



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월12일

(11) 등록번호 10-2010108

(24) 등록일자 2019년08월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08G 73/16* (2006.01) *C08G 63/189* (2006.01)  
*C08G 63/685* (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)  
*C08L 79/08* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7019902
- (22) 출원일자(국제) 2012년12월18일  
 심사청구일자 2017년12월18일
- (85) 번역문제출일자 2014년07월16일
- (65) 공개번호 10-2014-0107490
- (43) 공개일자 2014년09월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2012/053173
- (87) 국제공개번호 WO 2013/093448  
 국제공개일자 2013년06월27일
- (30) 우선권주장  
 1121826.0 2011년12월19일 영국(GB)  
 1121827.8 2011년12월19일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP03266628 X2  
 JP06157755 X2  
 US04902771 A  
 WO2006104243 A1

- (73) 특허권자  
 듀폰 테이진 필름즈 유.에스. 리미티드 파트너쉽  
 미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915  
 센터 로드 974 체스트넛 런 플라자 730
- (72) 발명자  
 생키, 스티븐 윌리엄  
 영국 티에스10 4알에프 레드카 윌튼 사이트 더 윌  
 톤 센터 듀폰 테이진 필름즈 유케이 리미티드 내  
 맥도널드, 윌리엄 에이.  
 영국 티에스10 4알에프 레드카 윌튼 사이트 더 윌  
 톤 센터 듀폰 테이진 필름즈 유케이 리미티드 내  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 양영준, 심미성

전체 청구항 수 : 총 15 항

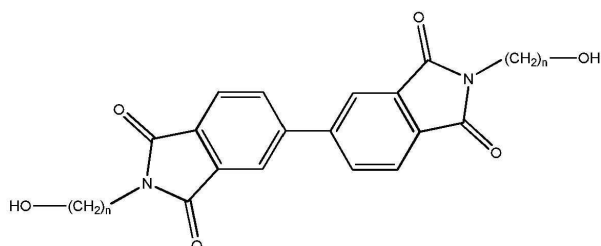
심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 높은 유리 전이 온도를 갖는 폴리(알킬렌 나프탈레이트)의 코폴리에스테르이미드 및 이로부터 제조된 필름

### (57) 요약

본 발명은 지방족 글리콜, 나프탈렌-디카르복실산 및 화학식 I (여기서, n은 2, 3 또는 4임)의 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 코폴리에스테르 및 이로부터 제조된 필름, 섬유, 성형 조성물 및 성형품을 제공한다.

<화학식 I>



(72) 발명자

**터너, 데이비드**

영국 티에스10 4알에프 레드카 윌튼 사이트 더 윌  
튼 센터 듀폰 테이진 필름즈 유케이 리미티드 내

**쿨퀸, 하워드**

영국 알지6 6에이에이치 리딩 피오 박스 217 화이  
트나이즈 더 유니버시티 오브 리딩 푸드 바이오사  
이언시즈 앤드 파머시 스쿨 오브 케미스트리 내

**미한, 스티븐**

영국 알지6 6에이에이치 리딩 피오 박스 217 화이  
트나이즈 더 유니버시티 오브 리딩 푸드 바이오사  
이언시즈 앤드 파머시 스쿨 오브 케미스트리 내

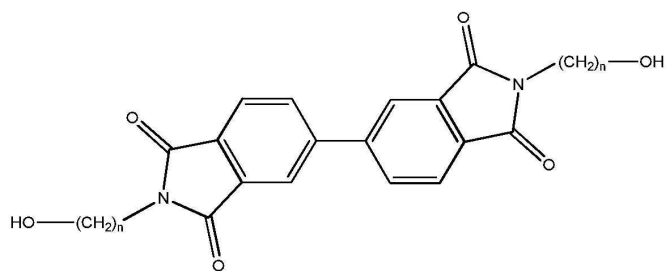
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

지방족 글리콜, 나프탈렌-디카르복실산 및 하기 화학식 I의 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하며, 여기서 공단량체 I이 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 일부를 구성하는 것인 코폴리에스테르.

<화학식 I>

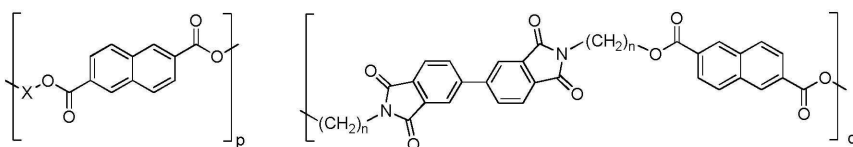


상기 식에서, n은 2, 3 또는 4이다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 II를 갖는 코폴리에스테르.

<화학식 II>



상기 식에서,

n은 2, 3 또는 4이고,

기 X는 상기 지방족 글리콜의 탄소 사슬이고,

p 및 q는 각각 지방족 글리콜-함유 반복 에스테르 단위 및 단량체 I-함유 반복 에스테르 단위의 몰 분율이다.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단량체 I이 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 5 내지 50 몰%의 범위로 존재하는 것인 코폴리에스테르.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 단량체 I이 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 적어도 8 몰%의 범위로 존재하는 것인 코폴리에스테르.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 나프탈렌 디카르복실산이 2,6-나프탈렌 디카르복실산인 코폴리에스테르.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 지방족 글리콜이 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 또는 C<sub>4</sub> 지방족 디올로부터 선택된 것인 코폴리에스테르.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 지방족 글리콜이 에틸렌 글리콜인 코폴리에스테르.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 지방족 글리콜에서의 탄소 원자의 수가 공단량체 I에서의 수 (n)와 동일한 것인 코폴리에스테르.

#### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, n이 2인 코폴리에스테르.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 따른 코폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 배향 필름인 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 12

제10항에 있어서, 2축 배향 필름인 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 13

제1항 또는 제2항에 따른 코폴리에스테르를 포함하는 섬유.

#### 청구항 14

제1항 또는 제2항에 따른 코폴리에스테르를 포함하는 성형 조성물.

#### 청구항 15

제1항 또는 제2항에 따른 코폴리에스테르를 포함하는 성형품.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 폴리에스테르 및 이로부터 제조된 필름, 및 이들의 합성 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 폴리(알킬렌 나프탈레이트), 특히 폴리(에틸렌 나프탈레이트) (PEN)의 신규 공중합체에 관한 것이며, 이것은 개선된 내열성 및 열적-기계적 안정성을 나타낸다.

### 배경 기술

[0002] 유리 전이 온도 ( $T_g$ ), 결정질 용융 온도 ( $T_m$ ) 및 결정화도는 폴리에스테르의 열적-기계적 특성을 결정하는 중요한 파라미터이다. 이전의 연구는 열가소성 중합체, 주로 단독중합체의  $T_g$ 를 증가시키는 것을 성공하였지만, 이는 전형적으로 상응하는  $T_m$ 의 증가에 의해서 성취되었다. 이러한  $T_m$ 의 증가는 이롭지 않은데, 그 이유는 열가소성 중합체는 또한 (예를 들어, 압출기 내에서) 용융-가공성을 유지해야 하고, 바람직하게는 경제적인 조건 (종래의 압출 장비를 사용할 수 있게 하는 예를 들어, 약 320°C 미만, 바람직하게는 약 300°C 미만) 하에서 이를 유지해야 하기 때문이다. 보다 높은 가공 온도에서, 중합체 압출은 값비싼 전문 장비 및 상당한 에너지를 요구하고, 또한 전형적으로 분해 생성물을 유발한다. 용융-가공 온도는 중합체의 분해 온도보다 상당히 낮아야 한다 (예를 들어, 적어도 약 20°C 낮아야 함). 일부 경우에,  $T_m$ 은 유지하면서  $T_g$ 를 증가시키기 위해서 공단량체를 중합체에 혼입하였지만, 이것은 또한 분해 온도와  $T_m$ 의 수렴을 유발하며, 이는 용융물 중에 분해 생성물을 생성한다.

[0003] 또한 보다 강성(rigid)인 공단량체의 혼입에 의해서 폴리에스테르의 유리 전이 온도를 증가시키려는 많은 시도

가 있었다. 그러나, 이러한 공단량체는 또한 결정 격자 내의 중합체 사슬의 패킹(packing)을 방해하여, 공단량체의 비율이 증가함에 따라서,  $T_g$ 는 증가하지만,  $T_m$  및 결정화도 모두는 전형적으로 감소하며, 이는 궁극적으로 무정형 물질을 유발한다. 중합체 물질로부터 물품을 제조하기 위해서, 중합체는 보통 결정성을 나타내어 허용 가능한 열적-기계적 특성을 갖는 물품을 성취하는 것이 중요하다.

