(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0117077
(43) 공개일자 2024년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *B29C 55/02* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 33/12* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
B29C 55/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7014551
(22) 출원일자(국제) 2022년11월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년04월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/043764
(87) 국제공개번호 WO 2023/100806
국제공개일자 2023년06월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-194540 2021년11월30일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 가네카
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 2쵸메 3반 18고
(72) 발명자
오가와, 고헤이
일본 5660072 오사카후 세츠시 도리카이니시 5-1-1 가부시키가이샤 가네카 내
우시로, 히로유키
일본 5660072 오사카후 세츠시 도리카이니시 5-1-1 가부시키가이샤 가네카 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 오현식, 박보현

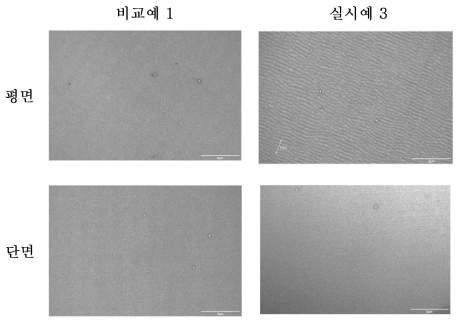
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **필름 및 그 제조 방법, 그리고 화상 표시 장치**

(57) 요 약

본 발명은 폴리이미드와 아크릴계 수지를 포함하는 필름에 관한 것으로, 필름 면 내에 있어서, 굴절률이 최대인 제1 방향의 굴절률 n_1과, 제1 방향과 직교하는 제2 방향의 굴절률 n_2가 $100\times(n_1-n_2)/n_2\geq 1.0$을 충족한다. 필름의 전체 광선 투과율은 85% 이상이 바람직하고, 헤이즈는 10% 이하가 바람직하고, 황색도는 5 이하가 바람직하다. 이 필름은, 예를 들어 폴리이미드와 아크릴계 수지를 포함하는 비연신 필름을, 적어도 한 방향으로 연신함으로써 제조할 수 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C08G 73/1039 (2013.01)
C08L 33/12 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
C08J 2333/12 (2013.01)
C08J 2379/08 (2013.01)
C08J 2433/12 (2013.01)
C08J 2479/08 (2013.01)
(72) 발명자
가타야마, 게이스케
일본 5660072 오사카후 세츠시 도리카이니시 5-1-1 가부시키가이샤 가네카 내
이시구로, 후미야스
일본 5660072 오사카후 세츠시 도리카이니시 5-1-1 가부시키가이샤 가네카 내
고마, 히로토
일본 5660072 오사카후 세츠시 도리카이니시 5-1-1 가부시키가이샤 가네카 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리이미드와 아크릴계 수지를 포함하는 필름으로서,

필름 면 내에 있어서, 굴절률이 최대인 제1 방향의 굴절률 n_1과, 상기 제1 방향과 직교하는 제2 방향의 굴절률 n_2가, $100\times(n_1-n_2)/n_2\geq1.0$을 충족하고,

전체 광선 투과율이 85% 이상이고, 헤이즈가 10% 이하이고, 황색도가 5 이하인,

필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 유리 전이 온도가 110℃ 이상 250℃ 미만인, 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리이미드가,

테트라카르복실산이무수물 성분으로서, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물 및 지환식 테트라카르복실산이무수물을 포함하는 군에서 선택되는 1종 이상의 테트라카르복실산이무수물을 포함하고,

디아민 성분으로서, 플루오로알킬 치환 벤지딘 및 지환식 디아민을 포함하는 군에서 선택되는 1종 이상의 디아민을 포함하는,

필름.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 폴리이미드의 디아민 성분 전량에 대한, 플루오로알킬 치환 벤지딘의 양이 25몰% 이상인, 필름.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 플루오로알킬 치환 벤지딘이 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘인, 필름.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 폴리이미드의 테트라카르복실산이무수물 성분 전량에 대한, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물과 지환식 테트라카르복실산이무수물의 양의 합계가, 15몰% 이상인, 필름.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아크릴계 수지는, 모노머 성분 전량에 대한, 메타크릴산메틸 및 메타크릴산메틸의 변성 구조의 양의 합계가, 60중량% 이상인, 필름.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아크릴계 수지의 유리 전이 온도가 90℃ 이상인, 필름.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리이미드와 상기 아크릴계 수지를, 98:2 내지 2:98의 범위의 중량비로 포함하는, 필름.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 방향의 인장 탄성률 및 상기 제2 방향의 인장 탄성률의 적어도 한쪽이 4.0㎬ 이상인, 필름.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 한 방향으로 연신된 연신 필름인, 필름.

청구항 12

폴리이미드와 아크릴계 수지를 포함하는 필름을 적어도 한 방향으로 연신하는, 필름의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 기재된 필름의 제조 방법으로서, 폴리이미드와 아크릴계 수지를 포함하는 비연신 필름을, 적어도 한 방향으로 연신하는, 필름의 제조 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 연신 시의 온도가 250℃ 미만인, 필름의 제조 방법.

청구항 15

제12항 또는 제13항에 있어서, 폴리이미드 및 아크릴계 수지가 유기 용매 중에 용해되어 있는 수지 용액을 지지체 상에 도포하고, 상기 유기 용매를 제거함으로써, 상기 비연신 필름을 제작하는, 필름의 제조 방법.

청구항 16

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 화상 표시 패널의 시인측 표면에, 필름을 구비하는, 화상 표시 장치.

청구항 17

제16항에 있어서, 절곡 가능한, 화상 표시 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 필름 및 그 제조 방법, 그리고 당해 필름을 구비하는 화상 표시 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 액정 표시 장치, 유기 EL 표시 장치, 전자 페이퍼 등의 표시 장치나, 태양 전지, 터치 패널 등의 일렉트로닉스 디바이스에 있어서, 박형화나 경량화, 나아가 플렉시블화가 요구되고 있다. 이들 디바이스에 사용되는 유리 재료를 필름 재료로 대신함으로써, 플렉시블화, 박형화, 경량화가 도모된다. 유리 대체 재료로서, 투명 폴리이미드 필름이 개발되어, 디스플레이용 기판이나, 디스플레이 장치 시 표면에 배치되는 커버 필름(커버 윈도우) 등에 사용되고 있다.

[0003] 플렉시블 디스플레이 등의 절곡 가능한 용도에 적용하기 위해서, 투명 폴리이미드 필름의 내굴곡성을 높이는 검토가 이루어져 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는, 폴리이미드 필름을 연신함으로써, 내굴곡성이 향상되는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 제2019-6933호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 폴리이미드는 내열성이 우수하지만, 유리 전이 온도가 높기 때문에, 폴리이미드 필름을 연신하기 위해서는, 250℃ 이상의 고온으로 가열할 필요가 있다. 폴리이미드는 고온으로 가열하면 노랗게 착색되기 쉽고, 투명성이 저하되는 경향이 있어, 투명성과 높은 기계 강도를 양립시키는 것은 용이하지 않다.

[0006] 상기를 감안하여, 본 발명은 투명성이 우수하고, 또한 플렉시블 디스플레이에도 적용 가능한 우수한 기계 강도를 갖는 투명 필름의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 폴리이미드와 아크릴계 수지를 포함하고, 면 내의 굴절률 이방성을 갖는 필름에 관한 것이다. 필름 면 내에 있어서, 굴절률이 최대인 제1 방향의 굴절률 n_1과, 제1 방향과 직교하는 제2 방향의 굴절률 n_2가 $100\times(n_1-n_2)/n_2\geq 1.0$을 충족한다.

[0008] 필름의 전체 광선 투과율은 85% 이상이 바람직하고, 헤이즈는 10% 이하가 바람직하고, 황색도는 5 이하가 바람직하다. 필름의 유리 전이 온도는 110℃ 이상 250℃ 미만이어도 된다. 필름에 포함되는 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 비율은, 중량비로, 98:2 내지 2:98의 범위여도 된다.

[0009] 일 실시 형태에 있어서, 필름에 포함되는 폴리이미드는 테트라카르복실산이무수물 성분으로서, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물 및 지환식 테트라카르복실산이무수물을 포함하는 군에서 선택되는 1종 이상의 테트라카르복실산이무수물을 포함하고, 디아민 성분으로서, 플루오로알킬 치환 벤지딘 및 지환식 디아민을 포함하는 군에서 선택되는 1종 이상의 디아민을 포함한다.

[0010] 폴리이미드는 디아민 성분으로서, 플루오로알킬 치환 벤지딘을 포함하는 것이 바람직하다. 폴리이미드의 디아민 성분 전량에 대한 플루오로알킬 치환 벤지딘의 양은 25몰% 이상이어도 된다. 플루오로알킬 치환 벤지딘의 예로서, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘을 들 수 있다.

[0011] 폴리이미드의 테트라카르복실산이무수물 성분 전량에 대한, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물과 지환식 테트라카르복실산이무수물의 양은 15몰% 이상이어도 된다.

[0012] 일 실시 형태에 있어서, 필름에 포함되는 아크릴계 수지는 모노머 성분 전량에 대한, 메타크릴산메틸 및 메타크릴산메틸의 변성 구조의 양의 합계가 60중량% 이상이다. 아크릴계 수지의 유리 전이 온도가 90℃ 이상이어도 된다.

[0013] 필름은 제1 방향의 인장 탄성률 및 제2 방향의 인장 탄성률의 적어도 한쪽이 4.0㎬ 이상이어도 된다.

[0014] 상기의 필름은, 예를 들어 폴리이미드와 아크릴계 수지를 포함하는 필름(비연신 필름)을 적어도 한 방향으로 연신함으로써 얻어진다. 즉, 본 발명의 필름은, 적어도 한 방향으로 연신된 연신 필름이어도 된다. 연신 시의 온도는 250℃ 미만이어도 된다.

[0015] 일 실시 형태에서는, 폴리이미드 및 아크릴계 수지가 유기 용매 중에 용해되어 있는 수지 용액을 지지체 상에 도포하고, 상기 유기 용매를 제거함으로써, 비연신 필름이 얻어진다. 이 필름을 적어도 한 방향으로 연신함으로써, 굴절률 이방성을 갖는 연신 필름이 얻어진다.

발명의 효과

[0016] 상기의 필름은, 투명성이 우수하고, 또한 내굴곡성 등의 기계 강도가 높기 때문에, 플렉시블 디스플레이의 커버 필름 등에도 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 실시예 및 비교예의 필름의 평면 및 단면의 투과형 전자 현미경상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 필름은, 폴리이미드 수지 및 아크릴계 수지를 포함하고, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지가 상용하고 있음으로써, 투명성을 나타낸다. 본 발명의 투명 필름은, 필름 면 내에 있어서 굴절률

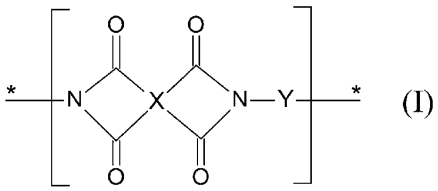
이방성을 갖고, 필름 면 내의 굴절률이 최대인 제1 방향의 굴절률 n_1과, 제1 방향과 직교하는 방향인 제2 방향의 굴절률 n_2의 차(n_1-n_2)가 n_2의 1% 이상이다. 즉, 필름 면 내의 굴절률 n_1, n_2가 $100\times(n_1-n_2)/n_2\geq1.0$을 충족한다.

[0019] 굴절률 이방성을 갖는 필름의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 상용성을 나타내는 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 포함하는 수지 조성물(수지 혼합물)로부터 필름을 제작하고, 이 필름을 적어도 한 방향으로 연신함으로써, 굴절률 이방성이 부여된다.

[0020] [폴리이미드]

[0021] 아크릴계 수지와 상용성을 나타내는 폴리이미드로서는, 유기 용매에 가용인 것이 바람직하다. 유기 용매 가용의 폴리이미드는 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 대하여, 1중량% 이상의 농도로 용해하는 것이 바람직하다. 폴리이미드는 DMF 등의 아미드계 용매에 더하여, 비아미드계 용매에 대해서도 가용인 것이 특히 바람직하다.

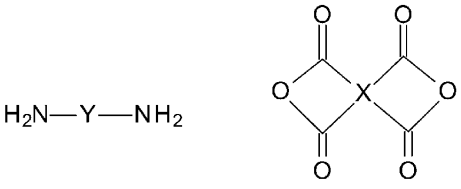
[0022] 폴리이미드는 일반식 (I)로 표시되는 구조 단위를 갖는 폴리머이고, 테트라카르복실산이무수물(이하, 「산이무수물」이라 기재하는 경우가 있다)과 디아민의 부가 중합에 의해 얻어지는 폴리아미드산을 탈수 환화함으로써 얻어진다. 즉, 폴리이미드는 테트라카르복실산이무수물과 디아민의 중축합물이고, 산이무수물 유래 구조(산이무수물 성분)와 디아민 유래 구조(디아민 성분)를 갖는다.



(I)

[0023]

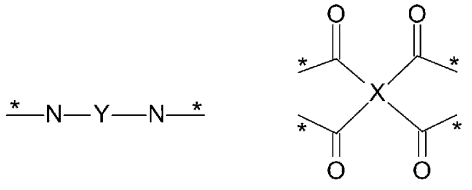
[0024] 일반식 (I)에 있어서, Y는 2가의 유기기이고, X는 4가의 유기기이다. Y는 디아민 잔기이고, 하기 일반식 (II)로 표시되는 디아민으로부터 2개의 아미노기를 제외한 유기기이다. X는 테트라카르복실산이무수물 잔기이고, 하기 일반식 (III)으로 표시되는 테트라카르복실산이무수물로부터, 2개의 무수 카르복시기를 제외한 유기기이다.



(II) (III)

[0025]

[0026] 환언하면, 폴리이미드는 하기 일반식 (IIa)로 표시되는 구조 단위와 하기 일반식 (IIIa)로 표시되는 구조 단위를 포함하고, 디아민 유래 구조(IIa)와 테트라카르복실산이무수물 유래 구조(IIIa)가 이미드 결합을 형성함으로써, 일반식 (I)로 표시되는 구조 단위를 갖고 있다.



