



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0057189
(43) 공개일자 2008년06월24일

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0133761

(22) 출원일자 2007년12월18일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

10 2006 059 888.1 2006년12월19일 독일(DE)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

미쓰비시 폴리에스테르 필름 지엠비에치

독일, 디-65203 비스바덴, 라인가우스트라쎄 190-196

(72) 발명자

홀거 클리에쉬

독일, 디-65462 긴슈임-구스타프스버그, 칼-리브크 네쉬트-스트라쎄 21

어슈라 뮐셀

독일, 디-55283 니어스테인, 임 바크슈스원켈 11

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

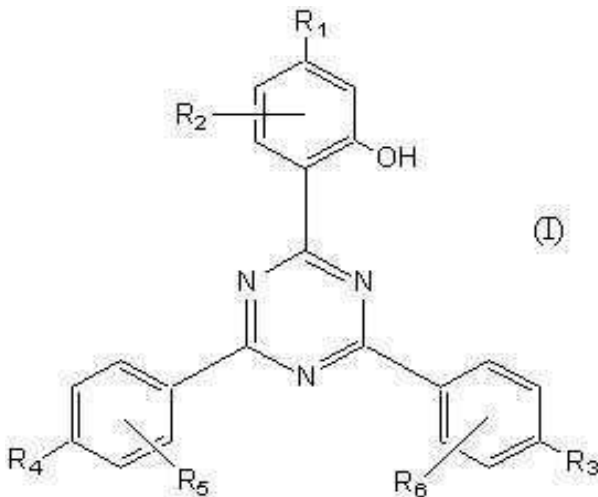
황이남

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 안정화된 단층 또는 다층 폴리에스테르 필름

(57) 요약

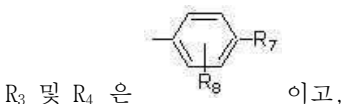
하기 식 (I)의 자외선 안정화제(UV stabilizer)를 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 이축배향 단층 또는 다층 폴리에스테르 필름:



상기 식에서

R₁ 은 -H, C1-C12-알킬, -아릴, -S-(C1-C12)-알킬 또는 -O-R₉ 또는 -O-(C1-C5)-알킬렌-C(O)O-R₉ 이고,

여기서, R₉ 은 -아릴(aryl) 또는 C1-C12-알킬이고,



R₂, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 은 서로 독립적으로 -H, -(C1-C12)-알킬, -O-(C1-C12)-알킬, -아릴 또는 -O-아릴을 나타내고,

2개 이상의 탄소 원자를 가진 알킬기 및 하나 이상의 탄소 원자를 가진 알킬렌기는 선형 또는 가지형일 수 있다.

(72) 발명자

인고 피셔

독일, 디-65558 하이스텐바흐, 스트리트 피터 스트
라쎌 49

마르틴 제스버거

독일, 디-55122 마인쯔, 프리츠-콜-스트라쎌 3쎌

로다 보디

독일, 디-55124 마인쯔, 커트-슈마허-스트라쎌 69
이

(30) 우선권주장

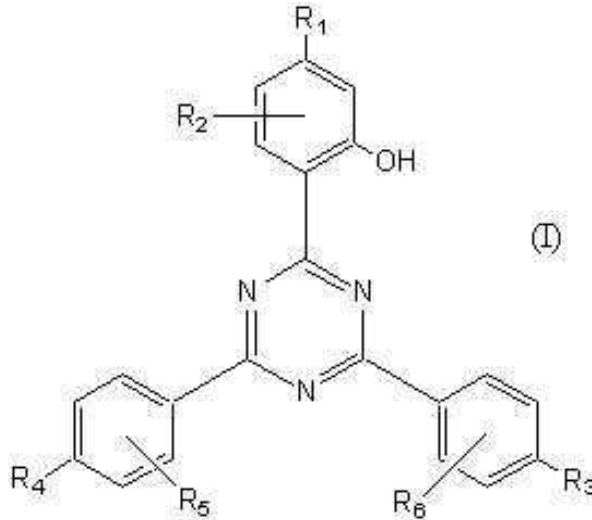
10 2007 001 443.2 2007년01월03일 독일(DE)

10 2007 045 581.1 2007년09월24일 독일(DE)

특허청구의 범위

청구항 1

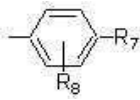
하기 식 (I)의 자외선 안정화제(UV stabilizer)를 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 이축배향 단층 또는 다층 폴리에스테르 필름:



상기 식에서,

R₁ 은 -H, C1-C12-알킬, -아릴, -S-(C1-C12)-알킬 또는 -O-R₉ 또는 -O-(C1-C5)-알킬렌-C(O)O-R₉ 이고, 상기

R₉ 은 -아릴(aryl) 또는 C1-C12-알킬이고,



R₃ 및 R₄ 은 이고,

R₂, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 은 서로 독립적으로 -H, -(C1-C12)-알킬, -O-(C1-C12)-알킬, -아릴 또는 -O-아릴을 나타내고,

2개 이상의 탄소 원자를 가진 알킬기 및 하나 이상의 탄소 원자를 가진 알킬렌기는 선형 또는 가지형일 수 있다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 식 (I)에서,

R₁ 은 -O-R₉ 또는 -O-CH(CH₃)-C(O)O-R₉ 을 나타내고, 상기

R₉ 은 헥실, 헵틸 또는 옥틸을 나타내며,

R₂, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 은 -H 을 나타내는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 3

제 1항 또는 2항에 있어서,

상기 식 (I)에서,

R₁ 은 -O-R₉ 이고, 상기

R₉ 은 옥틸, 특히 바람직하게는 2-에틸 헥실이고,

R₂, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 은 -H 을 나타내는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 4

제 1항 또는 2항에 있어서,

상기 식 (I)에서,

R₁ 은 $-O-CH(CH_3)-C(O)O-R_9$ 이고, 상기

R₉ 은 옥틸을 나타내고,

R₂, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 는 -H 을 나타내는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 5

제 1 항 내지 4항 중의 한 항에 있어서,

상기 필름은 단층인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 6

제 1 항 내지 4항 중의 한 항에 있어서,

상기 필름은 다층인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 7

제 1 항 내지 6항 중의 한 항에 있어서,

하나 이상의 상기 식 (I)의 자외선 안정화제를 0.1 내지 10중량%(자외선 안정화제를 포함하는 층의 질량(mass) 대비) 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 8

