

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08J 5/18
C08L 67/02
B29C 55/12
C08K 3/36

(45) 공고일자 1991년10월26일
(11) 공고번호 특1991-0008997

(21) 출원번호	특1987-0009408	(65) 공개번호	특1988-0002942
(22) 출원일자	1987년08월27일	(43) 공개일자	1988년05월12일
(30) 우선권주장	199,150/86 1986년08월27일 일본(JP) 203,836/86 1986년09월01일 일본(JP) 53,095/87 1987년03월10일 일본(JP) 65,797/87 1987년03월23일 일본(JP) 69,142/87 1987년03월25일 일본(JP)		
(71) 출원인	데이진 가부시끼가이샤 나카오 마사로오 일본국 오오사카후 오오사카시 히가시구 미나미혼마찌 1쵸메 11반찌		
(72) 발명자	가또오 히데오 일본국 가나가와켄 쓰쿠이군 시로야마쵸 와카바다이 5-6-1 하마노 히사시 일본국 가나가와켄 사가미하라시 사가미다이 6-2-2 하세가와 긴지 일본국 가나가와켄 요코하마시 아사히구 와카바다이 2-16-1103 노오미 요시히로 일본국 가나가와켄 사가미하라시 사가미다이 3-11-3		
(74) 대리인	이준구		

심사관 : 황여현 (책자공보 제2547호)

(54) 2축 배향 폴리에스테르 필름

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

2축 배향 폴리에스테르 필름

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 2축 배향 폴리에스테르 필름에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 매우 날카로운 입자크기 분포를 갖는 실리카의 실질적으로 구형 미립자를 함유하는 2축 배향된 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 전형예로 하는 폴리에스테르 필름은 우수한 물리적 및 화학적 특성 때문에 자기 테이프, 캐패시턴스(capacitance), 사진, 포자 및 오버헤드 프로젝터(overhead projector)와 같은 광범위한 용도에 사용된다.

폴리에스테르 필름의 미끄럼성(slipperiness) 및 내마모성은 필름 제조시 및 각종 용도에서 가공단계의 작업성 뿐만 아니라 제품 품질에도 영향을 미치는 2개의 커다란 인자이다. 단일 폴리에스테르 필름에 미끄럼성 또는 내마모성이 불충분하다면 많은 문제가 발생된다. 예를들면, 폴리에스테르 필름을 그 표면상에서 자기층을 피복하여 자기 테이프로 사용코자할 때에는 자기층 피복시에 필름 표면과 코팅물(coating roll)간의 마찰이 크다. 필름 표면은 마찰에 의하여 심하게 마모되고 심한 경우에는 필름 표면상에 주름, 굽힘등의 발생한다. 또한, 자기층으로 피복된 필름을 재단하여 얻는 오디오 또는 비디오 테이프 또는 컴퓨터 테이프는 리일 또는 카세트로부터 필름 또는 감음(winding)시에 그리고 기타 작업시에 수많은 가이드부, 재생헤드등과 마찰하여 굽힘 및 변형이 발생한다. 또한, 필름 표면의 마모의 결과로 백색 분말상 물질이 백색 분말상 물질이 석출한다. 종종 이들 문제점이 기로된 자기 신호의 드롭인 드롭아웃(droout)의 주요 원인이 된다.

일반적으로, 필름의 미끄럼성은 필름 표면에 돌기와 함몰(depression)을 부여함으로써 필름 표면과 가이드 로러 등과의 접촉 면적을 감소시킴으로써 개량된다. 대략적으로 이는 (i) 필름형상용 원료로

사용되는 중합체의 제조시에 촉매 잔사로부터 비활성 미립자를 석출시키는 방법, (ii)출발 중합체에 비활성 무기 미립자를 가하는 방법에 의하여 달성된다. 일반적으로 입자크기가 더 크면 출발 중합체 내 미립자는 더 큰 미끄럼성 개량 효과를 보인다. 그러나 자기테이프, 특히 비데오 자기테이프와 같은 정밀 응용분야에서는 미립자의 큰 입자크기 자체가 드롭아웃의 발생 원인이 될 수 있으며, 이러한 드롭아웃을 방지하기 위하여 필름 표면상의 돌기 및 함몰은 가능한한 미세하여야 한다. 따라서, 이러한 상반되는 특성을 동시에 만족시킬것이 요망된다.

비활성 미립자를 함유하는 폴리에스테르로 구성된 필름은 2축 연신의 결과로 미립자와 폴리에스테르 간에 박리가 발생하므로 미립자 주변에 통상적으로 공극(void)을 갖는다. 미립자 크기가 더 클수록, 그 형태가 판형 보다는 구형에 더 가까울수록, 미립자가 변형되기 더 어려운 단일 입자일수록, 미 연신 필름을 연신시에 면적 연신비가 더 높을수록, 그리고 더 높은 온도에서 연신시킬수록 공극도 더 커진다. 공극의 크기가 증가하면 돌기의 형태가 더 순하게 되므로 이러한 필름은 높은 마찰계수를 갖고 반복사용시 표면에 발생하는 긁힘(scratch, 작은 손상)은 입자의 떨어짐을 용이하게 한다. 결과적으로 필름의 내구성이 감소되고 마모에 의하여 먼지가 발생한다.

비활성 미립자로서 탄산칼슘, 2산화티타늄, 카올린 등을 가하는 것이 종래 관행이었다. 이들 미립자는 큰공극을 형성하게 되므로 이들은 본질적으로 상술한 문제를 수반한다.

일본국 특허 공고 제34088/1982호에는 다음을 함유하는 배향된 폴리에스테르 필름이 개시되어 있다 : (I)평균입경이 0.8 μ m이하이고, 용량형태 인자가 0.08미만인 비활성물질 (A)0.03~1중량%, 및 (II) 평균입경이 비활성물질(A)의 그것보다 더 크지만 0.8 μ m이하이고, 용량형태 인자가 0.08~ $\pi/6$ 인 비활성물질 (B)0.002~0.1중량%, 단 용량 형태인자 f는 $f=V/D_3$ 으로 정의되며, 여기서 D는 각각의 상기 비활성 물질의 입자의 최대직경(μ m)이고, V는 입자의 용량(μ m³)이다.

상기 특허공고는 비활성물질(A) 및 (B)의 용량 형태 인자 f는 이들 물질의 제조방법, 발생장소 등에 좌우되지만 일반적으로 비활성물질의 종류에 따라 다음 범위내, 즉 칼슘 테레프탈레이트 및 망간 테레프탈레이트에는 0.003~0.40, 실리카, 카올린, 도자기 점토(potter's clay), 규조토 및 알루미늄 실리케이트에는 0.005~0.12, 탄산칼슘에는 0.005~0.40, 유리비이드에는 0.40~0.52, 황산바륨에는 0.08~0.25, 그리고 인산칼슘에는 0.003~0.20이다. 따라서, 상기 일본 특허 공고에는 f값이 약 0.52인 구형 실리카는 개시되어 있지 않다.

일본국 특허출원 공개 제171623/1984호에는 평균입경(1차 입자직경)이 0.1~1 μ m인 콜로이드 실리카로부터 유도되는 실질적으로 구형입자 0.01~5중량%를 함유하는 2축 연신 폴리에스테르 필름이 개시되어 있다. 이 특허문헌에는 콜로이드 실리카의 입자크기 분포가 전혀 설명되어 있지 않다.

상기 일본국 특허공개는, 원료인 소동 실리케이트로부터 알칼리 제거시에 평균 입경이 0.1~1 μ m인 콜로이드 실리카가 형성된다고 기술하고 있다. 그러나, 구체적인 제조방법에 대하여는 전혀 개시하고 있지 않다.

일본국 특허출원 공개 제171623/1984호가 출원되었던 1983년의 당업계의 상태에 따르면, 원료로 소동 실리케이트를 사용하고 이로부터 알칼리를 제거하여 얻는 콜로이드 실리카는 예를들면 [Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 26, pg 62~69, (1968)] 및 문헌["Powder and Powder Metallurgy ", Vol. 23, No. 4, pg 19~24, (1976)]에 설명된 바와 같이 상당량의 1차 구형 입자의 2차 응집물을 함유하고 있다. 따라서 일본국 특허출원 공개 제171623/1984호의 방법에 사용된 콜로이드 실리카는 상당량의 1차 구형 입자의 2차 응집물을 함유하였으며 그러한 상태로서 폴리에스테르 내에 혼화되었다고 믿어진다.

본 발명의 목적은 미끄럼성 및 내마모성이 우수한 2축 배향 폴리에스테르 필름을 제공함에 있다.

본 발명의 또다른 목적은 종래 필름에서 보다 더 적은 함량의 슬립제(slip agent, 미끄럼제)에 의하여 종래 2축 배향된 폴리에스테르 필름의 미끄럼성과 동일한 미끄럼성과 동일한 미끄럼성을 달성할 수 있는 2축 배향 폴리에스테르 필름을 제공함에 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 미끄럼성 및 내마모성 뿐만 아니라 우수한 자기기록 특성을 갖는 자기테이프를 제공함에 있다.

본 발명의 기타 목적과 장점은 하기 설명으로부터 명백해질 것이다.

본 발명의 따르면, 상기한 본 발명의 목적 및 장점은 (1) 방향족 폴리에스테르, 및 (2) (a)평균입경이 0.05~4 μ m이고, (b)최대직경 대 최소직경의 비율로써 정의되는 입경비가 1.0~1.2이고, (c)하기식 :

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 / n}}{\bar{D}}$$

[상기식에서, D_i 는 각각의 입자의 동일한 원형 면적의 직경(μ m)이고, \bar{D} 은 하기식 :

$$\bar{D} = \sum_{i=1}^n D_i / n$$

으로 정의되는 동일한 원형면적의 직경의 평균치(μ m)이고, n은 입자의 수이며, 여기서 "동일한 원형 면적의 직경" 이라함은 각각의 입자를 진구형이라고 가정할 때 계산된 각각의 입자의 직경을 말

함]으로 정의되는 입자크기의 상대 표준편차(σ)가 최대 0.5인 실리카의 구형 미립자를 방향족 폴리에스테르에 대하여 0.01~4중량%만큼 함유하여서된 균질 혼합물로부터 형성되는 2축 배향 폴리에스테르 필름에 의하여 달성된다.

본 발명에 있어서, 방향족 폴리에스테르는 산 주성분으로서 방향족 디카르복실산 및 글리콜 주성분으로서 지방족 글리콜로부터 유도되는 폴리에스테르이다.

방향족 디카르복실산의 예로는 테레프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, 이소프탈산, 디페닐에탄 디카르복실산, 디페닐 디카르복실산, 디페닐에테르 디카르복실산, 디페닐술폰 디카르복실산, 디페닐케톤 디카르복실산, 및 안트라젠 디카르복실산이 있다. 지방족 글리콜의 예로는 에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜, 펜타메틸렌 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜, 및 데카메틸렌 글리콜과 같은 2~10탄소원자를 갖는 알킬렌 글리콜과 시클로헥산 디메탄올과 같은 지환식 디올이 있다.

