

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08G 63/78 (2006.01)  
C08G 63/88 (2006.01)  
C08F 6/00 (2006.01)  
C08G 2/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0088106  
(43) 공개일자 2006년08월03일

(21) 출원번호 10-2006-7005308

(22) 출원일자 2006년03월16일

번역문 제출일자 2006년03월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/027438

(87) 국제공개번호 WO 2005/035610

국제출원일자 2004년08월24일

국제공개일자 2005년04월21일

(30) 우선권주장 10/665,664 2003년09월18일 미국(US)

(71) 출원인 이스트만 케미칼 컴파니  
미국 테네시주 37660 킹스포트 노쓰 이스트만 로드 100

(72) 발명자 저니건 매리 테레세  
미국 테네시주 37663 킹스포트 우드리지 서클 519  
이카트 마이클 폴  
미국 테네시주 37660 킹스포트 하노버 코트 1025  
사미티어 루치아노 달마치오  
아르헨티나 자라테 2800 산 마르틴 659  
웰스 코리 리  
미국 테네시주 37615 그레이 피카딜리 레인 179  
원데스 래리 케이츠  
미국 테네시주 37664 킹스포트 제리 레인 1212

(74) 대리인 김창세

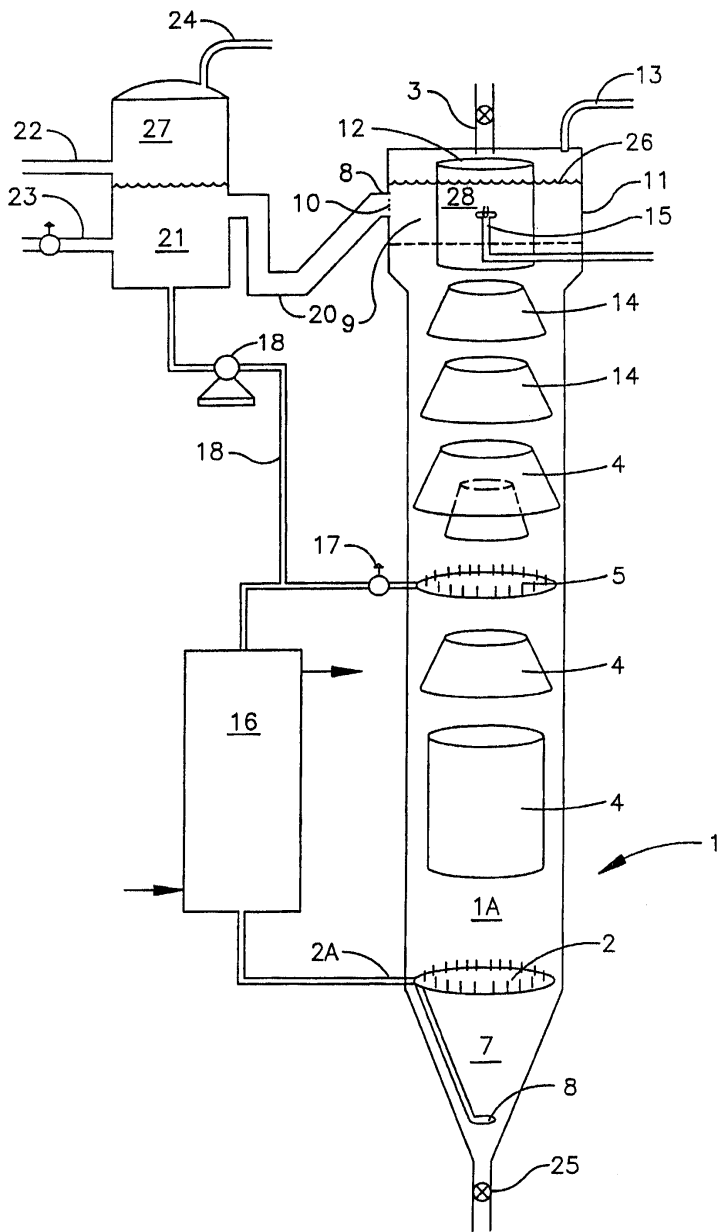
심사청구 : 없음

(54) 액체 중에서의 폴리에스터 펠릿의 열 결정화

요약

펠릿을 액체 매질 대역 내에서 140 °C 이상의 온도를 갖는 액체 매질 내로 도입시키고 상기 잠긴 펠릿을 상기 펠릿의 분자량을 증가시키지 않으면서 상기 액체 매질의 증기압 이상에서 결정화시키고(이때 상기 펠릿의 적어도 일부에 대한 압력이 상기 액체 매질의 증기압 이상이다), 상기 펠릿의 적어도 일부와 상기 액체 매질의 적어도 일부를 서로 분리시킴으로써 폴리에스터 중합체를 열 결정화시키는 방법을 개시한다. 상기 결정화를 바람직하게는 기계적으로 유발되는 교반 없이 액체 매질 대역 중에서 수행한다. 임의로, 상기 펠릿은 유체 하의 펠릿화기에 의해 형성된다. 액체 매질 중의 고체 펠릿을 50:1 이상의 중량비 L/D를 갖는 파이프를 통해 유동시킴으로써 고체 펠릿을 파이프에서 열 결정화시키는 방법을 또한 제공하며, 이때 상기 고체 펠릿을 상기 폴리에스터 중합체의 T<sub>g</sub> 보다 높은 액체 매질 온도에서 파이프 중에서 결정화시킨다.

대표도



명세서

기술분야

본 발명은 폴리에스터 펠릿의 결정화, 및 보다 특히 액체 매질 중에서의 폴리에스터 펠릿의 결정화에 관한 것이다.

배경기술

폴리에스터(또는 코폴리에스터) 펠릿은 일반적으로 반 결정성 형태로 전환기(converters)에 공급된다. 전환기는 비결정성 펠릿보다는 반 결정성 펠릿을 가공하기를 원하는데, 그 이유는 반 결정성 펠릿이 응집 없이 보다 고온에서 건조될 수 있기 때문이다. 압출기 내부 용융물의 가수분해에 의한 분해 및 고유 점도(It.V.)의 손실을 방지하기 위해서는 상기 펠릿을 용융물의 압출 직전에 건조시켜 병 모양 예비성형물을 제조하는 것이 필요하다. 그러나, 비결정성 폴리에스터 펠릿을 상기 펠릿의 1 차 결정화 없이 PET의  $T_g$  이상에서 건조시키는 것은 상기 펠릿을 건조기 중의 보다 높은 온도(140 내지 180 °C)에서 응집되게 할 것이다. 비결정성 펠릿을 압출기에 공급하면 상기 펠릿이 압출 대역에서 결정화하기에 충분히 뜨거워지기 때문에 스크류를 돌려싸게 될 것이다.

펠릿 제조 측면에서, 전형적인 상업적인 방법은 폴리에스터 중합체를 약 0.5 내지 0.70 범위의 It.V 이하로 용융 상 중합을 통해 형성시키고, 상기 용융물을 스트랜드로 압출시키고, 상기 스트랜드를 급냉시키고, 상기 냉각된 중합체 스트랜드를 비결정성 고체 펠릿으로 절단하고, 상기 고체 펠릿을 그의  $T_g$  보다 높게 가열하고, 이어서 결정화시키고(또한 상기 펠릿이 그의  $T_g$  보다 낮은 온도에서 결정화되기 시작하므로 유리로부터의 결정화라고도 공지된다), 이어서 상기 고체 상태의 펠릿을 분자량 또는 It.V.를 계속해서 증가시키기 위해서 질소 퍼징(또는 진공) 하에 있는 동안 훨씬 더 높은 온도로 가열함(즉 고체 상태화)을 포함한다. 상기 고체 상태화 공정은 상기 펠릿을 1 차 결정화시킬 것이 필요할 정도로 충분히 고온에서 실시하여 상기 고체 상태화 온도에서의 응집을 방지한다. 따라서, 고체 상태로 있는 동안 및 용융물을 병 모양 예비성형물로 압출시키기 전의 건조 단계 동안 상기 펠릿의 응집을 피하기 위해서는 결정화가 필요하다.

전형적인 용융상 폴리에스터 반응기는 오직 비 결정성 펠릿만을 생산한다. 이들 펠릿을 결정성으로 만들기 위해서는 상기 펠릿을 대개는 결정화 용기에 들러붙거나 응집되는 것을 방지하기 위해서 패들이나 다른 기계적인 회전 혼합 수단을 사용하여 꾸준히 교반하면서 결정화 용기 중에서 승온으로 가열한다. 상기 결정화기는 단지 상기 펠릿을 교반 유지시키는 일련의 패들 또는 교반기 블레이드를 갖는 가열식 용기(예를 들어 호소카와 베펙스(Hosokawa Bepex) 수평 패들 건조기)일 뿐이다. 회전 혼합 수단은 기계적인 회전 운동을 위해 추가의 에너지가 필요하다는 단점이 문제이며, 상기 펠릿이 들러붙지 못하게 하는데 필요한 기계적인 회전 교반은 또한 상기 펠릿을 잘게 부수고 달리 손상을 가하여, 상기 결정화기 및 생성물에 분진을 발생시키거나 "미분(fines)"이 존재하게 한다.

한편으로, 결정화기는 고온의 유동 상(fluidized bed)으로서 공지된 용기 내로 고온 기체를 주입하는 것으로 이루어질 수 있으며, 상기 유동 상은 대개 이미 결정화된 펠릿을 함유하여 상기 용기 내로 공급되는 비결정성 펠릿이 서로 들러붙는 것을 방지한다(예를 들어 불러(Buhler) 예비결정화기). 상기와 같은 상업적인 방법들은 가열 매질로서 고온 기체, 예를 들어 증기, 공기, 또는 질소를 사용함으로써 "열" 결정화 기법을 이용한다. 고온 유동 상 공정에서의 체류 시간은 6 시간 이하이다. 이러한 방법들은 또한 다량의 기체를 필요로 하고, 이는 대형 송풍기를 요하며 상기 공정을 에너지 집약적으로 만든다는 단점이 문제가 된다.

이들 결정화 방법들은 각각 다소 느리며 에너지 집약적이다. 결정화 공정은 6 시간까지 걸릴 수 있으며, 일부의 경우 기계적 회전 혼합 수단을 회전시키기 위한 에너지가 필요하고, 고온 기체 또는 오일을 가공하기 위한 고 에너지 요구가 있다. 모든 경우에, 통상적인 결정화 기법들은 다량의 펠릿을 수용하고 적합한 체류 시간 내에 결정화시키기 위해 큰 용기를 사용할 것을 요한다. 더욱이, 전형적인 결정화 용기에는 적합한 병을 만드는 데 필요한 더 높은 It.V 펠릿으로의 고체 상태화에 적합한 낮은 It.V. 펠릿이 공급된다. 폴리에스터 펠릿을 보다 에너지 효율적인 방식으로 또는 보다 저렴한 장비로, 또는 이들 둘 모두에 의해 결정화하는 것이 바람직할 것이다. 예를 들어, 결정화기에서의 펠릿의 체류 시간을 감소시키거나 또는 에너지 요구 및 기계적 회전 혼합 수단의 미분 발생을 피하는 공정을 제공하거나, 또는 대체로 고체 상태화 단계를 피할 수 있다 하더라도, 전환기에 고온 결정화된 펠릿을 제공하여 상기 전환기가 전형적인 체류 시간(약 0.75 내지 6 시간)으로 통상적인 온도(전형적으로는 140 내지 180 °C)에서 상기 펠릿을 건조시킬 수 있게 하면서 상기 장치 비용을 감소시키거나 장비 디자인을 단순화하는 것이 바람직할 것이다. 이러한 이점들 중 어느 것이라도 획득하는 것이 바람직할 것이다.

### 발명의 요약

본 발명에서 하기를 포함하는 폴리에스터 중합체의 열 결정화 방법을 제공한다:

a2) 결정화 용기 내의 액체 매질 대역 내에서 140 °C 이상의 온도를 갖는 액체 매질 내로 비결정성 고체 펠릿을 도입시키고, 상기 펠릿의 분자량을 증가시키지 않으면서 액체 매질 온도에서 액체 매질의 증기압 이상의 상기 대역 내의 압력에서 액체 매질 중에서 상기 비결정성 고체 펠릿을 결정화시키고;

b) 상기 펠릿의 적어도 일부에 대한 압력이 상기 액체 매질의 증기압 이상인 동안, 상기 펠릿의 적어도 일부와 상기 액체 매질의 적어도 일부를 서로 분리시킨다.

본 발명의 또 다른 실시태양에서, 상기 결정화를 기계적으로 유발되는 교반 없이 액체 매질 대역 내에서 수행한다.

더욱 추가의 실시태양에서, 하기를 포함하는 폴리에스터 중합체의 열 결정화 방법을 제공한다:

a1) 펠릿화기로 유체 하에서(underfluid) 펠릿화시킴을 포함하여 비결정성 고체 펠릿을 형성시키고,

a2) 결정화 용기 내의 액체 매질 대역 내에서 140 °C 이상의 온도를 갖는 액체 매질 내로 비결정성 고체 펠릿을 도입시키고, 상기 펠릿의 분자량을 증가시키지 않으면서 액체 매질 온도에서 액체 매질의 증기압 이상의 상기 대역 내의 압력에서 액체 매질 중에서 상기 비결정성 고체 펠릿을 결정화시킨다.

또한 하기를 포함하는, 펠릿으로부터 예비성형물을 제조하는 방법을 제공한다:

c) 0.7 내지 1.15 범위의 It.V.를 갖는 비 고체 상태 PET 펠릿을 건조 대역에서 40 °C 이상의 대역 온도에서 건조시키고;

d) 상기 건조된 펠릿을 압출 대역 내로 도입시켜 용융된 PET 중합체를 형성시키고;

e) 상기 압출된 용융 PET 중합체로부터 병 모양의 예비성형물과 같은 성형품을 제조한다.

더욱 또한, 본 발명에 이르러 액체 매질 중의 고체 펠릿을 15:1 이상의 중량비 L/D를 갖는 파이프를 통해 유동시키고, 여기에서 상기 고체 펠릿을 상기 폴리에스터 중합체의 T<sub>g</sub> 보다 높은 액체 매질 온도에서 파이프 중에서 결정화시킴을 포함하는 파이프에서 고체 펠릿을 열 결정화시키는 방법을 제공한다.

이들 각각의 공정에서, 하기의 이점들 중 하나 이상이 실현된다: 결정화가 신속하게 진행되고, 기계적 회전 혼합기가 필요하지 않으며, 상기 공정들은 고온 유체 하에서 펠릿으로의 높은 열 전달로 인해 에너지 효율적이고, 장치 비용이 감소되고/되거나 디자인이 단순화되며, 경우에 따라 고체 상태화를 피할 수 있고/있거나 전환기에 통상적인 온도에서 응집 없이 건조되는 높은 It.V. 결정화된 펠릿을 제공한다.

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 주기적인 간격(분)으로 약 100 °C의 물에서 꺼낸 각 샘플의 결정화 정도를 가리키는 DSC 스캔 결과를 나타내는 그래프이다.

도 2는 약 100 °C 물에서 결정화된 펠릿의 높은 용점을 시간에 대해 플롯팅한 그래프이다.

도 3은 약 100 °C 물 중의 펠릿 Ih.V. 손실을 시간에 대해 플롯팅한 그래프이다.

도 4는 140 °C 물에서 펠릿을 결정화시켜 성취한 결정화 정도를 시간에 대해 플롯팅한 그래프이다.

도 5는 140 °C 물에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 낮은 피크 용융 온도를 나타내는 그래프이다.

도 6은 140 °C 물에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 Ih.V. 손실을 나타내는 그래프이다.

도 7은 150 °C 물에서 펠릿을 결정화시켜 성취한 결정화 정도를 시간에 대해 플롯팅한 그래프이다.

도 8은 150 °C 물에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 낮은 피크 용융 온도를 나타내는 그래프이다.

도 9는 150 °C 물에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 Ih.V. 손실을 나타내는 그래프이다.

도 10은 150 °C 물에서 펠릿을 결정화시켜 성취한 결정화 정도를 시간에 대해 플롯팅한 그래프이다.

도 11은 150 °C 물에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 중량% 밀도 결정화 정도를 나타내는 그래프이다.

도 12는 150 °C 물에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 DSC 기법에 의해 측정된 결정화도% 대 밀도 기법에 의해 측정된 결정화도%를 나타낸다.

도 13은 결정화도를 계산하기 위한 밀도 방법과 DSC 방법 간의 차이가, 결정화도%가 증가함에 따라 얼마나 감소하는지를 나타내는 그래프이다.

- 도 14는 2 내지 4 분에서 결정화된 펠릿이 DSC에 의해 약 161 내지 174.5 °C 에서 초기 용융 온도를 나타냄을 나타내는 그래프이다.
- 도 15는 150 °C 물에서 펠릿의 Ih.V에 대한 시간에 따른 결정화 효과를 나타내는 그래프이다.
- 도 16은 150 °C 물에서 펠릿의 Ih.V에 대한 시간에 따른 결정화 효과를 나타내는 그래프이다.
- 도 17은 180 °C 물에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 펠릿 결정화에 대한 효과를 나타내는 그래프이다.
- 도 18은 180 °C 물에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 낮은 용융 온도를 나타내는 그래프이다.
- 도 19는 180 °C 물에서 결정화된 펠릿의 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 손실의 선형 적합성(linear fit)을 나타내는 그래프이다.
- 도 20은 TEG에서 150 °C 에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 펠릿 결정화에 대한 효과를 나타내는 그래프이다.
- 도 21은 150 °C 에서 TEG에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 낮은 용융 온도를 나타내는 그래프이다.
- 도 22는 150 °C 에서 TEG에서 결정화된 펠릿의 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 손실의 선형 적합성을 나타내는 그래프이다.
- 도 23은 TEG에서 160 °C 에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 펠릿 결정화에 대한 효과를 나타내는 그래프이다.
- 도 24는 160 °C 에서 TEG에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 낮은 용융 온도를 나타내는 그래프이다.
- 도 25는 160 °C 에서 TEG에서 결정화된 펠릿의 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 손실의 선형 적합성을 나타내는 그래프이다.
- 도 26은 TEG에서 170 °C 에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 펠릿 결정화에 대한 효과를 나타내는 그래프이다.
- 도 27은 170 °C 에서 TEG에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 낮은 용융 온도를 나타내는 그래프이다.
- 도 28은 170 °C 에서 TEG에서 결정화된 펠릿의 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 손실의 선형 적합성을 나타내는 그래프이다.
- 도 29는 TEG에서 180 °C 에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 펠릿 결정화에 대한 효과를 나타내는 그래프이다.
- 도 30은 180 °C 에서 TEG에서 결정화된 펠릿의 시간에 따른 낮은 용융 온도를 나타내는 그래프이다.
- 도 31은 180 °C 에서 TEG에서 결정화된 펠릿의 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 손실의 선형 적합성을 나타내는 그래프이다.
- 도 32는 결정화 용기 및 관련된 장치 및 용기의 공정 흐름도이다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명은 본 발명에 언급된 첨부된 도면 및 본 발명에 제공된 실시예를 포함하여, 하기 본 발명의 상세한 설명을 참고로 보다 쉽게 이해될 수 있다. 본 발명은 개시된 특정한 방법 및 조건으로 제한되지 않으며, 따라서 플라스틱 제품을 가공하기 위한 특정한 방법 및/또는 공정 조건을 물론 변화시킬 수 있음을 이해해야 한다.

명세서 및 첨부된 청구의 범위에 사용된 바와 같은 단수 형태 "하나의(a 또는 an)" 및 "상기(the)"는 내용상 명백히 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 포함함에 주목해야 한다. 예를 들어 열가소성 "예비성형물", "제품", "용기" 또는 "병"의 가공에 관하여 상기 가공은 복수 개의 열가소성 예비성형물, 제품, 용기 또는 병을 포함하고자 한다. "하나의(a 또는 an)" 성분 또는 "하나의" 중합체를 함유하는 조성물에 관하여, 언급된 것 이외에 각각 다른 성분 또는 다른 중합체들을 포함시키고자 한다.

본 발명에서는 범위를 "약" 또는 "대략적인" 하나의 특정 값 및/또는 "약" 또는 "대략적인" 또 다른 특정 값으로서 표현할 것이다. 상기와 같은 범위를 표현하는 경우, 또 다른 실시태양은 상기 하나의 특정 값 및/또는 상기 다른 특정 값을 포함한다.

"포함하는" 또는 "함유하는"은 적어도 언급된 화합물, 요소, 입자 또는 방법 단계 등이 조성물 또는 제품 또는 방법 중에 존재해야 함을 의미하지만, 다른 화합물, 물질, 입자, 방법 단계 등의 존재를, 상기와 같은 다른 화합물, 물질, 입자, 방법 단계 등이 언급된 것과 동일한 작용을 갖는다 하더라도 제외시키지 않는다.

하나 이상의 방법 단계들의 언급이 추가적인 방법 단계들 또는 명백히 나타난 단계들 사이의 중간 방법 단계들의 존재를 제외하지 않음도 또한 물론이다.

본 명세서 전체를 통해 개시된 고유 점도 값은 하기 비교 실시예 1 앞의 실시예 부분에 나타난 계산에 따라 25 °C, 60/40 중량/중량 페놀/테트라클로로에탄 중에서 측정된 고유 점도로부터 계산된 dL/g 단위로 나타낸다.

본 발명의 "폴리에스터 중합체"는 알킬렌 테레프탈레이트 단위 또는 알킬렌 나프탈레이트 단위를 각각 중합체 중의 단위들의 전체 물을 기준으로 60 몰% 이상의 양으로 함유하는 임의의 열가소성 폴리에스터 중합체이다. 열가소성 중합체는 상기 중합체가 액체(용융) 상에 있는 동안 정렬된 구조를 갖지 않는다는 점에서 액정 중합체와 구별된다. 상기 폴리에스터 중합체를 임의로 그 자체로서 단리시킬 수 있다. 상기 폴리에스터 조성물의 형태는 제한되지 않으며, 제조 공정 중 또는 중합 후 용융 상태의 용융물, 예를 들어 사출 성형기에서 발견될 수 있는 형태 및 액체, 펠릿, 예비성형물 및/또는 병의 형태를 포함한다.

폴리에스터 펠릿, 폴리알킬렌 테레프탈레이트(PAT) 펠릿, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 펠릿, 폴리알킬렌 나프탈레이트(PAN) 펠릿 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 펠릿이 그 자체로서 단리될 수 있는 분리된 폴리에스터 중합체 입자이다. 상기 펠릿의 형상은 제한되지 않으며 치수에 대한 제한 없이 규칙적이거나 불규칙한 형상의 분리된 입자들, 예를 들어 박편, 별, 구, 통상적인 펠릿, 잘게 잘린 섬유, 및 절단 블레이드에 의해 형성되는 임의의 다른 형상에 의해 예시되지만, 시트, 필름 또는 연속 섬유와는 구분될 수 있다.

하나의 실시태양에서, 하기를 포함하는 폴리에스터 중합체의 열 결정화 방법을 제공한다:

a2) 결정화 용기 내의 액체 매질 대역 내에서 140 °C 이상의 온도를 갖는 액체 매질 내로 비결정성 고체 펠릿을 도입시키고, 상기 펠릿의 분자량을 증가시키지 않으면서 액체 매질 온도에서 액체 매질의 증기압 이상의 상기 대역 내의 압력에서 액체 매질 중에서 상기 비결정성 고체 펠릿을 결정화시키고;

b) 상기 펠릿의 적어도 일부에 대한 압력이 상기 액체 매질의 증기압 이상인 동안, 상기 펠릿의 적어도 일부와 상기 액체 매질의 적어도 일부를 서로 분리시킨다.

상기 폴리에스터 중합체의 제조에 사용되는 임의의 기법은 제한되지 않는다. 전형적으로, 폴리에스터 중합체는 폴리에스터를 용융 상으로 중축합시켜 제조된다. 적합한 폴리에스터 중합체의 예로는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 단독 중합체 및 40 몰%, 바람직하게는 15 몰% 미만, 가장 바람직하게는 10 몰% 미만의 쇠 중단 단량체에 의해 개질된 공중합체(집합적으로 간략히 "PAT"라 칭한다), 및 폴리알킬렌 나프탈레이트 단독 중합체 및 40 몰%, 바람직하게는 15 몰% 미만, 가장 바람직하게는 10 몰% 미만의 쇠 중단 단량체에 의해 개질된 공중합체(집합적으로 본 발명에서 "PAN"이라 칭한다), 및 PAT와 PAN의 블렌드가 있다. 바람직한 폴리에스터 중합체는 폴리알킬렌 테레프탈레이트이고, 가장 바람직한 것은 폴리에틸렌 테레프탈레이트이다.

바람직하게는, 상기 폴리에스터 중합체는 상기 폴리에스터 중합체를 기준으로 에틸렌 단위 60 몰% 이상 및 테레프탈레이트 단위 60 몰% 이상, 또는 각각 85 몰% 이상 또는 90 몰% 이상, 및 가장 바람직하게는 92 몰% 이상을 함유한다. 따라서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 중합체는 에틸렌 테레프탈레이트 단위 및 알킬렌 글리콜 또는 아릴 글리콜로부터 유도된 다른 단위들과 지방족 또는 아릴 다이카복실산과의 코폴리에스터를 포함할 수 있다.

PET 중합체는 모든 방향족 카복실산 및 그의 에스터의 중량을 기준으로 60 몰% 이상의 양의 테레프탈산 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 다이알킬테레프탈레이트, 예를 들어 다이메틸테레프탈레이트를, 모든 다이올의 물을 기준으로 60 몰% 이상의 양의 에틸렌

글리콜과 반응시켜 수득되는 중합체이다. 상기 2 산 성분은 테레프탈산이고 상기 다이올 성분은 에틸렌 글리콜인 것이 또한 바람직하다. 상기 2 산 성분(들) 모두에 대한 몰 퍼센트는 총 100 몰%이고, 상기 다이올 성분(들) 모두에 대한 몰 퍼센트는 총 100 몰%이다.

