



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월16일
(11) 등록번호 10-0994399
(24) 등록일자 2010년11월09일

(51) Int. Cl.
C08G 69/32 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7007728
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년10월28일
심사청구일자 2008년09월30일
(85) 번역문제출일자 2005년04월30일
(65) 공개번호 10-2005-0067217
(43) 공개일자 2005년06월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/013790
(87) 국제공개번호 WO 2004/039863
국제공개일자 2004년05월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2002-00317364 2002년10월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP62190224 A*
JP62230823 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이 카부시키가이샤
일본 103 도쿄도 주오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1방 1고
(72) 발명자
모리야마 히데키
일본국 시가켄 오즈시 소노야마 2쵸메 1-B5-206
츠쿠다 아키히츠
일본국 시가켄 오즈시 이치리야마 5쵸메 18-37
(74) 대리인
하영욱, 하상구

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김장강

(54) 폴리아미드 및 폴리아미드 필름

(57) 요약

특정의 구조단위를 50몰%이상 함유하는 아라미드 폴리머를 이용하여, 파장 450nm에서 700nm의 빛의 광선투과율을 80%이상의 지환식 또는 방향족 폴리아미드로 한다. 이 폴리아미드를 이용하여, 고강성, 고내열성, 또한 무색투명한 지환식 또는 방향족의 폴리아미드 필름이 제공된다. 또한, 이들 폴리아미드 또는 폴리아미드 필름을 이용한 각종 광학용 부재, 및 폴리아미드의 코폴리머가 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

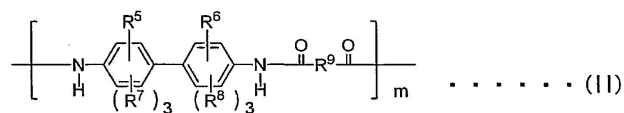
청구항 7

삭제

청구항 8

화학식(II) 및 (IV)로 나타내어지는 구조단위를 포함하고, 또한 화학식(II), (IV)로 나타내어지는 구조단위의 물 분율을 각각 m, o라고 했을 때 m은 50% 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아미드.

화학식(II):



R⁵ : 전자흡인기

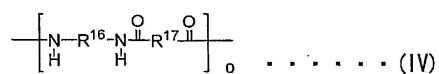
R⁶ : 전자흡인기

R⁷ : 임의의 기

R⁸ : 임의의 기

R⁹ : 방향족기

화학식(IV):



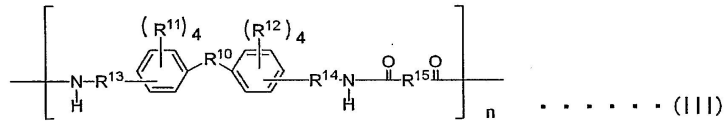
R¹⁶ : 방향족기

R¹⁷ : 방향족기

청구항 9

화학식(III) 및 (IV)로 나타내어지는 구조단위를 포함하고, 또한 화학식(III), (IV)로 나타내어지는 구조단위의 몰 분율을 각각 n, o라고 했을 때 n은 50%이상인 것을 특징으로 하는 폴리아미드.

화학식(III):



R¹⁰: Si를 함유하는 기, P를 함유하는 기, S를 함유하는 기, 할로젠화 탄화수소기, 또는, 에테르 결합을 함유하는 기(단, 분자 내에 있어서 이들의 기를 갖는 구조단위가 혼재하고 있어도 좋다.)

R¹¹: 임의의 기

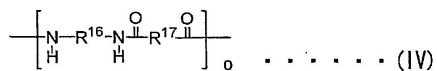
R¹²: 임의의 기

R¹³: 직결되어 있거나 또는, 페닐기를 필수성분으로 하는 탄소수 6에서 12의 임의의 기

R¹⁴: 직결되어 있거나 또는, -페닐기를 필수성분으로 하는 탄소수 6에서 12의 임의의 기

R¹⁵: 방향족기

화학식(IV):



R¹⁶: 방향족기

R¹⁷: 방향족기

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

화학식(I), (II), (III) 또는 (IV)로 나타내어지는 구조단위를 포함하고, 또한 화학식(I), (II), (III) 및 (IV)로 나타내어지는 구조단위의 몰 분률(%)을 각각 l, m, n, o라고 했을 때, 다음식(1)~(3)을 만족하고 있는 폴리아미드를 함유하며,

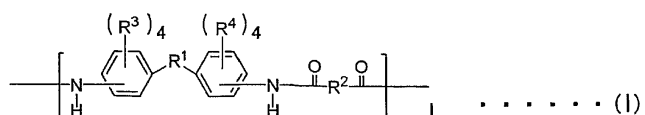
450nm로부터 700nm까지의 모든 파장의 빛의 광선투과율이 80%이상이며, 또한 두께가 1 μ m로부터 100 μ m인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 필름.

$$50 < l + m + n \leq 100 \quad \cdots (1)$$

$$0 \leq l, m, n, o \leq 100 \quad \cdots (2)$$

$$0 \leq o \leq 50 \quad \cdots (3)$$

화학식(I):



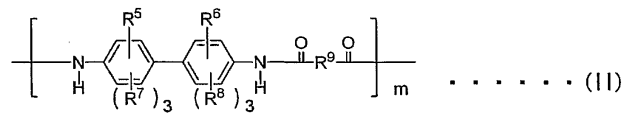
R¹ : 환구조를 갖는 기

R² : 방향족기

R³ : 임의의 기

R^4 : 임의의 기

화학식(II):



R^5 : 전자흡인기

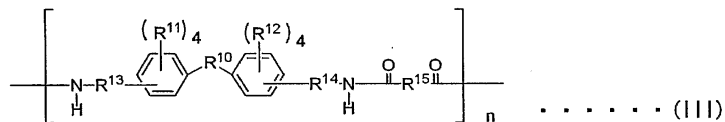
R^6 : 전자흡인기

R^7 : 임의의 기

R^8 : 임의의 기

R^9 : 방향족기

화학식(III):



R^{10} : Si를 함유하는 기, P를 함유하는 기, S를 함유하는 기, 할로겐화 탄화수소기, 또는, 에테르 결합을 포함하는 기(단, 분자 내에 있어서 이들의 기를 갖는 구조단위가 혼재하고 있어도 좋다.)

R^{11} : 임의의 기

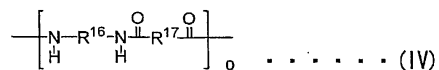
R^{12} : 임의의 기

R^{13} : 직결되어 있거나 또는, 페닐기를 필수성분으로 하는 탄소수 6에서 12의 임의의 기

R^{14} : 직결되어 있거나 또는, -페닐기를 필수성분으로 하는 탄소수 6에서 12의 임의의 기

R^{15} : 방향족기

화학식(IV):



R^{16} : 방향족기

R^{17} : 방향족기

청구항 26

제25항에 있어서, 400nm의 빛의 광선투과율이 60%이상인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 필름.

청구항 27

제25항에 있어서, 1방향 이상의 영율이 4GPa이상인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 필름.

청구항 28

제25항에 있어서, 200℃ 30분의 열처리 조건에 있어서 1방향 이상의 열수축률이 1%이하인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 필름.

청구항 29

제25항에 있어서, 1방향 이상의 나트륨 D선에서의 굴절율이 1.6이상인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 필름.

청구항 30

제25항에 있어서, 550nm의 파장의 빛의 리타레이션이 0nm이상 10nm미만인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 필름.

청구항 31

제25항에 있어서, 550nm의 파장의 빛의 리타레이션이 10nm이상 2,000nm이하인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 필름.

청구항 32

제25항에 있어서, 550nm의 파장의 빛의 리타레이션을 R(550), 450nm의 파장의 빛의 리타레이션을 R(450)이라고 했을 때, $R(450) < R(550)$ 인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 필름.

청구항 33

제25항에 있어서, 550nm의 파장의 빛의 복굴절율이 0이상 0.1미만인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 필름.

청구항 34

제25항에 있어서, 550nm의 파장의 빛의 복굴절율이 0.1 이상 0.5미만인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 필름.

청구항 35

제25항에 있어서, 상기 폴리아미드가 방향족인 것을 특징으로 하는 방향족 폴리아미드 필름.

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 광학용도나 보호부재 용도 등에 바람직하게 사용할 수 있는 지환식 또는 방향족의 폴리아미드 및 폴리아미드 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 무색 투명재료는 광학렌즈, 기능성 광학필름, 디스크기판 등 그 다양한 용도에 따라서 여러가지 검토되고 있지만, 정보기기의 급속한 소형 경량화나, 표시소자의 고세밀화에 따라, 재료 자체에 요구되는 기능, 성능도 점점 정밀하고 동시에 고도한 것으로 되어 왔다.

[0003] 특히 필름에 있어서는, 편광판, 위상차판 등의 디스플레이용 부재나, 디스크 보호필름으로서, 폴리카보네이트계, 환상 폴리올레핀계, 셀룰로오스계 등의 수지를 사용한 필름이 사용되어 왔다.

- [0004] 폴리카보네이트와 같은 투명도가 높은 열가소성수지는, 광학용도로써 널리 이용되고 있고, 위상차 필름 등의 광학 필름이나 디스크용 기관 등의 용도가 고안되어져 있다. 특히 위상차 필름은, 반사형 컬러 액정디스플레이의 콘트라스트를 정하는 중요한 구성부재의 하나이다. 그러나, 현재 이용되고 있는 폴리카보네이트는, 예를 들면, 하기 특허문헌1, 2에 기재되어 있지만, 충분한 과장분산 특성을 갖고 있다고는 말할 수 없다. 반사형 컬러 액정 디스플레이의 고콘트라스트화를 위해서는, 위상차 필름으로서 이용하는 폴리머 필름의 과장분산 특성의 향상이 하나의 기술과제가 되고 있다.
- [0005] 또한, 이들 필름은 투명성은 좋지만 내열성, 기계강도(강성)는 반드시 충분하지는 않다. 이 때문에, 치수, 광학 특성의 편차가 생기기 쉽고, 특히 가공시, 사용시의 환경변화에 의해 치수, 광학특성이 변화되기 쉬운 것이었다. 또한 금후, 가공 온도의 상승이나, 1층의 박막화가 요구되면, 상기한 종래의 필름에서는 그 적용에 한계가 있다.
- [0006] 한편, 내열성을 가지는 폴리머로서는 폴리이미드가 널리 알려져 있지만, 일반적인 폴리이미드는 다갈색으로 착색되어 있기 때문에 광학용도로는 사용할 수 없다. 투명성을 갖는 폴리이미드로서는 예를 들면 하기 특허문헌3에 광과장판의 개시가 있지만, 그 발명의 폴리이미드는 열이미드화에 2시간이상을 필요로 하고 있어, 공업적으로는 사용이 곤란하다. 또 광학 필름으로서 중요한 영율에 대해서는 전혀 언급되어 있지 않다.
- [0007] 또한, 방향족 폴리아미드 필름은 높은 내열성과 기계강도를 가지고, 위상차 필름이나 보호필름 등에 요구되는 내열성이나 기계강도를 충분히 만족하지만, PPTA와 같이 파라배향성 방향족 폴리아미드는 황색으로 착색되어 있어, 광학용도에의 전개는 곤란했다. 예를 들면, 내열성 투명 도전필름이 하기 특허문헌4에 개시되어 있지만, 이 필름은 실시예에 있어서도 600nm의 과장에서의 투과율이 71%로 낮고, 저과장측의 투과율은 더욱 낮기 때문에 실용적이지 않았다. 또한, 하기 특허문헌5에는 특정 구조를 포함하는 방향족 폴리아미드 필름의 개시가 있지만, 그 특정 구조의 몰 분율이 낮은 등의 이유에 의해 투명도가 높은 필름은 얻을 수 없다.
- [0008] [특허문헌1] 일본 특허공개 평4-204503호 공보
- [0009] [특허문헌2] 일본 특허공개 평9-304619호 공보
- [0010] [특허문헌3] 일본 특허 제3259563호 공보
- [0011] [특허문헌4] 일본 특허공고 평7-89452호 공보
- [0012] [특허문헌5] 일본 특허공개 평7-149892호 공보

