



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0072885
(43) 공개일자 2017년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) B32B 27/28 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
B32B 27/281 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7009965
(22) 출원일자(국제) 2015년10월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년04월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/079227
(87) 국제공개번호 WO 2016/060213
국제공개일자 2016년04월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-212893 2014년10월17일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 쥬요다구 마루노우찌 2-쥬메 5-2
(72) 발명자
마츠마루, 테루히사
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시
야와타 5-쥬메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파
니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내
사토, 유우키
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시
야와타 5-쥬메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파
니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 폴리이미드 수지 조성물, 폴리이미드 필름 및 적층체

(57) 요약

본 발명은, 내열성, 투명성에 더하여, 기계적 강도, 표면경도와 내굴곡성을 겸비한 필름을 형성할 수 있는 폴리이미드 수지 조성물, 폴리이미드 수지, 폴리이미드 필름 및 적층체를 제공한다. 본 발명은, 특정 구조로 표시되는 반복단위를 특정 비율로 갖는 폴리이미드 수지와, 실리카 미립자를 함유하는 폴리이미드 수지 조성물, 이 폴리이미드 수지, 폴리이미드 필름, 및 적층체이다.

(52) CPC특허분류

C08G 73/1039 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

C08J 7/04 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

(72) 발명자

수에나가, 슈야

일본국, 카나가와 2540016, 히라즈카-시, 히가시아
와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니
인코포레이티드 히라즈카 연구소내

다이토, 마사유키

일본국, 카나가와 2540016, 히라즈카-시, 히가시아
와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니
인코포레이티드 히라즈카 연구소내

무카사, 카즈아키

일본국, 카나가와 2540016, 히라즈카-시, 히가시아
와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니
인코포레이티드 히라즈카 연구소내

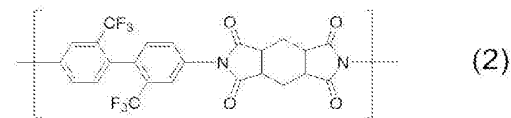
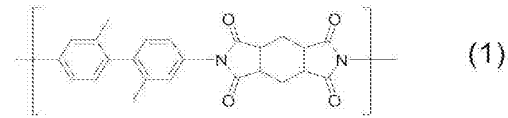
명세서

청구범위

청구항 1

하기 식(1) 및 하기 식(2):

[화학식 1]



로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리이미드 수지와, 실리카 미립자를 함유하는, 폴리이미드 수지 조성물로서, 상기 식(1) 및 상기 식(2)로 표시되는 반복단위의 합계량에 대한, 상기 식(2)로 표시되는 반복단위의 비율이, 20~60몰%인, 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드 수지 및 실리카 미립자의 합계량에 대한 실리카 미립자의 비율이, 40~60질량%인, 폴리이미드 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재된 폴리이미드 수지 조성물로 이루어진, 폴리이미드 필름.

청구항 4

제3항에 있어서,

적어도 일방의 면에 추가로 하드코트층이 형성되어 이루어진, 폴리이미드 필름.

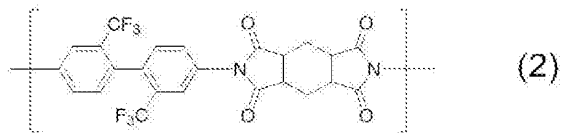
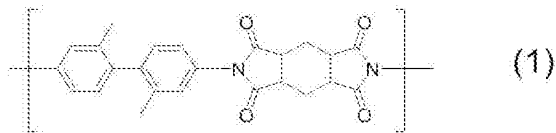
청구항 5

플라스틱 필름, 실리콘 웨이퍼, 금속박 및 유리로부터 선택되는 적어도 1개의 기재와, 이 기재의 적어도 일방의 면에 제1항 또는 제2항에 기재된 폴리이미드 수지 조성물을 이용하여 형성되어 이루어진 폴리이미드 수지층을 갖는 적층체.

청구항 6

하기 식(1) 및 하기 식(2):

[화학식 2]



로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리이미드 수지이며, 상기 식(1) 및 상기 식(2)로 표시되는 반복단위의 합계량에 대한, 상기 식(2)로 표시되는 반복단위의 비율이, 20~60몰%인, 폴리이미드 수지.

청구항 7

제6항에 기재된 폴리이미드 수지로 이루어진 폴리이미드 필름의 적어도 일방의 면에 하드코트층이 형성된, 폴리이미드 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 폴리이미드 수지 조성물, 해당 폴리이미드 수지 조성물로 이루어진 광학필름 및 적층체에 관한 것이다. 이 광학필름은 플렉서블 디스플레이 전면판, 유기 EL 재료, IR 커트필터 등으로 가공된다.

배경 기술

[0002] 디스플레이 분야에 있어서, 플렉서블화, 경량화, 내과손성의 향상, 생산성의 향상과 같은 점에서 기판을 유리로부터 플라스틱으로 치환하는 것이 검토되고 있다. 그 중에서 폴리이미드는 땀납 리플로우에 대한 내열성을 갖고, 또한 용매가용성을 가질 수 있다는 점에서 차세대 광학재료로서 연구가 진행되고 있다.

[0003] 전 방향족 폴리이미드는 분자내, 분자간에도 전하이동착체의 형성에 의해 황색이 된다. 이에, 불소도입 폴리이미드나 지환식 디아민 또는 지환식 산이무수물을 이용함으로써 투명성을 발현하는 것이 가능하다. 또한, 지환식의 재료를 이용함으로써 용매가용성을 발현하는 것이 알려져 있고, 가공의 용이함이나 수지용액 보존안정성의 면에서도 장점을 갖는다(특허문헌 1 참조).

[0004] 지환식 산이무수물인 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물 및 그 반응성 유도체로부터 얻어진, 열용융 가능한 분자주쇄 중에 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 골격을 포함하는 폴리이미드 수지가 개시되어 있다(특허문헌 2 참조). 그 실시예에는 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물 및 그 반응성 유도체를 디아미노디페닐메탄과 반응시켜 아미드산으로 하고, 이것을 유리 등의 기판 상에 도포한 후에 가열하여 이미드화하고, 다시 이것을 가열가압 성형하여 이루어진 유리전이온도 304℃의 투명하고 황색인 폴리이미드 수지필름이 개시되어 있다. 또한, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물과 m-톨리딘을 반응시킴으로써 유리전이온도 400℃ 이상이며, 전광선 투과율 80%의 필름을 제작할 수 있는 것이 개시되어 있다(특허문헌 3 참조).

[0005] 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 골격을 갖는 폴리이미드 수지는 고분자량화가 비교적 용이하며, 플렉서블한 필름이 얻어지기 쉬운 데다가, 용제에 대한 용해도도 충분히 크기 때문에, 필름의 성형가공의 면에서 유리하다

(특허문헌 4 참조).

[0006] 이와 같이 하여 제작된 폴리이미드, 폴리이미드 필름은 내열성, 투명성이 우수하나, 플렉서블 디스플레이 전면판의 용도에 대해서는, 기계적 강도(탄성률)나 표면경도가 반드시 충분한 것은 아니다. 표면경도를 개선하는 방법으로서, 하드코트제를 도포하는 방법이나 무기필러를 첨가하는 방법이 알려져 있다. 그러나, 표면경도는 개선되어도 내굴곡성이 악화되는 경우도 있어, 기계적 강도, 표면경도, 내굴곡성을 겸비하는 것은 곤란하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본특허공개 S63-128025호 공보
(특허문헌 0002) 미국특허 제3,639,343호 명세서
(특허문헌 0003) 일본특허공개 2006-83209호 공보
(특허문헌 0004) 일본특허공개 2007-326962호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

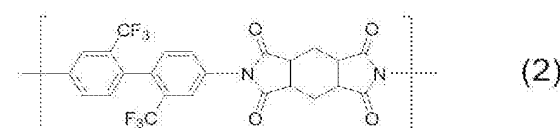
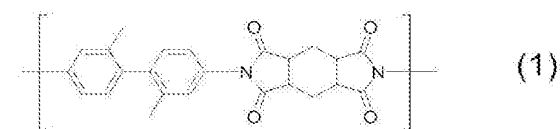
[0008] 즉, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 내열성, 투명성에 더하여, 종래기술에서는 달성하지 못했던, 기계적 강도, 표면경도, 내굴곡성을 겸비한 필름을 형성할 수 있는 폴리이미드 수지 조성물, 폴리이미드 수지, 폴리이미드 필름, 및 적층체를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 발명자들은 예의 검토한 결과, 특정 반복단위로 구성되는 폴리이미드 수지가, 용제에 대한 보존안정성, 내열성, 투명성, 실리카 미립자와의 친화성이 양호하고, 이 폴리이미드 수지 및 실리카 미립자를 함유하는 폴리이미드 수지 조성물이 표면경도, 기계강도, 내굴곡성이 우수한 필름 및 적층체를 형성할 수 있는 것을 발견하였다. 이들 지견에 기초하여 본 발명에 이르렀다. 즉 본 발명은, 하기 1~7에 관한 것이다.

