



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0018998
(43) 공개일자 2008년02월29일

(51) Int. Cl.
C08J 5/18 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7028799
(22) 출원일자 2007년12월10일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2007년12월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/012062
국제출원일자 2006년03월30일
(87) 국제공개번호 WO 2007/001570
국제공개일자 2007년01월04일
(30) 우선권주장
60/691,567 2005년06월17일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
이스트만 케미칼 컴파니
미국 테네시주 37660 킹스포트 노쓰 이스트만 로드 100
(72) 발명자
크로포드 에메트 더들리
미국 테네시주 37663 킹스포트 우드리프 레인 3818
맥월리암스 더글라스 스테판
미국 테네시주 37664 킹스포트 그랜드뷰 코트 291
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김창세

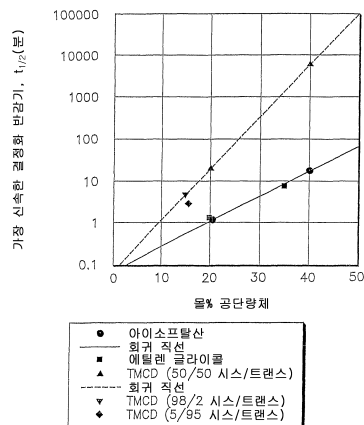
전체 청구항 수 : 총 69 항

(54) 사이클로뷰테인다이올을 함유하는 폴리에스터 조성물로부터제조된 필름(들) 및/또는 시트(들), 및 이들로 부터제조되는 제품

(57) 요약

본 발명은 (a) 테레프탈산 잔기 약 70 내지 100몰% 및 방향족 다이카복실산 또는 지방족 다이카복실산 잔기 약 30몰% 이하를 갖는 다이카복실산 성분; 및 (b) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 포함하는 글라이콜 성분을 함유하는 폴리에스터를 포함하는 폴리에스터 조성물을 사용하여 제조된 필름(들) 및/또는 시트(들)에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자	(30) 우선권주장
포터 데이비드 스콧	60/731,389 2005년10월28일 미국(US)
미국 테네시주 37617 블라운트빌 글래스고우 레인 365	60/731,454 2005년10월28일 미국(US)
코넬 게리 웨인	60/738,869 2005년11월22일 미국(US)
미국 테네시주 37642 처치 힐 길다 애비뉴 212	60/739,058 2005년11월22일 미국(US)
	60/750,547 2005년12월15일 미국(US)
	60/750,682 2005년12월15일 미국(US)
	60/750,692 2005년12월15일 미국(US)
	60/750,693 2005년12월15일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

(a) i) 테레프탈산 잔기 70 내지 100몰%; ii) 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카복실산 잔기 0 내지 30몰%; 및 iii) 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실산 잔기 0 내지 10몰%를 포함하는 다이카복실산 성분; 및

(b) i) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기 40 내지 65몰%; 및 ii) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 35 내지 60몰%를 포함하는 글라이콜 성분

을 포함하되, 상기 다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고, 상기 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%인 하나 이상의 폴리에스터를 포함하는 필름 또는 시트로서,

상기 폴리에스터의 고유 점도가 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정할 때 0.50 내지 0.68dL/g인 필름 또는 시트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 고유 점도가 0.50dL/g 내지 0.68dL/g 미만인 필름 또는 시트.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 고유 점도가 0.50 내지 0.65dL/g인 필름 또는 시트.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 고유 점도가 0.55 내지 0.68dL/g인 필름 또는 시트.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 고유 점도가 0.58 내지 0.68dL/g인 필름 또는 시트.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 85 내지 200℃의 Tg를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 110 내지 200℃의 Tg를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 110 내지 170℃의 Tg를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 110 내지 160℃의 Tg를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 10

제 1 항에 있어서,
상기 폴리에스터가 110 내지 150℃의 Tg를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 11

제 1 항에 있어서,
상기 폴리에스터가 120 내지 160℃의 Tg를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 12

제 1 항에 있어서,
상기 폴리에스터가 120 내지 150℃의 Tg를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 13

제 1 항에 있어서,
상기 폴리에스터가 130 내지 160℃의 Tg를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 14

제 1 항에 있어서,
상기 폴리에스터가 130 내지 150℃의 Tg를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 15

제 1 항에 있어서,
상기 폴리에스터가 130 내지 145℃의 Tg를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 16

제 1 항에 있어서,
상기 폴리에스터가 140 내지 150℃의 Tg를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 17

제 1 항에 있어서,
상기 폴리에스터가 135 내지 145℃의 Tg를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 18

제 1 항에 있어서,
상기 폴리에스터의 글라이콜 성분이 40 내지 65몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 35 내지 60몰%의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 19

제 1 항에 있어서,
상기 폴리에스터의 글라이콜 성분이 40 내지 64.9몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 35.1 내지 60몰%의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 글라이콜 성분이 40 내지 65몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 35 내지 60몰%의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 글라이콜 성분이 40 내지 55몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 45 내지 60몰%의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 글라이콜 성분이 40 내지 60몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 40 내지 55몰%의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 23

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 글라이콜 성분이 45 내지 55몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 45 내지 55몰%의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 24

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 글라이콜 성분이 46 내지 55몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 45 내지 55몰%의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 25

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 글라이콜 성분이 46 내지 55몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 45몰% 내지 55몰% 미만의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 26

제 1 항에 있어서,

상기 다이카복실산 성분이 테레프탈산, 그의 에스터 또는 이들의 혼합물 80 내지 100몰%를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 27

제 1 항에 있어서,

상기 다이카복실산 성분이 테레프탈산, 그의 에스터 또는 이들의 혼합물 90 내지 100몰%를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 28

제 1 항에 있어서,

상기 다이카복실산 성분이 테레프탈산, 그의 에스터 또는 이들의 혼합물 95 내지 100몰%를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 29

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 1,3-프로페인다이올, 1,4-뷰테인다이올 또는 이들의 혼합물을 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 30

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 하나 이상의 개질 글라이콜로부터의 잔기 15몰% 미만을 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 에틸렌 글라이콜 잔기 15몰% 미만을 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 32

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올을 순수한 시스 형태, 순수한 트랜스 형태 또는 시스 형태와 트랜스 형태의 혼합물로 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 33

제 1 항에 있어서,

상기 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올이 50몰%를 초과하는 시스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 50몰% 미만의 트랜스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올을 포함하는 혼합물인 필름 또는 시트.

청구항 34

제 1 항에 있어서,

상기 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올이 55몰%를 초과하는 시스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 45몰% 미만의 트랜스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올을 포함하는 혼합물인 필름 또는 시트.

청구항 35

제 1 항에 있어서,

상기 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올이 70몰%를 초과하는 시스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 30몰% 미만의 트랜스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올을 포함하는 혼합물인 필름 또는 시트.

청구항 36

제 1 항에 있어서,

상기 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올이 30 내지 70몰%의 트랜스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 70 내지 30몰%의 시스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올을 포함하는 혼합물인 필름 또는 시트.

청구항 37

제 1 항에 있어서,

상기 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올이 50 내지 70몰%의 트랜스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 30 내지 50몰%의 시스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올을 포함하는 혼합물인 필름 또는 시트.

청구항 38

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터 조성물이 나일론; 제 1 항에 따른 폴리에스터와는 상이한 폴리에스터; 폴리아마이드; 폴리스타이렌; 폴리스타이렌 공중합체; 스타이렌 아크릴로나이트릴 공중합체; 아크릴로나이트릴 뷰타다이엔 스타이렌 공중합체; 폴리(메틸메타크릴레이트); 아크릴 공중합체; 폴리(에터-이미드); 폴리(2,6-다이메틸페닐렌 옥사이드) 등의 폴리페닐렌 옥사이드; 또는 폴리(페닐렌 옥사이드)/폴리스타이렌 블렌드; 폴리페닐렌 설파이드; 폴리페닐렌 설파이드/설펜; 폴리(에스터-카본에이트); 폴리카본에이트; 폴리설펜; 폴리설펜 에터; 및 방향족 다이하이드록시 화합물의 폴리(에터-케톤) 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 중합체를 추가로 포함하는 제 1 항에 따른 폴리에스터 조성물로부터 선택되는 하나 이상의 중합체를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 39

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 폴리에스터에 대한 분지화제를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 40

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 선형인 필름 또는 시트.

청구항 41

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터 조성물이 하나 이상의 폴리카본에이트를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 42

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 폴리카본에이트에 대한 분지화제를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 43

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 다이올 또는 이산 잔기의 총 몰%에 기초하여 0.01 내지 10중량%의 양으로 분지화제를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 44

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 다이올 또는 이산 잔기의 총 몰%에 기초하여 0.01 내지 5중량%의 양으로 분지화제를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 45

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 용융 점도가 290℃에서 회전 용융 레오미터(rheometer)에서 1라디안/초로 측정할 때 30,000 포아즈 미만인 필름 또는 시트.

청구항 46

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 용융 점도가 290℃에서 회전 용융 레오미터에서 1라디안/초로 측정할 때 20,000포아즈 미만인 필름 또는 시트.

청구항 47

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 170℃에서 5분보다 긴 결정화 반감기를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 48

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 170℃에서 1,000분보다 긴 결정화 반감기를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 49

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 170℃에서 10,000분보다 긴 결정화 반감기를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 50

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터 조성물이 23℃에서 1.10g/ml 내지 1.2g/ml 미만의 밀도를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 51

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터 조성물이 23℃에서 1.13g/ml 내지 1.18g/ml 미만의 밀도를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 52

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터 조성물이 하나 이상의 열 안정화제 또는 그의 반응 생성물을 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 53

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 ASTM D-1925에 따른 황색도 지수가 50 미만인 필름 또는 시트.

청구항 54

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 b^* 값이 0 내지 10 미만인 필름 또는 시트.

청구항 55

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 L^* 값이 50 내지 90인 필름 또는 시트.

청구항 56

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 b^* 값이 0 내지 10 미만이고, 상기 폴리에스터의 L^* 값이 50 내지 90인 필름 또는 시트.

청구항 57

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 1/8인치 두께의 바에 10밀 노치를 갖는 상태에서 ASTM D256에 따라 23℃에서 3ft-lb/in 이상의 노치드 아이조드(notched Izod) 충격 강도를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 58

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 1/8인치 두께의 바에 10밀 노치를 갖는 상태에서 ASTM D256에 따라 23℃에서 10ft-lb/in 이상의 노치드 아이조드 충격 강도를 갖는 필름 또는 시트.

청구항 59

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 주석 화합물 또는 그의 반응 생성물 및/또는 그의 잔기를 포함하는 하나 이상의 촉매를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 60

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 하나 이상의 쇠 연장제를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 61

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터가 착색제, 염료, 이형제, 난연제, 가소화제, 핵 형성제, UV 안정화제, 열 안정화제 및/또는 그의 반응 생성물, 충전제 및 충격 개질제중 하나 이상으로부터 선택되는 첨가제를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 62

(I) (a) i) 테레프탈산 잔기 70 내지 100몰%; ii) 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카복실산 잔기 0 내지 30몰%; 및 iii) 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실산 잔기 0 내지 10몰%를 포함하는 다이카복실산 성분; 및 (b) i) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올 잔기 40 내지 65몰%; 및 ii) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 35 내지 60몰%를 포함하는 글라이콜 성분을 포함하되, 상기 다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고, 상기 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%인 하나 이상의 폴리에스터; 및

(II) 하나 이상의 분지화제 또는 그의 잔기

를 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 필름 또는 시트로서,

상기 폴리에스터의 고유 점도가 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정할 때 0.5 내지 1.2dL/g인 필름 또는 시트.

청구항 63

제 62 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 고유 점도가 0.50 내지 1.2dL/g인 필름 또는 시트.

청구항 64

제 62 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 고유 점도가 0.50 내지 1.1dL/g인 필름 또는 시트.

청구항 65

제 62 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 고유 점도가 0.50 내지 1dL/g인 필름 또는 시트.

청구항 66

제 62 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 고유 점도가 0.50 내지 0.9dL/g인 필름 또는 시트.

청구항 67

제 62 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 고유 점도가 0.50 내지 0.8dL/g인 필름 또는 시트.

청구항 68

제 62 항에 있어서,

상기 폴리에스터의 고유 점도가 0.50 내지 0.75dL/g인 필름 또는 시트.

청구항 69

(I) (a) i) 테레프탈산 잔기 70 내지 100몰%; ii) 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카복실산 잔기 0 내지 30몰%; 및 iii) 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실산 잔기 0 내지 10몰%를 포함하는 다이카복실산 성분; 및 (b) i) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기 40 내지 65몰%; 및 ii) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 35 내지 60몰%를 포함하는 글라이콜 성분을 포함하되, 상기 다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고, 상기 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%인 하나 이상의 폴리에스터; 및

(II) 하나 이상의 열 안정화제 또는 그의 반응 생성물

을 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 필름 또는 시트로서,

상기 폴리에스터의 고유 점도가 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정할 때 0.5 내지 1.2dL/g인 필름 또는 시트.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 일반적으로 높은 충격 강도, 높은 유리 전이 온도(T_g), 인성, 특정 고유 점도, 낮은 연성-취성 전이 온도, 우수한 색상 및 투명성, 낮은 밀도, 내약품성, 가수분해 안정성 및 긴 결정화 반감기 중 둘 이상의 특정 조합을 가져서 필름(들) 및/또는 시트(들)로 용이하게 제조될 수 있는, 테레프탈산, 그의 에스터 또는 이들의 혼합물, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올로부터 제조된 폴리에스터 조성물로부터 제조되는 필름(들) 및/또는 시트(들)에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 테레프탈산 또는 그의 에스터 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올만을 기재로 하는 폴리에스터인 폴리(1,4-사이클로헥실렌다이메틸렌 테레프탈레이트)(PCT)가 당해 분야에 공지되어 있고 시판되고 있다. 이 폴리에스터는 용융물로부터 냉각시킬 때 급속하게 결정화되어, 압출, 사출 성형 등과 같이 당해 분야에 공지되어 있는 방법에 의해 비정질 제품을 제조하기가 매우 곤란하다. PCT의 결정화 속도를 늦추기 위하여, 추가적인 다이카복실산 또는 글라이콜(예: 아이소프탈산 또는 에틸렌 글라이콜)을 함유하는 코폴리에스터를 제조할 수 있다. 이들 에틸렌 글라이콜- 또는 아이소프탈산-개질된 PCT도 당해 분야에 알려져 있고 시판중이다.

<3> 필름, 시트 및 성형품을 제조하는데 사용되는 한 가지 통상적인 코폴리에스터는 테레프탈산, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 및 에틸렌 글라이콜로부터 제조된다. 이들 코폴리에스터는 다수의 최종-용도에 유용하지만, 긴 결정화 반감기를 제공하기에 충분한 개질 에틸렌 글라이콜을 배합물에 포함시키는 경우 유리 전이 온도 및 충격 강도 같은 특성에서 결함을 나타낸다. 예를 들어, 테레프탈산, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 및 에틸렌 글라이콜로부터 제조된 충분히 긴 결정화 반감기를 갖는 코폴리에스터는 본원에 개시되는 조성물보다 바람직하지 못하게 더 높은 연성-취성 전이 온도 및 더 낮은 유리 전이 온도를 나타내는 비정질 생성물을 제공할 수 있다.

<4> 당해 분야에 공지되어 있는 폴리에스터에 대한 대체재로서 4,4'-아이소프로필렌다이페놀의 폴리카보네이트(비스페놀 A 폴리카보네이트)를 사용해 왔으며, 이는 널리 공지되어 있는 엔지니어링 성형 플라스틱이다. 비스페놀 A 폴리카보네이트는 치수 안정성, 높은 내열성 및 우수한 충격 강도 같은 우수한 물리적 특성을 갖는 투명하고 고성능 플라스틱이다. 비스페놀-A 폴리카보네이트가 다수의 우수한 물리적 특성을 갖기는 하지만, 그의 비교적

높은 용융 점도로 인해 용융 가공성이 불량해지고 폴리카본에이트가 불량한 내약품성을 나타낸다. 이는 또한 열성형하기가 곤란하다.

<5> 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올을 함유하는 중합체도 당해 분야에서 포괄적으로 기재되어 왔다. 그러나, 일반적으로 이들 중합체는 높은 고유 점도, 높은 용융 점도 및/또는 높은 Tg(유리 전이 온도)를 나타내어 당해 산업에서 사용되는 설비가 이들 물질을 제조 또는 중합후 가공하기에 불충분할 수 있다.

<6> 따라서, 당해 분야에서는 당해 산업에서 사용되는 표준 설비에서의 가공성을 보유하면서, 폴리에스터의 인성, 높은 충격 강도, 높은 유리 전이 온도(Tg), 낮은 연성-취성 전이 온도, 우수한 색상 및 투명성, 낮은 밀도, 가수분해 안정성, 내약품성 뿐만 아니라 열 성형성, 긴 결정화 반감기 및/또는 열성형성으로부터 선택되는 둘 이상의 특성의 조합을 갖는 하나 이상의 폴리에스터를 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 필름(들) 및/또는 시트(들)가 요구되고 있다.

<7> 또한, 한 요지에서는, 특정 폴리에스터 조성물을 사용하여 용융 가공 및/또는 열 성형 전의 건조 단계를 최소화하고/하거나 없앤다.

<8> 발명의 개요

<9> 특정 단량체 조성, 고유 점도 및/또는 유리 전이 온도를 갖는, 테레프탈산, 그의 에스터 또는 이들의 혼합물, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 및 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올을 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 특정 필름(들) 및/또는 시트(들)가, 높은 충격 강도, 가수분해 안정성, 인성, 내약품성, 우수한 색상 및 투명성, 긴 결정화 반감기, 낮은 연성-취성 전이 온도, 보다 낮은 비중 및/또는 열성형성과 관련하여 당해 분야에 공지되어 있는 폴리에스터로부터 제조된 필름 및/또는 시트 및 폴리카본에이트에 비해 탁월한 것으로 생각된다. 이들 필름(들) 및/또는 시트(들)는 내열성 면에서 폴리카본에이트와 유사하고 당해 산업의 표준 설비에서 여전히 가공될 수 있는 것으로 생각된다.

<10> 한 요지에서, 본 발명은 (a) i) 테레프탈산 잔기 70 내지 100몰%; ii) 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카복실산 잔기 0 내지 30몰%; 및 iii) 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실산 잔기 0 내지 10몰%를 포함하는 다이카복실산 성분; 및 (b) i) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기 40 내지 65몰%; 및 ii) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 35 내지 60몰%를 포함하는 글라이콜 성분을 포함하되, 상기 다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고, 상기 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%인 하나 이상의 폴리에스터를 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 하나 이상의 필름 또는 시트에 관한 것이며, 이 때 상기 폴리에스터의 고유 점도는 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정할 때 0.5 내지 0.68dL/g이다.

<11> 한 요지에서, 본 발명은 (a) i) 테레프탈산 잔기 70 내지 100몰%; ii) 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카복실산 잔기 0 내지 30몰%; 및 iii) 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실산 잔기 0 내지 10몰%를 포함하는 다이카복실산 성분; 및 (b) i) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기 40 내지 65몰%; 및 ii) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 35 내지 60몰%를 포함하는 글라이콜 성분을 포함하되, 상기 다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고, 상기 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%인 하나 이상의 폴리에스터를 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 하나 이상의 필름 또는 시트에 관한 것이며, 이 때 상기 폴리에스터의 고유 점도는 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정할 때 0.68dL/g 이하이고, 하나 이상의 분지화제가 첨가되는 경우 이는 폴리에스터의 중합 전에 또는 중합 동안에 첨가된다.

<12> 한 요지에서, 본 발명은 (a) i) 테레프탈산 잔기 70 내지 100몰%; ii) 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카복실산 잔기 0 내지 30몰%; 및 iii) 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실산 잔기 0 내지 10몰%를 포함하는 다이카복실산 성분; (b) i) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기 40 내지 65몰%; 및 ii) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 35 내지 60몰%를 포함하는 글라이콜 성분; 및 (c) 분지화제 잔기를 포함하되, 상기 다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고, 상기 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%인 하나 이상의 폴리에스터를 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 하나 이상의 필름 또는 시트에 관한 것이며, 이 때 상기 폴리에스터의 고유 점도는 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정할 때 0.5 내지 1.2dL/g이다. 한 실시양태에서, 분지화제는 중합체의 중합 전에 또는 중합 동안에 첨가된다.

<13> 한 요지에서, 본 발명은 (I) (a) i) 테레프탈산 잔기 70 내지 100몰%; ii) 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카복실산 잔기 0 내지 30몰%; 및 iii) 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실산 잔기 0 내지

10몰%를 포함하는 다이카복실산 성분; 및 (b) i) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기 40 내지 65몰%; 및 ii) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 35 내지 60몰%를 포함하는 글라이콜 성분을 포함하되, 상기 다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고, 상기 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%인 하나 이상의 폴리에스터; 및 (II) 하나 이상의 열 안정화제 및/또는 그의 반응 생성물을 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 하나 이상의 필름 또는 시트에 관한 것이며, 이 때 상기 폴리에스터의 고유 점도는 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정할 때 0.5 내지 1.2dL/g이다.

<14> 한 요지에서, 본 발명은 (a) i) 테레프탈산 잔기 70 내지 100몰%; ii) 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카복실산 잔기 0 내지 30몰%; 및 iii) 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실산 잔기 0 내지 10몰%를 포함하는 다이카복실산 성분; 및 (b) i) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 40 내지 65몰%; 및 ii) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 35 내지 60몰%를 포함하는 글라이콜 성분을 포함하되, 상기 다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고, 상기 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%인 하나 이상의 폴리에스터를 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 하나 이상의 필름 또는 시트에 관한 것이며, 이 때 상기 폴리에스터의 고유 점도는 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정할 때 0.50 내지 1.2dL/g이고, 상기 폴리에스터는 20℃/분의 주사 속도에서 썬열 애널리스트 인스트루먼트(Thermal Analyst Instrument) 제품인 TA DSC 2920에 의해 측정할 때 110 내지 160℃, 또는 110 내지 150℃, 또는 120 내지 160℃, 또는 120 내지 150℃, 또는 120 내지 135℃, 또는 130 내지 145℃의 Tg, 및 본원에 기재된 다른 유리 전이 온도(Tg)를 갖는다.

<15> 한 요지에서, 본 발명은 (a) i) 테레프탈산 잔기 70 내지 100몰%; ii) 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카복실산 잔기 0 내지 30몰%; 및 iii) 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실산 잔기 0 내지 10몰%를 포함하는 다이카복실산 성분; 및 (b) i) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 40 내지 65몰%; 및 ii) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 35 내지 60몰%를 포함하는 글라이콜 성분을 포함하되, 상기 다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고, 상기 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%인 하나 이상의 폴리에스터를 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 하나 이상의 필름 또는 시트에 관한 것이며, 이 때 상기 폴리에스터의 고유 점도는 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정할 때 0.50 내지 0.75dL/g이고, 상기 폴리에스터는 20℃/분의 주사 속도에서 썬열 애널리스트 인스트루먼트 제품인 TA DSC 2920에 의해 측정할 때 110 내지 160℃, 또는 110 내지 150℃, 또는 120 내지 160℃, 또는 120 내지 150℃, 또는 120 내지 135℃, 또는 130 내지 145℃의 Tg를 갖는다.

<16> 한 요지에서, 본 발명은 (a) i) 테레프탈산 잔기 70 내지 100몰%; ii) 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카복실산 잔기 0 내지 30몰%; 및 iii) 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실산 잔기 0 내지 10몰%를 포함하는 다이카복실산 성분; 및 (b) i) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기 40 내지 65몰%; 및 ii) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 35 내지 60몰%를 포함하는 글라이콜 성분을 포함하되, 상기 다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고, 상기 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%인 하나 이상의 폴리에스터를 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 하나 이상의 필름 또는 시트에 관한 것이며, 이 때 상기 폴리에스터의 고유 점도는 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정할 때 0.50 내지 0.72dL/g이고, 상기 폴리에스터는 20℃/분의 주사 속도에서 썬열 애널리스트 인스트루먼트 제품인 TA DSC 2920에 의해 측정할 때 110 내지 160℃, 또는 110 내지 150℃, 또는 120 내지 160℃, 또는 120 내지 150℃, 또는 120 내지 135℃, 또는 130 내지 145℃의 Tg를 갖는다.

