(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0135712
(43) 공개일자 2017년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2006.01) *A01G 9/14* (2006.01)
B29C 47/00 (2006.01) *B29C 47/06* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C09D 133/08* (2006.01)
C09D 183/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 7/04 (2013.01)
A01G 9/1438 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0065159
(22) 출원일자 2017년05월26일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
10 2016 209 294.4 2016년05월30일 독일(DE)

(71) 출원인
미쓰비시 폴리에스테르 필름 지엠비에치
독일, 65203 비스바덴, 카스텔러 스트라세 45
(72) 발명자
홀거 클리에스크
독일, 긴스하임-구스타프스부르크 데-65462, 칼-리에브크네크트-스트라세 21
안드레아스 보르크
독일, 웨스트호펜 67593, 임 팔켄가르텐 9
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
황이남

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **적어도 일면에 항반사 (항광택성) 코팅을 갖고 93.5% 이상의 투명도를 갖는 이축배향 UV-저항성 단일층 또는 다층 폴리에스테르 필름**

(57) 요 약

본 발명은 고투명도 이축배향 UV-저항성 폴리에스테르 필름에 관한 것으로, 이는 적어도 일면에 가시광선 반사를 감소시키는 코팅을 갖는다. 본 발명의 필름은 온실, 특히 높은 광량을 필요로 하는 식물들, 예를 들어 토마토의 재배를 위한 온실에 사용될 에너지-절약 시트재의 제조에 적합하다. 필름은 특히 투명성 및 높은 UV-저항성을 갖는다. 본 발명은 또한 이 폴리에스테르 필름의 제조방법 및 온실에서의 필름 사용방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
B29C 47/0021 (2013.01)
B29C 47/06 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
C09D 133/08 (2013.01)
C09D 183/10 (2013.01)
(72) 발명자
클라우디아 로흐르
독일, 비스바덴 데-65195, 아르스트라쎄 56
인고 피셔
독일, 하이스텐바흐 65558, 세인트-페터-스트라쎄 49
야부즈 우인케르
독일, 리에데르-올름 55268, 골드베르그스트라쎄 17

명 세 서

청구범위

청구항 1

단일층 또는 다층 폴리에스테르 필름으로서,

· 적어도 일면에 항반사 코팅(antireflective coating)을 갖고,

· 항반사 코팅을 갖는 상기 면의 반대측 필름 면은 마찬가지로 항반사 코팅을 갖거나 항반사 외층을 갖고, 상기 면은 항반사 외층이 없는 필름의 굴절율보다 낮은 굴절율을 가지며,

· 상기 필름 (코팅은 무시함)은 모든 층에 UV 안정화제를 포함하고,

· 상기 필름의 투명도가 93.5% 이상인, 폴리에스테르 필름.

청구항 2

제 1항에 있어서, 필름의 총 두께는 10㎛ 이상이고, 최대 40㎛인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 370㎚ 미만 내지 300㎚의 파장 범위에서 필름의 투과율이 40% 미만인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 4

제 1항, 제 2항 또는 제 3항에 있어서, 필름 또는 다층 필름의 경우, 적어도 하나의 외층, 바람직하게는 양 외층에, 유기 UV 안정화제를 포함하고, 상기 유기 UV 안정화제는, 바람직하게는 트리아진, 벤조트리아졸 및 벤즈옥사지논으로 이루어진 군으로부터 하나 또는 그 이상의 화합물 중에서 선택되고, 특히 바람직하게는 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-헥실)옥시페놀 (티누빈® 1577) 및/또는 2-(2'-히드록시페닐)-4,6-비스(4-페닐페닐)트리아진 (티누빈 1600(등록상표))인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 항에 있어서, 외층(들) 또는 단일필름 내에 존재하는 상기 UV 안정화제의 양은 각 층의 중량을 기준으로 0.3 내지 3 중량%인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 6

제 1항 내지 5항 중 어느 항에 있어서, 필름은 폴리에스테르와 상용성인 (필름의 중량을 기준으로) 0.1 중량% 미만의 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 항에 있어서, 필름은 바람직하게는 인산이나 포스폰산의 에스테르, 특히 바람직하게는 비스(2-히드록시에틸) 6-옥소디벤조[c,e][1,2] 옥사포스포린-6-일 메틸숙시네이트 (CAS No. 63562-34-5)인 유기인 화합물을 기반으로 하는 난연제를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 난연제의 양은 필름의 인 함량이 500ppm 이상이 되도록 조정하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 9

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 필름의 외층은 내층(들)의 인 농도의 75% 이상의 인 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 항에 있어서, 기계방향으로 589㎚의 파장에서 상기 항반사 코팅의 코팅재의 굴절률이 1.64 미만인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 항에 있어서, 상기 항반사 코팅은 폴리아크릴레이트 및/또는 실리콘 및/또는 폴리우레탄 및/또는 폴리비닐 아세테이트, 바람직하게는 아크릴레이트와 실리콘의 공중합체를 포함하고, 상기 항반사 코팅의 두께는 (코팅당) 특히 바람직하게 60㎚ 이상 및 최대 130㎚인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중 어느 항에 있어서, 상기 항반사 코팅을 갖는 면의 반대측 필름 면에 공압출법으로 도포된 추가적인 항반사 외층이 존재하고, 상기 항반사 외층은 항반사 외층이 없는 필름의 굴절률보다 낮은 굴절률을 가지며, 상기 굴절률은 기계방향으로 589㎚의 파장에서 1.70 미만인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 13

제 1항에 따른 폴리에스테르 필름의 제조방법으로서, 층 또는 개별 층들의 폴리에스테르나 폴리에스테르 혼합물이 하나 이상의 압출기에서 압축 및 액화되고, 이 용융물이 단일- 또는 공압출 다이에서 성형되어 평탄한 용융 필름을 제공하고, 다음에, 상기 필름은 냉각롤 및 하나 이상의 전도 롤 상에 예비필름 형태로 인발되고, 이후 냉각 및 경화된 다음 이축배향되며, 상기 필름은 적어도 일면에 항반사 코팅을 갖고 항반사 코팅을 갖는 면의 반대측 필름 면은 마찬가지로 항반사 코팅을 갖거나 항반사 외층을 가지며, 항반사 외층이 없는 필름의 굴절률보다 낮은 굴절률을 갖고, 상기 필름(코팅은 무시한다)은 모든 층에 UV 안정화제를 포함하는 제조방법.

청구항 14

제 1항 내지 제 12항 중 어느 항에 따른 필름의 블라인드 제작용 항반사 필름으로서의 용도.

청구항 15

제 1항 내지 제 12항 중 어느 항에 따른 필름의 온실에서의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고투명도 이축배향 UV-저항성 폴리에스테르 필름에 관한 것으로, 이는 적어도 일면에 가시광선 반사를 감소시키는 코팅을 갖는다. 본 발명의 필름은 온실, 특히 높은 광량을 필요로 하는 식물들, 예를 들어 토마토의 재배를 위한 온실에 사용될 에너지-절약 시트재의 제조에 적합하다. 필름은 특히 투명성 및 높은 UV-저항성을 갖는다. 본 발명은 또한 이 폴리에스테르 필름의 제조방법 및 온실에서의 필름 사용방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 온실의 에너지 절약 시트재용 필름은 다수의 요건에 부합해야 한다. 먼저, 식물 생장에 필요한 빛의 일부가 필름/에너지 절약 시트재를 통과하고, 야간 및, 특히 아침 시간에는 에너지 절약 시트재가 온실내 대류뿐만 아니라 복사선의 반사에 의해 발생한 지열을 유지해야 한다. 에너지 절약 시트재가 없으면, 온실내 에너지 소비가 증가하고, 이에 따라 이상적인 온도 및 습도 조건을 확립하기가 보다 어렵게 된다. 그러나, 이들 재료는 보통 흡수 및 반사 모두에 의해 이용가능한 빛의 양을 감소시키는 부가층에 의해서 태양광 복사선이 방해를 받는 단점이 있다. 정오 전후의 시간에 에너지 절약 시트재를 올려 설치할 수 있으며, 또는 과잉 입사광 탓에 냉방용 에너지 절약 시트재를 사용할 필요가 있을 수도 있다. 그러나, 에너지 절약 시트재는 특히 아침 시간에 중요한데, 이 시간 동안 식물 생장에 필요한 온도를 달성해야 함과 동시에, 이용가능한 빛의 양을 최대화하여 높은 광합성 준위를 확보해야 하기 때문이다. 하지만, 특히 아침 시간대는 태양이 아직 수평선 각도가 작아서 태양이 보다 높은 위치에 있을 때보다 필름 표면에서 보다 큰 반사를 야기한다. 따라서, 특히 시트재의 주요 사용 시간대에 반사를 감소시켜야 한다.

