

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 6월 11일 (11.06.2020) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2020/116865 A2

(51) 국제특허분류:
C08J 5/18 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/016712

(22) 국제출원일: 2019년 11월 29일 (29.11.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0155822 2018년 12월 6일 (06.12.2018) KR

(71) 출원인: 에스케이씨 주식회사 (**SKC CO., LTD.**) [KR/
KR]; 16336 경기도 수원시 장안구 장안로309번길 84,
Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 오미옥 (**OH, Miok**); 16340 경기도 수원시 장안
구 파장로 53, 108-502, Gyeonggi-do (KR). 노일호 (**NOH,
Ilho**); 16844 경기도 용인시 수지구 정평로 41, 601-1703,
Gyeonggi-do (KR). 이득영 (**LEE, Deukyoung**); 16329 경
기도 수원시 장안구 만석로 29, 711-1101, Gyeonggi-do
(KR). 최상훈 (**CHOI, Sanghun**); 05849 서울시 송파구
위례광장로 230, 206-401, Seoul (KR).

(74) 대리인: 정화승 (**CHUNG, Hwaseung**); 06151 서울시 강
남구 테헤란로 309 1706, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 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.

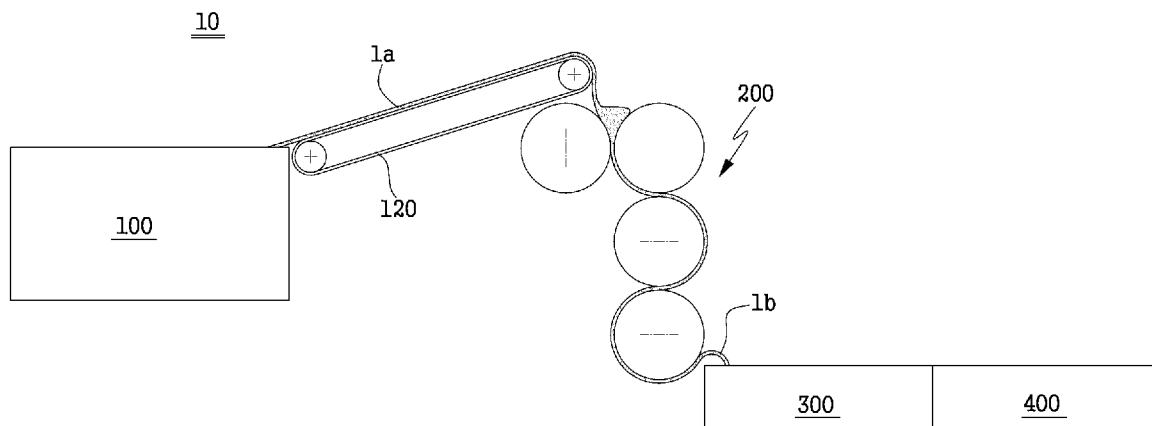
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별
도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION, POLYESTER FILM, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 폴리에스테르 수지 조성물, 폴리에스테르 필름 및 이의 제조방법



(57) Abstract: In a polyester resin composition, a polyester film and a method for manufacturing same, according to embodiments, a polyester film having excellent calendering properties and excellent optical properties can be efficiently manufactured by a method for, for example, applying a lubricant having a low melting point or softening point.

(57) 요약서: 구현예의 폴리에스테르 수지 조성물, 폴리에스테르 필름 및 이의 제조방법은, 녹는점 또는 연화점이 낮은 활제를 적용하는 등의 방법으로 캘린더링 특성이 우수하고 광학 특성이 우수한 폴리에스테르 필름을 효율적으로 제조할 수 있다.



WO 2020/116865 A2

명세서

발명의 명칭: 폴리에스테르 수지 조성물, 폴리에스테르 필름 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 구현에는 폴리에스테르 수지 조성물, 폴리에스테르 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 캘린더링 공정은 캘린더, 즉 여러 개의 가열 롤을 배열한 압연 기계를 사용하여 필름 및 시트 등을 성형하는 공정이다. 캘린더링 공정은 압출 공정에 비해 생산 속도가 빠르고 얇은 두께로 가공이 용이하기 때문에 필름 및 시트 등을 만드는데 주로 이용되어 왔다.
- [4] 종래부터 캘린더 공정에 주로 사용되어 온 폴리염화비닐(PVC) 수지는 가공성이 우수하나 재활용이 어렵고 폐기 시에 환경 문제를 야기한다. 또한 폴리프로필렌(PP) 수지도 캘린더 가공성은 우수하나 친환경적이지 않고, 코로나 및 프라이머 처리 없이는 인쇄 및 합지가 어려운 문제가 있다.
- [5] 한편, 대표적인 폴리에스테르 수지인 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지는 가격 대비 우수한 물성을 가지나 캘린더 가공성이 좋지 않다. 이에, 캘린더링 공정에 적용되기에 적합한 특성을 갖도록 글리콜 변성된 폴리에틸렌테레프탈레이트(PETG) 수지를 이용하여 폴리에스테르 필름을 제조하는 것이 알려져 있다.
- [6] *선행기술문헌
- [7] 국내특허공개공보 제 2014-0109506 호
- [8] 국내특허공개공보 제 2016-0180844 호
- [9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 구현예의 목적은 표면에 얼룩무늬 발생이 미미하고 광투과율이 우수한 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물, 폴리에스테르 필름, 이의 제조방법 등을 제공하는 것이다.

[11]

과제 해결 수단

- [12] 상기 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로, 구현예는 디카르복실산 반복단위와 디올 반복단위를 포함하는 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 활제를 0.1 내지 10 중량부로 포함하는 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물을 마련하는 준비단계; 상기 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물을 배합기에서 혼련하여

혼련조성물을 준비하는 혼련단계; 서로 반대 방향으로 회전하며 압연하는 2개 이상의 롤러를 포함하는 캘린더롤에 상기 혼련조성물을 투입하여, 상기 혼련조성물들이 상기 캘린더롤 사이에 미리 정해진 위치를 통과하며 압연되고 시트 형상으로 성형되어 폴리에스테르 필름을 제조하는 압연단계; 그리고 상기 폴리에스테르 필름을 냉각하는 냉각과정을 포함해 캘린더링 폴리에스테르 필름을 제조하는 완성단계;를 포함하는 폴리에스테르 필름의 제조방법을 제공한다.

