

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C08G 63/183

(11) 공개번호 특2000-0023625

(43) 공개일자 2000년04월25일

(21) 출원번호	10-1999-7000074
(22) 출원일자	1999년01월08일
(30) 우선권 주장	60/021,542 1996년07월11일 미국(US) 8/850,168 1997년05월02일 미국(US)
(71) 출원인	비피 아모코 코포레이션    랄프 찰스 메드허스트 미국 일리노이주 60601 시카고 이스트 랜돌프 드라이브 200 엠/씨 1907 에이
(72) 발명자	파쉬케에드워드이 미국일리노이60187-3028취튼코벤트리코트25더블유681 바우어찰스더블유 미국일리노이60510바타비아넬슨레이크로드1에스849 로버트슨프랭크시 스위스씨에이취-1233베넥스루드베넥스349 티빗제임스엠 미국일리노이60127취튼버킹컴코트741
(74) 대리인	이병호

심사청구 : 없음

## (54) 폴리에스테르 조성물

## 요약

본 발명은 테레프탈레이트, 2,6-나프탈레이트 및/또는 이소프탈레이트 잔기를 함유하며, 향상된 특성을 나타내는 폴리에스테르 조성물에 관한 것이다.

## 대표도

## 도1

## 색인어

폴리에스테르, 나프탈레이트, 이소프탈레이트, 페닐, 코폴리에스테르

## 명세서

본 출원은 1996년 7월 11일자로 출원된 미국 임시 특허인 특허원 제60/021,542호의 잇점을 청구하는 것으로, 1997년 5월 2일자로 출원된 미국 특허원 제08/850,168호의 부분 계속 출원이며, 특히 이 특허청구의 범위를 포함한 출원들은 본 명세서에서 참고로 인용된다.

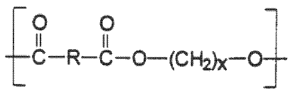
#### 발명의 간단한 설명

본 발명은 테레프탈레이트(T), 이소프탈레이트(I) 및 2,6-나프탈레이트(N) 잔기를 함유하는, 반-결정성이며 밀도가 약 1.362g/cm<sup>3</sup> 이상인, 신규한 폴리에스테르 조성물에 관한 것이다. 본 조성물은 필름, 섬유 및 포장 용기의 제조에 유용하다.

또한, 본 발명은 높은 수준의 결정도와 전형적으로 관련있는 예상치 못할 정도로 높은 밀도 수준을 나타내는 직조품 생산에 유용한, 특정 물비의 테레프탈레이트, 이소프탈레이트 및 나프탈레이트 잔기(즉, T/I/N 및 T/I)를 함유하는 신규한 반-결정성 폴리에스테르에 관한 것이다. 높은 밀도 수준은 응력 유도 결정화, 열적 결정화, 또는 바람직하게는 응력 유도 결정화 및 열적 결정화의 혼합 사용에 의해 성취된다. 본 발명의 폴리에스테르는 향상된 성능 특성을 가지며, 특히 이들은 탁월한 가스 방어 특성을 나타낸다.

본 발명은 하기 화학식 1의 반복 단위를 포함하며, 밀도가 약 1.362g/cm<sup>3</sup> 이상인 폴리에스테르 조성물에 관한 것이다.

#### 화학식 1



상기식에 있어서,

단위 x는 2 내지 6으로부터 선택되는 정수이고,

단위 R의 적어도 일부가 1,3-페닐이고, 단위 R의 적어도 일부가 1,4-페닐이며, 단위 R의 적어도 일부가 2,6-나프틸이다.

바람직하게는, 단위 R의 약 80 내지 약 96몰%가 1,4-페닐이고, 단위 R의 약 20 내지 약 4몰%가 1,3-페닐 및 2,6-나프틸로부터 선택된다(여기서, 1,3-페닐: 2,6-나프틸의 물비는 약 1:5 내지 약 5:1이다).

또한, 본 발명은 단위 R의 적어도 일부가 1,4-페닐이며, 폴리에스테르 R중 상기 단위의 약 5몰% 이상, 바람직하게는 약 8몰% 이상, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 25몰%, 가장 바람직하게는 약 10 내지 약 15몰%가 1,3-페닐이고; 단위 R중 바람직하게는 약 75몰% 이상, 더욱 바람직하게는 약 75 내지 약 95몰%, 가장 바람직하게는 약 85 내지 약 95몰%가 1,4-페닐이며; 폴리에스테르의 밀도가 바람직하게는 약 1.362g/cm<sup>3</sup> 이상인 폴리에스테르 조성물이다. 1,4-페닐은 폴리에스테르 중합체 단위의 카복실레이트기가 페닐 고리의 1 및 4번 위치에 부착되어 있는 페닐 고리를 의미하는 것이고, 1,3-페닐은 폴리에스테르 중합체 단위의 카복실레이트기가 페닐 고리의 1 및 3번 위치에 부착되어 있는 페닐 고리를 의미하는 것이며, 2,6-나프틸은 폴리에스테르 중합체 단위의 카복실레이트기가 나프탈렌 고리의 2 및 6번 위치에 부착되어 있는 나프탈렌 고리를 의미한다. 바람직하게는, x는 2이다. 본 발명의 바람직한 폴리에스테르는 존재하는 중합체 에스테르 단위만이 R이 1,4-페닐, 1,3-페닐 및 2,6-나프틸인 것이거나, R이 1,4-페닐 및 1,3-페닐인 것인데, 본 발명의 폴리에스테르는 또한 R이 일부 다른 잔기, 예로는 지방족 또는 기타 형태의 방향족 잔기와 같은 에스테르 단위를 함유할 수 있다.

본 발명은 테레프탈레이트 및 이소프탈레이트 잔기를 포함하거나 테레프탈레이트, 이소프탈레이트 및 2,6-나프탈레이트 잔기를 포함하는 것으로, 응력 유도 결정화시키거나, 또는 응력 유도 결정화 및 열 결정화로 처리한 폴리에스테르 조성물이다. 테레프탈레이트 잔기는 테레프탈산 또는 이의 등가물을 기본으로하거나 이로부터 유래된 폴리에스테르의 에스테르 단위 또는 일부를 의미하는 것이고; 이소프탈레이트 잔기는 이소프탈산 또는 이의 등가물을 기본으로하거나 이로부터 유래된 폴리에스테르의 에스테르 단위 또는 일부를 의미하는 것이며; 2,6-나프탈레이트 잔기는 2,6-나프탈렌디카복실산 또는 이의 등가물을 기본으로하거나 이로부터 유래된 폴리에스테르 분자의 단위 또는 일부를 의미한다. 테레프탈산, 이소프탈산 및 2,6-나프탈산은, 예를들면, 디메틸 에스테르 또는 이산 할로겐화물일 수 있다.

#### 배경기술

폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)는 주로 PET의 결정화 비율을 조정(감소)하기 위하여 낮은 수준의 이소프탈산(즉, 약 3몰% 이하)으로 개질시켜, 부분적 배향사, 열성형 또는 이축 배향 필름 직조용 무정형 쉬트 및 사출 신장-취입 성형 용기용 병/자(jars) 프리폼(preforms)과 같은 무정형 제품을 수득한다. 그러나, 대부분의 용도의 경우, 최종 제품이 대개 밀도 수치로 측정되는 결정도가 높은 수준을 나타내는 것이 가장 바람직하다. 결정도는 높은 강성, 낮은 크리프, 향상된 방

벽성 및 기타 바람직한 성능 특성을 부여한다.

높은 밀도와 향상된 성능 특성, 예를 들면 강성 및 가스 방벽성을 함께 갖는 제품을 생산하기 위하여 PET를 개질시킬 필요가 있다. 본 발명자들은 이소프탈레이트 및 2,6-나프탈레이트 잔기로 개질시킨 PET가 상기와 같은 개선된 폴리에스테르를 제공함을 발견하였다. 본 발명자들은 또한 약 5몰% 이상의 이소프탈레이트 잔기로 개질시킨 PET가 상기와 같은 개선된 특성을 제공함을 발견하였다.

