

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08G 63/02	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2000년04월01일 10-0248877 1999년12월21일	
(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-1992-0019685 1992년10월24일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	특1993-0008011 1993년05월20일
(30) 우선권주장 (73) 특허권자	91-13360 1991년10월24일 프랑스(FR) 롱-벨랑 필름 노엘 비날리	프랑스공화국 92408 꾸를브브와 께 뵈 두메 25	
(72) 발명자	도미니고 게르위그 프랑스공화국 69004 리옹 께 질레 73 질레 로렌쯔 프랑스공화국 69100 빌뢰르만 뤼 뒤 부르바 16 티모시 스티븐슨 프랑스공화국 01120 몽트루엘 뤼 드 라 플레느 71		
(74) 대리인	박해선, 조영원		

심사관 : 김홍균

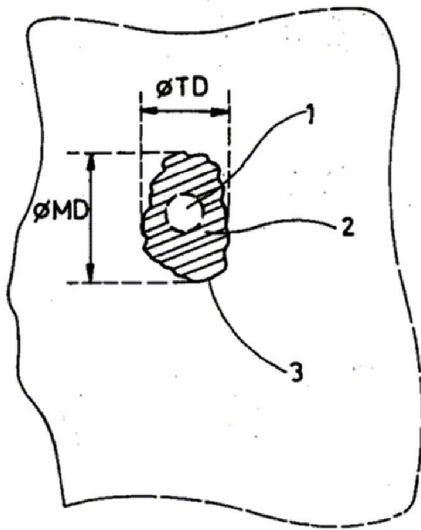
(54) 배향된 반결정성 폴리에스테르 필름, 그의 제조방법 및 자기 코팅용 기재로서의 그의 용도

요약

본 발명은, 하기의 성질

- MD F5 $\geq 18 \text{ daN/mm}^2$
- TD F5 $\geq 10 \text{ daN/mm}^2$
- MDE $\geq 800 \text{ daN/mm}^2$
- TDE $\geq 400 \text{ daN/mm}^2$
- MDE + TDE $\geq 1200 \text{ daN/mm}^2$
- MDS 105 $\leq 1.5\%$
- MDS 150 $\leq 5.2\%$
- TD St/TD F5 ≤ 2.2 의 조합을 나타냄을 특징으로 하는, 배향필름 및 단일 연신 필름이 0.015이하의 축상 복굴절 및 1.5775이하의 평균 굴절율을 나타내는 조건 하에서 수행하는 세로방향 연신에 이어지는 역순서 연신을 사용하는 필름 - 형성 방법으로 상기 필름을 수득하는 것에 관한 것이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

배향된 반결정성 폴리에스테르 필름, 그의 제조방법 및 자기 코팅용 기재로서의 그의 용도

[도면의 간단한 설명]

제1도는 입자 및 입자를 둘러싼 해응집(decohesion)부피에 관한 필름평면의 평단면도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 개선된 기계적 성질 및 물리적 성질을 조합시킨 반결정성 폴리에스테르류로 만든 배향 필름, 다중 연신을 사용한 제조방법 및 자기 코팅용 기재로서 그의 용도에 관한 것이다.

반 결정성 폴리에스테르류로 제조한 배향 필름은 결정성 폴리에스테르를 용융압출하여 만든 무정형 필름을 직각으로 양방향 연신을 시킴으로써 제조할 수 있다는 것은 공지된 사실이다. 또한, 양축방향 배향 필름의 기계적 성질 및 물리적 성질은 어떤 주어진 폴리에스테르의 경우에 대체적으로, 필름 형성 방법 동안 사용된 조건, 특히 필름 연신 조건: 연신 순서의 유형, 온도 및 직각의 양방향 연신을 등에 의존한다는 것도 공지된 사실이다. 대개, 폴리에스테르 필름은 무정형 필름을 먼저 세로방향 연신, 즉 필름 - 형성 기계 방향으로 연신, (MD연신)시킨 다음, 기계방향 대하여 수직방향으로 가로방향 연신(TD 연신)시키는, 소위 “정상 순서”(normal sequence) 연신방법을 사용함으로써 제조된다. 폴리에스테르 필름의 특징의 기계적 성질 및 물리적 성질, 예컨대 두께의 균일성, 모듈러스(modulus), F5 값(5% 신장시 측정 한 인장강도) 및 너비 전반에 걸친 성질의 균질성 등을 개선하기 위해서, 소위 역순서 기술(참조 예 미합중국 특허 제2,995,779호)에 따라 무정형 필름을 먼저 가로방향으로 연신한 다음, 세로방향으로 연신을 수행하는 방법이 제시되었다.

두꺼운 필름 보다 양호한 물리적 성질 및 기계적 성질(예, 모듈러스, F5 값, 치수의 안정성 두께의 균일성, 너비 전반에 걸친 성질의 균질성)의 조합을 얇은 폴리에스테르 필름에 부여하기 위해 필수적인, 기록 및 판독(reading) 자기매체용 장치에 점증하는 소형화는, 얇은 폴리에스테르 필름의 증가하는 사용 필요성 속에서 반영되어 왔다. 이러한 필름을 제조하기 위해서, 세로 방향 연신 및/또는 가로방향 연신 단계의 횟수, 이 단계의 순서 및 그 조건(온도, 연신율)을 변경시킴으로써 필름 - 형성 방법의 연신 절차의 변형이 제시되었다. 예컨대, 일본국 특허출원 공고공보 제 83/118,220호 및 제 83/153,231 호에서는, 비결정성 배향율이 0.6 내지 1 이고, 평면 복굴절 Δn 이 0.002 내지 0.1 또는 0.06 내지 0.2를 나타내는 단일 연신 필름을 만드는 조건 하에서 2회의 세로 방향 연신(MD) 단계에 이어서 가로방향 연신 및 새로운 세로방향 연신으로 이루어진 단계들을 수행함으로써, 세로방향의 F5 값(MD F5)가 25kg/mm^2 이상이고, 100°C 의 세로방향 수축율(MDS 100)이 2.5% 미만을 나타내는 폴리에스테르필름을 제조하는 것을 제시한다. 평면 복굴절 MDn-TDn은 필름의 세로방향에서 측정된 굴절율 및 가로방향에서 측정된 굴절율간의 차이이다. 이와 같은 방법으로 제조한 필름은 공업적 필요성에 적합한 TD F5(대략 10kg/mm^2)를 유지하면서 높은 MD F5를 나타내지만, 치수 안정성(1.8 내지 2.06의 MDS 100)이 불충분하고; 더 나아가, 연신 단계의 수적 증가 및 25이상의 평면 연신율에 의존하여야 하는 필요성은 장치의 복잡성 때문에 방법을 고가로 만들고, 사용하는 것을 까다롭게 한다.

