



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월15일
(11) 등록번호 10-1064453
(24) 등록일자 2011년09월05일

(51) Int. Cl.
C09D 5/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-0103014
(22) 출원일자 2004년12월08일
심사청구일자 2008년11월12일
(65) 공개번호 10-2006-0064260
(43) 공개일자 2006년06월13일
(56) 선행기술조사문헌
KR100194520 B1*
KR1019990007280 A*
KR1020020062443 A
KR100175549 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이첨단소재 주식회사
경북 구미시 임수동 93-1
(72) 발명자
김상필
경상북도 구미시 임은동 427-2 새한 사택 D동 509호
황창익
대구 달서구 용산동 919 용산2차 서한화성 203-405
서보수
경상북도 김천시 신음동 해돋이타운 105동 801호
(74) 대리인
박희규

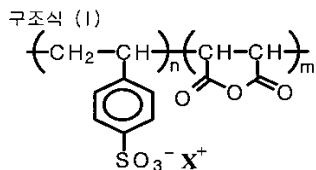
전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 최영희

(54) 수분산 대전방지 코팅 조성물 및 이를 이용한 대전방지폴리에스테르 필름

(57) 요약

본 발명은 수분산 대전방지 코팅 조성물 및 이를 이용한 대전방지 폴리에스테르 필름에 관한 것으로, 이소시아네이트 성분으로서 이소포론 디이소시아네이트, 폴리에올 성분으로서 테레프탈산, 이소프탈산, 에틸렌 글리콜 또는 디에틸렌 글리콜로 구성되는 균으로 부터 선택된 적어도 1종 이상의 폴리에스테르 폴리올, 그리고 사슬연장제로서 2,2-디메틸올프로피온산을 주로 포함하는 (A)수분산 우레탄계 수지 바인더와 하기 구조식(I)로 표현되는 술폰산염 폴리스티렌-무수말레인산 공중합체인 음이온 고분자형 대전방지제가 고휘분 중량비로 1 : 0.2 ~ 1 : 10인 수분산 대전방지 코팅 조성물 및 상기 조성물을 적어도 한쪽 면 이상에 도포하여 도포층을 형성하므로써 도포층 내에 1,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 가지는 술폰산염을 포함하는 폴리스티렌-무수말레인산 대전방지 화합물을 가지고, 도포층 표면의 표면저항이 $1 \times 10^{13} \Omega/\text{square}$ 이하인 대전방지성이 우수한 폴리에스테르 코팅필름으로서, 우수한 대전방지성에 의해 이물이나 먼지의 부착이 없고 내수성, 비전사성이 우수한 폴리에스테르 필름을 얻을 수 있으며, 특히 수세공정이 요구되는 물품의 대전방지용 필름으로 아주 적당히 사용될 수 있는 효과를 얻을 수 있었다.



상기 구조식 (I)에서, n : m의 비는 2 : 8 ~ 8 : 2 범위이며, X는 Na⁺, H⁺ 또는 NH₄⁺ 이다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

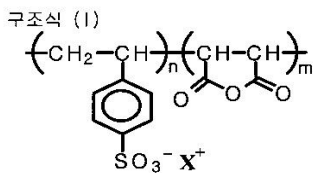
청구항 6

삭제

청구항 7

이소시아네이트 성분으로서 이소포론 디이소시아네이트, 폴리올 성분으로서 테레프탈산, 이소프탈산, 에틸렌 글리콜 또는 디에틸렌 글리콜로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 폴리에스테르 폴리올, 그리고 사슬연장제로서 2,2-디메틸올프로피온산을 포함하는 수분산 우레탄계 수지 바인더와 술폰산염 폴리스티렌-무수말레인산 공중합체인 음이온 고분자형 대전방지제가 고형분 중량비로 1 : 0.2 ~ 1 : 10인 수분산 대전방지 코팅 조성물로 도포된 폴리에스테르 필름에 있어서,

상기 대전방지 코팅 조성물은 연신 공정 중 또는 연신 열 고정 된 폴리에스테르 필름상에 한쪽 면 또는 양쪽 면에 도포되어 도포층을 형성하고, 상기 대전방지 코팅 조성물에 포함되는 술폰산염 폴리스티렌-무수말레인산 공중합체는 하기 구조식(I)로 되는 화합물이고, 도포층 내에 1,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 가지는 술폰산염을 포함하는 폴리스티렌-무수말레인산 대전방지 화합물을 가지도록 도포하고, 도포층 표면의 표면저항이 $1 \times 10^{13} \Omega/\text{square}$ 를 넘지 않는 것을 특징으로 하는 대전방지 폴리에스테르 필름;



상기 구조식 (I)에서, n : m의 비는 2 : 8 ~ 8 : 2 범위이며, X⁺는 Na⁺, H⁺ 또는 NH₄⁺ 임.

