

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0160176

(43) 공개일자 2022년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)

C08G 73/14 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)

C08G 73/1039 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0067990

(22) 출원일자 2021년05월27일

심사청구일자 2021년05월27일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

육지호

서울특별시 강서구 등촌로 163 (등촌동, 등촌I-PARK아파트) 120-1203

김아영

인천광역시 미추홀구 용정공원로 33 (용현동, 인천 SK Sky VIEW) 119동 1205호

오현택

경기도 평택시 지장로 29 (서정동, 보경맨션) a동 101호

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 흡드 실리카 나노입자를 포함하는 투명 하이브리드 필름 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 흡드 실리카 나노입자를 포함하는 투명 하이브리드 필름과 그 제조방법에 관한 발명으로, 구체적으로, 디아민 화합물로부터 유래된 단위구조, 이무수물 화합물로부터 유래된 단위구조, 및 TPC (Terephthaloyl chloride; 1,4-benzenedicarbonyl chloride)로부터 유래된 단위구조가 공중합된 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체; 및 흡드 실리카 나노입자;를 포함하고, 상기 흡드 실리카 나노입자는 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고휘분 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량부로 포함되는 것인, 투명 하이브리드 필름을 제공한다.

본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하이브리드 필름은 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체에 흡드 실리카 나노입자를 첨가함으로써, 투명성을 유지하면서 경도, 탄성률 및 인장강도가 개선된 필름을 형성할 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C08G 73/14 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

C08J 2379/08 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

디아민 화합물로부터 유래된 단위구조, 이무수물 화합물로부터 유래된 단위구조, 및 TPC (Terephthaloyl chloride; 1,4-benzenedicarbonyl chloride)로부터 유래된 단위구조가 공중합된 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체; 및

흡드 실리카 나노입자;를 포함하고,

상기 흡드 실리카 나노입자는 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고형분 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량부로 포함되는 것인, 투명 하이브리드 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흡드 실리카 나노입자의 크기는 평균 입경 5 내지 300 nm인 것인, 투명 하이브리드 필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 디아민 화합물 및 상기 이무수물 화합물 중 적어도 하나는 불소 원자를 함유하는 것인, 투명 하이브리드 필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 디아민 화합물은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB), 3,5-디아미노벤조트리플루오라이드(3,5-Diaminobenzotrifluoride), 3,3'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디아닐린(3,3'-(Hexafluoroisopropylidene)dianiline), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디아닐린(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)dianiline), 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판(2,2-Bis(3-amino-4-methylphenyl)hexafluoropropane), 2,2-비스[4-(4-아미노 페녹시)페닐]헥사 플루오로프로판(2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane), 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, BAFA), 1,4-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠(1,4-Bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)benzene), 4,4'-옥시-비스[3-(트리플루오로메틸)벤젠아민](4,4'-oxybis[3-(trifluoromethyl)benzenamine]) 및 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상인 것인, 투명 하이브리드 필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이무수물 화합물은 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산무수물(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA), N,N'-(2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐-4,4'-다이일)비스(1,3-디옥소-1,3-디하이드로이소벤조퓨란-5-카르복사마이드)(N,N'-(2,2'-bis(trifluoromethyl)biphenyl-4,4'-diyl)bis(1,3-dioxo-1,3-dihydroisobenzofuran-5-carboxamide), TATFMB),

2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-다이일 비스(1,3-디옥소-1,3-디하이드로이소벤조퓨란-5-카르복실레이트)(2,2'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl bis(1,3-dioxo-1,3-dihydroisobenzofuran-5-carboxylate), TA-TFBP), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,4',5,5'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, 6FBPDA) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인, 투명 하이브리드 필름.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 디아민 화합물과 상기 이무수물 화합물은 1: 0.35 내지 1: 0.65의 몰비로 포함되는 것인, 투명 하이브리드 필름.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 디아민 화합물과 상기 이무수물 화합물은 1:0.55 내지 1:0.65의 몰비로 포함되고, 상기 흡드 실리카 나노입자는 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고휘분 총 중량에 대하여 1 내지 4.5 중량부로 포함되는 것인, 투명 하이브리드 필름.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 디아민 화합물과 상기 이무수물 화합물은 1:0.45 내지 1:0.55의 몰비로 포함되고, 상기 흡드 실리카 나노입자는 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고휘분 총 중량에 대하여 1 내지 3.5 중량부로 포함되는 것인, 투명 하이브리드 필름.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 디아민 화합물과 상기 이무수물 화합물은 1:0.35 내지 1:0.45의 몰비로 포함되고, 상기 흡드 실리카 나노입자는 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고휘분 총 중량에 대하여 1 내지 2.5 중량부로 포함되는 것인, 투명 하이브리드 필름.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 투명 하이브리드 필름의 연필 경도는 4H 이상인 것인, 투명 하이브리드 필름.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 투명 하이브리드 필름은 450 nm 파장의 광투과도가 76% 이상인 것인, 투명 하이브리드 필름.

청구항 12

불소계 폴리아마이드-이미드 중합체를 제조하는 단계;

상기 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체에 흠드 실리카 나노입자를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합 용액을 캐스팅하여 필름을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 흠드 실리카 나노입자는 상기 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체의 고형분 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량부로 포함되는 것인, 투명 하이브리드 필름의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 흠드 실리카 나노입자를 포함하는 투명 하이브리드 필름과 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 스마트폰, 태블릿 PC 등과 같이 손가락을 사용하는 터치 스크린 패널이 일상생활 및 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 대부분의 터치 스크린 패널은 커버 윈도우로써 강한 강도와 굽힘 저항을 갖는 강화유리를 사용하고 있지만, 이는 경량화에 맞지 않는 무거운 무게와 부족한 유연성으로 인해 휴대기기 및 플렉서블 디스플레이 소재로는 맞지 않다는 단점이 있다.

