



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0074675  
(43) 공개일자 2020년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 69/42 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 69/42 (2013.01)  
C08J 5/18 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0163345  
(22) 출원일자 2018년12월17일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
박영석  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
박순용  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(74) 대리인  
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아미드 공중합체 및 고분자 필름**

**(57) 요약**

본 발명의 특정의 반복 단위들을 소정의 함량으로 포함하여 우수한 기계적 물성 및 높은 투명도를 가지는 폴리아미드 공중합체와 이를 포함하는 필름에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08L 77/00* (2013.01)

*C08J 2377/00* (2013.01)

---

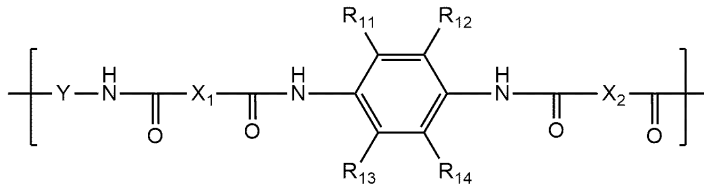
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 폴리아미드 공중합체:

[화학식 1]



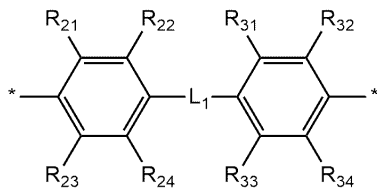
상기 화학식 1에서,

R<sub>11</sub> 내지 R<sub>14</sub>는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 퍼플로오로알킬기이고, 단 R<sub>11</sub> 내지 R<sub>14</sub> 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 2가의 방향족 유기기이고,

Y는 하기 화학식 2이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

L<sub>1</sub>은 단일결합, -O-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CONH-, -COO-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>n2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O- 또는 -OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n3</sub>OCO-이고, 상기 n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> 및 n<sub>3</sub>는 각각 1 내지 10의 정수이고,

R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 퍼플로오로알킬기(perfluoro alkyl)이고, 단 R<sub>21</sub> 내지 R<sub>24</sub> 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 퍼플로오로알킬기이고, R<sub>31</sub> 내지 R<sub>34</sub> 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 퍼플로오로알킬기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

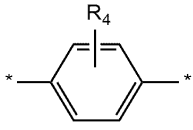
상기 X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아틸렌기, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아틸렌기인, 폴리아미드 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 하기 화학식 3인, 폴리아미드 공중합체:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

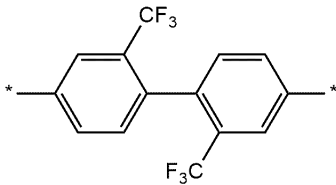
R<sub>4</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 2는 하기 화학식 4인, 폴리아미드 공중합체:

[화학식 4]



#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리아미드 공중합체는 200,000 내지 1,000,000의 중량평균분자량을 갖는, 폴리아미드 공중합체.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 반복 단위를 20몰% 이상 포함하는, 폴리아미드 공중합체.

#### 청구항 7

제1항의 폴리아미드 공중합체를 포함하는, 고분자 필름.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

ASTM D3363에 의거하여 측정된 연필 경도가 2H 등급 이상이고,

ASTM D882에 의거하여 측정된 인장 모듈러스가 5000 Mpa 이상인, 고분자 필름.

#### 청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,  
 ASTM D1925에 의거하여 측정된 황색 지수가 5.0 이하이고,  
 550 nm 에서의 투과도가 80% 이상인, 고분자 필름.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리아미드 공중합체 및 고분자 필름에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 우수한 기계적 물성 및 높은 투명도를 가지는 폴리아미드 공중합체와 이를 포함하는 필름에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 방향족 폴리아미드 수지는 대부분 비결정성 구조를 갖는 고분자로서, 강직한 사슬 구조로 인해 뛰어난 내열성, 내화학성, 전기적 특성, 및 치수 안정성을 나타낸다. 이러한 폴리아미드 수지는 전기/전자 재료로 널리 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 폴리아미드 수지는 이미드 사슬 내에 존재하는  $\delta$  전자들의 CTC (charge transfer complex) 형성으로 인해 짙은 갈색을 띠는 한계가 있기 때문에 사용상 많은 제한이 따른다.

