	<b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2018-0133564 <b>(43) 공개일자</b> 2018년12월14일
<b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b> C08J 5/18 (2006.01) C08G 73/14 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)		<b>(71) 출원인</b> 스미또모 가가꾸 가부시키키가이샤 일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27반 1고
<b>(52) CPC특허분류</b> C08J 5/18 (2013.01) C08G 73/14 (2013.01)		<b>(72) 발명자</b> 미야모토 고지 일본국 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6반 스미또모 가가꾸 가부시키키가이샤 내 마스이 노조미 일본국 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6반 스미또모 가가꾸 가부시키키가이샤 내 (뒷면에 계속)
<b>(21) 출원번호</b> 10-2018-7035605(분할)		<b>(74) 대리인</b> 특허법인(유)화우
<b>(22) 출원일자(국제)</b> 2018년01월15일 심사청구일자 2018년12월07일		
<b>(62) 원출원</b> 특허 10-2018-7009234 원출원일자(국제) 2018년01월15일 심사청구일자 2018년03월30일		
<b>(85) 번역문제출일자</b> 2018년12월07일		
<b>(86) 국제출원번호</b> PCT/JP2018/000805		
<b>(87) 국제공개번호</b> WO 2018/135432 국제공개일자 2018년07월26일		
<b>(30) 우선권주장</b> JP-P-2017-008828 2017년01월20일 일본(JP)		

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 필름, 수지 조성물 및 폴리아미드이미드 수지의 제조 방법

# (57) 요 약

본 발명은, 예를 들면, 플렉시블 디스플레이 등의 전면판으로서 적합하게 사용될 수 있는, 높은 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지를 포함하는, 높은 표면 경도를 갖는 필름을 제공하는 것을 과제로 한다.

본 발명은, 디아민에 유래하는 구성 단위, 디카르본산에 유래하는 구성 단위, 및, 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 적어도 갖고, 2차원 NMR에 의해 측정하여 95% 이상의 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지 A를 포함하는 필름을 제공한다.

(52) CPC특허분류

**C08L 79/08** (2013.01)

(72) 발명자

**가네사카 쇼**

일본국 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6반 스미또  
모 가가꾸 가부시키키가이샤 내

**이케우치 준이치**

일본국 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6반 스미또  
모 가가꾸 가부시키키가이샤 내

## 명세서

### 청구범위

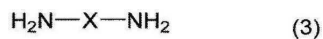
#### 청구항 1

디아민에 유래하는 구성 단위, 디카르본산에 유래하는 구성 단위, 및, 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 적어도 갖고, 2차원 NMR에 의해 측정하여 95% 이상의 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지 A를 포함하는 필름.

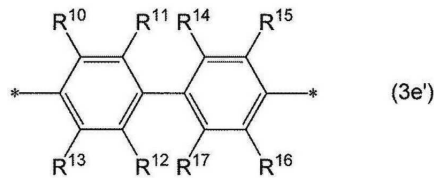
#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

디아민은, 식 (3):



[식 (3) 중, X는 식 (3e'):



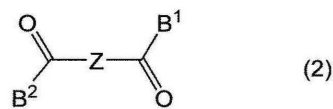
[식 (3e') 중, R<sup>10</sup>~R<sup>17</sup>은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타내고, R<sup>10</sup>~R<sup>17</sup>에 포함되는 수소 원자는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 되고, \*은 결합손을 나타낸다.] 를 나타낸다.]

로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 필름.

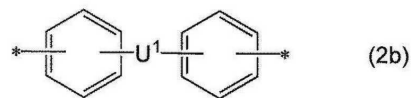
#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

디카르본산은, 식 (2):



[식 (2) 중, Z는 식 (2a) 또는 식 (2b)



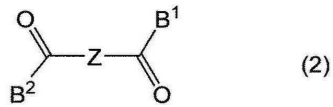
[식 (2a) 및 식 (2b) 중, U<sup>1</sup>은 단결합, -O-, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -Ar-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -O-Ar-O-, -Ar-O-Ar-, -Ar-CH<sub>2</sub>-Ar-, -Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ar- 또는 -Ar-SO<sub>2</sub>-Ar-을 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 로 나타내어지는 기를 나타내고, B<sup>1</sup> 및 B<sup>2</sup>는, 각각 독립적으로, OH 또는 할로겐 원자를 나타낸다.]

로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 필름.

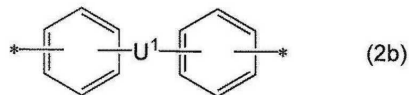
#### 청구항 4

제 2 항에 있어서,

디카르본산은, 식 (2):



[식 (2) 중, Z는 식 (2a) 또는 식 (2b)



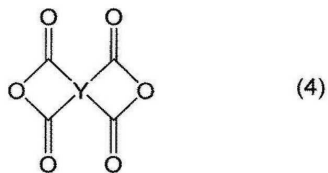
[식 (2a) 및 식 (2b) 중, U¹은 단결합, -O-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -Ar-, -SO₂-, -CO-, -O-Ar-O-, -Ar-O-Ar-, -Ar-CH₂-Ar-, -Ar-C(CH₃)₂-Ar- 또는 -Ar-SO₂-Ar-을 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 로 나타내어지는 기를 나타내고, B¹ 및 B²는, 각각 독립적으로, OH 또는 할로겐 원자를 나타낸다.]

로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 필름.

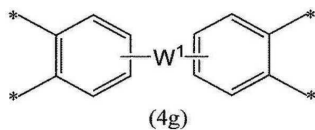
#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

테트라카르본산 2 무수물은, 식 (4):



[식 중, Y는, 식 (4g):



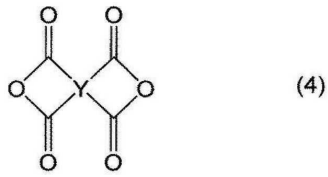
[식 (4g) 중, W¹은 단결합, -C(CH₃)₂- 또는 -C(CF₃)₂-를 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 을 나타낸다.]

로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 필름.

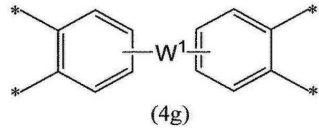
#### 청구항 6

제 2 항에 있어서,

테트라카르본산 2 무수물은, 식 (4):



[식 중, Y는, 식 (4g):



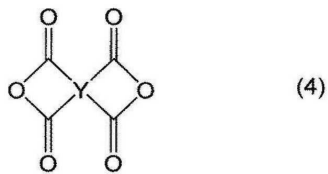
[식 (4g) 중, W<sup>1</sup>은 단결합, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 또는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-를 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 을 나타낸다.]

로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 필름.

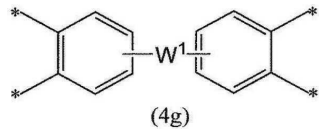
#### 청구항 7

제 3 항에 있어서,

테트라카르본산 2 무수물은, 식 (4):



[식 중, Y는, 식 (4g):



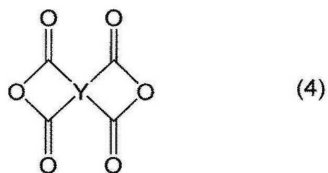
[식 (4g) 중, W<sup>1</sup>은 단결합, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 또는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-를 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 을 나타낸다.]

로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 필름.

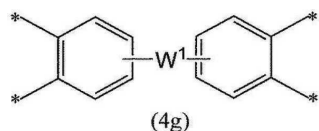
#### 청구항 8

제 4 항에 있어서,

테트라카르본산 2 무수물은, 식 (4):



[식 중, Y는, 식 (4g):



[식 (4g) 중,  $W^1$ 은 단결합,  $-C(CH_3)_2-$  또는  $-C(CF_3)_2-$ 를 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 을 나타낸다.]

로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 필름.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,  
폴리아미드이미드 수지 A는 불소 원자를 포함하는, 필름.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,  
3 이하의 YI를 갖는, 필름.

#### 청구항 11

제 9 항에 있어서,  
3 이하의 YI를 갖는, 필름.

#### 청구항 12

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,  
4000 렉스의 조도 조건하에서 ASTM D 3363에 따라 측정하여 3B 이상의 연필경도를 갖는, 필름.

#### 청구항 13

제 9 항에 있어서,  
4000 렉스의 조도 조건하에서 ASTM D 3363에 따라 측정하여 3B 이상의 연필경도를 갖는, 필름.

#### 청구항 14

제 10 항에 있어서,  
4000 렉스의 조도 조건하에서 ASTM D 3363에 따라 측정하여 3B 이상의 연필경도를 갖는, 필름.

#### 청구항 15

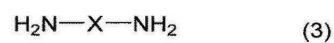
제 11 항에 있어서,  
4000 렉스의 조도 조건하에서 ASTM D 3363에 따라 측정하여 3B 이상의 연필경도를 갖는, 필름.

#### 청구항 16

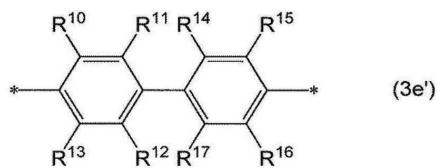
디아민에 유래하는 구성 단위, 디카르본산에 유래하는 구성 단위, 및, 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 갖고, 2차원 NMR에 의해 측정하여 60% 이상의 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지 B, 및, 용제를 적어도 포함하는, 수지 조성물.

#### 청구항 17

제 16 항에 있어서,  
디아민은, 식 (3):



[식 (3) 중, X는 식 (3e'):



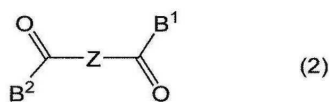
[식 (3e') 중,  $R^{10} \sim R^{17}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타내고,  $R^{10} \sim R^{17}$ 에 포함되는 수소 원자는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 되고, \*은 결합손을 나타낸다.] 을 나타낸다.]

로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 수지 조성물.

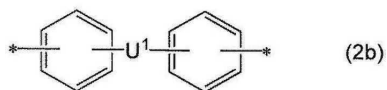
### 청구항 18

제 16 항에 있어서,

디카르본산은, 식 (2):



[식 (2) 중, Z는 식 (2a) 또는 식 (2b):



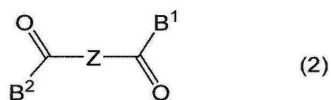
[식 (2a) 및 식 (2b) 중,  $U^1$ 은 단결합,  $-O-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$ ,  $-Ar-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-Ar-O-$ ,  $-Ar-O-Ar-$ ,  $-Ar-CH_2-Ar-$ ,  $-Ar-C(CH_3)_2-Ar-$  또는  $-Ar-SO_2-Ar-$ 을 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 로 나타내어지는 기를 나타내고,  $B^1$  및  $B^2$ 는, 각각 독립적으로, OH 또는 할로겐 원자를 나타낸다.]

로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 수지 조성물.

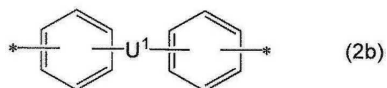
### 청구항 19

제 17 항에 있어서,

디카르본산은, 식 (2):



[식 (2) 중, Z는 식 (2a) 또는 식 (2b):



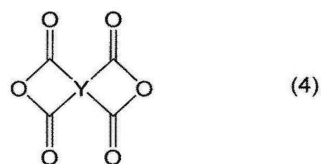
[식 (2a) 및 식 (2b) 중,  $U^1$ 은 단결합,  $-O-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$ ,  $-Ar-$ ,  $-SO_2-$ ,

-CO-, -O-Ar-O-, -Ar-O-Ar-, -Ar-CH<sub>2</sub>-Ar-, -Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ar- 또는 -Ar-SO<sub>2</sub>-Ar-을 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 로 나타내어지는 기를 나타내고, B<sup>1</sup> 및 B<sup>2</sup>는, 각각 독립적으로, OH 또는 할로젠 원자를 나타낸다.] 로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 수지 조성물.

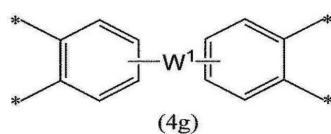
#### 청구항 20

제 16 항에 있어서,

테트라카르본산 2 무수물은, 식 (4):



[식 (4) 중, Y는, 식 (4g):



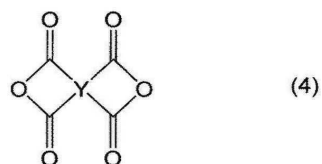
[식 (4g) 중, W<sup>1</sup>은 단결합, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 또는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-를 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 을 나타낸다.]

로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 수지 조성물.

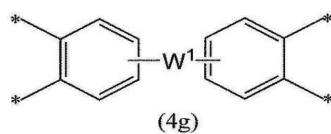
#### 청구항 21

제 17 항에 있어서,

테트라카르본산 2 무수물은, 식 (4):



[식 (4) 중, Y는, 식 (4g):



[식 (4g) 중, W<sup>1</sup>은 단결합, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 또는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-를 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 을 나타낸다.]

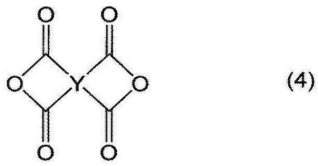
로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 수지 조성물.

#### 청구항 22

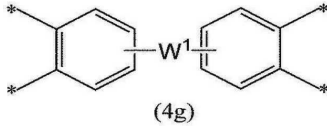
제 18 항에 있어서,



테트라카르본산 2 무수물은, 식 (4):



[식 (4) 중, Y는, 식 (4g):



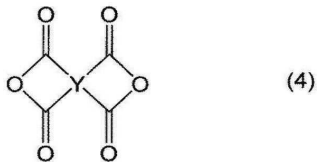
[식 (4g) 중, W<sup>1</sup>은 단결합, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 또는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-를 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 을 나타낸다.]

로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 수지 조성물.

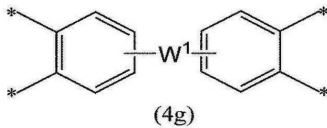
### 청구항 23

제 19 항에 있어서,

테트라카르본산 2 무수물은, 식 (4):



[식 (4) 중, Y는, 식 (4g):



[식 (4g) 중, W<sup>1</sup>은 단결합, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 또는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-를 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 을 나타낸다.]

로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 수지 조성물.

### 청구항 24

제 16 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리아미드이미드 수지 B는 불소 원자를 포함하는, 수지 조성물.

### 청구항 25

제 16 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물의 도막을 건조시켜 이루어지는 필름.

### 청구항 26

제 24 항에 기재된 수지 조성물의 도막을 건조시켜 이루어지는 필름.

## 발명의 설명

## 기술 분야

본 발명은 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 필름, 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 수지 조성물 및 폴리아미드이미드 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

## 배경 기술

- [0002] 현재, 액정 표시 장치나 유기 EL 표시 장치 등의 화상 표시 장치는, 텔레비전뿐만 아니라, 휴대 전화나 스마트 위치와 같은 여러 가지 용도로 널리 활용되고 있다. 이러한 용도의 확대에 따라, 플렉시블 특성을 갖는 화상 표시 장치(플렉시블 디스플레이)가 요구되고 있다. 화상 표시 장치는, 액정 표시 소자 또는 유기 EL 표시 소자 등의 표시 소자 외에, 편광판이나 위상차판 및 전면(前面)판 등의 구성 부재로 구성된다. 플렉시블 디스플레이를 달성하기 위해서는, 이들 모든 구성 부재가 유연성을 가질 필요가 있다.
- [0003] 지금까지 전면판으로서 유리이 이용되고 있다. 유리는 투명도가 높고, 유리의 종류에 따라서는 고경도를 발현할 수 있는 반면, 매우 강직하고 깨지기 쉽기 때문에, 플렉시블 디스플레이의 전면판 재료로서의 이용은 어렵다.
- [0004] 그 때문에, 유리를 대신하는 재료로서 고분자 재료의 활용이 검토되고 있다. 고분자 재료로 이루어지는 전면판은 플렉시블 특성을 발현하기 쉽기 때문에, 여러 가지 용도로 이용하는 것을 기대할 수 있다. 유연성을 갖는 수지로서는 여러 가지의 것을 들 수 있지만, 그 하나로 폴리아미드이미드 수지가 있다. 폴리아미드이미드 수지는 투명성이나 내열성의 관점에서 여러 가지 용도로 사용되고, 그 제조 방법도 여러 가지 검토되고 있다.
- [0005] 예를 들면, 특허문헌 1에는, TFDB(2,2'-비스트리플루오로메틸-4,4'-비페닐디아민)에 유래하는 단위 구조, 6FDA(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphtalic acid) 2 무수물에 유래하는 단위 구조, 및, TPC(테레프탈로일클로라이드; 1,4-벤젠디카르보닐클로라이드)에 유래하는 단위 구조가 공중합된 수지를 포함하는, 공중합 폴리아미드이미드 필름이 기재되어 있다.
- [0006] 또, 특허문헌 2에는 연필경도 등의 기계적 특성이 우수한 공중합 폴리아미드 필름이 기재되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공표특허 특표2015- 521686호 공보  
(특허문헌 0002) 일본 공표특허 특표2014-528490호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 종래에, 전면판으로서 사용되는 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 필름에서는, 높은 투명성과 함께 필름의 높은 표면 경도를 발현하는 것이 요구되지만, 필름 제조 방법이나 필름의 측정 조건에 따라서 표면 경도의 평가 결과가 크게 다른 등의 문제가 있었다.
- [0009] 예를 들면, 특허문헌 1에 기재된 필름은, 파장 380~780 nm의 평균 투과도가 89% 이상이지만, 그 필름이 충분히 높은 표면 경도를 갖는지 여부는 명백하게 되어 있지 않다. 또, 높은 표면 경도의 발현에 적합한 형태에 대한 시사도 없다. 특허문헌 2에는 필름이 3H 이상의 표면 연필경도를 갖는 것이 기재되어는 있지만, 연필경도의 평가를 행하는 경우, 사용하는 조도(照度) 조건에 따라서 결과가 다른 경우가 있다.
- [0010] 그래서 본 발명은, 특히 플렉시블 디스플레이 등의 전면판으로서 적합하게 사용되는, 높은 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지를 포함하는, 높은 표면 경도를 갖는 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

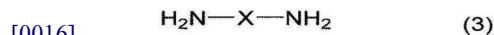
### 과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여, 폴리아미드이미드 수지의 여러 가지 특성에 대하여, 폴리아미드이미드 수지의 이미드화율과 얻어지는 필름의 표면 경도에 착안하여 예의 검토를 행하였다. 그 결과, 특정 요건을 만족시키는 폴리아미드이미드 수지를 이용하면, 필름의 표면 경도를 높일 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0012] 즉, 본 발명은 이하의 적합한 태양을 포함한다.

[0013] [1] 디아민에 유래하는 구성 단위, 디카르본산에 유래하는 구성 단위, 및, 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 적어도 갖고, 2차원 NMR에 의해 측정하여 95% 이상의 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지 A를 포함하는 필름.

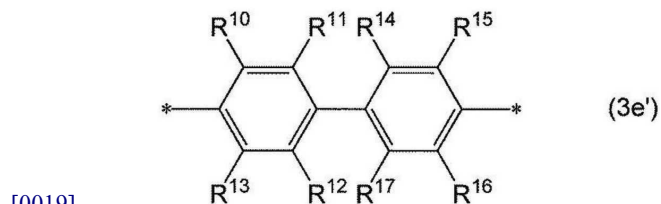
[0014] [2] 디아민은, 식 (3):

[0015] [화학식 1]



[0017] [식 (3) 중, X는 식 (3e'):

[0018] [화학식 2]

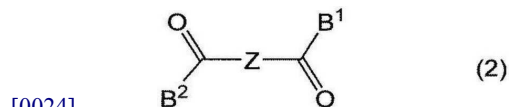


[0020] [식 (3e') 중,  $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{17}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타내고,  $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{17}$ 에 포함되는 수소 원자는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 되고, \*은 결합손을 나타낸다.] 를 나타낸다.]

[0021] 로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 상기 [1]에 기재된 필름.

