(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월24일
(11) 등록번호 10-1226312
(24) 등록일자 2013년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *B29D 7/01* (2006.01)
C08G 63/16 (2006.01) *C08G 63/78* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7027607(분할)
(22) 출원일자(국제) 2002년04월04일
심사청구일자 2012년10월23일
(85) 번역문제출일자 2012년10월23일
(65) 공개번호 10-2012-0126125
(43) 공개일자 2012년11월20일
(62) 원출원 특허 10-2003-7013395
원출원일자(국제) 2002년04월04일
심사청구일자 2007년04월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/010316
(87) 국제공개번호 WO 2002/83769
국제공개일자 2002년10월24일
(30) 우선권주장
10/086,905 2002년02월28일 미국(US)
60/282,996 2001년04월11일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP1999298619 A
전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
이스트만 케미칼 컴파니
미합중국 테네시 37660 킹스포트 사우스 윌콕스 드라이브 200
(72) 발명자
모스칼라 에릭 존
미국 테네시주 37664 킹스포트 웨스트 딕슨 플레이스 212
호톤 케빈 더글라스
미국 테네시주 37873 서고인스빌 게이트우드 로드 178
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

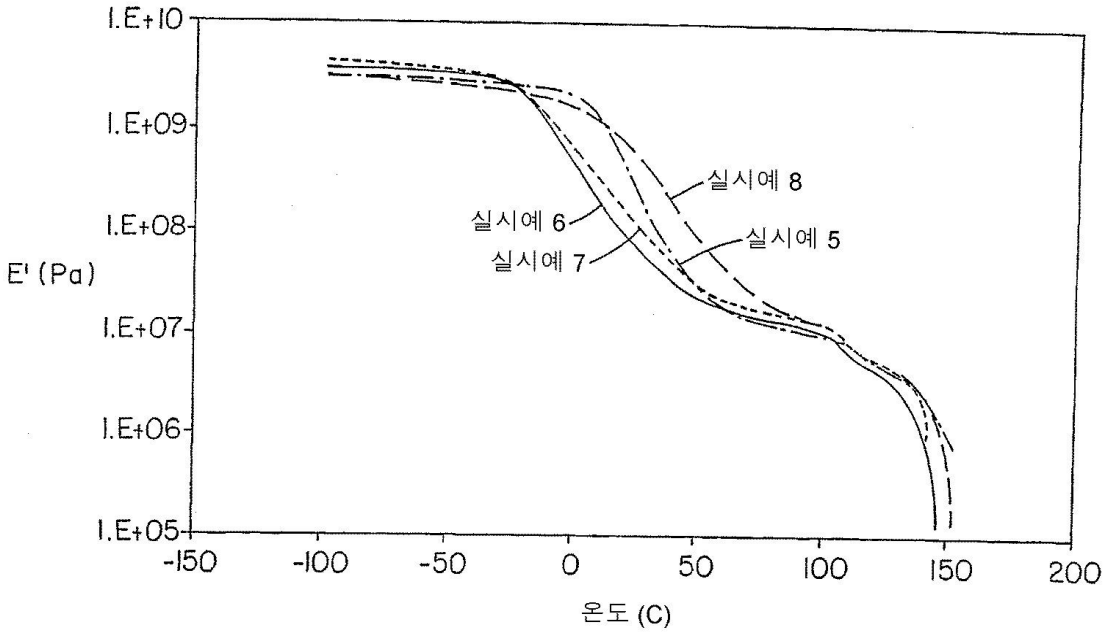
심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **가소화된 폴리에스테르로부터 제조된 필름**

(57) 요 약

약 23℃ 미만의 유리 전이 온도 및 약 120℃ 초과의 융점을 갖는 필름 및 시트는, 먼저 약 220℃ 미만의 융점을 갖고 기재 코폴리에스테르가 최대 결정화 속도를 갖는 온도에서 2,000분 동안 어닐링한 후에 약 1% 초과의 결정도를 나타내는 기재 코폴리에스테르 약 50 내지 약 95중량%; 및 기재 코폴리에스테르에 사용하기에 적합한 가소제 약 5 내지 약 50중량%의 폴리에스테르 조성물을 제조함으로써 제조된다. 폴리에스테르 조성물은 필름 또는 시트로 성형된다. 필름 또는 시트가 성형되는 동안 또는 그 이후에 결정화가 유도되어 연질 및 가요성 필름 또는 시트를 제공한다.

대 표 도



(72) 발명자

파이너 로드니 레인

미국 테네시주 37664 킹스포트 히든 에크레스 로드 212

길머 존 월커

미국 테네시주 37660 킹스포트 와일드우드 드라이브 2624

특허청구의 범위

청구항 1

23℃ 미만의 유리 전이 온도 및 120℃ 초과의 융점을 갖는 필름 또는 시트의 제조 방법으로서,

(a) (I) 220℃ 미만의 융점을 갖고, 기재 코폴리에스테르가 최대 결정화 속도를 갖는 온도에서 2,000분 동안 어닐링한 후에 1% 초과의 결정도를 나타내는, (i) 이산(diacid) 성분 100몰%를 기준으로 80몰% 이상의 양으로 테레프탈산, 나프탈렌디카복실산, 1,4-사이클로헥산디카복실산, 이소프탈산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 주요 이산의 잔기를 포함하는 이산 성분; 및 (ii) 디올 성분 100몰%를 기준으로 80몰% 이상의 양으로 2 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 주요 디올의 잔기를 포함하는 디올 성분을 포함하는 기재 코폴리에스테르 50 내지 80중량%, 및 (II) (i) 프탈산, 아디프산, 트리멜리트산, 벤조산, 아젤라산, 테레프탈산, 이소프탈산, 부티르산, 글루타르산, 시트르산 및 인산으로 이루어진 군으로부터 선택된 산 잔기와 (ii) 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 지방족, 지환족 및 방향족 알콜로 이루어진 군으로부터 선택된 알콜 잔기의 에스테르를 포함하는 가소제 20 내지 50중량%를 포함하되, 상기 가소제가 9.5 내지 13.0$cal^{0.5}cm^{-1.5}$ 범위의 용해도 파라미터를 갖는, 폴리에스테르 조성물을 제조하는 단계,

(b) 폴리에스테르 조성물을 필름 또는 시트로 성형하는 단계, 및

(c) 칼렌더링 또는 취입 필름 압출에 의해 단계 (b) 동안, 또는 필름의 유리 전이 온도보다 높고 기재 코폴리에스테르의 융점보다 낮은 온도에서 어닐링에 의해 단계 (b) 이후에 결정화를 유도하는 단계

를 포함하는 필름 또는 시트의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

필름 또는 시트의 유리 전이 온도가 0℃ 미만이고 융점이 140℃ 초과인 필름 또는 시트의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

기재 코폴리에스테르의 (i) 이산 성분이 이산 성분 100몰%를 기준으로 20몰% 이하의 양으로 4 내지 40개의 탄소 원자를 함유하는 개질 이산의 잔기를 추가로 포함하는 필름 또는 시트의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

개질 이산이 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 세바스산, 아젤라산, 다이머산, 설포이소프탈산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 주요 디올이 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 필름 또는 시트의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

주요 디올이 10 내지 40몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 60 내지 90몰%의 에틸렌 글리콜을 포함하는 필름 또는 시트의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

가소제가 20 내지 50중량%로 존재하고, 디올 성분이 20몰% 이하의 양으로 1,3-프로판디올, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올, 1,3-사이클로헥산디메탄올 및 폴리알킬렌 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 개질

디올의 잔기를 추가로 포함하는 필름 또는 시트의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

필름 또는 시트의 성형이 용융 압출 또는 주형 압출에 의해 수행되는 필름 또는 시트의 제조 방법.