#### 바람직한 양태에 대한 설명

본 출원발명에서는 테레프탈레이트(T), 이소프탈레이트(I) 및 나프탈레이트(N) 잔기를 포함하며, 바람직하게는 테레프탈레이트 잔기가 폴리에스테르중 에스테르 단위의 약 80 내지 96몰%를 차지하고, 이소프탈레이트 및 2,6-나프탈레이트 잔기가 에스테르 단위의 약 20 내지 약 4몰%를 차지하는 신규한 폴리에스테르를 개시하고 있다. I/N 몰비는 약 1:5 내지 약 5:1이다. 더욱 바람직하게는, I/N 몰비가 약 1:2 내지 약 2:1이다. 더욱 바람직하게는, 테레프탈레이트 잔기가 에스테르 단위의 약 83 내지 약 90몰%를 차지한다. 또한, 본 출원발명에서는 테레프탈레이트와 이소프탈레이트 잔기를 포함하며, 여기서 이소프탈레이트 잔기가 에스테르 단위의 약 5 몰% 이상, 바람직하게는 약 5 내지 약 25몰% 이상, 가장 바람직하게는 약 8 내지 약 18몰% 이상을 차지하고, 바람직하게는 테레프탈레이트 잔기가 에스테르 단위의 약 75 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 약 75 내지 약 95몰%, 가장 바람직하게는 약 82 내지 약 92몰%를 차지하는 신규한 폴리에스테르를 개시하고 있다. 본 발명의 폴리에스테르의 밀도가, 예를 들면 밀도 구배 컬럼(ASTM 1505-85)을 사용하여 측정된 바, 약 1.362g/cm<sup>3</sup> 이상, 바람직하게는 약 1.365g/cm<sup>3</sup> 이상, 가장 바람직하게는 약 1.370g/cm<sup>3</sup> 이상이 유리하다. 밀도가 약 1.375g/cm<sup>3</sup> 이상 및 약 1.380g/cm<sup>3</sup> 이상인 폴리에스테르가 또한 수득될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 폴리에스테르의 밀도는 약 1.455 g/cm<sup>3</sup> 이하이다. 이러한 밀도는 응력 유도 결정화 또는 응력 유도 결정화 및 열적 결정화 방법을 함께 사용하여 얻을 수 있다. 상기한 밀도 수준을 성취하는 가장 바람직한 방법은 응력 유도 결정화와 열적 결정화 방법을 함께 사용하는 것이다. 예를 들면, 섬유를 배향시켜 응력 유도 결정화시킨 다음, 열고정에 의해 열적 결정화시키는 방법; 단일축 또는 이축 쉬트 배향에 의해 응력 유도 결정화시킨 다음, 열고정에 의해 열적 결정화시키는 방법; 및 용기 사출 취입 성형법 또는 사출 신장-취입 성형법으로 응력 유도 결정화시킨 다음, 열고정에 의해 열적 결정화시키는 방법이 있다.

스트레인 유발 결정화법은, 예를 들어 쉬트 또는 섬유의 형태로 폴리에스테르 물질을 적합한 속도 및 온도로 신장시켜 폴리에스테르내에서 결정화를 수행하는 공정이다. 본 발명의 폴리에스테르 조성물 생산에 유용한 응력 유도 결정화의 경우, 전형적인 온도는 약 80 내지 약 140℃이고, 전형적인 신장 속도는 약 300 내지 약 1500%/초이며, 적합한 신장비는 약 8 내지 약 24이다. 섬유 신장 또는 배향의 경우, 약 2 내지 약 8의 신장비가 적합하다.

열적 결정화법은 폴리에스테르를 적합한 온도에서 가열하여 추가적인 결정화를 유발시키는 공정으로 여기서는 신장된 폴리에스테르 물질을 신장된 위치에서 유지시켜 적합한 온도로 가열하여 추가적인 결정화를 유발시킨다. 본 발명의 조성물을 생산하기 위한 상기와 같은 열적 결정화에 적합한 온도는 약 100 내지 약 210℃이며, 제품은 전형적으로 상기 온도에서 약 1초 내지 약 5초간 유지시킨다. 열고정법은 폴리에스테르를 선택된 온도에서 선택된 시간 동안 유지시키는 열적 결정화법의 형태이다. 열고정은 폴리에스테르 제품을 가열 공기 또는 몰드 또는 고데트와 같은 가열 금속 표면으로 처리하여 수행할 수 있다.

미리 스트레인 결정화시킨 직조품의 열적 결정화는 배향된 샘플, 예를 들면, 단일축 배향된 섬유 또는 이축 배향된 필름에, 표본을 속박시키면서, 열을 가함으로써 실험실 규모로 수행할 수 있다. 샘플을 속박시켜 가열중 이완 및 수축을 방지하며 이는 예를 들어, 필름의 경우 프레임에 가두거나 섬유의 경우 장력하에 롤상에 가동으로써 수행할 수 있다.

본 발명의 고밀도 폴리에스테르 제조에 사용되는 폴리에스테르 출발 물질은 적절한 디카복실산을 적합한 몰비로 에틸렌 글리콜과 같은 글리콜로 표준 용융 에스테르화시킨 다음 축중합시켜 제조할 수 있다. 별개로, 카복실산의 디에틸 에스테르를 에틸렌 글리콜로 같은 글리콜로 에스테르 교환반응시킨 다음 축중합시킬 수 있다. 아연, 망간, 코발트, 나트륨 및 칼슘의 아세테이트와 같은 전형적인 에스테르 교환반응 촉매를 개별적으로 또는 함께 사용할 수 있다. 바람직한 에스테르 교환반응 촉매는 코발트 및 망간 아세테이트의 배합물이다. 전형적인 축중합반응 촉매는 안티몬 및 게르마늄의 산화물이다.

이후 글리콜로서 에틸렌 글리콜을 사용하여 88/4.5/7.5몰비의 T/I/N 폴리에스테르의 전형적인 제조를 기술한다. 적절한 몰비의 디카복실산을 고체로서 반응기에 가하고, 에틸렌 글리콜을 가하여 에틸렌 글리콜/디카복실산의 몰비가 1.15/1.00이 되도록 한다. 테트라메틸암모늄 수산화물을 디에틸렌 글리콜 억제제로서 38ppm의 수준으로 사용하고, 산화안티몬 200ppm과 코발트 아세테이트 20ppm의 혼합물을 축중합반응 촉매로서 사용한다. 모든 첨가제와 촉매 수준은 계산된 중합체 수율을 기본으로 한 중량에 의한다. 중합반응은 가압 에스테르화 단계, 대기압 에스테르화 단계 및 진공 축중합 단계로 이루어져 있다. 가압 에스테르화 단계는 40 psig 및 220 내지 240℃에서 바람직하게는 부산물인 이론적 수분의 약 90%를 제거하기에 충분한 시간 동안 수행한다. 대기압 에스테르화를 240 내지 260℃에서 60분간 수행한 다음, 축중합을 270 내지 295℃에 1mmHg 미만의 진공 수준에서 목표하는 고유 점도 수준이 약 0.55 내지 0.65dl/g에 도달하기에 충분한 시간 동안 수행한다. 중합체를 스트랜드로 압출시키고, 이를 냉각시켜 펠릿으로 잘게 자를 수 있다.

펠릿화시킨후, 중합체의 분자량은 당해 분야에서 통상적으로 실시되는 바와 같은 고체상 중합에 의해 증가시킬 수 있다. 회전 원추형 진공 건조기는 상기 물질을 고체상 중합시키는데 있어 편리한 수단을 제공한다. 대표적인 공정으로, 물질을 건조기에 부하하여, 회전시키기 시작한 다음, 진공을 걸고 시스템을 질소로 퍼징시킨다. 퍼징시킨후, 시스템을 약 80℃로 가열한다. 상기 온

도에서 일단 평형시킨후, 온도를 6시간에 걸쳐 약 160℃로 상승시키고 상기 온도에서 약 6시간 동안 유지시킨다. 이어서 시스템을 실온으로 냉각시키고, 샘플을 덤핑시키고 응괴물을 파괴시킨다. 결정화된 샘플을 건조기에 다시 부하하고, 질소로 퍼징시켜, 약 1.0mmHg의 진공을 걸고, 시스템을 80℃로 가열한 다음, 온도를 4시간에 걸쳐 216℃로 상승시킨다. 목적하는 고유 정도가 될때까지 샘플을 상기 온도에서 유지시킨다.