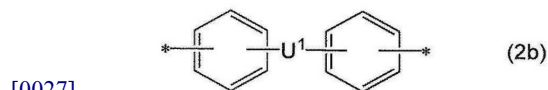
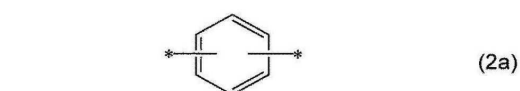
[0022] [3] 디카르본산은, 식 (2):

[0023] [화학식 3]



[0025] [식 (2) 중, Z는 식 (2a) 또는 (2b):

[0026] [화학식 4]

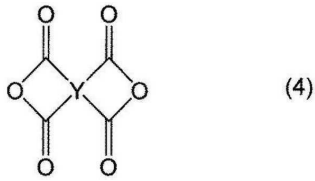


[0028] [식 (2a) 및 식 (2b) 중,  $\text{U}^1$ 은 단결합,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,  $-\text{Ar}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-$ ,  $-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-$ ,  $-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}-$ ,  $-\text{Ar}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ar}-$  또는  $-\text{Ar}-\text{SO}_2-\text{Ar}-$ 을 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 로 나타내어지는 기를 나타내고,  $\text{B}^1$  및  $\text{B}^2$ 는, 각각 독립적으로, OH 또는 할로겐 원자를 나타낸다.]

[0029] 로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 필름.

[0030] [4] 테트라카르본산 2 무수물은, 식 (4):

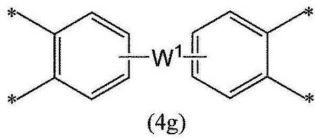
[0031] [화학식 5]



[0032]

[0033] [식 (4) 중, Y는, 식 (4g):

[0034] [화학식 6]



[0035]

[0036] [식 (4g) 중, W<sup>1</sup>은 단결합, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 또는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-를 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 을 나타낸다.]

[0037] 로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 필름.

[0038] [5] 폴리아미드이미드 수지 A는 불소 원자를 포함하는, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 필름.

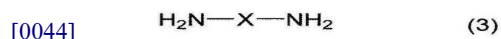
[0039] [6] 3 이하의 YI를 갖는, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 필름.

[0040] [7] 4000 렉스의 조도 조건하에서 ASTM D 3363에 따라 측정하여 3B 이상의 연필경도를 갖는, 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 필름.

[0041] [8] 디아민에 유래하는 구성 단위, 디카르본산에 유래하는 구성 단위, 및, 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 갖고, 2차원 NMR에 의해 측정하여 60% 이상의 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지 B, 및, 용제를 적어도 포함하는, 수지 조성물.

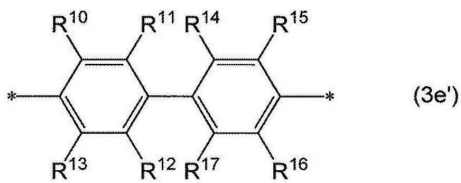
[0042] [9] 디아민은, 식 (3):

[0043] [화학식 7]



[0045] [식 (3) 중, X는 식 (3e'):

[0046] [화학식 8]



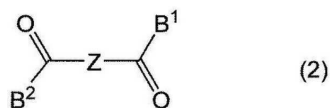
[0047]

[0048] [식 (3e') 중, R<sup>10</sup>~R<sup>17</sup>은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타내고, R<sup>10</sup>~R<sup>17</sup>에 포함되는 수소 원자는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 되고, \*은 결합손을 나타낸다.] 을 나타낸다.]

[0049] 로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 상기 [8]에 기재된 수지 조성물.

[0050] [10] 디카르본산은, 식 (2):

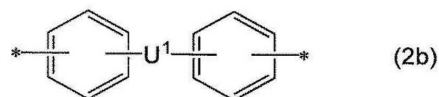
[0051] [화학식 9]



[0052]

[0053] [식 (2) 중, Z는 다음의 식 (2a) 또는 식 (2b):

[0054] [화학식 10]



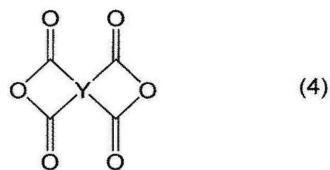
[0055]

[0056] [식 (2a) 및 식 (2b) 중, U¹은 단결합, -O-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -Ar-, -SO₂-, -CO-, -O-Ar-O-, -Ar-O-Ar-, -Ar-CH₂-Ar-, -Ar-C(CH₃)₂-Ar- 또는 -Ar-SO₂-Ar-을 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 로 나타내어지는 기를 나타내고, B¹ 및 B²는, 각각 독립적으로, OH 또는 할로겐 원자를 나타낸다.]

[0057] 로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 상기 [8] 또는 [9]에 기재된 수지 조성물.

[0058] [11] 테트라카르본산 2 무수물은, 식 (4):

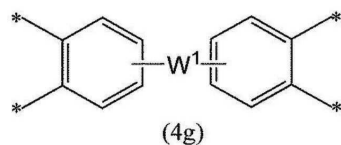
[0059] [화학식 11]



[0060]

[0061] [식 (4) 중, Y는, 다음의 식 (4g):

[0062] [화학식 12]



[0063]

[0064] [식 (4g) 중, W¹은 단결합, -C(CH₃)₂- 또는 -C(CF₃)₂-를 나타내고, \*은 결합손을 나타낸다.] 을 나타낸다.]

[0065] 로 나타내어지는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 상기 [8]~[10] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0066] [12] 폴리아미드이미드 수지 B는 불소 원자를 포함하는, 상기 [8]~[11] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0067] [13] 상기 [8]~[12] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물의 도막을 건조시켜 이루어지는 필름.

[0068] [14] (1) 디아민, 디카르본산, 및, 테트라카르본산 2 무수물을 용제 중에서 공중합하여 폴리아미드이미드 수지 전구체를 얻는 공정, 및,

[0069] (2) 폴리아미드이미드 수지 전구체를 적어도 포함하는 용액에, 탈수제 및 제3급 아민을 첨가하고, 70~120℃의 온도에서 가열하는 공정

[0070] 을 적어도 포함하는, 폴리아미드이미드 수지의 제조 방법으로서, 공정 (1)을 개시할 때의 용제 중의 수분량을 w(ppm)라고 하고, 공정 (2)에 있어서의 가열 시간을 t(분)라고 하면, w 및 t가 다음의 식:

[0071] [수학식 1]

[0072] 
$$1/t(w+167) < 5.6$$

[0073] 을 만족시키는, 제조 방법.

[0074] [15] 공정 (2)에 있어서 첨가되는 탈수제의 물량은, 공정 (1)에 있어서 첨가되는 테트라카르본산 2 무수물의 물량의 2배 이상인, 상기 [14]에 기재된 제조 방법.

### 발명의 효과

[0075] 본 발명에 의하면, 높은 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지를 포함하고, 화상 표시 장치 등에 있어서의 전면판 등으로서 바람직하게 사용되는, 높은 표면 경도를 갖는 필름이 얻어진다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0076] 이하에, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명의 범위는 여기서 설명하는 실시 형태에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 여러 가지 변형을 할 수 있다.

[0077] 본 발명의 필름은, 2차원 NMR에 의해 측정하여 95% 이상의 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지 A를 포함한다. 폴리아미드이미드 수지 A의 이미드화율이 95%보다 낮은 경우, 과도하게 유연한 1차 구조의 폴리아미드이미드가 되는 경향이 있기 때문에, 당해 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 필름의 표면 경도를 충분히 높일 수 없다. 폴리아미드이미드 바니시의 안정성의 관점에서, 폴리아미드이미드 수지 A의 이미드화율은, 바람직하게는 97% 이상, 보다 바람직하게는 98% 이상, 보다 더 바람직하게는 99% 이상이다. 당해 이미드화율은 높으면 높을수록 좋고, 그 상한은 특별히 한정되지 않고, 100% 이하이면 된다. 폴리아미드이미드 수지 A의 이미드화율을 상기의 범위로 조정하는 방법으로서, 예를 들면, 후술하는 폴리아미드 수지 조성물을 이용하여 필름을 제조한 후, 이미드화를 행하여 제조하는 방법, 후술하는 제조 방법에 의해 제조한 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 조성물을 이용하여 필름을 제조하는 방법 등을 들 수 있다.

[0078] 폴리아미드이미드 수지 A의 이미드화율은, 폴리아미드이미드 수지 A 중의 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위의 몰수의 2배의 값에 대한, 폴리아미드이미드 수지 A 중의 이미드 결합의 몰수의 비율을 나타내고, 본 명세서에 있어서는 2차원 NMR에 의해 측정된다. 종래에, 폴리아미드이미드 수지의 이미드화율의 측정은, 적외 스펙트럼을 이용하여 행해지는 경우가 많았지만, 당해 방법에서는, 일본 공개특허 특개2004-338160호 공보에 기재된 바와 같이 이미드를 포함하는 수지를 가열하고, 충분히 이미드화한 수지의 측정이 필요하다. 그러나, 충분히 이미드화시키기 위해서는 높은 온도로 가열할 필요가 있고, 가열 과정에 있어서 동시에 수지의 분해 반응이 일어나는 경우가 있기 때문에 오차가 있어, 이미드화율을 정확하게 측정할 수 없었다. 본 발명자들은, 2차원 NMR을 이용하여 높은 정밀도로 폴리아미드이미드 수지의 이미드화율을 측정하는 것을 검토하고, 그 결과, 2차원 NMR을 이용하여 측정되는 소정의 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지 A를 포함하는 필름이, 높은 표면 경도를 달성한다는 것을 발견하였다. 폴리아미드이미드 수지 A의 이미드화율은, 필름을 중수소화 디메틸설폭시드(DMSO-d<sub>6</sub>)에 용해시켜 얻은 소정 용액을 측정 시료로 하여, 2차원 NMR을 이용하여 측정할 수 있다. 또한, 2차원 NMR의 측정 조건의 상세는, 실시예에 나타난 바와 같다.

[0079] 본 발명의 필름의 연필경도(표면 경도)는 4000 렉스의 조도 조건하에서 ASTM D 3363에 따라 측정하여, 바람직하게는 3B 이상, 보다 바람직하게는 2B 이상, 더 바람직하게는 B 이상, 특히 바람직하게는 HB 이상, 매우 바람직하게는 H 이상, 가장 바람직하게는 2H 이상이다. 본 발명의 필름의 연필경도가 상기의 하한 이상인 것이, 화상 표시 장치의 전면판(윈도우 필름)으로서 사용한 경우에 화상 표시 장치표면의 흠집을 억제하기 쉽고, 또한, 필름의 수축 및 팽창을 방지하기 쉽기 때문에 바람직하다. 본 발명의 필름의 연필경도의 상한은 특별히 한정되지 않는다. 연필경도는 JIS K5600-5-4:1999에 준거하여 측정된다. 구체적으로는 하중 100 g, 주사 속도 60 mm/분으로 측정을 행하고, 광량 4000 렉스의 조도 조건하에서 평가를 행한다. 또한, 연필경도의 평가를 행하는 경우, 사용하는 조도 조건에 따라서 결과가 다른 경우가 있다. 구체적으로는, 광량 4000 렉스의 조도 조건하에서 평가를 행하여 측정한 연필경도와 비교하여, 보다 낮은 광량의 조도 조건하에서 평가를 행하여 측정한 연필경도는, 보다 낮은 광량 때문에 필름 상의 흠집이 보이기 어려워지는 결과, 실제보다 높은 연필경도가 얻어질 가능성이 높다. 그 때문에, 본 명세서에 있어서의 연필경도는, 광량 4000 렉스의 조도 조건하에서 평가하여 얻은 값으로 한다.

[0080] 본 발명의 필름의 YI 값은 바람직하게는 3.5 이하, 보다 바람직하게는 3.0 이하, 더 바람직하게는 2.5



이하이다. YI 값이 상기의 상한 이하이면, 필름의 시인성을 보다 높게 할 수 있다. 또한, YI 값의 하한은 특별히 한정되지 않고, 통상 0 이상이면 된다. YI 값은 필름의 황색도(Yellow Index: YI 값)를 나타내고, JIS K 7373:2006에 준거하여, 분광광도계(일본분광(주) 제의 자외 가시 근적외 분광광도계 V-670)를 이용하여 측정된다. 구체적으로는, 300~800 nm의 광에 대한 투과율 측정을 행하여 구한 3자극값(X, Y, Z)로부터, 하기의 식에 기초하여 산출한다. 측정에는, 예를 들면, 두께 50~55  $\mu\text{m}$ 의 필름을 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 필름은 YI 값이 상기 범위이면 필름의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 이하에 기재된 두께의 범위에 있어서 상기 범위 내인 것이 바람직하다.

[0081] [수학식 2]

$$YI = 100 \times (1.2769X - 1.0592Z) / Y$$

[0083] 본 발명의 필름의 두께는, 연필경도가 필름 두께에도 영향을 준다는 관점에서, 바람직하게는 20  $\mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는 30  $\mu\text{m}$  이상, 더 바람직하게는 40  $\mu\text{m}$  이상이다. 본 발명의 필름의 두께는, 굴곡 내성의 관점에서, 바람직하게는 300  $\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는 200  $\mu\text{m}$  이하, 더 바람직하게는 100  $\mu\text{m}$  이하이다. 상기 두께는 접촉식의 디지털 인디케이터를 이용하여 측정된다.

[0084] 본 발명의 필름의 전체 광선 투과율(Tt)은, JIS K 7105:1981에 준거하여 측정하여, 바람직하게는 70% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상, 더 바람직하게는 85% 이상, 특히 바람직하게는 90% 이상이다. 전체 광선 투과율이 상기의 하한 이상이면, 본 발명의 필름을 화상 표시 장치에 조립하였을 때의 시인성을 높이기 쉽다. 또한, 본 발명의 필름의 전체 광선 투과율의 상한은 통상 100% 이하이다. 전체 광선 투과율은 JIS K 7105:1981에 준거하여, 예를 들면, 스가시험기(주) 제의 전자동 직독 헤이즈 컴퓨터 HGM-2DP를 이용하여 측정된다. 측정에는, 예를 들면, 두께 50~55  $\mu\text{m}$ 의 필름을 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 필름은, 전체 광선 투과율이 상기 범위이면 필름의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 상기 두께의 범위에 있어서 상기 범위 내인 것이 바람직하다.

[0085] 본 발명의 필름의 탄성률은, 필름의 유연성의 관점에서, 바람직하게는 5.9 GPa 이하, 보다 바람직하게는 5.5 GPa 이하, 더 바람직하게는 5.2 GPa 이하, 특히 바람직하게는 5.0 GPa 이하, 가장 바람직하게는 4.5 GPa 이하이다. 탄성률이 상기의 상한 이하이면, 플렉시블 디스플레이가 굴곡할 때에, 필름에 의한 기타 부재의 손상을 억제하기 쉽다. 또한, 본 발명의 필름의 탄성률의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 통상 2.0 GPa 이상이다. 탄성률은, 예를 들면, (주)시마즈제작소 제 오토그래프 AG-IS를 이용하여, 10 mm 폭의 시험편을 척 사이 거리 500 mm, 인장 속도 20 mm/min의 조건으로 S-S 곡선을 측정하고, 그 기울기로부터 측정할 수 있다.

[0086] 본 발명의 필름의 왕복 절곡(折曲) 횟수는, 필름의 굴곡 내성의 관점에서, R = 1 mm, 135°, 하중 0.75 kgf, 속도 175 cpm의 조건으로 필름이 파단될 때까지 측정하여, 바람직하게는 10,000회 이상, 보다 바람직하게는 20,000회 이상, 더 바람직하게는 30,000회 이상, 특히 바람직하게는 40,000회 이상, 가장 바람직하게는 50,000회 이상이다. 본 발명의 필름의 왕복 절곡 횟수가 상기의 하한 이상이면, 필름을 굴곡하였을 때에 생길 수 있는 접힌 주름을 억제하기 쉽다. 또한, 본 발명의 필름의 왕복 절곡 횟수의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 통상 1,000,000회 이하 정도의 절곡이 가능하면 충분히 실용적이다. 왕복 절곡 횟수는, 예를 들면, (주)도요정기 제작소 제 MIT 내절(耐折) 피로 시험기(형식 0530)를 이용하여, 두께 50  $\mu\text{m}$ , 폭 10 mm의 필름으로부터 잘라낸 시험편을 측정 시료로서 구할 수 있다.

[0087] 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A는, 디아민에 유래하는 구성 단위, 디카르본산에 유래하는 구성 단위, 및, 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 적어도 갖는다.

[0088] 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A는, 디아민에 유래하는 구성 단위를 갖는다. 디아민으로서 는 식 (3)으로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다. 폴리아미드이미드 수지 A는, 1종류의 디아민에 유래하는 구성 단위를 갖고 있어도 되고, 2종 이상의 디아민에 유래하는 구성 단위를 갖고 있어도 된다.

[0089] [화학식 13]



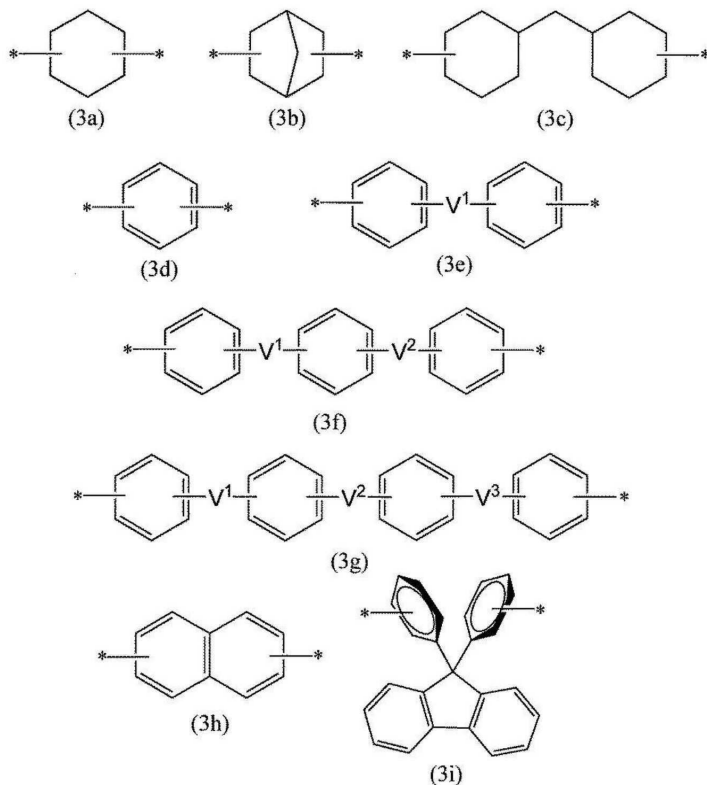
[0091] [식 (3) 중, X는 2가의 유기기를 나타낸다.]

[0092] 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A가 식 (3)으로 나타내어지는 디아민에 유래하는 구성 단위를 갖는 바람직한 일 실시 태양에 있어서, 당해 구성 단위의 양은, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 전체 구성 단위에 기초하여, 바람직하게는 47.5 몰% 이상, 보다 바람직하게는 49.0 몰% 이상, 더 바람직하게는 49.5

몰% 이상이다. 식 (3)으로 나타내어지는 디아민에 유래하는 구성 단위의 양이 상기의 하한 이상이면, 고분자량의 폴리아미드이미드 수지를 얻기 쉽고, 높은 표면 경도를 발현하기 쉽다. 또, 식 (3)으로 나타내어지는 디아민에 유래하는 구성 단위의 양은, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 전체 구성 단위에 기초하여, 바람직하게는 50.5 몰% 이하, 보다 바람직하게는 50.0 몰% 이하, 더 바람직하게는 49.99 몰% 이하이다. 식 (3)으로 나타내어지는 디아민에 유래하는 구성 단위의 양이 상기의 상한 이하이면, 높은 투명성 및 낮은 황색도를 발현하기 쉽다.

[0093] 식 (3) 중의 X는 2가의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 유기기 중의 수소 원자가 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 되는 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 식 (3a)~식 (3i)로 나타내어지는 기; 식 (3a)~식 (3i)로 나타내어지는 기 중의 수소 원자가 메틸기, 플루오로기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기에 의해 치환된 기; 및 탄소수 6 이하의 2가의 섹식 탄화수소기가 예시된다.

[0094] [화학적식 14]



[0095]

[0096] [식 (3a)~식 (3i) 중,

[0097] \*은 결합손을 나타내고,

[0098]  $V^1 \sim V^3$ 은, 각각 독립적으로, 단결합,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$ ,  $-SO_2-$  또는  $CO-$ 를 나타낸다.]

