



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월14일

(11) 등록번호 10-2263881

(24) 등록일자 2021년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*B32B 27/36* (2006.01) *B29C 48/00* (2019.01)

*B32B 27/08* (2006.01) *B32B 27/20* (2006.01)

*C08G 63/91* (2006.01) *C08L 67/03* (2006.01)

(52) CPC특허분류

*B32B 27/36* (2013.01)

*B29C 48/10* (2019.02)

(21) 출원번호 10-2016-7008805

(22) 출원일자(국제) 2014년09월23일

심사청구일자 2019년09월23일

(85) 번역문제출일자 2016년04월04일

(65) 공개번호 10-2016-0068760

(43) 공개일자 2016년06월15일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2014/052890

(87) 국제공개번호 WO 2015/049487

국제공개일자 2015년04월09일

(30) 우선권주장

1317551.8 2013년10월03일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

JP2012081759 A\*

WO2012120260 A1\*

KR1020120003915 A

KR1020120061968 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

듀폰 데이진 필름즈 유.에스. 리미티드 파트너쉽

미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915  
센터 로드 974 체크스넷 런 플라자 730

(72) 발명자

라이트, 티나

영국 디엘3 8엔제이 카운티 더럼 달링턴 테인즈루  
어 크레센트 44

리틀, 레이첼

영국 지53 7이에이치 글래스고 크룩스틴 멀벤 크  
레센트 40

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 40 항

심사관 : 박현철

(54) 발명의 명칭 가수분해 안정성 및 개선된 층간박리 저항성을 갖는 공압출 다층 폴리에스테르 필름

### (57) 요약

1차 폴리에스테르 층 및 1차 폴리에스테르 층과 인접하고 비유사한 2차 폴리에스테르 층을 포함하며, 상기 1차 폴리에스테르 층 및 상기 2차 폴리에스테르 층이 각각 분지된 모노카르복실 산의 글리시딜 에스테르를 포함하고, 상기 모노카르복실산은 5 내지 50 개의 탄소 원자를 가지며, 상기 글리시딜 에스테르는 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물의 형태로 존재하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름; 및 이들의 광기 전력 전지 성분으로서의 용도.

(52) CPC특허분류

**B32B 27/08** (2021.01)

**B32B 27/20** (2013.01)

**C08G 63/912** (2013.01)

**C08L 67/03** (2013.01)

**B32B 2264/102** (2020.08)

**B32B 2264/104** (2020.08)

**B32B 2307/518** (2013.01)

**B32B 2367/00** (2013.01)

**B32B 2457/12** (2013.01)

(72) 발명자

**브레넨, 윌리엄 제임스**

영국 티에스9 6디에스 미들스브로 그레이트 에이튼  
스코트워 크레센트 21

**넬슨, 에릭 제본**

미국 23831 버지니아주 체스터 비치미어 테라스  
5201

**호지슨, 마크 러셀**

영국 티에스7 0큐엔 테에사이드 미들스브로 년소프  
글렌듀 클로즈 2

**만도코로, 노리**

미국 23112 버지니아주 미들로티안 워터 호스 코트  
2219

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

1차 폴리에스테르 층 및 1차 폴리에스테르 층과 인접하고 비유사한 2차 폴리에스테르 층을 포함하며, 상기 1차 폴리에스테르 층 및 상기 2차 폴리에스테르 층 중 적어도 하나의 폴리에스테르가 폴리에틸렌 테레프탈레이트이고, 상기 1차 폴리에스테르 층 및 상기 2차 폴리에스테르 층이 각각 분지된 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르를 포함하며, 상기 모노카르복실산은 5 내지 50 개의 탄소 원자를 가지며, 상기 글리시딜 에스테르는 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물의 형태로 존재하고,

(i) 2차 폴리에스테르 층 내의 글리시딜 에스테르가 층 내의 폴리에스테르 양을 기준으로, 0.65 몰% 이상의 양으로 존재하고;

(ii) 1차 폴리에스테르 층 내의 글리시딜 에스테르가 층 내의 폴리에스테르 양을 기준으로, 0.1 몰% 이상 내지 0.65 몰%의 양으로 존재하고;

(iii) 2차 층 내의 글리시딜 에스테르의 농도  $[GE_s]$ , 1차 층 내의 글리시딜 에스테르의 농도  $[GE_p]$ , 및 다층 필름 내의 글리시딜 에스테르의 전체적 농도  $[GE_0]$ 가  $([GE_s]/[GE_p]) \times [GE_0]$ 가 0.7 몰% 이상이게 되는 것인,

공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

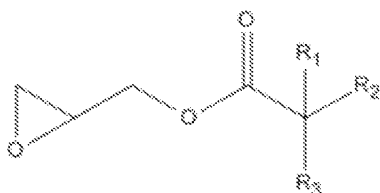
#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 적어도 하나의 폴리에스테르의 고유 점도가 0.61 이상 내지 0.85 이하인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 적어도 하나가 화학식 (I)을 갖는 글리시딜 에스테르를 포함하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름:

<화학식 (I)>



식 중:

$R^1$  및  $R^2$ 는 알킬로부터 독립적으로 선택되고,

$R^3$ 은 수소 및 알킬로부터 선택되며;

$R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  기들의 총 탄소 원자 개수는 3 내지 48 개이다.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기  $R^1$ 이 메틸이고  $R^2$  및  $R^3$ 이 독립적으로 알킬이며, 알킬 기  $R^2$  및  $R^3$ 의 총 탄소 원자 개수는 5 내지 9 개, 또는 6 내지 8 개, 또는 7 개인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체가 필름으로 구조되기 전에 용융 폴리에스테르 안에 글리시딜 에스테르를 주입함으로써 상기 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 적어도 하나의 글리시딜 에스테르가 폴리에스테르와 반응되는

것인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 2차 폴리에스테르 층 내의 글리시딜 에스테르가 2차 폴리에스테르 층 내의 폴리에스테르 양을 기준으로 0.65 몰% 이상 내지 5 몰%, 또는 0.65 몰% 이상 내지 2.5 몰%, 또는 0.65 몰% 내지 1.5 몰%, 또는 0.65 몰% 내지 1.2 몰%의 범위의 양으로 존재하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

(i) 2차 폴리에스테르 층 내의 글리시딜 에스테르가 층 내의 폴리에스테르 양을 기준으로, 0.70 몰% 이상, 또는 0.80 몰% 이상, 및 5 몰% 이하, 또는 1.5 몰% 이하, 또는 1.2 몰% 이하, 또는 1.0 몰% 이하의 글리시딜 에스테르의 양으로 존재하고(거나)

(ii) 1차 폴리에스테르 층 내의 글리시딜 에스테르가 층 내의 폴리에스테르 양을 기준으로, 0.1 몰% 이상, 또는 0.15 몰% 이상, 또는 0.3 몰% 이상의 양으로 존재하는

공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,  $[GE_S] : [GE_P]$ 의 비율이 1.2:1 이상인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 2차 층 내의 글리시딜 에스테르의 농도  $[GE_S]$ , 1차 층 내의 글리시딜 에스테르의 농도  $[GE_P]$ , 및 다층 필름 내의 글리시딜 에스테르의 전체적 농도  $[GE_0]$ 가  $([GE_S]/[GE_P]) \times [GE_0]$ 가 1.0 몰% 이상 이게 되는 것인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 적어도 하나, 또는 양쪽 모두가 I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 양이온을 더 포함하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 적어도 하나, 또는 양쪽 모두의 폴리에스테르의 말단 기와 글리시딜 에스테르의 반응 생성물이 I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 양이온의 존재 하에서 폴리에스테르의 말단 기와 글리시딜 에스테르를 반응시킴으로써 얻어지는 것인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 12

제10항에 있어서, 상기 금속 양이온이 I족 금속 양이온으로부터 선택되거나, 또는 나트륨 및 칼륨으로부터 선택되거나, 또는 나트륨인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 1차 폴리에스테르 층이 광학적으로 투명 또는 반투명인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 2차 폴리에스테르 층이 미립자 충전제 재료를 포함하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 미립자 충전제가 미립자 무기 충전제로부터 선택되거나, 또는 알루미늄, 티타니아, 탈크, 실리카, 하소된 고령토, 탄산칼슘 및 황산바륨으로부터 선택되는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 16

제14항에 있어서, 상기 2차 폴리에스테르 층이 층 내의 폴리에스테르의 중량을 기준으로 0.3 내지 30 중량%의 미립자 충전제를 포함하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 17

제14항에 있어서, 상기 2차 폴리에스테르 층이 불투명한 백색 층이거나, 또는 0.3 내지 1.75, 또는 0.5 이상, 또는 0.6 이상, 또는 0.7 이상의 범위의 TOD를 나타내는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 상기 미립자 충전제가 이산화티탄 및/또는 황산바륨에서 선택되는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 19

제17항에 있어서, 2차 폴리에스테르 층에 혼입된 충전제의 양이 층 내의 폴리에스테르의 중량을 기준으로 2 중량% 내지 30 중량%, 또는 5 중량% 내지 25 중량%, 또는 10 중량% 내지 20 중량%의 범위인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 20

제14항에 있어서, 상기 1차 폴리에스테르 층이 미립자 충전제를 갖지 않거나, 또는 2.5 중량% 이하, 또는 2.0 중량% 이하, 또는 최대 1.0 중량% 이하의 미립자 충전제를 포함하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 1차 폴리에스테르 층 안의 미립자 충전제의 양이 2차 폴리에스테르 층 안의 미립자 충전제의 양의 50 중량% 미만, 또는 20 중량% 미만, 또는 10 중량% 미만인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 22

제14항에 있어서, 상기 1차 폴리에스테르 층이 상기 1차 및 2차 폴리에스테르 층의 총 두께의 50 % 초과, 또는 60 % 이상, 또는 70 % 이상, 또는 75 % 내지 95 %를 차지하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 23

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 적어도 하나가 UV 흡수제, 또는 벤조페논, 벤조트리아졸, 벤조사지논 및 트리아진 중에서 선택되는 UV 흡수제를 포함하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 24

제23항에 있어서, 상기 1차 및/또는 2차 폴리에스테르 층 내의 UV 흡수제의 양이 층의 총 중량에 대해 0.1 % 내지 10 %의 범위에 있는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 25

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 적어도 하나가 항산화제를 포함하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 26

제1항 또는 제2항에 있어서, 다층 복합 구조를 형성하기 위해 그들의 한 쪽 면 또는 양면에 배치되는 하나 이상의 추가 층을 갖는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

**청구항 27**

제1항 또는 제2항에 있어서, 중간층 박리 강도가 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤 0.5 N 이상을 나타내고(거나), 중간층 박리 강도 유지( $R_{IPS}$ )가 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤 30 % 이상을 나타내고, 여기서  $R_{IPS} = (IPS_T / IPS_0) \times 100$ 이고  $IPS_0$  및  $IPS_T$ 는 각각 가속노화시험 전 및 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 동안 가속노화시킨 후에 측정된 중간층 박리 강도 값인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

**청구항 28**

제1항 또는 제2항에 있어서, 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서, 필름의 파단신율(ETB)이 상기 조건에서 80 시간 이상 경과 뒤에 10 % 이상이도록 하는 가수분해 저항성을 나타내는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

**청구항 29**

제1항 또는 제2항에 있어서, 광기전력 전지의 성분으로서 사용되며, 여기서 상기 광기전력 전지는 전면, 하나 이상의 전극 층, 광기전력-활성 층 및 후면을 포함하며, 상기 후면은 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름을 포함하는 것인, 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

**청구항 30**

전면, 하나 이상의 전극 층, 광기전력-활성 층 및 후면을 포함하며, 상기 후면이 제1항 또는 제2항에서 정의된 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름을 포함하는, 광기전력 전지.

**청구항 31**

제30항에 있어서, 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 2차 폴리에스테르 층이 미립자 충전제 재료를 포함하는 것인 광기전력 전지.

**청구항 32**

제31항에 있어서, 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 1차 폴리에스테르 층이 광학적으로 투명 또는 반투명한 광기전력 전지.

**청구항 33**

1차 폴리에스테르 층 및 비유사한 2차 폴리에스테르 층을 포함하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 제조 방법으로서, 상기 방법은

(i) 1차 폴리에스테르 조성물 및 비유사한 2차 폴리에스테르 조성물을 공압출하는 단계로서, 여기서 상기 1차 폴리에스테르 층 및 상기 2차 폴리에스테르 층 중 적어도 하나의 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트이며, 1차 폴리에스테르 조성물 및 2차 폴리에스테르 조성물은 각각 분지된 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르를 포함하며, 상기 분지된 모노카르복실산은 5 내지 50 개의 탄소 원자를 가지며, 상기 글리시딜 에스테르는 공압출물 내에서 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물의 형태로 존재하는 것인 단계;

(ii) 상기 공압출물을 켄칭하는 단계;

(iii) 켄칭된 공압출물을 두 개의 상호 수직 방향으로 신장시키는 단계; 및

(iv) 필름을 열-경화시키는 단계

를 포함하며,

(i) 2차 폴리에스테르 층 내의 글리시딜 에스테르는 층 내의 폴리에스테르 양을 기준으로, 0.65 몰% 이상의 양으로 존재하고;

(ii) 1차 폴리에스테르 층 내의 글리시딜 에스테르는 층 내의 폴리에스테르 양을 기준으로, 0.1 몰% 내지 0.65 몰%의 양으로 존재하고;

(iii) 2차 층 내의 글리시딜 에스테르의 농도  $[GE_s]$ , 1차 층 내의 글리시딜 에스테르의 농도  $[GE_p]$ , 및 다층 필름 내의 글리시딜 에스테르의 전체적 농도  $[GE_0]$ 는  $([GE_s]/[GE_p]) \times [GE_0]$ 가 0.7 몰% 이상이게 되는 것인,

공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

#### 청구항 34

제33항에 있어서, 공압출 단계가 280 °C 내지 300 °C의 범위의 온도에서인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

#### 청구항 35

제33항에 있어서, 열-경화 단계가 200 °C 내지 225 °C의 범위의 온도에서인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

#### 청구항 36

제33항에 있어서, 상기 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름이 제1항 또는 제2항에서 정의된 것인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

#### 청구항 37

1차 폴리에스테르 층 및 비유사한 2차 폴리에스테르 층을 포함하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 층간박리 저항성의 개선 방법으로서, 상기 1차 폴리에스테르 층 및 상기 2차 폴리에스테르 층 중 적어도 하나의 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트이며, 상기 방법은 1차 및 2차 폴리에스테르 각 층의 폴리에스테르를, 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부가 5 내지 50 개의 탄소 원자를 갖는 분지된 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르와의 반응 생성물 형태로 존재하도록 제공하는 것을 포함하며, 상기 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름은 제1항 또는 제2항에서 정의된 바와 같은 것인, 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 층간박리 저항성의 개선 방법.

