(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 1 월 3 일 (03.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/003478 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 67/00 (2006.01) *C08K 9/02* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/005745

(22) 국제출원일: 2013 년 6 월 28 일 (28.06.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0070732 2012 년 6 월 29 일 (29.06.2012) KR
10-2013-0074137 2013 년 6 월 27 일 (27.06.2013) KR

(71) 출원인: **코오롱인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.)** [KR/KR]; 427-709 경기도 과천시 별양동 1-23, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **정유인 (JUNG, Yuin)**; 609-817 부산시 금정구 오륜대로 43, Busan (KR).

(74) 대리인: **권오식 (KWON, Oh-Sig)** 등; 302-828 대전시 서구 한밭대로 809 10 층, Daejeon (KR).

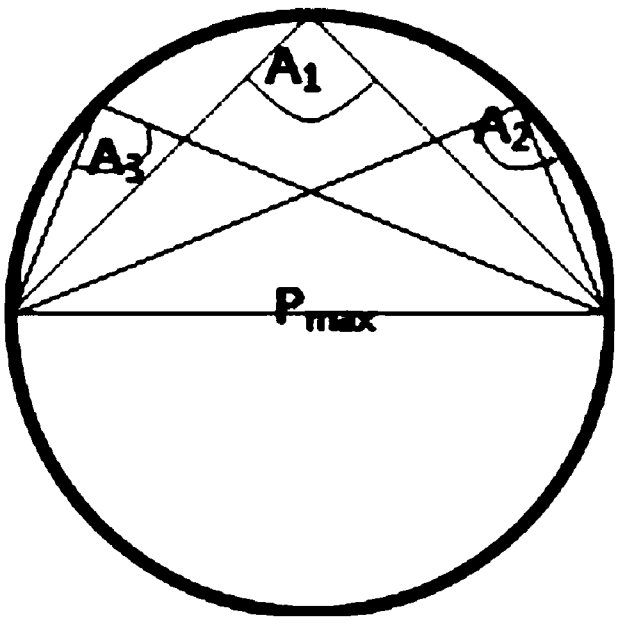
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION AND POLYESTER FILM USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 폴리에스테르 수지조성물 및 이를 이용한 폴리에스테르 필름



(57) **Abstract**: The present invention relates to a polyester resin composition and to a polyester film using same. More particularly, the present invention relates to a polyester resin composition and to a polyester film using same, wherein the polyester resin composition comprises a polyester resin and silica particles coated with a metal compound, thus preventing internal defects caused by particle agglomeration, achieving improved properties for a film surface, reducing haze, and improving transparency, and therefore enabling the polyester resin composition to be suitably used as an optical film and as a base film for an electronic material.

(57) **요약서**: 본 발명은 폴리에스테르 수지조성물 및 이를 이용한 폴리에스테르 필름에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 폴리에스테르 수지 및 금속화합물로 코팅된 실리카 입자를 포함함으로써, 입자 응집에 의한 내부 결점을 방지하고, 필름의 표면 특성이 우수하며, 헤이즈가 낮고 투명성이 향상되어 광학필름 및 전자재료용 베이스필름으로 적합한 폴리에스테르 수지조성물 및 이를 이용한 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

WO 2014/003478 A1

명세서

발명의 명칭: 폴리에스테르 수지조성물 및 이를 이용한 폴리에스테르 필름

기술분야

[1] 본 발명은 폴리에스테르 수지조성물 및 이를 이용한 폴리에스테르 필름에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 폴리에스테르 수지 및 금속화합물로 코팅된 실리카 입자를 포함함으로써, 입자 응집에 의한 내부 결점을 방지하고, 필름의 표면 특성이 우수하며, 헤이즈가 낮고 투명성이 향상되어 전자재료용 이형필름 및 광학필름으로 적합한 폴리에스테르 수지조성물 및 이를 이용한 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

배경기술

[2] 일반적으로 폴리에스터(Polyester), 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate)(이하, PET라고 칭한다.)는 우수한 내열성과 기계적 강도, 투명성, 내화학성 등의 장점으로 필름, 섬유, 용기 또는 병, 기계 및 전자 부품으로 사용되고 있으며, 다른 고기능성 수지에 비해 저렴한 가격으로 그 용도 및 사용량은 계속 확대되고 있는 추세이다. 특히 현재 공업적으로 제조되고 있는 폴리에스터 필름은 자기 기록 매체용 베이스 필름, 각종 포장용, 제품보호용, 전자재료용, 적층용, 윈도우용, 이형용 등 다양한 용도로서 광범위하게 사용되고 있으며, 최근에는 각종 디스플레이용 전자 제품의 발전과 함께 전자재료용 베이스필름 및 광학용 필름을 주축으로 그 시장이 확대되고 있다.

[3] 폴리에스테르 필름은 저온에서 고온에 이르는 넓은 온도 범위에서 물성의 안정성이 뛰어나고 , 다른 고분자 수지에 비하여 내화학성이 우수하며, 기계적 강도, 표면 특성, 두께의 균일성이 양호하여 다양한 용도나 공정조건에서도 뛰어난 적용성을 가지고 있으므로 콘덴서용, 사진 필름용, 라벨용, 감압 테이프, 장식용 라미네이트, 트랜스퍼 테이프, 편광판 및 세라믹 시트 등에 적용되고 있으며, 최근 고속화 및 자동화 추세에 부응하여 그 수요가 나날이 증가하고 있는 추세이다.

[4] 디스플레이 분야에서 사용되는 폴리에스테르 필름은 액정표시장치에 사용하기 위해 오프라인 코팅을 통한 하드코팅 가공 공정 등을 거치는 터치패널용 베이스필름, PDP 패널에 사용되는 필름, 백라이트 유니트 부에 포함되는 확산시트, 프리즘 렌즈시트, 프리즘 보호필름 등에 사용되는 베이스 필름, 외부 빛에 의해 발생하는 눈부심을 방지하기 위한 무반사 코팅용 베이스 필름 등에 사용되어지고 있다.

[5] 이러한 디스플레이 분야에서 사용되는 베이스필름은 공정 주행안정성, 내스크래치성, 광투과성 및 우수한 휘도와 선명도 등의 여러 가지 특성을

요구하게 되어 우수한 투명성과 평활성 등을 저해하는 내부 결점 및 표면 결점을 최소화하는 기술을 요구하고 있다. 또한, 이형용으로 사용되는 필름의 경우 후공정에서 전자재료 기자재에 부착 및 제거됨에 따라 기재필름의 결점뿐만 아니라 낮은 표면 조도 및 균일한 표면 조도 관리가 요구되어 진다.

[6] 여기서 결점은 본 발명에 한해서 사용하는 정의로, 내부 결점이라 함은 폴리에스테르 수지 내부에 존재하여 다른 굴절률을 가져 빛의 반사, 산란을 야기시켜 폴리에스테르 수지의 투명성을 저하시키는 요인을 지칭하며, 발생 원인은 무기금속, 외부이물, 입자 응집, 탄화물 등에 의해 야기될 수 있다. 또한, 표면 결점은 폴리에스테르 필름 표면에 존재하여 빛의 반사, 산란은 물론이고 후공정에서 문제가 되는 스크래치, 표면 요철 등을 지칭한다.