[0004] 이러한 단점을 보완하기 위해 플라스틱 커버 윈도우가 주목 받고 있다. 일반적으로 투명 플라스틱 커버 윈도우는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI), 폴리아미드이미드(PAI) 등이 사용되며, 강화유리에 비해 유연성이 우수하다는 특징이 있다. 하지만, 이는 강화유리에 비해 내충격성 및 내스크래치성 등의 물성 부족이 존재한다. 투명 플라스틱 필름은 표시 장치의 커버 윈도우로의 사용에 요구되는 기계적 물성과 광학적 물성을 동시에 만족시키기 어렵다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위하여 다양한 수지를 사용한 코팅제를 이용하여 투명 플라스틱 필름의 부족한 표면경도를 보완하고자 하는 여러 시도가 진행되고 있다. 그러나, 플라스틱 보호 윈도우의 기본이 되는 투명 플라스틱 자체의 기계적 물성이 개선되지 않고, 또한 코팅제 사용 만으로는 플라스틱 보호 윈도우의 기계적 물성 향상에는 한계가 있다. 이에 대안으로, 유/무기 하이브리드 재료를 사용한 투명 플라스틱 필름이 제안된다.

[0006] 투명 유/무기 하이브리드 필름의 제조에 이용되는 대부분의 무기물은 입자의 크기, 입자의 제조방법에 따라 정도의 차이가 있긴 하지만 많은 양을 도입할 경우에는 무기물의 응집현상으로 필름의 헤이즈(haze)가 높아지는 한계점을 드러내고 있어, 고분자와의 상용성을 보다 개선할 수 있는 기술이 요구된다. 무기물의 고분자 내의 분산성을 개선하는 방법으로 밀러, 믹서, 고속 교반기, 호모게나이저, 초음파 분산기 등을 이용하는 물리적 방법과, 무기물의 표면에 고분자와 친화성이 있는 유기물을 그래프트 시키는 화학적 개질 방법이 있다.

[0007] 본 발명자들은 유/무기 하이브리드 필름의 일종으로, 불소계 투명 폴리아마이드-이미드에 표면 개질되지 않은 흠드 실리카 나노입자를 특정 함량으로 첨가하고 안정적으로 분산되도록 하여, 불소계 폴리아마이드-이미드 필름의 투명도를 유지하면서 기계적 성능이 향상된 투명 하이브리드 필름을 개발하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제 10-2037699호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제 10-2020-0083284호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 흙드 실리카 나노입자를 포함하는 투명 하이브리드 필름과 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0013] 본 발명의 일 측면에서

[0014] 디아민 화합물로부터 유래된 단위구조, 이무수물 화합물로부터 유래된 단위구조, 및 TPC (Terephthaloyl chloride; 1,4-benzenedicarbonyl chloride)로부터 유래된 단위구조가 공중합된 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체; 및

[0015] 흙드 실리카 나노입자;를 포함하고,

[0016] 상기 흙드 실리카 나노입자는 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고형분 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량부로 포함되는 것인, 투명 하이브리드 필름을 제공한다.

[0018] 본 발명의 다른 일 측면에서

[0019] 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체를 제조하는 단계;

[0020] 상기 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체에 흙드 실리카 나노입자를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 및

[0021] 상기 혼합 용액을 캐스팅하여 필름을 제조하는 단계;를 포함하고,

[0022] 상기 흙드 실리카 나노입자는 상기 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체의 고형분 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량부로 포함되는 것인, 투명 하이브리드 필름의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하이브리드 필름은 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체에 흙드 실리카 나노입자를 첨가함으로써, 투명성을 유지하면서 경도, 탄성률 및 인장강도가 개선된 필름을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 제조예에 따라 중합된 불소계 폴리아마이드-이미드의 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 하이브리드 필름의 UV-Vis 투과 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 하이브리드 필름의 UV-Vis 투과 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 하이브리드 필름의 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명은 여러 변경을 가할 수 있으며 이에 따라 다양한 실시예가 나올 수 있는 바, 특정 실시예를 하단에 제시하고 상세하게 설명하고자 한다.

[0028] 또한 특별히 정의가 되지 않은 본 명세서의 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야의 통상적인 지식을 가진 자 모두에게 이해가 가능한 의미로 사용할 수 있을 것이다.