<17> 한 요지에서, 본 발명은 (a) i) 테레프탈산 잔기 70 내지 100몰%; ii) 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카복실산 잔기 0 내지 30몰%; 및 iii) 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실산 잔기 0 내지 10몰%를 포함하는 다이카복실산 성분; 및 (b) i) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기 40 내지 65몰%; 및 ii) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 35 내지 60몰%를 포함하는 글라이콜 성분을 포함하되, 상기 다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고, 상기 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%인 하나 이상의 폴리에스터를 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 하나 이상의 필름 또는 시트에 관한 것이며, 이 때 상기 폴리에스터의 고유 점도는 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정할 때 0.50 내지 0.68dL/g이고, 상기 폴리에스터는 20℃/분의 주사 속도에서 썬열 애널리스트 인스트루먼트 제품인 TA DSC 2920에 의해 측정할 때 110 내지 160℃, 또는 110 내지 150℃, 또는 120 내지 160℃, 또는 120 내지 150℃, 또는 120 내지 135℃, 또는 130 내지 145℃의 Tg를 갖는다.

<18> 한 요지에서, 본 발명은 (a) i) 테레프탈산 잔기 70 내지 100몰%; ii) 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카복실산 잔기 0 내지 30몰%; 및 iii) 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실산 잔기 0 내지 10몰%

를 포함하는 다이카복실산 성분; 및 (b) i) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기 40 내지 65몰%; 및 ii) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 35 내지 60몰%를 포함하는 글라이콜 성분을 포함하되, 상기 다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고, 상기 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%인 하나 이상의 폴리에스터를 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 하나 이상의 필름 또는 시트에 관한 것이며, 이 때 상기 폴리에스터의 고유점도는 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정할 때 0.50dL/g 내지 0.68dL/g 미만이고, 상기 폴리에스터는 20℃/분의 주사 속도에서 썬열 애널리스트 인스트루먼트 제품인 TA DSC 2920에 의해 측정할 때 110 내지 160℃, 또는 110 내지 150℃, 또는 120 내지 160℃, 또는 120 내지 150℃, 또는 120 내지 135℃, 또는 130 내지 145℃의 Tg를 갖는다.

<19> 한 요지에서, 본 발명은 (a) i) 테레프탈산 잔기 70 내지 100몰%; ii) 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카복실산 잔기 0 내지 30몰%; 및 iii) 16개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실산 잔기 0 내지 10몰%를 포함하는 다이카복실산 성분; 및 (b) i) 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기 40 내지 65몰%; 및 ii) 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 35 내지 60몰%를 포함하는 글라이콜 성분을 포함하되, 상기 다이카복실산 성분의 총 몰%가 100몰%이고, 상기 글라이콜 성분의 총 몰%가 100몰%인 하나 이상의 폴리에스터를 포함하는 폴리에스터 조성물을 포함하는 하나 이상의 필름 또는 시트에 관한 것이며, 이 때 상기 폴리에스터의 고유점도는 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정할 때 0.50 내지 1.2dL/g이고, 상기 폴리에스터는 20℃/분의 주사 속도에서 썬열 애널리스트 인스트루먼트 제품인 TA DSC 2920에 의해 측정할 때 120 내지 135℃의 Tg를 갖는다.

<20> 한 요지에서, 본 발명에 유용한 폴리에스터 조성물은 하나 이상의 폴리카보네이트를 함유한다.

<21> 한 요지에서, 본 발명에 유용한 폴리에스터 조성물은 폴리카보네이트를 함유하지 않는다.

<22> 한 요지에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 에컨대 에틸렌 글라이콜 잔기 0.01몰% 내지 15몰% 미만과 같이 에틸렌 글라이콜 잔기 15몰% 미만을 함유한다.

<23> 한 요지에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 에틸렌 글라이콜 잔기를 함유하지 않는다.

<24> 한 요지에서, 본 발명에 유용한 폴리에스터 조성물은 하나 이상의 열 안정화제 및/또는 그의 반응 생성물을 함유한다.

<25> 한 요지에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 분지화제를 함유하지 않거나, 또는 하나 이상의 분지화제를 폴리에스터의 중합 전 또는 중합 동안에 첨가한다.

<26> 한 요지에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 첨가되는 방법 또는 순서에 상관없이 하나 이상의 분지화제를 함유한다.

<27> 한 요지에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 1,3-프로페인다이올 또는 1,4-뷰테인다이올 단독 또는 이들의 조합을 사용하지 않고 제조된다. 다른 요지에서는, 1,3-프로페인다이올 또는 1,4-뷰테인다이올을 단독으로 또는 조합하여 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터의 제조에 사용할 수 있다.

<28> 본 발명의 한 요지에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 특정 폴리에스터에 유용한 시스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올의 몰%는 50몰%보다 크거나 또는 55몰%보다 크거나 또는 70몰%보다 크며; 시스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 트랜스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올의 전체 몰%는 총 100몰%이다.

<29> 본 발명의 한 요지에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 특정 폴리에스터에 유용한 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올의 이성질체의 몰%는 시스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 30 내지 70몰% 및 트랜스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 30 내지 70몰%, 또는 시스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 40 내지 60몰% 및 트랜스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 40 내지 60몰%이며, 시스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 트랜스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올의 전체 몰%는 총 100몰%이다.

<30> 한 요지에서는, 본 발명에 유용한 폴리에스터 조성물을, 압출된 필름(들) 및/또는 시트(들), 캘린더링된 필름(들) 및/또는 시트(들), 압축 성형된 필름(들) 및/또는 시트(들), 용액 캐스팅된 필름(들) 및/또는 시트(들)를 포함하지만 이들로 한정되지는 않는 다양한 유형의 필름(들) 및/또는 시트(들)에 사용할 수 있다. 필름 및/또는 시트의 제조 방법은 압출, 캘린더링, 압축 성형 및 용액 캐스팅을 포함하지만 이들로 국한되지는 않는다.

<31> 또한, 한 요지에서는, 본 발명에 유용한 특정 폴리에스터 조성물을 사용하여 용융 가공 및/또는 열 성형 전의 건조 단계를 최소화하고/하거나 없앤다.

<32> 한 요지에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 특정 폴리에스터는 비정질 또는 반결정질일 수 있다. 한 요지에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 특정 폴리에스터는 비교적 낮은 결정화도를 가질 수 있다. 그러므로, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 특정 폴리에스터는 실질적인 비정질 형태를 가질 수 있어서, 폴리에스터가 중합체의 실질적으로 잘 정돈되지 않은 영역을 포함함을 의미한다.

발명의 상세한 설명

<36> 본 발명의 특정 실시양태에 대한 하기 상세한 설명 및 작업 실시예를 참조함으로써 본 발명을 더욱 용이하게 이해할 수 있다. 본 발명에 따라, 본 발명의 특정 실시양태는 발명의 개요에 기재되고, 아래 본원에 추가로 기재된다. 또한, 본 발명의 다른 실시양태도 본원에 기재된다.

<37> 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터 및/또는 폴리에스터 조성물(들)은 높은 충격 강도, 높은 유리전이 온도, 내약품성, 가수분해 안정성, 인성, 높아진 열 안정성, 낮은 연성-취성 전이 온도, 우수한 색상 및 투명성, 낮은 밀도, 긴 결정화 반감기 및 우수한 가공성 같은 둘 이상의 물리적 특성의 독특한 조합을 가짐으로써 용이하게 제품으로 제조될 수 있는 것으로 생각된다. 본 발명의 실시양태중 일부에서는, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터가 이전에는 폴리에스터에 존재하는 것으로 생각하지 않았던 우수한 충격 강도, 내열성, 내약품성, 밀도의 독특한 특성 조합 및/또는 우수한 충격 강도, 내열성 및 가공성의 특성 조합 및/또는 상기 기재된 둘 이상의 특성의 조합을 갖는다.

<38> 본원에 사용되는 용어 "폴리에스터"는 "코폴리에스터"를 포함하고자 하며, 하나 이상의 이작용성 카복실산 및/또는 다작용성 카복실산과 하나 이상의 이작용성 하이드록실 화합물 및/또는 다작용성 하이드록실 화합물의 반응에 의해 제조된 합성 중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 전형적으로, 이작용성 카복실산은 다이카복실산일 수 있고, 이작용성 하이드록실 화합물은 예컨대 글라이콜 및 다이올 같은 2가 알콜일 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "글라이콜"은 다이올, 글라이콜 및/또는 다작용성 하이드록실 화합물, 예컨대 분지화제를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 다르게는, 이작용성 카복실산은 예를 들어 p-하이드록시벤조산 같은 하이드록시 카복실산일 수 있으며, 이작용성 하이드록실 화합물은 2개의 하이드록실 치환기를 갖는 방향족 핵(예컨대, 하이드로퀴논)일 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "잔기"는 상응하는 단량체로부터의 중축합 및/또는 에스터화 반응을 통해 중합체 중으로 혼입되는 임의의 유기 구조체를 의미한다. 본원에 사용되는 용어 "반복 단위"는 카본일옥시기를 통해 결합된 다이카복실산 잔기 및 다이올 잔기를 갖는 유기 구조체를 의미한다. 그러므로, 예를 들어 다이카복실산 잔기는 다이카복실산 단량체 또는 그에 관련되는 산 할라이드, 에스터, 염, 무수물 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다. 뿐만 아니라, 본원에 사용되는 용어 "이산"은 다작용성 산, 예컨대 분지화제를 포함한다. 따라서, 본원에 사용되는 용어 다이카복실산은 폴리에스터를 제조하기 위한 다이올과의 반응 과정에 유용한 다이카복실산 및 그에 관련되는 산 할라이드, 에스터, 반-에스터, 염, 반-염, 무수물, 혼합된 무수물 또는 이들의 혼합물을 비롯한 다이카복실산의 임의의 유도체를 포함하고자 한다. 본원에 사용되는 용어 "테레프탈산"은 폴리에스터를 제조하기 위한 다이올과의 반응 과정에 유용한 테레프탈산 자체 및 그의 잔기 뿐만 아니라 그에 관련되는 산 할라이드, 에스터, 반-에스터, 염, 반-염, 무수물, 혼합된 무수물 또는 이들의 혼합물 또는 그의 잔기를 비롯한 테레프탈산의 임의의 유도체를 포함하고자 한다.

<39> 한 실시양태에서는, 테레프탈산을 출발 물질로서 사용할 수 있다. 다른 실시양태에서는, 다이메틸 테레프탈레이트를 출발 물질로서 사용할 수 있다. 또 다른 실시양태에서는, 테레프탈산과 다이메틸 테레프탈레이트의 혼합물을 출발 물질로서 및/또는 중간체 물질로서 사용할 수 있다.

<40> 전형적으로는, 실질적으로 동량으로 반응하고 상응하는 잔기로서 폴리에스터 중합체 내로 혼입되는 다이카복실산 및 다이올로부터, 본 발명의 필름 및/또는 시트에 사용되는 폴리에스터를 제조할 수 있다. 그러므로, 본 발명에 유용한 폴리에스터는 반복 단위의 총 몰이 100몰%이도록 실질적으로 동몰량의 산 잔기(100몰%) 및 다이올(및/또는 다작용성 하이드록실 화합물) 잔기(100몰%)를 함유할 수 있다. 따라서, 본 명세서에 제공되는 몰%는 산 잔기의 총 몰, 다이올 잔기의 총 몰, 또는 반복 단위의 총 몰을 기준으로 할 수 있다. 예를 들어, 전체 산 잔기에 기초하여 30몰%의 아이소프탈산을 함유하는 폴리에스터는 폴리에스터가 총 100몰%의 산 잔기 중에 30몰%의 아이소프탈산 잔기를 함유함을 의미한다. 그러므로, 100몰의 산 잔기마다 아이소프탈산 잔기 30몰이 존재한다. 다른 예에서, 전체 다이올 잔기에 기초하여 30몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부텐다이올을 함유하는 폴리에스터는 폴리에스터가 총 100몰%의 다이올 잔기 중에 30몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테

인다이올 잔기를 함유함을 의미한다. 따라서, 100몰의 다이올 잔기마다 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기 30몰이 존재한다.

<41> 본 발명의 필름 및/또는 시트에 유용한 조성물은 달리 언급되지 않는 한 본원에 기재된 고유 점도 범위중 하나 이상 및 본원에 기재된 조성물의 단량체 범위중 하나 이상을 가질 수 있는 것으로 생각된다. 또한, 본 발명의 필름 및/또는 시트에 유용한 조성물은 달리 언급되지 않는 한 본원에 기재된 Tg 범위중 하나 이상 및 본원에 기재된 조성물의 단량체 범위중 하나 이상을 가질 수 있는 것으로 생각된다. 또한, 본 발명의 필름 및/또는 시트에 유용한 조성물은 달리 언급되지 않는 한 본원에 기재된 Tg 범위중 하나 이상, 본원에 언급된 고유 점도 범위중 하나 이상 및 본원에 기재된 조성물의 단량체 범위중 하나 이상을 가질 수 있는 것으로 생각된다.

<42> 특정 실시양태에서, 테레프탈산, 그의 에스터(예: 다이메틸 테레프탈레이트) 또는 테레프탈산과 그의 에스터의 혼합물은 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터를 제조하는데 사용되는 다이카복실산 성분의 대부분 또는 전부를 구성한다. 특정 실시양태에서, 테레프탈산 잔기는 70몰% 이상(예컨대, 80몰% 이상, 90몰% 이상, 95몰% 이상, 99몰% 이상, 또는 심지어 100몰%)으로, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터를 제조하는데 사용되는 다이카복실산 성분의 일부 또는 전부를 구성할 수 있다. 특정 실시양태에서는, 보다 높은 충격 강도의 폴리에스터를 생성시키기 위하여 더 많은 양의 테레프탈산을 사용할 수 있다. 본원의 경우, 용어 "테레프탈산" 및 "다이메틸 테레프탈레이트"는 본원에서 호환가능하게 사용된다. 한 실시양태에서, 다이메틸 테레프탈레이트는 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터를 제조하는데 사용되는 다이카복실산 성분의 일부 또는 전부이다. 모든 실시양태에서, 70 내지 100몰%; 또는 80 내지 100몰%; 또는 90 내지 100몰%; 또는 99 내지 100몰%; 또는 심지어 100몰%의 테레프탈산 및/또는 다이메틸 테레프탈레이트 및/또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

<43> 테레프탈산 잔기에 덧붙여, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터의 다이카복실산 성분은 개질 방향족 다이카복실산을 30몰% 이하, 20몰% 이하, 10몰% 이하, 5몰% 이하, 또는 1몰% 이하로 포함할 수 있다. 특정 실시양태는 또한 하나 이상의 개질 방향족 다이카복실산을 0.01몰% 이상, 0.1몰% 이상, 5몰% 이상 또는 10몰% 이상으로 함유할 수 있다. 그러므로, 존재하는 경우, 하나 이상의 개질 방향족 다이카복실산의 양은 예를 들어 0.01 내지 30몰%, 0.01 내지 20몰%, 0.01 내지 10몰%, 0.01 내지 5몰% 및 0.01 내지 1몰%를 비롯한 이들 임의의 선행 종결점 값으로부터의 범위를 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 본 발명에 사용될 수 있는 개질 방향족 다이카복실산은 20개 이하의 탄소 원자를 갖고 선형, 파라-배향 또는 대칭형일 수 있는 것을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 본 발명에 사용될 수 있는 개질 방향족 다이카복실산의 예는 아이소프탈산, 4,4'-바이페닐 다이카복실산, 1,4-, 1,5-, 2,6-, 2,7-나프탈렌다이카복실산 및 트랜스-4,4'-스티벤다이카복실산, 및 이들의 에스터를 포함하지만 이들로 국한되지는 않는다. 한 실시양태에서, 개질 방향족 다이카복실산은 아이소프탈산이다.

<44> 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터의 카복실산 성분을, 2 내지 16개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 지방족 다이카복실산(예컨대, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산 및 도데케인다이올 다이카복실산) 10몰% 이하, 5몰% 이하 또는 1몰% 이하로 추가로 개질시킬 수 있다. 특정 실시양태는 또한 하나 이상의 개질 지방족 다이카복실산 0.01몰% 이상, 0.1몰% 이상, 1몰% 이상, 5몰% 이상 또는 10몰% 이상도 포함할 수 있다. 또 다른 실시양태는 0몰%의 개질 지방족 다이카복실산을 함유한다. 그러므로, 존재하는 경우, 하나 이상의 개질 지방족 다이카복실산의 양은 예를 들어 0.01 내지 10몰% 및 0.1 내지 10몰%를 비롯한 이들 임의의 선행 종결점 값으로부터의 범위를 가질 수 있다. 다이카복실산 성분의 총 몰%는 100몰%이다.

<45> 테레프탈산의 에스터 및 다른 개질 다이카복실산 또는 이들의 상응하는 에스터 및/또는 염을 다이카복실산 대신 사용할 수 있다. 다이카복실산 에스터의 적합한 예는 다이메틸, 다이에틸, 다이프로필, 다이아이소프로필, 다이이부틸 및 다이페닐 에스터를 포함하지만 이들로 국한되지는 않는다. 한 실시양태에서, 에스터는 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필 및 페닐 에스터중 하나 이상으로부터 선택된다.

<46> 1,4-사이클로헥세인다이메탄올은 시스, 트랜스 또는 이들의 혼합물(예컨대 60:40 내지 40:60의 시스/트랜스 비)일 수 있다. 다른 실시양태에서는, 트랜스-1,4-사이클로헥세인다이메탄올이 60 내지 80몰%의 양으로 존재할 수 있다.

<47> 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터 조성물의 폴리에스터 부분의 글라이콜 성분은 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 또는 1,4-사이클로헥세인다이메탄올이 아닌 하나 이상의 개질 글라이콜 25몰% 이하를 함유할 수 있으며; 한 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 하나 이상의 개질

글라이콜 15몰% 미만을 함유할 수 있다. 다른 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 하나 이상의 개질 글라이콜 10몰% 이하를 함유할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 5몰% 이하의 하나 이상의 개질 글라이콜을 함유할 수 있다. 다른 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 3몰% 이하의 하나 이상의 개질 글라이콜을 함유할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 0몰%의 개질 글라이콜을 함유할 수 있다. 특정 실시양태는 또한 0.01몰% 이상, 0.1몰% 이상, 1몰% 이상, 5몰% 이상, 또는 10몰% 이상의 하나 이상의 개질 글라이콜을 함유할 수 있다. 그러므로, 존재하는 경우, 하나 이상의 개질 글라이콜은 예를 들어 0.01 내지 15 몰% 및 0.1 내지 10몰%를 비롯한 이들 임의의 선행 종결점 값으로부터의 범위를 가질 수 있다.

<48> 본 발명의 필름 또는 시트의 폴리에스터에 유용한 개질 글라이콜은 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 외의 다이올을 지칭하며, 2 내지 16개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 적합한 개질 글라이콜의 예는 에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 1,2-프로페인다이올, 1,3-프로페인다이올, 네오펜틸 글라이콜, 1,4-뷰테인다이올, 1,5-펜테인다이올, 1,6-헥세인다이올, p-자일렌 글라이콜 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 한 실시양태에서, 개질 글라이콜은 에틸렌 글라이콜이다. 다른 실시양태에서, 개질 글라이콜은 1,3-프로페인다이올 및/또는 1,4-뷰테인다이올을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 또 다른 실시양태에서는, 개질 다이올로서 에틸렌 글라이콜이 배제된다. 다른 실시양태에서는, 개질 다이올로서 1,3-프로페인다이올 및 1,4-뷰테인다이올이 배제된다. 다른 실시양태에서는, 개질 다이올로서 2,2-다이메틸-1,3-프로페인다이올이 제외된다.

<49> 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터 조성물에 유용한 폴리에스터 및/또는 폴리카본에이트는 3개 이상의 카복실 치환기, 하이드록실 치환기 또는 이들의 조합을 갖는 분지화 단량체(본원에서는 분지화제라고도 일컬어짐)의 하나 이상의 잔기를 다이올 또는 이산 잔기 각각의 전체 몰%에 기초하여 0 내지 10몰%, 예를 들어 0.01 내지 5몰%, 0.01 내지 1몰%, 0.05 내지 5몰%, 0.05 내지 1몰% 또는 0.1 내지 0.7몰%로 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서는 폴리에스터의 중합 전 및/또는 동안 및/또는 후에 분지화 단량체 또는 분지화제를 첨가할 수 있다. 그러므로, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터(들)는 선형 또는 분지형일 수 있다. 폴리카본에이트도 선형 또는 분지형일 수 있다. 특정 실시양태에서는, 폴리카본에이트의 중합 전 및/또는 동안 및/또는 후에 분지화 단량체 또는 분지화제를 첨가할 수 있다.

<50> 분지화 단량체의 예는 트라이멜리트산, 트라이멜리트산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 트라이메틸올프로페인, 글라이세롤, 펜타에리트리톨, 시트르산, 타타르산, 3-하이드록시글루타르산 등과 같은 다작용성 산 또는 다작용성 알콜을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 한 실시양태에서, 분지화 단량체 잔기는 트라이멜리트산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 글라이세롤, 솔비톨, 1,2,6-헥세인트라이올, 펜타에리트리톨, 트라이메틸올에테인 및/또는 트라이메산중 하나 이상으로부터 선택되는 하나 이상의 잔기 0.1 내지 0.7몰%를 포함할 수 있다. 분지화 단량체를 예컨대 미국 특허 제 5,654,347 호 및 제 5,696,176 호(분지화 단량체에 관한 이들의 개시내용은 본원에 참고로 인용됨)에 기재되어 있는 바와 같은 농축물의 형태로 폴리에스터 반응 혼합물에 첨가할 수 있거나 또는 폴리에스터(들)와 블렌딩시킬 수 있다.