[0004] 상기 제한을 해소하고 무색 투명한 폴리아미드 수지를 얻기 위해, 트리플루오로메틸(-CF<sub>3</sub>) 그룹과 같은 강한 전자 끌개 그룹을 도입하여  $\delta$  전자의 이동을 제한하는 방법; 주사슬에 설펜(-SO<sub>2</sub>-) 그룹, 에테르(-O-) 그룹 등을 도입하여 굵은 구조를 만들어 상기 CTC의 형성을 줄이는 방법; 또는 지방족 고리 화합물을 도입하여  $\delta$  전자들의 공명 구조 형성을 저해하는 방법 등이 제안되었다.

[0005] 하지만, 상기 제안들에 따른 폴리아미드 수지는 굵은 구조 또는 지방족 고리 화합물에 의해 충분한 내열성을 나타내기 어렵고, 이를 사용하여 제조된 필름은 열악한 기계적 물성을 나타내는 한계가 여전히 존재한다.

[0006] 이러한 폴리아미드 수지의 한계점을 개선하고자 아미드 그룹이 도입된 폴리아미드 수지 또는 폴리(아미드-이미드) 공중합체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 아미드 구조는 분자간 또는 분자내 수소결합을 유발하여 수소결합 등의 상호작용으로 내스크래치성이 개선되었다.

[0007] 그런데, 폴리아미드 수지 또는 폴리(아미드-이미드) 공중합체는 높은 결정성으로 인해 이를 코팅하여 필름을 형성하였을 때 쉽게 헤이즈(haze)해지는 경향을 나타낸다. 이러한 헤이즈 특성은 필름의 두께가 두꺼울수록 심하게 발현되고 황색 지수(Y.I.)에도 영향을 미치는 문제가 있다.

[0008] 특히, 최근 전자표시용 디스플레이 및 window 커버 대체재료로 열적, 기계적 특성이 우수한 방향족 투명 PA/PI/PAI 필름에 대한 관심이 높아지고 있으나, 황색지수값이 낮은 방향족 투명 PA/PI/PAI 필름은 쉽게 헤이즈(haze)해지는 문제뿐 아니라, 자외선 및 수분에 노출시 급격한 물성 변화로 내후성이 불량한 문제가 있어 이에 대한 개선이 시급하다.

[0009] 이에, 우수한 기계적 물성을 가지며, 높은 투명도를 가지는 신규한 고분자 수지의 개발이 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

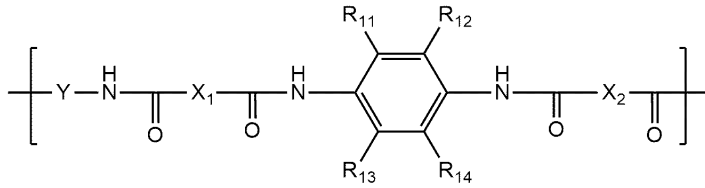
[0010] 본 발명은 우수한 기계적 물성 및 높은 투명도를 가지는 폴리아미드 공중합체를 제공하기 위한 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은 우수한 기계적 물성 및 높은 투명도를 가지는 고분자 필름을 제공하기 위한 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 본 명세서에서는, 하기 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 폴리아미드 공중합체 가 제공된다:

[0013] [화학식 1]



[0014]

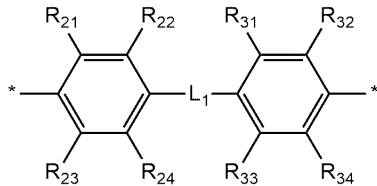
[0015] 상기 화학식 1에서,

[0016] R<sub>11</sub> 내지 R<sub>14</sub>는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 퍼플로오로알킬기(perfluoro alkyl)이고, 단 R<sub>11</sub> 내지 R<sub>14</sub> 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

[0017] X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 2가의 방향족 유기기이고,

[0018] Y는 하기 화학식 2이며,

[0019] [화학식 2]



[0020]

[0021] 상기 화학식 2에서,

[0022] L<sub>1</sub> 은 단일결합, -O-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CONH-, -COO-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>n2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O- 또는 -OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n3</sub>OCO-이고, 상기 n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> 및 n<sub>3</sub>는 각각 1 내지 10의 정수이고,

[0023] R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 퍼플로오로알킬기(perfluoro alkyl)이고, 단 R<sub>21</sub> 내지 R<sub>24</sub> 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 퍼플로오로알킬기이고, R<sub>31</sub> 내지 R<sub>34</sub> 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 퍼플로오로알킬기이다.

[0024] 또한, 본 명세서에서는, 상기 폴리아미드 공중합체를 포함하는 고분자 필름이 제공된다.

