



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년10월16일  
(11) 등록번호 10-1785753  
(24) 등록일자 2017년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 63/183 (2006.01) C08G 63/78 (2006.01)  
C08G 63/80 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7029609  
(22) 출원일자(국제) 2011년04월13일  
심사청구일자 2016년04월12일  
(85) 번역문제출일자 2012년11월12일  
(65) 공개번호 10-2013-0066608  
(43) 공개일자 2013년06월20일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/032300  
(87) 국제공개번호 WO 2011/130396  
국제공개일자 2011년10월20일  
(30) 우선권주장  
12/760,030 2010년04월14일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US4080317 A\*  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
닥 아메리카즈 엘엘씨  
미국 28209 노스 캐롤라이나 샬럿 스위트 500 카  
네기 빌러바드 5925  
(72) 발명자  
코드 헬렌 제이  
미국 노스 캐롤라이나주 28403 월밍톤 앤도버 로  
드 5610  
클렌드 조지 에프  
미국 뉴햄프셔주 03031 앰허스트 그린 로드 38  
리슨 노만 더블유  
미국 사우스 캐롤라이나주 29466 마운트 플레전트  
샌디 포인트 라인 2279  
(74) 대리인  
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

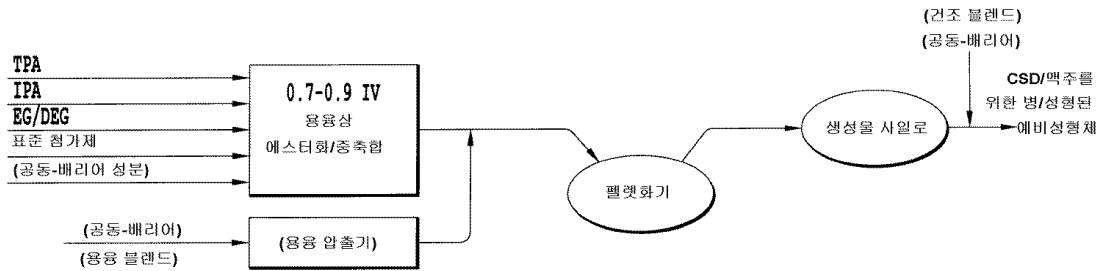
심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 압출 취입 성형용 초고 I V 폴리에스터 및 그의 제조 방법

**(57) 요약**

0.9 초과 IV를 갖는 것으로, 사출 중공 성형, 파이프 압출, 프로파일 압출, 및 압출 취입 성형과 같은 고 용융 강도 최종 용도에 적합한 초고 IV 폴리에스터, 및 SSP 가공 동안 높은 IV 상승율을 갖는 그의 제조 방법에 관한 것이다.

**대표도**



(56) 선행기술조사문헌

KR1020030045302 A

US6559271 B2

KR1020080077610 A

US04080317 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

0.9 dL/g 이상의 최종 고유 점도(IV)( $IV_f$ )를 갖는 초고(ultra-high) IV 폴리에스터 수지의 제조 방법으로서,  
 전구체 및/또는 단량체 혼합물을 용융 중합하고 고상 중합에 의해 0.05 dL/g 이하로 IV 상승됨으로써, 하기 수  
 학식 1의 관계를 충족시키는 출발 IV( $IV_{st}$ )를 갖는 폴리에스터 출발 물질을 제조하는 단계,

[수학식 1]

$$0.65 \text{ dL/g} < IV_{st} < 0.9 \text{ dL/g},$$

상기 폴리에스터 출발 물질을 압출하는 단계,

동시에 수지 입자를 수중 펠렛화 및 잠열 결정화하는 것에 의해 수지 입자를 형성하여, 결정화된 입자의 치수에  
 걸쳐 0.05 dL/g 이하의 IV 편차를 갖는 결정화된 입자를 형성하는 단계, 및

상기 결정화된 입자를 고상 중합하여, 0.9 dL/g 이상의 최종 IV( $IV_f$ )를 갖는 초고 IV 폴리에스터 수지를 형성하  
 는 단계

를 포함하고,

상기 폴리에스터 출발 물질이, 30몰% 이하의 양으로 하나 이상의 공단량체를 함유하는 폴리에틸렌 테레프탈레이  
 트 중합체인, 초고 IV 폴리에스터 수지의 제조 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 초고 IV 폴리에스터의  $IV_f$ 가 1.2dL/g 초과인, 방법.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

상기 초고 IV 폴리에스터의  $IV_f$ 가 1.3dL/g 초과인, 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터 출발 물질의  $IV_{st}$ 가 0.72 내지 0.82 dL/g인, 방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

상기 결정화된 입자가, 상기 수지 입자의 치수에 걸쳐 0.03 dL/g 이하의 IV 편차를 갖는, 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

상기 고상 중합이 200 내지 225 °C의 온도에서 수행되는, 방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

상기 하나 이상의 공단량체가 디에틸렌 글리콜(DEG), 사이클로헥산 다이메탄올(CHDM), 1,3-프로판 다이올, 및 아이소프탈산(IPA)으로 구성된 군 중에서 선택되는, 방법.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 하나 이상의 공단량체가 DEG 및 IPA 둘다이고, 상기 IPA가 2 내지 6 몰%의 양으로 존재하는, 방법.

**청구항 9**

제 7 항에 있어서,

상기 하나 이상의 공단량체가 DEG 및 IPA 둘다이고, 상기 IPA가 8 내지 25몰%의 양으로 존재하는, 방법.

**청구항 10**

제 7 항에 있어서,

상기 하나 이상의 공단량체가 DEG 및 IPA 둘다이고, 상기 DEG가 2 몰% 이하의 양으로 존재하는, 방법.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서,

상기 고상 중합되는 결정화된 입자가 0.76 내지 0.9 dL/g 미만의 출발 IV( $IV_{st}$ )를 갖는, 방법.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서,

고상 중합에 의해 형성된 초고 IV 폴리에스터 수지가 0.021 내지 0.028 dL/g/hr의 IV 상승율을 갖는, 방법.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터 출발 물질이 6 몰% 이하의 아이소프탈산 단량체 단위를 함유하는, 방법.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 압출 취입 성형에 유용한 초고(ultra-high) 고유 점도(IV) 폴리에스터, 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT), 폴리(에틸렌 나프탈레이트)(PEN), 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트)(PTT), 및 폴리(트라이메틸렌 나프탈레이트)(PTN)와 같은 수지를 비롯한 폴리에스터 수지는, 통상적으로 음료병과 같은 용기의 제조에 수지로서 사용된다. 우수한 용융 가공성과 함께, 가요성, 우수한 내충격성 및 투명도와 같은 특성들은, 폴리에스터 수지가 이러한 적용례를 위해 폭넓게 사용되도록 한다. 본원에 사용되는 수지란, 모든 전술한 물질을 포함한다.

[0003] 폴리에스터 수지를 위한 개시 공급물 스탁은 전형적으로, 석유 유도체, 예를 들어 석유 또는 천연 가스로부터 수득되는 에틸렌, 및 전형적으로 석유로부터 수득되는 파라-자일렌이다.

[0004] 폴리에스터 수지는, 일반적으로 다이올(예를 들어, 에틸렌 글리콜(EG)) 및 다이카복실산(예를 들어, 테레프탈산(TPA))의 단량체 단위체 사이의 조합된 에스터화/중축합 반응에 의해 제조된다. 본원에 사용되는 카복실산 및/또는 다이카복실산이라는 용어는, 카복실산과 다이카복실산의 에스터 유도체를 포함한다. 카복실산 및 다이카복실산의 에스터는, 에스터 단위체, 예를 들어 다이메틸 테레프탈레이트(DMT)에, 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기(예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 아이소-프로필, 부틸, 아이소-부틸, 3급-부틸, 펜틸, 헥실 및 그의 혼합물)를 함유할 수 있다.

[0005] 통상적인 에스터화/중축합 방법에서, 폴리에스터는, 예를 들어, 용융상 반응에서 다이올 및 다이카복실산을 반응시킴으로써, 예를 들어 먼저 낮은 분자량 및 낮은 고유 점도(IV)의 예비중합체(예를 들어, 올리고머의 혼합물)를 제조함으로써 형성될 수 있다. 올리고머의 형성은, 에스터화 반응기에서 다이올 및 다이카복실산 단량체 단위체의 슬러리를 반응시킴으로써 수행될 수 있다. EG는 고온에서 수행될 수 있는 에스터화 반응 동안 손실되어 증발될 수 있다. 따라서, 다이올 및 다이카복실산의 슬러리는, 과량의 EG를 함유할 수 있고, 예를 들어 다이올 및 다이카복실산은 총 이산에 대한 총 글리콜을 기준으로, 약 1.2 내지 약 2.5의 몰비로 존재할 수 있다. 추가로, 올리고머의 예비-중축합 및 중축합이 수행되어, 0.50 내지 0.65의 IV를 갖는 수지 혼합물을 제공할 수 있다. 이러한 수지 혼합물은 다양한 적용례, 예를 들어 섬유/필라멘트, 섬유 칩, 또는 병-수지 전구체에 적합하다. 0.50 내지 0.65의 IV를 갖는 무정형 투명 베이스 칩이, 고상 중합(SSP)에 적용되어, 분자량을 증가시킬 수 있다(예를 들어, 물병 적용례의 경우, IV를 0.72로부터 0.76으로, CSD/맥주병 등의 경우 0.81로부터 0.85로). 고상 중합(SSP) 공정 유닛은 불투명한 펠렛을 형성하는 결정화를 겪는 수지를 유발할 수 있다.

[0006] 연속적인 폴리에스터 용융상 중축합 방법은 일반적으로, (i) 저 분자량의 올리고머를 형성하기 위한 에스터화, (ii) 예비-중합체를 형성하기 위한 올리고머의 예비-중합, 및 (iii) 중간 분자량 또는 고유 점도(예를 들어, 0.50 내지 0.85의 목표치)를 형성하기 위한 중축합의 3개의 반응 단계들로 구성된다.

- [0007]     진술한 3개의 반응 단계들인 (i), (ii), 및 (iii)은, 현존하는 용융상 공정 기법을 사용하여, 2개 내지 6개의 반응기에서 목적 고유 점도를 달성하기 위해 수행될 수 있다. 일반적으로, 에스터화는 하나 또는 2개의 용기에서 수행되어, 낮은 정도의 중합도를 갖는 저 분자량의 올리고머의 혼합물을 형성한다(예를 들어 약 5개 이하 내지 10개 단량체 단위체 쌍들이 반응함). 그다음, 올리고머들을 하나 또는 2개의 예비-중합 용기로 옮기고, 여기서 고온 및 낮은 압력이 물과 EG를 분리하는 것을 보조한다. 그다음, 중합도를 10개 내지 40개의 반복 단위체 수준으로 증가시킨다. 추가로, 최종 하나 또는 2개의 용기에서 온도를 추가로 증가시키고 압력을 추가로 감소시켜, 예를 들어 펠렛로 절단되기 쉽거나 또는 섬유 또는 필라멘트로 직접 방사되기 쉬운 중합체를 형성한다.
- [0008]     에스터화 및 예비-중합 용기는 진탕될 수 있다. 중축합 용기들(예를 들어, 피니셔(finisher), 와이프드-필름 반응기 등)은, 초박막을 발생시키도록 고안된 진탕기를 가질 수 있다. 열화 및 기타 부반응을 최소화하기 위해서, 온도 및 홀드-업 시간을 최적화한다. 폴리에스터 용융상 반응에 의해 발생될 수 있는 일부 부산물은, 다이 에틸렌 글리콜(DEG), 아세트알데하이드, 물, 환상 올리고머, 카복실 말단 기, 비닐 말단 기 및 무수물 말단 기를 포함한다.
- [0009]     시간 및 온도 둘다 에스터화/중축합 반응 동안 바람직하게 제어되는 2개의 변수이다. 반응 온도가 높을수록, 총 반응 시간은 상당히 감소되고 보다 짧은 체류 시간 및/또는 보다 적은 반응기가 요구된다.
- [0010]     이러한 연속적인 생산 방법에 대한 대안으로, 폴리에스터는 배치식 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 배치식 방법에서, 다이올 및 다이카복실산 단위체가 단일 반응기에서 서로 혼합된다. 일부 경우, 하나 초과의 반응기(예를 들어, 반응 용기)가, 필요한 경우, 사용될 수 있다. 다이올/다이카복실산 혼합물을 가열하여 단량체 단위체가 축합 반응을 경험하도록 한다. 축합 반응의 부산물은 물 또는 알콜을 포함할 수 있다. 감소된 압력 하에서 반응을 수행하거나 반응의 최종 단계 동안 반응 혼합물을 감소된 압력에 적용시킴으로써, 반응의 휘발성 부산물이 제거되어, 반응을 완료시킬 수 있다.
- [0011]     중합체 물질의 특정 물리적 및 화학적 특성들은, 상승된 온도에 길게 노출됨으로써, 특히 노출이 산소-함유 분위기(atmosphere)이거나 예를 들어 250 °C 초과의 온도인 경우, 부정적으로 영향을 받는다. 폴리에스터 수지, 예를 들어 PET를 제조하기 위한 통상적인 방법은, 수지를 장기간 고온 이력에 적용하는 고상 중합(SSP)을 수행하기 위한 요구과 관련된 단점이 문제될 수 있고/있거나 높은 자본 지출을 요구할 수 있다.
- [0012]     용융상 중축합 및 고상 중합을 포함하는, 용기 적용례를 위한 폴리에스터 수지를 제조하기 위한 통상적인 방법은 도 1에 개략적으로 도시되어 있으며, 여기서 폴리에스터 수지, 예를 들어 PET의 단량체 성분들은 용융상 에스터화/중축합 반응기에서 혼합된다. 상기 반응은 0.50 내지 0.65의 고유 점도(IV)를 갖는 용융된 수지를 제공하기 위해서 수행된다. 그다음, 용융상 에스터화/중축합에 의해 수득된 용융된 생성물은 중합체 여과에 적용된다.
- [0013]     용융상 에스터화/중축합은 전형적으로 복수개의 반응기에서 수행된다. 따라서, 상기 단량체들은 제 1 에스터화 반응기에 첨가되어 낮은 IV 물질을 형성할 수 있다. 올리고머가 나머지 반응기들을 통과함에 따라, 중축합 반응이 일련의 반응기들을 통해 순차적으로 진행됨에 따라, IV가 순차적으로 상승한다. 용융된 형태의 물질은 고상 및 펠렛화에 적용된다. 용융된 물질은, 상기 물질들은, 예를 들어 일련의 오리피스스를 갖는 다이를 통해 펌핑시킴으로써 형성된 물질들의 스트랜드 또는 필라멘트의 통과에 의해 고체화될 수 있다. 용융된 폴리에스터 수지가 오리피스스를 통과함에 따라, 연속적인 스트랜드가 형성된다. 스트랜드가 물을 통과함으로써, 상기 스트랜드는 곧바로 냉각되어 고체를 형성한다. 후속적으로 상기 스트랜드를 절단하면, 펠렛 또는 칩이 제공되며, 이는, 통상적인 방법에서, 그다음 고상 중합 단계(즉, SSP)로 옮겨진다.
- [0014]     폴리에스터 수지를 제조하기 위한 통상적인 방법에서, 및 심지어 중합을 완료한 후 고상 중합의 사용을 배제하는 일부 방법에서, 용융된 중합 수지는 다이를 통해 펌핑되어 복수개의 스트랜드들을 형성할 수 있다. 상기 다이로부터 배출되는 용융된 수지는 물에서 빠르게 급랭되어 경화된다. 급랭(예를 들어, 수 급랭)의 결과로서, 용융된 폴리에스터는 결정화될 시간을 갖지 못하고 무정형 상태로 고화된다. 고화된 폴리에스터 스트랜드, 또는 절단 스트랜드로부터 유도된 펠렛들은, 깨끗하고, 투명하고, 무정형 상태이다.
- [0015]     고상 중합(SSP)은 병, 식품-트레이 및 타이어-코드 적용례를 위해 고 분자량의 폴리에스터 수지를 제조하기 위해 사용되는 일부 통상적인 방법에서 중요한 단계이다. 통상적인 용융 중축합 반응 방법에 의해 제조된 투명하고 무정형 펠렛(0.50 내지 0.65 IV)은 추가로 수지의 유리 전이 온도보다 실질적으로 높지만 수지의 결정화 융점보다 낮은 온도에서 고상으로 추가로 중합될 수 있다. 고상 중합은 비활성 가스(일반적으로 연속적인 작업하에서 질소)의 스트림 또는 진공(일반적으로 배치식 회전 진공 건조기) 하에서 수행된다. 적절한 SSP 온도에서, 중합

