

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

B29C 49/00  
B29C 49/04  
C08G 63/60  
B65D 1/00

(11) 공개번호 10-2005-0100648  
(43) 공개일자 2005년10월19일

(21) 출원번호 10-2005-7014129

(22) 출원일자 2005년07월29일

번역문 제출일자 2005년07월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/002692

(87) 국제공개번호 WO 2004/069521

국제출원일자 2004년01월30일

국제공개일자 2004년08월19일

(30) 우선권주장 10/357,119 2003년02월03일 미국(US)

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

(72) 발명자 페코리니 토마스 조셉  
미국 테네시주 37663 킹스포트 레밍톤 코트 208  
터너 샘 리차드  
미국 테네시주 37660 킹스포트 수??스 드라이브 1037  
코넬 게리 웨인  
미국 테네시주 37642 처치 힐 길다 애비뉴 212

(74) 대리인 김창세

심사청구 : 없음

(54) 압출 취입 성형 제품

요약

본 발명은 (1) 다이를 통해 코폴리에스터를 압출시켜 용융 코폴리에스터의 튜브를 형성시키는 단계; (2) 상기 용융 코폴리에스터의 튜브 주위에 목적 가공 형상을 갖는 주형을 위치시키는 단계; 및 (3) 상기 용융 코폴리에스터의 튜브내에 기체를 유입시켜 압출물을 신장 및 팽창시킴으로써 상기 주형을 충전시키는 단계를 포함하는 압출 취입 성형에 의해 형성화된 제품의 제조방법으로서, 상기 코폴리에스터가 선형이고, 2:3의 중량비의 대칭성 테트라클로로에테인 및 페놀의 용매 혼합물중 0.25g/dl 농도에서 25℃에서 측정된 0.7dl/g 이상의 고유점도(IV)를 갖고, (a) 90 내지 100몰% 테레프탈산 잔기, 및 0 내지 10몰% 아이소프탈산 잔기, 나프탈렌다이카복실산 잔기, 바이페닐다이카복실산 잔기, 또는 아이소프탈산, 나프탈렌다이카복실산 및 바이페닐다이카복실산 잔기 중 2개 이상의 조합물로 필수적으로 이루어진 이산 성분; 및 (b) 70 내지 90몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 및 30 내지 10몰% 네오펜틸 글리콜 잔기로 필수적으로 이루어진 다이올 성분을 포함하며, 이때 코폴리에스터가 100몰% 이산 성분 및 100몰% 다이올 성분을 포함하는 제조방법을 개시한다. 이러한 방법은 특히 2 내지 50리터의 내부용적을 갖는 병 또는 카보이의 제조에 유용하다.

명세서

## 기술분야

본 발명은 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 및 네오펜틸 글리콜 잔기를 포함하는 선형 코폴리에스터의 압출 취입 성형에 의해 제조된 형상화된 제품에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 및 네오펜틸 글리콜 잔기를 포함하는 결정성 코폴리에스터의 압출 취입 성형에 의해 제조되는, 향상된 전단 박리화 거동(shear thinning behavior)을 갖는 형상화된 제품, 예컨대 용기에 관한 것이다.

## 배경기술

압출 취입 성형은 중합체 물질로부터 중공(hollow) 제품을 제조하는 통상적인 방법이다. 전형적인 압출 취입 성형 제조 공정은, 1) 압출기에서 수지를 용융시키는 단계; 2) 상기 용융 수지를 다이로 통해 압출시켜 균일한 측벽 두께를 갖는 용융 중합체 튜브(패리슨, parison)을 형성하는 단계; 3) 상기 패리슨 주위에 목적 가공 형상을 갖는 주형을 클램핑(clamping)시키는 단계; 4) 상기 패리슨내로 공기를 취입시켜 압출물을 신장 및 팽창시킴으로써 상기 주형을 충전시키는 단계; 5) 성형된 제품을 냉각시키는 단계; 및 6) 상기 주형로부터 제품을 빼내는 단계를 포함한다.

균일한 측벽 두께를 갖는 양호한 품질의 용기를 제조하고 팽창(즉, 취입)동안 패리슨의 손상을 방지하기 위하여, 중합체 압출물은 양호한 용융 치수 안정성(용융 강도로서도 공지됨)을 가져야한다. 양호한 용융 치수 안정성(즉, 높은 용융강도)을 갖는 물질은 연질 또는 용융상일 때, 중력의 결과로서 신장 및 유동성을 저하시키는 경향이 있다. 압출물 패리슨의 과도한 신장은 벽을 너무 얇게 한다. 이는 벽 두께에서 균일성의 결핍을 유도한다. 얇은 벽은 또한 주형 벽내로 압출물을 팽창시키는데 사용되는 공기압의 유입하에서 보다 큰 손상을 일으키는 경향이 있다.

압출 취입 성형에서, 중합체 용융물은 대개 다이로부터 패리슨으로 수직 압출됨에 따라 용융 강도는 압출물이 신장되거나 "늘어지는" 범위를 측정하기 위한 특정한 기간 후, 압출물의 수직 길이를 측정함으로써 결정될 수 있다. 늘어짐의 측정 시, 압출기가 생산되고 다이 갭이 고정됨에 따라, 물질의 주어진 체적 및 중량은 고정된 기간 이상으로 압출된다. 주어진 이러한 조건에서 저용융 강도를 갖는 중합체의 압출물은 길어지고 얇아진다. 대조적으로, 고용융 강도를 갖는 중합체의 압출물은 짧아지고 두꺼워진다. 또한, 압출된 패리슨의 늘어짐은 패리슨의 중량과 직접 연관되므로, 이에 따라 보다 크고 보다 무거운 패리슨은 늘어지는 경향이 보다 커지게 된다. 따라서, 보다 높은 용융 강도 물질이 예를 들어 보다 큰 병을 제조하기 위해 보다 크고 보다 무거운 패리슨을 제조하고 이들의 형상을 유지하기 위해 요구된다. 용융 강도가 높을수록, 보다 큰 병을 제조할 수 있다.

용융 강도는 중력에 의해 주로 유도되는 느린 유동과 관련되므로, 이는 저전단율, 예컨대 1라디안/초에서 측정된 중합체의 점도와 관련될 수 있다. 점도는 전형적인 점도계, 예컨대 평행판 점도계에 의해 측정될 수 있다. 전형적으로, 점도는 중합체에 대한 전형적인 가공 온도에서 측정되며, 일련의 전단율, 종종 1 내지 100라디안/초에서 측정된다. 압출 취입 성형에서, 가공 온도에서 1라디안/초에서의 점도는 전형적으로 병을 취입할 수 있도록 30,000포이즈 초과가 되도록 요구된다. 보다 큰 패리슨은 보다 높은 점도를 요구한다.