발명의 상세한 설명

- [0013] 본 발명은, 상술한 종래기술에 있어서의 문제점의 해결을 과제로써 검토한 결과 달성된 것이다. 즉, 본 발명의 목적은, 고강성, 고내열성 또한 투명도가 높은 폴리아미드 및 폴리아미드 필름, 및 그들을 이용한 광학용 부재 및 폴리아미드의 코폴리머를 제공하는 것에 있다.
- [0014] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은, 450nm부터 700nm까지의 모든 과장의 빛의 광선투과율이 80%이상인 지환식 또는 방향족의 폴리아미드, 또는 이것을 함유하는 폴리아미드 필름을 제공한다. 또 본 발명은, 후술의 화학식(I), (II), (III) 또는 (IV)로 나타내어지는 구조단위를 포함하고, 또한, 화학식(I), (II), (III) 및 (IV)로 나타내어지는 구조단위의 몰 분율을 각각 l, m, n, o라고 했을 때, 다음식(1)~(3)을 만족하고 있는 폴리아미드, 또는 이것을 함유하는 폴리아미드 필름을 제공한다.
- [0015] $50 < l+m+n \leq 100 \quad \cdots (1)$
- [0016] $0 \leq l, m, n, o \leq 100 \quad \cdots (2)$
- [0017] $0 \leq o \leq 50 \quad \cdots (3)$
- [0018] 또한 본 발명은, 이들 폴리아미드 또는 폴리아미드 필름을 이용한 각종 광학용 부재와, 폴리아미드의 코폴리머를 제공한다.
- [0019] 여기에서, 필름의 두께가 1 μ m로부터 100 μ m인 것도 바람직하다. 또한, 400nm의 빛의 광선투과율이 60%이상인 것도 바람직하고, 또한, 적어도 1방향의 영율이 40%이상인 것도 바람직하다. 또한, 200℃ 30분의 열처리 전후의 적어도 1방향의 열수축률이 1%이하인 것도 바람직하다.
- [0020] 본 발명에 의해, 위상차판이나 보호필름, 플랫패널 디스플레이 기관 등 다양한 광학용 필름을 박막화 및/또는

고내열화할 수 있다.

실시예

- [0021] 이하에, 본 발명에 대해서, 바람직한 실시형태와 함께 상세하게 설명한다.
- [0022] 본 발명의 폴리아미드 및 폴리아미드 필름은, 450nm부터 700nm까지의 모든 파장의 빛의 광선투과율이 80%이상이다. 보다 바람직하게는 광선투과율이 85%이상, 더욱 바람직하게는 90%이상이다. 450nm로부터 700nm까지의 모든 파장의 빛의 광선투과율이 80%이상이면, 위상차판이나 보호필름 등 다양한 광학용도에 이용이 가능해진다. 여기에서, 본 발명의 폴리아미드는 굴절율이 크고, 표면반사가 크기 때문에, 계면이 공기인 경우는 광선투과율로서 얻어지는 측정값이 90%를 초과하는 것은 곤란하다. 예를 들면 굴절율 1.7인 본 발명의 폴리아미드 단체를 공기중(굴절율1.0)에 두면, 반사는 하기식으로 나타내어진다.
- [0023]
$$\text{반사}(\%) = (1.7 - 1.0)^2 / (1.7 + 1.0)^2 = 6.72\%$$
- [0024] 공기층으로부터 폴리아미드층으로 들어간 빛이 공기층에 통과하는 공정을 생각하면, 100%이었던 입사광은 공기층으로부터 폴리아미드층에의 입사시에 6.72% 반사되어, 93.28%로 된다. 또, 이 빛은 폴리아미드층으로부터 공기층으로 나올 때, 다시 93.28% 중 6.72%가 반사되기 때문에, 폴리아미드층 속에서 전혀 흡수나 확산이 없는 경우에도 87%밖에 통과하지 못한다. 그러나, 일반적으로 위상차 필름 등의 광학용 필름은 다른 소재와 점착 또는 점착해서 사용되기 때문에, 반사는, 상기한 계면이 공기의 경우보다도 작아지는 것이 많다. 또한, 본 발명의 폴리아미드의 광선투과율은 표면반사를 고려한 이론한계값에 매우 가깝고, 필름 내에서의 흡수, 확산이 작은 것을 알 수 있다. 이 때문에, 광학용 필름으로서 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0025] 상기한 폴리아미드나 폴리아미드 필름은, 지환식의 것이어도, 방향족의 것이어도, 어느 것이라도 바람직하다. 또, 지환식 폴리아미드(필름)로서는, 예를 들면, 폴리-1,4-노르보르넨테레프탈아미드나 폴리-1,4-시클로헥산테레프탈아미드와 같은 반지환 반방향족 폴리아미드나, 폴리-1,4-시클로헥산-1,4-시클로헥산아미드와 같은 전지환식 폴리아미드가 있다. 방향족 폴리아미드(필름)로서는, 예를 들면, 폴리파라페닐렌테레프탈아미드와 같이 방향환이, 직결 또는 아미드결합만으로 결합한 것이나, 폴리2,2-비스{4-(p-아미노페녹시)페닐}프로피디테레프탈아미드와 같이 결합 단위에 직결, 아미드결합 이외에 메틸렌, 에테르 등을 함유하는 구조를 갖는 것이 있다.
- [0026] 본 발명의 폴리아미드는, 바니시(varnish), 박막, 필름, 시트, 판, 성형체등, 여러가지 형상으로 가공해서 사용할 수 있다. 그 중에서도, 박막이나 필름으로 하면, 본 발명의 폴리아미드의 특장을 살릴 수 있어 바람직하다. 필름으로서 사용하는 경우는, 그 두께는 0.01 μm ~1,000 μm 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 1 μm 로부터 100 μm 이다. 보다 바람직하게는 2 μm 로부터 30 μm , 보다 바람직하게는 2 μm 로부터 20 μm , 더욱 바람직하게는 2 μm 로부터 10 μm 이다. 필름의 두께가 1,000 μm 을 초과하면 광선투과율이 낮아지는 일이 있다. 또 필름의 두께가 0.01 μm 미만에서는 예컨대 고강성의 방향족 폴리아미드이어도 가공성이 저하되는 일이 있다. 지환식 또는 방향족 폴리아미드, 그 중에서도 방향족 폴리아미드를 이용함으로써 필름의 고강성화를 달성할 수 있고, 타재료와 비교해서 극단적으로 얇은 필름이라도 광학용, 전기용 필름으로서 뛰어난 물성을 발현시킬 수 있다. 또, 필름의 두께는 용도에 따라 적절하게 선정되어야 할 것은 말할 필요도 없다.
- [0027] 본 발명의 폴리아미드는, 그 분자구조를 제어하는 것에 의해, 광선투과율을 조정하는 것이 가능해서, 용도에 따라서 가려 쓸 수 있다. 단파장의 빛에 대하여 광선투과율이 큰 것이 요구되는 용도, 예를 들면, BD(블루레이디스크), AOD(어드밴스드 옵티컬 디스크)와 같은 청색이나 보라색 레이저를 이용한 기록매체의 보호막이나, 살균등, 자외선 여기 형광체의 보호막 등에 있어서는, 400nm의 빛의 광선투과율이 60%이상인 것이 바람직하다. 또한, 400nm의 빛의 광선투과율이 60%이상인 것에 의해, 해당 폴리아미드의 자외선에 의한 분해나 열화를 억제할 수 있다. 보다 바람직하게는 400nm의 빛의 광선투과율이 65%이상, 더욱 바람직하게는 75%이상, 가장 바람직하게는 90%이상이다. 근자외 영역인 400nm의 광선투과율이 60%이상인 것에 의해, 필름의 투명도가 현저하게 향상된다. 또한, 상기와 같은 용도에 있어서는, 350nm의 빛의 광선투과율이 30%이상인 것도 바람직하다.
- [0028] 프로젝터와 같은 고온으로 되는 기기나, 자동차의 차내에서 사용하는 표시 기기와 같은, 고온의 환경하에서 사용하는 기기에는, 사용되는 재료에도 높은 내열성이 요구된다. 이것은, 그 재료가 높은 유리전이온도를 갖고 있는 것에 의해 실현할 수 있다. 본 발명의 폴리아미드나 폴리아미드 필름에 있어서는, 그 유리전이온도는 120℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200℃ 이상, 더욱 바람직하게는 300℃ 이상, 가장 바람직하게는 350℃ 이상이다. 높은 유리전이온도를 갖는 것에 의해, ITO(산화인듐·주석) 등의 금속의 증착온도를 건디어 낼 수 있고, 유리에 증착되는 것과 마찬가지로 ITO 등의 금속을 증착하는 것이 가능해진다.