[0029] 그러나 이는 본 발명은 하단에 기술될 특정한 실시예에만 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0030] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 다른 균등물과 변형예들이 있을 수 있으며, 본 명세서에서 제시하는 실시예는 가장 바람직한 실시예 일 뿐이다.
- [0032] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0034] 본 발명의 일 측면에서
- [0035] 디아민 화합물로부터 유래된 단위구조, 이무수물 화합물로부터 유래된 단위구조, 및 TPC (Terephthaloyl chloride; 1,4-benzenedicarbonyl chloride)로부터 유래된 단위구조가 공중합된 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체; 및
- [0036] 흠드 실리카 나노입자;를 포함하고,
- [0037] 상기 흠드 실리카 나노입자는 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고형분 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량부로 포함되는 것인, 투명 하이브리드 필름을 제공한다.
- [0039] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하이브리드 필름에 대하여 각 물질 별로 상세히 설명한다.
- [0041] 먼저, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하이브리드 필름은 디아민 화합물로부터 유래된 단위구조, 이무수물 화합물로부터 유래된 단위구조, 및 TPC (Terephthaloyl chloride; 1,4-benzenedicarbonyl chloride)로부터 유래된 단위구조가 공중합된 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체를 포함한다.
- [0042] 상기 불소계 폴리아마이드-이미드는 디아민 화합물, 이무수물 화합물 및 디카르복실클로라이드(TPC)의 중합 반응으로 형성할 수 있다.
- [0043] 상기 디아민 화합물 및 상기 이무수물 화합물 중 적어도 하나는 불소 원자를 함유하는 것일 수 있다.
- [0045] 상기 불소계 폴리아마이드-이미드는 불소 원자에 의한 분자사슬 간의 전하 전이 복합화(charge transfer complex, CTC)의 억제로 투명한 필름의 제조가 가능하다. 본 발명의 불소계 폴리아마이드-이미드에 포함된 불소 원자와 흠드 실리카 나노입자의 하이드록실기 사이의 수소결합을 통하여 흠드 실리카 나노입자의 자연적인 분산이 유도될 수 있다.
- [0047] 상기 불소계 폴리아마이드-이미드의 중합반응에 사용될 수 있는 디아민 화합물은 비제한적인 예로, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB), 3,5-디아미노벤조트리플루오라이드(3,5-Diaminobenzotrifluoride), 3,3'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디아닐린(3,3'-(Hexafluoroisopropylidene)dianiline), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디아닐린(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)dianiline), 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판(2,2-Bis(3-amino-4-methylphenyl)hexafluoropropane), 2,2-비스[4-(4-아미노 페녹시)페닐]헥사 플루오로프로판(2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane), 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, BAFA), 1,4-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠(1,4-Bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)benzene), 4,4'-옥시-비스[3-(트리플루오로메틸) 벤젠아민](4,4'-oxybis[3-(trifluoromethyl)benzenamine]) 및 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0049] 상기 중합반응에 사용될 수 있는 이무수물 화합물은 비제한적인 예로, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산무수물(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA), N,N'-(2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐-4,4'-다이)비스(1,3-디옥소-1,3-디하이드로이소벤조퓨란-5-카르복사마이드)(N,N'-(2,2'-bis(trifluoromethyl)biphenyl-4,4'-diyl)bis(1,3-dioxo-1,3-dihydroisobenzofuran-5-carboxamide), TATFMB), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4' 다이 비스(1,3-디옥소-1,3-디하이드

로이소벤조퓨란-5-카르복실레이트)(2,2'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl bis(1,3-dioxo-1,3-dihydroisobenzofuran-5-carboxylate), TA-TFBP), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,4',5,5'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, 6FBPDA) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

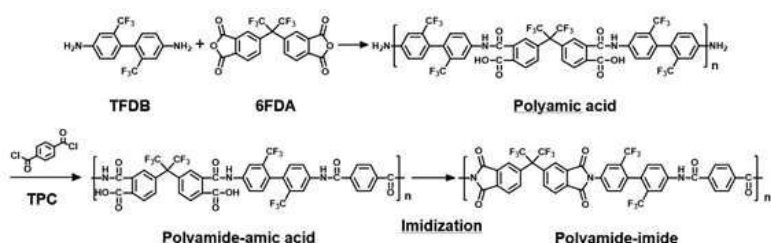
- [0051] 상기 디아민 화합물과 상기 이무수물 화합물은 1: 0.35 내지 1: 0.65의 몰비로 포함될 수 있다.
- [0052] 이때, 상기 디아민 화합물과 상기 이무수물 화합물 및 상기 TPC의 몰비는 바람직하게는 1:1 (디아민 화합물: 이무수물 화합물 및 TPC)일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하이브리드 필름은 흡드 실리카 나노입자를 포함한다.
- [0055] 흡드 실리카(fumed silica)는 건식법으로 제조되는 것으로, 사염화실리콘(SiCl_4)을 공기 중에서 가열분해하여 수득되는 실리카(SiO_2)를 나타낸다. 흡드 실리카는 일반적으로 표면적이 크고 입자가 고운 특징이 있다.
- [0057] 상기 흡드 실리카 나노입자는 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고형분 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량부로 포함되고, 바람직하게는, 1 내지 4.5 중량부로 포함될 수 있고, 더 바람직하게는 1.5 내지 4.5 중량부로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 2 내지 4 중량부로 포함될 수 있다.
- [0058] 상기 흡드 실리카 나노입자가 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고형분 중량에 대하여 1 중량부 미만으로 포함되는 경우, 하이브리드 필름의 표면경도의 향상이 미미하며, 5 중량부를 초과하여 포함되는 경우 하이브리드 필름의 물성이 급격히 저하되는 문제점이 있다.
- [0060] 상기 흡드 실리카 나노입자의 크기는 평균 직경 5 내지 300 nm일 수 있고, 바람직하게는, 50 내지 300 nm 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 85 내지 270 nm 일 수 있다. 일 실시예에서 상기 흡드 실리카 나노입자의 크기는 평균 직경 151 nm일 수 있다.
- [0062] 상기 디아민 화합물과 상기 이무수물 화합물은 1:0.55 내지 1:0.65의 몰비로 포함되고, 상기 흡드 실리카 나노입자는 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고형분 총 중량에 대하여 1 내지 4.5 중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게는 1.5 내지 4.5 중량부로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 2 내지 4 중량부로 포함될 수 있다.
- [0063] 이때, 상기 디아민 화합물과 상기 이무수물 화합물 및 상기 TPC의 몰비는 바람직하게는 1:1 (디아민 화합물: 이무수물 화합물 및 TPC)일 수 있다.
- [0065] 상기 디아민 화합물과 상기 이무수물 화합물은 1:0.45 내지 1:0.55의 몰비로 포함되고, 상기 흡드 실리카 나노입자는 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고형분 총 중량에 대하여 1 내지 3.5 중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게는 1.5 내지 3.5 중량부로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 2 내지 3 중량부로 포함될 수 있다.
- [0066] 이때, 상기 디아민 화합물과 상기 이무수물 화합물 및 상기 TPC의 몰비는 바람직하게는 1:1 (디아민 화합물: 이무수물 화합물 및 TPC)일 수 있다.
- [0068] 상기 디아민 화합물과 상기 이무수물 화합물은 1:0.35 내지 1:0.45의 몰비로 포함되고, 상기 흡드 실리카 나노입자는 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고형분 총 중량에 대하여 1 내지 2.5 중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게는 1.5 내지 2.5 중량부로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 1.7 내지 2.2 중량부로 포함될 수 있다.
- [0069] 이때, 상기 디아민 화합물과 상기 이무수물 화합물 및 상기 TPC의 몰비는 바람직하게는 1:1 (디아민 화합물: 이무수물 화합물 및 TPC)일 수 있다.