상기 폴리에스터 펠릿 조성물은 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 다른 열가소성 중합체, 예를 들어 폴리카보네이트(PC) 및 폴리아미드와 혼합하여 포함할 수 있다. 상기 폴리에스터 조성물은 대부분 폴리알킬렌 테레프탈레이트 중합체 또는 PET 중합체를 포함하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 모든 열가소성 중합체(중전체, 화합물, 무기 화합물 또는 입자, 섬유, 충격 개질제, 또는 불연속적인 상을 형성할 수 있는 다른 중합체들은 제외한다)의 중량을 기준으로 80 중량% 이상, 가장 바람직하게는 95 중량% 이상의 양으로 포함한다.

테레프탈산으로부터 유도된 단위들 이외에, 본 발명의 폴리에스터의 산 성분을 하나 이상의 추가적인 다이카복실산, 예를 들어 쇠 중단 다이카복실산으로부터 유도된 단위로 개질시킬 수 있다. 상기와 같은 추가적인 다이카복실산은 바람직하게는 탄소수 8 내지 14의 방향족 다이카복실산, 바람직하게는 탄소수 4 내지 12의 지방족 다이카복실산, 또는 바람직하게는 탄소수 8 내지 12의 지환족 다이카복실산을 포함한다. 상기 산 성분의 개질에 유용한 다이카복실산 단위의 예는 프탈산, 아이소프탈산, 나프탈렌-2,6-다이카복실산, 사이클로헥산다이카복실산, 사이클로헥산다이카복실산, 다이페틸-4,4'-다이카복실산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산 등으로부터 유도된 단위이며, 아이소프탈산, 나프탈렌-2,6-다이카복실산 및 사이클로헥산다이카복실산이 가장 바람직하다. 상기 산들의 상응하는 산 무수물, 에스터 및 산 클로라이드의 사용이 "다이카복실산"이란 용어에 포함되는 물론이다. 상기 폴리에스터의 개질을 위해서 일작용성, 삼작용성 및 보다 높은 정도의 카복실산이 또한 가능하다.

에틸렌 글리콜로부터 유도된 단위들 이외에, 본 발명의 폴리에스터의 다이올 성분을 추가적인 다이올 및 쇠 중단 다이올, 예를 들어 바람직하게는 탄소수 6 내지 20의 지환족 다이올 및 바람직하게는 탄소수 3 내지 20의 지방족 다이올로부터의 단위로 개질시킬 수 있다. 상기와 같은 다이올의 예로는 다이에틸렌 글리콜; 트라이에틸렌 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. 전형적으로는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 중합체와 같은 폴리에스터를, 글리콜과 유리산으로서 다이카복실산 또는 그의 다이메틸 에스터와 반응시켜 에스터 단량체를 생성시키고, 이어서 이를 중축합시켜 폴리에스터를 생성시킴으로써 제조한다.

본 발명의 폴리에스터 조성물을 에스터화 및 중축합을 수행하기에 충분한 당해 분야에 공지된 중합 과정에 의해 제조할 수 있다. 폴리에스터 용융 상 제조 방법은 임의로 에스터화 촉매의 존재 하에서, 에스터화 대역에서 다이카복실산과 다이올을 직접 축합시킨 다음, 예비중합체 및 마무리 대역 중에서 중축합 촉매의 존재 하에서 중축합시키거나; 또는 대개는 트랜스에스터화 촉매의 존재 하에서 에스터 교환 대역에서 에스터 교환시킨 다음, 예비 중합시키고 중축합 촉매의 존재 하에서 마무리함을 포함하며, 각각을 임의로 공지된 방법에 따라 교체 상태화할 수 있다.

추가로 예시하기 위해서, 하나 이상의 다이카복실산, 바람직하게는 방향족 다이카복실산 또는 그의 유도체를 형성하는 에스터와 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. 상기 반응물의 체류 시간은 전형적으로는 약 1 시간 내지 5 시간의 범위이다. 통상적으로, 상기 다이카복실산을 승압 및 약 240 내지 약 270 °C의 온도에서 다이올(들)로 직접 에스터화한다. 상기 에스터화 반응을 60% 이상의 에스터화 정도가 달성될 때까지, 보다 전형적으로는 85% 이상의 에스터화 정도가 달성되어 목적하는 단량체가 제조될 때까지 계속 수행한다. 상기 에스터화 단량체 반응은 전형적으로는 직접 에스터화 공정에서는 촉매화되지 않고 에스터 교환 공정에서는 촉매화된다. 중축합 촉매를 에스터화/에스터 교환 촉매와 함께 상기 에스터화 대역에 임의로 가할 수 있다. 사용될 수 있는 전형적인 에스터 교환 촉매로는, 임의로 아연, 망간 또는 마그네슘 아세테이트 또는 벤조에이트와 함께 또는 별도로 사용되는 티탄 알콕사이드, 다이부틸 주석 디라우레이트, 및/또는 당해 분야의 숙련가들에게 널리 공지된 다른 상기와 같은 촉매 물질이 있다. 인 함유 화합물 및 코발트 화합물이 또한 상기 에스터화 대역 중에 존재할 수 있다. 상기 에스터화 대역 중에 형성되는 생성물에는 비스(2-하이드록시에틸) 테레프탈레이트(BHET) 단량체, 저 분자량 올리고머, DEG, 및 축합 부산물로서 물이 상기 촉매와 다른 화합물들과의 반응에 의해 형성된 다른 미량 불순물, 예를 들어 착색제 또는 인 함유 화합물과 함께 포함된다. BHET 및 올리고머 종들의 상대적인 양은 상기 공정이, 올리고머 종의 양이 중요하고 심지어 주 종으로서 존재하는 직접 에스터화 공정인지, 혹은 BHET의 상대적인 양이 상기 올리고머 종보다 우세한 에스터 교환 공정인지에 따라 변할 것이다. 상기 물은 상기 에스터화 반응이 진행하여 유리한 평형 조건을 제공함에 따라 제거된다. 상기 에스터화 대역은 전형적으로는 일련의 하나 이상의 반응기에서 연속적으로 단량체 및 올리고머 혼합물(존재하는 경우)을 생성시킨다. 한편으로, 상기 단량체 및 올리고머 혼합물은 하

나 이상의 배치 반응기에서 생성될 수 있다. 그러나, PEN의 제조 공정에서, 반응 혼합물은 단량체 중인 비스(2-하이드록시에틸) 나프탈레이트 및 그의 상응하는 올리고머를 함유할 것으로 이해된다. 일단 상기 에스터 단량체가 목적하는 정도로 에스터화되었으면, 상기를 에스터화 대역의 에스터화 반응기로부터 예비중합체 대역 및 마무리 대역으로 구성된 중축합 대역으로 운반한다. 중축합 반응을 예비중합 대역에서 용융 상으로 개시 및 지속시키고 마무리 대역에서 용융 상으로 마무리하며, 그 후에 상기 용융물은 칩, 펠릿 또는 임의의 다른 형상의 형태로 전구체 고체로 고화된다.

각 대역은 상이한 조건에서 작동하는 일련의 하나 이상의 별도의 반응 용기들을 포함하거나, 또는 상기 대역들을 단일 반응기에서 상이한 조건에서 작동하는 하나 이상의 하위 단(sub-stage)들을 사용하는 하나의 반응 용기 내로 결합시킬 수 있다. 즉, 예비중합체 단은 연속적으로 작동하는 하나 이상의 반응기, 하나 이상의 배치 반응기, 또는 심지어 단일 반응 용기에서 수행되는 하나 이상의 반응 계단 또는 하위 단의 사용을 포함할 수 있다. 일부 반응기 디자인에서, 상기 예비중합 대역은 반응 시간의 면에서 중축합의 처음 반을 나타내는 반면, 마무리 대역은 중축합의 두 번째 반을 나타낸다. 다른 반응기 디자인들이 상기 예비 중합 대역과 마무리 대역 간의 체류 시간을 약 2:1의 비로 조절할 수 있지만, 많은 디자인들에서 상기 예비 중합 대역과 마무리 대역 간의 공통적인 차이는 상기 마무리 대역이 흔히 예비 중합 대역의 작동 조건보다 더 높은 온도 및/또는 더 낮은 압력에서 작동한다는 것이다. 일반적으로, 상기 예비 중합 및 마무리 대역은 각각 하나 이상의 일련의 반응 용기들을 포함하며, 상기 예비 중합 및 마무리 반응기를 폴리에스터 중합체의 제조를 위한 연속 공정의 일부로서 연속해서 차례로 배열한다.

예비 중합 대역(또한 저 중합기로서 산업적으로 공지됨)에서, 저 분자량 단량체 및 올리고머를 중축합을 통해 촉매의 존재 하에서 중합시켜 폴리에틸렌 테레프탈레이트 폴리에스터(또는 PEN 폴리에스터)를 제조한다. 상기 중축합 촉매를 에스터화 단계에 가하지 않는 경우, 촉매를 이 단계에 가하여 단량체와 저 분자량 올리고머 간의 반응을 촉진시켜 예비 중합체를 형성시키고 부산물로서 다이올을 분리시킨다. 중축합 촉매를 에스터화 대역에 가하는 경우, 상기를 전형적으로는 다이올과 블렌딩하여 에스터화 반응기에 공급한다. 다른 화합물, 예를 들어 인 함유 화합물, 코발트 화합물, 및 착색제를 또한 상기 예비 중합 대역 또는 에스터화 대역에 가할 수 있다. 그러나, 상기 화합물들을 전형적으로는 예비 중합 대역 및 에스터화 대역 대신에 또는 상기 이외에 가할 수 있다. 전형적인 DMT-기본 공정(DMT-based process)에서, 당해 분야의 숙련자들은 다른 촉매 물질 및 상기 촉매 물질과 다른 성분들의 첨가 시점들이 전형적인 직접 에스터화 공정과 달라짐을 인식한다.

전형적인 중축합 촉매로는 생성되는 폴리에스터 중합체의 중량을 기준으로 0.1 내지 500 ppm 범위 량의 Sb, Ti, Ge, Zn 및 Sn 화합물이 있다. 상기 에스터화 또는 예비 중합 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, 반응 전에 다이올에 용해성일 필요는 없지만 상기와 반응하는 안티몬 화합물, 예를 들어 안티몬(III) 옥사이드가 있다. 적합한 안티몬 촉매의 구체적인 예로는 안티몬(III) 옥사이드 및 안티몬(III) 아세테이트, 안티몬(III) 글리콜레이트, 안티몬(III) 에틸렌 글리콜사이드 및 이들의 혼합물이 있으며, 안티몬(III) 옥사이드가 바람직하다. 첨가되는 안티몬 촉매의 바람직한 양은 생성되는 폴리에스터의 중량을 기준으로 약 75 내지 약 400 ppm의 안티몬 수준을 제공하기에 유효한 양이다.

상기 예비중합체 중축합 단계는 일반적으로 일련의 하나 이상의 용기를 사용하며 약 250 내지 305 °C의 온도에서 약 5 분 내지 4 시간의 기간 동안 수행된다. 상기 단계 동안, 단량체 및 올리고머의 It.V.는 약 0.45까지 증가한다. 다이올 부산물을 5 내지 70 토르 범위로 적용된 진공을 사용하여 예비중합체 용융물로부터 제거하여 상기 반응이 완료되게 한다. 이 점에 있어서, 상기 중합체 용융물을 때때로 교반하여 상기 중합체 용융물로부터 다이올의 이탈을 촉진시킨다. 상기 중합체 용융물이 연속적인 용기 내로 공급됨에 따라, 상기 중합체 용융물의 분자량 및 따라서 고유 점도가 증가한다. 각 용기의 압력을 일반적으로는 감소시켜 각각의 연속 용기 또는 용기 내의 각 연속 대역에서 보다 큰 중합도를 허용한다. 그러나, 글리콜, 물, 알콜, 알데하이드 및 다른 반응 산물들의 제거를 촉진시키기 위해서, 상기 반응기를 전형적으로는 진공 하에서 실행시키거나 또는 불활성 기체로 퍼징시킨다. 불활성 기체는 반응 조건에서 불필요한 반응 또는 생성물 특성을 유발시키지 않는 임의의 기체이다. 적합한 기체로는 비 제한적으로 아르곤, 헬륨 및 질소가 있다.

일단 0.45 이하의 It.V.가 획득되면, 상기 예비 중합체를 예비중합체 대역으로부터 마무리 대역으로 공급하고 여기에서 중축합의 두 번째 반을 일반적으로는, 그러나 필수적으로는 아니게, 용융물의 It.V.가 예비 중합 대역의 It.V.(전형적으로는 0.30, 그러나 대개는 0.45 이하)로부터 약 0.50 내지 약 1.1 dL/g 범위의 It.V로 증가할 때까지 270 °C 내지 305 °C 범위 내의 값으로, 상기 예비 중합 대역 중에 존재하는 것보다 더 높은 온도로 기울어지는 하나 이상의 마무리 용기에서 수행한다. 최종 용기(일반적으로는 산업적으로 "고 중합기", "마무리 기계", 또는 "중축합기"로서 알려짐)는 예비중합 대역에 사용되는 것보다 낮은 압력, 예를 들어 약 0.2 내지 4.0 토르 범위 내의 압력에서 작동된다. 상기 마무리 대역이 전형적으로는

예비중합체 대역과 동일한 기본 화학을 수반하지만, 상기 분자의 크기, 및 따라서 점도가 다르다는 사실은 반응 조건도 또한 다름을 의미한다. 그러나, 상기 예비중합체 반응기처럼, 각각의 마무리 용기(들)도 진공 또는 불활성 기체 하에서 작동하며 각각을 전형적으로는 에틸렌 글리콜의 제거가 용이하도록 교반한다.

일단 목적하는 It.V.가 마무리 기계에서 획득되면, 용융물을 a1) 일반적으로 용융된 PET를 비결정성 고체 펠릿으로 전환되도록 처리한다. 펠릿 제조에 사용되는 기법은 제한이 없다. 상기 용융 상의 적합한 It.V.는 0.5 내지 1.15 dL/g의 범위일 수 있다. 그러나, 상기 방법의 한 가지 이점은 고체 상태화 단계를 피할 수 있다는 것이다. 고체 상태화는 고체 상태의 펠릿의 분자량(및 It.V.)을 대개는 0.05 It.V. 단위, 보다 전형적으로는 0.1 내지 0.5 It.V. 단위까지 증가시키기 위해 통상적으로 사용된다. 따라서, 고체 상태화 단계를 피하기 위해서, 상기 용융 상의 바람직한 It.V.(비결정성 펠릿 상에서 측정할 수 있음)는 0.7 dL/g 이상 또는 0.75 dL/g, 및 약 1.2 dL/g 이하 또는 1.15 dL/g이다. 본 발명의 상기 특징은 두 번째 및 세 번째 실시태양에 반영된다.

용융 상 반응기에서 용융된 중합체를 펠릿으로 전환시키기 위한 방법 및 장치는 제한이 없으며, 펠릿의 제조에 사용되는 임의의 통상적인 시스템은 본 발명의 실시예에 적합하다. 예를 들어, 폴리에스터 중합체 용융물의 스트랜드는 적어도 표면이 상기 중합체의  $T_g$  미만으로 냉각되어 냉각된 폴리에스터 중합체를 형성하며, 이어서 상기 냉각된 폴리에스터 중합체를 펠릿화하여 비결정성 고체 펠릿을 형성한다. 한편으로, 상기 용융된 중합체를 다이를 통해 압출시키고 상기 폴리에스터 중합체가 그의  $T_g$  미만에서 냉각되기 전에 즉석에서 펠릿으로 절단한다.

전형적인 펠릿화 방법에서, 상기 용융 상 반응기의 마무리 섹션에서 비결정성 용융 중합체를 펠릿화 대역에 공급하고, 여기에서 상기를 임의로 여과한 다음, 상기 용융물을 다이를 통해 목적하는 형태로 압출시키고 잘게 부수거나 펠릿으로 형성시킨다. 상기 폴리에스터 중합체를 임의로 여과하여 지정된 크기를 초과하는 미립자들을 제거한다. 임의의 통상적인 고온 또는 저온 펠릿화 또는 주사위 모양으로 자르는(다이징) 방법 및 장치, 예를 들어 비 제한적으로 다이징, 스트랜드 펠릿화 및 스트랜드(강제 운반) 펠릿화, 파스틸레이터, 수 고리 펠릿화기, 고온 면 펠릿화기, 수중 펠릿화기 및 원심분리 펠릿화기를 사용할 수 있다. 문헌[Modern Plastics Encyclopedia/89, McGraw-Hill, October 1988, p. 352]을 참조하시오.

하나의 방법에서, 상기 중합체를, 단일 필라멘트이든 또는 보다 전통적으로 수행되는 바와 같은 다수 필라멘트이든 간에, 표준 다이 또는 다른 적합한 다이를 통해 압출시킨다. 다수 필라멘트의 경우, 상기를 표준 스트랜드 분리 장치를 사용하여 및 수욕을 통해 평행한 비접촉 방식으로 인도하는 것이 유리하다. 상기 중합체 용융물을 기어 펌프를 사용하여 다이를 통해 용융물 반응기로부터 직접 공급할 수 있다. 상기 폴리에스터를 표준 단일 또는 2 축 스크류 압출기를 사용하여 압출시키는 것도 또한 가능하다. 스트랜드 또는 임의의 다른 목적하는 형상으로 압출시킨 후에, 상기 중합체를 펠릿화 전에 상기 중합체의  $T_g$  미만으로 적어도 표면 냉각시킨다. 이는 상기 중합체 스트랜드 또는 다른 형상에 물을 분무하거나 또는 상기 압출물을 물통에 침지시키거나 또는 냉각된 공기의 증기를 상기 압출물의 표면 위에 통과시키거나, 또는 냉각 액체 아래에 적어도 부분적으로 잠기거나 또는 상기 액체와 접촉하는 다이 플레이트에서 또는 상기 중에서 냉각시킴으로써 성취될 수 있으며, 각각의 경우에 상기 중합체 압출물 두께 전체를 통해서는 아니지만, 적어도 상기 중합체 스트랜드 또는 다른 형상의 표면의 냉각을 촉진시킨다.

상기 폴리에스터 중합체 압출물을 적어도 상기 중합체의  $T_g$  미만으로 그의 표면을 냉각시키며, 이는 상기 스트랜드 또는 다른 형상이 들러붙거나 진드거림을 최소화하면서 펠릿화되기에 충분하다. 펠릿화 전의 상기 스트랜드의 표면 온도를 펠릿화기/절단기의 수행에 의해 상기 중합체의  $T_g$  미만 또는 초과인 것으로 측정할 수 있다. 상기 스트랜드 또는 다른 형상이 너무 고온이고 표면 온도가 상기 중합체의  $T_g$ 를 현저하게 초과하는 경우, 상기 펠릿화기/절단기 기어 및 블레이드는 잘게 부수진 펠릿을 생산하는 대신 점착성 중합체 덩어리에 의해 막히게 될 것이다. 상기 스트랜드나 형상을 상기 압출물의 두께 전체를 통해 중합체의  $T_g$  미만으로 냉각시킬 필요가 없는데, 그 이유는 표면 냉각이 초퍼/절단기가 막히는 것을 방지하기에 충분한 강성을 상기 스트랜드에 제공하기 때문이다. 냉각 속도는 제한되지 않으나, 용융물을 신속히 냉각시켜 선 속도를 증가시키는 것이 바람직하다. 수 분무 캐비닛이 기존의 중합체 계열에 통상적으로 사용되기 때문에 다수의 고 분자량 폴리에스터에 바람직한 방법이다. 그러나, 상기는 모든 폴리에스터 계열에 바람직한 것은 아닐 수도 있다. PET 폴리에스터의  $T_g$ 는 약  $80\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 이므로, 상기 공정에서 용융된 PET 중합체를 바람직하게는 펠릿화 전에  $80\text{ }^\circ\text{C}$  미만, 보다 바람직하게는 펠릿화 전에  $75\text{ }^\circ\text{C}$  미만의 표면 온도로 냉각시킨다. 상기 폴리에스터 중합체가 일단 적어도 그의 표면  $T_g$  미만으로 냉각되었으면, 상기 중합체를 펠릿화하여 비결정성 고체 펠릿을 형성시킨다.

또 다른 방법에서, 상기 용융된 중합체를 다이를 통해 압출시키고 상기 폴리에스터 중합체가 그의  $T_g$  미만으로 냉각되기 전에 바로 펠릿으로 절단할 수 있다. 상기 펠릿화기 나이프 및 기어의 막힘은 수중에서 펠릿화함으로써 피할 수 있다. 수중

펠릿화기는 냉각 시스템과 절단 수단을 하나의 시스템으로 결합시킨다. 전형적인 수중 절단 방법에서, 용융된 중합체 또는 용융물 흐름을 기어 펌프 또는 압출기로부터 일반적으로 약 0.05 내지 0.15 인치의 직경을 갖는 다수의 오리피스에 있는 다이 플레이트를 통해 절단기로 펌핑한다. 대개는, 뜨거운 고온 열 전달 액체가 상기 다이 채널을 통해 순환하여 상기 다이 플레이트를 가열하고 상기 다이 플레이트를 통한 중합체의 흐름을 촉진시킨다. 전기적이거나 다른 가열 수단도 또한 가능하다. 다이 플레이트를 갖는 회전성 나이프 플러시는 스트림들이 상기 오리피스를 나갈 때 따라 개별적인 스트림을 펠릿에 공급한다. 용융된 폴리에스터 중합체가 절단되는 다이 플레이트 면에 대해 물을 순환시키는 수 하우징이 제공된다. 물을 전형적으로는 25 내지 100 °C의 온도에서 순환하는 물이 상기 수 하우징으로 들어가 상기 다이 플레이트 면과 접촉하여 상기 펠릿을 냉각시킨다. 상기 순환 수는 펠릿화기 절단기 및 기어를 막히게 할 수 있는 점착성 덩어리가 생성되는 것을 방지하기 위해서 상기 용융된 폴리에스터 중합체가 상기 다이를 나갈 때 펠릿으로 형성되는 지점에서 상기 중합체와 접촉한다. 상기 펠릿이 용융된 중합체가 상기 오리피스를 통해 압출되고 회전하는 나이프에 의해 전단될 때 상기 나이프에 의해 형성되므로, 상기 펠릿 또는 여전히 용융된 중합체 소구체(globule)와 물은 슬러리로써 빠져나간다.

바람직하게는, 전체 절단 기구 및 용융된 폴리에스터 중합체는 중합체가 펠릿화되는 지점에서 수중에 있다. 수중에서 펠릿화함으로써, 상기 용융된 중합체는 다이를 나갈 때, 펠릿화되는 지점에서 계속해서 물과 접촉하며, 이어서 순환하는 수 스트림에 의해 상기 절단 기구로부터 운반된다. 결정화 또는 탈수 전에, 상기 중합체의 표면을, 상기 중합체가 용융된 소구체로서 펠릿화기로부터 방출되는 경우, 적어도 상기 중합체의  $T_g$  미만으로 추가 냉각시킨다. 이어서 상기 슬러리는 결정화기로 흐르거나 또는 탈수 섹션으로 흐르며, 여기에서 물이 펠릿으로부터 분리되고 펠릿은 별도의 용기 또는 분리 장치에서 임의로 건조된다. 예를 들어, 상기 슬러리를 분리 및 건조를 위해서 원심분리 건조기에 공급할 수 있다. 이어서 펠릿을 물을 제거한 후에 저장 사일로로 넘기거나, 또는 결정화기로 직접 운반할 수 있다.

펠릿 크기 및 치수는 제한되지 않는다. 적합하게는, 압력, 유속, 다이 플레이트 중의 구멍의 수 및 크기, 및 절단 블레이드의 속도를 동조시켜 약 0.6 내지 약 2.0의 중형비 및 약 0.05 내지 0.2 inch의 최장 길이 치수를 갖는 펠릿을 생성시킨다.

경우에 따라, 스트랜드 펠릿화 방법에서 선택적인 중간 단계는 상기 스트랜드를 사출 성형기에 공급하는 건조기에서 최종 용도에 목적하는 것보다 낮은 정도로 부분 응력 결정화시킴을 포함하며, 따라서 본 발명에 개시된 유체 하 결정화 공정은 허용 가능한 결정화된 펠릿을 제조하는데 필요하다. 상기 스트랜드를 냉각 단계 전에  $T_g$ 보다 단지 약간 더 높은 온도에서 임의로 단축 신장시켜 응력 유도된 결정화를 촉진시킬 수 있다. 신장에 의해 생성되는 쇄 정렬은 어느 정도의 결정성을 부여하며 결정화를 상당히 더 높은 속도로 발생하게 한다.

본 발명의 단계 a2)에서, 비결정성 고체 펠릿을 열 결정화가 유도되는 액체 매질 대역의 액체 매질에 도입시킨다. 펠릿이 상기 액체 매질에 도입되는 방법이나 시기에 관계없이, 상기 펠릿은 고체이며, 이는 상기 펠릿이  $\geq 140$  °C 액체 매질 내로 도입될 때, 상기 중합체의 표면 온도 및 바람직하게는 전체 중합체 온도가 상기 중합체의  $T_g$  미만임을 의미한다. 140 °C 이상의 액체 매질 온도에서, 상기 중합체 온도는 물론 상기 액체 매질 온도에 접근할 것이며 주어진 충분한 체류 시간은 상기 액체 매질 온도에 부합할 것이다. 결정화 중의 폴리에스터 중합체의 온도는 상기 중합체가 고체인지 아닌지를 결정하는 인자는 아니다. 따라서, 상기 폴리에스터 중합체는 결정화 중에 140 내지 180 °C의 액체 매질 온도가 가해질 때조차도 고체로서 지칭되나, 단 임의의 지정된 액체 매질 온도에서 상기 액체 매질 내로 도입될 때 적어도 상기 폴리에스터 중합체의 표면 온도는 상기 중합체의  $T_g$  미만이었다. 본 발명의 방법에서, 상기 폴리에스터 중합체는 고체로서 액체 매질에 도입되며 용액으로서 또는 용융된 상태로 상기 액체 매질에 도입되기보다는 고체 상태에서부터 또는 유리로부터 출발하여 결정화된다.