(IIa) (IIIa)

[0027]

[0028] 또한, 폴리이미드는 산이무수물과 디아민으로부터 폴리아미드산을 거쳐서 합성하는 방법 이외에, 디이소시아네이트와 산이무수물의 탈탄산에 의한 축합 등에 의해 합성할 수도 있지만, 어느 합성 방법에 있어서도, 얻어지는 폴리이미드는, 테트라카르복실산이무수물로부터 4개의 카르복시기를 제외한 산이무수물 유래 구조(테트라카르복

실산이무수물 잔기) X와, 디아민으로부터 2개의 아미노기를 제외한 디아민 유래 구조(디아민 잔기) Y를 갖는다. 그 때문에, 폴리이미드의 합성에 사용되는 출발 원료가 산이무수물이나 디아민이 아닌 경우에도, 폴리이미드에 포함되는 테트라카르복실산이무수물 잔기에 상당하는 구조를 「산이무수물 성분」, 디아민 잔기에 상당하는 구조를 「디아민 성분」으로 표현한다.

[0029] <디아민>

[0030] 폴리이미드의 디아민 성분은 특별히 한정되지 않지만, 아크릴계 수지의 상용성을 높이는 관점에서, 폴리이미드는 디아민 성분으로서, 플루오로알킬 치환 벤지딘 및 지환식 디아민의 적어도 한쪽을 포함하는 것이 바람직하다.

[0031] (플루오로알킬 치환 벤지딘)

[0032] 플루오로알킬 치환 벤지딘의 예로서는, 2-플루오로벤지딘, 3-플루오로벤지딘, 2,3-디플루오로벤지딘, 2,5-디플루오로벤지딘, 2, 6-디플루오로벤지딘, 2,3,5-트리플루오로벤지딘, 2,3,6-트리플루오로벤지딘, 2,3,5,6-테트라플루오로벤지딘, 2,2'-디플루오로벤지딘, 3,3'-디플루오로벤지딘, 2,3'-디플루오로벤지딘, 2,2',3-트리플루오로벤지딘, 2,3,3'-트리플루오로벤지딘, 2,2',5-트리플루오로벤지딘, 2,2',6-트리플루오로벤지딘, 2,3',5-트리플루오로벤지딘, 2,3',6-트리플루오로벤지딘, 2,2',3,3'-테트라플루오로벤지딘, 2,2',5,5'-테트라플루오로벤지딘, 2,2',6,6'-테트라플루오로벤지딘, 2,2',3,3',6,6'-헥사플루오로벤지딘, 2,2',3,3',5,5',6,6'-옥타플루오로벤지딘, 2-(트리플루오로메틸)벤지딘, 3-(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,3-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,5-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,6-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,3,5-트리스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,3,6-트리스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,3,5,6-테트라키스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,2',3-트리스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,3,3'-트리스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,2',5-트리스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,2',6-트리스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,3',5-트리스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,3',6,-트리스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,2',3,3'-테트라키스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,2',5,5'-테트라키스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,2',6,6'-테트라키스(트리플루오로메틸)벤지딘 등을 들 수 있다.

[0033] 플루오로알킬 치환 벤지딘 중에서도, 폴리이미드의 용해성과 투명성을 양립시키는 관점에서, 플루오로알킬 치환 벤지딘의 플루오로알킬기는 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하다. 퍼플루오로알킬기로서는, 트리플루오로메틸기가 바람직하다. 그 중에서도, 폴리이미드의 유기 용매에 대한 용해성 및 아크릴계 수지의 상용성의 관점에서, 비페닐의 2위에 퍼플루오로알킬기를 갖는 퍼플루오로알킬 치환 벤지딘이 바람직하고, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(이하 「TFMB」라 기재)이 특히 바람직하다. 비페닐의 2위 및 2'위에 트리플루오로메틸기를 가짐으로써, 트리플루오로메틸기의 전자 구인성에 의한 π 전자 밀도의 저하에 더하여, 트리플루오로메틸기의 입체 장애에 의해, 비페닐의 2개의 벤젠환 사이의 결합이 비틀려서 π 공액의 평면성이 저하하기 때문에, 흡수단 파장이 단파장 시프트되어, 폴리이미드의 착색을 저감할 수 있다.

[0034] 디아민 성분 전량 100몰%에 대한 플루오로알킬 치환 벤지딘의 함유량은, 25몰% 이상이 바람직하고, 30몰% 이상이 보다 바람직하고, 40몰% 이상이 더욱 바람직하고, 50몰% 이상이 특히 바람직하고, 60몰% 이상, 70몰% 이상, 80몰% 이상, 85몰% 이상 또는 90몰% 이상이어도 된다. 플루오로알킬 치환 벤지딘의 함유량이 큰 것에 의해, 필름의 착색이 억제됨과 함께, 연필 경도나 탄성률 등의 기계 강도가 높아지는 경향이 있다.

[0035] (지환식 디아민)

[0036] 지환식 구조를 갖는 디아민으로서는, 이소포론디아민, 1,2-시클로헥산디아민, 1,3-시클로헥산디아민, 1,4-시클로헥산디아민, 1,2-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 비스(아미노메틸)노르보르넨, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민), 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민), 아다만탄-1,3-디아민, 2,6-비스(아미노메틸)비시클로[2.2.1]헵탄, 2,5-비스(아미노메틸)비시클로[2.2.1]헵탄, 1,1-비스(4-아미노페닐)시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0037] 폴리이미드는 디아민 성분으로서, 플루오로알킬 치환 벤지딘 이외의 디아민을 포함하고 있어도 된다. 아크릴계 수지의 상용성을 나타내는 폴리이미드에 있어서의 디아민 성분으로서, 플루오로알킬 치환 벤지딘 및 지환식 디아민 이외에서는, 플루오렌 골격을 갖는 디아민, 술폰기를 갖는 디아민, 불소 함유 디아민을 들 수 있다.

[0038] (플루오렌 골격을 갖는 디아민)

[0039] 플루오렌 골격을 갖는 디아민의 예로서, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌을 들 수 있다.

[0040] (술폰기 함유 디아민)

[0041] 술폰기를 갖는 디아민으로서는, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 4,4'-비스[4-(4-아미노-α,α-디메틸벤질)페녹시]디페닐술폰, 4,4'-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시]디페닐술폰 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 3,3'-디아미노디페닐술폰(3,3'-DDS), 4,4'-디아미노디페닐술폰(4,4'-DDS) 등의 디아미노디페닐술폰이 바람직하다.

[0042] 예를 들어, 디아민으로서, 플루오로알킬 치환 벤지딘에 더하여, 디아미노디페닐술폰을 사용함으로써, 폴리이미드 수지의 용매에 대한 용해성이나 투명성이 향상되는 경우가 있다. 한편, 디아미노디페닐술폰의 비율이 크면, 아크릴계 수지의 상용성이 저하하는 경우가 있다. 디아민 전량 100몰%에 대한 디아미노디페닐술폰의 함유량은, 1 내지 40몰%, 3 내지 30몰% 또는 5 내지 25몰%여도 된다.

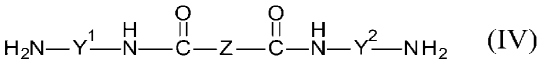
[0043] (불소 함유 디아민)

[0044] 불소 함유 디아민으로서는, 플루오로알킬기를 갖는 것이 바람직하다. 플루오로알킬기를 갖는 디아민(상기의 플루오로알킬 치환 벤지딘 이외의 것)으로서는, 1,4-디아미노-2-(트리플루오로메틸)헨젠, 1,4-디아미노-2,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠, 1,4-디아미노-2,5-비스(트리플루오로메틸)벤젠, 1, 4-디아미노-2,6-비스(트리플루오로메틸)벤젠, 1,4-디아미노-2,3,5-트리스(트리플루오로메틸)벤젠, 1, 4-디아미노, 2,3,5,6-테트라키스(트리플루오로메틸)벤젠 등의 플루오로알킬기가 결합한 방향환을 갖는 디아민;2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 등의 방향환에 직접 결합하지 않고 있는 플루오로알킬기를 갖는 디아민을 들 수 있다.

[0045] 상기 이외의 불소 함유 디아민으로서는, 2-플루오로벤지딘, 3-플루오로벤지딘, 2,3-디플루오로벤지딘, 2,5-디플루오로벤지딘, 2, 6-디플루오로벤지딘, 2,3,5-트리플루오로벤지딘, 2,3,6-트리플루오로벤지딘, 2,3,5,6-테트라플루오로벤지딘, 2,2'-디플루오로벤지딘, 3,3'-디플루오로벤지딘, 2,3'-디플루오로벤지딘, 2,2',3-트리플루오로벤지딘, 2,3,3'-트리플루오로벤지딘, 2,2',5-트리플루오로벤지딘, 2,2',6-트리플루오로벤지딘, 2,3',5-트리플루오로벤지딘, 2,3',6-트리플루오로벤지딘, 2,2',3,3'-테트라플루오로벤지딘, 2,2',5,5'-테트라플루오로벤지딘, 2,2',6,6'-테트라플루오로벤지딘, 2,2',3,3',6,6'-헥사플루오로벤지딘, 2,2',3,3',5,5', 6,6'-옥타플루오로벤지딘, 1,4-디아미노-2-플루오로벤젠, 1,4-디아미노-2,3-디플루오로벤젠, 1,4-디아미노-2,5-디플루오로벤젠, 1,4-디아미노-2,6-디플루오로벤젠, 1,4-디아미노-2,3,5-트리플루오로벤젠, 1,4-디아미노-2,3,5,6-테트라플루오로벤젠, 2,2'-디메틸벤지딘 등을 들 수 있다.

[0046] (아미드 결합을 갖는 디아민)

[0047] 폴리이미드의 디아민 성분으로서, 아미드 결합을 갖는 디아민을 사용해도 된다. 예를 들어, 디카르복실산의 양단 카르복시기에 디아민이 결합해서 생성한 아미드는, 일반식 (IV)로 표시된다.

[0048] 

$$H_2N-Y^1-\overset{H}{N}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Z-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{N}-Y^2-NH_2 \quad (IV)$$

[0049] 일반식 (IV)에 있어서, Y^1 및 Y^2는 디아민 잔기이고, Z는 디카르복실산 잔기이다. 일반식 (IV)에서는, 1개의 디카르복실산과 2개의 디아민이 축합한 구조를 나타내고 있지만, 2개의 디카르복실산과 3개의 디아민이 축합하고 있어도 되고, 3 이상의 디카르복실산과 4 이상의 디아민이 축합하고 있어도 된다.

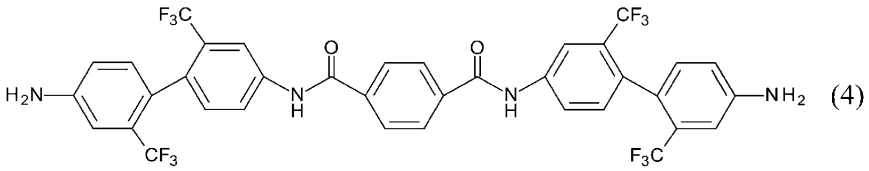
[0050] 디아민 성분으로서, 일반식 (IV)로 표시되는 아미드 구조를 갖는 디아민을 포함하는 폴리이미드는, 이미드 결합에 첨가해서 아미드 결합을 포함하기 때문에, 「폴리아미드이미드」라 칭해지는 경우가 있다. 폴리아미드이미드의 조제에 있어서는, 미리 아미드 결합을 갖는 디아민을 준비하고, 이것을 디아민으로서 사용해도 되고, 모노머 성분으로서, 디아민 및 테트라카르복실산이무수물에 더하여, 디카르복실산 또는 그의 유도체를 사용하여, 중합 시에 디아민과 디카르복실산(유도체)을 반응시켜서, 아미드 결합을 생성해도 된다.

[0051] 디카르복실산으로서는, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸이산 등의 지방족 디카르복실산; 테레프탈산, 이소프탈산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 5-메틸이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-옥시비스벤조산, 비페닐-4,4'-디카르복실산, 2-플루오로테레프탈산 등의 방향족 디카르복실산;1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-헥사히드로테레프탈산, 헥사히드로이소프탈산, 시클로헥산

디카르복실산, 1,3-시클로펜탄디카르복실산 등의 지환식 디카르복실산;2,5-티오펜디카르복실산, 2,5-푸란디카르복실산 등의 복소환식 디카르복실산을 들 수 있다. 디아민과 디카르복실산의 축합 구조를 포함하는 화합물의 조제에 있어서는, 디카르복실산 대신에, 디카르복실산 디클로라이드 또는 디카르복실산무수물 등의 디카르복실산 유도체를 사용해도 된다.

[0052] 일반식 (IV)로 표시되는 아미드 구조 함유 디아민은, 1개의 디카르복실산(유도체)과 2개의 디아민에 의해 구성되지만, 디아민의 몰비의 계산에 있어서는, 일반식 (IV)로 표시되는 화합물을 1개의 디아민으로서 계산한다. 예를 들어, 디카르복실산의 양단 각각의 카르복시기에, 플루오로알킬 치환 벤지딘의 아미노기가 축합해서 아미드 결합을 형성하고 있는 화합물은, 2개의 플루오로알킬 치환 벤지딘을 포함하지만, 몰비의 계산에 있어서는, 당해 화합물을 1개의 디아민(플루오로알킬 치환 벤지딘)으로서 계산한다.

[0053] 플루오로알킬 치환 벤지딘과 디카르복실산의 축합 구조를 포함하는 디아민의 구체예로서, TFMB와, 디카르복실산의 축합물을 들 수 있다. 디카르복실산으로서는, 테레프탈산 및/또는 이소프탈산이, 특히 바람직하다. 예를 들어, 테레프탈산의 양단에 TFMB가 축합한 디아민은, 하기 식 (4)의 구조를 갖는다.



