



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월24일  
(11) 등록번호 10-2137899  
(24) 등록일자 2020년07월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 67/02 (2006.01) C08G 63/183 (2006.01)  
C08K 3/014 (2018.01) C08K 3/04 (2006.01)  
C08K 3/08 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)  
C08K 3/28 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08L 67/02 (2013.01)  
B32B 27/36 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7029138
- (22) 출원일자(국제) 2017년04월11일  
심사청구일자 2018년10월10일
- (85) 번역문제출일자 2018년10월10일
- (65) 공개번호 10-2019-0003490
- (43) 공개일자 2019년01월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/027018
- (87) 국제공개번호 WO 2017/180629  
국제공개일자 2017년10월19일
- (30) 우선권주장  
62/320,737 2016년04월11일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2016510271 A\*  
KR1020010101748 A\*  
US20100159179 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
닥 아메리카즈 엘엘씨  
미국 노스 캐롤라이나주 28226 샬럿 리틀 애비뉴 7621 스위트 500
- (72) 발명자  
카푸어 라자트  
미국 사우스캐롤라이나주 29072 렉싱턴 살루다 포인테 드라이브 101 유닛 1124  
케지오스 피터 에스  
미국 노스캐롤라이나주 28409 윌밍턴 이스트 크릭스 옛지 드라이브 7104  
롤랜드 조지 에프  
미국 뉴햄프셔주 03031 에머스트 그린 로드 38
- (74) 대리인  
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 16 항

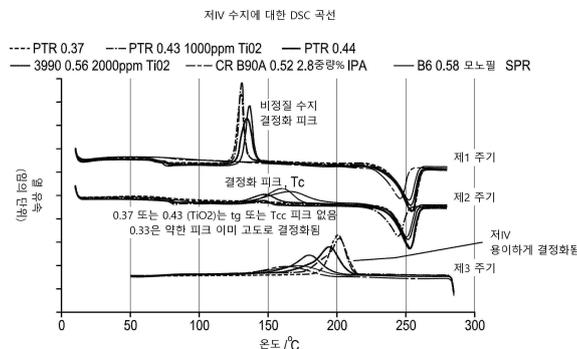
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 감소된 기체 투과율을 가지는 폴리에스터 용기 및 필름

(57) 요약

기계적으로 또는 열적으로 유도된 결정화도 또는 단일 또는 다중레이어 용기의 전체 결정화도 수준을 증가시킴으로써, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 폴리에스터 필름 또는 용기 벽을 통한 기체 분자 투과율의 감소에 대한 3가지 독립적인 접근법으로서, 이러한 3가지 접근법은 독립적으로 또는 서로 조합하여 사용될 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

*C08G 63/183* (2013.01)

*C08K 3/014* (2018.01)

*C08K 3/04* (2013.01)

*C08K 3/08* (2013.01)

*C08K 3/22* (2013.01)

*C08K 3/28* (2013.01)

*B32B 2439/00* (2013.01)

*C08G 2390/00* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

중합체 필름 벽에 의해 규정되는 내부 캐비티를 갖는 성형된 용기로서, 상기 중합체 필름 벽이 A-B-A 다중 레이어 구조를 갖되, 상기 A 레이어들은 높은 고유 점도(IV) 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)로 만들어진 외부 필름 이고, 상기 B 레이어는 낮은 고유 점도 PET로 만들어진 차단(barrier) 필름이며,

상기 차단 필름이 상기 A-B-A 다중 레이어 구조의 총 두께의 3 내지 10 %의 두께를 갖고,

상기 높은 고유 점도 PET는 0.65 내지 1.30 dL/g의 용액 고유 점도를 갖고, 상기 낮은 고유 점도 PET는 0.55 dL/g 이하의 용액 고유 점도를 가지며,

상기 성형된 용기가 사출 성형된 용기, 연신 취입 성형된 용기, 및 압출 취입 성형된 용기로 구성된 군으로부터 선택되는 구성원인, 용기.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

낮은 고유 점도 PET의 중량 백분율(중량%)이 상기 중합체 필름 벽의 2 내지 50 중량%를 차지하는, 용기.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

높은 고유 점도 PET가 0.70 내지 0.9 dL/g의 고유 점도를 갖는, 용기.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제1항에 있어서,

중합체 필름 벽이 능동 O<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> 기체 차단 첨가제를 포함하지 않는, 용기.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제1항에 있어서,

용기의 기체 차단 성질이 시간이 지남에 따라 주위 조건(ambient conditions)에 의해 변하지 않는, 용기.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

중합체 필름 벽에 의해 규정되는 내부 캐비티를 갖는 성형된 용기로서, 상기 중합체 필름 벽이 A-B-A 다중 레이어 구조를 갖되, 상기 A 레이어들은 테레프탈산의 랜덤 PET 공중합체를 포함하는 중합체 조성물로 만들어진 외

부 필름들이고, 상기 B 레이어는 테레프탈산과 유사한 분자량의 비방향족, 가요성의 이산(di-acid) 또는 다이올 분자 세그먼트를 함유하는 테레프탈산의 랜덤 PET 공중합체를 포함하는 차단 필름이고,

상기 비방향족, 가요성의 이산 또는 다이올은 랜덤 PET 공중합체 내 비방향족, 가요성의 이산 또는 다이올의 전체 중량과 랜덤 PET 공중합체의 전체 중량을 기준으로 3.0 중량% 이하의 중량 백분율(중량%)을 차지하며,

상기 성형된 용기가 사출 성형된 용기, 연신 취입 성형된 용기 및 압출 취입 성형된 용기로 구성된 군으로부터 선택되는 구성원인, 용기.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

랜덤 PET 공중합체가 0.70 내지 0.9 dL/g의 고유 점도를 갖는, 용기.

**청구항 12**

제10항에 있어서,

비방향족, 가요성의 사슬 이산 또는 다이올이, 아디프산 또는 사이클로헥세인 다이메탄올일 수 있는, 용기.

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

제10항에 있어서,

용기의 기체 차단 성질이 시간이 지남에 따라 주위 조건에 의해 변하지 않는, 용기.

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

중합체 필름 벽에 의해 규정되는 내부 캐비티를 갖는 성형된 용기로서, 상기 중합체 필름 벽이 A-B-A 다중 레이어 구조를 갖되, 상기 A 레이어들은 PET 중합체를 포함하는 중합체 조성물로 만들어진 외부 필름들이고, 상기 B 레이어는 PET 중합체로 만들어진 차단 필름이며 적외선(IR) 흡수 급속 재가열 첨가제를 포함하고,

상기 IR 흡수 급속 재가열 첨가제는 중합체 필름 벽의 25 백만분율(PPM) 이상의 중량 분획을 차지하고,

상기 성형된 용기가 사출 성형된 용기, 연신 취입 성형된 용기 및 압출 취입 성형된 용기로 구성된 군으로부터 선택되는 구성원인, 용기.

**청구항 18**

제17항에 있어서,

IR 흡수 급속 재가열 첨가제가 카본 블랙, 램프 블랙, 블랙 철 옥사이드, 티타늄 나이트라이드, 환원된 안티모니 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원인, 용기.

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

제17항에 있어서,

용기의 기체 차단 성질이 시간이 지남에 따라 주위 조건에 의해 변하지 않는, 용기.

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

중합체 필름 벽에 의해 규정되는 내부 캐비티를 갖는 성형된 용기로서, 상기 중합체 필름 벽이 A-B-A 다중 레이어 구조를 갖되, 상기 A 레이어들은 높은 고유 점도 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 포함하는 중합체 조성물로 만들어진 외부 필름들이고, 상기 B 레이어는 낮은 고유 점도 PET로 만들어진 차단 필름이며,

상기 높은 고유 점도 PET는 0.65 내지 1.30 dL/g의 고유 점도를 갖고, 상기 낮은 고유 점도 PET는 0.55 dL/g 이하의 고유 점도를 가지며,

상기 낮은 고유 점도 PET는 IR 흡수 계가열 첨가제를 포함하고, 상기 IR 흡수 계가열 첨가제는 낮은 고유 점도 PET 중합체의 25 백만분율(PPM) 이상의 중량 분획을 차지하며,

상기 용기가 사출 성형된 용기, 연신 취입 성형된 용기, 압출 취입 성형된 용기 및 열성형된 용기로 구성된 군으로부터 선택되는 구성원인, 용기.

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

삭제

**청구항 26**

제23항에 있어서,

용기의 기체 차단 성질이 시간이 지남에 따라 주위 조건에 의해 변하지 않는, 용기.

**청구항 27**

삭제

**청구항 28**

중합체 필름 벽에 의해 규정되는 내부 캐비티를 갖는 성형된 용기로서, 상기 중합체 필름 벽이 A-B-A 다중 레이어 구조를 갖되, 상기 A 레이어들은 제1 PET 중합체로 만들어진 외부 필름들이고, 상기 B 레이어는 제2 PET 중합체로 만들어진 차단 필름이며 하나 이상의 능동 산소 포착 첨가제 및 IR 흡수 계가열 첨가제를 포함하고,

상기 IR 흡수 계가열 첨가제는 중합체 필름 벽의 25 백만분율(PPM) 이상의 중량 분획을 차지하며,

상기 성형된 용기가 사출 성형된 용기, 연신 취입 성형된 용기 및 압출 취입 성형된 용기로 구성된 군으로부터 선택되는 구성원인, 용기.

**청구항 29**

제28항에 있어서,

산소 포착 첨가제를 활성화하기 위한 촉매가 요구되지 않는, 용기.

**청구항 30**

삭제

**청구항 31**

삭제

**청구항 32**

삭제

**청구항 33**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 경질 폴리에스터 용기 또는 필름 벽의 기체 차단 개선에 관한 것이며, 이는 예컨대 탄산 음료 (CSD) 병, 뿐만 아니라 산소 민감성 제품의 응용 분야에 중요하다.

**배경 기술**

[0002] 기체 차단(gas barrier)은 기체 분자 확산에 물리적인 장애물이 존재하는 수동형(passive type), 또는 화학 반응을 통해 특수한 첨가제가 기체 분자와 결합, 반응, 포착, 또는 포획하는 능동형(active type)일 수 있다. 차단 성질을 향상시키기 위해 기계적으로 또는 열적으로 유도된 결정화도(crystallinity)를 증가시키는 것은 수동형에 속하며, 고밀도로 패키징된 결정은 기체 분자 확산에 대해 상대적으로 불투과성(impervious)이며, 기체 분자는 상대적으로 개방된 비정질 폴리에스터 구조에 의해 채워진 내부 결정 영역 내에서 더 많이 확산된다. 그러나, 열 관리의 세 번째 개념은 포착제 또는 다른 기체 차단 중의 향상된 열-화학적 활성을 잠재적으로 촉진함으로써, 결정화 관점에서의 수동형 차단, 및 능동형 차단 모두에 적용된다.

[0003] 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 코-폴리에스터 (본 명세서에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 코-폴리에스터는 PET로 지칭됨)는 1회 제공다회 제공(multi-serve) 및 1회 제공(single-serve) CSD 및 비발포성 음료 및 식료품에 바람직한 포장재이다. 흔히 PET로 포장된 음료는 탄산 음료, 주스, 주스 음료, 물, 향 첨가 음료(flavored waver) (비발포성 및 탄산), 수분보충 음료, 차, 뉴에이지 음료(new age drink), 우유 및 첨가 유음료, 등을 포함한다. PET는 이러한 음료를 용이하게 포장하는데 사용하도록 하는 여러 성질을 가진다. 예를 들어, PET는 기계적 강도, 예컨대, 낙하 충격 강도, 이축 배향시 파열 강도 및 열팽창, 및 기체 차단 내성을 가지며, 상기 모두는 PET를 바람직한 음료 용기의 포장재로 만들며 용기 디자인에 자유를 제공하는 성질이다.

[0004] 폴리에스터 수지, 예를 들어, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET), 폴리(뷰틸렌 테레프탈레이트) (PBT), 폴리(에틸렌 나프탈레이트) (PEN), 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) (PTT), 및 폴리(트라이메틸렌 나프탈레이트) (PTN)는, 통상적으로 음식 및 음료 병과 같은 음료 용기의 제조에서 수지로서 사용되어 왔다. 일부 수지, 예를 들어 PTT, PEN 및 PTN는 예를 들어, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 수지의 제조 비용이 훨씬 높기 때문에, 이러한 수지들은 특수 포장 용도로만 주로 사용된다. 우수한 용융 가공성과 함께, 가요성, 우수한 내충격성, 및 투명도와 같은 성질은 폴리에스터 수지가 음식 및 음료 용기 제조에 널리 사용되도록 한다. PET 수지는 가장 널리 재활용된 플라스틱 중 하나이다.