상기 폴리에스터 중합체의  $T_g$ 를 상기 중합체에 하기 시험 조건에 따라 DSC 스캔을 가하여 측정할 수 있다: 약 10 mg의 샘플을 메틀러(Mettler) DSC821에서 20 °C/분의 속도로 25 °C에서 290 °C로 가열한다. 상기 샘플을 290 °C에서 1 분 동안 유지시키고, DSC 노로부터 제거하고 실온의 금속 샘플 트레이에서 급냉시킨다. 일단 상기 기구가 25 °C로 냉각되었으면 (약 6 분), 샘플을 상기 노로 다시 반환하고 20 °C/분의 속도로 25 °C에서 290 °C로 2 차 가열한다.  $T_g$ 를 상기 2 차 가열로부터 측정한다.

고체 펠릿이 결정화 용기로 공급되는 형태는 제한되지 않는다. 결정화 용기에는 유체, 예를 들어 물 중의 고체 펠릿 슬러리가 공급되거나 또는 탈수됐지만 약간 축축한 펠릿이 공급되거나, 또는 탈수되고 건조된 펠릿이 공급될 수 있다. 또한, 펠릿을 결정화 용기에 도입시키는 타이밍도 제한되지 않는다. 상기 탈수되고 건조된 펠릿은  $\geq 140$  °C 액체 매질 내로 도입되기 전에 불활성 분위기 하에서 체계적으로 임의로 저장될 수 있다. 한편으로, 상기 폴리에스터 중합체 펠릿은 폴리에스터 중합체 파편으로부터 유래하거나, 또는 상기 중합체에 최종적으로 본 발명에 개시된 결정화 방법을 가하기 전에 상기 중합체를 미가공 중합체와 임의로 블렌딩된 재생 폴리에스터 중합체로부터 유래할 수 있다.

상기 펠릿은 고체일뿐만 아니라 비결정성이다. 비결정성은, 상기 펠릿이 고체 상태화되거나 또는 건조기 호퍼 내로 도입되기 전에 예비성형물의 제조 또는 임의의 다른 목적하는 용도를 위해 압출기에 공급되는 최종의 목적하는 결정화도보다 낮은 결정화도를 가짐을 의미한다. 전형적으로는, 액체 매질 대역에 공급되는 상기 비결정성 펠릿은 실시예에 개시된 DSC 방법에 의해 측정 시, 15% 이하 또는 10% 이하, 보다 통상적으로는 5% 이하의 결정화도를 가질 것이다. 펠릿의 경우, 구배 관 밀도 방법을 또한 사용하여 결정화도%를 계산할 수 있다. 상기 밀도 방법을 또한 실시예에서 참조한다. 실시예 3의 150 °C 경우에, 제한된 데이터를 상기 두 방법 모두에 의해 시험된 펠릿과 비교한다. 상기 DSC 방법은 피크 아래의 면적을 적분하기 전에 상기 피크에 적용된 기준선의 특성에 민감하다. 상기 밀도 방법은 시험되는 펠릿의 특성에 민감하다.

상기 결정화 용기(들)는 바람직하게는 펠릿이 결정화되는 액체 매질을 수용하는 유입구가 구비되어 있다. 액체 매질의 공급물은 하기 개시하는 바와 같이 액체/고체 탈수 단계로부터 재생된 새로운 공급원, 또는 PET 제조 공정에서의 임의의 다른 공급원, 또는 이 둘의 혼합물로부터 기원할 수 있다. 상기 액체 매질을 예열된 열 교환기에서, 보일러에 의해, 또는 임의의 다른 압력 등급화된 가열 수단에 의해 140 °C의 온도로 가열하고 상기 액체 매질을 액체 상태로 유지시키면서 파이프를 통해 결정화 용기의 유입구에 공급한다. 한편으로, 상기 액체 매질을 그의 통상적인 비등점 미만의 온도로 가온하고, 결정화 용기에 공급하고, 상기 액체 매질 대역 내에서 140 °C 이상의 온도로 가열할 수 있다. 상기 액체 매질의 유속은 비결정성 펠릿이 물에 잠기고 상기 액체 매질 대역을 목적하는 온도에서 유지시키기에 충분해야 하며, 특정한 유속은 액체 매질 대역 부피 및 펠릿 공급 속도에 따라 변할 것이다. 단일의 단독 펠릿은 액체 매질이 전체 펠릿을 둘러쌀 때 상기 액체 매질 중에 잠기는 것으로 간주된다. 벌크한 대규모의 경우, 펠릿은 상기 펠릿의 일부가 임의의 한 시점에서 액체 매질의 표면에 또는 그 위에서 일시적으로 있다 하더라도(와류 환경에서 발생할 수 있음) 상기 펠릿이 결정화 용기로부터 배출되기 전에 상기 펠릿 벌크가 유체 중에 둘러싸이는 경우 잠기는 것으로 간주된다.

물이 적합한 액체 매질이다. 소정의 결정화 조건 하에서 중합체를 실질적으로 해중합하지 않는 다른 매질도 또한 적합하다. 물을 포함한 많은 매질들의 경우, 펠릿의 It.V.는 체류 시간의 증가에 따라 감소하며, It.V. 손실률은 온도 증가 시 증가하는 것으로 이해된다. 따라서, 공정 조건을 조절하여 It.V.의 손실에 대한 결정화 속도가 균형을 이루게 할 수 있다. 그러나, 기준으로서 물을 사용하여, 소정의 공정 조건 세트 하에서 펠릿 It.V. 손실률이 수중에서 동일한 공정 조건 하에 동일한 유형의 펠릿 손실의 2 배 미만인 액체 매질을 선택하는 것이 바람직하다. 특정한 1 차 공정 조건 세트 하에서 액체 매질은 적합할 수 있으나, 2 차 공정 조건 세트 하에서는 동일한 액체 매질이 다른 공정 조건 하의 물에 비해 It.V. 손실이 2 배를 초과할 수 있음이 고려된다. 그럼에도 불구하고, 상기와 같은 액체 매질은 상기 It.V. 손실이 동일한 조건 하의 물의 It.V. 손실의 2 배를 초과하는 경우 외의 임의의 공정 조건 하에서 바람직한 것으로 간주된다.

상기 공정 조건의 조절 이외에, 액체 매질 조성을 전체적으로 상이한 액체 조성으로 바꾸거나 또는 다른 액체들을 사용되는 1 차 액체에 혼합함으로써 변화시킬 수 있다.

최저로 가능한 체류 시간에서 펠릿에 대한 열 전달을 최소화하기 위해 높은 열 용량을 갖는 액체를 사용하는 것이 또한 바람직하다. 장치 비용을 더욱 낮추기 위해서는 낮은 증기압을 갖는 액체가 또한 바람직하며, 따라서 보다 낮은 압력 등급을 갖는 용기를 사용할 수 있다. 그러나, 액체의 선택에서 고려되는 중요하면서도 때때로 최우선적인 인자는 상기 액체를 상기 펠릿으로부터 분리시키는 용이성, 액체를 상기 펠릿의 내부로부터 휘발시키는 용이성, 및 취급, 가열 및 분리된 액체를 결정화 용기로 다시 재순환시키는 것과 관련된 비용이다.

상기 공정에 사용하기에 적합한 액체의 예로는 물; 폴리알킬렌 글리콜, 예를 들어 다이에틸렌 글리콜 및 트라이에틸렌 글리콜; 및 알콜이 있다. 하기에 추가로 논의되는 용기 압력 및 온도에 대해 수행될 수 있는 연속적인 공정 조절 이외에, 체류 시간, 결정화도 및 에너지 효율을 또한 가열 매질의 최적의 선택에 의해 조절할 수 있다. 물의 열 용량, 1 cal/g/°C이 매력적이며 물이 펠릿으로부터 분리되고 휘발되는 용이성이 탁월하다. 물의 증기압은 실온에서 약 24 토르, 100 °C에서 760 토르, 140 °C에서 2706 토르, 및 180 °C에서 7505 토르이다.

폴리알킬렌 글리콜, 예를 들어 다이에틸렌 글리콜 및 트라이에틸렌 글리콜은 물보다 낮은 증기압을 갖는다. 폴리알킬렌 글리콜의 액체 매질의 온도를 동일한 압력에서 물보다 높게 고정시켜 상기 액체 매질 중에서의 펠릿의 체류 시간을 감소시키거나 또는 물의 가열에 사용되는 동일한 온도에서 상기 액체 매질 대역 내부의 압력을 감소시킬 수 있다. 상기 펠릿으로부터 글리콜의 탈휘발화는 그의 보다 낮은 증기압으로 인해, 물보다 더 에너지 집약적이다. 그러나, 물과 글리콜 모두 적합하며 액체 매질로서 사용하기에 바람직한 액체이다.

경우에 따라, 물과, 액체 매질의 증기압을 하락시키는 다른 액체와의 혼합물을 사용할 수 있다. 예를 들어 물을 다른 글리콜과, 액체 매질 대역에서 작동 조건 하에 물에 대한 상기 글리콜의 용해도를 초과하지 않는 양으로 혼합할 수 있다. 과잉의 액체를 수 세척에 의해 펠릿으로부터 제거할 수 있도록 수 용해성인 액체를 사용하는 것이 바람직하다.

결정화 용기 중의 액체 매질 대역은 펠릿이 결정화를 유도하기에 유효한 조건 하에서 액체 매질 중에 잠기는 공동(cavity)이며, 유입구, 배출 튜브, 펌프, 탐침, 계량 장치, 열 교환기 및 다른 관련 장치들을 포함하지 않는다. 액체 매질 대역에서 액체 매질의 온도는 140 °C 이상에 달한다. 상기 대역의 높이 및 폭 전체를 통해 온도 구배가 존재할 수 있음을 고려하여, 상기 액체 매질 대역 중의 액체 매질의 온도는 상기 액체 매질 중의 임의의 지점 또는 단에서 140 °C에 달하는 경우 140 °C인 것으로 간주된다. 그러나, 상기 액체 매질의 온도를 상기 액체 매질 대역의 최장 축에서, 및 가장 바람직하게는 상기 액체 매질 대역의 내부 및 상기로부터의 액체 매질의 유입구 및 배출구 모두에서 상기 대역의 전체 50% 이상, 보다 바람직하게는 전체 75%를 140 °C에서 유지시키는 것이 바람직하다. 상기 온도를 임의의 통상적인 기법, 예를 들어 액체 매질 대역 중의 액체와 접촉하는 열 탐침에 의해 측정할 수 있다. 상기 액체 매질의 온도는 140 °C를 초과하여 보다 급속하게 결정화시키고 약 200 °C에 달할 수 있으며, 이를 초과하여서는 실제적인 결정화 속도의 추가적인 현저한 증가가 없거나, 또는 가수분해 속도가 허용 가능하지 않게 되거나, 또는 이들 모두가 발생한다. 본 발명의 실시에서, 가장 통상적으로 사용되는 온도는 140 내지 180 °C일 것이다.

액체 매질 대역 내의 압력을 상기 액체 매질이 비등하는 것을 방지하고 펠릿을 최적의 열전달 및 감소된 체류 시간을 위해 액체 매질 중에 잠겨있게 하는데 사용되는 반응 온도에서 상기 액체 매질의 증기압 이상으로 유지시킨다. 액체의 증기압은 통상적으로 액체 및 증기가 동적으로 평형일 때 상기 액체의 증기에 의해 발휘되는 압력으로부터 실험적으로 측정된다. 그러나, 실제 실시에서 액체 매질 대역 중의 액체 및 증기는 당해 분야의 숙련자들에게 널리 공지된 시스템, 예를 들어 압력 차등적인 교차 배관, 밸브, 웨어(weir) 등 및 불균일한 가열의 동요로부터의 압력 변화로 인해 상기 유체 중의 임의의 단일 시점이나 위치에서 평형이지 않을 수 있다. 그 결과, 폐쇄된 시스템에서 액체 매질이 동적인 평형으로 비등하지 않도록 하는데 필요한 정적인 압력에 비해 동일한 액체 매질이 비등하지 않도록 하기 위해서 상기 액체에 대해 작은 정적 압력이 필요할 수 있다. 따라서, 상기 액체 매질 대역 내의 압력은 또한 액체 매질이 비등하지 않는 경우, 상기 액체 매질 대역의 실제 정적 압력이 상기 액체 매질의 동적 증기압을 능가하는데 필요한 이론적인 압력보다 약간 작을 수도 있지만, 상기 액체 매질의 증기압 이상인 것으로 간주된다.

상기 액체 매질 대역 내의 압력이 상기 액체 매질의 증기압보다 높게 유지되는 한, 압력은 편의상 상기 액체 매질의 비등점을 조절하기 위해서 가변적이며 이에 의해 매질이 액체 상 중에 머무를 수 있는 온도를 증가시켜 보다 높은 온도를 사용할 수 있게 하여 결정화 속도를 증가시킨다. 예로서 물을 사용하는 경우, 52 psia에서 그의 비등점은 140 °C이고, 69 psia에서는 150 °C, 115 psia에서는 170 °C, 145 psia에서는 180 °C이다. 따라서, 상기 압력을 물의 비등점을 증가시키기 위해 높이 조절할 수 있으며, 이는 보다 높은 온도의 사용을 허용하고 상기 액체 매질 중에서 펠릿에 필요한 체류 시간을 감소시킬 수 있다. 상기 액체 매질 대역 내의 압력이 임의의 소정의 온도 하에서 상기 액체 매질의 증기압 이상인 요건 이외에, 대부분의 액체에 적합한 압력은 글리콜과 같은 저 증기압 액체의 경우 대기압 이하, 예를 들어 1 psia 내지 펠릿의 최대 결정화 속도에 상응하는 온도 부근의 온도에서 상기 액체 매질이 비등하지 않는 데 필요한 압력의 범위이다. 예를 들어, 대부분의 용도에 적합한 것으로 간주되는 압력은 25 이상, 또는 100 이상, 또는 150 이하, 및 심지어 약 200 psia 이하이다.

상기 액체 매질의 조성 및 온도 및 압력 변수를 조절하는 것 이외에, 체류 시간 및 결정화 정도는 또한 시스템의 에너지 요건에 대해 균형을 이룰 수 있다. 펠릿을 결정화의 유도에 충분한 시간 동안 액체 매질 대역에서 결정화시킨다. 체류 시간은 결정화를 유도하기에 충분한 온도에서 액체 매질 내로 펠릿을 도입하는 시간과 상기 펠릿을 결정화를 촉진하는 조건으로부터 제거하는 시간 사이의 시간 경과로서 정의된다. 결정화가 결정화 용기 밖의 공정 단의 펠릿에서 유도될 수 있음을 인식하여, "체류 시간 1mz"은 액체 매질 대역 내에서 140 °C 이상의 온도에서 펠릿이 액체 매질 내로 도입되는 시간과 상기 펠릿과 물이 서로 분리되는 시간 사이의 시간 경과를 지칭한다. 최소 체류 시간 1mz는 펠릿 중에 결정화를 유도하는데 필요하다. 결정화는 펠릿에서의 최종 결정화 정도가 결정화 용기에 공급 시 비 결정성 펠릿의 초기 결정화 정도보다 클 때 펠릿에서 유도되었다. 최대 체류 시간 1mz는 바람직하게는 짧아 주기 시간을 제한하고, 장치 비용을 감소시키며 It.V. 손실을 최소화한다. 본 발명의 방법에서, 펠릿의 It.V.(중량 평균 분자량과 상관될 수 있다)는 거의 증가하지 않는다. 액체 매질 대역에서 펠릿의 It.V.의 증가를 피해야 하며 본 발명의 방법에서는 발생하지 않는다. 본 발명의 방법에서, 상기 펠릿은 액체 매질 대역 내로 도입되기 전의 초기 It.V.에 비해 결정화 후에 통계학적으로 의미 있는 It.V. 증가를 경험하지 않으며 동일하거나 보다 낮은 It.V.를 갖는다.

10 분 이하의 체류 시간 1mz가 액체 매질로부터 분리 직후 취한 펠릿으로부터 20% 이상, 또는 25% 이상, 30% 이상, 및 심지어 40% 이하의 펠릿 중의 최종 결정화도를 획득하는데 적합하다. 대부분의 용도에 대해서, 25% 내지 45% 범위의 결정화도가 적합하다. 체류 시간은 결정화 온도 및 중합체가 결정화하는 속도에 따라 심지어 0 분 내지 8 분 정도로 낮을 수 있다. 140 내지 180 °C 범위의 온도에서, 25% 이상 및 심지어 30% 이상의 결정화도를 획득하기 위한 결정화 시간은 0 분 내지 약 4 분의 범위이다. 1 시간 이하의 체류 시간이 또한 적합한 액체 매질 및 반응 조건과 함께 본 발명의 실시에 적합할 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 액체 매질에서 140 °C의 온도에서 처리하기 전에 펠릿의 결정화도는 10% 이하, 보다 바람직하게는 약 5% 이하이다.

평균 결정화도는 특정한 용도에 바람직한 것이며 달리 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 본 발명의 방법은 열 결정화 전의 비결정성 출발 펠릿의 결정화도에 비해 25% 이상의 결정화도로 빠르게 결정화하거나 또는 20 퍼센트 포인트 이상의 결정화도 증가를 획득할 수 있다. 결정화의 유도가 주로 펠릿이 고체 상태화 또는 건조 단계 중에 점착하는 것을 방지하기 위한 것이고 어쨌든 일단 펠릿이 사출 성형되면 결정이 파괴됨을 명심하면, 단지 점착을 방지하기에 충분한 양의 결정만이 필요하다. 바람직한 실시태양에서, 상기 펠릿은 그의 It.V.가 이미 예비성형물로 사출 성형되고 이어서 적합한 물성을 갖는 투명한 병으로 취입 성형되기에 충분히 높기 때문에 고체 상태화되지 않는다. 따라서, 결정화도는 단지 펠릿이 건조기에서 함께 점착하는 것을 방지하고 건조 온도의 증가에 의해 사출 성형 전에 상기 펠릿 중의 액체를 탈휘발시키는데 필요한 시간의 크기를 감소시키는데 필요한 만큼만 높을 필요가 있다.

본 발명의 보다 바람직한 실시태양에서, 결정화를 액체 매질 대역에서 기계적으로 유발되는 회전 교반의 부재 하에서 수행한다. 수평의 액체 충전된, 회전 패들 교반식 용기가 펠릿이 결정화 중에 응집되는 것을 방지하는데 필요한 운동을 제공하는 것으로 공지되어 있다. 그러나, 상기 실시태양에서, 또한 응집을 피하면서 결정화 중에 기계적으로 유발되는 회전 교반을 피함으로써 자본 및 공정 비용을 감소시킨다. 이는 펠릿을 액체가 충전되거나 거의 충전된 비 수평으로 배향된 액체 매질 대역 내로 공급하고 상기 펠릿에 상기 펠릿의 흐름에 역류인 유체의 상승에 의해 부력 및 필요한 체류 시간을 제공하면서 상기 펠릿을 상기 용기의 기부를 향해 유체를 통해 침전되게 함으로써 및/또는 상기 펠릿과 액체 매질 간의 밀도 차이로 조절함으로써 성취될 수 있다. 상기 실시태양을 하기에 추가로 상세히 설명한다.

유체는 탁월한 윤활 매질이며, 액체 매질 대역의 일부 영역들에서 유체의 역류 상승의 난류 및 임의로 유체 배출 노즐 부근의 액체 매질 대역의 다른 영역들 중의 층류를 통해 펠릿을 교반시킴으로써, 상기 펠릿이 응집되는 경향을 감소시키거나 또는 대체로 피한다. 산발적이거나 약간의 응집이 액체 매질 대역에서 발생할 수 있지만, 펠릿 응집의 빈도나 회수는 탈수 장치(예를 들어 회전 밸브)로부터 방출되는 펠릿이 예비성형물의 제조를 위해 용융 압출기에 부착된 건조기 호퍼 내로 도입될 준비가 된 분리된 펠릿이 되도록 상기 장치의 작동을 방해하지 않는다. 한편으로, 펠릿을 수평으로 또는 비 수평으로 배향된 파이프를 통해 연속적으로 유동시킴으로써 기계적으로 유발되는 회전 교반의 부재 하에서 점착을 피할 수 있다. 바람직하게는, 상기 파이프는 기계적으로 회전하는 패들이 없으며, 더욱 바람직하게는 직렬(in-line) 혼합기, 웨어 또는 배플이 없다. 파이프에서, 액체의 흐름은 바람직하게는 펠릿의 흐름과 동일한 방향이다.

단계 b)에서 본 발명의 실시태양의 일부에서, 일단 펠릿이 액체 매질 대역에서 어느 정도 결정화되었거나, 또는 동시에 상기 펠릿이 결정화를 겪고 있다면, 상기 결정화된 펠릿의 적어도 일부는 상기 펠릿이 상기 액체 매질의 증기압 이상의 압력 하에 있는 동안 상기 액체 매질로부터 분리된다. 펠릿의 상기 액체 매질로부터의 분리는 일반적으로는 상기 펠릿이 그의 표면에 또는 그들 사이의 간극 중에 약간의 액체를 남기면서 상기 액체 매질의 벌크로부터 제거되는 분리일 것이다. 상기 펠릿 상의 액체의 나머지는 건조 단계에서 제거될 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에서, 액체 매질을 전부 상기 결정화된 펠릿으로부터 제거해야만 하는 것은 아니다. 더욱이, 본 발명을 다양한 단계들로 개시하지만, 단계 a2) 및 b)는 별도의 단 또는 대역에서, 동시에, 배치 식으로, 연속적으로 또는 상기 중 임의의 조합으로 일어날 수 있음을 이해해야 한다. 펠릿을 액체 매질 대역 중에 존재하는 액체 매질로부터 연속적으로 분리시키는 것이 바람직하며, 또한 상기 펠릿이 상기 액체 매질로부터 연속적으로 분리되는 동안, 상기 펠릿에 대한 압력이 상기 액체 매질의 증기압 이상일 때 상기 액체 매질을 상기 액체 매질 대역으로부터 동시에 제거하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 더욱 바람직한 실시태양은 도 32의 예시 및 그의 설명에 의해 보다 상세히 개시된다.

펠릿으로부터의 액체의 분리를 상기 펠릿이 대기압보다 큰 압력 하에 있을 때, 또는 액체 매질이 1 대기압 이하의 증기압을 갖고, 이어서 상기 펠릿을 상기 액체 매질의 증기압 이상에서 상기 액체 매질로부터 분리시키는 경우에 수행할 수 있다. 그러나, 최소한, 상기 액체 매질은 상기 매질이 그의 증기압 이상의 압력 하에 있는 동안 상기 펠릿으로부터 분리될 것이다. 상기 분리 수단은 제한되지 않으며 펠릿을 액체 매질로부터 분리할 것인지, 액체 매질을 펠릿으로부터 분리할 것인지, 혹은 이 둘 다인지에 관계없이 수행할 수 있음을 또한 이해해야 한다. 따라서, 본 발명의 설명에서 분리가 언급될 때마다 각 활동 중 어느 하나 또는 이 둘의 조합이 고려된다.

펠릿을 액체 매질로부터 분리시키는 경우(편의상 임의의 액체 매질의 사용을 포함하는 "탈수" 단계로서 지칭된다) 펠릿이 상기 액체 매질의 증기압 이상 또는 대기압 이상의 압력 하에 있는 동안, 분리 직전의 상기 펠릿과 액체 매질의 슬러리에 대한 헤드 압력은 상기 액체 매질의 증기압 이상이거나, 또는 대기압 실시태양의 경우에, 주변 압력 이상, 약 1 대기압이며, 펠릿이 분리 공정을 겪은 직후 또는 액체 매질 대역으로부터 제거된 직후의 펠릿 또는 액체 매질에 대한 압력과 무관하다. 상기 펠릿에 대한 압력은 대략 분리되는 펠릿 주변의 액체 매질에 대한 압력과 동일한 압력으로 간주한다. 따라서, 액체의 증기압 이상의 압력 하에서 펠릿을 분리시키는 것은 액체 매질 압력 전체를 상기 펠릿의 분리 전에 그의 증기압 미만으로

떨어뜨리는 것과 구별될 수 있는데, 그 이유는 상기의 경우 분리된 모든 펠릿이 액체 매질의 증기압 미만의 압력 하에 있기 때문이다. 분리를 수행하기 위한 기계적 수단 전체의 압력 강하가 고려되나, 단 상기 펠릿 덩어리는 기계적인 분리 장치에 들어가기 전에 액체 매질의 증기압 이상의 증기압 하에 있다.

따라서, 본 발명의 단계 b)에서 펠릿으로부터 액체 매질을 분리하는 공정에서, 상기 펠릿을 상기 액체 매질에 대한 압력 강하 없이 탈수시키거나 또는 상기 펠릿을 상기 액체 매질 및 펠릿에 대한 압력 강하 없이 탈수시키고/시키거나 상기 액체 매질 및/또는 펠릿에, 대기압까지 떨어진 상기 탈수 단계 동안 또는 그 후의 갑작스럽고 즉각적인 압력 강하가 가해지거나, 또는 상기 액체 매질 및/또는 펠릿에 대기압 이상의 압력까지 떨어진 탈수 단계 동안 또는 그 후의 갑작스런 압력 강하가 가해지거나, 또는 상기 액체 매질 및/또는 펠릿에 탈수 도중 및 탈수 후의 점진적이거나 연속적인 압력 강하가 가해질 수 있으며, 이들 각각의 경우, 상기 슬러리에 상기 액체 매질 대역 압력과 대략 동일한 압력 또는 대기압 이상의 압력 또는 대기압 내지 탈수 압력 또는 그 이상의 압력으로부터 출발하는 탈수 단계가 가해질 수 있다. 그러나, 각각의 경우에 상기 펠릿 슬러리에 대한 압력은 탈수 직전의 액체 매질의 증기압 이상이다.