그러나, 용융 강도는 단지 압출 취입 성형에서 중요한 가공 특성 중 하나를 정의하는 것이다. 중요한 제 2 특성은 고전단율에서 용융 용이성이다. 중합체는 다이/압출기에서 약 10 내지  $1000\text{s}^{-1}$  중 임의의 전단율에서 "용융 가공"된다. 압출 취입 성형동안 배럴 또는 다이에서 계산된 전형적인 전단율 또는 특정 압출은 100라디안/초이다. 이러한 고전단율은 중합체가 압출기 나사 아래로 유동됨에 따라 또는 다이를 통과함에 따라 계산된다. 이러한 고전단율은 적당하게 빠른 생산율을 유지하기 위해 요구된다. 불행하게도, 고전단율에서 고용융 점도는 전단율로서 언급되는 공정에서 열의 점성 소실을 유도할 수 있다. 전단율은 중합체의 온도를 상승시키고, 승온의 범위는 이러한 전단율에서 점도에 대해 정비례한다. 점도는 온도가 상승함에 따라 저하되므로, 전단율은 중합체의 저전단율 점도를 저하시키고 이에 따라 이의 용융 강도가 저하된다.

또한, 고전단율에서 고점도(예를 들어, 다이에서 발견되는 바와 같이)는 압출된 부품 또는 제품의 표면에 용융 분열 또는 "삭스킨"으로서 공지된 조건을 만들 수 있다. 용융 분열은 구조 표면/중합체 용융 경계에서 열가소성 중합체의 압출동안 일어나는 유동 불안정성 현상이다. 용융 분열 현상은 오리피스로부터 빠져나오며 따라 압출물 중에 심한 표면 불규칙을 가져온다. 용융 분열이 없는 압출물과는 달리 분명히 확인되는 결상 외관 또는 뿌연 가공으로 용융 분열된 시료에서 이러한 표면 거침이 육안으로 관찰된다. 용융 분열은 다이에서 벽 전단 응력이 특정한 값, 전형적으로 0.1 내지 0.2MPa를 초과할 때마다 일어난다. 벽 전단 응력은 체적 재료처리량 또는 라인 속도(전단율을 지시함) 및 중합체 용융물의 점도와 직접 연관된다. 고전단율에서 라인 속도 또는 점도를 감소시킴으로써 벽 전단 응력은 일어날 용융 분열에 대한 가능성 저하를 감소

시킨다. 다이 벽에서 정확한 전단율은 압출기 출력 및 툴링(tooling)의 기하학 및 가공의 기능이지만, 용융 분열의 개시와 관련되는 전형적인 전단율은 100라디안/초이다. 유사하게, 이러한 전단율에서 점도는 전형적으로 30,000포이즈 미만으로 요구된다.

이러한 바람직한 모든 특성을 결합하기 위하여, 가공가능한 표준기점으로부터 고전단율에서 저점도를 가지며 저전단율에서 고점도를 갖는 이상적인 압출 취입 성형 중합체를 가공한다. 이러한 특성은 또한 기타 용융 공정에서 유용하다. 주사 성형에 있어서, 고전단율에서 저점도는 중합체가 주형로 쉽게 유동되도록 한다. 그러나, 유동이 정지되고 전단력이 제거되면, 중합체는 급속하게 높은 점성으로 되어 부품이 주형로부터 빠르게 제거될 수 있다. 특정 압출에 있어서, 저전단율에서 고점도는 용융 강도를 최대화시키는 반면, 고전단율에서 저점도는 나사 모토 적하, 펌핑 압력, 전단 가열 및 용융 분열을 최소화시킨다.

다행히도, 대부분의 중합체는 천연적으로 "전단 박리화"라고 알려진, 저전단율 및 고전단율 사이에서 어느 정도 이상의 점도를 나타내며, 이들의 가공가능성을 보조한다. 전단 박리화 없이, 고용융 점도 중합체를 작동시키는 압출기는 극히 높은 모토 적하 및/또는 초고용융 온도를 요구하며, 중합체 저하 및 과도한 에너지 소비를 유도할 수 있다. 전술된 이상적인 중합체는 높은 전단 박리화를 갖는다. 전술된 기재를 근거로 하여, 본 발명에서 개시되는 공정에서 중요한 전단 박리화 중 하나의 정의는 1라디안/초에서 측정된 점도 대 100라디안/초에서 측정된 점도의 비율이다. 이러한 점도는 동일 온도 및 전형적인 정확한 공정 조건하에서 측정된다. 이러한 정의는 본 발명의 목적에 대한 전단 박리화를 설명하는데 사용된다.

불행하게도, 특정한 중합체, 예컨대 폴리카보네이트 및 폴리에스터, 예컨대 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 및 폴리(에틸렌-코-1,4-사이클로헥실렌-다이메틸렌 테레프탈레이트)(PETG)는 PVC, 폴리스티렌, 아크릴 및 폴리올레핀과 같은 중합체와 비교할 때 매우 낮은 전단 박리화를 갖는다. 이러한 기타 중합체는 하나 이상의 이들 자체의 단점(예를 들어, 비용, 냄새, 투명도, 경도, 화학 내성)을 가지기 때문에, 폴리에스터의 가공 난점이 극복될 경우 폴리에스터는 이러한 유사한 적용에서 이상적인 택일적인 물질이다.

용융 온도를 저하시킴으로써 중합체의 용융 강도가 증가될 수 있으나, 고전단율 점도도 증가하기 때문에 마침내 온도는 용융 분열이 나타내는 기점으로 떨어진다. 온도 저하는 또한 전단 박리화 정도를 증가시켜 특정한 크기 이하의 제품을 가공할 수 있도록 하지만, 전단 박리화의 개선된 정도는 대개 큰 제품을 생산하는데에는 불충분하다.

폴리에스터의 분자량 및 분자량 분산을 고상 중합화를 통해 증가시킴으로써 용융 강도 및 전단 박리화의 정도를 증가시킬 수 있다. 그러나, 이러한 방법에 의해 수득된 전단 박리화의 향상 또한 대개 큰 제품의 생산에는 부적합하다. 또한, 고상일 수 있는 임의의 폴리에스터는 결정성이고, 이에 따라 이는 이의 용점보다 낮은 온도에서 가공될 수 없다. 특정한 고상 중합체는 또한 "비용융물"로서 언급되는 현상을 나타내며, 이때 고상 펠렛의 일부는 초고용점 또는 초고점도를 가지며, 이에 따라 이들은 용융 풀(pool)에서 분산되지 않는다. 수득된 펠렛 규모 입자는 패리슨 및 수득된 병에서 쉽게 관찰된다. 이러한 비용융물은 육안으로 검출가능하지 않다. 용융물을 제거하기 위하여, 보다 높은 온도에서 물질을 가공해야 하며, 이는 종종 용융 강도에서 허용가능하지 않은 감소를 나타낸다.