[0005] 음식 용기 또는 음료 용기 응용 분야에 사용되는 임의의 중합체 수지, 예컨대 PET 수지의 중요한 성질은 용기의 벽을 통한 기체, 예컨대 산소 (O<sub>2</sub>) 및 이산화탄소 (CO<sub>2</sub>)의 침입 및 배출에 저항하는 수지의 능력이다. 탄산 음료용 용기는 특히 탄산 음료에 일반적으로 존재하는 이산화탄소와 같은 기체를 배출하기 쉬울 수 있다. 보통, 탄산 음료는 액체 탄산 음료의 부피 당 약 4 배의 용해된 이산화탄소 기체를 포함할 것이다. 맥주와 같은 다른 음료는 일반적으로 전체 용해된 이산화탄소의 대략 1.5 내지 3.0 배를 가진다. 음료 용기를 형성하도록 사용된 수지가 이산화탄소의 배출을 허용하면, 소비자에게 전달된 제품은 저장 기간이 길어진 경우 허용할 수 없는 품질 (예컨대, “김 빠짐”)일 수 있다. 음식 용기 응용 분야에서, 수지가 산소의 침입에 저항하는 것은 중요하다. 음식 물질과 접촉하는 산소는 색상 변화 및 산화를 초래하여 음식의 부패를 가속화시킬 수 있다.

- [0006] PET 및 기타 전술한 폴리에스터는 소량의 1회 제공 음료 용기 (예컨대, 24 oz. 미만 제공량의 용기)에 대한 모든 기체 차단 요건을 만족하지 않는다. 1회 제공 음료 용기에 허용되기 위해, 포장 용기는 탄산 음료의 경우 CO<sub>2</sub> 의 유지 및 산소 민감성 음료의 경우 O<sub>2</sub> 배제, 또는 맥주의 경우, CO<sub>2</sub> 배출 및 O<sub>2</sub> 침입 모두를 제공할 수 있어야 한다. PET로 제조된 대형의, 다회 제공 용기는 일반적으로 CO<sub>2</sub> 유지 및/또는 O<sub>2</sub> 배제에 관련된 포장 요건을 충족하며, 이에 따라, 충전, 선적, 저장 및 소비자에 의한 구매 이후, 소비자에게 도달하는 음료 제품의 품질을 유지할 수 있다. 1회 제공 음료 용기에서 유사한 성능은 편의성 및 식사량 조절을 제공하기 위해 보다 적은 제공량에 대한 소비자 요구를 충족시키기 위해 바람직하다. 오랜 시간, 음료 브랜드 회사는 저장 수명이 2 배로 개선될 수 있는 경우, 1회 제공 플라스틱 용기를 클럽 스토어에 의해 유통되는 다중 팩, 예컨대, 12 및 24 팩으로 유통시키기 위한 마케팅의 필요성을 가지고 있었다. 이러한 시장 세그먼트는 현재 1회 제공 플라스틱 용기의 더 짧은 저장 수명으로 인해 캔으로 제공된다.
- [0007] 상이한 기술이 적용되어 PET 포장재의 기체 차단 성질을 향상시켜 왔다. 예를 들어, PET 용기는 내부 및/또는 외부 코팅으로 코팅되어 기체 차단 성능을 개선할 수 있다. PET 용기의 기체 차단 성능을 개선하는 다른 방법은 다중 레이어의 사용, 공단량체 치환 및 중합체 블렌드의 사용을 포함한다.
- [0008] 일반적으로 기체 차단 성능을 개선하는 종래 기술은 실질적으로 더욱 복잡하며, 더 많은 초기 자본 지출 및 더 많은 운영 비용을 필요로 하는 제조 장비의 사용을 필요로 한다. 이러한 기술을 사용하면 경제적인 요구가 바람직하지 않을 뿐만 아니라, 외관 및/또는 심미적 성질, 예컨대, 용기 레이어의 박리 및/또는 PET 용기의 재활용 가능성(recyclability)에 부정적인 영향을 미칠 수 있다.
- [0009] 중합체 블렌드는 일반적으로 PET와 또 다른 폴리에스터 재료, 예컨대 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN), 폴리에틸렌 아이소나프탈레이트 (PEI) 또는 다른 유형의 중합체, 예컨대 폴리아마이드 (예컨대, 나일론)와 블렌딩된 혼합물로부터 제조된다. PET는 또한 폴리에스터 중합체 사슬에 직접 결합된 공단량체를 사용하여 변형될 수 있다. 공단량체, 예컨대 아이소나프탈레이트-, 나프탈레이트- 및 레조시놀-기반의 다이올이 기체 차단 성능을 개선할 수 있다. 그러나, PET 공중합체에 있어서 더 적당한 기체 차단 성능 개선, 예컨대, 바람직하게 1.2 내지 2배 이상 차단 개선 인자의 개선 (예컨대, 적어도 100%의 기체 차단 내성 개선)을 달성하기 위해, PET 중합체는 일반적으로 다른 공단량체의 10-20 중량 또는 몰%의 첨가를 필요로 한다. 이것은 실질적으로 PET 수지의 비용 및/또는 수지 및 이러한 수지로부터 제조되는 병의 제조에 사용되는 공정의 복잡성을 증가시킬뿐만 아니라, 수지의 다른 물리적 성질에 문제를 일으킬 수 있다.
- [0010] 중합체 결정이 중합체 벌크 내의 비정질 영역과 비교하여 상대적으로 불침투성이기 때문에, 결정화도는 중합체의 기체 투과율에 중요한 인자이다. 따라서, 투과성 기체 분자는 중합체에 신속하게 침투하기 위해 우선적으로 비정질 영역을 찾아야 한다. 결정화도가 낮으면 기체 투과율이 높아진다. 가장 높은 결정화도를 가지는 중합체 상태는 가장 낮은 기체 투과성을 제공하여, 더욱 우수한 기체 차단을 제공한다. 증가된 분자 배향이 또한 기체 투과율을 감소시킬 수 있다. 중합체 기체 차단 재료의 분자 순서, 패키징, 및 결정화도를 증가시키면, 밀도가 증가하여 기체 투과율이 감소한다.
- [0011] 주위 온도보다 실질적으로 높은 T<sub>g</sub>를 가지는 유리질 중합체, 예컨대 PET에 존재하는 자유 부피는, 기체 통과에 저항하는 수지 필름의 능력에 영향을 미칠 수 있다. 자유 부피(free volume)는 수지의 완화되지 않은 부피를 대표하는 것으로 간주되며, 중합체가 유리질이 되고 주사슬의 분절 이동성이 동결될 때 발생하는 중합체 매트릭스 내 나머지 공간을 나타낸다. 유리질 중합체에 대한 일부 양전자 소멸 수명 (PAL) 측정에서, 자유 부피의 평균 직경 (문서 전체의 용어와 일치)은 옹스트롬 (예컨대, 10 옹스트롬 미만) 정도인 것으로 보고되어 있다.
- [0012] 유리질 중합체 내 자유 부피는 두 가지의 독립적인 성분으로 구성될 수 있으며, 이 중 하나는 어닐링에 의해 영향을 받고, 다른 하나는 반가소화(anti-plasticization)에 의해 영향을 받는다. 반가소화는 소량의 특정 가소제가 특정 유리질 중합체에 첨가될 때 발생할 수 있다. 반가소화는 중합체의 유리 전이 온도 (T<sub>g</sub>) 아래의 온도 영역에서만 관찰된다. 반가소화는 중합체와 가소제 분자 사이의 상호 작용으로 인해 발생하며, 중합체 및 가소제의 분자 이동성을 감소시킨다. 반가소제는 PET 수지와 상용성이고, 하나 이상의 극성 원자, 예컨대 산소, 질소, 등을 포함하며, 비가교된 고리의 존재 여부와 관계 없이, 적어도 하나의 방향족 고리를 가지는 화합물이다.
- [0013] 100% 정제된 아이소프탈산으로부터 제조된 폴리에틸렌 아이소나프탈레이트 (PEI)는 높은-차단 성질을 가지며 비정질 또는 결정질 PET보다 훨씬 낮은 CO<sub>2</sub> 투과율을 가진다. 이것은 PEI와 PET 사이 동적 구조 가요성의 차이에 기인한 것으로 고려될 수 있다. PEI에서, 에틸렌 글리콜 단위체의 메타-부착은 PEI 중합체에서 페닐 고리의 반전(flipping)을 방지한다. 비정질 PET는 이의 전체 입체 구조를 변화를 변화시키지 않고, 즉, PET 백본의 입체

구조를 옮기거나, 변화시키지 않고 이의 페닐 고리를 자유롭게 뒤집을 수 있다. PET내 페닐 고리의 자유 반전은 기체가 병 측벽/필름/시팅을 통해 투과하는 효과적인 경로를 제공할 수 있으며, PET가 PEI보다 기체에 대해 더욱 투과성인 것으로 만들 수 있다. 실제로, PEI 칩은 완전히 비정질이며 점착을 예방하기 위해 특수 건조 절차가 필요하다. PEI는  $T_g$  이상에서 (~ 60°C) 연화 및 응집할 것이다. PEI는 < 50°C에서, 바람직하게 진공하에 건조되어야 한다. 칩에 대한 특수 건조 조건을 해결하고 칩에 대한 적절한 결정화도를 제공하기 위해, 중합체 백본 내 좁은 범위 (~10-20%)의 IPA 만 존재하는 것이 대량의 고가의 유기 희석제 사용을 상쇄할 수 있다. 그렇지 않으면, 이러한 옵션을 위해 추가적인 별도의 재료 건조기가 요구된다.

- [0014] 베이스 중합체 (예컨대, 폴리에스터 또는 코-폴리에스터, 예컨대 PET, PEI 등)에 단량체 또는 중합체 유기 분자를 소량으로 첨가하면 중합체의 반가소화를 야기하여 기체 투과율에 대한 이의 내성을 개선할 수 있다. 예를 들어, 폴리페닐렌 옥사이드 내 트라이크레실 포스페이트의 포함시켜 이산화탄소의 흡착을 낮추고, 이에 따라 이산화탄소에 대한 수지의 투과율을 감소시키는 것이 개시되어 있다 [Maeda, Y. and D.R. Paul, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 25, 981-1003 (1987)]. 폴리카보네이트와 폴리-카프로락톤의 중합체 반가소화가 또한 보고되어 있다 [Siegmann, A., Polym. Eng. Sci., 1994].
- [0015] PET에 대한 저분자량 화합물의 첨가는 포장 응용 분야에 있어 PET 중합체 필름, 병 및 용기의 기체 차단 성능을 개선하기 위해 사용되어 온 기술이다. 이러한 저분자량 화합물은 일반적으로 분자 차단 첨가제로서 지칭된다. PET와 함께 혼합물로서 존재하는 경우, 저분자량 화합물은 중합체 매트릭스 내의 자유 부피를 점유하며, 저분자량 화합물 및 중합체 사슬 상의 극성 그룹을 통해 상이한 중합체 사슬과 상호 작용할 수 있다. Robeson 및 Faucher는 *J. Polymer Science* (1969)에 중합체 재료, 예컨대 폴리카보네이트, 폴리바이닐 클로라이드, 폴리페닐렌 옥사이드, 및 폴리에틸렌 옥사이드 내 특정 저분자량 화합물의 존재가 중합체 재료의 모듈러스의 증가를 야기하며 동시에 기체 투과율을 감소시킬 수 있는 것을 개시하였다. 이러한 효과는 반가소화 효과로 인한 것으로 인식되었다. 반가소화는 중합체 매트릭스 및/또는 중합체 함유 조성물 내 중합체 사슬이 다른 분자와, 예컨대, 추가적인 화합물과 또는 매트릭스 내 존재하는 다른 중합체 분자와 2차 상호 작용을 하는 효과이다.
- [0016] Ruiz-Trevino 및 Paul은 특정 저분자량 화합물이 폴리설폰 멤브레인 및/또는 필름의 기체 차단 성질을 개선하는 기능을 할 수 있음을 개시하였다. 화합물의 극성 그룹과 폴리설폰의 극성 그룹의 상호 작용을 초래하는 메커니즘이 예를 들어 폴리설폰 사슬을 서로 인접하게 가져옴으로써, 폴리설폰 조성물의 자유 부피를 감소시키는 것으로 추측되었다. 이에 따라 얻어진 조성물은 감소된 기체 투과율을 제공하였다. 저분자량 화합물은 10 내지 30 중량%의 양으로 존재하였다.
- [0017] 미국 특허 제6,489,386호는 하나 이상의 PET 중합체 및 메틸-4-하이드록시벤조에이트 및/또는 이의 관련 화합물을 포함하는 조성물을 개시한다. 에스터 함유 첨가제를 첨가하면 기체 차단 성질에 영향을 주는 것으로 밝혀졌다.
- [0018] 미국 특허 출원 공개 번호 2006/0275568는 PET 조성물에 대한 첨가제로서 방향족 이산의 다이알킬 에스터의 사용을 개시한다. 특정 촉매, 예컨대 Ti- 및 Al 함유 촉매가 사용되고 조성물이 촉매 금속, 예컨대 Sb, Co, Ca, 등을 포함하지 않는 경우, 조성물의 고유 점도 (IV)의 임의의 유의한 변화 없이 개선된 기체 차단 성능을 획득하였다.
- [0019] 미국 특허 출원 공개 번호 2005/0221036는 PET 조성물 내 나프탈렌 다이하이드록사이드의 사용을 개시한다. AR 그룹이 나프탈렌 함유 그룹인 화학식 HO-AR-OH 화합물의 포함은, 중합체 조성물의 기체 투과율을 감소시키는 것으로 나타났다.
- [0020] 미국 특허 출원 공개 번호 2007/0082156는 얻어진 음료 용기의 산소 및 이산화탄소 차단 성질을 개선하기 위해 PET에 대한 첨가제로서 퓨린 유도체, 구체적으로 카페인과 같은 퓨린 다이온의 사용을 개시한다.
- [0021] 추가적인 기체 차단 참조 문헌으로는 미국 특허 제6,090,460호, 미국 특허 제6,461,697호, 미국 특허 제6,602,568호, 미국 특허 제6,808,820호, 미국 특허 출원 공개 번호 2005/0009976, 및 미국 특허 출원 공개 번호 2011/0036850를 포함한다.
- [0022] 열가소성 PET 수지는 경질, 반-경질, 및 가요성 필름 용기의 포장 산업에 사용된다. 일반적으로 사용되는 경질 포장용 탄산 및 비-탄산 음료 및 음식, 뿐만 아니라 비-음식 액체, 예컨대 샴푸 및 가정용 세제의 용기이다. 이러한 용기는 2 단계 공정으로 제조될 수 있다. 제1 단계에서 사출 성형에 의해 프리폼(preform)이 제조되고, 다음 단계에서 프리폼은 재가열되고 이축으로 연신되고 취입되어, 최종 용기 형상, 크기, 및 바람직한 열-기계적

