



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

(11) 공개번호 10-2018-0098003  
 (43) 공개일자 2018년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08G 73/14 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)  
 C08J 5/18 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C08G 73/14 (2013.01)  
 C08G 73/1067 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2017-0024908  
 (22) 출원일자 2017년02월24일  
 심사청구일자 2018년08월09일

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

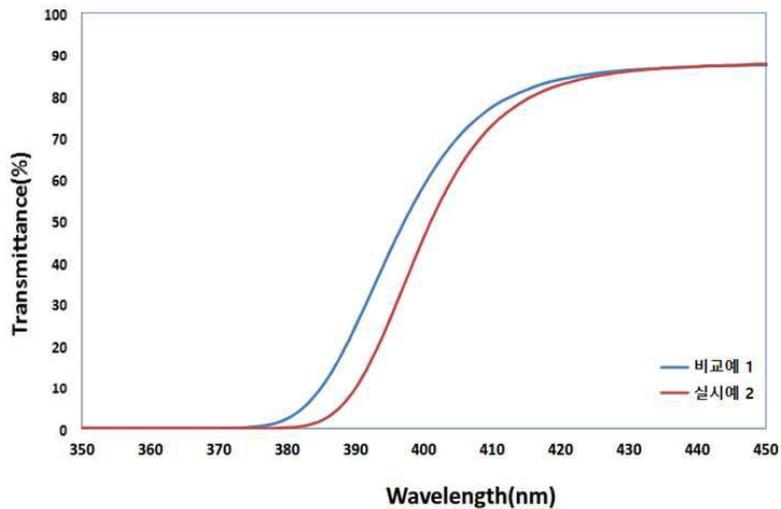
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아미드이미드 공중합체 및 이를 포함하는 폴리아미드이미드 필름**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리아미드이미드 공중합체 및 이를 포함하는 무색 투명한 폴리아미드이미드 공중합체 필름에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리아미드이미드 공중합체는 우수한 내스크래치성 및 기계적 물성을 나타내면서 UV 차폐 기능이 개선된 폴리아미드이미드 필름의 제공을 가능케 한다.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류  
*C08J 5/18* (2013.01)

(72) 발명자

**태영지**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**박영석**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**백관열**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

방향족 다이아민 모노머, 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 방향족 다이카르보닐 모노머가 공중합된 폴리아미드의 이미드화물로서,

상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 51 몰% 이상으로 포함되고,

상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 10 내지 50 몰%의 4,4'-비페닐다이카르보닐 클로라이드(4,4'-biphenyldicarbonyl chloride), 10 내지 30 몰%의 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 및 40 내지 60 몰%의 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride)로 이루어진,

폴리아미드이미드 공중합체.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 방향족 다이아민 모노머는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine)인, 폴리아미드이미드 공중합체.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머는 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride)인, 폴리아미드이미드 공중합체.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

ASTM D3363에 의거하여 25 내지 55  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해 측정된 연필 경도가 2H 등급 이상인, 폴리아미드이미드 공중합체.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

ASTM D638에 의거하여 25 내지 55  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해 측정된 인장강도가 180 MPa 이상인, 폴리아미드이미드 공중합체.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

ASTM E424에 의거하여 25 내지 55  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해 측정된 UV-cut 기울기( $dT/d\lambda$ )가 투과도 10 내지 80% 범위에서 2.80 이상인, 폴리아미드이미드 공중합체.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 폴리아미드이미드 공중합체를 포함하는 폴리아미드이미드 필름.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리아미드이미드 공중합체 및 이를 포함하는 폴리아미드이미드 필름에 관한 것이다.

**배경 기술**

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

[0003] 그러나, 폴리아미드 수지는 이미드 사슬 내에 존재하는  $\pi$  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  $\pi$  전자의 이동을 제한하는 방법; 주사슬에 설펜(-SO<sub>2</sub>-) 그룹, 에테르(-O-) 그룹 등을 도입하여 굽은 구조를 만들어 상기 CTC의 형성을 줄이는 방법; 또는 지방족 고리 화합물을 도입하여  $\pi$  전자들의 공명 구조 형성을 저해하는 방법 등이 제안되었다.