명세서

발명의 상세한 설명

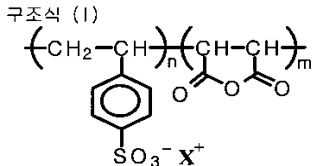
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 수분산 대전방지 코팅 조성물 및 이를 이용한 대전방지 폴리에스테르 필름에 관한 것으로, 좀 더 구체적으로는 이소시아네이트 성분으로서 이소포론 디이소시아네이트, 폴리올 성분으로서 테레프탈산,

[0001]

이소프탈산, 에틸렌 글리콜 또는 디에틸렌 글리콜로 구성되는 군으로 부터 선택된 적어도 1종 이상의 폴리에스테르 폴리올, 그리고 사슬연장제로서 2,2-디메틸올프로피온산을 주로 포함하는 (A)수분산 우레탄계 수지 바인더와 하기 구조식(I)로 표현되는 술포산염 폴리스티렌-무수말레인산 공중합체인 음이온 고분자형 대전방지제가 고형분 중량비로 1 : 0.2 ~ 1 : 10인 수분산 대전방지 코팅 조성물 및 상기 조성물을 적어도 한쪽 면 이상에 도포하여 도포층을 형성하므로써 도포층 내에 1,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 가지는 술포산염을 포함하는 폴리스티렌-무수말레인산 대전방지 화합물을 가지고, 도포층 표면의 표면저항이 $1 \times 10^{13} \Omega/\text{square}$ 이하인 대전방지성이 우수한 폴리에스테르 코팅필름에 관한 것으로, 우수한 대전방지성에 의해 이물이나 먼지의 부착이 없고 내수성, 비전사성이 우수한 폴리에스테르 필름을 얻을 수 있으며, 특히 수세공정이 요구되는 물품의 대전방지용 필름으로 아주 적당히 사용될 수 있는 것이다.



[0002]

[0003] 상기 구조식 (I)에서, n : m의 비는 2 : 8 ~ 8 : 2 범위이며, X⁺는 Na⁺, H⁺ 또는 NH₄⁺이다.

[0004] 일반적으로 폴리에스테르 필름은 고기계적 특성, 고내열성, 고투명성, 내약품성 등의 우수한 특성을 갖고 있기 때문에 사진용, 제도용, OHP(over head projector)용, 전기전자 부품용, 일반산업용, 포장용 등 많은 응용분야가 있다. 그러나, 이런 폴리에스테르 필름은 표면 고유저항이 크고, 또 마찰 등으로 잘 대전된다는 결점을 갖고 있다. 폴리에스테르 필름이 대전되면 필름 표면에 불순물이나 먼지가 부착되고, 필름의 제조 공정이나 필름을 가공하는 공정에서 방전이 일어나기 때문에 이들 공정에서 유기 용제를 사용하는 경우 인화 위험이 생기는 문제도 있다. 뿐만 아니라, 전기, 전자부품 등의 재료로 사용될 경우 정전기 파손을 일으키는 원인이 되기 때문에 이들의 사용 시 대전방지 성능을 부여하는 것은 필수요건이 되고 있다.

[0005] 이와 같은 필름 대전에 의한 문제를 방지하는 종래부터 알려진 방법으로는 유기 술포네이트 및 유기 포스페이트와 같은 음이온 화합물을 이용한 내부첨가법, 금속화합물을 증착하는 방법, 도전성 무기입자를 도포하는 방법, 저분자형 음이온성 또는 양이온성 화합물을 도포하는 방법 등이 있다.

[0006] 유기 술포네이트 및 유기 포스페이트와 같은 음이온 화합물을 이용한 내부첨가법은 저렴한 비용, 경시변화나 안정성이 우수한 장점이 있지만 필름 지지체 고유의 특성을 저해하는 단점과 대전방지 효과의 한계, 블루밍(blooming)으로 인한 필름과 적층 사이에 접착성 저하와 같은 문제가 있고, 금속 화합물을 증착하는 방법은 대전방지성이 우수하여 최근에는 도전성 필름용도로 많이 이용되고 있지만, 제조비용이 너무 높아 특정의 용도에만 사용되고 있다. 그리고, 저분자형 음이온성 또는 양이온성 화합물을 이용한 도포법은 대전방지효과가 비교적 양호하고 제조비용 측면에서 유리하므로 매우 광범위하게 적용되고 있지만, 도포(coating)된 필름롤(film roll)의 경우 반대면으로 대전방지제가 전사(transfer)하여 대전방지성이 시간이 지남에 따라 저하되고 또한 전사된 대전방지제로 인해 인쇄적성이 나빠지는 문제점이 있다. 그리고, 양이온성 고분자 화합물을 이용한 도포법은 고분자형 대전방지제의 특성으로 도포된 필름면의 이면 전사 문제는 적으나 대부분의 음이온성 바인더와 적용 시 상용성에 한계가 있다. 또한, 최근 전자재료용 소재로서 디스플레이 내부에 적용되는 대전방지 필름 중에는 제조과정의 특성상 수세공정을 거치게 되는데 기존의 대전방지제는 내수성이 약해 수세공정 후 대전방지 특성을 잃게 되는 단점이 있다.