성질을 가지는 완전성을 부여한다.

- [0023] 사출 성형 공정 전 예비 컨디셔닝 단계로서, 유사한 중 또는 물리적 혼합물의 폴리에스터 수지(들)은 건조 호퍼(drying hopper)로부터 건조 및 공급되어야 한다. 그 다음, 이러한 수지는 이송되어 압출 스크류에 의해 용융되고 압력하에 금형 내로 사출된다. 금형은 단일 사이클에서 하나의 또는 다수의 프리폼을 제조하는 하나 이상의 프리폼 캐비티를 가질 수 있다. 성형된 프리폼은 단일- 또는 다중-레이어 구조 유형을 가질 수 있다. 단일-레이어 용도에서, 매트릭스 조성물은 프리폼 벌크 전체에 걸쳐 하나의 폴리에스터 수지이다.
- [0024] 다중-레이어 용도에서, 둘 이상의 상이한 수지가 서로 독립적으로 공급되어 다중레이어의 프리폼 구조를 생성할 수 있다. 예를 들어, 3중 레이어 병은 ABA 구조를 가질 수 있으며, 수지 B의 중간 레이어는 수지 A의 두 구조적 레이어 사이 각 면에 샌드위치된다. B 레이어는 종종 벽의 얇은 부분이며, 일반적으로 전체 프리폼 벽 두께의 약 5-15%이다. 다중-레이어 병은, 종종 고비용의 및/또는 PET 구조 레이어와 감소된 상용성을 가지는 특수 수지가 용기 내부의 특정 위치에 격리되도록 한다. 최종 구조는 ABA이며, 동시 사출 사출 성형 시퀀스는 A BA A이다: 여기서 A가 먼저 사출되며, A가 사출되는 동안, B가 도입되고, 그 다음 B가 중단되고 최종 프리폼이 패키징될 때까지 A가 계속된다.
- [0025] 타이밍 시퀀스 및 금형 온도는 특수 B 레이어를 프리폼의 중심에, 또는 우선적으로 프리폼 벽의 내부 또는 외부에 배치하도록 조정될 수 있다. 시퀀스는 또한 특수 B 레이어가 최종적으로 재가열되고 연신 취입 성형되는 프리폼의 비정질 영역 내부에만 위치하도록 관리되도록 할 수 있다. 상기 시퀀스의 이점은 취입 공정 동안 연신되지 않는 실(thread) 마감부의 더 얇은 비정질 영역 및 베이스 푸쉬업(pushup) 영역에 존재하는 특수 재료를 최소화하거나 제거하는 것이다. 이는 또한 특수 B 중합체의 전체 캡슐화를 가능하게 한다. 두 번째 옵션은 순차적 사출 성형 시퀀스 A-B-A를 통한 5중 레이어 구조 ABABA를 생성하는 것이다. 이러한 경우에, A가 먼저 사출된 후 중단되고, B가 그 다음 사출된 후 중단되고, 그 다음 A가 마지막으로 사출되어 프리폼을 패키징한다. 이는 사출 성형 캐비티의 '분수 흐름(Fountain Flow)' 충전으로 인해 두 개의 얇은 B 레이어를 생성한다.
- [0026] 취입 성형 단계에서, 연신 및 취입 단계 전 프리폼은 컨베이어 상에 로딩되고 적외선 (IR) 가열 램프의 전방을 통과하여, 일반적으로 중합체 유리 전이 온도 ( $T_g$ ) 보다 10-20°C 이상으로 프리폼을 가열한다. 프리폼은 중합체의 자체 평탄화 및 최종 용기 형상의 얻어진 축 및 고리 연신 비율 (팽창비 BUR)를 설명하기 위해 최종 용기 벽보다 더 두껍고 짧다. 프리폼을 균일하게 재가열하기 위해, 일반적으로, 재가열 또는 빠른 가열 첨가제로 불리는 저농도의 IR 흡수 종이 중합체에 첨가되어, 폴리에스터 프리폼에 의한 IR-복사의 흡수를 개선하고, 이어서 프리폼 벽 부분 주위 내로 열을 전도시킨다.
- [0027] 프리폼 재가열 공정은 비효율적이다. IR 선택성 파장-길이 램프는 PET 프리폼을 관통하도록 에너지를 방출하지만, 또한 PET의 낮은 열전도성으로 인해 재가열 공정 동안 프리폼 표면을 냉각시키는 공기 순환을 필요로 한다. 프리폼 표면을 냉각시키지 않으면 표면이 과열되고 결정화가 시작되어 용기가 불투명해지거나 또는 혼탁해질 수 있다.
- [0028] 응용 측면에서, 연신 취입 성형된 PET 용기는 물리적 및 다른 응용 요건, 예컨대 치수 안정성, 투명성, 비용, 및 재활용성을 충족시키는 편의성을 제공한다. 그러나, 개질되지 않은 PET 용기는 상대적으로 높은 기체 투과율을 가지며 용기 벽을 가로질러 양 방향으로 기체 분자를 확산시킬 수 있다. 일반적인 CSD 패키지에서, 용기는 4 배 초과 CO<sub>2</sub>로 가압되어, 수 주에 걸쳐 용기 측벽 내로 흡수되고 이를 통해 확산되어, 탄산 포화 수준을 브랜드 회사의 최저치 이하로 낮춰, 제품의 맛에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 케첩 병과 같은 일부 음식 유형의 제품 경우, 주위 공기로부터의 산소가 용기 내로 침입할 것이며, 제품의 맛 및 색상을 변화시킬 수 있다. 어느 경우라도, PET 플라스틱 용기의 벽을 통한 기체 분자의 흡수 및 확산은 제품의 저장 수명을 제한할 수 있다.
- [0029] CSD 제품 저장 수명은 부피에 대한 표면적의 비율이 더 높은 작은 패키지에 악영향을 미치므로, 더 큰 부피의 용기보다 상대적으로 탄산 포화 손실이 더 크다.
- [0030] 이러한 용기의 저장 수명은 플라스틱 용기의 기체 차단 성질을 개선함으로써 증가될 수 있다. 용기 내의 차단 레이어는 '수동' 또는 '능동' 또는 둘 모두의 조합일 수 있다.
- [0031] 수동 차단을 사용하여, PET를 더욱 불투과성인 공중합체와 조합함으로써 또는 저항성이 적은 통로의 비틀림을 증가시켜 확산 통로 길이를 증가시킴으로써 기체 확산은 지연될 수 있다. MXD6 나일론 및 EVOH는 전자를 달성하기 위해 일반적으로 사용되는 차단 유형 중합체의 두 가지 예시인 반면, 박리된 클레이는 후자를 위해 사용될

수 있다. 수동 기체 차단은 CO<sub>2</sub> 및/또는 O<sub>2</sub>의 확산을 지연시킨다. 그러나, 용기 벽 내로 또는 벽으로부터의 기체 분자의 유동을 중단시키지 않는다.

[0032] 능동 기체 차단, 예컨대, 산소 포착 분자는, 일반적으로 촉매의 존재하에 기체 분자와 중합체 또는 다른 화합물의 반응 및 후속의 고정화를 포함한다. 시간이 지남에 따라, 지속된 산소 침입은 반응성 종을 배출시킬 수 있다. 이에 따라, 능동 차단 시스템은 베이스 중합체 용기의 기저 투과율이 또한 향상되어 기체 확산을 지연시키는 경우 더 긴 저장 수명을 달성할 수 있다.

[0033] 더욱 두꺼운 두께가 확산 통로 길이를 증가시킬 수 있음에 따라, 기체 차단을 개선하는 간단한 방법은 용기 벽을 두껍게 하는 것이다. 그러나, 이러한 용기를 제조하기 위해서는 더욱 많은 재료 및 에너지가 소비되어 용기 비용을 증가시키므로, 이러한 해결책은 일반적으로 바람직하지 않다. 또한, 두꺼운 용기는 중량, 제조 에너지, 및 운송 연료 소비의 증가로 인해 환경에 악영향을 미친다. 바람직한 옵션은 아니지만, 이러한 접근법은 기체 차단 성능을 개선하기 위해 추가적인 발생 비용에 상한 제약을 부과한다.

[0034] 능동 및 수동 기체 차단 시스템 모두의 특수한 성질은 이를 베이스 PET 수치보다 현저히 고가로 만든다. 이러한 특수 중합체, 예컨대 MXD6 및 EVOH의 고비용과, PET 용기 두께 증가의 옵션 사이에, 하나의 상용의 해결책은 이러한 특수 차단 중합체를 다중-레이어 구조 용기 내에 넣어, 전용이지만, 얇은, 레이어(들)의 고가의 차단 중합체가 사용되도록 하는 것이다. 3중 레이어 용기에서, 중간 레이어는 평균 용기 두께의 1.5-15%일 수 있고, 따라서 전체 용기 중량의 유사한 소수의 백분율은, 당연히 재료 밀도 차이를 허용한다.

[0035] 나일론 기반의 특수 기체 차단 수지는 상대적으로 소량으로 사용되더라도 결함을 가진다. 이러한 수지는 레이어 사이의 불충분한 접착력으로 인해 취입 성형 중에 또는 이후 박리될 수 있고, 바람직하지 않은 황변 및/또는 혼탁함을 야기할 수 있으며, 기존의 소비자 사용 후 PET 재활용 스트림 내에서 오염물로서 작용할 수 있다.

[0036] 나일론 기반의 PET 용기의 재활용 가능성 문제는 중요하다. 상대적으로 소량의 이러한 첨가제는 소비자에 있어 저장 수명을 몇 주 연장시키는 것을 도울 수 있어, 전체, 주된-PET 용기를 재활용에 있어 매력적이지 않게 할 수 있다.

[0037] 경질 용기의 또 다른 하위 세트는 고온-충진 응용 분야를 위한 열-고정 용기이다. 이는 음식 및 음료, 예컨대 주스 및 스포츠 음료용으로 사용되는 용기이며, 이는 내용물이 PET의 T<sub>g</sub>를 초과하는 고온으로 충전되는 것을 필요로 한다. 고온-충진 요건은, PET의 유리 전이 온도 (T<sub>g</sub>)를 초과하는 온도에 노출되는 경우 1% 이상 수축하지 않도록, 예상되는 제품 충전 온도 또는 상기 온도 이상, 예컨대 85-95℃에서, 이의 최종 형상으로 용기를 어닐링하는 취입 성형기 및 공정에 의해 충족된다. 열-고정 취입 성형기는 특수 가열 금형을 가지며, 여기서 고온의 오일이 성형 표면 벽 뒤에 재순환되어, 최대 145 °C의 특정 어닐링 온도에서 시간 경과에 따라 용기를 어닐링한다. 또한, 이러한 성형기는 고온 금형으로부터 배출하기 전 이러한 고온의 병을 냉각시키기 위해 필요로 하는 특수 에어 플러싱 시스템을 포함하여 T<sub>g</sub> 이하로 병을 냉각시켜 벽의 변형을 방지한다. 일반적인 플러싱 에어 공정은 일반적인 또는 냉각 금형 연신 취입 성형 공정보다 고압 공기 요건의 최대 3배를 소모할 수 있다. 이는 열-고정 병의 최고 에너지 소모량 중 하나이다.

