

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ B29C 55/00 C08G 63/16	(45) 공고일자 1999년01월 15일	(11) 등록번호 특0158241
(21) 출원번호 특1994-025497	(65) 공개번호 특1996-014206	(24) 등록일자 1998년08월04일
(22) 출원일자 1994년10월06일	(43) 공개일자 1996년05월22일	

(73) 특허권자	주식회사에스케이씨 안시환
(72) 발명자	경기도 수원시 장안구 정자동 633번지 송일천 경기도 군포시 산본 가야아파트 514-402 김상일 경기도 수원시 권선구 호매실동 452 신미주아파트 B-604 이영진 경기도 안양시 동안구 갈산동 샘마을아파트 302-501
(74) 대리인	장성구, 최은화

심사관 : 유인경

(54) 폴리에스테르 필름의 제조방법

요약

본 발명은 평면성이 우수한 폴리에스테르 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다. 즉, 주반복단위가 에틸렌 테레프탈레이트인 폴리에스테르를 이축연신 및 열처리하여 필름을 제조하는 방법에 있어서 열처리를 다음 식 (1), (2) 및 (3)을 만족하는 온도 및 시간에서 시행하며, 열처리 온도 T_m-60 내지 $T_m-140^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 필름 이완을 실시하는 방법에 따라 제조된 이축연신 폴리에스테르 필름은, 양호한 평면성을 요하는 포장용이나 마그네틱용, 라미네이션용, 사진용, 몽타주용, 그래픽 아트용 등에 특히 적합하다.

$$T_m-60 \quad T_1 \quad T_m-10 \quad \dots \quad (1)$$

$$50 \quad T_1 - T_2 \quad 100 \quad \dots \quad (2)$$

$$5 \quad (T_1 - T_2) / t \quad 25 \quad \dots \quad (3)$$

여기에서, T_m 은 필름 용융 온도($^{\circ}\text{C}$)로서 255 내지 265°C 범위이고, T_1 은 열처리 초기 온도($^{\circ}\text{C}$)이고, T_2 는 열처리 말기 온도($^{\circ}\text{C}$)이고, 그리고 t 는 열처리 시간(초)을 나타낸다.

명세서

[발명의 명칭]

폴리에스테르 필름의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 폴리에스테르 필름의 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 종방향 및 횡방향으로 이축 연신 후 열처리하여 폴리에스테르 필름의 제조시 열처리 온도와 시간, 및 이완율을 적절히 제어함으로써 평면성이 우수한 폴리에스테르 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다.

폴리에스테르 필름 중 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트(poly-ethylene tere phthalate)는 물리 화학적 특성이 우수하고 이축연신시 기계적 물성이 양호할 뿐 아니라 내구성, 내열성, 내약품성 및 전기 절연성이 우수하여, 자기테이프 및 플로피디스크 등의 자기기록매체용, 유전체에 관한 콘덴서용, 절연재료로서의 전기재료용, 사진필름이나 라미네이트, 라벨 등의 그래픽용, 각종카드, 리본, 인쇄용 등의 OA관련 용도 외에도 디스플레이, 스탬핑 호일 등 각종 성형가공용품을 비롯하여 일반공업용으로도 널리 사용되고 있다.

이와 같이 다양한 용도로 사용되는 폴리에스테르를 통상의 방법으로 이축연신 후 열처리 하여 제조하는 경우에는, 연신에 따른 잔류응력과 열처리시 수축응력의 영향으로 인해 평면성이 양호한 필름을 얻기 어렵다는 문제점이 있다. 필름의 평면성이 불량한 경우에는 필름 권취시 장력 불균일에 따르는 권취불량, 제품의 외관불량, 후공정에서 각종 코팅 공정중 코팅 불균일, 인쇄시의 핀트아웃 현상 및 라미네이션시의 컬링 현상 등으로 인하여 생산성이 저하되어 좋지 않게 된다.

