(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 12 월 21 일 (21.12.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/217754 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 63/85 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
C08L 67/03 (2006.01) *C08J 7/06* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/006178

(22) 국제출원일: 2017 년 6 월 14 일 (14.06.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0076053 2016 년 6 월 17 일 (17.06.2016) KR

(71) 출원인: **에스케이씨 주식회사 (SKC CO., LTD.)** [KR/KR]; 16336 경기도 수원시 장안구 장안로 309번길 84, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **곽기열 (KWAK, Ki-Yuel)**; 16420 경기도 수원시 장안구 화산로 85, 126동 404호, Gyeonggi-do (KR). **이중규 (LEE, Jung Kyu)**; 13600 경기도 성남시 분당구 수내로 174, 304동 303호, Gyeonggi-do (KR). **이승원 (LEE, Seungwon)**; 16336 경기도 수원시 장안구 이목로 24, 107동 803호, Gyeonggi-do (KR). **유호진 (YU, Hojin)**; 04151 서울시 마포구 독막로 295, 306호, Seoul (KR).

(74) 대리인: **제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.)**; 06775 서울시 서초구 마방로 60, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2017/217754 A1

(54) Title: POLYESTER SINGLE LAYER FILM

(54) 발명의 명칭: 폴리에스테르 단층 필름

(57) Abstract: According to one embodiment, a polyester single layer film has a low haze and low oligomer characteristics, has more bluish color coordinates, and has low inorganic metal content. Therefore, the polyester single layer film can be useful as a base film for ITO and non-ITO (for a Ag nanowire and the like) to be used in the latest touch panel and also as a base film of a heat-resistant protective film and a scattering prevention film. In addition, the polyester single layer film can be useful as a prism for a backlight unit (BLU) and a base film of a diffusion sheet since transmittance at a wavelength of 550 nm is relatively high because of a small amount of impurities.

(57) 요약서: 본 일실시예에 따른 폴리에스테르 단층 필름은 낮은 헤이즈 및 낮은 올리고머 특성을 가지며, 더 푸른색의 색좌표를 갖고 무기 금속 함량이 적다. 따라서, 상기 폴리에스테르 단층 필름은 최근 터치패널에 사용되는 ITO 용 및 비ITO 용(Ag 나노와이어용 등) 기재필름을 비롯하여 내열보호 필름 및 비산방지 필름의 기재필름으로 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 불순물이 적어 550 nm 파장대에서의 투과율이 상대적으로 높아 백라이트 유닛(BLU) 용 프리즘 및 확산시트의 기재필름으로도 유용하게 사용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 폴리에스테르 단층 필름

기술분야

[1] 본 발명은 올리고머 함량이 적고, 헤이즈가 낮은 폴리에스테르 단층 필름에 관한 것이다.

배경기술

[2] 일반적으로 폴리에스테르 필름은 디스플레이 기기뿐만 아니라 음료충전용 용기 및 의료용, 포장재, 시트(Sheet), 자동차 성형품 등의 여러 산업용 재료로서 이용되고 있다. 그 중에서도 디스플레이 산업의 대부분을 차지하고 있는 PDP(Plasma Display Panel)나 LCD(Liquid Crystal Display)의 경우, 기기의 구성 부품으로 플라스틱 필름이 많이 사용되고 있으며, 광학적인 투명성이 요구되는 경우에는 폴리에스테르 필름을 사용하고, 내구성 및 내열성이 요구되는 경우에는 폴리이미드 필름을 주로 사용하고 있다. 특히, 이축 연신된 폴리에스테르 필름의 경우, 치수안정성, 두께 균일성 및 광학적 투명성이 우수하여 여러 산업분야에서 이용되고 있다.

[3] 이러한 디스플레이 분야에 사용되는 기재 필름(base film)은 제조 공정의 용이성 및 제조된 제품의 시인성 등을 개선하기 위해 공정 주행안정성, 투명성, 내스크래치성, 평면성 및 광투과성 등의 여러 가지 특성이 요구된다.