**발명의 내용**

[0038] 본 발명은 독립적으로 또는 서로 조합하여 사용될 수 있는 3가지 독립적인 접근법을 통해 기계적으로 또는 열적으로 유도된 결정화도 또는 단일 또는 다중레이어 용기의 전체 결정화도 수준을 증가시킴으로써, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 폴리에스터 필름 또는 용기 벽을 통한 기체 분자 투과율의 감소에 관한 것이다. 3가지 접근법은 다음을 필름 등급 또는 병 등급 PET 수치를 하나 이상의 레이어 내로 도입하는 것이다: (1) 핵을 제공하고 추가적인 결정화를 촉진하기 위해, 필름 등급 또는 병 등급 PET보다 더욱 용이하게 결정화하는 저IV (즉 매우 짧은 중합체 사슬 길이)의 PET 또는 다른 폴리에스터, (2) 접힌 PET 분자에 더 큰 움직임의 자유도를 허용하여 결함을 회복하고 분자 정렬을 증가시키고 추가적인 결정화를 촉진하기 위한, 더욱 가요성의 다이-산 분자, 예컨대 아디프산에 의해, 의도적으로 낮은 수준의 경질 테레프탈 다이-산 (TA) 치환을 가지는 폴리에스터, 및/또는 (3) 고도로 국지화된 온도를 생성하여 추가적인 기계적으로 또는 열적으로 유도된 결정화도를 촉진하기에 충분히 높은 농도의 미세하게 분산된 적외선 열 흡수 중.

**도면의 간단한 설명**

[0039] 도 1은 수치 세트에 대한 DSC를 나타내고;

- 도 2는 용융 냉각시 계산된 결정화 정도를 나타내고;
- 도 3은 중간 레이어에서의 결정화를 나타내고;
- 도 4는 저IV 수지에 대한 DSC 곡선을 나타내고;
- 도 5는 저IV 수지에 대한 DSC 곡선을 나타내고;
- 도 6은 성형된 디스크 혼탁도에 대한 저IV의 영향을 나타내고;
- 도 7은 성형된 디스크 결정화도에 대한 저IV의 영향을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0040] 본 발명은 PET 용기 또는 필름 벽에서 기계적으로 또는 열적으로 유도된 결정화를 촉진 및 관리하여, 제안되는 구체에 없이 예상보다 높은 기체 차단 성질 및/또는 용기 어닐링을 야기하는 3가지 독립적인 접근법을 활용한다.
- [0041] 접근법 1에서, 보다 낮은 용액 고유 점도 (IV)에 의해 정의된, 보다 짧은 중합체 길이 및/또는 낮은 분자량 폴리에스터 분자는, 최종 혼합물에서 중량 백분율로서 표현되는 보다 높은 IV (예컨대, 보다 긴 중합체 사슬 길이 및/또는 더 큰 분자량)의 베이스 용기 수지와 함께 블렌딩된다. 저IV 수지는 베이스 수지보다 훨씬 짧은 PET 분자 길이 (예컨대, 중합체 사슬 길이) 및/또는 보다 낮은 값으로 이동한 분자량 분포를 가지는 가능성이 있다. 보다 짧은 길이 (예컨대, 중합체 사슬 길이) 및/또는 보다 낮은 분자량 분자 (예컨대, 중합체 사슬)는 베이스 폴리에스터의 훨씬 긴 사슬 길이 분자와 비교하여, 더 적은 분자 내 및 분자 외 얽힘의 가능성이 더 높다. 이러한 짧은 분자의 높은 이동성은, 이러한 분자를 개별 분자 또는 분자의 클러스터로서 PET 베이스 수지보다 훨씬 용이하게 규칙적인 결정질 구조로 접히도록 한다. 따라서, 보다 짧은 길이 및/또는 보다 낮은 분자량 분자 및 클러스터는 PET 베이스 수지가 더욱 신속하게 및 더욱 많이 결정화하도록 촉진되는 핵을 생성할 수 있다. 조합된 효과는 더 큰 결정화도 및 더 많은 작은 핵의 형성을 촉진하여, 베이스 PET 중합체 매트릭스 내에 분산된 다수의 작은 결정으로 인한 보다 “불투과성”의 미결정 형성 및/또는 최소 저항성의 기체 확산 경로의 더 큰 비틀림을 통해 더 나은 기체 차단 성질을 유도한다.
- [0042] 바람직한 저IV 값 및 중량 백분율 블렌드 수준의 선택은 응용 조건, 일반적으로 용기의 기계적 성능 대 이의 기체 차단 성능의 균형에 의존할 것이다. 높은 고유 점도 PET는 일반적으로 용액 IV가 약 0.65 내지 약 1.30 dL/g이다. 비제한적인 예로서, 일반적인 PET 병 수지 IV는 0.72-0.84 dL/g이다. 이러한 베이스 수지는 훨씬 낮은 IV의, 예컨대 0.40 dL/g의 수지의 대략 10 중량 퍼센트 (중량%)와 함께 사출 금형 단일-레이어 또는 다중-레이어 프리폼으로 조합될 수 있다. 훨씬 낮은 IV 수지의 IV는 약 0.55 dL/g 미만, 바람직하게 약 0.50 dL/g 미만, 더욱 바람직하게 약 0.45 dL/g 미만, 및 가장 바람직하게 약 0.40 dL/g이다.
- [0043] 수지 조합은 프리폼을 제조하는 사출 성형 압출기의 공급 목부에 진입할 때 또는 진입 전에 개질 여부와 상관없이 건조 블렌드로서 수행되어, 우수한 혼합을 부여하면서 압출 공정 동안 짧은 용융 체류 시간을 유지하여, 실질적인 분자 길이 (예컨대, 중합체 사슬 길이) 재형성이 일어나지 않도록 할 수 있다. 수지 조합 단계는 또한 펠릿화 이전에 용융상에서 수지 제조 동안 수행될 수 있다. 게다가, 베이스 PET 수지 및 저IV 수지는 3중-레이어, 5중-레이어, 또는 다른 다중-레이어 구조 프리폼의 별개의 레이어로서 조합될 수 있다.
- [0044] 접근법 2에서, 중합체의 기체 차단 성능은, 테레프탈산 (TA)와 분자 길이 및/또는 분자량은 유사하지만 분자 가요성은 더 큰 공단량체를 낮은 수준으로 도입하여 PET 베이스 수지의 가요성을 증가시킴으로써 개선된다. 개질된 폴리에스터의 지방족 세그먼트와 함께 증가한 회전 가능성으로부터 기인한 향상된 분자 가요성은 결정화를 촉진하고 결정 결함을 회복할 것이다.
- [0045] 아디프산과 같이, TA와 유사한 길이 및/또는 분자량의 가요성 공단량체의 선택 및 농도는 두 가지 경쟁 효과의 균형에 의존한다. 분자 세그먼트 가요성이 너무 높으면 사슬 접힘 및 결정 형성에 필수적인 TA + 에틸렌 글리콜 (EG) (또는 다른 다이올 공단량체) 세그먼트의 규칙적인 반복 주기성을 파괴할 수 있지만, 분자 가요성 향상이 너무 작으면 측정 가능한 기체 차단 성능 개선을 산출하기에 너무 작은 유익한 효과를 야기할 수 있다.
- [0046] 본 개시와 관련하여, TA와 유사한 길이 및/또는 분자량을 가지는 가요성의 이산 및/또는 다이올은, 폴리에스터 중합체 내 TA의 중합된 단량체 단위의 길이와 실질적으로 동일한 길이 (예컨대, 하나의 말단 산소 원자와 다른 말단 산소 원자 사이 간격)를 가지는 폴리에스터 중합체의 중합 단위를 형성하는 이산 및/또는 다이올 분자이다. 단량체 단위체 길이의 유사성은 반복 단량체 단위체가 동일한 또는 유사한 길이를 가지는 폴리에스터

를 제공한다. 바람직하게 가요성의 이산 및/또는 다이올은 길이가 TA 길이의  $\pm 50\%$ ,  $40\%$ ,  $30\%$ ,  $20\%$ ,  $15\%$ ,  $10\%$ ,  $5\%$  또는  $3\%$ 이다. 길이는 고체 결정 형태의 폴리에스터 내 중합된 단량체 단위의 길이이다. 이러한 방식으로 가요성의 이산 및/또는 다이올 및 TA의 혼합된 단위체를 포함하는 폴리에스터는 다수의 TA 단량체 단위체로 구성된 폴리에스터와 실질적으로 동일한 중단 간 길이를 가지며, 이는 가요성의 이산 및 TA 단량체 단위체의 전체 수와 실질적으로 동일하다. 폴리에스터

[0047] 가요성의 이산은 아세트산, 석신산, 말론산, 글루타르산, 피멜산, 아젤라산, 세바신산, 수베르산, 및 아디프산을 포함한다. 탄화수소 사슬이 하나 이상의 탄화수소 분지를 가지는 (예컨대 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및/또는 뷰틸렌) 전술한 바람직한 이산의 유도체가 또한 사용될 수 있다. 가요성의 이산은 일반적으로 두 개의 산 말단 (예컨대, -OK 그룹)이 탄화수소 단위, 바람직하게 비방향족 탄화수소 단위에 의해 연결된 이산 재료를 포함한다. 탄화수소는 고리형 또는 비고리형이며, 바람직하게 4-10개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게 6-8개의 탄소 원자를 가지지만, 5개 및 7개의 탄소 탄화수소 단위체가 또한 허용 가능하다. 특히 바람직한 가요성 이산 및/또는 다이올은 말단 산 또는 하이드록실 그룹 (다이올의 경우)에 연결된 선형 탄화수소를 가진다. 일부 구체예에서 탄화수소 단위체는 탄화수소 링커 단위체, 예컨대 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌을 통해 두 개의 말단 산 그룹에 페닐 그룹을 가로질러 파라 배열로 연결된 단일 방향족 페닐 그룹을 포함한다.

[0048] 가요성의 다이올은 에테인-1,2-다이올, 프로페인-1,2-다이올, 뷰테인-1,4-다이올, 사이클로헥세인-1,2-다이올, 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 1,4-사이클로헥세인-다이메탄올, 1,3-프로페인다이올, 1,4-뷰테인다이올, 프로필렌 글리콜 (1,2-프로페인다이올), 2-메틸-1,3-프로페인다이올, 및 2,2-다이메틸-1,3-프로페인다이올 (네오펜틸 글리콜) 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0049] 또 다른 구체예에서 이산 및/또는 다이올은 분자량이 TA와 유사하거나 실질적으로 동일하다. 이에 관련하여, 가요성의 이산은 바람직하게 분자량이 TA 분자량의  $\pm 50\%$ ,  $40\%$ ,  $30\%$ ,  $20\%$ ,  $15\%$ ,  $10\%$ ,  $5\%$  또는  $3\%$ 이고, 바람직하게 이산은 선형 이산은 TA 보다 낮은 분자량을 가진다 (예컨대, 분자량이 TA 분자량의  $50\%$ ,  $40\%$ ,  $30\%$ ,  $20\%$ ,  $15\%$ ,  $10\%$ ,  $5\%$  또는  $3\%$  미만이다).

[0050] 특히 바람직한 구체예에서 가요성의 이산 및/또는 다이올 둘 모두는 분자 길이 및 분자량이 TA와 유사하다. 예를 들어, 가요성의 이산의 분자 길이 및 분자량 둘 모두는 TA의 분자 길이 및 분자량의  $\pm 30\%$ ,  $20\%$ ,  $15\%$ ,  $10\%$ ,  $5\%$  또는  $3\%$ 이고, 더욱 바람직하게 가요성의 이산의 분자량은 TA 분자량의  $30\%$ ,  $20\%$ ,  $15\%$ ,  $10\%$ ,  $5\%$  미만인 반면, 이산의 분자 길이는 TA 분자 길이의  $\pm 20\%$ ,  $15\%$ ,  $10\%$ ,  $5\%$  또는  $3\%$ 이다.