선형 폴리에스터는 정확한 화학양론적 균형을 갖는 A-A 및 B-B 단량체 또는 A-B 단량체 또는 이들의 조합물로부터 제조되는 폴리에스터로서 정의된다. A-A 단량체는 이염기산, 예컨대 테레프탈산, 아이소프탈산으로 표시될 수 있으며, B-B 단량체는 다이올, 예컨대 에틸렌 글리콜 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올로서 표시될 수 있다. A-B 단량체는 p-하이드록시벤조산 등으로 표시될 수 있다. 이들 중합화 시스템의 화학양론이 정확할 때, 선형 고분자량 폴리에스터는 쉽게 제조된다. 카복실산의 다이에스터는 다이카복실산 대신에 사용될 수 있으며, 고분자성 폴리에스터는 에스테르교환 공정에 의해 제조될 수 있다.

분지화제를 반응기에 첨가하여 긴 선형이 아닌 중합체 사슬을 수득할 수 있다. 분지화제는 대개 부착된 작용기의 수에 의해 정의되며,  $A_3$  또는  $B_3$  분자의 형태일 수 있으며, 이때  $A_3$ 은 트라이카복실산 또는 트라이카복실산 에스테리고,  $B_3$ 은 트라이올이다. 또한,  $A_2B$  및  $AB_2$  단량체는 분지화에 영향을 미치도록 사용될 수 있으며, 이때  $A_2B$ 는 2개의 산 작용기 및 1개의 알콜을 갖는 단량체로 표시되며,  $AB_2$ 는 1개의 산 작용성 및 2개의 알콜기를 갖는 분자로 표시된다. 보다 높은 작용성 분지화기는 예컨대 펜타에리트리톨 및 프로멜리트산 이무수물로부터 4작용기를 비롯한 이러한 목적을 위해 사용될 수도 있다. 폴리에스터 분지화에 관련된 과학은 폴리에스터 분야에 공지되어 있다. 사슬 분지화는 중합체, 특히 폴리에스터의 용융 강도를 향상시키기 위한 가장 일반적인 방법 중 하나이다. 그러나, 분지화제의 사용은 특히 분지화 물질이 고상일 경우, 용융물에서 허용가능하지 않은 겔 형성을 유도할 수 있다. 겔은 분지화가 너무 국소적으로 일어나서 쉽게 용융될 수 없는 사슬의 밀접하게 상호연결된 네트워크를 효과적으로 창출하는 폴리에스터중에서 용점 미만인 것이다. 이러한 겔은 최

중 성형/압출 부품 중에 가시 검출가능하지 않게 존재한다. 겔화를 최소화하기 위하여, 분지화제를 반응기를 통해 균일한 분산액을 사용하여 낮은 정도로 첨가한다. 따라서, 분지화 폴리에스터는 제조하기 어려우며 용융 강도의 증가는 겔 형성 없이 첨가될 수 있는 분지화제의 최대량으로 제한된다.

상이한 비율의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올(CHDM) 및 에틸렌 글리콜(EG) 잔기를 갖는 테레프탈산(T) 잔기를 포함하는 비결정성 코폴리에스터는 플라스틱 시장에 공지되어 있다. 본원에서 사용되는 약어 PETG는 이산 성분이 테레프탈산 잔기를 함유 또는 포함하고, 다이올 성분이 50몰% 이하의 CHDM 잔기를 포함하고, 잔류 다이올 성분이 에틸렌 글리콜 잔기인 조성물에 대해 사용된다. 본원에서 사용되는 PCTG는 이산 성분이 테레프탈산 잔기를 포함하고 다이올 성분이 50 몰% 이상의 CHDM 잔기를 포함하고, 잔류물이 에틸렌 글리콜 잔기인 코폴리에스터를 언급한다.

네오펜틸 글리콜(NPG, 2,2-다이메틸-프로페인-1,3-다이올)은 폴리에스터의 제조에 사용되는 또다른 통상의 다이올이다. CHDM과 유사하게 NPG는 EG와 테레프탈산의 조합물과 함께 사용되어 유용한 비결정성 코폴리에스터를 형성한다. 에 사용된다. 그러나, 코폴리에스터의 단독 글리콜 성분으로서 NPG와 CHDM의 조합물은 최소한의 주의가 요구된다.

몇가지 이미 언급된 참조는 CHDM 및 NPG 잔기와 이산 성분으로서 테레프탈산 잔기를 포함하는 폴리에스터를 개시한다. 미국 특허 제 2,901,466 호의 실시예 46은 CHDM 및 NPG 잔기로부터 제조되는, 1.06의 IV로 고상인 코폴리에스터를 개시한다. CHDM은 "75% 트란스"로서 개시하였다. 코폴리에스터는 289 내지 297°C의 결정성 용점을 갖는다고 보고되었다. 이러한 폴리에스터의 정확한 조성물은 개시되지 않았지만, 이러한 중합체의 용점은 순수 폴리(1,4-사이클로헥실렌-다이메틸렌 테레프탈레이트)의 것과 아주 상이하지 않다(PCT, Tm=293°C).

미국 특허 제 3,592,875 호는 NPG 및 CHDM 잔기와 분지화를 위해 존재하는 첨가된 폴리올을 함유하는 폴리에스터 조성물을 개시한다. 미국 특허 제 3,592,876 호는 EG, CHDM 및 NPG 잔기와 10몰% 이하로 제한된 양의 NPG를 함유하는 폴리에스터 조성물을 개시한다. 미국 특허 제 4,471,108 호는 저분자량 폴리에스터, CHDM 및 NPG 잔기를 포함하지만 다작용성 분지화제를 포함하는 몇몇을 개시한다. 미국 특허 제 4,520,188 호는 지방족 및 방향족 이산 잔기의 혼합물과 NPG 및 CHDM 잔기의 신규한 저분자량 코폴리에스터를 개시한다.

미국 특허 제 4,182,841 호는 다작용성 개질화 물질, 즉, 분지화제도 포함하고, 80 내지 70몰%의 에틸렌 글리콜 및 20 내지 30몰%의 네오펜틸 글리콜을 포함하는 조성물을 개시한다. 테레프탈산은 단지 조성물에 사용되는 산이다. CHDM은 언급되지 않았다. 미국 특허 제 5,523,382 호 및 제 5,442,036 호는 압출 취입 성형에 적합한 분지화 코폴리에스터를 개시한다. 공중합체는 0.5 내지 10몰%의 CHDM 잔기 및 3 내지 10몰%의 다이에틸렌 글리콜(DEG) 잔기 외에 에틸렌 글리콜(EG) 잔기를 포함한다. 이산 성분은 테레프탈산과 40몰% 이하의 아이소프탈산(IPA) 또는 2,6-나프탈렌다이카복실산(NDA) 잔기를 포함한다. 분지화제는 바람직하게 트라이멜리트산 또는 무수화물로 구성된다. NPG는 언급되지 않았다.

