

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6527873号  
(P6527873)

(45) 発行日 令和1年6月5日 (2019. 6. 5)

(24) 登録日 令和1年5月17日 (2019. 5. 17)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 63/193 (2006. 01)

C O 8 G 63/193

C O 8 G 63/181 (2006. 01)

C O 8 G 63/181

C O 8 J 5/18 (2006. 01)

C O 8 J 5/18 C F D

請求項の数 16 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2016-546184 (P2016-546184)  
 (86) (22) 出願日 平成26年10月3日 (2014. 10. 3)  
 (65) 公表番号 特表2016-532003 (P2016-532003A)  
 (43) 公表日 平成28年10月13日 (2016. 10. 13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2014/052995  
 (87) 国際公開番号 W02015/052492  
 (87) 国際公開日 平成27年4月16日 (2015. 4. 16)  
 審査請求日 平成29年10月3日 (2017. 10. 3)  
 (31) 優先権主張番号 1317705.0  
 (32) 優先日 平成25年10月7日 (2013. 10. 7)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 300038826  
 デュポン テイジン フィルムズ ユー.  
 エス. リミテッド パートナーシップ  
 アメリカ合衆国 バージニア州 2383  
 6 チェスター 3600 ディスカバリ  
 ー ドライブ  
 (74) 代理人 100086771  
 弁理士 西島 孝喜  
 (74) 代理人 100088694  
 弁理士 弟子丸 健  
 (74) 代理人 100094569  
 弁理士 田中 伸一郎  
 (74) 代理人 100084663  
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

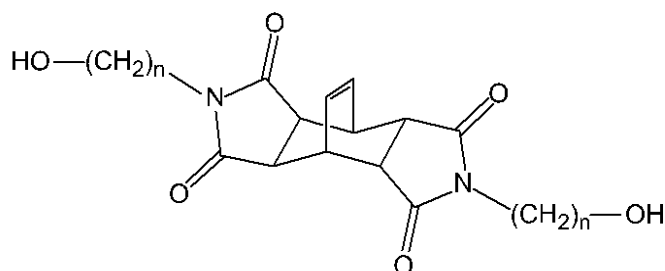
(54) 【発明の名称】 芳香族ジカルボン酸および脂肪族グリコールから誘導されるコポリエステルイミドならびにそれから作成されるフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コポリエステルを含むフィルムであって、前記コポリエステルは、脂肪族グリコール、芳香族ジカルボン酸、ならびに式 (I) のモノマーからなる群から選択されるコモノマー (M) から誘導される繰返し単位からなり、コモノマー (M) はコポリエステルのグリコール部分の一部を構成し、コモノマー (M) はコポリエステルのグリコール部分の 1 ~ 18 mol % の範囲で存在し、前記コポリエステルのグリコール部分はコモノマー (M) 並びに C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> および C<sub>4</sub> 脂肪族ジオールから選択される 1 以上の脂肪族グリコールからなり、前記コポリエステルの酸部分は第 1 の芳香族ジカルボン酸および任意成分としての 1 以上の追加の芳香族ジカルボン酸からなる、フィルム。

【化 1】



(1)

(式中、 $n = 2、3$ または $4$ である)

【請求項2】

モノマー(M)がコポリエステルのグリコール部分の15mol%以下の量で存在する、請求項1に記載のフィルム。

【請求項3】

脂肪族グリコールが $C_2、C_3$ または $C_4$ 脂肪族ジオールから選択される、請求項1から2までのいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項4】

脂肪族グリコールがエチレングリコールである、請求項1から3までのいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項5】

脂肪族グリコールの炭素原子の数がモノマー(M)の数( $n$ )と同じである、請求項1から4までのいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項6】

$n = 2$ である、請求項1から5までのいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項7】

芳香族ジカルボン酸がナフタレンジカルボン酸およびテレフタル酸から選択される、請求項1から6までのいずれか1項に記載のフィルム。

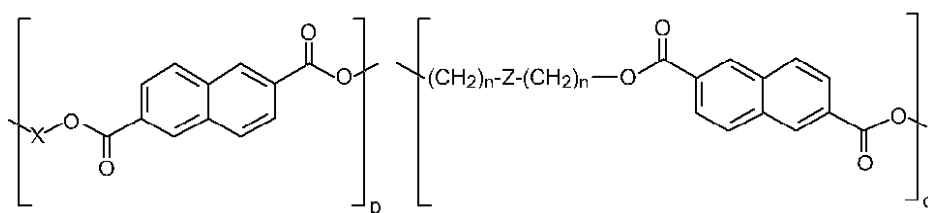
【請求項8】

芳香族ジカルボン酸が2,6-ナフタレンジカルボン酸である、請求項1から7までのいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項9】

コポリエステルが式(III)を有する、請求項1から8までのいずれか1項に記載のフィルム。

【化2】



(III)

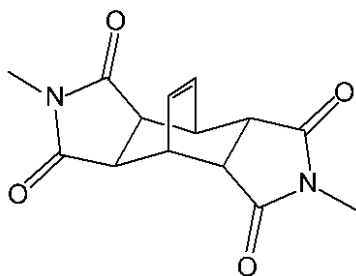
(式中、

基Xは前記脂肪族グリコールの炭素鎖であり、

pおよびqは、それぞれ、脂肪族グリコール含有繰り返しエステル単位およびモノマー(M)含有繰り返しエステル単位のマール分率であり、

基Zは式(1b)からなる群から選択される)

【化3】



(1b)

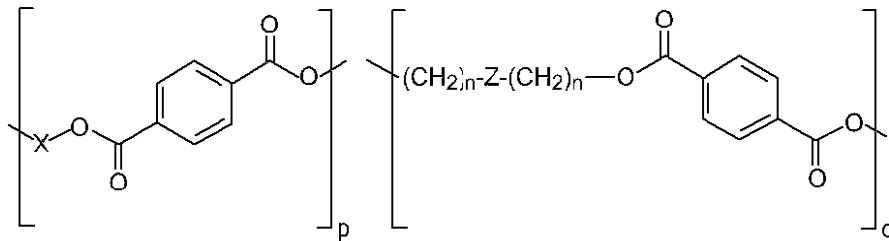
## 【請求項 10】

芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のフィルム。

## 【請求項 11】

芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸であり、コポリエステルが式 (IV) を有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のフィルム。

## 【化 4】



10

(IV)

(式中、

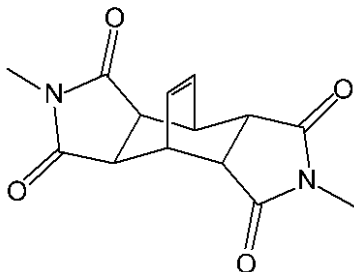
基 X は前記脂肪族グリコールの炭素鎖であり、

p および q は、それぞれ、脂肪族グリコール含有繰り返しエステル単位およびモノマー (M) 含有繰り返しエステル単位のモル分率であり、

基 Z は式 (1b) からなる群から選択される)

20

## 【化 5】



30

(1b)

## 【請求項 12】

配向フィルム、特に二軸配向フィルムである、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載のフィルム。

## 【請求項 13】

前記芳香族ジカルボン酸がナフタレンジカルボン酸であり、フィルムの結晶化度がフィルム密度から計算して、0% 結晶性のポリエチレンナフタレート (PEN) の密度  $1.325 \text{ g/cm}^3$  および 100% 結晶性の PEN の密度  $1.407 \text{ g/cm}^3$  に基づいて少なくとも約 10% であり、あるいは、前記芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸であり、フィルムの結晶化度がフィルム密度から計算して、0% 結晶性のポリエチレンテレフタレート (PET) の密度  $1.335 \text{ g/cm}^3$  および 100% 結晶性の PET の密度  $1.455 \text{ g/cm}^3$  に基づいて少なくとも約 10% である、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載のフィルム。

40

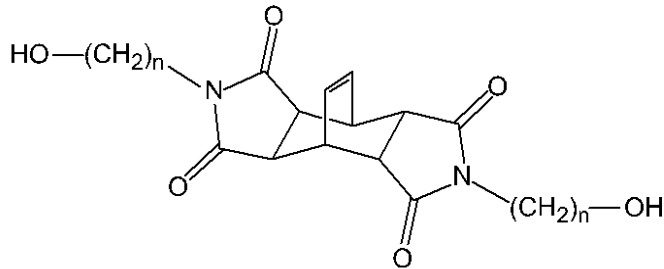
## 【請求項 14】

脂肪族グリコール、芳香族ジカルボン酸、ならびに式 (I) のモノマーからなる群から選択されるコモノマー (M) から誘導される繰り返し単位からなるコポリエステルであって、コモノマー (M) はコポリエステルのグリコール部分の一部を構成し、コモノマー (M) はコポリエステルのグリコール部分の 1 ~ 18 mol% の範囲で存在し、前記コポリ

50

エステルの酸部分は第 1 の芳香族ジカルボン酸および任意成分としての 1 以上の追加の芳香族ジカルボン酸からなり、前記グリコール部分はコモノマー (M) 並びに  $C_2$ 、 $C_3$  および  $C_4$  脂肪族ジオールから選択される 1 以上の脂肪族グリコールからなる、コポリエステル。

【化 6】



10

(1)

(式中、 $n = 2$ 、 $3$  または  $4$  である)

【請求項 1 5】

請求項 1 から 1 1 までのいずれか 1 項に定義されている通りである、請求項 1 4 に記載のコポリエステル。

20

【請求項 1 6】

請求項 1 4 または 1 5 に記載のコポリエステルを含むファイバーまたは成形組成物または成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なポリエステルおよびそれから作成されるフィルム、ならびにそれらの合成方法に関する。特に、本発明は、改良された耐熱性および熱機械的安定性を示す芳香族カルボン酸の新規なコポリマー、特にポリ(アルキレンナフタレート)のコポリマーおよびポリ(アルキレンテレフタレート)のコポリマーに関する。

30

【背景技術】

【0002】

ガラス転移温度 ( $T_g$ )、結晶熔点 ( $T_m$ ) および結晶化度はポリエステルの熱機械的性質を決定する際の重要なパラメーターである。以前の研究は熱可塑性ポリマー、主としてホモポリマーの  $T_g$  を上昇させることに成功したが、これには通例対応する  $T_m$  の上昇が伴っていた。かかる  $T_m$  の上昇は不都合である可能性がある。というのは、熱可塑性ポリマーはまた (例えば押出機内で) 溶融加工可能なままであるべきであり、好ましくは経済的条件下 (例えば、慣用の押出設備の使用が可能である約 320 未満、好ましくは約 300 未満) で溶融加工可能なままであるべきであるからである。より高い加工温度ではポリマーの押出に高価な専門の設備と多大なエネルギーが必要とされ、通例分解産物も生じる。溶融加工温度はポリマーの分解温度より十分に低く (例えば、少なくとも約 20 低く) なければならない。場合によっては、 $T_m$  を保持しつつ  $T_g$  を上昇させるためにコモノマーがポリマー中に導入されたが、やはり分解温度と  $T_m$  の収斂が起こり、溶融物中に分解産物が生成される。

40

また、より剛性の高いコモノマーの導入によりポリエステルのガラス転移温度を高めるために多くの試みがなされてきた。しかしながら、かかるコモノマーはまた結晶格子内のポリマー鎖の充填を乱すので、 $T_g$  が上昇する一方で、 $T_m$  と結晶化度はいずれも通例コモノマーの割合が増大すると低下し、最終的に非晶質の材料になる。ポリマー性の材料から物品を製造するには、許容できる熱機械的性質を有する物品を得るためにポリマーが結晶性を示すことが極めて重大であることが多い。