[4] 상술한 바와 같은 특성을 만족시키기 위해, 한국 공개특허 제 2016-0002196 호는 단면에 하드코팅층이 형성된 폴리에스테르 필름 및 이를 이용한 투명전도 필름을 개시하고 있다. 상기 폴리에스테르 필름은 레인보우 현상을 발생시키지 않고, 필름 내 올리고머가 표면으로 마이그레이션(migration)되는 것이 차단되며, 고온다습 하에서 접착력이 우수하여 투명 전극층과의 밀착력 및 광학 특성이 우수하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 한국 공개특허 제 2016-0002196 호를 비롯하여 기존의 폴리에스테르 중합시에는 주로 안티몬(Sb) 화합물을 촉매로서 사용하였는데, 이 경우 제조된 폴리에스테르 필름의 헤이즈 개선에 한계가 있었다. 또한, 주행성 확보를 위해 폴리에스테르 수지 내에 충진재를 첨가해야 하는데, 상기 충진재에 의한 산란으로 인해 필름의 헤이즈가 상승하는 문제가 있었다.

[6] 따라서, 본 발명의 목적은 낮은 헤이즈 및 낮은 올리고머 특성을 가지며, 무기 금속 함량이 적고, 안티몬 촉매를 사용한 폴리에스테르 필름보다 상대적으로 더 푸른색의 색좌표를 갖는(more bluish) 폴리에스테르 단층 필름을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[7] 상기 목적을 달성하기 위해 본 일실시예는,

[8] 게르마늄 화합물을 촉매로 사용하여 제조된 폴리에스테르 수지를 포함하며,

[9] 0.5 % 이하의 헤이즈(haze)를 갖고, 150 ℃에서 3 시간 동안 열처리될 때 1 % 이하의 헤이즈 변화율을 나타내는, 폴리에스테르 단층 필름을 제공한다.

[10] 상기 다른 목적을 달성하기 위해 본 발명의 일실시예는, 상술한 바와 같은 폴리에스테르 단층 필름, 및

[11] 상기 폴리에스테르 단층 필름의 일면에 형성된, ITO(indium tin oxide)계 도전층을 적층된 형태로 포함하고,

[12] 하드코팅층을 포함하지 않는, 도전성 필름을 제공한다.

[13] 상기 다른 목적을 달성하기 위해 본 일실시예는, 상술한 바와 같은 폴리에스테르 단층 필름을 포함하는 내열보호 필름, 비산방지 필름, 및 광학 시트를 제공한다.

발명의 효과

[14] 본 발명의 일실시예에 따른 폴리에스테르 단층 필름은 낮은 헤이즈 및 낮은 올리고머 특성을 가지며, 더 푸른색의 색좌표를 갖고 무기 금속 함량이 적다. 따라서, 상기 폴리에스테르 단층 필름은 최근 터치패널에 사용되는 ITO용 및 비ITO용(Ag 나노와이어용 등) 기재필름을 비롯하여 내열보호 필름 및 비산방지 필름의 기재필름으로 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 불순물이 적어 550 nm 파장대에서의 투과율이 상대적으로 높아 백라이트 유닛(BLU)용 프리즘 및 확산시트의 기재필름으로도 유용하게 사용될 수 있다. 나아가, 기재필름으로 사용시 하드코팅층의 형성을 생략할 수 있어 보다 경제적이고 간편한 제조가 가능하다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[15] 본 일실시예의 폴리에스테르 단층 필름은 게르마늄 화합물을 촉매로 사용하여 제조된 폴리에스테르 수지를 포함하며, 0.5 % 이하의 헤이즈(haze)를 갖고, 150 ℃에서 3 시간 동안 열처리될 때 1 % 이하의 헤이즈 변화율을 나타낸다.

[16] 상기 폴리에스테르 수지는 게르마늄 화합물 촉매에 의하여 형성될 수 있다. 즉 게르마늄 화합물 촉매 존재 하에 디올 성분과 디카르복실산 성분을 반응시켜 상기 폴리에스테르 수지를 형성할 수 있다.

