(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0156808
(43) 공개일자 2022년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2020.01) *C08J 5/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 7/042 (2022.01)
C08J 5/18 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2022-7028038
(22) 출원일자(국제) 2021년02월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년08월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/006845
(87) 국제공개번호 WO 2021/192789
국제공개일자 2021년09월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-050726 2020년03월23일 일본(JP)

(71) 출원인
도요보 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13반 1고
(72) 발명자
나루사와 하루히코
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2쵸메 1-1 도요보 가부시키가이샤 나이
와타나베 나오키
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2쵸메 1-1 도요보 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **적층체**

(57) 요 약

취급시에 손상되어 시인성이 저하되지 않도록 내찰상성을 부여하기 위한 자기 수복층을 적층한, 높은 인장 탄성률과 낮은 CTE 및 내열성이나 내약품성을 갖는 폴리이미드 필름에 있어서, 가공 프로세스시 또는 굴곡시에 자기 수복층의 박리나 탈락을 일으키지 않는 적층체를 제공한다. MD 방향 및 TD 방향의 양쪽의 인장 탄성률이 3 GPa 이상, MD 방향 및 TD 방향의 양쪽의 CTE가 -5 ppm/℃~+55 ppm/℃, 용매 함유량이 0.5~5.0 질량%인 폴리이미드 필름과, 상기 폴리이미드 필름의 적어도 한쪽 면에 형성된 자기 수복층을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

(52) CPC특허분류
C08J 2379/08 (2013.01)
(72) 발명자
와쿠이 히로유키
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2쵸메 1-1 도요보 가부시키가이샤 나이
요네무시 하루미
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2쵸메 1-1 도요보 가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

MD 방향 및 TD 방향의 양쪽의 인장 탄성률이 3 GPa 이상, MD 방향 및 TD 방향의 양쪽의 CTE가 -5 ppm/℃~+55 ppm/℃, 용매 함유량이 0.5~5.0 질량%인 폴리이미드 필름과, 상기 폴리이미드 필름의 적어도 한쪽 면에 형성된 자기 수복층을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서,

미소 경도 시험기로 비커스 사각뿔 다이아몬드 압자로부터 미소한 하중 0.5 mN을 표면에 부여하여 5초간 유지한 후에, 0.005 mN까지 하중을 제거하여 60초간 유지한 후의 복귀율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

JIS K 5600-5-6(1999)의 크로스커트법에 의한, 격자형으로 절단된 상기 자기 수복층의 상기 폴리이미드 필름에 대한 부착률이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

옐로우 인덱스가 10 이하, 파장 400 nm에서의 광선 투과율이 70% 이상, 전광선 투과율이 85% 이상인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 자기 수복층이 가교점을 포함하는 중합체 조성물로서, 상기 가교점의 일부 또는 전부가 가동성을 갖는 가교점인 것을 특징으로 하는 적층체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 자기 수복층과 폴리이미드 필름을 포함하는 적층체에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 우수한 투명성, 자기 수복성, 유연성을 나타내고, 자기 수복층과의 밀착성이 우수한 폴리이미드 필름으로 이루어진 적층체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래, 터치패널이나 디스플레이 등의 화상 표시 장치의 전면판, 전극 주변에는, 취급시에 손상되어 시인성이 저하되지 않도록 내찰상성을 부여하는 것을 목적으로, 투명 기재 필름에 하드코트층을 형성한 하드코트 필름이 이용되고 있다(특허문헌 1). 한편, 최근, 높은 휴대성과 큰 화면을 모두 제공하기 위해서, 화상 표시 부분이 절첩 가능한 터치패널이나 디스플레이 등이 제안되고 있어(특허문헌 2), 하드코트 필름에 종래보다 우수한 유연성이 요구되게 되었다.

[0003] 하드코트 필름에 형성되는 하드코트층은 내찰상성을 부여하기 위해 높은 표면 경도를 갖지만, 높은 표면 경도를 갖는 코트층은 취약해지는 경향이 있기 때문에, 우수한 유연성과 양립시키는 것은 어려웠다. 따라서 하드코트층을 대신하는 수단으로서, 유연하고 강인한 코트층을 형성하여, 취급시 또는 가공시 등의 응력에 의해 생긴 변형이나 손상을 자발적으로 소실하는 기능을 갖는 자기 치유성을 갖는 코트층을 형성한 필름이 제안되었다(특허문헌 3).

[0004] 이러한 자기 수복성 필름에 이용되는 기재 필름으로는, 일반적으로 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 아크릴, 폴리카보네이트(PC), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리올레핀 등으로 이루어진 투명한 열가소성 수지 필름이 이용되고 있다. 이들 열가소성 수지 필름은 투명성이나 내굴곡성이 우수하고, 이(易)접착 처리나 가공이 용이하기 때문에 자기 수복 코트층의 밀착성도 우수하다(특허문헌 4).

[0005] 한편, 기재 필름 상에 전극, 디스플레이 소자 등 기능 소자를 직접 형성하는 기술 개발이 행해지고, 하드코트 필름용의 기재 필름에 일반적인 열가소성 수지 필름 대신에, 내열성이나 내약품성을 갖는 폴리이미드 필름을 이용하는 것이 시도되고 있다(특허문헌 5~6).

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본특허공개 제2013-37323호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본특허공개 제2019-211778호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본특허공표 제2016-516846호 공보

(특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 일본특허공개 제2016-147416호 공보

(특허문헌 0005) 특허문헌 5 : 일본특허공개 제2019-51644호 공보

(특허문헌 0006) 특허문헌 6 : 일본특허공개 제2019-105829호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 전극, 디스플레이 소자 등 기능 소자를 직접 형성하기 위해 기재 필름에는 높은 인장 탄성률과 낮은 CTE 및 내열성이나 내약품성이 요구된다. 그와 같은 기재 필름에 적합한 폴리이미드 필름을 특허문헌 4에 예시되는 유연성이나 내굴곡성이 우수한 자기 수복성 필름의 기재 필름으로서 이용하고자 하는 경우, 폴리이미드 필름의 표면이 평탄하고 저활성이기 때문에, 폴리이미드 필름에 대한 밀착성이 불충분하고, 가공 프로세스시 또는 굴곡시에 코팅층의 박리나 탈락이 생기기 쉬워진다.

[0008] 한편, 자기 수복층은 취급시 또는 가공시 등에 의한 외력을 흡수하여 변형이나 상처를 수복시키는 기능을 갖는 것 외에, 화상 표시 장치의 전면에 형성되기 때문에, 저태크성이나 방오성, 내약품성을 겸비할 필요가 있어, 높은 가교도와 조성적으로 저활성인 성분이 이용된다. 그 때문에 자기 수복층에 대해서는, 하드코트층용의 특허문헌 5에 예시되는 이접착층은 밀착성이 불충분하여, 가공 프로세스시 또는 굴곡시에 자기 수복층의 박리나 탈락이 생기기 쉬워진다.

[0009] 이와 같이 폴리이미드 필름과 자기 수복층이 모두 저활성이기 때문에, 우수한 투명성, 자기 수복성, 유연성을 나타내면서, 자기 수복층과 폴리이미드 필름과의 밀착성을 얻는 것이 과제였다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 이러한 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여 본 발명에 도달했다. 즉 본 발명은 이하의 구성을 갖는 것이다.

[0011] MD 방향 및 TD 방향의 양쪽의 인장 탄성률이 3 GPa 이상, MD 방향 및 TD 방향의 양쪽의 CTE가 -5 ppm/℃~+55 ppm/℃, 용매 함유량이 0.5~5.0 질량%인 폴리이미드 필름과, 상기 폴리이미드 필름의 적어도 한쪽 면에 형성된 자기 수복층을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

[0012] 상기 적층체는, 미소 경도 시험기로 비커스 사각뿔 다이아몬드 압자로부터 미소한 하중 0.5 mN을 표면에 부여하여 5초간 유지한 후에, 0.005 mN까지 하중을 제거하여 60초간 유지한 후의 복귀율이 80% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 상기 적층체는, JIS K 5600-5-6(1999)의 크로스커트법에 의한, 격자형으로 절단된 상기 자기 수복층의 상기 폴리이미드 필름에 대한 부착률이 80% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 상기 적층체는, 옐로우 인덱스가 10 이하, 파장 400 nm에서의 광선 투과율이 70% 이상, 전광선 투과율이 85% 이상인 것이 바람직하다. 상기 자기

수복층은, 가교점을 포함하는 중합체 조성물이며, 상기 가교점의 일부 또는 전부가 가동성을 갖는 가교점인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 의하면, 저활성의 표면을 갖는 폴리이미드 필름을 기재 필름으로서 이용하더라도, 우수한 자기 수복성을 나타내면서, 자기 수복층과의 밀착성이 우수한 적층체를 제공할 수 있다. 또한, 우수한 투명성 및 유연성을 갖기 때문에, 화상 표시 부분이 절첩 가능한 터치패널이나 디스플레이 등의 화상 표시 장치의 전면판, 전극 주변에 적합한 투명 적층체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명의 실시형태의 적층체에 관해 설명한다. 본 발명의 적층체는 폴리이미드 필름과, 상기 폴리이미드 필름의 적어도 한쪽 면에 형성된 자기 수복층을 포함하는 적층체이다. 본 발명의 적층체를 구성하는 폴리이미드 필름은, 주쇄에 이미드 결합을 갖는 고분자의 필름이며, 바람직하게는 폴리이미드 필름 또는 폴리아미드이미드 필름이며, 보다 바람직하게는 폴리이미드 필름이다.