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

[0006] 이에, 최근에는 폴리아미드의 내스크래치성을 개선하기 위하여 폴리아미드 단위구조를 도입한 폴리아미드이미드 공중합체가 개발되고 있다.

[0007] 하지만, 폴리아미드에 폴리아미드 단위구조를 도입하는 경우 내스크래치성은 향상되나 UV 차폐 기능 확보에는 한계가 있어 왔다.

[0008] 따라서, 내스크래치성 및 기계적 물성을 향상시킴과 동시에 UV 차폐 기능을 개선할 수 있는 폴리아미드이미드 공중합체의 개발이 여전히 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명은 우수한 내스크래치성 및 기계적 물성을 나타내면서 UV 차폐 기능이 개선된 폴리아미드이미드 공중합체를 제공하기 위한 것이다.

[0010] 그리고, 본 발명은 상기 폴리아미드이미드 공중합체를 포함하는 폴리아미드이미드 필름을 제공하기 위한 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명에 따르면, 방향족 다이아민 모노머, 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 방향족 다이카르보닐 모노머가 공중합된 폴리아믹산의 이미드화물로서,

[0012] 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 51 몰% 이상으로 포함되고,

[0013] 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 10 내지 50 몰%의 4,4'-비페닐다이카르보닐 클로라이드(4,4'-biphenyldicarbonyl chloride), 10 내지 30 몰%의 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 및 40 내지 60 몰%의 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride)로 이루어진, 폴리아미드이미드 공중합체가 제공된다.

- [0015] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 공중합체를 포함하는 폴리아미드이미드 필름이 제공된다.
- [0017] 이하, 발명의 구현 예들에 따른 폴리아미드이미드 공중합체 및 이를 포함하는 폴리아미드이미드 필름에 대해 상세히 설명하기로 한다.
- [0018] 그에 앞서, 본 명세서에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.
- [0019] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [0020] 본 명세서에서 사용되는 "포함"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0022] I. 폴리아미드이미드 공중합체
- [0023] 발명의 일 구현 예에 따르면,
- [0024] 방향족 다이아민 모노머, 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 방향족 다이카르보닐 모노머가 공중합된 폴리아믹산의 이미드화물로서,
- [0025] 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 51 몰% 이상으로 포함되고,
- [0026] 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 10 내지 50 몰%의 4,4'-비페닐다이카르보닐 클로라이드(4,4'-biphenyldicarbonyl chloride), 10 내지 30 몰%의 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 및 40 내지 60 몰%의 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride)로 이루어진, 폴리아미드이미드 공중합체가 제공된다.
- [0028] 본 발명자들의 계속적인 연구 결과, 방향족 다이아민 모노머, 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 방향족 다이카르보닐 모노머를 사용한 폴리아미드이미드 공중합체의 형성시, 특정 조성의 방향족 다이카르보닐 모노머를 적용할 경우 우수한 내스크래치성 및 높은 기계적 물성을 나타내면서 UV 차폐 기능이 우수한 공중합체를 제조할 수 있음이 확인되었다.
- [0029] 즉, 발명의 구현 예에 따라 처방된 특정 조성의 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는, 기계적 물성뿐만 아니라 UV-cut 기술을 증가시키면서도 무색의 투명한 폴리아미드이미드 공중합체의 형성을 가능하게 한다.
- [0031] 일 구현 예에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 공중합체는 상기 방향족 다이아민 모노머, 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머가 공중합된 폴리아믹산의 이미드화물이다.
- [0032] 상기 폴리아믹산은 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체일 수 있다.
- [0033] 예를 들어, 폴리아믹산 블록 공중합체는, 상기 방향족 다이아민 모노머와 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머의 공중합으로부터 유래한 제 1 단위구조와; 및 상기 방향족 다이아민 모노머와 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 공중합으로부터 유래한 제 2 단위구조를 포함할 수 있다.
- [0034] 그리고, 폴리아믹산 랜덤 공중합체는, 상기 상기 폴리아미드이미드 공중합체는 상기 방향족 다이아민 모노머, 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머가 각각 아미드 결합을 형성하며 랜덤하게 공중합된 단위구조를 포함할 수 있다.
- [0035] 이러한 폴리아믹산은 이미드화에 의해 이미드 결합과 아미드 결합을 동시에 갖는 폴리아미드이미드 공중합체를 형성한다.

