



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0152257
(43) 공개일자 2022년11월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/046 (2020.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08J 7/043 (2020.01) G02B 1/14 (2015.01)
G09F 9/30 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 7/046 (2022.01)
C08J 5/18 (2021.05)
- (21) 출원번호 10-2022-7034436
- (22) 출원일자(국제) 2021년03월02일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년10월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/007989
- (87) 국제공개번호 WO 2021/182191
국제공개일자 2021년09월16일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-039746 2020년03월09일 일본(JP)

- (71) 출원인
도요보 가부시키키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13
반 1코
- (72) 발명자
마츠무라 메이
일본국 9148550 후쿠이켄 츠루가시 도요초 10-24
도요보 가부시키키가이샤 내
- 니시오 쇼타로
일본국 9148550 후쿠이켄 츠루가시 도요초 10-24
도요보 가부시키키가이샤 내
- 가와이 기와무
일본국 9148550 후쿠이켄 츠루가시 도요초 10-24
도요보 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인
특허법인(유한) 다래

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 폴리에스테르 필름과 그 용도

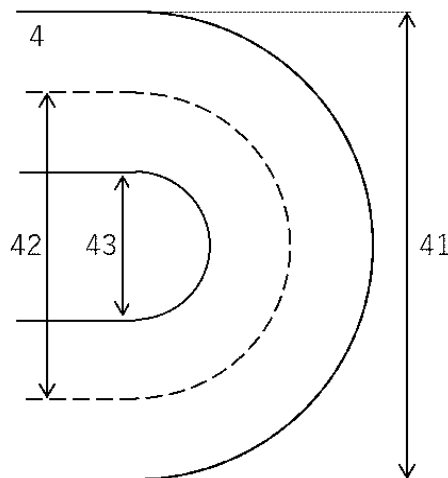
(57) 요약

[과제] 본 발명은 양산성이 뛰어나고, 절곡(折曲)한 후에 폴딩 부분에서 표시되는 화상에 왜곡을 발생시킬 우려가 없는 폴딩형 디스플레이와, 그와 같은 폴딩형 디스플레이를 탑재한 휴대 단말 기기를 제공할 수 있도록 하기 위해, 폴딩부에 접은 자국이나 크랙이 발생하는 일이 없는, 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름을 제공하는 것이다.

[해결 수단] 굴곡 방향의 홀드각이 155° 이상이고, 150℃에서의 최대 열수축률이 1.5% 이하인 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름:

(여기에서, 홀드각이란, 굴곡 부분의 양표면에 각각 1.7%의 일그러짐이 가해지도록 실온하에서 72시간 고정된 후에 생기는 접힌 자국이 이루는 각도를 가리킨다. 또, 굴곡 방향이란, 폴딩부와 직교하는 방향을 가리킨다.).

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C08J 7/043 (2022.01)

G02B 1/14 (2020.05)

G09F 9/301 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

굴곡 방향의 홀드각이 155° 이상이고, 150℃에서의 최대 열수축률이 1.5% 이하인 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름:

(여기에서, 홀드각이란, 굴곡 부분의 양표면에 각각 1.7%의 일그러짐이 가해지도록 실온하에서 72시간 고정된 후에 생기는 접힌 자국이 이루는 각도를 가리킨다. 또, 굴곡 방향이란, 폴딩부와 직교하는 방향을 가리킨다.).

청구항 2

제 1 항에 있어서,

전광선 투과율이 85% 이상, 헤이즈가 3% 이하인 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 이접착층을 갖는 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재한 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에, 두께가 1~50 μ m인 하드 코트층을 갖는 폴딩형 디스플레이용 하드 코트 필름.

청구항 5

제 4 항에 기재한 폴딩형 디스플레이용 하드 코트 필름이, 하드 코트층을 표면에 위치시키도록 표면 보호 필름으로서 배치된 폴딩형 디스플레이로서, 폴딩형 디스플레이의 폴딩 부분을 개재하여 연속된 단일의 하드 코트 필름이 배치되어 있는 폴딩형 디스플레이.

청구항 6

제 5 항에 기재한 폴딩형 디스플레이를 갖는 휴대 단말 기기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름, 폴딩형 디스플레이용 하드 코트 필름, 폴딩형 디스플레이 및 휴대 단말 기기에 관한 것이며, 반복 폴딩해도, 필름의 변형에 의한 화상의 왜곡이 일어나기 어려운 폴딩형 디스플레이 및 휴대 단말 기기, 및 상기의 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름 및 하드 코트 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 단말 기기의 박막 경량화가 진행되어, 스마트폰으로 대표되는 휴대 단말 기기가 널리 보급되고 있다. 휴대 단말 기기에는 다양한 기능이 요구되고 있는 반면, 편리성도 요구되고 있다. 그 때문에 보급되고 있는 휴대 단말 기기는, 간단한 조작은 한 손으로 할 수 있고, 또한 의복의 포켓 등에 수납하는 것이 전체이기 때문에 6인치 정도의 작은 화면 사이즈로 할 필요가 있다.

[0003] 한편, 7인치~10인치의 화면 사이즈인 태블릿 단말에서는, 영상 콘텐츠나 음악뿐만 아니라, 비즈니스 용도, 묘화 용도, 독서 등이 상정되어, 높은 기능성을 갖고 있다. 그러나, 한 손으로의 조작은 할 수 없고, 휴대성도 뒤떨어져, 편리성에 과제를 갖는다.

- [0004] 이들을 달성하기 위해, 복수의 디스플레이를 연결함으로써 컴팩트하게 하는 수법이 제안되어 있지만, 베젤 부분이 남기 때문에, 영상이 잘린 것이 되어, 시인성(視認性)의 저하가 문제가 되어 보급되고 있지 않다.
- [0005] 그래서, 근래, 플렉시블 디스플레이, 폴딩형 디스플레이를 장착한 휴대 단말이 제안되어 있다. 이 방식이면, 화상이 중간에 잘리는 일 없이, 대(大)화면의 디스플레이를 탑재한 휴대 단말 기기로서 편리성 좋게 휴대할 수 있다.
- [0006] 여기에서, 종래의 폴딩 구조를 갖지 않는 디스플레이나 휴대 단말 기기에 대해서는, 그 디스플레이의 표면은 유리 등 가요성(可撓性)을 갖지 않는 소재로 보호할 수 있었지만, 폴딩형 디스플레이에 있어서, 폴딩 부분을 개재하여 한 면의 디스플레이로 하는 경우에는, 가요성이 있고, 또한, 표면을 보호할 수 있는 하드 코트 필름 등을 사용할 필요가 있다. 그러나, 폴딩형 디스플레이에서는, 일정의 폴딩 부분에 해당하는 개소가 반복해서 절곡(折曲)되기 때문에, 당해 개소의 필름이 경시적(經認的)으로 변형되어, 디스플레이에 표시되는 화상을 일그러지게 하는 등의 문제가 있었다. 또, 표면 보호 필름뿐만 아니라, 폴딩형 디스플레이에는, 편광판, 위상차판, 터치 패널 기재(基材), 유기 EL 등의 표시 셀의 기재, 배면의 보호 부재 등, 다양한 부위에 필름이 이용되며, 이들 필름에 대해서도 반복 폴딩에 대한 내구성이 요구되고 있었다.
- [0007] 그래서, 부분적으로 막 두께를 변경하는 수법도 제안되어 있지만(예를 들면, 특허문헌 1 참조), 양산성이 부족한 문제가 있다.
- [0008] 또, 폴리에스테르 필름의 굴곡 방향의 굴절률을 조정하는 수법도 제안되어 있지만, 굴곡 방향의 굴절률을 낮춤에 따라 하드 코트 도포 시의 연필 경도가 저하되어, 디스플레이의 표면 보호 기능이 저하되는 문제가 있었다. 또, 한 방향의 굴절률을 낮춰 가면 폴딩 시의 변형은 개선되어 가지만, 폴딩 방향의 1축 배향성이 높아져, 폴딩부에 크랙이 발생하거나, 또는 파단하는 문제가 있었다. 2축 연신 필름에서는 파단은 일어나지 않고, 생산성도 좋지만 폴딩 시의 변형이 일어나기 쉬워, 굴곡에 대한 내성은 뒤떨어지는 것이 된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본국 특개2016-155124호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 종래의 디스플레이의 부재가 갖는 과제를 해결하고자 하는 것으로서, 양산성이 뛰어나고, 절곡한 후에 폴딩 부분에서 표시되는 화상에 왜곡을 발생시킬 우려가 없는 폴딩형 디스플레이와, 그와 같은 폴딩형 디스플레이를 탑재한 휴대 단말 기기를 제공할 수 있도록 하기 위해, 폴딩부에 접은 자국이나 크랙이 발생하는 일이 없는, 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 즉, 본 발명은 이하의 구성으로 이루어진다.
- [0012] 1. 굴곡 방향의 홀드각이 155° 이상이고, 150℃에서의 최대 열수축률이 1.5% 이하인 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름.
- [0013] (여기에서, 홀드각이란, 굴곡 부분의 양표면에 각각 1.7%의 일그러짐이 가해지도록 실온하에서 72시간 고정된 후에 생기는 접힌 자국이 이루는 각도를 가리킨다. 또, 굴곡 방향이란, 폴딩부와 직교하는 방향을 가리킨다.)
- [0014] 2. 전광선(全光線) 투과율이 85% 이상, 헤이즈가 3% 이하인 상기 제 1에 기재한 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름.
- [0015] 3. 상기 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 이접착층(易接着層)을 갖는 상기 제 1 또는 제 2에 기재한 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름.
- [0016] 4. 상기 제 1~제 3 중 어느 것에 기재한 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름의 적어도 편면(片面)에, 두께

가 1~50 μ m인 하드 코트층을 갖는 폴딩형 디스플레이용 하드 코트 필름.