- [13] 상기 활제는 녹는점(melting point) 또는 연화점(softening point)이 100 °C 이하인 제1활제를 포함할 수 있다.
- [14] 상기 제조방법은 얼룩무늬 면적이 30% 이하인 폴리에스테르 필름을 제조할 수 있다.
- [15] 상기 활제는 녹는점 또는 연화점이 100 °C 초과 160 °C 이하인 제2활제를 더 포함할 수 있다.
- [16] 상기 압연단계에서 상기 캘린더롤의 롤 속도를 15 m/min 이상으로 적용할 수 있다.
- [17] 상기 활제는 제2활제를 더 포함할 수 있다.
- [18] 상기 제2활제의 녹는점 또는 연화점은 상기 제1활제의 녹는점 또는 연화점과 10 °C 이상 차이가 나는 것일 수 있다.
- [19] 상기 혼련조성물은 상기 제1활제와 상기 제2활제를 1: 0.1 내지 2의 중량비로 포함할 수 있다.
- [20] 상기 활제는 2종 이상의 제1활제를 더 포함할 수 있다.
- [21] 상기 2 종의 제1활제는 서로 녹는점 또는 연화점이 차이가 10 °C 이상 차이가 나는 것일 수 있다.
- [22] 상기 폴리에스테르 수지는 상기 폴리에스테르 수지의 고분자쇄를 구성하는 디올계 화합물 전체를 기준으로 20 내지 90 몰%의 지방족 또는 지환족 디올 반복단위를 포함할 수 있다.
- [23] 상기 디올 반복단위로 탄소수 2 내지 10개의 선형 또는 분지형으로 디올 잔기를 갖는 반복단위를 갖는 화합물에서 유래하는 것일 수 있다.
- [24] 상기 디올 반복단위로 네오펜틸글리콜 반복단위를 포함할 수 있다.
- [25] 상기 폴리에스테르 필름은 헤이즈 값이 15 % 이하일 수 있다.
- [26] 상기 폴리에스테르 필름은 전광선투과율(Total Transmittance)이 80% 이상일 수 있다.
- [27] 상기 목적을 달성하기 위한 다른 하나의 양태로, 구현예는 디카르복실산 반복단위와 디올 반복단위를 포함하는 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부의 활제를 포함하며, 상기 활제는 녹는점 또는 연화점이 100 °C 이하인 제1활제를 포함하고, 그 일면에서 관찰한 얼룩무늬 면적이 30% 이하인, 캘린더링 폴리에스테르 필름을 제공한다.
- [28] 상기 활제는 제2활제를 더 포함할 수 있다.

- [29] 상기 제2활제의 녹는점 또는 연화점은 상기 제1활제의 녹는점 또는 연화점과 10 °C 이상 차이가 나는 것일 수 있다.
- [30] 상기 폴리에스테르 필름은 전광선투과율(Total Transmittance)이 80% 이상일 수 있다.
- [31] 상기 폴리에스테르 수지는 상기 폴리에스테르 수지의 고분자쇄를 구성하는 디올계 화합물 전체를 기준으로 20 내지 90 몰%의 지방족 또는 지환족 디올 반복단위를 포함할 수 있다.
- [32] 상기 목적을 달성하기 위한 또 다른 하나의 양태로, 구현예는 디카르복실산 반복단위와 디올 반복단위를 포함하는 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부의 활제를 포함하며, 상기 활제는 녹는점 또는 연화점이 100 °C 이하인 제1활제를 포함하는, 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물을 제공한다.
- [33] 상기 제1활제는 120 °C에서 측정된 점도(Viscosity)가 20 mPa.s 이하일 수 있다.
- [34] 상기 활제는 제2활제를 더 포함할 수 있다.
- [35] 상기 제2활제의 녹는점 또는 연화점은 상기 제1활제의 녹는점 또는 연화점과 10 °C 이상 차이가 나는 것일 수 있다.
- [36] 상기 활제는 녹는점 또는 연화점이 100 °C 초과 160 °C 이하인 제2활제를 더 포함할 수 있다.
- [37] 상기 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 제1활제와 상기 제2활제를 1: 0.1 내지 2의 중량비로 포함할 수 있다.
- [38] 상기 폴리에스테르 수지는 디올 반복단위로 네오펜틸글리콜 반복단위, 사이클로헥산디메탄올 반복단위 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 반복단위를 상기 디올 반복단위 전체를 기준으로 20 내지 90 몰% 함유할 수 있다.
- [39]

발명의 효과

- [40] 구현예의 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물, 폴리에스테르 필름 및 이의 제조방법은 캘린더링 방식을 적용하여 효율적으로 폴리에스테르 필름을 제조하면서도 얼룩무늬 발생이 실질적으로 없거나 미미하고 광투과율이 우수한 폴리에스테르 필름을 제조할 수 있다. 구현예는 재활용이 가능하여 친환경적인 재료인 폴리에스테르 필름을 효율적인 캘린더링 방식으로 제조하면서도 우수한 물성을 갖도록 제조할 수 있다.
 - [41]
- ### 도면의 간단한 설명
- [42] 도 1은 실시예를 적용 가능한 필름제조장치를 간략히 설명하는 개념도.
 - [43]

발명의 실시를 위한 형태

- [44] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 구현예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 구현예는 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다.
- [45] 본 명세서에서, 어떤 구성이 다른 구성을 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 그 외 다른 구성을 제외하는 것이 아니라 다른 구성들을 더 포함할 수도 있음을 의미한다.
- [46] 본 명세서에서, 어떤 구성이 다른 구성과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 '직접적으로 연결'되어 있는 경우만이 아니라, '그 중간에 다른 구성을 사이에 두고 연결'되어 있는 경우도 포함한다.
- [47] 본 명세서에서, A 상에 B가 위치한다는 의미는 A 상에 직접 맞닿게 B가 위치하거나 그 사이에 다른 층이 위치하면서 A 상에 B가 위치하는 것을 의미하며 A의 표면에 맞닿게 B가 위치하는 것으로 한정되어 해석되지 않는다.
- [48] 본 명세서에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [49] 본 명세서에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A, B, 또는, A 및 B"를 의미한다.
- [50] 본 명세서에서, "제1", "제2" 또는 "A", "B"와 같은 용어는 특별한 설명이 없는 한 동일한 용어를 서로 구별하기 위하여 사용된다.
- [51] 본 명세서에서 단수 표현은 특별한 설명이 없으면 문맥상 해석되는 단수 또는 복수를 포함하는 의미로 해석된다.
- [52] 발명자들은 캘린더링 방식으로 폴리에스테르 필름을 제조할 경우, 필름의 광학특성(투명도, 헤이즈값 등)이 떨어지거나 표면에 얼룩 무늬가 생성되는 문제가 발생하기도 한다는 점을 인식하고, 이를 해결하기 위한 방법을 모색하던 중, 캘린더링용 폴리에스테르 수지 조성물에 적용하는 활제의 종류, 그 함량 등을 조절하여 필름의 기포자국 생성이나 표면 얼룩 무늬 생성 등의 문제점 없이 비교적 광투과도가 높은 폴리에스테르 필름을 캘린더링 방식을 적용해 우수한 생산 효율로 제조할 수 있다는 점을 확인하고 구현예들을 완성하였다.
- [53] 이하에서 도 1의 필름제조장치 개념도를 참고해 보다 상세히 구현예들을 설명한다. 상기 목적을 달성하기 위하여, 실시예에 따른 폴리에스테르 필름의 제조방법은, 준비단계, 혼련단계, 압연단계, 그리고 완성단계를 포함하여 얼룩무늬 면적이 30% 이하인 폴리에스테르 필름(1b)을 제조한다.
- [54] 상기 준비단계는 디카르복실산 반복단위와 디올 반복단위를 포함하는 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 활제를 0.1 내지 10 중량부로 포함하는 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물(1a)을 마련하는 단계이다.
- [55] 상기 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물(1a)은 활제를 폴리에스테르 수지 100

중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부로 포함할 수 있고, 0.5 내지 6 중량부로 포함할 수 있다. 이러한 함량의 범위로 상기 활제를 적용하는 경우 캘린더링 공정에 적용이 적합한 폴리에스테르 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[56] 상기 활제는 한 종류의 활제를 단독으로 적용하면서 의도하는 물성을 얻을 수 있으면 좋겠지만, 두 종류 이상의 활제를 함께 조성물에 적용하는 것이 의도하는 물성을 보다 쉽게 확보할 수 있다는 점에서 유리하다.