#### 청구항 38

제37항에 있어서, 121 °C, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤 측정했을 때, 상기 층간박리 저항성의 개선이 습윤 다습 조건에서 장기간 동안에 걸쳐 나타나는 것인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 층간박리 저항성의 개선 방법.

#### 청구항 39

제37항에 있어서, 상기 층간박리 저항성의 개선이 121 °C, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤에 중간층 박리 강도 유지( $R_{IPS}$ )로써 측정되며, 여기서  $R_{IPS}$ 는 30 % 이상이고,  $R_{IPS} = (IPS_T / IPS_0) \times 100$ 이고,  $IPS_0$  및  $IPS_T$ 는 각각 가속노화시험 전 및 121 °C, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 동안 가속노화시킨 후에 측정된 중간층 박리 강도 값인, 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 층간박리 저항성의 개선 방법.

#### 청구항 40

제1항 또는 제2항에 있어서, 광기전력 전지의 후면으로서 사용되는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 41

삭제

#### 청구항 42

삭제

### 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 공압출 폴리에스테르 필름, 그의 생산 공정, 및 그의 용도에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 폴리에스테르 필름의 유리한 기계적 성질, 치수 안정성 및 광학적 성질은 매우 잘 알려져 있으며 많은 기술 분야에서 이용되고 있다. 특정한 적용에 대해 폴리에스테르 필름의 성질을 조정하기 위해 폴리에스테르 필름의 많은 개조가 제안되고 있다. 그러나, 어느 한 측면에서 폴리에스테르 필름의 성능을 개선시킨 개조가 또 다른 측면에서의 필름의 성능에 유해할 수 있음이 종종 발견되었다. 예컨대, 필름의 광학적 성질을 개선하기 위한 변경은 필름의 기계적 성질에 유해한 영향을 미칠 수도 있다. 따라서, 바람직한 성질들의 적절한 조합을 갖는 폴리에스테르 필름을 얻는 것은 종종 어렵다.

[0003] 폴리에스테르 필름의 성능을 개선하기 위해서, 복합 구조를 형성하도록 상보적 성질을 갖는 다층 필름을 제공하는 것이 알려져 있다. 일부 경우, 다층 필름은 필름의 기계적 강도를 개선하기 위해 또는 필름의 다른 기능적 성질을 강화하기 위해 두 개 이상의 동일 타입의 필름을 포함할 수 있다. 대안적으로, 다층 필름은 두 개 이상의 다른 타입의 필름을 포함함으로써, 다른 폴리에스테르 필름의 성질을 동시에 실현시킬 수 있다. 예를 들어, 다층 폴리에스테르 필름은 바람직한 기계적 성질을 갖는 기저 필름 위에 목적하는 기능적 성질을 갖는 필름을 하나 이상 배치함으로써 기능적 폴리에스테르 필름의 취급 성질을 개선하는 데에 사용되어 왔다. 적층 폴리에스테르 필름은 공압출, 코팅 또는 적층 기술에 의해 적절하게 제조될 수 있다.

[0004] 그러나, 다층 폴리에스테르 필름과 연관된 단점은 층간 접착이 불충분할 수도 있다는 것이며, 두 개 이상의 다른 타입의 층을 함유하는 다층 필름에서 특히 문제된다. 필름의 조작, 예컨대 권취 또는 구부림, 및/또는 수분 또는 다른 환경 조건에 대한 필름의 노출은 필름 층의 층간박리 및 성능 손실을 유발할 수 있다.

[0005] 다층 중합체 필름의 층간 접착성을 개선하기 위해 개재된 층에서 탄성중합 접착제의 사용이, 예컨대 EP-A-2039507에 의해 제안되었다. 이에 더해, 중간층이 이에 인접하는 각 층에 존재하는 성분들을 포함하는 중간 "타이층(tie-layer)"의 사용 역시 비유사한 층들을 포함하는 다층 필름의 층간박리 저항성을 개선하는 것으로 보여진다. 그러나, 이러한 기술들은 필름 제조 공정의 복잡성을 증가시키고 중간층은 적층 필름의 기계적 및/또는 광학적 성질을 방해할 수 있다.

[0006] 따라서 우수한 가수분해 안정성과 개선된 층간박리 저항성을 나타내고, 특히 필름 제조의 용이성, 효율성 및 경제성을 유지 또는 개선시키면서 필름의 기계적 및/또는 광학적 성질에 유해하지 않은 다층 폴리에스테르 필름을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 수분 또는 다른 환경 조건, 특히 장기간 오랜 시간 동안 노출되고, 특히 다습 조건 및/또는 승온에서 개선된 층간박리 저항성 및 우수하거나 또는 개선된 가수분해 안정성을 나타내는 다층 폴리에스테르 필름을 제공하는 것이 본 발명의 특별한 목적이다.

## 발명의 내용

[0007] 본 발명에 따르면, 1차 폴리에스테르 층 및 1차 폴리에스테르 층과 인접하고 비유사한 2차 폴리에스테르 층을 포함하며, 상기 1차 폴리에스테르 층 및 상기 2차 폴리에스테르 층이 각각 분지된 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르를 포함하고, 상기 모노카르복실산은 5 내지 50 개의 탄소 원자를 가지며, 상기 글리시딜 에스테르는 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물의 형태로 존재하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름이 제공된다.

[0008] 이론에 구애됨 없이, 본 발명에 사용된 글리시딜 에스테르는 폴리에스테르의 카르복실 및/또는 히드록실 말단 기와 반응함으로써 폴리에스테르에 대한 말단 기 캡핑제로 작용하는 것으로 여겨지며, 주된 반응은 카르복실 말단 기와의 것으로 여겨진다. 글리시딜 에스테르는 가수분해 안정화제로 작용한다. 카르복실 말단 기는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 포함하는 폴리에스테르 필름의 가수분해적 열화에 이르는 기작에 참여한다고 생각되는 것이 알려져 있다. 발명자들은 다층 폴리에스테르 필름의 층간박리 저항성을 증가시키는 글리시딜 에스테르의 역할에 대한 어떠한 선행 연구도 인식하지 않았다.

[0009] 본 발명자들은 글리시딜 에스테르의 사용이 필름의 인접 층이 다른 조성을 갖는 공압출 필름의 층간박리를 억제하는 데에 특히 유익하다는 것을 밝혀냈다. 필름이 동일한 조성을 갖는 인접 층을 포함하는 경우에는 어떠한 효과든지 덜 현저하다. 나아가, 본 발명자들은 글리시딜 에스테르가 양 인접 층들에 혼입되는 것이 필수적이라는 것을 밝혀냈다. 두 인접한 공압출 필름 층들 중 어느 하나에만 글리시딜 에스테르 성분을 포함하는 것은 양



쪽 층 어디에도 글리시딜 에스테르 성분을 함유하지 않은 대응되는 필름과 비교할 때 아무런 현저한 이점을 제공하는 것으로 관찰되지 않았다.

- [0010] 본원에서 2차 폴리에스테르 층이 "비유사"하다는 참조는 2차 폴리에스테르 층이 1차 폴리에스테르 층과 다른 조성을 갖는다는 의미로 해석되어야 할 것이다. 조성의 차이는 충전제, UV 흡수제, 색소 및/또는 항산화제와 같은 첨가제의 존재 및/또는 폴리에스테르 자체의 화학적 조성에 기인할 수 있다.
- [0011] 폴리에스테르 필름은 지지 기재 없이 독립적으로 존재할 수 있는 필름 또는 시트를 의미하는 자체-지지 필름 또는 시트이다. 1차 및 2차 폴리에스테르 층은 함께 바람직하게는 약 5  $\mu\text{m}$  내지 약 500  $\mu\text{m}$ 의 범위의 두께를 가지며, 바람직하게는 약 350  $\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는 약 250  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 약 12  $\mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는 약 25  $\mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는 약 50  $\mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는 약 75  $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는 약 75  $\mu\text{m}$  내지 약 250  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.
- [0012] 공압출 필름의 상기 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 적어도 하나, 및 바람직하게는 양쪽 모두의 폴리에스테르는 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트이며, 다른 디카르복실산 및/또는 디올로부터 유도된 하나 이상의 잔기를 상대적으로 소량 임의로 함유할 수 있다. 다른 디카르복실산은 이소프탈산, 프탈산, 1,4-, 2,5-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 헥사히드로테레프탈산, 1,10-테칸디카르복실산 및  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$  (식 중 n은 2 내지 8이다)의 일반식을 갖는, 숙신산, 글루타르산, 세바크산, 아디프산, 아젤라산, 수베르산 또는 피멜산과 같은 지방족 디카르복실산을 포함한다. 다른 디올은 1,4-사이클로헥산디메탄올과 같은 지방족 및 지환족 글리콜을 포함한다. 바람직하게는 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트는 오직 하나의 디카르복실산, 즉 테레프탈산을 함유한다. 바람직하게는 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트는 오직 하나의 글리콜, 즉 에틸렌 글리콜을 함유한다. 폴리에스테르는 1차 및 2차 폴리에스테르 층의 주성분이며, 독립적으로 공압출 필름의 1차 및 2차 폴리에스테르 각 층의 총 중량의 50 % 이상, 바람직하게는 65 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상을 차지한다. 폴리에스테르는 공압출 필름의 1차 층 및/또는 2차 층의 총 중량의 85 중량% 이상, 90 중량% 이상 또는 95 중량% 이상을 차지할 수 있다.
- [0013] 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 하나 이상으로 제조되는 폴리에스테르의 고유 점도는 바람직하게는 약 0.60 이상이며 바람직하게는 약 0.65 이상, 바람직하게는 약 0.70 이상, 바람직하게는 약 0.75 이상, 바람직하게는 약 0.80 이상이다. 바람직하게는, 1차 및 2차 폴리에스테르 층 모두 고유 점도가 약 0.60 이상, 바람직하게는 약 0.65 이상, 바람직하게는 약 0.70 이상, 바람직하게는 약 0.75 이상, 바람직하게는 약 0.80 이상인 폴리에스테르로부터 제조된다. 바람직하게는, 폴리에스테르의 고유 점도는 0.85 이하, 바람직하게는 0.83 이하이다. 바람직하게는, 폴리에스테르의 고유 점도는 0.61 이상이다. 상대적으로 높은 고유 점도를 갖는 폴리에스테르의 사용은, 너무나 높은 점도가 필름 제조의 어려움을 초래할 수 있고 및/또는 보다 강하고 전문화된 필름-형성 장비를 필요로 할 수 있지만 개선된 가수분해 안정성을 제공한다. 예컨대, 점도를 지나치게 증가시키는 것은 산출량 감소 (즉, 단위 시간당 압출되는 PET의 양이 감소되어 덜 경제적인 공정에 이르는) 또는 안정적인 필름 생산을 달성하기 위하여 용융물의 점도를 감소시키기 위해 (결과적으로 중합체의 열적 분해 및 관련된 성질의 손실에 이를 수 있는) 압출 온도를 증가시키기에 적절하다는 것을 의미할 수 있다.
- [0014] 폴리에스테르의 형성은, 일반적으로 약 295  $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서, 축합 또는 에스테르 교환에 의해 공지된 방식으로 편리하게 수행된다. 바람직한 실시양태에서, 당업계에 널리 공지된 통상의 기술, 예를 들어 유동층, 예컨대 질소 유동층 또는 회전 진공 건조기를 사용하는 진공 유동층을 사용하여, 고유 점도를 원하는 값까지 증가시키는 데에 고체 상태 중합을 사용할 수 있다.
- [0015] 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 하나 이상의 고유 점도는 바람직하게는 0.65 이상, 바람직하게는 0.7 이상이며, 한 실시양태에서는 약 0.65 내지 약 0.75의 범위이다.
- [0016] 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 하나 이상의 폴리에스테르는 온도 (A) $^{\circ}\text{C}$ 에서 흡열 고온 피크를 나타내고 온도 (B) $^{\circ}\text{C}$ 에서 흡열 저온 피크를 나타내며, 양 피크 모두 시차 주사 열량계(DSC)에 의해서 측정되었으며, 여기서 (A-B)의 값은 15  $^{\circ}\text{C}$  내지 50  $^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 바람직하게는 15  $^{\circ}\text{C}$  내지 45  $^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 보다 바람직하게는 15  $^{\circ}\text{C}$  내지 40  $^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내에 있으며, 한 실시양태에서는 20  $^{\circ}\text{C}$  내지 40  $^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내에 있고, 이러한 특성은 사용되는 특정 폴리에스테르를 위해 열-경화 온도를 조절함으로써 본원에 개시된 바와 같이 달성될 수 있다. 본원에 개시된 범위 내의 (A-B) 값을 나타내는 것의 이점은 놀랄만한 가수분해 안정성의 개선이 얻어진다는 것이다.
- [0017] 단일 글리시딜 에스테르는 공압출 필름의 1차 및 2차 폴리에스테르 층 각각에서 사용될 수 있으며, 이러한 실시양태에서, 공압출 필름의 1차 및 2차 폴리에스테르 층 각각에서 사용되는 단일 글리시딜 에스테르는 바람직하게

는 동일한 것이다. 그러나, 바람직한 실시양태에서, 글리시딜 에스테르의 혼합물이 공압출 필름의 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 하나 또는 양쪽 모두에 사용된다. 여전히 보다 더 바람직하게는, 글리시딜 에스테르의 동일한 혼합물이 공압출 필름의 1차 및 2차 폴리에스테르 각 층에서 사용된다. 본원에서 사용된 용어 "글리시딜 에스테르"는 "글리시딜 에스테르 성분"을 지칭하는 것으로 해석되어야 하며, 따라서 단일 글리시딜 에스테르가 사용되는 실시양태들 및 다른 글리시딜 에스테르들의 혼합물이 사용되는 것들을 포함한다.

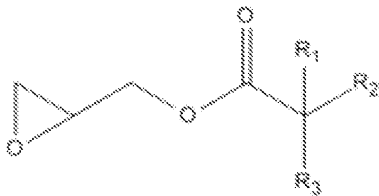
[0018] 본원에 기술된 글리시딜 에스테르(들)는 바람직하게는 본 발명에 따라 다른 가수분해 안정화제의 부재 하에 (즉, 분지된 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르가 아닌 가수분해 안정화제의 부재 하에) 사용되며 한 실시양태에서는 글리시딜 에테르 화합물(들), 특히 디- 또는 폴리-글리시딜 에테르 화합물의 부재 하에 사용된다.