- [0029] 본 발명의 폴리아미드 및 폴리아미드 필름은, 적어도 1방향의 나트륨 D선에서의 굴절율이 1.6이상인 것이 바람직하다. 높은 굴절율을 갖는 수지로서, 본 발명의 폴리아미드(필름)를 이용하는 경우는, 단독으로 이용하여도, 다른 소재와 함께 이용하여도 관계없다. 예를 들면, 산화티타늄 등의 높은 굴절율을 갖는 입자를 본 발명의 폴리아미드에 분산함으로써 굴절율을 보다 향상시킬 수 있다. 분산시키는 입자의 예로서는, 그 밖에 예를 들면 TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , In_2O_3 등이 있다. 이들 입자의 첨가량은, 폴리아미드나 폴리아미드 필름과 입자의 혼합물 전체에 대하여, 0.01중량%이상 99.9중량%미만인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 20중량%이상 99.5중량%미만, 더욱 바람직하게는 50중량%이상 99.5중량%미만이다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 나트륨 D선에서의 굴절율이 1.6미만으로 되면, 예를 들면, 저굴절율막과 조합시켜서 고굴절율막을 형성할 경우에, 반사방지효과가 저하되는 경우가 있다. 상기 굴절율은, 바람직하게는 1.65이상, 보다 바람직하게는 1.7이상이다. 굴절율이 클수록 고굴절율막으로서의 효과가 크고, 반사방지막으로서 이용할 경우에는, 보다 얇은 막으로 충분한 효과를 발휘시킬 수 있다. 또한, 광섬유나 광도파로에 본 발명의 폴리아미드를 적용할 경우에는, 상기의 굴절율이 클수록 빛의 손실을 적게 할 수 있다.
- [0031] 굴절율의 상한은 특별히 없지만, 막 등의 제작상의 관점에서, 바람직하게는 5.0이하, 보다 바람직하게는 2.0이하이다. 굴절율이 5.0을 초과하면, 광학 편차가 적은 막의 제작이 곤란하게 될 경우가 있다. 또, 상기한 굴절율은 JIS-K7105-1981에 규정된 방법에 따라, 이하의 측정기를 이용해서 측정했다. 단, 측정범위는 굴절율이 1.87이하이다.
- [0032] 장치: 아베 굴절계 4T(가부시키가이샤 아다고사 제품)
- [0033] 광원: 나트륨 D선
- [0034] 측정온도: 25℃
- [0035] 측정습도: 65%RH
- [0036] 마운트액: 요오드화메틸렌
- [0037] 굴절율이 1.87을 초과할 경우는, 이하의 방법으로 측정할 수 있다. 이 경우, 590nm에 있어서의 측정결과를 나트륨 D선에서의 굴절율이라고 한다.
- [0038] 방법: 엘립소메트리(Ellipsometry)
- [0039] 장치: 위상차 측정장치 NPD-1000(가부시키가이샤 니콘사 제품)
- [0040] 광원: 할로겐 램프
- [0041] 검출기: Si-Ge
- [0042] 편광자·검광자: 그램 톱슨
- [0043] 검광자 회전수: 2회
- [0044] 입사각: $45^\circ \sim 80^\circ$, 0° (dz)
- [0045] 측정파장: 590nm
- [0046] 단, 용도에 따라서는 높은 굴절율을 필요로 하지 않는 것이 있다. 굴절율은 용도에 따라 적절하게 선정되어야 할 것은 말할 필요도 없다. 의도적으로 굴절율을 저하시키는 방법으로서, 분자쇄에의 불소원자의 도입 등을 들 수 있다.
- [0047] 본 발명의 폴리아미드 필름은 적어도 1방향의 영율이 4GPa이상인 것이 가공시, 사용시에 부하되는 힘에 대하여 저항할 수 있고, 평면성이 한층 양호하게 되기 때문에 바람직하다. 또한 적어도 1방향의 영율이 4GPa이상인 것에 의해 필름의 박막화가 가능하게 된다.
- [0048] 모든 방향의 영율이 4GPa미만이면 가공시에 변형을 일으키는 일이 있다. 또한, 영율에 상한은 없지만, 영율이 20GPa를 초과하면, 필름의 인성이 저하되어, 제막, 가공이 곤란해지는 일이 있다. 영율은, 보다 바람직하게는, 적어도 1방향에 있어서 8GPa이상이며, 더욱 바람직하게는, 적어도 1방향에 있어서 10GPa이상이다.
- [0049] 또한, 영율의 최대치(E_m)와 그것과 직교하는 방향의 영율(E_p)의 비, E_m/E_p 가 1.1~3이면, 가공시의 재단성이 향상되기 때문에 바람직하다. 보다 바람직하게는, 1.2~2.5이며, 더욱 바람직하게는 1.5~2.5이다. E_m/E_p 가 3을

넘으면, 오히려 파탄되기 쉬워지는 일이 있다.

- [0050] 또한, 본 발명의 폴리아미드 필름은, JIS-K7127-1989에 준거한 측정에 있어서, 적어도 1방향의 파탄신도가 5%이상, 보다 바람직하게는 10%이상이면 성형, 가공시의 파탄이 적어지기 때문에 바람직하다. 파탄신도의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 현실적으로는 250%정도이다.
- [0051] 또한, 본 발명의 폴리아미드 필름은, 1kHz에서의 유전율이 4이하인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 3.5이하이며, 가장 바람직하게는 2이하이다. 유전율이 작은 것에 의해 광학필름상에 직접 전자회로를 형성했을 경우에 신호의 지연을 적게 할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 필름은, 200℃에서 30분간, 실질적으로 장력을 부여하지 않는 상태로 열처리했을 때의 적어도 1방향의 열수축률이 1%이하이면, 가공시의 치수변화,또 위상차 특성의 변화를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.5%이하, 더욱 바람직하게는 0.3%이하이다. 또, 열수축률은 이하의 식으로 정의된다.
- [0053] 열수축률(%)=((열처리 전의 시료길이-열처리하고, 냉각 후의 시료길이)/열처리 전의 시료길이)×100
- [0054] 상기 열수축률은 낮은 쪽이 바람직하지만, 현실적으로는 하한은 0.1%정도이다. 상기 조건으로 측정한 적어도 1방향의 열수축률이 1%이하이면, 필름상에 전기 회로를 형성하는 것이나 전자부품을 납땀하는 것 등이 가능해진다. 또한, 광학부 재료로서 기타 부재와 서로 붙일 때에 필름이 빠뜨어지기 어렵기 때문에, 위상차 등의 광학특성에 편차가 발생하기 어려워진다. 또한 항장력성이 높으므로 배향이 흩어지지 않고, 위상차 등의 광학특성에 편차가 발생하기 어려워진다.
- [0055] 광학용 필름은, 편광 필름, 위상차 필름 등, 광학 이방성이 존재한 쪽이 바람직한 용도와, 액정디스플레이 기관이나 보호필름과 같은 광학 이방성이 존재하지 않는 쪽(광학 등방성)이 바람직한 용도로 대별할 수 있지만, 본 발명의 필름은 광학 이방성의 제어가 가능하고, 광학 등방성, 이방성의 양쪽 용도에 바람직하게 사용된다.
- [0056] 광학적으로 이방성이 없는 필름:
- [0057] 액정디스플레이 기관이나 보호필름 등에 사용할 경우, 본 발명의 방향족 폴리아미드 필름은 550nm의 파장의 빛의 리타데이션(위상차)이 10nm미만인 것이 바람직한 형태이다. 이러한 리타데이션값은, 예를 들면 필름화할 때, 연신을 행하지 않거나, 각 방향에 균일한 배율로 연신하거나(2축연신에서는 길이방향과 폭방향의 연신배율을 동일하게 하거나) 함으로써 실현가능하다. 상기한 용도로 이용하는 경우, 이 리타데이션값은, 보다 바람직하게는 5nm이하, 더욱 바람직하게는 2nm이하이다. 550nm 파장의 빛의 리타데이션값이 10nm미만으로 매우 작은 것에 의해, 보호필름, 특히 광디스크용 보호필름으로서 바람직하다.
- [0058] 광학적으로 이방성이 존재하는 필름:
- [0059] 이 경우, 파장 550nm의 빛의 리타데이션(위상차)이, 10~2,000nm인 것이, 편광 필름, 위상차 필름 등, 광학 이방성 필름으로서 사용할 경우, 본 발명의 효과를 보다 높일 수 있다. 위상차가 이 범위이면 광학용의 위상차 필름, 특히, 광역 1/4파장 위상차판으로서 사용될 경우에, 뛰어난 색조재현성을 발현하는 것이 가능해진다. 이러한 리타데이션값은, 예를 들면 필름화할 때, 특정방향(1축방향)으로만 연신을 행하거나, 특정방향에 치우친 배율로 연신하거나 함으로써 실현가능하다. 상기한 용도로 사용하는 경우, 이 리타데이션값은, 바람직하게는 100~550nm이며, 보다 바람직하게는 130~380nm이다.
- [0060] 또한, 본 발명의 필름에 있어서, 위상차 분산성, 즉 위상차의 파장 의존성은 하기 식을 충족시키는 것이, 1/4파장 위상차판 용도로 사용하는 경우의 바람직한 실시형태로 된다.
- [0061] $R(450)/R(550)=1.03 \sim 1.25$
- [0062] $R(650)/R(550)=0.80 \sim 0.95$
- [0063] 여기서, R는 위상차(nm)이며, 괄호 내의 수치는, 파장(nm)을 표시한다.
- [0064] 1/4파장 위상차판은, 가시광 파장영역에서, 위상차를 각각의 파장의 1/4로 하는 것이 요구된다. 그것을 위해서는, 일반적으로 위상차 분산성이 같거나, 또는 다른 필름을, 그 주축이 평행이 되지 않도록 적층하는 방법이 이용된다. 적층하는 다른 부분에는, 환상 폴리올레핀계, 폴리카보네이트계, 초산트리아세테이트계, 아크릴계의 필름이 이용되고, 특히 환상 폴리올레핀이 바람직하게 이용된다.
- [0065] 본 발명의 폴리아미드 필름에 있어서, 위상차 분산성이 상기 범위이면, 본 발명의 폴리아미드 필름, 환상 폴리올레핀계, 폴리카보네이트계, 초산트리아세테이트계, 아크릴계의 필름 등과 적층했을 때에, 종래 이용되어 온

폴리카보네이트나, 초산트리아세테이트계 필름에 비하여, 1/4파장 위상차판으로서, 한층 양호한 위상차 분산성을 발현하는 것이 가능해진다.

[0066]

본 발명의 필름의 위상차 분산성은, 보다 바람직하게는,

[0067]

$R(450)/R(550)=1.1\sim 1.22$

[0068]

$R(650)/R(550)=0.82\sim 0.93$ 이다.

[0069]

위상차판은 2장 이상의 위상차 필름을 포개는 적층형 이외에, 1장의 위상차 필름으로 구성되는 단막형이 있다. 이 단막형에 본 발명의 폴리아미드 필름을 이용하는 경우는, 파장이 길수록 리타레이션(위상차)의 값이 커지는 것이 바람직하다. 그 중에서도, $R(450)<R(550)$ 의 관계를 충족시키고 있는 것이 바람직하다.

[0070]

위상차는, 두께와 복굴절의 함수로 나타내어지지만, 광디스크 기판 등에 이용하는 경우, 위상차는 작은 것이 바람직하다. 이 때문에, 550nm의 파장의 빛의 복굴절이 0이상 0.1미만인 것이 바람직하다.

[0071]

한편, 위상차 필름으로서 사용할 경우, 550nm의 파장의 빛의 복굴절이 0.1이상 0.5미만인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 보다 얇은 필름으로, 목적으로 하는 위상차를 얻을 수 있다.

[0072]

본 발명의 폴리아미드 필름은, 25℃/75RH%에서의 흡습율이 6%이하, 보다 바람직하게는 4%이하, 더욱 바람직하게는 2%이하이면, 사용시, 가공시의 습도변화에 의한 특성의 변화가 적어지기 때문에 바람직하다. 여기에서 말하는 흡습율은, 이하에 서술하는 방법으로 측정한다. 우선, 필름을 약 0.5g 채취하고, 탈습을 위해 120℃에서 3시간의 가열을 행한 후, 흡습되지 않도록 해서 25℃까지 강온하고, 그 강온 후의 중량을 0.1mg 단위까지 정확하게 칭량한다(이 때의 중량을 W0라고 함). 다음에, 25℃에서 75RH%의 분위기하에 48시간 정치하고, 그 후의 중량을 측정하고, 이것을 W1로 하여, 이하의 식을 이용해서 흡습율을 구한다.

