

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 1월 7일 (07.01.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/003166 A1

- (51) 국제특허분류:
C08K 9/06 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/006714
- (22) 국제출원일: 2015년 6월 30일 (30.06.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0081404 2014년 6월 30일 (30.06.2014) KR
10-2015-0092667 2015년 6월 30일 (30.06.2015) KR
- (71) 출원인: **코오롱인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.)** [KR/KR]; 427-709 경기도 과천시 코오롱로 코오롱타워 11, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: **이용근 (LEE, Yong Geun)**; 446-797 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30, Gyeonggi-do (KR). **정학기 (JUNG, Hak Gee)**; 446-797 경기도 용인시 기흥구 마북로 154 번길 30, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **특허법인 해담 (HAEDAM IP GROUP)**; 135-911 서울시 강남구 테헤란로 7길 8, 1004 호, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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 제 21 조(3))

(54) Title: SURFACE-MODIFIED COMPOSITE SILICA PARTICLES AND POLYIMIDE FILM COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 표면 개질 복합 실리카 입자 및 이를 포함하는 폴리이미드 필름

(57) Abstract: The present invention relates to surface-modified composite silica particles and a polyimide film comprising the same. The present invention provides: surface-modified composite silica particles which are modified with polysiloxane including a phenyl group to improve compatibility and dispersibility with respect to polymers; and a polymer composite with excellent surface hardness characteristics, manufactured using the particles, especially, a polyimide film.

(57) 요약서: 본 발명은 표면 개질 복합 실리카 입자와 이를 포함하는 폴리이미드 필름에 관한 것으로서, 페닐기를 포함하는 폴리실록산으로 개질되어 고분자에 대한 상용성 및 분산성이 향상된 표면 개질 복합 실리카 입자와 이를 이용하여 제조한 표면 강도 특성이 우수한 고분자 복합체, 특히 폴리이미드 필름을 제공하는 것이다.



WO 2016/003166 A1

명세서

발명의 명칭: 표면 개질 복합 실리카 입자 및 이를 포함하는 폴리이미드 필름

기술분야

- [1] 본 발명은 표면 개질 복합 실리카 입자 및 이를 포함하는 폴리이미드 필름에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기물인 고분자와의 상용성 및 분산성이 극대화된 표면 개질 복합 실리카 입자와 이를 포함하는 유무기 복합 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 폴리이미드(PI) 수지는 불용, 불용의 초고내열성 수지로서 내열산화성, 내열특성, 내방사선성, 저온특성, 내약품성 등에 우수한 특성을 가지고 있어, 자동차 재료, 항공소재, 우주선 소재 등의 내열 첨단소재 및 절연코팅제, 절연막, 반도체, TFT-LCD의 전극 보호막 등 전자재료에 광범위한 분야에 사용되고 있다.
- [3] 이와 같은 폴리이미드의 경우는 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 용액중합하여 폴리아믹산 유도체를 제조한 후, 고온에서 폐환탈수시켜 이미드화 하게 된다. 폴리이미드 수지를 제조하기 위하여 방향족 디안하이드라이드 성분으로서 피로멜리트산이무수물(PMDA) 또는 비페닐테트라카르복실산이무수물(BPDA) 등을 사용하고 있고, 방향족 디아민 성분으로서는 옥시디아닐린(ODA), p-페닐렌 디아민(p-PDA), m-페닐렌 디아민(m-PDA), 메틸렌디아닐린(MDA), 비스아미노페닐헥사플루오로프로판(HFDA) 등을 사용하고 있다.
- [4] 일반적으로 폴리이미드는 방향족 고리 밀도가 높아 갈색 또는 황색으로 착색되어 있어 디스플레이나 반도체 등 첨단 소재 분야의 적용을 위하여 갈색 및 노란색의 폴리이미드에 투명성을 부여하게 된다. 이를 위하여 linkage group(-O-, -SO₂-, -CO-, -CF₃CCF₃-, 등)이나 상대적으로 자유체적이 큰 곁가지를 주쇄에 도입 시켜 분자간, 분자내 전하이동 작용을 최소화하여 투명성을 구현하게 된다.
- [5] 하지만 폴리이미드에 투명성을 부여한 필름의 경우 상기의 도입된 작용기로 인해 내열성이 감소하는 문제가 발생하기도 한다. 이로 인해 높은 공정온도를 요구하는 디스플레이 등 소재 공정분야의 적용에 한계가 생기며, 또한 기계적 물성이 낮을 경우 디스플레이 제조 공정에서 찢어지는 현상이 발생하여 제품의 수율을 떨어뜨리는 결과를 초래한다.
- [6] 이러한 투명 폴리이미드가 가지고 있는 단점을 극복하기 위하여 고분자가 아닌 다른 형태의 물질을 포함하게 되는데 가장 대표적인 예로서 Si 계열의 무기물을 들 수 있다. 필름 생산 시 이러한 무기물로 이루어진 필러가 포함되어 있는 경우는 주행성을 높여 주기도 하며 혹은 필요에 따라 경도 증가, 광학 물성의

변형, 내열성 강화 등의 장점이 있다.

- [7] 폴리이미드에 실리카를 도입한 기술과 관련된 종래 문헌으로는 “실리카-폴리이미드 하이브리드 및 그 제조방법”을 개시하고 있는 대한민국 등록특허 제 0652863 호, “폴리이미드/실리카 복합 재료용 전구체 용액, 이의 제조방법 및 낮은 부피수축율을 갖는 폴리이미드/실리카 복합재료”를 개시하고 있는 대한민국 등록특허 제 1246116 호, 및 “폴리이미드 실록산 용액 조성물”을 개시하고 있는 국제공개특허 WO2005-080505 등을 들 수 있다.
- [8] 다만, 대부분의 무기물의 경우, 많은 양을 쓸 경우에는 입자의 크기, 입자의 제조 방법에 따라 정도의 차이가 있긴 하지만 필름 생성시 무기물의 응집현상으로 헤이즈(haze)가 높아지는 한계점을 드러내고 있다. 또한, 무기물 자체적으로는 고분자와의 상용성이 좋지 못하여 분산성이 떨어지므로 이를 방지하기 위하여 밀러(Mill)나 믹서, 고속 교반기 호모게나이저, 초음파 분산기 등을 통해 물리적으로 분산을 하게 된다. 이에 따라, 고분자와의 상용성을 보다 향상시킬 수 있는 기술은 꾸준히 요구되는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 이에 본 발명은 실리카 입자의 표면 개질을 통해 유기물인 고분자에 대한 상용성 및 분산성을 높이고, 나아가 상기 표면개질된 실리카 입자를 포함함으로써 폴리이미드 필름의 내열성, 투명성 및 표면 경도를 향상시키고자 한다.

