(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0079743
(43) 공개일자 2017년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
C08G 73/1003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0190632
(22) 출원일자 2015년12월31일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
코오롱인더스트리 주식회사
경기도 과천시 코오롱로 11(별양동,코오롱타워)
(72) 발명자
변재권
경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30(마북동)
정학기
경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30 (마북동)
(74) 대리인
특허법인 해담

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **안료를 포함하는 폴리이미드 수지 및 이의 필름**

(57) 요 약

본 발명은 안료를 포함하는 폴리이미드 수지 및 이의 필름에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 안료를 포함하는 폴리이미드 필름은 열안정성을 유지시키면서 황색도 특성을 개선시켜 플렉시블 디스플레이 기판, TFT-LCD 절연막, 투명전극필름, 광통신용 재료, 태양전지용 보호막, 플렉시블 디스플레이 기판 등의 다양한 분야에 유용하게 사용할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08K 3/0033 (2013.01)
G02F 1/133723 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

디안하이드라이드 및 디아민을 포함하여 공중합된 폴리이미드 수지에 있어서, 상기 폴리이미드 수지는 안료를 포함하는 것인 폴리이미드 수지.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 안료의 함량은 폴리이미드 수지 100중량부에 대하여 0.001~0.1중량부인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 수지.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 안료는 아래와 같은 방법으로 입도를 측정시, 입도 사이즈가 0.1 내지 7.0㎛인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 수지.

<입도 측정 방법>

안료 입도는 Microtrac S3500 입도 측정기를 사용 하였고, 디메틸포름아미드(DMF) 또는 디메틸아세트아미드(DMAc)를 용매로하여 0.1중량%로 혼합한 다음 초음파 2시간 처리한 분산액을 사용하여 측정하였다.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 안료는 천연 광물 또는 아연, 티탄, 납, 철, 구리, 크롬 및 이들의 군으로부터 선택된 일 종 이상의 금속 화합물로부터 제조된 무기안료인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 수지.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 안료는 가시광선 흡수 파장대가 560 내지 680nm인 블루계열의 안료를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 수지.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 디안하이드라이드는 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA), 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (BPDA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭안하이드라이드(TDA),피로멜리틱산 디안하이드라이드(PMDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드(ODPA), 비스카르복시페닐 디메틸 실란 디안하이드라이드(SiDA), 비스 디카르복시페녹시 디페닐 설파이드 디안하이드라이드(BDSDA), 술포닐 디프탈릭안하이드라이드(SO_2DPA), 이소프로필리덴이페녹시 비스 프탈릭안하이드라이드(6HBDA) 및 이들의 군으로부터 선택된 일 종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 수지.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 디아민은 옥시디아닐린(ODA), p-페닐렌디아민(pPDA), m-페닐렌디아민(mPDA), p-메틸렌디아민(pMDA), m-메틸렌디아민(mMDA), 비스 아미노페녹시 벤젠(133APB), 비스 아미노페녹시 벤젠(134APB),비스 아미노 페녹시 페닐 헥사플루오로프로판 (4BDAF), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(33-6F), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(44-6F), 비스 아미노페닐술폰(4DDS), 비스 아미노페닐술폰(3DDS), 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(TFDB), 사이클로헥산디아민(13CHD), 사이클로헥산 디아민(14CHD), 비스 아미노 페녹시 페닐프로판(6HMDA), 비스 아미노하이드록시 페닐 헥사플로오로프로판(DBOH), 비스 아미노페녹시 디페닐 술폰(DBSDA), 비스(4-아미노페닐)플루오렌(FDA), 비스(4-아미노-3플루오르페닐)플루오렌(F-FDA) 및 이들의 군으로부터 선택된 일 종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 수지.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 폴리이미드 수지는 디안하이드라이드 및 디아민 이외에도 방향족 디카르보닐 화합물을

포함하여 공중합된 것을 특징으로 하는 폴리이미드 수지.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 방향족 디카르보닐 화합물은 테레프탈로일 클로라이드(TPC), 테레프탈릭 엑시드(TPA), 이소프탈로일 디클로라이드(IPC), 4,4'-벤조일 클로라이드(BZC) 및 이들의 군으로부터 선택된 일 종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 수지.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 폴리이미드 수지로부터 제조된 폴리이미드 필름.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 폴리이미드 필름은 헤이즈가 2.0 이하이고, 550nm 파장에서 광학 투과도가 86% 이상이고, 50~250℃에서의 열팽창계수(CTE)가 15ppm/℃ 이하이고, 필름 두께 80㎛을 기준으로 황색도가 7 이하인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

청구항 12

제 10 항에 따른 폴리이미드 필름을 포함하는 표시 소자용 기판.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 안료를 포함하는 폴리이미드 수지 및 이의 필름에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 폴리이미드(PI) 수지라 함은 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 용액중합하여 폴리아믹산 유도체를 제조한 후, 고온에서 폐환탈수시켜 이미드화하여 제조되는 고내열 수지를 일컫는다. 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.