[7] 디스플레이 분야에서 베이스필름 뿐만 아니라, 전자재료 이형필름 등으로 사용되기 위해서는 광학적 특수성을 만족해야 함으로써 다양한 요구조건이 필요하다. 이러한 필름에 요구되는 특성중 하나인 평활성은 필름의 평활성이 불량할 경우 베이스필름의 생산 공정 중에서 장력 불균일로 인한 미끄러짐 현상이 유발되고 이로 인해 필름의 표면에 스크래치 결점 등이 발생하게 되며, 후가공 코팅공정에서 도포량이 불균일하므로 부분적인 도포불량이 발생하게 되어 제품의 가치가 떨어지는 요인으로 작용할 수 있다.

[8] 또한, 내스크래치성은 필름에 스크래치가 발생하면 해당 결점 발생부분에 대하여 투명 전도막에 대한 도포 분균일로 인한 전기적인 결함인 흑점이 발생하거나 하드코팅 등 후 가공 공정에 있어서 도포 불균일 들의 문제를 야기할 수 있으므로 요구되는 특성이다.

[9] 일반적인 폴리에스테르 수지를 이용한 필름 제조 공정에서는 압출다이에 의해 성형된 무정형 시트를 다수의 롤을 통과시키고 연신을 거쳐 롤필름 형태로 권취된 후 슬리팅함으로써 제조되는데 다수의 롤을 통과시키거나 권취하기 위해서는 필름에 적절한 요철을 부여하여야 하는데, 이를 위하여 일반적으로 폴리에스테르 중합시 첨가된 촉매가 폴리에스테르 성분이나 인성분과 결합하여 폴리에스테르에 대한 용해도가 떨어져 발생하는 내부석출입자를 사용하여 요철을 부여할 수 있다. 그러나 내부석출입자를 사용할 경우 폴리에스테르 수지 내부에 존재하여 내부 결점으로 작용하게 되고 고급 광학용 필름에 사용함에 있어 치명적인 단점으로 작용할 수 있다. 또한, 외부 첨가의 무기 또는 유기 입자를 첨가할 경우 공정 통과성, 예컨대 필름 표면의 스크래치와 같은 표면 결점, 롤에 감긴 필름의 주름방지, 필름의 단면 빠짐 등이 개선되는 반면, 필름의 투명성이 나빠지고 높은 표면 조도 및 표면 조도 편차가 커지게 되어 평활성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[10] 대한민국 공개특허 제10-2004-0062245호(특허문헌 1)에는 오일(Oil) 흡유량이 큰 다공질 구형 실리카를 첨가한 이축배향 폴리에스테르 필름을 개시하고 있으나, 폴리에스테르 수지와 실리카와의 상용성이 좋지 않아 보이드(Void) 형성으로 인하여 필름의 투명성이 저하되는 문제가 발생한다.

[11] 따라서, 폴리에스테르 수지와의 상용성이 우수하면서도 수지 내에서 입자의 응집이 없어 내부 결점이 감소하여, 필름의 평활성 및 내스크래치성이 우수하고, 낮은 표면조도와 고투명도를 가지는 폴리에스테르 수지 조성물을 연구하게 되었다.

[12] [선행기술문헌]

[13] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허 제10-2004-0062245호 (2004.07.07)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 이에 본 발명자들은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 폴리에스테르 수지 및 필름의 내부 결점을 감소시키고, 평활성이 우수하며 낮은 표면 조도를 가지면서 조도편차가 적고, 표면 스크래치나 이상 결점이 없으며, 헤이즈가 낮고 우수한 투명성을 가지는 폴리에스테르 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[15] 또한, 상술한 폴리에스테르 수지조성물을 이용하여 전자재료용 이형필름 및 광학필름으로 적합한 저조도, 고투명 폴리에스테르 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[16] 또한, 상기 저조도 및 고투명 특성을 가지는 폴리에스테르 수지조성물 및 필름을 제조하기 위한 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[17] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 폴리에스테르 수지 및 금속화합물로 코팅된 실리카 입자를 포함하며, 상기 실리카 입자는 하기 식 1을 만족하고, P_{max}에서의 임의의 세 지점에서 원주각이 85 내지 90도인 폴리에스테르 수지조성물에 관한 것이다.

[18] $0.9 \leq P_{min}/P_{max} \leq 1.0$ [식 1]

[19] (상기 식 1에서 P_{min}은 실리카 입자의 최소경이고, P_{max}는 실리카입자의 최대경이다.)

[20] 상기 금속화합물로 코팅된 실리카입자는 평균입경이 0.1 내지 1.0㎛이며, 상기 금속화합물의 코팅 두께는 0.01 내지 0.1㎛일 수 있으며, 상기 금속화합물로 코팅된 실리카 입자는 폴리에스테르 수지조성물 중에 0.001 내지 0.3중량%로 포함될 수 있다.

[21] 상기 금속화합물로 코팅된 실리카 입자의 90% 누적입경(d90)이 0.3 내지 0.8㎛이고, 최대입경(d_{max})이 0.4 내지 1.0㎛ 일 수 있으며, 상기 금속화합물은 알루미나, 지르코니아, 산화티탄, 산화주석 및 산화아연 중에서 하나 또는 둘 이상이 선택될 수 있다.

[22] 상기 폴리에스테르 수지조성물은 촉매, 정전피닝제 및 인화합물을 더 포함하며, 상기 촉매, 정전피닝제 및 인화합물은 하기 식 2 내지 식 5를 만족할 수 있다.

[23] $50 \leq Me^C \leq 200$ [식 2]

[24] $30 \leq Me^P \leq 200$ [식 3]

[25] $100 \leq Me^C + Me^P \leq 300$ [식 4]

[26] $30 \leq P \leq 100$ [식 5]

[27] (상기 식 2에서 Me^C는 상기 폴리에스테르 수지조성물 전체에 대하여 촉매에 포함된 금속의 함량(ppm)이고, 식 3에서 Me^P는 상기 폴리에스테르 수지조성물 전체에 대하여 정전피닝제에 포함된 금속의 함량(ppm)이고, 식 4에서 $Me^C + Me^P$는 폴리에스테르 수지조성물 전체에 대하여 촉매 및 정전피닝제의 금속의 총함량(ppm)이며, 식 5에서 P는 상기 폴리에스테르 수지조성물 전체에 대하여 인화합물에 포함된 인의 함량(ppm)이다.)

[28] 상기 폴리에스테르 수지조성물은 448㎛ X 336㎛ 면적 내에 1.5㎛ 이상인 크기의 결점 개수가 7개 이하인 것이 바람직하다.

[29] 또한, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 상술한 폴리에스테르 수지 조성물을 이용하여 용융압출 및 연신하여 제조된 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

[30] 상기 폴리에스테르 필름은 금속화합물로 코팅된 실리카 입자를 0.001 내지 0.3중량% 포함할 수 있으며, 헤이즈(haze)가 5% 미만이고, 표면조도(Ra)가 15nm미만인 것이 바람직하다.

[31] 또한, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 폴리에스테르 수지 합성시, 금속화합물로 코팅된 실리카입자를 혼합하는 단계를 포함하며, 상기 실리카입자는 하기 식 1을 만족하고, P_{max}에서의 임의의 세 지점에서 원주각이 85 내지 90도인 폴리에스테르 수지조성물의 제조방법에 관한 것이다.

[32] $0.9 \leq P_{min}/P_{max} \leq 1.0$ [식 1]

[33] (상기 식 1에서 P_{min}은 실리카 입자의 최소경이고, P_{max}는 실리카입자의 최대경이다.)