[0015] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 이하의 어느 제조 방법에 의해 얻어지는 것이 바람직하다. 우선, 첫번째 방법은, 용매 중에서 디아민류와 테트라카르복실산류를 중합 반응시켜 얻어지는 폴리아미드산(폴리이미드 전구체) 용액을, 폴리이미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조하여 그린 필름(「전구체 필름」, 「폴리아미드산 필름」 또는 「폴리아믹산 필름」이라고도 함)으로 하고, 또한 폴리이미드 필름 제작용 지지체 상에서, 혹은 상기 지지체로부터 박리한 상태에서, 그린 필름을 고온 열처리하여 탈수 폐환 중합반응을 행하게 함으로써 얻어진다. 또한, 두번째 방법으로서, 용매 중에서 디아민류와 테트라카르복실산류와의 탈수 폐환 중합 반응에 의해 얻어지는 폴리이미드 용액을 폴리이미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조하여 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리이미드 필름으로 하고, 또한 폴리이미드 필름 제작용 지지체 상에서, 혹은 상기 지지체로부터 박리한 상태에서, 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리이미드 필름을 고온 처리하여 건조시키는 것에 의해서도 얻어진다.

[0016] 또한, 세번째 방법은, 용매 중에서 디이소시아네이트류와 트리카르본류를 중합 반응시켜 얻어지는 폴리아미드이미드 용액을, 폴리아미드이미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조하여 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리아미드이미드 필름으로 하고, 또한 폴리아미드이미드 제작용 지지체 상에서, 혹은 상기 지지체로부터 박리한 상태에서, 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리아미드이미드 필름을 고온 처리하여 건조시킴으로써 얻어진다. 한편, 상기 3개의 제조 방법에 있어서, 디카르복실산류를 적절하게 사용할 수도 있다.

[0017] 상기 테트라카르복실산류, 트리카르복실산류 및 디카르복실산류로는, 폴리이미드 합성 또는 폴리아미드이미드 합성에 통상 이용되는 방향족 테트라카르복실산류(그 산무수물을 포함), 지방족 테트라카르복실산류(그 산무수물을 포함), 지환식 테트라카르복실산류(그 산무수물을 포함), 방향족 트리카르복실산류(그 산무수물을 포함), 지방족 트리카르복실산류(그 산무수물을 포함), 지환식 트리카르복실산류(그 산무수물을 포함), 방향족 디카르복실산류, 지방족 디카르복실산류 및 지환식 디카르복실산류 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 방향족 테트라카르복실산무수물류 또는 지환식 테트라카르복실산무수물류가 바람직하고, 내열성의 관점에서는 방향족 테트라카르복실산무수물류가 보다 바람직하고, 광투과성(투명성)의 관점에서는 지환식 테트라카르복실산류가 보다 바람직하다. 테트라카르복실산류가 산무수물인 경우, 분자 내에 무수물 구조는 1개이어도 좋고 2개이어도 좋지만, 바람직하게는 2개의 무수물 구조를 갖는 것(2무수물)이 좋다. 테트라카르복실산류, 트리카르복실산류, 디카르복실산류는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0018] 본 발명에서의 내열성이 높은 폴리이미드를 얻기 위한 방향족 테트라카르복실산류로는, 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산, 4,4'-옥시디프탈산, 비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-5-카르복실산)1,4-페닐렌, 비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-5-일)벤젠-1,4-디카르복실레이트, 4,4'-[4,4'-(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(벤젠-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산,
4,4'-[(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(1,4-크실렌-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(4-이소프로필-톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(나프탈렌-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥시드-3,3-디일)비스(벤젠-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 4,4'-[(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥시드-3,3-디일)비스(톨루엔-

2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥시드-3,3-디일)비스(1,4-크실렌-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥시드-3,3-디일)비스(4-이소프로필-톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥시드-3,3-디일)비스(나프탈렌-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산, 피로멜리트산, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-2,6-디일비스(옥시카르보닐)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-3,6-디일비스(옥시카르보닐)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 등의 테트라카르복실산 및 이들의 산무수물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2개의 산무수물 구조를 갖는 2무수물이 적합하며, 특히, 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산2무수물, 4,4'-옥시디프탈산2무수물이 바람직하다. 한편, 방향족 테트라카르복실산류는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 방향족 테트라카르복실산류는, 내열성을 중시하는 경우에는, 예컨대, 전체 테트라카르복실산류의 50 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 80 질량% 이상이다.

[0019] 무색 투명성이 높은 폴리이미드를 얻기 위한 지환식 테트라카르복실산류로는, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산, 3-(카르복시메틸)시클로펜탄-1,2,4-트리카르복실산, 1,2,3,4-시클로헥산테트라카르복실산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비시클로헥실테트라카르복실산, 비시클로[2,2,1]헵탄-2,3,5,6-테트라카르복실산, 비시클로[2,2,2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르복실산, 비시클로[2,2,2]옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산, 테트라데카히드로안트라센-2,3,6,7-테트라카르복실산, 테트라데카히드로-1,4:5,8:9,10-트리메타노안트라센-2,3,6,7-테트라카르복실산, 데카히드로나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산, 데카히드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산, 데카히드로-1,4-에타노-5,8-메타노나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-시클로펜타논-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산(별칭 「노보난-2-스피로-2'-시클로펜타논-5'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산」), 메틸노보난-2-스피로-α-시클로펜타논-α'-스피로-2''-(메틸노보난)-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-시클로헥사논-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산(별칭 「노보난-2-스피로-2'-시클로헥사논-6'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산」), 메틸노보난-2-스피로-α-시클로헥사논-α'-스피로-2''-(메틸노보난)-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-시클로프로파논-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-시클로부타논-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-시클로헵타논-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-시클로옥타논-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-시클로노나논-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-시클로데카논-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-시클로운데카논-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-시클로도데카논-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-시클로트리데카논-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-시클로테트라데카논-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-시클로펜타데카논-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-(메틸시클로펜타논)-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노보난-2-스피로-α-(메틸시클로헥사논)-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 등의 테트라카르복실산 및 이들의 산무수물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2개의 산무수물 구조를 갖는 2무수물이 적합하며, 특히, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산2무수물, 1,2,3,4-시클로헥산테트라카르복실산2무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산2무수물이 바람직하고, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산2무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산2무수물이 보다 바람직하고, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산2무수물이 더욱 바람직하다. 또, 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 지환식 테트라카르복실산류는, 투명성을 중시하는 경우에는, 예컨대, 전체 테트라카르복실산류의 50 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 80 질량% 이상이다.

[0020] 트리카르복실산류로는, 트리멜리트산, 1,2,5-나프탈렌트리카르복실산, 디페닐에테르-3,3',4'-트리카르복실산, 디페닐술폰-3,3',4'-트리카르복실산 등의 방향족 트리카르복실산, 혹은 헥사히드로트리멜리트산 등의 상기 방향족 트리카르복실산의 수소 첨가물, 에틸렌글리콜비스트리멜리테이트, 프로필렌글리콜비스트리멜리테이트, 1,4-부탄디올비스트리멜리테이트, 폴리에틸렌글리콜비스트리멜리테이트 등의 알킬렌글리콜비스트리멜리테이트, 및 이들의 1무수물, 에스테르화물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 1개의 산무수물 구조를 갖는 1무수물이 적합하며, 특히, 트리멜리트산무수물, 헥사히드로트리멜리트산무수물이 바람직하다. 또한, 이들은 단독으로 사용해도 좋고

복수를 조합하여 사용해도 좋다.

[0021] 디카르복실산류로는, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 비페닐-4,4'-디카르복실산, 4,4'-옥시디벤젠디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 혹은 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산 등의 상기 방향족 디카르복실산의 수소 첨가물, 옥살산, 숙신산, 글루탈산, 아디프산, 헵탄2산, 옥탄2산, 아젤라산, 세바스산, 운데카2산, 도데칸2산, 2-메틸숙신산 및 이것들의 산염화물 혹은 에스테르화물 등을 들 수 있다. 이들 중에서 방향족 디카르복실산 및 그 수소 첨가물이 적합하며, 특히, 테레프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 4,4'-옥시디벤젠디카르복실산이 바람직하다. 또한, 디카르복실산류는 단독으로 사용해도 좋고 복수를 조합하여 사용해도 좋다.

