



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2024년02월23일  
(11) 등록번호 10-2639403  
(24) 등록일자 2024년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 27/36 (2006.01) B32B 7/00 (2019.01)  
B32B 9/00 (2006.01) B32B 9/04 (2006.01)  
C08G 63/16 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B32B 27/36 (2013.01)  
B32B 7/03 (2022.08)  
(21) 출원번호 10-2018-7017941  
(22) 출원일자(국제) 2016년12월26일  
심사청구일자 2021년09월14일  
(85) 번역문제출일자 2018년06월25일  
(65) 공개번호 10-2018-0098557  
(43) 공개일자 2018년09월04일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/088617  
(87) 국제공개번호 WO 2017/115736  
국제공개일자 2017년07월06일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2015-257295 2015년12월28일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2003200546 A\*  
W02014100265 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
도요보 가부시키키가이샤  
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13  
반 1고  
푸라닉스 테크놀로지스 비.브이.  
네덜란드, 암스테르담 비브이 엔엘-1014, 제케런  
그스트라트 29  
(72) 발명자  
이나가키, 준  
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2초메 1반 1  
고 도요보 가부시키키가이샤 내  
누마타, 유키히로  
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2초메 1반 1  
고 도요보 가부시키키가이샤 내  
판 버켈, 에스퍼 가브리엘  
네덜란드 암스테르담 1014 비브이 제케런그스트라  
트 29 신비나 씨.브이. 내  
(74) 대리인  
장수길, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이지혜

(54) 발명의 명칭 **적층 폴리에스테르 필름**

**(57) 요약**

우수한 기계 물성, 투명성, 내열성을 가짐과 함께, 가스 배리어성이 특히 우수한 적층 폴리에스테르 필름을 제공하는 것이다. 폴리에스테르 필름과, 무기 화합물을 주된 성분으로 하는 박막층을 구비한 적층 폴리에스테르 필름이며, 상기 폴리에스테르 필름은, 푸란디카르복실산을 주된 성분으로 하는 디카르복실산 성분과, 에틸렌글리콜을 주된 성분으로 하는 글리콜 성분을 포함하는 2축 배향 폴리에스테르 필름이고, 상기 박막층은, 상기 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 구비되어 있고, 상기 무기 화합물은, 산화알루미늄 및 산화규소 중 적어도 하나이고, 상기 적층 폴리에스테르 필름의 면 배향 계수 ΔP가 0.005 이상 0.200 이하이고, 두께가 1μm 이상 300μm 이하이고, 온도 23℃, 습도 65% 하에서의 산소 투과도가 0.1mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이상 80mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이하인 것을 특징으로 하는 적층 폴리에스테르 필름.

(52) CPC특허분류

*B32B 9/005* (2013.01)

*B32B 9/045* (2013.01)

*C08G 63/16* (2013.01)

*B32B 2307/518* (2013.01)

*B32B 2307/736* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

폴리에스테르 필름과, 무기 화합물을 주된 성분으로 하는 박막층을 구비한 적층 폴리에스테르 필름이며,  
 상기 폴리에스테르 필름은, 푸란디카르복실산을 주된 성분으로 하는 디카르복실산 성분과, 에틸렌글리콜을 주된 성분으로 하는 글리콜 성분을 포함하는 2축 배향 폴리에스테르 필름이고,  
 상기 박막층은, 상기 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 구비되어 있고,  
 상기 무기 화합물은, 산화알루미늄 및 산화규소 중 적어도 하나이고,  
 상기 적층 폴리에스테르 필름의 면 배향 계수  $\Delta P$ 가 0.100 이상 0.200 이하이고, 두께가 1 $\mu$ m 이상 300 $\mu$ m 이하이고, 온도 23℃, 습도 65% 하에서의 산소 투과도가 0.1mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이상 80mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이하이고, 과단 강도가 MD 방향 및 TD 방향 모두 150MPa 이상이고, 과단 신도가 MD 방향 및 TD 방향 모두 40% 이상이며, 150℃, 30분간 가열했을 때의 열수축률이 MD 방향 및 TD 방향 모두 0.01% 이상 30% 이하인 것을 특징으로 하는 적층 폴리에스테르 필름.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 150℃, 30분간 가열했을 때의 열수축률이 MD 방향 및 TD 방향 모두 0.01% 이상 20% 이하인 적층 폴리에스테르 필름.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 150℃, 30분간 가열했을 때의 열수축률이 MD 방향 및 TD 방향 모두 0.01% 이상 10% 이하인 적층 폴리에스테르 필름.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 푸란디카르복실산 유닛을 갖는 폴리에스테르 필름과, 무기 화합물을 주된 성분으로 하는 박막층을 구비한 적층 폴리에스테르 필름에 관한 것이다. 상세하게는, 우수한 기계 물성, 투명성, 내열성을 가짐과 함께, 가스 배리어성이 특히 우수한 적층 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 내열성이나 기계적 물성이 우수한 열가소성 수지인 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)나 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 등의 폴리에스테르 수지는, 플라스틱 필름, 일렉트로닉스, 에너지, 포장 재료, 자동차 등의 매우 다양한 분야에서 이용되고 있다. 플라스틱 필름 중에서도 2축 연신 PET 필름은 기계 특성 강도, 내열성, 치수 안정성, 내약품성, 광학 특성 등과 비용의 밸런스가 우수한 점에서, 공업용, 포장용 분야에서 폭넓게 사용되고 있다.

[0003] 공업용 필름의 분야에서는, 우수한 투명성을 갖는 점에서 액정 디스플레이나 플라즈마 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이(FPD)용 기능 필름으로서 사용할 수 있다. 또한 내가수분해성을 부여한 PET 필름은 태양 전지 백시트용 필름으로서도 이용되고 있으며, 기능성 필름, 베이스 필름으로서 다양한 목적으로 사용되고 있다.

[0004] 포장용 필름의 분야에서는, 식품 포장용, 보틀용 수축 라벨, 가스 배리어 필름 용도로서 이용되고 있다. 특히, 가스 배리어성이 우수한 필름은, 식품, 의약품, 전자 부품 등의 기밀성이 요구되는 포장 재료, 또는 가스 차단

재료로서 사용되며, 최근 수요가 높아지고 있다.

- [0005] 한편, 환경 배려형 또는 환경 지속형 재료로서, 생분해성을 갖는 수지나 바이오매스 유래의 원료를 사용한 수지가 주목받고 있다.
- [0006] 전술한 관점에서, PET 등의 석유 유도체를 대체하는 재생 가능한 중합체를 제공하는 것을 목표로 하여, 많은 검토가 이루어지고 있다. 푸란디카르복실산(FDCA)은, 열탕에서의 용해성이나 산성 시약에 대한 안정성의 면에서, 테레프탈산과 유사하며, 또한 평면 구조인 것도 알려져 있기 때문에, FDCA와 디올이 중축합된 푸란계의 재료가 제안되어 있다(특허문헌 1, 비특허문헌 1).
- [0007] 이들 개시된 고분자의 물성은 용점만이며, 기계적 강도는 밝혀져 있지 않아, 푸란디카르복실산 유닛을 갖는 열가소성 수지 조성물이 공업용, 포장용 필름의 분야에서 사용할 수 있을지 불분명하였다.
- [0008] 폴리부틸렌 푸란디카르복실레이트(PBF)를 중심으로 한 수종의 푸란디카르복실산 유닛을 갖는 열가소성 수지 조성물에 대하여, 중합도를 규정해 전기·전자 부품 등의 용도로 사용할 수 있는 고분자 화합물의 제안이 되어 있다(특허문헌 2). 또한, 환원 점도, 말단 산가를 규정해 기계적 강도가 우수한 폴리에스테르의 제안이 되어 있다(특허문헌 3, 4).
- [0009] 그러나, 특허문헌 2에서, 개시되어 있는 PBF의 열 프레스 성형품의 투명성은 낮아, 공업용, 포장용 필름의 분야에서의 사용은 제한된다. 특허문헌 3, 4에 개시되어 있는 푸란디카르복실산구조의 200 $\mu$ m 시트 제품의 기계 특성에 대하여, 파단 신도, 파단 강도 둘 다 낮아서, 공업용, 포장용 필름의 분야에서 사용하는 것은 고려할 수 없었다.
- [0010] 폴리에틸렌 푸란디카르복실레이트(PEF), PEF 유도체 및 PEF 유도체와 공중합 폴리에스테르 등의 블렌드에 의해 얻어진 시트의 1축 연신 필름의 검토가 이루어져 있다(특허문헌 5, 6).
- [0011] 특허문헌 5에서는, 배합물의 종류, 배합 비율에 의해 푸란디카르복실산 유닛을 갖는 열가소성 수지 조성물로 이루어지는 시트에 비하여, 그것을 5 내지 16배로 1축 연신한 필름의 파단 신도가 향상되는 것이 기재되어 있다. 그러나, 파단 신도가 향상되는 것이 널리 알려져 있는 시클로헥산디메탄올 공중합 PET를 배합하지 않는 한, 파단 신도의 큰 향상은 인정되지 않아, 한정적인 배합 비율에 따른 효과라고 말하지 않을 수 없으며, 공업용, 포장용 필름의 분야에서 사용된 적도 없었다.
- [0012] 특허문헌 6에서는 압연 롤을 사용하여 1.6배 정도로 1축 연신을 행한 PEF 필름이 개시되어 있다. 가스 배리어성이 우수한 플라스틱 필름임이 나타나 있지만, PEF가 갖는 화학 구조 유래의 배리어성의 이점을 나타낸 것에 지나지 않고, 포장 재료로서 중요한 기계적 강도는 밝혀져 있지 않으며, 푸란디카르복실산 유닛을 갖는 포장용 가스 배리어 필름의 분야에서 사용된 적도 없었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0013] (특허문헌 0001) 미국 특허 제2551731호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 제4881127호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 제2013-155389호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 제2015-098612호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허공표 제2015-506389호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허공개 제2012-229395호 공보