상기와 같은 폴리에스테르 필름의 단점을 해결하기 위한 종래 기술로서, 일본국 특허공보 소47-3196호에서는 이축연신 후 별도의 열이완 장치를 설치해 평면성이 불량한 부위를 별도로 열처리하는 방법을 제시하고 있다. 그러나 이 방법은 기존의 생산라인 중간에 별도의 열처리 장치를 설치해야 하므로 기존의 장치에 적용하기에는 문제가 있으며, 또한 연속적으로 필름을 생산하는 경우 계속 부위별로 평면성을 측정해서 변화시켜 주어야 하는 불편함도 있다. 한편 미국 특허 제4,293,508호에서는 종연신시 연신거리를 최소화하는 방법을 사용하고 있는데, 이 방법 역시 장치가 상당히 복잡하고 기존 설비에 적용하기가 매우

어려울 뿐 아니라, 종연신 후 횡연신과 열처리에서의 평면성 조절에 대한 언급이 없다는 문제점을 갖고 있다.

본 발명에서는 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 고려하여, 기존의 장치에서 간편하게 사용하면서도 평면성이 우수한 이축연신 폴리에스테르 필름을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

상기와 같은 목적으로 달성하기 위하여 본 발명에서는, 주반복단위가 에틸렌테레프탈레이트인 폴리에스테르를 이축연신 및 열처리하여 필름을 제조하는 방법에 있어서, 열처리를 다음 식 (1), (2) 및 (3)을 만족하는 온도 및 시간에서 시행하며, 열처리 온도 T_m-60 내지 $T_m-140^\circ\text{C}$ 의 범위에서 필름 이완을 실시하는 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리에스테르 필름의 제조방법을 제공한다.

$$T_m-60 \quad T1 \quad T_m-10 \quad \dots \quad (1)$$

$$50 \quad T1 - T2 \quad 100 \quad \dots \quad (2)$$

$$5 \quad (T1 - T2) / t \quad 25 \quad \dots \quad (3)$$

여기에서, T_m 은 필름 용융 온도($^\circ\text{C}$)로서 255 내지 265°C 범위이고, $T1$ 은 열처리 초기 온도($^\circ\text{C}$)이고, $T2$ 는 열처리 말기 온도($^\circ\text{C}$)이고, 그리고 t 는 열처리 시간(초)을 나타낸다.

본 발명은 폴리에스테르 필름을 제조하는 과정에서, 폴리에스테르 수지를 이축연신 후 열처리하는 단계에서 열처리 온도와 시간, 그리고 이완율을 적절히 제어하는 방법에 의하여 필름의 평면성을 향상시킨 것이다.

본 발명에서의 폴리에스테르는 방향족 디카르복실산을 주성분으로 하는 산성분과 알킬렌글리콜을 주성분으로 하는 글리콜 성분을 중축합한 것이다. 방향족 디카르복실산의 구체적인 예로는 디메틸테레프탈레이트, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 사이클로헥산디카르복실산, 디페녹시에탄디카르복실산, 디페닐디카르복실산, 디페닐에테르디카르복실산, 안트라센디카르복실산 및 α , β -비스(2-클로르페녹시)에탄-4,4'-디카르복실산 등을 들 수 있으며, 이들 중 디메틸테레프탈레이트 및 테레프탈산이 특히 바람직하다. 알킬렌글리콜의 구체적인 예로는 에틸렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 펜타메틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 헥실렌글리콜 등을 들 수 있으며, 이들 중 특히 에틸렌글리콜이 바람직하다.

본 발명의 폴리에스테르 중에는 공지의 첨가제들, 예를 들어 대전방지제, 자외선 흡수제, 열안정제, 결정화촉진제, 착색제, 핵제, 활제, 블로킹 방지제 등을 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서 첨가하여도 좋다.

