

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. B05D 3/02 (2006.01) B05D 3/06 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년07월25일 10-0604351 2006년07월18일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0069217	(65) 공개번호	10-2006-0020381
(22) 출원일자	2004년08월31일	(43) 공개일자	2006년03월06일

(73) 특허권자 한국화학연구원
대전 유성구 장동 100번지

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

김용석
대전 유성구 전민동 엑스포아파트 205동 703호

이은상
대전 동구 용전동 180-11

최길영
대전 유성구 노은동 계룡리슈빌 1103동 504호

이재홍
대전 유성구 노은동 열매마을아파트 802동 1701호

(74) 대리인 백남훈
이학수

(56) 선행기술조사문헌
일본특개평15-113224호 KR1019910003964 B1
KR20020072777 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김대영

(54) 내화화성이 우수한 플라스틱 기판과 그의 제조방법

요약

본 발명은 내화화성이 우수한 플라스틱 기판과 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 플라스틱 기판 표면에, 상기 기판을 이루는 고분자와 동일한 주쇄 구조를 가지는 고분자에 클로로메틸기를 매개로 하여 광경화성기가 결합된 고

분자를 유기용매에 용해시킨 고분자 용액을 용액 주형(solvent casting) 또는 스프레이 법에 의해 상기 플라스틱 기판의 표면에 코팅하여 막을 형성하고 이를 자외선 경화 및 가열건조하여 사용된 용매를 제거함으로써, 플라스틱 기판의 내화학성이 향상되고 평활도가 개선되는 효과를 얻을 수 있는 내화학성이 우수한 플라스틱 기판과 그의 제조방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

디스플레이, 플라스틱 기판, 광경화, 스프레이 코팅, 내화학성

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 합성에 1에 의하여 제조된 클로로메틸화된 폴리술폰의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 합성에 7에 의하여 제조된 메틸렌 시나메이트가 도입된 폴리술폰의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 합성에 12에 의하여 제조된 메틸렌 아크릴레이트가 도입된 폴리술폰의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내화학성이 우수한 플라스틱 기판과 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 플라스틱 기판 표면에, 상기 기판을 이루는 고분자와 동일한 주쇄 구조를 가지는 고분자에 클로로메틸기를 매개로 하여 광경화성기가 결합된 고분자를 유기용매에 용해시킨 고분자 용액을 용액 주형(solvent casting) 또는 스프레이 법에 의해 상기 플라스틱 기판의 표면에 코팅하여 막을 형성하고 이를 자외선 경화 및 가열건조하여 사용된 용매를 제거함으로써, 플라스틱 기판의 내화학성이 향상되고 평활도가 개선되는 효과를 얻을 수 있는 내화학성이 우수한 플라스틱 기판과 그의 제조방법에 관한 것이다.

노트북, PDA, 핸드폰 등 이동성이 요구되는 제품의 평판 디스플레이에서는 액정디스플레이(LCD)와 유기발광디스플레이(OLED) 기술이 널리 이용되고 있다. LCD와 OLED는 제품의 경량화, 박형화, 저소비전력, 칼라 구현 등이 가능하므로 이동형 기기의 평판 디스플레이로는 가장 적합한 기술이라고 할 수 있다.

디스플레이 기판으로는 대부분 유리기판이 이용되고 있으며, 이 유리기판에 박막 트랜지스터(thin film transistor; TFT) 배열을 형성해서 이것이 각 화소의 색깔을 조절하여 디스플레이 기능을 수행하고 있다. 그러나, 유리기판은 그 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 기판으로서 유리기판을 대체 사용할 수 있는 플라스틱 기판이 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. 디스플레이용 플라스틱 기판 소재로서는 색 투명성, 높은 치수 안정성, 낮은 흡습율, 등이 우수한 것으로 알려져 있는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르술폰(PES), 폴리카보네이트(PC), 환상형 올레핀 고분자 등이 사용되고 있다.

디스플레이용 플라스틱 기판 소재로 적용되기 위해서는 상기한 특성 이외에도 내화학성이 매우 중요하게 취급되고 있다. 그 이유는 플라스틱 기판은 모듈제조 공정상의 여러 화학적 처리과정에서 용제에 노출되므로 기판의 손상을 막기위해서 내화학성이 요구된다.

현재 상업적으로 제조되고 있는 기판으로는 PC, PET, PES 등이 있으며 이중 PES의 내열성이 가장 높으나 내화학성이 떨어지는 단점이 있다.

내화학성을 높이는 방법으로는 고분자의 구조 변경, 코팅, 경화성기의 도입에 의해 내화학성을 향상시킬 수 있다. 종래의 경화피막은 통상 열경화성 수지 또는 자외선 경화형 수지를 플라스틱 기재 필름 위에 직접 또는 버퍼층을 매개로 1 ~ 15 μm 정도의 얇은 도막을 형성하여 제조하고 있다.