[0073]

$\text{흡습율}(\%)=((W1-W0)/W1)\times 100$

[0074]

또한, 흡습율은 낮은 쪽이 바람직하지만, 현실적으로는 하한은 0.03%정도이다.

[0075]

본 발명의 폴리아미드 필름은, 80℃에서 120℃의 열팽창계수가 50~0ppm/℃인 것이 바람직하다. 열팽창계수는 150℃까지 승온한 후에 강온과정에 있어서 측정한다. 25℃, 75RH%에 있어서의 초기 시료길이를 L0, 온도 T1일 때의 시료길이를 L1, 온도 T2일 때의 시료길이를 L2라고 하면 T1에서부터 T2의 열팽창계수는 이하의 식으로 구해진다.

[0076]

열팽창계수(ppm/℃)

[0077]

$=(((L2-L1)/L0)/(T2/T1))\times 10^6$

[0078]

열팽창계수는 보다 바람직하게는 30~0ppm/℃이며, 더욱 바람직하게는 20~0ppm/℃이다.

[0079]

또한, 본 발명의 폴리아미드 필름은 25℃에 있어서의 30%Rh로부터 80%Rh의 습도 팽창계수가 50~0ppm/%Rh인 것이 바람직하다. 습도팽창계수의 측정법은 다음과 같다. 우선, 고온고습조에 폭 1cm, 시료길이 15cm로 되도록 고정하고, 일정 습도(약 30%Rh)까지 탈습하여 필름길이가 일정해진 후, 가습(약 80%Rh)한다. 시료는 흡습에 의해 신장되기 시작하지만 약 24시간 후 흡습은 평형에 도달해서 필름의 신장도 평형에 도달한다. 이 때의 신장량으로부터 하기 식에 의해 계산한다.

[0080]

습도팽창계수(ppm/%Rh)=

[0081]

$(\text{신장량}(\text{cm})/(\text{시료길이}(\text{cm})\times\text{습도차}))\times 10^6$

[0082]

습도팽창계수는 보다 바람직하게는 30~0ppm/%Rh이며, 더욱 바람직하게는 20~0ppm/%Rh이다. 열팽창계수, 습도팽창계수가 작음으로써 환경에 의한 치수변화가 작아져, 위상차 등의 광학특성에 관해 편차가 생기기 어려워진다.

[0083]

본 발명의 폴리아미드 및 폴리아미드 필름은 큰 연필경도를 갖는다. 연필경도는 바람직하게는 HB이상, 보다 바람직하게는 H이상, 더욱 바람직하게는 3H이상이다. 특히, 연필경도가 3H이상이면 폴리아미드의 막이 하드코트층을 겸할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0084]

본 발명의 폴리아미드는, 이하에 나타내는 구조단위를 가지는 것에 의해, 높은 투명성과 고강성, 내열성을 양립할 수 있다. 즉, 화학식(I), (II), (III) 또는 (IV)로 나타내어지는 구조단위를 포함하고, 또한 화학식(I),

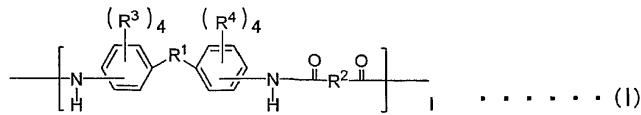
(II), (III) 및 (IV)로 나타내어지는 구조단위의 몰 분율을 각각 l, m, n, o라고 했을 때, 다음식 (1)~(3)을 만족하고 있는 것이 바람직하다.

[0085] $50 < l + m + n \leq 100 \quad \dots (1)$

[0086] $0 \leq l, m, n \leq 100 \quad \dots (2)$

[0087] $0 \leq o \leq 50 \quad \dots (3)$

[0088] 화학식(I):



[0089]

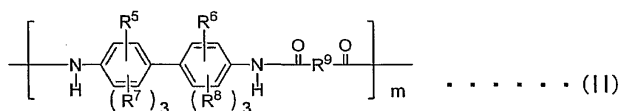
[0090] R¹: 환구조를 갖는 기

[0091] R²: 방향족기

[0092] R³: 임의의 기

[0093] R⁴: 임의의 기

[0094] 화학식(II):



[0095]

[0096] R⁵: 전자흡인기

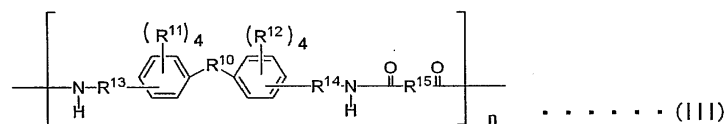
[0097] R⁶: 전자흡인기

[0098] R⁷: 임의의 기

[0099] R⁸: 임의의 기

[0100] R⁹: 방향족기

[0101] 화학식(III):



[0102]

[0103] R¹⁰: Si를 함유하는 기, P를 함유하는 기, S를 함유하는 기, 할로젠화 탄화수소기, 또는, 에테르 결합을 함유하는 기(단, 분자 내에 있어서 이들의 기를 갖는 구조단위가 혼재하고 있어도 좋다.)

[0104] R¹¹: 임의의 기

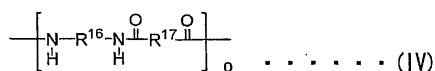
[0105] R¹²: 임의의 기

[0106] R¹³: 직결되어 있거나 또는, -페닐기를 필수성분으로 하는 탄소수 6에서 12의 임의의 기

[0107] R¹⁴: 직결되어 있거나 또는, -페닐기를 필수성분으로 하는 탄소수 6에서 12의 임의의 기

[0108] R^{15} : 방향족기

[0109] 화학식(IV):



[0110]

[0111] R^{16} : 방향족기

[0112] R^{17} : 방향족기

[0113] 화학식(I), (II), (III) 및 (IV)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조단위가 포함되어 있으면 되고, 물론, 그들 모두를 포함하고 있어도, 일부만을 포함하고 있어도 상관없다. 중요한 점은, 화학식(I), (II) 및 (III)에서 제시되는 구조단위의 몰 분율을 각각 l, m, n이라고 했을 때, l+m+n의 값이 100이하이며, 또한 50을 넘고 있는 것이다. 바람직하게는 l+m+n의 값은 80이상이며, 보다 바람직하게는 l+m+n의 값은 100이다. l+m+n의 값이 50이하의 경우에는, 이들의 효과보다도 착색에 기여하는 구조단위의 기여가 커져 투명도가 높은 필름이 얻기 어려워진다(또, 일본 특허공개 평7-149892호 공보에는 상기 화학식(I)의 구조를 포함하는 방향족 폴리아미드 필름의 개시가 있지만, 화학식(I)의 몰 분율을 0.1몰%에서 20몰%로 제한하고 있기 때문에 무색 투명화의 효과는 얻을 수 없다).

[0114] 또한, 상기 l, m, n, o는 $0 \leq l, m, n, o \leq 100$ 를 만족시키고 있는 것이 중요하다. 즉, l, m, n, o는 각각 존재하거나, 혹은 $50 < l+m+n \leq 100$ 를 만족시키는 범위이면, 존재하지 않는 구성 단위가 있어도 개의치 않는다.

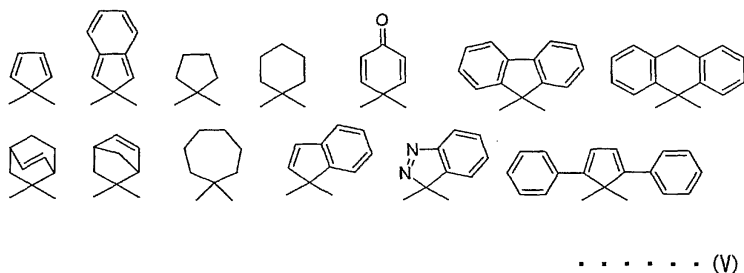
[0115] 또한, 화학식(IV)로 나타내지는 구성단위의 몰 분율을 o라고 했을 때, $0 \leq o \leq 50$ 을 충족시키고 있는 것도 중요하다. 화학식(IV)로 나타내지는 구성단위는 폴리머의 착색에 기여하는 일이 있고, 이 몰 분율 o가 50을 초과하면 투명도가 높은 필름이 얻기 어려워진다.

[0116] 본 발명에 있어서는, 상기 식(1)~(3)을 만족하는 범위이면, 다른 성분, 예를 들면 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤, 폴리에테르술폰, 환상 폴리올레핀이나 다른 구조단위, 예를 들면 이미드, 에스테르, 에테르, 케톤 등을 함유하고 있어도 관계없다. 다른 성분, 또는 구조단위로서는 방향족 또는 환상 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0117] 폴리아미드의 착색은 분자내 및 분자간의 전하 이동 착체에 의한다고 생각되고 있지만, 화학식(I), (II) 및 (III)은 모두 폴리아미드 분자내 및 분자간의 전하이동 착체의 형성을 저해하여, 폴리아미드의 투명화에 기여한다고 생각된다. 또한 화학식(IV)로 나타내지는 구성단위를 도입하는 것에 의해 화학식(I), (II) 및 (III)의 효과에 의해 얻은 투명성을 유지한 상태로, 기계특성, 열특성 등을 향상할 수 있다.

[0118] 화학식(I)은, R^1 로 나타내어진, 환구조와 분자쇄가 경첩형상으로 결합한, 카르도 구조로 불리는 구조를 취하고, R^1 의 전자구름이 분자쇄의 전자구름을 분단하여, 분자내 전하이동 착체의 형성을 저해한다고 생각된다. 또 부피가 큰 R^1 이 분자간 전하이동 착체의 형성을 저해한다고 생각된다. 이 목적을 위하여 R^1 은 환구조를 적어도 1개 갖고 있는 것이 바람직하다. 여기에서, 환구조란 방향족환, 지방족환, 복소환 등, 그 환의 구성 원소에 특별히 제한은 없다. 또한, 단환, 축합환, 스피로환 등, 그 형상도 상관없다. 이들 환구조 중에서는, R^1 은 5원환, 6원환 또는 7원환을 갖는 기인 것이 바람직하다. 또한, 화학식(V)에서 각각 나타내어지는 환형상 기인 것이 보다 바람직하다. 그 중에서도 가장 바람직한 것은 플루오렌기이다.