[0099] 하나의 예는,  $V^1$  및  $V^3$ 이 단결합,  $-O-$  또는  $S-$ 이고, 또한,  $V^2$ 가  $-CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$  또는  $SO_2-$ 이다.  $V^1$ 과  $V^2$ 의 각 환에 대한 결합 위치, 및,  $V^2$ 와  $V^3$ 의 각 환에 대한 결합 위치는, 각각, 각 환에 대하여 메타 위치 또는 파라 위치인 것이 바람직하고, 파라 위치인 것이 보다 바람직하다.

[0100] 식 (3a)~식 (3i)로 나타내어지는 기 중에서도, 본 발명의 필름의 표면 경도 및 유연성의 관점에서, 식 (3d)~식 (3h)로 나타내어지는 기가 바람직하고, 식 (3e)~식 (3g)로 나타내어지는 기가 보다 바람직하다. 또,  $V^1 \sim V^3$ 은, 본 발명의 필름의 표면 경도 및 유연성의 관점에서, 각각 독립적으로, 단결합,  $-O-$  또는  $S-$ 인 것이 바람직하고, 단결합 또는  $O-$ 인 것이 보다 바람직하다.

[0101] 식 (3)으로 나타내어지는 디아민으로서는, 구체적으로는 지방족 디아민, 방향족 디아민 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한, 본 실시 형태에 있어서 「방향족 디아민」이란, 아미노기가 방향환에 직접 결합하고 있는 디아



민을 나타내고, 그 구조의 일부에 지방족기 또는 기타의 치환기를 포함하고 있어도 된다. 이 방향환은 단환이어도 되고 축합환이어도 되고, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환 및 플루오렌환 등이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 중에서도, 바람직하게는 벤젠환이다. 또, 「지방족 디아민」이란, 아미노기가 지방족기에 직접 결합하고 있는 디아민을 나타내고, 그 구조의 일부에 방향환이나 기타의 치환기를 포함하고 있어도 된다.

[0102] 지방족 디아민으로서의 예를 들면, 헥사메틸렌디아민 등의 비환식 지방족 디아민, 및 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 노르보르난디아민 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 등의 환식 지방족 디아민 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

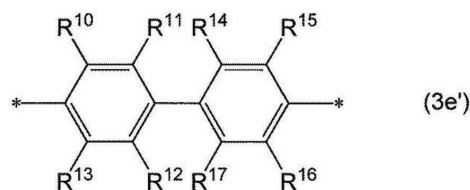
[0103] 방향족 디아민으로서의 예를 들면, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 2,4-톨루엔디아민, m-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민, 1,5-디아미노나프탈렌, 및 2,6-디아미노나프탈렌 등의, 방향환을 1개 갖는 방향족 디아민; 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐에테르(ODA), 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-디메틸벤지딘(MB), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-아미노-3-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-아미노-3-클로로페닐)플루오렌, 및 9,9-비스(4-아미노-3-플루오로페닐)플루오렌 등의, 방향환을 2개 이상 갖는 방향족 디아민을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0104] 방향족 디아민으로서의, 바람직하게는 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-디메틸벤지딘, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐이고, 보다 바람직하게는 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-디메틸벤지딘, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0105] 상기 디아민 화합물 중에서도, 본 발명의 필름의 표면 경도, 유연성, 굴곡 내성, 투명성 및 황색도의 관점에서는, 비페닐 구조를 갖는 방향족 디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이용하는 것이 바람직하고, 2,2'-디메틸벤지딘, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐 및 4,4'-디아미노디페닐에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이용하는 것이 보다 바람직하고, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘을 이용하는 것이 보다 더 바람직하다.

[0106] 폴리아미드이미드 수치 A는, 본 발명의 필름의 표면 경도 및 투명성을 높이기 쉽다는 관점에서, 식 (3) 중의 X가 식 (3e')로 나타내어지는 디아민에 유래하는 구성 단위를 적어도 갖는 것이 바람직하다.

[0107] [화학식 15]



[0108]

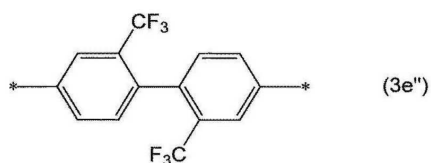
[0109] [식 (3e')] 중,  $R^{10} \sim R^{17}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타내고,  $R^{10} \sim R^{17}$ 에 포함되는 수소 원자는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되고, \*은 결합손을 나타낸다.]

[0110] 식 (3e')에 있어서,  $R^{10} \sim R^{17}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, 보다 바람직하게는 수소 원자

또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, 여기서,  $R^{10} \sim R^{17}$ 에 포함되는 수소 원자는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 된다. 본 발명의 필름의 표면 경도, 유연성 및 투명성의 관점에서는,  $R^{10} \sim R^{17}$ 은, 각각 독립적으로, 더 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 플루오로기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기이고, 특히 바람직하게는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0111] 이 태양에 있어서, 폴리아미드이미드 수지 A는, 식 (3) 중의 X가 식 (3e'')로 나타내어지는 디아민(2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, TFMB라고도 불림)에 유래하는 구성 단위를 적어도 갖는 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 본 발명의 필름이 높은 투명성을 가짐과 동시에, 폴리아미드이미드 수지 A가 불소 원소를 함유하는 골격을 가짐으로써, 폴리아미드이미드 수지의 용제에의 용해성이 향상하고, 본 발명의 필름을 제작할 때에 사용하는 폴리아미드이미드 바니시의 점도를 낮게 억제할 수 있기 때문에, 본 발명의 필름을 제조하기 쉬워진다.

[0112] [화학식 16]



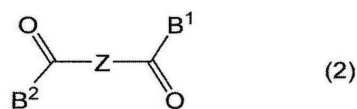
[0113]

[0114] [식 (3e'') 중, \*은 결합손을 나타낸다.]

[0115] 폴리아미드이미드 수지 A가 2종 이상의 디아민에 유래하는 구성 단위를 갖는 경우, 식 (3) 중의 X가 식 (3e'), 바람직하게는 식 (3e'')로 나타내어지는 디아민에 유래하는 구성 단위의 양은, 본 발명의 필름의 투명성 및 제조의 용이함을 향상하는 관점에서, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 디아민에 유래하는 구성 단위 전체에 기초하여, 바람직하게는 30 몰% 이상, 보다 바람직하게는 50 몰% 이상, 더 바람직하게는 70 몰% 이상이다. 식 (3) 중의 X가 식 (3e'), 바람직하게는 식 (3e'')로 나타내어지는 디아민에 유래하는 구성 단위의 양의 상한은 특별히 한정되지 않고, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 디아민에 유래하는 구성 단위 전체에 기초하여 100 몰% 이하이면 된다. 식 (3) 중의 X가 식 (3e') 또는 (3e'')로 나타내어지는 디아민에 유래하는 구성 단위의 비율은, 예를 들면, 2차원 NMR을 이용하여 측정할 수 있고, 또는 원료의 도입비로부터 산출할 수도 있다.

[0116] 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A는, 디카르본산에 유래하는 구성 단위를 갖는다. 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A가 디카르본산에 유래하는 구성 단위를 가짐으로써, 1,3,5-벤젠트리카르본산 등의 3가 이상의 카르본산에 유래하는 구성 단위로 치환된 경우보다, 용제에의 용해도가 저하되기 어려운 경향이 있다. 디카르본산에 유래하는 구성 단위는, 디카르본산 디클로라이드에 유래하는 구성 단위인 것이 바람직하다. 디카르본산으로서, 식 (2)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다. 폴리아미드이미드 수지 A는, 1종류의 디카르본산에 유래하는 구성 단위를 갖고 있어도 되고, 2종 이상의 디카르본산에 유래하는 구성 단위를 갖고 있어도 된다.

[0117] [화학식 17]



[0118]

[0119] [식 (2) 중, Z는 2가의 유기기를 나타내고,  $B^1$  및  $B^2$ 는, 각각 독립적으로, OH 또는 할로젠 원자, 바람직하게는 염소 원자를 나타낸다.]

[0120] 폴리아미드이미드 수지 A에 있어서, 식 (2)로 나타내어지는 디카르본산에 유래하는 구성 단위의 양은, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 전체 구성 단위에 기초하여, 바람직하게는 5 몰% 이상, 보다 바람직하게는 15 몰% 이상, 더 바람직하게는 20 몰% 이상이다. 식 (2)로 나타내어지는 디카르본산에 유래하는 구성 단위의 양이 상기의 하한 이상이면, 높은 표면 경도를 발현하기 쉽다. 또, 식 (2)로 나타내어지는 디카르본산에 유래하는 구성 단위의 양은, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 전체 구성 단위에 기초하여, 바람직하게는 45 몰% 이하, 보다 바람직하게는 40 몰% 이하, 더 바람직하게는 30 몰% 이하이다. 식 (2)로 나타내어지는 디카르본산에 유래하는 구성 단위의 양이 상기의 상한 이하이면, 필름은 높은 유연성을 나타내는 경향이 있기 때문에, 그 내굴곡성이 향상되기 쉽다.

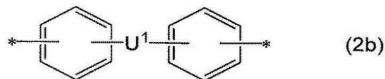
[0121] 식 (2) 중의 Z는 2가의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 유기기 중의 수소 원자가 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 되는 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 식 (2a) 및 식 (2b)로 나타내어지는 기; 식 (2a) 및 식 (2b)로 나타내어지는 기 중의 수소 원자가 메틸기, 플루오로기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기에 의해 치환된 기; 및 탄소수 6 이하의 2가의 섹식 탄화수소기가 예시된다.

[0122] [화학식 18]



[0123]

[0124] [화학식 19]



[0125]

[0126] [식 (2a) 및 식 (2b) 중,

[0127] \*은 결합손을 나타내고,

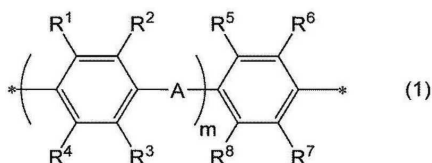
[0128] U¹은 단결합, -O-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -Ar-, -SO₂-, -CO-, -O-Ar-O-, -Ar-O-Ar-, -Ar-CH₂-Ar-, -Ar-C(CH₃)₂-Ar- 또는 -Ar-SO₂-Ar-을 나타내고, 바람직하게는 단결합, -O-, 또는, -Ar-O-Ar-을 나타낸다. Ar은, 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 6~20의 아릴렌기를 나타내고, 구체적으로는 페닐렌기를 들 수 있다.]

[0129] 식 (2)로 나타내어지는 디카르본산으로서, 구체적으로는 방향족 디카르본산, 지방족 디카르본산 및 그들의 유연(類緣)의 산 클로라이드 화합물, 산 무수물 등을 들 수 있고, 이들 2종 이상을 병용해도 된다. 구체적으로는 테레프탈산; 이소프탈산; 나프탈렌디카르본산; 4,4'-비페닐디카르본산; 3,3'-비페닐디카르본산; 탄소수 8 이하인 섹식 탄화수소,의 디카르본산 화합물; 2개의 안식향산이 단결합, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -O-, -S-, -NR⁹-, -C(=O)- 또는 페닐렌기에 의해 연결된 화합물; 및 그들의 산 클로라이드 화합물을 들 수 있다. 여기서, R⁹는 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~12의 탄화수소기를 나타낸다.

[0130] 식 (2)로 나타내어지는 디카르본산은, 바람직하게는 테레프탈산, 4,4'-비페닐디카르본산, 4,4'-옥시비스안식향산, 및 그들의 산 클로라이드 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 테레프탈로일클로라이드(TPC), 4,4'-비페닐디카르보닐클로라이드(BPDOC) 및 4,4'-옥시비스(벤조일클로라이드)(OBBC)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 더 바람직하고, 4,4'-옥시비스(벤조일클로라이드)(OBBC)를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0131] 폴리아미드이미드 수지 A는, 본 발명의 필름의 표면 경도 및 투명성을 높이기 쉽다는 관점에서, 식 (2) 중의 Z가 식 (1)로 나타내어지는 구성 단위를 적어도 갖는 것이 바람직하다.

[0132] [화학식 20]



[0133]

[0134] [식 (1) 중, R¹~R⁸은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타내고, R¹~R⁸에 포함되는 수소 원자는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되고,

[0135] A는, 각각 독립적으로, -O-, -S-, -CO- 또는 NR⁹-를 나타내고, R⁹는 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~12의 탄화수소기를 나타내고,

[0136] m은 1~4의 정수이고,

[0137] \*은 결합손을 나타낸다.]

[0138] 식 (1) 중의 기호에 대하여, 이하에 설명한다.

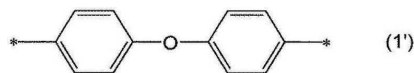
[0139] A는, 각각 독립적으로, -O-, -S-, -CO- 또는  $\text{NR}^9$ -를 나타내고, 여기서,  $\text{R}^9$ 는 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~12의 탄화수소기를 나타낸다. 본 발명의 필름의 유연성의 관점에서는, A는, 바람직하게는 각각 독립적으로 -O- 또는 S-를 나타내고, 보다 바람직하게는 -O-를 나타낸다.

[0140]  $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타낸다. 본 발명의 필름의 유연성 및 표면 경도의 관점에서는,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 은, 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, 보다 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, 더 바람직하게는 수소 원자를 나타낸다. 여기서,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 에 포함되는 수소 원자는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0141] m은 1~4의 범위의 정수이고, 원료의 입수성의 관점에서 바람직하게는 1~3의 범위의 정수, 보다 바람직하게는 1 또는 2, 더 바람직하게는 1이다. m이 상기 범위 내이면, 원료의 입수성이 양호하고, 또한 본 발명의 필름의 유연성을 높이기 쉽다.

[0142] 본 발명의 바람직한 일 실시 태양에 있어서, 식 (1)은 식 (1')로 나타내어지는 구성 단위이다. 이 경우, 본 발명의 필름은, 높은 표면 경도를 발휘함과 동시에, 탄성률이 낮고, 높은 유연성을 갖기 쉽다.

[0143] [화학식 21]



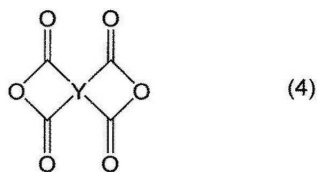
[0144]

[0145] 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A가 식 (1) 또는 식 (1')로 나타내어지는 구성 단위를 갖는 바람직한 일 실시 태양에 있어서, 당해 구성 단위의 양은, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 전체 구성 단위에 기초하여, 바람직하게는 3 몰% 이상, 보다 바람직하게는 5 몰% 이상, 더 바람직하게는 10 몰% 이상, 특히 바람직하게는 20 몰% 이상이다. 식 (1) 또는 식 (1')로 나타내어지는 구성 단위의 양이 상기의 하한 이상이면, 수지 필름은 높은 유연성을 나타내는 경향이 있기 때문에, 그 내굴곡성이 향상되기 쉽다. 또, 식 (1) 또는 식 (1')로 나타내어지는 구성 단위의 양은, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 전체 구성 단위에 기초하여, 바람직하게는 45 몰% 이하, 보다 바람직하게는 40 몰% 이하, 더 바람직하게는 30 몰% 이하이다. 식 (1) 또는 식 (1')로 나타내어지는 구성 단위의 양이 상기의 상한 이하이면, 수지 필름의 유리 전이 온도가 향상되기 쉽다.

[0146] 폴리아미드이미드 수지 A로서는, 본 발명의 필름의 표면 경도, 탄성률 및 유연성을 높이기 쉽다는 관점에서, 식 (2) 중의 Z가 식 (1)로 나타내어지는 디카르본산에 유래하는 구성 단위를 적어도 갖는 것이 바람직하다. 폴리아미드이미드 수지가 2종 이상의 디카르본산에 유래하는 구성 단위를 갖는 경우, 식 (2) 중의 Z가 식 (1)로 나타내어지는 디카르본산에 유래하는 구성 단위의 양은, 필름의 표면 경도, 탄성률 및 유연성의 관점에서, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 디카르본산에 유래하는 구성 단위 전체에 기초하여, 바람직하게는 5 몰% 이상, 보다 바람직하게는 7 몰% 이상, 더 바람직하게는 9 몰% 이상, 특히 바람직하게는 11 몰% 이상이다. 식 (2) 중의 Z가 식 (1)으로 나타내어지는 디카르본산에 유래하는 구성 단위의 양의 상한은 특별히 한정되지 않고, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 디카르본산에 유래하는 구성 단위 전체에 기초하여 100 몰% 이하이면 된다. 식 (2) 중의 Z가 식 (1)로 나타내어지는 디카르본산에 유래하는 구성 단위의 비율은, 예를 들면 2차원 NMR을 이용하여 측정할 수 있고, 또는 원료의 도입비로부터 산출할 수도 있다.

[0147] 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A는, 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 갖는다. 테트라카르본산 2 무수물로서는, 식 (4)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다. 폴리아미드이미드 수지 A는, 1종류의 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 갖고 있어도 되고, 2종 이상의 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 갖고 있어도 된다.

[0148] [화학식 22]



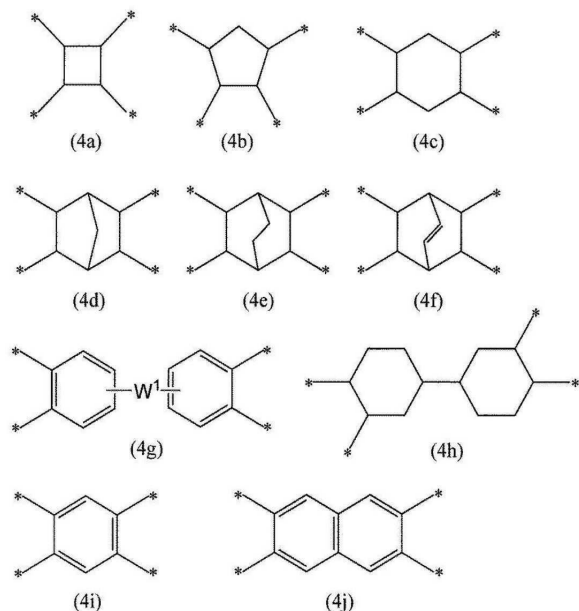
[0149]

[0150] [식 (4) 중, Y는 4가의 유기기를 나타낸다.]

[0151] 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A에 있어서, 식 (4)로 나타내어지는 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위의 양은, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 전체 구성 단위에 기초하여, 바람직하게는 5 몰% 이상, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상, 더 바람직하게는 20 몰% 이상이다. 식 (4)로 나타내어지는 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위의 양이 상기의 하한 이상이면, 디카르본산 유래의 구조 단위의 비율을 억제할 수 있고, Tg가 370℃ 이하인 폴리아미드이미드 수지가 얻어지기 쉽다. 또, 식 (4)로 나타내어지는 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위의 양은, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 전체 구성 단위에 기초하여, 바람직하게는 45 몰% 이하, 보다 바람직하게는 40 몰% 이하, 더 바람직하게는 30 몰% 이하이다. 식 (4)로 나타내어지는 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위의 양이 상기의 상한 이하이면, 디카르본산 유래의 구성 단위의 비율을 늘릴 수 있고, 높은 표면 경도를 발현하기 쉽다.

[0152] 식 (4) 중의 Y는 4가의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 유기기 중의 수소 원자가 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 되는 유기기를 나타낸다. 유기기는, 바람직하게는 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어도 되는 유기기이다. 유기기는, 바람직하게는 탄소수 4~40의 4가의 유기기이다. 탄화수소기 및 불소 치환된 탄화수소기는, 바람직하게는 그 탄소수가 1~8이다. 4가의 유기기로서는, 식 (4a)~식 (4j)로 나타내어지는 기; 식 (4a)~식 (4j)로 나타내어지는 기 중의 수소 원자가 메틸기, 플루오로기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기에 의해 치환된 기; 및 탄소수 6 이하의 4가의 섹식 탄화수소기가 예시된다.

[0153] [화학식 23]



[0154]

[0155] [식 (4a)~식 (4j) 중,

[0156] \*은 결합손을 나타내고,

[0157] W<sup>1</sup>은 단결합, -O-, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -Ar-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -O-Ar-O-, -Ar-O-Ar-, -Ar-CH<sub>2</sub>-Ar-, -Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ar- 또는 -Ar-SO<sub>2</sub>-Ar-을 나타낸다. Ar은, 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 6~20의 아릴렌기를 나타내고, 구체예로서는 페닐렌기를 들 수 있다.]

