



등록특허 10-2244533



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월26일
(11) 등록번호 10-2244533
(24) 등록일자 2021년04월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/04 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 3/24* (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01) *C08K 5/092* (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01) *C08L 77/06* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 5/04 (2013.01)
C08J 5/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7009747
- (22) 출원일자(국제) 2014년09월23일
심사청구일자 2019년08월23일
- (85) 번역문제출일자 2016년04월14일
- (65) 공개번호 10-2016-0060673
- (43) 공개일자 2016년05월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/070179
- (87) 국제공개번호 WO 2015/040232
국제공개일자 2015년03월26일

- (30) 우선권주장
13185529.8 2013년09월23일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문현

JP06041422 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

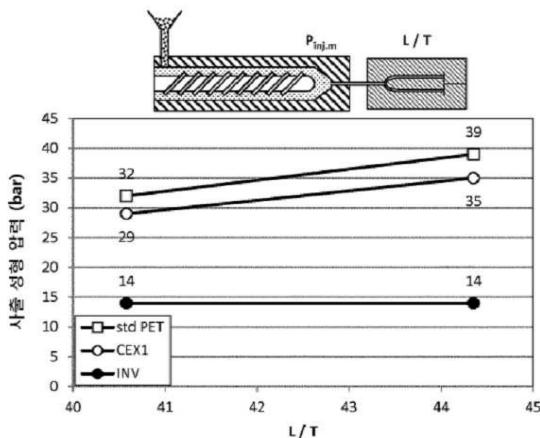
심사관 : 김종규

(54) 발명의 명칭 차단성 및 충격 특성이 향상된 열가소성 폴리에스테르

(57) 요 약

본 발명은 (a) 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈렌, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 90 내지 97 wt%의 열가소성 폴리에스테르, (b) 2 내지 6 wt%의 MXD6, (c) 1 내지 5,000 ppm의 코발트 염, (d) 0.1 내지 1,000 ppm의 에틸렌 글리콜(EG), 및 (e) 0.1 내지 1,000 ppm의 피로멜리트산 이무수물(PMDA)을 배합하여 얻어지는, 식품 및 음료 포장에 적합한 폴리에스테르 조성물에 관한 것이다.

대 표 도 - 도3a



(52) CPC특허분류

C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/24 (2013.01)
C08K 5/053 (2013.01)
C08K 5/092 (2013.01)
C08L 67/02 (2013.01)
C08L 77/06 (2013.01)
C08G 2261/63 (2013.01)
C08K 2201/008 (2013.01)
C08K 2201/012 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000034357 A
KR1020120123549 A
US20060052504 A1
US20060105129 A1

명세서

청구범위

청구항 1

식품 및 음료 포장에 적합한 폴리에스테르 조성물로서,

- (a) 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈렌, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 90 내지 97 wt%의 열가소성 폴리에스테르,
- (b) 2 내지 6 wt%의 MXD6,
- (c) 1 내지 5,000 ppm의 코발트 염,
- (d) 0.1 내지 1,000 ppm의 에틸렌 글리콜(EG), 및
- (e) 0.1 내지 1,000 ppm의 피로멜리트산 이무수물(PMDA)을 배합하여 얻어지는, 폴리에스테르 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 1 내지 50 ppm 사이에 포함되는 양의 카본 블랙을 더 포함하는, 폴리에스테르 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, ASTM D4603에 따라 측정된, 0.4 내지 0.7 dL/g 사이에 포함되는 고유 점도를 갖는, 폴리에스테르 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 265°C에서 두 개의 회전 평행판 사이에서 1 rad/s의 전단 속도로 측정될 때 100 Pa · s 미만의 동적 용융 점도를 갖는, 폴리에스테르 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 배합물에 사용되는 화합물 (a) 내지 (e) 중 하나 이상의 양은,

- (a) 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈렌, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 열가소성 폴리에스테르 91 내지 94 wt%,
- (b) MXD6 3.0 내지 5.5 wt%,
- (c) 코발트 염 1,000 내지 3,500 ppm,
- (d) 에틸렌 글리콜(EG) 50 내지 300 ppm, 및/또는
- (e) 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 50 내지 300 ppm의 양으로 포함되는, 폴리에스테르 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 피로멜리트산 이무수물에 대한 에틸렌 글리콜의 함량비(EG/PMDA)는 0.05 내지 2.0 사이에 포함되는, 폴리에스테르 조성물.

청구항 7

용기를 블로우 성형하기 위한 단일층 또는 다층 프리폼으로서, 상기 프리폼은 내부 부피를 정의하는 세장형 바디 및 상기 세장형 바디의 일단에서 입구를 정의하는 개구를 포함하고, 상기 프리폼의 적어도 하나의 층은 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 폴리에스테르 조성물로 이루어진 것을 특징으로 하며, 상기 프리폼은 사출 성형에 의해 제조된, 프리폼.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 폴리에스테르 조성물로 이루어진 적어도 하나의 층을 포함하고, 제7항에 따른 프리폼을 블로우 성형하여 얻어지는, 블로우 성형 단일층 또는 다층 용기.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 용기의 무게 및 용량에 대해, 100 wt%의 PET(a)로 이루어진 용기의 0.15 bar/g/ℓ 보다 큰 과열압력을 갖는, 용기.

청구항 10

제9항에 있어서, 100 wt%의 PET(a)로 이루어진 용기의 산소 투과도의 1% 미만의 산소 투과도를 갖는, 용기.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 폴리에스테르 조성물을 제조하는 방법으로서,

(a) 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈렌, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 90 내지 97 wt%의 열가소성 폴리에스테르,

(b) 2 내지 6 wt%의 폴리-m-크실리딘(MXD6),

(c) 0.1 내지 1,000 ppm의 에틸렌 글리콜,

(d) 1 내지 5,000 ppm의 코발트 염, 및

(e) 0.1 내지 1,000 ppm의 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 성분들을 압출기에서 배합하는 단계 및 펠릿을 형성하는 단계를 포함하며,

성분 (c), (d), 및 (e)는 혼합되어 성분 (a)와 별도로 압출기에 첨가되는 마스터 배치를 형성하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, MXD6도 성분 (c) 내지 (e)와 혼합되어 마스터 배치를 형성하는, 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 방법에 의해 얻어진 폴리에스테르 조성물은 사출 성형되어 제7항에 따른 프리폼을 제조하는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 프리폼은 블로우 성형되어 제8항에 따른 용기를 제조하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포장에 유용한, 구체적으로 식품 포장에 유용한, 더 구체적으로는 음료용 블로우 성형 용기에 유용한 열가소성 폴리에스테르 재료에 관한 것이다. 본 발명의 폴리에스테르 조성물은, 우수한 가스 차단성을 가짐과 동시에 더 적은 무게에 대한 향상된 충격 특성을 갖는 용기의 비용 효율적인 제조를 가능하게 한다.