[0017] 5. 상기 제 4에 기재한 폴딩형 디스플레이용 하드 코트 필름이, 하드 코트층을 표면에 위치시키도록 표면 보호 필름으로서 배치된 폴딩형 디스플레이로서, 폴딩형 디스플레이의 폴딩 부분을 개재하여 연속된 단일의 하드 코트 필름이 배치되어 있는 폴딩형 디스플레이.

[0018] 6. 상기 제 5에 기재한 폴딩형 디스플레이를 갖는 휴대 단말 기기.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름이나 하드 코트 필름을 이용한 폴딩형 디스플레이는, 양산성을 유지하면서, 그 폴리에스테르 필름이, 폴딩부에 크랙이 발생하는 일이 없고, 폴딩 후의 변형을 일으키지 않으며, 디스플레이의 폴딩 부분에서의 화상의 왜곡을 발생시키지 않는 것이다. 상기와 같은 폴리에스테르 필름이나 하드 코트 필름을 이용한 폴딩형 디스플레이를 탑재한 휴대 단말 기기는, 아름다운 화상을 제공하고, 기능성이 풍부하며, 휴대성 등의 편리성이 뛰어난 것이다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은, 본 발명에서의 폴딩형 디스플레이를 폴딩했을 때의 굴곡 반경을 나타내기 위한 모식도이다.

도 2는, 본 발명에서의 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름의 굴곡 방향을 나타내기 위한 모식도이다.

도 3은, 본 발명에서의 굴곡 방향의 홀드각의 측정 방법을 나타내기 위한 모식도이다.

도 4는, 본 발명에서의 굴곡 방향의 홀드각 측정 시에 사용하는 스페이서 두께를 산출하는 방법을 설명하기 위한 시료 필름의 굴곡 부분의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] (디스플레이)

[0022] 본 발명에서 말하는 디스플레이란, 표시 장치를 전반적으로 가리키는 것이며, 디스플레이의 종류로는, LCD, 유기 EL 디스플레이, 무기 EL 디스플레이, LED, FED 등이 있지만, 절곡 가능한 구조를 갖는 LCD나, 유기 EL, 무기 EL이 바람직하다. 특히 층 구성을 줄일 수 있는 유기 EL, 무기 EL이 특히 바람직하고, 색역(色域)이 넓은 유기 EL이 더욱 바람직하다.

[0023] (폴딩형 디스플레이)

[0024] 폴딩형 디스플레이는, 연속된 1장의 디스플레이가, 휴대 시에는 둘로 접기 등으로 폴딩할 수 있는 것이다. 폴딩함으로써 사이즈를 반감시켜, 휴대성을 향상시킬 수 있다. 폴딩형 디스플레이의 굴곡 반경은 5mm 이하가 바람직하고, 3mm 이하가 더욱 바람직하다. 굴곡 반경이 5mm 이하이면, 폴딩한 상태에서의 박형화가 가능해진다. 굴곡 반경은 작을수록 좋다고 할 수 있지만, 굴곡 반경이 작을수록 접은 자국이 나기 쉬워진다. 굴곡 반경은 0.1mm 이상이 바람직하지만, 0.5mm 이상이어도 좋고, 1mm 이상이어도 좋다. 굴곡 반경이 1mm여도, 휴대 시에는 실용적으로 충분한 박형화를 달성할 수 있다. 폴딩했을 때의 굴곡 반경이란, 도 1의 모식도의 부호 11의 개소를 측정하는 것으로, 폴딩했을 때의 폴딩 부분의 내측의 반경을 의미하고 있다. 또한, 후술하는 표면 보호 필름은, 폴딩형 디스플레이의 폴딩한 외측에 위치하고 있어도 되고, 내측에 위치하고 있어도 된다.

[0025] 또, 폴딩형 디스플레이는 셋으로 접어도, 넷으로 접어도 되고, 또한, 롤러블이라고 일컬어지는 권취(卷取)형이어도 되며, 이들 모두 본 발명에서 말하는 폴딩형 디스플레이의 범위에 들어가는 것으로 한다.

[0026] 본 발명의 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름은, 폴딩형 디스플레이의 구성 부재이면 어떤 부분에 이용되어도 된다. 이하에, 유기 EL 디스플레이를 예로서, 폴딩형 디스플레이의 대표적 구성과 본 발명의 폴리에스테르 필름이 이용될 수 있는 부분을 설명한다. 또한, 이하, 본 발명의 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름을 단지 본 발명의 폴리에스테르 필름이라고 하는 경우가 있다.

[0027] (폴딩형 유기 EL 디스플레이)

[0028] 폴딩형 유기 EL 디스플레이의 필수 구성으로는, 유기 EL 모듈이지만, 추가로 필요에 따라, 원 편광판, 터치 패널 모듈, 표면 보호 필름, 이면 보호 필름 등이 설치된다.

- [0029] (유기 EL 모듈)
- [0030] 유기 EL 모듈의 일반적인 구성은, 전극/전자 수송층/발광층/홀 수송층/투명 전극으로 이루어진다. 전극을 설치하고, 추가로 전자 수송층, 발광층, 홀 수송층을 설치하는 기재로서, 본 발명의 폴리에스테르 필름을 이용할 수 있다. 특히, 투명 전극의 기재로서 바람직하게 이용할 수 있다. 이 경우, 기재 필름은 높은 수증기나 산소의 배리어성이 요구되기 때문에, 본 발명의 폴리에스테르 필름에는, 금속 산화물층 등의 배리어층이 설치되는 것이 바람직하다. 배리어성을 올리기 위해, 배리어층은 복수 설치되어 있어도 되고, 배리어층이 설치된 폴리에스테르 필름을 복수매 이용해도 된다.
- [0031] (터치 패널 모듈)
- [0032] 휴대 단말 기기에는 터치 패널을 갖는 것이 바람직하다. 유기 EL 디스플레이를 이용한 경우, 유기 EL 디스플레이의 상부, 또는 유기 EL 모듈/원 편광판 사이에 터치 패널 모듈이 배치되어 있는 것이 바람직하다. 터치 패널 모듈은 필름 등의 투명 기재와 그 위에 배치된 투명 전극을 갖는다. 본 발명의 폴리에스테르 필름은 이 투명 기재로서 이용할 수 있다. 터치 패널의 투명 기재로서 이용하는 경우, 폴리에스테르 필름에는 하드 코트층이나 굴절률 조정층을 설치하는 것이 바람직하다.
- [0033] (원 편광판)
- [0034] 원 편광판은, 디스플레이 내부의 부재에 의해 외광이 반사되어, 화질이 저하되는 것을 억제한다. 원 편광판은 직선 편광판과 위상차판을 갖는다. 직선 편광판은 편광자의 적어도 시인측의 면에 보호 필름을 갖는다. 편광자의 시인측과는 반대의 면에도 보호 필름을 갖고 있어도 되고, 편광자에 위상차판이 직접 적층되어 있어도 된다. 위상차판은 폴리카보네이트나 환상 올레핀 등의 위상차를 갖는 수지 필름이나 수지 필름에 액정 화합물로 이루어지는 위상차층이 설치된 것이 이용된다. 본 발명의 폴리에스테르 필름은, 편광자 보호 필름이나 위상차판의 수지 필름으로서 이용할 수 있다. 이러한 경우, 본 발명의 폴리에스테르 필름은 폴리에스테르 필름의 지상축 방향이 편광자의 흡수축 방향과 평행 또는 직교가 되는 것이 바람직하다. 또한, 이 평행 또는 직교에 대해 10도, 바람직하게는 5도까지의 어긋남은 허용된다.
- [0035] (표면 보호 필름)
- [0036] 디스플레이에 상부로부터 충격이 가해지면, 유기 EL 모듈이나 터치 패널 모듈의 회로가 단선될 우려가 있기 때문에, 대부분의 경우, 표면 보호 필름이 설치되어 있다. 본 발명의 폴리에스테르 필름은 이 표면 보호 필름으로서 이용된다. 표면 보호 필름은 디스플레이의 최표면에 장착된 커버 윈도우(cover window)라고 불리는 것이나, 사용자 스스로 접합(貼合)하고, 박리를 할 수 있으며, 교환 가능한 애프터(after film)라고 불리는 것이 있는데, 어느 것이어도 본 발명의 폴리에스테르 필름이 이용될 수 있다. 본 발명의 폴리에스테르 필름을 표면 보호 필름으로서 이용하는 경우, 폴리에스테르 필름의 적어도 표면측에는 하드 코트층이 적층된 것이 바람직하다. 하드 코트층을 시인측으로 하여 폴딩형 디스플레이의 표면에 설치된다. 또한, 하드 코트층은 양면에 설치되어 있어도 된다.
- [0037] (이면 보호 필름)
- [0038] 디스플레이의 이면측에도 보호 필름이 설치되는 것도 바람직하다. 본 발명의 폴리에스테르 필름은 이 이면측의 보호 필름으로서 이용할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 폴리에스테르 필름은, 폴딩형 디스플레이의 구성 부재에서 폴딩되는 개소에 사용되는 것이면, 상기의 것 이외의 것이어도 된다.
- [0040] 이들 중에서도, 본 발명의 폴리에스테르 필름은, 커버 윈도우 표면 보호 필름, 애프터 표면 보호 필름, 터치 패널 모듈의 기재 필름, 이면 보호 필름에 이용되는 것이 바람직하다. 더 나아가서는, 커버 윈도우 표면 보호 필름, 애프터 표면 보호 필름에 이용되는 것이 바람직하다.
- [0041] 또, 폴딩형 디스플레이로는 상기의 모두에 본 발명의 폴리에스테르 필름이 사용될 필요는 없다. 폴딩형 디스플레이에서는, 본 발명의 폴리에스테르 필름 이외에도, 폴리이미드 필름, 폴리이미드 필름, 폴리이미드 필름, 폴리이미드 필름, 본 발명의 폴리에스테르 필름이 아닌 폴리에스테르 필름, 폴리카보네이트 필름, 아크릴 필름, 트리아세틸 셀룰로오스 필름, 시클로올레핀 폴리머 필름, 폴리페닐렌 술피드 필름, 폴리메틸렌 필름 등, 적절히 적성에 맞추어 이용할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 폴리에스테르 필름은, 1종류 이상의 폴리에스테르 수지로 이루어지는 단층 구성의 필름이어도 되고,