제 1 항 내지 7항 중의 한 항에 있어서,

상기 필름은 하나 이상의 안정화제 및/또는 블로킹 방지제(antiblocking agents)를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 9

제 1 항 내지 8항 중의 한 항에 있어서,

상기 필름은 라디칼 스캐빈저(radical scavenger)를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 10

제 1 항 내지 9항 중의 한 항에 있어서,

상기 필름은 내연제(flame retardant)를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 11

제 6 항 내지 10항 중의 한 항에 있어서,

상기 필름은 2개 이상의 층을 가지고, 하나 또는 양 외층에는 25% 이상의 자외선 안정화제가 포함되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 12

제 6 항 내지 11항 중의 한 항에 있어서,

상기 필름은 2개 이상의 층을 가지고, 하나의 외층에 25% 이상의 자외선 안정화제가 포함되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 13

제 6 항 내지 12항 중의 한 항에 있어서,

7 중량% 이상(자외선 안정화제를 포함하는 층의 질량(mass)에 대비)의 자외선 안정화제를 포함하는 층이 없는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 14

제 1 항 내지 13항 중의 한 항에 있어서,

200℃에서 종단 및 횡단 방향의 상기 필름 수축도는 10% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 15

제 1 항 내지 14항 중의 한 항에 있어서,

100℃에서, 상기 필름 확장도(film expansion)는 3% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 16

제 1 항 내지 15항 중의 한 항에 있어서,

종단 및 횡단 방향의 탄성률은 3000 N/mm² 보다 큰 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 17

제 1 항 내지 16항 중의 한 항에 있어서,

종단 및 횡단 방향의 F5-값(5% 신장력(force at 5% extension))은 80 N/mm² 보다 큰 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 18

상기 중합체 또는 상기 층의 중합체 혼합물, 또는 상기 개별 층의 다층 필름인 경우, 먼저 압출기에서 압착되어 가소화(plastified)되고, 이어서 단층 또는 다층 노즐에 의해 플랫(flat) 가소화된 필름으로 형성되며, 상기 가소화된 필름은 슬릿 다이(slit die)를 통해 압착되고, 하나의 냉각롤 및 하나 이상의 테이크-업 롤(take-up rolls)을 통해 풀러지며, 이어서 이축연신되고, 히트 세트(heat set)되어 권취되는(wound up) 것을 특징으로 하는 제 1항에 의한 식(I)의 자외선 안정화제를 포함하는 이축 배향 단층 또는 다층 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 UV 광선에 대하여 안정화된 단층 또는 다층 폴리에스테르 필름에 관한 것이다. 본 발명은 더 나아가 상기 필름의 제조 방법 및 그 용도에 관한 것이다.

배경기술

<2> 알려진 중합체를 위한 UV안정화제는 대부분 트리아진, 벤조트리아졸(Benzotriazoles), 입체장애를 가진 아민(HALS = hinder드 아민 광안정화제(hindered amine light stabilizer)) 및 다수의 물질류로부터 유래된다. 상기 리스트는 이를테면, DE-A-101 35 795에서 찾을 수 있다. UV 안정화된 배향 폴리에스테르 필름도 알려져 있으며, 배향 필름용 트리아진류 안정화제의 특수한 활성도 기재되어 있다(이를 테면, WO 98/06575 참조).

<3> WO 98/06575 은 트리아진류 내에서 다양한 적합성과 상업적으로 이용가능한 특히 적합한 Tinuvin® 1577 (= 2-

(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-(헥실)-옥시페놀, Ciba SC, CH에 의해 제조)도 지적하고 있다.

<4> 더 나아가, DE-A-101 35 795 는 트리아진군 내에서의 차이를 기재하고, 알려진 필름용 트리아진 뿐 아니라 다수의 새로운 필름용 트리아진을 사용하는 것을 제안한다. 본 문서는 또한, 폴리에스테르 필름을 언급하지만, 실시예에는 단지 폴리올레핀 필름을 위하여 실시되었다. 또, 비스페닐 단위의 트리아진이 적합한(실시 화합물 a/b/c/d/e/f/g) 것으로서 기재되고, 상업적으로 이용가능한 Tinuvin® 1577(화합물 j)은 특히 적합한 것으로 기재되었다. 또, 다른 UV 안정화제와의 조합이 고려되며, 그들 중 HALS류로부터 혼합한다. 가능한 변동 수치로, 식에 나타난 잠재적으로 적합한 안정화제의 총 수는 몇천으로 집계된다. 폴리올레핀에서 폴리에스테르(일부 방향족인)로의 전이는, 자외선 흡수와 공정 조건이 현저하게 다르고, 안정화제들은 다른 특성들을 반드시 가져야만 하기 때문에, 실행가능해 보이지 않는다.

<5> WO 98/06575 와 마찬가지로, DE-A-101 35 795는 Tinuvin®을 특히 적합하고, 바람직한 안정화제로서 언급한다.

<6> 이러한 장점에도 불구하고, Tinuvin® 1577은 특히 이축 배향 폴리에스테르 필름의 공정에 상당한 결함이 있다. 용해에 있어서, 다른 비-중합체 자외선 안정화제와 유사하게, Tinuvin® 1577은 총 점도에 상당하게 기여하지는 않는다. 이는 상업적 등급의 자외선 안정화제(일반적으로 중유립기후조건의 날씨하에 최소 5년 수명, 플로리다 시험에서 2년)를 획득하도록, 1 내지 5중량% 범위의 양으로 첨가되어야 하기 때문에, 필름 생산에 있어서 점도의 상당한 하락이 야기되기 때문이다. 상기 하락은 바람직하지 않으며, 필름의 손상, 줄무늬(stripes) 및 다른 제조상 문제를 야기한다. 또, 트리아진 화합물의 사용은 다수에 의해 곤란함을 주는 것으로 인지되는 악취를 야기한다. 또한, Tinuvin® 1577과 같은 트리아진 화합물은, 필름의 황색변색을 야기하는 가시광선 분광범주내의 잔여 흡광도(residual absorbance)를 가진다.