[0003] 또한, 에너지 절약 시트재를 적어도 5년간 온실에서 사용하는 경우, 필름의 UV 저항성이 유지되도록 해야 하는

한편, 유의적인 황변현상, 취성이나 표면 균열 등을 나타내지 않아야 하며, 또한, 기계적 특성의 현저한 약화나 큰 투명도 손실이 없어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 93.5% 이상의 고투명도를 특징으로 하는 이축배향 폴리에스테르 필름을 제조하는 데 있다. 특히 필름을 옥외에서 수년간 사용할 때 현저한 황변현상을 보이지 않으며 표면 균열이나 취성도 보이지 않고, 또한 사용하는 동안 중요한 특징인 기계적 및 광학적 특성의 손상도 보이지 않아야 한다. 더욱이, 이 필름은 종래의 단일층 또는 다층 폴리에스테르 필름 생산 공장에서 10 내지 40㎛ 범위의 두께로 비용 효율적으로 제조할 수 있도록 하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 목적은 93.5% 이상의 투명도를 갖는 단일층 또는 다층 폴리에스테르 필름에 의해 달성되며;

[0006] · 상기 필름 (코팅은 무시함)은 모든 층에 UV 안정화제를 함유하고,

[0007] · 상기 필름은 적어도 일면에 항반사 코팅을 갖고,

[0008] · 마찬가지로 필름의 반대면은 항반사 코팅과 유사하거나 폴리에틸렌 테레프탈레이트보다 낮은 굴절율을 지닌 외층 개질체인 항반사성 개질체를 구비한다.

[0009] 총 필름 두께는 10㎛ 이상이고, 최대 40㎛이다. 필름의 두께는, 바람직하게는 14㎛ 이상이고, 최대 23㎛이며, 이상적으로는 14.5㎛ 이상이고, 최대 20㎛이다. 필름의 두께가 10㎛ 미만이면, 필름의 기계적 강도는, 사용 중에 발생하는 장력을 에너지 절약 시트재가 과도한 인장변형 없이 흡수하기에 충분치 않다. 두께가 40㎛ 초과시 필름이 너무 딱딱해지고, 시트재를 사용하지 않고 권취하여 "롤 형태의 필름"으로 만들 때, 부피가 너무 커지며, 이에 상응하여 상당히 큰 쉐도우(shadow)를 주조(cast)해야 된다.

[0010] 필름은 기재층(B)을 구비한다. 단일층 필름은 이 기재층만으로 구성된다. 다층 구현예의 경우, 필름은 (예, 하나의) 기재층 및 필름 내 배치에 따라 중간층이라는 하나 이상의 층 (각 층의 경우 필름의 양면에 각각 하나 이상의 추가층이 된다) 또는 외층 (필름의 외부층을 형성할 경우)으로 구성된다. 다층 구현예의 경우, 기재층의 두께는 적어도 다른 층들의 두께의 합에 상당한다. 바람직하게는, 기재층의 두께는 필름 총 두께의 55% 이상이고, 이상적으로는 필름 총 두께의 63% 이상이다. 다른 층들, 바람직하게는 외층의 두께는 0.5㎛ 이상, 바람직하게 0.6㎛ 이상, 및 이상적으로는 0.7㎛ 이상이다. 외층들의 두께는 최대 3㎛이며, 바람직하게는 최대 2.5㎛이고, 이상적으로 최대 1.5㎛이다. 두께가 0.5㎛ 미만이면, 작업 안정성이 저하되며, 외층의 두께 균일성도 감소된다. 가장 양호한 작업 안정성을 달성하는 두께는 0.7㎛이다. 외층이 너무 두꺼우면, 비용 효율성이 감소하며, 이는 우수한 물성 (특히 UV 저항성)을 확보하기 위해서는 기재층에만 분쇄재생재료를 추가해야 한다. 총 두께와 비교하여 이 기재층의 두께가 너무 작은 경우는, 분쇄재생재료 회로에 밀착하도록 하기 위해, 해당 층에서 분쇄재생재료의 비율을 높아야 한다. 그러므로, 기재층의 경우 UV 저항성 및 투명도 등의 특성에 악영향이 있을 수 있다. 더욱이, 외층은 일반적으로 미끄러짐성 (권취력 향상)을 개선할 수 있는 입자들을 포함하는데, 이들 입자는 후방-산란 탓에 투명도 손실을 야기한다. 입자를 함유된 외층의 비율이 지나치게 높아지면, 본 발명의 투명성을 달성하기가 더욱 어렵게 된다.

[0011] 임의적으로 항반사성 개질체를 포함시킨 필름 외층의 두께가 크면, 원하지 않는 비용 증가를 유발하는데, 이는 공중합체-개질층에 필요하고 이 층에 함유되는 상대적으로 큰 UV 안정화제 함량 때문이다 (하기 설명 참조).

[0012] 필름은 또한 370㎚ 미만에서 300㎚까지의 파장 범위에서 저투과율을 가져야 한다. 이 범위 내의 어떤 파장에서나 투과율은 40% 미만, 바람직하게는 30% 미만, 및 이상적으로는 15% 미만이다 (방법에 대해서는 시험방법을 참조). 이에 따라 필름의 취성과 황변현상이 방지되고 온실의 설비와 식물도 UV광으로부터 보호를 받게 된다. 바람직한 구현예에서, 390㎚ 내지 400㎚에서의 투명도는 20% 초과, 바람직하게는 30% 초과 및 이상적으로는 40% 초과이며, 이는 상기 파장 범위가 광합성에 특히 유의미한 효과가 있고, 이 범위에서 과다하게 필터링할 경우, 식물 생장에 악역향을 주기 때문이다. 저 UV-투과성은 유기 UV 안정화제의 첨가를 통해서 얻어진다. UV광에 대한 낮은 투과성은 임의로 존재하는 난연제가 급속히 파괴되어 심각한 황변현상을 가져오는 것을 방지한다. 유기 UV 안정화제는 트리아진, 벤조트리아졸이나 벤즈옥사지논의 군으로부터 선택된다. 이중에서도 트리아진이 특히 바람직하며, 종래의 PET에 적합한 가공온도인 275 내지 310℃에서 양호한 열안정성을 갖고 필름으로부터의 기체

발산으로 인한 손실이 거의 나타나지 않는다. 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-(헥실)옥시페놀 (티누빈® 1577) 이 특히 적합하다. 여기서 예를 들어 BASF사의 상표 티누빈 1600(등록상표)로 시판되고 있는 2-(2'-히드록시페닐)-4,6-비스(4-페닐페닐)트리아진이 가장 특히 바람직하다. 이들 재료를 사용하면, 안정화제의 농도가 비교적 작아도 370㎚ 미만에서 바람직한 낮은 투명도와, 390㎚ 초과의 파장에서 비교적 높은 투명도를 동시에 달성할 수 있다.