[0022] 본 발명에서의 내열성 및/또는 무색 투명성이 높은 폴리이미드를 얻기 위한 디아민류 혹은 이소시아네이트류로는, 특별히 제한은 없고, 폴리이미드 합성 또는 폴리아미드이미드 합성에 통상 이용되는 방향족 디아민류, 지방족 디아민류, 지환식 디아민류, 방향족 디이소시아네이트류, 지방족 디이소시아네이트류, 지환식 디이소시아네이트류 등을 이용할 수 있다. 내열성의 관점에서는, 방향족 디아민류 또는 방향족 디이소시아네이트류가 바람직하고, 투명성의 관점에서는 지환식 디아민류 또는 지환식 디이소시아네이트류가 바람직하다. 또한, 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류 또는 디이소시아네이트류를 이용하면, 높은 내열성과 함께, 고탄성률, 저열수축성, 저선팽창계수를 발현시키는 것이 가능해지기 때문에 바람직하다. 상기 디아민류 및 이소시아네이트류는, 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0023] 방향족 디아민류로는, 예컨대, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 1,4-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠, 1,4-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠, 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술피드, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, m-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, m-아미노벤질아민, p-아미노벤질아민, 4-아미노-N-(4-아미노페닐)벤즈아미드, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2'-트리플루오로메틸-4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐술피드, 3,3'-디아미노디페닐술폭시드, 3,4'-디아미노디페닐술폭시드, 4,4'-디아미노디페닐술폭시드, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-2-[4-(4-아미노페녹시)-3-메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3-메틸페닐]프로판, 2-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-2-[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술피드, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폭시드, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,4-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 4,4'-비스[(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 3,4'-디아미노디페닐술피드, 2,2-비스[3-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폭시드, 4,4'-비스[3-(4-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[3-(3-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[4-(4-아미노-α,α-디메틸벤질)페녹시]벤조페논, 4,4'-비스[4-(4-아미노-α,α-디메틸벤질)페녹시]디페닐술폰, 비스[4-{4-(4-아미노페녹시)페녹시}페닐]술폰, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시-α,α-디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시-α,α-디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-트리플루오로메틸페녹시)-α,α-디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-플루오로페녹시)-α,α-디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-메틸페녹시)-α,α-디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-시아노페녹시)-α,α-디메틸벤질]벤젠, 3,3'-디아미노-4,4'-디페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5,5'-디페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4,5'-디페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5-페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4-페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-5'-페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-

4,4'-디비페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5,5'-디비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4,5'-디비페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-비페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5-비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4-비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-5'-비페녹시벤조페논, 1,3-비스(3-아미노-4-페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-4-페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-5-페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-5-페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(3-아미노-4-비페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-4-비페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-5-비페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-5-비페녹시벤조일)벤젠, 2,6-비스[4-(4-아미노α,α-디메틸벤질)페녹시]벤조니트릴, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-2,6-디일비스(옥시카르보닐)]비스아닐린, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-3,6-디일비스(옥시카르보닐)]비스아닐린 등을 들 수 있다. 또한, 상기 방향족 디아민의 방향환 상의 수소 원자의 일부 혹은 전부가, 할로겐 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 혹은 알콕실기, 또는 시아노기로 치환되어 있어도 좋고, 또한 상기 탄소수 1~3의 알킬기 혹은 알콕실기의 수소 원자의 일부 혹은 전부가 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋다. 또한, 방향족 디아민류는 단독으로 사용해도 좋고 복수를 조합하여 사용해도 좋다.

[0024] 또한, 상기 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류로는 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸, 6-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸, 5-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸, 6-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸, 2,2'-p-페닐렌비스(5-아미노벤조옥사졸), 2,2'-p-페닐렌비스(6-아미노벤조옥사졸), 1-(5-아미노벤조옥사졸로)-4-(6-아미노벤조옥사졸로)벤젠, 2,6-(4,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(4,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸, 2,6-(3,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(3,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸, 2,6-(3,3'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(3,3'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 특히, 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4-아미노-N-(4-아미노페닐)벤즈아미드, 4,4'-디아미노디페닐술폰 또는 3,3'-디아미노벤조페논이 바람직하다. 또한, 옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류는 단독으로 사용해도 좋고 복수를 조합하여 사용해도 좋다.

[0025] 지환식 디아민류로는, 예컨대, 1,4-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노-2-메틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-에틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-n-프로필시클로헥산, 1,4-디아미노-2-이소프로필시클로헥산, 1,4-디아미노-2-n-부틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-이소부틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-sec-부틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-tert-부틸시클로헥산, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸시클로헥실아민), 시클로헥산-1,4-디일디메탄아민, 비시클로[2,2,1]헵탄-2,5-디아민 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 특히, 1,4-디아미노시클로헥산 또는 1,4-디아미노-2-메틸시클로헥산이 바람직하고, 1,4-디아미노시클로헥산이 보다 바람직하다. 또한, 지환식 디아민류는 단독으로 사용해도 좋고 복수를 조합하여 사용해도 좋다.

[0026] 디이소시아네이트류로는, 예컨대, 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 3,2'- 또는 3,3'- 또는 4,2'- 또는 4,3'- 또는 5,2'- 또는 5,3'- 또는 6,2'- 또는 6,3'-디메틸디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 3,2'- 또는 3,3'- 또는 4,2'- 또는 4,3'- 또는 5,2'- 또는 5,3'- 또는 6,2'- 또는 6,3'-디에틸디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 3,2'- 또는 3,3'- 또는 4,2'- 또는 4,3'- 또는 5,2'- 또는 5,3'- 또는 6,2'- 또는 6,3'-디메톡시디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-3,3'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-3,4'-디이소시아네이트, 디페닐에테르-4,4'-디이소시아네이트, 벤조페논-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐술폰-4,4'-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,6-디이소시아네이트, m-크실릴렌디이소시아네이트, p-크실릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌-2,6-디이소시아네이트, 4,4'-(2,2-비스(4-페녹시페닐)프로판)디이소시아네이트, 3,3'- 또는 2,2'-디메틸비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'- 또는 2,2'-디에틸비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디에톡시비페닐-4,4'-디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트류, 및 이들 중 어느 하나를 수소 첨가한 디이소시아네이트(예컨대, 이소포론디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산디이소시아네이트, 1,3-시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트) 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 저흡습성, 치수 안정성, 가격 및 중합성의 점에서 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,6-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 나프탈렌-2,6-디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 또는 1,4-시클로헥산디이소시아네이트가 바람직하다. 또한, 디이소시아네이트류는 단독으로 사용해도 좋고 복수를 조합하여 사용해도 좋다.

[0027] 본 발명의 폴리아미드산 용액, 폴리이미드 용액 및 폴리아미드이미드 용액에 이용되는 용매로는, 폴리이미드계 수지 또는 그 전구체를 용해시키는 것이라면 특별히 특정되지 않지만, 예컨대 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 테트라메틸우레아, 술포란, 디메틸술폭시드,

γ-부티로락톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논 등이 있다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 특히 생산성이나 필름의 광학 특성을 고려하면 유기 용제의 주성분으로서 N,N-디메틸아세트아미드를 이용하는 것이 바람직하다. 또한 이들 유기 용매와 더불어, 톨루엔, 크실렌 등의 빈용매를 폴리이미드계 수지 또는 그 전구체가 석출되지 않을 정도로 사용해도 좋다.

[0028] 본 발명에서의 폴리이미드 필름의 두께는 3 μm 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 11 μm 이상이고, 더욱 바람직하게는 24 μm 이상이다. 상기 폴리이미드 필름의 두께의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 250 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 150 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 100 μm 이하이다.

[0029] 본 발명의 폴리이미드 필름의 인장 탄성률은, MD 방향 및 TD 방향 모두 3 GPa 이상이 필요하고, 바람직하게는 4 GPa 이상이고, 보다 바람직하게는 5 GPa 이상이다. 상기 인장 탄성률이 3 GPa 이상이면, 폴리이미드 필름과 기능 소자가 박리되는 것을 회피할 수 있어, 취급성이 우수하다. 상기 MD 방향 및 TD 방향의 두 방향의 인장 탄성률은, 20 GPa 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 12 GPa 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 GPa 이하이다. 상기 인장 탄성률이 20 GPa 이하이면, 상기 폴리이미드 필름을 플렉시블한 필름으로서 사용할 수 있다. 또, 상기 폴리이미드 필름의 인장 탄성률이란, 폴리이미드 필름의 유동 방향(MD 방향)의 인장 탄성률 및 폭방향(TD 방향)의 인장 탄성률의 평균치를 가리킨다. 상기 폴리이미드 필름의 인장 탄성률의 측정 방법은, 실시예에 기재된 방법에 따른다.

[0030] 본 발명에서의 폴리이미드 필름의 30℃부터 300℃ 사이의 평균 CTE는, -5 ppm/℃~+55 ppm/℃인 것이 필요하다. 바람직하게는 -4 ppm/℃~+45 ppm/℃이며, 보다 바람직하게는 -3 ppm/℃~+35 ppm/℃이며, 더욱 바람직하게는 -2 ppm/℃~+20 ppm/℃이며, 더욱 더 바람직하게는 +1 ppm/℃~+10 ppm/℃이다. CTE가 상기 범위이면, 기능 소자와의 선팽창계수의 차를 작게 유지할 수 있고, 열을 가하는 프로세스에 제공하더라도 폴리이미드 필름과 기능 소자가 박리되는 것을 회피할 수 있어, 가공성이 우수하다. 여기서 CTE란 온도에 대하여 가역적인 신축을 나타내는 요인이다. 또, 상기 폴리이미드 필름의 CTE란, 폴리이미드 필름의 유동 방향(MD 방향)의 CTE 및 폭방향(TD 방향)의 CTE의 평균치를 가리킨다. 상기 폴리이미드 필름의 CTE의 측정 방법은, 실시예에 기재된 방법에 따른다.