청구항 8

23℃ 미만의 유리 전이 온도 및 120℃ 초과의 융점을 갖는 필름 또는 시트로서,

(a) 220℃ 미만의 융점을 갖고, 기재 코폴리에스테르가 최대 결정화 속도를 갖는 온도에서 2,000분 동안 어닐링한 후에 1% 초과의 결정도를 나타내는, (i) 이산(diacid) 성분 100몰%를 기준으로 80몰% 이상의 양으로 테레프탈산, 나프탈렌디카복실산, 1,4-사이클로헥산디카복실산, 이소프탈산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 주요 이산의 잔기를 포함하는 이산 성분; 및 (ii) 디올 성분 100몰%를 기준으로 80몰% 이상의 양으로 2 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 주요 디올의 잔기를 포함하는 디올 성분을 포함하는 기재 코폴리에스테르 50 내지 80중량%, 및

(b) (i) 프탈산, 아디프산, 트리멜리트산, 벤조산, 아젤라산, 테레프탈산, 이소프탈산, 부티르산, 글루타르산, 시트르산 및 인산으로 이루어진 군으로부터 선택된 산 잔기와 (ii) 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 지방족, 지환족 및 방향족 알콜로 이루어진 군으로부터 선택된 알콜 잔기의 에스테르를 포함하는 가소제 20 내지 50중량%를 포함하되, 상기 가소제가 9.5 내지 13.0$cal^{0.5}cm^{-1.5}$ 범위의 용해도 파라미터를 갖는, 폴리에스테르 조성물을 포함하고,

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어지는 필름 또는 시트.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

기재 코폴리에스테르의 (i) 이산 성분이 이산 성분 100몰%를 기준으로 20몰% 이하의 양으로 4 내지 40개의 탄소 원자를 함유하는 개질 이산의 잔기를 추가로 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

개질 이산이 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 세바스산, 아젤라산, 다이머산 및 설포이소프탈산으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 주요 디올이 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 필름 또는 시트.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

주요 디올이 10 내지 40몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 60 내지 90몰%의 에틸렌 글리콜을 포함하고, 디올 성분이 20몰% 이하의 양으로 1,3-프로판디올, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올, 1,3-사이클로헥산디메탄올 및 폴리알킬렌 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 개질 디올의 잔기를 추가로 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

유리 전이 온도가 0℃ 미만이고 융점이 140℃ 초과인 필름 또는 시트.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가소화된 폴리에스테르 조성물로부터의 가요성 필름 또는 시트의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 칼렌더링을 통해서와 같이 유도된 결정화를 수행하는 상기 필름 또는 시트의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리(염화비닐)(PVC)과 같은 특정한 중합체성 물질, 및 셀룰로즈 아세테이트, 셀룰로즈 아세테이트 프로피오네이트 및 셀룰로즈 아세테이트 부티레이트와 같은 셀룰로즈 에스테르는 성형되거나 압출된 물체로 가공되기 위해 가소화되어야만 한다. 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리올레핀과 같은 대부분의 기타 열가소성 수지는 전형적으로 용융 상태에서 가공되어 강성의 성형되거나 압출된 물체를 형성하는 경우에 가소제를 포함하지 않는다. 그러나, 폴리에스테르 조성물에서의 가소제의 사용은 다양한 용도를 위해 개시되어 있다.

[0003] 맥코넬(McConnell) 등의 미국 특허 제 4,450,250 호에는 선택된 가소제 1 내지 35중량%를 포함하는, 80 내지 230℃ 범위의 융점을 갖는 비결정성 또는 결정성 폴리에스테르에 기초하는 접착제 조성물이 기술되어 있다.

[0004] 페트케(Petke) 등의 미국 특허 제 4,340,526 호에는 벤조에이트 또는 프탈레이트 가소제 10 내지 35중량%를 포함하는, 특정한 테레프탈레이트 및 1,4-사이클로헥산디카복실레이트 폴리에스테르에 기초하는 고온 용융 접착제 조성물이 기술되어 있다. 고온 용융 접착제로서 이들을 용이하게 사용하기 위해서 가소제는 폴리에스테르의 용융 점도가 저하되도록 존재한다.

[0005] 기요미(Kiyomi) 등의 일본 특허 제 02 986197 호에는 폴리에스테르 100부당 몇몇 유형의 가소제 1 내지 40부, 즉 전체 조성물중의 가소제 28중량% 이하를 사용하여 가소화된 폴리에스테르에 기초하는 것으로 압출된 평면 필름 또는 관형 필름이 기술되어 있다. 많은 인용된 가소제는 지방족 화합물의 특성이 있다. 필름은 수축 필름으로서 사용된다.

[0006] 브링크(Brink) 등의 미국 특허 제 5,624,987 호에는 80몰% 이상의 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM)을 포함하는 폴리(1,4-사이클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트)(PCT) 코폴리에스테르와 하나 이상의 폴리알킬렌 에테르 0.5 내지 25중량%의 블렌드를 포함하는 폴리에스테르 조성물이 기술되어 있다. 이들 에테르는 폴리에스테르의 유리 전이 온도(Tg)를 감소시키고, 결정화의 속도를 증가시키고, 저 성형 온도를 사용할 수 있도록 한다.

[0007] 쉬(Shih)의 미국 특허 제 5,824,398 호에는 40 내지 150℃ 범위의 Tg를 갖고 8 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 80몰% 이상의 방향족 디카복실산 및 10몰% 이상의 CHDM을 포함하는 폴리에스테르 90 내지 99중량%, 및 5 내지 35개의 탄소 원자를 갖는 모노글리세라이드 1 내지 10중량%을 포함하는 열 수축성 필름 또는 시트가 기술되어 있다. 모노글리세라이드는 블렌드의 Tg를 저하시킨다.

[0008] 메몬(Memon)의 미국 특허 제 4,391,938 호에는 폴리에스테르의 결정화 속도를 향상시키고, 성형된 부품의 표면 외관을 향상시키기 위해 첨가제 1 내지 10중량%를 포함하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 조성물이 기술되어 있다. 첨가제로는 특정한 가소제, 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT)와 같은 신속한 결정화 폴리에스테르, 유리 섬유 및 활석을 들 수 있으며, 이들은 PET중의 핵형성제로서 작용할 수 있다.

[0009] 익명의 문헌[Research Disclosure 23314, September 1983]에는 필름 또는 시트를 제조하는데 사용되는 개선된 기체 차단 특성을 갖는 폴리에스테르 조성물이 기술되어 있다. 폴리에스테르는 테레프탈산과 같은 방향족 디카복실산 및 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 글리콜을 포함하는 호모폴리에스테르 또는 코폴리에스테르 80 내지 99중량%, 및 벤조산 에스테르 또는 프탈산 에스테르 1 내지 20중량%를 포함한다.

[0010] 굿데일(Gooddale) 등의 영국 특허 제 815,991 호에는 산화칼슘 에스테르 교환 촉매를 사용하여 글리콜 및 부틸 벤조에이트로부터 디벤조에이트 에스테르를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 이러한 에스테르는 PVC 수지용 가소제로 보고되어 있다.

[0011] 시어스(Sears)의 미국 특허 제 3,186,961 호에는 광범위한 가소제를 사용하여 가소화된 폴리카보네이트 수지가 기술되어 있다. 용융 블렌드는 목적하는 특성을 달성하기 위해 급냉되어야 한다. 가소제가 존재하면 폴리카보네이트의 결정화의 속도가 증가된다.

[0012] 지거(Jaeger)의 미국 특허 제 2,044,612 호에는 셀룰오즈 에스테르, 페놀/포름알데하이드 수지, 우레아 수지 등

과 같은 몇몇 중합체성 물질을 위한 가소제가 기술되어 있다.