[0007] 또한, 고분자형 대전방지제 예를 들어, 폴리비닐벤질형, 폴리(메타)아크릴레이트형, 스티렌-(메타)아크릴레이트 공중합체형, 메타크릴레이트 메타크릴이미드 공중합체형과 같은 양이온성 혹은 음이온성 대전방지제 등이 공지되어 있으나, 이들 고분자 화합물은 내수성, 대전방지성, 비전사 특성 등이 충분하지 않았다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0008] 따라서, 본 발명은 필름 지지체 상에 도포하는 방법에 적용하기 위한 것으로 상기의 종래 기술의 문제점들을 해결하기 위한 수분산 대전방지용 코팅 조성물을 제공하는 데 목적이 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 목적의 조성물을 이용하여 연신 공정 중 또는 연신 열고정 된 필름 상에 도포하여,

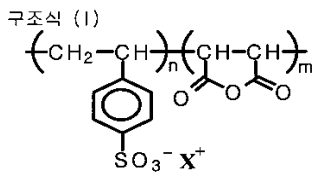
내수성 및 대전방지제의 비전사 특성이 우수한 대전방지 폴리에스테르 필름을 제공하는데 있다.

[0010] 상술한 목적들 뿐만 아니라 용이하게 표출되는 다른 목적들을 달성하기 위하여 본 발명에서는 이소시아네이트 성분으로서 이소포론 디이소시아네이트, 폴리올 성분으로서 테레프탈산, 이소프탈산, 에틸렌 글리콜 또는 디에틸렌 글리콜로 구성되는 군으로 부터 선택된 적어도 1종 이상의 폴리에스테르 폴리올, 그리고 사슬연장제로서 2,2-디메틸올프로피온산을 주로 포함하는 (A)수분산 우레탄계 수지 바인더와 상기 구조식(I)로 표현되는 술폰산염 폴리스티렌-무수말레인산 공중합체인 음이온 고분자형 대전방지제가 고휘분 중량비로 1 : 0.2 ~ 1 : 10인 수분산 대전방지 코팅 조성물 및 상기 조성물을 적어도 한쪽 면 이상에 도포하여 도포층을 형성하므로써 도포층 내에 1,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 가지는 술폰산염을 포함하는 폴리스티렌-무수말레인산 대전방지 화합물을 가지고, 도포층 표면의 표면저항이 $1 \times 10^{13} \Omega/\text{square}$ 이하인 대전방지성이 우수한 폴리에스테르 코팅 필름을 제조함으로써, 우수한 대전방지성에 의해 이물이나 먼지의 부착이 없고 내수성, 비전사성이 우수한 폴리에스테르 필름을 얻을 수 있으며, 특히 수세공정이 요구되는 물품의 대전방지용 필름으로 아주 적당히 사용될 수 있는 효과를 얻을 수 있었다.

발명의 구성 및 작용

[0011] 본 발명을 좀 더 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0012] 본 발명에 따른 수분산 대전방지 코팅 조성물은 이소시아네이트 성분으로서 이소포론 디이소시아네이트, 폴리올 성분으로서 테레프탈산, 이소프탈산, 에틸렌 글리콜 또는 디에틸렌 글리콜로 구성되는 군으로 부터 선택된 적어도 1종 이상의 폴리에스테르 폴리올, 그리고 사슬연장제로서 2,2-디메틸올프로피온산을 주로 포함하는 (A)수분산 우레탄계 수지 바인더와 상기 구조식(I)로 표현되는 술폰산염 폴리스티렌-무수말레인산 공중합체인 음이온 고분자형 대전방지제가 고휘분 중량비로 1 : 0.2 ~ 1 : 10인 것으로 특징지워진다.



[0013]

[0014] 상기 구조식 (I)에서, n : m의 비는 2 : 8 ~ 8 : 2 범위이며, X⁺는 Na⁺, H⁺ 또는 NH₄⁺이다.

[0015] 또한, 본 발명에 따른 대전방지 폴리에스테르 필름은 연신 공정 중 또는 연신 열 고정 된 필름 상에 상기 조성물을 적어도 한쪽 면 이상에 도포하여 도포층을 형성하므로써 도포층 내에 1,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 가지는 술폰산염을 포함하는 폴리스티렌-무수말레인산 대전방지 화합물을 가지고, 도포층 표면의 표면저항이 $1 \times 10^{13} \Omega/\text{square}$ 이하인 것으로 특징지워진다.