[0004] PEN은 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET;  $T_g = 78^\circ\text{C}$ )에 비해서 더 높은 유리 전이 온도 ( $T_g = 120^\circ\text{C}$ )를 갖는 반-결정질 공중합체이지만, 이들의 결정질 용융 온도는 상당히 다르지는 않다 (PEN의 경우  $T_m = 268^\circ\text{C}$  및 PET의 경우  $260^\circ\text{C}$ ). PEN의 열적-기계적 안정성은 PET의 열적-기계적 안정성보다 상당히 크다. 보다 강성인 공단량체의 혼입에 의해서  $T_g$ 를 증가시키려는 시도 중 상당수는 PEN에 비해서 상당히 값이 싼 PET에 초점을 맞추고 있다. PEN보다 높은  $T_g$ 를 갖는 상업적으로 입수가 가능한 반-결정질 폴리에스테르는 존재하지 않는다. 폴리에테르 에테르 케톤 (PEEK)은  $T_g$ 가 높은 (대략 143 내지  $146^\circ\text{C}$ ) 반-결정질 열가소성 중합체의 몇몇 예 중 하나이며, 엔지니어링 및 생물의학 응용에서 성공적으로 사용되어 왔다. 그러나, PEEK는 특정 물품 유형에만 적합하며, 예를 들어, 이것은 2축 배향 필름의 제조에 적합하지 않다. PEEK는 또한 매우 비싸며, 높은 결정질 용융 온도 (대략  $350^\circ\text{C}$ )를 갖는다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 개선된 내열성 및 열적-기계적 안정성을 나타내는 폴리에스테르를 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 높은  $T_g$  또는 증가된  $T_g$ 를 갖지만, 중합체가 경제적인 조건 하에서 더 이상 용융-가공될 수 없는 온도로  $T_m$ 이 증가되지 않은 열가소성 중합체 (즉, 중합체는 약  $320^\circ\text{C}$  미만, 바람직하게는 약  $300^\circ\text{C}$  미만에서 용융-가공성을 유지해야 함)를 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 높은  $T_g$ 뿐만 아니라 높은  $T_m$ 을 나타내는 반-결정질 폴리에스테르를 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 폴리에스테르의  $T_m$  및/또는 그의 결정화도를 유의하게 감소시키지 않으면서, 바람직하게는 그의 분해 온도를 유의하게 감소시키지 않으면서, 폴리에스테르의  $T_g$ 를 증가시키는 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 본 발명에서 사용되는 바와 같이, 용어 " $T_m$ 을 유의하게 감소시키지 않으면서"는  $T_m$ 이 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하 감소한다는 것을 의미한다.

[0007] 본 발명에서 사용되는 바와 같이, 용어 "결정화도를 유의하게 감소시키지 않으면서"는 폴리에스테르가 상업적으로 유용한 결정화도, 바람직하게는 약 10% 내지 약 60%, 바람직하게는 약 20 내지 약 50% 범위의 결정화도를 유지한다는 것을 의미한다.

[0008] 본 발명의 추가의 목적은, 폴리에스테르의  $T_m$  및/또는 그의 결정화도를 유의하게 감소시키지 않으면서, 바람직하게는 그의 분해 온도를 유의하게 감소시키지 않으면서, 상응하는 기재 폴리에스테르보다 높은  $T_g$ 를 갖는 코폴리에스테르를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 추가의 목적은, 폴리에스테르의  $T_m$  및/또는 그의 결정화도를 유의하게 감소시키지 않으면서, 바람직하게는 그의 분해 온도를 유의하게 감소시키지 않으면서 폴리에스테르의  $T_g$ 를 증가시키는, 종래의 폴리에스테르 내의 단량체의 부분적인 치환에 적합한 공단량체를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 목적은  $T_m$ 의 증가를 배제하지 않지만,  $T_m$ 의 증가가 너무 커서 용융-가공이 비경제적이고,  $T_m$ 과 분해 온도가 수렴하지 않아야 한다.

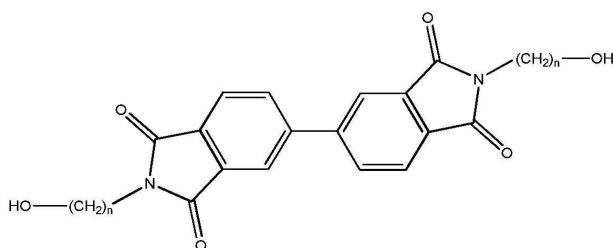
[0011] 본 발명에서 사용되는 바와 같이, 용어 "코폴리에스테르"는 에스테르 연결을 포함하고, 3종 이상의 공단량체로부터 유도된 중합체를 나타낸다. 본 발명에서 사용되는 바와 같이, 용어 "상응하는 기재 폴리에스테르"는 에스테르 연결을 포함하고, 에스테르-형성 관능기를 포함하는 2종의 공단량체로부터 유도된 중합체를 나타내고, 이것은 상응하는 기재 폴리에스테르의 공단량체를 포함하는 공단량체로부터 유도된 코폴리에스테르에 대한 비교인

자로서 제공된다. 에스테르-형성 관능기를 포함하는 공단량체는 바람직하게는 2개의 에스테르-형성 관능기를 갖는다.

[0012] 본 발명에서 사용되는 바와 같이, 용어 "반-결정질"은 본 발명에 기재된 시험에 따라서 측정된 결정화도가 적어도 약 5%, 바람직하게는 적어도 약 10%, 바람직하게는 적어도 약 15%, 바람직하게는 적어도 약 20%인 것을 의미하고자 한다.

[0013] 따라서, 본 발명은 지방족 글리콜, 나프탈렌-디카르복실산 및 화학식 I의 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 코폴리에스테르를 제공한다.

[0014] <화학식 I>



[0015]

[0016] 상기 식에서, n은 2, 3 또는 4이고, 바람직하게는 n은 2이다.

[0017] 놀랍게도, 본 발명에 이르러서, 본 발명자들은 나프탈레이트 폴리에스테르에 특정 공-단량체 I을 혼입하는 것이  $T_g$ 를 실질적으로 증가시킬뿐만 아니라,  $T_m$ 을 유의하게 감소시키지 않고, 결정화도를 유의하게 손상시키지 않으면서  $T_g$ 를 실질적으로 증가시킨다는 것을 발견하였다. 본 발명에 따른 코폴리에스테르는 열가소성이다. 본 발명에 기재된 코폴리에스테르는 반-결정질 특성을 나타낸다. 본 발명에 따른 코폴리에스테르는 높은 분자량으로 쉽게 수득될 수 있다. 본 발명에 따른 코폴리에스테르는 320℃ 미만 (바람직하게는 300℃ 미만)에서 고강도 인성 물질로 용융-가공될 수 있다. 코폴리에스테르는 또한 본 발명에서 코(폴리에스테르-이미드)로서 지칭된다.

[0018] 공단량체 I은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 일부를 구성한다. 바람직한 실시양태에서, 공단량체 I은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 약 1 내지 약 50 몰%, 바람직하게는 약 1 내지 약 40 몰%, 바람직하게는 약 1 내지 약 30 몰%, 바람직하게는 적어도 약 5 몰%, 보다 바람직하게는 적어도 약 8 몰%, 바람직하게는 약 25 몰% 이하, 바람직하게는 약 22 몰% 이하의 범위로 존재하며, 한 실시양태에서는 약 10 내지 약 20 몰% 범위이다. 추가의 바람직한 실시양태에서, 공단량체 I은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 약 5 내지 약 25 몰%, 바람직하게는 약 5 내지 약 20 몰%, 바람직하게는 약 5 내지 약 15 몰% 범위로 존재한다. 본 발명자들은, 공단량체 I의 낮은 몰 분율에서도, 작지만 의미있는  $T_g$  증가가 관찰됨을 관찰하였다. 예를 들어, 단지 5 몰%의 공단량체 I (여기서, n은 2임)을 포함하는 PEN을 기재로 하는 코폴리에스테르는 약 9℃의  $T_g$  증가를 나타낸다. 상기에 언급된 공단량체 I의 보다 높은 몰 분율에서,  $T_g$ 는 이롭게도 더 증가되며, 이것은 더 높은  $T_m$  및 결정화도 값을 동반하며, 유용한 특성을 부여하지만, 중합체를 상기에 언급된 약 320℃를 초과하는 온도에서 용융-가공하는데 일반적으로 더 높은 비용이 든다.