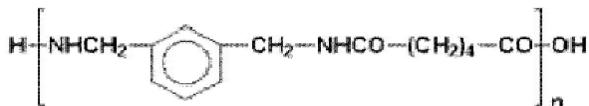
배경 기술

[0002] 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈렌(PEN), 및 이들의 혼합물과 같은 열가소성 폴리에스테르는 포장 용도, 특히 식품 포장용으로 광범위하게 사용되어 왔다. PET는, 예를 들어, 프리폼을 최종 형상으로 블로우 성형하여 병 및 기타 용기를 제조하는 데 광범위하게 사용된다.

[0003] 식품 보존의 경우, 내부에 담긴 식품의 산화를 방지하기 위해, 하나 또는 수개의 열가소성 폴리에스테르 포장 층을 통한 대기로부터의 산소 확산은 느려지거나 심지어 완전히 정지되어야 한다. 마찬가지로, 탄산 또는 질소가 든 음료를 담는 용기의 경우, 용기 벽을 통한 용기의 내측으로부터 외측으로의 이산화탄소 또는 질소의 확산은 느려져야 한다. 중합체는 일반적으로 산소, 이산화탄소, 및 질소와 같은 가스의 확산에 대한 차단성이 나쁘

다. 폴리에스테르도 이 규칙에서 예외가 아니며, 차단성을 향상시키기 위해 폴리에스테르 조성물 내에 첨가제가 포함되어야 한다. 이러한 첨가제는, 단순히 가스의 통과를 방해하거나 차단하는 비활성(passive)이거나, 산소와 같은 가스와 반응하는 활성 제거제일 수 있다. 향상된 차단성으로 식품 포장 및 블로우 성형 용기에 특히 적합한 몇몇 폴리에스테르 조성물이 종래에 제안되었다.

[0004]흔히 사용되는 하나의 첨가제는, US20060052504, US20080161472, US20060105129, WO200110947, 및 US20060106192에 개시된 바와 같이, 폴리아미드이다. 특히 적합한 폴리아미드는 MXD6로서, MXD6는 아디프산으로 메타-크실렌 디아민(MXDA)을 중축합하여 제조되는 폴리아미드 패밀리를 나타내며, 예를 들어, US20070260002, WO200662816, US20060226565, WO2006125823, 및 US20060199921에 개시된 바와 같이, 가스 차단성을 향상시키는데 유리한 것으로 설명되어 왔다. MXD6는 아래에 나타낸 바와 같이 분자 내에 메타-크실렌 기들을 함유한 지방족 폴리아미드 수지이다.



[0005]코발트 염과 같은 전이금속 염은 폴리아미드 중합체 산화의 촉매 작용 및 적극적 촉진을 위해 폴리아미드 함유 PET에 첨가됨으로써 포장의 산소 차단 특성을 더욱 향상시켜 활성 산소 제거제 역할을 할 수 있다. 폴리아미드와 함께 코발트 염을 사용하는 것은 상기 참고문헌들에 기술되어 있다.

[0006]EP1173508에는, 중합체 내 아세트알데히드의 수준을 낮추기 위해 3 내지 약 8개의 하이드록실기를 포함하는 첨가제를 첨가하는 것이 제안된다. 그러나, 이러한 첨가제가 중합체의 가스 차단성에 영향을 미치는 것으로는 설명되지 않는다. 트리멜리트산 무수물, 트리메틸올 프로판, 피로멜리트산 이무수물, 펜타에리트리톨, 및 폴리산 또는 디올을 형성하는 기타 폴리에스테르와 같은 3작용성 또는 4작용성 공단량체는, 예를 들어 US20120199515, US20070066719, 및 CA2694861에서 설명된 바와 같이, 열가소성 폴리에스테르에 대한 공지의 분지화제이다. 카본 블랙은 블로우 성형 온도까지 프리폼의 가열 속도를 높이기 위한 공지의 첨가제이다(예를 들어, WO2008008813 참조).

[0007]염기성 중합체 내 첨가제의 존재는 흔히 최종 조성물의 가공 및 기계적 성질에 불리하다. 음료를 담는 데 적합한 블로우 성형 용기의 경우, 취급(충진, 보관, 이송) 시 우연한 부주의를 통해 이러한 병이 떨어질 수 있으므로 충격 강도는 매우 중요하다. 이러한 기계적 성질의 저하 때문에 용기 벽을 두껍게 하기 위해 더 많은 양의 중합체가 흔히 사용되므로, 원재료의 비용을 비례적으로 증가시킬 뿐만 아니라 사출 성형과 관련된 기술적 제조 문제를 증가시킨다. 즉, 더 두꺼운 벽을 가진 프리폼은 프리폼을 응고시키는 데 필요한 냉각 시간이 더 길고, 이와 연관된 더 높은 결정도를 형성하여 사이클 시간에 부정적 영향을 미친다. 결과적으로 열가소성 폴리에스테르의 가스 차단성 향상은 용기의 제조 비용을 상당히 높일 수 있다.

[0008]선택된 재료는 프리폼의 제조를 위한 사출 성형 및 용기의 제조를 위한 블로우 성형 모두의 공정 원도우에 의해 부과되는 간혹 모순적인 요건을 충족해야 하기 때문에, 프리폼 및 궁극적으로 블로우 성형 용기를 위한 재료의 선택은 매우 까다롭다. 열가소성 용기를 블로우 성형하기 위한 재료를 선택할 때, 용융 점도, 결정도, 분자량, 용융 온도, 블로우 성형 온도와 같은 문제들은 매우 신중히 다루어져야 한다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 열가소성 프리폼으로부터 용기를 블로우 성형하는 것은 프리폼을 사출 성형하는 단계, 상기 프리폼을 블로우 온도로 가열하는 단계, 및 가열된 프리폼을 용기 또는 병을 형성하기 위한 도구에서 블로우 성형하는 단계를 포함하는 다단계 공정이다.

[0009]제1 단계로서, 사출 성형에 의해, 또는 일부 경우 압출에 의해, 프리폼이 제조된다. 프리폼은 단일층으로 형성되거나, 이와 달리, 수개의 층을 포함할 수 있다. 서로 삽입된 프리폼 요소들을 분리하여 다층 프리폼 어셈블리를 형성함으로써 다양한 층이 형성될 수 있다. 대안적인 공정은 일체형 프리폼을 얻기 위해 서로의 상단에 연속 층을 동시에 또는 순차적으로 사출하는 단계로 이루어진다.

[0010]제2 단계로서, 프리폼은 일반적으로 적외선(IR) 오븐에서 프리폼 재료(들)의 T_g 와 용융 온도 T_m 사이에 포함되는 블로우 성형 온도로 가열된다. 프리폼 형상(두께) 및 오븐에서의 체류 시간에 따라, 프리폼의 온도가 국부적으로 균일하지 않을 수 있지만, 이론적으로 블로우 성형 온도는 T_g 와 T_m 사이에 포함된다. 또한, 프리폼의 벽 두께는 블로우 성형 공정에 영향을 미친다. 첫째, 두꺼운 벽의 프리폼을 가열하기 위해서는 더 높은 에너지가 필요하다. 둘째, 프리폼에서 용기를 블로우하는 데 필요한 압력은 프리폼의 벽 두께에 따라 증가한다. 셋째, 두꺼운 벽의 프리폼에서 온도 구배가 발생할 가능성이 더 높다. 이러한 모든 효과가 대량 생산되는 블로우 성형 용기의

제조 비용에 상당한 영향을 미칠 수 있다.