[34] 상기 혼합하는 단계는 상기 금속화합물로 코팅된 실리카입자를 글리콜류에 분산시켜 슬러리 상태로 혼합할 수 있다.

발명의 효과

[35] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은 금속화합물로 코팅된 구형 실리카를 포함함으로써, 수지 내에 입자의 분산성을 높이면서 필름 표면의 마찰력을 낮추어 필름 제조 시 필름 내부 결점을 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

[36] 또한, 폴리에스테르 수지 제조시 촉매와 정전 피닝제 및 인화합물의 함량에 따라, 수지 내부에 포함되는 금속과 인의 함량을 조절함으로써, 수지 내부에 존재하는 결점을 감소시키고, 금속화합물로 코팅된 구형실리카와 함께 표면특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[37] 또한, 폴리에스테르 수지와 금속화합물로 코팅된 구형실리카의 상용성이 우수하여, 평활성 및 공정 주행성이 우수해지고, 표면 스크래치나 이상 결점이

발생하지 않는 필름 제막이 가능한 장점이 있다.

[38] 따라서 필름의 투명성과 표면 특성이 우수한 필름의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[39] 도 1은 본 발명의 금속화합물이 코팅된 실리카 입자의 최대경 및 원주각을 나타낸 개념도이다.

발명의 실시를 위한 형태

[40] 이하는 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물 및 필름의 제조방법에 관하여 바람직한 실시 형태 및 평가시험항목을 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체적으로 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이고, 첨부된 특허 청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[41]

[42] 본 발명의 폴리에스테르 수지조성물은 금속화합물로 코팅된 구형 실리카를 포함함으로써, 입자의 분산성을 높이면서 필름의 표면 마찰력을 낮추어 필름 제조시 필름 내부의 결점을 감소시킨 폴리에스테르 수지조성물 및 이를 이용한 저조도 고투명 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

[43] 본 발명자들은 폴리에스테르 필름 제조시 내부 및 표면결점으로 작용하는 요인을 검토한 결과, 폴리에스테르 수지 중합시에 안티블록킹제로 첨가되는 유기 또는 무기 입자에 기인하는 것을 알 수 있었다. 폴리에스테르 수지 내에서 안티블록킹제끼리 서로 응집폴리에스테르 수지와의 상용성이 좋지 않아 필름의 연신 과정에서 보이드(Void)를 형성함으로써, 내부 및 표면 결점으로 작용하는 문제가 있음을 발견하였다. 또한, 입자 크기가 커짐에 따라 필름 표면조도가 증가하고 조도의 불균형으로 편차가 커지고 평활성이 저하되는 문제가 있어 후가공 공정에 있어서 코팅액 및 슬러리 도포 불균일 등의 문제를 야기할 수 있음을 발견하였다.

[44] 따라서, 본 발명자들은 폴리에스테르 수지 조성물를 이용한 필름의 광학 특성 및 표면 특성을 저하시키지 않는 범위, 즉 헤이즈 5%이하, 평균표면조도 Ra 15nm 이하의 범위 내에서, 구형도가 1에 가까우며 금속화합물이 코팅된 구형 실리카를 사용함으로써 내부결점이 감소되고, 헤이즈가 낮고 표면 특성이 우수한 광학용 폴리에스테르 수지조성물을 제공할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[45]

[46] 이하 본 발명에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[47] 본 발명은 폴리에스테르 수지 및 금속화합물로 코팅된 실리카 입자를 포함한다.

[48] 상기 금속화합물은 실리카 입자에 코팅되어 폴리에스테르 수지와의 상용성을 향상시켜주는 역할을 하는 것으로, 동일한 평균입경을 가지는 실리카

입자더라도 폴리에스테르 수지와 친화력이 더 높은 금속화합물로 코팅됨으로써 더욱 우수한 투명성을 가질 수 있다. 상기 금속화합물은 금속산화물이면 제한되지 않고 사용될 수 있으나, 특히, 지르코니아, 알루미나, 산화티탄, 산화주석 및 산화아연 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것이 폴리에스테르 수지와의 친화력 향상에 효과적이다.

[49] 상기 금속화합물은 실리카 표면에 0.01 내지 0.1㎛ 두께로 코팅되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.1㎛인 것이 효과적이다. 금속 화합물이 상기 두께 범위로 코팅될 경우, 폴리에스테르 수지와의 상용성을 효과적으로 향상시킬 수 있으며, 이에 따라 필름으로 제조했을 경우에도 보이드 형성을 억제함으로써 투명성을 향상시키고, 헤이즈를 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

[50] 금속화합물의 코팅 두께가 0.01㎛미만일 경우에는 코팅두께가 너무 얇아 폴리에스테르 수지와의 친화력 향상을 구현하기 어려울 수 있으며, 0.1㎛ 초과인 경우에는 입자 전체의 크기가 커져 표면조도가 상승하여 평활성을 저해할 수 있으며,빛의 산란을 야기시켜 투명성이 감소될 수 있다.

[51] 상기 금속화합물로 코팅된 실리카 입자는 하기 식 1을 만족하고, 도 1과 같이 정의되는 최대경 P_{max}에서의 임의의 세 지점에서 원주각(A1-A3)이 85 내지 90도인 것이 바람직하다.

[52] $0.9 \leq P_{min}/P_{max} \leq 1.0$ [식 1]

[53] (상기 식 1에서 P_{min}은 실리카 입자의 최소경이고, P_{max}는 실리카입자의 최대경이다.)

[54] 금속 화합물이 코팅된 실리카 입자의 최대 크기 및 구형 형태는 전자현미경(SEM) 사진에 의해서도 측정될 수 있으며, 상기 식 1과 같이 정의되는 최소경(P_{min})과 최대경(P_{max})의 비가 0.9~1.0으로써 실질적으로 구형 입자인 것이 효과적이다. 금속화합물이 코팅된 실리카 입자가 구형일 경우에 가장 적은 양을 사용하여 가장 효율적으로 필름의 주행성을 유지할 수 있다.

[55] 본 발명에서 "최소경"은 SEM 측정 사진을 기준으로 하여, 입자 20개 이상을 대상으로 각각의 입자에 대한최소 직경을 의미하는 것이고, "최대경"은 SEM측정 사진을 기준으로 하여, 입자 20개 이상을 대상으로 각각의 입자에 대한 최대 직경를 의미하는 것으로 정의한다.

[56] 상기 금속화합물이 코팅된 실리카 입자의 평균입경은 0.1 내지 1.0㎛인 것이 바람직하며, 레이저 회절-산란 방식을 이용하는 입도분포측정기를 이용하여 측정했을 때, 작은 입경으로부터 체적을 누적하였을 때 90%에 해당되는 입경, 즉 d90 값이 0.3 내지 0.8㎛이고, 그리고 가장 큰 입경을 나타내는 d_{max} 값이 0.4 내지 1.0㎛을 만족하는 것이 효과적이다.

[57] 금속화합물로 코팅된 실리카입자의 평균입경이 0.1㎛ 미만일 경우에는 투명성은 우수하지만, 공정성이 감소되고, 입자들끼리 재 응집됨으로써 큰 입자의 형태로 나타나는 현상이 있어 필름으로 제조했을 때 결점으로 나타날 수

있으며, 평균 입경이 1㎛ 초과일 경우에는 공정성은 향상되나, 표면조도가 높아지고 불균일해짐에 따라 표면특성이 악화될 수 있고 빛의 산란을 야기해서 투명성이 저하될 우려가 있다. 또한, 금속화합물로 코팅된 실리카 입자가 표면의 결점으로 존재하여 투과율이 감소되며, 보이드(void)를 형성함으로써 연신 과정 중에 필름이 파단되어 폴리에스테르 필름의 생산성이 저하될 수 있다.

