



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | | |
|-----------------------|-----------|-------------|
| (51) Int. Cl. | (45) 공고일자 | 2006년12월21일 |
| C08G 65/334 (2006.01) | (11) 등록번호 | 10-0660182 |
| C08G 65/329 (2006.01) | (24) 등록일자 | 2006년12월14일 |
| C08G 65/32 (2006.01) | | |

| | | | |
|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-2006-0010715 | (65) 공개번호 | 10-2006-0103097 |
| (22) 출원일자 | 2006년02월03일 | (43) 공개일자 | 2006년09월28일 |
| 심사청구일자 | 2006년02월03일 | | |

(30) 우선권주장 1020050024824 2005년03월25일 대한민국(KR)

(73) 특허권자 한국화학연구원
대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 원종찬
대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 129동 801호

김용석
대전 유성구 전민동 엑스포아파트 205-703

이은상
대전 동구 용전동 180-11

이재홍
대전광역시 유성구 노은동 520 열매마을아파트 802동 1701호

(74) 대리인 백남훈
이학수

(56) 선행기술조사문헌 JP2003138011 A US6090895 A

논문
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 신귀임

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 아믹산 또는 이미드 측쇄기로 가교된 방향족 폴리에테르계수지

(57) 요약

본 발명은 아믹산 또는 이미드 측쇄기로 가교된 방향족 폴리에테르계 수지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 통상의 방향족 폴리에테르계 수지에 아믹산 측쇄기 또는 상기 아믹산을 열 경화한 이미드 측쇄기에 의해 가교된 방향족 폴리에테르계 수지로서, 폴리에테르 기본 골격 구조에 이미드 측쇄기 도입으로 인한 내화학적 개선효과가 뚜렷하고 우수한 내열성을 유

지하며, 또한 박막 코팅되어서는 기재의 평활도가 개선되는 효과를 얻을 수 있어 필름 및 디스플레이용 기판으로 사용이 가능한 신규의 아미산 측쇄기로 가교된 방향족 폴리에테르계 수지 또는 이미드 측쇄기로 가교된 방향족 폴리에테르계 수지에 관한 것이다.

대표도

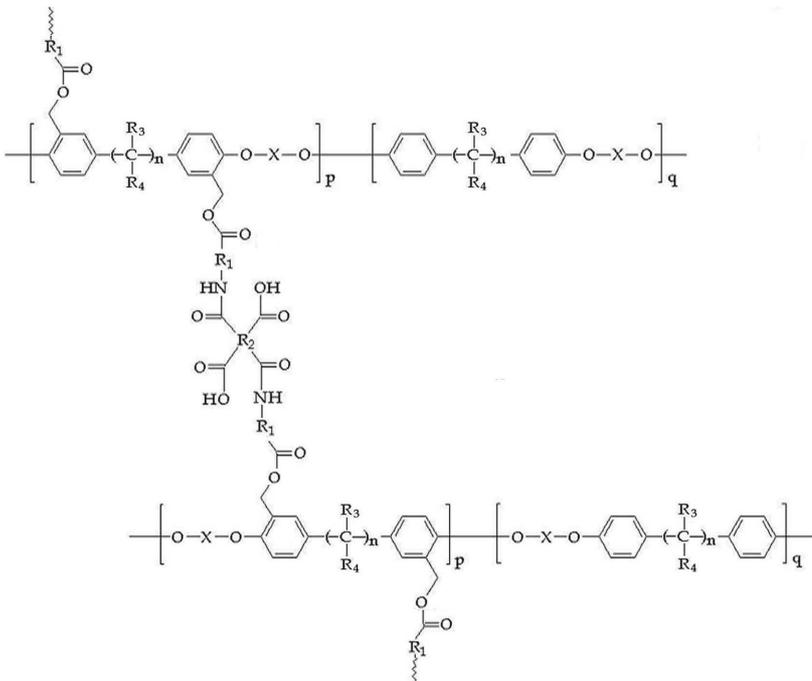
도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

아미산 측쇄기에 의해 가교된 다음 화학식 1a로 표시되는 것임을 특징으로 하는 방향족 폴리에테르계 수지 :

[화학식 1a]

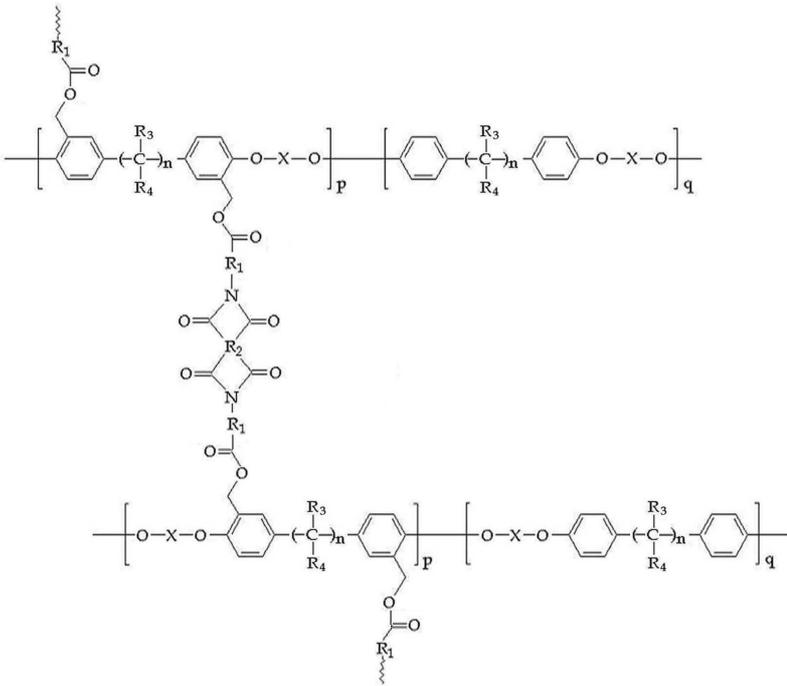


상기 화학식 1a에서, X는 또는 이고; R₁은 지방족, 지환족 또는 방향족기를 나타내고; R₂는 지방족, 지환족 또는 방향족기를 나타내고; R₃ 및 R₄는 각각 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기 및 벤질기 중에서 선택되고; n은 0 내지 6의 정수를 나타내고; p와 q는 1 내지 1000 사이의 정수이다.

청구항 2.

이미드 측쇄기에 의해 가교된 다음 화학식 1b로 표시되는 것을 특징으로 하는 방향족 폴리에테르계 수지 :

[화학식 1b]



상기 화학식 1b에서, X는 또는 $-C(=O)-$ 이고; R₁은 지방족, 지환족 또는 방향족기를 나타내고; R₂는 지방족, 지환족 또는 방향족기를 나타내고; R₃ 및 R₄는 각각 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기 및 벤질기 중에서 선택되고; n은 0 내지 6의 정수를 나타내고; p와 q는 1 내지 1000 사이의 정수이다.

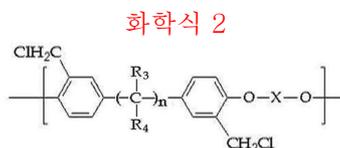
청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, p/p+q의 비가 0.01 내지 0.5 인 것을 특징으로 하는 방향족 폴리에테르계 수지.

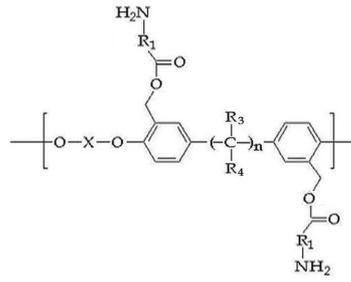
청구항 4.