일본특허공개 제2003-191370호는 기재 플라스틱 필름 위에 경화성 고분자를 코팅하는 것으로 유기층으로 아크릴로일 또는 메타크릴로일기를 가지는 단량체의 중합에 의해 가교하는 방법이 공지되어 있고, 일본특허공개 제2002-60506호에는 기재의 플라스틱 기판 위에 지환계를 함유하는 아크릴레이트 중합체를 도포하여 자외선을 조사하여 경화시키는 방법이 기재되어 있다.

또한, 대한민국특허공개 특2001-76642호에는 아크릴레이트 관능기를 갖는 자외선 경화수지에 경화형 실리콘계 계면활성제 및 실리카 입자를 분산시켜 광경화시킴으로 내화학성 및 내마찰성을 향상시키는 방법이 공지되어 있다.

그러나, 상기 종래의 경화 피막을 형성하는 방법은 기재의 수지와는 전혀 다른 조성의 화합물을 코팅함으로써 액정디스플레이 모듈 제조 공정 중 열팽창계수가 달라 층사이의 분리가 일어나거나 휨이 발생하는 현상과 헤이즈(haze)가 증가하는 현상이 발생한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명의 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 연구 노력하였으며, 그 결과 플라스틱 기판을 이루는 고분자와 동일한 구조의 주쇄를 가지는 고분자에 클로로메틸기를 매개로하여 광경화성기를 도입시키고, 이를 유기용매에 용해시킨 후 상기 플라스틱 기판에 도포한 다음 광경화 및 가열 건조할 경우 플라스틱 기판의 내화학성이 향상되어 유기용매에 용해되지 않으면서 내열성이 향상되어 휨현상이 발생하지 않고, 헤이즈 현상이 발생하지 않음을 알게되어 본 발명을 완성하였다..

따라서, 본 발명은 기존의 플라스틱 기판의 내화학성을 효율적으로 향상시키는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 기판 표면을 코팅처리하여 내화학성이 우수한 플라스틱 기판을 제조하는 방법에 있어서, 상기 기판을 구성하는 고분자와 동일 구조의 주쇄를 가지는 고분자에, 클로로메틸기를 도입하는 과정, 상기 클로로메틸화된 고분자에 광경화성기를 도입하는 과정, 및 상기 클로로메틸기를 매개로 광경화성기가 결합된 고분자를 유기용매에 용해시켜 얻어진 고분자 용액으로, 상기 기판의 단면 또는 양면을 코팅하고 광경화시킨 후 가열 건조하는 과정을 포함하여 이루어지는 내화학성이 우수한 플라스틱 기판의 제조방법을 특징으로 한다.

또한 본 발명은 기판의 단면 또는 양면에, 상기 기판을 구성하는 고분자와 동일 구조의 주쇄를 가지고 있고, 여기에 클로로메틸기를 매개로 하여 광경화성기가 결합된 고분자가 코팅에 의해 적층되어 있는 내화학성이 우수한 플라스틱 기판을 포함한다.

이와 같은 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 플라스틱 기판 표면에 상기 기판을 이루는 고분자와 동일한 주쇄 구조를 가지는 고분자에 클로로메틸기를 매개로하여 광경화성기를 도입시킨 후 유기용매에 용해시킨 고분자 용액을 용액 주형(solvent casting) 또는 스프레이 법에 의해 상기 플라스틱 기판의 표면에 코팅하여 막을 형성하고 이를 자외선 경화 및 가열건조하여 사용된 용매를 제거함으로써, 플라스틱 기판의 내화학성이 향상되고 평활도가 개선되는 효과를 얻을 수 있는 내화학성이 우수한 플라스틱 기판의 제조방법에 관한 것이다.

이하 본 발명의 내화화성이 우수한 플라스틱 기판을 제조하는데 사용된 구성성분별로 구체적으로 살펴본다.

먼저, 본 발명에서 사용되는 플라스틱 기판은 디스플레이용 기판으로서 범용적으로 사용되어온 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드 등의 고분자 소재의 기판이 사용될 수 있으며, 그밖에도 이 기술분야에서 일반적으로 사용되는 플라스틱 기판이라면 특별한 제약을 요하지 아니하고 모두 적용이 가능하다. 다만, 여러 플라스틱 기판 중에서도 폴리에테르술폰 기판을 선택 사용하는 경우, 투명도가 우수한 장점이 있다.

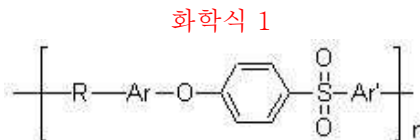
상기한 플라스틱 기판의 표면에 코팅하기 위한 코팅액을 제조하기 위한 고분자는 상기한 바와 같이 플라스틱 기판을 구성하는 고분자와 동일한 주쇄를 가지는 고분자, 즉 플라스틱 기판으로 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트 등이 구성 고분자인 플라스틱 기판을 사용할 경우 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트 등과 같이 플라스틱 기판과 동일 구조의 주쇄를 가진 고분자를 선택 사용할 수 있으며, 파라포름알데하이드, 클로로트라이메틸실란, 티(IV) 클로라이드, 메타크릴산, 신나믹산, 아크릴산, 테트라부틸암모늄부로마이드, 포타습카보네이트 등을 사용하여 E. Avram, M. A. Brebu, A. Warshawsky, and C. Vasile, Polymer Degradation and Stability, 69, 175 (2000)에 공지되어 있는 방법에 의해 클로로메틸화시킨다. 이때 사용되는 유기용매로는 클로로포름, 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드 및 N-메틸-2-피롤리돈 등을 사용할 수 있다.