체(예를 들어, PET) 쇠의 작용성 말단 기는 충분히 이동성이고 서로 반응하여 분자량을 추가로 증가시킨다.

- [0016] SSP는 몇 개의 개별적인 반응기를 및/또는 가공 스테이션들을 포함할 수 있다. 예를 들어 SSP는, 칩들 및/또는 펠렛들이 무정형 상으로부터 결정성 상으로 전환되는 예비-중합 단계를 포함할 수 있다. 결정성 상 폴리에스터 수지의 사용은, SSP의 후속적인 단계들에서 중요한데, 그 이유는 무정형 상태의 폴리에스터 수지가 펠렛 및/또는 칩들 사이의 접촉에 대해 충분히 내성을 가질 수 없어서, 무정형 폴리에스터 칩들의 사용은 펠렛의 근집화를 유발할 수 있기 때문이다. SSP 방법은, 추가로, 결정화기(예를 들어, 결정화 단계), 예열기, 냉각기 및 SSP 반응기를 포함한다.
- [0017] 직면하는 단점들 중 하나는, 용융 중합에 의해 제조된 전형적인 PET 수지는 약 0.50 내지 0.65의 고유 점도(IV)를 갖는다는 점이다. IV가 SSP에 의해 증가되는 경우, IV에서의 초기 증가("상승율"로 지칭됨)가 존재하며, 이는 거의 0.90 내지 1.0으로 고르게 되기 시작한다. 이러한 IV 수준은, SSP에서 통상적인 수치로 달성하기 위해서 장기간, 종종 24시간 내지 48시간의 SSP 시간이 걸린다. 이는 과도한 열 이력을 유발하고, 용점을 증가시키고, 종종 불량한 색상 특성 뿐만 아니라 요구되는 에너지 및 낮은 생산력으로 인한 높은 생산 비용을 유발한다.
- [0018] 폴리에스터 수지, 예를 들어 PET의 생산은 임의의 최종 고상 중합 없이 단량체 단위체의 용융상으로부터 직접 수행될 수 있다. 예를 들어, 배치식 방법은, 중축합 반응을 완료될 때까지 구동하여 임의의 후속적인 마무리 작업(예를 들어, 최종 반응)에 대한 요구를 배제시키기에 충분한 시간 및 충분한 압력에서, 충분한 온도에서 수행될 수 있다.
- [0019] 일부 제조 방법은, SSP를 포함하지 않는다. 연신 취입 성형 적용례를 위한 예비-성형체를 수득하기 위해 용융상 축합으로부터 직접 폴리에스터 수지를 가공하는 것이 미국특허 제 5,968,429 호(그 전체를 본원에서 참고로 인용함)에 기술되어 있다. 상기 중합은 용융상의 중간 고화 없이 수행되며, 개시 단량체의 연속적인 용융상 반응으로부터, 성형된 폴리에스터 제품(예를 들어, 예비-성형체)의 연속적인 생산을 허용한다.
- [0020] 예비-결정화 이후에, 칩 및/또는 펠렛들이 최종 결정화에 적용된다. 최종 결정화는, 예를 들어 적합한 온도에서의 칩(펠렛, 패스틸(pastille), 과립, 둥근 입자 등)의 적절한 가열을 포함할 수 있다. 일단 폴리에스터 수지가 결정화된 상태이면, 펠렛 및/또는 칩들을 예열하고, 공기압 시스템(예를 들어, 뷰호너 기법(Buhler technology))을 통해 역류 SSP 반응기(예열기와 병렬임)의 상부로 수송시킬 준비를 한다. 기울어진 결정화기가 SSP 반응기 위에 쌓여 있는 경우, 그다음 고온/결정화된 칩들은, 결정화기(예를 들어, 신코 테크놀로지(Sinco technology))의 회전 스크류에 의해 SSP 반응기로 도입된다. SSP 반응기는 중력의 영향 하에서 움직이는, 칩들의 이동 층으로서 고려될 수 있다. 칩들은 30 내지 60 mm/분의 늦춰진 유속을 갖고, 질소는 약 18 m/분의 고속화된 유속을 갖는다. PET에 대한 질소의 전형적인 질량 유동비는, 0.4 내지 0.6의 범위이다. 중력-유동 반응기에서, 펠렛 및/또는 칩들은 15시간 이하 동안 승온된 온도에 적용된다. 가열 및 중력-유동 반응기를 통한 질소 스위핑은, 중축합 반응을 구동할 것이고, 보다 장쇄 길이 및 동시에 수지의 보다 높은 IV를 유발할 것이다.
- [0021] 중력-유동 반응기를 통과한 후, 예를 들어 CSD/맥주병의 경우, 약 0.80 내지 0.84 dL/g의 평균 IV를 갖는, 넓은 범위의 IV의 펠렛 및/또는 칩들이 형성될 수 있다. 펠렛 및/또는 칩들은 그들의 결정성으로 인하여 불투명한 특성을 갖는다. 결정성 물질은 저장 및/또는 포장을 위해 생성물 사일로로 전달된다. 예를 들어, CSD/맥주의 경우, 약 0.80 내지 0.84 dL/g의 IV를 갖는, 결정성 상태의 최종 생성물은, 예를 들어 병 및/또는 용기를 제조하기 위해서 폴리에스터 수지를 구입하는 형성업자 또는 가공자에 의해 추가로 다른 공동-배리어 수지(분말, 과립, 펠렛, 패스틸 등)와 혼합될 수 있다.
- [0022] 따라서, 통상적인 방법에서, 용융상 중축합 방법은, 병 수지에 대한 전구체로서 투명한 무정형 펠렛(전형적으로, 0.50 내지 0.65 IV)을 제조하기 위해서 사용될 수 있다. 무정형 펠렛들은 먼저, 예비-결정화, 결정화 및/또는 예열되고, 그다음 중력 유동 반응기(예를 들어, 진탕되지 않는 반응기)에서 SSP에 적용된다. 결정화 후, 수지 펠렛들은 불투명해지고, SSP의 온도가 수지 펠렛의 용융 개시 온도보다 10°C 이상 낮으면, 수지 펠렛들은 불투명해지고 서로 붙지 않는다. 도 2에서 도시한 바와 같이, 직접적인 고 IV 용융 공정에서, 단지 용융 공정(SSP가 아님)을 사용하여 요구되는 바와 같은 다양한 병 수지(예를 들어, 물병의 경우 0.72 내지 0.78 IV, CSD/맥주병의 경우 0.81 내지 0.87 IV)를 만든다. 직접적인 고 IV 용융 공정에서, 피니셔(예를 들어, 와이프드- 또는 박막 증발기)를 사용하여 효율적이고 신속하게 반응 부산물, 예를 들어, EG(주로), 물, 아세트알데하이드 등을 제거할 수 있다. 고온 하에서의 EG/물의 증각적인 제거는 중합체 층으로의 중축합

반응 평형을 유도한다.

[0023] PET 또는 다른 폴리에스터 수지는, 흡습 거동(예를 들어, 분위기로부터 물을 흡수함)을 갖는 것으로 공지되어 있어서, 물-급탕 스트랜드를 절단함으로써 수득된 펠렛들은 상당량의 물을 함유한다. 통상적으로, 상기 펠렛들을 건조 공기를 통과하거나 가열에 의해, 상기 펠렛들이 건조될 수 있다. 고온에서 연장된 기간 동안 가열하는 것은, 무정형 폴리에스터(예를 들어, PET) 펠렛들이 서로 접촉될 경향을 가질 수 있기 때문에, 문제를 유발할 수 있다.

[0024] 비용 효과적이고 시간 효율적인 방식으로 PET계 폴리에스터에 의해 높은 IV를 달성하고자 하는 도전으로 인하여, 또한 열 이력으로부터 종종 유발되는 증가된 결정화도로 인하여, PET 수지는, 음료병 또는 기타 얇은 벽 용기와 같은 제품을 제조하기 위한 사출 연신 취입 성형에 사용하기에 전형적으로 제한되어 왔다. 벽이 두꺼운 제품, 예를 들어 "핸들웨어(handleware)"일수록, 수용가능한 비용으로, 요구사항인 특성들과 함께 충분히 높은 IV 및 용융 강도를 달성하는 능력으로 인하여, PETG 중합체, PVC, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 수지에 의한 압출 취입 성형(EBM)에 의해 전형적으로 형성된다. "핸들웨어"란 용어는, 핸들(30 내지 40 밀의 두께를 전형적으로 갖는 핸들)을 전형적으로 갖는 벽이 두꺼운 용기(용기 벽의 두께가 25 내지 55 밀), 예를 들어 주스, 우유 또는 세탁 세제병, 및 다른 이와 같은 용기에 대해 사용된 용어이다(예를 들어, 전형적인 "핸들" 용기의 세부사항에 대해서는 도 8, 9, 10을 참고함).

[0025] 상응하거나 더 유리한 비용으로, 보다 투명한 무색 용기를 제공하는 것으로서(일부 다른 물질로는 용이하게 제조될 수 없음), PETG 공중합체, PVC, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 대신에 EBM을 통해 "핸들웨어"를 제조하는데 사용될 수 있는 PET 수지를 제공하는 것이 필요하다.

**발명의 내용**

[0026] 따라서, 본 발명의 목적은, 다양한 고 용융 강도 최종 용도에 사용하기에 적합한 낮은 결정화도를 갖는 초고 IV 폴리에스터 생성물을 제공하는 것이다.

[0027] 본 발명의 또다른 목적은 이러한 고 IV 폴리에스터 생성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0028] 본 발명의 또다른 목적은, 고체 폴리에스터 수지로부터 용융된 페리슨을 형성하는 단계, 및 그다음 상기 용융된 페리슨으로부터 핸들웨어 용기를 형성하는 단계를 포함하는, 핸들웨어 용기의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0029] 본 발명의 또다른 목적은, 보다 빠른 생산 시간 및 낮은 에너지를 사용하여 이러한 고 IV 폴리에스터 생성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0030] 본 발명의 또다른 목적은 이로서 한정하는 것은 아니지만, 사출 취입 성형, 압출 취입 성형, 파이프 압출, 및 프로파일 압출을 비롯한 고 용융 강도 수지 적용례에 사용될 수 있는, 초고 IV 폴리에스터 수지를 제공하는 것이다.

[0031] 본 발명의 이러한 목적들 및 다른 목적들은, 개별적으로 또는 이들의 조합으로, 하기 수학적 1의 관계를 충족시키는 출발 고유 점도(IV)(IV<sub>st</sub>)를 갖는 폴리에스터 출발 물질을 고상 중합함을 포함하는, 0.9 dL/g 이상의 최종 IV(IV<sub>f</sub>)을 갖는 초고(ultra-high) IV 폴리에스터 수지의 제조 방법 및 이로부터 제조된 페리슨 및 최종 제품의 발견에 의해 충족되었으며, 이때 상기 폴리에스터 출발 물질은, 30몰% 이하의 양으로 하나 이상의 공단량체를 선택적으로 함유하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 중합체이고; 상기 폴리에스터 출발 물질은, IV<sub>st</sub>까지 용융 중합되고 고상 중합에 의해 0.05 dL/g 이하만큼 IV 상승됨으로써 제조된 것이며; 상기 폴리에스터 출발 물질은, 수지 입자 형성시 잠열 결정화 하에 있게 되고 수지 입자의 임의의 치수에 걸쳐 0.05 dL/g 이하의 IV 편차를 갖는 수지 입자로서의 고체 형태이다.