60/40(wt/wt) 페놀/테트라클로로에탄중 30℃에서 측정한 바, 고체상 물질의 바람직한 고유 정도는 0.60 내지 1.00dl/gm이다. 가장 바람직한 고유 정도는 0.80 내지 0.85dl/gm이다.

폴리에스테르 조성물 샘플의 정도는 본 발명의 폴리에스테르 조성물을 제조하기위한 응력 유도 결정화 및 추가의 열적 결정화에 의해 증가될 수 있다. 예를들면, 용융 온도 300℃인 작은 (1½ 인치, 24/1 길이/직경 (L/D)) Killion 쉬트 압출 라인을 사용하여 88/4.5/7.5 T/I/N 폴리에스테르 조성물의 0.78 IV 수치(글리콜 성분으로서 에틸렌 글리콜을 사용하여 제조)로부터 24mil 압축 쉬트를 제조한다. 이어서 다음과 같이 T.M. Long 필름 신장기를 사용하여 상기 압출 쉬트로부터 이축 배향 필름을 제조한다. 압출 쉬트를 신장시키기전에 적어도 24시간 동안 조절된 온습도실(23℃ - 50% 상대습도(R.H.))에서 정련시킨다. 예비정련된 쉬트 샘플을 Long 신장기에 놓고, 120초간 108℃에서 가열하고 이축으로 3.5회 신장, 즉, 각 방향으로 원래 크기의 3.5배로 신장시킨다.

이어서 이축으로 배향된 필름의 샘플을 4인치<sup>2</sup> 개방부가 있는 알루미늄 프레임에 놓는다. 필름 샘플을 포함하고 있는 프레임을 온도가 설정되어 있는 열기 오븐에 넣는다. 5분후 샘플을 오븐으로부터 회수한 다음, 실온으로 냉각시키고 프레임으로부터 제거한다. 열고정 샘플의 밀도는 구배 컬럼법(ASTMD 1505-85)을 이용하여 측정한다. 88/4.5/7.5 T/I/N 폴리에스테르 조성물로부터의 샘플에 대한 결과를 하기에 나타낸다. 본 발명의 다른 T/I 및 다른 T/I/N 조성물은 상이한 몰비의 I 및 N과 다른 글리콜을 사용하여 동일한 공정으로 제조할 수 있다.

표본	밀도(g/cm <sup>3</sup> )	결정도(%)
압출 쉬트	1.3364	2.9
3.5×3.5 이축 배향 필름*	1.3600	22.7
열고정 필름(℃): 120	1.3661	27.8
150	1.3744	34.8
180	1.3767	36.7
210	1.3815	40.8

\*원래 크기의 3.5배로 각 방향으로 신장시킴.

적합한 몰비의 테레프탈산, 이소프탈산 및 2,6-나프탈렌디카복실산 또는 이들의 등가물을 적합한 글리콜과 반응시키고 축합 반응을 수행함으로써 이들 T/I 또는 T/I/N 조성물을 제조하는 것 이외에, I/N 코폴리에스테르 또는 T/N 또는 T/I 코폴리에스테르와 같은 1종 이상의 코폴리에스테르를 예를들면, PET와 적절한 양으로 배향하여 목적하는 T/I/N 또는 T/I 몰비를 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 폴리에스테르 조성물은 적합한 양의 폴리에스테르, 코폴리에스테르 또는 삼원폴리에스테르를 배합하여 목적하는 조성물을 형성시킨 다음, 상기 조성물을 응력 유도 결정화, 바람직하게는 응력 유도 결정화 및 열적 결정화를 함께 시행하여 제조할 수 있다. 예를들면, PET 3중량부를 3/2 T/I 코폴리에스테르 1중량부와 합하여 9/1 T/I 코폴리에스테르 블렌드를 형성시킬 수 있다. 상기 블렌드에 대해 필름, 섬유 또는 용기 제조용 공정을 시행한 다음 응력 유도 결정화 및 임의로 이어서 열적 결정화 시행시, 본 발명의 고밀도 폴리에스테르 조성물이 제조될 수 있다.

본 발명의 폴리에스테르 수치 조성물을 사용하여 다양한 제품을 제조할 수 있다. 예를들면, 본 발명의 폴리에스테르는 두께가 적합하게는 0.25mm 이하, 바람직하게는 약 0.25 내지 약 0.02mm인, 박층의, 바람직하게는 평면 필름 형태일 수 있다. 상기와 같은 필름은 백(bags) 및 랩(wraps)과 같은 유연 패키징용으로 사용될 수 있다. 본 발명의 폴리에스테르는 발포 패키지, 튜브 및 컵과 같은 열성형 쉬트의 형태일 수 있다. 상기와 같은 열성형 쉬트의 두께는 전형적으로 약 0.25mm 이상, 바람직하게는 약 0.25mm 이상 내지 약 4mm이다. 본 발명의 필름 및 열성형 쉬트 및 기타 제품은 이들이 임의로 투명하고, 바람직하게는 가시성 헤이즈 또는 클라우드니스가 없는 상태로 제조되는 것이 바람직하다. 열성형 제품의 제조 방법 및 이용 방법은 본 명세서에서 참고로 인용되는 다음 문헌에 기재되어 있다: "Thermoforming" by J.L. Throne, Hanser Publications (1987).

본 발명의 폴리에스테르 수치 조성물로부터 제조된, 용기와 같은 성형품, 특히 병 및 자(jar)와 같은 용기는 용융 성형법으로 제조할 수 있다. 취입 성형법과 같은, 폴리에스테르 성형에 일반적으로 사용되는 모든 공지된 방법을 사용할 수 있다. 유용한 취입 성형법의 대표적인 예로는 압출 취입 성형법, 사출 취입 성형법, 및 사출 신장 취입 성형법이 있다. 사출 신장 취입 성형법이 바람직한 제조 방법이다. 사출 신장 취입 성형법의 일종으로, 중공 프리폼(hollow preform)을 사출 성형법으로 제조하고 상기 프리폼을 상온으로 냉각시킨다. 프리폼은 용기에 대한 전구체이며 일반적으로 프리폼으로부터 제조된 최종 용기의 길이는 약 1/30이고 외경이 일반적으로 약 1/4인, 한쪽 말단이 밀폐되어 있는 원통이다. 프리폼 제조용 장비는 Husky Injection Molding System 및 Krupp Corpoplast로부터 입수할 수 있다. 이어서 프리폼을 전형적으로 약 80 내지 140℃로 다시 가열하고 가열된 프리폼을 몰드에서 축 및 후프 양방향으로 취입(blowing)시켜 이축으로 신장시켜 자 또는 병과 같은 최종 제작 중공 제품을 형성시킨다. 신장 취입 성형용으로 적합한 장비는 Sidel Groupe에 의해 제작된 것이다. 다른 타입의 사출 신장 취입 성형법으로, 중공 사출 성형된 프리폼을 승온에서 제조한 다음 일반적으로 약 80 내지 140℃의 온도로 냉각시키고 이어서 프리폼을 최종 용기 디자인으로 이축으로 신장시킨다. 상기 제조 기술에 적합한 장비는 Aoki Technical Laboratory 및 Nissei ASB에 의해 제작된 것이다. 각 축과 후프 신장비의 배수로서 정의되는, 약 8 내지 24의 용기 신장비가 본 발명의 용기에 대해 유리하며, 12 내지 21의 신장비가 바람직하고,

12 내지 18의 신장비가 더욱 바람직하다.

용기, 특히 본 발명의 병에 대해 본 발명에서 사용되는 바와 같은 신장비는 하기의 수학식 1과 같이 편리하게 정의할 수 있다:

$$\text{신장비} = \frac{\text{최대용기 직경}}{\text{프리폼 내경}} \times \frac{\text{용기의 높이(말단부 제외)}}{\text{프리폼의 높이(말단부 제외)}}$$

병과 같은 사출 신장 취입 성형 용기를 제조하는데 사용되는 프리폼과 용기 사이의 관계는 또한 하기 수학식 2와 같은 신장 지수로 표시할 수 있다.

$$\text{신장 지수} = \frac{\text{신장시킨 용기의 내부용적(목부위 제외)}}{\text{신장전 프리폼의 내부용적(목부위 제외)}} \times 1/F$$

상기 식에서,

$$F = \frac{\text{신장시킨 용기의 내부 표면적(목부위 제외)}}{\text{신장시킨 용기의 내부용적(목부위 제외)}} (\text{cm}^{-1})$$

신장 지수의 단위는 센티미터(cm)이다.