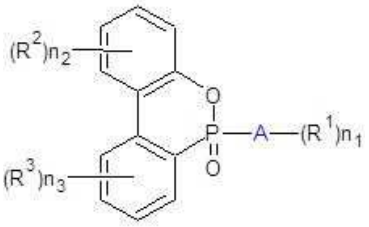
[0013] 필름 또는 다층 필름의 경우, 적어도 하나의 외층, 바람직하게는 양 외층이 적어도 1종의 유기 UV 안정화제를 포함한다. 상기의 외층(들) 또는 바람직한 구현예의 단일필름에 첨가되는 UV 안정화제의 양은 각 층의 중량을 기준으로 0.3 내지 3 중량%이다. UV 안정화제의 함량이 0.75 내지 2.8 중량%이 특히 바람직하다. 외층은, 이상적으로는 1.2 내지 2.5 중량%의 UV 안정화제를 포함한다. 필름의 다층 구현예에서, UV 안정화제가 외층과 더불어 기재층에도 존재하는 것이 바람직하며, 상기 기재층 내 UV 안정화제의 함량은 중량% 기준으로, 외층(들)에서보다 상기 기재층에서 더 낮다. 이러한 외층(들) 내의 함량은 트리아진 유도체와 관계가 있다. 벤조트리아졸이나 벤조옥사지논의 군에서 선택된 UV 안정화제가 트리아진 유도체의 일부 또는 전체 대신 사용할 경우, 트리아진 성분의 대체에 필요한 비율은 벤조트리아졸 성분이나 벤즈옥사지논 성분의 양의 1.5배가 필요하다.

[0014] 본 발명의 목적을 위하여, 폴리에스테르 주성분과 상용할 수 없는 백색 중합체의 존재량, 예를 들어, 폴리프로필렌, 시클로올레핀 공중합체(cycloolefin copolymers, COCs), 폴리에틸렌, 가교되지 않은 폴리에스테르 등의 성분은 (필름의 중량을 기준으로) 0.1 중량% 미만이며, 이상적으로는 제로 (0 중량%)이다. 이는 이러한 성분들이 투명성을 크게 저하시키며, 연소 특성에 심각한 악영향을 미치고, 또한 UV 노출시 심각한 황변현상을 야기하는 경향이 있기 때문이다. 또, 다량의 UV 안정화제를 추가로 첨가해야 하며, 이에 따라 비용 효율성이 크게 약화된다.

[0015] 기재층과 외층(들)은 권취성을 향상시키는 입자들을 함유할 수 있다. 이러한 무기 또는 유기 입자로는 예를 들어 탄산칼슘, 아파타이트, 이산화규소, 산화알루미늄, 가교된 폴리스티렌, 가교된 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA), 제올라이트 및 규산알루미늄 등의 기타 규산염, TiO_2 또는 $BaSO_4$. 같은 백색 안료 등이 있다. 이들 입자는 필름 권취성을 개선하기 위해 바람직하게는 외층에 첨가한다. 이들 입자의 첨가시, 이산화규소 입자를 사용하는 것이 바람직한데, 이들은 투명도-저하 효과가 낮기 때문이다. 이들 입자 또는 층에 포함되는 다른 입자들의 비율은 해당 층의 총 중량을 기준으로 3 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 미만, 및 이상적으로는 각 층에 있어서 2 중량% 미만이다. 다층 구현예의 경우, 이들 입자는 하나 또는 양 외층에 첨가하며, 소량의 일부만 분쇄재생에 의해 기재층을 통과한다. 따라서, 권취에 필요한 입자들로 인한 투명도 감소가 최소화된다. 권취 효과가 우수한 바람직한 구현예에서, 적어도 하나의 외부층은 0.07 중량% 이상의 입자를 포함한다.

[0016] 온실의 화재는 큰 손실을 가져오므로 필름은 반드시 낮은 가연성을 지녀야 한다.

[0017] 입자, 백색 안료 및 비상용성 중합체의 함량이 바람직한 범위, 보다 바람직하게는 특히 선호하는 범위에 있는 경우 (상기 필름에 의해 달성한 연소 시험 등급이 4 이상), 온실의 에너지 절약 시트재에 적합한 연소 특성을 난연제 없이 달성할 수 있다. 상술한 재료 중 어느 것이 상기 바람직한 함량보다 큰 함량일 경우, 또는 특수한 온실에 보다 개선된 연소 특성이 요구되는 경우, 유기인계 화합물을 기반으로 하는 난연제를 상기 필름에 추가로 포함시키는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 이들 화합물로는 인산이나 포스폰산의 에스테르가 바람직하다. 인 함유 화합물은, 유리하게는 폴리에스테르의 일부이다 (= 중합체에 포함됨). 중합체에 포함되지 않은 인 함유 난연제, 예를 들어 Adeka-Stab 700 (4,4'-(이소프로필리덴-디-페닐)비스(디페닐포스페이트))는 제조 과정에서 기체 발산으로 인한 난연제 손실뿐만 아니라, 예를 들어 폴리에스테르계 필름의 가수분해 저항성에 매우 심각한 악영향을 미치는 단점을 수반하며, 결과적으로 온실의 고온 다습 조건하에서 필름이 급속히 약화되어 에너지 절약 시트재를 교체해야 한다. 이러한 영향은 폴리에스테르 쇄에 흡장된 인 화합물을 이용하여 크게 저감시킬 수 있다. 여기서 인은 주쇄의 일부일 수 있으며, 예를 들어, 2-카복시에틸메틸포스핀산을 사용한다. (기타 적절한 화합물은 예를 들어 DE-A-23 46 787에 개시되어 있다). 그러나, 인이 펜던트 쇄에 위치하는 인 화합물이 특히 바람직하며, 이는 온실의 조건에서 가수분해 발생도가 최소화되기 때문이다. 이들 화합물은 다음의 식 (I)로 표현되는 화합물이 바람직하다:



(I)

[0018]

[0019] 여기서 R^1은 -COOR^4, -OR^5 및 -OCOR^6 중에서 선택된 에스테르-형성 작용기이고,

[0020] R^2 및 R^3은 서로 독립적으로 할로겐 원자, 1 내지 10개의 탄소원자 및 R^1을 함유하고;

[0021] R^4는 수소, 카보닐기 또는 1개 내지 10개의 탄소원자를 갖고, OH나 카복시기가 존재할 수 있는 탄화수소기이고;

[0022] R^5는 수소 또는 1개 내지 10개의 탄소원자를 갖고 OH나 카복시기가 존재할 수 있는 탄화수소기이고;

[0023] R^6은 1개 내지 10개의 탄소원자를 갖고 OH나 카복시기가 존재할 수 있는 탄화수소기이며;

[0024] A는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 함유한 2가 또는 3가 탄화수소기이고;

[0025] n1은 1 또는 2 이고, 및

[0026] n2 및 n3은 각각 0, 1, 2, 3 또는 4이며,

[0027] 특히 식 (I)의 화합물은 2개의 에스테르-형성 작용기를 갖는다.

[0028] 비스(2-히드록시에틸)6-옥소디-벤조[c,e][1,2]옥사포스포린-6-일 메틸숙시네이트 (CAS No. 63562-34-5)가 특히 적합하다. 이 단량체를 폴리에스테르 제조공정에 사용하면, 난연제를 함유하고 비교적 가수분해 발생도가 낮으며 평활 필름의 제조공정에서 가공될 수 있는 중합체를 형성한다.