[0010] 1. 하기 식(1) 및 하기 식(2):

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리이미드 수지와, 실리카 미립자를 함유하는, 폴리이미드 수지 조성물로서, 상기 식(1) 및 상기 식(2)로 표시되는 반복단위의 합계량에 대한, 상기 식(2)로 표시되는 반복단위의 비율이, 20~60몰%인, 폴리이미드 수지 조성물.

[0014] 2. 상기 폴리이미드 수지 및 실리카 미립자의 합계량에 대한 실리카 미립자의 비율이, 40~60질량%인, 상기 1에

기재된 폴리이미드 수지 조성물.

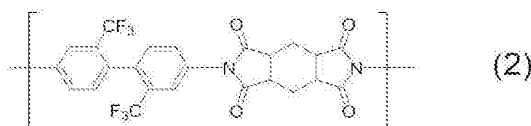
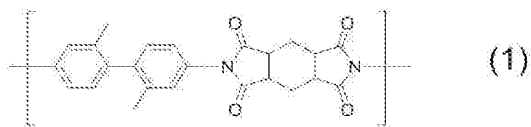
- [0015] 3. 상기 1 또는 2에 기재된 폴리이미드 수지 조성물로 이루어진, 폴리이미드 필름.
- [0016] 4. 적어도 일방의 면에 추가로 하드코트층이 형성되어 이루어진, 상기 3에 기재된 폴리이미드 필름.
- [0017] 5. 플라스틱 필름, 실리콘 웨이퍼, 금속박 및 유리로부터 선택되는 적어도 1개의 기재와, 이 기재의 적어도 일방의 면에 상기 1 또는 2에 기재된 폴리이미드 수지 조성물을 이용하여 형성되어 이루어진 폴리이미드 수지층을 갖는 적층체.
- [0018] 6. 상기 식(1) 및 상기 식(2)로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리이미드 수지이며, 상기 식(1) 및 상기 식(2)로 표시되는 반복단위의 합계량에 대한, 상기 식(2)로 표시되는 반복단위의 비율이, 20~60몰%인, 폴리이미드 수지.
- [0019] 7. 상기 6에 기재된 폴리이미드 수지로 이루어진 폴리이미드 필름의 적어도 일방의 면에 하드코트층이 형성된, 폴리이미드 필름.

발명의 효과

- [0020] 본 발명은, 내열성, 투명성에 더하여, 기계적 강도, 표면경도와 내굴곡성을 겸비한 필름을 형성할 수 있는 폴리이미드 수지 조성물, 폴리이미드 수지, 폴리이미드 필름 및 적층체를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

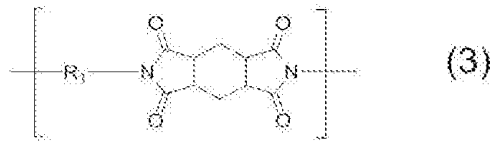
- [0021] <폴리이미드 수지 조성물>
- [0022] 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물은, 본 발명의 폴리이미드 수지와 실리카 미립자를 함유한다. 이하, 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물에 함유되는 성분에 대하여 설명한다.
- [0023] [폴리이미드 수지]
- [0024] 본 발명의 폴리이미드 수지는, 하기 식(1) 및 하기 식(2)로 표시되는 반복단위를 함유하고, 하기 식(1) 및 하기 식(2)로 표시되는 반복단위의 합계량에 대한, 하기 식(2)로 표시되는 반복단위의 비율이, 20~60몰%인 것을 특징으로 한다.
- [0025] [화학식 2]



- [0026]
- [0027] 식(1)로 표시되는 반복단위는, 바람직하게는 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물에서 유래하는 골격과 2,2'-디메틸벤지딘(m-톨리딘)에서 유래하는 골격을 갖는다. 식(2)로 표시되는 반복단위는, 바람직하게는 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물에서 유래하는 골격과 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘에서 유래하는 골격을 갖는다.
- [0028] 식(1) 및 식(2)로 표시되는 반복단위의 합계량에 대한, 식(2)로 표시되는 반복단위의 비율은, 기계적 강도, 표면경도 및 투명성의 관점에서, 20~60몰%이며, 30~50몰%인 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명의 폴리이미드 수지는 그 전체구성단위 중에, 식(1), 식(2)로 표시되는 반복단위 이외의 반복단위로서,

하기 식(3)으로 표시되는 반복단위를 포함할 수도 있다.

[화학식 3]



식(3)에 있어서, R₁은 2,2'-디메틸벤지딘, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 이외의, 하기에 나타낸 방향족 디아민에서 유래하는 2가의 기, 지방족 디아민에서 유래하는 2가의 기, 또는 지환족 디아민에서 유래하는 2가의 기이다.

2,2'-디메틸벤지딘, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 이외의, 방향족 디아민에서 유래하는 2가의 기는 탄소 수 2~39의 2가의 방향족기 또는 이들의 조합으로 이루어진 2가의 기이면 된다. 상기 방향족 디아민의 주쇄에는, -O-, -SO₂-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -OSi(CH₃)₂-, -C₂H₄O- 및 -S-로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 관능기를 가질 수도 있고, 카르복실기, 수산기 및 카르보닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 관능기를 가질 수도 있다. 상기 방향족 디아민은, 보다 구체적으로는, 폴리알킬렌, 폴리옥시알킬렌, 자일릴렌 및 이들의 알킬치환체, 할로겐치환체, 카르복시치환체 및 하이드록시치환체 등의 2가의 지방족기; 시클로헥산, 디시클로헥실메탄, 디메틸시클로헥산, 이소포론, 노보난 및 이들의 알킬치환체, 할로겐치환체, 카르복시치환체 및 하이드록시치환체 등으로부터 유도되는 2가의 지환족기; 및, 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 디페닐메탄, 디페닐에테르, 디페닐설펜, 벤조페논 및 이들의 알킬치환체, 할로겐치환체, 카르복시치환체 및 하이드록시치환체 등으로부터 유도되는 2가의 방향족기를 포함한 것을 들 수 있다. 기계특성을 유지하기 위해서는 비페닐 골격을 갖는 방향족 디아민이 바람직하다.

상기, 방향족 디아민에서 유래하는 2가의 기로는, 예를 들어, 1,4-페닐렌디아민, 1,3-페닐렌디아민, 2,4-톨루엔디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, α, α'-비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, α, α'-비스(3-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 4,4'-디아미노디페닐설펜, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]설펜, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]설펜, 2,6-디아미노나프탈렌, 1,5-디아미노나프탈렌에서 유래하는 2가의 기를 들 수 있다.

상기, 지방족 디아민에서 유래하는 2가의 기로는, 예를 들어, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 폴리에틸렌글리콜비스(3-아미노프로필)에테르, 폴리프로필렌글리콜비스(3-아미노프로필)에테르, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, p-자일릴렌디아민, m-자일릴렌디아민, 실록산디아민류에서 유래하는 2가의 기를 들 수 있다.

상기, 지환족 디아민에서 유래하는 2가의 기로는, 예를 들어, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 이소포론디아민, 노보난디아민에서 유래하는 2가의 기를 들 수 있다.

폴리이미드 수지의 전체구성단위 중의, 식(1) 및 식(2)로 표시되는 반복단위의 합계가 차지하는 비율은 80~100 몰%가 바람직하고, 90~100몰%가 보다 바람직하고, 95~100몰%가 더욱 바람직하다.

폴리이미드 수지는 후술하는 바와 같이, 용액중합법, 폴리믹산용액을 조제한 후 이것을 제막하여 이미드화하는 방법, 등에 의해 제조할 수 있다. 또한, 제조시에 촉매를 사용할 수도 있다.