- [0071] 상기 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하이브리드 필름의 연필 경도는 4H 이상일 수 있다.
- [0072] 또한, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 투명 하이브리드 필름은 450 nm 파장의 광투과도가 76% 이상일 수 있다.
- [0074] 일 실시예에 있어서, 흙드 실리카 나노입자를 포함하는 투명 하이브리드 필름 상에 투명 하드코팅막을 더 형성할 수 있다.
- [0075] 일 실시예에서, 상기 투명 하드코팅막은 사다리형 고리에폭시 폴리실세스퀴옥산을 포함할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하이브리드 필름은 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체에 흙드 실리카 나노입자를 첨가함으로써, 투명성을 유지하면서 경도, 탄성률 및 인장강도가 개선된 필름을 형성할 수 있다.
- [0079] 본 발명의 다른 측면은
- [0080] 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체를 제조하는 단계;
- [0081] 상기 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체에 흙드 실리카 나노입자를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 및
- [0082] 상기 혼합 용액을 캐스팅하여 필름을 제조하는 단계;를 포함하고,
- [0083] 상기 흙드 실리카 나노입자는 상기 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체의 고형분 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량부로 포함되는 것인, 투명 하이브리드 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0085] 상기 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체를 제조하는 단계는
- [0086] 디아민 화합물 및 이무수물 화합물을 용액 반응시키는 제1중합단계와, 상기 제1중합단계를 통해 얻어진 중합물과 TPC (Terephthaloyl chloride; 1,4-benzenedicarbonyl chloride)를 용액 반응시키는 제2중합단계를 포함하여 폴리아믹산 용액을 제조하는 폴리아믹산 제조공정; 및 상기 폴리아믹산 제조공정에 의하여 제조된 폴리아믹산 용액을 이미드화 촉매의 존재하에서 화학적 이미드화 반응을 시키는 이미드화 공정;을 포함할 수 있다.
- [0088] 상기 흙드 실리카 나노입자는 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고형분 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량부로 포함된다. 바람직하게는, 1 내지 4.5 중량부로 포함될 수 있고, 더 바람직하게는 1.5 내지 4.5 중량부로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 2 내지 4 중량부로 포함될 수 있다. 상기 흙드 실리카 나노입자가 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 고형분 중량에 대하여 1 중량부 미만으로 포함되는 경우, 하이브리드 필름의 표면경도의 향상이 미미하며, 5 중량부를 초과하여 포함되는 경우 하이브리드 필름의 물성이 급격히 저하되는 문제점이 있다.
- [0090] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 투명 하이브리드 필름은 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체에 흙드 실리카 나노입자를 첨가함으로써, 투명성을 유지하면서 경도, 탄성률 및 인장강도가 개선된 필름을 형성할 수 있다.
- [0093] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통해 상세히 설명한다.
- [0094] 단, 후술하는 실시예 및 실험예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0097] <제조예 1> 불소계 폴리아마이드-이미드(PAI-4)의 중합

[0098] 불소계 폴리아마이드-이미드의 중합반응은 하기 반응식 1과 같다.

[0100] <반응식 1>



[0101]

[0103] 질소 치환을 통해 상대습도를 15% 이하로 낮춘 글러브 박스에서 중합을 실시하였다. 교반기와 교반봉이 설치된 1L 이중자켓 반응조에 질소를 통과시켜 질소 분위기를 만들어준 후에 디아민 화합물로 TFDB 23.00g(0.0718 mol)과 용매로 DMAc 553.93g을 투입하고 TFDB가 완전히 녹을 때까지 충분히 교반시켜 주었다. 이때 반응조의 온도는 온도조절 유체순환장치를 이용하여 25℃로 유지시켰다. 여기에 TFDB 보다 적은 몰비의 이무수물(디안하이드라이드) 화합물인 6FDA 19.34g(0.0435 mol)을 첨가하고 일정 시간 교반하며 반응을 진행하여 양 말단으로 아민기를 갖는 폴리아믹산 올리고머를 합성하였다.