- i) 방향족 폴리에테르계 수지의 방향족 고리 부분에 클로로메틸기(-CH₂Cl)가 도입되어 있는 다음 화학식 2로 표시되는 클로로메틸화된 수지를 제조하는 과정;
- ii) 상기 화학식 2로 표시되는 수지의 클로로메틸기 부분에, Y-R₁-NH₂ (Y=COOH)로 표시되는 아민화합물과 반응시켜 다음 화학식 3으로 표시되는 아민 측쇄기(-R₁-NH₂) 함유 수지를 제조하는 과정;
- iii) 상기 화학식 3으로 표시되는 아민화된 수지에, 산 이무수물을 반응시켜 아미산 측쇄기에 의해 가교된 다음 화학식 1a로 표시되는 아미산 측쇄기 함유 수지를 제조하는 과정;
- iv) 상기 화학식 1a로 표시되는 아미산 측쇄기 함유 수지를 가열하여, 이미드 측쇄기에 의해 가교된 다음 화학식 1b로 표시되는 이미드 측쇄기 함유 수지를 제조하는 과정

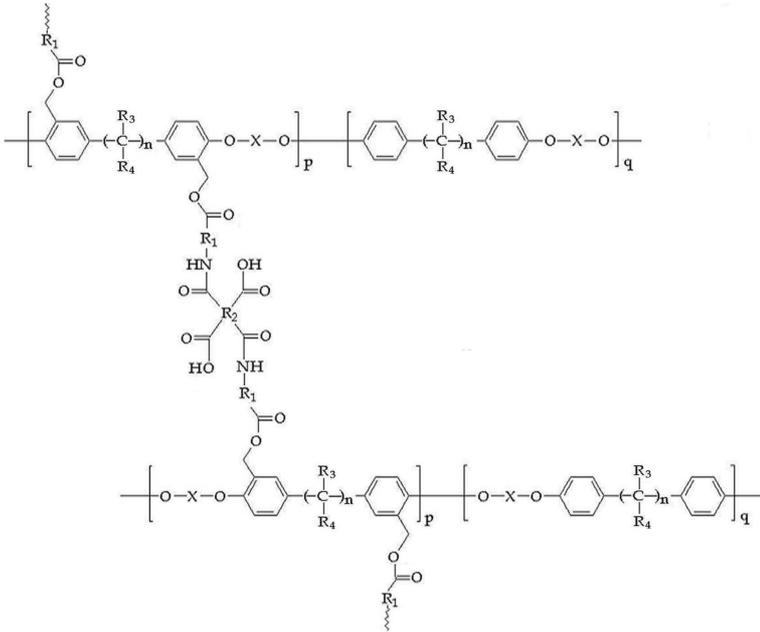
을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법 :



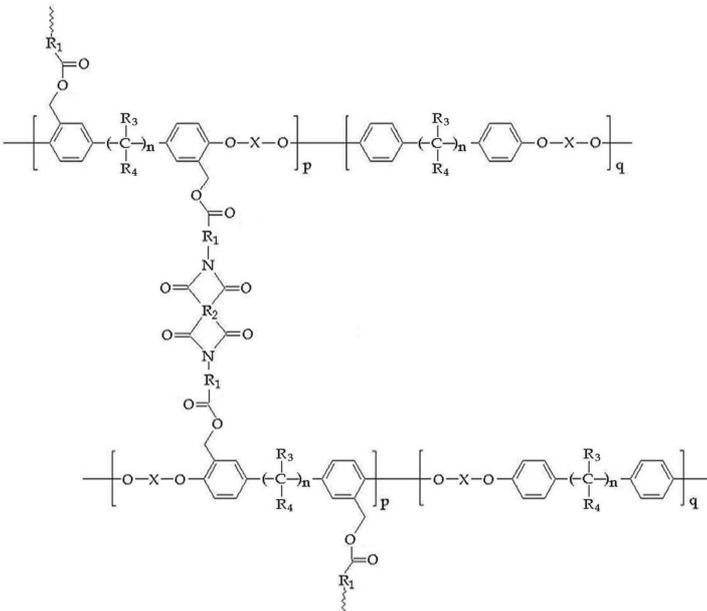
화학식 3



[화학식 1a]



[화학식 1b]



상기 화학식에서, X, R₁, R₂, R₃, R₄, n, p 및 q는 각각 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 5.

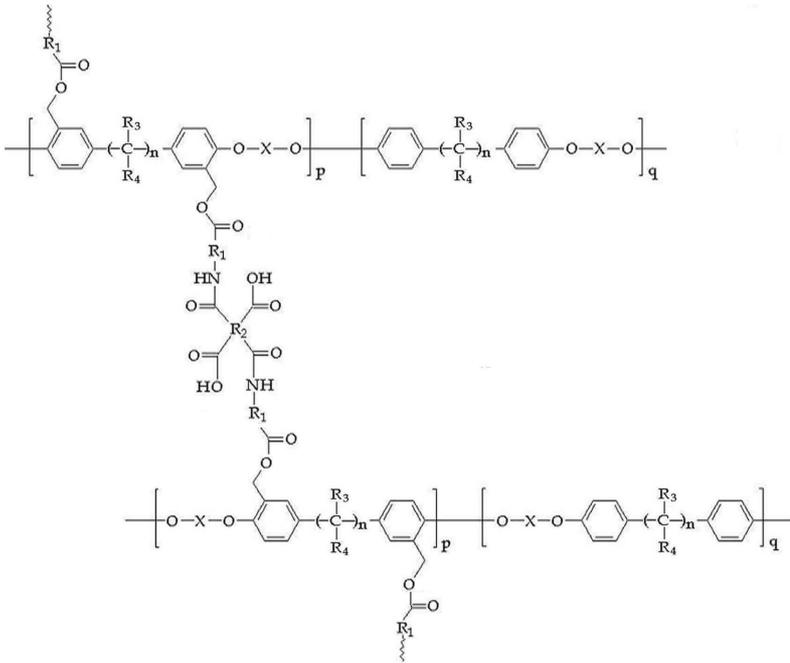
제 4 항에 있어서, 상기 아민 화합물은

3-아미노프로피오닉산, 4-아미노부티릭산, 5-아미노 펜타노익산, 및 6-아미노헥사노익산 중에서 선택된 지방족 아민 화합물; 3-아미노시클로부탄카복실산, 3-아미노시클로펜탄카복실산, 4-아미노시클로헥산카복실산, 및 4-아미노시클로헥탄카복실산 중에서 선택된 지환족 아민 화합물; 4-아미노벤조익산, 및 4-아미노-4-비페닐카복실산 중에서 선택된 방향족 아민 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6.

다음 화학식 1a로 표시되는 아미산 측쇄기를 함유하는 방향족 폴리에테르계 수지 용액을 코팅 및 열 경화하여 제조된 것임을 특징으로 하는 필름 :

[화학식 1a]

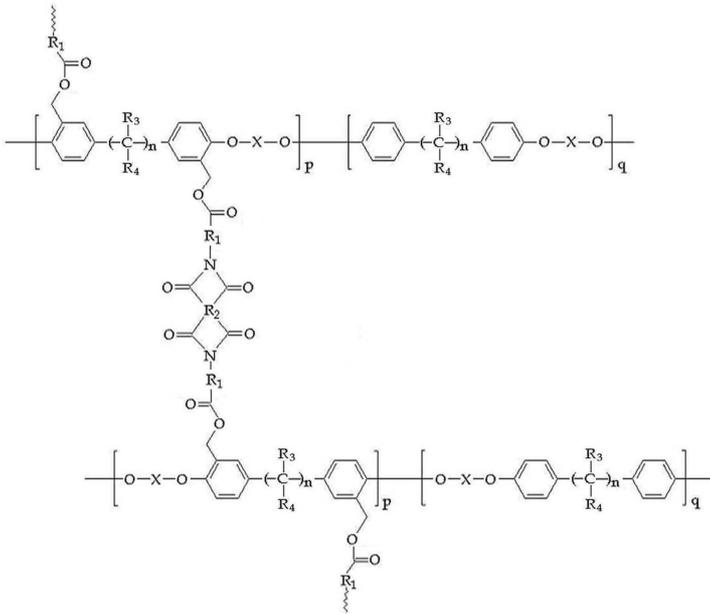


상기 화학식 1a에서, X, R₁, R₂, R₃, R₄, n, p 및 q는 각각 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 7.

