



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월08일
(11) 등록번호 10-1142396
(24) 등록일자 2012년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/685 (2006.01) C08G 63/688 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7024787
(22) 출원일자(국제) 2005년05월17일
심사청구일자 2010년05월17일
(85) 번역문제출일자 2006년11월24일
(65) 공개번호 10-2007-0029180
(43) 공개일자 2007년03월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/017189
(87) 국제공개번호 WO 2005/118675
국제공개일자 2005년12월15일
(30) 우선권주장
10/855,722 2004년05월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP소화63172771 A
JP평성06501794 A
US4617374 A
US5459224 A

(73) 특허권자
그루포 페트로테멕스 에스.에이. 데 씨.브이.
멕시코 누에보 레온 66265 산 페드로 가르짜 가르
시아 콜 발레 델 캄페스트레 피소 16 토레 수르
리카르도 마르가인 넘버 444
(72) 발명자
머도 페리 마이클
미국 사우스 캐롤라이나주 29072 렉싱턴 로즈 새
런 드라이브 519
호웰 일 에드먼드슨 주니어
미국 테네시주 37664 킹스포트 에이-8 미모리얼
블러바드 3812
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 직접 에스터화에 의해 제조된 PET에 메틴 UV광흡수제의 첨가 방법

(57) 요약

본 발명은 다이카복실산 및 다이올의 직접 에스터화를 사용하여 제조된 폴리에스터에 UV 광흡수제를 혼입하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은, 폴리에스터에 혼입되는 UV 흡수 화합물의 수율을 25% 보다 크게 하기 위해, 상기 반응물을 에스터, 올리고머, 저분자량 폴리에스터 및 이들의 혼합물중의 하나 이상을 포함하는 에스터화된 생성물을 형성하기에 충분한 조건 하에서 에스터화 반응기에서 조합하는 단계; 상기 에스터화된 생성물을 중축합 반응기중에서 중합시켜 폴리에스터를 형성하는 단계; 및 상기 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 50% 이상이 에스터화되었을 때 상기 에스터화 반응기 또는 중축합 반응기 중 하나 이상에 하나 이상의 UV 흡수 화합물을 첨가하는 단계를 포함한다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 UV 보호된 폴리에스터를 이용한 제품이 추가적으로 개시되어 있다.

(72) 발명자

웰즈 코리 리

미국 테네시주 37615 그레이 피카딜리 레인 179

위버 맥스 앨런

미국 테네시주 37664 킹스포트 힐 로드 125

페어슨 제이슨 클레이

미국 테네시주 37663 킹스포트 피큰즈 코트 116

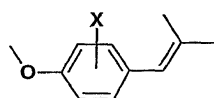
특허청구의 범위

청구항 1

다이카복실산 및 다이올을 포함하는 반응물의 직접 에스터화를 이용하여 제조된 폴리에스터에 UV 광흡수 화합물을 혼입시키는 방법으로서,

- 상기 반응물을, 에스터, 올리고머, 저분자량 폴리에스터 및 이들의 혼합물중의 하나 이상을 포함하는 에스터화된 생성물을 형성하기에 충분한 조건 하에서 에스터화 반응기에서 조합하는 단계;
- 상기 에스터화된 생성물을 중축합 반응기에서 중합시켜 폴리에스터를 형성하는 단계; 및
- 상기 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 50% 이상이 에스터화되었을 때, 상기 에스터화 반응기 또는 중축합 반응기의 하나 이상에, 하기 화학식 I의 하나 이상의 4-옥시벤질리덴 라디칼 및 폴리에스터 반응성 기를 포함하는 하나 이상의 UV 흡수 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법:

화학식 I



상기 식에서,

X는 수소; 또는 하이드록시, C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알콕시 및 할로젠으로 구성된 군으로부터 선택되는 2개 이하의 잔기이다.

청구항 2

청구항 2은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서,

상기 다이카복실산이 지방족, 지환족 또는 방향족 다이카복실산으로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 다이카복실산이 테레프탈산, 나프탈렌 다이카복실산, 아이소프탈산, 1,4-사이클로헥세인다이카복실산, 1,3-사이클로헥세인다이카복실산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 세박산, 및 1,12-도데칸다이옥산으로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 다이올이 에틸렌 글라이콜; 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 1,2-프로페인다이올; 1,3-프로페인다이올; 1,4-뷰테인다이올; 2,2-다이메틸-1,3-프로페인다이올; 1,6-헥세인다이올; 1,2-사이클로헥세인다이올; 1,4-사이클로헥세인다이올; 1,2-사이클로헥세인다이메탄올; 1,3-사이클로헥세인다이메탄올; 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인 다이올; X,8-비스(하이드록시메틸)트라이사이클로-[5.2.1.0]-데케인 (여기서, X는 3, 4 또는 5이다); 다이에틸렌 글라이콜; 트라이에틸렌 글라이콜; 다이프로필렌 글라이콜; 트라이프로필렌 글라이콜; 각각의 지방족 잔기중에 약 2 내지 약 18개의 탄소 원자를 함유하는 다이올, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 5

청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 50몰% 초과 테레프탈산 잔기 및 50몰% 초과 에틸렌 글라이콜 잔기를 포함하고, 이때 산

성분이 100몰%이며, 다이올 성분이 100몰%인 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 75몰% 초과와 테레프탈산 잔기 및 75몰% 초과와 에틸렌 글라이콜 잔기를 포함하고, 이때 산 성분이 100몰%이며, 다이올 성분이 100몰%인 방법.

청구항 7

청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이, 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 약 70% 이상이 에스터화되었을 때 하나 이상의 상기 반응기에 첨가되는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이, 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 약 80% 이상이 에스터화되었을 때 상기 반응기들 중 하나 이상에 첨가되는 방법.

청구항 9

청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이, 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 약 85% 이상이 에스터화되었을 때 상기 반응기들 중 하나 이상에 첨가되는 방법.

청구항 10

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이, 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 약 90% 이상이 에스터화되었을 때 상기 반응기들 중 하나 이상에 첨가되는 방법.

청구항 11

청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항 및 제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물의 0 내지 100%가 상기 에스터화 반응기에 첨가되는 방법.

청구항 12

청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 11 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물의 0 내지 약 80%가 상기 에스터화 반응기에 첨가되는 방법.

청구항 13

청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 11 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물의 0 내지 약 50%가 상기 에스터화 반응기에 첨가되는 방법.

청구항 14

청구항 14은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물의 0 내지 100%가 상기 중축합 반응기에 첨가되는 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물의 50% 초과가 상기 중축합 반응기에 첨가되는 방법.

청구항 16

청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물의 80% 초과가 상기 중축합 반응기에 첨가되는 방법.

청구항 17

청구항 17은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서,

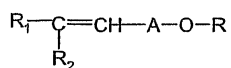
상기 UV 흡수 화합물의 95% 초과가 상기 중축합 반응기에 첨가되는 방법.

청구항 18

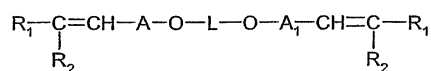
제 1 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이 하기 화학식 II 내지 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 방법:

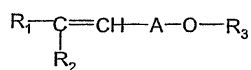
화학식 II



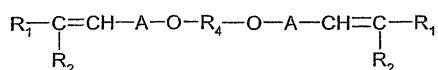
화학식 III



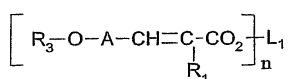
화학식 IV



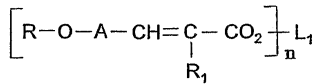
화학식 V



화학식 VI



화학식 VII



상기 식들에서,

R은 수소, C₁-C₁₂ 알킬, 치환된 C₁-C₁₂ 알킬, 아릴, C₃-C₈ 사이클로알킬, C₃-C₈ 알켄일 또는 -(CHR'CHR"O-)_pCH₂-CH₂-R₅로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 1 내지 100의 정수이고;

R' 및 R"은 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고;

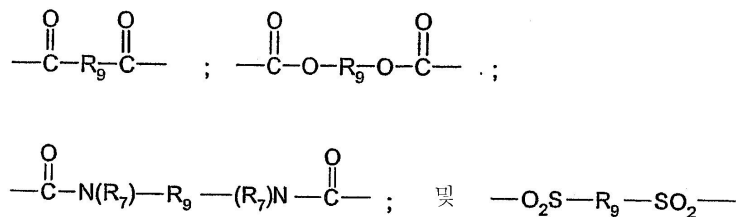
n은 2 내지 4의 정수이고;

R₁은 -CO₂R₆ 및 사이아노로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₂는 사이아노, -CO₂R₆, C₁-C₆ 알킬설포닐, 아릴설포닐, 카바모일, C₁-C₆ 알칸오일, 아르오일, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₃은 -COR₇, -CON(R₇)R₈ 및 -SO₂R₇로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₄는



로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₅는 수소, 하이드록시, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₆ 알칸오일옥시 및 아릴옥시로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₆은 수소, C₁-C₁₂ 알킬, 치환된 C₁-C₁₂ 알킬, -(CHR'CHR"O-)_pCH₂CH₂R₅, C₃-C₈ 알켄일, C₃-C₈ 사이클로알킬, 아릴 및 사이아노로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 1 내지 100의 정수이고;

R₇은 C₁-C₆ 알킬, C₃-C₇ 사이클로알킬 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₈은 수소, C₁-C₆ 알킬, C₃-C₈ 사이클로알킬 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₉는 C₁-C₁₂ 알킬렌, 아릴렌 및 C₃-C₈ 사이클로알킬렌 및 -(CHR'CHR"O-)_pCHR'CHR"으로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 1 내지 100의 정수이고;

L은 비-옥소 탄소 원자에 의해 결합된 2가 유기 연결기이고;

L₁은 2가, 3가 또는 4가 연결기이고, 여기서 2가 라디칼은 C₂-C₁₂ 알킬렌, -(CHR'CHR"O-)_pCHR'CHR", C₁-C₂-알킬렌-1,4-페닐렌-C₁-C₂-알킬렌, -CH₂CH₂O-1,4-페닐렌-OCH₂CH₂ 및 -CH₂-1,4-사이클로헥실렌-CH₂-으로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 1 내지 100의 정수이고; 3가 및 4가 라디칼은 3개 또는 4개의 공유 결합을 갖는 C₃-C₈ 지방족 탄화수소로 구성된 군으로부터 선택되고;

A 및 A₁은 독립적으로 1,4-페닐렌; 및 하이드록시, 할로젠, C₁-C₆-알킬 및 C₁-C₆-알콕시로 구성된 군으로부터 선택된 1개 또는 2개의 기로 치환된 1,4-페닐렌으로 구성된 군으로부터 선택된다.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 화학식 $-(\text{CHR}'\text{CHR}''\text{O})_p$ 로 표시된 알콕실화된 잔기가 에틸렌 옥사이드 잔기, 프로필렌 옥사이드 잔기, 또는 둘 다의 잔기로 구성된 군으로부터 선택되고, p 가 약 50 미만인 방법.

