



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0127770  
(43) 공개일자 2010년12월06일

(51) Int. Cl.

*B32B 27/08* (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7019694

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년02월26일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년09월03일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/000847

(87) 국제공개번호 WO 2009/116230

국제공개일자 2009년09월24일

(30) 우선권주장

JP-P-2008-066938 2008년03월17일 일본(JP)

(71) 출원인

미쓰비시 주식 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 주오구 니혼바시-혼고쿠초 1-2-2

(72) 발명자

코다 토시히로

일본 시가켄 마이바라시 이노쿠치 347 미쓰비시  
주식 가부시끼가이샤 폴리메스테르 필름 카이하즈  
센터 내

후지타 마사토

일본 시가켄 마이바라시 이노쿠치 347 미쓰비시  
주식 가부시끼가이샤 폴리메스테르 필름 카이하즈  
센터 내

(74) 대리인

백덕열

전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 접착용이성 필름

(57) 요약

상도에 대한 도포층의 접착용이성이 우수하고, 상도와의 밀착성이 요구되는 용도에서 적합한 폴리메스테르 필름을 제공한다. 도포연신법에 의해 형성된 도포층을 갖는 폴리메스테르 필름이고, 상기 도포층은, 폴리카보네이트 구조와 카복실기를 갖는, 유리전이점이 10℃ 이하인 폴리우레탄 수지를 함유하고, 열가교성의 관능기 양이 10 mmol/g 이상인 가교제를 20 중량% 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 접착용이성 필름.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

도포연신법에 의해 형성된 도포층을 갖는 폴리에스테르 필름이고, 상기 도포층은, 폴리카보네이트 구조와 카복실기를 갖는, 유리전이점이 10℃ 이하인 폴리우레탄 수지를 함유하고, 열가교성의 관능기 양이 10 mmol/g 이상인 가교제를 20 중량% 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 접착용이성 필름.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 각종 상도제에 대한 밀착성이 우수한 도포층을 갖는 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 2축연신 폴리에스테르 필름은, 투명성, 치수안정성, 기계적 특성, 내열성, 전기적특성, 가스배리어성, 내약품성 등이 우수하고, 포장재료, 제판재료, 표시재료, 전사재료, 창 접착 재료 등을 비롯하여, 멤브레인 스위치나 플랫 디스플레이 등에 사용되는 반사방지 필름, 확산 시트, 프리즘 시트 등의 광학 필름, 투명 터치 패널 등에 사용되고 있다. 그러나, 이러한 용도에 있어서 폴리에스테르 필름 상에 다른 재료를 도포 적층하는 경우에, 사용되는 재료에 따라서는 접착성이 나쁜 결점이 있다.

[0003] 2축연신 폴리에스테르 필름의 접착성을 개량하는 방법의 하나로서, 폴리에스테르 필름의 표면에 각종 수지를 도포하고, 접착용이 성능을 가진 도포층을 제공하는 방법이 알려져 있다.

[0004] 예컨대 특허문헌 1-3 등에서는 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리우레탄 수지, 또는 특정의 가교제의 사용 등이 개시되어 있다.

[0005] 그러나, 이와 같은 기존의 접착용이성의 도포층에서는 상도층의 종류에 따라서는 그의 접착성이 여전히 충분하지 않은 경우가 있다. 예컨대 근년 상도제로서 소위 무용제형의 UV 경화 도료가 사용되는 것이 증가되고 있다. 그러나, 이러한 무용제형의 상도제는 용제계의 상도제에 비하여 접착용이층으로의 침투, 팽윤 효과가 낮고, 접착성이 불충분하게 되기 쉽다. 특허문헌 4에서는 특정의 폴리우레탄 수지로 이루어지는 도포층이 개시되어 있고, 접착성 향상이 도모되어 있다. 그러나 상술한 바와 같은 무용제형의 상도에 대해서는 이와 같은 도포층으로도 접착성이 반드시 충분한 것은 아닌 것으로 되고 있다.

[0006] 특허문헌 1: 특개평 8-281890호 공보

[0007] 특허문헌 2: 특개평 11-286092호 공보

[0008] 특허문헌 3: 특개 2000-229395호 공보

[0009] 특허문헌 4: 특개평 2-158633호 공보

## 발명의 내용

[0010] 발명의 개시

[0011] 발명이 해결하고자하는 과제

[0012] 본 발명은, 상기 실정을 감안하여 실시된 것이고, 그의 해결과제는 상도제에 대한 접착용이성이 우수한 도포층을 갖는 폴리에스테르 필름을 제공하는 것에 있다.

