 출원일자 2007년10월31일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년04월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/022988

(87) 국제공개번호 WO 2008/054777

국제공개일자 2008년05월08일

(30) 우선권주장

11/590,456 2006년10월31일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 테라웨이주 (우편번호 19898) 월밍تون시
 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 별명자

순카라, 하리, 바부
 미국 19707 텔라웨이주 호케신 프리츠 코트 3

(74) 대리인

김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물

(57) 요약

폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트 및 폴리에틸렌 에스테르 경성 세그먼트를 가지며, 핵화제를 함유하는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물이 개시된다. 형상화된 물품, 특히 성형된 물품, 필름 및 섬유가 이들 조성물로부터 제조될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (i) 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트 및 폴리에틸렌 에스테르 경성 세그먼트를 기재로 하는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체와;
- (ii) 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 핵화제를 함유하는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리에테르 에스테르 탄성중합체의 중량을 기준으로 약 10 내지 약 90 중량%의 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트, 및 약 10 내지 약 90 중량%의 폴리에틸렌 에스테르 경성 세그먼트를 함유하는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 핵화제가 폴리에틸렌 에스테르 경성 세그먼트의 중량을 기준으로 약 0.005 내지 약 2 중량%의 수준으로 존재하는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 핵화제는 리튬, 나트륨, 칼륨 및 칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온과, 포스페이트, 셀페이트 및 카르복실레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온을 포함하는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 핵화제는 제3인산나트륨 및/또는 아세트산나트륨을 포함하는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트는 에스테르 결합을 통한 중합체성 에테르 글리콜과 다이카르복실산 등가물의 반응의 생성물이며, 연성 세그먼트의 형성에 사용되는 중합체성 에테르 글리콜 중 적어도 약 50 중량%는 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜인 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 연성 세그먼트의 형성에 사용되는 중합체성 에테르 글리콜 중 약 95 내지 100 중량%는 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜인 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜은 적어도 50%의 반복 단위가 트라이메틸렌 에테르 단위인 올리고머성 및/또는 중합체성 에테르 글리콜인 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜은 약 99 내지 100%의 반복 단위가 트라이메틸렌 에테르 단위인 올리고머성 및/또는 중합체성 에테르 글리콜인 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 10

제6항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜은 적어도 50 몰%의 1,3-프로판 다이올을 포함하는 단량체의 산 촉매된 중축합에 의해 제조되는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체.

청구항 11

제10항에 있어서, 1,3-프로판 다이올은 재생가능한 생물학적 공급원을 사용하여 발효 공정으로부터 유도되는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체.

청구항 12

제6항에 있어서, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 수평균 분자량은 약 250 내지 약 5000인 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 폴리에틸렌 에스테르 경성 세그먼트는 에스테르 결합을 통한 다이올과 다이카르복실산 등가물의 반응의 생성물이며, 경성 세그먼트의 형성에 사용되는 다이올 중 약 50 몰% 초과는 에틸렌 글리콜인 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 다이카르복실산 등가물은 테레프탈산, 다이메틸 테레프탈레이트 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 고유 점도가 약 0.6 dL/g 이상, 최대 약 2.4 dL/g인 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 핵화제의 존재 하에

- (a) 적어도 약 50 중량%의 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 중합체성 에테르 글리콜 성분;
- (b) 적어도 약 50 몰%의 에틸렌 글리콜을 포함하는 다이올 성분; 및
- (c) 다이카르복실산 등가물

을 제공 및 반응시키는 단계에 의해 제조되는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서,

- (a) 물 또는 메탄올 부산물을 제거하면서 촉매의 존재 하에 약 150°C 내지 약 250°C의 범위의 온도에서
 - (i) 적어도 약 50 중량%의 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 중합체성 에테르 글리콜 성분;
 - (ii) 테레프탈산 및/또는 다이메틸 테레프탈레이트,
 - (iii) 적어도 약 75 몰%의 에틸렌 글리콜을 포함하는 몰 과량의 다이올 성분, 및
 - (iv) 핵화제

를 가열하여 사전 축합 생성물을 형성하는 단계와;

- (b) 여분의 다이올 성분을 제거하면서 진공 하에 약 220°C 내지 약 290°C의 범위의 온도에서 상기 사전 축합 생성물을 중합하여, 폴리트라이메틸렌 에테르 테레프탈레이트 연성 세그먼트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 경성 세그먼트를 갖는 폴리에테르 에스테르를 형성하는 단계

에 의해 제조되는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물.

청구항 18

제16항에 있어서,

- (a) 물 및/또는 메탄올 부산물을 제거하면서 촉매의 존재 하에 약 150°C 내지 약 250°C의 범위의 온도에서
 - (i) 적어도 약 50 중량%의 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 포함하는 중합체성 에테르 글리콜 성분;

(ii) 테레프탈산 및/또는 다이메틸 테레프탈레이트, 및
 (iii) 적어도 약 75 몰%의 에틸렌 글리콜을 포함하는 몰 과량의 다이올 성분
 을 가열하여 사전 축합 생성물을 형성하는 단계와;
 (b) 핵화제를 사전 축합 생성물에 첨가하는 단계와;
 (c) 여분의 다이올을 제거하면서 진공 하에 약 220°C 내지 약 290°C의 범위의 온도에서 상기 사전 축합 생성물을 중합하여, 폴리트라이메틸렌 에테르 테레프탈레이트 연성 세그먼트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 경성 세그먼트를 갖는 폴리에테르 에스테르를 형성하는 단계
 에 의해 제조되는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체.

청구항 19

제1항의 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물로부터 제조된 섬유.

청구항 20

제1항의 폴리에테르 탄성중합체 조성물로부터 제조된 가요성 필름.

명세서

<1> 본 출원은 2006년 10월 31자로 출원된 미국 특허 출원 제11/590,456호의 이득을 청구하는데, 상기 미국 특허 출원은 모든 목적에 있어서 본 출원의 일부로서 전체적으로 포함된다.

기술 분야

<2> 본 발명은 핵화제를 포함하는, 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 에스테르 경성 세그먼트를 포함하는 열가소성 폴리에테르 에스테르 탄성중합체와, 그의 제조 및 사용에 관한 것이다.

배경 기술

<3> 열가소성 탄성중합체(thermoplastic elastomer, TPE)는 두 가지의 다른 부류의 특성의 중합체, 즉, 열가소성 물질들 - 이는 가열시에 재성형될 수 있음 - 과, 고무-유사 중합체인 탄성중합체를 조합한 부류의 중합체이다. TPE의 한 가지 형태로는, 일반적으로 중합체 특성이 대개 열가소성 물질의 특성과 닮은 몇몇 블록과, 특성이 대개 탄성중합체의 특성과 닮은 몇몇 블록을 포함하는 블록 공중합체가 있다. 특성이 열가소성 물질을 닮은 블록은 흔히 "경성" 세그먼트로 지칭되는 반면, 특성이 탄성중합체를 닮은 블록은 흔히 "연성" 세그먼트로 지칭된다. 경성 세그먼트는 전통적인 열가소성 탄성중합체 내의 화학적 가교결합과 유사한 특성을 제공하는 반면, 연성 세그먼트는 고무-유사 특성을 제공하는 것으로 여겨진다.

<4> 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트 및 테트라메틸렌 에스테르 경성 세그먼트를 포함하는 폴리에테르 에스테르 열가소성 탄성중합체가 예를 들어 미국 특허 제6562457호에 공지되어 있다. 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트 및 트라이메틸렌 에스테르 경성 세그먼트를 포함하는 폴리에테르 에스테르 열가소성 탄성중합체가 예를 들어 미국 특허 제6599625호에 공지되어 있다. 이들 공보에 개시된 폴리에테르 에스테르 열가소성 탄성중합체는 예를 들어 섬유, 필름 및 기타 형상화된 물품의 제조에 유용하다.

<5> 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트, 특히 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트, 및 폴리에틸렌 에스테르 경성 세그먼트, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에테르 에스테르 열가소성 탄성중합체가 또한 미국 특허 제20050282966A1호에 개시되었다. 이들 가요성 물질은 몇몇 용도에 있어서 잡재적인 이점을 갖는데, 그 이유는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 경성 세그먼트의 융점 및 열안정성이 테트라메틸렌 또는 트라이메틸렌 에스테르를 기재로 하는 경성 세그먼트의 융점 및 열안정성보다 높기 때문이다. 그러나, 그의 유용성은 그의 상대적으로 낮은 결정화 속도 때문에 특히 엔지니어링 수지(engineering resin) 응용에서 제한되었다. 사실상, 폴리트라이메틸렌 에테르 테레프탈레이트 연성 세그먼트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 경성 세그먼트를 포함하는 비개질 폴리에테르 에스테르는 대부분의 사출 성형 응용에 부적당하다. 불충분하게 결정화된 성형물의 주형으로부터의 배출은 당해 물품이 적절한 부피 변화를 가지고 사용될 때 계속하여 결정화될 수 있음을 의미하기 때문에, 낮은 결정화 속도는 중합체가 펠렛화되거나 박편화되는 것을 어렵게 하고, 섬유로 방적되는 것

을 어렵게 하고, 열성형(thermoforming), 사출 성형(injection molding) 및 블로우 성형(blow molding)과 같은 방법에 의해 형상화된 물품으로 가공되는 것을 어렵게 한다.

