



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2023-0122075  
(43) 공개일자 2023년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 5/18 (2006.01) B29C 55/12 (2006.01)  
C08G 63/183 (2006.01) C08J 7/04 (2020.01)  
C08L 67/02 (2006.01) C09J 7/25 (2018.01)  
G02B 5/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08J 5/18 (2021.05)  
B29C 55/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7023855

(22) 출원일자(국제) 2023년12월17일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2023년07월13일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/046719

(87) 국제공개번호 WO 2022/131360  
국제공개일자 2022년06월23일

(30) 우선권주장  
JP-P-2020-210518 2020년12월18일 일본(JP)

(71) 출원인  
도요보 가부시키가이샤  
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13  
반 1고

(72) 발명자  
마츠무라, 메이  
일본 9148550 후쿠이켄 츠루가시 도요초 10방 24  
고 도요보가부시키가이샤 내

시미즈, 아키라  
일본 9148550 후쿠이켄 츠루가시 도요초 10방 24  
고 도요보가부시키가이샤 내

(74) 대리인  
한상욱, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **2축 연신 폴리에스테르 필름**

**(57) 요약**

뽀뽀한 감이 우수하고, 투명성도 우수하여, 성형체, 라벨, 광학 필름 등을 생산하는 데 적합한 폴리에스테르 필름을 제공하는 것을 과제로 한다. 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 주된 구성 성분으로 하는 폴리에스테르 수지 (I)을 포함하고, 상기 폴리에스테르 수지 (I)은, DSC에 의해 얻어지는 재결정화 온도가 160℃ 이상 193℃ 이하이고, 상기 폴리에스테르 수지 (I)을 필름 전체 100질량%에 대하여 60질량% 이상 포함하고, 길이 방향, 폭 방향 모두 인장 탄성률이 3200MPa 이상이고, 인장 탄성률의 길이 방향과 폭 방향의 합계가 7000MPa 이상인 2축 연신 폴리에스테르 필름.

(52) CPC특허분류

*C08G 63/183* (2013.01)

*C08J 7/04* (2022.01)

*C08L 67/02* (2013.01)

*C09J 7/255* (2018.01)

*G02B 5/0268* (2013.01)

*C08J 2367/02* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

테레프탈산과 에틸렌글리콜을 주된 구성 성분으로 하는 폴리에스테르 수지 (I)을 포함하고, 상기 폴리에스테르 수지 (I)은, DSC에 의해 얻어지는 재결정화 온도가 160℃ 이상 193℃ 이하이고, 상기 폴리에스테르 수지 (I)을 필름 전체 100질량%에 대하여 60질량% 이상 포함하고, 길이 방향, 폭 방향 모두 인장 탄성률이 3200MPa 이상이고, 인장 탄성률의 길이 방향과 폭 방향의 합계가 7000MPa 이상인, 2축 연신 폴리에스테르 필름.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 에틸렌글리콜 또는 테레프탈산 혹은 그 에스테르 형성성 유도체가 바이오매스 자원 유래인 것을 특징으로 하는 2축 연신 폴리에스테르 필름.

**청구항 3**

제1항 내지 제2항 중 어느 한 항에 기재된 2축 연신 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 접착 용이층을 갖는, 2축 연신 폴리에스테르 필름.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 2축 연신 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 점착층을 갖는, 라벨 필름.

**청구항 5**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 2축 연신 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 UV 경화 수지의 코트층을 갖는, 2축 연신 폴리에스테르 필름.

**청구항 6**

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 기재된 2축 연신 폴리에스테르 필름을 갖는, 디스플레이용 확산 필름.

**청구항 7**

제1항 내지 제3항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 기재된 2축 연신 폴리에스테르 필름을 갖는, 디스플레이용 렌즈 필름.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 2축 연신 폴리에스테르 필름에 관한 것이다. 또한 본 발명은, 2축 연신 폴리에스테르 필름을 갖는 라벨 필름, 디스플레이용 확산 필름 및 디스플레이용 렌즈 필름에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름으로 대표되는 2축 연신 폴리에스테르 필름은, 그 우수한 투명성, 치수 안정성, 기계적 성질, 전기적 성질, 내약품성 등으로부터 자기 테이프, 절연 테이프, 사진 필름, 트레이싱 필름, 포장 재료, 인쇄 라벨, 전기 절연 재료, 정보 기록 재료, 각종 공정지, 광학 재료 등의 폭넓은 분야에서 이용되고 있다(예를 들어, 특허문헌 1 및 2). 그것들의 용도에 있어서 강도나 탄성 등, 기계적 특성은 매우 중요시되는 성질이다. 예를 들어, 강도가 부족하면 후속의 가공 공정에 있어서 파단되는 등의 트러블이 생긴다. 탄성률이 부족하면 뻣뻣한 감이 저하되어 필름이 휘어 반송성이 악화되고, 인쇄성이 저하되는 등의 트러블이 생각된

다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2020-63399 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2018-28075 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0004] 기계적 특성에서 중요한 탄성률을 향상시키는 방책으로서, 본 발명자들은, 연신 배율을 조정하고, 결정화도를 증가시키는 등의 방법에 착안했다. 그러나, 연신 배율을 단순히 크게 하는 경우, 탄성률은 향상되기는 하지만, 파단에 의한 제막성의 저하의 우려가 높아진다. 또한, 2축의 한쪽만 배율을 크게 하는 방법도 있지만, 다른 쪽의 탄성률은 저하되어, 매우 이방성을 가진 필름이 된다.
- [0005] 한편, 결정화도를 증가시키기 위해서는 충분히 열처리를 행할 필요가 있다. 그러나, 처리 시간을 길게 하면 생산에 걸리는 시간이 길어지는 단점이 발생하고, 고온에서의 처리를 행하면, 올리고머가 발생하고, 백화되고, 취화된다는 문제가 있었다.
- [0006] 본 발명은, 이러한 종래 기술의 과제를 배경으로 이루어진 것이다. 즉, 본 발명의 목적은 종래와 비교하여, 보다 팽팽한 감이 우수하고, 투명성이 우수하여, 성형체나 라벨, 광학 필름 등을 생산하는 데 적합한 폴리에스테르 필름을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0007] 본 발명자는, 이러한 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 본 발명의 완성에 이르렀다. 즉 본 발명은, 이하의 발명을 제공한다.
- [0008] 1. 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 주된 구성 성분으로 하는 폴리에스테르 수지 (I)을 포함하고, 폴리에스테르 수지는 DSC에 의해 얻어지는 재결정화 온도가 160℃ 이상 193℃ 이하이고,
- [0009] 폴리에스테르 수지 (I)을 필름 전체 100질량%에 대하여 60질량% 이상 포함하고,
- [0010] 길이 방향, 폭 방향 모두에 인장 탄성률이 3200MPa 이상이고, 인장 탄성률의 길이 방향과 폭 방향의 합계가 7000 MPa 이상인 2축 연신 폴리에스테르 필름.
- [0011] 2. 일 양태에 있어서, 본 발명의 2축 연신 폴리에스테르 필름은, 에틸렌글리콜 또는 테레프탈산 혹은 그 에스테르 형성성 유도체가 바이오매스 자원 유래이다.
- [0012] 3. 일 양태에 있어서, 본 발명은, 상기한 2축 연신 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 접착 용이층을 갖는 2축 연신 폴리에스테르 필름을 제공한다.
- [0013] 4. 다른 양태에 있어서, 본 발명은, 상기 2축 연신 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 점착층을 갖는 라벨 필름을 제공한다.
- [0014] 5. 일 양태에 있어서, 본 발명은, 상기한 2축 연신 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 UV 경화 수지의 코트층을 갖는 2축 연신 폴리에스테르 필름을 제공한다.
- [0015] 6. 다른 양태에 있어서, 본 발명은, 상기한 2축 연신 폴리에스테르 필름을 갖는 디스플레이용 확산 필름을 제공한다.
- [0016] 7. 다른 양태에 있어서, 본 발명은, 상기한 2축 연신 폴리에스테르 필름을 갖는 디스플레이용 렌즈 필름을 제공한다.
- [0017] 본 발명의 2축 연신 폴리에스테르 필름은, 냉결정화 온도가 특정의 범위인 폴리에스테르 수지를 포함하므로, 투

명성을 유지하면서 필름의 기계적 특성을 향상시킬 수 있다.