다음 화학식 1b로 표시되는 이미드 측쇄기를 함유하는 방향족 폴리에테르계 수지가 포함되어 이루어진 것임을 특징으로 하는 디스플레이용 기관 :

[화학식 1b]



상기 화학식 1b에서, X, R₁, R₂, R₃, R₄, n, p 및 q는 각각 상기 청구항 2에서 정의한 바와 같다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 아믹산 또는 이미드 측쇄기로 가교된 방향족 폴리에테르계 수지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 통상의 방향족 폴리에테르계 수지에 아믹산 측쇄기 또는 상기 아믹산을 열 경화한 이미드 측쇄기에 의해 가교된 방향족 폴리에테르계 수지로서, 폴리에테르 기본 골격 구조에 이미드 측쇄기 도입으로 인한 내화학적 개선효과가 뚜렷하고 우수한 내열성을 유지하며, 또한 박막 코팅되어서는 기재의 평활도가 개선되는 효과를 얻을 수 있어 필름 및 디스플레이용 기판으로 사용이 가능한 신규의 아믹산 측쇄기로 가교된 방향족 폴리에테르계 수지 또는 이미드 측쇄기로 가교된 방향족 폴리에테르계 수지에 관한 것이다.

디스플레이는 기판에 박막 트랜지스터(thin film transistor; TFT) 배열을 형성하여, 이것이 각 화소의 색깔을 조절함으로써 디스플레이 기능을 수행하게 된다. 이러한 디스플레이 기판 소재로서는 주로 유리기판이 적용되어 왔으나, 유리의 특성상 무게가 무겁고, 잘 깨지고, 제작비용이 비싼 단점이 있다. 이에, 업계에서는 디스플레이 제품의 경량화 및 박형화를 위해 유리기판의 두께를 줄이려는 노력을 하고 있으나, 유리는 얇아질수록 쉽게 깨지기 때문에 공정이 복잡하게 되고 이에 따른 생산수율의 감소로 인한 제조원가의 증가로 이어지고 있다 (*Appl. Phys., A*, **72**, 699(2001)).

최근에는 디스플레이 기판 소재로서 유리를 대체 사용할 수 있는 플라스틱 소재가 개발되고 있다. 플라스틱 기판은 경량화 및 박형화가 용이하며, 플라스틱 소재의 선택에 의해 내충격성, 휘어짐, 기판의 연속공정(roll to roll) 처리도 가능하므로 유리기판에 비교하여 산업적으로 훨씬 유용하게 적용될 수 있다. 또한, 디스플레이용 플라스틱 기판 소재로서는 색 투명성, 높은 치수 안정성, 낮은 흡습율 등이 요구되는 바, 이를 만족시킬 수 있는 플라스틱 소재로서 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르설폰(PES), 폴리카보네이트(PC), 환상형 올레핀 고분자 등이 사용되고 있다. 그러나, 플라스틱을 디스플레이 기판으로 적용하기 위해서는 상기한 특성 이외에도 내화학적성이 매우 중요하게 취급되고 있다. 그 이유는 플라스틱 기판은 모듈제조 공정상의 여러 화학적 처리과정에서 용매에 노출되므로 기판의 손상을 막기 위해서 우수한 내화학적성이 요구되는 것이다. 현재 상업적으로 생산되고 있는 플라스틱 기판으로는 PC, PET, PES 등이 대표적이거나, 여전히 이들 수지는 내화학적성 개선의 여지가 있다.

수지의 내화화성을 향상시키는 방법으로는 고분자의 구조 변경, 표면 코팅, 경화성 기 도입 등이 있을 수 있다. 경화피막을 형성하는 일반적 방법에서는, 열경화성 수지 또는 자외선 경화형 수지를 플라스틱 기재 필름 위에 직접 또는 버퍼층을 매개로 1 ~ 15 μm 정도의 얇은 도막을 형성하여 제조하고 있다. 일본특허공개 제2003-191370호에는 플라스틱 기재 표면 위에 경화성 고분자를 코팅하는 방법이 공지되어 있는 바, 이 특허에서는 아크릴로일 또는 메타크릴로일기를 가지는 단량체의 중합에 의해 가교를 형성하는 방법이 공지되어 있다. 일본특허공개 제2002-60506호에는 플라스틱 기관 표면 위에 지환족 계열의 아크릴레이트 중합체를 도포하여 UV를 조사하여 경화시키는 방법이 공지되어 있다. 또한, 대한민국특허공개 제2001-76642호에는 아크릴레이트 관능기를 갖는 자외선 경화수지에 경화형 실리콘계 계면활성제 및 실리카 입자를 분산시켜 광경화시킴으로써 내화화성 및 내마찰성을 향상시키는 방법이 공지되어 있다.

그러나 상기 종래의 경화 피막을 형성하는 방법은 기재의 수지와는 전혀 다른 조성의 화합물을 코팅함으로써 액정 디스플레이 모듈 제조 공정 중에 열팽창계수가 달라 층 사이의 분리가 일어나거나 휨이 발생하는 현상과 헤이즈(haze)가 증가하는 현상이 발생한다.

이에, 본 발명자들은 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트 수지 등의 통상의 폴리에테르계 수지가 투명하며 광투과성이 우수함에도 불구하고 내화화성이 열악하여 디스플레이 기관 등으로 이용하는데 있어 제약이 있음을 인식하고, 이들 통상의 폴리에테르계 수지의 내화화성을 개선하고자 연구 노력하였고, 그 결과로 본 발명을 완성하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 방향족 폴리에테르계 수지가 아미산 또는 이미드 측쇄기에 의해 서로 가교되어 내화화성이 개선된 신규 방향족 폴리에테르계 수지를 제공하는데 그 목적이 있다.

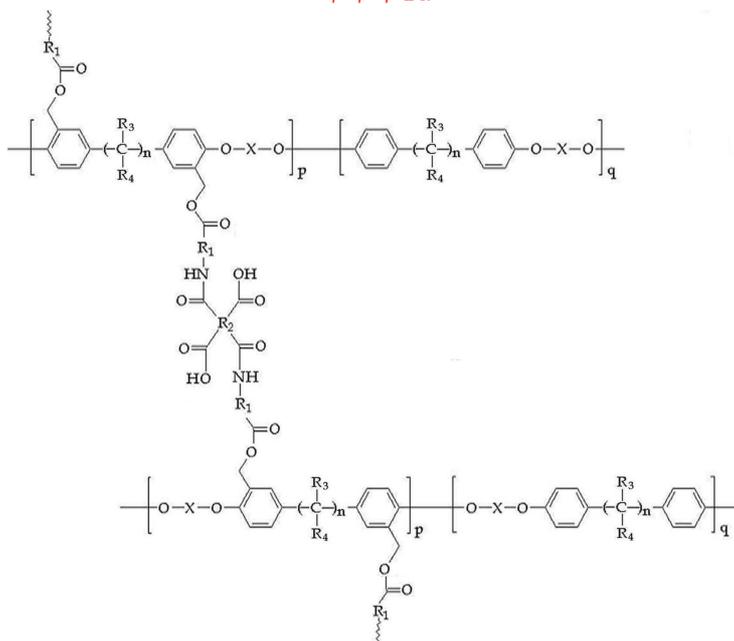
또한, 본 발명은 상기한 신규 수지를 코팅 박막화하여 제조된 필름 또는 디스플레이용 기관을 제공하는데 다른 목적이 있다.

또한, 본 발명은 상기한 신규 수지의 제조방법을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

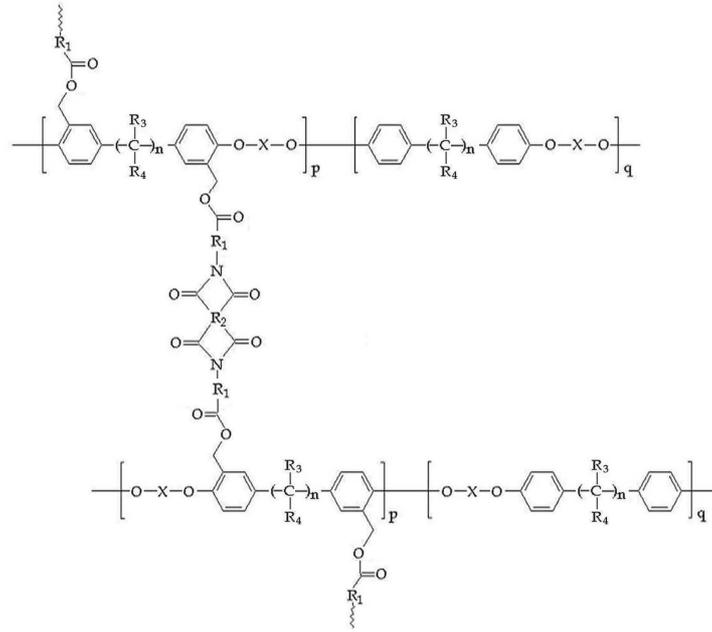
발명의 구성

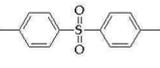
본 발명은 다음 화학식 1a 또는 1b로 표시되는 아미산 또는 이미드 가교결합에 의해 내화화성이 개선된 폴리에테르계 수지를 그 특징으로 한다.