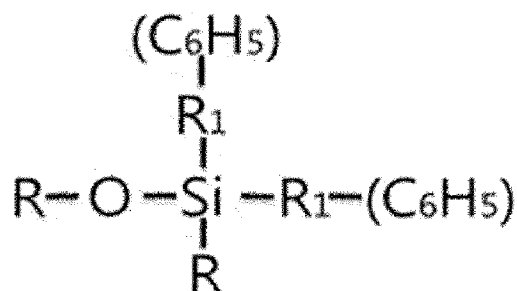
[10]

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 일 구현예는, 폴리실록산으로 그 표면이 개질된 실리카 입자이며, 폴리실록산은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 단독 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과의 혼합물의 중합물로, 측쇄에 페닐기를 포함하는 것인 표면 개질 복합 실리카를 제공한다.

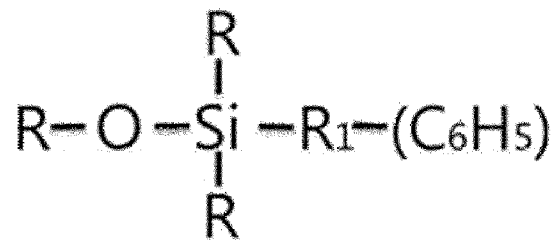
[12] [화학식 1]

[13]



[14] [화학식 2]

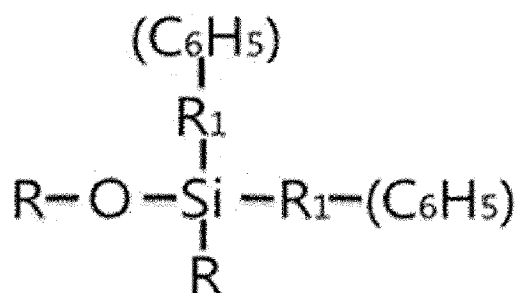
[15]



- [16] 상기 화학식 1 또는 2에서 R은 각각 H, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환 또는 치환되지 않은 1 내지 6의 알콕시기 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 같거나 서로 다른 1종이다. 또한, 상기 R₁는 규소에 벤젠 고리의 탄소가 직접 연결되어 있는 단일결합, 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기, 탄소수 3 내지 12의 알케닐렌기, 탄소수 3 내지 12의 할로알케닐렌기, 탄소수 3 내지 8의 알키닐렌기 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 1종이다.
- [17] 바람직한 일 구현예에서는, 상기 폴리실록산은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 1:1 내지 1:5 중량비로 혼합한 혼합물의 중합물일 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 구현예에 의한 상기 폴리실록산은 중량평균 분자량이 1,000 내지 10,000인 것일 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 구현예에 의한 상기 표면 개질 복합실리카는 평균 입경이 0.1 내지 50 μm 인 것일 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 구현예에 의한 상기 폴리실록산은 그 함량이 실리카 입자 100중량부 기준 0.1 내지 10 중량부일 수 있다.
- [21] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 폴리에미드 수지 및 실리카 입자를 포함하고, 실리카 입자는 폴리실록산으로 그 표면이 개질된 표면 개질 복합 실리카 입자이며, 폴리실록산은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 단독 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과의 혼합물의 중합물로, 측쇄에 페닐기를 포함하는 것인, 폴리에미드 필름을 제공한다.

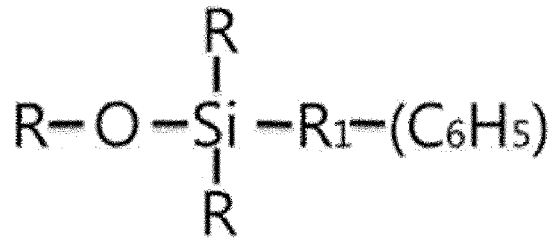
[22] [화학식 1]

[23]



[24] [화학식 2]

[25]



- [26] 상기 화학식 1 또는 2에서 R은 각각 H, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환 또는 치환되지 않은 1 내지 6의 알콕시기 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 같거나 서로 다른 1종이다. 또한, 상기 R₁는 규소에 벤젠 고리의 탄소가 직접 연결되어 있는 단일결합, 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기, 탄소수 3 내지 12의 알케닐렌기, 탄소수 3 내지 12의 할로알케닐렌기, 탄소수 3 내지 8의 알키닐렌기 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 1종이다.
- [27] 본 발명의 일 구현예에 의한 필름에 있어서, 상기 폴리실록산은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 1:1 내지 1:5 중량비로 혼합한 혼합물의 중합물일 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 구현예에 의한 필름에 있어서, 상기 폴리실록산은 중량평균 분자량이 1,000 내지 10,000인 것일 수 있다.
- [29] 본 발명의 일 구현예에 의한 필름에 있어서, 상기 표면 개질 복합실리카는 평균 입경이 0.1 내지 50 μm 인 것일 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 구현예에 의한 필름에 있어서, 상기 표면 개질 복합 실리카는 폴리실록산을 실리카 입자 100중량부 기준 0.1 내지 10 중량부로 포함하는 것일 수 있다.
- [31] 본 발명의 일 구현예에 의한 필름은 폴리에미드 수지 100중량부에 대하여 표면 개질 복합 실리카 입자를 1 내지 10중량부로 포함하는 것일 수 있다.
- [32] 본 발명의 일 구현예에 의한 필름은 헤이즈(Haze)값이 ASTM D1003 기준 0.5 내지 2.0을 만족하는 것일 수 있다. 또한 표면 경도가 연필경도 측정(하중 1kg의 하중 속도 180mm/min)기준 2H 내지 3H을 만족하는 것일 수 있다.