2종류 이상의 폴리에스테르를 사용하는 경우, 다층 구조 필름이어도 되며, 반복 구조의 초(超)다층 적층 필름이어도 된다.

- [0043] 폴리에스테르 필름에 사용되는 폴리에스테르 수지로는, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트, 또는 이들 수지의 구성 성분을 주성분으로 하는 공중합체로 이루어지는 폴리에스테르 필름을 들 수 있다. 그중에서도, 역학적 성질, 내열성, 투명성, 가격 등의 점에서, 연신된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름이 특히 바람직하다.
- [0044] 폴리에스테르 필름에 폴리에스테르의 공중합체를 이용하는 경우, 폴리에스테르의 디카르복시산 성분으로는, 예를 들면, 아디핀산, 세바신산 등의 지방족 디카르복시산; 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복시산 등의 방향족 디카르복시산; 트리멜리트산, 피로멜리트산 등의 다관능 카르복시산을 들 수 있다. 또, 글리콜 성분으로는, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜 등의 지방산 글리콜; p-크실렌 글리콜 등의 방향족 글리콜; 1,4-시클로헥산 디메탄올 등의 지환족 글리콜; 평균 분자량이 150~20,000인 폴리에틸렌 글리콜을 들 수 있다. 바람직한 공중합체의 공중합 성분의 질량 비율은 20 질량% 미만이다. 20 질량% 미만인 경우에는, 필름 강도, 투명성, 내열성이 유지되어 바람직하다.
- [0045] 또, 폴리에스테르 필름의 제조에 있어서, 적어도 1종류 이상의 수지 펠릿의 극한 점도는, 0.50~1.0dl/g의 범위가 바람직하다. 극한 점도가 0.50dl/g 이상이면, 얻어진 필름의 내충격성이 향상되어, 외부 충격에 의한 디스플레이 내부 회로의 단선이 발생하기 어려워 바람직하다. 한편, 극한 점도가 1.00dl/g 이하이면, 용융 유체의 여과압(濾壓) 상승이 지나치게 커지는 일 없이, 필름 제조를 안정적으로 조업하기 쉬워 바람직하다.
- [0046] 폴리에스테르 필름의 두께는, 10~80 μ m인 것이 바람직하고, 25~75 μ m인 것이 더욱 바람직하다. 두께가 10 μ m 이상이면 연필경도 향상 효과와 내충격성 향상 효과가 보이고, 두께가 80 μ m 이하이면 경량화에 유리한 것 외에, 가요성, 가공성이나 핸들링성 등이 뛰어나다.
- [0047] 본 발명의 폴리에스테르 필름의 표면은, 평활해도 요철을 갖고 있어도 되지만, 디스플레이의 표면 커버 용도에 이용되는 점에서, 요철 유래의 광학 특성 저하는 바람직하지 않다. 헤이즈로는, 3% 이하가 바람직하고, 2% 이하가 더욱 바람직하며, 1% 이하가 가장 바람직하다. 헤이즈가 3% 이하이면, 화상의 시인성을 향상시킬 수 있다. 헤이즈의 하한은 작을수록 좋지만, 안정적인 생산의 면에서는 0.1% 이상이 바람직하고, 0.3% 이상이어도 좋다.
- [0048] 상기와 같이 헤이즈를 저하시키는 목적에서는 그다지 필름 표면의 요철은 크지 않은 쪽이 좋지만, 핸들링성의 관점에서 적당한 미끄러짐성을 부여하기 위해, 요철을 형성하는 방법으로는, 표층의 폴리에스테르 수지층에 입자를 배합하거나, 입자 함유의 코트층을 제막 도중에 코팅함으로써 형성할 수 있다.
- [0049] 폴리에스테르 수지층에 입자를 배합하는 방법으로는, 공지의 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 폴리에스테르를 제조하는 임의의 단계에서 첨가할 수 있지만, 바람직하게는 에스테르화의 단계, 또는 에스테르 교환 반응 종료 후, 중축합 반응 개시 전의 단계에서, 에틸렌 글리콜 등에 분산시킨 슬러리로서 첨가하고, 중축합 반응을 진행해도 된다. 또, 벤트 부착 혼련 압출기를 이용하여, 에틸렌 글리콜 또는 물 등에 분산시킨 입자의 슬러리와 폴리에스테르 원료를 혼합하는 방법, 또는 혼련 압출기를 이용하여, 건조시킨 입자와 폴리에스테르 원료를 혼합하는 방법 등에 의해 행할 수 있다.
- [0050] 그중에서도, 폴리에스테르 원료의 일부가 되는 모노머액 중에 응집체 무기 입자를 균질 분산시킨 후, 여과한 것을, 에스테르화 반응 전, 에스테르화 반응 중, 또는 에스테르화 반응 후의 폴리에스테르 원료의 잔부(殘部)에 첨가하는 방법이 바람직하다. 이 방법에 의하면, 모노머액이 저점도이므로, 입자의 균질 분산이나 슬러리의 고정밀도 여과를 용이하게 행할 수 있는 동시에, 원료의 잔부에 첨가할 때에, 입자의 분산성이 양호하고, 새로운 응집체도 발생하기 어렵다. 이러한 관점에서, 특히, 에스테르화 반응 전의 저온 상태의 원료의 잔부에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0051] 또, 미리 입자를 함유하는 폴리에스테르를 얻은 후, 그 펠릿과 입자를 함유하지 않는 펠릿을 혼련 압출하는 등의 방법(마스터 배치법)에 의해, 더욱 필름 표면의 돌기 수를 줄일 수 있다.
- [0052] 또, 폴리에스테르 필름은, 전광선 투과율의 바람직한 범위를 유지하는 범위 내에서, 각종의 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 첨가제로는, 예를 들면, 대전 방지제, UV 흡수제, 안정제를 들 수 있다.
- [0053] 폴리에스테르 필름의 전광선 투과율은, 85% 이상이 바람직하고, 87% 이상이 더욱 바람직하다. 85% 이상의 투과율이 있으면, 시인성을 충분히 확보할 수 있다. 폴리에스테르 필름의 전광선 투과율은 높을수록 좋다고 할

수 있지만, 안정적인 생산의 면에서는 99% 이하가 바람직하고, 97% 이하여도 좋다.