[0029] 한 바람직한 구현예에서, 필름 내 인의 비율이 500ppm 이상, 바람직하게는 1200ppm 이상, 및 이상적으로는 1600ppm 이상이 되도록 필름 내 난연제의 양을 조정한다. 인의 비율은 5000ppm 미만, 바람직하게는 4000ppm 미만 및 이상적으로는 3000ppm 미만이다 (ppm은 (몰 단위의 물질의 양이 아닌) 사용된 모든 성분들의 각 중량을 기준으로 한다). 인의 비율이 500ppm 미만이면, 필름이 너무 빨리 연소된다. 인의 비율이 증가할수록, 연소율은 감소되나, 가수분해 저항성 역시 감소된다. 인의 비율이 5000ppm 초과시, 필름 사용 가능한 최장 기간은 1년이다. 3000ppm 미만이면, 이 사용기간 동안 발생 가능성이 있는 분해 반응을 배제하기에 충분할 정도로 가수분해율이 낮다.

[0030] 인 함량은 층 전체에 걸쳐서 균일하게 분배되거나 다를 수 있다. 그러나, 외층은 내층(들)의 농도 대비 75% 이상인 것이 유리하다; 이들 층은 동일한 인 농도를 갖는 것이 바람직하고, 이상적으로는 외층들이 기재층보다 적어도 5% 이상 더 많은 인을 포함한다. 이는 특히 유리한 연소 특성을 유도하고, 요구되는 인의 총량이 상대적으로 적다.

[0031] 본 발명의 필름의 투명도는 93.5%; 바람직하게는 94.5% 이상이며, 이상적으로는 95.3% 이상이다. 투명도가 증가할수록, 온실내 식물 생장도 향상된다.

[0032] 본 발명의 투명도는 원료와 첨가제의 함량 및/또는 본 발명 입자의 함량을 이용하면 달성할 수 있다. 그러나 투명도의 증가는 주로 필름의 양면 상에 존재하는 항반사층을 통해 달성된다.

[0033] 본 발명의 필름은 적어도 일면에 폴리에스테르 호일보다 낮은 굴절율을 갖는 재료의 코팅을 갖는다. 필름의 기계 방향으로 589㎚의 파장에서 굴절율은 1.64 미만, 바람직하게는 1.60 미만, 및 이상적으로는 1.58 미만이다.

[0034] 특히 적절한 재료는 폴리아크릴레이트, 실리콘 및 폴리우레탄이고, 또한 폴리비닐 아세테이트이다. 적절한 아크릴레이트는 예를 들어 EP-A-0144948에 개시되어 있으며, 적절한 실리콘류는 예를 들어 EP-A-0769540에 개시되어 있다. 아크릴레이트계 코팅제가 특히 바람직한데, 온실에서 실리콘계 코팅제를 사용할 경우 일반적으로 훨씬 많이 야기되는 문제인 코팅 성분의 유출 또는 코팅의 일부 박리 등이 쉽게 일어나지 않기 때문이다. 특히 바람직한 구현예에서, 코팅은 아크릴렝트 및 실리콘 공중합체를 포함한다.

[0035] 아크릴레이트 코팅제를 사용하는 하나의 바람직한 구현예에서, 아릴레이트 코팅제는 70 중량% 초과의 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 아크릴레이트, 특히 바람직하게 80 중량% 초과의 메틸 메타크릴레이트와 에틸 아크릴레이트, 및 이상적으로는 93 중량% 초과의 메틸 메타크릴레이트와 에틸 아크릴레이트 반복단위로 구성된다. 기타 반복단위는 메틸 메타크릴레이트와 공중합될 수 있는 기타 종래의 단량체, 예를 들어, 부타디엔, 비닐 아세테이트 등으로부터 유래된다. 하나의 바람직한 구현예에서, 50 중량% 초과의 아크릴레이트 코팅제는 메틸 메타크릴레이트 반복단위로 구성된다. 하나의 바람직한 구현예에서, 아크릴레이트 코팅제는 10 중량% 미만, 특히 5 중량% 미만 및 이상적으로 1 중량% 미만의 반복단위를 포함하며, 이 반복단위는 방향족 구성요소를 포함한다. 방향족 구성요소를 갖는 반복단위의 함량이 10 중량%을 초과하는 경우, 코팅의 내후성이 크게 약화된다.

[0036] 이/이들 코팅(들)의 두께는 각 경우 60㎚ 이상, 바람직하게는 70㎚ 이상, 및 특히 78㎚ 이상이며, 최대 130㎚, 바람직하게는 최대 115㎚이고, 이상적으로는 최대 110㎚이다. 투명도는 상술한 소정의 파장 범위에서 이상적으로 증가된다. 하나의 바람직한 구현예에서, 코팅 두께는 87㎚ 초과, 및 특히 바람직하게 95㎚를 초과이다. 이 바람직한 구현예에서, 코팅의 두께는, 바람직하게는 115㎚ 미만 및 이상적으로는 110㎚ 미만이다. 이 협소한 두께 범위에서, 투명도 증가는 최적에 근접하나, UV 및 청색광 영역의 반사 역시 나머지 가시광 스펙트럼과 비교하여 증가된다. 한편, 이 경우 UV 안정화제가 절약되며 청/적색 비율이 적색쪽으로 이동하게 된다. 이에 따라 식물 생장 향상, 개화 및 결실(열매맺기) 증가, 부적당한 조도에 기인한 식물의 왜소 생장 정도의 감소 등의 결과를 가져온다.

[0037] 공지의 방법 (예, 리버스 그라비어 롤 또는 마이어 바 등)에 의해 수성 분산물로부터 횡방향으로 연신하기 앞서 바람직하게는 코팅제를 필름에 인라인으로 도포하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 구현예에서, 건조 중량을 기준으로 1 중량% 이상의 UV 안정화제를 포함하고, 티누빈 479 이나 티누빈 5333-DW가 특히 바람직하다. HALS (Hindered Amine Light Stabilizers, 장애 아민 광안정화제)는 분쇄재생 공정에서 (제조시 남는 필름 잔사의 복귀) 재료의 심각한 황변현상을 야기하여 투명도를 떨어뜨리므로 바람직하지 않다.

[0038] 상술한 항반사 코팅의 반대측 필름면 역시 항반사 조정 처리한다. 바람직한 구현예에서, 이는 필름 표면에 도포한 항반사 코팅과 유사하게 반대측 필름면에 형성된다. 상기 코팅은 반대측 코팅에 대한 설명과 동일하며, 하나의 바람직한 구현예에서, 재료와 코팅 두께 측면에서 반대측 코팅과 동일하다. 또 다른 바람직한 구현예에서, 이 코팅은 반대측 코팅에 대한 설명과 동일하지만, 재료 측면에서는 동일하지 않다; 예를 들어, 이는 면(1)이 아크릴레이트 를 이용한 코팅을 지니고 면(2)는 아크릴레이트-실리콘 공중합체를 이용한 코팅을 지닌다.

[0039] 투명도 값이 95.3%를 초과하는 경우 본 발명에서 특히 바람직하며, 이는 양면에 도포된 항반사 코팅을 이용하여 달성할 수 있다.

[0040] 또 다른 바람직한 구현예에서, 기재층(B) 상에 공압출 방식으로 항반사층의 반대면에 또 다른 층을 도포한다. 이 층은 상대적으로 낮은 굴절율의 폴리에스테르로 구성된다. 굴절율은 기계방향으로 589㎚의 파장에서 1.70 미만, 바람직하게는 1.65 미만 및 이상적으로는 1.60 미만이다. 굴절율은 중합체가 2 몰% 이상의 공단량체 함량, 바람직하게는 3 몰% 이상, 및 이상적으로는 6 몰% 이상을 포함한다. 함량이 2 몰% 미만일 경우, 본 발명의 굴절율을 달성할 수 없다. 바람직한 구현예에서의 공단량체 함량은 20 몰% 미만, 특히 바람직하게는 18 몰% 미만 및 이상적으로 16 몰% 미만이다. 함량이 16 몰%을 초과하면, 층의 비정질 특성 때문에 UV 저항성이 크게 열화되고, 20 몰% 초과시에는 UV 안정화제의 양이 증가하더라도 16 몰% 미만시 달성되는 UV 저항력 수준을 달성할 수 없게 된다.