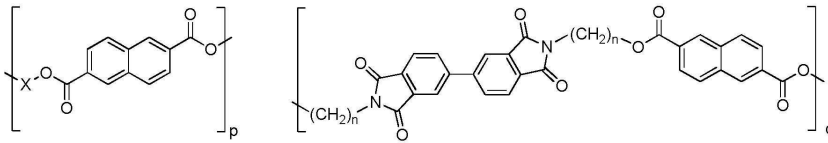
[0019] 코폴리에스테르의 나프탈렌 디카르복실산 성분은 2,5-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌 디카르복실산으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 2,6-나프탈렌 디카르복실산이다.

[0020] 지방족 글리콜은 바람직하게는  $C_2$ ,  $C_3$  또는  $C_4$  지방족 디올로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올 및 1,4-부탄디올로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 에틸렌 글리콜 및 1,4-부탄디올로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 에틸렌 글리콜이다. 지방족 글리콜에서의 탄소 원자의 수는 공단량체 I에서의 수 (n)와 동일하거나 상이할 수 있지만, 결정성을 유지하기 위해서, 특히 증가된 공단량체의 양과 함께 결정성을 유지하기 위해서, 특히 바람직하게는 동일하다. 따라서, 지방족 글리콜은 바람직하게는 화학식  $HO(CH_2)_mOH$  (여기서, m = n임)를 갖는다.

[0021] 한 실시양태에서, 지방족 글리콜은 1,4-부탄디올이고, n은 4이다. 바람직한 실시양태에서, 지방족 글리콜은 에틸렌 글리콜이고, n은 2이다.

[0022] 산 성분이 2,6-나프탈렌 디카르복실산으로부터 선택되는 코폴리에스테르가 하기 화학식 II에 의해서 기재될 수 있다.

[0023] <화학식 II>



[0024]

[0025] 상기 식에서,

[0026] n은 화학식 I에 대해서 정의된 바와 같고,

[0027] 기 X는 상기 지방족 글리콜의 탄소 사슬이고,

[0028] p 및 q는 각각 지방족 글리콜-함유 반복 에스테르 단위 및 단량체 I-함유 반복 에스테르 단위의 몰 분율이고, 즉 q는 1 내지 50 (바람직하게는 적어도 8)이고, p는 100-q이다.

[0029] 한 실시양태에서, 코폴리에스테르는 하나를 초과하는 유형의 지방족 글리콜 및/또는 하나를 초과하는 유형의 나프탈렌-디카르복실산 및/또는 하나를 초과하는 유형의 화학식 I의 단량체를 함유할 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 코폴리에스테르는 단일 유형의 지방족 글리콜을 포함한다. 바람직하게는, 코폴리에스테르는 단일 유형의 나프탈렌-디카르복실산을 포함한다. 바람직하게는, 코폴리에스테르는 단일 유형의 화학식 I의 단량체를 포함한다. 바람직하게는, 코폴리에스테르는 단일 유형의 지방족 글리콜, 및 단일 유형의 나프탈렌-디카르복실산, 및 단일 유형의 화학식 I의 단량체를 포함한다.

[0030] 코폴리에스테르는 다른 글리콜을 소량 함유할 수 있으며, 바람직한 실시양태에서, 이러한 다른 글리콜은 총 글리콜 분획의 10 몰% 이하, 바람직하게는 5 몰% 이하, 바람직하게는 1 몰% 이하를 구성하지만, 성능을 최대화하기 위해서, 글리콜 분획은 공단량체 I 및 상기에 기재된 상기 지방족 글리콜(들)로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명의 코폴리에스테르는 예를 들어, 테레프탈산, 이소프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 1,4-시클로헥산디메탄올 및 1,6-헥산디올을 비롯한 1종 이상의 다른 디카르복실산 (바람직하게는 방향족 디카르복실산)을 소량 (바람직하게는 10 몰% 이하, 바람직하게는 5 몰% 이하, 바람직하게는 1 몰% 이하) 함유할 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 산 분획은 나프탈렌-디카르복실산으로 이루어진다.

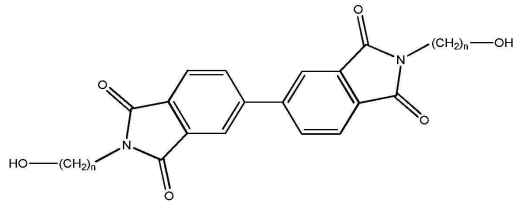
[0032] 따라서, 본 발명의 코폴리에스테르는 바람직하게는 단지 지방족 글리콜, 나프탈렌-디카르복실산 및 상기에 정의된 화학식 I의 단량체를 함유한다.

[0033] 본 발명의 코폴리에스테르는 전형적으로 약 310℃ 이하의 온도에서 축합 또는 에스테르 상호교환에 의해서 폴리에스테르 물질을 제조하는 종래의 기술에 따라서 합성될 수 있다. 중축합은 고체 상 중합 단계를 포함할 수 있다. 고체 상 중합은 예를 들어, 질소와 함께 유동되는 유동층 또는 회전식 진공 건조기를 사용하는 진공 유동층 내에서 수행될 수 있다. 적합한 고체 상 중합 기술은 예를 들어, EP-A-0419400에 개시되어 있으며, 이의 개시내용은 본 발명에 참고로 포함된다. 한 실시양태에서, 코폴리에스테르는 오염물, 예컨대 촉매 잔류물, 바람직하지 않은 무기 침착물 및 중합체 제조의 다른 부산물을 낮은 수준으로 갖는 중합체 물질을 제공하는 게르마늄-기재 촉매를 사용하여 제조된다. 한 실시양태에서, 지방족 글리콜을 나프탈렌 디카르복실산과 반응시켜서 비스(히드록시알킬)-나프탈레이트를 형성하고, 이어서, 이것을 하기 반응식 1에 예시된 바와 같이, 촉매 존재 하의 승온 및 승압 조건 하에서 바람직한 몰비로 단량체 I과 반응시킨다.

[0034] 본 발명의 추가의 측면에 따라서, 화학식 I의 화합물을 제공한다.

[0035] <화학식 I>





[0036]

[0037] 상기 식에서, n은 2, 3 또는 4이고, 바람직하게는 n은 2이다.

[0038]

본 발명의 추가의 측면에 따라서, 4,4'-비프탈산 무수물 (3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실산 이무수물 (BPDA)로도 공지됨) 및 화학식  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  (여기서, n은 2, 3 또는 4임)의 알칸올아민을 용매 중에서 접촉시키는 단계, 및 혼합물을 (바람직하게는 약 110 내지 약 140°C 범위의 온도로 약 6 내지 약 15시간 범위의 기간 동안) 가열하는 단계를 포함하는 화학식 I의 화합물의 합성 방법을 제공한다. 적합한 용매는 DMAc 및 톨루엔의 혼합물을 포함한다. 물 부산물은 반응 진행 동안 예를 들어, 공비 증류에 의해서 반응 구역으로부터 적절하게 제거된다. 합성 및 단리 절차에서의 추가 단계는 전형적으로

[0039]

(i) 가열 단계 후, 뜨거운 반응 혼합물을 대략 동일한 부피의 물에 첨가하고, 이어서 교반하고, 여과하고, (예를 들어, 물로, 그리고 이어서 메탄올로) 세척하고, 건조하는 단계,

[0040]

(ii) 건조된 고체 물질을 물 중에서 끓여서 잔류하는 용매를 제거하고, 이어서 뜨거운 물질을 여과하고, 메탄올로 세척하고, 건조하는 단계를 포함한다.

[0041]

본 발명의 코폴리에스테르는 고온에 노출되는 것을 포함하는 응용 및 높은 열적-기계적 성능이 요구되는 응용에서 사용하기에 특히 적합하다. 코폴리에스테르는 기계 성분 (예컨대, 베어링, 피스톤 부품, 펌프 및 컴프레서 플레이트 밸브(compressor plate valve)), 케이블 피복(cable insulation), 초고진공 응용, 발전된 생체물질 (의료용 임플란트 포함), 및 항공기, 자동차, 텔레트로닉(teletronic) 및 화학 공정 산업에서의 다른 응용을 비롯한 PEEK가 사용되는 응용에서 용품을 제조하는데 사용될 수 있다. PEEK와 비교해서 본 발명의 코폴리에스테르의 이점은, 이들이 유의하게 더 낮은  $T_m$ 을 가지면서, 대등한  $T_g$  값을 나타낸다는 것이다. 본 발명의 코폴리에스테르는 섬유 형태 또는 성형 조성물로 사용될 수 있다.