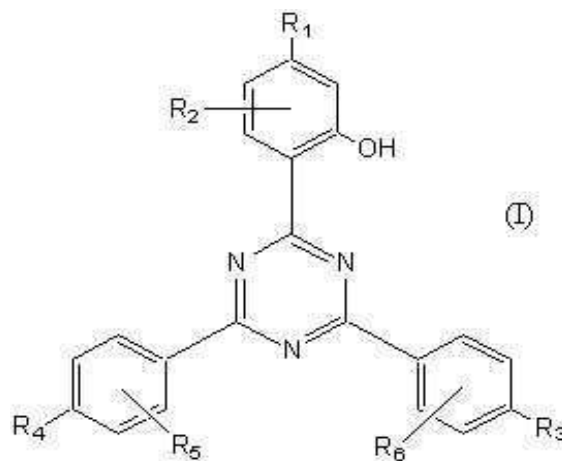
발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<7> 본 발명의 목적은 상기 언급된 단점을 극복하고, Tinuvin® 1577을 포함하는 필름의 자외선 안정화제 이상으로 우수한 자외선 안정화제를 가진 폴리에스테르 필름을 제공하는 것이며, 특히, 이 특성에 있어서, 이들 폴리에스테르 필름은 Tinuvin® 1577을 포함하는 폴리에스테르 필름보다 우수해야만 한다. 이 문맥에서, "우수한(superior)"은 저농도 수준(lower concentration level)에서 자외선에 대하여 동등 이상의 안정성을 의미한다. 명백한 경제적 이점을 제외하고, 저농도 수준은 실질적인 기술적 이점을 제공한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<8> 본 발명의 목적은 다음의 식(I)에 의한 자외선 안정화제의 사용에 의해 획득된다.

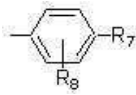


<9>

<10> 상기 식에서,

<11> R₁ 은 -H, -C₁-C₁₂-알킬, -아릴, -S-(C₁-C₁₂)-알킬 또는 -O-R₉ 또는 -O-(C₁-C₅)-알킬렌-C(O)O-R₉, 상기

<12> R₉ 은 -아릴(aryl) 또는 -C₁-C₁₂-알킬이고,



<13> R₃ 및 R₄ 는 이고,

<14> R₂, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 은 서로 독립적으로 -H, -(C1-C12)-알킬, -O-(C1-C12)-알킬, -아릴 또는 -O-아릴을 나타내고,

<15> 2개 이상의 탄소 원자를 가진 상기 알킬기 및 하나 이상의 탄소 원자를 가진 알킬렌기는 선형 또는 가지형일 수 있다.

<16> 식(I)에 의한 바람직한 화합물은, 상기 식에서,

<17> R₁ 은 -O-R₉ 또는 -O-CH(CH₃)-C(O)O-R₉ 이고, 상기

<18> R₉ 헥실, 헵틸 또는 옥틸을 나타내며,

<19> R₂, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 은 -H을 나타낸다.

<20> 식(I)에 의한 특히 바람직한 화합물은, 상기 식에서,

<21> R₁ 은 -O-R₉, 상기

<22> R₉ 은 옥틸, 특히 바람직하게는 2-에틸 헥실이고

<23> R₂, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 은 -H을 나타낸다.

<24> 식(I)에 의한 특히 바람직한 화합물은, 상기 식에서,

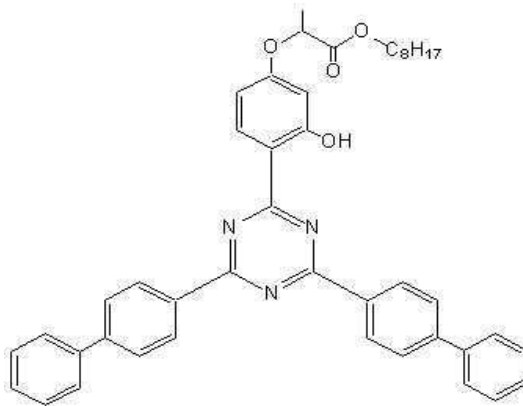
<25> R₁ 은 -O-CH(CH₃)-C(O)O-R₉ 이고, 상기

<26> R₉ 은 옥틸을 나타내며,

<27> R₂, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 은 -H을 나타낸다.

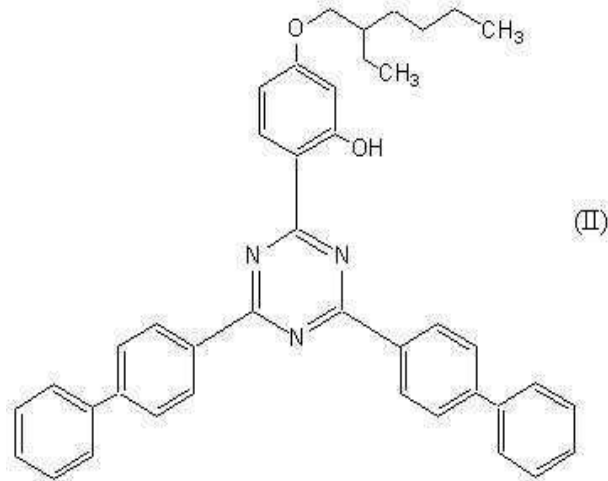
<28> 아릴(aryl)은 치환되지 않은 모노 또는 폴리 OH, Cl, Br, J, NO₂, NH₂, SO₃H, COOH, C1-C4-알킬 오더(alkyl oder) C1-C4-알킬옥시 치환된 페닐, 피리딜(pyridyl), 나프틸(naphthyl), 인다닐(indanyl) 또는 인데닐(indenyl), 바람직하게는 페닐, 특히 바람직하게는 치환되지 않은 페닐을 나타낸다.

<29> 특히 바람직하게는, Tinuvin® 479 명칭하에 Ciba SC (CH)에 의해 제공되는 2-(2-하이드록시-4-[1-옥틸옥시카르보닐에톡시]페닐)-4,6-비스(4-페닐페닐)-1,3,5-트리아진이다.



<30>

<31> 또한, 식(II)에 의한 화합물이 바람직하다.