화학식 1a



화학식 1b



상기 화학식 1a 또는 1b에서, X는  또는 이고; R₁은 지방족, 지환족 또는 방향족기를 나타내고; R₂는 지방족, 지환족 또는 방향족기를 나타내고; R₃ 및 R₄는 각각 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기 및 벤질기 중에서 선택되고; n은 0 내지 6의 정수를 나타내고; p와 q는 1 내지 1000 사이의 정수이다.

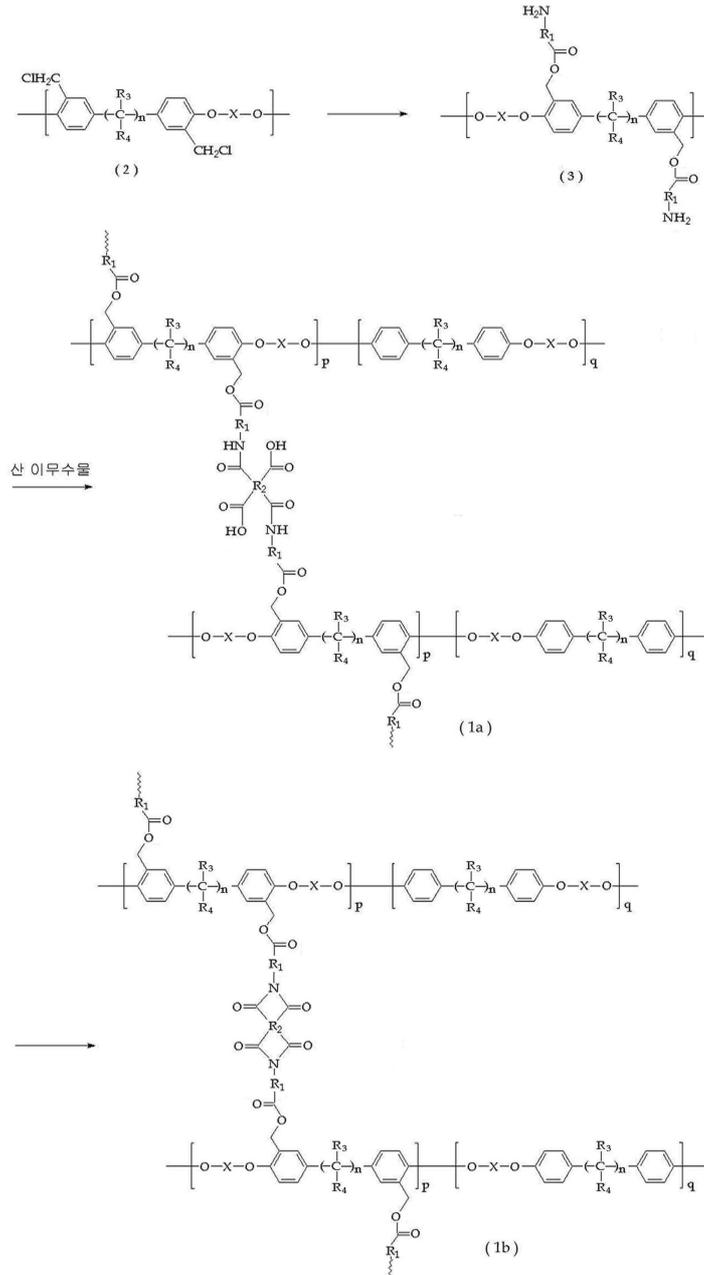
이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따른 상기 화학식 1a 또는 1b로 표시되는 가교된 방향족 폴리에테르계 수지는, 통상의 폴리에테르 수지의 측쇄기로서 도입된 아믹산 또는 이를 열 경화시킨 이미드기에 의해 골격 구조간에 서로 가교결합을 이루게 되고 내부적으로 망상구조를 형성함으로써 내열성 및 내화학성이 크게 개선되어 각종 필름 및 디스플레이용 기판으로 적용 가능하다.

즉, 본 발명은 내화학성을 개선시킬 목적으로 고분자 골격간의 가교결합기로서 아믹산 또는 이미드기를 도입한데, 기술적 특징이 있는 발명이다. 상기 화학식 1a 또는 1b로 표시되는 가교된 방향족 폴리에테르계 수지에 있어, 고분자 골격간 가교결합을 위해 도입되는 아믹산 또는 이미드기가 포함된 반복단위(p)의 몰수가 전체 반복단위(p+q)의 몰수에 대비하여 0.01 내지 0.5 범위가 바람직하다. 만약, p/p+q의 비가 0.01 미만이면 내화학성 증진 효과를 얻을 수 없게 되고, 0.5를 초과하면 오히려 유연성이 떨어져 기계적 강도가 저하되는 문제가 있다.

본 발명에 따른 가교된 방향족 폴리에테르계 수지의 제조방법에 대하여 간략히 나타내면 다음 반응식 1과 같다.

반응식 1



상기 반응식 1에서, X, R₁, R₂, R₃, R₄, n, p 및 q는 각각 상기에서 정의한 바와 같다.

상기 반응식 1에 따른 제조방법에 대해 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

먼저, i) 방향족 폴리에테르계 수지의 방향족 고리 부분에, 클로로메틸기(-CH₂Cl)가 도입된 상기 화학식 2로 표시되는 클로로메틸화된 수지를 제조한다.

본 발명에 따른 수지의 골격 구조를 구성하게 되는 방향족 폴리에테르계 수지는 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트 등이 포함될 수 있으며, 그밖에도 이 기술 분야에서 일반적으로 사용되는 플라스틱이라면 모두 적용이 가능하다. 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 골격 수지의 제조방법 그 자체는 당 분야에서 널리 알려진 통상의 단량체와 중합 방법을 이용하여 수행할 수 있다. 그리고, 방향족 고리 부분에 클로로메틸기를 도입하는 방법 역시 널리 공지된 방법[E. Avram, M. A. Brebu, A. Warshawsky, and C. Vasile, *Polymer Degradation and Stability*, **69**, 175 (2000)]에 의해 수행할 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 상기 화학식 2로 표시되는 골격 수지의 구조나 제조방법에 대하여 특별한 제한을 두고 있지는 않

다. 예컨대, 클로로메틸화된 폴리설폰 수지를 제조함에 있어서는 폴리설폰을 클로로포름에 용해시키고 용액을 메탄올에 침전하여 정제시킨 폴리설폰을 클로로포름에 용해시키고 파라포름알데하이드, 클로로트라이메틸실란, 틴(IV) 클로라이드를 첨가하고 충분한 시간 동안 교반하여 제조할 수 있다.

다음은, ii) 상기 화학식 2로 표시되는 수지의 클로로메틸기 부분에, $Y-R_1-NH_2$ ($Y=COOH$)로 표시되는 아민화합물과 반응시켜 상기 화학식 3으로 표시되는 아민 측쇄기($-R_1-NH_2$) 함유 수지를 제조한다.