50

## 【 0 0 0 3 】

ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)は78 のガラス転移温度( $T_g$ )および260 の結晶融点( $T_m$ )を有する半結晶性コポリマーである。ポリ(エチレンナフタレート)(PEN)は、PETと比較してより高いガラス転移温度( $T_g = 120$ )を有する半結晶性コポリマーであるが、結晶融点は大きく異なっているわけではない(PENの $T_m = 268$ )。PENの熱機械的安定性はPETのものよりかなり高い。より剛性のモノマーの導入によって $T_g$ を高めるためになされた試みの多くは、PENよりかなり安価なPETに集中している。PENより高い $T_g$ をもつ市販の半結晶性ポリエステルはない。ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)は、高い $T_g$ (およそ143~146)の半結晶性熱可塑性ポリマーの幾つかの例の1つであり、工学および生物医学用途で成功裏に使用されている。しかしながら、PEEKはある種のタイプの物品に対して適しているのみである。例えば、二軸配向フィルムの製造には適していない。また、PEEKは非常に高価であり、しかも高い結晶融点(およそ350)を有する。

10

## 【発明の概要】

## 【 0 0 0 4 】

本発明の目的は、改良された耐熱性および熱機械的安定性を示すポリエステルを提供することである。本発明の別の目的は、ポリマーがもはや経済的条件下で熔融加工可能でなくなる(すなわち、ポリマーが約320 未満、好ましくは約300 未満で熔融加工可能なままであるべきである)点まで $T_m$ を上昇させることなく、高いまたは上昇した $T_g$ を有する熱可塑性ポリマーを提供することである。本発明のさらに別の目的は、高い $T_g$ と共に高い $T_m$ を示す半結晶性ポリエステルを提供することである。本発明のさらなる目的は、その $T_m$ および/またはその結晶化度を有意に低下させることなく、好ましくはその分解温度を有意に低下させることなく、ポリエステルの $T_g$ を上昇させることである。

20

## 【 0 0 0 5 】

本明細書で使用する場合、用語「 $T_m$ を有意に低下させることなく」とは、 $T_m$ が10%以下、好ましくは5%以下低下することを意味する。

本明細書で使用する場合、用語「結晶化度を有意に低下させることなく」とは、ポリエステルが商業的に有用な結晶化度を、好ましくは約10%~約60%、好ましくは約20~約50%の範囲に保持することを意味する。

本発明のさらなる目的は、その $T_m$ および/またはその結晶化度を有意に低下させることなく、好ましくはその分解温度を有意に低下させることなく対応するベースのポリエステルより高い $T_g$ を有するコポリエステルを提供することである。

30

## 【 0 0 0 6 】

本発明のさらなる目的は、従来のポリエステルにおいて、前記ポリエステルの $T_m$ および/またはその結晶化度を有意に低下させることなく、好ましくはその分解温度を有意に低下させることなく、その $T_g$ を上昇させるモノマーの一部置換に適したモノマーの使用を提供することである。

本発明の目的は $T_m$ の上昇を排除するものではないが、 $T_m$ のいかなる上昇も熔融加工が非経済的になり、 $T_m$ と分解温度が収斂するほど大きくてはならない。

本発明の上記目的は、その根底にある目的として、ポリマーがもはや経済的条件下で熔融加工可能でなくなる点まで $T_m$ を有意に上昇させることなく、特に(許容できる熱機械的性質を得るために)物品の結晶化度を有意に低下させることなく、また好ましくは分解温度を有意に低下させることなく、対応するベースのポリエステルより高い $T_g$ を有するコポリエステルから作成されたコポリエステル物品、特にコポリエステルフィルムを提供することを有する。

40

## 【 0 0 0 7 】

本明細書で使用する場合、用語「コポリエステル」は、エステル結合を含み、3種類以上のモノマーから誘導されるポリマーをいう。本明細書で使用する場合、用語「対応するベースのポリエステル」とは、エステル結合を含んでおり、エステル形成性官能基を有する2種類のモノマーから誘導され、かつ、対応するベースのポリエステルのモノマ

50

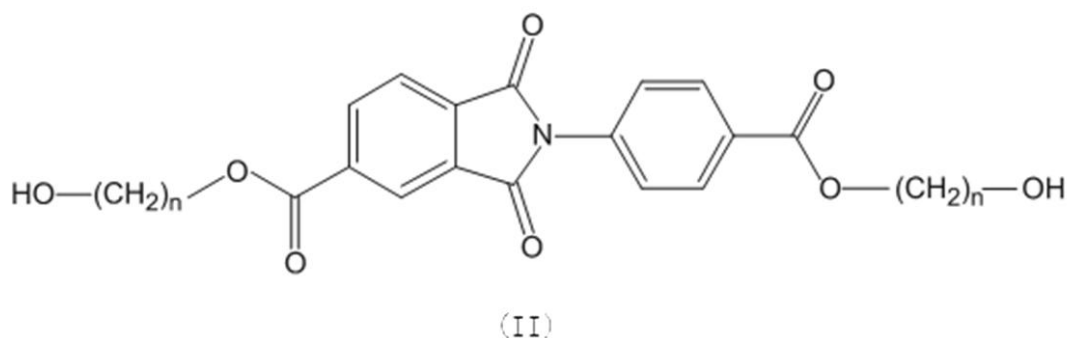
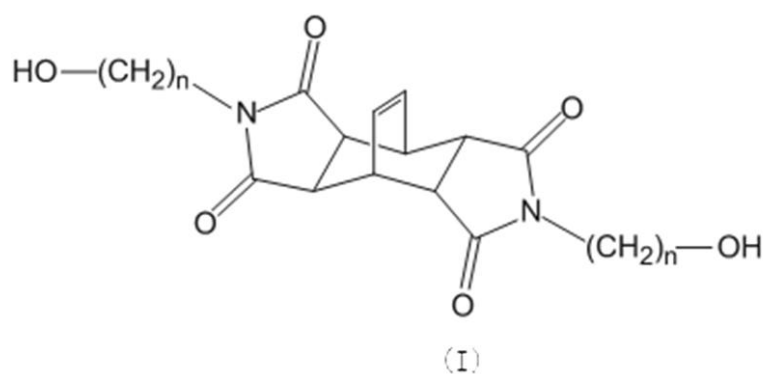
ーを含むモノマーから誘導されるコポリエステルに対する比較の基準として役に立つポリマーをいう。エステル形成性官能基を含むモノマーは2つのエステル形成性官能基を保有することが好ましい。

本明細書で使用する場合、用語「半結晶性」は、本明細書に記載されている試験に従って測定して少なくとも約5%、好ましくは少なくとも約10%、好ましくは少なくとも約15%、好ましくは少なくとも約20%の結晶化度を意味することを意図している。

【0008】

したがって、本発明は、第1の態様において、コポリエステルを含むフィルムであって、前記コポリエステルは、脂肪族グリコール、芳香族ジカルボン酸（好ましくはテレフタル酸およびナフタレン-ジカルボン酸から選択される）、ならびに式(I)のモノマーおよび式(II)のモノマーからなる群から選択されるモノマー(M)から誘導される繰り返し単位を含み、前記モノマー(M)はコポリエステルのグリコール部分の一部を構成する、フィルムを提供する。

【化1】

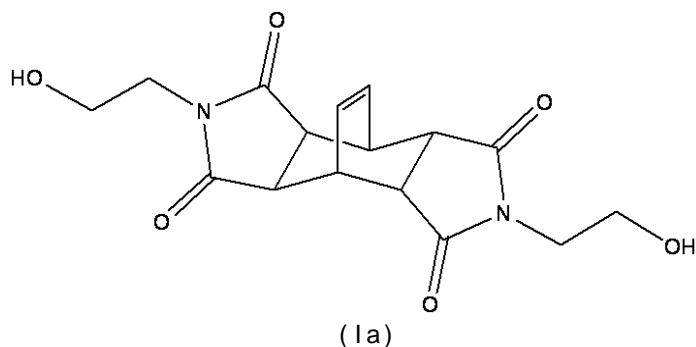


(式中、 $n = 2, 3$ または4、好ましくは $n = 2$ である)

【0009】

本明細書中では、式(I)のモノマーをN,N'-ビス-(2-ヒドロキシアルキル)-ビスクロ-[2,2,2]-オクタ-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸ジイミド(BODI)という。式(I)のモノマーを含むコポリエステルはまた、コ(ポリエステル-イミド)ともいうことができる。 $n = 2$ の場合、式(I)のモノマーは式(1a)を有する。

## 【化 2】

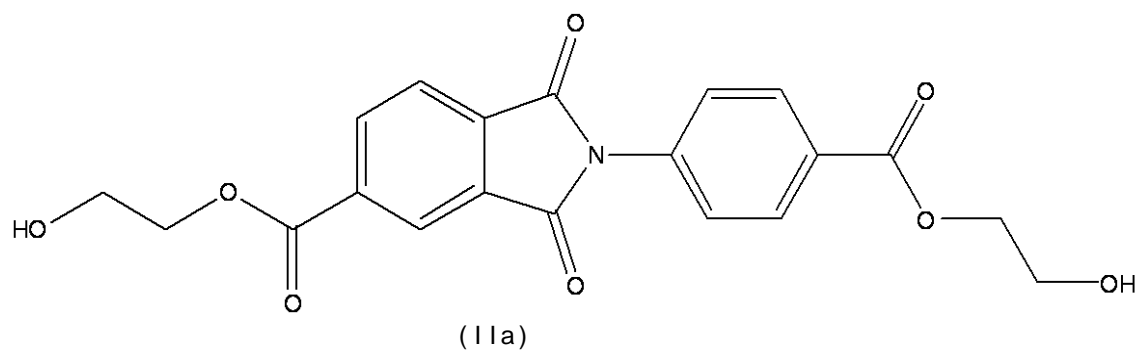


10

## 【0010】

本明細書中では、式 (I I) のモノマーを 2 - ヒドロキシアルキル - 2 - [ p - ( 2 - ヒドロキシエトキシカルボニル ) フェニル ] - 1 , 3 - ジオキソ - 2 H - イソインドール - 5 - カルボキシレート ( D O I C ) という。n = 2 の場合、式 ( I I ) のモノマーは式 ( I I a ) を有する。

## 【化 3】



20

## 【0011】

驚くべきことに、本発明者はこの度、特定のコモノマー ( M ) をポリエステル中に組み込むと、単に  $T_g$  を実質的に上昇させるだけでなく、それから作成される物品の結晶性に有意な害を及ぼすことなく  $T_g$  を実質的に上昇させることを見出した。これは、 $T_m$  を有意に上昇させることなく達成される。本発明のコポリエステルは熱可塑性である。本明細書に記載されているコポリエステルおよびそれから作成される物品は半結晶性を示す。本発明のコポリエステルは高分子量で容易に得ることができる。本発明のコポリエステルは 3 2 0 未満 ( 好ましくは 3 0 0 未満 ) で強靱な高強度の物品に溶融加工することができる。

30

コモノマー ( M ) はコポリエステルのグリコール部分の一部を構成する。好ましい実施形態において、コモノマー ( M ) は、コポリエステルのグリコール部分の約 5 0 m o l % 以下、好ましくは約 4 0 m o l % 以下、好ましくは約 3 0 m o l % 以下、好ましくは約 2 0 m o l % 以下、好ましくは約 1 8 m o l % 以下、好ましくは約 1 7 m o l % 以下、1 つの実施形態においては約 1 5 m o l % 以下、別の実施形態においては約 1 0 m o l % 以下の量で存在する。好ましくはコモノマーはコポリエステルのグリコール部分の少なくとも約 1 m o l % 、より好ましくは少なくとも約 3 m o l % 、より好ましくは少なくとも約 4 m o l % の量で存在する。

40

## 【0012】

本発明者は、低いモル分率のコモノマー ( M ) でも、 $T_g$  の小さいが価値のある上昇が観察されることを観察した。例えば、n = 2 のコモノマー ( I ) を 5 m o l % だけ含むコポリエステルは  $T_g$  のかなりの上昇を示すが、良好な結晶化度を保持する。