상기 탈수 단계는 액체 매질 대역에서 일어나거나, 또는 펠릿과 액체의 슬러리가 상기 액체 매질 대역으로부터 배출되어 상기 펠릿을 경우에 따라, 예를 들어 물이 액체 매질로서 사용되는 경우 가압 하에서 상기 액체로부터 분리시키는 장치로 운반될 수 있다. 상기 액체 매질을 감압시키는 경우, 상기 탈수 장치 전체의 온도, 헤드 압력, 및 압력 강하를 바람직하게는 플래싱으로 인한 액체 매질의 손실을 최소화하고 이에 의해 에너지 손실 및/또는 값비싼 응축기의 추가가 없도록 정해야 한다. 결정화의 완료 후 및 탈수 전에 상기 슬러리의 체류 시간을 감소시키기 위해서 상기 액체 매질 대역 압력에 가까운 압력으로부터 출발하여 탈수시키는 것이 또한 바람직하다. 단계 b)에서 탈수 전의 상기 슬러리에 대한 압력은 상기 액체 매질의 증기압 이상인 반면, 목적하는 경우 탈수 전의 상기 슬러리에 대한 압력은 주기 시간을 감소시키고 냉각 장치의 사용을 피하고/피하거나 플래싱으로 인한 액체 매질 일부의 손실을 피하기 위해서 상기 액체 매질 대역 중의 압력의 70% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상, 가장 바람직하게는 90% 이상이다.

탈수는 펠릿을 결정화 액체 매질 대역으로부터 배출시키기 전 또는 후에 일어날 수 있다. 예를 들어, 상기 슬러리를 액체 매질 대역으로부터 배출시키고, 임의로 냉각시키고/시키거나 감압시킬 수 있으나, 단 1 대기압을 초과하는 압력을 유지시키고, 이어서 탈수를 가한다. 때때로 단순히 주변 조건에 노출된 파이프를 통한 흐름에 의해 상기 펠릿을 냉각되게 할 수 있다. 한편으로, 상기 슬러리를 먼저 액체 매질 대역에서 탈수시킨 다음, 개별적인 펠릿 스트림과 액체 매질을 액체 매질 대역으로부터 배출시킬 수 있다. 상기 슬러리를 액체 매질 대역의 압력과 대략 동일한 압력 하에서 탈수시키는 것이 가장 바람직하기 때문에, 상기 실시태양에서 먼저 결정화시키고, 슬러리를 액체 매질 대역으로부터 배출시키고, 상기 슬러리를 대략 동일한 압력 및 온도 하에서 두 번째 단계로 탈수시키거나, 또는 상기 슬러리를 액체 매질 대역에서 탈수시키고 펠릿을 액체 매질 대역으로부터 배출시키는 것이 보다 효율적이다. 이러한 방식으로 결정화 완료 후 액체 매질 중의 펠릿의 체류 시간이 거의 제거되며 상기 옵션들도 또한 덜 자본 집약적이다.

탈수 전의 액체 매질 및 펠릿(슬러리)에 대한 정확한 출발 정적 압력은 온도, 자본 문제, 및 다른 인자들에 따른다. 그러나, 탈수 중에 또는 탈수 후에, 펠릿에 대한 압력 강하 디자인은 또한 상기 펠릿이 급속 감압 시 그의 구조 완전성을 유지하기에 충분히 다공성이고/이거나 강성이도록 상기 펠릿의 중합체 성질에 따라 변할 것이다. 숙련자들은 일부 폴리에스터 중합체, 예를 들어 폴리에틸렌 나프탈레이트가 물을 빠르게 흡수하거나 또는 펠릿 구조 중에 포함된 물의 빠른 방출을 허용하지 않거나, 또는 이 둘을 모두 수행하고, 따라서 신속한 감압으로 팝콘 양상(popcorn)이나 다른 기형물들을 생성시킴을 이해한다. 따라서, 상기 공정을 펠릿을 변형시키는 상기 펠릿에 대한 압력 강하를 피하도록 디자인한다.

사용되는 결정화 용기의 형태는 상기가 액체 매질 대역에서 발생된 증기압에 대해 등급화된 압력 및 온도인 한은 제한되지 않는다. 상기 결정화 용기를 배치식 또는 연속 공정, 바람직하게는 연속 공정을 위해 디자인한다. 상기 결정화 용기는 파이프 또는 탱크 또는 컬럼일 수 있으며, 임의의 목적하는 방향으로 배향시킬 수 있다.

하나의 실시태양에서, 상기 결정화 용기는 펠릿화기, 바람직하게는 유체 하 펠릿화기(여기에는 적합한 크기를 갖고 적합하게 배향된 파이프가 연결된다)를 둘러싸는 하우징을 포함할 수 있다. 이 실시태양에서, 용융된 폴리에스터 중합체를 다이에 통과시키고, 상기 폴리에스터 중합체를 절단하고, 상기 폴리에스터 중합체가 상기 다이를 통과하는 시간과 상기 중합체가 액체 매질 내로 도입되는 시간 사이에, 적어도 상기 폴리에스터 중합체의 표면을 상기 중합체의  $T_g$  미만으로 냉각시켜 상기 용융된 폴리에스터 중합체를 고체로 전환시킨 다음, 상기 고체 펠릿을 액체 매질 내로 도입시킴으로써 상기 용융된 폴리에스터 중합체를 고체 펠릿으로 전환시킨다. 상기 액체 매질 및 임의로, 그러나 바람직하게는 상기 펠릿화기는 폴리에스터 중합체를 절단하는 동안 또는 절단한 잠시 후에 펠릿이  $\geq 140^\circ\text{C}$  액체 매질 내로 도입되도록 하우징 중에 함유된다. 예를 들어, 상기 폴리에스터 중합체가 유체 하에서 절단됨에 따라, 생성되는 펠릿은 상기 액체 매질과 즉시 접촉한다. 한편으로, 상기 폴리에스터 중합체를 펠릿화기에 의해 절단하며, 상기 중합체가 절단됨에 따라, 생성되는 펠릿은 일정 거리로

상기 액체 매질 내로 떨어진다. 어느 경우이나, 상기 폴리에스터 중합체의 온도는 상기 폴리에스터 중합체를 액체 매질 내로 도입시키기 전 및 바람직하게는 상기 폴리에스터 중합체를 절단하기 전에, 적어도 상기 중합체의 표면상에서 상기 중합체의  $T_g$  미만이어서 절단 블레이드 및 기어가 막히거나 또는 상기 중합체가 절단 면상에 응집되는 것을 피한다. 유체 하 절단 방법에서, 냉각 액체(90 °C 미만)의 흐름을 다이 플레이트 면 및/또는 절단 블레이드에 대해 상기 하우징 내로 임의로 도입시켜 적어도 상기 다이 오리피스를 나오는 상기 용융된 폴리에스터 스트랜드의 표면을 급속히 냉각시킬 수 있다. 이러한 방식으로, 상기 용융된 폴리에스터 중합체가 상기 다이 플레이트 및/또는 절단 블레이드 및 기어 상에서 응집하는 경향이 감소된다. 이어서 생성되는 펠릿이 결정화를 유발하기에 불충분한 냉각 액체 매질의 대역과 접촉하거나 또는 상기 대역 내로 떨어지는 동안, 상기 하우징은 또한 저온 대역과 고온 대역 간의 어떠한 물리적 차단층 없이  $\geq 140$  °C 유체의 고온 대역을 함유할 수 있다.

유체 하 절단기(underfluid cutter)의 사용과 무관하게, 펠릿을 파이프에서 결정화시키는 실시태양을 또한 제공한다. 유체 하 절단기를 사용하는 경우, 액체 매질은 유리하게는 상기 펠릿을, 절단기로부터 상기 펠릿을 목적하는 결정화 정도로 결정화시키는데 필요한 체류 시간을 상기 펠릿에 부여하기에 충분한 길이 및 직경의 크기를 갖는 파이프 내로 배향시키는 흐름에 의해 순환한다. 한편으로, 상기 파이프는 목적하는 결정화 정도를 제공하기에 불충분하게 크기일 수 있는데 그 이유는 상기 파이프는 단지 결정화 탱크 또는 컬럼에 공급하는 도관으로서만 작용하거나, 또는 단지 펠릿을 부분적으로 결정화시키고 이어서 결정화 탱크 또는 컬럼에 공급하여 목적하는 정도의 결정화를 완료하는 작용을 할 수 있기 때문이다.

어쨌든, 유체 하 절단기의 사용과 무관하게, 고체 펠릿을 파이프에서 결정화시킴으로써 값비싼 압력 등급화된 결정화 탱크의 사용을 피할 수 있다. 액체 매질 중의 고체 펠릿을 15:1 이상의 중형비 L/D를 갖는 파이프를 통해 유동시킴으로써 상기 고체 펠릿을 파이프에서 결정화시킬 수 있으며, 이때 상기 고체 펠릿은 폴리에스터 중합체의  $T_g$  보다 큰 액체 매질 온도에서 상기 파이프에서 결정화된다. 파이프는 15:1 초과, 바람직하게는 25:1 초과, 보다 바람직하게는 50:1 초과 길이 대 직경의 중형비를 갖는다는 점에서 통상적인 용기와 구별될 수 있다. 상기 파이프의 길이는 커플링, 엘보우, u-턴, 밴드 등에 의해 결합된 일련의 파이프를 포함하여 15:1 이상의 중형비를 갖는다. 파이프 디자인에서, 액체 매질 온도는 적당하게는 약 90 °C 이상이다. 그러나, 바람직한 실시태양에서, 상기 펠릿을 1 대기압에서 측정된 액체 매질의 비등점을 초과하는 액체 매질 온도에서 상기 파이프에서 결정화시킨다. 상기 비등점은 물론 상기 액체 매질 조성에 따라 변할 것이다. 어떠한 액체 매질 조성을 사용하더라도, 상기 파이프를 상기 액체 매질의 증기압 이상으로 가압하는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 실시태양에서, 상기 펠릿을 상기 파이프에서 140 °C 이상의 액체 매질 온도에서 결정화시킨다.

본 발명의 방법에 사용된 파이프를 결정화가 일어나는 액체 매질 대역이 되도록 디자인한다. 상기 파이프를 부분적이거나 불완전한 결정화를 제공하거나 또는 결정화를 마무리하도록 디자인할 수 있지만, 펠릿에 목적하는 결정화도를 부여하기 위한 주 수단으로서 사용하는 것이 바람직하다. 이는, 바람직한 실시태양에서, 15% 이하, 더욱 바람직하게는 10% 이하, 가장 바람직하게는 5% 이하의 결정화 정도를 갖는 고체 펠릿을 상기 파이프에 도입시킨다. 펠릿의 결정화도를, 상기 펠릿을 폴리에스터 중합체 펠릿의  $T_g$ 를 초과하는 파이프 중의 액체 매질 온도로 도입시키는 시점에서 측정할 수 있다.

상기 펠릿을 30% 이상, 보다 바람직하게는 35% 이상, 가장 바람직하게는 40% 이상의 결정화도로 결정화시키는 것이 바람직하다. 상기 파이프에서 상기 펠릿의 체류 시간은 목적하는 결정화도를 제공하기에 충분하다. 본 발명의 방법에서, 펠릿을 15 분 이하 또는 10 분 이하, 심지어 7 분 이하의 체류 시간에서 25% 이상 결정화시킬 수 있다. 하나의 실시태양에서, 상기 펠릿을 파이프 중에서 10% 이하 및 심지어 5% 이하의 결정화도를 갖는 고체 펠릿으로 출발하여 10 이내에 30% 이상의 결정화도로 결정화시킨다.

배관을 결정화 용기로서 사용함으로써, 심지어 수평으로 또는 비 수평으로 배향된 파이프를 통한 펠릿의 연속적인 흐름을 증가시킴으로써 기계적으로 유발되는 회전 교반의 부재 하에서조차도 점착을 피할 수 있다. 상기 나타낸 바와 같이, 상기 파이프에는 바람직하게는 기계적으로 회전하는 패들이 없으며, 보다 바람직하게는 직렬 혼합기, 웨어 또는 베플이 없고, 상기 액체 매질의 흐름은 바람직하게는 상기 펠릿의 흐름과 동일한 방향이다. 상기 파이프를 액체 매질과 펠릿의 슬러리로 충전시킬 수 있다. 한편으로, 상기 파이프를 증기, 액체 매질 및 펠릿으로 충전시킬 수 있다.

파이프를 사용하는 대신에 또는 파이프를 결정화 용기로서 사용하는 것 이외에, 상기 펠릿을 탱크 또는 컬럼에서 결정화시킬 수 있다. 결정화 용기의 실시태양들 중 하나를 예시하기 위한 하나의 예로서 도 32를 참조로, 결정화를 액체 매질 대역 1A(여기에서 펠릿은 공동을 따라서 아래쪽으로 이동한다) 내에 수직으로 배향된 원통형 컬럼(1)(편의상 또한 "용기"라 칭한다)에서 수행할 수 있다. 상기 액체 매질은 주로 유입구(2A)를 통해 공급되며 바람직하게는 임의의 분배 수단(2), 예를 들어 고리, 파이프, 파이프 트리, 또는 상기 용기의 주변 부근의 일련의 노즐에 의해 분배된다. 용기에서 물의 상승을 제공하는데 사용되는 특정 디자인 및 장치는 제한되지 않는다. 액체 매질을 바람직하게는 상기 용기의 기부 부근에서 공급하며, 이는 상기 용기를 통해, 떨어지는 펠릿 방향에 역류로 상승한다. 상기 액체 매질 대역을 폴리에스터 중에 존재하는 액

체 또는 부산물, 예를 들어 아세트알데하이드, 상기 용기로 공급되는 불활성 기체, 펌프, 압축기, 수압 헤드, 또는 이들 중 임의의 조합으로부터 발생하는 증기에 의해 가압시킨다. 상기 액체 매질 대역 내의 압력은 상기 액체 매질의 증기압 이상이다. 예를 들어, 상기 액체 매질 대역 내의 압력은 14 psia 내지 200 psia이고, 보다 전형적으로는 물을 액체 매질로서 사용하는 경우에, 52 psia 내지 145 psia이다. 상기 액체 매질을 액체 매질 대역 1A 내와 동일한 압력에서 상기 액체 매질 대역에 가한다.

상기 용기를 액체 매질 및 펠릿으로 우세하게 충전시키며, 액체 수준(26)은 상기 용기의 상부 또는 그 부근이다. 각각의 펠릿은 상기 액체 매질을 통해 널리 공지된 스톱스 관계로부터 대략적으로 계산될 수 있는 속도로 낙하한다. 정치 속도(액체에 대한 펠릿의 하강 속도)는 상기 펠릿(크기, 밀도, 형상) 및 액체(밀도, 점도)의 물성의 함수이다. 상기 상승 액체 속도를 조절함으로써, 상기 용기에 대한 펠릿의 하강 속도를 조절할 수 있다.

펠릿을 통상적인 고체 또는 고체-액체 취급 장치(3), 예를 들어 회전 밸브에 의해 상기 용기의 상부에서 가한다. 상기 펠릿을 공급 유입구(2)를 통해 순수하거나 또는 상기 용기 내로 펌핑되는 것과 동일하거나 상이한 유형의 액체 매질 중의 슬러리로서 가할 수 있다. 펠릿을 거의 액체-충전된 용기의 상부에 가하는 속도는 하나의 펠릿의 또 다른 펠릿에 대한 근접도를 결정한다. 상기 펠릿의 근접도, 또는 액체에 대한 펠릿의 부피 분획은 하나의 펠릿이 또 다른 펠릿에 접촉될 확률에 영향을 미칠 것이다. 상기 펠릿을 상기가 다른 펠릿들과 최소로 접촉하면서 액체 매질을 통해 자유 낙하하는 방식으로 공급해야 한다. 따라서, 펠릿의 적합한 부피 분획은 50% 미만이다. 목적하는 결정화 시간 및 정치 속도는 필요한 용기의 높이를 결정할 것이다.

상기 용기 중의 흐름의 유형을 제한하지 않지만, 상기 액체는 상기 용기를 통해 대략적인 플러그 흐름, 즉 상기 용기의 횡단면을 가로질러 균일한 상승 속도로 상향 이동해야 한다. 난류가 허용되지만, 대규모의 수직 순환 패턴은 피해야 한다. 원활한 상승 흐름의 목표를 성취하기 위해서, 상기 용기 중에 바람개비 또는 배플(4)을 사용할 수 있지만, 이들은 낙하하는 펠릿의 하향 이동을 방해하지 않아야 한다. 상기와 같은 내부 구조의 예는 예시된 바와 같이 수직이거나, 경사지거나 또는 포개진 환상 고리(4)이다. 액체를 상기 결정화 용기의 상이한 섹션들에서 상이한 표면 속도를 획득하기 위해서 여러 지점(5,6)에서 상기 결정화 용기에 도입시킬 수 있다. 액체 분배를 밸브(17)에 의해서 또는 공급 파이프 및 노즐을 통한 압력 강하에 의해서 조절할 수 있다.

상기 용기의 기부에 상대적으로 느린 상승 액체 속도를 갖는 정치 섹션(7)이 있어 상기 결정화 용기로부터 제거되는 고 농도의 펠릿이 생성될 것이다. 상기 용기 중에서 유지되는 펠릿의 수준 및 상승 액체 속도를 상기 결정화 용기로부터 배출되는 펠릿의 부피 분획이 상기 결정화 용기의 상부 또는 액체 매질의 표면 부근의 상기 펠릿의 부피 분획보다 더 크도록 조절한다. 펠릿을 상기 결정화 용기의 기부를 향해 정치되게 함으로써, 상기 펠릿의 부피 분획을 바람직하게는 50%보다 더 크게 증가시켜 배출되는 과잉 액체를 최소화한다. 간극 중에 액체를 갖는 결정화된 펠릿을 회전 밸브(25)에 의해 또는 차례로 개방되고 폐쇄되는 이중 나이프-게이트 밸브 세트에 의해 상기 용기로부터 제거한다. 상기 실시태양은 단계 d)의 펠릿을 상기 펠릿이 액체 매질의 증기압과 같거나 이보다 큰 압력 하에 있는 동안 연속적인 방식으로 액체 매질로부터 제거하는 상술한 바람직한 방법 실시태양을 예시한다. 상기 방법은 상기 액체 매질의 벌크를 배출 파이프(8)을 통해 시작하여 분배 고리(2) 및/또는 (5)까지로 그림으로 예시되는 가압된 주기 고리를 통해 재순환시킴으로써 보다 효율적으로 되기 때문에, 상기 펠릿과 함께 최소량의 과잉 액체를 제거하는 것이 바람직하다. 상기 간극 액체 매질은 일단 상기 결정화 용기로부터 배출되었으면, 통상적인 고체/액체 분리 장치에 의해 펠릿으로부터 분리되어야 한다. 바람직하게는, 기체를 상기 간극 공간에 가하여 상기 간극으로부터 과잉의 액체뿐만 아니라 표면 수분을 제거한다. 이러한 방법은 앞서 단계 d)에 개시된 바와 같다. 임의의 여러 유형의 공지된 고체-액체 분리 장치, 예를 들어 건조기, 체 또는 조질 메쉬 필터가 상기 목적을 성취할 수 있다.

액체 매질이 상기 용기의 상부에 도달한 후에, 상기를 라인(18)을 통해 액체 매질을 공급하는 펌프(19)에 의해 가압된 순환 고리 내로 순환시켜 상기 용기에 재순환된 액체 매질을 공급할 수 있다. 상기 액체 매질 대역으로부터의 액체 매질의 연속적인 제거는, 펠릿을 예를 들어 회전 밸브 또는 이중 나이프-게이트 밸브를 통해 결정화 용기의 정치 섹션의 기부에서 액체 매질로부터 동시적이고 연속적으로 분리시키면서 상기에 의해 액체 매질을 상기 펠릿으로부터 연속적으로 제거할 수 있다는 상기 언급한 보다 바람직한 실시태양을 예시한다. 더욱이, 상기 펠릿의 압력은 상기 펠릿의 제거와 동시에 액체 매질의 증기압 이상이다.

용기로부터 가압된 재순환 고리 내로 액체 매질을 배출하는 지점은 상기 용기로의 액체 매질의 공급 위에 위치한다. 그러나, 상기 배출 지점 위에서 액체 매질의 상승 흐름은 실질적으로 감소하기 때문에, 상기 배출 지점을 바람직하게는 상승 액체 흐름 속도를 더 이상 원하지 않는 지점 위에 위치시킨다. 상기 용기의 크기를 최소화하고 상기 액체 매질 대역 전체를

통한 상승 흐름을 유지시키기 위해서, 배출구는 바람직하게는 상기가 용기의 액체 매질 공급 유입구에 대한 것보다 슬러리 공급 유입구(3)에 더 가깝게 있다. 상기 액체 매질 배출구 지점을 바람직하게는 출구 파이프(8)를 통해 상기 용기의 상부 부근, 예를 들어 용기 높이의 상부 25% 이하, 또는 심지어 용기 높이의 상부 15% 이내에 위치시킨다.

펠릿이 배출구 파이프(8) 내로 운반되는 것을 방지하기 위해서, 하기 디자인들 중 하나 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 용기 치수, 내부 디자인 및/또는 액체 유속을 출구 영역(9) 중의 액체 매질 상승 속도가 펠릿이 위로 운반되지 않고 출구 파이프(8)를 통해 용기를 나가기에 충분히 낮도록 조절할 수 있다. 펠릿이 없는 액체 매질을 가압된 순환 고리 내로 배출시키는데 바람직한 2 개의 디자인은 용기 중 어디에나 배치되어 펠릿이 액체 스트림과 함께 빠져나가는 것을 방지하는 다공성의 물리적 차단층(10), 및/또는 액체 매질이 고리 아래의 용기의 보다 작은 직경의 주요 부분을 통해서 보다 더 낮은 표면 속도를 갖는 상기 용기의 보다 큰 직경의 고리 영역(11)을 포함한다. 임의로, 펠릿을 유입구(3)로부터, 용기의 상부에서 액체 매질이 순 상승 또는 교차 흐름을 갖지 않는 환상 고리(12)에 의해 생성되고 한정되는 비교적 정제된 풀(28) 내로 공급할 수 있다.

펠릿의 결정화 및 가열 과정 중에, 약간의 기체가 발생할 수 있다. 결정화 용기를 표준 방법에 의해 출구 통풍 파이프(13)를 통해 통풍시켜 목적하는 경우 임의로 발생된 기체를 제거할 수 있다. 압력 조절기를 상기 통풍 파이프에 설치할 수 있다. 액체와 함께 상기 용기를 빠져나가는 기체를 최소화하기 위해서, 액체 배출 파이프(8)는 액체 밀폐 다리(20)를 함유할 수 있다.

액체를 통한 펠릿의 균일한 하강 흐름을 갖기 위해서, 초기 분배기가 요구되며 용기의 횡단면에 대해서 펠릿을 확산시키는데 바람직하다. 이는 펠릿을 물리적 차단층과 접촉시켜 상기 펠릿(14)을 분리 및 확산시키거나, 또는 펠릿의 낙하가 시작된 후에 액체 스트림 중에 유발된 흐름 또는 제트(15)를 통해 성취될 수 있다.

상기 액체의 온도를 액체 유입 또는 배출 액체 스트림 상의 하나 이상의 외부 열 열교환기(16)에 의해 조절하고/하거나 액체 매질을 재킷이 있는 용기에서 가열할 수 있다. 다수의 공급 스트림이 사용되는 경우, 다수의 열 교환기를 사용하여 상이한 온도의 결정화 대역을 생성시킬 수 있다.

상기 용기 중의 액체 수준을 편리하게 조절하고 펌프(19)에 균일한 액체 공급을 제공하기 위해서, 작은 동요(surge) 탱크(21)를 임의로 사용할 수 있다. 결정화 용기(1)로부터의 액체는 파이프(20)를 통해 동요 탱크(21)로 이동한다. 상기 용기 배출 파이프(20)의 크기는 상기 파이프가 작은 압력 강하를 갖고 결정화 용기 액체 수준(26) 및 동요 탱크 액체 수준(27)이 서로 거의 동일한 높이에 있을 만큼 충분히 크다. 동요 탱크 액체 범람 파이프(22)를 사용하여 개시 중에 또는 과잉의 액체가 유입구(3)를 통해 펠릿에 공급되는 경우 액체를 제거할 수 있다. 상기 공정에 대한 액체 구성 공급물은 라인(23)에 의해 유입되며, 상기 라인은 동요 탱크(21) 중의 액체 수준을 조절하는데 사용될 수 있다. 상기 동요 탱크는 라인(24)에 의해 통풍되며, 상기 라인은 질소 블랭킷을 갖거나 또는 상기 결정화 용기를 통풍시키는 라인(13)을 갖는 통상적인 증기 본판에 연결될 수 있다. 상기 용기(1) 중의 압력을 임의의 적합한 위치의 펌프(19) 및 압력 조절기(밸브) 및 압력 감지 수단, 예를 들어 통풍 라인(13) 및 (23)에 의해, 구성 공급 라인(24), 고리 분배기(5) 및 (2)로의 액체 매질 공급을 위한 라인 및 임의의 다른 적합한 위치상에서 상기 용기 내의 액체 매질 높이에 대해 동일하거나 또는 실질적으로 일정한 압력 강하 기울기를 유지시킨다.

통상적인 방법에서, 0.5 내지 약 0.69 It.V. 펠릿을 역류의 공기를 사용하여 2 개의 유동 상에서 결정화시킨 다음, 질소 기체를 사용하여 세 번째 용기에서 어닐링시키고 이어서 결정화 대역에 사용된 것보다 더 높은 온도 및 더 낮은 기체 유속(질소)에서 별도의 용기에 공급하여 상기 펠릿을 고체 상태로 추가 중축합시키고 이에 의해 상기 펠릿의 중량 평균 분자량 및 상응하는 It.V.을 약 0.7 내지 1.15로 증가시키며, 이는 비용이 많이 드는 공정이다. 본 발명의 방법에서는 비용이 많이 드는 고체 상태화 단계를 피하면서 0.7 내지 1.15 범위의 높은 It.V. 펠릿을 결정화시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 하나의 실시태양에서, 단계 a2) 및 b)의 공정은 c) 0.7 내지 1.15 범위의 It.V.를 갖는 결정화된 PET 펠릿을 140 °C의 대역 온도의 건조 대역에서 건조시키고, d) 상기 건조된 펠릿을 고체 상태화하는 단계의 부재 하에서 상기 펠릿을 압출 대역 내로 도입시켜 용융된 PET 중합체를 형성시킴을 또한 포함할 수 있다. 고체 상태화란 결정화 도중 또는 후 및 건조 단계 전에, 펠릿을 용융 압출기 내로 도입시키기 직전에 수행되는 임의의 과정을 의미하며, 이는 고체 상태의 펠릿의 분자량을 증가시킨다.

