(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08L 67/02

(11) 공개번호 특2003-0086237
(43) 공개일자 2003년11월07일

(21) 출원번호 10-2003-0027243
(22) 출원일자 2003년04월29일

(30) 우선권주장 10/135,628 2002년04월30일 미국(US)

(71) 출원인 이스트만 케미칼 캄파니
미합중국 테네시 37660 킹스포트 노쓰 이스트만 로드100

(72) 발명자 포터데이비드스코트
미국테네시주37617블론트빌글라스고우레인365

(74) 대리인 김창세

심사청구 : 없음

(54) 폴리에스테르 조성물

요약

본 발명은, 열성형 방법으로 용기 및 유사한 형상의 제품을 형상화 또는 형성하는데 특히 유용한 특정 신규한 폴리에스테르 조성물에 관한 것이다. 상기 폴리에스테르 조성물은 열가소성 폴리에스테르, 충격 개질제(impact modifier), 및 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트) 단독- 및 공중합체로부터 선택된 폴리에스테르 결정화 속도 향상 성분을 포함한다. 상기 폴리에스테르 조성물은 충격 개질제를 포함하지 않는 유사한 조성물 또는 폴리올레핀계 중합체와 같이 다른 유형의 결정화 속도 향상 성분을 사용한 조성물과 비교하여 개선된 결정화 속도를 나타낸다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 성형 방법으로 용기 및 유사한 형상의 제품으로 형상화 또는 형성시키는데 특히 유용한 특정 신규한 폴리에스테르 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 열가소성 폴리에스테르, 충격 개질제(impact modifier), 및 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트) 단독중합체 및 공중합체로부터 선택된 폴리에스테르 결정화 속도 향상 성분을 포함하는, 신규한 폴리에스테르 조성물에 관한 것이다. 상기 폴리에스테르 조성물은 충격 개질제를 포함하지 않는 유사한 조성물, 또는 폴리올레핀계 중합체와 같이 다른 유형의 결정화 속도 향상 성분을 사용하는 조성물과 비교하여 개선된 결정화 속도를 나타낸다.

폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)는 가구 부품, 용기 및 자동차 부품을 포함하는 가정용품 또는 산업적 용도의 여러 제품의 제조를 위한 압출 및 사출 성형 수지로서 광범위하게 사용되고 있다. 또한, PET는 통상적으로 다양한 두께의 시이트(필름을 포함함)로 압출되며, 이는 예를 들어 열성형에 의해 디스플레이 제품, 간판 또는 포장품과 같은 제품으

로 제조 또는 형상화되어 사용될 수 있다. 예를 들어, 압출된 PET 시이트 물질은 식품을 저장 및 가열하고/하거나 조리할 수 있는 트레이, 포장재 또는 용기를 제조하는데 사용될 수 있다. 본원에서 사용된 '트레이'는 식품 포장용 포장재 및 용기를 포함하며, 상기 트레이, 포장재 또는 용기에 적재한 채 후속적으로 가열 및/또는 조리되도록 판매된다. 결정화된 PET(CPET)로 제조된 식품 트레이는 마이크로파 및 종래의 오븐 조리 도중 통상적으로 겪게되는 온도 범위에서 양호한 치수 안정성을 보유한다(이중으로 오븐가열이 가능한 것으로 공지됨).

열성형 공정을 사용한 박벽 용기(트레이)의 제조는 당해 분야에 익히 공지되어 있다. 이러한 폴리에스테르 식품 트레이는 전형적으로 폴리에스테르 시이트를 압출시킨 다음, 상기 트레이를 가열된 금형에서 열성형함으로써 제조된다. 폴리에스테르 시이트를 압출하고 상기 시이트 물질을 열성형하여 CPET 식품 트레이를 제조하는 특정 공정은, 예를 들어 시겔(Siggel) 등의 미국특허 제 3,496,143 호에 기술된 바와 같이 익히 공지되어 있다. 열성형 공정은 트레이의 형상을 형성할 뿐만 아니라 폴리에스테르 수지를 결정화시킨다. 이러한 유형의 폴리에스테르 제품의 제조에서는 초기에 실질적으로 비결정질의 폴리에스테르 시이트로부터 형성되어야 한다. 이어서, 금형에 적재되는 동안 폴리에스테르를 이의 유리전이온도(T_g)와 결정용융온도(T_m) 사이의 온도로 유지시킴으로써 결정화를 수행한다. 상기 시이트를 최종 형상으로 결정화함으로써 열성형된 제품에서의 목적하는 높은 온도 안정성을 수득한다. 사용된 시이트 물질은 열성형 공정과는 별도로, 시이트를 유리전이온도 미만으로 가열하는 공정으로 제조될 수 있다(종종 롤-페드(roll-fed) 또는 인-라인(in-line) 공정으로 지칭됨). 다르게는, 용융물이 금형과 접촉하기 전에 유리화되지 않거나 완전 유리화될 수 있도록 열성형 공정을 사용한 인-라인 공정으로 상기 시이트 물질을 제조할 수 있다(종종 '멜트-투-몰드(melt-to-mold) 공정'이라 지칭됨).

개질되지 않은 PET는 용융물로부터 냉각되거나 유리전이온도 미만으로 가열되는 경우 서서히 결정화된다. 제조에서의 만족스런 경제성을 달성하기 위해서는, 열적 결정화 속도가 신속해야 한다. 결정화 속도를 증가시키기 위해 익히 공지된 방법은 폴리에스테르에 결정화 핵형성제를 혼입하는 것이다. 전형적으로 상기 결정화 속도 향상제는 폴리에스테르에 전체적으로 미세 분산된 무기 또는 유기 고체이다. 이러한 핵형성제는 핵형성될 폴리에스테르에 대하여 전형적으로 0.05중량% 이상의 농도로 사용된다. 폴리에스테르 제품의 결정화 속도를 증가시키기 위한 종래 기술의 대다수는 특히 사출 성형 공정에서 중합체의 냉각 도중 결정화에 관련된다. 중합체를 용융물로부터 냉각시키는 도중의 결정화에서, 결정화 특성의 개선점으로 측정된 것중 하나는 결정화의 개시온도가 상승한다는 점이다. 당해 분야에 익히 공지된 전형적인 결정화 핵형성제(예를 들어, 활석)의 특성중 하나는 용융물로부터의 냉각도중 및 유리전이온도 미만으로의 가열도중의 결정화를 촉진시킨다는 점이다. 예를 들어, 전형적인 핵형성된 폴리에스테르로부터 사출 성형된 제품은 사출 금형에 위치하는 동안 일정 온도 이상에서 결정화된다. 이는 결정질 사출 성형부를 제조하는 것이 목적인 경우 바람직하다. 그러나, 비결정질부, 예를 들어 압출된 시이트를 제조하는 것이 목적인 경우, 용융물로부터의 결정화는 열성형과 같은 후속 조작을 방해할 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 열성형에 의해 열-안정성 결정부를 열성형하는 공정을 향상시키기 위한 최적의 첨가제는 유리전이온도 미만으로부터 가열하는 경우 결정화를 향상시키고, 용융물로부터 냉각하는 경우 이상적으로는 결정화 속도를 전혀 또는 거의 향상시키지 않는 물질이다.

그러나, 신속한 결정화 속도가, 식품 용기를 위한 CPET의 성공적인 수행을 위해 고려되어야 할 유일한 사항은 아니다. 폴리에스테르 식품 트레이가 직면하는 문제점중 하나는 이들이, 특히 저온에서 불량한 충격 특성을 갖는다는 점이다. 일부 핵형성제, 특히 무기 핵형성제의 존재는 식품 트레이의 충격 특성에 해로운 영향을 끼칠 수 있다. 이들 제품의 충격 특성(인성)을 개선시키기 위한 방법 중 하나는 트레이의 제조시 고분자량의 폴리에스테르를 사용하는 것이다. 따라서, 식품 트레이에 사용되는 폴리에스테르는 약 0.09 내지 약 1.05dL/g의 극한점성도(IV)를 갖도록 특별히 제조된다. 또다른 방법은 폴리에스테르 조성물에 충격 개질제를 첨가하는 것이다. 일반적으로, 상기 방법을 모두 사용하는 경우 트레이의 인성이 가장 강해진다. 조성물중에 다량의 폴리에스테르가 존재함으로써 인장강도, 강성도 및 온도 저항성과 같은 기타 필수특성이 제공된다. 폴리에스테르 조성물에 사용된 충격 개질제에서, 에틸렌계 터폴리머, 알킬 아크릴레이트 및 글리시딜 아크릴레이트, 또는 유사한 중합체의 블랜드는, 예를 들어 엡스타인(Epstein)의 미국특허 제 4,172,859 호 및 데이럽(Deyrup)의 국제특허 공개공보 제 WO 85/03718 호에 개시된 바와 같이 유리하게 조합된 특성을 제공하나, 다른 충격 개질제 또한 사용될 수 있 다.

첨가제를 사용하여 PET 및 기타 폴리에스테르의 결정화 속도를 증가시켜 왔다. 예를 들어, 개처(Gachter) 및 밀러(Miller)의 문헌[Plastics Additives, Chapter 17, Hanser Publications, 1992]을 참조한다. 상기 첨가제의 활성을 설명하기 위해 다수의 상이한 기작이 제안되어 왔다. 폴리에스테르에 첨가제가 포함되는 대부분의 경우에는 용융물이 냉각됨에 따른 결정화 속도를 개선시키는 것이 목적이며, 이는 특히 사출 성형 적용에서 중요하다. 중합체가 유리전이온도 미만으로부터 결정화 온도로 가열되는지 또는 용융물로부터 결정화 온도로 냉각되는지의 여부에 따라 좌우되는 중합체의 결정화 속도의 차이는 문헌[D. W. van Krevelen, Chimia, 32, (1978), p.279]에 기술되어 있다. 상기 문헌은 열 이력에 따른 커다란 핵형성 밀도차를 기술하고 있다. 종래 기술에서는 용융물로부터의 냉각이 아닌 유리로부터의 가열시에 결정화 속도를 개선하는 것에 대해 특별히 약술하지 않았다. 유리로부터 신속히 결정화되는 반면, 용융물로부터 비교적 천천히 결정화하는 중합체가 열성형 공정에 유리하다.

짧은 주기 시간 동안 열성형하는데 적합한 폴리에스테르 조성물은 무스키아티(Muschiatti) 등의 미국특허 제 5,405,921 호에 기술되어 있다. 무스키아티 등이 사용한 핵형성제는 바람직하게는 폴리에스테르와의 접촉 전에 형성된 폴리에스테르의 금속 염으로 이루어진다. 상기 조성물은 열성형에 유용한 것으로 청구된다. 키나미(Kinami) 등의 미국특

허 제 5,567,758 호는 저온에서 신속하게 결정화되는 성형물을 생성하는 무기 화합물을 사용한 특정 말단기 케미스트리(chemistry) 를 갖는 폴리에스테르 조성물을 청구하고 있다. 로굴로(Logullo)의 미국특허 제 5,102,943 호는 소량의 나트륨 이온 및 왁스를 함유하는 열성형된 트레이 조성물을 개시하고 있다. 상기 로굴로의 특허는 나트륨 이온을 함유함으로써 수득된 양호한 결정화 속도, 및 왁스를 함유함으로써 수득된 양호한 트리밍(trimming) 및 스태킹(stacking) 특성을 기술하고 있다.

문헌[Research Disclosure 30655(October 1989)]은 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 코폴리에테르에스테르, 또는 나일론 6,6을 함유하여 결정화 공정의 유도 시간을 감소시킨 고 결정화성 폴리에스테르 블랜드를 기술하고 있다. 리체슨(Richeson) 등의 미국특허 제 4,996,269 호는 박벽 제품의 열성형에 적합하고 폴리(에틸렌 나프탈레이트) 및 1 내지 6중량%의 폴리에스테르 엘라스토머로 이루어진 폴리에스테르 조성물을 기술하고 있다. 상기 폴리에스테르 엘라스토머의 존재로 인해 결정화 피크와 용융 피크 사이의 온도차가 증가하였다.