보다 구체적으로 설명하면, 상기 화학식 2로 표시되는 클로로메틸기를 포함하는 수지를 디메틸포름아마이드 등의 극성 용매에 용해시키고, 여기에 아민 화합물을 첨가하고 테트라부틸암모늄 브로마이드, 포타슘 카르보네이트 등을 첨가한 뒤 충분한 시간 동안 교반하여 반응시킨다. 그런 다음, 메탄올에서 침전하고 세척 및 건조과정을 거쳐 아민기가 도입된 수지를 제조한다. 이때, 아민 화합물으로는 $Y-R_1-NH_2$ (이때, Y는 $-COOH$)로 표시되는 지방족, 지환족 또는 방향족 아민 화합물이 포함될 수 있다. 지방족 아민 화합물로는 3-아미노프로피오닉산, 4-아미노부티릭산, 5-아미노 펜타노익산, 6-아미노헥사노익산, 등이 포함될 수 있고, 지환족 아민 화합물으로는 3-아미노시클로부탄카복실산, 3-아미노시클로펜탄카복실산, 4-아미노시클로헥산카복실산, 4-아미노시클로헥탄카복실산 등이 포함될 수 있고, 방향족 아민 화합물으로는 4-아미노벤조익산, 4-아미노-4-비페닐카복실산 등이 포함될 수 있다. 또한, 본 발명에서는 상기한 아민 화합물의 선택에 있어서 특별한 제한을 두지는 않는다.

다음은, iii) 상기 화학식 3으로 표시되는 아민화된 수지에, 산 이무수물을 반응시켜 아믹산 측쇄기에 의해 가교된 상기 화학식 1a로 표시되는 아믹산 측쇄기 함유 수지를 제조한다.

보다 구체적으로 설명하면, 아민기가 도입된 상기 화학식 3으로 표시되는 수지를 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF) 또는 N-메틸피롤리돈(NMP) 등의 용해성이 우수한 극성 용매에 1 내지 40 중량%의 농도로 용해시킨 아민 수지 용액에, 산 이무수물 화합물을 아민기의 양에 맞춰 투입하여 24시간 반응시켜 아믹산 구조가 도입된 폴리설폰을 제조한다. 이때, 산 이무수물 화합물로서는 폴리아믹산 또는 폴리이미드 수지 제조에 사용되는 통상의 지방족, 지환족 또는 방향족 계열의 산 이무수물이라면 모두 적용이 가능하다. 구체적으로는 피로멜리트산이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카복실산이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-옥시디프탈산이무수물(ODPA) 및 3,3',4,4'-헥사플로로이소프로필렌디프탈산이무수물(6FDA), 1,2,3,4,-시클로펜탄 테트라카복실산이무수물(CPDA), 1,2,3,4,-시클로부탄 테트라카복실산이무수물(CBDA), 5-(2,5-디옥소테트라하이드로피릴-3-메틸-3-시클로헥산-1,2-디카복실산이무수물(DOCDA) 등이 포함될 수 있다.

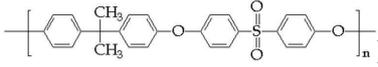
다음으로는, iv) 상기 화학식 1a로 표시되는 아믹산 측쇄기 함유 수지를 가열 경화하여, 이미드 측쇄기에 의해 가교된 상기 화학식 1b로 표시되는 이미드 측쇄기 함유 수지를 제조한다.

보다 구체적으로 설명하면, 상기 화학식 1a로 표시되는 아믹산 구조가 도입된 수지를 용해성이 우수한 용매에 5 내지 40 중량%의 농도로 용해시킨 용액을, 10 ~ 200 μm 두께로 필름을 형성시킨 후 60 ~ 300 $^{\circ}C$ 의 온도에서 가열 건조하는 가열 경화 공정을 수행하여 이미드화 한다. 이때, 용액의 농도가 5 중량% 미만이면 용액의 점도가 낮아서 원하는 코팅 두께를 얻을 수 없게 되고, 용액의 농도가 40 중량%를 초과하면 고점도로 인해 필름 형성시 두께 편차가 생기는 문제점이 있다. 또한, 필름의 두께를 200 μm 를 초과하여 두껍게 형성하면 용매를 제거하는 시간이 길어져 생산효율이 떨어진다.

이상에서 설명한 바와 같은 제조방법을 수행하여 제조된, 본 발명에 따른 아믹산 또는 이미드기로 가교된 방향족 폴리테트라메틸 수지는 용액주형(solvent casting) 방법에 의해 필름 또는 기판을 제조하거나, 또는 기재에 코팅하여 열장치를 통해 경화, 가열 건조 과정을 통해 필름 또는 기판을 제조할 수 있다. 용액주형 방법을 사용할 시 유기용매로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF), m-크레졸 등이 포함되는 유기 극성용매를 사용한다. 그리고, 보조성분으로는 안티블로킹제, 산화방지제, 염료, 안료, 충전제 및 가공조제 등을 필요에 따라 혼합하여 사용할 수 있다.

이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 다음의 합성에, 제조에 및 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

합성에 1 : 클로로메틸화된 폴리설폰(CMPSF)의 합성

교반기, 질소주입장치, 온도조절장치, 환류냉각기를 부착한 2 L의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 폴리설펜 (PSF, BASF사의 "Ultrason S" 제품,  (20 g), 파라포름알데하이드(PFA) (13.56 g), 클로로트라이메틸실란(CTMS) (49.2 g), 틴(IV) 클로라이드(TC) (2.356 g)를 클로로포름(CF) (660 ml)에 첨가하여 치환율을 조절하기 위해 반응시간을 5~72 시간으로 하여 1%에서 50%의 치환율을 가진 클로로메틸폴리설펜을 제조하였다. 제조한 클로로메틸화된 폴리설펜을 메탄올에 침전시키고 메탄올로 3회 세척하여 클로로메틸폴리설펜을 95%의 수율로 얻었다.

상기 방법에 의해 제조된 클로로메틸폴리설펜의 합성 여부와 치환율은 ¹H-NMR에서 클로로메틸기의 수소 적분비(4.53 ppm)와 폴리설펜에서 메틸기의 수소 적분비(1.69 ppm)로 확인하였으며 합성에 1에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼을 첨부도면도 1에 나타내었다. 얻어진 메틸클로라이드의 치환율을 다음 표 1에 나타내었다. ¹H-NMR 상에서 상기 합성에 1에 제시된 방법으로 클로로메틸화된 폴리설펜의 제조가 성공적으로 이루어짐을 확인할 수 있었다.

[표 1]

| 클로로메틸화된 폴리설펜 수지 | 이론적 치환율 | 실험적 치환율 |
|-----------------|---------|---------|
| CMPSF1 | 3 % | 3.2 % |
| CMPSF2 | 7 % | 7.5 % |
| CMPSF3 | 10 % | 9.8 % |
| CMPSF4 | 20 % | 21.3 % |
| CMPSF5 | 50 % | 48.2 % |

합성에 2 : 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리설펜(PSFMAm 1)의 합성

교반기, 질소주입장치, 온도조절장치, 환류냉각기를 부착한 500 ml의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서, 상기 합성에 1에서 합성한 클로로메틸화된 폴리설펜(CMPSF1) 20 g을 디메틸포름아마이드 400 ml에 용해시킨 후, 4-아미노 벤조산(Ab) 0.394 g, 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB) 0.926 g, 포타슘카보네이트(KC) 0.397 g을 첨가하고 24 시간동안 교반하여 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리설펜을 97%의 수율로 제조하였다.

상기 방법에 의해 제조된 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리설펜의 합성 여부는 ¹H-NMR에서 클로로메틸기의 수소 적분비(5.21 ppm)와 벤조산의 수소 적분비(6.49 ppm, 7.54 ppm)에서 정량적으로 합성되었음을 확인하였다.(도 2)

합성에 3 ~ 6: 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리설펜(PSFMAm 2 ~ 5)의 합성

교반기, 질소주입장치, 온도조절장치, 환류냉각기를 부착한 500 ml의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 상기 합성에 1에서 합성한 클로로메틸폴리설펜과, 4-아미노 벤조산(Ab), 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB), 포타슘카보네이트(KC)는 합성에 1에서 합성한 치환율이 다른 클로로메틸폴리설펜의 양에 맞추어 이론적으로 계산하여 다음 표 2에 나타낸 분량으로 첨가하고 24 시간동안 교반하여 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리설펜을 92~98%의 수율로 제조하였다.