[0013] 과제를 해결하기 위한 수단

[0014] 본 발명자들은, 상기 과제에 관하여 예의 검토를 거듭한 결과, 특정 종류의 화합물을 함유하는 도포층을 제공하는 것에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0015] 즉, 본 발명의 요지는, 도포연신법에 의해 형성된 도포층을 갖는 폴리에스테르 필름이고, 상기 도포층은 폴리카보네이트 구조와 카복실기를 갖는, 유리전이점이 10℃ 이하인 폴리우레탄 수지를 함유하며, 열가교성의 관능기

양이 10 mmol/g 이상인 가교제를 20중량% 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 접착용이성 필름에 존재한다.

[0016] **발명의 효과**

[0017] 본 발명에 의하면, 상도에 대한 접착용이성이 우수한 도포층을 갖는 폴리에스테르 필름을 제공할 수 있어, 본 발명의 공업적 가치는 높다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0018] **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

[0019] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명의 도포 필름의 기재 필름은 폴리에스테르로 이루어지는 것이다. 이러한 폴리에스테르는 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카복시산, 아디핀산, 세바신산, 4,4'-디페닐디카복시산, 1,4-시클로헥실디카복시산과 같은 디카복시산 또는 그의 에스테르와 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로헥산 디메탄올과 같은 글리콜을 용융 중축합시켜 제조되는 폴리에스테르이다. 이들 산 성분과 글리콜 성분으로 이루어지는 폴리에스테르는, 통상 행해지고 있는 방법을 임의로 사용하여 제조할 수 있다. 예컨대, 방향족 디카복시산의 저급 알킬에스테르와 글리콜 사이에서 에스테르 교환반응시키든가, 또는 방향족 디카복시산과 글리콜을 직접 에스테르화시키든가 하여, 실질적으로 방향족 디카복시산의 비스글리콜에스테르, 또는 그의 저중합체를 형성시키고, 이어서 이것을 감압하, 가열하여 중축합시키는 방법이 채용된다. 그의 목적에 따라서, 지방족 디카복시산을 공중합시켜도 상관없다.

[0021] 본 발명의 폴리에스테르로서는, 대표적으로는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트나 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트, 폴리-1,4-시클로헥산 디메틸렌 테레프탈레이트 등을 들 수 있지만, 그외에 상기 산 성분과 글리콜 성분을 공중합한 폴리에스테르이어도 좋고, 필요에 따라서 다른 성분이나 첨가제를 함유하고 있어도 좋다.

[0022] 본 발명에 따른 폴리에스테르 필름에는, 필름의 주행성을 확보하기도 하고, 손상입는 것을 방지하기도 하는 등의 목적으로 입자를 함유시킬 수 있다. 이와 같은 입자로서는, 예컨대, 실리카, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 인산칼슘, 카올린, 탈크, 산화알루미늄, 산화티탄, 알루미늄, 황산바륨, 플루오르화칼슘, 플루오르화리튬, 제올라이트, 황화몰리브덴 등의 무기 입자, 가교 고분자 입자, 옥살산칼슘 등의 유기 입자, 또한, 폴리에스테르 제조 공정 시의 석출 입자 등을 사용할 수 있다.

[0023] 사용하는 입자의 입경과 함유량은 필름의 용도나 목적에 따라서 선택되지만, 평균입경에 관해서는, 통상은 0.01~5.0  $\mu\text{m}$  범위이다. 평균입경이 5.0  $\mu\text{m}$ 를 초과하면 필름의 표면조도가 너무 거칠어지기도 하고, 입자가 필름 표면으로부터 탈락하기 쉽게 되기도 한다. 평균입경이 0.01  $\mu\text{m}$  미만이면, 표면조도가 너무 작아서 충분한 이활성(易滑性)을 얻을 수 없는 경우가 있다. 입자 함유량에 관해서는, 폴리에스테르에 대하여 통상 0.0003~1.0 중량%, 바람직하게는 0.0005~0.5 중량% 범위이다. 입자 함유량이 0.0003 중량% 미만인 경우에는, 필름의 이활성이 불충분한 경우가 있고, 한편 1.0 중량%를 초과하여 첨가하는 경우에는, 필름의 투명성이 불충분한 경우가 있다. 또한 필름의 투명성, 평활성 등을 특히 확보하고 싶은 경우에는, 실질적으로 입자를 함유하지 않는 구성으로 할 수 있다. 또 적절하게, 각종 안정제, 윤활제, 대전방지제 등을 필름 중에 가할 수 있다.

[0024] 본 발명의 필름의 제막 방법로서는, 통상 알려져 있는 제막법을 채용할 수 있고, 특별한 제한은 없다. 예컨대, 먼저 용융 압출에 의해 얻어진 시트를 롤 연신법에 의해 70~145℃에서 2~6배로 연신하여 1축 연신 폴리에스테르 필름을 얻고, 이어서 텐터 내에서 앞의 연신 방향과는 직각방향으로 80~160℃에서 2~6배로 연신하고, 또한 150~250℃에서 1~600초간 열처리를 실시하는 것으로 필름을 얻을 수 있다. 또한 이때, 열처리온 및/또는 열처리 출력의 쿨링존에서 종방향 및/또는 횡방향으로 0.1~20% 이완하는 방법이 바람직하다.