[0051] 접근법 3에서, 적외선 급속 재가열/급속 가열 흡수 첨가제, 또는 더욱 일반적으로 “재가열” 첨가제의 수준은 현재의 실행을 뛰어넘어 열 교환 속도 및 IR 퀴즈 램프로부터의 양에 영향을 주며, 현재의 실행을 뛰어넘어 열적 결정화를 촉진하도록 상당히 증가된다.

[0052] 하나의 구체예에서, 3 개의 레이어 다중레이어 병 중 중간 레이어는, 일반적으로 전체 프리폼의 3-30 중량%이며, 급속 재가열 첨가제를 충분히 높은 농도로 가질 수 있어, 상기 레이어 내의 특수 수지의 온도를 일반적으로 수행되는 범위  $90-110^{\circ}\text{C}$  이상으로, 및 열적 결정화 온도 ( $T_c$ )까지 또는 심지어 용융 온도 ( $T_m$ ) 이상 증가시킬 수 있다. 용기 벽의 상대적으로 얇지만 제어된 별개의 레이어(들) 내에 이러한 비정상적으로 높은 온도 중합체를 관리 및 감금하는 것은 고온 레이어 내의 또는 근처의 기계적 또는 열적 결정화도를 증가시키는 독특한 기회이다. 잠재적으로, 고온 중합체 레이어가  $T_m$ 를 초과하는 경우, 취입 성형 공정을 위협하지 않고 용기의 전체 치수 안정성 및 완전성을 보존하면서, 고온 레이어 내의 신장 중합체 유동 (자기 평탄화) 및 분자 배향 (스트레인-유도된 결정화도-SIC)을 변경시킬 수 있는데, 이는 재가열 속도 및 연신 취입 성형 시간과 비교하여 상대적으로 낮은 열가소성 중합체의 열전도도로 인해, 베이스 PET 수지를 포함하는 다른 레이어가 고온 레이어에 의해 실질적으로 영향을 받지 않기 때문이다. 추가적인 금형 냉각 시간이 본 발명의 용기의 독특한 물리적 특성의 최대 포획을 보장하고, 발열 결정화 공정을 제어 또는 중단시키기 위해 필요할 수 있다.

[0053] 이러한 접근법은 또한 일반적으로 PET 병 등급 수지의 레이어에 의해 샌드위치된, 중간 레이어에 포획된 열을 허용하여, 취입 성형 캐비티 내부로부터 천연 단열재가 천천히 전도된다. 이것은 취입 금형 캐비티 금속 벽이 가열되어 새롭게 형성된 용기 벽을 어닐링하여, 제품 충전 온도 이상의 온도에서 비정질 PET 영역 내의 배향을 완화시키고, 이에 따라 고온 충전으로부터 용기 치수 수축을 최소화할 수 있으므로 열 고정 용기에 유리하다. 상대적으로 느린 열 손실과 함께, 이러한 좁은 레이어에서 열을 흡수하고 유지하는 능력은 에너지 효율을 높이며 벌크 중합체 온도가 베이스 중합체 유리 전이 온도 ( $T_g$ ) 이하의 온도로 떨어질 때까지 어닐링 공정을 지속시킨다.

- [0054] 열 고정 연신 취입 성형기는 금형 캐비티의 벽을 가열하여 용기를 어닐링하도록 특화되어 있다. IR 흡수 급속 가열 첨가제와 관련된 혁신적인 접근법은 용기 어닐링에 요구되는 에너지를 감소시키거나 또는 가열된 금형의 필요성 및 잠재적으로 고가의 고압력 플러싱 에어의 필요성을 제거하는데 도움을 줄 것이다. 높은 IR 흡수 중간 레이어로부터 오는 현열 재가열 에너지를 사용하면 기기 가요성을 증가시킬 수 있고, 다른, 비고온-고정 (비-어닐링) 연신 취입 성형기가 특정 고온 충전 응용 분야에 적합한 어닐링된 벽을 가지는 열-고정 용기를 제조할 수 있다.
- [0055] 이러한 3가지 접근법 각각은 최종 용기의 벽 내부의 잠재적인 박리 없이 지속적인 및 재사용 가능한 용기를 제공한다. 저IV PET 접근법은 새로운 중합체 종을 도입하지 않는다. IR 흡수 급속 재가열 첨가제 접근법은 PET 재활용성에 영향을 주지 않는 불활성 첨가제를 사용한다. 그리고, 가요성 공단량체 접근법은 이러한 작은 중량%의 비-PET 세그먼트를 폴리에스터 분자 내부로 도입하여 사실상 중요하지 않다. 이러한 혁신적인 접근법 각각은 현재의 특수 차단 개선 대안책보다 비용 효과적일 수 있다.
- [0056] 본 발명은 다음의 구체예를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다:
- [0057] 구체예 1. 높은 및 낮은 고유 점도 (IV) 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)의 블렌드를 포함하는 중합체 조성물을 가지는 사출 성형된, 연신 취입 성형된, 또는 압출 취입 성형된 용기로서, 여기서 높은 고유 점도 PET는 용액 IV가 약 0.65 내지 약 1.30 dL/g이고, 낮은 고유 점도 PET는 용액 IV가 0.55 dL/g 이하, 바람직하게 0.050 dL/g 이하, 더욱 바람직하게 0.45 dL/g 이하, 및 가장 바람직하게 0.40 dL/g 이하인 용기.
- [0058] 구체예 2. 구체예 1의 용기로서, 낮은 점도 PET의 중량 백분율 (중량%)은 최종 용기의 2 내지 50 중량%, 바람직하게 3 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게 4 내지 20 중량%, 및 가장 바람직하게 5 내지 15 중량%를 포함하는 용기.
- [0059] 구체예 3. 구체예 1 또는 구체예 2 중 하나의 용기로서, 높은 점도 PET 성분은 IV가 약 0.70 내지 약 0.9 dL/g인 용기.
- [0060] 구체예 4. 구체예 1 내지 구체예 3 중 임의의 하나의 용기로서, 블렌딩된 중합체 조성물은 용융상 또는 고체상 수지 제조 동안 제조될 수 있거나, 또는 용기 제조를 위한 준비 동안, 또는 제조 동안 재압출 및 재펠렛화, 또는 건조 블렌딩될 수 있는 용기.
- [0061] 구체예 5. 구체예 1 내지 구체예 4 중 어느 하나의 용기로서, 능동 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 기체 차단 첨가제를 필요로 하지 않는 개선된 기체 차단 성능을 가지는 용기.
- [0062] 구체예 6. 구체예 1 내지 구체예 5 중 어느 하나의 용기로서, 낮은 점도 성분은 전체 다중-레이어 용기 구조를 포함하는 하나 이상의 별개의 또는 반-별개의 레이어로 한정되는 용기.
- [0063] 구체예 7. 구체예 6의 용기로서, 최종 용기의 레이어는 박리 또는 분리되는 경향이 감소되는 용기.
- [0064] 구체예 8. 구체예 6 또는 구체예 7 중 하나의 용기로서, 용기의 기체 차단 성질은 시간이 지남에 따라 주위 조건, 예컨대 습도 또는 온도에 의해 본질적으로 변하지 않는 용기.
- [0065] 구체예 9. 구체예 6 내지 구체예 8 중 어느 하나의 용기로서, 플라스틱 재활용업체 협회 (APR) 중요 지침에 의해 정의된 바와 같이 기존의 PET 재활용 스트림과 완전히 상용성인 용기.
- [0066] 구체예 10. 테레프탈산 및 테레프탈산 (TA)과 유사한 분자 길이의 비방향족, 가요성의 이산 또는 다이올 분자 세그먼트의 랜덤 PET 공중합체를 포함하는 중합체 조성물을 가지는 사출 성형된, 연신 취입 성형된, 또는 압출 취입 성형된 용기로서, 여기서 비방향족, 가요성의 이산 또는 다이올은 최종 중합체의 중량 백분율 (중량%)의 3.0 중량% 이하, 바람직하게 2.0 중량% 이하, 더욱 바람직하게 1.0 중량% 이하 및 가장 바람직하게 0.5 중량% 이하를 포함하는 용기.
- [0067] 구체예 11. 구체예 10의 용기로서, 최종 랜덤 PET 공중합체는 IV가 약 0.70 내지 약 0.9 dL/g인 용기.
- [0068] 구체예 12. 구체예 10 또는 구체예 11 중 하나의 용기로서, 비방향족 가요성 사슬 이산 또는 다이올은 아디프산 또는 사이클로헥세인 다이메탄올일 수 있는 용기.
- [0069] 구체예 13. 구체예 10 내지 구체예 12 중 어느 하나의 용기로서, 비방향족, 가요성의 이산 또는 다이올 분자 세그먼트를 포함하는 랜덤 PET 중합체는 다중-레이어 용기 구조를 포함하는 하나 이상의 별개의 또는 반-별개의 레이어로 한정되는 용기.

- [0070] 구체예 14. 구체예 13의 용기로서, 최종 용기의 레이어는 박리 또는 분리되는 경향이 감소되는 용기.
- [0071] 구체예 15. 구체예 13 또는 구체예 14 중 하나의 용기로서, 용기의 기체 차단 성질은 시간이 지남에 따라 주위 조건, 예컨대 습도 또는 온도에 의해 본질적으로 변하지 않는 용기.
- [0072] 구체예 16. 구체예 13 내지 구체예 15 중 어느 하나의 용기로서, 플라스틱 재활용업체 협회 (APR) 중요 지침에 의해 정의된 바와 같이 기존의 PET 재활용 스트림과 완전히 상용성인 용기.
- [0073] 구체예 17. PET 중합체와 높은 수준의 IR 흡수 급속 재가열 첨가제를 포함하는 중합체 조성물을 가지는 사출 성형된, 연신 취입 성형된, 또는 압출 취입 성형된 용기로서, 재가열 첨가제는 최종 중합체의 중량 분획의 25 이상 백만분율 (PPM), 바람직하게 50 이상 PPM, 더욱 바람직하게 100 이상 PPM, 및 가장 바람직하게 200 이상 PPM을 포함하는 용기.
- [0074] 구체예 18. 구체예 17의 용기로서, IR 흡수 급속 재가열 첨가제는 카본 블랙, 램프 블랙, 블랙 산화철, 티타늄 나이트라이드, 환원된 안티모니, 또는 상기 재가열 첨가제의 조합 중 하나인 용기.
- [0075] 구체예 19. 구체예 17 또는 구체예 18 중 하나의 용기로서, 높은 수준의 IR 흡수 첨가제를 가지는 PET 중합체는 다중-레이어 용기 구조를 포함하는 하나 이상의 별개의 또는 반-별개의 레이어로 한정되는 용기.
- [0076] 구체예 20. 구체예 19의 용기로서, 최종 용기의 레이어는 박리 또는 분리되는 경향이 감소되는 용기.
- [0077] 구체예 21. 구체예 19 또는 구체예 20 중 하나의 용기로서, 용기의 기체 차단 성질은 시간이 지남에 따라 주위 조건, 예컨대 습도 또는 온도에 의해 본질적으로 변하지 않는 용기.
- [0078] 구체예 22. 구체예 19 내지 구체예 21 중 어느 하나의 용기로서, 플라스틱 재활용업체 협회 (APR) 중요 지침에 의해 정의된 바와 같이 기존의 PET 재활용 스트림과 완전히 상용성인 용기.
- [0079] 구체예 23. 높은 및 낮은 점도 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)의 블렌드를 포함하는 중합체 조성물을 가지는 사출 성형된, 연신 취입 성형된, 압출 취입 성형된, 또는 열성형된 용기로서, 여기서 높은 점도 PET는 IV가 약 0.65 내지 약 1.30 dL/g이고, 낮은 점도 PET는 IV가 0.55 dL/g 이하, 바람직하게 0.050 dL/g 이하, 더욱 바람직하게 0.45 dL/g 이하, 및 가장 바람직하게 0.40 dL/g 이하이고, 낮은 점도 PET는 높은 수준의 IR 흡수 재가열 첨가제를 가지며, 이러한 재가열 첨가제는 저IV PET 중합체의 중량 분획의 25 이상 백만분율 (PPM), 바람직하게 50 이상 PPM, 더욱 바람직하게 100 이상 PPM, 및 가장 바람직하게 200 이상 PPM을 포함하는 용기.
- [0080] 구체예 24. 구체예 23의 용기로서, 높은 수준의 IR 흡수 첨가제를 가지는 저IV PET 중합체는 다중-레이어 용기 구조를 포함하는 하나 이상의 별개의 또는 반-별개의 레이어로 한정되는 용기.
- [0081] 구체예 25. 구체예 24의 용기로서, 최종 용기의 레이어는 박리 또는 분리되는 경향이 감소되는 용기.
- [0082] 구체예 26. 구체예 24 또는 구체예 25 중 하나의 용기로서, 용기의 기체 차단 성질은 시간이 지남에 따라 주위 조건, 예컨대 습도 또는 온도에 의해 본질적으로 변하지 않는 용기.
- [0083] 구체예 27. 구체예 24 내지 구체예 26 중 어느 하나의 용기로서, 플라스틱 재활용업체 협회 (APR) 중요 지침에 의해 정의된 바와 같이 기존의 PET 재활용 스트림과 완전히 상용성인 용기.
- [0084] 구체예 28. 다음의 블렌드를 포함하는 중합체 조성물을 가지는 사출 성형된, 연신 취입 성형된, 또는 압출 취입 성형된 용기:
- [0085] (1) 병 등급 PET 중합체, 및
- [0086] (2) OxyClear™, DiamondClear™, vaLOR™, Amosorb™, HyGuard™을 포함하지만 이에 제한되지 않는 하나 이상의 능동(active) 산소 포착 첨가제, 및
- [0087] (3) 높은 수준의 IR 흡수 재가열 첨가제로서, 이러한 재가열 첨가제는 최종 용기 중합체의 중량 분획의 25 이상 백만분율 (PPM), 바람직하게 50 이상 PPM, 더욱 바람직하게 100 이상 PPM, 및 가장 바람직하게 200 이상 PPM을 포함하는 재가열 첨가제.
- [0088] 구체예 29. 구체예 28의 용기로서, 산소 포착 첨가제를 활성화하기 위한 촉매가 요구되지 않는 용기.
- [0089] 구체예 30. 구체예 28 또는 구체예 29 중 하나의 용기로서, 능동 산소 포착 첨가제 (2) 및 IR 흡수 급속 재가열 첨가제 (3)는 함께 블렌딩되고 다중-레이어 용기 구조를 포함하는 하나 이상의 별개의 또는 반-별개의 레이어로