- [0037] 이때, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 51 몰% 이상으로 포함된다. 상기 방향족 다이카르보닐 모노머가 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 51 몰% 미만으로 포함되는 경우, 상대적으로 수소결합력이 감소되면서 표면 경도, 탄성계수, 인장강도 등의 기계적 물성 및 황색 지수, 투과도 등의 광학물성이 저하될 수 있다.
- [0039] 바람직하게는, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 60 몰% 이상, 65 몰% 이상, 67 몰% 이상, 또는 70몰% 이상으로 포함될 수 있다.
- [0040] 다만, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머가 과량으로 사용될 경우 내흡습성이 저하되거나 불투명해지는 등의 문제점이 나타날 수 있다. 그러므로, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 90 몰% 이하, 혹은 85 몰% 이하, 혹은 80 몰% 이하로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0042] 특히, 일 구현 예에 따르면, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 4,4'-비페닐다이카르보닐 클로라이드(4,4'-biphenyldicarbonyl chloride, BPC), 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride, IPC) 및 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC)로 이루어진다.
- [0043] 상기 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 및 테레프탈로일 클로라이드(TPC)는 중심의 페닐렌 그룹에 대하여 메타 또는 파라의 위치에 두 개의 카르보닐 그룹이 결합된 화합물이다.
- [0044] 이러한 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 및 테레프탈로일 클로라이드(TPC)를 방향족 다이카르보닐 모노머로 사용하는 경우 공중합체 내의 메타 결합에 기인한 가공성의 향상과 파라 결합에 기인한 기계적 물성의 향상에 유리한 효과를 나타낼 수 있지만, UV-cut 성능 확보에는 한계가 있어 왔다.
- [0045] 이에, 방향족 다이카르보닐 모노머로 중심의 바이페닐렌 그룹에 파라 위치로 두 개의 카르보닐기가 결합된 화합물인 상기 4,4'-비페닐다이카르보닐 클로라이드(BPC)를 추가적으로 사용하는 경우, 상기 4,4'-비페닐다이카르보닐 클로라이드(BPC)가 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 및 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 보다 높은 결정성을 가짐에 따라, 폴리아미드이미드 공중합체의 경도를 더욱 향상시키면서 동시에 UV-cut 기율기를 증가시킬 수 있다.
- [0047] 나아가, 일 구현 예에 따르면, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 10 내지 50 몰%의 4,4'-비페닐다이카르보닐 클로라이드(BPC), 10 내지 30 몰%의 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 및 40 내지 60 몰%의 테레프탈로일 클로라이드(TPC)로 이루어진다.
- [0048] 즉, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머를 이루는 4,4'-비페닐다이카르보닐 클로라이드(BPC), 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 및 테레프탈로일 클로라이드(TPC), 상기 몰 비에서 폴리아미드이미드 공중합체의 투명성과 황색도를 유지하면서도, 경도 및 기계적 물성을 향상시키고 자외선 차폐 기능을 개선할 수 있다.
- [0049] 특히, 상기 4,4'-비페닐다이카르보닐 클로라이드(BPC)가 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 10 몰% 미만으로 포함되는 경우, 내스크래칭성 및 기계적 물성 향상 효과가 미비하며, 50 몰% 초과로 포함되는 경우, 코팅 및 경화 후 필름의 헤이즈가 높다는 문제가 있을 수 있다.
- [0050] 따라서, 상기 4,4'-비페닐다이카르보닐 클로라이드(BPC)는 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 10 몰% 이상, 12 몰% 이상, 또는 14 몰% 이상; 그리고, 50 몰% 이하, 또는 45 몰% 이하로 포함될 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 아이소프탈로일 클로라이드(IPC)는 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 10 몰% 이상, 또는 14 몰% 이상; 그리고, 30 몰% 이하로 포함될 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 테레프탈로일 클로라이드(TPC)는 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 40 몰% 이상, 또는 42 몰% 이상; 그리고, 60 몰% 이하, 또는 58 몰% 이하로 포함될 수 있다.