청구항 20

청구항 20은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 19 항에 있어서,

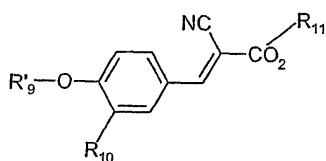
p 가 1 내지 3인 방법.

청구항 21

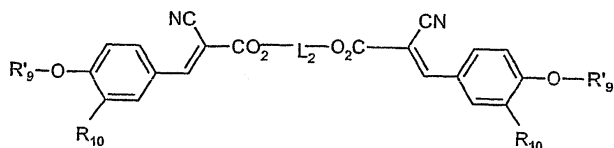
제 18 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이 화학식 VIII 내지 X의 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법:

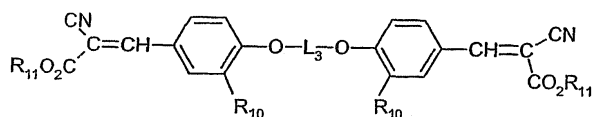
화학식 VIII



화학식 IX



화학식 X



상기 식들에서,

R'_9 는 수소, C_1 - C_6 -알킬 및 $-(\text{CHR}'\text{CHR}''\text{O})_p\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{12}$ 로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p 는 1 내지 100의 정수이고;

R_{10} 은 수소 및 C_1 - C_6 -알콕시로 구성된 군으로부터 선택되고;

R_{11} 은 C_1 - C_6 -알킬, 사이클로헥실, 페닐 및 $-(\text{CHR}'\text{CHR}''\text{O})_p\text{R}_{12}$ 로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p 는 1 내지 100의 정수이고;

R_{12} 는 수소 및 C_1 - C_6 -알킬로 구성된 군으로부터 선택되고;

L_2 는 C_2 - C_6 -알킬렌, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 및 $-\text{CH}_2-$ 사이클로헥세인-1,4-다이일- CH_2- 로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p 는 1 내지 100의 정수이고;

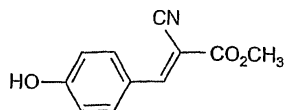
L_3 은 C_2 - C_6 -알킬렌, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 및 C_3 - C_8 알켄일렌으로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p 는 1 내지 100의 정수이다.

청구항 22

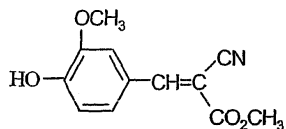
제 18 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이 화학식 XI 및 XII의 화합물로부터 선택되는 방법:

화학식 XI



화학식 XII



청구항 23

청구항 23은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터에 혼입되는 UV 흡수 화합물의 양이 25% 보다 큰 수율을 갖는 방법.

청구항 24

청구항 24은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 23 항에 있어서,

상기 수율이 40% 보다 큰 방법.

청구항 25

청구항 25은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 23 항에 있어서,

상기 수율이 50% 보다 큰 방법.

청구항 26

제 23 항에 있어서,

상기 수율이 75% 보다 큰 방법.

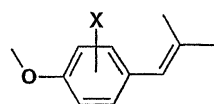
청구항 27

청구항 27은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

다이카복실산 및 다이올을 포함하는 반응물의 직접 에스터화를 이용하여 제조된 폴리에스터에 25% 초과 UV 광 흡수 화합물을 혼입시키는 방법으로서,

- 상기 반응물을, 에스터, 올리고머, 저분자량 폴리에스터 및 이들의 혼합물중의 하나 이상을 포함하는 에스터화된 생성물을 형성하기에 충분한 조건 하에서 에스터화 반응기에서 조합하는 단계;
- 상기 에스터화된 생성물을 중축합 반응기에서 중합시켜 폴리에스터를 형성하는 단계; 및
- 상기 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 70% 이상이 에스터화되었을 때 상기 에스터화 반응기 또는 중축합 반응기의 하나 이상에, 하기 화학식 I의 하나 이상의 4-옥시벤질리덴 라디칼 및 폴리에스터 반응성 기를 포함하는 하나 이상의 UV 흡수 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법:

화학식 I



상기 식에서,

X는 수소; 또는 하이드록시, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시 및 할로겐으로 구성된 군으로부터 선택되는 2개 이하의 잔기이다.

청구항 28

청구항 28은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서,

상기 다이카복실산이 테레프탈산, 나프탈렌 다이카복실산, 아이소프탈산, 1,4-사이클로헥세인다이카복실산, 1,3-사이클로헥세인다이카복실산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 세박산, 및 1,12-도데칸다이옥산으로 구성된 군으로부터 선택되고;

상기 다이올이 에틸렌 글라이콜; 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 1,2-프로페인다이올; 1,3-프로페인다이올; 1,4-뷰테인다이올; 2,2-다이메틸-1,3-프로페인다이올; 1,6-헥세인다이올; 1,2-사이클로헥세인다이올; 1,4-사이클로헥세인다이올; 1,2-사이클로헥세인다이메탄올; 1,3-사이클로헥세인다이메탄올; 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인 다이올; X,8-비스(하이드록시메틸)트라이사이클로-[5.2.1.0]-데케인 (여기서, X는 3, 4 또는 5이다); 다이에틸렌 글라이콜; 트라이에틸렌 글라이콜; 다이프로필렌 글라이콜; 트라이프로필렌 글라이콜; 각각의 지방족 잔기중에 약 2 내지 약 18개의 탄소 원자를 함유하는 다이올, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 29

청구항 29은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 75몰% 초과 테레프탈산 잔기 및 75몰% 초과 에틸렌 글라이콜 잔기를 포함하고, 이때 산 성분이 100몰%이며, 다이올 성분이 100몰%인 방법.

청구항 30

청구항 30은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이, 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 약 80% 이상이 에스터화되었을 때 상기 반응기들 중 하나 이상에 첨가되는 방법.

청구항 31

청구항 31은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이, 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 약 90% 이상이 에스터화되었을 때 상기 반응기들 중 하나 이상에 첨가되는 방법.

청구항 32

청구항 32은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물의 0 내지 100%가 상기 에스터화 반응기에 첨가되는 방법.

청구항 33

청구항 33은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물의 0 내지 100%가 상기 중축합 반응기에 첨가되는 방법.

청구항 34

청구항 34은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서,

청구항 35

청구항 35은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 34 항에 있어서,

상기 수율이 50% 초과인 방법.

청구항 36

청구항 36은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 34 항에 있어서,

상기 수율이 75% 초과인 방법.

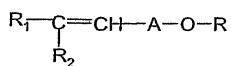
청구항 37

청구항 37은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

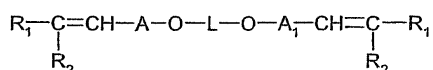
제 27 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이 하기 화학식 II 내지 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 방법:

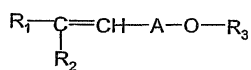
화학식 II



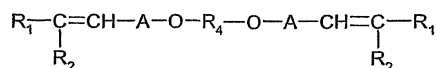
화학식 III



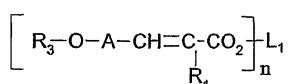
화학식 IV



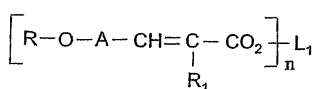
화학식 V



화학식 VI



화학식 VII



상기 식들에서,

R은 수소, C₁-C₁₂ 알킬, 치환된 C₁-C₁₂ 알킬, 아릴, C₃-C₈ 사이클로알킬, C₃-C₈ 알켄일 또는 -(CHR'CHR"O-)_pCH₂-CH₂-R₅로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 50 미만의 정수이고;

R' 및 R"은 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고;

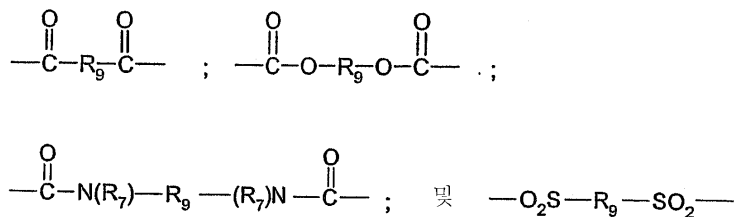
n은 2 내지 4의 정수이고;

R₁은 -CO₂R₆ 및 사이아노로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₂는 사이아노, -CO₂R₆, C₁-C₆ 알킬설포닐, 아릴설포닐, 카바모일, C₁-C₆ 알칸오일, 아르오일, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₃은 -COR₇, -CON(R₇)R₈ 및 -SO₂R₇로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₄는



로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₅는 수소, 하이드록시, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₆ 알칸오일옥시 및 아릴옥시로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₆은 수소, C₁-C₁₂ 알킬, 치환된 C₁-C₁₂ 알킬, -(CHR'CHR"O-)_pCH₂CH₂R₅, C₃-C₈ 알켄일, C₃-C₈ 사이클로알킬, 아릴 및 사이아노로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 50 미만의 정수이고;

R₇은 C₁-C₆ 알킬, C₃-C₇ 사이클로알킬 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₈은 수소, C₁-C₆ 알킬, C₃-C₈ 사이클로알킬 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₉는 C₁-C₁₂ 알킬렌, 아릴렌 및 C₃-C₈ 사이클로알킬렌 및 -(CHR'CHR"O-)_pCHR'CHR"으로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 50 미만의 정수이고;

L은 비-옥소 탄소 원자에 의해 결합된 2가 유기 연결기이고;

L₁은 2가, 3가 또는 4가 연결기이고, 여기서 2가 라디칼은 C₂-C₁₂ 알킬렌, -(CHR'CHR"O-)_pCHR'CHR", C₁-C₂-알킬렌-아릴렌-C₁-C₂-알킬렌, -CH₂CH₂O-아릴렌-OCH₂CH₂ 및 -CH₂-1,4-사이클로헥실렌-CH₂-으로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 50 미만의 정수이고; 3가 및 4가 라디칼은 3개 또는 4개의 공유 결합을 갖는 C₃-C₈ 지방족 탄화수소로 구성된 군으로부터 선택되고;

A 및 A₁은 독립적으로 1,4-페닐렌; 및 하이드록시, 할로젠, C₁-C₆-알킬 및 C₁-C₆-알콕시로 구성된 군으로부터 선택된 1개 또는 2개의 기로 치환된 1,4-페닐렌으로 구성된 군으로부터 선택된다.