유럽 특허 제 0,086,302 호에서, MD F5 값이 18kg/mm^2 이상이고, TD F5 값은 17kg/mm^2 이상이며, 양쪽 방향의 치수 안정성(2.5% 이하의 MDS 100 및 TDS 100)을 나타내는 양축방향 연신 폴리에스테르 필름의 제조를 제시하고 있다. 이 값들은, 비결정성 배향율이 0.6 내지 1이고, 평면 복굴절 Δn 은 0.02 내지 0.1

을 나타내는 단일 연신 필름을 만드는 두 단계의 MD 연신에 이어서 가로방향연신 및 최종적으로 순차적 양방향 재연신(MD 연신에 이은 TD 연신) 또는 동시적 양방향 재연신을 포함하는 다중 연신의 사용한 댓가로 얻어진다. 이 방법은 상기한 일본국 출원에 기재된 다단계 방법과 동일한 결점이 있다. 특히, 고연신율(총 세로방향 연신율은 약 8 내지 약 10이고; 평면 연신율은 37 내지 54임)의 사용에 따라 높은 F5 값을 얻는다.

제시된 방법의 복잡성은, 원하는 몇몇 성질, 예컨대 각각의 연신 방향의 F5 및 치수 안정성, 또는 물리적 성질 또는 화학적 성질에 역효과를 주는 연신 조건을 조절할 필요성에 부합되는 것이다. 따라서 업계는 여전히 공업적 규모로 간편하게 사용하는 방법에 의하여 수용자의 요구를 충족시키는, 물리적 성질 및 기계적 성질의 조합을 나타내는 폴리에스테르 필름의 제조라는 과제에 직면하고 있다. 본 발명은 이와 같은 문제점의 해결책을 정확하게 제시하는데 있다.

보다 상세하게는 본 발명이 추구하는 첫번째 목적은, 공업적 규모로 사용이 간편한 폴리에스테르 필름의 생산 방법을 개발하는데 있다.

본 발명이 추구하는 두번째 목적은, 세로방향 및 가로방향의 기계적 성질 및 물리적 성질의 매우 우수한 조화, 테이프로 뽑기에 양호한 적합성 및 양호한 내마모성을 제공하는, 공업적 규모로 간편하게 사용되는 폴리에스테르 필름의 제조방법을 개발하는데 있다.

본 발명의 세번째 목적은, 상업적 필름의 요구조건 : 10 daN/mm^2 이상의 TD F5 및 400 daN/mm^2 이상의 TD 모듈러스, 및 높은 테이프 강도(세로방향 및 가로방향의 MDE+TDE의 모듈러스의 합)를 충족시키는 가로방향의 기계적 성질(모듈러스 및 F5)을 보유하면서 세로 방향의 고 모듈러스 및 고 F5 값을 나타내는 반결정성 배향 폴리에스테르 필름을 제조하는 것이다.

본 발명의 네번째 목적은 높은 기계적 성질과 낮은 MD 및 TD 수축율 사이에 양호하게 조화를 이룬 폴리에스테르 필름을 제조하는데 있다.

본 발명의 다섯번째 목적은 테이프를 뽑는데 양호한 적합성을 나타내는 폴리에스테르 필름을 제조하는데 있다. 필름을 폭이 좁은 테이프를 뽑은 경우, 각종의 이상이 생기며, 특히 테이프의 절단 가장자리를 따라 최종 자기 테이프의 품질 및 테이프 테이프의 형성에 해악한 분진 및/ 또는 립(lip)이 형성된다는 것은 공지된 사실이다. 가로 방향의 인장 강도 St의 값(TD St) 대 TD F5의 값이 비가 2.2 미만을 나타내는 폴리에스테르 필름이 테이프를 뽑는데 매우 우수한 적합성을 갖는다는 것은 공지(참조. 일본국 특허출원 공고공보 제 63/94,734호)된 사실이다.

여섯번째 목적으로서는, 본 발명은 물리적 성질 및 기계적 성질, 및 내마모성의 양호한 조화 즉, 충전제 입자를 둘러싸는 중합체로부터 충전제 입자를 분리하는 경향이 낮은 폴리에스테르 필름을 얻는 것을 제공한다. 필름의 조작 및 자기 테이프 등과 같은 최종 생성물의 사용 조건 하에 충전제 입자의 분리는, 연신 절차 동안 입자 및 중합체 사이의 공동(voids)(해응집)의 출현에 의해서 촉진된다는 것은 공지된 사실이다. 따라서, 물리적 성질 및 기계적 성질을 손상하지 않고 필름을 연신시키는 동안 최대한 공동의 형성을 감축시키는 것이 중요하다.

본 발명의 일곱번째 목적은 세로방향 및 가로방향의 양호한, 두께의 균일성을 나타내는 필름을 제조하는데 있다.