- [0054] 나아가, 일 구현 예에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 공중합체에서 (상기 방향족 다이아민 모노머) : (상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머)의 몰비가 1:0.95 내지 1 : 1.05일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리아미드이미드 공중합체에서 (상기 방향족 다이아민 모노머) : (상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머)의 몰비는 1:1일 수 있다.
- [0056] 상술한 바와 같이, 일 구현 예에 따른 폴리아미드이미드 공중합체에서 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 조성이 아래의 두 가지 조건을 동시에 충족해야만 우수한 경도 및 기계적 물성, 우수한 내스크래치성(높은 등급의 연필 경도) 및 뛰어난 UV 차폐 기능을 나타낼 수 있다.
- [0058] (i) 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 51 몰% 이상으로 포함될 것
- [0059] (ii) 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 10 내지 50 몰%의 4,4'-비페닐다이카르보닐 클로라이드(BPC), 10 내지 30 몰%의 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 및 40 내지 60 몰%의 테레프탈로일 클로라이드(TPC)로 이루어질 것.
- [0061] 한편, 일 구현 예에 따르면, 상기 방향족 다이아민 모노머는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine, TFDB), 사이클로헥산다이아민(1,3-cyclohexanediamine, 13CHD), 또는 m-메틸렌다이아민(meta-methylenediamine, mMDA)일 수 있다. 이 중 상기 방향족 다이아민 모노머로 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(TFDB)을 사용하는 것이 경도 향상 및 낮은 황색 지수 유지 측면에서 바람직하다.
- [0062] 그리고, 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머는 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride, BPDA), 사이클로부탄 테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride, CBDA), 또는 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride, 6FDA)일 수 있다. 이 중 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머로 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(BPDA)를 사용하는 것이 경도, UV 차폐성, UV 내후성 및 화학적 이미드화 가공성 향상 측면에서 바람직하다.
- [0064] 상기 방향족 다이아민 모노머인 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine)과 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머인 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride)는, 4,4'-비페닐다이카르보닐 클로라이드(BPC), 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 및 테레프탈로일 클로라이드(TPC)로 이루어진 방향족 다이카르보닐 모노머와의 공중합에 의해 상술한 특성을 발현시키는데 유리하다.
- [0066] 한편, 상기 방향족 다이아민 모노머, 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 방향족 다이카르보닐 모노머가 공중합된 폴리아믹산을 형성하는 중합 조건은 특별히 제한되지 않는다.
- [0067] 바람직하게는, 상기 폴리아믹산의 형성을 위한 중합은 불활성 분위기의 0 내지 100 °C 하에서 용액 중합으로 수행될 수 있다.
- [0068] 상기 폴리아믹산의 형성을 위한 용매로는 N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 아세톤, N-메틸-2-피롤리돈, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 감마-부티로락톤 등이 사용될 수 있다.
- [0069] 상기 폴리아믹산의 형성 후의 이미드화는 열적으로 또는 화학적으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 화학적 이미드화에는 아세트 안하이드라이드(acetic anhydride), 피리딘(pyridine)과 같은 화합물이 사용될 수 있다.
- [0070] 일 구현 예에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 공중합체는 10,000 내지 1,000,000 g/mol, 혹은 50,000 내지

1,000,000 g/mol, 혹은 50,000 내지 500,000 g/mol, 혹은 50,000 내지 300,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0072] 이러한 폴리아미드이미드 공중합체는 우수한 내스크래치성 및 높은 기계적 물성을 나타내면서 UV 차폐 기능이 개선된 폴리아미드이미드 필름의 제공을 가능케 한다.

[0074] 구체적으로, 상기 폴리아미드이미드 공중합체는 ASTM D3363에 의거하여 25 내지 55  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해 측정된 연필 경도(Pencil Hardness)가 2H 등급 이상일 수 있다.