(4)

[0054]

[0055] (다른 디아민)

[0056] 상기 이외의 디아민의 예로서, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, p-크실렌디아민, m-크실렌디아민, o-크실렌디아민, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐술피드, 3,4'-디아미노디페닐술피드, 4,4'-디아미노디페닐술피드, 3,3'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2-디(3-아미노페닐)프로판, 2,2-디(4-아미노페닐)프로판, 2-(3-아미노페닐)-2-(4-아미노페닐)프로판, 1,1-디(3-아미노페닐)-1-페닐에탄, 1,1-디(4-아미노페닐)-1-페닐에탄, 1-(3-아미노페닐)-1-(4-아미노페닐)-1-페닐에탄, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노벤조일)벤젠, 1,3-비스(3-아미노-α,α-디메틸벤질)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-α,α-디메틸벤질)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-α,α-디메틸벤질)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-α,α-디메틸벤질)벤젠, 2,6-비스(3-아미노페녹시)벤조니트릴, 2,6-비스(3-아미노페녹시)피리딘, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술피드, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술피드, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,4-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)-α,α-디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)-α,α-디메틸벤질]벤젠, 1,4-비스[4-(3-아미노페녹시)-α,α-디메틸벤질]벤젠, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)-α,α-디메틸벤질]벤젠, 4,4'-비스[4-(4-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[4-(4-아미노-α,α-디메틸벤질)페녹시]벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디비페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-비페녹시벤조페논, 6,6'-비스(3-아미노페녹시)-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인단, 6,6'-비스(4-아미노페녹시)-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인단 등의 방향족 디아민을 들 수 있다.

[0057] 디아민으로서, 비스(아미노메틸)에테르, 비스(2-아미노에틸)에테르, 비스(3-아미노프로필)에테르, 비스(2-아미노메톡시)에틸]에테르, 비스[2-(2-아미노에톡시)에틸]에테르, 비스[2-(3-아미노프로톡시)에틸]에테르, 1,2-비스(아미노메톡시)에탄, 1,2-비스(2-아미노에톡시)에탄, 1,2-비스[2-(아미노메톡시)에톡시]에탄, 1,2-비스[2-(2-아미노에톡시)에톡시]에탄, 에틸렌글리콜비스(3-아미노프로필)에테르, 디에틸렌글리콜비스(3-아미노프로필)에테르, 트리에틸렌글리콜비스(3-아미노프로필)에테르, 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노 노난, 1,10-디아미노데칸, 1,11-디아미노운데칸, 1,12-디아미노도데칸, 1,3-비

스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(4-아미노부틸)테트라메틸디실록산, α,ω-비스(3-아미노프로필)폴리디메틸실록산, α,ω-비스(3-아미노부틸)폴리디메틸실록산 등의 쇄상 디아민을 사용할 수도 있다.

[0058] <산이무수물>

[0059] 폴리이미드의 산이무수물 성분은 특별히 한정되지 않지만, 아크릴계 수지의 상용성을 높이는 관점에서, 폴리이미드는, 산이무수물 성분으로서, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물 및 지환식 테트라카르복실산이무수물의 적어도 한쪽을 포함하는 것이 바람직하다.

[0060] (불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물)

[0061] 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물로서는, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 이무수물, 1,4-디플루오로피로멜리트산이무수물, 1,4-비스(트리플루오로메틸)피로멜리트산이무수물, 4-트리플루오로메틸피로멜리트산이무수물, 3,6-디 [3',5'－비스(트리플루오로메틸)페닐]피로멜리트산이무수물, 1-(3',5'-비스(트리플루오로메틸)페닐)피로멜리트산이무수물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리이미드의 투명성과 기계 강도를 양립시키는 관점에서, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산무수물(6FDA)이 특히 바람직하다.

[0062] (지환식 테트라카르복실산이무수물)

[0063] 지환식 테트라카르복실산이무수물은, 적어도 하나의 지환 구조를 갖고 있으면 되고, 1 분자 중에 지환과 방향환의 양쪽을 갖고 있어도 된다. 지환은 다환이어도 되고, 스피로 구조를 갖고 있어도 된다.

[0064] 지환식 테트라카르복실산이무수물로서는, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산이무수물, 1,3-디메틸시클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산이무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산 테트라카르복실산이무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산이무수물, 메소-부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산이무수물, 1,1'-비시클로헥산-3,3',4,4' 테트라카르복실산-3,4:3',4'-이무수물, 노르보르난-2-스피로-α-시클로펜타논-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산이무수물, 2,2'-비노르보르난-5,5',6,6'테트라카르복실산이무수물, 3-(카르복시메틸)-1,2,4-시클로펜탄트리카르복실산 1,4:2,3-이무수물, 비시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산이무수물, 4-(2,5-디옥소테트라히드로 푸란-3-일(Il))-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1,2-디카르복실산무수물, 시클로헥산-1,4-디일비스(메틸렌)비스(1,3-디옥소-1,3-디하이드로이소벤조푸란-5-카르복실레이트), 5-(2,5-디옥소테트라히드로 프릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산무수물, 5,5'-[시클로헥실리덴비스(4,1-페닐렌 옥시)]비스-1,3-이소벤조푸란디온, 5-이소벤조푸란카르복실산, 1,3-디하이드로-1,3-디옥소-,5,5'-[1,4-시클로헥산디일비스(메틸렌)]에스테르, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3,5,6-테트라카르복실산이무수물, 비시클로[2.2.2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르복실산이무수물, 3,5,6-트리카르복시노르보르난-2-아세트산 2,3:5,6-이무수물, 데카하이드로-1,4,5,8-디메타노나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산이무수물, 트리시클로[6.4.0.0(2,7)]도데칸-1,8:2,7-테트라카르복실산이무수물, 옥타히드로-1H,3H,8H,10H-비페닐레노[4a,4b-c:8a,8b-c']디푸란-1,3,8,10-테트론, 에틸렌글리콜비스(수소화 트리멜리트산무수물)에스테르, 데카하이드로[2]벤조피라노[6,5,4,-def][2]벤조피란-1,3,6,8-테트론 등을 들 수 있다.

[0065] 폴리이미드의 투명성 및 아크릴계 수지의 상용성의 관점에서, 지환식 테트라카르복실산이무수물은, 방향환을 포함하지 않고, 지환에 산무수물기가 결합하고 있는 것이 바람직하다. 폴리이미드의 투명성 및 기계 강도의 관점에서, 지환식 테트라카르복실산이무수물 중에서도, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물(CBDA), 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산이무수물(CPDA), 1,2,4,5-시클로헥산 테트라카르복실산이무수물(H-PMDA) 또는 1,1'-비시클로헥산-3,3',4,4' 테트라카르복실산-3,4:3',4'-이무수물(H-BPDA)가 바람직하고, CBDA가 특히 바람직하다.

[0066] (다른 산이무수물)

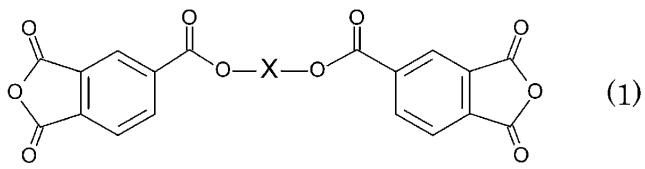
[0067] 폴리이미드는 산이무수물 성분으로서, 불소 함유 방향족 산이무수물 및 지환식 산이무수물 이외의 산이무수물을 포함하고 있어도 된다. 폴리이미드가 산이무수물 성분으로서, 불소 함유 방향족 산이무수물 및/또는 지환식 산이무수물에 더하여, 불소 비함유 방향족 테트라카르복실산이무수물을 포함함으로써, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 상용성이 향상됨과 함께, 필름의 기계 강도가 향상되는 경우가 있다.

[0068] 불소 비함유 방향족 테트라카르복실산이무수물로서는, 피로멜리트산이무수물 및 멜로판산이무수물 등의 1개의 벤젠환에 2개의 산무수물 기가 결합하고 있는 산이무수물; 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산

2,3:6,7-이무수물, 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산이무수물, 터페닐테트라카르복실산이무수물 등의 1개의 축합 다환에 2개의 산무수물 기가 결합하고 있는 산이무수물; 비스(무수 트리멜리트산)에스테르, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산이무수물, 4,4'-옥시디프탈산무수물, 3,4'-옥시디프탈산무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산이무수물, 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)디프탈산무수물, 5,5'-디메틸메틸렌비스(프탈산무수물), 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌이무수물, 11,11-디메틸-1H-디플로[3,4-b:3',4'-i]크산텐-1,3,7,9(11H)-테트론, 1,4-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 이무수물, 4-(2,5-디옥소 테트라히드로푸란-3-일(Il))-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실산이무수물, 에틸렌글리콜비스(트리멜리트산무수물), N,N'-(9H-플루오렌-9-일리덴 디-4,1-페닐렌)비스[1,3-디하이드로-1,3-디옥소-5-이소벤조푸란카르복사미드], N,N'-[[2,2,2-트리플루오로-1-(트리플루오로메틸)에틸리덴]비스(6-히드록시-3,1-페닐렌)]비스[1,3-디하이드로-1,3-디옥소-5-이소벤조푸란카르복사미드], 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판디벤조에이트-3,3',4,4'-테트라카르복실산이무수물 등의 다른 방향환에 산무수물기가 결합하고 있는 산이무수물을 들 수 있다.

[0069] 이들 중에서도, 폴리이미드의 투명성 및 용해성, 그리고 아크릴계 수지의 상용성의 관점에서, 불소 비함유 테트라카르복실산이무수물로서는, 피로멜리트산이무수물(PMDA), 멜로판산이무수물(MPDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이무수물 (BPDA), 4,4'-옥시디프탈산무수물(ODPA), 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산이무수물(BTDA), 4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)디프탈산무수물 (BPADA), 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물 (BPAF), 비스(무수 트리멜리트산)에스테르가 바람직하다.

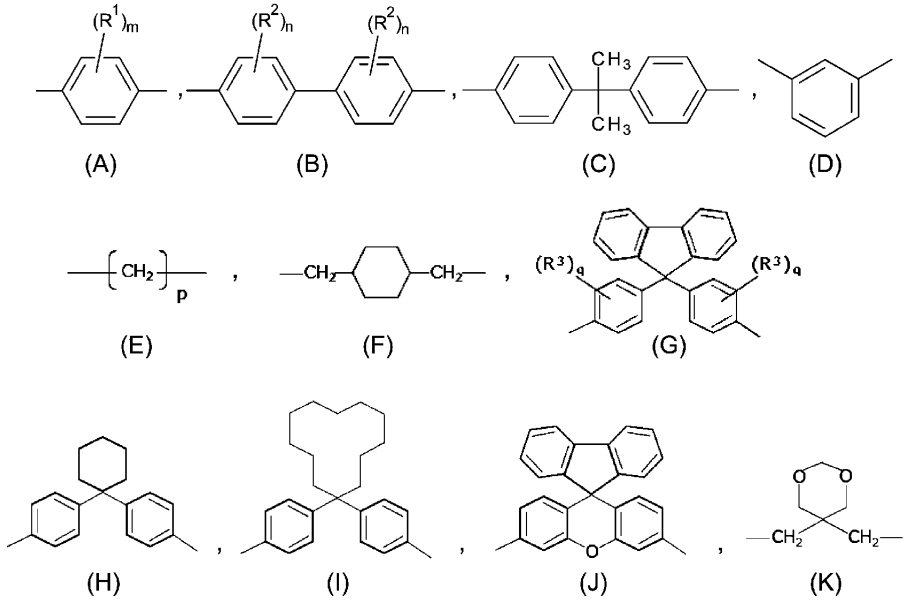
[0070] 비스(무수 트리멜리트산)에스테르는, 하기 일반식 (1)로 표시된다.



(1)

[0071]

[0072] 일반식 (1)에 있어서의 X는, 임의의 2가의 유기기이고, X의 양단에 있어서, 카르복시기와 X의 탄소 원자가 결합하고 있다. 카르복시기에 결합하는 탄소 원자는, 환 구조를 형성하고 있어도 된다. 2가의 유기기 X의 구체예로서는, 하기 (A) 내지 (K)를 들 수 있다.



[0073]

[0074] 식 (A)에 있어서의 R^1은, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기이고, m은 0 내지 4의 정수이다. 식 (A)로 표시되는 기는, 벤젠환 상에 치환기를 갖고 있어도 되는 히드로퀴논 유도체로부터 2개의 수산기를 제외한 기이다. 벤젠환 상에 치환기를 갖는 히드로퀴논으로서는, tert-부틸히드로 퀴논, 2,5-디-tert-부틸히드로 퀴논, 2,5-디-tert-아밀 히드로퀴논 등을 들 수 있다. 일반식 (1)에 있어서, X가 (A)이며 m=0인(즉, 벤젠환 상에 치환기를

갖지 않는)경우, 비스(무수 트리멜리트산)에스테르는, p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물)(약칭: TAHQ)이다.

[0075] 식 (B)에 있어서의 R^2는 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기이고, n은 0 내지 4의 정수이다. 식 (B)로 표시되는 기는, 벤젠환 상에 치환기를 갖고 있어도 되는 비페놀로부터 2개의 수산기를 제외한 기이다. 벤젠환 상에 치환기를 갖는 비페놀 유도체로서는, 2,2'-디메틸비페닐-4,4'-디올, 3,3'-디메틸비페닐-4,4'-디올, 3,3',5,5'-테트라메틸비페닐-4,4'-디올, 2,2',3,3',5,5'-헥사메틸비페닐-4,4'-디올 등을 들 수 있다.

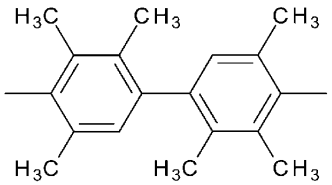
[0076] 식 (C)로 표시되는 기는, 4,4'-이소프로필리덴 디페놀(비스페놀 A)로부터 2개의 수산기를 제외한 기이다. 식 (D)로 표시되는 기는, 레조르시놀로부터 2개의 수산기를 제외한 기이다.

[0077] 식 (E)에 있어서의 p는 1 내지 10의 정수이다. 식 (E)로 표시되는 기는, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 디올로부터 2개의 수산기를 제외한 기이다. 탄소수 1 내지 10의 직쇄 디올로서는, 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올 등을 들 수 있다.