[0025] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리아미드 공중합체 및 고분자 필름에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0026] 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

[0027] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0028] 본 명세서에서, 치환기의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 본 명세서에서, "치환"이라는 용어는 화합물 내의 수소 원자 대신 다른 작용기가 결합하는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정되지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0030] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트로기; 히드록시기; 카르보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미드기; 1차 아미노기; 카르복시기; 술폰산기; 술폰아미드기; 포스핀옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폰시기; 아릴술폰시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 할로알킬기; 시클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 알콕시실릴알킬기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 바이페닐기일 수 있다. 즉, 바이페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수도 있다. 바람직하게는 상기 치환기로는 할로알킬

기를 사용할 수 있으며, 상기 할로알킬기의 예로는 트리플루오로메틸기를 들 수 있다.

[0031] 본 명세서에서,  $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ , 또는  $\overset{\cdot}{|}$  는 다른 치환기에 연결되는 결합을 의미하고, 직접결합 또는 단일결합은 L 로 표시되는 부분에 별도의 원자가 존재하지 않은 경우를 의미한다.

[0032] 본 명세서에 있어서, 알킬기는 알케인(alkane)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 상기 직쇄 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 10인 것이 바람직하다. 또한, 상기 분지쇄 알킬기의 탄소수는 3 내지 10이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실, 2,6-디메틸헵탄-4-일 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다. 상기 알킬기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0033] 본 명세서에 있어서, 퍼플로오로알킬기(perfluoro alkyl)기는 상술한 알킬기에 플로오로기가 치환된 작용기를 의미하며, 상기 플로오로기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0034] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 아렌(arene)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 티페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 아릴기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

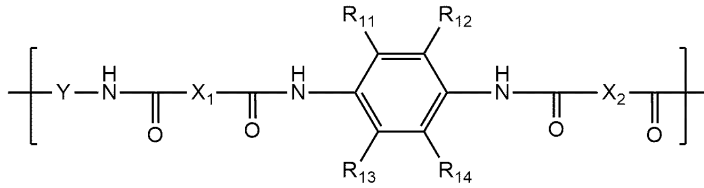
[0035] 본 명세서에 있어서, 아릴렌기는 아렌(arene)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 이들은 2가의 작용기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기의 설명이 적용될 수 있다. 예를 들어, 페닐렌기, 바이페닐렌기, 티페닐렌기, 나프탈렌기, 플루오레닐기, 파이레닐기, 페난트레닐기, 페릴렌기, 테트라세닐기, 안트라센닐기 등이 될 수 있다. 상기 아릴렌기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0036] 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴기는 탄소가 아닌 원자, 이종원자를 1 이상 포함하는 것으로서, 구체적으로 상기 이종 원자는 O, N, Se 및 S 등으로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 1 이상 포함할 수 있다. 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 4 내지 20인 것이 바람직하며, 상기 헤테로아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있다. 헤테로고리의 예로는 티오펜기, 퓨라닐기, 피롤기, 이미다졸릴기, 티아졸릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리딜기, 바이피리딜기, 피리미딜기, 트리아지닐기, 트리아졸릴기, 아크리딜기, 피리다지닐기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸리닐기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미딜기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀리닐기, 인돌릴기, 카바졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤조티아졸릴기, 벤조카바졸릴기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤리닐기(phenanthroline), 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기, 아지리딜기, 아자인돌릴기, 이소인돌릴기, 인다졸릴기, 퓨린기(purine), 프테리딜기(pteridine), 베타-카볼릴기, 나프티리딜기(naphthyridine), 터-피리딜기, 페나지닐기, 이미다조피리딜기, 파이로피리딜기, 아제핀기, 피라졸릴기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 헤테로아릴기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0037] 본 명세서에 있어서, 헤테로 아릴렌기는, 탄소수는 2 내지 20, 또는 2 내지 10, 또는 6 내지 20 이다. 이종원자로 O, N 또는 S를 함유한 아릴렌기로, 2가의 작용기인 것을 제외하고는 전술한 헤테로아릴기의 설명이 적용될 수 있다. 상기 헤테로 아릴렌기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0039] 상술한 바와 같이, 발명의 일 구현예에 따라 하기 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 폴리아미드 공중합체가 제공될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 폴리아미드 공중합체는 하기 화학식1로 표시되는 반복 단위를 포함하는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체일 수 있다.