보다 상세하게는, 본 발명의 첫번째 주제는 하기 성질

- $MD \text{ F5} \geq 18 \text{ daN/mm}^2$
- $TD \text{ F5} \geq 10 \text{ daN/mm}^2$
- $MDE \geq 800 \text{ daN/mm}^2$
- $TDE \geq 400 \text{ daN/mm}^2$
- $MDE + TDE \geq 1200 \text{ daN/mm}^2$
- $MDS \text{ 105} \leq 1.5\%$
- $MDS \text{ 150} \leq 5.2\%$
- TD St/TD F5 ≤ 2.2 를 나타냄을 특징으로 하는, 반결정성 폴리에스테르류로 만들어진 배향 필름이다.

본 발명의 두번째 주제는 무정형 폴리에스테르 필름을 연속적으로 단일 단계의 세로방향 연신, 가로방향 연신 및 세로방향 연신을 포함하는 순서의 연신을 함으로써 반결정성 폴리에스테르로 만든 배향 필름을 제조하는 방법에 있어서, 얻어진 연신 필름이

i) 축상 복굴절 ($ax \Delta n$)은 0.015 이하이고;

ii) 평균 굴절을 n 은 1.5775이하를 나타낼 수 있도록 온도 및 첫번째 세로방향 연신의 연신율을 선택함을 특징으로 하는, 반결정성 폴리에스테르류로 만들어진 배향 필름을 제조하는데 있다.

$$ax \Delta n = MDn - \frac{TDn + Zn}{2}$$

본 발명에서 $ax \Delta n$ 은, 필름 평면에 대한 법선 축으로부터 계산된 축상 복굴절은, 각각 세로방향 및 가로방향 축 및 연신 필름의 굴절을 MDn , TDn 및 Zn 로부터 계산된 중

합체 사슬의 축 배향의 대표값을 나타낸다 평균 굴절율은 굴절율의 평균값 $(MDn+TDn+Zn)/3$ 이다.

본 발명에 따른 방법에 있어서, 중합체의 사슬 및 그의 결정화도의 배향작용이 극소가 되도록 첫번째 세로방향(이하 mD 라 함) 연신을 수행한다. 이러한 조건 하의 본 발명에 따른 방법은, 약한 배향 및 극소의 결정화 mD 연신이 앞서는 역순서 연신방법으로 간주된다. 역순서 연신방법에 이런 유형의 세로방향 연신 단계의 사용이 비율 $TD\ St/TD\ F5$ 그 2.2로 설명되는 테이프로 뽑는데 매우 우수한 적합성을 나타내는 양축 연신 폴리에스테르 필름을 제조한다는 사실을 의외로 발견하였다.

본 발명에 따른 방법에 이용할 수 있는 결정성 폴리에스테르류는 반결정성 배향 필름의 제조에 통상 사용하는 것이다. 테레프탈산 또는 나프탈렌디카르복실산(2.5 - 또는 2.6 - 나프탈렌디카르복실산) 및 에틸렌 글리콜에서 유도된 호모폴리에스테르류가 바람직하다. 또한, 에틸렌 테레프탈레이트 또는 나프탈렌디카르복실레이트 단위가 적어도 80몰%의 에스테르 단위를 나타내는 코폴리에스테르류를 사용할 수 있다. 테레프탈산 또는 나프탈렌디카르복실산 및 에틸렌글리콜과 조합하여 사용할 수 있는 산 및/또는 글리콜류로는, 이소프탈산과 같은 산, 4,4'-디히드록시카르보닐디페닐술폰 4,4'-디히드록시카르보닐디페닐 에테르, 탄소수가 4 내지 16인 알칸디오산(예. 아디프산, 숙신산 또는 세박산), 및 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 및 네오펜틸 글리콜 등과 같은 글리콜류가 언급될 수 있다.

본 발명에 따른 필름 제조에 이용되는 폴리에스테르류는 통상 이용되는 첨가제를 포함한다. 특히, 폴리에스테르는 취급(필름의 그 자체로의 릴링(reeling), 슬리핑(slipping)) 이 용이할 수 있도록 하는 것에 적합한 거칠기를 양축방향 연신 필름에 부여하기 위한 내부 또는 외부에서 유래한 어떤 충전제를 포함할 수 있다. 내부 충전제는 통상 입자형태로 침전된 촉매 잔류물이다. 이용될 수 있는 외부 충전제는 $CaCO_3$, TiO_2 또는 카올린 등과 같은 주기율표상의 II, III 및 IV족 금속원소의 산화물 또는 그의 염 입자들이다.

본 발명에 따른 방법은 하기와 같은 방법으로 사용된다: 폴리에스테르를 그의 용점, 즉 대략 250 내지 300°C로 가열하며, 캐스팅 드럼(casting drum)으로 10 내지 70°C로 냉각된 쉬이트 형태로 압출한다. 다음, 수득한 무정형 필름을 하기 특정한 조건 하에서 mD , TD 및 MD 연신 단계를 행한다. 연신한 다음, 통상적인 온도 조건 하에서 필름을 열고정시킨다. 이 열고정은 가로방향으로 양축방향 연신 필름의 이완을 동반할 수 있으며; 105 내지 150°C에서 낮은 MD 수축율을 달성하기 위해서, 세로방향으로 이완을 할 필요는 없으며, 이는 본 방법의 다른 이점을 구성한다. 그러나, 이러한 이완의 수행이 본 발명의 범위 밖에 있는 것은 아니다.