[57] 캘린더링 공정에는 적어도 두 개 이상의 압연 롤 사이로 수지를 통과시키면서 시트 또는 필름으로 성형하는 공정이 포함된다. 이러한 캘린더링 공정에서, 활제가 수지 표면으로 충분히 이동하지 못하면 외부활성이 부족하여 롤로부터 수지가 쉽게 이형되기 어려울 수 있으며 필름 제조 자체가 어려울 수 있다. 또한, 활제가 수지 표면으로 너무 많이 이동하게 되면 필름 제조는 가능하나 오히려 필름의 광학 특성이 떨어질 수 있다. 실시예에서는 이러한 특성을 고려해 두 종류 이상의 활제를 함께 조성물에 적용하여 보다 우수한 물성을 비교적 용이하게 얻고자 한다.

[58] 구체적으로, 상기 활제는 제1활제를 포함할 수 있으며, 상기 제1활제는 녹는점(melting point) 또는 연화점(softening point)이 100 °C 이하인 활제이다. 구체적으로, 상기 제1활제는 녹는점 또는 연화점이 85 °C 이하인 제1-1활제와 녹는점 또는 연화점이 85 °C 초과인 제1-2활제를 각각 단독 또는 2종 이상 포함할 수 있다. 서로 동시에 향상시키기 어려운 이형성과 뱅크특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[59] 상기 제1활제는 녹는점 또는 연화점이 75 °C 이하인 제1-a활제와 녹는점 또는 연화점이 75 °C 초과인 제1-b활제를 함께 포함할 수 있다. 이렇게 서로 녹는점 또는 연화점이 서로 다른 제1활제를 2종 이상 혼합하여 적용하는 경우, 서로 동시에 향상시키기 어려운 이형성과 투명성을 보다 향상시킬 수 있다.

[60] 상기 활제는 지방산과 같은 화합물 및/또는 폴리에틸렌 등과 같은 고분자 물질을 포함할 수 있다. 지방산, 지방산의 금속염 등의 화합물은 녹는점 또는 타이터라 칭하는 응고점이 있다. 그러나, 고체 액체 기체의 구분이 확실하지 않은 고분자 물질의 경우에는 녹는점이 명확하지 않고, 이를 대신하여 연화점이 녹는점과 유사하게 활제가 녹는(연화되는) 온도를 나타내는 척도로 적용된다. 따라서, 구현예에서 연화, 녹는점을 의미하는 용어로 "녹는점 또는 연화점"이라는 용어를 사용한다. 그러나 본 명세서에서 문맥에 따라 "녹는점" 또는 "연화점" 만으로 표현하더라도 이러한 표현은 대상 활제의 종류에 적합하게 "녹는점 또는 연화점"을 의미하는 것으로 해석된다.

[61] 상기 활제를 비교적 낮은 녹는점(또는 연화점)을 갖는 상기 제1활제로 적용하는 경우에는, 제조된 필름의 표면에 형성되는 얼룩무늬 현상을 보다 감소시킬 수 있다. 이는 제1활제가 비교적 낮은 녹는점(또는 연화점)을 가져서 필름 제조 과정에서 상대적으로 먼저 연화되고, 캘린더 뱅크에서 상기 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물의 기포 빠짐을 돕는 것과 동시에 캘린더를 상의

- 여분의 활제가 필름 표면에 남지 않도록 돕는 역할을 하기 때문으로 생각된다.
- [62] 상기 제1활제는 120 °C에서 측정된 점도(Viscosity)가 20 mPa.s 이하일 수 있다. 이는 상기 제1활제가 캘린더링 환경에서 비교적 저점도 특성을 갖는다는 것을 의미하는 것으로, 상기 제1활제는 비교적 낮은 온도에서부터 상기 조성물에 충분한 가소성과 이형성을 부여할 수 있다는 점을 의미한다. 이렇게 뱅크 특성이 우수한 캘린더링용 폴리에스테르 수지 조성물을 적용하면, 뱅크 내 공기 빠짐 등이 좋고 표면 품질을 보다 우수한 캘린더링 시트 또는 필름을 제조할 수 있다. 또한, 상기 제1활제는 위의 특성과 동시에 캘린더롤에 적용되는 얼룩무늬 발생에 원인이 될 수 있는 잉여 슬립제와 상호작용하여 필름의 표면 특성을 보다 향상시키는 역할을 하는 것으로 생각된다.
- [63] 상기 활제는 제2활제를 더 포함할 수 있다.
- [64] 상기 제2활제의 녹는점(또는 연화점)은 상기 제1활제의 녹는점(또는 연화점)과 10 °C 이상 차이가 날 수 있다. 서로 녹는점에 차이가 나는 2 이상의 활제를 함께 상기 캘린더링 폴리에스테르 조성물에 적용하는 경우, 캘린더링 방식으로 필름을 제조하는 과정에서 조절되는 공정 온도에 따라 서로 다른 온도에서 활제가 연화되고 그 일부는 소실되는 등의 과정으로 혼련과정, 압연단계 등에서 조성물이 적절한 점도 등을 갖도록 할 수 있다.
- [65] 여기서, 제1활제와 제2활제의 녹는점 또는 연화점의 차이는, 캘린더링 공정에 따라 제1활제가 제2활제보다 녹는점(또는 연화점)이 더 높은 경우와 제1활제가 제2활제보다 녹는점(또는 연화점)이 더 낮은 경우를 모두 포함하나, 좋게는 상기 제1활제보다 상기 제2활제의 녹는점(또는 연화점)이 더 높은 경우를 칭한다.
- [66] 상기 제2활제는 녹는점 또는 연화점이 100 °C 초과일 수 있고, 100 °C 초과 160 °C 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2활제는 녹는점 또는 연화점이 100 °C 초과 140 °C 이하일 수 있고, 100 °C 초과 120 °C 이하일 수 있다. 이러한 녹는점 또는 연화점을 갖는 활제를 상기 제2활제로 적용하는 경우, 캘린더링 공정 과정에서 활제의 용출 속도나 조성물의 연화 정도를 정교하게 조절할 수 있으며, 제1활제와의 수지의 상용성을 보다 향상시킬 수 있고, 뱅크특성, 광학특성, 그리고 표면특성이 모두 우수한 폴리에스테르 필름을 캘린더링 방식으로 제조할 수 있다.
- [67] 상기 제2활제는 140 °C에서 측정된 점도(Viscosity)가 150 mPa.s 이상일 수 있고, 150 내지 1200 mPa.s일 수 있으며, 150 내지 800 mPa.s일 수 있고, 150 내지 550 mPa.s일 수 있다. 이는 상기 제2활제가 캘린더링 환경에서 비교적 높은 점도 특성을 갖는다는 것을 의미하는 것으로, 상기 제1활제는 비교적 낮은 온도에서부터 상기 조성물에 충분한 가소성과 이형성을 부여한다면, 상기 제2활제는 캘린더링 온도에서 수지 조성물의 적절한 연화 정도, 그리고 제1활제와 제2활제와의 상용성 향상에 기여한다. 아울러, 이러한 특성을 갖는 제2수지를 포함하는 조성물은 수지에 적절한 연화 정도와 잉여 슬립제를 고분자 수지 내로의 유입을 도와 캘린더링 공정이 보다 효율적으로 운영될 수 있도록

하며, बैं크 특성과 표면 특성이 보다 우수한 필름을 제조할 수 있다.