상기와 같이 고분자에 도입시킨 클로로메틸기를 매개로하여 광경화성기를 결합시키는데, 상기 광경화성기로는 메틸렌메틸메타아크릴레이트, 메틸렌메틸아크릴레이트, 메틸렌에틸아크릴레이트, 메틸렌에틸메타아크릴레이트, 메틸렌부틸아크릴레이트, 메틸렌부틸메타아크릴레이트, 메틸렌페닐아크릴레이트, 메틸렌페닐메타아크릴레이트, 메틸렌-2-하이드록시에틸아크릴레이트, 메틸렌디에틸렌글리콜아크릴레이트, 메틸렌이소시아놀릭아크릴레이트 및 메틸렌에폭시아크릴레이트 등의 아크릴레이트계 화합물 및 광경화가능한 화합물 등을 들 수 있다.

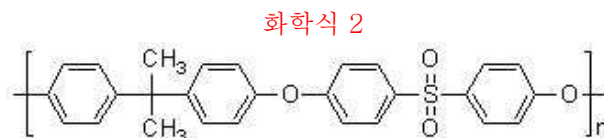
이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 내화화성이 향상된 디스플레이용 기판을 제조하기 위하여, 기존에 디스플레이용 기판의 원료로서 통상적으로 사용되어온 플라스틱 기판의 표면에, 상기 플라스틱 기판을 구성하는 고분자와 동일한 구조의 주쇄를 가진 고분자를 선택 사용하고, 여기에 클로로메틸기를 매개로 광경화성기가 결합된 고분자로 적층시킴에 그 특징이 있다. 상기 광경화성기가 결합된 고분자는 유기용매에 용해된 고분자 용액상태로 플라스틱 기판의 표면에 코팅된 후 UV 경화 장치를 통과하면 가교가 일어나 상기 광경화성기가 망상구조를 이루는 결합을 이루게 된다. 즉, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트 등을 구성 고분자로 하는 플라스틱 기판에, 상기 플라스틱 기판의 구성고분자와 동일한 고분자로서 각각 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트 등을 선택하고, 선택된 고분자에 클로로메틸기를 매개로하여 광경화성기가 결합시킨 후 상기 광경화성기가 결합된 고분자를 유기용매에 용해시킨 고분자 용액으로 코팅한 다음 기판 제조과정에서 UV 경화장치를 이용하여 경화시키면 이때 형성된 망상구조에 의해 용매에 용해되기 힘들어지므로 내화화성을 향상시키게 된다.

예를 들어, 본 발명에 사용될 수 있는 다양한 기재로서의 플라스틱 기판 중 당분야에서 일반적으로 적용되는 통상의 고분자인 폴리술폰을 적용하여 광경화성기를 도입시킬 수도 있다. 상기, 폴리술폰 수지는 그 자체가 (1) 우수한 내열특성, (2) 우수한 투명성, (3) 뛰어난 기계적 특성 등의 장점을 가지고 있다. 따라서, 본 발명에 기재로서 상기 폴리술폰 수지를 플라스틱 기판으로 사용하여도 그 자체의 우수한 물리적, 기계적 특성을 얻을 수 있다. 일반적인 폴리술폰 수지는 다음 화학식 1을 반복단위로 하고 있으며 구체적인 예로는 화학식 2로 표시할 수 있다.



상기 화학식 1에서, Ar 및 Ar'은 방향족 기를 나타내며, R은 알킬, 에테르, 알킬에테르 중에서 선택된 것이다.



또한, 본 발명에서 광경화성기가 도입된 폴리술폰을 제조하는데 사용하는 화합물로는 파라포름알데하이드, 클로로트라이메틸실란, 티(IV) 클로라이드, 메타크릴산, 신나믹산, 아크릴산, 테트라부틸암모늄부로마이드, 포타슘카보네이트를 사용하였으며, 용매로는 클로로포름과 디메틸포름아마이드이며, 폴리술폰을 클로로메틸화하는 방법은 E. Avram, M. A. Brebu, A. Warshawsky, and C. Vasile, Polymer Degradation and Stability, 69, 175 (2000)에 공지되어 있는 방법에 의해 행하였고, 이러한 방법으로 클로로메틸화된 폴리술폰에 광경화성 화합물을 도입하여 광경화성기가 결합된 고분자를 얻었다.