[17] 상기 폴리에스테르 수지는 폴리에틸렌테레프탈레이트일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에스테르 수지는 게르마늄 화합물을 촉매로 사용하여 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산을 에스테르 교환반응한 후, 중합시켜 얻어진 폴리에틸렌테레프탈레이트일 수 있다.

[18] 상기 폴리에스테르 수지는 0.6 내지 0.8 dℓ/gr의 고유점도(IV)를 가질 수 있다. 구체적으로, 0.65 내지 0.75 dℓ/gr의 고유점도(IV)를 가질 수 있다.

[19] 상기 폴리에스테르 수지는 고상 중합 공정에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 용융 중합된 폴리에스테르 수지는 펠렛(pellet)의 형태로 만들어진 후, 다시 150

내지 200 ℃에서 결정화된 다음 200 내지 230 ℃에서 중합될 수 있다.

[20]

[21] 상기 게르마늄(germanium) 화합물은 (가) 무정형 산화게르마늄, (나) 미세한 결정성 산화게르마늄, (다) 산화게르마늄을 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 또는 이들의 화합물의 존재하에 글리콜에 용해한 용액, (라) 산화게르마늄을 물에 용해한 용액일 수 있다. 구체적으로, 촉매로 사용할 수 있는 게르마늄 화합물(게르마늄계 촉매)은 게르마늄 옥사이드(germanium oxide)일 수 있다. 또한, 게르마늄계 촉매는 폴리에스테르 수지 총 중량에 대하여 10 내지 10,000 ppm, 구체적으로 10 내지 1,000 ppm으로 포함될 수 있다. 상기 범위 내의 양으로 촉매를 사용할 경우, 폴리에스테르 수지의 중축합 반응이 효과적으로 수행되고, 폴리에스테르 수지의 색상 저하를 방지할 수 있다. 또한, 촉매 사용량 대비 효과면에서 경제적이며, 잔량의 촉매가 생성되지 않을 수 있다.

[22]

[23] 상기 폴리에스테르 단층 필름은 100 ppm 이하의 무기 금속을 포함하고, 상기 무기 금속은 규소(Si)를 포함하지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에스테르 단층 필름은 40 내지 100 ppm의 무기 금속을 포함할 수 있다.

[24] 상기 폴리에스테르 단층 필름은 150 ℃에서 9시간 동안 열처리될 때 2 % 이하의 헤이즈 변화율을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에스테르 단층 필름은 150 ℃에서 9시간 동안 열처리될 때 1 내지 2 %의 헤이즈 변화율을 나타낼 수 있다.

[25] 상기 폴리에스테르 단층 필름은 마그네슘 및 칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 인가제 성분을 포함하지 않을 수 있다.

[26] 상기 폴리에스테르 단층 필름은 100 ppm 이하의 무기 금속을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에스테르 단층 필름은 40 내지 100 ppm의 무기 금속을 포함하고, 마그네슘 및 칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 인가제 성분을 포함하지 않을 수 있다.

[27]

[28] 상기 폴리에스테르 단층 필름은 트리플루오로 아세트산에 용해시켜 측정시 전(total) 올리고머를 0.5 내지 2.2 중량%의 양으로 포함할 수 있다. 구체적으로, 전(total) 올리고머를 0.8 내지 2.0 중량%의 양으로 포함할 수 있다.

[29] 상기 폴리에스테르 단층 필름은 15 내지 250 ㎛의 평균 두께를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에스테르 단층 필름은 25 내지 200 ㎛의 평균 두께를 가질 수 있다.

[30]

[31] 상기 폴리에스테르 단층 필름은 상기 폴리에스테르 수지를 용융 압출시킨 후 냉각시켜 미연신 시트로 제조된 후, 일축 또는 이축 연신되고, 열고정되어 제조될 수 있다.

[32] 상기 용융 압출은 Tm+30 내지 Tm+60 ℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 범위

내에서 용융 압출 공정을 수행할 경우, 수지의 원활한 용융으로 압출물의 점도가 적절하게 조절되어 생산성이 떨어지는 문제가 방지되고, 수지의 열분해가 방지되어 해중합으로 수지의 분자량이 떨어지는 문제 및 올리고머에 의한 문제가 예방될 수 있다.

