(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0089585
(43) 공개일자 2020년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/36 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *B32B 37/15* (2006.01)
B32B 7/022 (2019.01) *B32B 7/023* (2019.01)
B32B 7/03 (2019.01) *C08G 63/672* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/36 (2013.01)
B32B 27/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0080466
(22) 출원일자 2019년07월04일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020190006446 2019년01월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
에스케이케미칼 주식회사
경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동)
(72) 발명자
황다영
경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동)
이유진
경기도 성남시 분당구 장미로 55, 126동 1305호(야탑동, 장미마을)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **폴리에스테르 필름 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 폴리에스테르 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 폴리에스테르 필름은 아이소소바이드 유래 제1디올 부분과, 사이클로헥산디메탄올 유래 제2디올 부분을 제어된 함량으로 포함하는 폴리에스테르 수지와, 폴리에틸렌 테레프탈레이트가 특정 범위의 함량비로 혼합된 혼합물로부터 형성된 수지층을 포함함으로써, 우수한 광투과도와 함께 개선된 내열성 및 접착성을 나타낼 수 있다.

(52) CPC특허분류
B32B 27/18 (2013.01)
B32B 37/153 (2013.01)
B32B 7/022 (2019.01)
B32B 7/023 (2019.01)
B32B 7/03 (2019.01)
C08G 63/672 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
C08L 67/02 (2013.01)
C08L 67/025 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에스테르 수지를 90:10 내지 10:90의 중량비로 포함하는 혼합물로부터 형성된 수지층을 포함하고,

상기 폴리에스테르 수지는, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분 및 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지고, 디올로부터 유도된 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분(a) 및 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분(b)의 함량이 하기 수학식 1의 조건을 충족하는, 폴리에스테르 필름.

[수학식 1]

$b \leq 18몰\% - a$

(상기 식에서, a는 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분의 함량(몰%)으로, 상기 폴리에스테르 수지 내 디올로부터 유도된 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 4 내지 18몰%이고, b는 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분의 몰%이다)

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 디카르복실산 혹은 이의 유도체는, 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 포함하는, 폴리에스테르 필름.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 디카르복실산 혹은 이의 유도체는, 테레프탈산 혹은 이의 유도체 외의 디카르복실산 혹은 이의 유도체로서, 탄소수 8 내지 14의 방향족 디카르복실산 혹은 이의 유도체, 및 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카르복실산 혹은 이의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 전체 디카르복실산 혹은 이의 유도체에 대하여 60 몰% 이하로 포함하는, 폴리에스테르 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 디올 부분은, 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 탄소수 2 내지 12의 지방족 디올로부터 유도된 제3디올 부분을 82 내지 96 몰%로 더 포함하는, 폴리에스테르 필름.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 디올 부분은, 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분 4 내지 18 몰%, 및 에틸렌 글리콜로부터 유도된 제3디올 부분 82 내지 96 몰%로 이루어진, 폴리에스테르 필름.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지는 중심 금속 원자 기준으로 1 ppm 내지 300 ppm의 중축합 촉매, 10 ppm 내지 5000 ppm의 인계 안정제, 1 ppm 내지 300 ppm의 코발트계 정색제, 1 ppm 내지 200 ppm의 결정화제, 10 ppm 내지 500 ppm의 산화방지제, 및 10 ppm 내지 300 ppm의 가지화제 중 1종 이상을 더 포함하는, 폴리에스테르 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지는 오르토클로로페놀에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에서 15분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.50 내지 1.00 dl/g인, 폴리에스테르 필름.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트는, 융점이 220 내지 260℃인, 폴리에스테르 필름.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트는, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분, 및 에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조로 이루어진, 폴리에스테르 필름.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 필름은, 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에스테르 수지 총 중량에 대하여 5 내지 200 ppm의 함량으로 결정화제를 더 포함하는, 폴리에스테르 필름.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 필름은 종방향 및 횡방향 중 1 이상의 방향으로 연신된 연신 필름인, 폴리에스테르 필름.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 필름은 종방향 연신비 2 내지 5 배, 및 횡방향 연신비 2 내지 7 배로 이축 연신된 연신 필름인, 폴리에스테르 필름.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 필름이 미연신 필름이고,

두께가 1mm일 때, ASTM D1003-97에 따라 측정된 헤이즈가 3% 이하이고,

하기 수학식 4에 따라 계산한 Tan delta가 88℃ 이상이며,

하기 수학식 5에 따라 계산한, 100℃에서의 strain이 3% 이하인, 폴리에스테르 필름.

[수학식 4]

Tan delta = E'/ E"

(상기 수학식 4에서, E' 및 E"은 각각 폴리에스테르 필름에 대해 동적기계분석장치를 이용하여 주파수 고정 및 실온에서 150℃까지 3℃/min의 속도로 온도가 증가되는 승온 조건에서 측정한 영률 및 손실 탄성률이다)

[수학식 5]

strain(%)=[(100℃에서 응력 인가 완료 후 폴리에스테르 필름의 길이 - 응력 인가 전 폴리에스테르 필름의 길이) / 응력 인가 전 폴리에스테르 필름의 길이] × 100

(상기 수학식 5에 있어서, 상기 응력 인가 완료 후 폴리에스테르 필름의 길이 및 응력 인가 전 폴리에스테르 필름의 길이는, Creep TTS 시험에 따라, 폴리에스테르 필름에 대해 실온에서부터 승온 공정을 수행하되, 온도가 100℃일 때, 상기 필름에 대해 등온 조건에서 10 MPa의 응력을 10분 동안 인가하고, 응력 인가로 인해 변형된 필름의 길이 및 응력 인가 전 필름의 길이를 측정한 값이다)

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 필름이 연신 필름이고,

두께가 200㎛일 때, ASTM D1003-97에 따라 측정된 헤이즈가 3% 이하이고,

하기 수학식 4에 따라 계산한 Tan delta가 110℃ 이상이며,

하기 수학식 5에 따라 계산한, 100℃에서의 strain이 3% 이하인, 폴리에스테르 필름.

[수학식 4]

Tan delta = E'/ E"

(상기 수학식 4에서, E' 및 E"은 각각 폴리에스테르 필름에 대해 동적기계분석장치를 이용하여 주파수 고정 및 실온에서 150℃까지 3℃/min의 속도로 온도가 증가되는 승온 조건에서 측정한 영률 및 손실 탄성률이다)

[수학식 5]

strain(%)=[(100℃에서 응력 인가 완료 후 폴리에스테르 필름의 길이 - 응력 인가 전 폴리에스테르 필름의 길이) / 응력 인가 전 폴리에스테르 필름의 길이] × 100

(상기 수학식 5에 있어서, 상기 응력 인가 완료 후 폴리에스테르 필름의 길이 및 응력 인가 전 폴리에스테르 필름의 길이는, Creep TTS 시험에 따라, 폴리에스테르 필름에 대해 실온에서부터 승온 공정을 수행하되, 온도가 100℃일 때, 상기 필름에 대해 등온 조건에서 10 MPa의 응력을 10분 동안 인가하고, 응력 인가로 인해 변형된 필름의 길이 및 응력 인가 전 필름의 길이를 측정한 값이다)

청구항 15

폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에스테르 수지를 90:10 내지 10:90의 중량비로 혼합 후 용융 압출하여, 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에스테르 수지로부터 형성된 수지층을 포함하는 폴리에스테르 필름을 제조하는 단계를 포함하며,

상기 폴리에스테르 수지는, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분 및 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지고, 상기 디올로부터 유도된 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분(a) 및 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분(b)의 함량이 하기 수학식 1의 조건을 충족하는, 제 1 항에 따른 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

[수학식 1]

b ≤ 18몰% - a

(상기 식에서, a는 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분의 함량(몰%)으로, 상기 폴리에스테르 수지 내 디올로부터 유도된 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 4 내지 18몰%이고, b는 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분의 몰%이다)

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 필름의 제조 후, 상기 폴리에스테르 필름을 종방향 및 횡방향 중 1 방향 이상으로 연신하는 단계를 더 포함하는, 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 연신은 폴리에스테르 필름을 종방향 연신비 2 내지 5배, 횡방향 연신비 2 내지 7 배로의 이축 연신 공정으로 수행되는, 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서, 상기 연신 단계 이후, 연신된 폴리에스테르 필름을 100 내지 220℃에서 열 고정하는 단계를 더 포함하는, 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

청구항 19

제 15 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 필름의 제조 단계에서의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에스테르 수지의 혼합 전에,

(a0-1) 디카르복실산 혹은 이의 유도체와, 디올의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 단계; 및

(a0-2) 오르토클로로페놀에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.45 내지 0.65 dl/g에 도달하도록, 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응 생성물을 중축합 반응시켜 폴리에스테르 수지를 제조하는 단계를 더 포함하는, 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 상기 (a0-2) 단계 후 (a) 단계 전에,

(a0-3) 상기 중축합 반응으로 제조된 폴리머를 결정화하는 단계 및

(a0-4) 오르토클로로페놀에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 상기 (a0-2) 단계에서 얻은 폴리머의 고유점도 보다 0.10 내지 0.40 dl/g 높은 값에 도달하도록 상기 결정화된 폴리머를 고상 중합하는 단계를 추가로 포함하는, 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리에스테르 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리에스테르 수지로 대표되는 PET (polyethylene terephthalate)는 저렴한 가격 및 우수한 기계적/화학적/전기적 성질로 인해 광학 필름, 전기절연 필름, 포장용 필름, 라미네이트 필름, 각종 보호용 필름 등의 소재로 널리 사용되고 있다. 그러나, PET는 내열성이 좋지 않다. 이에, PET를 이용한 필름 제조시, 높은 온도에서의 열 고정(heat setting) 공정을 통해 내열성을 높이는 방법이 사용되고 있다. 그러나, 이와 같이 제조된 PET 필름은 고온에 장시간 노출될 경우, 올리고머(Oligomer)가 필름 표면에 석출되어 결정화되고, 그 결과로서 필름의 투명도가 저하되는 문제가 있다. 이를 방지하기 위해, 코팅 등의 별도의 공정을 추가하는 방안이 제안되었으나, 제조 공정이 복잡하고, 후가공시에 결함이 발생하며, 오염이 쉽게 되는 등의 문제가 있다.

[0003] 통상, 필름에 대해 인쇄 등의 성형 공정이 수행될 때, 생산성 향상을 이유로 80℃ 전후의 고온에서 성형 공정이 수행된다. 그러나, PET는 유리전이온도가 80℃ 이하로 낮기 때문에, 고온에서 인쇄 등의 성형 공정이 이루어질 경우 불량 발생 확률이 현저히 증가한다. 또, PET가 인쇄에 사용되는 용제에 대해 낮은 내화학성을 나타낼 경우, 필름의 투명도가 저하되고, 표면 결점이 발생하기 쉽다. 게다가, PET는 빠른 결정화도를 가지며, 특히 이축 연신시 높은 결정성을 나타내기 때문에 힛실링성(heat sealability)이 불리한 문제도 있다.

[0004] 이에 따라 광학용으로 사용되는 PET 필름의 경우, 낮은 올리고머 함량을 가져 고온 공정에서도 고투명성을 가질 것이 요구되고, 인쇄용으로 사용되는 경우에는, 높은 내열성 및 내화학성을 가져 우수한 생산성을 나타낼 수 있

는 것이 요구된다. 특히, 산업용 또는 포장용 등으로의 사용을 위해서는, 결정성을 제어하여 우수한 접착성 및 힛실링성을 나타낼 수 있는 특성을 가진 폴리에스테르 필름에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 우수한 광투과율과 함께 개선된 내열성 및 접착성을 나타내는 폴리에스테르 필름을 제공하기 위한 것이다.

[0006] 또한, 본 발명은 상기 폴리에스테르 필름의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위해, 발명의 일 구현예에 따르면 폴리에틸렌 테레프탈레이트; 및 폴리에스테르 수지;를 90:10 내지 10:90의 중량비로 포함하는 혼합물로부터 형성된 수지층을 포함하고,

[0008] 상기 폴리에스테르 수지는, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분 및 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지고, 디올로부터 유도된 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분(a) 및 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분(b)의 함량이 하기 수학식 1의 조건을 충족하는, 폴리에스테르 필름이 제공된다.

[0009] [수학식 1]

[0010] $b \leq 18몰\% - a$

[0011] (상기 식에서, a는 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분의 함량(몰%)으로, 상기 폴리에스테르 수지 내 디올로부터 유도된 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 4 내지 18몰%이고, b는 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분의 함량(몰%)이다)

[0012] 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 폴리에스테르 필름의 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0013] 본 발명은 폴리에스테르 필름은 우수한 광투과율과 함께 개선된 내열성 및 접착성을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 상기 폴리에스테르 필름은 산업용 필름, 식품 용기용 필름, 포장용 필름, 광학용 필름, 절연용 필름, 인쇄용 필름 또는 접착 필름 등의 다양한 용도에 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리에스테르 필름과 이의 제조 방법 등에 대해 설명하기로 한다.

[0015] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하려는 의도로 사용되지 않는다. 그리고, 명백히 반대의 의미가 기재되어 있지 않는 한, 단수 형태들은 복수 형태들을 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0016] 또, 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 실온(RT)은 20±5℃를 의미한다.