또한, PET의 핵형성 첨가제로서 폴리(옥시테트라메틸렌)디올을 사용한 다수의 보고가 있다. 1972년에 최초로 특허 문헌(예를 들어, 미국특허 제 3,663,653 호)에서 결정화 속도의 향상을 목적으로 하는 PET에서의 폴리(옥시테트라메틸렌)디올의 공중합이 보고되었다. 닐드(Nield)의 미국특허 제 4,322,335 호는 에틸렌계 이오노머(ionomer)로 이루어진 '결정화 핵형성제(nuclearant)'와 함께 블록 코폴리에스테르를 함유한 폴리에스테르 조성물을 기술하고 있다. 상기 블록 코폴리에스테르는 0℃ 미만의 유리전이온도를 갖는 에틸렌 테레프탈레이트 단위 및 중합체성 단위로 이루어진 것으로서, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라 메틸렌 글리콜 및 폴리데카메틸렌 글리콜과 같은 폴리에테르, 및 폴리(에틸렌 아디페이트), 폴리(테트라메틸렌 아디페이트), 폴리카프로락톤, 폴리(에틸렌 세바케이트), 폴리(에틸렌 아질레이트) 및 폴리(옥시디에틸렌 세바케이트)와 같은 폴리에스테르를 포함한다. 또한, 개리슨(Garrison) 등의 미국특허 제 4,548,978 호는 (개리슨의 논점은 폴리(옥시에틸렌)디올에 있으나) 폴리(옥시알킬렌)디올로 이루어진, PET의 다성분 핵형성 시스템을 기술하고 있다. 개리슨은 폴리알킬렌 글리콜을 가소제와 함께 사용함에 따른 상호보완 효과를 기술하고 있다. 또한, 상기 '978 특허의 제형은 유기 이온성 탄화수소 공중합체로 이루어진 '결정화 증진제'를 함유한다.

폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 PBT로도 공지되어 있는 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트)를 PET의 핵형성제로서 사용하는 것이 미스라(Misra) 등의 문헌[*Journal of Polymer Science* , Polymer Physics Edition, 24, (1986), page 983]에서 조사되었다. 미스라는 PBT로 이루어진 총 공중합체중 소량의 분율로 PET/PBT 블록 공중합체를 제조하였다. 3.5중량% 미만의 PBT 농도에서, 결정화 속도(95℃에서 측정됨)는 증가하였고(이보다 높은 농도에서는 결정화 속도가 다시 감소하였다), 이 속도는 개질되지 않은 PET보다 높게 유지되었다. 상기 효과는 PBT 블록이 결정화되는 경우 PET 쇄의 엔트로피 감소에 기여하고, 이는 동시에 PET의 결정화에 대한 자유 에너지를 감소시킨다. 랜덤 PET/PBT 공중합체에서는 이러한 효과가 발견되지 않았다.

전술한 종래 기술의 문헌 중 어느것도 폴리에스테르의 충격 저항성이 개선되 는 것, 및 유리로부터의 결정화 속도만을 향상시키고 용융물로부터 냉각 도중의 결정화 속도는 향상시키지 않아야 하는 점에 대해 언급하지 않고 있다.

다수의 문헌에서 폴리에스테르 조성물의 인성을 개선시키기 위한 첨가제의 사용이 기술되어 있으며, 폴리에스테르의 충격 개질제로서의 개질된 폴리올레핀 공중합체의 사용이 익히 공지되어 있다. 엡스타인의 미국특허 제 4,172,859 호는 하나의 상이 60 내지 99중량%의 폴리에스테르 매트릭스 수지를 함유하고, 나머지 상(들)이 램덤 공중합체를 함유하는 다상 열가소성 조성물을 개시하고 있다. 상기 공중합체는 매트릭스 수지에 부착되며 0.07 내지 1378bar(1.0 내지 20,000psi)의 인장률, 또는 상기 매트릭스 수지의 1/10 미만의 인장률을 갖는다. 이러한 조성물 중에서 엡스타인에 의해 개시 및 예시된 랜덤 공중합체는 폴리(에틸렌/메틸 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트) 및 폴리(에틸렌/비닐 아세테이트/글리시딜 메타크릴레이트)이다. 상기 조성물은 개질되지 않은 폴리에스테르 중합체와 비교하여 향상된 인성을 제공한다.

국제특허 공개공보 제 WO 93/15146 호는 CPET로부터 제조된 식품 트레이를 강화시키기 위한 다양한 비작용화 폴리(알킬 아크릴레이트)의 사용을 개시하고 있다. 상기 폴리(알킬 아크릴레이트) 물질은 단독으로 또는 아크릴계 코어-쉘(core-shell) 충격 개질제와 함께 조합된 형태로 사용될 수 있다. 미국특허 제 5,382,628 호는 결정 PET 식품 트레이를 강하게 하기 위한 1,4-사이클로헥산디메탄올로 제조된 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르 첨가제의 사용을 개시하고 있다. 상기 문헌에서는 결정화 속도의 개선, 또는 충격 성능의 개선과 함께 결정화 속도 를 개선시키는 방법을 제시하고 있지 않다.

또한, 결정화 속도를 개선시키는 첨가제와 함께 충격 개질 첨가제를 사용하는 것이 공지되어 있다. 미국특허 제 4,713,268 호는 코어-쉘 충격 개질제를 첨가함으로써 -18℃(0°F)에서 충돌시 식품 트레이의 인성이 크게 개선됨을 개시하고 있다. 상기 충격 개질제는 중합시 고무 중합체를 생성하는 단량체, 및 알킬 메타크릴레이트 쉘의 중합에 의해 제조된다. 또한, 상기 '268 특허에서 기술된 시스템은 1 내지 5중량%의 방향족 폴리에스테르 결정화 속도 향상제(바람직하게는, PBT와 함께) 및 0 내지 14.5중량%의 방향족 폴리카보네이트를 포함한다. 미국특허 제 5,322,663 호는, 선형의 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)의 사용과 관련된 플레이트-아웃(plate-out) 문제점을 극복하기 위해 LLDPE 대신 에틸렌/메틸 아크릴레이트, 에틸렌/에틸 아크릴레이트 및 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체를 사용할 수 있음을

개시하고 있다. 상기 '663호 특허는 핵형성제로서의 상기 공중합체의 효율성에 관한 어떠한 증거도 제시하고 있지 않다. 또한, 상기 '663호 특허는 상기 공중합체가 주변온도(실온)에서는 효율적인 충격 개질제이나, 저온에서는 충격 개질제로서 효율적이지 못하다고 교시하고 있다. 상기 '663호 특허는 저온 성능을 개선시키기 위해 상기 충격 개질 첨가제에 상기 '268호 특허에 기술된 첨가제를 첨가시킴으로써 추가의 이점이 유도될 것이라 제안하고 있다.

미국특허 제 3,960,807 호는 CPET 트레이의 인성을 개선하기 위한 '크랙 정지제'의 사용을 개시하고 있다. 상기 크랙 정지제는 2 내지 16중량%의 농도로 존재하는 폴리올레핀 또는 기타 열가소성 물질일 수 있다. 또한, 미국특허 제 3,960,807 호의 트레이 조성물은 0.01 내지 20중량%의 무기 핵형성제를 함유한다. 미국특허 제 4,463,121 호 및 제 4,572,852 호는 상기 '807호 특허의 조성물에 사용된 무기 핵형성제가 불필요하며, 폴리올레핀이 핵형제로서의 작용 또한 할 수 있음을 개시하고 있다. 또한, 상기 특허는 종종 시이트 물질의 압출 도중 다양한 결정화 보조제를 PET에 첨가하여 PET의 결정화 속도를 조절함을 개시하고 있다.

종래 기술에서는 강화제 및 핵형성제를 함유하는 기타 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 조성물이 기술되어 있다. 예를 들어, 미국특허 제 4,357,269 호에서 반데르쿠이(Vanderkooi)는 임의적으로 충격 개질제를 함유할 수 있는 산염의 특정 충격 개질제를 기술하고 있다. 콜맨(Coleman) 등의 미국특허 제 4,448,913 호는 임의적으로 코폴리에테르에스테르를 함유한 폴리에스테르 조성물을 기술하고 있다. 상기 조성물에서는, 나트륨 벤조에이트가 항상 존재하며, 코폴리에스테르에테르가 충격 성능을 개선시키기 위한 첨가제로서 특성화됨에 따라 상기 나트륨 벤조에이트가 핵형성제가 되는 것으로 가정할 수 있다. 카슨(Carson) 등의 미국특허 제 4,713,268 호는 핵형성제와 함께 중합시 고무 중합체를 제공하는 단량체로 구성된 엘라스토머성 상으로 이루어진 코어-쉘 충격 개질제의 사용을 기술하고 있다. 이들은 1 내지 5%의 폴리(알킬렌 테레프탈레이트) 결정화 속도 가속화제와 함께 사용되며, 상기 폴리(알킬렌 테레프탈레이트)는 탄소수 4 내지 6의 알킬렌 그룹을 갖는다(PBT 포함). 상기 특허는 예비형성된 코어-쉘 충격 개질제를 사용한 폴리에스테르의 도입으로 인한 결정화 속도에서의 임의의 예상치못한 이점에 대해 개시하고 있지 않으며, 결정화 속도를 향상시키기 위해 예비형성된 입자로 이루어지지 않는 충격 개질 제와 함께 PBT 또는 PBT의 코폴리에테르에스테르를 사용하는 것에 대해 논의하고 있지 않다.

미국특허 제 4,284,540 호는 폴리에스테르의 강화제로서 0.1 내지 5중량%의 지방산의 바륨 염과 혼합되어 에틸렌/글리시딜 메타크릴레이트(GMA) 공중합체를 사용하는 것에 대해 기술하고 있다. 상기 바륨 염은 사출 성형 적용을 위한 결정화 온도의 윈도우를 확장시키는 것으로 보고되어 있다. 미국특허 제 4,753,980 호는 3 내지 40중량%의 에틸렌/에틸렌 아크릴레이트/GMA 터폴리머 또는 에틸렌/부틸 아크릴레이트/GMA 터폴리머를 함유한 폴리에스테르 조성물이 에틸렌/메틸 아크릴레이트/GMA 터폴리머를 함유한 유사 폴리에스테르 조성물과 비교하여 보다 우수한 저온 인성을 가짐을 개시하고 있다. 또한, 상기 조성물은 공급원이 나트륨 또는 칼륨 이온인 카복실산 결정화 속도 향상제를 함유할 수도 있다.

국제특허 공개공보 제 WO 85/03718 호는 에틸렌/알킬 아크릴레이트/글리시딜 아크릴레이트 강화제 첨가제를 함유한 조성물을 개시하고 있다. 특히, 상기 특허는 탄소수 2 내지 8의 알킬 쇄를 갖는 에스테르 치환체를 갖는 아크릴레이트 공중합체(단, 메틸 아크릴레이트 공중합체는 포함하지 않는다)를 개시하고 있다. 또한, 가소제 또는 폴리알킬렌 산화물 '연질 단편'을 포함하는 추가의 성분 및 결정화 증진제를 포함하는 조성물이 개시되어 있다. 가소제 및 폴리(옥시알킬렌) '연질 단편'의 총량은 매트릭스 수지의 9중량% 이상이고, 연질 단편 및 가소제의 비율은 85:15 내지 15:85로 변할 수 있다. 강화제 및 2 내지 8%의 유리 섬유와 함께 폴리(옥시알킬렌) '연질 단편'을 첨가함으로써 양호한 충격 성능이 수득되며 이는 특히 특정한 목적의 용도에 적합하였다. 결정화 속도 개선에 대한 폴리(옥시알킬렌)의 효과는 제안된 바 없으며, 결정화 속도에 대한 상기 첨가제와 충격 개질제 사이의 시너지 효과도 제안된 바 없다.