[68] 상기 활제는 상기 제1활제와 상기 제2활제를 1: 0.1 내지 2의 중량비로 포함할 수 있고, 1: 0.2 내지 1.6의 중량비로 포함할 수 있으며, 1: 0.8 내지 1.5의 중량비로 포함할 수 있다. 이러한 중량비로 상기 제1활제와 상기 제2활제를 혼합하여 상기 조성물에 적용하는 경우, 이형성, 생산성 등이 우수하면서 동시에 광학특성이 우수한 폴리에스테르 필름을 제조할 수 있다.

[69] 상기 활제는 분자 내에 극성 기능기를 포함하는 극성 활제와, 분자 내에 극성 기능기가 포함되지 않거나 활제 표면으로 극성 기능기가 거의 노출되지 않아 전체적으로 비극성을 띄는 비극성 활제를 포함한다.

[70] 구체적으로, 상기 극성 활제는 분자 내에 수산기, 카복실기, 에스테르기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 관능기를 갖는 것일 수 있다. 상기 제1활제로 극성 활제가 적용될 수 있고, 더 구체적으로 상기 제1활제는 수산기, 카르복실기, 및 스테르기 중에서 적어도 1 이상을 분자 내에 포함하여 동일한 분자 내에 극성 부분을 포함할 수 있으며, 상기 극성 부분과 탄소수 12 이상의 알킬 또는 알케닐기를 포함하는 비극성 부분을 함께 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1활제는 분자 내에 수산기, 카복실기, 에스테르기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 관능기를 1개 이상 포함하며 탄소수가 12 내지 66개인 것일 수 있다.

[71] 이러한 특성을 갖는 활제를 제1활제로 적용하면, 극성인 부분과 비극성인 부분을 함께 갖는 폴리에스테르 수지와 그 성질이 유사해서 고분자 사슬 사이의 공간이 열리고 활제가 혼입되도록 도와서 고분자 수지의 연화를 돕고, 다른 활제와 상용성도 보다 향상시키며, 상기 조성물이 보다 쉽게 혼련될 수 있도록 돕는다.

[72] 상기 활제는 i) 지방산, 지방산염, 지방산의 에스테르화물인 지방산계 활제를 포함하는 지방산계 활제와, ii) 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초저밀도 폴리에틸렌, 산화 폴리에틸렌, 또는 저밀도 폴리에틸렌 산화물을 포함하는 고분자계 활제인 폴리에틸렌계 활제로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[73] 상기 폴리에스테르 수지는 디카르복실산 화합물 및 디올 화합물을 단량체로서 포함한다. 즉, 상기 폴리에스테르 수지는 디카르복실산 화합물 및 디올 화합물이 중합되어 이들로부터 유래된 반복 단위를 가질 수 있다.

[74] 상기 폴리에스테르 수지는 상기 디카르복실산 화합물 1몰을 기준으로 디올 화합물은 1.05 내지 3 몰 비율로 배합하여 중합한 것일 수 있다. 상기 비율로 배합될 경우, 에스테르화 반응이 안정적으로 진행되어 충분한 에스테르 올리고머를 형성하는 데 유리하다.

[75] 상기 디카르복실산 화합물은 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, 사이클로헥산 디카르복실산, 숙신산, 글루타릭산, 오르토르탈산, 아디프산, 아젤라산, 세바식산, 데칸디카르복실산, 2,5-푸란디카르복실산,

2,5-티오펜디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-비벤조산 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 디카르복실산 화합물은 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, 사이클로헥산디카르복실산, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

- [76] 상기 디올 화합물은 선형 또는 분지형의 지방족 디올, 지환족 디올, 방향족 디올을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 선형 또는 분지형의 지방족 디올은 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-옥탄디올, 1,3-옥탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,5-펜탄디올, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,1-디메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2-에틸-3-메틸-1,5-헥산디올, 2-에틸-3-에틸-1,5-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 2-에틸-3-메틸-1,5-헵탄디올, 2-에틸-3-에틸-1,6-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [77] 상기 지환족 디올은 구체적으로, 사이클로헥산디메탄올, 아이소소바이드, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나가 포함될 수 있다.
- [78] 상기 지환족 디올을 포함하는 폴리에스테르 수지를 캘린더링하여 필름 또는 시트를 제조할 경우, 화학 구조적으로 강하게 결합할 수 있어, 충격 강도, 내열성 등이 보다 향상된 폴리에스테르 필름을 제조할 수 있다. 또한, 상기 선형 또는 분지형 지방족 디올을 포함하는 조성물을 이용하여 캘린더링 하여 필름 또는 시트를 제조할 경우, 패키징이 잘 이루어져, 필름 또는 시트의 내화학적 및 표면 강도가 보다 향상된 폴리에스테르 필름을 제조할 수 있다.
- [79] 구체적으로, 상기 디올 성분은 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 사이클로헥산디메탄올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 글리콜 성분을 포함할 수 있다. 더 구체적으로, 상기 디올계 화합물은 상기 글리콜 성분으로 네오펜틸글리콜을 포함할 수 있다.
- [80] 상기 디올계 화합물은 상기 디올계 화합물 전체를 기준으로, 20 내지 90 몰%로 네오펜틸글리콜을 포함할 수 있고, 30 내지 80 몰%의 네오펜틸글리콜을 포함할 수 있으며, 30 내지 60 몰%의 네오펜틸글리콜을 포함할 수 있다. 이러한 범위로 상기 디올계 화합물에 네오펜틸글리콜을 포함하는 경우, 수지의 고유 점도 등이 적절한 범위로 설정되어 캘린더링 공정성을 더욱 향상시킬 수 있고, 제조된 필름의 색상, 기계적 물성 등도 더욱 향상시킬 수 있다.
- [81] 위에서 설명한 디올 성분의 20 내지 90 몰%, 구체적으로 30 내지 80 몰%, 더 구체적으로 30 내지 60 몰%를 지방족 디올로 포함하는 폴리에스테르 수지에 위에서 설명한 활제를 적용하는 경우, 더욱 우수한 캘린더 가공성을 얻을 수 있다.