[0031] 본 발명의 인장 탄성률과 CTE를 나타내는 폴리이미드 필름은, 폴리이미드 필름의 성막 과정에서 연신을 행함으로써 실현할 수 있다. 이러한 연신 조작은, 폴리이미드 용액을 폴리이미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조하여 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리이미드 필름으로 하고, 또한 폴리이미드 필름 제작용 지지체 상에서, 혹은 상기 지지체로부터 박리한 상태에서, 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리이미드 필름을 고온 처리하여 건조시키는 과정에서, MD 방향으로 1.5배로부터 4.0배로, TD 방향으로 1.4배로부터 3.0배로 연신함으로써 실현할 수 있다. 이 때 폴리이미드 필름 제작용 지지체에 미연신의 열가소성 고분자 필름을 이용하여, 열가소성 고분자 필름과 폴리이미드 필름을 동시에 연신한 후에 열가소성 고분자 필름으로부터 연신후의 폴리이미드 필름을 박리하는 것에 의해, 특히 MD 방향의 연신시에 폴리이미드 필름에 생기는 손상을 방지할 수 있고, 보다 고품위의 무색 투명성이 높은 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다. MD 방향의 바람직한 연신 배율은 1.7배~3.5배이며, 보다 바람직하게는 2.0배~3.0배이다. 또한, TD 방향의 바람직한 연신 배율은 1.7배~3.5배이며, 보다 바람직하게는 2.0배~3.0배이다. MD 방향의 연신 배율과 TD 방향의 연신 배율의 비율(MD/TD)은, 1 초과인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.01 이상이고, 더욱 바람직하게는 1.05 이상이고, 보다 더 바람직하게는 1.08 이상이고, 특히 바람직하게는 1.1 이상이다. 또한, 2.0 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.8 이하이며, 더욱 바람직하게는 1.5 이하이며, 특히 바람직하게는 1.2 이하이다.

[0032] 본 발명의 폴리이미드 필름의 용매 함유량은, 0.5~5.0 질량%인 것이 필요하다. 바람직하게는 0.7~4.0 질량%의 범위, 보다 바람직하게는 1.0~3.0 질량%의 범위이다. 용매 함유량을 상기 하한치 이상으로 하는 것에 의해, 과잉 고온 처리에 의해 폴리이미드 필름 표면이 과도하게 불활성이 되는 일이 없고, 후술하는 자기 수복층을 형성하는 중합체 조성물에 대한 밀착성이 유지되고, 또한, 옐로우 인덱스의 악화를 억제할 수 있다. 또한, 용매 함유량을 상기 상한치 이하로 하는 것에 의해, 인장 탄성률 및 CTE를 바람직한 범위로 하는 것이 용이해지고, 또한 자기 수복층에 잔류 용매가 이행하여 백화, 실투하는 것을 억제하여, 파장 400 nm에서의 광선 투과율이나 전광선 투과율의 악화를 억제할 수 있다.

[0033] 폴리이미드 필름에 함유하는 용매는, 폴리이미드 필름 제작 과정(예컨대, 폴리이미드 필름을 고온 처리하여 건조시키는 과정)에서의 용매의 잔류물(잔류 용매)이라도 상관없고, 폴리이미드 필름을 제작한 후에 용매를 첨가한 것이라도 상관없다. 바람직하게는 폴리이미드 필름 제작 과정에서의 잔류 용매이다.

[0034] 폴리이미드 필름 및/또는 그린 필름의 건조 조건으로는 특별히 한정되지 않고, 1단계로 건조시켜도 좋고, 다단계로 건조시켜도 좋다. 다단계로 건조시키는 것이 바람직하다. 다단계 건조시의 건조 단계수로는, 특별히 한정되지 않고, 2단계 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3단계 이상이다. 또한, 10단계 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5단계 이하이다. 다단계에서의 건조 온도는 후단이 될수록 고온으로 하는 것이 바람직하다. 예컨대, 2단계 건조의 경우, 1단계째는 100℃ 이상 250℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120℃ 이상 200℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 150℃ 이상 180℃ 이하이다. 2단계째는 250℃ 초과 500℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 280℃ 이상 450℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 300℃ 이상 400℃ 이하이다.

[0035] 또한, 건조 시간은 상기 건조 온도나 막두께, 용제의 종류, 사용하는 건조 기기에 따라 설정할 수 있다. 예컨대, 텐터를 사용하고 상기 2단계 건조인 경우라면, 1단계째의 건조 시간은 2분 이상 15분 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3분 이상 12분 이하이며, 더욱 바람직하게는 5분 이상 8분 이하이다. 2단계째의 건조 시간은 1분 초과 10분 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2분 이상 8분 이하이며, 더욱 바람직하게는 3분 이상 5분 이하이다. 상기 범위 내로 함으로써 폴리이미드 필름의 용매 함유량을 소정 범위 내로 할 수 있다.

[0036] 또한, 3단계 건조의 경우, 1단계째는 100℃ 이상 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120℃ 이상 190℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 150℃ 이상 180℃ 이하이다. 2단계째는 200℃ 초과 300℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 210℃ 이상 280℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 220℃ 이상 250℃ 이하이다. 3단계째는 300℃ 초과 500℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 320℃ 이상 450℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 340℃ 이상 400℃ 이하이다. 또한, 건조 시간은 건조 온도에 따라 설정할 수 있다. 예컨대, 상기 3단계 건조인 경우라면, 1단계째의 건조 시간은 30초 이상 10분 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1분 이상 8분 이하이며, 더욱 바람직하게는 2분 이상 5분 이하이다. 2단계째의 건조 시간은 30초 이상 10분 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1분 이상 8분 이하이며, 더욱 바람직하게는 2분 이상 5분 이하이다. 3단계째의 건조 시간은 1분 초과 10분 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2분 이상 9분 이하이며, 더욱 바람직하게는 3분 이상 8분 이하이다. 상기 범위 내로 함으로써 폴리이미드 필름의 용매 함유량을 소정 범위 내로 할 수 있다.

[0037] 본 발명의 적층체는 상기 인장 탄성률과 CTE를 나타내는 폴리이미드 필름의 적어도 한쪽 면에 자기 수복층이 적층된 것이며, 이것에 의해 적층체의 자기 수복성이 확보된다.

[0038] - 자기 수복성의 정의-

[0039] 여기서, 자기 수복성이란, 응력 집중에 의한 왜곡에 의해 생긴 변형이나 손상을 응력의 하중 제거시에 복원하는 성질을 가리키며, 구체적으로는 실시예에 기재된 측정 방법에 의해 구해지는 「복귀율」에 의해 평가된다.

[0040] 본 발명의 적층체는 자기 수복성으로서, 상기 복귀율의 측정에 의해 계산되는 복귀율이 80% 이상인 것이 바람직하고, 85% 이상이 보다 바람직하고, 90% 이상이 더욱 바람직하고, 95% 이상이 보다 더 바람직하고, 100%가 특히 바람직하다.

[0041] 본 발명의 적층체를 구성하는 자기 수복층은, 주로 화상 표시 장치의 전면(前面)에 형성되기 때문에 저태크성이나 방오성, 내약품성을 필요로 하는 관점에서 가교점을 가지며, 또한 자기 수복성으로서 복귀율이 80% 이상을 달성하는 관점에서, 가교점의 일부 또는 전부가 가동성을 갖는 가교점을 포함하는 중합체 조성물(이하, 「자기 수복성 중합체 조성물」이라고도 함)인 것이 바람직하다.

[0042] 본 발명에서의 가동성을 갖는 가교점은, 제1 형태로서 공유 결합 이외의 화학 결합에 의해 형성된 가교점을 나타내고, 공유 결합 이외의 화학 결합으로는, 이온 결합, 수소 결합을 들 수 있다. 이러한 화학 결합은, 응력 집중에 의해 생긴 왜곡이 전파되면, 결합이 절단되어 변형이나 손상이 생기지만, 응력을 제거한 후에 분자 운동에 의해 결합이 재생성되기 때문에, 변형이나 손상이 소실되어 자기 수복성을 갖는다.

[0043] 본 발명에서의 가동성을 갖는 가교점은, 제2 형태로서 화학 결합에 의하지 않는 기하형상에 의한 구속으로 이루어진 가교점을 나타내고, 기하형상에 의한 구속으로는, 고리형 분자의 개구부에 직쇄형 분자가 관통한 구속, 고리형 분자끼리 개구부를 관통한 구속이 있다. 이러한 구속은, 응력 집중에 의해 생긴 왜곡이 전파되면, 분자 결합이 절단되는 대신에 구속 개소가 이동하여 변형이나 손사이 생기지만, 응력을 제거한 후에 분자 운동에 의해 구속 개소가 재구성되기 때문에, 변형이나 손사이 소실되어 자기 수복성을 갖는다.