[0003] 폴리이미드 수지는 불용, 불융의 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, 최근에는 광섬유나 액정 배향막 같은 표시재료 및 필름 내에 도전성 필러를 함유하거나 표면에 코팅하여 투명전극필름 등에도 이용되고 있다.

[0004] 그러나 폴리이미드 필름은 높은 방향족 고리 밀도로 인하여 갈색 또는 황색으로 착색되어 있어 가시광선 영역에서의 투과도가 낮고 노란색 계열의 색을 나타내어 광투과율을 낮게 하여 투명성이 요구되는 분야에 사용하기에는 곤란한 점이 있고 고온에서 온도변화를 주었을 경우 노란색이 강한 기존의 폴리이미드 필름에 비해 낮은 Tg(유리전이온도)를 가지져서 300℃이상의 고온이 필요로 하는 분야에서는 사용하기 곤란한 점이 있다.

[0005] 이러한 점을 해결하기 위하여 단량체 및 용제를 고순도로 정제하여 중합을 하는 방법이 시도되었으나 투과율의 개선은 크지 않았고, 열안정성을 주기 위해서 강직한 구조를 가지는 단량체를 사용할 경우 투과율이 현저히 나빠지거나 황색도가 증가하는 현상이 일어났다.

[0006] 미국특허 제5053480호에는 방향족 디안하이드라이드 대신 지방족 고리계 디안하이드라이드 성분을 사용하는 방법이 기재되어 있는데, 정제방법에 비해서는 용액상이나 필름화하였을 경우 투명도 및 색상의 개선이 있었으나, 역시 투과도의 개선에 한계가 있어 높은 투과도는 만족하지 못하였으며, 또한 열 및 기계적 특성의 저하를 가져오는 결과를 나타내었다.

[0007] 또한 미국특허 제4595548호, 제4603061호, 제4645824, 제4895972호, 제5218083호, 제5093453호, 제5218077호, 제5367046호, 제5338826호. 제5986036호, 제6232428호 및 대한민국 특허공개공보 제2003-0009437호에는 -O-,

$-SO_2-$, CH_2- 등의 연결기와 p-위치가 아닌 m-위치로의 연결된 굽은 구조의 단량체이거나 $-CF_3$ 등의 치환기를 갖는 방향족 디안하이드라이드 이무수물과 방향족 디아민 단량체를 사용하여 열적 특성이 크게 저하되지 않는 한도에서 투과도 및 색상의 투명도를 향상시킨 신규 구조의 폴리이미드를 제조한 보고가 있으나, 기계적 특성, 황변도 및 가시광선 투과도는 반도체 절연막, TFT-LCD 절연막, 전극 보호막, 플렉시블 디스플레이용 기재층으로 사용하기는 부족한 결과를 보였다.

[0008] 따라서 본 발명에서는 종래의 폴리이미드 막이 가지고 있는 특성을 유지하며 안료를 첨가함 으로써 황색도 특성이 개선된 폴리이미드 막을 얻는 것을 목적으로 한다. 안료는 이미드화 공정중 분해되지 않도록 고내열 기반의 특성이 요구 되고 폴리이미드 필름의 황색도를 감소시키기 위해 Yellow 색좌표를 Shift가 가능한 계열을 선택해야 한다. 안료를 잘 분산시키기 위해 밀(Mill)이나 믹서, 고속 교반기 호모게나이저, 초음파 분산기 등을 통해 물리적으로 최적 조건을 잡을 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 안료를 포함함으로써 열안정성을 유지하면서 황색도가 개선된 폴리이미드 수지 및 이의 필름을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 이에 본 발명은 바람직한 제1 구현예로서, 디안하이드라이드 및 디아민을 포함하여 공중합된 폴리이미드 수지에 있어서, 상기 폴리이미드 수지는 안료를 포함하는 것인 폴리이미드 수지를 제공한다.

[0011] 상기 구현예에 의한 안료의 함량은 폴리이미드 수지 100중량부에 대하여 0.001~0.1중량부이다.