한정되는 용기.

[0090] 구체예 31. 구체예 30의 용기로서, 산소 포착 첨가제를 활성화하기 위한 촉매가 요구되지 않는 용기.

[0091] 구체예 32. 구체예 30 또는 구체예 31중 하나의 용기로서, 최종 용기의 레이어는 박리 또는 분리되는 경향이 감소되는 용기.

[0092] 구체예 33. 구체예 30 내지 구체예 32 중 어느 하나의 용기로서, 플라스틱 재활용업체 협회 (APR) 중요 지침에 의해 정의된 바와 같이 기존의 PET 재활용 스트림과 완전히 상용성인 용기.

[0093] 실시예

[0094] 저IV 결정화

[0095] 3 종류의 저IV 동종 중합체 수지 - 0.37, 0.43 및 0.44 IV의 세트를 10-1b. 반응기에서 제조하였다. 0.43 IV 수지는 핵으로서 1000 PPM TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 결정화를 더욱 촉진시켰다.

[0096] 다중레이어 사출 성형 단위체에서 두 레이어 간의 점도 차이는 10%로 유지하였다. 하기 도면은 IV 확산의 시각 자료를 제공한다. 다음의 표는 이를 더욱 상세한 내용을 제공한다.

**표 I: 다중레이어 병에 사용된 수지 목록**

수지	IV	TiO <sub>2</sub> PPM	상태	
저 IV	1	0.37	비정질	
	2	0.43	1000	비정질
	3	0.44		비정질
	4	0.52		결정화됨
	5	0.56	2000	비정질
	6	0.58		결정화됨
베이스 IV	1	0.84	결정화됨	
	2	0.75	결정화됨	

[0097]

[0098] 수지의 결정화 및 용융 반응은 DSC에 의해 3 회의 가열 사이클로 분석하였다. 제1 가열에서, 수지는 수지를 용융시키기 위해 50°C에서부터 300°C까지 20°C 분<sup>-1</sup>로 가열되었다. 이는 수신된 수지에 대한 정보를 제공한다. 다음 단계에서 용융된 수지는 DSC 유닛 내에서 급속하게 퀘칭되어 모든 수지에 대해 동일한 열적 냉각 히스토리를 제공한다. 제2 가열 사이클에서, 수지는 300°C까지 가열에 의해 재용융되었다. 이는 수지 간의 비교를 가능하게 하였다. 선택적인 제3 가열에서, 용융된 수지는 결정화 정도 및 온도를 모니터링하기 위해 50°C까지 20°C 분<sup>-1</sup>로 제어된 방식으로 냉각되었다.

[0099] 수지 세트에 대한 DSC가 도 1에 주어진다.

[0100] 세 사이클 각각의 DSC 기록은 IV가 낮을수록, 결정화가 빠르며, 결정화 수준이 높다는, 제시된 근본적인 개념을 확실히하였다.

[0101] 제1 가열은, 수지가 퀘칭되는 방식 또는 수지의 사전-결정화 여부에 의존하여, 비정질 수지의 결정화 온도가 저 IV의 경우 낮은 온도로 이동한다. 사전-결정화된 수지인, 0.52 IV 및 0.58 IV 수지는 T<sub>g</sub> 전이 및 결정화 피크 온도, T<sub>c</sub>를 거의 나타내지 않았다. 0.52 IV의 보다 낮은 용융점 이상치는 IPA의 영향에 기인한 것으로 여겨진다.

[0102] 제2 가열은 비교하기에 우수하였다. 모든 수지에 있어서 제2 가열 이전 동일한 급속 퀘칭에도 불구하고, TiO<sub>2</sub>를 가지는 0.37 IV 및 0.43 IV 수지는 T<sub>g</sub> 및 T<sub>c</sub>의 전이를 거의 나타내지 않아, 결정화된 수지와 거의 같은 거동을 하는 것으로 나타났다. 이는 퀘칭 단계 동안 이러한 수지가 더욱 빠르게 및 더욱 높은 수준으로 결정화되는 것을 시사한다. 보다 저IV에 있어 결정화 피크, T<sub>c</sub>는 보다 낮게 이동한다. 보다 낮은 T<sub>c</sub>는 결정화의 용이함을 나타

냈다.

[0103] 제3 가열은 이러한 급속 결정화를 매우 분명하게 나타냈다. 용융물로부터 냉각될 때, 보다 저IV는, 0.52 IV에 대한 160℃ 와 비교하여, 여전히 고온인, 200℃에 초기에 결정화된 정렬 구조의 형성되기 시작하였다. 중간 IV 항목도 동일한 경향을 따랐다.

[0104] 냉각 동안 생성된 결정화도는 피크 엔탈피로부터 정량화될 수 있다. 결정화도 대 IV의 플롯이 도 2에 나타난다. 도면은 IV가 낮을수록, 결정화 수준이 높아짐을 분명하게 나타낸다. 0.37 - 0.44 IV에 대한 40-45%의 수준은 결정화된 수지의 최대 기대치에 근접하기 때문에 주목할 만 하다.

[0105] DSC 데이터는 저IV가 용이하게 결정화하는 것을 확실히 하였다.

[0106] **다중레이어 병**

[0107] 다중레이어 병은 저IV 수지를 연구하기 위한 독특한 방법을 제공한다. 병 수지는 병을 취입하기 위한 형태 및 강도를 제공하는 반면, 저IV의 얇은 10-15 중량%의 중간 레이어는 병 수지로부터 격리된 상태에서 결정화를 육안으로 검사할 수 있도록 한다 (도 3).

[0108] Kortec 유닛은 다중레이어 프리폼을 제조하기 위해 사용되었다. 다중레이어 단위는 ABA 유형이며, A는 병 수지이고 B는 중간 저IV이다. 19 g의 프리폼을 사용하여 작은 부분의 330 mL 병을 제조하였다. 디자인 연신 비율은 10:1이었다. 중간 레이어 균일성에 대한 피드백을 돕기 위해, 큰 점도 차이를 고려하여, Amber 염료를 중간 레이어 수지에 첨가하였다(ColorMatrix 269-10249-1, 0.0625 중량%). 이는 PET 단량체의 3000 분자 당 약 1 분자의 염료에 해당한다.

[0109] 중간 및 외부-내부 레이어에 대한 다수의 조합이 성형된 다음, 두 세트의 상이한 조건하에서 취입되었다. 모두 상응하는 취입 성형된 변형체를 가지는 프리폼 (A 내지 K)의 12개의 변형체가 있다. 하기 표는 변형체를 요약한다. 하나를 제외하고 모두 10 중량%의 프리폼으로 중간 레이어 세트를 가졌다.

**표 II: 다중레이어 프리폼 수지 변형체**

PTI-ID	A-레이어	B-레이어		설명
		IV	중량%	
A	B90A	B90A	10%	대조군 - 투명
B	B90A	0.58	10%	모노필-투명
C	B90A	0.52	10%	CR-결정화됨
D	B90A	0.44	10%	PTR
E	B90A	0.37	10%	PTR
F	B90A	0.43 TiO <sub>2</sub>	10%	PTR, 1000 PPM
G	B90A	0.56 TiO <sub>2</sub>	10%	3990, 2000 PPM
H	L40A	0.37	10%	PTR
I	L40A	0.43 TiO <sub>2</sub>	10%	PTR, 1000 PPM
J	L40A	L40A	10%	대조군 - 투명
K	B90A	0.56 TiO <sub>2</sub>	15%	3990, 2000 PPM
L	B90A	B90A	10%	대조군 - 염료

[0110]

[0111] 변형체는 B90A 베이스 수지와 함께 6개의 낮은 내지 중간 IV 수지 각각, 및 보다 저IV 샘플에 있어 점도 차이를 줄이기 위해 베이스 수지로서 L40A를 가지는 두 개를 포함한다. 3 개의 대조군 - 염료를 가지는 B90A 및 L40A, 및 작은 염료 분자가 차단 성질에 기여하는 경우 예방책으로서 염료를 가지지 않는 하나의 B90A가 있다.

[0112] 성형 공정은 안정한 공정 조건을 가지고 대조군으로서 역할을 하기 위해 모든 레이어에 B90A를 사용하여 시작하였다. 후속 실행은 중간 레이어에 대해 다음으로 저IV 수지, 그 다음 보다 저IV로 이어진다. 이것은 점도 갭을

낮추고 기계 파라미터를 관리하여 중간 레이어 균일성을 제어하기 위해 수행되었다. 보다 저IV는 실행하기 어려웠다. 문제는 중간 레이어가 마무리 부분에 너무 많이 밀려 들어 베이스가 드러나거나, 중간 레이어가 베이스에 더 가깝고 목 부분 근처까지 올라오지 않는다는 것이다. 상기 두 가지 문제는 균형을 이루어야 하여, 더 나은 프리폼을 선택하였다.

[0113] A-레이어는 높은 IV 성분의 용융 점도를 감소시키기 위해서 더욱 고온에서, 및 B-레이어에 있어서는, 저IV 성분을 용융 점도로 증가시키기 위해 더욱 저온에서 실행하였다. 그러나, 너무 많은 냉각은 DSC가 보다 저IV에 대해 나타낸 것과 같이 결정화를 야기하였다.

[0114] **취입 성형**

[0115] 12 세트의 프리폼을 300 ml 병으로 취입 성형하였다. 각각의 실행은 상단, 중간, 및 바닥 부분 사이에 우수한 중량 분포를 부여하기 위해 프리폼 가열 영역을 조절해야 할 필요가 있었다.

[0116] 제1 라운드에서, 예열 영역에서 시간 당 900개의 병으로, 대략 40 초의 가열로 실행하였다 (변형체 A 내지 L). 추가적인 4 개는 시간 당 450개의 병으로, 대략 90초의 예열로 실행하였다. 이는 하기 표에 나열된 바와 같이 A2, D2, E2 및 F2로서 실행하였다. 예열 시간이 더 긴 이유는 추가적인 가열로 결정화를 촉진할 수 있는지 여부를 확인하기 위함이다. 병에 힘을 가하여 박리를 확인하였지만, 박리는 발견되지 않았다. 모든 병 중에, 2000 PPM TiO<sub>2</sub> 0.56IV를 가지는 병이 중량 분포를 제어하기 가장 힘들었다. 변형체가 하기 표에 나열되며, 완전한 기계 데이터는 이후의 참조를 위해 부록에 제공된다.

