

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08G 73/00

(45) 공고일자 1999년 12월 15일

(11) 등록번호 10-0235359

(24) 등록일자 1999년 09월 22일

(21) 출원번호	10-1991-0017242	(65) 공개번호	특 1992-0008109
(22) 출원일자	1991년 10월 02일	(43) 공개일자	1992년 05월 27일
(30) 우선권주장	7/592,097 1990년 10월 03일 미국(US)		
(73) 특허권자	더 다우 케미칼 캠페니 그레이스 스티븐 에스.		
(72) 발명자	미합중국 미시간 48640 미들랜드 에보트 로오드 다우 센터 2030 에이치.크레이그 실비스		
	미합중국 미시간 48640 미들랜드 캔들스틱 1908 제리 이.화이트		
(74) 대리인	미합중국 미시간 48640 미들랜드 헤더무어 404 이병호, 최달용		

심사관 : 김홍균

(54) 산소 민감성 물질에 대한 차단 패키징으로서의 하이드록실 관능화 폴리에테르아민, 이의 제조방법 및 패키징 방법

### 요약

산소에 대한 개선된 장벽을 갖는 폴리에테르아민은 주쇄내에 방향족 에테르/아민 반복단위, 및 펜던트된 하이드록실 및 아미도 잔기를 갖는, 통상적으로 고체인 열가소성 폴리에테르이다. 이러한 폴리에테르아민은 2가 방향족 화합물의 디글리시딜 에테르(예 : 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르)를 2개 이하의 아민 수소를 함유하는 아민(예 : 피페라진 또는 에탄올아민)과 반응시켜 제조한다.

### 명세서

[발명의 명칭]

산소 민감성 물질에 대한 차단 패키징으로서의 하이드록실 관능화 폴리에테르아민, 이의 제조방법 및 패키징 방법

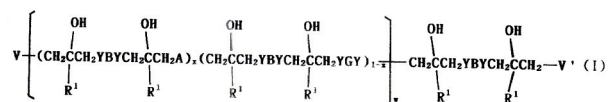
[발명의 상세한 설명]

본 발명은 펜던트(pendant) 하이드록실 잔기를 갖는 열가소성 폴리에테르에 관한 것이며, 또한 이를 차단 제품(barrier article)으로서 사용하여 산소 민감성 물질(oxygen-sensitive material)을 보호하는 방법에 관한 것이다.

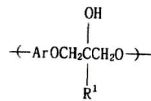
하이드록시페녹시에테르 중합체는 차단성을 나타내는 제품의 가공에 유용한 것으로 공지되어 있다[참조 : Reinking et al., J. Poly. Sci., Vol. 7, pp. 2135-2144, pp 2145-2152 and pp. 2153-2160(1963) and Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, pp. 111-222]. 이러한 중합체는 일반적으로 산소 차단성이 중간 정도이며, 즉 이러한 중합체의 산소 투과율은 일반적으로 2 내지 75 cm<sup>3</sup>-mil/100 in<sup>2</sup>-atm-일(day)이다.

펜던트 하이드록실 잔기 및 페녹시에테르 잔기를 갖는 선행 기술의 중합체의 제한된 차단성에 비추어 보면, 산소에 대한 차단성이 높은(즉, 산소 투과율이 5 cm<sup>3</sup>-mil/100 in<sup>2</sup>-atm-일 미만인) 중합체를 제공하는 것이 매우 바람직할 것이다. 무수 환경과 습윤 환경 모두에서 이러한 높은 차단성을 보유하는 중합체가 특히 바람직할 것이다.

한 가지 양태에서, 본 발명은 통상적으로 고체이며, 성형 가능한 열가소성 하이드록시 관능성 폴리에테르아민을 사용하여 산소 민감성 물질을 패키징함으로써 산소 차단층을 제공하여 주변의 산소로부터 상기 물질을 보호하는 방법에 관한 것이다. 폴리에테르아민은 일반적(1)로 나타낸다 :



상기 식에서, A는 각각 독립적으로 2가 아민 잔기이고, B 및 G는 각각 독립적으로 2가 방향족 잔기이고, Y는 각각 2가 산소 또는 황이고, R<sup>1</sup>은 수소, 1가 탄화수소 또는 치환된 1가 탄화수소이고, V 및 V'은 각각 독립적으로 2급 아민 또는 3급 아민이고, w 은 10 내지 400의 전체 수이며, x는 폴리에테르의 산소