[0019] 적절한 글리시딜 에스테르는 5 내지 50 개의 탄소 원자, 바람직하게는 5 내지 25 개의 탄소 원자, 바람직하게는 5 내지 15 개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 12 개의 탄소 원자, 바람직하게는 9 내지 11 개의 탄소 원자를 갖는 분지된 모노카르복실산으로부터 유도된 것이며, 한 실시양태에서는 10 개의 탄소 원자를 갖는다. 모노카르복실산은 바람직하게는 포화된 즉, 분자 내의 탄소-탄소 결합이 모두 단일 결합인 것이다. 특히 바람직한 분지된 모노카르복실산은 카르복실산기에 인접한 탄소 원자 (이하 " $\alpha$ -탄소"로 언급함)가 3차 탄소 원자인 것, 즉, 3 개의 탄소-탄소 단일 결합을 통해 카르복실산기의 탄소 원자 이외의 3 개의 탄소 원자와 결합된 것을 포함하며, 각 상기 3 개의 탄소 원자는 알킬 기 또는 알킬렌 기의 일부일 수 있다. 모노카르복실산은 바람직하게는 합성 재료이며, 즉, 자연적으로 발생하는 물리로부터의 단리를 필요로 할 수 있는 자연적으로 발생하는 재료 (예컨대 지방산)보다는 통상의 절차 (예컨대 WO-01/56966-A1을 참조)에 따른 하나 이상의 합성 단계를 포함하는 유기 합성을 통해 제조되는 것이다.

[0020] 글리시딜 에스테르는 원하는 분지된 모노카르복실산과 에피클로로히드린의 공지된 반응에 의해 쉽게 제조될 수 있다. 상기 반응은 통상의 산성 또는 염기성 촉매, 예컨대 알칼리 금속 카르복실레이트 및 4차 암모늄 할라이드를 이용해, 전형적으로 상승된 온도에서 (50 내지 120 °C의 범위의 온도가 전형적임) 수행될 수 있다.

[0021] 바람직한 글리시딜 에스테르는 화학식 (I)을 갖는 것을 포함한다:

[0022] <화학식 (I)>



[0023]

[0024] 식 중:

[0025]  $R^1$  및  $R^2$ 는 알킬로부터 독립적으로 선택되고,

[0026]  $R^3$ 은 수소 및 알킬로부터, 바람직하게는 알킬로부터 선택되며;

[0027] 식 중  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  기들의 총 탄소 원자 개수는 3 내지 48 개, 바람직하게는 3 내지 23 개, 바람직하게는 3 내지 13 개, 바람직하게는 6 내지 10 개, 바람직하게는 7 내지 9 개이며, 한 실시양태에서는 8 개이다.

[0028] 바람직한 실시양태에서,  $R^1$  및  $R^2$  중 하나는 메틸이다. 보다 바람직하게는,  $R^1$ 은 메틸이며  $R^2$ 는 2 개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬 기다.

[0029] 바람직한 실시양태에서, 글리시딜 에스테르의 혼합물은 공압출 필름의 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 어느 하나 또는 양쪽 모두에 (바람직하게는 양쪽 모두에) 사용될 수 있으며, 여기서 각 글리시딜 에스테르는 화학식 (I)에 따라 독립적으로 선택되며 바람직하게는 혼합물의 각 글리시딜 에스테르의 알킬 기  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 의 총 탄소 원자 개수는 동일하다.

[0030] 바람직한 실시양태에서,  $R^1$ 은 메틸이며,  $R^2$  및  $R^3$ 은 알킬 기로부터 독립적으로 선택되며  $R^2$  및  $R^3$ 의 총 탄소 개수는 2 내지 47 개, 바람직하게는 2 내지 22 개, 바람직하게는 2 내지 12 개, 바람직하게는 5 내지 9 개, 바람직하게는 6 내지 8 개이며, 한 실시양태에서는  $R^2$  및  $R^3$ 의 총 탄소 원자 개수는 7 개이다. 추가 실시양태에서는,

이들 바람직한 글리시딜 에스테르들의 혼합물이 사용되며, 바람직하게는 혼합물의 각 성분의 알킬 기  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 의 총 탄소 원자 개수는 동일하다.

- [0031] 본원에서 사용된 용어 “알킬”은 바람직하게는 화학식  $[-C_nH_{2n+1}]$ 을 갖는 비치환 직쇄 비고리형 탄화수소기를 지칭한다.
- [0032] 상기에 기술된 글리시딜 에스테르는 키랄 화합물을 포함한다. 키랄 글리시딜 에스테르 거울상 이성질체 또는 거울상 이성질체의 혼합물로서 존재할 수 있다. 일반적으로, 임의의 키랄 글리시딜 에스테르는 라세미 혼합물로 존재할 것이다.
- [0033] 공압출 필름의 1차 및/또는 2차 층에서 쓰이는 글리시딜 에스테르 또는 글리시딜 에스테르의 혼합물은 20 °C에서 ASTM D445에 따라 측정되었을 때 바람직하게는 100 mPa.s 미만, 바람직하게는 50 mPa.s 미만, 바람직하게는 25 mPa.s 미만의 점도를 갖는다.
- [0034] 본 발명에 사용된 글리시딜 에스테르는 전형적으로 약 160 °C 및 300 °C 사이의 상승된 온도에서 폴리에스테르와 반응하며, 290 °C에서 전형적으로 1 초보다 훨씬 미만인 빠른 반응 시간을 갖는다. 상기 반응은 글리시딜 에스테르의 옥시란 고리에 대한 폴리에스테르의 카르복실 또는 히드록실 말단 기의 고리-열림 첨가 반응이며, 변형 폴리에스테르의 제조 동안 및 이후의 폴리에스테르 필름의 제조 및 사용 동안에도 부산물의 제로 제거(zero elimination)로 진행된다.
- [0035] 글리시딜 에스테르 성분은 필름 제조 공정 동안 다양한 단계에 도입될 수 있다. 즉:
- [0036] 1. 폴리에스테르를 그 단량체로부터 제조하는 동안 글리시딜 에스테르를 첨가함으로써 혼입될 수 있다. 글리시딜 에스테르는 바람직하게는 중합 공정의 끝에, 폴리에스테르가 펠렛으로 압출되기 직전에 추가된다. 한 실시예에서, 변형 폴리에스테르는 이후 고유 점도(IV)를 원하는 값까지 증가시키기 위해 고체 상태 중합으로 더 처리될 수 있다.
- [0037] 2. 펠렛을 용융시키고, 용융물을 첨가제와 혼합한 뒤, 변형 폴리에스테르를 펠렛으로 재압출함으로써, 글리시딜 에스테르를 폴리에스테르 펠렛과 오프라인(off-line)으로 반응시켜 도입될 수 있다.
- [0038] 3. 필름 제조 공정에 쓰이는 압출기 안으로의 폴리에스테르 혼입 전 또는 중에 글리시딜 에스테르 (전형적으로 액체 상태)를 폴리에스테르 펠렛에 첨가시킴으로써 (예컨대 압출기의 호퍼 안의 폴리에스테르에 글리시딜 에스테르를 첨가함으로써) 도입될 수 있다. 글리시딜 에스테르 및 폴리에스테르는 압출기 안에서 혼합물이 압출됨에 따라 반응한다. 바람직하게는 이축압출기가 사용된다.
- [0039] 4. 압출 공정 중에 (즉, 폴리에스테르가 압출기, 전형적으로 이축압출기 내에서 용융 상태이고, 전형적으로 폴리에스테르가 임의의 탈휘발 대역을 지난 뒤에), 단 폴리에스테르가 필름으로 구조되기 전에 글리시딜 에스테르 (전형적으로 액체 상태)를 용융 폴리에스테르 안으로 주입함으로써 도입될 수 있다.
- [0040] 5. 폴리에스테르를 그 단량체로부터 제조하는 동안 글리시딜 에스테르를 첨가함으로써 혼입될 수 있으며, 여기서 폴리에스테르는 곧바로 필름으로 압출된다. 글리시딜 에스테르는 바람직하게는 중합 공정의 끝에, 폴리에스테르 용융물이 필름으로 압출되기 직전에 폴리에스테르에 추가된다.
- [0041] 글리시딜 에스테르는 바람직하게는 상기 경로 (2) 내지 경로 (5) 중 하나를 통해, 바람직하게는 경로 (4) 또는 경로 (5)를 통해 도입된다. 한 실시양태에서, 최종 필름에서 원하는 양에 비해 과량의 글리시딜 에스테르를 첨가함으로써 마스터배치가 생산되며, 이것은 경로 (2)에 대해 특히 유용하다.
- [0042] 놀랍게 개선된 제품 성능이 경로 (4)를 사용해 관찰되며, 이 경로를 통해 제조된 특정 필름이 상기 경로 (2)와 마스터배치 기술을 사용해 제조된 필름에 비해 개선된 가수분해 안정성을 발휘한다. 압출 공정 중에 폴리에스테르 안으로 글리시딜 에스테르의 상대적으로 늦은 첨가는 필름 제조 중의 열적 분해로 야기되는 카르복실 말단 기의 증가를 최소화하는 것으로 여겨진다. 이에 더해, 마스터배치 경로에 대한 경로 (4)의 이점은, 예를 들어, 회수(reclaim) 필름 (즉, 필름 제조 공정에서 나온 폐기 필름, 예컨대, 스팀터 단계 이후 균일한 폭의 필름을 제공하기 위해 전형적으로 수행되는 “에지-트리밍”에서 나옴)의 더 큰 활용을 가능하게 한다는 것이다. 회수된 폴리에스테르는 전형적으로 초기(virgin) 폴리에스테르 침보다 낮은 고유 점도, 및 고농도의 카르복실 말단 기를 가지며, 상대적으로 늦은 글리시딜 에스테르의 첨가는 두 초기 및 회수 폴리에스테르의 말단 기를 변형되게 한다. 개선된 가수분해 안정성을 제공하는 동시에 높은 수준의 회수물을 사용하는 능력이 본 발명의 특별한 이

점이다.

- [0043] 경로 (5)의 직접적인 압출 공정은 본원에서 "결합 중합-필름 생산" 또는 "근접-결합 중합-필름 생산"으로 지칭된다. 이 공정은 펠렛화 중간 단계를 생략하고 있으며, 특히 유리하다. 근접 결합 공정은 중합 반응기와 필름 다이 사이에서 정적 또는 동적 혼합 장치로 작동할 수 있으며, 여기서 혼합은 글리시딜 에스테르의 첨가 이후에 수행된다. 동적 및 정적 혼합 시스템은 당업계에 통상적이다. 정적 혼합 장치에서, 비 이동 요소의 배열이 용융 스트림이 믹서를 통해 흐름에 따라 계속적으로 재료들을 블렌딩한다. 적절한 동적 혼합 시스템은 압출기 또는 다른 아르키메데스 나선식 시스템(Archimedean screw systems)을 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 근접-결합 공정은 정적 혼합 장치로 작동되며, 놀랍게도 오직 정적 혼합 장치로만 본 발명의 이점을 달성할 수 있을 만큼 충분한 혼합이 얻어질 수 있음이 관찰되었다. 본 시스템에 적용된 근접-결합 공정이 최종 필름의 성질에 유해하지 않으면서 동적 혼합을 없앨 수 있다는 것은 놀랍다. 근접-결합 공정에서, 고체 상태 중합 단계 개입이 회피될 수 있으며, 바람직하게는, 회피된다. 근접-결합 공정은 중합체 안에 존재하는 물의 양을 감소시키며, 그럼으로써 필름 형성 전의 건조 단계의 필요성을 회피하고 물과 글리시딜 에스테르 간의 부반응을 또한 감소시킨다. 감소된 물의 양은 고체 상태 중합 개입 단계가 생략되도록 할 수 있고, 폴리에스테르 필름이 가수분해 안정성 손실 없이 높은 카르복실 말단 기 함량을 전달 수 있도록 한다. 따라서, 전형적인 SSP 공정이 카르복실 말단 기 함량을 약  $15 \times 10^{-6}$  meq/g 미만으로, 전형적으로 약  $10 \times 10^{-6}$  meq/g으로 감소시키는 반면, 이 실시양태에서, 카르복실 말단 기 함량은 전형적으로 약  $15 \times 10^{-6}$  내지 약  $50 \times 10^{-6}$  밀리당량/g (meq/g), 보다 전형적으로는 약  $20 \times 10^{-6}$  내지 약  $40 \times 10^{-6}$  meq/g의 범위이다. 카르복실 함량은 뜨거운 벤질 알콜 내에서 중합체의 용해 뒤 수산화 나트륨 적정에 의해 결정된다.
- [0044] 바람직한 실시양태에서, 필름의 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 하나 이상, 바람직하게는 양쪽 모두, I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 금속 양이온을 더 포함한다.
- [0045] 바람직하게는, 필름의 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 하나 이상, 바람직하게는 양쪽 모두의 폴리에스테르와 글리시딜 에스테르의 반응은 I족 및 II족 금속 양이온으로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 금속 양이온의 존재 하에서 수행된다.
- [0046] 금속 양이온은 필름의 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 하나 이상, 및 바람직하게는 양쪽 모두에서 가수분해 안정화제와 폴리에스테르의 말단 기 중 적어도 일부 사이의 반응을 촉진하기에 충분한 양으로 적절하게 존재한다.
- [0047] 바람직한 실시양태에서, 필름의 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 하나 이상에 존재하는, 및/또는 필름의 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 하나 이상의 폴리에스테르의 말단 기와 가수분해 안정화제와의 반응 동안 반응 혼합물에 존재하는 금속 양이온의 양은, 폴리에스테르의 양에 비해 중량을 기준으로 10 ppm 이상, 바람직하게는 15 ppm 이상, 40 ppm 이상, 바람직하게는 45 ppm 이상, 바람직하게는 65 ppm 이상, 바람직하게는 80 ppm 이상, 바람직하게는 100 ppm 이상이다. 바람직하게는, 금속 양이온의 양은, 폴리에스테르의 양에 비해 중량을 기준으로 약 1000 ppm 이하, 바람직하게는 약 500 ppm 이하, 바람직하게는 약 275 ppm 이하, 전형적으로 약 200 ppm 이하이며, 한 실시양태에서는 약 150 ppm 이하이다. 바람직하게는, 금속 양이온의 양은 폴리에스테르의 양에 비해, 중량을 기준으로 45 ppm 내지 500 ppm, 보다 바람직하게는 65 ppm 내지 275 ppm, 보다 바람직하게는 100 ppm 내지 200 ppm의 범위이다.
- [0048] 본원에서 사용된 용어 "I족" 및 "II족"은 이들의 통상적인 화학적 의미를 갖고 있으며 주기율표 상의 대응되는 족을 지칭한다. 바람직한 실시양태에서, 금속 양이온은 I족 금속 양이온으로부터 선택되며, 바람직하게는 나트륨 및 칼륨으로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 나트륨이다.
- [0049] I족 또는 II족 양이온의 촉매 효과는 연관된 음이온에 의존적이지 않으며, 따라서 임의의 적당한 반대-이온이 사용될 수 있다. 한 실시예에서, 음이온은 수산화물, 폴리아크릴레이트, 탄산수소염, 카르복실레이트, 염화물, 아세테이트, 포르메이트 및 니트레이트로부터 선택될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 음이온은 수산화물 또는 폴리아크릴레이트로부터 선택된다. 적절한 폴리아크릴레이트는 약 1,000 내지 약 10,000의 분자량을 갖는 것을 포함한다.
- [0050] 금속 양이온(들)은 폴리에스테르 또는 그 단량체에, 글리시딜 에스테르의 첨가 전에 또는 그와 동시에 첨가될 수 있다. 대안적으로, 금속 양이온(들)은 글리시딜 에스테르에, 폴리에스테르 또는 그 단량체로의 상기 글리시딜 에스테르의 첨가 전에 또는 그와 동시에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 금속 양이온(들)은 폴리에스테르 또는 그 단량체에, 바람직하게는 글리시딜 에스테르가 그에 첨가되기 전에 첨가된다. 바람직한 실시양태에서,



금속 양이온은 폴리에스테르를 제조하기 위한 중합 반응의 시작에 첨가된다.