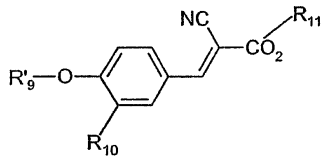
청구항 38

청구항 38은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

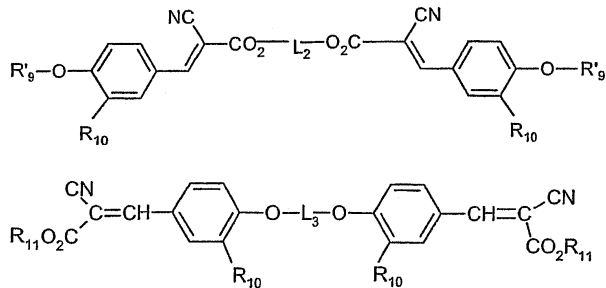
제 37 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이 화학식 VIII 내지 X의 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법:

화학식 VIII



화학식 IX



상기 식들에서,

R'₉는 수소, C₁-C₆-알킬 및 -(CHR'CHR''O)_pCH₂CH₂OR₁₂로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 50 미만의 정수이고;

R₁₀은 수소 및 C₁-C₆-알콕시로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₁₁은 C₁-C₆-알킬, 사이클로헥실, 페닐 및 -(CHR'CHR''O)_pR₁₂로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 50 미만의 정수이고;

R₁₂는 수소 및 C₁-C₆-알킬로 구성된 군으로부터 선택되고;

L₂는 C₂-C₆-알킬렌, -(CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂- 및 -CH₂-사이클로헥세인-1,4-다이일-CH₂-로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 50 미만의 정수이고;

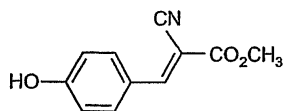
L₃은 C₂-C₆-알킬렌, -(CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂- 및 C₃-C₈ 알켄일렌으로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 50 미만의 정수이다.

청구항 39

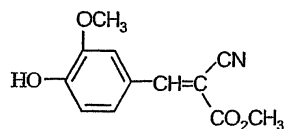
청구항 39은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 37 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이 화학식 XI 및 XII의 화합물로부터 선택되는 방법:



화학식 XII



청구항 40

청구항 40은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 화학식 $-(CHR'CHR''O-)_p$ 로 나타내는 알콕실화된 잔기가 에틸렌 옥사이드 잔기, 프로필렌 옥사이드 잔기, 또는 둘 다의 잔기로 구성된 군으로부터 선택되고, p가 약 8 미만인 방법.

청구항 41

청구항 41은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 40 항에 있어서,

p가 1 내지 3인 방법.

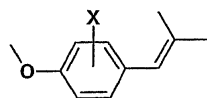
청구항 42

다이카복실산 및 다이올을 포함하는 반응물의 직접 에스터화를 이용하여 제조된 폴리에스터를 포함하는 열가소성 제품으로서,

상기 폴리에스터에 25% 초과 UV 광흡수 화합물이

- 상기 반응물을 에스터, 올리고머, 저분자량 폴리에스터 및 이들의 혼합물중의 하나 이상을 포함하는 에스터화된 생성물을 형성하기에 충분한 조건 하에서 에스터화 반응기에서 조합하는 단계;
- 상기 에스터화된 생성물을 중축합 반응기중에서 중합시켜 폴리에스터를 형성하는 단계; 및
- 상기 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 50% 이상이 에스터화되었을 때 상기 에스터화 반응기 또는 중축합 반응기의 하나 이상에, 하기 화학식 I의 하나 이상의 4-옥시벤질리덴 라디칼 및 폴리에스터 반응성 기를 포함하는 하나 이상의 UV 흡수 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법에 의해 혼입되어 있는 열가소성 제품:

화학식 I



상기 식에서,

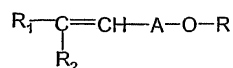
X는 수소; 또는 하이드록시, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시 및 할로젠으로 구성된 군으로부터 선택되는 2개 이하의 잔기이다.

청구항 43

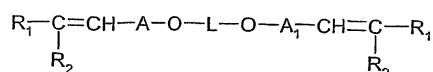
제 42 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이 하기 화학식 II 내지 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 열가소성 제품:

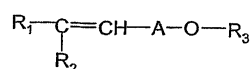
화학식 II



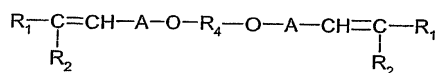
화학식 III



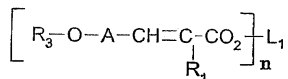
화학식 IV



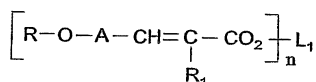
화학식 V



화학식 VI



화학식 VII



상기 식들에서,

R은 수소, C₁-C₁₂ 알킬, 치환된 C₁-C₁₂ 알킬, 아릴, C₃-C₈ 사이클로알킬, C₃-C₈ 알켄일 또는 -(CHR'CHR"O-)_pCH₂-CH₂-R₅로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 1 내지 100의 정수이고;

R' 및 R"은 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고;

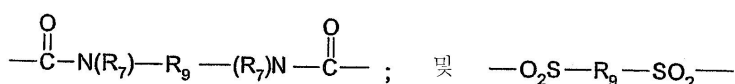
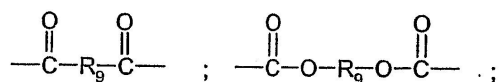
n은 2 내지 4의 정수이고;

R₁은 -CO₂R₆ 및 사이아노로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₂는 사이아노, -CO₂R₆, C₁-C₆ 알킬설포닐, 아릴설포닐, 카바모일, C₁-C₆ 알칸오일, 아르오일, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₃은 -COR₇-, -CON(R₇)R₈ 및 -SO₂R₇로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₄는



로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₅는 수소, 하이드록시, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₆ 알칸오일옥시 및 아릴옥시로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₆은 수소, C₁-C₁₂ 알킬, 치환된 C₁-C₁₂ 알킬, -(CHR'CHR"O-)_pCH₂CH₂R₅, C₃-C₈ 알켄일, C₃-C₈ 사이클로알킬, 아릴 및 사이아노로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 100 미만의 정수이고;

R₇은 C₁-C₆ 알킬, C₃-C₇ 사이클로알킬 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₈은 수소, C₁-C₆ 알킬, C₃-C₈ 사이클로알킬 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₉는 C₁-C₁₂ 알킬렌, 아릴렌 및 C₃-C₈ 사이클로알킬렌 및 -(CHR'CHR"O-)_pCHR'CHR"으로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 100 미만의 정수이고;

L은 비-옥소 탄소 원자에 의해 결합된 2가 유기 연결기이고;

L₁은 2가, 3가 또는 4가 연결기이고, 여기서 2가 라디칼은 C₂-C₁₂ 알킬렌, -(CHR'CHR"O-)_pCHR'CHR", C₁-C₂-알킬렌-아릴렌- C₁-C₂-알킬렌, -CH₂CH₂O-아릴렌-OCH₂CH₂ 및 -CH₂-1,4-사이클로헥실렌-CH₂-으로 구성된 군으로부터 선택

되고, 여기서 p는 약 100 미만의 정수이고; 3가 및 4가 라디칼은 3개 또는 4개의 공유 결합을 갖는 C₃-C₈ 지방족 탄화수소로 구성된 군으로부터 선택되고;

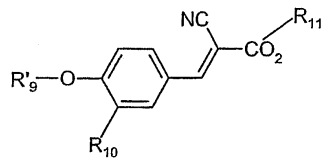
A 및 A₁은 독립적으로 1,4-페닐렌; 및 하이드록시, 할로젠, C₁-C₆-알킬 및 C₁-C₆-알콕시로 구성된 군으로부터 선택된 1개 또는 2개의 기로 치환된 1,4-페닐렌으로 구성된 군으로부터 선택된다.

청구항 44

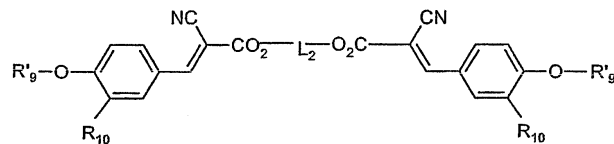
제 43 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이 화학식 VIII 내지 X의 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 열가소성 제품:

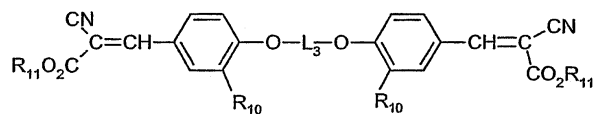
화학식 VIII



화학식 IX



화학식 X



상기 식들에서,

R'₉는 수소, C₁-C₆-알킬 및 -(CHR'CHR''O)_pCH₂CH₂OR₁₂로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 100 미만의 정수이고;

R₁₀은 수소 및 C₁-C₆-알콕시로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₁₁은 C₁-C₆-알킬, 사이클로헥실, 페닐 및 -(CHR'CHR''O)_pR₁₂로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 100 미만의 정수이고;

R₁₂는 수소 및 C₁-C₆-알킬로 구성된 군으로부터 선택되고;

L₂는 C₂-C₆-알킬렌, -(CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂- 및 -CH₂-사이클로헥세인-1,4-다이일-CH₂-로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 100 미만의 정수이고;

L₃은 C₂-C₆-알킬렌, -(CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂- 및 C₃-C₈ 알켄일렌으로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 p는 약 100 미만의 정수이다.

청구항 45

제 43 항 또는 제 44 항에 있어서,

상기 화학식 -(CHR'CHR''O)_p로 표시된 알콕실화된 잔기가 에틸렌 옥사이드 잔기, 프로필렌 옥사이드 잔기, 또는 둘 다의 잔기로 구성된 군으로부터 선택되고, p가 약 50 미만인 열가소성 제품.

청구항 46

제 45 항에 있어서,

p가 8 미만인 열가소성 제품.

청구항 47

제 45 항에 있어서,

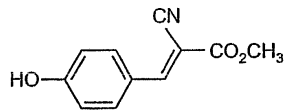
p가 1 내지 3인 열가소성 제품.

청구항 48

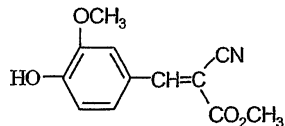
제 42 항에 있어서,

상기 UV 흡수 화합물이 화학식 XI 및 XII의 화합물로부터 선택되는 열가소성 제품:

화학식 XI



화학식 XII



청구항 49

제 42 항에 있어서,

상기 제품이 병, 저장 용기, 시트, 필름, 플라크, 호스, 튜브 및 주사기로 구성된 군으로부터 선택되는 열가소성 제품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 자외선(UV) 광흡수제를 폴리에스터 또는 공폴리에스터 조성물에 혼입하는 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 다이카복실산 및 다이올의 직접 에스터화를 사용하여 제조된 폴리에스터에 UV 광흡수제를 혼입하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리에스터는 수많은 포장 및 섬유계 용도에서 폭넓게 사용되는 중합체 수지이다. 일반적으로, 상업적인 폴리에스터 생산 공정은, 요구되는 글라이콜이 물 과량으로 방향족 다이카복실산과 반응되어 에스터를 형성하는 직접 에스터화를 포함하거나; 또는 출발 방향족 잔기가 방향족 다이카복실산의 저분자량 다이에스터, 예를 들어 다이메틸 테레프탈레이트(DMT)인 경우, 이것이 감압 및 승온하에서 중축합되어 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)를 형성하는 트랜스에스터화 또는 에스터 교환에 의해 이루어진다. 이들 축합 반응의 생성물은 가역적인 경향이 있기 때문에, 그리고 폴리에스터의 분자량을 증가시키기 위해, 이 반응은 종종 직렬로 작동되는 여러 개의 반응 챔버를 갖는 다중-챔버 중축합 반응계에서 수행된다. 상기 출발 방향족 잔기가 방향족 다이카복실산인 경우, 물이 상기 반응의 부산물이다. 상기 출발 방향족 잔기가 방향족 다이카복실산의 다이에스터, 예컨대 DMT인 경우, 메탄올이 반응의 부산물이다. 어느 경우에도, 상기 반응 부산물은 증류에 의해 제거된다.