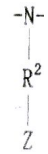
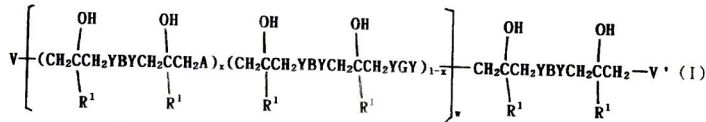


투과율을 일반식 (1)의 반복 단위(여기서, Ar은 비스페놀 A로부터 2개의 하이드록실 잔기를 제거함으로써 생성된 2가 라디칼이다)로 이루어진 폴리에테르의 측정치보다 낮은 값으로 저하시키기에 충분한 수이다.

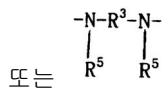
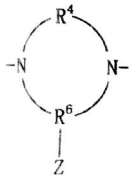
"통상적으로 고체"란 용어는 중합체가 주위 온도(예 : 15 내지 35℃)에서 고체임을 의미한다.

놀랍게도, 폴리에테르아민 중에 A 성분이 존재함으로 인해 열가소성 특징 및 무수 환경과 습윤 환경 모두에서 증가된 산소에 대한 차단성을 갖는 중합체가 생성된다. 폴리에테르아민을 압출시키거나, 성형시키거나 또는 기타 열가소화 수단으로 가공하여 각종 차단 제품을 형성시킬 수 있다.

또 다른 양태에서, 본 발명은 일반식(1)로 나타내는 신규한 초고 차단성 폴리에테르아민에 관한 것이다:



상기 식에서, B, G, R<sup>1</sup>, Y, V, V<sup>1</sup>, w 및 x는 위에서 정의한 바와 같고, A는 각각 독립적으로 일반식 (2),



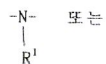
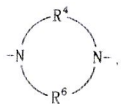
또는 [여기서, R<sup>2</sup>는 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 하이드로카빌렌 또는 치환된 하이드로카빌렌이고, R<sup>3</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 하이드로카빌 또는 치환된 하이드로카빌이고, R<sup>4</sup>는 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌 또는 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-알킬렌이고, R<sup>5</sup>는 각각 독립적으로 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 하이드로카빌 또는 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 하이드로카빌이며, 단 하나 이상의 R<sup>5</sup>는 아미노 잔기를 함유하고, R<sup>6</sup>은 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 3가 지방족 탄화수소(예 : 3가 알칸)이며, Z는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 하이드로카빌아미도이다]으로 나타내는 아미도아민 잔기이다.

본 발명의 목적을 위하여, "하이드로카빌"은 1가 탄화수소(예 : 알킬, 사이클로알킬, 아르알킬 또는 아릴)이고, "하이드로카빌렌"은 2가 탄화수소(예 : 알킬렌, 사이클로알킬렌, 아르알킬렌 및 아릴렌)이다.

추가 양태에서, 본 발명은 필름, 백 및 튜브와 같은 폴리에테르아민으로 가공된 제품 뿐만 아니라 산소 민감성 물질(예 : 식료품 및 의약) 패키징하는데 적합한 별도의 용기에 관한 것이다. 이러한 제품은 성형된 용기, 불투과성 필름 또는 피복물 또는 적층물의 내부 또는 외주 층 또는 동시 압출된 용기의 형태일 수 있다.

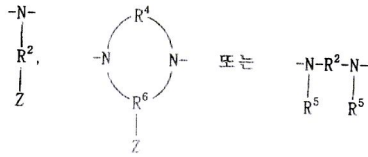
또한, 추가 양태에서, 본 발명은 2가 페놀의 디글리시딜 에테르를 폴리에테르아민을 형성하기에 충분한 조건하에 2개의 수소만을 갖는 아민과 접촉시킴을 포함하여, 하이드록시 관능성 폴리에테르아민을 제조하기 위한 반응성 압출방법에 관한 것이다.