미국 특허 제 4,983,711 호는 EG 및 CHDM 잔기로 구성되고 0.05 내지 1몰%의 삼작용성 분지화제, 바람직하게는 트라이멜리트산 또는 무수물로 이루어진 분지화 코폴리에스터를 개시한다. 바람직한 분지화제의 양은 0.1 내지 0.25몰%이다. 이 특허는 25 내지 75몰% 양의 CHDM 잔기를 개시하며, 압출 취입 성형 적용과 관련된다. 용융 분열의 방지는 개시하지 않았다. NPG는 언급하지 않았다. 미국 특허 제 5,376,735 호는 압출 취입 성형 적용에 사용하기 위한 3몰% 이하의 IPA 잔기로 개질된 분지화 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 개시한다. TMA를 비롯한 많은 분지화제를 언급하였다.

미국 특허 제 5,235,027 호는 압출 취입 성형을 위한 분지화 코-폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 개시한다. PET는 0.5 내지 5중량% IPA 잔기, 0.7 내지 2.0중량% DEG 잔기, 300 내지 2500ppm 트라이 또는 테트라 하이드록시알케인 잔기, 80 내지 150ppm Sb, Sb의 중량으로 약 25%의 포스포러스, 레드 및 블루 토너(5ppm을 초과하지 않음) 및 바람직한 펜타에리트리톨을 갖는 다양한 분지화제를 포함한다. NPG는 언급하지 않았다.

미국 특허 제 4,234,708 호, 제 4,219,527 호 및 제 4,161,579 호는 압출 취입 성형을 위한 분지화 및 말단 캐핑된 개질된 PET 폴리에스터를 개시한다. 다양한 사슬 분지화제(0.025 내지 1.5몰%) 및 0.25 내지 10당량의 비이온성 사슬 종결제가 반응 조건의 조절 및 겔화 방지를 위해 개시된다. NPG는 개시하지 않았다. 미국 특허 제 4,398,022 호는 테레프탈산 및 1,12-도데케인다이온산 잔기와 함께 CHDM 잔기를 포함하는 다이올 성분으로 이루어진 고용융 강도 코폴리에스터를 개시한다. 분지화제는 사용하지 않았다. 일본 특허 공개 제 3225982 B2 호는 스틸 시트를 위한 코팅 조성물의 제형에 유용한 비결정성 코폴리에스터를 개시한다. 개시된 코폴리에스터는 지방족 및 방향족 산 잔기의 혼합물을 포함하는 이산 성분 및 NPG 및 CHDM 잔기를 포함하는 다이올 성분을 포함한다.

#### 발명의 요약

상기 개시된 당분야의 현시점에서 볼 때, 겔 형성없이 고용용 강도를 가지는 동시에 전단 박리화의 증가를 갖는 형상화 제품 및 압출 취입 성형에 대해 향상된 가공가능성을 갖는 선형 폴리에스터를 사용하여 이러한 형상화된 제품을 제조하는 압출 취입 성형 방법이 요구되고 있다. 따라서, 본 발명이 일차적으로 관련된 이러한 제품, 공정 및 폴리에스터를 제공한다. 본 발명의 하나의 실시태양은 (1) 다이를 통해 코폴리에스터를 압출시켜 용융 코폴리에스터의 튜브를 형성시키는 단계;

(2) 상기 용융 코폴리에스터의 튜브 주위에 목적 가공 형상을 갖는 주형을 위치시키는 단계; 및 (3) 상기 용융 코폴리에스터의 튜브내에 기체를 유입시켜 압출물을 신장 및 팽창시킴으로써 상기 주형을 충전시키는 단계를 포함하는 압출 취입 성형에 의해 형상화된 제품의 제조방법으로서, 상기 코폴리에스터가 선형이고, 대칭성 테트라클로로에테인 및 페놀의 2:3의 중량비의 용매 혼합물중 0.25g/dl 농도에서 25℃에서 측정된 0.7dl/g 이상의 고유점도(IV)를 갖고, (a) 테레프탈산 잔기 90 내지 100몰%, 및 아이소프탈산 잔기, 나프탈렌다이카복실산 잔기, 바이페닐다이카복실산 잔기, 또는 아이소프탈산, 나프탈렌다이카복실산 및 바이페닐다이카복실산 잔기 중 2개 이상의 조합물 0 내지 10몰%로 필수적으로 이루어진 이산 성분; 및 (b) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 70 내지 90몰% 및 네오헵틸 글리콜 잔기 30 내지 10몰%로 필수적으로 이루어진 다이올 성분을 포함하며, 이때 코폴리에스터가 이산 성분 100몰% 및 다이올 성분 100몰%를 포함하는 제조방법이다. 선형 폴리에스터 사슬은 상기 정의된 의미를 갖는 이산 및 다이올 성분으로 필수적으로 구성되며, 폴리에스터는 전형적으로 분지화 사슬 폴리에스터에 존재하는 3개 이상의 작용기를 갖는 단량체 또는 반응물로부터 유도된 잔기를 결여시키거나 본질적으로 결여시킨다. 이러한 코폴리에스터의 현저한 전단 박리화는 특히 압출 성형 적용을 적합하게 한다.

본 발명자들은 전술된 선형 코폴리에스터가 결정성이라는 것을 발견하였다. 본원에서 사용되는 "결정성"이라는 용어는 20℃/분의 속도로 시차주사열량계에 의해 주사될 때 실질적인 결정성 용점을 나타내는 코폴리에스터를 의미한다. 이러한 결정성 조성물은 이들이 고상일 수 있다는 점에서 비결정성 조성물과 구별된다. 고상화는 표준 용융상 중합화에 의해 쉽게 제조될 수 있는 것 이상으로 폴리에스터의 IV를 증가시키기 위한 공정이다. 이러한 고상 NPG 함유 코폴리에스터 전단은 NPG를 함유하지 않는 유사한 선형 고상 폴리에스터 보다 매우 높은 정도로 박리된다는 것을 발견하였다. 이러한 고상 NPG 함유 폴리에스터는 큰 제품의 압출 취입 성형에 특히 적합한 유동학적 특성을 갖는다.