[0042]

본 발명의 추가의 측면에 따라서, 지방족 글리콜, 나프탈렌-디카르복실산 및 상기에 정의된 화학식 I의 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 코폴리에스테르를 포함하는 섬유 또는 성형 조성물 또는 성형품을 제공한다. 섬유, 성형 조성물 또는 성형품은 당업계의 종래의 기술에 따라서 제조될 수 있다.

[0043]

본 발명의 코폴리에스테르는 또한 필름 제조에 적합하다. 특히 2축 배향 필름은 자기 기록 매체, 특히 좁지만 안정한 트랙 피치를 허용하고, 더 높은 밀도의 기록 또는 정보의 용량을 허용하기 위해서 감소된 트랙 편차를 나타내는 것이 필요한 자기 기록 매체, 예를 들어 서버 백-업/데이터 저장으로서 적합한 자기 기록 매체, 예컨대 LTO (리니어 테이프 오픈(Linear Tape Open)) 포맷을 위한 기재 필름으로서 유용하다. 본 발명의 코폴리에스테르는 또한 전자 및 광-전자 장치 (특히, 여기서 필름은 가요성인 것이 요구됨)에서 사용하기 위한 필름 (바람직하게는 2축 배향 필름)의 제조에 적합하며, 여기서 열적-기계적으로 안정한 백플레인(backplane)이 최종 제품의 제조, 예를 들어 전계발광 (EL) 디스플레이 장치 (특히, 유기 발광 디스플레이 (OLED) 장치), 전기영동 디스플레이 (e-페이퍼), 광기전 (PV) 전지 및 반도체 장치 (예컨대, 유기 전계 효과 트랜지스터, 박막 트랜지스터 및 일반적으로 집적 회로), 특히 가요성의 그러한 장치의 제조에 중요하다.

[0044]

본 발명의 추가의 측면에 따라서, 지방족 글리콜, 나프탈렌-디카르복실산, 및 상기에 정의된 화학식 I의 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 코폴리에스테르를 포함하는 필름을 제공한다. 필름은 바람직하게는 배향 필름, 바람직하게는 2축 배향 필름이다. 상기 코폴리에스테르는 바람직하게는 필름의 주요 성분이고, 필름의 총 중량의 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 65 중량%, 바람직하게는 적어도 80 중량%, 바람직하게는 적어도 90 중량%, 바람직하게는 적어도 95 중량%를 구성한다. 상기 코폴리에스테르는 적합하게는 필름에서 사용되는 유일한 폴리에스테르이다.

[0045]

본 발명의 코폴리에스테르가 필름 또는 다른 물품으로 형성되는 경우, 코폴리에스테르 중의 공단량체 I의 바람직한 양은 코폴리에스테르 자체에 대해서 상기에 기재된 바람직한 범위이며, 바람직하게는 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 약 5 내지 약 25 몰%, 바람직하게는 약 5 내지 약 20 몰%, 바람직하게는 약 5 내지 약 15 몰% 범위이다.



- [0046] 필름의 형성은 당업계에 널리 공지된 종래의 압출 기술에 의해서 수행될 수 있다. 일반적으로, 방법은 용융된 중합체의 층을 적절한 온도 범위, 예를 들어, 약 280 내지 약 300℃ 범위의 온도에서 압출하는 단계, 압출물을 켄칭하는 단계, 및 켄칭된 압출물을 배향하는 단계를 포함한다. 배향은 배향 필름을 제조하기 위해서 당업계에 공지된 임의의 방법, 예를 들어, 관형 또는 편탄형 필름 방법에 의해서 수행될 수 있다. 2축 배향은 필름의 평면 내의 2개의 상호 수직 방향에서의 연신에 의해서 수행되어 기계 특성 및 물성의 만족스러운 조합을 성취한다. 관형 방법에서, 동시 2축 배향은 열가소성 폴리에스테르 관을 압출하고, 이어서 이를 켄칭하고, 재가열하고, 이어서 내부 기계 압력에 의해서 팽창시켜서 횡 배향을 유도하고, 종 배향을 유도할 속도로 취출함으로써 수행될 수 있다. 바람직한 편탄형 필름 방법에서, 필름-형성 폴리에스테르를 슬롯 다이를 통해서 압출하고, 냉각 캐스팅 드럼 상에서 신속히 켄칭하여 폴리에스테르가 무정형 상태로 켄칭되는 것을 보장한다. 이어서, 켄칭된 압출물을 폴리에스테르의 유리 전이 온도를 초과하는 온도에서 적어도 한 방향으로 신장시킴으로써 배향을 수행한다. 편탄한 켄칭된 압출물을 먼저 한 방향, 통상적으로는 종 방향, 즉 필름 신장 기계를 통해서 전진하는 방향으로 신장시키고, 이어서 횡 방향으로 신장시킴으로써 순차적인 배향을 수행할 수 있다. 압출물의 전진 신장은 한 세트의 회전하는 롤 위에서 또는 두 쌍의 님 롤 사이에서 편리하게 수행되며, 이어서 횡 방향 신장은 스텐더 장치에서 수행된다. 신장은 일반적으로 배향 필름의 치수가 신장 방향 또는 각각의 신장 방향에서 이의 본래 치수의 2 내지 5, 보다 바람직하게는 2.5 내지 4.5배이도록 수행된다. 전형적으로, 신장은 폴리에스테르의  $T_g$ 보다 높은 온도, 바람직하게는  $T_g$ 보다 약 15℃ 높은 온도에서 수행된다. 단지 한 방향에서의 배향이 필요한 경우, 더 큰 연신비 (예를 들어, 최대 약 8배)가 사용될 수 있다. 기계 방향 및 횡 방향에서 동일하게 신장시킬 필요는 없지만, 균형을 이룬 특성이 바람직한 경우에는, 기계 방향 및 횡 방향에서의 동일한 신장이 바람직하다.
- [0047] 신장된 필름은 폴리에스테르의 바람직한 결정화를 유도하기 위해서, 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높지만 이의 용융 온도보다 낮은 온도에서 치수 지지체 하에서 열-경화에 의해서 치수적으로 안정화될 수 있고, 바람직하게는 치수적으로 안정화된다. 열-경화 동안, "토-인(toe-in)"으로 공지된 절차에 의해서 횡 방향 (TD)에서 약간의 치수 이완(dimensional relaxation)을 진행할 수 있다. 토-인은 대략 2 내지 4%의 치수 수축을 포함할 수 있지만, 방법 또는 기계 방향 (MD)에서의 유사한 치수 이완은 성취하기가 어려운데, 그 이유는 낮은 선장력(line tension)이 필요하고, 필름 제어 및 권취가 문제가 되기 때문이다. 실제 열-경화 온도 및 시간은 필름의 조성 및 이의 바람직한 최종 열 수축에 따라서 달라질 것이지만, 필름의 인성(toughness) 특성, 예컨대 인열 저항을 실질적으로 악화시키도록 선택되어서는 안된다. 이러한 제약 내에서, 약 180 내지 245℃의 열 경화 온도가 일반적으로 바람직하다. 열-경화 후, 폴리에스테르의 바람직한 결정성을 유도하기 위해서 필름을 전형적으로 신속하게 켄칭한다.
- [0048] 한 실시양태에서, 필름을 인-라인 이완 단계를 사용하여 추가로 안정화시킬 수 있다. 대안적으로, 이완 처리는 오프-라인으로 수행할 수 있다. 이러한 추가적인 단계에서, 필름을 훨씬 감소된 MD 및 TD 장력을 사용하여 열-경화 단계의 온도보다 낮은 온도에서 가열한다. 필름에 적용되는 장력은 낮은 장력이며, 전형적으로는 필름 폭당 5 kg/m 미만, 바람직하게는 3.5 kg/m 미만, 보다 바람직하게는 1 내지 약 2.5 kg/m 범위, 전형적으로는 1.5 내지 2 kg/m 범위이다. 필름 속도를 제어하는 이완 방법의 경우, 필름 속도의 감소 (및 이에 따른 변형 이완(strain relaxation))는 전형적으로 0 내지 2.5%, 바람직하게는 0.5 내지 2.0% 범위이다. 열-안정화 단계 동안 필름의 횡방향 치수는 증가되지 않는다. 열 안정화 단계를 위해서 사용되는 온도는 최종 필름으로부터의 특성의 바람직한 조합에 따라서 달라질 수 있으며, 온도가 높을수록 더 양호한, 즉, 더 낮은 잔류 수축 특성을 제공한다. 135 내지 250℃의 온도가 일반적으로 바람직하며, 온도는 바람직하게는 150 내지 230℃, 보다 바람직하게는 170 내지 200℃이다. 가열 기간은 사용되는 온도에 좌우될 것이지만, 전형적으로는 10 내지 40초 범위이고, 20 내지 30초의 기간이 바람직하다. 이러한 열 안정화 방법은, 수평 배열(flat configuration) 및 수직 배열을 비롯한 다양한 방법으로 그리고 필름 제조 방법의 별도의 방법 단계로서 "오프-라인"으로 또는 필름 제조 방법의 연속으로서 "인-라인"으로 수행될 수 있다. 이렇게 가공된 필름은 이러한 포스트 열-경화 이완 없이 제조된 것보다 더 작은 열 수축을 나타낼 것이다.
- [0049] 필름은 추가로 폴리에스테르 필름의 제조에 통상적으로 사용되는 임의의 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 따라서, 적절한 경우, 산화방지제, UV-흡수제, 가수분해 안정화제, 가교제, 염료, 충전제, 안료, 공극화제(voiding agent), 윤활제, 라디칼 스캐빈저, 열 안정화제, 난연제 및 화염 억제제, 블로킹방지제, 표면 활성제, 슬립 보조제, 광택 개선제, 분해촉진제(prodegradent), 점도 개질제 및 분산 안정화제와 같은 제제를 혼입할 수 있다. 이러한 성분을 종래의 방식으로 중합체에 혼입할 수 있다. 예를 들어, 필름-형성 중합체가 유래된 단량체 반응물과 혼합함으로써, 또는 텀블(tumble) 또는 건식 블렌딩에 의해서 또는 압출기 내에서의 컴파운딩에 의해서 성

