



등록특허 10-2252848



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월14일
(11) 등록번호 10-2252848
(24) 등록일자 2021년05월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/685 (2006.01) *C08G 73/16* (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 67/03 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
D01F 6/84 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 63/6856 (2013.01)
C08G 73/16 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7010838
- (22) 출원일자(국제) 2014년10월03일
심사청구일자 2019년09월30일
- (85) 번역문제출일자 2016년04월25일
- (65) 공개번호 10-2016-0067880
- (43) 공개일자 2016년06월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2014/052995
- (87) 국제공개번호 WO 2015/052492
국제공개일자 2015년04월16일

(30) 우선권주장
1317705.0 2013년10월07일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007519813 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 방향족 디카르복실산 및 지방족 글리콜로부터 유도된 코폴리에스테르이미드 및 그로부터 제조된 필름

(57) 요 약

코폴리에스테르를 포함하는 필름이며, 여기서 상기 코폴리에스테르는 지방족 글리콜, 방향족 디카르복실산, 및 N,N'-비스-(2-히드록시알킬)-비시클로-[2,2,2]-옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 디이미드 (BODI) 및 2-히드록시알킬-2-[p-(2-히드록시에톡시카르보닐)페닐]-1,3-디옥소-2H-이소인돌-5-카르복실레이트 (DOIC)로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체 (M)으로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 여기서 2-히드록시알킬 기 내의 탄소 원자의 수는 2, 3 또는 4개이고, 여기서 공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 일부를 구성하는 것인 필름.

(52) CPC특허분류

C08J 5/00 (2021.05)

C08J 5/18 (2021.05)

C08L 67/03 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

D01F 6/84 (2013.01)

(72) 발명자

코큰, 하워드

영국 알지6 6에이에이치 레딩 화이트나이츠 푸드
바이오사이언시스 앤드 파마시 스쿨 오브 케미스트
리 더 유니버시티 오브 레딩 내

존스, 스템판

영국 알지6 6에이에이치 레딩 화이트나이츠 푸드
바이오사이언시스 앤드 파마시 스쿨 오브 케미스트
리 더 유니버시티 오브 레딩 내

(56) 선행기술조사문현

JP01225627 A*

KR1019880005208 A

WO2007014309 A2

JP소화49092579 A

JP소화48040895 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

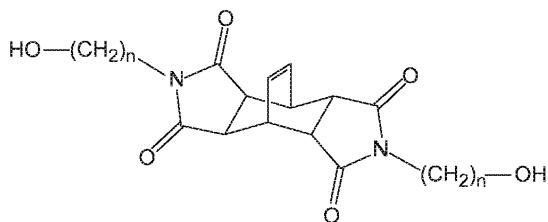
명세서

청구범위

청구항 1

코폴리에스테르를 포함하는 필름이며, 여기서 상기 코폴리에스테르는 지방족 글리콜, 방향족 디카르복실산, 및 하기 화학식 I의 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체 (M)으로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 여기서 공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 일부를 구성하고, 여기서 공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 1 내지 18 mol% 범위로 존재하고, 여기서 코폴리에스테르의 글리콜 분획은 공단량체 (M) 및 C₂, C₃ 및 C₄ 지방족 디올로부터 선택된 1종 이상의 지방족 글리콜(들)로 이루어지고, 여기서 코폴리에스테르의 산 분획은 제1 방향족 디카르복실산 및 임의로 1종 이상의 추가의 방향족 디카르복실산(들)으로 이루어진 것인 필름.

<화학식 I>

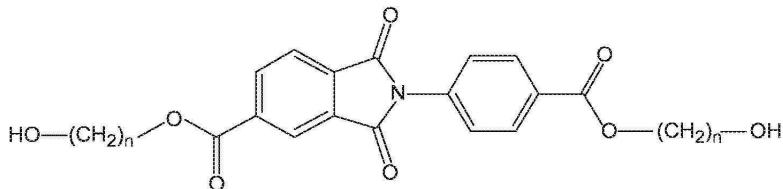


상기 식에서 n = 2, 3 또는 4이다.

청구항 2

코폴리에스테르를 포함하는 반결정질 필름이며, 여기서 상기 코폴리에스테르는 지방족 글리콜, 방향족 디카르복실산, 및 하기 화학식 II의 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체 (M)으로부터 유도된 반복 단위로 이루어지고, 여기서 공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 일부를 구성하고, 여기서 공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 1 내지 18 mol% 범위로 존재하고, 여기서 코폴리에스테르의 글리콜 분획은 공단량체 (M) 및 C₂, C₃ 및 C₄ 지방족 디올로부터 선택된 1종 이상의 지방족 글리콜(들)로 이루어지고, 여기서 코폴리에스테르의 산 분획은 제1 방향족 디카르복실산으로 이루어진 것인 반결정질 필름.

<화학식 II>



상기 식에서 n = 2, 3 또는 4이다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 공단량체 (M)이 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 15 mol% 이하의 양으로 존재하는 것인 필름.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 지방족 글리콜이 C₂, C₃ 또는 C₄ 지방족 디올로부터 선택된 것인 필름.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 지방족 글리콜이 에틸렌 글리콜인 필름.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 지방족 글리콜 내의 탄소 원자의 수가 화학식 I 또는 II의 공단량체 (M)의 수 (n)과 동일한 것인 필름.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, $n = 2$ 인 필름.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 방향족 디카르복실산이 나프탈렌 디카르복실산 및 테레프탈산으로부터 선택된 것인 필름.

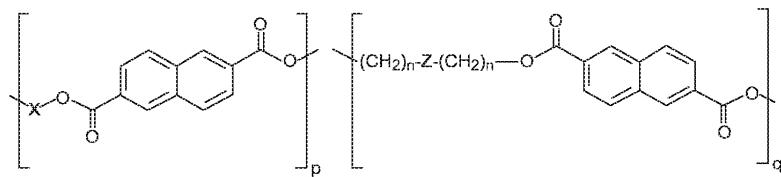
청구항 9

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

청구항 10

제1항에 있어서, 코폴리에스테르가 하기 화학식 III을 갖는 것인 필름.

<화학식 III>



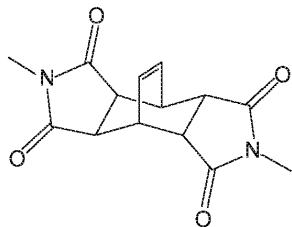
상기 식에서:

기 X는 상기 지방족 글리콜의 탄소 쇄이고;

p 및 q는 각각 지방족 글리콜-함유 반복 에스테르 단위 및 단량체 (M)-함유 반복 에스테르 단위의 몰 분율이고;

기 Z는 하기 화학식 Ib로 이루어진 군으로부터 선택된다.

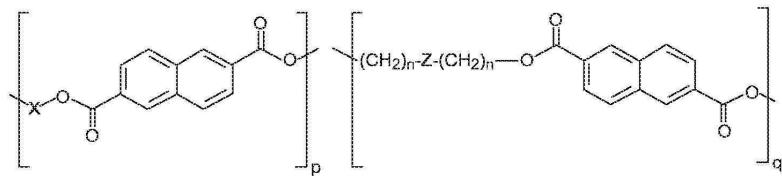
<화학식 Ib>



청구항 11

제2항에 있어서, 코폴리에스테르가 하기 화학식 III을 갖는 것인 필름.

<화학식 III>



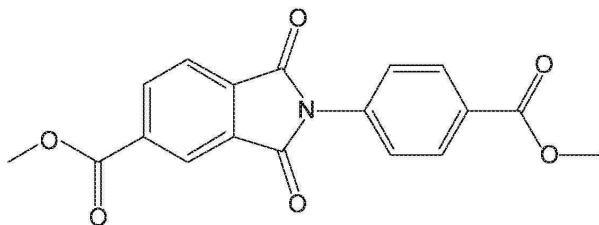
상기 식에서:

기 X는 상기 지방족 글리콜의 탄소 쇄이고;

p 및 q는 각각 지방족 글리콜-함유 반복 에스테르 단위 및 단량체 (M)-함유 반복 에스테르 단위의 몰 분율이고;

기 Z는 하기 화학식 IIb로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<화학식 IIb>



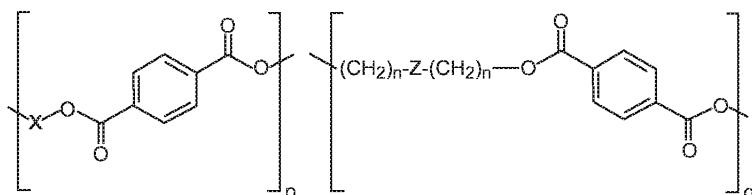
청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 방향족 디카르복실산이 테레프탈산인 필름.

청구항 13

제1항에 있어서, 방향족 디카르복실산이 테레프탈산이고, 코폴리에스테르가 하기 화학식 IV를 갖는 것인 필름.

<화학식 IV>



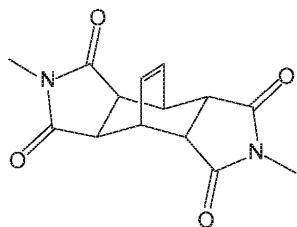
상기 식에서:

기 X는 상기 지방족 글리콜의 탄소 쇄이고;

p 및 q는 각각 지방족 글리콜-함유 반복 에스테르 단위 및 단량체 (M)-함유 반복 에스테르 단위의 몰 분율이고;

기 Z는 하기 화학식 Ib로 이루어진 군으로부터 선택된다.

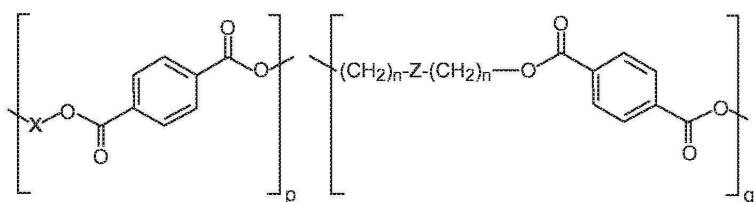
<화학식 Ib>



청구항 14

제2항에 있어서, 방향족 디카르복실산이 테레프탈산이고, 코폴리에스테르가 하기 화학식 IV를 갖는 것인 필름.

<화학식 IV>



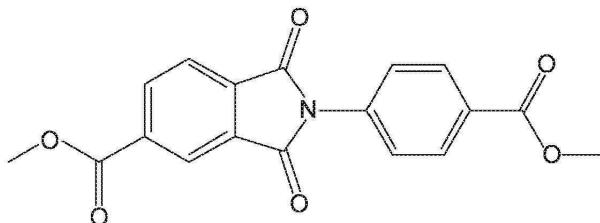
상기 식에서:

기 X는 상기 지방족 글리콜의 탄소 쇄이고;

p 및 q는 각각 지방족 글리콜-함유 반복 에스테르 단위 및 단량체 (M)-함유 반복 에스테르 단위의 몰 분율이고;

기 Z는 하기 화학식 IIb로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<화학식 IIb>



청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 배향 필름, 또는 이축 배향 필름인 필름.