[0013] 스태미카본(Stamicarbon N.V.)에게 양도된 영국 특허 제 1,323,478 호(1973)에는 PVC 및 폴리(비닐 아세테이트) 조성물에 사용되는 디벤조에이트 가소제의 제조 방법이 기술되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 필름 또는 시트의 제조에서, 칼렌더링 및 압출과 같은 공정은 매우 다양한 플라스틱으로부터 필름 또는 시트를 제조하는데 사용된다. 특히, 칼렌더링은 가소화된 강성 PVC 조성물과 같은 플라스틱으로부터 필름 또는 시트를 제조하는데 사용된다. 보다 적은 규모로, 열가소성 고무, 특정한 폴리우레탄, 활석-충전된 폴리프로필렌, 아크릴로니트릴/부탄디엔/스티렌 삼원중합체(ABS 수지) 및 염화된 폴리에틸렌과 같은 기타 열가소성 중합체가 칼렌더링 방법에 의해 종종 가공된다. 플린(Flynn) 등의 미국 특허 제 6,068,910 호에는 용융 상태로부터의 결정화 반감기가 5분 이상인 특정한 폴리에스테르를 칼렌더링하여 필름 또는 시트를 제공할 수 있음이 기술되어 있다. 상기 특허는 용융 중합체가 칼렌더 롤에 접착되지 않도록 하기 위해 가공 보조제의 필요성을 인식하고 있지만, 높은 농도의 가소제는 사용되지 않는다.

과제의 해결 수단

[0015] 발명의 요약

[0016] 약 23℃ 미만의 유리 전이 온도 및 약 120℃ 초과의 융점을 갖는 필름 또는 시트의 제조 방법으로서, (a) (i) 약 220℃ 미만의 융점을 갖고, 기재 코폴리에스테르가 최대 결정화 속도를 갖는 온도에서 2,000분 동안 어닐링한 후에 약 1% 초과의 결정도를 나타내는 기재 코폴리에스테르 약 50 내지 약 95중량%, 및 (ii) 기재 코폴리에스테르와 함께 사용하기에 적합한 가소제 약 5 내지 약 50중량%를 포함하는 폴리에스테르 조성물을 제조하는 단계, (b) 폴리에스테르 조성물을 필름 또는 시트로 성형하는 단계, 및 (c) 단계 (b) 동안 또는 단계 (b) 이후에 결정화를 유도하는 단계를 포함한다.

[0017] 다른 실시태양에서, 필름 또는 시트는 약 23℃ 미만의 유리 전이 온도 및 약 120℃ 초과의 융점을 가지며, (a) 약 220℃ 미만의 융점을 갖고, 기재 코폴리에스테르가 최대 결정화 속도를 갖는 온도에서 2,000분 동안 어닐링한 후에 약 1% 초과의 결정도를 나타내는 기재 코폴리에스테르 약 50 내지 약 95중량%, 및 (b) 기재 코폴리에스테르와 함께 사용하기에 적합한 가소제 약 5 내지 약 50중량%를 포함하

[0018] 는 폴리에스테르 조성물을 포함한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 의해 실온에서 연질이고 가요성인 필름이 수득된다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 비교예 1 내지 비교예 4의 동적 기계 분석(DMTA) 곡선이다.

도 2는 실시예 5 내지 실시예 8의 DMTA 곡선이다.

도 3은 실시예 9 내지 실시예 12의 DMTA 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은 가소화된 폴리에스테르 조성물로부터 필름 또는 시트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 놀랍게도, 약 23℃ 미만, 바람직하게는 0℃ 미만의 유리 전이 온도(Tg) 및 약 120℃ 초과, 바람직하게는 140℃ 초과의 결정 융점(Tm)을 갖는 성형된 필름 또는 시트는 연질이고 가요성이다. 상기 필름 또는 시트를 수득하기 위해, 가소화된 폴리에스테르 조성물은 필름 또는 시트가 성형되는 동안 또는 그 이후에 유도된 결정화를 수행한다. 더욱 상세하게는, 본 발명의 필름 또는 시트를 제조하는 방법은 (a) 기재 코폴리에스테르 및 가소제를 포함하는 폴리에스테르 조성물을 제조하는 단계, (b) 폴리에스테르 조성물을 필름 또는 시트로 성형하는 단계, 및 단계 (b) 동안 또는 단계 (b) 이후에 결정화를 유도하는 단계를 포함한다.

[0022] 폴리에스테르 조성물은 기재 코폴리에스테르 약 50 내지 약 95중량%, 바람직하게는 약 50 내지 약 80중량%, 더욱 바람직하게는 약 60 내지 약 75중량%, 및 기재 코폴리에스테르와 함께 사용하기에 적합한 가소제 또는 가소제의 조합 약 5 내지 약 50중량%, 바람직하게는 약 20 내지 약 50중량%, 더욱 바람직하게는 약 25 내지 약 40중량%를 포함한다. 기재 코폴리에스테르는 약 220℃ 미만의 융점을 갖고, 기재 코폴리에스테르가 최대 결정화 속도를 갖는 온도에서 2,000분 동안 어닐링한 후에 약 1% 초과의 결정도를 나타낸다.

[0023] 폴리에스테르 조성물의 기재 코폴리에스테르는 바람직하게는 (i) 테레프탈산, 나프탈렌디카복실산, 1,4-사이클로헥산디카복실산, 이소프탈산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 약 80몰% 이상의 주요 이산의 잔기를 포함하는 이산 성분, (ii) 2 내지 약 10개의 탄소 원자를 함유하는 약 80몰% 이상의 하나 이상의 주요 디올의 잔기를 포함하는 디올 성분을 포함한다. 이산 성분은 100몰%를 기준으로 하고, 디올 성분도 100몰%를 기준으로 한다.

[0024] 나프탈렌디카복실산의 임의의 다양한 이성질체 또는 이성질체의 혼합물이 사용될 수 있지만, 1,4-, 1,5-, 2,6- 및 2,7-이성질체가 바람직하다. 또한, 1,4-사이클로헥산디카복실산의 시스형, 트랜스형 또는 시스/트랜스 이성질체 혼합물이 사용될 수 있다. 이산 성분은 약 4 내지 약 40개의 탄소 원자를 함유하는 약 20몰% 이하의 개질 이산, 바람직하게는 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 세바스산, 아젤라산, 다이머산, 설포이소프탈산 또는 이들의 혼합물로 개질시킬 수 있다.

[0025] 기재 코폴리에스테르의 디올 성분의 경우, 바람직한 주요 디올로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 더욱 바람직하게는, 주요 디올은 약 10 내지 100몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM) 및 0 내지 약 90몰%의 에틸렌 글리콜의 잔기를 포함한다. 더욱 더 바람직하게는, 주요 디올은 약 10 내지 약 40몰%의 CHDM 및 약 60 내지 90몰%의 에틸렌 글리콜의 잔기를 포함한다. 디올 잔기 성분은 20몰% 이하의 기타 디올로 개질될 수도 있다. 적합한 개질 디올로는 1,3-프로판디올, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올, 1,3-CHDM 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리테트라메틸렌 글리콜과 같은 소량의 폴리알킬렌 글리콜도 필요한 경우에 사용될 수 있다. CHDM 잔기는 이성질체의 시스형, 트랜스형 또는 시스/트랜스 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0026] 종종, 기재 코폴리에스테르의 용융 점도 및 용융 강도는 칼렌더링 장비에서 적절히 가공하기에는 불충분하다. 이러한 경우에, 용융 강도 증강제를 사용하여 이들의 초기 제조 동안 또는 후속적인 블렌딩 또는 공급 과정 동안에 소량(약 0.1 내지 약 2.0몰%)의 분지제를 코폴리에스테르에 첨가한 후에 칼렌더링 장비에 도달하도록 하는 방법이 바람직하다. 적합한 분지제로는 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 트리메틸올 프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 시트르산, 타르타르산 및 3-하이드록시글루타르산과 같은 다작용성 산 또는 알콜을 들 수 있다. 이들 분지제는 코폴리에스테르에 직접 첨가될 수 있거나, 미국 특허 제 5,654,347 호 및 미국 특허 제 5,696,176 호에 기술된 바와 같이 농축물의 형태로 코폴리에스테르와 블렌딩될 수 있다. 또한, 미국 특허 제 5,399,595 호에 기술된 바와 같이 설포이소프탈산과 같은 시약을 사용하여 폴리에스테르의 용융 강도를 바람직한 수준까지 증가시킬 수 있다.