- [0054] 본 발명의 폴리에스테르 필름의 표면에, 하드 코트층 등을 형성하는 수지와의 밀착성을 향상시키기 위한 처리를 행할 수 있다.
- [0055] 표면 처리에 의한 방법으로는, 예를 들면, 샌드블라스트 처리, 용제 처리 등에 의한 요철화 처리나, 코로나 방전 처리, 전자선 조사 처리, 플라즈마 처리, 오존·자외선 조사 처리, 화염 처리, 크롬산 처리, 열풍 처리 등의 산화 처리 등을 들 수 있고, 특별히 한정없이 사용할 수 있다.
- [0056] 또, 이접착층 등의 접착성 향상층에 의해, 밀착성을 향상시킬 수도 있다. 이접착층으로는, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에테르 수지 등 특별히 한정없이 사용할 수 있으며, 일반적인 코팅 수법, 바람직하게는 소위 인라인 코팅 처방에 의해 형성할 수 있다.
- [0057] 상술의 폴리에스테르 필름은, 예를 들면, 폴리에스테르 원료의 일부가 되는 모노머액 중에 무기 입자를 균질 분산시켜 여과한 후, 폴리에스테르 원료의 잔부에 첨가하여 폴리에스테르의 중합을 행하는 중합 공정과, 그 폴리에스테르를, 필터를 개재하여 시트상(狀)으로 용융 압출하고, 이것을 냉각 후, 연신하여, 기재 필름을 형성하는 필름 형성 공정을 거쳐 제조할 수 있다.
- [0058] 다음으로, 2축 연신 폴리에스테르 필름의 제조 방법에 대해서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(이하, PET라고 기재하는 경우가 있다)의 펠릿을 기재 필름의 원료로 한 예에 대해서 상세히 설명하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또, 단층 구성, 다층 구성 등 층 수를 한정하는 것은 아니다.
- [0059] PET의 펠릿을 소정의 비율로 혼합, 건조한 후, 공지의 용융 적층용 압출기에 공급하고, 슬릿상의 다이로부터 시트상으로 압출하고, 캐스팅 롤 상에서 냉각 고화시켜, 미연신 필름을 형성한다. 단층의 경우에는 1대의 압출기 여도 되지만, 다층 구성의 필름을 제조하는 경우에는, 2대 이상의 압출기, 2층 이상의 매니폴드 또는 합류 블록(예를 들면, 각형(角型) 합류부를 갖는 합류 블록)을 이용하여, 각 최외층을 구성하는 복수의 필름층을 적층하고, 구금(口金)으로부터 2층 이상의 시트를 압출하고, 캐스팅 롤로 냉각하여 미연신 필름을 형성할 수 있다.
- [0060] 이 경우, 용융 압출시, 용융 수지가 약 280℃ 정도로 유지된 입의의 장소에서, 수지 중에 포함되는 이물을 제거하기 위해 고정밀도 여과를 행하는 것이 바람직하다. 용융 수지의 고정밀도 여과에 이용되는 여재(濾材)는, 특별히 한정되지 않지만, 스테인리스 소결체의 여재는, Si, Ti, Sb, Ge, Cu를 주성분으로 하는 응집물 및 고융점 유기물의 제거 성능이 뛰어나기 때문에 바람직하다.
- [0061] 또한, 여재의 여과 입자 사이즈(초기 여과 효율 95%)는, 20 μ m 이하가 바람직하고, 특히 15 μ m 이하가 바람직하다. 여재의 여과 입자 사이즈(초기 여과 효율 95%)가 20 μ m를 넘으면, 20 μ m 이상의 크기의 이물을 충분히 제거할 수 없다. 여재의 여과 입자 사이즈(초기 여과 효율 95%)가 20 μ m 이하인 여재를 이용하여 용융 수지의 고정밀도 여과를 행함으로써, 생산성이 저하되는 경우가 있지만, 조대(粗大) 입자에 의한 돌기가 적은 필름을 얻는데 있어서 바람직하다.
- [0062] (최대 열수축률에 대해서)
- [0063] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 필름의 150℃ 30분 열처리 후의 최대 열수축률은 1.5% 이하가 바람직하고, 1.3% 이하가 보다 바람직하며, 1.0% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.5% 이하인 것이 특히 바람직하다. 최대 열수축률이 1.5% 이하이면, 하드 코트 가공 시의 쉘이나 물결 모양과 같은 평면 불량을 억제할 수 있다. 열수축률은 낮을수록 좋다고 할 수 있지만, -1.0% 이상인 것이 바람직하고, 더 나아가서는 0% 이상인 것이 바람직하다. 열수축률의 마이너스는 가열 후에 팽창된 것을 의미하고, -1.0% 미만이어도 평면 불량이 되는 경우가 있다. 최대 열수축률은 연신 배율의 조정이나, 오프라인에서의 어닐 처리 또는 에이징 처리를 이용함으로써 효과적으로 조정할 수 있다.
- [0064] (홀드각에 대해서)
- [0065] 본 발명에 있어서, 굴곡 방향의 홀드각은 155° 이상인 것이 바람직하고, 더 나아가 158° 이상, 160° 이상인 것이 보다 바람직하다. 여기에서 홀드각이란, 굴곡 부분의 양표면에 후술의 계산에 의해 각각 1.7%의 일그러짐이 가해지도록 실온화에서 72시간 고정한 후에 생기는 접힌 자국이 이루는 각도를 가리키고 있다. 또, 본 발명에 있어서, 굴곡 방향이란, 도 2의 폴리에스테르 필름(부호 2) 상의 부호 22에 나타내는 바와 같이, 폴딩형 디스플레이의 용도에 있어서 상정되는 폴딩부(부호 21)와 직교하는 방향을 가리키고 있다. 홀드각이 155° 이하이면, 폴딩 사용한 후, 디스플레이를 열었을 때에 필름의 변형이 발생하여, 디스플레이의 시인성을 저하시키는 등, 디스플레이의 기능에 악영향을 줄 가능성이 있다. 홀드각이 155° 이상이면, 변형이 적어 시인성을 양호하

게 유지할 수 있다. 홀드각은 연신 배율, 연신 온도를 조정함으로써 굴절률을 제어하고, 그것에 의해 효과적으로 조절할 수 있다. 또, 홀드각 증가를 위해 연신 방향의 완화 공정, 오프라인에서의 어닐 처리, 에이징 처리를 이용해도 된다. 굴곡 방향의 홀드각은 180° 인 것이 가장 좋지만, 175° 이하여도 좋고, 170° 이하여도 좋다.

[0066] (오프라인 어닐 처리에 대해서)

[0067] 본 발명에 있어서, 홀드각을 증가시키기 위해, 또 최대 열수축률을 저하시키기 위해 제조된 필름을 일단 롤상으로 권취한 후, 오프라인에서 어닐 처리를 행할 수도 있다. 어닐 처리의 온도는 150℃ 이상 200℃ 이하, 보다 바람직하게는 170℃ 이상 190℃ 이하이다. 상기 온도를 가하는 시간은 3초 이상 90초 이하가 바람직하고, 5초 이상 60초 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 온도 범위, 시간 범위 내로 함으로써 목적의 어닐 처리를 달성하고, 또한 투명성을 유지한 양호한 필름을 얻을 수 있다.

[0068] (오프라인 에이징 처리에 대해서)

[0069] 본 발명에 있어서, 홀드각을 증가시키기 위해, 또 최대 열수축률을 저하시키기 위해 제조된 필름을 일단 롤상으로 권취한 후, 오프라인에서 에이징 처리를 행할 수도 있다. 에이징 처리의 온도는 50℃ 이상 70℃ 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 55℃ 이상 65℃ 이하이다. 처리 시간은 72시간 이상이 바람직하고, 120시간 이상인 것이 더욱 바람직하다. 오프라인의 에이징 처리에서는 결정화는 진행되지 않고, 비결정 부분에서의 컨포메이션 변화가 일어나, 치밀화된다고 생각되고 있다. 폴딩 시에 외측에 가해지는 인장 응력에 의한 피로에 있어서, 비결정부의 신장이 일어난다고 생각되므로, 치밀화함으로써 인장 피로를 경감할 수 있다고 생각된다. 에이징 시간에 상한은 설정하지 않지만, 너무 길면 생산을 곤란하게 하는 경우도 있기 때문에, 1개월 이하인 것이 바람직하며, 480시간 이하여도 좋고, 360시간 이하여도 좋다.

[0070] 본 발명에 있어서는, 미연신 폴리에스테르 시트의 연신 배율은 특별히 제한하는 것은 아니지만 1.2~6.0배인 것이 바람직하다.

[0071] 길이 방향(기계 흐름 방향) 및 폭 방향 중 적어도 어느 한 방향, 굴곡 방향으로 하는 방향의 연신 배율을 1.2~2.0배로 하는 것이 바람직하고, 1.7~2.0배가 더욱 바람직하다. 굴곡 방향의 연신 배율을 낮춤으로써, 폴딩 시에 폴딩 부분에 가해지는 응력을 저감시킬 수 있고, 압축 및 인장 피로를 억제함으로써 굴곡 방향의 홀드각을 크게 할 수 있다.

[0072] 굴곡 방향과 직교하는 방향의 연신 배율은 4.2배 이하로 하는 것이 바람직하고, 더 나아가서는 4.0배 이하로 하는 것이 바람직하다. 굴곡 방향과 직교하는 방향의 연신 배율을 낮춤으로써, 1.5% 이하의 최대 열수축률을 달성할 수 있다.

[0073] 굴곡 방향으로 1.2~2.0배의 연신을 행하는 경우, 연신 온도로는 75~120℃가 바람직하고, 75~105℃가 더욱 바람직하다. 또한 연신 시의 가열 방법은, 열풍 가열 방식, 물 가열 방식, 적외 가열 방식 등 종래 공지的手段을 채용할 수 있다. 연신 온도를 75~120℃로 함으로써, 상기 연신 배율에서의 연신에 의한 큰 두께 불균일을 방지할 수 있다.

[0074] 굴곡 방향과 직교하는 방향의 연신 예열 온도는 70~110℃인 것이 바람직하다. 굴곡 방향과 직교하는 방향으로 다단 연신하는 경우는, 1단계보다 2단계 이후의 연신 배율을 높게 하는 쪽이 바람직하다. 필름 이완은 기계 흐름 방향(길이 방향), 수직 방향(폭 방향)의 어느 쪽에 있어서도 1~10% 행해도 좋다.