첫번째 mD 연신의 조건은, 얻어진 필름의 mDF 가 0.015이하의 축상 복굴절 $ax\ \Delta n$ 및 1.5775이하의 평균 굴절율을 가질 수 있도록 선택된다. 이러한 결과는, 무정형 필름의 세로방향 연신을 λ_{mD} 가 3 이하의 값, 바람직하게는 2.5 이하의 값으로 유지되는 경우에 얻어진다. mD 연신 동안, 연신을 λ_{mD} 는 1.2보다 큰 것이 바람직하다. 정의한 범위 내에서, λ_{mD} 는 원하는 성질에 미치는 영향의 작용으로서 연신을 λ_{TD} 및 λ_{MD} 와 필름 성질에 미치는 값 등을 유지하여 선택된다. 특히, 주어진 총 세로 방향 연신을 $\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$ 는 경우에, λ_{mD} 의 증가는 사슬의 축방향 배향의 감소에 반영되나, $MD\ F5$ 의 값에도 반영된다는 사실을 알게 되었다. 그러나 이러한 조건 하에서, λ_{mD} 는, 최종 양축연신 필름의 $MD\ F5$ 의 값의 감소를 유발하지 않고 상기 연신 말기에서 가능한 최소의 축상 배향을 사슬에 부여하는 상기한 범위 내에서 선택된다. 상기 단계 동안 필름이 가열되는 온도는 유리전이 온도(T_g) + 40°C에서 결정화 온도 (T_c) -20°C(T_g +40 내지 T_c -20의 범위), 바람직하게는 T_g +45°C 내지 T_c -25°C로 확장된 범위에 있다. 따라서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름의 경우, mD 단계에 사용된 온도는 120 내지 150°C이다.

세로방향 연신 mD 의 말기에서, 바람직하게는 T_g -60°C 내지 T_g -20°C, 보다 바람직하게는 T_g -50 내지 T_g -30°C 범위의 온도에 있는 하나 이상의 빠른(fast) 롤을 통과시킴으로써, 상기의 온도로 필름을 냉각시킨다.

가로방향 연신 TD 는 통상의 온도 조건 하에서 수행되고; 이 온도는 통상 T_g +10°C 내지 T_g +40°C, 바람직하게는 T_g +15°C 내지 T_g +35°C이다. 가로방향연신을 λ_{TD} 는 통상 3내지 5이다. λ_{TD} 의 값은 필름 성질에 미치는 영향, 및 결론적으로는 얻고자 하는 필름의 유형 및 λ_{mD} 및 최종 세로방향 연신을 λ_{MD} 용으로 선택된 값에 어느 정도 좌우된다. 사실상, λ_{TD} 의 증가는, 세로방향 연신 축에 관한 중합체 사슬의 축상 배향 및 그에 따른 전체 세로방향연신을 $\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$ 의 주어진 값에 관한 세로방향의 모듈러스(MDE)에 유리한 영향을 주는 것을 발견하였다. 상기 조건 하에서, λ_{TD} 는 가능한 높은 MDE를 얻기 위해서, 상기에 주어진 범위 내로 선택해야 한다. 이와 같은 선택은 각각의 경우에 간단한 시험을 사용하여 당업자가 용이하게 결정할 수 있다.

두번째 세로방향(MD) 연신이 수행되는 온도는 T_g +15°C 내지 T_g +50°C이다. 연신을 λ_{MD} 의 값은 2.3 내지 5의 범위, 바람직하게는 2.4 내지 4.5의 범위에 포함된다. λ_{MD} 의 값은 λ_{mD} 및 λ_{TD} 의 값을 유지하여 선택된다. 사실상, 총 세로방향 연신을 $\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$ 는 사슬의 축상 배향, 세로방향 모듈러스 MDE, $MD\ F5$ 및 양축 연신 필름의 치수 안정성에 영향을 미친다는 것을 발견하였다. 특히, 주어진 λ_{mD} 의 값에서, $\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$ 가 증가하는 경우, 사슬의 축상 배향 모듈러스 MDE 및 $MD\ F5$ 가 증가하는 것을 발견하였다. 역으로, $\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$ 의 증가는 105°C 내지 150°C에서 세로방향 수축의 증가를 유발한다. 따라서, $\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$ 의 값은, 높은 값의 MDE 및 $MD\ F5$ 와 낮은 값의 세로방향수축 사이에서 가능한 최선의 조화를 이룰 수 있도록 선택되어야 한다. 이렇게 모순되는 목적을 달성하기 위해서는 5.5 내지 7의 $\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$ 값이 적합하다.

양축 TD 및 MD 연신으로 생긴 총 배향이 테이프로 뽑는 것에 대한 적합성에 영향을 미치고 특히 평면 연신을 $\lambda_{TD} \times \lambda_{MD}$ 로서 보다 균형 잡힌 MD 가 감소한다는 것을 발견하였다. 이러한 조건 하에서 λ_{TD} 및 λ_{MD} 는, 연신을 $\lambda_{TD} \times \lambda_{MD}$ 를 12.5이하로 만들기 위해서 상기 정의한 범위 내로 선택하는 것이 바람직하다.

최종적으로, λ_{mD} , λ_{MD} 및 λ_{TD} 는 기계적 성질 및 물리적 성질이 가능한 최고가 되도록, 비율 $(\lambda_{mD} + \lambda_{MD})/\lambda_{TD}$ 가 1.35 보다 클 수 있도록 상기 정의한 범위 내에서 선택하는 것이 바람직하다.

총 연신율(평면 연신) $\lambda_{MD} \times \lambda_{TD} \times \lambda_{MD}$ 는 18 이상이 바람직하다. 역순서에 앞서 약한 배향 및 약간의 결정화 세로방향 연신단계의 사용은 평면 배향율이 19 내지 26이 바람직하게 되어, 26을 초과하는 평면 배향율에 의존하는 것은 효과가 없다.

본 발명에 따른 방법은 높은 평면 연신율에 의존하지 않고, 반인장화, 인장화 및 초인장화 필름 등과 같은 광범위한 물리적 성질 및 기계적 성질을 나타내는 폴리에스테르 필름을 간단히 수득할 수 있다. a) 최종 수요자의 요구를 충족하는, 양호한 세로방향의 물리적 성질 및 기계적 성질 및 가로방향의 물리적 성질 및 기계적 성질, b) 105 내지 150°C 에서 낮은 MD수축율, c) 테이프로 뽑는데 양호한 적합성 및 d) 해응집에 대한 양호한 저항성을 동시에 나타내는 필름, 및 특히 상기 특정한 값을 갖는 성질의 조합을 나타내고, 본 발명의 주제중의 하나를 이루는 필름을 제조하는데 특히 적합하다. 이러한 필름을 얻기 위해서, 연신율 λ_{mD} , λ_{TD} 및 λ_{MD} 는

- i) 총 세로방향 연신율 $\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$ 는 5.5 내지 6.5이고;
- ii) 총 평면 연신율 $\lambda_{MD} \times \lambda_{TD}$ 는 12.5이하이며;
- iii) 총 평면 연신율 $\lambda_{mD} \times \lambda_{TD} \times \lambda_{MD}$ 는 19 내지 26이고;
- iv) λ_{TD} 로 나눈 총 세로방향 연신율 $\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$ 의 몫이 1.45이상이 되도록 상기 정의한 범위 내에서 선택된다.