[0044] 본 발명에서의 가동성을 갖는 가교점으로서 제1 형태인 공유 결합 이외의 화학 결합에 의해 형성된 가교점을 갖는 중합체 조성물로는, 이온 결합을 이용한 중합체 조성물로서, 금속 이온 함유 아크릴산에틸렌 공중합체, 금속 이온 함유 (메트)아크릴산에틸렌 공중합체, 금속 이온 함유 술폰산폴리에스테르 중합체, 금속 이온 함유 술폰산 폴리에스테르폴리에테르 공중합체를 들 수 있고, 수소 결합을 이용한 중합체 조성물로서, 폴리에테르우레탄 공중합체, 지방족 폴리에스테르우레탄 공중합체, 폴리에테르폴리에스테르우레탄 공중합체, 폴리우레탄아크릴레이트 공중합체, 폴리에테르폴리아미드 공중합체, 지방족 폴리에스테르폴리아미드 공중합체를 들 수 있다.

[0045] 본 발명에서의 가동성을 갖는 가교점으로서 제2 형태인 기하형상에 의한 구속으로 이루어진 가교점을 갖는 중합체 조성물로는, 고리형 폴리에테르 고리 관통 폴리에테르 중합체, 고리형 폴리에테르 고리 관통 지방족 폴리에스테르 공중합체, 고리형 폴리에테르 고리 관통 폴리아크릴 중합체, 시클로덱스트린 고리 관통 폴리에테르 중합체, 시클로덱스트린 고리 관통 지방족 폴리에스테르 공중합체를 들 수 있다.

[0046] 자기 수복층에 포함되는 상기 자기 수복성 중합체 조성물의 함유량은, 90 질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 95 질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 99 질량% 이상이고, 특히 바람직하게는 99.9 질량% 이상이고, 100 질량%이라도 지장없다.

[0047] 상기 가교점의 일부 또는 전부가 가동성을 갖는 가교점을 포함하는 중합체 조성물은, 단독으로 사용해도 좋고 복수를 조합하여 사용해도 좋고, 필요에 따라서 용매, 연화제, 가소제, 노화 방지제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 광안정제, 표면 윤활제, 레벨링제, 방오제, 이형제, 내열안정제, 윤활제, 무기 미립자, 계면 활성제 등, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상 사용되는 첨가제를 추가적으로 포함할 수 있다. 또한, 그 함유량은, 본 발명의 적층체의 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 다양하게 조절할 수 있기 때문에, 특별히 제한은 없지만, 예컨대 상기 자기 수복층 100 질량부에 대하여 약 0.1~ 약 10 질량부로 포함되어도 좋다.

[0048] 본 발명의 적층체를 구성하는 자기 수복층의 두께는, 밀착성을 확보하고, 자기 수복 기능을 충분히 발현시킨다고 하는 관점에서, 5 μm 이상이 바람직하고, 8 μm 이상이 보다 바람직하고, 10 μm 이상이 특히 바람직하다. 한편, 투명성, 가공성, 성형성을 확보하는 관점에서, 상한의 두께는 100 μm 이하가 바람직하고, 80 μm 이하가 보다 바람직하고, 50 μm 이하가 특히 바람직하다.

[0049] 본 발명의 적층체를 구성하는 자기 수복층은, 폴리이미드 필름 상에 자기 수복성 중합체 조성물을 도포하고, 필요에 따라서 건조시킨 후, 열 혹은 활성 에너지선을 조사하고 경화시키는 것에 의해 형성할 수 있다. 즉, 본 발명에 이러한 자기 수복성층을 형성하기 위한 자기 수복성 중합체 조성물은, 열경화성 중합체 조성물 혹은 활성 에너지선 경화성 중합체 조성물인 것이 바람직하다.

[0050] 자기 수복성 중합체 조성물의 도포에 이용되는 도포 방법으로는, 웨트 코팅법이 바람직하다. 이러한 웨트 코팅법으로는, 예컨대 리버스코트법, 스프레이코트법, 바코트법, 그라비아코트법, 로드코트법, 다이코트법, 롤코트법, 립코트법 등을 들 수 있다.

[0051] 적층체의 바람직한 두께는, 8 μm 이상이고, 보다 바람직하게는 15 μm이며, 더욱 바람직하게는 20 μm 이상이다. 또한, 300 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 100 μm 이하이다.

[0052] 본 발명의 적층체는, 폴리이미드 필름, 자기 수복층이 이 순으로 적층된 것이며, 자기 수복층은 폴리이미드 필름에 대하여 밀착성을 가지며, 그 밀착성은 구체적으로 실시예에 기재된 측정 방법에 의해 구해지는 「부착률」에 의해 평가된다.

[0053] 본 발명의 적층체는 자기 수복층의 밀착성으로서, 상기 부착률이 80% 이상인 것이 바람직하고, 85% 이상이 보다 바람직하고, 90% 이상이 더욱 바람직하고, 95% 이상이 보다 더 바람직하고, 100%가 특히 바람직하다. 부착률은 전술한 바와 같이, 폴리이미드 필름에 포함되는 용매 함유량을 전술한 하한치 이상으로 하는 것에 의해 바람직한 값을 달성할 수 있다. 또한, 폴리이미드 필름에는, 투명성이나 자기 수복층과의 밀착성을 저하시키지 않는 범위에서, 표면에 전처리로서 코로나 처리, 플라즈마 처리, 오존 처리, 약품 처리, 용매 처리 등이 실시되어도 좋다.

[0054] 본 발명의 적층체는 주로 터치패널이나 디스플레이 등의 화상 표시 장치의 전면판, 전극 주변에 이용되기 때문에, 황색도 지수(옐로우 인덱스)는 10 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 7 이하이며, 더욱 바람직하게는 5 이하이며, 한층 더 바람직하게는 3 이하이다. 상기 폴리이미드 필름의 황색도의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 0.1 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2

이상이고, 더욱 바람직하게는 0.3 이상이다.

[0055] 본 발명의 적층체는 주로 터치패널이나 디스플레이 등의 화상 표시 장치의 전면판, 전극 주변에 이용되기 때문에, 파장 400 nm에서의 광선 투과율은 70% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 72% 이상이고, 더욱 바람직하게는 75% 이상이고, 한층 더 바람직하게는 80% 이상이다. 상기 폴리이미드 필름의 파장 400 nm의 광선 투과율의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 99% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 98% 이하이며, 더욱 바람직하게는 97% 이하이다.

[0056] 본 발명의 적층체는 주로 터치패널이나 디스플레이 등의 화상 표시 장치의 전면판, 전극 주변에 이용되기 때문에, 전광선 투과율은 85% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 86% 이상이고, 더욱 바람직하게는 87% 이상이고, 한층 더 바람직하게는 88% 이상이다. 상기 폴리이미드 필름의 전광선 투과율의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 99% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 98% 이하이며, 더욱 바람직하게는 97% 이하이다.

[0057] 실시예

[0058] 이하, 본 발명에 관해 실시예를 이용하여 상세히 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0059] 한편 실시예, 비교예에서의 각 측정치는, 특별히 언급하지 않는 한 이하의 방법으로 측정했다.

[0060] <폴리아미드산 및 폴리이미드의 환원 점도>

[0061] 폴리머 농도가 0.2 g/dl이 되도록 N-메틸-2-피롤리돈(또는 N,N-디메틸아세트아미드)에 용해한 용액을 우베로데형의 점도관에 의해 30℃에서 측정했다. (폴리아미드산 용액의 조제에 사용한 용매가 N,N-디메틸아세트아미드인 경우는, N,N-디메틸아세트아미드를 사용하여 폴리머를 용해하여 측정했다.)

[0062] <폴리이미드 필름 및 적층체의 두께>

[0063] 마이크로미터(파인류프사 제조, 밀리트론 1245D)를 이용하여 측정했다.

[0064] <폴리이미드 필름의 인장 탄성률>

[0065] 폴리이미드 필름의 유동 방향(MD 방향) 및 폭방향(TD 방향)으로 각각 100 mm×10 mm의 세그먼트형으로 잘라낸 것을 시험편으로 했다. 시험편은, 폭방향 중앙 부분으로부터 잘라냈다. 인장 시험기(시마즈 제작소 제조, 오토그래프(R), 기종명 AG-5000A)를 이용하여, 온도 25℃, 인장 속도 50 mm/분, 척간 거리 40 mm의 조건으로, MD 방향, TD 방향 각각 샘플 5점에 관해 인장 탄성률을 측정하고, 전체 측정치의 평균치를 구했다.

[0066] <폴리이미드 필름의 선팽창계수(CTE)>

[0067] 폴리이미드 필름의 유동 방향(MD 방향) 및 폭방향(TD 방향) 각각 샘플 5점에서, 하기 조건으로 신축률을 측정하고, 30℃～45℃, 45℃～60℃와 같이 15℃ 간격에서의 신축률/온도를 측정하고, 이 측정을 300℃까지 행하여, 전체 측정치의 평균치를 CTE로서 산출했다.

[0068] 기기명 : MAC 사이언스사 제조 TMA4000S

[0069] 시료 길이 : 20 mm

[0070] 시료폭 : 2 mm

[0071] 승온 개시 온도 : 25℃

[0072] 승온 종료 온도 : 400℃

[0073] 승온 속도: 5℃/min

[0074] 분위기 : 아르곤

[0075] <폴리이미드 필름 중의 용매 함유량>

[0076] 폴리이미드 필름 중의 용매 함유량은 열중량 분석 장치(TA Instruments 제조, 기종명 TGA2950)를 이용하여 측정했다. 약 10 mg의 샘플을 알루미늄제의 마이크로셀에 셋팅하여, 5℃/분의 속도로 500℃까지 승온했다. 측정은 질소 분위기하에 행하고, 100℃～300℃의 사이에 감소한 중량을 용매 함유량으로 했다.