[0075] (폴리에스테르 필름의 밀도에 대해서)

[0076] 폴리에스테르 필름의 밀도는 1.380g/cm³ 이상인 것이 바람직하다. 1.383g/cm³인 것이 보다 바람직하다. 1.380g/cm³ 이상으로 함으로써 굴곡성을 향상시킬 수 있고, 필름 표면 경도, 특히 하드 코트층을 적층한 후의 하드 코트 필름의 연필 경도를 향상시킬 수 있다. 밀도는 높을수록 바람직하고, 필름 중의 입자의 유무 등에 따라서도 다소 좌우되지만, 1.40g/cm³ 이하인 것이 바람직하다. 제막 시의 열고정 온도를 180~240℃로 설정함으로써 결정화를 진행시켜 밀도를 효과적으로 증대시킬 수 있다.

[0077] 폴리에스테르 필름의 극한 점도는, 0.50~1.0dl/g의 범위가 바람직하다. 극한 점도가 0.50dl/g 이상이면, 내충격성이 향상되어, 외부 충격에 의한 디스플레이 내부 회로의 단선이 발생하기 어려워 바람직하다. 한편, 극한 점도가 1.00dl/g 이하이면, 용융 유체의 여과압 상승이 지나치게 커지는 일 없이, 필름 제조가 안정되어 바람직하다.

- [0078] (이접착층)
- [0079] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 필름과 하드 코트층 등과의 접착성을 향상시키기 위해, 폴리에스테르 필름에 이접착층을 적층하는 것도 바람직하다. 이접착층은, 이접착층 형성을 위한 도포액을 미연신 또는 세로 방향의 1축 연신 필름의 편면 또는 양면에 도포한 후, 필요에 따라 열처리 건조하고, 또한 연신되어 있지 않은 적어도 한 방향으로 연신하여 얻을 수 있다. 2축 연신 후에도 열처리할 수 있다. 최종적인 이접착층의 도포량은, 0.005~0.20g/m²로 관리하는 것이 바람직하다. 도포량이 0.005g/m² 이상이면, 접착성이 얻어져 바람직하다. 한편, 도포량이 0.20g/m² 이하이면, 내블로킹성이 얻어져 바람직하다.
- [0080] 이접착층의 적층에 이용되는 도포액에 함유시키는 수지로는, 예를 들면 폴리에스테르계 수지, 폴리에테르 폴리우레탄계 수지, 폴리에스테르 폴리우레탄 수지, 폴리카보네이트 폴리우레탄 수지, 아크릴 수지 등 특별히 한정 없이 사용할 수 있다. 이접착층 형성용 도포액에 함유시키는 가교제로는, 멜라민 화합물, 이소시아네이트 화합물, 옥사졸린 화합물, 에폭시 화합물, 카르보디이미드 화합물 등을 들 수 있다. 각각 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들은 인라인 코팅의 성질상, 수계 도포액에 의해 도공(塗工)되는 것이 바람직하고, 상기의 수지나 가교제는 수용성 또는 수분산성의 수지나 화합물인 것이 바람직하다.
- [0081] 이접착층에는 이활성(易滑性)을 부여하기 위해 입자를 첨가하는 것이 바람직하다. 미립자의 평균 입경은 2 μ m 이하인 것이 바람직하다. 입자의 평균 입경이 2 μ m를 넘으면, 입자가 이접착층으로부터 탈락하기 쉬워진다. 이 접착층에 함유시키는 입자로는, 예를 들면, 산화티탄, 황산바륨, 탄산칼슘, 황산칼슘, 실리카, 알루미늄, 탈크, 카올린, 클레이, 인산칼슘, 운모, 헥토라이트, 지르코니아, 산화텅스텐, 불화리튬, 불화칼슘 등의 무기 입자나, 스티렌계, 아크릴계, 멜라민계, 벤조구아나민계, 실리콘계 등의 유기 폴리머계 입자 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 이접착층에 첨가되어도 되고, 2종 이상을 조합하여 첨가할 수도 있다.
- [0082] 또, 도포액을 도포하는 방법으로는, 상기의 도포층과 마찬가지로 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 리버스 롤 코팅법, 그라비아 코팅법, 키스 코팅법, 롤 브러시법, 스프레이 코팅법, 에어 나이프 코팅법, 와이어 바 코팅법, 파이프 닥터법 등을 들 수 있고, 이들 방법을 단독으로 또는 조합하여 행할 수 있다.
- [0083] (하드 코트층)
- [0084] 본 발명의 폴리에스테르 필름을 풀딩형 디스플레이의 표면에 위치시켜 디스플레이를 보호하는 표면 보호 필름으로서 이용하는 경우는, 그 적어도 한쪽의 표면에 하드 코트층을 갖고 있는 것이 바람직하다. 하드 코트층은, 폴리에스테르 필름 상의 디스플레이 표면측에 위치시켜 디스플레이에 있어서 이용되는 것이 바람직하다. 하드 코트층을 형성하는 수지로는, 아크릴계, 실록산계, 무기 하이브리드계, 우레탄 아크릴레이트계, 폴리에스테르 아크릴레이트계, 에폭시계 등 특별히 한정 없이 사용할 수 있다. 또, 2종류 이상의 재료를 혼합하여 이용할 수도 있고, 무기 필러나 유기 필러 등의 입자를 첨가할 수도 있다.
- [0085] (하드 코트층의 막 두께)
- [0086] 하드 코트층의 막 두께로는, 1~50 μ m가 바람직하다. 1 μ m 이상이면 충분히 경화하여, 연필 경도가 높아져 바람직하다. 또 두께를 50 μ m 이하로 함으로써, 하드 코트의 경화 수축에 의한 결을 억제하여, 필름의 헐들링성을 향상시킬 수 있다.
- [0087] (도포 방법)
- [0088] 하드 코트층의 도포 방법으로는, 메이어 바, 그라비아 코터, 다이 코터, 나이프 코터 등 특별히 한정 없이 사용할 수 있으며, 점도, 막 두께에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- [0089] (경화 조건)
- [0090] 하드 코트층의 경화 방법으로는, 자외선, 전자선 등의 에너지선이나, 열에 의한 경화 방법 등을 사용할 수 있으며, 필름에의 대미지를 경감시키기 위해, 자외선이나 전자선 등에 의한 경화 방법이 바람직하다.
- [0091] (연필 경도)
- [0092] 하드 코트층의 연필 경도로는, 3H 이상이 바람직하고, 4H 이상이 더욱 바람직하다. 3H 이상의 연필 경도가 있으면, 용이하게 흠집이 나는 경우는 없고, 시인성을 저하시키지 않는다. 일반적으로 하드 코트층의 연필 경도는 높은 쪽이 바람직하지만 9H 이하여도 상관없고, 8H 이하여도 상관없으며, 6H 이하여도 실용상은 문제없이 사용할 수 있다.