[0027] 본 발명에 사용된 코폴리에스테르는 당해 기술분야에 널리 공지된 용융상 기법에 의해 용이하게 제조된다. 또한, 몇몇 코폴리에스테르는 당해 기술분야에서도 널리 공지된 용융상 및 고상 중축합 과정의 조합에 의해 제조될 수 있다. 유용한 폴리에스테르의 고유 점도(IV)는 일반적으로 약 0.4 내지 약 1.5dL/g, 바람직하게는 약 0.6 내지 약 1.2dL/g의 범위일 수 있다. IV 측정은 일반적으로 페놀 60중량% 및 1,1,2,2-테트라클로로에탄 40중량%로 구성된 용매 100㎖중의 중합체 0.50g을 사용하여 25℃에서 제조된다.

[0028] 본 발명에서 사용되는 가소제는 코폴리에스테르와 함께 사용되는 것이 적합하다. 가소제가 존재하면 폴리에스테르의 가공 온도를 저하시키고, 롤에 접착하는 것을 방지하고, 폴리에스테르의 예비 건조 과정을 제거하며, 양호한 기계 특성을 갖는 탄성중합체 물질을 제조하는데 매우 유리하다. 가소제 함량의 바람직한 범위는 기재 폴리에스테르 및 가소제의 특성에 좌우될 것이다. 특히, 널리 공지된 폭스(Fox) 수학식(문헌[T.G. Fox, Bull. Am. Phy. Soc., 1, 123 (1956)])에 의해 예측되는 바와 같이, 기재 코폴리에스테르 및/또는 가소제의 Tg가 낮을수록, 23℃ 미만의 Tg를 갖는 필름 또는 시트를 제조하는 폴리에스테르 조성물을 수득하는데 필요한 가소제의 양이 적어진다. 비교예 1 내지 비교예 4 및 실시예 5 내지 실시예 13에 기술된 폴리에스테르 조성물의 경우, 가소제 함량의 바람직한 범위는 약 20 내지 50중량%, 더욱 바람직하게는 약 25 내지 40중량%이다.

[0029] 바람직한 가소제는 폴리에스테르의 필름을 용해시켜 약 160℃ 미만의 온도에서 투명한 용액을 제조한다. 가소제의 이러한 특성은 용해도로서 지칭된다. 가소제가 적절한 용해도를 갖는지의 여부를 측정하는 방법은 다음과

같다. 시험에 요구되는 물질로는 5밀(0.127㎜) 두께의 표준 기준 필름, 소형 바이알, 가열 차단기 또는 오븐 및 가소제를 들 수 있다. 하기 단계를 수행한다:

[0030] 1. 바이알에 바이알의 넓이 및 1/2인치 길이의 필름 한 조각을 넣는다.

[0031] 2. 필름이 완전히 피복될 때까지 바이알에 가소제를 첨가한다.

[0032] 3. 1시간 후에 필름 및 가소제가 든 바이알을 선반에 놓아 관측하고, 4시간 후에 다시 관측한다. 필름의 외관 및 액체에 주목한다.

[0033] 4. 주위에서 관측한 후, 바이알을 가열판에 넣고, 1시간 동안 온도가 75℃로 일정하게 유지되도록 하고, 필름의 외관 및 액체를 관측한다.

[0034] 5. 75℃, 100℃, 140℃, 150℃ 및 160℃ 각각의 온도에서 단계 4를 반복한다.

[0035] 이들의 용해도에 대해 시험된 몇몇 가소제의 결과는 하기 표 1-a 내지 표 1-d에 나열되어 있다. 상기 온도에 대해 4이상의 값은 이 가소제가 본 발명에 사용될 수 있는 재료임을 나타낸다.

[0036] [표 1-a]

온도(℃)	23	75	100	140	150	160
아디프산 유도체						
디카프릴 아디페이트	1	1	1	1	2	2
디-(2-에틸헥실 아디페이트)	1	1	1	1	2	2
디-(n-헵틸, n-노닐)아디페이트	1	1	1	1	2	2
디이소부틸 아디페이트	1	3	3	3	3	4
디이소데실 아디페이트	1	1	1	1	1	1
디노닐 아디페이트	1	1	1	1	1	2
디-(트리데실)아디페이트	1	1	1	1	1	1
아젤라산 유도체						
디-(2-에틸헥실 아젤레이트)	1	1	1	1	2	2
디이소데실 아젤레이트	1	1	1	1	1	1
디이소옥틸 아젤레이트	1	1	1	1	2	2
디메틸 아젤레이트	3	4	4	4	4	6
디-n-헥실 아젤레이트	1	1	2	2	3	3
벤조산 유도체						
디에틸렌 글리콜 디벤조에이트	4	4	4	6	6	6
디프로필렌 글리콜 디벤조에이트	3	3	4	4	4	6
프로필렌 글리콜 디벤조에이트	1	3	4	6	6	6
폴리에틸렌 글리콜 200 디벤조에이트	4	4	4	4	6	6
네오펜틸 글리콜 디벤조에이트	0	3	3	3	4	6
시트르산 유도체						
아세틸 트리-n-부틸 시트레이트	1	1	1	2	3	3
아세틸 트리에틸 시트레이트	1	2	2	2	3	3
트리-n-부틸 시트레이트	1	2	3	3	3	3
트리에틸 시트레이트	3	3	3	3	3	3
다이머산 유도체						
비스-(2-하이드록시에틸 다이머레이트)	1	1	1	1	2	3
에폭시 유도체						
에폭시화 아마인유	1	2	2	2	3	3
에폭시화 대두유	1	1	1	1	1	2

[0037]

[0038] [표 1-b]

2-에틸헥실 에폭시탈레이트	1	1	1	1	3	3
푸마르산 유도체						
디부틸 푸마레이트	2	2	3	3	3	3
글리세롤 유도체						
글리세롤 트리벤조에이트	0	0	6	6	6	6
글리세롤 트리아세테이트	2	3	3	3	3	4
글리세롤 디아세테이트 모노라우레이트	1	2	2	2	2	4
이소부티레이트 유도체						
2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 디이소부티레이트	1	1	1	1	3	3
텍사놀 디이소부티레이트	1	2	2	2	2	4
이소프탈산 유도체						
디메틸 이소프탈레이트	0	5	5	6	6	6
디페닐 이소프탈레이트	0	0	0	0	0	0
디-n-부틸프탈레이트	2	3	3	3	3	3
라우르산 유도체						
메틸 라우레이트	1	2	3	3	3	3
리놀레산 유도체						
메틸 리놀리에이트, 75%	1	1	2	3	3	3
말레산 유도체						
디-(2-에틸헥실)말리에이트	1	1	2	3	3	3
디-n-부틸 말리에이트	2	3	3	3	3	3
멜리테이트						
트리카프릴 트리멜리테이트	1	1	1	1	1	1
트리이소데실 트리멜리테이트	1	1	1	1	1	1
트리-(n-옥틸, n-데실)트리멜리테이트	1	1	1	1	1	1
트리이소닐 트리멜리테이트	1	1	1	1	1	1
미리스트산 유도체						
이소프로필 미리스테이트	1	1	1	2	3	3
올레산 유도체						
부틸 올리에이트	1	1	1	2	3	3
글리세롤 모노올리에이트	0	1	1	1	3	3
글리세롤 트리올리에이트	1	1	1	1	2	2
메틸 올리에이트	1	1	2	2	3	3
n-프로필 올리에이트	1	1	1	2	3	3