본 발명의 또다른 실시태양은 대칭성 테트라클로로에테인 및 페놀의 2:3의 중량비의 용매 혼합물중 0.25g/dl 농도에서 25℃에서 측정된 0.7dl/g 이상의 고유점도(IV)를 갖고, (a) 테레프탈산 잔기 90 내지 100몰%, 및 아이소프탈산 잔기, 나프탈렌다이카복실산 잔기, 바이페닐다이카복실산 잔기, 또는 아이소프탈산, 나프탈렌다이카복실산 및 바이페닐다이카복실산 잔기 중 2개 이상의 조합물 0 내지 10몰%로 필수적으로 이루어진 이산 성분; 및 (b) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 70 내지 90몰% 및 네오헵틸 글리콜 잔기 30 내지 10몰%로 필수적으로 이루어진 다이올 성분을 포함하고, 이때 이산 성분 100몰% 및 다이올 성분 100몰%를 포함하는 선형 코폴리에스터로부터 제조된 압출 취입 성형 제품이다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 압출 취입 성형 공정의 제 1 단계에서, 코폴리에스터는 다이를 통해 압출되어 용융 폴리에스터의 튜브를 형성한다. 이러한 단계는 코폴리에스터가 250 내지 300℃에서 가열되어 코폴리에스터의 용융물을 형성하는 통상적인 압출기를 사용하여 수행될 수 있다. 이어서, 용융물을 다이를 통해 전형적으로 아랫방향으로 압출시켜 용융 코폴리에스터의 튜브를 형성한다. 전형적으로 튜브의 너비는 50 내지 200mm이다.

압출 취입 성형 공정의 제 2 단계에서, 목적 가공 형상을 갖는 주형은 다이로부터 현탁되거나 함유된 용융 코폴리에스터 튜브의 주변에 클램핑되거나 위치된다. 공정의 제 3 단계에서, 기체, 예컨대 공기 또는 질소는 압출물이 신장되고 확장되어 주형을 충전하도록 용융 코폴리에스터의 튜브에 공급된다. 주형 및 이에 포함된 형상화된 제품은 예를 들어 20 내지 50℃로 냉각되고, 이어서 제품은 주형로부터 제거된다. 본 발명의 압출 취입 성형 공정은 특히 큰 병 또는 물과 같은 액체를 포장하기 위한 카보이와 같은 큰 용기의 제조에 유용하다. 본 발명에서 사용되는 코폴리에스터에 의해 포함되는 바람직한 성질의 조합으로 인해 큰 용기, 예를 들어 2 내지 50리터의 용량을 갖는 용기가 이러한 신규한 공정에 의해 제조될 수 있다.

본 발명에 사용되는 선형 코폴리에스터는 당분야에 공지된 통상적인 중합화 공정에 의해 제조될 수 있으며, 이는 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 4,093,603 호 및 제 5,681,918 호에 개시되어 있다. 본 발명의 신규한 코폴리에스터의 제조에 유용한 중축합 공정의 예로는 비활성 스트림, 예컨대 질소의 유입을 사용하여 수행되는 용융상 공정을 포함하며, 이는 240 내지 300℃ 또는 상업적으로 실시되는 보다 높은 온도에서 고분자량으로 평형 및 이점을 갖게 하거나 보다 통상의 진공 용융상 중축합화를 하게 한다. 코폴리에스터의 이산 잔기는 다이카복실산 또는 이의 에스터 제조 등가물, 예컨대 에스터, 예를 들어 다이메틸 테레프탈레이트 및 다이메틸 아이소프탈레이트 또는 산 할라이드, 예를 들어 산 클로라이드로

부터 유도될 수 있다. 요구되지는 않지만, 통상적인 부가제가 본 발명의 코폴리에스터에 전형적인 양으로 첨가될 수 있다. 이러한 부가제는 안료, 착색제, 안정화제, 산화방지제, 압출 보조제, 이활제, 카본블랙, 발화 지연제 및 이들의 혼합물을 포함한다.

중합화 반응은 하나 이상의 통상적인 중합화 촉매의 존재하에 수행될 수 있다. 폴리에스터 축합을 위한 전형적인 촉매 또는 축합 시스템은 당분야에 공지되어 있다. 적합한 촉매가 예를 들어 미국 특허 제 4,025,492 호, 제 4,136,089 호, 제 4,176,224 호, 제 4,238,593 호 및 제 4,208,527 호에 개시되어 있다. 폴리에스터 형성 공정에 유용한 전형적인 촉매는 또한 문헌[R.E. Wilfong, Journal of Polymer Science, 54, 385(1961)]에 개시되어 있다. 바람직한 촉매 시스템은 Ti, Ti/P, Mn/Ti/Co/P, Mn/Ti/P, Zn/Ti/Co/P, Zn/Al을 포함한다. 중축합에 코발트가 사용되지 않을 때, 중합성 토너의 사용은 이러한 코폴리에스터의 색채를 조절하여 색채가 중요한 성질이 될 수 있는 목적하는 적용에 적합할 수 있도록 요구될 수 있다. 촉매 및 토너 외에, 기타 부가제, 예컨대 산화방지제, 염료 등이 공중합에스터화에 사용될 수 있다.

고상 중합화는 당분야에 공지된 공정이며, 예를 들어 미국 특허 제 4,064,112 호에 개시되어 있다. 이러한 공정에서, 용융상 중합화에 의해 제조되는 비결정성 전구체 펠렛을 이들의 용융 온도보다 10 내지 100°C 낮은 온도에서 먼저 결정화되고, 이어서 이들의 IV를 증가시키기 위해 진공 또는 건조 질소 유동의 존재하에 이들의 용융 온도보다 10°C 이상 낮은 온도에서 충분히 긴 시간, 예를 들어 2 내지 40시간동안 추가로 결정화시킨다. 이러한 고온은 상대적으로 빠르고 경제적인 비율로 진행되는 중합화를 유지하도록 요구된다. 이러한 고온에서, 비결정성 펠렛은 연화되고 고점성 블록으로 함께 융합된다. 대조적으로, 결정성 펠렛은 이러한 온도에서 함께 고정되지 않는다. 따라서, 고상 중합화는 단지 결정화 펠렛상에서 수행될 수 있다. 일반적으로 성형 구배 펠렛이 제조될 때, 회분식 또는 연속식 공정이 사용된다. 회분식 공정에서, 펠렛은 전술된 두단계 공정에 따라 가열된 큰 용기에 첨가된다. 용기는 연속적으로 회전되어 펠렛의 가열을 균일하게 하고 초기 결정화동안 용기 벽에 펠렛이 부착되는 것을 방지한다. 연속식 공정에서, 펠렛은 먼저 중력에 의해 결정화제 단위로 떨어지고, 이어서 IV를 형성하는 큰 가열된 용기를 통해 중력에 의해 유동된다. 연속식 공정은 경제적인 이유로 상업적인 작동에 바람직하다. 일반적으로, 고상 펠렛에서, 균일하거나 비균일한 형상의 입자가 사용될 수 있다. 입자는 다양한 형태 및 크기, 예컨대 미국 특허 제 5,145,742 호에 개시된 바와 같은 구형, 입방체, 울퉁불퉁하거나 원통형 또는 미국 특허 제 4,064,112 호에 개시된 바와 같을 수 있다. "입자"는 또한 일반적으로 편평한 형상을 포함한다.