폴리올레핀계 충격 개질제로 개질된 폴리에스테르가 상기 문헌에 공지되어 있으나, 본 발명의 특정 폴리에스테르 또는 폴리에스테르 공중합체 첨가제와의 혼합시 양호한 충격 성능 및 예상치못한 높은 결정화 속도를 가짐에 대하여 기술하고 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 양호한 충격 성능 및 예상치못한 높은 결정화 속도를 나타내는 폴리에스테르 조성물을 제공한다. 본 발명의 신규한 폴리에스테르 조성물은, 하기 성분 (1), (2) 및 (3)의 총 중량을 기준으로(상기 (1), (2) 및 (3)의 총 중량%는 100중량%이다),

(1) (a) 테레프탈산 잔기 또는 2,6-나프탈렌디카복실산 잔기를 85몰% 이상 포함하는 이가산(diacid) 잔기; 및 (b) 에틸렌 글리콜 잔기 또는 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기를 85몰% 이상 포함하는 디올로 이루어지는 것으로서, 상기 이가산 잔기 100몰% 및 상기 디올 잔기 100몰%로 구성되는, 열가소성 폴리에스테르 약 60 내지 97.9중량%;

(2) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유도되고 에틸렌 잔기, 프로필렌 잔기 또는 이들의 혼합물을 30몰%

이상 포함하는, 충격 개질 중합체 약 25 내지 2 중량%; 및

(3) (a) 테레프탈산 잔기, 또는 테레프탈산 및 이소프탈산 잔기의 혼합물을 85몰% 이상 포함하는 이가산 잔기; 및 (b) (i) 1,4-부탄디올 잔기, 또는 (ii) 1,4-부탄디올 잔기와 폴리(옥시알킬렌) 또는 폴리알킬렌 잔기의 혼합물(여기서, 상기 폴리(옥시알킬렌) 및 폴리알킬렌 잔기는 약 300 내지 8000의 분자량을 갖는 폴리알킬렌디올 또는 폴리(옥시알킬렌)디올로부터 유도된다)을 85몰% 이상 포함하는 디올 잔기로 이루어지는 것으로서, 상기 이가산 잔기 100몰% 및 상기 디올 잔기 100몰%로 구성되는, 폴리에스테르 결정화 속도 향상제 약 0.1 내지 10중량%

를 포함한다.

상기 조성물은 열성형된 가소성 제품, 예를 들어 냉동 식품 트레이에 유용하나, 이로써 한정되는 것은 아니다.

폴리올레핀 핵형성제(또는 결정화 속도 향상제) 및 폴리올레핀 충격 개질제 를 함유한 폴리에스테르 성형 조성물의 결정화 속도에 대한 불리한 영향이 발견되었으나, 본 발명에 따른 대체 결정화 속도 향상 첨가제를 사용함으로써 이를 극복할 수 있다. 상기 대체 물질은 관심있는 충격 개질 첨가제와 함께 사용하는 경우 예상치못한 신속한 결정화 속도를 제공하며, 이로써 양호한 충격 성능을 갖는 트레이의 신속한 공정을 가능하게 한다. 상기 두 성분을 모두 첨가함으로써 수득된 개선된 결정화 속도는 상기 첨가제중 하나만을 사용한 경우의 결정화 속도보다 크다.

전술한 폴리에스테르 조성물에 의해 수득된 신속한 결정화 속도로 인해, 상기 조성물은 열성형법에 의한 트레이 및 기타 형상의 제품의 제조에 특히 유용해진 다. 따라서, 본 발명의 제 2 실시양태는 하기 단계를 포함하는 열성형 방법에 의해 형상화된 제품의 제조방법을 제공한다:

(1) 약 125 내지 165℃의 온도를 갖는 전술한 폴리에스테르 조성물중 하나의 시이트를 제공하는 단계;

(2) 단계 (1)의 시이트를, 약 120 내지 180℃의 표면온도를 갖는 금형의 개구부 위에 배치하는 단계;

(3) 단계 (1)의 시이트를, 금형의 형상에 맞추어 형상화된 제품을 형성하는 단계;

(4) 상기 금형 내부에서 형상화된 제품을 유지시켜 폴리에스테르 조성물의 결정화를 유도하는 단계; 및

(5) 금형으로부터 형상화된 제품을 꺼내는 단계.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 신규한 조성물의 열가소성 폴리에스테르 성분 (1)은 폴리에스테르 조성물의 약 60 내지 97.9중량%, 바람직하게는 약 80 내지 95중량%를 차지한다. 상기 폴리에스테르는 시판중이고/시판중이거나 종래의 용융상, 또는 용융상 및 고체상 축합 공정, 및 당해 분야에 공지된 촉매를 사용한 회분식 또는 연속식 공정에 의해 제조될 수 있다. 또한, 상기 폴리에스테르 성분은 소비후 폐기물로부터 수득될 수 있다(예를 들어, 재활용된 폴리에스테르).

폴리에스테르 성분 (1)은 테레프탈산 잔기 또는 2,6-나프탈렌디카복실산 잔기를 85몰% 이상 포함하는 이가산 잔기; 및 에틸렌 글리콜 잔기 또는 1,4-사이클로 헥산디메탄올 잔기(시스, 트랜스 또는 시스/트랜스 혼합물)를 85몰% 이상 포함하는 디올 잔기로 이루어지며, 상기 이가산 잔기 100몰% 및 디올 잔기 100몰%로 구성된다. 폴리에스테르의 이가산 성분중 15몰% 이하는 테레프탈산 및/또는 2,6-나프탈렌디카복실산 잔기 이외의 이가산으로부터 유도될 수 있다. 예를 들어, 이가산 잔기의 15몰% 이하는 탄소수 4 내지 40의 디카복실산, 예를 들어 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤산, 세박산, 이소프탈산, 설포디벤조산, 설포이소프탈산, 말레산, 푸마르산 및 1,4-사이클로헥산디카복실산(시스, 트랜스 또는 시스/트랜스 혼합물) 등으로부터 유도된 잔기일 수 있다. 상기 이가산 잔기는 디카복실산, 이들의 에스테르 및 산 클로라이드로부터 유도될 수 있으며 일부 경우 이들의 무수물로부터 유도될 수 있다.

유사하게, 상기 디올 잔기중 15몰% 이하는 에틸렌 글리콜 또는 1,4-사이클로헥산디메탄올 이외의 디올로부터 유도될 수 있다. 폴리에스테르 성분의 제조에 사용될 수 있는 다른 디올의 예는 탄소수 2 내지 10의 디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 디에틸렌 글리콜 등을 포함한다. 필요에 따라, 폴리에스테르는 트리멜리트산 무수물, 파이로멜리트산 이가무수물, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 폴리비닐 알콜 및 스티렌-말레산 무수물(SMA) 등과 같은 분지제를 소량, 예를 들어 2몰% 이하의 양으로 포함할 수 있다.

본 발명의 조성물중 폴리에스테르 성분은 약 0.4 내지 1.4dL/g, 바람직하게 는 약 0.55 내지 1.0dL/g의 극한점성도(IV)를 가져야 한다. 본원의 상기 '극한점성도(IV)'는 페놀 60중량% 및 테트라클로로에탄 40중량%로 이루어진 용매중에서 25℃에서 측정된다. 상기 폴리에스테르 성분은 바람직하게는 약 0.55 내지 1.0dL/g의 IV를 갖는, 개질되지 않은 PET이다.

본 발명의 폴리에스테르 조성물의 제 2 성분은 충격 개질 중합체로서, 약 30몰% 이상의 에틸렌 잔기, 프로필렌 잔기 또는 이들의 혼합물로 이루어진 폴리올레핀계 중합체의 공중합체 또는 중합체 블랜드이다. 임의적으로, 상기 충격 개질 첨가제의 90중량% 이하는 폴리올레핀계 중합체, 공중합체 또는 중합체 블랜드와 함께 예비형성된 고무 입자로 이루어질 수 있다. 상기 성분은 엘라스토머성일 수 있으나, 엘라스토머성이 아닌 열가소성 중합체 또한 상기 조성물의 인성을 개선시킬 수 있음이 앞서 밝혀진바 있다. 상기 충격 개질 조성물은 청구된 조성물의 구성에 포함되는 중합체 또는 공중합체, 및/또는 중합체 또는 공중합체의 블랜드로부터 형성될 수 있다.

조성물의 충격 개질제 상으로서 유용한 분지쇄 및 직쇄 중합체는 하기 화학식으로 대표된다:

A_a-B_b-C_c-D_d-E_e-F_f-G_g

상기 식에서,

A는 에틸렌, 프로필렌, 또는 에틸렌 및 프로필렌의 혼합물로부터 유도된 잔기를 나타내며,

B는 일산화탄소를 나타내며,

C는 탄소수 3 내지 8의 α,β-에틸렌성 불포화 카복실산 및 탄소수 1 내지 30의 알콜의 모노에스테르로부터 선택된 유도체, 및 금속 이온으로 중성화됨으로써 이온화된 카복실산 기를 1 내지 100% 갖는 디카복실산, 디카복실산의 무수물, 디카복실산의 모노카복실, 디카복실 및 모노에스테르의 금속 염, 및 6 내지 24의 중합도를 갖는 아민-말단 카프로락탐 올리고머에 의해 중성화된 디카복실산 및 디카복실산의 모노에스테르로부터 선택된 불포화 단량체로부터 유도된 잔기를 나타내고;

D는 탄소수 4 내지 11의 에틸렌성 불포화 에폭사이드로부터 유도된 잔기를 나타내고;

E는 탄소수 4 내지 22의 아크릴레이트 에스테르, 탄소수 1 내지 20의 산의 비닐 에스테르, 탄소수 3 내지 20의 비닐 에스테르, 비닐 및 비닐리덴 할라이드로부터 선택된 에틸렌성 불포화 단량체, 및 탄소수 3 내지 6의 니트릴로부터 유도된 잔기를 나타내고;

F는 C 및 D에서 정의한 유형의 반응성 기를 하나 이상 갖는 단량체로 그래프팅될 수 있는 탄소수 2 내지 12의 매달린 탄화수소 쇄, 및 총 탄소수 14의 1 내지 6개의 치환체를 가질 수 있는 매달린 방향족 기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유도된 잔기를 나타내고;

G는 탄소수가 4 내지 14이고, C 및 D에서 정의한 유형의 반응성 기를 하나 이상 갖는 단량체로 그래프팅될 수 있는 추가의 비공액 불포화 탄소-탄소 결합을 하나 이상 갖는, 분지쇄, 직쇄 및 사이클릭 화합물로 이루어진 부류로부터 선택된 에틸렌 성 불포화 단량체로부터 유도된 잔기를 나타내고;

a는 30 내지 100몰%, b는 0 내지 30몰%, c는 0 내지 50몰%, d는 0 내지 50몰%이고;

단위 또는 잔기 A, B, C, D, E, F 및 G는 임의의 순서로 존재할 수 있으며 상기 충격 개질 중합체는 에틸렌 잔기, 프로필렌 잔기 또는 이들의 혼합물을 30몰% 이상 함유한다.

C로서 대표되는 상기 α,β-에틸렌성 불포화 카복실산 및 α,β-에틸렌성 불포화 카복실산의 알킬 에스테르의 예는 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼을 갖는 아크릴산, 메타크릴산 및 에타크릴산 및 이들의 알킬 에스테르를 포함한다. 에틸렌성 불포화 디카복실산, 및 상기 디카복실산 및 이들의 중성화된 유도체의 모노카복실산, 디카복실산 및 모노에스테르의 금속 염의 예는 말레산, 말레산 무수물, 말레산 모노에틸 에스테르, 말레산 모노에틸 에스테르의 금속 염, 푸마르산, 푸마르산 모노에틸 에스테르, 이타콘산, 비닐 벤조산, 비닐 프탈산, 푸마르산 모노알킬 에스테르의 금속 염, 말레산, 푸마르산, 이타콘산의 모노알킬 에스테르(여기서, 알킬 기는 1 내지 20의 탄소수를 갖는다)를 포함한다. 상기 산의 카복실 기는 6 내지 24의 중합도를 갖는 아민-말단 카프로락탐 올리고머에 의해 중성화될 수 있다. 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 비닐 및 비닐리덴 할라이드, 및 에틸렌성 불포화 알킬니트릴의 예는 비닐 알킬 에테르(여기서, 알킬 기는 1 내지 20의 탄소수를 갖는다), 비닐 벤조에이트, 비닐 나프토에이트, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 플루오라이드 및 아크릴로니트릴을 포함한다. 탄소수 4 내지 11의 불포화 에폭사이드의 예는 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르, 비 닐 글리시딜 에테르, 글리시딜 이타코네이트 및 3,4-에폭시-1-부텐 등을 포

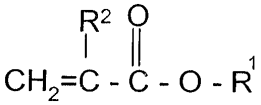
함한다. 잔기 F가 수득될 수 있는 단량체의 예는 스티렌, 이소부틸렌, 비닐 나프탈렌, 비닐 피리딘, 비닐 피롤리돈, 모노-, 디- 및 트리-클로로스티렌 및 R'-스티렌(여기서, R'의 탄소수는 1 내지 10의 부텐, 옥텐, 데센 등이다) 등이다. 잔기 G가 수득될 수 있는 단량체의 예는 부타디엔, 헥사디엔, 노보나디엔, 이소프렌, 디비닐 및 알릴 스티렌 등을 포함한다.