[0077] <적층체의 복귀율>

[0078] 측정 장치로서 미소 경도 시험기 피셔 스코프 HM2000(피셔사 제조)을 이용하고, 적층체를 슬라이드 글래스에 순간 접착제 아론알파 221F(도아고세이사 제조)로 고정하여, 상기 측정 장치에 셋팅한다. 슬라이드 글래스에 고정된 적층체에 측정 온도 30℃에서 비커스 사각뿔 다이아몬드 압자로부터 0.5 mN까지 15초에 걸쳐 하중을 가하여 0.5 mNd로 5초간 유지한다. 그 때의 최대 변위를 (h1)로 한다. 그 후, 15초에 걸쳐 0.005 mN까지 하중을 제거하고, 0.005 mN로 60초간 유지했을 때의 변위를 (h2)로 하여, 복귀율 [{(h1-h2)/h1}×100(%)] 을 계산했다.

[0079] <적층체의 유연성 평가>

[0080] JIS K 5600-5-1(1999)에 준거한 굴곡 시험법에 기초하여, 굴곡 시험기 타입 1(이모토 제작소사 제조, 모델 IMC-AOF2, 맨드릴 직경 φ20 mm)을 이용하여 1000회의 굴곡 시험을 행한 후, 적층체 샘플 표면을 육안으로 관찰하고, 하기의 기준에 따라서 유연성을 평가했다.

[0081] 0 : 적층체 샘플 표면에 미소한 균열이 관찰되지 않는다

[0082] × : 적층체 샘플 표면에 미소한 균열이 관찰된다

[0083] <적층체의 부착률>

[0084] JIS K 5600-5-6(1999)의 크로스커트법에 의해, 항온 항습 조건하(23℃, 50%RH)에, 적층체 샘플의 자기 수복층 상에, 크로스커트 박리 시험 지그를 이용하여 세로방향과 가로방향으로 각각 1 mm 간격의 직선형 커트를 11개 넣어, 1 평방 mm의 크로스커트를 100개 제작했다. 이 크로스커트 스퀘어 상에 세키스이 화학 공업 주식회사 제조의 점착 테이프 No.252를 그 위에 접착하고, 주걱을 이용하여 균일하게 누른 후에, 적층체에 대하여 점착 테이프를 90도 방향으로 박리한다. 부착률은 자기 수복층 크로스커트의 폴리이미드 필름 상의 잔존 갯수로서 구할 수 있다. 평가는 100개 중 잔존 갯수를 「%」로 구했다.

[0085] <적층체의 황색도 지수(옐로우 인덱스, YI)>

[0086] 컬러 미터(ZE6000, 니폰덴쇼쿠사 제조) 및 C2 광원을 사용하여, ASTM D1925에 준하여 폴리이미드 필름의 삼자극값 XYZ값을 측정하여, 하기 식에 의해 황색도 지수(YI)를 산출했다. 한편, 동일한 측정을 3회 행하여 그 산술 평균치를 채용했다.

[0087] YI=100×(1.28X-1.06Z)/Y

[0088] <적층체의 400 nm 광선 투과율>

[0089] 분광 광도계(히타치 제작소 제조 「U-2001」)를 이용하여 파장 400 nm에서의 광선 투과율을 측정하고, 얻어진 값을 런벨트·베일의 법칙에 따르는 것으로서 20 μm의 두께로 환산하여, 얻어진 값을 폴리이미드 필름의 400 nm 광선 투과율로 했다. 또한, 동일한 측정을 3회 행하여 그 산술 평균치를 채용했다.

[0090] <적층체의 전광선 투과율(TT)>

[0091] HAZEMETER(NDH5000, 니폰덴쇼쿠사 제조)를 이용하여 폴리이미드 필름의 전광선 투과율(TT)을 측정했다. 광원으로는 D65 램프를 사용했다. 또한, 동일한 측정을 3회 행하여 그 산술 평균치를 채용했다.

[0092] 〔폴리아미드산 용액 A의 조제〕

[0093] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 반응 용기에 질소 분위기하, 176.5 g(0.900 mol)의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산2무수물(CBDA), 31.0 g(0.100 mol)의 4,4'-옥시디프탈산(ODPA), 160.1 g(0.500 mol)의 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 113.6 g(0.500 mol)의 4-아미노-N-(4-아미노페닐)벤즈아미드(DABAN), 2000 g의 N,N-디메틸아세트아미드를 넣고 용해시킨 후, 실온에서 24시간 교반하여 중합 반응을 행했다. 그 후, 1000 g의 N,N-디메틸아세트아미드로 희석하여, 환원 점도 4.50 dl/g의 폴리아미드산 용액 A를 얻었다.

[0094] 〔폴리이미드 용액 B의 조제〕

[0095] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 반응 용기에 질소 분위기하, 461 g의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAC)와 64.0 g(0.200 mol)의 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐(TFMB)를 넣어 교반하고, TFMB를 DMAC 중에 용해시켰다. 이어서, 반응 용기 내를 교반하면서, 질소 기류하에, 89.737 g(0.202 mol)의 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산2무수물(6FDA)을 10분 정도에 걸쳐 투입

하고, 그대로 온도가 20~40℃의 온도 범위가 되도록 조정하면서 6시간 계속 교반하여 중합 반응을 행하여, 점조의 폴리아미드산 용액을 얻었다.

[0096] 다음으로, 얻어진 폴리아미드산 용액에 410 g의 DMAC를 가하여 희석한 후, 이미드화 촉진제로서 25.83 g의 이소퀴놀린을 가하여, 폴리아미드산 용액을 교반하면서 30~40℃의 온도 범위로 유지하고, 거기에 이미드화제로서 122.5 g(1.20 몰)의 무수아세트산을 약 10분에 걸쳐 천천히 적하하면서 투입하고, 그 후 액온을 30~40℃로 유지하고 12시간 계속 교반하여 화학 이미드화 반응를 더 행하여, 폴리이미드 용액을 얻었다.

[0097] 다음으로, 얻어진 이미드화제 및 이미드화 촉진제를 포함하는 폴리이미드 용액 1000 g을, 교반 장치와 교반 날개를 구비한 반응 용기로 옮기고, 120 rpm의 속도로 교반하면서 15~25℃의 온도로 유지하고, 거기에 1500 g의 메탄올을 10 g/분의 속도로 적하시켰다. 약 800 g의 메탄올을 투입한 지점에서 폴리이미드 용액이 흐려진 것이 확인되고, 분체형의 폴리이미드의 석출이 확인되었다. 계속해서 1500 g 전량의 메탄올을 투입하고, 폴리이미드의 석출을 완료시켰다. 계속해서, 반응 용기의 내용물을 흡인 여과 장치에 의해 여과 분리하고, 또한 1000 g의 메탄올을 이용하여 세정·여과 분리했다. 그 후, 여과 분리한 폴리이미드 분체 50 g을 국소 배기 장치가 부착된 건조기를 이용하여, 50℃에서 24시간 건조시키고, 260℃에서 2시간 더 건조시켜, 남아 있는 휘발 성분을 제거하고, 폴리이미드 분체를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 분체의 환원 점도는 5.40 dl/g였다. 다음으로, 얻어진 폴리이미드 분체 40 g을 300 g의 DMAC에 용해시켜, 폴리이미드 용액 B를 얻었다.

[0098] 〔폴리이미드 용액 C의 조제〕

[0099] 질소 도입관, 딘·스타크관 및 환류관, 온도계, 교반 막대를 구비한 반응 용기에 질소 가스를 도입하면서, 120.5 g(0.485 mol)의 4,4'-디아미노디페닐술폰(4,4'-DDS), 51.6 g(0.208 mol)의 3,3'-디아미노디페닐술폰(3,3'-DDS), 500 g의 γ-부티로락톤(GBL)을 가했다. 계속해서 217.1 g(0.700 mol)의 4,4'-옥시디프탈산2무수물(ODPA), 223 g의 GBL, 260 g의 톨루엔을 실온에서 가한 후, 내온 160℃까지 승온하고, 160℃에서 1시간 가열 환류하여 이미드화를 행했다. 이미드화 완료후, 180℃까지 승온하고, 톨루엔을 추출하면서 반응을 계속했다. 12시간 중합 반응후, 오일배스를 제거하여 실온으로 되돌리고, 고형분이 20 질량% 농도가 되도록 GBL을 가하여 환원 점도 2.50 dl/g의 폴리이미드 용액 C를 얻었다.

[0100] 〔폴리아미드산 용액 G의 조제〕

[0101] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 반응 용기에 질소 분위기하, 94.1 g(0.480 mol)의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산2무수물(CBDA), 108.9 g(0.370 mol)의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산2무수물(BPDA), 46.5 g(0.150 mol)의 4,4'-옥시디프탈산(ODPA), 320.2 g(1.000 mol)의 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 2000 g의 N,N-디메틸아세트아미드를 넣고 용해시킨 후, 실온에서 24시간 교반하여 중합 반응을 행했다. 그 후, 1000 g의 N,N-디메틸아세트아미드로 희석하여, 환원 점도 3.50 dl/g의 폴리아미드산 용액 G을 얻었다.

