(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0066345
(43) 공개일자 2023년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/521 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C09J 179/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/521 (2013.01)
C08G 73/1039 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7007962
(22) 출원일자(국제) 2021년09월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년03월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/032709
(87) 국제공개번호 WO 2022/054765
국제공개일자 2022년03월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-152368 2020년09월10일 일본(JP)

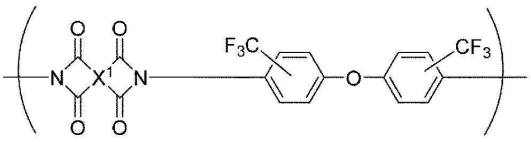
(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 찌요다구 마루노우찌 2-쪼메 5-2
(72) 발명자
아비코, 요헤이
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내
다이토, 아오이
일본국, 도쿄 1008324, 치요다-구, 마루노우치 2-쵸메, 5-2, 미쯔비시 빌딩, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 본사내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

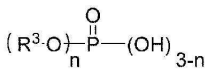
전체 청구항 수 : 총 7 항

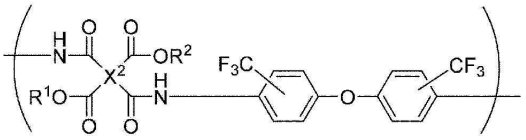
(54) 발명의 명칭 **중합체 조성물, 바니시, 및 폴리이미드 필름**

(57) 요 약

하기 일반식(1)로 표시되는 반복단위 및 하기 일반식(2)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 중합체(X)와, 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물(Y)을 포함하는, 중합체 조성물.


(1)


(3)


(2)

(식(1) 중, X^1은 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이다. 식(2) 중, X^2는 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이고, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기이다. 식(3) 중, R^3은, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기, 알콕시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로일옥시에틸기, 및 메타크릴로일옥시에틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, n은 0~2이다.)

(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
C08L 79/08 (2013.01)
C09J 179/08 (2013.01)
C08J 2379/08 (2013.01)
(72) 발명자
이시이, 켄타로
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내
무라야, 타카히로
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내

명 세 서

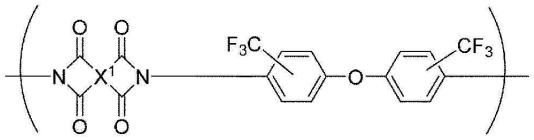
청구범위

청구항 1

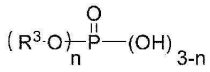
하기 일반식(1)로 표시되는 반복단위 및 하기 일반식(2)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 중합체(X)와,

하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물(Y)을 포함하는, 중합체 조성물.

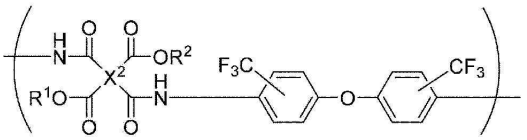
[화학식 1]



(1)



(3)



(2)

(식(1) 중, X^1은 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이다.

식(2) 중, X^2는 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이고, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기이다.

식(3) 중, R^3은, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기, 알콕시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로일옥시에틸기, 및 메타크릴로일옥시에틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, n은 0~2이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 식(1)로 표시되는 반복단위가, 상기 중합체(X)의 전체 반복단위에 대하여 10몰% 이상인, 중합체 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 식(2)로 표시되는 반복단위가, 상기 중합체(X)의 전체 반복단위에 대하여 10몰% 이상인, 중합체 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

화합물(Y)의 함유량이, 중합체(X)에 대하여 10ppm 이상 10,000ppm 이하인, 중합체 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 중합체 조성물이 유기용매에 용해되어 이루어지는 바니시.

청구항 6

제5항에 기재된 바니시를 지지체 상에 도포하고, 가열하여 얻어지는, 폴리이미드 필름.

청구항 7

제5항에 기재된 바니시를 지지체 상에 도포하고, 가열하는, 폴리이미드 필름의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 중합체 조성물, 바니시, 및 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리이미드 수지는, 우수한 기계적 특성 및 내열성을 갖는 점에서, 전기·전자부품 등의 분야에 있어서 다양한 이용이 검토되고 있다. 예를 들어, 액정 디스플레이나 OLED 디스플레이 등의 화상표시장치에 이용되는 유리기판을 폴리이미드 필름기판으로 대체하는 것이 요망되고 있으며, 광학재료로서의 성능을 만족시키는 폴리이미드 수지의 개발이 행해지고 있다.