[0016] 뿐만 아니라, 본 발명에 따른 수분산 대전방지 코팅 조성물은 이소시아네이트 성분으로서 이소포론 디이소시아네이트, 폴리올 성분으로서 테레프탈산, 이소프탈산, 에틸렌 글리콜 또는 디에틸렌 글리콜로 구성되는 군으로 부터 선택된 적어도 1종 이상의 폴리에스테르 폴리올, 그리고 사슬연장제로서 2,2-디메틸올프로피온산을 주로 포함하는 (A)수분산 우레탄계 수지 바인더와 상기 구조식(I)로 표현되는 술폰산염 폴리스티렌-무수말레인산 공중합체인 음이온 고분자형 대전방지제가 고휘분 중량비로 1 : 0.2 ~ 1 : 10인 조성물에 계면활성제, 대전방지 특성을 지닌 무기입자 등이 포함될 수 있다.

[0017] 본 발명의 수분산 대전방지 코팅 조성물에 있어서 (A) : (B) 혼합비가 고휘분 중량비로 1 : 0.2 ~ 1 : 10인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 1 : 0.5 ~ 1 : 5이다. 대전방지제의 비율이 너무 낮으면, 충분한 표면 저항을 달성하기 어렵게 되고, 대전방지제의 비율이 너무 높아지면 수분산 액의 점도가 높아져 코팅성 등의 저하를 가져오고, 내구성, 내용제성 면에서 충분한 효과를 얻을 수 없는 경우가 있다. 사용되는 수분산 대전방지 코팅 조성물의 고휘분 농도는 특별히 제한되지 않지만, 30중량%이하, 바람직하기로는 0.2 ~ 20중량%, 더욱 바람직하기로는 0.5 ~ 15중량%, 특히 바람직하기로는 1 ~ 10중량%의 범위이다. 코팅 조성물의 고휘분 농도가 낮아지면, 도포 반발이 생기는 등의 코팅면 상의 균일성에 문제가 발생할 수 있고, 코팅 조성물의 고휘분 농도가 30중량%를 초과하면, 코팅액의 점도가 높아져 코팅 외관이 악화되는 경우가 있다.