[0102] 〔폴리이미드 필름의 제작예 1〕

[0103] 폴리아미드산 용액 A를, 다이코터를 이용하여, 필름 제작 지지체인 경면 마무리한 스테인레스스틸제의 무단 연속 벨트 상에 도포하고(도공폭 1240 mm), 90~115℃에서 10분간 건조시켰다. 건조후에 자기 지지성이 된 폴리아미드산 필름(잔류 용매를 9 질량% 포함)을 지지체로부터 박리하고 양쪽 단부를 커트하여 그린 필름을 얻었다. 얻어진 그린 필름을 핀 텐터에 의해 최종 핀 시트 간격이 1140 mm가 되도록 반송하고, 1단계 170℃에서 2분간, 2단계 230℃에서 2분간, 3단계 350℃에서 6분간 열처리하고, 잔류 용매를 소정 값의 범위 내가 되도록 제거했다. 그 후, 2분간 실온까지 냉각시키고, 필름의 양쪽 단부의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤형으로 감아, 표 1에 나타내는 폴리이미드 필름 1A를 얻었다. 이하 동일하게 폴리아미드산 용액 A를 폴리이미드 용액 B 또는 폴리아미드산 용액 G로 바꾸고, 또한 지지체에 대한 도포 두께를 바꿔, 표 1에 나타내는 폴리이미드 필름 1B 또는 폴리이미드 필름 1G를 얻었다.

[0104] 〔폴리이미드 필름의 제작예 2〕

[0105] 폴리아미드산 용액 A를, 필름 제작 지지체인 지점의 영역 표면 거칠기(Sa)가 1 nm, 최대 돌기 높이(Sp)가 7 nm, 산정점 밀도(Spd)가 20/평방 μm 이하이며, 표면에 코트층을 갖지 않는 폴리에스테르 필름에 콤마코터를 이용하여 도포하고(도공폭 1240 mm), 90~115℃에서 10분간 건조시켰다. 건조후에 자기 지지성이 된 폴리아미드산 필름(잔류 용매를 10 질량% 포함)을 지지체로부터 박리하고 양쪽 단부를 커트하여 그린 필름을 얻었다. 얻어진 그린 필름을 핀 텐터에 의해 최종 핀 시트 간격이 1140 mm가 되도록 반송하고, 1단계 170℃에서 2분간, 2단계 230℃에서 2분간, 3단계 350℃에서 6분간 열처리하고, 잔류 용매를 소정 값의 범위 내가 되도록 제거했다. 그 후,

2분간 실온까지 냉각시키고, 필름의 양쪽 단부의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤형으로 감아, 표 1에 나타내는 폴리이미드 필름 2A를 얻었다. 이하 동일하게 폴리아미드산 용액 A를 폴리이미드 용액 C 또는 폴리아미드산 용액 G로 바꾸고, 또한 지지체에 대한 도포 두께를 바꿔, 표 1에 나타내는 폴리이미드 필름 2C 또는 폴리이미드 필름 2G를 얻었다.

[0106] 〔폴리이미드 필름의 제작예 3〕

[0107] 폴리이미드 용액 B를, 필름 제작 지지체인 지점의 영역 표면 거칠기(Sa)가 3 nm, 최대 돌기 높이(Sp)가 12 nm, 산정점 밀도(Spd)가 25/평방 μm 이하인 미연신 폴리프로필렌 필름에 콤마코터를 이용하여 도포하고(도공폭 450 mm), 85~105℃에서 30분간 건조시켜, 지지체와 폴리이미드 필름(잔류 용매 약 8 질량%을 포함)의 2층 필름을 얻었다. 이어서, 이 2층 필름을, 2층 동시에 롤의 주속도차를 이용하여 MD 방향으로 2.8배로 연신했다. 또, 주속도차가 있는 롤과 롤의 사이에서는 2층 필름의 폴리이미드 필름측의 면에 롤이 접촉하지 않도록 배치했다. MD 방향으로의 연신후에, 클립 텐터로 2층 필름의 양쪽 단부를 파지하고, 최종 핀 시트 간격이 1140 mm, 즉 TD 방향으로 2.5배 연신이 되도록 150℃에서 6분간의 열처리를 하면서 반송하고, 그 후에 2층 필름의 지지체로부터 폴리이미드 필름을 박리하고, 350℃에서 3분간의 열처리를 더 행하는 것에 의해 잔류 용매를 소정 값의 범위 내가 되도록 제거했다. 그 후, 2분간 실온까지 냉각시키고, 필름의 양쪽 단부의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤형으로 감아, 표 1에 나타내는 폴리이미드 필름 3B를 얻었다. 이하 동일하게 폴리이미드 용액 B를 폴리이미드 용액 C로 바꾸고, 또한 지지체에 대한 도포 두께를 바꿔, 표 1에 나타내는 폴리이미드 필름 3C를 얻었다.

[0108] 〔폴리이미드 필름의 제작예 4〕

[0109] 폴리아미드산 용액 A를, 다이코터를 이용하여, 필름 제작 지지체인 경면 마무리한 스테인레스스틸제의 무단 연속 벨트 상에 도포하고(도공폭 1240 mm), 90~115℃에서 10분간 건조시켰다. 건조후에 자기 지지성이 된 폴리아미드산 필름(잔류 용매를 9 질량% 포함)을 지지체로부터 박리하고 양쪽 단부를 커트하여 그린 필름을 얻었다. 얻어진 그린 필름을 핀 텐터에 의해 최종 핀 시트 간격이 1140 mm가 되도록 반송하고, 1단계 170℃에서 2분간, 2단계 230℃에서 2분간, 3단계 350℃에서 10분간 열처리하고, 잔류 용매를 소정 값의 범위 내가 되도록 제거했다. 그 후, 2분간 실온까지 냉각시키고, 필름의 양쪽 단부의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤형으로 감아, 표 1에 나타내는 폴리이미드 필름 4A를 얻었다.

[0110] 〔폴리이미드 필름의 제작예 5〕

[0111] 폴리아미드산 용액 A를, 필름 제작 지지체인 지점의 영역 표면 거칠기(Sa)가 1 nm, 최대 돌기 높이(Sp)가 7 nm, 산정점 밀도(Spd)가 20/평방 μm 이하이며, 표면에 코트층을 갖지 않는 폴리에스테르 필름에 콤마코터를 이용하여 도포하고(도공폭 1240 mm), 90~115℃에서 10분간 건조시켰다. 건조후에 자기 지지성이 된 폴리아미드산 필름(잔류 용매를 10 질량% 포함)을 지지체로부터 박리하고 양쪽 단부를 커트하여 그린 필름을 얻었다. 얻어진 그린 필름을 핀 텐터에 의해 최종 핀 시트 간격이 1140 mm가 되도록 반송하고, 1단계 170℃에서 2분간, 2단계 230℃에서 2분간, 3단계 350℃에서 10분간 열처리하고, 잔류 용매를 소정 값의 범위 내가 되도록 제거했다. 그 후, 2분간 실온까지 냉각시키고, 필름의 양쪽 단부의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤형으로 감아, 표 1에 나타내는 폴리이미드 필름 5A를 얻었다.

[0112] 〔폴리이미드 필름의 제작예 6〕

[0113] 폴리이미드 용액 C를, 필름 제작 지지체인 지점의 영역 표면 거칠기(Sa)가 1 nm, 최대 돌기 높이(Sp)가 7 nm, 산정점 밀도(Spd)가 20/평방 μm 이하이며, 표면에 코트층을 갖지 않는 폴리에스테르 필름에 콤마코터를 이용하여 도포하고(도공폭 1240 mm), 90~115℃에서 10분간 건조시켰다. 건조후에 자기 지지성이 된 폴리아미드산 필름(잔류 용매를 10 질량% 포함)을 지지체로부터 박리하고 양쪽 단부를 커트하여 그린 필름을 얻었다. 얻어진 그린 필름을 핀 텐터에 의해 최종 핀 시트 간격이 1140 mm가 되도록 반송하고, 1단계 170℃에서 2분간, 2단계 230℃에서 2분간, 3단계 350℃에서 1분간 열처리하고, 잔류 용매를 소정 값의 범위 내가 되도록 제거했다. 그 후, 2분간 실온까지 냉각시키고, 필름의 양쪽 단부의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤형으로 감아, 표 1에 나타내는 폴리이미드 필름 6C를 얻었다.