- <6> 폴리에스테르의 결정화 속도를 개선시키는 결정 핵화제 및 가소제와 같은 첨가제가 일반적인 의미로 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제6245844호에는 폴리(트라이메틸렌 다이카르복실레이트)와, 모노소듐 테레프탈레이트, 모노소듐 나프탈렌 다이카르복실산 및 모노소듐 아이소프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 다이카르복실산의 모노소듐 염인 핵화제를 함유하는 폴리에스테르 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 특정 폴리에스테르에 대하여 매우 효과적으로 작용하는 특정 첨가제가 다른 것에 대해서는 잘 작용하지 않을 수도 있음이 또한 일반적으로 공지되어 있다.
- <7> 미국 특허 제3761450호에는 가열된 주형에서 단시간 후에 높은 결정도를 초래하기 위하여 폴리카르복실산의 소량의 리튬 및/또는 나트륨 염을 함유하는, 선형 포화 폴리에스테르를 기재로 하는 성형 조성물이 개시되어 있다. 폴리에스테르와, 폴리카르복실산의 염이 일반적으로 개시되어 있다. 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 다이소듐 1,10-도데칸다이카르복실레이트가 예시되어 있다.
- <8> 미국 특허 제5264477호에는 방향족 다이카르복실산의 2가 금속 염을 0.05 내지 1.0 중량% 사용함으로써 하중 하에서 개선된 열 변형 온도를 갖고 이방성 용융상을 형성할 수 있는 개선된 용융 가공성 액정 폴리에스테르 조성물이 개시되어 있는데, 여기서, 상기 금속은 아연, 칼슘, 카드뮴, 바륨 또는 그 혼합물이다.
- <9> 미국 특허 제4380621호에는 폴리에스테르의 산 말단기 중 적어도 일부가 식 $-COO-\text{M}^+$ (여기서, M^+ 는 알칼리 금속 이온임)를 갖는 금속 결정화 폴리에스테르가 개시되어 있다. 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)가 폴리에스테르로서 개시되어 있다. 예시된 나트륨 함유 화학종은 수산화나트륨, 벤조산나트륨 및 o-클로로벤조산나트륨을 포함한다.
- <10> 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트 및 폴리에틸렌 에스테르 경성 세그먼트를 포함하는 폴리에테르 에스테르 열가소성 탄성중합체의 결정화 속도를 향상시키고 그럼으로써 섬유, 필름 및 기타 형상화된 물품의 제조에서 그의 높은 용점을 활용할 수 있는 핵화제에 대한 필요성이 남아있다.
- <11> 발명의 개요
- <12> 본 발명은 (i) 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트 및 폴리에틸렌 에스테르 경성 세그먼트를 기재로 하는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체와; (ii) 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 핵화제를 함유하는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체 조성물에 관한 것이다.
- <13> 이용되는 핵화제의 양은, 핵화제를 포함하는 폴리에테르 에스테르가 핵화제를 포함하지 않는 동일 폴리에테르 에스테르와 비교하여 성형물의 냉각기 동안 보다 낮은 결정화 하프 타임 및 보다 이를 결정화 개시 시간을 나타내도록 하는 것이다("유효량").
- <14> 본 발명의 바람직한 일 실시 형태에서, 폴리에테르 에스테르 조성물은 핵화제의 존재 하에
- <15> (a) 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜("P03G");
- <16> (b) 에틸렌 글리콜; 및
- <17> (c) 다이카르복실산 등가물
- <18> 을 제공 및 반응시키는 단계에 의해 제조된다.
- <19> 본 발명의 다른 바람직한 실시 형태에서, 폴리에테르 에스테르는
- <20> (a) 물 또는 메탄올 부산물을 제거하면서 촉매의 존재 하에 약 150°C 내지 약 250°C의 범위의 온도에서
- <21> (i) 적어도 약 50 중량%의 P03G를 포함하는 중합체성 에테르 글리콜 성분,
- <22> (ii) 테레프탈산 및/또는 다이메틸 테레프탈레이트,
- <23> (iii) 적어도 약 75 몰%의 에틸렌 글리콜을 포함하는 물 과량의 다이올 성분, 및
- <24> (iv) 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 핵화제
- <25> 를 가열하여 사전 축합 생성물을 형성하는 단계와,
- <26> (b) 여분의 다이올을 제거하면서 진공 하에 약 220°C 내지 약 290°C의 범위의 온도에서 상기 사전 축합 생성물

을 중합하여, 폴리트라이메틸렌 에테르 테레프탈레이트 연성 세그먼트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 경성 세그먼트를 갖는 폴리에테르 에스테르를 형성하는 단계

<27> 에 의해 제조된다.

<28> 또 다른 바람직한 실시 형태에서, 폴리에테르 에스테르는

<29> (a) 물 및/또는 메탄올 부산물을 제거하면서 촉매의 존재 하에 약 150°C 내지 약 250°C의 범위의 온도에서

<30> (i) 적어도 약 50 중량%의 PO3G를 포함하는 중합체성 에테르 글리콜 성분,

<31> (ii) 테레프탈산 및/또는 다이메틸 테레프탈레이트, 및

<32> (iii) 적어도 약 75 몰%의 에틸렌 글리콜을 포함하는 물 과량의 다이올 성분

<33> 을 가열하여 사전 축합 생성물을 형성하는 단계와;

<34> (b) 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 핵화제를 상기 사전 축합 생성물에 첨가하는 단계와;

<35> (c) 여분의 다이올을 제거하면서 진공 하에 약 220°C 내지 약 290°C의 범위의 온도에서 상기 사전 축합 생성물을 중합하여, 폴리트라이메틸렌 에테르 테레프탈레이트 연성 세그먼트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 경성 세그먼트를 갖는 폴리에테르 에스테르를 형성하는 단계

<36> 에 의해 제조된다.

<37> 또한, 본 발명은 폴리에테르 에스테르로부터 제조되는 형상화된 물품, 예를 들어 섬유 및 필름에 관한 것이다.

<38> 본 발명에 따른 핵화제를 포함하는 폴리에테르 에스테르는 가열 및 냉각 사이클에서 시차 주사 열량계 (differential scanning calorimeter, DSC)에 의해 측정할 때 짧은 결정화 하프 타임($t_{1/2}$) 및 이른 결정화 개시를 나타낸다. 결정화 하프 타임은 결정도가 그의 최종 값의 절반에 도달하는 데 필요한 시간이다. 결정화 개시 온도(T_{rc})가 더 높을수록 결정화 속도가 더 빠르다. 다양한 최종 사용 응용에서 중합체를 효과적으로 이용하는 데 필요할 경우, 본 발명에 따라 사용되는 핵화제의 존재는, 모두 DSC 분석에 의해 측정되는 바와 같이, 중합체의 냉각기 동안 중합체의 결정화 하프 타임을 저하시키고 결정화 개시 시간(뿐만 아니라 최고 결정화 온도의 이른 출현)를 가속시킨다.

<39> 그러한 중합체는 급속하게 강성으로 되어, 열성형, 사출 성형 및 블로우 성형과 같은 방법에 의해 상기 중합체를 형상화된 물품으로 가공함에 있어서 보다 빠른 탈형 시간 및 보다 짧은 사이를 시간에 이르게 될 수 있기 때문에 이들은 바람직한 효과이다. 폴리에테르 에스테르를 섬유로 멜트 스피닝하는 능력도 핵화제의 효과에 의해 크게 향상된다.

<40> 본 발명의 실시에 의해 달성되는 추가의 결과로는 결정화 속도의 증가 및 결정도의 증가에 의한 폴리에스테르 중합체의 물리적 특성의 개선이 있다.

<41> 본 발명의 조성물을 핵화제를 포함하지 않는 동일한 폴리에테르 에스테르 중합체와 비교할 때, 핵화제를 포함하는 중합체는 냉각기 동안 보다 작은 결정화 하프 타임 및 보다 이른 결정화 개시 시간(최고 결정화 온도의 이른 도달)을 나타낸다. 또한, 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트 및 폴리에틸렌 에스테르 경성 세그먼트를 포함하는 폴리에테르 에스테르는 취성, 내열성 및 내충격성의 향상을 나타냄이 밝혀졌다.

발명의 상세한 설명

<42> 본 명세서에 언급된 모든 공보, 특히 출원, 특히 및 다른 참고 문헌은, 달리 표시되지 않는다면, 마치 완전히 개시된 것처럼 모든 점에서 전체적으로 본 명세서에 참고로 명백하게 포함된다.

<43> 달리 정의되지 않는 한, 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.

<44> 명백하게 나타내는 경우를 제외하고는, 상표는 대문자로 나타내어진다.

<45> 달리 기술되지 않는 한, 모든 백분율, 부, 비 등은 중량 기준이다.