[0025] 본 발명에 따른 폴리에스테르 필름은 단층 또는 다층 구조이다. 다층 구조인 경우는, 표층과 내층, 또는 양 표층과 각 층을 목적에 따라 상이한 폴리에스테르로 할 수 있다.

[0026] 본 발명의 폴리에스테르 필름은 적어도 한 면에 도포층을 갖지만, 필름의 반대면에 동일한 또는 다른 도포층이나 기능층을 제공하고 있어도, 본 발명의 개념에 당연히 포함되는 것이다.

[0027] 본 발명의 도포층은, 필름의 제막 중에 도포층을 제공하는, 소위 인라인 코팅, 특히 도포 후에 연신을 행하는 도포 연신법에 의해 제공된다.

[0028] 인라인 코팅은, 폴리에스테르 필름제조 공정 내에서 코팅을 실시하는 방법이고, 구체적으로는 폴리에스테르를 용융 압출하고 나서 2축 연신후 열고정하여 권취할 때까지의 임의 단계에서 코팅을 실시하는 방법이다.

통상은, 용융·급랭하여 얻어지는 실질적으로 비정질 상태의 미연신 시트, 그 후에 길이방향(종방향)으로 연신된 1축 연신 필름, 열고정 전의 2축 연신 필름의 어느 것에 코팅한다. 특히 도포 연신법으로서는, 1축 연신 필름에 코팅한 후에 횡방향으로 연신하는 방법이 우수하다.

- [0029] 이러한 방법에 의하면, 제막과 도포층 도설(塗設)을 동시에 행할 수 있기 때문에, 제조 비용상의 이점이 있고, 코팅 후에 연신을 실시하기 때문에, 박막이고 균일한 코팅으로 되기 때문에 접착성능이 안정하다. 또, 2축 연신되기 전의 폴리에스테르 필름 위를, 먼저 접착용이성 수지층으로 피복하고, 그 후 필름과 도포층을 동시에 연신하는 것으로 기재 필름과 도포층이 강하게 밀착하는 것은 것으로 된다.
- [0030] 또, 폴리에스테르 필름의 2축 연신은, 텐터에 의해 필름 단부를 파지(把持)하면서 횡방향으로 연신하는 것으로, 필름이 길이방향/횡방향으로 구속되어 있어, 열고정에서 주름 등이 들어가지 않아 평면성을 유지한채 고온을 가할 수 있다. 그런 까닭에 코팅 후에 실시되는 열처리가 다른 방법으로는 달성되지 않는 고온으로 할 수 있기 때문에, 도포층의 조막성이 향상되고, 또 도포층과 폴리에스테르 필름이 강하게 밀착한다. 접착용이성 폴리에스테르 필름으로서는, 도포층의 균일성, 조막성의 향상 및 도포층과 필름의 밀착은 바람직한 특성을 생기게 하는 경우가 많다.
- [0031] 이 경우, 사용하는 도포액은, 취급상, 작업 환경상, 안전상의 이유로 수용액 또는 수분산액인 것이 바람직하지만, 물을 주된 매체로 하고 있고, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위라면 유기 용제를 함유하고 있어도 좋다.
- [0032] 이어, 본 발명에 있어서 필름에 제공되는 도포층에 관하여 서술한다.
- [0033] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 구조를 갖는 폴리우레탄은, 폴리우레탄의 주요한 구성 성분인 폴리올의 하나로서 폴리카보네이트류를 사용한 것이다.
- [0034] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 구조를 갖는 폴리우레탄의 폴리이소시아네이트 성분의 예로서는, 트릴렌 디이소시아네이트, 페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 등이 있다.
- [0035] 폴리카보네이트류 이외의 폴리올 성분의 예로서는, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜과 같은 폴리에테르류, 폴리에틸렌 아디페이트, 폴리에틸렌-부틸렌 아디페이트, 폴리카프로락톤과 같은 폴리에스테르류, 아크릴계 폴리올, 피마자유 등이 있다.
- [0036] 사슬연장제 또는 가교제의 예로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 히드라진, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 이소포론디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-다이미노디시클로헥실메탄, 물 등이 있다.
- [0037] 폴리카보네이트 폴리올은, 예컨대 디페닐카보네이트와 디올로부터의 반응이나, 디알킬카보네이트와 디올로부터의 반응, 알킬렌 카보네이트와 디올로부터의 반응 등으로 얻을 수 있다. 디올로서는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 네오펜틸글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 3,3-디메틸올헵탄 등이 있다.
- [0038] 폴리카보네이트디올은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량으로 300~5000인 것이 바람직하다.
- [0039] 본 발명에 따른 폴리카보네이트를 구성 성분으로 하는 폴리우레탄은, 용제를 매체로 하는 것이라면 좋지만, 바람직하게는 물을 매체로 하는 것이다. 폴리우레탄을 물에 분산 또는 용해시키기 위해서는 유화제를 사용하는 강제유화형, 폴리우레탄 수지 중에 친수성 기를 도입하는 자기유화형 또는 수용형 등이 있다. 특히, 폴리우레탄 수지의 골격 중에 이온 기를 도입하여 아이오노머화한 자기유화 타입이 액의 저장안정성이나 얻어지는 도포층의 내수성, 투명성, 접착성이 우수하여 바람직하다.
- [0040] 또, 도입하는 이온기로서는, 카복실기, 설폰산, 인산, 포스폰산, 4급 암모늄 등, 각종의 것을 들 수 있지만, 카복실기가 바람직하다. 우레탄 수지에 카복실기를 도입하는 방법으로서, 중합반응의 각 단계 중에서 각종의 방법을 들 수 있다. 예컨대, 프리폴리머 합성 시에, 카복실기를 가진 수지를 공중합 성분으로서 사용하거나, 폴리올이나 폴리이소시아네이트, 사슬연장제 등의 일 성분으로서 카복실기를 가진 성분을 사용할 수 있다. 특히, 카복실기 함유 디올을 사용하여 이 성분의 투입량에 따라 소망하는 양의 카복실기를 도입하는 방법이 바람