[0119] 화학식(V):



일이 있다. 본 발명에 있어서는, R^5 및 R^6 로서, 각각 독립적으로 전자흡인기를 도입함으로써 전하이동 착체의 형성을 저해하고, 폴리아미드의 투명도를 높이고 있다. 여기에서, 전자흡인기란, Hammett의 치환기 상수에 있어서의 양의 값을 나타내는 기이며, 예를 들면 $-CF_3$, $-CCl_3$, $-Cl_3$, $-CBr_3$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-NO_2$, $-CN$, $-COCH_3$, $-CO_2C_2H_5$ 등을 예시할 수 있다. 이 중에서도 바람직하게는 $-CF_3$, $-CCl_3$, $-NO_2$, $-CN$ 이며, 가장 바람직한 것은 $-CF_3$ 이다. 이들의 기를 갖는 구조단위는, 폴리아미드 분자 내에 있어서 혼재하고 있어도 관계없다. 또한, 상기의 Hammett 상수에 대해서는, 예를 들면 코타케 부지오 감수, 아사쿠라 서점발행의 「대유기화학」 제1권 제308~311페이지 등에 해설되어 있다.

[0129] 또한, 화학식(II)에 있어서, R^7 , R^8 에 특별히 제한은 없고, 상기의 목적을 저해하지 않는 범위에서 임의의 기를 사용하면 된다. 바람직하게는, 상기한 전자흡인기, $-H$, 탄소수 1~5의 지방족기, 실릴기, 또는 방향족기 등이다.

[0130] 화학식(II)에 있어서 R^9 는 방향족기이면 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 상기한 화학식(VI)에서 각각 제시되는 기이다. 그 중에서도, 더욱 바람직하게는 페닐기, 클로로페닐기이다. 화학식(II)에 있어서 R^9 는, 내열성이나 강성을 부여할 목적에 있어서는, 예를 들면 파라페닐렌, 2-치환 파라페닐렌, 비페닐과 같은 강직한 방향족기인 것이 바람직하다. 한편, 터페닐이나 안트라센 등의 다환식 방향족기는 강직하기는 하지만, 많은 π 전자를 갖고, 폴리아미드가 착색되는 원인이 되는 일이 있다. 또한, 근자외영역이나 자외영역에 있어서의 투명성을 향상시킬 경우에는, R^9 는 메타페닐기나 1,3-헥사플루오로프로필-2,2-비페닐기, 시클로헥산기인 것이 바람직하다. 이들 기는, 굴곡성을 갖기 때문에 강성이 저하되는 일이 있지만, 보다 단파장의 빛에 대한 투명성이 향상된다.

[0131] 화학식(III)은, R^{10} 에 대해서 적당한 기를 선택하지 않으면, 폴리아미드가 착색되는 일이 있다. 그래서, 본 발명에 있어서는, R^{10} 으로서 Si를 함유하는 기, P를 함유하는 기, S를 함유하는 기, 할로젠화 탄화수소기, 또는, 에테르 결합을 함유하는 기(단, 분자 내에 있어서 이들 기를 갖는 구조단위가 혼재하고 있어도 좋다.)를 선택함으로써, 전하이동 착체의 형성을 저해하고, 폴리아미드의 투명도를 높일 수 있다. 구체적으로는, $-SO_2-$, $-O-$, $-C(CF_3)_2-$, $-(CCl_3)_2-$, $-(CBr_3)_2-$, $-CF_2-$, $-CCl_2-$, $-CBr_2-$ 이 바람직하고, 특히 바람직하게는, $-SO_2-$, $-C(CF_3)_2-$ 이다.

[0132] 화학식(III)에 있어서, R^{11} 이나 R^{12} 에 특별히 제한은 없고, 임의의 기이면 좋다. 바람직하게는, $-H$, 탄소수 1~5의 지방족기, $-CF_3$, $-CCl_3$, $-OH$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-OCH_3$, 실릴기, 또는 방향족기이다. R^{11} 및 R^{12} 는, 측쇄의 치환기이기 때문에, 주쇄의 치환기와 비교하여, 폴리아미드의 물성에 주는 영향은 상대적으로 적지만, 광학특성이나 젖음성, 용매가용성 등을 개량하기 위해서, 적당히 도입하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 젖음성이나 2색성 색소에 의한 염색성 향상을 목적으로 $-OH$ 나 $-COOH$ 를 도입할 수 있다.

[0133] 또한, 화학식(III)에 있어서는, R^{13} 및 R^{14} 의 위치에 다른 기를 도입할 수 있다. 물론, 그대로 직결되어 있어도 좋지만, 예를 들면, $-Ph-$, $-O-Ph-$, $-C(CF_3)_2-Ph-$ 등을 도입해도 좋다. 단, 가장 바람직한 것은 직결되어 있는 구조이다.

[0134] 화학식(III)에 있어서 R^{15} 는 방향족기이면 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 상기한 화학식(VI)에서 각각 나타내어지는 기이다. 그 중에서도, 더욱 바람직하게는 페닐기, 클로로페닐기이다. 화학식(III)에 있어서 R^{15} 는, 내열성이나 강성을 부여할 목적에 있어서는, 예를 들면 파라페닐렌, 2-치환 파라페닐렌, 비페닐과 같은 강직한 방향족기인 것이 바람직하다. 한편, 터페닐이나 안트라센 등의 다환식 방향족기는 강직하기는 하지만, 많은 π 전자를 갖고, 폴리아미드가 착색되는 원인이 되는 일이 있다. 또한, 근자외영역이나 자외영역에 있어서의 투명성을 높이는 경우에는, R^{15} 는 메타페닐기나 1,3-헥사플루오로프로필-2,2-비페닐기, 시클로헥산기인 것이 바람직하다. 이들 기는 굴곡성을 갖기 때문에 강성이 저하되는 일은 있지만, 보다 단파장의 빛에 대한 투명성이 향상한다.

[0135] 본 발명의 더욱 바람직한 형태는, 상기한 화학식(I) 및 (IV)로 나타내어지는 구조단위를 포함하고, 또한, 화학식(I)로 나타내어지는 구조단위의 몰 분율이 50%이상인 것이다. 폴리아미드를 공업적으로 생산할 경우, 통상 1종류의 원료에 대하여, 1세트의 저장조, 계량조, 배관, 펌프 등으로 이루어지는 원료공급 설비가 필요하게

된다. 예를 들면, 화학식(I), (II), (III) 및 (IV)로 나타내어지는 구조단위 모두를 포함할 경우, 적어도 4종류의 디아민과 1종류의 산디클로라이드가 원료로서 필요하기 때문에, 5세트 이상의 원료공급 설비가 필요하게 된다. 그러나, 화학식(I) 및 (IV)로 나타내어지는 구조단위만을 포함할 경우에는 원료공급 설비가 최저로 3세트, 최대라도 4세트 이하로 충분하기 때문에, 원료공급 설비의 제조비용, 운전비용을 저감할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 다종류의 원료를 이용했을 경우, 그 종류에 따라서, 중합시간도 장시간화 되어 버리지만, 화학식(I) 및 (IV)로 나타내어지는 구조단위만을 포함할 경우에는 원료가 3~4종류로 적기 때문에, 중합시간이 짧고, 즉 중합비용을 저감하는 것이 가능해서 바람직하다.

[0136] 또한, 다른 바람직한 형태로서는, 상기한 화학식(II) 및 (IV)로 나타내어지는 구조단위를 포함하고, 또한 화학식(II)로 나타내어지는 구조단위의 몰 분율이 50%이상인 것이다. 이러한 구조를 취함으로써 화학식(I), (II), (III) 및 (IV)로 나타내어지는 구조단위 모두를 포함할 경우와 비교하여, 설비비용, 생산비용이 저감된다.

[0137] 또, 다른 바람직한 형태로서는, 상기한 화학식(III) 및 (IV)로 나타내어지는 구조단위를 포함하고, 또한 화학식(III)로 나타내어지는 구조단위의 몰 분율이 50%이상인 것이다. 이러한 구조를 취하는 것에 의해, 화학식(I), (II), (III) 및 (IV)로 나타내어지는 구조단위 모두를 포함할 경우와 비교하여, 설비비용, 생산비용이 저감된다.

[0138] 본 발명에 있어서는, 상기한 바와 같은 구조를 갖는 폴리아미드를 함유한 폴리아미드 필름으로 함으로써, 투명성에 뛰어나고, 광학용도 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0139] 다음에, 이하에 본 발명에 있어서의 폴리아미드나 그 조성물의 제조방법, 및 성형체로서 필름을 제조하는 예를 방향족 폴리아미드를 예로 들어 설명하지만, 물론 본 발명은 이것에 한정되는 것이 아니다.

[0140] 폴리아미드 용액, 즉 제막원액을 얻는 방법은 여러 가지의 방법이 이용가능하고, 예를 들면, 저온용액 중합법, 계면 중합법, 용융중합법, 고상 중합법 등을 이용할 수 있다. 저온용액 중합법 즉 카르복실산디클로라이드와 디아민으로부터 얻는 경우에는, 비프로톤성 유기극성 용매중에서 합성된다.

[0141] 카르복실산디클로라이드로서는 테레프탈산디클로라이드, 2클로로-테레프탈산디클로라이드, 이소프탈산디클로라이드, 나프탈렌디카르보닐클로라이드, 비페닐디카르보닐클로라이드, 터페닐디카르보닐클로라이드, 2플루오로-테레프탈산디클로라이드, 1,4-시클로헥산카르복실산디클로라이드 등을 들 수 있지만, 가장 바람직하게는 테레프탈산디클로라이드, 2클로로-테레프탈산디클로라이드가 이용된다.

[0142] 디아민으로서의 예를 들면 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-아미노-3-메틸페닐)플루오렌, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-아미노-3-메틸페닐)플루오렌, 1,4-시클로헥산디아민, 1,4-노르보르넨디아민을 들 수 있다.

[0143] 폴리아미드 용액은, 단량체로서 산디클로라이드와 디아민을 사용하면 염화수소가 부생되지만, 이것을 중화할 경우에는 수산화칼슘, 탄산칼슘, 탄산리튬 등의 무기의 중화제, 또 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 암모니아, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 디에탄올아민 등의 유기 중화제가 사용된다. 또한, 이소시아네이트와 카르복실산의 반응은, 비프로톤성 유기 극성 용매중, 촉매의 존재하에서 행하여진다.

[0144] 2종류이상의 디아민을 사용하여 중합을 행할 경우, 디아민은 1종류씩 첨가하고, 그 디아민에 대하여 10~99몰%의 산디클로라이드를 첨가해서 반응시켜, 이 후에 다른 디아민을 첨가하고, 또한 산디클로라이드를 첨가해서 반응시키는 단계적인 반응방법, 및 모든 디아민을 혼합해서 첨가하고, 이 후에 산디클로라이드를 첨가해서 반응시키는 방법 등이 이용가능하다. 또한, 2종류이상의 산디클로라이드를 이용할 경우도 마찬가지로 단계적인 방법, 동시에 첨가하는 방법 등을 이용할 수 있다. 어느 경우에 있어서도 전 디아민과 전 산디클로라이드의 몰비는 95~105:105~95가 바람직하고, 이 값을 벗어난 경우, 성형에 적합한 폴리머 용액을 얻는 것이 곤란하게 된다.