일단 펠릿을 목적하는 정도로 결정화시켰으면, 용융 압출 및 상기 용융물을 목적하는 형상, 예를 들어 음료수 또는 식품 용기로 연신 취입 성형하거나 시트와 같은 또 다른 형태로 압출시키기에 적합한 예비성형물로 사출 성형하기 위한 기계로 운반한다. 본 발명의 또 다른 실시태양에서, 하기를 포함하는, 연신 취입 성형에 적합한 트레이 또는 병 예비성형물 등의 용기를 제조하는 방법을 제공한다:

- c) 0.7 내지 1.15 범위의 It.V.를 갖는 비 고체 상태 PET 펠릿을 건조 대역에서 40 °C 이상의 대역 온도에서 건조시키고;
- d) 상기 건조된 펠릿을 압출 대역 내로 도입시켜 용융된 PET 중합체를 제조하고;
- e) 압출 용융된 PET 중합체로부터 시트, 스트랜드, 섬유 또는 성형품을 제조한다.

상기 실시태양에서, 압출기 내로 도입시키기 위해 제조되는 펠릿은 고체 상태가 아니지만, 물성이 병 예비성형물 및 트레이의 제조에 적합하기에 충분히 높은 It.V.를 갖는다. 비 고체 상태의 높은 It.V. 펠릿은 건조기에서 140 °C 이상의 높은 온도에서 상기 펠릿이 현저하게 응집되는 것을 방지할 만큼 충분히 결정화되었다.

용융 압출물을 공급하는 건조기가 펠릿의 수분 함량을 감소시키는데 필요하다. 결정화기에서 펠릿을 탈수시킨 후에, 펠릿 상 및 펠릿 중의 다량의 나머지 수분을 상기 펠릿을 건조시킴으로써 축출시킨다. 그러나, 펠릿은 그의 제조사로부터 상기 펠릿을 목적하는 형상을 갖는 금형으로 압출시키는 전환기들에게 선적하는 동안 주변의 수분을 흡수한다. 더욱이, 펠릿 중의 모든 수분이 후 결정화기 건조기에서 축출되는 것은 아니며 따라서 임의의 경우 상기 펠릿을 용융 압출 직전에 건조시킬 필요가 있다. 탈수 후에 건조된 결정화된 펠릿을 용융 압출기에 바로 공급할 수 있으며, 이에 의해 상기 두 건조 단계를 단일 건조 단계로 통합할 수 있음을 고려한다. 그러나 어느 경우든, 압출 전에 펠릿을 140 °C 이상의 온도에서 건조시켜 상기 펠릿 상 및 펠릿 중의 대부분의 수분을 축출시킨다.

펠릿 중의 수분 함량 및 아세트알데하이드 수준을 유효하고 효율적으로 감소시키는 건조기가 용융 압출 직전에 요구된다. 용융 압출 챔버 내로 공급된 펠릿 중 또는 펠릿 상의 수분은 에스터 결합을 가수분해시킴으로써 상기 용융물이 용융 온도에서 상기 용융물의 It.V.를 손실시켜 중합체의 용융 흐름 특성 및 병으로 취입되는 경우 예비성형물의 연신 비를 변화시킬 것이다. 펠릿의 건조는 필요한 단계이지만, 상기 펠릿을 고온에서 건조시켜 건조기에서의 상기 펠릿의 체류 시간을 감소시키고 재료 처리량을 증가시키는 것이 바람직하다. 그러나, 100 °C 이하의 온도에서 결정화된 펠릿을 150 °C 이상의 온도에서 건조시키는 것은 특히 펠릿이 상(bed) 오버헤드의 중량을 경험하는 큰 건조기의 벽에서 상기 펠릿들이 서로 응집되게 할 것이다.

상기 실시태양에서, 건조를 140 °C 이상에서 수행하며, 이는 가열 매질(예를 들어 질소 기체 또는 공기의 흐름)의 온도가 140 °C 이상임을 의미한다. 질소 기체의 사용은 건조를 180 °C를 초과하여 수행하여 산화적 열 분해를 피하는 경우 바람직하다. 교반기가 있거나 없는 통상적인 건조기에서 응집을 최소화하면서 고온에서 건조시키기 위해, 펠릿을 상기 건조 온도 미만에서 40 °C 이상의 온도에서 결정화시켜야 한다. 사용된 펠릿을 140 °C 이상에서 결정화하는 것이 바람직하다. 이러한 식으로, 광범위한 융통성이 존재하여 건조 온도를 경우에 따라 140 °C, 또는 150 °C 또는 160 °C, 및 펠릿을 180 °C의 온도에서 결정화시킨 경우 약 200 °C 이하로 조정한다. 그러나, 응집의 위험성을 최소화하고 건조기에서 과열점을 고려하여 온도 완충을 두고 때때로 발생할 수 있는 온도 변동을 허용하기 위해서 실제 작동 건조 온도를 결정화 온도 이상에서 약 40 °C 이하로 초과하여 고정하는 것이 신중히 제안될 수 있다.

기상 유동 상에서 낮은 It.V. 비결정성 펠릿을 결정화하는 통상적인 방법에서, 상기 펠릿을 고체 상태화하여 이를 성형품, 예를 들어 음료수 용기에 적합한 예비성형물로 압출시키기에 적합하게 만드는 것이 필요하다. 상기 실시태양에서, 고체 상태화되지 않은 0.7 내지 1.15의 It.V.를 갖는 펠릿을 140 °C 이상의 고온에서 건조시킨다. 상기 실시태양의 방법은 비용이 많이 드는 고체 상태화 단계를 가하지 않은 펠릿을 사용하여 고온에서 건조시킬 수 있다는 이점을 갖는다. 더욱이, 응집의 발생률이 동일한 It.V.를 갖고 120 °C 미만의 온도에서 결정화된 펠릿을 사용하여 동일한 작동 조건 하에 건조기에서 발생하는 응집의 크기에 비해 감소된다.

일반적으로, 140 °C 이상에서 건조기 중에서의 펠릿의 체류 시간은 평균 0.5 시간 내지 16 시간일 것이다. 임의의 통상적인 건조기가 사용될 수 있다. 펠릿을 가열된 공기 또는 불활성 기체, 예를 들어 질소의 흐름과 접촉시켜 상기 펠릿의 온도를 상승시키고 상기 펠릿 내부의 휘발성 물질을 제거할 수 있으며, 또한 회전 혼합 블레이드 또는 패들에 의해 교반할 수 있다. 상기 가열 기체(사용되는 경우)의 유속은 에너지 소비, 펠릿의 체류 시간, 및 바람직하게는 펠릿 유동화의 부재 간에 균형을 이룬다. 적합한 기체 유속 범위는 건조기로부터 배출되는 펠릿의 시간당 매 파운드에 대해 0.05 내지 100 scfm, 바람직하게는 0.2 내지 5 scfm/펠릿 lb이다.

일단 펠릿을 건조시켰으면, 상기를 압출 대역 내로 도입시켜 용융된 폴리에스터 중합체를 형성시키고, 이어서 용융된 중합체를 압출시키고 상기 용융물을 금형 내로 사출시킴으로써 성형품, 예를 들어 병 예비성형물(패리슨)을 시트 또는 코팅물로 형성시킨다. 건조된 펠릿을 압출 대역 내로 도입시키는 방법, 용융 압출, 사출 성형, 및 시트 압출 방법은 통상적이며 상기와 같은 용기 제조의 숙련자들에게 공지되어 있다.

용융 압출기에서, 또는 폴리에스터 중합체의 제조를 위한 용융 상에서, 다른 성분들을 본 발명의 조성물에 가하여 상기 폴리에스터 중합체의 성능을 향상시킬 수 있다. 이러한 성분들을 순수하게 벌크 폴리에스터에 가하거나 또는 상기 폴리에스터 중에 약 0.5 중량% 이상의 상기 성분을 함유하는 벌크 폴리에스터로 강등된 농축물로서 상기 벌크 폴리에스터에 가할 수 있다. 적합한 성분들의 유형으로는 결정화 보조제, 충격 개질제, 표면 윤활제, 안정제, 디네스팅제(denesting agent), 화합물, 산화방지제, 자외선 흡수제, 금속 탈활성화제, 착색제, 핵형성제, 아세트알데하이드 환원 화합물, 재가열 속도 향상 보조제, 점착성 병 첨가제, 예를 들어 활석, 및 충전제 등이 있다. 상기 수지는 소량의 분지제, 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 폴리올을 또한 함유할 수 있다. 이들 첨가제들 및 다수의 다른 첨가제들 모두 및 이들의 용도는 당해 분야에 널리 공지되어 있으며 광범위한 논의는 필요하지 않다. 상기 화합물들 중 어느 것도 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다.

실시태양들을 고체 상태화되지 않은 펠릿의 건조에 대해 개시하였지만, 임의로 고체 상태화된 펠릿을 또한 140 °C 이상의 온도에서 건조시키는 것도 또한 고려된다. 본 발명의 방법에 따라 결정화된 펠릿으로부터, 용기뿐만 아니라, 다른 품목들, 예를 들어 시트, 필름, 병, 트레이, 다른 패키징, 막대, 튜브, 뚜껑, 필라멘트 및 섬유, 및 다른 사출 성형된 물품들을 제조할 수 있다. 물 또는 탄산 음료들을 담는데 적합한 폴리에틸렌 테레프탈레이트로부터 제조된 음료수 병, 및 병에 고온 충전되는 음료수를 담는데 적합한 열 경화된 음료수 병이 본 발명의 결정화된 펠릿으로부터 제조되는 병들의 유형에 대한 예이다.

본 발명을 그의 바람직한 실시태양의 하기 실시예들에 의해 추가로 예시할 수 있지만, 이들 실시예는 단지 예시를 목적으로 포함되며 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아님을 이해할 것이다.

### 실시예

각각의 실시예에서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿을 다양한 온도에서 액체 매질로서 물 중의 유리로부터 결정화시켜 획득한 결과를 개시하는 차동 주사 열량측정 데이터, 및 젤 투과 크로마토그래피 데이터를 제공한다.

결정화된 펠릿의 초기 용점을 측정하기 위한 DSC 분석을 각각의 경우에 하기의 과정에 따라 수행하였다:

메틀러 DSC821 장치를 사용하여, 중량 9 내지 10 mg의 샘플에 대해 20 °C/분의 가열속도로 1 차 가열 스캔을 수행하였다. 달리 나타내지 않는 한, 각각의 경우에 결정화도를 또한 동일한 DSC 스캔을 사용하여 측정하였다. 상기 1 차 가열 스캔에서, 임의의 결정화 피크 아래의 면적들의 합을 임의의 용융 피크 아래의 면적들의 합의 절대값으로부터 감하였다. 그 차이를 120 J/g(100% 결정성 PET에 대한 이론적인 융합열)로 나누고 100을 곱하여 결정화도%를 얻었다.

DSC 스캔의 결과를 하기로부터 계산된 결정화도%로서 보고한다:

낮은 피크 용점:  $T_{m1a}$

높은 피크 용점:  $T_{m1b}$

일부의 경우에, 특히 낮은 결정화도에서, 결정들의 재배열이 DSC 장치에서 너무 급속하여 보다 낮은 용점을 검출할 수 없음을 알아야 한다. 이어서 상기 보다 낮은 용점은 DSC 장치의 온도 기울기를 증가시키고 보다 작은 샘플을 사용함으로써 알 수 있다. 퍼킨 엘머 파이리스(Pyris)-1 열량계를 고속 열량 측정을 위해 사용하였다. 상기 시편 질량을 스캔 속도에 반비례하도록 조절하였다. 약 1 mg 샘플을 500 °C/분으로 사용하고 약 5 mg을 100 °C/분으로 사용하였다. 전형적인 DSC 샘플 팬을 사용하였다. 기준선 공제를 상기 기준선에서 곡물을 최소화하기 위해 수행하였다.

주목되는 일부의 경우에, 결정화도 퍼센트를 또한 2 내지 3 개 펠릿의 평균 구배 관 밀도로부터 계산하였다. 구배 관 밀도 시험을 수중의 리튬 브로마이드를 사용하여 ASTM D 1505에 따라 수행하였다.

상기 펠릿에 대해 추정된  $I_h.V.$ 를 측정하기 위한 GPC 분석을 각각의 경우에 하기 과정에 따라 수행하였다:

용매: 95/5 부피의 염화 메틸렌/헥사플루오로아이소프로판올 + 0.5 g/l 테트라에틸암모늄 브로마이드

온도: 주변 온도

유속: 1 ml/분

샘플 용액:

염화 메틸렌/헥사플루오로아이소프로판올 공비혼합물 10 ml 중의 PET 4 mg(∼70/30 부피) + 톨루엔 유속 마커 10 μl. 충전된 물질의 경우, 샘플 질량을 중합체의 질량이 약 4 mg이도록 증가시키고, 생성 용액을 0.45 μm 테플론 필터에 통과시킨다.

주입 부피: 10 μl

컬럼 세트: 폴리머 래보라토리즈 5 μm PLgel, Guard + Mixed C

검출: 255 nm에서 UV 흡광도

기준물: 단분산성 폴리스티렌 표준, MW = 580 내지 4,000,000

보편적인 교정(calibration) 변수: (하기 주석 참조)

PS  $K = 0.1278$   $a = 0.7089$

PET  $K = 0.4894$   $a = 0.6738$

상기 보편적인 교정 변수를 선형 회귀곡선에 의해 측정하여 앞서 광 산란에 의해 특성화한 5 개의 PET 샘플 세트에 대한 정확한 중량 평균 분자량을 얻었다.

상기 중량 평균 분자량으로부터 60/40 페놀/테트라클로로에탄 중의 0.5 g/dl에서의 고유 점도 계산을 하기와 같이 측정한다:

$$IhV = 4.034 \times 10^{-4} \langle M \rangle_w^{0.691}$$

상기 용액 점도는 폴리에스터의 조성 및 분자량과 관련된다. 결정화된 생성물의 IhV 수를 GPC에 의해 평가하였지만, 달리 나타내지 않는 한, 상기 용액 점도 측정을 출발 물질, 즉 비결정성 펠릿에 대해 수행하였다. 하기의 식은 PET에 대해 수행된 용액 점도 측정 및 후속 계산을 개시한다.

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

(상기에서,

$\eta_{inh}$  = 60 중량% 페놀 및 40 중량% 1,1,2,2-테트라클로로에탄 100 ml 당 0.50 g의 중합체 농도에서 25 °C 에서 고유 점도

ln = 자연 로그

$t_s$  = 모세관을 통과하는 샘플 흐름 시간

$t_o$  = 모세관을 통과하는 용매-블랭크 흐름 시간

C = 용매 100 ml 당 중합체 g의 농도(0.50%)

고유 점도는 중합체의 비(specific) 점도의 무한 희석에서의 한계 값이다. 상기를 하기의 식에 의해 정의한다:

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

(상기 식에서,

$\eta_{int}$  = 고유 점도

$\eta_r$  = 상대 점도 =  $t_s/t_o$

$\eta_{sp}$  = 비 점도 =  $\eta_r - 1$ )

장치 교정은 표준 기준 물질의 반복적인 시험과 이어서 적합한 수학적식을 적용시켜 "허용되는" I.V. 값을 생성시킴을 포함한다.

교정 인자 = 기준 물질의 허용되는 표적 IhV/반복적인 측정의 평균

각 샘플의 보정되지 않은 고유 점도( $\eta_{inh}$ )를 하기 식을 사용하여 상대 점도계(모델 Y501)로부터 계산한다:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(P2/KP1)}{C}$$

(상기 식에서,

P2 = 모세관 P2의 압력

P1 = 모세관 P1의 압력

C = 중합체 g/용매 100 ml의 농도

K = 기준선 관독으로부터 얻은 점도 상수

ln = 자연 로그)

보정된 IhV = 보정되지 않은 Ih.V. x 교정 인자

고유 점도(IhV 또는  $\eta_{int}$ )를 하기와 같은 빌마이어(Billmeyer) 식을 사용하여 추정할 수 있다:

$$\eta_{int} = 0.5[e^{0.5x\text{보정된 IhV}} - 1] + 0.75 x \text{보정된 IhV}$$

### 비교 실시예 1

본 실시예 및 비교 실시예 2에서, 0.779 dl/g의 It.V.(측정 시 0.74 IhV)를 갖는 비결정성 PET 펠릿을 결정화를 수행할 펠릿으로 사용하였다. 50 개의 펠릿을 약 0.9 g으로 칭량하였다. 상기 비결정성 펠릿 200 g을 후속적으로 100 °C로 예열된 물 500 g을 함유하는 용기에 떨어뜨렸다. 본 실험에서 결정화 정도를 측정하기 위해서 펠릿 샘플을 상이하게 나열된 간격으로 비등 수로부터 회수하여 거의 동결 수에 바로 급냉시켜 추가적인 결정화를 피하였다. 상기 급냉된 펠릿 샘플과 물을 체에 붓고, 천으로 두드려 표면 잔류 수를 제거하고, 이어서 상기 체를 방치시켜 수 시간 동안 공기 건조시켰다. 이어서 상기 펠릿을 약 28 in.Hg의 진공 하에서 24 시간 동안 용기 중에서 유지시켜 상기 펠릿으로부터 추가적인 물을 제거하였다. 이러한 건조 단계에서 열의 부재는 수 처리 후 펠릿이 추가로 결정화되는 것을 방지하기 위한 것이었다.

상기 각각의 샘플에 대해 본 실시예의 초기에 개시한 바와 같이 DSC 및 Ih.V. 분석을 수행하였다.

도 1은 주기적인 간격(분)으로 비등 수에서 꺼낸 각 샘플의 결정화 정도를 가리키는 DSC 스캔 결과를 나타내는 그래프이다. 볼 수 있는 바와 같이, 비등 수에서 0.779 dl/g 펠릿의 결정화를 개시시키는데 15 분이 걸렸으며, 25%의 결정화 정도를 획득하는데 약 50 분이 걸렸다.

반결정성 물질은 DSC 실험에서 2 개 이상의 용융 흡열반응을 나타낼 수 있다. DSC 주사 속도의 증가는 낮은 온도 피크의 면적을 높은 것에 비해 증가시킨다. 상기 용융-재결정화 이론은 보다 낮은 용융 피크(들)를 등온적으로 결정화된 결정(소정의 온도에서 액체로 처리하는 동안 형성되는 것들)으로, 보다 높은 용융 피크는 DSC 주사에 의해 유발된 결정의 용융 및 재결정화로 할당한다. 최저 용점은 상기 용점이 건조 온도에서 상기 펠릿의 응집 위험성이 존재하는 지점을 가리킬 것이므로 중요한 데이터 점이다. 이 경우에, 도 2에서 보는 바와 같이, 75 분을 초과하여 결정화되는 펠릿은 "+"로 표시하는 데이터 점에 의해 나타나는 바와 같이 1 차 가열 스캔( $T_{m1a}$ ) 상에서 120 °C에서 낮은 용점을 가졌다. 상기 데이터 점들은 "x"가 펠릿 샘플의 높은 피크 용점( $T_{m1b}$ )을 나타냄을 가리켰다. 75 분 미만으로 결정화되는 샘플의 경우, 중합체 펠릿은 20 °C/분 동안 부분적으로 용융되고 신속히 재결정화되는 것으로 생각된다. DSC는 그의 낮은 용점을 볼 수 없도록 스캐닝한다. 그러나, DSC 시간 규모가 단축됨에 따라, 보다 낮은 용융 피크를 볼 수 있을지도 모른다.

도 3에서 보는 바와 같이, 각각의 샘플에서 Ih.V.의 현저한 손실은 관찰되지 않았다.

### 비교 실시예 2

본 실시예에서, 비교 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 펠릿을 125 °C에서 가압 반응기에서 결정화시켰다. 약 3.3 L의 부피를 갖는 반응기에 물 1300 g 및 펠릿 200 g을 가하였다. 상기 반응기를 질소에 의해 30 psig로 가압하고 상기 반응기의 내용물을 주변 온도에서 시작하여 20 분의 기간에 걸쳐 125 °C로 가열하였다. 상기 펠릿을 125 °C에서 1 시간 동안 수중에서 유지시켰다. 후속적으로, 상기 반응기를 80 °C 미만으로 냉각시키고 대기압으로 감압시켰다. 상기 펠릿과 물을 배수 밸브를 개방하여 반응기로부터 제거하였다. 잔류 펠릿을 제거하기 위해서, 상기 반응기를 주변 온도의 물로 수 회 세정하였다. 상기 펠릿을 20 메쉬 체를 사용하여 여과함으로써 분리하고, 타월로 두드려 건조시키고, 약 2일 동안 충분한 진공 (~28 in.Hg) 하에서 가열 없이 유지시켜 상기 펠릿으로부터 보다 많은 물을 제거하였다.

결정화 정도는 약 35% 인 것으로 측정되었다. 상기 결정화된 펠릿의 1 차 배치에 DSC에 의해 1 차 가열 스캔을 수행하고 IhV 시험하여 상기 펠릿의 It.V.를 계산하였다. 상기 펠릿의 Ih.V.는 0.69 dl/g인 것으로 측정되었으며, 상기 펠릿의 It.V.는 0.7235 dl/g인 것으로 계산되었고, 상기 펠릿의 낮은 용점은 약 155 °C인 것으로 측정되었다.

상기 결정화된 펠릿의 두 번째 30 g 배치를 직경이 약 2.75 in인 팬에 가지런히 놓았다. 직경이 2.5 인치인 5 lb 추를 상기 펠릿의 상부에 놓았다. 상기 펠릿을 질소로 퍼징시키면서 5 시간 동안 150 °C에서 예열된 오븐에 놓아 용융 압출기와 결합된 건조기의 건조 조건을 시뮬레이션하였다. 최소 점착이 관찰되었다. 그러나, 펠릿들을 계속 결정화시키고 상기 조건 하에서 35에서 약 37.5%의 결정화도로 어닐링시켜 상기 펠릿의 보다 낮은 용점을 1 차 DSC 가열 스캔에 의해 측정된 바와 같이 155에서 약 166.5 °C로 증가시켰다.

### 실시예 3

3 개의 추가적인 실험들을, 펠릿을 본 실시예에서 140 °C, 실시예 4에서 150 °C, 및 실시예 5에서 180 °C 에서 가열함으로써 수행하였으며, 이들은 각각 하기의 과정에 따라 수행되었다. 나머지 실시예들의 경우, 사용된 펠릿 중 50 개는 약 0.8 g의 중량을 가졌다.

실시예 3, 4 및 5 각각에서, 펠릿의 결정화를 하기의 과정에 따라 수행하였다. 0.80 dl/g의 Ih.V. 및 0.846 dl/g의 계산된 It.V.를 갖는 비결정성 단일 펠릿을 2 방울의 밀리포어 수와 함께 퍼킨엘머 O-링 밀폐된, 스테인레스 강 DSC 팬(부품 # 0391-0218)에 넣었다. 순환하는 실리콘 오일 욕을 실험 온도로 예열하였다. 상기 DSC 팬을 고온 오일 욕에 넣고 하기 도 4에 나타난 시간 동안 상기 욕에서 유지시켰다. 상기 o-링을 갖는 DSC 팬은 상기 가열 단계 동안 나타난 내부 압력을 포함하였다. 할당된 시간 후에, 상기 팬을 상기 욕으로부터 제거하고, 과잉의 오일을 타월로 재빨리 제거하고, 상기 팬을 거의 동결하는 물에 넣어 결정화를 급냉 또는 정지시켰다. 상기 팬을 절단 개방하고, 펠릿을 타월 건조시키고, 이어서 빠른 무수 질소 퍼징을 도모하는, 부수어 개방하는 뚜껑을 갖는 건조기에 24 시간 동안 넣었다. 이 과정을 각 펠릿에 대해 동일한 온도에서 다음의 동일한 결정화 시간 동안 반복하였다. 펠릿을 140 °C에서 도 4에 나타난 각각의 결정화 시간 간격으로 시험하였다. 동일한 과정을 수중에서 150 °C 및 180 °C에서 펠릿의 시험을 위해 반복하나, 단 수중 180 °C에서 상기 펠릿을 2.5일 동안 약 84 °C 및 29 in Hg에서 건조시켰다.

각 결정화 시간 및 각 온도에서 각각의 펠릿을 그의 결정화 정도, 그의 열 양상, 및 그의 계산된 Ih.V에 대해 GPC를 통해 분석하였다. 도 4 내지 6에 그 결과가 개시되어 있다.

도 4에 따라, 140 °C에서 수중에서 결정화된 펠릿은 2 분 미만의 시간에서 30%를 초과하는 결정화 정도를 성취하였다. 도 5는 2 내지 4 분에서 결정화된 펠릿이 약 155 내지 약 158 °C에서 DSC에 의해 낮은 피크 용융 온도를 나타냄을 보인다. 더욱이, 상기 결정화 조건은 도 6으로부터 볼 수 있는 바와 같이 분자량 증강을 유도하지 않았다. 140 °C에서 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 데이터의 선형 적합성에 대해서, 상기 Ih.V. 손실은 0.00164 dl/g/분인 것으로 예견되었다.

#### 실시예 4

도 7에 따라, 150 °C 수중에서 결정화한 펠릿은 또한 2 분 미만의 시간에서 25%를 초과하는 결정화 정도를 성취하였으며, 또한 약 2 분 안에 대략 29%에 도달하였다. 도 8은 2 내지 4 분에서 결정화된 펠릿이 약 157 내지 약 178 °C에서 DSC에 의해 초기 용융 온도를 나타냄을 보인다. 더욱이, 상기 결정화 조건은 도 9로부터 볼 수 있는 바와 같이 분자량 증강을 유도하지 않았다. 150 °C에서 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 데이터의 선형 적합성에 대해서, 상기 Ih.V. 손실은 0.00300 dl/g/분인 것으로 예견되었다.