**발명의 효과**

[0018] 본 발명에 따르면, 종래보다도 뽀뽀한 감이 우수하고, 투명성도 우수한, 성형체, 라벨, 광학 필름 등을 생산하는 데 적합한 폴리에스테르 필름을 얻을 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다. 본 발명에 따르면, 뽀뽀한 감(탄성)이 우수하고, 성형체나 라벨, 광학 필름 등을 생산하는 데 적합한 폴리에스테르 필름이 제공된다. 또한, 본 발명은, 식물 유래의 에틸렌글리콜 성분으로부터 중합된 폴리에스테르 수지 (I)을 원료에 포함하는 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

[0020] 본 발명은, 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 주된 구성 성분으로 하는 폴리에스테르 수지 (I)을 포함하고, 폴리에스테르 수지는 DSC에 의해 얻어지는 재결정화 온도가 160℃ 이상 193℃ 이하이고, 폴리에스테르 수지를 필름 전체 100질량%에 대하여 60질량% 이상 포함하고,

[0021] 길이 방향, 폭 방향 모두 인장 탄성률이 3200MPa 이상이고, 인장 탄성률의 길이 방향과 폭 방향의 합계가 7000MPa 이상인 2축 연신 폴리에스테르 필름을 제공한다.

[0022] 이러한 특징을 갖는 본 발명은, 기계적 특성에서 중요한 탄성률을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명은, 종래는 곤란하게 여겨졌던, 탄성률의 향상과, 파단에 의한 제막성의 저하를 회피한다는 효과를, 밸런스 좋게 가질 수 있다. 또한, 본 발명은, 이방성이 매우 커지는 것을 억제할 수 있다. 또한, 열처리 후에 있어서의 올리고머의 발생과, 백화와, 취화를 모두 억제할 수 있다.

[0023] (폴리에스테르 필름)

[0024] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 필름은, 적어도 폴리에스테르 수지 (I)을 포함하는 단층 구성의 필름이어도 되고, 2종류 이상의 폴리에스테르 수지를 사용하는 경우, 다층 구성의 필름이어도 된다. 이 양태에 있어서, 본 발명은 적어도 폴리에스테르 수지 (I)을 포함한다.

[0025] 본 발명의 폴리에스테르 필름은, 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 주된 구성 성분으로 하는 폴리에스테르 수지 (I)을 포함하고, 상기 폴리에스테르 수지 (I)은, DSC에 의해 얻어지는 재결정화 온도가 160℃ 이상 193℃ 이하이다.

[0026] 일 양태에 있어서, 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 필름은, 상기 폴리에스테르 수지 (I)에 더하여, 방향족 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체를 주성분으로 하는 디카르복실산 성분과, 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올 성분을, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응을 거쳐서, 적어도 안티몬 화합물과 인 화합물의 존재 하에 중축합시킴으로써 제조 가능한, 폴리에스테르 수지 (II)를 적어도 1종류 포함할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 수지 (II)는, DSC에 의해 얻어지는 재결정화 온도가, 본 발명에 관한 폴리에스테르 수지 (I)과는 다른 온도를 나타내고, 예를 들어 160℃ 미만 또는 193℃를 초과하는 폴리에스테르 수지를 의미한다.

[0028] 본 발명의 폴리에스테르 수지 (I)에 있어서의 방향족 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체로서는, 테레프탈산을 들 수 있다.

[0029] 또한, 폴리에스테르 수지 (II)에 있어서, 방향족 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 테레프탈산, 프탈산, 이소프탈산, 디브로모이소프탈산, 술폰이소프탈산나트륨, 페닐렌디옥시디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 4,4'-디페닐에테르디카르복실산, 4,4'-디페닐케톤디카르복실산, 4,4'-디페녹시에탄디카르복실산, 4,4'-디페닐술폰디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 그리고 테레프탈산디메틸에스테르, 2,6-나프탈렌디카르복실산디메틸에스테르 등의, 이들 방향족 디카르복실산의 탄소수 1 내지 4 정도의 알킬에스테르 및 할로겐화물 등을 들 수 있고, 그 중에서, 테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 혹은 그것들의 알킬에스테르가 바람직하고, 테레프탈산이 특히 바람직하다.

[0030] 또한, 에틸렌글리콜 이외의 디올 성분으로서, 예를 들어 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 펜타메틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 옥타메틸렌글리콜, 데카메틸렌글리콜, 네오헵틸렌글리콜, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 등의 지방족 디올, 1,2-시클로헥산디올,

1,4-시클로헥산디올, 1,1-시클로헥산디메틸올, 1,4-시클로헥산디메틸올, 2,5-노르보르난디메틸올 등의 지환식 디올 및 크실렌글리콜, 4,4'-디히드록시비페닐, 2,2-비스(4'-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4'-β-히드록시 에톡시페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 비스(4-β-히드록시 에톡시페닐)술폰산 등의 방향족 디올, 그리고 2,2-비스(4'-히드록시페닐)프로판의 에틸렌옥사이드 부가물 또는 프로필렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.

[0031] 본 발명의 폴리에스테르 수지 (I)은, 상기 방향족 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성성 유도체를, 디카르복실산 성분의 50몰% 이상, 바람직하게는 90몰% 이상, 더욱 바람직하게는 95몰% 이상, 특히 바람직하게는 99몰% 이상을 차지하는 디카르복실산 성분과, 에틸렌글리콜을 디올 성분의 50몰% 이상, 바람직하게는 90몰% 이상, 더욱 바람직하게는 95몰% 이상, 특히 바람직하게는 97몰% 이상을 차지하는 디올 성분을, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응을 거쳐서 중축합시킴으로써 제조할 수 있다.

[0032] 또한, 반응계 내에서 부생한 디에틸렌글리콜이 공중합되어 있어도 되고, 공중합 성분으로서 제외로부터 첨가되는 분도 포함한 디에틸렌글리콜의 함유량은 5몰% 이하인 것이 바람직하다. 디에틸렌글리콜의 함유량이 많으면, 폴리에스테르 수지 (I)로서 안티몬의 용출량의 억제 정도가 저하되는 경향이 되는 것 외에, 수지로서의 용융 열 안정성, 내열성 및 기계적 강도 등이 저하되는 경향이 있다.

[0033] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (I)은, DSC에 의해 얻어지는 용융 상태에서부터 냉각될 때 관찰되는 재결정화 온도가 특정의 범위 내에 있는 것이다. -10℃/분으로 용융 상태에서부터 냉각했을 때 관찰되는 재결정화 온도는, 160℃ 이상이고, 바람직하게는 170℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 172℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 174℃ 이상이다. 상기한 온도 조건을 충족시킴으로써, 결정화의 개시가 늦어지는 것을 억제할 수 있어, 충분한 결정화도를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명은, 열처리 후에 있어서의 올리고머의 발생과, 백화와, 취화를 모두 억제할 수 있다.

[0034] 재결정화 온도는, 193℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 190℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 188℃ 이하이다. 상기한 온도 조건을 충족시킴으로써, 결정화 온도와 용융 온도의 차가 너무 작아지는 것을 억제할 수 있어, 우수한 연신성을 나타내는 것이 가능해진다. 또한, 재결정화 온도가 상기한 범위인 것에 의해 제막성도 양호하고, 단시간의 가열로 충분한 결정화도가 얻어지기 때문에, 충분한 탄성률을 갖는 필름이 된다. 또한, 본 발명은, 열처리 후에 있어서의 올리고머의 발생과, 백화와, 취화를 모두 억제할 수 있다.

