

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08G 63/688
D01F 6/62

(45) 공고일자 1997년04월 10일
(11) 공고번호 특1997-0004931

(21) 출원번호	특1991-0021568	(65) 공개번호	특1993-0010113
(22) 출원일자	1991년11월28일	(43) 공개일자	1993년06월22일

데이진 리미티드 판원 광

일본국 오사카 오사카시 쓰오구 미나미홈마찌 1-쵸메 6-7

(73) 특허권자

일본국 오사카 오사카시 쓰오구 미나미홈마찌 1-쵸메 6-7

(72) 발명자

노리쓰구 사이끼

일본국 에히메 마쓰야마시 미나미요시다쵸 2750-1-46

도시쓰구 마쓰끼

일본국 에히메 마쓰야마시 미나미요시다쵸 1413-3-14

마사유키 하야시

(74) 대리인

박장원

심사관 : 이재웅 (책자공보 제4932호)

(54) 폴리에스테르 블록 공중합체 및 이들로 구성된 탄성사

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

폴리에스테르 블록 공중합체 및 이들로 구성된 탄성사

[발명의 상세한 설명]

[발명의 목적]

[발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래 기술]

본 발명은 신규의 폴리에스테르 블록 공중합체 및 이들로 구성된 탄성사에 관한 것이다. 보다 구체적으로 말하자면, 본 발명은 우수한 탄성회복성능 및 높은 내광성과 내염소성을 가진 폴리에스테르-폴리에스테르블록 공중합체, 및 이 블록 공중합체를 사용하여 형성된 탄성사에 관한 것이다.

현재 폴리에스테르 블록 공중합체가 열가소성을 특징으로 한 엘라스토마인, 성형수지로서 사용되며 이와같은 폴리에스테르 엘라스토마가 두 종류; 즉, 폴리에테르 에스테르 블록 공중합체 및 폴리에스테르 에스테르 블록 공중합체로 구성된다고 알려져 있다.

폴리에테르 에스테르 블록 공중합체는 폴리테트라메틸렌 글리콜과 같은 지방족 폴리에테르 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트 방향족 폴리에스테르로 이루어진다. 이러한 중합체는 열가소성이며 고결점속도 및 고내열성을 가지며, 따라서 널리 사용된다. 그럼에도, 이러한 중합체는 산화반응에 대한 내성이 매우 낮은 결점이 있다. 예를들어, 이러한 중합체가 안정화제의 부존재하에 제조되고 성형된다면, 표면이 미끈해지며 수개월내에 균열이 발생한다. 즉, 이러한 중합체는 실제 안정화제의 도움으로 비로서 사용될 수 있다.

그러나, 안정화제의 첨가는 여러가지 문제점을 발생시키며 ; 예를들어, 고온에 유지된 성형체가 냉각된다면, 안정화제가 표면에 배어나오며 성형체는 때로 흐린듯이 보이고, 그 상업적 가치가 감소하게 된다. 또한, 성형체가 NOx의 존재하에 사용된다면, 그의 황변색이 때로 발생되며, 그의 상업적 가치가 거듭 감소된다. 더구나, 의료적 응용에 있어서, 쉽게 추출되는 안정화제의 존재가 바람직하지 못하다는 것이 명백하다.

지방족 폴리에스테르 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 같은 방향족 폴리에스테르로 이루어진 블록 공중합체가 폴리에스테르 에스테르 블록 공중합체 알려져 있다. 이러한 중합체의 산화반응 내성은 폴리에테르 에스테르 공중합체 보다 높지만, 그 중합체는 가수분해 내성이 열악하다는 결점이 있다. 산화반응 내성을 증진시킬 수 있는 안정화제가 알려져 있지만 가수분해 내성을 증진시킬 수 있는 안정화제가 없기 때문에 가수분해 내성을 증진시키는 것이 어렵다고 생각된 바 있다. 또한, 중합체의 산화반응 내성이 폴리에테르 에스테르 공중합체보다 높지만, 산화반응 내성은 아직 만족스럽지 못하고, 따라서 안정화제가 사용되어야 한다.

스판덱스사는 그것이 우수한 탄성회복 성능을 갖고 있으므로 탄성사로서 사용된 바 있으며, 폴리에스테르블록 공중합체로 구성된 탄성사는 최근에 제한된 응용분야에서 사용된 바 있다. 그러나, 스팅덱스사는 열악한 내습열성 때문에, 폴리에스테르 섬유와 스팅덱스사의 혼합직물은 염색이 곤란하며,

광조사하에 쉽게 황변색이 발생하고, 스판덱스사는 그것이 열악한 내염소성을 가지므로 수영복등에 만족스럽게 사용되지 못한다는 결정이 있다. 따라서, 스판덱스사의 실제 사용은 매우 제한적이다.

이들 결정을 극복하기 위하여, 상기 언급된 폴리에스테르 블록 공중합체를 사용하여 탄성사를 제조하는 것에 대한 다양한 연구가 수행된 바 있으나, 단지 개선된 내습열성을 가진 폴리에테르 에스테르 공중합체된 탄성사가 실제 사용된 바 있다. 이와 같은 사실은 얻어진 모든 탄성사가 열등한 스판덱스 성능, 특히 열악한 탄성 회복성을 가지고 있기 때문이나, 이러한 결정을 극복한다면, 폴리에스테르 블록 공중합체의 우수한 특성이 이용될 수 있을 것이며 스판덱스사의 결정없는 탄성사가 얻어질 것이다.

탄성사의 특성, 이를테면 내광성 및 내염소성은 실제 연질 세그먼트의 종류에 의하여 결정되며, 따라서 스판덱스사의 것과 다른 신규의 연질 세그먼트가 필요하다.

연질 세그먼트로서 폴리에스테르로 이루어진 이전에 연구된 폴리에스테르 에스테르 블록 공중합체는 중합체 자체의 제조가 어렵고 탄성사의 성능이 또한 열악하므로 섬유로서 실제 사용된 바 없으며, 중합체 형성에 의하여 특성이 나타나지만, 결정이 또한 명백히 들어나고 이것은 실제 사용을 방해한다. 예를들어, 미국 특허 제3,037,960호의 명세서에서는 50°C 이하의 용점을 가진 폴리에스테르 및 200°C 이상의 용점을 가진 폴리에스테르로 이루어지며, 일반식-(R'COORCO)(-R)는 방향족 디올잔기를 나타냄)으로 표시된 폴리에스테르 블록 공중합체를 기재하고 있다. 이 미국 특허 명세서에서 블록 공중합체가 색조 안정성, 광안정성, 및 산화 안정성에서 스판덱스사보다 우수하며, 산화 안정성에서 폴리에테르보다 우수하다는 사실을 교시하고 있다. 이 미국 특허의 발행이래 거의 30년이 지나갔지만, 블록 공중합체가 실제 사용된 바 없다. 이에 대한 이유는 특허 명세서의 실시예로부터 (1) 가수분해 내성이 열악하고, (2) 인장회복이 스판덱스사보다 낮고, (3) 강도가 낮다는 사실로 해석된다. 또한, 미국 특허 제4,031,165호의 명세서에서는 지방족 폴리에스테르 및 방향족 폴리에스테르로 이루어진 폴리에스테르 블록 공중합체를 기재하고 있으나, 중합체가 섬유형태로 사용될 때, 낮은 가수분해 내성의 문제점이 발생한다고 생각된다. 미국 특허 제3,446,779호의 명세서에서는 헥사메틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트/지방족 디카르복실산 코폴리에스테르 및 폴리메틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 폴리에스테르 블록 공중합체를 기재하고 있으며, 이는 본 발명의 블록 공중합체와 유사하나, 이러한 블록 공중합체가 또한 실제 사용된 바 없다. 개시된 방법에 따라, 사슬 확장제를 통하여 두개의 중합체를 결합시키며, 사슬 확장제가 중합체 사슬에 포함되므로, 가수분해 내성 및 탄성 회복성이 저하된다고 생각된다.

