



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0031148
(43) 공개일자 2025년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/36 (2006.01) B29B 17/04 (2006.01)
B29B 9/10 (2006.01) B29C 48/08 (2019.01)
B32B 27/20 (2006.01) B32B 7/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B32B 27/36 (2013.01)
B29B 17/0404 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7037859
(22) 출원일자(국제) 2023년06월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/023213
(87) 국제공개번호 WO 2024/004832
국제공개일자 2024년01월04일

(30) 우선권주장
JP-P-2022-102723 2022년06월27일 일본(JP)

(71) 출원인
도요보 가부시키키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13
반 1고

(72) 발명자
즈시 다이치
일본국 9148550 후쿠이켄 츠루가시 도요초 10-24
도요보 가부시키키가이샤 내
니시오 쇼타로
일본국 9148550 후쿠이켄 츠루가시 도요초 10-24
도요보 가부시키키가이샤 내
시미즈 아키라
일본국 9148550 후쿠이켄 츠루가시 도요초 10-24
도요보 가부시키키가이샤 내

(74) 대리인
특허법인(유한) 다래

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름, 이형 필름 및 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 표면층 A와 표면층 B를 포함하는 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름으로서, 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, Si, Ti 및 Ba 성분 중 1종 이상을 포함하고, Si 원소, Ti 원소 및 Ba 원소의 합계량이, 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 100 질량부에 대해 0.1ppm 이상 5000ppm 이하이며, 상기 표면층 A는, 기능층이 적층되는 층이고, 상기 표면층 A의 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa)가 1nm 이상 7nm 이하이며, 상기 표면층 A의 최대 산 높이(SRp)가 200nm 이하이다.

(52) CPC특허분류

B29B 9/10 (2013.01)
B29C 48/08 (2021.08)
B32B 27/20 (2013.01)
B32B 7/06 (2019.01)
B32B 2255/10 (2013.01)
B32B 2255/26 (2013.01)
B32B 2272/00 (2013.01)
B32B 2305/70 (2013.01)
Y02W 30/62 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

표면층 A와 표면층 B를 포함하는 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름으로서,

상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, Si, Ti 및 Ba 성분 중 1종 이상을 포함하고,

Si 원소, Ti 원소 및 Ba 원소의 합계량이, 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 100 질량부에 대해 0.1ppm 이상 5000ppm 이하이며,

상기 표면층 A는, 기능층이 적층되는 층이고, 상기 표면층 A의 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa)가 1nm 이상 7nm 이하이며, 상기 표면층 A의 최대 산 높이(SRp)가 200nm 이하인, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

기능층 부착 적층 필름을, 머티리얼 리사이클, 케미컬 리사이클, 또는 머티리얼 리사이클 및 케미컬 리사이클한 레진을, 5 질량% 이상 50 질량% 이하로 포함하는 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 최장변의 길이가 0.5 μ m 이상 5.0 μ m 이하인 SiO₂를 포함하는, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 표면층 B는, 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 있어서의 상기 기능층을 적층하는 면과는 반대 측의 면을 형성하는 층이고,

상기 표면층 B는, 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 100 질량부에 대해, 탄산칼슘 입자 또는 실리카 입자로부터 선택되는 적어도 1종의 입자를, 합계량으로 3000ppm 이상 15000ppm 이하로 포함하며,

상기 표면층 B의 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa)가 20nm 이상 40nm 이하인, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

극한 점도(IV)가 0.500dl/g 이상 0.700dl/g 이하인 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 표면층 A의 두께 비율이 전층(全層)의 30% 이상 50% 이하인 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

청구항 7

제 1 항에 기재된 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름과, 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 상기 표면층 A에 설치된 상기 기능층을 포함하고,

상기 기능층이 이형층인, 이형 필름.

청구항 8

이하의 공정을 포함하는, 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 제조 방법;

(공정 1) 기능층 부착 적층 필름을 분쇄하여, 분쇄품을 형성하는 것을 포함하는, 분쇄 공정.

(공정 2) 상기 공정 1에서 얻어진 분쇄품을 침화하여, 리사이클 칩을 형성하는 것을 포함하는, 침화 공정.

(공정 3) 상기 공정 2에서 얻어진 리사이클 칩을 필름화하여, 상기 필름을 권취(卷取)하는 것을 포함하는, 리사이클 필름의 형성 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름, 이형 필름 및 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은, 특히, 기능층을 설치한 후에 사용되는 기재(基材)(이하, 공정 필름이라고 기재하는 경우가 있다)로서 유용한 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름, 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 합성 수지 등의 기재 필름의 표면에 다양한 기능을 갖는 기능층을 포함하는 필름은, 예를 들면 전자 부품용, 광학 부품용, 라벨용, 이형용 등의 분야에서 활용되고 있다. 상기 필름에 있어서 사용이 끝난 필름, 규격 외가 된 필름, 유통 과정에서 손상된 필름 등은 통상, 폐기된다(이하, 이와 같은 필름을 폐기 예정 필름이라고 부르는 경우가 있다).

[0003] 특허문헌 1에는, 사용이 끝난 필름의 불순물량의 측정 방법과 사용이 끝난 필름을 리사이클하는 방법, 그 리사이클 원료를 필름화하는 방법에 대해서 개시되어 있다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1은, 기재 필름의 표면에 형성되는 실리콘 함유 이형층, 티탄산바륨이나 점착제를 잔사로서 제거하는 것을 개시한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본국 특개2021-115862호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 자원의 유효 이용을 위해, 폐기 예정 필름을 리사이클하는 것이 바람직하다. 특히, 기능층과 기재를 갖는 적층 필름, 예를 들면, 이형용 기재 필름의 유통량은 근래 증가 경향이 있어, 폐기량도 마찬가지로 늘어나고 있고, 또한 이형용 필름 내에서 순환하여, 리사이클 활용하는 것이 요구되고 있다.

[0007] 또, 순환형 리사이클의 구축에 있어서 리사이클 수율이 중요 항목이 된다. 예를 들면, 특허문헌 1은, 필름에 관한 리사이클 기술을 개시한다.

[0008] 특허문헌 1의 기술은, 필름에 포함되는 불순물량에 따라 리사이클 수율이 변동하고, 더욱 불순물량이 많아짐에 따라 리사이클 수율이 악화되는 경향이 있다. 예를 들면, 특허문헌 1의 기술은, 필름 전체의 중량을 100 중량%로 했을 때에 필름 불순물량이 0.2 중량% 이상인 경우는, 서멀 리사이클을 적용하고 있으며, 이 경우 리사이클 수율은 0이다.

[0009] 또, 항상적으로 이형 필름은, 가공품의 표면 전사의 관점에서 표면 거칠기가 낮은 것이 요구되고 있으며, 리사이클 필름에 대해서도 마찬가지이다.

[0010] 그러나, 특허문헌 1의 기술에서는, 불순물량에 관한 기재는 있지만, 필름 표면 거칠기에 대한 기재는 없고, 원하는 표면 거칠기를 만족하지 않을 우려가 있다.

[0011] 그래서, 본 발명의 목적은, 가공품에의 표면 형상의 전사를 억제 가능한 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이나, 그 제조 방법, 이형 필름을 제공하는 것이다. 본 발명의 바람직한 몇 가지의 양태는, 폐기 예정인 필름, 특히, 적층 필름, 예를 들면, 이형용의 기재 필름을 회수한 원료로부터 얻어지는, 표면 거칠기가 낮은 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 관한 것이다. 그들의 바람직한 양태에서는, 종래 기술의 필름에 포함되는 Si 성분, Ti 성분, Ba 성분의 불순물량과 비교하여, 본 발명은 특정의 조건으로 이들 성분을 포함함으로써, 리사이클 수율이 뛰어나고, 표면 거칠기가 낮은 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 리사이클 필름에 있어서, Si 성분, Ti 성분, Ba 성분의 불순물을 포함하는 계에서 표면 거칠기를 소정 범위로 제어하는 것에 성공하여, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0013] 보다 상세하게는, 최근, SDGs, 카본 뉴트럴을 비롯한 환경 부하 저감 활동이 한층 더 필요성을 더하고 있다. 그래서, 본원 발명자들은, 예를 들면, 이형 필름 등의 공정 필름에 있어서의 리사이클 수율의 향상에 대해서, 예의 검토한 결과, 공정 필름에 있어서, 리사이클 수율을 향상시키기 위해서는, 여러가지 요인 중, 공정 필름에 있어서의 리사이클 프로세스를 제어하는 것이 필요한 것을 발견했다.

[0014] 그러나, 예를 들면, 단지 리사이클 수율을 향상시키면, 이형 필름 등에 있어서 본래 요구되는 특성이 불충분해질 우려가 있다.

[0015] 이 때문에, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을, 이형 필름 등의 공정 필름(이형 필름에 있어서의 기재)에 이용하는 경우, 가공품의 박리성의 향상과, 공정 필름(기재)에 기인하는 가공품에 대한 표면 형상의 전사의 억제를, 밸런스 좋게 만족할 필요가 있다.

[0016] 또, 입자를 포함한 필름을 리사이클하는 것도 요구되고 있다.

[0017] 이와 같은 상황을 감안하여, 본원 발명자들은, 예를 들면, 입자를 포함하는 필름을 리사이클하여 얻어지는 수지로부터 재생산되는 공정 필름이어도, 양호한 박리성의 유지와, 표면 형상의 전사 억제를 밸런스 좋게 겸비하는 것이 가능한 것을 발견하여, 본 발명에 관한 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 및 그 제조 방법을 개발했다.

[0018] 본 발명은 이하의 양태를 제공한다.

[0019] [1] 표면층 A와 표면층 B를 포함하는 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름으로서,

[0020] 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, Si, Ti 및 Ba 성분 중 1종 이상을 포함하고,

[0021] Si 원소, Ti 원소 및 Ba 원소의 합계량이, 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 100 질량부에 대해 0.1ppm 이상 5000ppm 이하이며,

[0022] 상기 표면층 A는, 기능층이 적층되는 층이고, 상기 표면층 A의 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa)가 1nm 이상 7nm 이하이고, 상기 표면층 A의 최대 산 높이(SRp)가 200nm 이하인, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

[0023] [2] 기능층 부착 적층 필름을 머티리얼 리사이클 및/또는 케미컬 리사이클한 레진을, 5 질량% 이상 50 질량% 이하로 포함하는 [1]에 기재한 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

[0024] [3] 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 최장변의 길이가 0.5 μ m 이상 5.0 μ m 이하인 SiO₂를 포함하는, [1] 또는 [2]에 기재한 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

[0025] [4] 상기 표면층 B는, 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 있어서의 상기 기능층을 적층하는 면과는 반대측의 면을 형성하는 층이고,

[0026] 상기 표면층 B는, 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 100 질량부에 대해, 탄산칼슘 입자 또는 실리카 입자로부터 선택되는 적어도 1종의 입자를, 합계량으로 3000ppm 이상 15000ppm 이하로 포함하며,

[0027] 상기 표면층 B의 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa)가 20nm 이상 40nm 이하인, [1]~[3] 중 어느 것에 기재한 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

[0028] [5] 극한 점도(IV)가 0.500dl/g 이상 0.700dl/g 이하인 [1]~[4] 중 어느 것에 기재한 적층 폴리에틸렌 테레프

탈레이트 필름.

- [0029] [6] 상기 표면층 A의 두께 비율이 전층(全層)의 30% 이상 50% 이하인 [1]~[5] 중 어느 것에 기재한 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.
- [0030] [7] [1]~[6] 중 어느 것에 기재한 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름과,
- [0031] 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 상기 표면층 A에 설치된 상기 기능층을 포함하고,
- [0032] 상기 기능층이 이형층인, 이형 필름.
- [0033] [8] 이하의 공정을 포함하는, [1]~[6] 중 어느 것에 기재한 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 제조 방법;
- [0034] (공정 1) 기능층 부착 적층 필름을 분쇄하여, 분쇄품을 형성하는 것을 포함하는, 분쇄 공정.
- [0035] (공정 2) 상기 공정 1에서 얻어진 분쇄품을 칩화하여, 리사이클 칩을 형성하는 것을 포함하는, 칩화 공정.
- [0036] (공정 3) 상기 공정 2에서 얻어진 리사이클 칩을 필름화하여, 상기 필름을 권취(卷取)하는 것을 포함하는, 리사이클 필름의 형성 공정.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 의하면, 가공품에 대한 표면 형상의 전사 억제를 구비하는 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 제공할 수 있다. 또, 본 발명은, Si, Ti, Ba의 적어도 1종을 포함하는 입자를 갖는 필름으로부터 머티리얼 리사이클 및/또는 케미컬 리사이클 등에 의해 얻어진 리사이클 수지를 이용하는 경우에도, 가공품에 대한 표면 형상의 전사를 억제할 수 있는 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하, 본 발명에 대해서 상술한다.
- [0039] 본 발명의 실시형태에 관한 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(이하, 단지 「본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름」이라고 하는 경우가 있다.)은, Si, Ti, Ba 성분을 1종 이상 포함하고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 필름 100 질량부에 대해, 상기 Si, Ti, Ba 성분을 합계하여 0.1ppm 이상 5000ppm 이하로 함유하며, 표면층 A는, 기능층이 적층되는 층이고, 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa)가 1nm 이상 7nm 이하이며, 최대 산 높이(SRp)가 200nm 이하인, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 관한 것이다.
- [0040] 여기에서, Si, Ti 및 Ba 성분의 합계량은, Si 원소, Ti 원소 및 Ba 원소의 합계량을 의미한다. 이 합계량은, 후술의 실시예에 기재한 방법으로 측정할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 실시형태에 관한 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 다음과 같이 표현할 수도 있다.
- [0042] 표면층 A와 표면층 B를 포함하는 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름으로서,
- [0043] 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, Si, Ti 및 Ba 성분 중 1종 이상을 포함하고,
- [0044] Si 원소, Ti 원소 및 Ba 원소의 합계량이, 상기 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 100 질량부에 대해 0.1ppm 이상 5000ppm 이하이며,
- [0045] 상기 표면층 A는, 기능층이 적층되는 층이고, 상기 표면층 A의 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa)가 1nm 이상 7nm 이하이며, 상기 표면층 A의 최대 산 높이(SRp)가 200nm 이하인, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.
- [0046] 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, Si, Ti 및 Ba 성분 중 1종 이상을 포함하는 점에서, 리사이클 레진(예를 들면, 실리콘계 이형 필름을 리사이클한 레진, 세라믹 그린시트의 제조에 사용된 이형 필름을 리사이클한 레진)을 이용하여 제조하는 것이 가능하고, 따라서, 환경 부하의 경감에 공헌할 수 있다. 이것에 대해서 설명한다. 실리콘계 이형 필름, 즉, 실리콘계 이형층 부착의 적층 필름을 리사이클(예를 들면 머티리얼 리사이클, 케미컬 리사이클)한 레진을 이용하여 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 제작한 경우, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 실리콘 함유 이형층에서 유래하는 Si 성분을 포함하는 경우가 있다. 한편, 티탄산바륨을 포함하는 세라믹 그린시트의 제조에 사용된 이형 필름을 리사이클(예를 들면 머티리얼 리사이클, 케미컬 리사이클)한 레진을 이용하여 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 제작한 경우, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 이형 필름에 잔류한 티탄산바륨에서 유래하는 Ti 성분이나 Ba 성분을 포함하는 경우가 있다. 물론, 적