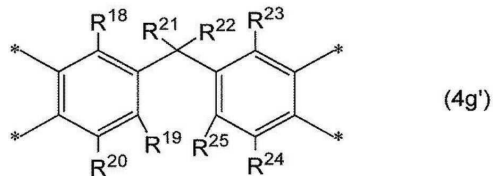


- [0158] 식 (4a)~식 (4j)로 나타내어지는 기 중에서도, 본 발명의 필름의 표면 경도 및 유연성의 관점에서, 식 (4g), 식 (4i) 및 식 (4j)로 나타내어지는 기가 바람직하고, 식 (4g)로 나타내어지는 기가 보다 바람직하다. 또,  $W^1$ 은, 본 발명의 필름의 표면 경도 및 유연성의 관점에서, 단결합,  $-O-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$  또는  $-C(CF_3)_2-$ 인 것이 바람직하고, 단결합,  $-O-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$  또는  $-C(CF_3)_2-$ 인 것이 보다 바람직하고, 단결합,  $-C(CH_3)_2-$  또는  $-C(CF_3)_2-$ 인 것이 더 바람직하고, 단결합, 또는  $-C(CF_3)_2-$ 인 것이 특히 바람직하다.
- [0159] 식 (4)로 나타내어지는 테트라카르본산 2 무수물로서는, 구체적으로는 방향족 테트라카르본산 2 무수물 및 지방족 테트라카르본산 2 무수물 등을 들 수 있다. 1종류의 테트라카르본산 2 무수물을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0160] 방향족 테트라카르본산 2 무수물의 구체예로서는, 비축합 다환식의 방향족 테트라카르본산 2 무수물, 단환식의 방향족 테트라카르본산 2 무수물 및 축합 다환식의 방향족 테트라카르본산 2 무수물을 들 수 있다. 비축합 다환식의 방향족 테트라카르본산 2 무수물로서는, 4,4'-옥시디프탈산 2 무수물(OPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 2 무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르본산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 2 무수물(BPDA), 2,2',3,3'-비페닐테트라카르본산 2 무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르본산 2 무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 2 무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 2 무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페녹시페닐)프로판 2 무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물, 1,2-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 2 무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 2 무수물, 1,2-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 2 무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 2 무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 2 무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 2 무수물, 4,4'-(p-페닐렌디옥시)디프탈산 2 무수물, 4,4'-(m-페닐렌디옥시)디프탈산 2 무수물을 들 수 있다. 또, 단환식의 방향족 테트라카르본산 2 무수물로서는, 1,2,4,5-벤젠테트라카르본산 2 무수물을 들 수 있다. 축합 다환식의 방향족 테트라카르본산 2 무수물로서는, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르본산 2 무수물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0161] 이들 중에서도, 바람직하게는 4,4'-옥시디프탈산 2 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 2 무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르본산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 2 무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르본산 2 무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르본산 2 무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 2 무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 2 무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페녹시페닐)프로판 2 무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물(6FDA), 1,2-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 2 무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 2 무수물, 1,2-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 2 무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 2 무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 2 무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 2 무수물, 4,4'-(p-페닐렌디옥시)디프탈산 2 무수물 및 4,4'-(m-페닐렌디옥시)디프탈산 2 무수물을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 4,4'-옥시디프탈산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 2 무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르본산 2 무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물(6FDA), 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 2 무수물 및 4,4'-(p-페닐렌디옥시)디프탈산 2 무수물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0162] 지방족 테트라카르본산 2 무수물로서는, 환식 또는 비환식의 지방족 테트라카르본산 2 무수물을 들 수 있다. 환식 지방족 테트라카르본산 2 무수물이란, 지환식 탄화수소 구조를 갖는 테트라카르본산 2 무수물이고, 그 구체예로서는 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 2 무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 2 무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르본산 2 무수물 등의 시클로알칸테트라카르본산 2 무수물, 비시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르본산 2 무수물, 디시클로헥실 3,3',4,4'-테트라카르본산 2 무수물 및 이들의 위치 이성체를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 비환식 지방족 테트라카르본산 2 무수물의 구체예로서는 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 2 무수물, 및 1,2,3,4-펜탄테트라카르본산 2 무수물 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 또, 환식 지방족 테트라카르본산 2 무수물 및 비환식 지방족 테트라카르본산 2 무수물을 조합하여 이용해도 된다.
- [0163] 상기 테트라카르본산 2 무수물 중에서도, 필름의 표면 경도, 유연성, 굴곡 내성, 투명성을 높이기 쉽고, 황색도를 저하시키기 쉽다는 관점에서, 4,4'-옥시디프탈산 2 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 2 무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르본산 2 무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르본산 2 무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 2 무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디

프탈산 2 무수물, 및 이들의 혼합물이 바람직하고, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 2 무수물(BPDA) 및 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물(6FDA), 및 이들의 혼합물이 보다 바람직하고, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물이 더 바람직하다.

[0164] 폴리아미드이미드 수지 A는, 식 (4) 중의 Y가 식 (4g')로 나타내어지는 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 적어도 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 본 발명의 필름이 높은 투명성을 가짐과 동시에, 폴리아미드이미드 수지 A가 높은 굴곡성 골격을 가짐으로써, 폴리아미드이미드 수지의 용제에의 용해성이 향상하고, 본 발명의 필름을 제작할 때에 사용하는 폴리아미드이미드 바니시의 점도를 낮게 억제할 수 있기 때문에, 본 발명의 필름을 제조하기 쉬워진다.

[0165] [화학식 24]

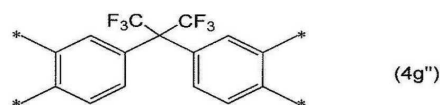


[0166] [식 (4g') 중,  $R^{18} \sim R^{25}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타내고,  $R^{18} \sim R^{25}$ 에 포함되는 수소 원자는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 되고, \*은 결합손을 나타낸다.]

[0168] 식 (4g')에 있어서,  $R^{18} \sim R^{25}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, 보다 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, 여기서,  $R^{18} \sim R^{25}$ 에 포함되는 수소 원자는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 된다. 본 발명의 필름의 표면 경도 및 유연성의 관점에서는,  $R^{18} \sim R^{25}$ 는, 각각 독립적으로, 더 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 플루오로기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기이고, 특히 바람직하게는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0169] 상기의 바람직한 일 실시 태양에 있어서, 폴리아미드이미드 수지 A는, 식 (4) 중의 Y가 식 (4g')로 나타내어지는 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 적어도 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 본 발명의 필름이 높은 투명성을 가짐과 동시에, 폴리아미드이미드 수지 A가 불소 원소를 함유하는 골격을 가짐으로써, 폴리아미드이미드 수지의 용제에의 용해성이 향상되고, 본 발명의 필름을 제작할 때에 사용하는 폴리아미드이미드 바니시의 점도를 낮게 억제할 수 있기 때문에, 본 발명의 필름을 제조하기 쉬워진다.

[0170] [화학식 25]



[0171] [식 (4g'') 중, \*은 결합손을 나타낸다.]

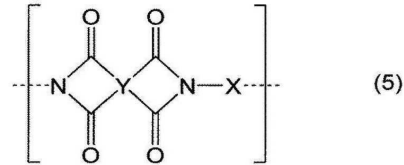
[0173] 폴리아미드이미드 수지 A가 2종 이상의 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 갖는 경우, 식 (4) 중의 Y가 식 (4g'), 바람직하게는 식 (4g'')로 나타내어지는 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위의 양은, 필름의 투명성 및 제조의 용이함을 향상하는 관점에서, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위 전체에 기초하여, 바람직하게는 50 몰% 이상, 보다 바람직하게는 60 몰% 이상, 더 바람직하게는 70 몰% 이상이다. 식 (4) 중의 Y가 식 (4g'), 바람직하게는 식 (4g'')로 나타내어지는 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위의 양의 상한은 특별히 한정되지 않고, 폴리아미드이미드 수지에 포함되는 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위 전체에 기초하여 100 몰% 이하이면 된다. 식 (4) 중의 X가 식 (4g'), 또는 식 (4g'')로 나타내어지는 디아민에 유래하는 구성 단위의 비율은, 예를 들면, 2차원 NMR을 이용하여 측정할 수 있고, 또는 원료의 도입비로부터 산출할 수도 있다.

[0174] 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A는, 또한, 트리카르본산에 유래하는 구성 단위를 갖고 있어도 된다. 트리카르본산으로서는 방향족 트리카르본산, 지방족 트리카르본산 및 그들의 유연체인 산 클로라이드

화합물, 산 무수물 등을 들 수 있다. 1종류의 트리카르본산을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 구체예로서는 1,2,4-벤젠트리카르본산의 무수물; 2,3,6-나프탈렌트리카르본산-2,3-무수물; 프탈산 무수물과 안식향산이 단결합,  $-O-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$ ,  $-SO_2-$  또는 페닐렌기에 의해 연결된 화합물을 들 수 있다.

[0175] 본 발명의 바람직한 일 실시 태양에 있어서, 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A는, 디카르본산(산 클로라이드 등의 디카르본산 유연체), 디아민 및 테트라카르본산(산 클로라이드, 테트라카르본산 2 무수물 등의 테트라카르본산 유연체)과의, 경우에 따라 추가로 트리카르본산(산 클로라이드 화합물, 트리카르본산 무수물 등의 트리카르본산 화합물 유연체)과의, 중축합 생성물인 축합형 고분자이다. 이 태양에 있어서, 폴리아미드이미드 수지 A는, 식 (5)로 나타내어지는 구성 단위, 및 이하의 식 (6)으로 나타내어지는 구성 단위를 갖는다.

[0176] [화학식 26]

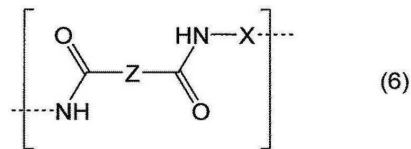


[0177]

[식 (5) 중, X 및 Y는 상기와 동일한 의미이다.]

[0178]

[0179] [화학식 27]



[0180]

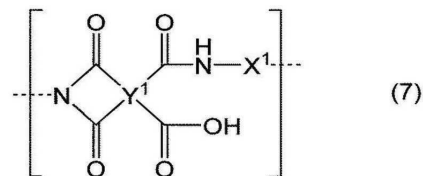
[식 (6) 중, X 및 Z는 상기와 동일한 의미이다.]

[0181]

[0182] 식 (5) 및 식 (6) 중의 X, Y 및 Z는, 각각, 식 (3) 중의 X, 식 (4) 중의 Y 및 식 (2) 중의 Z와 동일한 의미이고, 식 (2)~식 (4) 중의 X, Y 및 Z에 관하여 상기에 서술한 바람직한 기재가, 식 (5) 및 식 (6) 중의 X, Y 및 Z에 대해서도 동일하게 들어맞는다. 식 (5)로 나타내어지는 구성 단위는, 통상 디아민 및 테트라카르본산에 유래하는 구성 단위이고, 식 (6)으로 나타내어지는 구성 단위는, 통상 디아민 및 디카르본산에 유래하는 구성 단위이다.

[0183] 본 발명의 바람직한 일 실시 태양에 있어서, 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A는, 추가로 식 (7)로 나타내어지는 구성 단위, 및/또는 이하의 식 (8)로 나타내어지는 구성 단위를 가져도 된다.

[0184] [화학식 28]

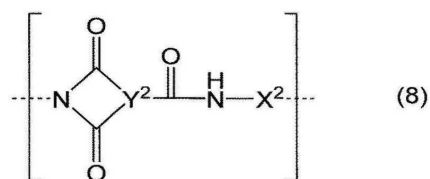


[0185]

[식 (7) 중,  $X^1$ 은 2가의 유기기를 나타내고,  $Y^1$ 은 4가의 유기기를 나타낸다.]

[0186]

[0187] [화학식 29]



[0188]

[식 (8) 중,  $X^2$ 은 2가의 유기기를 나타내고,  $Y^2$ 은 3가의 유기기를 나타낸다.]

[0189]



- [0190] 식 (7)에 있어서,  $Y^1$ 은, 각각 독립적으로, 4가의 유기기이고, 바람직하게는 유기기 중의 수소 원자가 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 되는 유기기이다.  $Y^1$ 로서는, 식 (4a)~식 (4j)로 나타내어지는 기, 및 4가의 탄소수 6 이하의 쇠식 탄화수소기가 예시된다. 폴리아미드이미드 수지 A는, 1종의 식 (7)로 나타내어지는 구성 단위를 가져도 되고,  $Y^1$  및/또는  $X^1$ 에 있어서 서로 다른, 2종 이상의 식 (7)로 나타내어지는 구성 단위를 가져도 된다.
- [0191] 식 (8)에 있어서,  $Y^2$ 는, 각각 독립적으로, 3가의 유기기이고, 바람직하게는 유기기 중의 수소 원자가 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 되는 유기기이다.  $Y^2$ 로서는, 식 (4a)~식 (4j)로 나타내어지는 기의 결합손 중 어느 하나가 수소 원자로 치환된 기, 및 3가의 탄소수 6 이하의 쇠식 탄화수소기가 예시된다. 폴리아미드이미드 수지 A는, 1종의 식 (8)로 나타내어지는 구성 단위를 가져도 되고,  $Y^2$  및/또는  $X^2$ 에 있어서 서로 다른, 2종 이상의 식 (7)로 나타내어지는 구성 단위를 가져도 된다.
- [0192] 식 (7) 및 식 (8)에 있어서,  $X^1$  및  $X^2$ 는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기이고, 바람직하게는 유기기 중의 수소 원자가 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 되는 유기기이다.  $X^1$  및  $X^2$ 로서는, 식 (3a)~식 (3i)로 나타내어지는 기; 식 (3a)~식 (3i)로 나타내어지는 기 중의 수소 원자가 메틸기, 플루오로기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기에 의해 치환된 기; 및 탄소수 6 이하의 쇠식 탄화수소기가 예시된다.
- [0193] 본 발명의 바람직한 일 실시 태양에 있어서, 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A는, 식 (5) 및 식 (6)으로 나타내어지는 구성 단위, 및 경우에 따라 식 (7) 및/또는 식 (8)로 나타내어지는 구성 단위로 이루어진다. 이 태양에 있어서, 필름의 유연성 및 표면 경도를 높이기 쉽다는 관점에서, 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 식 (5) 및 식 (6)으로 나타내어지는 구성 단위의 양은, 식 (5) 및 식 (6), 및, 경우에 따라 식 (7) 및 식 (8)로 나타내어지는 전체 구성 단위에 기초하여, 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상, 더 바람직하게는 95% 이상이다. 또한, 상기 폴리아미드이미드 수지 A에 포함되는 식 (5) 및 식 (6)으로 나타내어지는 구성 단위의 양의 상한은, 식 (5) 및 식 (6), 및, 경우에 따라 식 (7) 및 식 (8)로 나타내어지는 전체 구성 단위에 기초하여, 통상 100% 이하이다. 또한, 상기 비율은, 예를 들면, 2차원 NMR을 이용하여 측정할 수 있고, 또는 원료의 도입비로부터 산출할 수도 있다.
- [0194] 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A의, 동적 점탄성 측정(DMA 측정)에 있어서의  $\tan \delta$ 에 의해 산출된 유리 전이 온도  $T_g$ 는, 바람직하게는 380℃ 미만, 보다 바람직하게는 379℃ 이하, 더 바람직하게는 378℃ 이하, 예를 들면 370℃ 이하이다. 폴리아미드이미드 수지 A의 유리 전이 온도  $T_g$ 가 상기의 상한미만 또는 상기의 상한 이하이면, 본 발명의 필름의 높은 표면 경도를 발현하기 쉬움과 동시에, 탄성률을 저하하기 쉽고, 유연성을 높이기 쉽다. 유리 전이 온도  $T_g$ 의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 통상은 300℃ 이상이다. 동적 점탄성 측정(DMA 측정)에 있어서의  $\tan \delta$ 에 의해 유리 전이 온도를 산출하는 방법은, 구체적으로는 실시예대로 행할 수 있다.
- [0195] 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A의 중량평균 분자량( $M_w$ )은, 바람직하게는 5,000 이상, 보다 바람직하게는 10,000 이상, 더 바람직하게는 50,000 이상, 특히 바람직하게는 70,000 이상이고, 바람직하게는 800,000 이하, 보다 바람직하게는 600,000 이하, 더 바람직하게는 500,000 이하, 특히 바람직하게는 450,000 이하이다. 폴리아미드이미드 수지 A의 중량평균 분자량( $M_w$ )이 상기의 하한 이상이면, 본 발명의 필름의 굴곡 내성을 높이기 쉽다. 폴리아미드이미드 수지 A의 중량평균 분자량( $M_w$ )이 상기의 상한 이하이면, 폴리아미드이미드 수지의 용제에의 용해성이 향상되고, 본 발명의 필름을 제작할 때에 사용하는 폴리아미드이미드 바니시의 점도를 낮게 억제할 수 있기 때문에, 본 발명의 필름을 제조하기 쉬워진다. 또, 필름의 연신이 용이하게 되기 때문에, 가공성이 양호하다. 중량평균 분자량( $M_w$ )은, 예를 들면, GPC 측정을 행하고, 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구할 수 있고, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0196] 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A는, 할로젠 원자를 포함하는 것이 바람직하고, 불소 원자를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 함불소 치환기의 구체예로서는, 플루오로기 및 트리플루오로메틸기를 들 수 있다. 폴리아미드이미드 수지 A가 할로젠 원자를 포함함으로써, 본 발명의 필름의 황색도(YI 값)를 저감시키기 쉽고, 또한 높은 유연성 및 굴곡 내성을 양립시키기 쉽다. 본 발명의 필름의 황색도의 저감(투명성의 향상), 흡수율의 저감, 및 내굴곡성의 관점에서는, 할로젠 원자는 바람직하게는 불소 원자이다. 상기 관점에서, 폴리아미드이미드 수지 A는, 불소 원자 함유 디아민 및/또는 불소 원자 함유 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는

구성 단위를 적어도 갖는 것이 바람직하다.

