



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월01일
(11) 등록번호 10-1313507
(24) 등록일자 2013년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 3/28 (2006.01)
C08K 7/24 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7010747
(22) 출원일자(국제) 2005년10월27일
심사청구일자 2010년10월25일
(85) 번역문제출일자 2007년05월11일
(65) 공개번호 10-2007-0105303
(43) 공개일자 2007년10월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/038999
(87) 국제공개번호 WO 2007/064312
국제공개일자 2007년06월07일
(30) 우선권주장
10/988,133 2004년11월12일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP6070165 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
그루포 페트로테멕스 에스.에이. 데 씨.브이.
멕시코 누에보 레온 66265 산 페드로 가르차 가르
시아 콜 발레 델 캄페스트레 피소 16 토레 수르
리카르도 마르가인 넘버 444
(72) 발명자
시아 지용
미국 테네시주 37660 킹스포트 아파트 2318 노쓰
존 비 데니스하이웨이 2601
스태포드 스티븐 리
미국 테네시주 37615 그레이 스태포드 로드 161
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 42 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 **티타늄 나이트라이드 입자를 함유하는 폴리에스터 중합체 및 공중합체 조성물**

(57) 요약

하기의 이점들 중 하나 이상을 제공하는 티타늄 나이트라이드 입자가 혼입되어 있는 폴리에스터 중합체 또는 공중합체를 포함하는 폴리에스터 조성물을 개시한다: 상기 조성물의 재가열 성질을 개선시키고, 감소된 황색도를 통해 상기 조성물의 색을 개선시키고, 상기 조성물의 UV-차단 성질을 개선시킨다. 상기와 같은 조성물의 제조 방법도 또한 개시한다. 티타늄 나이트라이드 입자를 용융 배합에 의해 폴리에스터에 혼입시키거나, 또는 중합의 임의의 단계에서, 예를 들어 상기 중합의 용융 상 중에 첨가할 수 있다. 일정 범위의 입자 크기뿐만 아니라 일정 범위의 입자 크기 분포를 사용할 수 있다. 폴리에스터 조성물은 재가열 단계가 바람직하거나, 또는 감소된 황색도가 요구되거나, 또는 자외선 광의 영향에 대해 증가된 내성이 요구되거나, 또는 상기 중 임의의 조합이 요구되는 공정으로부터 제조되는 포장에 사용하기 적합하다.

(72) 발명자

심스 수잔

미국 테네시주 37663 킹스포트 리터 코트 905

콜하운 프레데릭 레슬리

미국 테네시주 37660 킹스포트 파함 플레이스 1025

(30) 우선권주장

11/094,034 2005년03월30일 미국(US)

11/228,672 2005년09월16일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

폴리에스터 중합체; 및

상기 폴리에스터 중합체에 분산된 티타늄 나이트라이드 입자를 포함하여 이루어지고, 60 이상의 L^* 값 및 -3.0 내지 +5.0 미만의 b^* 값을 갖는 펠릿 형태의 폴리에스터 조성물로서,

상기 티타늄 나이트라이드 입자가 1 nm 내지 1000 nm의 중간 입자 크기를 갖고, 폴리에스터 조성물의 총 중량에 대해 5 ppm 내지 50 ppm의 양으로 존재하는, 폴리에스터 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 티타늄 나이트라이드 입자가 1 nm 내지 500 nm의 중간 입자 크기를 갖는 폴리에스터 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 티타늄 나이트라이드 입자가 1 nm 내지 300 nm의 중간 입자 크기를 갖는 폴리에스터 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터 중합체가 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스터 조성물.

청구항 8

제 1 항의 폴리에스터 조성물로부터 형성되는 음료수 병 예비성형물.

청구항 9

제 1 항의 폴리에스터 조성물로부터 형성되는 음료수 병.

청구항 10

제 1 항의 폴리에스터 조성물로부터 형성되는 성형품.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터 중합체가 연속적인 상을 포함하고, 상기 티타늄 나이트라이드 입자가 상기 연속적인 상 내에 분산되어 있는 폴리에스터 조성물.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

70 이상의 예비성형물 L^* 값 및 -0.8 내지 $+2.5$ 의 b^* 값을 유지하면서 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 재가열 개선 온도(RIT)를 갖는 음료수 병 예비성형물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 티타늄 나이트라이드 입자가 티타늄 나이트라이드로 코팅된 입자를 포함하는 폴리에스터 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 티타늄 나이트라이드 입자가 티타늄 나이트라이드로 구성된 중공 구체를 포함하는 폴리에스터 조성물.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 티타늄 나이트라이드 입자가 $\text{TiN}_{0.42}$ 내지 $\text{TiN}_{1.16}$ 의 실험식을 갖는 티타늄 나이트라이드를 포함하는 폴리에스터 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 티타늄 나이트라이드 입자가 티타늄 나이트라이드 입자의 전체 중량에 대해 90 중량% 이상의 양으로 티타늄 나이트라이드를 포함하는 폴리에스터 조성물.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 티타늄 나이트라이드 입자가 티타늄 카바이드를 추가로 포함하는 폴리에스터 조성물.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 티타늄 나이트라이드 입자가, 스펠(span)(S)이 0.01 내지 2인 입자 크기 분포를 갖는 폴리에스터 조성물.

청구항 19

제 1 항의 폴리에스터 조성물로부터 형성되는 음료수 병 예비성형물로서, 상기 폴리에스터 조성물이 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 초과 의 재가열 개선 온도를 갖는, 음료수 병 예비성형물.

청구항 20

제 1 항의 폴리에스터 조성물로부터 형성되는, -8.6 내지 $+10.2$ 의 b^* 값을 갖는 음료수 병 예비성형물.

청구항 21

제 1 항의 폴리에스터 조성물로부터 형성되는, 티타늄 나이트라이드 입자 부재 하의 값보다 적어도 1 단위 작은 b^* 값을 갖는 음료수 병 예비성형물.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

제 1 항에 있어서,

0.012 인치의 두께를 갖는 샘플에서, 상기 티타늄 나이트라이드 입자 부재 하의 값보다 적어도 20 퍼센트 작은 370 nm에서의 퍼센트 투과율을 나타내는 폴리에스터 조성물.

청구항 25

제 1 항에 있어서,

0.012 인치의 두께를 갖는 샘플에서, 상기 티타늄 나이트라이드 입자 부재 하의 값보다 적어도 5 퍼센트 작은 370 nm에서의 퍼센트 투과율을 나타내는 폴리에스터 조성물.

청구항 26

- (a) 다이카복실산 다이에스터를 다이올과 트랜스에스터화시키거나 또는 다이카복실산을 다이올과 직접 에스터화시켜, 폴리에스터 단량체 및 폴리에스터 올리고머 중 하나 이상을 수득함을 포함하는 에스터화 단계;
- (b) 중축합 촉매의 존재 하에 중축합 반응으로 상기 폴리에스터 단량체 및 폴리에스터 올리고머 중 하나 이상을 반응시켜, 0.50 dL/g 내지 1.1 dL/g의 고유 점도(It.V.)를 갖는 폴리에스터 중합체를 생성시킴을 포함하는 중축합 단계;
- (c) 용융된 폴리에스터 중합체를 입자로 고휘화시키는 미립자화 단계; 및
- (d) 상기 단계 (a) 내지 (c) 중 어느 하나의 단계 전, 도중 또는 후에 수행하는 단계로서, 상기 중합체의 5 ppm 내지 50 ppm의 양을 제공하도록 티타늄 나이트라이드 입자를 첨가하고 분산시킴을 포함하는 입자 첨가 단계를 포함하는,

60 이상의 L^* 값 및 -3.0 내지 +5.0 미만의 b^* 값을 갖는 펠릿 형태의 폴리에스터 조성물의 제조 방법.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

단계 (c) 이후에, 고체 중합체를 0.70 dL/g 내지 1.2 dL/g의 고유 점도(It.V.)를 갖도록 중합시키는 고체-상태화 단계를 추가로 포함하는, 폴리에스터 조성물의 제조 방법.

청구항 28

- (a) 다이카복실산 다이에스터를 다이올과 트랜스에스터화시키거나 또는 다이카복실산을 다이올과 직접 에스터화시켜, 폴리에스터 단량체 및 폴리에스터 올리고머 중 하나 이상을 수득함을 포함하는 에스터화 단계;
 - (b) 중축합 촉매의 존재 하에 중축합 반응으로 상기 폴리에스터 단량체 및 폴리에스터 올리고머 중 하나 이상을 반응시켜, 0.50 dL/g 내지 1.1 dL/g의 고유 점도(It.V.)를 갖는 폴리에스터 중합체를 생성시킴을 포함하는 중축합 단계;
 - (c) 용융된 폴리에스터 중합체를 입자로 고휘화시키는 미립자화 단계;
 - (d) 고체 중합체를 0.70 dL/g 내지 1.2 dL/g의 고유 점도(It.V.)를 갖도록 중합시키는 고체-상태화 단계;
 - (e) 상기 단계 (a) 내지 (d) 중 어느 하나의 단계 전, 도중 또는 후에 수행하는 단계로서, 상기 중합체의 5 ppm 내지 50 ppm의 양을 제공하도록 티타늄 나이트라이드 입자를 첨가하고 분산시킴을 포함하는 입자 첨가 단계; 및
 - (f) 생성된 고체 중합체를 용융 및 압출시켜 상기 티타늄 나이트라이드 입자가 내부에 분산되어 있는 성형품을 수득함을 포함하는 성형 단계
- 를 포함하는,

60 이상의 L^* 값 및 -3.0 내지 +5.0 미만의 b^* 값을 갖는 펠릿 형태의 폴리에스터 조성물로부터 형성되는 성형품

의 제조 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 입자 첨가 단계를 상기 고체-상태화 단계 도중, 또는 고체-상태화 단계 이후 및 상기 성형 단계 이전에 수행하는, 성형품의 제조 방법.

청구항 30

제 28 항에 있어서,

상기 입자 첨가 단계가 상기 성형 단계 전 또는 도중에 열가소성 농축물로서 상기 티타늄 나이트라이드 입자를 첨가함을 포함하고, 상기 열가소성 농축물이 열가소성 농축물의 중량에 대해 100 ppm 내지 5,000 ppm의 양으로 티타늄 나이트라이드 입자를 포함하는, 성형품의 제조 방법.

청구항 31

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,

상기 티타늄 나이트라이드 입자가 1 nm 내지 1,000 nm의 중간 입자 크기를 갖는, 폴리에스터 조성물의 제조 방법.

청구항 32

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,

상기 입자 첨가 단계를 상기 중축합 단계 전 또는 도중에 수행하는, 폴리에스터 조성물의 제조 방법.

청구항 33

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,

상기 입자 첨가 단계를 상기 미립자화 단계 전 또는 도중에 수행하는, 폴리에스터 조성물의 제조 방법.

청구항 34

제 27 항에 있어서,

상기 입자 첨가 단계를 상기 고체-상태화 단계 전 또는 도중에 수행하는, 폴리에스터 조성물의 제조 방법.

청구항 35

제 28 항에 있어서,

상기 입자 첨가 단계를 상기 성형 단계 전 또는 도중에 수행하는, 성형품의 제조 방법.

청구항 36

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,

상기 다이카복실산이 테레프탈산을 포함하는, 폴리에스터 조성물의 제조 방법.

청구항 37

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,

상기 다이카복실산 다이에스터가 다이메틸 테레프탈레이트를 포함하는, 폴리에스터 조성물의 제조 방법.

청구항 38

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,

상기 다이올이 에틸렌 글리콜을 포함하는, 폴리에스터 조성물의 제조 방법.

청구항 39

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,

상기 다이카복실산이 나프탈렌 다이카복실산을 포함하는, 폴리에스터 조성물의 제조 방법.

청구항 40

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,

상기 다이카복실산이 방향족 다이카복실산을 포함하는, 폴리에스터 조성물의 제조 방법.

청구항 41

제 30 항에 있어서,

상기 열가소성 농축물이 열가소성 농축물의 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 35 중량% 양의 티타늄 나이트라이드 입자; 및 열가소성 농축물의 중량을 기준으로 65 중량% 이상의 양의 열가소성 중합체를 포함하는, 성형품의 제조 방법.

청구항 42

제 41 항에 있어서,

상기 열가소성 중합체가 폴리에스터, 폴리올레핀, 폴리아미드 및 폴리카보네이트 중 하나 이상을 포함하는, 성형품의 제조 방법.

청구항 43

용융 또는 고체 벌크 폴리에스터, 및 1 nm 내지 1,000 nm의 중간 입자 크기를 갖는 티타늄 나이트라이드 입자를 포함하는 액체, 용융 또는 고체 폴리에스터 농축물 조성물을 예비성형물 제조 기계에 공급하여, 폴리에스터 예비성형물의 중량을 기준으로 5 ppm 내지 50 ppm의 티타늄 나이트라이드 입자를 갖는 예비성형물을 수득함을 포함하는, 60 이상의 L^* 값 및 -3.0 내지 +5.0 미만의 b^* 값을 갖는 폴리에스터 예비성형물의 제조 방법으로서,

상기 티타늄 나이트라이드 입자가 0.01 중량% 이상의 양으로 상기 농축물 조성물 중에 존재하는, 폴리에스터 예비성형물의 제조 방법.

청구항 44

삭제

청구항 45

제 43 항에 있어서,

상기 농축물 폴리에스터 중합체가 상기 벌크 폴리에스터 중합체와 동일한 잔기를 포함하는, 폴리에스터 예비성형물의 제조 방법.

청구항 46

제 43 항에 있어서,

상기 벌크 폴리에스터 및 상기 폴리에스터 농축물을 별도의 스트림으로 상기 기계에 공급하는, 폴리에스터 예비성형물의 제조 방법.

청구항 47

제 43 항에 있어서,

상기 농축물 폴리에스터가 소비 후 재생(post-consumer-recycle) 폴리에스터를 포함하는, 폴리에스터 예비성형물의 제조 방법.

청구항 48

새(virgin) 폴리에스터 중합체의 제조를 위한 용융 상 공정에 1 nm 내지 1,000 nm의 중간 입자 크기를 갖는 티타늄 나이트라이드 입자를 포함하는 농축물 폴리에스터 조성물을 첨가하여, 폴리에스터 조성물의 중량을 기준으로 5 ppm 내지 50 ppm의 티타늄 나이트라이드 입자를 갖는 폴리에스터 조성물을 수득함을 포함하는, 60 이상의 L^* 값 및 -3.0 내지 $+5.0$ 미만의 b^* 값을 갖는 펠릿 형태의 폴리에스터 조성물의 제조 방법으로서,

상기 용융 상이 상기 폴리에스터 농축물의 고유 점도(It.V.)의 ± 0.2 It.V. 단위 내에 있는 고유 점도를 가질 때, 상기 폴리에스터 농축물을 상기 용융 상에 첨가하는, 폴리에스터 조성물의 제조 방법.

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 포장, 예를 들어 재가열 취입 성형, 또는 폴리에스터를 재가열하는 다른 열 성형 공정에 의한 음료 용기의 제조에 유용한 폴리에스터 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 감소된 황색도와 함께 양호한 투명성과 색을 통해 호감이 가는 시각적인 외관을 나타내면서, 개선된 재가열 능력 및 개선된 자외선 차단 능력을 나타낼 수 있다.

배경 기술

[0002] 다수의 플라스틱 포장재들, 예를 들어 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)로부터 제조되고 음료 용기에 사용되는 것들은 재가열 취입 성형, 또는 상기 중합체의 가열 연화를 요하는 다른 공정들에 의해 제조된다.

[0003] 재가열 취입 성형에서, 시험관 모양의 사출 성형물인 병 예비성형물을 중합체의 유리 전이 온도보다 높게 가열하고, 이어서 병 금형에 위치시켜 그의 개구 단부를 통해 가압된 공기가 수용되도록 한다. 이러한 기술은 예를 들어 미국 특허 제 3,733,309 호(본 발명에 참고로 인용된다)에 나타난 바와 같이, 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 전형적인 취입 성형 공정에서, 석영 적외선 가열기로부터의 복사 에너지가 일반적으로 예비성형물의 재가열에 사용된다.