실제 사용이 억제되는 또다른 이유는 성형 또는 스피닝 단계에서 탄성회복 및 접착내성이 저속 조건이라는 것이다. 즉, 특히 섬유형태로 양호한 탄성회복을 가진 제품을 얻으려고 시도한다면, 접착이 발생하며 실이 사출될 수 없다.

상기에 지적된 바와 같이, 때로 연질 성분으로서 사용된 폴리에테르, 예를들어, 폴리테트라메틸렌 글리콜은 매우 열악한 산화반응 내성, 저 내광성 및 내염소성등을 가지나, 이들 단점들은 안정화제의 사용에 의하여 극복될 수 있다. 그럼에도, 안정화제의 사용은 산화질소(NOx) 또는 구리이온에 의한 변색과 같은 문제점을 유발시키며, 추가로, 안정화제가 사용될 때조차, 만족스러운 내광성 또는 내염소성이 얻어질 수 없다. 스판덱스사의 경우에, 지방족 폴리에스테르가 내염소성을 증가시키기 위하여 연질 성분으로서 사용되나, 이러한 경우, 흰곰팡이 및 가수분해가 발생된다. 따라서, 흰곰팡이 및 가수분해의 문제점이 해결될 수 있다면, 이러한 실의 응용분야가 확대될 것이며, 그 내구성은 증가될 것이다.

종래의 기술 및 문제점이 실례로서 탄성사에 관하여 상기에 기재된 바 있으나, 성형제품 및 필름에서도 유사한 문제점이 제기된다. 구체적으로 필름은 실제 섬유와 동일한 것으로 간주될 수 있다. 여러가지 경우에 성형제품에 대하여 탄성회복 성능이 필요치 않으나, 안정화제가 사용되기 때문에, 안정화제의 표출과 같은 문제점이 제기된다. 따라서, 안정화제를 사용하지 않고 사용될 수 있는 엘라스토마의 개발이 바람직하다.

본 발명의 일차목적은 우수한 산화반응 내성(내광성, 내염소성등) 및 가수분해 내성을 가진 연질성분을 사용함으로써, 양호한 탄성 회복성을 가진 블록 공중합체를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 직물제조에 일반적으로 채택된 온도를 제외시킬 수 있는 내열성을 가지며, 이러한 저리온도에서 필라멘트의 접착이 발생되지 않는 특성을 가진 탄성사를 제공하는 것이다.

[발명이 이루고자 하는 기술적 과제]

이전의 목적을 성취하는데 우수한 산화반응 내성을 가진 연질성분으로서 폴리에스테르를 선택하려할 때, 공지의 지방족 폴리에스테르는 매우 신속히 가수분해되며 실제 사용될 수 없기 때문에, 본 발명자들은 이 문제에 연구를 집중하였고, 그결과 방향족 폴리에스테르가 사용될 수 있다는 것을 발견하였다. 이와 같은 사실은 저온, 예를들어 빙점이하에서 특성이 때로 불필요하다는 점에서 유용하다. 이러한 지견을 기초로, 반복 연구하였고, 벤젠디카르복실산 및 긴사슬 글리콜로 구성된 폴리에스테르가 사용될 수 있다는 것을 발견하였다. 열악한 내습열성 및 열악한 황변색 내성, 즉 스판덱스의 결정을 개선시키기 위한 경질성분으로서 폴리에스테르가 선택되었다. 또한, 이러한 조합물의 탄성 회복성을 증가시키는 방법을 연구하였고, 그결과 특정 폴리에스테르 및 또다른 특정 폴리에스테르 사이의 반응에 의하여 얻어진 블록 공중합체가 연질 세그먼트가 증가된 부위에서 고탄성 회복성 및 고내열성을 가질 수 있다는 것을 발견하였다.

[발명의 구성 및 작용]

본 발명의 일례와 따라, 연질 세그먼트(A)의 산 주성분으로서 벤젠디카르복실산 및 글리콜 주성분으로서 히드록실기 사이에 탄소원자 5-12개의 지방족 디올로 이루어진 폴리에스테르 세그먼트 30-90중량% 및 경질 세그먼트(B)의 산 주성분으로서 방향족 디카르복실산 및 글리콜 주성분으로서 에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜 또는 1,4-시클로헥산 디메탄올로 이루어진 폴리

스테르, 세그먼트 70-10중량%로 이루어지며 여기서 (i) 적어도 0.6의 고유정도를 가진 폴리에스테르가 연결 세그먼트인 폴리에스테르 세그먼트(A)로 구성된 성분의 중축합에 의하여 형성될 때, 얻어진 폴리에스테르의 용점이 50°C 이하이며 또는 얻어진 폴리에스테르가 비정질이고, (ii) 적어도 0.6의 고유정도를 가진 폴리에스테르가 경질 세그먼트인 폴리에스테르 세그먼트(B)로 구성된 성분의 중축합에 의하여 형성될 때, 폴리에스테르의 용점이 180°C 이상인, 고유정도가 적어도 0.6인, 폴리에스테르 블록 공중합체가 제공된다.

본 발명의 또다른 일예에 따라, 이러한 폴리에스테르 블록 공중합체를 사용하여 형성된 탄성사가 제공된다.

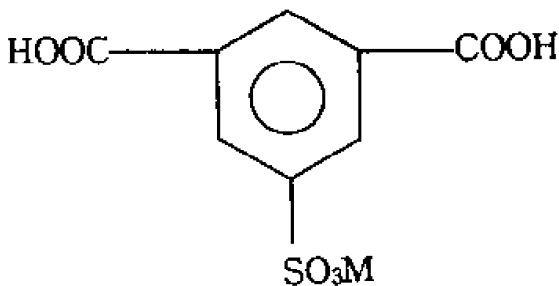
본 발명의 폴리에스테르 세그먼트(A)의 구성물은 주로 벤젠디카르복실산으로 구성된 산성분 및 주로 히드록실기 사이에 탄소원자수 5-12개인 지방족 디올로 구성된 글리콜 성분이다. 본 발명에서 사용된 용어 주로 구성된이란 산 또는 글리콜 주성분의 함유량이 적어도 70몰%이며 ; 즉, 다른 성분이 30몰%까지의 양으로 함유될 수 있다. 벤젠디카르복실산으로서, 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산이 언급될 수 있으나, 통상적으로 이소프탈산이 가장 빈번히 사용된다. 결정성을 조절하기 위하여, 이소프탈산이 때로 테레프탈산 또는 프탈산과 공중합되며, 이러한 조절을 위하여, 테레프탈산이 30몰%까지의 양으로 사용된다.

히드록실기 사이에 탄소원자수 5-12개의 지방족 디올로서, 탄소원자수 6-12개의 폴리메틸렌 글리콜 및 이 폴리메틸렌 글리콜의 메틸렌 사슬의 수소원자가 메틸 또는 에틸기로 치환된 디올이 언급될 수 있다. 예를들어, HOCH₂CH(CH₂)₆OH, HOCH₂CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂OH 및 HOCH₂CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂OH가 사용될 수 있다.