바람직하게는, 본 발명에 사용되는 방향족 폴리에스테르는 알킬렌 테레프탈레이트 및 /또는 알킬렌 나프탈레이트를 주성분으로 함유한다.

상기한 방향족 폴리에스테르 중에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 2,6-나프탈레이트 및 80몰% 이상이 테레프탈산 및/또는 2,6-나프탈렌 디카르복실산으로 구성된 디카르복실산 성분과 80몰% 이상이 에틸렌 글리콜로 구성된 글리콜 성분과의 공중합체가 특히 바람직하다. 이들 바람직한 폴리에스테르에서, 산성분의 20몰% 이하는 테레프탈산 및/또는 2,6-나프탈렌 디카르복실산을 제외한 상기 방향족 디카르복실산, 또는 아디프산 및 세바스산과 같은 지방족 디카르복실산, 또는 시클로헥산-1,4-디카르복실산과 같은 지환식 디카르복실산으로 구성된다. 또한, 글리콜 성분의 20몰% 이하는 에틸렌 글리콜을 제외한 상기한 글리콜 또는 히드로퀴논, 레소르시놀 또는 2,2-비스(4-히드록시-페닐)프로판과 같은 방향족 디올, 또는, 1,4-디히드록시메틸벤젠과 같은 방향족 고리를 함유하는 지방족 디올, 또는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로 필렌 글리콜, 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜과 같은 폴리알킬렌 글리콜로 구성된다.

본 발명에 사용되는 방향족 폴리에스테르는 또한 히드록시 벤조산과 같은 방향족 히드록시카르복실산 또는 오메가-히드록시카르복산과 같은 지방족 히드록시카르복실산으로 예시되는 히드록시카르복실산으로부터, 유도되는 성분을 디카르복신산성분과 히드록시카르복실산성분의 총량에 대하여 20몰% 이하만큼 공중합 또는 결합하여 함유할 수 있다.

본 발명에 사용되는 방향족 폴리에스테르는 또한 트리데리트산 또는 펜타에리트리톨과 같은 3관능성 또는 그 이상의 폴리카르복실산 또는 폴리히드록시 화합물을 폴리에스테르가 실질적으로 선형을 유지하는 양만큼 예를들면 전체 산성분에 대하여 20몰% 이하만큼 공중합하여 함유할 수 있다.

상기 폴리에스테르는 그자체 공지이고 공지된 방법에 의하여 제조할 수 있다.

본 발명에 사용되는 방향족 폴리에스테르는 실질적으로 선형이고 필름 성형성 특히 용융성형에 의한 것을 갖는다. 바람직하게는, 이 방향족 폴리에스테르는 이의 오르토-클로로페놀용액에 대하여 35°C 에서 결정한 고유 점도가 약 0.4~약 0.9이다.

본 발명에 사용되는 실리카의 구형 미립자(2)는 (a)작은 입경(b)진구형에 가까운 형태 및 (c)날카로운 입자크기 분포를 가짐을 특징으로 한다.

구체적으로 본 발명에 사용되는 구형 미립자는 0.05~4 μ m의 평균입경을 갖는다(a). 평균입경은 바람직하게는 0.1~2 μ m, 더욱 바람직하게는 0.1~1 μ m이다.

구형 실리카 입자는 최대직경대 최소직경의 비로 정의되는 입자 크기가 1.0~1.2(b), 바람직하게는 1.0~1.15, 더욱 바람직하게는 1.0~1.12이다.

본 발명에 사용되는 구형 실리카 입자는 또한 하기식 :

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 / n}}{\bar{D}}$$

[상기식에서, D_i 는 각각의 입자의 동일한 원형 면적의 직경(μ m)이고 \bar{D} 는 하기식 :

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n}$$

으로 정의되는 동일한 원형면적의 직경의 평균치(μ m)이고, n 은 입자의 수이며, 여기서 “동일한 원형면적의 직경”이라 함은 각각의 입자를 진구형이라고 가정할때의 각각의 입자가 직경을 말함]으로 정의되는 입자크기의 상대 표준 편차(σ)가 최대 0.5, 바람직하게는 최대 0.3, 더욱 바람직하게는 최대 0.12이다(c).

본 발명에 사용되는 실리카의 구형 미립자는 각각 진구형에 매우 가까운 구형이며, 종래 슬립제로 공지된 실리카 입자와는 매우 다른 것인데, 이는 입경이 약 10 μ m이 초미세 블록상 입자 또는 이 블록상 입자의 응집으로 생성되는 직경이 약 0.5 μ m인 응집입자이다.

본 발명에 사용되는 구형 미립자는 최대 0.5의 상태표준편차(σ), 진구형에 가까운 구형 및 매우 날카로운 입자 크기 분포를 가지므로, 매우 균일한 높이의 돌기를 제공한다. 이들 돌기는 구형미립자 주위에 비교적 작은 공간만을 제공하므로 이들은 매우 날카로운 형태를 가지며, 숫자에 있어서 동일

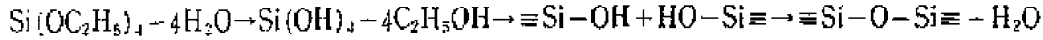
한 경우에 순한(gentle)형태를 갖는 돌기보다 훨씬 더 양호한 미끄럼성을 갖는 필름을 제공한다.

구형실리카 입자가 상술한 요건을 만족시키는 한, 이의 제조방법 및 그들의 특성에 제한은 없다.

예를들면, 구형실리카 입자는 에틸 오르토-실리케이트를 가수분해하여 단분산-구(monodisperse sphere)를 제조하고, 이 함수실리카[Si(OH)₄]의 단분산-구를 탈수처리하여 실리카

결합(≡Si-O-Si≡)이 3차원적으로 자라게하여 제조할 수 있다(참조 : Journal of the Japanese Chemical Society, ' 81, NO. 9, p. 1503).

이 반응은 다음과 같이 보일수 있다 :



본 발명의 방향족 폴리에스테르내에 실리카의 구형 미립자는 방향족 폴리에스테르에 대하여 0.01~4 중량%, 바람직하게는 0.05~2중량%, 더욱 바람직하게는 0.1~1중량%만큼 함유된다. 만일 구형 실리카 입자의 함량이 0.01중량% 미만이라면, 필름의 미끄럼성 및 내마모성의 개량 효과가 불충분하다. 반면에 만일 4중량%를 넘는다면 필름의 표면 평탄성이 바람직하지 못하게 감소한다.

본 발명은 방향족 폴리에스테르 필름은 방향족 폴리에스테르와 실리카의 구형 미립자를 함유하여 된 균질 혼합물을 필름으로 용융성형하고 생성된 미연신 필름을 2축으로 연신시킴으로써 제조할 수 있다.

방향족 폴리에스테르와 실리카 구형미립자의 균질 혼합물은 통상적으로 폴리에스테르 형성반응 도중에, 예를들면 에스테르 교환법에서 에스테르 교환 반응 도중에, 중축합 반응의 소망하는 시간에 또는 직접 중합법의 수형도중 소망하는 시간에 구형실리카입자(바람직하게는 글리콜중 슬러리로써)를 반응계에 가함으로써 제조할 수 있다. 바람직하게는 중축합반응의 초기단계에, 예를들면 반응혼합물의 고유 점도가 약 0.3에 도달하기 전에 구형 실리카 입자를 반응계에 가한다.

본 발명의 2축 배향 폴리에스테르 필름은 종래 2축 연식 필름의 제조방법에 따라 제조할 수 있다. 예를들면, 구형 실리카 입자와 방향족 폴리에스테르의 균질 혼합물을 비정질(amorphous)미연신 필름으로 용융성형시키고, 상기 미연신 필름을 2축 연신시키고, 연신된 필름을 열고정시키고, 이를 필요에 따라 완화하여 열처리시킴으로써 제조할 수 있다.

연신(stretching)은 2개의 방향으로 연속적으로 또는 동시에 실시할 수 있다. 연속 연신법에서는 필름을 예를들면 먼저 기계방향으로 (T_g-10)~(T_g+45)°C(여기서, T_g는 폴리에스테르의 유리전이온도임)의 연신온도(T₁)로써 연신하고, 이어서 횡방향으로 (T₁+15)~(T₁+40)°C의 연신온도(T₂)로써 연신한다.

연신비는 1방향에 2.5배 이상, 특히 3배 이상이고, 면적비가 8이상, 특히 100상이 되도록 선택한다. 열고정 온도는 180~250°C, 특히 200~230°C의 범위에서 선택한다.

2개 방향으로 동시에 연신할 때에는, 연신온도는 70~120°C의 범위에서 선택한다. 연신비 및 열고정 온도는 상술한 것과 같다.

따라서, 본 발명은 균일한 요철 표면 특성, 우수한 미끄럼성 및 내마모성을 가지며, 극소량의 굽힘, 백색분말 등을 일으키는 것을 특징으로 하는 2축 배향 폴리에스테르 필름을 제공한다.

본 발명의 2축 연신 폴리에스테르 필름은 특성(a), (b) 및 (c)를 갖는 실리카 구형 미립자를 사용하여 수득된다. 따라서, 필름 표면을 전자 현미경으로 관찰하면, 구형 미립자에 기인한 돌기가 보인다. 필름 표면은 이온-에칭한 후에 전자현미경으로 관찰하면 구형실리카 입자가 직접 보인다. 전자현미경적 관찰은 또한 인접한 구형실리카 입자들이 상호 직접 접촉하거나 공극 공간에 의하여 차단됨을 보여준다. 본 발명의 필름은 또한 이온-에칭전에 필름 표면에 임의 선택된 100개의 돌기 중 최대10개의 돌기만이 상술한 관계를 갖는 일단의 구형 실리카 미립자들을 가짐을 특징으로 한다.

본 발명자들의 조사결과 상술한 실리카의 구형 미립자 뿐만 아니라 이들과 다른 비활성 미립자도 함유하는 2축 배향 폴리에스테르 필름이 상기 설명한 2축 배향 폴리에스테르 필름과 동일한 특성을 갖는 필름으로 제공될 수 있음을 보여주었다.