[0078] 식 (F)로 표시되는 기는, 1,4-시클로헥산디메탄올로부터 2개의 수산기를 제외한 기이다.

[0079] 식 (G)에 있어서의 R^3은 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기이고, q는 0 내지 4의 정수이다. 식 (G)로 표시되는 기는, 페놀성 수산기를 갖는 벤젠환 상에 치환기를 갖고 있어도 되는 비스페놀플루오렌으로부터 2개의 수산기를 제외한 기이다. 페놀성 수산기를 갖는 벤젠환 상에 치환기를 갖는 비스페놀플루오렌 유도체로서는, 비스크레졸플루오렌 등을 들 수 있다.

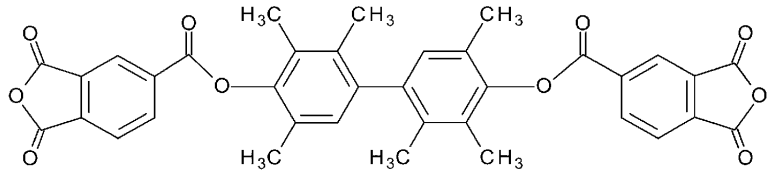
[0080] 비스(무수 트리멜리트산)에스테르는 방향족 에스테르인 것이 바람직하다. X로서는, 상기 (A) 내지 (K) 중에서는, (A)(B)(C)(D)(G)(H)(I)가 바람직하다. 그 중에서도, (A) 내지 (D)가 바람직하고,(B)의 비페닐 골격을 갖는 기가 특히 바람직하다. X가 일반식 (B)로 표시되는 기인 경우, 폴리이미드의 유기 용매에 대한 용해성의 관점에서, X는 하기의 식 (B1)로 표시되는 2,2',3,3',5,5'-헥사메틸비페닐-4,4'-디일인 것 바람직하다.



(B1)

[0081]

[0082] 일반식 (1)에 있어서 X가 식 (B1)로 표시되는 기인 산이무수물은, 하기의 식 (3)으로 표시되는 비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로이소벤조푸란-5-카르복실산)-2,2',3,3',5,5'-헥사메틸비페닐-4,4'-디일(약칭: TAHMBP)이다.



(3)

[0083]

[0084] 상기 이외의 테트라카르복실산이무수물의 예로서는, 에틸렌테트라카르복실산이무수물, 부탄테트라카르복실산이무수물 등을 들 수 있다.

[0085] 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 상용성을 높이는 관점에서, 산이무수물 성분 전량 100몰%에 대한, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물과 지환식 테트라카르복실산이무수물의 함유량의 합계는 15몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하고, 25몰% 이상이 더욱 바람직하고, 30몰% 이상, 40몰% 이상, 50몰% 이상, 60몰% 이상, 70몰% 이상, 80몰% 이상 또는 90몰% 이상이어도 된다.

[0086] 산이무수물 성분으로서, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물을 포함하고, 지환식 테트라카르복실산이무수물을 포함하지 않은 경우, 산이무수물 성분 전량 100몰%에 대한 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물의 함유량은, 30몰% 이상이 바람직하고, 35몰% 이상이 보다 바람직하고, 40몰% 이상이 더욱 바람직하고, 50몰% 이상, 60몰% 이상, 70몰% 이상, 80몰% 이상 또는 90몰% 이상이어도 된다. 산이무수물 성분의 전량이 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물이어도 된다.

[0087] 산이무수물 성분으로서 지환식 테트라카르복실산이무수물을 포함하고, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물을 포함하지 않은 경우, 산이무수물 성분 전량 100몰%에 대한 지환식 테트라카르복실산이무수물의 함유량은, 15몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하고, 25몰% 이상 또는 30몰% 이상이어도 된다.

[0088] 산이무수물 성분으로서, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물 및 지환식 테트라카르복실산이무수물을 포함하는 경우, 산이무수물 성분 전량 100몰%에 대한, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물과 지환식 테트라카르복실산이무수물의 함유량의 합계는 20몰% 이상이 바람직하고, 25몰% 이상이 보다 바람직하고, 30몰% 이상이 더욱 바람직하고, 35몰% 이상, 40몰% 이상, 50몰% 이상, 60몰% 이상, 70몰% 이상, 80몰% 이상 또는 90몰% 이상이어도 된다.

[0089] 산이무수물 성분으로서 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물을 포함하는지의 여부에 관계없이, 폴리이미드 수지의 유기 용매에 대한 용해성을 확보하는 관점에서, 산이무수물 성분 전량 100몰%에 대한 지환식 테트라카르복실산이무수물의 함유량은 80몰% 이하가 바람직하고, 70몰% 이하가 보다 바람직하고, 65몰% 이하가 더욱 바람직하고, 60몰% 이하, 55몰% 이하 또는 50몰% 이하여도 된다. 저비점의 비아미드계 용매(예를 들어, 염화메틸렌 등의 할로겐계 용매) 중에서도 아크릴계 수지와 폴리이미드 수지를 상용시키기 위해서는, 폴리이미드의 산이무수물 성분 전량에 대한 지환식 테트라카르복실산이무수물의 함유량은, 45몰% 이하가 바람직하고, 40몰% 이하가 보다 바람직하고, 35몰% 이하여도 된다.

[0090] 산이무수물 성분으로서 지환식 테트라카르복실산이무수물을 포함하는 경우, 유기 용매 중에서 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 상용시키기 위해서는, 폴리이미드가, 산이무수물 성분으로서, 지환식 테트라카르복실산이무수물에 더하여, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물, 및/또는 불소 비함유 방향족 테트라카르복실산이무수물을 포함하는 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이, 지환식 테트라카르복실산이무수물로서는 CBDA가 바람직하고, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물로서는 6FDA가 바람직하고, 불소 비함유 방향족 테트라카르복실산이무수물로서는, PMDA, MPDA, BPDA, ODPA, BTDA, BPADA, BPAF, 비스(무수 트리멜리트산)에스테르가 바람직하다. 비스(무수 트리멜리트산)에스테르로서는 TAHQ 및 TAHMBP가 바람직하고, TAHMBP가 특히 바람직하다.

[0091] 산이무수물 성분으로서, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물을 포함하는 경우, 산이무수물의 전량이 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물이라도, 유기 용매 중에서 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지가 상용 가능하다. 저비점의 비아미드계 용매(예를 들어, 염화메틸렌 등의 할로겐계 용매) 중에서도 아크릴계 수지와 폴리이미드 수지를 상용시키기 위해서는, 폴리이미드의 산이무수물 성분 전량에 대한 불소 함유 테트라카르복실산이무수물의 함유량은, 90몰% 이하가 바람직하고, 85몰% 이하가 보다 바람직하고, 80몰% 이하, 70몰% 이하, 65몰% 이하 또는 60몰% 이하여도 된다.

[0092] 산이무수물 성분으로서, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물을 포함하고, 지환식 테트라카르복실산이무수물을 포함하지 않은 경우, 저비점의 비아미드계 용매 중에서 아크릴계 수지와 폴리이미드 수지를 상용시키기 위해서는, 산이무수물 성분 전량 100몰%에 대한 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물의 함유량은, 30 내지 90몰%가 바람직하고, 35 내지 80몰%가 보다 바람직하고, 40 내지 75몰%가 더욱 바람직하다. 마찬가지 관점에서, 산이무수물 성분 전량 100몰%에 대한 불소 비함유 방향족 테트라카르복실산이무수물의 함유량은, 10 내지 70몰%가 바람직하고, 20 내지 65몰%가 보다 바람직하고, 25 내지 60몰%가 더욱 바람직하다. 전술한 바와 같이, 불소 함유 방향족 테트라카르복실산이무수물로서는, 6FDA가 바람직하고, 불소 비함유 방향족 테트라카르복실산이무수물로서는, PMDA, MPDA, BPDA, ODPA, BTDA, BPADA, BPAF, 비스(무수 트리멜리트산)에스테르가 바람직하다. 비스(무수 트리멜리트산)에스테르로서는 TAHQ 및 TAHMBP가 바람직하고, TAHMBP가 특히 바람직하다.

[0093] <폴리이미드의 조제>

[0094] 산이무수물과 디아민의 반응에 의해 폴리이미드 전구체로서의 폴리아미드산이 얻어지고, 폴리아미드산의 탈수 환화(이미드화)에 의해 폴리이미드가 얻어진다. 상기한 바와 같이, 폴리이미드의 조성, 즉 산이무수물 및 디아민의 종류 및 비율을 조정함으로써, 폴리이미드는, 투명성 및 유기 용매에 대한 용해성을 가짐과 함께, 아크릴계 수지의 상용성을 나타낸다.

[0095] 폴리아미드산의 조제 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 모든 방법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 산이무수물과 디아민을, 대략 등몰량(95:100 내지 105:100의 몰비)로 유기 용매 중에 용해시켜서, 교반함으로써, 폴리아미드산 용액이 얻어진다. 폴리아미드산 용액의 농도는 통상 5 내지 35중량%이고, 바람직하게는 10 내지 30중량%이다. 이 범위의 농도일 경우에, 중합에 의해 얻어지는 폴리아미드산이 적절한 분자량을 가짐과 함께, 폴리아

미드산 용액이 적절한 점도를 갖는다.

[0096] 폴리아미드산의 중합 시에는, 산이무수물의 개환을 억제하기 위해서, 디아민에 산이무수물을 첨가하는 방법이 바람직하다. 복수종의 디아민이나 복수종의 산이무수물을 첨가하는 경우에는, 한번에 첨가해도 되고, 복수회로 나누어서 첨가해도 된다. 모노머의 첨가 순서를 조정함으로써, 폴리이미드의 여러 물성을 제어할 수도 있다.

[0097] 폴리아미드산의 중합에 사용하는 유기 용매는, 디아민 및 산이무수물과 반응하지 않고, 폴리아미드산을 용해시킬 수 있는 용매이면, 특별히 한정되지 않는다. 유기 용매로서는, 메틸 요소, N,N-디메틸에틸우레아 등의 우레아계 용매, 디메틸술폭시드, 디페닐술폰, 테트라메틸 술폰 등의 술폭시드 혹은 술폰계 용매, N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N'-디에틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), γ-부티로락톤, 헥사메틸 인산 트리 아미드 등의 아미드계 용매, 클로로포름, 염화메틸렌 등의 할로겐화 알킬계 용매, 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용매, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 디메틸에테르, 디에틸에테르, p-크레졸 메틸에테르 등의 에테르계 용매를 들 수 있다. 통상 이들 용매를 단독으로 또는 필요에 따라 2종 이상을 적절히 조합해서 사용한다. 폴리아미드산의 용해성 및 중합 반응성의 관점에서, DMAc, DMF, NMP 등이 바람직하게 사용된다.

[0098] 폴리아미드산의 탈수 환화에 의해 폴리이미드가 얻어진다. 폴리아미드산 용액으로부터 폴리이미드를 조제하는 방법으로서, 폴리아미드산 용액에 탈수제, 이미드화 촉매 등을 첨가하고, 용액 중에서 이미드화를 진행시키는 방법을 들 수 있다. 이미드화의 진행을 촉진하기 위해서, 폴리아미드산 용액을 가열해도 된다. 폴리아미드산의 이미드화에 의해 생성한 폴리이미드가 포함되는 용액과 빈용매를 혼합함으로써, 폴리이미드 수지가 고형물로서 석출한다. 폴리이미드 수지를 고형물로서 단리함으로써, 폴리아미드산의 합성 시에 발생한 불순물이나, 잔존 탈수제 및 이미드화 촉매 등을, 빈용매에 의해 세정·제거 가능하고, 폴리이미드의 착색이나 황색도의 상승 등을 방지할 수 있다. 또한, 폴리이미드 수지를 고형물로서 단리함으로써, 필름을 제작하기 위한 용액을 조제할 때에 저비점 용매 등의 필름화에 적합한 용매를 적용할 수 있다.

[0099] 폴리이미드의 분자량(겔 여과 크로마토그래피(GPC)으로 측정되는 폴리에틸렌옥시드환산의 중량 평균 분자량)은 10,000 내지 300,000이 바람직하고, 20,000 내지 250,000이 보다 바람직하고, 40,000 내지 200,000이 더욱 바람직하다. 분자량이 과도하게 작은 경우, 필름의 강도가 부족한 경우가 있다. 분자량이 과도하게 큰 경우, 아크릴계 수지의 상용성이 떨어지는 경우가 있다.

[0100] 폴리이미드 수지는 케톤계 용매나 할로겐화 알킬계 용매 등의 비아미드계 용매에 가용인 것이 바람직하다. 폴리이미드 수지가 용매에 용해성을 나타낸다는 것은 5중량% 이상의 농도로 용해하는 것을 의미한다. 일 실시 형태에 있어서, 폴리이미드 수지는 염화메틸렌에 대한 용해성을 나타낸다. 염화메틸렌은 저비점이며 필름 제작 시의 잔존 용매의 제거가 용이한 점에서, 염화메틸렌에 가용의 폴리이미드 수지를 사용함으로써, 필름의 생산성 향상을 기대할 수 있다.

[0101] 수지 조성물 및 필름의 열 안정성 및 광안정성의 관점에서, 폴리이미드는 반응성이 낮은 것이 바람직하다. 폴리이미드의 산가는 0.4mmol/g 이하가 바람직하고, 0.3mmol/g 이하가 보다 바람직하고, 0.2mmol/g 이하가 더욱 바람직하다. 폴리이미드의 산가는 0.1mmol/g 이하, 0.05mmol/g 이하 또는 0.03mmol/g 이하여도 된다. 산가를 작게 하는 관점에서, 폴리이미드는 이미드화율이 높은 것이 바람직하다. 산가가 작은 것에 의해, 폴리이미드의 안정성을 높일 수 있음과 함께, 아크릴계 수지의 상용성이 향상되는 경향이 있다.

