



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월06일

(11) 등록번호 10-2007754

(24) 등록일자 2019년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01) C08K 5/10 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) H01L 31/048 (2014.01)

(21) 출원번호 10-2013-7025933

(22) 출원일자(국제) 2012년03월07일

심사청구일자 2017년03월03일

(85) 번역문제출일자 2013년10월01일

(65) 공개번호 10-2014-0011479

(43) 공개일자 2014년01월28일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2012/000224

(87) 국제공개번호 WO 2012/120260

국제공개일자 2012년09월13일

(30) 우선권주장

1103855.1 2011년03월07일 영국(GB)

61/449,897 2011년03월07일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2009155478 A*

WO2009069742 A1*

KR1020090031869 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

듀폰 테이진 필름즈 유.에스. 리미티드 파트너쉽

미국 19805 델라웨어주 월밍تون 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자 730

(72) 발명자

브레난, 윌리암 제이.

영국 티에스9 6디에스 그레이트 에이던 스코토 크
레 센트 21

모트락, 시몬 버논

영국 디지2 7에스큐 덤프라이즈 코밸리 힐 6

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 39 항

심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 내가수분해성 폴리에스테르 필름

(57) 요 약

폴리에스테르, 및 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 가수분해 안정화제를 포함하는 이축 배향 폴리에스테르 필름이며, 여기서 모노카르복실산은 5 내지 50개의 탄소 원자를 갖고, 상기 가수분해 안정화제는 필름 중에서 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물 형태로 존재하고, 상기 반응 생성물은 I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 양이온의 존재 하에 가수분해 안정화제를 폴리에스테르의 말단 기와 반응시킴으로써 수득된 것인 이축 배향 폴리에스테르 필름이 제공된다.

(72) 발명자

콜디, 윌리암 브라이텐

영국 디지1 4에스에이치 덤프라이즈 글렌카풀 에비
뉴 35

에시포드, 엠마

영국 디지2 0알유 덤프라이즈 번해드 로크류 플레
이스 6

포시트, 키스틴 제인

영국 지60 5엘디 글라스고우 올드 킬페드릭 루이스
플레이스 6

터너, 데이비드 알.

영국 엔이27 0비디 뉴캐슬-업온-타인 백워쓰 노텀
버랜드 파크 메도우 베일 15

로바트, 알랜

영국 미들스브로 런토프 브롬프顿 로드 11

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에스테르, 및 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 가수분해 안정화제를 포함하고, ASTM D882에 따라 측정시, 121°C 및 1.2 bar 압력에서 에이징되는 경우 56시간 이상 후에 10% 이상의 파단 신율을 나타내는 이축 배향 폴리에스테르 필름이며,

여기서 모노카르복실산은 5 내지 50개의 탄소 원자를 갖고, 상기 가수분해 안정화제는 필름 중에서 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물 형태로 존재하고, 상기 반응 생성물은 I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 양이온의 존재 하에 가수분해 안정화제를 폴리에스테르의 말단 기와 반응시킴으로써 수득된 것인

이축 배향 폴리에스테르 필름.

청구항 2

폴리에스테르, 및 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 가수분해 안정화제를 포함하며, I족 금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 양이온을 추가로 포함하고, ASTM D882에 따라 측정시, 121°C 및 1.2 bar 압력에서 에이징되는 경우 56시간 이상 후에 10% 이상의 파단 신율을 나타내는 이축 배향 폴리에스테르 필름이며,

여기서 모노카르복실산은 5 내지 50개의 탄소 원자를 갖고, 상기 가수분해 안정화제는 필름 중에서 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물 형태로 존재하는 것인

이축 배향 폴리에스테르 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 금속 양이온이 I족 금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 폴리에스테르 필름.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 양이온이 나트륨 양이온인 폴리에스테르 필름.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 필름 중에 존재하고/하거나 가수분해 안정화제와 폴리에스테르의 말단 기의 반응 동안 반응 혼합물 중에 존재하는 금속 양이온의 양이, 폴리에스테르의 양에 대하여, 45 중량ppm 이상 및 500 중량ppm 이하인 폴리에스테르 필름.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르 필름 중의 폴리에스테르의 고유 점도가 0.65 dL/g 이상인 폴리에스테르 필름.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 가수분해 안정화제가, 필름의 총 중량에 대하여, 0.1% 내지 2.0% 범위의 양으로 존재하는 것인 폴리에스테르 필름.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르 필름 중의 가수분해 안정화제(들)이 본질적으로 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르 하나 이상으로 이루어진 것인 폴리에스테르 필름.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 분지형 모노카르복실산이 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖고/갖거나 상기 분지형 모노카르

복실산이 포화된 것이고/하거나 상기 분지형 모노카르복실산이 합성 물질인 폴리에스테르 필름.

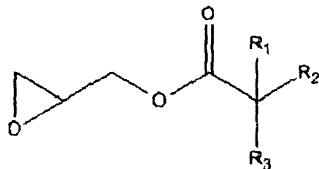
청구항 10

제1항에 있어서, 상기 가수분해 안정화제가 에피클로로히드린과 상기 분지형 모노카르복실산의 반응에 의해 제조된 것인 폴리에스테르 필름.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 가수분해 안정화제가 하기 화학식 I을 갖는 것인 폴리에스테르 필름.

<화학식 I>



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬로부터 선택되고;

R^3 은 수소 및 알킬로부터 선택되고;

여기서 알킬 기 R^1 , R^2 및 R^3 내의 탄소 원자의 총 수는 3 내지 48이다.

청구항 12

제11항에 있어서, R^1 및 R^2 중 적어도 하나 (또한 한 실시양태에서는 단지 하나)는 메틸로부터 선택되고/되거나;

R^3 은 알킬로부터 선택되고/되거나;

여기서 알킬 기 R^1 , R^2 및 R^3 내의 탄소 원자의 총 수는 3 내지 13인 폴리에스테르 필름.

청구항 13

제11항에 있어서, R^1 은 메틸로부터 선택되고, R^2 및 R^3 은 독립적으로 알킬로부터 선택되고, 여기서 알킬 기 R^2 및 R^3 내의 탄소 원자의 총 수는 7인 폴리에스테르 필름.

청구항 14

제1항 내지 제3항 및 제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가수분해 안정화제가, 중합체를 필름으로 캐스팅하기 전에 가수분해 안정화제를 용융된 중합체 내에 주입함으로써 폴리에스테르와 반응하는 것인 폴리에스테르 필름.

청구항 15

제1항 내지 제3항 및 제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, UV-흡수제를 추가로 포함하는 폴리에스테르 필름.

청구항 16

제15항에 있어서, UV-흡수제가 유기 UV-흡수제인 폴리에스테르 필름.

청구항 17

제16항에 있어서, UV-흡수제가 벤조페논, 벤조트리아졸, 벤족사지논 및 트리아진으로부터 선택되는 것인 폴리에스테르 필름.

청구항 18

제17항에 있어서, UV-흡수제가 트리아진으로부터 선택되는 것인 폴리에스테르 필름.

청구항 19

제15항에 있어서, UV-흡수제의 양이, 필름의 총 중량에 대하여, 0.1 중량% 내지 10 중량%의 범위인 폴리에스테르 필름.

청구항 20

제1항 내지 제3항 및 제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르 필름의 폴리에스테르가 (A)°C의 온도에서 흡열 고온 피크 및 (B)°C의 온도에서 흡열 저온 피크를 나타내고, 이들 두 피크 모두 시차 주사 열량 측정법 (DSC)에 의해 측정되며, 여기서 (A-B)의 값이 15°C 내지 50°C의 범위인 폴리에스테르 필름.

청구항 21

제1항 내지 제3항 및 제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, ASTM D882에 따라 측정시, 121°C 및 1.2 bar 압력에서 에이징되는 경우 60시간 이상 후에 10% 이상의 파단 신율을 나타내는 폴리에스테르 필름.

청구항 22

제1항 내지 제3항 및 제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 30% 이하의 헤이즈 및/또는 50% 이상의 TLT를 나타내고/내거나, 백색 필름, 흑색 필름 및 불투명 필름으로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리에스테르 필름.

청구항 23

제1항 내지 제3항 및 제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 항산화제를 추가로 포함하는 폴리에스테르 필름.

청구항 24

제1항 내지 제3항 및 제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 표면 상에 배치된 추가의 중합체 층을 갖고, 여기서 상기 추가의 중합체 층은 가수분해 안정화제(들), UV-흡수제(들), 항산화제(들) 및 미립자 무기 충전제(들)로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 첨가제를 임의로 포함하는 폴리에스테르 층인 폴리에스테르 필름.

청구항 25

제24항에 있어서, 추가의 중합체 층은 30% 이하의 헤이즈를 나타내는 것인 폴리에스테르 필름.

청구항 26

제1항 내지 제3항 및 제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르가 폴리에틸렌 테레프탈레이트인 폴리에스테르 필름.

청구항 27

제1항에 있어서, 그의 한쪽 또는 양쪽 표면 상에 배치된 하나 이상의 추가의 층(들)을 가져서 복합체 구조를 형성하는 것인 폴리에스테르 필름.

청구항 28

제27항에 있어서, 하나 이상의 추가의 층(들)은 PET 또는 PET-기재의 폴리에스테르로부터 선택되는 것인 폴리에스테르 필름.

청구항 29

제27항에 있어서, 하나 이상의 추가의 층(들)은 하나 이상의 가수분해 안정화제를 포함하고, 하나 이상의 추가의 층(들)에서의 가수분해 안정화제는 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 선택되며, 모노카르복실산은 5 내지 50개의 탄소 원자를 갖고, 상기 가수분해 안정화제는 하나 이상의 추가의 층(들) 중에서 폴리에

스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물 형태로 존재하는 것인 폴리에스테르 필름.

청구항 30

제24항에 있어서, 각각의 필름-형성 층의 공압출에 의해 형성되는 폴리에스테르 필름.

청구항 31

제27항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 필름-형성 층의 공압출에 의해 형성되는 폴리에스테르 필름.

청구항 32

프론트-플레인, 전극 층(들), 광기전-활성 층 및 백-플레인을 포함하며, 여기서 프론트-플레인 및/또는 백-플레인이 제1항에 정의된 바와 같은 필름을 포함하는 것인 광기전 전지.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 전극 층 및 광기전-활성 층이 적합한 캡슐화제 내에 캡슐화되고, 백-플레인이 제1항 내지 제3항, 제9항 내지 제13항 및 제27항 내지 제29항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 필름을 포함하며, 특히 상기 필름은 불투명 또는 백색 필름이고, 상기 필름은 그의 제1 표면 상에 배치된 추가의 중합체 층을 갖고, 상기 추가의 층은 30% 이하의 헤이즈를 나타내고, 상기 필름은 다층 조립체의 최외층인 광기전 전지.

청구항 34

- (i) 용융된 폴리에스테르 및 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 가수분해 안정화제의 층을 압출시키는 단계이며, 여기서 모노카르복실산은 5 내지 50개의 탄소 원자를 갖고, 상기 가수분해 안정화제는 압출물 중에서 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물 형태로 존재하고, 상기 반응 생성물은 I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 균으로부터 선택된 금속 양이온의 존재 하에 가수분해 안정화제를 폴리에스테르의 말단 기와 반응시킴으로써 수득된 것인 단계;
- (ii) 압출물을 켄칭시키는 단계;
- (iii) 켄칭된 압출물을 2개의 상호 수직 방향으로 신장시키는 단계; 및
- (iv) 필름을 열-경화시키는 단계

를 포함하는,

ASTM D882에 따라 측정시, 121°C 및 1.2 bar 압력에서 에이징되는 경우 56시간 이상 후에 10% 이상의 과단 신율을 나타내는, 제1항에 따른 이축 배향 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 열-경화시키는 단계의 온도가 200°C 내지 225°C 범위 내인 방법.