芳香族ジカルボン酸は好ましくはテレフタル酸およびナフタレン - ジカルボン酸から選択される。本発明で使用するその他の芳香族ジカルボン酸としてはイソフタル酸およびフタル酸がある。ナフタレン - ジカルボン酸は 2 , 5 - 、 2 , 6 - または 2 , 7 - ナフタレンジカルボン酸から選択することができ、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸

50

が好ましい。

【0013】

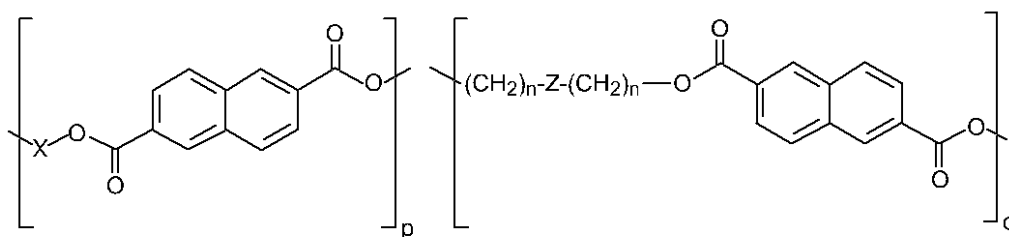
脂肪族グリコールは好ましくは $C_2$ 、 $C_3$ または $C_4$ 脂肪族ジオールから、より好ましくはエチレングリコール、1,3-プロパンジオールおよび1,4-ブタンジオールから、より好ましくはエチレングリコールおよび1,4-ブタンジオールから選択され、最も好ましくはエチレングリコールである。脂肪族グリコールの炭素原子の数はモノマー(M)中の数(n)と同じでも異なってもよいが、結晶性を保持するために、特にモノマーの増大する量と共に結晶性を保持するために同じであるのが最も好ましい。したがって、脂肪族グリコールは式 $HO(CH_2)_mOH$ を有するのが好ましく、 $m = n$ である。

1つの実施形態において、脂肪族グリコールは1,4-ブタンジオールであり、 $n = 4$ である。好ましい実施形態において、脂肪族グリコールはエチレングリコールであり、 $n = 2$ である。

【0014】

酸成分が2,6-ナフタレンジカルボン酸から選択されるコポリエステルは次式(III)で記述することができる。

【化4】



(III)

(式中、

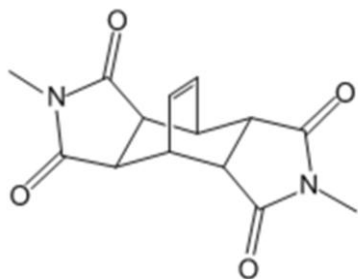
$n$ は上で定義されている通りであり、

$p$ および $q$ は、それぞれ、上で定義した脂肪族グリコール含有繰り返しエステル単位およびモノマー(M)含有繰り返しエステル単位のマール分率であり(すなわち、 $q$ は好ましくは50以下であり、 $p = 100 - q$ である))、

基 $X$ は前記脂肪族グリコールの炭素鎖であり、

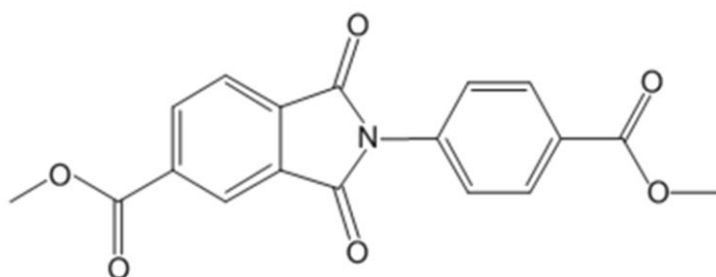
$Z$ は式(Ib)および式(IIb)からなる群から選択される。

## 【化 5】



(Ib)

10



(IIb)

20

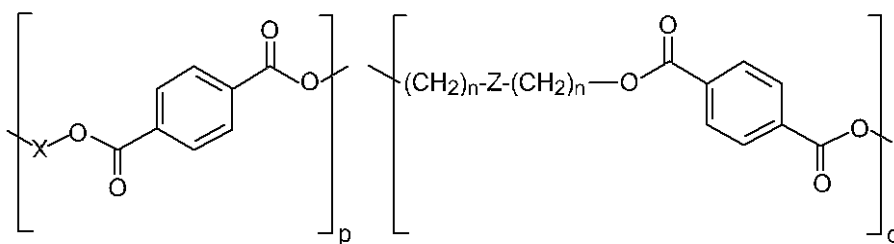
式 (I b) で分子の両端の N - 原子から延びる一本線および式 (II b) で分子の両端の O - 原子から延びる一本線は式 (III) 中の  $(CH_2)_n$  基への単結合を表すことが理解されよう。

## 【0015】

酸成分がテレフタル酸から選択されたコポリエステルは次式 (IV) で記述することができる。

## 【化 6】

30



(IV)

(式中、 $n$ 、 $Z$ 、 $X$ 、 $p$ および $q$ は、式 (III) に対して上に記載した通りである)

40

## 【0016】

コポリエステルは1種類より多くの前述の脂肪族グリコールを含有していてもよい。しかしながら、好ましくは、コポリエステルは単一種類の前述の脂肪族グリコールを含む。コポリエステルが1種類より多くの前記脂肪族グリコールを含有する場合、コポリエステルは単一種類の前記脂肪族グリコールの主要な脂肪族グリコール部分、および1以上の異なる種類の前記脂肪族グリコールの少ない量の脂肪族グリコール部分を含むのが好ましく、ここで前記1以上の異なる種類の前記脂肪族グリコールは全体のグリコール部分の10mol%以下、好ましくは5mol%以下、好ましくは1mol%以下を構成する。

モノマー (M) を含むコポリエステルは式 (I) のモノマーまたは式 (II) のモノマーのいずれかを含むのが好ましい。

50

## 【0017】

コポリエステルは1種類より多くの式(I)のモノマー(すなわちnの値が異なる複数種類のモノマー)を含有していてもよい。コポリエステルが1種類より多くの前記式(I)のモノマーを含有する場合、コポリエステルは単一種類の前記式(I)のモノマーの主要部分、および1以上の異なる種類の前記式(I)のモノマーの少量部分を含むのが好ましく、ここで前記少量部分の1以上の異なる種類の式(I)のモノマーは全体のモノマー(I)部分の10mol%以下、好ましくは5mol%以下、好ましくは1mol%以下を構成する。好ましくは、コポリエステルは単一種類の式(I)のモノマーを含む。

## 【0018】

同様に、コポリエステルは1種類より多くの式(II)のモノマー(すなわちnの値が異なる複数種類のモノマー(II))を含有していてもよい。コポリエステルが1種類より多くの前記式(II)のモノマーを含有する場合、コポリエステルは単一種類の前記式(II)のモノマーの主要部分、および1以上の異なる種類の前記式(II)のモノマーの少量部分を含むのが好ましく、ここで前記少量部分の1以上の異なる種類の式(II)のモノマーは全体のモノマー(II)部分の10mol%以下、好ましくは5mol%以下、好ましくは1mol%以下を構成する。好ましくは、コポリエステルは単一種類の式(II)のモノマーを含む。

好ましくは、コポリエステルは単一種類の前述の脂肪族グリコール、および単一種類の式(M)のコモノマーを含む。したがって、本発明の好ましいコポリエステルは、単一種類の前述の脂肪族グリコール、および単一種類の式(I)のモノマーまたは単一種類の式(II)のモノマーのいずれかを含むことが理解されよう。コポリエステルは少量の他のグリコールを含有していてもよく、好ましい実施形態においてかかる他のグリコールは全体のグリコール部分の10mol%以下、好ましくは5mol%以下、好ましくは1mol%以下を構成するが、性能を最大にするためにグリコール部分は上記のコモノマー(M)および前記脂肪族グリコールからなるのが好ましい。

## 【0019】

コポリエステルは1種類より多くのカルボン酸を含有していてもよい。この実施形態において、コポリエステルは上記したように好ましくはテレフタル酸またはナフタレン-ジカルボン酸である第1の芳香族ジカルボン酸、および1種以上の追加のカルボン酸を含む。追加のカルボン酸は少量(好ましくは全体の酸部分の10mol%以下、好ましくは5mol%以下、好ましくは1mol%以下)で存在し、前記第1の芳香族カルボン酸とは異なる。追加のカルボン酸は好ましくはジカルボン酸から、好ましくは例えばテレフタル酸(この場合第1の芳香族ジカルボン酸はナフタレン-ジカルボン酸である)、ナフタレン-ジカルボン酸(この場合第1の芳香族ジカルボン酸はテレフタル酸である)、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸および4,4'-ジフェニルジカルボン酸を含む芳香族ジカルボン酸から選択される。この実施形態において、第1の芳香族ジカルボン酸はナフタレン-ジカルボン酸の1つの異性体であってもよく、追加のジカルボン酸はナフタレン-ジカルボン酸の他の異性体から選択され得る。したがって、コポリエステルの酸部分は、第1の芳香族ジカルボン酸からなり、1以上の追加の芳香族ジカルボン酸を含んでいてもよいのが好ましいことが理解されよう。

## 【0020】

しかしながら、酸部分は上記した単一の芳香族ジカルボン酸からなるのが好ましい。

したがって、コポリエステルは、脂肪族グリコール(好ましくは単一の脂肪族グリコール、好ましくはエチレングリコール)、芳香族ジカルボン酸(好ましくは単一の芳香族ジカルボン酸、好ましくはテレフタル酸またはナフタレン-ジカルボン酸)および上で定義した式(M)のモノマーのみを含有するのが好ましい。

## 【0021】

コポリエステルは、通例約310以下の温度で、縮合またはエステル交換によりポリエステル材料を製造する慣用の技術に従って合成することができる。重縮合は固相重合段階を含み得る。固相重合は、回転式真空乾燥機を用い、例えば窒素で流動化された流動床

10

20

30

40

50

で、または真空流動床で実施することができる。適切な固相重合技術は例えば欧州特許出願公開第0419400号に開示されている。その開示は参照により本明細書に組み込まれる。1つの実施形態において、コポリエステルは、触媒残渣、望ましくない無機堆積物およびその他のポリマー製造の副産物のような汚染物質のレベルが低下したポリマー性物質を提供するゲルマニウムをベースとする触媒を用いて調製される。1つの実施形態において、脂肪族グリコールをナフタレンジカルボン酸と反応させてビス(ヒドロキシアルキル)-ナフタレートを形成し、次にこれを以下のスキーム(1)に例示されているように高まった温度および圧力の条件下、触媒の存在下で、所望のモル比でモノマー(M)と反応させる。さらなる実施形態において、脂肪族グリコールをテレフタル酸と反応させてビス(ヒドロキシアルキル)-テレフタレートを形成し、次にこれを以下のスキーム(2)

10

#### 【0022】

本明細書に記載されているコポリエステルは、高温への曝露を伴う用途および高い熱機械的性能を要求する用途に使用するのに特に適している。本明細書に記載されているコポリエステルのPEEKに勝る1つの利点は、PEEKのものに近い $T_g$ 値を示すが、それよりかなり低い $T_m$ を有することである。