또한, 필름 생산중의 권취성 개선 및 후공정에 맞는 광학적 성질을 부여하기 위하여, 소정의 불활성 무기입자와 폴리에스테르에 불용성인 유기입자를 적절히 선택하여, 본 발명의 효과에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 첨가하여도 좋다. 불활성 무기입자는 주기율표 상의 제2, 3 및 4족 원소의 산화물이나 무기염에서 선택된 화학적으로 불활성인 입자로서, 구체적으로 예를 들면, 합성 또는 천연탄산칼슘, 습식 또는 건식 실리카, 인산칼슘, 탄산마그네슘, 달걀, 알루미늄, 불화나트륨, 이산화티탄, 운모, 수산화알루미늄, 테레프탈산 칼슘 등이 있다. 폴리에스테르에 불용성인 유기입자로서는, 그 종류가 한정된 것은 아니며, 예를 들어 가교 폴리머나 엘라스토머, 불소계 폴리머 미립자 등이 있는데 가교폴리스티렌이나 불소계 폴리머 미립자가 특히 바람직하다. 이러한 불활성 입자의 첨가시기는 특별히 한정된 것은 아니며, 중축합 반응 완결전이면 어느 때라도 가능하다. 특히 중축합반응 중에 첨가할 경우에는 에스테르 교환반응 직후이거나 중축합반응 초기에 첨가하는 것이 바람직하다.

본 발명의 폴리에스테르 필름을 제조할 때는, 먼저 통상의 방법으로 중축합 반응시켜 폴리에스테르 수지를 얻고, 이를 용점 이상의 온도로 가열 용융 후 슬리트 다이를 포함하는 압출기로부터 냉각 드럼상에 필름 형태로 압출 냉각하여 미연신 시트를 얻는다.

이와 같이 하여 얻은 미연신 시트를 회전속도가 서로 다른 롤러 사이를 통과시켜 필름 진행방향으로 2.0 내지 5.0배 연신하여 일축연신된 필름을 얻는다. 이때 시트 이송 롤러의 온도는 T_g+10 내지 $T_g+50^\circ\text{C}$ 로 유지하는 것이 바람직하고 연신된 시트는 상온으로 냉각시킨다.

일축 연신된 필름을 계속해서 텐터로 이송하여 필름의 양단부를 클립으로 파지하여 필름 진행 방향과 수직 방향으로 3.0 내지 5.0배 이차 연신을 시행한다. 이때 연신 온도는 일축 연신 필름의 T_g' 를 구한 후 $T_g'+10$ 내지 $T_g'+50^\circ\text{C}$ 의 범위에 있도록 하는 것이 파단이나 기타 트러블을 방지할 수 있어 바람직하다.

이축 연신된 필름의 결정구조를 조절하고 수치 안정성을 부여하기 위해 용점 이하의 온도에서 적절한 이완을 주면서 열처리를 실시한다. 본 발명의 방법에서는 다음 식 (1), (2) 및 (3)을 만족하도록 열처리하되, 열처리 온도 T_m-60 내지 $T_m-140^\circ\text{C}$ 의 범위에서 필름 이완을 실시하도록 하는 것을 특징으로 한다.

$$T_m - 60 \quad T_1 \quad T_m - 10 \dots (1)$$

$$50 \quad T_1 - T_2 \quad 100 \dots (2)$$

$$5 \quad (T_1 - T_2) / t \quad 25 \dots (3)$$

여기에서, T_m 은 필름 용융 온도(°C)로서 255 내지 265°C 범위이고, T_1 은 열처리 초기 온도(°C)이고, T_2 는 열처리 말기 온도(°C)이고, 그리고 t 는 열처리 시간(초)을 나타낸다.

만약, 텐터에서의 열처리 초기온도 T_1 이 $T_m - 60^\circ\text{C}$ 이하인 경우에는, 필름의 수치 안정성이 저하되며, $T_m - 10^\circ\text{C}$ 이상인 경우에는 필름의 평면성을 제어하기 어려우며 더 이상의 수치 안정 효과도 없게 된다.

또한, 열처리 초기온도와 말기온도의 차이인 ($T_1 - T_2$)가 50°C 이하인 경우에는 필름의 평면성 제어가 불가능하고 평면성도 극히 불량하게 되며, 100°C 이상인 경우에는 텐터의 열처리 온도 제어가 어렵고 더 이상의 평면성 개선 효과도 없게 된다.