청구항 36

제34항에 있어서, 에피클로로히드린과 상기 분지형 모노카르복실산의 반응에 의해 상기 가수분해 안정화제를 제조하는 추가의 단계를 포함하는 방법.

청구항 37

제34항에 있어서, 가수분해 안정화제를, 상기 층의 압출 전에 가수분해 안정화제를 용융된 중합체 내에 주입함으로써 폴리에스테르와 반응시키는 방법.

청구항 38

제34항에 있어서, 필름이 그의 한쪽 또는 양쪽 표면 상에 배치된 하나 이상의 추가의 층(들)을 가져서 복합체 구조를 형성하며, 각각의 필름-형성 층의 공압출을 포함하는 방법.

청구항 39

폴리에스테르를 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 가수분해 안정화제와 반응시키는 단계를 포함하는, 제1항에 따른 이축 배향 폴리에스테르 필름의 내가수분해성을 향상시키는 방법이며,

여기서 모노카르복실산은 5 내지 50개의 탄소 원자를 갖고, 상기 가수분해 안정화제는 필름 중에서 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물 형태로 존재하고, 상기 반응 생성물은 I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 균으로부터 선택된 금속 양이온의 존재 하에 가수분해 안정화제를 폴리에스테르의 말단 기와 반응시킴으로써 수득되는 것인

방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 향상된 내가수분해성을 나타내는 폴리에스테르 필름, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름, 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

폴리에스테르 필름의 유리한 기계적 특성, 치수 안정성 및 광학 특성은 널리 공지되어 있다. 그러나, 폴리에스테르 필름은 가수분해적 분해가 일어나기 쉬워서, 중합체의 고유 점도 감소가 초래되고, 이에 따라 필름의 상기 언급된 바람직한 특성 중 하나 이상, 특히 기계적 특성이 열화된다. 불량한 내가수분해성은, 필름이 습한 조건 및/또는 습온 하에 및/또는 외부 용도, 예컨대 광기전 (PV) 전지에서 사용되는 경우에 특히 문제가 된다.

[0003]

폴리에스테르 필름의 내가수분해성을 향상시키기 위해, 가수분해 안정화제를 필름 내에 혼입하는 것이 공지되어 있다. 예를 들어, 폴리에스테르 조성물 중의 말단 캡핑제로서 카르보디이미드를 첨가하는 것이 특히 US-5885709 및 EP-0838500에서 제안되었으나, 이러한 첨가제는 유해한 기체상 부산물을 방출하는 경향이 있다. US-2003/0219614-A1에는 가수분해 안정화제로서의 중합체 카르보디이미드 사용이 기체 방출 경향을 감소시킨다고 보고되어 있다. US-2002/0065346-A1에는, 임의로 유기 포스파이트와 조합된, 폐들계 화합물, 옥사졸린 및/또는 단량체 또는 중합체 카르보디이미드로부터 선택된 가수분해 안정화제의 사용이 교시되어 있다. GB-1048068에는 유기 카르복실산의 구리 염의 가수분해 안정화제로서의 용도가 교시되어 있다. US-3657191 및 US-3869427에는 에틸렌 카르보네이트 또는 일관능성 글리시딜 에테르와의 반응에 의한 폴리에스테르의 말단 기의 변형이 교시되어 있다. 말단 에폭시 기-함유 화합물의 사용에 의해 안정화된 내가수분해성 폴리에스테르는 EP-0292251-A에도 개시되어 있다. EP-1209200에는 글리시딜과 카르복실 기 사이의 반응을 촉진시키는 촉매의 존재 하에 글리시딜 에스테르 및 글리시딜 에테르를 조합시키면 폴리에스테르의 내가수분해성이 향상된다고 보고되어 있지만, 상기 개시내용은 PET보다 훨씬 더 빠르게 결정화되는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT), 및 사출-성형 물질의 제조에 있어서의 그의 용도에 관한 것이다. US-6498212에는 에폭시에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체, 에폭시스터렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체 및 아미노폴리에틸렌 공중합체로부터 선택된 중합체 말단-캡핑제의 사용에 의해 가수분해 안정성이 향상된 폴리에스테르가 개시되어 있다. 에폭시화 지방산 알킬 에스테르 (예컨대 에폭시화 스테아르산 2-에틸-헥실 에스테르) 및/또는 에폭시화 지방산 글리세리드 (예컨대 에폭시화 대두 또는 아마인 오일)의, 폴리에스테르 조성물 중의 가수분해 안정화제로서의 용도는 CA-2514589-A, US-4540729, US-5589126, US-7229697, US-7241507, US-2005/0137299-A1, US-2007/0238816-A1 및 US-2007/0237972-A1에 개시되어 있다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름의 가수분해 안정성을 향상시키는 다른 방법은, EP-0738749-A에 개시된 바와 같이, 고유 점도, 디에틸렌 글리콜 함량 및 결정화도와 같은 파라미터의 동시 조절을 포함한다. 항산화제의 존재와 조합된 고유 점도 및 결정화도의 조절은, EP-0620245-A에서 전기 모터 및 축전기에서의 절연체 물질로서 사용되는 폴리에스테르 필름의 면내(in-plane) 박리 특성을 손상시키지 않으면서 고온 (180°C) 에이징(aging) 특징을 향상시키는 것으로 보고되어 있다. US-4115350 및 US-4130541에는 폴리에스테르와 모노-카르복실산, 아미드 및 티오-산의 에폭시화 알킬 에스테르의 반응 생성물이 섬유 및 그로부터 제조된 코드에서 폴리에스테르의 열 안정성을 향상시킨다고 교시되어 있다. US-3372143에는 폴리에스테르와 에폭시화 알콕시- 또는 아릴옥시-에테르의 반응 생성물이 그로부터 제조된 섬유의 가열성을 향상시킨다고 교시되어 있다.

[0004]

가수분해 안정화제를 폴리에스테르 필름 내에 혼입시키는 것과 관련된 문제 중 하나는, 첨가제의 농도 증가가 내가수분해성을 향상시키지만, 이는 폴리에스테르 필름의 융점 감소 및 기계적 특성의 열화의 대가로 이루어지는 것이라는 점이다. 기계적 특성의 감소 결과 중 하나는, 필름화된 폴리에스테르의 가공성이 불량해지고, 제조 및 후속 가공 동안 필름 웹의 파괴가 일어나는 것이다.

[0005] 선행 기술 폴리에스테르 필름에 에폭시화 지방산, 특히 에폭시화 지방산 글리세리드를 기재로 하는 가수분해 안정화제를 사용하는 것의 또 다른 문제는, 이러한 첨가제가 필름 제조 및 가공 동안 매우 독성이고 가연성이며 불쾌한 냄새 물질인 아크릴레인의 방출과 함께 분해되는 경향이 있다는 점이다.

[0006] 특히 특정 에폭시화 지방산 글리세리드 및 다관능성 글리시딜 화합물을 기재로 하는 공지된 가수분해 안정화제 사용시 추가의 문제는, 이러한 첨가제가 필름 내에 향상된 내가수분해성을 제공하기에 효과적인 양으로 혼입된 경우에는 필름 품질 및 가공성이 저하된다는 점이다. 특히, 이러한 첨가제는 프로파일 결함 및 폴리에스테르 필름 내의 허용불가능한 수준의 다이-라인, 즉 필름 웹에 걸쳐 불량한 두께 균일성 및/또는 광 투과율을 유도하고, 압출물은 필름 웹의 파괴로 인해 필름-라인 상에서의 가공이 불가능하게 될 수 있다. 이러한 문제는 적어도 부분적으로 가교 및 겔 형성에 기인할 수 있고, 이는 제조 동안 필름에 의해 경험되는 신장(stretching) 공정을 방해한다. PET에 대한 가수분해 안정화제로서 다관능성 글리시딜 화합물을 사용하는 것의 추가의 문제는, 이들의 폴리에스테르의 보다 높은 속도의 사슬 연장이 용융 점도를 증가시키고, 이는 또한 주어진 온도에서의 압출 산출물을 감소시키고, 이는 경제적으로 바람직하지 않다는 점이다. 이어서, 용융 온도 증가에 의해 이론적으로 점도가 감소될 수 있고, 이는 중합체 및 가수분해 안정화제의 분해 속도를 증가시키고, 이는 겔 형성을 일으킨다. 겔 형성은 사출 성형된 PBT 생성물과 같은 다른 폴리에스테르 생성물의 제조에서는 훨씬 덜 문제가 되는데, 이는 부분적으로 폴리에스테르 필름에 비해 이들 생성물이 훨씬 더 큰 두께를 갖기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은, 특히 내가수분해성이 향상되고, 특히 필름 파괴 증가 없이 필름 제조의 용이성 및 효율 및 경제성을 유지하거나 향상시키면서, 특히 독성 부산물의 방출 없이 필름이 제조 및 사용될 수 있고, 특히 다이-라인 및 프로파일 결함 수준이 감소되고, 또한 특히 필름의 기계적 및/또는 광학 특성의 손실이 없는, 대안적인 내가수분해성 폴리에스테르 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따르면, 폴리에스테르 (바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트), 및 분자형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 가수분해 안정화제를 포함하며, I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 양이온을 추가로 포함하는 이축 배향 폴리에스테르 필름으로서, 여기서 모노카르복실산은 5 내지 50개의 탄소 원자를 갖고, 상기 가수분해 안정화제는 필름 중에서 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물 형태로 존재하는 것인 이축 배향 폴리에스테르 필름이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명에서, 상기 반응 생성물은, 반응을 촉매하는 I족 또는 II족 금속 양이온의 존재 하에 가수분해 안정화제를 폴리에스테르의 말단 기와 반응시킴으로써 수득된다.

[0010] 본 발명의 추가의 측면에 따르면, 폴리에스테르 (바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트), 및 분자형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 가수분해 안정화제를 포함하는 이축 배향 폴리에스테르 필름으로서, 여기서 모노카르복실산은 5 내지 50개의 탄소 원자를 갖고, 상기 가수분해 안정화제는 필름 중에서 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물 형태로 존재하고, 상기 반응 생성물은 I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 양이온의 존재 하에 가수분해 안정화제를 폴리에스테르의 말단 기와 반응시킴으로써 수득된 것인 이축 배향 폴리에스테르 필름이 제공된다.

[0011] 본 발명에서 사용되는 가수분해 안정화제는, 폴리에스테르의 카르복실 말단 기 및/또는 히드록실 말단 기와의 반응에 의해 폴리에스테르에 대한 말단 기 캡퍼(capper)로서 작용하고, 우세한 반응은 카르복실 말단 기와의 반응이라고 여겨진다. 카르복실 말단 기는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 비롯한 폴리에스테르의 가수분해적 분해에 대한 주요한 원인이 되는 것을 입증되었다. 가수분해 안정화제의 글리시딜 기는 승온에서 폴리에스테르의 말단 기와 빠르게 반응하고, 또한 중요하게, 이는 개질된 폴리에스테르의 제조 동안 또는 폴리에스테르 필름의 후속 제조 및 사용 동안 독성 부산물을 완전 제거하면서 이와 같이 반응한다. 가수분해 안정화제는 폴리에스테르 내에 쉽게 잘 혼입된다.

[0012] 금속 양이온은 가수분해 안정화제와 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부 사이의 반응을 촉매하기에 충

분한 촉매 활성량으로 존재한다.