직하다.

- [0041] 예컨대, 우레탄 수지의 중합에 사용하는 디올에 대하여, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산, 비스-(2-히드록시에틸)프로피온산, 비스-(2-히드록시에틸)부탄산 등을 공중합시킬 수 있다.
- [0042] 또, 이 카복실기는 암모니아, 아민, 알칼리 금속류, 무기 알칼리류 등으로 중화한 염의 형태로 하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 것은, 암모니아, 트리메틸아민, 트리에틸아민이다.
- [0043] 이러한 폴리우레탄 수지는, 도포 후의 건조 공정에서 중화제가 제거된 카복실기를, 다른 가교제에 의한 가교반응점으로서 사용할 수 있다. 이것에 의해, 도포 전의 액의 상태에서의 안정성이 우수할 뿐더러, 얻어지는 도포층의 내구성, 내용제성, 내수성, 내블로킹성 등을 더욱 개선하는 것이 가능하게 된다.
- [0044] 특히 본 발명에서 사용하는 폴리우레탄으로서는, 폴리카보네이트 및 폴리올, 폴리이소시아네이트, 반응성 수소 원자를 갖는 사슬연장제 및 이소시아네이트 기와 반응하는 기, 및 음이온성 기를 적어도 1개 갖는 화합물로 이루어지는 수지가 바람직하다. 또, 수지 중에 카복실기를 함유한다. 이 경우의 카복실기는, 전술한 자기유화를 위한 이온성 기로서 함유하는 카복실기이어도 좋다.
- [0045] 폴리우레탄 중의 음이온성 기의 양은, 0.05~8 중량%가 바람직하다. 적은 음이온성 기 양에서는, 폴리우레탄의 수용성 또는 수분산성이 나쁘고, 많은 음이온성 기 양에서는, 도포 후의 도포층의 내수성이 열화되기도 하고, 흡습하여 필름이 상호 고착되기 쉽게 되기도 하는 수가 있다.
- [0046] 폴리우레탄 중의 폴리카보네이트 성분의 함유량은, 통상 20~95 중량%이고, 바람직하게는 40~90 중량%이다. 이러한 함유량이 20 중량% 미만이면, 폴리우레탄의 접착성 개량 효과가 부족하게 될 수가 있고, 95 중량%를 초과하면 도포성이 악화될 수 있다.
- [0047] 또한 본 발명에 따른 폴리우레탄 수지는, 유리전이점(이하, Tg라 기재하는 수가 있음)이 통상 10℃ 이하이다. Tg가 10℃ 보다 높은 것은, 접착용이성이 불충분하게 되는 수가 있다. 여기서 말하는 Tg의 측정은, 폴리우레탄 수지의 건조 피막을 작성하고, 동적점탄성 측정을 실시하여, E"가 최대로 되는 온도를 지칭한다.