[0012] 사출 성형의 경우, 장비 투자 및 에너지 소비의 관점에서, 더 낮은 사출 압력 $P_{inj.m}$ 과 함께 사출 온도 $T_{inj.m}$ 를 낮추는 것이 경제적으로 또한 유리하다. 반면, 이러한 파라미터는 용기의 대량 생산에서 중대한 경제적 요인인 사이클 시간의 손실에 최적화되어서는 안 된다. 그 뿐만 아니라, 사출 성형 도구 캐비티의 두께에 대한 길이의 비, L/T 또한, 얇은 부품, 이에 따른 더 경량의 프리폼, 및 궁극적으로 더 경량의 용기를 제조하는 데 있어서 중요하다. 더 두꺼운 부품은 사출하기에 더 용이할 수 있지만, 부품의 두꺼운 부분에서 더 높은 결정도가 형성될 정도로 냉각하는 데 더 오래 걸리므로, 더 긴 사이클 시간이 필요하다. 과도한 결정도를 가진 프리폼은 더 이상 제대로 블로우 성형될 수 없다. 상기 모든 요건에 대한 명백한 답은, 예를 들어 열가소성 중합체의 분자량을 낮추어, 용융물의 점도를 낮추는 것이다. 그러나, 이는,

(a) 저분자량의 중합체는 일반적으로 약하므로, 최종 용기의 기계적 성질에 불리하고,

(b) 짧은 사슬이 더 유동적이고 더 빨리 결정화되는 경향이 있으므로 프리폼의 결정도에 불리하다. 결정도가 높은 프리폼은, 블로우 성형 온도가 열가소성 프리폼의 융점 미만이어서 결정이 블로우 성형에 부과된 속도로 연신되지 않을 것이므로, 블로우 성형하기 어려울 수 있다.

[0015] 블로우 성형의 경우, 프리폼 당 공급되는 열 에너지를 줄이기 위해 블로우 성형 온도, $T_{blow.m}$ 을 낮추는 것뿐만 아니라, 블로우 성형 작업 시 높은 속도로 고압을 공급하는 것과 관련된 비용은 매우 당연한 결과이므로, 압력 $P_{blow.m}$ 을 낮추는 것도 경제적으로 또한 바람직하다. 이는 가열하는 데 더 적은 시간이 필요하고 연신하는 데 더 적은 에너지가 필요한 더 얇은 부분들로 달성을 할 수 있다. 그러나, 특정 침가제의 존재에 의해, 그리고 낮은 용융 점도에 특징이 있지만 나쁜 기계적 성질을 초래하는 것으로 알려진 저분자량 중합체의 사용을 포함한 사출 성형의 요건들에 의해, 벽 두께는 제한된다.

[0016] 이러한 고성능 대량 생산 용기의 비용은 그 주된 소비재 용도로 인해 저렴해야 하는 반면, 가스 차단성 및 파열 압력과 같은 용기의 특성은 최적화되어야 한다. 프리폼의 사출 성형 및 용기의 블로우 성형 시 간혹 모순적인 공정 요건에 의해 원적 문제는 아직 더 복잡한 상태가 된다. 따라서, 우수한 차단성 및 그에 수반하여 우수한 기계적 성질을 가진 블로우 성형 용기를 비용 효율적으로 제조할 수 있게 하는, 식품 포장에 특히 적합한 열가소성 폴리에스테르 조성물에 대한 본 기술 분야에서의 요구가 남아 있다. 본 발명은 이러한 요구에 대한 해결책을 제시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 첨부된 독립 청구항에서 정의된다. 바람직한 구현예들은 종속 청구항에서 정의된다. 특히, 본 발명은 식품 및 음료 포장에 적합한 폴리에스테르 조성물에 관한 것으로서, 상기 폴리에스테르 조성물은,

[0018] (a) 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈렌, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 90 내지 97 wt%, 바람직하게는 91 내지 94 wt%의 열가소성 폴리에스테르,

[0019] (b) 2 내지 6 wt%, 바람직하게는 3.0 내지 5.5 wt%의 MXD6,

[0020] (c) 1 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 1,000 내지 3,500 ppm의 코발트 염,

[0021] (d) 0.1 내지 1,000 ppm, 바람직하게는 20 내지 500 ppm, 더 바람직하게는 50 내지 300 ppm의 에틸렌 글리콜, 및

[0022] (e) 0.1 내지 1,000 ppm, 바람직하게는 20 내지 500 ppm, 더 바람직하게는 50 내지 300 ppm의 피로멜리트산 이무수물(PMDA)을 배합하여 얻어진다.

[0023] 바람직한 구현예에서, 폴리에스테르 조성물은 1 내지 50 ppm 사이, 바람직하게는 5 내지 40 ppm 사이, 더 바람직하게는 10 내지 30 ppm 사이에 포함되는 양의 카본 블랙을 더 포함한다. 카본 블랙은 블로우 성형 전에 적외선 오븐에서 프리폼의 가열 속도를 높이기 위해 사용된다.