- [0051] 바람직한 실시양태에서, 1차 폴리에스테르 층은 광학적으로 투명 또는 반투명이다. 본원에서 사용된 용어 "광학적으로 투명"은 가시광선 파장 범위 내에서 30 % 이하, 바람직하게는 15 % 이하, 바람직하게는 10 % 이하, 바람직하게는 6 % 이하, 보다 바람직하게는 3.5 % 이하이며 특히 1.5 % 이하이고(거나), 가시 영역 (400 nm 내지 700 nm)내 빛에 대한 총 광투과(total luminous transmission, TLT)가 80 % 이상, 바람직하게는 85 % 이상, 보다 바람직하게는 약 90 % 이상의 산란광의 백분율을 제공하는 층을 지칭한다. 바람직하게는, 광학적으로 투명한 층은 두 가지 기준 모두를 만족시킨다. 본원에서 사용된 용어 "반투명"은 50 % 이상, 바람직하게는 60 % 이상, 바람직하게는 70 % 이상의 TLT를 갖는 층을 지칭한다.
- [0052] 바람직한 실시양태에서, 2차 폴리에스테르 층은 미립자 충전제 재료를 포함한다. 미립자 충전제는 제조 동안 폴리에스테르 필름의 취급 및 권취 성질을 개선시키는데에 유용하다. 본 발명의 명세서에서, 미립자 충전제는 2차 폴리에스테르 층의 광학적 성질을 조절하기 위해 주로 사용된다. 미립자 충전제는, 예를 들어, 미립자 무기 충전제일 수 있으며, 예를 들어 금속 또는 준금속 산화물, 예컨대 알루미늄, 티타니아, 탈크 및 실리카 (특히 침전 또는 규조토 실리카 및 실리카 겔), 하소된 고령토(calcined china clay) 및 알칼리 금속 염 (예컨대 칼슘 및 바륨의 탄산염 및 황산염)일 수 있다. 존재하는 입자의 무기 충전제는 미분되어야 하며, 이들의 부피 분포 중간 입경 (입자의 직경에 대한 부피 %와 관련된 누적 분포 곡선에서 판독된, 모든 입자 부피의 50 %에 상응하는 동등한 구형 직경 - 흔히 "D(v,0.5)" 값으로 지칭됨)은 바람직하게는 0.01 내지 5  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 0.05 내지 1.5  $\mu\text{m}$ , 특히 0.15 내지 1.2  $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 바람직하게는 무기 충전제 입자의 90 부피% 이상, 보다 바람직하게는 95 부피% 이상은 부피 분포 중간 입경  $\pm 0.8 \mu\text{m}$ , 특히  $\pm 0.5 \mu\text{m}$ 의 범위이다. 충전제 입자의 입자 크기는 전자 현미경, 쿨터 계수기, 퇴적 분석 및 정적 또는 동적 광산란에 의해 측정될 수 있다. 레이저 광 회절에 기반한 기술들이 바람직하다. 중간 입자 크기는 선택된 입자 크기 이하의 입자 부피의 백분율을 나타내는 누적 분포 곡선을 플롯팅하고 50 번째 백분위를 측정함으로써 결정될 수 있다.
- [0053] 2차 폴리에스테르 층에 혼입된 미립자 충전제의 양은, 층 내의 폴리에스테르의 중량을 기준으로, 적절하게 0.3 내지 30 중량%의 범위이다.
- [0054] 바람직한 실시양태에서, 미립자 충전제는 2차 폴리에스테르 층의 불투명도를 증가시키기 위해 불투명화제로 쓰일 수 있으며, 불투명 2차 폴리에스테르 층은 바람직하게는 0.3 이상, 바람직하게는 0.4 이상, 바람직하게는 0.5 이상, 바람직하게는 0.6 이상, 바람직하게는 0.7 이상, 바람직하게는 1.0 이상, 바람직하게는 1.5 이상의 투과 광학 밀도(Transmission optical Density (TOD))를 가지며, 한 실시양태에서는 바람직하게는 2.0 이상, 바람직하게는 3.0 이상, 바람직하게는 4.0 이상이다. 일부 실시양태에서, 미립자 충전제는 2차 폴리에스테르 층이 백색, 회색 또는 흑색이도록 선택된다.
- [0055] 바람직한 실시양태에서, 미립자 충전제는 2차 폴리에스테르 층이 불투명 백색 층이 되도록 선택된다. 본 발명의 실시양태에 따른 필름은 바람직하게는 약 0.3 이상, 바람직하게는 약 0.4 이상, 바람직하게는 0.5 이상, 바람직하게는 0.6 이상, 바람직하게는 0.7 이상, 전형적으로 약 1.75 이하의 범위의 TOD를 나타낸다. 백화 효과를 갖는 바람직한 미립자 충전제는 미립자 무기 충전제, 바람직하게는 이산화티탄 및/또는 황산바륨을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 2차 폴리에스테르 층 내의 미립자 무기 충전제는 오직 황산바륨이다. 백색 2차 폴리에스테르 층의 경우, 2차 폴리에스테르 층에 혼입된 충전제의 양은 전형적으로 약 2 중량% 내지 약 30 중량%, 바람직하게는 약 5 중량% 이상, 바람직하게는 약 10 내지 약 20 중량%의 범위이다. 바람직한 실시양태에서, 층 내의 폴리에스테르의 중량을 기준으로, 충전제는 약 10 중량% 내지 약 25 중량%, 보다 바람직하게는 약 15 중량% 내지 약 20 중량%의 양으로 존재하며, 이러한 범위들은 불투명화제로서의 황산바륨에 특히 적절하다. 바람직한 추가 실시양태에서, 충전제는 층 내의 폴리에스테르의 중량을 기준으로, 약 2 중량% 내지 약 20 중량%, 보다 바람직하게는 약 10 중량% 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 15 중량%, 보다 바람직하게는 약 12 중량% 내지 약 15 중량%의 양으로 존재하며, 이러한 범위들은 불투명화제로서의 이산화티탄에 특히 적절하다. 백색 필름은 본원에 기술된 바와 같이 측정된, 바람직하게는 약 60 내지 약 120 유닛 범위의 백색도를 나타낸다.
- [0056] 대안적 실시양태에서, 미립자 충전제는 2차 폴리에스테르 층이 불투명한 회색 또는 흑색 층이 되도록 선택된다. 본 발명의 실시양태에 따른 필름은 전형적으로 2.0 이상, 보다 전형적으로 3.0 이상, 보다 전형적으로 4.0 이상의 TOD를 나타낸다. 흑화 효과 층을 갖는 바람직한 미립자 충전제는 카본 블랙 및 금속 충전제, 예컨대 알루미늄 분말을 포함한다. 카본 블랙은 바람직한 불투명화제이다. 흑색 또는 회색 2차 폴리에스테르 층의 경우, 2차 폴리에스테르 층에 혼입된 충전제의 양은 층 내의 폴리에스테르의 중량을 기준으로 전형적으로 약 0.3 중량%

내지 약 10 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 7 중량%, 특히 1 중량% 내지 5 중량%, 특히 2 중량% 내지 4 중량%의 범위이다. 불투명화제는 0.01 내지 1.5  $\mu\text{m}$ , 특히 0.02 내지 0.05  $\mu\text{m}$ 의 범위의 평균 입경을 적절하게 갖는다.

[0057] 추가 실시양태에서, 2차 폴리에스테르 층은 백화 효과를 갖는 미립자 충전제와 흑화 효과를 갖는 미립자 충전제의 조합을 포함할 수 있다. 적절한 충전제는 상기에 기술된 바와 같으며, 2차 층 안의 충전제의 총량은 층 내의 폴리에스테르의 중량을 기준으로, 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 5 중량% 내지 20 중량%의 범위이다. 본 발명의 실시양태에 따른 필름은 전형적으로 1.0 이상, 보다 바람직하게는 2.0 이상, 보다 바람직하게는 3.0 이상의 TOD를 나타낸다.

[0058] 2차 폴리에스테르 층이 미립자 충전제를 함유하는 본 발명의 실시양태에서, 1차 폴리에스테르 층은 미립자 충전제를 갖지 않거나 또는 2차 폴리에스테르 층과 동일한 또는 다른 타입의 미립자 충전제를 함유할 수 있으며 및/또는 2차 폴리에스테르 층과 동일한 또는 다른 양의 미립자 충전제를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 여기서 2차 폴리에스테르 층이 미립자 충전제를 함유하고, 1차 폴리에스테르 층은 미립자 충전제를 갖지 않거나 또는 미립자 충전제를 오직 소량 함유하며, 예를 들어 층 내의 폴리에스테르의 중량을 기준으로, 2.5 중량% 이하, 바람직하게는 2 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.6 중량% 이하이며, 한 실시양태에서는 약 0.3 중량% 이하이다. 바람직하게는, 1차 폴리에스테르 층의 미립자 충전제의 양은 2차 폴리에스테르 층의 미립자 충전제 양 미만이다. 예컨대, 1차 폴리에스테르 층의 충전제의 양은 적절하게는 2차 폴리에스테르 층의 미립자 충전제의 양의 50 중량% 미만이며, 보다 바람직하게는 20 중량% 미만, 가장 바람직하게는 10 중량% 미만이다. 여기에 존재하는, 적절한 미립자 충전제는 상기에 기술된 미립자 충전제로부터 선택될 수 있다. 1차 층 내의 미립자 충전제는 통상적인 방식으로 층-형성 중합체 내에 첨가된 충전제로부터 유도되거나, 또는 회수 필름의 사용으로부터 유도될 수 있다. 본 발명에서, 회수물은 1차 층의 중량을 기준으로 바람직하게는 약 45 중량% 이하, 바람직하게는 약 30 내지 약 40 중량%의 양으로 1차 층 내에 (바람직하게는 2차 층 내에 아닌) 임의로 첨가된다.

[0059] 바람직한 실시양태에서, 2차 폴리에스테르 층은 미립자 충전제를 함유하며, 1차 폴리에스테르 층은 광학적으로 투명 또는 반투명하고 미립자 충전제를 갖지 않거나 또는 상기에 기술된 바와 같이 오직 소량의 미립자 충전제를 함유한다.

[0060] 바람직한 추가 실시양태에서, 2차 폴리에스테르 층은 미립자 충전제를 함유하고 불투명하며 (바람직하게는 백색의 불투명 층), 1차 폴리에스테르 층은 광학적으로 투명 또는 반투명하고 미립자 충전제를 갖지 않거나 또는 상기에 기술된 바와 같이 오직 소량의 미립자 충전제를 함유한다.

[0061] 바람직한 추가 실시양태에서, 2차 폴리에스테르 층은 이산화티탄 및/또는 황산바륨에서 선택된 미립자 충전제를 포함하며 백색의 불투명 층이고, 1차 폴리에스테르 층은 광학적으로 투명 또는 반투명하고 미립자 충전제를 갖지 않거나 또는 상기에 기술된 바와 같이 오직 소량의 미립자 충전제를 함유한다.

[0062] 바람직한 추가 실시양태에서, 2차 폴리에스테르는 층 내의 폴리에스테르의 중량을 기준으로 약 2 중량% 내지 약 30 중량%, 바람직하게는 약 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 내지 20 중량%의 범위의 양의 미립자 충전제 (바람직하게는 무기 미립자 충전제, 바람직하게는 이산화티탄 및/또는 황산바륨)를 함유하며, 상기에 기술된 바와 같이, 1차 폴리에스테르 층은 광학적으로 투명 또는 반투명하며 미립자 충전제를 갖지 않거나 또는 상기에 기술된 바와 같이 오직 소량의 미립자 충전제를 갖는다.

[0063] 1차 폴리에스테르 층이 광학적으로 투명 또는 반투명한 본 발명의 바람직한 실시양태에서 1차 층 내의 임의의 충전제는 주로 필름의 취급 개선 목적을 위함이며 상기에 기술된 바와 같이 오직 소량으로만 존재한다. 예컨대, 미립자 충전 재료의 존재는 헤이즈(haze) 또는 1차 층의 다른 광학적 성질의 허용불가능한 감소 없이 필름의 권취성 (즉, 필름이 롤에 감길 때 막힘 또는 끈적임이 없음)을 개선시킨다. 광학적으로 투명 또는 반투명한 1차 층에서 사용하기 위한 바람직한 미립자 충전제 재료는 이산화티탄, 실리카 및/또는 탈크를 포함하며, 바람직하게는 이산화티탄 및/또는 실리카이다. 존재할 때, 이러한 충전제들은 전형적으로 오직 소량으로 사용되며, 일반적으로 충전제의 총 중량은 층 내의 폴리에스테르의 중량을 기준으로, 약 2.5 중량% 이하, 바람직하게는 약 2.0 중량% 이하, 바람직하게는 약 1.0 중량% 이하, 보다 전형적으로는 약 0.6 중량% 이하, 바람직하게는 약 0.3 중량% 이하이다.

[0064] 2차 폴리에스테르 층이 미립자 충전제를 함유하고 1차 폴리에스테르 층이 미립자 충전제를 갖지 않거나 또는 상기에 기술된 바와 같이 오직 소량의 임의의 미립자 충전제를 함유하는 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 1차

및 2차 폴리에스테르 층은 동일한 폴리에스테르 재료를 함유할 수 있으며, 바람직하게는 함유한다. 따라서, 1차 및 2차 폴리에스테르 층은 바람직하게는 각 층의 미립자 충전제의 양으로 인해 비유사하다. 보다 바람직하게는, 1차 및 2차 폴리에스테르 층은 동일한 폴리에스테르 재료를 함유하며 각 층의 미립자 충전제의 양 및 타 입 모두로 인해 비유사하다.