[0041] 에틸렌글리콜 및 테레프탈산 (및 디메틸 테레프탈레이트) 이외의 단량체를 공단량체로 사용할 수 있다. 본 발명에서 공단량체의 함량은 항상 모든 공단량체의 전량을 기준으로 한다. 2종 이상의 공단량체의 동시 사용은 피하는 것이 바람직하다. 이소프탈산이 특히 공단량체로서 바람직하다. 바람직한 구현예에서, 상기 외층은 폴리에스테르의 디카복실산 성분에 대해 8 몰% 초과의 IPA 및 이상적으로는 10 몰% 초과의 IPA, 단 20 몰% 미만의 IPA, 바람직하게는 19 몰% 미만 및 이상적으로는 15 몰% 미만의 IPA를 포함한다. 하나의 바람직한 구현예에서, 공단량체 함량이 8 몰% 초과 (폴리에스테르 기준) 층은 이 층의 중량을 기준으로 1.5 중량% 이상, 바람직하게는 2.1 중량% 초과의 유기 UV 안정화제 (상기한 바와 같은)를 더 포함하므로써, 공단량체 함량 증가시 UV 저항성이 열화하는 문제를 보완할 수 있다.

[0042] 기재층(B)은 바람직하게는 80 중량% 이상의 열가소성 폴리에스테르로 구성된다 (UV 안정화제, 입자, 난연제, 폴리올레핀류 및 기타 첨가제는 무시한다). 이중에서 특히 적합한 폴리에스테르는 에틸렌글리콜과 테레프탈산 (= 폴리에틸렌테레프탈레이트, PET), 에틸렌글리콜과 나프탈렌-2,6-디카복실산 (= 폴리에틸렌-2,6-나프탈렌, PEN), 또한 기타 카복실산과 상술한 디올류의 적절한 혼합물로 구성된 화합물이다. 85 몰% 이상, 바람직하게는

90 몰% 이상, 및 이상적으로는 92 몰% 이상의 에틸렌글리콜 단위 및 테레프탈산 단위로 구성된 폴리에스테르가 특히 바람직하다. 나프탈렌-2,6-디카복실산의 사용시 테레프탈산보다 유리한 점이 없으므로 고가의 나프탈렌-2,6-디카복실산은 보통 사용에서 제외된다. 나머지 단량체 단위들은 지방족, 지환족 또는 방향족 디올류, 대표적으로는 디카복실산으로부터 유래되지 않는다.

[0043] 기타 적절한 지방족 디올류의 예로는, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 일반식 HO-(CH_2)n-OH의 지방족 글리콜류; 여기서 n은 10 미만이 바람직하다, 시클로헥산디메탄올, 부탄디올, 프로판디올 등이 있다. 기타 적절한 디카복실산의 예로는 이소프탈산, 아디프산 등이 있다. 온실 적용시 평활성과 내후성 측면에서, 필름이 유리하게는, (층에 포함된 폴리에스테르의 질량에 대해) 2 중량% 미만, 바람직하게는 1.5 중량% 미만의 디에틸렌글리콜이나 그로부터 유래된 단위를 포함하는 것으로 밝혀졌다. 동일한 이유로, 폴리에스테르의 디카복실산 성분을 기준으로 필름이 유리하게는 12 몰% 미만, 바람직하게는 8 몰% 미만 및 이상적으로는 5 몰% 미만의 이소프탈산 (isophthalic acid, IPA)을 포함하는 것으로 밝혀졌다. 더욱이, 폴리에스테르의 디올 성분을 기준으로 필름이 유리하게는 3 몰% 미만, 이상적으로는 1 몰%, 미만의 CHDM (1,4- 시클로헥산디메탄올, 1,4-cyclohexanedimethanol)을 포함하는 것으로 밝혀졌다. 더욱이, 이소프탈산, 디에틸렌글리콜 및 CHDM의 총 함량은 (필름의 총 중량을 기준으로), 유리하게는 7 중량% 이하 및 이상적으로는 6 중량% 미만인 것으로 밝혀졌다. 상술한 공단량체의 함량 특히 CHDM의 함량이 상술한 한계값들을 초과하지 않는 경우, 상기 필름을 이용하여 제조한 에너지 절약 시트재의 UV 저항성은 이 한계값들을 초과하는 구현예보다 현저히 우수하다.

[0044] 본 명세서에 따른 중합체는 기재층뿐만 아니라, 필름의 다른 층에서도 형성된다. 한가지 예외는 필름의 항반사층 반대면을 공압출하여 상술한 기재층(B)에 반사력 감소층을 부가한 것이다. 상기 중합체는 앞서 언급한 양으로 공단량체를 포함한다.

[0045] 본 발명의 필름 제조에 사용된 폴리에스테르의 SV(표준점도)에 있어서, 예를 들어, 필름의 SV는 600 초과, 바람직하게는 650 초과 및 이상적으로는 700 초과이다. 본 발명에서 필름의 SV는 950 미만, 및 바람직하게는 850 미만이다. SV가 600 미만이면, 필름의 취성 탓에 필름 제조 과정에서 파단이 자주 일어난다. 또한, 최종 도포시점도 열화율이 커지고 필름의 유연성이 감소하므로 파단을 유발한다. SV가 낮으면 이후에 언급할 후속 단계에서의 기계적 강도 역시 달성 여부를 확신할 수 없다. 필름이 950 초과의 SV를 갖기 위해서는, 사용되는 중합체의 평균 SV가 950 이상이 되어야 한다. 압출기 내의 용융물에서 이들의 고점도로 인해 압출기의 전기 모터 조작시 적절치 않은 고전류가 발생하며, 또한 압출 과정에서 압력이 발생하여 공정에 대한 신뢰성을 잃게 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] **제조 방법**

[0047] 각 층의 폴리에스테르 중합체는 디카복실산과 디올 또는 디카복실산의 에스테르, 바람직하게는 디메틸에스테르와 디올을 중축합시켜 제조한다. 사용할 수 있는 폴리에스테르의 SV는, 바람직하게는 500 내지 1300의 범위이며, 이 범위 내의 값들도 중요하나, 사용된 원료의 평균 SV값이 700을 초과해야 하고 바람직하게는 750를 초과이다.

[0048] 입자 및 UV 안정화제는 폴리에스테르의 제조가 완료되기 전에 첨가할 수 있다. 이를 위해, (트랜스)에스테르화 단계나 중축합 단계에서 이들 입자를 디올에 분산, 임의적으로 연마하여 공급 및/또는 여과 처리후 반응기에 첨가한다. 바람직한 절차에서, 이축 압출기를 이용하여 농축 입자 함유 또는 첨가제 함유 폴리에스테르 마스터뱃치를 제작하여 이를 필름 압출 과정에서 입자 무함유 폴리에스테르로 희석할 수 있다. 여기서, 30 중량% 미만의 폴리에스테르를 포함한 마스터뱃치는 사용하지 않는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다. 특히, SiO_2 입자 함유 마스터뱃치는 20 중량% 이하의 SiO_2를 함유해야 한다 (겔화 위험 때문에). 또 다른 가능성으로서, 입자 및 첨가제를 이축 압출기를 이용한 필름 압출시 직접 첨가할 수도 있다.

[0049] 일축 압출기를 사용하는 경우 폴리에스테르를 사전건조하는 것이 바람직하다. 액화부가 있는 이축 압출기를 사용하면 건조 단계를 생략할 수 있다.