[0035] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (I)이 소정의 재결정화 온도를 갖는 것에 더하여, 폴리에스테르 수지 (I)을 필름 전체 100질량%에 대하여 60질량% 이상으로 포함한다. 일 양태에 있어서, 폴리에스테르 수지 (I)을 필름 전체 100질량%에 대하여 70질량% 이상으로 포함해도 되고, 예를 들어 75질량% 이상이어도 된다. 폴리에스테르 수지 (I)의 함유량이 상기 범위 내인 것에 의해, 탄성률의 향상과, 파단에 의한 제막성의 저하를 회피할 수 있다. 또한, 열처리 후에 있어서의 올리고머의 발생과, 백화와, 취화를 모두 억제할 수 있다.

[0036] 또한, 폴리에스테르 수지 (I)을 필름 전체 100질량%에 대하여 100질량% 이하로 포함해도 되고, 예를 들어 98질량% 이하, 일 양태에 있어서, 95질량% 이하로 포함해도 된다. 폴리에스테르 수지 (I)의 함유량이 상기 범위 내인 것에 의해, 탄성률의 향상과, 파단에 의한 제막성의 저하를 회피할 수 있다. 또한, 열처리 후에 있어서의 올리고머의 발생과, 백화와, 취화를 모두 억제할 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (I)은 석유 유래여도 되고, 바이오매스 유래여도 된다. 석유 유래의 폴리에스테르 수지와 바이오매스 유래의 원료를 사용한 폴리에스테르 수지를 혼합하여 사용하는 경우는, 환경 부하 저감의 관점에서, 바이오매스도는, 바람직하게는 10% 이상이고, 보다 바람직하게는 13% 이상이다. 바이오매스도가 상기 범위 내인 것에 의해, 환경 부하 저감에 대하여 효과를 발휘할 수 있다.

[0038] 또한, 바이오매스도는, 바람직하게는 100%이고, 예를 들어 90% 이하여도 된다. 일 양태에 있어서, 바이오매스도는, 13% 이상 30% 이하이고, 예를 들어 13% 이상 20% 이하이다.

[0039] 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트는 에틸렌글리콜만을 식물 유래로 함으로써 바이오매스도가 이론상 20%가 되지만, 그 이상으로 하기 위해서는 테레프탈산도 식물 유래로 할 필요가 있어, 고비용이 된다. 바이오매스도는 ASTM D6866에 따라 측정된, 전탄소수에 차지하는 식물 유래 탄소의 비율을 바이오매스도라 했다. 본 발명에 있어서, 예를 들어 에틸렌글리콜 또는 테레프탈산 혹은 그 에스테르 형성성 유도체는, 바이오매스 자원 유래이다.

[0040] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (I)은, 페트병을 리사이클한 리사이클 폴리에스테르 수지여도 된다. 산 성분으로서 이소프탈산 성분을 함유하는 페트병을 포함하는 리사이클 폴리에스테르 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 페트병에 사용되고 있는 폴리에스테르에는 보틀 외관을 양호하게 하기 위해, 결정성의 제어가 행해지

고 있고, 그 결과, 10몰% 이하의 이소프탈산 성분을 포함하는 폴리에스테르가 사용되고 있는 경우가 있다. 리사이클 수지를 활용하기 위해서는, 이소프탈산 성분을 포함하는 재료를 사용하게 되는 경우가 있다.

- [0041] 필름 중에 포함되는 폴리에스테르 수지를 구성하는 전디카르복실산 성분에 차지하는 테레프탈산 성분의 양은 바람직하게는 95몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 96몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 96.5몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 97몰% 이상이다. 95몰% 미만이면 결정성이 저하되는 경향이 있고, 열수축률이 높아지는 경우가 있기 때문에, 그다지 바람직하지 않다. 한편, 본 발명은, 이러한 문제를 해결할 수 있다.
- [0042] 또한, 필름 중에 포함되는 폴리에스테르 수지의 테레프탈산 성분의 양은, 바람직하게는 99.5몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 99몰% 이하이다. 페트병을 포함하는 리사이클 폴리에스테르 수지는, 이소프탈산으로 대표되는 테레프탈산 이외의 디카르복실산 성분을 갖는 것이 많기 때문에, 필름 중의 폴리에스테르 수지를 구성하는 테레프탈산 성분이 99.5몰%를 초과하는 것은, 리사이클 수지의 비율이 높은 폴리에스테르 필름의 제조가 결과적으로 곤란해져, 그다지 바람직하지 않다. 한편, 본 발명은, 이러한 문제를 해결할 수 있다.
- [0043] 필름 중에 포함되는 폴리에스테르 수지를 구성하는 전디카르복실산 성분에 차지하는 이소프탈산 성분의 양은, 0.5몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.7몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.9몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 1몰% 이상이다.
- [0044] 페트병을 포함하는 리사이클 폴리에스테르 수지는, 이소프탈산 성분을 많이 포함하는 것이 있기 때문에, 필름 중의 폴리에스테르 수지를 구성하는 이소프탈산 성분이 0.5몰% 미만인 것은, 리사이클 수지의 비율이 높은 폴리에스테르 필름의 제조가 결과적으로 곤란해져, 그다지 바람직하지 않다. 한편, 본 발명은, 이러한 문제를 해결할 수 있다.
- [0045] 필름 중에 포함되는 폴리에스테르 수지를 구성하는 전디카르복실산 성분에 차지하는 이소프탈산 성분의 양은, 바람직하게는 5몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 4몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 3.5몰% 이하이고, 특히 바람직하게는 3몰% 이하이다. 5몰%를 초과하면 결정성이 저하되기 때문에, 그다지 바람직하지 않다. 한편, 본 발명은, 이러한 문제를 해결할 수 있다.
- [0046] 또한, 이소프탈산 성분의 함유율을 상기 범위로 함으로써 라미네이트 강도, 수축률, 두께 불균일이 우수한 필름의 작성이 용이해져 바람직하다.
- [0047] 페트병을 포함하는 리사이클 수지의 극한 점도는, 바람직하게는 0.9dl/g 이하이고, 보다 바람직하게는 0.8dl/g 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.77dl/g 이하이고, 특히 바람직하게는 0.75dl/g 이하이다. 0.9dl/g을 초과하면 압출기로부터의 수지가 토출되기 어려워져 생산성이 저하되는 경우가 있어, 그다지 바람직하지 않다. 한편, 본 발명은, 이러한 문제를 해결할 수 있다.
- [0048] 필름의 미끄럼성을 얻은 상태에서, 원료에 활제를 첨가하는 것이 바람직하다. 활제를 활제종으로서 실리카, 탄산칼슘, 알루미늄 등의 무기계 활제 외에, 유기계 활제가 바람직하고, 실리카, 탄산칼슘이 보다 바람직하다. 이들 무기 입자는, 단체로 사용해도 되고, 혹은 2종류 이상 병용해도 된다. 이들 입자는, 미리 폴리에스테르 수지 중에 첨가함으로써, 필름 내에 함유시킬 수 있다. 입자를 첨가한 폴리에스테르 수지는 필름 전체에 사용해도 상관없지만, 표층에만 사용함으로써 더 높은 투명성을 유지할 수 있다. 활제 첨가층은 편면에만 마련해도 되고, 양면에 마련해도 상관없다. 미끄럼성과 투명성을 양립시키기 위해, 표층은 필름 전체의 두께에 대하여 1 내지 30%의 범위가 바람직하다. 이것들에 의해 투명성과 미끄럼성을 발현할 수 있다.
- [0049] 필름 중의 활제의 함유 농도의 하한은 바람직하게는 10ppm이고, 보다 바람직하게는 30ppm이고, 더욱 바람직하게는 50ppm이다. 상기 미만이면 미끄럼성의 면에서 실용성이 낮아지는 경우가 있다. 활제 농도의 상한은 바람직하게는 10000ppm이고, 보다 바람직하게는 9000ppm이고, 더욱 바람직하게는 8000ppm이다. 상기를 초과하면 투명성이 저하되는 경우가 있다. 한편, 본 발명은, 이러한 문제를 해결할 수 있다.
- [0050] 필름 중의 활제의 입자경에 대해서는 1차 입자경의 하한이 0.005 $\mu$ m, 바람직하게는 0.010 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 0.015 $\mu$ m이다. 0.005 $\mu$ m 미만이면 용융 시의 점도 상승이 보이기 때문에 바람직하지 않다. 활제의 입자경에 대해서는 1차 입자경의 상한이 50 $\mu$ m, 바람직하게는 40 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 30 $\mu$ m이다. 50 $\mu$ m를 초과하면 투명성의 저하나 탈락이 보여 바람직하지 않다. 한편, 본 발명은, 이러한 문제를 해결할 수 있다.
- [0051] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 필름의 온도 285 $^{\circ}$ C에 있어서의 용융 비저항이  $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  이하인 것이 바람직하다. 그 때문에 사용되는 폴리에스테르계 수지 조성물은, 후기 측정법에 의한 285 $^{\circ}$ C에서의 용융비 저항값