#### 【0023】

驚くべきことに、本発明者は、特定のモノマー(M)を芳香族ポリエステル(好ましくはテレフタレートまたはナフタレートポリエステル)に組み込むと、単に $T_g$ を実質的に上昇させるだけでなく、それから作成されるフィルムの結晶性に対して顕著な害を及ぼすことなくそのようにすることを見出した。これは、 $T_m$ を有意に上昇させることなく達成される。本明細書に記載されているコポリエステルから作成されるフィルムは半結晶性を示す。本明細書に記載されているコポリエステルから作成されるフィルムは予想外に優れた半結晶性を示す。本発明の半結晶性フィルムは本明細書に記載されている密度法に従って測定して少なくとも約5%、好ましくは少なくとも約10%、好ましくは少なくとも約15%、好ましくは少なくとも約20%、そして好ましくは少なくとも約25%の結晶化度を示す。このように、本発明は、芳香族ジカルボン酸(または本明細書に定義されている第1のジカルボン酸)がナフタレンジカルボン酸であるフィルムを提供し、このフィルムの結晶化度は、フィルム密度から、そして0%結晶性のポリエチレンナフタレート(PEN)の密度 $1.325 \text{ g/cm}^3$ および100%結晶性のPENの密度 $1.407 \text{ g/cm}^3$ に基づいて計算して、少なくとも約5%(好ましくは10%、好ましくは15%、好ましくは20%、好ましくは25%)であり、さらに、芳香族ジカルボン酸(または本明細書に定義されている第1のジカルボン酸)がテレフタル酸であるフィルムを提供し、このフィルムの結晶化度は、フィルム密度から、そして0%結晶性のポリエチレンテレフタレート(PET)の密度 $1.335 \text{ g/cm}^3$ および100%結晶性のPETの密度 $1.455 \text{ g/cm}^3$ に基づいて計算して、少なくとも約5%(好ましくは10%、好ましくは15%、好ましくは20%、好ましくは25%)である。

20

30

#### 【0024】

本発明のフィルムは好ましくは配向フィルム、好ましくは二軸配向フィルムである。二軸配向フィルムは特に、磁気記録媒体、特に狭いが安定なトラックピッチを許容し、より高い密度または容量の情報の記録を可能にするために低下したトラックのずれを示すことが必要とされる磁気記録媒体、例えばLTO(リニアテープオープン)フォーマットのようなサーバーバックアップ/データ記憶として適切な磁気記録媒体のベースフィルムとして有用である。本発明のフィルム(好ましくは二軸配向フィルム)はまた、最終製品の製作中熱機械的に安定なバックプレーンが重要である電子および光電デバイスにおける使用(特にフィルムが可撓性であることが必要とされる場合)に特に適しており、例えばエレクトロルミネッセント(EL)ディスプレイデバイス(特に有機発光ディスプレイ(OLED)デバイス)、電気泳動ディスプレイ(e-ペーパー)、光電池(PV)セルおよび半導体デバイス(例えば有機電界効果トランジスター、薄膜トランジスターおよび一般に

40

50

集積回路)、特に可撓性のかかるデバイスの製造に適している。

【0025】

脂肪族グリコール、芳香族ジカルボン酸、および上で定義された式(M)のモノマーから誘導される繰り返し単位を含むコポリエステルは、好ましくはフィルムの主要成分であり、フィルムの総質量の少なくとも50%、好ましくは少なくとも65%、好ましくは少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%、そして好ましくは少なくとも95質量%を構成する。前記コポリエステルはフィルムに使用される唯一のポリエステルであるのが適切である。

【0026】

フィルムの形成は当業界で周知の慣用の押出技術によって行うことができる。一般的に言って、この方法は、適当な温度範囲、例えば約280~約300の範囲内の温度で溶融ポリマーの層を押し出すステップ、押出物をクエンチするステップ、クエンチした押出物を配向するステップを含む。配向は、配向フィルムを生成するための当業界で公知の任意のプロセス、例えばチューブラまたはフラットフィルムプロセスによって行うことができる。二軸配向は、機械的および物理的性質の満足のいく組合せを達成するために、フィルムの平面内で2つの互いに垂直の方向に引っ張ることによって行われる。チューブラプロセスでは、熱可塑性ポリエステルチューブを押し出し、その後これをクエンチし、再加熱した後、内部ガス圧力により膨張させて横方向の配向を誘発し、縦方向の配向を誘発する速度で引き抜くことによって同時二軸配向を実施することができる。好ましいフラットフィルムプロセスでは、フィルム形成性ポリエステルのスロットダイに通して押し出し、冷却したキャスティングドラム上で急速にクエンチして、ポリエステルの非晶質状態に確実にクエンチする。その後、クエンチされた押出物をポリエステルのガラス転移温度を超える温度で少なくとも1つの方向に延伸することによって配向を行う。逐次配向はクエンチされたフラットな押出物をフィルム延伸機に通して最初に1つの方向、通常は縦方向、すなわち順方向に、次に横方向に延伸することによって行うことができる。押出物の前方延伸は1組の回転ロール上で、または2対のニップロールの間で都合よく行われ、次に横方向の延伸がステンター装置で行われる。延伸は一般に、配向フィルムの寸法が延伸の方向または各方向で元の寸法の2~5倍、より好ましくは2.5~4.5倍になるようにして行われる。通例、延伸はポリエステルの $T_g$ より高い温度、好ましくは $T_g$ より約15高い温度で行われる。1つの方向だけの配向が必要であれば、より大きい延伸比(例えば、約8倍まで)を使用してもよい。機械および横方向に等しく延伸する必要はないが、バランスのとれた性質が所望の場合はこれが好ましい。

【0027】

延伸したフィルムは、ポリエステルの所望の結晶化を誘発するために、寸法支持下で(under dimensional support)、ポリエステルのガラス転移温度より高いがその融解温度より低い温度でヒートセットすることにより、寸法を安定化することができる、好ましくはそのように安定化する。ヒートセットの間、「トーチン」として公知の手順により横方向(TD)で少量の寸法緩和が起こり得る。トーチンは2~4%程度の寸法収縮を伴うことができるが、このプロセスまたは機械方向(MD)における類似の寸法緩和は達成するのが困難である。なぜならば、低い線張力が必要とされ、フィルムの制御および巻き取りが問題になるからである。実際のヒートセット温度および時間は、フィルムの組成およびその所望の最終の熱収縮に依存して変化するが、フィルムの引き裂き抵抗のような靱性特性を実質的に低下させないように選択するべきである。これらの制約の範囲内で、約150~245(通例少なくとも180)のヒートセット温度が一般に望ましい。ヒートセット後、ポリエステルの所望の結晶性を誘発するために、通例フィルムを急速にクエンチする。

【0028】

フィルムはインライン緩和段階の使用によりさらに安定化することができる。あるいは、緩和処理はオフラインで行うことができる。この追加のステップにおいて、フィルムは、ヒートセット段階のものより低い温度で、ずっと低下したMDおよびTD張力で加熱さ

10

20

30

40

50

れる。フィルムにかかる張力は低い張力であり、通例フィルムの幅 1 m 当たり 5 kg / m 未満、好ましくは 3 . 5 kg / m 未満、より好ましくは 1 ~ 約 2 . 5 kg / m の範囲、通例 1 . 5 ~ 2 kg / m の範囲である。フィルムのスピードを制御する緩和プロセスの場合、フィルムスピード（したがって、歪み緩和）の低下は通例 0 ~ 2 . 5 %、好ましくは 0 . 5 ~ 2 . 0 % の範囲である。加熱 - 安定化ステップの間フィルムの横方向の寸法の増大はない。加熱安定化ステップに使用される温度は最終のフィルムに由来する性質の所望の組合せに依存して変化することができ、より高い温度がより良好な、すなわちより低い残留する収縮特性を与える。135 ~ 250 の温度が一般に望ましく、好ましくは 150 ~ 230、より好ましくは 170 ~ 200 である。加熱の持続時間は使用温度に依存するが、通例 10 ~ 40 秒の範囲であり、20 ~ 30 秒の持続時間が好ましい。この加熱安定化プロセスは、水平および垂直の構成ならびに別途のプロセスステップとしての「オフライン」またはフィルム製造プロセスの続きとしての「インライン」を含めて各種の方法で行うことができる。こうして加工処理されたフィルムはかかる後のヒートセット緩和なしで生成したものより小さい熱収縮を示す。

#### 【0029】

フィルムはさらに、ポリエステルフィルムの製造において慣習的に使用される他の添加剤を含むことができる。すなわち、酸化防止剤、UV 吸収剤、加水分解安定剤、架橋剤、染料、充填剤、顔料、ボイド剤 (voiding agent)、潤滑剤、ラジカルスカベンジャー、熱安定剤、難燃剤および阻害剤、粘着防止剤、表面活性剤、スリップ助剤、光沢改良剤、分解促進剤 (prodegradent)、粘度調整剤および分散安定剤のような物質を適宜配合することができる。かかる成分は慣用の方法でポリマー中に導入することができる。例えば、フィルム形成性ポリマーの誘導元である原料のモノマー反応物質と混合することができ、またはかかる成分は、タンブルもしくはドライブレンドするか、または押出機でコンパウンディングした後、冷却し、通常、粉碎して顆粒またはチップにすることによってポリマーと混合することができる。マスターバッチ技術も使用することができる。フィルムは、特に、製造中の取扱い性および巻き取り性を改良することができる。また光学的性質を調節するのに使用することができる微粒子状充填剤を含んでもよい。微粒子状充填剤は、例えば、微粒子状無機充填剤（例えば、アルミナ、チタニア、タルクおよびシリカ（殊に沈降またはケイ藻シリカおよびシリカゲル）のような金属または半金属酸化物、焼成白土、ならびにカルシウムおよびバリウムの炭酸塩および硫酸塩のようなアルカリ金属塩）でよい。

#### 【0030】

フィルムの厚さは約 1 ~ 約 500  $\mu\text{m}$ 、通例約 250  $\mu\text{m}$  以下、そして典型的には約 150  $\mu\text{m}$  以下の範囲であることができる。特に、本発明のフィルムが磁気記録媒体に使用される場合、多層フィルムの厚さは適宜約 1 ~ 約 10  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは約 2 ~ 約 10  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは約 2 ~ 約 7  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは約 3 ~ 約 7  $\mu\text{m}$ 、そして 1 つの実施形態においては約 4 ~ 約 6  $\mu\text{m}$  の範囲である。フィルムが本明細書に記載されているようにエレクトロニックおよびディスプレイデバイス中の層として使用される場合、多層フィルムの厚さは通例約 5 ~ 約 350  $\mu\text{m}$ 、好ましくは約 250  $\mu\text{m}$  以下、そして 1 つの実施形態においては約 100  $\mu\text{m}$  以下の範囲であり、さらなる実施形態においては約 50  $\mu\text{m}$  以下、通例少なくとも 12  $\mu\text{m}$ 、より典型的には少なくとも約 20  $\mu\text{m}$  である。

#### 【0031】

本発明の第 2 の態様により、本明細書に記載されているフィルム（特に二軸配向フィルム）を含むエレクトロニックまたはオプトエレクトロニックデバイス、特にエレクトロルミネッセント (EL) ディスプレイデバイス（特に有機発光ディスプレイ (OLED) デバイス）、電気泳動ディスプレイ (e - ペーパー)、光電池 (PV) セルおよび（有機電界効果トランジスター、薄膜トランジスターおよび一般に集積回路のような）半導体デバイス、特に可撓性のかかるデバイスのようなエレクトロニックまたはオプトエレクトロニックデバイスが提供される。

#### 【0032】

本発明の第3の態様により、本明細書に記載されているフィルム（特に二軸配向フィルム）をベースフィルムとして含み、さらにその1つの表面上に磁気層を含む磁気記録媒体が提供される。磁気記録媒体には、例えば、Q I CまたはD L Tのような線形トラックシステムデータ記憶テープ、および、さらに高容量のタイプのS D L TまたはL T Oがある。温度/湿度変化によるベースフィルムの寸法変化は小さく、したがって、テープの高い容量を確保するためにトラックピッチが狭いときでもより小さいトラックのずれを生ずる高密度および高容量に適した磁気記録媒体を提供することができる。