[0104] 이후 TPC 5.83g(0.0287 mol)을 투입한 사슬연장 반응을 진행하여 고분자량의 폴리아마이드-아믹산 용액을 얻었다.

[0105] 상기 폴리아마이드-아믹산 용액에 피리딘 8.61g, 아세트산하이드라이드 11.11g을 화학적 이미드화 반응의 촉매와 탈수제로 투입하여 상온에서 30분 교반 후, 온도를 80℃로 올리고 1시간 교반하고 이를 상온으로 식혔다. 이후 이를 메탄올 2L에 천천히 적하하여 침전시키고, 침전된 고형분을 여과하여 회수한 후 과량의 메탄올에 3회 반복하여 세척하였다. 최종적으로 얻어진 고형분은 80℃의 진공오븐에서 10시간 동안 건조하여 43.12g의 고형분의 폴리아마이드-이미드 중합체(PAI-4)를 얻었다.

[0108] <제조예 2> 불소계 폴리아마이드-이미드(PAI-5)의 중합

[0109] 상기 제조예 1에서, 이미드 화합물인 TFDB 23.00g(0.0718 mol)과 용매 DMAc 533.64g을 투입하고 TFDB가 완전히 녹을 때까지 충분히 교반시켜 주었다. 여기에 TFDB보다 적은 몰비의 이무수물 화합물인 6FDA 16.11g(0.0363 mol)을 첨가하고 일정 시간 교반하며 반응을 진행하여 양 말단으로 아민기를 갖는 폴리아믹산 올리고머를 합성하였다.

[0110] 이후 TPC 7.29g(0.0359 mol)을 투입한 사슬연장 반응을 진행하여 고분자량의 폴리아마이드-아믹산 용액을 얻었다.

[0111] 상기 폴리아마이드-아믹산 용액의 화학적 이미드화 반응과 고형분의 회수는 제조예1과 동일한 방법으로 실시하였다. 최종적으로 41.16g의 고형분의 폴리아마이드-이미드 중합체(PAI-5)를 얻었다.

[0113] <제조예 3> 불소계 폴리아마이드-이미드(PAI-6)의 중합

[0114] 상기 제조예 1에서, 이미드 화합물인 TFDB 23.00g(0.0718 mol)과 용매 DMAc 513.34g을 투입하고 TFDB가 완전히 녹을 때까지 충분히 교반시켜 주었다. 여기에 TFDB보다 적은 몰비의 이무수물 화합물인 6FDA 12.89g(0.0290 mol)을 첨가하고 일정 시간 교반하며 반응을 진행하여 양 말단으로 아민기를 갖는 폴리아믹산 올리고머를 합성

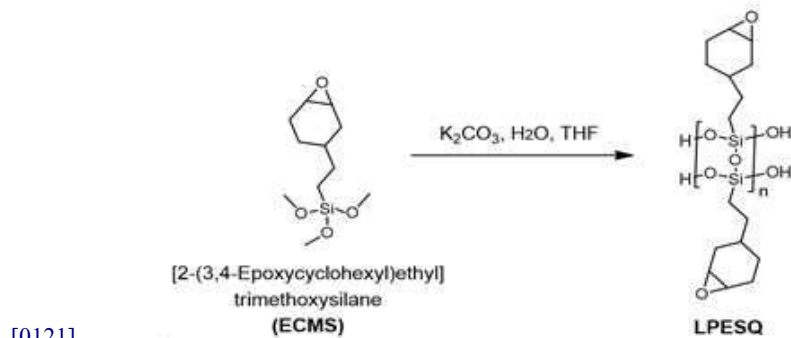
하였다.

[0115] 이후 TPC 8.75g(0.0431 mol)을 투입한 사슬연장 반응을 진행하여 고분자량의 폴리아마이드-아믹산 용액을 얻었다.

[0116] 상기 폴리아마이드-아믹산 용액의 화학적 이미드화 반응과 고형분의 회수는 제조예1과 동일한 방법으로 실시하였다. 최종적으로 39.20g의 고형분의 폴리아마이드-이미드 중합체(PAI-6)를 얻었다.

[0118] <제조예 4> 사다리형 고리에폭시 폴리실세스퀴옥산(LPESQ)의 중합

[0120] <반응식 2>



[0123] 건조된 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 증류수 4.80g, 탄산칼륨(K_2CO_3) 0.04g을 넣고 10분간 교반한 후 테트라하이드로퓨란 8.0g을 적하하여 30분 동안 상온에서 교반하였다. 이후 에폭시 실란 단량체인 [2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸]트리메톡시실란([2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilane, ECMS) 19.72g을 천천히 적하하고 3일 동안 상온에서 교반하였다. 반응이 끝난 후 생성물을 메틸렌클로라이드(MC)에 용해시키고 증류수를 이용하여 3차례 수세한 후, 메틸렌클로라이드에 용해된 반응물을 회수하였다. 황산나트륨(Na_2SO_4)을 이용하여 회수한 반응물에 잔존하는 물을 제거하고 용매를 증발시켜 LPESQ를 회수하였다. 중합한 LPESQ는 수평균분자량 5,510 g/mol, 분자량 분산도(PDI)는 1.42이었다.

