

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 4월 4일 (04.04.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/066448 A1

(51) 국제특허분류: *C08L 67/02* (2006.01) *C08J 3/22* (2006.01) 공개:
C08K 9/08 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
C08K 3/36 (2006.01) *B29C 47/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/011353

(22) 국제출원일: 2018년 9월 27일 (27.09.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0127954 2017년 9월 29일 (29.09.2017) KR

(71) 출원인: 코오롱인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.) [KR/KR]; 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR).

(72) 발명자: 임수진 (IM, Sujin); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 김정순 (KIM, Jeongsun); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 박지용 (PARK, Jiyong); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 황영남 (HWANG, Yeong Nam); 07793 서울시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809 10층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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).



WO 2019/066448 A1

(54) Title: POLYESTER POLYMER COMPOSITION, POLYESTER RESIN MASTER BATCH CHIP AND POLYESTER FILM USING SAME

(54) 발명의 명칭: 폴리에스테르 중합 조성물, 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩 및 이를 이용한 폴리에스테르 필름

(57) Abstract: The present invention relates to: a polyester polymer composition having more improved dispersibility of silica particles, particularly, silica particulates and having a reduced amount of agglomerated particles; a polyester resin master batch chip; and a polyester film using the same.

(57) 요약서: 본 발명은 실리카 입자, 더욱 좋게는 실리카 미립자의 분산성을 더욱 향상시키고 응집입자의 함량을 감소시킨 폴리에스테르 중합 조성물, 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩 및 이를 이용한 폴리에스테르 필름에 관한 발명이다.

명세서

발명의 명칭: 폴리에스테르 중합 조성물, 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩 및 이를 이용한 폴리에스테르 필름

기술분야

- [1] 본 발명은 실리카 입자, 더욱 좋게는 실리카 미립자의 분산성을 더욱 향상시키고 응집입자의 함량을 감소시킨 폴리에스테르 중합 조성물, 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩 및 이를 이용한 폴리에스테르 필름에 관한 발명이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 폴리에스테르(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 폴리에스테르 필름은 자기 기록 매체용 베이스 필름, 각종 포장용 소재 및 기타 산업용 용도로서 광범위하게 사용되고 있으며, 최근에는 각종 디스플레이용 전자 제품의 발전과 함께 광학용 필름을 주축으로 그 시장이 확대되고 있다.
- [3] 최근 디스플레이 전자 제품은 기술발전과 더불어 그에 사용되는 광학용 필름, 예를 들어, 프리즘 시트, 광학산 시트, 터치패널용 기재 필름 등은 더욱 우수한 휘도와 선명도를 요구하게 되어 우수한 투명성과 평활성 등을 저해하는 내부 결점 및 표면 결점을 최소화하는 기술을 요구하고 있다.
- [4] 여기서 내부 결점은 본 발명에 한해서 사용하는 정의로, 내부 결점이라 함은 PET 내부에 존재하여 다른 굴절률을 가져 빛의 반사, 산란을 야기 시켜 PET의 투명성을 저하시키는 요인을 지칭한다. 그 원인은 무기금속, 외부이물, 입자 응집, 탄화물 등에 의해 야기될 수 있다. 또한 표면 결점은 PET 필름 표면에 존재하여 빛의 반사, 산란은 물론이고 후 공정에서 문제가 되는 스크래치, 표면 요철 등으로 지칭하기로 한다.
- [5] 폴리에스테르를 필름 등에 이용할 경우, 얻어진 필름이 우수한 권취성을 부여하기 위한 목적으로 입자가 첨가되어 있다. 그러나 최근 필름이 박막화되는 추세에 따라, 종래보다 고도의 표면 평탄성을 요구하거나 결점이 적은 특징이 요구되고 있다. 특히, 박막의 필름을 제조하기 위하여 평균입경이 작은 실리카 미립자를 사용하는 경우는 국소적으로 발생하는 실리카 입자의 응집, 구체적으로는 실리카 입자끼리 또는 실리카 입자와 촉매로서 첨가하는 금속 성분과의 응집이 발생하여 표면에 거대 돌기를 발생시키거나, 필름 성형 시에 피쉬 아이 등의 결점이 된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 실리카 입자의 우수한 분산성을 달성할 수 있어, 평균입경이 보다 작은, 구체적으로 5 μm 이하인 실리카입자의 분산성을 향상시키고 입자의 응집을 감소시켜 필름 제조 시 결점의 개수를 감소시키는 폴리에스테르 중합 조성물을 제공하는데 목적이 있다. 즉, 본원발명은 실리카 입자가 국소적으로 큰 응집을 형성하는 것을 억제해 응집이 매우 적거나 발생하지 않고, 실리카 입자가 균일하게 분산된 폴리에스테르 조성물을 제공하는데 목적이 있다.
- [7] 또한 본 발명은 상기 폴리에스테르 수지조성물을 이용하여 내부 결점이 적거나 거의 발생하지 않는 폴리에스테르 필름을 제공하는데 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 일 양태는 디올 성분 및 디카르복실산 성분을 포함하는 단량체 조성물 또는 상기 단량체 조성물의 예비중합조성물 및 실리카 슬러리 조성물을 포함하며,
- [9] 상기 실리카 슬러리 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물(a)로부터 유도되는 중합단위 및 산 또는 산 유도체(b)로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 공중합체, 디올 성분 및 실리카입자를 포함하는 것인 폴리에스테르 중합 조성물이다.
- [10] [화학식 1]
- [11] $R_1O(R_2O)_nR_3$
- [12] 상기 화학식 1에서, 상기 R_1 은 C1-C18의 탄화수소기이고,
- [13] 상기 R_2O 는 C1-C10의 옥시알킬렌기에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합이고, 옥시에틸렌기를 반드시 포함하며, 상기 옥시에틸렌기와 C1 및 C3-C10의 옥시알킬렌기의 혼합 시 옥시에틸렌기의 함량이 C1 및 C3-C10의 옥시알킬렌기의 함량보다 많고,
- [14] 상기 R_3 는 C2-C5의 불포화탄화수소기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기로 이루어진 군에서 선택되며,
- [15] 상기 n은 1 내지 50의 정수이다.
- [16] 본 발명의 다른 양태는 상기 폴리에스테르 중합 조성물을 중합하여 제조된 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩이다.
- [17] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩을 포함하는 수지조성물을 용융압출 및 연신하여 제조된 폴리에스테르 필름이다.
- [18] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 화학식 1로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물(a)로부터 유도되는 중합단위 및 산 또는 산 유도체(b)로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 공중합체, 디올 성분 및 실리카입자를 포함하는 실리카 슬러리 조성물을 첨가하여 중합하는 단계를 포함하는 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩의 제조방법이다.

발명의 효과

- [19] 본 발명은 슬러리 내 실리카 미립자의 분산성 및 분산안정성을 향상시킬 수 있으며, 또한 실리카 미립자를 고온의 중축합 공정에 투입하였을 경우에 발생할 수 있는 실리카 미립자의 재응집을 억제하는 효과가 매우 우수하다.
- [20] 또한 본 발명에 따른 필름은 실리카 미립자의 응집에 따른 결점을 해소할 수 있으며, 이에 따라 광학필름 등에 적용이 가능한 필름을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [21] 이하 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [22] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [23] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[24]

- [25] 본 발명의 일 양태는 디올 성분 및 디카르복실산 성분을 포함하는 단량체 조성물 또는 상기 단량체 조성물의 예비중합조성물 및 실리카 슬러리 조성물을 포함하며,

- [26] 상기 실리카 슬러리 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물(a)로부터 유도되는 중합단위 및 산 또는 산 유도체(b)로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 공중합체, 디올 성분 및 실리카입자를 포함하는 것인 폴리에스테르 중합 조성물이다.

[27] [화학식 1]

[28] $R_1O(R_2O)_nR_3$

[29] 상기 화학식 1에서, 상기 R_1 은 C1-C18의 탄화수소기이고,

[30] 상기 R_2O 는 C1-C10의 옥시알킬렌기에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합이고, 옥시에틸렌기를 반드시 포함하며, 상기 옥시에틸렌기와 C1 및 C3-C10의 옥시알킬렌기의 혼합 시 옥시에틸렌기의 함량이 C1 및 C3-C10의 옥시알킬렌기의 함량보다 많고,

[31] 상기 R_3 는 C2-C5의 불포화탄화수소기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기로 이루어진 군에서 선택되며,

[32] 상기 n은 1 내지 50의 정수이다.