[33] 상기 냉각은 30 ℃ 이하의 온도에서 이루어질 수 있으며, 구체적으로, 10 내지 30 ℃에서 이루어질 수 있다.

[34] 상기 미연신 시트는 길이 방향(기계 방향) 및 폭 방향(텐더 방향)으로 적절한 연신비에 의해 연신될 수 있다. 예를 들어, 상기 미연신 시트는 길이 방향으로 2 내지 6 배 연신되고, 폭 방향으로 2 내지 6 배 연신될 수 있다. 구체적으로, 상기 미연신 시트는 길이 방향으로 2 내지 4 배 연신되고, 폭 방향으로 2 내지 4 배 연신될 수 있다. 또한, 상기 길이 방향 및 폭 방향은 서로 수직일 수 있다.

[35] 상기 연신은 Tg+5 내지 Tg+50 ℃에서 수행될 수 있다. Tg가 낮을수록 연신성이 좋아지나, 파단이 일어날 수 있다. 구체적으로, 필름의 취성을 개선하기 위해서는 Tg+10 내지 Tg+40 ℃에서 연신될 수 있다.

[36] 상기 열고정은 필름을 길이 방향 및 폭 방향으로 이완시키기 위해 수행된다. 구체적으로, 상기 열고정은 120 내지 260 ℃에서 수행될 수 있다.

[37]

[38] 본 일실시예는 상술한 바와 같은 폴리에스테르 단층 필름, 및 상기 폴리에스테르 단층 필름의 일면에 형성된, ITO(indium tin oxide)계 도전층을 적층된 형태로 포함하고, 하드코팅층을 포함하지 않는 도전성 필름을 제공한다.

[39] 상기 폴리에스테르 단층 필름 상에 하드코팅층이 형성되지 않고, ITO계 도전층이 형성될 수 있다.

[40] 예를 들어, 상기 폴리에스테르 단층 필름 상에 ITO계 도전층이 직접 형성될 수 있다. 더 자세하게, 상기 폴리에스테르 단층 필름과 상기 ITO계 도전층은 직접 접촉될 수 있다.

[41] 예를 들어, 상기 폴리에스테르 단층 필름 상에 프라이머층 및 굴절율 매칭층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층이 적층된 후, 상기 ITO계 도전층이 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에스테르 단층 필름 상에 프라이머층 및 ITO계 도전층이 차례로 적층될 수 있다. 이에 따라, 상기 프라이머층은 상기 폴리에스테르 단층 필름의 일면에 직접 접촉되고, 상기 ITO계 도전층은 상기 프라이머층의 타면에 직접 접촉될 수 있다. 또한, 구체적으로, 상기 폴리에스테르 단층 필름 상에 굴절율 매칭층 및 ITO계 도전층이 차례로 적층될 수 있다. 이에 따라, 상기 굴절율 매칭층은 상기 폴리에스테르 단층 필름의 일면에 직접 접촉되고, 상기 ITO계 도전층은 상기 굴절율 매칭층의 타면에 직접 접촉될 수 있다. 나아가, 구체적으로, 상기 폴리에스테르 단층 필름 상에 프라이머층, 굴절율 매칭층 및 ITO계 도전층이 차례로 적층될 수 있다. 이에 따라, 상기 프라이머층은 상기 폴리에스테르 필름의 일면에 직접 접촉되고, 상기 굴절율 매칭층은 상기 프라이머층의 타면에

직접 접촉되고, 상기 ITO계 도전층은 상기 굴절율 매칭층의 타면에 직접 접촉될 수 있다.

[42] 상기 프라이머층은 상기 폴리에스테르 단층 필름과 다른 층 사이의 접착력을 향상시킬 수 있다. 상기 프라이머층은 폴리에스테르계 수지 및/또는 우레탄계 수지 등을 포함할 수 있다.