통상의 조건 하에서 다음, 양축 연신 필름을 열 고정시킨다. 통상, 열 고정 온도는 180 내지 250°C이다. 열 고정하는 동안, 양축 연신 필름은, 치수 안정성을 개선하기 위해서 가로방향으로 이완시킬 수 있다. 이완의 조건은 양축연신 필름에 105°C에서 1 이하의 TD 수축율, 바람직하게는 0 내지 0.5%의 TD 수축율을 줄 수 있도록 선택된다. 가로방향 이완율은 3 내지 8% 범위 내가 바람직하다.

본 발명에 따른 방법은, 가변 두께 예컨대 5 내지 100 μm 의 필름 제조에 사용할 수 있다. 두께 5 내지 30 μm 의 얇은 필름 제조에 특히 적합하다. 그러나 이들은 양호한 물리적 성질 외에도 본 발명에 따른 방법으로 제조하는 필름은 폴리에스테르와 이에 포함된 충전제 입자 사이의 매우 우수한 응집으로 설명되는 양호한 내마모성을 나타낸다. 충전제 / 중합체 응집은 하기에 정의한 조건 하에서, 평균 해응집 영역 즉, 입자 / 중합체 공간을 둘러싼 골동의 영역을 측정함으로써 평가될 수 있다.

본 발명에 따른 방법에서, 중합체 사슬의 축상 배향 및 중합에 결정화가 되지 않는 조건 하에 세로방향 연신의 사용은, 역 순서 방법에 사용하는 것 보다 높은 총 세로방향 연신율의 사용을 허용하기 때문에 높은 MD F5를 갖는 필름을 제조할 수 있다. 유사하게, mD연신 단계의 사용은, 낮은 응력 하에서 높은 총 세로방향 연신율($\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$)을 달성할 수 있기 때문에 높은 모듈러스를 만드는 역할을 한다. 최종적으로, 수요자에게 만족스러운 가로방향의 물리 기계적 성질을 유지하면서, 100 내지 150°C 범위에서 세로방향 모듈러스 및 세로방향 수축의 조화 및 해응집을 만들 수 있다. 마지막으로, 이와 같은 단계의 사용은 제조한 테이프로 뽑기에 적합성을 폴리에스테르 필름에 부여할 수 있다.

본 발명에 따른 필름은 여러 가지로 이용할 수 있지만, 통상의 기술을 사용하여 공지 형태의 자기 코팅제를 퇴적시킴으로써, 자기 테이프의 제조용에 특히 매우 적합하다. 예컨대, 고분자 결합제의 분말상 자기 물질로 구성된 조성물 또는 Fe, Co, Ni 또는 그의 합금 등과 같은 금속을 진공 증발시켜서 침적시켜 본 발명에 따른 필름을 도포할 수 있다.

본 발명의 다른 주제는 기재 폴리에스테르 필름이 하기 성질

- MD F5 $\geq 18 \text{ daN/mm}^2$
- TD F5 $\geq 10 \text{ daN/mm}^2$
- MDE $\geq 800 \text{ daN/mm}^2$
- TDE $\geq 400 \text{ daN/mm}^2$
- MDE + TDE $\geq 1200 \text{ daN/mm}^2$
- MDS 105 $\leq 1.5\%$
- MDS 150 $\leq 5.2\%$
- TD St/TD F5 ≤ 2.2 를 나타냄을 특징으로 하는 반결정성 폴리에스테르 필름 및 자기 코팅제로 구성된 자기 기록 매체이다.

하기 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하며, 실제로 어떻게 실시하는지를 보여준다. 이 실시예에서 MDE, TDE, MD F5 및 TD F5, 가로방향 및 세로방향의 수축 및 공동 표면은 이하에 기재한 조건 하에서 결정된다.

1. MDE, TDE, MD 및 TD F5, 및 인장강도 (St)는 ASTM 표준 D882에 따라 측정된다.

2. 필름의 가로방향 연신 및 세로방향 연신을 표시한 다음 폴리에스테르 필름을 직경 10mm의 원형의 시험용 조각으로 자른다. 다음 이 시험용 조각을 항온 환기식(thermostated Ventilated) 오븐에서 30 분간 105 또는 150°C로 가열한다. 냉각시킨 다음, 조명 유리판에 새겨진 0.1mm 씩 증가하는 측정 눈금 및 시각 망원경으로 이루어진 블록(block)을 측정함으로써 시험용 조각의 가로방향 직경(DT) 및 세로방향 직경(DL)을 결정한다. 수축은 하기 식으로 표현되고 계산된다.

$$- TS = 100 - DT$$

$$-LS = 100 - DL$$

3. 공동 표면적의 평균 확장율(MER)

MER을 측정하는 절차는 하기와 같다:

연신 방향 및 캐스팅 드럼과 접촉된 면을 표시한 2.5cm x 7cm의 직사각형 필름 시료를 PET 필름에서 취한다.

이 시료를 유리 현미경 슬라이드에 고정시킨 다음, 80℃로 유지된 0.45N 수산화나트륨 수용액에 35분간 침지시킨다. 다음, 시료를 탈염수로 세정(4분)한 다음, 에탄올로 세정(20초)한다. 다음, 시료 1-cm² 조각은 주사 전자현미경으로 측정하고(연신 방향은 보존된다), 충전제 주변의 해응집의 치수를 해응집의 최고 및 최저 치수에 상당하는 연신 방향(ϕMD) 및 (ϕTD)를 결정한다.