[0039]

[0040] [표 1-c]

테트라하이드로푸르푸릴 올리에이트	1	1	1	2	3	3
팔미트산 유도체						
이소프로필 팔미테이트	1	1	1	1	2	3
메틸 팔미테이트	0	1	1	2	3	3
파라핀 유도체						
클로로파라핀, 41% Cl	1	1	2	2	2	3
클로로파라핀, 50% Cl	1	2	3	3	3	3
클로로파라핀, 60% Cl	1	5	6	6	6	6
클로로파라핀, 70% Cl	0	0	0	0	0	0
인산 유도체						
2-에틸헥실 디페닐 포스페이트	2	3	3	3	4	4
이소데실 디페닐 포스페이트	1	2	3	3	3	3
t-부틸페닐 디페닐 포스페이트	1	3	3	4	6	6
트리-부톡시에틸 포스페이트	1	2	3	4	4	4
트리부틸 포스페이트	2	3	3	3	3	3
트리크레실 포스페이트	1	3	3	4	6	6
트리페닐 포스페이트	0	4	4	6	6	6
프탈산 유도체						
부틸 벤질 프탈레이트	2	3	3	6	6	6
텍사놀 벤질 프탈레이트	2	2	2	2	2	4
부틸 옥틸 프탈레이트	1	1	2	2	3	3
디카프릴 프탈레이트	1	1	1	1	2	2
디사이클로헥실 프탈레이트	0	1	2	2	4	5
디-(2-에틸헥실)프탈레이트	1	1	1	2	3	3
디에틸 프탈레이트	4	4	4	6	6	6
디헥실 프탈레이트	1	2	3	3	3	3
디이소부틸 프탈레이트	1	3	3	3	3	5
디이소데실 프탈레이트	1	1	1	1	2	2
디이소헵틸 프탈레이트	1	1	2	3	3	3
디이소노닐 프탈레이트	1	1	1	1	2	3
디이소옥틸 프탈레이트	1	1	2	2	3	3
디메틸 프탈레이트	1	5	6	6	6	6
디트리데실 프탈레이트	1	1	1	1	2	3
디운데실 프탈레이트	1	1	1	2	2	2

[0041]

[0042] [표 1-d]

리시놀레산 유도체						
부틸 리시놀리에이트	1	1	2	3	3	3
글리세롤 트리(아세틸) 리시놀리에이트	1	1	1	2	1	1
메틸 아세틸 리시놀리에이트	1	1	2	3	3	3
메틸 리시놀리에이트	1	2	3	3	3	4
n-부틸 아세틸 리시놀리에이트	1	1	1	2	3	3
프로필렌 글리콜 리시놀리에이트	1	1	3	3	4	4
세바스산 유도체						
디부틸 세바세이트	1	2	3	3	3	3
디-(2-에틸헥실)세바세이트	1	1	1	2	2	3
디메틸 세바세이트	0	4	4	6	6	6
스테아르산 유도체						
에틸렌 글리콜 모노스테아레이트	0	1	2	3	3	3
글리세롤 모노스테아레이트	0	0	1	2	2	2
이소프로필 이소스테아레이트	3	3	3	6	6	6
메틸 스테아레이트	0	1	2	2	2	3
n-부틸 스테아레이트	1	1	2	3	3	3
프로필렌 글리콜 모노스테아레이트	0	1	1	2	2	3
숙신산 유도체						
디에틸 숙시네이트	3	3	4	5	6	6
설폰산 유도체						
N-에틸 o,p-톨루엔설폰아미드	2	5	6	6	6	6
o,p-톨루엔설폰아미드	0	0	0	6	6	6

약어 풀이:
0: 이 온도에서 가소제는 고체이다.
1: 가소제는 액체이지만, 여전히 필름에 어떠한 것도 발생하지 않는다.
2: 필름이 흐려지기 시작한다.
3: 필름이 팽창한다.
4: 필름이 분해되면서 변하기 시작하고/하거나 액체는 흐려진다.
5: 더 이상 필름은 없으며, 액체는 흐려진다.
6: 액체가 투명하다.

[0043]

[0044] 상기에서와 유사한 시험은 문헌["The Technology of Plasticizers", by J. Kern Sears and Joseph R. Darby, published by Society of Plastic Engineers/Wiley and Sons, New York, 1982, pp 136-137]에서 참조할 수 있다. 이 시험에서 미량의 중합체를 가열된 현미경 단상의 한 방울의 가소제에 넣는다. 중합체가 사라지면, 이는 용해된 것이다.

[0045] 폴리에스테르를 용해시키는데 가장 효과적인 가소제는 표 1-a 내지 표 1-d에서 4 초과의 용해도를 갖고, 이들의 용해도 파라미터에 따라 분류될 수도 있다. 가소제의 용해도 파라미터 또는 응집 에너지 밀도의 제곱근은 본원에서 참고로 인용되는 문헌[Coleman et al., *Polymer* **31**, 1187(1990)]에 기술된 방법에 의해 계산할 수 있다. 가장 바람직한 가소제는 약 9.5 내지 약 $13.0 cal^{0.5} cm^{-1.5}$ 범위의 용해도 파라미터(δ)를 갖는다. 표 2는 이 범위내의 용해도 파라미터를 갖는 가소제가 폴리에스테르를 용해시키지만, 이 범위 밖의 용해도 파라미터를 갖는 이들 가소제는 훨씬 덜 효과적임을 나타낸다. 일반적으로 고분자량 가소제가 칼렌더링 공정 동안 가소제의 발연 및 손실을 방지하는데 바람직하다.

[0046] [표 2]

가소제	δ (cal$^{0.5}$ cm$^{-1.5}$)	표 1-a 내지 표 1-d 로부터의 160℃에서의 용해도
글리세롤 디아세테이트 모노라우레이트	8.1	4
텍사놀 디이소부티레이트	8.4	4
디-2-에틸헥실아디페이트	8.5	2
트리옥틸트리멜리테이트	8.8	1
디-2-에틸헥실프탈레이트	8.9	2
텍사놀 벤질 프탈레이트	9.5	4
네오펜틸 글리콜 디벤조에이트	9.8	6
디프로필렌 글리콜 디벤조에이트	10.0	6
부틸 벤질 프탈레이트	10.1	6
프로필렌 글리콜 디벤조에이트	10.3	6
디에틸렌 글리콜 디벤조에이트	10.3	6
글리세롤 트리벤조에이트	10.6	6

[0047]

[0048] 본 발명에 사용하기에 적합한 특정 가소제로는 프탈산, 아디프산, 트리멜리트산, 벤조산, 아젤라산, 테레프탈산, 이소프탈산, 부티르산, 글루타르산, 시트르산 및 인산으로부터 선택된 산 잔기에 기초하는 에스테르를 들 수 있다. 알콜 잔기는 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 함유하는 지방족, 지환족 또는 방향족 알콜로부터 선택된다. 적합한 알콜 잔기로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 스테아릴 알콜, 라우릴 알콜, 페놀, 벤질 알콜, 에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, CHDM 및 디에틸렌 글리콜에 기초하는 것을 들 수 있다.