[0040] [화학식 1]



[0041]

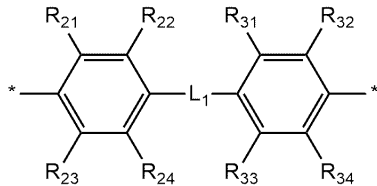
[0042] 상기 화학식 1에서,

[0043] R<sub>11</sub> 내지 R<sub>14</sub>는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 10의 퍼플로오로알킬기(perfluoro alkyl)이고, 단 R<sub>11</sub> 내지 R<sub>14</sub> 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

[0044] X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 2가의 방향족 유기기이고,

[0045] Y는 하기 화학식 2이며,

[0046] [화학식 2]



[0047]

[0048] 상기 화학식 2에서,

[0049] L<sub>1</sub> 은 단일결합, -O-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CONH-, -COO-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>n2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O- 또는 -OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n3</sub>OCO-이고, 상기 n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> 및 n<sub>3</sub>는 각각 1 내지 10의 정수이고,

[0050] R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 10의 퍼플로오로알킬기(perfluoro alkyl)이고, 단 R<sub>21</sub> 내지 R<sub>24</sub> 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 퍼플로오로알킬기이고, R<sub>31</sub> 내지 R<sub>34</sub> 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 퍼플로오로알킬기이다.

[0051] 본 발명자들은 상술한 구조의 폴리아미드 공중합체를 새로이 합성하였으며, 특히 상기 화학식1의 반복 단위를 포함하는 경우, 상기 폴리아미드 공중합체가 우수한 기계적 물성을 가지며, 높은 투명도를 가질 수 있다는 점을 실험을 통해서 확인하고 발명을 완성하였다.

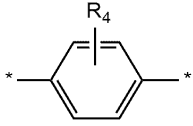
[0052] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1의 반복단위에서 벤젠을 중심으로 파라(para)형태로 양쪽에 아미드(amide) 구조가 위치하는데, 이로 인해 전체적으로 선형(Linear) 구조를 가지게 되고, 벤젠 중심에 적어도 1개 이상의 탄소수 1 내지 5의 알킬기 위치하게 되어 알킬 그룹에 의한 패킹 밀도(packing density)를 감소시켜 투명성을 나타내면서도 우수한 물성을 가질 수 있음을 확인하였다.

[0053] 상술한 바와 같이, 상기 화학식 1에서 X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 2가의 방향족 유기기일 수 있으며, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>가 각각 독립적으로 2가의 방향족 유기기임에 따라, 모듈러스 값 및 연필경도가 보다 높은 값을 가질 수 있다.

[0054] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, 상기 X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기일 수 있다.

[0055] 보다 구체적으로, 상기 화학식1에서, 상기 X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 하기 화학식 3일 수 있다:

[0056] [화학식 3]



[0057]

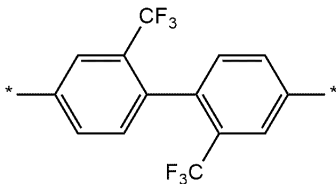
[0058] 상기 화학식 3에서, R<sub>4</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[0060] 한편, 상기 화학식 1에서 Y는 상술한 화학식 2의 구조를 갖는 2가 작용기일 수 있다.

[0061] 구체적으로, 상기 화학식 1에서 Y가 상기 소정의 2개의 방향족 고리가 L<sub>1</sub>을 매개로 연결되는 구조를 갖는데, 이러한 Y가 상기 폴리아미드 공중합체에 포함됨에 따라, 황색도를 감소시킬 수 있고, 단위 부피당 아마이드 결합수를 감소시킴으로써 수분 흡수율을 떨어뜨려 흡습 팽창 계수를 개선할 수 있다.

[0062] 보다 구체적으로 상기 화학식 2는 하기 화학식 4일 수 있다:

[0063] [화학식 4]



[0064]

[0065] 상기 폴리아미드 공중합체는 200,000 내지 1,000,000의 중량평균분자량, 또는 300,000 내지 600,000의 중량평균분자량을 가질 수 있다.

[0066] 본 명세서에서, 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다. 상기 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는, 통상적으로 알려진 분석 장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로 적용되는 온도 조건, 용매, flow rate를 적용할 수 있다. 상기 측정 조건의 구체적인 예로, 30 °C의 온도, N,N-디메틸포름아미드(DMF) 및 1 mL/min의 flow rate를 들 수 있다.

[0067] 한편, 상술한 상기 폴리아미드 공중합체의 물성 및 특성은 상기 화학식1의 반복 단위를 포함함에 따른 것이기 때문에, 상기 폴리아미드 공중합체는 상기 화학식1의 반복 단위를 20 몰%이상, 또는 40 몰%이상, 또는 60 몰%이상 포함할 수 있다. 상기 폴리아미드 공중합체는 상기 화학식1의 반복 단위 이외로 통상적으로 알려진 이미드 반복 단위, 아마이드 반복 단위 및/또는 아마이드-이미드 반복 단위를 더 포함할 수도 있다.