[43] 상기 굴절율 매칭층은 상기 폴리에스테르 단층 필름과 상기 ITO계 도전층 사이의 굴절율 차이를 완충할 수 있다. 상기 굴절율 매칭층의 굴절율은 상기 폴리에스테르 단층 필름의 굴절율과 상기 ITO계 도전층의 굴절율 사이의 값일 수 있다.

[44] 상기 도전성 필름은 하드코팅층을 포함하지 않아 제조 비용이 저렴하다.

[45]

[46] 본 일실시예는 상술한 바와 같은 폴리에스테르 단층 필름을 포함하는, 내열보호 필름, 비산방지 필름, 및 광학 시트를 각각 제공한다.

[47]

[48] 본 발명의 일실시예에 따른 폴리에스테르 단층 필름은 낮은 헤이즈 및 낮은 올리고머 특성을 가지며, 더 푸른색의 색좌표를 갖고 무기 금속 함량이 적다. 따라서, 상기 폴리에스테르 단층 필름은 최근 터치패널에 사용되는 ITO용 및 비ITO용(Ag 나노와이어용 등) 기재필름을 비롯하여 내열보호 필름 및 비산방지 필름의 기재필름으로 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 불순물이 적어 550 nm 파장대에서의 투과율이 상대적으로 높아 백라이트 유닛(BLU)용 프리즘 및 확산시트의 기재필름으로도 유용하게 사용될 수 있다. 나아가, 기재필름으로 사용시 하드코팅층의 형성을 생략할 수 있어 보다 경제적이고 간편한 제조가 가능하다.

[49]

발명의 실시를 위한 형태

[50] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[51]

[52] **실시예 1. 폴리에스테르 필름의 제조**

[53] 에스테르화 반응관을 200 ℃까지 승온한 후, 에틸렌글리콜 100 몰%와 테레프탈산 100 몰%를 넣고, 이들 원료 100 중량부를 기준으로 촉매로서 게르마늄 디옥사이드 화합물 0.017 중량부를 첨가한 후 교반하였다. 그 다음, 가압승온하여 게이지압 0.34 ㎫, 240 ℃의 조건에서 가압 에스테르화 반응을 수행한 후, 에스테르화 반응관을 상압으로 되돌린 다음, 인산 0.014 중량부를 첨가하였다. 그 후, 15 분에 걸쳐 260 ℃로 승온하고, 안정화제로 인산트리메틸 0.012 중량부를 첨가하였다. 이어서, 15 분 후에 고압 분산기로 분산 처리를

행하고, 다시 15분 후, 얻어진 에스테르화 반응 생성물을 중축합 반응관에 이송하여, 280 ℃에서 감압 하에서 1 시간 동안 중축합 반응을 수행하여 폴리에스테르 수지(고유 점도: 0.7 dℓ/g, 중량평균분자량: 45,000, 유리전이온도: 80 ℃)를 수득하였다.

[54] 중축합 반응 종료 후, 폴리에스테르 수지를 95 % 컷 사이즈가 5 ㎛인 나슬론제 필터로 여과하여 노즐로부터 스트랜드 형상으로 압출하고, 사전에 여과 처리(구멍 크기: 1 ㎛ 이하)를 행한 냉각수를 사용하여 냉각, 고화시켜, 펠릿 형상으로 절단하여 폴리에스테르 수지 칩을 제조하였다.

[55] 상기 폴리에스테르 수지 칩을 280 ℃의 압출기를 통하여 용융 압출한 후, 20 ℃의 캐스팅롤에서 냉각하여 미연신 시트를 제조하였다. 이렇게 얻어진 미연신 시트는 78 ℃로 예열하고, 길이 방향으로 3.2 배, 폭 방향으로 4.1 배 연신하였다. 이후, 연신된 시트는 238 ℃에서 30 초 동안 열고정하여 두께 125 ㎛의 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[56]

[57] **비교예 1**

[58] 게르마늄 화합물 대신 이들 원료 100 중량부를 기준으로 0.035 중량부의 안티몬을 사용하고, 마그네슘 및 칼륨을 포함하는 인가제를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 125 ㎛의 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[59]

[60] **비교예 2**

[61] 게르마늄 화합물 대신 이들 원료 100 중량부를 기준으로 0.019 중량부의 안티몬을 사용하고, 마그네슘 및 칼륨을 포함하는 인가제를 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 두께 125 ㎛의 폴리에스테르 필름을 제조하였다.