충격 개질제는 바람직하게는 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르, 3,4-에폭시-1-부텐, 또는 상기 단량체중 임의의 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 단량체로부터 유도된 에폭시-함유 잔기를 약 0.5 내지 20중량% 포함한다. 상기 에폭시-함유 단량체는 중합 도중 충격 개질제에 혼입되거나, 후속적으로 충격 개질제에 그래프팅될 수 있다. 상기 에폭시-함유 충격 개질 중합체는 당해 분야에 익히 공지되어 있으며 다수의 제조업체에서 시판중이다.

작용성 에폭시 기로 개질될 수 있는 충격 개질제는 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리부텐; 에틸렌계 공중합체, 및 비닐 아세테이트, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트(여기서, 알킬 기는 메틸, 에틸, 부틸 또는 에틸헥실일 수 있다)를 함유하는 터폴리머; 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR); 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM); 천연 고무; 폴리부타디엔; 폴리이소프렌; 아크릴로니트릴-부타디엔(니트릴 고무); 스티렌-부타디엔(SBR); 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS); 스티렌-에틸렌-부텐-스티렌(SEBS); 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS); 메틸 메타크릴레이트-부틸 아크릴레이트(아크릴계 코어-쉘); 메틸 메타크릴레이트-부타디 엔-스티렌(MBS 코어-쉘); 또는 이들의 조합물을 포함하나, 이들로써 한정되는 것은 아니다. 상기 물질 중에서, 폴리에틸렌계 물질이 바람직하다.

에폭시-함유 충격 개질제의 바람직한 그룹은 각각 하기 화학식 E/Y의 공중합체 및 화학식 E/X/Y의 터폴리머를 포함한다:

상기 식에서, X는 하기 화학식으로부터 유도된 잔기로서, 터폴리머 E/X/Y의 약 10 내지 40중량%, 바람직하게는 15 내지 35중량%, 가장 바람직하게는 20 내지 35중량%를 구성하며;



[상기 식에서,

R^1은 탄소수 8 이하의 알킬, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^2는 수소, 메틸 또는 에틸, 바람직하게는 수소 또는 메틸이다.]

Y는 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르 및 3,4-에폭시-1-부텐으로부터 유도된 잔기로서, 공중합체 E/Y 및 터폴리머 E/X/Y의 약 0.5 내지 20중량%, 바람직하게는 약 2 내지 10중량%를 구성하며;

E는 상기 조성물의 나머지 부분을 구성하는 에틸렌 잔기이다. 또한, 충격 개질제는 공중합체 E/Y, E/X 또는 E/X/Y 터폴리머, 및 임의의 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 중합체의 블랜드 또는 혼합물을 포함할 수도 있다.

이중에서, 약 2 내지 10중량%의 GMA 잔기를 함유하는 에틸렌-글리시딜 메타 크릴레이트(GMA)계 공중합체(E/GMA), 및 약 20 내지 35중량%의 알킬 아크릴레이트 잔기 및 약 2 내지 10중량%의 GMA 잔기를 함유하는 에틸렌-메틸 아크릴레이트-GMA, 에틸렌-에틸 아크릴레이트-GMA 및 에티렌-부틸 아크릴레이트-GMA계 터폴리머가 특히 바람직하다. 본 발명의 조성물중 에폭시-함유 충격 개질제의 농도는 바람직하게는 상기 성분 (1), (2) 및 (3)의 총 중량을 기준으로, 약 10 내지 25중량%이다.

임의적으로, 충격 개질 성분 (2)의 90% 이하는 예비형성된 엘라스토머성 입자, 예를 들어 코어-쉘 고무로 이루어질 수 있다. 상기 코어-쉘 충격 개질제는:

(a) C_1-C_6 알킬 아크릴레이트 약 75 내지 99.8중량%, 가교 단량체 0.1 내지 5중량% 및 그래프트가교(graftlinking) 단량체 0.1 내지 5중량%를 포함하는 단량체 시스템(여기서, 상기 가교 단량체는 복수개의 첨가 중합성 반응성 기를 갖는 폴리에틸렌성 불포화 단량체로서, 상기 반응성 기는 모두 실질적으로 동일한 반응 속도로 중합하며; 상기 그래프트가교 단량체는, 복수개의 첨가 중합성 반응성 기를 갖는 폴리에틸렌성 불포화 단량체로서, 상기 반응성 기중 하나 이상은 다른 하나 이상과 실질적으로 상이한 중합 속도로 중합한다)으로부터 중합된 제 1 엘라스토머성 상 약 25 내지 약 95중량%; 및 상기 엘라스토머성 상의 존재하에 중합된 최종, 경질의 열가소성 상(상기 최종 층은 매트릭스 수지와 반응하여 매트릭스에 대한 접착력을 개선시키는 화학적 종을 함유할 수 있다) 약 75 내지 5중량%를 포함하는

코어-쉘 중합체, 및

(b) 부타디엔 단위가 총 중합체의 50몰% 이상인 부타디엔 중합체와 하나 이상의 비 닐 단량체 사이에서 형성된 부타디엔계 코어-쉘 중합체로 이루어질 수 있다.

상기 예비형성된 입자는 단일양식 또는 복수양식의 크기 분포중 하나 일 수 있다. 본 발명에 유용한 코어-쉘 유형의 충격 개질제의 한 예는 롬 앤드 하스(Rohm and Hass)에서 Paraloid EXL-5375(등록상표)로 시판중이다. 또한, 이와 유사한 예비형성된 고무 입자 또는 다양한 유형의 예비형성된 입자의 혼합물이 사용될 수도 있다.

성분 (2)의 임의의 실시양태는 당해 분야에 익히 공지된 방법, 예를 들어 개별 스트림으로부터 공급되거나 본 발명에 기술된 다른 첨가제와 함께 예비컴파운딩(compounding)되는 컴파운딩 압출에 의해 첨가될 수 있다.

본 발명의 조성물의 제 3 성분은, 성분 (2)인 충격 개질제를 함유한 조성물을 유리전이온도 이하로 가열하는 경우 결정화 속도를 향상시키는 폴리에스테르 중합체이다. 결정화 속도 향상 폴리에스테르는 성분 (1), (2) 및 (3)의 총 중량의 약 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%의 양으로 포함될 수 있다. 성분 (3)은 폴리알킬렌 또는 폴리옥시알킬렌 '연질 단편'으로 공중합된 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트) 또는 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트)로부터 선택된 폴리에스테르이다. 상기 특정 폴리에스테르는 특정한 충격 개질제 조성물과 시너지 작용하여 신속한 결정화 속도를 발생시키는 것으로 밝혀졌다. 폴리옥시알킬렌 예비중합체 '연질 단편'을 함유하는 폴리에스테르는 익히 공지된 코폴리에테르에스테르(통상적으로 엘라스토머로서 사용됨)이고, 테레프탈산 잔기, 혼합된 테레프탈산/이소프탈산 잔기(예를 들어, 이소프탈산 잔기를 약 50몰% 이하 함유함) 등을 포 함하는 이가산 잔기, 및 1,4-부탄디올의 잔기, 또는 폴리알킬렌 디올 및/또는 폴리옥시알킬렌 디올 잔기와 혼합된 1,4-부탄디올의 잔기를 포함하는 디올 잔기로 이루어진다. 임의적으로, 상기 이가산 잔기의 15몰% 이하는 테레프탈산 및 이소프탈산 이외의 이가산, 예를 들어 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤산, 세박산, 이소프탈산, 설포디벤조산, 설포이소프탈산, 말레산, 푸마르산, 1,4-사이클로헥산디카복실산(시스-, 트랜스- 또는 시스/트랜스 혼합물) 등으로부터 유도될 수 있는 이가산 잔기, 또는 탄소수 4 내지 40의 임의의 디카복실산으로부터 유도될 수 있다. 상기 폴리알킬렌 디올 또는 폴리옥시알킬렌 디올 잔기는 코폴리에테르에스테르의 약 80중량% 이하를 구성할 수 있다. 폴리(옥시알킬렌)디올 또는 폴리(알킬렌)디올의 분자량은 몰당 약 300g 내지 약 8000g일 수 있다. 결정화 속도 향상 중합체의 극한점성도는 0.3 내지 1.4dL/g일 수 있다. 임의적으로, 디올 잔기의 15몰% 이하는 1,4-부탄디올 또는 폴리(옥시알킬렌)디올 또는 폴리(알킬렌)디올 이외의 디올로부터 유도될 수 있다. 폴리에스테르 성분의 제조에 사용될 수 있는 다른 디올의 예는 탄소수 2 내지 약 10의 디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올(시스, 트랜스, 또는 시스/트랜스 혼합물) 등을 포함한다. 필요한 경우, 상기 폴리에스테르는 트리멜리트산 무수물, 파이로멜리트산 이가무수물, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 폴리비닐 알콜, 스티렌-말레산 무수물(SMA) 등과 같은 분지제를 소량, 예를 들어 2몰% 이하의 양으로 포함할 수 있다. 상기 코폴리에테르에스테르 결정화 속도 향상 중합체는 미국특허 제 2,623,031 호, 제 3,023,192 호, 제 3,651,014 호, 제 3,763,109 호, 제 3,766,146 호, 제 3,896,078 호, 제 4,013,624 호, 제 4,264,761 호, 제 4,383,106 호, 제 4,390,687 호에 기술된 것과 유사한 조성물 및 기법을 사용함으로써 제조될 수 있다.

본 발명의 결정화 속도 향상 폴리에스테르로서 유용한 코폴리에테르에스테르의 제조에서 '연질 단편'으로서 사용될 수 있는 대표적인 폴리에테르는 폴리(알킬렌 옥사이드)디올, 예를 들어 폴리(에틸렌 옥사이드)디올, 폴리(프로필렌 옥사이드)디올, 폴리(테트라메틸렌 옥사이드), 폴리(펜타메틸렌 옥사이드), 폴리(헥사메틸렌 옥사이드)디올, 폴리(헵타메틸렌 옥사이드)디올 및 폴리(옥타메틸렌 옥사이드)디올이다. 유사하게, 폴리(알킬렌 옥사이드)의 디카복실산, 예를 들어 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)디카복실산은 일부 이가산 함량으로서 사용되어 상기 이가산 잔기의 80% 이하를 대체할 수 있다. 폴리(알킬렌)디올 자체가 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)와의 공중합체로서 사용되거나 폴리(옥시알킬렌)디올과 혼합되어 사용될 수 있다. 예를 들어, 음이온으로 중합하고 작용기로 종결시킨 폴리(부타디엔)을 수소화하여 하이드록실 말단 기를 갖는 폴리(에틸렌-부틸렌)을 형성함으로써 제조한, 약 300 내지 8000의 분자량을 갖는 폴리(알킬렌)디올을 사용할 수 있다. 이러한 유형의 물질의 예는 Kraton L-1203(등록상표)이다.