상기식에서 "말단부(finish)" 및 "목 부위"는 프리폼, 병 또는 신장시키지 않은 다른 용기의 목면적 또는 영역을 언급한다.

본 발명의 용기, 특히 본 발명의 병의 신장 지수는 130cm 이하이며, 적합하게는 신장 지수가 약 50 내지 120cm이다. 본 발명의 용기, 특히 병의 경우 약 60 내지 약 100cm의 신장 지수가 바람직하며, 약 90cm 이하의 신장 지수가 가장 바람직하고, 전형적으로 약 70 내지 약 90cm이다. 본 발명의 용기, 특히 병에 대해 가장 바람직한 신장 지수는 약 85cm 이하, 및 80cm 이하이다.

본 발명의 용기는 임의로 투명하며 바람직하게는 가시성 헤이즈 또는 클라우드니스가 없는 것이다. 본 발명의 용기, 특히 본 발명의 병의 벽 두께는 적합하게는 약 0.12 내지 약 0.65mm, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 0.45mm이다. 본 발명의 용기, 특히 병중 폴리에스테르의 고유 점도는 60/40wt/wt 페놀/테트라클로로에탄중 30℃에 0.4g/dl의 농도에서 측정시 약 0.6 내지 약 1.0, 바람직하게는 약 0.7 내지 약 0.9dl/g이다.

본 발명에 따라서 10 내지 200℃의 용기 성형 온도를 사용할 수 있으며 60 내지 160℃가 바람직하다. 목적하는 밀도 수준을 성취하도록 신장비, 성형 온도 및 성형 온도에서의 시간을 선택하여야 한다. 신장 취입 성형 공정중 응력 유도 결정화를 수행하며, 경우에 따라, 용기를 금속 몰드와 설정된 온도에서 설정된 시간 동안 접촉시켜 목적하는 폴리에스테르 밀도를 성취함으로써 열적 결정화, 또는 열고정을 수행한다. 용기를 몰드와 접촉시키는 시간은 적합하게는 약 1 내지 8초, 바람직하게는 약 2 내지 약 5초이다.

본 발명의 잇점 중 하나는 용기, 특히 병을 결정화 촉진제 또는 결정화 억제제를 첨가할 필요없이 제조할 수 있다는 것이다. 열 안정화제, 광 안정화제, 염료, 안료, 가소제, 충전재, 산화방지제, 윤활제, 분출 조제, 잔류 모노머 스캐빈저 등을 임의로 가할 수 있다. 그러나, 본 발명의 용기, 특히 병을 제조하는데 사용되는 폴리에스테르에, 쇠 종결 모노머와 같은 다른 모노머를 가할 필요는 없다.

섬유, 필름 및 경질 용기를 제조하기위하여 본 발명의 T/I 및 T/I/N 조성물을 사용할 수 있다. 상기 필름과 용기는 개선된 가공성, 강도 및 가스 투과성을 나타낸다. 개선된 가스 투과성은 포장에 사용되는 필름 및 병 및 기타 용기에 대해 특히 유용하다.

본 발명의 폴리에스테르 조성물은 이산화탄소 및 산소에 대해 특히 탁월한 가스 방벽성이 있는 것으로 증명되었다. 이들 탁월한 가스 방벽성은 본 발명의 폴리에스테르가 탄산수 및 탄산 음료 뿐만 아니라 물 및 비-탄산 음료의 포장에 사용되는 병 및 기타 용기의 제조에 특히 적합하도록 한다. 본 발명의 폴리에스테르로부터 제조된 작은병, 예를들면, 12 온스, 1리터, 0.5리터 및 0.33리터 병과 같은 20 온스 이하의 작은 병은 탁월한 유통기간 특성을 갖는다. 본 발명의 필름, 쉬트 및 용기는 35℃에서 측정한 이산화탄소 투과성이 약 30 이하, 바람직하게는 약 25 이하, 더욱 바람직하게는 약 22 이하, 가장 바람직하게는 약 20cc-mil/100 인치<sup>2</sup> 일일 대기압 이하이다.

본 발명의 폴리에스테르 용기, 특히 상기 기술된 비율로 테레프탈레이트, 이소프탈레이트 및 2,6-나프탈레이트 잔기를 갖는 폴리에스테르를 함유하는 본 발명의 병, 및 상기 기술된 비율로 테레프탈레이트 및 이소프탈레이트 잔기를 갖는 폴리에스테르를 함유하는 것은 테레프탈레이트, 이소프탈레이트 및 나프탈레이트 폴리에스테르, 및 테레프탈레이트 및 이소프탈레이트 폴리에스테르의 탁월한 성능 특성으로 인하여 개선된 사출 신장 취입 성형법으로 제조할 수 있다. 따라서, 프리폼 사출 성형 공정에 있어서, 저온 및 단기간의 사이클 시간을 사용할 수 있다. 예를들면, 약 250℃ 내지 약 290℃의 프리폼 성형 온도, 바람직하게는 약 260℃ 내지 약 275℃의 성형 온도를 사용할 수 있다. 본 발명자들은 또한 본 발명의 용기의 아세트알데히드 수준이 낮음을 측정하였다. 아세트알데히드 수준이 너무 높을 경우, 병 또는 다른 용기내에 함유되어 있는, 물과 음료와 같은 물질에 불량한 풍미 특성을 부여한다. 상기 기재된 양으로 테레프탈레이트, 이소프탈레이트

및 2,6-나프탈레이트 잔기를 함유하거나, 또는 상기 기재된 양으로 테레프탈레이트 및 이소프탈레이트를 함유하며, 에틸렌 글리콜이 폴리에스테르의 글리콜 분획인, 본 발명의 용기 제조에 사용되는 프리폼에 대한 측정치에 있어서, 아세트알데히드 함량은 프리폼 g 당 약 8 $\mu$ g 이하, 바람직하게는 약 6 $\mu$ g 이하, 가장 바람직하게는 약 5 $\mu$ g 이하이다. 프리폼 g 당 아세트알데히드를 약 4.5 $\mu$ g 이하로 함유하는 프리폼이 또한 본 발명에 의해 제조된다. 프리폼중 아세트알데히드의 양은 액체 질소 온도로 냉각시킨 프리폼의 샘플을 마쇄시킨 다음 마쇄시킨 프리폼을 20 메쉬 체에 통과시킴으로써 측정한다. 체에 통과시킨 물질의 샘플 0.1g을 8ml 캡핑된 바이알에 넣고 가열 블록에서 150 $^{\circ}$ C로 30분간 가열한다. 바이알중 헤드스페이스의 샘플, 전형적으로 1ml 샘플을 아세트알데히드 함량에 대해 가스 크로마토그래피로 분석한다. 결과는 프리폼 g 당 아세트알데히드 mg으로 보고한다.

상기 기재된 양으로 테레프탈레이트, 이소프탈레이트 및 2,6-나프탈레이트 잔기를 함유하거나, 상기 기재된 양으로 테레프탈레이트 및 이소프탈레이트를 함유하며, 에틸렌 글리콜이 폴리에스테르의 글리콜 분획인, 본 발명의 용기, 특히 본 발명의 병의 아세트알데히드 수준은 용기 내부 용적 l 당 아세트알데히드 약 3 $\mu$ g 이하, 바람직하게는 약 2.5 $\mu$ g 이하, 더욱 바람직하게는 약 2.0 $\mu$ g 이하, 가장 바람직하게는 1.5 $\mu$ g 이하이다. 용기중 아세트알데히드의 수준은 ASTM D 4509-85로 측정한다.

본 발명의 폴리에스테르 용기, 특히 병은 당해 분야의 숙련자에게 공지된 것을 포함한 다양한 형태 및 크기로 제조할 수 있다. 그러한 병중 하나를 도 1에 나타내었다. 도 1의 병 1은 나사형 말단부 또는 목 부위 2, 임의의 손잡이 3(이는 나사형 말단부 2와 통합되어 이로부터 아래로 있음)을 포함하며 또한 바깥쪽으로 비탈진 어깨부 4(이는 손잡이 3과 통합되어 이로부터 아래로 있음)를 포함한다. 주 몸체, 또는 측벽부 5는 어깨부 4와 통합되어 이로부터 아래로 있다. 밀폐된 기저부 6은 주 몸체 5와 통합되어 이로부터 아래에 있으며 폴리에스테르 병의 바닥을 완전히 밀폐시킨다. 밀폐된 기저부는 또한 소위 "페달로이드"형태일 수 있다.