- <32>
- <33> 상기 자외선 안정화제는 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.25 내지 4중량%, 그리고 특히 바람직하게는 0.4 내지 2.5 중량%으로 첨가된다.
- <34> 특히 바람직한 화합물 Tinuvin® 479 및/또는 식(II)에 의한 화합물의 사용은, Tinuvin® 1577의 반량으로 동일한 자외선 안정화제를 산출한다.
- <35> 이하 언급되는 중량%는 상기 화합물을 포함하는 각 층의 매스(mass)을 나타낸다.
- <36> 상기 필름의 베이스층 B 및 나머지층의 중합체(자외선 안정화제 및 이후에 언급되는 기타 첨가제를 고려하지 않고)는 바람직하게 80 중량% 이상의 열가소성 폴리에스테르로 이루어진다. 다른 것들 중에서 적합한 폴리에스테르는, 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산(= 폴리에틸렌 테레프탈레이트, PET)으로부터, 에틸렌 글리콜 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산(= 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트, PEN)으로부터, 1,4-비스하이드록시메틸시클로헥산 및 테레프탈산[= 폴리(1,4-시클로헥산 디메틸렌 테레프탈레이트, PCDT)]로부터, 그리고 또한, 에틸렌 글리콜, 나프탈렌-2,6-디카르복실산 및 비페닐-4,4'-디카르복실산 (= 폴리에틸렌 2,6-나프탈레이트 비벤조에이트, PENBB) 그리고 이소프탈산 및 에틸렌 글리콜로 만들어진 폴리에스테르, 그리고 상기 카르복실산 및 디올(diols)의 임의 혼합물로부터 만들어진다. 특히 바람직한 폴리에스테르는 90몰% 이상으로, 특히 바람직하게는, 에틸렌 글리콜 단위 및 테레프탈산 단위 또는 에틸렌 글리콜 단위 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산 단위의 95몰% 이상으로 만들어진 폴리에스테르이다. 잔여 단량체 단위는 기타 지방족, 지환족, 또는 방향족 디올(diols) 및/또는 디-카르복실산으로부터 유래된다.
- <37> 적합한 다른 지방족 디올(diols)은, 일반식 HO-(CH₂)_n-OH에 의한, 이를 테면 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 지방족 글리콜이며, 여기서 n은 1 내지 바람직하게 10 이하이다.
- <38> 추가적으로, 상기 필름 중합체는 폴리올레핀(이를테면, 시클로올레핀 중합체, 폴리프로필렌 등) 폴리아미드 또는 폴리에테르이미드와 같은 20중량%까지의 다른 중합체를 포함할 수 있다. 바람직하게, 이들 양은 10중량%이하이며, 특히 바람직하게, 상기 중합체는 전술한 폴리에스테르의 100중량%로 이루어진다.
- <39> 상기 필름은 추가적으로 안정화제 및/또는 블로킹 방지제(antiblocking agents)와 같은 일반 첨가제를 포함한다. 블로킹 방지제는 바람직하게는 다층 필름(ABC, B = 베이스층)의 외층(A 및 C층)에 사용된다. 안정화제의 예로는 인산 또는 인산 에스테르와 같은 인 화합물이 있다. 추가 첨가제의 예는 라디칼 스캐빈저(radical scavenger)/열 안정화제(이를 테면, Irganox®, 바람직하게는 Irganox® 1010)가 있다.
- <40> 전형적인 블로킹 방지제는, 이를 테면, 탄산칼슘, 결정체 또는 비결정체의 실리카(SiO₂), 활석, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산바륨, 인산리튬, 인산칼슘, 인산 마그네슘, 산화알루미늄, 규산 알루미늄, 염화리튬, 사용된 디카르복실산의 칼슘, 바륨, 아연, 또는 마그네슘 염, 이산화티탄, 카올린(kaolin), 또는 가교된 폴리스티렌 입자, PMMA 입자 또는 아크릴산 입자와 같은 무기 및/또는 유기 입자이다.
- <41> 사용될 수 있는 다른 블로킹 방지제는, 2개 이상의 다른 블로킹 방지제의 혼합물 또는 구성은 같지만 입자크기가 다른 블로킹 방지제의 혼합물이다. 상기 블로킹 방지제는, 이를 테면 압출시의 마스터배치(masterbatch)에

의해 또는 축중합반응(polycondensation)시의 글리콜 분산(glycolic dispersion)의 형태로 각각 유리한 양으로 각 층에 첨가될 수 있다. 전형적으로 블로킹 방지제의 양은 5중량%, 바람직하게는 1중량%를 초과하지 않으며, TiO₂와 같은 백색 안료의 블로킹 방지제는 20중량%를 초과하지 않는다.