- [0018] 본 발명의 고분자형 대전방지제는 1,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 갖는 것이 효과적이고, 중량 평균 분자량이 1,000 미만이면 분자량이 너무 작아 피막 형성능에 뒤떨어지고, 폴리에스테르 필름의 연신 공정 시 가해지는 고온으로 인하여 중합체가 분해될 수 있는 문제점이 있으며, 중량 평균 분자량이 500,000 이상이면 대전방지제 공중합체의 자체 점도가 너무 높아 공중합체의 분산액, 유제 또는 용액의 제조 중에 점도의 과도한 상승으로 작동성, 코팅성 등이 불량해진다. 바람직한 중량 평균 분자량은 3,000 내지 100,000, 특히 3,000 내지 30,000이다.
- [0019] 또한, 구조식(I)로 표현되는 술폰산염 폴리스티렌-무수말레인산 공중합체인 음이온 고분자형 대전방지제에 있어서, n : m의 비는 2 : 8 ~ 8 : 2 범위가 효과적이며, n의 비가 2 미만이거나 m의 비가 8을 초과할 경우에는 충분한 대전방지성을 나타내지 않는 문제가 있고, m의 비가 2 미만이거나 n의 비가 8을 초과할 경우에는 바인더와의 혼합시 과도한 이온들로 이온착물이 생기는 단점이 있다.
- [0020] 본 발명의 음이온성 고분자형 대전방지제는 우수한 내수성, 비전사성 및 대전방지성을 나타내지만 이유는 명확하게 밝혀지지는 않았으며, 술폰산염 폴리스티렌-무수말레인산 공중합체에 혼입된 술폰산염 단위가 대기 중에 함유된 수분을 유지하고 있으며, X가 이온화되어 전기 전도도를 부여함으로써 우수한 대전방지성을 나타내며, 극성을 띠고 있는 무수말레인산 단위는 폴리에스테르 기재 및 폴리우레탄 바인더와 친화력을 상승시켜 코팅 후 대전방지층이 필름 이면으로 전사되는 것을 억제하고, 또한, 수세공정 후에도 충분한 대전방지성을 유지하도록 하는 것으로 추측된다.
- [0021] 본 발명의 코팅기재로 사용되는 플라스틱 필름으로서는 특히 제한은 없고, 종래에 대전방지 코팅의 기재필름으로서 알려져 있는 공지의 것을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트를 중심으로 설명하지만, 본 발명의 대전방지 코팅 조성물의 기재는 폴리에스테르 시트 또는 필름에 한정되지 않는다. 상기 필름을 구성하는 폴리에스테르란 방향족 디카르복시산과 지방족 글리콜을 중축합시켜 얻어지는 폴리에스테르를 의미하며, 방향족 디카르복시산으로서는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복시산 등을 들 수 있고, 지방족 글리콜로서는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있다. 대표적인 폴리에스테르로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌-2,6-나프탈렌디카르복실레이트(PEN) 등이 있다.
- [0022] 또한, 상기 폴리에스테르는 제3의 성분을 함유한 공중합체이어도 좋다. 공중합 폴리에스테르의 디카르복시산 성분으로서는 이소프탈산, 프탈산, 테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복시산, 아디프산, 세바스산, 옥시카르복시산(예컨대, P-옥시벤조산 등)을 들 수 있고, 글리콜 성분으로서 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜 등이 있다. 이들의 디카르복시산 성분 및 글리콜 성분은, 2종 이상을 병용하여도 좋다.
- [0023] 본 발명에서는 그 취급성을 고려한 경우, 투명성을 손상하지 않는 조건 하에서 필름에 입자를 함유시키는 것이 바람직하다. 사용하는 입자로는 예컨대, 실리카, 탈크, 칼슘 카보네이트, 알루미늄, 실리카 알루미늄, 티타늄 옥사이드, 제올라이트, 폴리스티렌, 이산화규소, 탄산칼슘, 이산화티탄, 불화리튬, 황산바륨, 카본블랙 등의 무기, 유기 입자 등을 들 수 있고, 이들 입자는 2종 이상을 병용해도 좋다. 투명성의 측면에서 입자의 양은 작은 것이 바람직하며, 그 양은 입자크기에 따라 달라진다. 입자의 평균 입경은 통상 0.02 ~ 2 μ m, 바람직하게는 0.05 ~ 1.5 μ m, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 1 μ m 이다. 첨가되는 양은 5,000ppm 이하의 비율이 바람직하며, 3,000ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 뿐만 아니라, 첨가제, UV 흡수제, 안정제 또는 색소를 폴리머의 고유 성질이 영향을 받지 않는 한도 내에서 첨가할 수 있다.
- [0024] 필름에 입자를 함유시키는 방법으로서, 공지 방법을 이용할 수 있다. 예컨대, 폴리에스테르 제조공정의 임의의 단계에서 입자를 첨가할 수 있다. 특히, 에스테르화의 단계 또는 에스테르 교환반응 종료 후 중축합반응 개시 전 단계에서 에틸렌글리콜 등에 분산시킨 슬러리로써 첨가하여 중축합반응을 진행시키는 것이 바람직하다.
- [0025] 필름의 제조는, 압출법에 따라 압출구로부터 용융압출된 시트를 세로 및 가로 방향의 2축 방향으로 연신하여 배향시키는 방법에 의해서 행해진다.
- [0026] 압출법에 있어서는, 폴리에스테르를 압출구로부터 용융압출하고, 냉각 롤로 냉각 고화하여 미연신 시트를 얻는다. 이 경우, 시트의 평면성을 향상시키기 위해서, 시트와 회전냉각드럼과의 밀착성을 높여 줄 필요가 있고, 정전인가밀착법 또는 액체도포밀착법이 바람직하게 이용된다. 정전인가밀착법이란 통상, 시트의 상면 측에 시트의 흐름과 직행하는 방향으로 선상 전극을 설치하고, 상기 전극에 약 5 ~ 10kV의 직류전압을 인가함으로써 시트에 정전하를 부여하여 시트와 드럼과의 밀착성을 향상시키는 방법을 말한다. 또한, 액체도포밀착법이란, 회전냉각