고상화는 일반적으로 폴리에스터의 용점보다 140°C 낮은 온도에서 2°C 낮은 온도로, 바람직하게는 폴리에스터의 용점보다 180°C 낮은 온도에서 용점보다 10°C 낮은 온도로 적용시킴으로써 수행된다. 고상화 시간은 보다 높은 온도를 사용하지만 목적 IV를 수득하도록 온도에 따라 광범위하게 변화될 수 있으며(1 내지 100시간), 대개 10 내지 60시간이 목적 IV 또는 분자량을 수득하는데 충분하다. 고상화 기간동안, 펠렛을 통해 비활성 기체의 스트림을 통상적으로 유동하여 폴리에스터 펠렛의 온도 조절을 보조하고 반응 기체, 예컨대 에틸렌 글리콜 및 아세트알데하이드를 제거할 수 있다. 질소는 공정에서 경제성을 부여하므로 비활성 기체로서 사용하기에 적합하다. 바람직하게, 비활성 기체는 경제적 이유로 재순환된다. 사용될 수 있는 기타 비활성 기체는 헬륨, 아르곤, 수소 및 이들의 혼합물을 포함한다. 비활성 기체는 일부 공기 또는 산소 제거된 공기를 함유할 수 있다는 것을 이해해야 한다.

중종 고상 공정에서 IV의 비율 증가가 시간을 현저하게 늦어질 수 있다는 것이 관찰된다. 따라서, 수득될 수 있는 최대 IV는 전구체 코폴리에스터 물질의 초기 IV에 의해 제한될 수 있다. 이러한 이유 때문에, 고상 공정으로 도입되기 전의 코폴리에스터 전구체 펠렛의 IV는 전형적으로 0.4 내지 0.9, 바람직하게는 0.6 내지 0.85, 가장 바람직하게는 0.65 내지 0.8이다.

본 발명에서 사용되는 코폴리에스터의 이산 성분은 바람직하게 본질적으로 95몰% 이상, 보다 바람직하게는 100몰% 이상의 테레프탈산 잔기로 구성된다. 바람직한 실시태양에서, 코폴리에스터의 이산 성분은 테레프탈산 잔기로 필수적으로 구성되며, 고상 코폴리에스터의 IV는 0.9 내지 1.2dl/g이다.

본 발명의 제 2 실시태양은 전술된 코폴리에스터로부터 제조된 형상화된 제품이다. 전형적인 형상화 제품의 예로는 용기, 물 냉각기 캐비닛, 완구, 제작 가구, 의약 장치 및 설비 부품을 들 수 있다. 본 발명에 의해 제공되는 형상화 제품은 바람직하게 병, 특히 본원에 개시된 압출 취입 성형 공정에 의해 제조되는 2 내지 50리터의 용적을 갖는 병이다.

## 실시에

본 발명에 의해 제공되는 코폴리에스터 및 이의 제법을 하기 실시예에 의해 추가로 예시한다. 고유점도는 2:3 중량비의 비대칭성 테트라클로로에테인 대 페놀의 용매 혼합물 중 0.25g/dl 농도에서 25°C에서 측정하였다. 제 1 순환 용융 온도(Tm1)는 280 내지 300°C 온도에서 20°C/분의 가열 비율로 DSC에 따라 측정하였다. 제 2 순환 유리 전이 온도(Tg), 결정화 온도(Tch) 및 용융 온도(Tm2)는 280 내지 300°C에서 20°C/분의 가열 비율로 DSC에 따라 액체 질소를 0°C로 급냉시

키고, 이어서 시료를 재작동시킴으로써 측정하였다. 최종 코폴리에스터 조성물은 600MHz JEOL 기기상에서 양자 NMR 분석에 의해 측정하였다. 용융 점도는 지시된 온도에서 25mm 직경 평행판, 1mm 갭 및 10% 스트레인을 사용하여 유량 역학 분석기(Rheometric Dynamic Analyzer, RDA II)에 의해 측정하였다. 시료를 주파수 쓸기 시험(frequency sweep test) 전에 진공오븐에서 60°C에서 24시간동안 건조시켰다. 병을 마닥(Maddock) 혼합 단편을 함유하는 배리어 나사로 고정된 80mm 베쿰(Bekum) H-121 연속 압출 취입 성형 기기를 사용하여 제조하였다. 물질을 압출 전에 121°C(250°F)에서 12시간동안 건조시켰다. 압출기를 16RPM(revolutions per minute)으로 수행하였다. 물질을 3.785리터(1U.S. 갤론)의 체적을 갖는 물병으로 100mm 다이를 사용하여 압출시켰다. 병은 145 내지 160그램으로 칭량되었다. 또한 용융 강도를 패리슨이 다이로부터 빠져나오는 때부터 헤드보다 20인치 아래의 기점에 도달할 때까지의 경과시간을 기록함으로써 측정하였다. 이때 패리슨을 절단하고 측정하였다. "용융 강도"를 그람-초의 단위로 패리슨 적하의 시간 및 중량의 곱으로서 기록하였다.