<51> 본 발명의 다른 요지에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터의 고유 점도(들)는 하기 범위중 하나 이상일 수 있다: 0.50 내지 1.2dL/g; 0.50 내지 1.1dL/g; 0.50 내지 1dL/g; 0.50dL/g 내지 1dL/g 미만; 0.50 내지 0.98dL/g; 0.50 내지 0.95dL/g; 0.50 내지 0.90dL/g; 0.50 내지 0.85dL/g; 0.50 내지 0.80dL/g; 0.50 내지 0.75dL/g; 0.50dL/g 내지 0.75dL/g 미만; 0.50 내지 0.72dL/g; 0.50 내지 0.70dL/g; 0.50dL/g 내지 0.70dL/g 미만; 0.50 내지 0.68dL/g; 0.50dL/g 내지 0.68dL/g 미만; 0.50 내지 0.67dL/g; 0.50 내지 0.66dL/g; 0.50 내지 0.65dL/g; 0.55 내지 1.2dL/g; 0.55 내지 1.1dL/g; 0.55 내지 1dL/g; 0.55dL/g 내지 1dL/g 미만; 0.55 내지 0.98dL/g; 0.55 내지 0.95dL/g; 0.55 내지 0.90dL/g; 0.55 내지 0.85dL/g; 0.55 내지 0.80dL/g; 0.55 내지 0.75dL/g; 0.55dL/g 내지 0.75dL/g 미만; 0.55 내지 0.72dL/g; 0.55 내지 0.70dL/g; 0.55dL/g 내지 0.70dL/g 미만; 0.55 내지 0.68dL/g; 0.55dL/g 내지 0.68dL/g 미만; 0.55 내지 0.65dL/g; 0.58 내지 1.2dL/g; 0.58 내지 1.1dL/g; 0.58 내지 1dL/g; 0.58dL/g 내지 1dL/g 미만; 0.58 내지 0.98dL/g; 0.58 내지 0.95dL/g; 0.58 내지 0.90dL/g; 0.58 내지 0.85dL/g; 0.58 내지 0.80dL/g; 0.58 내지 0.75dL/g; 0.58dL/g 내지 0.75dL/g 미만; 0.58 내지 0.72dL/g; 0.58 내지 0.70dL/g; 0.58dL/g 내지 0.70dL/g 미만; 0.58 내지 0.68dL/g; 0.58dL/g 내지 0.68dL/g 미만; 0.58 내지 0.65dL/g; 0.60 내지 1.2dL/g; 0.60 내지 1.1dL/g; 0.60 내지 1dL/g; 0.60dL/g 내지 1dL/g 미만; 0.60 내지 0.98dL/g; 0.60 내지 0.95dL/g; 0.60 내지 0.90dL/g; 0.60 내지 0.85dL/g; 0.60 내지 0.80dL/g; 0.60 내지 0.75dL/g; 0.60dL/g 내지 0.75dL/g 미만; 0.60 내지 0.72dL/g; 0.60 내지 0.70dL/g; 0.60dL/g 내지 0.70dL/g 미만; 0.60 내지 0.68dL/g; 0.60dL/g 내지 0.68dL/g 미만; 0.60 내지 0.65dL/g;

0.60dL/g 초과 내지 0.80dL/g 미만; 0.60dL/g 초과 내지 0.75dL/g; 0.60dL/g 초과 내지 0.75dL/g 미만; 0.60dL/g 초과 내지 0.72dL/g; 0.62 내지 1.2dL/g; 0.62 내지 1.1dL/g; 0.62 내지 1dL/g; 0.62dL/g 내지 1dL/g 미만; 0.62 내지 0.98dL/g; 0.62 내지 0.95dL/g; 0.62 내지 0.90dL/g; 0.62 내지 0.85dL/g; 0.62 내지 0.80dL/g; 0.62dL/g 내지 0.80dL/g 미만; 0.62 내지 0.75dL/g; 0.62dL/g 내지 0.75dL/g 미만; 0.62 내지 0.72dL/g; 0.62 내지 0.70dL/g; 0.62dL/g 내지 0.70dL/g 미만; 0.62 내지 0.68dL/g; 0.62dL/g 내지 0.68dL/g 미만; 0.62 내지 0.65dL/g; 0.65 내지 1.2dL/g; 0.65 내지 1.1dL/g; 0.65 내지 1dL/g; 0.65dL/g 내지 1dL/g 미만; 0.65 내지 0.98dL/g; 0.65 내지 0.95dL/g; 0.65 내지 0.90dL/g; 0.65 내지 0.85dL/g; 0.65 내지 0.80dL/g; 0.65 내지 0.75dL/g; 0.65dL/g 내지 0.75dL/g 미만; 0.65 내지 0.72dL/g; 0.65 내지 0.70dL/g; 0.65dL/g 내지 0.70dL/g 미만; 0.68 내지 1.2dL/g; 0.68 내지 1.1dL/g; 0.68 내지 1dL/g; 0.68dL/g 내지 1dL/g 미만; 0.68 내지 0.98dL/g; 0.68 내지 0.95dL/g; 0.68 내지 0.90dL/g; 0.68 내지 0.85dL/g; 0.68 내지 0.80dL/g; 0.68 내지 0.75dL/g; 0.68dL/g 내지 0.75dL/g 미만; 0.68 내지 0.72dL/g; 0.76dL/g 초과 내지 1.2dL/g; 0.76dL/g 초과 내지 1.1dL/g; 0.76dL/g 초과 내지 1dL/g; 0.76dL/g 초과 내지 1dL/g 미만; 0.76dL/g 초과 내지 0.98dL/g; 0.76dL/g 초과 내지 0.95dL/g; 0.76dL/g 초과 내지 0.90dL/g; 0.80dL/g 초과 내지 1.2dL/g; 0.80dL/g 초과 내지 1.1dL/g; 0.80dL/g 초과 내지 1dL/g; 0.80dL/g 초과 내지 1dL/g 미만; 0.80dL/g 초과 내지 1.2dL/g; 0.80dL/g 초과 내지 0.98dL/g; 0.80dL/g 초과 내지 0.95dL/g; 0.80dL/g 초과 내지 0.90dL/g.

<52> 본 발명의 특정 실시양태에서, 본 발명의 필름(들) 및/또는 시트(들)에 유용한 폴리에스터는 하기 고유 점도중 하나 이상을 나타낼 수 있다: 0.10 내지 0.68dL/g; 0.10dL/g 내지 0.68dL/g 미만; 0.10 내지 0.65dL/g; 0.10dL/g 내지 0.65dL/g 미만; 0.10 내지 0.60dL/g; 0.10dL/g 내지 0.60dL/g 미만; 0.10 내지 0.58dL/g; 0.10dL/g 내지 0.58dL/g 미만; 0.10 내지 0.55dL/g; 0.10dL/g 내지 0.55dL/g 미만; 0.10 내지 0.50dL/g; 0.10dL/g 내지 0.50dL/g 미만; 0.10 내지 0.45dL/g; 0.10dL/g 내지 0.42dL/g 초과; 0.10 내지 0.40dL/g; 0.10 내지 0.35dL/g; 0.20 내지 0.68dL/g; 0.20dL/g 내지 0.68dL/g 미만; 0.20 내지 0.65dL/g; 0.20dL/g 내지 0.65dL/g 미만; 0.20 내지 0.60dL/g; 0.20dL/g 내지 0.60dL/g 미만; 0.20 내지 0.58dL/g; 0.20dL/g 내지 0.58dL/g 미만; 0.20 내지 0.55dL/g; 0.20dL/g 내지 0.55dL/g 미만; 0.20 내지 0.50dL/g; 0.20dL/g 내지 0.50dL/g 미만; 0.20 내지 0.45dL/g; 0.20dL/g 내지 0.42dL/g 초과; 0.20 내지 0.40dL/g; 0.20 내지 0.35dL/g; 0.35 내지 0.68dL/g; 0.35dL/g 내지 0.68dL/g 미만; 0.35 내지 0.65dL/g; 0.35dL/g 내지 0.65dL/g 미만; 0.35 내지 0.60dL/g; 0.35dL/g 내지 0.60dL/g 미만; 0.35 내지 0.58dL/g; 0.35dL/g 내지 0.58dL/g 미만; 0.35 내지 0.55dL/g; 0.35dL/g 내지 0.55dL/g 미만; 0.35 내지 0.50dL/g; 0.35dL/g 내지 0.50dL/g 미만; 0.35 내지 0.45dL/g; 0.35dL/g 내지 0.42dL/g 초과; 0.35 내지 0.40dL/g; 0.40 내지 0.68dL/g; 0.40dL/g 내지 0.68dL/g 미만; 0.40 내지 0.65 dL/g; 0.40dL/g 내지 0.65dL/g 미만; 0.40 내지 0.60dL/g; 0.40dL/g 내지 0.60dL/g 미만; 0.40 내지 0.58dL/g; 0.40dL/g 내지 0.58dL/g 미만; 0.40 내지 0.55dL/g; 0.40dL/g 내지 0.55dL/g 미만; 0.40 내지 0.50dL/g; 0.40dL/g 내지 0.50dL/g 미만; 0.40 내지 0.45dL/g; 0.42dL/g 초과 내지 0.68dL/g; 0.42dL/g 초과 내지 0.68dL/g 미만; 0.42dL/g 초과 내지 0.65dL/g; 0.42dL/g 초과 내지 0.65dL/g 미만; 0.42dL/g 초과 내지 0.60dL/g; 0.42dL/g 초과 내지 0.60dL/g 미만; 0.42dL/g 초과 내지 0.58dL/g; 0.42dL/g 초과 내지 0.58dL/g 미만; 0.42dL/g 초과 내지 0.55dL/g; 0.42dL/g 초과 내지 0.55dL/g 미만; 0.42dL/g 초과 내지 0.50dL/g; 및 0.42dL/g 초과 내지 0.50dL/g 미만.

<53> 본 발명의 특정 실시양태에서, 본 발명의 필름(들) 및/또는 시트(들)에 유용한 폴리에스터는 하기 고유 점도중 하나 이상을 나타낼 수 있다: 0.45 내지 0.68dL/g; 0.45dL/g 내지 0.68dL/g 미만; 0.45 내지 0.65dL/g; 0.45dL/g 내지 0.65dL/g 미만; 0.45 내지 0.60dL/g; 0.45dL/g 내지 0.60dL/g 미만; 0.45 내지 0.58dL/g; 0.45dL/g 내지 0.58dL/g 미만; 0.45 내지 0.55dL/g; 0.45dL/g 내지 0.55dL/g 미만; 0.45 내지 0.50dL/g; 0.45dL/g 내지 0.50dL/g 미만; 0.50 내지 0.68dL/g; 0.50dL/g 내지 0.68dL/g 미만; 0.50 내지 0.65dL/g; 0.50dL/g 내지 0.65dL/g 미만; 0.50 내지 0.60dL/g; 0.50dL/g 내지 0.60dL/g 미만; 0.50 내지 0.58dL/g; 0.50dL/g 내지 0.58dL/g 미만; 0.50 내지 0.55dL/g; 0.50dL/g 내지 0.55dL/g 미만; 0.55 내지 0.68dL/g; 0.55dL/g 내지 0.68dL/g 미만; 0.55 내지 0.65dL/g; 0.55dL/g 내지 0.65dL/g 미만; 0.55 내지 0.60dL/g; 0.55dL/g 내지 0.60dL/g 미만; 0.60 내지 0.68dL/g; 0.60dL/g 내지 0.68dL/g 미만; 0.60 내지 0.65dL/g; 및 0.60dL/g 내지 0.65dL/g 미만.

<54> 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터의 고유 점도는 25℃에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 결정한다.

<55> 본 발명의 다른 요지에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터의 글라이콜 성분은 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터의 글라이콜 성분의 총 몰%에 기초하여 하기 범위중 하나 이상을 포함하지만 이

들로 한정되지는 않는다: 40 내지 65몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 35 내지 60몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 45 내지 65몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 35 내지 55몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 50몰% 초과 내지 65몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 35몰% 내지 50몰% 미만의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 50 내지 65몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 35 내지 50몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 55 내지 65몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 35 내지 45몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 40 내지 60몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 40 내지 60몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 40 내지 55몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 45 내지 60몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 45 내지 60몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 40 내지 55몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 45 내지 55몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 45 내지 55몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 45몰% 초과 내지 55몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 45몰% 내지 55몰% 미만의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 46 내지 55몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 45 내지 54몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 40 내지 55몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 45 내지 60몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 40 내지 50몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 50 내지 60몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 45 내지 65몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 35 내지 55몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 45 내지 60몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 40 내지 55몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 46 내지 60몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 40 내지 54몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 46 내지 54몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 46 내지 54몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 46몰% 초과 내지 55몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 46몰% 내지 55몰% 미만의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 50몰% 초과 내지 65몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 35몰% 내지 50몰% 미만의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 50 내지 65몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 35 내지 50몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올; 또는 55 내지 65몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 35 내지 45몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올.

<56> 목적하는 폴리에스터의 경우, 시스/트랜스 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올의 물비는 각각의 순수한 형태 또는 그의 혼합물로 다양할 수 있다. 특정 실시양태에서, 시스 및/또는 트랜스 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올의 몰%는 50몰%를 초과하는 시스 및 50몰% 미만의 트랜스; 또는 55몰%를 초과하는 시스 및 45몰% 미만의 트랜스; 또는 30 내지 70몰% 시스 및 70 내지 30몰% 트랜스; 또는 40 내지 60몰% 시스 및 60 내지 40몰% 트랜스; 또는 50 내지 70몰% 트랜스 및 50 내지 30몰% 시스; 또는 50 내지 70몰% 시스 및 50 내지 30몰% 트랜스; 또는 60 내지 70몰% 시스 및 30 내지 40몰% 트랜스; 또는 70몰%를 초과하는 시스 및 30몰% 미만의 트랜스이며, 이 때 시스- 및 트랜스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올의 몰%의 총합은 100몰%이다.

<57> 시스/트랜스 1,4-사이클로헥세인다이메탄올의 물비는 50/50 내지 0/100의 범위 내에서 변화될 수 있다(예컨대, 40/60 내지 20/80).

<58> 본 발명의 다른 요지에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터의 Tg는 하기 범위중 하나 이상일 수 있다: 85 내지 200℃; 85 내지 190℃; 85 내지 180℃; 85 내지 170℃; 85 내지 160℃; 85 내지 155℃; 85 내지 150℃; 85 내지 145℃; 85 내지 140℃; 85 내지 138℃; 85 내지 135℃; 85 내지 130℃; 85 내지 125℃; 85 내지 120℃; 85 내지 115℃; 85 내지 110℃; 85 내지 105℃; 85 내지 100℃; 85 내지 95℃; 85 내지 90℃; 90 내지 200℃; 90 내지 190℃; 90 내지 180℃; 90 내지 170℃; 90 내지 160℃; 90 내지 155℃; 90 내지 150℃; 90 내지 145℃; 90 내지 140℃; 90 내지 138℃; 90 내지 135℃; 90 내지 130℃; 90 내지 125℃; 90 내지 120℃; 90 내지 115℃; 90 내지 110℃; 90 내지 105℃; 90 내지 100℃; 90 내지 95℃; 95 내지 200℃; 95 내지 190℃; 95 내지 180℃; 95 내지 170℃; 95 내지 160℃; 95 내지 155℃; 95 내지 150℃; 95 내지 145℃; 95 내지 140℃; 95 내지 138℃; 95 내지 135℃; 95 내지 130℃; 95 내지 125℃; 95 내지 120℃; 95 내지 115℃; 95 내지 110℃; 95 내지 105℃; 95 내지 100℃; 100 내지 200℃; 100 내지 190℃; 100 내지 180℃; 100 내지 170℃; 100 내지 160℃; 100 내지 155℃; 100 내지 150℃; 100 내지 145℃; 100 내지 140℃; 100 내지 138℃; 100 내지 135℃; 100 내지 130℃; 100 내지 125℃; 100 내지 120℃; 100 내지 115℃; 100 내지 110℃; 105 내지 200℃; 105 내지 190℃; 105 내지 180℃; 105 내지 170℃; 105 내지 160℃; 105 내지 155℃; 105 내지 150℃; 105 내지 145℃; 105 내지 140℃; 105 내지 138℃; 105 내지 135℃; 105 내지 130℃; 105 내지 125℃; 105 내지 120℃; 105 내지 115℃; 105 내지 110℃; 110 내지 200℃; 110 내지 190℃; 110 내지 180℃; 110 내지 170℃; 110 내지 160℃; 110 내지 155℃; 110 내지 150℃; 110 내지 145℃; 110 내지 140℃; 110 내지 138℃; 110 내지 135℃; 110 내지 130℃; 110 내지 125℃; 110 내지 120℃; 110 내지 115℃; 110 내지 110℃; 110 내지 105℃; 110 내지 100℃; 110 내지 95℃; 110 내지 90℃; 110 내지 85℃.

지 135℃; 110 내지 130℃; 110 내지 125℃; 110 내지 120℃; 110 내지 115℃; 115 내지 200℃; 115 내지 190℃; 115 내지 180℃; 115 내지 170℃; 115 내지 160℃; 115 내지 155℃; 115 내지 150℃; 115 내지 145℃; 115 내지 140℃; 115 내지 138℃; 115 내지 135℃; 110 내지 130℃; 115 내지 125℃; 115 내지 120℃; 120 내지 200℃; 120 내지 190℃; 120 내지 180℃; 120 내지 170℃; 120 내지 160℃; 120 내지 155℃; 120 내지 150℃; 120 내지 145℃; 120 내지 140℃; 120 내지 138℃; 120 내지 135℃; 120 내지 130℃; 125 내지 200℃; 125 내지 190℃; 125 내지 180℃; 125 내지 170℃; 125 내지 160℃; 125 내지 155℃; 125 내지 150℃; 125 내지 145℃; 125 내지 140℃; 125 내지 138℃; 125 내지 135℃; 127 내지 200℃; 127 내지 190℃; 127 내지 180℃; 127 내지 170℃; 127 내지 160℃; 127 내지 150℃; 127 내지 145℃; 127 내지 140℃; 127 내지 138℃; 127 내지 135℃; 130 내지 200℃; 130 내지 190℃; 130 내지 180℃; 130 내지 170℃; 130 내지 160℃; 130 내지 155℃; 130 내지 150℃; 130 내지 145℃; 130 내지 140℃; 130 내지 138℃; 130 내지 135℃; 135 내지 200℃; 135 내지 190℃; 135 내지 180℃; 135 내지 170℃; 135 내지 160℃; 135 내지 155℃; 135 내지 150℃; 135 내지 145℃; 135 내지 140℃; 140 내지 200℃; 140 내지 190℃; 140 내지 180℃; 140 내지 170℃; 140 내지 160℃; 140 내지 155℃; 140 내지 150℃; 140 내지 145℃; 148 내지 200℃; 148 내지 190℃; 148 내지 180℃; 148 내지 170℃; 148 내지 160℃; 148 내지 155℃; 148 내지 150℃; 150 내지 200℃; 150 내지 190℃; 150 내지 180℃; 150 내지 170℃; 150 내지 160℃; 155 내지 190℃; 155 내지 180℃; 155 내지 170℃; 및 155 내지 165℃.

<59> 20℃/분의 주사 속도에서 쉐럴 애널리스트 인스트루먼트 제품인 TA DSC 2920을 사용하여 유리 전이 온도(Tg)를 결정하였다.

<60> 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 특정 폴리에스터가 나타내는 170℃에서의 긴 결정화 반감기(예컨대, 5분보다 길) 때문에, 사출 성형된 부품, 사출 취입 성형된 제품, 사출 연신 취입 성형된 제품, 압출된 필름, 압출된 시트, 압출 취입 성형된 제품 및 섬유를 포함하지만 이들로 한정되지는 않는 제품을 생성시킬 수 있다. 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 비정질 또는 반결정질일 수 있다. 한 요지에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 특정 폴리에스터는 비교적 낮은 결정화도를 가질 수 있다. 따라서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 특정 폴리에스터는 실질적인 비정질 형태를 가질 수 있어, 폴리에스터가 실질적으로 중합체의 결정화되지 않은 영역을 포함함을 의미한다.

<61> 한 실시양태에서, "비정질" 폴리에스터는 170℃에서 5분보다 길거나 또는 170℃에서 10분보다 길거나 또는 170℃에서 50분보다 길거나 또는 170℃에서 100분보다 긴 결정화 반감기를 가질 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 결정화 반감기는 170℃에서 1,000분보다 길다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터의 결정화 반감기는 170℃에서 10,000분보다 더 길다. 당해 분야의 숙련자에게 널리 공지되어 있는 방법을 이용하여 본원에 사용되는 폴리에스터의 결정화 반감기를 측정할 수 있다. 예를 들어, 레이저 및 광 검출기를 통한 샘플의 광 투과율을 온도 조절되는 고온 스테이지에서의 시간의 함수로서 측정함으로써, 폴리에스터의 결정화 반감기 $t_{1/2}$ 를 결정할 수 있다. 중합체를 온도 T_{max} 에 노출시킨 다음 이를 목적하는 온도로 냉각시킴으로써 이 측정을 수행할 수 있다. 이어, 시간의 함수로서 투과율 측정을 수행하면서 샘플을 고온 스테이지에 의해 목적하는 온도에서 유지시킬 수 있다. 처음에, 샘플은 높은 광 투과율을 가지면서 육안상 투명할 수 있으며, 샘플이 결정화됨에 따라 불투명해지기 시작한다. 결정화 반감기는 광 투과율이 초기 투과율과 최종 투과율의 거의 중간인 시간이다. T_{max} 는 샘플의 결정질 도메인을 용융시키는데 요구되는 온도로 정의된다(결정질 도메인이 존재하는 경우). 샘플을 T_{max} 까지 가열하여 결정화 반감기 측정 전에 샘플을 컨디셔닝시킨다. 절대 T_{max} 온도는 각 조성물마다 상이하다. 예를 들어, PCT를 290℃보다 더 높은 일부 온도까지 가열하여 결정질 도메인을 용융시킬 수 있다.

<62> 실시예의 표 1 및 도 1에 기재되는 바와 같이, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올은 결정화 반감기, 즉 중합체가 그의 최대 결정화도의 반에 도달하는데 필요한 시간을 증가시킴에 있어서 에틸렌 글라이콜 및 아이소프탈산 같은 다른 공단량체보다 더 효과적이다. PCT의 결정화 속도를 감소시킴으로써(즉, 결정화 반감기를 증가시킴으로써), 압출, 사출 성형 등과 같은 당해 분야에 공지되어 있는 방법에 의해 개질된 PCT를 기재로 하는 비정질 제품을 제조할 수 있다. 표 1에 기재되는 바와 같이, 이들 물질은 다른 개질된 PCT 코폴리에스터보다 더 높은 유리 전이 온도 및 더 낮은 밀도를 나타낼 수 있다.

<63> 폴리에스터는 본 발명의 몇몇 실시양태에서 가공성과 함께 인성의 개선을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터의 고유 점도를 약간 낮추면 인성 및 내열성 같은 폴리에스터의 우수한 물리적 특성을 보유하면서 더욱 가공하기 쉬운 용융 점도가 달성된다.