[0017] 발명의 일 구현예에 따르면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A); 및 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트와는 상이한 폴리에스테르 수지(수지 B);를 90:10 내지 10:90의 중량비로 포함하는 혼합물로부터 형성된 수지층을 포함하고,

[0018] 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)는, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분 및 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지며, 상기 디올로부터 유도된 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분(a) 및 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분(b)의 함량이 하기 수학식 1의 조건을 충족하는, 폴리에스테르 필름이 제공된다.

[0019] [수학식 1]

[0020] b ≤18몰% - a

[0021] (상기 수학식 1에서, a는 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분의 함량(몰%)으로, 상기 폴리에스테르 수지 내 디올로부터 유도된 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 4 내지 18몰%이고, b는 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분의 함량(몰%)이다)

[0022] 폴리에스테르 수지로 대표되는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)는, 내열성이 낮아 사용에 제한이 있다. 또, 결정화도가 높기 때문에 힛 실링(heat sealing) 공정시 접착성이 저하되는 문제가 있다.

[0023] 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존 폴리에스테르 수지의 고분자 주쇄에 아이소소바이드를 도입시키는 방법이 소개되었다. 아이소소바이드로부터 유래한 잔기는 고분자 사슬의 규칙성을 낮추어 수지의 결정화 속도를 감소시킬 수 있다. 다만, 충분한 내열성 및 접착성을 확보하기 위해 폴리에스테르 수지는 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분을 다량 포함해야 하지만, 다량의 아이소소바이드로부터 유도된 디올 부분으로 인해 결정성 수지로 기능하지 못하는 문제가 초래되었다. 비결정성 수지는 분자 구조의 규칙성이 낮아 연신을 통한 성형이 불가능하다. 이러한 문제로 인해 폴리에스테르 수지의 고분자 주쇄에 도입될 수 있는 아이소소바이드의 함량에 제약이 있었다.

[0024] 이러한 기술적 한계에 대해, 본 발명에서는 폴리에스테르 필름 제조를 위한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)를, 아이소소바이드(ISB)로부터 유도된 디올 부분(제1디올 부분)과 사이클로헥산디메탄올(CHDM)로부터 유도된 디올 부분(제2디올 부분)을 제어된 함량으로 포함하는 폴리에스테르 수지(수지 B)와 특정 범위의 함량비로 혼합하여 사용함으로써, 제조되는 폴리에스테르 필름의 광투과율 및 내열성, 그리고 접착성을 개선시킬 수 있다. 이에 따라, 상기 폴리에스테르 필름은 높은 투명성이 요구되는 광학용 필름, 우수한 내열성이 요구되는 식품 용기용 필름 또는 인쇄용 필름, 그리고 결정성을 제어하여 높은 접착성이 요구되는 접착 필름 및 포장용 필름 등에 유용할 것으로 기대된다.

[0025] 구체적으로, 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 필름에 있어서, 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)는 테레프탈산과 에틸렌 글리콜을 중축합시킨 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET); 혹은 테레프탈산의 일부를 다른 디카르복실산으로 대체하거나 또는 에틸렌 글리콜의 일부를 다른 디올로 변경한 PET 계열 공중합 폴리에스테르 수지를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 에틸렌 글리콜의 일부를 대체할 다른 디올로는 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 프로필렌 글리콜, 테트라메틸렌글리콜 등을 예시할 수 있다.

[0026] 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)는 후술하는 폴리에스테르 수지(수지 B)와는 상이하며, 보다 구체적으로는 상기 다른 디올로서 아이소소바이드를 제외한 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0027] 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)의 물성은 폴리에스테르 수지 필름의 특성에 영향을 미칠 수 있는데, 다양한 물성들 중에서도 융점은 폴리에스테르 수지 필름의 내열성에 영향을 미칠 수 있다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)의 융점은 단량체의 종류 및 함량, 중합 조건의 조절을 통해 제어될 수 있으며, 이에 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)는 구체적으로는 시차주사열량분석법(DSC)를 이용하여 측정시 220 내지 260℃, 혹은 225 내지 245℃의 융점을 갖는 것일 수 있다. 상기한 온도 범위 내의 융점을 가짐으로써, 후술하는 폴리에스테르 수지(수지 B)와 혼합하여 필름 제조시 보다 우수한 내열성 개선 효과를 나타낼 수 있다.

[0028] 또, 발명의 일 구현예에 따른 상기 폴리에스테르 필름에 있어서 폴리에스테르 수지(수지 B)는, 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)와는 상이하며, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분 및 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 포함하고, 상기 디올 중 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분을 전체 디올 부분 100몰%에 대해 4 내지 18몰%로 포함하며, 선택적으로 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분을 더 포함할 수 있다. 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)가 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분을 더 포함할 경우, 상기 수학식 1의 조건을 충족하도록 하는 함량으로 포함한다.

[0029] 구체적으로, 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)는, 디카르복실산 혹은 이의 유도체와, 아이소소바이드 및 선택적으로 사이클로헥산디메탄올을 포함하는 디올의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 후, 중축합 반응에 의해 제조됨에 따라, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분(acid moiety), 및 디올로부터 유도된 디올 부분(diol moiety)이 반복되는 구조를 포함하고, 상기 수지를 구성하는 전체 디올 부분 중 아이소소바이드 및 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 디올 부분을 상기 수학식 1의 함량 조건을 충족하는 범위 내로 포함한다. 즉, 상기 폴리에스테르 수지는, 전체 디올 부분 중 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분을 전체 디올 부분 100몰%에 대해 4 내지 18몰%로 포함하는 것이거나(이 경우, 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된

디올 부분의 함량은 0몰%임); 또는 상기 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분 4 내지 18몰%와 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분을 0초과 14몰% 이하의 함량으로 포함하되, 상기 제1디올 부분과 제2디올 부분의 총 함량이 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 18몰% 이하인 것일 수 있다.

[0030] 한편, 본 명세서에서, 산 부분(acid moiety) 및 디올 부분(diol moiety)은, 디카르복실산 혹은 이의 유도체, 그리고 디올이 중합되어 이들로부터 수소, 히드록시기 또는 알콕시기가 제거되고 남은 잔기(residue)를 말한다.

[0031] 상기 아이소소바이드(isosorbide, 1,4:3,6-dianhydroglucitol)로부터 유도된 제1디올 부분은, 폴리에스테르 수지(수지 B) 내에 도입되어 결정화 속도를 낮추는 역할을 한다. 다만, 그 함량이 과량일 경우, 구체적으로, 수지를 구성하는 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 18몰%를 초과할 경우 폴리에틸렌 테레프탈레이트와의 상용성이 저하되어 헤이즈가 증가하고, 또 결정성이 크게 저하되어 연신 및 열 고정 공정이 어려울 수 있다. 또, 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분의 함량이 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 4몰% 미만일 경우에는 충분한 내열성 및 접착성 개선 효과를 나타내기 어렵고, 또 헤이즈가 발생할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)는 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분을 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 4 내지 18몰%, 혹은 5 내지 16몰%의 함량 범위 내로 포함함으로써, 필름의 제조시 우수한 광 투과율을 유지하면서도 개선된 내열성과 접착성을 나타낼 수 있다.

[0032] 또, 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)는 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분을 상기 수학식 1을 충족하도록 하는 함량, 구체적으로는 상기 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분과의 총 함량이 전체 디올 부분 100몰%에 대해 18몰% 이하가 되는 함량으로 더 포함할 수도 있다.

[0033] 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분은 폴리에스테르 수지 내에 도입되어 폴리에스테르 수지의 광투과성을 개선시킬 수 있지만, 그 함량이 일정 수준을 초과할 경우 폴리에스테르 수지의 비결정성을 증가시켜 연신 배향이 불가하고, 그 결과 연신 공정시 파단이 발생할 우려가 있다. 이에 상기 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분은, 상기 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분의 함량 조건을 충족하면서, 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분과의 총 함량이 전체 디올 부분 100몰%에 대해 18몰% 이하가 되도록 하는 잔부량으로 포함될 수 있다. 구체적으로 상기 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분은 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 14몰% 이하, 혹은 10몰% 이하, 혹은 5몰%로 포함되거나, 또는 0몰%로 포함되지 않을 수 있다.

[0034] 상기 사이클로헥산디메탄올의 구체적인 예로는, 1,2-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올, 또는 1,4-사이클로헥산디메탄올 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물로부터 유도된 디올 부분이 폴리에스테르 수지(수지 B)에 포함될 수 있다.

[0035] 또, 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)는 상기 아이소소바이드 및 사이클로헥산 디메탄올로부터 유도된 디올 부분(제1 및 제2디올 부분) 외에, 탄소수 2 내지 12의 지방족 디올로부터 유도된 디올 부분(제3디올 부분)을 상기 폴리에스테르 수지를 구성하는 전체 디올 부분 100몰%를 기준으로, 82 내지 96 몰%, 혹은 84 내지 95몰%의 함량으로 포함할 수 있다. 지방족 디올로부터 유도된 제3디올 부분은 폴리에스테르 수지의 광투과성 개선 및 헤이즈 저하, 그리고 접착성을 개선시키는 역할을 하지만, 그 함량이 96몰%를 초과할 경우 접착성을 나타내지 않고, 또 82몰% 미만일 경우 헤이즈가 증가할 우려가 있다.

[0036] 상기 지방족 디올의 구체적인 예로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로판디올 (1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올 등), 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올(1,6-헥산디올 등), 네오펜틸 글리콜(2,2-디메틸-1,3-프로판디올)과 같은 선형 또는 가지형 지방족 디올을 예시할 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상이 배합된 형태로 포함될 수 있다. 이중에서도 보다 우수한 광투과성 개선 효과를 나타내는 에틸렌 글리콜로부터 유도된 제3디올 부분이 포함될 수 있다. 또, 발명의 일 구현예에 따르면 상기한 지방족 디올 중에서도 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분의 함량이 상기 폴리에스테르 수지 내 전체 디올 부분 100몰%에 대해 1몰% 이하, 보다 구체적으로는 0몰% 이거나, 혹은 0몰% 초과이고 1몰% 이하일 수 있다. 폴리에스테르 수지 내 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 디올 부분의 함량이 상기한 함량 범위 내로 제어될 때 보다 개선된 내열성을 나타낼 수 있다.

[0037] 또, 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)는 상기한 아이소소바이드, 사이클로헥산 디메탄올 및 지방족 디올로부터 유도된 디올 부분(제1 내지 제3디올 부분) 외에, 탄소수 7 내지 12의 지환족 디올 등의 기타 디올로부터 유도된 디올 부분(제4디올 부분)을 잔부로 더 포함할 수도 있다.

[0038] 보다 구체적으로 상기 폴리에스테르 수지에서의 디올 부분은, 전체 디올 부분 100몰%에 대하여, 아이소소바이드

로부터 유도된 제1디올 부분, 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분, 그리고 지방족 디올로부터 유도된 제3디올 부분으로 이루어지고, 이때 상기 제1디올 부분과 제2디올 부분은 상기 수학식 1을 충족하도록 하는 양으로 포함될 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 전체 디올 부분 100몰%에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분 4 내지 18몰%, 혹은 5 내지 16몰%와, 에틸렌 글리콜로부터 유도된 제3디올 부분 82 내지 96 몰% 혹은 84 내지 85몰%로 이루어진 것일 수 있다.

[0039] 한편, 본 명세서에서 용어 '디카르복실산 혹은 이의 유도체'는 디카르복실산과 디카르복실산의 유도체 중 선택되는 1종 이상의 화합물을 의미한다. 그리고, '디카르복실산의 유도체'는 디카르복실산의 알킬 에스테르 (모노메틸, 모노에틸, 디메틸, 디에틸 또는 디부틸 에스테르 등 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬 에스테르) 혹은 디카르복실산의 무수물을 의미한다. 이에 따라, 예를 들어, 테레프탈산 혹은 이의 유도체는 테레프탈산; 모노알킬 혹은 디알킬 테레프탈레이트; 및 테레프탈산 무수물과 같이 디올과 반응하여 테레프탈로일 부분(terephthaloyl moiety)을 형성하는 화합물을 통칭하게 된다.

[0040] 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 필름에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)는 상술한 디올 유래 부분과 함께, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분을 포함하는데, 이때, 상기 디카르복실산 혹은 이의 유도체는 테레프탈산 혹은 이의 유도체일 수 있다. 구체적으로, 디카르복실산 혹은 이의 유도체는 테레프탈산 혹은 이의 유도체 단독일 수도 있고, 또는 테레프탈산 혹은 이의 유도체와, 테레프탈산 혹은 이의 유도체 외의 디카르복실산 혹은 이의 유도체로서 탄소수 8 내지 14의 방향족 디카르복실산 혹은 이의 유도체 및 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카르복실산 혹은 이의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 혼합물일 수도 있다. 상기 탄소수 8 내지 14의 방향족 디카르복실산 혹은 이의 유도체는 이소프탈산, 디메틸 이소프탈레이트, 프탈산, 디메틸 프탈레이트, 프탈산 무수물, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 등의 나프탈렌 디카르복실산, 디메틸 2,6-나프탈렌 디카르복실레이트 등의 디알킬 나프탈렌 디카르복실레이트, 디페닐 디카르복실산 등 폴리에스테르 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 방향족 디카르복실산 혹은 이의 유도체일 수 있다. 또, 상기 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카르복실산 혹은 이의 유도체는 1,4-사이클로헥산 디카르복실산, 1,3-사이클로헥산 디카르복실산 등의 사이클로헥산 디카르복실산, 디메틸 1,4-사이클로헥산 디카르복실레이트, 디메틸 1,3-사이클로헥산 디카르복실레이트 등의 사이클로헥산 디카르복실레이트, 세바식산, 숙신산, 이소데실숙신산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 아디픽산, 글루타릭산, 아젤라이산 등 폴리에스테르 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 선형, 가지형 또는 고리형 지방족 디카르복실산 혹은 이의 유도체일 수 있다.