- [0197] 폴리아미드이미드 수지 A에 있어서의 할로겐 원자의 함유량은, 황색도의 저감(투명성의 향상), 흡수율의 저감, 및 필름의 변형 억제에 관점에서, 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A의 질량에 기초하여, 바람직하게는 1 질량%~40 질량%, 보다 바람직하게는 3 질량%~35 질량%, 더 바람직하게는 5 질량%~32 질량%이다.
- [0198] 본 발명의 필름은, 본 발명의 필름의 시인성 및 품질을 향상하는 관점에서, 상기 폴리아미드이미드 수지 외에 광 흡수 기능을 갖는 첨가제를 포함해도 된다. 광 흡수 기능을 갖는 첨가제로서는, 예를 들면, 자외선흡수제, 블루잉제 등을 들 수 있다. 광 흡수 기능을 갖는 첨가제는, 자외선흡수제 및 블루잉제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 본 발명의 필름의 시인성 및 품질을 향상하기 쉽기 때문에 바람직하다. 본 발명의 필름은, 광 흡수 기능을 갖는 1종류의 첨가제를 함유해도 되고, 광 흡수 기능을 갖는 2종 이상의 첨가제를 함유해도 된다. 여기서, 종래의 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 필름에, 자외선흡수제 및 블루잉제 등의 광 흡수 기능을 갖는 첨가제를 첨가하는 경우, 이들 첨가제는 내열성이 낮기 때문에, 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 필름을 고온 조건하에서 가열하는 공정에서 분해 등이 발생하고, 필름의 품질을 악화시킨다는 문제가 있었다. 그 때문에, 예를 들면, 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 층과는 다른 층에 이들 첨가제를 첨가하여, 폴리아미드이미드 필름과 맞붙이는 등의 대응이 필요하였다. 예를 들면, 본 발명의 수지 조성물 또는 본 발명의 제조 방법에 의해 얻은 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 조성물을 이용하여 필름을 제조하는 경우, 수지 조성물 중에 포함되는 폴리아미드이미드 수지의 이미드화율을 미리 높여 둘 수 있다. 그 때문에, 비교적 저온의 가열 조건으로 필름을 제조하는 경우이더라도, 이미드화율을 높일 수 있고, 충분히 높은 표면 경도를 달성할 수 있다. 그 때문에, 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 층과 동일한 층에 광 흡수 기능을 갖는 첨가제를 첨가하는 경우이더라도, 이들 첨가제의 분해 등을 억제하고, 필름 품질의 저하를 억제할 수 있다.
- [0199] 자외선흡수제로서는, 수지 재료의 분야에서 자외선흡수제로서 통상 이용되고 있는 것으로부터 적당히 선택하여 사용해도 된다. 자외선흡수제는, 400 nm 이하의 파장의 광을 흡수하는 화합물을 포함하고 있어도 된다. 자외선흡수제로서는 예를 들면, 벤조페논계 화합물, 살리실레이트계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 및 트리아진계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 들 수 있다. 본 발명의 필름이 자외선흡수제를 함유하는 경우, 폴리아미드이미드 수지의 열화가 억제되기 때문에, 필름의 시인성을 높일 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「계 화합물」이란, 당해 「계 화합물」이 붙여지는 화합물의 유도체를 가리킨다. 예를 들면, 「벤조페논계 화합물」이란, 모체 골격으로서의 벤조페논과, 벤조페논에 결합하고 있는 치환기를 갖는 화합물을 가리킨다.
- [0200] 본 발명의 필름이 자외선흡수제를 함유하는 경우, 자외선흡수제의 첨가량은 이용하는 자외선흡수제의 종류에 따라서 적당히 선택해도 되지만, 기준으로서는, 필름의 전체 질량에 기초하여, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2 질량% 이상, 더 바람직하게는 3 질량% 이상이고, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 8 질량% 이하, 더 바람직하게는 6 질량% 이하이다. 적합한 첨가량은 이용하는 자외선흡수제에 따라 다르지만, 400 nm의 광선투과율이 20~60% 정도가 되도록 첨가량을 조절하는 것이, 본 발명의 필름의 내광성을 높이기 쉬움과 함께, 투명성이 높은 필름을 얻기 쉽기 때문에 바람직하다.
- [0201] 블루잉제로서는, 수지 재료의 분야에서 블루잉제로서 통상 이용되고 있는 것으로부터 적당히 선택하여 사용해도 된다. 블루잉제는, 가시광 영역의 중, 예를 들면, 등색(橙色)부터 황색 등의 파장 영역의 광을 흡수하고, 색상을 조정하는 첨가제(염료, 안료)로서, 예를 들면, 군청, 감청, 코발트 블루 등의 무기계의 염료나 안료, 예를 들면, 프탈로시아닌계 블루잉제, 축합 다환계 블루잉제 등의 유기계의 염료나 안료 등을 들 수 있다. 블루잉제는 특별히 한정되지 않지만, 내열성, 내광성, 용해성의 관점에서는, 축합 다환계 블루잉제가 바람직하고, 안트라퀴논계 블루잉제가 보다 바람직하다. 내열성의 관점에서, 블루잉제는 200℃ 이상의 열 분해 온도를 갖는 것이 바람직하다. 축합 다환계 블루잉제로서는, 예를 들면 안트라퀴논계 블루잉제, 인디고계 블루잉제, 프탈로시아닌계 블루잉제를 들 수 있다.
- [0202] 본 발명의 필름이 블루잉제를 함유하는 경우, 블루잉제의 첨가량은 이용하는 블루잉제의 종류에 따라서 적당히 선택해도 되지만, 기준으로서는, 필름의 전체 질량에 기초하여, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.02 질량% 이상, 더 바람직하게는 0.03 질량% 이상이고, 바람직하게는 1.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이하, 더 바람직하게는 0.2 질량% 이하이다.
- [0203] 본 발명의 필름은, 폴리아미드이미드 수지 외에 무기 입자 등의 무기 재료를 추가로 함유해도 된다. 무기 재료로서는, 예를 들면, 티타니아 입자, 알루미늄 입자, 지르코니아 입자, 실리카 입자 등의 무기 입자, 및 오르토

규산 테트라에틸 등의 4급 알콕시실란 등의 규소 화합물 등을 들 수 있다. 폴리아미드이미드 바니시의 안정성의 관점에서, 무기 재료는 무기 입자, 특히 실리카 입자인 것이 바람직하다. 무기 입자끼리는 실록산 결합을 갖는 분자에 의해 결합되어 있어도 된다.

[0204] 무기 입자의 평균 1차 입자경은, 필름의 투명성, 기계 물성, 및 무기 입자의 응집 억제에 관점에서, 바람직하게는 10~100 nm이고, 보다 바람직하게는 20~80 nm이다. 본 발명에 있어서, 평균 1차 입자경은, 투과형 전자현미경(TEM)에 의한 정(定)방향 직경의 10점을 측정하고, 그들의 평균값을 산출함으로써 결정할 수 있다.

[0205] 본 발명의 필름이 무기 재료를 포함하는 경우, 필름 중의 무기 재료의 함유량은, 필름의 전체 질량에 기초하여, 바람직하게는 0~90 질량%, 보다 바람직하게는 0~60 질량%, 더 바람직하게는 0~40 질량%이다. 무기 재료의 함유량이 상기 범위 내이면, 필름의 투명성 및 기계 물성을 양립시키기 쉬운 경향이 있다.

[0206] 본 발명의 필름은 기타 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 기타 첨가제로서는 예를 들면, 산화방지제, 이형제, 안정제, 난연제, pH 조정제, 실리카 분산제, 활제(滑劑), 증점제 및 레벨링제 등을 들 수 있다. 본 발명의 필름이 기타의 첨가제를 함유하는 경우, 기타 첨가제의 함유량은, 본 발명의 필름의 질량에 기초하여, 바람직하게는 0 질량% 이상 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0 질량% 이상 10 질량% 이하이다.

[0207] (층 구성)

[0208] 본 발명의 필름의 층 구성은 특별히 한정되지 않고, 단층이어도 되고 2층 이상의 다층이어도 된다. 본 발명의 필름이 광 흡수 기능을 갖는 첨가제 등의 첨가제를 추가로 함유하는 경우, 화상 표시 장치의 박막화나, 경제성의 관점에서는, 당해 첨가제와 폴리아미드이미드 수지를 1개의 층에 함유하는 것이 바람직하다. 이 경우, 본 발명의 필름이, 당해 첨가제와 폴리아미드이미드 수지를 함유하는 단층이거나, 당해 첨가제와 폴리아미드이미드 수지를 함유하는 층을 적어도 갖는 적층체인 것이 보다 바람직하다. 내충격 특성의 관점에서는, 본 발명의 필름은, 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 층을 적어도 포함하는 2층 이상의 다층 구조를 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 필름이 광 흡수 기능을 갖는 첨가제 등의 첨가제를 추가로 함유하는 경우, 당해 첨가제와 폴리아미드이미드 수지를 함유하는 층을 적어도 갖는 적층체이거나, 당해 첨가제를 포함하는 층과, 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 층을 적어도 갖는 적층체여도 된다.

[0209] 본 발명의 필름은, 상기 층에 추가로 1 이상의 기능층을 적층시킨, 폴리아미드이미드 적층체여도 된다. 기능층으로서 하드 코팅층, 자외선흡수층, 점착층, 굴절률 조정층, 프라이머층 등의 여러 가지 기능을 갖는 층을 들 수 있다. 본 발명의 필름은 단수 또는 복수의 기능층을 구비하고 있어도 된다. 또, 1개의 기능층이 복수의 기능을 가져도 된다. 예를 들면, 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 필름에 상기 기능층을 형성시켜, 다층 구성의 필름을 얻어도 된다.

[0210] 본 발명은, 디아민에 유래하는 구성 단위, 디카르본산에 유래하는 구성 단위, 및, 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 갖고, 2차원 NMR에 의해 측정하여 60% 이상의 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지 B, 및, 용제를 적어도 포함하는, 수지 조성물도 제공한다. 또한, 상기 폴리아미드이미드 수지 A를 포함하는 본 발명의 필름은, 예를 들면, 폴리아미드이미드 수지 B 및 용제를 적어도 포함하는, 본 발명의 수지 조성물을 이용하여 제조된다.

[0211] 본 발명의 수지 조성물은, 2차원 NMR에 의해 측정하여 60% 이상의 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지 B를 포함한다. 본 발명의 수지 조성물은 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 필름을 제조하기 위하여 사용되는 조성물이고, 상기과 같이 높은 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지 B를 포함하기 때문에, 최종적으로 얻어지는 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지의 이미드화율을 충분히 높일 수 있고, 그 결과, 충분히 높은 표면 경도를 갖는 폴리아미드이미드 필름을 얻을 수 있다. 수지 조성물에 포함되는 폴리아미드이미드 수지의 이미드화율이 60%보다 낮은 경우, 과도하게 유연한 1차 구조의 폴리아미드이미드가 되는 경향이 있기 때문에, 최종적으로 얻어지는 폴리아미드이미드 필름의 표면 경도를 충분히 높일 수 없다. 표면 경도의 관점에서, 폴리아미드이미드 수지 B의 이미드화율은, 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상, 보다 더 바람직하게는 95% 이상이다. 당해 이미드화율은 높으면 높을수록 좋고, 그 상한은 특별히 한정되지 않고, 100% 이하이면 된다.

[0212] 폴리아미드이미드 수지 B의 이미드화율은, 폴리아미드이미드 수지 B 중의 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위의 몰수의 2배의 값에 대한, 폴리아미드이미드 수지 B 중의 이미드 결합의 몰수의 비율을 나타내고, 본 명세서에 있어서는 2차원 NMR에 의해 측정된다. 폴리아미드이미드 수지 B의 이미드화율은, 수지 조성물(바니시)에 빈(賓) 용매를 첨가하여 재침전법에 의해 석출·건조시킨 폴리아미드이미드 수지 B를, 양(良) 용매인

중수화 용매에 용해시켜 얻은 소정 용액을 측정 시료로 하여, 2차원 NMR을 이용하여 측정할 수 있다. 빈 용매로서는, 예를 들면 알코올계 용매, 물, 포화 탄화수소계 용매 및 방향족 용매 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알코올계 용매 및 물을 들 수 있다. 알코올계 용매로서는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-이소부탄올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 에틸렌글리콜, 글리세린 등을 들 수 있고, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 메탄올, 에탄올을 들 수 있다. 또, 이들 빈 용매는 2종류 이상을 혼합해도 된다.

[0213] 양 용매인 중수소화 용매로서는, 예를 들면 중수소화 디메틸설폭시드(DMSO-d6)를 들 수 있다.

[0214] 이미드화율은 하기의 식 (9)로 나타내어진다.

[0215] 이미드화율(%) =  $[1 - (\text{아믹산을 갖는 반복 단위의 몰수}) / (\text{이미드 결합을 갖는 반복 단위의 몰수})] \times 100$  식 (9)

[0216] 폴리이미드 수지 또는 폴리이미드 필름은,  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 상의 아믹산을 갖는 반복 단위에 유래하는 시그널 및 이미드 결합을 갖는 반복 단위에 유래하는 시그널을 적절하게 적분함으로써, 몰수의 비율을 얻을 수 있고, 상기 식 (9)에 적용함으로써 이미드화율이 얻어진다. 여기서, 아믹산은, 이미드 결합의 전구체인, 아미드 결합 및 카르복실기를 포함한다.

[0217] 폴리아미드이미드 수지 또는 폴리아미드이미드 필름은, 예를 들면, 중수소화 디메틸설폭시드(DMSO-d6)에 의해 측정된 2차원 NMR 스펙트럼상의 아믹산을 갖는 반복 단위 및 이미드 결합을 갖는 반복 단위에 유래하는 시그널을 적절하게 적분하여 얻은 값을 환산함으로써, 이미드화율을 얻을 수 있다. 환산 방법으로서,  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에 의해 얻은 이미드화율에 대한 당해 값의 상관식을 적용하는 것 등을 들 수 있다.

[0218] 정밀도 좋게 이미드화율을 얻기 위해서는, 종래 기지 또는 관용된 수법이 적용된다. 그와 같은 수법으로서, 예를 들면, 신호와 노이즈의 비율인 S/N비를 높게 하는 것, 및 얻어진 2차원 NMR 스펙트럼을 정밀도 좋게 적분하는 것을 들 수 있다. 이미드화율을 보다 정밀도 좋게 얻기 위해서는, S/N비가 6 이상인 것이 바람직하다. S/N비를 높게 하기 위한 방법으로서, 예를 들면, 시료 농도를 높게 하는 것, 적산 횟수를 늘리는 것, 및 고감도의 NMR 측정 장치를 이용하는 것 등을 들 수 있다. 고감도의 NMR 측정 장치로서는, 예를 들면, 보다 강한 자장을 갖는 NMR장치, 및 크라이오프로브를 이용한 NMR 장치를 들 수 있다. 또, 2차원 NMR 스펙트럼을 정밀도 좋게 적분하는 방법으로서, 예를 들면, 위상 보정을 행하는 것, 및 베이스 라인 보정을 행하는 것을 들 수 있다. 또한, 아믹산을 갖는 반복 단위 및 이미드 결합을 갖는 반복 단위와는 다른 구조에 유래하는 2차원 NMR 스펙트럼 상의 시그널이 겹쳐지는 경우에는, 그 시그널의 강도를 포함시키지 않고 적분함으로써 정밀도 좋게 이미드화율을 얻을 수 있다.

[0219] 폴리아미드이미드 수지 B의, 동적 점탄성 측정(DMA 측정)에 있어서의  $\tan \delta$ 에 의해 산출된 유리 전이 온도  $T_g$ 는, 바람직하게는 380℃ 미만, 보다 바람직하게는 379℃ 이하, 더 바람직하게는 378℃ 이하, 예를 들면 370℃ 이하이다. 폴리아미드이미드 수지 B의 유리 전이 온도  $T_g$ 가 상기의 상한 미만 또는 상기의 상한 이하이면, 본 발명의 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 필름에 있어서, 높은 표면 경도를 발현하기 쉬움과 동시에, 탄성률을 저하하기 쉽고, 유연성을 높이기 쉽다. 유리 전이 온도  $T_g$ 의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 통상은 300℃ 이상이다. 동적 점탄성 측정(DMA 측정)에 있어서의  $\tan \delta$ 에 의해 유리 전이 온도를 산출하는 방법은, 구체적으로는 실시예대로 행할 수 있다.

[0220] 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 B의 중량평균 분자량( $M_w$ )은, 바람직하게는 5,000 이상, 보다 바람직하게는 10,000 이상, 더 바람직하게는 50,000 이상, 특히 바람직하게는 70,000 이상이고, 바람직하게는 800,000 이하, 보다 바람직하게는 600,000 이하, 더 바람직하게는 500,000 이하, 특히 바람직하게는 450,000 이하이다. 폴리아미드이미드 수지 B의 중량평균 분자량( $M_w$ )이 상기의 하한 이상이면, 본 발명의 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 필름의 굴곡 내성을 높이기 쉽다. 폴리아미드이미드 수지 B의 중량평균 분자량( $M_w$ )이 상기의 상한 이하이면, 폴리아미드이미드 수지의 용제에의 용해성이 향상되고, 본 발명의 수지 조성물의 점도를 낮게 억제할 수 있기 때문에, 필름을 제조하기 쉬워진다. 또, 필름의 연신이 용이하게 되기 때문에, 가공성이 양호하다. 중량평균 분자량( $M_w$ )은, 예를 들면, GPC 측정을 행하고, 표준 폴리스티렌 환산에 의해서 구할 수 있고, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.

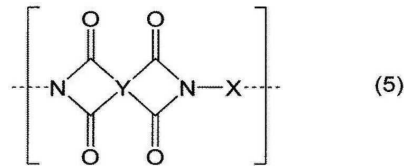
[0221] 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 B는, 디아민에 유래하는 구성 단위, 디카르본산에 유래하는 구성 단위, 및 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 갖는다. 디아민, 디카르본산 및 테트라카르본산 2 무수물의 구체에 및 바람직한 태양에 대하여, 폴리아미드이미드 수지 A에 관한 상기 기재가 동일



하게 들어맞는다. 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 B도, 폴리아미드이미드 수지 A와 동일하게, 추가로 트리카르본산에 유래하는 구성 단위를 갖고 있어도 된다. 트리카르본산으로서는, 폴리아미드이미드 수지 A에 관한 상기 기재가 동일하게 들어맞는다.

[0222] 본 발명의 바람직한 일 실시 태양에 있어서, 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 B는, 디카르본산(산 클로라이드 등의 디카르본산 유연체), 디아민 및 테트라카르본산(산 클로라이드, 테트라카르본산 2무수물 등의 테트라카르본산 유연체)과의, 경우에 따라 추가로 트리카르본산(산 클로라이드 화합물, 트리카르본산 무수물 등의 트리카르본산 화합물 유연체)과의, 중축합 생성물인 축합형 고분자이다. 이 태양에 있어서, 폴리아미드이미드 수지 B는, 폴리아미드이미드 수지 A와 동일하게, 식 (5)로 나타내어지는 구성 단위, 및 식 (6)으로 나타내어지는 구성 단위를 갖는다.

[0223] [화학식 30]

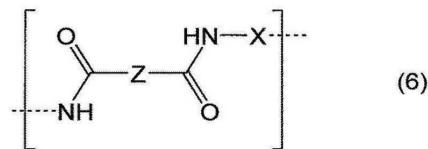


[0224]

[식 (5) 중, X 및 Y는 상기와 동일한 의미이다.]

[0225]

[0226] [화학식 31]



[0227]

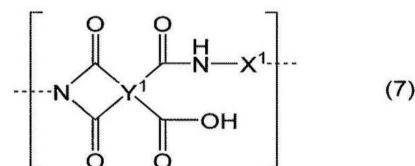
[식 (6) 중, X 및 Z는 상기와 동일한 의미이다.]

[0228]

[0229] 식 (5) 및 식 (6) 중의 X, Y 및 Z는, 각각, 식 (3) 중의 X, 식 (4) 중의 Y 및 식 (2) 중의 Z와 동일한 의미이고, 식 (2)~식 (4) 중의 X, Y 및 Z에 관하여 상기에 서술한 바람직한 기재가, 식 (5) 및 식 (6) 중의 X, Y 및 Z에 대해서도 동일하게 들어맞는다. 식 (5)로 나타내어지는 구성 단위는, 통상 디아민 및 테트라카르본산에 유래하는 구성 단위이고, 식 (6)으로 나타내어지는 구성 단위는, 통상 디아민 및 디카르본산에 유래하는 구성 단위이다.

[0230] 본 발명의 바람직한 일 실시 태양에 있어서, 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 B는, 추가로 식 (7)로 나타내어지는 구성 단위, 및/또는 이하의 식 (8)로 나타내어지는 구성 단위를 가져도 된다.

[0231] [화학식 32]

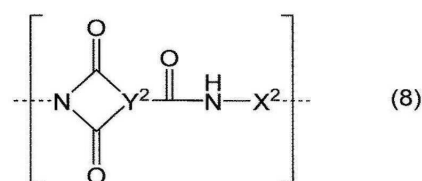


[0232]

[식 (7) 중, X<sup>1</sup>은 2가의 유기기를 나타내고, Y<sup>1</sup>은 4가의 유기기를 나타낸다.]

[0233]

[0234] [화학식 33]



[0235]

[식 (8) 중, X<sup>2</sup>는 2가의 유기기를 나타내고, Y<sup>2</sup>는 3가의 유기기를 나타낸다.]