**비특허문헌**

- [0014] (비특허문헌 0001) Y. Hachihama, T. Shono, and K. Hyono, Technol. Repts. Osaka Univ., 8, 475 (1958)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0015] 현재, 상기 특허 문헌에 제안된 푸란디카르복실산을 갖는 수지 조성물이 PET 대체로서 검토되고 있다. 그러나, 기계 특성이 뒤떨어지기 때문에, 공업용, 포장용 필름에 사용될 수 없다. 또한 내열성, 투명성의 검토도 행해지지 않아, 공업용, 포장용 필름으로서 적용할 수 있을지가 불분명하다.
- [0016] 또한, 식품 포장에 있어서는, 산소나 수증기 등이 내부에 투과됨으로써, 내용물을 변질시켜버리기 때문에, 우수한 배리어성이 요구된다. 근년, 재해용 비축 식료의 수요의 증가도 있어, 내용물을 장기간 변질시키지 않기 위해서, 더욱 높은 배리어성이 요구된다.
- [0017] 또한, 환경 의식이 높아지고도 있어, 바이오매스 유래 원료로 이루어지는 필름의 수요가 높아지고 있다.
- [0018] 본 발명은, 바이오매스 유래의 푸란디카르복실산 유닛을 갖는 폴리에스테르 필름과, 무기 화합물을 주된 성분으로 하는 박막층을 구비하고 있으며, 공업용, 포장용 등에 사용할 수 있는 적층 폴리에스테르 필름으로서, 우수한 기계적 물성, 투명성, 내열성을 가짐과 함께, 가스 배리어성이 특히 우수한 적층 폴리에스테르 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0019] 즉 본 발명의 필름은, 폴리에스테르 필름과, 무기 화합물을 주된 성분으로 하는 박막층을 구비한 적층 폴리에스테르 필름이며, 상기 폴리에스테르 필름은, 푸란디카르복실산을 주된 성분으로 하는 디카르복실산 성분과, 에틸렌글리콜을 주된 성분으로 하는 글리콜 성분을 포함하는 2축 배향 폴리에스테르 필름이고, 상기 박막층은, 상기 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 구비되어 있고, 상기 무기 화합물은, 산화알루미늄 및 산화규소 중 적어도 하나이고, 상기 적층 폴리에스테르 필름의 면 배향 계수  $\Delta P$ 가 0.005 이상 0.200 이하이고, 두께가 1 $\mu$ m 이상 300 $\mu$ m 이하이고, 온도 23℃, 습도 65% 하에서의 산소 투과도가 0.1mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이상 80mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이하인 것을 특징으로 하는 적층 폴리에스테르 필름이다.
- [0020] 본 발명의 필름은, 바람직하게는 150℃, 30분간 가열했을 때의 열수축률이 0.01% 이상 30% 이하이고, 보다 바람직하게는, 0.01% 이상 20% 이하이며, 더 바람직하게는, 0.01% 이상 10% 이하이다.
- [0021] 또한, 본 발명의 필름은, 면 배향 계수  $\Delta P$ 가 0.100 이상 0.200 이하인 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

- [0022] 푸란디카르복실산 유닛을 갖는 폴리에스테르 필름을 구비한 적층 폴리에스테르 필름으로 함으로써, 우수한 기계 물성, 투명성, 내열성이 우수하기 때문에, 공업용, 포장용 필름으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 더 바람직한 실시 형태에 의하면, 놀랍게도 PET 필름과 동등한 강도와 열 안정성을 갖고, 나아가 PET 필름을 훨씬 능가하는 가스 차단성을 갖고, 식품, 의약품, 전자 부품 등의 기밀성이 요구되는 포장 재료, 또는 가스 차단 재료를 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0023] 본 발명의 적층 폴리에스테르 필름은, 폴리에스테르 필름과, 무기 화합물을 주된 성분으로 하는 박막층을 구비하고 있고, 상기 박막층은, 상기 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 구비된다.
- [0024] <폴리에스테르 필름>
- [0025] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르 필름은, 디카르복실산 성분으로서 주로 푸란디카르복실산이 포함되고, 글리콜 성분으로서 주로 에틸렌글리콜이 포함되는 폴리에틸렌 푸란디카르복실레이트 수지를 포함하는 2축 배향 폴리에스테르 필름이다. 여기서, 폴리에틸렌 푸란디카르복실레이트 수지는, 에틸렌글리콜 및 푸란디카르복실산을 주된 구성 성분으로서 함유한다. 「주로」란, 디카르복실산 전체 성분 100몰% 중, 푸란디카르복실산이 80몰% 이상이며, 글리콜 전체 성분 100몰% 중, 에틸렌글리콜이 80몰% 이상이다.
- [0026] 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위이면, 다른 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 공중합시켜도 된다. 다른 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분의 공중합량은, 전체 디카르복실산 성분 혹은 전체 글리콜 성분에 대해서, 각각 20몰% 미만이며, 10몰% 이하인 것이 바람직하고, 5몰% 이하인 것이 특히 바람직하다.

- [0027] 상기 다른 디카르복실산 성분으로서는, 테레프탈산이나 이소프탈산, 프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, 4,4'-디카르복시비페닐, 5-나트륨술포이소프탈산 등의 방향족 디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 2,5-노르보르넨디카르복실산, 테트라히드로프탈산 등의 지환족 디카르복실산이나, 옥살산, 말론산, 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸이산, 도데칸이산, 옥타데칸이산, 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 메사콘산, 시트라콘산, 다이머산 등의 지방족 디카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0028] 상기 다른 글리콜 성분으로서는, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올, 2-아미노-2-메틸-1,3-프로판디올, 1,10-데칸디올, 디메틸올트리시클로데칸, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 지방족 글리콜, 비스페놀 A, 비스페놀 S, 비스페놀 C, 비스페놀 Z, 비스페놀 AP, 4,4'-비스페놀의 에틸렌 옥시드 부가체 또는 프로필렌옥시드 부가체, 1,2-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등의 지환족 글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등을 들 수 있다.
- [0029] 이러한 폴리에틸렌 푸란디카르복실레이트 수지의 중합법으로서는, 푸란디카르복실산과 에틸렌글리콜 및 필요에 따라 다른 디카르복실산 성분 및 글리콜 성분을 직접 반응시키는 직접 중합법, 및 푸란디카르복실산의 디메틸 에스테르(필요에 따라 다른 디카르복실산의 메틸에스테르를 포함)와 에틸렌글리콜(필요에 따라 다른 글리콜 성분을 포함)을 에스테르 교환 반응시키는 에스테르 교환법 등의 임의의 제조 방법이 이용될 수 있다.
- [0030] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르 필름의 수지 성분으로서, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 및 상기 이외의 폴리에스테르 등의 다른 수지를 포함해도 되지만, 폴리에스테르 필름의 기계 특성, 내열성의 관점에서, 다른 수지의 함유량은 폴리에스테르 필름의 전체 수지 성분에서 30질량% 이하, 나아가 20질량% 이하, 더 나아가서는 10질량% 이하, 특히는 5질량% 이하인 것이 바람직하고, 0질량%(폴리에스테르 필름의 전체 수지 성분이 실질적으로 폴리에틸렌 푸란디카르복실레이트 수지)인 것이 가장 바람직하다.
- [0031] 또한, 상기 폴리에틸렌 푸란디카르복실레이트 수지의 고유 점도는, 0.30dl/g 이상 1.20dl/g 이하의 범위가 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.55dl/g 이상 1.00dl/g 이하이고, 더 바람직하게는 0.70dl/g 이상 0.95dl/g 이하이다. 고유 점도가, 0.30dl/g보다도 낮으면 폴리에스테르 필름이 인열되기 쉬워지고, 1.20dl/g보다 높으면 여과압 상승이 커져서 고정밀도 여과가 곤란해져서, 필터를 통해 수지를 압출하는 것이 곤란해진다.
- [0032] 또한, 상기 폴리에스테르 필름의 수지의 고유 점도는, 0.30dl/g 이상 1.20dl/g 이하의 범위가 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.55dl/g 이상 1.00dl/g 이하이고, 더 바람직하게는 0.70dl/g 이상 0.95dl/g 이하이다. 고유 점도가 0.30dl/g보다도 낮으면, 폴리에스테르 필름이 인열되기 쉬워지고, 고유 점도가 1.20dl/g보다 높으면, 기계적 특성을 높게 하는 효과가 포화 상태로 된다.
- [0033] <박막층>
- [0034] 본 발명에서 사용되는 박막층은, 무기 화합물을 주된 성분으로 하고 있으며, 무기 화합물은, 산화알루미늄 및 산화규소 중 적어도 하나이다. 여기에서의 「주된 성분」이란, 박막층을 구성하는 성분 100질량%에 대해서, 산화알루미늄 및 산화규소의 합계량이 50질량% 초과인 것을 의미하고, 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 바람직하게는 90질량% 이상, 가장 바람직하게는 100질량%(산화알루미늄, 산화규소 이외의 성분이 박막층을 구성하는 성분으로서 함유되어 있지 않음)이다. 여기서 말하는 산화알루미늄이란, AlO, Al<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 각종 알루미늄 산화물 중 적어도 1종 이상을 포함하고, 각종 알루미늄 산화물의 함유율은 박막층의 제조 조건에 의해 조정할 수 있다. 산화규소란, SiO, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 등의 각종 규소 산화물 중 적어도 1종 이상을 포함하며, 각종 규소 산화물의 함유율은 박막층의 제조 조건에 의해 조정할 수 있다. 산화알루미늄 또는 산화규소에는, 성분 중에, 특성이 손상되지 않는 범위에서 미량(전체 성분에서 3질량%까지)의 다른 성분을 포함하고 있어도 된다.
- [0035] 박막층의 두께로서는, 특별히 한정되지 않지만, 필름의 가스 배리어성 및 가요성의 관점에서는, 5 내지 500nm가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 200nm이며, 더 바람직하게는 15 내지 50nm이다. 박막층의 막 두께가 5nm 미만에서는, 만족할만한 가스 배리어성이 얻어지기 어려워질 우려가 있으며, 한편, 500nm를 초과해도, 그에 상당하는 가스 배리어성의 향상의 효과는 얻어지지 않으며, 내굴곡성이나 제조 비용의 관점에서 오히려 불리해진다.
- [0036] <적층 폴리에스테르 필름의 물성>