폴리에스테르 프리폼 및 폴리에스테르 병 및 이들의 일반적인 제조 방법은 본 명세서에서 참고로 인용되는, 1996년 10월 24일자로 공개된 PCT 특허원 WO 96/33062에 제공된다.

폴리에스테르 섬유의 제조 방법은, 예를 들어 다음 문헌: "Polyester-50 Years of Achievement", published by The Textile Institute, Manchester, England, printed in Dewsbury, England in 1993 by Stanley Press, 및 "Wellington Sears Co., 1963에 개시되어 있으며, 이들 문헌은 둘다 본 명세서에서 참고로 인용된다.

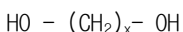
하기의 표 1에서는 88/4.5/7.5 올비 T/I/N 폴리에스테르 조성물의 3.5x3.5 이축 배향된 필름의 밀도 및 결정도% 및 밀도를 증가시키기위한 열고정 효과를 나타낸다.

하기의 표 2에서는 PET 및 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 단독중합체로부터의 이축 배향된 필름과 비교하여, 비-열고정 및 열고정시킨 88/4.5/7.5 T/I/N 조성물(글리콜 성분으로서 에틸렌 글리콜)의 3.5x3.5 이축 배향된 필름의 CO<sub>2</sub> 투과성을 나타낸다. 비-열고정 PET 필름에 대한 투과성과 비교한 CO<sub>2</sub> 투과성에서의 감소 %를 나타낸다.

표 1 및 2는 본 발명의 T/I/N 폴리에스테르 조성물이 PET와 비교하여 개선된 밀도, 결정도 및 CO<sub>2</sub> 방벽성을 가짐을 나타낸다.

본 발명의 조성물 제조시 유용한 글리콜로는 하기 화학식 2의 글리콜과 같은 탄소수 2 내지 6의 글리콜이 있다.

## 화학식 2



상기식에 있어서,

x는 2 내지 6이다.

바람직하게는, 사용되는 글리콜이 에틸렌 글리콜, 즉 x=2인 것이다.

[표 1]

5분간 열고정시킨 88/4.5/7.5 T/I/N 이축 배향된 필름

3.5x3.5 필름	밀도(g/cm <sup>3</sup> )	증가(%)	결정도(%)
열고정시키지 않음( $^{\circ}$ C)	1.3600		22.7
120	1.3661	0.45	27.8
150	1.3744	1.06	34.8
180	1.3767	1.23	36.7
210	1.3815	1.58	40.8

[표 2]

조성물	열고정(H.S.)	밀도(g/cm <sup>3</sup> )	결정도(%)	CO <sub>2</sub> 투과성*	PET에 대한 CO <sub>2</sub> 투과성 감소%**
PET <sup>a</sup>	HS 없음	1.3661	27.1	30.0	-
PET <sup>a</sup>	210/5 <sup>d</sup>	1.3884	45.4	28.4	5.3
88/4.5/7.5 <sup>b</sup>	HS 없음	1.3600	22.7	26.3	12.3
88/4.5/7.5 <sup>b</sup>	120/5 <sup>d</sup>	1.3661	27.8	23.4	22.0
88/4.5/7.5 <sup>b</sup>	210/5 <sup>d</sup>	1.3815	40.8	21.2	29.3
PEN <sup>c</sup>	HS 없음	1.3468	26.6	4.9	83.7

\* cc-mil/100 in<sup>2</sup>-일-대기압 35 °C

\*\* 비-열고정 PET

<sup>a</sup> 폴리에틸렌 테레프탈레이트

<sup>b</sup> 몰비: 테레프탈레이트/이소프탈레이트/나프탈레이트(T/I/N)

<sup>c</sup> 폴리에틸렌 나프탈레이트

<sup>d</sup> 분의 숫자에 대한 °C.

### 실시예

여기에 보고된 결정도 수치는 ASTM D-1505-85를 사용하여 측정한 밀도 수치로부터 계산한 것이다. 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 투과성 수치는 문헌: T.L. Caskey in "Modern Plastics," page 148 (1967)에 기재된 방법을 사용하여 측정한 것이다.

#### 실시예 1

88/4.5/7.5(T/I/N) 삼원중합체의 용융 중합법에 의한 제조를 위하여, 다음 반응물을 52 rpm으로 회전하는 나선식 앵커 교반기가 장착되어 있는 316 스테인레스강으로 제조된 56ℓ 배치식 반응기에 가한다: 에틸렌 글리콜(16,523g), 테레프탈산(33,841g), 이소프탈산(1,731g), 2,6-나프탈렌디카복실산(3,754g), 수중 10중량%의 테트라메틸암모늄 수산화물(17.19g), 산화안티몬(10.86g), 및 코발트아세테이트(3.83g). 반응기를 질소로 퍼징시키고 반응기를 질소로 40psig로 가압시킨다. 반응기를 가열하기 위하여 사용되는 오일 가열 유체를 121°C로 가열하고 반응기의 내용물이 107°C에 도달하였을 때, 가압 에스테르화반응 개시를 기록한다. 오일 온도를 274°C로 상승시켜 260°C의 용융 온도(즉, 반응기 내용물의 온도)를 유지시키고, 수증기를 방출시키고 축합시켜 압력을 40psig에서 유지한다. 230분후, 축합물 7,130g을 수집하고 압력을 5분에 걸쳐 대기압으로 감소시킨다.

대기압 에스테르화 단계는 263°C의 용융 온도에서 60분간 수행하여 축합물 370g을 수집한다. 대기압 에스테르화 단계 개시후 50분 경과후, 에틸렌 글리콜 100g중에 용해된 인산 3.38g의 혼합물을 중합체 용융물에 가한다. 대기압 에스테르화 단계 종결시, 오일 온도를 상승시켜 274 내지 288°C의 용융 온도가 유지되도록 하고 압력은 약 25mmHg/분의 속도로 약 1.0mmHg 진공 수준으로 감소시킨다. 삼원폴리에스테르의 용융 밀도가 상승함에 따라, 교반기의 속도는 5rpm 단위로 20rpm으로 감소된다. 20rpm 교반기 속도에서 2400 파운드/인치의 목표 토크가 성취되었을 때 축합반응을 233분간 계속한다.

질소로 진공을 풀고 질소 50psig를 반응기에 가한다. 반응기의 기저부상의 용융 펌프를 사용하여 중합체를 스트랜드로 압출시킨다. 스트랜드를 수욕 중에서 냉각시켜 무정형 펠릿으로 잘게 부순다. 60/40wt/wt 페놀/테트라클로로에탄중 30°C에 0.4g/dl의 농도에서 측정한 바와 같은 펠릿의 고유 점도는 0.60dl/g이다. 단리된 생성물 수율은 37,000g이다.

#### 실시예 2

실시예 1의 무정형 펠릿 65 파운드를 176°F로 가열시킨 오일 가열 이동 유체가 있는 70ℓ 회전식 원추형 진공 반응기에 넣는다. 진공을 걸고(0.5mmHg) 반응기를 2rpm의 속도로 회전시킨다. 오일

온도는 4.0 시간에 걸쳐 0.4°F/분의 속도로 최종 온도 320°F으로 상승시킨다. 펠릿을 상기 온도에서 6.0시간 동안 결정화시킨다. 온도를 상온으로 냉각시키고, 질소를 사용하여 진공을 풀고 결정화된 펠릿을 체에 통과시켜 응집된 펠릿을 제거한다. 체에 통과시킨 펠릿의 수율은 64 파운드이다.

### 실시예 3

실시예 2의 결정상 펠릿 64 파운드를 170°F로 가열시킨 오일 가열 이동 유체가 있는 70ℓ 회전식 원추형 진공 반응기에 넣는다. 진공을 걸고(0.5mmHg) 반응기를 2rpm의 속도로 회전시킨다. 오일 온도는 4.0시간에 걸쳐 1.0°F/분의 속도로 최종 온도 410°F으로 상승시킨다. 고체상 중합반응을 18시간 동안 계속하고, 온도를 상온으로 냉각시켜, 질소를 사용하여 진공을 풀고 고체상 중합된 펠릿을 체에 통과시켜 응집된 펠릿을 제거한다. 체에 통과시킨 펠릿의 수율은 62 파운드이며, 펠릿의 고유 점도(IV)는 0.78dℓ/g이다.