[0076] 또한, 상기 폴리아미드이미드 공중합체는 ASTM D638에 의거하여 25 내지 55  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해 측정된 인장강도가 180 MPa 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 인장강도는 190 MPa 이상, 200 MPa 이상, 또는 220 MPa 이상일 수 있다. 상기 인장강도가 높을수록 기계적 물성이 우수한 것이어서 그 상한에 제한은 없으나, 일례로 300 MPa 이하, 280 MPa 이하, 또는 270 MPa 이하일 수 있다.

[0078] 또한, 상기 폴리아미드이미드 공중합체는 ASTM D638에 의거하여 25 내지 55  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해 측정된 인장신율이 18% 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 인장신율은 20% 이상, 22% 이상, 또는 25% 이상일 수 있다. 상기 인장신율이 높을수록 기계적 물성이 우수한 것이어서 그 상한에 제한은 없으나, 일례로 35% 이하, 33% 이하, 또는 30% 이하일 수 있다.

[0080] 또한, 상기 폴리아미드이미드 공중합체는 ASTM E424에 25 내지 55  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해 측정된 UV-cut 기울기( $dT/d\lambda$ )는 투과도 10 내지 80% 범위에서 2.80 이상일 수 있다. 또한, 이때 UV-cut off 파장(투과도 1% 미만일 때의 파장)은 353 nm 내지 355 nm일 수 있다. 구체적으로, 후술하는 실시예 및 비교예에서 확인할 수 있는 바와 같이, 4,4'-비페닐다이카르보닐 클로라이드(BPC), 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 및 테레프탈로일 클로라이드(TPC)로 이루어진 방향족 다이카르보닐 모노머의 조합을 사용한 폴리아미드이미드 공중합체가 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 조합을 사용하지 않은 폴리아미드이미드 공중합체에 비하여 높은 UV-cut 기울기( $dT/d\lambda$ )를 나타낼 수 있다. 이러한 UV-cut 기울기( $dT/d\lambda$ ) 및 UV-cut off 파장은 파장에 대한 투과도를 측정된 후 그 결과 그래프를 통해 확인 가능하다.

[0082] II. 폴리아미드이미드 필름

[0083] 발명의 다른 일 구현 예에 따르면, 상술한 폴리아미드이미드 공중합체를 포함하는 무색 투명한 폴리아미드이미드 필름이 제공된다.

[0084] 상술한 바와 같이, 본 발명자들의 지속적인 연구 결과, 방향족 다이아민 모노머, 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 방향족 다이카르보닐 모노머를 사용한 폴리아미드이미드 공중합체의 형성시, 특정 조성의 방향족 다이카르보닐 모노머를 적용할 경우 우수한 내스크래치성 및 기계적 강도를 가지면서 동시에 UV 차폐 기능이 개선된 공중합체를 형성할 수 있음이 확인되었다.

[0086] 이로써, 상기 폴리아미드이미드 공중합체를 포함하는 필름은 UV 차폐 기능과 함께 높은 내스크래치성이 요구되는 다양한 성형품의 재료로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리아미드이미드 필름은 디스플레이용 기판, 디스플레이용 보호 필름, 터치 패널 등에 적용될 수 있다.

[0088] 상기 폴리아미드이미드 필름은 상기 폴리아미드이미드 공중합체를 사용하여 건식법, 습식법과 같은 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 예컨대, 상기 폴리아미드이미드 필름은, 상기 공중합체를 포함하는 용액을 임의의 지지체 상에 코팅하여 막을 형성하고, 상기 막으로부터 용매를 증발시켜 건조하는 방법으로 얻어질 수 있다.

필요에 따라, 상기 폴리아미드이미드 필름에 대한 연신 및 열 처리가 수행될 수 있다.

**발명의 효과**

[0089] 본 발명에 따른 폴리아미드이미드 공중합체는 우수한 내스크래치성 및 기계적 물성을 나타내면서 UV 차폐 기능이 개선된 폴리아미드이미드 필름의 제공을 가능케 한다.