- [0004] 중합체의 가열 연화를 요하는 공정들을 사용하는 포장 용기의 제조에서, 재가열 시간, 또는 예비성형물이 연신 취입 성형에 적합한 온도에 도달하기 위해 필요한 시간(또한 가열 시간이라 칭한다)은 생산성 및 필요한 에너지 모두에 영향을 미친다. 가공 장비가 개선됨에 따라, 단위시간당 보다 많은 유닛들을 제조하는 것이 가능해지고 있다. 따라서, 보다 빨리 재가열하거나(증가된 재가열 속도), 또는 보다 적은 재가열 에너지(증가된 재가열 효율)에 의해, 또는 이들 모두에 의해, 통상적인 폴리에스터 조성물에 비해 개선된 재가열 성질을 제공하는 폴리에스터 조성물을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0005] 상기 언급한 재가열 성질들은 중합체 자체의 흡수 특성에 따라 변한다. 중합체 예비성형물의 재가열에 사용되는 가열 램프는 전형적으로는 약 500 내지 1,500 nm 범위의 파장을 갖는 넓은 광 방출 스펙트럼을 갖는 적외선 가열기, 예를 들어 석영 적외선 램프이다. 그러나, 폴리에스터, 특히 PET는 500 내지 1,500 nm의 영역에서 전자기 복사선을 불충분하게 흡수한다. 따라서, 램프로부터의 에너지 흡수를 극대화하고 예비성형물의 재가열 속도를 증가시키기 위해서 때때로 적외선 에너지 흡수를 증가시키는 물질을 PET에 가한다. 불행하게도, 이러한 물질은 PET 용기의 시각적인 외관에 부정적인 영향을 미치는 경향이 있다, 예를 들어 혼탁도를 증가시키고/시키거나 상기 제품에 어두운 외관을 갖게 하는 경향이 있다. 또한, 가시광 파장 범위(400 내지 780 nm)의 흡광도를 갖는 화합물들은 육안으로 착색된 것으로 보이기 때문에, 가시광을 흡수하고/하거나 산란시키는 물질은 상기 중합체에 색을 부여할 것이다.
- [0006] 다양한 흑체 및 회색체 흡수 화합물들이 재가열 램프 하에서 폴리에스터 예비성형물의 재가열 특성을 개선시키기 위한 재가열 작용제로서 사용되어 왔다. 이러한 통상적인 재가열 첨가제는 카본 블랙, 흑연, 안티몬 금속, 흑색 산화철, 적색 산화철, 불활성 철 화합물, 침정성 안료, 및 적외선 흡수 염료를 포함한다. 중합체에 첨가될 수 있는 흡수 화합물의 양은 상기 중합체의 가시적인 성질, 예를 들어 하기에 추가로 개시되는 바와 같은 휘도(L^* 값으로서 나타낼 수 있다), 및 색(a^* 값, b^* 값 및 혼탁도로서 측정되고 표현된다)에 대한 그의 영향에 의해 제한된다.
- [0007] 예비성형물 및 생성되는 취입 제품에서 허용 가능한 수준의 휘도 및 색을 유지시키기 위해서, 재가열 첨가제의 양을 감소시킬 수 있으며, 차례로 이는 재가열 속도를 감소시킨다. 따라서, 폴리에스터 수지에 첨가되는 재가열 첨가제의 유형 및 양을 조절하여 재가열 속도의 증가와 허용 가능한 휘도 및 색 수준의 보유 간에 목적하는 균형을 맞출 수 있다.
- [0008] 심미적인 이유로 인해, 폴리에스터 음료 용기, 특히 물 적용 용기에는 통상적으로 청색 색조가 요구된다. 청색 색조를 갖는 중합체 제품은 육안으로 보다 매력적인 경향이 있으며, 따라서 상기 용도에 일반적으로 바람직하다. 기본적인 색 이론은 황색과 청색이 보색임을 지적한다. 이에 따르면 가시적인 백색 광으로부터 상기 색들 중 하나를 제거하면 다른 색으로 보이는 제품이 생성될 것이다. 예를 들어, 황색 광을 가시 광으로부터 제거하는 경우, 상기 제품은 청색이 우세하게 보일 것이다.
- [0009] 따라서 황색도(CIE 색 시스템에서 b^* 값으로서 측정될 수 있다)는 소비자 포장에 특히 바람직하지 못한 색일 수 있으며, 코발트와 같은 청색 착색제 및 유기 토너를 사용하여 소비자 포장의 청색 색조를 증가시켜, b^* 값을 황색에서 청색(또는 보다 높은 b^* 값에서 보다 낮은 b^* 값)으로 이동시켜 보다 매력적인 포장을 생성시킨다. 열가소성 조성물 중의 재가열 첨가제의 농도를 증가시킴으로써, 재가열 속도를 증가시키고 동시에, 예를 들어 증가된 황색도에 의해 색 및 휘도가 저하하는 속도를 감소시키는 것이 이상적일 것이다. 상기와 같은 포장에 외관이 중요하고 청색 색조를 갖는 병이 시장에서 및 특히 식수의 매체에 매우 성공적이었으므로, 사용되는 중합체에 청색 색조를 부여하고, 따라서 청색 착색제로서 작용하는 재가열 첨가제를 제공하는 것은 추가의 이점이 될 것이다.
- [0010] 당해 분야에 공지된 일부 통상적인 재가열 첨가제의 추가적인 단점은 PET 제조 공정 동안의 이들의 불안정성이다. 예를 들어, 안티몬 금속은 용융-상 또는 고체-상태화 제조 공정에서 산소 누출이 존재하는 경우 산화 안티몬(이는 재가열 속도 증가에 효과가 없다)으로 재산화하는 것으로 공지되어 있다. 이 결과 재가열 취입 성형 공정에서 예비성형물의 가열 속도가 변하며 따라서 적외선 램프 설치의 일정한 조정이 요구된다. 이러한 재산화 영향에 비교적 내성일 수 있는 재가열 첨가제를 제공하는 것이 분명히 이로울 것이다.
- [0011] 포장에 사용되는 폴리에스터, 예를 들어 PET 및 그의 공중합체는 광범위한 소비자 제품용 용기로서 적합하게 사용되어 왔지만, 특정 파장의 자외선(UV) 광을 차단하지 못하는 이들의 성질은 광 분해되는 제품, 예를 들어 과일 주스, 청량 음료, 와인, 식품, 화장품, 샴푸, 및 UV-민감성 염료를 함유하는 제품의 포장에 사용하기에 그다

지 적합하게 만들지 않는다. 자외선 광은 약 100 내지 약 400 nm의 파장을 가지며 육안으로 볼 수 없고, 약 100 내지 약 280 nm의 파장을 갖는 UV-C, 약 280 내지 약 315 nm의 파장을 갖는 UV-B, 및 약 315 내지 약 400 nm의 파장을 갖는 UV-A로 세분된다. PET와 같은 폴리에스터는 약 100 내지 약 315 nm의 자외선 광 대부분을 차단하지만, 약 315 내지 약 400 nm의 UV-A 광을 차단하는 데는 덜 효과적이다. 중합체성 UV-차단제의 용도에 관한 미국 특허 제 4,617,374 호(내용 전체가 본 발명에 참고로 인용된다)에는 포장된 제품에 대한 자외선 광의 공지된 영향들 중 일부가 개시되어 있으며, 용기에 노출되는 자외선 광의 일부를 상기와 같은 차단제의 사용에 의해 차단하는 능력을 제안한다. 명백히, 개선된 재가열 또는 개선된 청색 착색, 또는 개선된 UV-차단, 또는 이들 이점의 임의의 조합을 갖는 폴리에스터 조성물을 제공할 수 있는 첨가제는 생성되는 폴리에스터 제품을 광 범위한 소비자 제품의 포장에 적합하게 만들 것이다.

[0012] 당해 분야에서는 하기 중 하나 이상을 제공하는 첨가제를 함유하는 폴리에스터 조성물이 여전히 필요하다: 공지된 재가열 첨가제와 관련된 문제들, 예를 들어 재산화 및 일정하지 않은 재가열의 문제점 없이 개선된 재가열; 감소된 황색도를 통한 개선된 휘도, 투명도, 및 색; 및 UV 광의 영향에 대한 내용물의 개선된 내성.

[0013] **발명의 개요**

[0014] 본 발명은 개선된 재가열, 감소된 황색도, 및 자외선 광의 영향에 대한 내용물의 증가된 내성 중 하나 이상을 제공하는 티타늄 나이트라이드 입자가 혼입되어 있는, 폴리에스터 중합체 또는 공중합체, 및 특히 열가소성 폴리에스터 중합체 또는 공중합체를 포함하는 폴리에스터 조성물에 관한 것이다. 상기 티타늄 나이트라이드 입자는 용융 배합에 의해 폴리에스터 중에 혼입되거나, 또는 중합의 임의의 단계에서, 예를 들어 중합의 용융-상 중에 첨가될 수 있다. 일정한 범위의 입자 크기뿐만 아니라 일정한 범위의 입자 크기 분포를 사용할 수 있다. 상기 폴리에스터 조성물은 단일 유형의 폴리에스터 중합체를 포함하거나, 또는 하나 이상의 다른 중합체가 블렌딩된 폴리에스터 및 특히 하나 이상의 폴리아미드 또는 단일 중합체의 사용으로는 가능하지 않은 이점, 예를 들어 개선된 산소 제거 효과, 또는 개선된 아세트알데하이드 제거 효과 등을 제공하는 다른 중합체들의 블렌드일 수 있다.

[0015] 본 발명에 따른 폴리에스터 조성물은 포장, 예를 들어 재가열 단계가 바람직할 수 있는 것들에 사용하기 적합하며, 재가열 효율을 개선시키거나, 황색도를 감소시키거나, 또는 자외선 광의 영향에 대한 내용물의 내성을 증가시키거나, 또는 상기 이점들의 임의의 조합을 제공하기에 충분한 양의 티타늄 나이트라이드 입자가 제공되어 있다. 상기 조성물을 용융물로서, 고체 형태로, 예를 들어 취입 성형을 위한 예비성형물로서, 열성형에 적합한 시트로서, 농축물로서, 및 병으로서 제공할 수 있으며, 이때 상기 조성물은 폴리에스터 중합체를 포함하고 티타늄 나이트라이드 입자가 폴리에스터 중에 분산되어 있다. 적합한 폴리에스터로는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 및 폴리알킬렌 나프탈레이트가 있다.

[0016] 본 발명은 또한 티타늄 나이트라이드 입자를 폴리에스터 중합 공정의 임의의 단계, 예를 들어 폴리에스터 중합체의 제조를 위한 용융-상 중에 첨가할 수 있는 폴리에스터 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 티타늄 나이트라이드 입자를 또한 고체-상태화된 펠릿 형태인 폴리에스터 중합체에, 또는 폴리에스터 중합체로부터 예비성형물을 제조하기 위한 사출 성형기에 첨가할 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0022] 본 발명은 첨부된 도면을 포함하여, 하기 본 발명의 상세한 설명 및 제공된 실시예를 참고로 쉽게 이해될 수 있다. 본 발명은, 플라스틱 제품의 가공을 위한 특정한 공정 및 공정 조건들이 변할 수 있으므로, 개시된 특정한 공정 및 조건들로 제한되지 않음은 물론이다. 사용된 용어가 단지 특정한 실시태양들을 개시하기 위한 것이지 제한을 의미하는 것은 아님도 또한 물론이다. 또한, 다양한 실시태양들이 하나 이상의 이점을 성취할 수 있지만, 청구된 본 발명이 이들 이점들로 제한되지 않으며, 상기 모든 이점들이 모든 상황에서 획득될 필요가 있는 것도 아님은 물론이다.

[0023] 명세서 및 청구의 범위에 사용된 단수 용어는 문맥 상 달리 명확히 나타내지 않는 한 복수의 지시대상들을 포함한다. 예를 들어, 열가소성 "예비성형물", "용기" 또는 "병"을 가공함에 대한 언급은 다수 개의 열가소성 예비성형물, 제품, 용기 또는 병의 가공을 포함함을 의미한다.

[0024] "포함하는" 또는 "함유하는"은 최소한 거명된 화합물, 요소, 입자 등이 조성물 또는 제품 중에 존재해야 하지만, 다른 화합물, 물질, 입자 등이 상기 거명된 것과 동일한 작용을 갖는다 하더라도 상기와 같은 다른 화

합물, 물질, 입자 등의 존재를 제외하지 않음을 의미한다.

[0025] 본 발명에 사용된 "d₅₀ 입자 크기"는 중간 직경이며, 이때 부피의 50%는 명시된 d₅₀ 값보다 큰 입자들로 구성되고, 상기 부피의 50%는 명시된 d₅₀ 값보다 작은 입자들로 구성된다. 본 발명에 사용된 중간 입자 크기는 d₅₀ 입자 크기와 동일하다.

[0026] 본 발명에 따라, 티타늄 나이트라이드 입자를 사용하여 하기의 이점들 중 하나 이상을 획득할 수 있다: 상기 입자가 분포된 폴리에스터 조성물의 재가열 성질들을 개선시키거나; 청색 착색제로서 상기 입자가 분포된 폴리에스터 조성물의 청색 색조를 증가시키거나; 또는 상기 입자가 분포된 폴리에스터 조성물의 UV-차단 성질을 개선시킨다. 물론, 본 발명의 폴리에스터 조성물은 바로 앞에서 제공된 이점들 이외에 추가의 이점들을 가질 수 있으며, 본 발명은 상기와 같은 추가의 이점들도 또한 포함하고자 한다.

[0027] 본 발명의 폴리에스터 조성물이 개선된 재가열 성질을 가질 수 있다고 할 때, 상기 조성물은 예를 들어 유사한 적외선 가열 또는 복사선에 노출될 때, 본 발명의 티타늄 나이트라이드 입자를 포함하지 않는 통상적인 폴리에스터 조성물에 비해, 더 빠르게 재가열되거나(증가된 재가열 속도) 또는 보다 적은 재가열 에너지를 갖거나(증가된 재가열 효율) 또는 이들 모두를 가질 수 있음을 의미한다. 편리한 척도는 본 발명에서 추가로 정의되는 바와 같은, 조성물의 재가열 개선 온도(RIT)이다.

[0028] 본 발명의 폴리에스터 조성물이 감소된 황색도를 가질 수 있다고 할 때, 또는 티타늄 나이트라이드 입자가 청색 착색제로서 작용할 수 있다고 할 때, 생성되는 조성물이 덜 황색이거나 더 청색으로 보이거나 또는 이들 모두가거나, 또는 본 발명에서 추가로 개시하는 바와 같이, 삼중 자극 CIE L*a*b* 등급을 사용하여 측정 시, b* 값이 본 발명의 티타늄 나이트라이드 입자의 부재 하에서보다 더 낮음을 의미한다. 예를 들어, 상기 b* 값은 1 단위 이상, 또는 2 단위 이상, 또는 3 단위 이상만큼 낮을 수 있다.

[0029] 본 발명의 폴리에스터 조성물이 UV-차단 효과를 가질 수 있다고 할 때, 상기 조성물은 자외선 광의 영향에 대한 내용물의 증가된 내성을 제공할 수 있음을 의미한다. 이러한 현상은 UV 광의 존재 하에서 시간에 따라 저하되는 내용물(예컨대, 염료)의 가시적인 검사에 의해 측정된다. 다르게는, 본 발명의 폴리에스터 조성물의 UV 차단 효과를 UV-VIS 측정에 의해, 예를 들어 200 내지 460 nm 범위의 파장으로부터 수행되는 HP8453 자외선-가시광선 다이오드 배열 분광계를 사용하여 측정할 수 있다. 상기 장비를 사용하는 유효 비교 척도는 370 nm에서의 UV 투과율 퍼센트의 감소일 수 있으며, 이때 본 발명의 폴리에스터 조성물은 전형적으로는 본 발명의 티타늄 나이트라이드 입자가 없는 폴리에스터 조성물에 비해 5% 이상, 또는 10% 이상, 또는 20% 이상의 감소를 획득한다. 예를 들어, 개질되지 않은 중합체가 약 80%의 투과율을 나타내고, 개질된 중합체가 약 60%의 투과율을 나타내는 경우, 감소는 25%의 감소일 수 있다. 마찬가지로 조성물에 입사하는 UV 광의 일부를 차단하는 폴리에스터 조성물의 능력에 대한 임의의 다른 적합한 척도를 사용할 수 있다. 병 측벽의 두께를 어렵히는 데 적합한 샘플 두께는 예를 들어 약 0.012 in, 또는 약 0.008 내지 약 0.020 in의 두께일 수 있다.

[0030] 본 발명의 폴리에스터 조성물은 가장 넓은 의미로 광범위한 범위의 중합체 유형 및 양, 및 티타늄 나이트라이드 입자 농도, 입자 크기, 순도 및 본 발명에 개시된 다양한 다른 성질들 내에서 상기의 이점들 중 어느 하나 또는 전부를 제공할 수 있지만, 일부의 경우 특정 범위의 물질 및 유형이 특정 용도에 특히 적합할 수 있으며, 이들 실시태양은 본 명세서의 적합한 부분에 추가로 개시될 것이다.

[0031] 티타늄 나이트라이드는 통상적으로 티타늄 원자와 질소 원자 간에 대략 1 대 1 대응이 존재하는 티타늄과 질소의 화합물인 것으로 간주된다. 그러나, 야금학 분야에서 입방 NaCl-유형의 구조를 갖는 티타늄 나이트라이드는 광범위한 음이온 또는 양이온 결여에 대해, 예를 들어 약 TiN_{0.42} 내지 약 TiN_{1.0}, 또는 심지어 예를 들어 약 TiN_{1.16}의 상대적인 양에서 안정한 것으로 공지되어 있으며(예를 들어, 티타늄 나이트라이드가 저온에서 NH₃와 TiCl₄와의 반응에 의해 제조되는 경우, 본 발명에 참고로 인용된 문헌[Louis E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, pg. 87, 1971, Academic Press(London)]을 참조하시오), 상기 화합물들을 모두 본 발명의 범위 내에 포함시키고자 한다. 실제로, 본 발명에 따른 입자들이 상당량, 예를 들어 임의의 다른 물질의 부재 하에서 측정 가능한 재가열을 제공하기에 충분한 양의 티타늄 나이트라이드를 포함하는 한, 상기 입자의 나머지는 아마도 원소 티타늄, 또는 상기 입자 중의 질소의 평균 양이 화학식에 명시된 것보다 훨씬 더 낮을 수 있도록 소량의 질소가 용해된 티타늄일 것이다.

[0032] 본 발명에 따른 유용한 티타늄 나이트라이드 입자는 티타늄 나이트라이드 입자가 상당량의 티타늄 나이트라이드

를 포함하거나, 또는 티타늄 나이트라이드와 티타늄 카바이드의 총량이 예를 들어 50 중량% 이상인 한, 상당량의 티타늄 카바이드 및/또는 티타늄 옥사이드를 포함할 수 있다. 따라서, 티타늄 나이트라이드는 넓은 범위 내의 상대적인 양, 예를 들어 약 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ 또는 약 $TiC_{0.8}N_{0.2}$, 또는 약 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 또는 훨씬 더 큰 상대적인 화학량론의 티타늄, 탄소 및 질소를 가질 수 있으며, 이때 탄소는 질소를 대체할 수 있고 티타늄 대 질소(또는 질소 및 탄소)의 상대적인 양은 이미 개시한 바와 같다. 물론, 입자 중에 존재하는 티타늄 카바이드 상의 양은 목적하는 효과가 성취되는 한 전혀 중요하지 않다. 상당량의 티타늄 카바이드가 존재하는 티타늄 나이트라이드의 공급원은 본 발명에 따른 실시, 특히 재가열 첨가제로서 사용하기에 아주 적합할 수 있을 것으로 예상되는데, 그 이유는 상당량의 티타늄 카바이드를 함유하는 티타늄 나이트라이드가 재가열 첨가제로서 아주 적합한 것으로 밝혀졌기 때문이다.

[0033] 본 발명에 유용한 티타늄 나이트라이드 화합물은 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 24, 4th ed.,(1997) pp. 225-349, 및 특히 pp. 231-232]에 추가로 개시된 것들이 포함되며, 상기 문헌의 관련 부분을 본원에 참고로 인용한다.

[0034] 본 발명에 따른 유용한 티타늄 나이트라이드 입자는 다른 티타늄 화합물들, 예를 들어 축합 촉매로서 사용되는 것들, 예를 들어 티타늄 알콕사이드 또는 단순한 킬레이트들과 구분될 수 있다. 즉, 티타늄 화합물을 축합 촉매로서 사용하여 본 발명의 조성물 중에 중합체를 형성시키는 경우, 상기와 같은 중합체는 본 발명에 개시된 바와 같이 티타늄 나이트라이드 입자를 추가로 함유할 것이다. 본 발명에 따른 유용한 티타늄 나이트라이드 입자는 또한, 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 24, 4th ed.,(1997) pp. 186-224](본 발명에 참고로 인용된다)에 추가로 개시된 바와 같이, 원소 티타늄 및 티타늄 합금과 구분될 수 있지만, 본 발명은 상기 입자가 이미 개시된 바와 같이 상당량의 티타늄 나이트라이드를 포함하는 한 티타늄 나이트라이드 입자 중의 원소 티타늄 또는 티타늄 합금의 존재를 제외하지 않는다.

[0035] 폴리에스터 조성물에서의 재가열, 색 및 UV-차단 중 하나 이상의 개선을 위한 본 발명에 따른 유용한 티타늄 나이트라이드 입자는 특정 범위의 입자 크기 및 입자 크기 분포를 갖는 것들을 포함하지만, 몇몇 입자 크기 및 비교적 좁은 입자 크기 분포가 특정 용도에 특히 적합한 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 일부 실시태양에서, 예를 들어 폴리에스터가 PET, 약 0.02 μm 의 중간 입자 크기 및 비교적 좁은 입자 크기 분포를 갖는 티타늄 나이트라이드 입자를 포함하는 것들이 청색 착색제 및 재가열 첨가제로서 이롭다.