[33]

발명의 효과

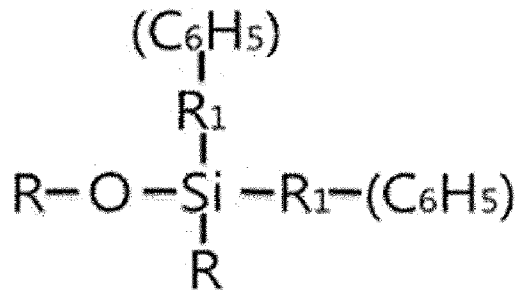
- [34] 본 발명에 따른 표면 개질된 실리카 입자는 실리카 입자 표면에, 페닐기를 포함하는 폴리실록산이 결합되어 있어, 폴리에미드와 같이 다수의 방향족 환이 포함된 고분자와 분자 거동이 매우 유사하므로, 고분자에 대한 상용성 및 분산성이 향상됨과 동시에 무기물에 의한 물성 향상이 극대화되어 이에 따라 표면 강도 특성이 우수한 고분자 복합체, 특히 폴리에미드 필름을 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [35] 본 발명의 일 양태에 따르면, 폴리실록산으로 그 표면이 개질된 실리카 입자이며, 폴리실록산은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 단독 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과의 혼합물의 중합물로, 측쇄에 페닐기를 포함하는 것인 표면 개질 복합 실리카를 제공한다.

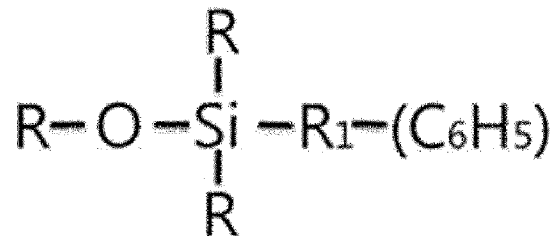
[36] [화학식 1]

[37]



[38] [화학식 2]

[39]



- [40] 상기 화학식 1 또는 2에서 R은 각각 H, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환 또는 치환되지 않은 1 내지 6의 알콕시기 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 같거나 서로 다른 1종이다. 또한, 상기 R₁는 규소에 벤젠 고리의 탄소가 직접 연결되어 있는 단일결합, 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기, 탄소수 3 내지 12의 알케닐렌기, 탄소수 3 내지 12의 할로알케닐렌기, 탄소수 3 내지 8의 알키닐렌기 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 1종이다.

- [41] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 단독 또는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과의 혼합물의 중합물로 측쇄에 페닐기를 포함하는 폴리실록산은, 실리카 입자와의 반응을 통해 실리카의 표면에 존재하는 -OH기와 반응하여 결합을 형성할 수 있다. 특히 실리카 입자의 표면에, 측쇄에 페닐기를 포함하는 폴리실록산이 결합됨에 따라 방향족 환을 다수 포함하는 고분자와의 상용성 및 분산성을 향상시킬 수 있다.

- [42] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에는 그 제한이 있는 것은 아니나, 일례로 다이페닐실란다이올(Diphenylsilandiol, DPSD), 다이페닐다이에톡시실란다이올((Diphenyldiethoxysilandiol) 및 다이페닐다이부톡시실란다이올((Diphenyldibuthoxysilandiol) 등을 들 수 있다.

- [43] 또한 상기 화학식 2로 표시되는 화합물에는 그 제한이 있는 것은 아니나,

일예로 페닐트리메톡시실란(PTMS, Phenyl trimethoxysilane), 페닐트리에톡시실란(PTES, Phenyl triethoxysilane) 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 어느 하나인 것이 보다 바람직할 수 있다.

- [44] 바람직한 일 구현예에 따르면 실리카 입자의 표면을 개질하는 상기 폴리실록산은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 1:1 내지 1:5 중량비로 혼합한 혼합물의 중합물인 것이 투입되는 실리카 혼합물간의 간극/Packing 정도가 더 유리하며, 이는 보다 우수한 표면경도를 얻어낼 수 있도록 할 수 있다.
- [45] 예측컨대, 화학식 1로 표시되는 화합물은 주쇄의 간격 증대를 통해 황색도를 저하시키는 역할을 할 수 있고, 화학식 2로 표시되는 화합물은 실리카들간의 Packing을 증대시켜 표면경도를 증대시키는 역할을 할 수 있다.
- [46] 한편, 상기 폴리실록산은 중량평균 분자량이 1,000 내지 10,000인 것이 바람직한데, 본 발명에서 중량평균 분자량은 MALDS(Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometer) 또는 GPC와 같이 고분자의 분자량을 측정할 수 있는 기기를 사용하여 측정될 수 있다. 폴리실록산의 중량평균 분자량이 상기한 범위 내에 있는 경우 충분히 중합이 이루어져 경도향상 효과를 발휘할 수 있으면서 향후 고분자와의 엉킴현상에 따른 백탁이 발생하는 것을 방지할 수 있는 측면에서 바람직하다.
- [47] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기 표면 개질 복합 실리카는 평균 입경이 0.1 내지 50 μ m인데, 표면이 폴리실록산기에 의해 개질되었다 할지라도 폴리실록산의 크기가 매우 작기 때문에 개질 전의 실리카 입자의 크기와 거의 다를 바 없을 수 있다. 표면 개질 복합 실리카의 평균입경이 상기 범위 이내인 경우 필름에 적용시 효과 발현에 유리하고 입자 적용시 컨트롤하는 것에 있어서도 유리할 수 있다.
- [48] 상기 폴리실록산은 그 함량이 실리카 입자 100중량부 기준 0.1 내지 30 중량부로 포함하는 것이 효과적인 표면개질 측면에서 유리할 수 있고, 보다 바람직하게는 1 내지 20 중량부, 가장 바람직하게는 5 내지 10 중량부로 포함하는 것일 수 있다.
- [49]
- [50] 상기와 같은 표면 개질 복합 실리카를 제조하는 방법에는 그 한정이 없으나, 일예로 (a) 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 단독으로 반응시키거나, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 1:1 내지 1:5의 비율로 반응시켜 폴리실록산을 제조하는 단계; 및 (b) 실리카 입자가 분산되어 있는 용매에 상기 (a)단계에서 수득한 폴리실록산을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 표면 개질 복합 실리카의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [51] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기 (a)단계에서 반응은 가수분해 및 축합반응이 연쇄적으로 일어나 폴리실록산의 사슬을 만드는 반응이며, 70 내지

90°C의 온도에서 5 내지 12시간동안 교반에 의해 수행되는 것일 수 있다. 온도가 지나치게 낮거나 높으면 반응 용매 및 원료가 쉽게 휘발될 수 있고, 반응은 상기 시간내에 충분히 일어날 수 있다.