- [0039] 폴리아미드 수지는, 폴리아미드 용액으로서 사용되므로, 그 분자량은 점도, 특히 대수점도로 나타내는 것이 바람직하다. 폴리아미드 수지의 대수점도 $n(0.5g/dL$ 의 N -메틸-2-피롤리돈용액을 이용하여 $30^{\circ}C$ 에서 측정)은 $0.3dL/g \sim 2.0dL/g$ 인 것이 바람직하다. 대수점도가 $0.3dL/g$ 미만이면 폴리아미드 수지 자체의 강도가 약해진다. 대수점도가 $2dL/g$ 을 초과한 것은 용액의 유동성이 극단으로 악화되므로, 중합시의 교반이 어렵고, 또한 취급도 곤란해진다. 취급과 강도의 밸런스를 유지하기 위해, 대수점도는 $0.3 \sim 1.5dL/g$ 이 보다 바람직하고, $1.0 \sim 1.5dL/g$ 이 더욱 바람직하다.
- [0040] 폴리아미드 수지는, 디아민 성분(Z)과 테트라카르본산 성분(Y)을 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0041] 테트라카르본산 성분(Y)으로는, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산에스테르를 들 수 있다. 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산에스테르로는, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산디메틸, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산디에틸을 들 수 있다. 이들 화합물의 이성체를 포함할 수도 있다. 상기 중에서도 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물이 바람직하다.
- [0042] 디아민 성분(Z)은, 2,2'-디메틸벤지딘 및 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘을 주성분으로서 포함한다. 디아민 성분(Z) 중의, 2,2'-디메틸벤지딘 및 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘의 합계가 차지하는 비율은 80~100몰%가 바람직하고, 90~100몰%가 보다 바람직하고, 95~100몰%가 더욱 바람직하다.
- [0043] 디아민 성분(Z)은, 상기 2,2'-디메틸벤지딘, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 이외의 방향족 디아민, 지방족 디아민, 지환족 디아민을 포함할 수도 있다. 또한, 본 발명에 있어서 “방향족 디아민”이란, 아미노기가 방향족 환에 직접 결합해 있는 디아민을 나타내고, 그 구조의 일부에 지방족기, 지환족기, 방향족기, 기타 치환기를 포함할 수도 있다. “지방족 디아민”이란, 아미노기가 지방족기에 직접 결합해 있는 디아민을 나타내고, 그 구조의 일부에 지방족기, 지환족기, 방향족기, 기타 치환기를 포함할 수도 있고, 카르복실기, 수산기 및 카르보닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 관능기를 가질 수도 있다. “지환족 디아민”이란, 아미노기가 지환족기에 직접 결합해 있는 디아민을 나타내고, 그 구조의 일부에 지방족기, 지환족기, 방향족기, 기타 치환기를 포함할 수도 있고, 카르복실기, 수산기 및 카르보닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 관능기를 가질 수도 있다. 예를 들어, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판은, 아미노기가 방향족환(벤젠환)에 직접 결합해 있으므로 방향족 디아민이며, m -자일릴렌디아민은 아미노기가 지방족기(메틸렌기)에 직접 결합해 있으므로 지방족 디아민이다.
- [0044] 상기 2,2'-디메틸벤지딘, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 이외의 방향족 디아민으로는, 예를 들어, 1,4-페닐렌디아민, 1,3-페닐렌디아민, 2,4-톨루엔디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, α, α' -비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, α, α' -비스(3-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 4,4'-디아미노디페닐설편, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]설편, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]설편, 2,6-디아미노나프탈렌, 1,5-디아미노나프탈렌 등을 들 수 있다.
- [0045] 상기 지방족 디아민으로는, 예를 들어, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 폴리에틸렌글리콜비스(3-아미노프로필)에테르, 폴리프로필렌글리콜비스(3-아미노프로필)에테르, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, p -자일릴렌디아민, m -자일릴렌디아민, 실록산디아민류 등을 들 수 있다.

- [0046] 상기 지환족 디아민으로는, 예를 들어, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 이소포론디아민, 노보난디아민을 들 수 있다.
- [0047] 디아민 성분(Z)은, 2,2'-디메틸벤지딘, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 이외에, 상기에서 예시한 지방족 디아민, 방향족 디아민, 및 지환족 디아민으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물을 포함할 수도 있고, 복수의 화합물을 포함할 수도 있다.
- [0048] 폴리이미드 수지의 제조방법으로는, (1)용액중합법, (2)폴리아믹산용액을 조제하고, 이것을 제막하여, 이미드화하는 방법, (3)1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물의 하프에스테르염 등의 염 또는 이미드올리고머를 얻고, 고상중합을 행하는 방법, (4)테트라카르본산이무수물과 다이소시아네이트를 반응시키는 방법, 기타 종래 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 각각의 방법을 병용할 수도 있다. 테트라카르본산 성분(Y)과 디아민 성분(Z)의 반응은, 산, 3급아민류, 무수물 등의 종래 공지의 촉매의 존재하에서 행할 수도 있다.
- [0049] 폴리이미드 수지를 제조할 때 사용되는 유기용매는, 디아민류, 테트라카르본산이무수물, 폴리아미드산, 폴리이미드에 대하여 용해성을 갖는 특정 유기용매가 좋다. 이러한 유기용매의 구체예는, m-크레졸, p-클로로페놀, 디메틸설폭사이드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, N-메틸피롤리돈, γ-부티로락톤 등을 들 수 있고, 그 중에서도 유기용매로서, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, γ-부티로락톤을 이용하는 것이 바람직하다. 유기용매는 상기 화합물을 단독으로, 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 유기용매는, 폴리이미드 수지의 농도가, 바람직하게는 1~50질량%, 보다 바람직하게는 5~40질량%가 되는 양으로 이용된다. 또한, 용액중합의 경우, 상기 유기용매와 함께 헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠 등의 비용매를 중합체가 석출되지 않을 정도로 사용할 수 있다. 폴리이미드 수지는, 제조시에 사용되는 유기용제를 포함할 수도 있다.
- [0050] 이들 방법 중에서, 폴리이미드 수지의 용액이 직접 얻어지므로, 용액중합법이 바람직하다. 용액중합법은 하기 (I)~(III)의 공정을 갖는 것이 바람직하다.
- [0051] (I) 디아민 성분(Z), 유기용매, 및 필요에 따라 촉매를 포함하는 혼합물을 10~600rpm으로 교반하여 균일용액으로 하고, 이것을 온도 30~90℃로 유지하고, 테트라카르본산 성분(Y) 및 필요에 따라 촉매를 첨가한다.
- [0052] (II) 테트라카르본산 성분(Y), 유기용매, 및 필요에 따라 촉매를 포함하는 혼합물을 10~600rpm으로 교반하여 균일용액으로 하고, 이것을 온도 30~90℃로 유지하고, 디아민 성분(Z) 및 필요에 따라 촉매를 첨가한다.
- [0053] (III) (I) 또는 (II)의 방법의 후에, 0.1~6시간에 걸쳐 160~230℃, 바람직하게는 180~205℃까지 승온한다. 이 온도는 사용하는 유기용매의 비점에 따라 좌우된다. 반응계외로 제거되는 성분을 포집하면서, 온도를 0.5~24시간, 바람직하게는 2~12시간 거의 일정하게 유지한다. 그 후 필요하면 유기용매를 추가로 첨가하고, 적온까지 냉각한다.
- [0054] 폴리이미드 수지를 제조하기 위한 용액중합에 촉매를 사용할 수 있다. 상기 용액중합에서 사용할 수 있는 촉매로는, 예를 들어 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, 트리에틸렌디아민, N-메틸피롤리딘, N-에틸피롤리딘, N-메틸피페리딘, N-에틸피페리딘, 이미다졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등의 3급아민 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 촉매를 들 수 있다. 촉매를 사용하는 경우, 그 사용량은, 테트라카르본산 성분(Y)에 대하여 0.1~100몰%가 바람직하고, 1~50몰%가 보다 바람직하다.
- [0055] 폴리이미드 수지는 상기 디아민 성분(Z) 1몰에 대하여 상기 테트라카르본산 성분(Y)을, 바람직하게는 0.66몰~1.5몰, 보다 바람직하게는 0.9~1.1몰, 더욱 바람직하게는 0.97~1.03몰 반응시킴으로써 제조된다.