본 발명은 : 방향족 폴리에스테르, 및 (2) (a)평균입경이 0.05~4μm이고, (b)최대직경 대 최소직경의 비율로서 정의되는 입경비가 1.0~1.2이고, (c)하기식 :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 / n}{\bar{D}}}$$

[상기식에서, D_i는 각각의 입자의 동일한 원형 면적의 직경(μm)이고, \bar{D} 는 하기식:

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n}$$

으로 정의되는 동일한 원형면적의 직경의 평균치(μm)이고, n은 입자의 수이며, 여기서 “동일한원형면적의 직경”이라함은 각각의 입자를 진구형이라고 가정할 때 계산된 각각의 입자의 직경을 말함]으로 정의되는 입자크기의 상대 표준편차(σ)가 최대 0.5인 실리카의 구형 미립자를 방향족 폴리에스테르에 대하여 0.005~3중량%만큼, 그리고 (3)평균 입경이 0.01~3μm이고 실리카 구형 미립자의 평균입경 이하인 비활성 미립자를 방향족 폴리에스테르에 대하여 0.005~3중량%만큼 함유하여서 된 균질 혼합물로부터 형성되는 2축 배향 폴리에스테르 필름을 제공한다.

방향족 폴리에스테르(1) 및 실리카 구형 미립자(2)는 앞에 예시한 것과 동일할 수 있다.

실리카 구형 미립자와는 다른 비활성 미립자는 내부적으로 석출된 입자 또는 외부로부터 가해진 입자일 수 있다.

내부 석출된 입자는 폴리에스테르 제조시에 촉매잔사 등으로부터 형성 및 석출되어 중합체내에 함유된다. 이들은 예를들면 일본국 특허출원 공개 제61556/1973, 112860/1976, 115803/1976, 41355/1978 및 90397/1979호에 설명된 공지된 내부석출된 입자의 형성방법에 따라 형성될 수 있다.

바람직하게는, 내부 석출된 입자는 단량체 형성반응의 실질적인 종료 내지 종축합 반응의 초기 단계의 기간동안 형성된다. 단량체 형성반응에 사용되는 촉매 및 이 반응단계에 가해지는 화합물의 예로서 바람직하게는 칼슘 및 리튬화합물을 예시할 수 있다. 이들 칼슘 화합물 또는 리튬 화합물을 형성하는 성분의 예로서는 아세트산, 프로피온산 및 부티르산과 같은 지방족카르복실산, 벤조산 p-메틸벤조산 및 나프로산과 같은 방향족카르복실산, 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올과 같은 알코올, 에틸렌글리콜 및 프로필렌 글리콜과 같은 글리콜, 염소 및 수소를 포함한다. 더욱 구체적으로는 리튬 화합물은 지방족 카르복실산의 염방향족, 카르복실산의 염, 알코올레이트, 글리콜레이트, 클로라이드 및 수소화 화합물이다.

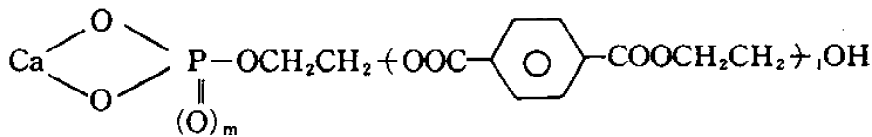
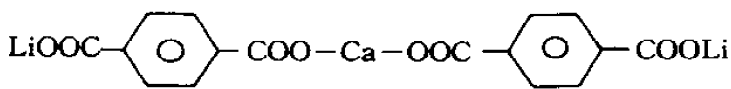
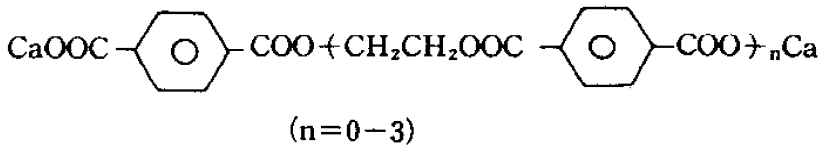
내부 석출된 입자는 통상적으로 상술한 화합물이 존재하는 개에 인화합물을 가하여 형성한다. 인화합물의 예로서는 인산, 아인산 및 이들의 에스테르(예 : 알킬 또는 아릴에스테르)이다. 리튬 포스페이트와 같은 기타 첨가제도 내부 석출된 입자의 형성, 입자크기조절 및 안정화를 위하여 사용할 수 있다. 내부 석출된 입자의 조성은 칼슘, 리튬 및 인을 함유하는 것들이 비교적 큰 입경을 갖고 리튬 및 인을 함유하는 것들이 비교적 작은 입경을 가지므로 소망하는 입경에 따라 변할 수 있다. 바람직한 내부 석출된 입자는 바람직하게는 리튬원소 0.03~5중량%, 칼슘원소 0.03~10중량%를 함유한다.

외부 첨가된 입자는 평균입경이 바람직하게는 0.01~2.5μm, 더욱 바람직하게는 0.05~1.5μm, 특히 바람직하게는 0.1~1.0μm이다.

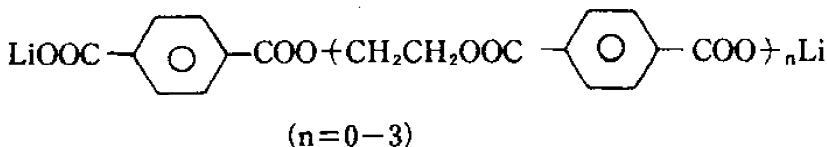
외부 첨가된 입자는 바람직하게는 글리콜중의 슬러리로써, 상술한 실리카 구형 미립자의 첨가기간내에서 실리카 구형 미립자의 첨가와 동시에 또는 별도로 가한다.

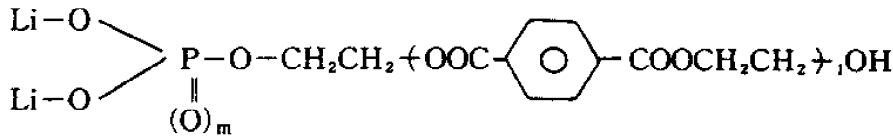
외부 첨가된 입자의 예로서는 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 카올린, 클레이, 벤토나이트, 2산화티타늄, 실리카, 다공성실리카, 황산비료, 칼슘티타네이트, 비륨티타네이트, 크롬산비료, 유리비이드 및 플루오르스파(fluorspar)와 같은 비활성 무기 미립자 : 테레프탈산의 금속염 입자, 그리고 알킬렌 테레프탈레이트 성분을 함유하는 금속염 입자가 있다.

상술한 금속염의 예를 하기에 보인다.

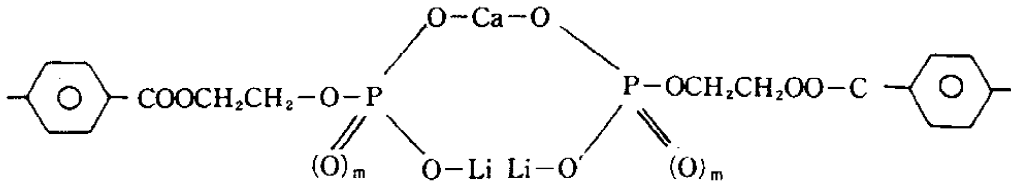


(l=0, 1, 2, m=0, 1)





(l=0, 1, 2, m=0, 1)



(m=0, 1)

금속염 입자를 형성하는 금속은 바람직하게는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속이다.

상기 금속염의 예로서 칼슘 테레프탈레이트의 입자는 예를들면 염화칼슘 수용액에 테레프탈산 수용액을 가하여 칼슘 테레프탈레이트를 석출시키고, 칼슘 테레프탈레이트를 분리, 세척 및 건조시킨 후에, 무수 칼슘 테레프탈레이트를 에틸렌 글리콜과 같은 글리콜에 분산시켜서 슬러리를 형성하고, 이 슬러리를 연마 또는 분급화(classification)와 같은 입자 크기 조절 처리를 하여 예정된 평균 입경을 갖는 칼슘 테레프탈레이트의 글리콜 슬러리를 형성함으로써 제조할 수 있다.

외부 첨가된 입자로서 비활성 무기 미립자는 평균 입경이 바람직하게는 0.05~0.6 μm , 더욱 바람직하게는 0.1~0.5 μm , 특히 바람직하게는 0.15~0.4 μm 이다. 외부 첨가된 입자로서 금속 테레프탈레이트와 같은 금속염은 평균입경이 바람직하게는 0.05~4 μm , 더욱 바람직하게는 0.1~3 μm , 특히 바람직하게는 0.3~2 μm 이다.

상기 비활성 미립자(3)는 단독으로 또는 2 또는 그 이상의 종류의 조합으로 사용될 수 있다. 어느 경우에도, 비활성 미립자(3)은 그 평균입경이 실리카 구형 미립자의 그것보다 더 크지 않다. 실리카 구형 미립자(3) 및 비활성 미립자(3)를 함유하는 2축배향 폴리에스테르 필름은 종래 공지된 필름보다 더 작은 공극을 갖고, 특히 구형 실리카입자 주변의 공극이 작음을 특징으로 한다. 실리카 구형 미립자 주변의 공극이 작은 것은 아마도 폴리에스테르에 대한 구형 실리카 입자의 양호한 친화성 및 이들 입자가 진구형에 매우 가깝기 때문에 연신시에 실리카 구형 미립자 주변의 응력이 균일하게 적용되고, 결과적으로 폴리에스테르와 실리카 구형 미립자간의 계면내에 응력이 국소적으로 집중되지 않기 때문이다.

매우 날카로운 입자 크기 분포를 갖는 실리카 미립자의 첨가에 의하여 폴리에스테르 필름의 표면에 형성되는 큰 돌기의 분포는 매우 균일하며, 이들 돌기의 높이는 실질적으로 동일하다. 이 필름내에 비활성 미립자를 더욱 함유함으로써 내마모성을 필름의 미끄럼성을 더욱 개량할 수 있다.

본 발명의 2축 배향 폴리에스테르 필름은 균일한 요철 표면특성, 우수한 미끄럼성 및 내마모성을 가지며 극소량의 굽힘, 백색분말 등만을 일으킨다. 이러한 특성들을 활용하여 본 발명의 필름을 각종 용도에 사용할 수 있다. 예를들면, 비데오, 오디오 및 컴퓨터 분야에 자기기록용 기재 필름으로 사용할 때에는 우수한 전자기 전환 특성, 미끄럼성 및 주행 내구성을 얻을 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한 본 발명의 2축 배향 필름과 이 필름의 1면 또는 양면상에 자기층으로 된 자기기록 매체를 제공한다.

본 발명의 필름을 캐패시턴스에 사용할 때에는 낮은 마찰계수, 우수한 권취성(windability), 낮은 손상부하(collapsing load) 및 고-투명성을 얻을 수 있다.

바람직하게는, 본 발명의 2축 배향 폴리에스테르 필름은 자기기록 매체의 기재 필름 특히 자기 테이프에 사용된다. 이는, 예를들면 전기 및 포장 용도와 같은 기타 분야에, 그리고 증착(vapor deposition)용 필름으로 광범위하게 적용된다.