[0037] 본 발명의 적층 폴리에스테르 필름의 면 배향 계수( $\Delta P$ )는 0.005 이상 0.200 이하이고, 바람직하게는 0.020 이상 0.195 이하이고, 보다 바람직하게는 0.100 이상 0.195 이하이고, 더 바람직하게는 0.110 이상 0.195 이하이고, 보다 더 바람직하게는 0.120 이상 0.195 이하이고, 보다 한층 바람직하게는 0.130 이상 0.190 이하이고, 더 한층 바람직하게는 0.135 이상 0.180 이하이고, 특히 바람직하게는 0.140 이상 0.170 이하이며, 가장 바람직하게는 0.145 이상 0.160 이하이다. 면 배향 계수( $\Delta P$ )가 0.005 미만에서는, 필름의 기계 특성이 불충분해져서, 필름의 인쇄나 제대(製袋) 등의 후 가공이 곤란해지고, 후 인쇄나 코팅을 행할 때 인쇄기나 코터 위에서 필름이 절단되는 일 등이 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 면 배향 계수는, JIS K 7142-1996 5.1(A법)에 의해, 나트륨 D선을 광원으로서 아베 굴절계에 의해 필름 면내의 기계 방향(MD 방향)의 굴절률( $n_x$ ), 그의 직각 방향(TD 방향)의 굴절률( $n_y$ ) 및 두께 방향의 굴절률( $n_z$ )을 측정하고, 하기 식에 의해 면 배향 계수( $\Delta P$ )를 산출할 수 있다.

[0038] 
$$\Delta P = \{ (n_x + n_y) - 2n_z \} \div 2$$

[0039] 양면에 박막층이 구비되어 있는 경우도 마찬가지로의 방법으로 측정할 수 있다.

[0040] 본 발명의 적층 폴리에스테르 필름은, 150℃에서 30분간 가열했을 때의 열수축률(이하, 단순히 '열수축률'이라고 함)이 MD 방향 및 TD 방향 모두 50% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30% 이하이고, 더 바람직하게는 20% 이하이고, 보다 더 바람직하게는 10% 이하이고, 특히 바람직하게는 8% 이하이며, 가장 바람직하게는 4.5% 이하이다. 열수축률이 크면 인쇄 시의 색 편차, 인쇄기나 코터 위에서의 필름의 신장 발생에 의해 인쇄나 코팅 실시가 곤란해지거나, 및 고열화에서의 필름의 변형에 의한 외관 불량 등이 발생하거나 한다. 상기 열수축률은 낮은 것이 바람직하지만, 제조상의 관점에서는 0.01%가 하한이라고 생각된다.

[0041] 본 발명에 있어서, 온도 23℃, 습도 65% 하에서의 적층 폴리에스테르 필름의 산소 투과도는, 0.1mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이상 80mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이하이고, 바람직하게는 0.1mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이상 50mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이하이고, 보다 바람직하게는 0.1mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이상 30mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이하이며, 더 바람직하게는 0.1mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이상 10mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이하이다. 80mL/m<sup>2</sup>/일/MPa를 초과하면, 필름을 투과한 산소에 의해 물질이 열화되거나 식품의 보존성이 불량해질 우려가 있다. 또한, 필름의 제조상의 관점에서, 0.1mL/m<sup>2</sup>/일/MPa가 하한이라고 생각된다.

[0042] 또한, 필름에 인쇄, 코팅 등의 방법 및 공압출 등에 의한 방법 등을 부여함으로써, 또한 산소 투과도를 개선하는 것도 가능하다.

[0043] 본 발명에 있어서, 온도 37.8℃, 습도 90% 하에서의 폴리에스테르 필름의 수증기 투과도는, 바람직하게는 0.1g/m<sup>2</sup>/일 이상 20g/m<sup>2</sup>/일 이하이고, 보다 바람직하게는 10g/m<sup>2</sup>/일 이하이고, 보다 바람직하게는 8g/m<sup>2</sup>/일 이하이며, 보다 더 바람직하게는 5g/m<sup>2</sup>/일 이하이다. 20g/m<sup>2</sup>/일을 초과하면, 필름을 투과한 수증기에 의해 물질이 열화되거나 식품의 보존성이 불량해질 우려가 있다. 필름의 제조상의 관점에서 0.1g/m<sup>2</sup>/일이 하한이라고 생각된다. 또한, 필름에 인쇄, 코팅 등의 방법 및 공압출 등에 의한 방법 등을 부여함으로써, 또한 수증기 투과도를 개선하는 것도 가능하다.

[0044] 본 발명의 적층 폴리에스테르 필름은, 푸란디카르복실산 유닛을 갖는 폴리에스테르 그 자체는 높은 산소 배리어성(낮은 산소 투과도)의 특성을 갖지만, 후술하는 연신 공정의 조건을 만족시킨 폴리에스테르 필름으로 함으로써, 산소 배리어성은 더욱 양호화된다.

[0045] 적층 폴리에스테르 필름 면내의 MD 방향 및 그의 직각 방향(TD 방향)의 굴절률( $n_x$ )( $n_y$ )이, 1.5700 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.6000 이상이며, 더 바람직하게는 1.6200 이상이다.  $n_x$ 와  $n_y$ 를 1.5700 이상으로 함으로써, 충분한 필름 파단 강도나 파단 신도가 얻어지기 때문에, 필름의 기계 특성이 충분해지고, 필름에 대한 인쇄나 제대 등의 후 가공이 용이하게 되어, 후 인쇄나 코팅을 행할 때 인쇄기나 코터 위에서 필름이 절단되는 일 등이 발생하기 어렵기 때문에 바람직하다. 또한, 제조상의 관점이나 열수축률의 관점에서,  $n_x$ 와  $n_y$ 는 1.7000 미만이 바람직하다.

[0046] 본 발명의 적층 폴리에스테르 필름은, 그 파단 강도가 MD 방향 및 TD 방향 모두 75MPa 이상인 것이 바람직하다. 파단 강도의 바람직한 하한은 100MPa, 보다 바람직한 하한은 150MPa, 더 바람직한 하한은 200MPa, 보다 더 바람직한 하한은 220MPa이다. 파단 강도가 75MPa 미만에서는, 필름의 역학적 강도가 불충분해져서, 필름의 가공 공정에서 신장, 어긋남 등의 문제를 일으키기 쉬워지므로 바람직하지 않다. 제조상의 관점을 고려하여, 파단 강도의 상한은 1000MPa이다.