- [0048] 또, 상기와 같은 Tg가 낮은 폴리우레탄을 함유하는 도포층은 물 상으로 권취할 때에 필름의 표리가 달라붙어서, 소위 블로킹이 일어나기 쉽게 되는 경향이 있다. 블로킹을 방지하기 위하여, 도포층의 구성 성분으로서, 가교제를 병용하는 방법이 통상 실시되고 있지만, 가교제에 의해 블로킹을 방지하는 수법은 본 발명에서, Tg의 상한을 규정한 폴리카보네이트를 함유하는 폴리우레탄 수지에 의해 접착용이성의 향상 효과를 저해하는 수가 있어 주의가 필요하다.
- [0049] 통상 사용되는 가교제로서는, 멜라민, 벤조구아나민 등의 아미노 수지계, 옥사졸린계, 카보디이미드계, 에폭시계, 이소시아네이트계 등, 또, 다른 폴리머 골격 중에 상술한 바와 같은 가교반응성의 관능기를 공중합한, 소위 폴리머형 가교제 등이 예시되지만, 본 발명에서 가교제를 사용하는 경우는, 접착용이성을 저하시키지 않는 것이 중요하다.
- [0050] 접착용이성을 유지하면서 도포층을 가교하기 위해서는, 도포층 중에서 가교 밀도를 너무 높게 하지 않는 것이 필요하다. 이를 위해서는, 가교제의 사용량을 너무 많게 하지 않든가, 관능기 양이 적은 가교제를 사용하면 좋다.
- [0051] 여기서 관능기 양은 가교제 분자의 중량 당 가교 간능기가 어느 정도 있는가를 나타낸다. 예컨대, 가교제의 구조를  $^{13}\text{C}$ -NMR로 귀속하고, 관능기의 양비를  $^1\text{H}$ -NMR로 구하여, 가교제의 분자량당 가교 관능기의 비율을 구할 수 있다.
- [0052] 관능기 양이 높은 가교제를 사용하는 경우는, 소량으로 머무르게 해야 한다. 관능기 양이 적은 가교제는, 그의 사용량의 다과에 상관없이 특성이 안정하기 쉬워 바람직하다. 본 발명에 있어서, 특히 관능기 양이 10 mmol/g을 초과하는 가교제는, 도포층 전체에 대하여 20 중량% 이하의 양으로 한다.
- [0053] 한편, 폴리머형 가교제는 관능기 양이 적어 사용하기 쉽다. 본 발명에 있어서 더욱 바람직한 형태는 카복실기를 함유하는 폴리우레탄에 대하여 옥사졸린 기를 갖는 폴리머형의 가교제를 사용하는 것이다.
- [0054] 또, 본 발명에서는, 블로킹을 방지하기 위하여, 도포층 전체의 3 중량% 이상 의 입자를 함유하면 적합하다. 함유량이 이 비율 이하이면, 블로킹을 방지하는 효과가 불충분하게 되기 쉽다. 또 함유량이 너무 많으면, 블로킹의 방지 효과는 높지만, 도포층의 투명성이 저하되기도 하고, 도포층의 연속성이 손상되어 도막강도가 저하되기도 하는 수가 있고, 또 접착용이성이 저하되는 수가 있다. 구체적으로는, 15 중량% 이하, 또한 10 중량% 이하