- [0056] 상기의 용액중합법에 의해 얻어진 폴리이미드 수지용액으로부터, 폴리이미드 수지를 단리하는 방법으로는, 폴리이미드 수지를 변성시키는 것이 아니면 특별히 제한은 없다. 예를 들어, (1)폴리이미드 수지용액을 빈용매 중에 적하하는 방법, (2)폴리이미드 수지용액을 교반하면서 빈용매를 적하해가는 방법, (3)폴리이미드 수지용액을 고온하에 분무하여 고속건조하는 등의 공지의 방법이 있다.
- [0057] 상기 빈용매는 폴리이미드 수지에 대하여 용해성을 나타내지 않는 것이면 되고, 물, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 메타자일렌, 파라자일렌, 혼합자일렌, 톨루엔, 아세톤 등을 들 수 있다. 빈용매는, 단독으로도 또는 2종류 이상의 혼합액을 이용할 수도 있다.
- [0058] 본 발명의 폴리이미드 수지는 단독으로 이용해도 내열성, 인장탄성률의 점에서 우수한 폴리이미드 필름을 얻을 수 있으나, 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물은, 추가로 실리카 미립자를 포함함으로써, 표면경도, 인장탄성률이 더욱 향상된 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다.
- [0059] [실리카 미립자]
- [0060] 실리카 미립자에 사용되는 실리카란, 이산화규소(SiO_2)이며, 그 형태(결정형태, 무정형 등)에 대해서는 한정되지 않는다. 또한, 실리카 미립자의 형상도 특별히 한정되지 않고, 구상, 타원형상, 편평상, 로드상, 섬유상 등을 들 수 있다.
- [0061] 본 발명에 이용되는 실리카 미립자는, 폴리이미드 수지 조성물 및 폴리이미드 필름에 있어서 높은 광선투과율을 유지하는 관점에서, 입경이 작은 것이 바람직하고, 그 평균입자경은, 바람직하게는 1~100nm, 보다 바람직하게는 1~50nm, 더욱 바람직하게는 5~25nm의 범위이다. 실리카 미립자의 평균입자경은, 예를 들어 BET법에 따라 측정할 수 있다.
- [0062] 상기 실리카 미립자는, 폴리이미드 수지용액에 대한 분산성의 관점에서, 실란커플링제 등의 표면처리제로 표면 처리된 것일 수도 있다.
- [0063] 실란커플링제로는 공지의 것을 이용할 수 있으나, 폴리이미드 수지와 친화성의 관점에서, 아미노기 함유 실란커플링제가 바람직하다. 아미노기 함유 실란커플링제로는, 예를 들어, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필디메톡시메틸실란, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리에톡시실란, 3-(3-아미노프로필아미노)프로필트리에톡시실란, 3-(3-아미노프로필아미노)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필디에톡시메틸실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0064] 실리카 미립자의 실란커플링제에 의한 표면처리방법으로는, 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 실리카 미립자를 유기용제 등에 분산시킨 분산액을 조제하고, 여기에 상기의 실란커플링제를 첨가하여, 실온~80℃ 정도의 온도하에서 수시간 교반함으로써 행할 수 있다. 이때 소량의 물을 첨가하여 처리 반응을 촉진할 수도 있다.
- [0065] 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물 중의 상기 폴리이미드 수지와 실리카 미립자의 합계량에 대한 실리카 미립자의 비율로는, 1~80질량%인 것이 바람직하고, 30~75질량%인 것이 보다 바람직하고, 35~60질량%인 것이 더욱 바람직하고, 40~60질량%인 것이 보다 더욱 바람직하고, 40~55질량%인 것이 보다 더욱 바람직하고, 40~50질량%인 것이 보다 더욱 바람직하다. 폴리이미드 수지 조성물 중의 상기 폴리이미드 수지와 실리카 미립자의 합계량에 대한 실리카 미립자의 비율이 상기의 범위이면, 폴리이미드 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 폴리이미드 필름의 유연성이 양호하며, 내열성이 우수하고, 표면경도, 인장탄성률이 우수한 것이 된다.

[0066] [기타 성분]

[0067] 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기 폴리이미드 수지 및 실리카 미립자 이외의 첨가제를 함유할 수도 있다. 첨가제로는, 예를 들어, 유기용제, 산화방지제, 광안정제, 계면활성제, 난연제, 가소제, 상기 폴리이미드 수지 이외의 폴리이미드 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지 등의 화합물을 들 수 있다. 상기 유기용제로는, 폴리이미드 수지의 제조시에 사용되는 유기용매로서 상기에서 예시된 화합물, 후술하는 실리카 미립자의 분산매나 폴리이미드 수지 조성물 중의 고형분농도를 제어하는 목적으로 첨가하는 희석제로서 예시되는 화합물을 들 수 있고, 바람직한 것도 동일하다.

[0068] [폴리이미드 수지 조성물의 조제방법]

[0069] 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물의 조제방법에는 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 폴리이미드 수지용액에 알콕시실란이나 폴리알콕시실란을 첨가하고, 물 등의 가수분해촉진제를 소량 첨가하고, 졸-겔법에 의해 용액 중에 실리카 미립자를 분산시키는 방법을 들 수 있다. 또한, 콜로이드실리카로서 기상법으로 제조한 실리카 미립자의 분말을, 폴리이미드 수지용액에 직접 첨가, 혼합함으로써 조제할 수도 있다.

[0070] 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물을 조제하기 위한 호적인 예로는, 폴리이미드 수지용액과 오가노실리카졸을 혼합하여 조제하는 방법을 들 수 있다. 오가노실리카졸은, 분산매에 실리카 미립자를 20질량% 정도의 비율로 분산시킨 것을 말한다. 실리카 미립자의 분산매는, 폴리이미드 수지에 대하여 양용매인 것이 바람직하고, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, γ -부티로락톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 아세트산에틸, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜, 이소프로판올, 메탄올 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, γ -부티로락톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 아세트산에틸, 톨루엔이 바람직하다.

[0071] 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물의 고형분농도는, 후술하는 폴리이미드 필름이나 적층체를 형성할 때의 작업성 등에 따라 적당히 선택할 수 있고, 유기용매를 휘발시켜 응축하거나, 또는, 희석제를 첨가함으로써 이 조성물의 고형분농도나 점도를 조절할 수도 있다. 폴리이미드 수지 조성물의 고형분농도는 5~60질량%가 바람직하고, 10~45질량%가 보다 바람직하다. 폴리이미드 수지 조성물의 점도는 1~200Pa·s가 바람직하고, 5~150Pa·s가 보다 바람직하다. 이 희석제는, 폴리이미드 수지를 용해시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않으나, 상기 실리카 미립자의 분산매로서 예시한 화합물을 들 수 있고, 바람직한 것도 동일하다.

[0072] [폴리이미드 필름]

[0073] 본 발명은, 상기 폴리이미드 수지 조성물로 이루어진 폴리이미드 필름을 제공한다. 또한, 본 발명은, 상기 폴리이미드 수지로 이루어진 폴리이미드 필름의 적어도 일방의 면에 하드코트층이 형성된 폴리이미드 필름을 제공한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 폴리이미드 수지 조성물로 이루어진 폴리이미드 필름을, 폴리이미드-나노컴포지트 필름이라고 하기도 한다.

[0074] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 폴리이미드 수지를 포함하는 용액, 또는 유기용제를 포함하는 상기 폴리이미드 수지 조성물을 유리판, 금속판, 플라스틱 등의 평활한 지지체 상에 도포(캐스트)하고, 가열하여 용매성분을 증발시킴으로써 제조할 수 있다.

[0075] 폴리이미드 수지를 포함하는 용액은, 폴리이미드 수지를 용매에 용해시킴으로써 얻어진다. 상기 용매는, 폴리이미드 수지가 용해되는 것이면 되고, 특별히 제한은 없으나, m-크레졸, p-클로로페놀, 디메틸설폭시드, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, N-메틸피롤리돈, γ -부티로락톤, 메탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 메틸에틸케톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 아세트산에틸, 톨루엔 등을 들 수 있다. 그 중에서도, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포

름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, γ -부티로락톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 아세트산에틸, 톨루엔으로부터 선택되는 적어도 1종을 이용하는 것이 바람직하다.

[0076] 상기 폴리이미드 수지를 포함하는 용액은, 중합법에 의해 얻어지는 폴리이미드 수지용액 자체일 수도 있다. 또한, 상기 폴리이미드 수지용액에 대하여 폴리이미드 수지가 용해되는 용매로서 상기에서 예시된 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 혼합한 것일 수도 있다. 상기와 같이 폴리이미드 수지를 포함하는 용액 및 유기용제를 포함하는 상기 폴리이미드 수지 조성물의 고형분농도나 점도를 조정함으로써, 폴리이미드 필름의 두께를 용이하게 제어할 수 있다.

[0077] 상기 지지체의 표면에, 필요에 따라 이형제를 도포할 수도 있다. 상기 지지체에 상기 폴리이미드 수지를 포함하는 용액 또는 유기용제를 포함한 상기 폴리이미드 수지 조성물을 도포한 후, 가열하여 용매성분을 증발시키는 방법으로는, 이하의 방법이 바람직하다. 즉, 120℃ 이하의 온도에서 용제를 증발시켜 자기 지지성 필름으로 한 후, 이 자기 지지성 필름을 지지체로부터 박리하고, 이 자기 지지성 필름의 단부를 고정하고, 이용한 용매성분의 비점 이상 350℃ 이하의 온도에서 건조하여 폴리이미드 필름을 제조하는 것이 바람직하다. 또한, 질소 분위기하에서 건조하는 것이 바람직하다. 건조 분위기의 압력은, 감압, 상압, 가압의 어느 것이어도 된다. 폴리이미드 필름의 두께는 1~200 μm 가 바람직하고, 1~100 μm 가 보다 바람직하고, 20~80 μm 가 더욱 바람직하다.