청구항 16

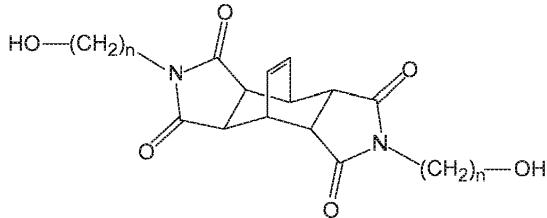
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 방향족 디카르복실산이 나프탈렌 디카르복실산이고, 필름의 결정화도가, 1.325 g/cm^3 인 0% 결정질 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)의 밀도 및 1.407 g/cm^3 인 100% 결정질 PEN의 밀도를 기초로 하여 필름 밀도로부터 계산 시 적어도 10%이거나; 또는 상기 방향족 디카르복실산이 테레프탈산이고, 필름의 결정화도가, 1.335 g/cm^3 인 0% 결정질 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)의 밀도 및 1.455 g/cm^3 인 100% 결정질 PET의 밀도를 기초로 하여 필름 밀도로부터 계산 시 적어도 10%인 필름.

청구항 17

지방족 글리콜, 방향족 디카르복실산, 및 하기 화학식 I의 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체 (M)으로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 코폴리에스테르이며, 여기서 공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 일부를 구성하고; 여기서 공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 1 내지 18 mol% 범위로 존재

하고, 여기서 코폴리에스테르의 산 분획은 제1 방향족 디카르복실산 및 임의로 1종 이상의 추가의 방향족 디카르복실산(들)으로 이루어지고; 여기서 글리콜 분획은 공단량체 (M) 및 C₂, C₃ 및 C₄ 지방족 디올로부터 선택된 1종 이상의 지방족 글리콜(들)로 이루어진 것인 코폴리에스테르.

<화학식 I>

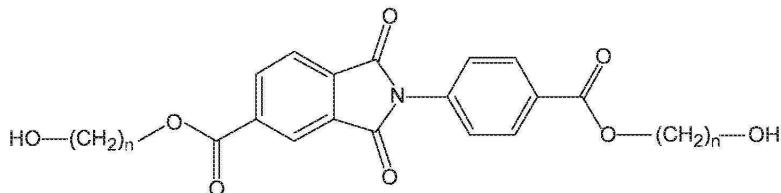


상기 식에서 n = 2, 3 또는 4이다.

청구항 18

지방족 글리콜, 방향족 디카르복실산, 및 하기 화학식 II의 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체 (M)으로부터 유도된 반복 단위로 이루어진 코폴리에스테르이며, 여기서 공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 일부를 구성하고; 여기서 공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 1 내지 18 mol% 범위로 존재하고, 여기서 코폴리에스테르의 산 분획은 제1 방향족 디카르복실산으로 이루어지고; 여기서 글리콜 분획은 공단량체 (M) 및 C₂, C₃ 및 C₄ 지방족 디올로부터 선택된 1종 이상의 지방족 글리콜(들)로 이루어진 것인 코폴리에스테르.

<화학식 II>



상기 식에서 n = 2, 3 또는 4이다.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 공단량체 (M)이 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 15 mol% 이하의 양으로 존재하는 것인 코폴리에스테르.

청구항 20

제17항 또는 제18항에 따른 코폴리에스테르를 포함하는 섬유.

청구항 21

제17항 또는 제18항에 따른 코폴리에스테르를 포함하는 성형 조성물.

청구항 22

제17항 또는 제18항에 따른 코폴리에스테르를 포함하는 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 폴리에스테르 및 그로부터 제조된 필름, 및 그의 합성 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 개선된 내열성 및 열-기계적 안정성을 나타내는 방향족 카르복실산의 신규 공중합체, 특히 폴리(알킬렌 나프탈

레이트)의 공중합체 및 폴리(알킬렌 테레프탈레이트)의 공중합체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유리 전이 온도 (T_g), 결정질 융점 (T_m) 및 결정화도는 폴리에스테르의 열-기계적 특성을 결정하는 중요한 파라미터이다. 선행 연구는 열가소성 중합체, 주로 단독중합체의 T_g 를 증가시키는 것에는 성공하였으나, 이는 전형적으로 T_m 의 상응하는 증가를 수반하였다. 이러한 T_m 의 증가는 불리할 수 있는데, 이는 열가소성 중합체가 또한 (예를 들어, 압출기 내에서) 용융-가공성을 유지해야 하고, 바람직하게는 경제적인 조건 (통상적인 압출 장비의 사용을 가능하게 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 야기한다. 용융-가공 온도는 중합체의 분해 온도보다 충분히 낮아야 한다 (예를 들어, 적어도 약 20°C 낮아야 함). 일부 경우에는, T_m 을 유지하면서 T_g 를 증가시키기 위해서 공단량체를 중합체에 도입하였지만, 이것은 또한 분해 온도와 T_m 의 수렴을 야기하였으며, 이는 용융물 중 분해 생성물의 생성을 유발한다.

[0003] 또한, 보다 강성인 공단량체의 도입에 의해 폴리에스테르의 유리 전이 온도를 증가시키려는 많은 시도가 있었다. 그러나, 이러한 공단량체는 또한 결정 격자 내의 중합체 쇄의 패킹을 방해하여, 공단량체의 비율이 증가함에 따라, T_g 는 증가하지만, T_m 및 결정화도는 전형적으로 둘 다 감소하고, 이는 궁극적으로 무정형 물질을 유발한다. 중합체 물질로부터 물품을 제조하기 위해서, 중합체가 허용가능한 열-기계적 특성을 갖는 물품을 달성하도록 결정성을 나타내는 것이 종종 중요하다.

[0004] 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET)는 78°C의 유리 전이 온도 (T_g) 및 260°C의 결정질 융점 (T_m)을 갖는 반결정질 공중합체이다. 폴리(에틸렌 나프탈레이트)(PEN)는 PET에 비해서 더 높은 유리 전이 온도 ($T_g = 120^\circ\text{C}$)를 갖는 반결정질 공중합체이지만, 이들의 결정질 융점은 크게 다르지는 않다 (PEN의 경우 $T_m = 268^\circ\text{C}$). PEN의 열-기계적 안정성은 PET의 열-기계적 안정성보다 상당히 크다. 보다 강성인 공단량체의 도입에 의해 T_g 를 증가시키려는 다수의 시도는, PEN보다 상당히 저렴한 PET에 초점을 맞추고 있다. PEN보다 높은 T_g 를 갖는 상업적으로 입수가능한 반결정질 폴리에스테르는 존재하지 않는다. 폴리에테르 에테르 케톤 (PEEK)은 T_g 가 높은 (대략 143 내지 146°C) 반결정질 열가소성 중합체의 몇몇 예 중 하나이며, 엔지니어링 및 생물의학 응용분야에서 성공적으로 사용되어 왔다. 그러나, PEEK는 물품의 특정 유형에만 적합하며; 예를 들어, 이것은 이축 배향 필름의 제조에 적합하지 않다. PEEK는 또한 매우 값비싸고, 높은 결정질 융점 (대략 350°C)을 갖는다.

발명의 내용

[0005] 본 발명의 목적은 개선된 내열성 및 열-기계적 안정성을 나타내는 폴리에스테르를 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 경제적인 조건 하에 중합체를 더 이상 용융-가공할 수 없는 온도까지 T_m 을 유의하게 증가시키지 않으면서, 높은 T_g 또는 증가된 T_g 를 갖는 열가소성 중합체를 제공하는 것이다 (즉, 중합체는 약 320°C 미만, 바람직하게는 약 300°C 미만에서 용융-가공성을 유지해야 한다). 본 발명의 추가의 목적은 높은 T_g 뿐만 아니라 높은 T_m 을 나타내는 반결정질 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.

[0006] 본원에 사용된 용어 " T_m 을 유의하게 감소시키지 않으면서"는 T_m 이 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하만큼 감소되는 것을 의미한다.

[0007] 본원에 사용된 용어 "결정화도를 유의하게 감소시키지 않으면서"는 폴리에스테르가 상업적으로 유용한 결정화도, 바람직하게는 약 10% 내지 약 60%, 바람직하게는 약 20 내지 약 50% 범위의 결정화도를 유지하는 것을 의미한다.

[0008] 본 발명의 추가의 목적은, 코폴리에스테르의 T_m 및/또는 그의 결정화도를 유의하게 감소시키지 않으면서, 또한 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, 또한 바람직하게는 그의 분해 온도를 유의하게 감소시키지 않으면서, 폴리에스테르의 T_g 를 증가시키는, 통상의 폴리에스테르 내의 단량체의 부분적인 치환에 적합한 공단량체의 사용을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 목적은 T_m 의 증가를 배제하지 않지만, T_m 의 임의의 증가는 용융-가공이 비경제적이게 되고 T_m 과 분해 온도가 수렴할 정도로 크지는 않아야 한다.

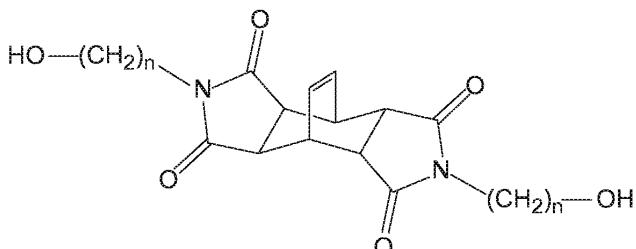
[0011] 본 발명의 상기 언급된 목적은, 그의 기본적 목적으로서, 경제적인 조건 하에 중합체를 더 이상 용융-가공할 수 없는 온도까지 T_m 을 유의하게 증가시키지 않으면서, 특히 (허용가능한 열-기계적 특성을 달성하기 위해) 물품의 결정화도를 유의하게 감소시키지 않으면서, 또한 바람직하게는 분해 온도를 유의하게 감소시키지 않으면서, 상응하는 기재 폴리에스테르보다 높은 T_g 를 갖는 코폴리에스테르로부터 제조된 코폴리에스테르 물품, 특히 코폴리에스테르 필름을 제공하는 것이다.

[0012] 본원에 사용된 용어 "코폴리에스테르"는 에스테르 연결을 포함하고 3종 이상의 공단량체로부터 유도된 중합체를 지칭한다. 본원에 사용된 용어 "상응하는 기재 폴리에스테르"는 에스테르 연결을 포함하며, 에스테르-형성 관능기를 포함하는 2종의 공단량체로부터 유도되며, 상응하는 기재 폴리에스테르의 공단량체를 포함하는 공단량체로부터 유도된 코폴리에스테르에 대한 비교물질로서 작용하는 중합체를 지칭한다. 에스테르-형성 관능기를 포함하는 공단량체는 바람직하게는 2개의 에스테르-형성 관능기를 갖는다.

[0013] 본원에 사용된 용어 "반결정질"은 본원에 기재된 시험에 따라 측정된 결정화도가 적어도 약 5%, 바람직하게는 적어도 약 10%, 바람직하게는 적어도 약 15%, 및 바람직하게는 적어도 약 20%인 것을 의미하고자 한다.