[58] 또한, 상기 금속화합물로 코팅된 실리카 입자는 상기 저조도 및 고투명 특성을 갖는 폴리에스테르 수지 조성물을 이용한 폴리에스테르 필름 중에서 0.001 내지 0.3 중량% 포함하는 것이 바람직하다. 상기 범위로 포함됨으로써 폴리에스테르 필름은 우수한 투명성 및 평활성을 가지면서도 공정성 즉. 주행성이 우수하여 필름 표면에 스크래치나 이상결점이 발생하지 않는 장점이 있다.

[59] 금속화합물로 코팅된 실리카 입자가 0.001 중량% 미만 포함될 경우, 평활성 및 공정성 향상 효과가 미미해져, 필름 제조시 스크래치나 이상결점이 많이 발생할 수 있으며, 0.3 중량% 초과로 포함될 경우에는 다량의 입자들이 서로 응집하여 필름 제조 시 표면결점으로 작용하고 표면조도가 상승하며, 투명성이 저하되고 헤이즈가 높아질 수 있다.

[60] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 수지는 디카복실산 또는 그 에스테르 유도체와 글리콜 또는 그 에스테르 유도체의 에스테르화 또는 에스테르 교환반응, 일에로 용융 중축합법에 의해 제조 가능한 통상적인 단독중합 폴리에스테르 또는 공중합 폴리에스테르일 수 있으며, 보다 바람직하게는 금속촉매와 정전피닝제를 이용하여 중합한 폴리에스테르 수지인 것이 효과적이다.

[61] 상기 디카르복실산 또는 그 에스테르 유도체는 테레프탈산 또는 그의 알킬에스테르나 페닐에스테르 등을 주로 사용하지만, 그의 일부를 예컨대 이소프탈산, 올시에톡시 안식향산, 아디핀산, 세바신산, 5-나트퓸설포이소프탈산 등의 이관능성 카르본산 또는 그의 에스테르 형성 유도체로 대치하여 사용할 수 있다. 또한 글리콜 또는 그 에스테르 유도체는 에틸렌글리콜을 주된 대상으로 하지만, 그 일부를 예컨대 1,3-프로판디올, 트리메틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜, 1,4-비스옥시에톡시벤젠, 비스페놀, 폴리옥시에틸렌글리콜로 대치하여 사용할 수도 있으며, 또 적은 함량이라면 일관능성 화합물 또는 삼관능성 화합물을 병용하여도 좋다.

[62] 본 발명에서 상기 촉매는 폴리에스테르의 중축합 시 사용되는 촉매라면 제한되지 않는다. 보다 바람직하게는 주석, 안티몬 등의 금속 촉매를 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 안티몬 화합물, 게르마늄 화합물, 티타늄 화합물 등을 사용할 수 있다.

[63] 촉매 내의 금속의 함량은 하기 식 2를 만족하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 금속 촉매 내에 존재하는 금속의 함량은 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중에서 50 내지 150 ppm 포함하는 것이 효과적이다.

[64] $50 \leq Me^C \leq 200$ [식 2]

[65] (상기 식 2에서 Me^C는 상기 폴리에스테르 수지조성물 전체에 대하여 촉매에 포함된 금속의 함량(ppm)이다.)

[66] 촉매 내에 존재하는 금속의 함량이 50ppm 미만으로 사용하는 경우는 촉매의 사용에 따른 효과가 미미하며, 200ppm을 초과하여 사용하는 경우는 과도한 금속의 사용에 의해 수지 내에서 석출되거나 또는 복합체(complex)를 형성하여 내부결점을 발생시킬 우려가 있다.

[67] 본 발명에서 정전 피닝제로는 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않으나 보다 바람직하게는 2가의 금속 화합물을 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로는 알칼리금속 화합물, 알칼리토금속 화합물, 망간 화합물, 코발트 화합물, 아연 화합물 등을 사용하는 것이 정전기적 활성이 크므로 바람직하며, 이들의 구체적인 예를 들면, 마그네슘 아세테이트, 소듐 아세테이트, 칼슘 아세테이트, 리튬 아세테이트, 칼슘 포스페이트, 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 마그네슘 알콕사이드, 망간 아세테이트, 아연 아세테이트 등을 사용할 수 있으며, 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[68] 정전피닝제 내에 존재하는 금속의 함량은 하기 식 3을 만족하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중에서 50 내지 150 ppm 포함하는 것이 효과적이다.

[69] $30 \leq Me^P \leq 200$ [식 3]

[70] (식 3에서 Me^P는 상기 폴리에스테르 수지조성물 전체에 대하여 정전피닝제에 포함된 금속의 함량(ppm)이다.)

[71] 상기 정전 피닝제는 금속의 총 함량이 상기 범위일 경우 주행성뿐만 아니라 내부결점을 해소할 수 있으며, 헤이즈가 낮은 필름을 제조할 수 있다. 반면, 30ppm 미만으로 사용하는 경우는 정전 피닝제를 사용함에 따른 주행성의 향상 효과를 얻을 수 없어 필름 제조 시 주행성이 나빠 결점이 발생할 수 있으며, 200ppm을 초과하여 사용하는 경우는 과도한 금속으로 인해 응집 또는 complex를 형성하여 내부결점을 발생시키는 요인이 될 수 있다.

[72] 또한, 촉매와 정전피닝제에 포함되는 금속의 총 함량은 하기 식 4를 만족하는 것이 효과적이다.

[73] $100 \leq Me^C + Me^P \leq 300$ [식 4]

[74] (식 4에서 $Me^C + Me^P$는 폴리에스테르 수지조성물 전체에 대하여 촉매 및 정전피닝제의 금속의 총함량(ppm)이다.)

[75] 금속의 총 함량이 100ppm 미만일 경우에는 촉매사용 효과 및 주행성 향상 효과가 미미해질 우려가 있으며, 300ppm 초과일 경우에는 과도한 금속의 사용에 의해 수지 내에서 석출되거나 또는 복합체(complex)를 형성하여 내부결점을 발생시킬 우려가 있으므로, 금속의 총 함량은 상기 범위로 포함되는 것이 효과적이다.

[76] 본 발명은 필요에 따라 열안정성을 부여하기 위하여 인화합물을 더 포함할 수

있으며, 인화합물로는 구체적으로 예를 들면, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 인산 등을 사용할 수 있다. 상기 인화합물은 열안정효과에 추가로 피닝성 향상 효과도 부여할 수 있다.

[77] 인화합물 내에 존재하는 인의 함량은 하기 식 5를 만족하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 폴리에스테르 수지 조성물 전체 중에서 30 내지 60ppm 포함하는 것이 효과적이다.

[78] $30 \leq P \leq 100$ [식 5]

[79] (식 5에서 P는 상기 폴리에스테르 수지조성물 전체에 대하여 인화합물에 포함된 인의 함량(ppm)이다.)

[80] 보다 바람직하게는 하기 식 6을 만족하고 제조된 수지의 멜트 저항성이 2 ~ 8MΩ 범위를 만족할 때, 금속 촉매로 인한 내부 입자가 석출되는 것을 최소화할 수 있으며 헤이즈가 낮은 필름을 제조할 수 있다.