드럼 표면의 전체 또는 일부(예컨대 시트 양 단부와 접촉하는 부분만)에 액체를 균일하게 도포함으로써, 드럼과 시트와의 밀착성을 향상시키는 방법을 말한다. 본 발명에 있어서는 정전인가밀착법을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0027] 필름의 2축방향 연신배향방법에 대해서는 특히 한정되는 것은 아니지만, 동시 2축 연신법, 순차 2축 연신법 등이 이용된다. 동시 2축 연신법으로서는, 상기 미연신 시트를 통상 70 ~ 120℃, 바람직하게는 80 ~ 110℃에서 온도가 조정된 상태로 기계 방향 및 폭 방향으로 동시에 연신하여 배향시키는 방법으로, 연신 배율로서는 면적 배율로 통상 4 ~ 50배, 바람직하게는 7 ~ 35배, 더욱 바람직하게는 10 ~ 20배이다. 그리고, 계속해서 통상 170 ~ 250℃의 온도에서 긴장 하 또는 30% 이내의 이완 하에서 열처리를 하고, 연신 배향 필름을 얻는다. 순차 2축 연신법으로서는 상기 미연신 시트를 1방향으로 롤 또는 텐터 방식의 연신기에 의해서 연신한다. 연신 온도는 통상 70 ~ 120℃, 바람직하게는 80 ~ 110℃이고, 연신 배율은 통상 2.5 ~ 7배, 바람직하게는 3.0 ~ 6배이다. 그 다음, 1단계의 연신 방향과 직교하는 방향으로 연신한다. 연신 온도는 통상 70 ~ 120℃, 바람직하게는 80 ~ 115℃이고, 연신 배율은 통상 3.0 ~ 7배, 바람직하기로는 3.5 ~ 6배이다. 그리고, 계속해서, 170 ~ 250℃의 온도에서 긴장 하 또는 30% 이내의 이완 하에서 열처리를 하여 연신 배향 필름을 얻는다.
- [0028] 상기 연신에 있어서는, 1방향의 연신을 2단계 이상으로 하는 방법을 이용할 수 있다. 그 경우, 최종적으로 2방향의 연신 배율이 각각 상기 범위가 되도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라 열처리를 하기 전 또는 후에 다시 세로 및/또는 가로 방향으로 연신하여도 좋다.
- [0029] 상기 폴리에스테르 필름의 두께는 통상 5 ~ 250 μ m, 바람직하게는 10 ~ 188 μ m이다.
- [0030] 상기 폴리에스테르 필름 지지체 상에 도포하는 방법으로는 주로 수지바인더, 대전방지제 및 기타 첨가제로 조성된 혼합물을 필름 지지체의 제조과정에서 연신 고정 중에 도포하여 대전방지 처리하는 방법과 필름 지지체의 연신, 열 고정 후 대전방지 조성물을 도포하는 방법이 제시되어 있다.
- [0031] 현재까지 제시된 방법으로는, 상기의 방법이 모두 적용 가능한데, 특히 대전 방지용 도포 조성물과 폴리에스테르 필름과의 밀착성 등의 향상을 위해 바인더를 사용함이 바람직하다. 본 발명에 적용한 우레탄계 이외의 적용 가능한 바인더로는 아크릴계 수지, 에스테르계 수지, 에폭시 화합물, 스티렌계 수지, 셀룰로오스계 화합물, 비닐계 수지 및 그 유도체 등이 있으며, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 함유시켜도 좋다.
- [0032] 본 발명에는 도포된 대전방지층의 내용제성을 향상시키기 위하여 사용되는 가교제로서 메틸올화 혹은 알콕시메틸화한 멜라민계 화합물, 요소계 화합물, 에폭시계 화합물, 이소시아네이트계 화합물, 카르보디이미드 화합물, 옥사졸린계 화합물, 실란 커플링제계 화합물로부터 선택된 적어도 1종을 함유하는 것이 특히 바람직하다.
- [0033] 본 발명의 수분산 조성물에는 계면활성제를 사용하여 기재의 도포특성을 향상시킬 수 있다. 사용되는 계면활성제로서는 비이온성 계면활성제 및 음이온성 계면활성제가 바람직하다. 양이온성 계면활성제는 음이온 고분자형 대전방지제와 이온적으로 결합을 형성할 수 있으므로, 바람직하지 않다. 사용되는 계면활성제의 양은 일반적으로 고분자형 대전방지제 100중량부를 기준으로 25중량부 이하, 바람직하게는 20중량부 이하이다.
- [0034] 이외에도 안정적인 대전방지 특성을 부여하기 위하여, 대전방지 특성을 지닌 무기입자를 도포되는 코팅 조성물의 고형분 중량의 30중량% 이내에서 병용하여 사용할 수 있다. 무기 입자 예로서는, 중층(layered) 실리케이트 미네랄을 포함할 수 있고, 2중 이상을 병용해도 좋다. 사용될 수 있는 중층 실리케이트 미네랄은 천연 및 합성 화합물을 포함하며, 대표적으로는 스멕타이트(Smectite) 혹은 몬토릴로나이트(Montmorillonite)군 등으로부터 선택되는 1종 이상의 미네랄을 포함한다. 합성 미네랄 혹은 합성 필로실리케이트의 비-제한적인 예로는 Charlotte, North Carolina의 Laporte Industries, Ltd.로부터 제조되는 LAPONITE[®], 메가다이트 및 플루오로헥토라이트, Kunimine Industries, Ltd로부터 제조되는 KUNIPIA[®] 및 SUMECTON[®] 등이 포함될 수 있고, 이들 중 바람직한 것은 LAPONITE[®]와 KUNIPIA[®]이다.