[0078] 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물로 이루어진 폴리이미드 필름은, 적어도 일방의 면에, 하드코트층을 마련할 수도 있다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 수지로 이루어진 폴리이미드 필름은, 그 적어도 일방의 면에 하드코트층이 형성된다. 상기 하드코트층이 형성되는 것은, 상기 폴리이미드 필름의 적어도 일방의 면의 전부일 수도 일부일 수도 있다. 상기 하드코트층의 두께는 필름 표면경도의 개량 및 고도의 투명성을 달성하는 관점에서, 1~30 μm 가 바람직하고, 5~20 μm 가 보다 바람직하다.

[0079] 폴리이미드 필름의 표면에, 하드코트층을 마련하는 방법으로는 공지의 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어 폴리이미드 필름의 표면에 하드코트제를 포함하는 용액을 도포 제막한 후, 건조시키는 방법을 들 수 있다.

[0080] 하드코트제를 포함하는 용액으로는, 예를 들어 아크릴계, 우레탄계, 에폭시계, 실리콘계 등의 가교구조를 형성하는 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서 아크릴계나 우레탄계, 에폭시계의 화합물은 필름 표면경도의 개량효과가 높고, 또한 내마모성이나 투명성이 우수하므로 바람직하다.

[0081] 폴리이미드 필름의 표면에 하드코트제를 포함하는 용액을 도포 제막하는 방법으로는 스핀코터, 바코터, 그라비아코터, 디핑, 스프레이 등과 같은 공지의 방법을 사용할 수 있다. 도포제막된 용액의 건조 및 경화에 있어서는, 자외선경화, 열경화 혹은 전자선경화 등의 공지의 기술을 이용할 수 있다.

[0082] 하드코트제를 포함한 용액은, 자외선흡수제, 광안정제, 산화방지제, 대전방지제, 레벨링제, 소포제, 증점제, 방담제, 및 유기용제로부터 선택되는 적어도 1개를 포함할 수도 있다.

[0083] 상기 자외선흡수제로는 종래 공지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 벤조트리아졸계나 벤조페논계, 살리실산페닐에스테르계, 트리아진계 등의 화합물을 들 수 있다. 벤조트리아졸계 자외선흡수제로는, 2-(5-메틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸 등을 들 수 있다. 벤조페논계 자외선흡수제로는, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2,2-디하이드록시-4-메톡시벤조페논 등을 들 수 있다. 살리실산페닐에스테르계 자외선흡수제로는, p-t-부틸페닐살리실산에스테르 등을 들 수 있다. 트리아진계 자외선흡수제로는, 2,4-디페닐-6-(2-하이드록시-4-에톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-디페닐-6-(2-하이드록시-4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다. 기타 자외선흡수제로는, 2-에틸헥실-2-시아노-3,3'-

디페닐아크릴레이트를 들 수 있다.

[0084] <적층체>

[0085] 본 발명은, 플라스틱 필름, 실리콘 웨이퍼, 금속박 및 유리로부터 선택되는 적어도 1개의 기재와 상기 기재의 적어도 일방의 면에 마련되는 폴리이미드 수지 조성물을 이용하여 형성되어 이루어진 폴리이미드 수지층을 갖는 적층체를 제공한다. 본 발명의 적층체는, 상기 폴리이미드층을 적어도 1개 가질 수도 있고, 2개 이상 가질 수도 있다.

[0086] [폴리이미드 수지층]

[0087] 기재의 적어도 일방의 면에 마련되는 폴리이미드 수지층은, 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물을 이용하여 형성되어 이루어진다. 또한, 폴리이미드 수지층의 두께는, 적층체의 용도 등에 따라 적당히 선택할 수 있으나, 바람직하게는 0.5~50 μm , 보다 바람직하게는 1~10 μm 이다.

[0088] 상기 폴리이미드 수지층은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 산화티탄미립자, 지르코니아미립자, 금나노미립자, 산화니오브, 알루미늄미립자 등의 외에, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리에테르설폰, 폴리카르본산, 폴리아세탈, 폴리페닐렌에테르, 폴리설폰, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴아미드, 폴리염화비닐 등을 포함할 수도 있다.

[0089] [기재]

[0090] 본 발명의 적층체에 이용되는 기재는, 플라스틱 필름, 실리콘 웨이퍼, 금속박 및 유리로부터 선택된다.

[0091] 플라스틱 필름을 구성하는 수지로는, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐 등의 단독중합체 또는 공중합체 등의 폴리올레핀, 환상폴리올레핀 등의 비정질폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 나일론6, 나일론66, 나일론12, 공중합나일론 등의 폴리아미드, 폴리비닐알코올, 에틸렌-아세트산비닐공중합체 부분가수분해물(EVOH), 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 불소수지, 아크릴수지, 폴리유산 등의 생분해성 수지 등을 들 수 있다. 이들 중, 내열성 및 치수안정성의 관점에서, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트가 바람직하다.

[0092] 금속박을 구성하는 금속으로는, 도전성을 갖는 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 금, 은, 구리, 철, 니켈 등을 들 수 있다. 이들 중, 은 또는 구리가 바람직하고, 구리가 보다 바람직하다.

[0093] 기재의 두께는, 적층체의 용도 등에 따라 적당히 선택할 수 있으나, 바람직하게는 0.1~500 μm , 보다 바람직하게는 1~250 μm 의 범위이다.

[0094] [적층체의 제조방법]

[0095] 본 발명의 적층체의 제조방법에는 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 상기 기재에, 유기용제를 포함한 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물을 도포한 후, 이 유기용제를 제거하는 방법 등을 들 수 있다.

[0096] 실시예

[0097] 이하 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 제한되는 것이 아니다.

[0098] 하기 실시예에서 얻은 필름(폴리이미드 필름, 폴리이미드-나노컴포지트 필름, 하드코트적층 필름)의 물성은 이

하에 나타난 방법에 의해 측정하였다.

- [0099] (1) 표면경도
- [0100] 측정은 JIS K5600-5-4에 준거하여, 신토평화학주식회사제 표면성 측정기 「TYPE14FW」를 이용하였다.
- [0101] (2) 인장탄성률, 인장강도
- [0102] 측정은 ASTM-882-88에 준거하여, 토요세이키주식회사제 인장시험기 「스트로그래프 VC-1」을 이용하여 행하였다.
- [0103] (3) 전광선 투과율, YI
- [0104] 측정은 JIS K7105에 준거하여, 일본전색공업주식회사 색채·탁도 동시측정기(COH400)를 이용하여 행하였다.
- [0105] (4) 내굴곡성
- [0106] 측정은 폴리이미드 필름을 R=0mm까지 1번 절곡하여, 파단되는지를 시험하였다. 측정은 5회 실시하고, 절곡한 5개소 중, 전부 파단되지 않으면 A(파단개소 0개), 1개소라도 파단되지 않으면 B(파단개소 1~4개), 전부 파단되면 C(파단개소 5개)라고 기재하였다.
- [0107] <실시예 1>
- [0108] 스테인레스제 반월형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 부착한 디스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 2L의 5개구 유리제 둥근바닥 플라스크 중에서, 2,2'-디메틸벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 112.68g(0.530몰), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 42.50g(0.133몰), γ -부티로락톤(미쓰비시화학(주)제) 297.15g, 및 촉매로서 트리에틸아민(칸토화학(주)제) 33.57g을, 반응계내 온도 70℃, 질소 분위기하, 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다. 이것에 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물(미쓰비시화학(주)제) 147.85g(0.663몰)과 N,N-디메틸아세트아미드(미쓰비시화학(주)제) 74.27g을 각각 일괄로 첨가한 후, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분에 걸쳐 반응계내 온도를 190℃까지 높였다. 유거되는 성분을 포집하고, 교반수를 점도 상승에 맞추어 조정하면서, 반응계내 온도를 190℃에서 3.5시간 유지하였다. N,N-디메틸아세트아미드 48.26g 첨가하고 다시 190℃에서 1시간 유지하였다. 그 후 N,N-디메틸아세트아미드 36.18g을 첨가하고, 1시간 190℃에서 유지하였다. 마지막으로 N,N-디메틸아세트아미드 664.14g을 첨가 후, 100℃ 부근에서 약 3시간 교반하여 균일한 용액으로 하고, 고형분농도 20질량%, 대수점도 1.4dL/g의 폴리이미드 수지용액(a)을 얻었다.
- [0109] 폴리이미드 수지용액(a)을 ^1H NMR에 의해 분석한 결과, 얻어진 폴리이미드 수지 중의, 2,2'-디메틸벤지딘에서 유래하는 구성단위와 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘에서 유래하는 구성단위의 합계에 대한 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘에서 유래하는 구성단위의 비율은, 20몰%였다. 또한, FT-IR에 의해 원료피크의 소실 및 이미드 골격에서 유래하는 피크의 출현을 확인하였다.
- [0110] 얻어진 폴리이미드 수지용액(a)을 유리기관 상에 도포하고, 60℃ 30분, 100℃ 1시간의 조건으로 용매를 증발시켜 자기 지지성 필름으로 한 후, 이 자기 지지성 필름을 유리기관으로부터 박리하고, 필름 단부를 고정하여, 280℃, 질소 분위기하에서, 2시간 건조함으로써 용매를 제거하고, 두께 65 μm 의 폴리이미드 필름을 얻었다. 이 폴리이미드 필름의 인장탄성률은 3.4GPa, 인장강도는 121.2MPa, 표면경도는 <6B, 전광선 투과율은 90.3%, YI값은 1.5, 내굴곡성의 평가는 A였다.
- [0111] 폴리이미드 수지용액(a) 50.0g, 및 콜로이드실리카 분산액(「DMAC-ST」 닛산화학공업(주)제, 실리카 함유량 20질량%, 평균입자직경 11nm, N,N-디메틸아세트아미드용액) 40g을 자전공전믹서(주식회사싱기제, ARE-250)로 2000rpm, 2분 교반함으로써, 폴리이미드-나노실리카 컴포지트용액을 얻었다. 그 용액을 유리기관 상에 도포하고, 60℃ 30분, 100℃ 1시간의 조건으로 용매를 증발시켜 자기 지지성 필름으로 한 후, 이 자기 지지성 필름을 유리기관으로부터 박리하고, 필름 단부를 고정하여, 280℃ 질소 분위기하, 2시간 건조하여, 두께 58 μm 의 폴리이미드-나노컴포지트 필름A를 얻었다. 폴리이미드-나노컴포지트 필름A의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0112] <실시예 2>