이 치수의 평균값은 주어진 부피 - 중간 직경의 충전제에 관하여 30회 측정에 걸쳐 계산된다.

실질적으로 구형인 충전제의 경우에, 필름 평면의 MER은 주어진 직경의 충전제의

$$MER = \frac{\phi MD \times \phi TD}{(\phi C)^2}$$

경우에 ϕC 로 표시되며, 여기서 ϕMD , ϕTD 및 ϕC 는 각각 세로방향 연신의 해응집의 크기, 가로방향 연신의 해응집의 크기 및 충전제의 부피 - 중간직경을 나타낸다.

이 필름이 상이한 부피 - 중간 직경의 충전제를 포함한다면, 각 충전제 직경에 관하여 측정된다.

설명용으로 첨부한 제1도는 필름면에서 입자 및 이를 둘러싸고 있는 해응집 부피의 도면을 위로부터 본 것을 나타낸다. 제1도에서, (1)은 충전제의 단면, (2)는 해중합 면적 및 (3)은 폴리에스테르의 가장자리를 나타낸다.

4. 측상 복굴절 및 평균 굴절율

이는 R.J. Samuels, J. Appl. Polymer Sci. 26 1383 내지 1412(1981)의 방법을 사용하여 아베(Abbe) 굴절계로 측정한 굴절을 MDn, TDn 및 Zn의 값으로부터 계산된다.

5. 두께의 변동(Δth)

필름의 두께 변동 Δth 은 기계적 센서, 이동(travel)계 및 자동 전산화 시스템이 장치되어 있는, Anritsu 사가 상표명 Anritsu®로 시판하는 장치로서 측정한다. 두께 변동은 3-m 테이프로 측정하고 이 시험은 각각의 시료의 경우에 3회 반복한다. 이 시스템은 최저 및 최고치의 편차를 결정하고, Δth 는 하기 식

$$\Delta th = \frac{|Mth - mth|}{\text{평균 } th} \times 100$$

으로 계산한다. 하기 식에서,

- Mth는 최고치
- mth는 최저치
- 평균th는 기록된 두께 프로파일(Profile)로 계산된 평균값이다.

Δth 의 값에 따라, 필름은 4개의 카테고리로 분류된다.

- A : 0.3 내지 0.5%의 Δth
- B : 0.4 내지 0.6%의 Δth
- C : 0.5 내지 0.8%의 Δth
- D : 0.8% 초과와 Δth

하기 실시예에 사용되는 물질은 오르토-클로로페놀로 25℃에서 측정하여 0.75 dl/g의 고유 점도, 80℃의 유리전이점(Du Pont 1090 시차 열분석기로 20℃/분에서 측정), 및 170℃의 결정화 온도(Tc)(Tg와 동일만 조건으로 측정함)를 가지며,

a) 부피 - 중간 직경 $\phi 1 = 0.535 \mu m$ 의 실리카 입자로 구성된 충전제(판매:Nippon shokubai, 상표명 KE-E 50) 0.15 중량%,

b) 부피 - 중간 직경 $\phi 2 = 0.885 \mu m$ 의 실리카 입자(판매 : Nippon shokubai, 상표명 KE-E 90) 0.03중량%를 포함하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)이다.

[실시에 1 내지 7 및 비교시험예 A 내지 G]

무정형 필름(F)를 형성하기 위해서, 상기의 PET를 슬롯 다이(slot die)를 통해서 두꺼운 필름 형태로 용융 - 압출시키고, 냉각 드럼으로 정전기 피닝(pinning) 하여 30℃로 냉각시킨다. 다음, 이하 표 (1)에 나타나는 온도 및 연신을 조건 하에서 (F)를 연속적으로 30℃에서 느린(slow) 롤, 이어서 빠른 롤을 통

과시켜 세로방향 연신 mD를 수행한다. 본 단계동안 얻어진 단일 연신필름(F1)의 축상 복굴절 및 평균 굴절을 n을 측정하고, 이어서 (F1)을 표 1에 나타난 조건 하에서 연속적으로 가로방향 연신시킨 다음, 두 번째 세로방향 연신을 수행한다. 다음, 연신 필름은 2%의 가로방향 이완으로 210℃의 최고 온도에서 열 고정시킨다.

다음, 이하에서 (F2)로 표시된 수득한 필름은 그의 기계적 성질을 측정한다. 그 얻어진 결과는 표 2에 기록된다.

[표 1]

실시에	연신						$\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$	$\lambda_{TD} \times \lambda_{MD}$	$\lambda_{mD} \times \lambda_{TD} \times \lambda_{MD}$	$\frac{\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}}{\lambda_{TD}}$
	λ_{mD}	T °C	λ_{TD}	T °C	λ_{MD}	T °C				
1	1.9	125	3.2	100	3.2	110	6.08	10.24	19.46	1.70
2	1.9	125	3.8	100	3.2	110	6.08	12.16	23.10	1.60
3	2.4	125	3.4	100	2.5	110	6.00	8.50	20.40	1.76
4	2.4	125	4.0	100	2.5	110	6.00	10.00	24.00	1.50
5	2.4	125	4.0	100	2.7	110	6.48	10.80	25.90	1.62
6	1.9	125	3.8	100	2.8	110	5.32	10.64	20.20	1.40
7	1.9	125	3.8	100	2.8	110	5.32	10.64	20.21	1.40
비교 시험예										
A	1.9	125	3.8	100	2.0	110	3.80	7.60	14.44	1.00
B	1.9	125	4.4	100	2.4	110	4.56	10.50	20.06	1.04
C	1.4	125	3.6	100	2.4	110	3.36	8.64	12.09	0.93
D	1.4	125	3.6	100	3.2	110	4.48	11.52	16.13	1.24
E	1.4	125	4.2	100	2.8	110	3.92	11.76	16.46	0.93
F	1.9	125	4.4	100	3.1	110	5.89	13.64	25.91	1.34
G	1.9	125	3.2	100	2.4	110	4.56	7.68	14.60	1.43