광경화성기로는 메틸렌메틸메타아크릴레이트, 메틸렌메틸아크릴레이트, 메틸렌에틸아크릴레이트, 메틸렌에틸메타아크릴레이트, 메틸렌부틸아크릴레이트, 메틸렌부틸메타아크릴레이트, 메틸렌페닐아크릴레이트, 메틸렌페닐메타아크릴레이트, 메틸렌-2-하이드록시에틸아크릴레이트, 메틸렌디에틸렌글리콜아크릴레이트, 메틸렌이소시아눌릭아크릴레이트, 메틸렌에폭시아크릴레이트 등의 아크릴레이트계 화합물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

이때 사용하는 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF), m-크레졸, 테트라하이드로퓨란(THF), 테트라클로로에탄, 클로로벤젠 및 메틸렌 클로라이드(MC) 등 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

상기 광경화성기의 도입량은 상기 화학식 2로 표시되는 폴리술폰 고분자 반복단위 대비 1 ~ 10 몰%로 도입시키는데, 이때 도입량이 10 몰%를 초과하여 과량으로 도입되는 경우 UV 경화, 가열 건조된 후에 과량의 경화에 의해 기관의 유연성이 떨어져 기계적 강도가 저하되며, 1 몰% 미만으로 도입되는 경우에는 광경화성기 도입에 의한 내화학성의 증진 효과를 얻을 수 없다.

상기와 같이 제조된 광경화성기가 도입된 고분자는 유기용매에 1 ~ 40 중량% 농도로 용해시켜 플라스틱 기관 표면에 용액주형(solvent casting) 또는 스프레이법을 이용하여 적층시키며, 이중 스프레이법은 플라스틱 기관의 평활도의 개선된 효과를 얻게되는 특징이 있다.

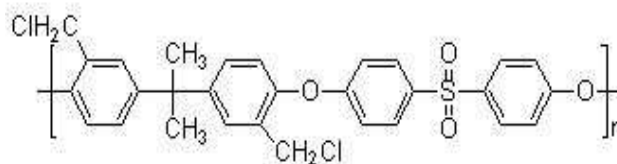
플라스틱 기관의 두께는 25 ~ 500 μm 정도가 좋으며, 여기에 상기 코팅액을 1 ~ 20 μm 두께로 단면 혹은 양면에 용액주형 또는 스프레이법에 의해 코팅한 후, UV 경화기를 거치며 경화시키고 60 ~ 200 °C의 온도에서 가열 건조하는 가열 공정을 수행한다. 상기 코팅액 중 클로로메틸기를 매개로 광경화성기가 도입된 고분자의 함량이 1 중량% 미만이면 용액 점도가 낮아서 원하는 코팅 두께를 얻을 수 없고, 40 중량%를 초과하면 고점도로 인해 코팅 시 두께 편차가 생기는 문제점이 있다. 플라스틱 기관에 형성된 코팅막의 두께가 1 μm 미만이면 기재의 표면을 용해시키는 것이 곤란하고 경화 후에도 내화학성의 개선 효과가 미미하며, 20 μm 이상의 두께로 코팅하면 기재를 용해하는 깊이가 깊어져 용제를 제거하는 시간이 길어져 생산효율이 떨어진다.

상기 성분 외에 필요에 따라 보조성분으로는 산화방지제, 염료, 안료, 충전제 및 가공조제 등을 필요에 따라 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 내화학성이 우수한 디스플레이용 기관의 제조방법을 플라스틱 기관의 원료로 폴리술폰 수지가 사용되고, 여기에 적층시킬 광경화성기가 결합된 고분자의 주쇄가 폴리술폰인 경우를 예를 들어 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

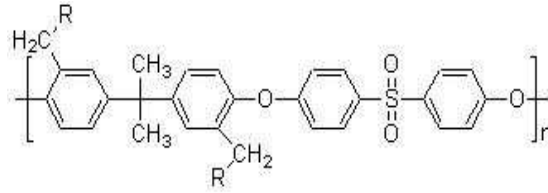
먼저, 정제된 폴리술폰 용액을 제조한다. 플라스틱 기관의 기재로 사용된 폴리술폰 수지를 클로로포름에 용해시키고 용액을 메탄올에 재결정한다. 상기 정제된 폴리술폰을 클로로포름에 용해시키고 파라포름알데하이드, 클로로트라이메틸실란, 티(IV) 클로라이드를 첨가하고 충분한 시간동안 교반하여 클로로메틸화된 폴리술폰을 제조한다(화학식 3).

화학식 3



클로로메틸화된 폴리술폰은 디메틸포름아마이드에 용해시키고 메타크릴산, 신나믹산, 아크릴산 등의 광경화성 화합물을 첨가하고 테트라부틸암모늄부로마이드, 포타슘카보네이트를 첨가한 뒤 충분한 시간 동안 교반하여 메탄올에서 침전하고 세척, 건조과정을 거쳐 광경화성기가 도입된 폴리술폰을 제조한다(화학식 4).

화학식 4



상기 화학식 4에서, 광경화성기(CH₂-R)에서 R은 메틸메타아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 페닐메타아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 디에틸렌글리콜아크릴레이트, 이소시아눌릭아크릴레이트, 에폭시아크릴레이트 등의 아크릴레이트계 화합물 및 광경화할 수 있는 화합물 중에서 선택된 것이다.