[62]

[63] **실험예.**

[64] 실시예 1, 비교예 1 및 2의 폴리에스테르 필름을 대상으로 하기와 같은 방법으로 각 수지 칩 내 성분함량, 수지 칩의 컬러 b, 필름의 색상각, 필름의 전올리고머 함량, 고온 방치 후 필름의 헤이즈 변화를 측정하였다. 결과는 표 1에 나타냈다.

[65]

[66] (1) 수지 칩 내 성분함량

[67] ICP(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)분석을 통한 무기금속 성분의 정성/정량 분석 가능한 방법으로 폴리에스테르 수지 칩의 각 성분들의 함량을 측정하였다.

[68]

[69] (2) 수지 칩의 컬러

[70] 계측기로 분광 광도계(Nippon Denshoku社, Spectrophotometer SE2000)를 이용하여 ASTM D 1925, ASTM E 308, JIS Z 8722의 방법으로 폴리에스테르 수지 칩의 컬러를 측정하였다.

[71]

[72] (3) 필름의 헤이즈 및 고온 방치 후 필름의 헤이즈

[73] 필름의 헤이즈 변화를 알아보기 위해, 폴리에스테르 필름을 150 ℃의 오븐에 3 시간 또는 9 시간 동안 열처리한 후, 계측기로 헤이즈미터(Nippon Denshoku Kogyo社, 모델명: NDH-5000W)로 헤이즈를 측정하였다. 열처리 전 폴리에스테르 필름의 헤이즈도 동일한 방법으로 측정하였다.

[74]

[75] (4) 필름의 색상

[76] 컬러 계측기(제조사: Hunter Lab社, 모델명: UltraScan PRO)를 이용하여 폴리에스테르 필름의 CIE표색계 col Y, x 및 y를 측정하였다.

[77]

[78] (5) 필름의 전(total) 올리고머 함량

[79] 폴리에스테르 필름 1 g을 트리플루오로 아세트산(trifluoroactic acid) 10 ㎖에 넣고 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이후 필름을 용해시킨 트리플루오로 아세트산을 약 0 ℃로 냉각하면서 클로로포름 20 ㎖를 1 방울씩 서서히 가했다. 이후 물 20 ㎖, 아세톤 5 ㎖ 및 암모니아수 12 ㎖를 순서대로 상기 클로로포름처럼 서서히 가했다. 이후 여과하고 분액 깔때기를 이용하여 올리고머를 포함하는 클로로포름을 추출하였다. 이후 올리고머를 포함하는 클로로포름을 53 ℃로 가열하고 질소가스를 불어주면서 용액을 증발하고, 105 ℃에서 1 시간 동안 건조한 후 데시케이터(desiccator)에서 30 분 동안 방냉하였다. 용액의 증발과 건조 전 후의 무게를 측정하여 증발과 건조 전 및 후의 차이를 올리고머 함량(%)으로 계산하였다.

[80]

[81] [표1]

		실시예 1	비교예 1	비교예 2
성분의 함량(ppm)	Ge	50	-	-
	Sb	-	440	250
	P	70	75	75
	Mg	-	70	70
	K	-	10	10
수지 칩의 컬러 b		1	6	3.7
필름의 색상(col. y)		0.3309	0.3311	0.3311
필름의 헤이즈		0.3 %	0.9 %	0.8 %
필름의 전 올리고머 함량		1.02 %	2.23 %	2.15 %
150 ℃에서 3 시간 열처리 후 헤이즈 변화		0.9 %	15.3 %	19.8 %
150 ℃에서 9 시간 열처리 후 헤이즈 변화		1.1 %	20.7 %	21.1 %

[82] 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1의 폴리에스테르 수지 칩은 인가제인 마그네슘 및 칼륨을 포함하지 않아 무기 금속 함량이 낮았다. 또한, 비교예 1 및 2와 비교하여, 실시예 1은 필름의 헤이즈 및 전 올리고머 함량이 낮으며, 150 ℃에서 3 또는 9 시간 동안 열처리한 후에도 헤이즈가 낮게 유지되었다. 나아가, 실시예 1은 비교예 1 및 2에 비해 더 푸른색을 띄었다.