층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이, 세라믹 그린시트의 제조에 사용된 이형 필름에서 유래하는 Si 성분을 추가로 포함하는 경우도 있다. 이와 같이, 리사이클 레진을 이용하여 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 제작한 경우, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이, Si, Ti 및 Ba 성분 중 1종 이상을 포함하는 경우가 있다. 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, Si, Ti 및 Ba 성분 중 1종 이상을 포함하는 점에서, 그와 같은 리사이클 레진(예를 들면, 실리콘계 이형 필름을 리사이클한 레진, 세라믹 그린시트의 제조에 사용된 이형 필름을 리사이클한 레진)을 이용하여 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 환경 부하의 경감에 공헌할 수 있다. 또한, 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 리사이클 레진을 이용하여 제조되는 것이 바람직하지만, 리사이클 레진을 이용하지 않고 제조되어도 된다.

- [0047] 게다가, Si 원소, Ti 원소 및 Ba 원소의 합계량의 상한치가 5000ppm인 점에서, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 제조에 사용될 수 있는 리사이클 레진이, 이들의 성분을 어느 정도 포함하고 있어도 된다. 즉, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 제조에 사용될 수 있는 리사이클 레진이, 이들의 성분을 어느 정도 포함하는 것이 허용되고 있다. 따라서, 리사이클 수율(특허문헌 1 참조), 구체적으로는, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 제조에 사용될 수 있는 리사이클 레진의 리사이클 수율을 향상할 수 있다.
- [0048] 게다가, 표면층 A의 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa) 7nm 이하, 또한, 최대 산 높이(SRp) 200nm 이하인 점에서, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 이용하여 제조한 가공품(예를 들면, 세라믹 그린시트와 같은 수지 시트)의 표면에 과도한 요철이 형성되는 것을 회피할 수 있다. 예를 들면, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름과 이형층을 포함하는 이형 필름을 이용하여 세라믹 그린시트를 제조하는 경우, 세라믹 그린시트의 표면에 과도한 요철이 형성되는 것을 회피할 수 있다. 즉, 세라믹 그린시트에의 표면 형상의 전사를 억제할 수 있다.
- [0049] 일양태에 있어서, 기능층 부착 적층 필름(이하, 「기능층 부착 필름」이라고 하는 경우가 있다. 특히, 기능층이 이형층일 때, 「기능층 부착 이형용 필름」이라고 하는 경우가 있다.)을 머티리얼 리사이클 및/또는 케미컬 리사이클한 레진을 5 질량% 이상 50 질량% 이하로 포함한다. 여기에서, 「기능층 부착 적층 필름」은, 기재(이하, 「필름 기재」, 「기재 필름」 등이라고 하는 경우가 있다.)와 기능층을 포함한다.
- [0050] 또한, 본 명세서에 있어서, 머티리얼 리사이클 및/또는 케미컬 리사이클을 단지 리사이클이라고 기재하는 경우도 있다. 또, 대표예로서, 머티리얼 리사이클이라고 기재하는 경우가 있다.
- [0051] 이하에서는, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이, 이형 용도(전형적으로는, 이형 필름의 기재 필름 용도)인 구성에 대해서 주로 설명하지만, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 이 구성으로 한정되지 않는다. 즉, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 다른 용도로 사용되어도 된다.
- [0052] 또, 이하에서는, 여러가지 양태를 예로 든 바, 그들의 양태는 적절히 조합할 수 있다.
- [0053] (적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름)
- [0054] 이형용 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 표면층 A와 표면층 B를 갖는다(단지, 적층 필름이라고 칭하는 경우가 있다).
- [0055] 표면층 A는, 기능층이 적층되는 층이며, 표면층 B는, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 있어서의 이형층을 적층하는 면과는 반대측의 면을 형성하는 층이다.
- [0056] 일양태에 있어서, 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 기능층 부착 필름을 머티리얼 및/또는 케미컬 리사이클한 레진을 포함한다. 상기 기능층 부착 필름은, 이형 필름이어도 되고, 예를 들면, 사용이 끝난 이형 필름이어도 된다(이하, 사용이 끝난 기능층 부착 필름이라고 칭하는 경우가 있다).
- [0057] 사용이 끝난 필름은, 예를 들면, 이형층 위에 피이형물을 형성, 적층하여, 추가로 피이형물을 이형층으로부터 박리한 후의 이형 필름을 의미한다.
- [0058] 또, 사용이 끝난 이형 필름에는, 이형 필름 제조 후에 사용하지 않고 장기 보존한 필름, 요구 특성을 만족하지 않는 등의 이유에 의해 사용되지 않았던 이형 필름, 절단 후의 단부 등, 본래의 목적을 달성할 수 없는 이형 필름을 포함해도 된다.
- [0059] 일양태에 있어서, 기능층 부착 적층 필름은, 무기 화합물을 포함하는 수지 시트의 성형에 이용하는 이형 필름이다. 무기 화합물로는, 금속 입자, 금속 산화물, 광물 등을 예시할 수 있고, 예를 들면, 탄산칼슘, 실리카 입자, 알루미늄 입자, 티탄산바륨 입자 등을 예시할 수 있다.
- [0060] 수지 시트에 포함되는 수지로는, 예를 들면 폴리비닐아세탈 수지, 폴리(메타)아크릴산 에스테르 수지 등을 들

수 있다.

- [0061] 예를 들면, 기능층 부착 적층 필름은, 반도체 부품, 세라믹 그린시트, 광학 필름 등, 높은 평활성이 요구되는 수지 시트의 제조에 이용하는 것이다. 이와 같은 용도로 이용하는 적층 필름을 리사이클함으로써, 본 발명에 있어서의 헤이즈, 표면 거칠기 등의 제(諸) 물성을, 보다 효과적으로 나타낼 수 있다. 또, 이와 같은 용도로 이용하는 기능층 부착 적층 필름(이형 필름)은, 평활성을 유지하면서, 권취성을 발현하기 때문에, 입자를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0062] 예를 들면, 기능층은, 후술과 같이, 실리콘계, 환상 올레핀계, 비환상 올레핀계, 불소계, 알키드계, 아크릴계, 멜라민계, 에폭시계 수지 등의 수지를 포함할 수도 있다.
- [0063] 머티리얼 및/또는 케미컬 리사이클되는 기능층 부착 적층 필름은, 열가소성 수지를 포함하는 기재 필름의 적어도 한쪽의 면에, 기능층이 설치된 필름이다. 기재 필름은, 폴리에스테르 필름인 것이 바람직하고, 예를 들면, 본 발명에 관한, 적어도 표면층 A와 표면층 B를 갖는, 이형용 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이어도 된다.
- [0064] 즉, 본 발명은, 본 발명에 관한 이형용 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 복수회 순환하여 사용할 수 있으므로, 순환형 사회에서 요구되는 자원의 효율적인 이용에 적합하다.
- [0065] 본 발명은, 본 발명의 범위를 일탈하지 않는 한, 폴리에스테르 성분 이외의 성분도 재이용할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 범위 내이면, 소재 등은 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 특히 바람직하게는, 기재 위에 직접 기능층이 적층된 기능층 부착 적층 필름을, 머티리얼 및/또는 케미컬 리사이클한 레진을 사용할 수 있다. 기재 위에 직접 기능층이 적층된 기능층 부착 적층 필름을 이용함으로써, 보다 불순물이 적은 기재를 리사이클할 수 있으므로, 본 발명에 관한 헤이즈 및 표면 거칠기를 더욱 효과적으로 얻을 수 있다.
- [0068] 기재에 포함되는 폴리에스테르 필름의 재질로서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리시클로hex산 디메탄올-테레프탈레이트 등 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0069] 기재 필름은 단독의 재료를 이용해도 되고, 폴리머 알로이와 같은 혼합계여도 되며, 또는, 다(多)소재를 복수층 적층한 구조로 되어 있어도 된다.
- [0070] 일양태에 있어서, 폴리에스테르 필름에 포함되는 폴리에스테르계 수지는, 그 중에서도, 역학적 특성과 표면 결점의 저감의 관점에서, 디올 성분과 방향족 디카르복시산 성분과의 중축합에 의해 얻어지는 방향족 폴리에스테르가 바람직하고, 이러한 방향족 디카르복시산 성분으로서, 예를 들면 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복시산, 4,4'-디페닐디카르복시산, 6,6'-(에틸렌디옥시)디-2-나프토산 등의 6,6'-(알킬렌디옥시)디-2-나프토산을 들 수 있으며, 또 디올 성분으로서, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,4-시클로hex산디메탄올, 1,6-hex산디올을 들 수 있다. 이들 중에서도, 고온에서의 가공 시의 치수 안정성의 점에서는, 에틸렌 테레프탈레이트 또는 에틸렌-2,6-나프탈렌디카르복시레이트를 주된 반복 단위로 하는 것이 바람직하고, 특히 에틸렌-2,6-나프탈렌디카르복시레이트를 주된 반복 단위로 하는 것이 바람직하다. 또, 보다 환경 변화에 대한 치수 안정성을 향상시키는 관점에서, 국제공개 2008/096612호 팜플렛에 기재된 6,6'-(에틸렌디옥시)디-2-나프토산 성분, 6,6'-(트리메틸렌디옥시)디-2-나프토산 성분 및 6,6'-(부틸렌디옥시)디-2-나프토산 성분 등을 공중합한 것도 바람직하게 들 수 있다.
- [0071] 폴리에틸렌 테레프탈레이트는, 에틸렌 테레프탈레이트의 반복 단위가 바람직하게는 90 몰% 이상, 보다 바람직하게는 95 몰% 이상이며, 다른 디카르복시산 성분, 디올 성분이 소량 공중합되어 있어도 되지만, 코스트의 점에서, 테레프탈산과 에틸렌 글리콜만으로 제조된 것이 바람직하다. 또, 본 발명의 필름의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 공지의 첨가제, 예를 들면, 산화 방지제, 광안정제, 자외선 흡수제, 결정화제 등을 첨가해도 된다. 폴리에스테르 필름은 쌍방향의 탄성률의 높음 등의 이유에서 연신 폴리에스테르 필름인 것이 바람직하다.
- [0072] 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 입자를 함유하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 무기 입자 또는 유기 입자를 1종류 이상 함유할 수 있다.
- [0073] 함유되는 입자는, 특정의 무기 입자, 유기 입자로 한정되지 않고, 예를 들면, 산화티탄, 황산바륨, 탄산칼슘, 황산칼슘, 실리카, 알루미늄, 탈크, 카올린, 클레이, 인산칼슘, 운모, 핵도라이트, 지르코니아, 산화텅스텐, 불

화리튬, 불화칼슘 등의 무기 입자나, 스티렌계, 아크릴계, 멜라민계, 벤조구아나민계, 실리콘계 등의 유기 폴리머계 입자 등을 들 수 있다. 2종 이상을 조합하여 첨가한 필름이어도 된다. 범용성이 높은, 산화티탄, 탄산칼슘이나 실리카가 포함되어 있는 것이 바람직하다.