[0012] 상기 안료는 아래와 같은 방법으로 입도를 측정시, 입도 사이즈가 0.1 내지 7.0㎛이다.

[0013] <입도 측정 방법>

[0014] 안료 입도는 Microtrac S3500 입도 측정기를 사용 하였고, 디메틸포름아미드(DMF) 또는 디메틸아세트아미드(DMAc)를 용매로하여 0.1중량%로 혼합한 다음 초음파 2시간 처리한 분산액을 사용하여 측정하였다.

[0015] 상기 구현예에 의한 안료는 천연 광물 또는 아연, 티탄, 납, 철, 구리, 크롬 및 이들의 군으로부터 선택된 일종 이상의 금속 화합물로부터 제조된 무기(Inorganic) 안료이다.

[0016] 상기 구현예에 의한 안료는 가시광선 흡수 파장대가 560 내지 680nm인 블루계열의 안료를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 구현예에 의한 디안하이드라이드는 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA), 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (BPDA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭안하이드라이드(TDA),피로멜리틱산 디안하이드라이드(PMDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드(ODPA), 비스카르복시페닐 디메틸 실란 디안하이드라이드(SiDA), 비스 디카르복시페녹시 디페닐 설파이드 디안하이드라이드(BDSDA), 술포닐 디프탈릭안하이드라이드(SO_2DPA), 이소프로필리덴이페녹시 비스 프탈릭안하이드라이드(6HBDA) 및 이들의 군으로부터 선택된 일 종 이상인 것이다.

[0018] 상기 구현예에 의한 디아민은 옥시디아닐린(ODA), p-페닐렌디아민(pPDA), m-페닐렌디아민(mPDA), p-메틸렌디아민(pMDA), m-메틸렌디아민(mMDA), 비스 아미노페녹시 벤젠(133APB), 비스 아미노페녹시 벤젠(134APB),비스 아미노 페녹시 페닐 헥사플루오로프로판 (4BDAF), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(33-6F), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(44-6F), 비스 아미노페닐술폰(4DDS), 비스 아미노페닐술폰(3DDS), 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(TFDB), 사이클로헥산디아민(13CHD), 사이클로헥산 디아민(14CHD), 비스 아미노 페녹시 페닐프로판(6HMDA), 비스 아미노하이드록시 페닐 헥사플로오로프로판(DBOH), 비스 아미노페녹시 디페닐 술폰(DBSDA), 비스(4-아미노페닐)플루오렌(FDA), 비스(4-아미노-3플루오르페닐)플루오렌(F-FDA) 및 이들의 군으로부터 선택된 일 종 이상인 것이다.

[0019] 상기 폴리이미드 수지는 디안하이드라이드 및 디아민 이외에도 방향족 디카르보닐 화합물을 포함하여 공중합된 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 구현예에 의한 방향족 디카르보닐 화합물은 테레프탈로일 클로라이드(TPC), 테레프탈릭 엑시드(TPA), 이소프탈로일 디클로라이드(IPC), 4,4'-벤조일 클로라이드(BZC) 및 이들의 군으로부터 선택된 일 종 이상인 것이다.

[0021] 본 발명은 또한 바람직한 제2 구현의예로서, 상기 폴리이미드 수지로 제조된 폴리이미드 필름을 제공한다.

[0022] 상기 구현예에 의한 폴리이미드 필름은 헤이즈가 2.0 이하이고, 550nm 파장에서 광학 투과도가 86% 이상이고, 50~250℃에서의 열팽창계수(CTE)가 15ppm/℃ 이하이고, 필름 두께 80㎛을 기준으로 황색도가 7 이하인 것이다.

[0023] 본 발명은 또한 바람직한 제3의 구현예로서, 상기 폴리이미드 필름을 포함하는 표시 소자용 기판을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 열안정성을 유지시키면서 황색도가 개선된 폴리이미드 수지 및 이의 필름을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명은 일 관점에서, Yellow 색좌표 Shift가 가능한 안료를 포함하는 폴리이미드에 관한 것이다. 이를 구체적으로 설명하면, 모든 물체는 고유의 흡광 파장이 존재하며, 물체가 태양광을 받을 때 고유의 흡광영역의 빛은 흡수되므로 흡수된 파장이 적어진 빛 다시 말하면 보색으로 그 물체의 색을 인식하게 된다. 폴리이미드 필름은 앞서 기술한 바와 같이 노란색을 띠고 있다. 본 발명에서는 상기 원리를 토대로 소량의 보색 (군청, 자색) 안료를 첨가하게 되면 Lab 색공간 상의 b*값이 안료의 함량에 비례하여 +방향(-:yellow, 0: White, +: Blue)으로 이동하는 것을 이용하여 황색도를 개선시킬 수 있는 것이다.