[0065]

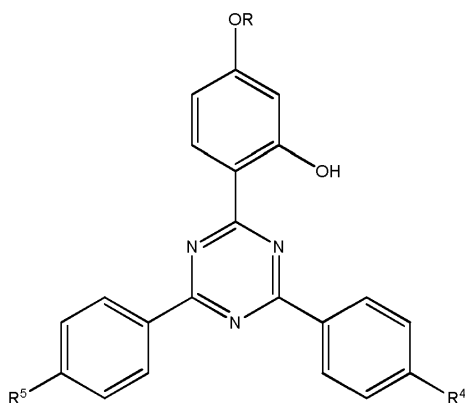
1차 폴리에스테르 층은 바람직하게는 1차 및 2차 폴리에스테르 층의 총 두께의 50 % 이상, 바람직하게는 60 % 이상, 보다 바람직하게는 70 % 이상, 바람직하게는 약 75 % 내지 약 95 %를 차지한다. 따라서, 2차 폴리에스테르 층은 바람직하게는 1차 및 2차 폴리에스테르 층의 총 두께의 50 % 미만, 바람직하게는 40 % 이하, 보다 바람직하게는 30 % 이하, 보다 바람직하게는 25 % 이하, 및 바람직하게는 5 % 이상, 보다 바람직하게는 10 % 이상, 바람직하게는 약 5 % 내지 약 25 %를 차지한다. 이러한 두께 비율은 2차 폴리에스테르 층이 미립자 충전제를 함유하고 1차 폴리에스테르 층이 미립자 충전제를 갖지 않거나 상기에 기술된 바와 같이 오직 소량의 임의의 미립자 충전제를 갖는 본 발명의 바람직한 실시양태에 특히 적용된다. 이러한 방식으로, 1차 폴리에스테르 층이 필요한 기계적 강도를 갖는 필름을 제공하는 동안 미립자 충전제 재료를 함유하는 2차 폴리에스테르 층의 이로 운 광학적 성질들을 필름 두께 전체에 걸친 충전제 제공의 비용 없이 얻을 수 있다.

[0066]

1차 및/또는 2차 폴리에스테르 층은 임의로 UV 흡수제를 포함하며, 바람직하게는 1차 및 2차 층 중 하나 이상은 UV 흡수제를 포함한다. 바람직하게는 적어도 2차 층은 UV 흡수제를 포함한다. UV 흡수제로 사용하기 위해 적합한 화합물은 폴리에스테르보다 훨씬 큰 흡광계수를 가지며, 입사된 UV 광의 대부분은 폴리에스테르에 의해서가 아닌 UV 흡수제에 의해서 흡수된다. UV 흡수제는 일반적으로 흡수된 에너지를 열로 소산시키며, 이에 의해 중합체 사슬의 분해를 피한다. 전형적으로, UV 흡수제는 유기 UV 흡수제이며, 적절한 예시들은 문헌 [Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, Volume 23, Pages 615 to 627]에 교시된 것들을 포함한다. UV 흡수제의 특정 예시들은 벤조페논, 벤조트리아졸 (US 4,684,679, US 4,812,498 및 US 4,681,905), 벤족사지논 (US 4,446,262, US 5,251,064 및 US 5,264,539), 및 트리아진 (US 3,244,708, US 3,843,371, US 4,619,956, US 5,288,778 및 WO 94/05645)을 포함한다. UV 흡수제는 본원에 기술된 방법 중 하나에 따라 필름 안으로 혼입될 수 있다. 한 실시양태에서, UV 흡수제는 폴리에스테르 사슬 안으로 화학적으로 혼입될 수 있다. EP-A-0006686, EP-A-0031202, EP-A-0031203 및 EP-A-0076582는, 예를 들어, 폴리에스테르 사슬 안으로의 벤조페논 혼입을 기술한다. UV 흡수제에 관한 앞서 언급된 문서들의 구체적인 교시는 본원에 참조로서 인용된다. 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 개선된 UV 안정성은 트리아진에 의해 제공되며, 보다 바람직하게는 히드록시페닐트리아진이며, 특히 화학식 (II)를 갖는 히드록시페닐트리아진 화합물이다:

[0067]

<화학식 (II)>



[0068]

[0069]

식 중, R은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, 할로젠 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알콕시에 의해 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 또는 벤질이며, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 수소, 알킬, 알콕시 또는 페닐로부터 독립적으로 선택된다. R은 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 또는 벤질이며, 보다 바람직하게는 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬이고, 특히 헥실이다. R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 바람직하게는 수소이다. 특별히 바람직한 UV 흡수제는 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-(헥실)옥시-페놀이며, 바스프(BASF)의 티누빈™(Tinuvin™) 1577로서 상업적으로 입수 가능하고, 상기 화학식 (II)를 갖는 화합물이며, 식 중 R은 C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>이고 R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 모두 H이다.

추가로 특별히 바람직한 UV 흡수제는 2-(2'-히드록시페닐)-4,6-디페닐 트리아진이며 바스프의 티누빈™ 1600으로서 상업적으로 입수 가능하고, 상기 화학식 (II)를 갖는 트리아진이며, 식 중 R은  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$ 이고, R<sup>4</sup>는 페닐이고 R<sup>5</sup>는 수소이다.

[0070] 1차 및/또는 2차 폴리에스테르 층 내의 UV 흡수제의 양은 층의 총 중량에 비해, 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%, 특별히 0.9 중량% 내지 1.2 중량%의 범위이다.

[0071] 필름의 1차 및/또는 2차 폴리에스테르 층은 항산화제를 임의로 포함할 수 있다. 다양한 항산화제, 예컨대 라디칼 포착 또는 과산화물 분해에 의해 기능하는 항산화제가 사용될 수 있다. 적절한 라디칼-포착 항산화제는 가리워진(hindered) 페놀, 2차 방향족 아민 및 가리워진 아민을 포함하며, 예컨대 티누빈™ 770 (시바-가이거(Ciba-Geigy))이다. 적절한 과산화물-분해 항산화제는 3가 인 화합물, 예컨대 포스포나이트, 포스포이트 (예를 들어, 트리페닐포스페이트 및 트리알킬포스파이트) 및 티오시너지스트(thiosynergist) (예를 들어, 티오디프로피온산의 에스테르, 예컨대 디라우릴 티오디프로피오네이트)를 포함한다. 가리워진 페놀 항산화제가 바람직하다. 특히 바람직한 가리워진 페놀은 테트라키스-(메틸렌 3-(4'-히드록시-3', 5'-디-t-부틸페닐 프로피오네이트) 메탄이며, 이르가녹스™ (Irganox™) 1010 (시바-가이거)로서 상업적으로 입수 가능하다. 다른 적절한 상업적으로 입수 가능한 가리워진 페놀은 이르가녹스™ 1035, 1076, 1098 및 1330 (시바-가이거), 산타녹스™ R(Santanox™ R) (몬산토(Monsanto)), 시아녹스™ (Cyanox™) 항산화제 (아메리칸 시아나미드(American Cyanamid)) 및 구드라이트™ (Goodrite™) 항산화제 (비에프 굤리치(BF Goodrich))를 포함한다. 필름의 1차 및/또는 2차 폴리에스테르 층에 존재하는 항산화제의 농도는 폴리에스테르의 중량을 기준으로 바람직하게는 50 ppm 내지 5000 ppm의 범위, 보다 바람직하게는 300 ppm 내지 1500 ppm의 범위, 특히 400 ppm 내지 1200 ppm의 범위, 특별히 450 ppm 내지 600 ppm의 범위이다. 하나 초과 항산화제의 혼합물이 사용될 수 있으며, 이 경우 이들의 총 농도는 바람직하게는 앞서 언급된 범위 내이다. 폴리에스테르 안으로의 항산화제의 혼입은 통상의 기술에 의해, 특히 직접적인 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응의 끝에서, 중축합에 앞서, 바람직하게는 폴리 에스테르가 유도되는 단량체 반응물과의 혼합에 의하여 수행될 수 있다.

[0072] 필름의 1차 및/또는 2차 폴리에스테르 층은 폴리에스테르 필름의 제조에 통상적으로 수반되는 임의의 다른 첨가제를 더 포함할 수 있다. 따라서, 적당하게, 가교제, 염료, 안료, 공극화제(voiding agent), 윤활제, 라디칼 스캐빈저, 열 안정화제, 난연제 및 화염 억제제, 블로킹방지제, 표면 활성제, 슬립 보조제, 광택 개선제, 프로디그레이던트(prodegradent), 점도 개질제 및 분산 안정화제와 같은 첨가제를 혼입할 수 있다. 이러한 성분을 통상적인 방식으로 중합체에 혼입할 수 있다. 예를 들어 필름-형성 중합체가 유래된 단량체 반응물과 혼합함으로써, 또는 텀블(tumble) 또는 건식 블렌딩에 의해서 또는 압출기 내에서의 컴파운딩에 의해서 성분을 중합체와 혼합할 수 있고, 이어서 냉각하고, 통상적으로는 과립 또는 칩(chip)으로 분쇄한다. 마스터배치 기술도 상기에 기술된 바와 같이 사용될 수 있다.

[0073] 다층 필름 안에 존재하는 글리시딜 에스테르의 총량은 필름 내의 폴리에스테르 양을 기준으로, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 5 몰%, 보다 바람직하게는 약 0.2 내지 약 2.0 몰%, 보다 바람직하게는 약 0.3 내지 약 1.5 몰%, 보다 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1.0 몰%의 범위이다. 발명자들은 글리시딜 에스테르가 필름에 지나치게 많이 혼입되면, 고유 점도가 감소될 수 있고, 필름이 변색되고 (황변) 취약해져(brittle), 필름 형성이 어려워질 수 있음을 발견하였다.

[0074] 글리시딜 에스테르는 바람직하게는 1차 및 2차 폴리에스테르 각 층에 독립적으로 각 층의 폴리에스테르 양을 기준으로 약 0.1 내지 약 5 몰%, 보다 바람직하게는 약 0.15 내지 약 2.5 몰%, 보다 바람직하게는 약 0.15 내지 약 2.0 몰%, 보다 바람직하게는 약 0.15 내지 약 1.5 몰%, 보다 바람직하게는 약 0.15 내지 약 1.2 몰%, 보다 바람직하게는 약 0.15 내지 약 1.0 몰%의 범위의 양으로 존재한다. 이들 범위 내에서, 2차 폴리에스테르 층은 바람직하게는 글리시딜 에스테르의 약 0.65 몰% 이상, 바람직하게는 약 0.70 몰% 이상, 바람직하게는 약 0.80 몰% 이상을 포함한다. 이들 범위 내에서, 1차 폴리에스테르 층은 바람직하게는 글리시딜 에스테르의 약 0.10 몰% 이상, 바람직하게는 약 0.15 몰% 이상, 바람직하게는 약 0.30 몰% 이상, 및 바람직하게는 약 0.80 몰% 이하, 바람직하게는 약 0.70 몰% 이하, 바람직하게는 약 0.65 몰% 이하를 포함한다.

[0075] 특히 1차 및/또는 2차 폴리에스테르 층이 상대적으로 높은 함량의 미립자 충전제 재료를 갖는 경우 (예컨대, 상



기에 기술된 바와 같이, 적어도 5 중량%, 10 중량% 또는 15 중량%), 2차 폴리에스테르 층이 상대적으로 높은 함량의 글리시딜 에스테르를 포함하고 1차 폴리에스테르 층이 상대적으로 낮은 함량의 글리시딜 에스테르를 포함하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 상기 2차 폴리에스테르 층은 층 내의 폴리에스테르 양을 기준으로, 약 0.65 몰% 이상, 바람직하게는 약 0.70 몰% 이상, 바람직하게는 약 0.80 몰% 이상, 및 바람직하게는 약 1.5 몰% 이하, 바람직하게는 약 1.2 몰% 이하, 바람직하게는 약 1.0 몰% 이하의 글리시딜 에스테르를 포함한다. 바람직하게는, 1차 폴리에스테르 층은, 층 내의 폴리에스테르 양을 기준으로, 약 0.1 몰% 이상, 바람직하게는 약 0.15 몰% 이상, 바람직하게는 약 0.30 몰% 이상, 및 바람직하게는 약 0.80 몰% 이하, 바람직하게는 약 0.70 몰% 이하, 바람직하게는 약 0.65 몰% 이하를 포함한다.

[0076] 2차 폴리에스테르 층이 상대적으로 높은 함량의 미립자 충전제 재료를 가지고 (예를 들어, 상기에 기술된 바와 같이, 적어도 5 중량%, 10 중량% 또는 15 중량%), 1차 폴리에스테르 층이 미립자 충전제 재료를 갖지 않거나, 또는 오직 소량(상기에 정의된 바와 같이)을 갖는 경우, 2차 폴리에스테르 층은 유리하게도 상대적으로 높은 함량의 글리시딜 에스테르를 포함하며 1차 폴리에스테르 층은 상대적으로 낮은 함량의 글리시딜 에스테르를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 1차 폴리에스테르 층은 1차 층 내의 폴리에스테르의 양을 기준으로, 약 0.1 몰% 이상, 바람직하게는 약 0.15 몰% 이상, 바람직하게는 약 0.3 몰% 이상, 및 바람직하게는 약 0.80 몰% 이하, 바람직하게는 약 0.70 몰% 이하, 바람직하게는 0.65 몰% 이하의 글리시딜 에스테르를 포함하며, 2차 폴리에스테르 층은 바람직하게는, 2차 층 안의 폴리에스테르의 양을 기준으로, 약 0.65 내지 약 5 몰%의 범위, 바람직하게는 약 0.70 몰% 이상, 바람직하게는 약 0.80 몰% 이상, 및 바람직하게는 약 1.5 몰% 이하, 바람직하게는 약 1.2 몰% 이하, 바람직하게는 약 1.0 몰% 이하의 더 많은 양의 글리시딜 에스테르를 포함한다.

[0077] 바람직하게는, 본 발명의 다층 필름은 1차 층 내의 글리시딜 에스테르의 농도  $[GE_p]$ 에 대한 2차 층 내의 글리시딜 에스테르의 농도  $[GE_s]$ 의 비율로 정의된다. 바람직하게는 2차 층 내의 글리시딜 에스테르의 농도  $[GE_s]$ 가 1차 층 내의 글리시딜 에스테르의 농도  $[GE_p]$ 보다 크다. 바람직하게는, 우수한 가수분해 저항성과 우수한 층간박리 저항성의 조합을 제공하기 위해  $[GE_s] : [GE_p]$ 는 1.2:1 이상, 바람직하게는 1.3:1 이상, 바람직하게는 1.4:1 이상, 및 바람직하게는 10.0:1 이하이다.