[33] 본 발명의 일 양태에서, 상기 화학식 1에서, 상기 R_1 은 C1-C4의 탄화수소기이고,

[34] 상기 R_2O 는 옥시에틸렌기 단독 또는 옥시에틸렌기 및 옥시프로필렌기의

혼합될 수 있고, 상기 혼합 시 옥시에틸렌기의 함량이 옥시프로필렌기의 함량보다 많으며,

[35] 상기 R_3 는 C3-C4의 불포화탄화수소기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기로 이루어진 군에서 선택되며,

[36] 상기 n 은 총계는 10 내지 40의 정수인 것일 수 있다.

[37] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산 또는 산 유도체(**b**)는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 메타콘산, 이타콘산, 무수말레산, 알릴술폰산, 말레산알킬에스테르, 아세트산비닐, 알릴술폰산, 메탈릴술폰산 및 이들의 염으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[38] 본 발명의 일 양태에서, 상기 공중합체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 스티렌, P-스티렌술폰산, 인텐, 이소부틸렌, 이소프렌, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 공단량체(**c**)로부터 유도되는 중합단위를 더 포함하는 것일 수 있다.

[39] 본 발명의 일 양태에서, 상기 공중합체는 점도가 1000 내지 20000 cP이고, 비누화 값이 10 내지 200 mg KOH/g인 것일 수 있다.

[40] 본 발명의 일 양태에서, 상기 실리카입자는 평균입경이 0.01 내지 5 μm 인 것일 수 있다.

[41] 본 발명의 일 양태에서, 상기 실리카입자는 폴리에스테르 중합 조성물 중 0.001 내지 3중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[42] 본 발명의 일 양태에서, 상기 공중합체는 폴리에스테르 중합 조성물에 포함되는 입자 함량 대비 0.01 내지 5 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[43] 본 발명의 일 양태에서, 상기 실리카 슬러리 조성물은 평균입경이 10 μm 이상인 응집입자의 개수가 하기 식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[44] [식 1]

[45] $P_2 < P_1$

[46] 상기 식 1에서, P_1 은 상기 공중합체를 포함하지 않는 실리카 슬러리 조성물 내 평균입경이 10 μm 이상인 응집입자의 개수(개/15 ml)이고, 상기 P_2 는 상기 공중합체를 포함하는 실리카 슬러리 내 평균입경이 10 μm 이상인 응집입자의 개수(개/15 ml)이다.

[47] 본 발명의 일 양태에서, 상기 실리카 슬러리 조성물은 평균입경이 10 μm 이상인 응집입자의 개수가 1개/15 ml 이하인 것일 수 있다.

[48] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 중합 조성물은 촉매, 정전피닝제 및 열안정제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 더 포함하는 것일 수 있다.

[49] 본 발명의 다른 양태는 상기 폴리에스테르 중합 조성물을 중합하여 제조된

폴리에스테르 수지 마스터배치 칩이다.

- [50] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩은 $448\mu\text{m}\times 336\mu\text{m}$ 면적 내 평균입경이 $10\mu\text{m}$ 이상인 응집입자의 개수가 6개 이하인 것일 수 있다.
- [51] 본 발명의 다른 양태는 상기 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩을 포함하는 수지조성물을 용융압출 및 연신하여 제조된 폴리에스테르 필름이다.
- [52] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 필름은 두께가 10 내지 $300\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [53] 하기 화학식 1로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물(a)로부터 유도되는 중합단위 및 산 또는 산 유도체(b)로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 공중합체, 디올 성분 및 실리카입자를 포함하는 실리카 슬러리 조성물을 에스테르화 반응단계 또는 중축합 반응단계에 첨가하여 중합하는 단계를 포함하는 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩의 제조방법이다.
- [54] [화학식 1]
- [55] $R_1O(R_2O)_nR_3$
- [56] 상기 화학식 1에서, 상기 R_1 은 C1-C18의 탄화수소기이고,
- [57] 상기 R_2O 는 C1-C10의 옥시알킬렌기에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합이고, 옥시에틸렌기를 반드시 포함하며, 상기 옥시에틸렌기와 C1 및 C3-C10의 옥시알킬렌기의 혼합 시 옥시에틸렌기의 함량이 C1 및 C3-C10의 옥시알킬렌기의 함량보다 많고,
- [58] 상기 R_3 는 C2-C5의 불포화탄화수소기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기로 이루어진 군에서 선택되며,
- [59] 상기 n은 1 내지 50의 정수이다.
- [60] 본 발명의 일 양태에서, 상기 공중합체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 스티렌, P-스티렌술폰산, 인덴, 이소부틸렌, 이소프렌, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 공단량체(c)로부터 유도되는 중합단위를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [61] 본 발명의 일 양태에서, 상기 공중합체는 점도가 1000 내지 20000 cP이고, 비누화 값이 10 내지 200 mg KOH/g인 것일 수 있다.
- [62] 본 발명의 일 양태에서, 상기 실리카 슬러리 조성물은 중축합 반응 전에 투입하는 것일 수 있다.
- [63]
- [64] 이하는 본 발명의 각 구성에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [65] (폴리에스테르 중합 조성물)
- [66] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 중합 조성물은 폴리에스테르 수지를 제조하기 위하여 반응기에 투입되는 조성물을 의미한다.
- [67] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 중합 조성물은 상기 화학식 1로

표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물(a)로부터 유도되는 중합단위 및 산 또는 산 유도체(b)로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 공중합체, 디올 성분 및 실리카입자를 포함하는 실리카 슬러리 조성물을 포함한다.

- [68] 더욱 구체적으로 상기 폴리에스테르 중합 조성물은 디카르복실산 성분과 디올 성분의 에스테르화 또는 에스테르 교환반응, 일 예로 용융 중축합법에 의해 제조 가능한 통상적인 단독중합 폴리에스테르 또는 공중합 폴리에스테르를 제조하기 위한 조성물인 것일 수 있다.
- [69] 통상적으로 폴리에스테르 수지 중합 시 무기입자는 디올 성분, 더욱 구체적으로 에틸렌글리콜 등에 분산시킨 무기입자 슬러리 상태로 투입이 될 수 있다. 상기 무기입자로서 실리카를 사용하여 실리카 슬러리 조성물을 제조한 후 폴리에스테르수지의 중합반응에 투입하는 경우 입자의 응집이 발생하여 필름 제조 시 내부결점이 증가하는 문제가 있다. 특히 고온의 중축합 반응 시 상기 슬러리를 투입하는 경우 입자의 응집이 더욱 심하게 발생하였다.
- [70] 본 발명의 발명자들은 상기 화학식 1로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물(a)로부터 유도되는 중합단위 및 산 또는 산 유도체(b)로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 공중합체를 포함함으로써, 슬러리 내 실리카 입자의 분산성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 고온의 중축합 반응 시 슬러리를 투입하여도 입자의 응집이 발생하는 것을 방지할 수 있으며, 이로 인해 마스터배치 칩 및 필름 제조 시 실리카의 재응집에 의한 내부 결점을 해소할 수 있음을 발견하였다.
- [71] 본 발명의 일 양태에서 상기 폴리에스테르 중합 조성물의 제 1 양태는 디올 성분 및 디카르복실산 성분을 포함하는 단량체 조성물; 및 실리카 슬러리 조성물;을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 실리카 슬러리 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물(a)로부터 유도되는 중합단위 및 산 또는 산 유도체(b)로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 공중합체, 디올 성분 및 실리카입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [72] 상기 폴리에스테르 중합 조성물의 제 2 양태는 디올 성분 및 디카르복실산 성분을 포함하는 단량체 조성물의 예비중합조성물 및 실리카 슬러리 조성물을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 실리카 슬러리 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물(a)로부터 유도되는 중합단위 및 산 또는 산 유도체(b)로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 공중합체, 디올 성분 및 실리카입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [73] 상기 폴리에스테르 중합 조성물의 제 3 양태는, 상기 제 1 양태 또는 제 3 양태에서 촉매, 정전피닝제 및 열안정제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [74] 상기 폴리에스테르 중합 조성물의 제 4 양태는 상기 제 1 양태 내지 제 3 양태에서 대전방지제, 보조난연제, 안료, 염료, 유리섬유, 충전제, 내열제, 충격보조제, 형광증백제 및 색상개선제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 더 포함하는 것일 수 있다.