- <46> 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한값 및 바람직한 하한값의 열거로서 주어지는 경우, 범위가 별도로 개시되는 지에 상관없이 한 쌍의 임의의 위쪽 범위 한계치 또는 바람직한 값 및 임의의 아래쪽 범위 한계치 또는 바람직한 값으로 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에서 수치 범위를 인용하는 경우, 달리 언급되지 않는다면, 그 범위는 그 종점, 및 상기 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하고자 하는 것이다. 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정한 값들에 한정되는 것으로 의도되는 것은 아니다.
- <47> 용어 "약"이 범위의 값 또는 종점을 설명하는 데 사용될 때, 그 개시 내용은 언급되는 특정한 값 또는 종점을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- <48> 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "포함하다", "포함하는", "함유하다", "갖는다", "갖는"이라는 용어 또는 이들의 임의의 다른 변형은 배타적이지 않은 포함을 커버하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 물품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 물품, 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 B 둘 모두가 참 (또는 존재함).
- <49> 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.
- <50> 본 발명의 재료, 방법 및 실시예는 단지 예시적인 것이며, 구체적으로 기술되는 때를 제외하고는, 한정하고자 하는 것이 아니다. 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 본 명세서에 기재된다.
- <51> 상기에 나타낸 바와 같이, 본 발명은 명시된 핵화제를 포함하는 특정한 폴리에테르 에스테르 탄성중합체를 함유하는 폴리에테르 에스테르 조성물에 관한 것이다.
- <52> 폴리에테르 에스테르 탄성중합체는 폴리에테르 에스테르 탄성중합체의 중량을 기준으로 바람직하게는
- <53> 약 10 내지 약 90 중량%, 더 바람직하게는 약 20 내지 약 80 중량%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 30 내지 약 70 중량%의 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트, 및
- <54> 약 10 내지 약 90 중량%, 더 바람직하게는 약 20 내지 약 80 중량%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 30 내지 약 70 중량%의, 폴리에틸렌 에스테르 경성 세그먼트를 포함한다.
- <55> 폴리에테르 에스테르 탄성중합체는 바람직하게는 고유 점도가 적어도 약 0.6 dL/g, 더 바람직하게는 적어도 약 1.0 dL/g, 그리고 바람직하게는 최대 약 2.4 dL/g, 더 바람직하게는 최대 약 1.9 dL/g이다.
- <56> "폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트" 및 "연성 세그먼트"는 에스테르 결합을 통한 중합체성 에테르 글리콜과 "다이카르복실산 등가물"의 반응의 생성물을 말하기 위하여 본 발명과 관련되어 사용되며, 여기서, 연성 세그먼트의 형성에 사용되는 중합체성 에테르 글리콜 중 적어도 약 50 중량%, 더 바람직하게는 적어도 약 85 중량%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 95 내지 100 중량%가 P03G이다.
- <57> "폴리에틸렌 에스테르 경성 세그먼트" 및 "경성 세그먼트"는 에스테르 결합을 통한 하나 이상의 다이올과 하나 이상의 다이카르복실산 등가물의 반응의 생성물을 말하기 위하여 본 발명과 관련되어 사용되며, 여기서, 경성 세그먼트의 형성에 사용되는 다이올 중 약 50 몰% 초과, 더 바람직하게는 적어도 약 75 몰%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 85 몰%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 95 내지 100 몰%가 에틸렌 글리콜이다.
- <58> "다이카르복실산 등가물"은 다이카르복실산, 및 관련 분야의 당업자에 의해 일반적으로 인식되는 바와 같이 중합체성 글리콜 및 다이올과의 반응에서 다이카르복실산과 사실상 유사하게 작동하는 화합물인 그 등가물을 의미한다. 다이카르복실산 외에, 본 발명의 목적상 다이카르복실산 등가물은 예를 들어 다이카르복실산의 모노- 및 다이에스테르와, 다이에스테르-형성 유도체, 예를 들어 산 할라이드 (예를 들어, 산 염화물) 및 무수물을 포함한다.
- <59> 연성 세그먼트를 위한 중합체성 에테르 글리콜
- <60> 본 발명의 목적상 P03G는 반복 단위 중 적어도 50%가 트라이메틸렌 에테르 단위인 올리고머성 및/또는 중합체성

에테르 글리콜이다. 더 바람직하게는 약 75% 내지 100%, 더욱 더 바람직하게는 약 90% 내지 100%, 그리고 훨씬 더 바람직하게는 약 99% 내지 100%의 반복 단위가 트라이메틸렌 에테르 단위이다.

<61> P03G는 바람직하게는 1,3-프로판다이올을 포함하는 단량체들의 중축합에 의해 제조되며, 그에 따라 -(CH₂CH₂CH₂O)- 결합 (예를 들어, 트라이메틸렌 에테르 반복 단위)을 포함하는 중합체 또는 공중합체로 이어진다.

<62> 트라이메틸렌 에테르 단위 외에, 다른 폴리알킬렌 에테르 반복 단위와 같은 보다 적은 양의 다른 단위가 존재할 수도 있다. 본 개시 내용의 맥락에서, 용어 "폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜"은 최대 50 중량%의 공단량체를 포함하는 (하기에 기재된 것들을 포함하는) 올리고머 및 중합체뿐만 아니라 본질적으로 순수한 1,3프로판다이올로부터 제조되는 P03G도 포함한다.

<63> P03G의 제조에 이용되는 1,3-프로판다이올은 임의의 다양한 잘 알려진 화학적 경로에 의해 또는 생화학적 변환 경로에 의해 얻어질 수 있다. 바람직한 경로는, 예를 들어 미국 특허 제5015789호, 미국 특허 제5276201호, 미국 특허 제5284979호, 미국 특허 제5334778호, 미국 특허 제5364984호, 미국 특허 제5364987호, 미국 특허 제5633362호, 미국 특허 제5686276호, 미국 특허 제5821092호, 미국 특허 제5962745호, 미국 특허 제6140543호, 미국 특허 제6232511호, 미국 특허 제6235948호, 미국 특허 제6277289호, 미국 특허 제6297408호, 미국 특허 제6331264호, 미국 특허 제6342646호, 미국 특허 제7038092호, 미국 특허 제20040225161A1호, 미국 특허 제20040260125A1호, 미국 특허 제20040225162A1호 및 미국 특허 제20050069997A1호에 개시되어 있다.

<64> 바람직하게는, 1,3-프로판다이올은 재생가능한 공급원으로부터 생화학적으로 얻어진다 ("생물학적으로 유도된" 1,3-프로판다이올).

<65> 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) 종, 시트로박터(Citrobacter) 종, 클로스트리듐(Clostridium) 종 및 락토마실러스 (Lactobacillus) 종에서 발견된다. 이 기술은 이전에 포함된 미국 특허 제5633362호, 미국 특허 제5686276호 및 미국 특허 제5821092호를 비롯한 여러 간행물에서 개시된다. 특히, 미국 특허 제5821092호에는 재조합 유기체를 사용한 글리세롤로부터의 1,3-프로판다이올의 생물학적 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 1,2-프로판다이올에 대하여 특이성을 갖는 이종성 pdu 다이올 데하이드라타아제(dehydratase) 유전자로 형질 전환된 이. 콜라이(E. coli) 박테리아를 포함한다. 형질 전환된 이. 콜赖이는 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.

<66> 상기에 기재되고 언급된 방법에 의해 제조되는 것과 같은 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올은, 1,3-프로판다이올의 제조를 위한 공급 재료를 구성하는, 식물에 의해 흡입되는 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 P03G, 및 그를 기재로 하는 탄성중합체는 환경에 대하여 영향을 덜 미치는데, 그 이유는 조성물에서 사용되는 1,3-프로판다이올이 감소 중인 화석 연료를 고갈시키지 않으며, 분해시에 탄소를 식물이 사용하기 위한 대기로 다시 한 번 더 방출하기 때문이다. 따라서, 본 발명의 조성물은 석유 기재의 글리콜을 함유하는 유사 조성물보다 더 자연적이며 환경적 영향이 덜한 것을 특징으로 할 수 있다.

<67> 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올, 및 그를 기재로 하는 P03G 및 탄성중합체는, 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 공중합체 중 탄소를 배분한다. 동위원소, ¹⁴C 및 ¹³C는 이러한 문제에 대하여 상보적인 정보를 가져온다. 핵 반감기가 5730년인 방사성 탄소 연대 측정 동위원소(¹⁴C)는, 화석의 ("죽은(dead)") 그리고 생물권의 ("살아있는(alive)") 공급 재료들에 표본 탄소를 배분하는 것을 명백하게 허용한다 (문헌[Currie, L. A. "Source Apportionment of Atmospheric Particles," Characterization of Environmental Particles, J. Buffel 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:

$$<68> t = (-5730/0.693)\ln(A/A_0)$$

<69> 여기서, t 는 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 줄곳 이것은 대략 $1.2 \times 10\text{-}12\text{인}$ 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 가망성을 제공하는 것은 이 후자의 생물권 ^{14}C 시간 특성이다. ^{14}C 는 가속기 질량 분석법(accelerator mass spectrometry, AMS)에 의해 측정될 수 있으며, 이때 결과는 "현대 탄소의 분율"(f_M)의 단위로 주어진다. f_M 은 미국 국립 표준 기술원(National Institute of Standards and Technology, NIST) 표준 기준 물질(Standard Reference Material, SRM) 4990B 및 4990C - 각각 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.

<70> 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 대기중 이산화탄소에서의 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비의 결과이다. 지역적인 변동이 또한 발생한다. 석유, C_3 식물(광엽 식물), C_4 식물(볏과 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 리볼로스-1,5-다이포스페이트 카르복실라아제 효소를 포함하며, 안정한 제1 생성물은 C3 화합물이다. 반면, C_4 식물은 열대성 목초류(tropical grasses), 옥수수 및 사탕수수와 같은 식물을 포함한다. C_4 식물에서, 다른 효소, 포스프엔올-피루베이트 카르복실라아제를 포함하는 추가의 카르복실화 반응이 주요 카르복실화 반응이다. 안정한 제1 탄소 화합물은 4-탄소산이며, 이는 그 후 테카르복실화된다. 그와 같이 방출되는 CO_2 는 C_3 사이클에 의해 재고정된다.

<71> C_4 및 C_3 식물 둘 모두는 소정 범위의 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비를 나타내지만, 전형적인 값은 μm 당 대략 10 내지 $-14/0.025 \text{ m}\text{l}$ (C_4) 및 -21 내지 $-26/0.025 \text{ m}\text{l}$ (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(peeldee belemnite) 석회석에 의해 설정되는 0으로 원래 정의되며, 여기서 값들은 이 물질로부터의 천분율 편차 단

위로 주어진다. " $\delta^{13}\text{C}$ " 값은 ‰로 약기되는 (μm (mil)당) 천분율 단위이며, 하기와 같이 계산된다:

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

<72>

<73> 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 μm (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.