표 IV: 취입 금형 변형체

PTI-ID	A-레이어	B-레이어		설명	프리폼 가열 시간	
		IV	중량%		40 초	90 초
A	B90A	B90A	10%	대조군 - 투명	A1	A2
B	B90A	0.58	10%	모노필-투명	B1	
C	B90A	0.52	10%	CR-결정화됨	C1	
D	B90A	0.44	10%	PTR	D1	D2
E	B90A	0.37	10%	PTR	E1	E2
F	B90A	0.43 TiO <sub>2</sub>	10%	PTR, 1000 PPM	F1	F2
G	B90A	0.56 TiO <sub>2</sub>	10%	3990, 2000 PPM	G1	
H	L40A	0.37	10%	PTR	H1	
I	L40A	0.43 TiO <sub>2</sub>	10%	PTR, 1000 PPM	I1	
J	L40A	L40A	10%	대조군 - 투명	J1	
K	B90A	0.56 TiO <sub>2</sub>	15%	3990, 2000 PPM	K1	
L	B90A	B90A	10%	대조군 - 염료	L1	

[0117]

육안으로, 투명한 수지 가운데, 0.37 IV 병은 감지 가능한 혼탁함을 가져, 향상된 결정화를 확실히 하였다.

[0118]

[0119] 저IV PET에 의한 병 핵화의 촉진

[0120]

MiniJector에서 오직 0.84 IV B90A를 가지는 대조군과 함께, 저IV 수지 (0.37 IV)를 0.84 IV B90A와 15%, 25%, 및 50% 중량 비율로 디스크로 혼합 성형하였다. 두 세트의 디스크를 제조하였으며, 두꺼운 0.15" 및 얇은 0.10" 이었다. 이러한 디스크는 결정화 및 혼탁함을 위해 연구하였다.

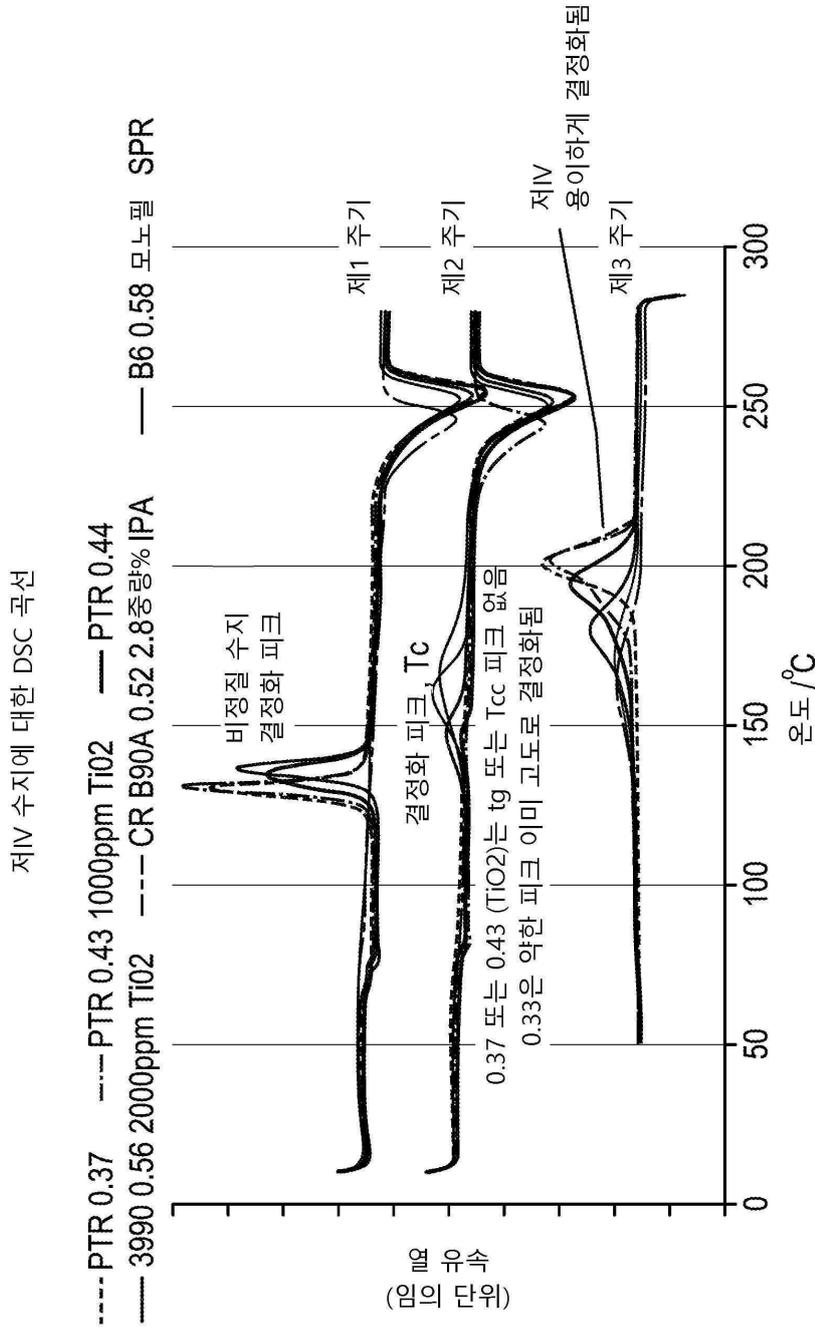
[0121]

결정화 연구를 위해, 성형된 디스크 샘플을 연마하여 TA DSC 유닛에서 작동시켰다. 이를 3번의 가열 사이클로 작동시켰다 - 제1 사이클에서 샘플을 용융하기 위해 300°C로 가열되고, 제2 사이클에서 급속하게 50°C로 쿨링되고, 재가열하여 용융된 다음, 제3 사이클에서 일정한 속도로 다시 냉각된다.

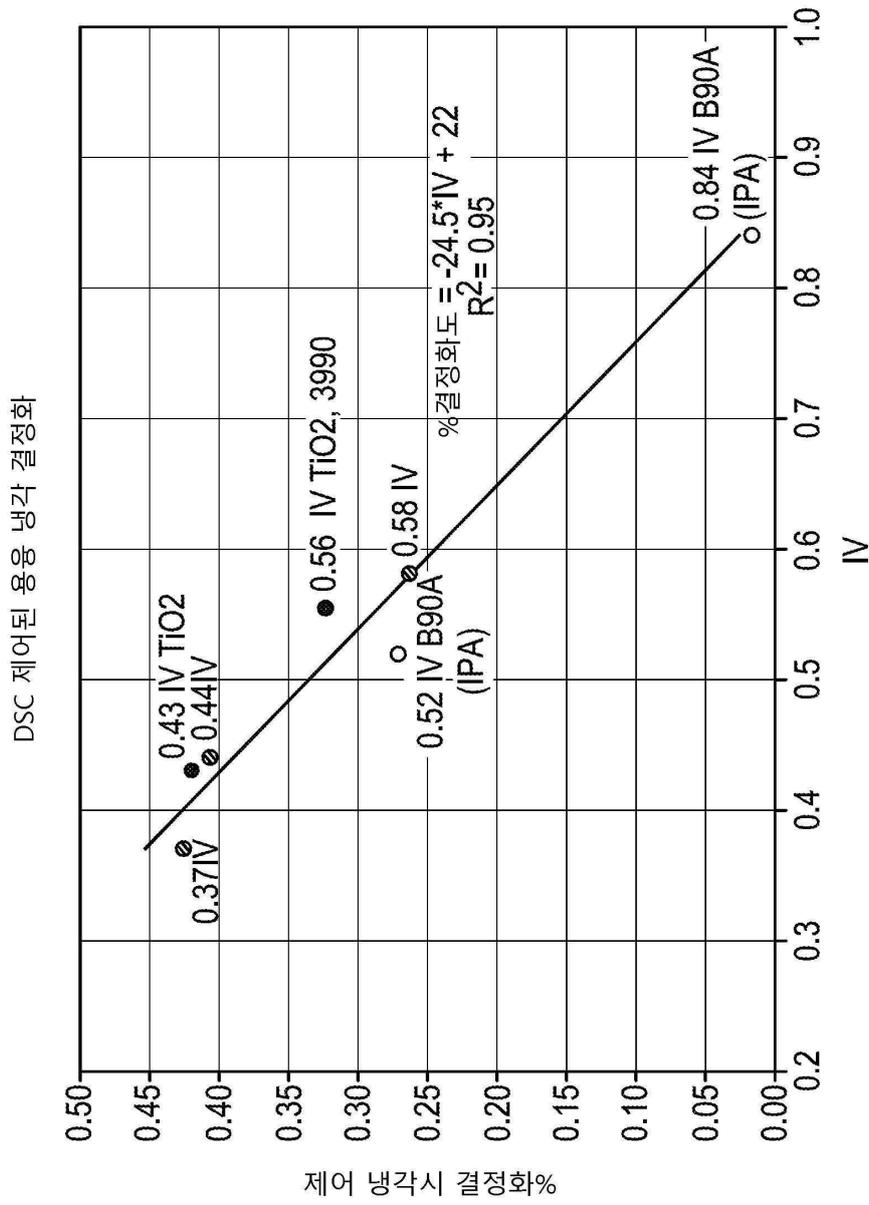
- [0122] 제1 가열에서 DSC는 두 공정에 대한 통찰력- 성형된 디스크에서의 결정화도 수준, 및 더욱 흥미롭게, 저IV의 존재로 인한 핵화의 촉진을 제공한다. 하기 도 4의 플롯은 15 중량%의 수지 (실선)와 오직 병 수지 (0% 저IV)를 가지는 대조군 (파선) 사이의 이동을 나타낸다. 결정화 피크는 초기 17°C에서 발생하며, 쌍봉 피크가 나타난다. 이것은 단지 저IV 수지의 15% 첨가에 대한 많은 변화이다. 이것은 도 5에서 나머지 데이터가 제공되면 더욱 명백해질 것이다. 약간 더 높은 온도로 용융점이 이동하여, 더욱 안정한 또는 더 큰 결정 형성을 나타낸다. 제2 및 제3 가열 사이클의 경향은 유사한 방향을 가리킨다.
- [0123] 도 5의 제2 DSC 플롯은 추가적인 대조군으로서 0.72 IV 수지와 함께 성형된 샘플 모두를 나타내어, 피크 이동은 0.37 및 0.84 IV 수지가 비율로 혼합될 때 평균 IV의 아티팩트가 아님을 나타낸다. 제1 가열 사이클에서 0.84에서 0.72 IV으로의 이동은 단지 3°C이다. 25 중량% 저IV 혼합물에 대한 평균 IV는 0.72이며, 이러한 디스크에 있어 피크 이동은 20°C이다. 이는 피크 이동이 매트릭스를 핵화하는 저IV에 기인한 것임을 분명하게 나타낸다. 이러한 모든 플롯에서, 모든 경향은 더욱 용이하게 결정화하고, 더 큰 결정화도라는 하나의 방향을 가리킨다.
- [0124] 도 7에서 결정화 데이터는 제1 가열 사이클의 데이터이며 디스크의 사출 성형 동안 달성된 결정화를 반영한다. 보다 저IV 성분의 비율이 증가함에 따라 결정화가 일정하게 증가하는 경향을 나타낸다. 15 중량% 블렌드에 있어서 3.1%에서 5.1%로 결정화도가 증가하는 것은 대조군 수지보다 약 65%의 현저한 증가를 나타낸다. 램 스타일 디스크 사출기에서 임의의 혼합이 거의 없고, 진정한 압출기는 핵으로서 저IV를 훨씬 더 효과적으로 분산시킬 것이기 때문에, 이러한 수치는 실제 프리폼에서 훨씬 더 높을 것으로 예상된다. 프리폼을 사용하는 시행에 있어 가장 많은 투여량은 15 중량% 이하일 것이다.
- [0125] 혼탁도 데이터는 저IV 수지의 중량%가 증가함에 따라 혼탁 수준이 일정하게 증가함을 나타낸다 (도 6). 플롯은 두 세트의 디스크에 대한 경향을 나타낸다. 각 경우에 있어 4 개의 디스크를 제조하였고, 50 중량%의 경우에는 3개를 제조하였다. 이러한 측정값 각각은 개별점으로 플로팅되어 선(fit) 안에 산포를 나타낸다. 보다 두꺼운 디스크는 경로 길이가 길 뿐만 아니라 비교적 느린 냉각 속도로 인해 더욱 혼탁함을 나타낸다. 가장 극단적인 50 중량%의 경우, 보다 두꺼운 디스크는 63%의 현저히 높은 혼탁 수준을 부여한다. 이것은 플롯 영역의 위쪽 가장자리 너머에 표시된다.
- [0126] 흥미로운 점은 작은 프리폼 19 g (330 mL) 병의 벽 두께는 0.14" 이고, 이는 0.15" 의 더욱 두꺼운 디스크의 벽 두께와 유사한 것이다. 이것은 혼탁 및 결정화 모두에 있어, 더욱 두꺼운 성형된 디스크가 프리폼에 대한 더 나은 예측 인자가 될 수 있음을 시사한다. 그러나, 병 IV 수지에서 저IV 수지의 분산은 디스크 사출기 내로 공급되는 수지 펠렛의 물리적 혼합만큼 우수하다. 압출기와는 달리 램 스타일 디스크 사출기에서는 혼합이 일어나지 않는다. 실제 프리폼의 혼탁도는 핵 입자의 크기 및 개수에 따라 더 높거나 낮을 수 있다.
- [0127] 명백하게, 본 발명의 많은 수정 및 변형이 상기 교시에 비추어 가능하다. 따라서, 첨부된 청구항들의 범위 내에서, 본 발명은 본 명세서에 구체적으로 기재된 것과 다르게 실시될 수 있음을 이해해야 한다.