- [75] 상기 제 1 양태 내지 제 4 양태는 본 발명의 더욱 구체적으로 설명하기 위하여 예시하는 것일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [76] 본 발명의 일 양태에서, 상기 정전피닝제 및 열안정제 등의 첨가제는 폴리에스테르 수지의 중합 시에 첨가해도 되고, 용융 성형 시에 첨가해도 되지만, 필름 중에 입자가 균일하게 분산되도록 하고, 말단카르복실기 함량 및 디에틸렌글리콜의 함량을 조절하기 위한 관점에서 중합 시에 첨가하는 것이 바람직하다. 중합 시에 첨가할 경우 첨가 시기는 폴리에스테르 중합 시 에스테르 교환반응 단계 전 또는 에스테르 교환반응 종료 후부터 중축합 반응 초기, 구체적으로 예를 들어 고유점도 0.3 미만까지의 사이에 임의의 시기에 첨가되는 것일 수 있다. 더욱 좋게는 그 자체가 재응집 되거나 고분자화 되는 것을 방지하기 위하여 각각 디올 성분, 더욱 구체적으로 에틸렌글리콜에 용해 또는 완전히 혼합하여 용액 또는 슬러리 상태로 제조하여 투입하는 것이 바람직하다. 이때 슬러리의 농도는 고형분 함량이 3 중량%이하의 농도로 제조하는 것이 재응집을 효과적으로 방지할 수 있으므로 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [77] 본 발명의 일 양태에서, 상기 디카르복실산 성분은 제한되는 것은 아니지만 일 예로, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 세박산, 도데칸디온산, 다이머산, 에이코산디온산, 피멜산, 아젤라산, 메틸말론산, 에틸말론산 등의 지방족 디카르복실산류, 아다만탄 디카르복실산, 노르보르넨 디카르복실산, 이소소르비드, 시클로헥산디카르복실산, 데칼린 디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 1,4-나프탈렌 디카르복실산, 1,5-나프탈렌 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 1,8-나프탈렌 디카르복실산, 4,4'-디페닐 디카르복실산, 4,4'-디페닐에테르 디카르복실산, 5-나트륨술포이소프탈산, 페닐엔단 디카르복실산, 안트라센디카르복실산, 페난트렌 디카르복실산, 9,9'-비스(4-카르복시페닐)플루오렌산 등 방향족 디카르복실산 등의 디카르복실산 성분을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한 이들은 단독으로 사용하거나, 둘 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 디카르복실산 성분은 테레프탈산인 것일 수 있다.
- [78] 본 발명의 일 양태에서, 상기 디올 성분은 제한되는 것은 아니지만 일 예로, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올 등의 지방족 디올류, 시클로헥산디메탄올, 스피로글리콜, 이소소르비드 등의 지환식 디올류, 비스페놀A, 비스페놀 S, 1,3-벤젠디메탄올, 1,4-벤젠디메탄올, 9,9'-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 방향족 디올류 등의 디올, 상기 디올이 복수개 연결된 것 등을 예로서 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 이들은 단독으로 사용해도, 필요에 따라 둘 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 디올 성분은 에틸렌글리콜인 것일 수 있다.
- [79] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 중합 조성물은 하기 화학식 1로

표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물(a)로부터 유도되는 중합단위 및 산 또는 산 유도체(b)로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 공중합체를 포함함으로써 실리카입자의 분산성을 향상시키고, 재응집을 방지할 수 있으며, 고온의 중축합 단계에서 슬러리의 투입이 가능하도록 할 수 있다.

- [80] [화학식 1]
- [81] $R_1O(R_2O)_nR_3$
- [82] 상기 화학식 1에서, 상기 R_1 은 C1-C18의 탄화수소기이고,
- [83] 상기 R_2O 는 C1-C10의 옥시알킬렌기에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합이고, 옥시에틸렌기를 반드시 포함하며, 상기 옥시에틸렌기와 C1 및 C3-C10의 옥시알킬렌기의 혼합 시 옥시에틸렌기의 함량이 C1 및 C3-C10의 옥시알킬렌기의 함량보다 많고,
- [84] 상기 R_3 는 C2-C5의 불포화탄화수소기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기로 이루어진 군에서 선택되며,
- [85] 상기 n 은 1 내지 50의 정수이다.
- [86] 본 발명의 일 양태에서, 상기 화학식 1에서 상기 R_1 은 C1-C18의 탄화수소기, 구체적으로 C1-C18의 알킬, C3-C18의 시클로알킬 및 C6-C18의 아릴에서 선택되는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 시클로헥실기, 페닐기 및 벤질기 등을 들 수 있다. 더욱 구체적으로 C1-C4의 탄화수소기인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [87] 본 발명의 일 양태에서, 상기 R_2O 는 C1-C10의 옥시알킬렌기에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합인 것일 수 있으며, 이 중 옥시에틸렌기를 반드시 포함하는 경우, 디올 성분, 더욱 구체적으로 에틸렌글리콜에 대한 친화성이 우수하며, 실리카입자의 분산성을 더욱 향상시키고, 응집을 방지하며, 중축합 반응 시 투입하여도 재응집되는 것을 방지할 수 있다. 상기 2종 이상의 경우는 그 부가형식은 랜덤 또는 블록형태인 것일 수 있다.
- [88] 이때, 옥시에틸렌기 외에 다른 종류의 옥시알킬렌기를 1종 이상 더 포함하는 경우, 옥시에틸렌기의 함량이 다른 옥시알킬렌기의 함량에 비하여 더 높은 것이 슬러리 제조 시 투입되는 디올 성분, 더욱 구체적으로 에틸렌글리콜에 대한 분산성 및 혼화성이 우수하므로 입자의 분산성을 더욱 높일 수 있으므로 더욱 바람직하다. 더욱 구체적으로 옥시에틸렌기의 함량이 51몰% 이상, 더욱 구체적으로 51 내지 99 몰%로 포함되고, 상기 옥시에틸렌기를 제외한 옥시알킬렌기의 함량이 1 내지 49 몰%로 포함되는 것일 수 있다.
- [89] 더욱 구체적으로 상기 R_2O 는 C2-C4의 옥시알킬렌기에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합인 것일 수 있으며, 상기 C2-C4의 옥시알킬렌기의 예를 들면 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기, 옥시부틸렌기, 옥시테트라메틸렌기 등 것일 수

있다.

- [90] 더욱 구체적으로 상기 R_2O 는 옥시에틸렌기 단독 또는 옥시에틸렌기와 C3-C4의 옥시알킬렌기에서 선택되는 어느 하나 이상의 혼합인 것일 수 있다.
- [91] 더욱 구체적으로 상기 R_2O 는 옥시에틸렌기 단독 또는 옥시에틸렌기 및 옥시프로필렌기의 혼합이고, 상기 혼합 시 옥시에틸렌기의 함량이 옥시프로필렌기의 함량보다 많은 것일 수 있다.
- [92] 본 발명의 일 양태에서, 상기 R_3 는 수소, C2-C5의 불포화탄화수소기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기로 이루어진 군에서 선택되며, 더욱 구체적으로 C2-C5의 불포화탄화수소기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [93] 상기 C2-C5의 불포화탄화수소기는 예를 들면, 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐, 1-프로페닐기, 메탈릴기, 3-부테닐기 등을 들 수 있다. 더욱 구체적으로 C3-C4의 불포화탄화수소기인 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로 C3-C4의 알릴기 및 메탈릴기인 것일 수 있다.
- [94] 본 발명의 일 양태에서, 상기 n은 옥시알킬렌기의 평균부가물수로 1 내지 50이고, 구체적으로 5 내지 45, 더욱 구체적으로 10내지 40인 것일 수 있다. 상기 범위에서 실리카 미립자를 분산시키기에 적합한 점도를 발현할 수 있으며, 더욱 구체적으로는 점도가 1000 내지 20000 cP, 더욱 좋게는 2000 내지 10000 cP인 범위를 만족하는 공중합체를 제공할 수 있으므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다. 점도가 상기 범위에서 취급이 좋고, 실리카입자의 분산성을 더욱 증진시킬 수 있어서 좋다. 상기 점도는 후술되는 측정방법에 따라 측정된 것일 수 있다.
- [95] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산 또는 산 유도체(b)에서, 상기 산은 카르복실산 또는 그의 염인 것일 수 있고, 상기 산 유도체는 산무수물, 산무수물로부터 얻어지는 다가산 및 이들의 염인 것일 수 있다.
- [96] 더욱 구체적으로 상기 산 또는 산 유도체(b)의 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 메타콘산, 이타콘산, 무수말레산, 알릴술폰산, 말레산알킬에스테르, 아세트산비닐, 알릴술폰산, 메탈릴술폰산 및 이들의 염으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 산 또는 산 유도체(b)는 말레산, 무수말레산 및 이들의 염에서 선택되는 것일 수 있다.
- [97] 본 발명의 일 양태에서, 상기 공중합체는 폴리옥시알킬렌 화합물(a) 5 ~ 95몰% 및 산 또는 산 유도체(b) 5 ~ 95 몰%를 공중합하여 제조되는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 공중합체의 중량평균분자량은 500 내지 100000인 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로 1000 내지 20000인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [98] 본 발명의 일 양태에서, 상기 공중합체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트,