- [52] 이때, 상기 반응 시 가수분해 및 축합중합 결과 부산물인 알코올 및 물이 생성되는데, 이를 제거함으로써 역반응을 줄이고 정반응을 유도할 수 있으며 이를 통해 반응속도를 조절이 가능하다. 또한, 반응이 종료되었을 시 폴리실록산 내에 잔존하는 알코올 및 물은 감압 하에서 10분 이상 80 내지 100°C의 조건을 가함으로써 제거될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [53] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기 (a)단계에서 수득된 폴리실록산은 상술한 것과 같은 이유로 중량평균 분자량이 1,000 내지 10,000 일 수 있다.
- [54] 한편, 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기 (b)단계에서 실리카 입자는 입자 평균 입경이 0.1 μ m 내지 50 μ m인 것이 바람직하다. 실리카는 물과 촉매의 존재 하에 알콕시 실란의 가수분해와 축합 반응을 통하여 형성되며, 통상적인 합성방법에 의해 수득된 실리카 입자라면 모두 가능하다. 다만, 실리카 입자의 평균 입경이 0.1 μ m 미만일 경우, 입자가 너무 작아 폴리실록산의 코팅에 문제가 있을 수 있고, 50 μ m를 초과할 경우 입자의 크기가 커서 컨트롤하기 힘들어지므로 상기 범위내의 입자크기를 갖는 실리카를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [55] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기 실리카 입자가 분산된 용매로는 물; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 및 부탄올로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상의 저급 알코올; 및 이들의 혼합용매 가운데 선택된 어느 하나인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 물 또는 물과 저급 알코올의 혼합 용매가 사용될 수 있다.
- [56] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기 (b)단계에서 폴리실록산은 실리카 입자 100중량부 기준 0.1 내지 30 중량부 첨가하는 것이 효과적인 표면개질 측면에서 유리할 수 있고, 보다 바람직하게는 1 내지 20 중량부, 가장 바람직하게는 5 내지 10 중량부를 첨가할 수 있다.
- [57] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기 (b) 단계의 반응은 용매에 분산되면서 표면이 가수분해된 실리카 입자 표면의 OH기와 폴리실록산 사이에서 축합중합이 일어나 네트워크를 형성하는 형식의 반응이고, 반응의 수율을 고려할 경우 상온에서 5 내지 10시간동안 수행되는 것이 바람직하다. 또한, 사용되는 실리카 및 물의 함량에 따라 교반 속도는 적절히 조절될 수 있다.
- [58] 특히, 상기 (b)단계의 반응을 더욱 촉진시키기 위해서, 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 바륨옥사이드, 암모니아(NH₄OH), 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH) 및 이들의 혼합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된 어느 하나의 염기성 촉매 하에서 상기 (b)단계를 수행할 수 있다. 본 발명에서 특별히 한정하지는 않으나, 염기성 촉매로서 보다 바람직하기로는 바륨하이드록사이드 또는 암모니아를 사용할 수 있다.

[59]

- [60] 나아가 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 상기 표면 개질 복합 실리카를 포함한 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다. 이때, 적용될 수 있는 폴리이미드의 제조방법은 본 발명에 국한되지 않고 통상의 방법이라면 가능하되, 상기 표면 개질 복합 실리카는 폴리이미드 제조과정 중 수득된 폴리이미드 수지 고형분을 용매와 혼합한 용액에 분산되는 것이 바람직하며, 밀러(mill)나 믹서, 고속 교반기, 호모게나이저, 초음파 분산기를 이용하여 물리적으로 분산할 수 있다.
- [61] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기 표면개질 복합 실리카가 폴리이미드 필름 제조시 폴리이미드 수지 고형분 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 표면 개질 복합 실리카의 함량이 1 중량부 미만일 경우 정도상승 효과가 미비할 수 있고, 함량이 증가함에 따라 효과가 향상될 수는 있으나 10중량부를 초과할 경우 오히려 필름이 뿌옇게 되어 광학적 특성으로서의 성질이 떨어질 수 있다.
- [62] 더불어 궁극적으로 상기 표면개질 복합 실리카를 포함한 폴리이미드 필름은 헤이즈 값이 ASTM D1003 기준 0.5 내지 2.0 이고, 표면 경도가 연필경도 측정(하중 1kg의 하중 속도 180mm/min)기준 2H 내지 3H 인 것이 바람직하다. 본 발명에서 상기 헤이즈 값은 haze meter 측정기기를 사용하여 측정될 수 있고, 표면 경도는 미쯔비스 평가용 연필(UNI)로 전동식 연필경도측정기를 이용하여 측정될 수 있다(하기 실시예 참조). 본 발명의 상기 폴리이미드 필름의 특성은 폴리이미드 필름에 포함된 표면 개질 복합 실리카에 의한 것일 수 있다.
- [63]
- [64] 즉, 다른 작용기로서 개질된 실리카와는 달리, 본 발명의 따른 복합 실리카의 경우 그 표면에, 페닐기가 다수 포함된 폴리실록산이 존재함에 따라 다수의 방향족 환을 포함하는 고분자 수지와와의 상용성이 좋기 때문에 분산성이 뛰어나 많은 양의 입자가 존재하여도 필름이 뿌옇게 되지 않고 투명한 상태를 유지할 수 있고, 고분자 사이에서 폴리실록산이 표면 및 고분자 분자간을 잡아주면서 경도를 높여주는 역할을 함으로써 최종적으로 이를 포함하는 폴리이미드 필름에서 상기 범위의 헤이즈 값과 표면경도가 구현될 수 있는 것이다.
- [65] 상기 및 이하의 기재에서, 폴리이미드는 주쇄의 반복단위내에 이미드 결합을 포함하는 것으로, 이는 주쇄의 일부에 산아미드 결합(-CONH-)을 포함하는 폴리아마이드-이미드까지를 포괄하는 것으로 이해될 것이다.
- [66]
- 발명의 실시를 위한 형태**
- [67] 실시예
- [68] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명 하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [69]