[0036] 본 발명에 따른 티타늄 나이트라이드 입자는 입자가 상당량, 예를 들어 50 중량% 이상의 양의 티타늄 나이트라이드를 포함하는 한, 하나 이상의 다른 금속 또는 불순물을 포함할 수 있다. 총 50 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있는 금속 또는 비 금속으로는 알루미늄, 주석, 지르코늄, 망간, 게르마늄, 철, 크롬, 텅스텐, 몰리브덴, 바나듐, 팔라듐, 루테튬, 니오브, 탄탈, 코발트, 니켈, 구리, 금, 은, 규소, 및 수소뿐만 아니라 이미 개시한 바와 같이, 탄소 및 산소가 있다.

[0037] 임의의 특정한 이론에 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 재가열 첨가제 및 UV-차단 첨가제로서의 티타늄 나이트라이드 입자의 유효성은 티타늄 나이트라이드의 흡수성의 함수일 수 있으며, 따라서 다른 물질을 함유하는 티타늄 나이트라이드는 상기 입자가 상당량의 티타늄 나이트라이드를 포함하는 한 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 것으로 여겨진다. 따라서, 티타늄 나이트라이드 입자는 50 중량% 이상의 티타늄 나이트라이드, 또는 75 중량% 이상의 티타늄 나이트라이드, 또는 90 중량% 이상의 티타늄 나이트라이드, 또는 95 중량% 이상의 티타늄 나이트라이드를 포함할 수 있다.

[0038] 또한, 임의의 이론에 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 청색 착색제로서 본 발명의 티타늄 나이트라이드 입자의 효과는 입자 광으로부터 약 600 nm 파장의 광(또는 황색 광)을 효율적으로 제거하는 상기와 같은 입자, 특히 약 1 내지 약 60 nm 범위의 크기를 갖는 입자의 능력에 기인하는 듯하다. 폴리에스터 조성물에 의한 황색 광의 이러한 제거는 폴리에스터 제품이 청색으로 보이게 할 것이다. 보다 큰 마이크론 규모의 입자는 바로 위에서 개시한 마이크론 이하 또는 나노미터 규모의 입자보다 훨씬 적은 청색 착색 효과를 제공함에 주목한다.

[0039] 티타늄 나이트라이드 입자는 따라서 원소 티타늄을 포함하거나, 또는 다른 물질이 예를 들어 중합체 조성물의 재가열 성질을 증가시키는 티타늄 나이트라이드 입자의 능력, 또는 청색 착색 효과 또는 UV-차단 효과(존재하는 경우)를 증가시키는 능력에 실질적으로 영향을 미치지 않는 한, 다른 물질, 예를 들어 다른 금속을 포함할 수 있다.

[0040] 티타늄 나이트라이드 입자는 미세한 티타늄 옥사이드 층에 의해 코팅될 수 있으며, 본 발명에 따르면 상기 옥사이드 코팅이 이미 개시한 의도된 이점들 중 하나, 예를 들어 중합체 조성물의 재가열 효율을 증가시키는 티타늄

나이트라이드 입자의 능력에 실질적으로 영향을 미치지 않는 한 유용하다.

- [0041] 상기 입자는 마찬가지로 티타늄 나이트라이드 증공 구 또는 티타늄 나이트라이드 코팅된 구일 수 있는데, 이때 코어는 티타늄 나이트라이드, 티타늄 나이트라이드와 다른 물질의 혼합물, 또는 티타늄 나이트라이드가 실질적으로 존재하지 않는 다른 물질들로 구성될 수 있다. 역시, 임의의 이론에 얽매하고자 하는 것은 아니지만, 재가열 첨가제로서 티타늄 나이트라이드의 유효성은 티타늄 나이트라이드의 흡수성의 함수이며, 따라서 티타늄 나이트라이드 코팅된 입자는 티타늄 나이트라이드의 코팅 두께가 적합한 재가열 성질을 제공하기에 충분한 한, 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 듯하다. 따라서, 다양한 실시태양들에서, 코팅의 두께는 약 0.005 내지 약 10 μm , 또는 0.01 내지 5 μm , 또는 0.01 내지 0.5 μm 일 수 있다. 다르게는, 코팅 두께는 훨씬 더 작은 범위일 수도 있다, 예를 들어 약 0.5 내지 약 100 nm, 또는 0.5 내지 50 nm, 또는 0.5 내지 약 10 nm일 수 있다. 상기와 같은 티타늄 나이트라이드 코팅은 또한 이미 개시한 바와 같이, 소량의 다른 물질을 포함할 수도 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 폴리에스터 조성물 중에 존재하는 티타늄 나이트라이드 입자의 양은 광범위한 범위 내에서 변할 수 있다, 예를 들어 약 0.5 내지 약 1,000 ppm, 또는 1 내지 500 ppm, 또는 1 내지 200 ppm, 또는 1 내지 100 ppm, 또는 1 내지 50 ppm일 수 있다. 사용량은 물론 목적하는 효과(들)에 따라 변하며, 따라서 상기 양은 본원의 다른 곳에 추가로 개시한 바와 같이, 입자가 재가열 첨가제로서, 청색 착색제로서, 또는 UV 차단제로서 제공되는지에 따라 또는 이들 이점의 임의의 조합에 따라 변할 수 있다.
- [0043] 예를 들어, 일부의 경우, 약 1 내지 약 10 ppm의 부가가 개선된 재가열에 아주 적합할 수 있다. 유사하게, 청색 착색 효과를 원하는 경우, 약 5 내지 약 50 ppm의 양이 특히 적합할 수 있다. 현저한 UV-차단 보호를 원하는 경우, 예를 들어 주스 용기에서, 티타늄 나이트라이드 부하는 약 1 내지 약 100 ppm이거나, 또는 주로 또는 단독으로 UV 차단제로서 사용되는 경우 훨씬 더 클 수 있다. 물론, 본 발명에 따른 열가소성 농축물은 본원의 다른 곳에서 추가로 개시하는 바와 같이, 상기보다 훨씬 더 큰 양을 가질 수 있다.
- [0044] 본 발명의 티타늄 나이트라이드 입자는 UV 차단 효과를 위해 사용되는 경우, 단독으로 또는 하나 이상의 공지된 UV 흡수제와 함께 사용될 수 있다. 공지된 UV 흡수제와 함께 사용되는 경우, 통상적인 UV 흡수제의 필요가 상기에 의해 감소될 수 있다. 또한, 공지된 UV 흡수제는 상기 흡수제가 사용되는 중합체를 황색화시키는 경향이 있으므로, 티타늄 나이트라이드 입자의 청색 착색 효과는 상기와 같은 UV 흡수제와 함께 사용될 때 이점이 가중되어, 추가적인 청색 착색제가 덜 필요하게 된다. 또한, 심지어 주요 동기가 재가열을 개선시키는 것이 아닌 경우에도, 생성되는 조성물은 개선된 재가열을 나타내어, 상기 조성물을 다르게는 별도의 재가열 작용제의 존재를 요할 수 있는 용도에 적합하게 만든다.
- [0045] 티타늄 나이트라이드 입자는 다수의 기법들에 의해, 예를 들어 티타늄의 금속 또는 산화물을 질소와 반응시키거나, 또는 플라즈마 아크 증기 합성(여기에서 TiCl_4 가 NH_3 와 반응한다)에 의해 제조할 수 있음에 주목해야 한다. 추가의 상세한 내용은 문헌[the Powder Metallurgy entry in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 16, 4th ed.(1995) pp. 353-392]에 개시되어 있으며; 상세한 내용을 또한 문헌[L.E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press 1971, pp 1-28]에서 찾을 수 있고, 이들을 각각 본 발명에 참고로 인용한다. 따라서 본 발명에 따른 티타늄 나이트라이드 입자는 제한 없이 임의의 공지된 수단에 의해 제조할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 사용될 수 있는 티타늄 나이트라이드 분말의 모양은 비 제한적으로 하기를 포함한다: 침상 분말, 각진 분말, 수지상 분말, 등축 분말, 박편 분말, 단편화된 분말, 과립 분말, 불규칙한 분말, 마디형 분말, 판상 분말, 다공성 분말, 등근 분말 및 구형 분말. 입자들은 섬유모양 구조를 가질 수 있으며, 이때 개별적인 입자들은 부착되어 비드 또는 쇄형 구조를 형성하는 보다 작은 입자들의 느슨한 응집체일 수 있다. 입자의 전반적인 크기는 쇄 길이 및 분지화 정도의 변화로 인해 가변적일 수 있다.
- [0047] 따라서 티타늄 나이트라이드 입자의 크기는 제조 방법에 따라 광범위한 범위 내에서 변할 수 있으며, 입자 크기에 대한 수치 값은 입자의 모양 및 측정 방법에 따라 변할 수 있다. 본 발명에 따른 유용한 입자 크기는 특히 재가열 개선 또는 UV 차단 효과를 제공하는 경우, 넓은 범위, 예를 들어 약 0.001 내지 약 100 μm , 또는 0.01 내지 45 μm , 또는 0.01 내지 10 μm , 또는 0.01 내지 5 μm 로 변할 수 있다. 폴리에스터 조성물이 PET를 포함하는 경우, 0.01 내지 5 μm , 또는 0.001 내지 0.1 μm 의 입자 크기가 특히 적합할 것으로 예상된다.
- [0048] 몇몇 실시태양에서, 예를 들어 청색 착색 효과가 요구되는 경우, 상기 입자는 훨씬 더 작은 범위, 예를 들어 약 1 내지 약 1,000 nm, 또는 1 내지 500 nm, 또는 1 내지 300 nm, 또는 1 내지 200 nm, 또는 1 내지 50 nm일 수 있다. 따라서, 이러한 실시태양에서, 상기 입자는 직경이 1 nm 이상, 또는 5 nm 이상, 약 200 nm 이하, 또는

약 300 nm 이하, 또는 약 500 nm 이하일 수 있다. 따라서 상기 크기는 넓은 범위 내에서 의도하는 효과에 따라 변할 수 있으며, 따라서 약 1 내지 약 100 nm, 또는 1 내지 60 nm, 또는 1 내지 50 nm의 입자가 조성물의 재가열 성질, 색 성질 및 UV-차단 성질 중 하나 이상을 개선시키는데 특히 적합할 것이다.

[0049] 다른 실시태양에서, 예를 들어 UV-차단 효과가 티타늄 나이트라이드 입자를 제공하는 중요한 또는 1 차적인 동기인 경우, 입자의 크기는 약 1 내지 약 100 nm, 또는 1 내지 50 nm로 변할 수 있으며, 전형적으로는 약 5 내지 약 200 ppm, 또는 5 내지 50 ppm의 농도로 존재할 것이다.

[0050] 추가의 실시태양에서, 예를 들어 재가열 첨가제 효과가 티타늄 나이트라이드 입자를 제공하는 중요한 또는 1 차적인 동기인 경우, 입자의 크기는 약 1 내지 약 500 nm, 또는 1 내지 300 nm로 변할 수 있으며, 전형적으로는 약 1 내지 약 100 ppm, 또는 5 내지 30 ppm의 농도로 존재할 것이다.

[0051] 또 다른 실시태양에서, 예를 들어 청색 착색 효과가 티타늄 나이트라이드 입자를 제공하는 중요한 또는 1 차적인 동기인 경우, 입자의 크기는 약 1 내지 약 100 nm, 또는 5 내지 50 nm로 변할 수 있으며, 전형적으로는 약 5 내지 약 100 ppm, 또는 5 내지 50 ppm의 농도로 존재할 것이다.

[0052] 본 발명에 적합한 평균 입자 크기를 갖는 티타늄 나이트라이드 입자는 불규칙한 모양을 가지며 쇄형 구조를 형성할 수 있지만, 대충 구형인 입자가 바람직할 수 있다. 입자 크기 및 입자 크기 분포는, 예를 들어 문헌[the Size Measurement of Particles entry of Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 22, 4th ed., (1997) pp. 256-278](본 발명에 참고로 인용된다)에 개시된 바와 같은 방법에 의해 측정할 수 있다. 예를 들어, 입자 크기 및 입자 크기 분포는, 피셔 서브시브 사이저(Fisher Subsieve Sizer) 또는 마이크로트랙(Microtrac) 입자 크기 분석기(Leeds and Northrop Company에 의해 제작)를 사용하여, 또는 현미경검사 기법, 예를 들어 주사 전자 현미경 검사 또는 투과형 전자 현미경 검사에 의해 측정할 수 있다.

[0053] 일정 범위의 입자 크기 분포가 본 발명에 따라 유용할 수 있다. 입자 크기 분포를 본 발명에 사용된 바와 같이 "스팬(span)(S)"(이때 S는 하기식에 의해 계산된다)으로 나타낼 수 있다:

$$S = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

[0054] 상기 식에서,

[0055] d_{90} 은 부피의 90%가 명시된 d_{90} 보다 작은 직경을 갖는 입자들로 구성되는 입자 크기를 나타내고;

[0056] d_{10} 은 부피의 10%가 명시된 d_{10} 보다 작은 직경을 갖는 입자들로 구성되는 입자 크기를 나타내고;

[0057] d_{50} 은 부피의 50%가 명시된 d_{50} 값보다 큰 직경을 갖는 입자들로 구성되고, 상기 부피의 50%가 명시된 d_{50} 값보다 작은 직경을 갖는 입자들로 구성되는 입자 크기를 나타낸다.

[0058] 따라서, 예를 들어 스펠(S)이 0 내지 10, 또는 0 내지 5, 또는 0.01 내지 2인 입자 크기 분포가 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 다르게는, 입자 크기 분포(S)는 훨씬 더 넓은 범위일 수 있다, 예를 들어 0 내지 15, 또는 0 내지 25, 또는 0 내지 50일 수 있다.

[0059] 폴리에스터 조성물 중에 티타늄 나이트라이드 입자의 양호한 분산을 획득하기 위해서, 폴리에스터, 예를 들어 상업적인 등급의 PET를 사용하여, 예를 들어 약 300 내지 약 1000 ppm, 또는 300 ppm 내지 1 중량%, 또는 10 중량% 이하 또는 훨씬 더 많은 티타늄 나이트라이드 입자를 함유하는 농축물을 제조할 수 있다. 이어서 농축물을 목적하는 농도, 예를 들어 1 내지 500 ppm, 또는 이미 개시한 바와 같은 범위의 농도의 폴리에스터로 희석할 수 있다.

[0060] 재가열 첨가제로서 티타늄 나이트라이드 입자를 함유하는 본 발명의 폴리에스터 조성물은 티타늄 나이트라이드의 성질로 인해, 앞서 언급된 안티몬 금속 입자의 경우와 같은, 고체-상태화 도중 산소 누출 존재 하의 재산화 문제를 겪을 것으로 예상되지 않는다. 따라서, 재가열 속도는 티타늄 나이트라이드 입자에 따라 덜 가변적인 경향이 있을 것이며, 재가열 취입 성형 공정 동안 재가열 램프 설정에 조정이 보다 덜 필요할 것이다.

[0061] 폴리에스터에 사용되는 티타늄 나이트라이드 입자의 양은 특정한 용도, 목적하는 재가열 시간의 감소, 및 100으로부터 멀어지는 L^* 휘도 값의 이동에 따라 0으로부터 멀어지는 a^* 또는 b^* 의 허용 수준의 임의의 감소에 따라 변할 것이다. 따라서, 다양한 실시태양에서, 티타늄 나이트라이드 입자의 양은 0.5 ppm 이상, 또는 1 ppm

이상, 또는 5 ppm 이상일 수 있다. 일부 용도에서, 상기 티타늄 나이트라이드 입자의 양은 10 ppm 이상, 일부의 경우 20 ppm 이상, 및 심지어 25 ppm 이상일 수 있다. 티타늄 나이트라이드 입자의 최대량은 목적하는 재가열 속도, 또는 L^* , a^* , b^* 의 유지, 및 다른 외관 성질(이들은 용도 또는 소비자 요구에 따라 변할 수 있다) 중 하나 이상에 의해 제한될 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 양은 500 ppm 이하, 또는 약 300 ppm 이하, 또는 약 250 ppm 이하일 수 있다. 그러나 색, 혼탁도 및 휘도가 중요한 특성이 아닌 용도들에서, 사용되는 티타늄 나이트라이드 입자의 양은 1,000 ppm 이하, 또는 5,000 ppm 이하, 또는 심지어 10,000 ppm 이하일 수 있다. 상기 양은 특히 본원의 다른 곳에서 논의한 바와 같이, 티타늄 나이트라이드 입자를 갖는 농축물을 제형화하는 경우 심지어 10,000 ppm을 초과할 수 있다.

[0063] 티타늄 나이트라이드 입자를 폴리에스터 조성물에 혼입시키는 방법을 비 제한적으로 하기에 의해 예시한다. 티타늄 나이트라이드 입자를 중합 도중 또는 중합 후에 중합체 반응물 시스템에, 중합체 용융물에, 또는 병 예비성형물을 제조하는 사출 성형기에서 성형 분말 또는 펠릿 또는 용융된 폴리에스터에 가할 수 있다. 이들을 비 제한적으로 에스터화 반응기의 유입구의 가장 가까운 위치, 에스터화 반응기의 유출구의 가장 가까운 위치, 상기 에스터화 반응기의 유입구와 유출구 사이의 지점, 재순환 고리를 따라 임의의 위치, 예비중합체 반응기의 유입구에 가장 가까운 위치, 예비중합체 반응기의 유출구의 가장 가까운 위치, 상기 예비중합체 반응기의 유입구와 유출구 사이의 지점, 중축합 반응기의 유입구에 가장 가까운 위치, 또는 상기 중축합 반응기의 유입구와 유출구 사이의 한 지점, 또는 중축합 반응기의 유출구와 펠릿, 시트, 섬유, 병 예비성형물 등을 성형하기 위한 다이 사이의 한 지점을 포함한 위치에서 가할 수 있다.

[0064] 티타늄 나이트라이드 입자를 폴리에스터 중합체, 예를 들어 PET에 가하고, 임의의 방법, 예를 들어 티타늄 나이트라이드 입자를 사출 성형기 중의 용융된 중합체에 공급함으로써, 또는 펠릿의 용융 블렌딩 또는 건식 블렌딩에 의해 티타늄 나이트라이드 입자를 사출 성형기로의 PET의 공급물과 배합시킴으로써 사출 성형기에 공급할 수 있다. 티타늄 나이트라이드 입자는 순수하게 또는 PET와 같은 중합체 중의 농축물 형태로, 또는 액체 또는 고체 담체 중의 분산액으로서 공급될 수 있다. 적합한 담체의 예로는 비 제한적으로 폴리에틸렌 글리콜, 무기 오일, 수소화된 피마자 오일, 및 글리세롤 모노스테아레이트가 있다.

[0065] 다르게는, 티타늄 나이트라이드 입자를 에스터화 반응기에, 예를 들어 인산이 임의로 배합된 에틸렌 글리콜 공급물과 함께 및 이를 통해, 예비중합체 반응기에, 중축합 반응기에, 또는 고체-상태화 반응기 중의 고체 펠릿에, 또는 이들 단계들 중 임의의 단계의 임의의 지점-사이에 가할 수 있다. 이들 각각의 경우에, 티타늄 나이트라이드 입자를 PET 또는 그의 전구체 순수물과 함께, PET를 함유하는 농축물로서 배합하거나 또는 담체로 희석할 수 있다. 담체는 PET에 반응성이거나 또는 비 반응성일 수 있다. 티타늄 나이트라이드 입자(순수하거나 또는 농축물 또는 담체 중에 있든지 간에) 및 벌크 폴리에스터를 함께 혼합하기 전에 건조시킬 수 있다. 이들 티타늄 나이트라이드 입자를 건조한 공기 또는 다른 불활성 기체, 예를 들어 질소의 분위기 하에서 및 필요에 따라 대기압 이하의 압력에서 건조시킬 수 있다.