- [0035] 본 발명의 필름 도포층은, 수성 도액(물을 매체로 하는 수용성 수지 또는 수분산성 수지)을 도포하여 형성하는 것이 바람직하지만, 소량의 유기 용제를 함유한 수성 도액을 도포하여 형성할 수도 있다. 이 유기 용제로는 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 글리세린 등의 알코올류, 에틸셀로솔브, t-부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 아세트산 에틸 등의 에스테르류, 디메틸에탄올아민 등의 아민류 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독, 또는 복수를 조합하여 사용할 수 있으며 수성 도액에, 필요에 따라 이들의 유기 용제를 적절히 선택하여 함유시킴으로써 도액의 안정성, 도포성 또는 도막 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0036] 프라이머 조성물의 도포방법으로는 그라비아 롤(gravure roll)이나 리버스 그라비아(reverse gravure roll)과 같은 롤을 이용하는 도포법, 메이어 바(mayer bar)를 이용하는 도포법, 에어 나이프(air knife)를 이용하는 도포법과 같은 일반적인 방법을 이용할 수 있으며, 도포하기 전 코로나 방전처리를 실시하여 필름 표면에 극성기 도입 및 표면 장력을 높여 조성물의 코팅성에 유리하도록 하고 조성물과 폴리에스테르 수지와와의 접착력을 향상 시키도록 하는 것이 바람직하다.
- [0037] 다음의 실시예 및 비교예에는 본 발명을 좀 더 상세히 설명하는 것이지만, 본 발명의 범주를 한정하는 것은 아니며, 실시예 및 비교예에서 필름의 물성 평가는 다음과 같은 방법에 의하여 수행되었다.
- [0038] 1. 표면 고유저항
- [0039] 25℃ X 55RH% 조건하에서 측정시료를 8시간 방치한 후, 표면저항 측정기(ADVANTEST, 일본 어드반테스트사 제작)로 대전방지성을 평가하였고, 단위는 Ω/square이다.
- [0040] 2. 헤이즈(Haze)
- [0041] 헤이즈 측정기(AUTOMATIC DIGITAL HAZEMETER, 일본 니폰덴소쿠사 제작)에 3cm X 3cm 크기로 샘플링한 폴리에스테르 필름 1매를 수직으로 놓고, 수직으로 놓여진 시료의 직각방향으로 400 ~ 700nm의 파장을 갖는 빛을 투과시켜 나타난 값을 측정하였다. 이때 헤이즈(HAZE) 값은 아래 식으로 계산되어 헤이즈 측정기에 표시된다.
- [0042] $HAZE(\%) = (1 - DF / TT) * 100$
- [0043] DF : 산란광의 량
- [0044] TT : 광의 총 투과량
- [0045] 3. 내열성
- [0046] 열풍 건조기내에서 도포된 필름을 230℃에서 10분간 열처리 한 후, 필름의 표면저항을 측정하여 열처리 전의 표면저항과의 차이의 정도를 판정하였다.
- [0047] ○ : 1 x 10¹ 이하 (우수)
- [0048] △ : 1 x 10¹ 초과 1 x 10²이하 (보통)
- [0049] X : 1 x 10² 초과 (불량)
- [0050] 4. 코팅 균일성
- [0051] 도포된 필름의 외관 상태를 육안으로 관찰하여 균일하게 도포된 정도를 판정하였다.
- [0052] ○ : 코팅 상태가 균일
- [0053] X : 코팅 상태가 불균일
- [0054] 5. 락카 접착력
- [0055] n-부탄올 10부, 메틸셀로솔브 250부, 메틸에틸케톤 10부, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 25부, 로다민비(염료) 3부로 된 유성타입의 평가용 락카를 도포필름 시료상에 와이어바 #18로 도포하여, 건조기내에서 105℃, 1분간 충분히 건조한 후, 크로스커터를 사용하여 표면에 100개의 눈금을 그은 후, 접착 테이프를 붙여 박리시킨다. 이때 100개의 눈금 중 박리되지 않은 잔여 눈금의 개수를 기준으로 평가하였다.
- [0056] 예) 100 : 전혀 박리되지 않음 (우수)
- [0057] 0 : 전부 박리됨 (불량)
- [0058] 6. 내수성
- [0059] 10cm X 10cm 크기로 샘플링한 폴리에스테르 필름을 30℃, 30L/min 흐르는 물에 대전방지 코팅면을 씻어 낸 후 표면저항 측정기(ADVANTEST, 일본 어드반테스트사 제작)로 표면저항을 측정하여 수세 전의 표면 고유저항과의 차이의 정도를 판정하였다.
- [0060] ○ : 1 x 10¹ 이하 (우수)
- [0061] △ : 1 x 10¹ 초과 1 x 10²이하 (보통)