[0003] 그 후, 다이글라이콜 에스터는 제 2 예비중합 단계를 통과하여, 저압 및 고온에서 작동되는 제 3 용융된 폴리에

스터화 단계 또는 중축합 단계를 통과하기 전에 중간 분자량 올리고머를 형성한다. 중합체쇄의 분자량은 이제 2 챔버에서 계속 증가하고, 이때 휘발성 화합물이 연속적으로 제거된다. 이 공정은 각 반응기마다 연속적으로 반복되고, 각각의 연속 반응기는 점점 더 낮은 압력에서 작동된다. 이 계단식 중합의 결과는 에스터화 단계에 관해 점점 더 높은 분자량 및 점점 더 높은 고유 점성을 갖는 폴리에스터가 형성된다. 보다 높은 용융 점성을 요구하는 일부 용도에서는, 고체 상태 중합이 실시된다.

[0004] 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 또는 개질된 PET는 탄산 음료, 물, 주스, 식품, 세제, 화장품, 및 기타 생산품에 사용하기 위한 플라스틱 병 및 단지와 같은 음료 및 식품 용기를 제조하기 위해 선택되는 중합체이다. 그러나, 이들 생산품의 대부분은 약 250 내지 390nm의 범위의 파장에서 해로운 영향(즉, 자외선(UV) 광에 의한 분해)을 받을 수 있다. 이러한 중합체는, 중합체에 벤조페논, 벤조트리아아졸 및 레소르시놀 모노벤조에이트와 같은 다양한 UV 광안정화제를 물리적으로 혼합함으로써 UV 광 저항성을 가질 수 있는 것으로 공지되어 있다. 이들 안정화제가 방사선을 흡수하는 작용을 잘함에도 불구하고, 대부분의 이들 화합물은 폴리에스터가 제조되거나 가공되는 조건하에서 분해될 것이다. 이러한 안정화제의 분해는 종종 폴리에스터의 황변을 야기하고, 폴리에스터가 어떤 안정화제도 거의 함유하지 않게 한다.

[0005] 프루엣(Pruett) 등의 미국 특허 제 4,617,374 호는 폴리에스터 또는 폴리카보네이트 조성물중에 혼입될 수 있는 특정한 UV-흡수 메틴 화합물의 용도를 개시하고 있다. 상기 UV 흡수 화합물은 폴리에스터, 예컨대 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(1,4-사이클로헥실렌다이메틸렌 테레프탈레이트)의 공중합체의 제조에 유용한 것으로 밝혀졌다. 상기 화합물은 약 320 내지 약 380nm의 범위내에서 최대 흡광도를 갖는 자외선 또는 가시 광선 흡광을 강화한다. 기능적으로, 이들 화합물은 종결자로서 중합체쇄상으로 축합되는 산 또는 에스터 기를 함유한다. 프루엣 등의 미국 특허는 트랜스에스터화(즉, DMT가 출발 물질임)를 사용한 폴리에스터의 제조, 및 반응 초기의 UV 흡수 화합물의 첨가를 교시한다. 그러나, 기대치 않게도 폴리에스터가 제조되는 공정 및 UV 흡수 화합물이 폴리에스터에 첨가되는 시점이 이러한 UV 흡수 화합물이 폴리에스터에 혼입되는 효율에 기여한다는 것이 밝혀졌다. 이들 UV 흡수 화합물은, 전술한 직접 에스터화를 이용하여 제조된 폴리에스터에 쉽게 혼입되지 않는다는 것이 밝혀졌다. UV 흡수 화합물의 손실은 폴리에스터 형성에 위한 추가 비용을 야기한다.

[0006] 자오(Zhao) 등의 미국 특허 제 6,207,740 호 및 제 6,559,216 호에는 특정한 폴리옥시알킬렌화된 메틴-계 화합물이 열가소성 수지에서 UV 흡수 화합물로서 사용하기에 적합한 것으로 개시되어 있다. 이들 특허 문헌은, 이러한 폴리옥시알킬렌화된 메틴-계 화합물이 통상 액상이고, 이미 중합화된 열가소제, 예컨대 폴리에스터, 폴레올레핀, 할로겐화된 중합체, 및 폴리아마이드와 혼합될 수 있다는 것을 교시한다. 그러나, 상기 특허 문헌들은 이러한 폴리옥시알킬렌화된 메틴-계 화합물이, 특히 폴리에스터가 이산 및 다이올의 직접 에스터화를 이용하여 제조되는 경우, 폴리에스터 조성물에 이의 제조 중에 혼입될 수 있는지에 대해 어떠한 개시나 제안을 하고 있지 않다.

[0007] 따라서, 직접 에스터화의 방법을 사용하여 제조된 폴리에스터 조성물에 UV 흡수 화합물, 특히 미국 특허 제 4,617,374 호에 개시된 유형의 UV 흡수 화합물을 혼입하는 개선된 방법에 대한 요구가 존재한다.

[0008] 발명의 개요

[0009] 간략하게, 본 발명은 직접 에스터화 공정을 이용하여 제조된 폴리에스터에 25% 초과 UV 광흡수 화합물을 혼입하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 다이카복실산 및 다이올을 포함하는 반응물을, 에스터, 올리고머, 저분자량 폴리에스터 및 이들의 혼합물중의 하나 이상을 포함하는 에스터화된 생성물을 형성하기에 충분한 조건 하에서 상기 반응물을 접촉시킴으로써 직접 에스터화하는 단계; 상기 에스터화된 생성물을 중축합시켜 폴리에스터를 형성하는 단계; 및 상기 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 50% 이상이 에스터화되었을 때 하나 이상의 UV 흡수 화합물을 반응기중의 하나에 첨가하는 단계를 포함한다. 한 바람직한 실시양태에서는, UV 흡수 화합물의 요구량의 0 내지 100%가 하나 이상의 중축합 단계(에스터화된 생성물을 에스터화 반응기로부터 진공 및 온도가 증가된 다수의 중축합 대역으로 도입함으로써 고분자량 폴리에스터가 제조될 수 있음) 동안 첨가된다.

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은, 이산 및 다이올의 직접 에스터화를 이용하여 제조되는 폴리에스터에 UV 흡수 화합물을 혼입하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은, 이산 및 다이올의 직접 에스터화를 이용하여 제조된 폴리에스터에 UV 흡수 화합물을 혼입하되, 이때 폴리에스터에 혼입되는 UV 흡수 화합물의 수율이 50% 초과이도록 하는 것이다.

[0011] 본 발명의 이들 및 기타 목적 및 이점은 하기 설명에 따라 당분야의 숙련자들에게 더욱 명백하게 될 것이다. 본 발명의 개념은 본원에 개시된 구성으로 제한되는 것으로 의도되지 않으며, 단지 첨부된 특허청구범위에 의해서만 제한된다.

발명의 상세한 설명

[0012] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 폴리에스터는 하나 이상의 다이카복실산 및 하나 이상의 다이올로부터 선택되는 반응물로부터 직접 에스터화 및 중합 기법에 의해 제조되는 선형, 열가소성, 결정질 또는 무정질 폴리에스터를 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "폴리에스터"는 일반적으로 사용되고, 동중중합체 및 공중중합체를 포함한다. 예를 들어, 다이카복실산, 바람직하게 방향족 다이카복실산, 및 하나 이상의 다이올의 혼합물은 약 150 내지 약 300℃ 범위의 온도 및 약 대기압 내지 0.2mmHg의 압력에서 에스터화 및/또는 폴리에스터화 촉매의 존재하에서 가열될 수 있다. 통상, 다이카복실산은 대기압 및 상기 특정한 범위의 하한치의 온도에서 다이올과 에스터화된다. 폴리에스터는 통상 몰당되거나, 섬유 그레이드이고, 25℃에서 60중량% 페놀 및 40중량% 1,1,2,2-테트라클로로에테인으로 구성된 용매 용액 25ml중에 용해된 0.25g의 중합체의 용액을 사용하여 ASTM 방법 D4603-03에 따라 측정시, 약 0.4 내지 약 1.2dl/g의 고유 점성(IV)을 갖는다.

[0013] 바람직한 폴리에스터는 약 50몰% 이상의 테레프탈산 잔기 및 약 50몰% 이상의 에틸렌 글라이콜 및/또는 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기를 포함하고, 이때 산 성분이 100몰%이고 다이올 성분이 100몰%이다. 특히 바람직한 폴리에스터는 약 75 내지 100몰% 테레프탈레이트산 잔기 및 약 75 내지 100몰% 에틸렌 글라이콜 잔기를 함유하는 것(이때, 산 성분이 100몰%이고 다이올 성분이 100몰%이다)이다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "잔기"는 중축합후 폴리에스터 조성물에 혼입되는 화합물의 부분을 의미한다.

[0014] 직접 에스터화 공정은 당분야의 숙련자들에게 널리 공지되어 있고, 본원에서 전체가 참고로 인용된 미국 특허 제 4,100,142 호; 및 제 3,781,213 호; 및 제 3,689,481 호에 개시된 이러한 공정을 포함한다.

[0015] 본 발명의 한 실시양태에서, 적합한 품질의 폴리에스터는 글라이콜의 부분 증기압 이상의 압력 및 에스터화 반응으로부터 물을 연속 제거하기에 충분한 반응 온도에서 작동되는 에스터화 반응기에서 글라이콜과 다이카복실산을 직접 에스터화시키고; 에스터화 생성물을 형성하기에 충분한 시간 동안 에스터화를 계속하고; 다이카복실산 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 50% 이상이 에스터화되었을 때 에스터화된 생성물에 UV 흡수 화합물을 첨가함으로써 연속 방식으로 제조될 수 있다. 따라서, UV 흡수 화합물은 에스터화 반응기, 중축합 반응기 또는 에스터화 및 중축합 반응기 둘 다의 조합에 첨가될 수 있다. 이러한 에스터화 생성물은 당분야의 숙련자들에게 널리 공지되어 있고; 에스터, 올리고머, 저분자량 폴리에스터 및 이들의 혼합물중의 하나 이상을 포함한다. 본 발명의 중요한 양태는, UV 흡수 화합물이 에스터화 생성물에 첨가되기 전에 다이카복실산에 초기에 존재하는 카복시기의 50% 이상이 에스터화되는 것이다. UV 흡수 화합물이 에스터화된 생성물에 첨가되기 전에, 바람직하게는, 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 약 70% 이상, 바람직하게는 약 80% 이상, 더욱 바람직하게는 약 85% 이상, 가장 바람직하게는 약 90% 초과량이 에스터화된다.