[0102] [아크릴계 수지]

[0103] 아크릴계 수지로서는, 폴리메타크릴산메틸 등의 폴리(메트)아크릴산 에스테르, 메타크릴산메틸-(메트)아크릴산 공중합, 메타크릴산메틸-(메트)아크릴산 에스테르 공중합체, 메타크릴산메틸-아크릴산에스테르-(메트)아크릴산 공중합체, (메트)아크릴산메틸-스티렌 공중합체 등을 들 수 있다. 아크릴계 수지는 변성에 의해, 글루타르이미드 구조 단위나 락톤환 구조 단위를 도입한 것이어도 된다. 폴리머의 입체 규칙성은 특별히 한정되지 않고, 이소택틱형, 신디오택틱형, 어택틱형의 어느 것이어도 된다.

[0104] 투명성 및 폴리이미드의 상용성, 그리고 필름의 기계 강도의 관점에서, 아크릴계 수지는, 메타크릴산메틸을 주된 구조 단위로 하는 것이 바람직하다. 아크릴계 수지에 있어서의 모노머 성분 전량에 대한 메타크릴산메틸의 양은, 60중량% 이상이 바람직하고, 70중량% 이상, 80중량% 이상, 85중량% 이상, 90중량% 이상 또는 95중량% 이상이어도 된다. 아크릴계 수지는 메타크릴산메틸의 호모 폴리머여도 된다.

[0105] 전술한 바와 같이, 아크릴계 수지는, 글루타르이미드 구조나 락톤환 구조를 도입한 것이어도 된다. 이러한 변성 폴리머는, 메타크릴산메틸의 함유량이 상기 범위인 아크릴계 폴리머에, 글루타르이미드 구조나 락톤환 구조

를 도입한 것이 바람직하다. 즉, 글루타르이미드 구조나 락톤환 구조의 도입에 의해 변성된 아크릴계 수지는, 메타크릴산메틸 및 메타크릴산메틸의 변성 구조의 양의 합계가, 60중량% 이상인 것이 바람직하고, 70중량% 이상, 80중량% 이상, 85중량% 이상, 90중량% 이상 또는 95중량% 이상이어도 된다. 변성 폴리머는, 메타크릴산메틸의 호모 폴리머에, 글루타르이미드 구조나 락톤환 구조를 도입한 것이어도 된다.

[0106] 메타크릴산메틸 등의 아크릴계 폴리머에 글루타르이미드 구조나 락톤환 구조를 도입함으로써, 아크릴계 수지의 유리 전이 온도가 향상되는 경향이 있다. 또한, 글루타르이미드 변성된 아크릴계 수지는, 이미드 구조를 포함하기 때문에, 폴리이미드의 상용성이 향상되는 경우가 있다.

[0107] 글루타르이미드 구조를 갖는 아크릴계 수지는, 예를 들어 일본 특허공개 제2010-261025호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 폴리메타크릴산메틸 수지를 가열 용융하고, 이미드화제로 처리함으로써 얻어진다. 아크릴계 폴리머가 글루타르이미드 구조를 갖는 경우, 글루타르이미드 함유량은, 3중량% 이상, 5중량% 이상, 10중량% 이상, 20중량% 이상, 30중량% 이상 또는 50중량% 이상이어도 된다.

[0108] 글루타르이미드 함유량은, 아크릴계 수지의 ^{1}H-NMR 스펙트럼으로부터, 글루타르이미드 구조의 도입률(이미드화율)을 구하고, 이미드화율을 중량 환산함으로써 산출한다. 예를 들어, 글루타르이미드 구조를 도입한 메타크릴산메틸에서는, 메타크릴산메틸의 O-CH_3 프로톤 유래의 피크(3.5 내지 3.8ppm 부근)의 면적 A와, 글루타르이미드의 N-CH_3 프로톤 유래의 피크(3.0 내지 3.3ppm 부근)의 면적 B로부터, 이미드화율 Im=B/(A+B)가 구해진다.

[0109] 필름의 내열성 관점에서, 아크릴계 수지의 유리 전이 온도는 90℃ 이상이 바람직하고, 100℃ 이상이 보다 바람직하고, 110℃ 이상이 더욱 바람직하고, 115℃ 이상 또는 120℃ 이상이어도 된다.

[0110] 유기 용매에 대한 용해성, 상기의 폴리이미드의 상용성 및 필름 강도의 관점에서, 아크릴계 수지의 중량 평균 분자량(폴리스티렌 환산)은, 5,000 내지 500,000이 바람직하고, 10,000 내지 300,000이 보다 바람직하고, 15,000 내지 200,000이 더욱 바람직하다.

[0111] 수지 조성물 및 필름의 열 안정성 및 광안정성의 관점에서, 아크릴계 수지는, 에틸렌성 불포화기나 카르복시기 등의 반응성 관능기의 함유량이 적은 것이 바람직하다. 아크릴계 수지의 요오드가는 10.16g/100g(0.4mmol/g) 이하가 바람직하고, 7.62g/100g(0.3mmol/g) 이하가 보다 바람직하고, 5.08g/100g(0.2mmol/g) 이하가 더욱 바람직하다. 아크릴계 수지의 요오드가는 2.54g/100g(0.1mmol/g) 이하 또는 1.27g/100g(0.05mmol/g) 이하여도 된다. 아크릴계 수지의 산가는 0.4mmol/g 이하가 바람직하고, 0.3mmol/g 이하가 보다 바람직하고, 0.2mmol/g 이하가 더욱 바람직하다. 아크릴계 수지의 산가는 0.1mmol/g 이하, 0.05mmol/g 이하 또는 0.03mmol/g 이하여도 된다. 산가가 작은 것에 의해, 아크릴계 수지의 안정성을 높일 수 있음과 함께, 폴리이미드의 상용성이 향상되는 경향이 있다.

[0112] [수지 조성물]

[0113] 상기의 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 혼합함으로써, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 포함하는 수지 조성물이 얻어진다. 상기의 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지는, 임의의 비율로 상용성을 나타낼 수 있기 때문에, 수지 조성물에 있어서의 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 비율은 특별히 한정되지 않는다. 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 혼합비(중량비)는 98:2 내지 2:98, 95:5 내지 10:90 또는 90:10 내지 15:85여도 된다. 폴리이미드 수지의 비율이 높을수록, 필름의 탄성률 및 연필 경도가 높고, 기계 강도가 우수함과 함께, 연신에 의한 인장 탄성률 및 내굴곡성의 향상이 현저해지는 경향이 있다. 아크릴계 수지의 비율이 높을수록, 필름의 착색이 적고 투명성이 높아짐과 함께, 유리 전이 온도가 낮아져서, 필름의 연신 등의 가공성이 향상되는 경향이 있다.

[0114] 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 혼합에 의한 투명성 및 가공성 향상의 효과를 충분히 발휘하기 위해서는, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 합계에 대한 아크릴계 수지의 비율은, 10중량% 이상이 바람직하고, 15중량% 이상, 20중량% 이상, 25중량% 이상, 30중량% 이상, 35중량% 이상, 40중량% 이상, 45중량% 이상, 50중량% 이상, 60중량% 이상 또는 70중량% 이상이어도 된다. 한편, 기계 강도가 우수한 필름을 얻는 관점에서, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 합계에 대한 폴리이미드 수지의 비율은 10중량% 이상이 바람직하고, 20중량% 이상이 보다 바람직하고, 30중량% 이상이 더욱 바람직하고, 40중량% 이상, 50중량% 이상, 60중량% 이상, 65중량% 이상, 70중량% 이상, 75중량% 이상 또는 80중량% 이상이어도 된다.

[0115] 폴리이미드는 특수한 분자 구조를 갖는 폴리머이며, 일반적으로는 유기 용매에 대한 용해성이 낮고, 다른 폴리

머와는 상용성을 나타내지 않지만, 상기한 바와 같이 특정한 디아민 성분 및 산이무수물 성분을 포함하는 폴리이미드는, 유기 용매에 대하여 높은 용해성을 나타냄과 함께, 아크릴계 수지의 상용성을 나타낸다.

[0116] 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 포함하는 수지 조성물은 시차 주사 열량 측정(DSC) 및/또는 동적 점탄성 측정(DMA)에 있어서 단일의 유리 전이 온도를 갖는 것이 바람직하다. 수지 조성물이 단일의 유리 전이 온도를 가질 때, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지가 완전히 상용하고 있다고 간주할 수 있다. 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 포함하는 필름도 단일의 유리 전이 온도를 갖는 것이 바람직하다.

[0117] 내열성의 관점에서, 수지 조성물 및 필름의 유리 전이 온도는 110℃ 이상이 바람직하고, 115℃ 이상, 120℃ 이상, 125℃ 이상, 130℃ 이상, 135℃ 이상, 140℃ 이상, 145℃ 이상 또는 150℃ 이상이어도 된다. 한편, 연신 등의 가공성의 관점에서, 수지 조성물 및 필름의 유리 전이 온도는 250℃ 미만이 바람직하고, 240℃ 이하, 230℃ 이하, 220℃ 이하 또는 210℃ 이하여도 된다.

[0118] 수지 조성물은, 고형분으로서 석출시킨 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 단순히 혼합한 것이어도 되고, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 혼련한 것이어도 된다. 또한, 폴리이미드 용액을 빈용매와 혼합해서 폴리이미드 수지를 석출시킬 때, 용액에 아크릴계 수지를 혼합하고, 폴리이미드와 아크릴계 수지를 혼합한 수지 조성물을 고형물(분말)로서 석출시켜도 된다.

[0119] 수지 조성물은 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 포함하는 혼합 용액이어도 된다. 수지의 혼합 방법은 특별히 한정되지 않고, 고체의 상태에서 혼합해도 되고, 액체 중에서 혼합해서 혼합 용액으로 해도 된다. 폴리이미드 용액 및 아크릴계 수지 용액을 개별로 조제하고, 양자를 혼합해서 폴리이미드와 아크릴계 수지의 혼합 용액을 조제해도 된다.

[0120] 폴리이미드 수지 및 아크릴계 수지를 포함하는 용액의 용매로서는, 폴리이미드 수지 및 아크릴계 수지의 양쪽에 대한 용해성을 나타내는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 용매의 예로서는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 용매; 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필 케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 디에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등의 케톤계 용매;클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 염화메틸렌 등의 할로겐화 알킬계 용매를 들 수 있다.

[0121] 폴리이미드 수지의 용해성 및 용액 중에서의 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 상용성의 관점에 있어서는, 아미드계 용매가 바람직하다. 한편, 필름을 제작할 때의 용매 제거성의 관점에 있어서는, 저비점의 비아미드계 용매가 바람직하고, 폴리이미드 수지 및 아크릴계 수지의 양쪽에 대한 용해성이 우수하고, 또한 저비점이며 필름 제작 시의 잔존 용매의 제거가 용이한 점에서, 케톤계 용매 및 할로겐화 알킬계 용매가 바람직하다.

[0122] 필름의 가공성 향상이나 각종 기능의 부여 등을 목적으로 하여, 수지 조성물 (용액)에, 유기 또는 무기의 저분자 화합물, 고분자 화합물(예를 들어 에폭시 수지) 등을 배합해도 된다. 수지 조성물은 난연제, 자외선 흡수제, 가교제, 염료, 안료, 계면 활성제, 레벨링제, 가소제, 미립자, 증감제 등을 포함하고 있어도 된다. 미립자에는, 폴리스티렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 유기 미립자, 콜로이달 실리카, 카본, 층상 규산염 등의 무기 미립자 등이 포함되고, 다공질이나 중공 구조여도 된다. 섬유 강화재에는, 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유 등이 포함된다.

[0123] [필름]

[0124] <제막>

[0125] 폴리이미드 수지 및 아크릴계 수지를 포함하는 필름은 용융법, 용액법 등의 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 전술한 바와 같이, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지는, 사전에 혼합해 두어도 되고, 필름화 시에 혼합해도 된다. 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 혼련해서 컴파운드화한 것을 사용해도 된다.

[0126] 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 포함하는 수지 조성물은, 폴리이미드 단독의 경우에 비해 용융 점도가 작은 경향이 있고, 용융 압출 성형 등의 성형성이 우수하다. 또한, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 포함하는 수지 조성물의 용액은, 동일한 고형분 농도의 폴리이미드 수지 단독의 용액에 비해 용액 점도가 낮은 경향이 있다. 그 때문에, 용액의 수송 등의 취급성이 우수함과 함께, 코팅성이 높고, 필름의 두께 불균일 저감 등에 있어서 유리하다.

[0127] 상기한 바와 같이, 필름의 성형 방법은, 용융법 및 용액법의 어느 것이어도 되지만, 투명성 및 균일성이 우수한 필름을 제작하는 관점에서는 용액법이 바람직하다. 용액법에서는, 상기의 폴리이미드 수지 및 아크릴계 수지를

포함하는 용액을, 지지체 상에 도포하고, 용매를 건조 제거함으로써, 필름이 얻어진다.

[0128] 수지 용액을 지지체 상에 도포하는 방법으로서는, 바 코터나 콤마 코터 등을 사용한 공지된 방법을 적용할 수 있다. 지지체로서는, 유리 기판, SUS 등의 금속 기판, 금속 드럼, 금속 벨트, 플라스틱 필름 등을 사용할 수 있다. 생산성 향상의 관점에서, 지지체로서, 금속 드럼, 금속 벨트 등의 무단 지지체 또는 긴 플라스틱 필름 등을 사용하고, 롤 투 롤에 의해 필름을 제조하는 것이 바람직하다. 플라스틱 필름을 지지체로서 사용하는 경우, 제막 도프의 용매에 용해하지 않는 재료를 적절히 선택하면 된다.

[0129] 용매의 건조 시에는 가열을 행하는 것이 바람직하다. 가열 온도는 용매를 제거할 수 있고, 또한 얻어지는 필름의 착색을 억제할 수 있는 온도이면 특별히 제한되지 않고, 실온 내지 250℃ 정도에서 적절하게 설정되고, 50℃ 내지 220℃가 바람직하다. 가열 온도는 단계적으로 상승시켜도 된다. 용매의 제거 효율을 높이기 위해서, 어느 정도 건조가 진행된 후에, 지지체로부터 수지막을 박리해서 건조를 행해도 된다. 용매의 제거를 촉진시키기 위해서, 감압 하에서 가열을 행해도 된다.