### 실시예 4:

#### 압출 쉬트 제조

실시예 3으로부터의 압출 쉬트를 6인치 유연성 립 쉬트 압출 다이 및 3개 롤 쉬트 회수 유니트가 장착되어 있는 Killion Model KL-125 1¼인치, 24/1 L/D 단일 스크류 압출기를 사용하여 88/4.5/7.5 T/I/N 폴리에스테르 조성물의 0.78 IV 수치로부터 제조한다. 1 내지 6 영역으로 맞추는 온도(배출을 위한 공급물)는 268, 277, 277, 277 및 260°C이다. 용융 온도는 300°C이다. 스크류 속도는 75rpm이고 회수 속도는 5.5 피트/분이다. 회수 유니트의 3개롤로의 냉각수 온도는 38°C이다. 이들 조건하에서, 밀도가 1.3364g/cm³인 24mil 두께의 압출 쉬트를 생산한다.

### 실시예 5:

#### 이축 배향 필름의 제조

이축 배향된 필름을 T.M. Long 필름 신장기를 사용하여 24mil 88/4.5/7.5 T/I/N 폴리에스테르 압출 쉬트로부터 제조한다. 상기 실시예 4에 기술된 바와 같이 제조된 압출 쉬트로부터 샘플 2¼인치²를 다이 절단하고 신장시키기전에 조절된 온습도실(23°C-50% R.H.)에서 24시간 동안 정련시킨다. 정련된 쉬트 샘플을 108°C에서 120초간 가열시킨 Long 신장기에 놓고 초당 300%의 스트레인 속도로 이축으로 신장시켜 출발 치수보다 각 방향으로 3.5배 더 큰 최종 치수가 되도록 한다. 생성된 3.5×3.5 이축 배향된 필름의 밀도는 1.3600g/cm³이다.

### 실시예 6:

#### 이축 배향된 필름의 열고정

2개의 4인치² 개구부를 갖는 알루미늄 프레임을 사용하여 열고정을 수행한다. 이축 배향된 필름의 샘플을 프레임의 각 개구부에 놓고, 샘플을 포함하는 프레임을 설정된 온도로 맞추어 열기 오븐에 놓는다. 5분후에 샘플을 오븐으로부터 회수하고, 실온으로 냉각시킨 다음 프레임으로부터 제거한다. 구배 컬럼법(ASTM D 1505-85)을 사용하여 열고정 샘플의 밀도를 측정한다. 상기 실시예에 기술된 바와 같이 제조된 88/4.5/7.5 폴리에스테르 조성물로부터 3.5×3.5 이축 배향된 필름의 밀도를 하기에 나타낸다.

표본	밀도(g/cm³)	밀도 증가(%)
압출 쉬트	1.3364	-
3.5x3.5 이축 배향된 필름	1.3600	1.8
열고정 필름 (°C): 120	1.3661	2.2
150	1.3744	2.8
180	1.3767	3.0
210	1.3815	3.4

### 실시예 7

PETI-10 공중합체(이소프탈레이트 잔기 10몰%로 개질시킨 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 즉, 9/1 T/I)의 용융 중합에 의한 제조를 위하여, 다음 반응물을 52rpm으로 회전하는 나선식 앵커 교반기가 장착되어 있는 316 스테인레스강으로 제조된 56ℓ 배치식 반응기에 가한다: 에틸렌 글리콜(16,860g), 테레프탈산(35,290g), 이소프탈산(3,920g), 수중 10중량%의 테트라메틸암모늄 수산화물(11.2g), 산화안티몬(10.86g), 및 코발트아세테이트(3.83g). 반응기를 질소로 퍼징시키고 반응기를 질소로 40psig로 가압시킨다. 반응기를 가열하기위하여 사용되는 오일 가열 유체를 121°C로 가열하고 반응기의 내용물이 107°C에 도달하였을때, 가압 에스테르화반응 개시를 기록한다. 오일 온도를 274°C로 상승시켜 260°C의 용융 온도를 유지시키고, 수증기를 방출시키고 축합시켜 압력을 40psig에서 유지한다. 230분후, 축합물 7,475g을 수집하고 압력을 5분에 걸쳐 대기압으로 감소시킨다.



대기압 에스테르화 단계는 263℃의 용융 온도에서 60분간 수행하여 축합물 420g을 수집한다. 대기압 에스테르화 단계 개시후 50분 경과후, 에틸렌 글리콜 100g중에 용해된 인산 3.38g의 혼합물을 중합체 용융물에 가한다. 대기압 에스테르화 단계 종결시, 오일 온도를 상승시켜 274 내지 285℃의 용융 온도가 유지되도록 하고 압력은 약 25mmHg/분의 속도로 약 1.0mmHg 진공 수준으로 감소시킨다. 코폴리에스테르의 용융 밀도가 상승함에 따라, 교반기의 속도는 5rpm 단위로 20rpm으로 감소된다. 20rpm 교반기 속도에서 2500 파운드/인치의 목표 토크가 성취되었을때 축중합반응을 225분간 계속한다.

질소로 진공을 풀고 질소 50psig를 반응기에 가한다. 반응기의 기저부상의 용융 펌프를 사용하여 중합체를 스트랜드로 압출시킨다. 스트랜드를 수욕 중에서 냉각시켜 무정형 펠릿으로 잘게 부순다. 60/40wt/wt 페놀/테트라클로로에탄중 30℃에 0.4g/dl의 농도에서 측정한 바와 같은 펠릿의 고유 정도는 0.65dl/g이다. 단리된 생성물 수율은 37,290g이다.

#### 실시예 8

상기 실시예 7로부터의 PETI-10 65 파운드를 실시예 2 및 3에 기술된 방법과 유사한 방법으로 결정화시키고 고체상 중합시킨다. 시간, 온도, 및 진공 수준은 선행 실시예와 동일하다. 체에 통과시킨 펠릿의 수율은 61 파운드이며, 펠릿의 고유 정도는 0.81dl/g이다.

본 발명의 다른 조성물을 실시예 1 내지 7의 공정을 이용하여 제조할 수 있다.

#### 실시예 9

T/I 및 T/N 코폴리에스테르 및 T/I/N 삼원폴리에스테르를 실시예 1 및 7에 기술된 방법과 유사한 방법으로 용융 중합시킨다. 조성물 및 PET 단독중합체에 대한 용융 중합된 고유 정도 수치를 하기의 표 3에서 보여주고 있다.

[표 3]

T/I/N 조성물의 요약

조성물(T/I/N)*	I/N 비율	용융 중합	고체상 중합	압출 스위트
PET	-	0.62	0.76	0.73
8.0 몰% 개질				
PETN-8 <sup>a</sup>	-	0.61	0.80	0.75
92/4.0/4.0	1/1	0.61	0.78	0.73
92/5.3/2.7	2/1	0.61	0.81	0.79
10.0 몰% 개질				
PETI-10 <sup>b</sup>	-	0.65	0.81	0.78
12.0 몰% 개질				
PETN-12 <sup>a</sup>	-	0.64	0.80	0.78
88/4.0/8.0	1/2	0.60	0.81	0.80
88/8.0/4.0	2/1	0.61	0.81	0.78
16.0 몰% 개질				
PETN-16 <sup>a</sup>	-	0.58	0.78	0.73
84/5.3/10.7	1/2	0.60	0.81	0.76
84/8.0/8.0	1/1	0.62	0.80	0.76
PETI-16 <sup>b</sup>	-	0.64	0.84	0.79

\*에틸렌 글리콜이 글리콜 성분이다.

<sup>a</sup>PETN-8, 12, 16은 8, 10 및 16몰% 나프탈레이트 잔기를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트-나프탈레이트 코폴리에스테르, 즉, T/N을 의미한다.

<sup>b</sup>PETI-10 및 PETI-16은 각각 10몰% 이소프탈레이트와 16몰% 이소프탈레이트를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트-이소프탈레이트 코폴리에스테르, 즉, T/I를 의미한다.