상기에서 클로로메틸기가 매개된 광경화성기가 도입된 폴리술포를 DMAc, DMF 또는 NMP 등의 용해성이 우수한 용매에 1 ~ 40 중량%를 녹여 제조한 코팅액을 25 ~ 500 μm 두께의 플라스틱 기판 위에 1 ~ 20 μm 두께로 단면 혹은 양면에 용액주형 또는 스프레이법에 의해 코팅한 후, UV 경화기를 거치며 경화시키고 60 ~ 200 °C의 온도에서 가열 건조하는 가열 공정을 수행하여 본 발명의 내화학성이 우수한 플라스틱 기판을 얻을 수 있다.

이하 본 발명을 실시예에 의거하여 구체적으로 설명하겠는바, 다음 실시예에 의하여 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

합성예 1 : 클로로메틸화된 폴리 술포(CMPSF)의 합성

교반기, 질소주입장치, 온도조절장치, 환류냉각기를 부착한 2 L의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 폴리술포(PSF)(20 g), 과다포름알데하이드(PFA)(13.56 g), 클로로트라이메틸실란(CTMS)(49.2 g), 틴(IV) 클로라이드(TC)(2.356 g)를 클로로포름(CF)(660 ml)에 첨가하여 치환율을 조절하기위해 반응시간을 5 ~ 72 시간으로하여 1%에서 10%의 치환율을 가진 클로로메틸폴리술포를 제조하였다.

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

[표 1]

구분	이론적 치환률	실험적 치환율
CMPSF1	1 %	1.1 %
CMPSF2	3 %	3.2 %
CMPSF3	5 %	4.9 %
CMPSF4	7 %	7.5 %
CMPSF5	10 %	9.8 %

합성예 2 ~ 6: 광경화성기로서 메틸렌메타크릴레이트가 도입된 폴리술포(PSFMM 1 ~ 5)의 합성

교반기, 질소주입장치, 온도조절장치, 환류냉각기를 부착한 500 ml의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 상기 합성예 1에서 합성한 클로로메틸폴리술포와, 메타아크릴릭산(MA), 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB), 포타슘카보네이트(KC)는 합성예 1에서 합성한 치환율이 다른 클로로메틸폴리술포의 양에 맞추어 이론적으로 계산하여 다음 표 2에 나타낸 분량으로 첨가하고 24 시간동안 교반하여 치환율이 다른 메틸렌메타크릴레이트가 도입된 폴리술포를 제조하였다.

상기 방법에 의해 제조된 메틸렌메타크릴레이트가 도입된 폴리술폰의 합성 여부는 ¹H-NMR에서 클로로메틸기의 수소 적분비(5.36 ppm)와 에틸렌의 수소 적분비(5.84 ppm, 5.36 ppm)에서 정량적으로 반응되었음을 확인하였다.

[표 2]

구분	구성성분					
	PSF (g)		MA(g)	TBAB(g)	KC(g)	DMF (ml)
합성예2 (PSFMM1)	CMPSF1	20	0.085	0.319	0.137	400
합성예3 (PSFMM2)	CMPSF2	20	0.247	0.926	0.397	400
합성예4 (PSFMM3)	CMPSF3	20	0.377	1.412	0.605	400
합성예5 (PSFMM4)	CMPSF4	20	0.574	2.149	0.921	400
합성예6 (PSFMM5)	CMPSF5	20	0.746	2.794	1.198	400

합성예 7 ~ 11 : 광경화성기로서 메틸렌시나메이트가 도입된 폴리술폰(PSFMC 1 ~ 5)의 합성

교반기, 질소주입장치, 온도조절장치, 환류냉각기를 부착한 500 ml의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 상기 합성예 1에서 제조한 클로로메틸폴리술폰과, 시나믹산(CA), 테트라부틸암모늄부로마이드(TBAB), 포타슘카보네이트(KC)를 디메틸포름아마이드(DMF)를 합성예 1에서 합성한 치환율이 다른 클로로메틸폴리술폰의 양에 맞추어 이론적으로 계산하여 다음 표 3에 나타난 분량으로 첨가하고 24 시간 동안 교반하여 메틸렌 시나메이트가 도입된 폴리술폰을 제조하였다.

상기 방법에 의해 제조된 메틸렌시나메이트가 도입된 폴리술폰의 합성 여부는 ¹H-NMR에서 클로로메틸기의 수소 적분비(5.17 ppm)와 에틸렌의 수소 적분비(6.28 ppm, 6.23 ppm)에서 정량적으로 합성되었음을 확인하였다.