- [0074] 예를 들면, 머티리얼 및/또는 케미컬 리사이클되는 기능층 부착 적층 필름에 있어서도, 상기 입자를 함유할 수 있다. 또, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 원료인 폴리에스테르 수지 조성물도, 상기 입자를 함유할 수 있다.
- [0075] 예를 들면, 머티리얼 및/또는 케미컬 리사이클되는 기능층 부착 적층 필름, 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 원료인 폴리에스테르 수지 조성물도, 상기 입자를 이하의 조건으로 함유해도 된다.
- [0076] 일양태에 있어서, 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 원료는, 기능층 부착 적층 필름의 기재 부분을 리사이클한 수지 조성물, 예를 들면, 폴리에스테르 수지 조성물이어도 된다.
- [0077] 본 발명에 관한 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 입자의 평균 입자 지름은, 0.2 μ m 이상 5.0 μ m 이하가 바람직하고, 0.4 μ m 이상 5.0 μ m 이하가 더욱 바람직하다. 0.2 μ m 이상일 때, 필름의 생산, 사용 중 어느 것에 있어서도 필름을 롤상으로 감아올릴(卷上) 때에, 공기를 균일하게 빠지게 할 수 있어, 감은 모습이 양호하고 평면성 양호에 의해, 초박층 세라믹 그린시트의 제조에 적합한 것이 되어 바람직하다(이하, 핸들링성이 양호하다고 칭한다). 5.0 μ m 이하인 경우, 표면의 요철이 작아져, 가공품(예를 들면 반도체 부품, 세라믹 그린시트, 광학 필름)에의 전사가 없어 바람직하다.
- [0078] 입자의 함유량은, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 대해 100ppm 이상 10000ppm 이하가 바람직하고, 더 나아가서는 300ppm 이상 8000ppm 이하가 바람직하다. 100ppm 이상인 경우, 핸들링성이 양호하여 바람직하다. 10000ppm 이하인 경우, 가공품에의 전사가 없어 바람직하다.
- [0079] 머티리얼 및/또는 케미컬 리사이클되는 기능층 부착 적층 필름, 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 원료인 폴리에스테르 수지 조성이 입자를 포함하지 않는 경우에도, 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻을 수 있다. 이 양태의 경우, 예를 들면, 기능층 부착 필름의 리사이클 공정에 있어서, 본 명세서에 기재되어 있는 조건의 입자를 첨가해도 된다.
- [0080] 본 발명에 있어서의, 이형용 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 2축 연신된 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이어도 된다.
- [0081] 본 발명에 있어서의, 이형용 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름, 예를 들면, 2축 연신된 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 극한 점도(IV)는, 0.500d1/g 이상 0.700d1/g 이하가 바람직하고, 예를 들면, 0.510d1/g 이상 0.650d1/g 이하이며, 0.510d1/g 이상 0.620d1/g 이하가 보다 바람직하다. 특히 바람직하게는, 0.510d1/g 이상 0.580d1/g 이하이다.
- [0082] 극한 점도가 0.500d1/g 이상인 경우, 연신 공정에서 파단이 발생하기 어려워 바람직하다. 또, 제막성을 손상하지 않고 2축 연신할 수 있다.
- [0083] 또한, 0.700d1/g 이하인 경우, 소정의 제품 폭으로 재단할 때의 재단성이 좋아, 치수 불량 발생하지 않으므로 바람직하다. 또, 필터 여과 압력을 억제할 수 있어 조업성(操業性)에 지장이 없다. 원료는 충분히 진공 건조하는 것이 바람직하다.
- [0084] 본 발명에 관한 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름, 예를 들면, 2축 연신 폴리에스테르 필름은, 리사이클 칩을 필름화하여 얻어진 필름인 양태에 있어서도, 상기 극한 점도를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0085] 일양태에 있어서, 무기 입자 또는 유기 입자를 1종류 이상 함유한 기능층 부착 필름을 머티리얼 및/또는 케미컬 리사이클한 레진을 포함하는, 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이면, 극한 점도(IV)가 0.50d1/g 이상 0.70d1/g 이하의 조건, 바람직하게는, 0.51d1/g 이상 0.58d1/g 이하의 조건을 만족시킬 수 있다.
- [0086] 본 발명에 있어서의, 특정의 이론으로 한정하여 해석해서는 안 되지만, 리사이클 레진이 입자를 포함함으로써, 제막 시에 있어서의 냉각 시간의 장기화나 품질 저하의 문제를 억제할 수 있고, 또한, 제막 시의 온도 불균일을 억제할 수 있는 것으로 추측된다. 또, 얻어지는 필름의 표면 형상의 평활성을 높이는 것에도 기여하고 있는 것으로 추측된다.
- [0087] 이 때문에, 본 발명에 관한 표면 거칠기 SRa를 소정의 범위로 유도할 수 있고, 예를 들면 핸들링성이 뛰어나고, 표면 거칠기가 낮은 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻을 수 있다.

- [0088] 본 발명에 관한 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 두께가 12~100 μm 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 12~85 μm 이며, 보다 바람직하게는, 15 μm ~80 μm 이다. 필름의 두께가 12 μm 이상이면, 필름 생산 시나 공정용 필름으로서 사용할 때에, 열에 의해 변형될 우려가 없어 바람직하다. 한편, 필름의 두께가 100 μm 이하이면, 사용 후에 폐기하는 필름의 양이 극도로 많아지지 않아, 환경 부하를 작게 하는데 있어서 바람직하고, 더 나아가서는, 사용하는 이형 필름의 면적당 재료가 적어지기 때문에 경제적 관점에서도 바람직하다.
- [0089] 일양태에 있어서, 표면층 A의 두께 비율은, 전층의 30% 이상 50% 이하이다. 즉, 표면층 A의 두께는, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 두께 100% 중, 30% 이상 50% 이하인 것이 바람직하다.
- [0090] 본 발명에 있어서의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, Si, Ti, Ba 성분을 1종 이상 포함하고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 필름 100 질량부에 대해, Si, Ti, Ba 성분을 합계하여 0.1ppm 이상 5000ppm 이하 함유한다.
- [0091] 이형용 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 표면층 A와 표면층 B를 갖고, 추가로 심층(芯層) C를 가져도 된다. 심층 C는 표면층 A와 표면층 B의 사이에 배치되고, 심층 C는 복수의 적층 구조를 가져도 된다.
- [0092] 또, 표면층 A, 표면층 B 및 심층 C 중 적어도 1층이 Si, Ti, Ba 성분을 1종 이상 포함해도 되고, 모든 층이 Si, Ti, Ba 성분을 1종 이상 포함해도 된다.
- [0093] 일양태에 있어서, 두께 방향의 층 구성은 A/B의 적층 구조, A/C/B의 적층 구조 등을 들 수 있다.
- [0094] 본 발명에 있어서의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 입경 1.0 μm 이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는 표면층 A와, 입자를 포함하는 표면층 B를 포함한다. 표면층 A는 입경 1.0 μm 이상의 무기 입자를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0095] 이 양태에 있어서, 표면층 A에, 입경 1.0 μm 미만 1nm 이상의 입자는 존재해도 된다. 표면층 A가 입경 1.0 μm 이상의 입자, 예를 들면 무기 입자를 실질적으로 포함하지 않음으로써, 수지 시트에 기재 중의 입자 형상이 전사되어 문제가 발생하는 것을 저감할 수 있다.
- [0096] 일양태에 있어서, 표면층 A는 입경 1.0 μm 미만의 입자에 대해서도 함유하지 않음으로써, 수지 시트에 기재 중의 입자 형상이 전사되어 문제가 발생하는 것을, 보다 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0097] 일양태에 있어서, 본 발명의 이형용 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 적어도 편면에는 실질적으로 무기 입자를 포함하지 않는 표면층 A를 갖는 적층 필름인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 더욱 효과적으로, 수지 시트에 기재 중의 입자 형상이 전사되어 문제가 발생하는 것을 억제할 수 있다.
- [0098] 예를 들면, 입경 1.0 μm 미만의 입자를 실질적으로 함유하지 않는 표면층 A는, 입경 1.0 μm 이상의 입자에 대해서도 실질적으로 포함하지 않는 양태가 바람직하다.
- [0099] 여기에서, 본 발명에 있어서, 「입자를 실질적으로 함유하지 않는다」란, 예를 들면, 1.0 μm 미만의 무기 입자의 경우, 형광 X선 분석으로 무기 원소를 정량한 경우에 50ppm 이하, 바람직하게는 10ppm 이하, 가장 바람직하게는 검출 한계 이하가 되는 함유량을 의미한다. 이것은 적극적으로 입자를 필름 중에 첨가시키지 않아도, 외래 이물 유래의 오염 성분이나, 원료 수지 또는 필름의 제조 공정에 있어서의 라인이나 장치에 부착된 오염이 박리되어, 필름 중에 혼입되는 경우가 있기 때문이다. 또, 「입경 1.0 μm 이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는다」란, 적극적으로 입경 1.0 μm 이상의 입자를 포함하지 않는 것을 의미한다.
- [0100] 일양태에 있어서, 표면층 A는 활제(滑劑) 등의 입자를 포함하지 않고, 재생 원료를 사용하지 않는 것이 바람직하다. 표면 거칠기를 보다 효과적으로 저감할 수 있다.
- [0101] 표면층 B는 표면층 B를 형성하는 바인더를 포함한 코트층을 제막 중에 도포해도 된다.
- [0102] 표면층 B는 필름의 미끄러짐성이나 공기의 제거 용이성의 관점에서, 탄산칼슘 입자 또는 실리카 입자로부터 선택되는 적어도 1종의 입자를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0103] 함유되는 입자 함유량은, 전층(全層) 중에 500~20000ppm인 것이 바람직하다.
- [0104] 특히, 표면층 B층에 있어서, 입자를 500~15000ppm으로 포함하고, 예를 들면 3000ppm 이상 15000ppm 이하로 포함해도 된다.
- [0105] 일양태에 있어서, 표면층 B는 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자를 500~10000ppm 포함한다. 표면층 B가 실리

카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자를 상기 범위 내에서 포함함으로써, 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 전층 중에 있어서도, 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자를 500~10000ppm 포함한다.

- [0106] 여기에서, 본 발명에 있어서, 전층 중에 포함되는 입자의 함유량이라고 기재하는 경우, 또는 동의의(同意義)로 기재하는 경우, 표면층 A와, 표면층 B와, 필요에 따라서 설치되는 심층 C과의 전체에 포함되는 입자의 합계량을 의미한다.
- [0107] 표면층 A는 기능층이 적층되는 층이고, 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa)가 1nm 이상 7nm 이하이다. 또, 최대 산 높이(SRp)가 200nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0108] 이와 같은 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기와 최대 산 높이를 가짐으로써, 표면의 요철을 억제할 수 있어, 가공품 즉 성형품에의 요철 전사를 억제할 수 있다.
- [0109] 바람직하게는, 표면층 A의 평균 표면 거칠기(SRa)는, 1.5nm 이상 6.5nm 이하이며, 예를 들면, 2.0nm 이상 6.0nm 이하이다. 표면층 A의 평균 표면 거칠기(SRa)가 상기 범위 내임으로써, 표면층 A에 적층하는 기능층, 예를 들면 이형층에 대해서도 높은 평활성을 가져올 수 있다.
- [0110] 예를 들면, 표면층 A에 존재하는 Si, Ti, Ba 성분의 양을 제어함으로써, 표면층 A의 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa), 최대 산 높이(SRp)를 본 발명의 범위 내로 설정할 수 있다. 바람직하게는, 표면층 A에 포함되는 Si, Ti, Ba 성분의 합계량은, 형광 X선 분석으로 무기 원소를 정량한 경우에 50ppm 이하, 바람직하게는 10ppm 이하, 가장 바람직하게는 검출 한계 이하가 되는 함유량을 의미한다.
- [0111] 또, 표면층 A 내에, 적극적으로 Si, Ti, Ba 성분을 첨가하지 않아도, 표면층 A에 대해서 형광 X선 분석으로 무기 원소를 정량한 경우에, Si, Ti, Ba 성분의 합계량이 50ppm 이하를 나타내는 경우가 상정된다. 이것은, 예를 들면, 외래 이물 유래의 오염 성분이나, 원료 수지 또는 필름의 제조 공정에 있어서의 라인이나 장치에 부착한 오염물이 박리되어, 필름 중에 혼입되는 경우가 있기 때문이다.
- [0112] 예를 들면, 표면층 B의 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa)는, 20nm 이상 40nm 이하여도 된다. 또, 표면층 B도 상기 범위내의 최대 산 높이(SRp)를 나타내도 된다. 일양태에 있어서, 표면층 A와 표면층 B의 표면 거칠기(SRa) 또는 최대 산 높이(SRp)의 적어도 한쪽은, 다른 수치 범위를 나타낸다.
- [0113] 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 있어서의 입자 함유량이 500ppm 이상, 적어도 표면층 A의 SRa가 1nm 이상인 경우에는, 필름의 생산, 사용 중 어느 것에 있어서도 필름을 롤상에 감아올릴 때에, 공기를 균일하게 빠지게 할 수 있어, 감은 모습이 양호해지고, 평면성도 양호해진다. 이 때문에, 초박층 세라믹 그린시트의 제조에 적합한 것이 된다. 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 입자 함유량의 합계가 10000ppm 이하, 적어도 표면층 A의 SRa가 7nm 이하인 경우에는, 표면의 요철을 억제할 수 있어 성형품에의 요철 전사를 방지할 수 있다.
- [0114] 일양태에 있어서, 표면층 A에 있어서의 기능층측에, 무기 입자를 실질적으로 갖지 않는 수지층, 예를 들면, 폴리에스테르 수지층을 설치해도 되고, 입경 1.0 μ m 이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는 수지층, 예를 들면, 폴리에스테르 수지층을, 표면층 A에 있어서의 기능층측에 설치해도 된다.
- [0115] 표면층 A는, 최대 산 높이(SRp)가 200nm 이하이다. 일양태에 있어서, 표면층 A는, 최대 산 높이(SRp)가 20nm 이상 200nm 이하이며, 25nm 이상 180nm 이하여도 된다.
- [0116] 최대 산 높이(SRp)가 200nm 이하임으로써, 표면의 요철이 작아져, 가공품에의 전사를 억제할 수 있다.
- [0117] 심층 C는, 한쪽의 면에 표면층 A가 적층되고, 반대면에 표면층 B가 적층되는 층이다.
- [0118] 심층 C의 표면 형상은, Si, Ti, Ba 성분을 1종 이상 포함하고, 본 발명에 규정의 함유량을 나타낼 수 있다. 또, 적절히 입자를 첨가하여 표면 형상을 제어해도 된다.
- [0119] 일양태에 있어서, 본 발명에 관한 심층 C는, 머티리얼 및/또는 케미컬 리사이클한 수지를 포함할 수 있다.
- [0120] 예를 들면, 본 발명은, 기능층 부착 필름을 머티리얼 리사이클한 원료를 사용하여, Si, Ti, Ba 성분을 적어도 1종 포함하고, 각 성분을 합계로 0.1ppm 이상 포함하는 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이다. 또한, 폴리에스테르 필름 표면의 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa)는 1nm 이상 7nm 이하이며, 예를 들면, SRa는 1.5nm 이상 6.5nm 이하이고, 최대 산 높이(SRp)가 200nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0121] 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, Si, Ti, Ba 성분을 1종 이상 포함하고, 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 필름 100 질량부에 대해, 상기 Si, Ti, Ba 성분을 합계하여 0.1ppm 이상 5000ppm 이하 함유한다.