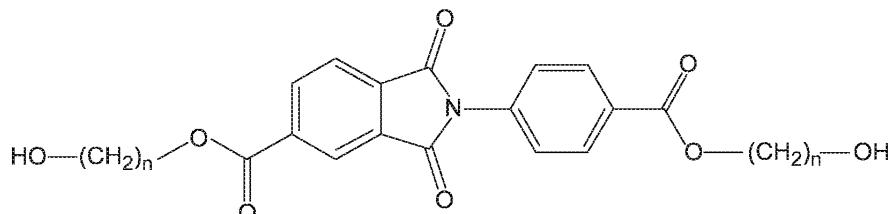
[0014] 따라서, 본 발명은 제1 측면에서 코폴리에스테르를 포함하는 필름이며, 여기서 상기 코폴리에스테르는 지방족 글리콜, 방향족 디카르복실산 (바람직하게는 테레프탈산 및 나프탈렌-디카르복실산으로부터 선택됨), 및 하기 화학식 I의 단량체 및 하기 화학식 II의 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체 (M)으로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 상기 공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 일부를 구성하는 것인 필름을 제공한다.

[0015] <화학식 I>



[0016]

[0017] <화학식 II>



[0018]

상기 식에서:

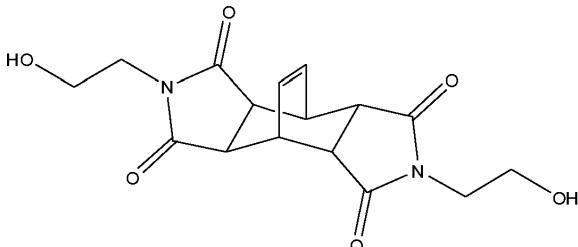
[0020] $n = 2, 3$ 또는 4 이고, 바람직하게는 $n = 2$ 이다.

[0021] 화학식 I의 단량체는 N,N' -비스-(2-히드록시알킬)-비시클로-[2,2,2]-옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 디이미드 (BODI)로서 본원에 지칭된다. 화학식 I의 단량체를 포함하는 코폴리에스테르는 또한 코(폴리에스테르- α

미드)로서 지칭될 수 있다. $n = 2$ 인 경우, 화학식 I의 단량체는 하기 화학식 Ia를 갖는다.

[0022]

<화학식 Ia>



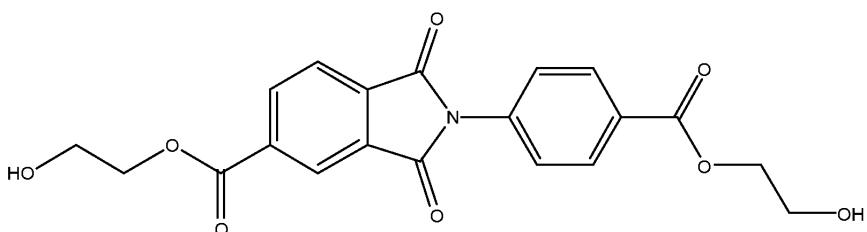
[0023]

[0024]

화학식 II의 단량체는 2-히드록시알킬-2-[p-(2-히드록시에톡시카르보닐)페닐]-1,3-디옥소-2H-이소인돌-5-카르복실레이트 (DOIC)로서 본원에 지칭된다. $n = 2$ 인 경우, 화학식 II의 단량체는 하기 화학식 IIa를 갖는다.

[0025]

<화학식 IIa>



[0026]

[0027]

놀랍게도, 본 발명자들은 본 발명에 이르러 특정한 공단량체 (M)의 폴리에스테르로의 도입이 T_g 를 실질적으로 증가시킬 뿐 아니라, 또한 그로부터 제조된 물품의 결정화도에 대한 유의한 손실이 없다는 것을 발견하였다. 이는 T_g 를 유의하게 증가시키지 않으면서 달성된다. 본 발명에 따른 코폴리에스테르는 열가소성이다. 본원에 기재된 코폴리에스테르 및 그로부터 제조된 물품은 반결정질 특성을 나타낸다. 본 발명에 따른 코폴리에스테르는 고분자량으로 용이하게 수득될 수 있다. 본 발명에 따른 코폴리에스테르는 320°C 미만 (바람직하게는 300°C 미만)에서 장인한 고 강도 물품으로 용융-가공될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028]

공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 일부를 구성한다. 바람직한 실시양태에서, 공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 약 50 mol% 이하, 바람직하게는 약 40 mol% 이하, 바람직하게는 약 30 mol% 이하, 바람직하게는 약 20 mol% 이하, 바람직하게는 약 18 mol% 이하, 바람직하게는 약 17 mol% 이하, 한 실시양태에서는 약 15 mol% 이하, 추가 실시양태에서는 약 10 mol% 이하의 양으로 존재한다. 바람직하게는 공단량체는 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 약 1 mol% 이상, 보다 바람직하게는 약 3 mol% 이상, 보다 바람직하게는 약 4 mol% 이상의 양으로 존재한다.

[0029]

본 발명자들은 공단량체 (M)의 낮은 몰 분율에서도 T_g 의 작지만 유익한 증가가 관찰되는 것을 관찰하였다. 예를 들어, $n = 2$ 인 공단량체 (I)을 단지 5 mol% 포함하는 코폴리에스테르는 우수한 결정화도를 유지하면서 T_g 의 유의한 증가를 나타낸다.

[0030]

방향족 디카르복실산은 바람직하게는 테레프탈산 및 나프탈렌-디카르복실산으로부터 선택된다. 본 발명에 사용될 수 있는 다른 방향족 디카르복실산은 이소프탈산 및 프탈산을 포함한다. 나프탈렌-디카르복실산은 2,5-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌 디카르복실산으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 2,6-나프탈렌 디카르복실산이다.

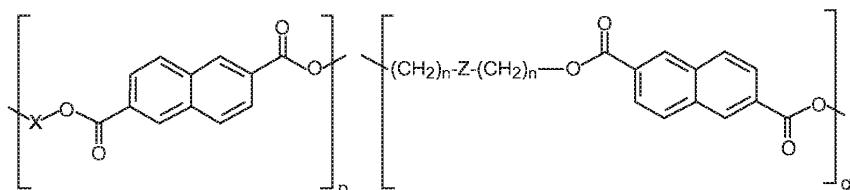
[0031]

지방족 글리콜은 바람직하게는 C₂, C₃ 또는 C₄ 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 글리콜 내의 탄소 원자의 수는 공단량체 (M) 내의 수 (n)와 동일하거나 상이할 수 있지만, 가장 바람직하게는 결정성을 유지하기 위해서, 특히 공단량체의 양을 증가시키면서 결정성을 유지하기 위해서 동일하다. 따라서, 지방족 글리콜은 바람직하게는 화학식 HO(CH₂)_mOH (상기식에서 $m = n$ 임)를 갖는다.

[0032] 한 실시양태에서, 지방족 글리콜은 1,4-부탄디올이고, $n = 4$ 이다. 바람직한 실시양태에서, 지방족 글리콜은 에틸렌 글리콜이고, $n = 2$ 이다.

[0033] 산 성분이 2,6-나프탈렌 디카르복실산으로부터 선택된 코폴리에스테르는 하기 화학식 III에 의해 나타내어질 수 있다.

[0034] <화학식 III>



[0035]

상기 식에서:

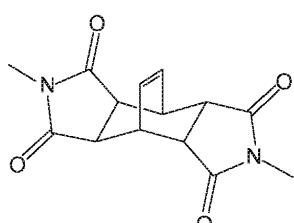
[0036] n은 상기 정의된 바와 같고;

[0038] p 및 q는 상기에 정의된 바와 같이, 각각 지방족 글리콜-함유 반복 에스테르 단위 및 단량체 (M)-함유 반복 에스테르 단위의 몰 분율이고 (즉, q는 바람직하게는 50 이하이고, p = 100-q임);

[0039] 기 X는 상기 지방족 글리콜의 탄소 쇄이고;

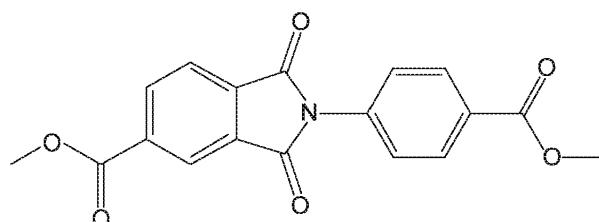
[0040] Z는 하기 화학식 Ib 및 하기 화학식 IIb로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0041] <화학식 Ib>



[0042]

<화학식 IIb>



[0044]

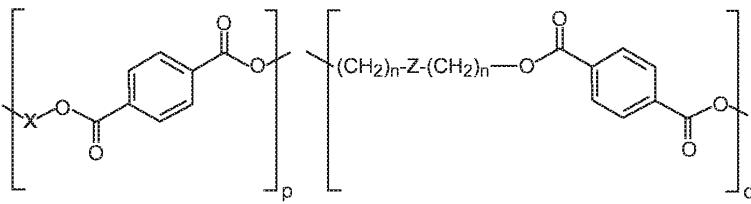
[0045] 화학식 Ib에서 분자의 각각의 말단에서 N-원자에서부터 그어진 단일선 및 화학식 IIb에서 분자의 각각의 말단에서 O-원자에서부터 그어진 단일선은 화학식 III에서 $(CH_2)_n$ 기에 대한 단일 결합을 나타내는 것으로 인식될 것이다.

[0046]

산 성분이 테레프탈산으로부터 선택된 코폴리에스테르는 하기 화학식 IV에 의해 나타내어질 수 있다.

[0047]

<화학식 IV>



[0048]

상기 식에서 n, Z, X, p 및 q는 화학식 III에 대해 상기 기재된 바와 같다.

[0049]

코폴리에스테르는 1종 초과의 유형의 상기 언급된 지방족 글리콜을 함유할 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 코폴리에스테르는 단일 유형의 상기 언급된 지방족 글리콜을 포함한다. 코폴리에스테르가 1종 초과의 유형의 상기 지방족 글리콜을 함유하는 경우, 바람직하게는 코폴리에스테르는 단일 유형의 상기 지방족 글리콜의 주요 지방족 글리콜 분획 및 1종 이상의 다양한 유형(들)의 상기 지방족 글리콜의 부차 지방족 글리콜 분획을 포함하며, 여기서 상기 1종 이상의 다양한 유형(들)의 상기 지방족 글리콜은 전체 글리콜 분획의 10 mol% 이하, 바람직하게는 5 mol% 이하, 바람직하게는 1 mol% 이하를 구성한다.

[0050]

공단량체 (M)을 포함하는 코폴리에스테르는 바람직하게는 화학식 I의 단량체 또는 화학식 II의 단량체를 포함한다.