[81] $0.5 \leq [P]/[Me^P] \leq 1.5$ [식 6]

[82] (상기 식 6에서 [P]는 인화합물 내 인의 당량을 의미하고, $[Me^P]$는 피닝제로 사용되는 금속화합물 내 금속의 총 당량의 합을 의미한다.)

[83] 상기 식 1은 인에서 비롯되는 음이온과, 금속에서 비롯되는 양이온의 당량비로써, 통상적으로 캐스팅드럼에 인가되는 전류가 음(-)의 전류를 띄고 있어, 피닝성을 부여하기 위해서는 폴리에스테르 수지 조성물이 양(+)의 전류를 띄는 것이 바람직하며, 그러기 위해서는 상기와 같이 인화합물이 첨가될 때, 양(+)의 전류를 띄도록 당량비를 조절하는 것이 바람직하다. 당량비 0.5 미만 또는 멜트 저항 2 미만인 경우, 주행성 및 공정성을 높일 수는 있으나 과량의 정전 피닝제 금속으로 인해 내부 결점을 발생시킬 수 있으며 중합 수지의 색상이 황변이 발생할 수 있고 당량비가 1.5 및 멜트 저항이 8을 초과할 경우에는 정전기 피닝 특성이 부족하여 정상적인 필름 주행 속도를 맞추기가 어렵고 생산성이 저하되며 공정성이 나빠져 Pinning흠 등과 같은 표면 스크래치 발생과 외관 불량을 초래할 수 있다.

[84] 뿐만 아니라, 본 발명의 조성물은 보조난연제, 안료 또는 염료, 유리섬유 등의 강화제, 충진제, 내열제, 충격보조제 및 색도 개선을 위한 형광증백제 및 게르마늄 옥사이드를 포함한 게르마늄 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 색상 개선제 등의 통상적인 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[85]

[86] 본 발명은 폴리에스테르 수지 합성시에 금속화합물로 코팅된 실리카 입자를 혼합할 수 있으며, 보다 구체적으로 설명하면, 상기 디카프복실산 또는 그 에스테르 유도체와 상기 글리콜 또는 그 에스테르 유도체를 혼합하여 슬러리를 제조하고 직접 에스테르 반응을 진행시켜 저분자 물질(저분자량 올리고머)을 제조하는 단계; 상기 저분자 물질에 상기 정전 피닝제 및 인 화합물을 첨가하고, 추가 첨가제를 첨가한 후에, 글리콜류에 분산시킨 금속화합물이 코팅된 실리카

입자를 혼합하여 중축합반응을 수행하여 폴리에스테르 수지조성물을 제조하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.

[87] 좀 더 구체적으로 설명하면, 본 발명에서 특히 표면특성과 투명성이 우수한 폴리에스테르 필름을 제조하기 위해 구형 실리카 입자를 일차적으로 고속 교반기를 사용하여 글리콜에 혼합하여 슬러리로 만든 후, 필터 여과공정, 분급 처리공정 또는 분쇄 처리 공정을 거친 후 폴리에스테르 필름 제조에 사용하는 것이 효과적이다. 상기 글리콜류는 (C2~C10)글리콜이면 제한없이 사용가능하며, 특히 에틸렌글리콜인 것이 분산 안정성 향상을 위하여 효과적이다. 또한 상기 슬러리 상태에서 분산의 안정성을 높이기 위해 포스페이트 염 또는 표면 처리제 등의 분산제를 첨가할 수 있다.

[88] 본 발명에 따른 폴리에스테르 수지 조성물은 448㎛ × 336㎛ 면적 내 1.5㎛ 이상인 크기의 결점 개수가 7개 이하인 물성을 만족한다. 상기 물성범위를 만족하는 범위에서 전자재료용 이형필름 및 광학필름으로 사용하기에 적합하다.

[89]

[90] 다음으로 본 발명의 폴리에스테르 필름을 제조하는 방법에 대하여 설명한다.

[91] 본 발명에서 폴리에스테르 필름은 상기 폴리에스테르 조성물을 사용하여 통상의 제조방법, 예를 들어 종래 공지 된 T-다이법으로 용융압출시켜 미연신 시트(sheet)를 수득하고, 수득한 미연신 시트를 기계방향으로 2 내지 7배, 바람직하게는 3 내지 5 배로 연신시킨 다음, 기계방향에 대하여 횡방향으로 2 내지 7배, 바람직하게는 3 내지 5배 연신시켜 제조하는 방법 등으로 제조할 수 있다.

[92] 또한, 제조된 필름의 두께는 1~500㎛이고, 단일 층 혹은 여러 층으로 적층 구성된 폴리에스테르 필름의 경우 최소 한 층이 본 발명에 따른 폴리에스테르 필름으로 구성될 수 있다. 예컨대, 폴리에스테르 수지 제조시 구형 실리카 입자를 첨가하거나, 또는 이미 제조된 폴리에스테르 수지와 구형 실리카 입자를 컴파운딩 한 다음, 상기 입자가 첨가된 수지와 입자가 첨가되지 않은 무입자 폴리에스테르 수지를 적절히 배합하여 필름을 성형함으로써 저조도 고투명 폴리에스테르 필름을 얻을 수 있다.

[93] 또한, 단일 층 혹은 다수 층으로 적층된 필름에서 적어도 일면의 표층(최외각층)에 포함된 구형실리카 입자가 폴리에스테르 수지에 대하여 0.001 ~ 0.3중량% 포함되는 것이 바람직하다.

[94]

[95] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 하기 일 예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[96] 이하 물성은 다음의 측정방법에 의해 측정하였다.

[97] 1) 구형도 및 입자최대크기

[98] 입자의 전자현미경(SEM) 사진을 통해 입자의 최소경(P_{min}) 및 최대경(P_{max})를

측정할 수 있고, 20개 입자에 대한 각각의 최소경 및 최대경을 구하였으며, 최소경(P_{min})을 최대경(P_{max})로 나눈 값들의 평균을 구하여 구형도를 계산하였다. 또한, 최대경에서의 임의의 세 점에 대한 원주각을 계산하여 평균값을 나타내었다.

[99] 2) 슬러리상에서의 입자 크기

[100] 입도분포 측정기인 Beckman-Coulter사의 레이저광산란 회적방식 입도분포측정기(모델명 LS1300)를 이용하여 측정한 후 입자의 d90 및 d_{max}를 측정한다.

[101] 3)내부결점 개수

[102] 내부 결점 측정 방법으로 펠렛 형태로 제조된 폴리에스테르수지조성물 칩(Chip)을 슬라이드 글라스(Slide glass) 위에 용융시켜 두께 500㎛ 샘플을 제조하고 광학현미경을 이용하여 투과광에서 200배 배율로 깊이 180㎛ 층의 결점을 관찰하여 448㎛×336㎛ 면적 내 크기 1.5㎛ 이상의 결점 개수를 총 5장의 현미경 사진의 평균 개수로 계산한다. 또한 결점 크기는 현미경 Scale Bar를 통해 측정할 수 있으며 결점의 장축을 기준으로 측정한다.

[103] 4) 멜트 저항

[104] 피닝성을 측정하기 위한 실험으로, 0.5g의 폴리에스테르수지조성물 칩(Chip)을 테프론으로 제작된 틀에 놓고 Chip의 상하에 알루미늄 전극을 연결시켜 샘플을 제조하고 285℃에서 5분 동안 용융시킨 후, 0.7~1.0mPa의 압력을 가한 후 13분 후의 전기 저항값을 측정하였으며, 2 ~ 8(×MΩ)의 저항값을 가질 때 필름 제조 공정에서 적용할 수 있다.