- [0093] (하드 코트층의 특성)
- [0094] 본 발명에서의 하드 코트층은, 상술과 같은 표면의 연필 경도를 높여 디스플레이의 보호를 하는 목적으로 사용할 수 있는 것이며, 투과율이 높은 것이 바람직하다. 하드 코트 필름의 투과율은, 87% 이상이 바람직하고, 88% 이상이 더욱 바람직하다. 투과율이 87% 이상이면, 충분한 시인성이 얻어진다. 하드 코트 필름의 전광선 투과율은, 일반적으로 높을수록 바람직하지만, 안정적인 생산의 면에서 99% 이하가 바람직하고, 97% 이하여도 좋다. 또, 하드 코트 필름의 헤이즈는, 일반적으로 낮은 것이 바람직하고, 3% 이하가 바람직하다. 하드 코트 필름의 헤이즈는 2% 이하가 보다 바람직하고, 1% 이하가 가장 바람직하다. 헤이즈가 3% 이하이면, 화상의 시인성을 향상시킬 수 있다. 헤이즈는 일반적으로는 낮을수록 좋지만, 안정적인 생산의 면에서 0.1% 이상이 바람직하고, 0.3% 이상이어도 좋다.
- [0095] 하드 코트층에는, 추가로, 다른 기능이 부가된 것이어도 된다. 예를 들면, 상기와 같은 일정의 연필 경도를 갖는 방현층, 방현성 반사 방지층, 반사 방지층, 저반사층 및 대전 방지층 등의 기능성이 부가된 하드 코트층도 본 발명에 있어서는 바람직하게 적용된다.
- [0096] 또 터치 패널 모듈의 기재 필름으로서 이용되는 경우에도 하드 코트층이 설치되어 있어도 된다. 터치 패널 모듈의 투명 전극층으로서 예를 들면 ITO 층이 이용되는 경우에는, 전극 패턴을 보이기 어렵게 하기 위해, 기재 필름과 투명 전극층의 사이에 굴절률 조정층이 설치되는 것이 바람직하다. 이 경우, 하드 코트층 자체가 굴절률 조정층을 겸하고 있어도 되고, 추가로 별도 굴절률 조정층을 적층해도 된다.
- [0097] **실시에**
- [0098] 다음으로, 본 발명에 대해서 실시예 및 비교예를 이용하여 설명한다. 우선, 본 발명에서 실시한 특성치의 평가 방법을 하기에 나타낸다.
- [0099] (1) 극한 점도
- [0100] 필름 또는 폴리에스테르 수지를 분쇄하여 건조한 후, 페놀/테트라클로로에탄=60/40(질량비)의 혼합 용매에 용해했다. 이 용액에 원심분리 처리를 실시하여 무기 입자를 제거한 후에, 우베로데(Ubbelohde) 점도계를 이용하여, 30℃에서 0.4(g/dl)의 농도의 용액의 유하(流下) 시간 및 용매만의 유하 시간을 측정하고, 그들의 시간 비율로부터, Huggins의 식을 이용해, Huggins의 상수가 0.38이라고 가정하여 극한 점도를 산출했다.
- [0101] (2) 굴절률
- [0102] JIS K 7142:2008 「플라스틱의 굴절률 측정 방법(A법)」에 준거해, 아베 굴절률계(아타고사 제조, NAR-4T, 측정 파장 589nm)를 이용하여, 길이 방향의 굴절률, 폭 방향의 굴절률, 두께 방향의 굴절률을 구했다.
- [0103] (3) 연필 경도
- [0104] 하드 코트 필름을 샘플로 하고, JIS K 5600-5-4:1999에 준거해, 하중 750g, 속도 1.0mm/s로 연필 경도를 측정했다. 본 발명에 있어서는 3H 이상을 합격으로 했다.
- [0105] (4) 전광선 투과율, 헤이즈
- [0106] 헤이즈 미터(닛폰 덴쇼쿠 고교사 제조, NDH5000)를 이용하여 측정했다.
- [0107] (5) 밀도
- [0108] JIS K 7112:1999 준거의 방법(밀도 구배관법)에 따라 밀도를 측정했다.(단위: g/cm³).
- [0109] (6) 최대 열수축률
- [0110] 시료 필름을 세로 10mm×가로 250mm로 커트하고, 장변을 측정하고 싶은 방향에 맞추어, 200mm 간격으로 표시를 하고, 5g의 일정 장력하에서 표시의 간격 A를 측정했다. 계속해서, 시료 필름을 무하중으로 150℃ 분위기의 오븐 중에서 30분간 방치한 후, 오븐에서 취출하여 실온까지 냉각했다. 그 후, 5g의 일정 장력하에서 표시의 간격 B를 구하고, 하기 식에 의해 열수축률(%)을 구했다. 또한, 상기 열수축률은 시료 필름의 폭 방향으로 3등분한 위치에서 측정하고, 3점의 평균치를 열수축률(%)로 한다.
- [0111] 열수축률(%)=[(A-B)×100]/A
- [0112] 굴곡 방향과 폴딩 방향의 쌍방향에 대해서 각각 별개로 시료 필름의 세로, 가로가 다르도록 커트하여 측정하고,

측정치가 큰 방향의 데이터를 최대 열수축률(%)로 한다.

[0113] (7) 홀드각

[0114] 굴곡 부분의 양표면에 각각 1.7%의 일그러짐이 가해지도록 고정했을 때에 생기는 접힌 자국의 강도를 평가한다.

[0115] 도 3은, 굴곡 방향의 홀드각의 측정 방법을 설명하기 위한 모식도이며, 시료 필름(부호 3)을 폭 방향 10mm, 흐름 방향 50mm로 커트했다. PTFE판 2장(부호 31)을 중첩하고, 50 μ m의 시료 필름의 경우, 스페이서로서 두께 3mm의 PTFE판(부호 32)을 사이에 끼움으로써 틈새를 만들었다. 시료의 양단에 양면 테이프를 붙이고, 굴곡시킨 상태에서 PTFE판의 3mm의 틈새에 끼워, 양단을 양면 테이프로 고정했다. 20℃ 65%RH 환경에 72시간 둔 후, 2장의 PTFE판(부호 32)의 사이에서 취출한 후 5분 후에 필름에 생긴 접힌 자국이 이루는 각도(부호 33)를 측정했다. 이 각도를 홀드각으로 한다.

[0116] 일그러짐을 일정하게 하기 위해, 필름에 두께에 따라 스페이서로서 이용하는 PTFE판의 두께를 변경한다. 도 4에, 2장의 PTFE판(부호 32) 사이에 끼인 상태의 시료 필름(부호 4)의 확대 모식도를 나타낸다. 상기의 압축 응력, 인장 응력 모두 가해지지 않는 중립면을 두께 방향의 중심으로 정하고, 중립면과 양표면의 차를 일그러짐으로 한다. 즉 양표면에 가해지는 일그러짐은 이하의 식으로 나타낼 수 있다.

[0117] 일그러짐(1.7%)

[0118]
$$= (|최외면 또는 내면의 반원주 - 중립면의 반원주| / 중립면의 반원주) \times 100$$

[0119] 여기에서 반원주는 시료 필름의 두께 t(mm), 굴곡 직경(최외면의 직경), 즉, 이용하는 스페이서의 두께를 d(mm)라고 했을 때 이하의 식으로 각각 구할 수 있다.

[0120]
$$\text{최외면의 반원주} = d \times \pi / 2$$

[0121]
$$\text{중립면의 반원주} = (d - t) \times \pi / 2$$

[0122]
$$\text{최내면의 반원주} = (d - 2t) \times \pi / 2$$

[0123] 이상으로부터, 일그러짐 1.7%로 정할 때, 두께 t(mm), 굴곡 직경, 즉 이용하는 스페이서의 두께를 d(mm)라고 하고, 이용하는 스페이서용 PTFE판의 두께는 이하의 식으로부터 결정한다. 대표적인 필름 두께에 대한 스페이서 두께를 표 1에 나타낸다.

[0124]
$$\text{스페이서 두께 } d(\text{mm}) = \text{필름 두께}(\text{mm}) \times 60$$

[0125] 참고로, 상기의 두께가 50 μ m인 시료 필름의 경우, 최외면의 직경(부호 41)은 스페이서의 두께 d와 동일하며 3mm이다. 최내면의 직경(부호 43)은 2.9mm이고, 중립면의 직경(부호 42)은 2.95mm이다.

[0126] [표 1]

시료필름 두께 t (μ m)	굴곡 직경 d (mm)
38	2.3
50	3.0
75	4.5
100	6.0

[0127] (폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿 (a)의 조제)

[0129] 에스테르화 반응 장치로서, 교반 장치, 분축기(分縮器), 원료 주입구 및 생성물 취출구를 갖는 3단의 완전 혼합조로 이루어지는 연속 에스테르화 반응 장치를 이용하고, TPA를 2톤/hr로 하고, EG를 TPA 1 몰에 대해 2 몰로 하고, 삼산화 안티몬을 생성 PET에 대해 Sb 원자가 160ppm이 되는 양으로 하고, 이들의 슬러리를 에스테르화 반응 장치의 제 1 에스테르화 반응관(缶)에 연속 공급하여, 상압에서 평균 체류 시간 4시간으로, 255℃에서 반응시켰다.

[0130] 이어서, 상기 제 1 에스테르화 반응관 내의 반응 생성물을 연속적으로 계외(系外)로 취출하여 제 2 에스테르화 반응관에 공급하고, 제 2 에스테르화 반응관 내에 제 1 에스테르화 반응관으로부터 증류 제거(溜去)되는 EG를 생성 폴리머(생성 PET)에 대해 8 질량% 공급하고, 또한, 생성 PET에 대해 Mg 원자가 65ppm이 되는 양의 초산

마그네슘을 포함하는 EG 용액과, 생성 PET에 대해 P 원자가 20ppm이 되는 양의 TMPA를 포함하는 EG 용액을 첨가하여, 상압에서 평균 체류 시간 1.5시간으로, 260℃에서 반응시켰다. 이어서, 상기 제 2 에스테르화 반응관 내의 반응 생성물을 연속적으로 계외로 추출하여 제 3 에스테르화 반응관에 공급하고, 또한 생성 PET에 대해 P 원자가 20ppm이 되는 양의 TMPA를 포함하는 EG 용액을 첨가하여, 상압에서 평균 체류 시간 0.5시간으로, 260℃에서 반응시켰다. 상기 제 3 에스테르화 반응관 내에서 생성한 에스테르화 반응 생성물을 3단의 연속 증축합 반응 장치에 연속적으로 공급하여 증축합을 행하고, 또한, 스테인리스 소결체의 여재(공칭 여과 정밀도 5 μ m 입자 90% 컷)로 여과하여, 극한 점도 0.62d1/g의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿 (a)를 얻었다.