- [0024] 본 발명의 폴리에스테르 조성물은 일반적으로 낮은 점성을 특징으로 한다. 예를 들어, ASTM D4603에 따라 측정된 고유 점성은 0.4 내지 0.7 dL/g 사이, 바람직하게는 0.5 내지 0.65 dL/g 사이에 포함될 수 있다. 동적 용융 점도는, 265°C에서 두 개의 회전 평행판 사이에서 1 rad/s의 전단 속도로 측정될 때 100 Pa · s 미만일 수 있다.
- [0025] 피로멜리트산 이무수물에 대한 에틸렌 글리콜의 무게비(EG/PMDA)는, 두 성분의 결합 효과를 최적화하고 자가 조절하기 위해, 바람직하게는 0.05 내지 2.0 사이, 더 바람직하게는 0.08 내지 1.5 사이, 가장 바람직하게는 0.2 내지 1.3 사이에 포함된다.
- [0026] 본 발명은 또한 용기를 블로우 성형하기 위한 단일층 또는 다층 프리폼에 관한 것으로서, 상기 프리폼은 내부 부피를 정의하는 세장형 바디 및 상기 세장형 바디의 일단에서 입구를 정의하는 개구를 포함하고, 상기 프리폼의 적어도 하나의 층은 앞서 정의된 폴리에스테르 조성물로 이루어진 것을 특징으로 한다. 상기 프리폼은 바람직하게 사출 성형에 의해 제조된다.
- [0027] 본 발명은 또한 앞서 정의된 폴리에스테르 조성물로 이루어진 적어도 하나의 층을 포함하고, 전술한 프리폼을 블로우 성형하여 얻어지는, 블로우 성형 단일층 또는 다층 용기에 관한 것이다. 이러한 용기는 우수한 기계적 성질을 갖는다. 예를 들어, 본 발명에 따른 용기의 파열압력은 100 wt%의 PET(a)로 이루어진 유사한 용기의 파열압력과 동일하거나 훨씬 더 높을 수 있다. 용기 무게(g) 및 용량(l)에 대한 비파열압력 관점에서, 파열압력은 바람직하게 0.15 bar/g/l 보다 크다. 유사한 파열압력 저항성을 가지고, 본 발명에 따른 용기는 100 wt%의 PET(a)로 이루어진 용기의 산소 투과도의 1% 미만의 산소 투과도를 용이하게 가질 수 있다.
- [0028] 본 발명은 또한 앞서 정의된 폴리에스테르 조성물을 제조하는 방법에 관한 것으로,
- [0029] (a) 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈렌, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 90 내지 97 wt%, 바람직하게는 91 내지 94 wt%의 열가소성 폴리에스테르,
- [0030] (b) 2 내지 6 wt%, 바람직하게는 3.0 내지 5.5 wt%의 MXD6,
- [0031] (c) 1 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 1,000 내지 3,500 ppm의 코발트 염,
- [0032] (d) 0.1 내지 1,000 ppm, 바람직하게는 20 내지 500 ppm, 더 바람직하게는 50 내지 300 ppm의 에틸렌 글리콜, 및
- [0033] (e) 0.1 내지 1,000 ppm, 바람직하게는 20 내지 500 ppm, 더 바람직하게는 50 내지 300 ppm의 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 성분들을 압출기에서 배합하는 단계 및 펠릿을 형성하는 단계를 포함하며,
- [0034] 성분 (c), (d), 및 (e)는 혼합되어 성분 (a)와 별도로 압출기에 첨가되는 마스터 배치를 형성하는 것을 특징으로 한다. 바람직하게 MXD6도 상기 마스터 배치에서 성분 (c) 내지 (e)와 혼합된다. 이렇게 제조된 펠릿은 일반적인 방식으로 사출 성형되어 앞서 설명된 프리폼을 제조할 수 있다. 그리고 나서 상기 프리폼은 이후에 적외선 오븐에서 가열되고 블로우 성형되어 본 발명에 따른 용기를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 본 발명의 본질을 더 완전히 이해하기 위해, 첨부 도면과 함께 다음의 상세한 설명을 참조로 한다.
- 도 1은 본 발명에 따른 열가소성 용기를 블로우 성형하는 여러 단계를 도시한다.
- 도 2는 종래의 차단 조성물(CEX1)과 본 발명에 따른 조성물(INV)에 대해 0.1 내지 1,000 rad/s 사이에 포함되는 전단 속도로 회전하는 평행판에 의해 265°C의 온도에서 측정된 동적 점도를 나타낸다.
- 도 3은 (a) 사출 성형에 의한 프리폼, 및 (b) 블로우 성형에 의한 병의 제조 시 가해진 압력을 나타낸다.
- 도 4는 1.5 l 용량 및 무게 40 g(흰색 막대) 및 35g(음영 막대)의 병에 대한 순수 PET(std PET), 산소 차단성을 가진 종래의 PET(CEX1), 및 본 발명에 따른 PET 조성물(INV)의 산소 투과도를 나타낸다.
- 도 5는 1.5 l 용량 및 무게 40 g(흰색 막대) 및 35g(음영 막대)의 병에 대한 순수 PET(std PET), 산소 차단성을 가진 종래의 PET(CEX1), 및 본 발명에 따른 PET 조성물(INV)의 파열압력을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명은, 예를 들어 식품 및 음료를 담는 데 사용되는 용기를 블로우 성형하기에 적합한 열가소성 폴리에스테르 조성물에 관한 것이다. 조성물은 주로 (a) 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈렌(PEN) 및

이들의 혼합물과 같은 폴리에스테르를 포함한다. 본 발명의 조성물은 이러한 폴리에스테르를 90 내지 97 wt%, 바람직하게는 91 내지 94 wt% 포함한다. 폴리에스테르는 여러 첨가제와 배합된다. 우선, (b) MXD6는 2 내지 6 wt% 사이, 바람직하게는 3.0 내지 5.5 wt% 사이, 가장 바람직하게는 4.5 내지 5.0 wt% 사이에 포함되는 양으로 존재한다. MXD6는 1.0 내지 3.0 사이, 바람직하게는 2.0 내지 2.8 사이, 더 바람직하게는 2.5 내지 2.7 사이에 포함되는, 2.65의 ISO 307에 따른 상대 점도를 갖는다. 적합한 MXD6의 예는 미쓰비시사(MGC)에서 입수할 수 있는 MXD6-S6007 및 S6003이다. MXD6는 폴리에스테르 내에 섬 또는 도메인을 생성하며, 이는 가스 차단성을 크게 향상시킨다. 가스에 대한 차단성을 더 향상시키기 위해, 조성물은 (c) 1 내지 5,000 ppm 사이, 바람직하게는 1,000 내지 3,500 ppm 사이, 가장 바람직하게는 2,000 내지 3,200 ppm 사이에 포함되는 양의 코발트 염을 포함한다. 앞서 설명한 바와 같이, 코발트 염은 산소에 대한 활성 제거제 역할을 한다. 적합한 코발트 염의 예는 코발트 스테아레이트, 코발트 네오-데카노레이트, 또는 기타 코발트 카르복실레이트, 코발트 아세테이트, 코발트 디아세테이트, 또는 기타 코발트의 중합체 염을 포함한다.

[0037] 본 발명의 요지는 에틸렌 글리콜(EG) 및 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 모두를 전술한 성분들과 조합하는 것이다. 두 성분 모두 개별적으로 0.1 내지 1,000 ppm 사이, 바람직하게는 50 내지 300 ppm 사이에 포함되는 양으로 존재할 수 있다. 피로멜리트산 이무수물에 대한 에틸렌 글리콜의 함량비(EG/PMDA)는 0.05 내지 2.0 사이, 바람직하게는 0.08 내지 1.5 사이, 더 바람직하게는 0.2 내지 1.3 사이에 포함될 수 있다. 에틸렌 글리콜은 일반적으로 PET의 중축합에 사용되지만, 본 조성물의 경우에서와 같이 완전 중합 PET에 첨가제로는 드물게 사용될 뿐이다. 마찬가지로, PMDA는 PET의 중축합 시 알맞게 첨가되는 분자화제로 알려져 있지만, 본 조성물의 경우에서와 같이 완전 중합 PET에 첨가제로는 더 드물게 사용된다.