벤젠디카르복실산 및 히드록실기 사이에 탄소원자 5-12개인 디올 이외에 공중합되는 성분은 특히 제한되지 않으며 다양한 특성을 개선하는데 다양한 성분이 공중합될 수 있다. 예를들어, 저온에서 탄성회복성을 개선하기 위하여 지방족 디카르복실산 또는 지방족 폴리에테르가 공중합될 수 있으며, 또는 이온성 염료와 염색성을 개선하기 위하여, 이온성 염료와 친화성 있는 작용기를 가진 화합물이 공중합될 수 있다. 지방족 디카르복실산으로서, 예를들어 탄소원자수 6-12개인 α,ω-디카르복실산이 언급될 수 있으며, 일반적으로 공중합 되는 양의 30몰%까지 특히 10-30몰%이다. 이러한 공중합 반응 양에서, 가수분해 내성의 저하가 사소하며, 0°C에 근접한 온도에서 탄성회복성이 크게 증가된다. 동일 목적을 위하여 사용된 폴리에테르로서, 폴리에테트라메틸렌 글리콜이 언급될 수 있다. 폴리에테트라메틸렌 글리콜의 혼입량은 30중량%까지가 바람직하다. 그 양이 이것보다 크다면, 폴리에테르 에스테르 블록 공중합체의 경우에는 많은 양의 안정화제가 사용되어야 하며, 따라서 탄성회복성이 때로 열악하게 된다.

이온성 염료와 친화성이 있는 작용기를 가진 화합물로서, 양이온성 염료에 대하여 전체 폴리에스테르 블록 공중합체를 구성하는 디카르복실산 성분을 기초로 다음 식으로 표시된 술폰산 염화합물 0.5-5몰%, 바람직하게는 1-3몰%의 양으로 사용될 수 있다 :

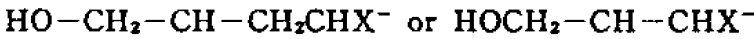
화학식 1



상기 식에서 M은 금속 또는 사차 포스포늄기를 나타낸다. 금속 M으로서, Na, Li 및 K가 바람직하며, 사차 포스포늄기로서, 테트라부틸 포스포늄기, 부틸트리페닐 포스포늄기 및 테트라페닐 포스포늄기가 바람직하다. 보다 구체적으로 말하자면, 바람직하게는 5-나트륨 술포이소프탈산, 5-테트라부틸포스포늄 술포이소프탈산 및 그의 디메틸 에스테르가 사용된다.

음이온성 염료에 대하여, 예를들어 다음 식으로 표시된, 사차 포스포늄기를 가진 디올 화합물 0.5-5몰% 바람직하게는 1-3몰%의 양으로 사용될 수 있다 :

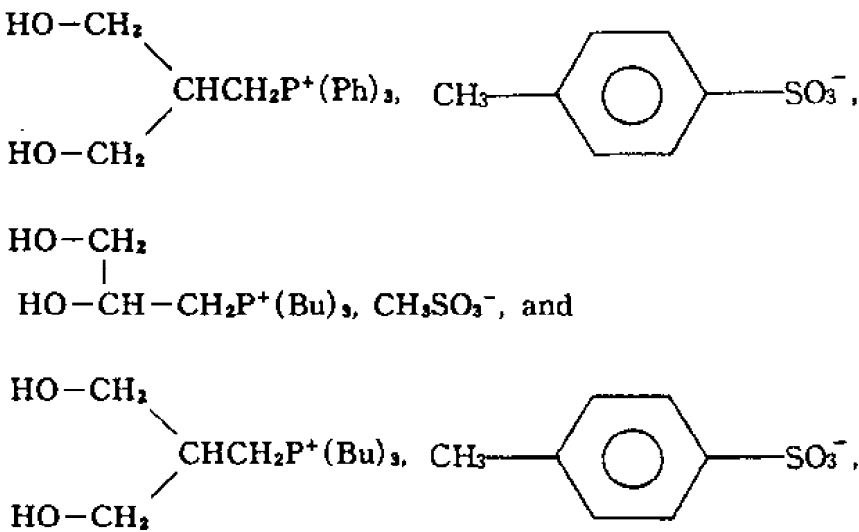
화학식 2



상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃는 각각 탄화수소기, 바람직하게는 부틸기 또는 페닐기를 나타내며, X⁻는 술폰산 음이온, 바람직하게는 p-톨루엔-술폰산 음이온 또는 메틸술폰산 음이온을 나타낸다.

보다 구체적으로, 다음 화합물이 사용되는 것이 바람직하다 :

화학식 3



상기 화합물이 연질 세그먼트에 도입되는 것이 바람직하나, 경질 세그먼트에만 또는 연질 및 경질 세그먼트 모두에 도입될 수 있다.

폴리에스테르 세그먼트(A)를 구성하는 성분의 중합에 의하여 얻어진, 고유점도 적어도 0.6의 폴리에스테르(A')는 50°C 이하의 용점을 가져야만 하고 또는 비정질이어야 한다. 용점이 이 수준보다 높다면, 의도된 탄성회복성을 가진 중합체가 얻어질 수 없다. 탄성회복성의 관점에서, 검과 유사한 비정질 중합체가 특히 바람직하다.

폴리에스테르(A')는 통상의 제조방법에 따라 제조된, 고유점도 적어도 0.6의 폴리에스테르 형태로 사용된다. 후속 블로킹 반응의 관점에서, 티타늄 또는 주석 촉매 존재하에 폴리에스테르를 합성하는 것이 바람직하다. 이러한 사실은 블로킹 반응이 260°C를 초과하지 않는 비교적 낮은 온도에서 수행된 후, 인산등에 의하여 반응이 중지될 수 있기 때문이다. 고유점도가 0.8-1.3인 것이 바람직하다. 고유점도가 너무 낮다면, 얻어진 엘라스토타의 성형제품 또 실, 예를들어 탄성사의 강도가 때로 감소되며, 고유점도가 너무 높다면, 후속 블로킹 반응이 유연하게 진행되지 못한다. 본 발명에서 언급된 고유점도는 0-클로로페놀에서 35°C에 측정된 것이다.

폴리에스테르 세그먼트(B)를 구성한 성분의 중합에 의하여 얻어진, 고유점도 적어도 0.6의 폴리에스테르(B')는 통상의 방법에 의하여 제조된다. 바람직하게도, 이러한 폴리에스테르는 또한 티타늄 또는 주석촉매 존재하에 합성된다. 폴리에스테르(B')는 고유점도가 0.6-1.5, 바람직하게는 0.8-1.3이다. 폴리에스테르(B')의 용점은 적어도 180°C, 바람직하게는 200-260°C이다. 보다 구체적으로, 테레프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산 또는 4,4'-디페닐-디카르복실산과 같은 방향족 디카르복실산, 및 에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜 또는 시글로hexan 디메탄올의 폴리에스테르가 언급될 수 있다. 폴리에스테르 블록 공중합체가 양호한 탄성회복성을 가진 섬유 형태에 사용되는 경우, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 및 폴리테트라메틸렌 테레프탈레이트가 선택되며 연질 세그먼트의 양이 적어도 70%인 부위에서 내열성 및 탄성 회복성의 관점에서 다른 방향족 폴리에스테르 보다 바람직하게 사용된다.

본 발명의 폴리에스테르 블록 공중합체는 상기 언급된 연질 세그먼트인 폴리에스테르 세그먼트(A)

및 경질 세그먼트인 폴리에스테르 세그먼트(B)로 이루어진다.

폴리에스테르 세그먼트(B)에 대한 폴리에스테르 세그먼트(A)의 중량비는 30/70-90/10, 바람직하게는 75/25-85/15이다. 이러한 폴리에스테르 세그먼트(A)/폴리에스테르 세그먼트(B)의 비는 단일 필라멘트 섬유 약 20데니어인 실의 형태로 폴리에스테르 블록 공중합체를 메탄올내 메틸아민의 40% 용액에서 농도 1g/100ml에서 8시간동안 40℃에 처리할 때 남은 고체 잔사의 양을 기초로 측정될 수 있다.