바람직하게는, Si, Ti, Ba 성분을 합계하여 0.3ppm 이상 3000ppm 이하로 함유하고, 예를 들면, Si, Ti, Ba 성분을 합계하여 0.3ppm 이상 1000ppm 이하로 함유한다.

- [0122] Si, Ti, Ba 성분의 함유량의 합계(즉, Si 원소, Ti 원소 및 Ba 원소의 합계량)가 상기 범위 내임으로써, 예를 들면, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 핸들링성이 양호해지고, 또한, 필름 표면의 요철을 억제할 수 있어, 가공품 즉 성형품에의 요철 전사를 방지할 수 있다.
- [0123] 여기에서, 종래의 리사이클 필름에서는, Si, Ti, Ba 성분을 적극적으로 제거하는 경향이 있었다. 한편, 본 발명에 있어서는, 이들의 성분을 소정량 포함함으로써, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 핸들링성을 양호하게 유지할 수 있고, 또한, 필름 표면의 요철을 억제할 수 있어, 성형품에의 요철 전사를 방지할 수 있는 것을 발견했다. 일양태에 있어서, 필름 표면의 요철을 수 nm 내지 수십 nm 단위로 억제할 수 있기 때문에, 극히 얇은 세라믹 그린시트의 성형에 이용하는 경우에 있어서도, 이형 필름에 양호한 가공성, 박리성을 부여할 수 있다.
- [0124] 또, 본 발명의 필름은, 기계적 특성, 예를 들면, 인장 강도, 탄성률 등도, 리사이클 수치를 포함하지 않는 버진 소재로 형성된 필름과 같은 정도 또는 그 이상의 수치를 나타낼 수 있다.
- [0125] 이와 같이, 본 발명은 Si, Ti, Ba 성분을 소정량으로 포함함으로써, 얻어지는 폴리에스테르의 제 물성을 향상시키면서, 높은 리사이클성을 나타낼 수 있다.
- [0126] 일양태에 있어서, 심층 C를 갖는 경우, 심층 C 및/또는 표면층 B가 Si, Ti, Ba 성분을 1종 이상 포함하고, 심층 C 및/또는 표면층 B에 포함되는 Si, Ti, Ba 성분의 합계량(즉, Si 원소, Ti 원소 및 Ba 원소의 합계량)이 0.1ppm 이상 5000ppm 이하가 된다. 특정의 이론으로 한정하여 해석해서는 안 되지만, 표면층 A가 Si, Ti, Ba 성분을 실질적으로 포함하지 않음으로써, 표면층 A는 높은 표면 평활성을 가질 뿐만 아니라, 기능층과의 높은 밀착성을 나타낼 수 있다.
- [0127] 일양태에 있어서, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 전체에 있어서의 Si 성분의 함유량은, 0.3ppm 이상 2000ppm 이하이며, 예를 들면, 0.3ppm 이상 1500ppm 이하이고, 0.3ppm 이상 1000ppm 이하여도 된다. 다른 양태에 있어서, Si 성분의 함유량은, 0.3ppm 이상 500ppm 이하여도 된다. Si 성분의 함유량이 상기 범위 내임으로써, 예를 들면, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 핸들링성이 양호해지고, 또한, 필름 표면의 요철을 억제할 수 있어, 성형품에의 요철 전사를 방지할 수 있다.
- [0128] 일양태에 있어서, 심층 C가, Si 성분을 함유할 수 있다. 또, 심층 C가, 기능층 부착 이형용 필름을 머티리얼 리사이클한 레진을, 5 질량% 이상 50 질량% 이하로 포함할 수 있고, 상기 범위 내의 Si 성분을 함유할 수 있다.
- [0129] 본 발명에 있어서는, 기능층 부착 이형용 필름을 머티리얼 리사이클한 레진을, 5 질량% 이상 50 질량% 이하로 포함하고, 또한, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 전체에 있어서의 Si 성분의 함유량은, 0.3ppm 이상 2000ppm 이하임으로써, 리사이클 레진을 포함하면서도, 필름은 양호한 기계적 특성, 예를 들면, 인장 강도, 탄성, 표면 경도, 파열 강도를 나타낼 수 있다.
- [0130] 여기에서, 종래의 기술에서는, 기능층 부착 이형용 필름을 머티리얼 리사이클하는 경우, 기재 표면에 존재하는 실리콘 성분을 거의 완전히 제거할 필요가 있었다. 한편, 본 발명에 있어서는, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 전체에 있어서의 Si 성분의 함유량이 0.3ppm 이상 2000ppm 이하임으로써, 양호한 기계적 특성을 유도할 수 있는 것을 발견했다.
- [0131] 특정의 이론으로 한정하여 해석해서는 안 되지만, Si 성분이 폴리에스테르 필름의 결정 구조의 형성에 기여하고 있는 것으로 추측된다.
- [0132] 일양태에 있어서, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 전체에 있어서의 Ti 성분의 함유량은, 0.3ppm 이상 2000ppm 이하이며, 예를 들면, 0.3ppm 이상 1500ppm 이하이고, 0.3ppm 이상 1000ppm 이하여도 된다. Ti 성분의 함유량이 상기 범위 내임으로써, 예를 들면, 폴리에스테르 필름의 표면 거칠기(SRa), 최대 산 높이(SRp)의 수치를, Ti 성분이 0.3ppm 미만인 경우와 비교하여, 수 nm 내지 수십 nm 오더의 범위로 크게 제어할 수 있다. 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 적용되는 이형층에 요구되는 요구 특성에 따라, 폴리에스테르 필름의 표면 거칠기(SRa), 최대 산 높이(SRp)의 수치를 보다 세밀하게 제어할 수 있기 때문에, 예를 들면, 세라믹 그린시트의 가공성을 향상시킬 수 있다. 또, 세라믹 그린시트의 이형성을 향상시킬 수도 있다.
- [0133] 마찬가지로, Ba 성분에 대해서도, 함유량은, 0.3ppm 이상 2000ppm 이하이며, 예를 들면, 0.3ppm 이상 1500ppm

이하이고, 0.3ppm 이상 1000ppm 이하여도 된다. Ba 성분도 Ti 성분과 마찬가지로, 예를 들면, 폴리에스테르 필름의 표면 거칠기(SRa), 최대 산 높이(SRp)의 수치를, Ti 성분이 0.3ppm 미만인 경우와 비교하여, 수 nm 내지 수십 nm 오더의 범위로 크게 제어할 수 있다.

- [0134] 이와 같이, 본 발명에 있어서는, Ti 성분, Ba 성분을 소정량 포함할 수 있기 때문에, 예를 들면, 세라믹 그린시트의 형성에 이용한 이형 필름을 재생하여, 이용할 수 있다.
- [0135] 종래의 리사이클 필름에 있어서는, 그린시트 성분의 잔사, 이형층 성분, 기재를 완전히 분리하여, 고순도의 폴리에스테르 수지만을 사용하는 것이었다.
- [0136] 한편, 본 발명에 있어서는, Si, Ti, Ba 성분의 합계량(즉, Si 원소, Ti 원소 및 Ba 원소의 합계량)이 본 발명의 범위 내인 것이 필요하며, 본 발명의 조성을 일탈하지 않는 범위에서 그린시트 성분의 잔사, 이형층 성분, 기재를 재생하여, 이용할 수 있다. 따라서, 본 발명에 있어서는, 예를 들면, 기능층 부착 이형용 필름을 머티리얼 리사이클한 레진의 머티리얼 리사이클 공정을, 종래보다도 간소화, 단축화할 수 있어, 보다 효율적, 폐기물을 저장한 리사이클을 추진할 수 있다.
- [0137] 일양태에 있어서, 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 머티리얼 리사이클한 레진(머티리얼 리사이클 원료라고도 한다)을, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 100 질량%에 있어서, 5 질량% 이상 50 질량% 이하로 포함한다. 예를 들면, 머티리얼 리사이클 원료를, 8 질량% 이상 47 질량% 이하로 포함하고, 예를 들면, 10 질량% 이상 45 질량% 이하로 포함한다.
- [0138] 5 질량% 이상 50 질량% 이하 함유함으로써 석유 유래의 원료의 사용량을 삭감할 수 있어, 환경을 배려한 필름이라고 할 수 있다.
- [0139] 기능층 부착 이형용 필름을 머티리얼 리사이클한 레진을 사용할 수 있다. 또, 사용이 끝난, 폐기 예정의 기능층 부착 이형용 필름을 머티리얼 리사이클한 레진이어도 된다.
- [0140] 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이 다층 구조를 갖는 경우, 예를 들면, 상술의 표면층 A가 2층 구조를 갖는 경우, 표면층 A에 포함되는 머티리얼 리사이클 원료는, 2층에 있어서의 합계가 5 질량% 이상 50 질량% 이하가 되도록, 적절히 배합할 수 있다. 마찬가지로, 예를 들면, 심층 C가 다층 구조를 갖는 경우, 심층 C에 포함되는 머티리얼 리사이클 원료는, 심층 C를 형성하는 각 층에 있어서의 합계가 5 질량% 이상 50 질량% 이하가 되도록, 적절히 배합할 수 있다.
- [0141] 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이, 리사이클한 레진을 포함하는 경우, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 포함되는 입자로는, 투명성이나 코스트의 관점에서 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자를 이용하는 것이 보다 바람직하다. 실리카 및/또는 탄산칼슘 이외에 불활성인 무기 입자 및/또는 내열성 유기 입자 등을 이용할 수 있고, 그 외에 사용할 수 있는 무기 입자로는, 알루미늄-실리카 복합 산화물 입자, 히드록시아파타이트 입자 등을 들 수 있다. 또, 내열성 유기 입자로는, 가교 폴리아크릴계 입자, 가교 폴리스티렌 입자, 벤조구아나민계 입자 등을 들 수 있다. 또 실리카 입자를 이용하는 경우, 다공질의 콜로이드 실리카가 바람직하고, 탄산칼슘 입자를 이용하는 경우는, 폴리아크릴산계의 고분자 화합물로 표면 처리를 실시한 경질 탄산칼슘이, 활제의 탈락 방지의 관점에서 바람직하다.
- [0142] 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이, 리사이클한 레진을 포함하는 경우, 포함될 수 있는 입자는, 최장변의 길이가 0.5 μ m 이상 5.0 μ m 이하이며, 예를 들면, 입자의 평균 입자 지름은, 0.2 μ m~4.0 μ m가 바람직하고, 0.4 μ m~3.6 μ m가 더욱 바람직하다. 0.2 μ m 이상일 때, 핸들링성이 양호해 바람직하다. 4.0 μ m 이하의 경우, 표면의 요철이 작아져, 가공품에의 전사가 없어 바람직하다.
- [0143] 입자의 함유량은 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 대해 100~10000ppm이 바람직하고, 또 300~8000ppm이 바람직하다. 100ppm 이상의 경우, 핸들링성이 양호해 바람직하다. 10000ppm 이하의 경우, 표면의 요철을 억제할 수 있어 성형품에의 요철 전사를 방지할 수 있다.
- [0144] 입자의 평균 입자 지름의 측정 방법은, 가공 후의 필름의 단면의 입자를 주사형 전자현미경으로 관찰을 행하고, 입자 100개를 관찰하여, 그 평균치로써 평균 입자 지름으로 하는 방법으로 행할 수 있다. 본 발명의 목적을 만족시키는 것이면, 입자의 형상은 특별히 한정되는 것이 아니며, 구상 입자, 부정형(不定形)의 구상이 아닌 입자를 사용할 수 있다. 부정형의 입자의 입자 지름은 원상당 지름으로서 계산할 수 있다. 원상당 지름은, 관찰된 입자의 면적을 원주율(π)로 나누고, 제곱근을 산출하여 2배한 값이다.
- [0145] 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은 다른 입자를 2종류 이상 함유시켜도 된다. 또, 동종의 입자로 평균 입

자 지름이 다른 것을 함유시켜도 된다.