- <42> 본 발명의 자외선 안정화제외에 다른 안정화제(이를 테면, 기타 트리아진, 벤조페논등)는 적당하다면, 바람직하게 2중량% 미만으로, 특히 바람직하게는 0.5중량%이하의 양으로 사용될 수 있다(선택을 위하여, DE-A-101 35 795, 8장, 2 사항을 참조). HALS 류(힌더드 아민 광안정화제(hindered amine light stabilizer), DE-A-101 35 795를 참조)의 화합물은 불리한 것으로 알려졌다. DE-A-101 35 795의 실시예 7에 기재된 PP 필름의 연장된 수명과는 반대로, 폴리에스테르 필름에서의 HALS 안정화제의 사용은 자외선 조사(UV irradiation)하에 측정된 수명을 적절히 연장시키지 않았으며, 더욱이 풍화(weathering)시의 황색변색은 500시간 후 이미 발생했으며, 유사하게 상기 필름이 재생될 경우 상당한 황색변색이 나타났다.
- <43> 본 발명의 가장 바람직한 실시예에는, 본 발명에 따른 안정화제 외에 추가적인 안정화제가 사용되지 않는다.
- <44> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 라디칼 스캐빈저(radical scavenger; 노화방지제)의 0.01 내지 1 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.1중량%가 상기 필름의 하나 이상의 층에 첨가된다. 라디칼 스캐빈저(radical scavenger; 노화방지제)의 선택을 위하여 DE-A-101 35 795, 7장, 사항 1이 참조된다. Irganox® 1010 (CAS-No. 6683-19-8) 또는 Ciba SC (CH)로부터의 CAS-No. 065140-91-2의 안정화제는 특히 적합한 것으로 판명되었다.
- <45> 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예에서, 상기 필름은 정제된 방염제(rendered flame resistant)이다. 바람직한 화염 안정화제(flame stabilizer)는 폴리에스테르에서 가용(soluble)하는 유기 인화합물이 제공된다. 특히 바람직한 인 화합물은 폴리에스테르 사슬에 결합되며, 이들 중에서도 바람직하게는 인 원자(들)가 측쇄에 위치하는 것이다. 폴리에스테르 사슬에 결합될 수 있는 상기 화합물의 예는 CAS-No. 63562-34-5의 에스테르이다. 상기 내연제(flame retardant)는 전형적으로 인이 0.1 내지 2중량%로 측정되는 양으로 첨가된다.
- <46> 본 발명에 의한 폴리에스테르 필름의 총 두께는 1 내지 500 μ m, 특히 10 내지 50 μ m, 및 바람직하게 12 내지 30 μ m 이다.
- <47> 상기 필름은 하나 이상의 층을 가지며, 상기 층을 가로질러 상기 첨가제 모두는 서로 독립적으로 공유될 수 있다. 다층 필름에서, 외부의 빛에 노출되는 층(또는 양면 광선 노출 및 적어도 세 개의 층 필름, 양 외층에서)은 내층보다 더 많은 자외선 안정화제를 포함한다.
- <48> 경제적이고 기술적으로 특히 유리한 실시예는, 상기 자외선 안정화제가 외층에 25% 이상, 바람직하게는 30% 이상, 특히 바람직하게는 35% 이상 포함되는 2개 이상의 층을 지닌 필름이며, 특히 바람직하게는 한 외층이 상기 자외선 안정화제의 25% 이상, 바람직하게는 30% 이상, 특히 바람직하게는 35%이상을 포함한다.
- <49> 결정도에서 연신 유도 증가(stretch induced increase)는, 상기 자외선 안정화제의 압출을 이끌어 낼 수 있는 폴리에스테르 매트릭스에서의 상기 자외선 안정화제의 용해도를 저하시키므로, 각층의 자외선 안정화제의 양이 7중량%를 초과하지 않을 때, 바람직하게는 5중량% 이상이 포함되지 않을 때 유리한 것으로 판명되었다. Tinuvin® 479 는 분명하게 폴리에스테르 매트릭스와 반응하고, 공유결합(covalent bond)을 형성하며, 특히 저내이행성(low migration)을 나타내기 때문에 유리한 것으로 판명되었다.
- <50> 다층 폴리에스테르에서, 입사광선에 면하는 두개 이상의 제 1층이 자외선 안정화제를 포함하는 경우, 유리한 것으로 판명되었다. 상기 2개의 층에서 자외선 안정화제의 양은 바람직하게 0.1중량% 보다 낮지 않아야 한다. 투명한 실시예에서(투명도 > 50%), 상기 필름의 모든 층은 적어도 0.1중량%의 자외선 안정화제를 포함할 때, 유리한 것으로 판명되었다.
- <51> 상기 필름에 면하는 광선이 백색 안료(이를 테면, TiO₂, BaSO₄, CaCO₃ 등)의 4중량% 이하를 포함하고, 평균입자 크기 d₅₀ 가 200 nm보다 클 경우, 상기 외층이 자외선 안정화제 0.75중량% 이상을, 특히 바람직하게 자외선 안정화제의 1.0중량%를 포함하는 경우, 유리한 것으로 판명되었다.
- <52> 본 발명에 의한 바람직한 실시예는, 200℃에서 10% 이하로, 바람직하게는 6%이하로, 특히 바람직하게는 4% 이하로 가로와 세로가 수축하는 것을 나타낸다. 또 100℃에서 상기 필름은 3% 이하, 바람직하게는 1% 이하 및 특히 바람직하게는 0.3% 이하의 확대를 나타낸다. 이러한 치수안정성(dimensional stability)은 권취(winding up) 이전에 이를 테면, 상기 필름의 적절한 이완(relaxation)에 의해 획득될 수 있다.
- <53> 바람직한 실시예에서, 상기 필름은 또한, 종단 및 횡단 방향의 탄성률이 3000 N/mm², 바람직하게는 3500 N/mm²

보다 크고, 더 바람직하게는 $> 4100 \text{ N/mm}^2$ 인 것을 나타낸다. 종단 및 횡단 방향의 상기 F5 파라미터(F5 parameters; 5% 신장력(force at 5% extension))는 바람직하게는 80 N/mm^2 보다 큰 범주에 있으며, 바람직하게는 90 N/mm^2 보다 크다. 이런 기계적 특성은 이를테면, 상기 필름의 적합한 이축 연신을 통해 획득될 수 있다 (공정 설명 참조).