본 발명에서, 폴리에스테르(A')와 폴리에스테르(B')를 에스테르 교환 반응(블로킹 반응)에 수행시킨다. 폴리에스테르(B')에 대한 폴리에스테르(A')의 중량비를 30/70-90/10, 바람직하게는 50/50-85/15로 조절한다. 폴리에스테르(A')의 비율이 이 범위이하라면, 블록 공중합체의 효과가 낮다.

예를들어, 탄성 회복능이 만족스럽지 못하며 연화도가 열악하다. 폴리에스테르(A')의 비율이 상기 언급된 범위를 초과한다면, 결정도가 열악하며 성형이 곤란하게 된다. 블록 공중합체가 섬유에 대하여 사용될 때, 상기 언급된 범위가 70/30-90/10이 바람직하며, 특히 75/25-85/15이다. 상기 범위를 넘어서, 만족스러운 탄성회복 성능을 가진 섬유가 얻어질 수 없다.

본 발명에서, 폴리에스테르(A') 및 폴리에스테르(B')를 상기 언급된 중량비에서 용융 반응시킨다. 이러한 용융반응의 진행도가 매우 중요하지만 간단히 측정될 수 없다. 그럼에도, 형성된 폴리에스테르 블록 공중합체의 용점은 출발물질인 고유점 폴리에스테르(B')의 용점보다 2-40℃ 정도 낮아야 한다. 특히 섬유에 사용되는 경우, 용융반응의 진행도는 섬유의 200% 신장후 탄성회복성이 적어도 85%, 특히 적어도 90%이며, 130℃에서 수행된 열처리중 접착이 발생되지 않도록 결정되는 것이 바람직하다. 이들 조건은 중합체 조성, 각 폴리에스테르의 고유점도, 촉매종류, 촉매량, 반응온도, 및 반응압력에 따르며, 따라서 이들 인자는 일정수준에서 유지되고 반응시간을 변화시키며, 필요한 중합체를 제공하 조건에 대하여 조사한다. 다른 수단으로서, 중합체의 유백체, 이를테면 탈광액제의 부존재하에 반응시키는 방법이 언급될 수 있으며, 중합체가 투명해지는 점이 종말점을 측정하는데 사용된다. 이 방법은 반응조건이 변화될 때조차, 상응하는 반응종말점이 측정될 수 있다는 점에서 유용하다. 일반적으로, 반응은 중합체가 투명해지는 지점부터 5분 이내에 중지된다.

블로킹 반응은 배치로 또는 연속방식으로 수행될 수 있다. 예를들어, 폴리에스테르(A')를 중합반응에 의하여 형성시키고, 고유점도가 상승될 때, 별도로 형성된 폴리에스테르(B')를 폴리에스테르(A')에 첨가시키고 반응시키는 방법, 및 폴리에스테르(A') 및 (B')를 별도로 중합반응에 의하여 형성시키고 연속 반응기로 공급하는 방법이 채택될 수 있다. 반응은 일반적으로 대기압 또는 감압하에 230-260℃에서 수행된다. 온도가 너무 낮다면, 폴리에스테르(B')가 쉽게 용해되지 않으며 온도가 너무 높다면, 반응을 중지시키기가 어려우나, 반응 생성물이 연속 방법에서처럼 즉시 냉각될 수 있는 경우, 반응온도가 추가로 상승될 수 있다. 후속 스피닝 단계에서 물리적 특성의 감소를 억제하기 위하여, 바람직하게는 인산, 아인산, 페닐포스포산 또는 페닐 아포스포산과 같은 산이 반응을 중지시키는데 첨가된다. 산은 일반적으로 촉매 금속몰당 약 1-약 10몰의 양으로 첨가된다.

본 발명의 또다른 유형에 따라, 얻어진 폴리에스테르 블록 공중합체를 섬유로 뽑는다. 스피닝 방법은 구체적으로 제한되지 않으나, 일반적으로, 용융 스피닝 방법이 채택된다. 용융 스피닝 방법에 따라, 통상의 방법에 의하여 용융된 중합체를 방적돌기로부터 압출하여 압축물을 냉각시켜 취득한다. 압출속도에 대한 취득속도의 비율이 증가된다면, 신장율이 감소된다. 신장율이 감소된다. 따라서, 취득속도는 목적 용도에 따라 적절히 결정된다. 블로킹 반응에 의하여 야기된 열화를 억제하기 위하여, 바람직하게는 용점이 270℃ 이하, 특히 260℃ 이하이다.

많은 경우에 뽑은 섬유를 직접 사용하나, 여러가지 경우에, 뽑은 섬유를 열처리 또는 연신시킨다. 열처리 온도는 일반적으로 130-180℃이며, 연신은 일반적으로 상온 -70℃에서 수행된다. 3-6의 연신율이 통상적으로 채택된다.

바람직하게도, 얻어진 탄성사에서, 200% 신장후 탄성회복성은 적어도 90%이며 필라멘트의 접착은 열처리가 130℃에서 10분간 수행될 때조차 발생되지 않는다. 여러가지 경우에, 탄성회복성이 열악하며 또는 접착이 발생되며, 이것은 블록 공중합체의 생성을 위한 부적합한 조건의 이용 때문이다. 예를들어 반응시간이 너무 길다면, 내열성이 저하되며 실에서 접착이 발생된다. 반응시간이 너무 짧다면, 탄성회복성이 열악하며 실의 필라멘트가 방출될 수 없다. 또한, 때로 에스테르 교환반응이 스피닝 단계에서 과도하게 진행되며, 반응시간이 너무 길때 관찰될 것과 동일한 반대결과가 얻어진다. 그럼에도, 이전의 요인이 적절히 고려된다면 목적 섬유가 얻어질 수 있다.

본 발명의 폴리에스테르 블록 공중합체는 상기 언급된 탄성사뿐만 아니라 다양한 제품에 사용될 수 있다. 예를들어, 폴리에스테르 블록 공중합체는 필름으로 형성되며 포장필름 또 액체 또는 혈액 주입관용으로 사용된다. 더구나, 사출성형수지로서, 폴리에스테르 블록 공중합체는 자동차 범퍼와 같은 충격흡수체, 및 연질병으로 사용될 수 있다. 압출성형 분야에서, 폴리에스테르 블록 공중합체는 튜브 및 전기 와이어 코팅등을 성형하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 폴리에스테르 블록 공중합체가 이들 분야에 적용될 때, 우수한 광안정성이 얻어지며, 안정화제가 혼입되지 않으므로 표출되지 않으며, 표면은 흐리게 되지 않으며, 거의 흰곰팡이 발생이 야기되지 않으며, 생물학적 손상이 감소되고, 우수한 위생효과가 성취된다. 본 발명에 따라, 공지의 탄성사, 이를테면 스판덱스와 비교할만한 탄성회복성능 및 공지의 탄성사보다 우수한 광안정성 및 내 염소성을 가진 탄성사를 얻을 수 있다. 안정화제가 사용되지 않을 때조차, 본 발명의 탄성사가 우수한 광안정성을 가지며, 따라서, 탄성사는 염색단계 또는 세척단계(특히 건조세척단계)에서 안정화제의 제거방지에 주의를 기울일 필요가 없다는 점에서 유용하다.

특히, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리테트라메틸렌 테레프탈레이트가 경질 세그먼트에 사용되는 경우에, 연질 세그먼트의 양이 70중량% 이상으로 증가될 때조차, 비점착성 및 고탄성 회복성을 가진 탄성사가 얻어질 수 있다. 이와 같은 사실은 가장 놀랄만한 것이며, 이 효과가 폴리에스테르 세그먼트의 특정조합때문이라고 생각된다.