이  $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  이하, 바람직하게는  $0.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ , 더욱 바람직하게는  $0.25 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 가 되도록 조정하는 것이 바람직하다.  $285^\circ\text{C}$ 에서의 용융비 저항값이  $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 를 초과하는 폴리에스테르계 수지만을 사용하여 전술한 이상 방전을 피하는 생산 조건에서, 냉각 드럼으로 밀착시키고자 한 경우, 용융 수지 시트와 냉각 드럼 사이에서 국소적으로 공기가 물려 들어간 상태에서 냉각되기 때문에, 시트 표면에 피너 버블(pinner bubble)을 발생시켜, 바람직하지 않다. 또한, 피너 버블의 발생을 억제하기 위해서는, 토출된 용융 수지가 냉각 드럼에서 충분히 밀착될 수 있을 정도까지 생산 속도를 저하시킬 필요가 발생하므로, 생산 비용이 증대되어 버린다. 하한값은 특별히 미리 정해지지는 않지만 색조 등을 고려하면,  $0.01 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  이상이 바람직하다.

[0052] 본 발명에 있어서 사용되는 폴리에스테르계 수지에 있어서, 용융비 저항값을 상술한 범위로 제어하기 위해서는, 해당 수지 중에 알칼리 토류 금속 화합물과 인 화합물을 함유시키면 된다. 함유시키는 방법으로는 페트병으로부터 재생된 폴리에스테르에 대하여, 알칼리 토류 금속 화합물과 인 화합물을 함유시킨 폴리에스테르계 수지를 혼합하는 것 등이어도 상관없다. 알칼리 토류 금속 화합물 중의 알칼리 토류 금속 원자(M2)는, 수지의 용융비 저항값을 저하시키는 작용을 갖는다. 알칼리 토류 금속 화합물은, 통상, 다가 카르복실산류와 다가 알코올류로 에스테르를 생성할 때의 촉매로서 사용되지만, 촉매로서의 필요량 이상으로 적극 첨가함으로써, 용융비 저항값 저하 작용을 발휘시킬 수 있다. 구체적으로는, 알칼리 토류 금속 화합물의 함유량을, M2 기준으로 바람직하게는 20ppm(질량 기준, 이하 동일함) 이상, 더욱 바람직하게는 22ppm 이상, 특히 바람직하게는 24ppm 이상으로 하는 것이 권장된다. 한편, 알칼리 토류 금속 화합물의 함유량은, M2 기준으로 400ppm 이하, 바람직하게는 350ppm 이하, 더욱 바람직하게는 300ppm 이하로 하는 것이 권장되고, 이것을 초과하여 사용해도, 그 양에 어울리는 효과는 얻어지지 않고, 오히려, 이 화합물에 기인하는 이물의 생성이나 착색 등의 폐해가 커지므로 그다지 바람직하지 않다.

[0053] 바람직한 알칼리 토류 금속 화합물의 구체예로서는, 알칼리 토류 금속의 수산화물, 지방족 디카르복실산염(아세트산염, 부티르산염 등, 바람직하게는 아세트산염), 방향족 디카르복실산염, 폐놀성 수산기를 갖는 화합물과의 염(페놀과의 염 등) 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리 토류 금속으로서, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등(바람직하게는 마그네슘)을 들 수 있다. 더 구체적으로는, 수산화마그네슘, 아세트산마그네슘, 아세트산칼슘, 아세트산스트론튬, 아세트산바륨 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 아세트산마그네슘이 바람직하게 사용된다. 상기 알칼리 토류 금속 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 최근에는 마그네슘을 알칼리 토류 금속에 포함시키지 않는 정의도 있지만, 본 발명에 있어서는, 종래의 마그네슘을 포함하는 정의의 알칼리 토류 금속을 의도하고 있다. 바꿔 말하면, 주기율표 IIa족의 원소를 의도하고 있다.

[0054] 인 화합물은, 그 자체 필름의 용융비 저항값을 저하시키는 작용은 갖지 않지만, 알칼리 토류 금속 화합물 및 후술하는 알칼리 금속 화합물과 조합됨으로써, 용융비 저항값의 저하에 기여할 수 있다. 그 이유는 명확하지 않지만, 인 화합물을 함유시킴으로써, 이물의 생성을 억제하여, 전하 담체의 양을 증대시킬 수 있는 것이 아닐까 생각된다. 인 화합물의 함유량은, 인 원자(P) 기준으로 바람직하게는 10ppm(질량 기준, 이하 동일함) 이상, 더욱 바람직하게는 11ppm 이상, 특히 바람직하게는 12ppm 이상으로 하는 것이 권장된다. 인 화합물의 함유량이 상기 범위를 하회하면, 용융비 저항값의 저하 효과가 충분하지 않고, 또한, 이물 생성량이 증가하는 경향이 있으므로, 그다지 바람직하지 않다.

[0055] 한편, 인 화합물의 함유량은, P 기준으로 바람직하게는 600ppm 이하, 더욱 바람직하게는 550ppm 이하, 특히 바람직하게는 500ppm 이하로 하는 것이 권장되고, 이것을 초과하여 사용해도, 그 양에 어울리는 효과는 얻어지지 않고, 용융비 저항값의 저하 효과가 포화된다. 또한, 디에틸렌글리콜의 생성을 촉진하여, 필름의 물성 저하를 야기하므로, 그다지 바람직하지 않다.

[0056] 상기한 인 화합물로서는, 인산류(인산, 아인산, 차아인산 등) 및 그 에스테르(알킬에스테르, 아릴에스테르 등), 그리고 알킬포스폰산, 아릴포스폰산 및 그것들의 에스테르(알킬에스테르, 아릴에스테르 등)를 들 수 있다. 바람직한 인 화합물로서는, 인산, 인산의 지방족 에스테르(인산의 알킬에스테르 등; 예를 들어, 인산 모노메틸에스테르, 인산 모노에틸에스테르, 인산 모노부틸에스테르 등의 인산 모노C1-6알킬에스테르, 인산디메틸에스테르, 인산디에틸에스테르, 인산디부틸에스테르 등의 인산디C1-6알킬에스테르, 인산트리메틸에스테르, 인산트리에틸에스테르, 인산트리부틸에스테르 등의 인산트리C1-6알킬에스테르 등), 인산의 방향족 에스테르(인산트리페닐, 인산트리크레실 등의 인산의 모노, 디, 또는 트리C6-9아릴에스테르 등), 아인산의 지방족 에스테르(아인산의 알킬에스테르 등; 예를 들어, 아인산트리메틸, 아인산트리부틸 등의 아인산의 모노, 디, 또는 트리C1-6알킬에스테르 등), 알킬포스폰산(메틸포스폰산, 에틸포스폰산 등의 C1-6알킬포스폰산), 알킬포스폰산알킬에스테르(메틸포스폰산디메틸, 에틸포스폰산디메틸 등의 C1-6알킬포스폰산의 모노 또는 디C1-6알킬에스테르 등), 아릴포스폰산알킬