- [0146] 입자의 첨가하는 방법으로서, 머티리얼 리사이클 중에 사이드 피드하는 수법, 머티리얼 리사이클하여 얻은 원료와 입자를 용융 혼련으로 마스터배치를 작성하는 수법, 2종류 이상의 머티리얼 리사이클 원료의 혼합 등을 들 수 있고, 이들의 수법으로 한정하는 것은 아니다.
- [0147] 코트층으로 기능성을 부여해도 된다. 본 코트층을 설치하는 수단은, 특별히 한정되지 않지만, 폴리에스테르 필름의 제막 중에 도공(塗工)하는 소위 인라인 코트법으로 설치하는 것이 바람직하다.
- [0148] 일양태에 있어서, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 최장변의 길이가 0.5 μ m 이상 5.0 μ m 이하인 SiO₂를 포함한다. 바람직하게는, 심층 C, 표면층 B의 적어도 1층이 SiO₂를 포함한다.
- [0149] 리사이클되는 기능층 부착 필름(즉, 리사이클 레진의 원료로서의 기능층 부착 필름)의 기능층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 실리콘계, 환상 올레핀계, 비환상 올레핀계, 불소계, 알키드계, 아크릴계, 멜라민계, 에폭시계 수지 등의 수지를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 기능층은, 실리콘계, 아크릴계, 멜라민계의 수지를 포함한다. 기능층이 이들의 수지를 포함함으로써, 이형용 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 있어서, 표면층 A와 표면층 B의 밀착성을 향상시킬 수 있으며, 일양태에 있어서, 심층 C와, 표면층 A 및 표면층 B와의 밀착성을 향상시킬 수 있고, 또한, 높은 평활성을 갖는 이형용 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻을 수 있다. 기능층으로서, 대전 방지층, 이형층, 점착층을 예시할 수 있다.
- [0150] 특히, 기능층이 이형층으로서 사용되는 경우, 이형층의 표면에는, 피이형 대상물(즉 가공품)의 잔존물이 존재하는 경우가 있다. 이 때문에, 본 발명에 있어서는, 기능층을 갖는 필름으로부터 부착물을 제거하는 것을 포함하는, 제거 공정을 행하여도 된다(상세는 후술한다).
- [0151] 예를 들면, 피이형 대상물로서, 점착제, 광학 필름, 세라믹 그린시트 등을 나타낼 수 있고, 이들의 일부가, 본 발명에 관한 부착물로서 존재할 수 있다.
- [0152] 또, 본 발명의 이형층은, 피이형 대상물과의 높은 밀착성도 요구되고 있다. 예를 들면, 점착제용 이형층, 광학 필름용 이형층, 세라믹 그린시트용 이형층은, 피이형 대상물의 제조 공정, 그것을 이용한 장치 등의 제조 공정에 있어서 사용될 수 있으므로, 이들 공정 사이에 있어서, 높은 밀착성을 나타낼 필요가 있다.
- [0153] 또, 본 발명에 있어서의 이형층은, 고온(예를 들면 60℃ 이상) 및/또는 고습도(예를 들면 70% 이상)의 조건에 노출된 이형층, 고연신 조건에 붙여진 이형층이어도 된다. 기능층(예를 들면 이들의 조건에 붙여진 이형층)을 갖는 필름으로부터, 부착물을 제거하는 것을 포함하는, 제거 공정에 의해, 리사이클 기체의 순도를 높여, 예를 들면, 요구되는 광학 물성, 기계적 강도 등을 가져올 수 있다.
- [0154] 실리콘계 화합물이란, 분자 내에 실리콘 구조를 갖는 화합물 인 것이며, 경화형 실리콘, 실리콘 그래프트 수지, 알킬 변성 등의 변성 실리콘 수지 등을 들 수 있다.
- [0155] 반응성의 경화 실리콘 수지로는, 부가 반응계인 것, 축합 반응계인 것, 자외선 또는 전자선 경화계인 것 등을 이용할 수 있다.
- [0156] 부가 반응계의 실리콘 수지로는, 예를 들면 말단 또는 측쇄에 비닐기를 도입한 폴리디메틸실록산과 하이드로젠 실록산을, 백금 촉매를 이용해 반응시켜 경화시키는 것을 들 수 있다. 이때, 120℃에서 30초 이내로 경화할 수 있는 수지를 이용하는 쪽이, 저온에서의 가공을 할 수 있어, 보다 바람직하다.
- [0157] 예로는, 도레이·다우코닝사 제조의 저온 부가 경화형(LTC1006L, LTC1056L, LTC300B, LTC303E, LTC310, LTC314, LTC350G, LTC450A, LTC371G, LTC750A, LTC752, LTC755, LTC760A, LTC850 등) 및 열 UV 경화형(LTC851, BY24-510, BY24-561, BY24-562 등), 신에쓰 가가쿠사 제조의 용제 부가형(KS-774, KS-882, X62-2825 등) 용제 부가 +UV 경화형(X62-5040, X62-5065, X62-5072T, KS5508 등), 듀얼 큐어 경화형(X62-2835, X62-2834, X62-1980 등) 등을 들 수 있다.
- [0158] 축합 반응계의 실리콘 수지로는, 예를 들면, 말단에 OH기를 갖는 폴리디메틸실록산과 말단에 H기를 갖는 폴리디메틸실록산을, 유기 주석 촉매를 이용하여 축합 반응시켜, 3차원 가교 구조를 만드는 것을 들 수 있다.
- [0159] 자외선 경화계의 실리콘 수지로는, 예를 들면 가장 기본적인 타입으로서 통상의 실리콘 고무 가교와 같은 라디칼 반응을 이용하는 것, 불포화기를 도입하여 광경화시키는 것, 자외선으로 오염염을 분해하여 강산(強酸)을 발생시키고, 이것으로 에폭시기를 개열(開裂)시켜 가교시키는 것, 비닐실록산에의 티올의 부가 반응으로 가교하는

것 등을 들 수 있다. 또, 상기 자외선 대신에 전자선을 이용할 수도 있다. 전자선은 자외선보다도 에너지가 강하여, 자외선 경화의 경우와 같이 개시제를 이용하지 않아도, 라디칼에 의한 가교 반응을 행하는 것이 가능하다.

- [0160] 사용하는 수지의 예로는, 신에쓰 가가쿠사 제조 UV 경화계 실리콘(X62-7028A/B, X62-7052, X62-7205, X62-7622, X62-7629, X62-7660 등), 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈사 제조의 UV 경화계 실리콘(TPR6502, TPR6501, TPR6500, UV9300, UV9315, XS56-A2982, UV9430 등), 아라카와 가가쿠사 제조 UV 경화계 실리콘(실리코리스 UVPOLY200, POLY215, POLY201, KF-UV265AM 등)을 들 수 있다.
- [0161] 상기, 자외선 경화계의 실리콘 수지로는, 아크릴레이트 변성이나, 글리시독시 변성된 폴리디메틸실록산 등을 이용할 수도 있다. 이들 변성된 폴리디메틸실록산을, 다관능의 아크릴레이트 수지나 에폭시 수지 등과 혼합하여, 개시제 존재하에서 사용할 수도 있다.
- [0162] 환상 올레핀계 수지는, 중합 성분으로서 환상 올레핀을 포함한다. 환상 올레핀은, 환 내에 에틸렌성 이중 결합을 갖는 중합성의 환상 올레핀이며, 단환식 올레핀, 2환식 올레핀, 3환 이상의 다환식 올레핀 등으로 분류할 수 있다.
- [0163] 단환식 올레핀으로는, 예를 들면, 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥텐, 시클로옥텐 등의 환상 C4-12 시클로 올레핀류 등을 들 수 있다.
- [0164] 2환식 올레핀으로는, 예를 들면, 2-노르보르넨; 5-메틸-2-노르보르넨, 5,5-디메틸-2-노르보르넨, 5-에틸-2-노르보르넨, 5-부틸-2-노르보르넨 등의 알킬기(C1-4 알킬기)를 갖는 노르보르넨류; 5-에틸리덴-2-노르보르넨 등의 알케닐기를 갖는 노르보르넨류; 5-메톡시카르보닐-2-노르보르넨, 5-메틸-5-메톡시카르보닐-2-노르보르넨 등의 알콕시카르보닐기를 갖는 노르보르넨류; 5-시아노-2-노르보르넨 등의 시아노기를 갖는 노르보르넨류; 5-페닐-2-노르보르넨, 5-페닐-5-메틸-2-노르보르넨 등의 아릴기를 갖는 노르보르넨류; 옥탈린; 6-에틸-옥타히드로나프탈렌 등의 알킬기를 갖는 옥탈린 등을 예시할 수 있다.
- [0165] 다환식 올레핀으로는, 예를 들면, 디시클로펜타디엔; 2,3-디히드로디시클로펜타디엔, 메타노옥타히드로플루오렌, 디메타노옥타히드로나프탈렌, 디메타노시클로펜타디엔노나프탈렌, 메타노옥타히드로시클로펜타디엔노나프탈렌 등의 유도체; 6-에틸-옥타히드로나프탈렌 등의 치환기를 갖는 유도체; 시클로펜타디엔과 테트라히드로인텐 등과의 부가물, 시클로펜타디엔의 3~4량체 등을 들 수 있다.
- [0166] 비환상 올레핀계 수지는, 중합 성분으로서 비환상 올레핀을 포함한다. 비환상 올레핀으로는, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 1-펜텐, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-이코센 등의 알켄 등을 들 수 있다.
- [0167] 고무를 표면 처리용 수지로서 이용할 수도 있다. 예를 들면, 부타디엔, 이소프렌 등의 공중합체를 들 수 있다.
- [0168] 환상 올레핀, 비환상 올레핀에 관계없이, 올레핀계 수지는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 공중합해도 된다.
- [0169] 환상 올레핀계 수지와 비환상 올레핀계 수지는, 부분적으로 수산기 변성이나 산 변성 부위를 갖고, 가교제를 이용하여 그들의 관능기와 가교시켜도 된다. 가교제는 변성기(變性基)에 맞춰 적절히 선택하면 되고, 예를 들면, 톨릴렌 디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 폴리메틸렌폴리페닐 이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트류, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 등의 저급 지방족 디이소시아네이트류, 시클로펜틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥실렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 상기 방향족 디이소시아네이트류의 수첨물(水添物) 등의 지환족 이소시아네이트류 등의 이소시아네이트계 가교제 외에, 메틸에테르화 멜라민 수지, 부틸에테르화 멜라민 수지 등의 멜라민계 가교제, 에폭시계 가교제 등을 들 수 있다.
- [0170] 불소계 화합물로는, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알킬 에테르기 중 적어도 어느 것을 갖는 화합물이면, 특별히 제한은 없다. 불소계 화합물은 일부, 산이나 수산기, 아크릴레이트기 등에 의해 변성되어 있어도 된다. 가교제를 첨가하여 변성 부위에서 가교해도 된다. 또는, UV 경화계 수지에 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알킬에테르기 중 적어도 어느 것을 갖는 화합물을 첨가하여, 중합해도 된다. 또는 반응성의 관능기를 갖지 않는 퍼플루오로알킬기를 갖는 화합물을 바인더 수지에 소량 첨가하는 형태로의 사용이어도 상관없다.
- [0171] 폴리올레핀계 이형제, 장쇄 알킬기 함유 수지계 이형제, 불소계 이형제, 실리콘계 이형제 등의 이형제는 이형

필름의 이형층으로서, 주가 되는 수지로서 이용해도 되고, 또는 바인더 수지의 첨가제로서 사용해도 된다.

- [0172] 바인더 수지로는 특별히 한정은 없고, 예를 들면, 아크릴기나 비닐기, 에폭시기 등의 관능기를 UV 조사에 의해 경화함으로써 얻어지는 UV 경화계의 수지나, 에스테르계, 우레탄계, 올레핀계, 아크릴계 등의 열가소 수지나, 에폭시계, 멜라민계 등의 열경화성 수지를 이용할 수도 있다.
- [0173] (기능층을 갖는 필름으로부터 부착물을 제거하는 공정)
- [0174] 리사이클되는 기능층 부착 필름(즉, 리사이클 레진의 원료로서의 기능층 부착 필름)은, 기재(즉 필름 기재)의 적어도 한쪽의 면에 기능층이 설치되어 있다. 즉, 기능층 부착 필름은, 기재와, 기재의 적어도 한쪽의 면에 설치된 기능층을 포함한다. 기능층 부착 필름의 사용 후에, 필름 표면, 예를 들면 기능층의 표면에 부착물이 잔존하는 경우가 있다.
- [0175] 또, 기능층 부착 필름에 관하여, 사용이 끝난 필름, 규격 외가 된 필름, 유통 과정에서 손상된 필름 등은 통상, 폐기된다. 이와 같은 폐기 예정 필름(즉, 폐기 예정인 기능층 부착 필름)의 부착물을 제거하는 공정은, 최종적인 필름 물성을 손상시키지 않으면 행하는 것이 바람직하다. 또, 부착물의 상황에 따라, 부착물을 제거하는 공정을 생략해도 된다.
- [0176] 본 발명에 있어서는, 기능층 표면 뿐만 아니라, 기재에 있어서의 기능층과는 반대측의 면으로부터 부착물을 제거하는 것을 포함해도 된다. 또, 기재에 부착되어 있는 부착물을 제거하는 공정을 포함해도 된다.
- [0177] 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은, 이형용 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 제조 방법을 제공한다. 해당 제조 방법은, 이하의 (공정 1), (공정 2) 및 (공정 3)을 포함한다.
- [0178] (공정 1) 기능층 부착 적층 필름을 분쇄하여, 분쇄품을 형성하는 것을 포함하는, 분쇄 공정.
- [0179] (공정 2) 상기 공정 1에서 얻어진 분쇄품을 침화하여, 리사이클 칩을 형성하는 것을 포함하는, 침화 공정.
- [0180] (공정 3) 상기 공정 2에서 얻어진 리사이클 칩을 필름화하여, 상기 필름을 권취하는 것을 포함하는, 리사이클 필름의 형성 공정.
- [0181] 본 발명에 있어서는, 공정 1~3을 포함함으로써, 기능층을 갖는 필름 표면의 부착물의 제거 공정을 포함하지 않는 경우라도, 리사이클 필름의 물성을 손상시키는 일 없이, 이형용 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 얻을 수 있다.
- [0182] (필름을 분쇄하는 분쇄 공정)
- [0183] (공정 1) 기능층 부착 적층 필름을 분쇄하여, 분쇄품을 형성하는 것을 포함하는, 분쇄 공정.
- [0184] 본 발명에 관한 분쇄 공정에 있어서는, 기능층을 갖는 필름 표면의 부착물을 제거하는 일 없이, 분쇄 공정을 행할 수 있다. 예를 들면, 기능층의 표면에, 점착제, 세라믹 그린시트, 불순물 등의 부착물이 존재하고 있어도 된다. 또, 분쇄 공정을 행하기 전에, 이들 부착물의 일부를 제거해도 된다. 부착물의 일부를 제거함으로써, Si, Ti, Ba 성분의 함유량을 제어하기 쉬워진다.
- [0185] 또, 예를 들면, 후술의 공정 2, 공정 3에 의해, 심층 C, 표면층 B에 있어서의 Si, Ti, Ba 성분의 함유량을 제어할 수 있으므로, 종래의 리사이클 기술과 같이, 기능층의 표면에 존재하는, 점착제, 세라믹 그린시트, 불순물 등의 부착물을 완전히 제거할 필요가 없다. 게다가, 본 발명은, 기능층 자체의 제거를 행하지 않아도 되고, Si, Ti, Ba 성분의 함유량을 제어하기 위해서, 일부를 제거해도 된다.
- [0186] 본 발명은, 이와 같은 부착물이 존재하는 기능층과 기재를 그대로 분쇄 공정을 실시할 수 있다. 이 때문에, 종래의 리사이클 기술과 비교하여, 수지 펠릿의 제조와 필름화에 요하는 공정, 시간을 크게 저감할 수 있다. 또한, 폐기물의 양을 저감할 수 있다.
- [0187] 본 발명은, 공정 1로서, 기능층 부착 적층 필름을 분쇄하여, 분쇄품을 형성하는 것을 포함하는, 분쇄 공정을 포함한다. 예를 들면, 적어도 부착물을 포함하는 기재를 분쇄하여, 분쇄품을 형성하는 것을 포함한다. 일양태에 있어서, 또한, 부착물을 제거한 기능층을 분쇄한 후, 기재의 분쇄물과 혼합해도 된다. 본 발명에 있어서는, 적어도 기재를 분쇄하여 얻어진 분쇄품에 대하여, 부착물을 제거한 기능층을 분쇄한 기능층 분쇄품과, 기재의 분쇄물을 혼합해도 된다. 또, 부착물을 제거한 기능층과 기재를 적층한 상태에서 분쇄품을 얻어도 되고, 부착물을 제거한 기능층과 기재를 분리한 후에 각각 같은 분쇄기를 이용하여 분쇄해도 되며, 또는 다른 분쇄기를 이용하여 별도 공정으로 분쇄해도 된다.