[표 2]

| 구분 | 구성성분 | | | | | |
|----------------|---------|-------|---------|-------|----------|-----|
| | PSF (g) | Ab(g) | TBAB(g) | KC(g) | DMF (ml) | |
| 합성에3 (PSFMAm2) | CMPSF2 | 20 | 0.915 | 2.150 | 0.922 | 400 |
| 합성에4 | | | | | | |

| | | | | | | |
|-------------------|--------|----|-------|--------|-------|-----|
| (PSFMAm3) | | | | | | |
| 합성예5 (PSFMAm4) | CMPSF4 | 20 | 2.521 | 5.925 | 2.540 | 400 |
| 합성예6 (PSFMAm5) | CMPSF5 | 20 | 5.394 | 12.679 | 5.436 | 400 |

합성예 7 ~ 15: 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리설폰(PSFMAm 1 ~ 5)과 산 이무수물과의 반응

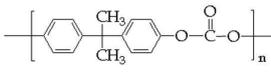
교반기, 질소주입장치를 부착한 500 ml의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 상기 합성예 2 ~ 6에서 합성한 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리설폰과 산 이무수물을 치환율이 다른 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리설폰의 양에 맞추어 이론적으로 계산하여 다음 표 3에 나타난 분량으로 첨가하고 12 시간동안 교반하고 미반응 디아민을 말단기 처리를 위해 프탈산무수물을 첨가하여 30분간 교반하여 반응을 종결하여 아미산 구조가 도입된 폴리설폰을 제조하였다.

[표 3]

| 구분 | 구성성분 | | | | |
|--------|---------|----|------------|-------|-----------|
| | PSF (g) | | 산 이무수물 (g) | | DMAc (ml) |
| 합성예7 | PSFMAm1 | 20 | PMDA | 0.310 | 120 |
| 합성예8 | PSFMAm2 | 20 | PMDA | 0.705 | 120 |
| 합성예9 | PSFMAm3 | 20 | PMDA | 0.908 | 120 |
| 합성예 10 | PSFMAm1 | 20 | CBDA | 0.278 | 120 |
| 합성예 11 | PSFMAm3 | 20 | CBDA | 0.816 | 120 |
| 합성예 12 | PSFMAm5 | 20 | CBDA | 3.228 | 120 |
| 합성예 13 | PSFMAm2 | 20 | 6FDA | 1.435 | 120 |
| 합성예 14 | PSFMAm3 | 20 | 6FDA | 1.848 | 120 |
| 합성예 15 | PSFMAm5 | 20 | 6FDA | 7.311 | 120 |

합성예 16 : 클로로메틸화된 폴리카보네이트(CMPC)의 합성

교반기, 질소주입장치, 온도조절장치, 환류냉각기를 부착한 2 L의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 폴리카보네

이트(PC; General Electric 사의 "Lexan" 제품,  (20 g), 파라포름알데하이드(PFA) (23.59 g), 클로로트리메틸실란(CTMS) (85.45 g), 틴(IV) 클로라이드(TC) (4.09 g)를 클로로포름(CF) (884 ml)에 첨가하고 치환율을 조절하기 위해 반응시간을 5 ~ 72 시간으로 하여 1%에서 50%의 치환율을 가진 클로로메틸화된 폴리카보네이트를 제조하였다. 제조한 클로로메틸폴리카보네이트를 메탄올에 침전시키고 메탄올로 3회 세척하여 클로로메틸폴리카보네이트를 얻었다.

상기 방법에 의해 제조된 클로로메틸폴리카보네이트의 합성 여부와 치환율은 ¹H-NMR로 확인하였고, 메틸클로라이드의 치환율은 다음 표 4에 나타내었다.

[표 4]

| 구분 | 이론적 치환율 | 실험적 치환율 |
|-------|---------|---------|
| CMPC1 | 3% | 3.1 % |
| CMPC2 | 7% | 6.7 % |
| CMPC3 | 10% | 9.9 % |

| | | |
|-------|-----|--------|
| CMPC4 | 30% | 27.3 % |
| CMPC5 | 50% | 49.1 % |

합성에 17 ~ 21 : 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리카보네이트(PCMAm 1 ~ 5)의 합성

교반기, 질소주입장치, 온도조절장치, 환류냉각기를 부착한 500 ml의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 상기 합성에 16에서 합성한 클로로메틸화된 폴리카보네이트(20 g)와, 4-아미노 벤조산(Ab), 테트라부틸암모늄부로마이드(TBAB), 포타슘카보네이트(KC)를 디메틸포름아마이드(DMF)에 클로로메틸폴리카보네이트의 양에 맞추어 이론적으로 계산하여 다음 표 5에 나타난 분량으로 첨가하고 24 시간 동안 교반하여 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리카보네이트를 제조하였다.

상기 방법에 의해 제조된 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리카보네이트의 합성 여부를 원소분석으로 확인하여 그 결과를 표 6에 나타내었다.

[표 5]

| 구분 | 구성성분 | | | | | |
|-----------------|--------|-------|---------|--------|----------|-----|
| | PC (g) | Ab(g) | TBAB(g) | KC(g) | DMF (ml) | |
| 합성에 17 (PCMAm1) | CMPC1 | 20 | 0.661 | 1.554 | 0.666 | 400 |
| 합성에 18 (PCMAm2) | CMPC2 | 20 | 1.409 | 3.312 | 1.420 | 400 |
| 합성에 19 (PCMAm3) | CMPC3 | 20 | 2.057 | 4.835 | 2.073 | 400 |
| 합성에 20 (PCMAm4) | CMPC4 | 20 | 5.324 | 12.515 | 5.365 | 400 |
| 합성에 21 (PCMAm5) | CMPC5 | 20 | 8.894 | 20.906 | 8.962 | 400 |

[표 6]

| 구분 | 이론값 (%) | | | | 실험값 (%) | | | |
|-----------------|---------|------|------|-------|---------|------|------|-------|
| | C | H | N | O | C | H | N | O |
| 합성에 17 (PCMAm1) | 75.39 | 5.54 | 0.16 | 18.92 | 75.38 | 5.54 | 0.16 | 18.92 |
| 합성에 18 (PCMAm2) | 75.15 | 5.52 | 0.35 | 18.98 | 75.17 | 5.52 | 0.34 | 18.97 |
| 합성에 19 (PCMAm3) | 74.97 | 5.51 | 0.51 | 19.02 | 74.97 | 5.51 | 0.50 | 19.02 |
| 합성에 20 (PCMAm4) | 73.76 | 5.42 | 1.52 | 19.29 | 73.93 | 5.43 | 1.39 | 19.26 |
| 합성에 21 (PCMAm5) | 72.56 | 5.33 | 2.54 | 19.58 | 72.62 | 5.33 | 2.49 | 19.56 |

합성에 22 ~ 30: 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리카보네이트(PCMAm 1 ~ 3)와 산 이무수물과의 반응

교반기, 질소주입장치를 부착한 500 ml의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 상기 합성에 12 ~ 14에서 합성한 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리카보네이트와 산 이무수물을 치환율이 다른 메틸렌 아미노 벤질레이트가 도입된 폴리카보네이트의 양에 맞추어 이론적으로 계산하여 다음 표 7에 나타낸 분량으로 첨가하고 12 시간동안 교반하여 이미드 구조가 도입된 폴리카보네이트를 제조하였다.

[표 7]

| 구분 | 구성성분 | | | | |
|-------|--------|----|------------|-----------|-----|
| | PC (g) | | 산 이무수물 (g) | DMAc (ml) | |
| 합성예22 | PCMAm1 | 20 | BPDA | 0.404 | 120 |
| 합성예23 | PCMAm2 | 20 | | 0.853 | 120 |
| 합성예24 | PCMAm3 | 20 | | 1.235 | 120 |
| 합성예25 | PCMAm2 | 20 | BTDA | 0.935 | 120 |
| 합성예26 | PCMAm3 | 20 | | 1.353 | 120 |
| 합성예27 | PCMAm5 | 20 | | 5.377 | 120 |
| 합성예28 | PCMAm1 | 20 | DOCDA | 0.363 | 120 |
| 합성예29 | PCMAm3 | 20 | | 1.109 | 120 |
| 합성예30 | PCMAm5 | 20 | | 4.409 | 120 |

실시예 1

다음 표 8에 나타낸 바와 같이, 상기 합성예 9에서 제조한 아믹산 구조가 도입된 폴리설폰 용액을 두께 조절이 가능한 코팅기에서 콤마 코터를 이용하여 두께 75 μm, 500 mm 폭으로 80 °C로 온도가 조절된 드럼에 코팅하여 자체지지 필름 형태로 떼어내어 텐터에 걸어 120 °C로 가열된 열풍 오븐, 180 °C로 가열된 열풍 오븐, 250 °C로 가열된 열풍오븐을 차례로 통과하여 물에 감아 이미드기가 도입된 폴리설폰 필름을 제조하였다.