[0032] [수학적 1]

[0033]  $0.65 \text{ dL/g} < IV_{st} < 0.9 \text{ dL/g}$

**도면의 간단한 설명**

[0034] 하기와 같은 첨부된 도면과 관련하여 고려하면서, 하기의 상세한 설명을 참고하여 보다 잘 이해될 때, 본 발명 및 그의 많은 관련 장점들은 충분히 인정될 것이다:



도 1은 후속적인 고상 중합(SSP)을 포함하는 통상적인 용융상 방법의 개략도를 도시한다.

도 2는, 본 발명이 하나의 실시양태에 대해 출발 물질을 제조하기 위해서 사용되는 비-SSP 직접 고-IV 용융 방법의 개략도를 도시한다.

도 3은 전형적인 압출 취입 성형(EBM) 방법의 개략도를 도시한다.

도 4는 통상적인 수지(●)에 비해, 본 발명의 초고 IV PET 수지(◆, ■, ▲)의 제조에서의 SSP 가공 동안 IV 변화에 대한 그래프를 제공한다.

도 5는 본 발명의 초고 IV 수지를 제공하는, 본 발명의 출발 물질 수지보다 긴 SSP 시간에 대한 SSP 동안의 IV 변화의 그래프를 제공한다.

도 6은, 본 발명의 초고 IV PET 수지를 제조하기 위해서 사용된 용융-제조된 출발 물질(●, ▲)과, 0.65 미만의 낮은 개시 IV의 통상적인 PET 수지(■), 0.8 초과의 IV까지 고상 중합된 통상적인 PET 수지(◆)의 SSP 상승을 비교하는 그래프를 추가로 제공한다.

도 7은, 압출 취입 성형 방법에 의해 제조된, 128 온스 병에서의 전형적인 벽 물질 두께 분포의 상면도를 제공한다. 병의 중량은 150 ± 4 그램이다. 모든 치수는 "밀(mil)" 단위이다.

도 8은, 압출 취입 성형 방법에 의해 제조된 128 온스 병에서의 전형적인 벽 물질 두께 분포의 넓은 쪽 측면도를 제공한다. 병의 중량은 150 ± 4 그램이다. 모든 치수는 "밀" 단위이다.

도 9는, 압출 취입 성형 방법에 의해 제조된 128 온스 병에서의 전형적인 벽 물질 두께 분포의 좁은 쪽 측면도를 제공한다. 병의 중량은 150 ± 4 그램이다. 모든 치수는 "밀" 단위이다.

도 10은, 압출 취입 성형 방법에 의해 제조된 128 온스 병에서의 전형적인 벽 물질 두께 분포의 바닥도를 제공한다. 병의 중량은 150 ± 4 그램이다. 모든 치수는 "밀" 단위이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0035] 본 발명은, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 압출 취입 성형(EBM), 사출 취입 성형, 및 프로파일 압출을 포함하는 고 용융 강도 적용례에 사용하기에 적합한 초고 IV 폴리에스터 수지, 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 문맥에서, "초고 IV"란 용어는 0.9 이상, 바람직하게 1.1 이상, 보다 바람직하게 1.2 이상, 가장 바람직하게 1.3 이상의 IV를 갖는 폴리에스터 수지를 지칭한다. 이러한 초고 IV 수지는 고 용융 강도 수지로서 당업계에 공지되어 있다. 초고 IV 폴리에스터 수지는, 각각의 내용을 본원에서 그 전체로 인용하는 것으로, 미국 특허출원 공개공보 제 2007/0128389 호 및 미국 특허출원 공개공보 제 2007/0248778 호에 기술된 것과 같이, (i) 고상 중합 부재, (ii) 고 IV 용융 중축합, (iii) 수중에서의 펠렛화 포함 및 (iv) 직접적인 잠열 결정화 포함으로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 조건들을 충족시키는 용융 방법에 의해서 제조된 것으로서, 0.65 내지 0.90, 바람직하게 0.70 내지 0.85, 보다 바람직하게 0.72 내지 0.80의 IV를 갖는 개시 수지의 고상 중합(SSP)에 의해 제조된 것이다. 본 발명의 방법에서, 이러한 개시 폴리에스터 수지는 SSP에 적용되어 IV를 0.9 이상, 바람직하게 1.1 이상, 보다 바람직하게 1.2 이상, 가장 바람직하게 1.3 이상으로 높인다. 개시 수지는 바람직하게는 SSP 방법으로부터 형성된 생성물의 용융 특성들을 개선시키고 결정화도를 감소시키기 위해서, 1% 이상, 바람직하게는 2% 이상, 보다 바람직하게는 3% 이상, 가장 바람직하게는 4% 이상의 아이소프탈레이트 단위체(총 개시 이산 단량체의 %)를 함유한다.

[0036] 본 발명의 초고 IV 폴리에스터는, 예를 들어 수지를 용융하고, 상기 용융된 수지로부터 성형품을 형성하고, 상기 성형품을 냉각하여 고체의 성형품을 형성하는 것과 같은, 임의의 수지 가공 방법에 의해 가공될 수 있다. 가공은, 폴리에스터 수지가 고형으로부터 유동성 및/또는 플라스틱 형태로 전환되는 임의의 방법을 포함한다. 전환은, 유리 전이 온도 밑으로 폴리에스터 수지를 가열하고, 그다음 성형된 고체 제품을 가열된 폴리에스터 수지로부터 형성함을 포함할 수 있다. 가공은, 고체 폴리에스터 수지가 그의 유리 전이 온도 및/또는 용점 초과로 가열하고 후속적으로 및/또는 동시에 성형품으로 형성되는 임의의 방법, 특히 고 용융 강도 수지의 사용을 요구하는 방법, 예를 들어 사출 성형, 반응 사출 성형(RIM), 연신 취입 성형, 사출 취입 성형, 리사이클링, 압출 성형(EBM 포함), 압축 성형, 열성형, 및 폴리에스터 수지 및/또는 PET 수지의 가공 방법을 기술하는 일부를 본원에서 참고로 인용하는 문헌["PET Packaging Technology," by David W. Brooks and Geoff Giles (2002)]에서 기술된 폴리에스터 수지의 이러한 가공 방법을 추가로 포함한다. 바람직한 가공 방법은, 사출(취입) 성형, 시트 및 필름 압출, 프로파일 압출, 압출 취입 성형(EBM) 및 압축 성형, 가장 바람직하게 EBM을 포함한다.

- [0037] 압출 취입 성형(EBM) 방법은, 플라스틱 병, 특히 큰 플라스틱 병을 제조하기에 가장 일반적인 방법이다. 기본적인 압출 취입 성형 방법은 도 3에 도시되어 있고, 압출기 내에서 수지를 가소화하거나 용융하는 단계(10), 상기 용융된 수지를 다이를 통해 주형으로 압출함으로써 패리슨을 형성하는 단계(15), 병 주형의 형태에 맞도록 패리슨을 취입(blowing) 및 냉각하는 단계(20), 그다음 취입된 병을 탈플래싱(deflashing)하고 마무리처리된 생성물을 배출하는 단계(25)를 포함한다. 변형으로는 다층 병 구조물을 위한 2종 이상의 물질의 공압출을 위한 복수개의 압출기, 복잡한 취입 생성물 형태 및 벽 두께에 매칭되도록 패리슨을 성형하는 패리슨 프로그래머, 및 복수개의 주형의 사용을 통한 생산력을 개선하기 위한 복수개의 주형 클램프 시스템을 포함할 수 있다.
- [0038] EBM 방법에서, 압출기는, 균일의 용융된 중합체를 용융하고, 상기 균질의 용융된 중합체를 혼합하고, 중공 용기 또는 다른 중공 생성물을 취입하는데 사용되는, 용융된 중공 플라스틱 튜브(패리슨으로 지칭됨)를 형성하는 다이 헤드로 공급한다. 제 1 단계는, 병을 제조하기 위해 일반적으로 아랫 방향으로의 중공 플라스틱 패리슨의 압출이다. 그다음, 주형의 2개의 반쪽들을 패리슨 위로 밀폐시키고, 냉각되거나 가열된 컷-오프 나이프로 상기 압출기로부터 이것을 절단하여 포획한다. 취입 핀 또는 니들을 삽입하고, 상기 주형으로 공기를 취입하여 패리슨을 팽창시킨다. 일부 경우에, 물에 의해 냉각된 취입된 핀은, 단순히 그 내부로 취입하기 보다는, 상기 주형으로 쓰레드 피니쉬(thread finish) 영역을 압축함으로써 쓰레드 피니쉬를 형성하는 것(넥 보정(neck calibration))을 보조한다. 이는, 피니쉬 영역에 평활한 인테리어를 유발한다. 니들 취입 경우에, 성형된 대상(이는 트리밍 성형되어 최종 용기 형태를 형성함)의 일부 내로 니들을 삽입하고, 피니쉬의 내부는 단지 공기만으로 형성된다. 상기 주형은 일반적으로 물로 냉각하여 플라스틱을 고화시킨다. 용기가 그의 형태를 유지할 정도로 충분히 냉각되면, 주형으로부터 이것을 배출시킨다.
- [0039] 플래쉬는, 예를 들어 핸들 또는 오프셋 넥을 형성하는 경우, 용기의 넥 및 바닥부로부터 뿐만 아니라 핀치 오프된 다른 영역으로부터 트리밍된다. 플래쉬의 제거로 인해 잔류하는 표시는, 압출 취입 성형된 용기를 확인하기 위한 용이한 수단으로서 작용한다. 일반적으로, 용기의 바닥부를 보는 것이 가장 용이하다. 이것은 전형적으로 바닥부의 중앙에 위치하고 바닥부의 힐(heel)까지의 거의 거리의 1/2 가량을 지나는, 주형 분리선을 따르는 거친 영역으로서 표현된다. 또한, 조심스럽게 검사하면, 상기 피니쉬의 상부 또는 플래쉬가 트리밍된 다른 영역에서의 거칠기를 확인하는 것도 가능하다.
- [0040] 트리밍 이후의 플래쉬는, 압출기로 일반적으로 폐쇄-루프 방식으로 과립화되고, 곧바로 제어된 속도로 압출기 위의 건조 호퍼로 피드백되어 원래의 수지와 혼합된다. 재분쇄물을 사용하면, 특히 플래쉬의 함량이 높은 경우, PVC와 같은 열-민감성 수지의 경우 문제가 될 수 있다. 그러나, 본 발명의 초고 IV PET의 경우, 이것이 열적으로 안정한 수지이기 때문에, 재분쇄물 수준에 대해서는 어떠한 실행상의 문제도 없다.
- [0041] 패리슨의 압출 방법은 연속적이거나 간헐적일 수 있다. 간헐적 압출의 경우, 연속적으로 회전하는 압출기로부터 용융물을 이로부터 주기적으로 배출되는 축적기에 공급할 수 있거나, 사출 성형을 위해 사용되는 것과 같은 왕복 압출기가 사용될 수 있다. 연속적인 압출은, 대부분의 포장 적용례의 경우 바람직하다. 이것은, 용융물이 방해받지 않기 때문에 높은 생산성을 제공하고 열적 열화를 감소시킨다. 간헐적 압출은, 큰 패리슨이 매우 짧은 시간에 제조되어야만 하는 매우 큰 취입 용기의 생산의 경우, 및 차량용 가솔린 탱크의 생산시 일반적으로 사용된다.
- [0042] 압출물이 다이를 떠남에 따라, 패리슨 드로우다운(drawdown)이 발생할 수 있다. 패리슨 자체 중량에 의한 스트레스는 패리슨 벽을 붕괴시켜 벽들의 축 수축(axial thinning)을 유발하여 최종 파트에 얇은 스팟들을 형성하는 경향이 있다. 본 발명의 초고 IV PET는 이러한 드로우다운이 발생하는 것을 예방하여, 벽들의 축 수축을 예방한다.
- [0043] EBM 생성물, 예를 들어 핸들웨어의 생산에서, 폴리에스터를 사용하는 시도에 의해 이미 직면하는 하나의 문제점은 결정화도의 동조(cocurrent) 증가 없이 필요한 높은 IV 수준을 달성할 수 없다는 점이다. 결정화도의 이러한 증가는 불량한 수지 용융 특성 뿐만 아니라 EBM 생성물의 냉각 동안 신속한 재결정화 및 헤이즈 형성에 대한 잠재력을 유발한다. 그러나, 투명한 EBM 생성물, 특히 투명한 핸들웨어는 이러한 결정성 헤이즈의 형성 없이, 본 발명의 초고 IV 폴리에스터를 사용하여, 통상적인 폴리에스터 수지 조성물로부터 형성될 수 있다.
- [0044] 압출 공정에서, 용융된 플라스틱은, 플라스틱들을 성형하는 단면을 갖는 다이를 통과한다. 그다음, 상기 플라스틱을 냉각 장치를 통해 나오게 하고 섹션으로 절단하거나 롤-업한다. 압출은 단지 연속적인 단면을 갖는 파트들을 생산할 수 있다. 압출되는 일부 공통 파트는 파이프, 비닐 축선, 잡초 트리머라인, 시트 및 필름이다. 압출은 연속적인 방법이고, 임의의 길이의 파트를 생산할 수 있다.