- [0113] 스테인레스제 반월형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 부착한 딥스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 300mL 5개구 유리제 둥근바닥 플라스크 중에서 2,2'-디메틸벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 12.634g(0.060몰), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 12.706g(0.040몰), γ -부티로락톤(미쓰비시화학(주)제) 46.518g, 및 촉매로서 트리에틸아민(칸토화학(주)제) 5.018g을, 반응계내 온도 70℃, 질소 분위기하, 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다. 이것에 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물(미쓰비시가스화학(주)제) 22.235g(0.099몰)과 N,N-디메틸아세트아미드(미쓰비시가스화학(주)제) 11.629g을 각각 일괄로 첨가한 후, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분에 걸쳐 반응계내 온도를 190℃까지 높였다. 유거되는 성분을 포집하고, 교반수를 점도 상승에 맞추어 조정하면서, 반응계내 온도를 190℃에서 3.75시간 유지하였다. N,N-디메틸아세트아미드 4.92g 첨가하고 다시 190℃에서 1.5시간 교반하였다. 마지막으로 N,N-디메틸아세트아미드 112.94g을 첨가 후, 100℃ 부근에서 약 3시간 교반하여 균일한 용액으로 하고, 고형분농도 20질량%, 대수점도 1.3dL/g의 폴리이미드 수지용액(b)을 얻었다.
- [0114] 실시예 1과 동일한 방법에 의해 분석한 결과, 얻어진 폴리이미드 수지 중의, 2,2'-디메틸벤지딘에서 유래하는 구성단위와 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘에서 유래하는 구성단위의 합계에 대한 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘에서 유래하는 구성단위의 비율은, 40몰%였다. 또한, FT-IR에 의해 원료피크의 소실 및 이미드 골격에서 유래하는 피크의 출현을 확인하였다.
- [0115] 폴리이미드 수지용액(b)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 62 μ m의 폴리이미드 필름을 얻었다. 이 폴리이미드 필름의 인장탄성률은 3.6GPa, 표면경도는 <6B, 전광선 투과율은 90.3%, YI값은 1.8, 내굴곡성의 평가는 A였다.
- [0116] 폴리이미드 수지용액(b)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 45 μ m 폴리이미드-나노컴포지트 필름B를 얻었다. 폴리이미드-나노컴포지트 필름B의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0117] <실시예 3>
- [0118] 실시예 2에서 사용한 것과 동일한 5개구 유리제 둥근바닥 플라스크 중에서 2,2'-디메틸벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 8.032g(0.038몰), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 18.174g(0.057몰), γ -부티로락톤(미쓰비시화학(주)제) 46.355g, 및 촉매로서 트리에틸아민(칸토화학(주)제) 4.786g을, 반응계내 온도 70℃, 질소 분위기하, 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다. 이것에 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물(미쓰비시가스화학(주)제) 21.203g(0.095몰)과 N,N-디메틸아세트아미드(미쓰비시가스화학(주)제) 11.59g을 각각 일괄로 첨가한 후, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분에 걸쳐 반응계내 온도를 190℃까지 높였다. 유거되는 성분을 포집하고, 교반수를 점도 상승에 맞추어 조정하면서, 반응계내 온도를 190℃에서 5.75시간 유지하여, 폴리이미드 용액을 얻었다. 마지막으로 N,N-디메틸아세트아미드 118.06g을 첨가 후, 100℃ 부근에서 약 3시간 교반하여 균일한 용액으로 하고, 고형분농도 20질량%, 대수점도 1.3dL/g의 폴리이미드 수지용액(c)을 얻었다.
- [0119] 실시예 1과 동일한 방법에 의해 분석한 결과, 얻어진 폴리이미드 수지 중의, 2,2'-디메틸벤지딘에서 유래하는 구성단위와 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘에서 유래하는 구성단위의 합계에 대한 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘에서 유래하는 구성단위의 비율은, 60몰%였다. 또한, FT-IR에 의해 원료피크의 소실 및 이미드 골격에서 유래하는 피크의 출현을 확인하였다.
- [0120] 폴리이미드 수지용액(c)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 64 μ m의 폴리이미드 필름을 얻었다. 이 폴리이미드 필름의 인장탄성률은 3.1GPa, 인장강도는 132.1MPa, 표면경도는 <6B, 전광선 투과율은 90.7%, YI값은 1.8, 내굴곡성의 평가는 A였다.
- [0121] 폴리이미드 수지용액(c)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 56 μ m 폴리이미드-나노컴포지트 필름C를 얻었다. 폴리이미드-나노컴포지트 필름C의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0122] <실시예 4>
- [0123] 실시예 2에서 사용한 것과 동일한 5개구 유리제 둥근바닥 플라스크 중에서 2,2'-디메틸벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 10.278g(0.048몰), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 15.505g(0.048몰), γ -부티로락톤(미쓰비시화학(주)제) 46.435g, 및 촉매로서 트리에틸아민(칸토화학(주)제) 4.899g을, 반응계내 온도 70℃, 질소 분위기하, 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다. 이것에 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이

무수물(미쯔비시가스화학(주)제) 21.707g(0.097몰)과 N,N-디메틸아세트아미드(미쯔비시가스화학(주)제) 11.61g을 각각 일괄로 첨가한 후, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분에 걸쳐 반응계내 온도를 190℃까지 높였다. 유거되는 성분을 포집하고, 교반수를 점도 상승에 맞추어 조정하면서, 반응계내 온도를 190℃에서 5.75시간 유지하여, 폴리이미드 용액을 얻었다. 마지막으로 N,N-디메틸아세트아미드 117.96g을 첨가 후, 100℃ 부근에서 약 3시간 교반하여 균일한 용액으로 하고, 고형분농도 20질량%, 대수점도 1.2dL/g의 폴리이미드 수지용액(d)을 얻었다.

[0124] 실시예 1과 동일한 방법에 의해 분석한 결과, 얻어진 폴리이미드 수지 중의, 2,2'-디메틸벤지딘에서 유래하는 구성단위와 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘에서 유래하는 구성단위의 합계에 대한 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘에서 유래하는 구성단위의 비율은, 50몰%였다. 또한, FT-IR에 의해 원료피크의 소실 및 이미드 골격에서 유래하는 피크의 출현을 확인하였다.

[0125] 폴리이미드 수지용액(d)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 55μm의 폴리이미드 필름을 얻었다. 이 폴리이미드의 인장탄성률은 3.3GPa, 인장강도는 114.7MPa, 표면경도는 <6B, 전광선 투과율은 90.4%, YI 값은 1.8, 내굴곡성의 평가는 A였다.