[0047] 본 발명의 적층 폴리에스테르 필름은, 그의 파단 신도가 MD 방향 및 TD 방향 모두 10% 이상인 것이

바람직하다. 파단 신도의 바람직한 하한은 15%, 더 바람직한 하한은 20%, 특히 바람직한 하한은 30%이다. 파단 신도가 10% 미만에서는, 필름의 역학적 신도가 불충분해져서, 필름의 가공 공정에서 균열, 과열 등의 문제가 발생되기 쉬워지므로 바람직하지 않다. 제조상의 관점을 고려하여, 파단 신도의 상한은 300%이다. 파단 신도의 상한은, 바람직하게는 150%, 보다 바람직하게는 100%, 더 바람직하게는 80%이다.

[0048] 본 발명의 적층 폴리에스테르 필름은, 전체 광선 투과율이 75% 이상인 것이 바람직하다. 필름의 결점이 되는 내부 이물의 검출 정밀도를 향상시키기 위해서는, 투명성이 높은 것이 바람직하다. 그로 인해, 본 발명의 적층 폴리에스테르 필름의 전체 광선 투과율은 75% 이상이 바람직하고, 80% 이상이 보다 바람직하고, 88.5% 이상이 더욱 바람직하며, 89% 이상이 특히 바람직하다. 필름의 결점이 되는 내부 이물의 검출 정밀도를 향상시키기 위해서는, 전체 광선 투과율은 높으면 높을수록 좋지만, 100%의 전체 광선 투과율은 기술적으로 달성 곤란하다.

[0049] 본 발명의 적층 폴리에스테르 필름은, 헤이즈가 15% 이하인 것이 바람직하다. 식품 포장 용도에 있어서 내용물의 결점 검사를 행하기 위해서는, 필름의 탁도가 적은 것이 바람직하다. 그로 인해, 본 발명의 적층 폴리에스테르 필름에 있어서의 헤이즈는 15% 이하인 것이 바람직하고, 8% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 1% 이하가 특히 바람직하다. 헤이즈는 낮은 편이 바람직하지만, 푸란디카르복실산 유닛을 갖는 폴리에스테르 필름 고유의 굴절률로부터, 0.1%가 하한이라고 생각된다.

[0050] 본 발명의 적층 폴리에스테르 필름의 두께는 1 $\mu$ m 이상 300 $\mu$ m 이하이고, 바람직하게는 5 $\mu$ m 이상 200 $\mu$ m 이하이며, 더 바람직하게는 10 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하, 특히 바람직하게는 10 $\mu$ m 이상 40 $\mu$ m 이하이다. 두께가 300 $\mu$ m를 초과하면 비용면에서 문제가 있고, 포장 재료로서 사용한 경우에 시인성이 저하되기 쉬워진다. 또한, 두께가 1 $\mu$ m에 미치지 못할 경우에는, 기계적 특성이 저하되어, 필름으로서의 기능을 완수할 수 없을 우려가 있다.

[0051] 본 발명의 적층 폴리에스테르 필름의 제조 방법에 대하여 설명한다. PEF 펄릿을 사용한 대표예에 대하여 상세히 설명하지만, 이것으로 한정되는 것은 물론 아니다.

[0052] 우선, 필름 원료를 수분율이 200ppm 미만으로 되도록, 건조 혹은 열풍 건조한다. 이어서, 각 원료를 계량, 혼합하여 압출기에 공급하고, 시트상으로 용융 압출을 행한다. 이어서, 용융 상태의 시트를, 정전 인가법을 이용하여 회전 금속 롤(캐스팅 롤)에 밀착시켜 냉각 고화하여, 미 PEF 시트를 얻는다.

[0053] 또한, 용융 수지가 220 내지 280 $^{\circ}$ C로 유지된 입의의 장소에서, 수지 중에 포함되는 이물을 제거하기 위해서 고정밀도 여과를 행할 수 있다. 용융 수지의 고정밀도 여과에 사용되는 여과재는 특별히 한정되지는 않지만, 스테인리스 소결체의 여과재의 경우, Si, Ti, Sb, Ge, Cu를 주성분으로 하는 응집물 및 고응집 유기물의 제거 성능이 우수해 적합하다.

[0054] 표층(a층)과 중간층(b층)을 공압출 적층하는 경우에는, 2대 이상의 압출기를 사용하여, 각 층의 원료를 압출하고, 다층 피드 블록(예를 들어 각형 합류부를 갖는 합류 블록)을 사용하여 양쪽 층을 합류시켜, 슬릿상 다이로부터 시트상으로 압출하고, 캐스팅 롤 위에서 냉각 고화시켜 미연신 필름을 만든다. 또는 다층 피드 블록을 사용하는 대신에 멀티 매니폴드 다이를 사용해도 된다.

[0055] 다음으로, 상기 방법으로 얻어진 미연신 필름을 2축 연신하고, 이어서 열처리를 행한다.

[0056] 예를 들어, 푸란디카르복실산 유닛을 갖는 2축 배향 폴리에스테르 필름을 제조하는 경우, MD 방향 또는 TD 방향으로 1축 연신을 행하고, 이어서 직교 방향으로 연신하는 순차 2축 연신 방법, MD 방향 및 TD 방향으로 동시에 연신하는 동시 2축 연신 방법, 또한 동시 2축 연신할 때의 구동 방법으로서 리니어 모터를 사용하는 방법을 채용할 수 있다. 순차 2축 연신 방법의 경우, MD 연신은 가열 롤을 사용하여 속도 차를 만들어서 MD 방향으로 연신함으로써 가능해진다. 가열에 적외선 히터 등을 병용하는 것도 가능하다. 계속해서 행하는 TD 연신은, MD 연신한 시트를 텐터에 유도하고, 양 단부를 클립으로 파지하고, 가열하면서 TD 방향으로 연신함으로써 가능해진다. TD 연신 후의 필름은, 텐터 내에서 계속해서 열처리를 행한다. 열처리는, TD 연신으로 인장한 채 행하는 것도 가능하지만, TD 방향으로 이완시키면서 처리하는 것도 가능하다. 열처리 후의 필름은, 양 단부를 잘라내어 와인더로 권취하는 것도 가능하다.

[0057] 특허문헌 5, 6에는, 1.6 내지 16배의 1축 연신을 행한 PEF·PEF 유도체 필름의 제조 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 개시된 방법에서는, 공업용, 포장용으로서 이용할 수 있는 기계적 특성을 달성할 수는 없다. 따라서, 본원 발명자는 예의 검토를 행한 결과, 이하와 같은 연신 방법 (i) 내지 (vii)을 행함으로써, 높은 기계적 특성을 달성하기에 이르렀다. 또한, 이하의 (viii)에 기재된 바와 같이 박막층을 제조함으로써, 높은 배리어성을



달성하기에 이르렀다.