에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 스티렌, P-스티렌술폰산, 인텐, 이소부틸렌, 이소프렌, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 공단량체(c)로부터 유도된 중합단위를 더 포함하는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 공단량체는 스티렌인 것일 수 있다. 상기 공단량체(c)의 함량은 제한되는 것은 아니나 1 ~ 50몰%인 것일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 공중합체는 폴리옥시알킬렌 화합물(a) 1 ~ 95몰%, 산 또는 산 유도체(b) 1 ~ 95 몰% 및 공단량체(c) 1 ~ 50몰%를 공중합하여 제조되는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[99] 본 발명의 일 양태에서, 상기 공중합체는 점도가 1000 내지 20000 cP, 더욱 좋게는 1500 내지 10000 cP인 범위인 것일 수 있으며, 상기 범위에서 실리카입자의 분산성이 더욱 향상되고, 폴리에스테르 중합 조성물 제조 시 다른 성분들과의 혼화성이 향상되므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.

[100] 본 발명의 일 양태에서, 상기 공중합체는 비누화 값이 10 내지 200 mg KOH/g, 구체적으로 60 내지 200 mg KOH/g, 더욱 구체적으로 100 내지 150 mg KOH/g인 것일 수 있다. 상기 비누화 값이 클수록 입자와의 친화성이 향상될 수 있으나, 일정량 이상으로 증가하는 경우는 입자와 입자간의 응집을 방지하는 것으로 예상되는 옥시알킬렌 구조가 상대적으로 적어지므로 효과적으로 응집을 방지하지 못할 수 있다. 따라서 상기 범위에서 입자간의 분산성 및 재응집을 방지할 수 있으므로 바람직하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[101] 본 발명의 일 양태에서, 상기 공중합체는 폴리에스테르 중합 조성물에 포함되는 입자의 함량에 대하여 0.01 내지 5 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 내지 3 중량%로 포함되는 것일 수 있다. 상기 공중합체가 너무 과량으로 투입되는 경우 불순물로 작용하여 마스터배치 칩의 색상 및 반응 속도 등을 저하시킬 수 있으며, 너무 적은 양이 투입되는 경우 효과적인 분산성능을 나타내지 못할 수 있다. 따라서 상기 범위에서 실리카입자의 분산성을 향상시키기에 충분한 함량이므로 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[102] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 중합 조성물은 필름 제조 시 요구되는 안티블록킹(Antiblocking) 특성을 부여하기 위해서 무기입자, 더욱 구체적으로 실리카입자를 포함하는 것일 수 있다. 상기 실리카입자의 평균입경은 제한되는 것은 아니나 평균입경이 0.01 내지 5 μm , 더욱 구체적으로 0.1 내지 3 μm 인 것일 수 있다. 통상적으로 상기 범위의 미립자를 사용하는 경우 입자의 재응집이 발생하여 내부 결점이 많이 발생하게 되나, 본 발명의 폴리에스테르 중합 조성물은 상기 공중합체를 포함함으로써, 실리카입자의 분산성을 매우 향상시킬 수 있으므로 상기 평균입경의 미립자를 사용하는 경우에도 재응집이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 또한 무기입자의 응집이 더 자주 발생하는 고온의 중축합 반응단계에도 슬러리의 투입이 가능해진다.

[103] 상기 실리카입자의 함량은 폴리에스테르 중합 조성물 중 0.001 내지 3중량%, 더욱 구체적으로 0.1 내지 2 중량%로 포함하는 것일 수 있으며, 상기 범위에서

광학필름에서 요구되는 헤이즈 및 슬립성을 달성할 수 있으므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.

- [104] 본 발명의 일 양태에서, 상기 실리카 슬러리 조성물은 상기 공중합체 및 실리카입자를 포함함으로써, 평균입경이 $10\mu\text{m}$ 이상인 응집입자의 개수가 하식 1을 만족하는 것일 수 있다.
- [105] [식 1]
- [106] $P_2 < P_1$
- [107] 상기 식 1에서, P_1 은 상기 공중합체를 포함하지 않는 실리카 슬러리 조성물 내 평균입경이 $10\mu\text{m}$ 이상인 응집입자의 개수(개/15 ml)이고, 상기 P_2 는 상기 공중합체를 포함하는 실리카 슬러리 조성물 내 평균입경이 $10\mu\text{m}$ 이상인 응집입자의 개수(개/15 ml)이다.
- [108] 더욱 구체적으로, 상기 실리카 슬러리 조성물은 평균입경이 $10\mu\text{m}$ 이상인 응집입자의 개수가 1개/15 ml 이하, 더욱 좋게는 0.5개/15 ml 이하인 것일 수 있다.
- [109] 본 발명의 일 양태에서, 상기 실리카 슬러리 조성물 제조 시, 상기 공중합체의 투입순서는 제한되지 않는다. 구체적으로 예를 들면, 실리카입자를 디올 성분, 더욱 구체적으로 에틸렌글리콜에 분산시키기 위해 투입한 직후 또는 실리카입자를 에틸렌글리콜에 충분히 분산시킨 후 상기 공중합체를 투입하는 것일 수 있다.
- [110] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 중합 조성물은 촉매, 정전피닝제, 열안정제, 보조난연제, 안료, 염료, 유리섬유, 충전제, 내열제, 충격보조제, 형광증백제 및 색상개선제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 더 포함하는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [111] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매는 폴리에스테르의 중축합 시 사용되는 촉매라면 제한되지 않으며, 보다 바람직하게는 주석, 안티몬 등의 금속 촉매를 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들면 안티몬 화합물, 주석 화합물, 티타늄 화합물 및 게르마늄 화합물 등을 사용할 수 있으며, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 촉매의 함량은 폴리에스테르 중합 조성물 중 80 내지 400 ppm, 더욱 좋게는 100 내지 300ppm으로 사용되는 것일 수 있으며, 상기 범위에서 반응성이 우수하므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [112] 본 발명의 일 양태에서, 상기 정전 피닝제로는 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않으나 보다 바람직하게는 금속계 피닝제를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 예를 들면, 알칼리금속 화합물, 알칼리토금속 화합물, 망간 화합물, 코발트 화합물, 아연 화합물 등을 사용하는 것이 정전기적 활성이 크므로 바람직하다. 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. 상기 정전 피닝제의 함량은 폴리에스테르 중합 조성물 중 10 내지 100

ppm, 더욱 좋게는 10 내지 50ppm으로 사용되는 것일 수 있으며, 상기 범위에서 주행성뿐만 아니라 내부결점을 해소할 수 있으며, 헤이즈가 낮은 필름을 제조할 수 있으므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.

[113] 본 발명의 일 양태에서, 상기 열안정제는 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않으나, 구체적으로 예를 들면 인화합물을 사용하는 것일 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 인산 등을 사용할 수 있다. 상기 인화합물은 열안정 효과에 추가로 피닝성 향상 효과도 부여할 수 있다. 상기 열안정제의 함량은 폴리에스테르 중합 조성물 중 10 내지 150 ppm, 더욱 좋게는 10 내지 100ppm으로 사용되는 것일 수 있으며, 상기 범위에서 열안정성 및 피닝성 향상효과를 달성하기에 충분하므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.