# 실시예 10

실시예 9로부터의 T/I 및 T/N 코폴리에스테르 및 T/I/N 삼원폴리에스테르를 실시예 2 및 3에 기술된 방법과 유사한 방법으로 결정화시키고 고체상 중합시킨다. 조성물 및 PET 단독중합체에 대한 고체상 중합반응 고유 정도를 상기 표 3에서 보여주고 있다.

# 실시예 11

실시예 10로부터의 T/I 및 T/N 코폴리에스테르 및 T/I/N 삼원폴리에스테르를 실시예 4에 기술된 방법과 유사한 방법으로 쉬트로 압출시킨다. 조성물 및 PET 단독중합체에 대한 쉬트 고유 정도 수치를 표 3에 나타낸다.

# 실시예 12

실시예 11로부터의 T/I 및 T/N 코폴리에스테르 및 T/I/N 삼원폴리에스테르 쉬트를 실시예 5에 기술된 방법과 유사한 방법으로 3.0×3.5 이축 배향된 필름으로 이축 배향시킨다. 이어서 필름을 실시예 6에 기술된 방법과 유사한 방법으로 열고정시킨다. 초기 쉬트 밀도 및 투과성, 및 PET와 비교한 이산화탄소 방벽 개선을 비-열고정 필름(HS 없음) 및 210℃에서 5분간 열고정시킨 필름(HS 210/5) 둘다에 대해 하기의 표 4에서 보여주고 있다. 이산화탄소 투과성(Perm.) 수치에 대한 단위는 cc-mil/100 in<sup>2</sup>-일-대기압이다. CO<sub>2</sub> 투과성에 대해 나타난 %는 PET에 대한 CO<sub>2</sub> 투과성에서의 변화에 대한 %이다.

[표 4a]

필름 특성

PET	쉬트	3×3 HS 없음	3×3 HS 210/5
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3376	1.3670	1.3885
증가 %	-	2.20	3.81
결정도 %	3.8	27.9	45.5
CO <sub>2</sub> 투과성	-	35.8	30.5
PETN-8 <sup>a</sup>			
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3364	1.3626	1.3830
증가 %	-	1.96	3.49
결정도 %	3.7	25.7	42.9
CO <sub>2</sub> 투과성	-	30.2(-15.6%)	25.8(-15.4%)
92/4/4 T/I/N			
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3379	1.3653	1.3835
증가 %	-	2.05	3.41
결정도 %	3.6	26.3	41.4
CO <sub>2</sub> 투과성	-	29.9(-16.5%)	24.6(-19.3%)
92/5.3/2.7 T/I/N			
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3376	1.3631	1.3835
증가 %	-	1.91	3.43
결정도 %	3.0	24.3	41.3
CO <sub>2</sub> 투과성	-	28.7(-19.8%)	24.8(-18.7%)
PETN-12 <sup>a</sup>			
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3362	1.3622	1.3764
증가 %	-	1.95	3.01
결정도 %	3.6	25.8	37.9
CO <sub>2</sub> 투과성	-	28.5(-20.4%)	25.0(-18.0%)
88/4.5/7.5 T/I/N			
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3368	1.3615	1.3785
증가%	-	1.85	3.12

[표 4b]

결정도 %	3.2	23.9	38.2
CO <sub>2</sub> 투과성	-	32.0(-10.6%)	25.0(-18.0%)
88/8/4 T/I/N	쉬트	3×3 HS 없음	3×3 HS 210/5
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3366	1.3634	1.3805
증가 %	-	2.01	3.28
결정도 %	1.8	24.1	38.3
CO <sub>2</sub> 투과성	-	26.8(-25.1%)	19.6(-35.7%)
PETI-10 <sup>b</sup>			
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3383	1.3620	1.3839
증가 %	-	1.77	3.41
결정도 %	3.9	23.4	41.3
CO <sub>2</sub> 투과성	-	27.7(-22.6%)	19.8(-35.1%)
PETN-16 <sup>a</sup>			
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3350	1.3601	1.3761
증가 %	-	1.88	3.08
결정도 %	2.6	24.3	38.1
CO <sub>2</sub> 투과성	-	26.6(-25.7%)	23.0(-24.6%)
84/5.3/10.7 T/I/N			
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3360	1.3617	1.3772
증가 %	-	1.92	3.08
결정도 %	2.5	24.3	37.5
CO <sub>2</sub> 투과성	-	25.1(-29.9%)	22.0(-27.9%)
84/8/8 T/I/N			
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3361	1.3608	1.3771
증가 %	-	1.85	3.07
결정도 %	1.8	22.5	36.2
CO <sub>2</sub> 투과성	-	25.2(-29.6%)	20.8(-31.8%)
PETI-16 <sup>b</sup>			
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3374	1.3601	1.3789
증가 %	-	-	-
결정도 %	0.6	19.2	34.6
CO <sub>2</sub> 투과성	-	24.2(-32.4%)	21.0(-31.1%)

<sup>a</sup>PETN-8, 12, 16은 8, 10 및 16몰% 나프탈레이트 잔기를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트-나프탈레이트 코폴리에스테르, 즉, T/N을 의미한다.

<sup>b</sup>PETI-10 및 PETI-16은 각각 10몰% 및 16몰% 이소프탈레이트3.08를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트-이소프탈레이트 코폴리에스테르, 즉 9/1 T/I 37.5및 84/16 T/I를 의미한다.

#### 실시예 13

실시예 11로부터의 T/I 및 T/N 코폴리에스테르 및 T/I/N 삼원폴리에스테르를 실시예 5에 기술된 방법과 유사한 방법으로 4x4 이축 배향된 필름으로 이축 배향시킨다. 쉬트 및 필름 밀도, 밀도 증가% 및 필름 결정도 수치를 하기의 표 5에서 보여주고 있다.

[표 5]

4×4 필름 특성

조성물 T/I/N <sup>a</sup>	I/N 비율	쉬트 ( 밀도(g/cm <sup>3</sup> ))	필름 (밀도(g/cm <sup>3</sup> ))	증가 (%) (밀도(g/cm <sup>3</sup> ))	필름 결정도(%)
PET	-	1.3376	1.3702	2.44	30.5
8.0 몰% 개질					
PETN-8 <sup>a</sup>	-	1.3364	1.3671	2.30	29.5
92/4.0/4.0	1/1	1.3379	1.3674	2.20	28.1
92/5.3/2.7	2/1	1.3376	1.3689	2.34	29.1
10.0 몰% 개질					
PETI-10 <sup>b</sup>	-	1.3383	1.3673	2.17	27.7
12.0 몰% 개질					
PETN-12 <sup>a</sup>	-	1.3362	1.3666	2.28	29.6
88/4.0/8.0	1/2	1.3368	1.3659	2.18	27.6
88/8.0/4.0	2/1	1.3366	1.3657	2.18	26.0
16.0 몰% 개질					
PETN-16 <sup>a</sup>	-	1.3350	1.3613	1.97	25.3
84/5.3/10.7	1/2	1.3360	1.3625	1.98	25.0
84/8.0/8.0	1/1	1.3361	1.3621	1.95	23.6
PETI-16 <sup>b</sup>	-	1.3374	1.3635	1.95	22.0

<sup>a</sup>PETN-8, 12, 16은 8, 10 및 16몰% 나프탈레이트 잔기를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트-나프탈레이트 코폴리에스테르, 즉 T/N을 의미한다.

<sup>b</sup>PETN-10 및 PETI-16은 각각 10 몰% 아소프탈레이트 및 16 몰% 이소프탈레이트를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트-이소프탈레이트 코폴리에스테르, 즉, 9/1 T/I 및 84/16 T/I를 의미한다.

#### 실시예 14

직벽 2ℓ 신장 취입 성형 병용으로 고안된 프리폼 (52.5 g)을 Arburg 320H 단일 공동 사출 성형기 상에서 0.80 IV PET 대조 수지, 0.89 IV PETI-10 수지, 및 0.81 IV 88/8/4 몰비 T/I/N 수지로부터 사출 성형시킨다. 온도 프로파일 및 사이클 시간은 하기에서 나타낸 바와 같다.