- [82] 구체적으로, 캘린더 공정에서 상기 활제는 상기 폴리에스테르 수지와 상호작용하여 캘린더링 롤에 달라붙지 않고 잘 이형되는 이형성, 캘린더 बैं크에서 잘 혼합되고 기포가 잘 빠지는 등의 बैं크특성, 제조된 시트에 투명성과 백탁 정도를 제어하는 투명성 등의 기준을 모두 일정 수준 이상으로 만족하여야 한다.
- [83] 폴리에스테르 수지 조성물이 상기 캘린더 공정에 필요한 특성들을 모두 일정한 수준 이상으로 만족하기 위해서는, 상기 활제가 캘린더링 공정에서 빠르게 상기 폴리에스테르 수지의 표면에 활제 막을 형성하여 캘린더롤과의 충분한 이형성을 갖도록 하여야 한다. 그러나, 활제의 수지 표면으로의 이동이 지나치게 과도한 경우에는 캘린더링 과정으로 제조되는 시트 또는 필름이 뿌옇게 흐려지는 현상이 나타날 수 있으며, 이는 광학특성에 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 캘린더링 과정에서 수지 표면에 활제 막을 빠르게 형성함과 동시에 상기 활제가 지나치게 표면으로 이동되지 않도록 상기 폴리에스테르 수지 내의 고분자 쇄들 사이의 공간을 벌려 수지 사이로 활제들이 적절하게 분산되도록 하여야 하며, 이를 통해 상기 폴리에스테르 수지가 적절하게 연화되어 बैं크에서 기포 빠짐 등이 일정 수준 이상 진행될 수 있다.
- [84] 상기 폴리에스테르 수지는 상기 폴리에스테르의 지방족 디올 성분을 형성하는 선형 쇄 구조의 영향으로, 방향족 등의 벌키한 쇄 구조를 갖는 경우와 대비하여 상대적으로 상기 활제들이 상기 폴리에스테르 수지 내부로 보다 수월하게 유입될 수 있고, 고분자 사슬 사이의 공간을 빠른 시간 내에 여는 것이 가능해져 보다 우수한 캘린더 가공성을 가질 수 있는 것으로 생각된다.
- [85] 아울러, 상기 제1활제와 상기 제2활제를 각각 1종 이상, 총 2종 이상 함께 적용하는 경우에는 구현예의 폴리에스테르 수지가 갖는 캘린더링 특성과 필름의 물성이 더욱 향상될 수 있는데, 구체적으로 이러한 특성을 갖는 구현예의 폴리에스테르 수지 조성물의 이형성, बैं크특성, 롤 속도, 얼룩무늬 면적 등에서 모두 우수한 특성을 갖는 것으로 평가된다.
- [86] 이는 서로 다른 녹는점(또는 연화점)을 갖는 활제들이, 그 활제(제1활제) 자체가 갖는 특성으로 수지에서 캘린더링 공정에서 필요한 이형성을 확보한 후, 상기 활제(제1활제)와 서로 구분되는 녹는점(또는 연화점)을 갖는 다른 활제(제2활제)와의 상호작용으로 잉여 활제가 수지 내부로 보다 용이하게 이동되도록 하며, 이 때 상기 지방족 디올에서 유래하는 반복단위를 포함하는 폴리에스테르 수지 성분과 상호작용하여 이러한 활제의 보다 용이하게 진행될 수 있도록 한다.
- [87] 상기 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 폴리에스테르 수지와 활제 외에도 중합촉매, 안정제, 정색제 등의 성분을 더 포함할 수 있다.
- [88] 이러한 중합 촉매, 안정제, 정색제는 중합 반응의 개시 전에 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응의 생성물에 첨가될 수 있고, 상기 에스테르화 반응 전에 디카르복실산 및 디올 화합물을 포함하는 혼합 슬러리 상에 첨가할 수

있으며, 상기 에스테르화 반응 단계 중간에 첨가될 수도 있다.

- [89] 상기 중합 촉매로는, 안티몬계 화합물, 티타늄계 화합물, 게르마늄계 화합물, 알루미늄계 화합물, 또는 이러한 화합물의 혼합물을 사용할 수도 있다. 안티몬계 화합물로는 안티모니 트리옥사이드, 안티모니 아세테이트, 안티모니 글리콜레이트 등을 사용할 수 있고, 티타늄계 화합물로는, 테트라에틸티타네이트, 테트라프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 티타늄디옥사이드, 티타늄디옥사이드/실리 콘디옥사이드 공중합체 등을 사용할 수 있고, 게르마늄계 화합물로는 게르마늄디옥사이드, 게르마늄 아세테이트, 게르마늄글리콜레이트 등을 사용할 수 있다.
- [90] 상기 안정제로는, 인산, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트 등의 인계 화합물을 사용할 수 있으며, 첨가량은 인(P) 질량을 기준으로 최종 중합체의 중량 대비 10 내지 100 ppm일 수 있다.
- [91] 상기 정색제는 폴리머의 색상을 향상시키기 위해 첨가되는 것으로서, 코발트 아세테이트, 코발트 프로피오네이트 금속염 정색제와 염료성분인 정색제를 사용하기도 하며, 첨가량은 최종 폴리머의 중량 대비 0 내지 100 ppm일 수 있다.
- [92] 상기 폴리에스테르 수지의 고유점도(IV)는 0.6 내지 3.0 dl/g일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에스테르 수지의 고유점도(IV)가 0.6 내지 2.5 dl/g, 0.6 내지 2.0 dl/g, 0.6 내지 1.5 dl/g, 0.6 내지 1.0 dl/g, 0.62 내지 1.5 dl/g, 0.64 내지 1.2 dl/g 또는 0.66 내지 0.85 dl/g일 수 있다. 상기 폴리에스테르 수지의 고유점도가 상기 범위일 때, 캘린더 가공성이 우수하고, 시트 및 필름의 두께 균일도가 우수한 폴리에스테르 필름을 제조할 수 있다.
- [93] 상기 준비단계를 통해 마련된 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물(1a)은 이후 혼련단계부터 필름제조장치(10)에 투입된다.
- [94] 상기 혼련단계는 상기 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물을 배합기(100)에서 혼련하여 혼련조성물을 준비하는 혼련과정을 포함한다.
- [95] 구체적으로, 상기 혼련과정은 고속 믹서(예: Henshell Mixer)를 적용하여 진행될 수 있다. 더 구체적으로, 상기 폴리에스테르 수지 조성물을 펠렛화 하고, 상기 펠렛화된 폴리에스테르 수지를 고속 믹서에 투입한 후 20 내지 40°C의 온도에서 30 내지 300 초 동안 혼합하는 방식으로 상기 혼련과정이 진행될 수 있다.
- [96] 상기 혼련단계는 위에서 설명한 혼련과정과 겔화과정을 포함할 수 있다.
- [97] 상기 겔화과정은 상기 조성물을 혼련하여 겔화하는 과정으로, i) 유선형 압출기 또는 반바리 인텐시브 믹서를 사용하여 겔화하는 공정, ii) 믹싱 롤을 사용하여 균일화하는 공정, 또는 iii) 위밍 롤을 이용하여 균질화하는 공정 중에서 선택된 적어도 하나의 공정을 포함하거나 위의 세 가지 공정을 순차로 적용하여 진행될 수 있다.
- [98] 이렇게 겔화된 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물은 혼련조성물로서 이후 캘린더링 방식으로 진행되는 압연단계에 적용되기 위하여 이동된다. 이때, 이송부(120)에 의해 상기 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물(1a)이

캘린더롤(200)로 이동될 수 있다.