[0051]

코폴리에스테르는 1종 초과의 유형의 화학식 I의 단량체 (즉, 다양한 n 값을 갖는 복수 종의 단량체 (I))를 함유할 수 있다. 코폴리에스테르가 1종 초과의 유형의 상기 화학식 I의 단량체를 함유하는 경우, 바람직하게는 코폴리에스테르는 단일 유형의 상기 화학식 I의 단량체의 주요 분획, 및 하나 이상의 다양한 유형(들)의 상기 화학식 I의 단량체의 부차 분획을 포함하며, 여기서 1종 이상의 상기 화학식 I의 단량체의 다양한 유형(들)의 부차 분획은 전체 단량체 (I) 분획의 10 mol% 이하, 바람직하게는 5 mol% 이하, 바람직하게는 1 mol% 이하를 구성한다. 바람직하게는, 코폴리에스테르는 단일 유형의 화학식 I의 단량체를 포함한다.

[0052]

유사하게, 코폴리에스테르는 1종 초과의 유형의 화학식 II의 단량체 (즉, 다양한 n 값을 갖는 복수 종의 단량체 (II))를 함유할 수 있다. 코폴리에스테르가 1종 초과의 유형의 상기 화학식 II의 단량체를 함유하는 경우, 바람직하게는 코폴리에스테르는 단일 유형의 상기 화학식 II의 단량체의 주요 분획, 및 하나 이상의 다양한 유형(들)의 상기 화학식 II의 단량체의 부차 분획을 포함하며, 여기서 1종 이상의 상기 화학식 II의 단량체의 다양한 유형(들)의 부차 분획은 전체 단량체 (II) 분획의 10 mol% 이하, 바람직하게는 5 mol% 이하, 바람직하게는 1 mol% 이하를 구성한다. 바람직하게는, 코폴리에스테르는 단일 유형의 화학식 II의 단량체를 포함한다.

[0053]

바람직하게는, 코폴리에스테르는 단일 유형의 상기 언급한 지방족 글리콜, 및 단일 유형의 화학식의 공단량체 (M)을 포함한다. 따라서, 본 발명의 바람직한 코폴리에스테르는 단일 유형의 상기 언급한 지방족 글리콜, 및 단일 유형의 화학식 I의 단량체 또는 단일 유형의 화학식 II의 단량체를 포함하는 것으로 이해될 것이다. 코폴리에스테르는 소량의 다른 글리콜을 함유할 수 있고, 바람직한 실시양태에서 이러한 다른 글리콜은 전체 글리콜 분획의 10 mol% 이하, 바람직하게는 5 mol% 이하, 바람직하게는 1 mol% 이하를 구성하나, 성능을 최대화하기 위해서는 글리콜 분획이 상기 기재된 공단량체 (M) 및 상기 지방족 글리콜(들)로 이루어진 것이 바람직하다.

[0054]

코폴리에스테르는 1종 초과의 유형의 카르복실산을 함유할 수 있다. 이 실시양태에서, 코폴리에스테르는, 상기 기재된 바와 같이, 바람직하게는 테레프탈산 또는 나프탈렌-디카르복실산인 제1 방향족 디카르복실산 및 1종 이상의 추가의 카르복실산(들)을 포함한다. 추가의 카르복실산(들)은 소량 (전체 산 분획의 바람직하게는 10 mol% 이하, 바람직하게는 5 mol% 이하, 바람직하게는 1 mol% 이하)으로 존재하고, 상기 제1 방향족 카르복실산과는 상이하다. 추가의 카르복실산(들)은 바람직하게는 디카르복실산으로부터, 바람직하게는, 예를 들어 테레프탈산 (제1 방향족 디카르복실산이 나프탈렌-디카르복실산인 경우), 나프탈렌-디카르복실산 (제1 방향족 디카르복실산이 테레프탈산인 경우), 이소프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복실산 및 4,4'-디페닐디카르복실산을 비롯한 방향족 디카르복실산으로부터 선택된다. 이 실시양태에서, 제1 방향족 디카르복실산은 나프탈렌-디카르복실산의 1종의 이성질체일 수 있고, 추가의 디카르복실산(들)은 나프탈렌-디카르복실산의 다른 이성질체(들)로부터 선택될 수 있다. 따라서, 코폴리에스테르의 산 분획은 바람직하게는 제1 방향족 디카르복실산 및 임의로 1종 이상의 추가의 방향족 디카르복실산(들)으로 이루어진 것으로 인식될 것이다.

[0055]

그러나, 바람직하게는, 산 분획은 상기 기재된 바와 같이 단일 방향족 디카르복실산으로 이루어진다.

- [0057] 따라서, 코폴리에스테르는 바람직하게는 단지 지방족 글리콜 (바람직하게는 단일 지방족 글리콜; 바람직하게는 에틸렌 글리콜), 방향족 디카르복실산 (바람직하게는 단일 방향족 디카르복실산; 바람직하게는 테레프탈산 또는 나프탈렌-디카르복실산) 및 상기 정의된 화학식의 단량체 (M)만을 함유한다.
- [0058] 코폴리에스테르는 전형적으로 약 310°C 이하의 온도에서 축합 또는 에스테르 교환에 의해 폴리에스테르 물질의 제조를 위한 통상의 기술에 따라 합성될 수 있다. 중축합은 고체 상 중합 스테이지를 포함할 수 있다. 고체 상 중합은, 예를 들어 질소로 유동화된, 유동 층에서, 또는 회전 진공 건조기를 사용하여, 진공 유동 층에서 수행할 수 있다. 적합한 고체 상 중합 기술은 예를 들어 EP-A-0419400에 개시되어 있으며, 그의 개시내용은 본원에 참조로 포함된다. 한 실시양태에서, 코폴리에스테르는 감소된 수준의 오염물, 예컨대 촉매 잔기, 바람직하지 않은 무기 침착물 및 다른 중합체 제조 부산물을 갖는 중합체 물질을 제공하는 게르마늄-기재 촉매를 사용하여 제조된다. 한 실시양태에서는, 하기 반응식 1에 예시된 바와 같이, 지방족 글리콜을 나프탈렌 디카르복실산과 반응시켜 비스(히드록시알킬)-나프탈레이트를 형성하며, 이어서 이를 촉매의 존재 하에 승온 및 승압 조건 하에 목적하는 몰비로 단량체 (M)과 반응시킨다. 추가 실시양태에서는, 하기 반응식 2에 예시된 바와 같이, 지방족 글리콜을 테레프탈산과 반응시켜 비스(히드록시알킬)-테레프탈레이트를 형성하며, 이어서 이를 촉매의 존재 하에 승온 및 승압 조건 하에 목적하는 몰비로 단량체 (M)과 반응시킨다.
- [0059] 본원에 기재된 코폴리에스테르는 고온에의 노출을 수반하는 응용분야 및 높은 열-기계적 성능을 요구하는 응용 분야에서 사용하기에 특히 적합하다. PEEK와 비교하여 본원에 기재된 코폴리에스테르의 한 장점은, 이들이 PEEK의 T_g 값에 근접한 T_g 값을 나타내지만, T_m 은 현저히 더 낮다는 것이다.
- [0060] 놀랍게도, 본 발명자들은 특정한 공단량체 (M)의 방향족 폴리에스테르 (바람직하게는 테레프탈레이트 폴리에스테르 또는 나프탈레이트 폴리에스테르)로의 도입이 단지 T_g 를 실질적으로 증가시킬 뿐 아니라, 또한 그로부터 제조된 필름의 결정화도에 대한 유의한 손실 없이 그러하다는 것을 발견하였다. 이는 T_m 을 유의하게 증가시키지 않으면서 달성된다. 본원에 기재된 코폴리에스테르로부터 제조된 필름은 반결정질 특성을 나타낸다. 본원에 기재된 코폴리에스테르로부터 제조된 필름은 예상외의 탁월한 반결정질 특성을 나타낸다.
- [0061] 본 발명의 반결정질 필름은 본원에 기재된 밀도 방법에 따라 측정하여, 적어도 약 5%, 바람직하게는 적어도 약 10%, 바람직하게는 적어도 약 15%, 바람직하게는 적어도 약 20%, 및 바람직하게는 적어도 약 25%의 결정화도를 나타낸다. 따라서, 본 발명은 방향족 디카르복실산 (또는 본원에 정의된 바와 같은 제1 디카르복실산)이 나프탈렌 디카르복실산이고, 필름의 결정화도가, 1.325 g/cm^3 인 0% 결정질 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)의 밀도 및 1.407 g/cm^3 인 100% 결정질 PEN의 밀도를 기초로 하여 필름 밀도로부터 계산 시 적어도 약 5% (바람직하게는 10%, 바람직하게는 15%, 바람직하게는 20%, 바람직하게는 25%)인 필름을 제공하고; 방향족 디카르복실산 (또는 본원에 정의된 바와 같은 제1 디카르복실산)이 테레프탈산이고, 필름의 결정화도가, 1.335 g/cm^3 인 0% 결정질 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)의 밀도 및 1.455 g/cm^3 인 100% 결정질 PET의 밀도를 기초로 하여 필름 밀도로부터 계산 시 적어도 약 5% (바람직하게는 10%, 바람직하게는 15%, 바람직하게는 20%, 바람직하게는 25%)인 필름을 추가로 제공한다.
- [0062] 본 발명의 필름은 바람직하게는 배향 필름, 바람직하게는 이축 배향 필름이다. 특히 이축 배향 필름은 자기 기록 매체, 특히 좁지만 안정한 트랙 피치를 허용하고 정보의 더 높은 밀도 또는 용량의 기록을 가능하게 하기 위해 감소된 트랙 편차를 나타내도록 요구되는 자기 기록 매체, 예를 들어 서버 백-업/데이터 저장에 적합한 자기 기록 매체, 예컨대 LTO(리니어 테이프 오픈(Linear Tape Open)) 포맷을 위한 기재 필름으로서 유용하다. 본 발명의 필름 (바람직하게는 이축 배향 필름)은 또한 전자 장치 및 광-전자 장치 (특히 필름이 가요성인 것이 요구되는 장치)에서 사용하기에 특히 적합하며, 여기서 열-기계적으로 안정한 백플레이너 완제품의 제조 동안, 예를 들어 전계발광 (EL) 디스플레이 장치 (특히 유기 발광 디스플레이 (OLED) 장치), 전기영동 디스플레이 (e-페이퍼), 광기전력 (PV) 전지 및 반도체 장치 (예컨대 일반적으로 유기 전계 효과 트랜지스터, 박막 트랜지스터 및 집적 회로), 특히 가요성인 이러한 장치의 제조에 있어 중요하다.
- [0063] 지방족 글리콜, 방향족 디카르복실산, 및 상기 정의된 바와 같은 화학식의 단량체 (M)으로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 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 필름에 사용되는 유일한 폴리에스테르이다.