[0066] 중합체의 색에 대한 재가열 첨가제의 영향을 삼자극 색 등급, 예를 들어 CIE $L^*a^*b^*$ 등급을 사용하여 판단할 수 있다. L^* 값은 0 내지 100의 범위이고 어둠에서 밝음까지 측정한다. a^* 값은 적색에서 녹색까지 측정하며 이때 양의 값은 적색이고 음의 값은 녹색이다. b^* 값은 황색에서 청색까지 측정하며 이때 황색은 양의 값을 갖고 청색은 음의 값을 갖는다.

[0067] 색 측정 이론 및 실시는 문헌[Fred W. Billmeyer, Jr., Principles of Color Technology, pp. 25-66, John Wiley & Sons, New York(1981)](본 발명에 참고로 인용된다)에 보다 상세히 논의되어 있다.

[0068] 본원에 논의된 20 온스 병 예비성형물 상에서 측정될 때 폴리에스터 조성물에 대한 L^* 값은 일반적으로 45 초과, 또는 60 이상, 또는 65 이상, 또는 70 이상이어야 한다. 특정 L^* 명도의 명시는, 특정 측벽 횡단면 두께를 갖는 예비성형물이 실제로 사용되는 것을 의미하는 것이 아니라, 단지, L^* 측정시 실제 사용되는 폴리에스터 조성물이 0.154 in 두께의 예비성형물을 제조하도록 사출 성형된 조성물의 L^* 을 시험 및 평가하기 위한 것임을 의미하는 것이다.

[0069] 0.154 in의 공칭 측벽 횡단면 두께를 갖는 20 온스 병 예비성형물에서 측정시, 바람직한 폴리에스터 조성물의 색은 일반적으로, 바람직하게는 약 -4.4 내지 +1.6, 또는 -2.0 내지 약 +0.5 또는 약 -2.0 내지 약 +0.1 범위의 a^* 좌표값으로 나타내어진다. b^* 좌표값에 대해서, 일반적으로는 -8.6 내지 +10.2, 또는 -3.0, 또는 -1.5 내지

+5.0 미만, 또는 +4.0 미만, 또는 +3.8 미만, 또는 2.6 미만의 양의 값 범위의 b^* 좌표값을 갖는 병 예비성형물을 제조하는 것이 바람직하다.

[0070] L^* , a^* 및 b^* 색 값의 측정을 하기의 방법에 따라 수행한다. b^* 색의 측정에 사용되는 장비는 CIE 실험실 등급 (L^* , a^* , b^*), D65(ASTM) 광원, 10° 옵저버 및 통합적인 구형 기하를 사용하는 헌터랩 울트라스캔(HunterLab UltraScan) XE, 모델 U3350의 성능을 가져야 한다. 투명한 판, 필름, 예비성형물 및 병을 ASTM D1746 "플라스틱 시트의 투명성에 대한 표준 시험 방법" 하에서 투과 모드로 시험한다. 색 측정용 장비를 ASTM E1164 "물체-색 평가를 위한 분광광도측정 데이터를 획득하기 위한 표준 실시" 하에 설치한다.

[0071] 보다 특히, 하기의 시험 방법들을 샘플이 예비성형물인지 병인지에 따라 사용할 수 있다. 색 측정을 헌터랩 울트라스캔 XE(Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA)(확산/8° (조명/시야각) 구형 광학 기하를 사용한다), 또는 이러한 동일한 기본 성능을 갖는 동등한 장비를 사용하여 수행해야 한다. 사용된 색 등급은 지정된 D65 광원 및 10° 옵저버에 의한 CIE $L^*a^*b^*$ 등급이다.

[0072] 0.846 in의 평균 외부 직경 및 0.154 in의 벽 두께를 갖는 예비성형물을 ASTM D1746, "플라스틱 시트의 투명성에 대한 표준 시험 방법"을 사용하여 규칙적인 투과 모드로 측정한다. 예비성형물을 예비성형물 홀더(HunterLab으로부터 입수할 수 있다)를 사용하여 장비 중의 적소에 유지시키고, 3회 측정치를 평균하며, 이때 상기 샘플은 각 측정 사이에서 그의 중심축 둘레를 90° 회전한다.

[0073] 본 명세서 전체에 걸쳐 개시된 고유 점도($It.V.$) 값은 60/40 중량/중량 페놀/테트라클로로에탄 중에서 25 °C에서 측정된 내재 점도($Ih.V.$)로부터 계산된 것으로 dL/g 단위로 나타낸다. 내재 점도는 측정된 용액 점도로부터 계산된다. 하기의 식은 이들 용액 점도 측정, 및 후속의 $Ih.V.$ 및 $Ih.V$ 에서 $It.V$ 로의 계산을 개시한다:

[0074]
$$\eta_{inh} = [\ln(t_s/t_o)]/C$$

[0075] 상기에서,

[0076] η_{inh} 는 0.50 g/100 ml의 60% 페놀 및 40% 1,1,2,2-테트라클로로에탄의 중합체 농도에서 25 °C에서의 내재 점도이고,

[0077] \ln 은 자연 로그이고,

[0078] t_s 는 모세관을 통한 샘플의 유동 시간이고,

[0079] t_o 는 모세관을 통한 용매-블랭크 유동 시간이고,

[0080] C 는 용매(0.50%) 100 ml 당 중합체 g의 농도이다.

[0081] 고유 점도는 중합체의 비 점도의 무한 희석에서의 제한 값이다. 이는 하기식에 의해 정의된다:

[0082]
$$\eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} \ln(\eta_r/C)$$

[0083] 상기 식에서,

[0084] η_{int} 는 고유 점도이고,

[0085] η_r 은 상대 점도(= t_s/t_o)이고,

[0086] η_{sp} 는 비 점도(= $\eta_r - 1$)이다.

[0087] 장치 보정은 표준 기준 물질의 반복 시험 및 이어서 "허용되는" $I.V.$ 값을 생성시키기 위한 적합한 수학적 적용을 수반한다.

[0088] 보정 인자 = 기준 물질의 허용되는 IV/반복 측정치의 평균

[0089] 보정된 IhV = 계산된 IhV x 보정 인자

[0090] 상기 고유 점도($It.V.$ 또는 η_{int})를 하기와 같은 빌마이어(Billmeyer)식을 사용하여 평가할 수 있다:

[0091]
$$n_{int} = 0.5[e^{0.5 \times \text{보정된 IhV}} - 1] + (0.75 \times \text{보정된 IhV})$$

[0092] 따라서, 티타늄 나이트라이드 입자를 함유하는 폴리에스터 조성물에 의해 제공되는 유리한 특성은 상기 조성물 및 이들 조성물로부터 제조된 예비성형물이 전형적으로는 재가열 첨가제가 없는 대조용 샘플에 비해 개선된 재가열 속도(20 온스 병 예비성형물 재가열 개선 온도(RIT)로서 표현됨)를 갖는다는 것이다.

[0093] 하기의 재가열 개선 온도(RIT)에 대한 시험을, 개시되고 청구된 조성물의 재가열 개선을 측정하기 위해서 본 발명에 사용한다. 20 온스 병 예비성형물(0.846 in의 외부 직경 및 0.154 in의 측벽 단면적 두께를 갖는다)을 사이텔(Sidel) SB02/3 취입 성형 유닛의 오픈뱅크에 통과시킨다. 사이텔 취입 성형 유닛에 대한 램프 설정을 표 1에 나타낸다. 가열기에서의 예비성형물 가열 시간은 38 초이며, 석영 적외선 가열기로 출력되는 전력은 64%로 정한다.

표 1

사이텔 SB02/3 램프 설정

가열 대역	램프 ON=1 OFF=0			
	램프 전력 설정 (%)	가열기 1	가열기 2	가열기 3
대역 8	0	0	0	0
대역 7	0	0	0	0
대역 6	0	0	0	0
대역 5	90	1	0	1
대역 4	90	1	0	1
대역 3	90	1	0	1
대역 2	90	1	0	1
대역 1	90	1	1	1

[0094]

[0095] 상기 시험에서, 일련의 15 개 예비성형물을 석영 적외선 가열기 앞에 통과시키고 가운데 5 개 예비성형물의 평균 예비성형물 표면 온도를 측정한다. 모든 예비성형물들을 일관된 방식으로 시험한다. 이어서 예비성형물 재가열 개선 온도(RIT)를, 재가열 첨가제를 함유하는 표적 샘플의 예비성형물 표면 온도와 재가열 첨가제가 없는 동일한 중합체의 경우와의 차이를 비교함으로써 계산한다. RIT 값이 클수록, 조성물의 재가열 속도가 커진다.

[0096] 따라서, 다양한 실시태양에서, 티타늄 나이트라이드 입자를 함유하는 본 발명에 따른 폴리에스터 조성물의 20 온스 병 예비성형물 재가열 개선 온도는 목적하는 용도에 따라, 약 0.1 내지 약 11 °C, 1 내지 11 °C, 또는 1 °C 내지 11 °C보다 훨씬 더 높은 값, 예를 들어 32 °C일 수 있다.

[0097] 일부 실시태양들에서, 티타늄 나이트라이드 입자를 함유하는 폴리에스터 조성물, 및 상기 조성물로부터 제조된 예비성형물은 10.2 미만, 또는 3.5 미만, 또는 3 미만, 및 임의의 경우 -2 초과, 또는 -9 초과의 b* 색을 가질 수 있다. 유사하게, 본 발명에 따른 폴리에스터 조성물로부터의 예비성형물은 45 이상, 또는 60 이상, 또는 65 이상, 또는 70 이상의 L* 휘도를 가질 수 있다.

[0098] 본 발명에 따른 티타늄 나이트라이드를 함유하는 예비성형물은 종종 청색 색조(대조용 샘플보다 더 낮은 b* 값)를 보였다.

[0099] 본 발명에 따른 폴리에스터 조성물은 통상적인 재가열 첨가제를 함유하는 폴리에스터 조성물에 비해 개선된 고체-상태화 안정성을 가질 수 있다. 본원에서 고체-상태화 안정성은 중합체가 공정 도중 공기 누출의 존재 하에서 고체 상태 중합을 겪은 후에 재가열 속도가 거의 또는 전혀 변하지 않는 것으로서 정의된다. 일정한 재가열 속도는 몇몇 병 제조 공정, 예를 들어 취입 성형에 중요하다. 재가열 속도가 안티몬 금속의 경우와 같이 재가열 첨가제의 산화의 결과로서 변하는 경우, 예비성형물마다 일정한 예비성형물 표면 온도를 유지시키기 위해 취입 성형기의 오픈 전력 설정을 일정하게 조정해야 한다.

[0100] 본 발명에 따라, 다양한 실시태양에서, 각각 농축물 조성물의 중량을 기준으로, 티타늄 나이트라이드 입자를 0.05 중량% 이상, 또는 2 중량% 이상, 및 약 20 중량% 이하, 또는 35 중량% 이하의 양으로, 및 25 °C 및 1 atm에서 통상적으로 고체인 열가소성 중합체, 예를 들어 폴리에스터, 폴리올레핀, 폴리아미드 또는 폴리카보네이트를 65 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 99 중량% 이하의 양으로 포함하는 농축물 조성물을 또한 제공한다. 농축물은 액체, 용융된 상태 또는 고체 형태일 수 있다. 중합체를 예비성형물로 전환시키는 것은,

티타늄 나이트라이드 입자를 사출 성형 단계에서 벌크 폴리에스터에 연속적으로 또는 간헐적으로 액체 용융된 형태로 또는 고체 블렌드로서 첨가하고, 최종 용도 및 소비자 요구에 맞추기 위해 농축물의 양을 계량함으로써 예비성형물 중에 함유된 티타늄 나이트라이드 입자의 양을 추가로 조절하는 단계들을 갖는다.

[0101] 농축물은 티타늄 나이트라이드 입자를 중합체, 예를 들어 폴리카보네이트, 폴리에스터, 폴리올레핀, 또는 이들의 혼합물과 단일 또는 이중 스크류 압출기에서 혼합하고, 임의로 다른 재가열 첨가제들과 배합함으로써 제조될 수 있다. 적합한 폴리카보네이트는 비스페놀 A 폴리카보네이트이다. 적합한 폴리올레핀으로는 비 제한적으로 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 및 이들의 공중합체가 있다. 용융 온도는 적어도 상기 중합체의 용점만큼 높아야 한다. 폴리에스터, 예를 들어 PET의 경우, 용융 온도는 전형적으로는 250 내지 310 °C의 범위이다. 바람직하게는, 용융물 배합 온도를 가능한 한 낮게 유지시킨다. 압출물을 임의의 형태, 예를 들어 스트랜드 형태로 인출할 수 있으며 절단과 같은 통상적인 방식에 따라 회수할 수 있다.

[0102] 농축물은 최종 제품에 사용된 것과 유사한 폴리에스터에서 제조할 수 있다. 그러나, 일부의 경우, 농축물 중에 또 다른 중합체, 예를 들어 폴리올레핀을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 폴리올레핀/티타늄 나이트라이드 입자 농축물을 폴리에스터와 블렌딩하는 경우, 폴리올레핀은 벌크 폴리에스터에 대한 핵형성제 첨가제로서 혼입될 수 있다.

[0103] 농축물은 벌크 폴리에스터에 또는 PET의 상이한 제조 단계에 따라 어디에나, 농축물이 벌크 폴리에스터 또는 그의 전구체와 상용성인 방식으로 첨가될 수 있다. 예를 들어, 농축물의 첨가 시점 또는 It.V는 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 It.V. 및 농축물의 It.V.가 유사하도록, 예를 들어 60/40 중량/중량 페놀/테트라클로로에탄 용액 중에서 25 °C에서 측정 시 ±0.2 It.V.가 되도록 선택될 수 있다. 중축합 단계에서 제조 하에 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 전형적인 It.V.에 부합하도록 0.3 dL/g 내지 1.1 dL/g 범위의 It.V.를 갖는 농축물을 제조할 수 있다. 다르게는, 사출 성형 단계에서 사용되는 고체-상태화된 펠렛의 경우와 유사한 It.V.(예를 들어 0.6 내지 1.1 dL/g의 It.V.)를 갖는 농축물을 제조할 수 있다.

[0104] 다른 성분들을 본 발명의 중합체 조성물에 가하여 폴리에스터 조성물의 수행 성질들을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 결정화 보조제, 충격 개질제, 표면 윤활제, 디네스팅제(denesting agent), 안정제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 촉매 탈활성화제, 착색제, 핵형성제, 아세트알데하이드 환원 화합물, 다른 재가열 촉진 보조제, 충전제, 내마모성 첨가제 등을 포함시킬 수 있다. 수지는 또한 소량의 분지화제, 예를 들어 삼작용성 또는 사작용성 공단량체, 예를 들어 트라이멜리트산 무수물, 트라이메틸올 프로판, 피로멜리트산 이무수물, 펜타에리쓰리톨, 및 당해 분야에 일반적으로 공지된 다른 폴리에스터 형성 폴리산 또는 폴리올을 함유할 수 있다. 이들 첨가제들 모두 및 다수의 다른 첨가제 및 이들의 용도는 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 이들 화합물 중 임의의 화합물을 본 발명의 조성물에 사용할 수 있다.

[0105] 본 발명의 폴리에스터 조성물을 사용하여 포장 용기 제조에 사용되는 예비성형물을 형성시킬 수 있다. 예비성형물을 석영 적외선 가열 램프의 बैं크에 통과시키고, 예비성형물을 병 금형에 위치시키고, 이어서 금형의 개구 단부를 통해 가압된 공기를 취입시킴으로써 중합체 조성물의 유리 전이 온도보다 높게 예비성형물을 전형적으로 가열한다.

[0106] 다양한 다른 제품들, 예를 들어 재가열이 필요하지도 않고 바람직하지도 않은 제품을 본 발명의 폴리에스터 조성물로부터 제조할 수 있다. 제품으로는 시트, 필름, 병, 트레이, 다른 포장재, 막대, 튜브, 뚜껑, 섬유 및 사출 성형된 제품들이 있다. 임의의 유형의 병을 본 발명의 폴리에스터 조성물로부터 제조할 수 있다. 따라서, 하나의 실시태양에서, 물을 보유하기에 적합한 PET로부터 제조된 음료수 병을 제공한다. 또 다른 실시태양에서, 병에 고온 충전되는 음료수를 보유하기에 적합한 열경화성 음료수 병을 제공한다. 더욱 또 다른 실시태양에서, 병은 탄산 청량 음료의 보유에 적합하다. 더욱이, 더욱 또 다른 실시태양에서, 병은 알콜 음료의 보유에 적합하다.

[0107] 본 발명에 따라 사용되는 티타늄 나이트라이드 입자는 성형품(예비성형물이든 또는 완성된 병, 예를 들어 연신 취입 성형된 병, 또는 압출 취입 성형된 병이든)의 재가열 속도, UV 광 소광(흡수되고/되거나 산란되는 UV 광), 휘도 및 색에 영향을 미칠 수 있으며, UV 광의 영향에 대한 내용물의 개선된 내성을 제공한다. 이들 성능 특성 중 임의의 하나 이상을, 사용된 입자의 양을 변화시키거나, 또는 상기 입자 크기, 입자 모양 또는 입자 크기 분포를 변화시켜 조절할 수 있다.

[0108] 본 발명은 또한 액체 또는 고체 벌크 폴리에스터 및 액체, 용융 또는 고체 폴리에스터 농축물 조성물을 예비성형물 또는 병의 제조 기계에 공급함을 포함하는 폴리에스터 예비성형물 또는 사출 성형된 병의 제조 방법을 제

공하며, 이때 상기 농축물은 다른 곳에 개시된 바와 같다. 본 발명에 따라, 농축물을 예비성형물 또는 사출 성형된 병의 제조 단계에 가할 수 있을 뿐만 아니라, 다른 실시태양에서 농축물 폴리에스터 조성물을 새(virgin) 폴리에스터 중합체의 제조를 위한 용융 상에 가함을 포함하는 폴리에스터 조성물의 제조 방법을 제공하며, 이때 상기 농축물은 티타늄 나이트라이드 입자 및 65 중량% 이상의 폴리에스터 중합체를 포함한다. 다르게는, 티타늄 나이트라이드 입자를 재생된 PET에 가하여 농축물을 제조할 수 있다.