[0049] 본 발명의 단계 (b) 및 단계 (c)에서, 폴리에스테르 조성물은 필름 또는 시트로 각각 성형되며, 결정화가 유도된다. 결정화의 유도는 필름 또는 시트를 성형하는 동안 또는 그 이후에 수행될 수 있다. 하나의 바람직한 실시태양에서, 필름 또는 시트의 성형은 용융 압출 또는 주형 압출에 의해 수행되고, 결정화의 유도는 연신에 의한 성형 이후에 수행된다. 다른 바람직한 실시태양에서, 필름 또는 시트의 성형은 용융 압출 또는 주형 압출에 의해 수행되고, 결정화의 유도는 필름의 유리 전이 온도 초과 및 기재 코폴리에스테르의 융점 미만의 온도에서의 어닐링에 의한 성형 이후에 수행된다. 또 다른 바람직한 실시태양에서, 필름 또는 시트의 성형 및 결정화의 유도는 칼렌더링 또는 취입 필름 압출에 의해 단계 (b) 동안에 함께 수행된다.

[0050] 본 발명의 가장 바람직한 실시태양은,

[0051] (a) (i) 약 220℃ 미만의 융점 및 약 60℃ 초과의 유리 전이 온도를 갖고, 기재 코폴리에스테르가 최대 결정화 속도를 갖는 온도에서 2,000분 동안 어닐링한 후에 약 1% 초과의 결정도를 나타내는 기재 코폴리에스테르 약 50 내지 약 80중량%, 및 (ii) 기재 코폴리에스테르와 함께 사용하기에 적합한 가소제 약 20 내지 약 50중량%, 바람직하게는 약 25 내지 약 50중량%를 포함하는 폴리에스테르 조성물을 제조하는 단계,

[0052] (b) 폴리에스테르 조성물을 필름 또는 시트로 성형하는 단계, 및

[0053] (c) 단계 (b) 동안 또는 단계 (b) 이후에 결정화를 유도하는 단계

[0054] 를 포함하는 필름 또는 시트의 제조 방법으로서, 이때 단계 (c) 이후에 필름 또는 시트가 약 23℃ 미만의 유리 전이 온도 및 약 140℃ 초과의 융점을 갖는다. 상기 방법에서, 기재 폴리에스테르는, 바람직하게는 이산 성분 100몰%를 기준으로 80몰% 이상의 양으로 테레프탈산, 나프탈렌디카복실산, 1,4-사이클로헥산디카복실산, 이소프탈산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 주요 이산의 잔기를 포함하는 이산 성분, 및 디올 성분 100몰%를 기준으로 약 10 내지 약 40몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 약 60 내지 약 90몰%의 에틸렌 글리콜의 잔기를 포함하는 디올 성분을 포함한다. 가소제는 바람직하게는 네오펜틸 글리콜 디벤조에이트, 디에틸렌 글리콜 디벤조에이트, 부틸 벤질 프탈레이트 및 텍사놀 벤질 프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0055] 본 발명의 다른 실시태양에서, 필름 또는 시트는 약 23℃ 미만, 바람직하게는 약 0℃ 미만의 유리 전이 온도, 및 약 120℃ 초과, 바람직하게는 약 140℃ 초과의 융점을 갖고; (a) 약 220℃ 미만의 융점을 갖고, 기재 코폴리에스테르가 최대 결정화 속도를 갖는 온도에서 2,000분 동안 어닐링한 후에 약 1% 초과의 결정도를 나타내는 기재 코폴리에스테르 약 50 내지 약 95중량%, 및 (b) 기재 코폴리에스테르와 함께 사용하기에 적합한 가소제 약 5 내지 약 50중량%를 포함하는 폴리에스테르 조성물을 포함한다.

[0056] 바람직하게는, 기재 코폴리에스테르는 이산 성분 100몰%를 기준으로 약 80몰% 이상의 양으로 테레프탈산, 나프탈렌디카복실산, 1,4-사이클로헥산디카복실산, 이소프탈산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 주요 이산의 잔기를 포함하는 이산 성분, 및 디올 성분 100몰%를 기준으로 약 80몰% 이상의 양으로 2 내지 약 10개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 주요 디올의 잔기를 포함하는 디올 성분을 포함한다.

[0057] 바람직하게는, 필름 또는 시트에 제공되는 가소제는 약 20 내지 약 50중량%의 양으로 존재한다. 가소제는 바람직하게는 160℃ 미만의 온도에서 기재 코폴리에스테르의 5밀 두께의 필름을 용해시켜 투명한 용액을 제조하는 것으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 가소제는 약 9.5 내지 약 $13.0 cal^{0.5} cm^{-1.5}$ 범위의 용해도 파라미터를 갖는 것으로부터 선택된다.

[0058] 더욱 바람직하게는, 기재 코폴리에스테르는 이산 성분 100몰%를 기준으로 약 80몰% 이상의 양으로 테레프탈산, 나프탈렌디카복실산, 1,4-사이클로헥산디카복실산, 이소프탈산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 주요 이산의 잔기를 포함하는 이산 성분, 및 디올 성분 100몰%를 기준으로 약 10 내지 약 40몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 약 60 내지 약 90몰%의 에틸렌 글리콜의 잔기를 포함하는 디올 성분을 포함한다. 가소제는 네오펜틸 글리콜 디벤조에이트, 디에틸렌 글리콜 디벤조에이트, 부틸 벤질 프탈레이트 및 텍사놀 벤질 프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0059] 본 발명은 이들의 바람직한 실시태양인 하기 실시예에 의해 보다 상세하게 예시될 수 있고, 특별히 달리 언급되지 않는 한 이들 실시예는 예시를 목적으로만 포함된 것으로 본 발명의 범주를 한정하기 위함이 아닌 것으로 이해되어야 한다.

[0060] [실시예]

[0061] 비교예 1 내지 비교예 4 및 실시예 5 내지 실시예 8

[0062] 100몰%의 테레프탈산의 산 성분, 및 31몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 69몰%의 에틸렌 글리콜의 글리콜 성분을 포함하고, 0.76dL/g의 IV, 40,400g/몰의 중량 평균 분자량 및 약 78℃의 Tg를 갖는 폴리에스테르를, 65℃에서 12시간 동안 탈습된 건조기에서 예비 건조시키고, 30-mm 워너-플레이더러(Werner-Pfleiderer) 40:1 L/D 공-회전 이축 압출기를 사용하여 표 3에 나열된 바와 같은 다양한 가소제와 배합하였다. 이어, 추가의 건조 없이, 압출된 조성물을 152㎜ 필름 다이가 장착된 25.4㎜ 킬리온(Killion) 압출기를 사용하여 0.254㎜의 두께를 갖는 필름으로 성형하였다. 후속적으로, 필름을 진공 오븐에서 100℃에서 90분 동안 어닐링하였다. 어닐링 공정 이전(비교예 1 내지 비교예 4) 및 이후(실시예 5 내지 실시예 8)에서의 Tg, Tm 및 중량 평균 분자량을 비롯한 필름의 특성을 표 3에 요약하였다. 비교예 1 내지 비교예 4는 20℃/분의 가열 속도로 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정된 바와 같이 23℃ 미만의 Tg를 나타낸다. 비교예 1 내지 비교예 4는 Tm을 나타내지 않는다. 어닐링된 조성물인 실시예 5 내지 실시예 8은 140℃ 내지 170℃의 Tm 뿐만 아니라 23℃ 미만의 Tg를 나타낸다.

[0063] 비교예 1 내지 비교예 4의 동적 기계 열 분석(DMTA) 곡선은 도 1에 나타낸다. 모든 DMTA 실험은 16Hz의 작동 주파수 및 10℃/분의 가열 속도에서 수행하였다. Tg의 개시점 미만에서, 조성물은 강성 물질임을 나타내는 높은 모듈러스를 갖는다. 유리에서 고무로의 전이 동안, 모듈러스는 급격히 떨어진다. DMTA 곡선의 이 영역은 물질의 질감 및 촉감 때문에 일반적으로 가죽 영역(leathery region)으로 지칭된다. 유리 전이 영역의 말기에서, DMTA 곡선은 50℃와 80℃ 사이에 이르는 짧은 평탄역을 나타내며, 이어서 점성 유동으로 인해 모듈러스가 떨어진다. 이 평탄역은 조성물이 연질이고, 가요성이며, 고무와 같이 되는 온도 구역을 정의한다. 따라서, 비교예 1 내지 비교예 4의 유용성은 짧은 고무 평탄역에 의해 정의된 Tg 초과 온도의 좁은 범위로 엄격하게 제한된다.