가 적합하다. 이 수법에 의하면, 접착용이 성능과 내블로킹 성능을 양립하는 것이 가능하게 된다.

- [0055] 입자로서는 예컨대, 실리카나 알루미늄, 산화금속 등의 무기 입자, 또는 가교 고분자 입자 등의 유기 입자 등을 사용할 수 있다. 특히, 도포층으로의 분산성이나 얻어지는 도막의 투명성의 관점에서는 실리카 입자가 적합하다.
- [0056] 입자의 입경은 너무 작으면 블로킹 방지 효과를 얻기 어렵고, 너무 크면 도막으로부터의 탈락 등이 일어나기 쉽다. 평균 입경으로서는, 도포층 두께의 1/2~10배 정도가 바람직하다. 또한, 입경이 너무 크면, 도포층의 투명성이 열등할 수가 있기 때문에, 평균 입경으로서는 300 nm 이하, 또한 150 nm 이하인 것이 바람직하다. 여기서 서술하는 입자의 평균입경은 입자의 분산액을 마이크로트랙 UPA(니키소샤 제조)에 의해, 각 수평균의 50% 평균 입경을 측정하는 것에 의해 얻을 수 있다.
- [0057] 도포층 중에 접하는 상기 폴리우레탄 수지의 비율은 한정되지 않는다. 이것은 폴리우레탄을 주된 성분으로 하여 도포층을 구성하여도 상관없지만, 그 외의 접착용이성 수지를 주성분으로 하는 도포층에, 상기 폴리우레탄을 혼합하는 것만으로도 접착성이 향상하기 때문이며, 목적으로 하는 특성이 나오는 범위에서 적절히 선택할 수 있다. 단, 양이 너무 소량이면, 그의 효과를 얻기 어렵기 때문에, 하한은 20%, 또는 40%, 또한 바람직하게는 50% 이상으로 하면 효과가 높다.
- [0058] 접착용이성의 도포층을 제공하기 위한 도포액 중에는, 필요에 따라서 상술한 성분 이외를 포함할 수 있다. 예컨대, 계면활성제, 그 외의 바인더, 소포제, 도포성 개량제, 증점제, 산화방지제, 자외선흡수제, 발포제, 염료, 안료 등이다. 이들의 첨가제는 단독으로 사용하여도 좋지만, 필요에 따라서 2종 이상을 병용하여도 좋다.
- [0059] 폴리에스테르 필름에 도포액을 도포하는 방법로서는, 예컨대 하라사키유지 저, 신쇼텐, 1979년 발행, 「코팅방식」에 나타낸 바와 같은 도포 기술을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 에어 닥터 블레이더, 블레이드 코터, 로드 코터, 나이프 코터, 스퀴즈 코터, 함침 코터, 리버스 롤 코터, 트랜스퍼 롤 코터, 그라비아 코터, 키스 롤 코터, 캐스트 코터, 스프레이 코터, 커튼 코터, 칼렌더 코터, 압출 코터, 바 코터 등과 같은 기술을 들 수 있다.
- [0060] 또한 도포제의 필름으로의 도포성, 접착성을 개량하기 위하여, 도포 전에 필름에 화학처리나 코로나 방전처리, 플라즈마 처리 등을 실시하여도 좋다.
- [0061] 폴리에스테르 필름 상에 제공되는 도포층의 도공량은 최종적인 피막으로 볼 때, 통상  $0.002 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ , 바람직하게는  $0.005 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ , 더욱 바람직하게는  $0.01 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ 이다. 도공량이  $0.002 \text{ g/m}^2$  미만인 경우는, 충분한 접착 성능을 얻을 수 없는 우려가 있고,  $1.0 \text{ g/m}^2$ 을 초과하는 도포층은 외관·투명성의 악화나, 필름의 블로킹, 비용 상승을 초래하기 쉽다.
- [0062] **실시예**
- [0063] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 그의 요지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되지 않는다. 또한 실시예 및 비교예에 따른 평가 방법은 하기와 같다.
- [0064] (1) 접착성:
- [0065] 폴리에스테르 필름의 도포층 위에, 하기에 나타내는 바와 같은 활성 에너지선 경화 수지 조성물을 경화 후의 두께가 3  $\mu\text{m}$ 로 되도록 도포하고, 160W/cm의 에너지의 고압수등을 사용하여 조사 거리 150mm에서 약 10초간 조사 경화를 실시하여, <폴리에스테르 필름/접착용이성 도포층/활성 에너지선 경화 수지층>이라는 구성의 적층 필름을 얻었다. 얻어진 적층 필름의 활성 에너지선 경화 수지층에, 1인치 폭으로 기관눈금이 100개로 되도록 크로스컷을 넣고, 즉시 동일 개소에 관하여 3회, 셀로테이프(등록상표)에 의한 급속박리 시험을 실시하고, 박리 면적에 의해 그의 밀착성을 평가하였다. 판정 기준은 이하와 같다.
- [0066] ◎: 기관눈금 박리 개수 = 0
- [0067] ○:  $1 \leq \text{기관눈금 박리 개수} \leq 10$
- [0068] △:  $11 \leq \text{기관눈금 박리 개수} \leq 20$
- [0069] ×:  $21 < \text{기관눈금 박리 개수}$
- [0070] ××: 전면이 박리