분을 중합체와 혼합할 수 있고, 이어서 냉각하고, 통상적으로는 과립 또는 칩(chip)으로 분쇄한다. 마스터배치 기술을 또한 사용할 수 있다. 필름은 특히 미립자 충전체를 포함할 수 있는데, 이것은 제조 동안의 취급 및 권취성을 개선시킬 수 있고, 광학 특성을 조절하는데 사용될 수 있다. 미립자 충전체는 예를 들어, 미립자 무기 충전제 (예를 들어, 금속 또는 준금속 산화물, 예컨대 알루미늄, 티타니아, 활석 및 실리카 (특히 침전 실리카 또는 구조토 실리카 및 실리카 겔), 하소된 차이나타 클레이(calcined china clay) 및 알칼리 금속 염, 예컨대 칼슘 및 바륨의 탄산염 및 황산염)일 수 있다.

[0050] 필름의 두께는 약 1 내지 약 500  $\mu\text{m}$ , 전형적으로는 약 250  $\mu\text{m}$  이하, 전형적으로는 약 150  $\mu\text{m}$  이하 범위일 수 있다. 특히, 본 발명의 필름이 자기 기록 매체에서 사용되는 경우, 다층 필름의 두께는 적합하게는 약 1 내지 약 10  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 10  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 7  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 약 3 내지 약 7  $\mu\text{m}$ , 한 실시양태에서는 약 4 내지 약 6  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 필름이 본 발명에 기재된 바와 같은 전자 장치 및 디스플레이 장치에서 층으로서 사용되는 경우, 다층 필름의 두께는 전형적으로는 약 5 내지 약 350  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 약 250  $\mu\text{m}$  이하, 한 실시양태에서는 약 100  $\mu\text{m}$  이하, 추가 실시양태에서는 약 50  $\mu\text{m}$  이하, 전형적으로는 적어도 12  $\mu\text{m}$ , 보다 전형적으로는 적어도 약 20  $\mu\text{m}$  범위이다.

[0051] 본 발명의 추가의 측면에 따라서, 본 발명에 기재된 필름 (특히, 2축 배향 필름)을 포함하는 전자 또는 광전자 장치, 특히 전계발광 (EL) 디스플레이 장치 (특히, 유기 발광 디스플레이 (OLED) 장치), 전기영동 디스플레이 (e-페이퍼), 광기전 (PV) 전지 및 반도체 장치 (예컨대, 유기 전계 효과 트랜지스터, 박막 트랜지스터 및 일반 적으로 집적 회로), 특히 가요성의 그러한 장치와 같은 전자 또는 광전자 장치를 제공한다.

[0052] 본 발명의 추가의 측면에 따라서, 본 발명에 기재된 필름 (특히, 2축 배향 필름)을 기재 필름으로서 포함하고, 그의 한 표면 상에 자기 층을 추가로 포함하는 자기 기록 매체를 제공한다. 자기 기록 매체는 예를 들어, 추가로 더 높은 용량 유형의 선형 트랙 시스템 테이퍼 저장 테이프, 예컨대 QIC 또는 DLT, 및 SDLT 또는 LTO를 포함한다. 테이프의 큰 용량을 보장하기 위해서 트랙 피치가 좁은 경우에도, 온도/습도 변화로 인한 기재 필름의 치수 변화가 작고, 따라서 트랙 편차를 더 적게 하는 높은 밀도 및 높은 용량에 적합한 자기 기록 매체가 제공될 수 있다.

[0053] 하기 시험 방법을 사용하여 본 발명에 개시된 신규 화합물의 특성을 특징분석하였다.

[0054] (i) 유리 전이 온도 ( $T_g$ ), 냉각 결정화 온도 ( $T_{cc}$ ), 결정질 용융 온도 ( $T_m$ ) 및 결정화도 ( $X_c$ )는 유니버설 (Universal) V4.5A 기계 (TA 인스트루먼트(TA Instruments))를 사용하여 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해서 하기 시험 방법에 따라서 그리고 달리는 ASTM E1356-98에 기재된 방법에 따라서 측정하였다. 샘플을 스캔 동안 (대략 1.5 내지 3시간) 무수 질소 분위기 하에 유지시켰다. 샘플 (4 내지 6 mg)을 20°C/분의 속도로 20°C에서 300°C로 가열하고, 300°C에서 5분 동안 유지시키고, 이어서 20°C/분의 속도로 20°C로 냉각하고, 이어서 10°C/분으로 20°C에서 350°C로 가열하였다. 제2 가열 스캔 상에서 열적 특성을 기록하였다.

[0055] ASTM E1356-98에 기재된 바와 같이, DSC 스캔 상에서 관찰된 유리 전이의 외삽 개시 온도 (온도 (°C)에 대한 열 유동 (W/g))로서  $T_g$  값을 취하였다.

[0056] 각각의 전이에서 최대 열 유동이 관찰되는 온도로서 DSC 스캔으로부터  $T_{cc}$  및  $T_m$  값을 취하였다.

[0057] 하기 수학적식에 따라서 결정화도 ( $X_c$ )를 계산하였다.

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

[0058] 상기 식에서,

[0059]  $\Delta H_m$ 은 용융 흡열의 적분으로부터 계산된 용해 엔탈피의 실험치이고,

[0060]  $\Delta H_m^\circ$ 는 100% 결정성에서의 상응하는 폴리(알킬렌-나프탈레이트) 단독중합체 (즉, 화학식 I의 공-단량체가 존재하지 않음)의 용해 엔탈피의 이론치이다. 따라서, 에틸렌 글리콜, 나프탈렌-디카르복실산 및 화학식 I의 공-단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 본 발명의 코폴리에스테르의 경우,  $\Delta H_m^\circ$ 는 문헌 (문헌 [B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Academic Press, New York, (1976)])에 정의된 바와 같은, 100% 결정질 PEN 중합체의 용해 엔탈피의 이론치 (103 J/g)이다.

[0062] 여기에서, 결정화도는 200°C에서 2시간 동안 어닐링된 샘플에 대해서 측정한다. 샘플의 어닐링은 DSC 가열 사

이클 동안 수행하였다. 이러한 결정성 측정을 위한 완전한 가열 사이클은 하기와 같았다.

[0063] (i) 20℃/분으로 20에서 300℃로 가열

[0064] (ii) 300℃에서 5분 동안 유지

[0065] (iii) 20℃/분으로 20℃로 냉각

[0066] (iv) 20℃/분으로 200℃로 가열

[0067] (v) 200℃에서 120분 동안 유지

[0068] (vi) 20℃로 냉각

[0069] (vii) 10℃/분으로 20에서 400℃로 가열

[0070] 최종 가열 스캔 상에서 열적 특성을 기록하였다.

[0071] (ii) **고유 점도(Inherent viscosity)** ( $\eta_{\text{고유}}$ )는 모세관 번호 53103이 구비된 스코트-게라트 CT-52 오토-비스코미터(Schott-Geraete CT-52 auto-viscometer)를 사용하여  $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$  (2:1) 중의 중합체의 0.1 % w/v 용액에 대해서 25℃에서 측정하였다. 고유 점도는 하기 수식과 같이 계산하였다.