[0126] 폴리이미드 수지용액(d)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 45μm의 폴리이미드-나노컴포지트 필름D를 얻었다. 폴리이미드-나노컴포지트 필름D의 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[0127] <하드코트 용액의 조제>

[0128] 실시예 2와 사용한 것과 동일한 300mL 5개구 유리제 둥근바닥 플라스크에 우레탄아크릴계 하드코트제(히다찌카세이(주)제, 히탈로이드 7902-1) 102.6g, 자외선흡수제로서 2'-에틸헥실-2-시아노-3,3'-디페닐아크릴레이트(시프로카세이(주)제, SEESORB 502) 9.4g, 광중합개시제로서 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤(BASF제팬(주), IRGACURE 184) 4.6g, 및 아세트산에틸(칸토화학(주)제) 83.4g을, 질소 분위기하, 200rpm으로 30분간 교반하여 하드코트 용액을 얻었다.

[0129] <실시예 5>

[0130] 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 수지용액(a)을 이용하여 얻은 두께 60μm의 폴리이미드 필름에, 전단계에서 조제한 하드코트 용액을 적량 적하하여, 바코터#8을 이용해서 제막하였다. 이 제막필름을 미리 온도 80℃로 가열한 열풍건조기 중에 2분간 정치하여 여분의 유기용제를 휘발시키고, 그 후 출력밀도 80W/cm의 고압수는 등을 이용하여, 광원하 10cm의 위치에서 컨베이어스피드 3.0m/분으로 자외선을 조사하여 경화시켰다. 이와 같이 하여 하드코트층의 도막두께가 6.5μm인, 하드코트 적층필름E를 얻었다. 하드코트 적층필름E의 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[0131] <실시예 6>

[0132] 실시예 1과 동일한 방법으로 얻은 두께 57μm의 폴리이미드-나노컴포지트 필름을 이용한 것 이외는 실시예 5와 동일한 방법으로 하드코트 용액을 제막하여, 하드코트 적층필름F를 얻었다. 하드코트 적층필름F의 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[0133] <비교예 1>

[0134] 실시예 2에서 사용한 것과 동일한 5개구 유리제 둥근바닥 플라스크 중에서 2,2'-디메틸벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 3.838g(0.018몰), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 23.157g(0.072몰), γ-부티로락톤(미쯔비시가스화학(주)제) 46.208g, 및 촉매로서 트리에틸아민(칸토화학(주)제) 4.573g을, 반응계내 온도 70℃, 질소 분위기하, 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다. 이것에 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물(미쯔비시가스화학(주)제) 20.263g(0.090몰)과 N,N-디메틸아세트아미드(미쯔비시가스화학(주)제) 11.55g을 각각 일괄로 첨가한 후, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분에 걸쳐 반응계내 온도를 190℃까지 높였다. 유거되는 성분을 포집하고, 교반수를 점도 상승에 맞추어 조정하면서, 반응계내 온도를 190℃에서 유지한 채로 5.75시간 교반하여, 폴리이미드 용액을 얻었다. 마지막으로 N,N-디메틸아세트아미드 118.242g을 첨가 후, 100℃ 부근에

서 약 3시간 교반하여 균일한 용액으로 하고, 고형분농도 20질량%, 대수점도 1.3dL/g의 폴리이미드 수지용액(e)을 얻었다.

[0135] 실시예 1과 동일한 방법에 의해 분석한 결과, 얻어진 폴리이미드 수지 중의, 2,2'-디메틸벤지딘에서 유래하는 구성단위와 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘에서 유래하는 구성단위의 합계에 대한 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘에서 유래하는 구성단위의 비율은, 80몰%였다. 또한, FT-IR에 의해 원료피크의 소실 및 이미드 골격에서 유래하는 피크의 출현을 확인하였다. 폴리이미드 수지용액(e)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 48 μm 폴리이미드 필름을 얻었다. 이 폴리이미드 필름의 인장탄성률은 2.8GPa, 인장강도는 107.5MPa, 표면경도는 <6B, 전광선 투과율은 90.4%, YI값은 2.2, 내굴곡성의 평가는 A였다.

[0136] 폴리이미드 수지용액(e)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 53 μm 의 폴리이미드-나노컴포지트 필름G를 얻었다. 폴리이미드-나노컴포지트 필름G의 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[0137] <비교예 2>

[0138] 실시예 2에서 사용한 것과 동일한 5개구 유리제 둥근바닥 플라스크 중에서 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 30.237g(0.094몰), γ -부티로락톤(미쯔비시화학(주)제) 50.261g, 및 촉매로서 트리에틸아민(칸토화학(주)제) 4.777g을, 반응계내 온도 70℃, 질소 분위기하, 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다. 이것에 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물(미쯔비시가스화학(주)제) 21.166g(0.094몰)과 N,N-디메틸아세트아미드(미쯔비시가스화학(주)제) 12.57g을 각각 일괄로 첨가한 후, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분에 걸쳐 반응계내 온도를 190℃까지 높였다. 유거되는 성분을 포집하고, 교반수를 점도 상승에 맞추어 조정하면서, 반응계내 온도를 190℃에서 5.75시간 유지하였다. 마지막으로 N,N-디메틸아세트아미드 129.17g을 첨가 후, 100℃ 부근에서 약 3시간 교반하여 균일한 용액으로 하고, 고형분농도 20질량%, 대수점도 1.2dL/g의 폴리이미드 수지용액(f)을 얻었다.

[0139] 또한, FT-IR에 의해 원료피크의 소실 및 이미드 골격에서 유래하는 피크의 출현을 확인하였다.

[0140] 폴리이미드 수지용액(f)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 48 μm 의 폴리이미드 필름을 얻었다. 이 폴리이미드 수지필름의 인장탄성률은 2.9GPa, 인장강도는 121.9MPa, 표면경도는 <6B, 전광선 투과율은 90.9%, YI값은 2.0, 내굴곡성은 A였다.

[0141] 폴리이미드 수지용액(f)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 48 μm 의 폴리이미드-나노컴포지트 필름H를 얻었다. 폴리이미드-나노컴포지트 필름H의 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[0142] <비교예 3>

[0143] 실시예 2에서 사용한 것과 동일한 5개구 유리제 둥근바닥 플라스크 중에서 2,2'-디메틸벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 21.207g(0.100몰), γ -부티로락톤(미쯔비시화학(주)제) 46.236g, 및 촉매로서 트리에틸아민(칸토화학(주)제) 2.527g을, 반응계내 온도 70℃, 질소 분위기하, 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다. 이것에 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물(미쯔비시가스화학(주)제) 22.393g(0.100몰)과 N,N-디메틸아세트아미드(미쯔비시가스화학(주)제) 11.56g을 각각 일괄로 첨가한 후, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분에 걸쳐 반응계내 온도를 190℃까지 높였다. 유거되는 성분을 포집하고, 교반수를 점도 상승에 맞추어 조정하면서, 반응계내 온도를 190℃에서 4.5시간 유지하여, 폴리이미드 용액을 얻었다. 마지막으로 N,N-디메틸아세트아미드 102.20g을 첨가 후, 100℃ 부근에서 약 3시간 교반하여 균일한 용액으로 하고, 고형분농도 20질량%, 대수점도 1.2dL/g의 폴리이미드 수지용액(g)을 얻었다.

[0144] 또한, FT-IR에 의해 원료피크의 소실 및 이미드 골격에서 유래하는 피크의 출현을 확인하였다. 폴리이미드 수지용액(g)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 80 μm 의 폴리이미드 필름을 얻었다. 이 폴리이미드의 인장탄성률은 3.2GPa, 인장강도 126.9MPa, 표면경도는 <6B, 전광선 투과율은 89.9%, YI값은 1.6, 내굴곡성은 A였다.

[0145] 폴리이미드 수지용액(g)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 55 μm 의 폴리이미드-나노컴포지트 필름I를 얻었다. 폴리이미드-나노컴포지트 필름I의 평가결과를 표 1에 나타낸다.