#### 【0033】

本発明の第4の態様によって、脂肪族グリコール、芳香族ジカルボン酸、ならびに上記定義の式(I)のモノマーおよび式(II)のモノマー（式中、 $n = 2, 3$ または4である）からなる群から選択されるコモノマー(M)から誘導される繰り返し単位を含むコポリエステルであって、コモノマー(M)はコポリエステルのグリコール部分の一部を構成し、前記コポリエステルは半結晶性である、コポリエステルが提供される。コポリエステルに関する上記一般のおよび具体的な説明は本発明の第4の態様のコポリエステルに等しく適用される。本発明の半結晶性コポリエステルは、このポリエステルのグリコール部分の少なくとも約3 mol %、好ましくは少なくとも約4 mol %、好ましくは少なくとも約5 mol %、そして好ましくは20 mol %以下、好ましくは18 mol %以下、好ましくは17 mol %以下、好ましくは16 mol %以下、好ましくは15 mol %以下の量で存在するコモノマー(M)を含むのが好ましい。本発明の半結晶性コポリエステルは、本明細書に記載されている標準的なD S C法に従って測定して少なくとも約5 %、好ましくは少なくとも約10 %、好ましくは少なくとも約15 %、好ましくは少なくとも約20 %の結晶化度を示す。結晶化度はアニーリングまたはS S P技術により増大させることができる。アニーリングは、結晶融点( $T_m$ )より低くポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )より高い温度で、好ましくは $T_m$ より20 ~ 80 低い温度、好ましくは約160 ~ 約230 で行われる。芳香族カルボン酸（または第1のジカルボン酸）がテレフタル酸であるコポリエステルの場合、好ましいアニーリング温度は約160 ~ 約220 の範囲である。カルボン酸（または第1のジカルボン酸）がナフタレン - ジカルボン酸であるコポリエステルの場合、好ましいアニーリング温度は約180 ~ 約230 の範囲である。アニーリング時間は好ましくは約30分 ~ 約4時間、好ましくは約1 ~ 約3時間、好ましくは約2時間である。アニーリングは不活性雰囲気下、好ましくは乾燥窒素下で行われる。

#### 【0034】

本発明の第5の態様によって、脂肪族グリコール、芳香族ジカルボン酸、ならびに上記定義の式(I)のモノマーおよび式(II)（式中、 $n = 2, 3$ または4である）のモノマーからなる群から選択されるコモノマー(M)から誘導される繰り返し単位を含むコポリエステルであって、コモノマー(M)はコポリエステルのグリコール部分の一部を構成し、コポリエステルの酸部分は第1の芳香族ジカルボン酸からなり、1以上の追加の芳香族ジカルボン酸を含んでいてもよく、グリコール部分はコモノマー(M)および1以上の脂肪族グリコールからなる、コポリエステルが提供される。本発明の第5の態様のコポリエステルは、その他の点では、本発明の第1の態様のコポリエステルの上記記載によって定義されている通りである。本発明の第5の態様のコポリエステルは好ましくは半結晶性であり、本発明の第4の態様のコポリエステルの半結晶性に関する上記記載は、好ましいコモノマー量、結晶化度およびアニーリングプロセスを含めて、本発明の第5の態様のコポリエステルに等しく適用される。

#### 【0035】

本発明の第5の態様のコポリエステルは、P E E Kが使用されている分野における品目、例えば、機械部品（例えば、ベアリング、ピストン部品、ポンプおよび圧縮機プレートバルブ）、ケーブル絶縁、超高真空用途向け部品、先端生体材料（医療用インプラントを含む）、ならびに航空宇宙、自動車、テレトロニック（t e l e t r o n i c）および化学プロセス産業における他の用途の品目を製造するのに使用することができる。本発明の第5の態様のコポリエステルはファイバー形態で、または成形組成物として使用すること

ができる。本発明の第5の態様のコポリエステル、特にPETをベースとするコポリエステルはまた、ボトル、特に殺菌可能および再使用可能なボトルを製造するのに使用することもできる。したがって、本発明の第5の態様によると、本発明の第5の態様のコポリエステルを含むファイバーまたは成形組成物または成形品が提供される。ファイバー、成形組成物または成形品は当業界で慣用の技術に従って作成することができる。本明細書で使用する場合、用語「成形品」はボトルを含む。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0036】

本明細書に開示されている新規な化合物の特性を決定するために以下の試験方法を使用した。

10

(i) ガラス転移温度 ( $T_g$ )、低温結晶化の温度 ( $T_{cc}$ )、結晶融点 ( $T_m$ ) および結晶化度 ( $X_c$ ) は T A I n s t r u m e n t s D S C Q 2 0 0 0 を用いて示唆走査熱量測定 (DSC) によって測定した。特に断らない限り、測定は以下の標準的な試験方法に従って A S T M E 1 3 5 6 - 9 8 に記載の方法に基づいて行った。サンプルはスキンの持続時間中乾燥窒素の雰囲気下に維持した。50 ml / 分の流量と  $T_{zero}$  A 1 皿を使用した。初めに、ホモポリマーおよび関連コポリマーのサンプル (5 mg) を、以前の熱履歴を消去するために、20 / 分で 20 から 350 まで加熱した (第1加熱スキャン)。350 で2分間等温保持した後、サンプルを20 / 分で20 まで冷却した (第1冷却スキャン)。その後サンプルを20 / 分で350 に再加熱した (第2加熱スキャン)。  $T_g$ 、 $T_{cc}$  および  $T_m$  の値は第2加熱スキャンから得られ、 $T_c$  は第1冷却スキャンから得られた。

20

#### 【0037】

$T_g$  の値は、A S T M E 1 3 5 6 - 9 8 に記載されているように D S C スキャン (温度 ( ) に対する熱流 ( $W/g$ )) で観察されたガラス転移の外挿開始温度として決定した。

#### 【0038】

$T_c$ 、 $T_{cc}$  および  $T_m$  の値は、それぞれの転移のピークの発熱または吸熱として D S C スキャンから決定した。

#### 【0039】

ここで、ポリマーの結晶化度は、200 で2時間アニーリングしたサンプルで測定される。サンプルのアニーリングは、D S C 加熱サイクル中 T A I n s t r u m e n t s D S C Q 2 0 0 0 を用いて窒素雰囲気下で行った。50 ml / 分の流量と  $T_{zero}$  A 1 皿を使用した。初めに、コポリマーサンプル (5 mg) を、以前の熱履歴を消去するために、20 / 分で20 から350 まで加熱した (第1加熱スキャン)。350 で2分間等温保持した後、サンプルを20 / 分で200 まで冷却し、この温度に2時間保った後、20 / 分で20 まで冷却した (第1冷却スキャン)。その後サンプルを20 / 分で350 に再加熱した (第2加熱スキャン)。融解の実験エンタルピー値 ( $H_m$ ) は第2加熱スキャンから得られた。

30

#### 【0040】

結晶化度 ( $X_c$ ) は次式に従って計算した。

40

$$X_c = H_m / H_m^\circ$$

式中、

$H_m$  = 融解吸熱の積分から計算された融解の実験エンタルピー

$H_m^\circ$  = 対応するポリ (アルキレン - カルボキシレート) ホモポリマー (すなわち式 (M) のコモノマーを含まない) の100%結晶性における融解の理論エンタルピー

である。したがって、文献 (B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Academic Press, New York, (1976)) に定義されているように、エチレングリコール、ナフタレン - ジカルボン酸および式 (M) のコモノマーから誘導される繰り返し単位を含む本発明のコポリエス特尔の場合、 $H_m^\circ$  は100%結晶性のPENポリマーの融解の理論エンタルピー (103 J / g) であり、エチレングリコール、テレフタル酸および式 (M) のコモノマ

50

ーから誘導される繰り返し単位を含む本発明のコポリエステルの場合、 $H_m^\circ$  は 100 % 結晶性の PET ポリマーの融解の理論エンタルピー (140 J / g) である。

【0041】

(ii) 固有粘度 ( $\eta_{inh}$ ) は Schott - Gerate CT - 52 自動粘度計、キャピラリー No. 53103 を用いてポリマーの  $CHCl_3$  / TFA (2 : 1) 中 0.1 % w / v 溶液に対して 25 で決定した。固有粘度は次式で計算した。

$$\eta_{inh} = \ln [(t_2 / t_1) / c]$$

式中、

$\eta_{inh}$  = 固有粘度 (dL / g)

$t_1$  = 溶媒の流下時間 (s)

$t_2$  = ポリマー溶液の流下時間 (s)

$c$  = ポリマーの濃度 (g / dL) である。

【0042】

(iii) フィルムの結晶化度は密度の測定によって測定する。フィルムサンプルの密度は、以下の方法を使用し、水ジャケットを用いて一定の 23 に調節した較正硝酸カルシウム / 水密度カラムを使って測定する。既知密度の 2 つの 860 mL 硝酸カルシウム溶液を調製し、ろ過し、真空中で 2 時間脱ガスした後、静水圧平衡下で目盛付カラムチューブにポンプで同時に送る。これら既知密度の 2 つの硝酸カルシウム溶液は低濃度および高濃度の溶液であり、本発明の半結晶性フィルムに期待される密度を含む一定範囲の密度をカラム内に形成する (PET および PEN ホモポリマーについて下に示されているように 0 および 100 % ホモポリマーに対して文献密度により定義される約 0 ~ 約 60 % の結晶化度に対応する)。したがって、各々の溶液の濃度はポリマー中の芳香族ジカルボン酸に基づいて (または、1 より多くのジカルボン酸を使用する場合は、本明細書に定義されている第 1 の芳香族ジカルボン酸に基づいて) 選択される。使用した溶液は次の通りである。

PET : 低濃度溶液 : 1.28 g / cm<sup>3</sup> (240.80 g 硝酸カルシウム ; 860 mL 水 ; 硝酸カルシウムのモル濃度 1.71 M)。高濃度溶液 : 1.43 g / cm<sup>3</sup> (369.80 g 硝酸カルシウム ; 860 mL 水 ; 2.62 M 硝酸カルシウム)。

PEN : 低濃度溶液 : 1.32 g / cm<sup>3</sup> (275.20 g 硝酸カルシウム ; 860 mL 水 ; 1.95 M 硝酸カルシウム)。高濃度溶液 : 1.41 g / cm<sup>3</sup> (352.60 g 硝酸カルシウム、860 mL 水 ; 2.50 M 硝酸カルシウム)。

【0043】

密度カラムを較正するために 8 つの既知密度の試料を使用し、硝酸カルシウム溶液内で洗浄した後目盛付カラムに入れる。カラムに入れた各々の試料について、一定の懸濁レベルに達したとき (4 ~ 5 時間後) カラムの容積高さを記録する。各々の試料に対して別途の測定を行って密度に対する容積高さの較正プロットを生成する。この測定法を各々のフィルム試験片 (寸法 3 × 5 mm) に対して繰り返し、各々のフィルムサンプルに対して 3 つの試験片を用いて測定された容積高さの平均を生成し、これから測定された密度 ( $\rho_{recorded}$ ) を較正プロットから得る。次に各々のサンプルに対する結晶化度 ( $\rho_c$ ) を次式 (1) を用いて計算する。

【数 1】

$$\chi_c(\%) = 100 \left( \frac{\rho_{recorded} - \rho_{amorphous}}{\rho_{crystalline} - \rho_{amorphous}} \right) \quad (1)$$

式中、

$\rho_c$  = 結晶化度 (%)

$\rho_{recorded}$  = ポリマーの記録された密度 (g cm<sup>-3</sup>)

$\rho_{amorphous}$  = 非晶質ホモポリマーの既知密度 (0 % 結晶性)