- <64> 테레프탈산, 에틸렌 글라이콜 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 기제로 하는 코폴리에스터의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 함량을 증가시키면 인성을 개선할 수 있으며, 인성은 ASTM D256에 의해 측정되는 노치드 아이조드 충격 강도 시험에서 취성-연성 전이 온도에 의해 결정될 수 있다. 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 사용하여 취성-연성 전이 온도를 낮춤으로써 이루어지는 인성 개선은 코폴리에스터중 1,4-사이클로헥세인다이메탄올의 가요성 및 형태적 거동 때문에 일어나는 것으로 생각된다. PCT 중으로 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부텐다이올을 혼입시키면, 실시예의 표 2 및 도 2에 기재되는 바와 같이 취성-연성 전이 온도를 낮춤으로써 인성을 개선시키는 것으로 생각된다.
- <65> 한 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터(들)의 용융 점도는 290℃에서 회전 용융 레오미터(rheometer)에서 1라디안/초로 측정할 때 30,000포아즈 미만이다. 다른 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터(들)의 용융 점도는 290℃에서 회전 용융 레오미터에서 1라디안/초로 측정할 때 20,000포아즈 미만이다.
- <66> 한 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터(들)의 용융 점도는 290℃에서 회전 용융 레오미터에서 1라디안/초(rad/sec)로 측정할 때 15,000포아즈 미만이다. 한 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터(들)의 용융 점도는 290℃에서 회전 용융 레오미터에서 1라디안/초(rad/sec)로 측정할 때 10,000포아즈 미만이다. 다른 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터(들)의 용융 점도는 290℃에서 회전 용융 레오미터에서 1라디안/초로 측정할 때 6,000포아즈 미만이다. rad/sec에서의 점도는 가공성과 관련된다. 전형적인 중합체는 이들의 가공 온도에서 측정하는 경우 1라디안/초로 측정할 때 10,000포아즈 미만의 점도를 갖는다. 전형적으로 290℃보다 높은 온도에서는 폴리에스터를 가공하지 않는다. 폴리카본에이트는 전형적으로 290℃에서 가공한다. 전형적인 12 용융 유속 폴리카본에이트의 1라디안/초에서의 점도는 290℃에서 7000포아즈이다.
- <67> 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 본 폴리에스터는 하기 특성중 하나 이상을 가질 수 있다. ASTM D256에 기재되어 있는 노치드 아이조드 충격 강도는 인성을 측정하는 통상적인 방법이다. 한 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 ASTM D256에 따라 결정된 3.2mm(1/8인치) 두께의 바에 10밀 노치를 가진 상태에서 23℃에서 150J/m(3ft-lb/in) 이상의 충격 강도를 나타내고; 한 실시양태에서 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 ASTM D256에 따라 결정된 3.2mm(1/8인치) 두께의 바에 10밀 노치를 가진 상태에서 23℃에서 400J/m(7.5ft-lb/in) 이상의 노치드 아이조드 충격 강도를 나타내고; 한 실시양태에서 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 ASTM D256에 따라 결정된 3.2mm(1/8인치) 두께의 바에 10밀 노치를 가진 상태에서 23℃에서 1000J/m(18ft-lb/in) 이상의 노치드 아이조드 충격 강도를 나타낸다. 한 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 ASTM D256에 따라 결정된 6.4mm(1/4인치) 두께의 바에 10밀 노치를 가진 상태에서 23℃에서 150J/m(3ft-lb/in) 이상의 노치드 아이조드 충격 강도를 나타내고; 한 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 ASTM D256에 따라 결정된 6.4mm(1/4인치) 두께의 바에 10밀 노치를 가진 상태에서 23℃에서 400J/m(7.5ft-lb/in) 이상의 노치드 아이조드 충격 강도를 나타내고; 한 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 ASTM D256에 따라 결정된 6.4mm(1/4인치) 두께의 바에 10밀 노치를 가진 상태에서 23℃에서 1000J/m(18ft-lb/in) 이상의 노치드 아이조드 충격 강도를 나타낸다.
- <68> 다른 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 특정 폴리에스터는 0℃에서 측정될 때 ASTM D256에 따라 결정된 1/8인치 두께의 바에 10밀 노치를 가진 상태에서 -5℃에서 측정할 때의 노치드 아이조드 충격 강도에 비해 3% 이상 또는 5% 이상 또는 10% 이상 또는 15% 이상의 노치드 아이조드 충격 강도의 증가를 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명의 특정한 다른 폴리에스터는 또한 ASTM D256에 따라 결정된 1/8인치 두께의 바에 10밀 노치를 가진 상태에서 0 내지 30℃에서 측정할 때 ±5% 내의 노치드 아이조드 충격 강도 보유율을 나타낼 수 있다.
- <69> 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 특정 폴리에스터는 ASTM D256에 따라 결정된 1/8인치 두께의 바에 10밀 노치를 가진 상태에서 23℃에서 측정하는 경우 동일한 폴리에스터의 노치드 아이조드 충격 강도와 비교하여, ASTM D256에 따라 결정된 1/4인치 두께의 바에 10밀 노치를 가진 상태에서 동일한 온도에서 측정하는 경우 70% 이하의 손실로 노치드 아이조드 충격 강도 보유율을 나타낼 수 있다.
- <70> 한 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 ASTM D256에 따라 결정된 1/8인치 두께의 바의 10밀 노치에 기초하여 0℃ 미만의 연성-취성 전이 온도를 나타낼 수 있다.
- <71> 한 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 23℃에서 구배 밀도 칼럼을 사용하여 결정할 때 하기 밀도중 하나 이상을 나타낼 수 있다: 23℃에서 1.2g/ml 미만의 밀도; 23℃에서 1.18g/ml 미만의 밀도; 23℃에서 0.8 내지 1.3g/ml의 밀도; 23℃에서 0.80 내지 1.2g/ml의 밀도; 23℃에서 0.80g/ml 내지 1.2g/ml

미만의 밀도; 23℃에서 1.0 내지 1.3g/ml의 밀도; 23℃에서 1.0 내지 1.2g/ml의 밀도; 23℃에서 1.0 내지 1.1g/ml의 밀도; 23℃에서 1.13 내지 1.3g/ml의 밀도; 및 23℃에서 1.13 내지 1.2g/ml의 밀도.

<72> 한 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 통상적으로 투명하고 육안상 투명할 수 있다. 용어 "육안상 투명한"은 본원에서 육안으로 조사할 때 흐림, 헤이즈 및/또는 흐릿함이 인지가능할 정도로 존재하지 않는 상태로 정의된다. 다른 실시양태에서, 비스페놀 A 폴리카보네이트를 포함하지만 이것으로 국한되지는 않는 폴리카보네이트와 폴리에스터를 블렌딩시키는 경우, 블렌드는 육안상 투명할 수 있다.

<73> 본 발명의 다른 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 50 미만 또는 20 미만의 황색도 지수(ASTM D-1925)를 가질 수 있다.

<74> 한 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터 및/또는 토너를 갖거나 갖지 않는 본 발명의 폴리에스터 조성물은 헌터 어쏘시에이츠 랩 인코포레이티드(Hunter Associates Lab Inc.; 버지니아주 레스턴) 제품인 헌터 랩 울트라스캔 스펙트라 컬러리미터(Hunter Lab Ultrascan Spectra Colorimeter)를 이용하여 결정될 수 있는 색상 값 L^* , a^* 및 b^* 을 가질 수 있다. 색상 결정치는 폴리에스터의 펠렛, 또는 이들로부터 사출 성형되거나 압출된 플라크 또는 다른 품목 상에서 측정된 값의 평균이다. L^* 이 명도 좌표를 나타내고, a^* 이 적색/녹색 좌표를 나타내며, b^* 이 황색/청색 좌표를 나타내는 CIE(국제 조명 위원회)의 $L^*a^*b^*$ 색상 시스템(변역판)에 의해 이들을 결정한다. 특정 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터의 b^* 값은 -10 내지 10 미만일 수 있고, L^* 값은 50 내지 90일 수 있다. 다른 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터의 b^* 값은 하기 범위중 하나로 표시될 수 있다: -10 내지 9; -10 내지 8; -10 내지 7; -10 내지 6; -10 내지 5; -10 내지 4; -10 내지 3; -10 내지 2; -5 내지 9; -5 내지 8; -5 내지 7; -5 내지 6; -5 내지 5; -5 내지 4; -5 내지 3; -5 내지 2; 0 내지 9; 0 내지 8; 0 내지 7; 0 내지 6; 0 내지 5; 0 내지 4; 0 내지 3; 0 내지 2; 1 내지 10; 1 내지 9; 1 내지 8; 1 내지 7; 1 내지 6; 1 내지 5; 1 내지 4; 1 내지 3; 및 1 내지 2. 다른 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터의 L^* 값은 하기 범위중 하나로 표시될 수 있다: 50 내지 60; 50 내지 70; 50 내지 80; 50 내지 90; 60 내지 70; 60 내지 80; 60 내지 90; 70 내지 80; 79 내지 90.

<75> 일부 실시양태에서, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터 조성물을 사용하면 용융 가공 및/또는 열성형 전의 건조 단계를 최소화하고/하거나 없앨 수 있다.

<76> 예를 들어 균질 용액에서의 가공, 용융물에서의 에스터 교환 공정 및 2상 계면 공정 같은 문헌에 공지되어 있는 공정에 의해, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터 조성물의 폴리에스터 부분을 제조할 수 있다. 적합한 방법은 100 내지 315℃ 및 0.1 내지 760mmHg에서 폴리에스터를 제조하기에 충분한 시간동안 하나 이상의 다이카복실산을 하나 이상의 글라이콜과 반응시키는 단계를 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 폴리에스터를 생성시키는 방법에 대해서는 미국 특허 제 3,772,405 호(상기 방법에 관한 개시내용은 본원에 참고로 인용됨)를 참조한다.

<77> 다른 요지에서, 본 발명은 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 (I) 촉매의 존재하에 150 내지 240℃에서 초기 폴리에스터를 생성시키기에 충분한 시간동안 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 임의의 폴리에스터에 유용한 단량체를 포함하는 혼합물을 가열하고; (II) 단계 (I)의 초기 폴리에스터를 240 내지 320℃에서 1 내지 4시간동안 가열하며; (III) 임의의 미반응 글라이콜을 제거함을 포함한다.

<78> 이 방법에 사용하기 적합한 촉매는 유기-아연 또는 주석 화합물을 포함하지만 이들로 국한되지는 않는다. 이러한 유형의 촉매의 사용은 당해 분야에 널리 알려져 있다. 본 발명에 유용한 촉매의 예는 아세트산아연, 뷰틸틴 트리스-2-에틸헥사노에이트, 다이뷰틸틴 다이아세테이트 및/또는 다이뷰틸틴 옥사이드를 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 다른 촉매는 티탄, 아연, 망간, 리튬, 게르마늄 및 코발트를 기제로 하는 것을 포함할 수 있으나, 이들로 한정되지는 않는다. 촉매의 양은 촉매 금속을 기준으로 하여 최종 중합체의 중량에 기초하여 10 내지 20,000ppm, 또는 10 내지 10,000ppm, 또는 10 내지 5000ppm, 또는 10 내지 1000ppm, 또는 10 내지 500ppm, 또는 10 내지 300ppm, 또는 10 내지 250ppm일 수 있다. 회분식 또는 연속식 공정으로 상기 방법을 수행할 수 있다.

<79> 전형적으로는, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올의 50중량% 이상이 반응할 때까지 단계 (I)을 수행

할 수 있다. 대기압으로부터 100psig에 이르는 압력하에 단계 (I)을 수행할 수 있다. 본 발명에 유용한 임의의 촉매와 관련하여 사용되는 용어 "반응 생성물"은 폴리에스터를 제조하는데 사용되는 촉매 및 임의의 단량체와의 중축합 또는 에스터화 반응의 임의의 생성물, 및 촉매와 임의의 다른 유형의 첨가제 사이의 중축합 또는 에스터화 반응의 생성물을 일컫는다.

- <80> 전형적으로는, 단계 (II)와 단계 (III)을 동시에 수행할 수 있다. 반응 혼합물을 0.002psig 내지 대기압 미만의 압력하에 두거나 또는 혼합물 위로 고온의 질소 기체를 불어넣는 것과 같은 당해 분야에 공지되어 있는 방법에 의해 이들 단계를 수행할 수 있다.
- <81> 본 발명은 또한 상기 기재된 방법에 의해 제조되는 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터 생성물에 관한 것이다.
- <82> 본 발명은 또한 중합체 블렌드를 포함하는 필름 또는 시트에 관한 것이다. 이 블렌드는 (a) 5 내지 95중량%의 상기 기재된 폴리에스터중 하나 이상; 및 (b) 5 내지 95중량%의 중합체 성분중 하나 이상을 포함한다.
- <83> 중합체 성분의 적합한 예는 나일론; 본원에 기재된 폴리에스터와는 상이한 폴리에스터; 듀폰(DuPont) 제품인 자이텔(ZYTEL; 등록상표) 같은 폴리아마이드; 폴리스타이렌; 폴리스타이렌 공중합체; 스타이렌 아크릴로나이트릴 공중합체; 아크릴로나이트릴 뷰타다이엔 스타이렌 공중합체; 폴리(메틸메타크릴레이트); 아크릴 공중합체; 울템(ULTEM; 등록상표)[제네랄 일렉트릭(General Electric) 제품인 폴리(에터-이미드)] 같은 폴리(에터-이미드); 폴리(2,6-다이메틸페닐렌 옥사이드) 같은 폴리페닐렌 옥사이드 또는 노릴(NORYL) 1000(등록상표)(제네랄 일렉트릭 제품인 폴리(2,6-다이메틸페닐렌 옥사이드)와 폴리스타이렌 수지의 블렌드) 같은 폴리(페닐렌 옥사이드)/폴리스타이렌 블렌드; 폴리페닐렌 설파이드; 폴리페닐렌 설파이드/설피온; 폴리(에스터-카본에이트); 렉산(LEXAN; 등록상표)(제네랄 일렉트릭 제품인 폴리카본에이트) 같은 폴리카본에이트; 폴리설피온; 폴리설피온 에터; 및 방향족 다이하이드록시 화합물의 폴리(에터-케톤); 또는 상기 임의의 중합체의 혼합물을 포함하지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 용융 블렌딩 또는 용액 블렌딩 같은 당해 분야에 공지되어 있는 통상적인 가공 기법에 의해 블렌드를 제조할 수 있다. 한 실시양태에서는, 본 발명에 유용한 폴리에스터 조성물에 폴리카본에이트가 존재하지 않는다. 폴리카본에이트가 본 발명에 유용한 폴리에스터 조성물의 블렌드에 사용되는 경우, 블렌드는 육안상 투명할 수 있다. 그러나, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터 조성물은 폴리카본에이트의 배제 및 폴리카본에이트의 포함도 고려한다.
- <84> 공지 절차에 따라, 예를 들어 카본에이트 전구체(예: 포스젠, 할로폼에이트 또는 카본에이트 에스터), 분자량 조절제, 산 수용체 및 촉매와 다이하이드록시 방향족 화합물을 반응시킴으로써, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리카본에이트를 제조할 수 있다. 폴리카본에이트의 제조 방법은 당해 분야에 공지되어 있고, 예를 들어 미국 특허 제 4,452,933 호(폴리카본에이트의 제조와 관련된 개시내용은 본원에 참고로 인용됨)에 기재되어 있다.
- <85> 적합한 카본에이트 전구체의 예는 카본일 브로마이드, 카본일 클로라이드 또는 이들의 혼합물; 다이페닐 카본에이트; 다이(할로페닐)카본에이트, 예컨대 다이(트라이클로로페닐) 카본에이트, 다이(트라이브로모페닐) 카본에이트 등; 다이(알킬페닐)카본에이트, 예를 들어 다이(톨릴)카본에이트; 다이(나프틸)카본에이트; 다이(클로로나프틸)카본에이트 또는 그의 혼합물; 및 2가 페놀의 비스-할로폼에이트를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.
- <86> 적합한 분자량 조절제의 예는 페놀, 사이클로헥산올, 메탄올, 알킬화된 페놀, 예컨대 옥틸페놀, 파라-3급-뷰틸-페놀 등을 포함하지만 이들로 국한되지는 않는다. 한 실시양태에서, 분자량 조절제는 페놀 또는 알킬화된 페놀이다.
- <87> 산 수용체는 유기 또는 무기 산 수용체일 수 있다. 적합한 유기 산 수용체는 3급 아민일 수 있고, 피리딘, 트라이에틸아민, 다이메틸아닐린, 트라이뷰틸아민 등과 같은 물질을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 무기 산 수용체는 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 하이드록사이드, 카본에이트, 바이카본에이트 또는 포스페이트일 수 있다.
- <88> 사용될 수 있는 촉매는 전형적으로 단량체와 포스젠의 중합을 돕는 것을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 적합한 촉매는 트라이에틸아민, 트라이프로필아민, N,N-다이메틸아닐린 같은 3급 아민; 예컨대 테트라에틸암모늄 브로마이드, 세틸 트라이에틸 암모늄 브로마이드, 테트라-n-헵틸암모늄 아이오다이드, 테트라-n-프로필 암모늄 브로마이드, 테트라메틸 암모늄 클로라이드, 테트라-메틸 암모늄 하이드록사이드, 테트라-n-뷰틸 암모늄 아이오다이드, 벤질트라이메틸 암모늄 클로라이드 같은 4급 암모늄 화합물; 및 예컨대 n-뷰틸트라이페닐 포스포늄

브로마이드 및 메틸트라이페닐 포스포늄 브로마이드 같은 4급 포스포늄 화합물을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.

- <89> 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터 조성물에 유용한 폴리카본에이트는 또한 미국 특허 제 3,169,121 호; 제 3,207,814 호; 제 4,194,038 호; 제 4,156,069 호; 제 4,430,484 호; 제 4,465,820 호 및 제 4,981,898 호(이들 각 미국 특허로부터의 코폴리에스터카본에이트와 관련된 개시내용은 본원에 참고로 인용됨)에 기재된 것과 같은 코폴리에스터카본에이트일 수 있다.
- <90> 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 코폴리에스터카본에이트는 시중에서 구입할 수 있고/있거나 당해 분야에 공지되어 있는 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 전형적으로 하나 이상의 다이하이드록시 방향족 화합물을 포스젠과 하나 이상의 다이카복실산 클로라이드(특히, 아이소프탈로일 클로라이드, 테레프탈로일 클로라이드 또는 둘 다)의 혼합물과 반응시킴으로써 이들을 수득할 수 있다.
- <91> 또한, 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터를 함유하는 폴리에스터 조성물 및 중합체 블렌드 조성물은 또한 착색제, 염료, 이형제, 난연제, 가스화제, 핵 형성제, 안정화제(UV 안정화제, 열 안정화제 및/또는 이들의 반응 생성물을 포함하지만 이들로 한정되지는 않음), 충전제 및 충격 개질제 같은 통상적인 첨가제를 폴리에스터 조성물의 총 중량에 기초하여 0.01 내지 25중량%, 또는 0.01 내지 20중량%, 또는 0.01 내지 15중량%, 또는 0.01 내지 10중량%, 또는 0.01 내지 5중량%로 함유할 수 있다. 예를 들어, 벌크 물질에 첨가함에 의해, 경질 코팅의 도포에 의해 또는 캡 층의 동시 압출을 통해, UV 첨가제를 본 발명의 제품 내로 혼입시킬 수 있다. 당해 분야에 널리 알려져 있고 본 발명에 유용한 전형적인 시판중인 충격 개질제의 예는 에틸렌/프로필렌 3원공중합체, 작용화된 폴리올레핀(예: 메틸 아크릴레이트 및/또는 글라이시딜 메타크릴레이트를 함유하는 것), 스타이렌-계 블록 공중합체 충격 개질제 및 다양한 아크릴 코어/셀 유형의 충격 개질제를 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 이러한 첨가제의 잔기도 폴리에스터 조성물의 일부로서 고려된다.
- <92> 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터는 하나 이상의 쇠 연장제를 포함할 수 있다. 적합한 쇠 연장제는 다작용성(이작용성을 포함하지만 이것으로 한정되지는 않음) 아이소사이아네이트, 예컨대 에폭실화된 노볼락 을 비롯한 다작용성 에폭사이드, 및 페녹시 수지를 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 특정 실시양태에서는, 중합 공정 말기에 또는 중합 공정 후에 쇠 연장제를 첨가할 수 있다. 중합 공정 후에 첨가되는 경우, 사출 성형 또는 압출 같은 전환 공정 동안 배합 또는 첨가함으로써 쇠 연장제를 혼입시킬 수 있다. 사용되는 쇠 연장제의 양은 사용되는 특정 단량체 조성 및 요구되는 물리적 특성에 따라 달라질 수 있지만, 일반적으로는 폴리에스터의 총 중량에 기초하여 약 0.1 내지 약 10중량%, 예컨대 약 0.1 내지 약 5중량%이다.
- <93> 열 안정화제는 인산, 아인산, 포스포산, 포스핀산, 포스포너스산(phosphonous acid), 및 이들의 다양한 에스터 및 염을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는 인 화합물을 비롯한(이들로 국한되지는 않음), 폴리에스터 제조 동안 및/또는 중합 후에 폴리에스터를 안정화시키는 화합물이다. 이들은 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 폴리에스터 조성물에 존재할 수 있다. 에스터는 알킬, 분지된 알킬, 치환된 알킬, 이작용성 알킬, 알킬 에터, 아릴 및 치환된 아릴일 수 있다. 한 실시양태에서, 특정 인 화합물에 존재하는 에스터기의 수는 0개 내지 사용되는 열 안정화제에 존재하는 하이드록실기의 수에 기초하여 허용될 수 있는 최대수 이하일 수 있다. 용어 "열 안정화제"는 이들의 반응 생성물(들)을 포함하고자 한다. 본 발명의 열 안정화제와 관련하여 사용되는 용어 "반응 생성물"은 폴리에스터를 제조하는데 사용되는 임의의 단량체와 열 안정화제 사이의 중축합 또는 에스터화 반응의 임의의 생성물, 및 촉매와 임의의 다른 유형의 첨가제 사이의 중축합 또는 에스터화 반응의 생성물을 일컫는다.
- <94> 보강 물질이 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 조성물에 유용할 수 있다. 보강 물질은 탄소 필라멘트, 실리카이트, 운모, 점토, 활석, 이산화탄, 윌라스토나이트, 유리 박편, 유리 비이드 및 섬유, 및 중합체 섬유 및 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이들로 국한되지는 않는다. 한 실시양태에서, 보강 물질은 섬유상 유리 필라멘트, 유리와 활석의 혼합물, 유리와 운모의 혼합물, 및 유리와 중합체 섬유의 혼합물 같은 유리이다.
- <95> 다른 실시양태에서, 본 발명은 또한 상기 기재된 임의의 폴리에스터 및 블렌드를 포함하는 하나 이상의 필름 또는 시트를 포함하는 제품에 관한 것이다.
- <96> 다른 실시양태에서, 본 발명은 또한 본원에 기재된 임의의 폴리에스터 조성물을 함유하는 하나 이상의 필름(들) 및/또는 시트(들)를 포함하는 제품에 관한 것이다.
- <97> 본 발명의 필름 또는 시트에 유용한 필름 및/또는 시트는 당해 분야의 숙련자에게 명백한 임의의 두께일 수 있다. 한 실시양태에서, 본 발명의 시트(들)는 40밀보다 두꺼운 두께를 갖는다. 한 실시양태에서, 본 발명의 필

름(들)은 40밀 미만의 두께를 갖는다.

- <98> 본 발명의 필름(들) 및/또는 시트(들)의 예는 압출된 필름(들) 및/또는 시트(들), 캘린더링된 필름(들) 및/또는 시트(들), 압축 성형된 필름(들) 및/또는 시트(들), 용액 캐스팅된 필름(들) 및/또는 시트(들)를 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 폴리에스터를 필름(들) 및/또는 시트(들)로 제조하는 방법은 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 필름 및/또는 시트를 제조하는 방법은 압출, 캘린더링, 압축 성형 및 용액 캐스팅을 포함하지만 이들로 국한되지는 않는다.
- <99> 필름 및/또는 시트로부터 제조되는 제품의 예는 1축 연신된 필름, 2축 연신된 필름, 수축 필름(1축 연신되는지 또는 2축 연신되는지에 관계없이), 액정 디스플레이 필름(확산기 시트, 보상 필름 및 보호 필름을 포함하지만 이들로 한정되지는 않음), 열 성형된 시트, 그래픽 아트 필름, 옥외용 사인(sign), 채광창, 코팅된 제품, 도색된 제품, 적층체, 적층된 제품 및/또는 다중벽 필름 또는 시트를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- <100> 그래픽 아트 필름의 예는 명찰, 멤브레인 스위치 오버레이(overlay); 구매시점 디스플레이; 세탁기의 평면 또는 인-몰드(in-mold) 장식 패널; 냉장고의 평면 터치 패널; 오븐의 평면 패널; 자동차용 장식 내장 트림; 자동차용 계기판; 휴대전화기 커버; 가열 및 통풍 제어 디스플레이; 자동차 콘솔 패널; 자동차 기어 시프트 패널; 자동차 계기 패널용 제어 디스플레이 또는 경고 신호; 가전제품의 외피, 다이얼 또는 디스플레이; 세탁기의 외피, 다이얼 또는 디스플레이; 식기 세척기의 외피, 다이얼 또는 디스플레이; 전자 장치용 키패드; 이동 전화기, PDA(휴대용 컴퓨터) 또는 원격 제어기용 키패드; 전자 장치용 디스플레이; 전화기 및 PDA 같은 휴대용 전자 장치의 디스플레이; 이동 전화기 또는 표준 전화기의 패널 및 하우징; 전자 장치의 로고; 및 휴대 전화기의 로고를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.
- <101> 다중벽 필름 또는 시트는 보강 리브에 의해 서로 연결되는 다중 벽으로 이루어진 프로파일로서 압출된 시트를 일컫는다. 다중벽 필름 또는 시트의 예는 온실 및 상업용 캐노피를 포함하지만 이들로 국한되지는 않는다.
- <102> 압출된 제품의 예는 그래픽 아트 용도의 필름, 옥외용 사인, 채광창, 플라스틱 유리 적층체용 필름, 및 확산기 시트, 보상 필름 및 보호 필름을 포함하지만 이들로 국한되지는 않는 액정 디스플레이(LCD) 필름을 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다.
- <103> 본 발명에서, 약어 "wt"는 "중량"을 의미한다.
- <104> 하기 실시예는 본 발명의 폴리에스터 조성물의 제조 방법 및 그의 평가 방법을 추가로 예시하며, 순수하게 본 발명의 예이고자 하며, 본 발명의 영역을 한정하고자 하지 않는다. 달리 표시되지 않는 한, 부는 중량부이고, 온도는 °C 단위이거나 실온이며, 압력은 대략 대기압이다.