에스테르(페닐포스폰산디메틸, 페닐포스폰산디에틸 등의 C6-9아릴포스폰산의 모노 또는 디C1-6알킬에스테르 등), 아릴포스폰산아릴에스테르(페닐포스폰산디페닐 등의 C6-9아릴포스폰산의 모노, 또는 디C6-9아릴에스테르 등) 등을 예시할 수 있다. 특히 바람직한 인 화합물에는, 인산, 인산트리알킬(인산트리메틸 등)이 포함된다. 이들 인 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0057] 또한, 알칼리 토류 금속 화합물과 인 화합물은, 알칼리 토류 금속 원자(M2)와 인 원자(P)의 질량비(M2/P)로 1.2 이상 5.0 이하로 필름 중에 함유시키는 것이 바람직하다. M2/P값이 1.2 이하이면, 용융비 저항값의 저하 효과가 현저하게 감소한다. 보다 바람직하게는 1.3 이상, 더욱 바람직하게는 1.4 이상이다. 한편, M2/P값이 5.0을 초과하면, 용융비 저항값의 저하 효과보다도, 이물 생성이 촉진되거나, 필름이 착색되는 등의 폐해가 커져, 바람직하지 않다. 보다 바람직하게는 4.5 이하, 더욱 바람직하게는 4.0 이하이다.

[0058] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 필름에는, 인쇄용 잉크 및/또는 코팅제 등의 습윤성 및/또는 접착성을 개량하기 위해, 그 적어도 편면에 도포층을 마련해도 상관없다. 해당 도포층을 구성하는 화합물로서는, 폴리에스테르계 수지가 바람직하다. 이밖에도, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르우레탄 수지, 아크릴계 수지, 폴리에테르계 수지 등의 통상의 폴리에스테르계 필름의 접착성을 향상시키는 수단(접착 용이층)으로서 개시시키고 있는 화합물이 적용 가능하다. 또한 이들 접착 용이층의 밀착 내구성을 향상시키기 위해 가교 구조를 형성시켜도 된다. 가교제를 함유시킴으로써, 고온 고습 하에서의 밀착성을 더 향상시키는 것이 가능해진다. 구체적인 가교제로서는, 요소계, 에폭시계, 멜라민계, 이소시아네이트계, 옥사졸린계, 카르보다이미드계 등을 들 수 있다. 또한, 가교 반응을 촉진시키기 위해, 촉매 등을 필요에 따라 적절히 사용할 수 있다.

[0059] 도포층에는, 표면에 미끄럼성이나 매트성, 잉크 흡수성 등을 부여하기 위해, 활제 입자를 포함시킬 수도 있다. 입자는, 무기 입자여도 되고, 유기 입자여도 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, (1) 실리카, 카올리나이트, 탈크, 경질 탄산칼슘, 중질 탄산칼슘, 제올라이트, 알루미늄, 황산바륨, 카본 블랙, 산화아연, 황산아연, 탄산아연, 산화지르코늄, 이산화티타늄, 규산알루미늄, 규조토, 규산칼슘, 수산화알루미늄, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 인산칼슘, 수산화마그네슘, 황산바륨 등의 무기 입자, (2) 아크릴 혹은 메타아크릴계, 염화비닐계, 아세트산비닐계, 나일론, 스티렌/아크릴계, 스티렌/부타디엔계, 폴리스티렌/아크릴계, 폴리스티렌/이소프렌계, 폴리스티렌/이소프렌계, 메틸메타크릴레이트/부틸메타크릴레이트계, 멜라민계, 폴리카르보네이트계, 요소계, 에폭시계, 우레탄계, 페놀계, 디알릴프탈레이트계, 폴리에스테르계 등의 유기 입자를 들 수 있다. 도포층에 적당한 미끄럼성을 부여하기 위해, 실리카가 특히 바람직하게 사용된다.

[0060] 도포층을 마련하는 방법으로서, 그라비아 코트 방식, 키스 코트 방식, 딥 방식, 스프레이 코트 방식, 커튼 코트 방식, 에어 나이프 코트 방식, 블레이드 코트 방식, 리버스 롤 코트 방식 등 통상 사용되고 있는 방법을 적용할 수 있다. 도포하는 단계로서는, 필름의 연신 전에 도포하는 방법, 세로 연신 후에 도포하는 방법, 연신 처리가 종료된 필름 표면에 도포하는 방법 등의 어떤 방법이든 가능하다.

[0061] 이어서, 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 필름의 제막 방법에 대하여 설명하지만, 특별히 이것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 전술한 조성물을 포함하는 혼합물을 통상의 방법으로 건조 후, T자의 구멍으로부터 시트 형상으로 용융 압출하고, 정전 인가법 등에 의해, 캐스팅 드럼에 밀착시켜 냉각 고화하여, 미연신 필름이 얻어진다. 이어서, 해당 미연신 필름을 연신·배향 처리하지만, 이하에는, 가장 일반적으로 사용되는 축차 2축 연신 방법, 특히 미연신 필름을 길이 방향으로 세로 연신하고, 이어서 폭 방향으로 가로 연신하는 방법을 예로 들어 설명한다. 먼저, 길이 방향으로의 세로 연신 공정에서는, 필름을 가열하여, 둘레 속도가 다른 2개 혹은 다수개의 롤 사이에서 1.0 내지 5.0배로 연신한다. 이때의 가열 수단으로서, 가열 롤을 사용하는 방법이어도 되고 비접촉의 가열 매체를 사용하는 방법이어도 되고, 그것들을 병용해도 되지만, 필름의 온도를 (Tg-10℃) 내지 (Tg+50℃)의 범위로 하는 것이 바람직하다.

[0062] 이어서 1축 연신 필름을 텐터에 도입하고, 폭 방향으로 (Tg-10℃) 내지 Tm-10℃ 이하의 온도에서 1.0 내지 6.0 배로 연신함으로써 2축 연신 필름이 얻어진다. 단, Tg는 폴리에스테르계 수지의 유리 전이 온도, Tm은 폴리에스테르의 용점이다. 또한 상기로부터 얻어지는 필름에 대하여, 필요에 따라 열처리를 실시하는 것이 바람직하고, 처리 온도로서는 (Tm-60℃) 내지 Tm의 범위에서 행하는 것이 바람직하다.

[0063] (필름의 특성)

[0064] 본 발명에 있어서의 2축 연신 폴리에스테르 필름의 인장 탄성률은, 길이 방향과 폭 방향의 합계가 7000MPa 이상이고, 보다 바람직하게는 7200MPa 이상, 더욱 바람직하게는 7500MPa 이상이다. 일 양태에 있어서, 2축 연신 폴리에스테르 필름의 인장 탄성률은, 길이 방향과 폭 방향의 합계가 12000MPa 이하이고, 예를 들어 11000MPa

이하이다.