[0078] 발명자들은 예상 밖으로 층간박리 저항성이  $[GE_s] : [GE_p]$ 의 상대적 비율 및 다층 필름 내의 글리시딜 에스테르의 전체적 농도  $[GE_0]$  모두의 함수임을 밝혀냈다. 본 발명에 따르면,  $([GE_s]/[GE_p]) \times [GE_0]$ 는 0.6 이상, 바람직하게는 0.7 이상, 바람직하게는 0.8 이상, 바람직하게는 1.0 이상, 바람직하게는 1.2 이상, 바람직하게는 1.4 이상인 것이 바람직하다. 하기에 논의된 바와 같이, 층간박리 저항성은 바람직하게는 121 °C, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤에 중간층 박리 강도 유지( $R_{IPS}$ )에 의해 측정된다.

[0079] 본 발명의 공압출 폴리에스테르 필름은 바람직하게는, 150 °C에서 30 분에 걸쳐 특히 필름의 기계 (종 치수) 내에서 적은 수축, 바람직하게는 3 % 미만, 바람직하게는 2 % 미만, 바람직하게는 1.5 % 미만, 바람직하게는 1.0 % 미만을 나타낸다. 바람직하게는 이러한 적은 수축 값은 필름의 양 치수 (즉, 종 및 횡 치수) 모두에서 나타난다.

[0080] 개선된 층간박리 저항성뿐만 아니라, 본 발명의 폴리에스테르 필름은 높은 수준의 필름 균일성 및 품질뿐만 아니라 가수분해적 열화에 대한 저항성을 나타낸다. 특히, 본 발명의 필름은 필름 웹(film web)의 결함 또는 파손 없이, 낮은 수준의 프로파일 결함 및/또는 다이-라인(die-line)들, 균일 두께 및 광 투과 성질들, 우수한 가공성을 갖는다.

[0081] 폴리에스테르 필름의 형성은 당업계에 널리 공지된 통상의 공압출 기술에 의해 수행될 수 있다. 일반적으로, 공정은 멀티 오리피스 다이(mult-orifice die)의 독립적인 오리피스를 통해 1차 및 2차 폴리에스테르 조성을 공압출하는 단계, 그 후 여전히 용융된 층을, 바람직하게는, 각 폴리에스테르의 용융 스트림이 다이 매니폴드(die manifold)로 이어지는 채널 내에서 최초 결속되는 단일 채널 공압출에 의해 결속시키고, 그 후 상호혼합 없이 층류(streamline flow) 조건 하에서 다이 오리피스로부터 함께 압출됨으로써 적층 필름을 제공하는 단계를 포함한다. 압출은 일반적으로 약 280 내지 약 300 °C의 온도 범위 내에서 수행되며, 이어서 압출물을 켄칭하고, 켄칭한 압출물을 배향한다.

[0082] 배향은 배향 필름을 제조하기 위해서 당업계에 공지된 임의의 공정, 예를 들어, 관형 또는 평탄형 필름 공정에 의해서 수행될 수 있다. 이축 배향은 필름의 평면 내의 2 개의 상호 수직 방향에서의 연신에 의해서 수행되어 기계 특성 및 물성의 만족스러운 조합을 성취한다. 관형 공정에서, 동시 이축 배향은 열가소성 폴리에스테르

관을 압출하고, 이어서 이를 켄칭하고, 제가열하고, 이어서 내부 기체 압력에 의해서 팽창시켜서 횡 배향을 유도하고, 종 배향을 유도할 속도로 취출함으로써 수행될 수 있다. 바람직한 평탄형 필름 공정에서, 필름-형성 폴리에스테르를 슬롯 다이를 통해서 압출하고, 냉각 주조 드럼 상에서 신속히 켄칭하여 폴리에스테르가 무정형 상태로 켄칭되는 것을 보장한다. 이어서, 켄칭된 압출물을 폴리에스테르의 유리 전이 온도를 초과하는 온도에서 적어도 한 방향으로 신장시킴으로써 배향을 수행한다. 평탄한 켄칭된 압출물을 먼저 한 방향, 통상적으로는 종 방향, 즉 필름 신장 기계를 통해서 전진하는 방향으로 신장시키고, 이어서 횡 방향으로 신장시킴으로써 순차적인 배향을 수행할 수 있다. 압출물의 전진 신장은 한 세트의 회전하는 롤 위에서 또는 두 쌍의 님 롤 사이에서 편리하게 수행되며, 이어서 횡방향 신장은 스텐터 장치에서 수행된다. 신장은 일반적으로 배향 필름의 치수가 신장 방향 또는 각각의 신장 방향에서 이의 본래 치수의 2 내지 5, 보다 바람직하게는 2.5 내지 4.5 배이도록 수행된다. 전형적으로, 신장은 폴리에스테르의 Tg보다 높은 온도, 바람직하게는 Tg보다 약 15 °C 높은 온도에서 수행된다. 단지 한 방향에서의 배향이 필요한 경우, 더 큰 연신비 (예를 들어, 약 8 배 이하)가 사용될 수 있다. 기계 방향 및 횡 방향에서 동일하게 신장시킬 필요는 없지만, 균형을 이룬 특성이 바람직한 경우에는, 기계 방향 및 횡 방향에서의 동일한 신장이 바람직하다.

[0083] 신장된 필름은 폴리에스테르의 원하는 결정화를 유도하기 위해서, 폴리에스테르의 유리 전이 온도보다 높지만 이의 용융 온도보다 낮은 온도에서 치수 지지체 하에서 열-경화에 의해서 치수적으로 안정화될 수 있고, 바람직하게는 치수적으로 안정화된다. 열-경화 동안, "토-인(toe-in)"으로 공지된 절차에 의해서 횡 방향 (TD)에서 약간의 치수 이완(dimensional relaxation)을 진행할 수 있다. 토-인은 대략 2 내지 4 %의 치수 수축을 포함할 수 있지만, 공정 또는 기계 방향(MD)에서의 유사한 치수 이완은 성취하기가 어려운데, 그 이유는 낮은 선장력(line tension)이 필요하고, 필름 제어 및 권취가 문제가 되기 때문이다. 실제 열-경화 온도 및 시간은 필름의 조성 및 이의 바람직한 최종 열 수축에 따라서 달라질 것이지만, 필름의 인성(toughness) 성질, 예컨대 인열 저항을 실질적으로 악화시키도록 선택되어서는 안된다. 이러한 제약 내에서, 약 180 내지 245 °C의 열-경화 온도가 일반적으로 바람직하다. 한 실시양태에서, 열-경화 온도는 약 200 내지 약 225 °C의 범위 내이며, 예상치 못한 가수분해 안정성의 개선을 제공한다. 열-경화 후, 폴리에스테르의 바람직한 결정성을 유도하기 위해서 필름을 전형적으로 신속하게 켄칭한다.

[0084] 필름을 인-라인 이완 단계를 사용하여 추가로 안정화시킬 수 있다. 대안적으로 이완 처리는 오프-라인으로 수행할 수 있다. 이러한 추가적인 단계에서, 필름을 훨씬 감소된 MD 및 TD 장력을 사용하여 열-경화 단계의 온도보다 낮은 온도에서 가열한다. 필름에 적용되는 장력은 낮은 장력이며, 전형적으로는 필름 폭 당 5 kg/m 미만, 바람직하게는 3.5 kg/m 미만, 보다 바람직하게는 1 내지 약 2.5 kg/m의 범위, 전형적으로는 1.5 내지 2 kg/m의 범위이다. 필름 속도를 제어하는 이완 방법의 경우, 필름 속도의 감소 (및 이에 따른 변형 이완(strain relaxation))는 전형적으로 0 내지 2.5 %, 바람직하게는 0.5 내지 2.0 % 범위이다. 열-안정화 단계 동안 필름의 횡 치수는 증가되지 않는다. 열안정화 단계를 위해서 사용되는 온도는 최종 필름으로부터의 특성의 원하는 조합에 따라서 달라질 수 있으며, 온도가 높을수록 더 양호한, 즉, 더 낮은 잔류 수축 성질을 제공한다. 135 내지 250 °C의 온도가 일반적으로 목적되며, 바람직하게는 150 내지 230 °C, 보다 바람직하게는 170 내지 200 °C이다. 가열 기간은 사용되는 온도에 좌우될 것이지만, 전형적으로는 10 내지 40 초 범위이고, 20 내지 30 초의 기간이 바람직하다. 이러한 열 안정화 공정은, 수평 배열(flat configuration) 및 수직 배열을 비롯한 다양한 방법으로 그리고 필름 제조 공정의 별도의 공정 단계로서 "오프-라인"으로 또는 필름 제조 공정의 연속으로서 "인-라인"으로 수행될 수 있다. 이렇게 가공된 필름은 이러한 포스트 열-경화 이완 없이 생산된 것보다 더 작은 열 수축을 나타낼 것이다.

[0085] 상기에 기술된 필름은 이의 한쪽 면 또는 양면에 배치되는 하나 이상의 추가 층을 가질 수 있다. 추가 층은, 예컨대, 추가적인 기계적 강도를 제공하기 위해 또는 목적하는 광학적 성질, 전도성, 열 저항성, 윤활성, 접착성, 접착-촉진성 또는 다른 성질을 갖는 하나 이상의 층을 제공하기 위해 제공될 수 있다. 예를 들어, 추가 층이 1차 폴리에스테르 층에 기능층을 제공하기 위해 사용될 수 있으며, 1차 폴리에스테르 층이 그 위에 제공된 기능층에 지지를 제공하도록 구조적 요소로서 필수적으로 기능하게 된다. 하나 이상의 추가 층은 전술한 바와 같이 배향되고 열-경화될 수 있는 다층 필름을 제공하기 위해 1차 및 2차 폴리에스테르 층과 함께 동시 공압출에 의해 형성될 수 있다. 상기 하나 이상의 추가 층을 형성하기 위한 다른 방법은 하나 이상의 미리-형성된(pre-formed) 층의 본 발명의 공압출 필름으로의 적층, 및 필름-형성 코팅으로 본 발명의 필름의 한 쪽 면 또는 양면의 코팅을 포함한다. 코팅은 임의의 적절한 코팅 기술에 의해 수행될 수 있으며, 그라비아 롤(gravure roll) 코팅, 리버스 롤(reverse roll) 코팅, 딥(dip) 코팅, 비드(bead) 코팅, 압출-코팅, 용융(melt) 코팅 또는 정전 분무 코팅을 포함한다. 임의의 코팅 단계는 바람직하게는 유기 용매의 사용을 피한다. 코팅 단계는 "인-라인" (즉, 상기 코팅 단계가 필름 제조에 앞서 및 동안, 또는 사용된 임의의 연신 조작(들) 사이 또는 동

안에 일어나는) 또는 "오프-라인" (즉, 필름 제조 이후)으로 수행될 수 있으며, 바람직하게는 인-라인에서 수행된다. 임의의 추가 층은 바람직하게는 상기에 기술된 디카르복실산 및 디올로부터 유도된 폴리에스테르로부터, 바람직하게는 PET 또는 PET-기반 폴리에스테르로부터 선택된다. 임의의 추가 층은 전술한 임의의 첨가제를 포함할 수 있으며, 특히 가수분해 안정화제(들), UV 흡수제(들), 항산화제(들) 및 미립자 무기 충전제(들)로부터 독립적으로 하나 이상 선택되며, 여기서 임의의 추가 층 내의 첨가제(들)은 상기에 기술된 본 발명의 필름 내의 임의의 이러한 첨가제들과 동일 또는 다를 수 있다. 임의의 추가 층은 바람직하게는 약 50  $\mu\text{m}$  내지 약 500  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 약 250  $\mu\text{m}$  이하, 전형적으로는 약 100  $\mu\text{m}$  및 250  $\mu\text{m}$  사이, 바람직하게는 약 100  $\mu\text{m}$  및 150  $\mu\text{m}$  사이 범위의 두께를 갖는다.

[0086] 추가 층이 사용되는 경우, 이것은 바람직하게는 2차 폴리에스테르 층에 대항하는 1차 폴리에스테르 층 표면 위에 제공된 폴리에스테르 층이다. 바람직하게는, 추가적인 폴리에스테르 층은 1차 폴리에스테르 층과 비유사하며 상기에 기술된 바와 같이 글리시딜 에스테르 성분을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 추가적인 폴리에스테르 층이 2차 폴리에스테르 층에 대항하는 1차 폴리에스테르 층 표면 위에 제공되며, 여기서 추가적인 폴리에스테르 층은 2차 폴리에스테르 층과 동일한 조성을 갖는다.

[0087] 상기에 기술된 추가 층에 대해 추가적으로 또는 대안적으로, 본 발명의 다층 필름은 프라이머 층(primer layer), 예컨대, 상기에 기술된 상기 추가 층과 같이 뒤이어 도포된 층에 대한 본 발명의 다층 필름의 접착을 개선하기 위한 접착-촉진 층을 포함할 수 있다. 프라이머 층은 1차 층 및/또는 2차 층의 한 쪽 면 또는 양면에 적용될 수 있으며, 1차 층에 적용되는 것이 적절하다. 프라이머 층은 바람직하게는 코팅 기술에 의해, 바람직하게는 인-라인 코팅 기술에 의해 적용된다. 프라이머 층은 바람직하게는 1  $\mu\text{m}$  두께 이하이며, 바람직하게는 500 nm 미만, 바람직하게는 약 10 내지 약 300 nm의 범위의 두께이다.

[0088] 본 발명의 필름은 가수분해 안정성이 중요한 임의의 환경, 예를 들어 습윤 다습 조건 및 외부 적용 하에서에서의 사용에 적용되고 목적된다. 본 발명의 필름은 특히 광기전력 전지(photovoltaic cell, PV 전지)에서의 용도에 적절하다. PV 전지는 전면, 전극 층, 광기전력-활성 층, 및 후면을 전형적으로 포함하는 다층 조립체이다. 염료-감응 PV 전지는 활성 광-흡수 층이 입사광 흡수에 의해 들뜨는 염료를 포함하는 점에서 특히 흥미있다. 본 발명의 필름은 본원의 층 또는, PV 전지의 전면 또는 후면으로서, 특히 후면으로서의 특별한 용도가 있다.

[0089] 본 발명의 추가의 측면에 따라서, 전면 (가요성 중합체 전면 또는 유리 전면일 수 있는), 하나 이상의 전극 층, 광기전력-활성 층, 및 후면을 포함하는 PV 전지가 제공되며, 전형적으로 여기서 전극 층 및 광기전력-활성 층은 당업계에 공지된 바와 같이 적절한 캡슐화재 (예컨대 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 수지 매트릭스) 안에 캡슐화되어 있으며, 여기서 후면은 본 발명의 공압출 다층 필름을 포함한다.