[0041] 상기한 화합물들 중에서도 제조된 폴리에스테르 수지(수지 B)의 물성 구현 및 수지 필름의 개선 효과를 고려할 때, 상기 디카르복실산 혹은 이의 유도체는 테레프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 또는 테레프탈산과 이소프탈산의 혼합물일 수 있다.

[0042] 상기 디카르복실산 혹은 이의 유도체는, 테레프탈산 혹은 이의 유도체를 전체 디카르복실산 혹은 이의 유도체 100 몰%에 대하여 40 몰% 이상, 혹은 50 몰% 이상, 혹은 60 몰% 이상, 혹은 70 몰% 이상, 혹은 80 몰% 이상, 혹은 90 몰% 이상으로 포함할 수 있다. 그리고, 상기 디카르복실산 혹은 이의 유도체는 테레프탈산 혹은 이의 유도체 외의 디카르복실산 혹은 이의 유도체를 전체 디카르복실산 혹은 이의 유도체 100 몰%에 대하여 60 몰% 이하, 0 몰% 초과 60 몰% 이하, 혹은 0.1 내지 55 몰%, 혹은 0.1 내지 20 몰%, 혹은 5 내지 10 몰%로 포함할 수 있다. 이러한 함량 범위 내에서 적절한 제반 물성을 구현하는 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있다.

[0043] 폴리에스테르 수지를 구성하는 산 부분과 디올 부분의 종류 및 함량 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 산 부분은, 테레프탈산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 제1산 부분만으로 이루어지거나, 또는 전체 산 부분100 몰%에 대하여 테레프탈산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 제1산 부분 40몰% 이상 100몰% 미만, 혹은 90 내지 95몰%, 및 탄소수 8 내지 14의 방향족 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 제2산 부분 0몰% 초과 60몰% 이하, 혹은 5 내지 10몰%로 이루어지고, 또 상기 디올 부분은 상기 수학식 1을 충족하는 조건 하에, 전체 디올 부분 100몰%에 대하여, 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분 4 내지 18몰%, 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분 14몰% 이하, 그리고 지방족 디올로부터 유도된 제3디올 부분 82 내지 96 몰%로 이루어질 수 있다.

[0044] 또, 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)는 그 제조 공정 중에 투입된 중축합 촉매, 안정제, 정색제, 결정화제, 산화방지제, 또는 가지화제(branching agent) 등의 첨가제를 1종 이상 더 포함할 수 있다. 구체적으로는 중심 금속 원자 기준으로 1 ppm 내지 300 ppm의 중축합 촉매, 10 ppm 내지 5000 ppm의 인계 안정제, 1 ppm 내지 300 ppm의 코발트계 정색제, 1 ppm 내지 200 ppm의 결정화제, 10 ppm 내지 500 ppm의 산화방지제, 및 10 ppm 내지 300 ppm의 가지화제 중 1종 이상을 더 포함할 수 있으며, 그 구체예 및 함량은 이하 폴리에스테르 수지의 제조

방법에서 상세히 설명한다.

[0045] 상술한 바와 같은 구성을 갖는 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)는, 단량체의 종류 및 함량, 그리고 중합 조건의 조절을 통해, 수지 필름에 적용시 보다 우수한 효과를 나타내도록 물성을 제어할 수 있다. 구체적으로 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)는 오르토클로로페놀에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에서 15분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 0.50 내지 1.00 dl/g일 수 있다.

[0046] 폴리에스테르 수지(수지 B)의 고유점도(IV)는 필름 제조시 성형성 및 기계적 강도 특성에 영향을 미칠 수 있는데, 고유점도가 상기 범위 미만이면 빠른 흐름성으로 성형 시 외관 불량이 발생할 수 있으며, 충분한 기계적 강도를 확보하지 못할 수 있고, 고연신으로 원하는 물성을 발현하기가 어려울 수 있다. 또한, 고유점도가 상기 범위를 초과하면 성형 시 용융물의 점도 증가로 인해 압출기의 압력이 상승하여 공압출 공정이 원활하지 못할 수 있으며, 압력 상승을 해소하고자 압출기의 온도를 상승시킬 경우 열에 의한 변형으로 색상 및 물성이 저하될 수 있고, 연신 및 열처리 공정에서 기재층과의 수축율 차이로 인하여 공정상 문제가 발생될 수 있다.

[0047] 보다 구체적으로, 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)는 에스테르화 반응 또는 에스테르화 교환 반응과 중축합 반응 직후 수득한 고분자를 오르토클로로페놀에 1.2g/dl의 농도로 150℃에서 15분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도(또는 용융 고유점도)가 0.45 내지 0.65 dl/g, 혹은 0.50 내지 0.60 dl/g일 수 있다. 또, 에스테르화 반응 또는 에스테르화 교환 반응과 중축합 반응 후, 추가의 결정화 공정 및 고상 중합 반응 공정을 통해 고유점도를 더욱 증가시킬 수 있는데, 고상 중합 반응 공정 후 수득된 고분자를 오르토클로로페놀에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에서 15분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도(또는 고상 고유점도)가, 상기 중축합 반응 후의 고분자의 고유점도(또는 용융 고유점도) 보다 0.10 내지 0.40 dl/g, 혹은 0.15 내지 0.25 dl/g 높은 것일 수 있다. 구체적으로 결정화 및 고상 중합 반응 후의 고상 고유점도가 0.6 내지 1.0 dl/g, 혹은 0.65 내지 0.95 dl/g인 것일 수 있다. 상기한 범위의 고상 고유점도를 가질 경우, 폴리에스테르 수지의 분자량 분포가 좁아져 성형 시 결정화 속도를 낮출 수 있다. 이에 따라, 투명도를 저하시키지 않으면서 내열도 및 결정화도를 향상시킬 수 있다.

[0048] 본 발명에 있어서 폴리에스테르 수지의 고유점도는, 점도관의 특정 내부 구간 사이를 용매가 통과하는데 걸리는 시간(efflux time; t_0)과 폴리에스테르 수지를 상기 용매에 용해시켜 제조한 용액이 통과하는데 걸리는 시간 t를 각각 측정한 후, 후술하는 바와 같이 수학식 2 및 3을 이용하여 고유점도 값을 산출할 수 있다.

[0049] 발명의 일 구현예에 따른 상기 폴리에스테르 필름은, 상술한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)와 폴리에스테르 수지(수지 B)를 90:10 내지 10:90, 혹은 30:70 내지 10:90의 중량비로 포함하는 혼합물로부터 형성된다. 상기한 혼합비 범위로 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)와 폴리에스테르 수지(수지 B)를 포함함으로써, 수지 필름의 광 투과율과 내열성, 그리고 접착성이 동시에 발란스 좋게 개선될 수 있다. 상기 90:10의 혼합비를 초과하여 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)의 함량이 지나치게 높을 경우, 상기한 폴리에스테르 수지(수지 B) 혼합에 따른 광투과율 및 접착성 개선 효과가 미미하고, 또 10:90의 혼합비를 초과하여 폴리에스테르 수지(수지 B)의 함량이 지나치게 높을 경우 내열성 저하 및 strain의 증가로 사용이 어려울 수 있다.

[0050] 또, 상기 폴리에스테르 필름은 미연신 필름일 수도 있고, 연신 필름일 수도 있다. 상기 폴리에스테르 필름이 미연신 필름일 경우, 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)와 폴리에스테르 수지(수지 B)가 30:70 내지 10:90의 중량비로 혼합될 때, 우수한 내열성과 접착성을 유지하면서도, 보다 개선된 광투과율을 나타낼 수 있다.

[0051] 또 상기 폴리에스테르 필름이 연신 필름인 경우, 종 방향 및 횡 방향 중 1 이상의 방향으로 연신된 필름일 수 있으며, 구체적으로는 총 연신비 2 내지 15배, 혹은 4 내지 12배로 연신될 수 있다. 상기한 연신비로 연신될 경우 내열성이 더욱 개선될 수 있다.

[0052] 보다 구체적으로 상기 폴리에스테르 필름은 종 방향 및 횡 방향 중 어느 하나의 방향으로 연신된 1축 연신 필름일 수 있으며, 이때, 연신되는 종 방향 또는 횡 방향 연신비가 2 내지 15배, 혹은 4 내지 12배, 혹은 5 내지 10배일 수 있다.

[0053] 또, 상기 폴리에스테르 필름은 종 방향 및 횡 방향으로 2축 연신된 연신 필름일 수 있으며, 이때, 상기 종방향 연신비가 2 내지 5 배, 혹은 2 내지 4 배, 혹은 2 내지 3배이고, 횡방향 연신비가 2 내지 7 배, 혹은 2 내지 5 배, 혹은 2 내지 4배일 수 있다. 상기한 연신비로 연신될 경우, 내열성 개선 효과가 보다 우수하다. 또, 상기 폴리에스테르 필름이 종 방향 및 횡 방향으로 2축 연신된 필름인 경우, 종 방향 연신비와 횡 방향 연신비가 동일한 2축 연신 필름일 수도 있고, 또는 종 방향 연신비와 횡 방향 연신비가 상이한 2축 연신 필름일 수도 있다. 또, 종 방향 연신비와 횡 방향 연신비가 상이한 2축 연신 필름인 경우, 종 방향의 연신비가 횡 방향의 연신비보다 작은 필름일 수 있으며, 이때 종 방향 및 횡 방향 연신비는 상기한 각각의 방향으로의 연신비 범위를 충족

할 수 있다.

[0054] 또, 발명의 일 구현예에 따른 상기 폴리에스테르 필름은, 결정화제, 자외선 차단제, 대전방지제, 충격 보강제, 산화방지제 및 미세입자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 첨가제를 첨가하는 방식은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 폴리에스테르 수지의 제조 시에 첨가하거나 혹은 첨가제의 고농도의 마스터 배치를 제작하여 이것을 희석하여 혼합하는 등의 방법을 이용할 수 있다.

[0055] 일례로 상기 폴리에스테르 필름은, 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)와 폴리에스테르 수지(수지 B)의 총 중량에 대하여 5 내지 200ppm, 혹은 100 내지 200ppm의 함량으로 결정화제를 더 포함할 수 있다. 상기 결정화제로는 결정핵제(실리카, 탈크, 수산화알루미늄, 활석, 질화붕소 등), 자외선 흡수제(benzotriazole, benzophenone, salycylate, cyanoacrylate, oxanilide, hindered amine light stabilizer(HALS) 등), 폴리올레핀계 수지(폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), 또는 폴리아마이드 수지 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기한 함량 범위로 결정화제를 더 포함함으로써 내열성을 더욱 증가시킬 수 있다.

[0056] 상기 폴리에스테르 필름의 두께는 그 용도에 따라 적절히 결정될 수 있으며, 구체적으로는 1㎛ 내지 2㎜의 두께를 가질 수 있으며, 미연신 필름일 경우 500㎛ 내지 1㎜의 두께를 가질 수 있고, 연신 필름일 경우 1㎛ 내지 350㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0057] 본 발명에 있어서 폴리에스테르 필름의 두께는 광학 현미경(Optical Microscope)을 이용하여 측정할 수 있으며, 특별한 언급이 없는 한 평균 두께를 의미한다.

[0058] 이하, 이러한 폴리에스테르 필름의 제조 방법에 대해 상세히 설명한다.

[0059] 발명의 일 구현예에 따른 상기 폴리에스테르 필름은, (a) 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A) 및 폴리에스테르 수지(수지 B)를 90:10 내지 10:90의 중량비로 혼합 후 용융 압출하여, 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A) 및 폴리에스테르 수지(수지 B)로부터 형성된 수지층을 포함하는 폴리에스테르 필름을 제조하는 단계를 포함하며, 선택적으로, (b) 상기 폴리에스테르 필름을 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)의 유리전이온도 이상의 온도에서 종방향 및 횡방향으로 이축 연신하는 단계를 더 포함하는 제조방법을 통해 제조될 수 있다. 이에 따라 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기한 폴리에스테르 필름의 제조방법이 제공된다.

[0060] 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 필름의 제조방법에서, 상기 (a) 단계는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A) 및 폴리에스테르 수지(수지 B)의 혼합물로부터 미연신 폴리에스테르 필름을 제조하는 단계이다. 이때, 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A) 및 폴리에스테르 수지(수지 B)는 앞서 설명한 바와 같다.

[0061] 상기 (a) 단계에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A) 및 폴리에스테르 수지(수지 B)의 혼합은 상술한 혼합비 조건을 충족하도록 각각의 화합물이 사용되는 것을 제외하고는 통상의 혼합 공정에 수행될 수 있다.