- [0045] 프로파일 압출은, 소위 프로파일로 지칭되는 둥근 막대 또는 편평한 시트 이외의 단면 형태를 갖는 고체 파트를 제조하기 위해서 사용된다. 파이프 및 배관은, 원형인 중공 단면을 압출함으로써 제조된다.
- [0046] 폴리에스터(예를 들어, PET) 수지의 용액 고유 점도(IV)의 측정 방법은 통상적으로 공지되어 있다. 용액 IV는, 유리 모세관 점도계를 사용하여, 60/40(중량%/중량%) 페놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄 용액내 0.50% 농도의 수지로 측정할 수 있다. 용액 IV를 측정하기 위한 조건은, ASTM D 4603-03(2003년 3월 10일자로 승인되고, 2003년 4월에 출판되었으며, 본원에서 그 전체를 참고로 인용한다)에 기술되어 있다. 본원에서 기술된 공동-배리어의 용액 IV는, 폴리에스터 수지에 대한 용액 IV를 측정하기위해서 사용되는 동일한 방법으로 측정될 수 있다.
- [0047] 본 발명에서 출발 물질로서 사용되는 폴리에스터 수지(이후, "출발 물질 수지")의 유리 전이 온도는, 제한되지 않으며, 폴리에스터 수지의 중합도 및/또는 공단량체 함량(예를 들어, 중합체 쇄를 형성하는 중합된 단량체 단위체의 개수) 및/또는 상이한 중합도(다분산도)의 상이한 중합체 혼합물의 분자량 분포 및/또는 폴리에스터 수지의 단량체 또는 공-단량체의 정제 및 양에 의해 정의되거나 영향을 받을 수 있다. 바람직하게, 좁은 분자량 분포를 갖는 폴리에스터 수지가 사용되는데, 그 이유는 이것이 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리에스터 수지에 비해 가공상 보다 적은 열화 및 보다 안정한 IV를 나타낼 수 있기 때문이다.
- [0048] 출발 물질 수지의 유리 전이 온도(Tg)는 바람직하게 75°C 내지 90°C, 보다 바람직하게 80°C 내지 85°C, 가장 바람직하게 약 82°C이다. 첨가제를 함유하는 수지 조성물의 Tg는 5°C 정도로 앞서 언급한 것보다 높거나 낮은 유리 전이 온도를 가질 수 있다.
- [0049] 본 발명의 폴리에스터 출발 물질은, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 지방족, 방향족 또는 사이클릭(지방족 또는 방향족) 다이카복실산, 또는 지방족, 방향족 또는 사이클릭(지방족 또는 방향족) 에스터와, 방향족, 지방족 또는 사이클릭(지방족 또는 방향족) 다이올; 또는 2종 이상의 지방족, 방향족 또는 사이클릭(지방족 또는 방향족) 에스터로부터 제조된 에스터로부터 합성된 폴리에스터를 포함할 수 있다. 폴리에스터의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리에틸렌 아이소프탈레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리(1,4-사이클로헥실렌 다이메틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리에틸렌-2,6-나프탈렌 다이카복실레이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이들의 공중합체, 블렌드 및 혼합물도 포함된다. 본 발명의 바람직한 실시양태는, 이와 함께, 0 내지 5 중량%의 아이소프탈산(또는 폴리에스터가 테레프탈산 또는 다이메틸(또는 다이알킬) 테레프탈레이트계 공정으로부터 제조되는지 여부에 따라 다이알킬 아이소프탈레이트 짝) 및 1 내지 3중량%의 다이에틸렌 글리콜로부터 공중합된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 중합체를 사용한다.
- [0050] 다이카복실산은, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 방향족 다이카복실산, 예를 들어 테레프탈산, 아이소프탈산, 프탈산 및 2,6-나프탈렌다이카복실산; 지방족 다이카복실산, 예를 들어 아디프산, 아젤라산, 세박산, 및 데칸다이카복실산; 및 지환족 다이카복실산, 예를 들어 사이클로헥산다이카복실산을 포함한다. 다이올은, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 지방족 다이올, 예를 들어 1,4-부탄다이올, 1,3-프로판다이올, 1,6-헥산다이올, 모노에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 및 폴리에틸렌 글리콜; 지환족 다이올, 예를 들어 1,4-사이클로헥산다이메탄올; 및 방향족 다이올, 예를 들어 비스페놀 A를 포함한다. 이러한 이산 및 다이올들은, 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0051] 다른 폴리에스터 성분들은, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 프탈산 무수물, 트라이멜리트산, 피로멜리트산, 이량체산 및 5-나트륨설포아이소프탈산을 포함한다.
- [0052] 적합한 촉매는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 안티몬, 티탄, 게르마늄, 아연 또는 이들의 조합에 기초한 촉매를 포함하는, 폴리에스터를 중합하기 위한 임의의 촉매일 수 있다.
- [0053] 바람직한 실시양태에서, 출발 물질 수지는 고체 입자의 형태이고 입자의 모든 치수에 걸쳐 실질적으로 균일한 IV 분포를 나타낸다. 통상적인 고상 중합으로 제조되는 고체 입자 형태의 통상적인 수지는, 칩 또는 펠렛의 형태인 경우 실질적으로 고유 점도 구배를 가질 수 있다. IV 구배를 갖는 칩 또는 펠렛은 펠렛 및/또는 칩의 치수에 걸쳐서 변하는 IV를 가질 수 있다. 예를 들어, 폴리에스터 수지의 구체적인 펠렛의 IV는, 펠렛 또는 칩의 외부에서 측정시 0.9의 IV이고 펠렛 및/또는 칩의 내부에서 측정된 IV와는 상이한 IV(예를 들어, 칩 및/또는 펠렛 치수에 걸쳐서 0.20 내지 0.30 IV 정도로 큰 IV 구배일 수 있음)를 가질 수 있다. 이러한 IV 구배는, 벌크 상태로 측정시, 일반적으로 폴리에스터 수지의 전체 또는 평균 IV에 영향을 미치지 않는다. 그러나, 샘플내에 불충분한 양의 폴리에스터 수지가 존재하는 경우, 이는 소량의 폴리에스터 수지 샘플의 IV 측정에 변수를 도입시킬 수 있어서, 샘플은 폴리에스터 펠렛 및/또는 칩에 존재하는 물질의 대표적인 단면을 제공하지 못한다.

- [0054] 통상적인 고휘 수지 내 IV 구배의 존재는, 수지 입자들이 고체 형태에서 가열되고 (예를 들어, 수지가 추가의 축합 및 쇠 연장을 경험함에 따라) 에틸렌 글리콜이 형성되어 방출될 수 있는 고상 중합 때문일 수 있다. 에틸렌 글리콜이 수지 밖으로 확산되는 것이 느린 경우, 그의 존재는 쇠 연장 반응을 늦출 수 있다.
- [0055] 수지 입자의 외부는 고상 중합 공정 동안 가열되는 고체형 수지의 첫 번째 부분이기 때문에, 고상 중합 동안 수지 입자의 외부는 보다 긴 열 이력에 적용되는 것으로 생각된다. 수지 입자의 중심에 존재하는 에틸렌 글리콜에 비해 입자 밖으로 보다 용이하게 확산되는 경향이 있기 때문에 중합체 의해 형성된 에틸렌 글리콜은 수지 입자(예를 들어, 펠렛 또는 칩)의 주변부로부터 탈출하기 쉽다. 종종, 0.50 내지 0.65 dg/l의 IV를 갖는 폴리에스터 수지로 시작하여 상기 입자를 SSP 가공에 적용하면, 초기 IV 상승이 존재하고, 약 16 내지 24 시간 이후에 단위 시간 당 IV 증가 속도는 감소하기 시작하고, 약 24 내지 40 시간 이후에는 그의 수준이 약 0.90 내지 1.10 IV로 저하된다. 이러한 수준 저하(leveling off)는 적어도 부분적으로는 긴 열 이력으로 인한 수지 펠렛/입자 주변부의 결정화도 증가 때문인 것으로 생각되고, 이로 인하여 에틸렌 글리콜 이동의 측면에서 주변부는 덜 "다공성"이 되고, 이는 다시 펠렛/입자 중심으로부터의 에틸렌 글리콜의 탈출 속도를 감소시키고 내부 중심 영역에서의 축합 반응을 지연시킨다.
- [0056] 통상적인 수지와는 대조적으로, 본 발명의 방법에 사용되는 출발 물질 수지는, 주로 통상적인(외부 가열) 결정화 및/또는 고상 중합에 적용되지 않고, 바람직하게는, 수지 입자 내에서 최소(0.05 dl/g 이하)의 IV 구배를 갖거나 수지 입자 전반에 걸쳐서 실질적으로 보다 적은 고유 점도 편차(예를 들어, 구배)를 갖는다. 본 발명의 개시 수지의 IV는, 본 발명의 하나의 양태에서, 수지 입자의 임의의 치수에 걸쳐서 0.05 이하, 바람직하게는 0.03 이하로 변할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 초고 IV 폴리에스터의 추가 장점은, 수지가 바람직하게는 임의의 프탈레이트 가소화제를 함유하지 않는다는 점이다. 다이(2-에틸헥실)프탈레이트, 또는 DEHP는 프탈레이트 또는 프탈산 에스터로 지칭되는 관련 화학물질의 기들 중 가장 일반적으로 사용된다. DEHP의 최고의 용도는, 폴리비닐클로라이드(PVC), 및 고무, 셀룰로스 및 스티렌을 포함하는 다른 중합체를 위한 가소화제로서이다. 일반적인 PET 및 본 발명의 초고 IV 폴리에스터는, 구체적으로, 일반적으로 DEHP 또는 임의의 다른 가소화제를 함유하지 않고, 폴리에스터의 효과적인 용도를 위한 이러한 가소화제를 요구하지 않는다. 프탈레이트 가소화제 및 PVC와 같은 기타 통상적인 수지에서 이들의 사용은, 플라스틱 제품 내 잠재적인 건강 위험요소로서의 증가되는 철저한 검사를 통과해야 하기 때문에, 이것은 본 발명의 초고 IV 폴리에스터가, 고 말단 성형 공정에서 이러한 프탈레이트 함유 수지에 대한 우수한 대응품이 되도록 한다. 추가로, 폴리카보네이트, 비스페놀 A에서 일반적으로 사용되는 또다른 화학물질/단량체는, 본 발명의 초고 IV PET에서 필수적인 것은 아니다.
- [0058] 본 발명의 초고 IV 폴리에스터의 추가의 장점은, 결과물인 성형된 생성물(예를 들어, 겔론 크기의 세제 병)이 기준 병 등급 PET 정도의 품질이고, 리사이클링 표시 및 "1" 또는 "PETE" 표시를 품은 PET 음료 병과 동일한 리사이클 스트림에서 용이하게 리사이클링될 수 있다.
- [0059] 바람직한 실시양태에서, 0.65 내지 0.90 IV의 출발 물질은, 수중 펠렛화 및 잠열 결정화의 방법에 의해 용융물로부터 직접 결정화된다. 본 발명의 초고 IV 폴리에스터 수지는, 출발 물질 수지의 통상적인 SSP 가공에 의해 제조된다. 본 발명자들은, 용융-중합되고 잠열 결정화된 출발 물질 수지의 IV가 0.65 내지 0.90의 범위인 경우, SSP 가공 동안의 IV 상승이, 통상적인 낮은 IV 수지(0.50 내지 0.65의 IV 범위)의 SSP 가공 동안 관찰된 IV 상승에 비해 놀랍게도 높다는 점을 발견하였다. 도 4는, 존재하는 IPA 공-단량체가 3% 또는 6%이고 개시 IV가 0.75 내지 0.85인, 본 발명의 3종의 상이한 출발 물질 수지에 대한, 0.56의 초기 IV를 갖는, 통상적인 PET 수지의 SSP 가공 동안의 IV 상승을 비교한다. 3% IPA 출발 물질 수지가 통상적인 수지와 동일한 온도(217°C)에서 SSP 가공에 적용되는 경우, 3% IPA 수지에 대한 IV 상승률은, 통상적인 PET 수지의 0.56 IV에 비해 3% IPA 출발 물질 수지가 0.80의 IV에서 출발함에도 불구하고, 통상적인 수지보다 거의 50% 높았다(0.019 dL/g/hr에 비해 0.028 dL/g/hr). 이전의 당분야의 숙련자들은, 보다 높은 IV를 갖는 출발 물질 수지가, 낮은 IV를 갖는 출발 물질 수지에 비해 SSP하기 어렵고, 따라서 보다 낮게 측정된 SSP 상승율이 관찰될 것으로 예상하였다. 그러나, 놀랍게도, 이러한 특별히 제조된 고 용융 IV, 잠열 결정화된 출발 물질 수지의 경우 관찰되는 것은 그러하지 않았다. 6% IPA 출발 물질 수지 각각은, 0.021 내지 0.022 dL/g/hr의 SSP IV 상승율을 제공하여, 통상적인 PET 수지의 SSP IV 상승율보다 여전히 약 10 내지 15% 높았다. 심지어 더욱 중요하게는, 이렇게 증가된 SSP IV 상승율은, 2 내지 3% IPA를 함유하는 통상적인 PET 수지의 217 °C에 비해, 6% IPA 출발 물질의 SSP 가공이 210 °C에서 수행되었음에도 불구하고 관찰된 것이다. 본 발명은 보다 빠른 SSP IV 상승율을 제공할 뿐만 아니라, 이 비율은 1.2 내지 1.3의 중단 IV까지, 수지의 SSP 가공 동안 거의 일정하게 유지된 것으로 보였다. 이것은, 통상적인 수지를 사용하여 이러한 IV 수준에 도달하기 위해 요구되는 시간보다 상당히 짧은 SSP 시간을 제공하

였다. 개선된 SSP 상승율은, (i) 출발 물질의 보다 낮고 보다 균일한 정도의 결정화도, (ii) 보다 균일한 분자량 분포, 및 이로인한 출발 물질내 반응성 말단 기의 보다 균일한 분포, 및/또는 (iii) 낮은 수준의 결정화도로의 잠열 결정화에 의해 제조된 보다 개방형인 결정 구조의 결과로서의 축합 반응 부산물의 개선된 확산도를 포함하는, 인자들의 조합에 기인한 것으로 추측된다.