[70] 제조예 1. 실리카 입자의 제조

[71] 500ml 비이커에 에탄올 300g을 첨가하고, 여기에 실란 물질인 테트라에틸트리에톡시실란(tetraethylthoxysilane, TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Sigma-Aldrich) 7g을 첨가하여 상온에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 상기 반응기에 NH_4OH 를 25g 천천히 첨가한 후, 동일 온도에서 6시간 동안 교반을 수행하였다. 반응 완료 후 얻어진 반응물을 여과한 후, 에탄올 (50ml)로 3차례 세척한 다음, 감압 하에 40°C 의 오븐에서 5시간 동안 건조하여 평균 입경이 $0.2\mu\text{m}$ 인 실리카 입자 [SiO_2] 5g를 제조하였다.

[72] 여기서 실리카 입자의 형상 및 크기는 TEM (Transmission Electron Microscopy, 200 kV, JEM-2000EX, JEOL, Japan)을 통하여 관찰하였고, 전기영동광산란(Electrophoretic Light Scattering) 방식의 Zeta sizer (ELS-8000, Otsuka electronics, Japan)로 입자의 평균입경을 측정하였다.

[74]

[75] 제조예 2. 폴리실록산의 제조

[76] 3구 플라스크에 다이페닐실란다이올 (Diphenylsilandiol, DPSD, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$, Sigma-Aldrich) 40g과 페닐트리메톡시실란 (PTMS, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, Sigma-Aldrich) 40g을 교반을 통해 같이 섞은 후 80°C 에서 10시간 반응시켜 중량평균 분자량이 5,000인 폴리실록산 60g을 수득하였다.

[77] 여기서 폴리실록산의 중량평균분자량(단위: g/mol)의 측정은 GPC(Gel Permeation Chromatography, ViscoTek사)를 이용하여 PS standard를 기준으로 측정하였다.

[78]

[79] 제조예 3. 표면 개질 복합 실리카 제조

[80] 상기 제조예 1에서 얻어진 실리카 입자 5g을 에탄올 300ml에 분산 후 상기 제조예 2에서 얻어진 폴리실록산 0.5g과 NH_4OH 1ml를 넣고 상온에서 12시간 반응시켜 평균 입경이 0.2인 표면 개질 복합 실리카 입자를 제조하였다. 반응 완료 후 얻어진 반응물을 여과한 후, 에탄올 (50ml)로 3차례 세척하였다.

[81] 이때 표면 개질 복합 실리카의 입경은 상기 실리카 입자의 평균입경 측정방법과 동일한 방법으로 측정하였다.

[82]

[83] 실시예 1

[84] 상기 제조예 3에서 제조된 표면 개질 복합 실리카 입자를 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 100g에 0.1g(0.1wt%)을 투입한 후 Qsonica(Misonix사) 20kHz의 초음파분산기를 이용하여 분산하여 혼합 조성물을 제조하였다.

[85]

[86] 실시예 2 및 실시예 3

[87] 표면 개질 복합 실리카 입자의 투입량을 각각 0.5g(0.5wt%) 및 1g(1wt%)으로 한

것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.

[88]

[89] **비교예 1 내지 3**

[90] 상기 제조예 3에 의해 수득된 표면 개질 복합 실리카 대신 표면이 -OH성분으로 이루어진 필러(Nippon shokubai, KE-P10, 평균 입도 $0.15\mu\text{m}$)를 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 100g에 각각 0.1g(0.1wt%), 0.5g(0.5wt%) 및 1g(1wt%) 투입한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 1 내지 3의 조성물을 제조하였다.

[91]

[92] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 조성물의 헤이즈(Haze)를 측정하여 하기 표 1에 기재하였다. 이때, 상기 헤이즈 측정방법은 Haze meter(Murakami Color Research Laboratory사의 HM-150 제품)를 이용하여 ASTM D1003 기준에 의거하여 측정하였다.

[93] 표 1

[Table 1]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
표면 개질 복합 실리카 입자 또는 필러 투입량(wt%)	0.1	0.5	1	0.1	0.5	1
헤이즈(Haze)	0.6	1.5	2.0	6.9	14.7	21.6

[94]

[95] 헤이즈는 값이 낮을수록 필름이 투명한 것으로 해석할 수 있는데, 헤이즈 측정결과, 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3의 경우 용매에 대한 표면 개질 복합 실리카입자의 우수한 분산성으로 인하여 비교예 1 내지 3에 비해 헤이즈가 현저히 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[96]

[97] **실시예 4**

[98] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 716g을 채운 후, 반응기의 온도를 25°C로 맞춘 후 TFDB(2,2''-bis(trifluoromethyl)biphenyl-4,4''-diamine) 57.64g(0.18mol)을 용해하여 이 용액을 25°C로 유지하였다. 여기에 6FDA(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride) 23.99g(0.054mol)과 CBDA(cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride) 7.06g(0.036mol)을 투입 후 일정 시간 동안 교반하여 용해 및 반응시켰다. 이 후 용액의 온도를 15°C로

유지한 후 TPC(terephthaloyl chloride) 18.27g(0.09mol)을 첨가하였으며, 25°C에서 12시간 반응하여 고형분의 농도가 13중량%이고, 점도가 860 poise인 폴리아믹산 용액을 얻었다.