[0062] 상기 (a) 단계에서 용융 압출은 240 내지 310℃, 혹은 250 내지 300℃의 온도에서 수행될 수 있다. 만일 용융 압출 온도가 240℃ 미만이면, 고분자가 용융되지 않을 우려가 있고, 310℃를 초과하면 고분자의 열 분해가 증가하여 필름의 연신 성형 시에 필름이 손상되거나 파단되어 목적하는 물성을 구현하기 어려울 수 있다. 이에 대해 상기한 범위에서와 같이 비교적 저온에서 용융 압출 공정이 수행됨에 따라, 고분자의 열 분해를 최소화하여 장쇄 구조를 유지할 수 있다.

[0063] 또 제조되는 폴리에스테르 필름의 물성 구현 및 효과 개선을 위해 기타 첨가제가 선택적으로 더 투입될 수 있다. 기타 첨가제는 앞서 설명한 바와 같으며, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)와 폴리에스테르 수지(수지 B)의 혼합시 투입되어 함께 압출될 수도 있다.

[0064] 상기 용융 압출 공정의 결과로 시트상의 용융 압출물, 즉 미연신 폴리에스테르 필름을 제조할 수 있다. 상기 (a) 단계에서 제조한 미연신 폴리에스테르 필름에 대해 적절한 온도로의 냉각 공정이 선택적으로 수행될 수 있으며, 이때 냉각 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.

[0065] 상기 (a) 단계에서 제조한 미연신 폴리에스테르 필름은 상술한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(수지 A)와 폴리에스테르 수지(수지 B)를 최적 혼합 중량비로 포함하는 혼합물로부터 형성됨에 따라, 높은 광투과율 및 낮은 헤이즈와 함께, 우수한 내열성 및 접착성을 나타낼 수 있다.

[0066] 또, 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 필름이 연신 필름일 경우, 상기 폴리에스테르 필름의 제조방법은 상기 (a) 단계에서 제조한 미연신 폴리에스테르 필름을 연신하는 단계(단계 (b))를 더 포함할 수 있다.

[0067] 상기 연신 공정은 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)의 유리전이온도 이상의 온도에서 수행될 수 있으며, 구체적으로는 80 내지 180℃, 혹은 90 내지 170℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0068] 또, 상기 연신 공정은 상기 미연신 폴리에스테르 필름을 종방향 및 횡방향으로 이축 연신함으로써 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 미연신 폴리에스테르 필름을 종방향 연신비 2 내지 5 배, 및 횡방향 연신비 2 배 내지 7 배로 이축 연신함으로써 수행될 수 있으며, 또 상기 종방향 및 횡방향 연신비 범위를 충족하는 조건 하에, 총 연신비 5 내지 7배가 되도록 수행될 수 있다. 이와 같이 높은 연신비로 연신됨으로써, 제조되는 수지 필름의 내열성이 더욱 개선될 수 있다.

[0069] 또, 발명의 일 구현예에 따른 상기 폴리에스테르 필름의 제조 방법은, 상기 (b) 단계 이후에, 상기 (b) 단계에서 얻은 폴리에스테르 필름을 열 고정하는 단계(단계 (c))를 추가로 포함할 수 있다.

[0070] 상기 (c) 단계에서의 열 고정 공정은 100 내지 220℃의 온도에서 수행되는 것을 제외하고는 통상의 열 고정 방법에 따라 수행될 수 있다. 상기한 온도 범위에서 열 고정 공정을 수행함으로써, 제조되는 수지 필름의 결정화도를 높여 strain 을 감소시킬 수 있고, 기계적 강도 특성을 개선시킬 수 있다.

[0071] 한편, 상기 (a) 단계에서 사용되는 폴리에스테르 수지(수지 B)는 상술한 함량의 아이소소바이드가 도입되어 있는 폴리에스테르 수지이다.

[0072] 이러한 폴리에스테르 수지(수지 B)를 제조하기 위해, 상기 폴리에스테르 필름의 제조 방법은 상기 (a) 단계 전에, (a0-1) 디카르복실산 혹은 이의 유도체와, 아이소소바이드를 포함하는 디올의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 단계; 및 (a0-2) 오르토클로로페놀에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 용융 고유점도가 0.45 내지 0.65 dl/g에 도달하도록 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응 생성물을 중축합 반응하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)를 제조하는 단계를 더 포함할 수도 있다.

[0073] 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)는 배치(batch)식, 반-연속식 또는 연속식으로 제조될 수 있으며, 상기 (a0-1) 에스테르화 반응 혹은 에스테르 교환 반응과 (a0-2) 중축합 반응은 불활성 기체 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직할 수 있다.

[0074] 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)의 제조시 아이소소바이드는 제조된 폴리에스테르 수지의 디올로부터 유도된 전체 디올 부분 100 몰%에 대하여 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분이 4 내지 18 몰%가 되도록 하는 함량으로 사용된다. 다만, 폴리에스테르 수지(수지 B)의 합성 중 아이소소바이드의 일부가 휘발되거나 반응하지 않을 수 있으므로, 폴리에스테르 수지(수지 B)에 상술한 함량의 아이소소바이드를 도입하기 위해서는, 아이소소바이드는 전체 디카르복실산 혹은 이의 유도체 100 몰에 대하여 1 내지 35 몰비, 혹은 5 내지 30 몰비로 사용될 수 있다. 만일 아이소소바이드의 함량이 상기 범위를 초과하면 황변 현상이 발생할 수 있고, 결정성이 현저히 감소되어 연신 및 열 고정 공정에 불리할 수 있으며, 상기 범위 미만이면 충분한 내열성 및 접착성을 나타내지 못하며 헤이즈가 발생할 수 있다. 하지만, 아이소소바이드의 함량을 상술한 범위로 조절하여 우수한 내열성, 접착성 및 투명성을 갖는 폴리에스테르 필름을 제공할 수 있다.

[0075] 또, 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)가 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분을 더 포함하는 경우, 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분이 상기 수학식 1의 조건을 충족하도록 하는 함량으로 포함되도록 사이클로헥산디메탄올을 추가 투입할 수 있다.

[0076] 또, 폴리에스테르 수지(수지 B)에 도입된 지방족 디올로부터 유도된 제3디올 부분의 함량은 폴리에스테르 수지의 제조를 위해 사용된 지방족 디올의 함량에 직접적으로 비례하는 것은 아니다. 하지만, 폴리에스테르 수지를 구성하는 디올로부터 유도된 전체 디올 부분 100 몰%에 대하여 지방족 디올로부터 유도된 제3디올 부분이 82 내지 96 몰%가 되도록, 지방족 디올을 전체 디카르복실산 혹은 이의 유도체 100 몰에 대하여 90 내지 120 몰비, 혹은 95 내지 115 몰비로 투입할 수 있다.

[0077] 또, 앞서 설명한 바와 같이 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)는 상기한 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분, 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분 및 지방족 디올로부터 유도된 제3디올 부분과 함께, 잔량의 지환족 디올로부터 유도된 제4디올 부분을 포함할 수도 있는데, 이때 지환족 디올로부터 유도된 제4디올 부분이 전체 디올 부분 100 몰%에 대하여 0 내지 10몰% 혹은 0.1 내지 5몰%가 되도록 하는 함량으로 지환족 디올을 투입할 수 있다.

[0078] 한편, 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)의 제조를 위한 (a0-1) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응은 디카

르복실산 혹은 이의 유도체와, 디올이 1:1의 화학양론비, 즉 몰비로 일어나게 되지만, 상기 반응을 위해 투입되는 디카르복실산 혹은 이의 유도체와 디올의 투입량은, 디카르복실산 혹은 이의 유도체 1몰에 대하여 디올의 몰비(디올/디카르복실산 혹은 이의 유도체의 몰비)가 1.01 이상이 되도록 반응기에 투입할 수 있다.

[0079] 일 예에서, 디카르복실산 혹은 이의 유도체로 디카르복실산을 사용하는 경우에는, 상기 디카르복실산에 대하여, 디올의 초기 혼합 몰 비율을 1:1.01 내지 1.5, 혹은 1:1.05 내지 1:1.3로 조절할 수 있으며, 상기 디카르복실산 혹은 이의 유도체로 디카르복실산 알킬 에스테르 혹은 디카르복실산 무수물 등의 유도체를 사용하는 경우에는, 디카르복실산의 유도체에 대하여 디올의 초기 혼합 몰 비율을 1:2.0 내지 1:2.5, 혹은 1:2.1 내지 1:2.3로 조절할 수 있다.

[0080] 또한, 상기 디올은 필요에 따라 중합 반응 전 한 번에 반응기로 공급되거나 혹은 여러 번에 걸쳐 중합 반응 중에 투입될 수 있다. 보다 구체적인 일 예에 따르면, 반응 초기에 디카르복실산 혹은 이의 유도체와, 디올의 최초 투입량을 특정 범위로 조절하여 특정 분자량 분포를 충족하는 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있으며, 이를 사용하여 일 구현예의 폴리에스테르 필름 및 이에 포함되는 폴리에스테르 수지를 보다 효과적으로 얻을 수 있다. 이러한 초기 혼합 몰 비율은 반응기에서의 중합 반응 개시 시점에서의 혼합 몰 비율을 의미할 수 있고, 반응 도중에는 필요에 따라 디카르복실산 혹은 이의 유도체 및/또는 디올이 더 추가될 수도 있다.

[0081] 또 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)의 제조를 위한 (a0-1) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응은 배치식, 반-연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있으며, 각각의 원료는 별도로 투입될 수 있으나, 디올에 디카르복실산 혹은 이의 유도체를 혼합한 슬러리 형태로 투입하는 것이 바람직할 수 있다.

[0082] 또, 상기 (a0-1) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응에서는 촉매가 사용될 수 있다. 이러한 촉매로는 나트륨, 마그네슘의 메틸레이트(methylate); Zn, Cd, Mn, Co, Ca, Ba, Ti 등의 초산염, 붕산염, 지방산염, 탄산염, 또는 알콕시염; 금속 Mg; Pb, Zn, Sb, Ge 등의 산화물 등을 예시할 수 있으며, 이중에서도 GeO_2, Sb_2O_3, 또는 Sb_2O_3와 Mn(b) acetate tetrahydrate의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 촉매는 디카르복실산 혹은 이의 유도체 1몰에 대해 1 내지 3, 혹은 1.05 내지 2.5의 몰비로 사용될 수 있다.

[0083] 또, 상기 (a0-1) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 시작 전 슬러리에 혹은 반응 완료 후 생성물에, 중축합 촉매, 안정제, 정색제, 결정화제, 산화방지제, 또는 가지화제(branching agent) 등을 선택적으로 1 종 이상 더 첨가할 수 있다. 그러나, 상술한 첨가제들의 투입 시기가 이에 한정되는 것은 아니며 폴리에스테르 수지의 제조 단계 중 임의의 시점에 투입될 수도 있다.

[0084] 상기 중축합 촉매로는, 통상의 티타늄, 게르마늄, 안티몬, 알루미늄, 주석계 화합물 등을 하나 이상 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 유용한 티타늄계 촉매로는, 테트라에틸티타네이트, 아세틸트리프로필티타네이트, 테트라프로필티타네이트, 테트라부틸티타네이트, 폴리부틸티타네이트, 2-에틸헥실 티타네이트, 옥틸렌글리콜티타네이트, 락테이트티타네이트, 트리에탄올아민 티타네이트, 아세틸 아세토네이트티타네이트, 에틸아세토아세틱에스테르티타네이트, 이소스테아릴티타네이트, 티타늄디옥사이드, 티타늄디옥사이드/실리콘디옥사이드 공중합체, 티타늄디옥사이드/지르코늄디옥사이드 공중합체 등을 예시할 수 있다. 또한, 유용한 게르마늄계 촉매로는 게르마늄 디옥사이드 및 이를 이용한 공중합체 등이 있다. 중축합 촉매의 첨가량은 중심 금속 원자 기준으로 최종 폴리머(폴리에스테르 수지) 중량 대비 1 ppm 내지 300 ppm으로 조절될 수 있다.

[0085] 상기 안정제로는, 일반적으로 인산, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트 등의 인계 화합물을 사용할 수 있으며, 그 첨가량은 인 원자 기준으로 최종 폴리머(폴리에스테르 수지)의 중량 대비 10 내지 5000 ppm이다. 상기 안정제의 첨가량이 10 ppm 미만이면, 안정화 효과가 미흡하여, 폴리머의 색상이 노랗게 변할 우려가 있으며, 5000 ppm을 초과하면 원하는 고중합도의 폴리머를 얻지 못할 우려가 있다.

[0086] 또한, 폴리머의 색상을 향상시키기 위해 첨가되는 정색제로는, 코발트 아세테이트, 코발트 프로피오네이트 등의 코발트계 정색제를 예시할 수 있고, 그 첨가량은 코발트 원자 기준으로 최종 폴리머(폴리에스테르 수지)의 중량 대비 1 내지 300 ppm이다. 필요에 따라, 유기화합물 정색제로서 안트라퀴논(Anthraquionone)계 화합물, 페린온(Perinone)계 화합물, 아조(Azo)계 화합물, 메틴(Methine)계 화합물 등을 사용할 수 있으며, 시판되는 제품으로는 Clarient사의 Polysynthren Blue RLS 혹은 Clarient사의 Solvaperm Red BB 등의 토너를 사용할 수 있다. 상기 유기화합물 정색제의 첨가량은 최종 폴리머 중량 대비 0 내지 50 ppm으로 조절될 수 있다. 만일 정색제를 상기 범위 밖의 함량으로 사용하면 폴리에스테르 수지의 황색을 충분히 가리지 못하거나 물성을 저하시킬 수 있다.