[0064]

필름의 형성은 관련 기술분야에 널리 공지된 통상의 압출 기술에 의해 실시될 수 있다. 일반적으로, 방법은 용융된 중합체의 층을 적절한 온도 범위 내의, 예를 들어 약 280 내지 약 300°C 범위의 온도에서 압출하는 단계, 압출물을 켄칭하는 단계, 및 켄칭된 압출물을 배향시키는 단계를 포함한다. 배향은 배향 필름을 제조하기 위해 관련 기술분야에 공지된 임의의 방법, 예를 들어 관형 또는 편평형 필름 공정에 의해 실시될 수 있다. 이축 배향은 기계적 및 물리적 특성의 만족스러운 조합을 달성하기 위해 필름 평면에서 서로 수직인 두 방향으로 연신 시킴으로써 실시된다. 관형 공정에서는, 열가소성 폴리에스테르 관을 압출한 다음 이를 켄칭시키고, 재가열한 후 내부 기체 압력에 의해 팽창시켜 가로 배향을 유도하고, 세로 배향을 유도하는 속도로 인출함으로써 동시에 이축 배향이 실시될 수 있다. 바람직한 편평형 필름 공정에서는, 필름-형성 폴리에스테르를 슬롯 다이를 통해 압출하고, 냉각된 캐스팅 드럼 상에서 신속히 켄칭시켜 폴리에스테르가 무정형 상태로 켄칭되는 것을 확실하게 한다. 이어서, 켄칭된 압출물을 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 적어도 한 방향으로 신장시킴으로써 배향을 실시한다. 편평형의 켄칭된 압출물을 먼저 필름 신장 기계를 통해 한 방향, 통상적으로 세로 방향, 즉 정방향으로 신장시키고, 이어서 가로 방향으로 신장시킴으로써 순차적 배향이 실시될 수 있다. 압출물의 정방향 신장은 일련의 회전 롤 위에서 또는 두 쌍의 날 롤 사이에서 편리하게 실시되며, 가로 신장은 이어서 스텐더 장치에서 실시된다. 신장은 일반적으로 배향 필름의 치수가 신장 방향 또는 신장의 각 방향에서 그 본래 치수의 2 내지 5, 보다 바람직하게는 2.5 내지 4.5배가 되도록 실시된다. 전형적으로는, 신장은 폴리에스테르의 T_g 보다 높은 온도, 바람직하게는 T_g 보다 약 15°C 더 높은 온도에서 실시된다. 단지 한 방향으로의 배향이 요구될 경우에는 더 큰 연신 비 (예를 들어, 최대 약 8배)가 사용될 수 있다. 기계 방향 및 가로 방향으로 동등하게 신장될 필요는 없지만, 균형된 특성을 목표하는 경우에는 이것이 바람직하다.

[0065]

신장된 필름은, 폴리에스테르의 목적하는 결정화를 유도하기 위해, 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높지만 그의 용융 온도보다는 낮은 온도에서 치수 지지체 하에 열-고정함으로써 치수 안정화될 수 있거나, 바람직하게는 치수 안정화된다. 열-고정 동안, "토-인(toe-in)"으로 공지된 절차에 의해 가로 방향 (TD)에서 적은 양의 치수 이완이 실행될 수 있다. 토-인은 대략 2 내지 4%의 치수 수축을 수반할 수 있지만, 공정 방향 또는 기계 방향 (MD)에서의 유사한 치수 이완은 달성하기 어려운데, 그 이유는 낮은 선장력이 요구되고, 필름 제어 및 권취가 문제가 되기 때문이다. 실제 열-고정 온도 및 시간은 필름의 조성 및 그의 목적하는 최종 열 수축율에 따라 변할 것이나 내인열성과 같은 필름의 인성을 실질적으로 저하시키도록 선택되어서는 안된다. 이들 제약 내에서, 약 150 내지 245°C (전형적으로 적어도 180°C)의 열 고정 온도가 일반적으로 바람직하다. 열-고정 후, 폴리에스테르의 목적하는 결정성을 유도하기 위해, 필름은 전형적으로 신속하게 켄칭된다.

[0066]

필름은 인-라인 이완 스테이지를 사용하여 추가로 안정화될 수 있다. 대안적으로, 이완 처리는 오프-라인으로 실행될 수 있다. 이 추가의 단계에서, 필름은 열-고정 스테이지의 온도보다 낮은 온도에서, 훨씬 감소된 MD 장력 및 TD 장력 하에 가열된다. 필름이 겪는 장력은 낮은 장력이며, 전형적으로 5 kg/m 필름 폭 미만, 바람직하게는 3.5 kg/m 미만, 보다 바람직하게는 1 내지 약 2.5 kg/m 범위, 및 전형적으로 1.5 내지 2 kg/m 범위이다. 필름 속도를 제어하는 이완 공정의 경우, 필름 속도의 감소 (및 이에 따른 변형률 이완)는 전형적으로 0 내지 2.5%, 바람직하게는 0.5 내지 2.0% 범위 내이다. 열-안정화 단계 동안 필름의 가로 치수는 증가하지 않는다. 열 안정화 단계를 위해 사용되는 온도는 최종 필름으로부터 특성의 목적하는 조합에 따라 변할 수 있으며, 높은 온도일수록 더 우수한, 즉 더 낮은 잔류 수축 특성이 얻어진다. 135 내지 250°C, 바람직하게는 150 내지 230°C, 보다 바람직하게는 170 내지 200°C의 온도가 일반적으로 바람직하다. 가열 기간은 사용되는 온도에 따라 달라질 것이지만 전형적으로 10 내지 40초 범위이며, 20 내지 30초의 기간이 바람직하다. 이 열 안정화 공정은 편평형 및 수직 구성을 비롯하여, 다양한 방법으로, 별도의 공정 단계로서 "오프-라인" 또는 필름 제조 공정의 연속으로서 "인-라인"으로 수행될 수 있다. 이에 따라 가공된 필름은 이러한 후 열-고정 이완의 부재 하에 생성되는 열 수축보다 작은 열 수축을 나타낼 것이다.

[0067]

필름은 추가로 폴리에스테르 필름의 제조에 통상적으로 사용되는 임의의 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 따라서, 적절한 경우, 항산화제, UV-흡수제, 가수분해 안정화제, 가교제, 염료, 충전제, 안료, 공극화제, 윤활제, 라디칼 스캐빈저, 열 안정화제, 난연제 및 화염 억제제, 블로킹방지제, 표면 활성제, 슬립 보조제, 광택 개선제, 분해촉진제, 점도 개질제 및 분산 안정화제와 같은 작용제가 도입될 수 있다. 이러한 성분은 통상적인 방식으로 중합체에 도입될 수 있다. 예를 들어, 필름-형성 중합체가 유도되는 단량체 반응물과 혼합함으로써, 또는 성분을 중합체와 압출기에서 텁블 또는 건식 블렌딩에 의해 또는 배합에 의해 혼합한 후, 냉각시키고, 통상적으로 과립 또는 칩으로 분쇄할 수 있다. 마스터배치 기술이 또한 사용될 수 있다. 필름은 특히 미립자 충전제를 포함할 수 있으며, 이는 제조 동안의 취급 및 권취성을 개선할 수 있고, 광학 특성을 조절하는데 사용될 수 있다. 미립자 충전제는, 예를 들어, 미립자 무기 충전제 (예를 들어 금속 또는 준금속 산화물, 예컨대 알루

미나, 티타니아, 활석 및 실리카 (특히 침전된 또는 규조토 실리카 및 실리카겔), 소성된 고령토 및 알칼리 금속 염, 예컨대 칼슘 및 바륨의 탄산염 및 황산염)일 수 있다.

[0068] 필름의 두께는 약 1 내지 약 500 μm , 전형적으로 약 250 μm 이하, 및 전형적으로 약 150 μm 이하 범위일 수 있다. 특히, 본 발명의 필름이 자기 기록 매체에서의 사용을 위한 것일 경우, 다층 필름의 두께는 적합하게는 약 1 내지 약 10 μm , 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 10 μm , 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 7 μm , 보다 바람직하게는 약 3 내지 약 7 μm , 한 실시양태에서는 약 4 내지 약 6 μm 범위이다. 필름이 본원에 기재된 바와 같은 전자 장치 및 디스플레이 장치에서 층으로 사용되는 경우, 다층 필름의 두께는 전형적으로는 약 5 내지 약 350 μm , 바람직하게는 약 250 μm 이하, 한 실시양태에서는 약 100 μm 이하, 추가 실시양태에서는 약 50 μm 이하, 전형적으로는 12 μm 이상, 보다 전형적으로는 약 20 μm 이상 범위이다.

[0069] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 본원에 기재된 필름 (특히 이축 배향 필름)을 포함하는 전자 장치 또는 광전자 장치, 예컨대 전계발광 (EL) 디스플레이 장치 (특히 유기 발광 디스플레이 (OLED) 장치), 전기영동 디스플레이 (e-페이퍼), 광기전력 (PV) 전지 및 반도체 장치 (예컨대 일반적으로 유기 전계 효과 트랜지스터, 박막 트랜지스터 및 집적 회로), 특히 이러한 가요성 장치와 같은 전자 장치 또는 광전자 장치가 제공된다.

[0070] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 본원에 기재된 필름 (특히, 이축 배향 필름)을 기재 필름으로서 포함하고, 그의 한 표면 상에 자기 층을 추가로 포함하는 자기 기록 매체가 제공된다. 자기 기록 매체는, 예를 들어, 선형 트랙 시스템 데이터 저장 테이프, 예컨대 QIC 또는 DLT, 및 추가로 더 높은 용량 유형의 SDLT 또는 LTO를 포함한다. 테이프의 높은 용량을 보장하기 위해서 트랙 퍼치가 좁은 경우에도, 온도/습도 변화로 인한 기재 필름의 치수 변화는 작고, 따라서 트랙 편차를 더 적게 하는 높은 밀도 및 높은 용량에 적합한 자기 기록 매체가 제공될 수 있다.

[0071] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 지방족 글리콜, 방향족 디카르복실산, 및 $n = 2, 3$ 또는 4인 상기 정의된 바와 같은 화학식 I의 단량체 및 화학식 II의 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체 (M)으로부터 유도된 반복 단위를 포함하며, 여기서 공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 일부를 구성하고, 여기서 상기 코폴리에스테르는 반결정질인 코폴리에스테르가 제공된다. 코폴리에스테르의 상기 일반적이고 구체적인 설명은 본 발명의 제4 측면의 코폴리에스테르에 동등하게 적용된다. 본 발명의 반결정질 코폴리에스테르는 바람직하게는 폴리에스테르의 글리콜 분획의 적어도 약 3 mol%, 적어도 약 4 mol%, 바람직하게는 적어도 약 5 mol%, 바람직하게는 20 mol% 이하, 바람직하게는 18 mol% 이하, 바람직하게는 17 mol% 이하, 바람직하게는 16 mol% 이하, 바람직하게는 15 mol% 이하의 양으로 존재하는 공단량체 (M)을 포함한다. 본 발명의 반결정질 코폴리에스테르는 본원에 기재된 표준 DSC 방법에 따라 측정하여, 적어도 약 5%, 바람직하게는 적어도 약 10%, 바람직하게는 적어도 약 15%, 바람직하게는 적어도 약 20%의 결정화도를 나타낸다. 결정화도는 어닐링 또는 SSP 기술에 의해 증가될 수 있다. 어닐링은 중합체의 결정질 융점 (T_m) 미만 및 유리 전이 온도 (T_g) 초과에서, 바람직하게는 T_m 보다 20-80°C 아래, 바람직하게는 약 160 내지 약 230°C에서 수행된다. 방향족 카르복실산 (또는 제1 디카르복실산)이 테레프탈산인 코폴리에스테르의 경우에, 바람직한 어닐링 온도는 약 160 내지 약 220°C 범위이다. 카르복실산 (또는 제1 디카르복실산)이 나프탈렌-디카르복실산인 코폴리에스테르의 경우에, 바람직한 어닐링 온도는 약 180 내지 약 230°C 범위이다. 어닐링 시간은 바람직하게는 약 30분 내지 약 4시간, 바람직하게는 약 1 내지 약 3시간, 바람직하게는 약 2시간이다. 어닐링은 불활성 분위기, 바람직하게는 건조 질소 하에 수행된다.