[0038] 도 2는 본 발명에 따른 표 1에 기재된 조성물(INV, 실선 참조), 및 가스 차단성을 위해 판매되며 폴리아미드와 코발트 염을 포함하는 상용 PET계 조성물(CEX1, 파선 참조)에 대한 동적 용융 점도를 비교한다. 동적 점도는 1 내지 1,000 rad/s 사이에서 변하는 전단 속도로 265°C의 온도에서 평행판을 이용하여 측정하였다. 본 발명에 따른 조성물(실선)은, 1 rad/s에서 180 내지 200 Pa · s 정도의 상용 비교예의 동적 용융 점도보다 실질적으로 더 낮은, 1 rad/s의 전단 속도에서 80 내지 90 Pa · s 정도의 동적 용융 점도를 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 용융 점도의 차이는 0.78 내지 0.80 정도의 CEX1 고유 점도 대비 0.55 내지 0.65 범위에 포함되는, 본 발명의 조성물의 고유 점도에 의해 확인되므로, 본 발명에 따른 조성물의 PET 분자량이 비교예의 PET 분자량보다 더 작은 것으로 확신을 가지고 가정될 수 있다. 본 발명에 따른 조성물의 낮은 점도는 특별히 낮은 분자량을 갖는 PET 등급의 사용에 기인하는 것은 아니다. 사실, 표 1에 기재된 조성물에 사용된 PET 등급은 0.82 dL/g 정도의 고유 점도를 가진 기준으로 사용되는 표준 PET(표 1의 원쪽 열 참조)이었다. 어떠한 이론에도 얹매이지 않고, 조성물을 가열할 때, 에틸렌 글리콜은, 분자량을 감소시켜 고유 점도 및 동적 용융 점도를 모두 낮추는 폴리에스테르 알코올분해를 촉진하는 것으로 여겨진다.

[0039] 표 1은 본 발명에 따른 조성물의 성분을 나열하며, 표준 PET의 PET를 포함하여, 표준 PET(std PET), 앞서 설명한 상용 PET 등급(CEX1), 및 본 발명에 따른 조성물(INV) 사이의 여러 공정 파라미터 및 재료의 특성을 비교한다. 해당 무게의 동일한 1.5 ℓ의 블로우 성형된 병에 대해, 하나는 35 g, 두 번째는 40 g인 두 개의 프리폼을 제조하였다. L/T 비는 35 g 프리폼에 대해 44.35, 및 40 g 프리폼에 대해 40.58로서, 약 10%의 L/T 비의 증가 및 약 12.5%의 상당한 무게 감소를 나타내었다. 사출 성형 압력은 스크루의 선단에서 측정하였다. 표 1에 나타낸 블로우 성형 온도 및 압력에서 35 g 및 40 g의 프리폼 모두로부터 동일한 주형에서 1.5 ℓ 병을 블로우 성형하였다. 물리적 성질은 블로우 성형 병에 대해 측정된 산소 투과율을 포함하는데, 100 ppb/일 정도의 O₂ 투과율을 가진 표준 PET는 산소에 민감한 음료를 저장하기 위한 병으로서의 사용을 위해 심각하게 고려될 수는 없으며, 그 대신 특별한 차단 등급의 PET 조성물이 반드시 사용되어야 한다는 것을 보여준다(도 4 참조). 주목할 것은 고유 점도는 압출 펠릿에서 측정했다는 것이다. 마지막으로, 블로우 성형 병에 대해 파열압력을 측정하였다. 병을 가압하고, 적어도 60초 동안 주어진 압력에서 견뎌야 한다. 60초 후 병이 파열되는 압력이 파열압력이다.

표 1

종래 기술 및 본 발명에 따른 PET계 조성물의 조성 및 특성

	std PET	CEX1	INV
PET (wt.%)	100	>0 ⁽¹⁾	93.5
MXD6 (wt.%)	0	>0 ⁽¹⁾	6

Co 스테아레이트(ppm)	0	>0 ⁽¹⁾	3000
에틸렌 글리콜(ppm)	0	없음 ⁽¹⁾	252
PMDA(ppm)	0	없음 ⁽¹⁾	1000
카본 블랙(ppm)	0	없음 ⁽¹⁾	28
사출 성형(도 3(a))			
T _{inj.m} (°C)	265	265	265
P _{inj.m} (bar), m = 35 g	39	35	14
L / T, m = 35 g	44.35	44.35	44.35
P _{inj.m} (bar), m = 40 g	32	29	14
L / T, m = 40 g	40.58	40.58	40.58
사이클 시간(초)	26-27	26-27	21-22
블로우 성형: 1.5 병(도 3(b))			
T _{inj.m} (°C)	100	100	90
P _{blow.m} (bar)	30	30	23
플라스틱 성질(도 2 및 도 4)			
고유 점도(d1 / g) (압출 펠릿)	0.82-0.86	0.78-0.80	0.55-0.65
T=265°C 및 ψ=1 rad/s에서의 동적 용융 점도(Pa · s)	200-250	180-200	80-90
O ₂ 투과율(ppb/일) m = 35 g	121.5	0.1	0.2
O ₂ 투과율(ppb/일) m = 40 g	93.5	0.1	0.7
기계적 성질(도 5)			
파열압력(bar), m = 35 g	7.1	7.1	8.1
파열압력(bar), m = 40 g	9.9	8.2	10.2
비파열압력(bar/g/l), m=35g / m= 40g	0.14 / 0.17	0.14 / 0.14	0.15 / 0.17

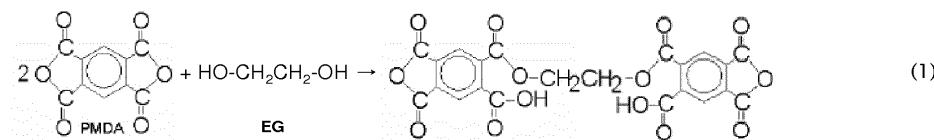
[0041] (1) 상용 제품 CEX1의 조성은 알려지지 않았거나 개시될 수 없음.

[0042] 도 4는 MOCON 투과 분석 시스템을 이용하여 다양한 PET 조성물에 대해 측정된 산소의 투과율을 도시한다. ASTM F1307에 따라 블로우 성형된 병을 시험하였다. 표준 PET는 100 ppb/일 정도의 허용할 수 있는 O₂ 투과율을 나타낸다(세로축은 로그 스케일로 정의된 것에 유의). 놀랄 것 없이, 상용 차단성 PET(CEX1) 및 본 발명에 따른 조성물(INV) 모두 표준 PET의 산소 투과도보다 100배 내지 1,000배 낮은 상업적으로 허용 가능한 산소 투과도를 갖는다.