[0145] 폴리아미드의 제조에 있어서, 사용하는 비프로톤성 극성용매로서는, 예를 들면, 디메틸술폰, 디에틸술폰, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드 등의 포름아미드계 용매, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드 등의 아세트아미드계 용매, N-메틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈 등의 피롤리돈계 용매, 페놀, o-, m- 또는 p-크레졸, 크실레놀, 할로젠화 페놀, 카테콜 등의 페놀계 용매, 혹은 헥사메틸포스포르아미드, γ-부티로락톤 등을 들 수 있고, 이들을 단독 또는 혼합물로서 이용하는 것이 바람직하지

만, 또한 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소의 사용도 가능하다. 또한 폴리머의 용해를 촉진할 목적으로 용매에는 50중량%이하의 알칼리 금속, 또는 알칼리 토류금속의 염을 첨가할 수 있다.

[0146] 폴리아미드에는, 표면형성, 가공성 개선 등을 목적으로 하여 10중량%이하의 무기질 또는 유기질의 첨가물을 함유시켜도 좋다. 첨가물은 무색이어도 유색이어도 관계없지만, 본 발명의 폴리아미드 필름의 특징을 손상시키지 않기 위해서는 무색 투명한 것이 바람직하다. 표면형성을 목적으로 한 첨가제로서는 예를 들면, 무기입자에서는 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , CaCO_3 , 카본블랙, 카본나노튜브, 풀러렌, 제올라이트, 그 밖의 금속미분말 등을 들 수 있다. 또한, 바람직한 유기입자로서는, 예를 들면, 가교 폴리비닐벤젠, 가교 아크릴, 가교 폴리스티렌, 폴리에스테르 입자, 폴리아미드 입자, 폴리아미드 입자, 불소수지 입자 등의 유기고분자로 이루어지는 입자, 혹은, 표면에 상기 유기고분자로 피복 등의 처리를 실시한 무기입자를 들 수 있다.

[0147] 또, 상기한 본 발명의 폴리아미드 필름에 색소를 첨가하여, 착색 필름으로 하는 것도 가능하다. 색소로서는 코발트 블루 등의 무기안료, 프탈로시아닌 등의 유기색소의 어느 것도 바람직하게 사용할 수 있다. 종래의 방향족 폴리아미드 필름은 그 자체가 착색되어 있었기 때문에 상기 색소를 첨가해도 목적으로 한 색조를 얻을 수 없었지만, 본 발명의 필름은 착색이 적기 때문에 색소 본래의 색조를 가진 필름을 얻는 것이 가능해진다. 이와 같이 착색된 필름은, 예를 들면, 자동차나 항공기 헤드라이트의 리플렉터 혹은 커버 등의 조명기기용으로서 사용할 수 있고, 또한, 각종 점포, 주택 등에 사용하는 조명기기에도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0148] 또한, 상기한 본 발명의 폴리아미드를 50중량%이상 함유하는 코폴리머도 바람직하다. 다른 폴리머 성분으로서, 예를 들면 폴리카보네이트, 환상 폴리올레핀, 폴리스티렌 등을 들 수 있고, 이 코폴리머는, 본 발명의 폴리아미드와 기타의 폴리머 성분, 양 폴리머의 특징을 견비, 예를 들면 위상차판, 보호막, 기관 등의 용도에 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 음의 복굴절을 가지는 폴리머는 본 발명의 폴리아미드와 코폴리머로 했을 경우, 양호한 과장 분산성을 나타내기 때문에 바람직하다.

[0149] 또한, 상기한 본 발명의 폴리아미드에 감광성을 갖게 한 감광성 폴리아미드로 할 수도 있다. 이것에 의해, 예를 들면, 광학접착제, 렌즈 등의 용도로 전개가 가능해진다. 감광성을 갖게 하는 방법으로서, 예를 들면, 본 발명의 폴리아미드 주쇄 말단을, 반응활성인 기로 치환하고, 또한 광경화제를 첨가하는 방법 등이 있다.

[0150] 또, 상기한 본 발명의 폴리아미드에 열경화성을 부여한 열경화성 폴리아미드도 바람직하다. 이것에 의해, 예를 들면, 광학접착제, 렌즈, 반도체 밀봉재 등의 용도로 전개가 가능해진다. 열경화성을 부여하는 방법으로서, 예를 들면, 본 발명의 폴리아미드 주쇄 말단을, 반응활성인 기로 치환하고, 열경화제를 추가로 첨가하는 방법 등이 있다.

[0151] 다음에 필름화에 대해서 설명한다. 상기와 같이 조제된 제막원액은, 소위 용액제막법에 의해 필름화가 행하여진다. 용액제막법에는 건습식법, 건식법, 습식법 등이 있어 어느쪽의 방법으로 제막되어도 관계 없지만, 여기에서는 건습식법을 예로 들어서 설명한다.

[0152] 건습식법으로 제막할 경우는 상기 원액을 구름으로부터 드림, 무한벨트 등의 지지체상에 압출하여 박막으로 하고, 이어서 이러한 박막층으로부터 용매를 비산시켜 박막이 자기유지성을 가질때까지 건조한다. 건조조건은 예를 들면, 실온 \sim 220℃, 60분 이내의 범위에서 행할 수 있다. 또한 이 건조공정에서 이용되는 드림, 무한벨트의 표면은 될 수 있는 한 평활하면 표면이 평활한 필름이 얻어진다. 상기의 건식공정을 마친 필름은 지지체로부터 박리되어서 습식공정에 도입되어, 탈염, 탈용매 등이 행하여지고, 또한 연신, 건조, 열처리가 행하여져서 필름으로 된다.

[0153] 연신은 연신배율로서 면배율로 0.8 \sim 8(면배율이란 연신 후의 필름의 면적을 연신 전의 필름의 면적으로 나눈 값으로 정의한다. 1이하의 틸렉스를 의미한다.)의 범위 내에 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.3 \sim 8이다. 또한, 열처리로서는 200℃ \sim 500℃, 바람직하게는 250℃ \sim 400℃의 온도에서 수초에서 수분간 열처리가 바람직하게 실시된다. 또한, 연신 혹은 열처리 후의 필름을 서냉하는 것은 유효하며, 50℃/초이하의 속도로 냉각하는 것이 유효하다. 본 발명의 방향족 폴리아미드로부터 얻어지는 필름은 단층 필름이어도, 적층 필름이어도 좋다. 또한 연신은 면방향뿐만 아니라, 두께 방향으로도 행하는 편이, 위상차 필름으로서 양호한 특성을 나타내기 때문에 바람직하다.

[0154] 본 발명의 필름은, 투명성이 요구되는 분야에서는, 1/4파장 위상차 필름, 1/2파장 위상차 필름을 비롯한 임의의 위상차 필름, 편광 필름, 원편광 필름, 보호필름, 광디스크용 보호필름, 터치패널, 플렉시블 프린트 기관, 반도체 실장용 기관, 다층 적층회로 기관, 회로 기관, 콘덴서, 프린터 리본, 음향진동판, 플랫패널 디스플레이 기관, 태양전지용 베이스필름(태양전지 기관), 태양전지용 보호필름 등 어떤 용도에도 적용할 수 있다. 그 중에

서도, 특히, 편광판, 위상차판, 반사방지판, 기관 등의 디스플레이 부재, 광디스크의 기관이나 그 보호용 필름 등 광기록부재로 대표되는 각종 필름부재의 구성재료로서 사용하면, 가공시, 사용시의 치수안정성, 광학특성 안정성에 뛰어나기 때문에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0155] 상기 용도에는, 실질적으로 무배향 필름(광학적으로 등방)을 사용해도, 연신을 실시함으로써 실현되는 배향필름(광학 이방성을 가짐)을 사용해도, 어느 것이라도 좋고, 어느쪽도 바람직하게 사용할 수 있지만, 특히, 배향필름으로서 사용하는 것이 한층 바람직하다. 구체적으로는, 편광판, 위상차판, 특히 상술한 1/4파장 위상차판 용도에 적용한 경우, 본 발명의 효과를 가장 잘 이룰 수 있다.

[0156] 또한, 필름 형태 이외의 용도로서는, 광섬유나 광도파로, 렌즈, 마이크로렌즈 어레이, 광학 필터, 반사방지막, 타소재에의 코트제, 타소재와 접합시킨 적층품, 성형품 등에 바람직하게 이용할 수 있다.

[0157] 실시예

[0158] 이하에 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0159] 또 물성의 측정방법, 효과의 평가방법은 다음의 방법에 따라 행했다.

[0160] (1) 영율

[0161] 로봇테일론RTA(오리엔테크사 제품)를 이용하고, 온도 23℃, 상대습도 65%에 있어서 측정했다. 시험편은 제막방향 또는 바코터의 이동방향을 MD방향, 이것과 직교하는 방향을 TD방향으로 하고, MD방향 또는 TD방향에 대해서 폭 10mm이고 길이 50mm의 시료로 했다. 인장속도는 300mm/분이다. 단, 시험을 개시하고나서 하중이 1N을 통과한 점을 신장의 원점으로 했다.

[0162] (2) 인장강도

[0163] 로봇테일론RTA(오리엔테크사 제품)를 이용하고, 온도23℃, 상대습도 65%에 있어서 측정했다. 시험편은 제막방향 또는 바코터의 이동 방향을 MD방향, 이것과 직교하는 방향을 TD방향으로 하고, MD방향 또는 TD방향에 대해서 폭 10mm이고 길이 50mm의 시료로 했다. 인장속도는 300mm/분이다. 단, 시험을 개시하고나서 하중이 1N을 통과한 점을 신장의 원점으로 했다.

[0164] (3) 파단신도

[0165] 로봇테일론RTA(오리엔테크사 제품)를 이용하고, 온도23℃, 상대습도 65%에 있어서 측정했다. 시험편은 제막방향 또는 바코터의 이동방향을 MD방향, 이것과 직교하는 방향을 TD방향으로 하고, MD방향 또는 TD방향에 대해서 폭 10mm이고 길이 50mm의 시료로 했다. 인장속도는 300mm/분이다. 단, 시험을 개시하고나서 하중이 1N을 통과한 점을 신장의 원점으로 했다.

[0166] (4) 연필경도

[0167] JIS K-5400-1979에 준거해 측정했다.

[0168] 장치: 헤이돈 표면특성시험기

[0169] (5)유리전이온도(Tg) [DMA측정]

[0170] 장치: 점탄성 측정장치 EXSTAR6000 DMS(세이코인스트루먼트사 제품)

[0171] 측정 주파수: 1Hz

[0172] 승온속도: 2℃/분

[0173] 유리전이온도(Tg): ASTM E1640-94에 준거하고, E'의 변곡점을 Tg로 했다. 장치의 한계에 의해, 360℃를 넘는 것은 측정할 수 없었기 때문에, 표면에는 「360℃이상」이라고 표기하고, DSC에 의한 측정을 행했다.

[0174] (6) 유리전이온도(Tg) [DSC측정]

[0175] 장치:로봇 DSC RDC220(세이코 테크니코교사 제품)

[0176] 승온속도: 10℃/분

[0177] 유리전이온도(Tg): DSC커브의 변곡점을 Tg라고 했다.