[0013] 바람직한 실시양태에서, 필름 중에 존재하고/하거나 가수분해 안정화제와 폴리에스테르의 말단 기의 반응 동안 반응 혼합물 중에 존재하는 금속 양이온의 양은, 생성된 폴리에스테르의 양에 대하여, 40 중량ppm 이상, 바람직하게는 45 중량ppm 이상, 바람직하게는 65 중량ppm 이상, 바람직하게는 80 중량ppm 이상, 또한 바람직하게는 100 중량ppm 이상이다. 바람직하게는, 금속 양이온의 양은, 폴리에스테르의 양에 대하여, 약 1000 중량ppm 이하, 바람직하게는 약 500 중량ppm 이하, 바람직하게는 약 275 중량ppm 이하, 전형적으로 약 200 중량ppm 이하이고, 한 실시양태에서는 약 150 중량ppm 이하이다. 바람직하게는, 금속 양이온의 양은, 폴리에스테르의 양에 대하여, 45 중량ppm 내지 500 중량ppm, 보다 바람직하게는 65 중량ppm 내지 275 중량ppm, 보다 바람직하게는 100 중량ppm 내지 200 중량ppm의 범위이다.

[0014] 대안적인 실시양태에서, 필름 중에 존재하고/하거나 가수분해 안정화제와 폴리에스테르의 말단 기의 반응 동안 반응 혼합물 중에 존재하는 금속 양이온의 양은, 생성된 폴리에스테르의 양에 대하여, 10 중량ppm 이상, 바람직하게는 15 중량ppm 이상, 바람직하게는 35 중량ppm 이상, 바람직하게는 50 중량ppm 이상, 또한 바람직하게는 70 중량ppm 이상이다. 이러한 실시양태에서, 금속 양이온의 양은, 폴리에스테르의 양에 대하여, 전형적으로 약 1000 중량ppm 이하, 약 500 중량ppm 이하, 바람직하게는 약 250 중량ppm 이하, 전형적으로 약 150 중량ppm 이하이고, 한 실시양태에서는 약 100 중량ppm 이하이다. 이러한 실시양태에서, 금속 양이온의 양은, 폴리에스테르의 양에 대하여, 바람직하게는 15 중량ppm 내지 500 중량ppm, 보다 바람직하게는 35 중량ppm 내지 250 중량ppm, 보다 바람직하게는 70 중량ppm 내지 150 중량ppm의 범위이다.

[0015] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "I족" 및 "II족"은 이들의 통상적인 화학적 의미를 갖고, 주기율표의 상응하는 족을 지칭한다. 바람직한 실시양태에서, 금속 양이온은 I족 금속 양이온, 바람직하게는 나트륨 또는 칼륨, 바람직하게는 나트륨이다.

[0016] 촉매적 효과는 양이온에 기인하는 것으로 여겨지고, 따라서 촉매의 상응하는 음이온은 임의의 적합한 음으로 하전된 분자 또는 원자일 수 있다. 한 실시양태에서, 음이온은 히드록시드, 폴리아크릴레이트, 히드로겐 카르보네이트, 카르복실레이트, 클로라이드, 아세테이트, 포르메이트 및 니트레이트로부터 선택된다. 바람직한 실시양태에서, 음이온은 히드록시드 또는 폴리아크릴레이트로부터 선택된다. 적합한 폴리아크릴레이트는 약 1,000 내지 약 10,000의 분자량을 갖는 것들이다.

[0017] 폴리에스테르 필름은 자가-지지 필름 또는 시트이며, 이는 지지 베이스의 부재 하에 독립적 존재가 가능한 필름 또는 시트를 의미한다.

[0018] 상기 폴리에스테르 필름의 폴리에스테르는 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트, 보다 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트이지만, 이는 다른 디카르복실산 및/또는 디올로부터 유래된 비교적 소량의 하나 이상의 잔기를 함유할 수도 있다. 다른 디카르복실산은 이소프탈산, 프탈산, 1,4-, 2,5-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 헥사히드로-테레프탈산, 1,10-데칸디카르복실산 및 화학식 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ (여기서, n은 2 내지 8임)의 지방족 디카르복실산, 예컨대 숙신산, 글루타르산 세마스산, 아디프산, 아젤라산, 수베르산 또는 피멜산을 포함한다. 다른 디올은 지방족 및 시클로지방족 글리콜, 예컨대 1,4-시클로헥산디메탄올을 포함한다. 바람직하게는, 폴리에스테르 필름은 단지 하나의 디카르복실산, 즉 테레프탈산을 함유한다. 바람직하게는 폴리에스테르는 단지 하나의 글리콜, 즉 에틸렌 글리콜을 함유한다. 폴리에스테르 수지는 필름의 주요 성분이고, 필름의 총 중량의 50 중량% 이상, 바람직하게는 65 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 또한 바람직하게는 95 중량% 이상을 차지한다.

[0019] 필름이 제조되는 폴리에스테르의 고유 점도는 바람직하게는 약 0.65 이상, 바람직하게는 약 0.70 이상, 바람직하게는 약 0.75 이상 또한 바람직하게는 약 0.80 이상이다.

[0020] 폴리에스테르의 형성은, 일반적으로 최대 약 295°C의 온도에서, 축합 또는 에스테르 상호교환에 의해 공지된 방식으로 편리하게 수행된다. 바람직한 실시양태에서는, 당업계에 널리 공지된 통상적인 기술을 이용하여, 예를 들어 유동층, 예컨대 질소 유동층 또는 진공 유동층 (회전 진공 건조기 사용)을 사용하여, 고체 상태 중합을 이용하여 고유 점도를 요망되는 값으로 증가시킬 수 있다.

[0021] 가수분해 안정화제는, 필름의 총 중량에 대하여, 바람직하게는 약 0.1% 내지 약 5%, 보다 바람직하게는 약 0.1% 내지 약 2.5%, 보다 바람직하게는 약 0.1% 내지 약 2.0%, 보다 바람직하게는 약 0.3% 내지 약 1.75%, 보다 바람직하게는 약 0.3% 내지 약 1.5% 범위의 양으로 존재한다.

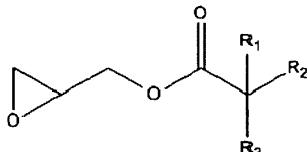
[0022] 가수분해 안정화제가 유래되는 분지형 모노카르복실산은 5 내지 50개의 탄소 원자, 바람직하게는 5 내지 25개의 탄소 원자, 바람직하게는 5 내지 15개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 9 내지 11개의 탄소 원자를 갖고, 한 실시양태에서는 10개의 탄소 원자를 갖는다. 모노카르복실산은 바람직하게는 포화된 것이고, 즉 분자 내의 탄소-탄소 결합이 단일 결합이다. 분지형 모노카르복실산은 바람직하게는, 카르복실산 기에 인접한 탄소 원자 (이하에서는, "α-탄소" 원자라고 지칭됨)가 3급 탄소 원자인 것이며, 즉 이는 3개의 탄소-탄소 단일 결합에 의해 카르복실산 기의 탄소 원자 이외의 3개의 탄소 원자에 부착되고, 상기 3개의 탄소 원자는 각각 알킬렌 기 또는 알킬 기의 일부일 수 있다. 모노카르복실산은 바람직하게는 합성 물질이며, 즉 이는 천연 발생 물질로부터의 단리가 필요할 수 있는 천연 발생 물질 (예컨대 지방산)보다는, 통상적인 절차에 따른 하나 이상의 합성 단계를 포함하는 유기 합성 (예를 들어, WO-01/56966-A1 참조)에 의해 제조된다.

[0023] 본 발명에서 사용되는 가수분해 안정화제는, 에피클로로히드린과 요망되는 분지형 모노카르복실산과의 공지된 반응에 의해 제조될 수 있다. 반응은, 전형적으로 승온 (50 내지 120°C 범위의 온도가 전형적임)에서, 통상적인 산성 또는 염기성 촉매, 예컨대 알칼리 금속 카르복실레이트 및 4급 암모늄 할라이드를 사용하여 수행될 수 있다.

[0024] 한 실시양태에서는, 단일 가수분해 안정화제가 폴리에스테르 필름에 사용되지만, 바람직한 실시양태에서는 본원에서 정의된 바와 같은 가수분해 안정화제의 혼합물이 사용될 수 있고, 이 경우 가수분해 안정화제의 총 농도는 상기 언급된 범위 내에 있다. 본원에 기재된 글리시딜 에스테르(들)은, 상기에 기재된 이유로, 바람직하게는 본 발명에 따라 다른 가수분해 안정화제의 부재 하에 (즉, 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르가 아닌 가수분해 안정화제의 부재 하에), 또한 한 실시양태에서는 글리시딜 에테르 화합물(들), 특히 디- 또는 폴리-글리시딜 에테르 화합물의 부재 하에 사용된다. 한 실시양태에서, 본원에 기재된 폴리에스테르 필름은 본질적으로 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 가수분해 안정화제로 이루어진다. 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명에서 사용되는 가수분해 안정화제(들)은 본질적으로 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르 하나 이상으로 이루어진다.

[0025] 한 실시양태에서, 가수분해 안정화제는 하기 화학식 I을 갖는다.

[0026] <화학식 I>



[0027]

[0028] 상기 식에서,

[0029] R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬로부터 선택되고, 바람직하게는 R^1 및 R^2 중 적어도 하나 (또한 한 실시양태에서는 단지 하나)는 메틸로부터 선택되고;

[0030] R^3 은 수소 및 알킬로부터, 바람직하게는 알킬로부터 선택되고;

[0031] 여기서 알킬 기 R^1 , R^2 및 R^3 내의 탄소 원자의 총 수는 3 내지 48, 바람직하게는 3 내지 23, 바람직하게는 3 내지 13, 바람직하게는 6 내지 10, 바람직하게는 7 내지 9이고, 한 실시양태에서는 8이다.

[0032] 한 실시양태에서는, 가수분해 안정화제의 혼합물이 사용되고, 이들은 각각 독립적으로 화학식 I에 따라 선택되고, 한 실시양태에서는 혼합물의 각각의 성분 내의 알킬 기 R^1 , R^2 및 R^3 내의 탄소 원자의 총 수가 동일하다.

[0033] 바람직한 실시양태에서, R^1 은 메틸로부터 선택되고, R^2 및 R^3 은 독립적으로 알킬로부터 선택되고, 여기서 알킬 기 R^2 및 R^3 내의 탄소 원자의 총 수는 2 내지 47, 바람직하게는 2 내지 22, 바람직하게는 2 내지 12, 바람직하게는 5 내지 9, 바람직하게는 6 내지 8이고, 한 실시양태에서는 7이다. 한 실시양태에서는, 이를 바람직한 가수분해 안정화제의 혼합물이 사용되고, 바람직하게는 혼합물의 각각의 성분 내의 알킬 기 R^1 , R^2 및 R^3 내의 탄소 원자의 총 수가 동일하다.

[0034] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "알킬"은 바람직하게는 화학식 $[-C_nH_{2n+1}]$ 의 비치환된 직쇄형 비-시클릭 탄화수

소 기를 지칭한다.

[0035] 가수분해 안정화제, 예를 들어 상기 화학식 I의 화합물은 키랄성을 나타낼 수 있고, 이 경우 가수분해 안정화제는 거울상이성질체로서 또는 거울상이성질체의 혼합물로서 존재할 수 있다.

[0036] 한 실시양태에서, 가수분해 안정화제는, ASTM D445에 따라 측정시, 20°C에서 바람직하게는 100 mPa · s 미만, 바람직하게는 50 mPa · s 미만, 바람직하게는 25 mPa · s 미만의 점도를 갖는다.