실시예

- <105> 측정 방법
- <106> 25°C에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서 폴리에스터의 고유 점도를 결정하였다.
- <107> 달리 언급되지 않는 한, ASTM D3418에 따라 20°C/분의 주사 속도에서 써멀 애널리스트 인스트루먼트의 TA DSC 2920 기구를 사용하여 유리 전이 온도(T_g)를 결정하였다.
- <108> 양성자 핵 자기 공명(NMR) 분광법에 의해 조성물의 글라이콜 함량 및 시스/트랜스 비를 결정하였다. 중합체의 경우 클로로폼-트라이플루오로아세트산(70 내지 30부피/부피)을 사용하여, 또는 올리오머 샘플의 경우 고정용 위해 중수소화된 클로로폼이 첨가된 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인을 사용하여, 제올 이클립스 플러스(JEOL Eclipse Plus) 600MHz 핵 자기 공명 분광계에서 모든 NMR 스펙트럼을 기록하였다. 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테디나디올의 모델 모노- 및 다이벤조에이트 에스테르와 비교함으로써, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테디나디올 공명의 피크를 지정하였다. 이들 모델 화합물은 중합체 및 올리오머에서 발견되는 공명 위치와 매우 비슷하다.
- <109> 레이저 및 광 검출기를 통한 샘플의 광 투과율을 온도 조절되는 고온 스테이지 상에서의 시간의 함수로서 측정함으로써, 결정화 반감기 t_{1/2}를 결정하였다. 중합체를 온도 T_{max}에 노출시킨 다음 이를 목적하는 온도로 냉각 시킴으로써, 이 측정을 수행하였다. 이어, 시간의 함수로서 투과율을 측정하면서 샘플을 고온 스테이지에 의해 목적하는 온도에서 유지시켰다. 처음에는, 샘플이 높은 광 투과율을 가지면서 육안상 투명하였으며, 샘플이 결

정화됨에 따라 불투명해지기 시작하였다. 광 투과율이 초기 투과율과 최종 투과율의 거의 반인 시간으로서 결정화 반감기를 기록하였다. T_{max} 는 샘플의 결정질 도메인을 용융시키는데 요구되는 온도로서 정의된다(결정질 도메인이 존재하는 경우). 아래 실시예에 보고되는 T_{max} 는 결정화 반감기 측정 전에 각각의 샘플을 가열하여 샘플을 컨디셔닝시키는 온도를 나타낸다. T_{max} 온도는 조성에 따라 달라지고, 전형적으로는 각 폴리에스테르에 대해 상이하다. 예를 들어, 결정질 도메인을 용융시키기 위하여 PCT를 290℃보다 높은 일부 온도까지 가열해야 할 필요가 있을 수 있다.

<110> 23℃에서 구배 밀도 칼럼을 사용하여 밀도를 결정하였다.

<111> 레오메트릭스 다이내믹 애널라이저(Rheometrics Dynamic Analyzer; RDA II)를 사용함으로써 본원에 보고되는 용융 점도를 측정하였다. 보고되는 온도에서 1 내지 400라디안/초의 주파수에서 전단 속도의 함수로서 용융 점도를 측정하였다. 제로 전단 용융 점도(η_0)는 당해 분야에 공지되어 있는 모델에 의해 데이터를 외삽함으로써 평가되는 제로 전단 속도에서의 용융 점도이다. 레오메트릭스 다이내믹 애널라이저(RDA II) 소프트웨어에 의해 이 단계를 자동으로 수행한다.

<112> 24시간동안 진공 오븐에서 80 내지 100℃에서 중합체를 건조시키고, 보이(Boy) 22S 성형기에서 사출 성형시켜, 1/8×1/2×5인치 및 1/4×1/2×5인치 굴곡 바를 제조하였다. 이들 바를 2.5인치의 길이로 절단하고, ASTM D256에 따라 10밀 노치를 1/2인치 폭에 새겨넣었다. 5개 시편에서의 측정치로부터 23℃에서의 평균 아이조드 충격 강도를 결정하였다.

<113> 또한, 취성-연성 전이 온도를 결정하기 위하여 5℃씩 증가시키면서 5개의 시편을 다양한 온도에서 시험하였다. 취성-연성 전이 온도는 ASTM D256에 의해 나타내어지는 바와 같이 시편의 50%가 취성 방식으로 파괴되는 온도로서 정의된다.

<114> 헌터 어쏘시에이즈 랩 인코포레이티드(버지니아주 레스턴)에서 제조한 헌터 랩 울트라스캔 스펙트라 컬러리미터를 사용하여 본원에 보고되는 색상 값을 결정하였다. 색상 결정치는 폴리에스테르의 펠렛, 또는 이들로부터 사출 성형되거나 압출된 플라크 또는 다른 품목 상에서 측정된 값의 평균이었다. L^* 이 명도 좌표를 나타내고, a^* 이 적색/녹색 좌표를 나타내며, b^* 이 황색/청색 좌표를 나타내는 CIE(국제 조명 위원회)의 $L^*a^*b^*$ 색상 시스템(번역판)에 의해 이들을 결정하였다.

<115> 또한, 240℃에서 카버(Carver) 프레스를 사용하여 10밀 필름을 압축 성형하였다.

<116> 달리 규정되지 않는 한, 하기 실시예에 사용되는 1,4-사이클로헥세인다이메탄올의 시스/트랜스 비는 약 30/70이었고, 35/65 내지 25/75일 수 있다. 달리 명시되지 않는 한, 하기 실시예에 사용되는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올의 시스/트랜스 비는 약 50/50이었다.

<117> 작업 실시예 및 도면 전체에 하기 약어가 적용된다:

<118> TPA: 테레프탈산

<119> DMT: 다이메틸 테레프탈레이트

<120> TMCD: 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올

<121> CHDM: 1,4-사이클로헥세인다이메탄올

<122> IV: 고유 점도

<123> η_0 : 제로 전단 용융 점도

<124> T_g : 유리 전이 온도

<125> T_{bd} : 취성-연성 전이 온도

<126> T_{max} : 결정화 반감기를 측정하기 위한 컨디셔닝 온도

<127> 실시예 1

<128> 본 실시예는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올이 에틸렌 글라이콜 또는 아이소프탈산보다 PCT의 결

정화 속도를 감소시키는데 더욱 효과적임을 보여준다. 또한, 본 실시예는 유리 전이 온도 및 밀도에 대한 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올의 이점을 보여준다.

<129> 아래 기재되는 바와 같이 다양한 코폴리에스터를 제조하였다. 결정화 연구 동안 핵 형성에 대한 촉매 유형 및 농도의 효과를 최소화하기 위하여 촉매로서 200ppm의 다이부틸 틴 옥사이드를 사용하여 이들 코폴리에스터를 모두 제조하였다. 1,4-사이클로헥세인다이메탄올의 시스/트랜스 비는 31/69였고, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올의 시스/트랜스 비는 표 1에 보고된다.

<130> 본 실시예에서, 샘플은 충분히 유사한 고유 점도를 가짐으로써, 결정화 속도 측정에서의 변수로서의 이를 효과적으로 제거하였다.

<131> 140 내지 200℃에서 10℃씩 증가시키면서 용융물로부터 결정화 반감기를 측정하였으며, 이는 표 1에 보고된다. 각 샘플의 가장 신속한 결정화 반감기를 온도의 함수로서의 결정화 반감기의 최소값(전형적으로는 약 170 내지 180℃)으로서 취하였다. 샘플의 가장 신속한 결정화 반감기를 PCT에 대한 몰% 공단량체 개질의 함수로서 도 1에 플롯팅한다.

<132> 데이터는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올이 결정화 속도를 감소시킴(즉, 결정화 반감기를 증가시킴)에 있어서 에틸렌 글라이콜 및 아이소프탈산보다 더욱 효과적이라는 사실을 보여준다. 또한, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올은 T_g 를 증가시키고 밀도를 낮춘다.

표 1

결정화 반감기(분)

실시예	공단량체 (몰%) ¹	IV (dl/g)	밀도 (g/ml)	T _g (°C)	T _{max} (°C)	140℃ 에서 (분)	150℃ 에서 (분)	160℃ 에서 (분)	170℃ 에서 (분)	180℃ 에서 (분)	190℃ 에서 (분)	200℃ 에서 (분)
1A	20.2 % A ²	0.630	1.198	87.5	290	2.7	2.1	1.3	1.2	0.9	1.1	1.5
1B	19.8 % B	0.713	1.219	87.7	290	2.3	2.5	1.7	1.4	1.3	1.4	1.7
1C	20.0 % C	0.731	1.188	100.5	290	>180	>60	35.0	23.3	21.7	23.3	25.2
1D	40.2 % A ²	0.674	1.198	81.2	260	18.7	20.0	21.3	25.0	34.0	59.9	96.1
1E	34.5 % B	0.644	1.234	82.1	260	8.5	8.2	7.3	7.3	8.3	10.0	11.4
1F	40.1 % C	0.653	1.172	122.0	260	>10일	>5일	>5일	19204	>5일	>5일	>5일
1G	14.3 % D	0.646 ³	1.188	103.0	290	55.0	28.8	11.6	6.8	4.8	5.0	5.5
1H	15.0 % E	0.728 ⁴	1.189	99.0	290	25.4	17.1	8.1	5.9	4.3	2.7	5.1

1 표 1의 폴리에스터의 나머지 다이올 성분은 1,4-사이클로헥세인다이메탄올이고; 표 1의 폴리에스터의 나머지 다이카복실산 성분은 다이메틸 테레프탈레이트이며; 다이카복실산이 기재되지 않은 경우, 이는 100몰% 다이메틸 테레프탈레이트이다.

2 100몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올.

3 240℃에서 실시예 1G의 분쇄된 폴리에스터로부터 압축시켜 필름을 제조하였다. 생성된 필름은 0.575dL/g의 고유 점도 값을 가졌다.

4 240℃에서 실시예 1H의 분쇄된 폴리에스터로부터 압축시켜 필름을 제조하였다. 생성된 필름은 0.652dL/g의 고유 점도 값을 가졌다.

A는 아이소프탈산이다.

B는 에틸렌 글라이콜이다.

C는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올(약 50/50 시스/트랜스)이다.

D는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올(98/2 시스/트랜스)이다.

E는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올(5/95 시스/트랜스)이다.

<133>

<134> 표 1 및 도 1에 기재되는 바와 같이, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올은 결정화 반감기(즉, 중합체가 그의 최대 결정화도의 절반에 도달하는데 필요한 시간)를 증가시킴에 있어서 에틸렌 글라이콜 및 아이소프탈산 같은 다른 공단량체보다 더욱 효과적이다. PCT의 결정화 속도를 감소시킴(결정화 반감기를 증가시킴)으로써, 당해 분야에 공지되어 있는 방법에 의해 본원에 기재된 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올-개질

된 PCT를 기재로 하는 비정질 제품을 제조할 수 있다. 표 1에 기재되는 바와 같이, 이들 물질은 다른 개질된 PCT 코폴리에스터보다 더 높은 유리 전이 온도 및 더 낮은 밀도를 나타낼 수 있다.

<135> 표 1에 기재되는 폴리에스터의 제조 방법을 아래에 기재한다.

<136> **실시예 1A**

<137> 본 실시예는 80몰% 다이메틸 테레프탈레이트 잔기, 20몰% 다이메틸 아이소프탈레이트 잔기 및 100몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기(28/72 시스/트랜스)의 표적 조성을 갖는 코폴리에스터의 제조를 예시한다.

<138> 질소 유입구, 금속 교반기 및 짧은 증류 칼럼이 설치된 500밀리리터들이 플라스크에 다이메틸 테레프탈레이트 56.63g, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 55.2g, 다이메틸 아이소프탈레이트 14.16g 및 다이뷰틸 틴 옥사이드 0.0419g의 혼합물을 넣었다. 플라스크를 미리 210℃로 가열한 우드(Wood's) 금속 욕에 넣었다. 교반 속도를 실험 전체에 걸쳐 200RPM으로 설정하였다. 플라스크의 내용물을 210℃에서 5분간 가열한 다음, 온도를 30분간에 걸쳐 290℃로 점차적으로 높였다. 반응 혼합물을 290℃에서 60분간 유지시킨 다음, 플라스크 내부의 압력이 100mmHg에 도달할 때까지 다음 5분간에 걸쳐 진공을 점진적으로 적용시켰다. 플라스크 내부의 압력을 다음 5분간에 걸쳐 0.3mmHg로 추가로 감소시켰다. 0.3mmHg의 압력을 총 90분동안 유지시켜 과량의 미반응 다이올을 제거하였다. 87.5℃의 유리 전이 온도 및 0.63dl/g의 고유 점도를 갖는 높은 용융 점도의 육안상 투명하고 무색인 중합체를 수득하였다. NMR 분석은 중합체가 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 100몰% 및 다이메틸 아이소프탈레이트 잔기 20.2몰%로 구성되었음을 보여주었다.

<139> **실시예 1B**

<140> 본 실시예는 100몰% 다이메틸 테레프탈레이트 잔기, 20몰% 에틸렌 글라이콜 잔기 및 80몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기(32/68 시스/트랜스)의 표적 조성을 갖는 코폴리에스터의 제조를 예시한다.

<141> 질소 유입구, 금속 교반기 및 짧은 증류 칼럼이 설치된 500밀리리터들이 플라스크에 다이메틸 테레프탈레이트 77.68g, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 50.77g, 에틸렌 글라이콜 27.81g 및 다이뷰틸 틴 옥사이드 0.0433g의 혼합물을 넣었다. 미리 200℃로 가열된 우드 금속 욕에 플라스크를 위치시켰다. 교반 속도를 실험 전체에 걸쳐 200RPM으로 설정하였다. 플라스크의 내용물을 200℃에서 60분간 가열한 다음, 온도를 5분간에 걸쳐 210℃로 점진적으로 증가시켰다. 반응 혼합물을 210℃에서 120분간 유지시킨 후, 30분 내에 280℃까지 가열하였다. 280℃에 도달하면, 플라스크 내부의 압력이 100mmHg에 도달할 때까지 다음 5분동안에 걸쳐 진공을 점진적으로 적용시켰다. 플라스크 내부 압력을 다음 10분간에 걸쳐 0.3mmHg로 추가로 감소시켰다. 총 90분동안 0.3mmHg의 압력을 유지시켜 과량의 미반응 다이올을 제거하였다. 87.7℃의 유리 전이 온도 및 0.71dl/g의 고유 점도를 갖는 높은 용융 점도의 육안상 투명하고 무색인 중합체를 수득하였다. NMR 분석은 중합체가 19.8몰%의 에틸렌 글라이콜 잔기로 구성되었음을 보여주었다.

<142> **실시예 1C**

<143> 본 실시예는 100몰% 다이메틸 테레프탈레이트 잔기, 20몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기 및 80몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기(31/69 시스/트랜스)의 표적 조성을 갖는 코폴리에스터의 제조를 예시한다.

<144> 질소 유입구, 금속 교반기 및 짧은 증류 칼럼이 설치된 500밀리리터들이 플라스크에 다이메틸 테레프탈레이트 77.68g, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 48.46g, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 17.86g 및 다이뷰틸 틴 옥사이드 0.046g의 혼합물을 넣었다. 실시예 1A에 기재된 것과 유사한 방식으로 이 폴리에스터를 제조하였다. 100.5℃의 유리 전이 온도 및 0.73dl/g의 고유 점도를 갖는 높은 용융 점도의 육안상 투명하고 무색인 중합체를 수득하였다. NMR 분석은 중합체가 80.5몰%의 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 및 19.5몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기로 구성되었음을 보여주었다.

<145> **실시예 1D**

<146> 본 실시예는 100몰% 다이메틸 테레프탈레이트 잔기, 40몰% 다이메틸 아이소프탈레이트 잔기 및 100몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기(28/72 시스/트랜스)의 표적 조성을 갖는 코폴리에스터의 제조를 예시한다.

<147> 질소 유입구, 금속 교반기 및 짧은 증류 칼럼이 설치된 500밀리리터들이 플라스크에 다이메틸 테레프탈레이트 42.83g, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 55.26g, 다이메틸 아이소프탈레이트 28.45g 및 다이뷰틸 틴 옥사이드 0.0419g의 혼합물을 넣었다. 미리 210℃로 가열된 우드 금속 욕에 플라스크를 위치시켰다. 교반 속도를 실험

전체에 걸쳐 200RPM으로 설정하였다. 플라스크의 내용물을 210℃에서 5분간 가열한 다음, 온도를 30분간에 걸쳐 290℃로 점진적으로 증가시켰다. 반응 혼합물을 290℃에서 60분간 유지시킨 후, 플라스크 내부의 압력이 100mmHg에 도달할 때까지 다음 5분동안에 걸쳐 진공을 점진적으로 적용시켰다. 플라스크 내부 압력을 다음 5분간에 걸쳐 0.3mmHg로 추가로 감소시켰다. 총 90분동안 0.3mmHg의 압력을 유지시켜 과량의 미반응 다이올을 제거하였다. 81.2℃의 유리 전이 온도 및 0.67dl/g의 고유 점도를 갖는 높은 용융 점도의 육안상 투명하고 무색인 중합체를 수득하였다. NMR 분석은 중합체가 100몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 및 40.2몰% 다이메틸 아이소프탈레이트 잔기로 구성되었음을 보여주었다.

<148> 실시예 1E

<149> 본 실시예는 100몰% 다이메틸 테레프탈레이트 잔기, 40몰% 에틸렌 글라이콜 잔기 및 60몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기(31/69 시스/트랜스)의 표적 조성을 갖는 코폴리에스터의 제조를 예시한다.

<150> 질소 유입구, 금속 교반기 및 짧은 증류 칼럼이 설치된 500밀리리터들이 플라스크에 다이메틸 테레프탈레이트 81.3g, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 42.85g, 에틸렌 글라이콜 34.44g 및 다이뷰틸 틴 옥사이드 0.0419g의 혼합물을 넣었다. 미리 200℃로 가열된 우드 금속 욕에 플라스크를 위치시켰다. 교반 속도를 실험 전체에 걸쳐 200RPM으로 설정하였다. 플라스크의 내용물을 200℃에서 60분간 가열한 다음, 온도를 5분간에 걸쳐 210℃로 점진적으로 증가시켰다. 반응 혼합물을 210℃에서 120분간 유지시킨 후, 30분 내에 280℃까지 가열하였다. 280℃에 도달하면, 플라스크 내부의 압력이 100mmHg에 도달할 때까지 다음 5분동안에 걸쳐 진공을 점진적으로 적용시켰다. 플라스크 내부 압력을 다음 10분간에 걸쳐 0.3mmHg로 추가로 감소시켰다. 총 90분동안 0.3mmHg의 압력을 유지시켜 과량의 미반응 다이올을 제거하였다. 82.1℃의 유리 전이 온도 및 0.64dl/g의 고유 점도를 갖는 높은 용융 점도의 육안상 투명하고 무색인 중합체를 수득하였다. NMR 분석은 중합체가 34.5몰%의 에틸렌 글라이콜 잔기로 구성되었음을 보여주었다.

<151> 실시예 1F

<152> 본 실시예는 100몰% 다이메틸 테레프탈레이트 잔기, 40몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기 및 60몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기(31/69 시스/트랜스)의 표적 조성을 갖는 코폴리에스터의 제조를 예시한다.

<153> 질소 유입구, 금속 교반기 및 짧은 증류 칼럼이 설치된 500밀리리터들이 플라스크에 다이메틸 테레프탈레이트 77.4g, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 36.9g, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 32.5g 및 다이뷰틸 틴 옥사이드 0.046g의 혼합물을 넣었다. 미리 210℃로 가열된 우드 금속 욕에 플라스크를 위치시켰다. 교반 속도를 실험 전체에 걸쳐 200RPM으로 설정하였다. 플라스크의 내용물을 210℃에서 3분간 가열한 다음, 온도를 30분간에 걸쳐 260℃로 점진적으로 증가시켰다. 반응 혼합물을 260℃에서 120분간 유지시킨 후, 30분 내에 290℃까지 가열하였다. 290℃에 도달하면, 플라스크 내부의 압력이 100mmHg에 도달할 때까지 다음 5분동안에 걸쳐 진공을 점진적으로 적용시켰다. 플라스크 내부 압력을 다음 5분간에 걸쳐 0.3mmHg로 추가로 감소시켰다. 총 90분동안 0.3mmHg의 압력을 유지시켜 과량의 미반응 다이올을 제거하였다. 122℃의 유리 전이 온도 및 0.65dl/g의 고유 점도를 갖는 높은 용융 점도의 육안상 투명하고 무색인 중합체를 수득하였다. NMR 분석은 중합체가 59.9몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 및 40.1몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기로 구성되었음을 보여주었다.

<154> 실시예 1G

<155> 본 실시예는 100몰% 다이메틸 테레프탈레이트 잔기, 20몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기(98/2 시스/트랜스) 및 80몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기(31/69 시스/트랜스)의 표적 조성을 갖는 코폴리에스터의 제조를 예시한다.

<156> 질소 유입구, 금속 교반기 및 짧은 증류 칼럼이 설치된 500밀리리터들이 플라스크에 다이메틸 테레프탈레이트 77.68g, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 48.46g, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 20.77g 및 다이뷰틸 틴 옥사이드 0.046g의 혼합물을 넣었다. 미리 210℃로 가열된 우드 금속 욕에 플라스크를 위치시켰다. 교반 속도를 실험 전체에 걸쳐 200RPM으로 설정하였다. 플라스크의 내용물을 210℃에서 3분간 가열한 다음, 온도를 30분간에 걸쳐 260℃로 점진적으로 증가시켰다. 반응 혼합물을 260℃에서 120분간 유지시킨 후, 30분 내에 290℃까지 가열하였다. 290℃에 도달하면, 플라스크 내부의 압력이 100mmHg에 도달할 때까지 다음 5분동안에 걸쳐 진공을 점진적으로 적용시키고, 교반 속도도 100RPM으로 감소시켰다. 플라스크 내부 압력을 다음 5분간에 걸쳐 0.3mmHg로 추가로 감소시키고 교반 속도를 50RPM으로 감소시켰다. 총 60분동안 0.3mmHg의 압력을 유

지시커 과량의 미반응 다이올을 제거하였다. 103℃의 유리 전이 온도 및 0.65dl/g의 고유 점도를 갖는 높은 용융 점도의 육안상 투명하고 무색인 중합체를 수득하였다. NMR 분석은 중합체가 85.7몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 및 14.3몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올 잔기로 구성되었음을 보여주었다.

<157> **실시예 1H**

<158> 본 실시예는 100몰% 다이메틸 테레프탈레이트 잔기, 20몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올 잔기(5/95 시스/트랜스) 및 80몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기(31/69 시스/트랜스)의 표적 조성을 갖는 코폴리에스터의 제조를 예시한다.

<159> 질소 유입구, 금속 교반기 및 짧은 증류 칼럼이 설치된 500밀리리터들이 플라스크에 다이메틸 테레프탈레이트 77.68g, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 48.46g, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올 20.77g 및 다이뷰틸 틴 옥사이드 0.046g의 혼합물을 넣었다. 미리 210℃로 가열된 우드 금속 욕에 플라스크를 위치시켰다. 교반 속도를 실험 개시시에 200RPM으로 설정하였다. 플라스크의 내용물을 210℃에서 3분간 가열한 다음, 온도를 30분간에 걸쳐 260℃로 점진적으로 증가시켰다. 반응 혼합물을 260℃에서 120분간 유지시킨 후, 30분 내에 290℃까지 가열하였다. 290℃에 도달하면, 다음 5분동안에 걸쳐 100mmHg의 설정 지점까지 진공을 점진적으로 적용시키고, 교반 속도도 100RPM으로 감소시켰다. 플라스크 내부 압력을 다음 5분간에 걸쳐 0.3mmHg의 설정 지점까지 추가로 감소시키고 교반 속도를 50RPM으로 감소시켰다. 총 60분동안 이 압력을 유지시켜 과량의 미반응 다이올을 제거하였다. 진공 시스템은 상기 언급된 설정 지점까지 도달하지 못하였으나, 99℃의 유리 전이 온도 및 0.73dl/g의 고유 점도를 갖는 높은 용융 점도의 육안상 투명하고 무색인 중합체를 생성시키기에 충분한 진공을 생성시킨 것으로 보였다. NMR 분석은 중합체가 85몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 및 15몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올 잔기로 구성되었음을 보여주었다.