[표 3]

구분	구성성분					
	PSF (g)		CA(g)	TBAB(g)	KC(g)	DMF (ml)
합성예7 (PSFMC1)	CMPSF1	20	0.147	0.319	0.137	400
합성예8 (PSFMC2)	CMPSF2	20	0.426	0.926	0.397	400
합성예9 (PSFMC3)	CMPSF3	20	0.649	1.412	0.605	400
합성예10 (PSFMC4)	CMPSF4	20	0.988	2.149	0.921	400
합성예11 (PSFMC5)	CMPSF5	20	1.284	2.794	1.198	400

합성예 12 ~ 16 : 광경화성기로서 메틸렌아크릴레이트가 도입된 폴리술폰(PSFMA 1 ~ 5)의 합성

교반기, 질소주입장치, 온도조절장치, 환류냉각기를 부착한 500 ml의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 상기 합성예 1에서 제조한 클로로메틸폴리술폰(20 g)과, 아크릴산(AA), 테트라부틸암모늄부로마이드(TBAB), 포타슘카보네이

트(KC)를 디메틸포름아마이드(DMF)를 상기 합성에 1에서 합성한 치환율이 다른 클로로메틸폴리술폰의 양에 맞추어 이론적으로 계산하여 다음 표 4에 나타난 분량으로 첨가하고 24 시간 동안 교반하여 메틸렌 아크릴레이트가 도입된 폴리술폰을 제조하였다.

상기 방법에 의해 제조된 메틸렌아크릴레이트가 도입된 폴리술폰의 합성 여부는 ¹H-NMR에서 클로로메틸기의 수소 적분비(5.12 ppm)와 아크릴산의 수소 적분비(6.14 ppm, 5.88 ppm, 5.65 ppm)에서 정량적으로 합성되었음을 확인하였다.

[표 4]

구분	구성성분					
	PSF (g)		AA (g)	TBAB (g)	KC (g)	DMF (ml)
합성예 12 (PSFMA1)	CMPSF1	20	0.071	0.319	0.137	400
합성예 13 (PSFMA2)	CMPSF2	20	0.207	0.926	0.397	400
합성예 14 (PSFMA3)	CMPSF3	20	0.316	1.412	0.605	400
합성예 15 (PSFMA4)	CMPSF4	20	0.481	2.149	0.921	400
합성예 16 (PSFMA5)	CMPSF5	20	0.625	2.794	1.198	400

합성예 17 : 클로로메틸화된 폴리카보네이트(CMPC)의 합성

교반기, 질소주입장치, 온도조절장치, 환류냉각기를 부착한 2 L의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 폴리카보네이트(PC)(20 g), 파라포름알데하이드(PFA)(23.59 g), 클로로트라이메틸실란(CTMS)(85.45 g), 티(IV) 클로라이드(TC)(4.09 g)를 클로로포름(CF)(884 ml)에 첨가하고 치환율을 조절하기 위해 반응시간을 5 ~ 72 시간으로 하여 1%에서 10%의 치환율을 가진 클로로메틸폴리카보네이트를 제조하였다.

상기 방법에 의해 제조된 클로로메틸폴리카보네이트의 합성 여부와 치환율은 1H-NMR로 확인하였고, 메틸클로라이드의 치환율은 다음 표 5에 나타내었다.

[표 5]

구분	이론적 치환율	실험적 치환율
CMPC1	3%	3.1 %
CMPC2	5%	4.8 %
CMPC3	10%	9.9 %

합성예 18 ~ 20 : 광경화성기로서 메틸렌메타크릴레이트가 도입된 폴리카보네이트(PCMM 1 ~ 3)의 합성

교반기, 질소주입장치, 온도조절장치, 환류냉각기를 부착한 500 ml의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 상기 합성예 17에서 합성한 클로로메틸폴리카보네이트(20 g)와, 메타아크릴산(MA), 테트라부틸암모늄부로마이드(TBAB), 포타슘카보네이트(KC)를 디메틸포름아마이드(DMF)에 클로로메틸폴리카보네이트의 양에 맞추어 이론적으로 계산하여 다음 표 6에 나타난 분량으로 첨가하고 24 시간 동안 교반하여 메틸렌메타크릴레이트가 도입된 폴리카보네이트를 제조하였다.

상기 방법에 의해 제조된 메틸렌메타크릴레이트가 도입된 폴리카보네이트의 합성 여부를 원소분석으로 확인하여 그 결과를 표 7에 나타내었다.

[표 6]

구분	구성성분					
	PC (g)		MA(g)	TBAB(g)	KC(g)	DMF (ml)
합성예 18 (PCMM1)	CMPC1	20	0.232	0.868	0.372	400
합성예 19 (PCMM2)	CMPC2	20	0.385	1.441	0.618	400
합성예 20 (PCMM3)	CMPC3	20	0.761	2.850	1.222	400

[표 7]

구분	이론값 (%)			실험값 (%)		
	C	H	O	C	H	O
합성예 18 (PCMM1)	75.38	5.56	19.06	75.16	5.58	19.16
합성예 19 (PCMM2)	75.26	5.56	19.18	75.02	5.59	19.27
합성예 20 (PCMM3)	74.95	5.58	19.47	74.82	5.59	19.49

실시예 1 ~ 20

다음 표 7에 나타낸 바와 같이 폴리에테르술폰 또는 폴리카보네이트 용융 필름(film)을 성형한 뒤, 상기 합성예 2 ~ 16과 18 ~ 20에서 합성한 고분자를 유기용매에 해당농도로 용해시킨 후 스프레이법 또는 용액주형법으로 도포한 후 연속공정에 의해 UV 경화기를 통과하여 경화시키고, 열풍장치가 장착된 150 °C의 가열로를 통과하여 용매를 증발제거하여 필름(film)을 얻었다.