<74>

그러므로, 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올, 및 생물학적으로 유도된 1,3-프로판다이올을 함유하는 조성물은 ^{14}C (f_M) 및 이중 탄소-동위원소 평거프린팅에 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.

<75>

바람직하게는, 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. 이전에 포함된 미국 특허 제7038092호, 미국 특허 제20040260125A1호, 미국 특허 제20040225161A1호 및 미국 특허 제20050069997A1호에 개시된 바와 같이 정제된 1,3-프로판다이올과, 미국 특허 제20050020805A1호에 개시된 바와 같이 그로부터 제조된 PO3G가 특히 바람직하다.

<76>

정제된 1,3-프로판다이올은 바람직하게는 하기 특성을 갖는다:

<77>

(1) 220 nm에서 약 0.200 미만, 그리고 250 nm에서 약 0.075 미만, 그리고 275 nm에서 약 0.075 미만의 자외선흡광도; 및/또는

<78>

(2) "b*" 색상 값이 약 0.15 미만 (ASTM D6290)인 $L^*a^*b^*$ 를 갖고, 270 nm에서 흡광도가 약 0.075 미만인 조성물; 및/또는

<79>

(3) 약 10 ppm 미만의 과산화물 조성물; 및/또는

<80>

(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.

<81>

PO3G 제조용 출발 물질은 원하는 PO3G, 출발 물질의 입수 가능성, 촉매, 장비 등에 따라 달라질 것이며, "1,3-프로판다이올 반응물"을 포함한다. "1,3-프로판다이올 반응물"은 1,3-프로판다이올, 및 바람직하게는 중합도가 2 내지 9인 1,3-프로판다이올의 올리고머 및 예비중합체와, 그 혼합물을 의미한다. 몇몇 예에서, 이용가능할 경우 최대 10% 또는 그 이상의 저분자량 올리고머를 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 따라서, 바람직하게는 출발 물질은 1,3-프로판다이올과, 그의 이량체 및 삼량체를 포함한다. 특히 바람직한 출발 물질은 1,3-프로판다이올 반응물의 중량을 기준으로 약 90 중량% 이상의 1,3-프로판다이올, 그리고 더 바람직하게는 약 99 중량% 이상의 1,3-프로판다이올로 이루어진다.

<82>

PO3G는 미국 특허 제6977291호 및 미국 특허 제6720459호에 개시된 바와 같이 당업계에 공지된 많은 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 방법은 이전에 포함된 미국 특허 제20050020805A1호에 개시된 바와 같다.

<83>

상기에 나타낸 바와 같이, PO3G는 트라이메틸렌 에테르 단위 외에 보다 적은 양의 다른 폴리알킬렌 에테르 반복 단위를 포함할 수 있다. 그러므로, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 제조에 사용하기 위한 단량체는 1,3-프로판다이올 반응물 외에 최대 50 중량% (바람직하게는 약 20 중량% 이하, 더 바람직하게는 약 10 중량% 이하, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 2 중량% 이하)의 공단량체 폴리올을 포함할 수 있다. 적합한 공단량체 폴리올은 지방족 다이올, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,6-헥산다이올, 1,7-헵탄다이올, 1,8-옥탄다이올, 1,9-노난다이올, 1,10-데칸다이올, 1,12-도데칸다이올, 3,3,4,4,5,5헥사플루오로-1,5-펜타다이올, 2,2,3,3,4,4,5,5옥타플루오로-1,6-헥산다이올, 및 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-헥사데카플루오로-1,12-도데칸다이올; 지환족 다이올, 예를 들어, 1,4-사이클로헥산다이올, 1,4-사이클로헥산다이메탄올 및 아이소소르바이드; 및 폴리하이드

록시 화합물, 예를 들어, 글리세롤, 트라이메틸올프로판, 및 펜타에리트리톨을 포함한다. 공단량체 다이올의 바람직한 군은 에틸렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올, 2,2-다이에틸-1,3-프로판다이올, 2-에틸-2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판다이올, C₆ - C₁₀ 다이올 (예를 들어, 1,6-헥산다이올, 1,8-옥탄다이올 및 1,10-데칸다이올) 및 아이소소르바이드와, 그 혼합물을 이루어진 군으로부터 선택된다. 1,3-프로판다이올 이외의 특히 바람직한 다이올은 에틸렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판다이올 및 C₆ - C₁₀ 다이올을 포함한다.

<84> 한 가지 바람직한 P03G 함유 공단량체는 미국 특허 제2004/0030095A1호에 개시된 바와 같은 폴리(트라이메틸렌-에틸렌 에테르) 글리콜이다. 바람직한 폴리(트라이메틸렌-에틸렌 에테르) 글리콜은 50 몰% 초과 내지 약 99 몰% (바람직하게는 약 60 내지 약 98 몰%, 그리고 더 바람직하게는 약 70 내지 약 98 몰%)의 1,3-프로판다이올, 및 최대 50 내지 약 1 몰% (바람직하게는 약 40 내지 약 2 몰%, 그리고 더 바람직하게는 약 30 내지 약 2 몰%)의 에틸렌 글리콜의 산 촉매된 중축합에 의해 제조된다.

<85> 바람직하게는, 정제 후 P03G는 본질적으로 산 촉매 말단기를 전혀 갖지 않지만, 매우 낮은 수준의 불포화 말단기, 주로 알릴 말단기를 약 0.003 내지 약 0.03 meq/g 범위로 포함할 수도 있다. 그러한 P03G는 하기 화학식 II 및 화학식 III을 갖는 화합물을 포함하는 (본질적으로 이루어진) 것으로 간주될 수 있다:

화학식 II

<86> HO-((CH₂)₃O)_m-H

화학식 III

<87> HO-((CH₂)₃-O)_mCH₂CH=CH₂

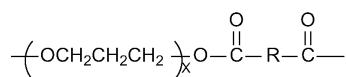
<88> 여기서, m은 Mn(수평균 분자량)이 약 200 내지 약 5000의 범위 이내가 되도록 하는 범위이며, 화학식 III의 화합물은 알릴 말단기 (바람직하게는 모든 불포화 말단들 또는 말단기들)가 약 0.003 내지 약 0.03 meq/g의 범위로 존재하도록 하는 양으로 존재한다. P03G 중 적은 수의 알릴 말단기는, 예를 들어 섬유 최종 용도에 이상적으로 적합한 조성물이 제조될 수 있도록, 탄성중합체 분자량을 부당하게 제한하지 않으면서 탄성중합체 분자량을 조절하는 데 유용하다.

<89> 본 발명에서 사용하기에 바람직한 P03G는 Mn이 적어도 약 250, 더 바람직하게는 적어도 약 1000, 그리고 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 2000이다. 상기 Mn은 바람직하게는 약 5000 미만, 더 바람직하게는 약 4000 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 3500 미만이다. P03G의 블렌드도 사용될 수 있다. 예를 들어, P03G는 보다 큰 그리고 보다 작은 분자량의 P03G의 블렌드를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 보다 큰 분자량의 P03G는 수평균 분자량이 약 1000 내지 약 5000이고, 보다 작은 분자량의 P03G는 수평균 분자량이 약 200 내지 약 950이다. 블렌딩된 P03G의 Mn은 바람직하게는 여전히 상기에 언급된 범위 내에 있을 것이다.

<90> 본 발명에서 사용하기에 바람직한 P03G는 전형적으로 다분산도(즉, M_w/M_n)가 바람직하게는 약 1.0 내지 약 2.2, 더 바람직하게는 약 1.2 내지 약 2.2, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 1.5 내지 약 2.1인 다분산성 중합체이다. 다분산도는 P03G의 블렌드를 사용함으로써 조정될 수 있다.

<91> 본 발명에서 사용하기 위한 P03G는 바람직하게는 색상 값이 약 100 APHA 미만, 그리고 더 바람직하게는 약 50 APHA 미만이다.

<92> 사실상 1,3-프로판다이올을 기재로 하는 P03G를 사용하여 연성 세그먼트를 형성할 때, 연성 세그먼트는 하기 구조로 나타내어지는 단위를 포함하는 것으로 나타내어질 수 있다:



<93>

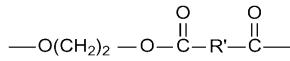
<94> 여기서, R은 다이카르복실산 등가물로부터의 카르복실 작용기의 제거 후 남아있는 2가 라디칼을 나타내며, x는 P03G 중 트라이메틸렌 에테르 단위의 개수를 나타내는 정수이다.

<95> 폴리에테르 에스테르의 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 연성 세그먼트의 제조에 사용되는 중합체성 에테르 글리콜은 또한 P03G 이외의 최대 50 중량%의 중합체성 에테르 글리콜을 포함할 수 있다. 바람직한 그러한 기타

중합체성 에테르 글리콜은, 예를 들어 폴리에틸렌 에테르 글리콜, 폴리프로필렌 에테르 글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 폴리헥사메틸렌 에테르 글리콜, 테트라하이드로푸란 및 3-알킬 테트라하이드로푸란의 공중합체와, 그 혼합물을 포함한다.

<96> 경성 세그먼트를 위한 다이올

<97> 에틸렌 글리콜을 사용하여 경성 세그먼트를 형성할 때, 경성 세그먼트는 하기 구조를 갖는 단위를 포함하는 것으로 나타내어질 수 있다:



<98>

<99> 여기서, R'는 다이카르복실산 등가물로부터의 카르복실 작용기의 제거 후 남아있는 2가 라디칼을 나타낸다. 대부분의 경우, 본 발명의 폴리에테르 에스테르의 연성 세그먼트 및 경성 세그먼트의 제조에 사용되는 다이카르복실산 등가물들은 동일할 것이다.