본 발명의 바람직한 양태에서, 일반식(1)로 나타낸 폴리에테르아민의 A는 각각 독립적으로 다음 일반식 (2),

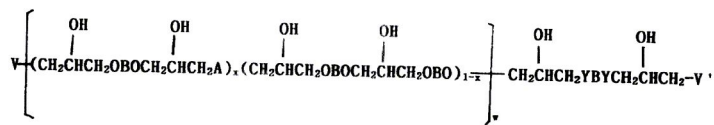


[여기서, R<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬, 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐{여기서, 치환체(들)는 하이드록시메틸, 알킬아미도, 알콕시, 할로, 시아노, 알킬 아미노 및 디알킬아미노를 포함하는 아미도, 아릴콕시, 알킬카보닐 및 아릴 카보닐이고, 하이드록시메틸 및 알킬아미도가 가장 바람직하다}이고, R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌 및 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌{여기서, 치환체(들)는 알킬, 알콕시, 하이드록시메틸, 알킬아미도, 하이드록시페닐 및 알콕시페닐이고, 에틸 및 p-크실릴이 가장 바람직하다}이고, R<sup>4</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌 및 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌{여기서, 치환체(들)는 알킬, 알콕시, 하이드록시메틸, 알킬아미도, 하이드록시페닐이고, 에틸이 가장 바람직하다}이고, R<sup>5</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬, 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐{여기서, 치환체(들)는 하이드록시, 하이드록시메틸 또는 알킬 아미도이고, 하이드록시메틸 및 알킬 아미도가 가장 바람직하다}이며, R<sup>6</sup>은 3가 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 탄화수소(예 : 에탄트리일)이다]중의 하나이고 ; B 및 G

는 각각 독립적으로 카보닐디페닐렌, m-페닐렌, p-페닐렌, 설포닐디페닐렌, p-페닐렌, 이소프로필리덴-디페닐렌, 비페닐렌, 비페닐렌 옥사이드, 메틸렌디페닐렌, 비페닐렌설파이드, 나프탈렌, 비페닐렌시 아노메탄, 3,3'-디알킬디페닐렌-이소프로필리덴, 3,3',4,4'-테트라알킬디페닐렌-이소프로필리덴, 및 기타 명명된 2가 방향족 잔기의 상응하는 알킬 치환된 유도체(여기서, 치환체(들)는 폴리에테르아민을 제조하는데 사용된 반응에서 불활성인 1가 잔기이다)이며 ; w는 10 내지 400의 수이다. 더욱 바람직하게는, A는 다음 일반식



[여기서,  $\text{R}^2$ 는 각각 독립적으로  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$  알킬렌(예 : 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 펜틸렌)이고,  $\text{R}^4$ 는  $\text{C}_2\text{--C}_5$  알킬렌(예 : 에틸렌)이고,  $\text{R}^5$ 는 하이드록시알킬(예 : 하이드록시에틸) 및 알킬아미도 알킬렌(예 : N-메틸아미도에틸렌)이고,  $\text{R}^6$ 는 에탄트리일이며, Z는  $\text{C}_1\text{--C}_5$  알킬아미도(예 : 메틸아미도) 또는 하이드록시알킬(예 : 하이드록시에틸 또는 하이드록시프로필)이다]로 나타내고 ; B 및 G는 이소프로필리덴디페닐렌 또는 비페닐렌이고, R은 수소 또는 메틸이며 ; x는 약 0.2 내지 1의 범위이고 ; w는 10 내지 400의 수이다. 가장 바람직하게는, 폴리에테르아민은 다음 일반식으로 나타내는 것이다 :



상기 식에서, A 및 B는 위에서 정의한 바와 같고, x는 0.5 내지 1이고, w는 10 내지 400의 수이며, V 및

V'은 각각 독립적으로  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N--}$  또는  $\text{HN--}$  과 같은 2급 아민, 또는  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N--CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  또는  $\text{N--}$  과 같은 3급 아민이다.

본 발명에서 사용되는 폴리에테르아민은 2가 페놀의 디글리시딜 에테르 하나 이상을, 2개의 아민 수소를 갖고  $\text{AH}_2$ (여기서, A는 위에서 기술한 바와 같다)로 나타내는 아민과 아민 잔기가 에폭시 잔기와 반응하여 아민 결합, 에테르 결합 및 펜던트 하이드록실 잔기를 갖는 중합체 주쇄를 형성하기에 충분한 조건하에서 접촉시킴으로써 제조하는 것이 적합하다. 본 발명의 제 2측면의 더욱 바람직한 양태에서, 폴리에테르아민은 또한 펜던트 아미도 잔기를 갖는다. 디글리시딜 에테르와 아민이 아민 결합과 펜던트 하이드록실 그룹을 형성하는 반응에 통상적으로 사용되는 조건을 본 발명의 수지를 제조하는데 사용하는 것이 적합하다. 이러한 적합한 조건의 예는 미합중국 특허 제3,317,417호에 제시되어 있다. 그러나, 일반적으로, 공중합체를 포함하는 중합체의 제조방법은 가공된 폴리에테르 중의 미반응 에폭시 그룹이 최소화 되도록 수행한다. 폴리에테르아민 중의 에폭시 그룹을 최소화함으로써, 폴리에테르아민의 본질적인 열가소성 특징을 보유할 수 있다. 이러한 수지를 제조하는데 바람직한 조건은 다음 실시예에 제시되어 있다.