[0068] 상기 폴리아미드 공중합체가 상기 화학식 1의 반복 단위를 20몰%이상 포함하는 경우, 투명하면서도 연필경도가 상승하고, 모듈러스가 증가하는 효과를 나타낼 수 있으나, 상기 화학식 1의 반복 단위의 함량이 20 몰% 미만으로 감소하게 되면, 필름이 불투명 해지고, 코팅용 수지를 제조할 때 코팅용 용매에 대한 용해성이 감소하는 문제점이 나타날 우려가 있다.

[0069] 한편, 상기 폴리아미드 공중합체의 합성 방법에 큰 제한이 있는 것은 아니며, 상술한 화학식1의 반복 단위를 형성할 수 있는 단량체를 사용하여 통상적으로 알려진 합성 장치 및 방법을 사용할 수 있다.

[0070] 예를 들어, 상술한 화학식1의 반복 단위를 형성할 수 있는 단량체를 통상적으로 알려진 유기 용매 등에 녹인 이후에 -10 °C 내지 150°C의 온도 범위에서 중합 반응을 진행할 수 있으며, 상기 중합 반응 시간에 또한 크게 한정되지 않는다.

[0071] 상기 중합 과정에서 사용 가능한 유기 용매의 예도 크게 한정되지 않으며, 예를 들어 예를 들어 N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone; NMP), N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide; DMAc), 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide; DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide; DMSO), 시클로헥산(cyclohexane), 아세토니트릴(acetonitrile) 및 이들의 혼합물로 이루어

어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용될 수 있다.

- [0072] 상기 폴리아미드 공중합체를 합성하는 단계에서, 상기 화학식1의 반복 단위는 TFMB (2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine), 2,5-Diaminotoluene 및 TPC(Terephthaloyl chloride)의 반응을 통해서 형성될 수 있다.
- [0073] 또한, 상기 폴리아미드 공중합체는 상기 공중합체의 형성 단계 이후 침전, 여과, 건조 등의 통상적인 중합체 회수 공정을 통해 최종적으로 얻어질 수 있다.
- [0075] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 일 구현예의 폴리아미드 공중합체를 포함하는 고분자 필름이 제공될 수 있다.
- [0076] 상술한 바와 같이, 상기 폴리아미드 공중합체로부터 형성된 고분자 필름은 우수한 기계적 물성 및 높은 투명도를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 폴리아미드 공중합체로부터 형성된 고분자 필름은 무색의 투명성과 함께 우수한 기계적 물성이 요구되는 다양한 성형품의 재료로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 필름은 디스플레이용 기관, 디스플레이용 보호 필름, 터치 패널, 커버 윈도우 등에 적용될 수 있다.
- [0077] 상기 고분자 필름은 상술한 폴리아미드 공중합체를 사용하는 점을 제외하고는 통상적으로 알려진 다양한 고분자 필름의 제조 방법 및 장치를 별 다른 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 필름은 상기 폴리아미드 공중합체를 포함하는 용액을 임의의 지지체 상에 코팅하여 막을 형성하고, 상기 막으로부터 용매를 증발시켜 건조하는 방법으로 얻어질 수 있다. 상기 고분자 필름에 대한 연신 및 열 처리가 수행될 수도 있다.
- [0078] 상기 폴리아미드 공중합체를 포함하는 용액을 코팅하는 임의의 지지체로 사용 가능한 물질은 크게 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 다양한 고분자 기관 또는 플라스틱 기관, 유리 기관 또는 구리 등의 금속 기관 등을 사용할 수 있다.
- [0079] 또한, 상기 폴리아미드 공중합체를 포함하는 용액을 상기 지지체 상에 상에 도포하는 단계에서는 통상적으로 사용되는 도포 방법 및 장치를 별 다른 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 스프레이법, 롤코팅법, 회전도포법, 슬롯코팅법, 압출코팅법, 커튼코팅법, 다이코팅법, 와이어바코팅법 또는 나이프코팅법 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 고분자 필름의 제조 단계에서, 상기 도포된 폴리아미드 공중합체를 포함하는 용액을 건조하는 단계를 포함할 수도 있다. 상기 지지체 위에 도포된 고분자 수지 용액은 사용된 용매의 비점보다 낮은 온도에서, 예를 들어 60 내지 200℃에서 30초 내지 30분간 건조될 수 있다. 상기 건조 단계에서는 아치형 오븐(arch-type oven) 또는 플로팅형 오븐(floating-type oven) 등이 사용될 수 있다.
- [0081] 한편, 상기 고분자 필름은 일 예로 50 ± 2 μm의 두께를 갖는 시편에 대하여, ASTM D3363에 의거하여 측정된 연필 경도(Pencil Hardness)가 2H등급 이상을 가질 수 있다.
- [0082] 또한, 상기 고분자 필름은 일 예로 50 ± 2 μm의 두께를 갖는 시편에 대하여, ASTM D882에 의거하여 측정된 인장 모듈러스(Tensile Modulus)가 5000 Mpa 이상, 또는 7000 Mpa 이상 일 수 있다.
- [0083] 한편, 상기 고분자 필름은 ASTM D1925에 의거하여 측정된 황색 지수 값(yellow index, YI)이 5.0 이하, 또는 3.5이하일 수 있다.
- [0084] 또한, 상기 고분자 필름은 550 nm 에서의 투과도가 80% 이상, 또는 85% 이상 일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0086] 본 발명에 따르면, 우수한 기계적 물성 및 높은 투명도를 갖는 폴리아미드 공중합체와 이를 포함하는 고분자 필름이 제공될 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0088] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명