[0027] 본 발명에 따른 안료는 가시광선 흡수 파장대가 560 내지 680nm인 블루계열의 안료를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 블루계열의 안료를 포함하는 경우 가시광선 스펙트럼 노란색 영역 (580~630nm)의 파장을 효과적으로 흡수하여 증백효과가 뚜렷한 장점을 가진다. 장점을 가진다.

[0028] 본 발명은 안료를 포함하는 폴리이미드 수지 및 이의 폴리이미드 필름에 관한 것으로서, 종래 문제점으로는 안료 자체의 입도, 응집성으로 인해 초음파 또는 여러 종류의 밀(Mill)로 폴리이미드 수지 상에 분산 시킨다고 하더라도 입자의 침강 또는 응집으로 인해 고른 분산성을 기대하기 어렵다. 또한 폴리이미드 공정 특성상 고온에서 분해되지 않으면서 의도하는 색좌표를 얻기 위한 안료 선정이 필요하다.

[0029] 이에 본 발명에서는 내열성이 좋고, 입도가 작은 무기(Inorganic) 안료를 사용하여, 초음파 분산 처리 함으로써 수지와의 혼합성, 분산성 및 내열성 향상시킬 수 있다.

[0030] 본 발명에 따른 안료는 아래와 같은 방법으로 입도를 측정시, 입도 사이즈가 0.1 내지 7.0㎛인 것이 바람직하다.

[0031] <입도 측정 방법>

[0032] 안료 입도는 Microtrac S3500 입도 측정기를 사용 하였고, 디메틸포름아미드(DMF) 또는 디메틸아세트아미드(DMAc)를 용매로하여 0.1중량%로 혼합한 다음 초음파 2시간 처리한 분산액을 사용하여 측정하였다.

[0033] 상기 입도 사이즈가 상기 범위 내에 있는 경우 침강 입자가 거의 관찰되지 않을 정도로 용매상 분산성이 좋아져 정량 투입에 용이한 장점을 가진다.

[0034] 상기 Inorganic 안료는 폴리이미드 100중량부에 대하여 0.001~0.1중량부일 수 있으며, 상기 Inorganic 안료 입자의 함량이 폴리이미드 100중량부에 대하여, 0.001 미만인 경우에는 폴리이미드 필름의 색좌표 이동을 기대할 수 없고, 0.1 중량부를 초과할 경우에는 짙은 안료 농도로 인해 폴리이미드 필름의 광학특성이 저하될 수 있다.

[0035] 또한 상기 Inorganic 안료 입자의 용매상 입도는 0.01~20㎛ 일수 있으며, 바람직하게는 0.01~10㎛인 것이 좋다. 이 경우 폴리이미드 수지용액 내의 분산성이 좋아 폴리이미드 필름의 색상 편차를 개선할 수 있다.

[0036] 이러한 Inorganic 안료는 용매에 분산된 상태로 폴리이미드 제조과정에 투입되는 것일 수 있으며, 이때 용매에 대한 안료 입자의 분산 농도가 0.01 중량% 미만인 경우에는 고형분 함량이 낮아 필름 제조의 어려움이 있고, 1.0 중량%를 초과할 경우에는 분산된 용액내 입자 응집, 침강으로 인해 폴리이미드 수지용액 내에서 분산성이 저하되는 문제점이 발생될 수 있다.