이 필름에는 또한 예를들면 접착층의 피복과 같은 접착용 이성을 얻기 위한 처리 및 코로나 방전처리와 같은 표면처리를 할 수 있다. 이 필름은 또한 대전방지제, 자외선 흡수제 및 착색제와 같은 제 3성분을 함유할 수 있다.

슬립제의 미립자는 하기 방법으로 필름형성전에 2축 배향 폴리에스테르 필름 또는 균질혼합물로부터 분리 될 수 있다.

샘플(폴리에스테르 필름 또는 균질 혼합물)의 표면에 붙은 물질을 제거하기 위하여 물로 세척하고, 다시 물로 세척하고 건조한다. 샘플 500g을 취하고 0-클로로페놀 4.5kg을 가한다. 이 혼합물을 교반하면서 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고 다시 이 온도로 1시간동안 방치하여 폴리에스테르부를 용해한다. 만일 고-결정화 때문에 폴리에스테르부를 용해하기 어렵다면 상기 용해작업을 하기전에 이를 먼저 용융시키고 급냉시킨다.

폴리에스테르에 함유된 강화제와 같은, 슬립제의 미립자를 제외한 먼지 또는 조악한(coarse) 불용성 물질을 제거하기 위하여 용액을 C-1유리 필터로 여과한다. 먼지 또는 조악한 물질의 중량을 샘플의 무게에서 감한다.

여과후의 용액을 40P형 로터(rotor) Rp30(히다찌 주식회사제)가 장치된 초원심분리기에 셀당 30cc의 비율로 도입한다. 그리고 로터를 4,500rpm으로 회전시킨다. 회전에는 아무런 이상이 없음을 확인한 후에 로터의 내부를 비우고 회전속도를 30,000rpm으로 증가시킨다. 이 회전속도에서 입자들이 원심 분리된다.

약 40분후에 분리가 완성된다. 필요하다면, 분리후의 용액의 375 μ m에서의 광투과도가 분리전의 용액의 그것보다 더 높은 고정된 값을 결정함으로써 분리완성을 확인한다. 분리후에 상등액을 경사분리(decantation)로 제거하여 분리된 입자들을 얻는다.

상기 분리된 입자는 불충분한 분리의 결과로서 폴리에스테르를 함유할 수 있으므로, 분리된 입자에 실온에서 0-클로로 페놀을 가하여 입자는 거의 균일하게 현탁된다. 이 서스펜션을 다시 초원심분리로 처리한다. 건조된 입자에 대한 주사시차 열량분석에 의하여 중합체에 대한 용융 피이크가 더 이상 검출되지 않을 때까지 상기 작업을 반복하여야 한다. 생성되는 분리된 입자를 120 $^{\circ}$ C에서 16시간동안 감압건조하고 중량을 잰다.

상기 작업으로 얻은 분리된 입자는 구형 실리카 입자 및 기타 비활성 미립자를 함유할 수 있다. 이 경우에 실리카 입자의 중량과 기타 비활성 미립자의 중량을 따로따로 결정하여야 한다. 예를들면, 기타 비활성 미립자가 내부 석출된 입자일 때에는 분리된 입자를 정략분석하여 Ca 및 Li 그리고 기타 금속들의 함량을 결정한다. 그리고, 입자들을 에틸렌글리콜 량의 3몰 배수내에서 적어도 6시간동안 환류 가열하고난후 200 $^{\circ}$ C이상의 온도에서 에틸렌글리콜을 증류 제거하고 남은 폴리에스테르를 중합시킨다. 그 결과, 내부 석출된 입자들만 용해한다. 남은 입자들을 원심분리하고, 건조시키고, 중량을 재어서 외부 첨가된 입자들의 중량을 얻는다. 분리된 입자들의 총중량에서 외부 첨가된 입자들의 중량을 감하여 내부 석출된 입자들의 중량을 얻는다.

하가 실시예들은 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 본 발명에서 각종 성질 및 특성은 하기와 같이 측정한다.

(1) 입자의 입경

(1-1) 구형 실리카 입자에 대하여 입자의 입경을 측정하는데 2가지 경우가 있다 : 1) 분말 그 자체의 평균입경, 입경비, 등의 결정 2) 필름내 입자의 평균입경, 입경기 등의 결정

1) 분말에 대한 결정

분말을 전자 현미경의 샘플대 위에 가능한한 개별입자들의 중첩을 피하도록 하여 분산시키고, 분산된 분말의 표면위에 금스퍼터링(sputtering)장치에 의하여 두께 200~300 \AA 인 증착 금(gold) 박막층을 형성한다. 그리고, 상기 피복된 분말을 10,000~30,000X의 배율로 주사 전자 현미경으로 관찰하였다. 루렉스(Luzex)500(일본 레굴레이터사제)을 사용하여 적어도 100개의 입자의 장경(D_{11}), 단경(D_{si}) 및 동일한 원형면적의 직경(D_i)을 측정하였다. 입자들의 장경(D_1), 단경(D_s) 및 평균 입경(D)을 하기식으로 표시되는 수평균치로써 표시한다.

$$D_1 = (\sum_{i=1}^n D_{1i}) / n,$$

$$D_s = (\sum_{i=1}^n D_{si}) / n,$$

$$\bar{D} = (\sum_{i=1}^n D_i) / n.$$

2) 필름내 입자들에 대한 결정

필름의 작은 시편을 주사 전자 현미경용 샘플대에 고정시키고, 하기 조건하에 스퍼터링 장치[닛뽕덴시(주) 제, JFC-1100형 이온에칭장치]에 의하여 샘플필름의 표면상에 이온 에칭하였다. 구체적으로는 샘플을 벨 자야(bell jar)에 고정시키고, 진공도를 약 10^{-3} 토르까지 올렸다. 전압 0.25KV 및 전류 12.5mA에서 약 10분간 이온 에칭하였다. 또한 동일장치내에서 필름표면 상에 금 스퍼터링을 하였다. 그리고 상기 피복된 필름에 대하여 10,000~30,000X의 배율로 주사 전자현미경으로 관찰하였다. 루렉스 500(일본 레굴레이터사제)을 사용하여 적어도 100개 입자의 장경(D_{11}) 단경(D_{si}) 및 동일한 원형 면적의 직경(D_i)을 측정하였다. 그후에는 상기 1)에서와 같은 과정을 취하였다.

(1-2) 기타 비활성 미립자에 대하여

1) 입자들의 평균입경

입자들에 대하여 원심 입자 크기 분석기[모델 CP-50, 시마즈 세이사쿠쇼(주)제]로 분석하였다. 결과의 원심 침강 곡선을 기초로 하여 계산된 개별직경의 입자들의 누적곡선 및 그량으로부터 50질량%에 해당되는 입경을 읽어서 이를 입자들의 평균직경으로 정의하였다(참조 : “Particle Size Measuring Temhique”, Pages 242~247, 1975, Published by Nikkan Kogyo Press).

2) 입경비

에폭시수지를 사용하여 필름의 소편을 고정하고 봉형으로 성형하고, 마이크로톰(microtome)을 사용하여 두께 약 600 Å인 초박형 절편을 제조하였다. 샘플 필름 절편의 절단부에 존재하는 비활성 미립자를 가속전압 100KV로 투과형 전자현미경(모델 H-800, 히다찌주식회사제)에 의하여 관찰하였다. 입자들의 장경과 단경을 결정하고 입경비를 계산하였다.

20개 입자를 관찰하고 각 입자의 입경을 계산하였다, 20개 입자들의 입경비의 평균치를 입경비로 정의한다.

3) 상대 표준편차

상기 1)항에서 결정된 누적곡선으로부터 입자 크기 분포를 결정하고 하기 식에 따라 상대 표준편차를 계산하였다.

$$\text{상대표준편차}(\sigma) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 \phi_i}{\bar{D}}}$$

상기식에서, Di는 상기 1)항에서 결정된 입경(μm)이고 D는 상기 1)항에서 결정된 평균입경(μm)이고, n은 1)항에서 누적곡선을 결정하는데 사용된 분할의 수이고, ϕ는 개별입자크기를 갖는 입자의 존재확률(질량%)이다.

(2) 필름표면 조도(Ra)

이는 JIS-B0 601에 정의된 중앙선 평균조도(Ra)이다.

본발명에서는, 바늘접촉형 표면조도 시험기[SURFCORDERSE-30C, Kosaka Kenkusho(주)제]에 의하여 측정한다. 측정조건은 다음과 같다 :

- (a) 접촉바늘 끝의 반경 : 2μm,
- (b) 측정압력 : 30mg,
- (c) 컷오프(cutoff) : 0.25mm,
- (d) 측정길이 : 0.5mm,
- (e) 데이터 재처리 방법

동일 샘플에 대하여 5회 반복 측정하였다. 최대치 1개를 버렸다. 나머지 4개 데이터의 평균치를 계산하였다. 결과치는 소숫점이하 4자리에서 절사하여 소숫점이하 3자리까지 표시하였다.

(3) 공극비

상기(1-1), 2)항에 설명한 방법에 따라 슬립체 입자를 필름표면사에 노출시키고 적어도 50개 고체 미립자의 장경과 이들 주변의 공극의 장경을 측정하였다. 하기 식에 따라 공극비를 계산하고 수평균치로 표시한다.

$$\text{공극비} = \frac{\text{공극의 장경}}{\text{고체미립자의 장경}}$$

(4) 필름의 마찰계수(μk)

폭 1/2인치로 재단한 필름샘플을 고정봉(표면조도 0.3μm)에 152/180π라디안(152°)의 각 θ로 접촉시키고 온도 20℃ 및 습도 60%로 유지된 분위기내에서 분당 200cm의 속도로 주행시킨다. 장력 조절기를 조정하여 입구장력 T1이 35g이 되도록 하였다. 이때 출구장력(T2, g)을 필름이 90m 주행한 후에 출구장력 검출기로써 검출하였다. 하기 식에 따라 주행 마찰계수 μk를 계산하였다.

$$\begin{aligned} \mu k &= (2.303/\theta) \log(T_2/T_1) \\ &= 0.868 \log(T_2/35) \end{aligned}$$

(5) 내마모성

5단 미니-슈퍼 캘린더(mini-supercalender)를 사용하여 기재필름의 주행표면의 내마모성을 평가하였다. 이 캘린더는 나일론 로울과 강철로울로 구성된 5단 캘린더이다. 처리온도 80℃에서 필름상에 선형압력 200kg/cm로써 50m/분의 속도로 필름을 주행시켰다. 필름이 2,000m이상 주행하였을때에 캘린

더의 톱(top)로울러상에 붙는 오염에 의하여 하기 4등급의 표준에 따라 기재필름의 내마로성을 평가하였다.

- ◎ : 나일론 로울러에 오염이 전혀 없음.
- : 나일론 로울러에 오염이 거의 없음.
- × : 나일론 로울러에 오염이 상당히 있음.
- ×× : 나일론 로울러에 오염이 심함.