한편, 열처리 온도를 상기 식(1) 및 (2)를 만족하는 조건에서 설정한다고 하더라도, 열처리 시간과의 관계를 나타내는 식(3)의 범위를 벗어나게 되면, 필름의 평면성이 불량해지거나 생산성이 저하되어 본 발명의 효과를 나타내지 못한다.

또한 본 발명의 방법에 있어서는, 열처리 온도가 $T_m - 60$ 내지 $T_m - 140^\circ\text{C}$ 의 범위에 있을 때 필름 이완을 실시하는데, 이 범위를 벗어날 경우에는 필름의 평면성과 수치 안정성을 제어하기 어렵게 되기 때문이다.

이상과 같이 하여 열처리된 필름은 인취롤을 거쳐 필름 양단부를 트리밍하고 와인더에서 필름을 권치하여 완성한다.

본 발명의 폴리에스테르 필름을 제조할 때 제막 및 연신조건에 대해서는, 열가소성 수지의 용융압출 조건, 캐스팅 조건, 종방향 연신조건, 횡방향 연신 조건, 열고정 조건, 권취 조건 등을 적절히 선택할 수 있다. 또한 본 발명의 필름을 제조할 때에는 상기와 같이 종방향 연신 후 횡방향 연신하는 방법 이외의 연신 방법도 사용할 수 있는데, 예를 들면 종방향 연신 후 재종연신하는 방법, 종방향 다단 연신 방법, 횡연신 후 종방향 연신하는 방법 등 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 방법을 사용할 수 있다.

이하 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단 하기의 실시예는 본 발명의 예시일 뿐 본 발명을 이로써 한정하는 것은 아니다. 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 필름의 평면성은 다음과 방법으로 평가한다.

(평면성 평가)

열처리가 완료된 $1\text{m} \times 1\text{m}$ 크기의 필름을 검은 색 바탕의 평면에 펼쳐 필름과 평면사이의 공기가 완전히 제거되도록 30분 동안 방치 후, 필름의 평면성을 육안으로 관찰한다. 관찰후 필름의 평면성이 불량한 부위 면적을 필름 전체 면적과 비교하여 %로 나타내어, 평면성의 양호여부를 다음과 같이 5등급으로 분류하여 평가한다.

A등급 : 필름 평면성 불량 부위가 5% 이하

B등급 : 필름 평면성 불량 부위가 5%보다 크고 10% 이하

C등급 : 필름 평면성 불량 부위가 10%보다 크고 30% 이하

D등급 : 필름 평면성 불량 부위가 30%보다 크고 50% 이하

E등급 : 필름 평면성 불량 부위가 50%보다 큰 경우

[실시예]

통상의 방법으로, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 용융 후 티다이를 통해 압출하여 냉각 드럼 상에 급냉시켜 미연신 시트를 얻었다. 이 미연신 시트를 롤간 주속차를 이용하여 95°C 에서 3.5배 종방향으로 연신하여 얻은 일축 연신 필름을, 다시 텐터로 이송후 필름의 양단부를 클립으로 파지하여 120°C 의 온도에서 필름 진행의 수직방향으로 3.5배 횡방향으로 연신하여 이축 연신된 필름을 제조하였다. 계속해서 이축 연신 필름을 열처리하는데, 초기에 220°C 로 열처리하고 말기에는 140°C 로 열처리하여 끝내었다. 이때, 소요된 열처리 시간은 10초가 되도록 제어하고 열처리시 190 내지 140°C 의 구간에서 이완을 실시하였다.

이상과 같이 하여 제조된 필름을 상기 방법에 따라 평면성을 평가한 결과를 하기 [표]에 나타내었다.

[비교예 1]

실시예와 동일한 방법으로 시행하되, 다음 [표]에 나타낸 것과 같이 텐터내 열처리시 열처리 초기 온도를 200°C , 말기온도를 160°C , 열처리 시간을 10초로 하여 제조된 필름의 평면성을 평가하여 그 결과를 [표]에 나타내었다.