$\rho_{crystalline}$  = 100 % 結晶性ホモポリマーの既知密度である。

【0044】

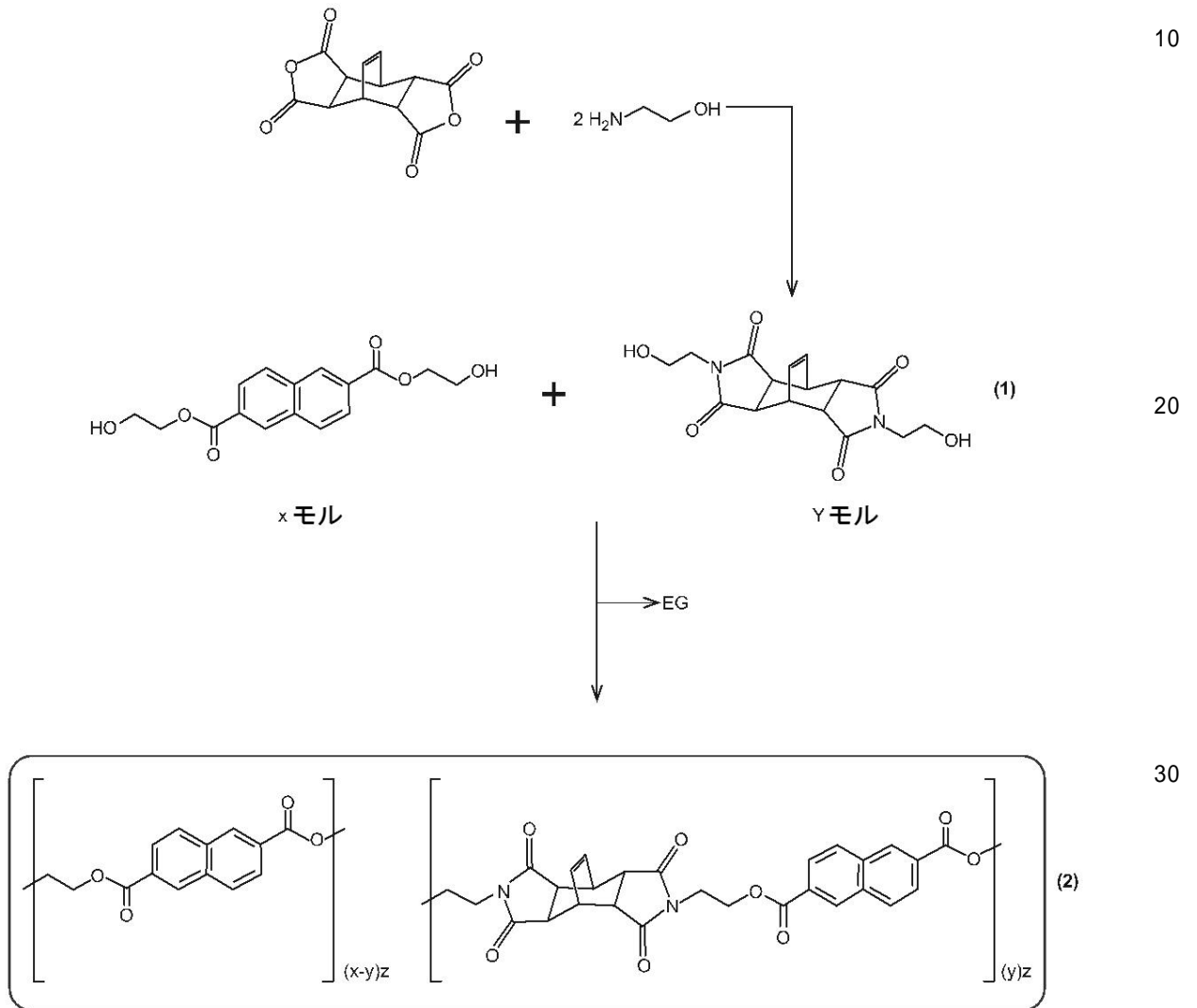
以下の例により本発明をさらに例証する。これらの例は単に例示を目的とするものであり、上に記載した本発明を限定する意図はないことが分かるであろう。本発明の範囲から逸脱することなく細部の修正をなすことができる。

【実施例】

【0045】

コモノマー（M）がモノマー（I）から選択される本発明のコポリエステルを調製するための反応スキームを以下のスキーム1および2に示す。

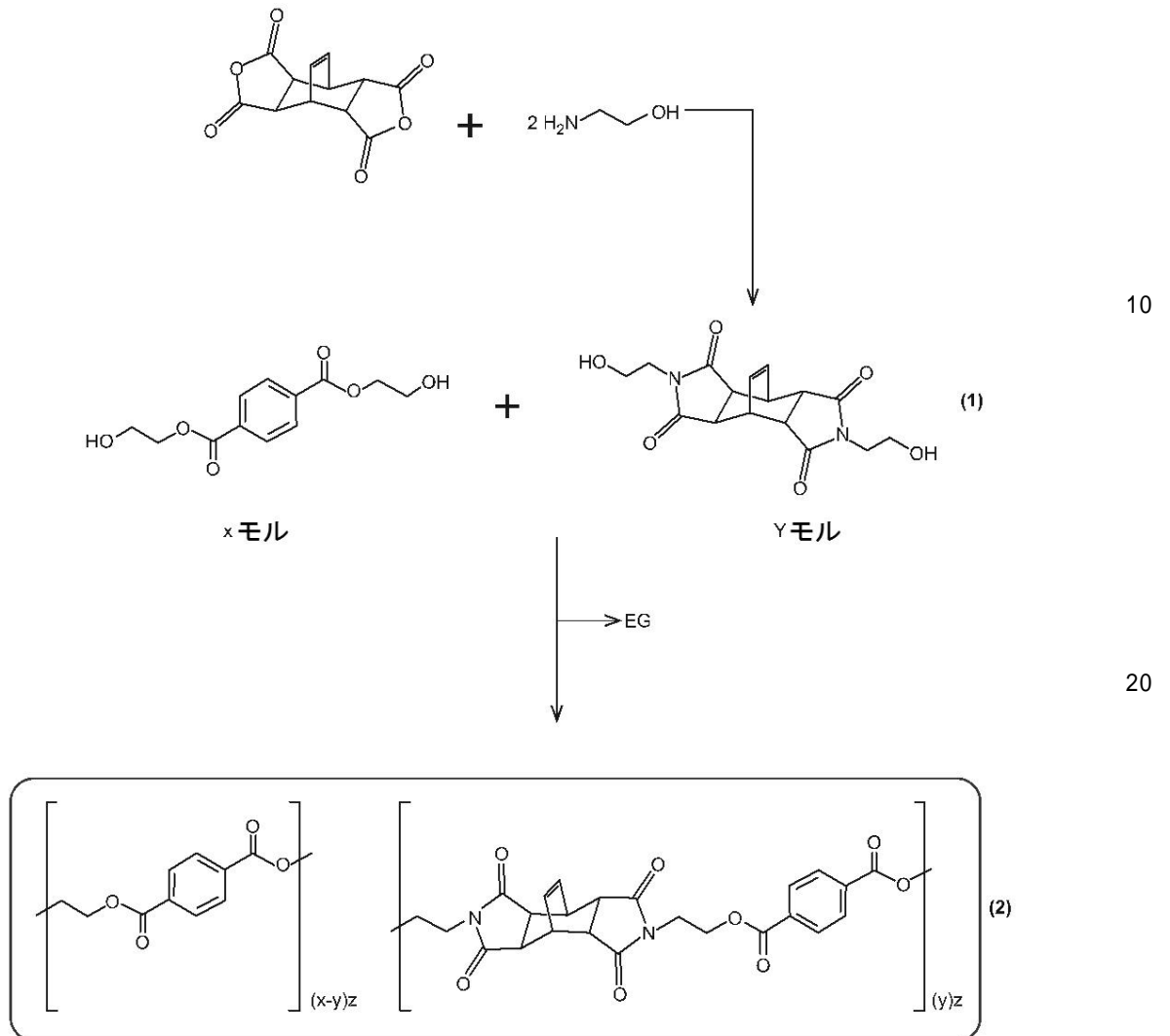
【化7】



スキーム1．コモノマー（I）（1）の合成ならびに一群のコ（ポリエステル - イミド）（2）を与えるビス（ヒドロキシエチル 2，6 - ナフタレート）とのその共重合（ここで、スキーム1中のzはコポリマー全体の重合度である）

【0046】

## 【化 8】



スキーム 2 . コモノマー ( I ) ( 1 ) の合成ならびに一群のコ ( ポリエステル - イミド ) ( 2 ) を与えるビス ( ヒドロキシエチル 2 , 6 - テレフタレート ) とのその共重合 ( ここで、スキーム 2 中の  $z$  はコポリマー全体の重合度である )

## 【 0 0 4 7 】

コモノマー ( M ) がモノマー ( I I ) から選択される本発明のコポリエステルの調製は上記スキーム 1 および 2 に示したものと類似の経路に従う。したがって、下記合成手順に従ってモノマー ( I I ) が調製されて化合物 1 に対応する化合物に到達したら、経路は上記スキーム 1 および 2 のものと同様である。

## 【 0 0 4 8 】

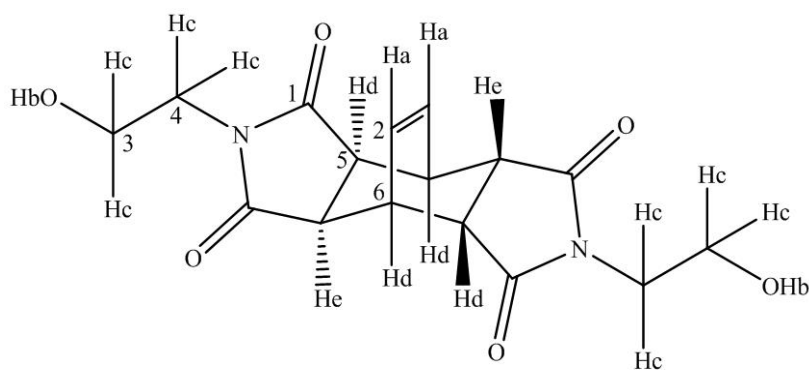
( 例 1 ) 式 ( I ) のモノマー ( B O D I ) の合成

D M F ( 約 2 5 0 m L ) 中ピシクロ - [ 2 , 2 , 2 ] - オクタ - 7 - エン - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラカルボン酸二無水物 ( 2 4 . 0 0 g 、 9 6 . 7 2 m m o l ) の攪拌されている溶液にエタノールアミン ( 1 1 . 7 6 g 、 2 0 4 m m o l ) を滴下して加えた。この溶液を 1 時間にわたって 1 3 0 に加熱し、16 時間還流し続けた。その後還流を止め、反応混合物を 0 に冷却した後 M e O H に加えたところオフホワイトの沈殿が形成された。生成物 B O D I ( 2 9 . 2 5 g 、 9 1 % ) をろ過により集め、真空中 1 0 0 で 2 4 時間乾燥し、粉碎して微細な白色粉末にした。この化合物の特性を、以下に詳述するように D S C 、質量分析、N M R および I R 分光を用いて決定した。

30

40

## 【化 9】



10

融点(DSC) = 287 .MS  $m/z$  = 357.1050  $[M+Na]$ , 計算値357.0986. $^1H$ NMR (400 MHz,  $d^6$ -DMSO)  $^1H$  (ppm) 5.98 (2H, m,  $H_a$ ), 4.81 (2H, br,  $H_b$ ), 3.50 (8H, m,  $H_c$ ), 3.33 (4H, m,  $H_d$ ), 3.15 (2H, m,  $H_e$ ). $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $d^6$ -DMSO)  $^{13}C$  (ppm) 177.39 ( $C_1$ ), 130.49 ( $C_2$ ), 57.08 ( $C_3$ ), 42.12 ( $C_4$ ), 38.88 ( $C_5$ ), 33.23 ( $C_6$ ).IR( $\nu_{max} cm^{-1}$ ) 3421 (O-H伸縮), 1681 (C=O伸縮).