(6) 헤이즈(haze)

필름의 헤이즈는 JIS-K 674에 따라 적산구(integral sphere)형 HTR기[닛뽕 세이미쓰고가꾸(주)제]에 의하여 측정하였다.

(7)정적 마찰계수(μs)

2개의 중첩 필름아래에 고정 유리판을 놓았다. 유리판에 접촉하는 하층 필름을 고정속도 로울러에 의하여 15cm/분의 속도로 인취하였다. 하층필름을 취하는 방향과 반대로 위치하여 상층필름의 한쪽 끝에 검출기를 고정시켰다. 필름/필름의 견인력을 검출하였다. 이때, 중량이 1kg이고 하측면이 70cm인 실을 사용하였다.

(8)긁힘(scratching)의 평가

상기 (4)항에서 사용한 것과 동일한 마찰계수 측정용 장치를 사용하여, 자기테이프9폭 1/2인치)를 이 장치상에 연신하여 이 테이프의 기재 필름 표면이 고정봉과 152°의 각도로 접촉하게 하였다. 그리고 5cm/초의 속도로 20m 주행하도록 하였다. 상기 주행을 30회 반복하고 나서 기재필름의 표면에 발생한 긁힘의 크기, 깊이 및 숫자를 포괄적으로 고려하여 하기 5개 등급의 표준으로 긁힘을 평가하였다.

- ◎ : 기재필름상에 긁힘이 없음.
- : 기재필름상에 긁힘이 거의 없음.
- △ : 기재필름상에 긁힘이 약간 있음.
- × : 기재필름상에 약간의 두터운 긁힘이 관찰됨.
- ×× : 기재필름 전체에 많은 두텁고 깊은 긁힘의 관찰됨.

(9) 권취성(windability)

2축배향 폴리에스테르 필름의 제조과정중에서 필름을 폭 500mm 및 길이 400mm인 로울러형으로 권취하였다. 이 로울러의 외관을 상세히 검가하고 자경이 2mm이상인 결절성(nodular) 돌기의 수를 헤아려서 하기 표준에 따라 평가하였다.

- 0~2 : ○
- 3~5 : △
- 6이상 : ×

(10) 자기테이프의 전자기 전환 특성

시중의 가정용 VTR을 사용하여 50% 화이트 레벨 신호(100% 화이트 레벨 신호는 0.714V의 피이크-대-피이크 전압을 가짐)상에 100% 크로마 레벨 신호를 중첩시켜서 얻는 신호를 기록하였다. 이를 재생하고 시바소꾸 노이즈미터(shibasoku noise meter)(925R형)로 측정하였다. 시바소꾸의 정의에 따라 크로마 S/N은 하기식으로 정의된다.

$$\text{크로마 S/N (dB)} = 20 \log \frac{ES(p-p)}{EN(rms)}$$

상기식에서, ES(p-p)는 화이트 레벨 신호의 재생신호의 피이크-대-피이크 저위(p-p)이다.

$$ES(p-p) = 0.714V(p-p)$$

EN(rms)는 크로마 레벨 신호의 재생신호의 피이크 전압의 2승평균(root mean square)치이다.

[실시에 1]

아세트산 망간 (에스테르 교환 촉매), 3산화안티몬(중합촉매), 아인산(안정제) 및 표 1에 보인 특성을 갖는 실리카 입자를 사용하여 통상의 방법으로 디메틸 테레프탈레이크와 에틸렌글리콜을 중합시켜서 0-글로로페놀중 35℃에서 측정된 고유점도가 0.62인 폴리에틸렌테레프탈레이트를 수득하였다.

폴리에틸렌테레프탈레이트의 펠릿을 170℃로 3시간 건조시키고, 압출기내에서 280~300℃의 온도로 용융시켰다. 용융된 중합체를, 표면 마무리가 약 0.3S이고 표면온도가 20℃인 회전하는 냉각된 드럼상에 슬릿다이(1mm)을 통하여 압출하여 두께가 200μm인 미연신 필름을 형성하였다.

상기 미연신 필름을 75℃로 예열하고, 저속로울과 고속로울사이에서 필름 15mm 상방에 위치한 표면

온도 900℃의 IR 히이터로 가열하면서 3.6배로 연신하였다. 이를 급속 냉각시키고 스텐터(stenter)에 도입시켜서 105℃에서 횡방향으로 3.7배로 연신하였다. 생성되는 2축배향 필름을 205℃의 온도로 5초간 열고정시켜서 두께가 15μm인 열고정된 2축배향 필름을 수득하였다.

이 연신필름의 특성을 표 1에 보였다.

[비교예 1]

슬립지로서 실리카 입자 대신에 평균입경이 1.2μm이고 입경비가 10.0인 카올린을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열고정 2축배향 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

생성된 필름은 공극비가 1.7이고 캘린더 가공시에 백색분말이 정착하는 등으로 불만족스러웠다.

이 필름의 특성을 표1에 보였다.

[비교예 2]

실리카 입자 대신에 평균입경이 0.8μm이고 입경비가 1.5인 탄산칼슘을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿을 수득하였다.

이 펠릿을 사용하여 실시예 1과 같이하여 두께가 15μm인 2축배향 필름을 제조하였다. 생성된 필름은 공극비가 2.5이었다. 이는 주행특성이 양호하지만 캘린더 가공 단계에서 백색분말이 형성되었다.

이 필름의 특성을 표 1에 보였다.

[비교예 3]

실리카 입자 대신에 평균입경이 0.4μm이고 입경비가 2.0인 산화 티타늄을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿을 얻었다.

이 펠릿으로부터 실시예 1과 동일한 방법으로 두께가 15μm인 2축배향필름을 제조하였다. 이 필름은 공극비가 2.0이었다. 필름의 표면은 평탄형을 이루었지만 주행특성이 불량하고 캘린더 가공 단계에서 또는 주행계내에서 백색분말이 형성되었다. 이를 직접 테이프로 사용할 수 없기 때문에 필름 표면에 미끄럼성 층을 형성해야 한다.

이 필름의 특성을 표 1에 보였다.

[실시예 2~4 및 비교예4~5]

각 실시예는 표 1에 지시한 평균입경 및 입경비를 갖는 실리카 미립자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌테레프탈레이트 펠릿을 제조하였다.

그후에는, 생성된 펠릿을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께가 15μm인 열고정 2축배향 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

이 필름의 특성을 표 1에 보였다.

[표 1]

항 목		단위	비교예 1	비교예 2	비교예 3	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 4	비교예 5	실시예 5
첨	입자의 종류	-	카올린	탄산칼슘	2산화티타늄	구형 실리카	좌동	좌동	좌동	좌동	좌동	좌동
가	평균 입경	μm	1.2	0.8	0.4	0.36	0.52	0.78	1.07	4.0	0.78	0.78
된	입경비	-	10	1.5	2.0	1.1	1.05	1.15	1.15	1.5	1.15	1.15
입자	상대표준편차	σ/\bar{D}	0.55	0.53	0.54	0.2	0.09	0.3	0.35	0.4	0.3	0.3
	첨가량	중량%	0.1	0.1	0.5	0.16	0.16	0.16	0.16	0.1	4.2	0.5
필름 특성	표면조도, Ra	m	0.032	0.020	0.009	0.009	0.011	0.016	0.025	0.08	0.09	0.035
	200회차후의 마찰계수	-	0.47	0.28	0.27	0.18	0.16	0.15	0.17	0.16	0.12	0.17
	공극비	-	1.7	2.0	1.8	1.1	1.1	1.2	1.5	2.5	2.0	1.2
	헤이즈	%	3.5	4.2	10.5	2.8	4.7	8.4	10.2	15.0	30.0	15.0
	내마모성	-	○	××	×	◎	◎	◎	◎	×	×	○

상기 결과로부터, 실시예 1~4에서 수득한 2축배향 필름은 평탄한 표면에도 불구하고 우수한 미끄럼성을 가지며 캘린더 가공 단계에서 우수한 내마모성을 보이므로 우수한 품질을 보인다는 것을 알 수 있다.

[실시예 6~7]

연신비를 기계방향으로 4.5배, 그리고 횡방향으로 3.6배로 바꾼점을 제외하고는 실시예 3 및 4와 동일한 방법으로 2축배향 폴리에스테르 필름을 제조하였다. 이 필름의 특성을 표 2에 보였다.

[표 2]

항 목		단위	실시예 6	실시예 7
침 가 된 입 자	입자의 종류	-	구형실리카	좌동
	평균 입경	μm	0.78	1.07
	입경비	-	1.15	1.15
	상대표준편차	σ/\bar{D}	0.3	0.35
	첨가량	중량%	0.16	0.16
필 름 특 성	표면조도, Ra	μm	0.019	0.028
	200회차후의 마찰계수	-	0.17	0.18
	공극비	-	1.5	1.8
	헤이즈	%	11.0	15.0
	내마모성	-	◎	○

[실시예 8~12 및 비교예 6]

각 실시예에는, 표 3에 지시한 평균입경 및 입경비를 갖는 실리카 미립자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌테레프탈레이트 필릿을 제조하였다.

상기 생성된 필릿을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께가 30 μm 인 열고정된 2축배향 폴리에스테르 필름을 제조하였다, 이 필름의 특성을 표 3에 보였다.

실시예8~12에서 얻는 2축배향 필름은 우수한 미끄럼성 및 굽힘 저항성, 그리고 D/F 처리단계에서 매우 양호한 내마모성을 보였다. 또한, 이들은 필름들 사이에 낮은 마찰 및 양호한 가공성을 보였다. 이들 모두는 우수한 품질을 보였다.

구형 실리카 입자가 비교예 6에서와 같이 4 μm 이상의 입경을 가졌을 때에는 분진직물(dust fabric) 처리시에 백색분말이 형성되고 이 필름은 내마모성이 불량하다.

[실시예 13~14]

연신비를 기계방향으로 4.5배, 그리고 횡방향으로 3.6배로 바꾼 점을 제외하고는 실시예 8 및 9와 동일한 방법으로 2축배향 폴리에스테르 필름을 수득하였다. 이 필름의 특성을 표 3에 보였다.