본 발명은 이온성 염료와 쉽게 염색가능한 폴리에스테르 블록 공중합체가 쉽게 얻어질 수 있다는 것을 특징으로 한다. 즉, 이온성 염료와 친화성이 있는 작용기를 가진 화합물이 선택적으로 연질 세그

먼트로 선택적으로 도입될 수 있기 때문에, 경질 세그먼트에서 결정성 또는 융점의 감소가 억제될 수 있으며 내열성의 저하가 방지될 수 있다.

안료, 염료, 안정화제, 충전제, 개질제, 방출제 및 방염제와 같은 첨가제가 본 발명의 폴리에스테르 블록 공중합체로 혼입될 수 있다. 탄성사는 직접 또는 다른 나일론 또는 폴리에스테르 섬유와 피복될 때 사용될 수 있다.

본 발명은 다음 실시예에 관련하여 상세히 기재될 것이다. 실시예에서, 모두 부는 중량에 의한다.

실시예 1

디메틸 이소프탈레이트 70부, 디메틸 테레프탈레이트 12부, 데칸디카르복실산 40부 및 헥사메틸렌 글리콜 150부의 혼합물을 티타늄 테트라부톡시드 0.07부와 다같이 가열하였고 부산물로서 형성된 메탄올 및 물을 제거하였다. 그후, 반응 생성물을 압력감소가 가능한 반응관에 넣었고, 감압하에 반응을 수행하여 고유점도 0.95의 폴리에스테르(A')를 얻었다. 별도로, 고유점도 0.92인 폴리테트라메틸렌 테레프탈레이트[폴리에스테르(B')]를 상기에 기재된 것과 동일한 방식으로 중합시켜 디메틸 테트라프탈레이트 및 테트라메틸렌 글리콜로부터 제조하였다. 폴리에스테르(A')의 양이 80중량% 및 폴리에스테르(B')의 양이 20중량%가 되도록 폴리에스테르(B')를 폴리에스테르(A')에 첨가하였다. 혼합물을 1mmHg의 감압하에 15분 동안 250°C에서 반응시켰다. 일차로, 반응 혼합물이 혼탁하였으나 반응이 약 12분간 수행되었을 때 투명하게 되었다. 15분후, 인산 0.1부를 반응 혼합물에 첨가하였고, 반응 혼합물을 5분간 교반한 다음, 생성물을 회수하여 고유점도 0.96인 폴리에스테르 블록 공중합체를 얻었다.

얻어진 폴리에스테르 블록 공중합체를 250°C에서 12개 구멍이 있는 방적돌기로부터 압출시켰고, 압출물을 속도 400m/min에서 감아 신장율 720% 및 강도 0.8g/de인 탄성사를 얻었고, 탄성사를 200%(최초 길이에 3배 길이로)정도 신장시킨 후 탄성사가 즉시 회복될 때 측정된 탄성사의 탄성 회복율이 93%이었다. 탄성사를 염소농도 600ppm이고 pH치 7인 하이포아염소산 나트륨 수용액에서 60°C에 2시간동안 침지시켰을 때, 강도가 확인가능정도로 감소되지 않았다. 탄성사를 60°C에서 144시간동안 크세논 시험기에 의하여 조사하였을 때, 변색이 거의 발생하지 않았고 강도 보유율은 80% 보다 높았다. 탄성사를 50°C에서 1시간동안 테트라클로로에틸렌에서 유지시켰고 건조시킨 다음, 상기에 기재된 것과 동일한 방식으로 그실을 크세논 시험기에 의하여 24시간 동안 조사하였다. 조사후 강도 보유율은 94%이었다. 또한, 탄성사를 130°C에서 1시간동안 뜨거운 물에서 처리하였을 때, 강도 보유율은 61%이었다.

실시예 2

디메틸 이소프탈레이트 70부, 디메틸 테레프탈레이트 12부, 아젤라산 34부 및 데카메틸렌 글리콜 150부의 혼합물을 디부틸틴 아세테이트 0.02부와 다같이 가열하였고, 부산물로서 형성된 메탄올 및 물을 제거하였다. 그후, 반응 생성물을 압력감소가 가능한 반응관에 넣었고, 감압하에 반응을 수행하여 고유점도 0.98의 폴리에스테르(A')를 얻었다. 별도로, 디메틸 테레프탈레이트 및 테트라메틸렌 글리콜로부터 상기에 기재된 것과 동일한 방식으로 중합시켜 고유점도 0.92인 폴리테트라메틸렌 테레프탈레이트[폴리에스테르(B')]를 제조하였다. 폴리에스테르(A')의 양이 85중량%이고 폴리에스테르(B')의 양이 15중량%가 되도록 폴리에스테르(B')를 폴리에스테르(A')에 첨가하였다. 혼합물을 1mmHg의 감압하에 250°C에서 10분간 반응시켰다. 일차로, 반응 혼합물은 불투명하였으나 반응이 약 8분간 수행되었을 때 투명하게 되었다. 10분후, 인산 0.1부를 반응 혼합물에 첨가하였고, 반응 혼합물을 5분간 교반한 다음, 생성물을 회수하여 고유점도 0.92인 폴리에스테르 블록 공중합체를 얻었다.

얻어진 폴리에스테르 블록 공중합체를 250°C에서 12개 구멍이 있는 방적돌기로부터 압출시켰고, 압출물을 속도 400m/min에서 감아 신장율 690%이고 강도 0.6g/de인 탄성사를 얻었고, 탄성사를 200%(최초 길이 3배 길이로)로 신장시킨후 측정된 탄성사의 탄성회수율은 95%이었다. 탄성사를 염소농도 600ppm이고 pH치 7인 하이포아염소산 나트륨 수용액에 60°C에서 2시간동안 침지시켰을 때, 강도가 거의 감소하지 않았다. 탄성사를 60°C에서 144시간동안 크세논 시험기에 의하여 조사하였을 때, 변색이 거의 발생하지 않았고 강도 보유율은 80%보다 높았다.

비교실시예 1

중합촉매로서 티타늄 테트라부톡시드 존재하에 데칸-디카르복실산 및 헥사메틸렌 글리콜의 중합에 의하여 얻어진 고유점도 1.04인 폴리에스테르를 폴리에스테르(A')로서 사용한 것을 제외하고 실시예 1에 기재된 것과 동일한 방식으로 폴리에스테르 블록 공중합체를 제조하였다.

블록 공중합체를 얻어진 실에서 실시예 1에 기재된 것과 동일한 방식으로 뽑았을 때, 필라멘트가 서로 접촉되었고 실생성물은 보빈(bobbin)에서 방출될 수 없었다. 감겨진 몸체를 가열공기 건조기의 130°C에서 10분간 열처리하였을 때, 필라멘트의 융합결합이 발생되었다.

뜨거운 물에서 130°C에서 1시간 실을 처리하였을 때, 실이 매우 약하게 되었다.

이전 결과로부터, 상기 언급된 지방족 폴리에스테르가 폴리에스테르(A')로서 사용된다면, (1) 얻어진 블록 공중합체가 매우 점성이며 열악한 내열성을 가지고, (2) 가수분해 내성이 매우 낮다고 알려져 있다.