[0064] 실시예 5 내지 실시예 8의 DMTA 곡선은 도 2에 나타나 있다. Tg의 개시점 미만에서, 조성물은 어닐링되지 않은 시료와 비슷한 모듈러스를 갖는다. 어닐링된 시료에서의 유리에서 고무로의 전이는, 비어닐링된 시료보다 넓은 범위에 걸쳐 발생한다. 유리 전이 영역의 말기에서, DMTA 곡선은 비어닐링된 시료의 고무 평탄역의 말기를 약 70℃ 넘어서 바람직하게는 약 150℃까지 연장된 평탄역을 나타낸다. 결과적으로, 실시예 5 내지 실시예 8의 유용성은 비교예 1 내지 비교예 4에 대한 것보다 훨씬 더 확장된다. 이들은 완전히 예상밖의 결과이다.

[0065] [표 3]

	비교예				실시예			
	1	2	3	4	5	6	7	8
기재 코폴리에스테르(중량%)	70	70	70	70	70	70	70	70
네오펜틸 글리콜 디벤조에이트(중량%)	30				30			
디에틸렌 글리콜 디벤조에이트(중량%)		30				30		
부틸 벤질 프탈레이트(중량%)			30				30	
텍사놀 벤질 프탈레이트(중량%)				30				30
DSC에 의한 Tg(℃)	16	-3	5	18	14	-23	-24	16
DSC에 의한 Tm(℃)	-	-	-	-	155	145	150	155
GPC에 의한 중량 평균 분자량(g/몰)	39,000	39,400	39,000	38,000	39,000	38,600	38,500	39,800

[0066]

[0067] 실시예 9

[0068] 표 4에 요약된 데이터와 함께, 실시예 9의 폴리에스테르 조성물은 비교예 1과 동일하게 제조되었다. 이 실시예는, 후속적으로 23℃에서 3×3 이축 연신에 노출된 압출 필름이 결정화에 미치는 특성을 나타낸다. 얻어진 필름은 23℃ 미만의 Tg 및 151℃의 Tm을 나타낸다. 어닐링 및 연신 모두에 의해 결정화를 유도하면, 실온에서 연질이고 가요성인 본 발명의 필름이 수득된다.

[0069] 실시예 10 내지 실시예 13

[0070] 비교예 1의 동일한 기재 코폴리에스테르를 65℃에서 12시간 동안 탈습된 건조기에서 예비 건조시키고, 30-mm 워너-플레이더러 40:1 L/D 공-회전 이축 압출기를 사용하여 표 4에 나열된 바와 같은 다양한 가소제를 배합하였다. 추가의 건조 없이, 압출 조성물을 150℃의 세트 롤 온도에서 패럴(Farrell) 2롤 분쇄기에 넣었다. 10분 후, 폴리에스테르 조성물을 분쇄기로부터 제거하고, 110 내지 120℃ 범위의 롤 온도로 3롤 수직 칼렌더링 스택을 통해 공급하여 0.254㎜ 두께의 필름을 제조하였다. Tg, Tm 및 중량 평균 분자량을 비롯한 필름의 특성은 표 4에서 실시예 10 내지 실시예 13로서 요약되어 있다. 각각의 실시예는 23℃ 미만의 Tg 및 150℃ 내지 165℃의 Tm을 갖는다.

[0071] 실시예 9 내지 실시예 12의 DMTA 곡선은 도 3에 나타나 있다. 각각의 실시예는 150℃를 넘어서 연장된 고무 평탄역을 나타낸다. 따라서, 필름은 23℃ 미만의 Tg 및 150℃ 이하의 고무상 특성으로 성형된다. 이들은 완전히 예상밖의 결과이다.

[0072] [표 4]

	실시예				
	9	10	11	12	13
기재 코폴리에스테르(중량%)	70	70	70	70	70
네오펜틸 글리콜 디벤조에이트(중량%)		30			
디에틸렌 글리콜 디벤조에이트(중량%)	30		30		
부틸 벤질 프탈레이트(중량%)				30	
텍사놀 벤질 프탈레이트(중량%)					30
DSC에 의한 Tg(℃)	-19	8	-17	-9	15
DSC에 의한 Tm(℃)	151	164	164	163	166
GPC에 의한 중량 평균 분자량	39,400	38,900	38,500	37,800	39,200
*: 실시예 10 내지 실시예 13은 지방산 에스테르 방출 첨가제 0.50중량%를 함유한다.					

[0073]

[0074] 실시예 14

[0075] 비교예 1의 기재 코폴리에스테르를 글리세롤 트리벤조에이트 15중량% 및 30중량%와 배합하였다. 폴리에스테르 조성물 30중량%의 Tg는 32℃이었다. 중합체/가소제 및 중합체/중합체 혼합물의 Tg를 예측하기 위해 폭스 수학식을 이용하면, 글리세롤 트리벤조에이트 폴리에스테르를 40중량% 함유하는 조성물은 23℃ 미만의 Tg를 갖는 혼합물을 생성하는 것으로 기대된다.

[0076] 실시예 15 내지 실시예 19

[0077] 표 5에서 실시예 15 내지 실시예 19에 나타낸 바와 같은 기재 코폴리에스테르를 65℃에서 12시간 동안 탈습된 건조기에서 예비 건조시키고, 30-mm 워너-플레이더러 40:1 L/D 공-회전 이축 압출기를 사용하여 가소제인 네오펜틸 글리콜 디벤조에이트와 배합하였다. 추가의 건조 없이, 압출된 조성물을 150℃의 세트 롤 온도에서 패럴 2롤 분쇄기에 넣었다. 10분 후, 폴리에스테르 조성물을 분쇄기로부터 제거하고, 110 내지 120℃ 범위의 롤 온도로 3롤 수직 칼렌더링 스택을 통해 공급하여 0.254㎜ 두께의 필름을 제조하였다. Tg 및 Tm을 비롯한 필름의 특성은 표 5에서 요약되어 있다. 실시예 15 내지 실시예 17은 본 발명의 실시예이다. 실시예 18 및 실시예 19는 23℃ 초과의 Tg를 갖고, 추가의 가소제를 첨가하면 Tg가 감소될 것이다. 특히, 폭스 수학식을 이용하면, 실시예 19의 동일한 기재 코폴리에스테르를 이용하는 폴리에스테르 조성물의 Tg는 네오펜틸 글리콜 디벤조에이트 가소제 22중량%에서 23℃ 미만이 될 것으로 예상된다.