- [0065] 또한, 2축 연신 폴리에스테르 필름의 인장 탄성률은, 길이 방향, 폭 방향 모두, 3200MPa 이상이고, 예를 들어 3300MPa 이상이고, 3400MPa 이상이어도 된다. 일 양태에 있어서, 2축 연신 폴리에스테르 필름의 인장 탄성률은, 길이 방향, 폭 방향 모두, 3500MPa 이상이어도 되고, 더욱 바람직하게는 3700MPa 이상이다. 이에 의해 등방적으로 사용 방향을 한정하지 않고, 뻣뻣한 감이 있어 반송 시에 휨이 적어, 가공에도 적합한 필름이 된다.
- [0066] 일 양태에 있어서, 2축 연신 폴리에스테르 필름의 길이 방향, 폭 방향의 적어도 일방향에 있어서, 인장 탄성률은 4000MPa 이상이고, 예를 들어 4200MPa 이상이고, 4300MPa 이상이어도 된다. 이에 의해, 뻣뻣한 감을 더 향상시킬 수 있어, 반송 시에 휨이 적어, 가공에도 더 적합한 필름이 된다.
- [0067] 또한, 본 발명이라면, 본 발명에 관한 폴리에스테르 수치 A를 포함하는 필름이, 이러한 인장 탄성률을 가짐으로써, 본 발명은, 종래는 곤란하게 되어 있던, 탄성률의 향상과, 과단에 의한 제막성의 저하를 회피한다는 효과를, 밸런스 좋게 가질 수 있다. 또한, 본 발명은, 이방성이 매우 커지는 것을 억제할 수 있다.
- [0068] 상기한 탄성률은 연신 배율 및 결정화도에 의해 효과적으로 조정할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 관한 폴리에스테르 수치 (I)을 포함하는 경우, 연신 배율은 길이 방향, 폭 방향 모두 2.0배 이상 5.5배 이하인 것이 바람직하고, 2.8배 이상 5.5배 이하가 더욱 바람직하고, 2.9배 이상 5.2배 이하가 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3.0배 이상 5.0배 이하이다. 상기한 범위 내이면, 충분한 탄성률을 얻을 수 있어, 양호한 제막성을 가질 수 있다. 또한, 길이 방향, 폭 방향 모두 3200MPa 이상인 2축 연신 폴리에스테르 필름을 얻기 위해서는, 길이 방향의 연신 배율에 대한 폭 방향의 연신 배율은 1.0 이상 1.8배 이하인 것이 바람직하다.
- [0069] 또한, 결정화도에 대해서는 30% 이상이 바람직하고, 35% 이상이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 40% 이상이다. 이것은 재결정화 온도가 상기한 범위인 것에 의해 달성할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 2축 연신 폴리에스테르 필름의 두께는 임의이지만, 5 $\mu$ m 이상 500 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30 $\mu$ m 이상 300 $\mu$ m 이하이다. 상기 범위 내인 것에 의해, 작업성이 저하되는 것을 회피할 수 있다. 또한, 접힌 자국, 두께 불균일 등을 억제할 수 있어, 양호한 외관을 얻을 수 있다.
- [0071] 본 발명의 2축 연신 폴리에스테르 필름의 헤이즈는 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 4 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하이다. 예를 들어, 헤이즈는 0.2 이상이고, 0.5 이상이어도 된다.
- [0072] 전광선 투과율은 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상, 더욱 바람직하게는 88% 이상이다. 상기 범위 외로 되면, 투명성이 저하되는 경향이 있다.
- [0073] 다른 양태에 있어서, 본 발명은, 상기 2축 연신 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 접착 용이층을 갖는 2축 연신 폴리에스테르 필름을 제공한다.
- [0074] 일 양태에 있어서, 본 발명은, 상기 2축 연신 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 점착층을 갖는 라벨 필름을 제공한다.
- [0075] 일 양태에 있어서, 본 발명은, 상기 2축 연신 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 UV 경화 수지의 코트층을 갖는 2축 연신 폴리에스테르 필름을 제공한다.
- [0076] 접착 용이층, 점착층 및 UV 경화 수지의 코트층은 공지의 것이어도 된다.
- [0077] 다른 양태에 있어서, 본 발명은, 상기 2축 연신 폴리에스테르 필름을 갖는 디스플레이용 확산 필름을 제공한다.
- [0078] 다른 양태에 있어서, 본 발명은, 상기 2축 연신 폴리에스테르 필름을 갖는 디스플레이용 렌즈 필름을 제공한다.

[0079] **실시예**

[0080] 이어서, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 예에 한정되는 것은 아니다. 필름의 평가는 다음의 측정법에 의해 행하였다.

[0081] [폴리에스테르의 용점, 재결정화 온도]

[0082] SII제 시차 주사형 열량계(DSC)를 사용하여, 샘플양 10mg, 승온·강온 속도 20℃/분으로 측정했다. 여기서 검지된 용해 흡열 피크를 용점, 강온 시에 검출되는 발열 피크를 재결정화 온도로 했다.

[0083] [두께]

- [0084] 마이크로미터를 사용하여 유효 숫자 4자리로 3점 측정하여, 평균값을 유효 숫자 3자리로 반올림하여 평균 두께 ( $\mu\text{m}$ )라고 했다.
- [0085] [인장 탄성률]
- [0086] JIS K 7113에 준한다. 필름의 길이 방향 및 폭 방향으로 폭 10mm, 길이 180mm의 시료를, 면도칼을 사용하여 잘라내어 시료로 했다. 척간 거리 100mm, 인장 속도 200mm/분의 조건에서 행하여, 3회의 측정 결과의 평균값을 사용했다. 측정 장치로서는 시마즈 세이사쿠쇼사제 오토그래프 AG5000A를 사용했다.
- [0087] [헤이즈, 전광선 투과율]
- [0088] 헤이즈 미터(닛폰 덴쇼쿠 고교사제, NDH5000)를 사용하여 측정했다.
- [0089] [바이오매스도]
- [0090] ASTM D6866에 따라 측정한다, 전탄소수에 차지하는 식물 유래 탄소의 비율을 바이오매스도로 했다.
- [0091] [잉크 밀착성]
- [0092] JIS-K5400에 기재된 크로스 컷 평가에 준거하여, 필름의 접착 용이면에 잉크를 인쇄 후, 크로스컷 가이드를 사용하여 1mm 격자 무늬를 커터 날로 100개 작성한 후, 점착 테이프(니치반사제, 셀로판 테이프)를 사용하여 격자 무늬 부분의 밀착력을 평가했다.
- [0093] 평가 결과
- [0094] ○: 잉크가 남은 격자 무늬가 80 내지 100매스
- [0095] △: 잉크가 남은 격자 무늬가 60 내지 79매스
- [0096] ×: 잉크가 남은 격자 무늬가 60매스 미만
- [0097] [두께 불균일 평가]
- [0098] 필름 1m의 연속 두께를 측정하여, 최대 두께를  $T_{\text{max}}$ , 최소 두께를  $T_{\text{min}}$ , 평균 두께를  $T_{\text{ave}}$ 라고 하고, 하기의 식으로부터 두께 불균일을 구했다.
- [0099]  $\text{두께 불균일} = \{(T_{\text{max}} - T_{\text{min}}) / T_{\text{ave}}\} \times 100(\%)$
- [0100] 평가 결과
- [0101] ○: 두께 불균일이 12% 미만
- [0102] △: 두께 불균일이 12% 이상 20% 미만
- [0103] ×: 두께 불균일이 20% 이상
- [0104] [폴리에스테르 수지 A의 제조예]
- [0105] 석유 유래의 원료로부터 정제한 테레프탈산과 식물 유래의 원료로부터 정제한 에틸렌글리콜의 혼합물 중에 아세트산마그네슘수염을 폴리에스테르 중에 Mg 원자로서 70ppm이 되도록 더하여 상압 하에 온도 255℃에서 에스테르화 반응시켰다. 그 후 Sb 원자로서 폴리에스테르 중에 280ppm이 되는 양의 삼산화안티몬 및 P 원자로서 폴리에스테르 중에 40ppm이 되는 양의 인산트리메틸을 더하고 추가로 온도 260℃에서 반응시켰다.
- [0106] 계속해서, 반응 생성물을 중축합 반응조로 옮겨 가열 승온시키면 반응계를 점차 감압하여 133Pa(1mmHg)의 감압하, 280℃에서 통상의 방법에 의해 중축합을 행하여, IV=0.62의 폴리에스테르 칩을 얻었다. 이것을 폴리에스테르 A라고 하자. 재결정화 온도는 180℃였다. 이 폴리에스테르 A의 바이오매스도를 ASTM D6866에 의해 측정한다, 바이오매스도는 17%였다.
- [0107] [폴리에스테르 수지 B의 제조예]
- [0108] 에스테르화 반응 장치로서, 교반 장치, 분축기, 원료 투입구 및 생성물 취출구를 갖는 3단의 완전 혼합조를 포함하는 연속 에스테르화 반응 장치를 사용하여, TPA를 2톤/hr로 하고, EG를 TPA1몰에 대하여 2몰로 하고, 삼산화안티몬을 생성 PET에 대하여 Sb 원자가 160ppm이 되는 양으로 하고, 이들 슬러리를 에스테르화 반응 장치의 제1 에스테르화 반응켄에 연속 공급하고, 상압에 의해 평균 체류 시간 4시간으로, 255℃에서 반응시켰다.