- [0188] 기능층 부착 필름의 분쇄는, 단축 분쇄기, 2축 분쇄기, 3축 분쇄기, 커터 밀 등의 분쇄기를 이용하여 행할 수 있다. 이들은, 구체적으로는, 복수의 고정날을 부착한 하우징 내에, 둘레 가장자리부에 일정 간격으로 복수의 회전날을 부착한 로터가 수용되고, 해당 로터의 회전에 의해 회전하는 각 회전날의 선단과 고정날의 선단과의 사이에서 고체 재료를 절단함으로써 분쇄한다. 분쇄한 것 중, 소정의 메시의 스크린을 통과한 것을 분쇄물로서 얻는 것이다. 소정의 사이즈가 되도록 분쇄되는 것이면, 어느 공지의 방법도 사용할 수 있다.
- [0189] 분쇄 공정에서 분쇄하여 얻어지는 분쇄물은, 예를 들면, 플레이크상, 분말상, 괴상(塊狀), 단책상(短冊狀)의 것이지만, 플레이크상의 것을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 플레이크상인 분쇄물이란, 박편상(薄片狀) 내지 편평상(扁平狀)인 것을 말한다.
- [0190] 분쇄 공정에서 사용하는 스크린 구멍의 사이즈는 1mm 이상 10mm 이하가 바람직하고, 3mm 이상 8mm 이하가 보다 바람직하다. 스크린 구멍의 사이즈가 1mm 미만에서는 분쇄품이 분말상이 되어, 취급하기 어렵기 때문에, 1mm 이상이 바람직하다. 또 10mm 이상이면 부피 밀도가 너무 낮아지기 때문에, 후술하는 압출 공정에 있어서 토출량의 컨트롤이 어렵기 때문에, 10mm 이하가 바람직하다.
- [0191] 기능층 부착 필름의 폭이 좁을 때, 예를 들면 20mm 이하이면, 흐름 방향으로 절단하는 방법이어도 된다.
- [0192] (리사이클 칩을 제조하는, 칩화 공정)
- [0193] (공정 2) 상기 공정 1에서 얻어진 분쇄품을 칩화하여, 리사이클 칩을 형성하는 것을 포함하는, 칩화 공정.
- [0194] 리사이클 칩을 제조하는 방법은, 분쇄물을 용융 압출에 의해 조립화(造粒化)하는 것이 바람직하다. 칩화 시의 조립 장치로는, 단축 압출기, 2축 압출기, 다축 압출기 등을 들 수 있다. 혼련 강도의 컨트롤과 수지 열화 억제제를 겸비하고 있는 2축 압출기 또는 다축 압출기가 바람직하다.
- [0195] 조립 형태로는, 원주상, 침상(枕狀), 구상(球狀), 타원구상, 어느 형상이어도 된다.
- [0196] 필름으로부터 펠릿을 조립하는 압출 공정에 이어, 조립물을 필터로 여과하는 공정을 포함해도 된다. 조립물을 필터로 여과함으로써, 얻어지는 필름의 표면 거칠기를 거칠게 하는 원인이 될 수 있는 조대(粗大) 이물을 제거할 수 있다. 조립물을 필터로 여과하는 공정을 복수회 반복해도 된다.
- [0197] 단, 본 발명에 있어서의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, Si, Ti, Ba 성분을 1종 이상 포함하고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 필름 100 질량부에 대해, 상기 Si, Ti, Ba 성분을 합계하여 0.1ppm 이상 5000ppm 이하 함유하기 때문에 Si, Ti, Ba 성분을 완전히 제거하는 것은 아니다.
- [0198] (필름을 제조하는, 형성 공정)
- [0199] (공정 3) 상기 공정 2에서 얻어진 리사이클 칩을 필름화하여, 상기 필름을 권취하는 것을 포함하는, 리사이클 필름의 형성 공정.
- [0200] 일양태에 있어서, 공정 2에서 얻어진 리사이클 칩은, 표면층 B, 심층 C를 형성할 수 있다.
- [0201] 본 발명에 있어서, 리사이클 칩이 표면층 B, 심층 C에 포함됨으로써, 표면층 A가 극히 높은 표면 평활성을 가질 수 있다.
- [0202] 일양태에 있어서, 사용이 끝난 기능층 부착 필름을 머티리얼 리사이클한 레진은, 기능층 및/또는 기능층에 부착하는 대상물(예를 들면, 피이형재)을 제거한 수지이다. 또, 리사이클 전의 기재 필름, 즉, 기능층을 제거한 필름은, 리사이클 전의 필름 기재 100 질량부에 대해, 0.01 질량부 이상 1.0 질량부 이하의 입자를 포함해도 되고, 예를 들면, 0.03 질량부 이상 1.0 질량부 이하, 예를 들면, 0.21 질량부 이상, 1.0 질량부 이하의 입자를 포함해도 된다.
- [0203] 이와 같은 범위에서 입자를 포함함으로써, 상술한 핸들링성, 표면 거칠기에 관한 효과가 얻어지는 것에 더하여, 재생 후의 필름, 즉, 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 있어서도 양호한 강성, 내습성, 안티블로킹성을 가질 수 있다.
- [0204] 특정의 이론으로 한정하여 해석해서는 안 되지만, 본 발명에 있어서는, 기재 필름이 소정량의 입자를 가짐으로써, 요구되는 핸들링성, 표면 형상을 가져올 뿐만 아니라, 강성 등의 부가적인 기능을 밸런스 좋게 구비할 수 있다. 이 때문에, 예를 들면, 종래는 불순물로서 취급해져 온 입자를 제거하는 공정이 필요했지만, 본 발명은, 본 발명에 관한 헤이즈, 표면 형상을 가져오는 한, 입자의 적극적인 제거 공정을 생략할 수 있다.

- [0205] 일양태에 있어서, 기능층을 제거한 필름은, 리사이클 전의 필름 기재 100 질량부에 대해, 0.01 질량부 이상 1.0 질량부 이하, 예를 들면, 0.21 질량부 이상, 1.0 질량부 이하의 기능층 잔사, 기능층에 부착하는 잔사, 예를 들면, 피이형제를 포함해도 된다. 이와 같은 범위에서 잔사를 포함함으로써, 본 발명에 관한 표면 거칠기에 관한 효과를 나타낼 수 있다.
- [0206] 상기 잔존 부착물을 제거하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 점착 물을 침부(張付)하여 박리 시에 제거하는 방법, 진공으로 흡인하여 제거하는 방법, 칼로 깎아 떨어뜨리는 방법, 고압수, 고압 에어에 의해 제거하는 방법, 모래나 드라이아이스를 분사하여 취하는 방법, 세정층에 필름을 담그고, 마이크로 버블 등으로 부착물을 흡착시켜 제거하는 방법, 초음파 등의 미(微)진동으로 띄워서 제거하는 방법, 초임계 CO₂에 의해 부착물을 용해시켜 제거하는 방법 등을 들 수 있다. 이들의 방법을 조합해도 된다.
- [0207] 이들의 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 효율면에서, 롤 투 롤로 처리할 수 있는 방법이 바람직하다.
- [0208] 이 공정에 있어서, 부착물과 함께 기능층이 제거되어도 상관없고, 또 기능층은 제거되지 않고 필름 상에 남아 있어도 상관없다.
- [0209] 여기에서, 본 발명에 있어서, 기능층을 갖는 필름으로부터 부착물을 제거하는 공정은, 기능층 표면에 잔존하는 점착제, 세라믹 그린시트, 불순물 등을 제거하는 것을 포함한다. 또, 기능층을 기재로부터 제거하는 공정이어도 된다. 바람직하게는, 부착물을 제거하는 공정은, 기능층, 예를 들면, 이형층, 이활층을 기재로부터 제거하는 공정이다. 기능층을 제거함으로써, 기재 필름에서 유래하는 수지의 회수율을 높게 할 수 있고, 리사이클 후의 재생 필름에 있어서도, 리사이클 전의 기재에 뒤떨어지는 일이 없는 제 물성을 발현할 수 있다.
- [0210] 일양태에 있어서, 본 발명에 있어서의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 사용이 끝난, 또는 미사용의 기능층 부착 필름으로부터, 기재 부분을 분리하여, 기재 부분을 머티리얼 리사이클한 수지를 포함한다. 예를 들면, 세라믹 그린시트의 제조에 이용하는 이형 필름에 대해서, 피이형물(그린시트)의 잔류물, 이형층을 제거하고, 기재 부분을 머티리얼 리사이클하는 것이 바람직하다.
- [0211] 본 발명에 있어서는, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, Si, Ti, Ba 성분을 1종 이상 포함하고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 필름 100 질량부에 대해, Si, Ti, Ba 성분을 합계하여 0.1ppm 이상 5000ppm 이하 함유하므로, 이 조건을 만족하는 한, 피이형물(그린시트)의 잔류물, 이형층이 잔존한 상태에서 리사이클 공정을 실시해도 된다.
- [0212] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 필름의 2축 연신의 방법은 특별히 한정되지 않고, 종래 일반적으로 이용되고 있는 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 상기 폴리에스테르를 압출기로 용융하여, 필름상으로 압출하고, 회전 냉각 드럼으로 냉각함으로써 미연신 필름을 얻고, 해당 미연신 필름을 2축 연신함으로써 얻을 수 있다. 2축 연신 필름은, 세로 방향 또는 가로 방향의 1축 연신 필름을 가로 방향 또는 세로 방향으로 축차 2축 연신하는 방법, 또는 미연신 필름을 세로 방향과 가로 방향으로 동시 2축 연신하는 방법으로 얻을 수 있다.
- [0213] 리사이클 칩을 용융 상태로 하고 나서 압출하기까지의 사이에, 필터를 이용해도 된다. 이와 같은 여과에 이용하는 필터는, 목적으로 하는 표면 결점의 레벨에 따라 적절히 그 자체가 공지의 필터를 채용하면 된다. 일반적으로는, 95% 여과 정밀도(유리 비즈를 통과시켰을 때, 95% 이상의 유리 비즈가 통과하지 못하고 필터 상에 남는 유리 비즈의 입경)가 작은 필터일수록, 보다 작은 이물을 제거할 수 있다. 그 때문에, 본 발명에서 문제로 하는 미소한 표면 결점을 만드는 이물을 저감하는 관점에서, 이용하는 필터의 95% 여과 정밀도는, 30 μ m 이하, 더욱이 20 μ m 이하인 것이 바람직하다. 한편, 95% 여과 정밀도를 작게 하면 할수록 이물을 제거할 수 있다는 것은, 필터를 통과하지 못하고 트랩된 이물이 보다 빨리 쌓이게 된다. 그리고, 이와 같은 필터를 통과할 수 없는 이물이 쌓이면, 열가소성 수지를 여과하기에도 필터를 통과할 수 있는 열가소성 수지의 양이 적게 되어 시트상으로 압출할 때의 양이 불안정화하거나, 필터가 열가소성 수지를 압출하고자 하는 압력에 못 이겨, 트랩된 이물이 필터로부터 누출되거나 한다. 그 때문에, 필터의 95% 여과 정밀도의 하한은, 한정은 하지 않지만, 5 μ m 이상, 또한 10 μ m 이상인 것이 바람직하다. 또한, 이와 같이 쌓인 이물이 누출된 경우, 그 이후의 제품은 불량품이 된다.
- [0214] 이와 같은 용융 수지용 필터는 리사이클 칩을 제조할 때의 용융 상태로 하고 나서부터 압출하기까지의 사이에도 넣어도 된다. 이때의 필터의 여과 정밀도는 목적으로 하는 레진 중의 결점 레벨에 따라 적절히 적합한 것을 선택하면 되고, 필름 물성에 필요한 것, 예를 들면 이활성(易滑性)을 유지하기 위한 입자 등을 제거하지 않고, 필름 물성에 불필요한 기능층의 응집물 등을 제거할 수 있는 필터 사이즈를 선택하는 것이 바람직하다.