[0043] 본 발명에 따른 조성물의 용융 점도는 종래 폴리에스테르 조성물에 비해 비교적 낮으며, 바람직하게는, 265°C에서 두 개의 회전 평행판 사이에서 1 rad/s의 전단 속도로 측정될 때, 100 Pa · s 미만이다. (ASTM D4603에 따른) 온도에 무관한 고유 점도는 바람직하게 0.4 내지 0.7 d1/g, 바람직하게 0.5 내지 0.65 d1/g이다. 도입부에서 설명한 바와 같이, 낮은 용융 점도는 프리폼을 사출 성형하는 데 더 낮은 압력을 필요로 하며 더 높은 L/T 비율을 있으므로, 공정 관점에서 유리하다. 높은 L/T 비에서, 더 얇은 부품이 사출되고 더 빠르게 냉각될 수 있으므로 사용되는 원재료의 양뿐만 아니라 사이클 시간이 감소된다. 그러나, (압출 과립에 대해 측정된 낮은 고유 점도에 의해 제시되는 바와 같이) 저분자량의 프리폼으로부터 블로우 성형된 용기는 파열 저항성과 같은 기계적 성질이 충분하지 않기 때문에 일반적으로는 바람직하지 않은 것으로 간주된다. 놀랍게도, 본 발명의 PET 조성물을 포함한 병은 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 상용의 종래 비교예인 CEX1보다 더 나은 기계적 성질을 나타낸다. 본 발명에 따른 40 g 병에 의해 달성된 10.2 bar의 파열압력은 가장 높은 값이며, 본 발명에 따른 35 g 병의 8.1 bar의 파열압력은 상용 비교 조성물(CEX1)로 이루어진 40 g 병에 의해 달성된 8.2 bar의 파열압력과 유사하다. 비파열압력은 용기의 단위 무게 및 단위 부피 당으로 정의될 수 있다. 표 1은 시험된 3 종류의 용기에 대한 비파열압력을 기록한 것으로, 표준 PET 용기에 대해 측정된 0.14 및 0.17 bar/g/l의 비파열압력보다 약간이라도 더 높은, 본 발명에 따른 용기에 대해 얻어진 0.15 및 0.17 bar/g/l에 비해, 상용 가스 차단성 폴리에스테르(CEX1)로 이루어진 용기는 다소 낮은 0.14 bar/g/l를 나타내는 것을 보여준다.

[0044] 어떠한 이론에도 얹매이지 않고, 이러한 완전히 반직관적인 파열 값들은 중합체 사슬 길이를 감소시키는 EG의 작용 및 조밀한 분자 네트워크를 생성하여 블로우 성형 후 용기의 항복강도를 증가시키는 PMDA의 작용의 결과인 것으로 여겨진다. 사출 성형 시 알코올분해를 조장함에 있어서의 에틸렌 글리콜과 최종 제품에서 중합체의 분자

화를 증가시키는 PMDA의 결합 효과는 공정 및 기계적 파라미터 양쪽의 최적화를 가능하게 한다. 그러나, 이러한 결합 효과는 EG 및 PMDA 각각의 효과의 단순 병치가 아니다. 사실, 함께 반응하여 다음과 같은 가정된 반응에 따라 에스테르를 형성할 수 있는 두 성분 사이에는 자가 조절이 있다.



[0045]

상기 반응의 평형은 조성물에서 PMDA와 EG의 함량 및 온도에 의한 반응 속도론에 의해 제어될 수 있다. EG 및 PMDA와 관련된 효과의 양호한 균형은 피로멜리트산 이무수물에 대한 에틸렌 글리콜의 함량비(EG/PMDA)가 0.5 내지 2.0 사이, 바람직하게는 0.8 내지 1.5 사이, 더 바람직하게는 1.0 내지 1.3 사이에 포함되는 경우 얻어질 수 있음이 관찰되었다. 이는 앞서 정의된 자가 조절 반응 이유를 설명하는데, 과량의 EG 및 PMDA가 에스테르를 형성함으로써 알코올분해 및 분지화 반응을 모두 제한하여 프리폼의 사출 성형 시 최적의 낮은 점도, 및 블로우 성형 용기의 높은 기계적 성질의 결과를 나타낸다. 또한, PMDA, 또는 더 가능성 있게는 EG와 함께 PMDA의 반응으로부터 얻어지는 에스테르가 사출 성형 도구에서 프리폼의 냉각 시 및 블로우 성형 전에 적외선 오븐에서 가열 시 폴리에스테르의 결정화 속도를 낮은 수준으로 제어 및 유지하는 것으로 여겨진다. 또한, 매트릭스 전체에 걸쳐 EG와 PMDA의 조합에 의해 생성되는 조밀한 분지화 네트워크가 특히 나일론의 완전한 결정질 도메인의 형성을 억제하는 것으로 여겨진다. 이는 결정질 층상(lamellae)의 분산 네트워크를 생성하여 나일론과 PET 중합체 사이에 매우 확산된 계면을 형성할 것이다. 이러한 비정상적 확산 네트워크는, 아마도 나일론과 PET 결정질 층상의 상호 침투 및 교합(interlocking)에 의해, 매우 강한 계면 결합을 제공한다. 이 기구는 전체 공정의 장점을 제공하면서 본 발명에 따른 용기에서 관찰되는 차단성과 함께 더 높은 기계적 성질을 설명할 수 있었다. 또한, 어느 한 성분은 사출 성형 및 블로우 성형 작업 모두를 용이하게 하는 가소제 역할을 하는 것으로 여겨진다.

[0047]

도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 폴리에스테르 조성물로 이루어진 펠릿(10c)은, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈렌, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 펠릿 형태의 열가소성 폴리에스테르(10a) 90 내지 97 wt%를 별도로 압출기에 첨가하고,

[0048]

- 0.1 내지 1,000 ppm의 에틸렌 글리콜,

[0049]

- 1 내지 5,000 ppm의 코발트 염, 및

[0050]

- 0.1 내지 1,000 ppm의 피로멜리트산 이무수물(PMDA)을 포함하는 마스터 배치(10b)와 배합함으로써 제조될 수 있으며, 여기서, wt%는 조성물의 총 무게의 관점에서 표현된다. MXD6는 압출 전에 폴리에스테르와 배합되거나 마스터 배치에 포함될 수 있다. MXD6는 폴리에스테르와 마스터 배치 모두에 분배될 수도 있다. 바람직하게는 MXD6의 전체 양이 마스터 배치(10b)에 포함된다.

[0051]

압출물은 초퍼(11)에서 펠릿(10c)으로 잘라져 모아진다. 상기 펠릿(10c)은 도구(21)에서 프리폼(1a)의 사출 성형을 위한 사출 성형 장비에 일반적인 방식으로 삽입될 수 있다. 본 발명의 조성물의 낮은 점도 때문에, 얇은 벽과 높은 L/T 값을 가진 프리폼이 제조될 수 있다. 프리폼(1a)은 이후 적외선(IR) 오븐에서 블로우 성형 온도로 가열되고 나서, 가열된 프리폼의 내부로 주입된 가압 가스에서 도구(31)로 이동되어 도구에서 프리폼을 블로우 성형하여 원하는 형상의 중공 용기(1b)를 형성한다.

[0052]

대안적으로, 폴리에스테르(10a) 및 마스터 배치(10b)를 사출 성형기의 스크루 챔버 내에서 직접 배합함으로써 압출 및 펠릿화 단계를 생략하는 것이 가능하다. 이러한 해결책은, 일견 매력적이지만, 압출기에서의 배합이, 특히 트윈 스크루를 구비하는 경우, 사출기의 스크루 챔버에서 성분들을 직접 배합하는 것보다 효율적이며, 불충분한 균일성이 얻어질 수 있으므로, 많은 주의를 가지고 취급되어야 한다. 또한, 압출 단계의 생략은, 알코올 분해와 같은 반응, EG와 PMDA 간의 반응(1), 및 폴리에스테르의 일부 분지화가 일어날 수 있는, 조성물이 겪는 최초의 열 사이클을 제거한다. 상기 최초의 열 사이클이 없으면, 최적의 특성을 가진 병을 얻기 위해 여러 성분들의 농도 및 사출 성형 및 블로우 성형 시 온도 프로파일이 약간 수정되어야 할 수 있다.