### 실시예 1

100몰% 테레프탈산 잔기로 이루어진 이산 성분 및 83몰% CHDM 잔기 및 17몰% NPG 잔기로 이루어진 다이 잔기를 포함하는 코폴리에스터(이하, 100T/83CHDM/17NPG로서 언급함)를 나선형 교반기를 상호맞물리면서 65갤론(245리터) 스테인리스 스틸 배치에서 용융상 중합화시켰다. 반응기에 39.64kg(87.39파운드, 204.5몰)의 다이메틸 테레프탈레이트, 11.48kg(25.30파운드, 110.4몰)의 네오펜틸 글리콜(NPG), 28.25kg(62.27파운드, 196.3몰)의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올(CHDM) 및 티탄 촉매를 포함하는 112.56그램의 부탄올 용액을 첨가하였다. 반응기를 200°C로 가열하고 25RPM에서 교반하면서 2시간동안 유지시켰다. 온도를 260°C로 승온시키고 30분동안 유지시켰다. 온도를 270°C로 승온시키고 압력을 13토르/분의 비율로 감소시켜 진공을 충전하였다. 진공이 4000마이크론 미만(4토르 미만)으로 도달된 후, 이러한 조건을 1시간 15분동안 25RPM에서 유지시켰다. RPM을 15RPM으로 감소시키고 이러한 조건을 와트미터 피크로 유지시켰다. 압력을 질소를 사용하여 대기압으로 증가시키고 공중합체를 펠렛화시켰다. 공중합체를 용융상 0.785의 고유점도(IV),  $L^*$ 이 68.50이고,  $a^*$ 가 -0.30이고,  $b^*$ 가 6.47인 색채 값을 갖고 100T/83CHDM/17NPG의 핵자기 공명(NMR)에 의한 조성을 갖는다. 이어서, 이러한 중합체를 150°C에서 2시간동안 결정화시킨 다음, 정지 베드 반응기중에서 질소 펄스를 사용하여 230°C에서 24시간동안 고체상 중합화시켰다. 고상 물질의 IV는 1.11dl/g이었다. 중합체는 92.5°C의 제 2 순환 DSC 유리 전이 온도, 191.7(2.59cal/g)°C의 가열상 결정화 및 251.0°C(3.08cal/g)의 용점을 갖는다. 270°C에서 측정할 때, 코폴리에스터는 1라디안/초에서 134880포이즈의 용융 점도 및 100라디안/초에서 21162포이즈의 용융 점도를 갖는다. 1라디안/초에서의 용융 점도 대 100라디안/초의 용융 점도 비율은 6.37이다. 놀랍게도, 실시예 1의 코폴리에스터는 임의의 기타 고상 코폴리에스터보다 우수한 전단 박리화 거동을 나타낸다는 것을 증명한다. 실제, 실시예 1의 코폴리에스터의 전단 박리화 거동은 비교 실시예 2에서 개시되는 분지화 코폴리에스터보다도 우수하다. 실시예 1의 코폴리에스터의 용융 강도는 100라디안/초에서 약 23,000포이즈 점도를 만드는 조건(용융 분열의 개시)하에서 측정될 때도 임의의 기타 시료보다 매우 높다. 병을 260°C(500°F) 배럴 및 헤드 셋 온도에서 제조하였다. 용융 온도는 282°C(539°F)로서 측정하였다. 이러한 조건에서, 물질은 우수한 용융 강도를 가지며 수득된 병은 비용융물 또는 겔을 함유하지 않는다. 이러한 온도에서 측정된 "용융 강도"는 4775그램-초이었다.

하기 비교 실시예는 본 발명의 범주를 벗어나는 많은 코폴리에스터에 대한 용융 점도 데이터를 제공한다. 이러한 시료를 실시예 1에 개시된 것과 동일한 일반적인 절차를 사용하여 제조하였다.

### 비교 실시예 1

테레프탈산 잔기로 이루어진 이산 성분 및 69몰% EG 잔기 및 31몰% CHDM 잔기로 이루어진 다이올 성분을 포함하는, 0.74dl/g의 IV를 갖는 코폴리에스터를 용융상 중합화에 의해 제조하였다. 이는 고상이 아니었다. 중합체는 210°C에서 측정된 1라디안/초에서 56396포이즈 및 100라디안/초에서 21728포이즈의 용융 점도를 갖는다. 1라디안/초에서의 용융 점도 대 100라디안/초의 용융 점도 비율은 2.60이다. 이러한 온도에서, 1라디안/초에서 점도는 물질 최저 용융 강도를 제공하기에 충분히 높다. 그러나, 코폴리에스터는 100라디안/초에서 점도가 한정 값으로 증가되므로 보다 낮은 온도에서 가공할 수 없다. 하나의 특정하지만 전형적인 툴링 셋트를 갖는 실험은 점도가 100라디안/초에서 약 23,000보다 높아질 경우 압출 취입 성형동안 물질이 용융 분열된다는 것을 보여준다. 이 온도에서 이러한 물질의 용융 강도는 보다 작은 병을 취입하기에 충분하지만, 큰 병을 제조하기에는 불충분하다.

### 비교 실시예 2

테레프탈산 잔기로 이루어진 이산 성분 및 69몰% EG 잔기 및 31몰% CHDM 잔기 및 0.18몰% 트라이멜리트산 무수물 잔기로 이루어진 다이올 성분을 포함하는, 0.74dl/g의 IV를 갖는 코폴리에스터를 용융상 중합화에 의해 제조하였다. 이는

고상이 아니었다. 중합체는 217℃에서 측정된 1라디안/초에서 99377포이즈 및 100라디안/초에서 23232포이즈의 용융 점도를 갖는다. 1라디안/초에서의 용융 점도 대 100라디안/초의 용융 점도 비율은 4.28이다. 이러한 낮은 온도는 용융 분열의 개시를 나타낸다(100라디안/초에서 점도에 대해). 그러나, 이러한 온도에서, 이러한 물질의 용융 강도는 비교 실시예 2의 폴리에스터의 용융 강도의 거의 두배이다. 따라서, 이러한 물질을 사용하여 제조될 수 있는 병 크기는 비교 실시예 2의 코폴리에스터로부터 제조될 수 있는 것보다 매우 크다. 그러나 이러한 시료는 분지화된다.

### 비교 실시예 3

테레프탈산 잔기로 이루어진 이산 성분 및 97몰% EG 잔기 및 3몰% CHDM 잔기로 이루어진 다이올 성분을 포함하는 코폴리에스터를 제조하고 0.98dl/g의 IV로 고상화시켰다. 코폴리에스터는 265℃에서 측정된 1라디안/초에서 72000포이즈 및 100라디안/초에서 23000포이즈의 용융 점도를 갖는다. 1라디안/초에서의 용융 점도 대 100라디안/초의 용융 점도 비율은 3.11이다.

### 비교 실시예 4

테레프탈산 잔기로 이루어진 이산 성분 및 19몰% EG 잔기 및 81몰% CHDM 잔기로 이루어진 다이올 성분을 포함하는, 0.75dl/g의 IV를 갖는 코폴리에스터를 용융상 중합화에 의해 제조하였다. 이러한 중합체는 250℃의 용점 및 270℃에서 측정된 1라디안/초에서 9166포이즈 및 100라디안/초에서 6842포이즈의 용융 점도를 갖는다. 1라디안/초에서의 용융 점도 대 100라디안/초의 용융 점도 비율은 1.34이다. 이러한 중합체는 큰 병으로 가공되기에 용융 강도가 불충분하며, 압출기에서 결정화되어 보다 낮은 온도에서 가공될 수 없다.

### 비교 실시예 5

74몰%의 테레프탈산 잔기 및 26몰% 아이소프탈산 잔기로 이루어진 이산 성분 및 100몰% CHDM 잔기로 이루어진 다이올 성분을 포함하는, 0.72dl/g의 IV를 갖는 코폴리에스터를 용융상 중합화에 의해 제조하였다. 이러한 중합체는 245℃의 용점 및 270℃에서 측정된 1라디안/초에서 5042포이즈 및 100라디안/초에서 4274포이즈의 용융 점도를 갖는다. 1라디안/초에서의 용융 점도 대 100라디안/초의 용융 점도 비율은 1.18이다. 이러한 중합체는 큰 병으로 가공되기에 용융 강도가 불충분하며, 압출기에서 결정화되어 보다 낮은 온도에서 가공될 수 없다.