<100>

또한, 경성 세그먼트는 에틸렌 글리콜 이외의 50 몰% 미만, 바람직하게는 최대 약 25 몰%, 더 바람직하게는 최대 약 15 몰%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 최대 약 5 몰%의 다이올 - 바람직하게는 약 400 미만의 분자량을 가짐 - 을 이용하여 제조될 수 있다. 당해 기타 다이올은 바람직하게는 지방족 다이올이며, 비환식 또는 환식 일 수 있다. 탄소 원자수 3 내지 15의 다이올, 예를 들어 트라이메틸렌, 테트라메틸렌, 아이소부틸렌, 부틸렌, 웬타메틸렌, 2,2-다이메틸트라이메틸렌, 2-메틸트라이메틸렌, 헥사메틸렌 및 테카메틸렌 글리콜; 다이하이드록시 사이클로헥산; 사이클로헥산 다이메탄올; 및 하이드로퀴논 비스(2-하이드록시에틸) 에테르가 바람직하다. 3 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 지방족 다이올, 특히 1,3-프로판다이올 (트라이메틸렌 글리콜) 및/또는 1,4-부탄다이올 (테트라메틸렌 글리콜)이 더 바람직하다. 2종 이상의 기타 다이올이 사용될 수 있다.

<101> 다이카르복실산 등가물

<102>

다이카르복실산 등가물은 방향족, 지방족 또는 지환족일 수 있다. 이와 관련하여, "방향족 다이카르복실산 등가물"은 각각의 카르복실기가 하기에 언급된 것과 같은 벤젠 고리 시스템 내의 탄소 원자에 부착되어 있는 다이카르복실산 등가물이다. "지방족 다이카르복실산 등가물"은 각각의 카르복실기가 완전 포화된 탄소 원자에 또는 올레핀 이중 결합의 일부인 탄소 원자에 부착되어 있는 다이카르복실산 등가물이다. 탄소 원자가 고리 내에 존재할 경우, 당해 등가물은 "지환족"이다. 다이카르복실산 등가물은, 치환기가 중합 반응을 방해하지 않거나 폴리에테르 에스테르 생성물의 특성에 악영향을 주지 않는 한, 임의의 치환기 또는 그 조합을 포함할 수 있다.

<103>

다이카르복실산 및 다이카르복실산의 다이에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 다이카르복실산 등가물이 바람직하다. 다이카르복실산의 다이메틸 에스테르가 더 바람직하다.

<104>

방향족 다이카르복실산 또는 다이에스테르 - 단독 또는 소량의 지방족 또는 지환족 다이카르복실산 또는 다이에스테르를 포함함 - 가 바람직하다. 방향족 다이카르복실산의 다이메틸 에스테르가 특히 바람직하다.

<105>

본 발명에 유용한 대표적인 방향족 다이카르복실산은 테레프탈산, 아이소프탈산, 바이벤조산, 나프탈산, 벤젠 핵을 갖는 치환된 다이카르복실릭 화합물, 예를 들어 비스(p-카르복시페닐)메탄, 1,5-나프탈렌 다이카르복실산, 2,6-나프탈렌 다이카르복실산, 2,7-나프탈렌 다이카르복실산, 4,4'-설포닐 다이벤조산, 및 C1-C10 알킬 및 기타 고리 치환 유도체, 예를 들어 할로, 알콕시 또는 아릴 유도체를 포함한다. 방향족 다이카르복실산이 또한 존재한다면, 하이드록시산, 예를 들어 p-(하이드록시에톡시)벤조산이 또한 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 대표적인 지방족 및 지환족 다이카르복실산은 세바식산, 1,3- 또는 1,4-사이클로헥산 다이카르복실산, 아디프산, 도데칸다이오익산, 글루타르산, 석신산, 옥살산, 아젤라산, 다이에틸말론산, 푸마르산, 시트라콘산, 알릴말로네이트산, 4사이클로헥센-1,2-다이카르복실레이트산, 피멜산, 수베르산, 2,5-다이에틸아디프산, 2-에틸수베르산, 2,2,3,3테트라메틸 석신산, 사이클로펜탄엔다이카르복실산, 테카하이드로-1,5- (또는 2,6-)나프탈렌 다이카르복실산, 4,4'-바이사이클로헥실 다이카르복실산, 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실카르복실산), 3,4-푸란 다이카르복실레이트, 및 1,1-사이클로부탄 다이카르복실레이트이다. 전술한 지방족 다이카르복실산의 다이에스테르, 산 할라이드 및 무수물의 형태의 다이카르복실산 등가물이 본 발명의 폴리에테르 에스테르의 제공에 또한 유용하다. 대표적인 방향족 다이에스테르는 다이메틸 테레프탈레이트, 바이벤조에이트, 아이소프틀레이트, 프탈레이트 및 나프탈레이트를 포함한다.

<106>

상기 중, 테레프탈산, 바이벤조산, 아이소프탈산 및 나프탈산; 다이메틸 테레프탈레이트, 바이벤조에이트, 아이소프틀레이트, 나프탈레이트 및 프탈레이트; 및 그 혼합물이 바람직하다. 특히 바람직한 다이카르복실산 등가

물은 페닐렌 다이카르복실산의 등가물, 특히 테레프탈산 및 아이소프탈산과 그의 다이에스테르, 특히 다이메틸 에스테르, 다이메틸 테레프탈레이트 및 다이메틸 아이소프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다. 게다가, 2종 이상의 다이카르복실산 등가물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 테레프탈산 및/또는 다이메틸 테레프탈레이트가 소량의 기타 다이카르복실산 등가물과 함께 사용될 수 있다.

<107> 바람직한 실시 형태에서, 다이카르복실산 등가물의 적어도 약 70 몰% (더 바람직하게는 적어도 약 80 몰%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 90 몰%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 95 내지 100 몰%)는 테레프탈산 및/또는 다이메틸 테레프탈레이트이다.

핵화제

<109> 본 발명의 조성물은 핵화제를 함유한다. 본 발명에서 사용하기에 바람직한 핵화제는 예를 들어 설피네이트, 포스피네이트, 포스페이트, 설페이트, 설포네이트, 포스페이트, 하이드록사이드, 지방족 카르복실레이트 및 방향족 카르복실레이트의 알칼리 금속(IA족) 또는 알칼리 토금속(IIA족) 염이다. 즉, 염은 알칼리 금속(리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 또는 세슘) 또는 알칼리 토금속(마그네슘, 칼슘, 스트론튬 또는 바륨) 양이온과, 바람직하게는 카르복실레이트, 설피네이트, 포스피네이트, 설페이트, 설포네이트, 포스페이트, 하이드록사이드, 지방족 카르복실레이트 및 방향족 카르복실레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온을 포함한다. 바람직한 금속 양이온은 리튬, 나트륨, 칼륨 및 칼슘 양이온이다. 바람직한 음이온은 포스페이트, 설페이트, 지방족 카르복실레이트, 예를 들어 아세테이트 및 프로파오네이트와, 방향족 카르복실레이트, 예를 들어 벤조에이트산, 테레프탈레이트, 아이소프탈레이트 및 프탈레이트이다. 특히 바람직한 핵화제는 제3인산나트륨 및 아세트산나트륨이다.

<110> 바람직하게는, 핵화제는 폴리에틸렌 에스테르 경성 세그먼트의 중량을 기준으로 약 0.005 내지 약 2 중량%, 그리고 더 바람직하게는 약 0.01 내지 약 1 중량%의 수준으로 존재한다.

제조 방법

<112> 폴리에테르 에스테르는 바람직하게는 (a) P03G, (b) 에틸렌 글리콜 및 (c) 다이카르복실산 등가물의 제공 및 반응에 의해 제조된다. 상기에 기재된 기타 글리콜, 다이올 등을 또한 제공하고 반응시킬 수 있다.

<113> 본 발명의 폴리에테르 에스테르는 편리하게는 출발 다이카르복실산 등가물에 따라 통상적인 에스테르 교환 반응, 에스테르화 또는 트랜스에스테르화(transesterification)로 시작하여 제조된다. 예를 들어, 다이메틸 테레프탈레이트는, 에스테르 교환에 의해 형성되는 메탄올을 증류 제거하면서 촉매의 존재 하에 150 내지 250°C에서 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 및 과량의 에틸렌 글리콜과 함께 가열된다. 이 반응은 전형적으로 약 0.1 MPa(1기압)의 압력에서 실시된다. 본 명세서에서 "사전축합 생성물"로 지칭되는 반응 생성물은, 소량의 상응하는 올리고머와 함께, 다양한 양의 (하이드록시-폴리트라이메틸렌 에테르) 테레프탈레이트와의 다이메틸 테레프탈레이트 및 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 및 에틸렌 글리콜, 주로 비스(하이드록시에틸) 테레프탈레이트의 에스테르 교환 반응 생성물의 혼합물이다. 이어서, 이러한 사전축합 생성물 혼합물은 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 연성 세그먼트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 경성 세그먼트를 갖는 탄성중합체성 폴리에테르 에스테르의 공중합체(에틸렌 글리콜 및 다이메틸 테레프탈레이트의 축합 생성물)로의 중합 또는 중축합을 겪는다. 상기 중합(중축합)은 추가의 에스테르 교환 및 증류를 포함하여 다이올을 제거하여 분자량을 증가시킨다. 중축합은 전형적으로 진공 하에 실시된다. 압력은 전형적으로 약 1.3 Pa(0.01 mmHg) 내지 약 2400 Pa(18 mmHg)의 범위, 바람직하게는 약 6.7 Pa(0.05 mmHg) 내지 약 533.3 Pa(4 mmHg)의 범위, 그리고 더 바람직하게는 약 6.7 Pa(0.05 mmHg) 내지 약 266.6 Pa(2 mmHg)의 범위 내이다. 중축합은 전형적으로 약 220°C 내지 약 290°C 범위의 온도에서 수행된다.