150 °C 수중 결정화를 반복하고 DSC에 의해 결정화도에 대해 시험하였으며, 또한 결정화도를 상기 펠릿의 밀도로부터 계산하였다. 도 10에 따라서, 150°C 수중에서 결정화된 펠릿은 또한 2 분 미만의 시간에서 25%를 초과하는 결정화 정도를 성취하였으며, 또한 약 2 분 안에 대략 28.5%에 도달하였다. 구배 관 밀도를 0, 1, 2 및 4 분 동안 처리된 2 내지 3 개의 펠릿에 대해서 시험하였다. 도 11은 상기 펠릿의 밀도로부터 계산된 결정화도 중량%를 나타낸다.

도 12는 DSC 기법에 의해 측정된 결정화도% 대 밀도 기법에 의해 측정된 결정화도%를 나타낸다. 상기 데이터 셋에 따라, 상기 두 시험은 매우 고도로 상관이 있다(계수 = 0.9998). 밀도 방법에 의해 측정된 결정화도 퍼센트와 DSC 방법에 의한 결정화도 퍼센트간의 선형 적합성은 하기 식에 따른다:

GT 밀도를 통한 결정화도%(중량) =  $-4.0134 + 1.1104158$  DSC를 통한 결정화도 %

도 13은 상기 두 방법간의 차이가 결정화도%의 증가에 따라 얼마나 감소하는 가를 보인다. 도 14는 2 내지 4 분 결정화된 펠릿이 약 161 내지 약 174.5 °C에서 DSC에 의해 초기 피크 용융 온도를 나타냄을 보인다. 더욱이, 상기 결정화 조건은 도 15 및 16으로부터 볼 수 있는 바와 같이 분자량 증강을 유도하지 않았다. 대신에, 도 15 및 16의 데이터 점들은 IV 손실의 일부가 측정되었음을 가리킨다. 150 °C에서 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 데이터의 선형 적합을 또한 수행하여 도 15의 그래프 상에 플롯팅하였다. 상기 Ih.V. 손실은 0.00211 dl/g/분인 것으로 예견되었다. 같은 예건을 상기 It.V. 손실에 대해서 도 16에 플롯팅하였다. 150 °C에서 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 데이터의 선형 적합성에 대해서, 상기 Ih.V. 손실은 0.002375 dl/g/분인 것으로 예견되었다.

#### 실시예 5

180 °C에서, 결정화는 도 17에 나타낸 바와 같이 거의 즉각적이었다. 1 분 이내에, 주요 결정화를 30% 이상의 값의 결정화 정도로 획득하였다. 125 °C, 140 °C 및 150 °C에서 결정화된 펠릿은 그의 상응하는 결정화 온도보다 약 20 내지 25°C 더 높은 초기 용융점을 나타내었다. 그러나, 도 18로부터 볼 수 있는 바와 같이, 보다 낮은 용융 온도는 2 분을 초과하여 결정화된 펠릿의 경우 212 내지 216 °C 이었으며, 이는 180 °C의 결정화 온도에 대해 30 내지 35 °C 증가를 나타낸다. 도 19에 나타낸 바와 같이, 180 °C에서 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 데이터의 선형 적합성에 대해서, 상기 Ih.V. 손실은 0.01486 dl/g/분인 것으로 예견되었다. 따라서, 보다 높은 결정화 온도에서, 현저한 Ih.V. 및 It.V. 손실을 피하기 위해서 단지 단시간 동안 결정화하는 것이 바람직하다.

#### 실시예 6

0.80 dl/g의 Ih.V. 및 0.846 dl/g의 계산된 It.V.를 갖는 비결정성 PET 펠릿을 본 실시예에 사용하였다. 액체 하 결정화를 액체로서 트라이에틸렌 글리콜(TEG)을 사용하여 수행하였다. 사용된 장치는 1 L 금속 비이커 및 그의 가열 맨틀, 척을 통해 부착된 3-블레이드 교반기, 배리액(variac), 및 온도를 모니터링하기 위한 휴대용 온도 판독기가 있다. 상기 펠릿을 하기 과정에 따라 결정화하였다:

6 개의 펠릿을 와이어 후크로 제조된 15 개의 와이어 바구니 각각에 넣어 PET 펠릿을 유지하였다. 500 ml의 TEG를 함유하는 단단히 고정된 비이커 및 상기 비이커의 기부에 있는 교반기를 Al 호일로 테두리 부근의 상부에서 부분적으로 덮었다. 상기 TEG를 온도가 표적의  $\pm 2$  °C 이내일 때까지 배리액 상의 출력을 서서히 증가시킴으로써 가열하고 교반하였다. 이러한 동안, 냉수욕을 5 내지 10 °C의 온도로 준비하여 샘플을 제거 시 급냉시켰다. 상기 TEG가 150 °C에 도달했을 때, 1 차 샘플 바구니의 와이어를 상기 비이커의 테두리 주위에 걸었으며, 샘플 바구니는 상기 교반기 위에서 잘 있었고, 스톱워치를 작동시켰다. 다음 4 개의 샘플 바구니를 또한 상기 비이커의 테두리에 걸고 TEG 욕에 담그었다. 바구니 중의 샘플을 상이한 열거된 간격으로 가열하고 할당된 시간에 회수하였다. 각각의 샘플을 타월 위에서 간단히 가볍게 두드려 과잉의 TEG를 제거하고, 재빨리 냉수욕에 넣어 결정화를 급냉 또는 정지시켰다. 상기 샘플을 냉수욕에서 약 5 분 동안 유지시켰다. 냉각 후에, 펠릿을 온수(뜨겁지 않은)로 세척하여 잔류 TEG를 제거하고 두드려 건조시켰다. 펠릿을 빠른 무수 질소 퍼징을 도모하는, 부수어 개방하는 뚜껑을 갖는 건조기에서 24 시간 동안 추가로 건조시켰다.

도 20에 따라, 150 °C에서 TEG 중에서 결정화된 펠릿은 또한 2 분 이내에 25%를 초과하는 결정화 정도를 성취하였으며, 또한 약 2 분 안에 대략 30%에 도달하였다. 도 21은 2 내지 4 분에서 결정화된 펠릿이 약 161 °C에서 DSC에 의해 초기 용융 온도를 나타냄을 보였다. 더욱이, 상기 결정화 조건은 도 22로부터 볼 수 있는 바와 같이 분자량 증강을 유도하지 않았다. 150 °C 에서 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 데이터의 선형 정합성에 대해서, 상기 Ih.V. 손실은 0.00086 dl/g/분인 것으로 예견되었다. 상기 출발 펠릿의 추정된 Ih.V.는 0.786 dl/g이었다. 수중 150 °C 실시예에 비해(실시예 4), 150 °C 수중에서보다 150 °C TEG 중에서 15 분에 걸쳐 훨씬 적은 Ih.V. 손실이 존재하였다. 당분해(glycolysis)는 가수분해보다 150 °C 에서 적은 더 정도로 발생하는 듯 하다.

#### 실시예 7

표적 온도를 160 °C로 조정함을 제외하고, 동일한 과정을 실시예 6에서와 같이 수행하였다.

도 23에 따라, 160 °C에서 TEG 중에서 결정화된 펠릿은 2 분 미만의 시간에서 25%를 초과하는 결정화 정도를 성취하였으며, 또한 약 2 분 안에 대략 30%에 도달하였다. 도 24는 2 내지 4 분에서 결정화된 펠릿이 약 171 내지 약 173.5 °C에서 DSC에 의해 초기 용융 온도를 나타냄을 보인다. 더욱이, 상기 결정화 조건은 도 25로부터 볼 수 있는 바와 같이 분자량 증강을 유도하지 않았다. 160 °C 에서 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 데이터의 선형 정합성에 대해서, 상기 Ih.V. 손실은 0.00195 dl/g/분인 것으로 예견되었다. 상기 출발 펠릿의 추정된 Ih.V.는 0.786 dl/g이었다.

#### 실시예 8

표적 온도를 170 °C로 조정함을 제외하고, 동일한 과정을 실시예 6에서와 같이 수행하였다.

도 26에 따라, 170 °C에서 TEG 중에서 결정화된 펠릿은 2 분 미만의 시간에서 25%를 초과하는 결정화 정도를 성취하였으며, 또한 약 2 분 안에 대략 28%에 도달하였다. 도 27은 2 내지 4 분에서 결정화된 펠릿이 약 179.5 내지 181 °C에서 DSC에 의해 초기 용융 온도를 나타냄을 보인다. 더욱이, 상기 결정화 조건은 도 28로부터 볼 수 있는 바와 같이 분자량 증강을 유도하지 않았다. 170 °C 에서 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 데이터의 선형 정합성에 대해서, 상기 Ih.V. 손실은 0.00289 dl/g/분인 것으로 예견되었다. GPC를 사용하여 평가한 상기 출발 펠릿의 Ih.V.는 0.786 dl/g이었다. 170 °C TEG에서의 Ih.V. 손실률은 20 도 더 냉각된(150 °C) 수중의 손실률과 유사하였다.

#### 실시예 9

표적 온도를 180 °C로 조정함을 제외하고, 동일한 과정을 실시예 6에서와 같이 수행하였다.

도 29에 따라, 180 °C에서 TEG 중에서 결정화된 펠릿은 2 분 미만의 시간에서 25%를 초과하는 결정화 정도를 성취하였으며, 또한 약 2 분 안에 대략 32%에 도달하였다. 도 30은 4 분에서 결정화된 펠릿이 DSC에 의해 약 191 °C에서 초기 용융 온도를 나타냄을 보인다. 더욱이, 상기 결정화 조건은 도 31로부터 볼 수 있는 바와 같이 분자량 증강을 유도하지 않았다. 180 °C 에서 15 분 간격으로 추정된 Ih.V. 데이터의 선형 정합성에 대해서, 상기 Ih.V. 손실은 0.00555 dl/g/분인 것으로 예견되었다. 상기 15 분 동안 결정화된 펠릿의 관찰된 Ih.V. 손실은, 15 분 동안의 계산된 0.083 dl/g의 IV 손실에 비해 0.081 dl/g이었다. 수중 180 °C 실시예(실시예 5)에 비해, 180 °C 수중에서보다 180 °C TEG 중에서 15 분에 걸쳐 훨씬 적은 Ih.V. 손실이 존재하였다. 당분해는 가수분해보다 180 °C에서 더 적은 정도로 발생하는 듯 하다.

#### (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

a2) 결정화 용기 내의 액체 매질 대역 내에서 140 °C 이상의 온도를 갖는 액체 매질 내로 비결정성 고체 펠릿을 도입시키고, 상기 펠릿의 분자량을 증가시키지 않으면서 액체 매질 온도에서 액체 매질의 증기압 이상의 상기 대역 내의 압력에서 액체 매질 중에서 상기 비결정성 고체 펠릿을 결정화시키고;

b) 상기 펠릿의 적어도 일부에 대한 압력이 상기 액체 매질의 증기압 이상인 동안, 상기 펠릿의 적어도 일부와 상기 액체 매질의 적어도 일부를 서로 분리시킴

을 포함하는, 폴리에스터 중합체의 열 결정화 방법.

### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

폴리에스터 중합체가 60% 이상의 에틸렌 테레프탈레이트 반복 단위를 함유하는 방법.

### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

a1) 용융된 폴리에스터 중합체를 다이를 통해 압출시키고, 상기 용융된 폴리에스터 중합체를 유체 하에서(underfluid) 절단하고, 고체 폴리에스터 펠릿을 형성시키고, 상기 펠릿을 액체 매질 내로 도입시킴을 포함하는 방법.

### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

a1) 용융된 폴리에스터 중합체를 다이를 통해 공급하여 용융 성형된 중합체를 형성시키고, 상기 용융된 폴리에스터 중합체를 100 °C 미만의 표면 온도로 냉각시킨 다음, 상기 냉각된 폴리에스터 중합체를 펠릿화함을 포함하는 방법.

### 청구항 5.

제 4 항에 있어서,

용융된 폴리에스터 중합체를 분무 캐비닛에서 상기 중합체 상에 물을 분무함으로써 냉각시키는 방법.

### 청구항 6.

제 1 항에 있어서,

a1) 용융된 폴리에스터 중합체를 다이를 통해 공급하고 상기 용융된 폴리에스터 중합체를 상기 중합체가 그의  $T_g$  미만으로 냉각되기 전에 펠릿화함을 포함하는 방법.

### 청구항 7.

제 6 항에 있어서,

다이가, 용융된 폴리에스터 중합체가 공급되는 다이 헤드를 갖고, 용융된 폴리에스터 중합체를 상기 다이 헤드에서 절단하는 방법.

### 청구항 8.

제 6 항에 있어서,

물을 중합체가 펠릿화되는 지점에서 용융된 폴리에스터 중합체와 접촉시킴을 포함하는 방법.

### 청구항 9.

제 8 항에 있어서,

용융된 폴리에스터 중합체를 25 내지 100 °C 범위의 온도에서 순환하는 수 스트림 중에서 수중 펠릿화하는 방법.

### 청구항 10.

제 1 항에 있어서,

액체 매질 내로 도입되는 비결정성 펠릿이 0.7 내지 1.15 범위의 It.V.(고유 점도)를 갖는 방법.

### 청구항 11.

제 10 항에 있어서,

비결정성 고체 펠릿을 수중 슬러리로서 결정화 용기에 공급하는 방법.

### 청구항 12.

제 10 항에 있어서,

액체 매질 내로 도입되는 비결정성 고체 펠릿의 결정화도가 10% 이하인 방법.

### 청구항 13.

제 1 항에 있어서,

액체 매질이 물을 포함하는 방법.

### 청구항 14.

제 1 항에 있어서,

액체 매질이 트라이에틸렌 글리콜을 포함하는 방법.

### 청구항 15.

제 1 항에 있어서,

액체 매질 대역이 액체 매질 유입구 및 액체 매질 배출구를 갖고 상기 유입구 및 배출구 모두에서의 상기 액체 매질의 온도가 140 °C 이상인 방법.

### 청구항 16.

제 1 항에 있어서,

액체 매질 대역을 25 psia 이상의 압력 하에서 유지시키는 방법.

### 청구항 17.

제 16 항에 있어서,

액체 매질 대역 내의 압력이 100 psia 이상인 방법.

### 청구항 18.

제 1 항에 있어서,

펠릿을 10 분 미만의 체류 시간 1mz 동안 액체 매질 대역 중에서 유지시킴을 포함하는 방법.

### 청구항 19.

제 18 항에 있어서,

펠릿이 분리 직후에 25% 이상의 결정화도를 갖는 방법.

### 청구항 20.

제 19 항에 있어서,

결정화도가 30% 이상인 방법.

### 청구항 21.

제 1 항에 있어서,

분리 직후 결정화도가 140 내지 180 °C 범위의 액체 매질 온도에서 0 분 내지 4 분의 체류 시간 1mz에서 25% 이상인 방법.

### 청구항 22.

제 21 항에 있어서,

결정화도가 30%인 방법.

### 청구항 23.

제 21 항에 있어서,

펠릿의 결정화도가 상기 펠릿을 140 °C 이상의 액체 매질 온도에서 처리하기 전에 10% 이하인 방법.

### 청구항 24.

제 23 항에 있어서,

펠릿의 결정화도가 상기 펠릿을 140 °C 이상의 액체 매질 온도에서 처리하기 전에 약 5% 이하인 방법.

### 청구항 25.

제 1 항에 있어서,

액체 매질이 글리콜을 포함하고, 결정화를 물의 증기압 미만 및 글리콜의 증기압 초과액의 액체 매질 대역 내의 압력에서 수행하는 방법.

### 청구항 26.

제 1 항에 있어서,

결정화를 기계적으로 유발하는 교반 없이 액체 매질 대역에서 수행하는 방법.

### 청구항 27.

제 1 항에 있어서,

c) 0.7 내지 1.15 범위의 It.V.를 갖는 결정화된 PET 펠릿을 건조 대역에서 140 °C 초과액의 대역 온도에서 건조시키고;

d) 상기 건조된 펠릿을 압출 대역 내로 도입시켜 용융된 PET 중합체를 형성시킴

을 또한 포함하는 방법.

**청구항 28.**

제 27 항에 있어서,  
단계 a)와 단계 c)의 방법을 고체 상태 펠릿의 부재 하에서 수행하는 방법.

**청구항 29.**

제 1 항에 있어서,  
펠릿이 단계 b) 후에 증합된 고체 상태가 아닌 방법.

**청구항 30.**

제 1 항에 있어서,  
결정화 용기를 수직으로 배향하는 방법.

**청구항 31.**

제 1 항에 있어서,  
액체의 흐름이 액체 매질 대역을 통한 펠릿 흐름에 역류인 방법.

**청구항 32.**

제 1 항에 있어서,  
결정화 용기가 기계적인 회전 패들이 없는 파이프를 포함하는 방법.

**청구항 33.**

제 32 항에 있어서,  
파이프에서의 액체의 흐름이 펠릿의 흐름과 동일한 방향인 방법.

**청구항 34.**

제 1 항에 있어서,  
펠릿을 분리 후 건조시켜 적어도 상기 펠릿 상의 표면 수분을 제거하는 방법.

**청구항 35.**

제 1 항에 있어서,

펠릿과 액체를 서로 연속적으로 분리시킴을 포함하는 방법.

### 청구항 36.

제 35 항에 있어서,

액체를 액체 매질 대역으로부터 동시에 제거함을 또한 포함하는 방법.

### 청구항 37.

제 11 항에 있어서,

펠릿이 PET 중합체를 포함하고, b) 물과 펠릿을 40 psia 이상의 압력 하에서 서로 분리시키는 방법.

### 청구항 38.

제 1 항에 있어서,

단계 b)에서 분리 직전 또는 분리 도중 펠릿과 액체에 대한 압력이 액체 매질 대역 내 압력의 70% 이상인 방법.

### 청구항 39.

제 1 항에 있어서,

액체 매질 대역 중의 펠릿의 부피 분획이 50% 미만인 방법.

### 청구항 40.

제 1 항에 있어서,

단계 b)에서 분리된 펠릿의 부피 분획이 결정화 용기의 상부에서 액체 매질 대역 내로 도입되는 펠릿의 부피 분획보다 더 큰 방법.

### 청구항 41.

제 1 항에 있어서,

a1) 용융된 PET 중합체를 100 °C 미만의 표면 온도로 냉각시킨 다음 상기 중합체를 수중에서 펠릿화하고 상기 펠릿으로부터 물을 분리시키며, b) 60 psia 이상의 압력 하에서 상기 펠릿으로부터 액체 매질을 분리시킴을 포함하는 방법.

### 청구항 42.

제 1 항에 있어서,

폴리에스터 중합체가 PET 중합체를 포함하는 방법.

#### 청구항 43.

제 42 항에 있어서,

폴리에스터 중합체가 PET 중합체로 이루어진 방법.

#### 청구항 44.

제 1 항에 있어서,

a2) 비결정성 펠릿을 액체 매질 대역 내에서 10 분 미만의 체류 시간 1mz 동안 수증 결정화시키고, b) 50 psia 이상의 압력에서 상기 펠릿으로부터 물을 분리시킴을 포함하는 방법.

#### 청구항 45.

제 1 항에 있어서,

펠릿을 상기 펠릿의 응집을 방지하기 위해 액체 매질에 첨가된 표면 활성제의 부재 하에 상기 액체 매질 중에서 결정화시키는 방법.

#### 청구항 46.

제 1 항에 있어서,

펠릿을 약 7 분 미만의 체류 시간 1mz 동안 액체 매질 대역에서 유지시킴을 포함하는 방법.

#### 청구항 47.

c) 0.7 내지 1.15 범위의 It.V.를 갖는 미가공(virgin) 폴리에스터 펠릿을 포함하는 비 고체 상태 PET 펠릿을 140 °C 이상의 대역 온도를 갖는 건조 대역에서 건조시키고;

d) 상기 건조된 펠릿을 압출 대역 내로 도입시켜 용융된 PET 중합체를 형성시키고;

e) 상기 압출된 용융 PET 중합체로부터 성형품 또는 시트를 제조함

을 포함하는, 펠릿으로부터 성형품 또는 시트를 제조하는 방법.

#### 청구항 48.

제 47 항에 있어서,

건조 대역 중의 펠릿의 체류 시간이 0.50 시간 내지 16 시간 범위인 방법.

**청구항 49.**

제 48 항에 있어서,

건조 대역의 온도가 140 내지 180 ℃의 범위인 방법.

**청구항 50.**

제 47 항에 있어서,

PET 펠릿이 25% 내지 40% 범위의 평균 결정화도를 갖는 방법.

**청구항 51.**

제 47 항에 있어서,

결정화 용기 내에서 140 내지 200 ℃ 범위의 액체 매질 대역 내의 액체 매질 온도 및 상기 액체 매질의 증기압 이상의 상기 대역 내의 압력에서 상기 액체 매질 대역 중의 액체 매질 중에 잠긴 비결정성 고체 펠릿을 결정화시켜, 결정화 도중 실질적인 분자량 증가 없이 결정화된 펠릿을 형성시킴으로써 수득된 PET 펠릿을 건조기 대역 내로 도입시키고, 이어서 상기 액체 매질과 펠릿을 상기 액체 매질의 증기압 이상의 압력 하에서 서로 분리시킴을 포함하는 방법.

**청구항 52.**

제 47 항에 있어서,

기계적으로 유발되는 회전 교반 없이 액체 매질 대역 중에서 결정화를 수행하는 방법.

**청구항 53.**

제 47 항에 있어서,

펠릿을 건조 온도 미만 40 ℃ 이상의 온도에서 결정화시킨 방법.

**청구항 54.**

제 47 항에 있어서,

병 예비성형물을 제조함을 포함하는 방법.

**청구항 55.**

제 47 항에 있어서,

열성형성 시트를 제조함을 포함하는 방법.

**청구항 56.**

a1) 펠릿화기로 유체 하에서 펠릿화시킴을 포함하여 비결정성 고체 펠릿을 형성시키고,

a2) 결정화 용기 내의 액체 매질 대역 내에서 140 °C 이상의 온도를 갖는 액체 매질 내로 비결정성 고체 펠릿을 도입시키고, 상기 펠릿의 분자량을 증가시키지 않으면서 액체 매질 온도에서 액체 매질의 증기압 이상의 상기 대역 내의 압력에서 액체 매질 중에서 상기 비결정성 고체 펠릿을 결정화시킴

을 포함하는, 폴리에스터 중합체의 열 결정화 방법.

**청구항 57.**

제 56 항에 있어서,

a1) 폴리에스터 중합체를 그의  $T_g$  이상에서 다이에 통과시키고, 상기 폴리에스터 중합체를 절단하고, 상기 폴리에스터 중합체가 상기 다이를 통과하는 시간과 상기 중합체가 액체 매질 내로 도입되는 시간 사이에, 적어도 상기 폴리에스터 중합체의 표면을 그의  $T_g$  미만으로 냉각시켜 상기 폴리에스터 중합체를 고체 펠릿으로 전환시킨 다음, 상기 고체 펠릿을 액체 매질 내로 도입시킴을 포함하는 방법.

**청구항 58.**

제 56 항에 있어서,

결정화 용기가 액체 매질 및 펠릿화기를 함유하는 하우징을 포함하는 방법.

**청구항 59.**

제 58 항에 있어서,

폴리에스터 중합체를 유체 하에서 절단시켜 펠릿 형성 시 비결정성 고체 펠릿을 액체 매질과 즉시 접촉시키는 방법.

**청구항 60.**

제 58 항에 있어서,

폴리에스터 중합체를 유체 하에서 절단시키고, 140 °C 미만의 온도에서 냉각 액체 스트림을, 용융된 폴리에스터가 통과하여 하우징을 향하는 다이 플레이트 면 및/또는 펠릿화기의 절단 블레이드에 대향하여 하우징 내로 도입시키는 방법.

**청구항 61.**

제 56 항에 있어서,

유체 하 펠릿화에 사용되는 액체가 액체 매질인 방법.

**청구항 62.**

제 56 항에 있어서,

액체 매질이, 펠릿화기로부터 떨어져 비결정성 고체 펠릿이 향하는 흐름을 갖는 액체 매질 대역 내에서 상기 펠릿이 결정화되는 파이프 내로 직접 또는 간접적으로 순환하는 방법.

### 청구항 63.

제 62 항에 있어서,

파이프 내부에 기계적으로 회전하는 블레이드, 직렬 혼합기(in-line), 웨어(weir) 및 배플이 없는 방법.

### 청구항 64.

제 62 항에 있어서,

파이프가 펠릿의 흐름과 같은 방향의 연속적인 액체 매질의 흐름을 갖는 방법.

### 청구항 65.

액체 매질 중의 고체 펠릿을 15:1 이상의 중형비 L/D를 갖는 파이프를 통해 유동시키고, 이때 상기 고체 펠릿을 상기 폴리에스터 중합체의  $T_g$  보다 높은 액체 매질 온도에서 상기 파이프 중에서 결정화시킴을 포함하는, 파이프에서 고체 펠릿을 열 결정화시키는 방법.

### 청구항 66.

제 65 항에 있어서,

펠릿을 1 대기압에서 액체 매질의 비등점을 초과하는 액체 매질 온도에서 파이프에서 결정화시키는 방법.

### 청구항 67.

제 65 항에 있어서,

펠릿을 140 °C 이상의 액체 매질 온도에서 파이프에서 결정화시키는 방법.

### 청구항 68.

제 65 항에 있어서,

파이프 중의 펠릿 및 액체 매질이 상기 액체 매질의 증기압 이상의 압력 하에 있는 방법.

### 청구항 69.

제 65 항에 있어서,

15% 이하의 결정화도를 갖는 폴리에스터 펠릿을 파이프 내로 도입시킴을 또한 포함하는 방법.

#### 청구항 70.

제 69 항에 있어서,

10% 이하의 결정화도를 갖는 고체 펠릿을 파이프 내로 도입시킴을 포함하는 방법.