의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0090] **[실시예 및 비교예]**

[0091] **실시예 1**

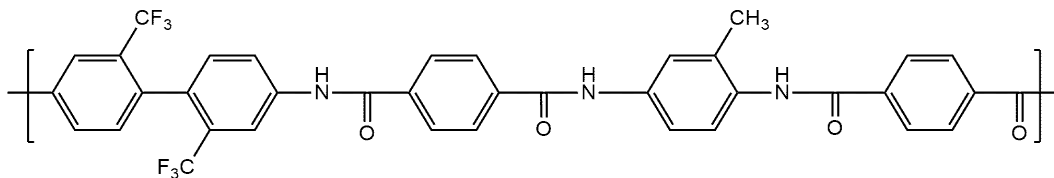
[0092] (1) 폴리아미드 공중합체

[0093] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 온도 조절기를 부착한 1L 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(DMAC) 510 g을 채운 후 상온에서 TFMB를 27.01 g(0.0843 mol)을 투입하고 곧이어 2,5-Diaminotoluene을 2.58 g(0.0210 mol) 투입하여 용해시켰다.

[0094] 상기 TFMB 와 2,5-Diaminotoluene이 완전히 용해된 시점에서, TPC를 21.41g (0.105 mole)을 상온에서 시간차를 두어 투입하고 약 25 °C의 온도 조건 하에서 약 6 시간 동안 충분히 교반하여 용해 및 반응시켰다.

[0095] 상기 용액에 DMAC를 투입하여 고형분 함량을 5% 이하가 되도록 희석하고, 이를 1 L의 메탄올로 침전시키고, 침전된 고형분을 여과한 후, 100 °C의 진공 상태에서 약 6 시간 이상 건조하여 하기의 화학식 1-1로 표시되는 반복 단위를 포함하며 선형 구조를 갖는 고형분 형태의 폴리아미드 공중합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 폴리아미드 공중합체의 중량 평균 분자량은 450,000g/mol이었다.

[0096] [화학식 1-1]



[0097]

[0099] (2) 고분자 필름

[0100] 상기 실시예 1에서 얻은 폴리아미드 공중합체와 Tinuvin329(UV안정제, 폴리머 질량대비 5 phr 투입)를 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide)에 녹여 약 10 wt%(w/v)의 고분자 용액을 제조하였다.

[0101] 상기 고분자 용액을 폴리아미드 기재필름(UPILEX-75s, UBE 사) 상에 도포하고, 필름 어플리케이션터를 이용하여 고분자 용액의 두께를 균일하게 조절하였다.

[0102] 이후, 120 °C 마티즈 오븐에서 15분 동안 건조한 후, 질소를 흘려주면서 250°C에서 30분 동안 경화시킨 후, 상기 기재필름으로부터 박리하여, 고분자 필름(두께 50 μm)을 얻었다.

[0104] **실시예 2**

[0105] (1) 폴리아미드 공중합체

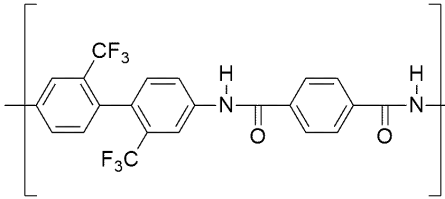
[0106] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 온도 조절기를 부착한 1L 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(DMAC) 510 g을 채운 후 상온에서 TFMB를 22.07 g(0.0689 mol)을 투입하고 곧이어 2,5-Diaminotoluene을 5.61g (0.0459 mol) 투입하여 용해시켰다.