- [99] 이어서 상기 수득한 폴리아믹산 용액에 피리딘 34.17g, 아세트 안하이드라이드 44.12g을 투입하여 30분 교반 후 다시 70°C에서 1시간 교반하여 상온으로 식히고, 이를 메탄올 20L로 침전시키고, 침전된 고형분을 여과하여 분쇄한 후 100°C에서 진공으로 6시간 건조하여 95g의 고형분 분말의 공중합 폴리아마이드-이미드를 얻었다.
- [100] 상기 95g의 고형분 분말의 공중합 폴리아마이드-이미드를 768g의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)에 녹여서 11wt%의 용액을 얻고, 이후 제조예 3에서 얻어진 표면 개질 복합 실리카 0.95g을 넣고 섞었다.
- [101] 이렇게 수득된 용액을 스테인레스판에 도포한 후 100 μ m로 캐스팅하고 150°C의 열풍으로 1시간, 200°C에서 1시간, 300°C에서 30분 열풍으로 건조한 후 서서히 냉각해 판으로부터 분리하여 10 μ m의 폴리아마이드-이미드 필름을 수득하였다. 이후 최종 열처리 공정으로서 다시 300°C에서 10분 동안 열처리하였다.

[102]

[103] **실시예 5**

- [104] 표면 개질 복합 실리카 입자의 양을 4.75g으로 조절한 것을 제외하고 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 10 μ m의 폴리아마이드-이미드 필름을 수득하였다.

[105]

[106] **비교예 4**

- [107] 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 제조하되, 표면 개질 복합 실리카를 전혀 투입하지 않고 10 μ m의 폴리아마이드-이미드 필름을 수득하였다.

[108]

[109] **비교예 5**

- [110] 표면 개질 복합 실리카 입자 대신 상기 비교예에서 사용된 필러(Nippon shokubai, KE-P10, 평균 입도 0.15 μ m)를 0.95g 넣은 것을 제외하고 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 10 μ m 폴리아마이드-이미드 필름을 수득하였다.

[111]

[112] **비교예 6**

- [113] 표면 개질 복합 실리카 입자 대신 상기 비교예에서 사용된 필러(Nippon shokubai, KE-P10, 평균 입도 0.15 μ m)를 0.95g 넣은 것을 제외하고 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 10 μ m 폴리아마이드-이미드 필름을 수득하였다.

[114]

- [115] 상기 실시예 4 내지 5 및 비교예 4 내지 6에서 제조된 필름의 표면경도를 측정하여 표 2에 기재하였다. 상기 필름의 표면경도 측정방법은 미쯔비시 평가용 연필(UNI)로 전동식 연필경도측정기를 이용하여 1kg의 하중 180mm/min의 속도로 50mm를 5회 그은 후, 표면에 스크래치가 전혀 없는 최소

연필경도를 측정하였다.

- [116] 또한 상기 실시예 4 내지 5에서 제조된 필름의 헤이즈(Haze)를 측정하여 하기 표 2에 기재하였다. 이때, 상기 헤이즈 측정방법은 Haze meter(Murakami Color Research Laboratory사의 HM-150 제품)를 이용하여 ASTM D1003 기준에 의거하여 측정하였다.

[117]

[118] 표 2

[Table 2]

구분	실시예 4	실시예 5	비교예 4	비교예 5	비교예 6
폴리 아마이드이미드 고형분 분말 대비 표면 개질 복합 실리카 입자 또는 필러 투입양(wt%)	1	5	0	1	5
표면경도	2H	3H	H	H	H
필름의 헤이즈(%)	0.7	1.8	측정안함		

[119]

- [120] 표면 경도 측정 결과, 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예 5 및 6의 경우 필러를 투입하였음에도 불구하고 비교예 4(베이스 필름)와 동등한 경도를 나타내었으나, 실시예 4 및 5의 폴리아미드는 본 발명의 따른 표면 개질 복합 실리카 입자의 영향으로 인하여 필름경도가 월등히 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

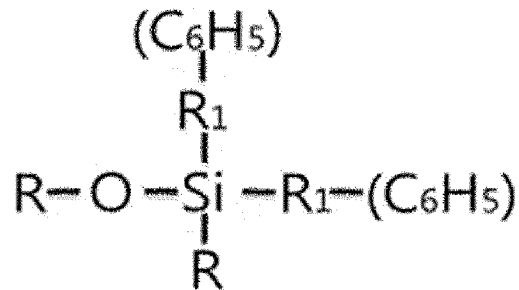
- [121] 또한, 헤이즈 측정결과 실리카 입자를 첨가하였음에도 필름 자체의 헤이즈가 크게 증가되지 않았음을 확인할 수 있었다.

청구범위

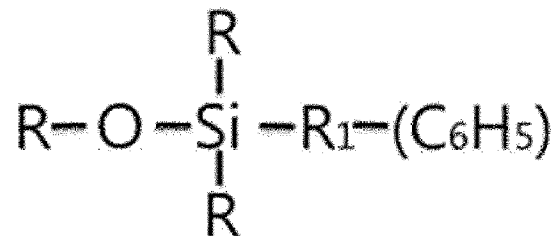
[청구항 1]

폴리실록산으로 그 표면이 개질된 실리카 입자이며,
폴리실록산은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 단독 또는 하기
화학식 2로 표시되는 화합물과의 혼합물의 중합물로, 측쇄에
페닐기를 포함하는 것인 표면 개질 복합 실리카.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 또는 2에서 R은 각각 H, 할로젠 원자, 할로젠 원자로
치환 또는 치환되지 않은 1 내지 6의 알콕시기 및 이들의 조합으로
구성된 군에서 선택된 같거나 서로 다른 1종이다. 또한, 상기 R₁는
규소에 벤젠 고리의 탄소가 직접 연결되어 있는 단일결합, 탄소수
1 내지 8의 알킬렌기, 탄소수 3 내지 12의 알케닐렌기, 탄소수 3
내지 12의 할로알케닐렌기, 탄소수 3 내지 8의 알키닐렌기 및
이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 1종이다.