- [0062] X : 1 x 102 초과 (불량)
- [0063] 7. 비전사성
- [0064] 접착테이프(3M 610테이프)를 사용하여 평가할 대전 방지 필름 면에 잘 붙인 다음 다시 떼어 낸 후 이를 면이 깨끗한 철판에 다시 잘 붙인 후 떼어 낼 때의 접착력을 평가하였다. 최초의 테이프의 박리력과 비교하여 다음 기준으로 비전사성 평가하였다.
- [0065] ○ : 박리력의 변화가 최초 박리력의 5% 이하 (우수)
- [0066] △ : 박리력의 변화가 최초 박리력의 15 이하 ~5% 초과 (보통)
- [0067] X : 박리력의 변화가 최초 박리력의 15% 초과 (불량)

- [0068] 실시예 1
- [0069] 이온교환 수지를 통과한 순수에 계면활성제와 고분자형 대전방지제 술폰산염 폴리스티렌-무수말레인산 공중합체를 투입하고, 잘 교반한 후, 수분산 우레탄계수지, 멜라민계 가교제를 투입하고, 다시 재교반하여 도포액을 제조한다. 혼합물은 우레탄계수지(정확하게 한정하여 주십시오. 어떻게 제조된 것인지와 특성 등, 특정 제품이라면 제조원과 상품명을 기재요) 100부, 대전방지제 100부(정확하게 한정하여 주십시오. 어떻게 제조된 것인지와 특성 등, 특정 제품이라면 제조원과 상품명을 기재요), 멜라민계 가교제(헥사메톡시메틸멜라민) 10부, 그리고 계면활성제로 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르(닛본유지(주)제품) 2.5부로 전체 고형분 2.125중량%의 조성물을 제조하였다.
- [0070] [폴리에스테르 필름 기재의 제조 및 코팅 방법]
- [0071] 평균 입경이 3.7 μ m의 다공성 무정형 구형 실리카 입자가 60ppm 들어있는 극한 점도 0.62dl/g의 폴리에틸렌테레프탈레이트 펠렛을 진공 드라이어를 이용하여 7시간, 160 $^{\circ}$ C에서 충분히 건조시킨 후, 용융하여 압출 다이를 통해 냉각드럼에 정전인가법으로 밀착시켜 무정형 미연신 시트를 만들고, 이를 다시 가열하여 100 $^{\circ}$ C에서 필름 진행 방향으로 3.5배 연신을 행한 다음, 필름의 도포되어질 면에 코로나 방전처리를 한 후, 메이어바 코팅방식을 이용하여 코팅액을 도포한다. 105 ~ 140 $^{\circ}$ C 텐터구간에서 필름의 진행방향과 수직방향으로 3.5배 연신을 한 후, 240 $^{\circ}$ C에서 4초간 열처리하여 75 μ m 두께의 필름을 얻었다. 그 평가 결과는 표 1과 같다.
- [0072] 실시예 2
- [0073] 대전방지제를 200부로 전체 고형분 3.125중량%의 조성물을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 그 평가 결과는 표 1과 같다.
- [0074] 비교예 1
- [0075] 대전방지제를 사용하지 않고, 전체 고형분 1.125중량%의 조성물을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 그 평가 결과는 표 1과 같다.
- [0076] 비교예 2
- [0077] 대전방지제로 폴리디아릴디메틸암모늄 클로라이드(로디아사제) 100부를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 그 평가 결과는 표 1과 같다.
- [0078] 비교예 3
- [0079] 대전방지제로 4급 암모늄염(닛폰가야구사제) 200부를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 그 평가 결과는 표 1과 같다.

[표 1]

| | 표면 고유저항 (Ω/□) | 헤이즈 (%) | 내열성 | 코팅균일성 | 락카접착력 (%) | 내수성 | 비전사성 |
|-------|---------------------|------------|-----|-------|--------------|-----|------|
| 실시예 1 | 10 ⁹ | 1.40 | ○ | ○ | 100 | △ | ○ |
| 실시예 2 | 10 ⁸ | 1.78 | ○ | ○ | 100 | ○ | ○ |
| 비교예 1 | 10 ¹⁶ | 1.10 | ○ | ○ | 100 | - | - |
| 비교예 2 | 10 ¹³ | 1.82 | △ | ○ | 100 | X | X |
| 비교예 3 | 10 ¹⁰ | 1.62 | X | ○ | 80 | X | X |

[0080]

발명의 효과

[0081]

상술한 바와 같이 본 발명에서는 이소시아네이트 성분으로서 이소포론 디이소시아네이트, 폴리올 성분으로서 테레프탈산, 이소프탈산, 에틸렌 글리콜 또는 디에틸렌 글리콜로 구성되는 균으로 부터 선택된 적어도 1종 이상의 폴리에스테르 폴리올, 그리고 사슬연장제로서 2,2-디메틸올프로피온산을 주로 포함하는 (A)수분산 우레탄계 수지 바인더와 상기 구조식(I)로 표현되는 술폰산염 폴리스티렌-무수말레인산 공중합체인 음이온 고분자형 대전방지제가 고휘분 중량비로 1 : 0.2 ~ 1 : 10인 수분산 대전방지 코팅 조성물 및 상기 조성물을 적어도 한쪽 면 이상에 도포하여 도포층을 형성하므로써 도포층 내에 1,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 가지는 술폰산염을 포함하는 폴리스티렌-무수말레인산 대전방지 화합물을 가지고, 도포층 표면의 표면저항이 $1 \times 10^{13} \Omega / \text{square}$ 이하인 대전방지성이 우수한 폴리에스테르 코팅필름을 제조함으로써, 우수한 대전방지성에 의해 이물이나 먼지의 부착이 없고 내수성, 비전사성이 우수한 폴리에스테르 필름을 얻을 수 있으며, 특히 수세공정이 요구되는 물품의 대전방지용 필름으로 아주 적당히 사용될 수 있는 효과를 얻을 수 있었다.