[0087] 상기 결정화제로는 결정핵제, 자외선 흡수제, 폴리올레핀계 수지, 폴리아마이드 수지 등을 예시할 수 있으며, 그 첨가량은 최종 폴리머(폴리에스테르 수지)의 중량 대비 1 내지 200 ppm일 수 있다.

[0088] 상기 산화방지제로는 힌더드 페놀계 산화방지제, 포스파이트계 산화방지제, 티오에테르계 산화방지제 혹은 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으며, 그 첨가량은 최종 폴리머(폴리에스테르 수지)의 중량 대비 10 내지 500 ppm일 수 있다.

[0089] 상기 가지화제로는 3 이상의 관능기를 가지는 통상의 가지화제로서, 예를 들면, 무수트리멜리틱산(trimellitic anhydride), 트리메틸올 프로판(trimethylol propane), 트리멜리틱산(trimellitic acid) 혹은 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으며, 그 첨가량은 최종 폴리머(폴리에스테르 수지)의 중량 대비 10 내지 300 ppm일 수 있다.

[0090] 또, 상기 폴리에스테르 수지(수지 B)의 제조를 위한 (a0-1) 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응은, 150 내지 300℃, 혹은 200 내지 270℃의 온도, 및 0 내지 10.0 kgf/cm^2 (0 내지 7355.6mmHg), 0 내지 5.0 kgf/cm^2 (0 내지 3677.8mmHg) 혹은 0.1 내지 3.0 kgf/cm^2 (73.6 내지 2206.7mmHg)의 압력 조건에서 실시될 수 있다. 여기서 괄호 밖에 기재된 압력은 게이지 압력을 의미하며(kgf/cm^2 단위로 기재됨), 괄호 안에 기재된 압력은 절대 압력을 의미한다(mmHg 단위로 기재됨). 상기 반응 온도 및 압력이 상기 범위를 벗어날 경우, 폴리에스테르 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 상기 반응 시간(평균 체류시간)은 통상 1 내지 24 시간, 혹은 2 내지 8 시간이며, 반응 온도, 압력, 사용하는 디카르복실산 혹은 이의 유도체 대비 디올의 몰비에 따라 달라질 수 있다.

[0091] 상기 (a0-1) 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응을 통해 얻은 생성물은 후술하는 (a0-2) 중축합 반응을 통해 보다 높은 중합도의 폴리에스테르 수지로 제조될 수 있다.

[0092] 상기 (a0-2) 중축합 반응은 150 내지 300℃, 혹은 200 내지 290℃, 혹은 250 내지 290℃의 온도, 및 0.01 내지 400 mmHg, 0.05 내지 100 mmHg 혹은 0.1 내지 10 mmHg의 감압 조건에서 수행될 수 있다. 여기서 압력은 절대 압력의 범위를 의미한다. 상기 0.01 내지 400 mmHg의 감압 조건은 중축합 반응의 부산물인 글리콜 등과 미반응물인 아이소소바이드 등을 제거하기 위한 것이다. 따라서, 상기 감압 조건이 상기 범위를 벗어날 경우, 부산물 및 미반응물의 제거가 불충분할 우려가 있다. 또한, 상기 중축합 반응 온도가 상기 범위를 벗어날 경우, 폴리에스테르 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 상기 중축합 반응은, 원하는 고유점도에 도달할 때까지 필요한 시간 동안, 예를 들면, 평균 체류시간 1 내지 24 시간 동안 실시된다.

[0093] 또, 상기 폴리에스테르 수지(수지 B) 내에 잔류하는 아이소소바이드 등의 미반응물의 함량을 감소시킬 목적으로 에스테르화 반응 혹은 에스테르 교환 반응 말기 혹은 중축합 반응 초기, 즉 수지의 점도가 충분히 높지 않은 상태에서 진공 반응을 의도적으로 길게 유지하여 미반응된 원료를 계외로 유출시킬 수 있다. 수지의 점도가 높아지면, 반응기 내 잔류하고 있는 원료가 계외로 빠져나오기 어렵게 된다. 일 예로, 중축합 반응 전 에스테르화 반응 혹은 에스테르 교환 반응을 통해 얻은 반응 생성물을 약 400 내지 1 mmHg 혹은 약 200 내지 3 mmHg 감압 조건에서 0.2 내지 3 시간 동안 방치하여 폴리에스테르 수지 내에 잔류하는 아이소소바이드 등의 미반응물을 효과적으로 제거할 수 있다. 이때, 상기 생성물의 온도는 에스테르화 반응 혹은 에스테르 교환 반응 온도와 중축합 반응 온도와 같거나 혹은 그 사이의 온도로 조절될 수 있다.

[0094] 위 진공 반응의 제어를 통해 미반응 원료를 계외로 유출시키는 공정 내용을 추가함에 따라, 폴리에스테르 수지 내에 잔류하는 아이소소바이드 등의 미반응물의 함량을 감소시킬 수 있고, 그 결과 일 구현예의 물성을 충족하는 폴리에스테르 필름 및 이에 포함되는 폴리에스테르 수지를 더욱 효과적으로 얻을 수 있다.

[0095] 한편, (a0-2) 중축합 반응 후 수득되는 폴리머의 용융 고유점도는 0.45 내지 0.65 dl/g 인 것이 적당하다. 고유점도가 0.45 dl/g 미만일 경우, 고상 중합 반응에서의 반응 속도가 현저히 낮아지게 되며, 고유점도가 0.65 dl/g를 초과할 경우, 용융 중합 중 용융물의 점도가 상승됨에 따라 교반기와 반응기 사이에서의 전단 응력(Shear Stress)에 의해 폴리머가 변색될 가능성이 증가하며, 아세트알데히드와 같은 부반응 물질도 증가하게 된다.

[0096] 한편, 상기 폴리머의 용융 고유점도는, 오르토클로로페놀에 폴리머를 1.2 g/dl의 농도로 150℃에 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 값이다.

[0097] 상기와 같은 (a0-1) 및 (a0-2) 단계를 통해 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 필름 형성용 폴리에스테르 수지(수지 B)를 제조할 수 있다.

[0098] 한편, 상기 중축합 반응의 완료 후, 수득한 폴리머에 대해 결정화 후 고상 중합 공정을 더욱 수행함으로써 균일

한 분자량 분포의 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있으며, 그 결과 필름 제조시 투명성을 더욱 증가시킬 수 있다.

[0099] 이에 따라 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 필름의 제조 방법은, 상기 (a0-2) 의 중축합 반응 단계 후에, (a0-3) 상기 중축합 반응(용융 중합)으로 제조된 폴리에스테르 수지(이하, '폴리머'로 호칭하기도 한다)를 결정화하는 단계; 및 (a0-4) 오르토클로로페놀에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시켜 35℃에서 측정한 고유점도가 (a0-2) 단계에서 얻은 폴리머의 고유점도 보다 0.10 내지 0.40 dl/g 높은 값에 도달하도록 결정화된 폴리머를 고상 중합하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0100] 구체적으로, 상기 (a0-3) 결정화 단계에서는 (a0-2) 중축합 반응을 통해 얻은 폴리머를 반응기 밖으로 토출하여 입자화한다. 입자화하는 방법은 Strand형으로 압출 후 냉각액에서 고화 후 커터로 절단하는 Strand cutting법이나, 다이 홀을 냉각액에 침지시켜, 냉각액 중으로 직접 압출하여 커터로 절단하는 underwater cutting법을 사용할 수 있다. 일반적으로 Strand cutting법에서는 냉각액의 온도를 낮게 유지하여, Strand가 잘 고화되어야 커팅에 문제가 없다. underwater cutting법에서는 냉각액의 온도를 폴리머에 맞게 유지하여, 폴리머의 형상이 균일하게 하는 것이 좋다. 하지만 결정성 폴리머의 경우, 토출 중 결정화를 유도하기 위해서 일부러 냉각액의 온도를 높게 유지할 수도 있다.

[0101] 한편, 입자화된 폴리머를 추가적으로 수세정하는 것도 가능하다. 수세정 시 물의 온도는 폴리머의 유리전이온도와 같거나 혹은 약 5 내지 20℃ 정도 낮은 것이 바람직하며, 그 이상의 온도에서는 융착이 발생될 수 있어 바람직하지 않다. 토출 시 결정화를 유도한 폴리머의 입자라면 유리전이온도 보다 높은 온도에서도 융착이 발생되지 않으므로 결정화 정도에 따라 물의 온도를 설정할 수 있다. 입자화된 폴리머의 수세정을 통해 미반응된 원료 중 물에 용해되는 원료의 제거가 가능하다. 입자가 작을수록 입자의 무게 대비 표면적이 넓어지기 때문에 입자의 크기는 작을수록 유리하다. 이러한 목적을 달성하기 위해 입자는 약 14 mg 이하의 평균 무게를 갖도록 제조될 수 있다.

[0102] 입자화된 폴리머는 고상 중합 반응 중 융착되는 것을 방지하기 위해 결정화 단계를 거친다. 대기, 불활성 가스, 수증기, 수증기 함유 불활성 가스 분위기 또는 용액 속에서 진행이 가능하며, 110 내지 180℃, 혹은 120 내지 180℃에서 결정화 처리를 한다. 온도가 낮으면 입자의 결정이 생성되는 속도가 너무 느려지며, 온도가 높으면 결정이 만들어지는 속도보다 입자의 표면이 용융되는 속도가 빨라 입자끼리 붙어 융착을 발생시킨다. 입자가 결정화됨에 따라 입자의 내열도가 상승되게 되므로 결정화를 여러 단계로 나누어 단계별로 온도를 상승시켜 결정화 하는 것도 가능하다.

[0103] 고상 중합 반응은 질소, 이산화탄소, 아르곤 등 불활성 가스 분위기 하 또는 400 내지 0.01 mmHg의 감압 조건 및 180 내지 220℃의 온도에서 평균 체류시간 1 시간 이상, 바람직하게는 10시간 이상 동안 진행될 수 있다. 이러한 고상 중합 반응을 통해 분자량이 추가적으로 상승되며, 용융 반응에서 반응되지 않고 잔존해 있는 원료 물질과 반응 중 생성된 환상 올리고머, 아세트알데하이드 등이 제거될 수 있다.

[0104] 상기 고상 중합 반응은, 고상 고유점도가 (a0-2) 중축합 반응 단계에서 얻은 폴리머의 용융 고유점도 보다 0.10 내지 0.40 dl/g 높은 값에 도달할 때까지 수행할 수 있다. 만일 고상 중합 반응 후 수지의 고유점도와 고상 중합 반응 전 수지의 고유점도 간의 차이가 0.10 dl/g 미만이면 충분한 중합도 향상 효과를 얻을 수 없고, 고상 중합 반응 후 수지의 고유점도와 고상 중합 반응 전 수지의 고유점도 간의 차이가 0.40 dl/g을 초과하면 분자량 분포가 넓어져 충분한 내열도를 나타낼 수 없고 올리고머의 함량이 상대적으로 증가하여 고온에서 결정화될 가능성이 높아서 열처리 후 높은 투명도를 유지하기 어려워진다.

[0105] 상기 고상 중합 반응은 수지의 고유점도가 고상 중합 반응 전의 수지의 고유점도 보다 0.10 내지 0.40 dl/g 높으며, 0.65 내지 1.5 dl/g, 혹은 0.7 내지 1.2 dl/g, 혹은 0.8 내지 1.0 dl/g의 값에 도달할 때까지 수행할 수 있다. 이러한 범위의 고유점도에 도달할 때까지 고상 중합하면 고분자의 분자량 분포가 좁아져 성형 시 결정화 속도를 낮출 수 있다. 이에 따라, 투명도를 저하시키지 않으면서 내열도 및 결정화도를 향상시킬 수 있다. 만일 고상 중합 반응 후 수지의 고유점도가 상기 범위 미만이면 저분자량의 고분자에 의한 결정화 속도 증가로 인해 우수한 투명성을 갖는 폴리에스테르 필름을 제공하기 어렵다.

[0106] 상술한 방법에 따라 제조된 폴리에스테르 수지(수지 B)는 디카르복실산 혹은 이의 유도체로부터 유도된 산 부분 및 디올로부터 유도된 디올 부분이 반복되는 구조를 가지며, 상기 디올 중 아이소소바이드로부터 유도된 제1디올 부분을 전체 디올 부분 100 몰%에 대해 4 내지 18 몰%로 포함하고, 선택적으로 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분을 더 포함할 수 있으며, 상기 사이클로헥산디메탄올로부터 유도된 제2디올 부분을 더 포함

할 경우, 상기 수학식 1을 충족하도록 하는 함량으로 포함함으로써, 필름 제조에 적용시 높은 광 투과율과 함께 우수한 내열성 및 접착성을 나타낼 수 있다.

[0107] 상기한 제조방법에 따라 제조되는, 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 필름은, 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 폴리에스테르 수지가 최적 혼합비로 혼합된 혼합물로부터 형성된 수지층으로 이루어진 단층 필름일 수 있다.

[0108] 이에 따라 상기 폴리에스테르 필름은 높은 투명성을 나타낼 수 있으며, 구체적으로 두께가 1mm의 미연신 필름이거나, 또는 두께가 200 ㎛의 연신 필름일 때 ASTM D1003-97에 따라 측정된 헤이즈가 3% 이하, 혹은 2% 이하, 혹은 1.5% 이하, 혹은 1% 이하 혹은 0.5% 이하일 수 있다. 상기 헤이즈 값의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 0%일 수 있다.