[0037] 이때, Inorganic 안료 입자가 분산될 수 있는 용매는 작업성 측면에서 후술 되는 폴리아믹산의 중합반응에 사용되는 제1 용매 일수 있고, 그 예로는 m-크로졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤 및 디에틸아세테이트 중 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0038] 한편, 본 발명에 따른 폴리이미드는 디안하이드라이드 및 디아민을 포함하여 공중합된 폴리아믹산 용액을 수득하거나, 상기 디안하이드라이드 및 디아민 이외에 방향족 디카르보닐 화합물을 포함하여 공중합된 폴리아믹산 용액을 수득하고, 수득된 폴리아믹산 용액을 부분 이미드화한 다음, 제2 용매에 투입하고, 침전, 여과 및 건조하여 폴리이미드 고형분을 수득한다. 수득된 폴리이미드 고형분에 용매 분산된 Inorganic 안료 입자를 혼합하여 이미드화 과정을 거쳐 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0039] 본 발명에서 사용할 수 있는 디안하이드라이드는 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA), 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (BPDA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭안하이드라이드(TDA),피로멜리틱산 디안하이드라이드(PMDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드(ODPA), 비스카르복시페닐 디메틸 실란 디안하이드라이드(SiDA), 비스 디카르복시페녹시 디페닐 설파이드 디안하이드라이드(BDSDA), 술포닐 디프탈릭안하이드라이드(SO_2DPA), 이소프로필리덴이페녹시 비스 프탈릭안하이드라이드(6HBDA) 등이며 이에 언급한 종류로 한정하진 않는다. 디안하이드라이드는 선택된 단독 혹은 2종 이상을 사용할 수 있으며, 이에 언급한 종류로 한정하진 않는다.

[0040] 한편, 본 발명에서 사용되는 디아민으로서 옥시디아닐린(ODA), p-페닐렌디아민(pPDA), m-페닐렌디아민(mPDA), p-메틸렌디아민(pMDA), m-메틸렌디아민(mMDA), 비스 아미노페녹시 벤젠(133APB), 비스 아미노페녹시 벤젠(134APB),비스 아미노 페녹시 페닐 헥사플루오로프로판 (4BDAF), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(33-6F), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(44-6F), 비스 아미노페닐술폰(4DDS), 비스 아미노페닐술폰(3DDS), 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(TFDB), 사이클로헥산디아민(13CHD), 사이클로헥산 디아민(14CHD), 비스 아미노 페녹시 페닐프로판(6HMDA), 비스 아미노하이드록시 페닐 헥사플로오로프로판(DBOH), 비스 아미노페녹시 디페닐 술폰(DBSDA), 비스(4-아미노페닐)플루오렌(FDA), 비스(4-아미노-3플루오르페닐)플루오렌(F-FDA)등에서 선택된 단독 혹은 2종 이상을 사용할 수 있으며, 이에 언급한 종류로 한정하진 않는다.

[0041] 또한, 본 발명에서 사용할 수 있는 방향족 디카르보닐 화합물로는 테레프탈로일 클로라이드(TPC), 테레프탈릭 엑시드(TPA), 이소프탈로일 디클로라이드(IPC), 4,4'-벤조일 클로라이드(BZC) 등과 같은 원료를 언급할 수 있으나 이에 제한하는 것은 아니다.

[0042] 상기 디안하이드라이드 및 방향족 디카르보닐 화합물의 몰량과 디아민 몰량은 동몰량이 되도록 하는 것이 바람직하며, 이들을 제1 용매에 용해하여 중합 반응시켜 폴리아믹산 용액을 제조할 수 있다.

[0043] 반응시의 조건은 특별히 한정되지 않지만 반응 온도는 -10~80℃가 바람직하고, 반응시간은 2~48시간이 바람직하다. 또한 반응시 아르곤이나 질소 등의 불활성 기체 분위기인 것이 보다 바람직하다. 상기 단량체들의 용액 중합반응을 위한 유기용매는 폴리아믹산을 용해하는 용매이면 특별히 한정되지 않는다. 공지된 반응용매로서 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 디에틸아세테이트, 디에틸포름아미드(DEF), 디에틸아세트아미드(DEA), Propylene glycol monomethyl ether(PGME), Propylene glycol monomethyl ether Acetate(PGMEA) 중에서 선택된 하나 이상의 극성 용매를 사용한다. 이외에도 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름과 같은 저비점 용액 또는 γ-부티로락톤과 같은 저흡수성 용매를 사용할 수 있다.

[0044] 이러한 용매는 목적에 따라 단독 혹은 2종 이상 사용할 수 있다.

[0045] 상기 유기용매의 함량에 대하여 특별히 한정되지는 않으나, 적절한 폴리아믹산 용액의 분자량과 점도를 얻기 위하여 유기용매의 함량은 전체 폴리아믹산 용액 중 50~95중량%가 바람직하고, 더욱 좋게는 70~90중량%인 것이 보다 바람직하다.

[0046] 이와 같이 제조된 폴리아믹산 용액을 이미드화하여 제조된 폴리이미드 수지는 유리전이온도가 300℃ 이상인 것이 바람직하나 사용되는 원료의 구성에 따라 이보다 낮은 온도가 될 수도 있다.