**도면의 간단한 설명**

[0090] 도 1은, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조한 폴리아미드이미드 필름의 과장에 따른 투과도 측정 결과이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0091] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[0093] **(폴리아미드이미드 공중합체의 제조)**

[0094] **제조예 1**

[0095] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 100 mL 4-neck 둥근 플라스크 (반응기)에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 42.5 g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(TFDB) 4.3025 g(0.01343 mol)을 투입 및 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다.

[0096] 여기에 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(BPDA) 1.1859 g(0.00403 mol)을 함께 투입 후, 일정 시간 동안 교반하여 용해 및 반응 시켰다. 이 때 용액의 온도는 25℃로 유지하였다.

[0097] 그리고 용액의 온도를 -10℃로 냉각시킨 후, 비페닐다이카르보닐 클로라이드(BPC) 0.375 g(0.00134 mol), 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 1.0911g(0.00537 mol)과 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 0.5455g(0.00269 mol)을 각각 첨가하여 교반하여 주었다. 고형분의 농도는 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.

[0098] 상기 폴리아믹산 용액에 DMAc를 투입하여 고형분 함량 5% 이하로 묽혀 이를 메탄올 10 L로 침전시키고, 침전된 고형분을 여과한 후, 100℃에서 진공으로 6시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 121,441 g/mol).

[0100] **제조예 2**

[0101] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 100 mL 4-neck 둥근 플라스크 (반응기)에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 42.5 g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(TFDB) 4.2446 g(0.01325 mol)을 투입 및 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다.

[0102] 여기에 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(BPDA) 1.17 g(0.003983 mol)을 함께 투입 후, 일정 시간 동안 교반하여 용해 및 반응 시켰다. 이 때 용액의 온도는 25℃로 유지하였다.

[0103] 그리고 용액의 온도를 -10℃로 냉각시킨 후, 비페닐다이카르보닐 클로라이드(BPC) 0.740 g(0.00265 mol), 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 0.8073g(0.00397 mol)과 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 0.5382g(0.00265 mol)을 각각 첨가하여 교반하여 주었다. 고형분의 농도는 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.

[0104] 상기 폴리아믹산 용액에 DMAc를 투입하여 고형분 함량 5% 이하로 묽혀 이를 메탄올 10 L로 침전시키고, 침전된 고형분을 여과한 후, 100℃에서 진공으로 6시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 97,447 g/mol).

[0106] **제조예 3**

- [0107] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 100 mL 4-neck 둥근 플라스크 (반응기)에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 42.5 g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민(TFDB) 4.1883 g(0.01308 mol)을 투입 및 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다.
- [0108] 여기에 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 에씨드 다이안하이드라이드(BPDA) 1.1544 g(0.003924 mol)을 함께 투입 후, 일정 시간 동안 교반하여 용해 및 반응 시켰다. 이 때 용액의 온도는 25℃로 유지하였다.
- [0109] 그리고 용액의 온도를 -10℃로 냉각시킨 후, 비페닐다이카르보닐 클로라이드(BPC) 1.0952 g(0.00392 mol), 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 0.7966g(0.00392 mol)과 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 0.2655g(0.001308 mol)을 각각 첨가하여 교반하여 주었다. 고형분의 농도는 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.
- [0110] 상기 폴리아믹산 용액에 DMAc를 투입하여 고형분 함량 5% 이하로 묽혀 이를 메탄올 10 L로 침전시키고, 침전된 고형분을 여과한 후, 100℃에서 진공으로 6시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 88,736 g/mol).
- [0112] **비교제조예 1**
- [0113] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 100 mL 4-neck 둥근 플라스크 (반응기)에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 42.5 g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 TFDB 4.3619 g(0.0136 mol)을 투입 및 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다.
- [0114] 여기에 BPDA 1.2023 g(0.00408 mol)을 함께 투입 후, 일정 시간 동안 교반하여 용해 및 반응 시켰다. 이 때 용액의 온도는 25℃로 유지하였다. 그리고 용액의 온도를 -10℃로 냉각시킨 후, TPC 1.3827g(0.00681mol)과 IPC 0.5531 g(0.00272 mol)을 각각 첨가하여 교반하여 주었다. 고형분의 농도는 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.
- [0115] 상기 폴리아믹산 용액에 DMAC를 투입하여 고형분 함량 5% 이하로 묽혀 이를 메탄올 10 L로 침전시키고, 침전된 고형분을 여과한 후, 100℃에서 진공으로 6시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 88,147 g/mol).
- [0117] **비교제조예 2**
- [0118] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 100 mL 4-neck 둥근 플라스크 (반응기)에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 42.5 g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 TFDB 4.1334 g(0.01290 mol)을 투입 및 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다.
- [0119] 여기에 BPDA 1.1393 g(0.003872 mol)을 함께 투입 후, 일정 시간 동안 교반하여 용해 및 반응 시켰다. 이 때 용액의 온도는 25℃로 유지하였다.
- [0120] 그리고 용액의 온도를 -10℃로 냉각시킨 후, BPC 1.4411 g(0.0051631 mol), TPC 0.2621 g(0.001290 mol)과 IPC 0.5241 g(0.002581 mol)을 각각 첨가하여 교반하여 주었다. 고형분의 농도는 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.
- [0121] 상기 폴리아믹산 용액에 DMAC를 투입하여 고형분 함량 5% 이하로 묽혀 이를 메탄올 10 L로 침전시키고, 침전된 고형분을 여과한 후, 100℃에서 진공으로 6시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 101,851 g/mol).
- [0123] **비교제조예 3**
- [0124] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 100 mL 4-neck 둥근 플라스크 (반응기)에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 42.5 g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민(TFDB) 4.3320 g(0.01352 mol)을 투입 및 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다.