[114]

[115] (폴리에스테르 수지 마스터배치 칩 및 이의 제조방법)

[116] 본 발명의 일 양태에서, 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩은 무기입자, 구체적으로 실리카입자를 포함하는 폴리에스테르 수지 칩을 의미한다. 통상적으로 필름 제조 시 무기입자를 첨가하는 방법으로 폴리에스테르 수지의 중합 시 첨가하거나, 수지를 용융압출할 때 첨가할 수 있으며, 폴리에스테르 수지의 중합 시 첨가함으로써 무기입자의 분산성을 더욱 향상시키는 것일 수 있다. 본 발명은 상기 공중합체를 포함하는 실리카 슬러리 조성물을 중합 시 첨가함으로써 실리카입자의 분산성을 더욱 향상시키는 것일 수 있다.

[117] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩은 앞서 설명한 폴리에스테르 중합 조성물을 중합하여 제조되는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 에스테르 교환반응 단계 및 중축합반응 단계를 포함하여 제조되는 것일 수 있다. 또한, 상기 중축합반응 단계 후 고상중합 단계를 더 포함하여 제조되는 것일 수 있다.

[118] 본 발명의 일 양태에서, 상기 실리카 슬러리 조성물의 투입순서는 제한되지 않으며, 에스테르 교환반응 단계 전 또는 중축합반응 단계 전에 투입되는 것일 수 있다. 본 발명은 상기 공중합체를 포함함으로써 실리카 슬러리 조성물 내 입자의 분산성이 매우 우수하며, 재응집이 발생하는 것을 방지할 수 있고, 중축합반응과 같이 고온의 반응단계에서도 투입이 가능하며, 중축합반응 단계에서 투입되어도 입자의 재응집이 거의 발생하지 않는다.

[119] 본 발명의 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩을 제조하는 제 1 양태는,

[120] 디카복실산 또는 그 에스테르 유도체와 디올 성분을 혼합하고 에스테르 반응을 진행시켜 예비중합물을 제조하는 단계; 및

[121] 상기 예비중합물에 촉매, 정전피닝제, 열안정제 및 실리카 슬러리 조성물을 첨가하여 중축합반응을 수행하는 단계;

[122] 를 포함하는 것일 수 있다.

[123] 본 발명의 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩을 제조하는 제 2 양태는,

- [124] 디카복실산 또는 그 에스테르 유도체와 디올 성분을 혼합하고 에스테르 반응을 진행시켜 예비중합물을 제조하는 단계;
- [125] 상기 예비중합물에 촉매, 정전피닝제, 열안정제 및 실리카 슬러리 조성물을 첨가하여 중축합반응을 수행하는 단계; 및
- [126] 고상중합을 수행하는 단계;
- [127] 를 포함하는 것일 수 있다.
- [128] 본 발명의 일 양태에서, 상기 예비중합물은 저분자 물질(저분자량 올리고머), 더욱 구체적으로 BHET(bis- β -hydroxyethyl terephthalate)인 것일 수 있다.
- [129] 상기 예비중합물을 제조하는 단계는 제한되는 것은 아니나 170 내지 270°C에서 수행되는 것일 수 있으며, 760 내지 1500 torr의 가압 하에서 생성되는 물을 반응기 외부로 유출시키면서 수행하는 것일 수 있다. 반응시간은 제한되는 것은 아니나 1 내지 10 시간인 것일 수 있다.
- [130] 본 발명의 일 양태에서, 상기 중축합반응은 제한되는 것은 아니나 250 내지 290°C에서 수행되는 것일 수 있으며, 1 torr 이하의 감압 하에서 수행되는 것일 수 있다. 반응시간은 제한되는 것은 아니나 1 내지 10 시간인 것일 수 있다.
- [131] 본 발명의 일 양태에서, 제조된 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩은 고유점도가 0.6 내지 0.9 dL/g인 것일 수 있으며, 상기 범위에서 필름 제조 시 제막안정성이 우수하므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [132] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩 내에 포함된평균입경이 10 μ m 이상인 응집입자의 개수가 상기 공중합체를 포함하지 않는 경우에 비하여 더욱 작은 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 448 μ m \times 336 μ m 면적 내 평균입경이 10 μ m 이상인 응집입자의 개수가 6개 이하인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [133]
- [134] (폴리에스테르 필름 및 이의 제조방법)
- [135] 본 발명의 일 양태는 상기 실리카입자를 포함하는 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩을 단독으로 사용하거나 또는 상기 실리카입자를 포함하는 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩과, 무기입자를 포함하지 않는 폴리에스테르 수지 칩을 혼합하여 필름을 제조하는 것일 수 있다.
- [136] 더욱 구체적으로 상기 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩의 함량은 최종 필름 내에 실리카입자의 함량이 0.001 내지 3중량%가 되도록 첨가하는 것일 수 있으며, 상기 범위에서 투과도가 우수하면서 슬립성 및 주행성이 우수한 필름을 제공할 수 있으므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [137] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 필름은 통상적인 방법으로 제조되는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 실리카입자를 포함하는 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩과, 무기입자를 포함하지 않는 폴리에스테르 수지 칩을 혼합하여 압출기에서 용융압출하여 미연신 시트를 제조하고, 상기 미연신 시트를 연신하여 필름을 제조하는 것일 수 있다. 또한 상기 연신 후

열고정 및 이완하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

- [138] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 필름은 상기 실리카입자를 포함하는 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩 또는 상기 실리카입자를 포함하는 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩과, 무기입자를 포함하지 않는 폴리에스테르 수지 칩을 스킨층으로 하고, 무기입자를 포함하지 않는 폴리에스테르 수지 칩을 코어층으로 하여, 코어층과 상기 코어층의 일면 또는 양면에 적어도 한층 이상의 스킨층이 적층되도록 공압출하여 다층필름으로 제조하는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 공압출하여 미연신 시트를 제조하고, 상기 미연신 시트를 연신하여 필름을 제조하는 것일 수 있다. 또한 상기 연신 후 열고정 및 이완하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [139] 본 발명의 일 양태에서, 상기 연신은 일축 또는 이축연신하는 것일 수 있으며, 상기 이축연신은 기계방향으로 연신 후 폭방향으로 연신하는 다단연신이거나, 또는 기계방향 및 폭방향으로 동시에 연신을 하는 동시연신으로 수행되는 것일 수 있다. 상기 연신비율은 제한되는 것은 아니나 기계 방향으로 1.1 내지 10배, 더욱 구체적으로 2 내지 5배, 폭방향으로 1.1 내지 10배, 더욱 구체적으로 4 내지 6배 연신하는 것일 수 있다. 상기 연신비율에서 고분자 구조의 열적 치수안정성이 더욱 증가하여 열수축을 줄일 수 있으므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [140] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 필름은 이축연신 후 200 ~ 250 °C에서 열처리 및 1 ~ 10% 이완된 것일 수 있다. 구체적으로 열처리와 동시에 이완을 부여하는 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로 폭방향으로 1 ~ 10%, 더욱 구체적으로 2 ~ 4% 이완을 하는 것일 수 있다. 상기 범위에서 필름이 폭방향으로 긴장된 상태를 유지하여 고분자 구조의 치밀성이 높아지고, 열에 의한 변형을 줄일 수 있으므로 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [141] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 필름은 두께가 10 내지 300 μm , 더욱 구체적으로 15 내지 200 μm 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [142] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리에스테르 필름은 평균입경이 10 μm 이상인 응집입자의 개수가 상기 공중합체를 포함하지 않는 경우에 비하여 더욱 작은 것일 수 있다. 구체적으로 448 μm ×336 μm 면적 내 평균입경이 10 μm 이상인 응집입자의 개수가 45개/10m² 이하, 더욱 구체적으로 40개/10m² 이하인 것일 수 있다.
- [143]
- [144] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [145]
- [146] 이하 물성은 다음의 측정방법에 의해 측정하였다.
- [147] 1) 슬러리 내 응집입자의 개수