[0060] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 방법은, 그의 용점 초과로 초고 IV 폴리에스터 수지를 가열시킴을 포함한다. 추가로 바람직하게, 상기 폴리에스터 수지는, 이것이 자유-유동 액체가 될 때까지 가열한다. 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, 폴리에스터 수지는, 가열하면서 고 전단에 적용된다. 고 전단 응력 조건은, 가공 동안 폴리에스터 수지의 용융 및 가공을 유발하는, 통상적인 사출 성형 및/또는 압출과 같은 가공에서 관찰되거나 발생될 수 있는 조건이다.

[0061] 통상적으로, 수지 예비성형체는, 취입 성형에 의해 병 또는 용기로 전환된다. 취입 몰딩으로도 공지된 취입 성형은, 중공 플라스틱 파트들이 형성되는 제조 방법이다. 이것은 열가소성 물질로부터 중공 물체를 제조하기 위해서 사용되는 방법이다. 일반적으로, 3가지의 주된 유형의 취입 성형인, 압출 취입 성형, 사출 취입 성형 및 연신 취입 성형이 존재한다. 취입 성형 방법은, 플라스틱을 용융시키고, 이것을 패리슨 또는 예비성형체로 형성함으로써 시작된다. 상기 패리슨은, 가압된 공기가 통과할 수 있는, 한쪽 말단에 구멍을 갖는 튜브형 조각의 플라스틱이다.

[0062] 기본적인 방법은 2개의 핵심적인 단계들을 갖는다. 첫 번째로, 고온 플라스틱 수지, 종종 다소 관형인 예비성형체(또는 패리슨)가 형성된다. 두 번째로, 가압된 가스, 일반적으로 공기를 사용하여, 고온 예비성형체를 팽창시키고, 주형 동공에 대해 이것을 가압한다. 압력은, 플라스틱이 냉각될 때까지, 유지된다. 이러한 조치는, 취입 성형품의 다른 일반적인 특징부를 확인하게 한다. 파트의 치수 세부사항은, 내부에서보다 외부에서 보다 잘 제어되고, 여기서 물질 벽 두께는 내부 형태를 변하게 할 수 있다. 플라스틱이 일단 냉각되어 경화되면, 상기 주형을 열고 상기 파트를 빼낸다.

[0063] 압출 취입 성형(EBM)에서는, 플라스틱을 용융하고, 중공 튜브(패리슨)로 압출한다. 연속적이거나 간헐적인 압출 취입 성형 방법인 2종의 주된 목록이 있다.

[0064] 연속적인 EBM에서, 패리슨을 연속적으로 압출하고, 개별적인 파트들을 적합한 나이프로 절단한다. 연속적인 EBM을 위한 설비 유형은, 회전식 휠 취입 성형 시스템 및 서틀 기계류로 분류될 수 있다. EBM 방법에 의해 제조된 파트들의 예는, 유제품 용기, 샴푸 병, 호스/파이프, 및 중공형 산업용 파트, 예를 들어 드럼들을 포함한다.

[0065] 간헐적인 압출 취입 성형은, 샷 압출로도 지칭될 수도 있다. 패리슨 샷 압출은, 사출 성형 기기에 사용되는 것과 거의 동일한 반복 스크류에 의해 달성된다. 간헐적 취입 성형에서, 2개의 주된 유형의 방법이 존재한다: 스트레이트 간헐적인 취입 성형은, 스크류가 용융물을 회전시키고, 중단하고, 밖으로 밀어내는 사출 성형과 유사하다. 축적기 방법에 의해, 축적기가 용융된 플라스틱을 모으고, 이전의 주형을 냉각시키고 충분한 플라스틱을 축적시킨 경우, 막대가 용융된 플라스틱을 밀어서 패리슨을 형성한다. 이러한 경우, 스크류는 연속적으로 또는 간헐적으로 회전할 수 있다.

[0066] 상기 가공들은, 건조되거나 비건조된 폴리에스터 수지 위에서 수행될 수 있다. 건조된 폴리에스터 수지는, 고상으로, 탈습기 환경에서 유리 전이 온도 초과와 온도까지 가열된 결정화된 수지이다. 건조된 폴리에스터 수지는, 수지의 총량에 비해 물의 중량을 기준으로, 1,000 ppm 미만, 바람직하게 500 ppm 미만, 보다 바람직하게 50 ppm 미만, 특히 바람직하게 25 ppm 미만의 물을 함유한다. 건조는 또한, 상기 폴리에스터 수지를 탈습된 분위기에 노출시킴으로써 폴리에스터 수지에 의해 흡수되거나 흡착된 물을 제거할 수 있다.

[0067] 비건조된 폴리에스터 수지는, 물을 함유하는 폴리에스터 수지 또는 물이 없는 수지일 수 있다. 물이 없는 수지는, 실질적으로 물이 없는 분위기(예를 들어, 실질적으로 물이 없는 분위기는 체적 기준으로 99체적%, 바람직하게 99.5체적%, 보다 바람직하게 99.9체적%로 수증기가 없는 분위기)에서 폴리에스터 중합 방법으로부터 직접 수득된 폴리에스터 수지 액체를 고화함으로써 수득된 것일 수 있다. 따라서, 비건조된 폴리에스터 수지는, 고상에서 가열되지 않은 것일 수 있다.

[0068] 비건조된 폴리에스터 수지는, 폴리에스터 중합 방법으로부터의 고체 형태로 수득되고, 그다음 불활성되지 않고/않거나 건조되지 않은(예를 들어, 탈습되지 않은) 분위기에 저장된 것일 수 있다. 이러한 분위기 중에 존재하는 수증기는, 폴리에스터 수지의 표면에 흡수될 수 있고/있거나, 폴리에스터 수지의 매트릭스에 흡수될 수 있다. 수지의 총 중량에 비해, 물의 중량을 기준으로 5중량% 정도로 많은 물의 양이 존재할 수 있다. 바람직

하게, 본 발명의 방법에 사용된 폴리에스터 수지는, 비건조된 물-부재 수지 또는 건조된 수지이다.

- [0069] 바람직한 실시양태에서, 고체형의 초고 IV 폴리에스터 수지는, 본 발명의 EBM 방법에 의한 가공 이전에 건조된다. 상기 건조는, 고체형의 폴리에스터 수지의 칩 및/또는 펠렛 위로 탈습된 공기를 통과시킴으로써 통상적인 건조기 내에서 수행될 수 있다. 바람직하게, 상기 폴리에스터 수지는, 2 내지 10 시간, 보다 바람직하게 4 내지 8 시간, 가장 바람직하게 약 6 시간의 탈습된 환경에서, 폴리에스터 펠렛 및/또는 칩 위로 통과하는 탈습된 가스의 이슬점은, -10℃ 미만, 바람직하게 -20℃ 미만, 보다 바람직하게 -40℃ 미만, 더욱 보다 바람직하게 -50℃ 미만, 가장 바람직하게 -60℃ 미만이다. 폴리에스터 펠렛 위로 통과하는 탈습된 가스의 온도는 220 내지 400°F, 바람직하게 260 내지 360°F, 보다 바람직하게 300 내지 320°F의 범위이다.
- [0070] 고상 중합 없이 제조된 바람직한 폴리에스터 수지 출발 물질의 예(0.03 dL/g 미만의 SSP 상승)은, 각각 본원에서 그 전체를 참고로 인용하는, 미국 특허출원 공개공보 제 2007/0128389 호 및 미국 특허출원 공개공보 제 2007/0248778 호에서 기술된 수지를 포함한다.
- [0071] 하나의 실시양태에서, 본 발명의 방법에 사용된 출발 물질 수지는, 고상 중합 없이 제조된 수지이다. 고상 중합 없이 제조된 수지는, 0.03 dL/g 미만의 고상 중합에 의해(예를 들어, 0.03dL/g 이상으로 IV를 증가시키기에 충분한 시간 동안 및 온도에서 고상 수지를 가열함으로써) 최종 고유 점도(예를 들어, 펠렛 또는 상업적으로 수송된 형태 상에서 측정된 점도)까지 제조된 수지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 수지는, 고상 중합 없이 제조되고, 용융된 상으로 단량체 단위체를 실질적으로 중합함으로써 달성된 IV를 갖는다. 선택적으로, 이렇게 수득된 고체 형태 수지는, 추가 또는 마무리 중합이 달성되는 온도까지 후속적으로 가열되지 않는다.
- [0072] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 방법에 사용된 출발 물질 수지는, 용융 중합에 의해 제조하고 고상으로 단리시킨 후, 고체 형태의 수지를 가열시킴으로써 적어도 부분적으로 달성되는 낮은(minor) 중합도를 가질 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 본 발명의 방법에 사용된 수지의 IV는 0.70일 수 있고, 통상적인 고상 중합 없이 중합을 수행함으로써 달성된 0.65의 IV를 갖는 수지로부터 유도될 수 있다. 그러나, 고상 가열을 통해, 또는 가열된 온도에서의 건조와 같은 또다른 수단을 통해, 고체 형태인 수지를 후속적으로 취급 또는 가열하는 것은, 예를 들어 0.03 dL/g의 양씩 고유 점도를 증가시킬 수 있다. 따라서, 0.70의 최종 IV를 갖는 수지는, 통상적인 고상 중합 없이 0.67의 IV를 갖는 수지를 먼저 형성하고, 그다음, 0.70의 최종 IV를 갖는 수지를 제조할 수 있을 때까지, 소량(예를 들어, 0.03 dL/g)씩 상기 수지의 IV를 증가시키는 것에 의해 제조된다. 바람직하게, 본 발명의 방법에 사용된 수지의 IV는, 수지를 용융된 중합으로부터 초기에 분리시킨 후, 0.05 이하, 바람직하게 0.04 이하, 보다 바람직하게, 0.03 이하로 증가된다.
- [0073] 본원에 사용된, "고상 중합 없이"란 용어는, 제 1 IV까지 용융 중합으로 제조되고, 그다음 추가로 제 1 IV보다 0.03dL/g 미만으로 높은 제 2 IV까지 상기 고상으로 추가로 중합시켜 제조된 수지를 포함한다.
- [0074] 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 폴리에스터 수지의 IV는 넓은 범위에 포함될 수 있다. 예를 들어, 개시 폴리에스터 수지의 IV는, 0.6 내지 1.0 dL/g, 바람직하게 0.65 내지 0.9 dL/g, 보다 바람직하게 0.7 내지 0.85 dL/g, 더욱 보다 바람직하게 0.72 내지 0.80 dL/g, 특히 바람직하게 약 0.76 dL/g일 수 있다.
- [0075] 본 발명의 최종 생성물을 달성하기 위해서, 출발 물질 수지가 후속적으로 적용되는 고상 중합 방법은, 이러한 예열 단계, 고상-중합 단계, 및 냉각 단계의 여러개의 단계들을 포함할 수 있고, 상업적으로 사용되는, 배치식, 세미-배치식 또는 연속적인 SSP 반응기의 여러개의 유형을 사용할 수 있다. 이러한 SSP 반응기는, 진공 오븐, 회전식 진공 건조기, 같은 방향 유동 또는 역류 가스-폐징 수평형 회전식 반응기, 및 같은 방향 유동 또는 역류 가스-폐징 하방 유동 수직형 반응기를 포함할 수 있는, 진탕식 또는 비-진탕식 예일 수 있다. 임의의 다른 이러한 실시양태에서, 예비-결정화 및 결정화의 통상적인 단계들이 요구되지 않는데, 이는 직접적인 잠열 결정화 방법에 의해 펠렛화한 직후 상기 출발 물질 수지가 이미 결정화되기 때문이다. 따라서, SSP 방법의 온도 프로파일은 통상적인 SSP 방법에 비해 바람직한 반응 온도를 보다 신속하게 달성할 수 있다. 최종 생성물로서 요구되는 초고 IV를 달성하기 위해서, SSP 방법의 정류 상태 온도는, 출발 물질 수지의 공-당량체의 수준에 따라 190 내지 230 ℃, 바람직하게 200 내지 225 ℃, 보다 바람직하게 210 내지 220 ℃, 가장 바람직하게 약 215 ℃의 범위이어야 한다.
- [0076] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 폴리에스터 수지 출발 물질은 고체 형태(예를 들어, 고체형 폴리에스터 수지)이다. 초기 고체형 폴리에스터 수지는 칩 또는 펠렛의 형태일 수 있다. 고체형 폴리에스터 수지는, 폴리에스터 수지의 총 중량을 기준으로 0 내지 50중량%의 양의 재분쇄되거나 리사이클링된 폴리에스터를 함유할 수 있고, 바람직하게는 리사이클링되거나 재분쇄된 물질이 25중량% 이하, 보다 바람직하게 10중량% 이하, 더욱 보

다 바람직하게는 5중량% 이하로 존재하고, 가장 바람직한 실시양태에서, 고체형 폴리에스터 수지는, 어떠한 재분쇄되거나 리사이클링된 폴리에스터 물질을 함유하지 않는 버진(virgin) 수지이고, 개별적으로 고체 입자들(예를 들어, 펠렛 및/또는 칩)의 형태이다.

[0077] 병, 용기 등과 같은 제품의 EBM 제조 동안, 일급품이 아니거나 또는 그렇지 않으면 판매가능하지 않은 많은 개별적인 제품 및 파트들이 제조된다. 이러한 등외(off-grade) 제품 내 수지를 재사용(예를 들어, 리사이클)하는 것은 (요구되지 않는다면) 바람직하다. 등의 물질로부터 제조된 수지는, 버진 PET 수지와 혼합되어 다른 제품을 형성할 수 있다.