[0090] 본 발명에 따른 특히 바람직한 PV 전지는 2차 폴리에스테르 층이 불투명, 백색 층인 것을 포함하며, 바람직하게는 여기서 2차 폴리에스테르 층은 상기에 기술된 바와 같이 미립자 충전제를 포함하여 2차 폴리에스테르 층은 불투명한 백색 층이다. 보다 바람직한 실시양태에서, 2차 폴리에스테르 층은 상기에 기술된 바와 같이 미립자 충전제를 포함하는 불투명, 백색 층이며, 1차 폴리에스테르 층은 상기에 정의된 바와 같이 광학적으로 투명하다.

[0091] 이러한 PV 전지에서, 본 발명의 필름은, 캡슐화된 광기전력-활성 층에 인접한 1차 폴리에스테르 층 및 가장 외부의 2차 폴리에스테르 층과 함께 바람직하게는 PV 전지 내에 후면으로서 존재한다. 1차 폴리에스테르 층은 임의의 적절한 기술, 예컨대 EVA와 같은 접착제를 사용하여 광기전력-활성 층으로 적층될 수 있다.

[0092] 본 발명의 추가의 측면에 따라서, 본원에 정의된 공압출 다층 필름의 광기전력 전지 내 후면으로서의 용도가 제공된다.

[0093] 본 발명의 추가의 측면에 따라서, 1차 폴리에스테르 층 및 비유사한 2차 폴리에스테르 층을 포함하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 제조 방법이 제공되며, 여기서 방법은:

[0094] (i) 상기 1차 폴리에스테르 조성 및 2차 폴리에스테르 조성이 각각 분지된 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르를 포함하며, 상기 분지된 모노카르복실산은 5 내지 50 개의 탄소 원자를 가지며, 상기 글리시딜 에스테르는 공압출물 내에서 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부와의 반응 생성물의 형태로 존재하는, 1차 폴리에스테르 조성 및 비유사한 2차 폴리에스테르 조성의, 바람직하게는 약 280  $^{\circ}\text{C}$  내지 300  $^{\circ}\text{C}$ 의 범위의 온도에서, 공압출하는 단계;

[0095] (ii) 상기 공압출물을 켄칭하는 단계;

- [0096] (iii) 켄칭된 공압출물을 두 개의 상호 수직 방향으로 신장시키는 단계; 및
- [0097] (iv) 바람직하게는 약 200 °C 내지 약 225 °C의 범위의 온도에서, 상기 필름을 열-경화시키는 단계
- [0098] 를 포함한다.
- [0099] 바람직하게는, 단계 (i)은 멀티 오리피스 다이의 독립적인 오리피스를 통해 1차 및 2차 폴리에스테르 조성물을 공압출하고, 그 후 여전히 용융된 층을, 바람직하게는, 각 폴리에스테르의 용융 스트림이 다이 매니폴드로 이어지는 채널 내에서 최초 결속되는 단일 채널 공압출에 의해 결속시키고, 그 후 상호혼합 없이 층류 조건 하에서 다이 오리피스로부터 함께 압출됨으로써 다층 필름을 제공하는 것을 포함한다.
- [0100] 본 발명의 추가의 측면에 따라서, 1차 폴리에스테르 층 및 비유사한 2차 폴리에스테르 층을 포함하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 층간박리 저항성을 개선하는 방법, 특히 승온 다습 조건에서 장기간 동안의 층간박리 저항성을 개선하는 방법이 제공되며, 방법은 1차 및 2차 폴리에스테르 각 층의 폴리에스테르를 제공하는 것을 포함하며 상기 폴리에스테르의 말단 기의 적어도 일부가 분지된 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르와의 반응 생성물 형태로 존재하도록 제공하고, 여기서 분지된 모노카르복실산은 상기에 기술된 바와 같이, 5 내지 50 개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0101] 본 발명의 추가의 측면에 따라서, 분지된 모노카르복실산의 글리시딜 에스테르의 층간박리 저항성의 개선, 특히 승온 다습 조건에서 장기간 동안 1차 폴리에스테르 층 및 비유사한 2차 폴리에스테르 층을 포함하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 층간박리 저항성의 개선을 위한 용도가 제공되며, 여기서 분지된 모노카르복실산은 5 내지 50 개의 탄소 원자를 가지고, 여기서 글리시딜 에스테르는 폴리에스테르의 말단 기 중 적어도 일부와의 반응 생성물 형태로서 1차 폴리에스테르 층 및 2차 폴리에스테르 층 모두에 존재한다.
- [0102] 본원에서 사용된 용어 "다층 폴리에스테르 필름의 층간박리 저항성 개선"은 본 발명에 따라 제조되지 않은, 즉, 양 층 내에서 본원에 기술된 바와 같은 바람직한 양의 상기 글리시딜 에스테르가 없는 다층 폴리에스테르 필름에 비하여 층간박리 저항성을 개선하는 것을 의미한다. 바람직하게는, "층간박리 저항성 개선"은, 특히 승온 다습 조건에서 장기간 동안 다층 필름의 층간층 박리 강도 유지를 증가시키는 것을 의미한다. 바람직하게는, 121 °C, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤 층간층 박리 강도는 약 0.5 N 이상, 바람직하게는 약 0.75 N 이상이다. 바람직하게는, 121 °C, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤의 층간층 박리 강도 유지는 약 30 % 이상, 바람직하게는 약 40 % 이상, 바람직하게는 약 50 % 이상이며, 여기서 층간층 박리 강도 유지  $R_{IPS}$ 는 다음과 같이 정의된다:
- [0103] 
$$R_{IPS} = (IPS_T / IPS_0) \times 100$$
- [0104] 여기서  $IPS_0$  및  $IPS_T$ 는 각각 가속노화시험 전 및 121 °C, 1.2 바의 압력 및 상대습도 100 % (예컨대, 오토클레이브)에서 60 시간 동안 가속노화 시킨 후에 측정된 층간층 박리 강도 값을 의미한다.
- [0105] 본원에서 사용된 용어 "승온 다습 조건에서 장기간"은 필름이 사용되는 동안, 예컨대 PV 전지로서, 겪게 될 환경적 조건을 나타내며, 바람직하게는 121 °C, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도, 예컨대 오토클레이브에서 60 시간 이상, 바람직하게는 64 시간 이상, 바람직하게는 68 시간 이상, 바람직하게는 72 시간 이상, 바람직하게는 76 시간 이상, 바람직하게는 80 시간 이상, 바람직하게는 84 시간 이상, 바람직하게는 88 시간 이상, 보다 바람직하게는 92 시간 이상 동안 가속노화시험에 의해 측정된다.
- [0106] 본 발명의 필름은 바람직하게는 다음을 동시에 나타낸다:
- [0107] (i) 121 °C, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤 0.5 N 이상, 바람직하게는 약 0.75 N 이상의 층간층 박리 강도, 및/또는 121 °C, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤 약 30 % 이상, 바람직하게는 약 40 % 이상, 바람직하게는 약 50 % 이상의 층간층 박리 강도 유지( $R_{IPS}$ ); 및
- [0108] (ii) 121 °C, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서의 가수분해 저항성으로, 필름의 과단신율(ETB)이 상기 조건 하에서 60 시간 이상, 바람직하게는 64 시간 이상, 바람직하게는 68 시간 이상, 바람직하게는 72 시간 이상, 바람직하게는 76 시간 이상, 바람직하게는 80 시간 이상, 바람직하게는 84 시간 이상, 바람직하게는 88 시간 이상이며 보다 바람직하게는 92 시간 이상 경과 뒤에 10 % 이상이다.
- [0109] <성질 측정>



- [0110] 다음의 분석들이 본원에 기술된 필름을 특징화하는 데에 사용된다:
- [0111] (i) 투명도는 표준 시험법 ASTM D1003에 따른 M57D 구형 헤이즈미터(hazemeter)(확산 시스템)를 사용해 필름의 총 두께를 통한 총 광투과(TLT) 및 헤이즈(산란된 투과 가시 광선의 %)의 측정에 의해 평가되었다.
- [0112] (ii) 투과 광학 밀도(TOD)는 투과 모드에서 맥베스(Macbeth) 농도계 TR 927(덴트 앤드 우즈 리미티드(Dent and Woods Ltd, 영국, 베이싱스트크)로부터 구입함)을 사용해 측정하였다.
- [0113] (iii) 백색도는 ASTM D 313의 원리 및 컬러가드 시스템 2000, 모델/45 (퍼시픽 사이언티픽(Pacific Scientific)에서 제조)를 사용해 측정하였다.
- [0114] (iv) 폴리에스테르 및 폴리에스테르 필름의 고유 점도(dL/g 단위)는 25 °C에서 o-클로로페놀 중의 0.5 중량% 폴리에스테르 용액을 사용하여, 비스코테크™(Viscotek™) Y-501C 상대 점도계로 ASTM D5225-98(2003)에 따라 용액 점도측정법에 의해 측정하고 (예컨대, 문헌 [Hitchcock Hammons & Yau in *American Laboratory* (August 1994) "The dual-capillary method for modern-day viscometry"] 참조), 빌마이어(Billmeyer) 단일점 방법을 사용하여 고유 점도를 계산하였다:
- [0115] 
$$\eta_{sp} = 0.25 \eta_{red} + 0.75(\ln \eta_{rel})/c$$
- [0116] 식 중:
- [0117]  $\eta_{sp}$  = 고유 점도 (dL/g),
- [0118]  $\eta_{rel}$  = 상대 점도,
- [0119] c = 농도 (g/dL), 및
- [0120]  $\eta_{red} = (\eta_{rel}-1)/c$ 에 해당하는 환원 점도 (dL/g) ( $\eta_{sp}/c$ 로도 표시됨, 여기서  $\eta_{sp}$ 는 비점도임).
- [0121] (v) 필름의 가수분해 저항성은 오토클레이브 시험 중의 가속노화에 의해 평가되었다. 필름의 샘플을 폭 10 mm인 스트립(strip)으로 절단하고 121 °C, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도로 작동하는 오토클레이브 안에 배치하였다. 시험은 포화 증기를 달성하기 위해 과량의 물을 사용해 수행된다. 중합체 노화와 관련된 성질들은 이후 다양한 시간 간격으로 측정된다. 특히, 폴리에스테르 필름의 인장 강도(취성)는 필름의 파단신율(ETB)로서 측정되었다. 100 %를 초과하는 ETB 값은 전형적으로 노화되지 않은 필름에 의해 나타난다. 일반적으로, 필름은 그 ETB가 10 % 미만으로 떨어지는 때까지도 그 최종-사용(end-use)에 유용하게 남아있다. 본 발명의 바람직한 필름은 본원에 기술된 가속노화시험에서 121 °C 및 1.2 바의 압력에서 80 시간 이상, 바람직하게는 84 시간 이상, 바람직하게는 88 시간 이상, 보다 바람직하게는 92 시간 이상 경과 뒤, 10 % 이상의 ETB를 나타낸다. 본원에 나타난 ETB 특성은 특히 필름의 기계 또는 중 방향(MD)에 적용 가능하다.
- [0122] (vi) 파단신율은 ASTM D882 시험 방법에 따라 측정하였다. 직선 에지 및 보정된 샘플 절단기 (10 mm+/-0.5 mm)를 이용하여 5 개의 필름 스트립 (100 mm 길이)을 기계 방향으로 절단하였다. 각 샘플은 고무 턱 면이 있는 공기압 작동 그립을 사용하여 인스트론(Instron) 모델 3111 물질 시험 기계를 사용해 시험하였다. 온도(23 °C) 및 상대 습도(50 %)가 조절되었다. 교차헤드 속도(분리 속도)는 25 mm.min<sup>-1</sup>이다. 변형율(strain rate)은 50 %이다. 이는 그립 간의 초기 거리 (샘플 길이)로 분리 속도를 나누어 계산하였다. 장비는 각 샘플의 파단신율을 기록하였다. 파단신율은 ( $\epsilon_B$  (%))다음과 같이 정의 된다:
- [0123] 
$$\epsilon_B (\%) = (\text{파단점 연장 길이} / L_0) \times 100$$
- [0124] 여기서  $L_0$ 은 그립 간 샘플의 원 길이이다.
- [0125] (vii) 폴리에스테르 필름은 ISO 4892-2에 따라 내후성을 시험하였다.
- [0126] (viii) 필름의 기계 및 횡 방향에 대해 특정한 방향으로 절단되고 시각 측정을 위해 표시된 치수 200 mm x 10 mm의 필름 샘플에 대해 열적 수축을 평가한다. 샘플의 더 긴 치수(즉, 200 mm 치수)가 수축을 시험하는 필름 방향에 상응한다. 즉, 기계 방향에서의 수축의 평가를 위해서, 시험 샘플의 200 mm 치수를 필름의 기계 방향을 따라 배향한다. 시편을 150 °C의 소정 온도로 가열하고 (소정의 온도에서 가열된 오븐에 놓아서) 30 분 간격 동안 유지한 후, 실온으로 냉각시키고 그 치수를 수동으로 재측정한다. 열적 수축을 계산하고, 원 길이의 백분

율로 표현한다.

[0127] (ix) 퍼킨 엘머(Perkin Elmer) DSC 7 인스트루먼트를 사용해 시차 주사 열량계(DSC) 스캔을 얻는다. 5 mg의 폴리에스테르 필름 샘플을 표준 퍼킨 엘머 알루미늄 DSC 도가니 안으로 캡슐화한다. 가열 동안 배향의 완화 효과를 최소화하기 위하여 필름이 부분적으로 제한되는 것을 보장하기 위해 필름 및 도가니를 편평하게 압축한다. 인스트루먼트의 샘플 홀더 안에 놓인 시편을 관련된 추적량을 기록하기 위해 80 °C/분으로 30에서 300 °C로 가열한다. 건조 비활성 퍼지 가스(purge gas)(질소)를 사용한다. DSC 인스트루먼트의 열 흐름 측 및 온도를 실험 환경, 즉, 가열 속도 및 가스 흐름 속도를 위해 충분히 보정한다. 피크 온도 값, 즉 흡열 고온 피크 (A) 및 흡열 저온 피크 (B)는 각 흡열 용융 공정의 시작으로부터 각 흡열 용융 공정 끝까지 그려진 기준선 위의 최대 변위로 간주하였다. 피크 온도 측정은 퍼킨 엘머 소프트웨어 내의 표준 분석 절차를 이용하여 유도되었다. 측정의 정밀도 및 정확도는  $\pm 2$  °C이다. 샘플 플롯은 도 1에서 보여진다.

[0128] (x) 최종 필름 안의 가수분해 안정화제의 양은  $^1\text{H}$  NMR(용매로서, D2-1,1,2,2-테트라클로로에탄; 80 °C 에서 GSX-델타 400 인스트루먼트)에 의해 측정하였다.