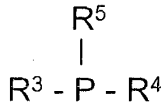
여러 제조업체들이 다수의 상이한 유형의 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트)계 코폴리에테르에스테르를 시판하고 있으며, 이들을 본 발명의 조성물에 사용할 수 있다. 듀퐁 드 네모우스 앤드 캄파니(Dupont de Nemours amp; Co.)는 *Hytrel* (등록상표)의 적당한 폴리에스테르 엘라스토머를 판매하고 있으며, 여러 등급이 본원에서 기술된 조성물의 폴리에스테르계 결정화 속도 향상제용으로 매우 적합한 것으로 결정되었다(유형 4056, 4556, 5556, 6356, 7246 및 8238을 포함함). 유사하게, 본 발명의 용도에 적합한 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트)는 제너럴 일렉트릭(General Electric)에서 Valox(등록상표)(유형 310)로 시판중이며, 적당한 등급은 유형 310이다. 상기 예는 예시를 위함이며 본 발명의 범주를 제한하고자 함이 아니다. 조성물의 상기 성분은 기술된 조성물의 단일 성분; 또는 폴리(옥시알킬렌)디올 및/또는 폴리(알킬렌)디올, 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트)와 공중합된 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트), 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트), 또는 폴리(폴리옥시알킬렌)디올 및/또는 폴리(알킬렌)디올과 공중합된 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트)의 블랜드로 이루어질 수 있다. 성분 (3)의 임의의 실시양태는 당해 분야에 익히 공지된 방법, 예를 들어 개별적인 스트림으로부터 공급되거나 본 발명에서 기술된

다른 첨가제와 함께 예비컴파운딩되는 컴파운딩 압출을 사용함으로써 첨가될 수 있다.

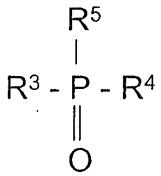
또한, 본 발명에 의해 제공된 폴리에스테르 조성물은 열적 안정성을 개선시키기 위해 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 폴리에스테르 조성물 또는 이들로부터 제조된 트레이가 공정 또는 사용도중 상당 시간동안 고온에 노출되는 경우 열적 안정성을 개선시키기 위한 하나 이상의 첨가제의 존재가 바람직할 수 있다. 상기 열 안정화제는 전형적으로 고온의 산화 분위기에 노출되는 동안 산화를 억제시키는 작용을 한다. 다양한 유형의 열 안정화제가 사용될 수 있으며, 본 발명에 가장 유용한 것은 알킬화된 치환된 페놀, 비스페놀, 티오비스아크릴레이트, 방향족 아민, 유기 포스파이트 및 폴리포스파이트를 포함한다. 열 안정화능을 나타내는 특정 방향족 아민은 1차 폴리아민, 디아릴아민, 비스디아릴아민, 알킬화된 디아릴아민, 케톤 디아릴아민 축합 생성물 및 알데히드 이민을 포함한다.

본 발명에 유용한 열 안정화제의 한 예는 테트라키스-[메틸렌 3-(3,5-디 t-부틸-4-하이드록시페닐-프로피오네이트)]메탄을 포함하는 장애 폴리페놀 안정화제인 *Irganox* 1010 산화방지제(시바-게이지 포코레이션(Ciba-Geigy Corporation)에서 시판중)이다. 사용될 수 있는 또다른 열 안정화제는 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠이다. 또다른 예는 주요 성분이 테트라키스-(2,4-디-t-부틸-페닐)-4,4'-비페닐 포스포나이트인 PEP-Q-첨가제(산도즈 케미칼(Sandoz Chemical)에서 시판중)이다. 다른 통상적인 안정화 첨가제는 칼슘 스테아레이트 또는 아연 스테아레이트를 포함한다. 통상적으로 사용될 수 있는 다른 안정화제는 주요 성분이 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트인 Ultranox 626 산화방지제(제너럴 일렉트릭에서 시판중), 및 약 7중량%의 마그네슘 알루미늄 하이드로카보네이트를 함유하는 Ultranoz 626 산화방지제인 Ultranoz 627A를 포함한다. 당해 분야의 숙련자들은 열 안정성을 개선시키기 위해 첨가해야할 안정화제의 양을 용이하게 결정할 수 있다. 상기 양은 전형적으로 제 1 폴리에스테르 성분, 즉 성분 (1) 100부당 약 0.001 내지 약 5부이다.

또한, 신규한 폴리에스테르 조성물은 성분 (1)과 성분 (3)의 상이한 폴리에 스테르 사이의 에스테르 교환 반응을 억제시키는 첨가제를 하나 이상 포함할 수도 있다. 통상적으로 이러한 에스테르 교환 억제 첨가제는 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르 및 폴리카보네이트의 블랜드에서 사용되며, 예를 들어 미국특허 제 4,088,709 호에 기술되어 있다. 블랜드 안정화제들은 블랜드 용융 안정성 및 에스테르 교환 반응을 조절하는 능력이 상이하다. 폴리에스테르/폴리에스테르 및 폴리에스테르/폴리카보네이트 블랜드의 효율적인 안정화제는 당해 분야에 공지되어 있으며 현재 시판중이다. 본 발명의 폴리에스테르 조성물에 존재할 수 있는 적당한 인계 에스테르 교환 억제제는 하기 화학식의 인 화합물 및 이들 인 화합물의 금속 염을 포함하나, 이로써 한정되는 것은 아니다:



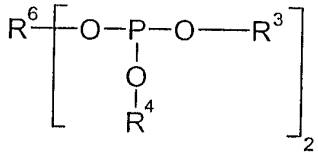
또는



상기 식에서,

R^3, R^4 및 R^5 은 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬 기, 탄소수 6 내지 20의 아릴 기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬 기, 또는 OR 기(여기서, R은 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬 기, 탄소수 6 내지 20의 아릴 기 및 탄소수 7 내지 20의 아 르알킬 기이다)이고; 상기 R^3, R^4 및 R^5 은 서로 상이하거나 R^3, R^4 및 R^5 중 둘 이상이 동일하거나 R^3, R^4 및 R^5 중 둘 이상이 고리를 형성할 수 있다.

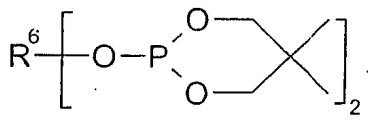
존재할 수 있는 다른 에스테르 교환 억제제는 하기 화학식의 화합물을 포함한다:



[상기 식에서,

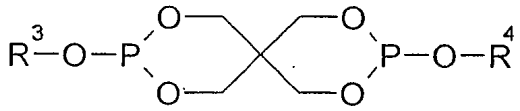
R 6 은 탄소수 2 내지 12의 2가 알킬 기 또는 탄소수 6 내지 15의 2가 아릴 기이고;

R 3 및 R 4 는 탄소수 2 내지 18의 1가 알킬 기, 또는 탄소수 6 내지 15의 1가 아릴 또는 치환된 아릴 기이다.]



[상기 식에서,

R 6 은 탄소수 2 내지 12의 2가 알킬 또는 폴리(알킬렌 옥사이드) 기, 또는 탄소수 6 내지 15의 2가 아릴 또는 치환된 아릴 기이다.]



상기 식에서,

R 3 및 R 4 는 탄소수 2 내지 18의 1가 알킬 기, 또는 탄소수 6 내지 15의 1가 아릴 또는 치환된 아릴 기이다.

상기 인-함유 에스테르 교환 억제제는 전형적으로 폴리에스테르 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.01 내지 3중량%의 농도로 사용된다. 상기 안정화제는 단독 또는 조합된 형태로 사용될 수 있으며, 본 발명의 폴리에스테르 화합물을 형성하는 공정 전 또는 도중에 상기 성분 폴리에스테르중 하나에 첨가되거나 충격 개질 중합체 화합물에 첨가될 수 있다. 블랜드 안정화제로서 사용하기 위한 특정 화합물의 적합성 및 블랜드 안정화제로서 사용되는 양의 결정은 폴리에스테르 성분의 혼합물을 제조하고 결정화 속도에 대한 영향을 측정함으로써 용이하게 결정할 수 있다.

통상적으로 폴리에스테르에 사용되는 다른 첨가제, 예를 들어 안료, 착색제, 가소제, 난연제, 이형제 및 슬립제(slip agent) 등이 필요에 따라 임의적으로 포함될 수 있다. 이들 첨가제중 일부는 용융물로부터의 폴리에스테르 조성물의 결정화 속도를 증가시킬 수 있다. 유리섬유 또는 기타 무기 충전제가 포함될 수도 있다.

본 발명의 폴리에스테르 조성물은 종래 기술의 컴파운딩 기법, 예를 들어 단일 또는 한쌍의 스크류 압출기를 사용함으로써 제조될 수 있다. 생성된 블랜드는 필름 또는 시이트로 용이하게 압출되거나 목적하는 형상 또는 물건으로 사출성형, 압착 성형 또는 열성형된다.

본 발명의 특히 바람직한 실시양태는,

(1) 페놀 60중량% 및 테트라클로로에탄 40중량%로 이루어진 용매중에서 25℃에서 측정하는 경우 약 0.55 내지 1.1 dL/g의 극한점성도를 갖는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 포함하는 열가소성 폴리에스테르 약 70 내지 약 97.5중량%;

(2) 메틸 아크릴레이트 잔기 약 20 내지 35중량% 및 글리시딜 메타크릴레이트 잔기 약 2 내지 10중량%를 함유하는 에틸렌/메틸 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트 터폴리머 하나 이상, 및 메틸 아크릴레이트 잔기를 약 20 내지 35중량% 함유하는 에틸렌/메틸 아크릴레이트 공중합체를 50중량% 이하 갖는 터폴리머의 혼합물을 포함하는, 충격 개질 중합체 약 2 내지 약 25중량%; 및

(3) 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(옥시테트라메틸렌)디올의 블록 공중합체 약 0.5 내지 약 5중량%(여기서, (i) 상기 폴리(옥시테트라메틸렌)디올 잔기 단편은 몰당 약 800 내지 약 2000g의 평균 분자량을 갖고, (ii) 상기 폴리(옥시테트라메틸렌)디올 잔기 단편은 블록 공중합체의 약 10 내지 80중량%를 구성하며, (iii) 상기 블록 공중합체는 페놀 60중량% 및 테트라클로로에탄 40중량%로 이루어진 용매중에서 25℃에서 측정하는 경우 약 0.25 내지 약 1.2dL/g의 극한점성도를 갖는다)를 포함하는,

폴리에스테르 조성물로 이루어진다.

상기 폴리에스테르 조성물은 임의적으로 폴리에스테르 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 5중량% 이하, 전형적으로 약 0.1 내지 1중량%의 안정화제, 또는 산화방지제 및/또는 인 화합물로 이루어진 안정화제의 블랜드를 하나 이상 함

유하여 블랜드 성분의 산화 및/또는 에스테르 교환을 방지할 수 있다.

본 발명의 폴리에스테르 조성물은 다양한 형상의 제품, 예를 들어 냉동 식품의 포장용 식품 트레이 또는 용기를 열성형하는데 특히 유용하다. 제조방법으로서 열성형은 광범위하게는 물질의 예비형성된 시이트를 가소성 상태로 가열하고 시이트를 금형의 형상에 맞게 형상화하고 성형된 제품을 냉각시킴으로써, 가소성 시이트의 외형을 유용한 제품으로 바꾸고자 함이다. 가열된 시이트를 성형하는 상이한 방법이 개발되어 왔다. 예를 들어, 진공 성형, 압력 성형, 압력 및 진공을 모두 동시 또는 순차적으로 적용한 성형, 플러그 보조 진공 및 압력 성형 및 매칭된 금형 성형을 통해 가열된 시이트를 금형속으로 연신시키거나 가할 수 있으며, 상기 성형은 상기 시이트를 기계적으로 변형시키는 것과 이를 유지시키는 것으로 2개의 금형 사이가 2등분되도록 수행된다. 상기 모든 기법에서, 가열된 시이트는 각 부분이 고체화될 때까지 유지된 다음, 금형으로부터 제거될 수 있다. 금형으로부터의 제거는 기압, 진공 또는 기계적 수단, 또는 이들의 조합에 의해 수행될 수 있다.

PET는 종종 비결정질 시이트로서 압출되어 열성형되고 전체적으로 또는 거의 전체적으로 비결정질 상태로 사용된다. PET는, 개질되지 않은 경우 완만한 결정화 속도의 특성으로 인해, 열성형 도중 반결정 형태로서 제조될 수 있다(당해 분야에서 CPET로서 공지됨). 성형된 제품의 형성 도중 비결정질 PET가 CPET로 변형되는 것은 특정 성질, 예를 들어 내열성에서의 이점을 제공한다. 열성형된 다수의 물질은 특성이 실질적으로 변하지 않은 방법으로부터 제조된다. CPET를 열성형하는 경우에는 결정화에 의해 형성도중 상당한 특성 변화가 발생한다. 따라서, CPET 제품의 제조의 여러 양태는 비결정질 PET 및 기타 가소성 물질의 열성형에 사용되는 기법과는 상당히 다르다.