[0047] 상기 수득된 폴리아믹산 용액으로부터 폴리이미드 필름을 제조하는 방법은 특별히 한정되는 것이 아니고, 종래부터 공지된 방법을 사용할 수 있다. 폴리아믹산 용액의 이미드화시키는 방법으로는 열 이미드화법과 화학 이미드화법을 들 수 있는데, 화학 이미드화법을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 보다 바람직하기는 화학이미드화법

을 실시한 용액을 침전을 실시한 후 정제, 건조 후 다시 용매에 녹여서 사용한다. 이 용매는 상기에 언급한 용매와 같다. 화학 이미드화법은 폴리아믹산 용액에 아세트산무수물 등의 산무수물로 대표되는 탈수제와 이소퀴놀린, β-피콜린, 피리딘 등의 3급 아민류 등으로 대표되는 이미드화 촉매를 적용시키는 방법이다. 화학 이미드화법에 열 이미드화법을 병용할 수 있으며, 가열 조건은 폴리아믹산 용액의 종류, 필름의 두께 등에 의하여 변동될 수 있다.

[0048] 화학 이미드화법 후 침전, 건조하여 용매에 녹여 용액화 하여 지지체에 도포하는데 도포된 필름은 건조 공기 및 열처리에 의해 지지체 위에서 겔화된다. 도포된 필름의 겔화 온도 조건은 100~250℃가 바람직하며 지지체로는 유리판, 알루미늄박, 순환 스테인레스 벨트, 스테인레스 드럼 등을 사용할 수 있다.

[0049] 겔화에 필요한 처리 시간은 온도, 지지체의 종류, 도포된 폴리아믹산 용액의 양, 촉매의 혼합조건에 따라 다르며 일정한 시간으로 한정되어 있지 않다. 바람직하기로는 5분~30분 사이의 범위에서 시행하는 것이 좋다.

[0050] 겔화된 필름은 지지체에서 떨어져 열처리하여 건조 및 이미드화를 완료시킨다. 열처리온도는 100~500℃사이에서 진행하며 처리 시간은 1분~30분 사이에서 진행한다. 겔화된 필름은 열처리 시에 지지대에 고정시켜 진행한다. 겔필름은 핀타입의 프레임을 사용하거나 클립형을 사용하여 고정할 수 있다.

[0051] 열처리를 마친 필름은 일정한 장력하에서 열처리하여 제막에서 발생한 필름내부의 잔류응력을 제거한다. 여기서 마지막 열처리를 실시하지 않을 경우 열팽창계수의 값이 기존의 필름 보다 왜곡된, 매우 감소된 값을 얻게 되는데 이는 필름내의 수축하려는 잔류응력이 열팽창을 감소시키기 때문이다. 열처리를 통해서 열팽창계수의 이력현상을 줄일 수 있다. 이때 장력 및 온도 조건은 서로 상관관계를 가지므로 온도에 따라 장력 조건은 달라질 수 있다. 온도는 100~500℃사이에서 유지하는 것이 좋으며, 시간은 1분에서 3시간 사이로 유지시키는 것이 바람직하다.

[0052] 얻어지는 폴리이미드 필름의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 10~250㎛의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~100㎛인 것이 좋다.

[0054] 본 발명에서 제조된 폴리이미드 필름은 필름 두께 80㎛를 기준으로 50~300℃에서 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion)가 30ppm/℃ 이하이고 유리전이온도가 350℃ 이상이고, 550㎚ 파장에서의 광학 투과도가 86% 이상이고, 황색도가 7이하인 것을 특징으로 한다.

[0055] 상기의 광학 투과도 및 황색도, 내열성을 만족하는 본 발명의 폴리이미드 필름은 기존의 폴리이미드 필름이 갖는 노란색으로 인하여 사용이 제한되었던 보호막 또는 TFT-LCD 등에서의 확산판 및 코팅막, 예컨대 TFT-LCD에서 Interlayer, Gate Insulator 및 액정 배향막 등 투명성이 요구되는 분야에 사용이 가능하며, 액정배향막으로 상기의 투명 폴리이미드를 적용시 TFT-LCD의 제조가 가능하다. 또한, 기존의 디스플레이에서 유리를 대체하는 플렉시블 디스플레이 기판(Flexible Display substrate) 및 Hard Coating 필름으로도 사용이 가능하다.