- [0071] ● 경화 수지 조성물: 1,9-노난디올 디아크릴레이트 100부와, 시바 스페셜티 케미컬즈 제조 IRGACURE184 4부로 이루어지는 조성물
- [0072] (2) 내블로킹성:
- [0073] 측정할 폴리에스테르 필름을 2매 준비하고, 각각의 도포층 끼리를 중합(重ね合わせ)시켜서 12 cm x 10 cm의 면적을 플러스한다. 조건은, 40℃, 80%RH, 10kg/cm<sup>2</sup>, 20시간. 그후, 필름 끼리를 ASTM-D-1893로 규정된 방법에 준하여 박리하고, 그의 박리 하중을 측정한다. 박리 하중이 가벼울수록 블로킹되기 어려워 양호하다고 말할 수 있다. 하중이 150 g/10cm 미만이면 문제없다고 말할 수 있고, 100 g/10cm 미만이면 양호하다고 말할 수 있다. 하중이 150 g/10cm를 초과하는 것은 실용상 문제로 되는 경우가 생긴다.
- [0074] (3) 투명성:
- [0075] JIS-K7136에 준하여, 니혼덴쇼쿠고교샤 제조의 적분구식탁도계 NDH-2000에 의해 필름의 헤이즈를 측정하고, 도포층을 제공하지 않은 필름과 도포층을 제공한 필름의 헤이즈의 차를 계산하여, 도포층을 제공하는 것에 의한 헤이즈의 상승을 구하였다. 도포층을 제공하지 않은 필름에 대하여, 도포층을 제공하는 것에 의한 헤이즈의 상승이 작을수록, 도포층의 투명성이 우수하다고 말할 수 있다.
- [0076] (4) 유리전이점(Tg):
- [0077] 폴리우레탄 수지의 용액 또는 수분산액을, 건조 후의 막 두께가 500 μm로 되도록 테플론(등록상표) 제조의 살레 내에서 건조시켜 피막을 얻는다. 건조 조건은, 실온에서 1주간 건조시킨 후, 120℃에서 10분간 또한 건조시킨다. 얻어진 피막을 폭 5 mm로 잘라내고, 아이티 계측제어(주) 제조의 동적점탄성측정장치(DVA-200형)에 척 사이 20mm로 되도록 측정장치에 세팅하고, -100℃로부터 200℃까지 10℃/분의 속도로 승온시키면서 주파수 10 Hz에서 측정한다. E"가 최대로 되는 점을 Tg로 하였다.
- [0078] 실시예, 비교예 중에서 사용한 폴리에스테르 원료는 다음과 같다.
- [0079] (폴리에스테르 1): 실질적으로 입자를 함유하지 않는, 극한점도 0.66의 폴리에틸렌 테레프탈레이트.
- [0080] (폴리에스테르 2): 평균입경 2.5μm의 비정질 실리카를 0.6 중량부 함유하는, 극한점도 0.66의 폴리에틸렌 테레프탈레이트.
- [0081] 또, 도포 조성물로서는 이하를 사용하였다. 단, 문장 중 「부」라는 것은 수지 고형분에서의 중량비를 나타낸다.
- [0082] (U1): 1,6-헥산디올과 디에틸카보네이트로 이루어지는 수평균 분자량이 2000인 폴리카보네이트폴리올을 400부, 네오헨틸글리콜을 10.4부, 이소포론 디이소시아네이트 58.4부, 디메틸올부탄산이 74.3부로 이루어지는 프리폴리머를 트리에틸아민으로 중화하고, 이소포론디아민에 의해 사슬연장시켜 얻을 수 있는, Tg가 -30℃인 폴리우레탄 수지의 수분산체.
- [0083] (U2): 1,6-헥산디올과 디에틸카보네이트로 이루어지는 수평균 분자량이 800인 폴리카보네이트폴리올을 320부, 수소첨가 디페닐메탄 디이소시아네이트 505.7부, 디메틸올부탄산이 148.6부로 이루어지는 프리폴리머를 트리에틸아민으로 중화시키고, 이소포론디아민으로 사슬연장시켜 얻을 수 있는, Tg가 7℃인 폴리우레탄 수지의 수분산체.
- [0084] (U3): 카복실기를 갖는, Tg가 -20℃인 수분산형 폴리카보네이트 폴리우레탄 수지인 RU-40-350(슈탈 제조).
- [0085] (U4): 카복실기를 갖는, Tg가 35℃인 수분산형 폴리카보네이트 폴리우레탄 수지인 타케락 W-511(미쓰이가가쿠 폴리우레탄사 제조).
- [0086] (U5): 1,6-헥산디올과 디에틸카보네이트로 이루어지는 수평균 분자량이 400인 폴리카보네이트 폴리올을 180부, 테레프탈산 및 에틸렌글리콜로 이루어지는 폴리에스테르 폴리올을 520부, 메틸렌비스(4-시클로헥실이소시아네이트)를 420.4부, 디메틸올부탄산이 121.8부로 이루어지는 프리폴리머를 트리에틸아민으로 중화하고, 이소포론디아민으로 사슬연장시켜 얻을 수 있는, Tg가 60℃인 폴리우레탄 수지의 수분산체.
- [0087] (U6): 3-메틸-1,5-펜탄디올과 아디핀산으로 이루어지는 수평균 분자량이 3000인 폴리에스테르 폴리올을 400부, 네오헨틸글리콜을 41.7부, 이소포론 디이소시아네이트를 133부, 디메틸올부탄산이 29.7부로 이루어지는 프리폴리머를 트리에틸아민으로 중화하고, 이소포론디아민으로 사슬연장시켜 얻을 수 있는, Tg가 -47℃인 폴리우레탄

수지의 수분산체.