온도 (°C)	PET	PETI-10	88/8/4
노즐	275	260	260
전방 영역	285	270	265
중간 영역	285	270	265
후방 영역	275	255	255
사이클 시간(초)	39.0	33.9	33.9

2ℓ 직벽 병을 Krupp Corpoplast LB0 1 신장 취입 성형기상에서 이들 프리폼으로부터 신장 취입 성형시킨다. 모든 조성물로부터의 프리폼을 신장 취입 성형시키기전에 105 °C로 가열한다.

성형시키고 160 °C에서 2.5초간 열고정시킨후의 2ℓ 병의 측벽으로부터 채취한 샘플의 밀도 및 결정도%는 하기 나타낸 바와 같다. 비-열고정 측벽 샘플의 이산화탄소 투과도 및 전체 병의 탄산화 체류기간을 근거로 산정된 유통 기간을 또한 나타낸다.

#### 병 측벽 특성

비-열고정	PET	PETI-10	88/8/4
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3700	1.3640	1.3610

결정도 (%)	30.4	23.8	22.1
열고정후			
밀도 g/cm <sup>3</sup>	1.3768	1.3715	1.3705
결정도 (%)	35.9	29.9	30.0
전체 병에 대한 CO <sub>2</sub> 투과성			
산정된 유통 기간 (주 단위)	11.7	14.5	
PET에 대한 CO <sub>2</sub> 투과성에서의 증가%	-	+24	

이들 데이터는 본 발명의 폴리에스테르 조성물에 의해 성취되는 탁월한 CO<sub>2</sub> 가스 방벽성을 나타낸다.

#### 실시예 15

PET, PETI-10 및 88/8/4 T/I/N으로부터 제조된 병 프리폼 및 병의 아세트알데히드 수준에 대한 분석 결과를 하기 표에 나타낸다. 상기 병은 사출 신장 취입 성형법에 의해 사출 성형된 프리폼 21.7 g으로부터 제조된 12 온즈 병이다. 하기에 나타난 성형 온도는 프리폼 성형에 사용되는 온도이다. 사이클 시간은 몰드로의 수지 사출, 프리폼의 성형 및 분출 시간이다.

	PET	PETI-10	88/8/4 T/I/N
성형 온도 (°C)	275-280	255-265	250
사이클 시간 (초)	29.6	27.4	27.4
아세트알데히드 (ppm)			
수지 <sup>a</sup>	1.0	0.4	0.5 µg/수지g
프리폼 <sup>a</sup>	10.5	5.2	4.3 µg/수지g
병 헤드스페이스 <sup>b</sup>	2.9	1.3	1.1 µg/수지g

a: 프리폼중 아세트알데히드 수준 측정에 대해 상기 기술된 공정을 사용하여 측정한 아세트알데히드 수준.

b: ASTM D 4509-85를 기본으로한 공정을 사용하여 측정.

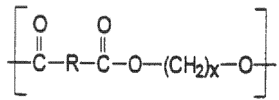
이들 데이터는 본 발명의 방법에 의해 바람직하지 못한 아세트알데히드가 낮은 수준으로 존재하는 프리폼 및 병이 생산됨을 입증한다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

하기 화학식 1의 반복 단위를 포함하며, 밀도가 약 1.362 g/cm<sup>3</sup> 이상인 폴리에스테르 조성물

화학식 1



상기식에 있어서,

단위 x는 2 내지 6으로부터 선택되는 정수이고,

단위 R은 적어도 일부가 1,4-페닐이며, 전체 단위 R의 약 5 몰% 이상이 1,3-페닐이다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 전체 단위 R의 약 8 내지 약 25 몰%가 1,3-디페닐인 폴리에스테르.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 전체 단위 R의 약 75 몰% 이상이 1,4-디페닐인 폴리에스테르.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, x가 2인 폴리에스테르.

#### 청구항 5

제1항에 따른 폴리에스테르를 포함하는 제품.

#### 청구항 6

신장 지수가 130<sup>cm</sup> 미만인 제1항에 따른 폴리에스테르를 포함하는 용기.

#### 청구항 7

제1항에 따른 폴리에스테르를 포함하는 섬유.

#### 청구항 8

제1항에 따른 폴리에스테르를 포함하는 필름.

#### 청구항 9

테레프탈레이트 잔기 및 약 8몰% 이상의 이소프탈레이트 잔기를 포함하며, 밀도가 약 1.362g/cm<sup>3</sup> 이상인 폴리에스테르 조성물.

#### 청구항 10

테레프탈레이트 잔기 및 약 5몰% 이상의 이소프탈레이트 잔기를 포함하며, 응력 유도 및 열적 결정화시킨 폴리에스테르 조성물.

#### 청구항 11

제9항에 따른 폴리에스테르를 포함하는 용기.

#### 청구항 12

제10항에 따른 폴리에스테르를 포함하는 용기.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, 약 21 이하의 신장비를 사용하여 사출 신장 취입 성형법으로 제조한 폴리에스테르 용기.

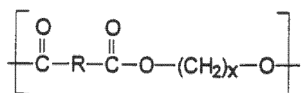
#### 청구항 14

제12항에 있어서, 21 이하의 신장비를 사용하여 사출 신장 취입 성형법으로 제조한 폴리에스테르 용기.

#### 청구항 15

하기 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 폴리에스테르 조성물을 응력 유도 결정화시킨 후 임의로 열적 결정화시켜 약 1.362 g/cm<sup>3</sup> 이상의 폴리에스테르 밀도를 수득함을 특징으로하는, 고밀도의 폴리에스테르를 제조하는 방법

화학식 1



상기식에 있어서,

단위  $x$ 는 2 내지 6으로부터 선택되는 정수이고,

단위  $R$ 은 적어도 일부가 1,4-페닐이며, 단위  $R$  전체의 약 5 몰% 이상은 1,3-페닐이다.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 응력 유도 결정화가 용기 신장 취입 성형 장치내에서 수행되는 방법.

#### 청구항 17

제9항에 있어서, 테레프탈레이트 대 이소프탈레이트 잔기의 몰비가 92:8 내지 약 82:18인 폴리에스테르.

#### 청구항 18

폴리에스테르가 테레프탈레이트 잔기와 약 8 몰% 이상의 이소프탈레이트 잔기를 포함하고, 신장 지수가 130 cm 미만인, 프리폼의 취입 성형에 의해 제조되는 폴리에스테르 용기.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 테레프탈레이트 대 이소프탈레이트 잔기의 몰비가 약 92:8 내지 약 82:18인 용기.

#### 청구항 20

제18항에 있어서, 병의 형태인 용기.

#### 청구항 21

폴리에스테르가 테레프탈레이트 잔기 및 이소프탈레이트 잔기를 포함하며, 아세트알데히드 수준이 프리폼 1g 당 약  $8\mu\text{g}$  미만인 사출 신장 취입 성형용 폴리에스테르 프리폼.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 테레프탈레이트 대 이소프탈레이트 잔기의 몰비가 약 95:5 내지 75:25인 프리폼.

#### 청구항 23

폴리에스테르가 테레프탈레이트 잔기, 이소프탈레이트 잔기 및 2,6-나프탈레이트 잔기를 포함하며, 아세트알데히드수준이 프리폼 1g 당 약  $8\mu\text{g}$  미만인 사출 신장 취입 성형용 폴리에스테르 프리폼.

#### 청구항 24

테레프탈레이트 잔기 및 약 8 몰% 이상의 이소프탈레이트 잔기를 포함하며, 아세트알데히드 수준이 용기 용적 1ℓ 당 아세트알데히드 약  $8\mu\text{g}$  미만인 폴리에스테르 용기.

#### 청구항 25

테레프탈레이트 잔기, 이소프탈레이트 잔기 및 2,6-나프탈레이트 잔기를 포함하며, 아세트알데히드 수준이 용기 용적 1ℓ 당 아세트알데히드 약  $8\mu\text{g}$  미만인 폴리에스테르 용기.

#### 청구항 26

제20항에 있어서, 신장 지수가 약 90cm 이하인 병.

#### 청구항 27

제20항에 있어서, 신장 지수가 약 85cm 이하인 병.

#### 청구항 28

제20항에 있어서, 신장 지수가 약 80cm 이하인 병.

#### 청구항 29

제20항에 있어서, 물, 음료, 탄산수 및 탄산 음료로 이루어진 그룹중에서 선택되는 액체를 함유하는 병.

**도면**

도면1