[0130] <연신>

[0131] 제막 직후(용액법의 경우에는 용매 건조 후)의 필름은, 비연신 필름이며, 일반적으로는 굴절률 이방성을 갖고 있지 않다. 필름을 적어도 한 방향으로 연신함으로써, 필름 면 내의 굴절률 이방성이 커짐과 함께, 필름의 기계 강도가 향상되는 경향이 있다.

[0132] 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 포함하는 필름은, 일반적으로, 연신 방향의 굴절률이 커지는 경향이 있다. 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 상용계에서는, 필름의 연신 방향의 인장 탄성률이 커지고, 연신 배율을 높인 경우의 인장 탄성률의 상승이 현저하다. 또한, 필름의 연신에 의해, 연신 방향의 내굴곡성(연신 방향과 직교하는 방향을 굴곡축으로 한 경우의 내굴곡성)이 향상되는 경향이 있다.

[0133] 연신 방향과 직교하는 방향에서는, 연신 전(비연신 필름)에 비하면 인장 탄성률이 작아지는 경향이 있지만, 연신 방향의 인장 탄성률의 상승에 비하면, 직교 방향에서의 인장 탄성률의 저하는 얼마 안되었다. 또한, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 상용계에서는, 필름을 연신함으로써, 연신 방향의 내굴곡성이 향상할뿐만 아니라, 연신 방향과 직교하는 방향의 내굴곡성도 향상되는 경향이 있다.

[0134] 필름의 연신 조건은 특별히 한정되지 않고, 주속(周速)의 다른 한 쌍의 닙롤간에서 필름을 반송 방향으로 연신하는 방법(자유단 1축 연신), 필름의 폭 방향의 양단을 핀이나 클립으로 고정하고, 폭 방향으로 연신하는 방법(고정단 1축 연신) 등을 채용할 수 있다.

[0135] 연신 시의 가열 온도는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 필름의 유리 전이 온도±40℃ 정도의 범위로 설정하면 된다. 연신 온도가 낮을수록, 필름의 굴절률 이방성이 커지는 경향이 있다. 또한, 연신 배율이 클수록, 필름의 굴절률 이방성이 커지는 경향이 있다.

[0136] 연신 시의 가열에 의한 필름의 착색을 억제하고, 투명성이 높은(황색도가 작은) 필름을 얻는 관점에서, 연신 온도는 250℃ 미만이 바람직하고, 245℃ 이하가 보다 바람직하고, 240℃ 이하, 230℃ 이하, 225℃ 이하, 220℃ 이하, 215℃ 이하, 210℃ 이하, 205℃ 이하, 200℃ 이하, 195℃ 이하 또는 190℃ 이하여도 된다. 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 상용계의 수지 조성물은, 폴리이미드 수지 단독보다 유리 전이 온도가 낮기 때문에, 250℃ 미만의 온도에서도 양호한 연신 가공성을 갖는다.

[0137] 연신에 의한 필름의 헤이즈 상승을 억제하는 관점에서, 연신 온도는 100℃ 이상이 바람직하고, 110℃ 이상이 보다 바람직하고, 120℃ 이상, 130℃ 이상, 140℃ 이상, 150℃ 이상, 160℃ 이상, 170℃ 이상 또는 180℃ 이상이어도 된다.

[0138] 연신 배율은 연신 후의 필름 면 내 굴절률 이방성의 지표 R(%): $100\times(n_1-n_2)/n_2$가 1.0% 이상이 되도록 설정하면 된다. 연신 배율은, 예를 들어 1 내지 300%이고, 5% 이상, 10% 이상, 30% 이상, 50% 이상, 70% 이상, 90% 이상 또는 120% 이상이어도 되고, 250% 이하, 200% 이하 또는 150% 이하여도 된다. 또한, 연신 배율(%)은 $100\times(L_1-L_0)/L_0$으로 표현되고, L_0은 연신 전의 필름의 연신 방향에 있어서의 길이(원래 길이)이고, L_1은 연신 후의 필름 연신 방향에 있어서의 길이이다.

[0139] [필름의 물성]

[0140] 필름의 두께는 특별히 한정되지 않고, 용도에 따라서 적절히 설정하면 된다. 필름의 두께(연신 후의 두께)는, 예를 들어 5 내지 300㎛이다. 자기 지지성과 가요성을 양립시키고, 또한 투명성이 높은 필름으로 하는 관점에

서, 필름의 두께는 20㎛ 내지 100㎛가 바람직하고, 30㎛ 내지 90㎛, 40㎛ 내지 85㎛ 또는 50㎛ 내지 80㎛이여도 된다. 디스플레이의 커버 필름 용도로서의 필름의 두께는, 30㎛ 이상이 바람직하고, 40㎛ 이상이 보다 바람직하고, 50㎛ 이상이어도 된다.

[0141] 전술한 바와 같이, 연신 후의 필름은, 굴절률 이방성을 갖고 있어, 필름 면 내의 굴절률이 최대인 제1 방향의 굴절률 n_1과, 제1 방향과 직교하는 방향인 제2 방향의 굴절률 n_2의 차(n_1-n_2)가 n_2의 1.0% 이상이다. 즉, 필름의 면 내 굴절률 이방성의 지표 $R=100\times(n_1-n_2)/n_2$가 1.0 이상이다. 면 내의 굴절률이 최대인 방향(제1 방향)은 위상차계를 사용해서 결정한다. 위상차 측정에 의해 결정되는 지상축 방향이 제1 방향이다. 제1 방향의 굴절률 n_1 및 제2 방향의 굴절률 n_2는, 프리즘 커플러법에 의한 측정값이다.

[0142] 연신 배율이 크고, 연신 방향으로의 분자의 배향성이 높을수록, 굴절률 이방성의 지표 R이 커지고, 연신 방향의 인장 탄성률이 커지는 경향이 있다. R은 1.2% 이상, 1.5% 이상, 2.0% 이상 또는 3.0% 이상이어도 된다.

[0143] 필름의 전체 광선 투과율은 85% 이상이 바람직하고, 86% 이상이 보다 바람직하고, 87% 이상이 더욱 바람직하고, 88% 이상, 89% 이상, 90% 이상 또는 91% 이상이어도 된다. 필름의 헤이즈는 10% 이하가 바람직하고, 5% 이하가 보다 바람직하고, 4% 이하가 더욱 바람직하고, 3.5% 이하, 3% 이하, 2% 이하 또는 1% 이하여도 된다. 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 상용계에서는, R이 1.0%가 되도록 연신을 행해도, 높은 투명성을 유지하기 때문에, 전체 광선 투과율이 높고, 헤이즈가 낮은 투명 필름이 얻어진다.

[0144] 필름의 황색도 (YI)는 5.0 이하가 바람직하고, 4.0 이하가 보다 바람직하고, 3.0 이하가 더욱 바람직하고, 2.0 이하, 1.5 이하 또는 1.0 이하여도 된다. 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 혼합함으로써, 폴리이미드 수지를 단독으로 사용하는 경우에 비해, 착색이 적고, YI가 작은 필름이 얻어진다. 또한, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 상용계의 수지 조성물은, 폴리이미드 수지 단독에 비해 유리 전이 온도가 낮기 때문에, 저온으로 연신 가능하고, 연신 시의 가열에 의한 필름의 착색이 억제되기 때문에, YI가 작은 연신 필름이 얻어진다.

[0145] 강도의 관점에서, 연신 방향(폴리머쇄가 배향한 방향)의 인장 탄성률은 4.0GPa 이상이 바람직하고, 4.2GPa 이상이 보다 바람직하고, 4.5GPa 이상 또는 5.0GPa 이상이어도 된다. 일반적으로는, 연신 방향은, 제1 방향 또는 제2 방향과 일치하기 때문에, 제1 방향 및 제2 방향의 적어도 한쪽의 인장 탄성률이 상기 범위인 것이 바람직하다. 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 혼합계에서는, 일반적으로, 연신 방향이 제1 방향과 일치하기 때문에, 제1 방향의 인장 탄성률이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0146] 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 포함하는 수지 조성물을 포함하는 비연신의 필름은, 폴리이미드 수지 단독의 필름에 비하면 인장 탄성률이 작지만, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 상용계의 필름을 연신하면, 연신 방향의 인장 탄성률이 현저하게 상승하기 때문에, 폴리이미드 수지 단독의 필름에 필적하거나, 혹은 폴리이미드 수지 단독을 상회하는, 고인장 탄성률을 실현 가능하다.

[0147] 연신에 수반하여, 연신 방향과 직교하는 방향(예를 들어, 제2 방향)의 인장 탄성률이 작아지는 경향이 있지만, 연신 방향의 인장 탄성률의 상승에 비하면, 직교 방향에서의 인장 탄성률의 저하는 얼마 안되었다. 연신 방향과 직교하는 방향의 인장 탄성률은, 2.7GPa 이상이 바람직하고, 2.8GPa 이상이 보다 바람직하고, 3.0GPa 이상이어도 된다.

[0148] 필름의 연필 경도는 F 이상이 바람직하고, H 이상 또는 2H 이상이어도 된다. 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 상용계에 있어서는, 아크릴계 수지의 비율을 높여도 연필 경도가 저하되기 어렵고, 연신을 행해도 연필 경도는 크게 변화하지 않는다. 그 때문에, 폴리이미드 특유의 우수한 기계 강도를 저하시키지 않고, 착색이 적고 투명성이 우수한 필름이 얻어진다.

[0149] 필름의 연신 방향과 직교하는 방향을 굴곡축으로 하여, 굴곡 반경: 1.0㎜, 굴곡 각도: 180°, 굴곡 속도: 1회/초의 조건에서, 굴곡을 반복하는 동적 굴곡 시험을 실시했을 때의 내굴곡 횟수(필름에 크랙 또는 파단이 발생할 때까지의 굴곡 횟수)는, 10만회 이상이 바람직하고, 15만회 이상 또는 20만회 이상이어도 된다. 필름을 연신함으로써, 연신 방향의 내굴곡성이 향상되기 때문에, 연신 방향과 직교하는 방향을 굴곡축으로 하여 동적 굴곡 시험을 실시했을 때의 내굴곡 횟수는, 비연신 필름의 내굴곡 횟수에 비해 대폭 커진다.

[0150] 상기한 바와 같이 연신 방향과 직교하는 방향의 인장 탄성률은, 비연신 필름에 비해 작아지는 경향이 있는 데 반해, 연신 방향과 직교하는 방향의 내굴곡 횟수(연신 방향을 굴곡축으로 하는 동적 굴곡 시험에서의 내굴곡 횟수)는, 비연신 필름의 내굴곡 횟수에 비교해서 커지는 경향이 있다. 연신 방향을 굴곡축으로 하여 동적 굴곡 시험을 실시했을 때의 내굴곡 횟수는, 1만회 이상, 3만회 이상, 5만회 이상 또는 10만회 이상이어도 된다.

[0151] [필름의 용도]

[0152] 상기의 필름은, 투명성이 높고, 기계 강도가 우수하기 때문에, 화상 표시 패널의 시인측 표면에 배치되는 커버 필름이나, 디스플레이용 투명 기판, 터치 패널용 투명 기판, 태양 전지용 기판 등에 적합하게 사용된다. 필름의 실용 시에는, 표면에 대전 방지층, 접착 용이층, 하드 코트층, 반사 방지층 등을 마련해도 된다.

[0153] 상기의 필름은, 내굴곡성이 높은 점에서, 특히 곡면 디스플레이나 절곡 가능한 디스플레이의 시인측 표면에 배치되는 커버 필름으로서 적합하게 사용할 수 있다. 예를 들어, 절첩 가능한 화상 표시 장치(폴더블 디스플레이)의 커버 필름은, 동일 개소에서 굴곡축을 따라 반복 굴곡이 행해지기 때문에, 절곡축과 직교하는 방향의 기계 강도가 높고, 내굴곡 횟수가 클 것이 요구된다. 필름의 연신 방향이 굴곡축과 직교하도록 배치함으로써, 동일 개소로 굴곡을 반복해도, 커버 필름의 갈라짐이나 크랙이 발생하기 어렵고, 내굴곡성이 우수한 디바이스를 제공할 수 있다.

[0154] 실시예

[0155] 이하, 실시예를 나타내서 본 발명의 실시 형태에 대해서 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0156] [폴리이미드 수지의 제조예]

[0157] 세퍼러블 플라스크에 디메틸포름아미드를 투입하고, 질소 분위기 하에서 교반했다. 거기에, 표 1 및 표 2에 나타내는 비율(몰%)로, 디아민 및 산이무수물을 투입하고, 질소 분위기 하에서 5 내지 10시간 교반해서 반응시켜서, 고형분 농도 18중량%의 폴리아미드산 용액을 얻었다.

[0158] 폴리아미드산 용액 100g에, 이미드화 촉매로서 피리딘 6.0g을 첨가하고, 완전히 분산시킨 후, 무수 아세트산 8g을 첨가하고, 90℃에서 3시간 교반했다. 실온까지 냉각한 후, 용액을 교반하면서, 2-프로필알코올(이하, IPA라 기재) 100g을, 2 내지 3방울/초의 속도로 투입하고, 폴리이미드를 석출시켰다. 또한 IPA 150g을 첨가하고, 약 30분 교반 후, 기리야마 깔때기를 사용해서 흡인 여과를 행하였다. 얻어진 고체를 IPA로 세정한 후, 120℃로 설정한 진공 오븐에서 12시간 건조시켜, 폴리이미드 수지를 얻었다.

[0159] [필름 제작예]

[0160] <비교예 1 내지 3>

[0161] 상기의 제조예에서 얻어진 6FDA/CBDA//TFMB=70/30//100의 조성을 갖는 폴리이미드(PI)와 시판 중인 폴리메타크릴산메틸 수지(가부시키가이샤 쿠라레제 「파라펫 HM1000」, 유리 전이 온도: 120℃, 산가: 0.0mmol/g, 이하 「아크릴 수지 1」)를, 표 1에 나타내는 중량비로, 염화메틸렌(DCM)에 용해하고, 수지분 11중량%의 용액을 조제했다. 이 용액을 무알칼리 유리판 상에 도포하고, 60℃에서 15분, 90℃에서 15분, 120℃에서 15분, 150℃에서 15분, 180℃에서 15분, 200℃에서 15분, 대기 분위기 하에서 가열 건조하고, 표 1에 나타내는 두께의 필름을 제작했다.