[0129] (xi) 층간박리 저항성은 본 발명의 다층 필름의 두 공압출 층을 분리하는 데에 필요한 힘인 중간층 박리 강도를 측정함으로써 평가하였다. 필름의 샘플을 (폭 10 mm; 길이 290 mm) 웹으로부터 절단한다. 스코어 마크(score mark)를 샘플의 2차 층을 나타내는 필름의 측면을 가로질러, 샘플의 한 쪽 단부로부터 약 10 mm, 2차 층을 절단할 만큼 깊지만, 1차 층을 절단할 만큼 깊지는 않게 만든다. 필름의 10 mm 탭(tab)을 두 층의 층간박리를 개시하기 위해 반복적으로 뒤로 당긴다. 두 층의 자유 단부를 이후 적절한 시험 시편을 만들기 위해 수동적으로 짧은 거리(약 15 mm)에 떨어져 박리한다. 이러한 부분적으로 분리된 샘플을 기계적 시험 장치(인스트론, 모델 3111)에 놓고, 1차 층을 상단 턱 안에 삽입하고 2차 층을 장치의 하단 턱 안에 삽입한다. 여전히 연결된, 두 층을 50 mm/분의 속도로 장치에 의해 박리한다. 샘플을 분리하기 위한 최대 하중을 20 mm 시험 길이에 걸쳐 기록하였으며, 이것을 중간층 박리 강도로 지정한다. 시험을 통계적으로 관련된 평균 및 분산을 얻기 위해 여러번 반복하였다. 중간층 박리 강도 유지를 121 °C, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤, 예컨대 가수분해 저항성을 위해 상기에 기술된 바와 같은 오토클레이브 안에서 측정하였다.

### 도면의 간단한 설명

[0130] 본 발명은 본 발명에 따른 폴리에스테르 필름을 위해 얻어진 전형적인 DSC 스캔(열 흐름 대 온도)인, 도 1을 참조해 도시되었다. 도 1의 (A)로 표시된 피크는 250 °C의 값을 갖는 흡열 고온 피크이며, (B)로 표시된 피크는 220 °C의 값을 갖는 흡열 저온 피크이고, 따라서 (A-B)값은 (250-220) = 30 °C이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0131] 본 발명은 다음의 실시예들을 참조해 추가로 설명된다. 실시예들은 상기에 기술된 본 발명의 범위를 제한하려는 의도가 아니다.

#### [0132] 실시예

[0133] 두 층을 포함하는 일련의 필름을 표준 용융 공압출 시스템을 이용해 압출 및 주조한다. 공압출 시스템은 중합체 용융물의 별도의 공급물을 이들 스트림이 합쳐지는 표준 공압출 블록 또는 접합부로 공급하는 2 개의 독립적으로 작동하는 압출기를 사용하여 조립되었다. 1차 층은 PET 폴리에스테르 P1을 포함하고, 2차 층은 PET 폴리에스테르 P2를 포함한다.

[0134] PET 폴리에스테르 P1은 0.79의 (중합체 칩으로 측정된) 고유 점도를 갖는다. P1 폴리에스테르는  $\text{TiO}_2$ 를 폴리에스테르의 0.25 중량%의 양으로 함유할 뿐만 아니라,  $\text{SiO}_2$ 도 폴리에스테르의 0.25 중량%의 양으로 함유한다. P1 폴리에스테르는, 중합 공정의 시작에서 테레프탈산 및 에틸렌 글리콜을 따라 첨가되는 디스펙스™(Dispex™) G40(시바/바스프; 아크릴 공중합체의 나트륨 염; 40 % 고체 수성 분산액으로 제공됨)을 500 ppm(제조된 중합체의 최종 중량에 대한 중량비)의 양으로 더 함유한다. P1 폴리에스테르는 이르가녹스™ 1010(시바-가이키)을 폴리에스테르의 중량에 대해 500 ppm 더 함유한다.

[0135] PET 폴리에스테르 P2는 0.81의 (중합체 칩으로 측정된) 고유점도를 갖는다. P2 폴리에스테르는 황산바륨( $\text{BaSO}_4$ )을 폴리에스테르의 18 중량%의 양으로 함유하며, 폴리에스테르의 중량에 대해 500 ppm의 디스펙스™뿐만

아니라 1.0 중량%의 양의 티누빈™ 1577을 함유한다.

- [0136] 다양한 양 (아래 표 1 참조)의 가수분해 안정화제를 갖는 최종 필름의 각 층을 제공하기 위해, 0 내지 10 ml/kg/hr 사이의 유속 변화로, 카르두라™(Cardura™) E10P (헥시온 스페셜티 케미컬즈(Hexion Specialty Chemicals, 오하이오, US); 밀도 0.97 g/cm<sup>3</sup>)를 압출기에 도입하기에 앞서 PET 칩 이송 시스템에 계량 투입한다. PET의 유속은 1382 kg/hr이었다.
- [0137] 용융-스트림을 그 후에 용융 커튼을 285 °C에서 공동 공압출 다이로부터 구조하는 단순, 편평 필름 압출로 이송하고, 회전하는 냉각 금속 드럼에서의 온도에서 켄칭시켰다. 구조 필름을 약 12.25 m/분의 공정 속도로 수집하였고, 이는 약 1200 mm의 폭을 가졌다. 구조된 압출물을 85 °C의 온도에서 압출 방향으로 원 치수의 약 3.1 배로 신장하였다. 냉각된 신장 필름을 그 후 110 °C 온도의 스팀터 오븐을 통과시키고 여기서 필름을 건조하고 횡 방향으로 원 치수의 약 3.1 배로 신장하였다. 이축으로 신장된 필름을 200 내지 220 °C의 온도 범위에서 열-경화하였다. 얻어진 필름의 1차 및 2차 층의 최종 두께는 아래 표 1에 보여진다.
- [0138] 필름의 가수분해 저항성은 본원에 기술된 바와 같이, 가속노화 전 및 후의 파단신율을 측정함으로써 평가되었다. 결과는 아래 표 1 및 표 2에서 보여진다. 층간박리 저항성은 본원에 기술된 방법을 사용하여, 중간층 박리 강도, 및 가속노화 후 그들의 유지를 측정함으로써 평가되었으며 결과는 아래 표 1에서 보여진다.
- [0139] 실시예 1 내지 실시예 10의 공압출된 필름은 0.38 내지 0.73의 광학적 밀도 및 62 내지 74의 백색도를 나타낸다.
- [0140] 결과는 글리시딜 에스테르의 존재가 우수한 가수분해 저항성 및 층간박리 저항성을 갖는 다층 폴리에스테르 필름을 제공한다는 것을 설명한다. 특히, 데이터는 글리시딜 에스테르가 2차 층 안에 0.65 몰% 이상의 양으로 존재할 때, 층간박리 저항성이 예상 밖으로 개선됨을 더 설명한다.
- [0141] 상기에 기재된 본 발명에 따른 모든 실시예들에서, 필름 균일성 및 필름 품질은 우수하였고, 매우 낮은 수준의 다이-라인들 또는 프로파일 결함을 가졌으며; 필름 다이 주위에 감지된 냄새는 없었으며; 모든 필름이 좋은 가공성을 보여주었다.

표 1

실시예	입물	1차 층		2차 층		전체적 카르두라 농도/물%	카르두라 농도 P2/P1의 비율	ETB < 10%에 대한 가수분해 저항성 /시간	초기 중간층 바리어 강도 /N	60시간 가수노화 후 유지된 바리어 강도 /N
		카르두라 농도/물%	두께/ $\mu$ m	카르두라 농도/물%	두께/ $\mu$ m					
1	H43-1 V1	0.44	85.3	0.65	40.1	0.50	1.48	100	1.88	46.5
2	H43-1 V3	0.54	82.3	0.74	42.3	0.60	1.37	88	1.87	46.0
3	H43-1 V4	0.51	74.3	1.07	41.6	0.64	2.10	92	1.69	49.8
4	H43-1 V6	0.40	72.1	0.98	44.5	0.60	2.45	80	2.55	89.8
5	H43-2 V3	0.17	96.2	0.91	30.7	0.36	5.35	80	1.76	59.2
6	H43-2 V13	0.10	97.9	0.82	28.1	0.27	8.20	72	1.22	104.1
7	H43-1 V0	0.00	90.3	0.00	38.6	0.00	0.00	72	2.20	6.4
8	H43-2 V3B	0.24	99.3	0.53	27.0	0.29	2.21	68	1.53	7.5
9	H43-1 V8	0.37	75.0	0.62	38.6	0.47	1.67	68	2.89	27.7
10	H43-2 V16	0.15	95.3	0.00	29.0	0.12	0.00	64	1.43	9.2

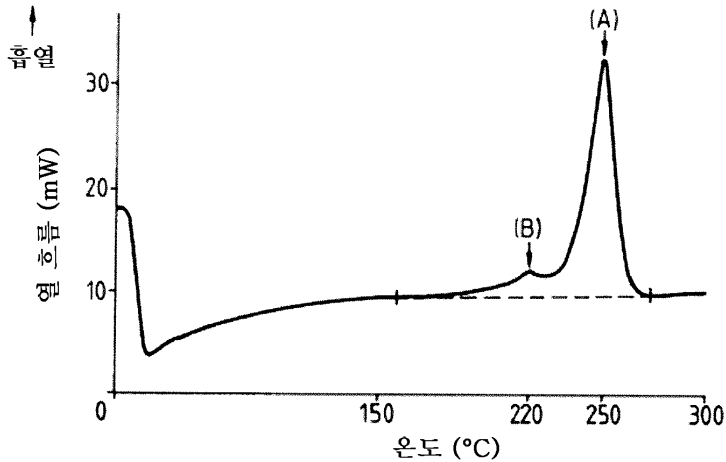


표 2

실시 예	x시간 동안 노화 후의 ETB (%)														
	0	48	52	56	60	64	68	72	76	80	84	88	92	96	
1	144.89	129.07	128.59	127.41	117.30	119.95	105.68	104.73	90.99	76.45	74.09	56.92	63.69	25.94	
2	151.64	138.82	124.04	127.01	117.02	112.58	99.94	86.65	80.23	36.18	24.22	8.12	-	-	
3	158.89	137.33	116.67	135.59	124.10	117.17	105.28	82.54	86.17	57.87	30.99	24.67	5.65	-	
4	156.18	136.40	127.95	125.54	118.30	106.05	109.77	57.13	24.50	4.53	-	-	-	-	
5	151.05	133.48	117.14	116.11	100.59	90.99	80.65	17.81	27.76	5.62	-	-	-	-	
6	140.73	127.29	114.75	103.00	66.08	20.97	26.60	4.56	-	-	-	-	-	-	
7	148.01	105.82	108.62	79.11	76.23	93.73	65.80	5.53	-	-	-	-	-	-	
8	139.19	122.43	128.29	112.87	110.59	79.41	3.36	-	-	-	-	-	-	-	
9	153.79	123.81	111.20	104.63	88.14	50.28	9.38	-	-	-	-	-	-	-	
10	135.03	116.48	97.66	80.78	-	2.13	-	-	-	-	-	-	-	-	

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

제1항에 있어서, 상기 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 적어도 하나의 폴리에스테르의 고유 점도가 약 0.61 이상 내지 0.85 이하인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

【변경후】

제1항에 있어서, 상기 1차 및 2차 폴리에스테르 층 중 적어도 하나의 폴리에스테르의 고유 점도가 0.61 이상 내지 0.85 이하인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 19

【변경전】

제17항에 있어서, 2차 폴리에스테르 층에 혼입된 충전제의 양이 층 내의 폴리에스테르의 중량을 기준으로 약 2 중량% 내지 약 30 중량%, 또는 5 중량% 내지 25 중량%, 또는 10 중량% 내지 20 중량%의 범위인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

【변경후】

제17항에 있어서, 2차 폴리에스테르 층에 혼입된 충전제의 양이 층 내의 폴리에스테르의 중량을 기준으로 2 중량% 내지 30 중량%, 또는 5 중량% 내지 25 중량%, 또는 10 중량% 내지 20 중량%의 범위인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 22

【변경전】

제14항에 있어서, 상기 1차 폴리에스테르 층이 상기 1차 및 2차 폴리에스테르 층의 총 두께의 50 % 초과, 또는 60 % 이상, 또는 70 % 이상, 또는 약 75 % 내지 약 95 %를 차지하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

【변경후】

제14항에 있어서, 상기 1차 폴리에스테르 층이 상기 1차 및 2차 폴리에스테르 층의 총 두께의 50 % 초과, 또는 60 % 이상, 또는 70 % 이상, 또는 75 % 내지 95 %를 차지하는 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르

필름.

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 27

【변경전】

제1항 또는 제2항에 있어서, 중간층 박리 강도가 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤 0.5 N 이상을 나타내고(거나), 중간층 박리 강도 유지( $R_{IPS}$ )가 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤 약 30 % 이상을 나타내고, 여기서  $R_{IPS} = (IPS_T / IPS_0) \times 100$ 이고  $IPS_0$  및  $IPS_T$ 는 각각 가속노화시험 전 및 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 동안 가속노화시킨 후에 측정된 중간층 박리 강도 값인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

【변경후】

제1항 또는 제2항에 있어서, 중간층 박리 강도가 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤 0.5 N 이상을 나타내고(거나), 중간층 박리 강도 유지( $R_{IPS}$ )가 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤 30 % 이상을 나타내고, 여기서  $R_{IPS} = (IPS_T / IPS_0) \times 100$ 이고  $IPS_0$  및  $IPS_T$ 는 각각 가속노화시험 전 및 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 동안 가속노화시킨 후에 측정된 중간층 박리 강도 값인 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름.

【직권보정 5】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 39

【변경전】

제37항에 있어서, 상기 층간박리 저항성의 개선이 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤에 중간층 박리 강도 유지( $R_{IPS}$ )로써 측정되며, 여기서  $R_{IPS}$ 는 약 30 % 이상이고,  $R_{IPS} = (IPS_T / IPS_0) \times 100$ 이고,  $IPS_0$  및  $IPS_T$ 는 각각 가속노화시험 전 및 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 동안 가속노화시킨 후에 측정된 중간층 박리 강도 값인, 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 층간박리 저항성의 개선 방법.

【변경후】

제37항에 있어서, 상기 층간박리 저항성의 개선이 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 경과 뒤에 중간층 박리 강도 유지( $R_{IPS}$ )로써 측정되며, 여기서  $R_{IPS}$ 는 30 % 이상이고,  $R_{IPS} = (IPS_T / IPS_0) \times 100$ 이고,  $IPS_0$  및  $IPS_T$ 는 각각 가속노화시험 전 및 121 ℃, 1.2 바의 압력 및 100 % 상대습도에서 60 시간 동안 가속노화시킨 후에 측정된 중간층 박리 강도 값인, 공압출 다층 이축 배향 폴리에스테르 필름의 층간박리 저항성의 개선 방법.