[0125] 여기에 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(BPDA) 1.1940 g(0.00406 mol)을 함께 투입 후, 일정 시간 동안 교반하여 용해 및 반응 시켰다. 이 때 용액의 온도는 25℃로 유지하였다.

[0126] 그리고 용액의 온도를 -10℃로 냉각시킨 후, 비페닐다이카르보닐 클로라이드(BPC) 0.1888 g(0.00068 mol), 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 1.0986g(0.00541 mol)과 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 0.686g(0.00338 mol)을 각각 첨가하여 교반하여 주었다. 고형분의 농도는 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.

[0127] 상기 폴리아믹산 용액에 DMAc를 투입하여 고형분 함량 5% 이하로 묽혀 이를 메탄올 10 L로 침전시키고, 침전된 고형분을 여과한 후, 100℃에서 진공으로 6시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 79,171 g/mol).

[0129] 하기 표 1에 상기 제조예 1 내지 3 및 비교제조예 1 내지 3에서 제조시 사용된 모노머의 함량을 정리하였다.

**표 1**

[0131]	(TFDB): (BPDA+BPC+IPC+TPC)의 몰비	(BPDA+BPC+IPC+TPC 총 몰 기준)				(BPC+IPC+TPC 총 몰 기준)		
		BPDA (몰%)	BPC (몰%)	IPC (몰%)	TPC (몰%)	BPC (몰%)	IPC (몰%)	TPC (몰%)
제조예 1	1:1	30.0	10.0	20.0	40.0	14.3	28.6	57.1
제조예 2	1:1	30.0	20.0	20.0	30.0	28.6	28.6	42.8
제조예 3	1:1	30.0	30.0	10.0	30.0	42.85	14.3	42.85
비교 제조예 1	1:1	30.0	-	20.0	50.0	-	28.5	71.5
비교 제조예 2	1:1	30.0	40.0	20.0	10.0	57.1	28.6	14.3
비교 제조예 3	1:1	30.0	5.0	25.0	40.0	7.2	35.7	57.1

[0132] **(폴리아미드이미드 필름의 제조)**

[0133] **실시예 1**

[0134] 상기 제조예 1에서 얻은 폴리아미드이미드 공중합체를 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide)에 녹여 약 25 % (w/V)의 고분자 용액을 제조하였다. 상기 고분자 용액을 유리 기판에 붓고 필름 어플리케이션을 이용하여 고분자 용액의 두께를 균일하게 조절한 후, 70℃에서 5 분 및 100 ℃에서 10 분 동안 진공 오븐에서 건조한 후 형성된 필름을 박리하였다.