[0236]

- [0237] 식 (7)에 있어서,  $Y^1$ 은, 각각 독립적으로, 4가의 유기기이고, 바람직하게는 유기기 중의 수소 원자가 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 되는 유기기이다.  $Y^1$ 로서는, 식 (4a)~식 (4j)로 나타내어지는 기, 및 4가의 탄소수 6 이하의 쇠식 탄화수소기가 예시된다. 폴리아미드이미드 수지 B는, 1종의 식 (7)로 나타내어지는 구성 단위를 가져도 되고,  $Y^1$  및/또는  $X^1$ 에 있어서 서로 다른, 2종 이상의 식 (7)로 나타내어지는 구성 단위를 가져도 된다.
- [0238] 식 (8)에 있어서,  $Y^2$ 는, 각각 독립적으로, 3가의 유기기이고, 바람직하게는 유기기 중의 수소 원자가 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 되는 유기기이다. 상기 유기기는, 바람직하게는 탄소수 4~40의 3가의 유기기이다. 탄화수소기 및 불소 치환된 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 1~8이다. 또, 상기 유기기의 탄소수는 바람직하게는 4~40이다.  $Y^2$ 로서는, 상기의 식 (4a)~식 (4j)로 나타내어지는 기의 결합손 중 어느 하나가 수소 원자로 치환된 기, 및 3가의 탄소수 6 이하의 쇠식 탄화수소기가 예시된다. 폴리아미드이미드 수지 B는, 1종의 식 (8)로 나타내어지는 구성 단위를 가져도 되고,  $Y^2$  및/또는  $X^2$ 에 있어서 서로 다른, 2종 이상의 식 (7)로 나타내어지는 구성 단위를 가져도 된다. 식 중의  $W^1$ 의 예는,  $Y^1$ 에 관한 기술에 있어서의  $W^1$ 의 예와 동일하다.
- [0239] 식 (7) 및 식 (8)에 있어서,  $X^1$  및  $X^2$ 는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기이고, 바람직하게는 유기기 중의 수소 원자가 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 되는 유기기이다. 상기 유기기는, 바람직하게는 탄소수 4~40의 2가의 유기기이다. 탄화수소기 및 불소 치환된 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 1~8이다. 또, 상기 유기기의 탄소수는 바람직하게는 4~40이다.  $X^1$  및  $X^2$ 로서는, 식 (3a)~식 (3i)로 나타내어지는 기; 식 (3a)~식 (3i)로 나타내어지는 기 중의 수소 원자가 메틸기, 플루오로기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기에 의해 치환된 기; 및 탄소수 6 이하의 쇠식 탄화수소기가 예시된다.
- [0240] 본 발명의 바람직한 일 실시 태양에 있어서, 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 B는, 식 (5) 및 식 (6)으로 나타내어지는 구성 단위, 및 경우에 따라 식 (7) 및/또는 식 (8)로 나타내어지는 구성 단위로 이루어진다. 이 태양에 있어서, 필름의 유연성 및 표면 경도를 높이기 쉽다는 관점에서, 폴리아미드이미드 수지 B에 포함되는 식 (5) 및 식 (6)으로 나타내어지는 구성 단위의 양은, 식 (5) 및 식 (6), 및, 경우에 따라 식 (7) 및 식 (8)로 나타내어지는 전체 구성 단위에 기초하여, 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상, 더 바람직하게는 95% 이상이다. 또한, 상기 폴리아미드이미드 수지 B에 포함되는 식 (5) 및 식 (6)으로 나타내어지는 구성 단위의 양의 상한은, 식 (5) 및 식 (6), 및, 경우에 따라 식 (7) 및 식 (8)로 나타내어지는 전체 구성 단위에 기초하여, 통상 100% 이하이다. 또한, 상기 비율은, 예를 들면, 2차원 NMR을 이용하여 측정할 수 있고, 또는 원료의 도입비로부터 산출할 수도 있다.
- [0241] 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 B도, 폴리아미드이미드 수지 A와 동일하게 할로젠 원자를 포함하는 것이 바람직하고, 불소 원자를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 할로소 치환기의 구체예로서는, 플루오로기 및 트리플루오로메틸기를 들 수 있다. 폴리아미드이미드 수지 B가 할로젠 원자를 포함함으로써, 본 발명의 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 필름의 황색도(YI 값)를 저감시키기 쉽고, 또한 높은 유연성 및 굴곡 내성을 양립시키기 쉽다. 필름의 황색도의 저감(투명성의 향상), 흡수율의 저감, 및 내굴곡성의 관점에서는, 할로젠 원자는 바람직하게는 불소 원자이다. 상기 관점에서, 폴리아미드이미드 수지 B는, 불소 원자 함유 디아민 및/또는 불소 원자 함유 테트라카르본산 2 무수물에 유래하는 구성 단위를 적어도 갖는 것이 바람직하다.
- [0242] 폴리아미드이미드 수지 B에 있어서의 할로젠 원자의 함유량은, 황색도의 저감(투명성의 향상), 흡수율의 저감, 및 필름의 변형 억제에 관점에서, 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 B의 질량에 기초하여, 바람직하게는 1~40 질량%, 보다 바람직하게는 3~35 질량%, 더 바람직하게는 5~32 질량%이다.
- [0243] 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 용제는, 폴리아미드이미드 수지 B를 용해 가능하면 특별히 한정되지 않는다. 이러한 용제로서는, 예를 들면 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 용제;  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤 등의 락톤계 용제; 디메틸설포, 디메틸설폭시드, 설포란 등의 함유황계 용제; 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 카보네이트계 용제; 및 그들의 조합(혼합 용제)을 들 수 있다. 이들 용제 중에서도, 아미드계 용제 또는 락톤계 용제가 바람직하고, 디메틸아세트아미드를 포함하는 용제가 보다 바람직하다. 또, 폴리아미드이미드 바니시에는 물, 알코올계 용제, 케톤계 용제, 비환상 에스테르계 용제, 에테르계 용제 등이 포함되어도 된다. 본 발명의 수지 조성물은, 또한, 상기에 서술한 본 발명의 필름이 포함할 수

있는 첨가제를 함유해도 된다.

- [0244] 다음으로, 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A, 및, 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 B의 제조 방법에 대하여 다음에 설명한다. 폴리아미드이미드 수지 A 및 B는, 예를 들면, 상기에 서술한 디카르본산, 디아민 및 테트라카르본산을 주된 원료로 하여, 이들을, 경우에 따라 추가로 상기에 서술한 트리카르본산과 함께 공중합(중축합)함으로써 제조할 수 있다.
- [0245] 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A 및 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 B의 제조 방법은, 상기 특성을 갖는 폴리아미드이미드 수지가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면,
- [0246] (1) 디아민, 디카르본산, 및, 테트라카르본산 2 무수물을 용제 중에서 공중합하여 폴리아미드이미드 수지 전구체를 얻는 공정, 및,
- [0247] (2) 폴리아미드이미드 수지 전구체를 적어도 포함하는 용액에, 탈수제 및 제3급 아민을 첨가하고, 70~120℃의 온도에서 가열하는 공정
- [0248] 을 적어도 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0249] 본 발명은, 또한,
- [0250] (1) 디아민, 디카르본산, 및, 테트라카르본산 2 무수물을 용제 중에서 공중합하여 폴리아미드이미드 수지 전구체를 얻는 공정, 및,
- [0251] (2) 폴리아미드이미드 수지 전구체를 적어도 포함하는 용액에, 탈수제 및 제3급 아민을 첨가하고, 70~120℃의 온도에서 가열하는 공정
- [0252] 을 적어도 포함하고, 공정 (1)을 개시할 때의 용제 중의 수분량을 w(ppm)라고 하고, 공정 (2)에 있어서의 가열 시간을 t(분)라고 하면, w 및 t가 다음의 식을 만족시키는, 폴리아미드이미드 수지의 제조 방법도 제공한다.
- [0253] [수학식 3]
- [0254] 
$$1/t(w+167) < 5.6$$
- [0255] 본 발명의 제조 방법에 의해서 얻어지는 폴리아미드이미드 수지는, 예를 들면, 폴리아미드이미드 수지 A 또는 폴리아미드이미드 수지 B여도 되고, 폴리아미드이미드 수지 A 및 폴리아미드이미드 수지 B에 대하여 상기에 서술한 기재가 동일하게 들어맞는다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 의해서 본 발명의 수지 조성물을 얻어, 당해 수지 조성물을 이용하여 본 발명의 필름을 제조하는 것도 가능하다.
- [0256] 이 태양에 있어서, 본 발명의 제조 방법에 의해서 얻어지는 폴리아미드이미드 수지와, 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 B는 동일한 수지이다. 또, 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 B와, 본 발명의 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A는, 이미드화율 및 수지의 구성 단위 등에 있어서 동일한 수지여도 되고, 이미드화율에 있어서 서로 다른 수지여도 된다.
- [0257] 상기 공정 (1)에 있어서, 디아민, 디카르본산, 및, 테트라카르본산 2 무수물을 용제 중에서 공중합하여, 폴리아미드이미드 수지 전구체를 얻는다. 공중합을 행할 때의 반응 온도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 50~350℃이다. 반응 시간도 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 30분~10시간 정도이다. 필요에 따라서, 불활성 분위기 또는 감압 조건하에 있어서 반응을 행해도 된다. 공정 (1)에서 사용하는 용제로서는, 예를 들면 상기에 서술한 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 용제를 들 수 있다.
- [0258] 공정 (1)에 있어서, 이미드화 촉매를 사용해도 된다. 이미드화 촉매로서는, 예를 들면 트리프로필아민, 디부틸프로필아민, 에틸디부틸아민 등의 지방족 아민; N-에틸피페리딘, N-프로필피페리딘, N-부틸피롤리딘, N-부틸피페리딘, 및 N-프로필헥사하이드로아제핀 등의 지환식 아민(단환식); 아자비시클로[2.2.1]헵탄, 아자비시클로[3.2.1]옥탄, 아자비시클로[2.2.2]옥탄, 및 아자비시클로[3.2.2]노난 등의 지환식 아민(다환식); 및 피리딘, 2-메틸피리딘, 3-메틸피리딘, 4-메틸피리딘, 2-에틸피리딘, 3-에틸피리딘, 4-에틸피리딘, 2,4-디메틸피리딘, 2,4,6-트리메틸피리딘, 3,4-시클로펜테노피리딘, 5,6,7,8-테트라하이드로이소퀴놀린, 및 이소퀴놀린 등의 방향족 아민을 들 수 있다.
- [0259] 다음으로, 공정 (2)에 있어서, 폴리아미드이미드 수지 전구체를 적어도 포함하는 용액에, 탈수제 및 제3급 아민을 첨가하고, 70~120℃의 온도에서 가열한다. 이 공정에 있어서 폴리아미드이미드 수지 전구체의 이미드화가

진행된다. 당해 공정의 가열 시간은, 반응 스케일이나 사용하는 시약 등의 종류나 양에 따라서 적당히 선택해도 되지만, 통상은 1~48시간이다. 최종적으로 황색도가 저감되고, 높은 표면 경도를 갖는 폴리아미드이미드 필름을 얻기 쉽다는 관점에서는, 당해 공정에 있어서, 폴리아미드이미드 수지 조성물중에 포함되는 폴리아미드이미드 수지의 이미드화율이 바람직하게는 60% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상, 보다 더 바람직하게는 95% 이상이 될 때까지 공정 (2)를 행해도 된다.

[0260] 공정 (2)에서 사용하는 탈수제는, 탈수를 동반하는 중축합 반응인 디아민, 디카르본산, 및, 테트라카르본산 2 무수물을 용제 중에서 공중합을 촉진할 수 있는 물질이다. 탈수제로서는, 예를 들면 무수 아세트산이나 프로피온산 무수물, 이소부티르산 무수물, 피발산 무수물, 부티르산 무수물, 이소발레르산 무수물 등을 들 수 있다. 탈수제는, 무수 아세트산 및 프로피온산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 무수 아세트산인 것이 보다 바람직하다.

[0261] 공정 (2)에서 사용하는 제3급 아민은, 이미드화 촉매로서 작용하는 물질이다. 제3급 아민의 예로서는, 예를 들면 전술의 방향족 아민이나 지방족 아민 등을 들 수 있다. 제3급 아민은 트리에틸아민, 트리프로필아민, N-에틸피페리딘, N-프로필피페리딘, 피리딘, 메틸피리딘, 에틸피리딘, 디메틸피리딘 및 이소퀴놀린으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0262] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 공정 (1)을 개시할 때의 용제 중의 수분량을 w(ppm)라고 하고, 공정 (2)에 있어서의 가열 시간을 t(분)라고 하면, w 및 t가 다음의 식을 만족시킨다.

[0263] [수학식 4]

$$1/t(w+167) < 5.6$$

[0265]  $1/t(w+167)$ 은, 바람직하게는 5.0 이하, 보다 바람직하게는 4.0 이하, 더 바람직하게는 3.0 이하이다. 폴리아미드이미드 수지를 제조하기 위한 디아민, 디카르본산, 및, 테트라카르본산 2 무수물을 용제 중에서 공중합은, 탈수를 동반하는 중축합 반응이다. 그 때문에, 반응계 중에 존재하는 물의 양을 적게 하거나, 가열 시간을 조정하거나 함으로써, 효율적으로 중축합 반응(특히 이미드화 반응)을 진행시킬 수 있고, 그 결과, 얻어지는 폴리아미드이미드 수지에 있어서의 이미드화율을 높일 수 있다. 따라서, 본 발명의 상기 제조 방법에 의하면, 종래보다 높은 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지를 제조할 수 있다. 또한, 종래에 알려져 있는 제조 방법에서는, 폴리아미드이미드 수지의 이미드화율을 충분히 높게 하기는 곤란하다. 그 때문에, 비교적 낮은 이미드화율을 갖는 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 폴리아미드이미드 바니시를 이용하여 필름을 제작하고, 이 필름을 고온 조건하에서 가열하여 이미드화를 진행시키는 공정이 행해지고 있다. 그러나, 상기에 서술한 바와 같이, 필름 상태에서 가열을 행하여 이미드화율을 높이는 경우에는, 충분히 높은 이미드화율을 달성할 수 없고, 충분한 표면 경도가 얻어지지 않고, 또한, 가열 조건에 따라서는 폴리아미드이미드 수지의 이미드화율의 편차가 생기고, 이미드화율이 안정되지 않는 등의 문제가 있었다. 본 발명의 제조 방법에 의하면, 폴리아미드이미드 수지의 이미드화율을, 필름으로 가공하기 전의 합성 단계에서 충분히 높이기 쉬워, 상기와 같은 문제가 해결된다.

[0266] 본 발명의 제조 방법은, 공정 (1) 및 공정 (2)를 적어도 포함하는 한 특별히 한정되지 않는다. 본 발명의 제조 방법에서 얻은 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 수지 조성물을 제조하는 방법으로서, 예를 들면, 공정 (1) 및 공정 (2)에서 얻은 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 혼합액에, 추가로 용제 및 필요에 따라서 첨가제를 첨가하고, 교반함으로써, 폴리아미드이미드 수지 및 용제를 적어도 포함하는 수지 조성물(이하에 있어서, 「폴리아미드이미드 바니시」라고도 부름)을 제조해도 되고, 공정 (1) 및 공정 (2)에서 얻은 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 혼합액에 빈 용매를 첨가하여 재침전법에 의해 폴리아미드이미드 수지를 석출시키고, 건조하여 침전물로서 취출하고, 취출한 폴리아미드이미드 수지 침전물을 용제에 용해시켜, 폴리아미드이미드 수지 및 용제를 적어도 포함하는 수지 조성물을 얻어도 된다.

[0267] 본 발명의 필름은, 예를 들면

[0268] (1) 상기와 같이 하여 얻은 폴리아미드이미드 수지 조성물을 지지체에 코팅하는 공정, 및,

[0269] (2-1) 당해 조성물의 도막을 건조 후에 지지체로부터 박리하는 공정, 또는,

[0270] (2-2) 당해 조성물의 도막을 건조 후에 지지체로부터 박리하는 공정, 및, 박리한 필름을 가열하는 공정

[0271] 을 적어도 포함하는 제조 방법에 의해서 제조할 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 필름은, 상기와 같이 하여 얻은 폴리아미드이미드 수지 조성물의 도막을 건조시켜 이루어진다.



- [0272] 예를 들면, 공지의 물·투·물이나 배치 방식에 의해, 수지 기재, SUS 벨트, 또는 유리 기재 등의 지지체 상에, 폴리아미드이미드 바니시를 코팅함으로써 폴리아미드이미드 바니시의 도막을 형성할 수 있다. 지지체의 예로서는 PET 필름, PEN 필름, 폴리아미드 필름, 및 폴리아미드이미드 필름 등을 들 수 있다. 그 중에서도 내열성이 우수하다는 관점에서, PET 필름, PEN 필름, 폴리아미드 필름, 및 기타의 폴리아미드이미드 필름이 바람직하다. 본 발명의 필름과의 밀착성 및 비용의 관점에서, PET 필름이 보다 바람직하다.
- [0273] 다음으로, 공정 (2-1) 또는 공정 (2-2)에 있어서 폴리아미드이미드 바니시의 도막을 건조하고, 건조 후에 지지체로부터 박리한다. 도막의 건조는, 바람직하게는 50~240℃, 보다 바람직하게는 200~240℃의 온도에서 행할 수 있다. 필요에 따라서, 불활성 분위기 또는 감압 조건하에 있어서 도막의 건조를 행해도 된다. 건조 후에 도막을 지지체로부터 박리함으로써, 본 발명의 필름을 얻을 수 있다. 또한, 공정 (2-2)에 기재된 바와 같이, 예를 들면, 본 발명의 필름의 표면 경도(연필경도)를 더 높일 목적으로, 박리한 필름을 추가로 가열하는 공정을 행해도 된다. 당해 가열 온도는 240℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0274] 상기와 같이 하여 제조한 필름의 적어도 일방(一方)의 표면에, 표면 처리를 실시하는 표면 처리 공정을 행해도 된다. 표면 처리로서는, 예를 들면 UV 오존 처리, 플라즈마 처리 및 코로나 방전 처리를 들 수 있다.
- [0275] 본 발명의 필름이 광 흡수 기능을 갖는 첨가제 등의 첨가제를 포함하는 본 발명의 바람직한 일 실시 태양에 있어서, 본 발명의 필름이 폴리아미드이미드 수지 및 당해 첨가제를 동일한 층 중에 함유하는 경우, 이러한 층은, 폴리아미드이미드 수지 및 용제를 적어도 포함하는 조성물(폴리아미드이미드 바니시)에 추가로 당해 첨가제를 첨가하여 얻은 폴리아미드이미드 바니시를 이용함으로써, 상기와 동일하게 하여 제조할 수 있다. 1개의 층에 광 흡수 기능을 갖는 첨가제 등의 첨가제 및 폴리아미드이미드 수지를 함유시키는 본 발명의 바람직한 일 실시 태양에 있어서는, 적어도 200℃ 이상의 열 분해 온도를 갖는 첨가제를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0276] 본 발명의 필름은, 추가로 기능층을 구비해도 된다. 기능층으로서 하드 코팅층, 자외선흡수층, 점착층, 굴절률 조정층, 프라이머층 등의 여러 가지 기능을 갖는 층을 들 수 있다. 본 발명의 필름은 단수 또는 복수의 기능층을 구비하고 있어도 된다. 또한, 1개의 기능층이 복수의 기능을 가져도 된다.
- [0277] 하드 코팅층은, 필름의 시인측 표면에 배치되는 것이 바람직하다. 하드 코팅층은 단층 구조여도 되고 다층 구조여도 된다. 하드 코팅층은 하드 코팅층 수지를 포함하여 이루어지고, 하드 코팅층 수지로서는, 예를 들면, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지, 우레탄계 수지, 벤질클로라이드계 수지, 비닐계 수지 또는 실리콘계 수지 또는 이들의 혼합 수지 등의 자외선 경화형, 전자선 경화형 또는 열 경화형의 수지를 들 수 있다. 특히, 하드 코팅층은, 표면 경도 등의 기계 물성 및 공업상의관점에서, 아크릴계 수지를 포함하여 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 바람직한 일 실시 태양에 있어서, 본 발명의 필름은 높은 표면 경도를 갖기 때문에, 하드 코팅층을 구비하지 않더라도 화상 표시 장치 등에 있어서 사용하기에 충분한 표면 경도를 갖는다. 이 때문에, 본 발명의 필름이 하드 코팅층을 추가로 갖는 경우에는, 필름의 표면 경도를 한층 더 높이는 것도 가능하다.
- [0278] 자외선흡수층은, 자외선 흡수의 기능을 갖는 층이고, 예를 들면, 자외선 경화형의 투명 수지, 전자선 경화형의 투명 수지, 및 열 경화형의 투명 수지로부터 선택되는 주재(主材)와, 이 주재에 분산된 자외선흡수제로 구성된 다. 기능층으로서 자외선흡수층을 마련함으로써, 광 조사에 의한 황색도의 변화를 용이하게 억제할 수 있다.
- [0279] 점착층은 점착성의 기능을 갖는 층이고, 본 발명의 필름을 기타의 부재에 접착시키는 기능을 갖는다. 점착층의 형성 재료로서는, 통상 알려진 것을 이용할 수 있다. 예를 들면, 열 경화성 수지 조성물 또는 광 경화성 수지 조성물을 이용할 수 있다.
- [0280] 점착층은, 중합성 관능기를 갖는 성분을 포함하는 수지 조성물로 구성되어 있어도 된다. 이 경우, 필름을 기타의 부재에 밀착시킨 후에 점착층을 구성하는 수지 조성물을 추가로 중합시킴으로써, 강고한 접착을 실현할 수 있다. 본 발명의 필름과 점착층과의 접착 강도는 0.1 N/cm 이상, 또는 0.5 N/cm 이상이어도 된다.
- [0281] 점착층은, 열 경화성 수지 조성물 또는 광 경화성 수지 조성물을 재료로서 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 사후적으로 에너지를 공급함으로써 수지 조성물을 고분자화하여 경화시킬 수 있다.
- [0282] 점착층은, 감압형 점착제(Pressure Sensitive Adhesive, PSA)라고 불리는, 가압에 의해 대상물에 접착되는 점착제로 구성되는 층이어도 된다. 감압형 점착제는, 「상온에서 점착성을 갖고, 가벼운 압력에 의해 피착체에 접착되는 물질」(JIS K6800)인 점착제여도 되고, 「특정 성분을 보호 피막(마이크로캡슐)에 내용(内容)하고, 적당한 수단(압력, 열 등)에 의해서 피막을 파괴할 때까지는 안정성을 유지(保持)할 수 있는 점착제」(JIS K6800)인 캡슐형 점착제여도 된다.