[0078] 하나의 실시양태에서, 이러한 제품들은, 재사용하도록 수지를 만들 목적을 위해서, 보다 작은 파트(예를 들어, 입자들)로 분쇄되거나, 칩핑되거나 그렇지 않으면 감소된다. 이렇게 수득된 입자형 물질은, 일반적으로 "재분쇄물" 또는 "탈공업 리사이클"(PIR)로서 일반적으로 공지되어 있다. 재분쇄물은 버진 수지 스트림에 도입될 수 있다. 취입 성형 병 및/또는 용기들을 위한, 예비성형체와 같은 제품들을 제조하기 위해서 사용되는 수지에 존재할 수 있는 재분쇄된 것들의 양은, 수지의 이용가능성, 형성된 제품의 최종 목적, 및 다른 다양한 인자들에 따라 넓은 범위에서 변할 수 있다. 재분쇄물은, 용기를 취입 성형하기 위해서 사용될 수 있는 예비성형체와 같은 가공된(예를 들어, 사출 성형된) 제품을 형성하기 위해서 사용된 수지의 0 내지 100%를 구성할 수 있다. 예를 들어, 열성형은, 재분쇄물을 약 40 내지 100%의 양으로 포함할 수 있고, EBM은 약 20 내지 60%의 재분쇄물을 포함할 수 있고, 사용자-지정 용기는 약 0 내지 20%의 재분쇄물을 포함할 수 있고, CSD/맥주 용기는 약 0 내지 30%의 재분쇄물을 포함하되, 여기서 %는 재분쇄물 및 수지의 총량을 기준으로 하는 중량%이다. 전술한 양으로부터 변하는 재분쇄물의 양은, 1, 2, 3, 5 및 10%의 임의의 증가분을 포함하는 전술한 범위의 하부 범위 또는 임의의 범위를 포함할 수 있다.

[0079] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 초고 IV 폴리에스터로부터 형성된 압출 성형품은, 핸들웨어를 제조하기 위해서 사용된 용융된 페리슨이다. 전형적으로, 상기 페리슨은 폴리에스터 수지를 함유하지만, 다른 실시양태에서, 페리슨은 첨가제를 포함할 수 있거나 하나 이상의 다른 수지와 폴리에스터의 혼합물일 수 있다. 바람직하게, 상기 페리슨은 용융된 압출에 의해 폴리에스터 수지로부터 제조된다. 페리슨은, 각각의 페리슨의 경우, 50그램 이하 내지 200그램 이상의 범위를 포함하는 임의의 크기일 수 있다.

[0080] EBM 페리슨을 형성하기 위한 폴리에스터 수지의 압출은, 상이한 조건하에서 수행될 수 있다. 바람직하게, 압출은, 폴리에스터 수지를 완전히 용융시킬 수 있고 성형 다이를 통해 용융된 수지를 목적하는 페리슨 형태로 신속하게 압출시킬 수 있는 충분한 사출 압력을 갖는 EBM 기구에 의해 수행된다. 이러한 성형 기구의 압출부는 복수개의 가열 대역을 보유할 수 있다. 각각의 가열 대역의 온도는 독립적으로 제어된다. 가열 대역의 개수는 제한되지 않으며, 바람직하게는 가열 대역의 개수가 4 이상, 보다 바람직하게 5 이상, 보다 바람직하게 6 이상, 보다 바람직하게 7 이상, 보다 바람직하게 8 이상, 더욱 보다 바람직하게 9 이상, 가장 바람직하게 10 이상이다. 각각의 가열 대역은 폴리에스터 수지를 폴리에스터 수지의 용점 초과 온도까지 가열시킬 수 있다. 임의의 대역의 온도는, 예를 들어 400 °F로부터 600 °F까지, 바람직하게 450 °F로부터 550 °F까지, 보다 바람직하게 475 °F로부터 525 °F까지, 가장 바람직하게 약 500 °F으로 변할 수 있다. 임의의 전술한 온도는, 예를 들어 2 °F, 4 °F, 6 °F, 8 °F 또는 10 °F, 또는 임의의 그의 배수의 증가분으로 변할 수 있다.

[0081] 성형을 수행하기 위해서 사용되는 EBM 기구의 스크류 속도는, 압출 방법의 사이클 시간 및 다른 인자를 조절하는 것이 요구될 때 변할 수 있다. 예를 들어, 스크류 속도는 5 내지 100 rpm, 바람직하게 10 내지 80 rpm, 보다 바람직하게 20 내지 60 rpm, 보다 바람직하게 30 내지 50 rpm, 보다 바람직하게 약 40 rpm로 변할 수 있다. 스크류 속도는, 임의의 전술한 범위 내에서 1 rpm, 2 rpm, 4 rpm, 6 rpm, 8 rpm 및 10 rpm의 임의의 증가분으로 또는 그의 임의의 배수로 변할 수 있다.

[0082] 압출 방법의 헤드 압력은 변할 수 있고 0 내지 1800 psig, 바람직하게 300 내지 1500 psi, 보다 바람직하게 800 내지 1200 psi의 범위일 수 있다. 사이클 시간은 바람직하게는 30 초 미만, 보다 바람직하게 20 초 미만, 가장 바람직하게 10 초 미만이다. 사이클 시간은 클램프 개방으로부터 클램프 개방까지의 총 시간이다. 사이클 시간은 일반적으로, 주형 밀폐, 취입 공기 사출, 핫-나이프 절단, 주형 셔틀(mold shuttle), 파트 냉각, 주형 개방, 파트 배출, 주형 반환, 주형 밀폐의 기능으로 일반적으로 정의된다. 동시에 및 동일량의 시간 동안, 수지는 액화 상태로 용융되고, 상기 수지는 컨디셔닝(예를 들어, 압출)을 거쳐, 용융된 수지(예를 들어, 중합체 용융물)는, 주형 공간으로의 이동 준비 중에 연속적으로 또다른 페리슨을 형성한다. 한가지 방법은 용융을 위해 압출기로 수지를 공급하는 단계, 및 중합체가 고상으로부터 액상으로 변화함에 따라 중합체를 압축하고 컨디셔닝하는 회전하는 스크류를 사용하여 가열된 압출기 내부에서 혼합하는 단계를 포함하고, 액화된 수지는 그다음

연속적으로 증공 패리슨으로 압출되고, 상기 증공 패리슨은 후속적으로 주형에 포획된다. 이러한 작동이 의존적으로 동시에 일어날 수 있기 때문에, 사이클 시간과, 중합체가 액상인 시간 사이에는 상관관계를 뽑아낼 수 있다. 이러한 상관관계는 병 패리슨마다, 주형마다, 및 기계마다 상이할 수 있다.

[0083] 주형에 포획된 후 고온의 용융된 패리슨으로부터 병을 성형하는 동안, 패리슨은 가스에 의해 압력하에서 팽창되어 주형의 외부 치수를 채운다. 이러한 취입 공정 동안, 폴리에스터 수지는 상당히 연신될 수 있다. 전형적으로, EBM에서, 거의 또는 전혀 축 연신은 없는데, 그 이유는 주형으로의 상부 및 바닥부 포획을 보장하도록 압출된 패리슨이 주형의 길이보다 길기 때문이다. EBM 용기의 후프 연신비는, 예를 들어 3 내지 7배, 바람직하게 3.5 내지 6.5배, 보다 바람직하게 4 내지 6배, 가장 바람직하게 약 4.5 내지 약 5.5배, 더욱 보다 바람직하게 약 5배일 수 있다.

[0084] 병 패리슨은 직선 벽 주형으로 또는 성형되고/텍스처화된 주형으로 취입될 수 있고, 이들의 모든 크기를 제한없이 사용할 수 있다. 하나의 핸들웨어 병 형태는 2리터 들이 또는 그 이상의 세탁 세제용 병이다. 또다른 형태는, 1-캐론 들이의 주스 병이다.

[0085] 폴리에스터 패리슨으로부터 형성된 용기는 바람직하게는 헤이즈가 없다. 압출된 패리슨의 온도는, EBM 제품에서 헤이즈가 관찰되지 않도록 조절될 수 있다. EBM 동안 너무 낮은 패리슨 온도는 허용불가능한 물질 분포를 유발할 수 있는 반면, 너무 높은 패리슨 온도는 헤이즈 또는 허용불가능한 물질 분포를 유발할 수 있다.

[0086] 본 발명의 또다른 양태는, 고상 중합 없이 수득된 폴리에스터 수지 출발 물질이, 피니셔(예를 들어, 와이프드-또는 박막 증발기)로부터 다이를 통해 직접 가공되고 후속적으로 수 냉각 및 잠열 결정화로 펠렛화됨으로써 제조된다.

[0087] 하나의 실시양태에서, 출발 물질 수지는 스트랜드의 형태로 압출되어, 상기 수지의 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 절단될 수 있다. 바람직하게, 상기 스트랜드는, 상기 스트랜드가 수욕을 통해 통과함과 동시에 또는 그 이후에, 수지의 유리 전이 온도보다 50 °C 이상, 100 °C 이상, 150 °C 이상, 또는 200 °C 이상의 온도에서 절단된다. 칩들은 바람직하게는 가능한 한 신속하게 물로부터 분리된다. 펠렛 외부에서의 온도는 펠렛 내부에서 상기 온도보다 낮을 수 있다. 칩 및/또는 펠렛들은 이들의 내부 잔류열을 통해 계속 결정화될 수 있다(예를 들어, 잠열 결정화). 본 발명에 사용된 중합체(예를 들어, 수지)는 잠열 결정화되거나, 선택적으로는 통상적으로 결정화될 수 있다. 선택적으로, 칩 진동기 또는 유동층은, 가열 및/또는 결정화 동안 칩들이 서로 들러붙는 것을 예방하는데 사용될 수 있다.

[0088] 칩들이 서로 들러붙는 경향을 줄일 수 있는 한가지 방법은, 냉각 및/또는 절단 동안 형성된 칩들 및/또는 펠렛들에 보다 빠른, 또는 보다 단단한 결정화도를 부여하는 것이다. 수지가 1종 초과 유형의 중합체를 함유하는 경우, 특히 더 그렇다. 그러나, 투명한 바람직한 용기를 생산하는 경우, 본 발명의 초고 IV 생성물을 수득하기 위해서 SSP 가공 동안 폴리에스터 출발 물질 수지의 결정화도를 최소화하는 것이 중요하다. 이는 바람직하게는 결정화의 속도 및 정도를 지연 또는 감소시키는 것을 보조하는 폴리에스터 출발 물질 수지에 공단량체를 도입함으로써 수행된다. 이러한 목적을 위해 적합한 공단량체는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 아이소프탈산(IPA, 또는 그의 에스터), 다이-에틸렌 글리콜(DEG), 사이클로헥산 다이-메탄올(CHDM)을 포함한다. 이러한 공단량체는 개별적으로는 1% 이상, 바람직하게 2% 이상, 보다 바람직하게 3% 이상, 가장 바람직하게 4% 이상의 양으로, 또는 총괄하여 4% 이상, 바람직하게 5% 이상, 보다 바람직하게 6% 이상의 양으로 사용된다.

[0089] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 용융된 폴리에스터 조성물은 부분적으로 냉각되어 상기 조성물을 고화시킨다. 폴리에스터 조성물이 부분적으로 냉각되는 온도는 폴리에스터 수지의 용점과 유리 전이 온도(Tg) 사이이다. 그다음, 중합체 조성물은 가능한 신속하게 물로부터 고온 칩들을 분리함으로써, PET 결정화를 위해 170 ± 50 °C, 바람직하게 ± 40 °C, 보다 바람직하게 ± 30 °C, 특히 바람직하게 ± 20 °C로 유지된다. 예를 들어 수욕으로부터 고화된 폴리에스터 조성물을 분리하는 것은, 원심분리 건조기, 진동 플레이트 및/또는 진동 스크리너, 예를 들어 라이터(Rieter), BKG 및 갈라 인더스트리즈(Gala Industries)에서 시판 중인 것으로 수행될 수 있다. 칩들의 잔류열은, 통상적인 결정화기 없이 동일반응계(잠열) 결정화를 위해 사용될 수 있다. 바람직하게, 본 발명의 이러한 양태는 폴리에스터 수지 상에서 수행된다.

[0090] 폴리에스터 출발 물질 수지는, 직렬로, 병렬로 또는 직렬과 병렬 둘다로 연결된 복수개의 반응기에서 수행되는 용융상 반응에 의해 제조될 수 있다. 다이카복실산과 다이올 단량체의 반응은, 임의의 용매(예를 들어, 수지 조성물 내에서 반응된 중합체 단위체의 실질적인 부분을 형성하지 않는 희석제 성분)의 부재하에서 수행될 수 있다. 단량체 단위체들은 반응하여 고유 점도를 갖는 물질을 형성할 수 있는데, 상기 고유 점도는 바람직하게



는 본 발명의 하나의 실시양태에서 최종 피니싱 이전에 0.2 내지 0.5 IV의 범위일 수 있다. 용융상 반응기에서 이렇게 형성된 용융된 물질은, 그다음 피니싱 반응기로 펌핑되거나 수송된다. 피니싱 반응기는, 반응기의 표면 영역과의 실질적인 접촉을 제공하고 용융된 반응된 용융상 생성물의 고도의 혼합을 유발하는, 와이프드- 또는 박막 반응기와 같은 반응기일 수 있다. 피니싱 공정은 직렬로, 병렬로, 또는 직렬과 병렬 둘다로 연결된 하나 이상의 반응기들에서 수행될 수 있다. 와이프드-필름 반응기 이외에, 하나 이상의 강하막 또는 파이프 반응기가 포함될 수 있다. 마지막 피니싱 반응기로부터 수득된 수지 생성물의 고유점도는 0.65 내지 0.9, 바람직하게 0.7 내지 0.85, 보다 바람직하게 0.72 내지 0.80, 특히 바람직하게는 약 0.76일 수 있다.

[0091] 피니싱 반응기로부터 수득된 용융된 수지 생성물은, 그다음 바람직하게는 용융된 형태로 중합체 여과에 적용된다. 중합체 여과는 하나 이상의 단계로 수행될 수 있다.