[표 3]

항 목		단위	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	비교예 6
침 가 된 입 자	입자의 종류	-	구형 실리카	좌동	좌동	좌동	좌동	좌동	좌동	좌동
	평균 입경	μm	0.52	0.78	1.07	0.36	0.36	0.52	0.78	4.3
	입경비	-	1.05	1.1	1.1	1.05	1.05	1.05	1.1	1.5
	상대표준편차	σ/\bar{D}	0.15	0.2	0.2	0.2	0.2	0.15	0.2	0.2
	첨가량	중량%	1.5	1.3	1.1	2.0	1.1	1.5	1.3	0.1
필 름 특 성	표면조도, Ra	μm	0.030	0.040	0.037	0.032	0.020	0.031	0.042	0.08
	200회차후의 마찰계수	-	0.16	0.15	0.15	0.18	0.16	0.16	0.15	0.16
	공극비	-	1.1	1.1	1.5	1.1	1.1	1.5	1.5	2.5
	헤이즈	%	28.2	30.0	30.0	26.5	14.5	37.9	40.2	30.0
	내마모성	-	◎	○	○	○	◎	○	○	×
	굽힘	-	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎
	필름/필름 마찰	-	0.30	0.29	0.29	0.30	0.32	0.30	0.29	0.32

[비교예 7]

표 4에 보인 특성을 갖는 카울린을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하 방법으로 두께가 30 μm 인 열고정된 2축배향 필름을 제조하였다.

생성된 필름은 공극비가 1.7이고 캘린더 가공단계에서 필름에 백색분말이 불기 때문에 불만족스러웠다.

이 필름의 특성을 표 4에 보였다.

[비교예 8]

카울린 대신에 평균입경이 0.8 μ m이고 입경비가 1.5인 탄산칼슘을 사용한 점을 제외하고는 비교예 7과 동일한 방법으로 폴리에틸렌테레프탈레이트 필릿을 수득하였다.

상기 생성된 필릿을 사용한 점을 제외하고는 비교예 7과 동일한 방법으로 두께가 30 μ m인 2축배향 필름을 제조하였다. 이 필름의 공극비는 2.0이었다. 이는 양호한 주행특성을 가졌을거라도 분진직물 처리시에 백색분말이 형성되었다. 이 필름의 특성을 표 4에 보였다.

[비교예 9]

카울린 대신에 평균입경이 0.4 μ m이고 입경비가 2.0인 산화티타늄을 사용한 점을 제외하고는 비교예 7과 동일한 방법으로 폴리에틸렌테레프탈레이트 필릿을 제조하였다.

상기 생성된 필릿을 사용한 점을 제외하고는 비교예 7과 동일한 방법으로 두께가 30 μ m인 2축배향 필름을 제조하였다. 이 필름의 공극비는 1.8이었다. 이 필름은 필름-대-필름 마찰이 높고 가공성 및 주행특성이 불량하였으며, 캘린더 가공단계에서 또는 주행계내에서 백색분말이 형성되었다. 이를 직접 테이프로 사용할 수 없기 때문에 필름의 이면에 미끄럼성 층을 형성해야 했다.

이 필름의 특성을 표 4에 보였다.

[표 4]

항 목		단위	비교예 7	비교예 8	비교예 9
첨 가 된 입 자	입자의 종류	-	카울린	탄산칼슘	2산화티타늄
	평균 입경	μ m	1.2	0.8	0.4
	입경비	-	10	1.5	2.0
	상대표준편차	σ/\bar{D}	0.60	0.5	0.5
	첨가량	중량%	0.3	0.5	1.5
필 름 특 성	표면조도, Ra	μ m	0.040	0.032	0.020
	200회차후의 마찰계수	-	0.40	0.25	0.26
	공극비	-	1.7	2.0	1.8
	헤이즈	%	15.0	40.5	32.6
	내마모성	-	○	××	××
	긱힘	-	××	○	◎
	필름/필름 마찰	-	0.34	0.32	0.45

[실시에 15]

에스테르 교환 촉매로서 아세트산 망간, 중합촉매로서 3산화 안티몬, 안정제로서 아인산, 그리고 슬립제로서 평균 입경이 0.27 μ m이고 입경비가 1.05인 구형 실리카 입자를 사용하여 통상의 방법으로 디메틸 테레프탈레이트와 에틸렌글리콜을 중합시켜서 o-클로로페놀중 35 $^{\circ}$ C에서 측정된 고유점도가 0.62인 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 수득하였다.

폴리에틸렌테레프탈레이트 필릿을 170 $^{\circ}$ C에서 3시간 건조시키고 압출기내에서 280~300 $^{\circ}$ C로 용융하였다. 용융된 중합체를, 표면 마무리가 약 0.3S이고 표면온도가 20 $^{\circ}$ C인 회전하는 냉각된 드럼상에 슬릿다이(1mm)를 통하여 압출시켜서 두께가 200 μ m인 미연신 필름을 형성하였다.

상기 미연신 필름을 75 $^{\circ}$ C로 예열하고, 저속로울과 고속로울사이에서 필름상방 15mm에 위치한 표면온도 900 $^{\circ}$ C인 IR 히이터로써 가열하면서 3.6배로 연신하였다. 그리고 이를 급냉하여 스팀터에 공급하고 105 $^{\circ}$ C에서 횡방향으로 3.7배 연신하였다. 생성되는 2축배향 필름을 205 $^{\circ}$ C에서 5초간 열고정하여 두께가 15 μ m인 열고정된 2축배향 필름을 수득하였다.

별도로, 코발트 5%를 함유하는 침상 알파-FeOOH를 승온에서 수소로 환원하여 Fe₂O₃를 수득하였다. 이를 공기중 가열하여 평균 바늘길이가 0.2 μ m인 강자성 철분말을 수득하였다.

100중량부(이후로는 간단히 “부”라 함)를 하기 성분과 함께 12시간 동안 반죽하였다.

- 폴리에스테르-폴리우레탄 12부
- 비닐클로라이드/비닐아세테이트/말레산 무수물 공중합체 10부
- 알파-알루미나 5부
- 카본 블랙 1부
- 부틸 아세테이트 70부

메틸에틸케톤

35부

시클로헥사논

100부

분산후에 지방산으로서 올레산 1부와 팔미트산 1부, 그리고 지방산 에스테르로서 아밀 스테아레이트 1부를 더 첨가하였다. 이 혼합물은 15~30분간 반죽하고, 트라이소시아네이트 화합물의 25% 에틸아세테이트 용액 7부를 가하였다. 이 혼합물을 고속 전단하에 1시간 동안 분산시켜서 자기 코팅 조성물을 제조하였다.

이 자기 코팅 조성물을 상기 열고정된 2축 배향 필름(두께 15 μ m)상에 건조두께 3.5 μ m로 피복하였다. 피복된 필름을 dc자장내에서 배향처리하고, 100 $^{\circ}$ C로 건조시키고, 캘린더 가공하였다. 그리고 이 필름을 폭 1/2인치로 재단하여 두께가 18.5 μ m인 비데오자기테이프를 수득하였다.

생성된 필름은 매우 양호한 권취성, 50회 차후 낮은 마찰계수, 양호한 굽힘저항성 및 양호한 전자기 전환 특성을 가졌다.

[실시에 16]

구형 실리카 입자의 평균입경을 표 5에 보인 바와 같이 바꾼점을 제외하고는 실시예 15와 동일한 방법으로 2축 배향 필름 및 자기테이프를 제조하였다. 이 필름 및 테이프는 표5에 보인 바와 같이 매우 양호한 품질을 가졌다.

[비교예 10]

구형 실리카 입자의 평균입경을 표 5에 보인 바와 같이 바꾼점을 제외하고는 실시예 15와 동일한 방법으로 2축 배향 필름 및 자기테이프를 제조하였다. 결과를 표 5에 보였다. 이 자기테이프는 굽힘 저항성 및 권취성이 불량하였다.

[비교예 11~12]

슬립체로서 탄산칼슘(비교예 11) 또는 카올린(비교예 12)을 사용한 점을 제외하고는 실시예 15와 동일한 방법으로 2축배향 필름 및 자기테이프를 제조하였다. 결과를 표 5에 보였다.

수득된 필름 및 자기테이프는 높은 마찰계수, 매우 불량한 굽힘 저항성, 그리고 불충분한 권취성 또는 전자기 전환 특성을 가졌다.

[실시에 17]

필름 성형시에, 연신비를 기계방향으로 4.5배, 그리고 횡방향으로 3.6배로 바꾼 점을 제외하고는 실시예 15와 동일한 방법으로 2축 배향 필름 및 자기테이프를 제조하였다.

이 필름 및 테이프의 특성을 표 5에 보였다.

[표 5]

항 목		단위	실시에 15	실시에 16	비교예 10	비교예 11	비교예 12	실시에 17
첨	입자의 종류	—	구형 실리카	좌동	좌동	탄산칼슘	카올린	구형 실리카
가	평균 입경	μ m	0.27	0.15	0.04	0.26	0.20	0.25
된	입경비	—	1.05	1.05	1.1	2.0	10	1.05
입	상대표준편차	σ/\bar{D}	0.1	0.1	0.2	0.6	0.9	0.1
자	첨가량	중량%	0.15	0.22	0.5	0.21	0.24	0.17
필 름 특 성	표면조도, Ra	μ m	0.010	0.011	0.009	0.011	0.012	0.011
	5회차후의 마찰계수	—	0.24	0.27	0.48	0.37	0.49	0.25
	굽힘	—	◎	○	××	××	××	◎
	권취성	—	○	○	×	△	×	○
	전자기 전환특성	dB	표준	+0.5	+1.5	+1.5	Δ2.0	+0.2

[실시에 18]

에스테르 교환 촉매로서 아세트산 망간, 중합 촉매로서 3산화안티몬, 안정화제로서 아인산, 및 슬립제로서 입경비 1.04 및 평균 입경 0.22 μ m의 구형 실리카 입자를 사용하는 통상의 방법으로 디메틸테레프탈레이트와 에틸렌 글리콜을 중합시켜 35 $^{\circ}$ C에서 o-클로로페놀중 측정치로 0.62의 고유 점도를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 수득한다.

폴리에틸렌테레프탈레이트 펠릿을 170 $^{\circ}$ C에서 3시간동안 건조시키고, 온도 280~300 $^{\circ}$ C의 압출기내에서 용융시킨다. 용융된 중합체를 1mm의 슬릿 다이를 통하여 표면 마루리 약 0.33 및 표면 온도 20 $^{\circ}$ C의 회전 드럼 상에 압출하여 미연신 필름을 성형한다.

수득된 미연신 필름을 75 $^{\circ}$ C로 예열하고, 필름 상방 15mm에 위치시킨 표면 온도 900 $^{\circ}$ C의 IR 히이터에 의해 가열하면서 고속 로울과 저속 로울 사이에서 3.6배 연신시킨다. 이어서, 급냉시키고, 스텐터에 공급하여 105 $^{\circ}$ C에서 횡방향으로 3.7배 연신시킨다. 수득된 2축 연신 필름을 205 $^{\circ}$ C의 온도에서 5초간

열고정시켜 두께 15 μ m의 열 고정된 2축 연신 필름을 수득한다.

수득된 필름의 특성은 표 6에 나타낸다.

[실시에 19]

구형 실리카 입자의 평균 입경과 첨가량을 표 6에 나타낸 바와 같이 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 18에서와 동일한 방법으로 열경화된 2축연신 폴리에스테르 필름을 제조한다.