- [0058] (i) 필름의 MD 방향의 연신 배율의 제어
- [0059] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르 필름을 얻기 위해서는 1.1 내지 10.0배의 범위에서 MD 방향으로 연신을 행하는 것이 바람직하다. 1.1배 이상(바람직하게는 1.5배 이상)에서 MD 방향으로 연신함으로써, 면 배향 계수  $\Delta P$ 가 0.005 이상인 필름을 제조할 수 있다. 바람직하게는, MD 방향의 연신 배율이 2.5배 이상, 보다 바람직하게는 3.5배 이상, 더 바람직하게는 4.0배 이상, 특히 바람직하게는 4.5배 이상이다. 2.5배 이상으로 함으로써  $\Delta P$ 가 0.02 이상, 나아가서는 MD 및 TD 방향의 굴절률  $n_x$ ,  $n_y$ 가 1.5700 이상으로 되고, 필름 파단 강도가 100MPa 이상 또한 필름 파단 신도가 15% 이상인 역학적 특성이 우수한 필름으로 할 수 있다. MD 방향의 연신 배율이 10.0배 이하이면 파단의 빈도가 적어져서 바람직하다. MD 연신 배율을 높게 하여 적절하게 분자쇄를 배향시킴으로써, 열고정 공정의 온도를 높게 할 수 있어, 열수축률을 내릴 수 있다.
- [0060] (ii) 필름의 MD 방향의 연신 온도의 제어
- [0061] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르 필름을 얻기 위해서는 90℃ 이상 150℃ 이하의 범위에서 MD 방향으로 연신을 행하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 100℃ 이상 125℃ 이하이다. MD 방향의 연신 온도가 90℃ 이상에서는 파단의 빈도가 적어져서 바람직하다. 150℃ 이하이면 균일하게 연신을 할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0062] (iii) 필름의 TD 방향의 연신 배율의 제어
- [0063] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르 필름을 얻기 위해서는 1.1 내지 10.0배의 범위에서 TD 방향으로 연신을 행하는 것이 바람직하다. 1.1배 이상(바람직하게는 1.5배 이상) TD 연신함으로써, 면 배향 계수  $\Delta P$ 가 0.005를 초과하는 필름을 제조할 수 있다. 바람직하게는, TD 방향의 연신 배율이 3.0배 이상, 보다 바람직하게는 3.5배 이상, 더 바람직하게는 4.0배 이상, 특히 바람직하게는 4.5배 이상이다. TD 방향의 연신 배율을 3.0배 이상으로 함으로써  $\Delta P$ 가 0.02 이상, 나아가서는 MD 방향 및 TD 방향의 굴절률  $n_x$ ,  $n_y$ 가 1.5700 이상으로 되고, 필름 파단 강도가 75MPa 이상 또한 필름 파단 신도가 15% 이상인 역학적 특성이 우수한 필름으로 할 수 있다. TD 방향의 연신 배율이 10.0배 이하이면 파단의 빈도가 적어져서 바람직하다.
- [0064] (iv) TD 방향의 연신 온도의 제어
- [0065] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르 필름을 얻기 위해서는 80℃ 이상 200℃ 이하의 범위에서 TD 방향으로 연신을 행하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 95℃ 이상 135℃ 이하이다. TD 방향의 연신 온도가 80℃ 이상에서는 파단의 빈도가 적어져서 바람직하다. 200℃ 이하이면 균일하게 연신을 할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0066] (v) 필름의 열고정 온도의 제어
- [0067] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르 필름을 얻기 위해서는 110℃ 이상 220℃ 이하의 범위에서 열고정 처리를 행하는 것이 바람직하다. 열고정 처리의 온도가 220℃ 이하(바람직하게는 210℃ 이하)이면 필름이 불투명해지기 어렵고, 용융 파단의 빈도가 적어져서 바람직하다. 열고정 온도를 높게 하면 열수축률이 저감되기 때문에 바람직하고, 120℃ 이상이 보다 바람직하고, 140℃ 이상이 더 바람직하고, 160℃ 이상이 보다 더 바람직하고, 175℃ 이상이 특히 바람직하며, 185℃ 이상이 가장 바람직하다. 열고정 처리에 의해 면 배향 계수  $\Delta P$ 가 커지는 경향이 있다.
- [0068] (vi) TD 방향의 완화 온도의 제어
- [0069] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르 필름을 얻기 위해서는 100℃ 이상 200℃ 이하의 범위에서 TD 방향으로 완화 처리를 행하는 것이 바람직하다. TD 방향의 완화 온도는, 바람직하게는 165℃ 이상 195℃ 이하, 더 바람직하게는 175℃ 이상 195℃ 이하이다. 이에 의해, 열수축률을 저감할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0070] (vii) TD 방향의 완화율의 제어
- [0071] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르 필름을 얻기 위해서는 TD 방향의 완화율을 0.5% 이상 10.0% 이하의 범위에서 행하는 것이 바람직하다. TD 방향의 완화율은, 바람직하게는 2% 이상 6% 이하이다. 이에 의해, 열수축률을 저감할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0072] (viii) 박막층의 제조 방법
- [0073] 박막층의 제조에는, 진공 증착법, 스퍼터법, 이온 플레이팅 등의 PVD법(물리 증착법), 혹은, CVD법(화학 증착법) 등의 공지된 제법이 적절히 이용되지만, 물리 증착법인 것이 바람직하고, 그 중에서도 진공 증착법인

것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 진공 증착법에 있어서는, 증착원 재료로서  $Al_2O_3$ 과  $SiO_2$ 의 혼합물이나 Al과  $SiO_2$ 의 혼합물 등이 사용되고, 가열 방식으로서, 저항 가열, 고주파 유도 가열, 전자빔 가열 등을 사용할 수 있다. 또한, 반응성 가스로서, 산소, 질소, 수증기 등을 도입하거나, 오존 첨가, 이온 어시스트 등의 수단을 이용한 반응성 증착을 사용해도 된다. 또한, 기판에 바이어스 등을 가하거나, 기판 온도를 상승, 혹은 냉각하거나 등, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 한, 제조 조건을 변경해도 된다. 스퍼터법이나 CVD법 등의 다른 제조법이라도 마찬가지이다.

- [0074] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르 필름은, 미연신 필름을 기계 방향 및 그의 직각 방향으로 연신하여 연신 필름으로 하는 연신 공정과, 상기 연신 필름을 완화하는 완화 공정을 구비하는 폴리에스테르 필름의 제조 방법에 의해 제조되는 것이지만, 상기 기술 사상의 범위에, 상기 구체적으로 개시된 방법으로 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 필름을 제조하는 데 있어서 중요한 것은, 상기 기술 사상에 기초하여, 전술한 제조 조건에 대하여 극히 좁은 범위로 고정밀도의 제어를 하는 것이다.
- [0075] 본 발명에서 사용되는 폴리에스테르 필름은, 필름의 파단 강도, 파단 신도와 열수축률은, 전술한 연신과 열처리 조건을 독립적으로 또는 조합하여 제어하는 것이 가능하다. 그들은 임의로 선택할 수 있지만, 바람직한 조건으로서, 상기 (i) 내지 (vii)을 조합함으로써, 면 배향 계수( $\Delta P$ )가 0.100 이상(바람직하게는 0.140 이상), 열수축률이 8% 이하(바람직하게는 4.5% 이하), 필름 파단 강도가 150MPa 이상(보다 바람직하게는 250MPa 이상), 파단 신도가 40% 이상인 필름을 얻을 수 있다.
- [0076] 예를 들어, MD 방향의 연신 배율 및 TD 방향의 연신 배율을 높게 하고, 보다 높은 온도에서 열고정 처리를 행하는 것이, 열수축률이 8% 이하, 필름 파단 강도가 150MPa 이상인 필름을 얻기 위해서 유효하다. 구체적으로는, MD 방향의 연신 배율을 4.0배 이상(바람직하게는 4.5배 이상), TD 방향의 연신 배율을 4.0배 이상(바람직하게는 4.5배 이상)으로 하고, 열고정 공정의 온도를 165℃ 이상으로 함으로써, 필름의 파단 강도가 150MPa 이상 열수축률이 8% 이하, 면 배향 계수( $\Delta P$ )가 0.100 이상인 필름을 얻을 수 있다.
- [0077] 또한, 제조한 연신 필름 위에 상기 (viii)의 제조 방법에 의해 박막층을 상기 폴리에스테르 필름과 조합함으로써, 온도 23℃, 습도 65% 하에서의 산소 투과도가 0.1 내지 80mL/m<sup>2</sup>/일/MPa인 적층 폴리에스테르 필름으로 하는 것이 가능하다.
- [0078] 본 필름의 연신 공정 중 또는 연신 종료 후에, 코로나 처리나 플라즈마 처리를 행하는 것도 가능하다. 또한, 수지나 가교제, 입자 등을 적절히 혼합하고, 용제로 용해한 액체 또는 분산액을 코팅함으로써, 슬립성, 블로킹 방지성, 대전 방지성, 접착 용이성 등을 부여하는 것도 가능하다. 또한, 본 발명의 필름 중에 각종 안정제, 안료, UV 흡수제 등을 넣어도 된다.
- [0079] 또한, 연신, 열처리가 종료된 필름을 표면 처리함으로써, 기능을 향상시킬 수 있다. 예를 들어 인쇄나 코팅 등을 들 수 있다.
- [0080] 또한, 연신, 열처리가 종료된 필름이나 표면 처리된 필름을 종이와 맞대 붙임으로써, 포장재, 라벨, 의장 시트 등에 사용할 수 있다.
- [0081] 본원은, 2015년 12월 28일에 출원된 일본 특허출원 제2015-257295호에 기초하는 우선권의 이익을 주장하는 것이다. 2015년 12월 28일에 출원된 일본 특허출원 제2015-257295호의 명세서의 전체 내용이, 본원에 참고를 위해 인용된다.
- [0082] **실시예**
- [0083] 다음으로, 본 발명의 효과를 실시예 및 비교예를 이용하여 설명한다. 우선, 본 발명에서 사용한 특성값의 평가 방법을 하기에 나타낸다. 또한, (1) 내지 (6) 및 (8) 내지 (10)에 있어서는, 실시예에서는 적층 폴리에스테르 필름을 사용하여 각종 물성을 측정하고, 비교예에서는 폴리에스테르 필름을 사용하여 각종 물성을 측정하였다.
- [0084] (1) 파단 강도, 파단 신도
- [0085] 필름의 MD 방향 및 TD 방향에 대해서, 각각 길이 140mm 및 폭 10mm의 직사각형으로 시료를 한쪽 날 커터로 잘라 내었다. 이어서, 오토그래프 AG-IS(가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼 제조)를 사용하여 직사각형 시료를 인장시켜, 얻어진 하중-변형 곡선으로부터 각 방향의 파단 강도(MPa) 및 파단 신도(%)를 구하였다.
- [0086] 또한, 측정은 25℃의 분위기하에서, 척간 거리 40mm, 크로스헤드 속도 100mm/분, 로드셀 1kN의 조건에서 행하였다. 또한, 이 측정은 5회 행하고, 평가에는 평균값을 사용하였다.