비결정질 PET는 약 20체적% 및 40체적%의 결정화도를 갖는 CPET로 변형되는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다. 상기 결정화 공정은 온도 및 시간의 함수이다. 성형 주기 동안 상기 목적하는 결정화를 수행하기 위해서는, 실질적으로 비결정질인 PET 시이트, 전형적으로 약 127 내지 3175마이크론(5 내지 125mil), 바람직하게는 약 254 내지 2032마이크론(10 내지 80mil), 가장 바람직하게는 약 381 내지 1016마이크론(15 내지 40mil)의 두께를 갖는 시이트를 먼저 예비가열한다. 예비가열한 시이트의 온도는 전형적으로 약 100 내지 180℃, 보다 전형적으로 약 125 내지 165℃이다. 이는 시이트를 연질화하고 금형속에서 형상화되도록 하며, 상기 시이트가 결정화가 시작될 수 있는 온도 범위(유리전이온도 내지 용융온도)가 되도록 한다. 이어서, 전형적으로 120 내지 180℃로 가열된 금형을 적합한 시간 동안 적당한 온도에서 유지시켜 목적하는 특성을 수득함으로써 충분한 결정화도가 되게 한다. 비결정질 PET 및 CPET를 열성형하는데 주된 차이점은 금형으로부터 부분이 제거되게 하는 고체화 공정이다. 비결정질 PET는 중합체가 유리전이온도 이하에서 냉각됨에 따른 중합체의 유리화(vitrification)를 통해 고체화된다. CPET는 결정화를 통해 고체화되며, 고온에서도 금형에서의 형상을 유지 또는 거의 유지한다. 사용된 PET 조성물이 공정 온도에서 결정화되는 속도는, 제거되기전에 금형 내부에서 소모되어야 하는 시간의 양을 의미하며, 이는 최종 부분을 제조하는데 요구되는 총 시간의 대부분이다. 따라서, 열성형에 사용된 조건에서 보다 신속히 결정화하는 조성물은 부분을 형성하는데 필요한 시간을 감축시킬 것이며, 이로써 제조 속도를 증가시킬 것이다. 이는 공정의 경제성을 개선시키고, 열성형 속도를 개선시킴에 있어서 본 발명에서의 보다 신속한 결정화 조성물의 일부 유용성이 발견된다.

실시예

본 발명에 의해 제공된 폴리에스테르 조성물 및 이들의 제조는 하기 실시예를 통해 추가적으로 설명되며, 다른 지시가 없는 한 모든 %는 중량을 기준으로 하며 사용된 물질의 양은 중량부를 의미한다. 하기 물질을 사용하여 폴리에스테르 조성물을 제조하였다:

성분 (1) -기본 수지:

0.95dL/g의 극한점성도를 갖는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)-이스트만 케미칼 캄파니(Eastman Chemical Company)의 분할회사인 보리디안 캄파니(Voridian Company);

성분 (2)-충격 개질제:

폴리에틸렌 테레프탈레이트 중의 개질된 에틸렌/아크릴레이트 중합체의 농축물-이스트만 케미칼 캄파니의 분할회사인 보리디안 캄파니에서 시판중인 CP001C 충격 개질제 농축물(IM-1);

에틸렌/메틸 아크릴레이트 공중합체-이스트만 케미칼 캄파니의 분할회사인 보리디안 캄파니에서 시판중인 SP2260(IM-2);

성분 (3)-결정화 속도 향상제:

안정화된 폴리에틸렌 핵형성제-이스트만 케미칼 캄파니의 분할회사인 보리디안 캄파니에서 시판중인 E3031-81BA(CRE-1);

안정화된 폴리프로필렌 핵형성제-이스트만 케미칼 캄파니의 분할회사인 보리디안 캄파니에서 시판중인 G4ZZZ-3BYZ(CRE-2);

약 1.1dL/g의 극한점성도를 갖는 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트-제너럴 일렉트릭에서 시판중인 *Valox* 310(CRE-3);

폴리(테트라메틸렌/폴리옥시테트라메틸렌 테레프탈레이트)-듀퐁에서 시판중인 *Hytrel* 5556 코폴리에테르에스테르(CRE-4).

주요 PET 및 전술한 물질 중 하나 이상을 펠릿 블랜딩하고 150℃에서 밤새 건조시켰다. 블랜딩된 샘플을, 분당 약 80회의 회전을 하는 데이비드-스탠다드(David-Standard) 5.1cm(2inch) 단일 스크류 압출기 상에서 약 295℃의 평균 배럴 세트-포인트 온도를 사용하여 270℃로 고정된 다이를 통해 시이트로 압출시키고, 분당 약 2.7m의 테이크-업 속도로 60℃에서 캐스트 롤(cast roll) 작동시켰다. 수득된 시이트의 폭은 31.8cm(12.5inch)이었고 두께는 0.64mm(0.025inch)이었다. 샘플을 시이트의 대표부로부터 재빨리 제거하고 시험 전까지 건조제 위의 방수 용기에 저장하였다.

샘플이 특정 결정화 온도(130℃, 유리전이온도 이하로 가열됨)에서의 최종적인 총 결정화도의 절반에 도달하는데 걸리는 시간을 측정함으로써 여러 샘플의 결 정화 운동을 비교하였다. 샘플을 시차주사열량계에서 실온에서부터 결정화 온도까지 신속히 가열하고, 결정화에 의한 발열의 최고점이 기록될때까지 모니터링하는 동안 상기 온도를 유지시켰다. 상기 최고점에 도달하는데 걸리는 시간을, 결정화 온도의 측정으로서 당해 분야에 익히 공지되어 있는 결정화 하프타임($t_{1/2}$)으로 기록하였다. 보다 짧은 결정화 하프타임을 나타내는 샘플은 보다 신속하게 결정화되며, 통상적으로 보다 짧은 열성형 주기 시간을 나타낸다. 실시예에서 '변화율(%)'은 충격 개질제를 함유한 실시예 물질과 동일한 결정화 속도 향상제를 함유하지만 충격 개질제를 함유하지 않은 조절 물질을 비교한 것이다. 이는 하기 수학식에 의해 계산된다.

$$\text{변화율}(\%) = \frac{\text{대조예}(t_{1/2}) - \text{실시예}(t_{1/2})}{\text{대조예}(t_{1/2})} \times 100$$

양의 변화율(%)은 대조물질 및 대리물질보다 결정화 속도가 증가하는 것을 의미한다.

참고 실시예 1 내지 7

참고 실시예 1 내지 7에서 기술된 6개의 폴리에스테르 조성물을, 개질되지 않은 주요 PET의 펠릿을 압출함으로써, 또는 주요 PET 및 전술한 성분 (2) 물질중 하나(충격 개질제-IM) 또는 성분 (3) 물질 중 하나(결정화 속도 향상제-CRE)의 펠릿 블랜드로부터 제조하였다. 참고 실시예 1 내지 7의 조성물의 결정화 하프타임을 표 1에 나타낸다(상기 표 1에서 PET는 주요 PET를 지칭하고 $t_{1/2}$ 은 130℃에서 측 정된 초(second)이다).

[표 1]

실시예 번호	PET(부)	CRE	CRE(부)	$t_{1/2}$
R-1	70.0	없음	-	235.8
R-2	68.0	CRE-1	2.1	35.0
R-3	68.0	CRE-2	2.1	55.2
R-4	68.0	CRE-3	2.1	60.1
R-5	68.0	CRE-4	2.1	23.1
R-6	63.0	IM-2	7.0	154.6
R-7	63.0	IM-1	7.0	161.3

상기 참고 실시예는 폴리에틸렌계 CRE-1, 폴리프로필렌계 CRE-2, 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트) CRE-3 및 *Hytrel* 5556 CRE-4가 주요 PET의 결정화 속도를 상당히 증가시키고 이중 *Hytrel* 5556를 사용할 때 가장 크게 개선되었음을 보여주고 있다. 비교예 6 및 7은 충격 개질제(IM-1 및 IM-2)만을 첨가하는 경우 결정화 속도가 개선되지

만, 그 증가정도는 CRE를 첨가한 것과 비교하여 훨씬 적음을 보여준다.

실시예 1 및 비교예 1

실시예 1 및 비교예 1에서 기술된 2개의 폴리에스테르 조성물을, 주요 PET, 충격 개질제(IM-2) 및 결정화 속도 향상 화합물(CRE-1 또는 CRE-4)의 펠릿 브랜드를 압출시킴으로써 제조하였다. 실시예 1 및 비교예 1의 조성물의 결정화 하프타임을 표 2에 나타낸다(상기 표 2에서 PET는 주요 PET를 지칭하고 $t_{1/2}$ 은 130℃에서 측정된 초(second)이고, 변화율(%)은 충격 개질제를 함유하지 않은 유사한 조성물과 비교한 결정화 하프타임(즉, 실시예 R-2 및 R-5에서 보고된 결정화 하프타임)의 감소 또는 증가를 의미한다).

표 2에서 보고된 결과를 통해, 충격 개질제 첨가제의 첨가가 폴리에틸렌 CRE-1이 첨가된 샘플의 결정화 속도를 감소시킴을 알 수 있다. 반면, *Hytrel* 코폴리에테르에스테르 CRE-4를 함유한 샘플에 충격 개질 첨가제를 첨가하면 충격 개질제의 존재로 인해 결정화 속도의 증가되며, 이는 실시예 1에서 나타낸 충격 개질제가 없는 대조군으로부터의 변화율(%)이 음 및 양으로 나타남에 따라 알 수 있다. 실시예 1의 샘플을 트레이로 열성형하였으며, 이는 신속한 주기 시간 및 충격에 대한 양호한 저항성을 나타내었다.

[표 2]

실시예 번호	PET(부)	IM	IM(부)	CRE	CRE(부)	$t_{1/2}$	변화율(%)
1	60.9	IM-2	7.0	CRE-4	2.1	14.5	37.2
C-1	60.9	IM-2	7.0	CRE-1	2.1	49.7	-42.0
R-2	68.0	-	-	CRE-1	2.1	35.0	-
R-5	68.0	-	-	CRE-4	2.1	23.1	-
IM-2=에틸렌/메틸 아크릴레이트 공중합체 SP2260 CRE-1=안정화된 폴리에틸렌 핵형성제 E3031-81BA CRE-4=폴리(테트라메틸렌/폴리옥시테트라메틸렌 테레프탈레이트) *Hytrel* 5556							

실시예 2 및 비교예 2

실시예 2 및 비교예 2에서 기술된 2개의 폴리에스테르 조성물을, 주요 PET, 충격 개질제(IM-1) 및 결정화 속도 향상 화합물(CRE-1 또는 CRE-4)의 펠릿 블랜드를 압출함으로써 제조하였다. 실시예 2 및 비교예 2의 조성물의 결정화 하프타임을 표 3에 나타낸다(상기 표 3에서 PET는 주요 PET를 지칭하고 $t_{1/2}$ 은 130℃에서 측정된 초(second)이고, 변화율(%)은 충격 개질제를 함유하지 않은 유사한 조성물과 비교한 결정화 하프타임(즉, 실시예 R-2 및 R-5에서 보고된 결정화 하프타임)의 감소 또는 증가를 지칭한다). 표 3에서 보고된 결과는 상기 폴리에스테르 조성물의 결정화 속도를 증가시키는데 있어서 충격 개질제와 함께 *Hytrel* 코폴리에테르에스테르 CRE-4가 우수함을 보여주고 있다. 실시예 2의 물질의 샘플을 트레이로 열성형하였으며, 이는 신속한 주기 시간 및 충격에 대한 양호한 저항성을 나타내었다.