- [148] 실리카 슬러리 조성물 중 10 μm 이상의 조대입자의 개수는 Coulter Counter(Beckman社의 Multisizer 4e)를 이용하여 측정하였다. 3회 반복하여 측정하였으며, 평균값을 계산하였다.
- [149] 측정조건은 다음과 같다.
- [150] 전해질 용액 : ISOTON (0.9% NaCl 수용액)
- [151] Aperture Tube Size : 100 μm
- [152] 측정 Range : 2~60 μm
- [153] 전해질 내 시료 주입량 : 15 μl
- [154] 측정량/1회 : 측정량/1회
- [155]
- [156] 2) 마스터배치 칩 내 응집입자의 개수
- [157] 펠렛 형태로 제조된 폴리에스테르수지 마스터배치 칩(Chip)을 슬라이드 글라스(Slide glass) 위에 용융시켜 두께 40 μm 샘플을 제조하고 DIC(Different Interference Contrast, 미분간섭)현미경을 이용하여 200배 배율로 응집입자에 의한 결점을 관찰하여 448 μm ×336 μm 면적 내 크기 10 μm 이상의 응집입자의 개수를 측정하였다. 총 5장의 현미경 사진에서의 결점 개수를 평균하여 계산하였다. 또한 결점 크기는 현미경 스케일바(Scale Bar)를 통해 측정할 수 있으며 결점의 장축을 기준으로 측정하였다.
- [158]
- [159] 3) 필름 내 응집입자의 개수
- [160] 제조된 필름 10 m^2 의 면적을 편광경(Heidon社, Type 25W)을 이용하여 편광판을 직교가 되게 한 후 샘플을 두고 관찰하여 10 μm 이상의 반짝이는 모든 것을 내부결점으로 표기하였다. 상기 내부결점의 형태를 현미경(Leica DM2700M)으로 500배율로 관찰하여 응집입자의 형태를 가진 이물을 분류한 후 나타난 이물의 개수를 측정하였다.
- [161]
- [162] 4) 고유점도 측정법
- [163] 오소클로로페놀 시약 100ml에 PET 펠렛(샘플) 0.4g을 넣고 100분간 용해시킨 후, 우베로데(Ubbelohde) 점도계에 옮겨 담아 30°C 항온조에서 10분간 유지시키고, 점도계와 흡인장치(aspirator)를 이용하여 용액의 낙하 초수를 구했다. 용매의 낙하 초수도 동일한 방법으로 구한 다음, 하기 식에 의해 R.V.값 및 I.V. 값을 계산하였다.
- [164] $R.V. = \text{시료의 낙하 초수} / \text{용매의 낙하 초수}$
- [165]
$$I.V. = \frac{1}{4} \frac{(R.V.-1)}{C} + \frac{3}{4} \ln\left(\frac{R.V.}{C}\right)$$
- [166]
- [167] 5) 에틸렌글리콜 친화성
- [168] 하기 표 1의 공중합체 1 g을 에틸렌글리콜 100 ml에 넣고 10분간 교반 후

용액의 상태를 육안으로 확인하였다.

[169] 양호 : 10분간 교반 후 용액이 투명하고 완전히 혼합됨

[170] 보통 : 10분간 교반 후 뿌옇게 보이다가 1시간 동안 교반 후에 투명해짐

[171] 불량 : 10분간 교반 후 혼합되지 않고 층분리가 발생함

[172]

[173] 6) 비누화 값

[174] ASTM D5558-95에 따라 측정하였다.

[175]

[176] 7) 점도

[177] 샘플을 25 °C로 준비한 후, 브룩필드 점도계(DV1MRVTJO)에 64번 스펀들을 장착한 후, 50rpm으로 점도를 측정하였다.

[178]

[179] 8) 색상(b*)

[180] 색차계(Color meter)를 이용하여 필름 색상을 확인하였다. 측정방법은 Konica Minolta (CM-512m3) 장비를 사용하여 필름의 색상을 나타내는 b*로 필름색상을 비교하였다.

[181]

[182] 이하 제조예에 사용된 공중합체의 물성은 다음과 같다.

[183] [표1]

	점도(c P)	비누화값 (mg KOH/g)	에틸렌글리콜 친화성	산 또는 산유도체(b)	공단 량체(c)	화학식1(a)			
						R ₁	R ₂ O	R ₃	n
공중합 체(1)	2000	132	양호	무수말레산	-	메틸	EO	알릴	11
공중합 체(2)	10000	138	양호	무수말레산	스티 렌	메틸	EO	알릴	32
공중합 체(3)	2000	58.6	불량	무수말레산	-	메틸	EO/P O50:5 0몰비	알릴	11
공중합 체(4)	6000	56.3	불량	무수말레산	스티 렌	에틸	EO/P O40:6 0몰비	알릴	28
공중합 체(5)	2000	135	양호	무수말레산	-	메틸	EO/P O70:3 0몰비	알릴	13

[184] 상기 표 1에서 EO는 옥시에틸렌이고, PO는 옥시프로필렌이다. EO/PO는 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌의 랜덤부가 형태이다. 상기 스티렌은 2몰%로 사용하였다.

[185]

[186] [실시예 1]

[187] 1) 실리카 슬러리 조성물의 제조

[188] 에틸렌글리콜 99.23 중량%에 평균입경이 1.9 μm인 실리카 입자 7 중량%를 첨가하고, 상기 표 1의 공중합체(1)을 0.07 중량%(입자함량에 대해 1 중량%)를 첨가한 후 호모믹서를 이용하여 3500 rpm으로 6시간 동안 교반하여 실리카 슬러리 조성물(1)을 제조하였다. 제조된 슬러리 내 응집 입자의 개수를 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[189] 2) 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩의 제조

[190] 테레프탈산 100 중량부에 대하여, 에틸렌글리콜 50 중량부를 에스테르화 반응기에 투입한 후 250°C에서 4시간 동안 1100 torr의 압력으로 가압하여 물을 반응기 외로 유출시키면서 에스테르화 반응을 하여 예비중합물 BHET(bis-β-hydroxyethyl terephthalate)를 제조하였다. 반응 중 발생한 물을

중류탑을 통하여 분리하고 에스테르화 반응종료 후 추가로 발생하는 에틸렌글리콜 역시 중류탑을 통해 분리하였다.

- [191] 상기 제조된 BHET에 수지 조성물 100 중량부를 기준으로 정전피닝제로 마그네슘아세테이트 150ppm과 열안정제로 트리메틸포스페이트 72ppm을 혼합하여 투입한 후, 중합촉매로 삼산화안티몬 200ppm 및 마스터배치 칩 내 입자의 함량이 7000ppm이 되도록 실리카 슬러리 조성물(1)을 추가로 투입한 후, 250°C에서 285°C까지 60°C/hr로 서서히 승온함과 동시에, 0.3 torr의 고진공하에서 중축합 반응을 4시간 동안 수행하여 고유점도(IV) 0.615의 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩(1)을 제조하였다.
- [192] 제조된 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩 내 응집입자의 개수를 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.
- [193] 3) 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 제조
- [194] 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩(1) 42.5 중량%와 입자를 포함하지 않는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 칩 57.5 중량%를 블렌딩하여 압출기를 통해 용융압출한 후, 시트를 제조하였다. 제조된 시트를 95°C에서 기계방향으로 3.4배, 횡방향으로 4.0배 연신하고, 230°C에서 열처리 하여 두께 38 μm 의 2축 연신 필름을 제조하였다.
- [195] 제조된 필름 내 응집입자의 개수를 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.
- [196]
- [197] [실시에 2]
- [198] 1) 실리카 슬러리 조성물의 제조
- [199] 상기 실시예 1에서 공중합체(1) 대신 상기 표 1의 공중합체(2)를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 하여 실리카 슬러리 조성물(2)를 제조하였다. 제조된 슬러리 내 응집 입자의 개수를 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.
- [200] 2) 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩의 제조
- [201] 상기 실리카 슬러리 조성물(2)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩(2)을 제조하였다.
- [202] 제조된 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩 내 응집입자의 개수를 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.
- [203] 3) 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 제조
- [204] 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩(2)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 필름을 제조하였다.
- [205] 제조된 필름 내 응집입자의 개수를 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.
- [206]
- [207] [실시에 3 내지 7]
- [208] 1) 실리카 슬러리 조성물의 제조
- [209] 하기 표 2와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 실리카 슬러리 조성물을 제조하였다. 제조된 슬러리 내 응집 입자의 개수를 측정하여

하기 표 2에 나타내었다.

[210] 2) 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩의 제조

[211] 상기 실시예 1에서 실리카 슬러리 조성물(1)를 대신하여, 하기 표 3에 기재된 바와 같이 실리카 슬러리 조성물을 변경하여 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩을 제조하였다.

[212] 제조된 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩 내 응집입자의 개수를 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[213] 3) 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 제조

[214] 실시예 1에서 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩을 각 실시예에서 제조된 것으로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 필름을 제조하였다.