- [0088] (F1): 평균 입경이  $0.07\mu\text{m}$ 인 실리카졸 수분산체.
- [0089] (F2): 평균 입경이  $0.44\mu\text{m}$ 인 실리카졸 수분산체.
- [0090] (C1): 옥사졸린 기가 아크릴계 수지에 브랜치된 폴리머형 가교제인 에포크로스 WS-500(니혼쇼쿠바이샤 제조), 옥사졸린기 양 =  $4.5\text{ mmol/g}$ .
- [0091] (C2): 메톡시메틸올멜라민인 벳카민 J-101(다이니폰 잉크 가가꾸교샤 제조), 관능기(메톡시, 메틸올, 이미노기) 양 =  $18\text{ mmol/g}$ .
- [0092] **실시예 1:**
- [0093] 폴리에스테르 1과 폴리에스테르 2를 중량비 95/5로 블랜드하고, 충분히 건조시킨 후,  $280\sim 300^{\circ}\text{C}$ 로 가열 용융하고, T자형 노즐로부터 시트 상으로 압출하며, 정전밀착법을 이용하여 표면온도  $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 의 경면냉각드럼에 밀착시키면서 냉각고화시켜서 미연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 작성하였다. 이 필름을  $85^{\circ}\text{C}$ 의 가열 롤군을 통과시키면서 길이 방향으로 3.7배 연신하여, 1축 배향 필름으로 하였다. 이 1축 배향 필름의 한 면에, 표 1에 나타낸 바와 같은 도포 조성물을 도포하였다. 이어서, 이 필름을 텐터 연신기에 도입하고, 그의 열을 이용하여 도포 조성물의 건조를 행하면서,  $100^{\circ}\text{C}$ 에서 폭방향으로 4.0배 연신하고, 또한  $230^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리를 실시하여 필름 두께가  $100\mu\text{m}$ 인 이축배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에  $0.04\text{ g/m}^2$  양의 도포층을 제공한 도포 필름을 얻었다. 이 필름의 특성을 표 2에 나타낸다.
- [0094] **실시예 2~13, 비교예 1~5:**
- [0095] 실시예 1과 동일한 공정에 있어서, 도포액을 표 1에 나타낸 바와 같이 변경하고, 필름 두께가  $100\mu\text{m}$ 인 기재 필름 위에 표 1에 나타내는 양의 도포층을 제공한 도포 필름을 얻었다. 이 필름의 특성을 표 2에 나타낸다.



표 1

	성분	고형분 중량비	도포량 (g/m <sup>2</sup> )
실시예 1	U1/C1/F1	60/30/6	0.04
실시예 2	U2/C1/F1	60/30/6	0.04
실시예 3	U3/C1/F1	60/30/6	0.04
실시예 4	U1/C1/F1	60/30/3	0.04
실시예 5	U3/C1/F1	60/30/3	0.04
실시예 6	U3/C1/F1	60/30/10	0.04
실시예 7	U3/C1	60/30	0.04
실시예 8	U3/C1/F1	60/30/20	0.04
실시예 9	U3/C1/F2	60/30/6	0.04
실시예 10	U1/C1/F1	70/20/6	0.04
실시예 11	U1/F1	90/6	0.04
실시예 12	U2/C1/F1	60/30/6	0.09
실시예 13	U3/C2/F1	60/10/6	0.04
비교예 1	U4/C1/F1	60/30/6	0.04
비교예 2	U5/C1/F1	60/30/6	0.04
비교예 3	U6/C1/F1	60/30/6	0.04
비교예 4	U4/C1	60/30	0.04
비교예 5	U3/C2/F1	60/30/6	0.04

[0096]

[0097]

**비교예 6:**

[0098]

실시예 1과 동일한 공정에 있어서, 도포층을 제공하지 않고 2축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻었다. 이 필름에 실시예 1과 동일한 성분 비율의 도포액을, 건조 후의 도포량이 0.04 g/m<sup>2</sup>로 되도록, 오프라인으로 바 코팅 방식에 의해 도포하고, 드라이어 설정온도 100℃에서 5초간 열처리하여 도포 필름을 얻었다. 이 필름의 특성은 표 2에 나타낸 바와 같이 접착용이층의 건조, 경화 부족으로 인한 것으로 보여지는 접착성의 부족이 있었다.

[0099]

**비교예 7:**

[0100]

비교예 6에 있어서, 드라이어 설정 온도를 180℃로 한 이외는 동일하게 하여 도포 필름을 얻었다. 이 필름은 드라이어 내에서 필름이 수축하여 주름이 들어가 평면성이 극히 열등한 것으로 되었다. 그 외의 특성을 표 2에 나타낸다.

표 2

	접착성	내블로킹성 (g / 10 cm)	투명성 (%)
실시예 1	◎	50	0.1
실시예 2	○	30	0.1
실시예 3	◎	50	0.1
실시예 4	◎	140	0.1
실시예 5	◎	120	0.1
실시예 6	◎	30	0.8
실시예 7	◎	650	0.1
실시예 8	△	20	2.4
실시예 9	◎	40	3.5
실시예 10	◎	60	0.1
실시예 11	◎	90	0.1
실시예 12	◎	50	0.2
실시예 13	○	60	0.1
비교예 1	×	20	0.1
비교예 2	×	20	0.1
비교예 3	×	50	0.1
비교예 4	×	40	0.1
비교예 5	×	40	0.1
비교예 6	×	100	0.3
비교예 7	○	80	0.2

[0101]

[0102] 산업상 이용가능성

[0103] 본 발명의 필름은, 우수한 밀착성을 필요로 하는 용도에서 2축 연신 폴리에스테르 필름으로 적합하게 이용할 수 있다.