- [0215] 본 발명에 있어서의 제막 방법은 한정되지 않지만, 구체적으로는 머티리얼 리사이클 폴리에스테르 펠릿을 충분히 건조한 후, 압출기에 공급하여, 약 255~280℃에서 시트상으로 용융 압출하여, 냉각 고화시켜, 미연신 PET 시트를 형성한다. 얻어진 미연신 시트를 75~140℃로 가열한 롤로 길이 방향으로 3.0~6.0배로 연신하여, 1축 배향 PET 필름을 얻는다. 또한, 필름의 단부를 클립으로 과지하고, 75~140℃로 가열된 열풍 존으로 유도하여, 건조 후, 폭 방향으로 3.0~6.0배로 연신한다. 계속해서, 180~260℃의 열처리 존으로 유도하여, 1~60초간의 열처리를 행할 수 있다. 이 열처리 공정 중에서, 필요에 따라서, 폭 방향 또는 길이 방향으로 0~10%의 이완 처리를 실시해도 된다.
- [0216] (수지 시트)
- [0217] 일양태에 있어서, 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 수지 시트 성형용 이형 필름에 있어서의 기재로서 이용할 수 있다.
- [0218] 수지 시트이면, 특별히 한정되지 않고, 점착제, 광학 필름의 제조에 적용해도 된다. 일양태에 있어서, 무기 화합물을 포함하는 수지 시트 성형용 이형 필름이다. 무기 화합물로는, 금속 입자, 금속 산화물, 광물 등을 예시할 수 있고, 예를 들면, 탄산칼슘, 실리카 입자, 알루미늄 입자, 티탄산바륨 입자 등을 예시할 수 있다.
- [0219] 수지로는, 예를 들면 폴리비닐아세탈 수지, 폴리(메타)아크릴산 에스테르 수지 등을 들 수 있다.
- [0220] 본 발명의 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은, 평활성이 높은 이형층의 적층에 적합하고, 이들 무기 화합물을 수지 시트에 포함하는 양태여도, 무기 화합물에 기인할 수 있는 결점, 예를 들면, 수지 시트의 파손, 이형층으로부터 수지 시트의 박리가 곤란해지는 문제를 억제할 수 있다.
- [0221] 수지 시트를 형성하는 수지 성분은, 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- [0222] 일양태에 있어서, 무기 화합물을 포함하는 수지 시트는 세라믹 그린시트이다. 예를 들면, 세라믹 그린시트는, 무기 화합물로서 티탄산바륨을 포함할 수 있다. 일양태에 있어서, 수지 시트는 두께가 0.2 μ m 이상 1.0 μ m 이하이다.
- [0223] (이형 필름)
- [0224] 일양태에 있어서, 본 발명의 이형 필름은, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름과 이형층을 포함한다. 이형층은, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 표면층 A에 설치되어 있다. 즉, 이형 필름은, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름과, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 표면층 A에 적층된 이형층을 포함한다.
- [0225] 이형 필름의 이형층의 설명은, 상술의 기능층 부착 필름(즉, 리사이클되는 기능층 부착 필름)의 이형층의 설명과 중복되기 때문에 생략한다. 따라서, 상술의 기능층 부착 필름의 이형층의 설명은, 본 발명에 관한 이형 필름의 이형층의 설명으로서도 취급할 수 있다.
- [0226] **실시예**
- [0227] 이하에, 실시예를 이용하여 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 의해 조급도 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서 이용한 특성치는 하기의 방법을 이용하여 평가했다.
- [0228] (1) 극한 점도(IV)
- [0229] 필름(구체적으로는 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이나 리사이클 PET1~4, PET1, MB1) 또는 폴리에스테르 수지를 분쇄하여 건조한 후, 페놀/테트라클로로에탄=60/40(질량비)의 혼합 용매에 용해했다. 이 용액에 원심 분리 처리를 실시하여 무기 입자를 제거한 후에, 우베로데(Ubbelohde) 점도계를 이용하여, 30℃에서 0.4(g/dl)의 농도의 용액의 유하(流下) 시간 및 용매만의 유하 시간을 측정하여, 그들의 시간 비율로부터, Huggins의 식을 이용해, Huggins의 상수가 0.38이라고 가정하여 극한 점도를 산출했다.
- [0230] (2) Si, Ti 분석
- [0231] 사전 처리로서, 시료(구체적으로는 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이나 리사이클 PET1~4, PET1, MB1)를 약 1g 채취하고, 초산 15ml, 초순수 3ml, 불산 0.1ml를 첨가하여 마이크로파 시료 분해 장치(마일스톤사 제조 UltraWAVE)를 이용하여 시료를 산에 용액화한다. 그 후, ICP 발광 분석 장치(SPECTRO사 제조 SPECTRO BLUE TI)로 Si 원소량, Ti 원소량을 측정했다.
- [0232] (3) Ba 분석

- [0233] 사전 처리로서, 시료(구체적으로는 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이나 리사이클 PET1~4, PET1, MB1)를 약 0.5g 채취하고, 탄화·회화(炭化·灰化) 후, 잔사를 1.2N 염산에 용해하여, 측정용 시료로 했다. 그 후, ICP 발광 분석 장치(SPECTRO사 제조 SPECTRO BLUE TI)로 Ba 원소량을 측정했다.
- [0234] (4) 표면 거칠기(SRa, SRp)
- [0235] 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 최외층(구체적으로는 A층) 표면을, 촉침식(觸針式) 삼차원 조도계(SE-3AK, 가부시키가이샤 고사카 겐큐쇼사 제조)를 이용하고, 바늘의 반경 2 μ m, 하중 30mg의 조건하에, 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 길이 방향으로 커트 오프치 0.25mm로, 측정 길이 1mm에 걸쳐, 바늘의 이송 속도 0.1mm/초로 측정하고, 2 μ m 피치로 500점으로 분할하여, 각 점의 높이를 삼차원 조도 해석 장치(SPA-11)에 입력시켰다. 이것과 마찬가지로의 조작을 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 폭 방향에 대해서 2 μ m 간격으로 연속적으로 150회, 즉 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 폭 방향 0.3mm에 걸쳐 행하고, 해석 장치에 데이터를 입력시켰다. 다음으로 해석 장치를 이용하여 중심면 평균 거칠기(SRa), 중심선 산 높이를(SRp)를 구했다.
- [0236] (5) 평균 입자 지름
- [0237] 조면화제(粗面化劑)를 주사형 전자현미경(히타치 세이사쿠쇼 제조, S-510형)으로 관찰하여, 입자의 크기에 따라 적절히 배율을 바꿔, 사진 촬영한 것을 확대 카피했다. 이어서, 랜덤으로 선택한 적어도 200개 이상의 입자에 대해서 각 입자의 외주를 트레이스하여, 화상 해석 장치로 이들의 트레이스상(像)으로부터 입자의 원상당 지름을 측정하여, 이들의 평균을 평균 입자 지름으로 했다.
- [0238] (6) MLCC 가공성 평가
- [0239] 대상의 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 기능층으로서 실리콘계 이형층을 형성한 후에, 세라믹 그린 시트(MLCC)를 제조하여, 2축 연신 필름에 기인하는 불량률을 평가했다. 구체적으로는, 다음 순서로 불량률을 평가했다.
- [0240] (이형 필름의 제작)
- [0241] 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 A층에, 도포막 두께(wet량)가 5g/m²가 되도록 리버스 그라비아로, 후술의 도액을 도포하고, 도포로부터 0.5초 후에 100℃에서 2초간 건조시켰다(이하, 「초기 건조」라고 하는 경우가 있다.). 초기 건조로부터 틈을 비우는 일 없이(즉 초기 건조로부터 연속하여), 130℃에서 7초간 가열한 후에, 이 가열을 끝내고 나서 8초 후에 물상으로 권취했다. 이것에 의해, 각 예로 100장의 이형 필름을 제작했다.
- [0242] (이형 필름을 제작하기 위해서 이용한 도액)
- [0243] 이형 필름을 제작하기 위해서 이용한 도액의 조성은, 다음과 같다. 도액의 고형분은 1.0 질량%, 표면장력은 27mN/m, 점도 5mPa·s였다. 또한, 이 도액은, 0.5 μ m 이상의 이물을 99% 이상 제거할 수 있는 필터에 통과시킨 후에 사용되었다.
- [0244] 메틸 에틸 케톤 57.93 질량부
- [0245] 톨루엔 40.00 질량부
- [0246] 수지 용액 A(고형분 40 질량%의 장쇄 알킬기 함유 아크릴폴리올 용액. 제작 방법은 후술한다.) 1.75 질량부
- [0247] 가교제(헥사메톡시메틸올멜라민, 고형분 100 질량%) 0.25 질량부
- [0248] 실리콘계 이형제(폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산, TSF4446, 고형분 100 질량%, 모멘티브 제조) 0.05 질량부
- [0249] 산 촉매(파라톨루엔술포산) 0.02 질량부
- [0250] (수지 용액 A의 제작)
- [0251] 스테아릴(메타)아크릴레이트 20 몰%, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트 40 몰%, 메틸(메타)아크릴레이트 40 몰%의 비율로 되도록 이들을 혼합한 후에, 고형분 농도가 40 질량%가 되도록 톨루엔으로 희석하고, 질소 기류하에서 아조비스이소부티로니트릴을 0.5 몰% 첨가해 공중합시켰다. 이것에 의해 고형분 40 질량%의 수지 용액 A(즉, 장쇄 알킬기 함유 아크릴폴리올 용액)를 얻었다. 이때 얻어진 폴리머의 중량 평균 분자량은 30000이었다.

- [0252] (세라믹 그린시트의 제작)
- [0253] 하기의 재료를 교반 혼합한 후에, 직경 0.5mm의 지르코니아 비즈를 분산질로 하는 비즈밀을 이용하여 60분간, 분산 처리를 행하였다. 이것에 의해 세라믹 슬러리를 얻었다.
- [0254] 톨루엔 43.75 질량부
- [0255] 에탄올 43.75 질량부
- [0256] 티탄산바륨(후지 티탄사 제조 HPBT-1) 10.86 질량부
- [0257] 폴리비닐 부티랄(세키스이 가가쿠사 제조 에스텍 BM-S) 1.09 질량부
- [0258] DOP(프탈산 디옥틸) 0.55 질량부
- [0259] 세라믹 슬러리를, 이형 필름의 이형층에, 세라믹 그린시트의 두께가 1.0 μ m가 되도록 어플리케이션으로 도포한 후에, 90℃에서 2분 건조시켰다. 이것에 의해, 이형 필름 상에 세라믹 그린시트를 제작했다. 또한, 각 예로 100장의 세라믹 그린시트를 제작했다.
- [0260] (양부(良否) 판정)
- [0261] 세라믹 그린시트를 이형 필름으로부터 박리한 후에, 세라믹 그린시트의 박리면(즉, 세라믹 그린시트의 양면 중, 이형 필름과 접하고 있었던 면)의 산술 평균 거칠기 Ra 및 최대 돌기 높이 Rp를 측정하여, 이하의 기준으로 양부를 판정했다. 또한, Ra 및 Rp의 측정에는, 가부시키가이샤 히타치 하이테크놀로지스 제조 주사형 백색 간섭 현미경 「VertscanVS1530」을 이용했다.
- [0262] 양 Ra 8nm 미만 또한 Rp 50nm 미만
- [0263] 불량 Ra 8nm 이상 또는 Rp 50nm 이상
- [0264] (불량률의 산출)
- [0265] 각 예의 불량률을, 이하의 식으로 구했다.
- [0266] 불량률(%)
- [0267]
$$=(\text{불량이라고 판정된 세라믹 그린시트의 매수}/100\text{장})\times 100$$
- [0268] 각 예의 불량률을, 이하의 구분을 따라 표 3에 나타낸다.
- [0269] ○ 불량률이 3% 이하
- [0270] △ 불량률이 3%를 초과 5% 이하
- [0271] × 불량률이 5%를 초과한다
- [0272] (리사이클 PET1의 조제)
- [0273] 한쪽의 면에 실리콘계 이형층을 갖는 동시에, 입경 1.0 μ m의 탄산칼슘을 600ppm 포함하는 사용이 끝난 PET 필름을 이용했다. 이 필름을 1축 분쇄기에 걸쳐서, 100kg/시간의 속도로 4mm 구멍 스크린으로 분쇄 가공하여, 필름의 분쇄품을 얻었다. 얻어진 분쇄품을 2축 압출기에 투입하여, 리사이클 PET1을 얻었다. 리사이클 PET1의 극한 점도는 0.56dl/g, Si 농도는 200ppm이었다. 평가 결과, 각종 조건을 표 1에 나타낸다.
- [0274] (리사이클 PET2의 조제)
- [0275] 한쪽의 면에 비실리콘계 이형층(주성분으로서 아미노아크릴 수지를 포함한다)을 갖는 동시에, 입경 1.0 μ m의 탄산칼슘을 600ppm 포함하는 사용이 끝난 PET 필름을 이용했다. 이 필름을 1축 분쇄기에 걸쳐서, 100kg/시간의 속도로 4mm 구멍 스크린으로 분쇄 가공하여, 필름의 분쇄품을 얻었다. 얻어진 분쇄품을 2축 압출기에 투입하여, 리사이클 PET2를 얻었다. 리사이클 PET2의 극한 점도는 0.56dl/g, Si 농도는 5ppm이었다. 평가 결과, 각종 조건을 표 1에 나타낸다.
- [0276] (리사이클 PET3의 조제)
- [0277] 한쪽의 면에 실리콘계 이형층을 갖는 동시에, 입경 1.0 μ m의 탄산칼슘을 600ppm 포함하는 사용이 끝난 PET 필름을 준비했다. 이 PET 필름은, 세라믹 그린시트의 제조에 사용된 PET 필름이다. 이 PET 필름으로부터, 실리콘

계 이형층을 샌드블레스트법으로 제거했다(말할 필요도 없을지도 모르지만, 실리콘계 이형층의 제거에 따라, 실리콘계 이형층에 부착하고 있었던 불순물도 제거되는 것을 만약을 위해 말해 둔다.). 실리콘계 이형층이 제거된 필름을 1축 분쇄기에 걸쳐서, 100kg/시간의 속도로 4mm 구멍 스크린으로 분쇄 가공하여, 필름의 분쇄품을 얻었다. 얻어진 분쇄품을 2축 압출기에 투입하여, 리사이클 PET3을 얻었다. 리사이클 PET3의 극한 점도는 0.57dl/g, Si 농도는 5ppm이었다. 평가 결과, 각종 조건을 표 1에 나타낸다.