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

[0072] 상기 식에서,

[0074]  $\eta_{\text{고유}}$ 는 고유 점도 (dL/g)이고,

[0075]  $t_1$ 은 용매의 유동 시간 (s)이고,

[0076]  $t_2$ 는 중합체 용액의 유동 시간 (s)이고,

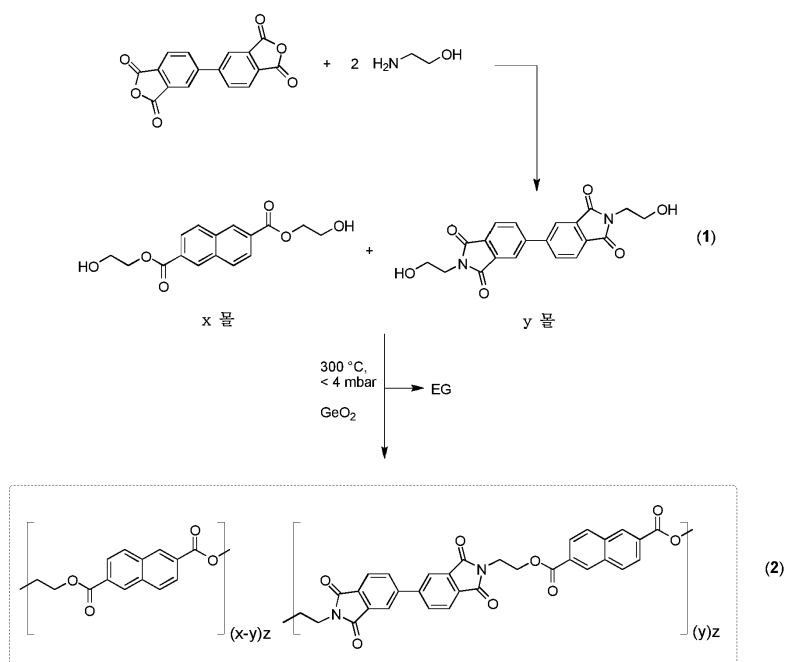
[0077]  $c$ 는 중합체의 농도 (g/dL)이다.

[0078] 본 발명을 하기 실시예에 의해서 추가로 예시한다. 실시예는 단지 예시의 목적이며, 상기에 기재된 바와 같은 본 발명을 제한하고자 함이 아니란 걸 인지할 것이다. 본 발명의 범주를 벗어나지 않으면서 상세사항을 개질할 수 있다.

#### [0079] 실시예

[0080] 본 발명의 코폴리에스테르를 제조하기 위한 반응식을 하기 반응식 1에 나타낸다.

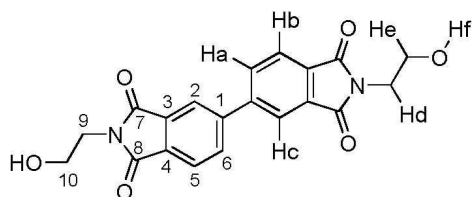
[0081] <반응식 1>



[0082]

[0083] 반응식 1. 공단량체 1의 합성법 및 이것과 비스(히드록시에틸 2,6-나프탈레이트)의 공중합에 의해서 코(폴리테르-이미드) (2) (여기서, 반응식 1에서 z는 전체 공중합체의 중합도임)의 군을 제공하는 합성법

[0084] **실시예 1:** N,N'-비스-(2-히드록시에틸)-4,4'-비프탈이미드 (단량체 1)의 합성



[0085]

[0086] 4,4'-비프탈산 이무수물 (5.65 g, 19.20 mmol), 에탄올아민 (2.4 ml, 39.37 mmol), DMAc (40 ml) 및 톨루엔 (35 ml)을 250 ml 둥근 바닥 플라스크에 충전시키고, 130℃로 밤새 가열하였다. 딤-스타(Dean-Stark) 장치를 사용하여 물 부산물을 공비 증류하였다. 이어서, 뜨거운 반응 혼합물을 물 (약 400 ml)에 첨가하였고, 이때 백색 침전물이 형성되었다. 이어서, 이것을 6시간 동안 교반하고, 여과하고, 물 (2 x 40 ml) 및 MeOH (2 x 40 ml)로 세척하고, 100℃ 진공 오븐에서 밤새 건조하였다. 잔류하는 용매를 생성물로서 제거하고, 물 (40 ml) 중 에서 4시간 동안 끓이고, 이어서 뜨거운 물질을 여과하고, MeOH (2 x 25 ml)로 세척하고, 여과하고, 80℃ 진공 오븐에서 밤새 건조하였다. 단리된 생성물은 백색 분말이었다.

(6.21 g, 81 %), m.p.

(DSC) 286 °C, <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 8.22 (m, 4H<sub>b+c</sub>), 7.97 (d, J = 8.16 Hz, 2H<sub>a</sub>), 4.85 (t, J = 11.96 Hz, 2H<sub>f</sub>), 3.67 (t, J = 11.28 Hz, 4H<sub>d</sub>), 3.59 (m, 4H<sub>e</sub>), <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, DMSO) 167.48 (C<sub>7+8</sub>), 144.00 (C<sub>1</sub>), 137.17 (C<sub>6</sub>), 132.75 (C<sub>4</sub>), 131.42(C<sub>3</sub>), 123.53 (C<sub>5</sub>), 121.68 (C<sub>2</sub>), 57.90 (C<sub>9</sub>), 40.42 (C<sub>10</sub>), IR: 3445, 2944, 1763, 1684, 1384, 1011, 739 cm<sup>-1</sup>.

[0087]

[0088] **실시예 2:** 5 몰%의 단량체 1을 함유하는 PEN의 공중합체의 합성

[0089] 비스-(2-히드록시에틸)-2,6-나프탈레이트 (4.7498 g, 15.62 mmol), N,N'-비스-(2-히드록시에틸)-4,4'-비프탈이미드 (0.3128 g, 0.82 mmol) 및 GeO<sub>2</sub> (5.2 mg, 0.04 mmol)를 고무 실링된 교반기 가이드(stirrer guide) 및 유리 교반 막대가 장치된 슈렌크 튜브(Schlenk tube)에 충전시켰다. 반응 혼합물을 관 로(tube furnace)를 사용

하여 불활성 질소 분위기 하에서 30분에 걸쳐서 200℃로 가열하였다. 2.8 torr의 진공을 1 내지 2분에 걸쳐서 서서히 적용하였고, 기계 교반기를 사용하여 300 rpm의 교반 속도를 적용하였고, 반응 혼합물을 10분에 걸쳐서 300℃로 가열하였다. 이 온도를 1.5시간 동안 유지시켰고, 이때 용융물이 점점 더 점성이 되었다. 이 시간 후, 질소를 시스템에 퍼징하고, 교반기를 제거하고, 혼합물을 냉각시켰다. 반응 튜브를 자르고, 중합체를 함유하는 유리 튜빙을 파괴하였다.  $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$  (2:1)의 용액 (약 50 ml) 중에서 유리 및 교반기로부터 중합체를 용해시키고, 유리를 여과하였다. 갈색 용액을 진공에서 약 10 내지 15 ml로 농축하고, MeOH (약 120 ml) 중에 적가하였다. 생성된 백색 중합체 비드(bead)를 여과하고, MeOH (2 x 15 ml)로 세척하고, 진공 오븐에서 밤새 건조하였다.  $T_g = 128^\circ\text{C}$ ,  $T_{cc} = 220^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 257^\circ\text{C}$ ,  $T_d = 425^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m = 35 \text{ Jg}^{-1}$ ,  $n_{\text{D}} = 0.47 \text{ dLg}^{-1}$ . ( $T_d$ 는 10% 중량 손실이 관찰되는 온도를 의미함) 생성물은 클로로포름/트리플루오로아세트산 중에 그리고 헥사플루오로프로판-2-올 중에 완전히 용해되었다.