[215] 제조된 필름 내 응집입자의 개수를 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[216]

[217] [비교예 1 내지 4]

[218] 1) 실리카 슬러리 조성물의 제조

[219] 하기 표 2와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 실리카 슬러리 조성물을 제조하였다. 제조된 슬러리 내 응집 입자의 개수를 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[220] 2) 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩의 제조

[221] 상기 실시예 1에서 실리카 슬러리 조성물(1)를 대신하여, 하기 표 2에 기재된 바와 같이 실리카 슬러리 조성물을 변경하여 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩을 제조하였다.

[222] 제조된 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩 내 응집입자의 개수를 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[223] 3) 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 제조

[224] 실시예 1에서 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 마스터배치 칩을 각 실시예에서 제조된 것으로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 필름을 제조하였다.

[225] 제조된 필름 내 응집입자의 개수를 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[226]

[227] [표2]

	공중합체	슬러리	입자 평균입 경	슬러리 내 입자함 량 (중량%)	공중합체 투입농도(입자 대비 중량%)	마스터 배치 칩 내 입자 투입량(p pm)	슬러리 내 응집입자 수(ea/15ml, >10 μ m)
실시예1	공중합체(1)	(1)	1.9 μ m	7	1	7000	0.3
실시예2	공중합체(2)	(2)	1.9 μ m	7	1	7000	0.3
실시예3	공중합체(1)	(3)	1.9 μ m	7	2	7000	0.3
실시예4	공중합체(1)	(4)	1.9 μ m	7	5	7000	0.4
실시예5	공중합체(1)	(5)	0.6 μ m	2.5	2	2000	0
실시예6	공중합체(2)	(6)	0.6 μ m	2.5	2	2000	0.6
실시예7	공중합체(5)	(7)	1.9 μ m	7	1	7000	0.5
비교예1	미투입	(8)	1.9 μ m	7	0	7000	1.3
비교예2	공중합체(3)	(9)	1.9 μ m	7	1	7000	2
비교예3	공중합체(4)	(10)	1.9 μ m	7	1	7000	2.3
비교예4	미투입	(11)	0.6 μ m	2.5	0	2000	1.5

[228]

[229] [표3]

	슬러리	마스터배치 칩			필름			
		고유점 도(dL/g)	입자함 량(ppm)	응집입자 개수(개/0 .15mm ²)	입자 함량(p pm)	두께(μm)	응집입자 개수(개/10 m ²)	색상(b*)
실시예 1	(1)	0.615	7000	0.4	850	38	14	1.5
실시예 2	(2)	0.615	7000	4.2	850	38	32	1.6
실시예 3	(3)	0.615	7000	0.2	850	38	12	1.7
실시예 4	(4)	0.615	7000	2.5	850	38	20	2.2
실시예 5	(5)	0.615	2000	3.2	850	38	18	2.0
실시예 6	(6)	0.615	2000	3.5	850	38	28	1.9
실시예 7	(7)	0.615	7000	2.3	850	38	22	2.2
비교예 1	(8)	0.615	7000	6.2	850	38	48	1.5
비교예 2	(9)	0.615	7000	7	850	38	62	1.5
비교예 3	(10)	0.615	7000	7.4	850	38	70	1.6
비교예 4	(11)	0.615	2000	9.4	850	38	72	1.8

[230] 상기 표 2 및 3에서 보는 바와 같이, 공중합체를 투입하지 않은 실리카 슬러리 조성물을 사용한 비교예 1과 비교하여, 실시예 1 및 실시예 2의 응집입자 개수가 현저하게 감소됨을 확인하였다. 또한, 본원발명의 슬러리는 고온의 중축합반응 시 첨가되더라도 입자의 분산성이 우수함을 확인하였다.

[231] 비교예 2 및 비교예 3의 경우, 에틸렌글리콜과의 친화성과 입자와의 친화성도 적은 공중합체를 사용함에 따라 공중합체를 사용하지 않은 비교예 1에 비하여 오히려 응집입자의 개수가 증가함을 확인하였다.

청구범위

[청구항 1] 디올 성분 및 디카르복실산 성분을 포함하는 단량체 조성물 또는 상기 단량체 조성물의 예비중합조성물 및 실리카 슬러리 조성물을 포함하며, 상기 실리카 슬러리 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물(a)로부터 유도되는 중합단위 및 산 또는 산 유도체(b)로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 공중합체, 디올 성분 및 실리카입자를 포함하는 것인 폴리에스테르 중합 조성물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 상기 R_1 은 C1-C18의 탄화수소기이고,

상기 R_2O 는 C1-C10의 옥시알킬렌기에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합이고, 옥시에틸렌기를 반드시 포함하며, 상기 옥시에틸렌기와 C1 및 C3-C10의 옥시알킬렌기의 혼합 시 옥시에틸렌기의 함량이 C1 및 C3-C10의 옥시알킬렌기의 함량보다 많고,

상기 R_3 는 C2-C5의 불포화탄화수소기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 n은 1 내지 50의 정수이다.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 화학식 1에서, 상기 R_1 은 C1-C4의 탄화수소기이고,
상기 R_2O 는 옥시에틸렌기 단독 또는 옥시에틸렌기 및 옥시프로필렌기의 혼합이고, 상기 혼합 시 옥시에틸렌기의 함량이 옥시프로필렌기의 함량보다 많으며,
상기 R_3 는 C3-C4의 불포화탄화수소기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기로 이루어진 군에서 선택되며,
상기 n은 10 내지 40의 정수인 폴리에스테르 중합 조성물.

[청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 산 또는 산 유도체(b)는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 메타콘산, 이타콘산, 무수말레산, 알릴술폰산, 말레산알킬에스테르, 아세트산비닐, 알릴술폰산, 메탈릴술폰산 및 이들의 염으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 폴리에스테르 중합 조성물.

[청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 공중합체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 스티렌, P-스티렌술폰산, 인텐, 이소부틸렌, 이소프렌, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 공단량체(c)로부터 유도되는 중합단위를 더

- 포함하는 폴리에스테르 중합 조성물.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 공중합체는 점도가 1000 내지 20000 cP이고, 비누화 값이 10 내지 200 mg KOH/g인 것인 폴리에스테르 중합 조성물.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 실리카입자는 평균입경이 0.01 내지 5 μm 인 것인 폴리에스테르 중합 조성물.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 실리카입자는 폴리에스테르 중합 조성물 중 0.001 내지 3중량%로 포함되는 것인 폴리에스테르 중합 조성물.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 공중합체는 폴리에스테르 중합 조성물에 포함되는 입자 함량 대비 0.01 내지 5 중량%로 포함되는 것인 폴리에스테르 중합 조성물.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 실리카 슬러리 조성물은 평균입경이 10 μm 이상인 응집입자의 개수가 하기 식 1을 만족하는 것인 폴리에스테르 중합 조성물.
[식 1]
 $P_2 < P_1$
상기 식 1에서, P_1 은 상기 공중합체를 포함하지 않는 실리카 슬러리 조성물 내 평균입경이 10 μm 이상인 응집입자의 개수(개/15 ml)이고, 상기 P_2 는 상기 공중합체를 포함하는 실리카 슬러리 조성물 내 평균입경이 10 μm 이상인 응집입자의 개수(개/15 ml)이다.
- [청구항 10] 제 9항에 있어서,
상기 실리카 슬러리 조성물은 평균입경이 10 μm 이상인 응집입자의 개수가 1개/15 ml 이하인 폴리에스테르 중합 조성물.
- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 중합 조성물은 촉매, 정전피닝제 및 열안정제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 더 포함하는 것인 폴리에스테르 중합 조성물.
- [청구항 12] 제 1항 내지 제 11항에서 선택되는 어느 한 항의 폴리에스테르 중합 조성물을 중합하여 제조된 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩.
- [청구항 13] 제 12항에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩은 448 μm ×336 μm 면적 내 평균입경이 10 μm 이상인 응집입자의 개수가 6개 이하인 것인 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩.
- [청구항 14] 제 12항의 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩을 포함하는 수지조성물을 용융압출 및 연신하여 제조된 폴리에스테르 필름.
- [청구항 15] 제 14항에 있어서,