- [0131] (폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿 (b)의 조제)
- [0132] 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿 (a)의 제조 공정에 대해서, 제 3 에스테르화 반응의 체류 시간을 조절된 것 외에는 마찬가지로 방법으로 극한 점도를 0.580d1/g으로 조정하여, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿 (b)를 얻었다.
- [0133] (폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿 (c)의 조제)
- [0134] 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿 (a)를, 회전형 진공 중합 장치를 이용해, 0.5mmHg의 감압하, 220℃에서 시간을 변경해 고상(固相) 중합을 행하여, 극한 점도 0.75d1/g의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿 (c)를 작성했다.
- [0135] (우레탄 수지의 중합)
- [0136] 교반기, 덤로드 냉각기(Dimroth condenser), 질소 도입관, 실리카겔 건조관 및 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로hexan 72.96 질량부, 디메틸올 프로피온산 12.60 질량부, 네오펜틸 글리콜 11.74 질량부, 수 평균 분자량 2000의 폴리카보네이트 디올 112.70 질량부, 및 용제로서 아세토니트릴 85.00 질량부, N-메틸피롤리돈 5.00 질량부를 투입하고, 질소 분위기하, 75℃에서 3시간 교반하여, 반응액이 소정의 아민 당량에 도달한 것을 확인했다. 다음으로, 이 반응액을 40℃까지 강온(降溫)한 후, 트리에틸 아민 9.03 질량부를 첨가하여, 폴리우레탄 프리폴리머 D 용액을 얻었다. 다음으로, 고속 교반 가능한 호모 디스퍼를 구비한 반응 용기에, 물 450g을 첨가하고, 25℃로 조정하고, 2000min⁻¹로 교반 혼합하면서, 이소시아네이트기 말단 프리폴리머를 첨가하여 수분산했다. 그 후, 감압하에서, 아세토니트릴 및 물의 일부를 제거함으로써, 고형분 35 질량%의 수용성 폴리우레탄 수지 (A)를 조제했다.
- [0137] (수용성 카르보다이미드 화합물의 중합)
- [0138] 온도계, 질소 가스 도입관, 환류 냉각기, 적하 깔때기 및 교반기를 구비한 플라스크에 이소포론 디이소시아네이트 200 질량부, 카르보다이미드화 촉매인 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥시드 4 질량부를 투입하고, 질소 분위기하, 180℃에서 10시간 교반하여, 이소시아네이트 말단 이소포론 카르보다이미드(중합도=5)를 얻었다. 이어서, 얻어진 카르보다이미드 111.2g, 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(분자량 400) 80g을 100℃에서 24시간 반응시켰다. 이것에 물을 50℃에서 서서히 첨가하여, 고형분 40 질량%의 황색 투명한 수용성 카르보다이미드 화합물 (B)를 얻었다.
- [0139] (이접착층 형성용 도포액의 조제)
- [0140] 하기의 도제(塗劑)를 혼합하여, 도포액을 작성했다.
- [0141] 물 16.97 질량부
- [0142] 이소프로판올 21.96 질량부
- [0143] 폴리우레탄 수지 (A) 3.27 질량부
- [0144] 수용성 카르보다이미드 화합물 (B) 1.22 질량부
- [0145] 입자 0.51 질량부 (평균 입경 40nm의 실리카졸, 고형분 농도 40 질량%)
- [0146] 계면활성제 0.05 질량부 (실리콘계, 고형분 농도 100 질량%)
- [0147] (하드 코트 도포액 a의 조제)
- [0148] 하드 코트 재료(JSR사 제조, 오프스타(등록상표) Z7503, 농도 75%) 100 중량부에, 레벨링제(빅케미 재팬사 제조, BYK307, 농도 100%) 0.1 중량부를 첨가하고, 메틸 에틸 케톤으로 희석하여 고형분 농도 40 중량%의 하드 코트 도포액 a를 조제했다.

- [0149] (실시예 1)
- [0150] 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 펠릿 (a)를 압출기에 공급하고, 285℃에서 용해했다. 이 폴리머를, 스테인리스 소결체의 여재(공칭 여과 정밀도 10 μ m 입자 95% 커트)로 여과하고, 구금으로부터 시트상으로 하여 압출한 후, 정전 인가(印加) 캐스트법을 이용해 표면 온도 30℃의 캐스팅 드럼에 접촉시켜 냉각 고화하여, 미연신 필름을 만들었다. 이 미연신 필름을 가열 물을 이용하여 75℃로 균일 가열하고, 비접촉 히터로 85℃로 가열하여 1.4배의 롤 연신(세로 연신)을 행하였다. 얻어진 1축 연신 필름에 상기의 이접착층 형성용 도포액을 롤 코팅법으로 양면에 도포한 후, 80℃에서 20초간 건조했다. 또한, 최종(2축 연신 후)의 건조 후의 도포량이 0.06g/m²가 되도록 조정했다. 그 후, 텐터로 유도하여 105℃에서 예열 후, 95℃에서 4.4배로 가로 연신하고, 폭 고정하여 220℃에서 5초간의 열고정을 실시하고, 또한 180℃에서 폭 방향으로 4% 완화시킴으로써 얻은 두께 50 μ m 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 물에 180℃에서 30초 오프라인 어닐 처리를 실시하여 폴리에스테르 필름을 얻었다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0151] (실시예 2)
- [0152] 실시예 1과 마찬가지로 하여 얻은 필름 물에, 오프라인 어닐링 처리는 실시하지 않고, 대신에 60℃에서 1주일 에이징 처리를 실시하여 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0153] (실시예 3)
- [0154] 길이 방향의 연신 배율을 2.7배, 폭 방향의 연신 배율을 4.0배로 변경한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0155] (실시예 4)
- [0156] 길이 방향의 연신 배율을 2.7배, 폭 방향의 연신 배율을 4.0배로 변경한 것 외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0157] (실시예 5)
- [0158] 길이 방향의 연신 배율을 3.4배, 폭 방향의 연신 배율을 4.0배, 열고정 온도를 230℃로, 또 어닐링 시간을 10초로 변경한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0159] (실시예 6)
- [0160] 길이 방향의 연신 배율을 3.4배, 폭 방향의 연신 배율을 4.0배, 열고정 온도를 230℃로 변경한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0161] (실시예 7)
- [0162] 길이 방향의 연신 배율을 3.4배, 폭 방향의 연신 배율을 4.0배로, 열고정 온도를 230℃, 또 에이징 시간을 5일 간으로 변경한 것 외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0163] (실시예 8)
- [0164] 길이 방향의 연신 배율을 3.4배, 폭 방향의 연신 배율을 4.0배, 열고정 온도를 230℃로 변경한 것 외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0165] (실시예 9)
- [0166] 길이 방향의 연신 배율을 3.4배, 폭 방향의 연신 배율을 4.0배, 열고정 온도를 230℃로, 또 에이징 시간을 10일 간으로 변경한 것 외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0167] (실시예 10)
- [0168] 두께를 38 μ m, 열고정 온도를 190℃로 변경한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0169] (실시예 11)
- [0170] 두께를 38 μ m, 열고정 온도를 190℃로 변경한 것 외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여 폴리에스테르 필름을 얻었다.

- [0171] (실시예 12)
- [0172] 두께를 75 μ m, 열고정 온도를 190 $^{\circ}$ C로 변경한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0173] (실시예 13)
- [0174] 두께를 75 μ m, 열고정 온도를 190 $^{\circ}$ C로 변경한 것 외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0175] (비교예 1)
- [0176] 실시예 1과 마찬가지로 하여 얻은 필름 롤에 어닐링, 에이징 처리는 행하지 않는 미처리의 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0177] (비교예 2)
- [0178] 실시예 3~4와 마찬가지로 하여 얻은 필름 롤에 어닐링, 에이징 처리는 행하지 않는 미처리의 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0179] (비교예 3)
- [0180] 실시예 5~9와 마찬가지로 하여 얻은 필름 롤에 어닐링, 에이징 처리는 행하지 않는 미처리의 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0181] 상기의 제작한 필름의 한쪽의 면에 메이어 바를 이용하여, 하드 코트 도포액 a를 건조 후의 막 두께가 5 μ m가 되도록 도포하고, 80 $^{\circ}$ C에서 1분간 건조시킨 후, 자외선을 조사하여(적산 광량 200mJ/cm²), 하드 코트 필름을 얻었다.
- [0182] [표 2A]

	PET 펠릿		PET 필름											
	종류	극한 점도 (dl/g)	극한 점도 (dl/g)	연신 배율		길이 방향 연신 온도 ($^{\circ}$ C)	폭 방향 연신 온도 ($^{\circ}$ C)	열고정 온도 ($^{\circ}$ C)	이완 방향	이완율 (%)	어닐링		에이징	
				길이 방향	폭 방향						시간 (s)	온도 ($^{\circ}$ C)	시간 (h)	온도 ($^{\circ}$ C)
실시예1	(a)	0.62	0.58	1.4	4.4	85	105	220	폭 방향	4	30	180	-	-
실시예2	(a)	0.62	0.58	1.4	4.4	85	105	220	폭 방향	4	-	-	168	60
실시예3	(a)	0.62	0.58	2.7	4.0	85	105	220	폭 방향	4	30	180	-	-
실시예4	(a)	0.62	0.58	2.7	4.0	85	105	220	폭 방향	4	-	-	168	60
실시예5	(a)	0.62	0.58	3.4	4.0	85	105	230	폭 방향	4	10	180	-	-
실시예6	(a)	0.62	0.58	3.4	4.0	85	105	230	폭 방향	4	30	180	-	-
실시예7	(a)	0.62	0.58	3.4	4.0	85	105	230	폭 방향	4	-	-	120	60
실시예8	(a)	0.62	0.58	3.4	4.0	85	105	230	폭 방향	4	-	-	168	60
실시예9	(a)	0.62	0.58	3.4	4.0	85	105	230	폭 방향	4	-	-	240	60
실시예10	(a)	0.62	0.58	1.4	4.4	85	105	190	폭 방향	4	30	180	-	-
실시예11	(a)	0.62	0.58	1.4	4.4	85	105	190	폭 방향	4	-	-	168	60
실시예12	(a)	0.62	0.58	1.4	4.4	85	105	190	폭 방향	4	30	180	-	-
실시예13	(a)	0.62	0.58	1.4	4.4	85	105	190	폭 방향	4	-	-	168	60
비교예1	(a)	0.62	0.58	1.4	4.4	85	105	220	폭 방향	4	-	-	-	-
비교예2	(a)	0.62	0.58	2.7	4.0	85	105	220	폭 방향	4	-	-	-	-
비교예3	(a)	0.62	0.58	3.4	4.0	85	105	230	폭 방향	4	-	-	-	-