[0114] 〔폴리이미드 필름의 제작예 7〕

[0115] 폴리이미드 용액 B를, 필름 제작 지지체인 지점의 영역 표면 거칠기(Sa)가 3 nm, 최대 돌기 높이(Sp)가 12 nm, 산정점 밀도(Spd)가 25/평방 μm 이하인 미연신 폴리프로필렌 필름에 콤마코터를 이용하여 도포하고(도공폭 450 mm), 85~105℃에서 30분간 건조시켜, 지지체와 폴리이미드 필름(잔류 용매 약 8 질량%을 포함)의 2층 필름을

얻었다. 이어서, 이 2층 필름을, 2층 동시에 롤의 주속도차를 이용하여 MD 방향으로 2.8배로 연신했다. 또, 주속도차가 있는 롤과 롤의 사이에서는 2층 필름의 폴리이미드 필름측의 면에 롤이 접촉하지 않도록 배치했다. MD 방향으로의 연신후에, 클립 텐터로 2층 필름의 양쪽 단부를 파지하고, 최종 핀 시트 간격이 1140 mm, 즉 TD 방향으로 2.5배 연신이 되도록 150℃에서 열처리하면서 반송하고, 그 후에 2층 필름의 지지체로부터 폴리이미드 필름을 박리하고, 350℃에서 1분간의 열처리를 더 행하는 것에 의해 잔류 용매를 소정 값의 범위 내가 되도록 제거했다. 그 후, 2분간 실온까지 냉각시키고, 필름의 양쪽 단부의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤형으로 감아, 표 1에 나타내는 폴리이미드 필름 7B를 얻었다.

[0116] 〔자기 수복층 형성용 조성물 D의 조제〕

[0117] 공유 결합 이외의 화학 결합에 의해 형성된 가교점을 갖는 중합체 조성물로서 폴리우레탄아크릴레이트 공중합체를 형성하는 조성물을 하기와 같이 계량하고, 실온에서 혼합 조제했다.

[0118] AUP-787(광중합 개시제 함유 우레탄아크릴레이트, (주)토쿠시키 제조) : 100 질량부

[0119] 메틸에틸케톤 : 50 질량부

[0120] 프로필렌글리콜모노메틸에테르 : 30 질량부

[0121] BYK-381(계면 활성제, 빅케미·재팬사 제조) : 1 질량부

[0122] 〔자기 수복층 형성용 조성물 E의 조제〕

[0123] 화학 결합에 의하지 않은 기하형상에 의한 구속으로 이루어진 가교점을 갖는 중합체 조성물로서 시클로덱스트린 고리 관통 폴리에테르 중합체를 형성하는 조성물을 하기와 같이 계량하고, 실온에서 혼합 조제했다.

[0124] SM3405P(수식 폴리로탁산, 어드밴스트 소프트 마테리알사 제조) : 50 질량부

[0125] M-309(트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 도아고세이 제조) : 35 질량부

[0126] M284(폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 도요케미컬즈 제조) : 15 질량부

[0127] 메틸에틸케톤 : 40 질량부

[0128] 프로필렌글리콜모노메틸에테르 : 10 질량부

[0129] Omnirad184(광중합 개시제, IGMResins 제조) : 4 질량부

[0130] 〔하드코트층 형성용 조성물 F의 조제〕

[0131] 하드코트층을 형성하는 중합체 조성물로서 (메트)아크릴레이트 공중합체를 형성하는 조성물을 하기와 같이 계량하고, 실온에서 혼합 조제했다.

[0132] OPSTAR Z7530(유기 수식 실리카 미립자와 다작용 아크릴레이트의 혼합물, 아라카와 화학 공업(주)사 제조) : 100 질량부

[0133] 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 : 34 질량부

[0134] 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 : 1.8 질량부

[0135] BYK-300(레벨링제, 빅케미·재팬사 제조) : 0.1 질량부

[0136] 프로필렌글리콜모노메틸에테르 : 80 질량부

[0137] 실시예 1

[0138] <적층체의 제작>

[0139] 제작예 1에서 얻은 폴리이미드 필름 1A 전면에, 자기 수복층 형성 조성물 D를 롤코터에 의해 도포했다. 이어서, 80℃에서 건조시킨 후, 산소 농도가 1.0 체적% 이하의 분위기가 되도록 질소 퍼지하면서, 자외선 램프를 이용하여 조사부의 조도가 100 mW/평방 cm이고, 조사량을 0.3 J/평방 cm로 하여 도포층을 경화시켜, 적층체 두께 22.0 μm, 드라이층 두께 9.5 μm의 자기 수복층이 형성된 적층체를 작성했다.

[0140] 실시예 2~13

[0141] 이하 동일하게 표 1에 나타내는 폴리이미드 필름과 자기 수복층 형성 조성물 D 및 E를 이용하여 적층체를 제작

하여, 적층체의 특성을 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0142] 비교예 1~8

[0143] 이하 동일하게 표 1에 나타내는 폴리이미드 필름과 자기 수복층 형성 조성물 D, E 및 F를 이용하여 적층체를 제작하고, 적층체의 특성을 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 1

폴리이미드 필름No.		1A	1B	1G	2A	2C	2G	3B	3C	4A	5A	6C	7B
폴리이미드산 용액 또는 폴리이미드 용액		A	B	G	A	C	G	B	C	A	A	C	B
필름 제작 지지체		스테인레스 유단 벨트	스테인레스 유단 벨트	스테인레스 유단 벨트	폴리에스테르 필름	폴리에스테르 필름	폴리에스테르 필름	미연신 폴리프로필렌 필름	미연신 폴리프로필렌 필름	스테인레스 유단 벨트	폴리에스테르 필름	폴리에스테르 필름	미연신 폴리프로필렌 필름
그린 필름 건조 조건		170℃×2분 230℃×2분 350℃×6분	170℃×2분 230℃×2분 350℃×6분	170℃×2분 230℃×2분 350℃×6분	170℃×2분 230℃×2분 350℃×6분	170℃×2분 230℃×2분 350℃×6분	170℃×2분 230℃×2분 350℃×6분	150℃×6분 350℃×3분	150℃×6분 350℃×3분	170℃×2분 230℃×2분 350℃×10분	170℃×2분 230℃×2분 350℃×10분	170℃×2분 230℃×2분 350℃×1분	150℃×6분 350℃×1분
필름 두께	μm	12.5	38.0	12.5	25.0	38.0	25.0	12.5	25.0	12.5	25.0	38.0	12.5
필름폭	mm	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160
인장 탄성률 MD 방향	GPa	5.1	4.1	4.6	5.2	3.3	5.2	6.1	3.5	5.1	5.2	2.6	2.8
인장 탄성률 TD 방향	GPa	5.3	3.9	4.9	4.8	3.5	4.8	6.1	4.0	5.3	4.8	2.9	3.0
선팽창계수 (CTE) MD 방향	ppm/℃	16.5	44.1	35.2	15.7	41.2	41.1	8.0	21.2	16.5	15.7	57.3	55.5
선팽창계수 (CTE) TD 방향	ppm/℃	17.9	47.6	35.8	18.3	36.8	38.5	9.3	18.7	17.9	18.3	47.6	45.3
전류 응제량	%	1.7	2.4	1.6	1.9	3.1	2.0	1.5	2.7	0.3	0.4	6.5	5.7

[0144]

표 2

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13
폴리이미드 필름		1A	1B	2A	2C	3B	1A	1B	2A	2C	3C	1G	2G	2G
표면층 형성용 조성물		D	D	D	D	D	E	E	E	E	E	D	D	E
적층체 두께	μm	22.0	51.5	38.5	51.0	21.5	22.5	52.0	37.5	52.0	37.0	22.0	36.5	37.5
표면층 두께	μm	9.5	13.5	11.5	13.0	9.0	10.0	14.0	12.5	14.0	12.0	9.5	11.5	12.5
적층체의 복귀율	%	85	92	89	91	87	88	94	92	94	91	86	89	92
적층체의 유연성	–	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
표면층의 부착률	%	91	100	94	99	88	87	92	91	89	86	91	94	91
헬로우 인덱스	–	4.0	1.5	4.1	2.2	1.4	4.1	1.6	4.2	2.2	2.4	2.5	2.6	2.6
파장 400 nm에서의 광속 투과율	%	76.5	80.5	78.0	77.5	63.4	77.0	80.5	78.3	78.3	78.9	79.8	79.1	79.0
전광선 투과율	%	86.0	89.5	89.7	92.2	88.1	86.5	88.7	89.8	93.8	88.1	91.0	90.1	90.2

[0145]

표 3

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
폴리이미드 필름	4A	5A	6C	4A	6C	7B	2A	5A
표면층 형성용 조성물	D	D	D	E	E	E	F	F
적층체 두께	21.5	36.0	50.5	23.0	51.5	23.5	37.0	36.5
표면층 두께	9.0	11.0	12.5	10.5	13.5	11.0	12.0	11.5
적층체의 복귀율	88	91	91	93	97	95	59	64
적층체의 유연성	O	O	O	O	O	O	×	×
표면층의 부착률	77	75	100	69	95	97	92	62
옐로우 인덱스	11.5	10.7	3.2	11.3	3.1	2.3	3.2	10.9
파장 400 nm에서의 광축 투과율	77.2	78.5	68.3	76.5	65.3	67.6	78.1	78.3
전광선 투과율	86.0	89.3	78.6	85.4	76.3	77.9	89.6	89.2
	%	%	%	μm				

[0146]

산업상 이용가능성

[0147] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 적층체는, 우수한 투명성, 자기 수복성, 유연성을 나타내고, 자기 수복층과의 밀착성이 우수하기 때문에, 화상 표시 부분이 절첩 가능한 터치패널이나 디스플레이 등의 화상 표시 장치의 전면판, 전극 주변에 매우 유용하다.