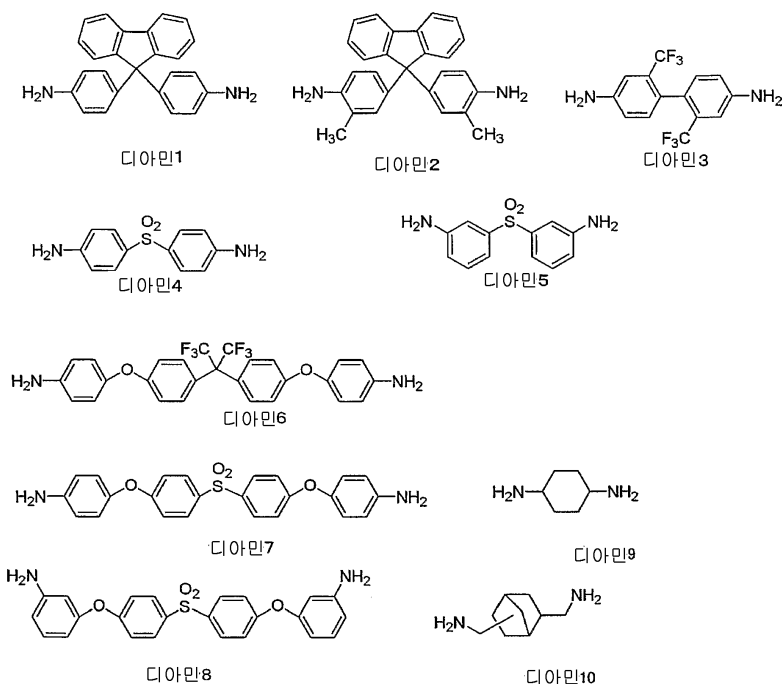
- [0178] (7) 전광선 투과율
- [0179] 하기 측정기를 이용해서 측정했다.
- [0180] 장치: 직독 헤이즈미터 HGM-2DP(C광원용)(스가시켄키사 제품)
- [0181] 광원: 할로젠 램프 12V, 50W
- [0182] 수광특성: 395~745nm
- [0183] 광학조건: JIS-K7105-1981에 준거
- [0184] 또, 덩어리형상 등의 필름이나 박막 이외의 형상의 수치를 측정할 경우는, 두께를 10 μ m로 한 샘플을 사용하여 측정한다. 샘플의 작성이 곤란할 경우는, 하기식을 이용해서 두께 10 μ m로 환산해서 평가한다. 물론, 두께 10 μ m를 초과하는 샘플밖에 얻을 수 없을 경우에 있어서도, 이하의 환산방법을 적용할 수 있다.
- [0185] 10 μ m일 때의 광선투과율 또는 전광선 투과율(%): T10
- [0186] 두께(μ m): L(적용범위: 0.1옹스트롬~10mm)
- [0187] 두께 L일 때의 광선투과율 또는 전광선 투과율(%): TL
- [0188] $T10=100-((100-TL)/(10/L))$
- [0189] 단 두께가 10 μ m를 초과하고, 전광선 투과율이 80%이상인 경우는, 10 μ m일 때에도, 전광선 투과율이 80%이상인 것이 자명하기 때문에, 반드시 두께 10 μ m로 환산할 필요는 없다.
- [0190] (8) 헤이즈
- [0191] 하기 측정기를 이용해서 측정했다.
- [0192] 장치: 직독 헤이즈미터 HGM-2DP(C광원용)(스가시켄키사 제품)
- [0193] 광원: 할로젠 램프 12V, 50W
- [0194] 수광특성: 395~745nm
- [0195] 광학조건: JIS-K7105-1981에 준거
- [0196] (9)필름의 투명성(광선투과율)
- [0197] 하기 장치를 이용해서 측정하고, 각 파장의 빛에 대응하는 투과율을 구했다.
- [0198] 투과율(%)=(T1/T0)×100
- [0199] 단, T1은 시료를 통과한 빛의 강도, T0은 시료를 통과하지 않는 이외는 동일한 거리의 공기중을 통과한 빛의 강도이다.
- [0200] 장치: UV 측정기 U-3410(히타치케이소쿠사 제품)
- [0201] 파장범위: 300nm~800nm
- [0202] 측정속도: 120nm/분
- [0203] 측정모드: 투과
- [0204] 또, 덩어리형상 등의 필름이나 박막 이외의 형상의 수치를 측정할 경우는, 두께를 10 μ m로 한 샘플을 사용하여 측정한다. 샘플의 작성이 곤란할 경우는, 하기식을 이용해서 두께 10 μ m로 환산해서 평가한다. 물론, 두께 10 μ m를 초과하는 샘플밖에 얻을 수 없을 경우에 있어서도, 이하의 환산방법을 적용할 수 있다.
- [0205] 10 μ m일 때의 광선투과율 또는 전광선 투과율(%): T10
- [0206] 두께(μ m): L(적용범위: 0.1옹스트롬~10mm)
- [0207] 두께 L일 때의 광선투과율 또는 전광선 투과율(%): TL
- [0208] $T10=100-((100-TL)/(10/L))$
- [0209] 또한 반사율을 구할 수 있는 경우에는, 반사율로부터 흡광도를 산출하고, 하기식에 의해 환산할 수 있다. 단,

상기 식으로 산출했을 때에, 어떤 측정파장(xnm)에서의 광선투과율이 y%이상인 경우는, 하기식으로 환산했을 때에도, 이 측정파장(xnm)일 때의 광선투과율은 y%이상이기 때문에, 다시 환산할 필요는 없다.

- [0210] 반사율(%): R
- [0211] 흡광도(%/μm): a
- [0212] $T10=a \times L+TL-a \times 10$
- [0213] $a=(100-R-TL)/L$
- [0214] 단, 두께가 10μm를 초과하고, 어떤 측정파장(xnm)에서의 광선투과율이 y%이상인 경우는, 10μm일 때에도, 이 측정파장(xnm)시의 광선투과율은 y%이상인 것이 자명하기 때문에, 반드시 두께 10μm로 환산할 필요는 없다.
- [0215] (10) 굴절을
- [0216] JIS-K7105-1981에 따라서, 하기 측정기를 이용해서 측정하였다(측정범위: ~1.87).
- [0217] 장치: 아베 굴절계 4T(가부시키가이샤 아타고사 제품)
- [0218] 광원: 나트륨 D선
- [0219] 측정온도: 25℃
- [0220] 측정습도: 65%RH
- [0221] 마운트액: 요오드화 메틸렌
- [0222] (두께 방향을 MZ로 표기한다.)
- [0223] (11) 아베수
- [0224] 하기 측정기를 이용해서 측정했다.
- [0225] 장치: 프리즘 커플러 장치 PC-2010(메트리콘사 제품)
- [0226] 측정파장: 429.5, 539.0, 632.8nm
- [0227] 상기 측정으로 얻어진 3개의 측정파장에 있어서의 굴절율로부터, 셀마이어의 식($R(\lambda)=a+b/(\lambda^2-c^2)$)을 이용해서 분산곡선을 계산하여, 파장 486nm, 589nm, 656nm에 있어서의 굴절율을 구하고, 각각 n(486), n(589), n(656)이라고 했다. 또한 하기 식으로부터 아베수를 구했다.
- [0228] $아베수=(n(589)-1)/(n(486)-n(656))$
- [0229] (12) 위상차(리타레이션)
- [0230] 하기 측정기를 이용해서 측정했다.
- [0231] 장치: 셀겔 검사장치 RETS-1100(오츠카덴시사 제품)
- [0232] 측정지름: Φ5mm
- [0233] 측정파장: 400~800nm
- [0234] 상기 측정에서, 파장 450nm, 550nm, 650nm일 때의 위상차를 각각 R(450), R(550), R(650)이라고 했다.
- [0235] (13) 200℃ 30분의 열처리 조건에 있어서의 치수변화율(열수축률)
- [0236] 15cm×15cm의 시료에 10cm×10cm의 정방형의 정점이 되는 점에 마크를 붙이고, 무가중(無加重)의 상태에서 200℃의 열풍 오븐에서 30분간 열처리를 행했다. 실온까지 냉각한 후에 각 마크간의 거리를 측정하고, 그 전후의 치수의 변화로부터 계산했다. 임의방향 및 그것에 직교하는 방향 각각의 평균치를 산출하고, 낮은 쪽의 값을 채용했다.
- [0237] (14) 유전율
- [0238] 자동평형 브리지를 이용하여, 측정온도 21℃에서 실시했다. 또한, 시험편에는 3단자 전극을 도장하고, 공시시료로 했다.

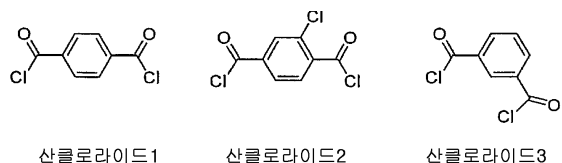
- [0239] 장치: 임피던스/게인 페이즈 애널라이저 4194A
- [0240] HEWLETT PACKARD사 제품
- [0241] 지그: 16451B DIELECTRIC TEST FIXTURE
- [0242] 전극: 도전성 은페이스트 "도타이트" 후지쿠라카세이(주) 제품
- [0243] 치수: 표면전극 내원의 외형 37mm
- [0244] 표면전극 외원의 내형 39mm
- [0245] 이면(대)전극 50mm
- [0246] (15) 열팽창계수
- [0247] 열팽창계수는 150℃까지 승온한 후에 강온과정에 있어서 측정하였다. 25℃, 75RH%에 있어서의 초기 시료길이를 L0, 온도 T1일 때의 시료길이를 L1, 온도 T2일 때의 시료길이를 L2라고 하면 T1에서부터 T2의 열팽창계수를 이하의 식으로 구했다.
- [0248] 열팽창계수(ppm/℃)=(((L2-L1)/L0)/(T2/T1))×10⁶
- [0249] 장치: 세이코덴시사 제품 TMA/SS6000
- [0250] (16) 습도팽창계수
- [0251] 고온고습조에 폭 1cm, 시료길이 15cm로 되도록 고정하고, 일정 습도(약 30%RH)까지 탈습하여, 필름길이가 일정하게 된 후, 가습(약 80%RH)한다. 시료는 흡습에 의해 신장되기 시작하지만 약 24시간 후 흡습은 평형에 달해서 필름의 신장도 평형에 달한다. 이 때의 신장량으로부터 하기 식에 의해 계산한다.
- [0252] 습도팽창계수((ppm)/%RH)=
- [0253] (신장량(cm))/(시료길이(cm)×습도차))×10⁶
- [0254] 실시예1:
- [0255] 교반기를 구비한 300ml 4구 플라스크 속에 4,4'-디아미노디페닐술폰 3.7248g, 3,3'-디아미노페닐술폰 11.1744g, N-메틸-2-피롤리돈 194ml를 넣어 질소분위기하, 빙냉하 교반하였다. 10분후에서 30분후에 걸쳐서 테레프탈산디클로라이드 12.1812g을 5회에 나누어서 첨가했다. 또한 1시간 교반한 후, 반응으로 발생한 염화수소를 탄산리튬 1.426g으로 중화해서 투명한 폴리머 용액을 얻었다.
- [0256] 얻어진 폴리머 용액의 일부를 유리판상에 취하고, 바코터를 이용하여 균일한 막을 형성시켰다. 이것을 120℃에서 7분간 가열하여, 자기유지성의 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 유리판으로부터 박리하여 금형에 고정하고, 흐르는 물 속에 10분간 세정하며, 또한 280℃ 1분으로 열처리를 행해 방향족 폴리아미드 필름을 얻었다. 각종 물성을 표 1~4에 나타낸다.
- [0257] 실시예2~36:
- [0258] 사용하는 디아민이나 산클로라이드를 이하에 화학식(VII)이나 화학식(VIII)에 기재된 것으로 변경하는 이외는, 실시예1과 같이 해서 폴리머 및 필름을 얻었다. 각종 물성을 표 1~4에 나타낸다.