[0109] 또, 상기 폴리에스테르 필름은 우수한 내열성을 나타낼 수 있으며, 구체적으로 미연신 필름일 경우, Tan delta가 88℃ 이상, 혹은 88 내지 100℃일 수 있다. 그 결과, 80℃ 전후의 온도에서 적용되는 인쇄 공정에서 용이하게 사용될 수 있다. 또 연신 필름일 경우 Tan delta가 110℃ 이상, 혹은 110 내지 130℃로, 보다 더 높은 고온에서의 인쇄 공정이 가능하다.

[0110] 통상 내열도는 시차 주사 열량 분석기(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 이용하여 측정한 유리전이 온도로부터 평가할 수 있다. 그러나 시료의 특성상 DSC의 사용이 불가능한 경우에는 동적기계분석장치(dynamic mechanical analysis, DMA) 또는 열기계 분석장치(Thermomechanical Analysis, TMA)를 이용하여 영률 (Young's modulus or Storage modulus; E') 및 손실 탄성률 (Loss modulus; E")를 측정하고, 이로부터 tan delta를 산출한 후, 유리전이온도를 구할 수 있다. 이에 본 발명에서는 DMA를 이용하여 Tan delta 값을 산출하고, 이를 근거로 내열성을 평가한다. 구체적으로는 폴리에스테르 필름을 30mm × 5.3mm (종방향 길이 × 횡방향 길이)의 크기로 잘라 시편을 준비하고, DMA를 이용하여 하기와 같은 조건으로 E' 및 E"을 각각 측정한 후, 하기 수학식 4에 따라 Tan delta 값을 계산할 수 있다.

[0111] <측정 조건>

[0112] 주파수(Frequency) 고정 (Frequency sweep / Amplitude : 15㎛)

[0113] 온도 변화 : 실온(RT)에서 150℃까지 3℃/min의 속도로 온도를 증가시킴

[0114] [수학식 4]

[0115] Tan delta = E'/ E"

[0116] Tan delta가 100℃ 이상, 보다 구체적으로 110℃ 이상이면, '내열성 우수'로 판단할 수 있다.

[0117] 또, 상기 폴리에스테르 필름은 우수한 내열도로 인해 낮은 strain을 나타낼 수 있다. 구체적으로 상기 폴리에스테르 필름이 두께가 1mm의 미연신 필름이거나, 또는 두께가 200 ㎛의 연신 필름일 때, 100℃에서의 strain이 3% 이하, 혹은 1 내지 3%일 수 있다.

[0118] 본 발명에 있어서, strain(%)은 동적기계분석장치(DMA)와 시간-온도 중첩법(time-temperature superposition, TTS)을 이용하여 Creep TTS 시험을 통해 산출될 수 있다. 구체적으로 Creep TTS 시험에서는 폴리에스테르 필름을 실온(RT)에서부터 승온시키되, 온도가 100℃일 때, 상기 필름에 대해 등온 조건에서 10 MPa의 응력을 10분 동안 인가한다. 그리고, 응력 인가 전 필름의 길이 대비 100℃에서 응력 인가로 인해 변형된 필름의 길이만큼을, 하기 수학식 5에 따라 strain(%)으로 환산한다.

[0119] [수학식 5]

[0120] strain(%)=[(100℃에서 응력 인가 완료 후 폴리에스테르 필름의 길이 - 응력 인가 전 폴리에스테르 필름의 길이) / 응력 인가 전 폴리에스테르 필름의 길이] × 100

[0121] 100℃에서의 strain이 3%를 초과하면 변형 정도를 육안으로 식별할 수 있으므로, 100℃에서의 strain이 3% 이하인 경우, 우수한 내열성을 나타낸다고 평가한다.

[0122] 또, 상기 폴리에스테르 필름은 우수한 접착성을 나타낼 수 있으며, 특히 종이에 대해서도 우수한 접착성을 나타낼 수 있다.

[0123] 상술한 바와 같이 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 필름은 우수한 내열성, 투명성 및 접착성으로 인해 다양한 분야에 활용될 수 있고, 특히 고투명성이 요구되는 광학용 필름, 높은 내열성 및 내화학성이 요구되는 식

폼 용기용 필름 또는 인쇄용 필름, 그리고 높은 접착성 및 힛 실링성이 요구되는 접착 필름 또는 포장용 필름 등의 용도에 특히 유용할 것으로 기대된다.

[0125] 이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로든 한정되는 것은 아니다.

[0126] 하기의 물성은 다음과 같은 방법에 따라 측정되었다.

[0127] (1) 고유점도(IV)

[0128] 시료를 오르토클로로페놀(o-chlorophenol)에 1.2 g/dl의 농도로 150℃에서 15 분간 용해시킨 후 Ubbelohde 점도관을 이용하여 시료의 고유점도를 측정하였다. 구체적으로, 점도관의 온도를 35℃로 유지하고, 점도관의 특정 내부 구간 사이를 용매(solvent)인 오르토클로로페놀이 통과하는데 걸리는 시간(efflux time) t_0와, 상기 용매에 시료가 용해된 용액(solution)이 통과하는데 걸리는 시간 t를 구하였다. 이후, t_0값과 t값을 수학식 2에 대입하여 비점도(specific viscosity: η_{sp})를 산출하고, 산출된 비점도 값을 수학식 3에 대입하여 고유점도를 산출하였다.

[0129] [수학식 2]

[0130]
$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

[0131] [수학식 3]

[0132]
$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 4A\eta_{sp}} - 1}{2Ac}$$

[0133] 상기 수학식 3에서, A는 Huggins 상수로서 0.247, c는 농도값으로서 1.2 g/dl의 값이 각각 사용되었다.

[0134] 용융 고유점도의 경우, 중축합 반응 후 수득된 고분자를 시료로 사용하였고, 고상 고유점도의 경우, 결정화 및 고상 중합 반응 후 수득된 고분자를 시료로 사용하였다.

[0136] (2) 아이소소바이드(ISB) 및 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM) 유래 디올 부분의 함량

[0137] 최종 제조된 폴리에스테르 수지의 시료를 Deuterated chloroform ($CDCl_3$) 용매에 3mg/mL의 농도로 용해한 후, 핵자기 공명 장치(JEOL, 600MHz FT-NMR)를 이용하여 25℃에서 얻은 1H-NMR 스펙트럼 분석 결과로부터 아이소소바이드(ISB) 유래 제1디올 부분 및 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM) 유래 제2디올 부분의 함량을 각각 확인하였다.

[0139] (3) 필름 두께

[0140] 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 필름의 단면을 광학 현미경(Optical Microscope)으로 관찰하고, 다양한 위치에서의 두께를 확인한 후, 필름의 두께를 평균값으로 구하였다.

[0142] (4) Tan delta

[0143] 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 필름의 내열성 평가를 위해, 제조한 필름을 각각 30mm × 5.3mm (종방향 길이 × 횡방향 길이)의 크기로 잘라 시편을 준비하고, 동적기계분석장치(DMA)를 이용하여 하기와 같은 조건에서 영률(E') 및 손실 탄성률(E")을 측정한 후, 하기 수학식 4에 따라 Tan delta 값을 산출하였다.

[0144] <측정 조건>

[0145] 주파수(Frequency) 고정 (Frequency sweep / Amplitude : 15㎛)

[0146] 온도 변화 : 실온(RT)에서 150℃까지 3℃/min의 속도로 온도를 증가시킴

[0147] [수학식 4]

[0148] Tan delta = E'/ E"

[0149] Tan delta가 100℃ 이상, 보다 구체적으로 110℃ 이상이면, '내열도 우수'로 판단할 수 있다.

[0151] (5) strain

[0152] 시편에 응력을 가하면 응력에 상응하는 변형이 시편에 발생하게 되며, 시편에 일정 응력을 가한 상태로 두어도 시간이 경과에 따라 시편에 점차적인 변형이 생기는 크리프 현상이 발생한다.

[0153] 이에, 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 필름의 온도에 따른 변형 특성을 예측하고자, 동적기계분석장치(DMA)와 시간-온도 중첩법(TTS)을 이용하여 Creep TTS 시험을 수행하였다.

[0154] Creep TTS 시험에서는 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 필름의 시편(종방향 길이 X 횡방향 길이 =30mm X 5.3mm)을 실온(RT)에서부터 승온시키되, 온도가 90℃, 100℃, 및 110℃ 일 때, 시편에 대해 등온 조건에서 10 MPa의 응력을 10분 동안씩 인가하였다. 그리고, 응력 인가 전 시편의 길이 대비 90℃, 100℃, 또는 110℃에서의 응력 인가로 인해 변형된 시편의 길이만큼을, 하기 수학식 6에 따라 strain(%)으로 환산하였다.

[0155] [수학식 6]

[0156] strain(%)=[(90℃, 100℃, 또는 110℃에서의 응력 인가 완료 후 폴리에스테르 필름 시편 길이 - 응력 인가 전 폴리에스테르 필름 시편 길이) / 응력 인가 전 폴리에스테르 필름 시편 길이] × 100

[0157] 일례로, 100℃에서의 strain의 경우, 상기 수학식 6에서의 '100℃에서 응력 인가 완료 후 폴리에스테르 필름 시편 길이'에, 100℃에서 폴리에스테르 필름 시편에 대해 등온 조건에서 10 MPa의 응력을 10분 동안 인가한 후 변형된 폴리에스테르 필름 시편의 길이 측정 값을 대입함으로써 구할 수 있다(전술한 수학식 5 참조).

[0158] 90℃, 100℃, 및 110℃의 각각의 온도에 따른 변형 정도를 확인한 결과, 90℃에서는 100℃ 대비 작은 strain을 나타내었고, 110℃는 100℃ 대비 높은 strain을 나타내었다. 이에, 100℃에서의 strain 값을 내열도 평가 기준하고, 100℃에서의 strain이 3%를 초과하면 변형 정도를 육안으로 식별할 수 있으므로, 100℃에서의 strain이 3% 이하인 경우, 우수한 내열성을 나타낸다고 평가하였다.

[0160] (6) 접착성

[0161] Heat Gradient Tester 설비를 사용하여, 종이 사이에 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 필름을 위치시킨 후 230℃에서 3초간 접착시켜서 종이와 접착 여부를 확인하고 하기 기준에 따라 평가하였다.

[0162] O: 접착됨

[0163] X: 접착되지 않음

[0165] (7) 헤이즈(Haze)

[0166] 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에스테르 필름을 10 cm × 10 cm (종방향 길이×횡방향 길이)의 크기로 잘라 시편을 준비하였다. 상기 시편에 대해 Minolta社의 CM-3600A 측정기를 이용하여 ASTM D1003-97 측정법으로 상기 시편의 평행 투과율과 확산 투과율을 측정하였다. 투과율은 평행 투과율과 확산 투과율을 합한 값으로 규정되고, 헤이즈는 투과율에 대한 확산 투과율의 백분율(헤이즈 = 확산 투과율/투과율×100)로 규정된다. 따라서, 상기 시편의 평행 투과율과 확산 투과율로부터 헤이즈를 구하였다.

[0167] Haze 3을 기준으로, Haze 3 이하일 때 투명도가 우수한 것으로 판단하였다.

[0169] **< 폴리에스테르 수지의 제조 >**

[0170] **제조예 1**

[0171] 컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA) 3257.4g(19.6mol), 에틸렌 글리콜(EG) 1180.1g(19.0mol), 아이소소바이드(ISB) 229.2g(1.6mol) 투입하되, 최종 폴리에스테르 수지에 도입된 ISB로부터 유도된 디올 부분이 전체 디올 부분에 대하여 5 몰%가 되도록 함량을 조절하고, 촉매로 GeO_2 1.0g (GeO_2/TPA의 투입 몰비=1.05), 안정제로 인산(phosphoric acid) 1.46g, 정색제로 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 0.7g을 사용하였다. 이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압보다 1.0 kgf/cm^2 만큼 높은 가압 상태로 만들었다.

[0172] 그리고 반응기의 온도를 260℃까지 올리고, 동일 온도를 유지하며, 반응기 내의 혼합물이 투명해질 때까지 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과 콘덴서를 거쳐 미반응 ISB 및 부산물 등이 유출되었다. 에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7 L 용적의 반응기로 이송시켰다.

[0173] 그리고, 반응기의 온도를 280℃까지 1 시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 반응물의 고유점도(용융 IV)가 0.55 dl/g이 될 때까지 진행하였다. 반응물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 반응물을 반응기 외부로 토출하여 스트랜드(strand)화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

[0174] 상기 입자를 질소 분위기 하에 150℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20 L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50 L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 실온에서 140℃까지 40℃/hr의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/hr의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(고상 IV)가 0.70 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0175] 수득한 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 산 유래 부분에 대한 TPA 유래의 산 부분의 함량은 100 몰%이었으며, 전체 디올 유래 부분에 대한 ISB 유래 부분의 함량은 5 몰%이었다.