[0050] 층 또는 다층 필름의 경우 각 층 내의 폴리에스테르나 폴리에스테르 혼합물은 압출기에서 먼저 압축 액화된다. 다음에, 용융물을 단일압출 또는 공압출 다이에서 성형하여 평탄한 용융필름을 얻고, 이를 평탄 필름 다이를 통과하여 가압시킨 후, 냉각롤 및 1개 이상의 전도 롤 (take-off roll) 상에 인발하고, 여기서 재료를 냉각 및 경화한다.

[0051] 본 발명의 필름은 이축 배향, 즉 이축 연신된다. 필름의 이축 배향은 매우 빈번하게 연속으로 수행된다. 여기서 배향은 먼저 종방향 (예, 기계방향 = MD (machine direction))으로, 다음엔 횡방향 (예, 기계 방향에 대해 직각인 방향 = TD) 으로 실시한다. 종방향 배향은 소정의 연신비에 상응하여 상이한 속도로 작동하는 2개의 롤에 의해 실행될 수 있다. 횡방향 배향공정은 통상적으로 적절한 텐터 가공 프레임을 이용한다.

[0052] 연신이 이루어지는 온도는 광범위한 범위에서 변동될 수 있으며 필름의 원하는 특성에 따라 달라진다. 종방향 연신은 일반적으로 80 내지 130℃ (80 내지 130℃의 가열온도) 범위의 온도에서 수행되며, 횡방향 연신은 90℃ (연신 개시) 내지 140℃ (연신 종료) 범위의 온도에서 수행된다. 종 연신비는 2.5 : 1 내지 4.5 : 1, 바람직하게는 2.8 : 1 내지 3.4 : 1의 범위이다. 연신비가 4.5를 초과하면 제조 용이성이 큰 폭으로 저하된다 (브레이크-오프). 횡 연신비는 일반적으로 2.5 : 1 내지 5.0 : 1, 바람직하게는 3.2 : 내지 4 : 1의 범위이다. 횡 연신비가 4.8을 초과하면, 제조 용이성을 크게 저하시키므로 (파단) 피하는 것이 바람직하다. 원하는 필름 특성을 달성하기 위해, 연신 온도 (MD 및 TD)는 125℃ 미만인 것이 유리하며, 바람직하게는 118℃ 미만이다. 횡 연신에 앞서서, 필름의 일면 또는 양면을 공지의 방법으로 인라인 코팅할 수 있다. 인라인 코팅은, 바람직하게는 코팅물을 도포하여 투명도(항반사성)를 증대시키는 역할을 할 수 있다. 열경화 과정에서 장력하에 필름을 150 내지 250℃의 온도에서 약 0.1 내지 10 초간 유지하고, 선호되는 수축률 및 연신비를을 얻기 위하여, 횡방향으로 1%이상, 바람직하게는 3% 이상, 및 특히 바람직하게는 4% 이상 이완시킨다. 이러한 이완작용은 150 내지 190℃에서 수행된다. 투명도 저하를 감소시키기 위하여, 1차 경화영역의 온도는 바람직하게는 220℃ 미만이고, 특히 바람직하게 190℃ 미만이다. 동일한 이유로, 총 횡 연신비의 1% 이상, 바람직하게 2% 이상은 1차 경화영역과 관련되어야 하며, 이곳에서는 대체로 더이상 연신이 일어나지 않는다. 다음에, 필름을 종래의 방식대로 권취한다.

[0053] **필름의 기타 특성**

[0054] 상술한 공정을 거친 후, 150℃에서 종방향 및 횡방향으로 일어나는 본 발명의 필름의 수축율은 5% 미만, 바람직하게는 2% 미만, 특히 바람직하게는 1.5% 미만이다. 또한 100℃에서 이 필름의 팽창률은 3% 미만, 바람직하게는 1% 미만, 특히 바람직하게는 0.3% 미만이다. 이러한 치수 안정성은 예를 들어 권취 완료 전에 적절한 필름 이완으로 유지한다 (제조 방법의 설명 참조). 치수 안정성은 에너지 절약 시트재 사용시 스트립의 후속적인 수축 현상을 피하는데 중요하다; 이러한 수축 작용으로 인해 스트립 간의 공기 통로가 확장된다 (에너지 절약 효과 감소). 롤러 블라인드의 제조 및 에너지 절약 시트재의 제조에서, 과도한 수축 및 과도한 팽창은 완제품에 원치 않는 주름을 생성한다.

[0055] 상기 필름의 양방향으로 본 발명의 필름의 탄성률은 3000N/㎟ 초과, 바람직하게는 3500N/㎟ 초과 및 특히 바람직하게는 (필름의 적어도 일 방향으로) 종방향 및 횡방향으로 4500N/㎟ 초과이다. 종방향 및 횡방향의 F5 값 (5% 인장 변형률의 힘)은, 바람직하게는 80N/㎟ 초과 및 특히 바람직하게 90N/㎟ 초과이다. 상술한 공정 조건들의 범위 내에서 필름의 이축 연신에 관한 매개변수들을 조절함으로써 이러한 기계적 특성을 달성 및 유지할 수 있다.

[0056] 상술한 기계적 특성을 갖는 필름은 사용시 장력하에 부적합하게 연신되지 않으며, 여전히 양호한 방향 조절이 가능하다.

[0057] 본 발명의 투명도를 달성함에 있어서, 헤이즈값은, 유리하게는 20% 미만, 바람직하게는 8% 미만 및 이상적으로는 3% 미만이다. 헤이즈값이 감소할수록 빛의 후방 산란 및 이 결과인 투명도 손실 역시 감소된다. 본 발명의 입자 함량과 중합체 조성을 만족하면, 이 같은 헤이즈값을 얻게 된다.

[0058] **용도**

[0059] 본 발명의 필름은 특히 온실의 에너지 절약 시트재 제조를 위한 고투명도 대류 장벽으로 탁월한 적합성을 갖는다. 여기서의 필름은 보통 폭이 좁은 스트립 형태로 절단하며 폴리에스테르사 (UV-저항성이 있어야 함)와 조합하여 직물/레이드(laid) 스크린을 제조하고, 이를 온실에 매달아 설치한다. 본 발명의 필름으로 제조된 스트립 (특히, 고산란 효과가 있는 필름을 이용)을 기타의 필름으로 제조된 스트립과 조합할 수 있다.

[0060] 별개로, 필름 자체 (섬유 무함유)를 온실에 설치할 수도 있다.

[0061] **분석**

[0062] 다음의 시험법으로 재료와 필름을 특징화하였다:

[0063] **평균 입자 직경 d_{50}의 측정**

[0064] Malvern Mastersizer 2000을 사용하여 평균 입자 크기 d_{50}를 측정하였다. 이를 위해, 사용 입자를 물에 분산시켜 시험장비 내에서 분석하는 셀로 옮겼으며, 크기 측정은 레이저 산란법으로 실시했다. 일반적인 절차로서, 검출기로 산란 레이저광의 강도에 관한 화상을 기록하고 입자 크기분포는 수학적 상관관계 함수를 이용하여 상술한 화상의 각도-의존 광 강도로부터 산출한다. 입자 크기분포는 2개의 매개변수, 즉 평균 값 d_{50} (= 중앙값의 위치 측정값) 및 산란 정도 SPAN98 (= 입자 직경 산란 측정값)를 특징화한다. 시험 절차는 자동으로 수행되며 d_{50} 값에 대한 수학적 결정 방법도 포함했다.

[0065] 3종의 입자를 이용하여 제조한 필름에 대해 측정한 결과, d_{50} 값이 15 내지 25%의 양으로 사용된 입자들 보다 낮다.