[0037] 본 발명에서 사용되는 가수분해 안정화제는 승온에서, 전형적으로는 약 160°C 내지 300°C에서 폴리에스테르와 반응하고, 빠른 반응 시간, 전형적으로는 290°C에서 1초 훨씬 미만으로 반응한다.

[0038] 가수분해 안정화제는 필름 제조 공정 동안 다양한 단계에서, 즉 하기와 같이 도입할 수 있다:

[0039] 1. 폴리에스테르의 단량체로부터의 그의 제조 동안 첨가제를 첨가함으로써 도입하고, 이는 통상적으로 중합 공정의 종료시 수행된다 (펠릿으로의 압출 직전에). 한 실시양태에서는, 이어서, 개질된 폴리에스테르를 고체 상태 중합에 의해 추가로 처리하여 IV를 요망되는 값으로 증가시킬 수 있다.

[0040] 2. 폴리에스테르 칩을 용융시키고 용융물을 첨가제와 혼합함으로써, 첨가제를 폴리에스테르 칩과 오프-라인 반응시키고, 이어서 개질된 폴리에스테르를 칩으로 재-압출시키고 펠릿화함으로써 도입한다.

[0041] 3. 중합체를 필름-제조 공정에 사용되는 압출기에 도입하기 전에 또는 도입하는 동안 첨가제 (전형적으로 여기서 첨가제는 액체임)를 중합체 칩에 첨가하고 (예를 들어 첨가제를 압출기의 호퍼 내의 중합체에 첨가하고), 이어서 이 혼합물을 압출시켜 압출기 (전형적으로 이축 압출기) 내에서 첨가제 및 폴리에스테르를 함께 반응시킴으로써 도입한다.

[0042] 4. 중합체를 필름으로 캐스팅하기 전에, 압출 공정으로부터 생성된 용융된 중합체 내로 (즉, 중합체가 압출기, 전형적으로 이축 압출기 내에서 용융된 상태에 있을 때, 또한 전형적으로 중합체가 임의의 탈휘발화 대역을 통과한 후에) 첨가제 (전형적으로 여기서 첨가제는 액체임)를 주입함으로써 도입한다.

[0043] 5. 폴리에스테르의 단량체로부터의 그의 제조 동안 첨가제를 첨가함으로써 도입하고, 이는 바람직하게는 중합 공정의 종료시, 필름으로의 직접 압출 전에 수행된다. 직접 압출 공정은 본원에서 "커플링된 중합-필름 생성" 또는 "근접-커플링된 중합-필름 생성"이라고 지칭되며, 여기서 펠릿화의 중간 단계는 생략되며, 이것이 특히 유리하다. 근접-커플링 공정은 중합 반응기와 필름 다이 사이의 정적 또는 동적 혼합 배열로 작업될 수 있고, 여기서 혼합은 가수분해 안정화제의 첨가 후에 수행된다. 정적 및 동적 혼합 시스템은 당업계에서 통상적이다. 정적 혼합 배열에서, 비-이동 부재의 배열은 혼합기를 통해 용융-스트림이 유동함에 따라 물질을 연속 블렌딩한다. 적합한 동적 혼합 시스템은 압출기 또는 다른 아르카메데스 원리의 스크류 시스템을 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 근접-커플링 공정은 정적 혼합 배열로 작업되고, 본 발명자들은 놀랍게도, 본 발명의 이점을 달성하기에 충분한 혼합이 단지 정적 혼합 배열을 이용하여 얻어질 수 있음을 관찰하였다. 이 시스템에 적용되는 근접-커플링 공정에서는 최종 필름 특성에 대한 손실 없이 동적 혼합이 생략될 수 있다는 것이 놀라운 것이다. 근접-커플링 공정에서는, 개재되는 고체 상태 중합 단계를 없앨 수 있고, 바람직하게는 이것이 없다. 근접-커플링 공정은 중합체 중에 존재하는 물의 양을 감소시키고, 이로써 필름 형성 전의 건조 단계에 대한 필요성이 없어지고, 또한 가수분해 안정화제와의 반응에 이용 가능한 중합체 매트릭스 중에 존재하는 물의 양이 감소된다. 감소된 물 함량은 개재되는 고체 상태 중합 단계가 생략될 수 있게 하고, 폴리에스테르 필름이 가수분해 안정성의 손실 없이 보다 높은 카르복실 말단 기 함량을 용인할 수 있게 한다. 따라서, 이러한 실시양태에서, 카르복실 말단 기 함량은 전형적으로 약 15×10^{-6} 내지 약 50×10^{-6} 밀리그램당량/g (meq/g), 보다 전형적으로는 약 20×10^{-6} 내지 약 40×10^{-6} meq/g의 범위이고, 전형적인 SSP 공정은 카르복실 말단 기 함량을 약 15×10^{-6} meq/g, 또한 전형적으로는 약 10×10^{-6} meq/g으로 감소시킨다. 카르복실 함량은, 중합체를 고온 벤질 알콜 중에 용해시킨 후 수산화나트륨으로 적정함으로써 측정된다.

[0044] 한 실시양태에서, 가수분해 안정화제는 상기 경로 (2), (3) 및 (4) 중 하나에 의해, 바람직하게는 경로 (4)에 의해 도입된다. 한 실시양태에서는, 마스터배치를 최종 필름 중의 요망되는 양에 대하여 과량의 가수분해 안정화제를 첨가함으로써 제조하고, 이는 상기 공정 경로 (2)에 특히 유용하다. 추가의 바람직한 실시양태에서, 가수분해 안정화제는 경로 (5)에 의해 도입된다.

[0045] 본 발명에서, 금속 양이온(들)은, 가수분해 안정화제의 첨가 전에 또는 그와 동시에 폴리에스테르 또는 그의 단량체에 첨가될 수 있다. 대안적으로, 금속 양이온(들)은, 상기 가수분해 안정화제를 폴리에스테르 또는 그의

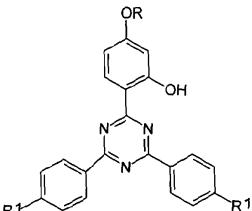
단량체에 첨가하기 전에 또는 그와 동시에 가수분해 안정화제에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 금속 양이온(들)은 폴리에스테르 또는 그의 단량체에, 또한 바람직하게는 여기에 가수분해 안정화제를 첨가하기 전에 첨가된다. 바람직한 실시양태에서, 금속 양이온은 폴리에스테르를 제조하기 위한 중합 반응의 개시시 첨가된다.

[0046] 본 발명자들은 놀랍게도, 공정 경로 (4)의 이용시 향상된 생성물 성능을 관찰하였고, 특히 이 경로에 의해 제조된 필름은, 상기 경로 (2)에 의해 마스터배치 기술을 이용하여 제조된 필름에 비해 향상된 가수분해 안정성을 나타낸다. 압출 공정에서 폴리에스테르에 대한 가수분해 안정화제의 비교적 늦은 첨가는 필름 제조 동안 열 분해에 의해 야기되는 카르복실 말단 기의 증가를 최소화하는 것으로 여겨진다. 또한, 마스터배치 경로에 비해 경로 (4)의 이점은, 예를 들어, 이것이 재생 필름 (즉, 예를 들어, 균일한 폭의 필름을 제공하기 위해 전형적으로 스텐터(stenter) 단계 후에 수행되는 "엣지-트리밍(edge-trimming)"에 의해 생성되는, 필름 제조 공정으로부터의 폐기 필름)의 보다 많은 사용을 가능하게 한다는 점이다. 재생된 폴리에스테르는 전형적으로 새로운 폴리에스테르 침에 비해 보다 낮은 고유 점도, 및 보다 높은 농도의 카르복실 말단 기를 가지며, 가수분해 안정화제의 비교적 늦은 첨가는 새로운 폴리에스테르 및 재생 폴리에스테르 둘 다의 안정화를 가능하게 한다. 향상된 가수분해 안정성을 제공하면서 보다 높은 재생 수준을 이용할 수 있는 능력은 본 발명의 특별한 이점이다.

[0047] 놀랍게도, 또한 향상된 가수분해 안정성과 관련하여, 공정 경로 (5)를 이용함으로써 향상된 생성물 성능이 또한 관찰되었다.

[0048] 한 실시양태에서, 필름은 UV-흡수제를 추가로 포함할 수 있다. UV-흡수제는, 폴리에스테르의 흡광 계수보다 훨씬 더 높은 흡광 계수를 가져서, 대부분의 입사 UV 광이 폴리에스테르보다는 UV-흡수제에 의해 흡수된다. UV-흡수제는 일반적으로 흡수된 에너지를 열로서 소산시키고, 이로써 중합체 사슬의 분해가 회피되고, 폴리에스테르의 UV 광에 대한 안정성이 향상된다. 전형적으로, UV-흡수제는 유기 UV-흡수제이고, 적합한 예는 문헌 [Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, Volume 23, Pages 615 to 627]에 개시된 것들을 포함한다. UV-흡수제의 특정 예는, 벤조페논, 벤조트리아졸 (US-4684679, US-4812498 및 US-4681905), 벤족사지논 (US-4446262, US-5251064 및 US-5264539) 및 트리아진 (US-3244708, US-3843371, US-4619956, US-5288778 및 WO 94/05645)을 포함한다. UV-흡수제는 본원에 기재된 방법 중 하나에 따라 필름 내에 혼입될 수 있다. 한 실시양태에서, UV-흡수제는 화학적으로 폴리에스테르 사슬 내에 혼입될 수 있다. 예를 들어, EP-A-0006686, EP-A-0031202, EP-A-0031203 및 EP-A-0076582에, 폴리에스테르 내로의 벤조페논의 혼입이 기재되어 있다. UV-흡수제에 대한 상기 언급된 문헌의 특정 교시내용이 본원에 참고로 포함된다. 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명에서 향상된 UV-안정성은 트리아진, 보다 바람직하게는 히드록시페닐트리아진, 특히 하기 화학식 II의 히드록시페닐트리아진 화합물에 의해 제공된다.

[0049] <화학식 II>



[0050] 상기 식에서, R은 수소, C₁-C₁₈ 알킬, 할로겐에 의해 또는 C₁-C₁₂ 알콕시에 의해 치환된 C₂-C₆ 알킬이거나, 또는 벤질이고, R¹은 수소 또는 메틸이다. R은 바람직하게는 C₁-C₁₂ 알킬 또는 벤질, 보다 바람직하게는 C₃-C₆ 알킬, 특히 헥실이다. R¹은 바람직하게는 수소이다. 특히 바람직한 UV-흡수제는 시바-에디티브즈(Ciba-Additives)로부터 티누빈(Tinuvin)TM 1577 FF로서 시판되는 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-(헥실)옥시-페놀이다.

[0052] UV-흡수제의 양은, 필름의 총 중량에 대하여, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.2 중량% 내지 7 중량%, 보다 바람직하게는 0.6 중량% 내지 4 중량%, 특히 0.8 중량% 내지 2 중량%, 보다 특히 0.9 중량% 내지 1.2 중량%의 범위이다.