#### 청구항 71.

제 65 항에 있어서,

파이프가 25:1 이상의 중횡비 L/D를 갖고, 펠릿을 140 °C 이상의 액체 매질 온도에서 상기 파이프에서 결정화시키고, 상기 파이프 중의 펠릿 및 액체 매질이 상기 액체 매질 및 펠릿의 증기압 이상의 압력 하에 있는 방법.

#### 청구항 72.

제 71 항에 있어서,

15% 이하의 결정화도를 갖는 고체 펠릿을 파이프에 도입시킴을 포함하는 방법.

#### 청구항 73.

제 72 항에 있어서,

고체 펠릿을 파이프에서 30% 이상의 결정화도로 결정화시킴을 포함하는 방법.

#### 청구항 74.

제 65 항에 있어서,

15% 이하의 결정화도를 갖는 고체 폴리에스터 펠릿을 파이프 내로 도입시키고 상기 펠릿을 10 분 이하로 상기 파이프 중에서 30% 이상의 결정화도로 결정화시킴을 포함하는 방법.

#### 청구항 75.

제 74 항에 있어서,

결정화를 4 분 이하로 수행함을 포함하는 방법.

#### 청구항 76.

제 65 항에 있어서,

파이프에 기계적으로 회전하는 패들, 직렬 혼합기, 웨어 또는 배플이 없는 방법.

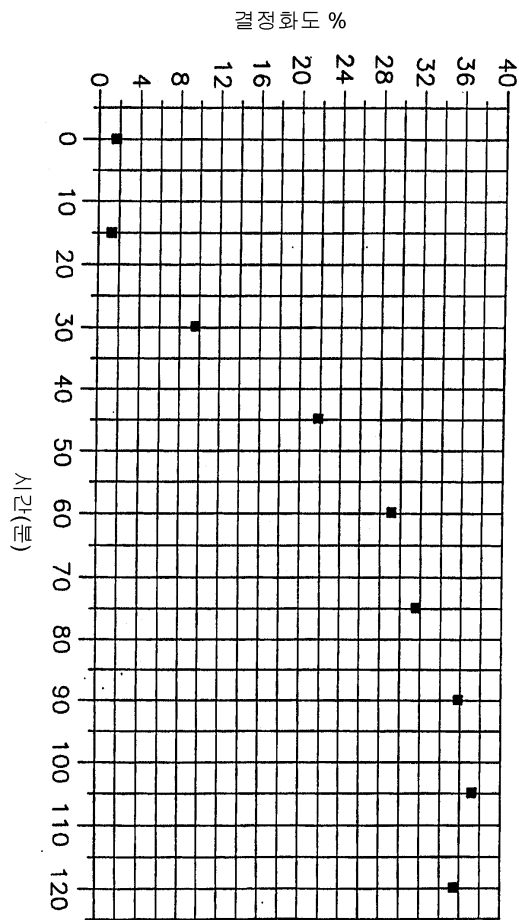
청구항 77.

제 65 항에 있어서,

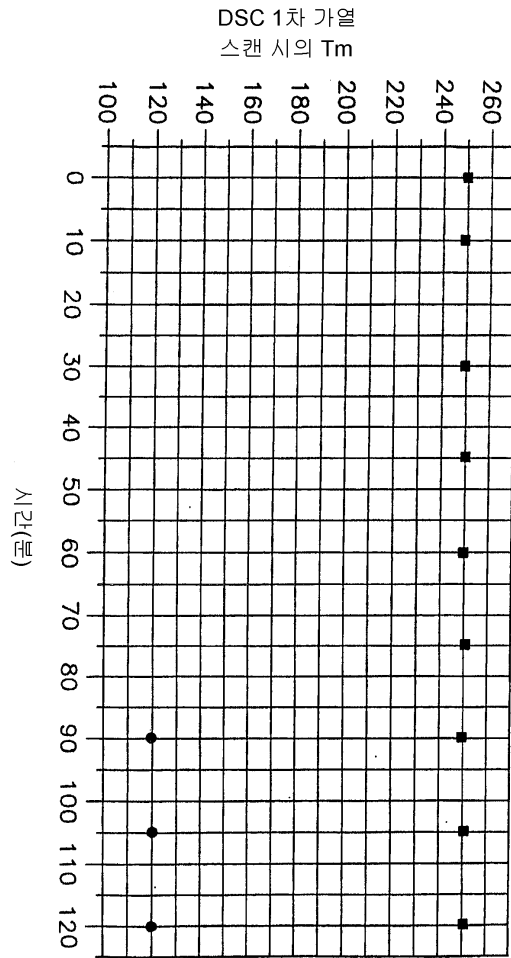
액체 매질의 흐름이 펠릿의 흐름과 같은 방향인 방법.