- [0283] 색상 조정층은 색상 조정의 기능을 갖는 층이고, 본 발명의 필름을 목적으로 하는 색상으로 조정할 수 있는 층이다. 색상 조정층은, 예를 들면, 수지 및 착색제를 함유하는 층이다. 이 착색제로서는 예를 들면, 산화티탄, 산화아연, 벵갈라, 티타늄옥사이드계 소성 안료, 군청, 알루미늄산 코발트, 및 카본 블랙 등의 무기 안료; 아조계 화합물, 퀴나크리돈계 화합물, 안트라퀴논계 화합물, 페릴렌계 화합물, 이소인돌리논계 화합물, 프탈로시아닌계 화합물, 퀴노프탈론계 화합물, 스렌계 화합물, 및 디케토피롤로피롤계 화합물 등의 유기 안료; 황산바륨, 및 탄산칼슘 등의 채질 안료; 및 염기성 염료, 산성 염료, 및 매염 염료 등의 염료를 들 수 있다.
- [0284] 굴절률 조정층은 굴절률 조정의 기능을 갖는 층이고, 본 발명의 필름에 있어서의 폴리아미드이미드 수지 A를 포함하는 층과는 다른 굴절률을 갖고, 본 발명의 필름에 소정의 굴절률을 부여할 수 있는 층이다. 굴절률 조정층은 예를 들면, 적당히 선택된 수지, 및 경우에 따라 추가로 안료를 함유하는 수지층이어도 되고, 금속의 박막이어도 된다.
- [0285] 굴절률을 조정하는 안료로서는 예를 들면, 산화규소, 산화알루미늄, 산화안티몬, 산화주석, 산화티탄, 산화지르코늄 및 산화탄탈을 들 수 있다. 안료의 평균 1차 입자경은 0.1  $\mu\text{m}$  이하여도 된다. 안료의 평균 1차 입자경을 0.1  $\mu\text{m}$  이하로 함으로써, 굴절률 조정층을 투과하는 광의 난반사를 방지하고, 투명도의 저하를 방지할 수 있다.
- [0286] 굴절률 조정층에 이용되는 금속으로서는 예를 들면, 산화티탄, 산화탄탈, 산화지르코늄, 산화아연, 산화주석, 산화규소, 산화인듐, 산질화티탄, 질화티탄, 산질화규소, 질화규소 등의 금속 산화물 또는 금속 질화물을 들 수 있다.
- [0287] 본 발명의 필름은 예를 들면, 화상 표시 장치의 전면판, 특히 플렉시블 디스플레이의 전면판(윈도우 필름)으로서 유용한 광학 필름이다. 본 발명의 필름은, 화상 표시 장치, 특히 플렉시블 디스플레이의 시인측 표면에 전면판으로서 배치할 수 있다. 이 전면판은, 플렉시블 디스플레이 내의 화상 표시 소자를 보호하는 기능을 갖는다.
- [0288] 화상 표시 장치로서는 텔레비전, 스마트폰, 휴대전화, 카 네비게이션, 태블릿 PC, 휴대 게임기, 전자 페이퍼, 인디케이터, 계시판, 시계, 및 스마트 워치 등의 웨어러블 디바이스 등을 들 수 있다. 플렉시블 디스플레이로서는, 플렉시블 특성을 갖는, 상기와 같은 화상 표시 장치를 들 수 있다.
- [0289] [실시예]
- [0290] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 예 중의 「%」 및 「부(部)」는 특별한 기재가 없는 한 질량% 및 질량부를 의미한다. 먼저, 평가 방법에 대하여 설명한다.
- [0291] < 중량평균 분자량( $M_w$ )의 측정 >
- [0292] 폴리아미드이미드 수지의 중량평균 분자량( $M_w$ )은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해, 표준 폴리스티렌 환산에 의해서 구하였다. 구체적인 측정 조건은 이하와 같다.
- [0293] (1) 전처리 방법
- [0294] 얻어진 폴리아미드이미드 수지에 DMF 용리액(10 mM 브롬화리튬 용액)을 농도 2 mg/mL이 되도록 첨가하고, 80℃에서 30분간 교반하면서 가열하고, 냉각 후, 구멍 크기 0.45  $\mu\text{m}$ 의 멤브레인 필터를 이용하여 여과하여 얻어진 용액을 측정 용액으로 하였다.
- [0295] (2) 측정 조건
- [0296] 컬럼: TSKgel SuperAWM-H $\times$ 2+SuperAW2500 $\times$ 1(6.0 mm I.D.  $\times$  150 mm  $\times$  3개)
- [0297] (모두 도소(주) 제)
- [0298] 용리액: DMF(10 mM의 브롬화리튬 첨가)
- [0299] 유량: 1.0 mL/min.
- [0300] 검출기: RI 검출기
- [0301] 컬럼 온도: 40℃
- [0302] 주입량: 100  $\mu\text{L}$
- [0303] 분자량 표준: 표준 폴리스티렌

[0304] < 유리 전이 온도(Tg)의 측정 >

[0305] TA Instrument사 제 DMA Q800을 이용하여, 다음과 같은 시료 및 조건하에서 측정하여, 손실탄성률과 보존탄성률의 값의 비인  $\tan \delta$  곡선을 얻었다.  $\tan \delta$  곡선의 피크의 최정점으로부터, 폴리아미드이미드 수지의 Tg를 산출하였다.

[0306] 시료(필름): 길이 5-15 mm, 폭 5 mm

[0307] 실험 모드: DMA Multi-Frequency-Strain

[0308] 실험 모드 상세 조건:

[0309] (1) Clamp: Tension: Film

[0310] (2) Amplitude: 5  $\mu$ m

[0311] (3) Frequency: 10 Hz(전체 온도 구간에서 변동 없음)

[0312] (4) Preload Force: 0.01 N

[0313] (5) Force Track: 125 N

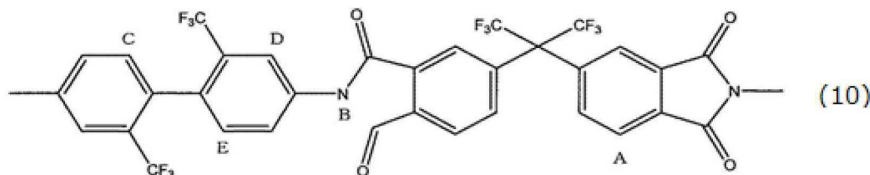
[0314] 온도 조건: (1) 승온 범위: 상온~400℃, (2) 승온 속도: 5℃/분

[0315] 주요 수집 데이터: (1) 보존탄성률(Storage modulus, E'), (2) 손실탄성률(Loss modulus, E''), (3)  $\tan \delta$  (E''/E')

[0316] < 이미드화율의 측정 >

[0317] 실시예 및 비교예에서 사용한 폴리아미드 수지 및 폴리아미드이미드 수지의 이미드화율은, NMR에 의해 측정하고, 식 (10)에 나타낸 부분 구조에 유래하는 시그널을 이용하여 산출하였다. 측정 조건 및 얻어진 결과로부터 이미드화율을 산출하는 방법은 다음과 같다.

[0318] [화학식 34]



[0319]

[0320] (측정 시료의 조제 방법)

[0321] 폴리아미드이미드 수지 B:

[0322] 용제를 적어도 포함하는 수지 조성물(바니시)에 대(大)과잉량의 메탄올을 첨가하여 재침전법에 의해 석출·건조시켜 얻은 수지를, 중수소화 디메틸설폭시드(DMSO-d<sub>6</sub>)에 용해시켜 2 질량% 용액으로 한 것을 측정 시료로 하였다.

[0323] 폴리아미드이미드 수지 A:

[0324] 수지를 포함하는 필름을 중수소화 디메틸설폭시드(DMSO-d<sub>6</sub>)에 용해시켜 2 질량% 용액으로 한 것을 측정 시료로 하였다.

[0325] (NMR의 측정 조건)

[0326] 측정 장치: Bruker사 제 600MHz NMR 장치 AVANCE600

[0327] 시료 온도: 303 K

[0328] 측정 수법: <sup>1</sup>H-NMR, HSQC

[0329] (폴리아미드 수지의 이미드화율의 산출 방법)

[0330] 폴리아미드 수지를 포함하는 용액을 측정 시료로 하여 얻어진 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에 있어서, 식 (10) 중의 프로톤

(A)에 유래하는 시그널의 적분값을  $Int_A$ , 프로톤 (B)에 유래하는 시그널의 적분값을  $Int_B$ 라고 하였다. 이들 값으로부터, 이하의 식 (NMR-1)에 의해 이미드화율(%)을 구하였다.

[수학식 5]

$$\text{이미드화율}(\%) = 100 \times (1 - Int_B / Int_A) \quad (NMR-1)$$

(폴리아미드이미드 수지의 이미드화율의 산출 방법)

폴리아미드 수지를 포함하는 용액을 측정 시료로 하여 얻어진 HSQC 스펙트럼에 있어서, 식 (10) 중의 프로톤 (C)에 유래하는 시그널의 적분값을  $Int_C$ , 프로톤 (D) 및 프로톤 (E)에 유래하는 시그널의 적분값의 평균값을  $Int_{DE}$ 라고 하였다. 이들 값으로부터, 이하의 식 (NMR-2)에 의해  $\beta$  값을 구하였다.

[수학식 6]

$$\beta = Int_{DE} / Int_C \quad (NMR-2)$$

다음으로, 복수의 폴리아미드 수지에 대하여, 식 (NMR-2)에 의한  $\beta$  값 및 식 (NMR-1)에 의한 이미드화율(%)을 구하고, 이 결과로부터 이하의 상관식 (NMR-3)을 얻었다.

[수학식 7]

$$\text{이미드화율}(\%) = -115.9 \times \beta + 100 \quad (NMR-3)$$

그리고, 폴리아미드이미드 수지를 포함하는 용액을 측정 시료로 하여 얻어진 HSQC 스펙트럼에 있어서, 상기와 동일하게 하여 식 (NMR-2)에 의해  $\beta$  값을 구하였다. 이  $\beta$  값을 상기의 상관식 (NMR-3)에 대입함으로써, 폴리아미드이미드 수지의 이미드화율(%)을 얻었다.

< 전체 광선 투과율(Tt)의 측정 >

얻어진 폴리아미드이미드 필름의 전체 광선 투과율 Tt는, JIS K7105:1981에 준거하여, 스가시험기(주) 제의 자동 직독 헤이즈 컴퓨터 HGM-2DP에 의해 측정하였다.

< 황색도(YI 값)의 측정 >

얻어진 폴리아미드이미드 필름의 황색도(Yellow Index: YI 값)는, JIS K 7373:2006에 준거하여, 일본분광(주) 제의 자외 가시 근적외 분광광도계 V-670을 이용하여 측정하였다. 샘플이 없는 상태에서 백그라운드 측정을 행한 후, 샘플을 샘플 홀더에 세트하여, 300~800 nm의 광에 대한 투과율 측정을 행하고, 3자극 값 (X, Y, Z)을 구하였다. YI 값은 하기의 식에 기초하여 산출하였다.

[수학식 8]

$$YI = 100 \times (1.2769X - 1.0592Z) / Y$$

< 표면 경도의 측정 >

얻어진 폴리아미드이미드 필름의 표면 경도로서, JIS K5600-5-4:1999에 준거하여, 샘플 표면의 연필경도를 측정하였다. 하중 100 g, 주사 속도 60 mm/분의 조건으로 측정을 행하고, 광량 4000 렉스의 조도 조건하에서 행하여 흠집 유무의 평가를 행하고, 연필경도를 결정하였다.

< 탄성률의 측정 >

얻어진 폴리아미드이미드 필름의 탄성률은, (주)시마즈제작소 제 오토그래프 AG-IS를 이용하여 측정하였다. 10 mm 폭으로 잘라낸 필름을 시험편으로 하고, 척 사이 거리 500 mm, 인장 속도 20 mm/min의 조건으로 S-S 곡선을 측정하여, 그 기울기로부터 탄성률을 산출하였다.

< 굴곡 내성의 측정 >

얻어진 폴리아미드이미드 필름의 굴곡 내성으로서, (주)도요정기제작소 제 MIT 내절 피로 시험기(형식 0530)를 이용하여 왕복 절곡 횟수를 측정하였다. 두께 50  $\mu$ m, 10 mm 폭으로 잘라낸 필름을 시험편으로 하고, R = 1 mm, 135°, 하중 0.75 kgf, 속도 175 cpm의 조건으로 필름이 파단할 때까지의 왕복 절곡 횟수를 측정하였다.

- [0353] [실시예 1]
- [0354] 질소 분위기 하, 교반 날개를 구비한 1 L 세퍼러블 플라스크에, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB) 52 g(162.38 mmol) 및 수분량을 500 ppm으로 조정된 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 693.8 g을 첨가하고, 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc 중에 용해시켰다. 다음으로, 플라스크에 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물(6FDA) 28.90 g(65.05 mmol)과 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 2 무수물(BPDA) 9.57 g(32.52 mmol)을 첨가하고, 실온에서 3시간 교반하였다. 그 후, 테레프탈로일클로라이드(TPC) 13.21 g(63.10 mmol)를 플라스크에 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 이어서, 플라스크에 피리딘 4.99 g(63.10 mmol)과 무수 아세트산 21.91 g(214.66 mmol)을 추가하고, 실온에서 30분간 교반한 후, 오일 배스를 이용하여 70℃로 승온하고, 추가로 3시간 교반하여, 반응액을 얻었다.
- [0355] 얻어진 반응액을 실온까지 냉각하고, 대량의 메탄올 중에 실 형상으로 투입하고, 석출한 침전물을 취출하고, 메탄올 중에 6시간 침지 후, 메탄올로 세정하였다. 다음으로, 100℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, 폴리아미드이미드 수지를 얻었다.
- [0356] 얻어진 폴리아미드이미드 수지에, 농도가 15 질량%가 되도록 DMAc를 첨가하고, 폴리아미드이미드 바니시를 제작하였다. 얻어진 폴리아미드이미드 바니시를 폴리에스테르 기재(동양보(주) 제, 상품명 「A4100」)의 평활면 상에 자립막의 막 두께가 55  $\mu\text{m}$ 가 되도록 애플리케이션터를 이용하여 도공하고, 50℃ 30분간, 이어서 140℃ 15분간 건조하여, 자립막(自立膜)을 얻었다. 자립막을 금속 틀에 고정하고, 추가로 대기하에서 300℃ 30분간 건조하여, 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.
- [0357] [실시예 2]
- [0358] 실시예 1의 DMAc의 수분량을 100 ppm으로 조정된 것으로 변경하고, 70℃ 승온 후의 가열 시간을 1시간으로 변경하여 폴리아미드이미드 수지를 얻은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.
- [0359] [실시예 3]
- [0360] 질소 분위기 하, 교반 날개를 구비한 1 L 세퍼러블 플라스크에, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB) 52 g(162.38 mmol) 및 수분량을 500 ppm으로 조정된 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 657.63 g을 첨가하고, 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc 중에 용해시켰다. 이어서, 플라스크에 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물(6FDA) 21.67 g(48.79 mmol)과 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 2 무수물(BPDA) 4.78 g(16.26 mmol)을 첨가하고, 실온에서 3시간 교반하였다. 그 후, 테레프탈로일클로라이드(TPC) 19.81 g(97.57 mmol)을 플라스크에 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 다음으로, 플라스크에 피리딘 7.49 g(94.65 mmol)과 무수 아세트산 14.61 g(143.11 mmol)을 첨가하고, 실온에서 30분간 교반한 후, 오일 배스를 이용하여 70℃로 승온하고, 추가로 5시간 교반하여, 반응액을 얻었다.
- [0361] 얻어진 반응액을 실온까지 냉각하고, 대량의 메탄올 중에 실 형상으로 투입하고, 석출한 침전물을 취출하고, 메탄올 중에 6시간 침지 후, 메탄올로 세정하였다. 다음으로, 100℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, 폴리아미드이미드 수지를 얻었다.
- [0362] 얻어진 폴리아미드이미드 수지에, 농도가 15 질량%가 되도록 DMAc를 첨가하여, 폴리아미드이미드 바니시를 제작하였다. 얻어진 폴리아미드이미드 바니시를 폴리에스테르 기재(동양보(주) 제, 상품명 「A4100」)의 평활면 상에 자립막의 막 두께가 55  $\mu\text{m}$ 가 되도록 애플리케이션터를 이용하여 도공하고, 50℃ 30분간, 이어서 140℃ 15분간 건조하여, 자립막을 얻었다. 자립막을 금속 틀에 고정하고, 추가로 대기 하에서 300℃ 30분간 건조하여, 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.
- [0363] [실시예 4]
- [0364] 질소 분위기 하, 교반 날개를 구비한 1 L 세퍼러블 플라스크에, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB) 52 g(162.38 mmol) 및 수분량을 500 ppm으로 조정된 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 673.93 g을 첨가하고, 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc 중에 용해시켰다. 다음으로, 플라스크에 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물(6FDA) 28.90 g(65.05 mmol)을 첨가하고, 실온에서 3시간 교반하였다. 그 후, 테레프탈로일클로라이드(TPC) 19.81 g(97.57 mmol)를 플라스크에 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 이어서, 플라스크에 피리딘 7.49 g(94.65 mmol)과 무수 아세트산 14.61 g(143.11 mmol)을 첨가하고, 실온에서 30분간 교반한 후, 오일 배스를 이용하여 70℃로 승온하고, 추가로 5시간 교반하여, 반응액을 얻었다.
- [0365] 얻어진 반응액을 실온까지 냉각하고, 대량의 메탄올 중에 실 형상으로 투입하고, 석출한 침전물을 취출하고, 메



탄을 중에 6시간 침지 후, 메탄올로 세정하였다. 다음으로, 100℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, 폴리아미드이미드 수지를 얻었다.

[0366] 얻어진 폴리아미드이미드 수지에, 농도가 15 질량%가 되도록 DMAc를 첨가하여, 폴리아미드이미드 바니시를 제작하였다. 얻어진 폴리아미드이미드 바니시를 폴리에스테르 기재(동양보(주) 제, 상품명 「A4100」)의 평활면 상에 자립막의 막 두께가 55  $\mu\text{m}$ 가 되도록 애플리케이션을 이용하여 도공하고, 50℃ 30분간, 이어서 140℃ 15분간 건조하여, 자립막을 얻었다. 자립막을 금속 틀에 고정하고, 추가로 대기 하에서 230℃ 30분간 건조하여, 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.

[실시예 5]

[0368] 질소 분위기 하, 교반 날개를 구비한 1 L 세퍼러블 플라스크에, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB) 52 g(162.38 mmol) 및 수분량을 500 ppm으로 조정된 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 734.10 g을 첨가하고, 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc 중에 용해시켰다. 다음으로, 플라스크에 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물(6FDA) 28.90 g(65.05 mmol)을 첨가하고, 실온에서 3시간 교반하였다. 그 후, 4,4'-옥시비스(벤조일클로라이드)(OBBC) 28.80 g(97.57 mmol)을 플라스크에 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 이어서, 플라스크에 피리딘 7.49 g(94.65 mmol)과 무수 아세트산 14.61 g(143.11 mmol)을 첨가하고, 실온에서 30분간 교반한 후, 오일 베스를 이용하여 70℃로 승온하고, 추가로 5시간 교반하여 반응액을 얻었다.