청구범위

[청구항 1] 게르마늄 화합물을 촉매로 사용하여 제조된 폴리에스테르 수지를 포함하며,
0.5 % 이하의 헤이즈(haze)를 갖고, 150 ℃에서 3 시간 동안 열처리될 때 1 % 이하의 헤이즈 변화율을 나타내는, 폴리에스테르 단층 필름.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 단층 필름이 100 ppm 이하의 무기 금속을 포함하고,
상기 무기 금속은 규소를 포함하지 않는, 폴리에스테르 단층 필름.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 단층 필름이 150 ℃에서 9시간 동안 열처리될 때 2 % 이하의 헤이즈 변화율을 나타내는, 폴리에스테르 단층 필름.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 단층 필름이 100 ppm 이하의 무기 금속을 포함하고,
마그네슘 및 칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 인가제 성분을 포함하지 않는, 폴리에스테르 단층 필름.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지가 폴리에틸렌테레프탈레이트인, 폴리에스테르 단층 필름.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지가 0.6 내지 0.8 dℓ/gr의 고유점도(IV)를 갖는, 폴리에스테르 단층 필름.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 단층 필름이 트리플루오로 아세트산에 용해시켜 측정시 전(total) 올리고머를 0.5 내지 2.2 중량%의 양으로 포함하는, 폴리에스테르 단층 필름.

[청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 폴리에스테르 단층 필름, 및
상기 폴리에스테르 단층 필름의 일면에 형성된, ITO(indium tin oxide)계 도전층을 적층된 형태로 포함하고,
하드코팅층을 포함하지 않는, 도전성 필름.

[청구항 9] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 폴리에스테르 단층 필름을 포함하는, 내열보호 필름.

[청구항 10] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 폴리에스테르 단층 필름을 포함하는, 비산방지 필름.

[청구항 11] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 폴리에스테르 단층 필름을 포함하는, 광학 시트.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/006178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/85(2006.01)i, C08G 63/183(2006.01)i, C08L 67/03(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08K 3/08(2006.01)i, C08J 7/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 63/85; C08K 3/08; C08L 67/02; C08G 63/86; B29C 47/78; C08K 3/04; C08J 5/18; C08G 63/88; C08G 63/87; C08G 63/183; C08L 67/03; C08J 7/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyethylene terephthalate, germanium, haze, polyester film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-074169 A (TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD.) 20 April 2015 See paragraphs [0012], [0056], [0057], [0068]; and claims 1, 2.	1-11
A	JP 2003-306541 A (TOYOBO CO., LTD.) 31 October 2003 See the entire document.	1-11
A	EP 1639034 B1 (WELLMAN, INC.) 13 January 2010 See the entire document.	1-11
A	JP 2004-083737 A (TEIJIN LTD.) 18 March 2004 See the entire document.	1-11
A	JP 2002-249561 A (TOYOBO CO., LTD) 06 September 2002 See the entire document.	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 SEPTEMBER 2017 (12.09.2017)	**12 SEPTEMBER 2017 (12.09.2017)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/006178