[0056] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0058] <실시예 1>

[0059] 1-1:폴리이미드의 제조

[0060] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 734.1g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 TFDB 67.25g(0.210mol)을 용해하여 이 용액을 25℃로 유하였다. 여기에 6FDA 17.73g(0.040mol)을 투입 후 일정 시간 동안 교반하여 용해 및 반응시켰다. 여기에 반응기 온도를 10℃로 내리고 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 142.27g 및 Propylene Oxide 29.27g 투입하여 반응 시켰다. 이 후 용액의 온도를 8℃로 유지한 후 TPC 33.26g(0.164mol)을 첨가하였으며, 25℃에서 12시간 반응하여 고형분의 농도가 12중량%이고, 점도가 250 poise인 폴리아믹산 용액을 얻었다.

[0061] 상기 폴리아믹산 용액에 피리딘 13.95g, 아세틱 안하이드라이드 18.01g을 투입하여 30분 교반 후 다시 80℃에서 1시간 교반하여 상온으로 식히고, 이를 메탄올 20L로 침전시키고, 침전된 고형분을 여과하여 분쇄한 후 100℃에서 진공으로 6시간 건조하여 97.7g의고형분 분말의 공중합 폴리이미드를 얻었다.

[0062] 이어서, 안료(Shepherd사,Cobalt and Aluminum Blue, 가시광선 흡수 파장대가 603(nm)) 입자 0.03g을 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc) 30g에 투입하고 2시간 초음파 처리하여 안료 분산액(분산 중량 : 0.1 중량%)을 수득하였다. 수득된 안료 분산액 5.0g과 상기 제조된 폴리이미드 고형분 100g을 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc) 703.2g이 채워진 교반기, 질소주입장치, 적하깔대기, 온도 조절기 및 냉각기가 부착된 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 투입하고, 교반하여 용해시켰다.

[0063] 이 때 상기 안료는 아래와 같은 방법으로 입도를 측정시, 입도 사이즈가 Mean 1.0㎛이였다.

[0064] <입도 측정 방법>

[0065] 안료 입도는 Microtrac S3500 입도 측정기를 사용 하였고, 디메틸아세트아미드(DMAc)를 용매로하여 0.1중량%로 혼합한 다음 초음파 2시간 처리한 분산액을 사용하여 측정하였다.

[0066] 또한, 후술하는 안료의 입도 사이즈는 상기와 같은 방법으로 측정하였다.

[0068] 1-2:폴리이미드 필름의 제조

[0069] 상기 용해된 혼합물을 유리판에 도포한 후 캐스팅하고, 120℃의 열풍으로 30분동안 건조 후, 필름을 유리판에서 박리하여 프레임에 핀으로 고정하였다. 필름이 고정된 프레임을 오븐에 넣고 100℃부터 280℃까지 가열한 후 프레임으로부터 분리하여 폴리이미드 필름을 수득하였다.

[0071] <실시예 2>

[0072] 실시예 1과 같이 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하되 안료(HEUCODUR사 , Cobalt and Aluminum Blue, 가시광선 흡수 파장대가 592(nm)) 입자 0.03g을 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc) 30g에 투입하고 2시간 초음파 처리하여 안료 분산액(분산 중량 : 0.1 중량%)을 수득하였다. 수득된 안료 분산액 5.0g과 실시예 1-1의 폴리이미드 고형분 100g을 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc) 703.2g이 채워진 교반기, 질소주입장치, 적하깔대기, 온도 조절기 및 냉각기가 부착된 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 투입하고, 교반하여 용해 시켰다. 이후 상기 실시예 1과 같은 방법으로 폴리이미드 필름을 수득하였다.

[0073] 이 때 상기 안료는 아래와 같은 방법으로 입도를 측정시, 입도 사이즈가 0.7㎛이였다.

[0075] <실시예 3>

[0076] 실시예 1과 같이 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하되 안료(Shepherd사, Cobalt violet, 가시광선 흡수 파장대가 563(nm)) 입자 0.03g을 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc) 30g에 투입하고 2시간 초음파 처리하여 안료 분산액(분산 중량 : 0.1 중량%)을 수득하였다. 또한 안료(Shepherd사 , Cobalt and Aluminum Blue, 가시광선 흡수 파장대가 603(nm)) 입자 0.03g을 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc) 30g에 투입하고 2시간 초음파 처리하여 안료 분산액(분산 중량 : 0.1 중량%)을 수득하였다. 수득된 안료 분산액 각 2.5g과 실시예 1-1의 폴리이미드 고형분 100g을 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc) 703.2ag이 채워진 교반기, 질소주입장치, 적하깔대기, 온도 조절기 및 냉각기가 부착된 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 투입하고, 교반하여 용해 시켰다. 이후 상기 실시예 1과 같은 방법으로 폴리이미드 필름을 수득하였다.