- [0109] 본 발명에 따른 폴리에스터 조성물은 허용 가능한 또는 심지어 개선된 시각적인 외관 성질, 및 개선된 UV-차단 성질과 함께 양호한 재가열 속도를 가질 수 있다. 생성되는 중합체는 또한 상기와 같은 공정이 폴리에스터 제조 공정에 사용되는 경우, 탁월한 고체-상태화 안정성을 가질 수 있다.
- [0110] 본 발명의 더욱 또 다른 실시태양에서, 예비성형물로부터 제조된 폴리에스터 음료수 병을 제공하며, 이때 상기 예비성형물은 5 °C 이상의 RIT, 및 60 이상의 L* 값을 갖는다.
- [0111] 상기 개시된 각각의 실시태양들에서, 상기 각 제조 공정 및 예비성형물 및 제품, 및 특히 상기 예비성형물로부터 취입 성형된 병뿐만 아니라 티타늄 나이트라이드 입자를 포함하는 그의 조성물을 포함하는 추가의 실시태양을 또한 제공한다.
- [0112] 본 발명의 폴리에스터 조성물은 임의로 임의의 다수의 성분들을 임의의 양으로 함유하는 임의의 열가소성 중합체일 수 있으나, 단 상기 중합체의 폴리에스터 성분은 중합체의 중량을 기준으로 30 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 심지어 90 중량% 이상의 양으로 존재하며, 상기 중합체의 주쇄는 전형적으로는 테레프탈레이트 또는 나프탈레이트 반복단위를 포함한다.
- [0113] 적합한 폴리에스터 중합체의 예는, PET, 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리(1,4-사이클로-헥실렌다이메틸렌) 테레프탈레이트(PCT), 폴리(에틸렌-코-1,4-사이클로헥실렌다이메틸렌 테레프탈레이트)(PETG), 코폴리(1,4-사이클로헥실렌 다이메틸렌/에틸렌 테레프탈레이트)(PCTG), 폴리(1,4-사이클로헥실렌 다이메틸렌 테레프탈레이트-코-아이소프탈레이트)(PCTA), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-아이소프탈레이트)(PETA) 및 이들의 블렌드 또는 이들의 공중합체 중 하나 이상이다. 폴리에스터 조성물의 형태는 제한되지 않으며, 제조 공정 중의 용융물, 또는 사출 성형기에서 발견될 수 있는 바와 같은, 중합 후 용융된 상태, 및 액체, 펠릿, 예비성형물 및/또는 병의 형태가 포함된다. 폴리에스터 펠릿을 운반 및 가공의 용이성을 위해 25 °C 및 1 atm에서 고체로서 단리시킬 수 있다. 폴리에스터 펠릿의 모양은 제한되지 않으며, 규칙적이거나 불규칙적인 모양의 분리된 입자로 분류되고 시트, 필름 또는 섬유와 구분될 수 있다.
- [0114] 적합한 폴리에스터의 예로는 미국 특허 제 4,359,570 호에 개시된 것들이 포함되며, 이를 그 전체로서 본원에 참고로 인용한다.
- [0115] 또한, 본 발명에 사용된 폴리에스터란 용어가 폴리에스터 유도체, 예를 들어 비 제한적으로 폴리에테르 에스터, 폴리에스터 아마이드, 및 폴리에테르에스터 아마이드를 포함함을 의미함을 물론이다. 따라서, 간략성을 위해, 명세서 및 청구의 범위 전체를 통해, 폴리에스터, 폴리에테르 에스터, 폴리에스터 아마이드 및 폴리에테르에스터 아마이드란 용어를 호환적으로 사용할 수 있으며, 전형적으로는 폴리에스터라 칭할 것이나, 특정한 폴리에스터 종들이 출발 물질, 즉 폴리에스터 전구체 반응물 및/또는 성분들에 따라 변함은 물론이다.
- [0116] 폴리에스터 조성물 내의 티타늄 나이트라이드 입자의 위치는 제한되지 않는다. 티타늄 나이트라이드 입자는 폴리에스터 중합체, 펠릿, 예비성형물 또는 병 위 또는 내부 어느 곳에나 배치될 수 있다. 바람직하게는, 폴리에스터 중합체는 펠릿의 형태로 연속적인 상을 형성한다. 상기 연속적인 상 "내부" 분포됨이란 티타늄 나이트라이드 입자가 적어도 펠릿의 절단면 부분 내에서 발견됨을 의미한다. 티타늄 나이트라이드 입자는 폴리에스터 중합체 내에 랜덤하게 분포되거나, 별도의 영역 내에 분포되거나, 또는 단지 중합체의 일부 내에 분포될 수도 있다. 특정한 실시태양에서, 티타늄 나이트라이드 입자는, 티타늄 나이트라이드 입자를 용융물에 첨가하거나, 티타늄 나이트라이드 입자를 고체 폴리에스터 조성물과 혼합한 다음 용융 및 혼합함으로써, 폴리에스터 중합체 조성물 전체를 통해 랜덤하게 배치된다.
- [0117] 티타늄 나이트라이드 입자는 허용 가능한 예비성형물 색/외관 성질을 유지하면서 3 °C 이상, 또는 5 °C 이상, 또는 10 °C 이상의 20 온스 병 예비성형물 RIT를 성취하기 위한 양으로 첨가될 수 있다.
- [0118] 따라서 (다른 곳에 논의된 바와 같은 폴리에스터 농축물 조성물 이외의) 폴리에스터 조성물, 예비성형물 및 용기 중의 티타늄 나이트라이드 입자의 적합한 양은 폴리에스터 조성물 중의 중합체의 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 500 ppm의 범위이거나, 또는 본 발명에서 이미 개시한 바와 같다. 사용되는 티타늄 나이트라이드 입자의

양은 티타늄 나이트라이드 입자의 유형 및 품질, 입자 크기, 표면적, 입자의 형태, 및 목적하는 재가열 속도 개선의 수준, 또는 색 개선, 또는 UV-차단 효과(존재하는 경우)에 따라 변할 수 있다.

[0119] 입자 크기는 레이저 회절 유형의 입자 크기 분포 계기, 또는 주사 또는 투과형 전자 현미경 측정 방법, 또는 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정할 수 있다. 다르게는, 입자 크기를, 메쉬를 통해 선별되는 입자의 퍼센트와 상관 지을 수 있다.

[0120] 다양한 다른 실시태양에서, 100 μm 미만, 또는 50 μm 미만, 또는 1 μm 미만의 d_{50} 입자 크기를 갖는 티타늄 나이트라이드 입자를 0.5 ppm 이상, 또는 50 ppm 이상, 또는 100 ppm 이상 포함하는 폴리에스터 조성물(용융물, 펠릿, 시트, 예비성형물 및/또는 병의 형태에 상관없이)을 제공하며, 이때 상기 폴리에스터 조성물은 70 이상, 또는 79 이상, 또는 심지어 80 이상의 예비성형물 L^* 값 및 10 $^{\circ}\text{C}$ 까지, 또는 적어도 5 $^{\circ}\text{C}$, 또는 적어도 3 $^{\circ}\text{C}$ 의 RIT를 갖는다.

[0121] 본 발명의 다양한 실시태양에 따라, 티타늄 나이트라이드 입자는 중합 도중 임의의 지점에 첨가될 수 있으며, 이러한 지점으로는 에스터화 대역, 예비중합체 대역 및 마무리 대역을 포함하는 중축합 대역, 펠릿화 대역 또는 그 이전, 및 이들 대역 사이의 임의의 지점이 있다. 티타늄 나이트라이드 입자는 또한, 고체-상태화 반응기를 나갈 때 고체-상태화된 펠릿에 첨가될 수 있다. 더욱 또한, 티타늄 나이트라이드 입자는, 사출 성형기에 대한 다른 공급물과 함께 PET 펠릿에 첨가되거나, 또는 별도로 사출 성형기에 공급될 수 있다. 구체적으로는, 티타늄 나이트라이드 입자는, 폴리에스터 조성물의 펠릿으로의 고화 및 단리 없이 용융 상에 또는 사출 성형기에 첨가될 수 있다. 따라서, 티타늄 나이트라이드 입자는 또한 예비성형물 제조 공정의 임의의 지점에서 용융-성형 공정에 첨가될 수 있다. 각 상황의 첨가 지점에서, 티타늄 나이트라이드 입자는 순수한 분말로서 또는 액체 또는 중합체 농축물로서 첨가될 수 있으며, 새 PET 또는 재생된 PET에 첨가되거나 또는 PET 중합체 담체로서 새 PET 또는 재생된 PET를 사용하는 중합체 농축물로서 첨가될 수 있다.

[0122] 다른 실시태양들에서, 본 발명은 티타늄 나이트라이드 입자를 함유하는 폴리에스터 조성물, 예를 들어 다이알킬 테레프탈레이트 또는 다이알킬 나프탈레이트의 트랜스에스터화, 또는 테레프탈산 또는 나프탈렌 다이카복실산의 직접적인 에스터화에 의해 제조된 폴리알킬렌 테레프탈레이트 또는 나프탈레이트 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0123] 따라서, 다이알킬 테레프탈레이트 또는 나프탈레이트를 트랜스에스터화시키거나, 또는 테레프탈산 또는 나프탈렌 다이카복실산을 다이올에 의해 직접 에스터화시키고, 티타늄 나이트라이드 입자를 예비중합체 대역 다음의 폴리알킬렌 테레프탈레이트 또는 나프탈레이트의 제조를 위한 용융 상, 또는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 또는 나프탈레이트 고체, 또는 병 예비성형물의 제조를 위한 사출 성형기에 첨가함으로써 폴리알킬렌 테레프탈레이트 또는 나프탈레이트 중합체 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0124] 이제 이들 공정 실시태양들을 각각 폴리에스터 중합체에 대한 설명과 함께 더욱 상세히 설명한다.

[0125] 상기 폴리에스터 중합체는 PET, PEN, 또는 이들의 공중합체 또는 혼합물일 수 있다. 바람직한 폴리에스터 중합체는 폴리에틸렌 테레프탈레이트이다. 본 발명에 사용된 폴리알킬렌 테레프탈레이트 중합체 또는 폴리알킬렌 나프탈레이트 중합체는 각각 중합체 중의 단위들의 전체 물을 기준으로 60 몰% 이상의 양의 폴리알킬렌 테레프탈레이트 단위 또는 폴리알킬렌 나프탈레이트 단위를 갖는 중합체를 의미한다. 따라서, 중합체는 최종 중합체 중의 성분들의 몰%에 의해 측정시 85 몰% 이상, 또는 90 몰% 이상, 또는 92 몰% 이상, 또는 96 몰% 이상의 양의 에틸렌 테레프탈레이트 또는 나프탈레이트 단위를 함유할 수 있다. 따라서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 중합체는 에틸렌 테레프탈레이트 단위 및 알킬렌 글리콜 또는 아릴 글리콜로부터 유도된 다른 단위와 지방족 또는 아릴 다이카복실산과의 코폴리에스터를 포함할 수 있다.

[0126] 특정 경우에 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 참고로 하지만, 상기 중합체는 또한 폴리알킬렌 나프탈레이트 중합체일 수 있음을 이해하여야 한다.

[0127] 폴리에틸렌 테레프탈레이트는, 60 몰% 이상, 또는 70 몰% 이상, 또는 85 몰% 이상, 또는 90 몰% 이상, 및 다수의 용도의 경우 95 몰% 이상의 테레프탈산 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 다이알킬테레프탈레이트를 포함하는 이산 또는 다이에스터 성분과, 60 몰% 이상, 또는 70 몰% 이상, 또는 85 몰% 이상, 또는 90 몰% 이상, 및 다수의 용도의 경우 95 몰% 이상의 에틸렌 글리콜을 포함하는 다이올 성분을 반응시켜 제조할 수 있다. 이산 성분은 테레프탈산이고 다이올 성분은 에틸렌 글리콜인 것이 바람직하다. 이산 성분(들) 모두에 대한 몰 퍼센트는 총 100 몰%이고, 다이올 성분(들) 모두에 대한 몰 퍼센트는 총 100 몰%이다.

- [0128] 폴리에스터 펠릿 조성물은 폴리알킬렌 테레프탈레이트, PEN, 또는 이들의 혼합물과 다른 열가소성 중합체, 예를 들어 폴리카보네이트 및 폴리아미드와의 혼합물을 포함할 수 있다. 많은 경우, 폴리에스터 조성물이 폴리알킬렌 테레프탈레이트 중합체 또는 PEN 중합체를 주요량으로, 또는 중합체(충전제, 화합물, 무기 화합물 또는 입자, 섬유, 충격 개질제, 또는 불연속 상을 형성할 수 있는 다른 중합체는 제외한다)의 중량을 기준으로 80 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상의 양으로 포함하는 것이 바람직하다. 테레프탈산으로부터 유도된 단위 이외에, 본 발명의 폴리에스터의 산 성분은 하나 이상의 다른 다이카복실산, 예를 들어 바람직하게는 탄소수 8 내지 14의 방향족 다이카복실산, 바람직하게는 탄소수 4 내지 12의 지방족 다이카복실산, 또는 바람직하게는 탄소수 8 내지 12의 지환족 다이카복실산으로부터 유도된 단위에 의해 개질되거나 치환될 수 있다.
- [0129] 산 성분에 유용한 다이카복실산 단위의 예는 프탈산, 아이소프탈산, 나프탈렌-2,6-다이카복실산, 사이클로헥산 다이카복실산, 사이클로헥산다이아세트산, 다이페닐-4,4'-다이카복실산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 세바크산 등으로부터의 단위이며, 아이소프탈산, 나프탈렌-2,6-다이카복실산, 및 사이클로헥산다이카복실산이 바람직하다.
- [0130] 이들 산의 상응하는 산 무수물, 에스터 및 산 염화물의 사용이 "다이카복실산"이란 용어에 포함됨은 물론이다.
- [0131] 에틸렌 글리콜로부터 유도된 단위 이외에, 본 발명의 폴리에스터의 다이올 성분을 바람직하게는 탄소수 6 내지 20의 지환족 다이올 및 바람직하게는 탄소수 2 내지 20의 지방족 다이올을 포함한 추가의 다이올로부터의 단위로 개질시키거나 치환시킬 수 있다. 상기와 같은 다이올의 예로는 다이에틸렌 글리콜(DEG); 트리에틸렌 글리콜; 1,4-사이클로헥산다이메탄올; 프로판-1,3-다이올; 부탄-1,4-다이올; 펜탄-1,5-다이올; 헥산-1,6-다이올; 3-메틸펜탄다이올-(2,4); 2-메틸펜탄다이올-(1,4); 2,2,4-트라이메틸펜탄-다이올-(1,3); 2,5-에틸헥산다이올-(1,3); 2,2-다이에틸 프로판-다이올-(1,3); 헥산다이올-(1,3); 1,4-다이-(하이드록시에톡시)-벤젠; 2,2-비스-(4-하이드록시사이클로헥실)-프로판; 2,4-다이하이드록시-1,1,3,3-테트라메틸-사이클로부탄; 2,2-비스-(3-하이드록시에톡시페닐)-프로판; 및 2,2-비스-(4-하이드록시프로폭시페닐)-프로판이 있다.
- [0132] 본 발명의 폴리에스터 조성물은 에스터화 및 중축합을 수행하기에 충분한, 당해 분야에 널리 공지된 통상적인 중합 과정에 의해 제조될 수 있다. 폴리에스터 용융 상 제조 공정은 에스터화 대역에서 임의로 에스터화 촉매의 존재 하에 다이카복실산과 다이올을 직접 축합시킨 다음 중축합 촉매의 존재 하에서 예비중합체 및 마무리 대역에서 중축합시키거나; 또는 그 밖에, 대개는 에스터화 대역에서 트랜스에스터화 촉매의 존재 하에 에스터 교환시킨 다음 중축합 촉매의 존재 하에서 예비중합 및 마무리시킴을 포함하며, 각각은 임의로, 공지된 방법에 따라 후속적으로 고체-상태화될 수 있다. 용융 상 및/또는 고체 상태 중축합 후에, 폴리에스터 중합체 조성물은 전형적으로는 전구체 펠릿으로서 0.55 내지 약 0.70 dL/g 범위의 고유 점도(It.V.) 및 고체 상태 펠릿의 경우 약 0.70 내지 약 1.15 dL/g 범위의 It.V.를 갖는다.
- [0133] 다르게는, 폴리에스터 조성물은 상기 조성물이 1.0 dL/g 이상, 또는 1.1 dL/g 이상, 또는 1.2 dL/g 이상의 It.V.를 갖도록 하는 방식으로 용융상 중축합을 속행함으로써 전적으로 용융 상으로 제조될 수 있다.
- [0134] 추가로 설명하면, 하나 이상의 다이카복실산, 바람직하게는 방향족 다이카복실산, 또는 그의 에스터 형성 유도체, 및 하나 이상의 다이올의 혼합물을 약 200 내지 300 °C, 전형적으로는 240 내지 290 °C의 온도 및 약 1 psig 내지 약 70 psig의 압력에서 작동하는 에스터화 반응기에 연속적으로 공급한다. 반응물의 체류 시간은 전형적으로는 약 1 내지 5 시간의 범위이다. 통상적으로는, 다이카복실산을 승압 및 약 240 내지 약 270 °C의 온도에서 다이올(들)에 의해 직접 에스터화시킨다. 에스터화 반응을 60% 이상의 에스터화 정도가 달성될 때까지, 보다 전형적으로는 85% 이상의 에스터화 정도가 달성될 때까지 속행하여 목적하는 단량체를 제조한다. 에스터화 단량체 반응은 전형적으로는 직접 에스터화 공정에서는 촉매없이 수행되며 트랜스에스터화 공정에서는 촉매 존재하에 수행된다. 임의로, 중축합 촉매를 에스터화/트랜스에스터화 촉매와 함께 에스터화 대역에 첨가할 수도 있다.
- [0135] 사용될 수 있는 전형적인 에스터화/트랜스에스터화 촉매에는, 임의로 아연, 망간, 또는 마그네슘 아세테이트 또는 벤조에이트 및/또는 당해 분야의 숙련가에게 널리 공지된 다른 상기와 같은 촉매 물질과 함께, 별도로 사용되거나 또는 함께 사용되는 티타늄 알콕사이드, 다이부틸 주석 다이라우레이트가 있다. 인 함유 화합물 및 코발트 화합물이 또한 에스터화 대역에 존재할 수 있다. 에스터화 대역에서 형성되는 생성물은 비스(2-하이드록시에틸)테레프탈레이트(BHET) 단량체, 저 분자량 올리고머, DEG, 및 축합 부산물로서 물을, 촉매 및 다른 화합물, 예를 들어 착색제 또는 인 함유 화합물과의 반응에 의해 형성된 다른 잔량의 불순물과 함께 포함한다. BHET 및 올리고머성 종들의 상대적인 양은 공정이 직접 에스터화 공정(이 경우 올리고머성 종의 양이 상당히 많아서 주 종으로서 존재한다)인지 트랜스에스터화 공정(이 경우 BHET의 상대적인 양이 올리고머성 종들보다 우

세하다)인지에 따라 변할 것이다. 물은 에스터화 반응이 진행함에 따라 제거되며 과잉의 에틸렌 글리콜을 제거하여 유리한 평형 조건을 제공한다. 에스터화 대역은 전형적으로는 연속적으로 일련의 하나 이상의 반응기에서 단량체 및 올리고머 혼합물(존재하는 경우)을 생성시킨다. 다르게는, 단량체 및 올리고머 혼합물을 하나 이상의 배치 반응기에서 생성시킬 수 있다.