공중합체(즉, 위에서 기술한 일반식에서 x가 1 미만인 경우)의 제조시에는, 아민 이외에 2가 페놀을 사용한다. 이러한 공중합에서는 디글리시딜에테르(들), 아민(들) 및 2가 페놀(들)의 혼합물을 공중합 조건하에 둘 수 있지만, 아민을 도입하기 전 또는 본질적으로 모든 아민이 글리시딜 에테르와 반응한 후에 2가 페놀을 가하는 단계적 첨가공정을 사용하는 것이 종종 바람직하다. 2가 페놀을 글리시딜 에테르와 반응시키는 것이 바람직한 공중합체의 제조에 있어서는, 미합중국 특허 제4,647,648호에 기재된 바와 같은 조건을 사용하여 상기 반응을 촉진시킨다.

2가 페놀의 디글리시딜 에테르는 바람직하게는 비스페놀 케톤(중중 비스페놀 K로 명명됨), 비스페놀 설폰, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 4,4'-이소프로필리덴 비스페놀(비스페놀 A), 4,4'-디하이드록시디페닐메탄, 3,3'-디하이드록시디페닐메탄, 3,4'-디하이드록시디페닐메탄프로필메탄, 비스페놀, 4,4'-디하이드록시디페닐옥사이드, 4,4'-디하이드록시디페닐시아노메탄, 4,4'-디하이드록시비페닐, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 4,4'-디하이드록시디페닐설파이드, 4,4'-디하이드록시디페닐설폰, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 1,4'-디하이드록시나프탈렌, 카페콜, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-아세트아미드, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-에탄올, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-N,N-디메틸아세트아미드, 3,5-디하이드록시페닐아세트아미드, 2,4-디하이드록시페닐-N-(하이드록시에틸)-아세트아미드, 및 미합중국 특허 제3,395,118호, 제4,438,254호 및 제4,480,082호에 기술된 기타 2가 페놀의 디글리시딜 에테르 뿐만 아니라 이러한 글리시딜 에테르 하나 이상의 혼합물이다. 이들 바람직한 디글리시딜 에테르 중에서, 비스페놀-A, 하이드로퀴논 및 레조르시놀의 디글리시딜 에테르가 더욱 바람직하고, 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르가 가장 바람직하다.

바람직한 아민의 예로는 피페라진 및 치환된 피페라진(예 : 2-메틸아미도피페라진 및 디메틸피페라진); 아닐린 및 치환된 아닐린(예 : 4-메틸아미도-아닐린 및 4-메톡시-아닐린, 4-3급-부틸아닐린, 3,4-디메톡시아닐린 및 3,4-디메틸아닐린); 알킬아민 및 치환된 알킬 아민(예 : 부틸아민 및 벤질아민); 알칸올아민(예 : 2-아미노에탄올 및 1-아미노프로판-2-올); 및 방향족 및 지방족 2급 디아민[예 : 1,4-비스(메틸-아미노) 벤젠, 1,2-비스(메틸아미노)에탄 및 N,N'-비스(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민]이 있다.

이들중에서 2-아미노-에탄올이 가장 바람직하다.

또 다른 방법으로, 펜던트 알킬아미도 잔기를 갖는 더욱 바람직한 폴리에테르아민은 알킬아미도 치환체를 갖는 2가 페놀의 디글리시딜 에테르 하나 이상을 하나 이상의 위에서 기술한 아민과 접촉시켜 제조하는 것이 적합할 수 있다.

본 발명의 목적을 위하여, 용어 " 차단 중합체 " 는, 산소 투과율이  $5\text{cm}^3\text{-mil}/100\text{in}^2\text{-atm-일}$  미만, 바람직하게는  $2\text{cm}^3\text{-mil}/100\text{in}^2\text{-atm-일}$  미만, 가장 바람직하게는  $1\text{cm}^3\text{-mil}/100\text{in}^2\text{-atm-일}$  미만인 중합체를 의미한다.