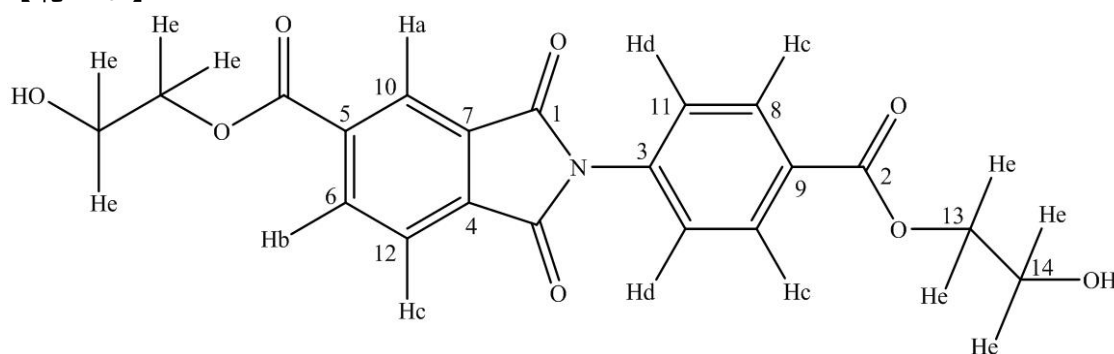
## 【 0 0 4 9 】

(例 2) 式 (I I) のモノマー (D O I C) の合成

D M F (約 2 5 0 m L) 中の 1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸二無水物 (2 4 . 5 3 g、0 . 1 2 8 m o l)、4 - アミノ安息香酸 (1 7 . 5 0 g、0 . 1 2 8 m o l) の溶液を 1 3 0 に 2 . 5 時間加熱した。この溶液を室温まで放冷した後蒸留水に注ぎ入れたところ黄色の沈殿が形成された。中間体 D O I C 生成物 (1 6 . 6 0 g、4 2 %) をろ過により集め、真空中 8 0 で 2 4 時間乾燥し、粉碎して微細な粉末にした。エチレングリコール (約 2 5 0 m L) 中の中間体 D O I C 生成物 (1 6 . 4 5 g、5 2 . 8 5 m m o l) および  $Mn(Ac)_2 \cdot 4 H_2O$  (0 . 1 0 g、0 . 4 0 m m o l) の溶液を 4 時間還流加熱した。この溶液を室温まで放冷した後蒸留水中に注ぎ入れたところ黄色の沈殿が形成された。この生成物 D O I C (1 1 . 6 1 g、5 5 %) をろ過により集め、真空中 8 0 で 2 4 時間乾燥し、粉碎して微細な黄色の粉末にした。この化合物の特性を、以下に詳述するように D S C、質量分析、N M R および I R 分光を用いて決定した。

20

## 【化 1 0】



30

融点(DSC) = 266 .MS  $m/z$  = 400.1028  $[M+H]$ , 計算値400.0954. $^1H$ NMR (400 MHz,  $d^6$ -DMSO)  $^1H$  (ppm) 8.86 (1H, s,  $H_a$ ), 8.64 (1H, s,  $H_b$ ), 8.23 (3H, m,  $H_c$ ), 7.59 (2H, m,  $H_d$ ), 4.70 (8H, m,  $H_e$ ). $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $d^6$ -DMSO)  $^{13}C$  (ppm) 163.10 ( $C_1$ ,  $C_2$ ), 137.15 ( $C_3$ ), 135.56 ( $C_4$ ), 134.80 ( $C_5$ ), 131.25 ( $C_6$ ), 129.54 ( $C_7$ ), 126.84 ( $C_8$ ), 126.56 ( $C_9$ ,  $C_{10}$ ), 125.89 ( $C_{11}$ ), 124.78 ( $C_{12}$ ), 67.38 ( $C_{13}$ ), 62.16 ( $C_{14}$ ).IR( $\nu_{max} cm^{-1}$ ) 3367 (O-H伸縮), 2953 (C-H伸縮), 1707 (C=O伸縮), 1217 (C-O伸縮).

40

## 【 0 0 5 0 】

(例 3 ~ 1 3) コポリエステルの合成

ビス - (2 - ヒドロキシエチル) - テレフタレート (B H E T) またはビス - (2 - ヒドロキシエチル) - 2, 6 - ナフタレート (B H E N) のいずれかと、約 5 ~ 約 2 5 m o l % のモル量の式 (I) または式 (I I) のいずれかのモノマーとの重縮合によって、

50

4組の新規な線形コポリエステルを合成した。触媒として $Sb_2O_3$ を用いて、様々な量のモノマー（M）（すなわちモノマー（I）またはモノマー（II）のいずれか）を含有するコポリマーを得た。一般的なポリエステル重縮合手順は次の通りである。ここで使用された反応物質の量は下記表1および2に示されている。BHETまたはBHENのいずれかとモノマー（M）および $Sb_2O_3$ （0.10 g、0.34 mmol）との攪拌混合物をPCリグチューブ（rig tube）中に注ぎ入れた。このPCリグチューブを、Stanleyブレードを用いて柄の上に軽くスコアして（scored）安全な押出を確保し、加熱ブロックの内部にクランプした。重縮合ヘッド、攪拌機ガイド、空気攪拌機、排出サイドアーム（delivery side arm）、氷を詰めたDewarフラスコ内の流出管、熱電対、旋光カウンター（optical revolution counter）を取り付け、ガスマニホールドに接続した後、温度を1時間にわたって窒素パージ下で235℃まで上げた。次いで8.5 psiの圧力で空気攪拌機を始動させ、温度を235℃に30分間維持した。その後窒素パージを止めた。これで系は真空下にある。温度が1℃/分の速度で280～290℃まで上昇するにつれて、圧力は<5 mmHg<sup>-1</sup>まで徐々に低下した。合成されたポリマーの粘度が攪拌機の回転速度をおよそ20～30 rpm低下させるほど十分に上昇したところで、共重合が完了したと判断した。真空をゆっくり窒素パージで置換して、合成されたコポリマーが氷水浴（1：1）中に押し出されクエンチされるのを可能にした。形成されたコポリマーレースを大気条件で乾燥させた。これらの例の特性データを下記表3にまとめて示す。

【0051】

【表1】

表1: PETコポリマー

例	コポリマー	BHET (g)	モノマー(M) (BODIまたはDOIC) (g)
3	PETcoBODI-5	40.00	2.62
4	PETcoBODI-10	35.00	4.59
5	PETcoBODI-15	35.00	6.88
6	PETcoBODI-20	30.00	7.86
7	PETcoDOIC-5	28.54	2.24
8	PETcoDOIC-10	35.00	5.48

【表2】

表2: PENコポリマー

例	コポリマー	BHEN (g)	モノマー(M) (BODIまたはDOIC) (g)
9	PENcoBODI-5	40.00	2.19
10	PENcoBODI-10	35.00	3.83
11	PENcoBODI-15	35.00	5.75
12	PENcoBODI-20	35.00	7.67
13	PENcoDOIC-5	40.00	2.61

【表 3】

表3: 熱的および粘度データ

例	ポリマー	T <sub>g</sub> (° C)	T <sub>cc</sub> (° C)	T <sub>m</sub> (° C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	Xc (%)	粘度 η <sub>inh</sub> (dL g <sup>-1</sup> )
C1	PET	75	160	257	44	31	—
3	PETcoBODI-5	90	—	244	51	36	0.50
4	PETcoBODI-10	101	—	227	43	31	0.45
5	PETcoBODI-15	105	—	—	16	11	0.43
6	PETcoBODI-20	111	—	—	—	—	0.40
7	PETcoDOIC-5	88	—	242	55	39	0.35
8	PETcoDOIC-10	90	—	225	45	32	0.43
C2	PEN	119	191	267	36	35	—
9	PENcoBODI-5	125	—	253	49	48	0.43
10	PENcoBODI-10	132	—	239	40	39	0.49
11	PENcoBODI-15	139	—	—	23	22	0.41
12	PENcoBODI-20	143	—	—	—	—	0.45
13	PENcoDOIC-5	126	—	255	53	51	0.35

## 【 0 0 5 2 】

対照サンプル ( C 1 ) および ( C 2 ) は、例 3 ~ 1 3 に記載の手順に従って合成されたがコモノマーを含んでいない純粋な P E T または P E N である。

## 【 0 0 5 3 】

コポリマーのサンプルは、その元の寸法の数倍に熱延伸することによって配向することができる。例えば、ファイバーは、サンプルをホットプレート上で加熱した後延伸することにより熱可塑挙動および延伸能を証明することができる。

## 【 0 0 5 4 】

上記コポリマーから二軸配向フィルムを製造することができる。ポリマーを 2 7 5 ~ 3 0 0 の範囲の温度で押出機 ( 単軸式 ; スクリュースピードおよそ 8 0 r p m ) に供給する。キャストフィルムを製造し、これを静電的に留め、キャストイングドラムの回りおよびスクラップ巻き取り機上の前方延伸の頂部の上に巻き付ける。一旦落ち着いたら、キャストサンプルを一定範囲のキャストイングドラムスピード ( 2 、 3 および 5 m / 分 ) で集めてある範囲の厚さを得る。続いてキャストフィルムを、Long Stretcher ( T . M . Long Co . , Somerville , New Jersey から供給 ) を用いて延伸する。Long Stretcher は外すことができる蓋を有する加熱されたオープン部の内部に装着された水圧で操作される延伸ヘッドを含む。延伸メカニズムの操作は 2 対の延伸棒 ( 通常互いに装着された 1 つは固定、1 つは可動 ) の相対運動に基づく。延伸棒を、課された延伸の量 ( 延伸比 ) とスピード ( 延伸速度 ) を制御する水圧ラムに取り付ける。各々の延伸棒に、パンタグラフシステムに取り付けた空気圧サンプルクリップを装着する。サンプル装填システムを用いてサンプルを空気圧クリップ内に位置決めする。特定の大きさ ( 1 1 . 1 × 1 1 . 1 c m ) に切断したキャストサンプルをアームの端に取り付けた真空プレート上に対称的に配置する。アームをオープン中に入れ、サンプルをクリップの間に来るように下げる。窒素圧を用いてクリップを閉じて、フィルムと

装填アームを引き抜かれたままに保持する。オーブンを2つのプレート・ヒーターで特定の温度に加熱する。蓋を下げ、空気ヒーターでサンプルを特定の温度まで急速に加熱する。適切な予熱時間（通例25～30秒）の後、オペレーターが手動で延伸を開始する。通例約2cm/秒～約5cm/秒の延伸速度を使用する。これらの例では垂直方向の同時の二軸延伸を使用する。適切な加工処理条件を下記表4に示す。

【0055】

【表4】

表4

サンプル	概略延伸比	空気ヒーター 温度(℃)	プレートヒーター 温度(℃)
PENベースのフィルム	3.5x3.5	155	150
PETベースのフィルム	3.5x3.5	100-120	100-120

10

【0056】

Long Stretcherで製造したフィルムは次に、Laboratory Crystallisation Rigを用いて結晶化させ、特定の温度（通例150～240）に一定の時間（通例2～100秒）保持する。この機器では、サンプルをフレームにクランプし、これを空気圧により落下させ、加熱されたプラテン間に一定の時間保持した後氷水中に落下させることにより急速にクエンチする。