- [99] 상기 압연단계는 서로 반대 방향으로 회전하며 압연하는 2개 이상의 롤러를 포함하는 캘린더롤(200)에 상기 혼련조성물을 투입하여, 상기 혼련조성물들이 캘린더롤(200) 사이에 미리 정해진 위치를 통과하며 압연되고 시트 형상으로 성형되어 폴리에스테르 필름(1b)을 제조하는 단계이다.
- [100] 상기 압연단계에서는 복수의 캘린더롤(200)을 이용하여 캘린더링 방식으로 폴리에스테르 필름을 성형한다. 도 1에서 캘린더롤(200)은 4개로 나타냈으나, 그 개수나 배치 형태는 변경 가능하다.
- [101] 상기 압연단계에서 상기 캘린더롤(200)의 온도는 110 내지 230 °C로 적용될 수 있고, 145 내지 210°C의 온도가 적용될 수 있다. 이러한 온도 조건에서 상기 압연단계가 진행되는 경우 보다 효율적인 폴리에스테르 필름 제조가 가능하다.
- [102] 또한, 상기 캘린더롤(200)의 롤 속도를 15 m/min 이상으로 적용될 수 있다. 상기 특성을 갖는 활제를 적용하는 경우, 캘린더링 롤 속도가 15 m/min 이상으로 적용되면서도 이형성, 뱅크특성 등을 만족시킬 수 있으며, 이는 생산 효율이 우수하면서도 동시에 품질이 우수한 필름을 제조할 수 있다는 점을 의미한다.
- [103] 상기 폴리에스테르 수지는 상기 디올 반복단위로 탄소수 2 내지 10개의 선형 또는 분지형으로 디올 잔기를 갖는 반복단위를 포함한다. 구체적으로, 상기 폴리에스테르 수지는 상기 디올 반복단위로 탄소수 2 내지 10개의 선형 또는 분지형 디올 잔기를 갖는 디올 화합물의 반복단위를 포함하고, 상기 디올 반복단위로 네오펜틸글리콜의 반복단위를 포함할 수 있다.
- [104] 이러한 폴리에스테르 수지의 특징은 이하 설명하는 혼련과 압연 과정에서 폴리에스테르 필름의 표면에는 비극성 작용기가, 중앙부에는 극성 작용기가 위치하며, 위에서 설명한 활제와 상호작용을 하게 된다. 구체적으로, 이러한 디올 반복단위를 갖는 폴리에스테르 수지는 캘린더링 과정에서 위에서 설명한 활제와의 상호작용, 즉 지방족 디올 성분이 형성하는 선형 쇄 구조의 영향으로, 수지 내부로 활제가 보다 수월하게 유입될 수 있고, 이는 롤 속도, 뱅크 특성 등을 향상시킬 수 있으며, 이를 통해 표면 특성과 광학 특성이 모두 우수한 캘린더링 폴리에스테르 필름을 제조할 수 있다.
- [105] 상기 압연단계는, 테이크 오프 롤(take off rolls, 미도시)을 이용하여 폴리에스테르 필름을 캘린더롤(200)로부터 박리하고 상기 폴리에스테르 필름의 두께 및 평활도를 조절하여 폴리에스테르 필름(1b)을 제조하는 오프과정을 더 포함할 수 있다. 이러한 오프과정은 120 내지 170°C의 온도에서 진행할 수 있다.
- [106] 상기 압연단계는 필요에 따라 엠보처리단계를 더 포함할 수 있고, 상기 엠보처리단계는 엠보싱롤 등을 이용하여 상기 폴리에스테르 필름(1b)에 엠보무늬를 형성하는 단계이다. 상기 엠보처리단계는 엠보싱롤(미도시) 등을 적용하여 30 내지 130 °C의 온도에서 진행될 수 있다. 이러한 엠보처리단계를 거쳐서 표면에 엠보무늬를 형성한 폴리에스테르 필름(1b)은 권취성이 보다 향상될 수 있다.

- [107] 상기 완성단계는 상기 폴리에스테르 필름(1b)을 냉각하는 냉각과정을 포함한다.
- [108] 상기 완성단계는 상기 압연단계에서 제조된 폴리에스테르 필름을 냉각하는 냉각과정과, 냉각된 폴리에스테르 필름을 재단하는 재단과정, 그리고 재단된 필름을 권취하는 권취단계를 포함할 수 있다.
- [109] 상기 냉각과정은 냉각기(300)를 통해, 그리고 상기 권취단계는 권취기(400)를 통해 진행될 수 있다.
- [110] 상기 냉각과정에서, 상기 폴리에스테르 필름(1b)은 냉각롤(미도시)을 이용하여 냉각될 수 있고, 상기 냉각롤의 온도는 -5°C 내지 50°C로 유지될 수 있다.
- [111] 상기 폴리에스테르 필름(1b)은 사이드트리밍장치를 이용해 필름의 폭을 재단하고, 두께측정기를 이용하여 제조된 필름의 두께를 측정한 후 권취될 수 있다.
- [112] 이렇게 제조된 폴리에스테르 필름(1b)은 우수한 공정성과 함께 특히 광학적으로 우수한 특성을 갖는다.
- [113] 상기 폴리에스테르 필름(1b)은 얼룩무늬 면적이 30 % 이하일 수 있고, 20 % 이하일 수 있다. 상기 폴리에스테르 필름(1b)은 얼룩무늬 면적이 10% 이하일 수 있고, 0.001 내지 10%일 수 있다. 이렇게 얼룩무늬 면적이 적은 캘린더링 폴리에스테르 필름은 캘린더링 공정으로 효율적인 제조가 가능하면서도 동시에 우수한 광학특성을 갖는다. 구체적으로, 캘린더링 방식으로 제조되는 폴리에스테르 필름의 표면에서 관찰되는 얼룩무늬는, 활제의 영향으로 생성되는 것으로 생각된다. 그러나, 효율성이 우수한 캘린더링 방식으로 폴리에스테르 필름을 제조하고자 하는 경우, 그리고 공정 효율성을 향상시키고자 하는 경우에는 활제 사용이 필수적이다. 실시예에서는 위에서 설명한 활제를 적용하면, 폴리에스테르 필름의 표면에 형성되는 얼룩무늬 발생 면적을 줄이면서도 높은 효율로 폴리에스테르 필름을 제조할 수 있다.
- [114] 상기 폴리에스테르 필름(1b)은 헤이즈 값이 15% 이하일 수 있고, 13% 이하일 수 있으며, 11% 이하일 수 있고, 0.001 내지 9%일 수 있다.
- [115] 상기 폴리에스테르 필름(1b)은 전광선투과율(Total Transmittance)이 80% 이상일 수 있고, 88% 이상일 수 있다.
- [116] 상기 폴리에스테르 필름이 위에서 말한 헤이즈 값과 투과율을 갖는 것은 상당히 우수한 광학적 특성을 갖는 필름을 캘린더링 방식으로 효율적으로 제조할 수 있음을 의미한다.
- [117]
- [118] 다른 일 실시예에 따른 캘린더링 폴리에스테르 필름(1b)은, 디카르복실산 반복단위와 디올 반복단위를 포함하는 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부의 활제를 포함하며, 그 일면에서 관찰한 얼룩무늬 면적이 30% 이하이다.
- [119] 상기 폴리에스테르 수지, 폴리에스테르 필름, 활제, 제1활제, 제2활제 등에 대한

구체적인 설명은 위에서 한 설명과 중복되므로 그 구체적인 기재를 생략한다.