- <54> 상기 수축 및 기계적 특성들은 열과 습기 같은 기타 기후 조건 및 UV 에이징(UV aging)하에 필름의 내구성에 적절히 영향을 미친다.
- <55> 또 바람직한 실시예에서, 상기 필름은 컬러 프린트용 접착제로 하나 이상의 층에 코팅된다. 적합한 코팅은 이를테면, 0.2중량% 보다 큰 함량의 술포이소프탈산(sulfoisophthalic acid)의 아크릴산염 또는 공중합체이다.
- <56> (과정)
- <57> 각 층의 폴리에스테르 매트릭스 중합체는 축중합반응(polycondensation)에 의해 획득되거나, 디카르복실산 및 에틸렌 글리콜("PTA" 과정으로 불리는)로부터, 또는 디카르복실산 에스테르로부터, 바람직하게는 디메틸 에스테르 및 에틸렌 글리콜("DMT"과정으로 불리는)로부터 개시된다. 사용가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트는 바람직하게 600 내지 900 범위의 SV값과 약 500 내지 800의 폴리에틸렌-2, 6-나프탈레이트를 가진다.
- <58> 입자가 존재하는 경우, 폴리에스테르의 제조시 즉시 추가될 수 있다. 상기 목적을 위하여, 상기 입자는 에틸렌 글리콜에 분산되어, 선택적으로 연마되고, 가만히 따라지고, (트랜스)에스테르화 또는 축중합 반응 단계의 반응기(reactor)에 첨가된다. 바람직한 대안으로, 입자 또는 첨가제를 포함한 농축된 폴리에스테르 마스터배치는 2축 압출기로 조제되고, 필름 압출시 무입자 폴리에스테르(particle-free polyester)로 희석된다. 또한, 필름 압출시 2축 압출기에 입자 및 첨가제를 직접 첨가하는 것이 가능하다.
- <59> 비가교 유기 입자는 마스터배치를 조제하도록 2축 압출기로 진행되거나, 필름 압출시 직접 첨가된다.
- <60> 자외선 안정화제는 마스터배치 기술을 통해 상기 필름에 추가될 수 있다. 상기 목적을 위하여, 폴리에스테르 소재는 2축 압출기에 가소화되며, 상기 자외선 안정화제가 첨가된다.
- <61> 이어서, 상기 혼합물은 항온수조(Water bath)에 오리피스(Orifice)를 통하여 압출되고, 억제되며 과립화된다. 상기 마스터배치가 1 내지 33중량%, 바람직하게는 5 내지 25중량% 그리고 특히 바람직하게는 10 내지 20중량%를 가진 자외선 안정화제를 포함할 경우 유익한 것으로 판명되었다. 상기 범위 이하의 양은 다소 비경제적이며, 상기 중합체 매트릭스에서 25중량% 이상의 자외선 안정화제의 결합(bonding)은 불충분하게 되며, 33%중량% 이상의 값에서의 결합은 눈에 띄는 "침출(exudation)"을 야기한다.
- <62> 상기 자외선 안정화제는 필름 생성시 직접 첨가될 수도 있다. 상기 목적을 위하여, 안정화제의 각 양은 상기 압출기에 직접 적량으로 나누어진다. 그러나, 이는 다축(최소 2축 이상의) 압출기가 사용될 경우에만 양호한 분포 결과를 산출한다.
- <63> 또, 마스터배치 생산과 마찬가지로, 필름제조 장치에서의 직접 압출에서 본 발명에 의한 상기 자외선 안정화제는, 고압출 온도에 의해 야기되는 산화적 스트레스에 대해 민감하기 때문에, 상기 압출기 취수구가 삽입 가스층으로 덮일 경우 유익한 것으로 판명되었다.
- <64> 단축 압출기를 사용할 때 폴리에스테르를 전-건조(pre-dry)하는 것이 유익한 것으로 판명되었다. 탈기부(degassing zone)를 가진 2축 압출기의 경우, 상기 건조 단계는 생략될 수 있다.
- <65> 먼저, 중합체 또는 층의 중합체 혼합물 또는 개별층의 다층 필름인 경우 압출기에서 압착되고(compress) 가소화된다. 다음으로 용해물은 단일 또는 다층 노즐을 통해 플랫(flat) 필름 용해물로 형성되며, 슬릿 다이(광폭 슬릿노즐; wide slit nozzle)에 의해 압착되고, 하나의 냉각롤 및 하나 이상의 테이크-업 롤(take-up rolls)을 통해 풀려지며(drawn off), 상기 필름이 냉각되어 고체화되도록 한다.
- <66> 본 발명에 의한 필름은 이축 배향, 즉 이축 연신된다. 상기 필름의 이축 연신은 연속적으로 실행된다. 먼저 종단으로 배향되고(즉, 기계방향 = MD 방향) 이어서 횡단 배향(즉, 기계방향에 수직으로 = TD 방향)되는 것이 바람직하다. 종단 연신은 상기 소정의 연신비(stretching ratio)에 대응하는 상이한 속도로 작동하는 두 개의 롤의 도움으로 실행될 수 있다. 횡단 연신을 위하여는, 적합한 텐터 프레임(tenter frame)이 일반적으로 사용된다.
- <67> 순차적인 연신 대신에, 동시 연신이 가능하지만, 반드시 필요한 것은 아니다.