[0183]

[0184] [표 2B]

	PET 필름											하드코트 필름	
	두께 (μm)	밀도 (g/cm^3)	굴절률			굴곡 방향	스페이서 두께 (mm)	굴곡 방향 홀드각 ($^\circ$)	전광선 투과율 (%)	헤이즈 (%)	최대 열수축 (%)		연필 경도
			길이 방향	폭 방향	두께 방향								
실시예 1	50	1.385	1.604	1.693	1.505	길이 방향	3.0	160	91	0.8	0.1	3H	
실시예 2	50	1.384	1.604	1.695	1.500	길이 방향	3.0	164	91	0.8	1.5	3H	
실시예 3	50	1.399	1.628	1.685	1.505	길이 방향	3.0	158	91	0.8	0.1	3H	
실시예 4	50	1.398	1.625	1.687	1.500	길이 방향	3.0	163	91	0.8	1.3	3H	
실시예 5	50	1.398	1.640	1.670	1.498	길이 방향	3.0	155	91	0.8	0.3	3H	
실시예 6	50	1.399	1.638	1.670	1.500	길이 방향	3.0	156	91	0.8	0.1	3H	
실시예 7	50	1.396	1.635	1.667	1.497	길이 방향	3.0	156	91	0.8	0.7	3H	
실시예 8	50	1.397	1.630	1.667	1.498	길이 방향	3.0	160	91	0.8	0.8	3H	
실시예 9	50	1.397	1.630	1.668	1.498	길이 방향	3.0	161	91	0.8	0.8	3H	
실시예 10	38	1.388	1.603	1.692	1.503	길이 방향	2.3	160	91	0.8	0.1	3H	
실시예 11	38	1.390	1.603	1.690	1.503	길이 방향	2.3	165	91	0.8	1.2	3H	
실시예 12	75	1.383	1.607	1.693	1.508	길이 방향	4.5	159	91	0.8	0.2	3H	
실시예 13	75	1.389	1.610	1.690	1.505	길이 방향	4.5	163	91	0.8	1.4	3H	
비교예 1	50	1.383	1.592	1.69	1.517	길이 방향	3.0	158	91	0.8	1.7	3H	
비교예 2	50	1.398	1.631	1.686	1.500	길이 방향	3.0	153	91	0.8	1.5	3H	
비교예 3	50	1.396	1.650	1.669	1.496	길이 방향	3.0	151	91	0.8	1.0	3H	

[0185]

[0186]

그 하드 코트 필름을, 25 μm 두께의 점착층을 개재하여 유기 EL 모듈에 첩합하고, 도 1에서의 굴곡 반경에 상당하는 반경이 3mm인 전체의 중앙부에서 둘로 접을 수 있는 스마트폰 타입의 폴딩형 디스플레이를 작성했다. 하드 코트 필름은 폴딩 부분을 개재하여 연속된 1장의 디스플레이의 표면에 배치되고, 하드 코트층을 그 디스플레이의 표면에 위치하도록 배치되어 있다. 각 실시예의 하드 코트 필름을 이용한 것은, 중앙부에서 둘로 접기로 폴딩하여 휴대할 수 있는 스마트폰으로서 동작 및 시인성을 만족시키는 것이었다. 또, 외력에 의해 표면이 움푹 패이는 경우는 없었다. 한편, 각 비교예의 하드 코트 필름을 사용한 폴딩형 디스플레이는, 사용 빈도가 늘어남에 따라, 디스플레이의 폴딩부에서 화상의 왜곡이 발생하기 시작한 것처럼 느껴져, 그다지 바람직한 것은 아니었다. 또, 표면에 움푹 패임, 흠집이 확인되는 것도 있었다.

산업상 이용가능성

[0188]

본 발명의 폴딩형 디스플레이용 폴리에스테르 필름이나 하드 코트 필름을 이용한 폴딩형 디스플레이는, 양산성을 유지하면서, 폴딩형 디스플레이의 표면에 위치하고 있는 폴리에스테르 필름이나 하드 코트 필름이 반복 폴딩된 후의 변형을 일으키지 않기 때문에, 디스플레이의 폴딩 부분에서의 화상의 왜곡을 발생시키는 경우가 없다. 특히 본 발명의 폴리에스테르 필름이나 하드 코트 필름을 표면 보호 필름으로서 사용한 폴딩형 디스플레이를 탑재한 휴대 단말 기기 또는 화상 표시 장치는, 아름다운 화상을 제공하고, 기능성이 풍부하며, 휴대성 등의 편리성이 뛰어난 것이다.

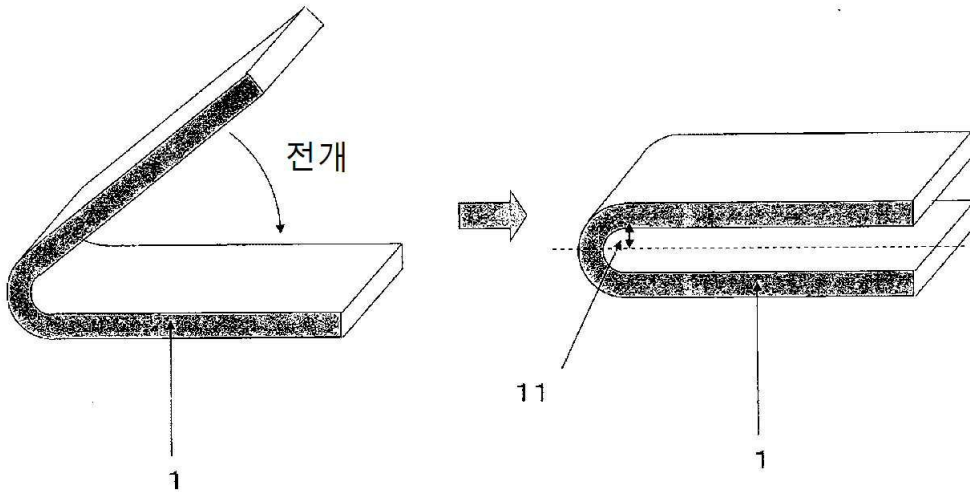
부호의 설명

[0189]

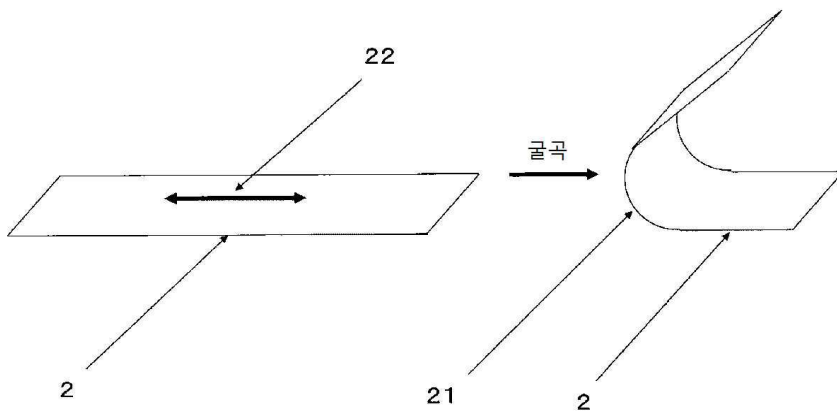
- 1: 폴딩형 디스플레이 11: 굴곡 반경
- 2: 폴딩형 디스플레이의 표면 보호 필름용 폴리에스테르 필름
- 21: 폴딩부 22: 굴곡 방향(폴딩부와 직교하는 방향)
- 3: 시료 필름 31: PTFE판
- 32: 스페이서(PTFE판) 33: 홀드각
- 4: 시료 필름 41: 최외면의 직경
- 42: 중립면의 직경 43: 최내면의 직경

도면

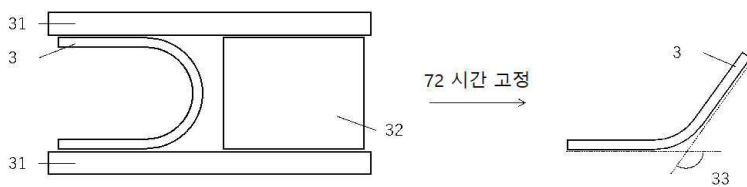
도면1



도면2



도면3



도면4