[청구항 2]

제 1 항에 있어서,

상기 폴리실록산은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기
화학식 2로 표시되는 화합물을 1:1 내지 1:5 중량비로 혼합한
혼합물의 중합물인 것을 특징으로 하는 표면 개질 복합 실리카.

[청구항 3]

제 1 항에 있어서,

상기 폴리실록산은 중량평균 분자량이 1,000 내지 10,000인 것을
특징으로 하는 표면 개질 복합 실리카.

[청구항 4]

제 1 항에 있어서,

상기 표면 개질 복합실리카는 평균 입경이 0.1 내지 50 μ m인 표면 개질 복합 실리카.

[청구항 5]

제 1 항에 있어서,

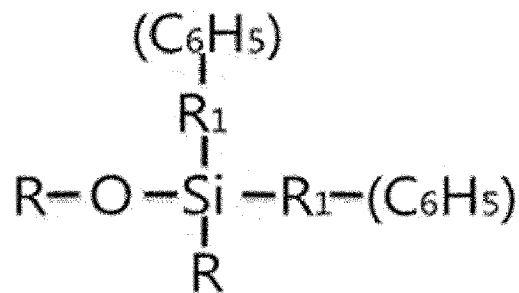
상기 폴리실록산은 그 함량이 실리카 입자 100중량부 기준 0.1 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 표면 개질 복합 실리카.

[청구항 6]

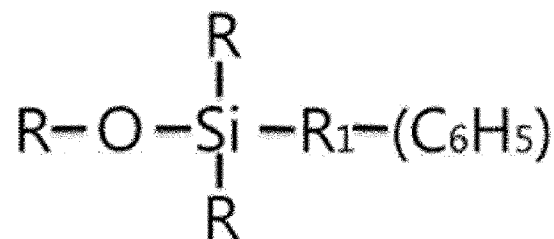
폴리이미드 수지 및 실리카 입자를 포함하고,

실리카 입자는 폴리실록산으로 그 표면이 개질된 표면 개질 복합 실리카 입자이며, 폴리실록산은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 단독 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과의 혼합물의 중합물로, 측쇄에 페닐기를 포함하는 것인, 폴리이미드 필름.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 또는 2에서 R은 각각 H, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환 또는 치환되지 않은 1 내지 6의 알콕시기 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 같거나 서로 다른 1종이다. 또한, 상기 R₁는 규소에 벤젠 고리의 탄소가 직접 연결되어 있는 단일결합, 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기, 탄소수 3 내지 12의 알케닐렌기, 탄소수 3 내지 12의 할로알케닐렌기, 탄소수 3 내지 8의 알키닐렌기 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 1종이다.

[청구항 7]

제 6 항에 있어서,

상기 폴리실록산은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 1:1 내지 1:5 중량비로 혼합한 혼합물의 중합물인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

- [청구항 8] 제 6 항에 있어서,
상기 폴리실록산은 중량평균 분자량이 1,000 내지 10,000인 것을
특징으로 하는 폴리이미드 필름.
- [청구항 9] 제 6 항에 있어서,
상기 표면 개질 복합실리카는 평균 입경이 0.1 내지 50 μ m인
폴리이미드 필름.
- [청구항 10] 제 6 항에 있어서,
상기 표면 개질 복합 실리카는 폴리실록산을 실리카 입자
100중량부 기준 0.1 내지 10 중량부로 포함하는 것을 특징으로
하는 폴리이미드 필름.
- [청구항 11] 제 6 항에 있어서,
폴리이미드 수지 100중량부에 대하여 표면 개질 복합 실리카
입자를 1 내지 10중량부로 포함하는 것을 특징으로 하는
폴리이미드 필름.
- [청구항 12] 제 6 항에 있어서,
상기 폴리이미드 필름은 헤이즈(Haze)값이 ASTM D1003 기준 0.5
내지 2.0 인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.
- [청구항 13] 제 6 항에 있어서,
상기 폴리이미드 필름은 표면 경도가 연필경도 측정(하중 1kg의
하중 속도 180mm/min)기준 2H 내지 3H 인 것을 특징으로 하는
폴리이미드 필름.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/006714**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C08K 9/06(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08G 77/04(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08J 5/18(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)

C08K 9/06; C08K 3/36; B32B 7/02; B01J 3/03; C01B 33/18; B32B 5/16; C08L 77/00; C08L 83/06; G02F 1/133; C08J 5/00; C08G 77/04; C08L 83/04; C08L 79/08; C08J 5/18

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: polysiloxane, silica, polyimide diphenylsilanediol, phenyl trimethoxysilane, polymerization, phenyl group, transparent, hardness

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010-0178478 A1 (BAE, Byeong - Soo et al.) 15 July 2010 See abstract; claims 1-5, 9; paragraphs [0007], [0058].	1-13
A	KR 10-1991-0004764 B1 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 13 July 1991 See abstract; claims 1-5.	1-13
A	KR 10-1995-0014188 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 15 June 1995 See abstract; claims 1-30.	1-13
A	KR 10-2012-0085290 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 31 July 2012 See abstract; claims 1-15.	1-13
A	US 2009-0258968 A1 (MEYER, Juergen et al.) 15 October 2009 See abstract; claims 1-4.	1-13