[0092] 폴리에스터 출발 물질 수지의 경우, 단량체 단위체의 중합은 바람직하게는, 0.65 내지 0.9, 보다 바람직하게 0.7 내지 0.85, 더욱 보다 바람직하게 0.72 내지 0.80, 특히 바람직하게 약 0.76의 목적 고유 점도를 제공하도록 수행된다.

[0093] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 하나 이상의 첨가제, 예를 들어 충전제를 함유한다. 상기 충전제들은 예를 들어 점토, 나노물질 및/또는 기타 중합체 물질, 예를 들어 나일론과 같은 물질을 포함할 수 있다.

[0094] 본 발명의 폴리에스터 조성물은 바람직하게는, 공중합된 IPA 단량체 단위체들을 함유하는 PET 수지를 함유한다. 본 발명은 적어도 저-IPA 및 고-IPA PET 수지를 포함한다. 예를 들어, 저-IPA 조성물(i)은 물 기준으로 6몰%까지 IPA 단량체 단위체를 갖는 PET 수지를 함유한다. 바람직한 실시양태에서, 저-IPA PET 수지는 4 내지 5 몰%의 IPA 단량체 단위체를 함유한다. 저-IPA PET 수지는 다이카복실산 단량체 단위체의 총 몰수를 기준으로 2 내지 4 몰%의 중합된 IPA 단량체 단위체를 함유한다. 그 후, 소량의 IPA 단량체 단위체를 함유하는 PET 수지를 저-IPA PET 수지로 지칭한다.

[0095] 또다른 PET 수지는, (ii) 예를 들어 IPA 단량체 단위체가 PET 중합체내 다이카복실산의 총 몰수에 기초하여 물을 기준으로 6 내지 30 몰%, 바람직하게 8 내지 25%, 보다 바람직하게 10 내지 20 몰%의 양으로 존재하는, 고-IPA PET 수지인, 고-IPA PET 수지이다. 또다른 범위는 10 내지 28몰%, 12 내지 30 몰%, 및 14%, 16%, 18%, 20%, 22%, 24%, 및 26%의 사이 및/또는 이들의 임의의 수를 나타내는 모든 범위 및 하부-범위를 포함한다.

[0096] 따라서, 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 폴리에스터 조성물은 하나 이상의 첨가제, 예를 들어 무기 충전제 또는 공동-배리어 수지와 함께, 진술한 저-IPA 수지 또는 고-IPA 수지와 같은 PET 매트릭스 수지를 포함할 수 있다. 바람직하게 저-IPA 수지를 포함하는 조성물은, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 2 내지 8중량%의 공동-배리어 수지를 함유한다. 보다 바람직하게, 상기 공동-배리어 수지는 저-IPA PET 매트릭스 내에 2 내지 6중량%의 양으로 존재하고, 더욱 보다 바람직하게 상기 공동-배리어 수지는 4 내지 5 중량%의 양으로 존재한다.

[0097] 추가의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 출발 물질은 매트릭스 및 공동-배리어 수지로서 고-IPA 수지를 함유한다. 공동-배리어 수지는 바람직하게는 고-IPA PET 수지의 매트릭스에, 5중량% 이하, 바람직하게 3중량% 미만, 보다 바람직하게 1중량% 이하의 양으로 존재하고, 여기서 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0098] 실시예

[0099] 본 발명의 통상적인 PET 수지 및 초고 IV PET 수지의 SSP 거동을 비교하기 위해, 하기 실험을 수행하였고, 실험 데이터를 표 1에 기록하였다.

[0100] 실험 1

[0101] 각각 300 파운드의 4개의 배취들(배취번호 1번, 2번, 3번 및 6번)을, 110 토르의 진공하에서 2.5 rpm으로 회전하는 회전식 진공 건조기내에서 1.0의 IV까지 고상으로 만들었다. 배취 시간은, 펠렛의 온도가, 2번 및 3번 배취의 경우 210 °C에 도달할 때, 1번 및 6번 배취인 경우 217°C에 도달할 때 시작되었다. 배취의 시작, 및 배취 전반에 걸쳐서 주기적으로, 샘플을 꺼내서 SSP 상승을 및 상기 배취가 1.0의 최종 IV에 도달하는 하는 시간을 측정하였다. 이러한 샘플들은 ASTM D 4603-03에서 기술한 방법을 사용하여 고유 점도를 측정하였다. 이러한 분석의 결과를 도 4에 도시하였다. 1번 배취는 MT 3%IPA이고, 2번 배취는 MT 6%IPA이고, 3번 배취는 WMT 6%IPA이고, 6번 배취는 3001이다.

[0102] 실험 2

- [0103] MT 6% IPA(2번 배취, 4번 배취 및 5번 배취)의 3개의 배취들을 110 토르의 진공하에서 2.5 rpm으로 회전하는 회전식 진공 건조기내에서 고상으로 만들었다. 배취 시간은, 펠렛 온도가 210℃인 설정값에 도달할 때에 시작하였다. 2번 배취는 300 파운드이고 1.0 IV까지 상승하였다. 4번 배취는 500 파운드이고, 1.0 IV까지 상승하였다. 5번 배취는 500 파운드이고 1.3 IV까지 상승하였다. 배취의 시작, 및 배취 전반에 걸쳐서 주기적으로, 샘플을 꺼내서 SSP 상승율 및 상기 배취가 목적 IV에 도달하는 하는 시간을 측정하였다. 이러한 샘플들은 ASTM D 4603-03에서 기술한 방법을 사용하여 고유 점도를 측정하였다. 이러한 분석의 결과를 도 5에 도시하였다.
- [0104] 실험 3
- [0105] 각각 500 파운드의 4개의 배취들(배취번호 10번, 11번, 12번 및 13번)을, 48시간 동안 100 토르의 진공하에서 2.5 rpm으로 회전하는 회전식 진공 건조기내에서 고상으로 만들었다. 배취 시간은, 펠렛의 온도가 210 ℃인 설정값에 도달할 때 시작되었다. 배취의 시작 및 48시간이 완료될 때까지 매 8시간마다 샘플을 꺼냈다. 이러한 샘플들은 ASTM D 4603-03에서 기술한 방법을 사용하여 고유 점도를 측정하였다. 이러한 분석의 결과를 도 6에 도시한다.

[표 1]

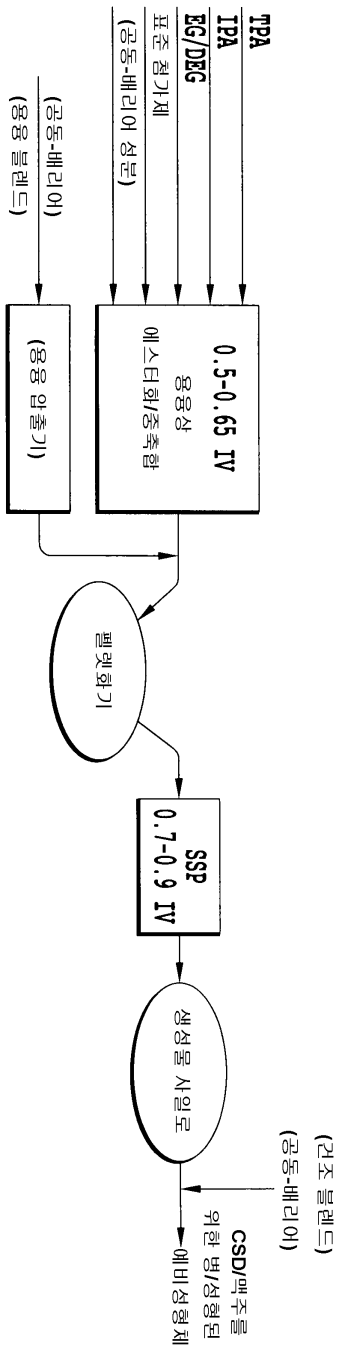
배치 번호	수지	배치 크기 (㎎)	출발 IV	최종 IV	반응기 온도 (°C)	배치 시간 (시간)	평균 산응률 (dl/g/시간)	DSC			최종 배치 결과						
								Tm 1	Tm 2	Tg	중량회도%	COOH	IPA	DEG	L*	a*	b*
1	MT 3% IPA	300	0.80	1.04	217	8.5	0.028	236.2	234.7	81.2	49.1	20	2.8	1.5	80.5	-2.1	-0.9
2	MT 6% IPA	300	0.85	1.02	210	8	0.022	229.9	228.3	80.0	44.9	14	5.6	1.6	80.1	-2.4	-1.1
3	WMT 6% IPA	300	0.76	0.99	210	11	0.021	230.3	227.3	79.8	47.6	10	6.3	1.5	81.3	-2.1	-1.7
4	MT 6% IPA	500	0.85	1.28	210	24	0.018	234.7	225.1	79.6	47.6	6	5.6	1.6	81.1	-2.7	0.4
5	MT 6% IPA	500	0.85	1.00	210	7.5	0.020	229.0	228.5	79.9	46.0	7	5.6	1.6	80.1	-2.6	-1.0
6	3001	300	0.56	1.02	217	24	0.019	241.1	237.4	81.3	54.9	15	2.8	1.5	79.2	-2.8	-2.2
7	3001	300	0.56	0.85	217	12	0.025	236.9	240.6	81.1	53.2	18	2.7	1.5	78.5	-2.4	-3.6
8	P45A	500	0.72	1.30	210	40	0.014	238.7	228.0	79.8	54.1	8	4.6	1.5	82.5	-2.4	1.6
9	MT 3% IPA	500	0.80	1.31	210	35	0.014	238.2	234.0	80.7	53.6	15	2.7	1.5	81.8	-2.5	1.3
10	3001 48 시간	500	0.56	1.10	210	48	0.011	242.7	235.2	81.8	59.4	10	2.7	1.5	79.0	-3.2	-1.2
11	P45A 48 시간	500	0.73	1.36	210	48	0.013	241.4	227.6	81.1	55.5	7	4.8	1.6	83.3	-2.6	2.7
12	SSP 3% (B95A) 48 시간	500	0.85	1.17	210	48	0.007	247.6	234.5	81.5	62.0	4	2.7	1.6	82.2	-3.5	1.4
13	MT 3% IPA 48 시간	500	0.79	1.39	210	48	0.012	240.9	231.0	82.4	55.7	12	2.8	1.5	81.6	-3.2	3.4

[0106]

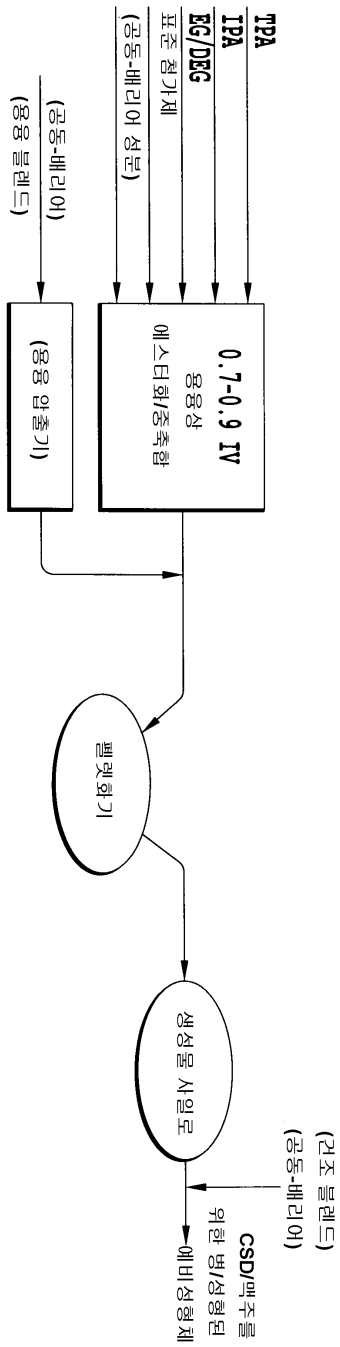
[0107]