[0177] **제조예 2**

[0178] 컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA) 3354.8g(20.2mol), 에틸렌 글리콜(EG) 1403.4g(22.6mol), 아이소소바이드(ISB) 531.1g(3.6mol) 투입하되, 최종 폴리에스테르 수지에 도입된 ISB에서 유도된 디올 부분이 전체 디올 부분에 대하여 10 몰%가 되도록 함량을 조절하고, 촉매로 GeO_2 1.0g(GeO_2/TPA의 투입 몰비=1.3), 안정제로 인산 1.46g, 정색제로 코발트 아세테이트 0.7g을 사용하였다. 이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압 보다 1.0 kgf/cm^2 만큼 높은 가압 상태로 만들었다.

[0179] 그리고 반응기의 온도를 260℃까지 올리고, 동일 온도를 유지하며, 반응기 내의 혼합물이 투명해질 때까지 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과 콘덴서를 거쳐 미반응 ISB 및 부산물 등이 유출되었다. 에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7L 용적의 반응기로 이송시켰다.

[0180] 그리고, 반응기의 온도를 270℃까지 1시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 반응물의 고유점도(용융 IV)가 0.50 dl/g이 될 때까지 진행하였다. 반응기물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 반응물을 반응기 외부로 토출하여 스트랜드화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

[0181] 상기 입자를 70℃의 물에서 5시간 보관한 후, 질소 분위기 하에 150℃에서 1 시간 동안 방치하여 결정화하고, 20 L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50 L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 실온에서 140℃까지 40℃/hr의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/hr의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(고상 IV)가 0.75 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0183] **제조예 3**

[0184] 컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA) 3110.9g(18.7mol), 에틸렌 글리콜(EG) 1161.9g(18.7mol), 아이소소바이드(ISB) 820.8g(5.6mol) 투입하되, 최종 폴리에스테르 수지에 도입된 ISB로부터 유도된 디올 부분이 전체 디올 부분에 대하여 16 몰%가 되도록 함량을 조절하고, 촉매로 GeO_2 1.0g(GeO_2/TPA의 투입 몰비=1.3), 안정제로 인산 1.46g, blue 토너(Polysynthren™ Blue RLS, Clarient 社) 0.015g, red 토너 (Solvaperm™ Red BB, Clarient 社) 0.004g, 결정화제로서 polyethylene 1 ppm, 산화방지제(Iganox™ 1076) 100 ppm, 그리고 가지화제로서 Trimellitic anhydrate 100 ppm을 사용하였다. 이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압 보다 1.0 kgf/cm^2 만큼 높은 가압 상태로 만들었다.

[0185] 그리고 반응기의 온도를 260℃까지 올리고, 동일 온도를 유지하며, 반응기 내의 혼합물이 투명해질 때까지 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과 콘덴서를 거쳐 미반응 ISB 및 부산물 등이 유출되었다. 에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7 L 용적의 반응기로 이송시켰다.

[0186] 그리고, 반응기의 온도를 275℃ 까지 1 시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응물의 고유점도(용융 IV)가 0.60 dl/g이 될 때까지 진행하였다. 반응물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 반응물을 반응기 외부로 토출하여 스트랜드화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

[0188] **제조예 4**

[0189] 컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 디메틸테레프탈레이트(DMT) 3775.4g(19.5mol), 에틸렌 글리콜(EG) 2654.5g(42.8mol), 아이소소바이드(ISB) 852.4g(5.8mol) 투입하되, 최종 폴리에스테르 수지에 도입된 ISB로부터 유도된 디올 부분이 전체 디올 부분에 대하여 10 몰%가 되도록 함량을 조절하고, 촉매로 Mn(II) acetate tetrahydrate 1.5g과 Sb_2O_3 1.8g((Mn(II) acetate tetrahydrate+Sb_2O_3)/DMT의 투입 몰비=2.5), 안정제로 인산 1.46g, 정색제로 코발트 아세테이트 0.7g을 사용하였다. 이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압 보다 1.0 kgf/cm^2 만큼 높은 가압 상태로 만들었다.

[0190] 그리고 반응기의 온도를 240℃까지 올리고, 동일 온도를 유지하며, 반응기 내의 혼합물이 투명해질 때까지 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과 콘덴서를 거쳐 미반응 ISB 및 부산물 등이 유출되었다. 에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7 L 용적의 반응기로 이송시켰다.

[0191] 그리고, 반응기의 온도를 265℃까지 1시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 반응물의 고유점도(용융 IV)가 0.50 dl/g이 될 때까지 진행하였다. 반응물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 반응물을 반응기 외부로 토출하여 스트랜드화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

[0192] 상기 입자를 질소 분위기 하에 150℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20 L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50 L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 실온에서 140℃까지 40℃/hr의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/hr의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(고상 IV)가 0.75 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0194] **제조예 5**

[0195] 컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA) 3226.4g(19.4mol), 이소프탈산(IPA) 169.8g(1.0mol), 에틸렌 글리콜(EG) 1420.7g(22.9mol), 아이소소바이드(ISB) 537.7g(3.7mol) 투입하되, 최종 폴리에스테르 수지에 도입된 ISB로부터 유도된 디올 부분이 전체 디올 부

분에 대하여 10 몰%가 되도록 함량을 조절하고, 촉매로 GeO_2 1.0g(GeO_2/(TPA+IPA)의 투입 몰비=1.3), 안정제로 인산 1.46g, 정색제로 코발트 아세테이트 0.7g을 사용하였다. 이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압 보다 1.0 kgf/cm^2 만큼 높은 가압 상태로 만들었다

[0196] 그리고 반응기의 온도를 260℃까지 올리고, 동일 온도를 유지하며, 반응기 내의 혼합물이 투명해질 때까지 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과 콘덴서를 거쳐 미반응 ISB 및 부산물 등이 유출되었다. 에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7 L 용적의 반응기로 이송시켰다.

[0197] 그리고, 반응기의 온도를 280℃까지 1 시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 반응물의 고유점도(용융 IV)가 0.50 dl/g이 될 때까지 진행하였다. 반응물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 혼합물을 반응기 외부로 토출하여 스트랜드화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

[0198] 상기 입자를 질소 분위기 하에 150℃에서 1시간 동안 방치하여 결정화한 후, 20 L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50 L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 실온에서 140℃까지 40℃/hr의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/hr의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(고상 IV)가 0.75 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0200] **제조예 6**

[0201] 컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA) 3112.7 g(18.8 mol), 에틸렌 글리콜(EG) 1209.1 g(19.5mol), 사이클로헥산 디메탄올(CHDM) 162.0 g(1.1mol), 아이소소바이드(ISB) 547.4 g(3.8mol)을 투입하되, 최종 폴리에스테르 수지에 도입된 ISB로부터 유래된 디올 부분 및 CHDM에서 유도된 디올 부분이 전체 디올 부분에 대하여 각각 10몰% 및 6몰%가 되도록 함량을 조절하고, 촉매로 GeO_2 1.0g(GeO_2/TPA의 투입 몰비=1.05), 안정제로 인산 1.46g, 정색제로 코발트 아세테이트 0.9g을 사용하였다.

이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압 보다 1.0 kgf/cm^2 만큼 높은 가압 상태로 만들었다.

[0202] 그리고 반응기의 온도를 260℃까지 올리고, 동일 온도를 유지하며, 반응기 내의 혼합물이 투명해질 때까지 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과 콘덴서를 거쳐 미반응 ISB 및 부산물 등이 유출되었다. 에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7 L 용적의 반응기로 이송시켰다.

[0203] 그리고, 반응기의 온도를 270℃까지 1시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 반응물의 고유점도(용융 IV)가 0.70 dl/g이 될 때까지 진행하였다. 반응물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 반응물을 반응기 외부로 토출하여 스트랜드화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

[0205] **비교제조예 1**

[0206] 컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA) 3456.2g(20.8mol), 에틸렌 글리콜(EG) 1536.1g(24.8mol), 및 아이소소바이드(ISB) 182.4g(1.2mol) 투입하되, 최종 폴리에스테르 수지에 도입된 ISB로부터 유도된 디올 부분이 전체 디올 부분에 대하여 3 몰%가 되도록 함량을 조절하고, 촉매로 GeO_2 1.0g(GeO_2/TPA의 투입 몰비=1.25), 안정제로 인산 1.46g, 정색제로 코발트 아세테이트 0.7g을 사용하였다. 이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압 보다 1.0 kgf/cm^2 만큼 높은 가압 상태로 만들었다.

[0207] 그리고 반응기의 온도를 260℃까지 올리고, 동일 온도를 유지하며, 반응기 내의 혼합물이 투명해질 때까지 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과 콘덴서를 거쳐 미반응 ISB 및 부산물 등이 유출되었다. 에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7 L 용적의 반응기로 이송시켰다.

[0208] 그리고, 반응기의 온도를 280℃까지 1 시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 반응물의 고유점도(용융 IV)가 0.55 dl/g이 될 때까지 진행하였다. 반응물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 반응물을 반응기 외부로 토출하여 스트랜드화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

[0209] 상기 입자를 질소 분위기 하에 150℃에서 1 시간 동안 방치하여 결정화 한 후, 20 L 용적의 고상 중합 반응기에 투입하였다. 이후, 상기 반응기에 질소를 50 L/min 속도로 흘려주었다. 이때, 반응기의 온도를 실온에서 140℃까지 40℃/hr의 속도로 올리고, 140℃에서 3시간 유지한 후, 200℃까지 40℃/hr의 속도로 승온하여 200℃에서 유지하였다. 상기 고상 중합 반응은 반응기 내의 입자의 고유점도(고상 IV)가 0.70 dl/g이 될 때까지 진행하였다.

[0211] **비교제조예 2**

[0212] 컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA) 2988.9g(18.0mol), 에틸렌 글리콜(EG) 1228.0g(19.8mol), 사이클로헥산 디메탄올(CHDM) 777.8g(5.4mol) 투입하되, 최종 폴리에스테르 수지에 도입된 CHDM로부터 유도된 디올 부분이 전체 디올 부분에 대하여 30 몰%가 되도록 함량을 조절하고, 촉매로 GeO_2 0.7g(GeO_2/TPA의 투입 몰비=1.4), 안정제로 인산 1.2g, 정색제로 코발트 아세테이트 0.5g을 사용하였다. 이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압 보다 2.0 kgf/cm^2 만큼 높은 가압 상태로 만들었다.

[0213] 그리고 반응기의 온도를 255℃까지 올리고, 동일 온도를 유지하며, 반응기 내의 혼합물이 투명해질 때까지 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과 콘덴서를 거쳐 미반응 ISB 및 부산물 등이 유출되었다. 에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7 L 용적의 반응기로 이송시켰다.

[0214] 그리고, 반응기의 온도를 275℃까지 1 시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 반응물의 고유점도(용융 IV)가 0.80 dl/g이 될 때까지 진행하였다. 반응기 내의 혼합물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 혼합물을 반응기 외부로 토출하여 스트랜드화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

[0216] **비교제조예 3**

[0217] 컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA) 3060.8g(18.4mol), 에틸렌 글리콜(EG) 971.7g(15.7mol), 아이소소바이드(ISB) 1076.8g(7.4mol) 투입하되, 최종 폴리에스테르 수지에 도입된 ISB로부터 유도된 디올 부분이 전체 디올 부분에 대하여 20 몰%가 되도록 함량을 조절하고, 촉매로 GeO_2 1.0g(GeO_2/TPA의 투입 몰비=1.25), 안정제로 인산 1.46g, 그리고 blue 토너(Polysynthren™ Blue RLS, Clarient 社) 0.017g 및 red 토너(Solvaperm™ Red BB, Clarient 社) 0.006g을 사용하였다. 이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압 보다 1.0 kgf/cm^2 만큼 높은 가압 상태로 만들었다.

[0218] 그리고 반응기의 온도를 265℃까지 올리고, 동일 온도를 유지하며, 반응기 내의 혼합물이 투명해질 때까지 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과 콘덴서를 거쳐 미반응 ISB 및 부산물 등이 유출되었다. 에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7 L 용적의 반응기로 이송시켰다.

[0219] 그리고, 반응기의 온도를 280℃까지 1 시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 반응물의 고유점도(용융 IV)가 0.60 dl/g이 될 때까지 진행하였다. 반응물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 반응물을 반응기 외부로 토출하여 스트랜드화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

[0221] **비교제조예 4**

[0222] 컬럼과, 물에 의해 냉각이 가능한 콘덴서가 연결되어 있는 10 L 용적의 반응기에 테레프탈산(TPA) 3156.2g(19.0mol), 에틸렌 글리콜(EG) 730.9g(11.8mol), 사이클로헥산 디메탄올(CHDM) 684.5g(4.8mol), 아이소소바이드(ISB) 499.7g(3.4mol)을 투입하되, 최종 폴리에스테르 수지에 도입된 ISB로부터 유래된 디올 부분 및 CHDM에서 유도된 디올 부분이 전체 디올 부분에 대하여 각각 10몰% 및 25몰%가 되도록 함량을 조절하고, 촉매로 GeO_2 1.0g(GeO_2/TPA의 투입 몰비=1.05), 안정제로 인산 1.46g, 정색제로 코발트 아세테이트 0.9g을 사용하였다.

이어서, 반응기에 질소를 주입하여 반응기의 압력이 상압 보다 1.0 kgf/cm^2 만큼 높은 가압 상태로 만들었다.