[0369] 얻어진 반응액을 실온까지 냉각하고, 대량의 메탄올 중에 실 형상으로 투입하고, 석출한 침전물을 취출하고, 메탄올 중에 6시간 침지 후, 메탄올로 세정하였다. 다음으로, 100℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, 폴리아미드이미드 수지를 얻었다.

[0370] 얻어진 폴리아미드이미드 수지에, 농도가 15 질량%가 되도록 DMAc를 첨가하여, 폴리아미드이미드 바니시를 제작하였다. 얻어진 폴리아미드이미드 바니시를 폴리에스테르 기재(동양보(주) 제, 상품명 「A4100」)의 평활면 상에 자립막의 막 두께가 55  $\mu\text{m}$ 가 되도록 애플리케이션을 이용하여 도공하고, 50℃ 30분간, 이어서 140℃ 15분간 건조하여, 자립막을 얻었다. 자립막을 금속 틀에 고정하고, 추가로 대기 하에서 300℃ 30분간 건조하여, 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.

[실시예 6]

[0372] 질소 분위기 하, 교반 날개를 구비한 1 L 세퍼러블 플라스크에, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB) 52 g(162.38 mmol) 및 수분량을 500 ppm으로 조정된 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 734.10 g을 첨가하고, 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc 중에 용해시켰다. 다음으로, 플라스크에 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물(6FDA) 28.90 g(65.05 mmol)을 첨가하고, 실온에서 3시간 교반하였다. 그 후, 4,4'-옥시비스(벤조일클로라이드)(OBBC) 28.80 g(97.57 mmol)을 플라스크에 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 이어서, 플라스크에 피리딘 7.49 g(94.65 mmol)과 무수 아세트산 26.56 g(260.2 mmol)을 첨가하고, 실온에서 30분간 교반한 후, 오일 베스를 이용하여 70℃로 승온하고, 추가로 5시간 교반하여, 반응액을 얻었다.

[0373] 얻어진 반응액을 실온까지 냉각하고, 대량의 메탄올 중에 실 형상으로 투입하고, 석출한 침전물을 취출하고, 메탄올 중에 6시간 침지 후, 메탄올로 세정하였다. 다음으로, 100℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, 폴리아미드이미드 수지를 얻었다.

[0374] 얻어진 폴리아미드이미드 수지에, 농도가 15 질량%가 되도록 DMAc를 첨가하여, 폴리아미드이미드 바니시를 제작하였다. 얻어진 폴리아미드이미드 바니시를 폴리에스테르 기재(동양보(주) 제, 상품명 「A4100」)의 평활면 상에 자립막의 막 두께가 55  $\mu\text{m}$ 가 되도록 애플리케이션을 이용하여 도공하고, 50℃ 30분간, 이어서 140℃ 15분간 건조하여, 자립막을 얻었다. 자립막을 금속 틀에 고정하고, 추가로 대기 하에서 300℃ 30분간 건조하여, 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.

[실시예 7]

[0376] 질소 분위기 하, 교반 날개를 구비한 1 L 세퍼러블 플라스크에, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB) 52 g(162.38 mmol) 및 수분량을 500 ppm으로 조정된 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 667.75 g을 첨가하고, 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc 중에 용해시켰다. 다음으로, 플라스크에 테레프탈로일클로라이드(TPC), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물(6FDA) 21.67 g(48.79 mmol)을 첨가하고, 실온에서 3시간 교반하였다. 그 후, 4,4'-옥시비스(벤조일클로라이드)(OBBC) 9.60 g(32.52 mmol)과 테레프탈로일클로라이드(TPC) 16.51 g(81.31 mmol)을 플라스크에 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 이어서, 플라스크에 피리딘

8.73 g(110.42 mmol)과 무수 아세트산 10.96 g(107.33 mmol)을 첨가하고, 실온에서 30분간 교반한 후, 오일 베스를 이용하여 70℃로 승온하고, 추가로 5시간 교반하여, 반응액을 얻었다.

[0377] 얻어진 반응액을 실온까지 냉각하고, 대량의 메탄올 중에 실 형상으로 투입하고, 석출한 침전물을 취출하고, 메탄올 중에 6시간 침지 후, 메탄올로 세정하였다. 다음으로, 100℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, 폴리아미드이미드 수지를 얻었다.

[0378] 얻어진 폴리아미드이미드 수지에, 농도가 15 질량%가 되도록 DMAc를 첨가하여, 폴리아미드이미드 바니시를 제작하였다. 얻어진 폴리아미드이미드 바니시를 폴리에스테르 기재(동양보(주)제, 상품명 「A4100」)의 평활면 상에 자립막의 막 두께가 55  $\mu\text{m}$ 가 되도록 애플리케이션을 이용하여 도공하고, 50℃ 30분간, 이어서 140℃ 15분간 건조하여, 자립막을 얻었다. 자립막을 금속 틀에 고정하고, 추가로 대기 하에서 300℃ 30분간 건조하여, 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.

[0379] [비교예 1]

[0380] 실시예 1에 있어서 70℃ 승온 후의 교반 시간을 1시간으로 변경하여 폴리아미드이미드 수지를 얻은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.

[0381] [비교예 2]

[0382] 실시예 3에 있어서 70℃ 승온 후의 교반 시간을 1시간으로 변경하여 폴리아미드이미드 수지를 얻은 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여, 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.

[0383] [비교예 3]

[0384] 질소 분위기 하, 교반 날개를 구비한 1 L 세퍼러블 플라스크에, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB) 52 g(162.38 mmol) 및 수분량을 500 ppm으로 조정된 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 831.46 g을 첨가하고, 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc 중에 용해시켰다. 다음으로, 플라스크에 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물(6FDA) 72.24 g(162.62 mmol)을 첨가하고, 실온에서 3시간 교반하였다. 이어서, 플라스크에 피리딘 6.43 g(81.31 mmol)과 무수 아세트산 36.52 g(357.77 mmol)을 첨가하고, 실온에서 30분간 교반한 후, 오일 베스를 이용하여 70℃로 승온하고, 추가로 1시간 교반하여, 반응액을 얻었다.

[0385] 얻어진 반응액을 실온까지 냉각하고, 대량의 메탄올 중에 실 형상으로 투입하고, 석출한 침전물을 취출하고, 메탄올 중에 6시간 침지 후, 메탄올로 세정하였다. 다음으로, 100℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, 폴리아미드 수지를 얻었다.

[0386] 얻어진 폴리아미드 수지에, 농도가 15 질량%가 되도록 DMAc를 첨가하여, 폴리아미드 바니시를 제작하였다. 얻어진 폴리아미드 바니시를 폴리에스테르 기재(동양보(주)제, 상품명 「A4100」)의 평활면 상에 자립막의 막 두께가 55  $\mu\text{m}$ 가 되도록 애플리케이션을 이용하여 도공하고, 50℃ 30분간, 이어서 140℃ 15분간 건조하여, 자립막을 얻었다. 자립막을 금속 틀에 고정하고, 추가로 대기 하에서 300℃ 30분간 건조하여, 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 폴리아미드 필름을 얻었다.

[0387] [비교예 4]

[0388] 질소 분위기 하, 교반 날개를 구비한 1 L 세퍼러블 플라스크에, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB) 52 g(162.38 mmol) 및 수분량을 500 ppm으로 조정된 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 733.51 g을 첨가하고, 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc 중에 용해시켰다. 다음으로, 플라스크에 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물(6FDA) 28.90 g(65.05 mmol)과 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 2 무수물(BPDA) 28.71 g(97.57 mmol)을 첨가하고, 실온에서 3시간 교반하였다. 이어서, 플라스크에 피리딘 6.43 g(81.31 mmol)과 무수 아세트산 36.52 g(357.77 mmol)을 첨가하고, 실온에서 30분간 교반한 후, 오일 베스를 이용하여 70℃로 승온하고, 추가로 1시간 교반하여, 반응액을 얻었다.

[0389] 얻어진 반응액을 실온까지 냉각하고, 대량의 메탄올 중에 실 형상으로 투입하고, 석출한 침전물을 취출하고, 메탄올 중에 6시간 침지 후, 메탄올로 세정하였다. 다음으로, 100℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, 폴리아미드 수지를 얻었다.

[0390] 얻어진 폴리아미드 수지에, 농도가 15 질량%가 되도록 DMAc를 첨가하여, 폴리아미드 바니시를 제작하였다. 얻어진 폴리아미드 바니시를 폴리에스테르 기재(동양보(주)제, 상품명 「A4100」)의 평활면 상에 자립막의 막 두께가 55  $\mu\text{m}$ 가 되도록 애플리케이션을 이용하여 도공하고, 50℃ 30분간, 이어서 140℃ 15분간 건조하여, 자립막

을 얻었다. 자립막을 금속 틀에 고정하고, 추가로 대기 하에서 300℃ 30분간 건조하여, 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 폴리이미드 필름을 얻었다.

- [0391] [비교예 5]
- [0392] 실시예 1에 있어서 DMAc의 수분량을 1000 ppm으로 변경하여 폴리아미드이미드 수지를 얻은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.
- [0393] [비교예 6]
- [0394] 실시예 1에 있어서 DMAc의 수분량을 1700 ppm으로, 70℃ 승온 후의 교반 시간을 5시간으로 변경하여 폴리아미드이미드 수지를 얻은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.
- [0395] [비교예 7]
- [0396] 실시예 5에 있어서 70℃ 승온 후의 교반 시간을 30분으로 변경하고, 폴리아미드이미드 수지를 얻은 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여, 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.
- [0397] [비교예 8]
- [0398] 실시예 7에 있어서 70℃ 승온 후의 교반 시간을 30분으로 변경하고, 폴리아미드이미드 수지를 얻은 것 이외에는 실시예 7과 동일하게 하여, 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.
- [0399] [실시예 8]
- [0400] 질소 가스 분위기 하, 교반 날개를 구비한 1 L 세퍼러블 플라스크에, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB) 45 g(140.5 mmol) 및 수분량을 200 ppm으로 조제한 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 600.9 g을 첨가하고, 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc에 용해시켰다. 다음으로, 플라스크에 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 2 무수물(BPDA) 4.14 g(14.1 mmol)을 첨가하고, 실온에서 2.5시간 교반한 후, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필렌)디프탈산 2 무수물(6FDA) 25.01 g(56.3 mmol)을 첨가하고, 실온에서 15시간 교반하였다. 추가로, 4,4'-옥시비스(벤조일클로라이드)(OBBC) 4.15 g(14.1 mmol) 및 테레프탈로일클로라이드(TPC) 11.43 g(56.3 mmol)을 플라스크에 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 이어서, 플라스크에 무수 아세트산 21.55 g(211.1 mmol)과 4-피콜린 3.28 g(35.2 mmol)을 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 후, 오일 배스를 이용하여 70℃로 승온하고, 추가로 3시간 교반하여, 반응액을 얻었다.
- [0401] 얻어진 반응액을 실온까지 냉각한 후, 메탄올 647 g 및 이온 교환수 180 g을 첨가하여 폴리아미드이미드의 침전을 얻었다. 그것을 메탄올 중에 12시간 침지하고, 여과로 회수하여 메탄올로 세정하였다. 다음으로, 100℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, 폴리아미드이미드 수지를 얻었다. 또한, 각 성분의 몰비는 표 1과 같다.
- [0402] 얻어진 폴리아미드이미드 수지에, 농도가 15 질량%가 되도록 DMAc를 첨가하여, 폴리아미드이미드 바니시를 제작하였다. 얻어진 폴리아미드이미드 바니시를 폴리에스테르 기재(동양보(주) 제, 상품명 「A4100」)의 평활면 상에 자립막의 막 두께가 55  $\mu\text{m}$ 가 되도록 애플리케이션터를 이용하여 도공하고, 50℃ 30분간, 이어서 140℃ 15분간 건조하여, 자립막을 얻었다. 자립막을 금속 틀에 고정하고, 추가로 대기 하에서 300℃ 30분간 건조하여, 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.
- [0403] [실시예 9]
- [0404] 질소 가스 분위기 하, 교반 날개를 구비한 1 L 세퍼러블 플라스크에, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB) 14.67 g(45.8 mmol) 및 수분량을 200 ppm으로 조제한 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 233.3 g을 첨가하고, 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc에 용해시켰다. 다음으로, 플라스크에 4,4'-옥시디프탈산 2 무수물(OPDA) 4.283 g(13.8 mmol)을 첨가하고, 실온에서 16.5시간 교반하였다. 그 후, 4,4'-옥시비스(벤조일클로라이드)(OBBC) 1.359 g(4.61 mmol) 및 테레프탈로일클로라이드(TPC) 5.609 g(27.6 mmol)을 플라스크에 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 다음으로, 플라스크에 무수 아세트산 4.937 g(48.35 mmol)과 4-피콜린 1.501 g(16.12 mmol)을 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 후, 오일 배스를 이용하여 70℃로 승온하고, 추가로 3시간 교반하여, 반응액을 얻었다.
- [0405] 얻어진 반응액을 실온까지 냉각한 후, 메탄올 360 g 및 이온 교환수 170 g을 첨가하여 폴리아미드이미드의 침전을 얻었다. 그것을 메탄올 중에 12시간 침지하고, 여과로 회수하여 메탄올로 세정하였다. 다음으로, 100℃에서 침전물의 감압 건조를 행하여, 폴리아미드이미드 수지를 얻었다. 또한, 각 성분의 몰비는 표 1과 같다.



- [0406] 실시예 8과 동일하게 하여, 실시예 9에서 얻어진 폴리아미드이미드 수지로부터, 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.
- [0407] [실시예 10]
- [0408] 4,4'-옥시디프탈산 2 무수물(OPDA) 4.283 g 대신에 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2 무수물(6FDA) 6.140 g을, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB) 14.67 g(45.8 mmol) 대신에 TFMB 8.809 g(27.5 mmol) 및 2,2'-디메틸벤지딘(MB) 3.889 g(18.3 mmol)을 이용한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 하여, 폴리아미드이미드 수지를 얻었다. 또한, 각 성분의 몰비는 표 1과 같다.
- [0409] 실시예 8과 동일하게 하여, 실시예 10에서 얻어진 폴리아미드이미드 수지로부터, 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.
- [0410] [실시예 11]
- [0411] 2,2'-디메틸벤지딘(MB) 3.889 g 대신에 4,4'-디아미노디페닐에테르(ODA) 3.670 g(18.3 mmol)을 이용한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 하여, 폴리아미드이미드 수지를 얻었다. 또한, 각 성분의 몰비는 표 1과 같다.
- [0412] 실시예 8과 동일하게 하여, 실시예 11에서 얻어진 폴리아미드이미드 수지로부터, 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.
- [0413] 상기의 실시예에서 얻은 폴리아미드이미드 바니시에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 B 및 비교예에서 얻은 바니시에 포함되는 수지 B에 있어서의 각 구성 단위의 비율 및 합성 조건을 다음의 표 1에 나타낸다. 또, 폴리아미드이미드 수지 B 및 수지 B의 이미드화율을 상기 측정 방법에 따라 측정한 결과도 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1 중, 폴리아미드이미드 수지 B 및 수지 B의 이미드화율을 「이미드화율 B」, 공정 (1)을 개시할 때의 용제 중의 수분량을 「w[ppm]」, 공정 (2)에 있어서의 가열 시간을 「t[분]」, 공정 (1)에 있어서 첨가되는 테트라카르본산 2 무수물의 몰량에 대한 공정 (2)에 있어서 첨가되는 탈수제의 몰량의 비율을 「탈수제 첨가량」으로 기재한다. 여기서, 비교예 3 및 4에서 얻어진 폴리아미드 수지 B의 이미드화율 B의 측정에 있어서, 수지를 변경한 것 이외에는 폴리아미드이미드 수지 B와 동일하게 하여, 폴리아미드 수지 B를 조제하였다.

표 1

		각 구성 단위의 비율 [%]								이미드화율 B [%]	합성조건			
		디카르본산		테트라카르본산 2무수물			디아민				w [ p p ]	t [ 분 ]	1/t ( w+167 )	탈수제 첨가량
		TPC	OBBC	6FDA	BPDA	OPDA	TFMB	MB	ODA					
실시예	1	20	-	20	10	-	50	-	-	60	500	180	3.7	2.2
	2	20	-	20	10	-	50	-	-	80	100	60	4.5	2.2
	3	30	-	15	5	-	50	-	-	96	500	300	2.2	2.2
	4	30	-	20	-	-	50	-	-	98	500	300	2.2	2.2
	5	-	30	20	-	-	50	-	-	96	500	300	2.2	2.2
	6	-	30	20	-	-	50	-	-	100	500	300	2.2	4.0
	7	25	10	15	-	-	50	-	-	99	500	300	2.2	2.2
	8	20	5	20	5	-	50	-	-	99	200	180	1.7	3.0
	9	30	5	-	-	15	50	-	-	98	200	180	1.7	3.5
	10	30	5	15	-	-	30	20	-	96	200	180	1.7	3.5
	11	30	5	15	-	-	30	-	20	96	200	180	1.7	3.5
비교예	1	20	-	20	10	-	50	-	-	31	500	60	11.1	2.2
	2	30	-	15	5	-	50	-	-	51	500	60	11.1	2.2
	3	-	-	50	-	-	50	-	-	100	500	60	11.1	2.2
	4	-	-	20	30	-	50	-	-	100	500	60	11.1	2.2
	5	20	-	20	10	-	50	-	-	50	1000	180	6.5	2.2
	6	20	-	20	10	-	50	-	-	50	1700	300	6.2	2.2
	7	-	30	20	-	-	50	-	-	50	500	30	22.2	2.2
	8	25	10	15	-	-	50	-	-	50	500	30	22.2	2.2

- [0414]
- [0415] 상기의 실시예에서 얻은 폴리아미드이미드 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A 및 상기의 비교예에서 얻은 필름에 포함되는 수지 A의 이미드화율을 상기 측정 방법에 따라 측정한 결과를, 표 2에 「이미드화율 A」로서 나타낸다. 여기서, 비교예 3 및 4에서 얻어진 폴리아미드 필름에 포함되는 폴리아미드 수지 A의 이미드화율의 측정에 있어서, 수지를 변경한 것 이외에는 폴리아미드이미드 수지 A와 동일하게 하여, 폴리아미드 수지 A를 조제하였다. 또한, 실시예 및 비교예에서 얻은 필름에 대하여, 상기 측정 방법에 따라, 연필경도, 황색도(YI),

전체 광선 투과율(Tt), 탄성률 및 굴곡 내성(왕복 절곡 횟수)을 측정하였다. 얻어진 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 폴리아미드이미드 필름에 포함되는 폴리아미드이미드 수지 A 및 상기의 비교예에서 얻은 필름에 포함되는 수지 A에 있어서의 각 구성 단위의 비율의 비율은, 각각 대응하는, 표 1에 나타내는 폴리아미드이미드 수지 B 및 수지 B에 있어서의 구성 단위의 비율과 동일하다. 또, 실시예 10 및 11에서는, 아믹산을 갖는 반복 단위 및 이미드 결합을 갖는 반복 단위와는 다른 구조에 유래하는 시그널이 겹쳐지는 것을 확인하였다. 이 때문에, 그 시그널에 있어서, 겹쳐짐이 없는 부분의 강도를 적분하여 그 부분의 면적비로부터 본래의 시그널 강도를 구하고, 이미드화율 A 및 B를 산출하였다.

표 2

		이미드화율 A [%]	연필경도	YI	Tt [%]	탄성률 [GPa]	굴곡 내성 [횟수]
실시예	1	95	HB	3.4	90	7.2	26,000
	2	100	HB	3.5	90	7.0	24,000
	3	100	3B	3.5	90	6.7	25,000
	4	100	HB	2.4	91	5.5	30,000
	5	100	HB	2.6	91	3.2	54,000
	6	100	HB	2.5	91	3.1	52,000
	7	100	HB	2.7	90	4.8	70,000
	8	99	HB	1.8	92	4.6	37,000
	9	98	F	1.9	91	5.2	94,000
	10	96	HB	5.6	91	5.7	31,000
	11	98	HB	10.1	91	4.9	62,000
비교예	1	80	<6B	3.6	90	7.0	20,000
	2	90	<6B	3.4	90	6.5	21,000
	3	100	<6B	2.2	91	3.5	50,000
	4	100	<6B	4.2	89	4.0	20,000
	5	93	<6B	3.6	90	7.0	21,000
	6	94	<6B	3.5	90	7.1	25,000
	7	90	<6B	2.5	91	3.2	58,000
	8	91	<6B	2.7	91	4.7	68,000

[0416]