[0053] 필름은 바람직하게는 또한 항산화제를 포함한다. 라디칼을 트랩핑함으로써 또는 과산화물을 분해함으로써 작용하는 항산화제와 같은 일정 범위의 항산화제가 사용될 수 있다. 적합한 라디칼-트랩핑 항산화제는 입체 장애 폐놀, 2급 방향족 아민 및 입체 장애 아민, 예컨대 티누빈TM 770 (시바-가이기(Ciba-Geigy))을 포함한다. 적합

한 과산화물-분해 항산화제는 3가 인 화합물, 예컨대 포스포나이트, 포스파이트 (예를 들어 트리페닐 포스페이트 및 트리알킬포스파이트) 및 티오시너지스트 (예를 들어 티오디프로피온산의 에스테르, 예컨대 디라우릴 티오디프로피오네이트)를 포함한다. 입체 장애 폐놀 항산화제가 바람직하다. 특히 바람직한 입체 장애 폐놀은 이르가녹스(Irganox)TM 1010 (시바-가이기)으로서 시판되는 테트라키스-(메틸렌 3-(4'-히드록시-3', 5'-디-t-부틸페닐 프로피오네이트) 메탄이다. 다른 적합한 시판되는 입체 장애 폐놀은 이르가녹스TM 1035, 1076, 1098 및 1330 (시바-가이기), 산타녹스(Santanox)TM R (몬산토(Monsanto)), 시아녹스(Cyanox)TM 항산화제 (아메리칸 시아나미드(American Cyanamid)) 및 굿라이트(Goodrite)TM 항산화제 (비에프 굿리치(BF Goodrich))를 포함한다. 폴리에스테르 필름 중에 존재하는 항산화제의 농도는 바람직하게는 폴리에스테르의 50 ppm 내지 5000 ppm의 범위, 보다 바람직하게는 300 ppm 내지 1500 ppm의 범위, 특히 400 ppm 내지 1200 ppm의 범위, 보다 특히 450 ppm 내지 600 ppm의 범위이다. 하나 초과의 항산화제의 혼합물이 사용될 수 있고, 이 경우 이들의 총 농도는 바람직하게는 상기 언급된 범위 내에 있다. 폴리에스테르 내로의 항산화제의 혼입은 통상적인 기술에 의해, 또한 바람직하게는 폴리에스테르가 유래되는 단량체 반응물과의 혼합에 의해, 특히 중축합 전에, 직접 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응의 종료시에 수행될 수 있다.

[0054]

필름은 폴리에스테르 필름의 제조에 통용되는 임의의 다른 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 따라서, 가교제, 염료, 충전제, 안료, 배출제(voiding agent), 윤활제, 라디칼 스캐빈저, 열 안정화제, 난연제 및 억제제, 블로킹 방지제, 표면 활성제, 슬립 보조제, 광택 향상제, 분해촉진제, 점도 개질제 및 분산 안정화제가 적절하게 혼입될 수 있다. 이러한 성분은 통상적인 방식으로 중합체 내에 도입될 수 있다. 예를 들어, 필름-형성 중합체가 유래되는 단량체 반응물과의 혼합에 의해 수행될 수 있거나, 또는 성분을 텁블 또는 건식 블렌딩에 의해 또는 압출기 내에서의 배합, 그후 냉각, 또한 통상적으로 과립 또는 칩으로의 분쇄에 의해 중합체와 혼합할 수 있다. 마스터배칭 기술이 이용될 수도 있다.

[0055]

필름은, 특히, 제조 동안 취급성 및 권취성을 향상시킬 수 있는 미립자 충전제를 포함할 수 있고, 이는 광학 특성을 조정하는 데 사용될 수 있다. 미립자 충전제는, 예를 들어, 미립자 무기 충전제 (예를 들어 금속 또는 준금속 산화물, 예컨대 알루미나, 티타니아, 활석 및 실리카 (특히 침전된 또는 규조토 실리카 및 실리카겔), 소성 고령토 및 알칼리 금속 염, 예컨대 칼슘 및 바륨의 탄산염 및 황산염)일 수 있다. 존재하는 임의의 무기 충전제는 미분되어야 하고, 그의 부피 분포 중앙값 입자 직경 (부피 %를 입자의 직경에 관련시키는 누적 분포 곡선 상에서 판독되는, 모든 입자의 부피의 50%에 상응하는 등가 구 직경(equivalent spherical diameter) - 종종 "D(v,0.5)" 값이라고 지칭됨)은 바람직하게는 0.01 내지 5 μm , 보다 바람직하게는 0.05 내지 1.5 μm , 또한 특히 0.15 내지 1.2 μm 이다. 바람직하게는 무기 충전제 입자의 90 부피% 이상, 보다 바람직하게는 95 부피% 이상이 $\pm 0.8 \mu\text{m}$, 또한 특히 $\pm 0.5 \mu\text{m}$ 의 부피 분포 중앙값 입자 직경 범위 내에 있다. 충전제 입자의 입자 크기는 전자 현미경, 코울터 계수기, 침강 분석 및 정적 또는 동적 광 산란에 의해 측정될 수 있다. 레이저 광회절에 기초한 기술이 바람직하다. 중앙값 입자 크기는, 소정의 입자 크기 미만의 입자 부피의 백분율을 나타내는 누적 분포 곡선을 플롯팅하고 50번째 백분위수를 측정함으로써 결정될 수 있다.

[0056]

폴리에스테르 필름의 형성은 당업계에 널리 공지된 통상적인 압출 기술에 의해 수행될 수 있다. 일반적으로, 공정은, 약 280 내지 약 300°C 범위 내의 온도에서 용융된 중합체의 층을 압출시키는 단계, 압출물을 켄칭시키는 단계, 및 켄칭된 압출물을 배향하는 단계를 포함한다. 배향은 당업계에 공지된 임의의 배향 필름 제조 방법, 예를 들어 관형 또는 편평 필름 공정에 의해 수행될 수 있다. 이축 배향은, 기계적 및 물리적 특성의 만족스런 조합을 달성하도록 필름의 평면 내에서 2개의 상호 수직 방향으로 연신시킴으로써 수행된다. 관형 공정에서, 동시에 이축 배향은 열가소성 폴리에스테르 튜브를 압출시키고, 이어서 이를 켄칭시키고, 재가열하고, 이어서 내부 기체 압력에 의해 팽창시켜 횡방향 배향을 유도하고, 일정 속도로 인출시켜 종방향 배향을 유도함으로써 수행될 수 있다. 바람직한 편평 필름 공정에서는, 필름-형성 폴리에스테르를 슬롯 다이를 통해 압출시키고, 냉각된 캐스팅 드럼 상에서 금속 켄칭시켜 폴리에스테르가 무정형 상태로 켄칭되도록 보장한다. 이어서, 켄칭된 압출물을 폴리에스테르의 유리 전이 온도 초과의 온도에서 하나 이상의 방향으로 신장시킴으로써 배향을 수행한다. 순차적 배향은 편평한 켄칭된 압출물을 먼저 한 방향, 통상적으로 종방향, 즉 필름 신장 기계를 통한 전방 방향으로, 이어서 횡방향으로 신장시킴으로써 수행될 수 있다. 압출물의 전방 신장은 한 세트의 회전 롤 상에서 또는 두 쌍의 납 류 사이에서 편리하게 수행되고, 이어서 스텐더 장치에서 횡방향 신장이 수행된다. 신장은 일반적으로, 배향된 필름의 치수가 신장 방향 또는 각각의 신장 방향으로 그의 원래의 치수의 2 내지 5배, 보다 바람직하게는 2.5 내지 4.5배가 되도록 수행된다. 전형적으로, 신장은 폴리에스테르의 T_g보다 더 높은, 바람직하게는 그 T_g보다 약 15°C 더 높은 온도에서 수행된다. 단지 한 방향으로의 배향이 요구되는 경우에는,

보다 큰 연신비 (예를 들어, 최대 약 8배)가 이용될 수 있다. 기계 방향 및 횡방향으로 동등하게 신장시킬 필요는 없지만, 균형잡힌 특성이 요망되는 경우에는 이것이 바람직하다.

[0057] 신장된 필름은, 요망되는 폴리에스테르의 결정화를 유도하기 위해, 폴리에스테르의 유리 전이 온도 초과, 또한 그의 용점 미만의 온도에서 치수 지지체 하에 열-경화에 의해 치수 안정화될 수 있고, 바람직하게는 치수 안정화된다. 열-경화 동안, "토우-인(toe-in)"으로서 공지된 절차에 의해 횡방향 (TD)으로 소량의 치수 완화가 수행될 수 있다. 토우-인은 2 내지 4% 정도의 치수 수축을 포함할 수 있지만, 공정 또는 기계 방향 (MD)으로의 유사한 치수 완화는 낮은 라인 장력이 요구되고 필름 조절 및 권취가 문제가 되기 때문에 달성하기 어렵다. 실제 열-경화 온도 및 시간은 필름의 조성 및 그의 요망되는 최종 열 수축률에 따라 달라지지만, 필름의 인성 특성, 예컨대 내인열성을 실질적으로 열화시키도록 선택되어선 안된다. 이들 제약 내에서, 약 180 내지 245°C의 열 경화 온도가 일반적으로 바람직하다. 한 실시양태에서, 열-경화-온도는 약 200°C 내지 약 225°C 범위 내에 있고, 이는 예기치 않은 가수분해 안정성의 향상을 제공한다. 열-경화 후, 폴리에스테르의 요망되는 결정화도를 유도하기 위해 필름은 전형적으로 급속 켄칭된다.

[0058] 한 실시양태에서, 필름은 인-라인 완화 단계의 이용을 통해 더욱 안정화될 수 있다. 대안적으로, 완화 처리는 오프-라인으로 수행될 수 있다. 이러한 추가의 단계에서는, 필름을 열-경화 단계의 온도보다 더 낮은 온도에서, 또한 훨씬 더 감소된 MD 및 TD 장력으로 가열한다. 필름에 의해 경험되는 장력은 낮은 장력이고, 필름 폭 1 m에 대해 전형적으로는 5 kg/m 미만, 바람직하게는 3.5 kg/m 미만, 보다 바람직하게는 1 내지 약 2.5 kg/m의 범위, 또한 전형적으로는 1.5 내지 2 kg/m의 범위이다. 필름 속도를 조절하는 완화 공정에서, 필름 속도의 감소 (또한 그에 따른 변형률 완화)는 전형적으로 0 내지 2.5%, 바람직하게는 0.5 내지 2.0%의 범위이다. 열-안정화 단계 동안 필름의 횡방향 치수의 증가는 없다. 열 안정화 단계에서 사용되는 온도는 최종 필름으로부터의 특성의 요망되는 조합에 따라 달라질 수 있고, 여기서는 보다 높은 온도가 보다 우수한, 즉 보다 낮은 잔류 수축 특성을 제공한다. 135 내지 250°C의 온도가 일반적으로 바람직하고, 바람직하게는 150 내지 230°C, 보다 바람직하게는 170 내지 200°C이다. 가열의 지속시간은 사용 온도에 따라 달라지지만, 전형적으로는 10 내지 40초의 범위이고, 20 내지 30초의 지속시간이 바람직하다. 이러한 열 안정화 공정은 편평 및 수직 구성 및 별도의 공정 단계로서의 "오프-라인" 또는 필름 제조 공정의 연장으로서의 "인-라인"을 비롯한 다양한 방법에 의해 수행될 수 있다. 이렇게 가공된 필름은 이러한 후-열-경화 완화의 부재 하에 제조된 것에 비해 보다 작은 열 수축률을 나타낸다.

[0059] 폴리에스테르 필름의 두께는 바람직하게는 약 5 내지 약 500 μm 의 범위, 보다 바람직하게는 약 250 μm 이하이고, 또한 전형적으로는 약 37 μm 내지 150 μm 이다.