<114> 사전축합(에스테르 교환) 및 중합 단계는 상기에 설명된 것과 다른 대안적인 공정을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 랜덤화가 일어날 때까지 촉매(예를 들어 에스테르 교환에 대하여 기재된 것, 바람직하게는 티타늄 촉매, 예를 들어 테트라부틸 티타네이트)의 존재 하에 폴리다이메틸렌 에스테르(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트)와 반응시킬 수 있다. 상기 둘 모두의 공정은 블록 공중합체로 이어진다.

<115> 고온에서의 과도한 체류 시간 및 수반되는 가능한 열분해를 피하기 위하여, 촉매가 에스테르 교환에서 이용될 수 있다 (그리고 바람직하게는 이용된다). 에스테르 교환 공정에서 유용한 촉매는 티타늄, 란탄, 주석, 안티몬, 지르코늄, 망간, 아연, 인 및 그 혼합물의 유기 및 무기 화합물을 포함한다. 아세트산망간이 바람직한 트랜스에스테르화 촉매이며, 삼산화안티몬이 바람직한 중축합 촉매이다. 티타늄 촉매, 예를 들어 테트라아이소

프로필 티타네이트 및 테트라부틸 티타네이트가 또한 바람직하며, 이는 완성된 중합체의 중량을 기준으로, 중량으로 적어도 약 25 ppm (바람직하게는 적어도 약 50 ppm, 그리고 더 바람직하게는 적어도 약 100 ppm) 그리고 최대 약 1000 ppm (바람직하게는 최대 약 500 ppm, 그리고 더 바람직하게는 최대 약 400 ppm)의 티타늄의 양으로 첨가된다. 에스테르 교환 또는 직접적 에스테르화 반응 후 그리고 중합 전에 추가의 촉매가 첨가될 수도 있다.

<116> 에스테르 교환 중합은 일반적으로 용매를 첨가하지 않고서 용융물에서 행해지지만, 저온에서 물 및 다이올과 같은 불활성 용매가 휘발성 성분의 제거를 촉진하기 위하여 첨가될 수 있다. 이러한 기술은 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 또는 다이올파, 다이카르복실산 등가물의 반응 동안, 특히 이것이 직접적 에스테르화를 포함할 때, 즉, 다이카르복실산 등가물이 이산일 때 유용하다. 다른 특별한 중합 기술이 특정 중합체의 제조에 유용할 수 있다. 또한, 중합(중축합)은 유리되는 다이올을 제거하기 위하여 진공에서 또는 불활성 기체의 스트림에서 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜, 다이카르복실산 등가물 및 에틸렌 글리콜의 반응으로부터의 분할된 고체 생성물을 가열함으로써 고체상에서 성취될 수 있다. 이러한 유형의 중축합은 본 명세서에서 "고체상 중합(solid phase polymerization)"으로 지칭된다 (또는 "SPP"로 약기된다).

<117> 배치식 또는 연속식 방법이 상기에 기재된 공정에 또는 폴리에테르 에스테르 제조의 임의의 단계에 사용될 수 있다. 에스테르 교환에 의한 연속 중합이 바람직하다.

<118> 본 발명의 폴리에테르 에스테르 탄성중합체의 제조에서, 용융 강도의 증가를 위하여 공지된 분지제(branching agent)를 혼입하는 것이 때로 바람직하다. 그러한 경우, 분지제는 전형적으로 중합체 100 g 당 약 0.00015 내지 약 0.005 당량의 농도로 사용된다. 분지제는 3 내지 6개의 하이드록실기를 갖는 폴리올, 3 또는 4개의 카르복실기를 갖는 폴리카르복실산, 또는 총 3 내지 6개의 하이드록실 및 카르복실 기를 갖는 하이드록시산일 수 있다. 대표적인 폴리올 분지제는 글리세롤, 소르비톨, 펜타에리트리톨, 1,1,4,4-테트라키스(하이드록시메틸)사이클로헥산, 트라이메틸올 프로판, 및 1,2,6-헥산 트라이올을 포함한다. 적합한 폴리카르복실산 분지제는 헤미멜리트산, 트라이멜리트산, 트라이메식산, 파이로멜리트산, 1,1,2,2-에탄테트라카르복실산, 1,1,2-에탄트라이카르복실산, 1,3,5-펜탄트라이카르복실산, 1,2,3,4-사이클로펜탄테트라카르복실산 등의 산을 포함한다. 상기 산은 그대로 사용될 수 있지만, 이를 그의 저급 알킬 에스테르 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

<119> 폴리에테르 에스테르의 특성은 조성 (다이카르복실산 등가물, 에틸렌 글리콜, 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜, 기타 다이올, 기타 글리콜 등), 경성 세그먼트의 중량%, 및 경성 세그먼트 대 연성 세그먼트의 몰비를 다양하게 함으로써 영향을 받을 것이다. 혼입되는 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 양에 따라 경성 수지에 대한 연성 고무질 탄성중합체가 정해질 수 있다. 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 바람직한 양은 중합체의 중량을 기준으로 연성 등급 중합체의 경우 약 60 내지 약 90 중량%이며, 중간 등급 중합체의 경우 약 30 내지 약 59 중량%이고, 경성 등급 중합체의 경우 약 1 내지 약 29 중량%이다. 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜의 바람직한 분자량(Mn)은 연성 중합체의 경우 약 1500 내지 약 5000이며, 중간 등급 중합체의 경우 약 800 내지 약 2000이고, 경성 등급 중합체의 경우 약 250 내지 약 1200이다.

<120> 핵화제가 몇몇 방법으로 폴리에테르 에스테르에 도입될 수 있다. 이것은 중합체의 합성 동안 언제든지 첨가될 수 있다. 즉, 이것은 (트랜스)에스테르화 및/또는 중축합 단계 동안 첨가될 수 있다. 또한, 완성된 폴리에테르 에스테르가 압출기 또는 기타 용융 혼합기에서 가공되고 있는 동안 핵화제를 완성된 폴리에테르 에스테르와 혼합하는 것이 가능하다. 바람직하게는, 핵화제는 (트랜스)에스테르화 단계 동안 첨가된다. 이것은 그가 첨가되고 있는 동일하거나 상이한 폴리에테르 에스테르에서 마스터배치(masterbatch)로서 또는 순수 화합물로서 첨가될 수 있다.

<121> 본 발명의 조성물은 그의 가공성을 향상시키기 위하여 가소제를 함유할 수도 있다. 바람직한 가소제는, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜의 다이에스테르, 예컨대 다이에틸렌 글리콜 다이(2-에틸헥소네이트), 트라이에틸렌 글리콜 다이(2-에틸헥소네이트), 테트라에틸렌 글리콜 다이헵타노에이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이(2-에틸부티레이트), 다이-2에틸헥실 프탈레이트, 및 다이-2-에틸헥실 아디페이트를 포함한다. 조성물 중 가소제의 바람직한 양은 중합체의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 15 중량%, 그리고 더 바람직하게는 약 1 내지 약 10 중량%이다.

<122> 핵화제 및 가소제 외에, 본 발명의 조성물은 산화방지제, 분지제, 열 및 UV 안정제, 충전제, 염료, 안료 및 에폭사이드와 같은 기타 잘 알려진 첨가제를 또한 함유할 수도 있다.