도면

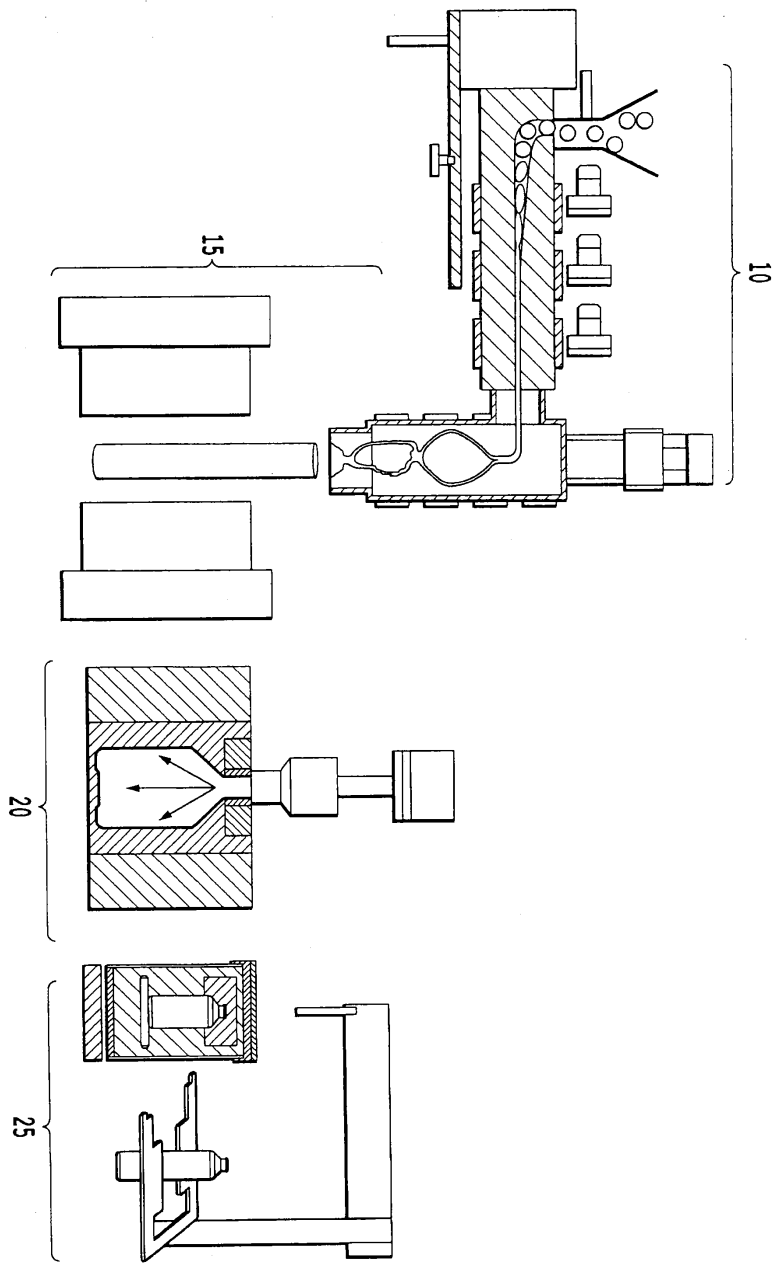
도면1

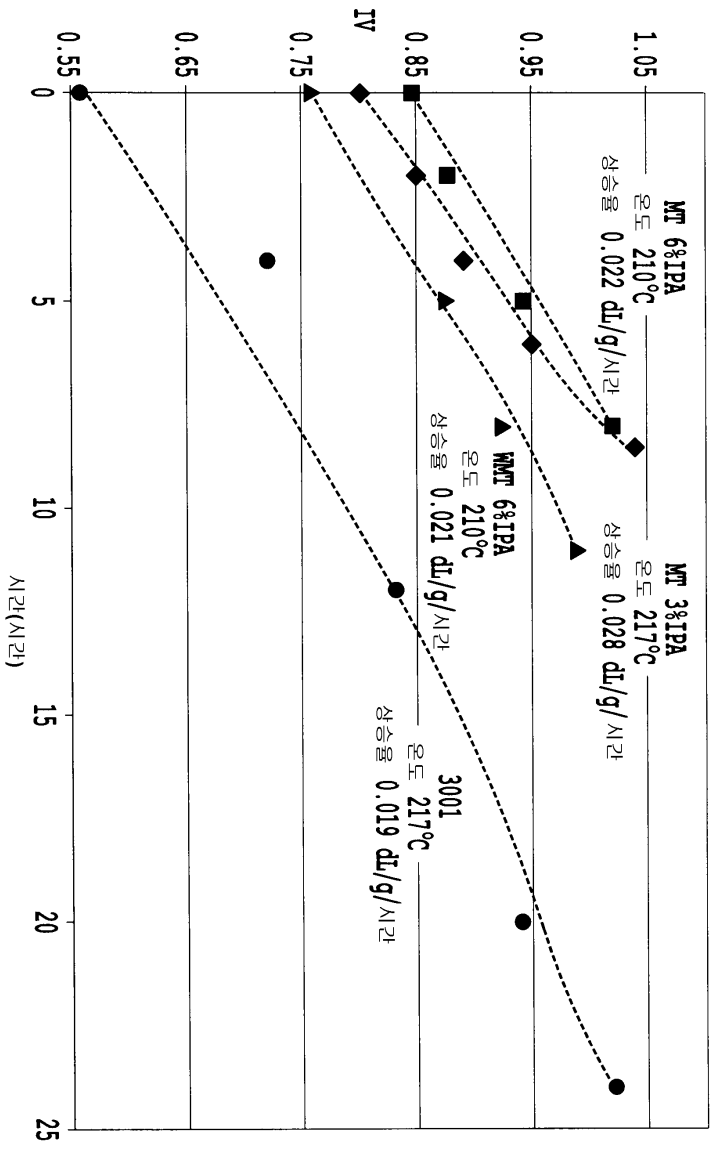


도면2

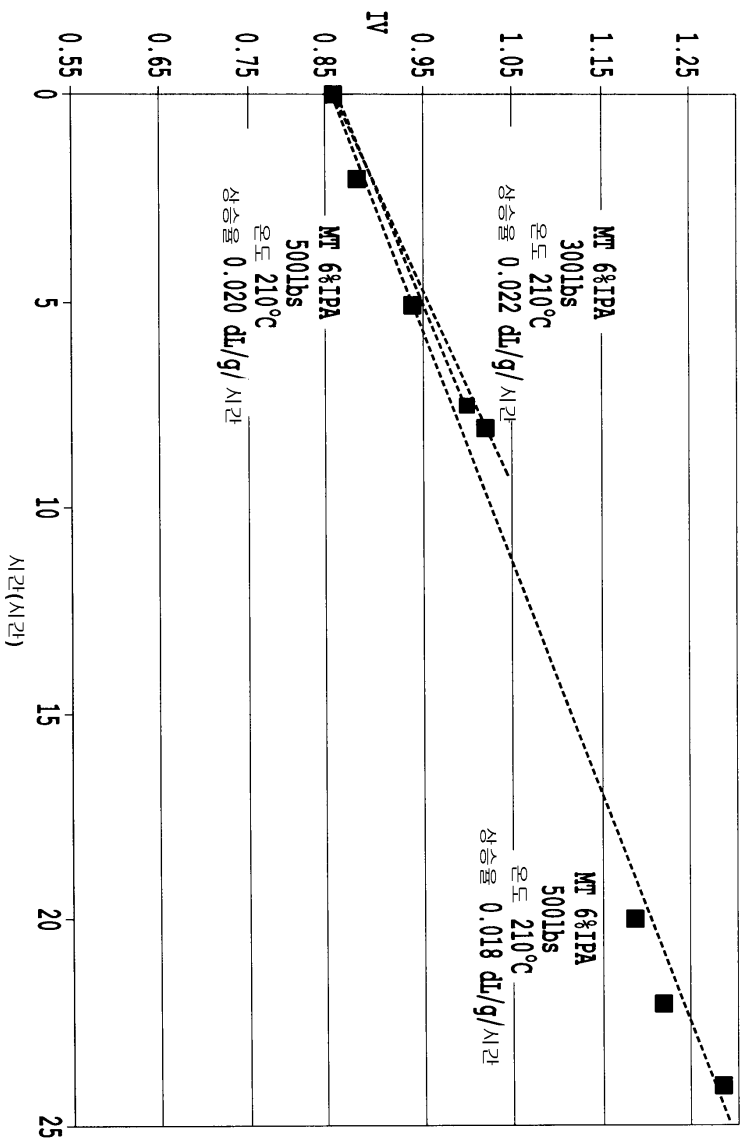


도면3

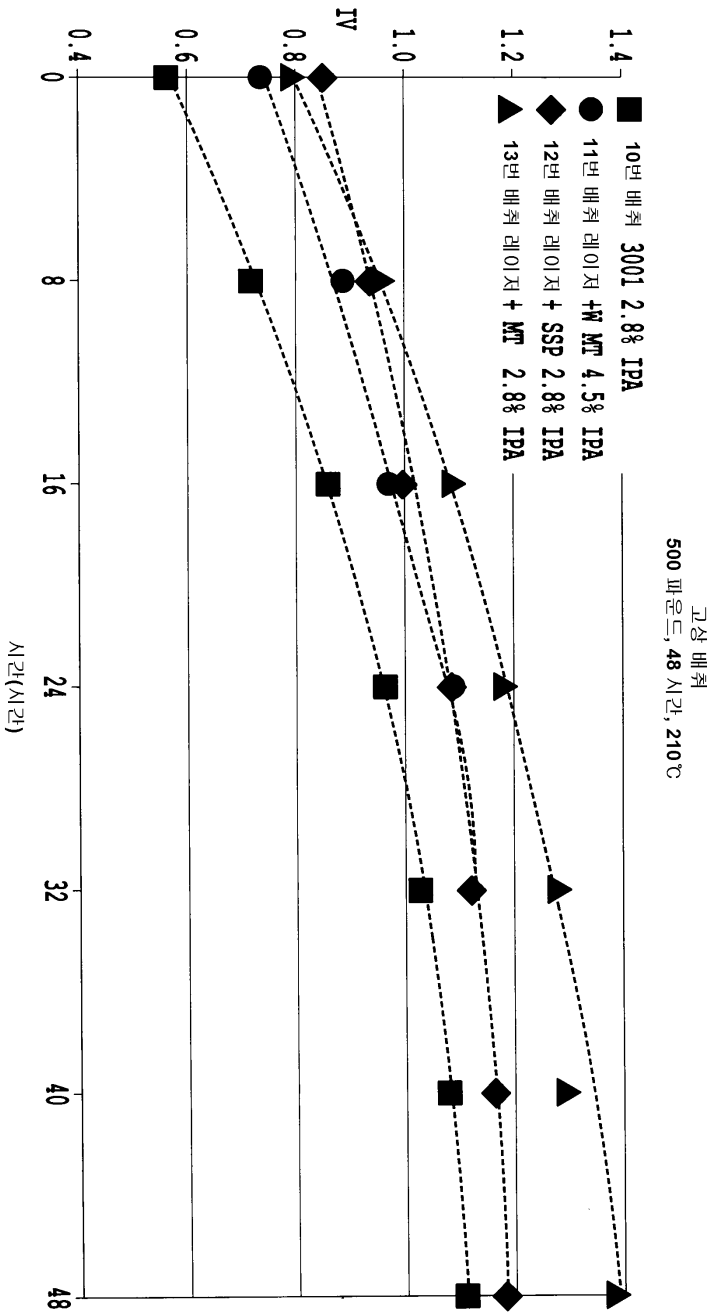




도면5

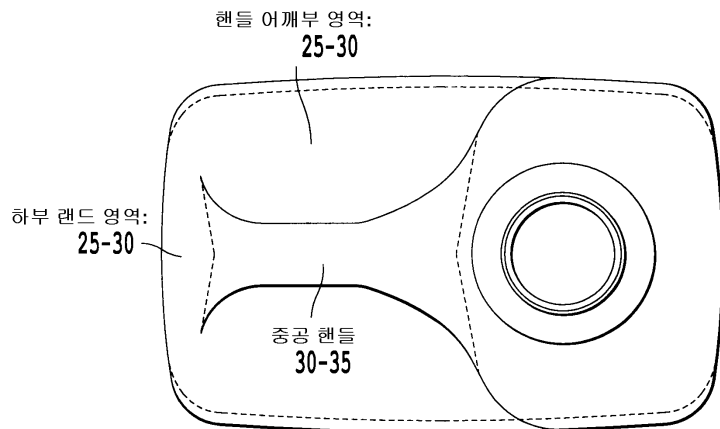




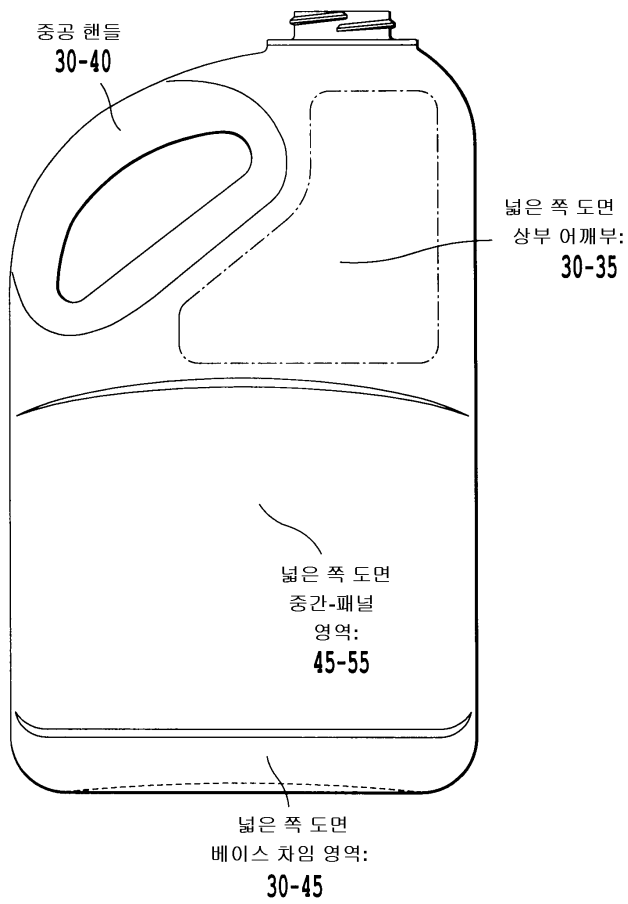


도면6

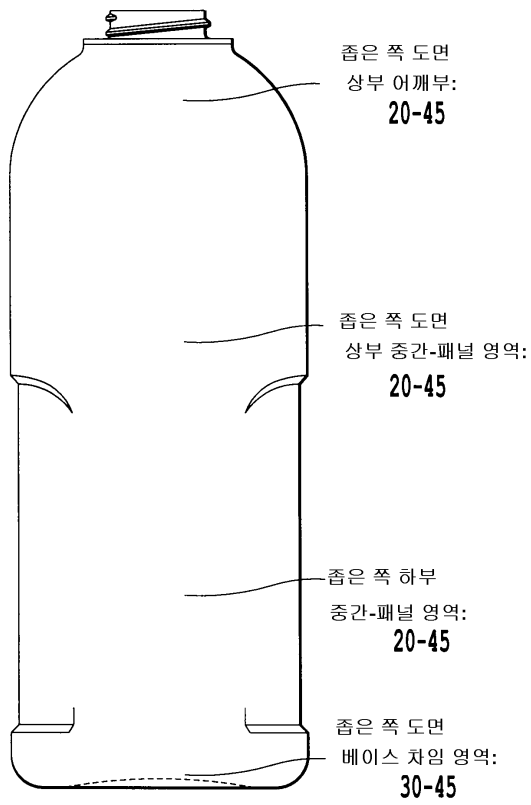
도면7



도면8



도면9



도면10