[0016] 따라서, 에스터화 반응기에 첨가될 수 있는 UV 흡수 화합물의 양은 폴리에스터에 혼입될 요구량의 0 내지 100%의 범위일 수 있다. 바람직하게는, 에스터화 반응기에 첨가되는 UV 흡수 화합물의 양은 UV 흡수 화합물의 0 내지 약 80%이고, 남은 양은 중축합 반응기에서 첨가된다. 더욱 바람직하게는, 에스터화 반응기에 첨가되는 UV 흡수 화합물의 양은 UV 흡수 화합물의 0 내지 약 50%이고, 남은 양은 중축합 반응기에서 첨가된다. 본원에서 사용되는 양 또는 정량적인 범위는 구체적으로 특정된 양을 포함할 뿐만 아니라, 그 안의 범위도 포함한다. 당분야의 숙련자들은, 반응기에 첨가되는 UV 흡수 화합물의 양 및 폴리에스터에 혼입되는 요구량이 상이할 수 있고 폴리에스터에 혼입되는 UV 흡수 화합물의 수율에 의존한다는 것을 인식할 것이다.

[0017] 에스터 반응 공정 동안 첨가될 수 있고 25% 초과 수율을 갖는 UV 흡수 화합물의 양은 반응물의 초기에 존재하는 에스터화된 카복시기의 퍼센트와 직접적으로 비례한다. 즉, 에스터 반응 공정중에 존재하는 에스터화된 생성물의 양이 증가함에 따라 UV 흡수 화합물의 증가량이 UV 흡수 화합물 상에 해로운 영향 없이 에스터화 반응기에 첨가될 수 있다. 그러나, 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 50% 이상은 임의의 양의 UV 흡수 화합물이 에스터화 반응기에 첨가되기 전에 에스터화되어야 한다.

[0018] 에스터화에 이어, 고분자량 폴리에스터는 임의의 공지된 중축합 공정을 이용하여 제조될 수 있으며, 이 공정에서는 에스터화 반응기에서 제조된 에스터화 생성물을 진공 및 온도가 증가된 다수의 대역에 통과시켜, 예를 들어 약 270 내지 310℃의 온도에서 약 0.1 내지 10mmHg의 진공 하에서 작동하는 중합체 피니셔(finisher)로 종결

시킨다. 당분야의 숙련자는, 이러한 대역이 다수의 구분되는 작동 대역을 갖는 단일한 반응기(이때, 각각의 작동 대역은 각각 구분되는 작동 온도, 압력 및 체류 시간을 갖는다)에 도입되거나; 이러한 대역이, 최종 반응 챔버로부터 제거되는 폴리에스터가 전술된 방법에 따라 측정시 약 0.1 내지 약 0.75dl/g의 고유 점도를 갖도록 용융상에서 폴리에스터 혼합물이 점진적으로 중합되는, 직렬로 작동되는 다수의 별도의 중축합 반응기로 나타내어질 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0019] 본 발명에 따르면, 폴리에스터에 혼입될 UV 흡수 화합물의 요구량의 0 내지 100%가 임의의 중축합의 단계 동안 중축합 반응기에 첨가될 수도 있다. 바람직하게는, 중축합 동안 중축합 반응기에 첨가될 수 있는 UV 흡수 화합물의 양은 50% 초과, 더욱 바람직하게는 80% 초과, 가장 바람직하게는 95% 초과이다. 어떤 학설에 얽매는 것은 아니지만, 에스터화 동안 방출된 물은 UV 흡수제에 해로운 영향을 미치고, 폴리에스터에 혼입되는 UV 흡수 화합물의 수율을 감소시키는 것으로 여겨진다. 따라서, 광흡수 화합물은 반응물의 초기에 존재하는 카복시기의 50% 이상이 에스터화되었을 때 에스터화 반응기에 첨가되거나, 또는 바람직하게는, 중축합 반응기중의 물질은 일반적으로 카복시기의 90% 초과가 에스터화되었기 때문에 중축합 반응 중 임의의 단계에서 중축합 반응기에 첨가될 수 있다. 다르게는, UV 흡수 화합물의 일부는 에스터화 반응기에서 에스터화된 생성물에 첨가되고, 나머지 UV 흡수 화합물이 중축합 반응기에서 PET에 첨가될 수도 있다.

[0020] 본 발명에 따른 UV 흡수 화합물의 첨가는, 25% 초과, 바람직하게는 40% 초과, 더욱 바람직하게는 50% 초과, 가장 바람직하게는 약 75% 초과인, 폴리에스터에 혼입되는 UV 흡수 화합물의 수율을 제공한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "수율"은 중합체 단위당 공정에 첨가되는 UV 흡수 화합물의 양으로 나눈 폴리에스터에 존재하는 UV 흡수 화합물 또는 그의 잔기의 양의 퍼센트 값이다.

[0021] 축합 중합체중의 UV 흡수 화합물, 또는 그의 잔기의 농도는 UV 흡수 잔기의 의도된 기능 및/또는 중합체 조성물의 최종 용도에 따라 실질적으로 변경될 수 있다. 예를 들어, 중합체 조성물이 상대적으로 얇은 벽의 용기를 제조하기 위한 경우, UV 흡수 화합물의 농도는 전형적으로 약 50 내지 1500ppm(중합체 백만 중량부 당 UV 흡수제의 중량부로 측정됨)일 것이고, 약 200 내지 800ppm 범위가 바람직하다. UV 흡수제의 농도는, 이러한 UV 광흡수 화합물을 함유하는 중합체가 개선된 내후성을 갖는 것이 바람직한 경우 및/또는 중합체 또는 그로부터 제조된 섬유가 분산 염료로 염색되는 경우, 약 0.01 내지 약 5.0%의 수준으로 증가될 수 있다. 실질적으로 보다는 많은 양의 UV 흡수 화합물 또는 그의 잔기(예를 들어, 약 2.0 내지 10.0 중량%)를 함유하는 중합체 조성물이 중합체 농축물로서 사용될 수 있다. 이러한 농축물을 통상적인 절차에 따라 동일한 또는 상이한 중합체와 혼합하여, 비추출 형태로 사전결정된 양의 잔기를 함유할 중합체 조성물을 수득할 수 있다.

[0022] 본 발명의 방법에 따른 UV 흡수제를 혼입하기에 적합한 폴리에스터는 다이올과 다이카복실산의 직접 반응에 의해 형성된 폴리에스터이다. 이산 성분은 지방족, 지환족 또는 방향족 다이카복실산으로부터 선택될 수 있다. 적합한 이산 성분은 테레프탈산, 나프탈렌 다이카복실산, 아이소프탈산, 1,4-사이클로헥세인다이카복실산, 1,3-사이클로헥세인다이카복실산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 세박산, 및 1,12-도데칸다이옥산으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게, 이산 성분은 테레프탈산이다.

[0023] 폴리에스터의 다이올 성분은 에틸렌 글라이콜; 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 1,2-프로페인다이올; 1,3-프로페인다이올; 1,4-뷰테인다이올; 2,2-다이메틸-1,3-프로페인다이올; 1,6-헥세인다이올; 1,2-사이클로헥세인다이올; 1,4-사이클로헥세인다이올; 1,2-사이클로헥세인다이메탄올; 1,3-사이클로헥세인다이메탄올; 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올; X,8-비스(하이드록시메틸)트라이사이클로-[5.2.1.0]-데케인 (여기서, X는 3, 4 또는 5이다);쇄에 하나 이상의 산소 원자를 함유하는 다이올, 예를 들어 다이에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 글라이콜, 다이프로필렌 글라이콜, 트라이프로필렌 글라이콜; 각각의 지방족 잔기중에 약 2 내지 약 18, 바람직하게 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 다이올, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 사이클로지방족 다이올은 시스 또는 트랜스 배열 또는 두 가지 형태의 혼합물로서 사용될 수 있다. 바람직한 다이올은 에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 및 이들의 혼합물을 포함한다. 많은 경우, 다이올은 다량의 에틸렌 글라이콜 및 변화되는 양의 사이클로헥세인다이메탄올 및/또는 다이에틸렌 글라이콜을 포함할 수 있다.

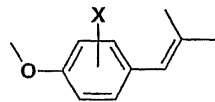
[0024] 테레프탈산 및 에틸렌 글라이콜은 에스터화 반응기에 별도로 공급될 수 있다. 그러나, 에스터화 반응기에 테레프탈산 및 에틸렌 글라이콜을 단일한 공급 라인을 사용하여 공급하는 것이 경제적으로 이롭다. 공급 시스템의 이중화 및 별도의 글라이콜 및 산 공급 라인의 압력 제어 문제가 단일한 반응물 공급 시스템의 사용으로 해소된다. 반응 혼합물중의 다이카복실산 성분의 실질적으로 완전한 에스터화(즉, 90% 초과)를 위해, 화학양론적인 양보다 과량의 다이올이 요구된다. 약 1.01:1 내지 2.5:1 범위의 다이올/이산 비가 바람직하다. 분명히, 보다

많은 과량의 글라이콜은, 작동가능하지만 비경제적이다. 에스터화 및 저분자량 올리고머 형성이 거의 동시적으로 진행된다는 사실과 함께 자가 보상 1차 에스터화 장치의 사용에 있어서, 각각 1.1:1 내지 1.8:1 정도의 상대적으로 낮은 분자 비의 다이올/이산이 바람직하다. 선택적으로, 페이스트 또는 슬러리가 각각 약 1.2:1 내지 1.4:1, 바람직하게는 약 1.3:1의 몰비인 테레프탈산/에틸렌 글라이콜로부터 제조되어, 에스터화 반응기에 인가된 압력하에서 펌핑될 수 있다.

[0025] UV 광흡수 화합물은, 이러한 첨가제의 첨가를 위해 공지된 방법을 사용하여 에스터화 반응기 및/또는 중축합 반응기에 첨가될 수 있다. 예를 들어, UV 광흡수 화합물은 별도의 공급 라인을 통해 반응기에 직접적으로 첨가될 수 있거나, 폴리에스터 공정에 상용성인 임의의 유형의 유체와 혼합될 수 있다. UV 광흡수 화합물은 희석된 용액 또는 농축된 분산액 또는 반응기에 직접적으로 펌핑될 수 있는 슬러리일 수 있거나, 또는 캐리어 스트림, 예를 들어 하나 이상의 반응물 또는 재활용 스트림으로 첨가될 수 있다. 당분야의 숙련자들이 이해하는 바와 같이, 용어 "반응기"는 단일 반응기 또는 다수의 반응기를 포함할 수 있고, 이때 각각의 반응기는 하나 이상의 반응 대역을 갖는다. 또한, 용어 "반응기"는 추가로 물리적으로 반응기의 외부에 배치되는 공급 지점뿐만 아니라 파이프 및 수송 장비와 관련된 하나 이상의 지점을 포함할 수 있다. 예를 들어, 생성물의 부 스트림은 PET 에스터화 또는 중축합 공정으로부터 제거될 수 있고, UV 흡수 화합물은 부 스트림의 내용물과 혼합되고, 이는 이어서 반응기로 회수될 것이다. 그러나, 용어 "반응기"가 본원에서 설명의 간단 명료성을 위해 사용된다.