[0060] 한 실시양태에서, 필름은 불투명하고, 이러한 필름은 PV-전지에서 백-플레인(back-plane)으로서 특히 유용하다. 불투명 필름은 바람직하게는 0.4 이상, 바람직하게는 0.5 이상, 바람직하게는 0.6 이상, 바람직하게는 0.7 이상, 바람직하게는 1.0 이상, 또한 바람직하게는 1.5 이상, 또한 한 실시양태에서는 바람직하게는 2.0 이상, 바람직하게는 3.0 이상, 또한 바람직하게는 4.0 이상의 투과 광학 밀도 (TOD)를 나타낸다. 불투명 필름은 필요한 경우 착색될 수 있고, 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 필름은 백색, 회색 또는 흑색이다. 당업계에 공지되어 있는 바와 같이, 임의의 적합한 유백화제 및/또는 표백제가 사용될 수 있다.

[0061] 추가의 실시양태에서, 필름은 백색이고, 이는 유효량의 표백제를 필름 내에 혼입함으로써 달성될 수 있다. 적합한 표백제는 상기에 언급된 것들과 같은 미립자 무기 충전제, 비상용성 수지 충전제, 또는 2종 이상의 이러한 충전제의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는 표백제는 미립자 무기 충전제, 바람직하게는 이산화티타늄 및/또는 황산바륨이고, 바람직한 실시양태에서 충전제는 황산바륨 단독이다. 필름 내에 혼입되는 무기 충전제의 양은, 충 내의 폴리에스테르의 중량을 기준으로 하여, 전형적으로 5 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 25 중량%의 범위이다. 백색 필름은 본원에 기재된 바와 같이 측정시 바람직하게는 약 80 내지 약 120 유닛 범위의 백색도를 나타낸다. 백색 필름은 전형적으로 0.4 내지 1.75 범위, 바람직하게는 0.5 이상, 바람직하게는 0.6 이상, 바람직하게는 0.7 이상의 TOD를 나타낸다.

[0062] 대안적인 실시양태에서, 필름은 회색 또는 흑색이고, 전형적으로 2.0 이상, 보다 전형적으로는 3.0 이상, 보다 전형적으로는 4.0 이상의 TOD를 나타내고, 이는 당업계에 공지된 바와 같이, 유효량의 유백화제, 예컨대 카본 블랙, 또는 금속 충전제, 예컨대 알루미늄 분말을 필름 내에 혼입함으로써 달성될 수 있다. 카본 블랙은 바람직한 유백화제이다. 전형적으로, 이러한 필름은, 폴리에스테르의 중량을 기준으로 하여, 약 0.3 중량% 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 7 중량%, 특히 1 중량% 내지 5 중량%, 또한 특히 2 중량% 내지 4 중량% 범위의 유백화제를 포함한다. 유백화제는 적합하게는 0.01 내지 1.5 μm , 특히 0.02 내지 0.05 μm 범위의 평균

입자 직경을 갖는다. 이러한 불투명 필름은 임의로 또한 표백제를 함유할 수 있다.

[0063] 바람직한 실시양태에서, 폴리에스테르 필름은 반투명하거나 광학적으로 투명하다. 본원에서 정의된 바와 같이, 광학적으로 투명 필름은 30% 이하, 바람직하게는 15% 이하, 바람직하게는 10% 이하, 바람직하게는 6% 이하, 보다 바람직하게는 3.5% 이하, 또한 특히 1.5% 이하의 산란 가시광의 % (헤이즈)를 갖고/갖거나, 가시광 영역 (400 nm 내지 700 nm) 내의 빛에 대해 총 발광 투과율 (TLT)이 80% 이상, 바람직하게는 85% 이상, 보다 바람직하게는 약 90% 이상이고, 바람직하게는 광학적으로 투명 필름은 이들 헤이즈 및 TLT 기준 둘 다를 나타낸다. 반투명 필름은 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상, 또한 바람직하게는 70% 이상의 TLT를 가질 수 있다. 이러한 실시양태에서, 필름 내의 임의의 충전체는 주로 필름의 취급성을 향상시키기 위한 것이며, 이는 전형적으로 단지 소량으로, 일반적으로는 폴리에스테르의 약 0.5 중량%를 초과하지 않는, 또한 바람직하게는 약 0.3 중량% 미만의 양으로 존재하고, 이는 전형적으로 실리카 및 활석으로부터 선택되고, 바람직하게는 실리카이다. 이산화티타늄 또한, 예를 들어 필요한 경우 필름의 반투명성을 조정하기 위해, 이러한 실시양태에서 유용성을 가질 수 있고, 이는 또한 전형적으로 단지 소량으로, 일반적으로는 폴리에스테르의 약 1.0 중량%를 초과하지 않는, 보다 전형적으로는 약 0.5 중량% 이하, 또한 바람직하게는 약 0.3 중량% 이하의 양으로 존재한다. 이러한 실시양태에서는, 허용불가능한 헤이즈 또는 다른 광학 특성의 감소 없이, 필름의 권취성 (즉, 필름이 롤로 권취될 때 블로킹 또는 접착의 부재)이 향상된다.

[0064] 폴리에스테르 필름의 고유 점도는 바람직하게는 0.65 이상, 바람직하게는 0.7 이상이고, 한 실시양태에서는 약 0.65 내지 약 0.75의 범위이다. 비교적 높은 고유 점도를 갖는 폴리에스테르 필름의 사용이 향상된 가수분해 안정성을 제공한다.

[0065] 한 실시양태에서, 폴리에스테르 필름의 폴리에스테르는 (A)°C의 온도에서 흡열 고온 피크 및 (B)°C의 온도에서 흡열 저온 피크를 나타내고, 이들 둘 다 시차 주사 열량측정법 (DSC)에 의해 측정되며, 여기서 (A-B)의 값은 15 °C 내지 50°C의 범위, 바람직하게는 15°C 내지 45°C의 범위, 보다 바람직하게는 15°C 내지 40°C의 범위이고, 한 실시양태에서는 20°C 내지 40°C의 범위이며, 이 특징은 본원에 개시된 바와 같이 사용되는 특정 폴리에스테르에 대한 열-경화 온도의 조절에 의해 달성될 수 있다. 본원에 개시된 범위 내의 (A-B) 값을 나타내는 것의 이점은 가수분해 안정성의 놀라운 향상이 얻어진다는 점이다.

[0066] 폴리에스테르 필름은, 특히 필름, 특히 이축 배향 필름의 기계 방향 치수 (종방향 치수)에서, 바람직하게는 낮은 수축률, 바람직하게는 30분에 걸쳐 150°C에서 3% 미만, 바람직하게는 2% 미만, 바람직하게는 1.5% 미만, 또한 바람직하게는 1.0% 미만의 수축률을 나타내고, 바람직하게는 이러한 낮은 수축률 값은 필름의 두 치수 (즉, 종방향 및 횡방향 치수) 모두에서 나타난다.

[0067] 본 발명의 폴리에스테르 필름은, 향상된 내가수분해성 뿐만 아니라, 선행 기술 필름, 특히 에폭시화 지방산 글리세리드를 포함하는 가수분해 안정화제를 함유하는 것들에 비해, 필름 균일성 및 품질에 있어 놀라운 향상을 나타낸다. 특히, 본 발명의 필름은, 보다 적은 프로파일 결함 및/또는 다이-라인; 향상된 두께 균일성 및 필름 웹을 통한 광 투과율; 및 필름 웹에서의 결함 또는 파괴 없이 향상된 가공성을 나타낸다.

[0068] 한 실시양태에서, 상기에 기재된 필름은, 예를 들어 추가의 기계적 강도 또는 전기 절연을 제공하기 위해, 그의 한쪽 또는 양쪽 표면 상에 배치된 하나 이상의 추가의 층을 가져서 복합체 구조를 형성할 수 있다. 이러한 복합체 구조의 형성은, 다중-오리피스 다이의 독립적 오리피스를 통한 각각의 필름-형성 층의 동시 공압출, 및 그 후 정지된 용융 층의 통합에 의해, 또는 바람직하게는, 각각의 중합체의 용융 스트립을 먼저 다이 매니폴드로 이어지는 채널 내에서 통합하고, 그후 이로 인한 상호혼합 없이 스트립라인 유동 조건 하에 다이 오리피스로부터 함께 압출시켜 다층 필름 (이는 상기에 기재된 바와 같이 배향되고 열-경화될 수 있음)을 생성하는 단일-채널 공압출에 의해, 공-압출에 의해 수행될 수 있다. 다층 필름 형성의 다른 방법은 2개 이상의 예비-형성된 층의 라미네이팅, 및 베이스 층의 한쪽 또는 양쪽 표면 상의 필름-형성 층의 코팅을 포함한다. 코팅은, 그라비어 롤 코팅, 역 롤 코팅, 딥 코팅, 비드 코팅, 압출-코팅, 용융-코팅 또는 정전 분무 코팅을 비롯한 임의의 적합한 코팅 기술을 이용하여 수행될 수 있다. 임의의 코팅 단계에서는 바람직하게는 유기 용매의 사용이 회피되고, 이는 바람직하게는 "인-라인"으로 수행되고, 즉 여기서는 코팅 단계가 필름 제조 동안 및 이용되는 임의의 신장 작업(들) 전에, 그 동안 또는 그 사이에 수행된다.

[0069] 임의의 추가의 층은 바람직하게는 상기에 기재된 디카르복실산 및 디올로부터 유래된 폴리에스테르, 또한 바람직하게는 PET 또는 PET-기재의 폴리에스테르로부터 선택된다. 임의의 추가의 층은 상기에 언급된 임의의 첨가제, 특히 가수분해 안정화제(들), UV-흡수제(들), 항산화제(들) 및 미립자 무기 충전제(들)로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있고, 여기서 임의의 추가의 층 내의 첨가제(들)은 상기에 기재된 본

발명의 필름 내의 임의의 이러한 첨가제와 동일하거나 상이할 수 있고, 여기서 상기 첨가제(들), 또한 특히 가수분해 안정화제(들)은 상기에 기재된 것들과 동일하거나 상이할 수 있다. 추가의 총은 약 50 내지 약 500 μm , 보다 바람직하게는 약 250 μm 이하, 또한 전형적으로는 약 100 μm 내지 250 μm , 바람직하게는 약 100 μm 내지 150 μm 의 두께를 갖는다.

[0070] 본 발명의 한 실시양태에서, 상기에 기재된 필름은 그의 제1 표면 상에 배치된 추가의 중합체 층을 가지며, 상기 필름의 제2 표면 상에는 임의의 추가의 층이 없다. 이러한 실시양태에서, 본 발명의 필름은 바람직하게는 불투명 또는 백색 필름이고, 추가의 중합체 층은 바람직하게는 투명하며, 약 30% 이하, 전형적으로는 약 20% 이하, 또한 한 실시양태에서는 약 15% 이하의 헤이즈를 갖는다. 본 발명의 이러한 실시양태에 따른 필름은 PV 전지에서 백-플레인으로서 특히 유용하다.

[0071] 본 발명의 필름은, 가수분해 안정성이 결정적인 임의의 환경에서, 예를 들어 습한 조건 및 습온 하에, 또한 외부 용도로 사용하도록 의도되며 이러한 사용에 적합화되고, 여기서 특히 중요한 것은 광기전 (PV) 전지이다. PV 전지는 전형적으로 프론트-플레인(front-plane), 전극 층, 광기전-활성 층 및 백-플레인을 포함하는 다층 조립체이다. 활성 광-흡수 층이 입사광 흡수에 의해 여기되는 염료를 포함하는 염료-감광 PV 전지가 특히 중요하다. 본 발명의 필름은 PV 전지의 프론트-플레인 또는 백-플레인, 특히 백-플레인 내에 존재하는 층으로서 특히 유용하다.