[표 3]

실시예 번호	PET(부)	IM	IM(부)	CRE	CRE(부)	$t_{1/2}$	변화율(%)
1	46.7	IM-1	21.2	CRE-4	2.1	15.6	32.5
C-2	46.7	IM-1	21.2	CRE-1	2.1	49.9	-42.6
R-2	68.0	-	-	CRE-1	2.1	35.0	-
R-5	68.0	-	-	CRE-4	2.1	23.1	-
IM-1=폴리(에틸렌 테레프탈레이트) CP001C 중의 에틸렌/아크릴레이트 공중합체 CRE-1=안정화된 폴리에틸렌 핵형성제 E3031-81BA CRE-4=폴리(테트라메틸렌/폴리옥시테트라메틸렌 테레프탈레이트) *Hytrel* 5556							

실시예 3 및 비교예 3

실시예 3 및 비교예 3에서 기술한 2개의 폴리에스테르 조성물을, 주요 PET, 충격 개질제(IM-1) 및 결정화 속도 향상 화합물(CRE-2 또는 CRE-4)의 펠릿 블랜드를 압출함으로써 제조하였다. 실시예 3 및 비교예 3의 조성물의 결정화 하프타임을 표 4에 나타낸다(표 4에서 PET, $t_{1/2}$ 및 변화율(%)은 전술한 바와 동일한 의미를 갖는다). 표 4에서 보고된 결과는 폴리에스테르 조성물의 결정화 속도를 증가시키는데 있어서 충격 개질제와 함께 *Hytrel* 코폴리에테르에스테르 CRE-4가 우수함을 보여주고 있다. 실시예 3의 물질의 샘플을 트레이로 열성형하였으며, 이는 신속한 주기 시간 및 충격에 대한 양호한 저항성을 나타내었다.

[표 4]

실시예 번호	PET(부)	IM	IM(부)	CRE	CRE(부)	$t_{1/2}$	변화율(%)
3	46.7	IM-1	21.2	CRE-4	2.1	15.6	32.5
C-3	46.7	IM-1	21.2	CRE-2	2.1	49.9	-42.6
R-3	68.0	-	-	CRE-2	2.1	55.2	-
R-5	68.0	-	-	CRE-4	2.1	23.1	-
IM-1=폴리(에틸렌 테레프탈레이트) CP001C 중의 에틸렌/아크릴레이트 공중합체 CRE-2=안정화된 폴리프로필렌 핵형성제 GAZZZ-3BYZ CRE-4=폴리(테트라메틸렌/폴리옥시테트라메틸렌 테레프탈레이트) *Hytrel* 5556							

실시예 4 및 비교예 4

실시예 4 및 비교예 4에서 기술한 2개의 폴리에스테르 조성물을, 주요 PET, 충격 개질제(IM-2) 및 결정화 속도 향상 화합물(CRE-1 또는 CRE-3)의 펠릿 블랜드를 압출함으로써 제조하였다. 실시예 4 및 비교예 4의 조성물의 결정화 하프타임을 표 5에 나타낸다(여기서 PET, $t_{1/2}$ 및 변화율(%)은 전술한 바와 동일한 의미를 갖는다). 표 5에서 보고된 결과는 폴리에스테르 조성물의 결정화 속도를 증가시키는데 있어서 충격 개질제와 함께 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트) CRE-3이 폴리에틸렌 CRE-1과 비교하여 우수함을 나타내고 있다. 실시예 4의 물질의 샘플을 트레이로 열성형하였으며, 이는 신속한 주기 시간 및 충격에 대한 양호한 저항성을 나타내었다.

[표 5]

실시예 번호	PET(부)	IM	IM(부)	CRE	CRE(부)	$t_{1/2}$	변화율(%)
4	60.9	IM-2	7.0	CRE-3	2.1	12.1	79.9
C-4	60.9	IM-2	7.0	CRE-1	2.1	49.7	-42.0
R-2	68.0	-	-	CRE-1	2.1	35.0	-
R-4	68.0	-	-	CRE-3	2.1	60.1	-
IM-2=에틸렌/메틸 아크릴레이트 공중합체 SP2260 CRE-1=안정화된 폴리에틸렌 핵형성제 E3031-81BA CRE-3=폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트) *Valox* 310							

본 발명은 특정한 바람직한 실시양태를 참조로 보다 상세히 기술되나, 본 발명의 진의 및 범주에 포함되는 한 변형 및 개질이 수행될 수 있음을 이해하여야 한다.

발명의 효과

본 발명의 폴리에스테르 조성물은 충격 개질제를 포함하지 않는 유사한 조성물 또는 폴리올레핀계 중합체와 같이 다른 유형의 결정화 속도 향상 성분을 사용한 조성물과 비교하여 개선된 결정화 속도를 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 성분 (1), (2) 및 (3)의 총 중량을 기준으로,

(1) (a) 테레프탈산 잔기 또는 2,6-나프탈렌디카복실산 잔기를 85몰% 이상 포함하는 이가산(diacid) 잔기; 및 (b) 에틸렌 글리콜 잔기 또는 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기를 85몰% 이상 포함하는 디올 잔기로 이루어지는 것으로서, 상기 이가산 잔기 100몰% 및 상기 디올 잔기 100몰%로 구성되는, 열가소성 폴리에스테르 약 60 내지 97.9중량%;

(2) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유도되고, 에틸렌 잔기, 프로필렌 잔기 또는 이들의 혼합물을 30몰% 이상 포함하는, 충격 개질 중합체(impact modifying polymer) 약 25 내지 2중량%; 및

(3) (a) 테레프탈산 잔기, 또는 테레프탈산 및 이소프탈산 잔기의 혼합물을 85몰% 이상 포함하는 이가산 잔기; 및 (b) (i) 1,4-부탄디올 잔기 또는 (ii) 1,4-부탄디올 잔기 및 폴리(옥시알킬렌) 잔기 또는 폴리알킬렌 잔기의 혼합물(여기서, 상기 폴리(옥시알킬렌) 및 폴리알킬렌디올 잔기는 약 300 내지 8000의 분자량을 갖는 폴리(옥시알킬렌)디올 및 폴리알킬렌디올로부터 유도된다)을 85몰% 이상 포함하는 디올 잔기로 이루어진 것으로서, 상기 이가산 잔기 100몰% 및 디올 잔기 100몰%로 구성되는, 폴리에스테르 결정화 속도 향상제 약 0.1 내지 10중량%를 포함하는,

폴리에스테르 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

성분 (2)가 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르, 3,4-에폭시-1-부텐, 및 상기 단량체중 임의의 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 단량체로부터 유도된 에폭시-함유 잔기를 약 0.5 내지 20중량% 포함하는,

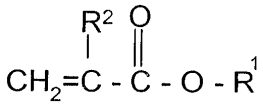
폴리에스테르 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

성분 (2)가 각각 화학식 E/Y 및 E/X/Y의 공중합체 및 터폴리머를 포함하는 에폭시-함유 충격 개질제를 포함하며,

상기 X는 하기 화학식으로부터 유도된 잔기를 나타내는 것으로 공중합체 E/X 및 터폴리머 E/X/Y의 약 10 내지 40중량%를 구성하고;



[상기 식에서,

R^1은 탄소수 약 8 이하의 알킬이고,

R^2는 수소, 메틸 또는 에틸이다.]

Y는 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르 및 3,4-에폭시-1-부텐으로부터 유도된 잔기를 나타내는 것으로, 공중합체 E/Y 및 터폴리머 E/X/Y의 약 0.5 내지 20중량%를 구성하며;

E는 상기 충격 개질제 조성물의 나머지를 구성하는 에틸렌 잔기를 나타내는,

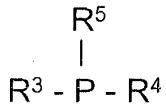
폴리에스테르 조성물.

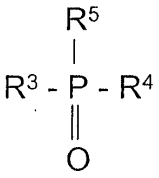
청구항 4.
제 1 항에 있어서,

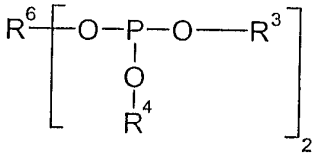
에스테르 교환 억제제를 포함하는 폴리에스테르 조성물.

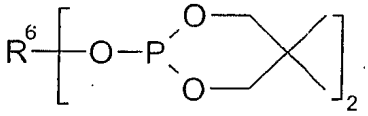
청구항 5.
제 3 항에 있어서,

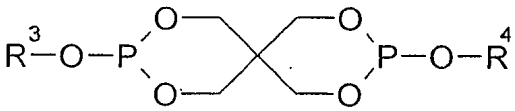
폴리에스테르 조성물의 총 중량을 기준으로, 하기 화학식의 화합물 및 이들의 금속 염으로부터 선택된 에스테르 교환 억제제를 약 0.01 내지 3중량% 포함하는, 폴리에스테르 조성물:











상기 식에서,

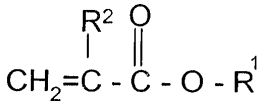
R^3, R^4 및 R^5는 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬 기, 탄소수 6 내지 20의 아릴 기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬 기, 또는 OR 기(여기서, R은 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬 기, 탄소수 6 내지 20의 아릴 기, 및 탄소수 7 내지 20의 아르알킬 기이다)이고, 상기 R^3, R^4 및 R^5는 서로 상이하거나, R^3, R^4 및 R^5 중 둘 이상이 동일하거나, R^3, R^4 및 R^5 중 둘 이상이 고리를 형성할 수 있으며;

R^6은 탄소수 2 내지 12의 2가 알킬 기 또는 탄소수 6 내지 15의 2가 아릴 기이다.

청구항 6.
제 1 항에 있어서,

성분 (2)가 충격 개질제 공중합체, 또는 각각 화학식 E/X, E/Y 및 E/X/Y의 공중합체 및 터폴리머의 혼합물을 포함하며,

상기 X는 하기 화학식으로부터 유도된 잔기를 나타내는 것으로 공중합체 E/Y 및 터 폴리머 E/X/Y의 약 10 내지 40 중량%를 구성하고;



[상기 식에서,

R ^{1} 은 탄소수 약 8 이하의 알킬이고,

R ^{2} 는 수소, 메틸 또는 에틸이다.]

Y는 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르 및 3,4-에폭시-1-부텐으로부터 유도된 잔기를 나타내는 것으로 공중합체 E/Y 및 터폴리머 E/X/Y의 약 0.5 내지 20중량%를 구성하고;

E는 상기 충격 개질제 조성물의 나머지를 구성하는 에틸렌 잔기를 나타내는,

폴리에스테르 조성물.

청구항 7.
제 3 항에 있어서,

성분 (2)가 에틸렌-글리시딜 메타크릴레이트(E/GMA)를 기준으로 약 2 내지 10중량%의 GMA 잔기를 함유하는 공중합체, 및 에틸렌-메틸 아크릴레이트-GMA, 에틸렌-에틸 아크릴레이트-GMA 및 에틸렌-부틸 아크릴레이트-GMA를 기준으로 약 20 내지 35중량%의 알킬 아크릴레이트 잔기 및 약 2 내지 10중량%의 GMA 잔기를 포함하는 터폴리머를 포함하고, 상기 에폭시-함유 충격 개질제의 농도가 성분 (1), (2) 및 (3)의 총 중량을 기준으로, 약 10 내지 25중량%인, 폴리에스테르 조성물.

청구항 8.
제 6 항에 있어서,

성분 (2)가 폴리에틸렌 단독중합체 또는 폴리프로필렌 단독중합체, 또는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 단독중합체의 혼합물을 추가로 포함하는 폴리에스테르 조성물.

청구항 9.
제 1 항에 있어서,

성분 (2)가 폴리에틸렌 단독중합체, 폴리프로필렌 단독중합체, 또는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 단독중합체의 혼합물을 포함하는 폴리에스테르 조성물.