[0026] 이 실시양태의 방법에서 사용된 UV 흡수제는 본원에서 전체가 참고로 인용된 미국 특허 제 4,617,374 호; 제 4,707,537 호; 제 4,749,773 호; 제 4,749,774 호; 제 4,826,903 호; 제 4,845,187 호; 제 5,254,625 호; 제 5,459,224 호; 제 5,532,332 호; 제 6,207,740 호; 및 제 6,559,216 호; 및 미국 특허 출원 공개 제 2003/0078326 호 및 제 2003/0078328 호에 개시되어 있다. UV 흡수제는 하기 화학식 I의 하나 이상의 4-옥시벤질리덴 라디칼 및 폴리에스터 반응성 기를 갖는 것을 특징으로 한다:

화학식 I



[0027]

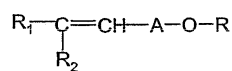
상기 식에서,

[0028]

[0029] X는 수소; 또는 하이드록시, C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알콕시 및 할로젠으로 구성된 군으로부터 선택되는 2개 이하의 잔기이다.

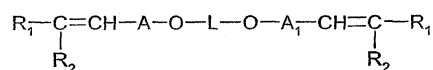
[0030] 화학식 I의 잔기를 함유하는 발명의 실시예에 유용한 바람직한 화합물은, 하기 화학식 II 내지 VII의 화합물을 하나 이상 포함한다:

화학식 II



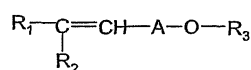
[0031]

화학식 III



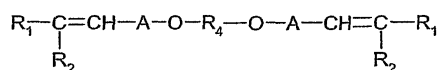
[0032]

화학식 IV



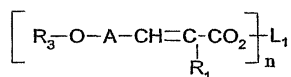
[0033]

화학식 V

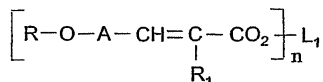


[0034]

화학식 VI



화학식 VII



상기 식들에서,

R은 수소, C₁-C₁₂ 알킬, 치환된 C₁-C₁₂ 알킬, 아릴, C₃-C₈ 사이클로알킬, C₃-C₈ 알켄일 또는 -(CHR'CHR"O-)_pCH₂-CH₂-R₅로 구성된 군으로부터 선택되고;

R' 및 R"은 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고;

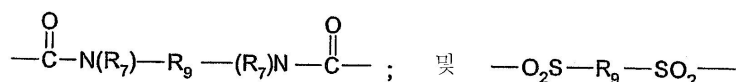
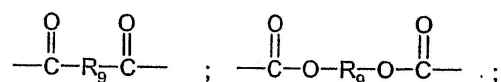
n은 2 내지 4의 정수이고;

R₁은 -CO₂R₆ 및 사이아노로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₂는 사이아노, -CO₂R₆, C₁-C₆ 알킬설포닐, 아릴설포닐, 카뮬오일, C₁-C₆ 알칸오일, 아르오일, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₃은 -COR₇, -CON(R₇)R₈ 및 -SO₂R₇로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₄는



로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₅는 수소, 하이드록시, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₆ 알칸오일옥시 및 아릴옥시로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₆은 수소, C₁-C₁₂ 알킬, 치환된 C₁-C₁₂ 알킬, -(CHR'CHR"O-)_pCH₂CH₂R₅, C₃-C₈ 알켄일, C₃-C₈ 사이클로알킬, 아릴 및 사이아노로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₇은 C₁-C₆ 알킬, C₃-C₈ 사이클로알킬 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₈은 수소, C₁-C₆ 알킬, C₃-C₈ 사이클로알킬 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R₉는 C₁-C₁₂ 알킬렌, 아릴렌 및 C₃-C₈ 사이클로알킬렌 및 -(CHR'CHR"O-)_pCHR'CHR"으로 구성된 군으로부터 선택되고;

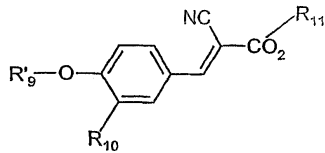
L은 비-옥소 탄소 원자에 의해 결합된 2가 유기 연결기이고;

L₁은 2가, 3가 또는 4가 연결기이고, 여기서 2가 라디칼은 C₂-C₁₂ 알킬렌, -(CHR'CHR"O-)_pCHR'CHR", C₁-C₂-알킬렌-아릴렌-C₁-C₂-알킬렌, -CH₂CH₂O-아릴렌-OCH₂CH₂ 및 -CH₂-1,4-사이클로헥실렌-CH₂-로 구성된 군으로부터 선택되며, 3가 및 4가 라디칼은 3개 또는 4개의 공유 결합을 갖는 C₃-C₈ 지방족 탄화수소로 구성된 군으로부터 선택된다. 3가 및 4가 라디칼의 예는 -CH(-CH₂-)₂ 및 C(CH₂-)₄를 포함한다.

[0052] A 및 A₁은 독립적으로 1,4-페닐렌; 및 하이드록시, 할로젠, C₁-C₆-알킬 및 C₁-C₆-알콕시로 구성된 군으로부터 선택된 1개 또는 2개의 기로 치환된 1,4-페닐렌으로 구성된 군으로부터 선택되되; 단, 하나 이상의 폴리에스터 반응성기가 각각 화학식 II 내지 VII의 UV 흡수제상에 존재한다.

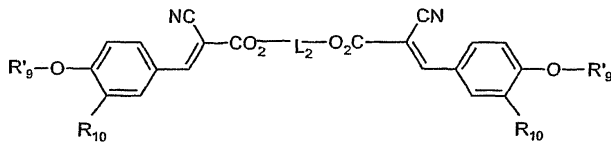
[0053] 더욱 바람직한 4-옥시벤질리덴 화합물은 하기 화학식 VIII 내지 X의 화합물을 포함한다:

화학식 VIII



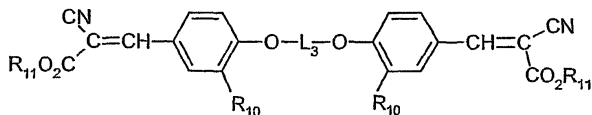
[0054]

화학식 IX



[0055]

화학식 X



[0056]

[0057] 상기 식들에서,

[0058] R'₉는 수소, C₁-C₆-알킬 및 -(CHR'CHR''O-)_pCH₂CH₂OR₁₂로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0059] R₁₀은 수소 및 C₁-C₆-알콕시로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0060] R₁₁은 C₁-C₆-알킬, 사이클로헥실, 페닐 및 -(CHR'CHR''O-)_pR₁₂로 구성된 군으로부터 선택되고;

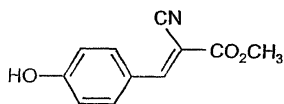
[0061] R₁₂는 수소 및 C₁-C₆-알킬로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0062] L₂는 C₂-C₆-알킬렌, -(CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂- 및 -CH₂-사이클로헥세인-1,4-다이일-CH₂-로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0063] L₃은 C₂-C₆-알킬렌, -(CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂- 및 C₃-C₈ 알켄일렌으로 구성된 군으로부터 선택된다.

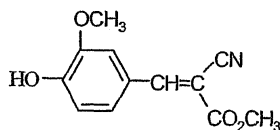
[0064] 가장 바람직한 UV 흡수제는 화학식 XI 내지 XII의 화합물이다:

화학식 XI



[0065]

화학식 XII



[0066]

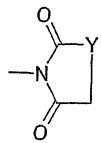
[0067] 본원에서 화학식 -(CHR'CHR''O-)_p로 나타내는 알콕실화된 잔기는, p가 1 내지 100; 바람직하게는 p가 약 50 미만; 더욱 바람직하게는 p가 8 미만; 가장 바람직하게는 p가 1 내지 3인 쇠 길이를 갖는다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 알콕실화된 잔기는 에틸렌 옥사이드 잔기, 프로필렌 옥사이드 잔기, 또는 둘 다의 잔기를 포함한

다.

[0068] 용어 " C_1 - C_{12} -알킬"은 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유하며 직쇄 또는 분지쇄인 지방족 탄화수소 라디칼을 나타내기 위해 사용된다.

[0069] 용어 "치환된 C_1 - C_{12} -알킬"은 할로젠, 하이드록시, 사이아노, 카복시, 석신이미도, 글루타르이미도, 프탈이미디노, 프탈이미도, 2-피롤리도노, C_3 - C_8 -사이클로알킬, 아릴, 아크릴아마이드, o-벤조익설피이미도, $-SO_2N(R_{13})R_{14}$, $-CON(R_{13})R_{14}$, $R_{13}CON(R_{14})-$, $R_{15}SO_2-$, $R_{15}O-$, $R_{15}S-$, $R_{15}SO_2N(R_{13})-$, $-OCON(R_{13})R_{14}$, $-CO_2R_{13}$, $R_{13}CO-$, $R_{13}OCO_2-$, $R_{13}CO_2-$, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로아릴티오, 및 화학식 XIII의 구조를 갖는 기로 구성된 군으로부터 선택되는 1 내지 3개의 기로 치환된 C_1 - C_{12} -알킬 라디칼을 나타내기 위해 사용된다:

화학식 XIII



[0070]

[0071] [상기 식에서,

[0072] Y는 C_2 - C_4 -알킬렌, $-O-$, $-S-$, CH_2O- 및 $-N(R_{13})-$ 으로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0073] R_{13} 및 R_{14} 는 수소, C_1 - C_6 -알킬, C_3 - C_8 -사이클로알킬, C_3 - C_8 -알켄일, 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0074] R_{15} 는 C_1 - C_6 -알킬, C_3 - C_8 -사이클로알킬, C_3 - C_8 -알켄일 및 아릴로 구성된 군으로부터 선택된다].

[0075] 용어 " C_1 - C_6 -알킬"은, 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼; 및 달리 지시되지 않는 한, 하이드록시, 할로젠, 카복시, 사이아노, 아릴, 아릴옥시, 아릴티오, C_3 - C_8 -사이클로알킬, C_1 - C_6 -알콕시, C_1 - C_6 -알킬설포닐, 아릴설포닐, C_1 - C_6 -알콕시카본일, 및 C_1 - C_6 -알칸오일옥시로 구성된 군으로부터 선택되는 1 내지 2개의 기로 선택적으로 치환된 이들 라디칼을 나타내기 위해 사용된다.

[0076] 용어 " C_1 - C_6 -알콕시", " C_1 - C_6 -알킬티오", " C_1 - C_6 -알킬설포닐", " C_1 - C_6 -알콕시카본일", " C_1 - C_6 -알콕시카본일옥시", " C_1 - C_6 -알칸오일", 및 " C_1 - C_6 -알칸오일옥시"는 각각 $-OC_1$ - C_6 -알킬, $-S-C_1$ - C_6 -알킬, $-O_2S-C_1$ - C_6 -알킬, $-CO_2-C_1$ - C_6 -알킬, $-OCO_2C_1$ - C_6 -알킬, $-OC-C_1$ - C_6 -알킬, 및 $-OCO-C_1$ - C_6 -알킬 구조를 나타내며, 여기서 상기 C_1 - C_6 -알킬기는 하이드록시, 할로젠, 사이아노, 아릴, $-OC_1$ - C_4 -알킬, $-OCOC_1$ - C_4 -알킬 및 $-CO_2C_1$ - C_4 -알킬로부터 선택되는 2개 이하의 기로 선택적으로 치환될 수 있고, 여기서 상기 기의 C_1 - C_4 -알킬 부분은 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 포화 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼을 나타낸다.