[0072] 본 발명의 제5 측면에 따르면, 지방족 글리콜, 방향족 디카르복실산, 및 $n = 2, 3$ 또는 4인 상기 정의된 바와 같은 화학식 I의 단량체 및 화학식 II의 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체 (M)으로부터 유도된 반복 단위를 포함하며, 여기서 공단량체 (M)은 코폴리에스테르의 글리콜 분획의 일부를 구성하고, 여기서 코폴리에스테르의 산 분획은 제1 방향족 디카르복실산 및 임의로 1종 이상의 추가의 방향족 디카르복실산(들)으로 이루어지고, 여기서 글리콜 분획은 공단량체 (M) 및 1종 이상의 지방족 글리콜(들)로 이루어진 것인 코폴리에스테르가 제공된다. 본 발명의 제5 측면의 코폴리에스테르는 그 밖에는 본 발명의 제1 측면의 코폴리에스테르의 상기 기재에 따라 정의된 바와 같다. 본 발명의 제5 측면의 코폴리에스테르는 바람직하게는 반결정질이고, 본 발명의 제4 측면의 코폴리에스테르의 반결정화도의 상기 기재는, 바람직한 공단량체 양, 결정화도 및 어닐링 공정을 포함한 본 발명의 제5 측면의 코폴리에스테르에 동등하게 적용된다.

[0073] 본 발명의 제5 측면의 코폴리에스테르는 기계 부품 (예컨대, 베어링, 피스톤 부품, 펌프 및 컴프레서 플레이트 밸브); 케이블 절연재; 초고전공 응용분야용 부품; 진보된 생체적합물질 (의료용 이식물 포함), 및 항공우주, 자동차, 텔레트로닉 및 화학 공정 산업에서의 다른 응용분야를 포함한, PEEK가 사용되는 응용분야에서 물품을 제조하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 제5 측면의 코폴리에스테르는 섬유 형태 또는 성형 조성물로 사용될 수

있다. 본 발명의 제5 측면의 코폴리에스테르, 특히 PET-기재 코폴리에스테르는 또한 병, 특히 멸균가능하고 재사용가능한 병을 제조하는데 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 제5 측면에 따르면, 본 발명의 제5 측면의 코폴리에스테르를 포함하는 섬유 또는 성형 조성물 또는 성형품이 제공된다. 섬유, 성형 조성물 또는 성형품은 관련 기술분야의 통상적인 기술에 따라 제조될 수 있다. 본원에 사용된 용어 "성형품"은 병을 포함한다.

- [0074] 하기 시험 방법을 본원에 개시된 신규 화합물의 특성을 특성화하는데 사용하였다.
- [0075] (i) 유리 전이 온도 (T_g); 저온 결정화 (T_{cc}) 온도, 결정질 융점 (T_m) 및 결정화도 (X_c)는 TA 인스트루먼츠(TA Instruments) DSC Q2000을 사용하여 시차 주사 열량측정 (DSC)에 의해 측정하였다.
- [0076] 달리 언급되지 않는 한, 측정은 하기 표준 시험 방법에 따라 ASTM E1356-98에 기재된 방법에 기초하여 시행하였다. 샘플을 스캔 기간 동안 건조 질소의 분위기 하에 유지하였다. 50 ml min^{-1} 의 유량 및 T_{zero} Al 팬을 사용하였다. 단독중합체 및 관련 공중합체의 샘플 (5 mg)을 이전 열 이력을 지우기 위해 초기에 $20^\circ\text{C min}^{-1}$ 으로 20°C 에서부터 350°C 까지 가열하였다 (제1 가열 스캔). 2분 동안 350°C 에서 등온 유지 후에, 샘플을 $20^\circ\text{C min}^{-1}$ 으로 20°C 까지 냉각시켰다 (제1 냉각 스캔). 이어서, 샘플을 $20^\circ\text{C min}^{-1}$ 으로 350°C 까지 재가열하였다 (제2 가열 스캔). T_g , T_{cc} 및 T_m 의 값은 제2 가열 스캔으로부터 수득되었고, 반면에 T_c 는 제1 냉각 스캔으로부터 수득되었다.
- [0077] T_g 의 값은 ASTM E1356-98에 기재된 바와 같이, DSC 스캔 (온도 ($^\circ\text{C}$)에 대한 열 유량 (W/g)) 상에서 관찰된 유리 전이의 외삽된 개시 온도로 결정하였다.
- [0078] T_c , T_{cc} 및 T_m 의 값은 DSC 스캔으로부터 그의 각각의 전이의 최대 발열 또는 흡열로서 결정하였다.
- [0079] 여기서, 중합체의 결정화도는 2시간 동안 200°C 에서 어닐링한 샘플에 대해 측정하였다. 샘플의 어닐링은 질소 분위기 하에 TA 인스트루먼츠 DSC Q2000을 사용하는 DSC 가열 사이클 동안 수행하였다. 50 ml min^{-1} 의 유량 및 T_{zero} Al 팬을 사용하였다. 공중합체 샘플 (5 mg)을 이전 열 이력을 지우기 위해 초기에 $20^\circ\text{C min}^{-1}$ 으로 20°C 에서부터 350°C 까지 가열하였다 (제1 가열 스캔). 2분 동안 350°C 에서 등온 유지 후에, 샘플을 $20^\circ\text{C min}^{-1}$ 으로 200°C 까지 냉각시키고, 이 온도에서 2시간 동안 유지한 후, $20^\circ\text{C min}^{-1}$ 으로 20°C 까지 냉각시켰다 (제1 냉각 스캔). 이어서, 샘플을 $20^\circ\text{C min}^{-1}$ 으로 350°C 까지 재가열하였다 (제2 가열 스캔). 실험적 용융 엔탈피 값(ΔH_m)은 제2 가열 스캔으로부터 수득하였다.
- [0080] 결정화도 (X_c)는 하기 방정식에 따라 계산하였다:
- [0081]
$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^\circ$$
- [0082] 상기 식에서:
- [0083] ΔH_m = 용융 흡열의 적분으로부터 계산된 실험적 용융 엔탈피이고;
- [0084] $\Delta H_m^\circ = 100\%$ 결정화도에서 상응하는 폴리(알킬렌-카르복실레이트) 단독중합체 (즉, 화학식의 공단량체 (M)을 함유하지 않음)의 이론적 용융 엔탈피이다. 따라서, 문헌 (B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Academic Press, New York, (1976))에 정의된 바와 같이, 에틸렌 글리콜, 나프탈렌-디카르복실산 및 화학식의 공단량체 (M)으로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 본 발명의 코폴리에스테르의 경우, ΔH_m° 은 100% 결정질 PEN 중합체의 이론적 용융 엔탈피 (103 J/g)이고, 에틸렌 글리콜, 테레프탈산 및 화학식의 공단량체 (M)으로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 본 발명의 코폴리에스테르의 경우, ΔH_m° 은 100% 결정질 PET 중합체의 이론적 용융 엔탈피 (140 J/g)이다.
- [0085] (ii) 고유 점도(n_{inh})는 모세관 번호 53103의 쇼트-게래테(Schott-Geraete) CT-52 자동-점도계를 사용하여 CHCl_3/TFA (2:1) 중 중합체의 0.1% w/v 용액에 대해 25°C 에서 결정하였다. 고유 점도는 다음과 같이 계산하였다:

[0086] $n_{inh} = \ln[(t_2/t_1)/c]$

[0087] 상기 식에서:

[0088] n_{inh} = 고유 점도 (dL/g)이고,

[0089] t_1 = 용매의 유동 시간 (s)이고,

[0090] t_2 = 중합체 용액의 유동 시간 (s)이고,

[0091] c = 중합체의 농도 (g/dL)이다.

[0092] (iii) 필름의 결정화도는 밀도의 측정을 통해 측정하였다. 필름 샘플의 밀도는 하기 방법을 사용하여 물 재킷을 사용하여 일정하게 23°C에서 제어된 보정된 질산칼슘/물 밀도 칼럼을 사용하여 측정하였다. 공지된 밀도의 2개의 860 mL 질산칼슘 용액을 제조하고, 여과하고, 2시간 동안 진공 하에 탈기한 후, 유체정역학적 평형 하에 눈금 칼럼 휴브 안으로 동시에 펌핑하였다. 공지된 밀도의 2개의 질산칼슘 용액은 저농도 용액 및 고농도 용액이며, 이는 본 발명의 반결정질 필름 (PET 및 PEN 단독중합체에 대해 하기 언급된 바와 같이, 0 및 100% 단독중합체에 대해 문헌 밀도에 의해 정의된 바와 같이, 약 0 내지 약 60%의 결정화도에 상응함)에 대한 예상 밀도를 포괄하도록 칼럼 내에 밀도 범위를 형성한다. 따라서, 각각의 용액의 농도는 중합체 중 방향족 디카르복실산에 기초하여 (또는 1종 초과의 디카르복실산이 사용되는 경우, 본원에 정의된 바와 같은 제1 방향족 디카르복실산에 기초하여) 선택되고, 사용된 용액은 다음과 같다.

[0093] PET: 저농도 용액: 1.28 g/cm^3 (240.80 g 질산칼슘; 860 mL 물; 질산칼슘에 대해 1.71 M 물 농도).

[0094] 고농도 용액: 1.43 g/cm^3 (369.80 g 질산칼슘; 860 mL 물; 2.62 M 질산칼슘).

[0095] PEN: 저농도 용액: 1.32 g/cm^3 (275.20 g 질산칼슘; 860 mL 물; 1.95 M 질산칼슘).

[0096] 고농도 용액: 1.41 g/cm^3 (352.60 g 질산칼슘, 860 mL 물; 2.50 M 질산칼슘).

[0097] 밀도 칼럼을 질산칼슘 용액 중에서 세척한 공지된 밀도의 8개의 펫(pip)을 사용하여 보정한 후, 눈금 칼럼 내에 위치시킨다. 칼럼 내에 위치한 각각의 펫에 대해, 일정한 수준의 혼탁에 도달할 때의 (4 내지 5시간 후의) 칼럼의 부피 높이를 기록한다. 개별 측정을 각각의 펫에 대해 행하여 밀도에 대한 부피 높이의 보정 플롯을 생성한다. 측정 방법을 각각의 필름 시편 (치수 $3 \times 5 \text{ mm}$)에 대해 반복하고, 각각의 필름 샘플에 대해 3개의 시편을 사용하여 측정된 부피 높이의 평균을 생성하고, 이로부터 측정된 밀도($\rho_{기록치}$)를 보정 플롯으로부터 수득한다. 이어서, 결정화도(X_c)를 하기 방정식 1을 사용하여 각각의 샘플에 대해 계산하였다.