<123> 폴리에테르 에스테르의 최종 용도

- <124> 본 발명의 핵화된 폴리에테르 에스테르는, 예를 들어 섬유, 필름 및 기타 형상화된 용품의 제조에 유용하다.
- <125> 당해 섬유는 1성분 및 다성분 섬유, 예를 들어 2성분 섬유 (적어도 하나의 성분으로서 폴리에테르 에스테르를 포함함)를 포함하며, 연속 필라멘트 또는 스테이플 섬유일 수 있다. 당해 섬유는 직포, 편직포 및 부직포의 제조를 위하여 사용된다. 부직포는 열접합(heat bonding) (열풍(hot air) 및 점(point) 접합), 에어 인탱글먼트 (air entanglement) 등을 포함하는, 멜트블로운(meltblown), 스펀본디드(spunbonded), 및 카드(card) 및 본드(bond) 천에 사용하는 것과 같은 통상적인 기술을 사용하여 제조될 수 있다.
- <126> 얀("번들(bundle)"로도 공지됨)은 바람직하게는 적어도 약 2개, 그리고 더 바람직하게는 적어도 약 25개의 필라멘트를 포함한다. 얀은 전형적으로 총 데니어가 약 1 내지 약 500, 바람직하게는 적어도 약 20, 더 바람직하게는 적어도 약 50, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 50 내지 약 100이다. 필라멘트는 바람직하게는 적어도 약 0.5 데니어/필라멘트(denier per filament, dpf), 더 바람직하게는 적어도 약 1 dpf, 그리고 최대 약 20 이상의 dpf, 더 바람직하게는 최대 약 10 dpf이다. 전형적인 필라멘트는 약 3 내지 10 dpf이며, 미세 필라멘트는 약 0.5 내지 약 2.5 dpf이다.
- <127> 방적 속도는 적어도 약 200 미터/분(m/분), 더 바람직하게는 적어도 약 1000 m/분, 그리고 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 500 m/분일 수 있으며, 최대 약 4000 m/분 또는 그 이상일 수 있다.
- <128> 섬유는 약 1.5배 내지 약 6배, 바람직하게는 적어도 약 1.5배, 그리고 바람직하게는 최대 약 4배로 연신될 수 있다. 단일 단계 연신이 바람직한 연신 기술이다. 대부분의 경우 섬유를 연신하지 않는 것이 바람직하다.
- <129> 섬유는 열경화될 수 있으며, 바람직하게는 그 온도는 적어도 약 140°C, 그리고 바람직하게는 최대 약 160°C이다.
- <130> 마감제(finish)가 방적 또는 후속 가공을 위하여 도포될 수 있으며, 규소유(silicon oil), 광유(mineral oil), 및 폴리에스테르 및 폴리에테르 에스테르 탄성중합체에 사용되는 기타 방적 마감제 등을 포함한다.
- <131> 본 섬유는 신축성이 있으며, 우수한 내염소성을 가지며, 보통의 폴리에스테르 염색 조건 하에서 염색될 수 있으며, 탁월한 강도 및 신장 회복 특성을 포함하는 탁월한 물리적 특성, 특히, 향상된 하중 제거력(unload power) 및 응력 감소를 갖는다.
- <132> 통상적인 첨가제가 공지된 기술에 의해 폴리에테르 에스테르 또는 섬유 내로 혼입될 수 있다. 첨가제는 무광제(delusterant) (예를 들어, TiO₂, 황화아연 및/또는 산화아연), 착색제 (예를 들어, 염료), 안정제 (예를 들어, 산화방지제, 자외광 안정제, 열안정제 등), 충전제, 난연제, 안료, 항미생물제, 정전기 방지제, 광 증백제, 증량제, 가공 보조제, 점도 증진제(viscosity booster) 및 기타 기능성 첨가제를 포함한다.
- <133> 특히 유용한 형상화된 물품은 가요성 필름 및 시트, 특히 두께가 약 1 μm 내지 약 500 μm인 것이다. 형상화된 물품은, 예를 들어 적어도 한 층의 두께가 약 5 μm 이하인 다층을 포함할 수 있다.
- <134> 본 발명은, 선택적으로 가소제를 사용함이 없이, 가요성, 인성(toughness), 탄성, 및 강인성(tenacity)과 같은 바람직한 기계적 특성을 갖는 폴리트라이메틸렌 에테르 에스테르 탄성중합체를 포함하는 가요성 필름을 제공한다. 게다가, 본 필름은 매우 우수한 통기성 (높은 수증기 투과율)을 또한 보유한다. 그러한 필름은 예를 들어 식품, 보관 및 운송용의 포장재 및 백의 제조에 유용할 수 있다. 필름은 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 당해 중합체로부터 제조될 수 있다. 가요성 필름은 캐스팅된 필름(cast film) 또는 배향된 필름(oriented film)일 수 있다. 배향된 필름은 일축 배향 또는 이축 배향될 수 있다. 배향은 당업계에 공지된 임의의 공정, 예를 들어 관형 또는 평판 필름 공정에 의해 행해질 수 있다. 필름의 배향은 예를 들어 국제특허 공개 WO01/48062호에 개시되어 있다.

실시예

- <135> 하기 실시예는 본 발명을 예시할 목적으로 제시되며, 한정하고자 하는 것이 아니다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 부, 백분율 등은 중량 기준이다.
- <136> 실시예에서 이용한 1,3-프로판다이올을 미국 특허 제2005/0069997A1호에 개시된 생물학적 방법으로 제조하였는데, 그의 순도는 99.8% 초과였다.
- <137> P03G를 미국 특허 제20050020805A1호에 개시된 바와 같이 1,3-프로판다이올로부터 제조하였다.

<138> NMR 분광법을 이용하여 말단 기 분석에 의해 수평균 분자량(Mn)을 결정하였다.

<139> 융점(Tm), (재)결정화 온도(Trc), 유리 전이 온도(Tg), 및 ΔH (중합체 결정화에 의해 야기되는 열)를 듀폰(DuPont) DSC 기기 모델 2100 (미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E.I. du Pont de Nemours and Co.))을 사용하여 ASTM D-3418 (1988)에 따라 측정하였다. 약 3 mg의 샘플을 DSC 알루미늄 팬에 밀봉하고, 샘플을 질소 분위기 하에 270°C로 가열하고, 이어서 냉각시켰다. 가열 및 냉각 속도는 분당 10°C였다.

<140> 폴리에테르 에스테르 탄성중합체의 결정화 거동을 시차 주사 열량계(DSC)로 조사하였다. 중합체 샘플의 고유 점도(IV)를 PolyVISC(등록상표) 자동화 점도계 (캐논 인스트루먼트 컴퍼니(Cannon Instrument Co.))에서 0.5% 농도에 의해 m-크레졸에서 30°C의 온도에서 분석하였다.

비교예 1

<142> 이 비교예는 45 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 5 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트 경성 세그먼트, 및 50 중량%의 폴리트라이메틸렌 에테르 테레프탈레이트 연성 세그먼트를 갖는 폴리에테르 에스테르의 합성을 설명한다. 핵화제는 전혀 이용하지 않았다.

<143> 94.6 L (25 갤런) 오토클레이브에 15.1 kg (33.2 lb)의 다이메틸 테레프탈레이트, 13.6 kg (30 lb)의 PO3G (2250의 Mn), 6.4 kg (14 lb)의 에틸렌 글리콜, 0.9 kg (2 lb)의 1,4-부탄다이올, 80 g의 에타녹스(ETHANOX) (등록상표) 330 산화방지제 (알베말(Albemarle)), 및 12 g의 타이조르(TYZOR)(등록상표) TPT 촉매 (이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니)를 충전시켰다. 반응물 충전을 45:5:50의 폴리에틸렌 테레프탈레이트:폴리부틸렌 테레프탈레이트:폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜 테레프탈레이트의 중량비가 달성되도록 디자인하였다.

<144> 질소 분위기 하에 온도를 215°C로 상승시키고, 생성된 메탄올을 액체 응축물로서 중류에 의해 제거하였다. 메탄올이 더 이상 방출되지 않을 때까지 - 이는 트랜스에스테르화 반응의 마지막을 나타냄 - 온도를 210°C에서 약 1.5시간 동안 유지하였다.

<145> 이어서, 온도를 250°C로 상승시키고, 이 온도에서 39.9 Pa (0.3 mmHg)의 압력에서 3시간 동안 유지하였다. 얻어진 중합체는 리본으로 성공적으로 압출될 수 없었다.

실시예 1

<147> 이 실시예는 비교예 1에서 제조하는 것과 동일한 화학량론적 양을 이용하여 그러나 이 경우 제3인산나트륨 핵화제를 포함하여 폴리에테르 에스테르를 제조하는 것을 예시한다.

<148> 94.6 L (25 갤런) 오토클레이브에 15.1 kg (33.2 lb)의 다이메틸 테레프탈레이트, 13.6 kg (30 lb)의 PO3G (2440의 Mn), 6.4 kg (14 lb)의 에틸렌 글리콜, 0.9 kg (2 lb)의 1,4부탄다이올, 80 g의 에타녹스(등록상표) 330 산화방지제, 촉매로서 12 g의 타이조르(등록상표) TPT, 및 핵화제로서 136 g의 제3인산나트륨을 충전시켰다. 온도를 215°C로 상승시키고, 생성된 메탄올을 질소 플러시를 이용하여 액체 응축물로서 중류에 의해 제거하였다. 메탄올이 더 이상 방출되지 않을 때까지 - 이는 트랜스에스테르화 반응의 마지막을 나타냄 - 온도를 210°C에서 약 1.5시간 동안 유지하였다.

<149> 이어서, 온도를 250°C로 상승시키고, 이 온도에서 39.9 Pa (0.3 mmHg)의 압력에서 2.5시간 동안 유지하였다. 중합체를 리본으로 압출하고 박편으로 변화시켰다.

비교예 2

<151> 이 비교예는 55 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 경성 세그먼트, 및 45 중량%의 폴리트라이메틸렌 에테르 테레프탈레이트 연성 세그먼트를 갖는 폴리에테르 에스테르의 합성을 설명한다. 핵화제는 전혀 이용하지 않았다.

<152> 250 ml의 3목 플라스크에 42.1 g의 다이메틸 테레프탈레이트, 29.3 g의 PO3G (1770의 Mn), 20 g의 에틸렌 글리콜, 0.15 g의 이르가녹스(IRGANOX)(등록상표) 1098 산화방지제 (시바 스페셜티 케미칼스 인크.(Ciba Specialty Chemicals Inc.)), 및 25 mg의 타이조르(등록상표) TPT 촉매를 충전시켰다. 질소 플러시 하에 온도를 215°C로 상승시키고, 생성된 메탄올을 액체 응축물로서 중류에 의해 제거하였다. 메탄올이 더 이상 방출되지 않을 때까지 - 이는 트랜스에스테르화 반응의 마지막을 나타냄 - 온도를 210°C에서 약 1.5시간 동안 유지하였다.

<153> 이어서, 온도를 250°C로 상승시키고, 이 온도에서 26.7 Pa (0.2 mmHg)의 압력에서 2시간 동안 유지하였다. 열 및 진공을 제거함으로써 반응을 끝냈다.

<154> 실시예 2

이 실시예는 비교예 2에서 제조하는 것과 동일한 화학량론적 양을 이용하여 그러나 제3인산나트륨 핵화제를 포함하여 폴리에테르 에스테르를 제조하는 것을 예시한다.