청구항 10.
하기 성분 (1), (2) 및 (3)의 총 중량을 기준으로,

(1) 페놀 60중량% 및 테트라클로로에탄 40중량%로 이루어진 용매에서 25℃에서 측정하는 경우 약 0.55 내지 1.1dL/g의 극한점성도를 갖는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 포함하는, 열가소성 폴리에스테르 약 70 내지 약 97.5중량%;

(2) 메틸 아크릴레이트 잔기 약 20 내지 35중량% 및 글리시딜 메타크릴레이트 잔기 약 2 내지 10중량%를 함유하는 에틸렌/메틸 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트 터폴리머 하나 이상, 및 메틸 아크릴레이트 잔기 약 20 내지 35중량%를 함유하는 에틸렌/메틸 아크릴레이트 공중합체의 50중량% 이하의 터폴리머 혼합물을 포함하는, 충격 개질 중합체 약 2 내지 약 25중량%; 및

(3) 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(옥시테트라메틸렌)디올의 블록 공중합체 약 0.5 내지 약 5중량%(여기서, 상기 폴리(옥시테트라메틸렌)디올 잔기 단 편은 몰당 약 800 내지 약 2000g의 평균 분자량을 갖고, (ii) 상기 폴리(옥시테트라메틸렌)디올 잔기 단편은 약 10 내지 80중량%의 블록 공중합체를 구성하며, (iii) 상기 블록 공중합체는 페놀 60중량% 및 테트라클로로에탄 40중량%로 이루어진 용매에서 25℃에서 측정하는 경우 약 0.25 내지 약 1.2dL/g의 극한점성도를 갖는다)를 포함하는,

폴리에스테르 조성물.

청구항 11.
제 10 항에 있어서,

성분 (2)가 약 2 내지 10중량%의 GMA 잔기를 함유하는 에틸렌 및 글리시딜 메타크릴레이트(GMA)의 공중합체; 또는 약 20 내지 약 35중량%의 알킬 아크릴레이트 및 약 2 내지 10중량%의 GMA 잔기를 함유하는 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 GMA의 터폴리머, 또는 에틸렌, 에틸 아크릴레이트 및 GMA의 터폴리머이고,

상기 성분 (2)가 성분 (1), (2) 및 (3)의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 25중량%인,

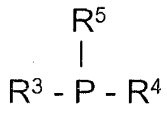
폴리에스테르 조성물.

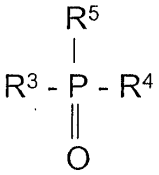
청구항 12.
제 11 항에 있어서,

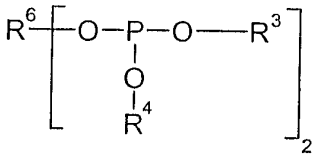
에스테르 교환 억제제를 포함하는 폴리에스테르 조성물.

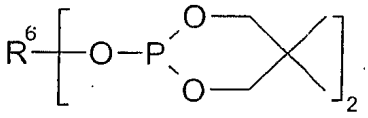
청구항 13.
제 11 항에 있어서,

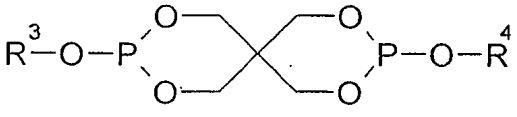
조성물의 총 중량을 기준으로, 하기 화학식의 화합물 및 이들의 금속 염으로부터 선택된 에스테르 교환 억제제를 약 0.01 내지 3중량% 포함하는 폴리에스테르 조성물:











상기 식에서,

R^3, R^4 및 R^5는 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬 기, 탄소수 6 내지 20의 아릴 기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬 기, 또는 OR 기(여기서, R은 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬 기, 탄소수 6 내지 20의 아릴 기, 및 탄소수 7 내지 20의 아르알 킬 기이다)이고, 상기 R^3, R^4 및 R^5는 서로 상이하거나, R^3, R^4 및 R^5 중 둘 이상이 동일하거나 R^3, R^4 및 R^5 중 둘 이상이 고리를 형성할 수 있으며;

R^6은 탄소수 2 내지 12의 2가 알킬 기 또는 탄소수 6 내지 15의 2가 아릴 기이다.

청구항 14.
하기 성분 (1), (2) 및 (3)의 총 중량을 기준으로,

(1) 페놀 60중량% 및 테트라클로로에탄 40중량%로 이루어진 용매에서 25℃에서 측정하는 경우 약 0.55 내지 1.1dL/g의 극한점성도를 갖는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 포함하는, 열가소성 폴리에스테르 약 70 내지 약 97.5중량%;

(2) 메틸 아크릴레이트 잔기 약 20 내지 35중량%를 함유하는 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 공중합체, 및 글리시딜 메타크릴레이트 잔기 약 2 내지 10중량%를 함유하는 에틸렌 및 글리시딜 메타크릴레이트 터폴리머의 공중합체의 혼합물을 포함하는, 충격 개질 중합체 약 2 내지 약 25중량%; 및

(3) 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(옥시테트라메틸렌)디올의 블록 공중합체(여기서, (i) 상기 폴리(옥시테트라메틸렌)디올 잔기 단편은 몰당 약 800 내지 약 2000g의 수평균 분자량을 갖고, (ii) 폴리(옥시테트라메틸렌)디올 잔기 단편은 블록 공중합체의 약 10 내지 80중량%를 구성하고, (iii) 상기 블록 공중합체는 페놀 60중량% 및 테트라클로로에탄 40중량%로 이루어진 용매에서 25℃에서 측정하는 경우 약 0.25 내지 약 1.2dL/g의 극한점성도를 갖는다)를 약 0.5 내지 약 5중량% 포함하는,

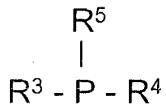
폴리에스테르 조성물.

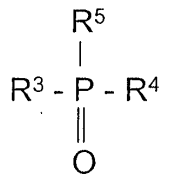
청구항 15.
제 14 항에 있어서,

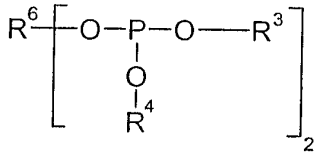
에스테르 교환 억제제를 포함하는 폴리에스테르 조성물.

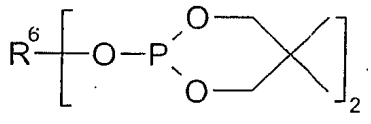
청구항 16.
제 14 항에 있어서,

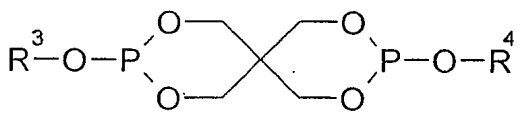
조성물의 총 중량을 기준으로, 하기 화학식의 화합물 및 이들의 금속 염으로부터 선택된 에스테르 교환 억제제를 약 0.01 내지 3중량% 포함하는, 폴리에스테르 조성물:











상기 식에서,

R^3, R^4 및 R^5는 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬 기, 탄소수 6 내지 20의 아릴 기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬 기, 또는 OR 기(여기서, R은 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬 기, 탄소수 6 내지 20의 아릴 기 및 탄소수 7 내지 20의 아르알킬 기이다)이고, 상기 R^3, R^4 및 R^5는 서로 상이하거나, R^3, R^4 및 R^5 중 둘 이상이 동일하거나, R^3, R^4 및 R^5 중 둘 이상이 고리를 형성할 수 있으며;

R^6은 탄소수 2 내지 12의 2가 알킬 기 또는 탄소수 6 내지 15의 2가 아릴 기이다.

청구항 17.
하기 성분 (1), (2) 및 (3)의 총 중량을 기준으로,

(1) 페놀 60중량% 및 테트라클로로에탄 40중량%로 이루어진 용매에서 25℃에서 측정하는 경우 약 0.55 내지 1.1dL/g의 극한점성도를 갖는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 포함하는, 열가소성 폴리에스테르 약 70 내지 약 97.5중량%;

(2) 폴리에티렌 단독중합체, 폴리프로필렌 단독중합체, 또는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 단독중합체의 혼합물을 포함하는, 충격 개질 중합체 약 2 내지 약 25중량%; 및

(3) 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(옥시테트라메틸렌)디올의 블록 공 중합체(여기서, (i) 상기 폴리(옥시테트라메틸렌)디올 잔기 단편은 몰당 약 800 내지 약 2000g의 평균 분자량을 갖고, (ii) 상기 폴리(옥시테트라메틸렌)디올 잔기 단편은 상기 블록 공중합체의 약 10 내지 80중량%를 구성하고, (iii) 상기 블록 공중합체가 페놀 60중량% 및 테트라클로로에탄 40중량%로 이루어진 용매에서 25℃에서 측정하는 경우 약 0.25 내지 약 1.2dL/g의 극한점성도를 갖는다) 약 0.5 내지 약 5중량%를 포함하는,

폴리에스테르 조성물.

청구항 18.
하기 성분 (1), (2) 및 (3)의 총 중량을 기준으로,

(1) (a) 테레프탈산 잔기 또는 2,6-나프탈렌디카복실산 잔기 85몰% 이상을 포함하는 이가산 잔기; (b) 에틸렌 글리콜 잔기 또는 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기를 85몰% 이상 포함하는 디올 잔기를 포함하고, 상기 이가산 잔기 100몰% 및 디올 잔기 100몰%로 구성된,

열가소성 폴리에스테르 약 60 내지 97.9중량%;

(2) 성분 (2)의 총 중량을 기준으로(하기 성분 (a) 및 (b)의 총 중량%는 100중량%이다),

(a) (i) C_1 내지 C_6 알킬 아크릴레이트 약 75 내지 99.8중량%, 가교 단량체 0.1 내지 5중량% 및 그래프트가교 단량체 0.1 내지 5중량%를 포함하는 단량체 시스템(여기서, 상기 가교 단량체는 복수개의 부가 중합성 반응성 기를 갖는 폴리에틸렌성 불포화 단량체로서, 상기 반응성 기는 모두 실질적으로 동일한 반응 속도로 중합하며; 상기 그래프트가교 단량체는 복수개의 부가 중합성 반응성 기를 갖는 폴리에틸렌성 불포화 단량체로서, 상기 반응성 기중 하나 이상은 다른 하나 이상의 반응성 기와 실질적으로 상이한 중합 속도로 중합한다)으로부터 중합된 제 1 엘라스토머성 상을 약 25 내지 약 95중량%; 및 상기 엘라스토머성 상의 존재하에서 중합된 최종, 경질의 열가소성 상 약 75 내지 5중량%를 포함하는 코어-쉘 중합체(core-shell polymer); 및 (ii) 부타디엔 단위가 총 중합체의 50몰% 이상인 부타디엔 중합체와 하나 이상의 비닐 단량체 사이에서 형성된 부타디엔계 코어-쉘 중합체로 이루어진, 예비형성된 엘라스토머성 상 약 10 내지 90중량%; 및

(b) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유도되고 에틸렌 잔기, 프로필렌 잔기 또는 이들의 혼합물을 30몰% 이상 포함하는, 충격 개질 중합체 약 90 내지 10중량%를 포함하는,

충격 개질 중합체 약 25 내지 2중량%; 및

(3) (a) 테레프탈산 잔기 또는 테레프탈산 및 이소프탈산 잔기의 혼합물을 85몰% 이상 포함하는 이가산 잔기; 및 (b) (i) 1,4-부탄디올 잔기 또는 (ii) 1,4-부탄디올 잔기 및 폴리(옥시알킬렌) 잔기 또는 폴리알킬렌 잔기의 혼합물(여기서, 상기 폴리(옥시알킬렌) 및 폴리알킬렌 잔기는 약 300 내지 8000의 분자량을 갖는 폴리(옥시알킬렌)디올 및 폴리알킬렌디올로부터 유도된다)을 85몰% 이상 포함하는 디올 잔기로 이루어진 것으로서, 상기 이가산 잔기 100몰% 및 디올 잔기 100몰%로 구성되는, 폴리에스테르 결정화 속도 향상제 약 0.1 내지 10중량%를 포함하는,

폴리에스테르 조성물.

청구항 19.
(1) 약 125 내지 165℃의 온도를 갖는, 제 1 항의 폴리에스테르 조성물의 시이트를 제공하는 단계;

(2) 단계 (1)의 시이트를, 약 120 내지 180℃의 표면온도를 갖는 금형의 개구부 개구부 위에 배치하는 단계;

(3) 단계 (1)의 시이트를, 금형의 형상에 맞추어 형상화된 제품을 형성하는 단계;

(4) 상기 금형 내부에서 형상화된 제품을 유지시켜 폴리에스테르 조성물의 결정화를 유도하는 단계; 및

(5) 금형으로부터 형상화된 제품을 꺼내는 단계를 포함하는,

열성형법에 의한 형상화된 제품의 제조방법.

청구항 20.
제 19 항에 있어서,

단계 (1)의 시이트가 약 254 내지 2032마이크론의 두께를 갖는 제조방법.