[0077] 용어 " C_3 - C_8 -사이클로알킬" 및 " C_3 - C_8 -알켄일"은 각각 포화 사이클로지방족 라디칼 및 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼(여기서, 각 라디칼은 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다)을 나타내기 위해 사용된다.

[0078] 용어 " C_1 - C_{12} -알킬렌", " C_2 - C_6 -알킬렌" 및 " C_1 - C_2 -알킬렌"은 각각 1 내지 12개, 2 내지 6개, 및 1 내지 2개의 탄화수소를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 2가 탄화수소 라디칼; 및 하이드록시, 할로젠, 아릴 및 C_1 - C_6 -알칸오일로 부터 선택되는 하나 이상의 기로 선택적으로 치환된 이들 라디칼을 나타낸다.

[0079] 용어 " C_3 - C_8 -알켄일렌"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 2가 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼(여기서, 각 라디칼은 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다)을 나타내기 위해 사용된다.

[0080] 용어 " C_3 - C_8 -사이클로알킬렌"은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖고, 선택적으로 하이드록시, 할로젠, 아릴 및 C_1 - C_6 -알칸오일옥시로 치환된 C_3 내지 C_8 의 2가 탄화수소 라디칼을 나타낸다.

[0081] 용어 "아릴", "아릴옥시", "아릴티오", 아릴설포닐" 및 "아르오일"에서, 아릴기 또는 상기 기의 아릴 부분은 페

닐 및 나프틸로부터 선택되고, 이들은 하이드록시, 할로젠, 카복시, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 및 C₁-C₆-알콕시카본일로 선택적으로 치환될 수 있다.

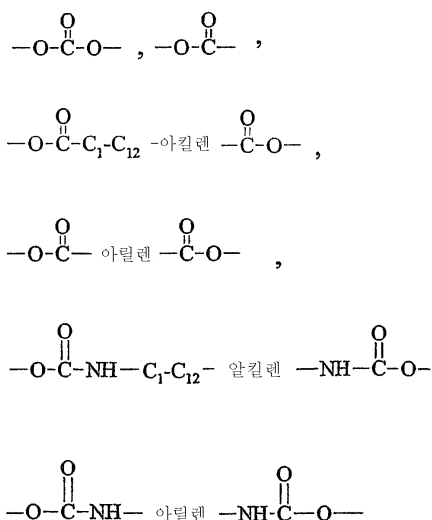
[0082] 용어 "헤테로아릴" 및 "헤테로아릴티오"에서, 헤테로아릴기 또는 상기 기의 헤테로아릴 부분은 탄소와 조합하여 방향족 고리를 완성하기 위해 산소, 황 및 질소 또는 이들 원자의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 모노 또는 바이사이클로 헤테로방향족 라디칼이다. 적합한 헤테로아릴기의 예는 퓨릴, 티엔일, 벤조티아조일, 티아졸릴, 아이소티아졸릴, 피라졸릴, 피롤릴, 티아다리아졸릴, 옥사다리아졸릴, 벤즈옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 피리딜, 피리미디닐 및 트리아아졸릴; 및 C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시, C₃-C₈-사이클로알킬, 사이아노, 할로젠, 카복시, C₁-C₆-알콕시카본일, 아릴, 아릴티오, 아릴옥시 및 C₁-C₆-알킬티오로부터 선택되는 1 내지 2개의 기로 치환된 이러한 기를 포함한다.

[0083] 용어 "할로젠"은 불소, 염소, 브롬 및 아이오딘을 포함하기 위해 사용된다.

[0084] 용어 "카bamoil"은 화학식 -CON(R₁₃)R₁₄(여기서, R₁₃ 및 R₁₄는 앞에서 정의된 바와 같다)를 갖는 기를 나타내기 위해 사용된다.

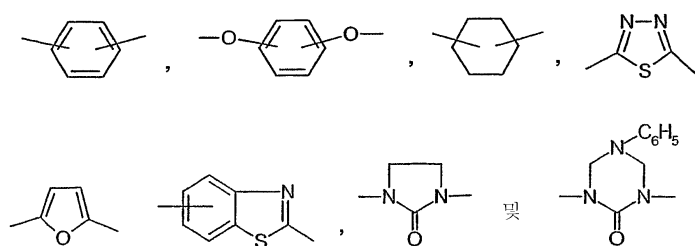
[0085] 용어 "아릴렌"은 1,2-; 1,3-; 1,4-페닐렌; C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 및 할로젠으로부터 선택되는 1 내지 2개의 기로 선택적으로 치환되는 이들 라디칼을 나타내기 위해 사용된다.

[0086] 전술한 2가 연결기 L 및 L₁은 C₁-C₁₂-알킬렌, -(CHR'CHR"O)_pCH₂CH₂-, C₃-C₈-사이클로알킬렌, -CH₂-C₃-C₈-사이클로알킬렌-CH₂- 및 C₃-C₈-알켄일렌을 포함하는 다양한 2가 탄화수소 잔기로부터 선택될 수 있다. C₁-C₁₂ 알킬렌 연결기는 그의 주쇄 내에 헤테로원자, 예를 들어 산소, 황, 및 질소 및 치환된 질소[-N(R₁₃)-](여기서, R₁₃은 앞서 정의한 바와 같다), 및/또는 사이클릭기, 예컨대 C₃-C₈-사이클로알킬렌, 아릴렌, 2가 헤테로방향족기 또는 에스터기, 예컨대



를 함유할 수 있다.

[0087] 원자들의 C₁-C₁₂-알킬렌 쇠 내로 혼입될 수 있는 일부 사이클릭 잔기는

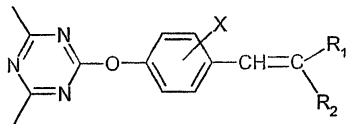


를 포함한다.

[0088] 삭제

[0089] 추가적인 2가 헤테로아릴 연결기의 예는 비치환된 및 치환된 트리아진, 예컨대 1,3,5-트리아진-2,4-다이일, 6-메톡시-1,3,5-트리아진-2,4-다이일 및 화학식 XIV의 구조를 갖는 기를 포함한다:

화학식 XIV



[0090]

[0091] 상기 식에서, X, R₁ 및 R₂는 앞서 정의한 바와 같다.

[0092] 숙련자들은 본원에서 C₁-C₄-알킬, C₁-C₆-알킬, C₁-C₁₂-알킬, C₃-C₈-사이클로알킬, C₃-C₈-알켄일, C₁-C₁₂-알킬렌, C₂-C₆-알킬렌 등과 같은 언급된 범위의 탄소 원자를 갖는 기 또는 잔기에 대한 각각의 참조는 상기 범위 내에 언급된 모든 수의 탄소 원자의 잔기를 포함한다는 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 용어 "C₁-C₆-알킬"은 이들의 이성질체를 비롯하여 C₁ 기(메틸) 및 C₆ 기(헥실)의 끝점뿐만 아니라 상응하는 C₂, C₃, C₄ 및 C₅ 기를 각각 포함한다. 또한, 언급된 범위 내의 탄소 원자의 각각 개별적인 점은 추가로 조합되어 언급된 전체 범위 내에 내재된 하위범위를 기술할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 용어 "C₃-C₈-사이클로알킬"은 C₃ 내지 C₈의 개별적인 사이클릭 잔기뿐만 아니라, C₄-C₆ 사이클로알킬과 같은 하위범위도 또한 포함한다.

[0093] 용어 "폴리에스터 반응성기"는 본원에서 폴리에스터가 폴리에스터 형성 조건 하에서 제조되는 하나 이상의 작용성 기와 반응하는 기를 기술하기 위해 사용된다. 이러한 기의 예는 하이드록시, 카복시, C₁-C₆-알콕시카본일, C₁-C₆-알콕시카본일옥시 및 C₁-C₆-알칸오일옥시 등이다.

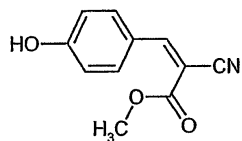
[0094] 당분야의 숙련자는, 내용물의 탁월한 UV 보호가 중요할 수 있는 다양한 열가소성 제품이 제조될 수 있음을 이해할 것이다. 이러한 제품은 병, 저장 용기, 시트, 필름, 섬유, 플라크, 호스, 튜브 및 주사기 등을 포함한다. 기본적으로, 저-색상, 저-이동성 UV 흡수제를 갖는 폴리에스터에 대해 가능한 용도는 풍부하며 용이하게 한정될 수 없다.

[0095] 본 발명은 하기 제시된 구체적인 실시예에 의해 보다 상세하게 예시된다. 이들 실시예는 예시적인 양태이며 본 발명을 제한하고자 하지 않으며, 첨부된 특허청구의 범위 및 내용 안에서 넓게 해석되어야 함을 이해하여야 한다.

실시예

[0096] 비교예 1

[0097] 폴리에스터 올리고머를, 에스터화 반응의 초기에 에스터화 반응기에 UV 흡수 화합물을 첨가함으로써 제조하였다. 폴리에스터 올리고머를 제조하기 위해, 하기 반응물을 스테인리스 스틸 비이커에 함께 혼합하였다: 651.35g의 정제된 테레프탈산(3.92 mol); 13.29g의 정제된 아이소프탈산(0.08 mol); 397.25g의 순수한 에틸렌 글라이콜(6.40 mol); 0.23g의 안티몬 트라이옥사이드, 및 0.309g의 UV 흡수 화합물(이는, 이론적으로는 중합체 1,000,000부에 대해 흡수 화합물 400부의 농도를 제공할 것이다). 상기 UV 흡수 화합물은 구조식



을 갖고, 미국 특허 제 4,617,374 호에 따라 제조되었다. 상기 반응물을, 전기 모터에 연결된 2-인치 반경의 패들 교반기를 사용하여 혼합하여 페이스트를 형성하였다. 약 10분의 교반 후, 상기 페이스트를 스테인리스

틸 2ℓ 부피의 가압 반응기로 빨아들였다. 전체 혼합물을 반응기에 충전시킨 후, 반응기를 질소로 가압한 후 질소를 배출함으로써 3회 퍼징시켰다. 초기 가압 동안, 모터로 자기 커플링에 의해 구동되는 2-인치 직경 앵커(anchor)-형 교반 구성요소를 이용하여 교반을 시작하였다. 샤프트 회전에 의해 측정시 180rpm의 최종 속도가 달성될 때까지, 교반을 증가시켰다.

[0098] 반응기 내부의 압력이 40psi에 도달된 후, 반응기를 통해 느린 질소 배출을 유지하면서 압력을 천천히 배출시켜 시스템을 거의 대기압으로 회복시켰다. 최종 질소 퍼징 후, 반응기 내의 압력이 다시 40psi로 증가되었다.

[0099] 이 최종 가압 단계 후, 반응기 내용물의 외부에 저항 가열 코일을 이용하여 약 60분에 걸쳐 245℃로 반응기의 내용물을 가열하였다. 가열 시간 동안, 반응기 압력 및 교반 속도는 각각 40psi 및 180rpm에서 유지되었다.