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

25 SEPTEMBER 2015 (25.09.2015)

Date of mailing of the international search report

30 SEPTEMBER 2015 (30.09.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/006714

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2010-0178478 A1	15/07/2010	EP 2223957 A1	01/09/2010
		EP 2223957 B1	26/06/2013
		JP 05386314 B2	15/01/2014
		JP 2010-163601 A	29/07/2010
		KR 10-1228408 B1	31/01/2013
		US 8372504 B2	12/02/2013
KR 10-1991-0004764 B1	13/07/1991	CN 1022996 C	06/02/1994
		CN 1024420 C	04/05/1994
		CN 88102982 A	21/12/1988
		EP 0288209 A1	26/10/1988
		EP 0288209 B1	06/07/1994
		JP 07037571 B2	26/04/1995
		JP 2016248 C	19/02/1996
		JP 63-256652 A	24/10/1988
		JP 63-297419 A	05/12/1988
		JP 7037571 B	26/04/1995
		US 04885329 A	05/12/1989
KR 10-1995-0014188 A	15/06/1995	CN 1107234 A	23/08/1995
		CN 1109707 C	28/05/2003
		CN 1423154 A	11/06/2003
		CN 1423154 C	01/03/2006
		EP 0653663 A1	17/05/1995
		EP 0653663 B1	18/09/2002
		EP 1211278 A2	05/06/2002
		EP 1211278 A3	14/12/2005
		EP 1211278 B1	21/03/2007
		JP 02698541 B2	19/01/1998
		JP 03088069 B2	18/09/2000
		JP 03192123 B2	23/07/2001
		JP 03697132 B2	21/09/2005
		JP 03697133 B2	21/09/2005
		JP 07-140472 A	02/06/1995
		JP 08-081561 A	26/03/1996
		JP 11-202348 A	30/07/1999
		JP 2000-219744 A	08/08/2000
		JP 2000-230053 A	22/08/2000
		JP 2005-314706 A	10/11/2005
		KR 10-0184232 B1	01/05/1999
		US 05503932 A	02/04/1996
		US 05580619 A	03/12/1996
		US 05670257 A	23/09/1997
KR 10-2012-0085290 A	31/07/2012	CN 102574692 A	11/07/2012
		JP 05616899 B2	29/10/2014
		US 2012-0202923 A1	09/08/2012
		WO 2011-049121 A1	28/04/2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/006714

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2009-0258968 A1	15/10/2009	CN 101522565 A	02/09/2009
		CN 101522565 B	14/09/2011
		DE 102006048575 A1	17/04/2008
		EP 2074062 A1	01/07/2009
		EP 2074062 B1	23/04/2014
		RU 2009117708 A	20/11/2010
		RU 2438973 C2	10/01/2012
		TW 200831409 A	01/08/2008
		TW I360524 B	21/03/2012
		UA 97493 C2	27/02/2012
		US 7981211 B2	19/07/2011
		WO 2008-043633 A1	17/04/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08K 9/06(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08G 77/04(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08K 9/06; C08K 3/36; B32B 7/02; B01J 3/03; C01B 33/18; B32B 5/16; C08L 77/00; C08L 83/06; G02F 1/133; C08J 5/00; C08G 77/04; C08L 83/04; C08L 79/08; C08J 5/18

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: 폴리실록산, 실리카, 폴리이미드 다이페닐실란다이올, 페닐트리메톡시실란, 중합, 페닐기, 투명, 경도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2010-0178478 A1 (BAE, BYEONG-SOO 등) 2010.07.15 요약; 청구항 1-5, 9; 단락 [0007], [0058] 참조.	1-13
A	KR 10-1991-0004764 B1 (미쓰이세끼유가가꾸고오교오가부시끼가이샤) 1991.07.13 1991.07.13 요약; 청구항 1-5 참조.	1-13
A	KR 10-1995-0014188 A (가부시끼가이샤 니뽀쇼꾸바이) 1995.06.15 요약; 청구항 1-30 참조.	1-13
A	KR 10-2012-0085290 A (가부시끼가이샤 닛뽀쇼꾸바이) 2012.07.31 요약; 청구항 1-15 참조.	1-13
A	US 2009-0258968 A1 (MEYER, JUERGEN 등) 2009.10.15 요약; 청구항 1-4 참조.	1-13

☐ 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 09월 25일 (25.09.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 09월 30일 (30.09.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

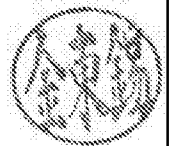
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2010-0178478 A1	2010/07/15	EP 2223957 A1 EP 2223957 B1 JP 05386314 B2 JP 2010-163601 A KR 10-1228408 B1 US 8372504 B2	2010/09/01 2013/06/26 2014/01/15 2010/07/29 2013/01/31 2013/02/12
KR 10-1991-0004764 B1	1991/07/13	CN 1022996 C CN 1024420 C CN 88102982 A EP 0288209 A1 EP 0288209 B1 JP 07037571 B2 JP 2016248 C JP 63-256652 A JP 63-297419 A JP 7037571 B US 04885329 A	1994/02/06 1994/05/04 1988/12/21 1988/10/26 1994/07/06 1995/04/26 1996/02/19 1988/10/24 1988/12/05 1995/04/26 1989/12/05
KR 10-1995-0014188 A	1995/06/15	CN 1107234 A CN 1109707 C CN 1423154 A CN 1423154 C EP 0653663 A1 EP 0653663 B1 EP 1211278 A2 EP 1211278 A3 EP 1211278 B1 JP 02698541 B2 JP 03088069 B2 JP 03192123 B2 JP 03697132 B2 JP 03697133 B2 JP 07-140472 A JP 08-081561 A JP 11-202348 A JP 2000-219744 A JP 2000-230053 A JP 2005-314706 A KR 10-0184232 B1 US 05503932 A US 05580619 A US 05670257 A	1995/08/23 2003/05/28 2003/06/11 2006/03/01 1995/05/17 2002/09/18 2002/06/05 2005/12/14 2007/03/21 1998/01/19 2000/09/18 2001/07/23 2005/09/21 2005/09/21 1995/06/02 1996/03/26 1999/07/30 2000/08/08 2000/08/22 2005/11/10 1999/05/01 1996/04/02 1996/12/03 1997/09/23
KR 10-2012-0085290 A	2012/07/31	CN 102574692 A JP 05616899 B2 US 2012-0202923 A1 WO 2011-049121 A1	2012/07/11 2014/10/29 2012/08/09 2011/04/28

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2009-0258968 A1	2009/10/15	CN 101522565 A	2009/09/02
		CN 101522565 B	2011/09/14
		DE 102006048575 A1	2008/04/17
		EP 2074062 A1	2009/07/01
		EP 2074062 B1	2014/04/23
		RU 2009117708 A	2010/11/20
		RU 2438973 C2	2012/01/10
		TW 200831409 A	2008/08/01
		TW I360524 B	2012/03/21
		UA 97493 C2	2012/02/27
		US 7981211 B2	2011/07/19
		WO 2008-043633 A1	2008/04/17