[0098] <방정식 1>

$$X_c(\%) = 100 \left(\frac{\rho_{기록치} - \rho_{무정형}}{\rho_{결정질} - \rho_{무정형}} \right)$$

[0100] 상기 식에서

[0101] X_c = 결정화도 (%)이고,

[0102] $\rho_{기록치}$ = 중합체의 기록 밀도 (g cm^{-3})이고,

[0103] $\rho_{무정형}$ = 무정형 단독중합체 (0% 결정화도)의 공지된 밀도이고,

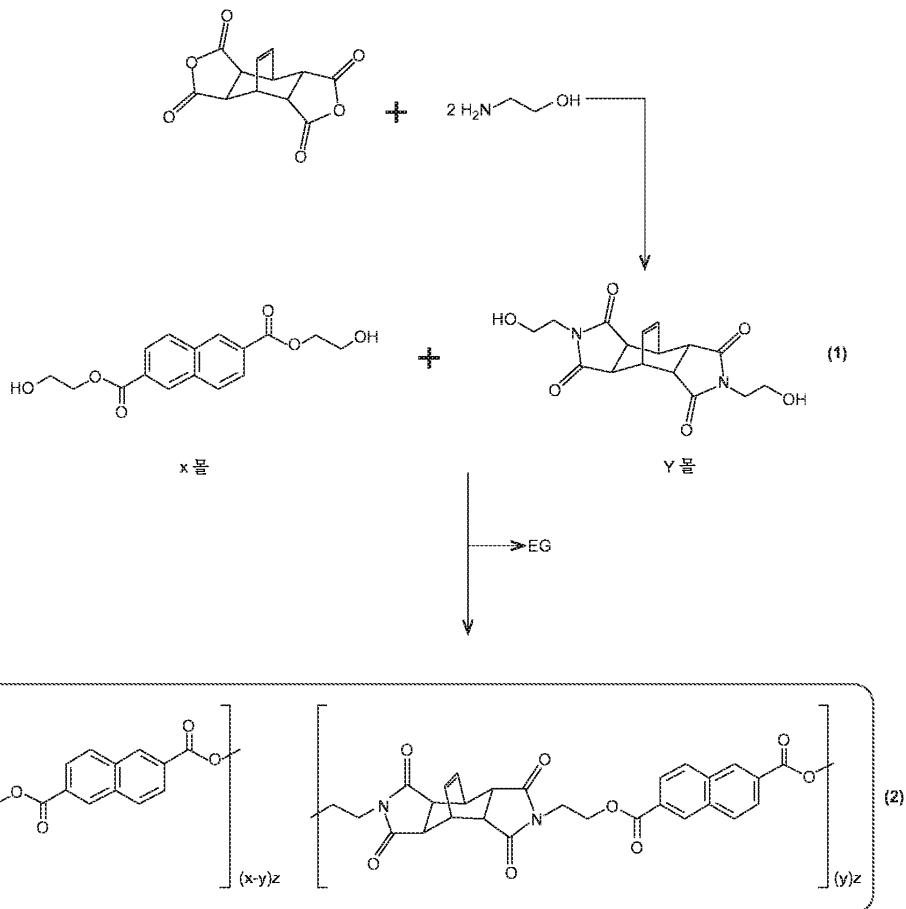
[0104] $\rho_{결정질}$ = 100% 결정질 단독중합체의 공지된 밀도이다.

[0105] 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 예시된다. 실시예는 단지 예시적인 목적을 위한 것이고, 본 발명을 상기 기재된 바와 같이 제한하는 것을 의도하지는 않는 것으로 이해될 것이다. 상세사항의 변경은 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않으면서 행해질 수 있다.

[0106] 실시예

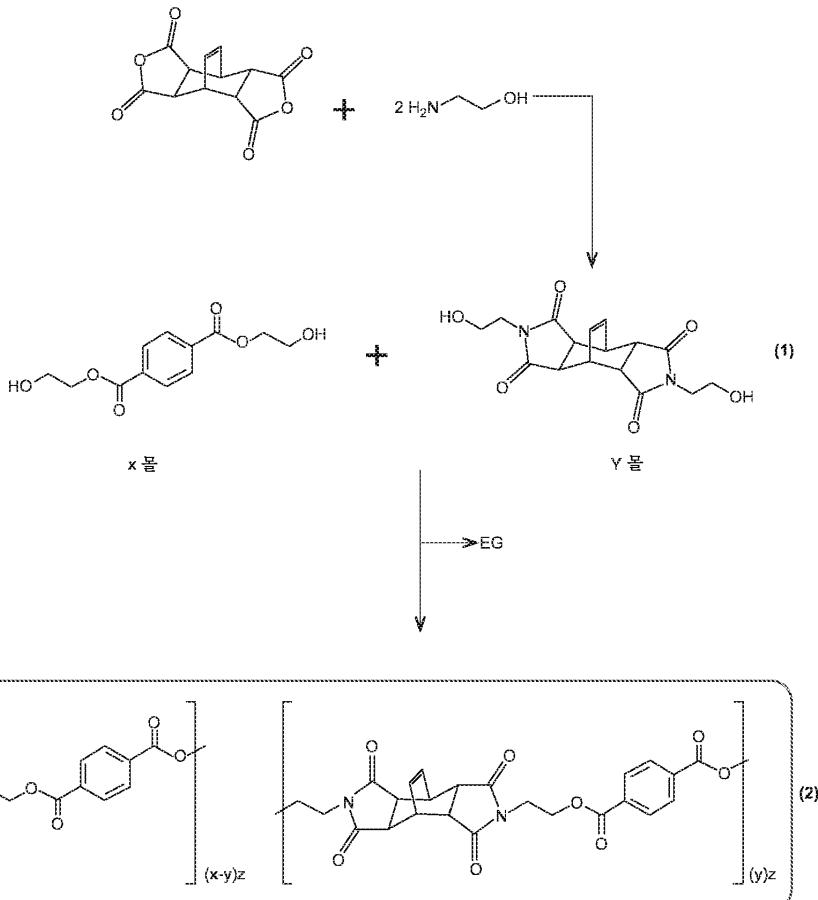
[0107] 공단량체 (M)이 단량체 (I)로부터 선택된 본 발명의 코폴리에스테르를 제조하기 위한 반응식을 하기 반응식 1 및 2에 나타내었다.

[0108] <반응식 1> 공단량체 (I) (1)의 합성 및 코(폴리에스테르-이미드) (2)의 한 부류를 수득하기 위한 그의 비스(히드록시에틸 2,6-나프탈레이트)와의 공중합 (반응식 1에서 z는 전체 공중합체의 중합도임).



[0109]

[0110] <반응식 2> 공단량체 (I) (1)의 합성 및 코(폴리에스테르-이미드) (2)의 한 부류를 수득하기 위한 그의 비스(히드록시에틸 2,6-테레프탈레이트)와의 공중합 (반응식 2에서 z는 전체 공중합체의 중합도임).



[0111]

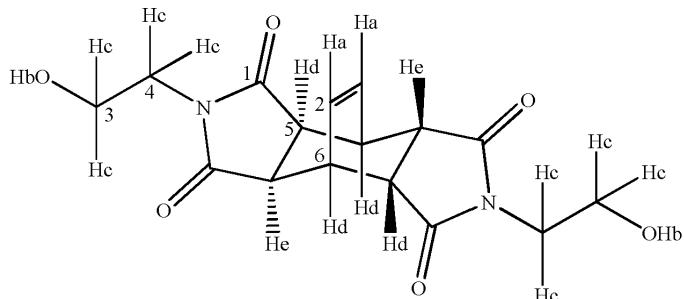
[0112]

공단량체 (M)이 단량체 (II)로부터 선택된 본 발명의 코폴리에스테르의 제조는 상기 반응식 1 및 2에 제시된 것과 유사한 경로를 따른다. 따라서, 단량체 (II)가 하기 기재된 합성 절차를 따라 제조되어 화합물 1에 상응하는 화합물에 도달하면, 경로는 상기 반응식 1 및 2의 것과 유사하다.

[0113]

[0114]

이무수물 (24.00 g, 96.72 mmol)의 교반 용액에 적가하였다. 용액을 130°C로 1시간의 기간에 걸쳐 가열하고, 16시간 동안 환류하여 두었다. 이어서, 환류를 멈추고, 반응 혼합물을 0°C로 냉각시킨 후, MeOH를 첨가하였으며, 이때 회백색 침전물이 형성되었다. 생성물 BODI (29.25 g, 91%)를 여과에 의해 수집하고, 24시간 동안 100°C에서 진공 하에 건조시키고, 미세한 백색 분말로 분쇄하였다. 화합물을 하기 상세히 설명한 바와 같이 DSC, 질량 분광분석법, NMR 및 IR 분광법을 사용하여 특징화하였다.



[0115]

[0116]

m.p. (DSC) = 287°C. MS m/z = 357.1050 [M+Na], 계산치 357.0986. ^1H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO) δ_{H} (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, d⁶-DMSO) δ_{C} (ppm) 177.39 (C₁), 130.49 (C₂), 57.08 (C₃), 42.12 (C₄), 38.88 (C₅), 33.23 (C₆). IR (ν_{max} cm⁻¹)

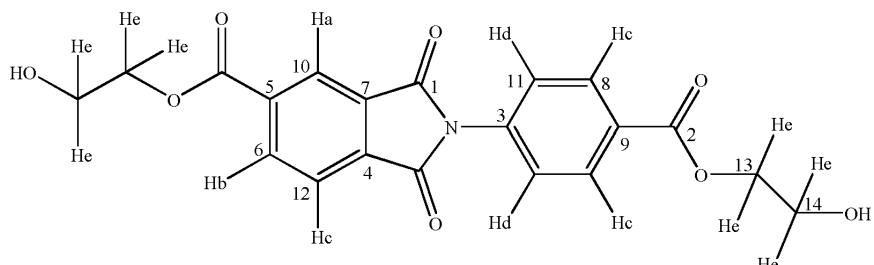
$^{-1}$) 3421 (O-H 스트레치), 1681 (C=O 스트레치).