[0162] 시차 주사 열량계(히타치 하이테크제 「DSC7000X」)에 의해, 질소 분위기 하에서, 승온 속도 10℃/분, 온도 범위 50℃ 내지 270℃의 조건에서, 비교예 1의 필름 시차 주사 열량(DSC) 측정을 실시한바, 178℃에 DSC 곡선의 변곡점(유리 전이점)이 확인되고, 아크릴 수지 1의 유리 전이 온도인 120℃ 부근에는 변곡점이 확인되지 않았다. 이 결과로부터, 비교예 1의 수지 조성물에서는, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지가 완전히 상용하고 있다고 할 수 있다. 비교예 2, 3의 필름도 50 내지 270℃의 범위의 DSC 곡선이 유일한 변곡점(유리 전이점)을 나타내고, 비교예 2의 유리 전이 온도는 148℃, 비교예 3의 유리 전이 온도는 221℃였다.

[0163] <비교예 4 내지 8>

[0164] 아크릴 수지 1 대신에, 하기의 아크릴 수지 2 내지 4를 사용하여, 폴리이미드와 아크릴계 수지의 혼합비를 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여 필름을 제작했다. 비교예 4, 비교예 5, 비교예 6, 비교예 7 및 비교예 8의 필름 DSC 측정을 실시한바, 모두 50 내지 270℃의 범위에서 DSC 곡선이 유일한 유리 전이점을 나타내고, 각각, 유리 전이 온도는 172℃, 177℃, 188℃, 183℃ 및 196℃였다.

[0165] 아크릴 수지 2: 쿠라레제 「파라펫 HR-G」, 유리 전이 온도 116℃, 산가 0.0mmol/g

[0166] 아크릴 수지 3: 메타크릴산메틸/아크릴산메틸(모노머비 87/13)의 공중합체(쿠라레제 「파라펫 G-1000」) 유리 전이 온도 109℃, 산가 0.0mmol/g)

[0167] 아크릴 수지 4: 신디오택틱형 폴리메타크릴산메틸(쿠라레제 「파라펫 SP-01」), 유리 전이 온도 130℃, 산가 0.0mmol/g

[0168] 아크릴 수지 5: 일본 특허공개 제2018-70710호 공보의 「아크릴계 수지 제조예」에 따라서 제작한 글루타르이미드환을 갖는 아크릴계 수지(글루타르이미드 함유량 4중량%, 유리 전이 온도 125℃, 산가 0.4mmol/g)

[0169] 아크릴 수지 6: 일본 특허공개 제2018-70710호 공보의 「아크릴계 수지 제조예」에 따라서 제작한 글루타르이미드환을 갖는 아크릴계 수지(글루타르이미드 함유량 70중량%, 유리 전이 온도 146℃, 산가 0.1mmol/g)

[0170] <실시예 1 내지 8, 11 내지 13>

[0171] 비교예 1 내지 4, 6 내지 8과 마찬가지로 하여 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 포함하는 필름을 제작하고, 직사각형으로 잘라냈다. 직사각형으로 잘라낸 필름의 짧은 변(길이 방향의 양단)을 척킹하고, 표 1에 나타내는 온도의 오븐 안에서 척킹간의 거리를 변화시킴으로써, 표 1에 나타내는 연신 배율로 자유단 1축 연신을 행하였다.

[0172] <실시예 9, 10>

[0173] 비교예 5와 마찬가지로 하여 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 포함하는 필름을 제작하고, 직사각형으로 잘라냈다. 직사각형으로 잘라낸 필름의 짧은 변(길이 방향의 양단)을 척킹하고, 긴 변의 양단을 클립으로 파지해서 고정한 상태에서, 표 1에 나타내는 온도의 오븐 안에서 척킹간의 거리를 변화시킴으로써, 표 1에 나타내는 연신 배율로 고정단 1축 연신을 행하였다.

[0174] <참고예 1>

[0175] 아크릴 수지 1의 염화메틸렌 용액을 조제하고, 건조 시의 가열 조건을, 60℃에서 30분, 80℃에서 30분, 100℃에서 30분, 110℃에서 30분으로 변경한 것 이외에는, 비교예 1 마찬가지 조건으로 두께 약 50㎛의 필름을 제작했다.

[0176] <참고예 2, 3>

[0177] 참고예 1과 마찬가지로 하여 아크릴 필름을 제작하고, 표 1에 나타내는 조건에서 자유단 1축 연신을 행하였다.

[0178] <비교예 9 내지 14>

[0179] 폴리이미드의 조성을 표 3에 나타내는 바와 같이 변경한 것, 및 비교예 12 내지 14에서는, 용매로서, 염화메틸렌(DCM) 대신에 N,N-디메틸포름아미드(DMF)를 사용한 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여 필름을 제작했다. 비교예 9, 비교예 11, 비교예 12, 비교예 13 및 비교예 14의 필름 DSC 측정을 실시한바, 모두, 50 내지 270℃의 범위에서 DSC 곡선이 유일한 유리 전이점을 나타내고, 각각, 유리 전이 온도는 183℃, 185℃, 159℃, 170℃ 및 196℃였다.

[0180] <실시예 14 내지 19>

[0181] 비교예 9 내지 14와 마찬가지로 하여 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 포함하는 필름을 제작하고, 표 3에 나타내는 조건에서 자유단 1축 연신을 행하였다.

[0182] <참고예 4, 5>

[0183] 참고예 4, 5에서는, 폴리이미드 수지의 염화메틸렌 용액을 조제하고, 비교예 1과 마찬가지 조건에서 두께 약 50㎛의 필름을 제작했다.

[0184] [평가]

[0185] <헤이즈 및 전체 광선 투과율>

[0186] 필름을 한 변이 3㎝인 정사각형으로 잘라내고, 스가 시켕끼제의 헤이즈 미터 「HZ-V3」에 의해, JIS K7136 및 JIS K7361-1에 따라, 헤이즈 및 전체 광선 투과율 (TT)를 측정했다.

[0187] <황색도>

[0188] 필름을 한 변이 3㎝인 정사각형으로 잘라내고, 스가 시켕끼제의 분광 측색계 「SC-P」에 의해, JIS K7373에 따라서 황색도 (YI)를 측정했다.

[0189] <제1 방향의 결정>

[0190] 오지 케이소꾸 키끼사제의 위상차 측정 장치 「KOBRA」를 사용하여, 평행 니콜 회전법에 의해 파장 589㎚의 위상차 측정을 행하여, 배향축의 방향(지상축 방향), 즉 면 내에서 굴절률이 최대인 방향을 제1 방향이라 하였다. 필름 면 내의 제1 방향과 직교하는 방향(진상축 방향)을 제2 방향이라 하였다.

[0191] <굴절률>

[0192] 필름을 한 변이 3㎝인 정사각형으로 잘라내고, 프리즘 커플러(메트리콘제 「2010/M」에 의해, 제1 방향의 굴절률 n_1 및 제2 방향의 굴절률 n_2를 측정하고, n_1 및 n_2로부터, 면 내의 굴절률 이방성의 지표 R(%): $100\times(n_1-n_2)/n_2$를 산출했다.

[0193] <인장 탄성률>

[0194] 필름을, 제1 방향을 긴 변으로 하는 폭 10㎜의 직사각형으로 잘라내고, 23℃/55%RH로 1일 정치해서 조습한 후, 시마즈 세이사쿠쇼제의 「AUTOGRAPH AGS-X」를 사용하여, 하기의 조건에서, 제1 방향을 인장 방향으로서 인장 시험을 행하여, 제1 방향의 인장 탄성률을 측정했다. 실시예 1 내지 19 및 참고예 2, 3의 연신 필름에 대해서는, 제2 방향을 긴 변으로 해서 직사각형으로 잘라낸 시료를 사용하여, 제2 방향을 인장 방향으로 하여 인장 시험을 행하여, 제2 방향의 인장 탄성률도 측정했다.

[0195] 그립 도구간 거리: 100㎜

[0196] 인장 속도: 20.0㎜/min

[0197] 측정 온도: 23℃

[0198] <연필 경도>

[0199] JIS K5600-5-4 「연필 긁기 시험」에 의해, 제1 방향을 긁기 방향(연필의 이동 방향)으로 해서 필름의 연필 경도를 측정했다. 실시예 1 내지 19 및 참고예 2, 3의 연신 필름에 대해서는, 제2 방향을 긁기 방향으로 한 경우의 연필 경도도 측정했다.

[0200] <동적 굴곡 시험>

[0201] 필름을, 제1 방향을 긴 변으로 하는 20㎜×150㎜의 직사각형으로 잘라냈다. 이 시료의 짧은 변을 U자 신축 시험 지그(유아사 시스템 키끼제 「DMX-FS」)에 설치하고, 온도 23℃, 상대 습도 55%의 환경 하에서, 탁상형 내구 시험기(유아사 시스템 키끼제 「DMLHB」에 의해, 필름의 제2 방향을 굴곡축으로 하여, 굴곡 반경: 1.0㎜, 굴곡 각도: 180°, 굴곡 속도: 1회/초의 조건에서 반복 굴곡 시험을 행하여, 내굴곡 횟수를 구하였다. 구체적으로는, 굴곡 횟수 1000회마다 필름의 크랙 또는 파단의 유무를 확인하고, 크랙이나 파단이 발생하지 않은 최대의 굴곡 횟수를 내굴곡 횟수로 하였다. 1000회의 굴곡 시험으로 크랙 또는 파단이 발생한 경우에는, 100회마다 크랙 또는 파단의 유무를 확인했다.

[0202] 실시예 1 내지 19 및 참고예 2, 3의 연신 필름에 대해서는, 제2 방향을 긴 변으로 해서 직사각형으로 잘라낸 시료를 사용하여, 제1 방향을 굴곡축으로 한 경우에 대해서도 내굴곡 횟수를 측정했다. 제1 방향을 긴 변으로 하는 시료를 사용하여, 제2 방향을 굴곡축으로 하여 시험을 실시한 경우의 내굴곡 횟수를 제1 방향의 내굴곡 횟수, 제2 방향을 긴 변으로 하는 시료를 사용하여, 제1 방향을 굴곡축으로 하여 시험을 실시한 경우의 내굴곡 횟수를 제2 방향의 내굴곡 횟수로 하였다.

[0203] <투과 전자 현미경(TEM) 관찰>

[0204] 비교예 1 및 실시예 3의 필름의 평면(필름면) 및 단면을, 투과형 전자 현미경(배율 10,000배)에 의해 관찰했다. TEM상을 도 1에 나타낸다.

[0205] [평가 결과]

[0206] 실시예 1 내지 13, 비교예 1 내지 8 및 참고예 1 내지 3에 대해서, 수지의 조성(폴리이미드의 조성, 아크릴계 수지의 종류 및 혼합비), 필름의 제작 조건(용매의 종류 및 연신 조건), 필름의 두께, 헤이즈, 전체 광선 투과율(TT) 및 황색도를, 표 1에 나타내고, 탄성률, 연필 경도, 동적 굴곡 시험에서의 내굴곡 횟수 및 굴절률의 평가 결과를, 표 2에 나타낸다. 실시예 14 내지 19, 비교예 9 내지 14 및 참고예 4, 5에 대해서, 수지의 조성, 필름의 제작 조건 및 평가 결과를 표 3, 4에 나타낸다. 인장 탄성률, 연필 경도 및 동적 굴곡 시험에 대해서

평가를 실시하지 않은 것은, 표 중 「ND」라 기재했다.

[0207] 표 1 내지 4에 있어서, 화합물은 이하의 약칭에 의해 기재하고 있다.

[0208] <산이무수물>

[0209] 6FDA: 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산무수물

[0210] CBDA: 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물

[0211] TAHMBP: 비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로이소벤조푸란-5-카르복실산)-2,2',3,3',5,5'-헥사메틸비페닐-4,4'-디일

[0212] TAHQ: p-페닐렌비스(트리멜리테이트무수물)

[0213] BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이무수물

[0214] ODPA: 4,4'-옥시디프탈산무수물

[0215] BPADA: 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)디프탈산무수물

[0216] PMDA: 피로멜리트산이무수물

[0217] <디아민>

[0218] TFMB: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘

[0219] DDS: 3,3'-디아미노디페닐술폰

표 1

	수지 조성					용매	연신		두께 (μm)	헤이즈 (%)	TT (%)	YI
	폴리이미드 조성 (mol%)			아크릴 수지 종류	PI / 아크릴 (중량비)		온도 (℃)	배율 (%)				
	산이무수물		디아민									
	6FDA	CBDA	TFMB									
비교예1	70	30	100	1	50/50	DCM	-		58	0.3	91.7	0.5
실시예1							210	30	50	0.2	91.5	0.6
실시예2							210	50	42	0.4	91.4	0.7
실시예3							210	70	42	0.3	91.5	0.6
실시예4							210	90	37	0.2	91.5	0.6
실시예5							215	120	42	0.3	91.2	0.9
비교예2				1	30/70	DCM	-		56	0.2	92.1	0.4
실시예6							185	70	64	0.2	92.0	0.5
비교예3				1	70/30	DCM	-		48	0.2	91.2	0.7
실시예7							245	70	50	0.2	91.0	0.7
참고예1	-			1	0/100	DCM	-		51	0.3	92.6	0.2
참고예2							145	30	48	0.3	92.6	0.2
참고예3							155	70	53	0.6	92.5	0.2
비교예4	70	30	100	2	50/50	DCM	-		60	0.3	91.7	0.6
실시예8							215	70	64	0.2	91.6	0.6
비교예5				3	55/45	DCM	-		48	0.9	91.6	0.9
실시예9							195	50	48	0.2	91.4	0.7
실시예10							195	70	49	1.1	91.4	0.8
비교예6				4	50/50	DCM	-		63	0.4	91.6	0.6
실시예11							201	90	45	0.2	91.5	0.6
비교예7				5	50/50	DCM	-		64	0.3	91.5	0.6
실시예12							200	90	35	0.2	91.4	0.6
비교예8				6	55/45	DCM	-		52	0.3	91.3	0.7
실시예13							215	70	44	0.2	91.0	0.8