- [0109] 이어서, 상기 제1 에스테르화 반응켄 내의 반응 생성물을 연속적으로 계외로 취출하여 제2 에스테르화 반응켄에 공급하고, 제2 에스테르화 반응켄 내에 제1 에스테르화 반응켄으로부터 증류 제거되는 EG를 생성 폴리머(생성 PET)에 대하여 8질량% 공급하고, 또한, 생성 PET에 대하여 Mg 원자가 65ppm이 되는 양의 아세트산마그네슘을 포함하는 EG 용액과, 생성 PET에 대하여 P 원자가 20ppm이 되는 양의 TPA를 포함하는 EG 용액을 첨가하고, 상압에 의해 평균 체류 시간 1.5시간으로, 260℃에서 반응시켰다. 이어서, 상기 제2 에스테르화 반응켄 내의 반응 생성물을 연속적으로 계외로 취출하여 제3 에스테르화 반응켄에 공급하고, 또한 생성 PET에 대하여 P 원자가 20ppm이 되는 양의 TPA를 포함하는 EG 용액을 첨가하고, 상압에 의해 평균 체류 시간 0.5시간으로, 260℃에서 반응시켰다. 상기 제3 에스테르화 반응켄 내에서 생성된 에스테르화 반응 생성물을 3단의 연속 중축합 반응 장치에 연속적으로 공급하여 중축합을 행하고, 또한, 스테인리스 소결체의 여과재(공칭 여과 정밀도 5 $\mu$ m 입자 90% 커트)로 여과하여, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 얻었다. 이것을 폴리에스테르 B라고 하자. 재결정화 온도는 165℃였다.
- [0110] [폴리에스테르 수지 C의 제조에]
- [0111] 음료용 페트병으로부터 남은 음료 등의 이물을 씻어낸 후, 분쇄하여 얻은 플레이크를 압출기에서 용융하고, 순차 눈 크기 사이즈가 잔 것으로 필터를 바꾸어 2회 더욱 잔 이물을 여과 분별하고, 3회째에 50 $\mu$ m의 가장 작은 눈 크기 사이즈의 필터로 여과 분별하여, 폴리에스테르 재생 원료를 얻었다. 이것을 폴리에스테르 C라고 하자. 재결정화 온도는 192℃였다.
- [0112] [폴리에스테르 수지 D의 제조에]
- [0113] 방향족 디카르복실산 성분으로서 테레프탈산 단위 100몰%, 디올 성분으로서 에틸렌글리콜 단위 40몰% 및 네오펜틸글리콜 단위 60몰%를 구성 성분으로 하여 폴리에스테르 수지 B와 마찬가지로 중축합을 행하였다. 이것을 폴리에스테르 D라고 하자. 용융 상태부터 160℃까지의 동안에 재결정화 피크는 보이지 않았다.
- [0114] [폴리에스테르 수지 E의 제조에]
- [0115] 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 1100-211XG(CHANG CHUN PLASTICS CO., LTD., 고유 점도 1.28dl/g)를 사용했다. 이것을 폴리에스테르 E라고 하자. 재결정화 온도는 196℃였다.
- [0116] [폴리에스테르 수지 F의 제조에]
- [0117] 에스테르화 반응켄을 승온시켜 200℃에 도달한 시점에서, 테레프탈산 86.4질량부 및 에틸렌글리콜 64.4 질량부를 포함하는 슬러리를 투입하고, 교반하면서, 촉매로서 삼산화안티몬 0.025질량부 및 트리에틸아민 0.16질량부를 첨가했다. 이어서 가열 승온을 행하여, 게이지압 0.34MPa, 240℃의 조건에서 가압 에스테르화 반응을 행하였다. 그 후, 에스테르화 반응켄 내를 상압으로 복귀시키고, 아세트산마그네슘사수염 0.34질량부, 이어서 인산트리메틸 0.042질량부를 첨가했다. 또한, 15분 걸려서 260℃로 승온시킨 후, 인산트리메틸 0.036질량부, 이어서 아세트산나트륨 0.0036질량부를 첨가했다. 얻어진 에스테르화 반응 생성물을 중축합 반응켄으로 이송하고, 감압 하에서 260℃로부터 280℃로 점차 승온시킨 후, 285℃에서 중축합 반응을 행하였다. 중축합 반응 종료 후, 구멍 직경 5 $\mu$ m(초기 여과 효율 95%)의 스테인레스 스틸 소결체제 필터로 여과 처리를 행하여, 얻어진 중축합 반응 생성물을 펠릿화했다. 이것을 폴리에스테르 F라고 하자.
- [0118] [활제 마스터 배치의 제조에]
- [0119] 활제 마스터 배치로서 폴리에스테르 수지 C에 평균 입자경 1.5 $\mu$ m의 부정형 실리카를 0.3% 함유하는 마스터 배치로 한 것을 제작했다.
- [0120] [필름의 제작]
- [0121] (실시에 1)
- [0122] 폴리에스테르 a층의 원료를 폴리에스테르 수지 A/F=95.0/5.0질량부, 또한 폴리에스테르 b층의 원료를 폴리에스테르 수지 A/F/활제 마스터 배치=90.8/5.0/4.2질량부로 했다.
- [0123] 이들 원료를 각각의 압출기에 공급하여 280℃에서 용융하고, 폴리에스테르 A층과 폴리에스테르 B층이 B/A/B의 순이 되도록 적층하고, 그 두께 비율이 8.5/83/8.5가 되도록 피드 블록으로 접합한 후, T다이로부터 30℃로 조절된 냉각 드럼 상에 압출하고, 정전 밀착시켜 2중 3층 구성의 미연신 필름을 제조했다.
- [0124] 미연신 필름 a를, 가열 물을 사용하여 80℃로 균일 가열하고, 둘레 속도가 다른 2쌍의 님롤 사이에서 3.4배로 세

로 연신했다. 이때, 필름의 보조 가열 장치로서, nip롤 중간부에 금 반사막을 구비한 적외선 가열 히터를 설치하여 가열했다. 이와 같이 하여 얻어진 1축 연신 필름을 텐터로 유도하고, 160℃로 가열하여 4.0배로 가로 연신하고, 폭 고정하여 250℃에서 열 고정 처리를 실시하고, 또한 210℃에서 폭 방향으로 2.3% 완화시킴으로써, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다. 제막성은 양호하고, 탄성률, 헤이즈 등도 양호했다. 각종 조건, 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0125] (실시예 2)
- [0126] 폴리에스테르 b층의 원료를 폴리에스테르 수지 A/F=95.0/5.0질량부로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다. 각종 조건, 평가 결과를 마찬가지로 표 1에 나타낸다.
- [0127] (실시예 3)
- [0128] 길이 방향의 연신 배율을 3.0배로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0129] (실시예 4)
- [0130] 길이 방향의 연신 배율을 2.8배로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0131] (실시예 5)
- [0132] 폭 방향의 연신 배율을 4.5배로 한 것 이외는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0133] (실시예 6)
- [0134] 폴리에스테르 a층의 원료를 폴리에스테르 수지 B=100질량부, 폴리에스테르 b층의 원료를 폴리에스테르 수지 B/활제 마스터 배치=95.8/4.2질량부로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0135] (실시예 7)
- [0136] 폴리에스테르 a층의 원료를 폴리에스테르 수지 C/F=95.0/5.0질량부, 폴리에스테르 b층의 원료를 폴리에스테르 수지 C/F/활제 마스터 배치=90.8/5.0/4.2질량부로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0137] (실시예 8)
- [0138] 폴리에스테르 b층의 원료를 폴리에스테르 수지 C/F=95.0/5.0질량부로 한 것 이외는 실시예 7과 마찬가지로 하여, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0139] (실시예 9)
- [0140] 폴리에스테르 a층 및 b층의 원료를 모두 폴리에스테르 수지 A=100질량부로 하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0141] (비교예 1)
- [0142] 길이 방향의 연신 배율을 1.0배로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다. 각종 조건, 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0143] (비교예 2)
- [0144] 길이 방향의 연신 배율을 1.0배로 한 것 이외는 실시예 6과 마찬가지로 하여, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0145] (비교예 3)
- [0146] 폴리에스테르 a층의 원료를 폴리에스테르 수지 B/D=50.0/50.0질량부, 폴리에스테르 b층의 원료를 폴리에스테르 수지 B/D/활제 마스터 배치=45.8/50.0/4.2질량부로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다.