<160> **실시예 2**

<161> 본 실시예는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올이 PCT-계 코폴리에스터(테레프탈산 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 함유하는 폴리에스터)의 인성을 개선시킴을 보여준다.

<162> 아래 기재되는 바와 같이 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올을 기제로 하는 코폴리에스터를 제조하였다. 1,4-사이클로헥세인다이메탄올의 시스/트랜스 비는 모든 샘플에서 약 31/69였다. 에틸렌 글라이콜 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 기제로 하는 코폴리에스터는 시판중인 폴리에스터였다. 실시예 2A의 코폴리에스터[이스타(Eastar) PCTG 5445]는 이스트만 케미칼 캄파니(Eastman Chemical Co.)에서 수득하였다. 실시예 2B의 코폴리에스터는 스펙타(Spectar)라는 상표명으로 이스트만 케미칼 캄파니에서 구입하였다. 아래 표 2에 기재되는 고유 점도 및 유리 전이 온도를 갖는 실시예 2C 및 실시예 2D는 실시예 1A에 기재된 절차를 적합화시켜 파일럿(pilot) 플랜트 규모(각각 151b 배치)로 제조하였다. 300ppm(다이뷰틸틴 옥사이드)의 표적 주석 양으로 실시예 2C를 제조하였다. 최종 생성물은 295ppm의 주석을 함유하였다. 실시예 2C의 폴리에스터의 색상 값은 L^* 이 77.11, a^* 이 -1.50, b^* 이 5.79였다. 300ppm(다이뷰틸틴 옥사이드)의 표적 주석 양으로 실시예 2D를 제조하였다. 최종 생성물은 307ppm의 주석을 함유하였다. 실시예 2D의 폴리에스터의 색상 값은 L^* 이 66.72, a^* 이 -1.22, b^* 이 16.28이었다.

<163> 물질을 바(bar)로 사출 성형시킨 다음 아이조드 시험을 위해 노치를 새겨넣었다. 온도의 함수로서 노치드 아이조드 충격 강도를 수득하였으며, 이도 표 2에 보고된다.

<164> 소정 샘플에 있어서, 아이조드 충격 강도는 짧은 온도 범위에서 중요한 전이를 거친다. 예를 들어, 38몰%의 에틸렌 글라이콜을 기제로 하는 코폴리에스터의 아이조드 충격 강도는 15 내지 20℃에서 이 전이를 거친다. 이 전이 온도는 파괴 모드의 변화와 연관된다(더 낮은 온도에서는 취성/낮은 에너지의 파괴, 더 높은 온도에서는 연성/높은 에너지의 파괴). 전이 온도는 취성-연성 전이 온도 T_{bd} 로서 일컬어지고, 인성의 척도이다. T_{bd} 는 표 2에 보고되고, 도 2에 몰% 공단량체에 대해 플롯팅된다.

<165> 데이터는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올을 PCT에 첨가함으로써 PCT의 T_{bd} 를 증가시키는 에틸렌 글라이콜에 비해 T_{bd} 를 낮추고 인성을 개선함을 보여준다.

표 2

노치된 아이조드 충격 에너지(ft-lb/in)

실시예	공단량체 (몰%) ¹	IV (dl/g)	T _g (°C)	T _{hd} (°C)	-20°C 에서 (분)	-15°C 에서 (분)	-10°C 에서 (분)	-5°C 에서 (분)	0°C 에서 (분)	5°C 에서 (분)	10°C 에서 (분)	15°C 에서 (분)	20°C 에서 (분)	25°C 에서 (분)	30°C 에서 (분)
2A	38.0 % B	0.68	86	18	NA	NA	NA	1.5	NA	NA	1.5	1.5	32	32	NA
2B	69.0 % B	0.69	82	26	NA	NA	NA	NA	NA	NA	2.1	NA	2.4	13.7	28.7
2C	22.0 % C	0.66	106	-5	1.5	NA	12	23	23	NA	23	NA	NA	NA	NA
2D	42.8 % C	0.60	133	-12	2.5	2.5	11	NA	14	NA	NA	NA	NA	NA	NA

1 표의 폴리에스터의 나머지 글라이콜 성분은 1,4-사이클로헥세인다이메탄올이다. 100몰% 다이메틸 테레프탈레이트로부터 모든 중합체를 제조하였다.

NA=입수되지 않음.

B는 에틸렌 글라이콜이다.

C는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 (50/50 시스/트랜스)이다.

실시예 3

본 실시예는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올이 PCT-계 코폴리에스터(테레프탈산 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 함유하는 폴리에스터)의 인성을 개선할 수 있음을 보여준다. 이 실시예에서 제조된 폴리에스터는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기를 40몰% 이상의 양으로 포함한다.

하기 표에 보여지는 조성 및 특성을 갖는, 다이메틸 테레프탈레이트, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 기제로 하는 코폴리에스터를 아래 기재되는 바와 같이 제조하였다. 아래 표의 폴리에스터의 다이올 성분을 100몰%까지 만드는 나머지는 1,4-사이클로헥세인다이메탄올(31/69 시스/트랜스)이었다.

물질을 3.2mm 및 6.4mm 두께의 바로 사출 성형시킨 후 아이조드 충격 시험을 위해 노치를 새겨넣었다. 23°C에서 노치된 아이조드 충격 강도를 측정하였고, 이를 아래 표에 보고한다. 밀도, T_g 및 결정화 반감기를 성형된 바 상에서 측정하였다. 290°C에서 펠렛 상에서 용융 점도를 측정하였다.

표 3

본 발명에 유용한 특정 폴리에스터의 다양한 특성의 편집

실시예	TMCD %	% 시스 TMCD	펠렛 IV (dl/g)	성형된 바 IV (dl/g)	23°C에서 3.2mm 두께의 바의 노치된 아이조드 (J/m)	23°C에서 6.4mm 두께의 바의 노치된 아이조드 (J/m)	비중 (g/mL)	T _g (°C)	170°C에서 용융물로 부터의 결정화 반감기(분)	290°C에서 1라디안/ 초에서의 용융 점도 (포아즈)
A	44	46.2	0.657	0.626	727	734	1.172	119	NA	9751
B	45	NA	0.626	0.580	748	237	1.167	123	NA	8051
C	45	NA	0.582	0.550	671	262	1.167	125	19782	5835
D	45	NA	0.541	0.493	424	175	1.167	123	NA	3275
E	59	46.6	0.604	0.576	456	311	1.156	139	NA	16537

NA=입수되지 않음

실시예 3A

축매 뷰틸틴 트리스(2-에틸헥사노에이트) 200ppm의 존재하에 다이메틸 테레프탈레이트 21.241b(49.71g-몰), 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 8.841b(27.88g-몰) 및 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 10.081b(31.77g-몰)를 함께 반응시켰다. 응축 칼럼, 진공 시스템 및 헬리콘-형 진탕기가 설치된 18갤런들이 스테인레스 강 압력 용기에서 질소 기체 퍼지하에 반응을 수행하였다. 진탕기를 25RPM으로 작동시키면서 반응 혼합물의 온도를 250°C로 높이고 압력을 20psig로 높였다. 반응 혼합물을 250°C 및 20psig에서 2시간동안 유지시켰다. 이어, 압력을 3psig/분의 속도로 0psig로 감소시켰다. 이어, 진탕기 속도를 15RPM으로 감소시키고 반응 혼합물 온도를 290°C로 높이고 압력을 2mmHg까지 감소시켰다. 진탕기로의 동력 도출(power draw)이 더 이상 증

가되지 않을 때까지(80분) 반응 혼합물을 290℃ 및 2mmHg 미만에서 유지시켰다. 이어, 질소 기체를 사용하여 압력 용기의 압력을 1기압으로 높였다. 용융된 중합체를 압력 용기로부터 압출시켰다. 냉각된 압출 중합체를 분쇄시켜 6mm 스크린을 통과하도록 하였다. 중합체는 0.657dL/g의 고유 점도 및 119℃의 Tg를 가졌다. NMR 분석은 중합체가 56.3몰% 1,4-사이클로헥세인-다이메탄올 잔기 및 43.7몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올 잔기로 구성되었음을 보여주었다. 중합체는 $\bar{L}=75.04$, $a^*=-1.82$, $b^*=6.72$ 의 색상 값을 가졌다.

<174> **실시예 3B 내지 실시예 3D**

<175> 실시예 3A에 대해 기재된 절차와 유사한 절차에 따라 실시예 3B 내지 실시예 3D에 기재된 폴리에스터를 제조하였다. 이들 폴리에스터의 조성 및 특성은 아래 표에 기재된다.

<176> **실시예 3E**

<177> 촉매 뷰틸틴 트리스(2-에틸헥사노에이트) 200ppm의 존재하에 다이메틸 테레프탈레이트 21.241b(49.71g-몰), 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 6.431b(20.28g-몰) 및 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올 12.491b(39.37g-몰)를 함께 반응시켰다. 응축 칼럼, 진공 시스템 및 헬리콘-형 진탕기가 설치된 18갤런들이 스테인레스 강 압력 용기에서 질소 기체 퍼지하에 반응을 수행하였다. 진탕기를 25RPM으로 작동시키면서 반응 혼합물의 온도를 250℃로 높이고 압력을 20psig로 높였다. 반응 혼합물을 250℃ 및 20psig에서 2시간동안 유지시켰다. 이어, 압력을 3psig/분의 속도로 0psig로 감소시켰다. 이어, 진탕기 속도를 15RPM으로 감소시키고 반응 혼합물 온도를 290℃로 높이고 압력을 2mmHg까지 감소시켰다. 진탕기로의 동력 도출이 더 이상 증가되지 않을 때까지(50분) 반응 혼합물을 290℃ 및 1mmHg 미만에서 유지시켰다. 이어, 질소 기체를 사용하여 압력 용기의 압력을 1기압으로 높였다. 용융된 중합체를 압력 용기로부터 압출시켰다. 냉각된 압출 중합체를 분쇄시켜 6mm 스크린을 통과하도록 하였다. 중합체는 0.604dL/g의 고유 점도 및 139℃의 Tg를 가졌다. NMR 분석은 중합체가 40.8몰% 1,4-사이클로헥세인-다이메탄올 잔기 및 59.2몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올 잔기로 구성되었음을 보여주었다. 중합체는 $\bar{L}=80.48$, $a^*=-1.30$, $b^*=6.82$ 의 색상 값을 가졌다.

<178> **실시예 4-대조예**

<179> 본 실시예는 대조용 물질의 데이터가 표 4에 기재되는 바와 같음을 보여준다. PC는 100몰% 비스페놀 A 잔기 및 100몰% 다이페닐 카보네이트 잔기의 공칭 조성을 갖는, 바이엘(Bayer) 제품인 마크롤론(Makrolon) 2608이었다. 마크롤론 2608은 1.2kg 분동을 사용하여 300℃에서 측정된 20g/10분의 공칭 용융 유속을 갖는다. PET는 100몰% 테레프탈산, 3.5몰% 사이클로헥세인다이메탄올(CHDM) 및 96.5몰% 에틸렌 글라이콜의 공칭 조성을 갖는, 이스트만 케미칼 캄파니 제품인 이스타 9921이었다. PETG는 100몰% 테레프탈산, 31몰% 사이클로헥세인다이메탄올(CHDM) 및 69몰% 에틸렌 글라이콜의 공칭 조성을 갖는, 이스트만 케미칼 캄파니 제품인 이스타 6763이었다. PCTG는 100몰% 테레프탈산, 62몰% 사이클로헥세인다이메탄올(CHDM) 및 38몰% 에틸렌 글라이콜의 공칭 조성을 갖는, 이스트만 케미칼 캄파니 제품인 이스타 DN001이었다. PCTA는 65몰% 테레프탈산, 35몰% 아이소프탈산 및 100몰% 사이클로헥세인다이메탄올(CHDM)의 공칭 조성을 갖는, 이스트만 케미칼 캄파니 제품인 이스타 AN001이었다. 폴리설폰은 100몰% 비스페놀 A 잔기 및 100몰% 4,4-다이클로로설폰일 설폰 잔기의 공칭 조성을 갖는, 솔베이(Solvay) 제품인 우텔(Udel) 1700이었다. 우텔 1700은 2.16kg의 분동을 사용하여 343℃에서 측정된 6.5g/10분의 공칭 용융 유속을 갖는다. SAN은 76중량% 스타이렌 및 24중량% 아크릴로나이트릴의 공칭 조성을 갖는, 란제스(Lanxess) 제품인 러스트란(Lustran) 31이었다. 러스트란 31은 3.8kg의 분동을 사용하여 230℃에서 측정된 7.5g/10분의 공칭 용융 유속을 갖는다. 본 발명의 실시예는 다른 모든 수지에 비해 6.4mm 두께의 바에서 개선된 인성을 나타낸다.

표 4

시판되는 특정 중합체의 다양한 특성의 편집

실시예	중합체 명	펠렛 IV (dl/g)	성형된 바 IV (dl/g)	23℃에서 3.2mm 두께의 바의 노치된 아이조드 (J/m)	23℃에서 6.4mm 두께의 바의 노치된 아이조드 (J/m)	비중 (g/mL)	Tg (°C)	용융물로부터의 결정화 반감기 (분)
A	PC	12 MFR	NA	929	108	1.20	146	NA
B	PCTG	0.73	0.696	NB	70	1.23	87	170℃에서 30
C	PCTA	0.72	0.702	98	59	1.20	87	150℃에서 15
D	PETG	0.75	0.692	83	59	1.27	80	130℃에서 2500
E	PET	0.76	0.726	45	48	1.33	78	170℃에서 1.5
F	SAN	7.5 MFR	NA	21	NA	1.07	~110	NA
G	PSU	6.5 MFR	NA	69	NA	1.24	~190	NA

NA=입수되지 않음

실시예 5

본 실시예는 폴리에스터의 유리 전이 온도에 대한, 본 발명의 폴리에스터의 제조에 사용되는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올의 양의 효과를 보여준다. 이 실시예에서 제조된 폴리에스터는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올 잔기를 40몰% 이상의 양으로 포함한다.

실시예 A 내지 Z

별도의 단계에서 에스터 교환 및 중축합 반응을 수행함으로써 이들 폴리에스터를 제조하였다. 연속식 온도 상승(CTR) 반응기에서 에스터 교환 실험을 수행하였다. CTR은 전기 가열 맨틀로 덮이고 가열된 펌프된 환류 응축기 칼럼이 설치된 단일 샤프트 임펠러 블레이드 진탕기가 설치되어 있는 3000ml들이 유리 반응기였다. 반응기에 다이메틸 테레프탈레이트 777g, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부테인다이올 375g, 사이클로헥세인 다이메탄올 317g 및 뷰틸틴 트리스-2-에틸헥사노에이트 1.12g(최종 중합체에 금속 주석이 200ppm 존재하도록)을 채워 넣었다. 가열 맨틀을 100% 출력으로 수동 설정하였다. 카밀레 공정 제어 시스템에 의해 설정 지점 및 데이터 수집을 용이하게 하였다. 반응물이 용융되면, 교반을 개시하고 서서히 250rpm으로 증가시켰다. 반응기의 온도를 작동 시간에 따라 점진적으로 증가시켰다. 수집된 메탄올의 중량을 천칭을 통해 기록하였다. 메탄올 방출이 중단될 때 또는 260℃의 미리 선택된 보다 낮은 온도에서 반응을 중단시켰다. 질소 퍼지로 올리고머를 방출시키고 실온으로 냉각시켰다. 액체 질소로 올리고머를 냉동시키고, 500ml들이 둥근 바닥 플라스크 내로 칭량해 넣기에 충분히 작은 조각으로 파쇄시켰다.

중축합 반응에서는, 500ml들이 둥근 바닥 플라스크에 상기와 같이 제조된 올리고머 150g을 채워넣었다. 플라스크에는 스테인레스 강 교반기 및 중합체 헤드가 설치되었다. 1/2몰 중합체 장치 상에 유리 기구를 설치하고 카밀레 순서를 개시하였다. 올리고머가 용융되면 플라스크 바닥으로부터 한 바퀴 돌도록 교반기를 위치시켰다. 아래에서 달리 규정되지 않는 한, 각각의 실시예에 대한 카밀레 소프트웨어에 의해 조절되는 온도/압력/교반 속도 순서는 하기 표에 기록된다.

중축합 반응의 카밀레 순서

단계	시간 (분)	온도 (°C)	진공 (torr)	교반 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	290	90	50
6	5	290	6	25
7	110	290	6	25

<188> 실시예 O, U, Y, Z의 카밀레 순서

단계	시간 (분)	온도 (°C)	진공 (torr)	교반 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	290	90	50
6	5	290	6	25
7	110	290	6	25

<189>

<190> 실시예 A 및 C의 경우, 단계 7에서의 시간이 80분인 것을 제외하고는 선행 표에서와 동일한 순서를 이용하였다. 실시예 D 및 G의 경우, 단계 7에서의 시간이 50분인 것을 제외하고는 앞의 표에서와 동일한 순서를 이용하였다. 실시예 I의 경우, 단계 7에서의 시간이 140분인 것을 제외하고는 선행 표에서와 동일한 순서를 이용하였다.

<191> 실시예 B의 카밀레 순서

단계	시간 (분)	온도 (°C)	진공 (torr)	교반 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	300	90	50
6	5	300	7	25
7	110	300	7	25

<192>

<193> 실시예 F의 경우, 단계 6 및 7에서의 진공이 8torr인 것을 제외하고는 선행 표에서와 동일한 순서를 이용하였다. 실시예 L의 경우, 단계 6 및 7에서의 진공이 6torr인 것을 제외하고는 앞의 표에서와 동일한 순서를 이용하였다. 실시예 M의 경우, 단계 6 및 7에서의 진공이 4torr인 것을 제외하고는 앞의 표에서와 동일한 순서를 이용하였다. 실시예 N의 경우, 단계 6 및 7에서의 진공이 5torr인 것을 제외하고는 앞의 표에서와 동일한 순서를 이용하였다.

<194> 실시예 E의 카밀레 순서

단계	시간 (분)	온도 (°C)	진공 (torr)	교반 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	280	90	50
6	5	280	5	25
7	110	280	5	25

<195>

<196> 실시예 R 및 X의 경우, 단계 6 및 7에서의 진공이 6torr인 것을 제외하고는 선행 표에서와 동일한 순서를 이용하였다. 실시예 S 및 T의 경우, 단계 6 및 7에서의 진공이 6torr이고 교반 속도가 15rpm인 것을 제외하고는 선행 표에서와 동일한 순서를 이용하였다. 실시예 V의 경우, 단계 6 및 7에서의 교반 속도가 15rpm인 것을 제외하고는 앞의 표에서와 동일한 순서를 이용하였다.

<197> 실시예 H의 카밀레 순서

단계	시간 (분)	온도 (°C)	진공 (torr)	교반 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	300	90	50
6	5	300	6	15
7	110	300	6	15

<198>

<199> 실시예 J의 경우, 단계 6 및 7에서의 진공이 8torr인 것을 제외하고는 선행 표에서와 동일한 순서를 이용하였다. 실시예 K의 경우, 단계 6 및 7에서의 진공이 7torr인 것을 제외하고는 선행 표에서와 동일한 순서를 이용하였다.

<200> 실시예 P 및 Q의 카밀레 순서

단계	시간 (분)	온도 (°C)	진공 (torr)	교반 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	5	290	6	25
5	110	290	6	25

<201>

<202> 생성된 중합체를 플라스크로부터 회수하고 수력 초파를 사용하여 잘게 절단한 다음 6mm 스크린 크기로 분쇄시켰다. 각각의 분쇄된 중합체 샘플에 대하여, 25°C에서 0.5g/100ml의 농도에서 60/40(중량/중량) 페놀/테트라클로로에테인 중에서의 고유 점도, x-선 형광에 의한 측매 수준(Sn), 및 투과 분광법에 의한 색상(L*, a*, b*)을 평가하였다. 1H NMR에 의해 중합체 조성을 획득하였다. 레오메트릭스 미케니컬 스펙트로미터(RMS-800)를 사용하여 샘플의 열 안정성 및 용융 점도를 측정하였다.

<203> 실시예 AA 내지 AH

<204> 예를 들어 실시예 AA 내지 AH의 경우 최종 중합체중 표적 주석 양이 150ppm인 것을 제외하고는 실시예 A 내지 Z에 대해 상기 기재된 바와 같이 이들 실시예의 폴리에스터를 제조하였다. 하기 표는 이들 실시예에 대하여 카밀레 소프트웨어에 의해 제어되는 온도/압력/교반 속도 순서를 기재한다.

<205> 실시예 AA, AC 및 AE의 카밀레 순서

단계	시간 (분)	온도 (°C)	진공 (torr)	교반 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	400	50
5	110	290	400	50
6	5	290	8	50
7	110	295	8	50

<206>

<207> 실시예 AA의 경우, 교반기를 단계 7에서 25rpm으로 변화시켜 95분간 두었다.

<208> 실시예 AB의 카밀레 순서

단계	시간 (분)	온도 (°C)	진공 (torr)	교반 (rpm)
1	10	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	283	760	50
4	3	283	175	50
5	5	283	5	50
6	5	283	1.2	50
7	71	285	1.2	50

<209>

<210> 실시예 AH의 경우, 단계 7에서의 시간이 75분인 것을 제외하고는 선행 표에서와 동일한 순서를 이용하였다.

<211> 실시예 AD의 카밀레 순서

단계	시간 (분)	온도 (°C)	진공 (torr)	교반 (rpm)
1	10	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	285	760	50
4	3	285	175	50
5	5	285	5	50
6	5	285	4	50
7	220	290	4	50

<212>

<213> 실시예 AF의 카밀레 순서

단계	시간 (분)	온도 (°C)	진공 (torr)	교반 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	285	90	50
6	5	285	6	50
7	70	290	6	50

<214>

<215> 실시예 AG의 카밀레 순서

단계	시간 (분)	온도 (°C)	진공 (torr)	교반 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	290	90	50
6	5	290	6	25
7	110	295	6	25

<216>

<217> 실시예 AI 내지 AK

<218>

500ml들이 1구 둥근 바닥 플라스크에 다이메틸 테레프탈레이트, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 및 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올을 칭량해 넣었다. 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올로부터 야기되는 전체적인 과량으로 1.2/1 글라이콜/산 비에서 본 실시예의 폴리에스터를 제조하였다. 최종 중합체중 300ppm의 주석을 제공하기에 충분한 다이뷰틸틴 옥사이드 촉매를 첨가하였다. 플라스크를, 진공 감소능을 갖는 0.2SCFC 질소 퍼지하에 두었다. 플라스크를 200℃의 벨몬트 금속 욕에 침지시키고, 반응물이 용융된 후 200RPM에서 교반하였다. 약 2.5시간 후, 온도를 210℃로 높이고 이들 조건을 추가로 2시간동안 유지시켰다. 온도를 285℃로 높이고(약 25분 내에), 압력을 5분간에 걸쳐 0.3mmHg로 감소시켰다. 점도가 증가함에 따라 교반이 감소하였으며, 15RPM이 이용된 최소 교반이었다. 표적 고유 점도를 달성하기 위하여 전체 중합 시간을 변화시켰다. 중합이 종결된 후, 벨몬트 금속 욕의 온도를 낮추고 중합체를 그의 유리 전이 온도 미만으로 냉각시켰다. 약 30분 후, 플라스크를 벨몬트 금속 욕에 재침지시키고(이 30분간 기다리는 동안 온도가 295℃로 높아졌음), 중합체가 유리 플라스크로부터 빼내어질 때까지 중합체 덩어리를 가열하였다. 중합체가 냉각될 때까지 중합체 덩어리를 플라스크에서 중간 수준으로 교반하였다. 중합체를 플라스크로부터 제거하고 분쇄시켜 3mm 스크린을 통과하도록 하였다. 45몰%의 표적 조성을 갖는 아래 기재되는 코폴리에스터를 생성시키기 위하여 이 절차를 변형시켰다.