[표 2]

실시에	평균 n	물리적 성질 및 기계적 성질										
		필름 F1		필름 F2								
		ax Δn	HRR calt/mm ²	TDR calt/mm ²	HRR I-TDR calt/mm ₂	MD FS calt/mm ²	TD SE calt/mm ²	TD FS calt/mm ²	HRR 10% %	HRR 150 %	TDR 10% %	TD SE/TD FS
1	1.5760	0.00875	878	402	1280	21.4	17.2	10.0	1.5	5.2	0.4	1.7
2	1.5760	0.00875	841	434	1275	20.7	19.5	10.1	1.5	5.2	0.5	1.9
3	1.5767	0.00110	832	425	1257	19.6	19.2	10.0	1.2	4.6	0.4	1.9
4	1.5767	0.00110	816	407	1223	18.4	19.4	10.0	1.1	3.6	0.4	1.9
5	1.5767	0.00110	878	416	1294	21.7	20.2	10.1	1.4	4.9	0.4	2.0
6	1.5760	0.00875	742	447	1189	16.2	19.5	10.2	1.3	3.7	0.3	1.9
7	1.5760	0.00875	730	436	1166	16	17.5	9.7	1.2	4.5	0.4	1.8
비교 시험예												
A	1.5760	0.00875	530	485	1015	11.0	20.0	9.7	1.0	2.6	0.3	2.1
B	1.5760	0.00875	571	480	1051	11.8	22.0	10.2	1.0	3.1	0.5	2.2
C	1.5763	0.00550	523	452	975	10.7	21.3	9.9	0.8	2.5	0.4	2.2
D	1.5763	0.00550	665	437	1102	13.9	21.0	9.7	1.4	3.6	0.4	2.2
E	1.5763	0.00550	577	457	1034	12.0	21.0	9.5	0.9	2.7	0.4	2.2
F	1.5760	0.00875	737	478	1215	17.1	24.0	10.6	1.4	4.4	0.3	2.3
G	1.5760	0.00875	666	431	1097	13.4	19.0	9.7	1.0	2.5	0.4	2.0

실시에	필름		
	MFR		Δn
	$\phi 1$	$\phi 2$	
1	5.9	6.4	A
2	6.7	8.7	A
3	5.6	5.4	A
4	4.2	5.2	A
5	7.3	9.0	A
6	4.7	6.0	B
7	4.2	4.7	B
비교 시험예			
A	2.3	3.5	D
B	3.8	5.4	C
C	2.2	2.5	D
D	3.8	4.6	C
E	3.75	5.2	D
F	8.6	11.6	B
G	2.4	3.1	C

[비교 시험예 H]

mD 연신을 생략하고, MD 연신에 실시예 1의 총 세로방향 연신율 $\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$ 와 균등한 6.08 λ_{MD} 비를 사용한다는 점을 제외하고 다른 것은 모두 실시예 1의 방법과 동일하게 실시하여, 양축 연신필름을 제조

한다. 이러한 조건 하에서, 세로방향 연신을 하는 동안 파열되기 때문에 연속적 필름으로 제조할 수 없다.

[비교시험예 I]

첫번째 세로방향 연신이 수행됨이 없이 시험 1 내지 7을 반복한다.

($\lambda_{mD}=1.0$)

각종 매개 변수 및 얻어진 결과의 값은 하기에 나타난다.

1) 연신매개변수

- $\lambda_{mD} = 1.0$
- $\lambda_{TD} = 100^{\circ}\text{C}$ 에서 3.7
- $\lambda_{MD} = 110^{\circ}\text{C}$ 에서 4.75
- $\lambda_{TD} \times \lambda_{MD} = 17.58$
- $\lambda_{mD} \times \lambda_{TD} \times \lambda_{MD} = 17.58$

$$\frac{\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}}{\lambda_{TD}} = 1.28$$

-

2) 필름 성질

필름 F1 없음

필름 F2

- MDE = 820 daN/mm^2
- TDE = 450 daN/mm^2
- MDE + TDE = 1270 daN/mm^2
- MD F5 = 20.2 daN/mm^2
- TD St = 28.5 daN/mm^2
- TD F5 = 11.5 daN/mm^2
- MDS 105 = 2.4%
- MDS 150 = 8.4%
- TDS 105 = 1.5%
- TD St/TD F5 = 2.5

[비교시험예 J]

첫번째 세로방향 연신 λ_{mD} 를 연속 2단계로 수행하고 가로방향 연신 전에 필름의 냉각 없이 시험 1 내지 7을 반복한다 (DE-A-3, 621,205에 따름).

각종 매개 변수 및 얻어진 결과의 값은 하기에 주어진다.

1) 연신 매개 변수

- λ_{mD} = 전체 3.0 : 1 단계 : 115°C 의 연신율 1.4
2 단계 : 95°C 의 연신율 2.14
- $\lambda_{TD} = 100^{\circ}\text{C}$ 에서 3.7
- $\lambda_{MD} = 120^{\circ}\text{C}$ 에서 1.6
- $\lambda_{TD} \times \lambda_{MD} = 5.92$
- $\lambda_{mD} \times \lambda_{TD} \times \lambda_{MD} = 17.8$
- $\lambda_{mD} \times \lambda_{MD} = 4.8$

$$\frac{\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}}{\lambda_{TD}} = 1.30$$

-

2) 필름 성질

필름 F1

- 평균 $n = 1.5840$
- $ax \Delta n = 0.0400$

필름 F2

- $MDE = 680 \text{ daN/mm}^2$
- $TDE = 430 \text{ daN/mm}^2$
- $MDE + TDE = 1110 \text{ daN/mm}^2$
- $MD F5 = 16.0 \text{ daN/mm}^2$
- $TD St = 22.8 \text{ daN/mm}^2$
- $TD F5 = 10.7 \text{ daN/mm}^2$
- $MDS 105 = 1.7\%$
- $MDS 150 = 5.0\%$
- $TDS 105 = 0.6\%$
- $TD St / TD F5 = 2.1$