[0147] (비교예 4)

[0148] 폴리에스테르 a층의 원료를 폴리에스테르 수지 B/E=50.0/50.0질량부, 폴리에스테르 b층의 원료를 폴리에스테르 수지 B/E/활제 마스터 배치=55.8/40.0/4.2질량부로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다.

표 1

|       | 폴리에스테르 a층 원료 |       |      |      |      |      | 폴리에스테르 b층 원료 |      |      |      |      |      | 계막 조건 |       |      |         | 인장 단상물 |             | 레이오스도 | 광학 특성      |         | 잉크 밀착 |      |
|-------|--------------|-------|------|------|------|------|--------------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|---------|--------|-------------|-------|------------|---------|-------|------|
|       | 수지 A         | 수지 B  | 수지 C | 수지 D | 수지 E | 수지 F | 수지 A         | 수지 B | 수지 C | 수지 D | 수지 E | 수지 F | 활제 MB | 길이 방향 | 폭 방향 | 필렉스 (%) | 두께 불균일 | 길이 방향 (MPa) |       | 폭 방향 (MPa) | 투명성 (%) |       | Haze |
| 실시예 1 | 95.0         |       |      |      |      | 5.0  | 90.8         |      |      |      |      | 5.0  | 4.2   | 3.4   | 4.0  | 2.3     | ○      | 4100        | 5100  | 17.0       | 90.8    | 1.9   | ○    |
| 실시예 2 | 95.0         |       |      |      |      | 5.0  | 95.0         |      |      |      |      | 5.0  | 0.0   | 3.4   | 4.0  | 2.3     | ○      | 4000        | 5100  | 17.1       | 90.6    | 0.9   | ○    |
| 실시예 3 | 95.0         |       |      |      |      | 5.0  | 90.8         |      |      |      |      | 5.0  | 4.2   | 3.0   | 4.0  | 2.3     | ○      | 3700        | 5000  | 17.0       | 90.8    | 2.0   | ○    |
| 실시예 4 | 95.0         |       |      |      |      | 5.0  | 90.8         |      |      |      |      | 5.0  | 4.2   | 2.8   | 4.0  | 2.3     | ○      | 3400        | 4800  | 17.0       | 90.5    | 1.8   | ○    |
| 실시예 5 | 95.0         |       |      |      |      | 5.0  | 90.8         |      |      |      |      | 5.0  | 4.2   | 2.8   | 4.5  | 2.3     | ○      | 3300        | 5100  | 17.0       | 90.5    | 1.9   | ○    |
| 실시예 6 |              | 100.0 |      |      |      | 0.0  | 95.8         |      |      |      |      | 0.0  | 4.2   | 3.4   | 4.0  | 2.3     | △      | 3400        | 3800  | 0.0        | 92.4    | 1.6   | ○    |
| 실시예 7 |              |       | 95.0 |      |      | 5.0  | 90.8         |      |      |      |      | 5.0  | 4.2   | 3.4   | 4.0  | 2.3     | ○      | 4200        | 4700  | 0.0        | 89.3    | 2.5   | ○    |
| 실시예 8 |              |       |      | 95.0 |      | 5.0  | 95.0         |      |      |      |      | 5.0  | 0.0   | 3.4   | 4.0  | 2.3     | ○      | 4000        | 4600  | 0.0        | 89.5    | 1.6   | ○    |
| 실시예 9 | 100.0        |       |      |      |      | 0.0  | 100.0        |      |      |      |      | 0.0  | 0.0   | 3.4   | 4.0  | 2.3     | △      | 4100        | 5200  | 20.0       | 90.7    | 0.9   | ○    |
| 비교예 1 | 95.0         |       |      |      |      | 5.0  | 90.8         |      |      |      |      | 5.0  | 4.2   | 1.0   | 4.0  | 2.3     | ○      | 2800        | 7500  | 17.0       | 90.9    | 2.0   | ○    |
| 비교예 2 |              | 100.0 |      |      |      | 0.0  | 95.8         |      |      |      |      | 0.0  | 4.2   | 1.0   | 4.0  | 2.3     | ○      | 2500        | 7400  | 0.0        | 91.8    | 1.5   | ○    |
| 비교예 3 |              |       | 50.0 |      |      | 50.0 | 45.8         |      | 50.0 |      |      | 0.0  | 4.2   | 3.4   | 4.0  | 2.3     | ○      | 2500        | 3200  | 0.0        | 90.3    | 0.9   | ○    |
| 비교예 4 |              |       |      | 50.0 |      | 50.0 | 55.8         |      | 40.0 |      |      | 0.0  | 4.2   | 3.4   | 4.0  | 2.3     | ○      | 2600        | 4000  | 0.0        | 90.2    | 1.0   | ○    |

[0149]

[0150] 상기 표에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 8에서 얻어진 필름은, 계막성도 양호하고, 두께 불균일도 양호하고, 투명성이 우수하고, 또한 충분한 탄성률을 나타냈다. 본 발명에 따르면, 종래보다도 뻣뻣한 감이 우수하고, 투명성도 우수한, 성형체, 라벨, 광학 필름 등을 생산하는 데 적합한 폴리에스테르 필름을 얻을 수 있

다.

- [0151] 더 상세하게는, 기계적 특성에서 중요한 탄성률을 향상시킬 수 있었다. 또한, 본 발명은, 탄성률의 향상과, 과단에 의한 제막성의 저하를 회피한다는 효과를, 밸런스 좋게 가질 수 있었다. 또한, 본 발명은, 이방성이 매우 커지는 것을 억제할 수 있고, 열처리 후에 있어서의 올리고머의 발생과, 백화와, 취화를 모두 억제할 수 있었다.
- [0152] 한편, 비교예 1, 2는, 제막성이 안정되어 있기는 했지만, 매우 이방성이 강한 필름이었다. 비교예 1, 2의 필름은, 길이 방향의 탄성률이 불충분하고, 길이 방향, 폭 방향 모두 인장 탄성률이 3200MPa 이상이라는 본 발명의 조건을 충족시키지 않았다.
- [0153] 비교예 3, 4는, 재결정화 온도가 본 발명의 범위 내인 수지를, 60% 미만의 양으로 포함하기 때문에, 연신 공정에서 충분한 응력이 발생하지 않고, 또한 열 고정으로 충분히 결정화되지 않아, 충분한 탄성률을 갖는 필름을 얻을 수 없었다.

**산업상 이용가능성**

- [0154] 본 발명에 따르면, 종래보다도 뻣뻣한 감이 우수하고, 투명성도 우수한, 성형체, 라벨, 광학 필름 등을 생산하는 데 적합한 폴리에스테르 필름을 얻을 수 있다.