[표 8]

구분	기판종류	고분자코팅액			기판형성기법
		고분자 종류	농도 (중량%)	유기용매	

실시예 1	폴리에테르술폰 필름	PSFMM1	15	DMAc	스프레이법
실시예 2		PSFMM2			
실시예 3		PSFMM3			
실시예 4		PSFMM4			
실시예 5		PSFMM5			
실시예 6		PSFMC1	20		
실시예 7		PSFMC2			
실시예 8		PSFMC3			
실시예 9		PSFMC4			
실시예 10		PSFMC5			
실시예 11		PSFMA1	10	NMP	
실시예 12		PSFMA2			
실시예 13		PSFMA3			
실시예 14		PSFMA4			
실시예 15		PSFMA5			
실시예 16	폴리카보네이트 필름	PCMM1	30	DMAc	용액주형법
실시예 17		PCMM2			
실시예 18		PCMM3			

비교예 1 ~ 2

폴리에테르술폰(비교예 1)과 폴리카보네이트의 용융 필름(비교예 2)을 성형한 뒤, 자외선을 조사하고 150 °C로 가열하여 필름(film)을 얻었다.

실험예 : 내화학적 비교

상기 실시예 1 ~ 15와 비교예 1 ~ 2에서 제조한 필름을 디메틸아세트아마이드(DMAc), 클로로포름(CHCl₃), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF)에 각각 녹여서 내화학적성을 측정하였으며, 결과는 다음 표 9에 나타내었다.

[표 9]

	DMAc	CHCl ₃	NMP	DMF
실시예1	△	×	△	△
실시예2	×	×	×	×
실시예3	×	×	×	×
실시예4	×	×	×	×
실시예5	×	×	×	×
실시예6	△	×	△	△
실시예7	×	×	×	△
실시예8	×	×	×	×
실시예9	×	×	×	×
실시예10	×	×	×	×
실시예11	△	×	△	△
실시예12	△	×	×	△
실시예13	×	×	×	×
실시예14	×	×	×	×
실시예15	×	×	×	×
실시예16	×	×	×	×
실시예17	×	×	×	×
실시예18	×	×	×	×
비교예1	◎	◎	◎	◎
비교예2	◎	◎	◎	◎

◎ : 매우잘녹음, ○ : 잘녹음, △ : 팽윤됨, × : 녹지않음

상기 표 9에 나타난 바와 같이, 실시예 1 ~ 20에 제시된 방법으로 PES 기재 필름 표면에 광경화성기가 도입된 폴리술폰필름이 적층된 경우는 비교예 1 ~ 2에 제시된 PES, PC 기재필름에 비교하여 내화학성의 개선효과가 있음을 알 수 있으며, 광경화기의 도입량이 증가할수록 내화학성은 더욱 증대되는 경향을 나타냄을 확인할 수 있었다.

또한, 용융압출에 의해 필름을 제조하는 경우 다이를 통과하여 쉬트상의 필름이 제조되므로 필름 표면에 요철이 생성되지만, 본 발명에서와 같이 기재 필름 위에 코팅하는 경우 용매에 의해 기재 필름의 표면이 용해되어 평활화되므로 요철이 줄어들게 되며, 표면 경화에 의해 표면 경도도 증가하게 되는 효과가 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에 의하면 기존 상업화된 플라스틱 기관 표면에 기재와 동일한 구조의 주쇄를 광경화성기가 도입된 고분자를 코팅함으로써, 디스플레이용 기관 소재로 통상적으로 사용되어온 플라스틱 기관, 특히 폴리술폰 및 폴리에테르술폰 기관 등이 유기용매에 대한 내화학성이 취약한 단점이 개선되고, 플라스틱 기관의 투명성을 저하시키지 않을 뿐만 아니라, 유사한 열팽창성을 가짐으로 휨(curl) 현상이 거의 발생하지 않고 코팅 후 경화에 의해 내화학성이 크게 향상시키는 효과를 나타내어, 각종 디스플레이용 기관으로서 유용하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리술폰, 폴리에테르술폰 및 폴리카보네이트 중에서 선택된 고분자를 소재로 하는 플라스틱 기관 표면을 코팅처리하여 내화학성이 우수한 플라스틱 기관을 제조하는 방법에 있어서,

상기 플라스틱 기관 소재와 동일한 구조의 주쇄를 가지는 고분자에, 클로로메틸기를 도입하는 과정,

상기 클로로메틸화된 고분자에 아크릴산, 메타크릴산 및 신나믹산 중에서 선택된 1 종 또는 2종 이상의 혼합물을 반응시켜 광경화성기를 도입하는 과정, 및

상기 광경화성기가 결합된 고분자를 유기용매에 용해시켜 얻어진 1 ~ 40 % 농도의 고분자 용액으로, 상기 기관의 단면 또는 양면을 코팅하고 광경화시킨 후 가열 건조하는 과정

을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기용매에 대한 내화학성이 우수한 플라스틱 기관의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 광경화성기는 메틸렌아크릴레이트, 메틸렌메타크릴레이트 및 메틸렌신나메이트 중에서 선택된 1 종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 내화학성이 우수한 플라스틱 기관의 제조방법.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF), m-크레졸, 테트라하이드로퓨란(THF), 테트라클로로에탄, 클로로벤젠 및 메틸렌 클로라이드(MC) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 내화학성이 우수한 플라스틱 기관의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 코팅액은 기판의 단면 또는 양면에 1 ~ 20 μm 두께로 코팅하는 것을 특징으로 하는 내화학성이 우수한 플라스틱 기판의 제조방법.