도면

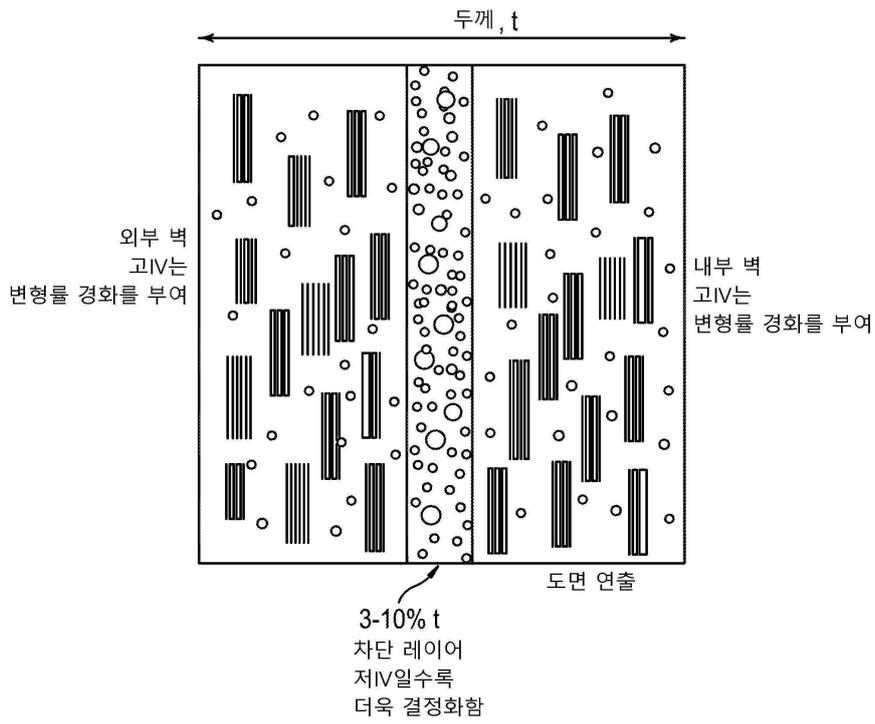
도면1



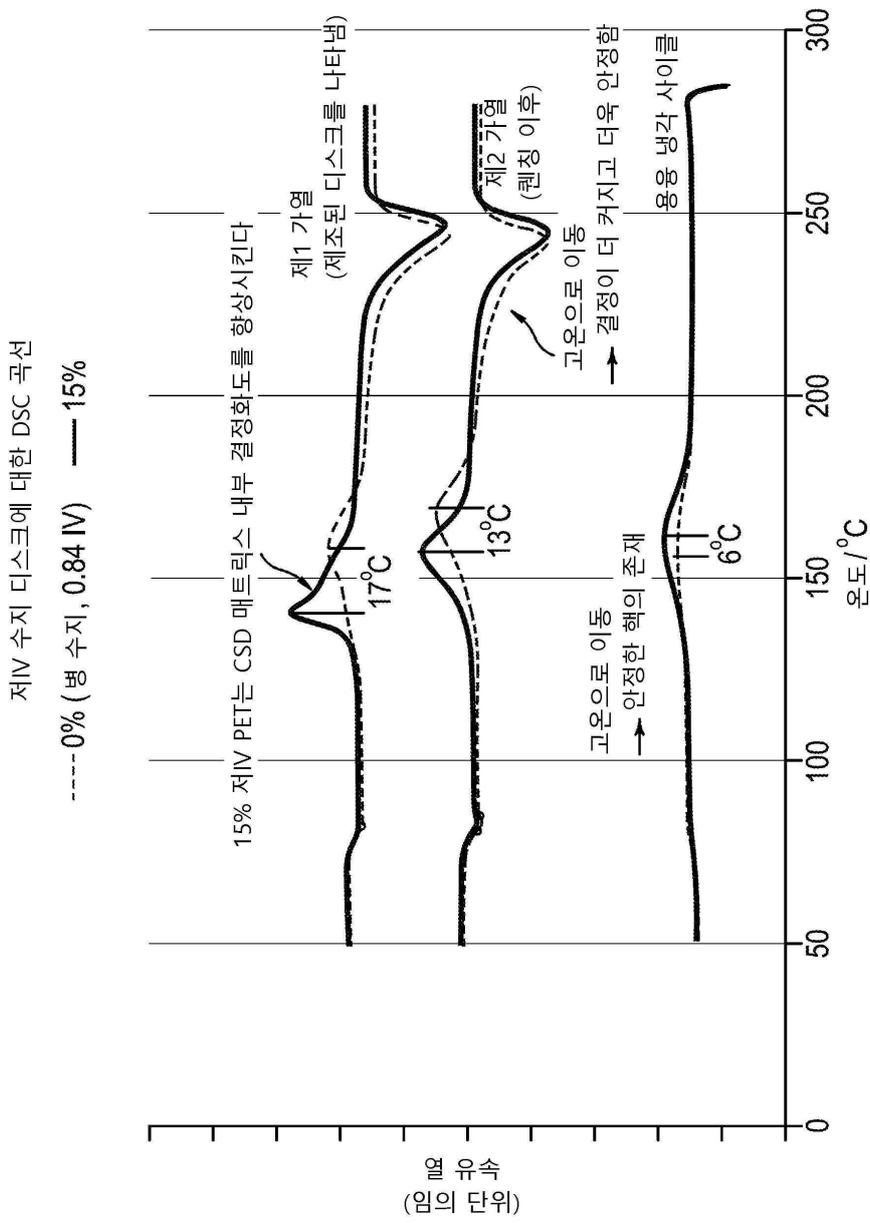
도면2



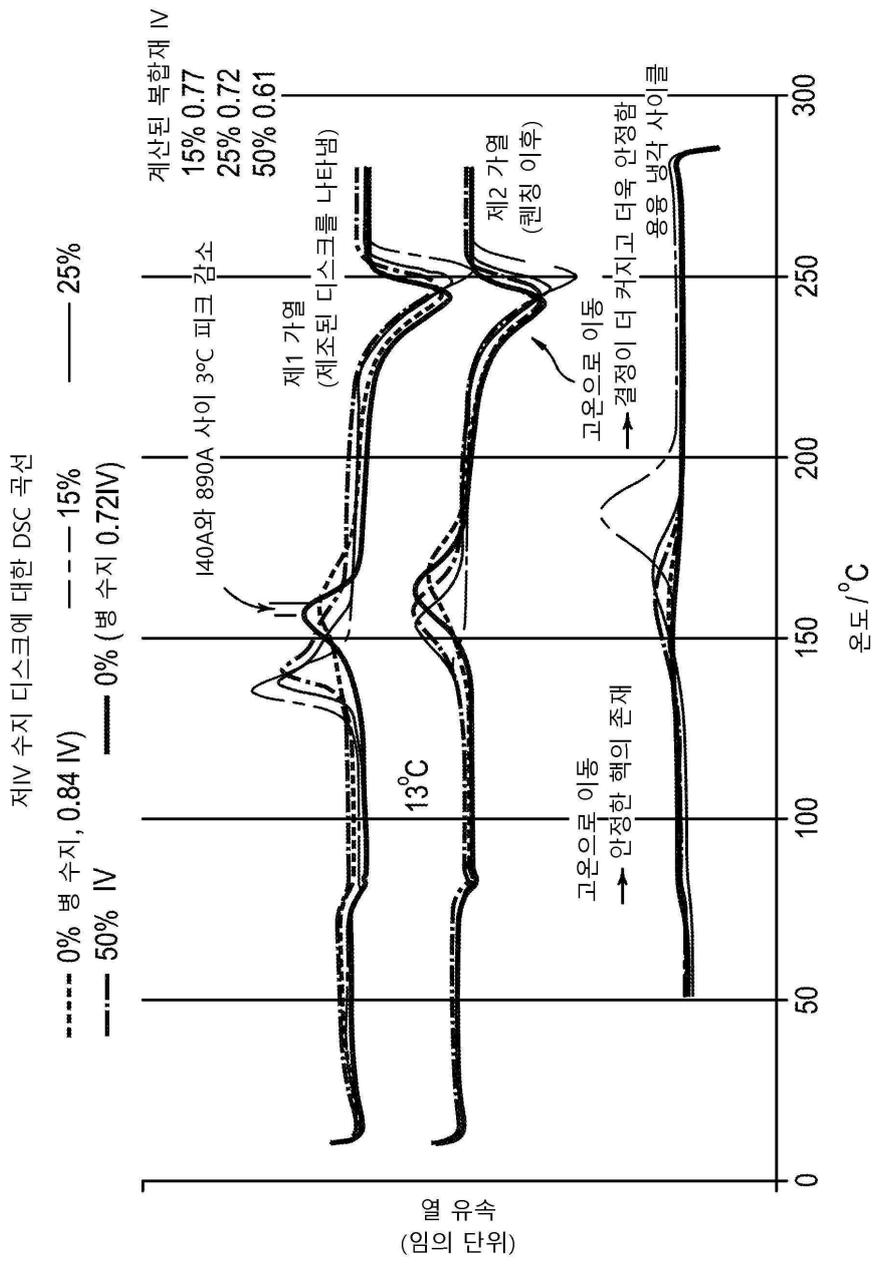
도면3



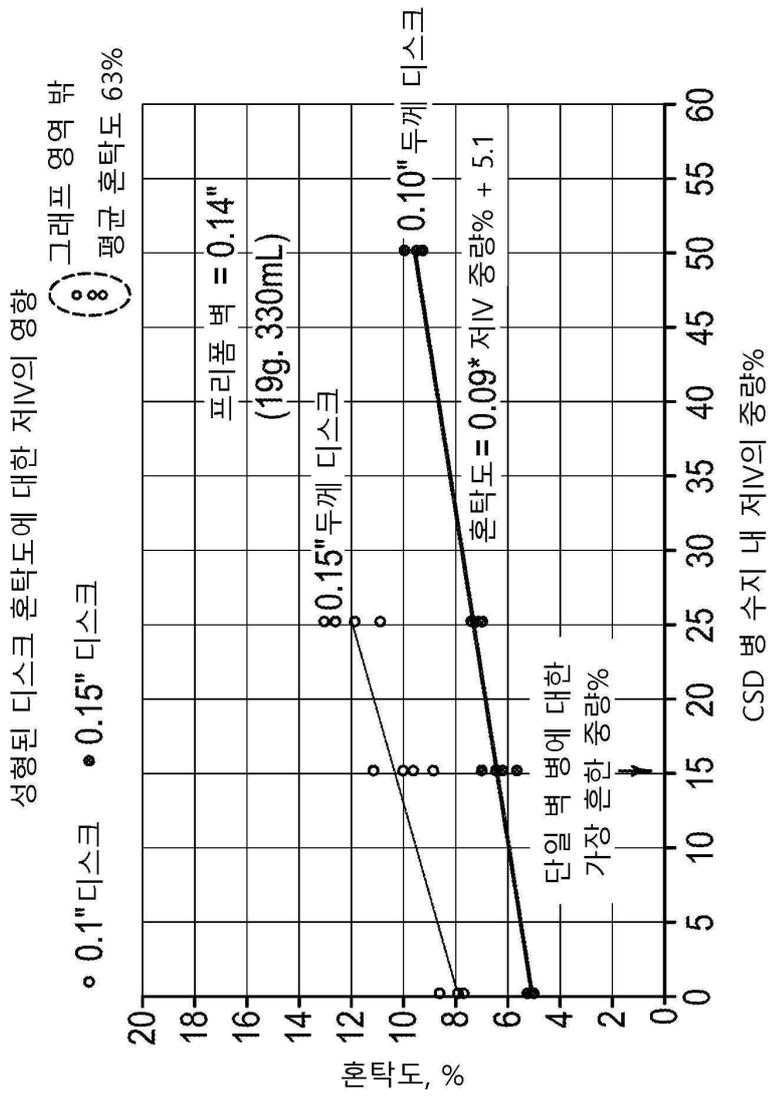
도면4



도면5



도면6



도면7