[0090] **실시예 3: 10 몰%의 단량체 1을 함유하는 PEN의 공중합체의 합성**

[0091] 비스-(2-히드록시에틸)-2,6-나프탈레이트 (4.5012 g, 14.79 mmol), N,N'-비스-(2-히드록시에틸)-4,4'-비프탈아미드 (0.6253 g, 1.64 mmol) 및  $\text{GeO}_2$  (5.5 mg, 0.04 mmol)를 고무 실링된 교반기 가이드 및 유리 교반 막대가 장치된 스텔렉스 튜브에 충전시켰다. 반응 혼합물을 튜브 로를 사용하여 불활성 질소 분위기 하에서 30분에 걸쳐서 200℃로 가열하였다. 3.3 torr의 진공을 1 내지 2분에 걸쳐서 서서히 적용하였고, 기계 교반기를 통해서 300 rpm의 교반 속도를 적용하였고, 반응 혼합물을 10분에 걸쳐서 300℃로 가열하였다. 이 온도를 1.5시간 동안 유지시켰고, 이때 용융물이 점점 더 점성이 되었다. 이 시간 후, 질소를 시스템에 퍼징하고, 교반기를 제거하고, 혼합물을 냉각시켰다. 반응 튜브를 자르고, 중합체를 함유하는 유리 튜빙을 파괴하였다.  $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$  (2:1)의 용액 (약 50 ml) 중에서 유리 및 교반기로부터 중합체를 용해시키고, 유리를 여과하였다. 갈색 용액을 진공에서 약 10 내지 15 ml로 농축하고, MeOH (약 120 ml) 중에 적가하였다. 생성된 백색 중합체 비드를 여과하고, MeOH (2 x 15 ml)로 세척하고, 진공 오븐에서 밤새 건조하였다.  $T_g = 134^\circ\text{C}$ ,  $T_{cc} = 227^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 270^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m = 32 \text{ Jg}^{-1}$ ,  $n_{\text{D}} = 0.41 \text{ dLg}^{-1}$ . 생성물은 클로로포름/트리플루오로아세트산 중에 그리고 헥사플루오로프로판-2-올 중에 완전히 용해되었다.

[0092] **실시예 4: 15 몰%의 단량체 1을 함유하는 PEN의 공중합체의 합성**

[0093] 비스-(2-히드록시에틸)-2,6-나프탈레이트 (4.2507 g, 13.97 mmol), N,N'-비스-(2-히드록시에틸)-4,4'-비프탈아미드 (0.9374 g, 2.46 mmol) 및  $\text{GeO}_2$  (5.1 mg, 0.04 mmol)를 고무 실링된 교반기 가이드 및 유리 교반 막대가 장치된 스텔렉스 튜브에 충전시켰다. 반응 혼합물을 튜브 로를 사용하여 불활성 질소 분위기 하에서 30분에 걸쳐서 200℃로 가열하였다. 3.8 torr의 진공을 1 내지 2분에 걸쳐서 서서히 적용하였고, 기계 교반기를 통해서 300 rpm의 교반 속도를 적용하였고, 반응 혼합물을 10분에 걸쳐서 300℃로 가열하였다. 이 온도를 3시간 동안 유지시켰고, 이때 용융물이 점점 더 점성이 되었다. 이 시간 후, 질소를 시스템에 퍼징하고, 교반기를 제거하고, 혼합물을 냉각시켰다. 반응 튜브를 자르고, 중합체를 함유하는 유리 튜빙을 파괴하였다.  $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$  (2:1)의 용액 (약 50 ml) 중에서 유리 및 교반기로부터 중합체를 용해시키고, 유리를 여과하였다. 갈색 용액을 진공에서 약 10 내지 15 ml로 농축하고, MeOH (약 120 ml) 중에 적가하였다. 생성된 백색 중합체 비드를 여과하고, MeOH (2 x 15 ml)로 세척하고, 진공 오븐에서 밤새 건조하였다.  $T_g = 140^\circ\text{C}$ ,  $T_{cc} = 234^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 278^\circ\text{C}$ ,  $T_d = 471^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m = 33 \text{ Jg}^{-1}$ ,  $n_{\text{D}} = 0.61 \text{ dLg}^{-1}$ . 생성물은 클로로포름/트리플루오로아세트산 중에 그리고 헥사플루오로프로판-2-올 중에 완전히 용해되었다. 생성물을 용융물로부터 결정화하였다.

[0094] **실시예 5: 20 몰%의 단량체 1을 함유하는 PEN의 공중합체의 합성**

[0095] 비스-(2-히드록시에틸)-2,6-나프탈레이트 (4.0012 g, 13.15 mmol), N,N'-비스-(2-히드록시에틸)-4,4'-비프탈아미드 (1.2508 g, 3.29 mmol) 및  $\text{GeO}_2$  (5.2 mg, 0.04 mmol)를 고무 실링된 교반기 가이드 및 유리 교반 막대가 장치된 스텔렉스 튜브에 충전시켰다. 반응 혼합물을 튜브 로를 사용하여 불활성 질소 분위기 하에서 30분에 걸쳐서 200℃로 가열하였다. 0.7 torr의 진공을 1 내지 2분에 걸쳐서 서서히 적용하였고, 기계 교반기를 통해서 300 rpm의 교반 속도를 적용하였고, 반응 혼합물을 10분에 걸쳐서 300℃로 가열하였다. 이 온도를 2시간 동안 유지시켰고, 이때 용융물이 점점 더 점성이 되었다. 이 시간 후, 질소를 시스템에 퍼징하고, 교반기를 제거하고, 혼합물을 냉각시켰다. 반응 튜브를 자르고, 중합체를 함유하는 유리 튜빙을 파괴하였다.  $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$  (2:



1)의 용액 (약 50 ml) 중에서 유리 및 교반기로부터 중합체를 용해시키고, 유리를 여과하였다. 갈색 용액을 진공에서 약 10 내지 15 ml로 농축하고, MeOH (약 120 ml) 중에 적가하였다. 생성된 백색 중합체 비드를 여과하고, MeOH (2 x 15 ml)로 세척하고, 진공 오븐에서 밤새 건조하였다.  $T_g = 143^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 286^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m = 26 \text{ Jg}^{-1}$ ,  $\eta_{\text{고유}} = 0.61 \text{ dLg}^{-1}$ . 생성물은 클로로포름/트리플루오로아세트산 중에 그리고 헥사플루오로프로판-2-올 중에 완전히 용해되었다.

[0096] **실시예 6:** 25 몰%의 단량체 1을 함유하는 PEN의 공중합체의 합성

[0097] 비스-(2-히드록시에틸)-2,6-나프탈레이트 (3.7507 g, 12.32 mmol), N,N'-비스-(2-히드록시에틸)-4,4'-비프탈이미드 (1.5625 g, 4.11 mmol) 및  $\text{GeO}_2$  (5.1 mg, 0.04 mmol)를 고무 실링된 교반기 가이드 및 유리 교반 막대가 장치된 스텔크 튜브에 충전시켰다. 반응 혼합물을 튜브 로를 사용하여 불활성 질소 분위기 하에서 30분에 걸쳐서  $200^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 4.0 torr의 진공을 1 내지 2분에 걸쳐서 서서히 적용하였고, 기계 교반기를 통해서 300 rpm의 교반 속도를 적용하였고, 반응 혼합물을 10분에 걸쳐서  $300^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 이 온도를 1.5시간 동안 유지시켰고, 이때 용융물이 점점 더 점성이 되었다. 이 시간 후, 질소를 시스템에 퍼징하고, 교반기를 제거하고, 혼합물을 냉각시켰다. 반응 튜브를 자르고, 중합체를 함유하는 유리 튜빙을 파괴하였다.  $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$  (2:1)의 용액 (약 50 ml) 중에서 유리 및 교반기로부터 중합체를 용해시키고, 유리를 여과하였다. 갈색 용액을 진공에서 약 10 내지 15 ml로 농축하고, MeOH (약 120 ml) 중에 적가하였다. 생성된 백색 중합체 비드를 여과하고, MeOH (2 x 15 ml)로 세척하고, 진공 오븐에서 밤새 건조하였다.  $T_g = 147^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 287^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m = 44 \text{ Jg}^{-1}$ ,  $\eta_{\text{고유}} = 0.54 \text{ dLg}^{-1}$ . 생성물은 클로로포름/트리플루오로아세트산 중에 그리고 헥사플루오로프로판-2-올 중에 완전히 용해되었다.

[0098] 실시예에 대한 실험 데이터를 하기 표 1에 요약한다.

**표 1**

샘플	중합체	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{cc}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_m$ (J/g)	Xc (%)	점도 ( $\text{gdL}^{-1}$ )
대조군	PEN	119	191	267	36	35	0.67
실시예 2	PENcoBPDI-5	128	220	257	35	34	0.47
실시예 3	PENcoBPDI-10	134	227	270	32	31	0.41
실시예 4	PENcoBPDI-15	140	234	278	33	32	0.61
실시예 5	PENcoBPDI-20	143	N/A	286	26	25	0.61
실시예 6	PENcoBPDI-25	147	N/A	287, 314	44	43	0.54

[0099]

[0100] 대조군 샘플은 N,N'-비스-(2-히드록시에틸)-4,4'-비프탈이미드가 포함되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 2에 대해서 기재된 절차에 따라서 합성된 순수한 PEN이다.