실시예 2

다음 표 8에 나타낸 바와 같이 상기 합성예 11에서 제조한 아믹산 구조가 도입된 폴리설폰 용액을 스프레이 코팅이 가능한 코팅기에서 200 μm 폴리설폰 필름 위에 500 mm 폭으로 3 μm 두께로 피리딘, 아세트안하이드라이드 혼합 용액과 1:1로 혼합한 즉시 도포하며 연속적으로 80 °C로 온도가 조절된 열풍오븐 120 °C로 가열된 열풍 오븐, 180 °C로 가열된 열풍 오븐을 차례로 통과하여 물에 감아 이미드기가 도입된 가교 폴리설폰이 코팅된 폴리설폰 필름을 제조하였다.

실시예 3 ~ 11

다음 표 8에 나타낸 바와 같이 상기 합성예 7, 8, 10, 12, 22, 23, 24, 26, 30에서 제조한 아믹산 구조가 측쇄로 도입된 폴리설폰 및 폴리카보네이트 용액을 두께가 30 ~ 200 μm가 되도록 바-코터(bar-coater)를 이용하여 균일한 두께로 유리판 위에 코팅한 후, 50 °C에서 90분 동안 대류 오븐에서 건조하였다. 건조 후의 자체지지 필름을 유리판에서 박리시킨 후 필름 지지틀에 고정시키고 120 °C에서 1시간, 180 °C에서 1시간 열처리하고 300 °C에서 10초동안 열처리하여 이미드 구조가 측쇄로 도입되어 가교된 폴리설폰 필름을 제조하였다.

실시예 12

다음 표 8에 나타낸 바와 같이 상기 합성예 29에서 제조한 아믹산 구조가 도입된 폴리카보네이트 용액을 두께 조절이 가능한 코팅기에서 콤마 코터를 이용하여 500mm 폭으로 80 °C로 온도가 조절된 드럼에 코팅하여 자체지지 필름 형태로 떼어내어 텐터에 걸어 120 °C로 가열된 열풍 오븐, 180 °C로 가열된 열풍 오븐, 250 °C로 가열된 열풍오븐을 차례로 통과하여 물에 감아 이미드기가 도입된 가교 폴리카보네이트 필름을 제조하였다.

[표 8]

| 구분 | 아믹산이 측쇄로 도입된 고분자 종류 | 필름 두께(μm) |
|--------|---------------------|-----------|
| 실시예 1 | 합성예 9 | 25 |
| 실시예 2 | 합성예 13 | 201 |
| 실시예 3 | 합성예 7 | 10 |
| 실시예 4 | 합성예 15 | 50 |
| 실시예 5 | 합성예 10 | 75 |
| 실시예 6 | 합성예 12 | 125 |
| 실시예 7 | 합성예 22 | 25 |
| 실시예 8 | 합성예 23 | 35 |
| 실시예 9 | 합성예 25 | 50 |
| 실시예 10 | 합성예 26 | 75 |
| 실시예 11 | 합성예 30 | 125 |
| 실시예 12 | 합성예 29 | 50 |

비교예 1 ~ 2

폴리설피론(비교예 1)과 폴리카보네이트(비교예 2)를 DMAc에 녹여 20 중량%의 고형분 함량의 용액을 제조하여 용액 주형 법으로 성형한 뒤, 상기 실시예에서와 같이 두께가 100 μm가 되도록 바-코터(bar-coater)를 이용하여 균일한 두께로 유리 판 위에 코팅한 후, 50 °C에서 90분 동안 대류 오븐에서 건조하였다. 건조 후의 자체지지 필름을 유리판에서 박리시킨 후 필름 지지틀에 고정시키고 100 °C에서 1시간, 대류오븐에서 160 °C로 1시간 열처리하여 용매를 제거하여 필름(film)을 얻었다.

실험예 1 : 내화학성 비교

상기 실시예 1 ~ 12와 비교예 1 ~ 2에서 제조한 필름을 디메틸아세트아마이드(DMAc), 클로로포름(CHCl₃), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF)에 각각 녹여서 내화학성을 측정하였으며, 결과는 다음 표 9에 나타내었다.

[표 9]

| 구분 | 내화학성 확인 용매 | | | |
|-------|------------|-------------------|-----|-----|
| | DMAc | CHCl ₃ | NMP | DMF |
| 실시예1 | × | × | × | × |
| 실시예2 | × | × | × | × |
| 실시예3 | △ | × | △ | × |
| 실시예4 | × | × | × | × |
| 실시예5 | △ | × | △ | × |
| 실시예6 | × | × | × | × |
| 실시예7 | △ | × | △ | × |
| 실시예8 | × | × | △ | × |
| 실시예9 | × | × | △ | × |
| 실시예10 | × | × | × | × |
| 실시예11 | × | × | × | × |
| 실시예12 | × | × | × | × |
| 비교예1 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 비교예2 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |

◎ : 매우 잘 녹음, ○ : 잘 녹음, △ : 잘 녹지 않음, × : 녹지않음

상기 표 9에 나타난 바와 같이, 실시예 1 ~ 12에 제시된 방법으로 이미드 구조의 경화기가 도입된 폴리설폰필름의 경우는 비교예 1 ~ 2에 제시된 PSF, PC 기재필름에 비교하여 내화학성의 개선효과가 있음을 알 수 있으며, 경화기의 도입량이 증가할수록 내화학성은 더욱 증대되는 경향을 나타냄을 확인할 수 있었다.

실험예 2 : 열적특성 비교

상기 실시예 5와 비교예 1에서 제조한 필름을 시차주사 열량계(DSC)를 통해 열적특성을 측정하였으며, 결과는 다음 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예에 제시된 방법으로 이미드 구조의 경화기가 도입된 폴리설폰 필름의 경우는 비교예 1에 제시된 PSF 기재 필름에 비교하여 열적 특성의 개선효과가 있음을 확인할 수 있었다. 또한 이미드기를 측쇄로 도입하여 가교구조를 형성함으로써 열팽창계수(CTE)가 현저히 감소하는 특성을 나타냈다.(표 10)

[표 10]

| 구 분 | 내열성(Tg, °C) | CTE(ppm/°C) |
|-------|-------------|-------------|
| 실시예1 | 207 | 47 |
| 실시예2 | 206 | 51 |
| 실시예3 | 203 | 50 |
| 실시예4 | 211 | 40 |
| 실시예5 | 204 | 69 |
| 실시예6 | 270 | 45 |
| 실시예7 | 168 | 55 |
| 실시예8 | 171 | 50 |
| 실시예9 | 172 | 52 |
| 실시예10 | 174 | 49 |
| 실시예11 | 210 | 46 |
| 실시예12 | 174 | 67 |
| 비교예1 | 190 | 80 |
| 비교예2 | 155 | 100 |

CTE(Coefficient of Thermal Expansion) (ppm/°C) : 30~100 °C

실험예 3 : 유연성 비교

상기 실시예 1 ~ 12과 비교예 1 ~ 2에서 제조한 필름의 유연성을 측정하기 위해 높이 0.5 cm, 길이 2 cm로 잘라 필름을 구부렸다 펴기를 200회 반복하여 크랙(crack)의 형성 여부를 확인하였으며, 결과는 다음 표 11에 나타내었다.