[0136] 그러나, PEN의 제조 공정에서 반응 혼합물이 단량체성 중, 예를 들어 비스(2-하이드록시에틸)나프탈레이트 및 그의 상응하는 올리고머를 함유할 것임은 물론이다. 일단 에스터 단량체가 목적하는 정도로 에스터화되면, 이는 에스터화 대역의 에스터화 반응기로부터 예비중합체 대역 및 마무리 대역으로 구성된 중축합 대역으로 운반된다.

[0137] 중축합 반응은 예비중합 대역에서 용융 상으로 개시 및 수행되고 마무리 대역에서 용융 상으로 완성되며, 그 후에 용융물은 칩, 펠릿, 또는 임의의 다른 모양의 형태로 전구체 고체로 고형화될 수 있다. 편의상, 고체를 펠릿이라 칭하지만, 펠릿이 임의의 모양, 구조 또는 경도를 가질 수 있음은 물론이다. 필요한 경우, 중축합 반응을 고체-상태화 대역에서 전구체 펠릿의 고체-상태화에 의해 수행시킬 수 있다.

[0138] 예비중합체 대역 및 마무리 대역을 참고로 하지만, 각 대역이 상이한 조건에서 작동하는 일련의 하나 이상의 별도의 반응 용기를 포함하거나, 상기 대역들을 단일 반응기에서 상이한 조건 하에 작동하는 하나 이상의 하위 단계들을 사용하여 하나의 반응 용기로 합할 수도 있음을 알아야 한다. 즉, 예비중합체 단계는 연속적으로 작동하는 하나 이상의 반응기, 하나 이상의 배치 반응기, 또는 심지어 단일 반응기 용기에서 수행되는 하나 이상의 반응 단계 또는 하위 단계들의 사용을 포함할 수 있다. 일부 반응기 디자인에서, 예비중합 대역은 반응 시간의 면에서 중축합의 처음 절반을 나타내는 반면, 마무리 대역은 중축합의 두 번째 절반을 나타낸다. 다른 반응기 디자인은 예비중합 대역 대 마무리 대역에서의 체류 시간을 약 2:1의 비로 조절할 수 있지만, 예비중합 대역과 마무리 대역 사이의 모든 디자인에서 공통적인 특성은 후자의 대역이 예비중합 대역의 작동 조건보다 더 높은 온도, 더 낮은 압력 및 더 높은 표면 재생 속도로 작동한다는 것이다. 일반적으로, 예비중합 및 마무리 대역은 각각 하나 또는 하나보다 많은 일련의 반응 용기를 포함하며, 예비중합 및 마무리 반응기를 폴리에스터 중합체의 연속 제조 공정의 일부로서 연속해서 나열한다.

[0139] 예비중합 대역(또한 산업상 저 중합기로서 공지됨)에서, 저 분자량 단량체 및 보다 적은 쪽 양의 올리고머를 촉매의 존재 하에서 중축합을 통해 중합시켜 폴리에틸렌 테레프탈레이트 폴리에스터(또는 PEN 폴리에스터)를 형성시킨다. 촉매가 단량체 에스터화 단계에 첨가되지 않은 경우, 촉매를 단량체와 저 분자량 올리고머 간의 반응을 촉진시키는 단계에 가하여 예비중합체를 제조하고 부산물로서 다이올을 분리시킨다. 중축합 촉매를 에스터화 대역에 가하는 경우, 이를 전형적으로는 다이올과 블렌딩하고 다이올 공급물로서 에스터화 반응기에 공급한다. 다른 화합물, 예를 들어 인 함유 화합물, 코발트 화합물, 및 착색제를 또한 예비중합 대역에 가할 수 있다. 그러나, 이들 화합물을 예비중합 대역 대신에 또는 이 이외에 마무리 대역에 첨가할 수도 있다.

[0140] 전형적인 DMT계 공정에서, 당해 분야의 숙련가들은 다른 촉매 물질, 및 촉매 물질 및 다른 성분들의 첨가 지점이 전형적인 직접 에스터화 공정과 다름을 안다.

[0141] 전형적인 중축합 촉매는 생성되는 폴리에스터 중합체의 중량을 기준으로 0.1 내지 1,000 ppm 범위 양의 안티몬, 티타늄, 게르마늄, 아연 및 주석 화합물을 포함한다. 예비중합 대역에 첨가되는 통상적인 중합 촉매는 안티몬계 중합 촉매이다. 적합한 안티몬계 촉매에는 당해 분야에서 인정된 안티몬(III) 및 안티몬(V) 화합물 및 특히 다이올 용해성 안티몬(III) 및 안티몬(V) 화합물이 포함되며, 안티몬(III)이 가장 통상적으로 사용된다. 다른 적합한 화합물로는, 다이올과 반응하지만 다이올에 반드시 용해성은 아닌 안티몬 화합물이 있으며, 상기와 같은 화합물의 예로는 안티몬(III) 옥사이드가 있다. 적합한 안티몬 촉매의 구체적인 예로는 안티몬(III) 옥사이드 및 안티몬(III) 아세테이트, 안티몬(III) 글리콜레이트, 안티몬(III) 에틸렌글리콕사이드 및 이들의 혼합물이 있으며, 안티몬(III) 옥사이드가 바람직하다. 첨가되는 안티몬 촉매의 바람직한 양은 생성되는 폴리에스터 중량의 약 75 ppm 내지 약 400 ppm 수준의 안티몬을 제공하기에 유효한 양이다.

[0142] 예비중합체 중축합 단계는 일반적으로는 일련의 2 개 이상의 용기를 사용하며 약 1 내지 4 시간 동안 약 250 내지 305 °C의 온도에서 작동한다. 이 단계 동안, 단량체 및 올리고머의 It.V.는 전형적으로는 약 0.35 dL/g 이하까지 증가한다. 다이올 부산물을 15 내지 70 토르 범위의 인가된 진공을 사용하여 예비중합체 용융물로부터 제거하여 반응이 완료되게 한다. 이에 관해서, 중합체 용융물을 전형적으로는, 다이올이 중합체 용융물로부터 이탈되게 촉진하고 중합 용기를 통해 이동시 고도로 점성인 중합체 용융물을 지원하기 위해서 교반한다. 중합체 용융물이 연속적인 용기 내로 공급됨에 따라, 중합체 용융물의 분자량 및 따라서 고유 점도가 증가한다. 각 용기의 온도가 일반적으로 증가하고 압력이 감소하여 각각의 연속적인 용기에서 보다 큰 중합도가 허용된다.

그러나, 글리콜, 물, 알콜, 알데하이드 및 다른 반응 생성물의 제거를 촉진시키기 위해서, 반응기를 전형적으로는 진공 하에서 실행시키거나 또는 불활성 기체로 퍼징시킨다. 불활성 기체는 반응 조건에서 불필요한 반응이나 생성물 특성을 일으키지 않는 임의의 기체이다. 적합한 기체로는 비 제한적으로 이산화 탄소, 아르곤, 헬륨 및 질소가 있다.

[0143] 일단 전형적으로는 0.35 dL/g 이하, 또는 0.40 dL/g 이하, 또는 0.45 dL/g 이하의 It.V.가 획득되면, 예비중합체를 예비중합체 대역으로부터 마무리 대역으로 공급하고, 여기에서 중축합의 두 번째 절반을 예비중합 대역 중에 존재하는 것보다 높은 온도로 상승하는 하나 이상의 마무리 용기에서 280 내지 305 °C 범위의 값으로 용융물의 It.V.가 예비중합 대역에서의 용융물의 It.V.(전형적으로는 0.30 dL/g, 대개는 0.35 dL/g 이하)로부터 약 0.50 내지 약 0.70 dL/g 범위의 It.V.로 증가할 때까지 속행한다. 최종 용기(일반적으로는 산업상 "고 중합기", "마무리기", 또는 "중축합기"로서 공지됨)는 예비중합 대역에서 사용되는 것보다 낮은 압력에서, 전형적으로는 약 0.8 내지 4.0 토르, 또는 약 0.5 내지 약 4.0 토르 범위 내에서 작동한다. 마무리 대역이 전형적으로는 예비중합체 대역과 동일한 기본 화학을 수반하지만, 분자의 크기, 및 따라서 점도가 상이하다는 사실은 반응 조건도 또한 상이함을 의미한다. 그러나, 예비중합체 반응기처럼, 마무리 용기(들)는 각각 플래시 용기와 연결되며 각각 전형적으로는 에틸렌 글리콜의 제거를 촉진하기 위해 교반된다.

[0144] 다르게는, 고체-상태화 단계 없이 용융상으로부터 된 중축합 공정이 사용되는 경우, 마무리기가 유사한 온도 및 압력 하에서 작동되되, 용융물의 It.V.가 마무리기에서 약 0.70에서 약 1.0 dL/g 까지, 또는 1.1 dL/g 까지, 또는 1.2 dL/g까지의 범위의 It.V.로 증가된다.

[0145] 상기 중축합 용기에서의 체류 시간 및 연속 공정에서 에스터화 대역으로의 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산의 공급 속도는 부분적으로 폴리에틸렌 테레프탈레이트 폴리머의 표적 분자량을 기준으로 결정된다. 분자량은 중합체 용융물의 고유 점도를 기준으로 쉽게 측정될 수 있기 때문에, 중합 조건, 예를 들어 반응물의 온도, 압력, 공급 속도, 및 중축합 용기 내에서의 체류시간을 측정하는데 일반적으로 중합체 용융물의 고유 점도가 사용된다.

[0146] 일단 목적하는 It.V.가 마무리기에서 획득되었으면, 용융물을 펠릿화 대역으로 공급하며, 여기에서 여과되고 목적하는 형태로 압출된다. 본 발명의 폴리머 중합체를 여과하여 지정된 크기를 넘어선 미립자를 제거한 다음, 용융 상에서 압출하여 중합체 시트, 필라멘트 또는 펠릿을 형성시킨다. 이 대역을 "펠릿화 대역"이라 칭하지만, 이 대역을, 용융물을 펠릿의 모양으로 고형화하는 것으로 제한하지 않으며, 임의의 목적하는 모양으로의 고형화를 포함한다. 바람직하게는, 중합체 용융물을 중축합 후 바로 압출시킨다. 압출 후에, 중합체를 바람직하게는 물을 분무하거나 물통에 담가 급냉시켜 고형화를 촉진시킨다. 고형화된 축합 중합체를 펠릿을 비롯한 임의의 목적하는 모양으로 절단한다.

[0147] 다르게는, 일단 폴리머 중합체가 용융 상 중합으로 제조되면 이를 고형화시킬 수 있다. 용융 상 공정으로부터의 폴리머 중합체를 고형화시키는 방법은 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 용융 상으로부터의 용융된 폴리머 중합체를 다이에 통과시키거나, 또는 단지 절단만 하거나, 또는 다이에 통과시킨 다음 용융된 중합체를 절단할 수 있다. 기어 펌프를 동력으로 사용하여 용융된 폴리머 중합체를 다이에 통과시킬 수 있다. 기어 펌프를 사용하는 대신에, 용융된 폴리머 중합체를 단일 또는 이중 스크류 압출기에 공급하고, 임의로 압출기 노즐에서 190 °C 이상의 온도에서 다이를 통해 압출시킬 수 있다. 일단 다이를 통과한 폴리머 중합체를 스트랜드로 인발하고, 냉각 유체와 접촉시키고, 펠릿으로 절단하거나, 또는 중합체를 임의로 물속에서 다이 헤드에서 펠릿화할 수 있다. 폴리머 중합체 용융물을 절단 전에 임의로 여과하여 지정된 크기를 넘어선 미립자를 제거한다. 임의의 통상적인 고온 펠릿화 또는 다이싱 방법 및 장치, 예를 들어 비 제한적으로 다이싱, 스트랜드 펠릿화 및 스트랜드(강제 운반) 펠릿화, 정제기, 수 고리 펠릿화기, 고온 표면 펠릿화기, 수중 펠릿화기, 및 원심분리식 펠릿화기를 사용할 수 있다.

[0148] 본 발명의 폴리머 중합체를 부분적으로 결정화시켜 반 결정성 입자를 제조할 수 있다. 폴리머 중합체의 결정화에 사용되는 방법 및 장치는 제한되지 않으며, 기체 또는 액체 중에서 열 결정화를 포함한다. 결정화는 기계 교반식 용기; 유동화면 베드; 유체 이동에 의해 교반되는 베드; 비 교반식 용기 또는 파이프; 폴리머 중합체의 유리 전이 온도(T_g) 이상에서, 바람직하게는 140 내지 190 °C에서 액체 매질 중에서의 결정화; 또는 당해 분야에 공지된 임의의 다른 수단 중에서 수행될 수 있다. 또한 중합체를 변형(strain) 결정화시킬 수 있다. 중합체를 또한 그의 T_g (유리로부터의) 아래의 중합체 온도에서 결정화기로 공급하거나, 또는 그의 T_g 보다 높은 중합체 온도에서 결정화기로 공급할 수 있다. 예를 들어, 용융 상 중합 반응기로부터의 용융된 중합체를 다이 플레이트를 통해 공급하고 수중에서 절단하고, 이어서 즉시 수중 열 결정화 반응기로 공급할 수

있으며, 여기에서 중합체는 수중에서 결정화된다. 다르게는, 용융된 중합체를 절단하고, 그의 T_g 아래로 냉각시키고, 이어서 수중 열 결정화 장치 또는 임의의 다른 적합한 결정화 장치로 공급할 수 있다. 또는, 용융된 중합체를 임의의 통상적인 방식으로 절단하고, 그의 T_g 아래로 냉각시키고, 임의로 보관하고, 이어서 결정화시킬 수 있다. 임의로, 결정화된 폴리에스터를 공지된 방법에 따라 고체-상태화할 수 있다.

[0149] 당해 분야의 통상적인 숙련자들에게 공지된 바와 같이, 일부 상황 하에서는 축합 중합체로부터 형성된 펠릿을 고체-상태화 대역에 가할 수 있으며, 여기서 고체는 먼저 결정화된 다음 고체 상태 중합(SSP)되어 폴리에스터 조성물 고체의 It.V.가 용융 상을 빠져나가는 It.V로부터 의도된 최종 용도에 유용한 목적하는 It.V.로 더욱 증가한다. 전형적으로는, 고체-상태화된 폴리에스터 고체의 It.V.는 0.70 내지 1.15 dL/g의 범위이다. 전형적인 SSP 공정에서, 결정화된 펠릿에, 필요에 따라 일정 기간에 걸쳐 180 내지 220 °C로 가열된 질소 기체의 역류 흐름을 가하여 It.V.를 목적하는 표적치로 증가시킨다.

[0150] 그 후에, 폴리에스터 중합체 고체를, 고체-상태화 여부에 관계없이, 재용융시키고 재압출시켜 용기(예를 들어 음료수 병), 필라멘트, 필름 또는 다른 적용물과 같은 물품들을 형성시킨다. 이 단계에서, 전형적으로는 병으로 연신 취입 성형되는 예비성형물의 제조에 적합한 사출 성형기로 펠릿을 공급한다.

[0151] 상기 나타낸 바와 같이, 티타늄 나이트라이드 입자는 용융 상의 임의의 지점에 또는 그 후에, 예를 들어 에스터화 대역, 예비중합 대역, 마무리 대역, 또는 펠릿화 대역, 또는 이들 각 대역들 사이의 임의의 지점, 예를 들어 계량 장치, 파이프 및 믹서에 가할 수 있다. 티타늄 나이트라이드 입자는 또한 고체-상태화 대역 내의 고체-상태화 대역 중의 펠릿에 또는 펠릿이 상기 고체-상태화 반응기를 나갈 때 가할 수 있다. 또한, 티타늄 나이트라이드 입자는 사출 성형기로의 다른 공급물과 함께 펠릿에 가하거나 또는 별도로 상기 사출 성형기에 공급할 수 있다.

[0152] 상기 티타늄 나이트라이드 입자를 상기 용융 상에 가하는 경우, 상기 용융 상에서, 및 특히 펠릿화 대역에서 필터에 통과할 정도로 충분히 작은 입자 크기를 갖는 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 이렇게 하면, 입자는 용융물을 필터로 유도하는데 필요한 기어 펌프 압력의 증가에 의해 나타나는 바와 같이 필터를 막히게 하지 않는다. 그러나, 필요하다면, 티타늄 나이트라이드 입자를 펠릿화 대역 필터 다음 및 사출 성형기의 압출기 앞 또는 상기 압출기에 가할 수 있다.

[0153] 티타늄 나이트라이드 입자는 새 중합체에 가하는 것 이외에, 농축물을 제조하기 위해서든, 또는 예비중합 반응기 다음의 용융 상에 또는 사출 성형 대역에 순수하게 또는 분산액으로서 가하든 간에, 소비 후 재생(PCR) 중합체에 가할 수도 있다. 티타늄 나이트라이드 입자를 함유하는 PCR을 고체/고체 블렌딩에 의해 또는 두 고체를 모두 압출기에 공급함으로써 새 벌크 중합체에 가한다. 다르게는, 티타늄 나이트라이드 입자를 함유하는 PCR 중합체를 유리하게는 예비중합 대역과 마무리 대역 사이의 새 중합체의 제조를 위한 용융 상에 가한다. 예비중합 대역 다음의 새 용융 상의 It.V.는 이 지점에서 충분히 높아 PCR이 새 용융물과 용융 블렌딩될 수 있게 한다. 다르게는, PCR을 마무리기에 가할 수 있다. 어느 경우든, 새 용융 상에 첨가된 PCR은 티타늄 나이트라이드 입자를 함유할 수 있다. 티타늄 나이트라이드 입자를 상기 나타낸 방법들 중 임의의 방법에 의해 PCR과 배합하거나, 또는 가열된 용기에 별도로 공급하고 가열된 용기에서 용융 블렌딩한 다음 티타늄 나이트라이드 입자를 함유하는 PCR 용융물을 이러한 첨가 지점들에서 새 용융 상에 가한다.

[0154] 다른 성분들을 본 발명의 조성물에 첨가하여 폴리에스터 중합체의 성능 특성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 결정화 보조제, 충격 개질제, 표면 윤활제, 디네스팅제, 화합물, 산화방지제, 자외선 흡수제, 촉매 탈활성화제, 착색제, 핵형성제, 아세트알데하이드 환원 화합물, 다른 재가열 속도 향상 보조제, 활석과 같은 점착성 병 첨가제, 및 충전제 등을 포함시킬 수 있다. 중합체는 또한 소량의 분지화제, 예를 들어 삼작용성 또는 사작용성 공단량체, 예를 들어 트라이멜리트산 무수물, 트라이메틸올 프로판, 피로멜리트산 이무수물, 펜타에리트리톨, 및 당해 분야에 일반적으로 공지된 다른 폴리에스터 형성 폴리산 또는 다이올을 함유할 수 있다. 이들 첨가제 모두 및 다수의 다른 첨가제들 및 이들의 용도는 당해 분야에 널리 공지되어 있으며 광범위한 논의를 필요로 하지 않는다. 이들 화합물 중 어느 것이든 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물은, 단지 개질 양의 다른 성분들이 존재하는, 열가소성 중합체 및 티타늄 나이트라이드 입자의 블렌드로 필수적으로 구성된 것이 바람직하다.