- <68> 상기 연신이 수행되는 온도는 비교적 광범위하게 다양해질 수 있으며, 필름의 소정의 특성에 달려 있다. 일반적으로, 종단 연신은 80 내지 130℃의 온도범위(80 내지 130℃의 가열온도)에서, 종단 방향에서의 온도는 90℃(연신의 시작) 내지 140℃(연신의 종료)에서 수행된다. 종단 연신비는 2.0:1 내지 5.5:1, 바람직하게는 2.2:1 내지 5.0:1의 범위이다. 횡단 연신비는 일반적으로 2.4:1 내지 5.0:1, 바람직하게는 2.6:1 내지 4.5:1의 범위이다.
- <69> 바람직한 필름의 특성을 획득하기 위하여, 연신 온도(MD 및 TD 방향)가 125℃ 이하일 때, 바람직하게는 118℃ 이하일 때, 유익한 것으로 판명되었다.
- <70> 횡단 연신 이전에, 상기 필름의 한 면 또는 양면은 알려진 공정에 의해 인-라인 코팅(In-Line Coated) 수 있다. 실시예의 방법에 의한 인-라인 코팅은 금속층 또는 인쇄 잉크의 증진된 점착력, 또는 대전방지 성능 또는 처리 성능을 증진시키는 결과를 가져온다. 외부 공압출층이 슬립 및 권취 특성(winding characteristics)의 증진을 위한 입자를 포함하지 않는 때, 코팅을 포함하는 입자가 이 단계에 적용될 수 있다.
- <71> 연속적인 히트 세팅(heat setting)시 상기 필름은 150 내지 250℃의 온도에서 약 0.1 내지 10 초의 시간 동안 압력 상태로 유지되며, 바람직한 수축값을 획득하기 위하여, 횡단 방향에서 1% 이상, 바람직하게는 3% 이상 그리고 특히 바람직하게는 4% 이상까지 이완된다. 상기 이완은 바람직하게 150 내지 190℃의 범위에서 수행된다. 전체 이완의 5% 이상 및 25% 미만은 바람직하게 이완 시간의 초기 25%내에 일어난다. 상기 필름은 다음으로 일반적으로 권취된다.
- <72> 필름 생성시, 회수된 재료는, 상기 필름의 물리적 및 가시적 특성에 특별한 부작용없이 상기 필름의 전체 중량 대비 20 내지 60 중량%의 양으로 압출 공정에 재도입될 수 있다.
- <73> 본 발명에 의한 상기 필름은, 매우 양호한 자외선 안정화제, 저 내재성 색(low intrinsic color) 그리고 Tinuvin® 1577와 비교하여 동일한 자외선 안정성에서 자외선 안정화제의 감소된 함량 및 필름 제조시 감소된 약취를 나타낸다. 또, 상기 새로운 안정화제의 낮은 양으로 인해, 필름 제조 동안 자외선 안정화된 필름과 불안정화된 필름형 사이에 스위치 백(switch back) 및 스위치 포스(switch forth)하는 경우 발생하는, 상기 금형-압력 변동(die-pressure variation)은 감소되고 상기 스위치오버(switchover)하에 관찰되는 필름의 손상이 적어질 수 있다.
- <74> 다음의 실험 방법은 상기 소재 및 상기 필름의 특성을 기술하기 위하여 사용되었다.
- <75> **평균직경(median diameter) d_{50} 의 측정**
- <76> 평균직경 d_{50} 은 레이저 회절을 이용하여 horiba LA 50 상에 레이저를 통해 측정된다(기타 측정기구는 이를 테면, 동일한 측정 원칙을 사용하는 Malvern Master Sizer 또는 Sympatec Helos 이 있다). 상기 목적을 위하여, 시료들은 코베트내에 물과 함께 위치되며, 이어서 측정기기에 설치된다. 분산은 레이저를 통해 스캔되며, 입자 크기 분포는 교정곡선(calibration curve)으로 상기 신호의 비교에 의해 측정된다. 상기 입자 크기 분포는 평균 d_{50} (= 평균값 측정) 및 분산의, 두 개의 매개변수에 의해 판단되어지며, SPAN98(= 입자 직경의 변동 측정)로 일컬어진다. 측정 절차는 자동화되어 있으며, 상기 d_{50} 의 수학적 측정도 포함한다. 이의 정의에 의하면, 상기 d_{50} 값은 여기서 "상대적인" 집적 입자크기 분포곡선으로부터 측정된다: 상기 분포곡선으로 50% 세로좌표 값(ordinate value)의 교점은, 바람직한 d_{50} 값의 좌표측상에 산출된다.
- <77> **나노 입자의 제 1 그레이인 사이즈(grain size)(이를 테면, Aerosil®과 Nyacol®)**
- <78> 제 1 입자의 평균 크기는 조사(irradiation)하에 상기 입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 통해 측정된다. 상기 견본이 필름 또는 미립으로 제공될 경우, 상기 TEM 검사는 마이크로톰 슬라이스(Microtome slices)를 이용하여 수행되는 것이다.
- <79> **투명도(transparency)**
- <80> 투명도는 ASTM-D 1033-77에 의하여 측정된다.
- <81> **SV값(기준 점도)**
- <82> 기준 점도는, DIN 53 726에 의하여 1중량%의 농도에서 디클로로아세틱산(DCA)에서 측정되었다. 상대 점도(n_{re}

)로부터, 고유한 SV값은 다음과 같이 측정된다:

<83> $SV = (\eta_{rel} - 1) \times 1000$

<84> 고유의 점도(intrinsic viscosity:IV)는 다음과 같은 기준 점도에 관한 것이다:

<85> $IV[\eta] = 6.907 \cdot 10^{-4} SV (DCA) + 0.063096[dI/g]$

<86> **기계적 특성**

<87> 기계적 특성은, 100 mm × 15 mm 크기의 필름 스트립을 사용하여 DIN EN ISO 572-1 및 -3을 기초로 측정된다. 길이의 변화는 트래버스 포지션 센서(traverse position sensor)를 통해 측정된다. 탄성률은 0.2와 0.3 신장(extension)사이의 경사도로써 분당 10%의 인장속도(pull velocity)로 측정된다. 상기 σ5-값(5% 신장력(force at 5% extension))은 분당 100%의 인장 속도에서 측정된다.

<88> **수축도(shrinkage)**

<89> 열수축은 슬라이드 길이 10cm의 정사각형 필름 시료를 이용하여 측정된다. 상기 시료는 정밀하게(측 길이 L₀), 열풍순환식 건조캐비닛(Forced Convection Drying Cabinet)내의 200℃에서 15분간 달구어지고, 이어서 실내온도(측 길이 L)에서 정밀하게 측정된다. 상기 수축도는 다음 방정식으로부터 얻어진다.

<90>
$$\text{수축도}[\%] = 100(L_0 - L)/L_0$$

<91> **자외선 안정성(UV stability)**

<92> 상기 자외선 안정성은 DE-A-697 31 750(WO 98/06575의 DE 대응 특허)의 8쪽에 기재된 방법으로 측정되었으며, UTS 값은 초기값의 백분율로써 주어졌다. 웨더링 시간 (Weathering time)에 대해서는 하기의 실시예에 따랐다.

<93> **생산에 있어서의 악취(Odor nuisance in production)**

<94> 악취는 본질적인 것으로서, 10명의 생산 작업자는 독립적으로 생산 시간 30분 후에 그들의 악취 인식을 감지했다. 각각의 작업자는 1 내지 4의 등급(하기 참조)으로 상기 악취를 평가해야만 했다. 상기 악취 등급을 합산하여 작업자의 수로 나눈 평균값으로서 나타내었다. 등급값은:

- <95> 1."범상의" 폴리에스테르 필름 생산과 비교하여 식별할 만한 부가적인 악취없음
- <96> 2.감지할 수 있는 가볍고 부가적인 악취(불쾌감 없음)
- <97> 3.분명하게 감지할 수 있는 악취(불쾌)
- <98> 4.강하고 부가적인 악취(매우 불안한/불쾌한)

<99> **실시예**

<100> **(비교실시예 1)**

<101> DE-A-697 31 750(WO 98/06575의 DE 대응 특허)의 실시예 1은 다음의 차이점을 포함하여 재현되었다.

<102> 6 μm의 이산화 규소(silicon dioxide) 입자를 가진 소재의 부족으로 인하여, Silysia® 440 (일본의 Fuji Silysia 회사로부터, ca.4.4 μm의 d₅₀로)유형의 이산화 규소 1.1중량%가 사용되었다. 비-시일성 층(non sealable layer; 0.05중량%의 IPA 함량, 디에틸렌 글리콜 0.7중량%)을 위한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 소재(원료물질)는 1중량%의 Tinuvin® 1577(Ciba SC, 스위스)를 함유하였다. 상기 Tinuvin®는 PET에 10중량%의 Tinuvin® 1577로 이루어진 마스터배치를 통하여 첨가되었다.