- [120] 또 다른 일 실시예에 따른 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물은, 디카르복실산 반복단위와 디올 반복단위를 포함하는 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부의 활제를 포함하며, 상기 활제는 녹는점 또는 연화점이 100 °C 이하인 제1활제를 포함한다.
- [121] 상기 폴리에스테르 수지, 폴리에스테르 필름, 활제, 제1활제, 제2활제 등에 대한 구체적인 설명은 위에서 한 설명과 중복되므로 그 구체적인 기재를 생략한다.
- [122] 실시예의 폴리에스테르 수지 조성물(1a)은 적절한 활제와 함께 적용되어, 캘린더링 공정에서 캘린더링 롤과의 접합성과 이형성이 우수하며 기포 빠짐이 원활하다는 등의 공정성에 관련된 우수한 특성들과 함께, 고투명성, 저헤이즈, 오렌지필 현상 미발생과 같은 우수한 필름 특성을 갖는 폴리에스테르 필름(1b)을 제조할 수 있다.
- [123]
- [124] 상기 내용을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 다양한 실시예들을 예시하기 위한 것일 뿐, 구현예의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [125]
- [126] **실시예 및 비교예의 샘플 제조**
- [127] 1) 폴리에스테르 수지 칩의 제조
- [128] 폴리에스테르 수지 제조를 위하여, 교반기와 유출 콘덴서를 구비한 2500 L 반응기에, 최종 폴리머의 양이 2,000 kg이 되도록 디올 성분 및 디카르복실산 성분을 투입하였다. 질소 가스를 이용하여 반응기 내부 압력을 2.0 kg/cm²로 올리고, 반응기의 온도를 265°C까지 올리면서 반응시켰다. 이때 생성되는 물을 외부로 유출시키면서 에스테르화 반응을 진행한 뒤, 교반기와 냉각 콘덴서 및 진공 시스템이 부착된 중축합 반응기로 반응 생성물을 옮겼다.
- [129] 수득한 에스테르화 반응 생성물에 금속 중축합 촉매로서 안티몬트리글리콜레이트를 안티몬 원소량을 기준으로 300 ppm이 되도록 첨가하고, 인계 안정제로서 트리에틸포스페이트(TEP)를 인 원소량을 기준으로 500 ppm이 되도록 첨가하였다. 이후 반응기 내부 온도와 압력을 285 내지 290°C 및 50 mmHg까지 올리면서 40분 동안 저진공 반응을 수행하였다. 이후 디올 성분을 외부로 배출하고 다시 압력을 0.1 mmHg까지 서서히 감압하여 고진공 하에서 최대 전력치까지 반응을 진행하였다.
- [130] 상기 중축합 반응에서 수득된 폴리에스테르 수지를 배출하고 칩상으로 절단하여 폴리에스테르 칩을 제조하였다.
- [131] 디카르복실산 화합물로는 테레프탈산(TPA)을 적용하였고, 디올 화합물로는 디에틸렌글리콜(DEG), 네오펜틸글리콜(NPG) 및/또는 사이클로헥산디메탄올(CHDM)을 적용하였다. 상기 디카르복실산: 디올의 몰비는 1:1.05 내지 3.0으로 적용하되, 상기 네오펜틸글리콜을 상기 디올 화합물

전체를 기준으로 30 내지 90 몰%로 적용하였다.

[132]

[133] 2) 폴리에스테르 필름의 제조

[134] 상기 폴리에스테르 수지에 활제를 배합하여 아래 표 1와 표 2에 의한 조성물을 제조하였다. 상기 조성물을 평균적으로 200°C에서 압출하고, 혼련하여 겔화한 후 캘린더링하여 0.2 mm 두께의 필름을 제조하였다. 적용한 활제의 종류와 특성은 아래에 나타낸 것과 같다.

[135] 활제 1: 스테아린산계 활제. 녹는점 68 °C, 점도 70 °C에서 9.87 mPas, 밀도 0.94 g/cm²

[136] 활제 2: 몬탄왁스계 활제. 녹는점 82.5(80 내지 85) °C, 점도 120 °C에서 20 mPas 이하, 밀도 1.00 내지 1.02 g/cm²

[137] 활제 3: 산화 폴리에틸렌계 활제. 연화점이 98 °C, 점도 140 °C에서 약 180 mPas, 밀도 0.92 내지 0.94 g/cm²

[138] 활제 4: 폴리에틸렌계 활제. 연화점이 103 °C, 점도 140 °C에서 약 180 mPas, 밀도 0.91 내지 0.93 g/cm²

[139] 활제 5: 폴리에틸렌계 활제. 연화점이 108 °C, 점도 140 °C에서 약 750 mPas, 밀도 0.91 내지 0.93 g/cm²

[140] 활제 6: 폴리에틸렌계 활제. 연화점이 109 °C, 점도 140 °C에서 약 1100 mPas, 밀도 0.91 내지 0.93 g/cm²

[141]

[142] 실시예 및 비교예의 샘플의 물성 평가

[143] 1) 공정 평가

[144] 폴리에스테르 수지 조성물을 이용하여 캘린더링 공정을 수행하면서 아래와 같은 항목을 평가하였다.

[145] - 이형성: 공정 중에 시트가 가공 롤에 달라붙지 않고 잘 이형되는지 여부를 아래 기준으로 평가하였다.

[146] O: 이형성 우수, △: 이형성 보통, X: 이형성 나쁨

[147] - 뱅크 특성: 캘린더 뱅크에서 기포가 발생하거나 기포 빠짐이 잘 진행되는지 여부.

[148] O: 15 m/min 이상의 고속 주행에서 뱅크에서 기포 발생이 적음, △: 기포 빠짐이 약간 느낌, X: 기포 발생이 많고 기포 빠짐이 느낌.

[149] - 투명성: 캘린더링 공정에 의해 제조된 시트가 투명성과 백탁 정도를 육안으로 판단하였다.

[150] O: 투명성이 높고 백탁이 관찰되지 않음, △: 투명성은 우수하나 다소 백탁이 다소 관찰되거나 백탁은 없으나 투명성이 다소 떨어짐, X: 투명성이 나쁘거나 백탁이 심함.

[151] - 롤 속도: 캘린더링 공정에서 롤 속도는 생산효율과 필름 품질과 관련된다. 롤 속도를 15 m/min 미만으로 적용한 경우는 X, 15 m/min 이상으로 적용한 경우는

O로 표시하였다.

[152]

[153] 2) 광투과율(TT, Total Transmittance, 전광선투과율)

[154] 일본 니혼 세미츄 코가쿠(Nihon Semitsu Kogaku)사의 헤이즈미터(모델명: SEP-H)로 측정하였으며, C-광원을 사용하여 전광선투과율 (%)을 측정하였다.

[155] 3) 헤이즈 평가

[156] 일본 니혼 세미츄 코가쿠(Nihon Semitsu Kogaku)사의 헤이즈미터(모델명: SEP-H)로 측정하였으며, C-광원을 사용하여 헤이즈(%)를 측정하였다.

[157] 4) 얼룩무늬 면적

[158] 캘린더링 공정에 의해 제조된 시트를 80 °C의 오븐에 24 시간 동안 둔 후 형광등 하에서 반사하여 관찰면적(21 * 29.7 cm² * 3장 기준 평가 후 평균값)에 얼룩무늬 발생 여부를 평가하였다.

[159] O: 얼룩무늬 면적 10% 이하, △: 얼룩무늬 면적 10% 초과 50% 이하, X: 얼룩무늬 면적 50% 이상

[160]

[161] 평가 결과들은 아래 표 1과 표 2에 각각 나타났다. 이하, 표 1 및 표 2에서 활제의 함량은 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 하는 활제의 중량부(phr, per hundred resin)를 의미한다.