[실시에 20]

필름 제조시 연신비를 기계 방향으로 4.5배(예열 온도 70 $^{\circ}$ C) 및 횡방향으로 3.5배(연신 온도 105 $^{\circ}$ C)로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 18에서와 동일한 방법으로 열경화된 2축 연신 폴리에스테르 필름을 제조한다.

[표 6]

항 목		실시에 18	실시에 19	실시에 20
첨 가 입 자	입자의 종류	구형실리카	구형실리카	구형실리카
	평균 입경(μ m)	0.22	0.26	0.22
	상대표준편차	0.14	0.14	0.14
	첨가량	0.14	0.10	0.14
필 름 특 성	표면조도 Ra(μ m)	0.007	0.006	0.006
	공극비	1.04	1.06	1.11
	입경비	1.03	1.04	1.05
	정적마찰계수(μ s)	0.32	0.36	0.47
	Ra $\times\mu$ s ²	0.0007	0.0008	0.0013
	전자기 전환특성(dB)*	+2.8	+3.2	+2.3
	드롭-아웃(회/분)	4	3	6

*: 표준 테이프와 비교한 크로마 S/N.

[실시에 21~28]

각각의 실시에서, 표 7에 설명된 2종류의 입자를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.

15 μ m의 두께를 갖는 열경화된 2축 연신 필름의 특성들은 표 7에 나타낸다.

실시에 21~28에서 수득된 필름은 200회차 통과후 낮은 마찰계수, 및 양호한 주행 특성 및 내마모성을 가짐을 알 수 있다.

[비교예 13~18]

각각의 실시에서, 표 8에 수록된 특성을 갖는 입자를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복했다.

표 8은 15 μ m의 두께를 갖는 제조된 열경화된 2축 연신 필름을 특성을 보여준다.

[표 7]

항 목		단위	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28
첨 가 입 자	입자의 종류 (제 1 성분/제 2 성분)	-	구형실리카 /2산화 티타늄	좌동	구형실리카 /카올린	좌동	구형실리카 /카올린	구형실리카 /탄산칼슘	구형실리카 /다공성 실리카	구형실리카 /카올린
	평균 입경 (제 1 성분/제 2 성분)	μm	0.4/0.3	0.8/0.3	0.8/0.35	1.1/0.35	2.0/0.35	0.8/0.4	0.8/0.35	0.8/0.6
	입경비 (제 1 성분/제 2 성분)	-	1.1/1.5	1.15/1.5	1.15/8	1.15/8	1.15/8	1.15/1.3	1.15/10	1.15/10
	상대 표준 편차 (제 1 성분/제 2 성분)	σ/D	0.2/0.5	0.3/0.5	0.3/0.6	0.3/0.6	0.35/0.6	0.3/0.5	0.3/0.5	0.3/0.7
	첨가량 (제 1 성분/제 2 성분)	중량%	0.1/0.1	0.1/0.2	0.2/0.1	0.2/0.1	0.1/0.1	0.2/0.1	0.2/0.1	0.1/0.1
필 름	표면조도 Ra	μm	0.010	0.018	0.020	0.032	0.052	0.023	0.020	0.022
	200회차후의 마찰계수	-	0.15	0.14	0.14	0.13	0.14	0.15	0.15	0.15
특 성	공극비 (제 1 성분/제 2 성분)	-	1.1/1.8	1.2/1.8	1.2/1.8	1.2/1.8	1.2/1.8	1.2/2.0	1.2/1.2	1.2/1.7
	헤이즈	%	4.0	9.8	8.9	7.8	7.5	7.8	6.4	6.8
	내마모성	-	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎

[표 8]

항 목		단위	비교예 13	비교예 14	비교예 15	비교예 16	비교예 17	비교예 18
첨 가 입 자	입자의 종류	-	카올린	탄산칼슘	2산화 티타늄	다공성 실리카	카올린	탄산칼슘
	평균 입경	μm	0.35	0.4	0.35	0.35	0.6	0.8
	입경비	-	8	1.3	1.5	10	10	1.3
	상대 표준 편차	σ/D	0.6	0.5	0.5	0.5	0.7	0.6
	첨가량	중량%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
필 름 특 성	표면조도 Ra	μm	0.012	0.013	0.012	0.015	0.025	0.020
	200회차후의 마찰계수	-	0.47	0.35	0.35	0.45	0.36	0.18
	공극비	-	1.7	2.0	1.8	1.2	1.7	2.0
	헤이즈	%	3.0	7.2	7.5	5.2	5.3	13.0
	내마모성	-	◎	○	×	◎	◎	××

[비교예 19]

카올린 대신에 표 9에 나타난 벤토나이트를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13에서와 동일한 방법으로 2축 배향 폴리에스테르 필름을 제조한다.

제조된 필름의 특성은 표 9에 나타난다.

[표 9]

항 목		단 위	비교예 19
철 가 입 자	입자의 종류	-	벤트나이트
	평균 입경	μm	0.6
	입경비	-	1.5
	상대표준편차	σ/\bar{D}	0.8
	첨가량	중량%	0.2
필 름 특 성	표면조도 Ra	μm	0.032
	200회차후의 마찰계수	-	0.18
	공극비	-	2.0
	헤이즈	%	13.5
	내마모성	-	x

[실시에 29]

제1성분으로서 카올린 대신에 표 10에 나타난 구형 실리카((Nipon Shokubai Kagaku Kogyo K. K의 제품)를 사용하고 제2성분으로서 카올린을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13에서와 동일한 방법으로 2축 배향 폴리에스테르 필름을 제조한다.

필름의 특성은 표 10에 나타낸다.

[표 10]

항 목		단 위	실시에 29
철 가 입 자	입자의 종류(제1 성분/제2 성분)	-	구형실리카 / 카올린
	평균 입경(제1 성분/제2 성분)	μm	0.6/0.5
	입경비(제1 성분/제2 성분)	-	1.12/9
	상대표준편차(제1 성분/제2 성분)	σ/\bar{D}	0.09/0.6
	첨가량(제1 성분/제2 성분)	중량%	0.1/0.2
필 름 특 성	표면조도 Ra	μm	0.0012
	200회차후의 마찰계수	-	0.13
	공극비(제1 성분/제2 성분)	-	1.2/1.8
	헤이즈	%	7.2
	내마모성	-	◎

표 10은, 실시예 29에서 수득된 필름이 탁월한 주행특성을 가짐에도 불구하고 매우 평탄한 표면을 가지며, 특히 뛰어난 셰이빙(shaving)내성을 가짐을 보여준다.

[실시에 30]

에스테르 교환 촉매로서 망간 아세테이트, 에틸렌글리콜중에 용해된 리튬 아세테이트 및 칼슘 아세테이트, 에틸렌글리콜중에 균일하게 분산된 평균 입경 $0.5\mu\text{m}$ 의 구형 실리카(폴리에스테르 기준으로 0.1중량%)를 디메틸 테레프탈레이트와 에틸렌글리콜과의 혼합물에 가하고, 생성 혼합물을 통상의 방법으로 에스테르 교환 반응시킨다. 에스테르 교환 반응의 종결서, 중합촉매로서 3산화 안티몬과 트리메틸 포스페이트를 가하고, 에스테르 교환 반응 생성물을 통상의 방법으로 중축합하여 35°C 오르토-클로로페놀중의 측정치로 0.62의 고유 정도를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 수득한다.

폴리에틸렌 테레프탈레이트중에 내부적으로 석출된 입자의 양은 전술된 입자 분리 방법으로 측정하며, 이는 외부적으로 첨가된 구형 실리카의 양에 상당한다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 슬리트 유리에 포집하고 용해시키고 냉각시킨 다음, 현미경으로 관찰한다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트중에는, 입경 약 $0.6\mu\text{m}$ 의 입자 다수와 입경 $0.5\mu\text{m}$ 의 구형 입자가 조합 상태로 존재한다는 것을 발견했다. 전자는 폴리에스테르 생성중에 중합체내에 석출된 내부 석출 입자이고, 후자는 외부적으로 첨가된 구형 실리카이다.

폴리에틸렌 테레프탈레이트는 290°C 에서 슬릿을 통해 압출하고 급속히 냉각한다. 미연신 필름을 기계 방향으로 3.3배 그리고 횡방향으로 3.4배 연신시키고, 210°C 의 온도에서 열경화시켜 두께 $14\mu\text{m}$ 의 2축 배향 필름을 제조한다. 필름의 특성은 표 11에 나타낸다.

제조된 필름은 그의 마찰 계수 0.18(300회차 후)이 보여주는 바와 같이 매우 양호한 미끄럼성을 가지며, 필름 표면은 $0.015\mu\text{m}$ 의 조도 Ra를 갖는다. 또한, 필름은 양호한 내마모성을 가진다. 제조된

필름은 자기테이프용 기재 필름으로서의 사용에 적합한 품질을 갖는다.

[실시에 31~35 및 비교예 20~23]

각각의 실시에서, 구형 실리카 미립의 첨가량을 표 11에 나타낸 바와 같이, 0.005, 0.08, 0.1 및 3.0중량%로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 30에서와 동일한 방법으로 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 2축 연산된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 제조한다.

비교용으로, 구형 실리카를 0(내부 석출된 입자만의 사용에 상당한다) 또는 4.0중량%로 변화시키고, 입경 0.04 μ m의 구형 실리카 입자를 구형 실리카 입자로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 30을 반복한다.

수득된 2축 연신 필름의 특성은 표 11에 나타낸다.

내부적으로 석출된 입자만을 사용해서는 충분한 주행 특성을 수득할 수 없으며 ; 구형 실리카 입자의 양이 3중량%를 초과하는 경우, 주행중에 탈리되는 백색 분말의 양이 바람직하지 못하게 증가하며 ; 구형 실리카의 평균 입경이 0.05 μ m미만인 경우, 충분한 주행 특성을 수득할 수 없다는 것을 표 11로부터 알 수 있다.

[표 11]

	내부 석출된 입자	구형 실리카 입자				필름 표면 조도 (μ m)	300회 차후의 마찰계수 (μ k)	내마모성	긁힘	총평가
		입경 (μ)	양 (%)	상대표준편차	입경비					
실시예 30	원소 Li, Ca 및 P를 함유하는 내부 석출된 입자 0.8 μ m(평균크기) ; 0.3중량%	0.5	0.16	0.3	1.15	0.015	0.18	◎	◎	◎
실시예 31	상동	0.5	0.005	0.3	1.15	0.009	0.45	○	△	○
실시예 32	상동	0.5	0.08	0.3	1.15	0.01	0.26	○	○	○
실시예 33	상동	0.5	0.1	0.3	1.15	0.02	0.20	◎	◎	◎
실시예 34	상동	0.5	1.0	0.3	1.15	0.03	0.15	○	◎	◎
실시예 35	상동	0.5	3.0	0.3	1.15	0.08	0.13	△	◎	◎
비교예 20	상동	0.5	0	0.3	1.15	0.0075	0.6	△	○	○
비교예 21	상동	0.5	4.0	0.3	1.15	0.10	0.12	×	◎	×
비교예 22	상동	0.04	3.0	0.2	1.05	0.009	0.60	○	×	×
비교예 23	상동	4.5	0.01	0.6	1.2	0.15	0.11	×	◎	×

[비교예 24~28]

각각의 실시에서, 표 12에 나타낸 무기물질 각각의 미세입자를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 30에서와 동일한 방법으로 2축 연신 폴리에스테르 필름을 제조한다. 제조된 필름은 표 12에 나타낸다.