[0053]

전술한 바와 같이, 마스터 배치(10b)는 최종 조성물에 존재할 MXD6를 일부 또는 전부 포함할 수도 있다. 카본 블랙도 마스터 배치에 포함될 수 있다. 카본 블랙은 블로우 성형 전에 적외선 오븐에서 프리폼의 가열 속도를 높이기 위해 사용된다. 카본 블랙은 1 내지 50 ppm 사이, 바람직하게는 5 내지 40 ppm 사이, 더 바람직하게는 10 내지 30 ppm 사이에 포함되는 양으로 존재할 수 있고, 여기서 ppm 양은 PET를 포함하는 최종 조성물의 총 무

계의 관점에서 표현된다.

[0054] 사용된 폴리에스테르의 종류에 따라, 압출기 챔버의 온도는, PET가 사용되는 경우, 유리하게 255 내지 300°C 사이, 바람직하게는 260 내지 280°C 사이에 포함될 수 있고, PEN이 사용되는 경우, 270 내지 310°C 사이에 포함될 수 있다. 마찬가지로, 사출 성형 스크루 챔버는 압출에서와 동일한 온도 범위에서 가열될 수 있다. 반면, 블로우 성형 온도는, PET가 사용되는 경우 100 내지 120°C 사이, 바람직하게는 85 내지 100°C 사이, 또는 더 바람직하게는 90 내지 98°C 사이에 포함될 수 있고, PEN이 사용되는 경우, 90 내지 95°C 사이에 포함될 수 있다(또한, PET/PEN 배합물에 대해 중간 온도가 사용될 수 있다).

[0055] 사출 성형에 의해 제조된 프리폼은 단일층, 또는 이와 달리 하나의 층보다 많이, 일반적으로는 두 개의 층을 포함할 수 있다. 둘 이상의 층의 프리폼은 일체형 프리폼을 얻기 위해 동일한 도구에서 서로의 상단에 직접 각 층을 순차적으로 사출 성형함으로써 또한 제조될 수 있다. 대안적으로, 각 층은 개별적으로 사출 성형된 후, 하나를 다른 하나에 포개어 조립될 수 있다. 다층 프리폼의 경우, 하나의 층만 본 발명의 조성물로 이루어질 수 있다. 대안적으로, 하나 보다 많은, 가능하면 모든 층이 본 발명에 따른 조성물로 이루어질 수 있다. 본 발명에 따른 조성물로 이루어진 층의 수는 원하는 최종 가스 차단성에 따라 크게 달라질 것이다. 용기는 안에 백이 있는 용기일 수 있으며, 분배될 액체는 바깥 용기 안에 포함된 접힐 수 있는 안쪽 백에 담긴다. 안쪽 백과 바깥 용기 사이의 공간에 가압 가스(일반적으로는 공기)를 주입함으로써, 안쪽 백은 압축되고 접혀, 액체를 용기 밖으로 나가게 한다. 바깥 용기는 용기 내로의 공기 유입을 방지하기 위해 차단성을 필요로 할 수 있다. 안쪽 백은 탄산 음료로부터 이산화탄소가 나가는 것을 막고, 안쪽과 바깥 용기 사이의 공간에 주입된 가압 가스가 백 안으로 들어가 액체와 접촉하는 것을 막기 위해 차단성을 필요로 할 수 있다.

[0056] MXD6와 같은 종래의 차단성 첨가제와 에틸렌 클리콜(EG) 및 피로멜리트산 이무수물(PMDA)을 포함하는 자가 조절 이중 시스템을 가진 코발트 염을 조합함으로써, 다음과 같은 유리한 성질을 가진 폴리에스테르 조성물이 얻어진다.

[0057] (a) 우수한 가스 차단성(도 4 참조),

[0058] (b) 사출 성형 시 낮은 용융 점도(도 2 참조), 이로 인해

[0059] (i) 낮은 사출 성형 압력(도 3(a) 참조),

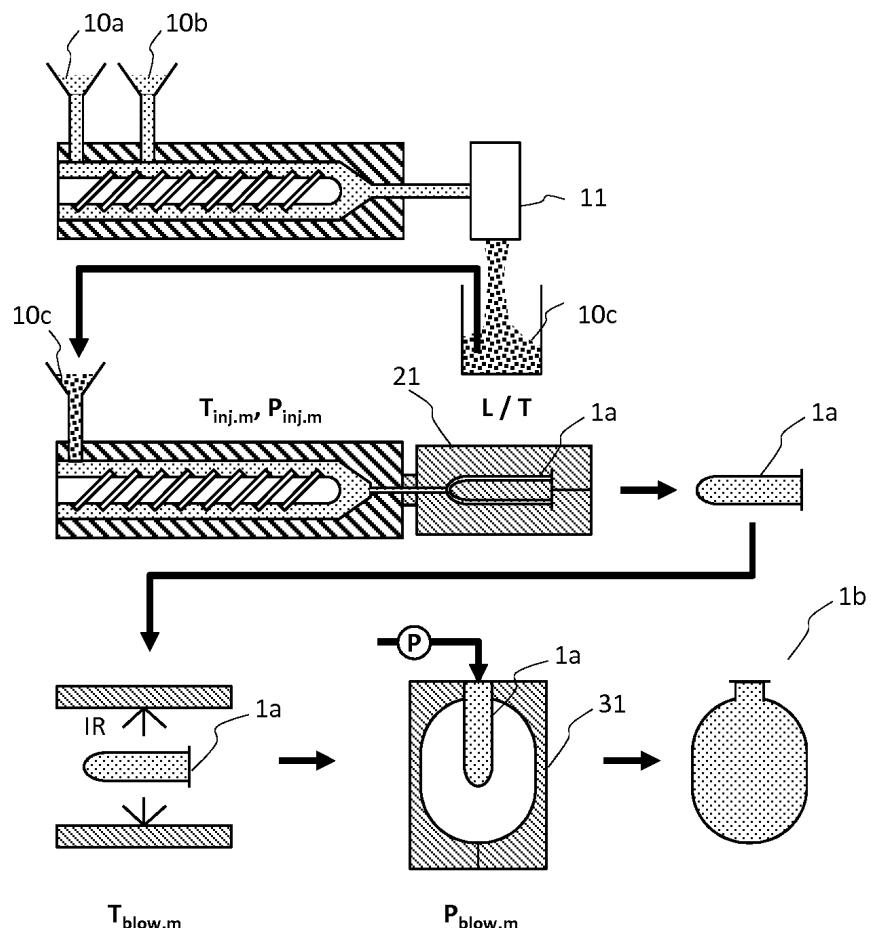
[0060] (ii) 낮은 압력에서 제조될 높은 L/T 비를 가진 부품으로 인해 프리폼의 냉각 시간 및 결정도뿐만 아니라 사용되는 원재료의 무게 감소(도 3(a) 참조)가 가능,

[0061] (c) 더 낮은 온도와 압력에서 블로우 성형된 용기일지라도, 파열압력과 같은 기계적 성질이 우수(도 3(b) 및 도 5 참조).