[0078] [표 5]

	실시예				
	15	16	17	18	19
기재 코폴리에스테르(중량%)					
PETG 6763[1]	35			42.5	85
이스토본드[2]	35	35		42.5	
엠브레이스[3]		35	70		
네오펜틸 글리콜 디벤조에이트(중량%)	30	30	30	15	15
DSC에 의한 Tg(℃)	10	5	12	30	39
DSC에 의한 Tm(℃)	154	166	170	170	172

[1]: 100몰%의 테레프탈산의 이산 성분과 31몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 및 69몰%의 에틸렌 글리콜의 글리콜 성분의 코폴리에스테르

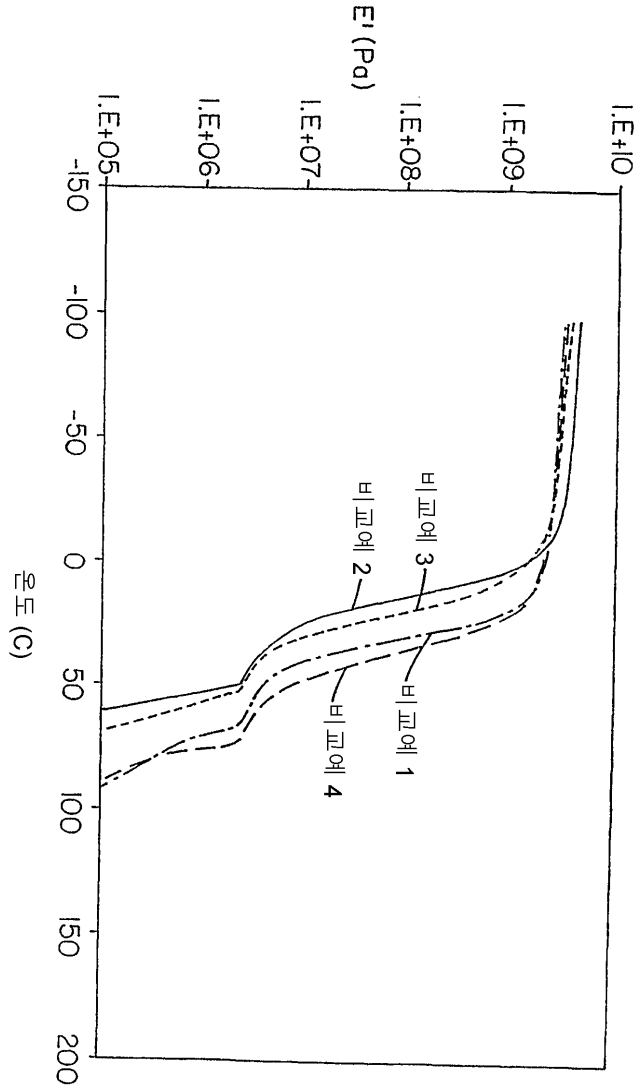
[2]: 100몰%의 테레프탈산의 이산 성분과 37몰%의 디에틸렌 글리콜 및 63몰%의 에틸렌 글리콜의 글리콜 성분의 코폴리에스테르

[3]: 테레프탈산 100몰%의 이산 성분과, 20몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 9몰%의 디에틸렌 글리콜, 및 71몰%의 에틸렌 글리콜의 글리콜 성분의 코폴리에스테르

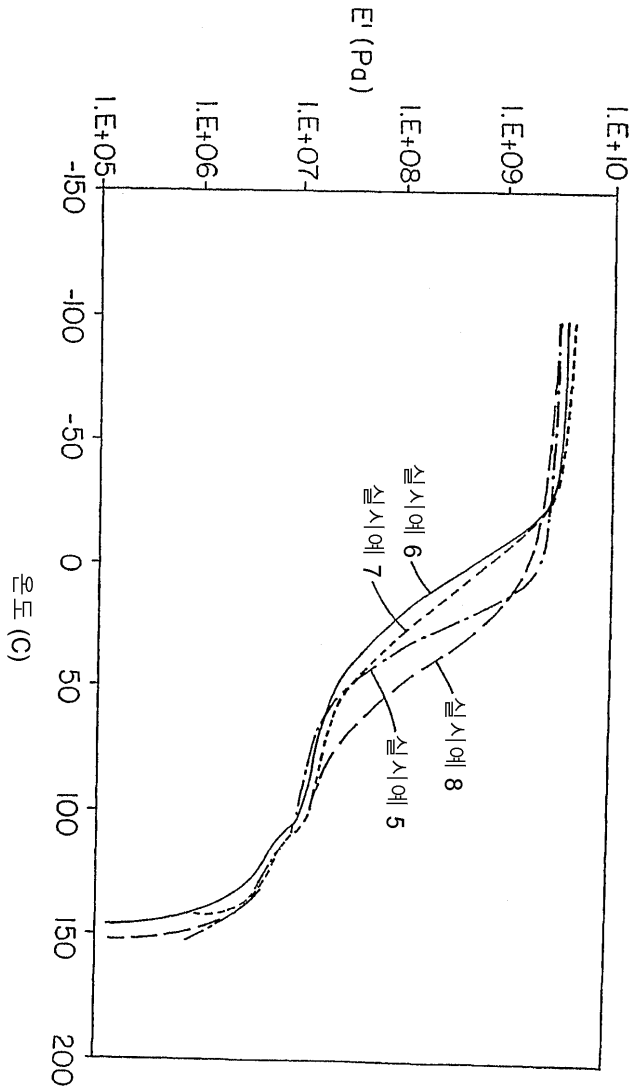
[0079]

도면

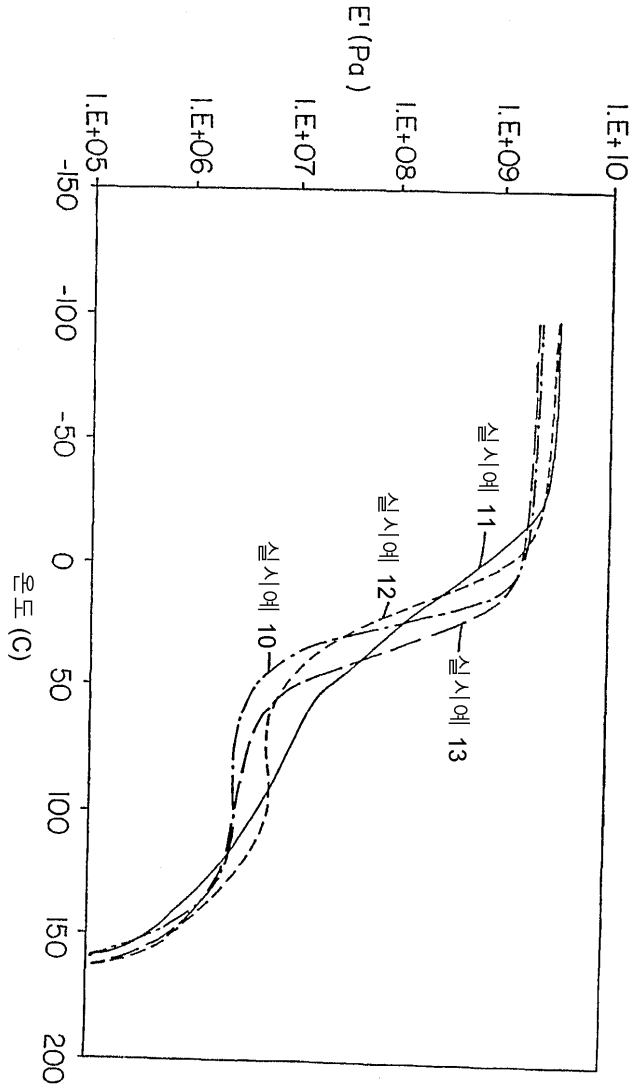
도면1


E' (Pa)
1.E+05
1.E+06
1.E+07
1.E+08
1.E+09
1.E+10
-150
-100
-50
0
50
100
150
200
온도 (C)
비교예 2
비교예 3
비교예 4
비교예 1

도면2


E' (Pa)
1.E+05
1.E+06
1.E+07
1.E+08
1.E+09
1.E+10
-150
-100
-50
0
50
100
150
200
온도 (C)
실시예 6
실시예 7
실시예 5
실시예 8

도면3


E' (Pa)
1.E+10
1.E+09
1.E+08
1.E+07
1.E+06
1.E+05
-150
-100
-50
0
50
100
150
200
온도 (C)
실시예 10
실시예 11
실시예 12
실시예 13