<219>

상기 "측정 방법" 부분에 기재된 바와 같이 고유 점도를 측정하였다. 측정 방법 부분에서 앞서 설명된 바와 같이 ^1H NMR에 의해 폴리에스터의 조성을 결정하였다. 20℃/분의 속도로 급랭시킨 후 두번째로 가열하는 DSC에 의해 유리 전이 온도를 결정하였다.

<220>

아래 표는 본 실시예의 폴리에스터의 실험 데이터를 보여준다. 데이터는 일정한 고유 점도에서 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올의 수준 증가가 거의 직선 방식으로 유리 전이 온도를 높임을 보여준다. 도 3은 또한 조성 및 고유 점도에 대한 Tg의 의존성을 나타낸다.

표 5

고유 점도 및 조성의 함수로서의 유리 전이 온도

실시예	몰% TMCD	% 시스 TMCD	IV (dL/g)	T _g (°C)	260°C에서의 η _o (푸아즈)	275°C에서의 η _o (푸아즈)	290°C에서의 η _o (푸아즈)
A	44.3	36.3	0.51	119	NA	NA	NA
B	46.1	46.8	0.51	125	NA	NA	NA
C	43.6	72.1	0.52	128	NA	NA	NA
D	43.6	72.3	0.54	127	NA	NA	NA
E	46.4	46.4	0.54	127	NA	NA	NA
F	45.7	47.1	0.55	125	NA	NA	NA
G	44.4	35.6	0.55	118	NA	NA	NA
H	45.2	46.8	0.56	124	NA	NA	NA
I	43.8	72.2	0.56	129	NA	NA	NA
J	45.8	46.4	0.56	124	NA	NA	NA
K	45.1	47.0	0.57	125	NA	NA	NA
L	45.2	46.8	0.57	124	NA	NA	NA
M	45	46.7	0.57	125	NA	NA	NA
N	45.1	47.1	0.58	127	NA	NA	NA
O	44.7	35.4	0.59	123	NA	NA	NA
P	46.1	46.4	0.60	127	NA	NA	NA
Q	45.7	46.8	0.60	129	NA	NA	NA
R	46	46.3	0.62	128	NA	NA	NA
S	45.9	46.3	0.62	128	NA	NA	NA
T	45.8	46.1	0.63	128	NA	NA	NA
U	45.6	50.7	0.63	128	NA	NA	NA
V	46.2	46.8	0.65	129	NA	NA	NA
X	45.9	46.2	0.66	128	NA	NA	NA
Y	45.2	46.4	0.66	128	NA	NA	NA
Z	45.1	46.5	0.68	129	NA	NA	NA
AA	46.3	52.4	0.52	NA	NA	NA	NA
AB	45.7	50.9	0.54	NA	NA	NA	NA
AC	46.3	52.6	0.56	NA	NA	NA	NA
AD	46	50.6	0.56	NA	NA	NA	NA
AE	46.5	51.8	0.57	NA	NA	NA	NA
AF	45.6	51.2	0.58	NA	NA	NA	NA
AG	46	51.9	0.58	NA	NA	NA	NA
AH	45.5	51.2	0.59	NA	NA	NA	NA
AI	45.8	50.1	0.624	125	NA	NA	7696
AJ	45.7	49.4	0.619	128	NA	NA	7209
AK	46.2	49.3	0.548	124	NA	NA	2348

NA=입수되지 않음

실시예 6

본 실시예는 폴리에스터의 유리 전이 온도에 대한 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 이성질체(시스 또는 트랜스)의 우세한 유형의 효과를 입증한다.

500ml들이 1구 둥근 바닥 플라스크에 다이메틸 테레프탈레이트, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 및 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올을 칭량해 넣었다. 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올로부터 야기되는 전체적인 과량으로 1.2/1 글라이콜/산 비에서 본 실시예의 폴리에스터를 제조하였다. 최종 중합체중 300ppm의 주석을 제공하기에 충분한 다이부틸틴 옥사이드 촉매를 첨가하였다. 플라스크를, 진공 감소능을 갖는 0.2SCFC 질소 퍼지하에 두었다. 플라스크를 200°C의 벨몬트 금속 욕에 침지시키고, 반응물이 용융된 후 200RPM에서 교반하였다. 약 2.5시간 후, 온도를 210°C로 높이고 이들 조건을 추가로 2시간동안 유지시켰다. 온도를 285°C로 높이고(약 25분 내에), 압력을 5분간에 걸쳐 0.3mmHg로 감소시켰다. 점도가 증가함에 따라 교반이 감소하였으며, 15RPM이 이용된 최소 교반이었다. 표적 고유 점도를 달성하기 위하여 전체 중합 시간을 변화시켰다. 중합이 종결된 후, 벨몬트 금속 욕의 온도를 낮추고 중합체를 그의 유리 전이 온도 미만으로 냉각시켰다. 약 30분 후, 플라스크를 벨몬트 금속 욕에 재침지시키고(이 30분간 기다리는 동안 온도가 295°C로 높아졌음), 중합체가 유리 플라스크로부터 빼내어질 때까지 중합체 덩어리를 가열하였다. 중합체가 냉각될 때까지 중합체 덩어리를 플라스크에서 중간 수준으로 교반하였다. 중합체를 플라스크로부터 제거하고 분쇄시켜 3mm 스크린을 통과하도록 하였다. 45몰%의 표적 조성을 갖는 아래 기재되는 코폴리에스터를 생성시키기 위하여 이 절차를 변형시켰다.

<225> 상기 "측정 방법" 부분에 기재된 바와 같이 고유 점도를 측정하였다. 측정 방법 부분에서 앞서 설명된 바와 같이 ^1H NMR에 의해 폴리에스터의 조성을 결정하였다. 20℃/분의 속도로 급랭시킨 후 두번째로 가열하는 DSC에 의해 유리 전이 온도를 결정하였다.

<226> 아래 표는 본 실시예의 폴리에스터의 실험 데이터를 보여준다. 데이터는 시스 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올이 일정한 고유 점도에서 유리 전이 온도를 증가시킴에 있어서 트랜스 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올에 비해 거의 2배 정도로 더 효과적임을 보여준다.

표 6

Tg에 대한 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 시스/트랜스 조성의 효과

실시예	몰% TMCD	IV (dL/g)	T _g (°C)	260℃에서의 η _o (푸아즈)	275℃에서의 η _o (푸아즈)	290℃에서의 η _o (푸아즈)	% 시스 TMCD
A	45.8	0.71	119	N.A.	N.A.	N.A.	4.1
B	43.2	0.72	122	N.A.	N.A.	N.A.	22.0
C	46.8	0.57	119	26306	16941	6601	22.8
D	43.0	0.67	125	55060	36747	14410	23.8
E	43.8	0.72	127	101000	62750	25330	24.5
F	45.9	0.533	119	11474	6864	2806	26.4
G	45.0	0.35	107	N.A.	N.A.	N.A.	27.2
H	41.2	0.38	106	1214	757	N.A.	29.0
I	44.7	0.59	123	N.A.	N.A.	N.A.	35.4
J	44.4	0.55	118	N.A.	N.A.	N.A.	35.6
K	44.3	0.51	119	N.A.	N.A.	N.A.	36.3
L	44.0	0.49	128	N.A.	N.A.	N.A.	71.7
M	43.6	0.52	128	N.A.	N.A.	N.A.	72.1
N	43.6	0.54	127	N.A.	N.A.	N.A.	72.3
O	41.5	0.58	133	15419	10253	4252	88.7
P	43.8	0.57	135	16219	10226	4235	89.6
Q	41.0	0.33	120	521	351	2261	90.4
R	43.0	0.56	134	N.A.	N.A.	N.A.	90.6
S	43.0	0.49	132	7055	4620	2120	90.6
T	43.1	0.55	134	12970	8443	3531	91.2
U	45.9	0.52	137	N.A.	N.A.	N.A.	98.1

NA=입수되지 않음

<227>

<228>

실시예 7

<229>

본 실시예는 100몰% 다이메틸 테레프탈레이트 잔기, 55몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 및 45몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기를 함유하는 코폴리에스터의 제조를 예시한다.

<230>

질소 유입구, 금속 교반기 및 짧은 증류 칼럼이 설치된 500밀리리터들이 플라스크에 다이메틸 테레프탈레이트 97.10g(0.5몰), 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 52.46g(0.36몰), 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 34.07g(0.24몰) 및 다이뷰틸 틴 옥사이드 0.0863g(300ppm)의 혼합물을 넣었다. 미리 200℃로 가열된 우드 금속 욕에 플라스크를 위치시켰다. 플라스크의 내용물을 200℃에서 1시간동안 가열한 다음, 온도를 210℃로 증가시켰다. 반응 혼합물을 210℃에서 2시간동안 유지시킨 후, 30분 내에 290℃까지 가열하였다. 290℃에 도달하면, 다음 3 내지 5분동안에 걸쳐 0.01psig의 진공을 점진적으로 적용시켰다. 총 약 45분동안 완전 진공(0.01psig)을 유지시켜 과량의 미반응 다이올을 제거하였다. 125℃의 유리 전이 온도 및 0.64dl/g의 고유 점도를 갖는 높은 용융 점도의 육안상 투명하고 무색인 중합체를 수득하였다.

<231>

실시예 8-대조예

<232>

본 실시예는 100% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올을 기제로 하는 폴리에스터가 더딘 결정화 반감기를 가짐을 보여준다.

<233>

실시예 1A에 기재된 방법과 유사한 방법으로, 표 7에 기재되는 특성을 갖는, 테레프탈산 및 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올만을 기제로 하는 폴리에스터를 제조하였다. 300ppm의 다이뷰틸 틴 옥사이드를 사용하여 이 폴리에스터를 제조하였다. 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올의 트랜스/시스 비는 65/35였다.

<234>

320℃에서 가압하여 분쇄된 중합체로부터 필름을 제조하였다. 220 내지 250℃에서 10℃씩 증가시키면서 용융물

로부터 결정화 반감기를 측정하였으며, 이를 표 7에 보고한다. 샘플의 가장 신속한 결정화 반감기를 온도의 함수로서 결정화 반감기의 최소값으로 취하였다. 이 폴리에스터의 가장 신속한 결정화 반감기는 약 1300분이다. 이 값은 테레프탈산 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올만을 기체로 하는(공단량체에 의한 개질이 이루어지지 않음) 폴리에스터(PCT)가 도 1에 도시된 바와 같이 극히 짧은 결정화 반감기(1분 미만)를 갖는다는 사실과 대비된다.

표 7

결정화 반감기(분)

공단량체 (몰%)	IV (dl/g)	T _g (°C)	T _{max} (°C)	220°C에서 (분)	230°C에서 (분)	240°C에서 (분)	250°C에서 (분)
100몰% F	0.63	170.0	330	3291	3066	1303	1888

F는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올(65/35 트랜스/시스)이다.

실시예 9-대조예

3.5인치 1축 압출기를 이용하여, 100몰% 테레프탈산 잔기, 80몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 및 20몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기의 표적 조성으로 제조된 폴리에스터를 포함하는 시트를 생성시켰다. 시트를 연속적으로 압출시키고 177밀의 두께로 맞춘 다음 다양한 시트를 전단시켜 사이징시켰다. 하나의 시트 상에서 고유 점도 및 유리 전이 온도를 측정하였다. 시트 고유 점도는 0.69dl/g인 것으로 측정되었다. 시트의 유리 전이 온도는 106°C인 것으로 측정되었다. 이어, 50% 상대 습도 및 60°C에서 2주일동안 시트를 컨디셔닝시켰다. 이어, 시트를 브라운(Brown) 열 성형기를 사용하여 2.5:1의 인발비를 갖는 암형 주형으로 열 성형시켰다. 상부 히터만을 사용하여 열 성형 오븐 히터를 70/60/60% 출력으로 설정하였다. 아래 표에 기재되는 바와 같이 부품 품질에 대한 시트 온도의 효과를 결정하기 위하여 시트를 다양한 시간 동안 오븐에 넣어두었다. 열성형된 부품의 부피를 측정하고 인발비를 계산하며 열성형된 부품을 육안으로 검사함으로써 부품 품질을 결정하였다. 인발비는 이 실험 세트에서 달성된 최대 부품 부피(실시예 G)로 나눈 부품 부피로서 계산하였다. 열성형된 부품을 임의의 블리스터에 대해 육안으로 검사하였고, 블리스터링의 정도에 대해 없음(N), 낮음(L) 또는 높음(H)으로 등급을 매겼다. 아래 결과는, 열성형 전에 시트를 미리 건조시키지 않고서도, 95% 이상의 인발비를 갖고 블리스터링이 없는 이들 시트에 의해 입증되듯이, 106°C의 유리 전이 온도를 갖는 이들 열가소성 시트를 아래 기재되는 조건하에서 열 성형시킬 수 있음을 보여준다.

실시예	열 성형 조건		부품 품질		
	가열 시간(초)	시트 온도(°C)	부품 부피(mL)	인발비(%)	블리스터(N, L, H)
A	86	145	501	64	N
B	100	150	500	63	N
C	118	156	672	85	N
D	135	163	736	94	N
E	143	166	760	97	N
F	150	168	740	94	L
G	159	172	787	100	L

실시예 10-대조예

3.5인치 1축 압출기를 이용하여, 100몰% 테레프탈산 잔기, 80몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 및 20몰% 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 잔기의 표적 조성으로 제조된 폴리에스터를 포함하는 시트를 생성시켰다. 시트를 연속적으로 압출시키고 177밀의 두께로 맞춘 다음 다양한 시트를 전단시켜 사이징시켰다. 하나의 시트 상에서 고유 점도 및 유리 전이 온도를 측정하였다. 시트 고유 점도는 0.69dl/g인 것으로 측정되었다. 시트의 유리 전이 온도는 106°C인 것으로 측정되었다. 이어, 100% 상대 습도 및 25°C에서 2주일동안 시트를 컨디셔닝시켰다. 이어, 시트를 브라운 열 성형기를 사용하여 2.5:1의 인발비를 갖는 암형 주형으로 열 성형시켰다. 상부 히터만을 사용하여 열 성형 오븐 히터를 60/40/40% 출력으로 설정하였다. 아래 표에 기재되는 바와 같이 부품 품질에 대한 시트 온도의 효과를 결정하기 위하여 시트를 다양한 시간 동안 오븐에 넣어두었다. 열성형된 부품의 부피를 측정하고 인발비를 계산하며 열성형된 부품을 육안으로 검사함으로써 부품 품질을 결정하였다. 인발비는 이 실험 세트에서 달성된 최대 부품 부피(실시예 G)로 나눈 부품 부피로서 계산하였다. 열성형된 부품을 임의의 블리스터에 대해 육안으로 검사하였고, 블리스터링의 정도에 대해 없음(N), 낮음(L) 또는

높음(H)으로 등급을 매겼다. 아래 결과는, 열성형 전에 시트를 미리 건조시키지 않고서도, 95% 이상의 인발비를 갖고 블리스터링이 없는 이들 시트의 생성에 의해 입증되듯이, 106℃의 유리 전이 온도를 갖는 이들 열가소성 시트를 아래 기재되는 조건하에서 열 성형시킬 수 있음을 보여준다.

<241>

실시에	열 성형 조건		부품 품질		
	가열 시간(초)	시트 온도(℃)	부품 부피(mL)	인발비(%)	블리스터(N, L, H)
A	141	154	394	53	N
B	163	157	606	82	N
C	185	160	702	95	N
D	195	161	698	95	N
E	215	163	699	95	L
F	230	168	705	96	L
G	274	174	737	100	H
H	275	181	726	99	H

<242>

실시에 11-대조예

<243>

3.5인치 1축 압출기를 이용하여, Kelvx 201로 이루어진 시트를 생성시켰다. Kelvx는 PCTG(100몰% 테레프탈산 잔기, 62몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄을 잔기 및 38몰% 에틸렌 글라이콜 잔기를 갖는, 이스트만 케미칼 캄파니 제품인 이스타) 69.85%; PC(비스페놀 A 폴리카본에이트) 30%; 및 웨스턴(Weston) 619[크롬프턴 코포레이션(Crompton Corporation)에서 시판중인 안정화제] 0.15%로 구성된 블렌드이다. 시트를 연속적으로 압출시키고 177밀의 두께로 맞춘 다음 다양한 시트를 전단시켜 사이징시켰다. 하나의 시트 상에서 유리 전이 온도를 측정하였고, 이는 100℃였다. 이어, 50% 상대 습도 및 60℃에서 2주일동안 시트를 컨디셔닝시켰다. 이어, 시트를 브라운 열 성형기를 사용하여 2.5:1의 인발비를 갖는 압형 주형으로 열 성형시켰다. 상부 히터만을 사용하여 열 성형 오븐 히터를 70/60/60% 출력으로 설정하였다. 아래 표에 기재되는 바와 같이 부품 품질에 대한 시트 온도의 효과를 결정하기 위하여 시트를 다양한 시간 동안 오븐에 넣어두었다. 열성형된 부품의 부피를 측정하고 인발비를 계산하며 열성형된 부품을 육안으로 검사함으로써 부품 품질을 결정하였다. 인발비는 이 실험 세트에서 달성된 최대 부품 부피(실시에 E)로 나눈 부품 부피로서 계산하였다. 열성형된 부품을 임의의 블리스터에 대해 육안으로 검사하였고, 블리스터링의 정도에 대해 없음(N), 낮음(L) 또는 높음(H)으로 등급을 매겼다. 아래 결과는, 열성형 전에 시트를 미리 건조시키지 않고서도, 95% 이상의 인발비를 갖고 블리스터링이 없는 이들 시트의 제조에 의해 입증되듯이, 100℃의 유리 전이 온도를 갖는 이들 열가소성 시트를 아래 기재되는 조건하에서 열 성형시킬 수 있음을 보여준다.

<244>

실시에	열 성형 조건		부품 품질		
	가열 시간(초)	시트 온도(℃)	부품 부피(mL)	인발비(%)	블리스터(N, L, H)
A	90	146	582	75	N
B	101	150	644	83	N
C	111	154	763	98	N
D	126	159	733	95	N
E	126	159	775	100	N
F	141	165	757	98	N
G	148	168	760	98	L

<245>

실시에 12-대조예

<246>

3.5인치 1축 압출기를 이용하여, Kelvx 201로 이루어진 시트를 생성시켰다. 시트를 연속적으로 압출시키고 177밀의 두께로 맞춘 다음 다양한 시트를 전단시켜 사이징시켰다. 유리 전이 온도를 하나의 시트 상에서 측정하였더니 100℃였다. 이어, 100% 상대 습도 및 25℃에서 2주일동안 시트를 컨디셔닝시켰다. 이어, 시트를 브라운 열 성형기를 사용하여 2.5:1의 인발비를 갖는 압형 주형으로 열 성형시켰다. 상부 히터만을 사용하여 열 성형 오븐 히터를 60/40/40% 출력으로 설정하였다. 아래 표에 기재되는 바와 같이 부품 품질에 대한 시트 온도의 효과를 결정하기 위하여 시트를 다양한 시간 동안 오븐에 넣어두었다. 열성형된 부품의 부피를 측정하고 인발비를 계산하며 열성형된 부품을 육안으로 검사함으로써 부품 품질을 결정하였다. 인발비는 이 실험 세트에서 달성된 최대 부품 부피(실시에 H)로 나눈 부품 부피로서 계산하였다. 열성형된 부품을 임의의 블리스터에 대해

육안으로 검사하였고, 블리스터링의 정도에 대해 없음(N), 낮음(L) 또는 높음(H)으로 등급을 매겼다. 아래 결과는, 열성형 전에 시트를 미리 건조시키지 않고서도, 95%보다 높은 인발비를 갖고 블리스터링이 없는 이들 시트의 제조에 의해 입증되듯이, 100℃의 유리 전이 온도를 갖는 이들 열가소성 시트를 아래 기재되는 조건하에서 열 성형시킬 수 있음을 보여준다.

<247>

실시예	열 성형 조건		부품 품질		
	가열 시간(초)	시트 온도(℃)	부품 부피(mL)	인발비(%)	블리스터(N, L, H)
A	110	143	185	25	N
B	145	149	529	70	N
C	170	154	721	95	N
D	175	156	725	96	N
E	185	157	728	96	N
F	206	160	743	98	L
G	253	NR	742	98	H
H	261	166	756	100	H

NR=기록되지 않음.

<248>

실시예 13-대조예

<249>

3.5인치 1축 압출기를 이용하여, PCTG 25976(100몰% 테레프탈산 잔기, 62몰% 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 잔기 및 38몰% 에틸렌 글라이콜 잔기)으로 이루어진 시트를 생성시켰다. 시트를 연속적으로 압출시키고 118밀의 두께로 맞춘 다음 다양한 시트를 전단시켜 사이징시켰다. 하나의 시트 상에서 유리 전이 온도를 측정하였으며, 이는 87℃였다. 이어, 50% 상대 습도 및 60℃에서 4주일동안 시트를 컨디셔닝시켰다. 수분 수준은 0.17중량%인 것으로 측정되었다. 이어, 시트를 브라운 열 성형기를 사용하여 2.5:1의 인발비를 갖는 압형 주형으로 열 성형시켰다. 상부 히터만을 사용하여 열 성형 오븐 히터를 70/60/60% 출력으로 설정하였다. 아래 표에 기재되는 바와 같이 부품 품질에 대한 시트 온도의 효과를 결정하기 위하여 시트를 다양한 시간 동안 오븐에 넣어두었다. 열성형된 부품의 부피를 측정하고 인발비를 계산하며 열성형된 부품을 육안으로 검사함으로써 부품 품질을 결정하였다. 인발비는 이 실험 세트에서 달성된 최대 부품 부피(실시예 A)로 나눈 부품 부피로서 계산하였다. 열성형된 부품을 임의의 블리스터에 대해 육안으로 검사하였고, 블리스터링의 정도에 대해 없음(N), 낮음(L) 또는 높음(H)으로 등급을 매겼다. 아래 결과는, 열성형 전에 시트를 미리 건조시키지 않고서도, 95%보다 높은 인발비를 갖고 블리스터링이 없는 이들 시트의 제조에 의해 입증되듯이, 87℃의 유리 전이 온도를 갖는 이들 열가소성 시트를 아래 기재되는 조건하에서 열 성형시킬 수 있음을 보여준다.

<250>

실시예	열 성형 조건		부품 품질		
	가열 시간(초)	시트 온도(℃)	부품 부피(mL)	인발비(%)	블리스터(N, L, H)
A	102	183	816	100	N
B	92	171	811	99	N
C	77	160	805	99	N
D	68	149	804	99	N
E	55	143	790	97	N
F	57	138	697	85	N

<251>

실시예 14-대조예

<252>

1.25인치 1축 압출기를 사용하여, 테이진(Teijin) L-1250 폴리카본에이트(비스페놀-A 폴리카본에이트) 20중량%, PCTG 25976 79.85중량% 및 웨스턴 619 0.15중량%로 이루어진 혼화성 블렌드를 생성시켰다. 3.5인치 1축 압출기를 이용하여, 이 블렌드로 구성된 시트를 생성시켰다. 시트를 연속적으로 압출시키고 118밀의 두께로 맞춘 다음 다양한 시트를 전단시켜 사이징시켰다. 하나의 시트 상에서 유리 전이 온도를 측정하였으며, 이는 94℃였다. 이어, 50% 상대 습도 및 60℃에서 4주일동안 시트를 컨디셔닝시켰다. 수분 수준은 0.25중량%인 것으로 측정되었다. 이어, 시트를 브라운 열 성형기를 사용하여 2.5:1의 인발비를 갖는 압형 주형으로 열 성형시켰다. 상부 히터만을 사용하여 열 성형 오븐 히터를 70/60/60% 출력으로 설정하였다. 아래 표에 기재되는 바와 같이 부품 품질에 대한 시트 온도의 효과를 결정하기 위하여 시트를 다양한 시간 동안 오븐에 넣어두었다. 열성형된 부품의 부피를 측정하고 인발비를 계산하며 열성형된 부품을 육안으로 검사함으로써 부품 품질을 결정

하였다. 인발비는 이 실험 세트에서 달성된 최대 부품 부피(실시예 A)로 나눈 부품 부피로서 계산하였다. 열 성형된 부품을 임의의 블리스터에 대해 육안으로 검사하였고, 블리스터링의 정도에 대해 없음(N), 낮음(L) 또는 높음(H)으로 등급을 매겼다. 아래 결과는, 열성형 전에 시트를 미리 건조시키지 않고서도, 95%보다 높은 인발비를 갖고 블리스터링이 없는 이들 시트의 제조에 의해 입증되듯이, 94℃의 유리 전이 온도를 갖는 이들 열가소성 시트를 아래 기재되는 조건하에서 열 성형시킬 수 있음을 보여준다.