[0223] 그리고 반응기의 온도를 260℃까지 올리고, 동일 온도를 유지하며, 반응기 내의 혼합물이 투명해질 때까지 에스테르화 반응을 진행하였다. 이 과정에서 컬럼과 콘덴서를 거쳐 미반응 ISB 및 부산물 등이 유출되었다. 에스테르화 반응이 완료되면, 가압 상태의 반응기 내의 질소를 외부로 배출하여 반응기의 압력을 상압으로 낮춘 후, 반응기 내의 혼합물을 진공 반응이 가능한 7 L 용적의 반응기로 이송시켰다.

[0224] 그리고, 반응기의 온도를 270℃까지 1 시간에 걸쳐서 올리고, 반응기의 압력을 1 Torr 이하로 유지하면서 중축합 반응을 실시하였다. 상기 중축합 반응은 반응기 내의 반응물의 고유점도(용융 IV)가 0.70 dl/g이 될 때까지 진행하였다. 반응물의 고유점도가 원하는 수준에 도달하면, 반응물을 반응기 외부로 토출하여 스트랜드화 하였으며, 이를 냉각액으로 고화 후 평균 무게가 12 내지 14 mg 정도가 되도록 입자화 하였다.

[0226] 상기 제조예 및 비교제조예에서 제조한 폴리에스테르 수지에 대해 고유점도(IV), ISB 및 CHDM로부터 유래된 디올 부분의 함량을 각각 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0227]

	제조예						비교제조예			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
용융IV[1] (dl/g)	0.55	0.50	0.60	0.50	0.50	0.60	0.55	0.80	0.60	0.70
고상IV[2] (dl/g)	0.70	0.75	ND	0.75	0.75	ND	0.70	ND	ND	ND
ISB 함량[3] (mol%)	5	10	16	10	10	10	3	0	20	10
CHDM 함량[4] (mol%)	0	0	0	0	0	6	0	30	0	25

[0229] 상기 표 1에서 "ND"는 폴리에스테르 수지의 제조시 중축합 공정 이후, 결정화 및 고상 중합 반응을 수행하지 않았기에, 고상 고유점도(IV)가 측정되지 않았음을 의미한다.

[0230] 또, 상기 표 1에서,

[0231] 1) 용융 IV: 폴리에스테르 수지의 제조시 중축합 반응 후 수득된 반응물의 고유점도이다.

[0232] 2) 고상 IV: 폴리에스테르 수지의 제조시, 중축합 반응 후, 결정화 및 고상 중합 반응을 통해 수득된 반응물의 고유점도

[0233] 3) ISB 함량: 최종 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 디올로부터 유도된 디올 부분 100몰%에 대한 아이소소바이드(ISB)로부터 유도된 디올 부분의 몰 비율

[0234] 4)CHDM 함량: 최종 제조된 폴리에스테르 수지에 포함된 전체 디올로부터 유도된 디올 부분 100몰%에 대한 사이클로헥산디메탄올(CHDM) 로부터 유도된 디올 부분의 몰 비율

[0236] **< 폴리에스테르 필름의 제조 >**

[0237] **실시예 1**

[0238] 압출기에 폴리에틸렌 테레프탈레이트(SK 케미칼 社의 SKYPET™ BL8050 Grade, 융점 255℃) 및 상기 제조예 1에서 제조한 폴리에스테르 수지를 70:30의 중량비로 투입하고 250 내지 300℃의 온도에서 용융시켰다.

[0239] 그리고, 다이를 통해 폴리에스테르 수지를 압출하여 미연신 폴리에스테르 시트를 제조하였다. 이어서, 상기 미연신 폴리에스테르 시트를 1 배의 연신비로 종방향으로 연신하고, 1 배의 연신비로 횡방향으로 연신한 후, 100 내지 220℃에서 열 고정하고, 권취하여, 두께 1㎜의 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0241] **실시예 2 내지 5**

[0242] 하기 표 2에 기재된 조건으로 각각의 수지를 배합하고, 연신을 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 두께 1㎜ 의 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0244] **실시예 6 내지 11**

[0245] 하기 표 2에 기재된 조건으로 각각의 수지를 배합하고, 연신을 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 두께 200㎛의 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0247] **실시예 12**

[0248] 압출기에 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 상기 제조예 3에서 제조한 폴리에스테르 수지를 65:35의 중량비로 투입하고, 결정화제로서 Ployethylene (마스터 배치 (m/B) 형태로 제조)을 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에스테르 수지 총 중량에 대하여 200ppm의 함량으로 투입한 후, 250 내지 300℃의 온도에서 용융시켰다.

[0249] 그리고, 다이를 통해 폴리에스테르 수지를 압출하여 미연신 폴리에스테르 시트를 제조하였다. 이어서, 상기 미연신 폴리에스테르 시트를 2.5 배의 연신비로 종방향으로 연신하고, 3 배의 연신비로 횡방향으로 연신한 후, 열고정하고, 권취하여 두께 200㎛의 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0251] **실시예 13**

[0252] 하기 표 2에 기재된 조건으로 각각의 수지 및 첨가제를 배합하고, 연신을 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 12에서와 동일한 방법으로 수행하여 두께 200㎛의 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0254] **실시예 14 및 15**

[0255] 하기 표 2에 기재된 조건으로 각각의 수지를 배합하고, 연신을 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 두께 200㎛의 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0257] **실시예 16**

[0258] 하기 표 2에 기재된 조건으로 각각의 수지 및 첨가제를 배합하고, 연신을 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 두께 1㎜의 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0260] **실시예 17**

[0261] 하기 표 2에 기재된 조건으로 각각의 수지 및 첨가제를 배합하고, 연신을 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 두께 200㎛의 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0263] **비교예 1**

[0264] 압출기에 폴리에틸렌 테레프탈레이트(SK 케미칼社의 SKYPET™ BL8050 Grade)만을 100중량부 투입하고 250 내지

300℃의 온도에서 용융시켰다.

[0265] 그리고, 다이를 통해 폴리에스테르 수지를 압출하여 미연신 폴리에스테르 시트를 제조하였다. 이어서, 상기 미연신 폴리에스테르 시트를 1배의 연신비로 종방향으로 연신하고, 1배의 연신비로 횡방향으로 연신한 후, 열 고정하고, 권취하여 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[0267] **비교예 2 내지 10**

[0268] 하기 표 3에 기재된 조건으로 각각의 수지를 배합하고, 연신을 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

표 2

실시예 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
수지 A 종류		PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
수지 B 종류		제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 3	제조예 2	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 2	제조예 2	제조예 3	제조예 3	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 6
A:B의 혼합 중량비		70:30	80:20	90:10	10:90	30:70	50:50	80:20	10:90	30:70	60:40	85:15	65:35	65:35	80:20	80:20	30:70	30:70
첨가제 (함량*)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	결정화제(200ppm)	결정화제(1000ppm)	-	-	-	-
연신 공정	종방향 연신비	1	1	1	1	1	1	2	3	2	3	2	2.5	2	2	3	1	2.5
	횡방향 연신비	1	1	1	1	1	5	3	2	3	4	3	3	3	2	3	1	2.5
	총 연신비	1	1	1	1	1	5	6	6	6	12	6	7.5	6	4	9	1	6.25

[0269]

표 3

비교예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
수지 A 종류	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
수지 B 종류	-	비교 제조 예1	비교 제조 예 2	비교 제조 예 3	-	비교 제조 예 1	비교 제조 예 4	비교 제조 예 2	제조 예 3	제조 예 1
A:B의 혼합 중량비	100:0	80:20	80:20	80:20	100:0	75:25	80:20	80:20	5:95	95:5
첨가제 (함량*)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
연신 공정 종방향 연신비	1	1	1	1	2	3	3	3	2	1
연신 공정 횡방향 연신비	1	1	1	1	3	4	4	4	3	1
연신 공정 총 연신비	1	1	1	1	6	12	12	12	6	1

[0270]

[0271] 상기 표 2 및 3에서, 첨가제의 함량은 수지 A와 수지 B의 총 중량을 기준으로 중량단위이다. 또, 상기 표 3에서, 비교예 7 및 8의 경우, 기재된 연신비로 연신 공정을 수행하려 했으나, 폴리에스테르 수지 내 포함된 ISB 및 CHDM 유래 디올 부분의 높은 함량으로 인해 비결정성이 증가함으로써, 연신 배향이 불가능하였다.

[0273] 시험예: 폴리에스테르 연신 필름의 물성 평가

[0274] 상기 실시예 1 내지 17, 및 비교예 1 내지 10에서 제조한 폴리에스테르 수지의 물성을 상술한 방법에 따라 평가하고, 그 결과를 표 4 및 5에 기재하였다. 단 비교예 7 및 8의 경우, 연신 필름이 제조되지 않았기에, 물성 평가가 불가능하였다.

표 4

[0275]

실시예 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
필름 두께	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	200㎛	200㎛	200㎛	200㎛	200㎛	200㎛	200㎛	200㎛	200㎛	200㎛	1mm	200㎛
Tan delta (℃)	88	90	97	97	95	112	115	112	110	120	120	121	122	115	115	95	95
strain (%)	2	3	3	3	3	2	2	3	3	1	2.5	2.5	2.5	2	2	3	3
접착성	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Haze	3	2	1	0.5	0.5	2	2	0.5	0.5	1.5	1.5	2	1.5	2	2	0.5	0.5

표 5

[0276]

비교예 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
필름 두께	1mm	1mm	1mm	1mm	200㎛	200㎛	200㎛	200㎛	200㎛	200㎛
Tan delta (℃)	85	86	85	100	100	108	N.D.	N.D.	97	110
strain (%)	2	2	10	15	2	2	N.D.	N.D.	10	2
접착성	X	X	0	0	X	X	N.D.	N.D.	0	X
Haze	10	5	20	15	2	5	N.D.	N.D.	1	5

[0277] 상기 표 5에서, N.D.는 측정 불가를 의미한다.

[0278] 상기 실험결과로부터, 실시예와 비교예의 폴리에스테르 필름은 동일한 필름 두께에서 수지의 종류에 따라 물성 차이를 나타냄을 확인할 수 있으며, 폴리에스테르 수지 내 디올로부터 유도된 디올 부분 100몰%에 대하여, ISB 및 CHDM 중 적어도 하나로부터 유도된 디올 부분을 18몰% 이하의 함량으로 포함하되, ISB로부터 유도된 디올 부분을 4 내지 18몰%의 함량으로 포함하는 폴리에스테르 수지(수지 B)를 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 최적 중량비로 혼합하여 제조한 실시예의 폴리에스테르 필름은, 비교예와 비교하여 우수한 내열성과 함께 현저히 개선된 투명성과 접착성을 나타냄을 알 수 있다.

[0279] 구체적으로, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 단독으로 이용하여 제조한 비교예 1 및 5의 결과로부터, 연신 공정을 통해 내열성 및 헤이즈 특성을 보다 개선시킬 수 있으나, 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 높은 결정성으로 인해 접착성을 나타내지는 않음을 확인할 수 있다.

[0280] 또, 비교예 2, 6 및 10의 결과로부터, 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 상기 조건을 충족하는 폴리에스테르 수지를 혼합하더라도, 폴리에스테르 수지 내 ISB 유래 디올 부분의 함량이 낮거나, 또는 혼합되는 폴리에스테르 수지의 함량이 충분하지 않을 경우, 연신 여부에 상관없이 여전히 접착성을 구현할 수 없음을 확인할 수 있다.

[0281] 한편, 폴리에스테르 수지 내 ISB 유래 디올 부분의 함량이 높거나, 또는 혼합되는 폴리에스테르 수지의 함량이 높을 경우에는 결정성의 저하로 접착성을 구현할 수 있으나, 비교예 4와 같이 폴리에스테르 수지 내 ISB 유래

디올 부분의 함량이 지나치게 높을 경우, 오히려 strain이 크게 증가하고, 헤이즈 특성이 저하되었으며, 또 비교예 9와 같이, 혼합되는 폴리에스테르 수지의 함량이 지나치게 높을 경우에는 strain이 증가하였다.

[0282] 또, 비교예 3의 결과로부터, 폴리에스테르 수지가 ISB 유래 디올 부분을 포함하지 않을 경우, 내열성 및 헤이즈 특성이 저하되고, strain이 증가하였으며, 이를 연신하고자 한 비교예 9의 결과로부터 확인되듯이 증가된 비결정성으로 인해 연신 공정이 불가능하였다.

[0283] 또, 비교예 7의 결과로부터 폴리에스테르 수지가 ISB 유래 디올 부분을 포함하더라도 ISB와 CHDM 유래 디올 부분의 총 함량이 지나치게 높을 경우, 비결정성의 증가로 인해 연신 공정이 불가능하였다.

[0284] 이 같은 결과로부터 본 발명에서의 내열성, 접착성 및 투명성 개선의 효과 구현을 위해서는 폴리에스테르 수지와 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 혼합비와, 상기 폴리에스테르 수지 내 ISB 및 CHDM 유래 디올 부분의 함량 조건이 동시에 제어되어야 함을 알 수 있다.

[0285] 상기한 실험 결과로부터 ISB 및 CHDM 유래 디올 부분의 함량이 제어된 폴리에스테르 수지와, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 최적 혼합비로 포함하는 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에스테르 연신 필름은, 우수한 접착성과 함께 내열성 및 투명성을 나타낼 수 있으며, 그 결과 산업용 필름, 식품 용기용 필름, 포장용 필름, 광학용 필름, 절연용 필름, 인쇄용 필름 또는 접착 필름 등의 다양한 용도에 유용할 것으로 기대된다.