[0278] (리사이클 PET4의 조제)

[0279] 한쪽의 면에 실리콘계 이형층을 갖는 동시에, 입경 1.0 μ m의 탄산칼슘을 600ppm 포함하는 사용이 끝난 PET 필름을 이용했다. 이 PET 필름은, 세라믹 그린시트의 제조에 사용된 PET 필름이다. 이 필름을 1축 분쇄기에 걸쳐서, 100kg/시간의 속도로 4mm 구멍 스크린으로 분쇄 가공하여, 필름의 분쇄품을 얻었다. 얻어진 분쇄품을 2축 압출기에 투입하여, 리사이클 PET4를 얻었다. 리사이클 PET4의 극한 점도는 0.56dl/g, Si 농도는 200ppm, Ti 농도는 50ppm, Ba 농도는 150ppm이었다. 평가 결과, 각종 조건을 표 1에 나타낸다.

[0280] (폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿(PET1)의 조제)

[0281] 에스테르화 반응 장치로서, 교반 장치, 분축기(分縮器), 원료 투입구 및 생성물 취출구를 갖는 3단의 완전 혼합조로 이루어지는 연속 에스테르화 반응 장치를 이용하여, TPA를 2톤/hr로 하고, EG를 TPA 1몰에 대해 2몰로 하고, 삼산화안티몬을 생성 PET에 대하여 Sb 원자가 160ppm이 되는 양으로 하고, 이들의 슬러리를 에스테르화 반응 장치의 제 1 에스테르화 반응관에 연속 공급하여, 상압(常壓)에서 평균 체류 시간 4시간으로, 255 $^{\circ}$ C에서 반응시켰다.

[0282] 이어서, 상기 제 1 에스테르화 반응관 내의 반응 생성물을 연속적으로 계외(系外)로 취출하여 제 2 에스테르화 반응관에 공급하고, 제 2 에스테르화 반응관 내에 제 1 에스테르화 반응관으로부터 증류 제거(溜去)되는 EG를 생성 폴리머(생성 PET)에 대하여 8 질량% 공급하고, 추가로, 생성 PET에 대하여 Mg 원자가 65ppm이 되는 양의 초산마그네슘을 포함하는 EG 용액과, 생성 PET에 대하여 P 원자가 20ppm이 되는 양의 TMPA를 포함하는 EG 용액을 첨가하여, 상압에서 평균 체류 시간 1.5시간으로, 260 $^{\circ}$ C에서 반응시켰다. 이어서, 상기 제 2 에스테르화 반응관 내의 반응 생성물을 연속적으로 계외로 취출하여 제 3 에스테르화 반응관에 공급하고, 추가로 생성 PET에 대해 P 원자가 20ppm이 되는 양의 TMPA를 포함하는 EG 용액을 첨가하여, 상압에서 평균 체류 시간 0.5시간으로, 260 $^{\circ}$ C에서 반응시켰다. 상기 제 3 에스테르화 반응관 내에서 생성한 에스테르화 반응 생성물을 3단의 연속 증축합 반응 장치에 연속적으로 공급하여 증축합을 행하고, 추가로, 스테인리스 소결체의 여재(濾材)(공칭 여과 정밀도 5 μ m 입자 90% 컷)로 여과하여, 극한 점도 0.62dl/g의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿인 PET(I)(본 명세서에 있어서 「PET1」이라고도 한다.)을 얻었다. 평가 결과, 각종 조건을 표 1에 나타낸다.

[0283] (폴리에틸렌 테레프탈레이트 탄산칼슘 마스터배치(MB1)의 조제)

[0284] 상기 PET(I)과 평균 입자 지름 1.0 μ m의 탄산칼슘 입자를 2축 압출기로 용해 혼련하여, 탄산칼슘 입자의 농도가 20000ppm인 마스터배치를 제작했다. 평가 결과, 각종 조건을 표 1에 나타낸다.

[0285] (실시예 1)

[0286] 상기 각 PET를 건조 후, 285 $^{\circ}$ C에서 용융하고, 별개의 용융 압출기에 의해 290 $^{\circ}$ C에서 용융하고, 95% 컷 지름이 15 μ m인 스테인레스 스틸 섬유를 소결한 필터와, 95% 컷 지름이 15 μ m인 스테인레스 스틸 입자를 소결한 필터의 2단의 여과를 행하고, 피드 블록 내에서 합류하여, PET1을 75%, MB1을 25%로 배합하여 B층(반이형면측층), PET1을 A층(이형면측층), PET1을 60%, 리사이클 PET1을 40%로 배합하여 C층이 되도록 적층하고, 시트상으로 45m/분의 스피드로 압출(캐스팅)하고, 정전 밀착법에 의해 30 $^{\circ}$ C의 캐스팅 드럼 상에 정전 밀착·냉각시켜, 고유 점도가 0.56dl/g인 미연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 시트를 얻었다. 층 비율(즉 두께 비율)은 각 압출기의 토출량 계산으로 A층/C층/B층=40%/40%/20%가 되도록 조정했다.

[0287] 이때의 정전 밀착 조건으로는, 전극 재질은 텅스텐, 직경 0.2mm, 길이 0.5m의 원주상(와이어)으로, 5mA의 전류 일정 제어, 전극의 장력은 5kg로 하고, 전극의 갱신 속도는 5m/시간으로 했다.

[0288] 이어서, 이 미연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 시트를 적외선 히터로 가열한 후, 물 온도 80 $^{\circ}$ C에서 물 사이의 스피드 차에 의해 세로 방향으로 3.5배 연신했다. 그 후, 텐터로 유도하고, 140 $^{\circ}$ C에서 가로 방향으로 4.2배의 연신을 행하였다. 이어서, 열 고정 존에 있어서, 210 $^{\circ}$ C로 열처리했다. 그 후, 가로 방향으로 170 $^{\circ}$ C에서 2.3%의 완화 처리를 하여, 두께 31 μ m의 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 밀 롤(폭 5.0m)을 얻었다.

[0289] 이 밀 롤을 슬리터로 이동하여, 제전기(가스가 덴기사 제조, 고밀도 제전 처리 시스템)와 웹 클리너(신코샤 제

조, 초음파 클리너 시스템)로 처리한 후, 1400mm 폭으로 커트하고, 내경 6인치, 두께 12mm, 수분 8%, 표면 거칠기(SRa=4.3nm, SRp=41.4nm), 편평 압축 강도 200kg/100mm의 수지 함침지(含浸紙) 부착된 심재에, 길이 8000m를 최대 속도 400m/분의 속도로, 고무 경도 60도의 접착 롤을 사용하여, 접촉면압 200kg/m, 장력 15MPa로 권취하여, 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤을 얻었다. 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤로부터, 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 잘라내어, 각종 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2, 표 3에 나타낸다.

- [0290] 또한, 필름 제조 공정의 분위기의 분진 레벨은 클래스 1000이었다.
- [0291] (실시예 2, 3)
- [0292] 실시예 1에서 C층의 원료 배합을 변경한, 표 2에 나타내는 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤을 얻었다. 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤로부터, 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 잘라내어, 각종 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2, 표 3에 나타낸다.
- [0293] (실시예 4)
- [0294] 실시예 1에서 C층의 원료를 리사이클 PET1에서 리사이클 PET2로 변경한, 표 2에 나타내는 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤을 얻었다. 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤로부터, 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 잘라내어, 각종 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2, 표 3에 나타낸다.
- [0295] (실시예 5)
- [0296] 실시예 1에서 C층의 원료를 PET1에서 리사이클 PET4로 변경한, 표 2에 나타내는 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤을 얻었다. 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤로부터, 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 잘라내어, 각종 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2, 표 3에 나타낸다.
- [0297] (실시예 6)
- [0298] 실시예 1에서 층 비율(즉 두께 비율)을 표 2와 같이 변경한, 표 2에 나타내는 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤을 얻었다. 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤로부터, 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 잘라내어, 각종 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2, 표 3에 나타낸다.
- [0299] (실시예 7)
- [0300] 실시예 1에서 층 구성을 A/B의 2층으로 하고, B층의 원료를 PET1에서 리사이클 PET3으로 변경한, 표 2에 나타내는 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤을 얻었다. 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤로부터, 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 잘라내어, 각종 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2, 표 3에 나타낸다.
- [0301] (비교예 1)
- [0302] 실시예 1에서 원료를 표 2와 같이 변경한, 표 2에 나타내는 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤을 얻었다. 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤로부터, 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 잘라내어, 각종 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2, 표 3에 나타낸다.
- [0303] (비교예 2)
- [0304] 실시예 7에서 B층의 원료 배합을 변경한, 표 2에 나타내는 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤을 얻었다. 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤로부터, 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 잘라내어, 각종 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2, 표 3에 나타낸다.
- [0305] (비교예 3, 4)
- [0306] 실시예 1에서 층 비율(즉 두께 비율)을 표 2와 같이 변경한, 표 2에 나타내는 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤을 얻었다. 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 롤로부터, 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 잘라내어, 각종 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2, 표 3에 나타낸다.
- [0307] 실시예에 관한 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름으로 MLCC를 제조하고, 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 기인하는 불량률을 평가한 결과, 불량률이 3% 이하로 억제되어 있으며, 양호한 가공품이 얻어졌다.

[0308] 더 나아가서는 머티리얼 리사이클한 필름을 사용함으로써 환경을 배려한 제품(구체적으로는 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이나 이형 필름)의 제조가 가능해졌다. 예를 들면, 비교예 2에 관한 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(즉, 리사이클 PET1~4를 이용하지 않는 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름)과, 동등한 성능을 나타낼 수 있었다.

[0309] 비교예 1은, 표면층 A의 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa)와 최대 산 높이(SRp)가 본 발명의 범위 외이며, MLCC의 성형성이 불충분했다.

[0310] 비교예 2는, Si, Ti, Ba 성분을 포함하지 않아 본 발명의 범위 외였다. 또, 리사이클 PET1~4를 사용하지 않아, 환경 부하 저감에 기여되지 않는다.

[0311] 비교예 3, 4는, 삼차원 중심면 평균 표면 거칠기(SRa)나 최대 산 높이(SRp)가 본 발명의 범위를 초과하여, MLCC의 성형성이 불충분했다.

[0312] [표 1]

	Si 함유량(ppm)	Ti 함유량(ppm)	Ba 함유량 (ppm)	IV(dl/g)	리사이클 방식
PET1	0	0	0	0.62	-
MB1	0	0	0	0.60	-
리사이클 PET1	200	0	0	0.56	머티리얼
리사이클 PET2	5	0	0	0.56	머티리얼
리사이클 PET3	5	0	0	0.57	머티리얼
리사이클 PET4	200	50	150	0.56	머티리얼

[0313]

[0314]

[표 2]

	층 구성	층 비	구성 재료						탄산칼슘 농도 (6중)	탄산칼슘 평균 입경 [µm]
			A층		C층		B층			
			원료	사용량(질량%)	원료	배합량(질량%)	원료	사용량(질량%)		
실시예 ①	A/C/B	40/40/20	PET1	100	PET1 리사이클PET1	60 40	PET1 MB	75 25	5000	0.6
실시예 ②	A/C/B	40/40/20	PET1	100	PET1 리사이클PET1	80 20	PET1 MB	75 25	5000	0.9
실시예 ③	A/C/B	40/40/20	PET1	100	PET1 리사이클PET1	90 10	PET1 MB	75 25	5000	0.9
실시예 ④	A/C/B	40/40/20	PET1	100	PET1 리사이클PET2	60 40	PET1 MB	75 25	5000	0.9
실시예 ⑤	A/C/B	40/40/20	PET1	100	PET1 리사이클PET4	60 40	PET1 MB	75 25	5000	0.6
실시예 ⑥	A/C/B	30/50/20	PET1	100	PET1 리사이클PET1	60 40	PET1 MB	75 25	5000	0.9
실시예 ⑦	A/B	40/60	PET1	100	—	—	리사이클PET3 MB	75 25	5000	0.6
비교예 ①	A/C/B	40/40/20	리사이클PET4	100	PET1 리사이클PET1	60 40	리사이클PET4 MB	75 25	5000	0.9
비교예 ②	A/B	40/60	PET1	100	—	—	PET1 MB	75 25	5000	0.9
비교예 ③	A/C/B	10/70/20	PET1	100	PET1 리사이클PET1	60 40	PET1 MB	75 25	5000	0.9
비교예 ④	A/C/B	5/75/20	PET1	100	PET1 리사이클PET1	60 40	PET1 MB	75 25	5000	0.9

[0315]

[0316]

또한, 표 2에 있어서, 「MB」란, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 탄산칼슘 마스터배치, 즉 MB1을 나타낸다.

[0317]

[표 3]

	회수한 사용이 끝난 리사이클 레진 함유율 [질량%]	Si 농도 [ppm]	Ti 농도 [ppm]	Ba 농도 [ppm]	Si, Ti, Ba 농도 합계 [ppm]	필름 특성			MLOC 가공성	
						IV [dl/g]	SRe A 층 [nm]	SRp A 층 [nm]		
실시예 ①	16	49.0	0.0	0.0	49.0	0.560	4.3	41.4	○	○
실시예 ②	16	28.0	0.0	0.0	28.0	0.571	2.7	75.0	○	○
실시예 ③	16	10.0	0.0	0.0	10.0	0.571	2.5	51.3	○	○
실시예 ④	16	0.9	0.0	0.0	0.9	0.570	3.7	63.6	○	○
실시예 ⑤	16	49.0	8.0	24.0	81.0	0.569	5.4	83.3	○	○
실시예 ⑥	20	61.3	0.0	0.0	61.3	0.567	4.1	164.0	○	○
실시예 ⑦	45	2.3	0.0	0.0	2.3	0.557	4.8	72.5	○	○
비교예 ①	71	142.0	35.5	106.5	284.0	0.523	16.5	458.3	○	×
비교예 ②	0	0	0	0	0.0	0.584	3.2	72.1	×	○
비교예 ③	28	85.8	0.0	0.0	85.8	0.562	6.6	223.3	○	×
비교예 ④	30	91.9	0.0	0.0	91.9	0.559	7.5	261.3	○	×

[0318]

[0319]

산업상 이용가능성

[0320]

본 발명은, 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름, 이형 필름, 및 적층 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 제조 방법을 제공할 수 있기 때문에, 산업상 이용 가능성을 갖는다.