본 발명의 차단 제품(예 : 용기, 필름 및 피복물)은 통상적으로 고체인 열가소성 중합체에 대한 통상적인 가공 기술, 예를 들면, 압출법, 압축 성형법, 사출 성형법, 취입 성형법 및 상기 제품을 제조하는데 통상적으로 사용되는 유사한 제조 기술을 사용하여 폴리에테르아민으로부터 가공한다.

특히 바람직한 양태에서는, 반응물을 미합중국 특허 제4,612,156호에 기재된 조건을 이용하여 압출기 내로 공급한 다음 반응시키는, 추가로 실시예 4에 기술된 반응성 압출 공정으로 폴리에테르아민을 제조하고 조형품으로 가공한다. 이러한 양태에서, 반응물 중 하나 또는 둘 모두의 반응물은 반압출기 속에 공급하기에 앞서 예비 중합체 또는 부분 개선된 수지의 형태일 수 있음을 인지해야 한다.

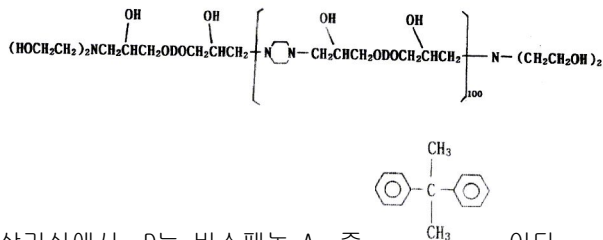
[예시적 양태]

다음 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제시된 것이며, 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석해서는 안된다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 부 및 %는 중량부 및 중량%이다.

[실시예 1]

피페라진/비스페놀 A 중합체

오버헤드 교반기(overhead stirrer) 및 질소 스파지(sparge)가 장착된 100ml들이 수지 케틀 플라스크에 메탄올로 세척한 비스페놀-A(4,4')의 디글리시딜 에테르 7.37g(21.6mmol), 디에틸 에테르로부터 재결정화된 피페라진 1.84g(21.4mmol) 및 디프로필렌 글리콜(DPG)의 메틸 에테르 6ml를 0.5시간동안 교반시키면서 가한다. 생성된 혼합물을 교반시키면서 약 80℃로 가열함으로써 반응 혼합물의 점도 증가에 의해 수반된 140 내지 150℃로서 온도 발열이 야기된다. DPG 1ml 분취량을 첨가하여 혼합물을 교반가능하게 유지시키는 동안 상기 혼합물을 이 온도에서 1시간 동안 유지시킨다. 이 시점에서, 디에탄올 아민 0.05ml를 가하여 잔류하는 모든 에폭사이드 말단 그룹을 캡핑(capping) 시킨다. 이어서, 반응 혼합물을 약 25℃로 냉각시키고 디메틸포름아미드(DMF) 약 50ml로 희석시킨다. 반응 혼합물을 과량의 메탄올/물(1:1 용적비)로 따라 부음으로써 중합체 생성물을 침전시키고, 여과한 다음 공기 건조시킨다. 생성물을 DMF에 재용해시키고, 메탄올/물에 재침전시키고, 여과한 다음 건조시켜 다음 구조식을 갖는 중합체를 8.3g(90%) 수득한다 :

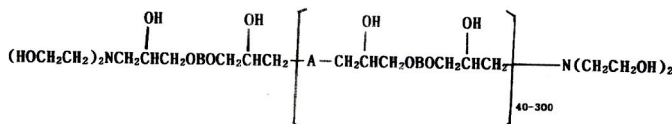


상기식에서, D는 비스페놀-A, 즉  이다.

당해 중합체는 유리전이온도(Tg)가 100℃이고 25℃에서의 DMF 중의 고유점도가 0.85dL/g이다. 산소의 투과에 대한 차단에 대하여 중합체를 시험하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.







[실시예 2]

일반적으로, 실시예 1의 공정을 따라서, 상이한 아민과 2가 페놀을 사용하여 다음 구조식의 폴리에테르아민을 추가로 제조한다 :








Tg, 고유 점도 및 차단성에 대하여 이들 폴리에테르아민을 시험하고 그 결과를 표 1에 나타내었다. 샘플 번호 1 내지 6에서, 성분 A는 표에 나타낸 바와 같이 변화되고, 성분 B는 비스페놀-A로부터 유도된다. 샘플 번호 7 내지 11에서, 성분 A는 피페라진으로부터 유도되고 성분 B는 표에 나타낸 바와 같이 변화된다.