20

【0057】

フィルムサンプルの密度は、水ジャケットを用いて一定の23に調節された較正硝酸カルシウム/水密度カラムを用いて測定される。

PENベースのフィルムサンプルの結晶化度は、次の文献データに基づいて、PENの密度および結晶化度に対する既知の値を用いて計算される。

0%結晶性PENの密度 = 1.325 g/cm<sup>3</sup>

100%結晶性PENの密度 = 1.407 g/cm<sup>3</sup>

【0058】

PETベースのフィルムサンプルの結晶化度は、次の文献データに基づいて、PETの密度および結晶化度に対する既知の値を用いて計算される。

30

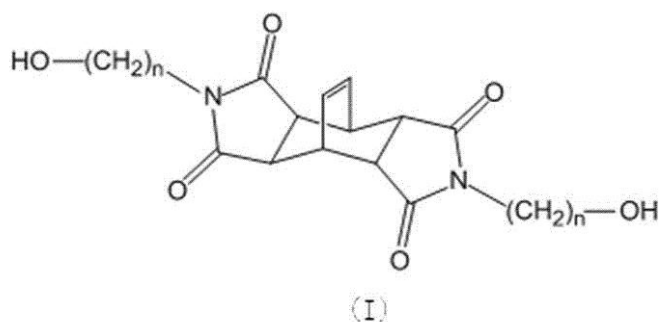
0%結晶性PETの密度 = 1.335 g/cm<sup>3</sup>

100%結晶性PETの密度 = 1.455 g/cm<sup>3</sup>

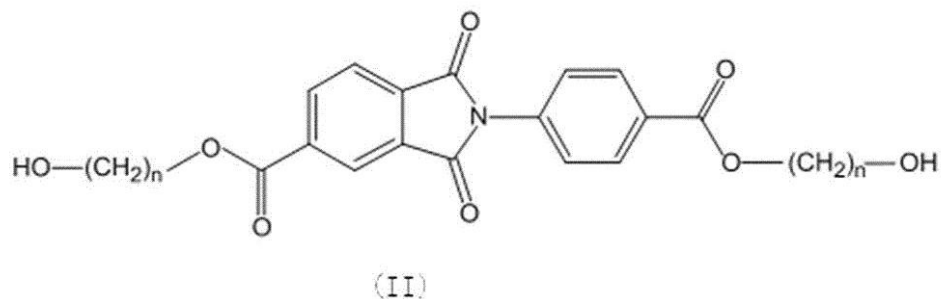
次に、本発明の好ましい態様を示す。

1. コポリエステルを含むフィルムであって、前記コポリエステルは、脂肪族グリコール、芳香族ジカルボン酸、ならびに式(I)のモノマーおよび式(II)のモノマーからなる群から選択されるコモノマー(M)から誘導される繰り返し単位を含み、コモノマー(M)はコポリエステルのグリコール部分の一部を構成する、フィルム。

## 【化 1】



10



20

(式中、 $n = 2$ 、 $3$ または $4$ である)

2. コモノマー(M)が式(I)のモノマーから選択される、上記1に記載のフィルム。

3. コモノマー(M)が式(II)のモノマーから選択される、上記1に記載のフィルム。

4. モノマー(M)がコポリエステルのグリコール部分の約1~約50mol%、好ましくはコポリエステルのグリコール部分の約20mol%以下、好ましくは約18mol%以下の範囲で存在する、上記1、2または3に記載のフィルム。

5. 脂肪族グリコールが $C_2$ 、 $C_3$ または $C_4$ 脂肪族ジオールから選択される、上記1から4までのいずれか1項に記載のフィルム。

30

6. 脂肪族グリコールがエチレングリコールである、上記1から5までのいずれか1項に記載のフィルム。

7. 脂肪族グリコールの炭素原子の数がコモノマー(M)の数( $n$ )と同じである、上記1から6までのいずれか1項に記載のフィルム。

8.  $n = 2$ である、上記1から7までのいずれか1項に記載のフィルム。

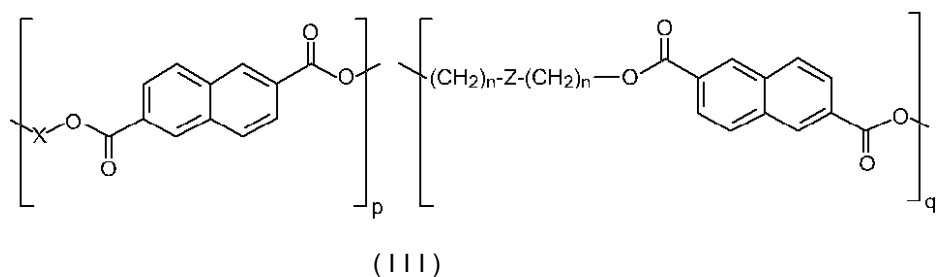
9. 芳香族ジカルボン酸がナフタレンジカルボン酸およびテレフタル酸から選択される、上記1から8までのいずれか1項に記載のフィルム。

10. 芳香族ジカルボン酸が2,6-ナフタレンジカルボン酸である、上記1から9までのいずれか1項に記載のフィルム。

11. コポリエステルが式(III)を有する、上記1から10までのいずれか1項に記載のフィルム。

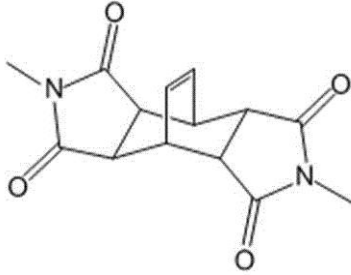
40

## 【化 2】



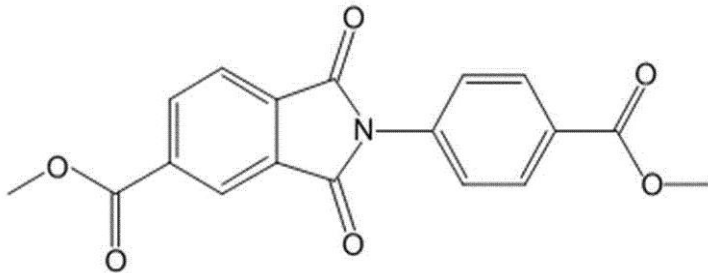
50

(式中、  
基 X は前記脂肪族グリコールの炭素鎖であり、  
p および q は、それぞれ、脂肪族グリコール含有繰り返しエステル単位およびモノマー (M) 含有繰り返しエステル単位のマール分率であり、  
基 Z は式 (I b) および式 (II b) からなる群から選択される)  
 【化 3】



(Ib)

10



(IIb)

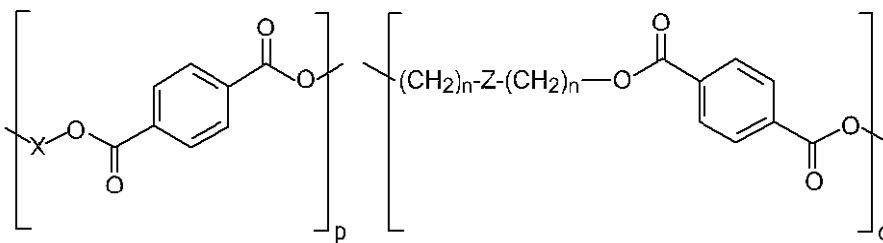
20

12. 芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である、上記 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のフィルム。

13. 芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸であり、コポリエステルが式 (IV) を有する、上記 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のフィルム。

30

【化 4】

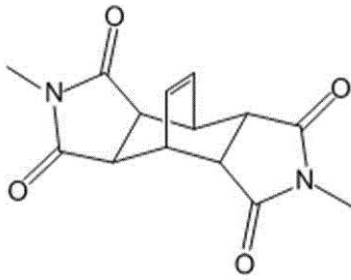


(IV)

40

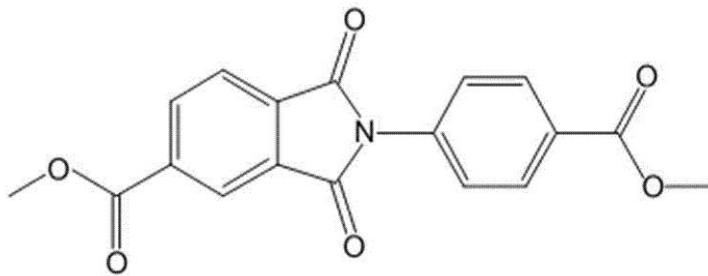
(式中、  
基 X は前記脂肪族グリコールの炭素鎖であり、  
p および q は、それぞれ、脂肪族グリコール含有繰り返しエステル単位およびモノマー (M) 含有繰り返しエステル単位のマール分率であり、  
基 Z は式 (I b) および式 (II b) からなる群から選択される)

## 【化 5】



(Ib)

10



(IIb)

20

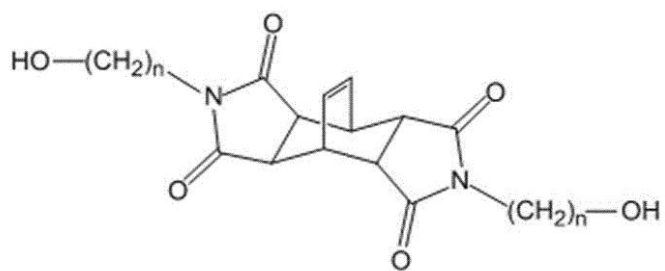
14. 配向フィルム、特に二軸配向フィルムである、上記1から13までのいずれか1項に記載のフィルム。

15. 前記芳香族ジカルボン酸がナフタレンジカルボン酸であり、フィルムの結晶化度がフィルム密度から計算して、0%結晶性のポリエチレンナフタレート(PEN)の密度 $1.325 \text{ g/cm}^3$ および100%結晶性のPENの密度 $1.407 \text{ g/cm}^3$ に基づいて少なくとも約10%であり、あるいは、前記芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸であり、フィルムの結晶化度がフィルム密度から計算して、0%結晶性のポリエチレンテレフタレート(PET)の密度 $1.335 \text{ g/cm}^3$ および100%結晶性のPETの密度 $1.455 \text{ g/cm}^3$ に基づいて少なくとも約10%である、上記1から14までのいずれか1項に記載のフィルム。

30

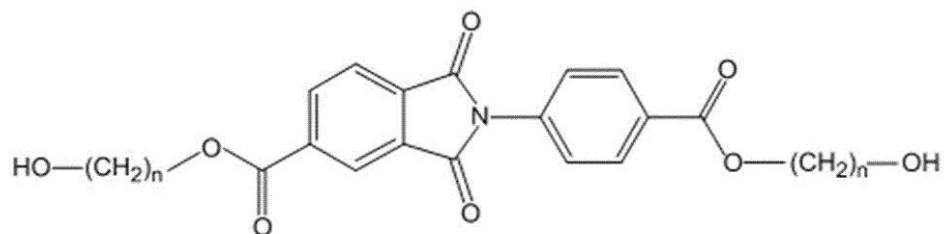
16. 脂肪族グリコール、芳香族ジカルボン酸、ならびに式(I)のモノマーおよび式(II)のモノマーからなる群から選択されるコモノマー(M)から誘導される繰り返し単位を含むコポリエステルであって、コモノマー(M)はコポリエステルのグリコール部分の一部を構成し、コポリエステルの酸部分は第1の芳香族ジカルボン酸からなり、1以上の追加の芳香族ジカルボン酸を含んでいてもよく、グリコール部分はコモノマー(M)および1以上の脂肪族グリコールからなる、コポリエステル。

## 【化 6】



(I)

10



(II)

20

(式中、 $n = 2$ 、 $3$ または $4$ である)

17. 上記2から13までのいずれか1項に定義されている通りである、上記16に記載のコポリエステル。

18. 上記16または17に記載のコポリエステルを含むファイバーまたは成形組成物または成形品。

## フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(72)発明者 サンキー スティーブン ウィリアム

イギリス ティーエス10 4アールエフ レッドカー ウィルトン サイト ザ ウィルトン  
センター デュボン テイジン フィルムズ ユーケイ リミテッド内

(72)発明者 ターナー デイヴィッド

イギリス ティーエス10 4アールエフ レッドカー ウィルトン サイト ザ ウィルトン  
センター デュボン テイジン フィルムズ ユーケイ リミテッド内

(72)発明者 コフーン ハワード

イギリス アールジー6 6エイエイチ レディング ホワイトナイツ ザ ユニヴァーシティ  
オブ レディング スクール オブ ケミストリー フード バイオサイエンシーズ アンド フ  
ァーマシー内

(72)発明者 ジョーンズ スティーブン

イギリス アールジー6 6エイエイチ レディング ホワイトナイツ ザ ユニヴァーシティ  
オブ レディング スクール オブ ケミストリー フード バイオサイエンシーズ アンド フ  
ァーマシー内

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特表2007-519813(JP,A)

特開平01-225627(JP,A)

特開昭49-092579(JP,A)

特開昭48-040895(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G63