[0125] 분자량 및 분자량 분포도 측정

[0126] 상기 중합된 PAI의 분자량과 분자량 분포도는 하기 방법으로 측정하였다. 중합된 PAI를 디메틸포름아미드(DMF)에 약 1% 농도로 녹이고 0.45 μ m PTFE 실린지 필터로 거른 후 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Young Lin SP930D solvent delivery pump) 방법으로 분자량 및 분자량 분포도를 측정하였다. 구체적인 GPC 분석조건은 다음과 같다. Columns: Shodex GPC KD-806M (8.0mm I.D. x300mm) x2, Flow rate: 1.0 mL/min, Eluent: 0.01M LiBr in DMF.

표 1

	시료명	TFDB/6FDA/TPC (몰비)	무게평균분자량 (g/mol)	PDI
제조예 1	PAI-4	1/0.6/0.4	343,000	1.75
제조예 2	PAI-5	1/0.5/0.5	351,000	1.67
제조예 3	PAI-6	1/0.4/0.6	310,000	2.04

[0128]

[0130] <실시예 1~9> 흡드 실리카 나노입자를 포함하는 하이브리드 필름

[0131] 상기 제조예 1 내지 3에서 합성한 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체 및 흡드 실리카 나노입자를 이용하여 하이브리드 필름을 제조하였다.

[0132] 사용된 흡드 실리카(fumed silica)의 크기는 입경 85 내지 270 nm이며, 바람직하게는 151nm이고, 비표면적(BET)은 350 내지 410 m²/g이다.

[0133] 흡드 실리카를 120℃ 진공 오븐에서 6시간 이상 건조시켜 DMAc 37.6g에 첨가한 후 초음파분쇄기를 이용하여 분산시켰다. 흡드 실리카의 함량은 폴리아마이드-이미드(PAI) 고형분 분말 대비 2 내지 5 중량부로 조정하여 첨가하였다. 분산된 용액에 PAI 고형분 분말 3.27g을 첨가한 후 오버헤드 교반기와 교반봉을 장착하여 12시간 이상 교반하였다.

[0134] 수득한 용액의 먼지나 녹지 않은 PAI 등의 이물질을 sus 메쉬로 걸러낸 후 진공펌프와 진공오븐을 이용하여 용액 내의 기포를 제거하였다. 이후 용액을 깨끗한 유리판에 어플리케이션을 이용하여 ~290μm로 캐스팅한 후 90℃ 열풍건조기에서 1시간 건조하였다. 이후 이를 진공오븐에 넣고 질소 분위기로 잔류 용매를 제거하여 200℃에서 1시간, 250℃에서 1시간 동안 천천히 열처리를 진행하였다. 건조된 필름은 냉각 후 증류수에 넣어 유리판으로부터 필름을 분리하여 최종적으로 흡드 실리카 나노입자가 포함된 폴리아마이드-이미드(PAI) 하이브리드 필름을 얻었다.

[0137] <실시예 10~12> LPESQ 코팅막이 형성된 흡드 실리카 나노입자를 포함하는 하이브리드 필름

[0138] 상기 제조예 4에서 제조된 LPESQ를 실시예 4 내지 6(PAI-5) 필름에 코팅하여 LPESQ 하드코팅막이 형성된 하이브리드 필름을 제조하였다.

[0139] 상기 제조예 4의 LPESQ를 50 중량%의 농도로 PGMEA(propylene glycol monomethyl ether acetate) 용매에 녹였다. 양이온 광개시제인 THS(triarylsulfonium hexafluoroantimonate salts, mixed)를 LPESQ 총 질량 대비 4 중량%로 첨가하여 코팅용액을 제조한 후 실시예 4 내지 6(PAI-5) 필름 위에 바코팅을 진행하였다. 코팅된 필름은 후드에서 30분간 건조시킨 후, 60℃ 진공 오븐에서 30분간 건조시켰다. 이후 자외선 조사기(10.26 J/cm²)로 45초 동안 조사하고 150℃ 오븐에서 1시간 동안 열처리 과정을 거쳐 LPESQ 코팅된 하이브리드 필름을 제조하였다.

[0141] <비교예 1~3> 폴리아마이드-이미드 필름

[0142] 상기 제조예 1 내지 3의 폴리아마이드-이미드(PAI)를 이용한 고투명 PAI 필름을 준비하였다.

[0144] <비교예 4> LPESQ 코팅막이 형성된 폴리아마이드-이미드 필름

[0145] 상기 비교예 2의 폴리아마이드-이미드 필름 상에 LPESQ를 코팅하는 것을 제외하고는 실시예 10에서와 동일한 방법을 수행하여 LPESQ 코팅된 PAI 필름을 제조하였다.

[0147] 상기 비교예 1 내지 4 및 실시예 1 내지 12를 대상으로 하기 실험예 1 내지 6의 실험을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 2 및 3에 나타내었다.

[0149] <실험예 1> 연필경도 평가

[0150] 수동식 연필 경도 측정기에 ASTM D3363에 따라 경도별 연필(Mitsubishi 社)을 45° 각도로 끼우고, 1Kg 하중을 가하면서 필름을 30mm씩 5회 긁은 후, 육안으로 관찰하였을 때 흠집이 없는 가장 높은 경도를 확인하여 연필경

도로 하였다.

[0152] <실험예 2> 물 접촉각 평가

[0153] 상온에서 필름 또는 코팅된 필름 표면에 물을 적하한 후, 표면과 이루는 접촉각을 ICMeasure 1.2 프로그램을 이용하여 측정하였다. 접촉각은 같은 시료에 임의의 위치에서 5번을 측정한 뒤, 그 평균치를 사용하였다.