- [0146] <비교예 4>
- [0147] 실시예 2에서 사용한 것과 동일한 5개구 유리제 둥근바닥 플라스크 중에서 2,2'-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판(와카야마정화공업(주)제) 30.173g(0.073몰), γ -부티로락톤(미쯔비시화학(주)제) 45.612g, 및 촉매로서 트리에틸아민(칸토화학(주)제) 3.719g을, 계내 온도 70℃, 질소 분위기하, 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다. 이것에 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물(미쯔비시가스화학(주)제) 16.476g(0.073몰)과 N,N-디메틸아세트아미드(미쯔비시가스화학(주)제) 11.40g을 각각 일괄로 첨가한 후, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분에 걸쳐 반응계내 온도를 190℃까지 높였다. 유거되는 성분을 포집하고, 교반수를 점도 상승에 맞추어 조정하면서, 반응계내 온도를 190℃에서 4시간 유지하여, 폴리이미드 용액을 얻었다. 점도의 상승에 맞추어 수시로 γ -부티로락톤으로 희석(합계첨가량 29.8g)하면서 합계교반시간이 5.25시간 경과했을 때, 고형분농도가 20질량%가 되도록 N,N-디메틸아세트아미드를 89.368g 첨가 후, 100℃ 부근에서 약 3시간 교반하여 균일한 용액으로 하고, 고형분농도 20질량%, 대수점도 1.3dL/g의 폴리이미드 수지용액(h)을 얻었다.
- [0148] 또한, FT-IR에 의해 원료피크의 소실 및 이미드 골격에서 유래하는 피크의 출현을 확인하였다.
- [0149] 폴리이미드 수지용액(h)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 50 μ m의 폴리이미드 필름을 얻었다. 이 폴리이미드 필름의 인장강도는 2.2GPa, 인장강도는 86.7MPa, 표면경도는 <6B, 전광선 투과율은 89.7%, YI값은 1.3, 내굴곡성의 평가는 A였다.
- [0150] 폴리이미드 수지용액(h)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 54 μ m의 폴리이미드-나노컴포지트 필름J를 얻었다. 폴리이미드-나노컴포지트 필름J의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0151] <비교예 5>
- [0152] 실시예 2에서 사용한 것과 동일한 5개구 유리제 둥근바닥 플라스크 중에서 4,4'-디아미노디페닐에테르(와카야마정화공업(주)제) 22.686g(0.113몰), γ -부티로락톤(미쯔비시화학(주)제) 47.014g, 및 촉매로서 트리에틸아민(칸토화학(주)제) 5.732g을, 반응계내 온도 70℃, 질소 분위기하, 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다. 이것에 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물(미쯔비시가스화학(주)제) 25.397g(0.113몰)과 N,N-디메틸아세트아미드(미쯔비시가스화학(주)제) 11.75g을 각각 일괄로 첨가한 후, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분에 걸쳐 반응계내 온도를 190℃까지 높였다. 유거되는 성분을 포집하고, 교반수를 점도 상승에 맞추어 조정하면서, 반응계내 온도를 190℃에서 4.75시간 유지하여, 폴리이미드 용액을 얻었다. N,N-디메틸아세트아미드 117.206g 첨가 후, 100℃ 부근에서 약 3시간 교반하여 균일한 용액으로 하고, 고형분농도 20질량%, 대수점도 1.4dL/g의 폴리이미드 수지용액(i)을 얻었다.
- [0153] 또한, FT-IR에 의해 원료피크의 소실 및 이미드 골격에서 유래하는 피크의 출현을 확인하였다.
- [0154] 폴리이미드 수지용액(i)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 64 μ m의 폴리이미드 필름을 얻었다. 폴리이미드 필름의 인장탄성률은 2.6GPa, 인장강도는 104.3MPa, 표면경도는 <6B, 전광선 투과율은 89.3%, YI값은 2.5, 내굴곡성의 평가는 A였다.
- [0155] 폴리이미드 수지용액(i)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 56 μ m의 폴리이미드-나노컴포지트 필름K를 얻었다. 폴리이미드-나노컴포지트 필름K의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0156] <비교예 6>
- [0157] 실시예 2에서 사용한 것과 동일한 5개구 유리제 둥근바닥 플라스크 중에서 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 14.034g(0.044몰), 3,3'-디하이드록시벤지딘(와카야마정화공업(주)제) 9.496g(0.044몰), γ -부티로락톤(미쯔비시화학(주)제) 51.790g, 및 촉매로서 트리에틸아민(칸토화학(주)제) 0.967g을, 반응계내 온도 100℃, 질소 분위기하, 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다. 이것에 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물(미쯔비시가스화학(주)제) 19.757g(0.088몰)과 N,N-디메틸아세트아미드(미쯔비시가스화학(주)제) 12.95g을 각각 일괄로 첨가한 후, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분에 걸쳐 반응계내 온도를 190℃까지 높였다. 유거되는 성분을 포집하고, 교반수를 점도 상승에 맞추어 조정하면서, 반응계내 온도를 190℃에서 4.0시간 유지하였다. 마지막으로 N,N-디메틸아세트아미드 95.26g을 첨가 후, 100℃ 부근에서 약 3시간 교반하여 균일한 용액으로 하고, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 수지용액(j)을 얻었다. 또한, 폴리이미드 수지용액(j)의 대수

점도는 고형분 추출시의 열이력에 의해 불용화되므로 측정할 수 없었다.

[0158] 또한, FT-IR에 의해 원료피크의 소실 및 이미드 골격에서 유래하는 피크의 출현을 확인하였다.

[0159] 폴리아미드 수지용액(j)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 67 μm 의 폴리아미드 필름을 얻었다. 이 폴리아미드 수지필름의 인장탄성률은 3.3GPa, 인장강도는 105.8MPa, 표면경도는 <6B, 전광선 투과율은 86.2%, YI값은 8.5, 내굴곡성의 평가는 A였다.

[0160] 폴리아미드 수지용액(j)을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 53 μm 의 폴리아미드-나노컴포지트 필름L을 얻었다. 폴리아미드-나노컴포지트 필름L의 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[0161] <실시예 7>

[0162] 콜로이달실리카 분산액(「DMAC-ST」 닛산화학공업(주)제, 실리카 함유량 20질량%, 평균입자직경 11nm, N,N-디메틸아세트아미드용액)을 20g 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 45 μm 의 폴리아미드-나노컴포지트 필름M을 얻었다. 폴리아미드-나노컴포지트 필름M의 인장탄성률은 4.5GPa, 인장강도는 119MPa, 표면경도는 <6B, 전광선 투과율은 88%, YI값은 4.4, 내굴곡성의 평가는 A였다.

[0163] [표 1]

	폴리아미드 수지의 구성단위			폴리아미드 수지/실리카 미립자 (질량비)	폴리아미드 필름의 평가					
	mTB (몰%)	TFMB (몰%)	기타 디아민 (몰%)		인장 탄성률 (GPa)	인장 강도 (MPa)	표면 경도	전광선 투과율 (%)	YI	내굴 곡성
실시예 1	80	20	-	56/44	5.1	84.7	H	90.5	3.6	A
실시예 2	60	40	-	56/44	5.3	90.0	H	91.3	1.7	A
실시예 3	40	60	-	56/44	5.1	84.4	HB	91.3	2.2	A
실시예 4	50	50	-	56/44	5.4	87.7	H	91.1	2.7	A
실시예 5	80	20	-	100/0	3.1	90.0	H	91.3	1.5	A
실시예 6	80	20	-	56/44	4.3	70.6	4H	91.4	3.6	A
비교예 1	20	80	-	56/44	4.7	92.6	B	91.3	2.4	B
비교예 2	-	100	-	56/44	4.7	79.9	B	91.4	1.7	C
비교예 3	100	-	-	56/44	4.8	67.8	B	90.1	5.6	B
비교예 4	-	-	BAPP 100	56/44	4.4	85.7	<6B	90.3	1.1	A
비교예 5	-	-	ODA 100	56/44	4.6	81.3	<6B	88.1	9.1	C
비교예 6	-	50	HAB 50	56/44	4.7	102.6	<6B	87.5	8.4	A

[0164]

[0165] 표 중의 약호는 이하와 같다.

- [0166] mTB: 2,2'-디메틸벤지딘(m-톨리딘)
- [0167] TFMB: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘
- [0168] BAPP: 2,2'-비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 프로판
- [0169] ODA: 4,4'-디아미노디페닐에테르
- [0170] HAB: 3,3'-디하이드록시벤지딘

[0171] **산업상의 이용가능성**

- [0172] 본 발명의 폴리이미드 수지는, 특정 용제에 대한 가용성, 내열성, 투명성을 갖는다. 이로 인해 용액중합으로 일정 이상의 분자량까지 용이하게 높이는 것이 가능하며, 나아가 실리카 미립자와의 친화성도 양호하다. 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물은, 상기의 특성을 갖는 폴리이미드 수지 및 실리카 미립자를 함유하고, 기계강도, 표면경도, 내굴곡성을 겸비한 필름을 형성할 수 있어, 각종 광학필름으로서 호적하게 이용된다. 본 발명의 폴리이미드 필름 및 적층체는, 플렉서블 디스플레이 전면판, 유기 EL 재료, IR 커트필터 등으로서 우수한 성능을 나타낸다.