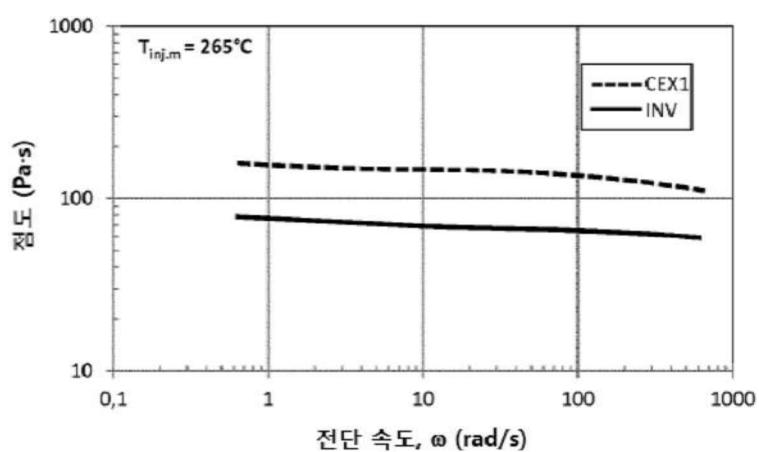
[0062] 이러한 비용 효율적인 공정 조건(더 낮은 $P_{inj,m}$, 더 높은 L/T, 더 낮은 $P_{below,m}$ 와 $T_{below,m}$)으로 제조된 용기로 얻어지는 우수한 가스 차단성 및 기계적 성질은 식품 및 음료 보존을 위한 용기 분야에서 기술적 및 경제적 돌파구를 이룬다. 사출 성형 시 중합체의 낮은 용융 점도(이는 일반적으로 불충분한 기계적 성질을 나타내는 것으로 여겨짐)는 사출 성형 시 재료에 대한 전단을 감소시키는 점에서 유리하다. 이는 물론 고가 도구의 마모율을 감소시키지만, 재료적 관점에서, 아세트알데히드와 같은 원치 않는 부산물의 형성을 제한하는 것으로 여겨진다. 요약된 본 발명의 모든 장점은 기계적 성질 및 가스 차단성의 높은 값을 유지하면서 용기의 실질적 제조 비용 감소의 달성을 가능하게 한다.

도면

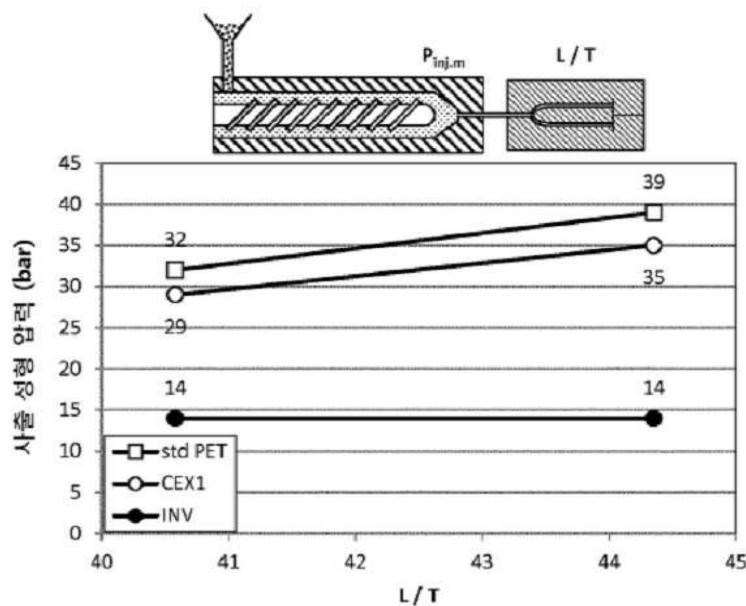
도면1



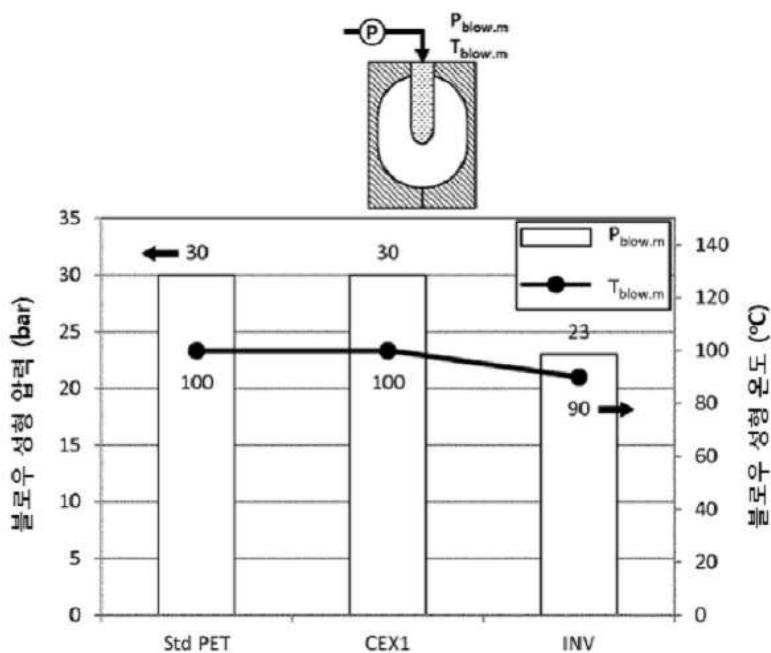
도면2



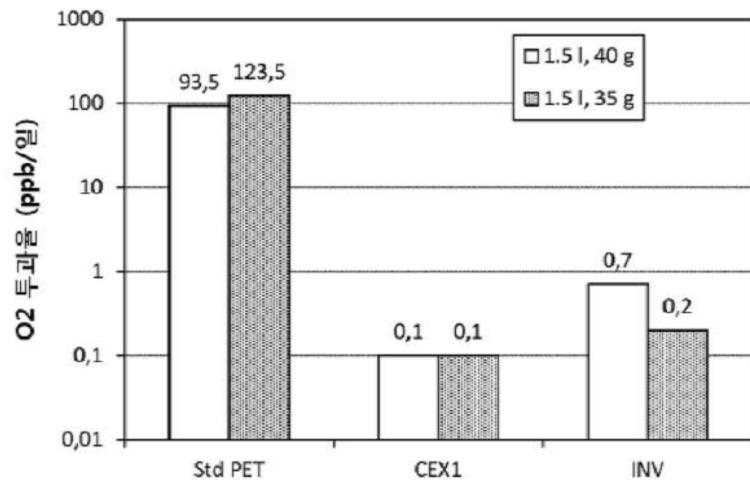
도면3a



도면3b



도면4



도면5