[0155] 티타늄 나이트라이드 입자와 함께 사용될 수 있는 다른 재가열 속도 향상 첨가제의 예로는 카본 블랙, 안티몬, 주석, 구리, 은, 금, 팔라듐, 백금, 흑색 산화철 등뿐만 아니라 근 적외선 흡수 염료, 예를 들어 비 제한적으로 미국 특허 제 6,197,851 호(본 발명에 참고로 인용된다)에 개시된 것들이 있다.

- [0156] 본 발명의 조성물은 임의로 하나 이상의 추가적인 UV 흡수 화합물을 함유할 수 있다. 한 가지 예로 폴리에스터 분자에 공단량체, 측 기 또는 말단 기로서 공유 결합되는 UV-흡수 화합물이 있다. 적합한 UV 흡수 화합물은 폴리에스터 가공 온도에서 열적으로 안정하며, 약 320 내지 약 380 nm의 범위에서 흡수하고 중합체로부터 최소로 이동한다. UV 흡수 화합물은 바람직하게는 0.012 in 두께의 병 벽 또는 샘플을 통해 370 nm의 파장을 갖는 UV 광의 약 20% 미만, 보다 바람직하게는 약 10% 미만의 투과율을 제공한다. 적합한 화학적으로 반응성인 UV 흡수 화합물은 예를 들어 치환된 메틴 화합물을 포함할 수 있다.
- [0157] 적합한 화합물, 그의 제조 및 폴리에스터에의 혼입 방법은 미국 특허 제 4,617,374 호에 개시된 것들을 포함하며, 상기 특허의 내용은 본 발명에 참고로 인용된다. 다른 적합한 UV 흡수 물질은 벤조페논, 벤조트리아아졸, 트리아아진, 벤즈옥사지논 유도체를 포함한다. 이들 UV 흡수 화합물(들)은 약 1 내지 약 5,000 중량ppm, 바람직하게는 약 2 내지 약 1,500 중량ppm, 및 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 1000 중량ppm의 양으로 존재할 수 있다. UV 흡수 화합물들의 이량체를 또한 사용할 수 있다. 2 개 이상의 UV 흡수 화합물들의 혼합물을 사용할 수 있다. 더욱이, UV 흡수 화합물은 중합체의 주쇄와 반응하거나 중합체의 주쇄 내로 공중합되기 때문에, 생성되는 중합체는 개선된 가공성, 예를 들어 플레이트아웃(plateout) 및/또는 휘발화 등으로 인한 UV 흡수 화합물의 감소된 손실을 나타낸다.
- [0158] 본 발명의 폴리에스터 조성물은 다양한 성형품, 예를 들어 필름, 시트, 튜브, 예비성형물, 성형된 제품, 용기 등의 성형에 적합하다. 상기 제품들의 성형에 적합한 공정들은 공지되어 있으며, 압출, 압출 취입 성형, 용융 주조, 사출 성형, 연신 취입 성형, 열성형 등이 포함된다.
- [0159] 본 발명의 폴리에스터는 또한 임의로 색 안정제, 예를 들어 몇몇 코발트 화합물을 함유할 수 있다. 이들 코발트 화합물을 코발트 아세테이트 또는 코발트 알콜레이트(코발트 염 또는 보다 고급 알콜)로서 첨가할 수 있다. 이를 에틸렌 글리콜 중의 용액으로서 첨가할 수 있다. 다량의 코발트 첨가제를 함유하는 폴리에스터 수지를 압출기 첨가용 마스터배치로서 제조할 수 있다. 색 토너로서 코발트 첨가제의 첨가는 수지의 황색 색상(b*로서 측정됨)을 더욱 최소화하거나 제거하는데 사용되는 과정이다. 다른 코발트 화합물, 예를 들어 코발트 알루미네이트, 코발트 벤조에이트, 코발트 클로라이드 등을 또한 색 안정제로서 사용할 수 있다. 몇몇 다이에틸렌 글리콜 (DEG) 억제제를 첨가하여 최종 수지 생성물 중의 DEG의 형성을 감소 또는 방지하는 것도 또한 가능하다. 바람직하게는, 특정 유형의 DEG 억제제는 나트륨 아세테이트 함유 조성물을 포함하여 적용 가능한 다이올과 다이카복실산 또는 하이드록시알킬, 또는 하이드록시알콕시 치환된 카복실산과의 에스터화 및 중축합 중에 DEG의 형성을 감소시킬 것이다. 응력 균열 억제제를 가하여 상기 수지로부터 생성된 병 또는 시트의 응력 균열 내성을 개선시키는 것도 또한 가능하다.
- [0160] 사용될 수 있는 폴리에스터의 유형과 관련하여, 수지, 분말, 시트 등의 형태의 임의의 고도로 투명한 중간 색조의 폴리에스터, 코폴리에스터 등을 수지의 재가열 시간 또는 가열 시간의 개선이 바람직한 경우에 사용할 수 있다. 따라서, 통상적인 양으로 통상적인 방법을 사용하여 통상적인 촉매와 함께 당해 분야의 숙련자들에게 널리 공지된 다이메틸 테레프탈레이트 또는 테레프탈산 경로 또는 그의 다양한 동족체들로부터 제조된 폴리에스터들을 본 발명에 따라 사용할 수 있다. 더욱이, 폴리에스터 유형은 용융 중합, 고체 상태 중합 등에 따라 형성될 수 있다. 더욱이, 본 발명은 고도로 투명하고 혼탁도가 낮은 분말화된 코팅물의 제조에 이용될 수 있다. 바람직한 유형의 고투명 폴리에스터 수지의 예는 본원에서 이후에 기술하며, 여기에서 폴리에스터 수지는 특정 양의 안티몬 촉매, 적은 양의 인 및 청색 착색제(코발트 화합물일 수 있다)를 사용하여 제조된다.
- [0161] 상기 나타난 바와 같이, 폴리에스터를 통상적인 방식으로, 탄소수 2 내지 40의 다이카복실산과 다가 알콜, 예를 들어 탄소수 2 내지 약 20의 글리콜 또는 다이올과의 반응으로부터 제조할 수 있다. 다이카복실산은 탄소수 2 내지 20의 알킬, 또는 탄소수 8 내지 16의 아릴 또는 알킬 치환된 아릴일 수 있다. 탄소수 4 내지 20의 알킬 다이에스터 또는 탄소수 10 내지 20의 알킬 치환된 아릴 다이에스터를 또한 사용할 수 있다. 바람직하게는, 다이올은 탄소수 2 내지 8을 함유할 수 있으며 바람직하게는 에틸렌 글리콜이다. 더욱이, 탄소수 4 내지 12의 글리콜 에테르를 또한 사용할 수 있다. 일반적으로, 대부분의 통상적으로 생성된 폴리에스터는 에틸렌 글리콜과 함께 다이메틸 테레프탈레이트 또는 테레프탈산으로부터 제조된다. 분말화된 수지 코팅물을 제조하는 경우, 네오펜틸 글리콜이 종종 상당량으로 사용된다.
- [0162] 폴리에스터의 구체적인 사용 영역은, 예를 들어 취입 성형되어 병, 예를 들어 음료수 병 등을 형성하는 예비성형물의 용도에서와 같이, 후속 가열되어 최종 제품을 형성하는 예비성형물이 존재하는 경우를 포함한다. 또 다른 용도는 예비성형된 트레이, 예비성형된 컵 등에 있으며, 이들을 가열하고 인발하여 최종 제품을 형성시킨다. 더욱 또 다른 용도는, 적외선 켄치 칼라(infrared quench collar)를 갖는 다수의 방적돌기(spinneret)를 통과

하는 폴리에스터 양과 관련된다. 또한, 본 발명은, 목적하는 투명 필름 등이 요구되는, 고도로 투명하고 깨끗하며 혼탁도가 낮은 분말화된 코팅물에 적용될 수 있다. 본 발명 조성물의 개선된 UV 차단 효과로 인해, 추가의 용도는 사출 성형된 병, 예를 들어 주스 포장용 병에 있다. 유사하게, 청색 착색제로서 사용되는 경우, 본 발명의 티타늄 나이트라이드 입자는 개선된 재가열이 포장 용도에 필요한 효과인지의 여부와 관계없이, 개선된 색을 갖는 포장을 제공한다.

[0163] 본 발명을 하기 바람직한 실시태양들의 실시예에 의해 추가로 예시할 수 있지만, 이들 실시예는 단지 예시를 목적으로 포함되며, 달리 구체적으로 나타내지 않는 한 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

[0164] 실험

[0165] 본 실시예에 사용된 하기의 나노미터 크기 입자들은 나노스트럭처드 & 아모포스 머티리얼스 인코포레이티드 (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., Houston, TX)로부터 구입하였다:

[0166] 1. 나노미터 크기 티타늄 나이트라이드(TiN) 입자. 상기 샘플은 20 nm의 평균 입자 크기를 가지며, 비교적 좁은 입자 크기 분포를 가졌다. 상기 입자는 >97%의 지정된 순도, 120 m²/g의 비 표면적, 0.08 g/cm³의 벌크 밀도, 및 5.22 g/cm³의 순 밀도를 가졌다. 상기 입자는 구형의 형태를 가졌다. 2 가지 유형, 즉 "JY" 유형 및 "KE" 유형의 나노미터 크기 TiN 입자를 수득하였다. 2 개의 나노미터 규모 티타늄 나이트라이드 입자를 본 발명에서는 20 nm-TiN(JY) 및 20 nm-TiN(KE)라 칭한다. 두 샘플의 평균 입자 크기를 투과형 전자 현미경검사에 의해 확인하였다. 두 샘플 모두의 평균 입자 크기 값(d₅₀에 의해 나타냄)은 약 20 nm이었다.

[0167] 2. 티타늄 카보나이트라이드(실험식 대략 TiC_{0.5}N_{0.5}) 나노미터 크기 입자. 상기 입자는 50 내지 80 nm의 지정된 평균 입자 크기를 가졌다. 벌크 밀도는 0.23 g/cm³이고, 순 밀도는 5.08 g/cm³이었다.

[0168] 본 실시예에 사용된 마이크론 규모의 티타늄 나이트라이드(TiN) 입자는 알드리치(Aldrich)로부터 구입하였으며, 3 μm 미만의 보고된 d₅₀을 가졌다. 주사 전자 현미경을 사용하여 평가한 d₅₀은 약 1.5 μm 이었다.

[0169] 본 실시예에서, 주어진 폴리에스터 조성물의 재가열성은 20 온스 병 예비성형물 재가열 개선 온도(RIT)로서 측정하였다.

[0170] 각 조성물의 RIT를 측정하기 위해서, 모든 예비성형물을 일관된 방식으로 사이텔 SB02/3 취입 성형 유닛의 오픈뱅크에 통과시켰다. 사이텔 취입 성형기에 대한 램프 설정을 표 1에 나타낸다. 재가열 시간은 38초이고, 석영 적외선 가열기로의 전력 출력은 64%로 정하였다. 일련의 15 개 예비성형물을 석영 적외선 가열기의 앞으로 통과시키고 중간의 5 개 예비성형물의 평균 예비성형물 표면 온도를 측정하였다. 앞서 언급한 바와 같이, 실시예에서, 주어진 조성물의 재가열 속도를 예비성형물 재가열 개선 온도에 의해 측정하였다. 예비성형물 재가열 개선 온도를 표적 샘플의 예비성형물 표면 온도와 새 중합체의 상기 온도 간의 차이를 비교함으로써 계산하였다. RIT 값이 클수록, 조성물의 재가열 속도가 커진다.

[0171] 샘플 중의 상기 언급한 첨가제 입자의 농도를 퍼킨 엘머 옵티마(Perkin-Elmer Optima) 2000 장비를 사용하여 유도적으로 커플링된 플라즈마-광학 방출 현미경 검사(ICP-OES)에 의해 측정하였다.

[0172] UV-VIS 측정에 사용된 병을 이미 개시한 바와 같이 사이텔 SB02/3 취입 성형 유닛을 사용하여 취입성형시켰다. 상기 병은 110 °C의 예비성형물 표면 온도에서 취입성형시켜 측벽 중의 일정한 물질 분포를 확실히 하였다. 병 측벽 두께는 모두 약 0.012 in이었다. UV-VIS 측정을 위한 샘플은 비교 목적으로 상이한 병들의 유사한 위치로부터 절단하였다. UV-VIS 투과율 측정은 HP8453 자외선-가시광선 다이오드 배열 분광계를 사용하여 수행하였다. 상기 시험은 200 내지 800 nm 범위의 파장으로부터 수행하였다.

[0173] 색 측정은 헌터랩 울트라스캔(HunterLab UltraScan) XE(Hunter Associate Laboratory, Inc., Reston VA)를 사용하여 수행하였으며, 상기 장비는 확산/8° (조명/시야각) 구형 광학 기하를 사용한다. 사용된 색 등급은 D65 광원 및 10° 옵저버가 지정된 CIE LAB 등급이었다. 0.846 in의 평균 외부 직경 및 0.154 in의 벽 두께를 갖는 예비성형물을 ASTM D1746 "플라스틱 시트의 투명성에 대한 표준 시험 방법" 하에서 규칙적인 투과 모드로 측정하였다. 헌터랩으로부터 입수할 수 있는 예비성형물 홀더를 사용하여 예비성형물을 상기 장비 중의 적소에 유지시키고, 삼중 측정을 평균화하였으며, 이때 샘플을 각 측정 사이에 그의 중심축 둘레에서 90° 회전시켰다.

[0174] 병 측벽 혼탁도는 0.012 in의 측벽 두께를 갖는 병 측벽의 단편 상에서 ASTM D 1003-00에 따라 BYK-가드너 (Gardner)(Silver Spring, MD) 혼탁도-가드 플러스를 사용하여 측정하였다.

[0175] 임의의 두께에서의 색 투과율은 하기식에 따라 재계산할 수 있다:

$$T_h = T_o 10^{-\beta h}$$

$$\beta = \frac{\log_{10}\left(\frac{T_o}{T_d}\right)}{d}$$

[0176]

[0177] 상기에서,

[0178] T_h 는 표적 두께에서의 투과율이고,

[0179] T_o 는 흡수 부재 하의 투과율이고,

[0180] β 는 흡수 계수이고,

[0181] T_d 는 샘플에 대해 측정된 투과율이고,

[0182] h 는 표적 두께이고,

[0183] d 는 샘플의 두께이다.

[0184] 실시예 1 내지 5

[0185] 실시예 1 내지 5에 사용된 기본 중합체는 상업적인 등급의 PET 보리디안(Voridian)TM CM01 중합체이었으며, 이는 티타늄 나이트라이드 또는 티타늄 카보나이트라이드를 함유하지 않는 PET 공중합체이다. 배합 전에, CM01 중합체를 150 °C에서 8 시간 동안 건조시켰다. 상기 입자를 용융 배합 도중 새 CM01 중합체에 가하였다. 먼저, 농축물(500 ppm 정도의 입자 함유)을 색스틴(saxton) 및 파인애플 혼합 헤드가 있는 1 in 단일 스크류 압출기를 사용하여 제조하였다. 상기 압출기에는 또한 펠릿화 장치가 구비되어 있다. 이어서 농축물을 170 °C에서 1 시간 동안 텀블링 결정화기를 사용하여 결정화시켰다. 이어서 결정화된 농축물을 2 내지 50 ppm 범위의 CM01 중 최종 티타늄 나이트라이드 농도로 CM01 새 중합체 내로 희석하였다. 배합 공정 동안, CM01 새 중합체를 사용하여 압출기 통을 수회 퍼징시켜 상이한 배치(batch)들간의 상호오염이 없도록 하였다. 최종적으로, 상이한 수준의 티타늄 나이트라이드 입자를 갖는 CM01 중합체를 하기의 사출 성형 조건 하에서 작동하는 BOY(22D) 사출 성형기를 사용하여 20 온스 병 예비성형물로 사출 성형시켰다: 용융 온도 270 °C, 금형 온도 3 °C, 주기 시간 30 초, 스크류 속도 110 rpm, 및 냉각 시간 12 초.

[0186] 도 1 및 표 2는 20 nm-TiN(JY)의 농도와 예비성형물 재가열 개선 온도(RIT) 간의 상관성을 나타내며, 이로부터 10 ppm의 20 nm-TiN(JY)이 10.5 °C의 RIT를 달성하는데 적합함을 알 수 있다. 상기 데이터는 또한 RIT가 20 nm-TiN(JY)의 매 1 ppm 증가에 대해 대략 1 °C에서 2 °C까지 증가했음을 암시한다.

[0187] 도 1은 20 nm 티타늄 나이트라이드 입자의 농도와 상기 입자를 함유하는 병의 20 온스 병 예비성형물 재가열 개선 온도(RIT) 간의 상관성을 도시한다.

표 2

20 온스 병 예비성형물 재가열 개선 온도(RIT), 고유 점도(ItV) 및 색에 대한 20 nm-TiN(JY)의 영향

실시예	시스템	TiN의 d50 (nm)	측정된 TiN 농도 (ppm)	예비 성형물 ItV (dL/g)	예비 성형물 RIT (°C)	예비 성형물 L*	예비 성형물 a*	예비 성형물 b*
1	CM01	NA	0	0.78	0	83.3	-0.5	2.5
2	CM01+20nm-TiN(JY)	20	2	0.78	3.3	80.3	-0.9	1.5
3	CM01+20nm-TiN(JY)	20	4	0.77	5.7	79.1	-1.1	0.9
4	CM01+20nm-TiN(JY)	20	10	0.76	10.5	71.9	-1.9	-0.8
5	CM01+ 마이크론 크기 TiN	1,500	41	0.76	4.1	79.9	-0.7	2.2

[0188]

- [0189] 도 2 내지 4는 또한 20 nm-TiN(JY) 입자가 만족스러운 예비성형물 색 값을 도출하였음을 보인다. 티타늄 나이트라이드는 새 중합체 중에 보다 낮은(대조용 샘플에 비해) b^* 값을 도출시켰으며, 이는 그의 청색 착색력을 가리킨다(도 4). b^* 는 20 nm-TiN(JY) 입자의 첨가에 따라 현저하게 감소한 것이 자명하다: 상기 예비성형물 b^* 는 20 nm-TiN(JY)의 매 1 ppm 증가 시 대략 0.3 단위가 감소하였다. 따라서, 10 ppm의 20 nm-TiN(JY)의 첨가에 따라, b^* 값은 132%만큼 감소하였으며, 이는 상당한 음의 b^* 이동 또는 청색 착색 효과를 가리킨다. b^* 의 차이에 대한 가시적인 관찰도 또한 매우 현저하였다.
- [0190] 따라서, 나노미터 규모 입자 크기를 갖는 티타늄 나이트라이드 입자는 재가열 첨가제로서뿐만 아니라 청색 착색제로서도 유효하였다.
- [0191] 도 2는 20 nm 티타늄 나이트라이드 입자의 농도와 상기 입자를 함유하는 병의 20 온스 병 예비성형물 L^* 값 간의 상관성을 도시한다.
- [0192] 도 3은 20 nm 티타늄 나이트라이드 입자의 농도와 상기 입자를 함유하는 병의 20 온스 병 예비성형물 a^* 값 간의 상관성을 도시한다.
- [0193] 도 4는 20 nm 티타늄 나이트라이드 입자의 농도와 상기 입자를 함유하는 병의 20 온스 병 예비성형물 b^* 값 간의 상관성을 도시한다.
- [0194] 예비성형물 ItV에 대한 티타늄 나이트라이드 입자의 영향을 또한 표 2에 나타내며, 이로부터, 20 nm-TiN(JY)의 첨가로부터 예비성형물 ItV의 현저한 변화가 발생하지 않았음을 알 수 있다.
- [0195] 실시예 6 내지 10
- [0196] 실시예 6 내지 10에 사용된 기본 중합체는 또한 상업적인 등급의 PET 보리디안™ CM01 중합체이었으며, 샘플을 이미 상기에 개시한 바와 같이 제조하였다. 이들 실시예에서, 사용된 나노 규모 TiN 입자는 20 nm KE 유형의 TiN, 즉 20 nm-TiN(KE)이었다. 표 3은 20 nm-TiN(KE)로부터의 청색 착색 효과가 20 nm-TiN(JY)으로부터의 경우보다 훨씬 더 컸음을 보인다. 20 nm-TiN(KE) 11 ppm 부하 시, 예비성형물 b^* 강하는 5.9 단위였다. 이들 실시예는 또한 병 측벽 혼탁도가 20 nm-TiN(KE)의 첨가에 의해 단지 최소로 영향을 받았음을 보여준다.