실시예 3-8 및 비교실시예 2

디메틸 이소프탈레이트 70부, 디메틸 테레프탈레이트 12부, 디메틸 세바케이트 40부 및 데카메틸렌 글리콜 150부의 혼합물을 디부틸틴 디아세테이트 0.02부와 다같이 가열하였고, 부산물로서 메탄올 및 물을 제거하였다. 그후, 반응 생성물을 압력감소가 가능한 반응관에 넣었고, 감압하에 반응을 수행시켜 고유점도 0.96인 폴리에스테르(A')를 얻었다. 별도로, 디메틸 테레프탈레이트 및 테트라메틸렌 글리콜로부터 상기에 기재된 것과 동일한 방식으로 중합시켜 고유점도 0.92인 폴리테트라메틸렌 테레프탈레이트[폴리에스테르(B')]를 제조하였다. 폴리에스테르(B')를 폴리에스테르(A')에 첨가하였

고 그들을 다양한 비율에서 반응시켰다. 그후, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 방식으로 인산을 첨가하였고, 스피닝을 수행하였다. 결과는 다음 표에 제시한다.

실시예 No.	폴리에스테르(A')/ 폴리에스테르(B')	폴리에스테르 블록 공중합체의 고유점도	탄성회복율 (200% 신장후)	내열성
3	65/35	0.96	74%	양호
4	70/30	0.95	85%	양호
5	75/25	0.96	89%	양호
6	80/20	0.95	92%	양호
7	85/15	0.95	94%	양호
8	90/10	0.96	95%	약간의 접착
비교실시예 2	95/5	0.96	스피닝 불가능	-

비교실시예 2의 결과로부터 폴리에스테르(B')의 양이 너무 적다면, 내열성이 낮고 성형성 또는 스피닝성이 열악하다고 알려져 있다.

실시예 9

중합에 의하여 유사하게 형성된 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(고유점도 0.8)를 폴리테트라메틸렌 테레프탈레이트 대신에 사용한 것을 제외하고 실시예 1에 기재된 것과 동일한 방식으로 폴리에스테르 블록 공중합체를 제조하였다. 스피닝에 의하여 얻어진 실의 탄성회복율(200% 신장후)이 91%이었다. 실을 130℃에서 10분간 처리하였을 때, 실에서 접착이 발생되지 않았다.

실시예 10

폴리테트라메틸렌 테레프탈레이트 대신에 폴리테트라메틸렌-2,6-나프탈렌-디카르복실레이트를 사용하여 실시예 1에 기재된 것과 동일한 방식으로 폴리에스테르 블록 공중합체의 합성을 시도하였다. 다양한 반응시간을 채택하였고, 내열성 및 탄성회복성을 시험하였다. 결과를 다음 표에 제시한다.

반응시간(분)	중합체 상태	탄성회복율(200% 신장후)	내열성(130℃에서 용합-결합)
10	불투명	65%	양호
15	투명	75%	약간의 접착
20	투명	81%	접착

폴리테트라메틸렌 테레프탈레이트가 사용된 경우와 비교하여 폴리테트라메틸렌-2,6-나프탈렌-디카르복실레이트가 사용되었을때, 최적 결과를 제공하는 조건의 범위가 비교적 좁으며 물리적 특성이 비교적 열악하나, 탄성사의 형성이 가능하다는 것이 알려져 있다.

실시예 11

디메틸 이소프탈레이트, 1,12-도데칸-디올 및 에틸렌 글리콜을 촉매로서 티타늄 테트라부톡시드(디메틸 이소프탈레이트 기초로 40밀리몰%) 존재하에 에스테르 이온교환 반응시켰고, 통상의 방법에 따라 고진공하에 중합반응시켜 고유점도 1.10인 폴리에스테르(A')를 얻었다. 얻어진 폴리에스테르를 가수분해시킨다음 글리콜 성분의 공중합율을 가스 크로마토그래피에 의하여 측정하였다. 1,12-도데칸-디올/에틸렌 글리콜 몰비 81/19인 것을 발견하였다.

그후, 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 폴리에스테르(B') 35중량부를 250℃에서 용융시킨다음 상기 폴리에스테르(A')의 65중량부를 첨가하였고 250℃에서 1mmHg보다 낮은 감압하에 1시간 40분 동안 교반반응을 수행하였다. 반응 혼합물이 약간 투명하게 될 때, 티타늄 몰당 1.5몰의 양으로 인산을 첨가하였다.

얻어진 블록 공중합체의 고유점도는 1.12이었고 용점은 195℃이었다(시차주사 열량계를 이용하여 온도 상승을 20℃/분에서 측정을 수행하였고 흡열피크 온도를 측정하였다). 블록 공중합체를 직경 0.5mm인 노즐 구멍으로부터 250℃에서 압출하였고, 압출물을 속도 200m/min에서 감아 섬유를 얻었다. 섬유를 25℃에서 50% 신장시키고 즉시 회복시켰을때, 회복율(1분후 측정 ; 50% 신장후 탄성회복율)은 95%보다 높았다. 섬유를 가열공기 건조기에서 120℃에 15일간 유지시켰을 때, 50% 신장후 탄성회복율은 95% 보다 높았다. 따라서, 섬유가 매우 높은 내구성을 갖고 있다고 확인되었다.

비교실시예 3

폴리테트라메틸렌 글리콜 성분함유량 65중량%인 폴리에테르 에스테르 블록 공중합체를 통상의 방법에 따라 평균분자량 2,000인 폴리테트라메틸렌 글리콜, 디메틸 테레프탈레이트 및 테트라메틸렌 글리콜로부터 제조하였다. 이 중합체는 고유점도 1.35 및 용점 189℃이었다.

얻어진 중합체를 실시예 1에 기재된 것과 동일한 방식으로 섬유로 형성하였다. 50% 신장후 탄성회복율을 측정하였을 때, 탄성회복율이 95%보다 높았고 양호하였다. 섬유를 120℃에서 가열 공기건조기에 유지시킨다면, 섬유는 열화되었고 약 1주일 이내에 분쇄되었다. 따라서, 폴리에테르 에스테르 블록 공중합체가 매우 양호한 산화반응 내성을 가지고 있다고 확인되었다.

실시예 12-22 및 비교실시예 4

티타늄 테트라부톡시드(총 디카르복실산 성분을 기초로 40밀리몰%)를 이용하여 제조된, 다음 표에 제시된 폴리에스테르(A') 및 폴리에스테르(B')를 표에 제시된 조건하에 용융혼합하였다. 실시예 1에 기재된 것과 동일한 방식으로, 반응 혼합물이 약간 투명하게 되었을 때, 인산을 반응 혼합물에 첨가시켜 폴리에스테르 블록 공중합체를 얻었다.

얻어진 중합체의 특성을 실시예 11에 기재된 것과 동일한 방식으로 평가하였다. 그 결과를 다음 표에 제시한다.