[표 1]

샘플 번호	성분 A	$\eta_{inh}^1$ , dL/g	$T_g^2$ , °C	OTR <sup>3</sup> , Du	RII <sup>4</sup> , %
1		0.85	108°C	1.5	80-90
2		0.55	99	3.4	80-90
3		0.46	86	4.5	56-57
4		0.57	80	0.65	56-57
샘플 번호	성분 B	$\eta_{inh}^1$ , dL/g	$T_g^2$ , °C	OTR <sup>3</sup> , Du	RII <sup>4</sup> , %
5		0.72	55	0.90	72-77
6		0.73	62	0.59	78-82

<sup>1</sup>  $\eta_{inh}$  - 25°C의 디메틸 포름아미드 중에서 측정된 고유점도(dL/g)  
<sup>2</sup>  $T_g$  - 유리전이온도  
<sup>3</sup> OTR - 단위(Dow unit)로 측정된 산소 투과율(cc·mil/100in<sup>2</sup>·atm·일)  
<sup>4</sup> RII - 산소 스트림의 상대 습도

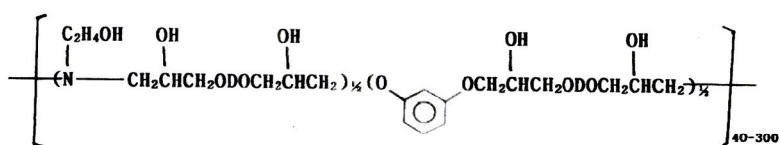
샘플 번호	성분 B	$\eta_{inh}^1$ , dL/g	$T_g^2$ , °C	OTR <sup>3</sup> , Du	RII <sup>4</sup> , %
7		0.85	98°C	1.5	80-90
8		0.64	77	0.38	75-90
9		0.60	125	---	---
10		2.6 <sup>d</sup>	109 $T_g=233$	0.12 <sup>e</sup>	45-55
11		2.9 <sup>d</sup>	86 $T_g=246$	0.04 <sup>e</sup>	69-77

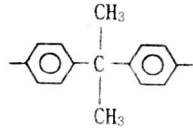
c) 성형시 열 분해됨  
d) 25°C의hexafluoroisopropanol(HFIP) 중에서 측정함  
e) HFIP로부터의 용액 캐스팅 필름; 건조후 약 130°C에서 2시간 동안 어닐링(annealing)됨

표 1에서의 샘플번호 1 내지 4에 대한 산소 투과율(OTR)을 샘플 번호 C에 대한 OTR과 비교해 보면 명백한 바와 같이, 아민 성분(A)를 혼합시키면 중합체의 산소 투과율이 놀라울만큼 상당히 저하된다.

[실시예 3]

실시예 1의 장치 및 일반적인 과정을 이용하여, 프로필렌 글리콜의 페닐 에테르 17ml 중의 에탄올아민(1.099g, 18.0mmol), 레조르시놀(1.982g, 18.0mmol) 및 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(에폭시 당량 중량 = 12.56g, 36.7mmol)의 기계적으로 교반된 혼합물을 질소 대기하에서 110°C로 가열한다. 반응 혼합물을 140°C로 발열시킨 다음 130°C로 냉각시킨 후, 에틸트리페닐포스포늄 아세테이트(메탄올 중 70%, 5ml)를 가하면 온도가 167°C로 발열적으로 승온된다. 용액을 160°C로 냉각시키고, 이 온도에서 45분 동안 교반시킨 후, 디메틸포름아미드를 사용하여 75ml로 희석시킨다. 생성된 용액을 1:1 메탄올/물 혼합물 속으로 따라 부어 백색 고체를 침전시키고, 이를 수집하여 신선한 1:1 메탄올/물중에서 17시간 동안 교반시킨다. 고체를 여과시켜 수집하고, 공기 건조시킨 다음 테트라하이드로푸란 100ml 중에 흡수시킨다. 생성된 용액을 메탄올/물에 다시 가하고 60°C의 진공하에 24시간동안 건조시켜 고체 12.79g을 수득한다. 공중합체는 다음 일반식으로 표시된다 :

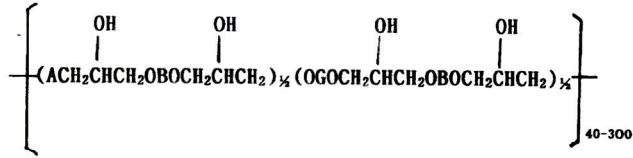




상기 식에서, D는 비스페놀-A, 즉 이다.