표 3

20 온스 병 예비성형물 재가열 개선 온도(RIT), 고유 점도(ItV) 및 색에 대한 20 nm-TiN(KE)의 영향

실시예	20nm-TiN(KE)의 d50 (nm)	20nm-TiN (KE) 농도 (ppm)	예비성형물 RIF (°C)	예비성형물 L^*	예비성형물 a^*	예비성형물 b^*	예비성형물 ItV (dL/g)	병 측벽 혼탁도
6	NA	0	0	83.3	-0.5	2.5	0.77	0.85
7	20	5	10	75.5	-1.2	-0.4	0.76	0.91
8	20	11	19	66.0	-1.5	-3.4	0.77	1.12
9	20	22	24	59.5	-1.7	-5.4	0.76	1.23
10	20	33	31	47.4	-1.8	-8.5	0.76	1.71

- [0197]
- [0198] 다른 한편으로, 표 2(실시예 5)에 나타낸 1,500 nm 입자와 같이 마이크론 규모의 TiN을 첨가한 경우, 청색 착색 효과는 덜 현저하였다.
- [0199] 실시예 11 내지 19
- [0200] 본 실시예 세트에서, 2 개의 PET 공중합체, 즉 물병 포장용 보리디안 아쿠아(Aqua) PET WA314, 및 탄산 청량 음료 등급 수지, CB12를 사용하였으며, 이들은 모두 이스트만 케미칼 캄파니(Kingsport, Tennessee)로부터 입수할 수 있다. 이들 수지를 3.0 중량%의 MXD-6 + 다양한 수준의 20 nm-TiN(JY)의 블렌드로서 평가하였으며, 이어서 PET 단독, WA314, + 다양한 수준의 20 nm-TiN(JY)과의 블렌드로서 평가하였다.
- [0201] PET를 150 °C에서 8 시간 동안 건조시켜 블렌드를 제조하였다. MXD-6 등급 6007을 미쯔비시(Mitsubishi)로부터 수득하였으며 이는 이미 건조시킨 호일을 댄 주머니에 든 채로 선적되므로 건조시키지 않았다. 펠릿/펠릿 블렌드를 배플이 있는 시멘트 유형 믹서를 사용하여 건조 후 및 예비성형물의 사출 성형 직전에 제조하였다. 블렌

드를 믹서에서 균질화시킨 직후, 열풍 퍼징되는 사출 성형기의 호퍼에 넣었다. 블렌드를 후속적으로 20 온스 예비성형물, 25 그램으로 성형시켰다. 예비성형물 색을 이미 개시한 방법을 사용하여 측정하였다. 예비성형물 아세트알데하이드(AA) 농도를 ASTM F.2013에 따라 측정하였다.

[0202] 각 블렌드 세트에 대한 데이터를 표 4에 나타내며, 이로부터 3% MXD-6, 등급 6007의 첨가가 WA314의 색을 8 L* 단위로 떨어뜨리고 b*를 6.5 단위로 감소되게 함을 알 수 있다. 상기 b* 변화는, 대개 블렌드가 황색 쪽으로 이동하므로 의외였으나; PET/폴리아미드 블렌드로부터의 증가된 혼탁도가 색 측정을 혼동시켜 이해하기 쉬운 b* 값을 제공한 것으로 여겨진다. 티타늄 나이트라이드의 첨가 시, b*는 계속해서 청색 쪽으로 이동한 반면, L*은 20 nm-TiN(JY) 1 ppm당 1 단위의 비율로 떨어졌다. 아세트알데하이드(AA)는 폴리아미드에 의해 영향을 받았으며, 따라서 이는 WA314 대조군에 비해, PET/MXD-6의 블렌드 중에서 58% 넘게 떨어졌다. 티타늄 나이트라이드의 첨가는 AA를 약간 더, 2.36에서 1.89까지 강하시키거나, 또는 약 66.5% 감소시킨 것으로 보였다.

표 4

WA314 중에 폴리아미드를 포함하는 조성물에 대한 20 nm-TiN(JY)의 농도 수준의 영향

실시예	MXD-6의 농도 / WA314 중의 20 nm-TiN(JY)의 농도	예비성형물 L*	예비성형물 a*	예비성형물 b*	병 측면 혼탁도	예비성형물 AA (ppm)
11	0 - 0	85.7	-0.2	1.5	0.45	5.65
12	3.0% - 0ppm	77.7	-1.0	-5.0	5.69	2.36
13	3.0% - 5ppm	72.0	-1.6	-6.4	5.96	2.12
14	3.0% - 10ppm	66.9	-2.2	-8.0	6.92	1.90
15	3.0% - 20ppm	59.2	-2.8	-8.6	7.24	1.89

[0203]

[0204] 오직 TiN만이 블렌딩된 WA314를 관찰할 때(표 5), 다시 20 nm-TiN(JY)은 L*를 1 ppm당 약 1 단위 강하시켰으며 b*를 청색 쪽(보다 낮은 b*)을 향해 TiN 5 ppm 당 약 1.5 단위 이동시켰음을 알 수 있다. AA는 현저하게 변화하지 않았으며, 혼탁도도 대개 대부분의 재가열 촉진 첨가제의 경우처럼 증가하지 않았다.

표 5

20 nm-TiN(JY)을 함유하는 WA314 예비성형물

실시예	WA314 중의 20 nm-TiN의 농도(ppm)	예비성형물 L*	예비성형물 a*	예비성형물 b*	병 측면 혼탁도	예비성형물 AA (ppm)
16	0	86.0	-0.3	1.6	0.47	4.47
17	5	79.8	-1.0	-0.1	0.57	4.32
18	10	75.1	-1.6	-1.5	0.78	4.61
19	20	68.2	-2.5	-3.2	0.99	4.42

[0205]

[0206] 실시예 20 내지 24

[0207] 표 6에서, 상기와 같이 제조된 CB12와 MXD-6 및 20 nm-TiN(JY)의 블렌드를 관찰할 때, 예비성형물 L*은 MXD-6을 첨가했을 때 약 5 단위 강하된 반면 혼탁도는 약 6 단위만큼 증가하였음을 알 수 있다. 20 nm-TiN(JY)의 추가의 첨가는 혼탁도 값을 현저하게 변화시키지 않았다. 그러나, 20 nm-TiN의 증가에 따라 AA가 약간 감소하는 경향이 있었다. L*은 다시 20 nm-TiN(JY) 1 ppm당 약 1 단위 낮아졌다. b*는 TiN 1 ppm당 평균 약 0.257 단위 감소하였다.

표 6

CB12와 3 중량% MXD-6와의 블렌드의 경우 예비성형물 색, 병 측벽 혼탁도 및 예비성형물 AA에 대한 20 nm-TiN(JY)의 농도 수준의 영향

실시예	CB12 중의 MXD-6 / 20 nm-TiN(JY)의 농도	예비성형물 L*	예비성형물 a*	예비성형물 b*	병 측벽 혼탁도	예비성형물 AA (ppm)
20	0	71.0	-1.4	4.5	1.62	9.39
21	3.0% - 0ppm	65.6	-3.0	2.7	7.71	3.96
22	3.0% - 5ppm	63.6	-2.9	2.3	6.13	4.46
23	3.0% - 10ppm	55.3	-4.0	-0.2	7.45	3.71
24	3.0% - 20ppm	48.6	-4.4	-2.1	7.83	3.51

[0208]

[0209] 실시예 25 내지 26

[0210] 실시예 25 내지 26에 사용된 기본 중합체는 상업적인 등급의 PET 보리디안™ CM01 중합체였다. 상기 샘플을 이미 개시한 바와 같이 제조하였다. UV 광 조사 실험: 새 CM01로 제조된 20 온스 병, 및 CM01 중의 20 nm-TiN(JY) 77 ppm을 갖는 샘플을 동일한 예비성형물 표면 온도에서 취입시키고 UV 광 하에서 시험하였다. 사용된 UV 광 램프는 모델 UVL-28(UVP, Inc., UPLAND, CA로부터 수득함)이었다. 이는 365 nm에서 피크 방출을 갖는, 340 내지 400 nm로부터 광을 방출하는 2 개의 8 와트 전구를 갖고 있었다. 상기 램프는 400 nm 초과의 파장을 갖는 광을 여과하는 필터를 가졌다. 사용된 음료수는 FD&C 적색#40을 함유하는 주스 음료였다. TiN의 CM01에의 첨가가 중합체에 의해 제공된 UV 보호를 증가시키는 지를 알아보기 위해서 시험을 수행하였다. 모든 샘플을 일관된 방식으로 시험하였다.

[0211] 표 7은 각 샘플의 370 nm-UV 투과율을 보이며, 이로부터 79.4 ppm의 TiN 부하 시 UV 투과율이 370 nm에서 22% 감소하였음을 알 수 있다. 샘플 두께는 대략 0.012 in이었다.

표 7

370 nm UV 광 투과율의 비교

실시예	시스템	TiN 농도 (ppm)	370nm 투과율 (%)
25	CM01 대조군	0	78.7
26	CM01+20nm-TiN (JY)	79.4	61.4

[0212]

[0213] 도 5는 300 내지 460 nm의 투과 스펙트럼에 대한 결과를 나타낸다. 상기 도면으로부터, 300 nm 미만의 파장을 갖는 거의 모든 광이 PET 새 중합체에 의해 제거되었음을 알 수 있다. 기본 중합체에 20 nm-TiN(JY)를 첨가한 결과 320 nm에서 400 nm로의 투과율이 감소하였다.

[0214] 실시예 27 내지 32

[0215] 표 8은 TiC_{0.5}N_{0.5}의 첨가가 또한 재가열 속도의 개선을 도출시켰음을 보인다. 실시예 27 내지 32에 사용된 기본 중합체는 상업적인 등급의 PET 보리디안™ CM01 중합체이었다. 6.4 ppm의 TiC_{0.5}N_{0.5}의 첨가는 76.2의 L* 값과 함께 7 °C의 RIT를 도출시켰다. 양호한 예비성형물 외관 특성이 또한 적당한 재가열 개선 온도, 예를 들어 RIT = 7 °C에서 성취되었다.

표 8

20 온스 병 예비성형물 재가열 개선 온도(RIT), 고유 점도(ItV) 및 색에 대한 티타늄 카보나이트라이드 (TiCo_{0.5}N_{0.5})의 영향

실시에	CM01 중의 TiCo _{0.5} N _{0.5} 의 농도 (ppm)	시스템	예비성형물 RIT (°C)	예비성형물 L*	예비성형물 a*	예비성형물 b*	예비성형물 ItV (dL/g)	병 측벽 혼탁도
27	0	CM01 레조균	0	83.3	-0.5	2.5	0.77	0.85
28	6.4	CM01+TiCo _{0.5} N _{0.5} (50-80nm)	7	76.2	-0.3	4.6	0.77	1.04
29	9.9	CM01+TiCo _{0.5} N _{0.5} (50-80nm)	14	70.4	0.0	5.8	0.76	1.11
30	24.1	CM01+TiCo _{0.5} N _{0.5} (50-80nm)	23	56.1	0.7	8.3	0.76	1.32
31	29.2	CM01+TiCo _{0.5} N _{0.5} (50-80nm)	29	45.6	1.3	9.8	0.76	1.53
32	41.9	CM01+TiCo _{0.5} N _{0.5} (50-80nm)	32	38.0	1.6	10.2	0.76	1.90

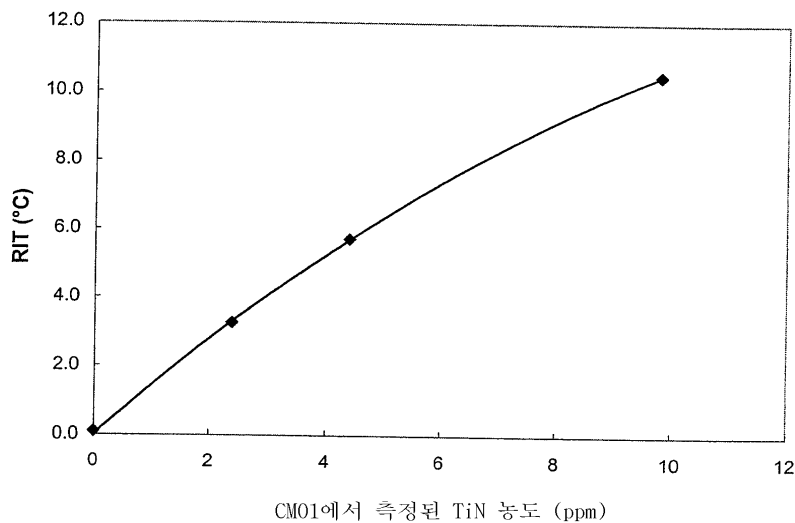
[0216]

도면의 간단한 설명

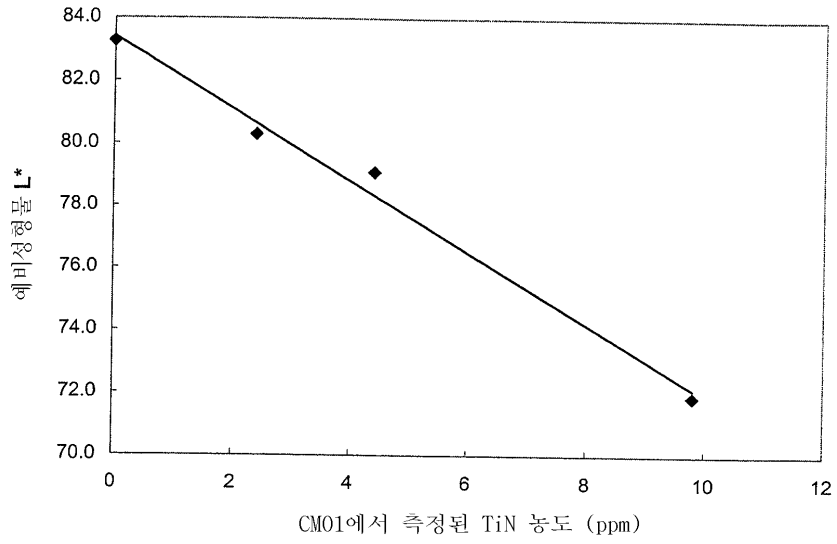
- [0017] 도 1은 20 nm 티타늄 나이트라이드 입자의 농도와 상기 입자를 함유하는 병의 20 온스 병 예비성형물 재가열 개선 온도(RIT) 간의 상관성을 도시한다.
- [0018] 도 2는 20 nm 티타늄 나이트라이드 입자의 농도와 상기 입자를 함유하는 병의 20 온스 병 예비성형물 L* 값 간의 상관성을 도시한다.
- [0019] 도 3은 20 nm 티타늄 나이트라이드 입자의 농도와 상기 입자를 함유하는 병의 20 온스 병 예비성형물 a* 값 간의 상관성을 도시한다.
- [0020] 도 4는 20 nm 티타늄 나이트라이드 입자의 농도와 상기 입자를 함유하는 병의 20 온스 병 예비성형물 b* 값 간의 상관성을 도시한다.
- [0021] 도 5는 기본 중합체 샘플 및 20 nm 티타늄 나이트라이드 입자를 함유하는 중합체 샘플의 UV-VIS 투과 스펙트럼을 도시한다.

도면

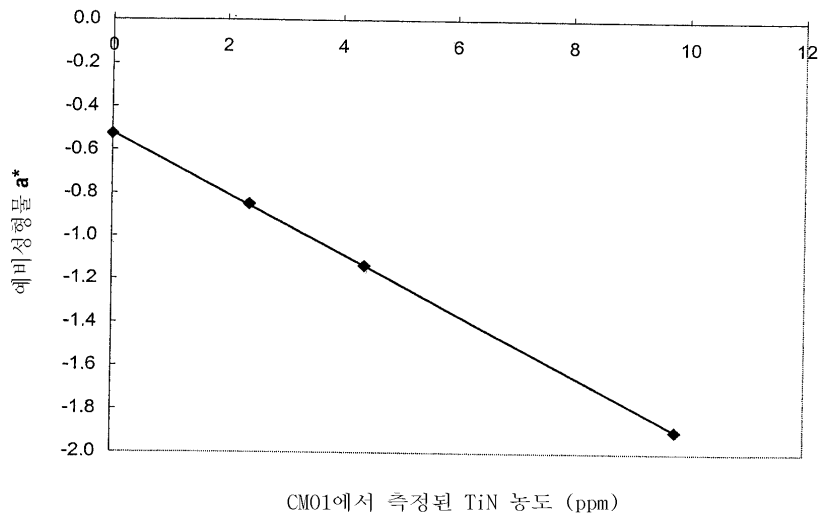
도면1



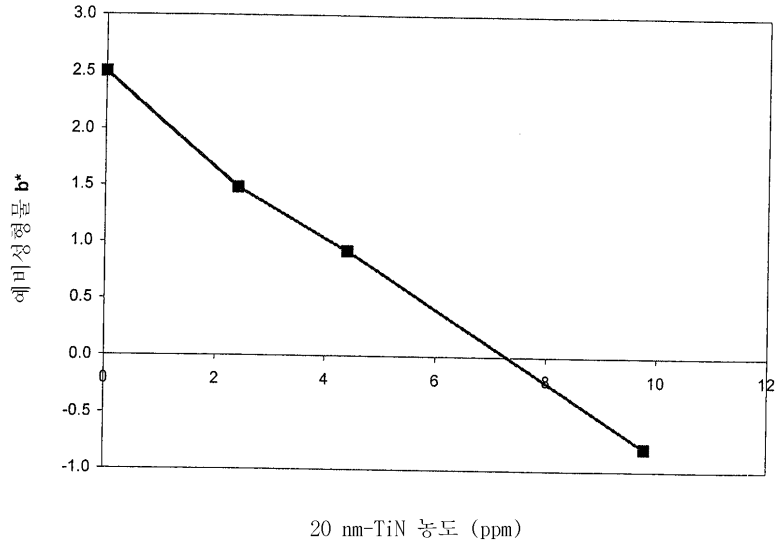
도면2



도면3



도면4



도면5