		실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	비교 실시예 4	실시예 22
폴리에스테르(A)	디카르복실산 성분/디올 성분	DMI/C ₁₂ G	DMI/C ₁₂ G/C ₈ G (81/19)	DMI/C ₁₂ G/C ₈ G (81/19)	DMI/C ₁₂ G/C ₈ G (81/19)	DMI/C ₁₂ G/C ₈ G (81/19)	DMP/DMI (1/1)/C ₁₂ G	DMP/C ₁₂ G/C ₈ G	DMI/C ₁₂ G/C ₈ G	DMI/C ₁₂ G/C ₈ G	DMI/C ₁₂ G/C ₈ G (81/19)	DMI/C ₁₂ G/C ₈ G	DMI/ MOD
	중합조건	260°C, 감압	260°C, 감압	260°C, 감압	260°C, 감압	260°C, 감압	260°C, 감압	260°C, 감압	260°C, 감압	260°C, 감압	260°C, 감압	250°C, 감압	260°C, 감압
	고유점도	1.06	1.10	1.10	1.10	1.10	0.94	0.82	1.12	1.13	1.10	1.15	0.95
폴리에스테르(B)	디카르복실산 성분/디올 성분	DMT/C ₈ G	DMT/C ₈ G	DMT/CHDM/C ₈ G (10/90)	DMH/C ₈ G	DMT/DMD (90/10)/C ₈ G	DMT/C ₈ G	DMT/C ₈ G	DMT/C ₈ G	DMT/C ₈ G	DMT/C ₈ G	DMT/C ₈ G	DMT/C ₈ G
	중합조건	250°C, 감압	285°C, 감압	300°C, 감압	260°C, 감압	260°C, 감압	250°C, 감압	250°C, 감압	250°C, 감압	250°C, 감압	250°C, 감압	250°C, 감압	250°C, 감압
	고유점도	0.91	0.63	0.69	0.73	0.79	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
용융 혼합	A'/B' (중량비)	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	45/35	65/35	65/35
	혼합조건	250°C, 고진공	285°C, 고진공	300°C, 고진공	260°C, 고진공	260°C, 고진공	250°C, 고진공	250°C, 고진공	250°C, 고진공	250°C, 고진공	250°C, 고진공	250°C, 고진공	250°C, 고진공
	고유점도	1.10	0.93	0.97	1.22	0.96	1.16	1.12	1.23	1.25	1.21	1.27	0.96
물리적 특성	융점(°C)	200	241	223	232	186	191	192	203	207	212	205	199
	50% 신장후 회복률(%)	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95	93	81	32	>95
	15일후 회복률(%)	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95	93	81	31	>95

주

DMI : 디메틸 이소프탈레이트

DMP : 디메틸 프탈레이트

C_nG : 탄소원자수 n인 n-알칸-디올

DMT : 디메틸 테레프탈레이트

DMN : 디메틸 2,6-나프탈렌-디카르복실레이트

DMD : 디메틸 4,4'-디페닐디카르복실레이트

CHDM : 1,4-시클로헥산-디메탄올

MOD : 2-메틸-1,8-옥탄-디올

실시예 23

디메틸 이소프탈레이트 및 5-테트라부틸 포스포늄 술폰이소프탈산 디메틸 에스테르(디메틸 이소프탈레이트를 기초로 4몰%)를 촉매로서 티타늄 테트라부톡시드(디메틸 이소프탈레이트를 기초로 40밀리몰%)의 존재하에, 1,10-데칸-디올 및 에틸렌 글리콜과 에스테르 교환 반응시켰고, 통상의 방법에 따라 고진공하에 260°C에서 중합반응을 수행하여 고유점도 1.05인 폴리에스테르(A')를 얻었다. 얻어진 폴리에스테르를 가수분해하고 글리콜 성분의 공중합율을 가스 크로마토그래피에 의하여 측정하였고, 1,10-데칸-디올/에틸렌 글리콜 몰비가 81/19이라는 것을 발견하였다.

그후, 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 폴리에스테르(B') 35중량부를 250°C에 용융시킨다음 상기 폴리에스테르(A') 65부를 용융물에 첨가하고 1mmHg 이하의 고진공하에 250°C에서 40분간 교반반응을 수행하였다. 반응 혼합물이 약간 투명하게 되었을 때, 아인산을 티타늄 몰당 1.5몰의 양으로 반응 혼합물에 첨가하였다.

얻어진 폴리에스테르 블록 공중합체의 고유점도는 1.10이었고 융점은 193°C이었다(시차주사 열량계를 이용하여 온도상승을 20°C/min에서 측정하였고 흡열피크 온도를 측정하였다).

이 중합체를 건조시킨 다음 260°C에서 용융시키고, 용융물을 압출속도 3.9g/min에서 세개공 노즐이 있는 캡으로부터 추출시켰다. 추출물을 두개의 고데이(godet)를 통하여 속도 1500m/min에서 감아

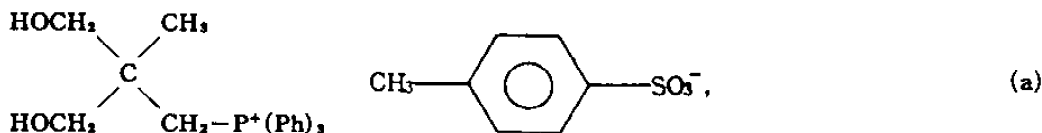
탄성사를 얻었다. 탄성사의 물리적 특성을 다음 표에 제시한다. 탄성사를 가열공기 건조기에서 120℃에 150일간 유지시킨 다음, 50% 신장후 회복율을 측정하였다. 그 결과를 다음 표에 제시한다. 탄성사가 우수한 내열성을 갖고 있다는 것이 알려졌다. 탄성사를 120℃에서 60분간 양이온성 염료 (Cathion Blue CD-FRLH/Cathion Blue CD-FBLH 1/1 ; Hodogaya Kagaku사 제공) 2% owf가 함유된 염색용액(Glauber 염 3g/l 및 초산 0.3g/l가 추가 함유됨)로서 염색하였다. 염색 직물의 선명도를 다음 표에 제시한다.

고유점도	1.10
용점(℃)	198
강도(g/de)	1.10
신장율(%)	625
50% 인장후 회복율(%)	>95
15일후 50% 인장후 회복율(%)	>95
염색직물의 선명도	깨끗한 진한 청색

실시에 24

디메틸 이소프탈레이트 및 다음식(a)의 화합물(디메틸 이소프탈레이트를 기초로 5몰%)을 촉매로서 티타늄 테트라부톡시드 존재하에 1,10-데칸-디올 및 에틸렌 글리콜과 에스테르 교환반응시키고, 통상의 방법에 따라 고진공하에 260℃에서 중합반응시켜 고유점도 1.02인 폴리에스테르(A')를 얻었다.

화학식 4



얻어진 폴리에스테르를 가수분해시키고 가스 크로마토그래피에 의하여 글리콜 성분의 공중합율을 측정하였을 때, 1,10-데칸-디올/디에틸렌 글리콜 몰비가 86/14인 것을 발견하였다.

그후, 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 폴리에스테르(B') 35중량부를 250℃에서 용융시킨다음, 상기 폴리에스테르(A') 65중량부를 용융물에 첨가하고 1mmHg 이하의 고진공하에 250℃에서 40분간 교환반응을 수행하였다. 반응 혼합물이 약간 투명하게 되었을 때, 아인산(티타늄 몰당 1.5몰)을 반응 혼합물에 첨가하였다.

얻어진 폴리에스테르 블록 공중합체의 고유점도가 1.08이었고, 용점을 191℃이었다(시차주사 열량계에 의하여 온도 상승율 20℃/min에서 흡열피크 온도를 측정하였다).

중합체를 실시예 23에 기재된 것과 동일한 방식으로 평가하였다. 그 결과를 다음 표에 제시한다. 제시된 결과로부터, 얻어진 블록 공중합체의 탄성능이 우수하다는 것을 알았다.

탄성사를 실린더형 니트직물로 형성하였고, 직물을 산성염료, Alizarin Light Blue AA 2% owf가 함유된 염료용액(pH치 3, 초산이 3ml/l의 양으로 함유되었고 배드(bath)을 1/50이었음)에서 120℃에 60분간 염색하였다. 직물은 매우 깨끗한 진한 청색으로 염색되었다.

고유점도	1.08
용점(℃)	191
강도(g/de)	1.16
신장율(%)	610
50% 인장후 회복율(%)	>95
15일후 50% 인장후 회복율(%)	>95
염색직물의 선명도	깨끗한 진한 청색

[발명의 효과]

본 발명은 우수한 산화반응 내성(내광성, 내염소성등) 및 가수분해 내성을 가진 연질 성분을 사용함으로써, 양호한 탄성 회복성을 가진 블록 공중합체를 제공할 수 있다.