- [0087] (2) 면 배향 계수( $\Delta P$ )
- [0088] JIS K 7142-1996 5.1(A 법)에 의해, 나트륨 D선을 광원으로 하여 아베 굴절계에 의해 폴리에스테르 필름의 필름 면내의 MD 방향의 굴절률( $n_x$ ) 및 그의 직각 방향의 굴절률( $n_y$ ), 두께 방향의 굴절률( $n_z$ )을 측정하고, 하기 식에 의해 면 배향 계수( $\Delta P$ )를 산출하였다. 또한, 접촉액은 요오드화 메틸렌을 사용하였다.
- [0089] 
$$\Delta P = \{ (n_x + n_y) - 2 n_z \} \div 2$$
- [0090] 박막층이 편면인 경우: 박막층과 반대측의 면을 3회 측정하고, 그들의 평균값으로 하였다.
- [0091] 박막층이 양면인 경우: 박막층의 면을 각각 3회 측정하고, 그들의 평균값으로 하였다.
- [0092] (3) 전체 광선 투과율, 헤이즈
- [0093] JIS K 7136 「플라스틱 투명 재료의 헤이즈의 구하는 방법」에 준거하여 측정하였다. 측정기에는, 니폰 덴쇼 쿠 고교사 제조 NDH-5000형 탁도계를 사용하였다.
- [0094] (4) 열수축률(MD 방향 및 TD 방향의 열수축률)
- [0095] 측정할 방향에 대해서, 필름을 폭 10mm, 길이 250mm로 잘라내고, 150mm 간격으로 표시를 하고, 5gf의 일정 장력 하에서 표시 간격(A)를 측정하였다. 이어서, 필름을 150℃의 분위기 중의 오븐에 넣고, 무하중하에서 150±3℃에서 30분간 가열 처리한 후, 5gf의 일정 장력하에서 표시 간격(B)를 측정하였다. 이하의 식으로부터 열수축률을 구하였다.
- [0096] 열수축률(%)= $\{(A-B)/A\} \times 100$
- [0097] (5) 산소 투과율
- [0098] 산소 투과도는, JIS K 7126-2A법에 준거하여, 산소 투과도 측정 장치(모콘(MOCON)사 제조 OX-TRAN2/21)를 사용하여, 온도 23℃, 습도 65%의 조건에서 측정을 행하였다. 박막층과 반대측의 면을 조습측이 되도록 장착하였다.
- [0099] (6) 수증기 투과율
- [0100] 수증기 투과율은, JIS K 7129B법에 준거하여, 수증기 투과도 측정 장치(모콘사 제조 PERMATRAN-W3/33)를 사용하여, 온도 37.8℃, 습도 90%의 조건에서 측정을 행하였다. 박막층과 반대측의 면을 고습도측이 되도록 장착하였다.
- [0101] (7) 고유 점도(IV)
- [0102] 폴리에스테르 수지를 분쇄하여 건조한 후, 과라클로로페놀/테트라클로로에탄=75/25(중량비)의 혼합 용매에 용해하였다. 우벨로데(Ubbelohde) 점도계를 사용하여, 30℃에서 0.4g/dl의 농도의 용액의 유하 시간 및 용매만의 유하 시간을 측정하고, 그들의 시간 비율로부터, 허긴스(Huggins)의 식을 이용하여, 허긴스의 상수가 0.38이라고 가정하여 폴리에스테르 수지의 고유 점도를 산출하였다.
- [0103] (8) 필름 두께
- [0104] 밀리트론을 사용하여, 측정할 필름의 임의의 4 개소로부터 5cm각(角) 샘플 4장을 잘라내고, 1매당 각 5점(총 20 점)에서 측정하여 평균값을 필름 두께로 하였다.
- [0105] (9) 포장 용기의 산소 투과성 시험
- [0106] i) 정색액의 제조
- [0107] 물 2L와 분말 한천 6.6g을 유리 용기에 넣어 95℃의 탕 중에 용기를 침지하여 1시간 이상 가열하여 한천을 완전히 용해시킨다. 50메쉬의 금속망을 사용하여 용액을 여과하여 겔화한 이물을 제거한다. 용액에 메틸렌 블루 0.04g을 첨가한다. 사전에 질소를 15분 이상 유통시킨 글로브 박스 내에서 용액에 하이드로술파이트 나트륨 1.25g을 첨가하여 균일하게 혼합함으로써 정색액(무색)을 얻을 수 있었다.
- [0108] ii) 필름 포장 용기의 제조
- [0109] 실시예에서 제조한 적층 폴리에스테르 필름 또는 비교예에서 제조한 폴리에스테르 필름에 폴리에스테르계 접착제를 도포 후, 두께 40 $\mu$ m의 선상 저밀도 폴리에틸렌 필름(LLDPE 필름: 도요보사 제조 L4102)을 드라이 라미네이

트하고, 40℃의 환경하에서 3일간 에이징을 행하여 라미네이트 필름으로 하였다. 이 라미네이트 필름을 사용하고, 내측 치수: 가로 70mm×세로 105mm의 3면 밀봉 백을 제조하였다.

- [0110] iii) 정색액의 충전
- [0111] 사전에 질소를 15분 이상 유통시킨 글로브 박스 내에서 3면 밀봉 백에 약30mL의 정색액을 넣고, 질소를 충전한 후에 밀봉기로 백을 단아서, 정색액이 충전된 포장 용기를 얻을 수 있었다.
- [0112] iv) 산소 투과성 시험
- [0113] 한천을 실온에서 고형화시킨 후, 정색액이 충전된 포장 용기를 40℃의 항온 실로 옮겨 72시간 후의 색 변화를 관찰한다. 색 변화에 대하여 하기 기준으로 판정하여, A를 합격으로 하였다.
- [0114] A: 색의 변화가 거의 없음
- [0115] B: 색의 변화가 상당함
- [0116] (10) 적층 폴리에스테르 필름의 내열성 시험
- [0117] 적층 폴리에스테르 필름을 세로 100mm×가로 100mm로 컷한 필름 샘플을 준비한다. 필름 샘플을 130℃로 가열한 오븐 내에 5분간 넣고, 외관의 변화를 관찰한다. 외관 변화에 대하여 하기 기준으로 판정하여, A, B, 및 C를 합격으로 하였다.
- [0118] A: 외관의 변화가 거의 없음
- [0119] B: 대략 상기 A의 레벨이지만, 필름 단부에만 변형이 보임
- [0120] C: 외관의 변화가 조금 있음
- [0121] D: 외관의 변화가 상당함
- [0122] (11) 박막층의 조성 · 막 두께
- [0123] 무기 화합물의 조성 막 두께는 형광 X선 분석 장치(리가쿠사 제조 ZSX100e)를 사용하여, 미리 작성한 검량선에 의해 막 두께 조성을 측정하였다. 또한, 여기 X선관의 조건으로서 50kV, 70mA로 하였다.
- [0124] 검량선은 이하의 수순으로 구한 것이다.
- [0125] 산화알루미늄과 산화규소로 이루어지는 무기 화합물 박막을 갖는 필름을 몇 종류 제조하여, 유도 결합 플라즈마 발광법(ICP법)으로 산화알루미늄과 산화규소 각각의 부착량을 구하였다. 이어서, 부착량을 구한 각 필름을 형광 X선 분석 장치(리가쿠사 제조 ZSX100e, 여기 X선관의 조건: 50kv, 70mA)로 분석함으로써 각 샘플의 산화알루미늄과 산화규소의 형광 X선 강도를 구하였다. 그리고, 형광 X선 강도와 ICP로 구한 부착량의 관계를 구해 검량선을 작성하였다.
- [0126] ICP로 구한 부착량은 기본적으로 질량이므로 이것을 막 두께 조성으로 하기 위해서 이하와 같이 변환하였다.
- [0127] 막 두께는, 무기 산화 박막의 밀도가 벌크 밀도의 8할인 것으로 하고, 또한 산화알루미늄과 산화규소가 혼합된 상태여도 각각 부피를 유지하도록 하여 산출하였다.
- [0128] 막 중에서의 산화알루미늄의 함유율 wa(질량%), 막 중에서의 산화규소의 함유량 ws(질량%)는, 산화알루미늄의 단위 면적당 부착량을 Ma(g/cm<sup>2</sup>), 산화규소의 단위 면적당 부착량을 Ms(g/cm<sup>2</sup>)로 하면, 각각 하기 식 (1), (2)로 구해진다.
- [0129] 
$$w a = 1 0 0 \times [ M a / ( M a + M s ) ] \quad ( 1 )$$
- $$w s = 1 0 0 - w a \quad ( 2 )$$
- [0130] 즉, 산화알루미늄의 단위 면적당 부착량을 Ma(g/cm<sup>2</sup>), 그 벌크의 밀도를 ρa(3.97g/cm<sup>3</sup>)로 하고, 산화규소의 단위 면적당 부착량을 Ms(g/cm<sup>2</sup>), 그 벌크의 밀도를 ρs(2.65g/cm<sup>3</sup>)로 하면, 막 두께 t(nm)는 하기 식 (3)으로 구해진다.
- [0131] 
$$t = ( ( M a / ( \rho a \times 0 . 8 ) + M s / ( \rho s \times 0 . 8 ) ) \times 1 0 ^ 7 \quad ( 3 )$$