[0135] 박리된 필름을 진공 오븐의 프레임에 고정된 후 질소를 흘려주면서 250 ℃에서 30 분 동안 경화하여 53.2 μm 두께의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.

[0137] **실시예 2, 실시예 3 및 비교예 1 내지 3**

[0138] 상기 제조예 1에서 얻은 폴리아미드이미드 공중합체 대신 제조예 2, 제조예 3 및 비교제조예 1 내지 3에서 얻은 폴리아미드이미드 공중합체를 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 하기 표 1에 기재된 두께의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.

[0140] **시험예**

[0141] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 폴리아미드이미드 필름을 하기의 방법으로 물성을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었고, 이 중 실시예 2 및 비교예 1의 투과도 그래프를 도 1에 나타내었다.

- [0143] (1) 연필 경도
- [0144] Pencil Hardness Tester를 이용하여 ASTM D3363의 측정법에 따라 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 경로 평가하였다.
- [0145] (2) 탄성계수(Elastic Modulus), 인장강도(Tensile Strength) 및 인장신율(Tensile Elongation)
- [0146] 인장강도 측정기(제조사: Instron, 모델명: 3345 UTM)를 이용하여 IPC-TM-650의 측정법에 따라 필름의 탄성계수, 인장강도 및 인장신율을 측정하였다.
- [0147] (3) 황색 지수(Y.I.)
- [0148] COH-400 Spectrophotometer (NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES)를 이용하여 ASTM E313의 측정법에 따라 필름의 황색 지수(Y.I.)를 측정하였다.
- [0149] (4) 투과도(T)
- [0150] UV-VIS-NIR Spectrophotometer (SolidSpec-3700, SHIMADZU)를 이용하여 필름의 전 광선 투과도를 측정하였고, 550 nm 파장의 가시광선에 대한 투과도 값을 하기 표 2에 나타내었다.
- [0151] (5) UV-cut off 파장( $\lambda$ ) 및 UV-cut 기울기( $dT/d\lambda$ )
- [0152] UV-Vis 분광 광도계(제조사: Shimadzu, 모델명: UV2600)를 이용하여 ASTM E424의 측정법에 따라 필름의 UV-cut off 파장( $\lambda$ ) 및 UV-cut 기울기( $dT/d\lambda$ )를 측정하였다. UV-cut 기울기( $dT/d\lambda$ )는 투과도 10 내지 80% 범위에서 측정하였으며 UV-cut off는 투과도 1% 미만일 때의 파장으로 나타내었다.

표 2

[0154]	방향족 다이카르보닐 모노머			두께 ( $\mu\text{m}$ )	연필 경도	탄성 계수 (GPa)	인장 강도 (MPa)	인장 신율 (%)	Y.I.	T (%)	$\lambda$ (nm)	$dT/d\lambda$
	BPC (몰%)	IPC (몰%)	TPC (몰%)									
실시예 1	14.3	28.6	57.1	52.1	2H	4.97	228	26	3.12	89.5	383	2.88
실시예 2	28.6	28.6	42.8	50.4	2H	5.41	241	22	3.17	89.1	384	2.91
실시예 3	42.85	14.3	42.85	51.3	2H	5.9	268	30	3.05	89.1	389	2.94
비교예 1	-	28.5	71.5	53.2	H	4.44	175	17	3.18	88.9	378	2.59
비교예 2	57.1	28.6	14.3	50.8	측정 불가	6.42	300	25	측정 불가	측정 불가	측정 불가	측정 불가
비교예 3	7.2	35.7	57.1	49.2	H	4.52	166	25	3.09	88.9	383	2.78

[0155] 상기 표 2 및 도 1을 참고하면, BPC 함량이 높은 비교예 2에 따른 필름은 헤이즈하여 광학 관련 물성의 측정이 불가능한 반면, 적정 함량의 BPC가 사용된 실시예에 따른 필름은 비교예에 따른 필름에 비하여 연필 경도가 높아 내스크래치성이 개선되었을 뿐 아니라, 기계적 물성이 우수하고 UV-cut 기울기가 증가되었음을 확인할 수 있다.

도면

도면1