또한 직물제조에 일반적으로 채택된 온도를 제외시킬 수 있는 내열성을 가지며, 이러한 처리온도에

서 필라멘트의 접착이 발생되지 않는 특성을 가진 탄성사를 제공할 수 있다.

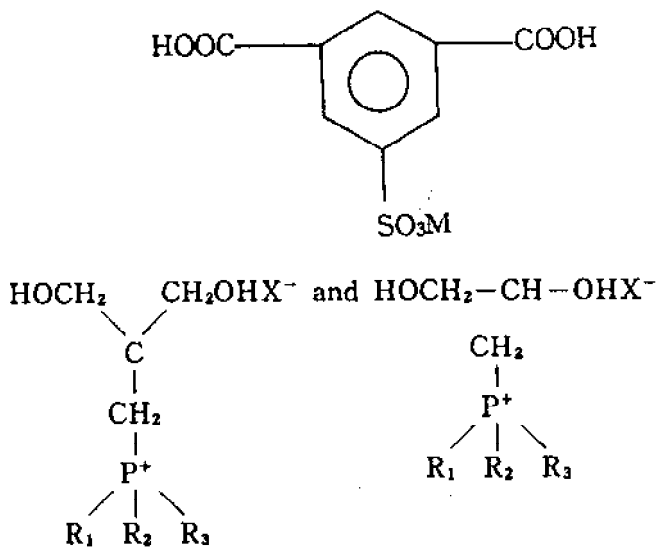
(57) 청구의 범위

청구항 1

연질 세그먼트(A) 30-90중량%와 경질 세그먼트(B) 70-10중량%로 이루어지며, (A) 산 주성분으로서 벤젠디카르복실산 및 글리콜 주성분으로서 히드록실기 사이에 탄소원자 5-12개의 지방족 디올로 이루어진 폴리에스테르 세그먼트 및 (B) 산 주성분으로서 방향족 디카르복실산 및 글리콜 주성분으로서 에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜 또는 1,4-시클로헥산 디메탄올로 이루어진 폴리에스테르 세그먼트로 이루어지며, 여기서 (i) 적어도 0.6의 고유점도를 가진 폴리에스테르가 폴리에스테르 세그먼트(A)로 구성된 성분의 중축합에 의하여 형성될 때, 얻어진 폴리에스테르의 용점이 50℃ 이하이거나 얻어진 폴리에스테르가 비정질이고, (ii) 적어도 0.6의 고유점도를 가진 폴리에스테르가 폴리에스테르 세그먼트(B)로 구성된 성분의 중축합에 의하여 형성될 때, 폴리에스테르의 용점이 180℃ 이상인, 고유점도가 적어도 0.6인 폴리에스테르 블록 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 다음 일반식으로 표시된 화합물 중에서 선택된 적어도 한가지 성분을 폴리에스테르 블록 공중합체로 구성된 산 성분 전체를 기초로 0.1-5몰%의 양으로 공중합시킨 것이 특징인 폴리에스테르 블록 공중합체 :



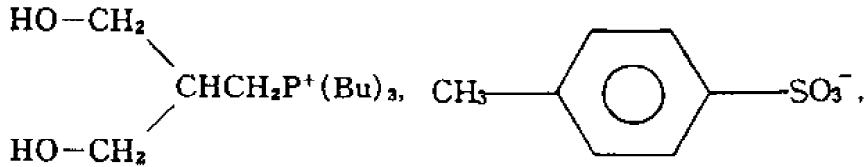
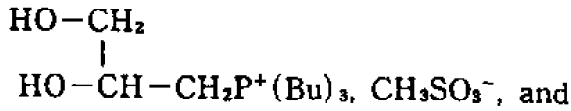
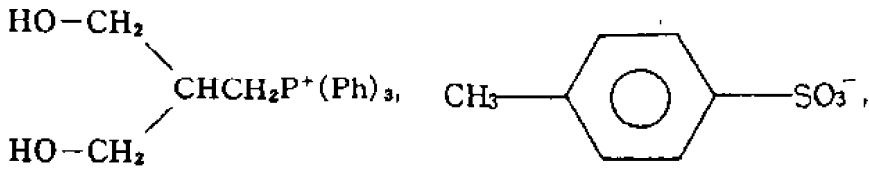
상기 식에서, M은 알칼리 금속 또는 $PR_1R_2R_3R_4$ 를 나타내며, R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 같거나 서로 다르며, 탄소원자수 1-8개인 탄화수소기를 나타내고, X^- 은 술폰산 음이온을 나타낸다.

청구항 3

제2항에 있어서, 공중합될 화합물이 5-나트륨 술포이소프탈산, 5-테트라부틸 포스포늄 술포이소프탈산 및 그의 디메틸 에스테르 중에서 선택되는 것이 특징인 폴리에스테르 블록 공중합체.

청구항 4

제2항에 있어서, 공중합될 화합물이 다음식 중에서 선택되는 것이 특징인 폴리에스테르 블록 공중합체.



청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르 블록 공중합체가 고유점도가 0.6-1.5이고 용점이 50°C 이하이거나 비정질이며, 산 주성분으로서 벤젠디카르복실산 및 글리콜 주성분으로서 히드록실기 사이에 탄소원자수 5-12개인 지방족 디올로 이루어진 연질 세그먼트인 폴리에스테르(A') 30-90중량%를 용점이 180°C 이상이고 고유점도가 0.6-1.5이며 산 주성분으로서 방향족 디카르복실산 및 글리콜 주성분으로서 에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜 또는 1,4-시클로헥산 디메탄올로 이루어진 고융점을 갖는 경질 세그먼트인 폴리에스테르(B') 70-10중량%와 함께 용융혼합하며 에스테르 교환 반응시킴으로서 얻어진 폴리에스테르 블록 공중합체이며, 그 블록 공중합체의 용점이 폴리에스테르(B') 용정보다 2-40°C 낮은 것이 특징인 폴리에스테르 블록 공중합체.

청구항 6

제5항에 있어서, 사용된 폴리에스테르(A')의 양이 50-85중량%이며 사용된 폴리에스테르(B')의 양이 50-15중량%인 것이 특징인 폴리에스테르 블록 공중합체.

청구항 7

제1항의 폴리에스테르 블록 공중합체로 구성된 탄성사.

청구항 8

제7항에 있어서, 폴리에스테르 블록 공중합체가 고유점도 0.6-1.5이고 용점이 50°C 이하이거나 비정질이고 산 주성분으로서 벤젠디카르복실산 및 글리콜 주성분으로서 히드록실기 사이에 탄소원자수 5-12개인 지방족 디올로 이루어진 연질 세그먼트 폴리에스테르(A') 70-90중량%를 용점 180°C 이상이고 고유점도 0.6-1.5이며 산 주성분으로서 테레프탈산 및 글리콜 주성분으로서 에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜 또는 테트라메틸렌 글리콜로 이루어진 경질 세그먼트 폴리에스테르(B') 30-10중량%와 함께 용융혼합하며 에스테르 교환반응시킴으로서 얻어진 폴리에스테르 블록 공중합체이며, 그 블록 공중합체의 용점이 폴리에스테르(B')의 용정보다 2-40°C 낮으며, 탄성사의 200% 인장후 탄성회복율이 적어도 90%이며, 탄성사를 130°C에서 10분간 열처리할 때, 탄성사에서 접착이 발생되지 않는 것이 특징인 탄성사.

청구항 9

제8항에 있어서, 사용된 폴리에스테르(A')의 양이 75-85중량%이고 사용된 폴리에스테르(B')의 양이 25-15중량%인 것이 특징인 탄성사.