본 공중합체를 실시예 1에서와 같이 시험하고 그 결과를 표 2에서 샘플 번호 4로서 나타내었다.

위에서 기술한 공중합 과정과 유사한 방법으로, 몇몇의 추가의 공중합체를 제조하여 시험한 다음, 그 결과를 표 2에서 샘플 번호 1 내지 3으로서 나타내었다. 이들 중합체는 일반적으로 A, B 및 G가 표 2에 정의된 위에서 기술한 구조로 나타낸다 :



[표 2]

샘플 번호	성분 A	성분 B	성분 G	IV, dl/g <sup>1</sup>	T <sub>g</sub> <sup>2</sup> , °C	OPR <sup>3</sup> , DU
1				0.51	82	1.3
2		*		0.52	80	2.4
3				0.49	100	0.78
4		*		0.48	75	1.43

<sup>1</sup> g inh - 25°C의 디메틸포름아미드 중에서 측정된 고유점도 (dl/g)  
<sup>2</sup> T<sub>g</sub> - 유리전이온도  
<sup>3</sup> OPR - 대수 단위로 측정된 산소 투과율(cc·mil/100in<sup>2</sup>·atm·일)

[실시예 4]

비스페놀-A의 액체 디글리시딜 에테르(DER<sup>TM</sup>-332) 및 모노에탄올 아민을 1.0/1.0 몰 비하에서, 약 100rpm에서 작동하는 30mm 베르너-플라이더러(Werner-Pfleiderer) 이축 스크류 압출기의 공급 영역내로 각각 펌핑시킨다. 공급 영역을 65°C로 유지시킨다. 다른 영역은 180°C, 180°C, 185°C, 185°C 및 180°C(다이)로 가열시킨다. 압출기의 배럴(barrel) 중간까지 디에탄올아민을 50g/hr의 속도로 용융된 중합체 속으로 펌핑시켜 분자량을 조절한다. 다이에서 배출되는 고분자량 폴리(아미노 에테르) 스트랜드를 수욕 중에서 냉각시킨 다음 계속해서 펠릿(pellet)으로 절단한다. 이러한 방법으로 제조된 중합체는 표 3에 기재된 바와 같이 용액중에서 제조된 유사한 분자량의 물질보다 연한색이고 실질적인 인성(toughness)이 더 우수하다.

[표 3]

중합체 제조방법	다이나텡(Dynatup) 충격에너지 <sup>1</sup> (파 단 시, ft-lbs.)	황색지수 <sup>2</sup>
용액공정	14(취성/연성)	18.79
반응성 압출공정	84(연성)	2.13

<sup>1</sup> 강하 높이 12in, 중하 중량 138.51lb, 온도 23°C, 직경(+) 0.625in 및 직경 1.25in의 지지되지 않은 샘플 면적을 이용한 ASTM D 3763-86.

<sup>2</sup> ASTM D 1925-70.

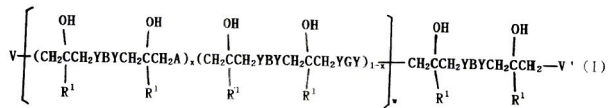
표 3에서 나타낸 데이터로부터 명백한 바와 같이, 반응성 압출 공정으로 용액 공정에 따라 제조한 중합체보다 예상치 않게도 충격강도가 높고 색상이 연한 중합체가 생성된다.

## (57) 청구의 범위

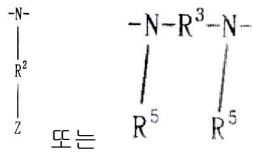
### 청구항 1



일반식 (1)의 성형가능한 열가소성 폴리에테르아민.