250 ml의 3목 플라스크에 42.1 g의 다이메틸 테레프탈레이트, 29.3 g의 PO3G (1770의 Mn), 20 g의 에틸렌 글리콜, 0.15 g의 이르가녹스(등록상표) 1098 산화방지제, 25 mg의 타이조르(등록상표) TPT 촉매, 및 핵화제로서의 0.36 g의 제3인산나트륨 (최종 중합체를 기준으로 2100 ppm의 나트륨)을 충전시켰다. 질소 하에 온도를 215°C로 상승시키고, 생성된 메탄올을 액체 응축물로서 중류에 의해 제거하였다. 메탄올이 더 이상 방출되지 않을 때까지 - 이는 트랜스에스테르화 반응의 마지막을 나타냄 - 온도를 210°C에서 약 1.5시간 동안 유지하였다.

온도를 250°C로 상승시키고, 이 온도에서 26.7 Pa (0.2 mmHg)의 압력에서 2시간 동안 유지하였다. 이어서, 열 및 진공의 제거에 의해 반응을 종결시키고, 중합체를 수집하였다.

<158> 실시예 3

제3인산나트륨의 사용량이 0.26 g(최종 중합체를 기준으로 1700 ppm의 나트륨에 상응함)인 것을 제외하고는 실시예 2에 설명한 바와 같이 폴리에테르 에스테르를 제조하였다.

<160> 실시예 4

실시예 2의 제3인산나트륨을 0.41 g의 아세트산나트륨(최종 중합체를 기준으로 1700 ppm의 나트륨에 상응함)으로 대체한 것을 제외하고는 실시예 2에 설명한 바와 같이 폴리에테르 에스테르를 제조하였다.

<162> 실시예 5

이 실시예는 제3인산나트륨 핵화제의 존재 하에서의 50 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 경성 세그먼트 및 50 중량%의 폴리트라이메틸렌 에테르 테레프탈레이트 연성 세그먼트를 갖는 폴리에테르 에스테르의 합성을 설명한다.

94.6 L (25 갤런) 오토클레이브에 16.6 kg (36.5 lb)의 다이메틸 테레프탈레이트, 13.6 kg (30 lb)의 PO3G (1770의 Mn), 7.3 kg (16 lb)의 에틸렌 글리콜, 87 g의 에타녹스(등록상표) 330 산화방지제, 12 g의 타이조르(등록상표) TPT 촉매, 22 g의 트라이메틸-트라이멜리테이트 (1,2,4-벤젠-트라이카르복실산, 메틸 에스테르) 및 150 g의 인산나트륨 핵화제를 충전시켰다. 질소 하에 온도를 215°C로 상승시키고, 생성된 메탄올을 액체 응축물로서 중류에 의해 제거하였다. 메탄올이 더 이상 방출되지 않을 때까지 - 이는 트랜스에스테르화 반응의 마지막을 나타냄 - 온도를 210°C에서 약 1.5시간 동안 유지하였다.

이어서, 온도를 250°C로 상승시키고, 이 온도에서 39.9 Pa (0.3 mmHg)의 압력에서 2.5시간 동안 유지하였다. 중합체를 리본으로 압출하고 박편으로 변화시켰다.

<166> 상기 예에서 제조한 중합체의 특성이 표 1에 열거되어 있다.

표 1

결정화 온도 빛 하프 타임에 대한 핵화제의 영향

예	조성	핵화제	T _m (°C)	T _{rc} (°C)	ΔH (J/g)	215°C 에서의 T _{1/2} (분)
C1	PET(45%)PBT(5%)/ PO3G(50%)	없음	227.5	142.4	9.96	--
1	PET(45%)PBT(5%)/ PO3G(50%)	Na ₃ PO ₄ (2100 ppm의 Na)	230.0	183.9	19.4	6.40
C2	PET(55%)/PO3G (45%)	없음	244.6	174.1	24.4	8.18
2	PET(55%)/PO3G (45%)	Na ₃ PO ₄ (2100 ppm의 Na)	241.9	214.3	24.8	0.23
3	PET(55%)/PO3G (45%)	Na ₃ PO ₄ (1700 ppm의 Na)	235.9	214.1	29.5	0.30
4	PET(55%)/PO3G (45%)	NaAc (1700 ppm의 Na)	237.9	201.5	23.2	--
5	PET(50%)/PO3G (50%)	Na ₃ PO ₄ (2100 ppm의 Na)	233.0	187	16.5	3.20

<167>

<168> Trc의 증가 및 t_{1/2}의 감소는, 탄성중합체 중 핵화제의 존재가 결정화 속도를 효과적으로 증가시킴을 시사한다.

<169>

실시예 5에서 제조한 중합체의 기계적 특성을 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수 가능한 상업적 열가소성 탄성중합체인 하이트렐(HYTREL)(등록상표) 5556 중합체 수지의 것과 비교하였다. 표 2의 데이터는 본 발명의 조성물의 탁월한 기계적 특성을 보여준다.

표 2

특성	하이트렐(등록상표) 5556	실시예 5
연성 세그먼트 T _g (°C)	-50	-63
경성 세그먼트 T _m (°C)	203	233
쇼어 D 정도	55	41
인장 강도 (MPa (psi))	22.6 (3282)	21.8 (3156)
연신율 (%)	448	616
100%에서의 강도 (MPa (psi))	13.9 (2024)	9.24 (1340)

<170>

<171> 표 2의 데이터에 의하면, 실시예 5의 중합체는 하기 특성들의 독특한 조합을 갖는다: 보다 낮은 유리 전이 온도, 보다 높은 용융 온도, 및 탁월한 기계적 특성.

<172>

실시예 6

<173>

이 실시예는 실시예 5의 핵화된 폴리에테르 에스테르로부터의 필름의 제조를 보여준다.

<174>

포어모스트(Foremost) #15 공급기, #3 캐스팅 드럼 및 #4 권취기를 구비한 28 mm 압출기 (베르너 운트 플라이데너(Werner & Pfleidener))를 사용하여 필름을 제조하였다. 압출기의 호퍼(hopper) 및 스로트(throat)는 질소 블랭킷(blanket)을 가졌다.

<175>

실시예 5에서 설명한 폴리에테르 에스테르를 건조시키고, 호퍼를 통하여 이축 압출기 내로 공급하였다. 샘플을 가열하여 용융시키고, 필름 다이 내로 공급하였다. 다이의 개구(aperture)를 대략 0.13 mm (5 mil)의 두께 (1 mil = 1/1000 인치 = 25.4 마이크로미터)로 설정하고, 필름을 대략 0.02 m/s (3 피트/분)의 속도로 연속적으로 압출하였다. 이어서, 냉각수 재킷을 갖춘 캐스팅 드럼에서 필름을 29 °C로 냉각시켰다. 이어서, 냉각된 필름을 권취기를 이용하여 둘 상에 권취시켰다.

<176>

필름의 특성이 표 3에 있다.

표 3

폴리에테르 에스테르 필름의 특성

특성	시험 방법	실시 예 6
수증기 투과율 (mil-gm/(m ² -일))	ASTM F1249	2733
산소 투과율 (mil-cc/(m ² -일))		8700
파단응력 (ksi)	ASTM D882-02	2.767
파단신율 (%)		426

<177>

실시예 7

<179>

이 실시예는 제3인산나트륨 핵화제의 존재 하에서의 28 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 경성 세그먼트 및 72 중량%의 폴리트라이메틸렌 에테르 테레프탈레이트 연성 세그먼트를 갖는 폴리에테르 에스테르의 합성을 설명한다.

<180>

94.6 L (25 갤런) 오토클레이브에 8.98 kg (19.8 lb)의 다이메틸 테레프탈레이트, 18.1 kg (40 lb)의 PO3G (2270의 Mn), 4.85 kg (10.7 lb)의 에틸렌 글리콜, 79.6 g의 에타노스(등록상표) 330 산화방지제, 24 g의 타이조르(등록상표) TPT 촉매, 73.5 g의 인산나트륨 핵화제를 충전시켰다. 질소 하에 온도를 215°C로 상승시키고, 생성된 메탄올을 액체 응축물로서 종류에 의해 제거하였다. 메탄올이 더 이상 방출되지 않을 때까지 - 이는 트랜스에스테르화 반응의 마지막을 나타냄 - 온도를 210°C에서 약 1.5시간 동안 유지하였다.

<181>

이어서, 온도를 250°C로 상승시키고, 이 온도에서 39.9 Pa (0.3 mmHg)의 압력에서 2.5시간 동안 유지하였다. 중합체를 리본으로 압출하고 박편으로 변화시켰다. 중합체는 T_m이 216.5°C이고, T_{rc}가 184°C이고, IV가 1.105 dL/g이었다.

<182>

실시예 8 - 섬유

<183>

방적 절차 - 실시예 7의 중합체를 샌드 필터 스피n 팩(sand filter spin pack) 및 3개의 구멍의 방사구 (0.3 mm의 직경 및 0.56 mm의 모세관 깊이의 구멍, 257 내지 259°C에서 유지)를 통하여 압출하였다. 방사구에서 배출되는 필라멘트 스트립을 21°C에서 공기로 급냉시키고, 번들로 수렴시켰다. 얀의 방사 조건을 표 4에 기재한다.

<184>

두 가지의 상이한 권취 속도에서 얻어진 섬유의 특성을 표 4에 보고한다 (ASTM D2731 방법에 따름).

표 4

방사 속도 (mpm)	1200	3000
데니어	80	54.5
연산비	1.0	1.0
5 사이클에 있어서의 % 신장	200	200
100%에서의 하중 (g/den)	0.247	0.238
200%에서의 하중 (g/den)	0.545	1.054
5 사이클 후 200%에서의 하중	0.385	0.688
200% 신장에서의 하중 제거 (g/den)	0.311	0.553
100% 신장에서의 하중 제거 (g/den)	0.029	0.039
강인성 (g/d)	0.829	1.262
연산율 (%)	282	235
응력 감소 (%)	19.3	19.9
경화 (%)	22.5	16.1

<185>