[162] [표1]

활제(녹는점, °C)	조성 1	조성 2	조성 3	조성 4	조성 5	조성 6
활제1 (68)	0.5	-	0.4	4	-	-
활제2 (82.5)	-	0.5	0.2	-	-	-
활제3 (98)	-	-	-	-	4	-
활제5 (108)	-	-	-	-	-	4
활제총합	0.5	0.5	0.6	4.0	4.0	4.0
이형성	X	O	O	O	O	O
뱅크	O	△	△	X	X	X
투명성	O	O	O	△	X	X
롤 속도	X	△	O	O	O	O
얼룩무늬 면적	O	O	O	X	X	X

[163]

[표2]

활제(녹는점, °C)	조성7	조성8	조성9	조성 10	조성 11	조성 12	조성 13	조성 14	조성 15
활제1 (68)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.36
활제2 (82.5)	-	-	-	-	-	-	-	0.16	-
활제3 (98)	0.5	-	-	-	0.4	0.4	0.4	-	0.36
활제4 (103)	-	0.5	-	-	0.4	-	-	0.24	0.27
활제5 (108)	-	-	0.5	-	-	0.4	-	-	-
활제6 (109)	-	-	-	0.5	-	-	0.4	-	-
활제총합	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	0.8	0.8	0.40	1.01
이형성	O	X	△	△	O	O	O	O	O
뱅크	△	O	O	O	O	O	O	O	O
TT	90.2	89.9	89.5	89.7	90.0	89.0	89.2	89.5	89.5
Hz	11.2	13.1	12.0	12.7	13.4	12.8	15.0	6.2	10.8
롤 속도	O	X	X	X	O	O	O	O	O
얼룩무늬 면적	O	O	O	O	O	O	O	O	O

- [164] 상기 표 1과 표 2를 참고하면, 폴리에스테르 수지 조성물에 적용되는 활제는 1 가지 종류만을 적용하여 이형성, 뱅크특성, 투명성, 롤 속도(공정 속도) 등의 다양한 특성을 모두 일정 수준 이상으로 조절하는 것은 쉽지 않은 것으로 확인되었다.
- [165] 2 이상의 활제를 폴리에스테르 수지 조성물에 동시에 적용하는 경우, 각 항목 별로 보통 또는 우수에 해당하는 물성을 얻을 수 있다는 점을 확인했다. 특히, 2 이상의 활제 중 녹는점 또는 연화점이 100 °C 이하인 제1활제와 100 °C 초과 160 °C 이하인 제2활제를 함께 적용할 경우, 활제 사용량이 늘어나더라도 시트 표면에 얼룩무늬 발생 정도가 적거나 미미해 캘린더링 공정으로 폴리에스테르 수지 제조에 유리한 특성을 갖는다.
- [166] 이상에서 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 권리범위에 속하는 것이다.
- [167]
- [168] *부호의 설명
- [169] 1a: 폴리에스테르 수지 조성물 1b: 폴리에스테르 필름

- [170] 10: 필름제조장치 100: 배합기
- [171] 200: 캘린더롤 300: 냉각기
- [172] 400: 권취기
- [173]

청구범위

- [청구항 1] 디카르복실산 반복단위와 디올 반복단위를 포함하는 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 활제를 0.1 내지 10 중량부로 포함하는 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물을 마련하는 준비단계; 상기 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물을 배합기에서 혼련하여 혼련조성물을 준비하는 혼련단계; 서로 반대 방향으로 회전하며 압연하는 2개 이상의 롤러를 포함하는 캘린더롤에 상기 혼련조성물을 투입하여, 상기 혼련조성물들이 상기 캘린더롤 사이에 미리 정해진 위치를 통과하며 압연되고 시트 형상으로 성형되어 폴리에스테르 필름을 제조하는 압연단계; 그리고 상기 폴리에스테르 필름을 냉각하는 냉각과정을 포함해 캘린더링 폴리에스테르 필름을 제조하는 완성단계;를 포함하여, 상기 활제는 녹는점(melting point) 또는 연화점(softening point)이 100 °C 이하인 제1활제를 포함하여, 얼룩무늬 면적이 30% 이하인 폴리에스테르 필름을 제조하는, 폴리에스테르 필름의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 활제는 녹는점 또는 연화점이 100 °C 초과 160 °C 이하인 제2활제를 더 포함하는, 폴리에스테르 필름의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 제2활제의 녹는점 또는 연화점은 상기 제1활제의 녹는점 또는 연화점과 10 °C 이상 차이가 나는 것인, 폴리에스테르 필름의 제조방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 압연단계에서 상기 캘린더롤의 롤 속도를 15 m/min 이상으로 적용하는, 폴리에스테르 필름의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 활제는 2종 이상의 제1활제를 더 포함하고, 상기 2 종의 제1활제는 서로 녹는점 또는 연화점이 차이가 10 °C 이상 차이가 나는 것인, 폴리에스테르 필름의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 디올 반복단위로 네오펜틸글리콜 반복단위를 포함하는, 폴리에스테르 필름의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 필름은 헤이즈 값이 15 % 이하인, 폴리에스테르 필름의 제조방법.
- [청구항 8] 디카르복실산 반복단위와 디올 반복단위를 포함하는 폴리에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부의 활제를 포함하며, 상기 활제는 녹는점 또는 연화점이 100 °C 이하인 제1활제를 포함하고, 그 일면에서 관찰한 얼룩무늬 면적이 30% 이하인, 캘린더링 폴리에스테르

- 필름.
- [청구항 9] 제8항에 있어서
상기 활제는 제2활제를 더 포함하고, 상기 제2활제의 녹는점 또는
연화점은 상기 제1활제의 녹는점 또는 연화점과 10 °C 이상 차이가 나는
것인, 캘린더링 폴리에스테르 필름.
- [청구항 10] 제8항에 있어서
상기 폴리에스테르 필름은 전광선투과율(Total Transmittance)이 80%
이상인, 캘린더링 폴리에스테르 필름.
- [청구항 11] 디카르복실산 반복단위와 디올 반복단위를 포함하는 폴리에스테르 수지
100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부의 활제를 포함하며, 상기
활제는 녹는점 또는 연화점이 100 °C 이하인 제1활제를 포함하는,
캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물.
- [청구항 12] 제11항에 있어서
상기 활제는 제2활제를 더 포함하고, 상기 제2활제의 녹는점 또는
연화점은 상기 제1활제의 녹는점 또는 연화점과 10 °C 이상 차이가 나는
것인, 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물.
- [청구항 13] 제11항에 있어서
상기 활제는 녹는점 또는 연화점이 100 °C 초과 160 °C 이하인 제2활제를
더 포함하는, 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물.
- [청구항 14] 제11항에 있어서
상기 제1활제는 120 °C에서 측정한 점도(Viscosity)가 20 mPa.s 이하인,
캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물.
- [청구항 15] 제11항에 있어서
상기 폴리에스테르 수지는 디올 반복단위로 네오펜틸글리콜 반복단위,
사이클로헥산디메탄올 반복단위 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서
선택된 어느 하나의 반복단위를 상기 디올 반복단위 전체를 기준으로 20
내지 90 몰% 함유하는, 캘린더링 폴리에스테르 수지 조성물.

[도1]