[0100] 245℃의 타겟 반응 온도가 달성된 후, 반응 조건을 후속 반응 동안 일정하게 유지하였다. 반응 시간은 에스터화 반응의 완결의 예상 정도를 기준으로 200분이었다. 반응의 부산물은 물이었다. 반응의 실제 정도는 시간의 흐름에 따라 모이는 물의 질량을 모니터링함으로써 측정되었다. 반응기의 헤드에 정합된, 1인치 직경, 2.5피트 길이의 가열된 수직 컬럼을 통해 반응기로부터 수증기를 증류함으로써 용기에서 물을 제거하였다. 상기 컬럼은, 유리 에틸렌 글라이콜 및 에스터화 생성물로부터의 저 비등 반응 부산물의 분리를 촉진시키기 위해 1/4" 직경의 유리 비드로 패키징되었다. 상기 컬럼은 물-냉각되는 응축기로 파이프의 수평 부분으로 연결되었다. 상기 응축기의 하부 말단을, 저울 위에 놓인 비커의 바로 위에 배치된 압력 조절 밸브와 정합시켰다. 이 배열은 반응기로부터 저-비등 반응 부산물을 연속적으로 제거시켰다.

[0101] 200분 후, 반응기 압력을 25분 동안에 걸쳐 대기압으로 감소시켰다. 올리고머를 스테인리스 스틸 팬에 모아서 냉각시킨 후, 분석하였다.

[0102] 양성자 핵 자기 공명 분광법(NMR)을 이용한 올리고머 생성물의 분석으로 반응 정도, 에틸렌 글라이콜 대 테레프탈레이트 및 아이소프탈레이트 잔기의 몰비, 다이에틸렌 글라이콜 함유량 및 말단기 농도를 측정하였다.

[0103] 올리고머를 후술한 바와 같이 경화시키고, 분쇄한 후, 중합하였다.

[0104] 대략 119g의 과립화된 올리고머 생성물을 500ml 둥근 바닥 플라스크에 배치하였다. 1/4인치(0.635cm) 직경 샤프트 및 2인치(5.08cm) 직경 패들을 갖는 스테인리스 스틸 패들 교반기를 상기 둥근 바닥 플라스크에 삽입하였다. 질소 퍼징 라인, 진공 라인/응축물 제거 장비, 진공 기밀(tight) 교반 샤프트 어댑터, 및 첨가제 주입용 고무 셉텀(septum)을 정합하여 제조된 어댑터를 플라스크의 24/40 표준 테이퍼 그라운드 글래스 조인트(taper ground glass joint)에 삽입하였다.

[0105] 질소 퍼징을 시작하고, 조립된 장치를, 욕의 온도가 225℃에서 평형을 이룬 예비가열된 용융 금속 욕에 침지시켰다. 플라스크의 내용물이 용융되면, 교반을 시작하였다. 전체 반응 공정에서 사용된 조건을 하기 표 1에 요약하였다.

표 1

단계	지속 기간 (분)	온도 (℃)	압력(mm Hg)	교반 속도 (샤프트의 rpm)
1	0.1	225	대기압	25
2	5	225	대기압	25
3	20	265	대기압	50
4	5	265	대기압	100
5	5	285	대기압	100
6	1	285	200	100
7	1	285	0.8	100
8	75	285	0.8	75
9	1	285	150	0

[0106]

[0107] 인을 에틸렌 글라이콜중의 인산의 용액으로서 단계 6에서 상기 혼합물에 주입하였다. 인의 타겟 수준은 폴리에스터의 이론상 수율을 기준으로 20ppm이었다. 상기 표 1에 기재된 반응 시간이 완결된 후, 금속 욕을 제거하고, 교반을 중단하였다. 15분 내에 중합체 덩어리를 고화시키기 위해 충분하도록 냉각시켰다. 냉각된 고체를 플라스크로부터 단리시키고 와일리 해머 밀(Wiley hammer mill)에서 분쇄시켜 평균 입자 직경이 3mm 미만인 조절의 분말을 생성하였다. 상기 분말을 취하여 용액 점도, 색상, 다이에틸렌 글라이콜 함량 및 자외선 흡수제 농도와 같은 다양한 시험을 하였다.

[0108] 상술된 반응 절차는 전형적으로 60중량% 페놀 및 40중량% 1,1,2,2-테트라클로로에탄올의 혼합물중에서 25℃에서

측정시 0.60 내지 0.72dl/g의 고유 점도를 갖는 폴리에스터를 생성한다.

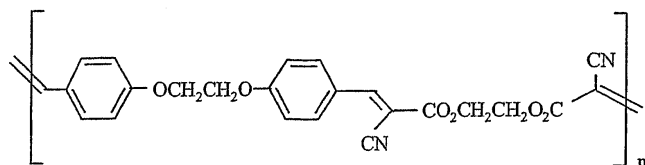
[0109] 중합체중에 존재하는 UV 흡수 화합물의 수율은 23%이었다. 이는, 트라이플루오로아세트산(TFA)-메틸렌 클로라이드(5중량% TFA, 95중량% 메틸렌 클로라이드) 혼합물 25ml중에 알려진 양(약 0.2g)의 반응 생성물을 용해시킴으로써 제조되는 용액의 흡광도를 측정함으로써 결정되었다. 상기 용액의 흡광도를, 5% 트라이플루오로아세트산 - 95% 메틸렌 클로라이드의 혼합물을 알려진 양의 UV 흡수 화합물과 혼합시킴으로써 제조되는 표준 시리즈의 흡광도와 비교하였다. 일련의 제조된 샘플의 흡광도 측정은 비어(Beer)의 법칙에 따른 UV 흡수제 화합물의 농도 및 용액의 흡광도 사이의 관계식을 제공하였다: $A = abc$ (여기서, A는 흡광도, a는 몰 흡수력, b는 경로 길이, c는 농도이다). 퍼킨-엘머(Perkin-Elmer) 램다 35 분광 광도계와 1cm 셀을 이용하여 측정하였다. 모든 샘플에 대해 345nm에서 흡광도를 측정하였다. 자외선 흡수제 함유 샘플의 평가 전에 순수한 용매 혼합물을 사용하여 장비를 블랭크화하였다. UV 흡수제 화합물의 농도는, 표준 시리즈에 대해 생성된 흡광도 대 농도 데이터의 선형 피팅에 시험 샘플의 흡광도를 외삽함으로써 측정되었다.

[0110] 비교예 2

[0111] 비교예 1의 절차를 반복하였다. 중합체중에 존재하는 UV 흡수 화합물의 수율은 26%이었다.

[0112] 비교예 3

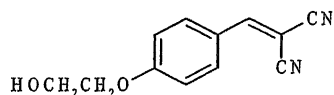
[0113] UV 흡수 화합물이 미국 특허 제 5,532,332 호에 따라 제조되고 하기 화학식을 갖는 것을 제외하고는, 비교예 1의 절차를 반복하였다:



[0114] 중합체중에 존재하는 UV 흡수 화합물의 수율은 26%이었다.

[0116] 비교예 4

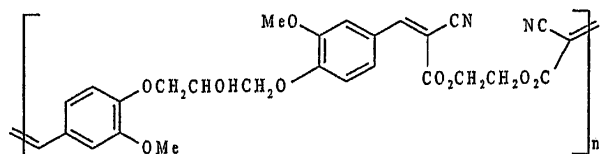
[0117] UV 흡수 화합물이 미국 특허 제 4,707,537 호에 따라 제조되고 하기 화학식을 갖는 것을 제외하고는, 비교예 1의 절차를 반복하였다:



[0118] 중합체 생성물중에 존재하는 상기 제시된 UV 흡수 화합물의 수율은 4%로 측정되었다.

[0120] 비교예 5

[0121] UV 흡수 화합물이 미국 특허 제 5,532,332 호에 따라 제조되고 하기 화학식을 갖는 것을 제외하고는, 비교예 1의 절차를 반복하였다:



[0122] 중합체 생성물중에 존재하는 상기 제시된 UV 흡수 화합물의 수율은 11%로 측정되었다.

[0124] 실시예 1

[0125] 자외선 흡수제를 압력 반응기에 충전된 화합물에 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 폴리에스터 올리고머를 비교예 1에 따라 제조하였다. 그 대신, 100g의 에틸렌 글라이콜중에 비교예 1의 UV 흡수제 화합물 2.00g을 함유하는 혼합물 2.0g을 중합 초기에 플라스크에 첨가하였다. 이 첨가 수준은 이론적으로 중합체 1,000,000부에 대해 흡수 화합물 400부의 농도를 제공할 것이다.

[0126] 중합체 생성물중에 존재하는 UV 흡수제 화합물의 수율은 77%이었다.

[0127] 실시예 2 내지 7

[0128] 실시예 1의 절차를 반복하였다. 그러나, 충전된 물질의 정확한 양은 출발 물질의 NMR 분석의 결과에 좌우되었다. 일반적으로, 이론적으로 중합체 1,000,000부에 대해 흡수 화합물 400부의 생성물중의 UV 흡수제 화합물의 농도를 제공하기에 충분한 UV 흡수 화합물을 첨가하였다.

[0129] 실시예 2 내지 7의 결과를 하기 표 2에 나타낸다:

표 2

실시예	UV 흡수제의 첨가 지점	UVI의 수율 (측정된 농도/충전된 농도)
2	에스터화 후-진공 전	80%
3	에스터화 후-진공 전	75%
4	에스터화 후-진공 전	75%
5	에스터화 후-진공 전	85%
6	에스터화 후-진공 전	77%
7	에스터화 후-진공 후	86%

[0130]

[0131] 실시예 8

[0132] UV 흡수 화합물이 비교예 3에 설명된 화합물이라는 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 반복하였다. 중합체 생성물중에 존재하는 상기 제시된 UV 흡수 화합물의 수율은 44%로 측정되었다.

[0133] 실시예 9

[0134] UV 흡수 화합물이 비교예 4에 설명된 화합물이라는 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 반복하였다. 중합체 생성물중에 존재하는 상기 제시된 UV 흡수 화합물의 수율은 25%로 측정되었다.

[0135] 실시예 10

[0136] UV 흡수 화합물이 비교예 5에 설명된 화합물이라는 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 반복하였다. 중합체 생성물중에 존재하는 상기 제시된 UV 흡수 화합물의 수율은 42%로 측정되었다.

[0137] 본 발명을 상세히 개시하였지만, 당분야의 숙련자들은 본 발명에 개시하고 기술한 본 발명의 범위 및 정신에서 벗어나 없이 본 발명의 다양한 양태에 변경시킬 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위를 예시되고 개시된 특정한 실시양태로 제한하고자 하지 않으며, 본 발명의 범위는 첨부된 특허청구범위 및 그의 등가물에 의해 결정하고자 한다. 또한, 본원에서 제공된 모든 특허, 특허 출원, 공개 및 참고 문헌들의 내용 전체를 본 발명의 실시예에 관한 임의의 내용에 참고로 인용한다.