[0072] 본 발명의 추가의 측면에 따르면, 프론트-플레인, 전극 층, 광기전-활성 층 및 백-플레인을 포함하며, 여기서 프론트-플레인 및/또는 백-플레인은 본 발명의 필름을 포함하는 것인, 특히 여기서 적어도 백-플레인이 본 발명의 필름을 포함하는 것인 광기전 전지가 제공된다.

[0073] 본 발명의 추가의 측면에 따르면, 프론트-플레인 (이는 가요성 중합체 프론트-플레인 또는 유리 프론트-플레인 일 수 있음), 전극 층, 광기전-활성 층 및 백-플레인을 포함하며, 전형적으로 여기서 전극 층 및 광기전-활성 층은 당업계에 공지된 바와 같은 적합한 캡슐화제 (예컨대 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA) 수지 매트릭스) 내에 캡슐화되고, 여기서 백-플레인은 본 발명의 필름을 포함하고, 바람직하게는 여기서 상기 필름은 불투명 또는 백색 필름이고, 또한 바람직하게는 여기서 상기 필름은 그의 제1 표면 상에 배치된 추가의 중합체 층을 갖고, 바람직하게는 상기 필름의 제2 표면 상에 임의의 추가의 층이 없으며, 여기서 추가의 중합체 층은 바람직하게는 약 30% 이하, 전형적으로는 약 20% 이하, 또한 한 실시양태에서는 약 15% 이하의 헤이즈를 갖는 투명한 것인 광기전 전지가 제공된다. 이러한 PV 전지에서, 본 발명의 필름은 다층 조립체의 최외층이고, 이는 전형적으로 대기에 노출되며, 상기 추가의 중합체 층은, 예를 들어 적합한 접착제, 예컨대 EVA를 사용하여 광기전-활성 층에 라미네이팅된다.

[0074] 본 발명의 추가의 측면에 따르면,

[0075] (i) 용융된 폴리에스테르 (바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트) 및 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 선택된 가수분해 안정화제의 층을 압출시키는 단계이며, 바람직하게는 여기서 압출 온도가 약 280 내지 약 300°C의 범위 (보다 바람직하게는 약 285 내지 약 290°C의 범위)이고, 여기서 모노카르복실산은 5 내지 50개의 탄소 원자를 갖고, 가수분해 안정화제는 압출물 중에서 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물 형태로 존재하고, 폴리에스테르는 I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 양이온을 추가로 포함하고/하거나, 상기 반응 생성물은 I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 양이온의 존재 하에 가수분해 안정화제를 폴리에스테르의 말단 기와 반응시킴으로써 수득된 것인 단계;

[0076] (ii) 압출물을 켄칭시키는 단계;

[0077] (iii) 켄칭된 압출물을 2개의 상호 수직 방향으로 신장시키는 단계; 및

[0078] (iv) 바람직하게는 약 200°C 내지 약 225°C 범위 내의 온도에서 열-경화에 의해 안정화되는 범위의 온도에서 필름을 열-경화시키는 단계

[0079] 를 포함하는, 본원에 정의된 바와 같은 폴리에스테르 (바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트)를 포함하는 이 축 배향 폴리에스테르 필름의 제조 방법이 제공된다.

[0080] 본 발명의 추가의 측면에 따르면, 폴리에스테르 (바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트)를 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 가수분해 안정화제와 반응시키는 단계를 포함하는, 이 축 배향 폴리에스테르 필름의 내가수분해성을 향상시키는 방법으로서, 여기서 모노카르복실산은 5 내지 50개의 탄소 원자를 갖고, 상기 가수분해 안정화제는 필름 중에서 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응

생성물 형태로 존재하고, 상기 반응 생성물은 I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 양이온의 존재 하에 가수분해 안정화제를 폴리에스테르의 말단 기와 반응시킴으로써 수득되는 것인 방법이 제공된다. 상기 방법은, 본원에 기재된 바와 같은, 특히 상기에 언급된 압출, 켄칭, 및 신장 및 열-경화 단계 (i) 내지 (iv)의 단계를 포함하는 상기 이축 배향 폴리에스테르 필름의 제조 단계를 추가로 포함한다.

[0081] 본 발명의 추가의 측면에 따르면, 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 가수분해 안정화제를 포함하는 이축 배향 폴리에스테르 필름 (바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트)의 내가수분해성을 향상시키기 위한, I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 양이온의 용도가 제공되며, 특히 여기서 상기 용도는 상기 금속 양이온의 촉매로서의 용도이며, 여기서 모노카르복실산은 5 내지 50개의 탄소 원자를 갖고, 상기 가수분해 안정화제는 필름 중에서 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물 형태로 존재하고, 상기 반응 생성물은 I족 또는 II족 금속 양이온의 존재 하에 가수분해 안정화제를 폴리에스테르의 말단 기와 반응시킴으로써 수득된다.

[0082] 본 발명의 추가의 측면에 따르면, 이축 배향 폴리에스테르 필름 (바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트)의 내가수분해성을 향상시키기 위한, I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 양이온의 용도가 제공되며, 특히 여기서 상기 용도는, 분지형 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 선택된 가수분해 안정화제의 사용과 조합된, 상기 금속 양이온의 촉매로서의 용도이며, 여기서 모노카르복실산은 5 내지 50개의 탄소 원자를 갖고, 상기 가수분해 안정화제는 필름 중에서 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물 형태로 존재하고, 상기 반응 생성물은 I족 또는 II족 금속 양이온의 존재 하에 가수분해 안정화제를 폴리에스테르의 말단 기와 반응시킴으로써 수득된다.

[0083] 본 발명의 추가의 측면에 따르면, 본원에서 정의된 바와 같은 필름 또는 복합체 구조의, 광기전 전지에서 백-플레인으로서의 용도가 제공된다.

특성 측정

[0085] 하기 분석을 이용하여 본원에 기재된 필름을 특성화하였다.

[0086] (i) 투명도는, 표준 시험 방법 ASTM D1003에 따라 M57D 구형 헤이즈미터 (확산 시스템)를 사용하여 필름의 총 두께를 통한 총 발광 투과율 (TLT) 및 헤이즈 (산란 투과 가시광의 %)를 측정함으로써 평가하였다.

[0087] (ii) 투과 광학 밀도 (TOD)는 투과 방식으로 맥베쓰 덴시토미터(Macbeth Densitometer) TR 927 (덴트 앤드 우즈 리미티드(Dent and Woods Ltd, 영국 바식스토크 소재)로부터 얻음)을 사용하여 측정하였다.

[0088] (iii) 백색도는 칼라가드 시스템(Colorgard System) 2000, 모델/45 (퍼시픽 사이언티픽(Pacific Scientific) 제조) 및 ASTM D 313의 원리를 이용하여 측정하였다.

[0089] (iv) 고유 점도 (dL/g 의 단위)는, 25°C 에서 o-클로로페놀 중의 폴리에스테르의 0.5 중량% 용액을 사용하고 고유 점도를 계산하는 빌마이어(Billmeyer) 단일점 방법:

$$\eta = 0.25 \eta_{\text{red}} + 0.75(\ln \eta_{\text{rel}})/c$$

[0091] [상기 식에서,

$$\eta = \text{고유 점도 } (dL/g \text{ 단위}),$$

$$\eta_{\text{rel}} = \text{상대 점도},$$

$$c = \text{농도 } (g/dL \text{ 단위}), \&$$

[0095] $\eta_{\text{red}} = (\eta_{\text{rel}} - 1)/c$ 에 상당하는 환산 점도 (dL/g 단위) (또한 η_{sp}/c (여기서, η_{sp} 는 비점도임)로서 나타내어짐).

[0096] 을 이용함으로써, 비스코텍(Viscotek)TM Y-501C 상대 점도계(Relative Viscometer) 상에서 ASTM D5225-98(2003)에 따라 용액 점도측정법에 의해 측정하였다 (예를 들어, 문헌 [Hitchcock, Hammons & Yau in American Laboratory (August 1994)] 참조).

[0097] (v) 필름의 내가수분해성은, 오토클레이브 시험에서 가속화된 에이징에 의해 평가하였다. 필름의 샘플을 10 mm 폭의 스트립으로 절단하고, 121°C 및 1.2 bar 압력으로 작동하는 오토클레이브 내에 배치하였다. 이어서, 다양

한 시간 간격으로 중합체의 에이징에 관련되는 특성을 측정하였다. 특히, 폴리에스테르의 인장 강도 (취성)를 중합체의 파단 신율 (ETB)로서 측정하였다. 100% 초과의 ETB 값은 전형적으로 에이징되지 않은 필름에 의해 나타난다. 일반적으로, 필름은 그의 ETB가 10% 미만으로 감소되는 시점까지 그의 최종 용도에서 유용하게 남아있다. 바람직한 본 발명의 필름은, 본원에 기재된 가속화된 에이징 시험에서 121°C 및 1.2 bar 압력에서 56시간 이상, 바람직하게는 60시간 이상, 바람직하게는 64시간 이상, 바람직하게는 68시간 이상, 바람직하게는 72시간 이상, 바람직하게는 76시간 이상, 바람직하게는 84시간 이상, 바람직하게는 88시간 이상, 보다 바람직하게는 92시간 이상 후에 10% 이상의 ETB를 나타낸다.

[0098] (vi) 파단 신율은 시험 방법 ASTM D882에 따라 측정된다. 일직선 엣지 및 보정된 샘플 절단기 ($10 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$)를 사용하여, 필름의 5개의 스트립 (길이 100 mm)을 기계 방향을 따라 절단한다. 각각의 샘플을, 고무 턱 면을 갖는 공압 작용 그립을 사용하여 인스트론 (Instron) 모델 3111 물질 시험 기계를 사용하여 시험한다. 온도 (23°C) 및 상대 습도 (50%)를 조정한다. 크로스헤드 속도 (분리 속도)는 $25 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 이다. 변형률은 50%이다. 이는 분리 속도를 그립 사이의 초기 길이 (샘플 길이)로 나눔으로써 계산된다. 장비는 각각의 샘플의 파단 신율을 기록한다. 파단 신율 ($\epsilon_B (\%)$)은 하기와 같이 정의된다.

$$\epsilon_B (\%) = (\text{파단 연장률}/L_0) \times 100$$

[0100] 상기 식에서, L_0 은 그립 사이의 샘플의 원래의 길이이다.

[0101] (vii) 폴리에스테르 필름을 ISO 4892-2에 따라 내후성에 대해 시험하였다.

[0102] (viii) 필름의 기계 방향 및 횡방향에 대해 특정 방향으로 절단되고 가시적 측정을 위해 표시된 치수 $200 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 의 필름 샘플에 대해 열 수축률을 평가하였다. 샘플의 보다 긴 치수 (즉, 200 mm 치수)는 수축률이 시험되는 필름 방향에 상응하고 (즉, 기계 방향의 수축률 평가에 대해), 시험 샘플의 200 mm 치수는 필름의 기계 방향을 따라 배향된다. 시험편을 150°C 의 소정의 온도로 가열 (그 온도의 가열 오븐 내에 배치함으로써)하고 30분의 간격 동안 유지시킨 후, 이를 실온으로 냉각시키고, 그의 치수를 수동으로 재-측정하였다. 열 수축률을 계산하고, 원래의 길이에 대한 백분율로서 나타내었다.