- 상기 폴리에스테르 필름은 두께가 10 내지 300 μm 인 폴리에스테르 필름.
- [청구항 16] 하기 화학식 1로 표시되는 폴리옥시알킬렌 화합물(a)로부터 유도되는 중합단위 및 산 또는 산 유도체(b)로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 공중합체, 디올 성분 및 실리카입자를 포함하는 실리카 슬러리 조성물을 에스테르화 반응단계 또는 중축합 반응단계에 첨가하여 중합하는 단계를 포함하는 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩의 제조방법.
- [화학식 1]
- $$R_1O(R_2O)_nR_3$$
- 상기 화학식 1에서, 상기 R_1 은 C1-C18의 탄화수소기이고,
 상기 R_2O 는 C1-C10의 옥시알킬렌기에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합이고, 옥시에틸렌기를 반드시 포함하며, 상기 옥시에틸렌기와 C1 및 C3-C10의 옥시알킬렌기의 혼합 시 옥시에틸렌기의 함량이 C1 및 C3-C10의 옥시알킬렌기의 함량보다 많고,
 상기 R_3 는 C2-C5의 불포화탄화수소기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기로 이루어진 군에서 선택되며,
 상기 n 은 1 내지 50의 정수이다.
- [청구항 17] 제 16항에 있어서,
 상기 공중합체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 스티렌, P-스티렌술폰산, 인텐, 이소부틸렌, 이소프렌, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 공단량체(c)로부터 유도되는 중합단위를 더 포함하는 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩의 제조방법.
- [청구항 18] 제 16항에 있어서,
 상기 공중합체는 점도가 1000 내지 20000 cP이고, 비누화 값이 10 내지 200 mg KOH/g인 것인 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩의 제조방법.
- [청구항 19] 제 16항에 있어서,
 상기 실리카 슬러리 조성물은 중축합 반응 전에 투입하는 것인 폴리에스테르 수지 마스터배치 칩의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/011353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02(2006.01)i, C08K 9/08(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08J 3/22(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, B29C 47/00(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 67/02; B01F 17/54; C01B 33/14; C08J 5/18; C08J 7/04; C08K 3/36; C08L 67/00; C09D 201/00; C09D 7/12; F21V 8/00; C08K 9/08; C08J 3/22; B29C 47/00

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), STN(Registry, Caplus), Google & Keywords: polyester, thiol, dicarboxylic acid, silica, polyoxyalkylene, copolymerization, master batch chip, film, coagulation prevention

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0002519 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 08 January 2014 See abstract; claims 1-3, 6; paragraphs [0082], [0096], [0100], [0119]-[0121].	1-19
Y	KR 10-2013-0039028 A (EM-POWER CO., LTD.) 19 April 2013 See claims 1, 2, 4, 7; paragraph [0019].	1-19
A	KR 10-2014-0010955 A (AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.) 27 January 2014 See claims 1-18.	1-19
A	KR 10-2015-0051238 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 11 May 2015 See the entire document.	1-19
A	KR 10-2012-0053670 A (TORAY ADVANCED MATERIALS KOREA INC.) 29 May 2012 See the entire document.	1-19



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

03 JANUARY 2019 (03.01.2019)

Date of mailing of the international search report

03 JANUARY 2019 (03.01.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/011353

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0002519 A	08/01/2014	CN 104583314 A	29/04/2015
		CN 104583314 B	24/08/2016
		JP 2015-525807 A	07/09/2015
		JP 5889485 B2	22/03/2016
		TW 201402688 A	16/01/2014
		TW 1504669 B	21/10/2015
		US 2015-0322217 A1	12/11/2015
		WO 2014-003478 A1	03/01/2014
KR 10-2013-0039028 A	19/04/2013	NONE	
KR 10-2014-0010955 A	27/01/2014	BR 112013022767 A2	06/12/2016
		CA 2827376 A1	20/09/2012
		CN 103415575 A	27/11/2013
		CN 103415575 B	08/03/2017
		EP 2686388 A1	22/01/2014
		EP 2686388 B1	01/03/2017
		JP 2014-513660 A	05/06/2014
		JP 2017-128504 A	27/07/2017
		JP 6353567 B2	04/07/2018
		PL 2686388 T3	31/08/2017
		RU 2013144724 A	20/04/2015
		RU 2584987 C2	27/05/2016
		TW 201245217 A	16/11/2012
		TW 1525099 B	11/03/2016
		US 2014-0000152 A1	02/01/2014
WO 2012-123386 A1	20/09/2012		
ZA 201306583 B	29/04/2015		
KR 10-2015-0051238 A	11/05/2015	CN 105008966 A	28/10/2015
		EP 2898356 A2	29/07/2015
		EP 2898356 B1	01/02/2017
		JP 2015-537233 A	24/12/2015
		JP 2016-191931 A	10/11/2016
		KR 10-1594282 B1	15/02/2016
		KR 10-2015-0058333 A	28/05/2015
		KR 10-2015-0129057 A	18/11/2015
		TW 201418290 A	16/05/2014
		TW 1602832 B	21/10/2017
		US 2015-0241599 A1	27/08/2015
		US 2016-0252653 A1	01/09/2016
		US 9360591 B2	07/06/2016
		WO 2014-046837 A2	27/03/2014
WO 2014-046837 A3	26/06/2014		
KR 10-2012-0053670 A	29/05/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08L 67/02(2006.01)i, C08K 9/08(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08J 3/22(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, B29C 47/00(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08L 67/02; B01F 17/54; C01B 33/14; C08J 5/18; C08J 7/04; C08K 3/36; C08L 67/00; C09D 201/00; C09D 7/12; F21V 8/00; C08K 9/08; C08J 3/22; B29C 47/00

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), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 폴리에스테르, 디올, 디카르복실산, 실리카, 폴리옥시알킬렌, 공중합, 마스터배치 칩, 필름, 응집 방지



C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0002519 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2014.01.08 요약; 청구항 1-3, 6; 단락 [0082], [0096], [0100], [0119]-[0121] 참조.	1-19
Y	KR 10-2013-0039028 A (엠과워(주)) 2013.04.19 청구항 1, 2, 4, 7; 단락 [0019] 참조.	1-19
A	KR 10-2014-0010955 A (아크조 노벨 케미칼즈 인터내셔널 비.브이.) 2014.01.27 청구항 1-18 참조.	1-19
A	KR 10-2015-0051238 A (쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니) 2015.05.11 전체 문헌 참조.	1-19
A	KR 10-2012-0053670 A (도레이첨단소재 주식회사) 2012.05.29 전체 문헌 참조.	1-19

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 신구성 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 2019년 01월 03일 (03.01.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 01월 03일 (03.01.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371 
--	---

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0002519 A	2014/01/08	CN 104583314 A	2015/04/29
		CN 104583314 B	2016/08/24
		JP 2015-525807 A	2015/09/07
		JP 5889485 B2	2016/03/22
		TW 201402688 A	2014/01/16
		TW I504669 B	2015/10/21
		US 2015-0322217 A1	2015/11/12
		WO 2014-003478 A1	2014/01/03
		KR 10-2013-0039028 A	2013/04/19
KR 10-2014-0010955 A	2014/01/27	BR 112013022767 A2	2016/12/06
		CA 2827376 A1	2012/09/20
		CN 103415575 A	2013/11/27
		CN 103415575 B	2017/03/08
		EP 2686388 A1	2014/01/22
		EP 2686388 B1	2017/03/01
		JP 2014-513660 A	2014/06/05
		JP 2017-128504 A	2017/07/27
		JP 6353567 B2	2018/07/04
		PL 2686388 T3	2017/08/31
		RU 2013144724 A	2015/04/20
		RU 2584987 C2	2016/05/27
		TW 201245217 A	2012/11/16
		TW I525099 B	2016/03/11
		US 2014-0000152 A1	2014/01/02
		WO 2012-123386 A1	2012/09/20
ZA 201306583 B	2015/04/29		
KR 10-2015-0051238 A	2015/05/11	CN 105008966 A	2015/10/28
		EP 2898356 A2	2015/07/29
		EP 2898356 B1	2017/02/01
		JP 2015-537233 A	2015/12/24
		JP 2016-191931 A	2016/11/10
		KR 10-1594282 B1	2016/02/15
		KR 10-2015-0058333 A	2015/05/28
		KR 10-2015-0129057 A	2015/11/18
		TW 201418290 A	2014/05/16
		TW I602832 B	2017/10/21
		US 2015-0241599 A1	2015/08/27
		US 2016-0252653 A1	2016/09/01
		US 9360591 B2	2016/06/07
		WO 2014-046837 A2	2014/03/27
		WO 2014-046837 A3	2014/06/26
KR 10-2012-0053670 A	2012/05/29	없음	