[105] 5) 헤이즈

[106] Pilot 필름제막기를 이용하여 폴리에스터 수지를 압출기이용 T다이를 통해 용융시키고, 캐스팅 드럼으로 냉각시켜 두께 1690㎛ 시트를 제조하고, 제조된 시트를 가로, 세로 각각 3배 연신하여 188㎛ 시트를 제조하여 필름의 헤이즈를 측정하였다.

[107] 헤이즈 측정 방법은 ASTM D-1003을 기준으로 측정하였으며, 필름을 변부 2개소, 중심부 1개소에서 무작위로 7개 부분을 추출한 후 각 5㎝×5㎝ 크기로 절편하여 헤이즈 측정기(니혼덴쇼쿠 NDH 300A)에 넣고 555nm 파장의 빛을 투과시켜 하기의 식으로 계산한 후 최대/최소값을 제외한 평균값을 산출하였다.

[108] 헤이즈(%)= (전체산란광/전체투과광)*100%

[109] 6) 필름 표면조도

[110] JIS B0601을 기준으로, 폴리에스테르 필름을 좌/중/우 3개소로 절편한 후, 다시 각각 3㎝ × 3㎝크기로 절편하여 일본 코사카(KOSAKA)사의 표면조도계를 사용하여 다음과 같은 측정 조건으로 필름 표면 최소 5군데 이상의 이차원 표면조도를 측정하여 평균 표면조도 Ra(nm) 값을 평가하였다.

[111]

$$R_a = \frac{1}{L}\int_0^L | f(x) | dx$$

[112] (L : 측정길이)

[113] Speed : 0.05㎜/s

[114] Cut off : 0.08㎜

[115] 측정길이(L) : 1.50㎜

[116] 7) 필름주행성(마찰계수) 측정

[117] 필름의 주행성은 동 마찰계수로 나타내고, 이의 측정은 ASTM D-1894에 준하여 측정하였다. 측정은 온도 23±1℃, 습도 50±5% RH의 분위기에서 실시하고, 사용된 시료의 크기는 폭 100㎜, 길이 200㎜이고, 인장 속도는 200㎜/min이다.

[118] 8) 광학적 표면 결점 (반짝이는 이물 및 부연 운무)

[119] 제조되어진 필름을 폭 20㎝, 길이 20㎝의 일정한 크기로 샘플링한 후, 3파장 램프로 비추어서 필름 표면에 반사시키며 육안으로 확인 시 반짝이는 모든 것을 반짝이 이물로 정의하고, 3파장 램프로 비추어서 필름에 투과시키며 육안으로 확인 시 필름 상에서 부옇게 전면에 깔려 있는 형태의 것을 운무로 정의하여 그 수준을 평가하였다.

[120] ① ◎ (아주 좋음) : 반짝임 및 운무가 거의 없다.

[121] ② ○ (좋음) : 반짝임 및 운무가 적다.

[122] ③ △ (보통) : 반짝임 및 운무가 많다.

[123] ④ × (나쁨) : 반짝임 및 운무가 전면에 가득하다.

[124]

[125] [실시예 1]

[126] 디메틸테레프탈레이트 100중량부에 대해 에틸렌글리콜 50 중량부, 정전피닝제로 마그네슘아세테이트 400ppm, 촉매로 삼산화안티몬을 130ppm를 에스테르화 반응기에 투입한 후 1.5kg/㎠ 압력과 255℃의 온도로 가열하여 메탄올을 유출시키며 4시간 동안 에스테르교환 반응을 하여 예비중합물 BHET(bis-β-hydroxyethyl terephthalate)를 제조하였다. 반응 중 발생한 메탄올을 증류탑을 통하여 분리하고 에스테르화 반응종료 후 추가로 발생하는 에틸렌글리콜 역시 증류탑을 통해 분리하였다.

[127] 이 때, 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 에틸렌글리콜에 분산된 입자의 d90이 0.70㎛이고, 금속화합물(알루미나)이 0.1㎛ 두께로 코팅된 구형 실리카

입자(고형분 20wt%)를 상기 제조된 BHET 대비 0.06중량%로 투입하고, 열안정제로 트리메틸포스페이트 200ppm을 첨가한 후 240℃에서 285℃까지 서서히 승온함과 동시에, 0.3 torr의 고진공하에서 중축합 반응을 4시간 동안 수행하여 고유점도(IV) 0.650의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지를 제조하였다.

[128] 상기 입자를 포함하여 제조된 PET 5%와 입자가 첨가되지 않은 무입자 PET 95%를 블렌딩하여 압출기를 통해 용융 압출된 후 표면 온도 20℃인 캐스팅드럼으로 급냉, 고화시켜 두께가 2000㎛인 시트를 제조하였다. 제조된 PET 시트를 110㎛에서 기계방향(MD)으로 3.5배 연신한 후 상온으로 냉각하였다. 이후, 140℃에서 예열, 건조를 거쳐 횡방향(TD)으로 3.5배 연신하였다. 이후, 235℃로 열처리를 행하고 200℃에서 종방향 및 횡방향으로 10% 이완시켜 열고정하여 최종 필름 내 입자 함량이 30ppm인 188㎛의 2축 연신 필름을 제조하였으며, 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[129]

[130] [실시예 2]

[131] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 입자크기와 금속화합물의 코팅 두께가 다른 실리카입자를 사용하였으며, 필름 내 입자함량을 변화시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 폴리에스테르 필름을 제조하였으며, 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[132]

[133] [실시예 3]

[134] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 제조된 필름 내 입자 함량을 변화시킨 것을 제외하고 실시예 2와 동일하게 폴리에스테르 필름을 제조하였으며, 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[135]

[136] [실시예 4]

[137] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 입자크기와 금속화합물의 코팅 두께가 다른 실리카입자를 사용하였으며, 필름 내 입자함량을 변화시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 폴리에스테르 필름을 제조하였으며, 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[138]

[139] [비교예 1]

[140] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 실리카입자를 구형이 아닌 Fumed type 실리카(SY310,후지실리시아)를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 동일하게 폴리에스테르 필름을 제조하였으며, 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[141]

[142] [비교예 2]

[143] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 1에서 사용된 Fumed type 실리카(SY310, 후지실리시아)를 분쇄, 분급 및 5㎛ 필터처리의 후가공을 거쳐 평균입경을 조절한 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 폴리에스테르 필름을 제조하였으며, 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[144]

[145] [비교예 3]

[146] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 2에서 사용된 입자가 폴리에스테르 필름 내에 포함되는 함량을 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 폴리에스테르 필름을 제조하였으며, 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[147]

[148] [비교예 4]

[149] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 사용하는 입자를 구형 실리카가 아닌 탄산칼슘 입자 (Maruo, KM-30)를 사용하고 필름 내 입자 함량을 변화시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 폴리에스테르 필름을 제조하였으며, 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[150]

[151] [비교예 5]

[152] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 4에서 사용된 입자가 폴리에스테르 필름 내에 포함되는 함량을 변화시킨 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 폴리에스테르 필름을 제조하였으며, 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[153]

[154] [비교예 6]

[155] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 구형 실리카 입자의 표면 코팅이 되지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 폴리에스테르 필름을 제조하였으며, 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[156]

[157] [비교예 7]

[158] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 구형 실리카 입자가 필름 내에 포함되는 함량을 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 폴리에스테르 필름을 제조하였으며, 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[159]

[160] [비교예 8]

[161] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 폴리에스테르 수지 제조시 사용되는 촉매 및 정전피닝제, 인화합물의 함량을 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 폴리에스테르 필름을 제조하였으며, 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[162]

[163] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리에스테르 수지 조성물 및 폴리에스테르 필름을 이용하여 상기의 물성 측정방법으로 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표

1에 나타내었다.