[0103] (ix) 퍼킨 엘머 (Perkin Elmer) DSC 7 기기를 사용하여 시차 주사 열량계 (DSC) 스캔을 얻었다. 5 mg 중량의 폴리에스테르 필름 샘플을 표준 퍼킨 엘머 알루미늄 DSC 도가니 내에 캡슐화하였다. 필름 및 도가니를 편평하게 압착시켜, 가열 동안 배향 완화 효과를 최소화하기 위해 필름이 부분적으로 억제되도록 보장하였다. 시험편을 기기의 샘플 홀더 내에 배치하고, 30°C 로부터 300°C 까지 분당 80°C 로 가열하여 관련 흔적을 기록하였다. 전조 불활성 퍼징 기체 (질소)를 사용하였다. DSC 기기의 온도 및 열 유동 축을 실험 조건에 대해, 즉 가열 속도 및 기체 유량에 대해 완전히 보정하였다. 피크 온도에 대한 값, 즉 흡열 고온 피크 (A) 및 흡열 저온 피크 (B)를 각각의 흡열 용융 공정의 개시로부터 각각의 흡열 용융 공정의 종료까지 그려진 기준선 상의 최대 변위로서 얻었다. 퍼킨 엘머 소프트웨어 내의 표준 분석 절차를 이용하여 피크 온도 측정치를 유도하였다. 측정의 정밀도 및 정확도는 $\pm 2^\circ\text{C}$ 였다. 샘플 플롯을 도 1에 나타내었다.

[0104] 본 발명을, 본 발명에 따른 폴리에스테르 필름에서 얻어진 전형적인 DSC 스캔 (열 유동 대 온도)인 도 1을 참조로 하여 설명한다. 도 1에서 (A) 표시된 피크는 250°C 의 값을 갖는 흡열 고온 피크이고, (B) 표시된 피크는 220°C 의 값을 갖는 흡열 저온 피크이고, 따라서 값 (A-B)는 $(250-220) = 30^\circ\text{C}$ 이다.

[0105] 본 발명을 하기 실시예에 의해 추가로 설명한다. 실시예는 상기에 기재된 바와 같은 본 발명을 제한하도록 의도되지 않는다. 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않는 세부사항의 변형이 이루어질 수 있다.

실시예

대조군 1; 비교 실시예 1 및 2; 실시예 1 내지 12

[0108] 가수분해 안정화제로서 카르두라 (Cardura)TM E10P (헥시온 스페셜티 케미칼즈 (Hexion Specialty Chemicals), 미국 오하이오주 소재; 밀도 0.97 g/cm^3)를, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 소정의 유량 (0, 800 또는 960 ml/h)으로, 필름-라인 이축 압출기 내의 PET 용융물 스트립 내에 직접적으로 계량투입 (즉, 폴리에스테르가 용융된 상태에 있을 때)하여, 다양한 양의 가수분해 안정화제를 갖는 최종 필름을 얻음으로써 폴리에스테르 필름의 제1 시리즈를 제조하였다. PET의 유량은 93.3 kg/hr 이었다. PET는, 테레프탈산 및 에틸렌 글리콜과 함께, 중합 공정의 개시시 첨가된, 0, 250, 500 또는 1000 ppm (생성된 중합체의 최종 중량에 대한 중량 기준)의 양의 디스.Sdk

스(Dispex) G40 (시바/巴斯프(BASF); 아크릴계 공중합체의 나트륨 염; 40% 고체 수성 분산액으로서 공급됨)을 함유하였다. PET 중합체는 폴리에스테르의 0.3 wt% (중량 기준)의 양의 TiO_2 , 뿐만 아니라 폴리에스테르의 0.3 wt% (중량 기준)의 양의 SiO_2 를 추가로 함유하였다. PET 중합체 칩은 0.79의 고유 점도를 가졌다.

[0109] 혼합물을 285°C에서 용융 압출시키고, 냉각된 회전 드럼 상에서 캐스팅하고, 86°C의 온도에서 그의 원래의 치수의 대략 2.9배로 압출 방향으로 신장시켰다. 이어서, 냉각된 신장 필름을 110°C의 온도에서 스텐터 오븐 내로 통과시키고, 여기서 필름을 건조시키고 그의 원래의 치수의 대략 3.4배로 측정 방향으로 신장시켰다. 이축 신장된 필름을 220°C 또는 232°C의 온도에서 열-경화시켰다. 생성된 필름의 최종 두께는 50 μm 였다. 필름은 반투명하였고 76%의 TLT, 및 66%의 헤이즈를 가졌다. 본원에서 정의된 바와 같은, 가속화된 에이징 전과 후에 필름의 파단 신율을 측정함으로써 필름의 내가수분해성을 평가하였다. 최종 필름 중의 가수분해 안정화제의 양은 1H NMR (용매로서, D2-1,1,2,2-테트라클로로에탄; GSX-델타 400 기기, 80°C에서)에 의해 측정할 수 있다.

[0110] 표 1의 결과는, 가수분해 안정화제가 디스팩스 첨가제에 의해 제공되는 나트륨 이온의 부재 하에서도 폴리에스테르 필름의 내가수분해성을 향상시키지만 (비교 실시예 1 및 2를 대조군 1과 비교하면 확인됨), 디스팩스 첨가제에 의해 제공되는 나트륨 이온의 첨가시에 내가수분해성의 훨씬 더 큰 향상이 관찰된다는 것 (예를 들어, 실시예 1 내지 3을 비교 실시예 1과 비교하면 확인됨)을 입증한다.

[0111] 상기 기재된 본 발명에 따른 모든 실시예에서는, 매우 낮은 수준의 다이-라인 또는 프로파일 결함을 가지면서, 필름 균일성 및 필름 품질이 탁월하였고; 필름 다이 주위에서 검출된 냄새가 없었으며; 모든 필름은 우수한 가공성을 나타내었다.

비교 실시예 3 및 비교 실시예 4; 실시예 13 내지 20

[0113] PET 중합체가 종합 공정의 개시시 첨가된 500 ppm 이르가녹스TM 1010 (시바-가이기)를 함유하지만 TiO_2 또는 SiO_2 를 함유하지 않는 것을 제외하고는, 상기에 기재된 절차를 이용하여 폴리에스테르 필름의 제2 시리즈를 제조하였고, 필름은 광학적으로 투명하였다. PET는 종합 공정의 개시시에 첨가된 500 ppm (생성된 중합체의 최종 중량에 대한 중량 기준)의 양의 디스팩스 G40을 함유하였다. 필름의 내가수분해성을 상기와 같이 측정하였고, 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 데이터는, 가수분해 안정화제 및 금속 양이온의 조합의 놀라운 효과가 또한 충전제-무함유의 본 발명의 필름에서 나타난다는 것을 입증한다. 이 제2 시리즈의 필름은 일반적으로 제1 시리즈의 필름의 경우에 비해 더 우수한 내가수분해성을 나타내고, 본 발명자들은, 충전제 입자가 보다 큰 취성화를 초래하는 추가의 결정화에 대한 핵제로서 작용할 수 있기 때문에, 이러한 차이가 제2 시리즈에서의 충전제 부재에 기인하는 것으로 본다.

비교 실시예 5; 실시예 21

[0115] 이들 실시예에서는, 중합 및 필름 제조 공정을 상기에 기재된 바와 같은 근접-커플링된 배열의 정적 혼합 장치를 통해 연결시켰다. PET 중합체를 디메틸테레프탈레이트 (DMT) 및 에틸렌 글리콜의 에스테르교환에 의해 제조하고, 표준 기술에 따라 진공 하에 중합시켰다. 디스팩스 첨가제를 중합 단계 전에 500 ppm의 양으로 단량체 스트림에 주입하였다. 카르두라 첨가제를 중합 반응기 후의 중합체 스트림 내에, 최종 중합체 중의 0.5 wt%를 제공하는 양으로 주입하였다. 최종 필름이 125 μm 의 두께를 갖고 결정화기 온도가 228°C인 것을 제외하고는, 일반적으로 상기에 기재된 절차에 따라 필름을 다른 방식으로 제조하였다. 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

<1>

	카르도우라 유량 (ml/hr)	디스팩스 첨가제 (ppm)	x-지간 동안 예이징 후 ETB (%)									
			0	52	56	60	68	72	76	84	88	92
(i) 열-경화 온도 = 220°C												
대조군 1	0	0	188.36	13.1	3.43	2.46	2.1	1.45	0	0	0	0
비교												
실시예 1	800	0	172.6	106.01	90.16	37.94	4.36	2.37	0	0	0	0
실시예 2	800	250	180.26	176.69	156.91	154.51	126.36	105.97	8.35	3.05	2.13	1.2
실시예 3	800	500	163.68	175.32	185.77	175.08	172.36	163.53	159.38	127.09	104.4	11.78
비교												
실시예 4	960	0	175.23	148.18	86.61	73.12	4.63	3.28	1.26	0	0	0
실시예 5	960	250	180.93	163.42	146.04	131.05	112.36	92.74	16.04	3.04	0	0
(ii) 열-경화 온도 = 232°C												
실시예 6	0	250	182.21	18	3.09	3.07	1.65	1.73	1.2	0.16	1.18	0
실시예 7	0	500	192.81	39.62	4.23	3.31	1.5	1.5	1.1	0.33	1.14	0
실시예 8	800	250	188.45	174.67	131.67	115.79	84.36	6.41	4.32	2.37	1.36	1.19
실시예 9	800	500	187.71	207.28	181.64	171.33	156.39	135.43	71.68	27.81	6.82	3.27
실시예 10	800	1000	199.78	179.3	171.04	162.67	121.3	91.42	126.47	97.58	9.2	3.74
실시예 11	960	250	185.29	172.67	156.01	134.51	106.96	80.97	8.34	1.39	0	0
실시예 12	960	500	189.94	170.96	165.35	161.44	142.36	132.53	108.59	30.36	11.89	3.54

[0117]

[0118]

<2>

	카트리드 유량 (ml/hr)	디스페스 첨가제 (ppm)	x시간 동안 예이징 후 ETRB (%)									
			0	40	48	60	72	80	84	88	92	96
(i) 열-경화 온도 = 220°C												
비교	0	500	152.32	134.01	124.14	88.32	3.88	2.99	2.12	0	0	0
실시예 3	360	500	144.01	160.19	163.37	132.31	116.66	61.83	17.3	5.28	3.26	2.62
실시예 13	360	500	130.19	149.45	150.96	127.2	120.37	69.94	52.85	23.55	3.47	3.7
실시예 14	520	500	153.26	168.87	140.76	137.7	136.43	121.33	86.64	64.68	32.7	9.86
실시예 15	640	500	135.06	165.51	147.91	133.55	130.41	94.5	112.91	86.77	46.06	16.71
실시예 16	800	500	165.32	154.65	107.48	45.23	2.2	1.75	1.49	0	0	0
(ii) 열-경화 온도 = 232°C												
비교	0	500	156	144.52	139.41	111.87	16.83	3.67	2.16	1.35	0	0
실시예 4	360	500	164	146.32	138.09	98.2	32.18	3.25	3.37	1.24	0	0
실시예 17	360	500	175.53	153.11	150.69	133.06	87.26	30.29	31.01	3.31	2.58	0.92
실시예 18	520	500	164	146.32	138.09	98.2	32.18	3.25	3.37	1.24	0	0
실시예 19	640	500	158.48	164.23	161.21	161.64	102.05	13.53	8.11	2.47	3.36	0
실시예 20	800	500	164	146.32	138.09	98.2	32.18	3.25	3.37	1.24	0	0

[0119]

[0120]

<표 3>

비교 설시제 설시제 21	가루두라 유량 (w%)	X-선간-동안 에인저 ± ETB (초기 값에 대한 %)								
		디스페스 첨가제 (ppm)	0	52	60	64	72	76	84	88
비교 설시제 5	0	500	100	87	48	2.9	1.7	3.2	n/m	n/m
설시제 21	0.5	500	100	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m	55	37

n/m = 측정되지 않음.

[0121]

도면**도면1**