- [0132] 형광 X선 분석 장치로 측정된 막 두께의 값은, TEM으로 실제로 측정한 막 두께와 근사한 것이었다.
- [0133] (비교예 1)
- [0134] 원료로서, 아반티움(Avantium)사 제조의 폴리에틸렌 2,5-푸란디카르복실레이트, IV=0.90을 사용하였다. 100℃에서 24시간 감압 건조(1Torr)한 후, 2축 압출기 (스크루 직경 30mm, L/D=25)에 공급하였다. 2축 압출기에 공급된 원료를, 압출기의 용융부, 혼련부, 배관, 기어 펌프까지의 수지 온도는 270℃, 그 후의 배관에서는 275℃로 하고, T다이(구금)로부터 시트상으로 용융 압출하였다.
- [0135] 그리고, 압출한 수지를, 표면 온도 20℃의 냉각 드럼 위에 캐스팅하여 정전 인가법을 이용하여 냉각 드럼 표면에 밀착시켜 냉각 고화하여, 두께 250 $\mu$ m의 미연신 필름을 제조하였다.
- [0136] 얻어진 미연신 시트를, 120℃로 가열된 롤 균으로 필름 온도를 승온한 후 주축 차가 있는 롤 균으로, MD 방향으로 5배로 연신하였다.
- [0137] 다음으로, 얻어진 1축 연신 필름을 텐터로 유도하여 클립으로 파지하고, TD 연신을 행하였다. 반송 속도는 5m/분으로 하였다. TD 연신 온도는 105℃, TD 연신 배율은 5배로 하였다. 이어서, 200℃에서 12초간의 열처리를 행하고, 190℃에서 5%의 이완 처리를 행하여, 푸란디카르복실산 유닛을 갖는 폴리에스테르 필름을 얻었다. 얻어진 필름 물성을 표 2에 나타낸다.
- [0138] MD 방향의 연신 온도를 120℃로 하여 MD 방향으로 5배로 연신하고, TD 방향의 연신 온도를 105℃로 하여 TD 방향으로 5배로 연신하고, 열고정 온도를 200℃로 하여 얻어진 폴리에스테르 필름의 물성은, 열수축률이 MD 방향에서 3.3%, TD 방향에서 4.3%이며, 파단 강도가 MD 방향에서 275MPa, TD 방향에서 252MPa이며, 면 배향 계수( $\Delta P$ )는 0.143이었다. 비교예 1의 필름은 산소 투과도가 107mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이하로 산소 투과도가 높기 때문에, 가스 배리어성이 불충분하였다.
- [0139] (비교예 2)
- [0140] 미연신 필름의 두께를 300 $\mu$ m로 하는 것 이외에는, 비교예 1에 기재된 바와 마찬가지로의 방법으로 폴리에스테르 필름을 얻었다. 얻어진 필름 물성을 표 2에 나타낸다.
- [0141] (비교예 3 내지 6)
- [0142] 폴리에스테르 필름의 제막 조건을 표 2와 같이 변경하는 것 이외에는, 비교예 1에 기재된 바와 마찬가지로의 방법으로 폴리에스테르 필름을 얻었다. 얻어진 필름 물성을 표 2에 나타낸다.
- [0143] (비교예 7)
- [0144] 사용하는 원료를 아반티움사 제조 폴리에틸렌 2,5-푸란디카르복실레이트), IV=0.80과 아반티움사 제조의 폴리에틸렌 2,5-푸란디카르복실레이트), IV=0.70을 50:50 비율로 드라이 블렌드한 것으로 하고, 제막 조건을 표 2와 같이 변경하는 것 이외에는, 비교예 1에 기재된 바와 마찬가지로의 방법으로 폴리에스테르 필름을 얻었다. 얻어진 필름 물성을 표 2에 나타낸다.
- [0145] MD 방향의 연신 온도를 95℃로 하여 MD 방향으로 2.5배로 연신하고, TD 방향의 연신 온도를 85℃로 하여 TD 방향으로 3배로 연신하고, 열고정 온도를 120℃로 하여 얻어진 폴리에스테르 필름의 물성은, 150℃에서 30분간의 열수축률이 MD 방향에서 21%, TD 방향에서 27%이며, 파단 강도가 MD 방향에서 94MPa, TD 방향에서 134MPa이며, 면 배향 계수( $\Delta P$ )는 0.0235였다. 비교예 7의 필름은 산소 투과도가 121mL/m<sup>2</sup>/일/MPa 이하로 산소 투과도가 높기 때문에, 가스 배리어성이 불충분하였다.
- [0146] (비교예 8)
- [0147] 열고정 온도를 200℃, TD 방향의 완화 온도를 190℃로 변경한 것 이외에는 비교예 7과 마찬가지로의 방법으로 연신하였지만, 열고정 처리의 공정에서 파단하여 연신 필름을 얻을 수 없었다. MD 연신 배율이 2.5배로 TD 연신 배율이 3.0배인 경우, 열고정 온도를 200℃로 하면 필름이 견디지 못하고, 파단해버렸다.
- [0148] (비교예 9)
- [0149] 폴리에스테르 필름의 제막 조건을 표 2와 같이 변경하는 것 이외에는 비교예 1에 기재된 바와 마찬가지로의 방법으로 폴리에스테르 필름을 제막하려고 한바, 열고정 공정에서 파단하여 연신 필름을 얻을 수 없었다. MD 연신 배율이 3.4배이고 TD 연신 배율이 4.0배인 경우, 열고정 온도를 200℃로 하면 필름이 견디지 못하고, 파단해버

렸다.

[0150] (실시예 1)

[0151] 증착원으로서, 3 내지 5mm 정도의 크기의 입자상  $Al_2O_3$ (순도 99.5%)과  $SiO_2$ (순도 99.9%)을 사용하여, 전자빔 증착법으로, 비교예 1에서 얻어진 폴리에스테르 필름 위에  $Al_2O_3$ 과  $SiO_2$ 을 동시에 증착하여  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 계 박막층의 형성을 행하였다. 증착 재료는, 직경 40mm의 원형의 도가니를 카본 판으로 2개로 구획하고, 각각에 입상의  $Al_2O_3$ , 입상의  $SiO_2$ 을 혼합하지 않고 투입하였다. 또한, 상기 푸란디카르복실산 유닛을 갖는 폴리에스테르 필름을 지지판에 설치하였다. 가열원으로서 1대의 전자총을 사용하여,  $Al_2O_3$ 과  $SiO_2$ 의 각각을 시분할하여 전자빔을 조사하여 가열하고, 푸란디카르복실산 유닛을 갖는 폴리에스테르 필름 표면에 가열 기화하여  $Al_2O_3$ 과  $SiO_2$ 을 혼합해 증착시켰다. 그때의 전자총의 에미션 전류는 205mA, 가속 전압은 6kV, 도가니에 투입된 산화알루미늄에는  $160mA \times 6kV$  상당의, 산화규소에는  $45mA \times 6kV$  상당의 전력 투입이 되었다. 증착 시의 진공압은  $1.1 \times 10^{-4}$  Pa로 하고, 필름의 지지체의 온도를 23°C로 하였다. 박막층의 두께는 제막 속도를 변경함으로써 수정 진동자식 막후계를 사용하여 약 20nm로 되도록 증착하여, 적층 폴리에스테르 필름을 얻었다. 얻어진 필름 물성을 표 1에 나타낸다.

[0152] MD 방향의 연신 온도를 120°C로 하여 MD 방향으로 5배로 연신하고, TD 방향의 연신 온도를 105°C로 하여 TD 방향으로 5배로 연신함으로써, 열고정 온도를 200°C까지 높일 수 있었다. 얻어진 적층 폴리에스테르 필름의 물성은, 두께가 12 $\mu$ m, 열수축률이 MD 방향에서 3.1%, TD 방향에서 4.1%이며, 파단 강도가 MD 방향에서 287MPa, TD 방향에서 251MPa이며, 면 배향 계수( $\Delta P$ )는 0.146이며, 산소 투과도는 7.6mL/m<sup>2</sup>/일/MPa이며, 우수한 기계 물성, 투명성, 내열성을 가짐과 함께, 가스 배리어성이 특히 우수한 적층 폴리에스테르 필름을 얻을 수 있었다.

[0153] (실시예 2)

[0154] 폴리에스테르 필름을 비교예 2에서 얻어진 폴리에스테르 필름으로 변경하는 것 이외에는, 실시예 1에 기재된 바와 마찬가지로의 방법에 의해 적층 폴리에스테르 필름을 얻었다. 얻어진 필름 물성을 표 1에 나타낸다.