<253>

실시예	열 성형 조건		부품 품질		
	가열 시간(초)	시트 온도(℃)	부품 부피(mL)	인발비(%)	블리스터(N, L, H)
A	92	184	844	100	H
B	86	171	838	99	N
C	73	160	834	99	N
D	58	143	787	93	N
E	55	143	665	79	N

<254>

실시예 15-대조예

<255>

1.25인치 1축 압출기를 사용하여, 테이진 L-1250 폴리카보네이트 30중량%, PCTG 25976 69.85중량% 및 웨스턴 619 0.15중량%로 이루어진 혼화성 블렌드를 생성시켰다. 3.5인치 1축 압출기를 이용하여, 이 블렌드로 구성된 시트를 생성시켰다. 시트를 연속적으로 압출시키고 118밀의 두께로 맞춘 다음 다양한 시트를 진단시켜 사이징시켰다. 하나의 시트 상에서 유리 전이 온도를 측정하였으며, 이는 99℃였다. 이어, 50% 상대 습도 및 60℃에서 4주일동안 시트를 컨디셔닝시켰다. 수분 수준은 0.25중량%인 것으로 측정되었다. 이어, 시트를 브라운 열 성형기를 사용하여 2.5:1의 인발비를 갖는 암형 주형으로 열 성형시켰다. 상부 히터만을 사용하여 열 성형 오븐 히터를 70/60/60% 출력으로 설정하였다. 아래 표에 기재되는 바와 같이 부품 품질에 대한 시트 온도의 효과를 결정하기 위하여 시트를 다양한 시간 동안 오븐에 넣어두었다. 열성형된 부품의 부피를 측정하고 인발비를 계산하며 열성형된 부품을 육안으로 검사함으로써 부품 품질을 결정하였다. 인발비는 이 실험 세트에서 달성된 최대 부품 부피(실시예 A)로 나눈 부품 부피로서 계산하였다. 열성형된 부품을 임의의 블리스터에 대해 육안으로 검사하였고, 블리스터링의 정도에 대해 없음(N), 낮음(L) 또는 높음(H)으로 등급을 매겼다. 아래 결과는, 열성형 전에 시트를 미리 건조시키지 않고서도, 95%보다 높은 인발비를 갖고 블리스터링이 없는 이들 시트의 제조에 의해 입증되듯이, 99℃의 유리 전이 온도를 갖는 이들 열가소성 시트를 아래 기재되는 조건하에서 열 성형시킬 수 있음을 보여준다.

<256>

실시예	열 성형 조건		부품 품질		
	가열 시간(초)	시트 온도(℃)	부품 부피(mL)	인발비(%)	블리스터(N, L, H)
A	128	194	854	100	H
B	98	182	831	97	L
C	79	160	821	96	N
D	71	149	819	96	N
E	55	145	785	92	N
F	46	143	0	0	NA
G	36	132	0	0	NA

NA=적용되지 않음. 0의 값은 주형 내로 들어가지 않았기 때문에(마찬가지로 너무 차가웠기 때문에) 시트가 성형되지 않았음을 나타낸다.

<257>

실시예 16-대조예

<258>

1.25인치 1축 압출기를 사용하여, 테이진 L-1250 폴리카보네이트 40중량%, PCTG 25976 59.85중량% 및 웨스턴 619 0.15중량%로 이루어진 혼화성 블렌드를 생성시켰다. 3.5인치 1축 압출기를 이용하여, 이 블렌드로 구성된 시트를 생성시켰다. 시트를 연속적으로 압출시키고 118밀의 두께로 맞춘 다음 다양한 시트를 진단시켜 사이징시켰다. 하나의 시트 상에서 유리 전이 온도를 측정하였으며, 이는 105℃였다. 이어, 50% 상대 습도 및 60℃에서 4주일동안 시트를 컨디셔닝시켰다. 수분 수준은 0.265중량%인 것으로 측정되었다. 이어, 시트를 브라운 열 성형기를 사용하여 2.5:1의 인발비를 갖는 암형 주형으로 열 성형시켰다. 상부 히터만을 사용하여 열 성형 오븐 히터를 70/60/60% 출력으로 설정하였다. 아래 표에 기재되는 바와 같이 부품 품질에 대한 시트 온도의 효과를 결정하기 위하여 시트를 다양한 시간 동안 오븐에 넣어두었다. 열성형된 부품의 부피를 측정하고 인발비

를 계산하며 열성형된 부품을 육안으로 검사함으로써 부품 품질을 결정하였다. 인발비는 이 실험 세트에서 달성된 최대 부품 부피(실시에 8A 내지 8E)로 나눈 부품 부피로서 계산하였다. 열성형된 부품을 임의의 블리스터에 대해 육안으로 검사하였고, 블리스터링의 정도에 대해 없음(N), 낮음(L) 또는 높음(H)으로 등급을 매겼다. 아래 결과는, 열성형 전에 시트를 미리 건조시키지 않고서도, 95%보다 높은 인발비를 갖고 블리스터링이 없는 이들 시트의 제조에 의해 입증되듯이, 105℃의 유리 전이 온도를 갖는 이들 열가소성 시트를 아래 기재되는 조건하에서 열 성형시킬 수 있음을 보여준다.

<259>

실시예	열 성형 조건		부품 품질		
	가열 시간(초)	시트 온도(℃)	부품 부피(mL)	인발비(%)	블리스터(N, L, H)
A	111	191	828	100	H
B	104	182	828	100	H
C	99	179	827	100	N
D	97	177	827	100	N
E	78	160	826	100	N
F	68	149	759	92	N
G	65	143	606	73	N

<260>

실시예 17-대조예

<261>

1.25인치 1축 압출기를 사용하여, 테이진 L-1250 폴리카보네이트 50중량%, PCTG 25976 49.85중량% 및 웨스턴 619 0.15중량%로 이루어진 혼화성 블렌드를 생성시켰다. 시트를 연속적으로 압출시키고 118밀의 두께로 맞춘 다음 다양한 시트를 전단시켜 사이징시켰다. 하나의 시트 상에서 유리 전이 온도를 측정하였으며, 이는 111℃였다. 이어, 50% 상대 습도 및 60℃에서 4주일동안 시트를 컨디셔닝시켰다. 수분 수준은 0.225중량%인 것으로 측정되었다. 이어, 시트를 브라운 열 성형기를 사용하여 2.5:1의 인발비를 갖는 암형 주형으로 열 성형시켰다. 상부 히터만을 사용하여 열 성형 오븐 히터를 70/60/60% 출력으로 설정하였다. 아래 표에 기재되는 바와 같이 부품 품질에 대한 시트 온도의 효과를 결정하기 위하여 시트를 다양한 시간 동안 오븐에 넣어두었다. 열성형된 부품의 부피를 측정하고 인발비를 계산하며 열성형된 부품을 육안으로 검사함으로써 부품 품질을 결정하였다. 인발비는 이 실험 세트에서 달성된 최대 부품 부피(실시에 A 내지 D)로 나눈 부품 부피로서 계산하였다. 열성형된 부품을 임의의 블리스터에 대해 육안으로 검사하였고, 블리스터링의 정도에 대해 없음(N), 낮음(L) 또는 높음(H)으로 등급을 매겼다. 아래 결과는, 열성형 전에 시트를 미리 건조시키지 않고서도, 95%보다 높은 인발비를 갖고 블리스터링이 없는 이들 시트의 제조에 의해 입증되듯이, 111℃의 유리 전이 온도를 갖는 이들 열가소성 시트를 아래 기재되는 조건하에서 열 성형시킬 수 있음을 보여준다.

<262>

실시예	열 성형 조건		부품 품질		
	가열 시간(초)	시트 온도(℃)	부품 부피(mL)	인발비(%)	블리스터(N, L, H)
A	118	192	815	100	H
B	99	182	815	100	H
C	97	177	814	100	L
D	87	171	813	100	N
E	80	160	802	98	N
F	64	154	739	91	N
G	60	149	0	0	NA

NA=적용되지 않음. 0의 값은 주형 내로 들어가지 않았기 때문에(마찬가지로 너무 차가웠기 때문에) 시트가 성형되지 않았음을 나타낸다.

<263>

실시예 18-대조예

<264>

1.25인치 1축 압출기를 사용하여, 테이진 L-1250 폴리카보네이트 60중량%, PCTG 25976 39.85중량% 및 웨스턴 619 0.15중량%로 이루어진 혼화성 블렌드를 생성시켰다. 3.5인치 1축 압출기를 이용하여, 이 블렌드로 구성된 시트를 생성시켰다. 시트를 연속적으로 압출시키고 118밀의 두께로 맞춘 다음 다양한 시트를 전단시켜 사이징시켰다. 하나의 시트 상에서 유리 전이 온도를 측정하였으며, 이는 117℃였다. 이어, 50% 상대 습도 및 60℃에서 4주일동안 시트를 컨디셔닝시켰다. 수분 수준은 0.215중량%인 것으로 측정되었다. 이어, 시트를 브라운 열 성형기를 사용하여 2.5:1의 인발비를 갖는 암형 주형으로 열 성형시켰다. 상부 히터만을 사용하여 열 성형

오븐 히터를 70/60/60% 출력으로 설정하였다. 아래 표에 기재되는 바와 같이 부품 품질에 대한 시트 온도의 효과를 결정하기 위하여 시트를 다양한 시간 동안 오븐에 넣어두었다. 열성형된 부품의 부피를 측정하고 인발비를 계산하며 열성형된 부품을 육안으로 검사함으로써 부품 품질을 결정하였다. 인발비는 이 실험 세트에서 달성된 최대 부품 부피(실시예 A)로 나눈 부품 부피로서 계산하였다. 열성형된 부품을 임의의 블리스터에 대해 육안으로 검사하였고, 블리스터링의 정도에 대해 없음(N), 낮음(L) 또는 높음(H)으로 등급을 매겼다. 아래 결과는, 열성형 전에 시트를 미리 건조시키지 않고는, 95%보다 높은 인발비를 갖고 블리스터링이 없는 시트를 제조할 수 없었다는 사실에 의해 입증되듯이, 117℃의 유리 전이 온도를 갖는 이들 열가소성 시트를 아래 기재되는 조건하에서 열 성형시킬 수 없음을 보여준다.

<265>

실시예	열 성형 조건		부품 품질		
	가열 시간(초)	시트 온도(℃)	부품 부피(mL)	인발비(%)	블리스터(N, L, H)
A	114	196	813	100	H
B	100	182	804	99	H
C	99	177	801	98	L
D	92	171	784	96	L
E	82	168	727	89	L
F	87	166	597	73	N

<266>

실시예 19-대조예

<267>

1.25인치 1축 압출기를 사용하여, 테이진 L-1250 폴리카보네이트 65중량%, PCTG 25976 34.85중량% 및 웨스턴 619 0.15중량%로 이루어진 혼합성 블렌드를 생성시켰다. 3.5인치 1축 압출기를 이용하여, 이 블렌드로 구성된 시트를 생성시켰다. 시트를 연속적으로 압출시키고 118밀의 두께로 맞춘 다음 다양한 시트를 전단시켜 사이징시켰다. 하나의 시트 상에서 유리 전이 온도를 측정하였으며, 이는 120℃였다. 이어, 50% 상대 습도 및 60℃에서 4주일동안 시트를 컨디셔닝시켰다. 수분 수준은 0.23중량%인 것으로 측정되었다. 이어, 시트를 브라운 열 성형기를 사용하여 2.5:1의 인발비를 갖는 암형 주형으로 열 성형시켰다. 상부 히터만을 사용하여 열 성형 오븐 히터를 70/60/60% 출력으로 설정하였다. 아래 표에 기재되는 바와 같이 부품 품질에 대한 시트 온도의 효과를 결정하기 위하여 시트를 다양한 시간 동안 오븐에 넣어두었다. 열성형된 부품의 부피를 측정하고 인발비를 계산하며 열성형된 부품을 육안으로 검사함으로써 부품 품질을 결정하였다. 인발비는 이 실험 세트에서 달성된 최대 부품 부피(실시예 A)로 나눈 부품 부피로서 계산하였다. 열성형된 부품을 임의의 블리스터에 대해 육안으로 검사하였고, 블리스터링의 정도에 대해 없음(N), 낮음(L) 또는 높음(H)으로 등급을 매겼다. 아래 결과는, 열성형 전에 시트를 미리 건조시키지 않고는, 95%보다 높은 인발비를 갖고 블리스터링이 없는 시트를 제조할 수 없었다는 사실에 의해 입증되듯이, 120℃의 유리 전이 온도를 갖는 이들 열가소성 시트를 아래 기재되는 조건하에서 열 성형시킬 수 없음을 보여준다.

<268>

실시예	열 성형 조건		부품 품질		
	가열 시간(초)	시트 온도(℃)	부품 부피(mL)	인발비(%)	블리스터(N, L, H)
A	120	197	825	100	H
B	101	177	820	99	H
C	95	174	781	95	L
D	85	171	727	88	L
E	83	166	558	68	L

<269>

실시예 20-대조예

<270>

1.25인치 1축 압출기를 사용하여, 테이진 L-1250 폴리카보네이트 70중량%, PCTG 25976 29.85중량% 및 웨스턴 619 0.15중량%로 이루어진 혼합성 블렌드를 생성시켰다. 3.5인치 1축 압출기를 이용하여, 이 블렌드로 구성된 시트를 생성시켰다. 시트를 연속적으로 압출시키고 118밀의 두께로 맞춘 다음 다양한 시트를 전단시켜 사이징시켰다. 하나의 시트 상에서 유리 전이 온도를 측정하였으며, 이는 123℃였다. 이어, 50% 상대 습도 및 60℃에서 4주일동안 시트를 컨디셔닝시켰다. 수분 수준은 0.205중량%인 것으로 측정되었다. 이어, 시트를 브라운 열 성형기를 사용하여 2.5:1의 인발비를 갖는 암형 주형으로 열 성형시켰다. 상부 히터만을 사용하여 열 성형 오븐 히터를 70/60/60% 출력으로 설정하였다. 아래 표에 기재되는 바와 같이 부품 품질에 대한 시트 온도의 효과를 결정하기 위하여 시트를 다양한 시간 동안 오븐에 넣어두었다. 열성형된 부품의 부피를 측정하고 인발비

를 계산하며 열성형된 부품을 육안으로 검사함으로써 부품 품질을 결정하였다. 인발비는 이 실험 세트에서 달성된 최대 부품 부피(실시예 A 및 B)로 나눈 부품 부피로서 계산하였다. 열성형된 부품을 임의의 블리스터에 대해 육안으로 검사하였고, 블리스터링의 정도에 대해 없음(N), 낮음(L) 또는 높음(H)으로 등급을 매겼다. 아래 결과는, 열성형 전에 시트를 미리 건조시키지 않고는, 95%보다 높은 인발비를 갖고 블리스터링이 없는 시트를 제조할 수 없었다는 사실에 의해 입증되듯이, 123℃의 유리 전이 온도를 갖는 이들 열가소성 시트를 아래 기재되는 조건하에서 열 성형시킬 수 없음을 보여준다.

<271>

실시예	열 성형 조건		부품 품질		
	가열 시간(초)	시트 온도(℃)	부품 부피(mL)	인발비(%)	블리스터(N, L, H)
A	126	198	826	100	H
B	111	188	822	100	H
C	97	177	787	95	L
D	74	166	161	19	L
E	58	154	0	0	NA
F	48	149	0	0	NA

NA=적용되지 않음. 0의 값은 주형 내로 들어가지 않았기 때문에(마찬가지로 너무 차가웠기 때문에) 시트가 성형되지 않았음을 나타낸다.

<272>

실시예 21-대조예

<273>

3.5인치 1축 압출기를 이용하여, 테이진 L-1250 폴리카본에이트로 이루어진 시트를 생성시켰다. 시트를 연속적으로 압출시키고 118밀의 두께로 맞춘 다음 다양한 시트를 전단시켜 사이징시켰다. 하나의 시트 상에서 유리 전이 온도를 측정하였으며, 이는 149℃였다. 이어, 50% 상대 습도 및 60℃에서 4주일동안 시트를 컨디셔닝시켰다. 수분 수준은 0.16중량%인 것으로 측정되었다. 이어, 시트를 브라운 열 성형기를 사용하여 2.5:1의 인발비를 갖는 압형 주형으로 열 성형시켰다. 상부 히터만을 사용하여 열 성형 오픈 히터를 70/60/60% 출력으로 설정하였다. 아래 표에 기재되는 바와 같이 부품 품질에 대한 시트 온도의 효과를 결정하기 위하여 시트를 다양한 시간 동안 오픈에 넣어두었다. 열성형된 부품의 부피를 측정하고 인발비를 계산하며 열성형된 부품을 육안으로 검사함으로써 부품 품질을 결정하였다. 인발비는 이 실험 세트에서 달성된 최대 부품 부피(실시예 A)로 나눈 부품 부피로서 계산하였다. 열성형된 부품을 임의의 블리스터에 대해 육안으로 검사하였고, 블리스터링의 정도에 대해 없음(N), 낮음(L) 또는 높음(H)으로 등급을 매겼다. 아래 결과는, 열성형 전에 시트를 미리 건조시키지 않고는, 95%보다 높은 인발비를 갖고 블리스터링이 없는 시트를 제조할 수 없었다는 사실에 의해 입증되듯이, 149℃의 유리 전이 온도를 갖는 이들 열가소성 시트를 아래 기재되는 조건하에서 열 성형시킬 수 없음을 보여준다.

<274>

실시예	열 성형 조건		부품 품질		
	가열 시간(초)	시트 온도(℃)	부품 부피(mL)	인발비(%)	블리스터(N, L, H)
A	152	216	820	100	H
B	123	193	805	98	H
C	113	191	179	22	H
D	106	188	0	0	H
E	95	182	0	0	NA
F	90	171	0	0	NA

NA=적용되지 않음. 0의 값은 주형 내로 들어가지 않았기 때문에(마찬가지로 너무 차가웠기 때문에) 시트가 성형되지 않았음을 나타낸다.

<275>

상기 관련 작업 실시예에서의 데이터를 비교함으로써, 본 발명의 폴리에스터가 유리 전이 온도, 밀도, 더딘 결정화 속도, 용융 점도 및 인성과 관련하여 시판되고 있는 폴리에스터보다 명확한 이점을 제공함을 분명하게 알 수 있다.

<276>

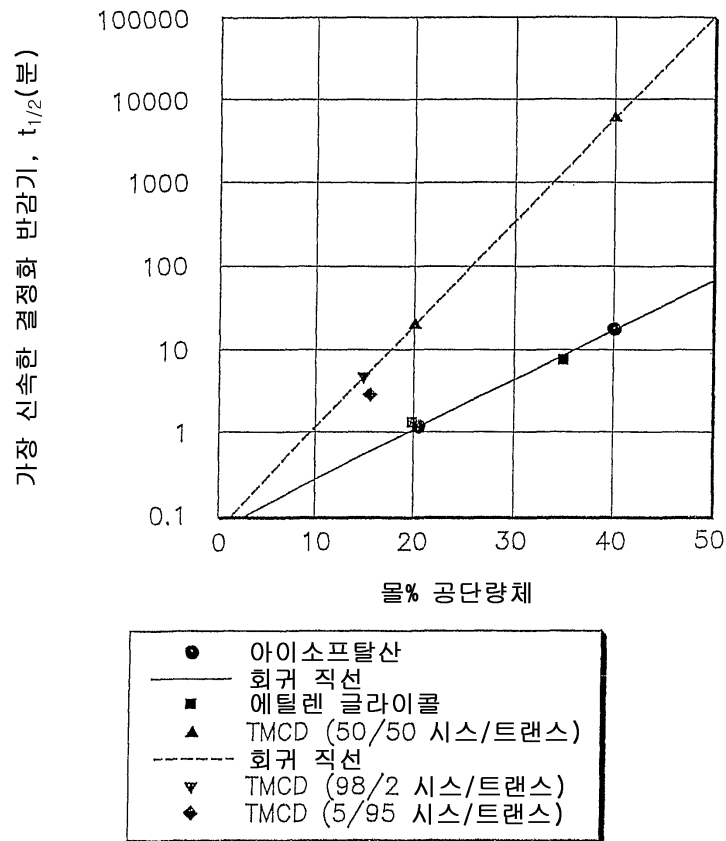
본원에 개시된 실시양태를 참조하여 본 발명을 상세하게 기재하였으나, 본 발명의 원리 및 영역 내에서 변화 및 변형시킬 수 있는 것으로 이해된다.

도면의 간단한 설명

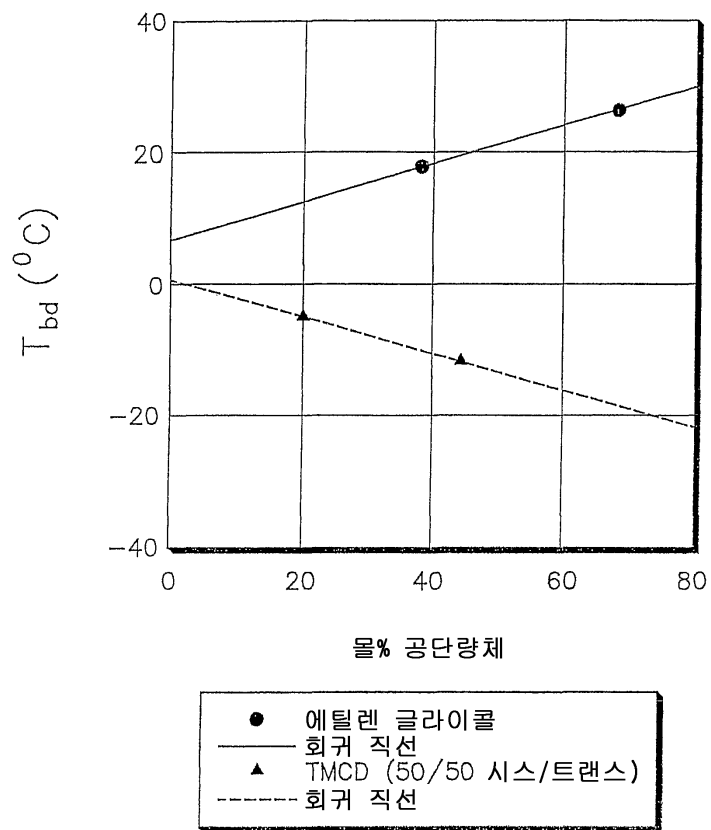
- <33> 도 1은 개질된 PCT 코폴리에스터의 가장 신속한 결정화 반감기에 대한 공단량체의 효과를 도시하는 그래프이다.
- <34> 도 2는 노치드 아이조드(notched Izod) 충격 강도 시험(ASTM D256, 1/8인치 두께, 10밀 노치)에서 취성-연성 전이 온도(T_{bd})에 대한 공단량체의 효과를 도시하는 그래프이다.
- <35> 도 3은 코폴리에스터의 유리 전이 온도(T_g)에 대한 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올 조성의 효과를 도시하는 그래프이다.

도면

도면1



도면2



도면3