[0155] <실험예 3> 광투과도 평가

[0156] UV-Vis 분광 광도계(Thermo scientific 社, Evolution201)를 사용하여 필름 또는 코팅된 필름의 300nm에서 800nm 영역 가시광선 광투과도를 측정하였고, 그 결과를 도 2 및 도 3에 도시하였다. 450 nm 파장의 가시광선에 대한 투과도 값을 표 2 및 표 3에 나타내었다.

[0158] <실험예 4> 투명성 평가

[0159] 필름 또는 코팅된 필름을 육안상 봤을 때, 백탁현상이 일어나는 정도에 따라 투명성을 구분 평가하였다.

[0160] 0 : 백탁현상 없이 육안으로 투명하게 보임

[0161] △ : 육안상으로 코팅은 투명하나, 미세하게 백탁현상이 보임

[0162] X : 백탁현상 등의 이유로 코팅이 불투명함

[0164] <실험예 5> 내굴곡성 평가

[0165] 필름 또는 코팅된 필름(3cm x 10cm x 120 μ m, PET 필름 두께: ~100 μ m, 코팅막 두께: ~20 μ m)을 만드렐 벤딩 테스트기(cylindrical mandrel bending tester)에 감아 5초 이상 유지한 후, 만드렐 벤딩 테스트기를 풀었을 때 하드코팅막에 크랙이 발생하는지 여부를 육안으로 평가하였다. 만드렐 벤딩 테스트기의 원통 반지름이 최대인 때부터 시작하여 점차적으로 원통의 직경을 감소시켜 측정하였으며, 크랙이 발생하지 않는 원통의 최소 반지름을 굴곡반경으로 결정하였다. 굴곡반경은 압축방향(in-folding 방향)과 인장방향(out-folding 방향)에 대하여 평가하였다.

[0167] <실험예 6> 인장강도 평가

[0168] 만능인장 시험기를 사용하여 ASTM-D882의 기준에 맞추어 측정하였다. 시편의 크기는 20 mm x 160 mm, Load cell 1 kN, 인장 속도는 10.0 mm/min으로 시편 당 7회 측정하였으며 탄성률 및 인장강도는 측정치 중에서 최대값 및 최소값을 제외하고 그 평균값으로 결정하였다.

[0170] 상기 실험예 1 내지 6의 결과를 하기 표 2 및 표 3에 나타내었다.

표 2

구분	PAI	흡드 실리카 함량 (중량부)	탄성률 (GPa)	인장강도 (MPa)	물 접촉각 (°)	연필 경도	광 투과율 (450 nm)	투명성
비교예 1	PAI-4	0	3.91	101.6	73.3	3H	88.3	○
비교예 2	PAI-5	0	4.19	97.3	73.2	3H	86.6	○
비교예 3	PAI-6	0	4.22	90.6	74.5	3H	86.9	○
실시예 1	PAI-4	3	4.50	116.5	68.2	4H	80.6	○
실시예 2	PAI-4	4	4.43	102.8	67.4	4H	77.5	○
실시예 3	PAI-4	5	4.26	93.6	64.1	4H	75.1	△
실시예 4	PAI-5	2	4.52	109.9	70.8	4H	79.0	○
실시예 5	PAI-5	3	4.34	123.7	66.5	4H	77.6	○
실시예 6	PAI-5	4	4.29	90.3	66.4	4H	76.8	△
실시예 7	PAI-6	2	4.96	114.9	70.2	4H	80.9	○
실시예 8	PAI-6	3	4.87	115.0	68.7	4H	74.8	△
실시예 9	PAI-6	4	4.52	96.8	68.0	4H	74.9	△

[0172]

표 3

	흡드 실리카 함량 (중량부)	코팅의 두께 (μm)	연필 경도	굴곡반경(nm)		광 투과율 (450 nm)	투명성
				압축 방향	인장 방향		
비교예 4	0	30.1	6H	1	3	78.5	○
실시예 10	2	32.6	8H	1	3	78.0	○
실시예 11	3	33.8	8H	1	3	77.9	○
실시예 12	4	33.5	8H	1	2	76.7	○
실시예 13	5	31.3	8H	1	2	76.3	○

[0174]

[0176] 상기 표 2 및 도 2에 따르면,

[0177] 본 발명은 흡드 실리카 나노입자를 불소계 폴리아마이드-이미드 중합체에 대하여 1 내지 5 중량부로 첨가한 하이브리드 필름으로써, 투명성을 유지하면서 표면경도, 탄성률, 인장강도 등 기계적 물성이 동시에 개선되는 효과 있음이 확인된다.

[0179] 흡드 실리카 나노입자를 첨가하지 않은 비교예 1 내지 3은 표면 경도가 3H로 측정되나, 흡드 실리카 나노입자를 첨가한 실시예 1 내지 9는 표면 경도가 4H로 개선되는 것을 확인하였다.