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기의 조건: a) $T_g +40^\circ\text{C}$ 내지 $T_c -20^\circ\text{C}$ 의 온도 및 1.2 내지 3 범위로 취한 연신율 λ_{mD} 로써 첫번째 세로방향 연신을 수행하고; b) 3 내지 5 범위로 취한 연신율 λ_{TD} 로 가로방향 연신을 수행하며; c) 2.3 내지 5 범위로 취한 연신율 λ_{MD} 로 두 번째 세로방향 연신을 수행하고; d) 총 세로방향 연신율 $\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$ 는 5.5 내지 6.5이며; e) 총 연신율 $\lambda_{TD} \times \lambda_{MD}$ 는 12.5이하이고; f) 총 평면 연신율 $\lambda_{mD} \times \lambda_{TD} \times \lambda_{MD}$ 는 19 내지 26이며; g) 비율($\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$)/ λ_{TD} 는 1.45이상으로, 무정형 필름을 연속적으로 세로방향 연신, 가로방향 연신 및 세로방향 연신하는 것을 포함하는 순서의 연신을 행한 다음, 열교정하는 것으로 구성된 방법으로 제조된 반결정성 폴리에스테르류로 만들어진 배향 필름에 있어서, 배향 필름이 하기의 성질:

- 세로방향 5% 연신시의 인장강도($MD F5$) $\geq 18 \text{ daN/mm}^2$
- 가로방향 5% 연신시의 인장강도($TD F5$) $\geq 10 \text{ daN/mm}^2$
- 세로방향 모듈러스(MDE) $\geq 800 \text{ daN/mm}^2$
- 가로방향 모듈러스(TDE) $\geq 400 \text{ daN/mm}^2$
- 세로방향 및 가로방향 모듈러스의 합($MDE + TDE$) $\geq 1200 \text{ daN/mm}^2$
- 105°C 에서 세로방향 수축률($MDS 105$) $\leq 1.5\%$
- 105°C 에서 세로방향 수축률($MDS 150$) $\leq 5.2\%$
- 가로방향 인장강도($TD St$)에 대한 가로방향 5% 연신시의 인장강도($TD F5$)의 비율($TD St / TD F5$) ≤ 2.2 를 나타냄을 특징으로 하는 반결정성 폴리에스테르류로 만들어진 배향 필름.

청구항 2

무정형 폴리에스테르 필름을 연속적으로 단일 단계로 세로방향 연신, 가로방향 연신 및 세로방향 연신함을 포함하는 순서의 연신을 하는 것으로 구성된, 반결정성 폴리에스테르류로 만들어진 배향 필름의 제조 방법에 있어서, 얻어진 연신 필름이 i) 축상 복굴절($ax \Delta n$)은 0.015 이하이고, ii) 평균 굴절율은 1.5775 이하를 나타낼 수 있도록, $T_g +40^\circ\text{C}$ 내지 $T_c -20^\circ\text{C}$ 의 온도 및 1.2 내지 3의 연신율 λ_{mD} 로써 첫번째 연신 mD 를 수행하며, 총 세로방향 연신율 $\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$ 가 5.5 내지 7이고, 비율($\lambda_{mD} \times \lambda_{MD}$)/ λ_{TD} 가 1.35 이상임을 특징으로 하는, 반결정성 폴리에스테르류로 만들어진 배향 필름의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 세로방향 연신 mD 말기에, 필름을 $T_g -60^\circ\text{C}$ 내지 $T_g -20^\circ\text{C}$ 온도 범위중의 어느 한 온도에 놓여있는 하나 이상의 빠른 롤(fast rolls)에 통과시킴으로써, 필름이 상기 온도범위 내로 냉각됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제2항 또는 3항에 있어서, 3 내지 5의 연신율 λ_{TD} 및 $T_g +10^\circ\text{C}$ 내지 $T_g +40^\circ\text{C}$ 의 온도로써, 가로방향 연

신 TD가 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제2항 또는 3항에 있어서, 2.3 내지 5의 연신율 λ_{MD} 및 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 내지 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 의 온도로서 두 번째 MD 연신이, 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제2항 또는 3항에 있어서, 평면 연신율 $\lambda_{TD} \times \lambda_{MD}$ 가 12.5이하임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제2항 또는 3항에 있어서, 총 평면 연신율 $\lambda_{mD} \times \lambda_{TD} \times \lambda_{MD}$ 가 19 내지 26임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

반 결정성 폴리에스테르 필름 및 자기 코팅으로 구성된 자기 기록 대체에 있어서, 기재 폴리에스테르 필름이 하기 특성

- 세로방향 5% 연신시의 인장강도 (MD F5) $\geq 10 \text{ daN/mm}^2$
- 가로방향 5% 연신시의 인장강도 (TD F5) $\geq 10 \text{ daN/mm}^2$
- 세로방향 모듈러스 (MDE) $\geq 800 \text{ daN/mm}^2$
- 가로방향 모듈러스 (TDE) $\geq 400 \text{ daN/mm}^2$
- 세로방향 및 가로방향 모듈러스의 합 (MDE + TDE) $\geq 1200 \text{ daN/mm}^2$
- 105°C 에서 세로방향 수축률 (MDS 105) $\leq 1.5\%$
- 105°C 에서 세로방향 수축률 (MDS 150) $\leq 5.2\%$
- 가로방향 인장강도 (TD St)에 대한 가로방향 3% 연신시의 인장강도(TD F5)의 비율(TD St/TD F5) ≤ 2.2 를 나타냄을 특징으로 하는 자기 기록 매체.

청구항 9

제3항에 있어서, 온도 범위가 $T_g - 50^\circ\text{C}$ 내지 $T_g - 30^\circ\text{C}$ 인 방법.

도면

도면1