[표 11]

| 실시횟수 | 10 | 20 | 30 | 50 |
|-------|----|----|----|----|
| 실시예1 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 실시예2 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 실시예3 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 실시예4 | ○ | ○ | × | × |
| 실시예5 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 실시예6 | ○ | ○ | × | × |
| 실시예7 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 실시예8 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 실시예9 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 실시예10 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 실시예11 | ○ | ○ | ○ | × |
| 실시예12 | ○ | ○ | ○ | ○ |

| | | | | |
|---------------------|---|---|---|---|
| 비교예1 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 비교예2 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| x : 크랙 형성, ◎: 변화 없음 | | | | |

상기 표 11에 나타난 바와 같이, 실시예 1 ~ 12에 제시된 방법으로 이미드 구조의 경화기가 도입된 폴리설펜필름의 유연성은 비교예 1 ~ 2에 제시된 폴리설펜, 폴리카보네이트 기재필름과 유사함을 알 수 있으며, 또한 산 이무수화물의 선택에 의해 본 발명의 목적 범위 내에서 적절히 유연성을 조절할 수 있음도 확인할 수 있었다.

발명의 효과

디스플레이용 기판 소재로 통상적으로 사용되어온 플라스틱 기판 및 광학용 필름 특히, 폴리설펜, 폴리카보네이트, 폴리에테르설펜 등은 일반 유기용매에 쉽게 용해되는 단점을 가지고 있다. 그러나, 본 발명에 따라 폴리설펜, 폴리카보네이트 등의 측쇄에 아민기를 도입하여 이를 산 이무수물과 반응시켜 아믹산을 제조한 후 이미드화시키면 이미드 구조의 특성과 가교구조의 특성으로 인하여 투명성 및 기계적 특성을 저하시키지 않으며 내열성, 내화학성을 향상시켜 광학용 필름, 기판, 디스플레이용 기판 소재로 사용할 시 내용매성의 향상으로 타 공정을 진행할 때 공정을 쉽게 가져갈 수 있는 장점이 있으며 기재 필름에 코팅을 하여 균일한 표면 특성 및 내화학성을 지닌 필름을 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다.

따라서, 본 발명에 의해 제조한 필름, 기판 및 코팅액은 각종 광학용 필름 및 디스플레이용 기판으로서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

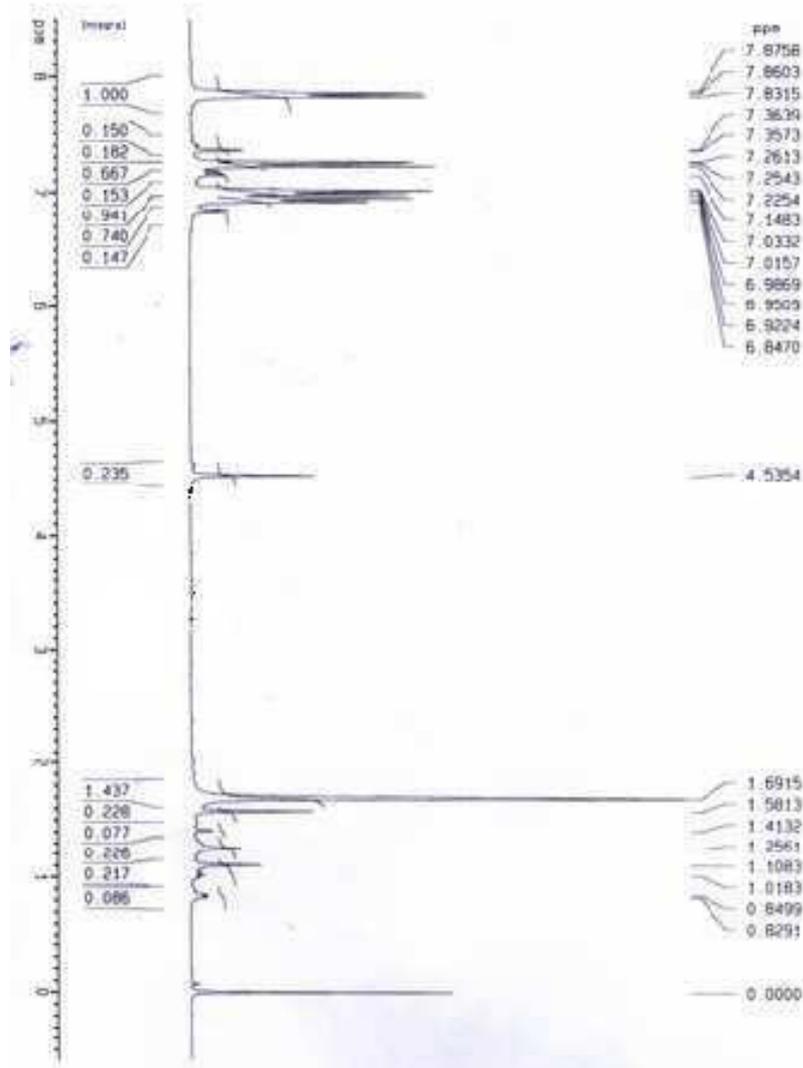
도 1은 클로로메틸화된 폴리설펜의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

도 2는 메틸렌아미노벤질레이트가 측쇄로 도입된 폴리설펜의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

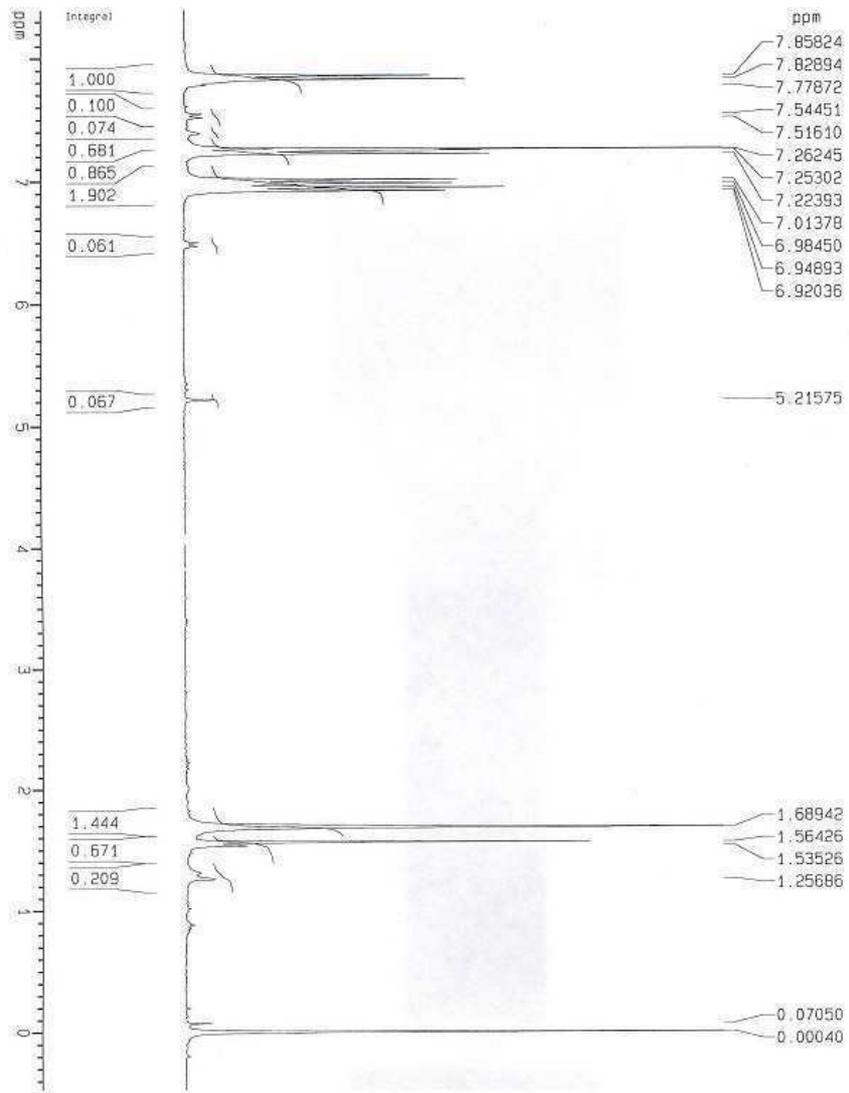
도 3은 통상의 폴리설펜(비교예 1)과 본 발명에 따라 이미드 측쇄기로 가교된 폴리설펜(실시예 5) 각각에 대한 시차주사열량 분석 비교 결과이다.

도면

도면1



도면2



도면3