상기 식에서, A는 각각 독립적으로 피페라진, 치환된 피페라진, 또는 일반식



의 그룹[여기서,  $\text{R}^2$ 는  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$  하이드로카빌렌 또는 치환된 하이드로카빌렌이고  $\text{Z}$ 는  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  하이드로카빌아미도이거나,  $\text{R}^2$ 는  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  알킬렌, 치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  알킬렌, 페닐 또는 치환된 페닐이고  $\text{Z}$ 는 알콕시, 하이드록시알킬 또는 알킬아미도이며, 단  $\text{R}^2$ 가 페닐 또는 치환된 페닐인 경우, 하이드록시알킬은 하이드록시메틸이고 ;  $\text{R}^3$ 은  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  하이드로카빌렌 또는 치환된 하이드로카빌렌이며 ;  $\text{R}^5$ 는 각각 독립적으로  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  알킬, 치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  알킬, 페닐 또는 치환된 페닐(여기서, 치환기는 하이드록시, 하이드록시 메틸 또는 알킬아미도이다)이다]이고, B 및 G는 각각 독립적으로 2가 방향족 잔기이고, Y는 각각 독립적으로 2가 산소 또는 황이고,  $\text{R}^1$ 은 수소, 1가 탄화수소 또는 치환된 1가 탄화수소이고, V 및 V'은 각각 독립적으로 2급 아민 또는 3급 아민이고, w는 10 내지 400의 전체 수이며, x는 폴리에테르아민의 산소 투과율이  $5\text{cm}^3\text{-mil}/100\text{in}^2\text{-atm}(\text{O}_2)\text{-일}$  [ $2.25 \times 10^{-7}\text{cm}^3\text{-mm}/(\text{m}^2\text{-s.kPa})$ ] 미만하도록 충분히 높은 수이다.

## 청구항 2

제1항에 있어서,  $\text{R}^1$ 이 수소 또는 메틸이고,  $\text{R}^2$ 가 알킬렌이고,  $\text{R}^5$ 가 알킬 또는 치환된 알킬이고, B 및 G가 각각 독립적으로 아릴렌, 아릴렌알킬리덴아릴렌, 아릴렌의 알킬 치환된 유도체 또는 아릴렌알킬리덴아릴렌의 알킬 치환된 유도체이고, Y가 2가 산소이며, x가 0.2 내지 1인 폴리에테르아민.

## 청구항 3

제2항에 있어서, V 및 V'이 독립적으로 하이드록시알킬아미노 또는 비스(하이드록시알킬)아미노, 피페리디닐 또는 피페라지닐이고, x가 0.5 내지 1인 폴리에테르아민.

## 청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 2가 페놀의 디글리시딜 에테르와 분자당 2개만의 아민 수소를 갖는 아민과의 반응 생성물인 폴리에테르아민.

## 청구항 5

제4항에 있어서, 2가 페놀이 비스페놀-A, 하이드로퀴논 또는 레조르시놀이고, 아민이 치환되지 않거나 치환된 피페라진, 치환된 아닐린, 치환된 알킬아민 또는 알칸올아민인 폴리에테르아민.

## 청구항 6

제5항에 있어서, 2가 페놀이 비스페놀-A이고, 아민이 2-아미노에탄올인 폴리에테르아민.

## 청구항 7

제1항에 있어서, 2가 페놀의 디글리시딜 에테르, 분자당 단지 2개의 아민 수소를 갖는 아민 및 2가 페놀의 공중합체성 반응 생성물인 폴리에테르아민.

## 청구항 8

제7항에 있어서, 비스페놀-A 또는 레조르시놀의 디글리시딜 에테르, 2-에탄올아민 또는 피페라진, 및 레조르시놀 또는 비스페놀-A의 반응 생성물인 폴리에테르아민.

## 청구항 9

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 차단 용기, 차단 필름 또는 차단 피복물의 형태인 폴리에테르아민.

## 청구항 10

2가 페놀의 디글리시딜 에테르를 아민 수소를 2개만 갖는 아민과 압출기 속에서 반응시킴으로써 당해 아민의 아민 잔기가 디글리시딜 에테르의 에폭시 잔기와 반응하여 폴리에테르아민을 형성하도록 하는 것을 포함하는, 제1항에 따르는 폴리에테르아민의 제조방법.

## 청구항 11

제10항에 있어서, 2가 페놀을 반응 혼합물에 첨가하는 것을 추가로 포함하는 방법.

## 청구항 12

산소 민감성 물질을 제1항에 따르는 폴리에테르아민 또는 제10항에 따르는 방법으로 제조된 폴리에테르아민 속에 밀폐시키는 단계를 포함하는 패키징(packaging) 방법.