[0220]

표 2

	수지 조성				연신 조건		탄성률 (GPa)		연필 경도		동적 굴곡 (천회)		굴절률		
	폴리이미드 조성		PI / 아크릴 (중량비)	아크릴 수지 종류	용매	온도 (℃)	배율 (%)	제1 방향	제2 방향	제1 방향	제2 방향	제1 방향	제2 방향	n_1	n_2	R (%)
비교예1	6FDA/CBDA//TFMB =70/30//100		50/50	1	DCM	-	-	3.9	ND	2H	ND	13	ND	1.5290	1.5290	0.00
실시예1						210	30	4.5	3.9	2H	H	108	150	1.5433	1.5199	1.54
실시예2						210	50	5.2	3.8	2H	2H	200	400	1.5508	1.5158	2.31
실시예3						210	70	6.3	3.4	H	2H	570	473	1.5522	1.5162	2.37
실시예4						210	90	7.4	3.5	2H	H	620	35	1.5600	1.5111	3.24
실시예5						215	120	8.8	3.5	H	H	254	100	1.5653	1.5069	3.88
비교예2			30/70		DCM	-	-	3.4	ND	HB	ND	5	ND	1.5118	1.5114	0.03
실시예6						185	70	4.2	3.4	HB	2H	265	100	1.5223	1.5045	1.18
비교예3			70/30		DCM	-	-	4.2	ND	2H	ND	25	ND	1.5434	1.5433	0.01
실시예7						245	70	7.4	3.7	2H	2H	100	100	1.5766	1.5261	3.31
참고예1	-		0/100		DCM	-	-	2.6	ND	HB	ND	1	ND	1.4932	1.4931	0.00
참고예2						145	30	2.7	2.6	HB	B	0.6	0.5	1.4930	1.4930	0.00
참고예3						155	70	2.6	2.6	HB	HB	0.3	0.5	1.4930	1.4930	0.00
비교예4	6FDA/CBDA//TFMB =70/30//100		50/50	2	DCM	-	-	4.0	ND	2H	ND	14	ND	1.5283	1.5280	0.02
실시예8						215	70	5.6	3.3	3H	4H	100	100	1.5517	1.5113	2.67
비교예5			55/45	3	DCM	-	-	4.0	ND	2H	ND	80	ND	1.5312	1.5312	0.00
실시예9						195	50	5.0	3.6	3H	3H	330	150	1.5442	1.5240	1.33
실시예10						195	70	5.6	3.5	3H	3H	550	150	1.5502	1.5204	1.96
비교예6			50/50	4	DCM	-	-	3.9	ND	3H	ND	10	ND	1.5267	1.5266	0.01
실시예11						201	90	7.7	3.0	2H	3H	300	300	1.5555	1.5107	2.97
비교예7			50/50	5	DCM	-	-	4.0	ND	3H	ND	10	ND	1.5308	1.5306	0.02
실시예12						200	90	7.6	3.2	2H	H	300	300	1.5571	1.5168	2.66
비교예8			55/45	6	DCM	-	-	4.0	ND	3H	ND	10	ND	1.5459	1.5457	0.01
실시예13						215	70	6.8	3.2	3H	H	300	300	1.5775	1.5255	3.40

[0221]

표 3

	수지 조성											용매	연신		두께 (μm)	헤이즈 (%)	TT (%)	YI
	폴리이미드 조성 (mol%)							디아민		아크릴 수지 종류	PI / 아크릴 (중량비)		배율 (%)	온도 (°C)				
	6FDA	CBDA	TAHMBP	TAHQ	BPDA	ODPA	BPADA	PMDA	TFMB	DDS								
비교예 9	85	15	-	-	-	-	-	-	100	-	1	50/50	DCM	-	53	0.3	91.7	0.6
실시예 14	85	15	-	-	-	-	-	-	100	-	1	50/50	DCM	215	51	0.4	91.0	0.7
비교예 10	-	30	50	-	-	20	-	-	90	10	1	50/50	DCM	-	51	1.2	90.8	1.1
실시예 15	-	30	50	-	-	20	-	-	90	10	1	50/50	DCM	215	48	0.5	91.0	0.8
참고예 4	-	30	50	-	-	20	-	-	90	10	-	100/0	DCM	-	52	0.5	89.3	2.3
비교예 11	40	-	-	-	-	-	20	40	80	20	1	50/50	DCM	-	53	0.3	91.1	2.3
실시예 16	40	-	-	-	-	-	20	40	80	20	1	50/50	DCM	200	47	0.4	90.9	2.4
참고예 5	40	-	-	-	-	-	20	40	80	20	-	100/0	DCM	-	51	0.3	89.5	7.5
비교예 12	100	-	-	-	-	-	-	-	100	-	1	50/50	DMF	-	52	0.3	91.7	0.7
실시예 17	100	-	-	-	-	-	-	-	100	-	1	50/50	DMF	180	48	0.3	91.5	0.6
비교예 13	60	-	-	-	40	-	-	-	100	-	1	50/50	DMF	-	56	0.3	91.3	1.0
실시예 18	60	-	-	-	40	-	-	-	100	-	1	50/50	DMF	190	48	0.3	91.1	0.9
비교예 14	50	-	-	25	25	-	-	-	70	30	1	50/50	DMF	-	45	0.2	91.2	1.0
실시예 19	50	-	-	25	25	-	-	-	70	30	1	50/50	DMF	195	51	0.3	91.1	1.0

[0222]

표 4

	수지 조성			용매	연신 조건		탄성률 (GPa)		연필 경도		동적 굴곡 (천회)		굴절률		
	폴리이미드 조성	아크릴 수지 종류	PI / 아크릴 (중량비)		배율 (%)	온도 (°C)	제1 방향	제2 방향	제1 방향	제2 방향	제1 방향	제2 방향	n_1	n_2	R (%)
비교예 9	6FDA/CBDA//TFMB =85/15//100	1	50/50	DCM	-	215	3.6	ND	F	ND	20	ND	1.5282	1.5279	0.02
실시예14			50/50		70		5.5	3.5	2H	H	550	100	1.5540	1.5129	2.72
비교예10	CBDA/TAHMBP/ODPA//TFMB/DDS =30/50/20//90/10	1	50/50	DCM	-	215	4.6	ND	2H	ND	10	ND	1.5524	1.5519	0.03
실시예15			50/50		70		7.8	4.2	4H	4H	250	25	1.5787	1.5256	3.48
참고예 4		-	100/0	DCM	-		5.5	ND	3H	ND	200	ND	1.6183	1.6183	0.00
비교예11	6FDA/BPADA/PMDA//TFMB/DDS =40/20/40/80/20	1	50/50	DCM	-	200	3.2	ND	F	ND	10	ND	1.5449	1.5446	0.02
실시예16		1	50/50		70		5.3	3.3	3H	2H	250	25	1.5636	1.5320	2.07
참고예 5		-	100/0	DCM	-		4.0	ND	3H	ND	200	ND	1.6095	1.6094	0.01
비교예12	6FDA//TFMB =100//100	1	50/50	DMF	-	180	3.3	ND	H	ND	5	ND	1.5255	1.5254	0.00
실시예17			50/50		70		4.2	2.9	H	H	490	40	1.5441	1.5152	1.90
비교예13	6FDA/BPDA//TFMB =60/40//100	1	50/50	DMF	-	190	3.5	ND	3H	ND	10	ND	1.5400	1.5399	0.00
실시예18			50/50		70		4.5	3.1	2H	H	130	36	1.5661	1.5244	2.74
비교예14	6FDA/TAHQ/BPDA/TFMB/DDS =50/25/25//70/30	1	50/50	DMF	-		3.6	ND	H	ND	10	ND	1.5474	1.5469	0.03
실시예19			50/50		70	195	5.0	3.3	H	H	75	25	1.5707	1.5349	2.34

[0223]

[0224] 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 포함하는 비교예 1 내지 14의 비연신 필름 및 이들을 연신한 실시예 1 내지 19의 연신 필름은, 모두, 헤이즈가 2% 이하, 전체 광선 투과율이 90% 이상이고, 참고예 1 내지 3의 아크릴 필름 및 참고예 4, 5의 폴리이미드 필름과 마찬가지의 높은 투명성을 갖고 있었다.

[0225] 도 1에 도시한 바와 같이 비교예 1의 필름은, TEM상에 있어서 해도 구조가 확인되지 않은 점에서, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지가 완전 상용하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 3의 필름은, 비교예 1과 마찬가지로, TEM상에 있어서 해도 구조가 확인되지 않은 점에서, 연신 후도 완전 상용계를 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

[0226] 참고예 5의 폴리이미드 필름은 황색도가 2.3이었던 데 반해, 비교예 11 및 실시예 16의 필름은, 참고예 5에 비해 황색도가 작아져 있고, 폴리이미드와 아크릴계 수지를 혼합함으로써, 폴리이미드를 단독으로 사용하는 경우

에 비해 착색이 적은 필름이 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0227] 비교예 1의 비연신 필름은, 필름 면 내의 굴절률에 이방성이 없고, 인장 탄성률은 3.9㎬, 동적 굴곡 시험에서의 내굴곡 횟수는 13000회였다. 비교예 1의 필름을 연신한 실시예 1 내지 5는, 굴절률 이방성의 지표 R이 1.0%를 상회하고 있고, 연신 배율의 증대에 수반하여, 굴절률 차가 커지는 경향이 보여졌다.

[0228] 실시예 1 내지 5는, 비교예 1에 비해 제1 방향의 인장 탄성률이 크고, 연신 배율의 증대에 수반하여, 제1 방향의 인장 탄성률이 현저하게 상승해 있었다. 한편, 연신 배율의 증대에 수반하여, 제2 방향의 인장 탄성률은 작아지는 경향이 보여졌지만, 제2 방향의 인장 탄성률의 저하는, 제1 방향의 인장 탄성률의 상승에 비하면 얼마 안되었다. 또한, 실시예 1 내지 5의 연신 필름은, 제1 방향의 내굴곡 횟수가 10만회를 초과하고 있고, 비교예 1의 비연신 필름에 비해 내굴곡성이 대폭 향상되어 있었다. 실시예 1 내지 5에서는, 비교예 1에 비해, 제2 방향의 내굴곡성도 향상되어 있었다.

[0229] 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지의 비율을 변경한 비교예 2와 실시예 6의 대비 및 비교예 3과 비교예 7의 대비로부터도, 연신에 의해, 면 내의 굴절률 차가 증대하고, 제1 방향의 인장 탄성률이 상승함과 함께, 제1 방향 및 제2 방향의 내굴곡성이 향상되어 있는 것을 알 수 있다.

[0230] 아크릴 수지 1 단독의 필름을 연신한 참고예 2, 3의 필름은, 참고예 1의 비연신 필름과 대비하여, 면 내의 굴절률 차에는 특단의 변화가 보여지지 않고, 인장 탄성률에도 명확한 차는 보이지 않았다. 또한, 참고예 2, 3에서는, 참고예 1에 비해, 내굴곡성이 저하되어 있었다.

[0231] 아크릴계 수지의 종류를 변경한 비교예 4 내지 8과 실시예 8 내지 13의 대비로부터도, 폴리이미드와 아크릴계 수지를 포함하는 필름은, 연신에 의해 굴절률 이방성이 증대하고, 이에 수반해서 제1 방향(연신 방향)의 인장 탄성률 그리고 제1 방향 및 제2 방향의 내굴곡성이 대폭 향상되어 있었다.

[0232] 폴리이미드 수지의 종류를 변경한 비교예 9와 실시예 14의 대비, 비교예 10과 실시예 15의 대비 및 비교예 11과 실시예 16의 대비에 있어서도, 상기와 마찬가지 경향이 보여졌다. 비교예 12 내지 14 및 실시예 17 내지 19에서는, 폴리이미드 수지와 아크릴 수지 1이, DCM 용매 중에서 상용성을 나타내지 않았기 때문에, 용매로서 DMF를 사용해서 필름을 제작했지만, 이들 예에 있어서도, 연신에 의해 굴절률 이방성이 증대하고, 기계 강도가 대폭 향상되어 있는 것을 알 수 있다.

[0233] 비교예 10의 비연신 필름은, 참고예 4의 폴리이미드 단독의 비연신 필름에 비해 황색도가 작고 투명성이 우수하기는 하지만, 인장 탄성률 및 내굴곡성은 참고예 4보다 떨어져 있었다. 한편, 비교예 10의 필름을 연신한 실시예 15의 필름은, 비교예 10과 동등한 우수한 투명성을 유지하고 있고, 또한 제1 방향의 인장 탄성률 및 내굴곡성이, 참고예 4보다 크고, 우수한 투명성과 기계 강도를 양립시키고 있었다. 참고예 5의 필름은 황색도가 7.5이고 착색이 보여졌지만, 폴리이미드 수지와 아크릴계 수지를 혼합한 비교예 11의 필름에서는, 황색도가 2.4이고, 착색이 대폭 저감해 있었다. 참고예 5, 비교예 11 및 실시예 16의 대비에 있어서는, 참고예 5, 비교예 11 및 실시예 16의 대비와 마찬가지인 경향이 보여지고, 실시예 16의 필름은, 참고예 5의 폴리이미드 필름과 대비하여, 우수한 투명성과 기계 강도를 양립시키고 있었다.

[0234] 상기의 결과로부터, 폴리이미드와 아크릴계 수지의 상용계의 필름은, 아크릴계 수지 단독의 필름에 필적하는 우수한 투명성을 가짐과 함께, 연신에 의해 굴절률 이방성이 증대하고, 이에 수반해서 제1 방향(연신 방향)의 인장 탄성률 그리고 제1 방향 및 제2 방향의 내굴곡성이 대폭 향상되고, 아크릴계 수지 필름에서는 달성할 수 없는 우수한 기계 강도를 갖는 투명 필름이 얻어지는 것을 알 수 있다.

도면

도면1