도면

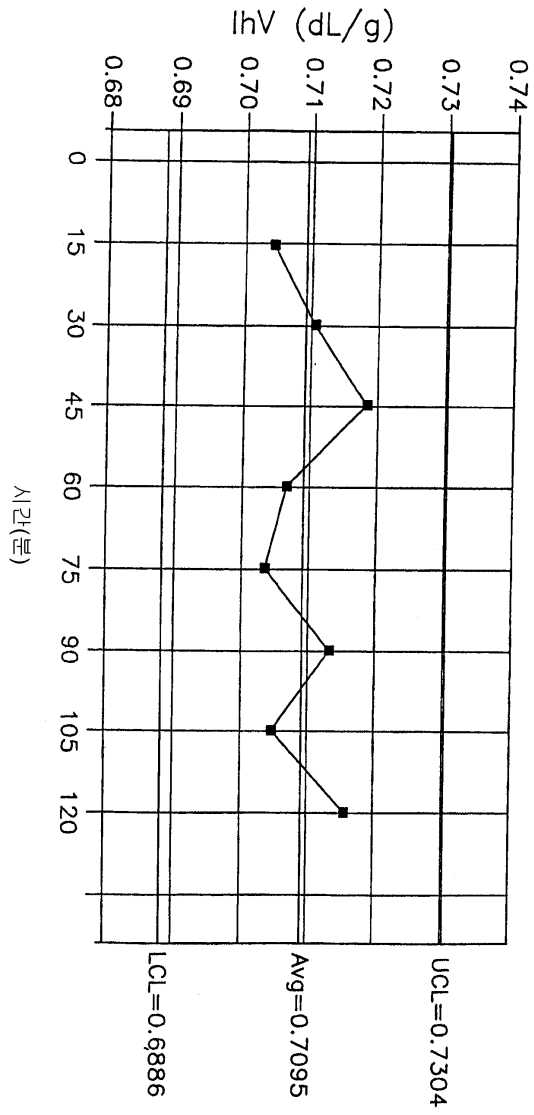
도면1



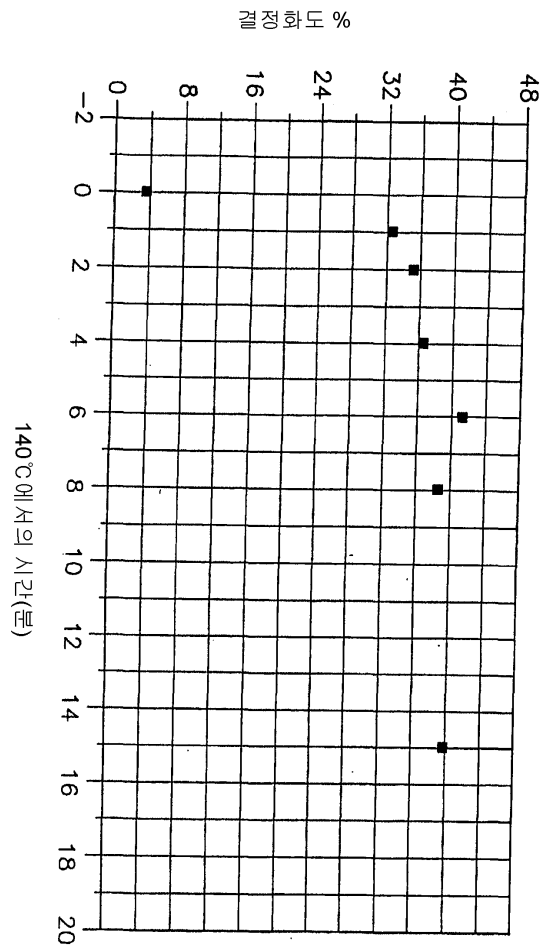
도면2



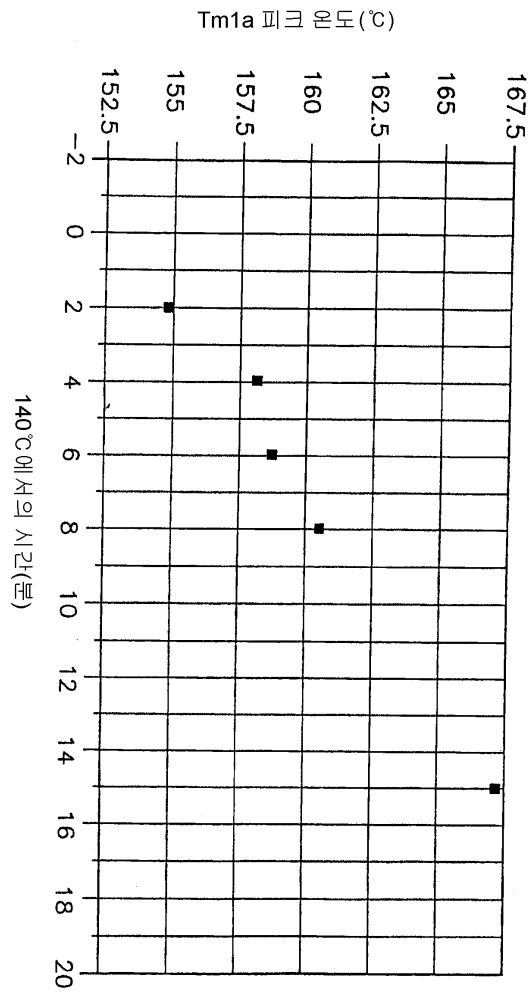
도면3



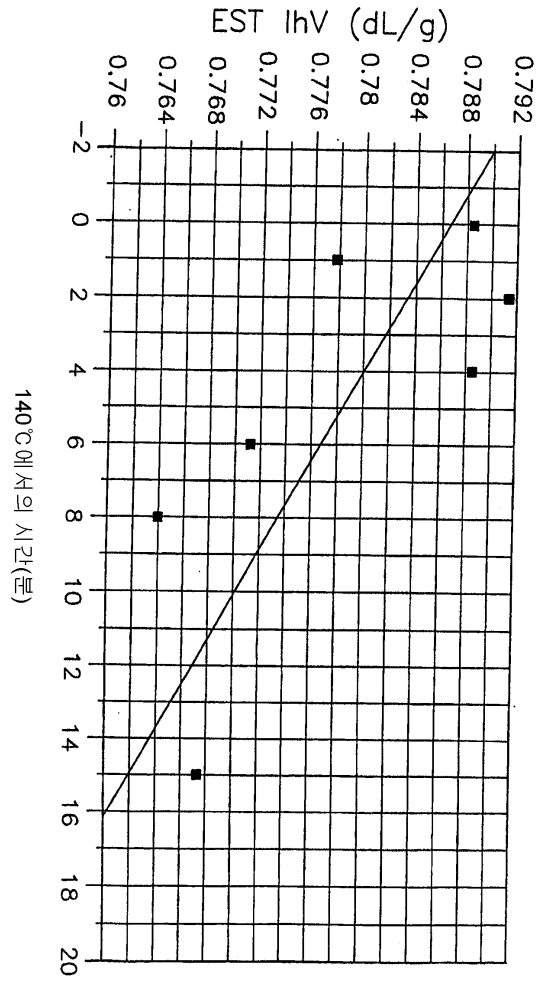
도면4



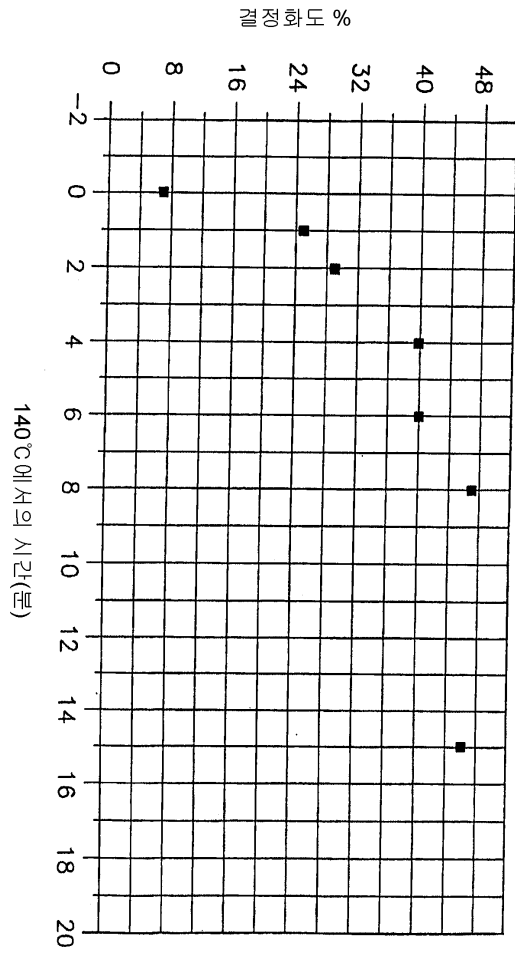
도면5



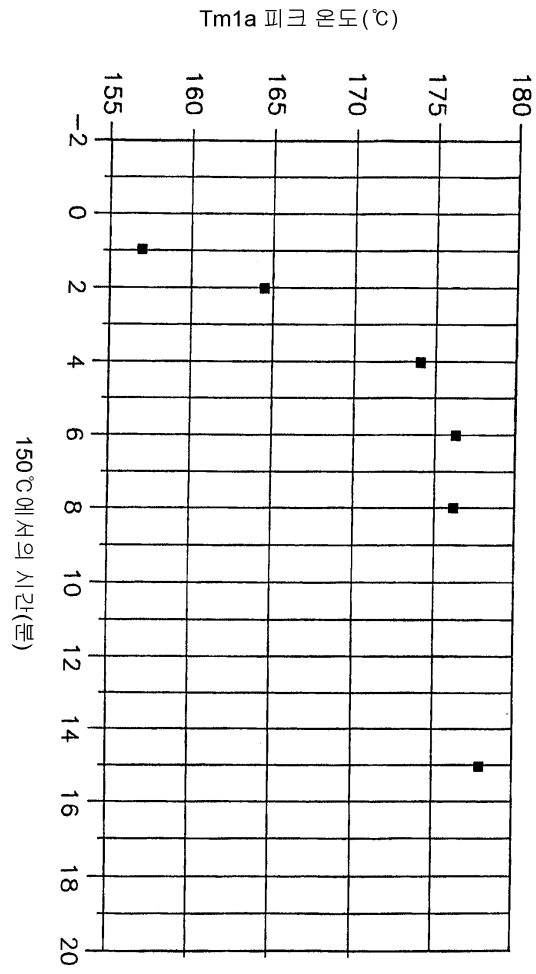
도면6



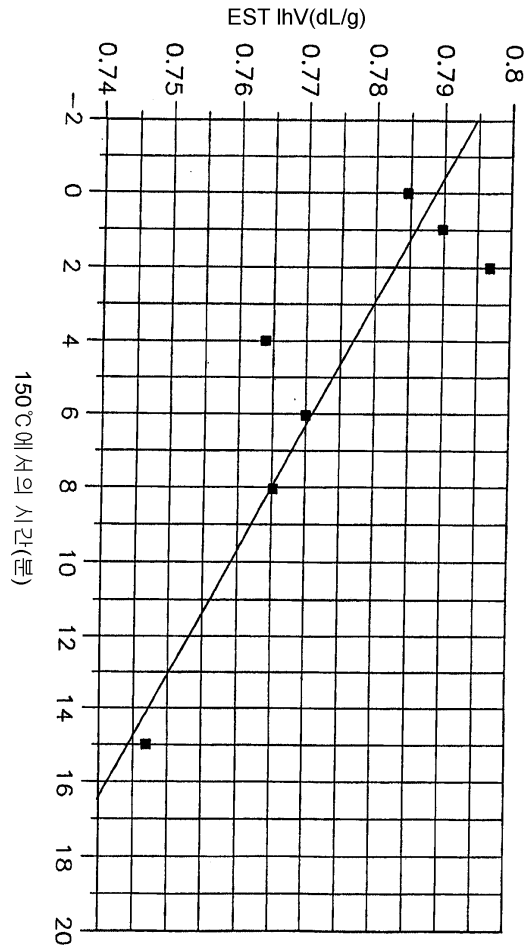
도면7



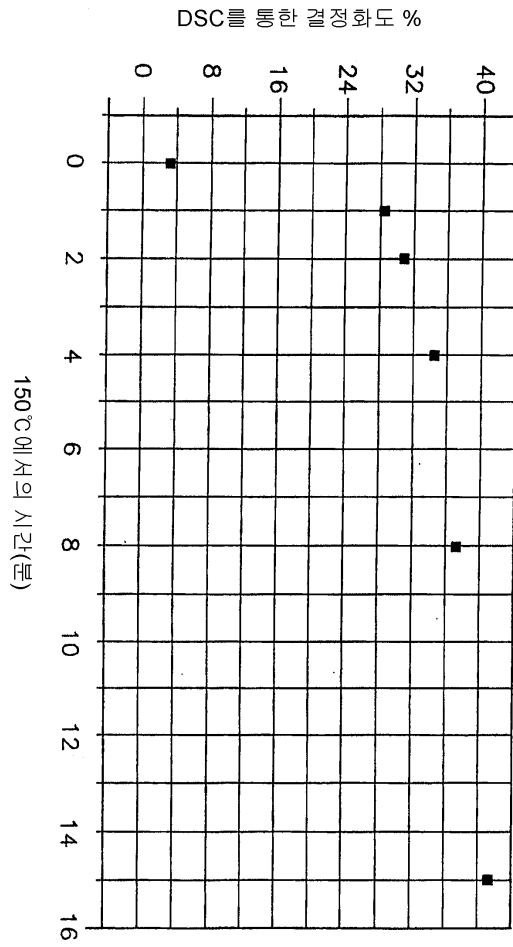
도면8



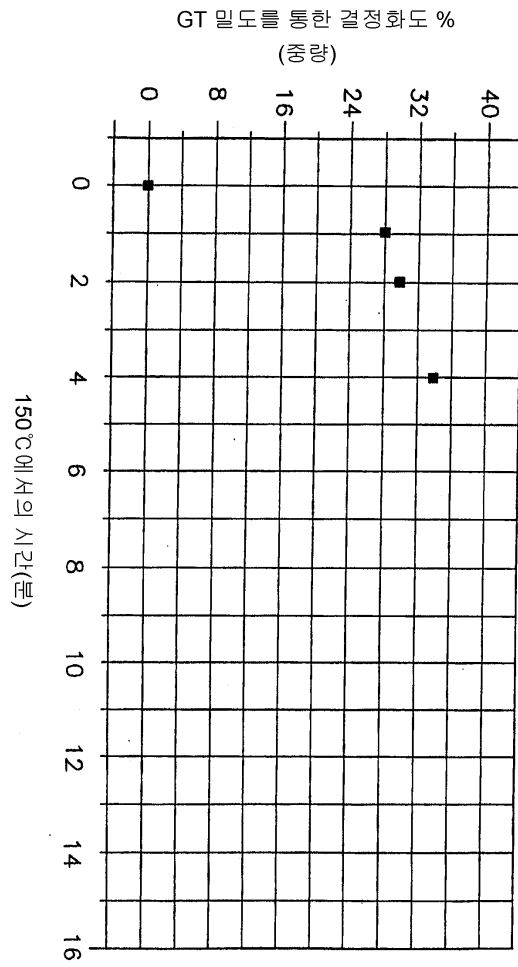
도면9



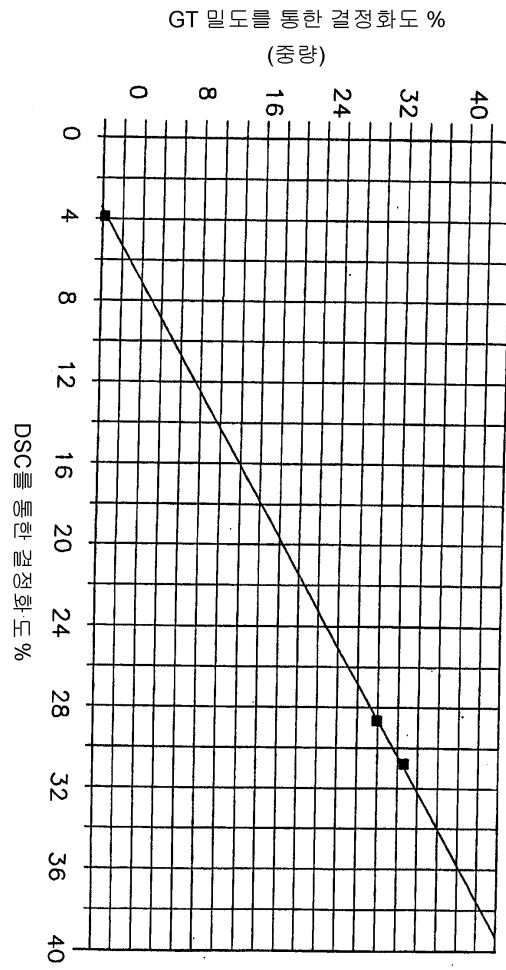
도면10



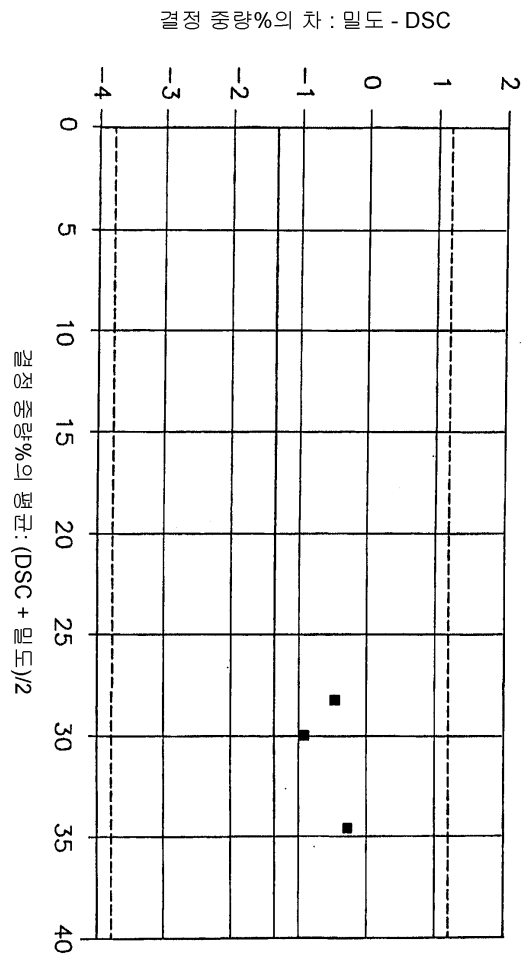
도면11



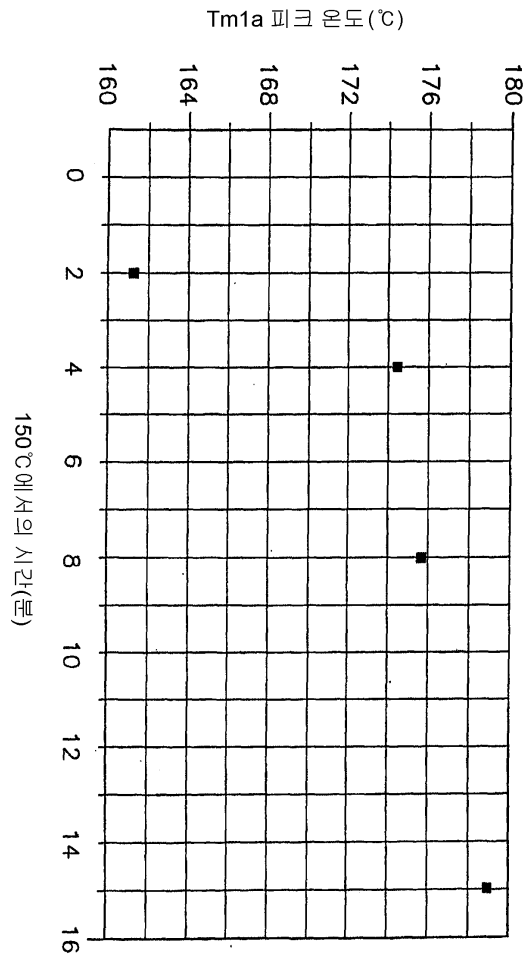
도면12



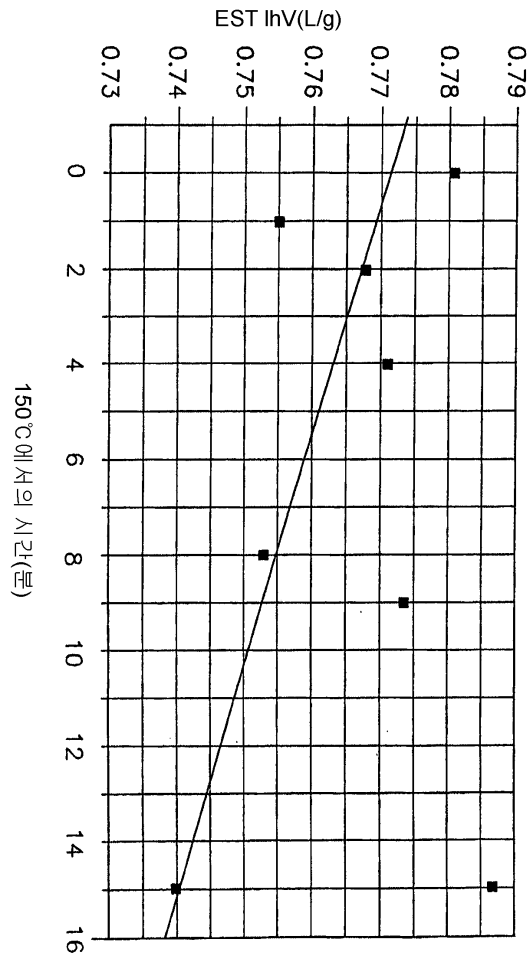
도면13



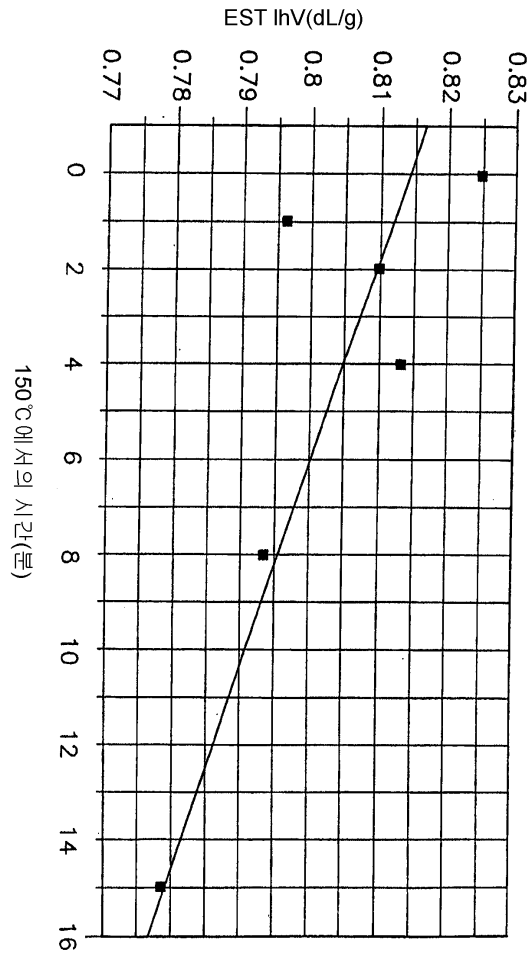
도면14



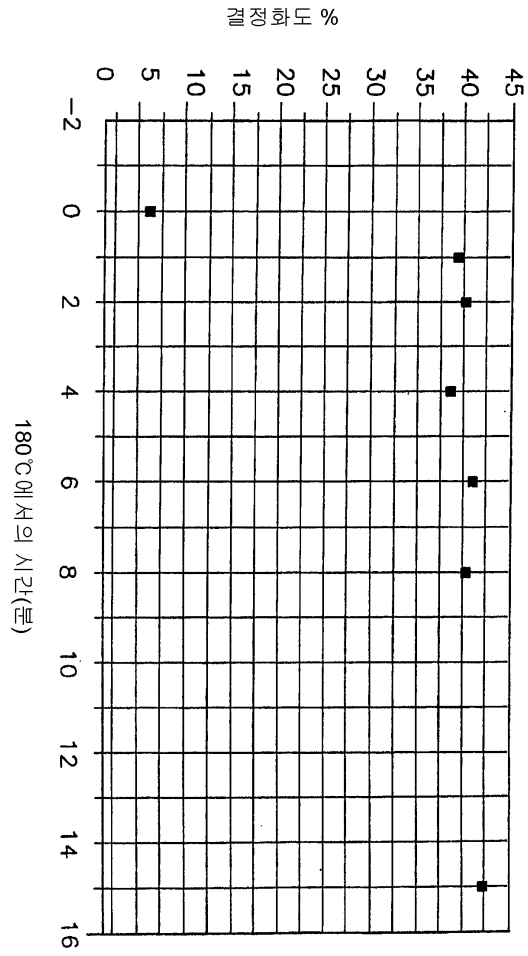
도면15



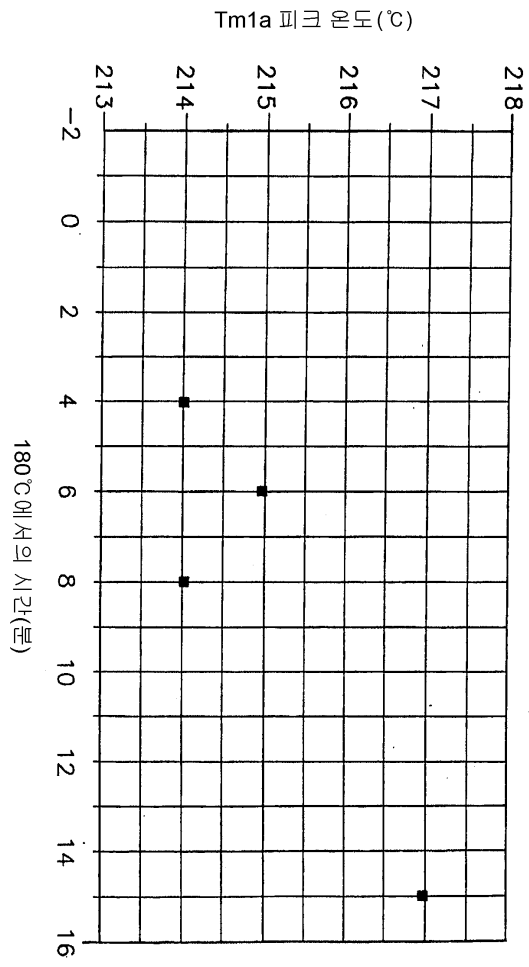
도면16



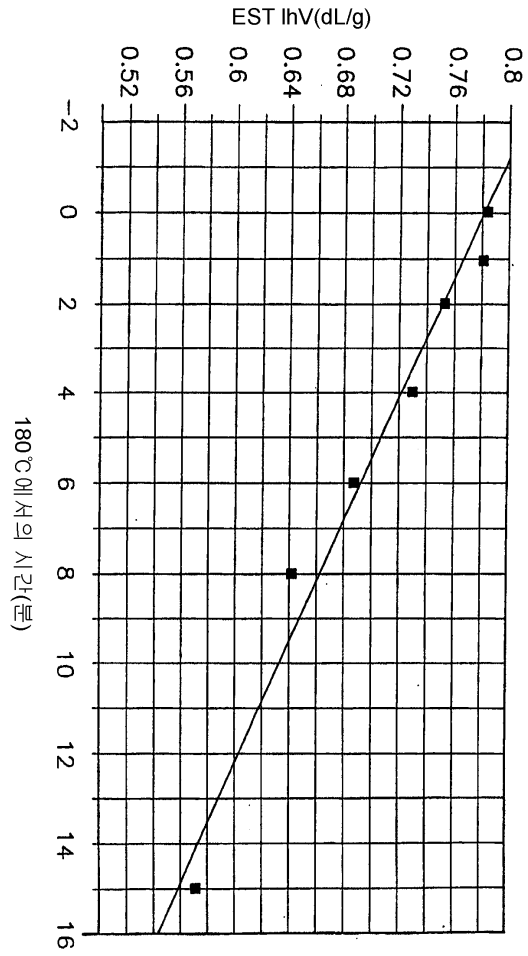
도면17



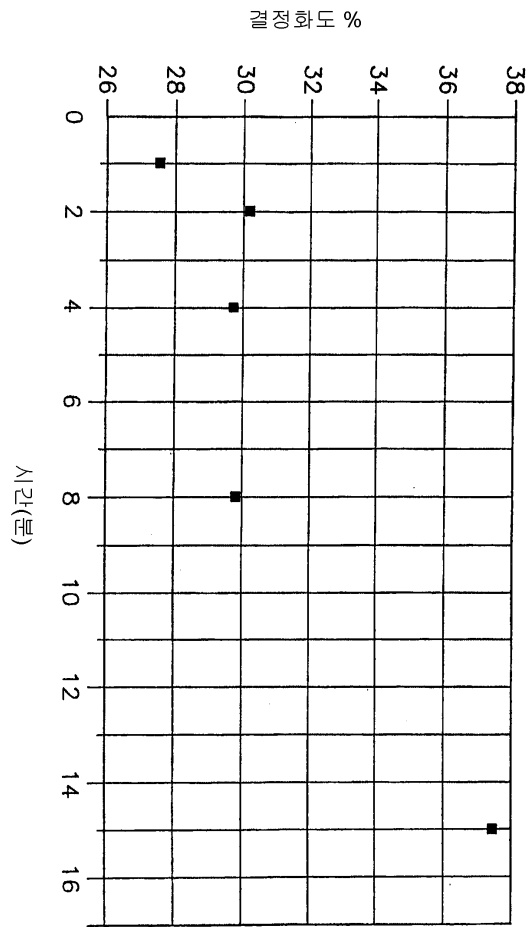
도면18



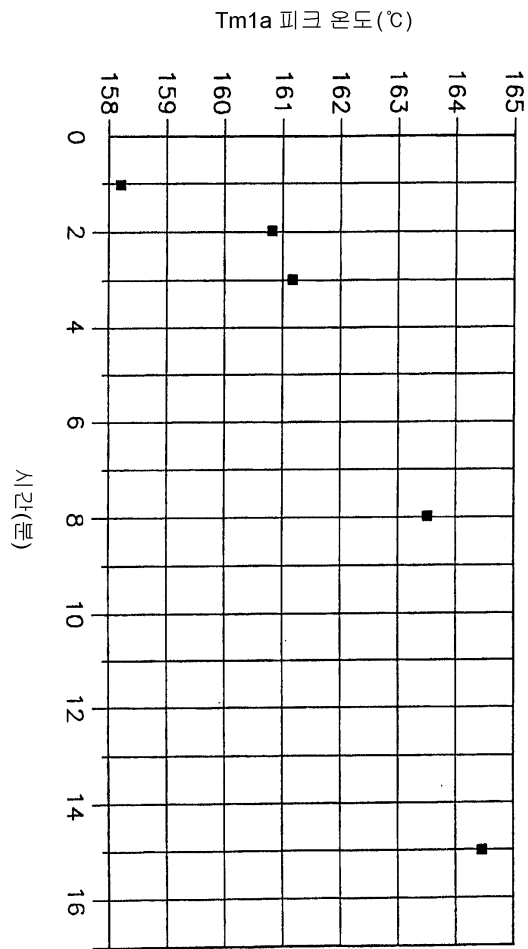
도면19



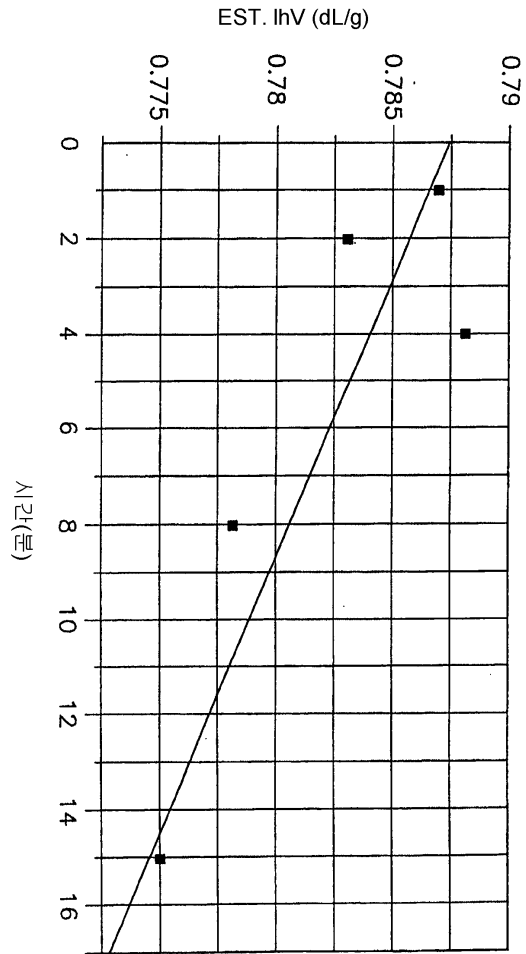
도면20



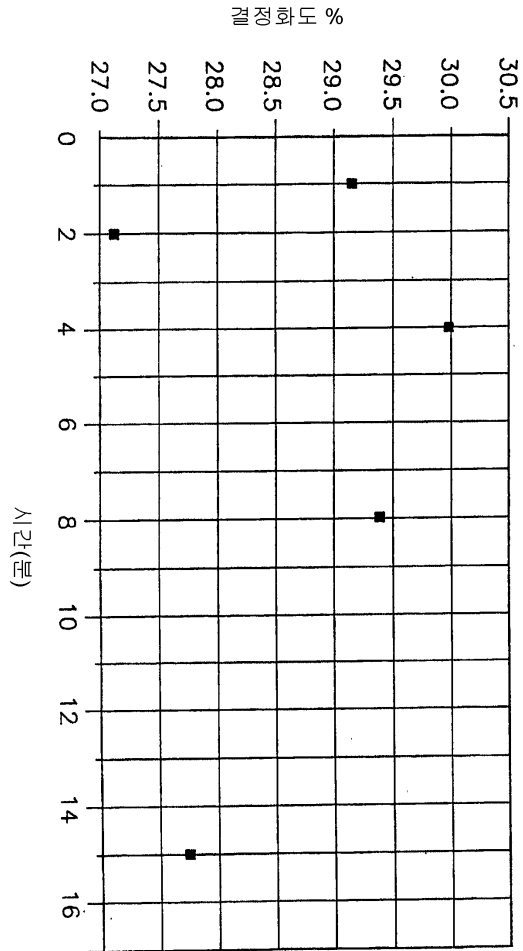
도면21



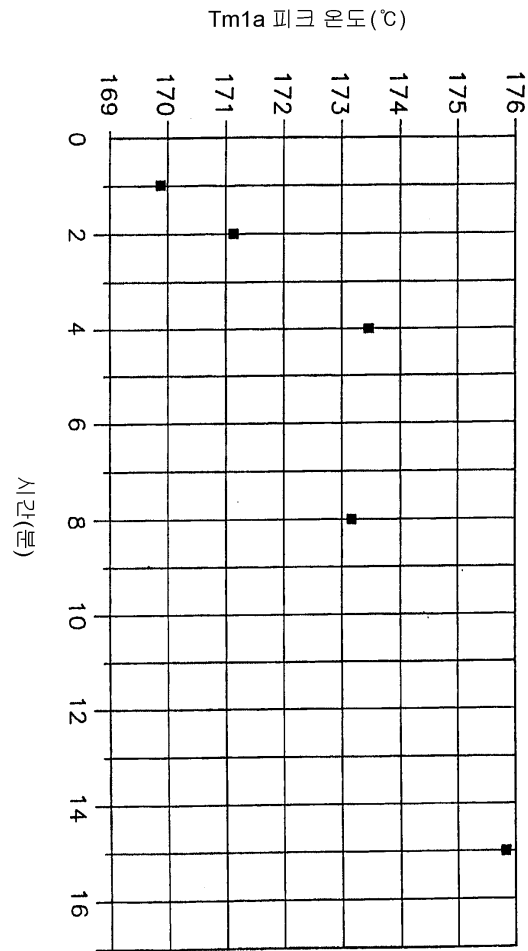
도면22



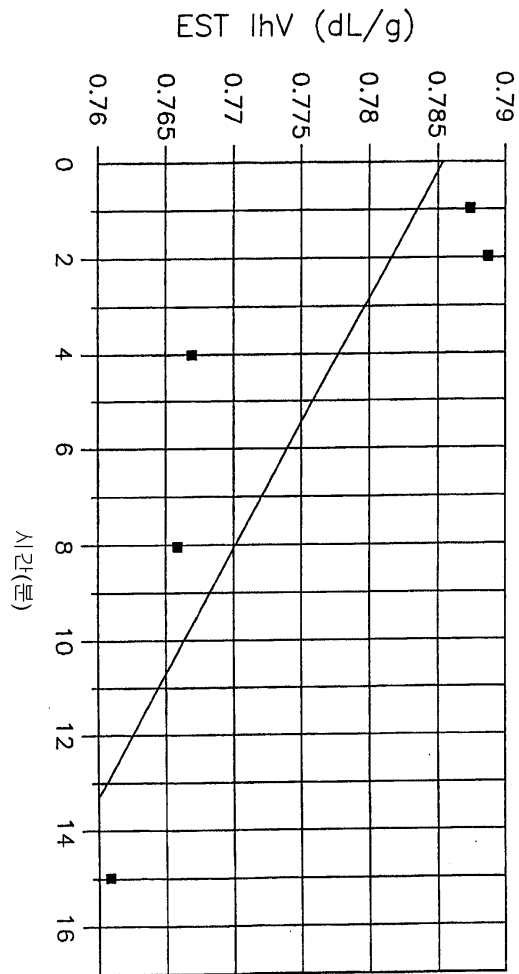
도면23



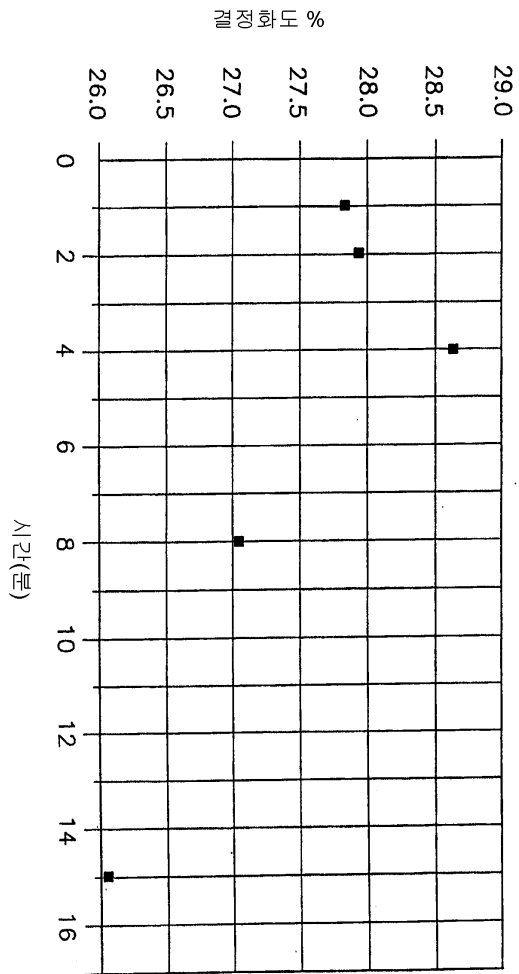
도면24



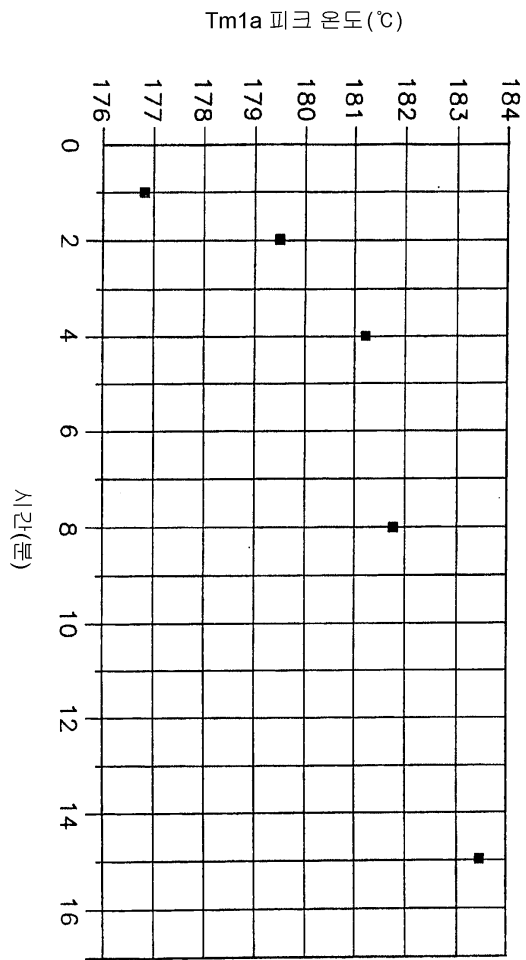
도면25



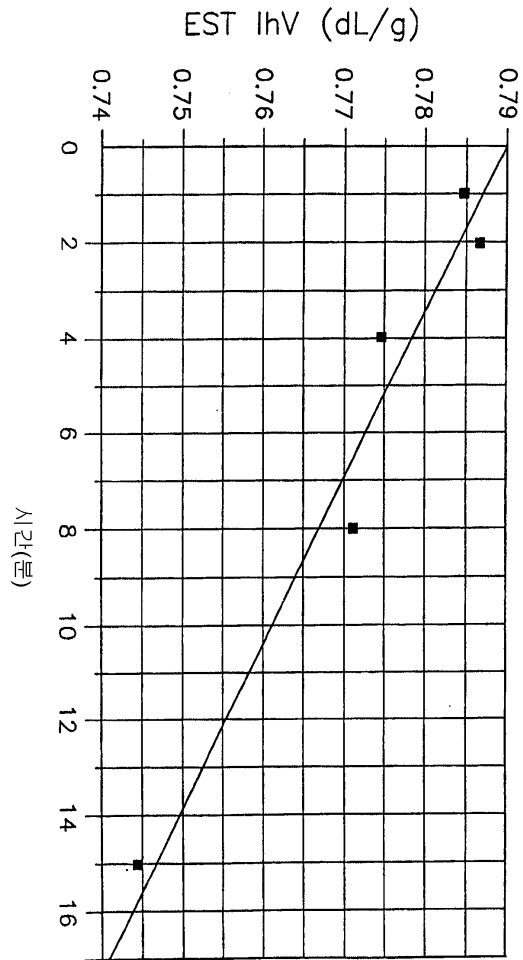
도면26



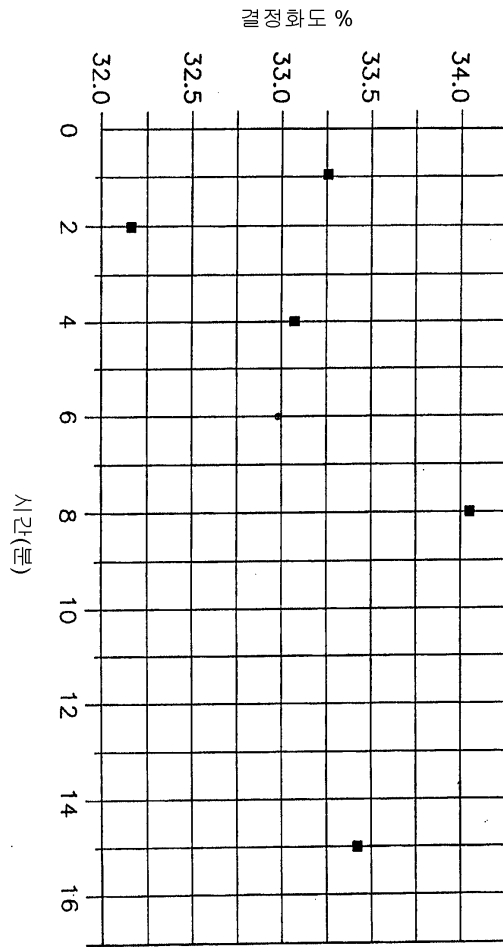
도면27



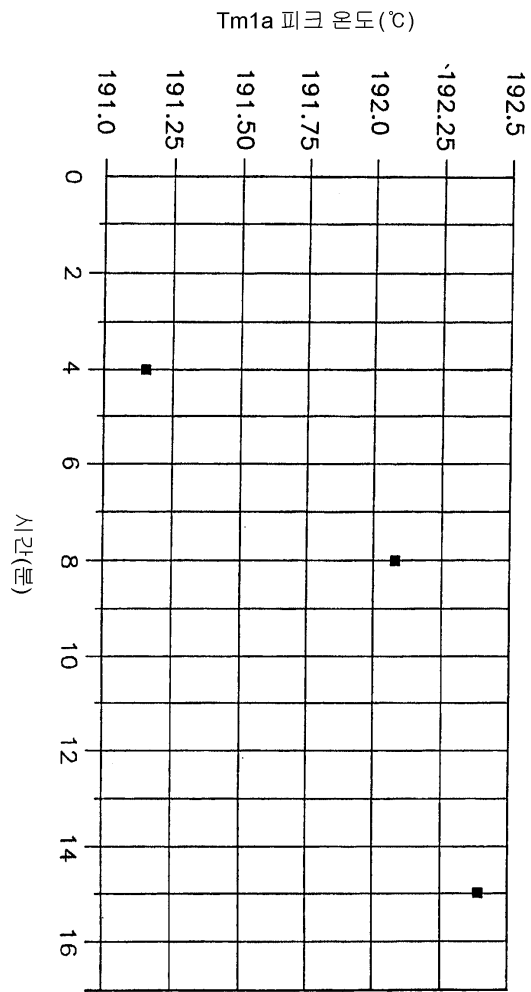
도면28



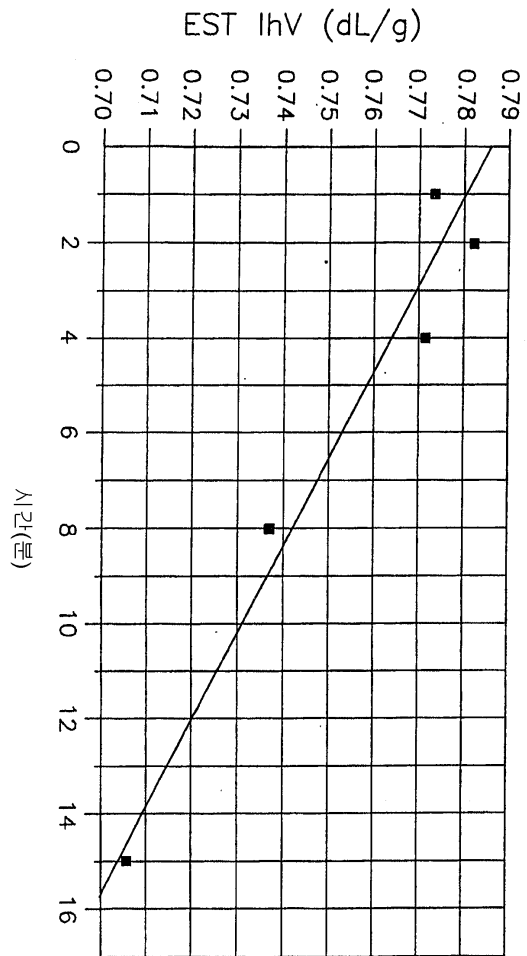
도면29



도면30



도면31



도면32