[0077] 이 때 상기 안료는 아래와 같은 방법으로 입도를 측정시, 입도 사이즈가 1.2㎛이였다.

[0079] <비교예 1>

[0080] 1-1:폴리이미드의 제조

[0081] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 734.1g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 TFDB 67.25g(0.210mol)을 용해하여 이 용액을 25℃로 유하였다. 여기에 6FDA 17.73g(0.040mol)을 투입 후 일정 시간 동안 교반하여 용해 및 반응시켰다. 여기에 반응기 온도를 10℃로 내리고 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 142.27g 및 Propylene Oxide 29.27g 투입하여 반응 시켰다. 이 후 용액의 온도를 8℃로 유지한 후 TPC 33.26g(0.164mol)을 첨가하였

으며, 25℃에서 12시간 반응하여 고형분의 농도가 12중량%이고, 점도가 250 poise인 폴리아믹산 용액을 얻었다.

[0082] 상기 폴리아믹산 용액에 피리딘 13.95g, 아세틱 안하이드라이 18.01g을 투입하여 30분 교반 후 다시 80℃에서 1시간 교반하여 상온으로 식히고, 이를 메탄올 20L로 침전시키고, 침전된 고형분을 여과하여 분쇄한 후 100℃에서 진공으로 6시간 건조하여 97.7g의고형분 분말의 공중합 폴리이미드를 얻었다.

[0083] 1-2:폴리이미드 필름의 제조

[0084] 실시예 1-1의 폴리이미드 고형분 100g을 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc) 703.2ag이 채워진 교반기, 질소주입장치, 적하깔대기, 온도 조절기 및 냉각기가 부착된 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 투입하고, 교반하여 용해 시켰다.

[0085] 상기 용해된 혼합물(고형분 농도 12.54%)을 유리판에 도포한 후 캐스팅하고, 120℃의 열풍으로 30분동안 건조 후, 필름을 유리판에서 박리하여 프레임에 핀으로 고정하였다. 필름이 고정된 프레임을 오븐에 넣고 100℃부터 280℃까지 가열한 후 프레임으로부터 분리하여 폴리이미드 필름을 수득하였다.

[0087] (1) 광학 투과도

[0088] 실시예 및 비교예에서 제조된 필름을 UV분광계(코티카 미놀타 CM-3700d)를 이용하여 550nm 에서의 광학 투과도를 측정하였다.

[0090] (2) 황변도 (Yellow Index, Y.I.)

[0091] UV분광계(코티카 미놀타 CM-3700d)를 이용하여 황변도를 ASTM E313규격으로 측정하였다.

[0093] (3) Lab 색좌표

[0094] UV분광계(코티카 미놀타 CM-3700d)를 이용하여 색좌표를 측정하였다.

[0096] (4) 두께 측정

[0097] Anritsu Electronic Micrometer로 두께를 측정하였으며 장치의 편차는 ±0.5%이하이다.

표 1

[0099]

	안료 종류	안료 투입량 (g)	두께 (㎛)	광학투과도 (%)	황변도 (YI)	L*	a*	b*
비교예 1	-	0	80	88.22	4.80	95.79	-0.23	2.13
실시예 1	Blue (Shepherd)	0.005	80	86.41	3.65	94.91	-0.22	1.77
실시예 2	Blue (HEUCDUR)	0.005	80	86.11	2.26	94.36	-0.6	1.54
실시예 3	Blue + Violet	0.0030 0.0020	80	86.01	2.12	94.00	0.72	0.59

[0101] 상기 물성평가 결과, 안료의 색상에 따라 Yellow 색좌표가 Blue 방향으로 이동하였음을 알 수 있다. 다만 안료를 사용하지 않고 제조된 폴리이미드 필름(비교예) 대비하여 투과도 특성이 저하된다. 이는 Blue 또는 Violet 계열의 안료가 550~685nm에서의 흡광도가 높은 특성에 기인하며, 함량에 따라 반비례 관계가 성립 한다.

[0102] 황색도가 개선 되는 만큼 투과도 저하 현상은 악화되나, 적절한 안료 함량 조절 또는 황색도가 개선 되는 구간에서 투과율 저하가 최소화된 1종이상의 안료 혼합물 비율로서 최소화 하는 방법이 있음을 알 수 있다.