[0066] **파장 'x'에서의 투과율 및 UV/가시광선 스펙트럼**

[0067] 미국 PerkinElmer사의 (람다 12 또는 35) UV/가시광 이중-광선 분광계에 투과시켜 필름을 시험했다. 이를 위해, 평면 샘플 홀더를 이용하여 약 (3 × 5) ㎝ 크기의 측정용 필름 시편을 측정광선에 수직인 광선 경로에 삽입하였다. 측정광선이 50㎜의 울브리히(Ulbricht) 구체를 통해 검출기에 입사되면, 그 강도를 측정하여 소정 파장에서의 투명도가 측정된다.

[0068] 공기를 백그라운드로 사용한다. 투과율을 소정의 파장에서 판독한다.

[0069] **투명도**

[0070] 투명도는 BYK-Gardner GmbH사의 헤이즈-가드 플러스를 이용하여 ASTM-D1003-61 (방법 A)에 따라 측정하였다.

[0071] **헤이즈값**

[0072] 헤이즈값은 BYK-Gardner GmbH사의 헤이즈-가드 플러스를 이용하여 ASTM-D1003에 따라 측정하였다.

[0073] **SV (standard viscosity) (표준 점도)**

[0074] 희석액에서의 표준점도 (SV)는 Ubbelohde 점도계 (25 ±0.05)℃에서 DIN 53728 섹션 3에 근거한 방법에 따라 측정했다. 디클로로아세트산(dichloroacetic acid, DCA)을 용매로 사용했다. 용해된 중합체의 농도는 순수용매 100㎖ 당 1 g 중합체 (1g 중합체/100㎖ 순수용매)이다. 중합체의 용해는 60℃에서 1시간 정도 소요되었다. 이후, 샘플이 완전히 용해되지 않은 경우, 각각 80℃에서 40분간 2차례 용해시킨 뒤 용액을 4100분$^{-1}$의 회전속도로 1시간 동안 원심분리했다. 무차원(dimensionless) SV를 상대점도로부터 아래와 같이 측정한다 ($h_{rel} = h/h_s$).

[0075] $SV = (h_{rel}-1) \times 1000$

[0076] 투입 중량의 적절한 증가를 통해 애싱(ashing) 및 보정하여 필름이나 중합체 내 입자의 비율을 측정하였다. 즉:

[0077] 투입 중량 = (중합체의 100%에 해당하는 투입 중량)/[(100 입자 중량%)/100]

[0078] **기계적 특성**

[0079] 기계적 특성은 100㎜ × 15㎜ 크기의 필름 스트립에 대한 DIN EN ISO 572-1 및 -3 (시험 샘플 유형 2)에 근거한 방법에 따라 인장 시험을 통해 확인했다

[0080] **수축율**

[0081] 한쪽 모서리의 길이가 10㎝인 4각형 필름 샘플에 대해 열수축율을 측정했다. 샘플을 한쪽 모서리가 기계방향에 평행하고 다른 한쪽 모서리는 기계방향에 수직이 되도록 절단했다. 샘플 크기를 정확하게 측정하고 (모서리 길이 L_0 를 TD 및 MD 방향으로 각각 측정한다: $L_{0\ TD}$ 및 $L_{0\ MD}$) 상기의 수축온도 (이 경우는 150℃)에서 15분간 대류형 오븐에서 열처리했다. 샘플을 꺼내 실온에서 정확하게 크기를 측정했다 (모서리 길이 L_{TD} 및 L_{MD}). 수축율은 다음의 식에서 얻었다:

[0082] MD 방향 수축율 [%] = $100 \cdot (L_{0\ MD} - L_{MD}) / L_{0\ MD}$, 및

[0083] TD 방향 수축율 [%] = $100 \cdot (L_{0\ TD} - L_{TD}) / L_{0\ TD}$

[0084] **팽창률**

[0085] 한쪽 모서리의 길이가 10㎝인 4각형 필름 샘플에 대해 열팽창률을 측정했다. 샘플 크기를 정확하게 측정하고 (모서리 길이 L_0), 100℃에서 15분간 대류형 오븐에서 열처리한 뒤 샘플을 꺼내 실온에서 정확하게 크기를 측정했다 (모서리 길이 L). 팽창률은 다음의 식에서 얻었다:

[0086] 팽창률 [%] = 100 * (L - L_0) / L_0

[0087] 각각의 필름 방향으로 개별 측정했다.

[0088] **UV 저항**

[0089] UV 저항은 DE69731750의 8페이지에 기재된 바와 같이 측정했으며, (WO9806575의 DE), 다만 내후도 시간은 1000시간 대신 2000시간을 이용하고 UTS 값은 초기값에 대한%로 나타낸다.

[0090] **난연성**

[0091] 크기가 30 * 30 cm인 필름 샘플의 모서리 부분을 2개의 클램프로 고정하여 수직으로 매달았다. 대략 관찰이 필요한 한 곳을 제외하고, 샘플이 매달린 위치에서 공기가 유동하여 샘플의 움직임이 눈에 띄게 된다. 상측으로부터 저유속으로 공기를 추출할 수 있다. 필름 샘플의 하측 중간에서 하부로부터 불꽃을 붙였다. 시판하는 담배 라이터나 바람직하게는 번슨(Bunson) 버너를 사용하여 불꽃을 붙일 수 있다. 불꽃 길이는 1㎝보다 크고 3㎝보다 작아야 한다. 점화 불꽃이 없는 상태에서 필름이 연소되는 동안 (3초 이상 동안) 불꽃을 필름에 계속 접촉시켰다. 다만 불꽃이 필름과 접촉하고 연소/수축 필름과 지속적으로 접촉하는 최대시간은 5초였다. 4가지의 점화 방식을 실행했다.

[0092] 난연 정도는 하기의 실시예에서 평가하며 다음과 같이 분류한다:

[0093] 1 = 4가지 점화 방식에서 필름 점화가 3초 넘게 지속되지 않음

[0094] 2 = 필름 점화 후 15초 미만에 자체 소화되며, 총 필름 면적의 30% 초과분이 잔존함

[0095] 3 = 필름 점화 후 20초 미만에 자체 소화되며, 총 필름 면적의 30% 초과분이 잔존함

[0096] 4 = 필름 점화 후 40초 미만에 자체 소화되며, 총 필름 면적의 30% 초과분이 잔존함

[0097] 5 = 필름 점화 후 40초 미만에 자체 소화되며, 총 필름 면적의 10% 초과분이 잔존함

[0098] 6 = 필름 점화 후 40초 넘게 연소되거나, 자체 소화 후 남은 필름 면적이 10% 미만임

[0099] **파장에 대한 함수로서 굴절률의 측정**

[0100] 필름 기판 및 도포된 코팅의 굴절률을 분광 위상변조법에 따라 파장에 대한 함수로서 측정했다.

[0101] 참조 문헌:

[0102] J. A. Woollam et al, Overview of variable-angle spectroscopic ellipsometry (VASE): I. Basic theory and typical applications, Proc. SPIE Vol. CR72, pp. 3-28, Optical Metrology, Ghanim A. Al-Jumaily; Ed.

[0103] 이를 위해, 코팅하지 않거나 개질된 공압출면이 없는 기재 필름을 먼저 분석한다. 필름의 뒷면을 거칠게 처리하기 위해 가능한 최소 입경 (예, P1000)을 갖는 연마지를 이용하여 후면 반사(reverse-side reflection)를 억제한다. 다음에, 본 실험의 경우 회전 보상기가 탑재된 장치 M-2000 (J. A. Woollam사)을 이용하여 분광 위상변조법으로 필름을 측정한다. 샘플의 기계방향은 광선과 평행하다. 측정시의 파장 범위는 370 내지 1000㎚이고; 측정 각도는 65, 70 및 75° 이다.