[0107] 상기 TFMB 와 2,5-Diaminotoluene이 완전히 용해된 시점에서, TPC를 23.32g (0.1148 mole)을 상온에서 시간차를 두어 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 선형 구조를 갖는 고형분 형태의 폴리아미드 공중합체를 제조하였다.

[0108] 상기 용액에 DMAC를 투입하여 고형분 함량을 5% 이하가 되도록 희석하고, 이를 1 L의 메탄올로 침전시키고, 침전된 고형분을 여과한 후, 100 °C의 진공 상태에서 약 6 시간 이상 건조하여 상기 화학식 1-1로 표시되는 반복 단위를 포함하며 선형 구조를 갖는 고형분 형태의 폴리아미드 공중합체를 제조하였다.

- [0109] 이렇게 제조된 폴리아미드 공중합체의 중량 평균 분자량은 500,000g/mol이었다.
- [0111] (2) 고분자 필름
- [0112] 상기 실시예 1에서 얻은 폴리아미드 공중합체 대신, 상기 실시예 2에서 얻은 폴리아미드 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 필름을 제조하였다.
- [0114] **실시예 3**
- [0115] (1) 폴리아미드 공중합체
- [0116] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 온도 조절기를 부착한 1L 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(DMAC) 510 g을 채운 후 상온에서 TFMB를 16.15g (0.0504 mol)을 투입하고 곧이어 2,5-Diaminotoluene을 9.24g (0.0756 mol) 투입하여 용해시켰다.
- [0117] 상기 TFMB 와 2,5-Diaminotoluene이 완전히 용해된 시점에서, TPC를 25.60g (0.1261 mole)을 상온에서 시간차를 두어 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 선형 구조를 갖는 고휘분 형태의 폴리아미드 공중합체를 제조하였다.
- [0118] 상기 용액에 DMAC를 투입하여 고휘분 함량을 5% 이하가 되도록 희석하고, 이를 1 L의 메탄올로 침전시키고, 침전된 고휘분을 여과한 후, 100 °C의 진공 상태에서 약 6 시간 이상 건조하여 상기 화학식 1-1로 표시되는 반복 단위를 포함하며 선형 구조를 갖는 고휘분 형태의 폴리아미드 공중합체를 제조하였다.
- [0119] 이렇게 제조된 폴리아미드 공중합체의 중량 평균 분자량은 350,000 g/mol이었다.
- [0121] (2) 고분자 필름
- [0122] 상기 실시예 1에서 얻은 폴리아미드 공중합체 대신, 상기 실시예 3에서 얻은 폴리아미드 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 필름을 제조하였다.
- [0124] **비교예 1**
- [0125] (1) 폴리아미드 공중합체
- [0126] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 온도 조절기를 부착한 1L 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(DMAC) 510 g을 채운 후 상온에서 TFMB를 31.21g (0.0975 mol)을 투입하여 용해시켰다.
- [0127] 상기 TFMB 이 완전히 용해된 시점에서, TPC를 19.78g (0.0975 mole)을 상온에서 시간차를 두어 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 선형 구조를 갖는 고휘분 형태의 폴리아미드 공중합체를 제조하였다.
- [0128] 상기 용액에 DMAC를 투입하여 고휘분 함량을 5% 이하가 되도록 희석하고, 이를 1 L의 메탄올로 침전시키고, 침전된 고휘분을 여과한 후, 100 °C의 진공 상태에서 약 6 시간 이상 건조하여 하기 화학식 1-2로 표시되는 반복 단위를 포함하며 선형 구조를 갖는 고휘분 형태의 폴리아미드 공중합체를 제조하였다.
- [0129] 이렇게 제조된 폴리아미드 공중합체는 중량 평균 분자량은 GPC 용매에 대한 용해성이 좋지 않아서 측정할수 없었다.

[0130] [화학식 1-2]



[0131]

[0133] (2) 고분자 필름

[0134] 상기 실시예 1에서 얻은 폴리아미드 공중합체 대신, 상기 비교예 1에서 얻은 폴리아미드 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 필름을 제조하려고 하였으나, 용매에 녹지 않아서 필름을 제조하지 못하였다.