수득된 필름은 양호한 품질을 갖지 못한다는 사실을 표 12로부터 알 수 있다.

[표 12]

	내부석출된 입자	무기 미립자					필름 표면 조도 (μ m)	300회 차후의 마찰계수 (μ k)	내마모성	긁힘	총평가
		형	입경 (μ)	양 (%)	상대표준편차	입경비					
비교예 24	원소 Li, Ca 및 P를 함유하는 내부 석출된 입자 0.8 μ m(평균크기) ; 0.3중량%	탄산칼슘	0.8	0.2	0.8	1.4	0.03	0.20	×	○	△
비교예 25	상동	상동	1.2	0.1	0.9	1.5	0.035	0.18	×	○	△
비교예 26	상동	2산화티타늄	0.3	0.5	0.5	1.1	0.01	0.17	×	○	×
비교예 27	상동	카올린	0.4	0.2	0.6	8	0.015	0.35	△	×	×
비교예 28	상동	상동	0.9	0.1	0.7	10	0.03	0.30	△	×	×

[실시에 36]

구형실리카 입자의 양과 특성을 표 13에 나타난 바와 같이 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 30에서와 동일한 방법으로 폴리에틸렌테레프탈레이트와 이축연신 폴리에스테르 필름을 제조한다.

제조된 이축연신필름의 특성은 특히 뛰어난 미끄럼성과 내마모성을 갖는다.

[표 13]

내부 석출된 입자	구형 실리카 입자				필름 표면 조도 (μm)	300회차후의 마찰계수 (μk)	내마모성	균질	총평가
	입경 (μ)	양 (%)	상대표준편차	입경비					
원소 Li, Ca 및 P를 함유하는 내부 석출된 입자 $0.8\mu\text{m}$ (평균 크기) : 0.3중량%	0.5	0.1	0.08	1.15	0.015	0.14	◎	◎	◎

[실시에 37~44]

각각의 실시에서, 표 14에 나타난 2종류의 입자를 슬립제로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 두께 $15\mu\text{m}$ 의 열경화 이축연신 폴리에스테르 필름을 제조한다.

제조된 필름의 특성은 표 14에 나타난다. 이들 필름은 탁월한 내마모성, 운행특성 및 내찰상성을 갖는다.

[비교예 29~34]

각각의 실시에서, 표 15에 나타난 미세입자를 슬립제로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 열경화 이축연신 폴리에스테르 필름을 제조한다.

제조된 필름의 특성은 표 15에 나타난다.

표 15에 나타난 칼슘테레프탈레이트 입자는 하기의 방법으로 제조한다.

나트륨테레프탈레이트의 5중량% 수용액을 염화칼슘의 10중량% 수용액에 가하여 칼슘테레프탈레이트의 백색침전을 생성시킨다. 칼슘테레프탈레이트 침전을 분리하고, 물로 세척한 다음, 200°C 로 가열하여 무수염을 수득한다. 무수칼슘테레프탈레이트를 볼밀에서 분쇄하고, 에틸렌글리콜중에 분산시켜 슬러리를 수득한다. 이어서, 분류하여 일정한 입경르 갖는 칼슘테레프탈레이트의 글리콜 슬러리를 수득한다.

[표 14]

항 목	단위	실시예37	실시예38	실시예39	실시예40	실시예41	실시예42	실시예43	실시예44	
첨	입자의 종류	-	구형실리카/칼슘테레프탈레이트	좌동	좌동	좌동	좌동	좌동	좌동	
가	평균 입경	μm	0.1/0.1	0.3/0.3	0.8/0.5	2.0/2.0	0.1/0.1	0.3/0.3	0.8/0.5	2.0/2.0
입	입경비	-	1.1/7	1.1/8	1.15/10	1.15/10	1.1/7	1.1/8	1.15/10	1.15/10
자	상대표준편차	σ/\bar{D}	0.2/0.5	0.2/0.5	0.3/0.5	0.3/0.5	0.2/0.5	0.2/0.5	0.3/0.5	0.3/0.5
	첨가량	중량%	0.4/0.1	0.4/0.1	0.15/0.05	0.1/0.05	0.1/0.4	0.1/0.4	0.05/0.15	0.05/0.15
필	표면조도 Ra	μm	0.006	0.008	0.023	0.057	0.005	0.007	0.020	0.053
름	200회차후의 마찰계수	-	0.20	0.18	0.15	0.15	0.21	0.20	0.18	0.15
특	공극비	-	1.1/1.2	1.1/1.3	1.2/1.5	2.0/1.8	1.1/1.2	1.1/1.3	1.2/1.5	2.0/1.8
성	내마모성	-	◎	◎	○	○	○	○	○	○
	균질저항성	-	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎

[표 15]

항 목		단위	비교예 29	비교예 30	비교예 31	비교예 32	비교예 33	비교예 34
칩	입자의 종류	-	칼슘테레프탈레이트	칼슘테레프탈레이트	칼슘테레프탈레이트	카울린	탄산칼슘	2산화티타늄
	가 평균 입경	μm	0.3	1.2	2.0	1.2	0.8	0.4
	입 입경비	-	10	10	10	10	0.5	2.0
	자 상대표준편차	σ/D̄	0.5	0.5	0.5	0.55	0.53	0.54
	첨가량	중량%	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.5
필름 특성	표면조도 Ra	μm	0.005	0.035	0.055	0.032	0.020	0.009
	200회차후의 마찰계수	-	0.55	0.37	0.27	0.47	0.28	0.27
	공극비	-	1.3	1.7	2.0	1.7	2.0	1.8
	내마모성	-	○	○	×	○	×	×
	궤함저항성	-	×	×	Δ	×	Δ	Δ

(57) 청구의 범위

청구항 1

방향족 폴리에스테르, 및 (2) (a) 평균입경이 0.05~4μm이고, (b) 최대직경대 최소직경의 비율로써 정의되는 입경비가 1.0~1.2이고, (c) 하기식 :

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 / n}}{\bar{D}}$$

[상기식에서, D_i는 각각의 입자의 동일한 원형면적의 직경 μm이고 \bar{D} 는 하기식 :

$$\bar{D} = \sum_{i=1}^n D_i / n$$

으로 정의되는 동일한 원형면적의 직경의 평균치(μm)이고, n은 입자의 수이며, 여기서 “동일한 원형면적의 직경” 이하 함은 각각의 입자를 진구형이라고 가정할 때 계산된 각각의 입자의 직경을 말함]으로 정의되는 입자크기의 상대표준편차(σ)가 최대 0.5인 실리카구형 미립자 0.01~4중량% [중량%의 기준은 방향족 폴리에스테르임]로 된 균질 혼합물로부터 형성되는 2축배향 폴리에스테르 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 방향족 폴리에스테르가 산-주성분(main acid component)으로서 방향족 디카르복실산과 글리콜 주성분으로서 지방족 글리콜로부터 유도됨을 특징으로 하는 2축배향 폴리에스테르 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 실리카 구형 미립자는 평균입경이 0.1~2μm임을 특징으로 하는 2축배향 폴리에스테르 필름.

청구항 4

제1항에 있어서, 실리카 구형 미립자는 입경비가 1.0~1.15임을 특징으로 하는 2축배향 폴리에스테르 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 실리카 구형 미립자는 상대표준편차(σ)가 최대 0.3임을 특징으로 하는 2축배향 폴리에스테르 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 실리카 구형 미립자는 상대표준편차(σ)가 최대 0.12임을 특징으로 하는 2축배향 폴리에스테르 필름.

청구항 7

제1항에 있어서, 실리카 구형 미립자의 양이 방향족 폴리에스테르에 기준하여 0.05~2중량%임을 특징으로 하는 2축배향 폴리에스테르 필름.

청구항 8

제1항에 있어서, 필름의 표면을 전자현미경으로 관찰할 때에는 실리카 구형 미립자에 기인한 돌기가 보이며 : 필름의 표면을 이온-에칭한 후에 전자현미경으로 관찰할 때에는 구형 실리카 입자가 직접 보이며 인접한 구형 실리카 입자들이 상호 직접 접촉하거나 공극 공간에 의하여 차단된 것으로 보이고, 이온-에칭전에 필름표면상에서 임의 선택된 100개의 돌기중 최대 10개의 돌기만이 상기한 관계를 갖는 일군의 실리카 구형 미립자를 가짐을 특징으로 하는 2축배향 폴리에스테르 필름.

청구항 9

방향족 폴리에스테르, (2) (a) 평균입경이 0.05~4 μ m이고, (b) 최대직경대 최소직경의 비율로써 정의되는 입경비가 1.0~1.20이고 (c) 하기식 :

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 / n}}{\bar{D}}$$

[상기식에서, D_i 는 각각의 입자의 동일한 원형면적의 직경(μ m)이고, \bar{D} 는 하기식 :

$$\bar{D} = \sum_{i=1}^n D_i / n$$

으로 정의되는 동일한 원형면적의 직경의 평균치(μ m)이고, n은 입자의 수이며, 여기서 “동일한 원형면적의 직경”이라 함은 각각의 입자를 진구형이라고 가정할 때 계산된 각각의 입자의 직경을 말함]으로 정의되는 입자크기의 상대표준편차(σ)가 최대 0.5인 실리카 구형 미립자 0.005~3중량% [중량%의 기준은 방향족 폴리에스테르임], 및 평균 입경이 0.01~3 μ m이고 상기 실리카구형 미립자의 평균 입경 이하인 비활성 미립자 0.005~3중량% [중량%의 기준은 방향족 폴리에스테르임]로 된 균질 혼합물로부터 형성되는 2축배향 폴리에스테르 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 비활성 미립자는 내부 석출된 입자임을 특징으로 하는 2축배향 폴리에스테르 필름.

청구항 11

제9항에 있어서, 비활성 미립자는 외부 첨가된 입자임을 특징으로 하는 2축배향 폴리에스테르 필름.

청구항 12

제1항 또는 8항의 2축배향 필름과 이 필름의 1면 또는 양면상의 자기층으로 된 자기 기록 매체.