[0104] 모델을 이용하여 위상변조 데이터 Ψ 및 Δ를 시뮬레이션한다. 카우치(Cauchy) 모델

[0105] $$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$ (파장 λ는 ㎛ 단위) 이 본 실험의 목적에 적합하다. 매개변수 A, B 및 C는 측정된 스펙트럼에서 데이터가 Ψ 및 Δ와 일치할 가능성이 가장 큰 결과를 제공하는 방식으로 조정한다. 모델을 측정 데이터 (Ψ(λ) 및 Δ(λ))와 비교하여 가능한 작은 MSE 값을 이용하여 모델의 타당성을 확인할 수 있다.

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{3n-m}\sum_{i=1}^{n}\left[(N_{E,i}-N_{G,i})^2+(C_{E,i}-C_{G,i})^2+(S_{E,i}-S_{G,i})^2\right]}\cdot 1000$$

[0106]

[0107] n = 파장 수, m = 피팅(fit) 매개변수의 수, N = cos(2Ψ), C = sin(2Ψ) cos(Δ), S = sin(2Ψ) sin(Δ) [1]

[0108] 기재 필름에 대해 얻은 카우치 매개변수 A, B 및 C를 이용하여 굴절율 (n)을 파장에 대한 함수로 계산할 수 있으며, 370 내지 1000㎚의 측정 범위에서 유효하다.

[0109] 코팅 또는 개질된 공압출층을 아날로그 방식으로 분석할 수 있다. 필름 기재층의 매개변수는 이미 알고 있으며, 모델링 작업시 변동없이 유지한다. 공압출층의 코팅을 측정할 때 필름의 후면을 상술한 바와 같이 거칠게 처리해야 한다. 카우치 모델을 상기와 마찬가지로 사용하여 굴절률을 파장의 함수로서 나타낼 수 있다. 그러나, 각 층이 공지의 기재 상에 존재하므로, 이 점을 관련성 평가를 위한 소프트웨어 (CompleteEASE 또는 WVase) 실행시 고려한다. 층 두께가 스펙트럼의 결과에 영향을 미치므로, 모델링 작업시 고려해야 한다.

[0110] **실시예**

[0111] 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 7

[0112] 중합체 혼합물을 평탄 필름 다이를 통해 292℃의 온도에서 용융하고, 50℃의 온도로 조절된 냉각 롤에 정전기식으로 인가한다. 다음에, 하기의 조건에서 필름을 종방향으로 먼저 연신한 후 횡방향으로 다시 연신한다:

종 연신	가열온도	75-115	℃
	연신온도	115	℃
	종 연신비	3.8	
횡 연신	가열온도	100	℃
	연신온도	112	℃
	횡 연신비 (1차 평면 상에서의 연신 포함)	3.9	
세팅	온도	237-150	℃
	기간	3	s
	200 내지 150℃에서의 TD 이완	5	%
세팅	1차 평면 상의 온도	170	℃

[0113]

[0114] (본 발명에 따른) 실시예에서 다음의 원료를 사용한다:

[0115] PET1 = SV가 820이고, DEG 함량이 0.9 중량% (단량체로서 디에틸렌글리콜의 함량)인, 에틸렌글리콜과 테레프탈렌산으로 제조된 폴리에틸렌테레프탈레이트.

[0116] PET2 = SV가 730이고 단량체로서 비스(2-히드록시에틸)6-옥소디벤조[c,e][1,2]-옥사포스포린-6-일메틸숙시네이트를 포함하며, 생성된 중합체 내의 인 함량이 1800ppm 인 폴리에틸렌테레프탈레이트.

[0117] PET3 = SV가 700이고 20 중량%의 티누빈 1577을 포함하는 폴리에틸렌테레프탈레이트. 이때 UV 안정화제의 조성은 다음과 같다: 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-(헥실)옥시페놀 (BASF사의 티누빈® 1577, Ludwigshafen, 독일). 티누빈 1577은 융점이 149℃이고 330℃에서 열적으로 안정하다.

[0118] PET 4 = SV가 700이고, d_{50} 2.7㎛의 실리시아 310P 이산화규소 입자 (FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD사 제품, Greenville NC/USA)를 15 중량%으로 포함하는 폴리에틸렌테레프탈레이트. 상기 SiO_2는 2축 압출기로 폴리에틸렌테레프탈타레이트에 흡장시켰다.

[0119] PET 5 = SV가 710이고, 공단량체로서 25 몰%의 이소프탈산을 포함하는 폴리에틸렌테레프탈레이트.

[0120] 아래의 표 1은 제형, 제조 조건 및 생성된 필름의 특성을 수집 분석한 것이다.

[0121]

		발명의 실시예 1	발명의 실시예 2	발명의 실시예 3	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
층	필름 두께	15	15	15	15	15	15	15	15
	A의 두께	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	B의 두께	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4
	C의 두께	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
면(A) 상의 코팅		건조 두께 96㎚. 아크릴레이트 및 도포 방법은 EP0144948의 실시예 1과 같다	건조 두께 96㎚. 아크릴레이트 및 도포 방법은 EP0144948의 실시예 1과 같다	건조 두께 96㎚. 아크릴레이트 및 도포 방법은 EP0144948의 실시예 1과 같다	건조 두께 30㎚. 아크릴레이트 및 도포 방법은 EP0144948의 실시예 1과 같다	건조 두께 30㎚. 아크릴레이트 및 도포 방법은 EP0144948의 실시예 1과 같다		건조 두께 160㎚. 아크릴레이트 및 도포 방법은 EP0144948의 실시예 1과 같다	

[0122]

	면(C) 상의 코팅	건조 두께 96㎚. 아크릴레이트 및 도포 방법은 EP0144948의 실시예 1과 같다		건조 두께 96㎚. 아크릴레이트 및 도포 방법은 EP0144948의 실시예 1과 같다		건조 두께 30㎚. 아크릴레이트 및 도포 방법은 EP0144948의 실시예 1과 같다		건조 두께 150㎚. 아크릴레이트 및 도포 방법은 EP0144948의 실시예 1과 같다	
실시예 A	PET 1	89		89	77	89		89	34
	PET 2				12				
	PET 3	10		10	10	10		10	15
	PET 4	1		1	1	1		1	1
	PET 5								50
실시예 B	PET 1	95		95	83	95		95	95
	PET 2				12				
	PET 3	5		5	5	5		5	5

									5
층	PET 1	34	89	77	34	89	89	89	34
	PET 2			12					
	PET 3	15	10	10	15	10	10	10	15
	PET 4	1	1	1	1	1	1	1	1
	PET 5	50			50				50
투명도 (웨브의 중심)	in%	94.3	95.5	95.5	92.8	92.1	90.8	93.2	93.1
헤이즈값		1.8	2	2	1.9	1.8	1.8	2	2
UTS에 대한 UV 저항율	in%	65	75	66	64	74	77	75	64
불꽃 시험	분류	4	4	2	4	4	4	5	4
MD 탄성률	N/㎟	4200	4360	3950	4100	4200	4200	4360	4390
TD 탄성률	N/㎟	4750	4800	4280	4600	4750	4750	4800	4680
MD F5	N/㎟	105	107	101	106	105	105	107	108
TD F5	N/㎟	114	116	103	113	114	114	116	112
MD 수축율	in%	1.4	1.3	1.4	1.6	1.4	1.4	1.3	1.3
TD 수축율	in%	0.2	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2	0.3	0.1

[0123]

[0124]

MD, 100℃ 일 때의 팽창률	in%	0	0.1	0	-0.1	0	0	0	0	0.1
TD, 100℃ 일 때의 팽창률	in%	0.1	0	0	0	0.1	0.1	0	0	0
필름의 SV		738	745	740	750	743	740	741	745	
300 내지 400㎚일 때의 최소 투명도		81	85	85	81	85	77	85	79	
300 내지 370㎚일 때의 최대 투명도		11	13	13	11	13	8	13	9	
비고										