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2015-074169 A	20/04/2015	NONE	
JP 2003-306541 A	31/10/2003	NONE	
EP 1639034 B1	13/01/2010	AT 455147 T	15/01/2010
		BR PI0410573 A	20/06/2006
		BR PI0410573 B1	01/12/2015
		CA 2526992 A1	02/12/2004
		CA 2526992 C	18/10/2011
		CA 2562046 A1	03/11/2005
		CA 2630607 A1	31/05/2007
		CA 2630607 C	07/04/2015
		CN 1823124 A	23/08/2006
		CN 1954012 A	25/04/2007
		EP 1639034 A1	29/03/2006
		EP 1639034 B2	01/04/2015
		JP 2007-504352 A	01/03/2007
		KR 10-2006-0015284 A	16/02/2006
		MX PA05012617 A	08/02/2006
		US 2004-0236066 A1	25/11/2004
		US 2005-0153086 A1	14/07/2005
		US 2005-0261462 A1	24/11/2005
		US 2007-0059465 A1	15/03/2007
		US 2008-0274317 A1	06/11/2008
		US 2009-0176046 A1	09/07/2009
		US 2010-0221472 A1	02/09/2010
		US 2011-0212282 A1	01/09/2011
		US 7094863 B2	22/08/2006
		US 7129317 B2	31/10/2006
		US 8304510 B2	06/11/2012
		WO 2004-104080 A1	02/12/2004
		WO 2005-103110 A2	03/11/2005
		WO 2005-103110 A3	23/02/2006
		WO 2007-062384 A2	31/05/2007
		WO 2007-062384 A3	01/11/2007
JP 2004-083737 A	18/03/2004	NONE	
JP 2002-249561 A	06/09/2002	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2017/006178

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 63/85(2006.01)i, C08G 63/183(2006.01)i, C08L 67/03(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08K 3/08(2006.01)i, C08J 7/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08G 63/85; C08K 3/08; C08L 67/02; C08G 63/86; B29C 47/78; C08K 3/04; C08J 5/18; C08G 63/88; C08G 63/87; C08G 63/183; C08L 67/03; C08J 7/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 게르마늄, 헤이즈, 폴리에스테르 필름

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2015-074169 A (TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD.) 2015.04.20 단락 [0012], [0056], [0057], [0068]; 및 청구항 1, 2 참조.	1-11
A	JP 2003-306541 A (TOYOBO CO., LTD.) 2003.10.31 전문 참조.	1-11
A	EP 1639034 B1 (WELLMAN, INC.) 2010.01.13 전문 참조.	1-11
A	JP 2004-083737 A (TEIJIN LTD.) 2004.03.18 전문 참조.	1-11
A	JP 2002-249561 A (TOYOBO CO., LTD.) 2002.09.06 전문 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2017년 09월 12일 (12.09.2017)	2017년 09월 12일 (12.09.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
이경철
전화번호 +82-42-481-8611

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/006178

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2015-074169 A	2015/04/20	없음	
JP 2003-306541 A	2003/10/31	없음	
EP 1639034 B1	2010/01/13	AT 455147 T	2010/01/15
		BR PI0410573 A	2006/06/20
		BR PI0410573 B1	2015/12/01
		CA 2526992 A1	2004/12/02
		CA 2526992 C	2011/10/18
		CA 2562046 A1	2005/11/03
		CA 2630607 A1	2007/05/31
		CA 2630607 C	2015/04/07
		CN 1823124 A	2006/08/23
		CN 1954012 A	2007/04/25
		EP 1639034 A1	2006/03/29
		EP 1639034 B2	2015/04/01
		JP 2007-504352 A	2007/03/01
		KR 10-2006-0015284 A	2006/02/16
		MX PA05012617 A	2006/02/08
		US 2004-0236066 A1	2004/11/25
		US 2005-0153086 A1	2005/07/14
		US 2005-0261462 A1	2005/11/24
		US 2007-0059465 A1	2007/03/15
		US 2008-0274317 A1	2008/11/06
		US 2009-0176046 A1	2009/07/09
		US 2010-0221472 A1	2010/09/02
		US 2011-0212282 A1	2011/09/01
		US 7094863 B2	2006/08/22
		US 7129317 B2	2006/10/31
		US 8304510 B2	2012/11/06
		WO 2004-104080 A1	2004/12/02
		WO 2005-103110 A2	2005/11/03
		WO 2005-103110 A3	2006/02/23
		WO 2007-062384 A2	2007/05/31
		WO 2007-062384 A3	2007/11/01
JP 2004-083737 A	2004/03/18	없음	
JP 2002-249561 A	2002/09/06	없음	