[0101] 상기 실시예 2, 3 및 5의 중합체를 각각 용융-압착하여 얇은 인성 필름 (대략 0.5 mm 두께; 대략 2 내지 3 mm 폭 및 대략 2 cm 길이)을 형성하였고, 이를 고온-연신에 의해 이의 본래 연장(extension)의 적어도 6배로 배향시킬 수 있다. 실시예 2 및 5를 또한 10% w/w의 헥사플루오로이소프로판올 (HFIP) 중의 용액으로서 유리 슬라이드 상에서 캐스팅하고, 증발시킨 후, 강한 가요성 필름을 제조하였다.

[0102] **실시예 7 및 8**

[0103] 상기에 기재된 합성 방법을 사용하여 6 몰% (실시예 7) 또는 10 몰% (실시예 8)의 단량체를 포함하는 공중합체를 대량 규모 (5 갤론 반응기 사용)로 제조하였고, 이어서 밤새 ( $150^\circ\text{C}$ 에서 8시간) 건조하고, 이로부터 2축 배향 필름을 제조하였다. 100% PEN 필름을 또한 대조군으로서 제조하였다.

[0104] 중합체를 공중합체에 따라서 275 내지  $300^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 압출기 (단축, 축 속도 대략 80 rpm)에 공급하였다. 캐스트 필름을 제조하였고, 이를 정전기적으로 피닝(pinning)하고, 캐스팅 드럼 둘레 및 스크랩 권취기 상의 전진 연신기(forward draw)의 상부 위에 스레딩(threading)하였다. 세틀링(settling) 시, 캐스트 샘플을 다양한 캐스팅 드럼 속도 (2, 3 및 5 m/min)에서 수집하여 다양한 두께를 제공한다. 이어서, 캐스트 샘플을 롱 스트레처(Long Stretcher) (티.엠 롱 코.(T.M. Long Co.) (미국 뉴저지주 소머빌 소재)로부터 입수가가능함)를

사용하여 연신하였다. 롱 스트레처는 올릴수 있는 뚜껑이 있는 가열된 오븐의 내부에 장치된 수압으로 작동되는 신장 헤드를 포함한다. 신장 메커니즘의 작동은 2쌍의 연신 막대 (하나는 고정식이고, 하나는 유동식이며, 일반적으로 서로에 대해 장착됨)의 상대적인 움직임을 기초로 한다. 연신 막대는 부과되는 신장의 양 (연신비) 및 속도 (연식 속도)를 제어하는 유압 램에 부착되어 있다. 각각의 연신 바 상에는 팬터그래프 시스템에 부착된 공압 샘플 클립이 장착되어 있다. 샘플 적재 시스템을 사용하여 공압 클립 내에 샘플을 위치시켰다. 특정 크기 (7.1 x 7.1 cm 또는 11.1 x 11.1 cm)로 절단된 캐스트 샘플을 암의 단부에 부착된 진공 플레이트 상에 대칭되게 놓는다. 암은 오븐 안으로 이동하여, 샘플이 클립 사이에 위치하도록 샘플을 내려놓는다. 질소 압력을 사용하여 클립을 폐쇄하여, 필름을 유지시키고, 적재 암을 철수시킨다. 오븐을 2개의 플레이트-가열기에 의해서 150℃로 가열하였다. 뚜껑을 내리고, 공기 가열기로 샘플이 신속하게 명시된 온도 (전형적으로는 160 내지 170℃)가 되게 하였다. 적합한 예열 시간 (30 내지 60초) 후, 작동자에 의해서 연신을 수동으로 개시하였다. 이 장비를 사용하여 대략 2.5 내지 500 mm/초 범위의 연신 속도 및 최대 7X의 연신비를 성취할 수 있다. 달리 언급되지 않는 한, 이들 실시예에서는 수직 방향에서의 동시 2축 연신을 사용한다.

[0105] 이어서, 롱 스트레처 상에서 제조된 필름을 레보러토리 크리스탈리제이션 리그(Laboratory Crystallisation Rig)를 사용하여 결정화하고, 명시된 시간 동안 명시된 온도에서 유지시켰다. 이러한 장비에서, 샘플은 공압식으로 하강되는 프레임 내에 클램핑되고, 명시된 시간 동안 가열된 플레이트 사이에서 유지되며, 그 후 빙수 중으로 하강되어 신속하게 쿨링된다.

[0106] 필름 샘플의 밀도를 검정된 질산칼륨/물 밀도 컬럼을 사용하여 측정하였다. 하기 문헌 데이터를 기초로, 알고 있는 PEN에 대한 밀도 및 결정성 값을 사용하여 모든 필름 샘플의 결정성을 계산하였다.

[0107] 0% 결정성의 PEN의 밀도 =  $1.325 \text{ g/cm}^3$

[0108] 100% 결정성의 PEN의 밀도 =  $1.407 \text{ g/cm}^3$

[0109] 필름에 대한 밀도 및 결정성 결과를 하기 표 2, 3 및 4에 나타낸다.

## 표 2

PEN 대조군 필름

샘플	결정화 조건	밀도	% 결정성
A	2s @ 220°C	1.360	42.67
B	10s @ 220°C	1.361	43.82
C	100s @ 220°C	1.362	45.35
J	2s @ 220°C *	1.361	43.43
D	2s @ 230°C	1.363	45.74
E	10s @ 230°C	1.362	45.60
F	100s @ 230°C	1.366	49.37
G	2s @ 240°C	1.362	44.82
H	10s @ 240°C	1.362	45.21
I	100s @ 240°C	1.361	43.32

[0110]

[0111] \* 순차적인 연신을 사용한 것을 제외하고는 상기에 기재된 바와 같이 제조



표 3

PENcoBPDI-6 필름 (실시예 7)

샘플	결정화 조건	밀도	% 결정성
K	2s @ 220°C	1.356	38.25
L	10s @ 220°C	1.358	40.23
M	100s @ 220°C	1.360	42.34
T	2s @ 220°C *	1.357	39.24
N	2s @ 230°C	1.355	37.01
O	10s @ 230°C	1.358	40.71
P	100s @ 230°C	1.359	41.57
Q	2s @ 240°C	1.357	39.06
R	10s @ 240°C	1.358	40.59
S	100s @ 240°C	1.357	38.50

[0112]

[0113] \* 순차적인 연신을 사용한 것을 제외하고는 상기에 기재된 바와 같이 제조

표 4

PENcoBPDI-10 필름 (실시예 8)

샘플	결정화 조건	밀도	% 결정성
U	2s @ 220°C	1.364	47.37
V	10s @ 220°C	1.363	46.61
W	100s @ 220°C	1.364	47.57
DD	2s @ 220°C *	1.363	46.87
X	2s @ 230°C	1.363	46.16
Y	10s @ 230°C	1.361	44.22
Z	100s @ 230°C	1.364	47.50
AA	2s @ 240°C	1.359	41.12
BB	10s @ 240°C	1.361	44.04
CC	100s @ 240°C	1.362	44.64
EE	10s @ 220°C *	1.363	46.87

[0114]

[0115] \* 순차적인 연신을 사용한 것을 제외하고는 상기에 기재된 바와 같이 제조

[0116] 상기 표의 데이터는 본 발명의 공중합체가 종래의 필름-라인 상에서 사용되는 전형적인 스텐터 조건 하에서 결정질 2축 배향 필름으로 제조될 수 있고, 이러한 방식으로 제조된 필름이 우수한 결정성을 나타낸다는 것을 예증한다.

[0117] 실시예 9 및 10

[0118] 상기 실시예 7 및 8에 상응하는 필름을 또한 2축 연신되고 결정화된 필름이 인-라인으로 제조되는 종래의 스텐터 라인 상에서 제조하였다. 전진 연신 롤(forward draw roll)의 온도를  $T_g$ 보다 10 내지 15°C 높게 설정하고, 전진 연신비를 2.8 내지 3.3 범위로 설정하였다. 이어서, 연신된 필름을 하기 조건 하에서 스텐터를 통해서 스테칭하였다.

[0119] 스텐터 예열 온도: 120°C

[0120] 측면 연신 온도: 130°C

[0121] 결정화기 1 온도.: 225°C

[0122] 결정화기 2 온도: 220°C

[0123] 측면 연신 비: 3 내지 3.3X

[0124] 스텐터 방법에 의해서 제조된 2축 배향 필름은 안정하였고, 우수한 결정성을 나타내었다.