[164]

[165] [표 1]

[166]

구분	입자 특성					Polymer內 금속 함량		
	d90 (㎛)	dmax (㎛)	구형도 (P_{min}/P_{max})	평균 원주각 (도)	코팅두께 (㎛)	정전 피닝제 (Mg)	촉매 (Sb)	인화합물 (P)
실시예1	0.70	1.00	0.98	90	0.10	50	130	40
실시예2	0.60	0.80	0.97	90	0.05	50	130	40
실시예3	0.60	0.80	0.97	90	0.05	50	130	40
실시예4	0.30	0.50	0.98	89	0.05	50	130	40
비교예1	3.40	6.80	측정불가	측정불가	-	50	130	40
비교예2	0.50	3.20	측정불가	측정불가	-	50	130	40
비교예3	0.50	3.20	측정불가	측정불가	-	50	130	40
비교예4	1.00	1.70	측정불가	측정불가	-	50	130	40
비교예5	1.00	1.70	측정불가	측정불가	-	50	130	40
비교예6	0.60	0.80	0.98	90	-	50	130	40
비교예7	0.60	0.80	0.97	90	0.05	50	130	40
비교예8	0.70	1.00	0.98	90	0.10	110	250	110

[167] [표 2]

[168]

구분	수지내부 결점 (ea)	벨트 저항 (MΩ)	Film 특성				
			Film內 입자함량 (ppm)	Haze (%)	마찰계수 (μs)	표면조도 (Ra,㎚)	표면결점
실시예 1	4.5	4.0	30	0.8	0.35	7	◎
실시예 2	3.5	4.0	1500	3.0	0.35	12	○
실시예 3	3.5	4.0	2500	3.5	0.36	13	○
실시예 4	3.0	4.0	3000	2.5	0.23	6	◎
비교예 1	30.0	4.0	30	1.5	0.32	11	X
비교예 2	17.0	4.0	500	3.3	0.29	21	△
비교예 3	17.0	4.0	1000	3.4	0.31	20	△
비교예 4	5.5	4.0	2000	6.1	0.23	13	○
비교예 5	5.5	4.0	2500	7.7	0.32	16	○
비교예 6	7.5	4.0	30	5.3	0.36	7	○
비교예 7	3.5	4.0	3500	5.5	0.39	17	△
비교예 8	8.0	8.5	30	1.3	0.34	10	X

[169] 상기 표 2에서 볼 수 있듯이, 본 발명에 따른 실시예 1내지 4는 비교예 1내지 7과

비교해 보았을 때 촉매 및 정전피닝제의 금속 총 함량(Me^C+Me^P)이 300ppm 미만이고, 인화합물의 인 함량이 60pm미만이면서, 금속화합물이 코팅된 구형 실리카 입자를 필름내에 0.001~0.3중량% 포함함으로써 내부 및 표면 결점이 현저히 줄어든 것을 알 수 있다.

[170] 또한, 금속화합물이 코팅된 구형 실리카 입자를 사용함에 따라 헤이즈 역시 감소하여 고투명성을 유지할 수 있으며 낮은 표면조도 및 적절한 마찰계수를 가짐으로써 공정성 및 평활성이 우수함을 알 수 있다.

[171] 또한, 비교예 1 내지 5는 첨가되는 입자의 형태가 원형이 아니고, 특정 형태를 가진다고 정의할 수 없는 구조를 가지고 있으므로, 구형도의 측정이 불가하였으며, 이에 최대경에 대한 원주각의 측정도 불가하였다. 이처럼 구형이 아닌 입자를 첨가함으로써 내부결점 및 표면 결점이 현저히 많아지며, 헤이즈 및 표면조도 또한 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 저조도 고투명을 요구하는 전자재료용 이형필름 및 광학필름용 폴리에스테르 수지 조성물로 적합하지 않음을 알 수 있었다.

[172] 또한, 비교예 6은 금속화합물이 코팅되지 않은 입자를 사용함에 따라, 수지와의 상용성이 감소하여 입자의 함량이 소량 포함되더라도 투명성이 현저히 떨어지는 것을 알 수 있었으며, 비교예 7은 금속화합물이 코팅된 구형 실리카입자를 과량사용함에 따라, 투명성이 감소하고 표면조도가 높아짐과 동시에 표면결점도 증가하는 것을 알 수 있었다.

[173] 또한, 비교예 8은 촉매, 정전피닝제 및 인화합물을 과량 사용함에 따라, 금속 석출 등에 의해 폴리에스테르 수지 내부의 결점수가 증가하고 이로 인한 필름 표면 결점이 현저히 증가하였으며 헤이즈 및 표면조도 또한 증가하는 것을 알 수 있었다.

[174] 따라서, 본원 발명은 촉매, 정전피닝제 및 인화합물의 최적의 함량을 포함하고, 금속화합물이 코팅된 실리카 입자의 적절한 입경과 함량, 금속화합물의 코팅두께에 따라 내부 및 표면의 결점이 현저히 감소되고, 평활성 및 공정 주행성이 우수해지고, 필름의 헤이즈가 낮고 투명성이 우수한 필름 및 이를 제조할 수 있는 폴리에스테르 수지 조성물과 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[175]

청구범위

[청구항 1] 폴리에스테르 수지 및 금속화합물로 코팅된 실리카 입자를 포함하며,
상기 실리카 입자는 하기 식 1을 만족하고, P_{max}에서의 임의의 세 지점에서 원주각이 85 내지 90도인 폴리에스테르 수지조성물.
$0.9 \leq P_{min}/P_{max} \leq 1.0$ [식 1]
(상기 식 1에서 P_{min}은 실리카 입자의 최소경이고, P_{max}는 실리카입자의 최대경이다.)

[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 금속화합물로 코팅된 실리카입자는 평균입경이 0.1 내지 1.0㎛이며, 상기 금속화합물의 코팅 두께는 0.01 내지 0.1㎛인 폴리에스테르 수지조성물.

[청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 금속화합물로 코팅된 실리카 입자는 폴리에스테르 수지조성물 중에 0.001 내지 0.3중량%로 포함되는 폴리에스테르 수지조성물.

[청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 금속화합물로 코팅된 실리카 입자의 90% 누적입경(d90)이 0.3 내지 0.8㎛이고, 최대입경(d_{max})이 0.4 내지 1.0㎛인 폴리에스테르 수지조성물.

[청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 금속화합물은 알루미나, 지르코니아, 산화티탄, 산화주석 및 산화아연 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 폴리에스테르 수지조성물.