[0155] MD 방향의 연신 온도를 120°C로 하여 MD 방향으로 5배로 연신하고, TD 방향의 연신 온도를 105°C로 하여 TD 방향으로 5배로 연신함으로써, 열고정 온도를 200°C까지 높일 수 있었다. 얻어진 적층 폴리에스테르 필름의 물성은, 두께가 15.5 $\mu$ m, 열수축률이 MD 방향에서 4.1%, TD 방향에서 3.9%이며, 파단 강도가 MD 방향에서 263MPa, TD 방향에서 258MPa이며, 면 배향 계수( $\Delta P$ )는 0.148이며, 산소 투과도는 7.8mL/m<sup>2</sup>/일/MPa이며, 우수한 기계 물성, 투명성, 내열성을 가짐과 함께, 가스 배리어성이 특히 우수한 적층 폴리에스테르 필름을 얻을 수 있었다.

[0156] (실시예 3 내지 6)

[0157] 박막층의 두께, 조성을 표 1과 같이 변경하기 위해서, 전류, 전력, 제막 속도 등의 증착 조건을 변경하는 것 이외에는, 실시예 2에 기재된 바와 마찬가지로의 방법으로 적층 폴리에스테르 필름을 얻었다. 얻어진 필름 물성을 표 1에 나타낸다.

[0158] (실시예 7 내지 10)

[0159] 증착에 사용하는 폴리에스테르 필름의 제막 조건을 표 1과 같이 변경하는 것 이외에는, 실시예 1에 기재된 바와 마찬가지로의 방법으로 적층 폴리에스테르 필름을 얻었다. 얻어진 필름 물성을 표 1에 나타낸다.

[0160] (실시예 11)

[0161] 폴리에스테르 필름을 비교예 7에서 얻어진 폴리에스테르 필름으로 변경하는 것 이외에는, 실시예 1에 기재된 바와 마찬가지로의 방법으로 적층 폴리에스테르 필름을 얻었다. 얻어진 필름 물성을 표 1에 나타낸다.

표 1

항목	시험예									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
폴리에스테르 필름의 고유 점도	(dL/g) 0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
폴리에스테르 필름의 제조 조건	연신 온도	MD 120	TD 120	MD 120	TD 120	MD 120	TD 120	MD 120	TD 120	MD 120
	연신 속도	5	5	5	5	5	5	5	5	5
연신 온도	MD 105	TD 105	MD 105	TD 105	MD 105	TD 105	MD 105	TD 105	MD 105	TD 105
	연신 속도	200	200	200	200	200	200	200	200	200
인화 온도	MD 190	TD 190	MD 190	TD 190	MD 190	TD 190	MD 190	TD 190	MD 190	TD 190
	인화 속도	5	5	5	5	5	5	5	5	5
과단 강도	MD 287	TD 283	MD 280	TD 280	MD 280	TD 280	MD 280	TD 280	MD 280	TD 280
	MD 251	TD 258	MD 255	TD 255	MD 255	TD 255	MD 255	TD 255	MD 255	TD 255
과단 신도	MD 45	TD 45	MD 46	TD 46	MD 49	TD 47	MD 48	TD 48	MD 49	TD 47
	MD 44	TD 41	MD 42	TD 44	MD 43	TD 41	MD 42	TD 42	MD 43	TD 41
적층 폴리에스테르 필름	연신 온도	Nx 1.6317	Ny 1.6317	Nz 1.6285	Nx 1.6295	Ny 1.6292	Nz 1.6292	Nx 1.6314	Ny 1.6231	Nz 1.5762
	연신 속도	1.6219	1.6269	1.6241	1.6242	1.6237	1.6242	1.6205	1.6193	1.5702
연신 온도	Nx 1.4812	Ny 1.4810	Nz 1.4802	Nx 1.4804	Ny 1.4801	Nz 1.4811	Nx 1.4835	Ny 1.4822	Nz 1.5451	Nx 1.4834
	Nx 0.146	Ny 0.148	Nz 0.146	Nx 0.146	Ny 0.146	Nz 0.146	Nx 0.142	Ny 0.138	Nz 0.028	Nx 0.127
연신 속도	MD 3.1	TD 4.1	MD 4.3	TD 4.3	MD 4.3	TD 4.3	MD 4.3	TD 4.3	MD 4.3	TD 4.3
	MD 3.9	TD 0.33	MD 0.3	TD 0.3	MD 0.3	TD 0.3	MD 0.25	TD 0.17	MD 2.9	TD 1.3
액이즈	MD 89.3	TD 89.1	MD 89.1	TD 89.1	MD 89.1	TD 89.1	MD 89.2	TD 89.2	MD 89.8	TD 89.9
	MD 12	TD 15.5	MD 15.5	TD 15.5	MD 15.5	TD 15.5	MD 11.9	TD 11.6	MD 19.2	TD 18.8
수증기 투과율	MD 7.6	TD 7.8	MD 8.1	TD 7.7	MD 8.1	TD 7.7	MD 8.5	TD 8.5	MD 8.4	TD 9.2
	MD 2.0	TD 1.0	MD 2.2	TD 1.5	MD 2.2	TD 1.3	MD 2.0	TD 2.1	MD 2.1	TD 2.2
바닥층	MD 20.4	TD 19.9	MD 16.0	TD 30.0	MD 20.1	TD 19.9	MD 20.2	TD 19.8	MD 20.1	TD 19.8
	MD 51.7	TD 50.1	MD 51.2	TD 50.9	MD 41.0	TD 31.0	MD 50.5	TD 51.2	MD 51.0	TD 50.7
포장 용기의 산소 투과성 시험	MD 48.3	TD 49.9	MD 48.8	TD 48.1	MD 59.0	TD 69.0	MD 49.5	TD 48.8	MD 49.0	TD 49.3
	MD 48.3	TD 49.9	MD 48.8	TD 48.1	MD 59.0	TD 69.0	MD 49.5	TD 48.8	MD 49.0	TD 49.3
적층 폴리에스테르 필름의 내열성 시험	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

표 2

폴리에스테르 필름의 종류	항목	비교예									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
폴리에스테르 필름의 제조 조건	연신 배율	MD	5	5	5	5	4	5	2.5	2.5	3.4
	연신 온도	(°C)	120	120	120	120	110	110	95	95	110
	연신 배율	TD	5	5	5	5	4	4	3	3	4
	연신 온도	(°C)	105	105	105	105	105	105	105	85	105
	필름의 열팽창 온도	(°C)	200	200	180	140	120	120	120	200	200
	완화 온도	(°C)	5	5	5	5	5	5	5	1	5
	과단 강도	MD	275	260	215	209	190	310	94	190	190
	과단 강도	TD	252	255	218	225	195	258	134	190	190
	과단 신도	MD	47	47	27	31	64	38	11	69	69
	과단 신도	Nx	46	42	31	26	64	47	11	69	69
	과단 신도	Nv	16317	16292	16200	16231	15767	16177	15650	16838	15780
	과단 신도	Nz	16219	16242	16200	16200	15705	16038	15480	15480	15480
과단 신도	연 배향 계수 (AP)	14839	14801	14837	14825	15451	14836	15480	15480	15480	
과단 신도	MD	0.143	0.147	0.142	0.139	0.0279	0.122	0.0235	0.122	0.122	
과단 신도	TD	3.3	4.3	5.5	22	29	29	21	21	21	
과단 신도	웨이즈	4.3	4.3	7.1	28.1	36	49	27	27	27	
과단 신도	경계 방향 특과율	0.39	0.3	0.25	0.17	2.9	1.3	0.78	1.3	0.78	
과단 신도	수직 방향 특과율	88.9	89.1	89	89.2	90.4	89.8	89.9	89.9	89.9	
과단 신도	수직 방향 특과율	12	15.5	11.9	11.6	19.2	19.3	18.3	18.3	18.3	
과단 신도	수직 방향 특과율	107	85	103	124	108	94	121	108	108	
과단 신도	수직 방향 특과율	156	108	15.3	178	138	11.5	8.4	8.4	8.4	
과단 신도	두께	(mm)	-	-	-	-	-	-	-	-	
과단 신도	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 비율	(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	
과단 신도	SiO <sub>2</sub> 비율	(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	
과단 신도	포장 용기의 산소 투과성 지수	(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	
과단 신도	폴리에스테르 필름의 내열성 시험	A	B	B	C	C	D	C	-	-	

[0163]

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

제1항에 있어서, 150°C, 30분간 가열했을 때의 열수축률이 MD 방향 및 TD 방향 모두 0.01% 이상 20% 이하인 폴리에스테르 필름.

【변경후】

제1항에 있어서, 150°C, 30분간 가열했을 때의 열수축률이 MD 방향 및 TD 방향 모두 0.01% 이상 20% 이하인 적층 폴리에스테르 필름.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3



**【변경전】**

제1항에 있어서, 150℃, 30분간 가열했을 때의 열수축률이 MD 방향 및 TD 방향 모두 0.01% 이상 10% 이하인 폴리에스테르 필름.

**【변경후】**

제1항에 있어서, 150℃, 30분간 가열했을 때의 열수축률이 MD 방향 및 TD 방향 모두 0.01% 이상 10% 이하인 적층 폴리에스테르 필름.