[0259] 화학식(VII):



[0260]

[0261] 화학식(VIII):



[0262]

[0263] 또한, 표 1에 있어서, 원료는 실시예22, 실시예33, 34의 3예 이외는 모두, 디아민과 산클로라이드를 등물로 사용하였다. 실시예22에 있어서는, 산클로라이드100몰에 대하여, 디아민은 101몰(1몰 과잉)이 되는 비율로 사용했다. 마찬가지로, 실시예33, 34에 있어서는, 디아민 100몰에 대하여, 산클로라이드가 100.5몰(0.5몰 과잉)이 되는 비율로 사용했다.

[0264] 비교예1:

[0265] 교반기를 구비한 200ml 4구 플라스크 속에 파라페닐렌테레프탈아미드 12.0g, 99.6중량%의 황산 88.0g을 넣어 질소분위기하, 60℃에서 교반용해했다. 점도는 5,000포이즈이었다. 이 도프를 60℃로 유지한 채 구금으로부터 경면으로 문지른 탄탈제의 벨트로 캐스트했다. 이 벨트상에서, 절대습도 31g(물)/kg(건조 공기)의 90℃의 공기중에 14초간 유지한 후, 110℃의 열풍이 세차게 부는 영역 속을 4초간 통과시켜서, 광학 등방성의 투명한 도프를 얻었다. 이 도프를 이동벨트 상에서 5℃의 물로 응고시킨 후, 물세정, 5중량% 수산화나트륨 수용액에 의한 중화, 물세정을 반복하여 자기지지성의 겔필름을 얻었다.

[0266] 또한 이 겔필름을 텐터로 300℃ 20분으로 열처리를 행하여 방향족 폴리아미드 필름을 얻었다. 얻은 필름은 590nm로부터 800nm의 모든 파장에 있어서 광선투과율이 80%이상이었지만, 590nm보다 짧은 파장에서는 광선투과율은 낮고, 눈으로 확인하여도 노란 색조이었다.

표 1

	원료													두께 μm	
	디아민(몰%)										산클로라이드(몰%)				
	(I)		(II)	(III)						지 환 식					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3		
실시예1				25	75						100			13	
실시예2				50	50						100			17	
실시예3				75	25						100			16	
실시예4				100							100			13	
실시예5				50	50						100			14	
실시예6	50			50							100			16	
실시예7	50				50						100			16	
실시예8				50	50							100		12	
실시예9				100								100		15	
실시예10	100										100			16	
실시예11			100								100			10	
실시예12						100					100			15	
실시예13				50			50				100			14	
실시예14				50				50			100			14	
실시예15	100												100	16	
실시예16	100											100		17	
실시예17			100									100		11	
실시예18		100									100			13	
실시예19									100		100			11	
실시예20			100										100	10	
실시예21										100	100			12	
실시예22				1	50	50						100		10	
실시예23				2	49	49					100			11	
실시예24				4	48	48						100		10	
실시예25				10	45	45						100		9	
실시예26				20	40	40						100		10	
실시예27				40	30	30						100		10	
실시예28				60	20	20						100		11	
실시예29				60	40							100		10	
실시예30				60		40						100		13	
실시예31				3		97					100			10	
실시예32				5		95						100		11	
실시예33	100										50.5		50	10	
실시예34	100										25.5		75	10	
실시예35	100										40		60	12	
실시예36			100									90	10	10	
비교예1	파라페닐렌테레프탈아미드를 폴리머로서 사용,													4	

[0267]

표 2

	기계 특성			열수축율		열팽창 계수		T _g	
	영율 TD	인장강도 MPa	파단신도 TD %	TD %	MD ppm/°C	MD ppm/%Rh	연필경도	DMA측정(DSC측정) °C	
실시예 1	4.3	125.6	11.6					282.8	
실시예 2	4.2	135.9	69.6	0.50이하	42		H	302.2	
실시예 3	4.0	114.9	15.5					323.1	
실시예 4	3.7	120.6	46.4					342	
실시예 5	4.3	116.8	13.9					302.5	
실시예 6	4.0	138.9	24.1		43			3600이상 (408.1)	
실시예 7	4.5	146.7	11.1					318.7	
실시예 8	4.9	145.4	8.1		47		H	283	
실시예 9	4.3	167.6	64.9		46		H	331	
실시예 10	4.0	142.4	9.9	0.50이하	40		3H	3600이상 (412.1)	
실시예 11	11.4	353.7	7.2	0.50이하	-10		3H	290.8	
실시예 12	2.9	135.7	81.9					249.4	
실시예 13	3.7	126.5	53.3					304.2	
실시예 14	3.7	113.2	16.2					270.1	
실시예 15	3.8	126.8	7.5					350.5	
실시예 16	4.5	140.1	5.4				3H	3600이상 (367.6)	
실시예 17	9.1	294.0	7.6		2		4H	304	
실시예 20	4.0	145.0	41.6						
실시예 26	5.4	156.0	9.2		40			95	
실시예 27	5.8	171.0	12.0		31			62	
실시예 28	6.5	179.0	6.1		22			35	
실시예 29	6.1	179.0	10.5						
실시예 30	6.7	179.0	3.8						
실시예 35	3.1	71.0	2.8						
실시예 36	7.8	251.0	6.8						

표 3

	전광선 투과율 (%)		광선투과율 (%)							굴절율		
	%	%	%							MD	TD	MZ
			350nm	400nm	450nm	500nm	600nm	700nm				
실시예1	88.1	0.7	0.7	84.0	86.1	86.9	87.7	87.1	1.71	1.71	1.67	
실시예2	87.6	0.4	2.3	83.0	85.7	86.7	87.6	88.6	1.71	1.71	1.67	
실시예3	87.2	0.4	0.4	81.2	85.1	86.1	87.7	88.9	1.72	1.72	1.67	
실시예4	86.5	6.3	0.4	76.0	81.9	84.4	85.8	87.0	1.71	1.71	1.67	
실시예5	87.9	0.6	0.6	83.0	85.7	86.5	87.7	88.1	1.72	1.72	1.67	
실시예6	87.7	0.7	0.0	65.7	85.3	86.3	87.7	85.4	1.71	1.71	1.68	
실시예7	87.7	0.4	0.1	71.3	85.6	86.4	87.6	87.3	1.70	1.70	1.69	
실시예8	88.0	0.7	1.0	83.3	85.3	86.1	86.9	87.4	1.70	1.70	1.67	
실시예9	88.0	0.5	0.3	81.7	85.5	86.5	89.4	85.3	1.70	1.70	1.67	
실시예10	87.4	1.5	0.0	68.0	85.0	86.0	89.8	84.5	1.70	1.70	1.69	
실시예11	88.2	1.1	1.8	82.0	85.0	87.0	88.3	87.5	1.68	1.68	1.52	
실시예12	89.2	0.4	0.0	61.0	87.2	86.7	91.8	91.0	1.64	1.65	1.57	
실시예13	88.0	0.8	0.1	67.5	85.3	86.3	87.7	87.9	1.71	1.71	1.65	
실시예14	87.8	7.0	0.6	81.8	85.1	86.3	87.0	87.8	1.70	1.70	1.67	
실시예15	87.9	0.6	0.7	83.4	85.9	86.6	87.9	87.1	1.70	1.70	1.69	
실시예16	87.8	0.5	0.0	66.9	85.7	86.9	86.3	90.3	1.69	1.69	1.68	
실시예17	89.5	0.5	1.1	83.6	87.0	87.9	89.2	89.6	1.64	1.64	1.53	
실시예18			0.0	68.0	85.0	86.0	88.2	89.1				
실시예19			54.3	87.1	88.1	88.1	89.7	89.7				
실시예20			55.7	80.5	85.2	85.0	90.4	91.0				
실시예35			0.2	43.4	81.3	83.6	85.8	86.8				
비교예1			0.0	1.0	64.0	75.0	80.8	82.5				

표 4

	아베수	미연신 필름의 리타데이이션			Δn $\times 10^{-3}$	조건	연신후 필름의 리타데이이션		
		nm					nm		
		λ 450nm	λ 550nm	λ 650nm			λ 450nm	λ 550nm	λ 650nm
실시예 1		63.3	55.0	50.2	4.4				
실시예 2	15.5	24.5	21.1	19.1	1.2	300°C/1.5배	1572.3	1346.7	854.7
실시예 3		16.4	13.9	12.4	0.9				
실시예 4		35.7	29.9	26.5	2.2	300°C/1.1배	530.7	448.9	401.9
실시예 5		7.7	6.8	6.2	0.5				
실시예 6		14.2	11.6	10.1	0.7	300°C/1.05배	194.3	162.6	152.4
실시예 7		13.1	10.9	9.6	0.7	350°C/1.1배	168.2	143.7	129.5
실시예 8	17.5	5.1	4.5	4.2	0.4	280°C/1.7배	999.2	862.5	783.8
실시예 9		19.7	16.4	14.5	1.1	320°C/1.2배	671.7	569.7	511.0
실시예 10	16.1	6.7	5.6	4.9	0.3	110°C*/1.5배	467.8	370.7	314.8
실시예 11	15.3	197.8	173.2	159.0	17.3	280°C/1.1배	971.3	848.4	777.7
실시예 12		11.0	9.7	8.9	0.7	300°C/1.6배	2248.2	1984.0	1800.6
실시예 13	15.4	22.0	18.8	16.9	1.3	300°C/1.2배	969.2	832.3	753.6
실시예 14	16.1	33.4	28.4	25.5	2.0	270°C/1.1배	198.9	194.0	191.1
실시예 15		4.6	3.5	2.9	0.2	320°C/1.1배	58.6	49.8	44.8
실시예 16	16.9	8.2	6.7	5.9	0.4	350°C/1.1배	161.0	132.3	115.8
실시예 17	16.1	16.4	14.3	13.0	1.3	300°C/1.1배	1054.4	927.6	854.7

(*) 제2 실시예: 칼럼들의 단계를 연신
 Δn : 미연신 필름의 블록셀들

※) 제조시에 필름의 단계에서 연신 Δn : 미연신 필름의 복굴절율