[청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지조성물은 촉매, 정전피닝제 및 인화합물을 더 포함하며,
상기 촉매, 정전피닝제 및 인화합물은 하기 식 2 내지 식 5를 만족하는 폴리에스테르 수지조성물.
$50 \leq Me^C \leq 200$ [식 2]
$30 \leq Me^P \leq 200$ [식 3]
$100 \leq Me^C + Me^P \leq 300$ [식 4]
$30 \leq P \leq 100$ [식 5]
(상기 식 2에서 Me^C는 상기 폴리에스테르 수지조성물 전체에 대하여 촉매에 포함된 금속의 함량(ppm)이고, 식 3에서 Me^P는 상기 폴리에스테르 수지조성물 전체에 대하여 정전피닝제에 포함된 금속의 함량(ppm)이고, 식 4에서 $Me^C + Me^P$는

폴리에스테르 수지조성물 전체에 대하여 촉매 및 정전피닝제의 금속의 총함량(ppm)이며, 식 5에서 P는 상기 폴리에스테르 수지조성물 전체에 대하여 인화합물에 포함된 인의 함량(ppm)이다.)

[청구항 7] 제 1항 내지 제6항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지조성물은 448㎛ X 336㎛ 면적 내이 1.5㎛ 이상인 크기의 결점 개수가 7개 이하인 폴리에스테르 수지조성물.

[청구항 8] 제 7항에 따른 폴리에스테르 수지 조성물을 이용하여 용융압출 및 연신하여 제조된 폴리에스테르 필름.

[청구항 9] 제 8항에 있어서,
상기 폴리에스테르 필름은 금속화합물로 코팅된 실리카 입자를 0.001 내지 0.3중량% 포함하는 폴리에스테르 필름.

[청구항 10] 제 8항에 있어서,
상기 폴리에스테르 필름은 헤이즈(haze)가 5% 미만이고,
표면조도(Ra)가 15nm미만인 폴리에스테르 필름.

[청구항 11] 폴리에스테르 수지 합성시, 금속화합물로 코팅된 실리카입자를 혼합하는 단계를 포함하며,
상기 실리카입자는 하기 식 1을 만족하고, P_{max}에서의 임의의 세 지점에서 원주각이 85 내지 90도인 폴리에스테르 수지조성물의 제조방법.

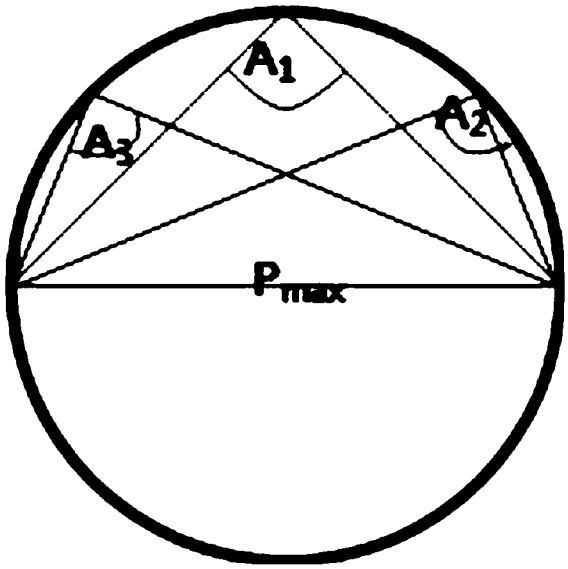
$0.9 \leq P_{min}/P_{max} \leq 1.0$ [식 1]

(상기 식 1에서 P_{min}은 실리카 입자의 최소경이고, P_{max}는 실리카입자의 최대경이다.)

[청구항 12] 제 11항에 있어서,
상기 혼합하는 단계는 상기 금속화합물로 코팅된 실리카입자를 글리콜류에 분산시켜 슬러리 상태로 혼합하는 것인 폴리에스테르 수지조성물의 제조방법.

WO 2014/003478 PCT/KR2013/005745

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/005745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/00(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08K 9/02(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 67/00; C08K 3/36; C08K 3/08; C08F 290/06; B32B 19/00; C08F 20/00; C08F 283/01; C08J 5/18; C08K 3/22; C08K 9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyester resin, silica particle, coating, metal compound

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2000-0045112 A (TORAY ADVANCED MATERIALS KOREA INC.) 15 July 2000	1-5,7-12
A	See abstract; page 2; claims 1, 2; table 1.	6
A	KR 10-1997-0010467 B1 (SKC CO., LTD.) 26 June 1997 See claims 1, 2; table 1.	1-12
A	US 5660931 A (KIM, M. -S. et al.) 26 August 1997 See abstract; claims 1, 2; table 2.	1-12
A	KR 10-2011-0110155 A (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.) 06 October 2011 See abstract; paragraphs [0075]-[0081]; claims 1-3.	1-12
A	US 4092289 A (REMMINGTON, T. A.) 30 May 1978 See abstract; claims 1-12.	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 SEPTEMBER 2013 (05.09.2013)	**06 SEPTEMBER 2013 (06.09.2013)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

International application No.
PCT/KR2013/005745

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2000-0045112 A	15/07/2000	KR 10-0492329 B1	02/09/2005
KR 10-1997-0010467 B1	26/06/1997	KR 10-1995-0026910 A	16/10/1995
US 5660931 A	26/08/1997	JP 08-048792 A	20/02/1996
		KR 10-0123881 B1	24/11/1997
		KR 10-0141317 B1	01/07/1998
		KR 10-0151808 B1	15/10/1998
		KR 10-1995-0026911 A	16/10/1995
KR 10-2011-0110155 A	06/10/2011	CN 102245660 A	16/11/2011
		EP 2374826 A1	12/10/2011
		JP 04590473 B2	01/12/2010
		JP 2010-138248 A	24/06/2010
		US 2011-0250457 A1	13/10/2011
		WO 2010-067851 A1	17/06/2010
US 4092289 A	30/05/1978	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/005745

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 67/00(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08K 9/02(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08L 67/00; C08K 3/36; C08K 3/08; C08F 290/06; B32B 19/00; C08F 20/00; C08F 283/01; C08J 5/18; C08K 3/22; C08K 9/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에스테르 수지, 실리카 입자, 코팅, 금속화합물

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2000-0045112 A (도레이새한 주식회사) 2000.07.15 요약; 제2페이지; 청구항 1, 2; 표 1 참조.	1-5,7-12
A		6
A	KR 10-1997-0010467 B1 (주식회사 에스.케이.씨) 1997.06.26 청구항 1, 2; 표 1 참조.	1-12
A	US 5660931 A (KIM, M.-S. 외 4인) 1997.08.26 요약; 청구항 1, 2; 표 2 참조.	1-12
A	KR 10-2011-0110155 A (다이닛뽄도료가부시키가이샤) 2011.10.06 요약; 문단 [0075]-[0081]; 청구항 1-3 참조.	1-12
A	US 4092289 A (REMMINGTON, T. A.) 1978.05.30 요약; 청구항 1-12 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2013년 09월 05일 (05.09.2013)	2013년 09월 06일 (06.09.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김동석
전화번호 +82-42-481-8647

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/005745

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2000-0045112 A	2000/07/15	KR 10-0492329 B1	2005/09/02
KR 10-1997-0010467 B1	1997/06/26	KR 10-1995-0026910 A	1995/10/16
US 5660931 A	1997/08/26	JP 08-048792 A	1996/02/20
		KR 10-0123881 B1	1997/11/24
		KR 10-0141317 B1	1998/07/01
		KR 10-0151808 B1	1998/10/15
		KR 10-1995-0026911 A	1995/10/16
KR 10-2011-0110155 A	2011/10/06	CN 102245660 A	2011/11/16
		EP 2374826 A1	2011/10/12
		JP 04590473 B2	2010/12/01
		JP 2010-138248 A	2010/06/24
		US 2011-0250457 A1	2011/10/13
		WO 2010-067851 A1	2010/06/17
US 4092289 A	1978/05/30	없음	