[0117]

실시예 2: 화학식 II의 단량체 (DOIc)의 합성

[0118]

DMF (~250 mL) 중 1,2,4-벤젠트리카르복실산 이무수물 (24.53 g, 0.128 mol), 4-아미노벤조산 (17.50 g, 0.128 mol)의 용액을 130°C로 2.5시간에 걸쳐 가열하였다. 용액을 실온으로 냉각되도록 둔 후, 중류수에 부었으며, 이때 황색 침전물이 형성되었다. 중간체 DOIC 생성물 (16.60 g, 42%)을 여과에 의해 수집하고, 24시간 동안 진공 하에 80°C에서 건조시키고, 미세한 분말로 분쇄하였다. 에틸렌 글리콜 (~250 mL) 중 중간체 DOIC 생성물 (16.45 g, 52.85 mmol) 및 Mn(Ac)₂.4H₂O (0.10 g, 0.40 mmol)의 용액을 환류 하에 4시간 동안 가열하였다. 용액을 실온으로 냉각되도록 둔 후, 중류수에 부었으며, 이때 황색 침전물이 형성되었다. 생성물 DOIC (11.61 g, 55%)를 여과에 의해 수집하고, 24시간 동안 진공 하에 80°C에서 건조시키고, 미세한 황색 분말로 분쇄하였다. 화합물을 하기 상세히 설명한 바와 같이 DSC, 질량 분광분석법, NMR 및 IR 분광법을 사용하여 특징화하였다.



[0119]

[0120]

m.p. (DSC) = 266°C. MS m/z = 400.1028 [M+H], 계산치 400.0954. ^1H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO) δ_{H} (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, d⁶-DMSO) δ_{C} (ppm) 163.10 (C₁, C₂), 137.15 (C₃), 135.56 (C₄), 134.80 (C₅), 131.25 (C₆), 129.54 (C₇), 126.84 (C₈), 126.56 (C₉, C₁₀), 125.89 (C₁₁), 124.78 (C₁₂), 67.38 (C₁₃), 62.16 (C₁₄). IR (ν_{max} cm⁻¹) 3367 (O-H 스트레치), 2953 (C-H 스트레치), 1707 (C=O 스트레치), 1217 (C-O 스트레치).

[0121]

실시예 3 내지 13: 코폴리에스테르의 합성

[0122]

신규 선형 코폴리에스테르의 4개의 세트를 약 5 내지 약 25 mol%의 공단량체 몰량으로 비스-(2-히드록시에틸)-테레프탈레이트 (BHET) 또는 비스-(2-히드록시에틸)-2,6-나프탈레이트 (BHEN)와 화학식 I 또는 화학식 II의 공단량체 사이의 중축합에 의해 합성하였다. 다양한 양의 공단량체 (M) (즉 공단량체 (I) 또는 공단량체 (II))을 함유하는 공중합체를 촉매로서 Sb_2O_3 을 사용하여 수득하였다. 일반적인 폴리에스테르화 절차는 다음과 같으며, 사용된 반응물의 양은 하기 표 1 및 2에 제공하였다. BHET 또는 BHEN 및 공단량체 (M) 및 Sb_2O_3 (0.10 g, 0.34 mmol)의 교반 혼합물을 PC 리그 투브에 부었다. PC 리그 투브를 스탠리 블레이드(Stanley blade)를 사용하여 스템 상에서 가볍게 스코어링하여 안전한 압출을 보장하고 가열 블록 내부에 클램핑하였다. 중축합 헤드, 교반기 가이드, 공기 교반기, 전달 측 아암, 얼음-충전된 듀어 플라스크(Dewar flask) 내부의 종류물 투브, 열전쌍, 광학 회전 계수기를 장착하고 가스 매니폴드에 연결한 후, 온도를 질소 페징 하에 1시간에 걸쳐 235°C로 상승시켰다. 이어서, 온도를 235°C에서 30분 동안 유지하면서, 공기 교반기를 8.5 psi의 압력으로 개시하였다. 이어서, 질소 페징을 중지하여, 시스템을 진공 하에 두었다. 온도를 $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 속도로 280-290°C로 증가시키면서 압력을 $< 5\text{ mm Hg}^{-1}$ 으로 점차 감소시켰다. 합성된 중합체의 점도가 교반기 회전 속도를 대략 20-30 rpm만큼 저하시키기에 충분히 상승하면, 공중합이 완료된 것으로 판단하였다. 진공을 질소 페징으로 서서히 대체하여, 합성된 공중합체를 압출하고 빙수조 (1:1)로 켄칭되게 하였다. 형성된 공중합체 레이스를 방치하여 대기 조건에서 건조시켰다. 실시예에 대한 특성화 데이터를 하기 표 3에 요약하였다.

[0123]

<표 1> PET 공중합체

실시 예	공중합체	BHET (g)	공단량체 (M) (BODI 또는 DOIC) (g)
3	PET _{co} BODI-5	40.00	2.62
4	PET _{co} BODI-10	35.00	4.59
5	PET _{co} BODI-15	35.00	6.88
6	PET _{co} BODI-20	30.00	7.86
<hr/>			
7	PET _{co} DOIC-5	28.54	2.24
8	PET _{co} DOIC-10	35.00	5.48

[0124]

<표 2> PEN 공중합체

실시 예	공중합체	BHEN (g)	공단량체 (M) (BODI 또는 DOIC) (g)
9	PEN _{co} BODI-5	40.00	2.19
10	PEN _{co} BODI-10	35.00	3.83
11	PEN _{co} BODI-15	35.00	5.75
12	PEN _{co} BODI-20	35.00	7.67
<hr/>			
13	PEN _{co} DOIC-5	40.00	2.61

[0126]

[0127]

<표 3> 열 및 점도 데이터

실시예	중합체	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)	점도 η_{inh} (dL g ⁻¹)
C1	PET	75	160	257	44	31	-
3	PET _{co} BODI-5	90	-	244	51	36	0.50
4	PET _{co} BODI-10	101	-	227	43	31	0.45
5	PET _{co} BODI-15	105	-	-	16	11	0.43
6	PET _{co} BODI-20	111	-	-	-	-	0.40
7	PET _{co} DOIC-5	88	-	242	55	39	0.35
8	PET _{co} DOIC-10	90	-	225	45	32	0.43
C2	PEN	119	191	267	36	35	-
9	PEN _{co} BODI-5	125	-	253	49	48	0.43
10	PEN _{co} BODI-10	132	-	239	40	39	0.49
11	PEN _{co} BODI-15	139	-	-	23	22	0.41
12	PEN _{co} BODI-20	143	-	-	-	-	0.45
13	PEN _{co} DOIC-5	126	-	255	53	51	0.35

[0128]

[0129] 대조 샘플 (C1) 및 (C2)는 실시예 3 내지 13에 대해 기재된 절차에 따라 합성하였으나, 공단량체를 함유하지 않는 순수한 PET 또는 PEN이다.

[0130]

공중합체의 샘플은 그의 본래 치수의 수 배로 고온-연신함으로써 배향할 수 있다. 예를 들어, 섬유는 샘플을 핫 플레이트 상에서 가열한 후 연신할 수 있으며, 그로 인해 열가소성 거동 및 연신 능력을 증명한다.

[0131]

이축 배향 필름은 상기 기재된 공중합체로부터 제조할 수 있다. 중합체를 275 내지 300°C 범위의 온도에서 압출기 (단일 스크류; 스크류 속도 대략 80 rpm)에 공급한다. 캐스트 필름을 제조하는데, 이는 캐스팅 드럼 주위에 그리고 정방향 연신부의 상단을 거쳐 스크랩 권취기 상으로 정전기적으로 고정되어 진행된다. 정착되면, 캐스트 샘플을 일정 범위의 캐스팅 드럼 속도 (2, 3 및 5 m/min)에서 수집하여 일정 범위의 두께를 수득한다. 캐스트 필름을 후속적으로 롱 스트레처(Long Stretcher) (T.M. 롱 캄파니(T.M. Long Co.), 뉴저지주 소머빌에 의해 공급됨)를 사용하여 연신한다. 롱 스트레처는 들어올릴 수 있는 뚜껑을 갖는 가열된 오븐 내부에 장착된 수력 작동되는 신장 헤드를 포함한다. 신장 메카니즘의 작동은 2쌍의 연신 막대 (하나는 고정되고 하나는 이동 가능하며, 정상적으로 서로에 대해 장착됨)의 상대적인 운동에 기초한다. 연신 막대는, 부과되는 신장 양 (연신 비) 및 신장 속도 (연신 속도)를 제어하는 수압 펌프에 부착된다. 각각의 연신 막대 상에는 팬터그래프 시스템에 부착된 공압 샘플 클립이 장착된다. 샘플 적재 시스템을 사용하여 공압 클립 내에 샘플을 위치시킨다. 특정한 크기 (11.1 x 11.1 cm)로 절단된 캐스트 샘플은 아암의 단부에 부착된 진공 플레이트 상에 대칭적으로 위치시킨다. 아암을 오븐 안으로 이동시키고 샘플이 클립 사이에 있도록 샘플을 내려놓는다. 클립을 질소 압력을 사용하여 폐쇄함으로써 필름을 보유하고, 적재 아암을 철수시킨다. 오븐을 2개의 플레이트-가열기에 의해 명시된 온도로 가열한다. 뚜껑을 내려놓고, 공기 가열기는 샘플이 신속하게 명시된 온도가 되게 한다. 적합한 예열 시간 (전형적으로 25-30초) 후, 연신을 작업자에 의해 수동으로 개시한다. 약 2 cm/초 내지 약 5 cm/초의 연신 속도를 전형적으로 사용한다. 수직 방향으로의 동시 이축 연신을 본 실시예에서 사용한다. 적합한 가공 조건은 하기 표 4에 주어진다.

[0132]

<표 4>

샘플	대략적인 연신비	공기 가열기 온도 (°C)	플레이트 가열기 온도 (°C)
PEN-기재 필름	3.5x3.5	155	150
PET-기재 필름	3.5x3.5	100-120	100-120

[0133]

이어서, 롱 스트레쳐 상에서 제조된 필름을 실험실용 결정화 리그를 사용하여 결정화하고, 명시된 온도 (전형적으로 150 내지 240°C)에서 명시된 시간 (전형적으로 2 내지 100초) 동안 유지하였다. 이 장비에서, 샘플을 공압식으로 강하하는 프레임 내에 클램핑하고, 특정한 시간 동안 가열된 플레이튼 사이에 보유한 후, 빙수 안으로 적하시켜 신속하게 켄칭하였다.

[0135]

필름 샘플의 밀도는 물 재킷을 사용하여 일정하게 23°C에서 제어된 보정된 질산칼슘/물 밀도 칼럼을 사용하여 측정한다.

[0136]

PEN-기재 필름 샘플의 결정화도는, 하기 문헌 데이터에 기초하여, PEN 밀도 및 결정화도에 대해 공지된 값을 사용하여 계산한다:

[0137]

$$0\% \text{ 결정화도 } \text{PEN의 밀도} = 1.325 \text{ g/cm}^3$$

[0138]

$$100\% \text{ 결정화도 } \text{PEN의 밀도} = 1.407 \text{ g/cm}^3$$

[0139]

PET-기재 필름 샘플의 결정화도는, 하기 문헌 데이터에 기초하여, PET 밀도 및 결정화도에 대해 공지된 값을 사용하여 계산한다:

[0140]

$$0\% \text{ 결정화도 } \text{PET의 밀도} = 1.335 \text{ g/cm}^3$$

[0141]

$$100\% \text{ 결정화도 } \text{PET의 밀도} = 1.455 \text{ g/cm}^3$$