<103> 히트 세팅(heat setting)은 다음과 같이 수행되었다.

표 1

<104>	히트 세팅	온도	225-150	℃
		지속 시간	2	초
		200 내지 150℃에서TD 방향에서의 이완	3	%

- <105> 상기 약취는 2.5로 등급되었다.
- <106> 이러한 필름 형태의 스위치-오버상태(upon switch-over to this film type)에서 금형(die)에서 작은 압력 변동이 관측되었다. 웨더링(weathering)의 1000 시간 후에, 인장강도(극한인장강도;UTS) 값은 초기값의 69%였다.
- <107> (실시예 1)
- <108> 비교실시예 1과 유사하지만, 0.5중량%의 Tinuvin® 479(Ciba SC, 스위스)가 사용되었다.
- <109> 상기 약취는 1.4로 등급되었다.
- <110> 상기 필름형태의 스위치-오버(switch-over)상태에서, 금형(die)에서의 압력 변동은 없는 것으로 관측되었다.
- <111> 웨더링(weathering) 1000 시간 후에, 인장강도(극한인장강도;UTS) 값은 초기값의 74%였다.
- <112> (실시예 2)
- <113> 실시예 1과 유사하지만, 1중량%의 Tinuvin® 479(Ciba SC, 스위스)가 사용되었다.
- <114> 상기 필름형태의 스위치-오버(switch-over)상태에서, 금형(die)에서 작은 압력 변동이 관측되었다.
- <115> 상기 약취는 1.8로 등급되었다.
- <116> 웨더링(weathering) 1000 시간 후의, 인장강도(극한인장강도;UTS) 값은 초기값의 89%였다.
- <117> (실시예 3)
- <118> 20 μm 두께의 세개 층 필름이 제조되었다.
- <119> 중합체 혼합물들은 피노울리(pinole: 어댑터)에 함께 공급되었으며, 슬릿 다이로 통해 60℃로 유지된 냉각롤 상에 정전기적으로 놓여졌다. 이어서 상기 필름은 다음 조건하에 종단으로 그 다음 횡단으로 연신되었다.

표 2

<120>	종단 연신	가열 온도	75-115	℃
		연신 온도	115	℃
		종단 연신비	3.7	
	횡단 연신	가열 온도	100	℃
		연신 온도	110	℃
		횡단 연신비	4.0	
	히트 세팅	온도	237-150	℃
		지속 시간	2	초
		150 내지 200℃에서 TD에서의 이완	7	%

- <121> 세 개의 중합체 혼합물이 290℃에서 3축 압출기내에 가소화되었다.
- <122> 1. 0.1중량%의 SiO₂ Silysia® 340(Fuji Silysia, 일본)과 함께 800의 SV값을 가진 70중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 700의 SV값을 가진 30중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 마스터배치 및 20중량%의 Tinuvin® 479 함량 → A 층
- <123> 2. 700의 SV값을 가진 2중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 마스터배치와 함께 800의 SV값을 가진 98중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 20중량%의 Tinuvin® 479 함량 → B 층
- <124> 3. 0.1중량%의 SiO₂ Silysia® 340(Fuji Silysia, 일본)과 함께 800의 SV값을 가진 99중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 700의 SV값을 가진 1중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 마스터배치 및 20중량%의 Tinuvin® 479 함량 → C 층
- <125> Tinuvin® 479 는, 2축 압출기를 통하여 상업적인 PET 중합체에 혼합된다.
- <126> 상기 SiO₂ 입자들은, 축중합 반응시 이미 추가되었다. 상기 폴리에스테르의 IPA(= 이소프탈산) 함량은 0.1중량%였고, DEG(디-에틸렌 글리콜) 함량은 1중량%였다.

<127> 상기 중합체 혼합물들은, 피노올리(pinole: 어댑터)에 함께 공급되었으며, 슬릿 다이를 통해 60℃로 유지된 냉각롤 상에 정전기적으로 놓여졌다. 이어서 상기 필름은 다음 조건하에 종단으로 그 다음 횡단으로 연신되었다.

표 3

<128>	종단 연신	가열 온도	75-115	℃
		연신 온도	115	℃
		종단 연신비	3.7	
횡단 연신	가열 온도	100	℃	
		연신 온도	110	℃
		횡단 연신비	4.0	
히트 세팅	온도	237-150	℃	
		지속 시간	2	초
		150 내지 200℃에서 TD에서의 이완	7	%

<129> 이에 따라 얻어진 필름은, 총 두께 20 μm 을 가졌으며, 상기 외층 A는 두께 5 μm, 상기 외층 C는 두께 2 μm 였다. 투명도는 88%였으며, MD에서 4920 N/mm² 및 TD에서 5105 N/mm² 탄성률이었다. MD에서 F5 값은 100 N/mm²이고 TD에서는 F5 값 102 N/mm²이었다. 200℃에서 MD에서의 수축도는 2.7%이며 TD에서의 수축도는 0.1%이었다.

<130> 상기 필름형태의 스위치-오버상태에서, 베이스층 B의 압출기에서의 압력 변동은 측정되지 않았다. 두꺼워지고 안정된 베이스층 B로 인하여, A 층 압출기내의 작은 변동이 상기 필름 제조장치의 작동 안정성에 영향을 미치지 않았다.

<131> 약취는 1.8로 등급되었다.

<132> 웨더링(weathering; A 층에 통한 광입사(light incidence)) 1000 시간 후의, 인장강도(극한인장강도;UTS)는 초기값의 91%였으며, 3000 시간 후에는 초기값의 67%였다.

<133> (실시예 4)

<134> 비교실시예 1과 유사하게, 식(II)의 화합물 0.5중량%가 사용되었다(CGX UVA 006)(Ciba SC, 스위스).

<135> 상기 약취는 1.8로 등급되었다.

<136> 상기 필름형태의 스위치-오버(switch-over)상태에서, 금형(die)에서의 압력 변동은 없는 것으로 관측되었다.

<137> 웨더링(weathering) 1000 시간 후의, 인장강도(극한인장강도;UTS) 값은 초기값의 70%였다.