[0136] **비교예 2**

[0137] (1) 폴리아미드 공중합체

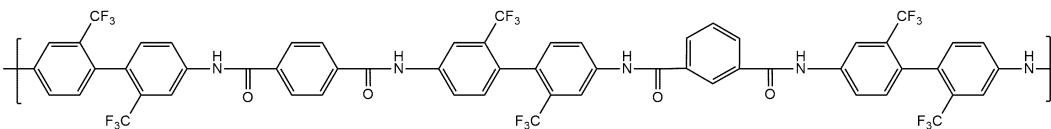
[0138] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 온도 조절기를 부착한 1L 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(DMAC) 510 g을 채운 후 상온에서 TFMB를 31.21g (0.0975 mol) 을 투입하여 용해시켰다.

[0139] 상기 TFMB 이 완전히 용해된 시점에서, TPC 15.83g (0.0779 mole) 과 IPC 3.957g (0.0195 mole) 을 상온에서 시간차를 두어 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 선형 구조를 갖는 고휘분 형태의 폴리아미드 공중합체를 제조하였다.

[0140] 상기 용액에 DMAC를 투입하여 고휘분 함량을 5% 이하가 되도록 희석하고, 이를 1 L의 메탄올로 침전시키고, 침전된 고휘분을 여과한 후, 100 °C의 진공 상태에서 약 6 시간 이상 건조하여 하기 화학식 1-3로 표시되는 반복 단위를 포함하며 선형 구조를 갖는 고휘분 형태의 폴리아미드 공중합체를 제조하였다.

[0141] 이렇게 제조된 폴리아미드 공중합체의 중량 평균 분자량은 400,000 g/mol이었다.

[0143] [화학식 1-3]



[0144]

[0146] **[실험예: 고분자 필름의 물성 측정]**

[0147] (1) 연필 경도

[0148] Pencil Hardness Tester를 이용하여 ASTM D3363의 측정법에 따라 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 고분자 필름의 연필 경도를 측정하였다. 구체적으로, 상기 테스터에 다양한 경도의 연필을 고정하여 상기 필름에 긁은 후, 상기 필름에 흠집이 발생한 정도를 육안이나 현미경으로 관찰하여, 총 긁은 횟수의 70 % 이상 긁히지 않았을 때, 그 연필의 경도에 해당하는 값을 상기 필름의 연필 경도로 평가하였다.

[0150] (2) 모듈러스(Modulus, Gpa)

[0151] Universal Testing Machine (Zwick/RoellZ0.5)을 이용하여 ASTM D882에 의거해 모듈러스를 측정하였다.

[0153] (3) 투과도(T) 측정

[0154] UV-VIS-NIR Spectrophotometer (SolidSpec-3700, SHIMADZU)를 이용하여 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 고분자 필름의 전광선 투과도를 측정하였고, 550 nm 파장의 가시광선에 대한 투과도 값을 하기 표 2에 나타내었다.

[0156] (4) 황색 지수(Yellow Index; Y.I.)

[0157] UV-2600 UV-Vis Spectrometer (SHIMADZU)를 이용하여 ASTM D1925의 측정법에 따라 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 고분자 필름의 황색 지수(Y.I.)를 측정하였다.

[0159] (5) 굴곡성 측정

[0160] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 고분자 필름에 대하여 MIT 타입의 내절강도 시험기 (folding endurance tester)를 이용하여 필름의 내절 강도를 평가하였다. 구체적으로, 필름의 시편(1cm\*7cm)을 내절 강도 시험기에 로딩하고 시편의 왼쪽과 오른쪽에서 175 rpm의 속도로 135°의 각도, 0.8 mm의 곡률 반경 및 250 g의 하중으로 굽혀서 파단할 때까지 왕복 굽힘 횟수(cycle)를 측정하였다.

표 1

[0162]

	연필경도	모듈러스 (Gpa)	투과도 (550 nm)	황색 지수	굴곡성 (MIT)
실시예 1	3H	8.5	88	2.8	15800
실시예 2	3H	8.8	89	2.9	18000
실시예 3	3H	8.9	89	3.2	23000
비교예 1	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
비교예 2	2H	7.5	89	3.2	25000

[0163] 상기 표1에서 확인되는 바와 같이, 실시예 1 내지 3에서 얻어진 폴리아미드 공중합체를 이용하여 제조된 필름은 비교예 2의 필름과 비교하여 동등한 수준의 투과도와 UV 내후성을 나타내면서도 높은 등급의 연필 경도 및 우수한 모듈러스 값을 갖는 것을 확인할 수 있었다.