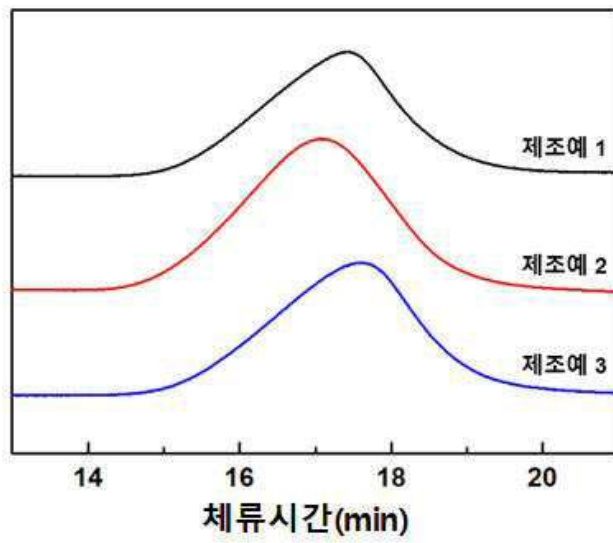
[0180] 또한, 흡드 실리카를 폴리아마이드-이미드에 첨가한 하이브리드 필름을 제조하여 필름의 투명성을 유지하면서

탄성률과 인장강도가 크게 증가되는 효과 있음을 알 수 있었다.

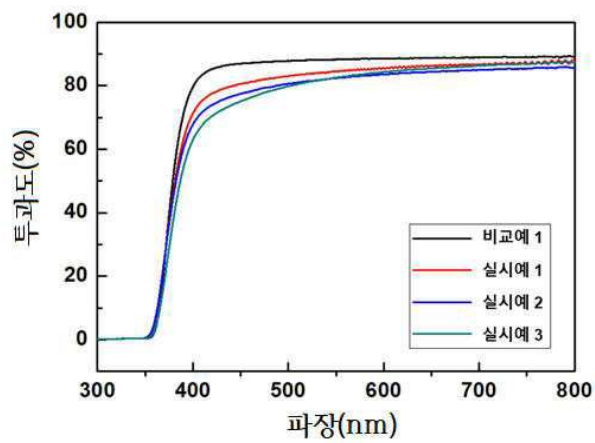
- [0182] 보다 구체적으로, 제조예 1의 PAI-4의 폴리아마이드-이미드를 기반으로 한 필름의 경우, 흠드 실리카를 폴리아마이드-이미드에 대하여 1 내지 4.5 중량부로 포함한 실시예 1 및 실시예 2의 필름은 비교예 2에 비하여 투명성을 유지하면서 탄성률과 인장강도가 개선되었다.
- [0183] 또한, 제조예 2의 PAI-5의 폴리아마이드-이미드를 이용한 필름의 경우, 흠드 실리카를 폴리아마이드-이미드에 대하여 1 내지 3.5 중량부로 포함한 실시예 4 및 5의 필름은 비교예 2에 비하여 투명성을 유지하면서 탄성률과 인장강도가 개선되었다.
- [0184] 또한, 제조예 3의 PAI-6의 폴리아마이드-이미드를 이용한 필름의 경우, 흠드 실리카를 폴리아마이드-이미드에 대하여 1 내지 2.5 중량부로 포함한 실시예 7의 필름은 비교예 3에 비하여 투명성을 유지하면서 탄성률과 인장강도가 개선되는 것으로 나타났다.
- [0186] 도 3 및 표 3을 참조하면, 흠드 실리카 나노입자를 첨가한 하이브리드 필름 표면에 LPESQ를 이용한 하드코팅막을 형성한 경우, 흠드 실리카 나노입자를 첨가하지 않은 폴리아마이드-이미드 필름 대비 투명성을 유지하면서 표면 경도가 더 우수하게 개선되는 것을 확인하였다.
- [0187] 보다 구체적으로, 비교예 4의 표면 경도가 6H인 반면, 실시예 10 내지 13의 표면 경도는 8H로 나타났다. 즉, 하드 코팅하는 기관 자체의 표면 경도를 높임으로써 하드 코팅의 효과를 더 상승시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0188] 상기 표 2의 폴리아마이드-이미드 필름의 물 접촉각은 흠드 실리카 나노입자 첨가량이 증가할수록 감소하는데, 이는 첨가된 흠드 실리카 나노입자가 폴리아마이드-이미드 필름의 건조과정에서 필름 표면으로 이동함을 의미한다. 표면에 도출된 실리카 나노입자는 화학적 반응기인 하이드록시기를 제공할 수 있어 코팅하는 반응성 하드코팅 조성물과 화학적 결합을 할 수 있다.
- [0189] 또한, 표 3에 도시된 바와 같이, 실리카 첨가량이 증가함에 따라 인장방향 굴곡반경이 감소하는데, 표면에 도출되는 실리카 나노입자의 양이 증가할수록 필름 표면에 도출된 실리카 나노입자와 코팅된 LPESQ 사이 화학 반응이 일어나 상호 강화된 화학결합을 이루게 되어 굴곡 시에 하드코팅막이 탈리 되지 않는 효과가 있음을 알 수 있다.
- [0191] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예에는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

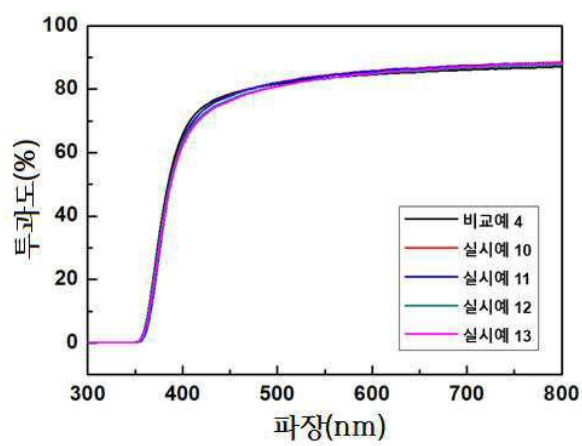
도면1



도면2



도면3



도면4