### 비교 실시예 6

비교 실시예 4에서 제조된 코폴리에스터를 1.03dl/g의 IV로 고상화시켰다. 이러한 중합체는 270℃에서 측정된 1라디안/초에서 50482포이즈 및 100라디안/초에서 21434포이즈의 용융 점도를 갖는다. 1라디안/초에서의 용융 점도 대 100라디안/초의 용융 점도 비율은 2.36이다. 병을 260℃(500°F) 배럴 및 헤드 셋 온도에서 제조하였다. 용융 온도는 283℃(541°F)로서 측정되었다. 이러한 조건에서, 물질은 최저 용융 강도를 가지며 수득된 병은 많은 비용융물을 함유한다. 이러한 온도에서 측정된 "용융 강도"는 1830그램-초이었다.

온도가 증가할수록 용융물은 제거되었지만, 페리손은 병을 제조하기에 용융 강도가 불충분하였다.

### 비교 실시예 7

비교 실시예 4에서 제조된 코폴리에스터를 1.07dl/g의 IV로 고상화시켰다. 이러한 중합체는 270℃에서 측정된 1라디안/초에서 49321포이즈 및 100라디안/초에서 23091포이즈의 용융 점도를 갖는다. 1라디안/초에서의 용융 점도 대 100라디안/초의 용융 점도 비율은 2.14이다. 병을 260℃(500°F) 배럴 및 헤드 셋 온도에서 제조하였다. 용융 온도는 283℃(542°F)로서 측정되었다. 이러한 조건에서, 물질은 최저 용융 강도를 가지며 수득된 병은 많은 비용융물을 함유한다. 이러한 온도에서 측정된 "용융 강도"는 2000그램-초이었다.

온도가 증가할수록 용융물은 제거되었지만, 페리손은 병을 제조하기에 용융 강도가 불충분하였다.

본 발명을 이들의 바람직한 실시태양에 대한 특정한 참조로서 상세하게 설명하였지만, 이의 변형 및 변화가 본 발명의 범주 및 범위내에서 수행될 수 있음을 이해해야 한다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1.

(1) 다이를 통해 코폴리에스터를 압출시켜 용융 코폴리에스터의 튜브를 형성시키는 단계;

(2) 상기 용융 코폴리에스터의 튜브 주위에 목적 가공 형상을 갖는 주형을 위치시키는 단계; 및

(3) 상기 용융 코폴리에스터의 튜브내에 기체를 유입시켜 압출물을 신장 및 팽창시킴으로써 상기 주형을 충전시키는 단계

를 포함하는 압출 취입 성형에 의해 형성화된 제품의 제조방법으로서,

상기 코폴리에스터가 선형이고, 대칭성 테트라클로로에테인 및 페놀의 2:3의 중량비의 용매 혼합물중 0.25g/dl 농도에서 25℃에서 측정된 0.7dl/g 이상의 고유점도(IV)를 갖고, (a) 테레프탈산 잔기 90 내지 100몰%, 및 아이소프탈산 잔기, 나프탈렌다이카복실산 잔기, 바이페닐다이카복실산 잔기, 또는 아이소프탈산, 나프탈렌다이카복실산 및 바이페닐다이카복실산 잔기 중 2개 이상의 조합물 0 내지 10몰%로 필수적으로 이루어진 이산 성분; 및 (b) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 70 내지 90몰% 및 네오펜틸 글리콜 잔기 30 내지 10몰%로 필수적으로 이루어진 다이올 성분을 포함하며, 이때 코폴리에스터가 이산 성분 100몰% 및 다이올 성분 100몰%를 포함하는 제조방법.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

코폴리에스터가 테레프탈산 잔기 95몰% 이상으로 필수적으로 이루어진 이산 성분을 포함하는 제조방법.

## 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

코폴리에스터가 테레프탈산 잔기 100몰%로 필수적으로 이루어진 이산 성분을 포함하는 제조방법.

## 청구항 4.

제 3 항에 있어서,

코폴리에스터가 0.9 내지 1.2dl/g의 고유점도(IV)를 갖는 제조방법.

## 청구항 5.

제 4 항에 있어서,

코폴리에스터가 고체상 중합화 공정에 의해 제조되는 제조방법.

## 청구항 6.

제 1 항에 있어서,

형상화된 제품이 2 내지 50리터의 체적을 갖는 용기이고; 단계 (2)의 주형이 용기의 목적 가공 형상을 갖고; 코폴리에스터가 0.9 내지 1.2dl/g 이상의 고유점도(IV)를 갖고; 이산 성분이 테레프탈산 잔기로 필수적으로 이루어진 제조방법.

### 청구항 7.

제 6 항에 있어서,

용융 코폴리에스터가 250 내지 300℃의 온도를 갖는 제조방법.

### 청구항 8.

대칭성 테트라클로로에테인 및 페놀의 2:3의 중량비의 용매 혼합물중 0.25g/dl 농도에서 25℃에서 측정된 0.7dl/g 이상의 고유점도(IV)를 갖고, (a) 테레프탈산 잔기 90 내지 100몰%, 및 아이소프탈산 잔기, 나프탈렌다이카복실산 잔기, 바이페닐다이카복실산 잔기, 또는 아이소프탈산, 나프탈렌다이카복실산 및 바이페닐다이카복실산 잔기 중 2개 이상의 조합물 0 내지 10몰%로 필수적으로 이루어진 이산 성분; 및 (b) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 70 내지 90몰% 및 네오펜틸 글리콜 잔기 30 내지 10몰%로 필수적으로 이루어진 다이올 성분을 포함하고, 이때 이산 성분 100몰% 및 다이올 성분 100몰%를 포함하는 선형 코폴리에스터로부터 제조된 압출 취입 성형 제품.

### 청구항 9.

제 8 항에 있어서,

코폴리에스터가 테레프탈산 잔기 95몰% 이상으로 필수적으로 이루어진 이산 성분을 포함하는 압출 취입 성형 제품.

### 청구항 10.

제 8 항에 있어서,

코폴리에스터가 테레프탈산 잔기 100몰%로 필수적으로 이루어진 이산 성분을 포함하는 압출 취입 성형 제품.

### 청구항 11.

제 10 항에 있어서,

코폴리에스터가 0.9 내지 1.2dl/g의 고유점도를 갖는 압출 취입 성형 제품.

### 청구항 12.

제 8 항에 있어서,

코폴리에스터가 테레프탈산 잔기 100몰%로 필수적으로 이루어진 이산 성분을 포함하고, 0.9 내지 1.2dl/g의 고유점도(IV)를 갖고; 형상화된 제품이 2 내지 50리터의 체적을 갖는 병인 압출 취입 성형 제품.