[비교예 2]

실시예와 동일한 방법으로 시행하되, 다음 [표]에 나타난 것과 같이 텐터내 열처리시 열처리 초기온도를 230℃, 말기온도를 80℃, 열처리 시간을 10초로 하여 제조한 필름의 평면성을 평가하여 그 결과를 [표]에 나타내었다.

[비교예 3]

실시예와 동일한 방법으로 시행하되, 다음 [표]에 나타난 것과 같이 텐터내 열처리시 열처리 초기온도를 230℃, 말기온도를 130℃, 열처리 시간을 3초로 하여 제조한 필름의 평면성을 평가하여 그 결과를 [표]에 나타내었다.

[비교예 4]

실시예와 동일한 방법으로 시행하되, 다음 [표]에 나타난 것과 같이 텐터내 열처리시 열처리 초기온도를 230℃, 말기온도를 130℃, 열처리 시간을 30초로 하여 제조한 필름의 평면성을 평가하여 그 결과를 [표]에 나타내었다.

[비교예 5]

실시예와 동일한 방법으로 시행하되, 다음 [표]에 나타난 것과 같이 텐터내 열처리시 열처리 초기온도를 200 내지 180℃에서 이완을 실시하여 제조한 필름의 평면성을 평가하여 그 결과를 [표]에 나타내었다.

[비교예 6]

실시예와 동일한 방법으로 시행하되, 다음 [표]에 나타난 것과 같이 텐터내 열처리시 160 내지 80℃에서 이완을 실시하여 제조한 필름의 평면성을 평가하여 그 결과를 [표]에 나타내었다.

[표 1]

	T1 (℃)	T2 (℃)	T1-T2 (℃)	t (초)	(T1-T2)/t (℃/초)	이완 실시 온도(℃)	평면성
실시예	220	140	80	10	8.0	190-140	A
비교예 1	200	160	40	10	4.0	190-140	D
비교예 2	230	80	150	10	15.0	190-140	C
비교예 3	230	130	100	3	33.3	190-140	C
비교예 4	230	130	100	30	3.3	190-140	C
비교예 5	220	140	80	10	8.0	200-180	D
비교예 6	220	140	80	10	8.0	160- 80	D

이상의 실시예 및 비교예에서 제조한 필름의 성능평가 결과에서 보는 바와 같이, 폴리에스테르 필름을 제조할 때 열처리시의 초기온도와 말기온도, 열처리 시간 및 이완 실시 온도를 적절히 제어하여 일정한 범위 내에 들어오도록 한 본 발명의 방법에 의하여 제조된 실시예의 폴리에스테르 필름은 평면성이 매우 우수한 반면, 이들 조건에서 벗어나는 방법에 의하여 제조된 비교예의 폴리에스테르 필름은 평면성이 불량하다는 것을 알 수 있었다.

따라서, 본 발명의 방법에 따라 제조된 이축연신 폴리에스테르 필름은 양호한 평면성을 요하는 포장용이나 마그네틱용, 라미네이션용, 사진용, 용타지용, 그래픽 아트용 등에 특히 적합하며, 그 밖에도 여러 가지 일반 산업 분야에 다양하게 이용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

주반복단위가 에틸렌테레프탈레이트인 폴리에스테르를 이축연신 및 열처리하여 필름을 제조하는 방법에 있어서, 열처리를 다음 식 (1), (2) 및 (3)을 만족하는 온도 및 시간에서 시행하며, 열처리 온도 T_m-60 내지 T_m-140 ℃의 범위에서 필름 이완을 실시하는 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

$$T_m-60 \leq T1 \leq T_m-10 \quad \dots (1)$$

$$50 \leq T1 - T2 \leq 100 \quad \dots (2)$$

$$5 \leq (T1 - T2) / t \leq 25 \quad \dots (3)$$

여기에서, T_m 은 필름 용융 온도(℃)로서 255 내지 265℃ 범위이고, T1은 열처리 초기 온도(℃)이고, T2는 열처리 말기 온도(℃)이고, 그리고 t는 열처리 시간(초)을 나타낸다.