청구항 6.

삭제

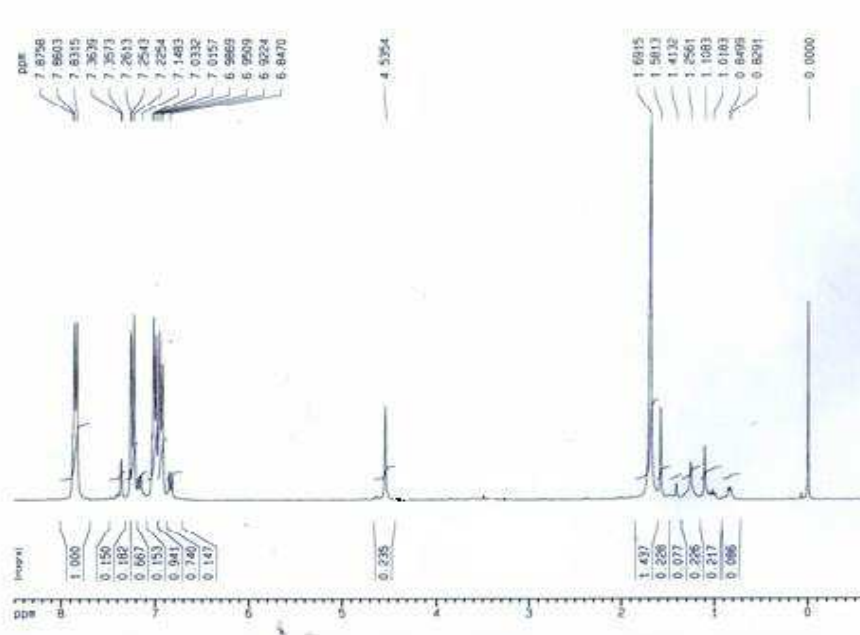
청구항 7.

폴리술폰, 폴리에테르술폰 및 폴리카보네이트 중에서 선택된 고분자를 소재로 하는 플라스틱 기판의 단면 또는 양면에,

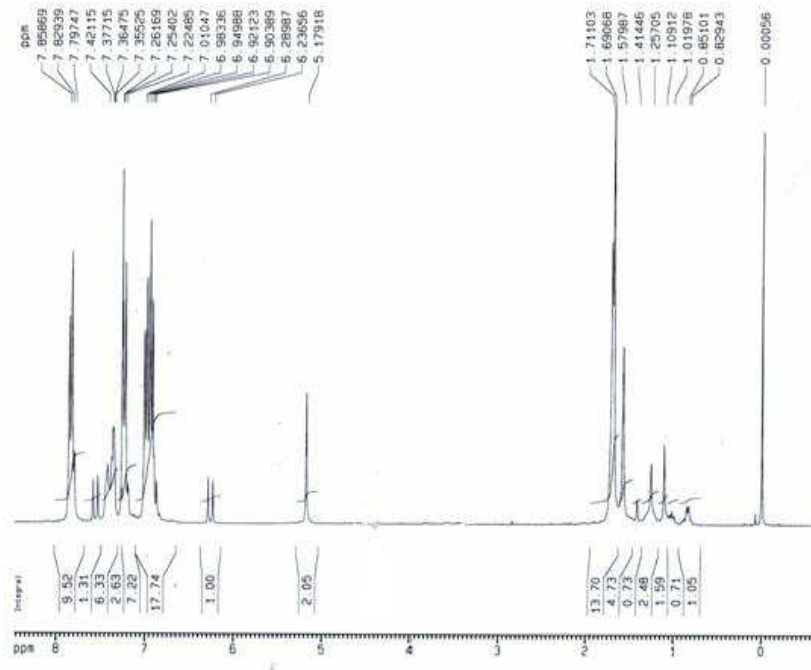
상기 플라스틱 기판 소재와 동일한 구조의 주쇄를 가지고 있고, 클로로메틸기를 매개로 하여 메틸렌아크릴레이트, 메틸렌 메타크릴레이트 및 메틸렌신나메이트 중에서 선택된 1 종 또는 2종 이상의 광경화성기가 결합된 고분자가 코팅에 의해 적층되어 있는 것임을 특징으로 하는 유기용매에 대한 내화학성이 우수한 플라스틱 기판.

도면

도면1



도면2



도면3