[0003] 그러나, 최근, 전자기기의 고기능화에 의해, 전자부품에는 다양한 요구성능을 동시에 만족시킬 필요성이 발생하고 있다. 그래서, 디스플레이에 사용되는 폴리이미드 수지에 대해서도, 다양한 첨가제를 배합함으로써, 수지 본래의 성질에 새로운 성질을 부가하는 것이나, 본래의 성질을 높이는 시도도 이루어지고 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 내열성, 기계적 특성에 더하여, 결정화의 방지와 층 형성시간의 단축화를 목적으로 하여, 특정한 폴리아믹산과, 특정한 인 화합물을 포함하고, 상기 폴리아믹산이, 최고가열온도를 300~500℃로 하는 조건하에서 가열처리함으로써, 큰 수증기 투과계수를 갖는 폴리이미드 필름을 제조할 수 있는 폴리이미드 전구체 조성물이 개시되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 2에는, 투명성, 내열성, 저선열팽창계수를 갖는 폴리이미드를 얻는 것을 목적으로 하여, 특정한 반복단위를 갖는 폴리이미드 전구체와, 인원자를 포함하고, 1기압에 있어서의 비점이 분해온도보다 낮으며, 또한, 350℃ 이하인 인 화합물을 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제공개 제2016/121817호

(특허문헌 0002) 국제공개 제2015/080139호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같이 폴리이미드 필름은 유리기판을 대체하는 것이 요구되고 있고, 기계적 특성이나 내열성뿐만 아니라, 높은 무색투명성이 요구된다. 그러나, 이들 성능을 양립하는 것은 어려우며, 첨가제를 배합함으로써, 내열성을 높였다고 해도, 황변 등을 방지하는 것은 곤란하였다.

[0008] 또한, 폴리이미드 자체에서 무색투명성을 발현하기 위해서는, 분자 간 또는 분자 내의 전하이동착체 형성을 억제하기 위해, 일반적으로 지방족 디아민이나 함불소디아민이 사용된다. 그러나, 예를 들어 디스플레이를 제조할 때의 TFT를 제조하는 공정에 있어서의 350℃ 이상과 같은 가혹한 조건에 있어서는, 지방족 디아민은 방향족 디아민에 비해 강직함이 부족하기 때문에, 내열성을 발현하기 어렵고, 또한, 함불소디아민도 고온에서는 무색투명성이 손상된다. 그 때문에, 특히 내열성이 우수하고, 황색도가 낮은 폴리이미드 필름이 요구되고 있었다.

[0009] 본 발명은 이러한 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 본 발명의 과제는, 내열성이 우수하고, 황색도가 낮은 폴리이미드 필름을 얻을 수 있는 중합체 조성물, 이 조성물을 포함하는 바니시, 및 내열성이 우수하고, 황색도가 낮은 폴리이미드 필름을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

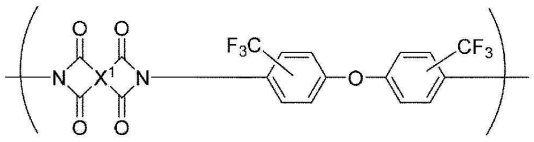
[0010] 본 발명자들은, 특정한 함불소디아민과 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 테트라카르본산유래의 반복단위를 포함하는 중합체와 특정한 인 화합물을 포함하는 중합체 조성물이 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 발명

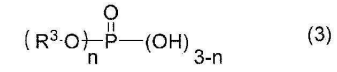
을 완성시키기에 이르렀다.

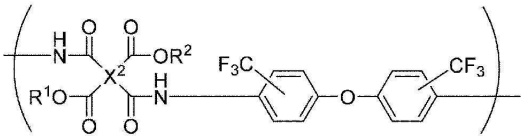
[0011] 즉, 본 발명은, 하기 [1]~[7]에 관한 것이다.

[0012] [1] 하기 일반식(1)로 표시되는 반복단위 및 하기 일반식(2)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 중합체(X)와, 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물(Y)을 포함하는, 중합체 조성물.

[0013] [화학식 1]







[0014]

[0015] (식(1) 중, X^1은 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이다.

[0016] 식(2) 중, X^2는 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이고, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기이다.

[0017] 식(3) 중, R^3은, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기, 알콕시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로일옥시에틸기, 및 메타크릴로일옥시에틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, n은 0~2이다.)

[0018] [2] 상기 식(1)로 표시되는 반복단위가, 상기 중합체(X)의 전체 반복단위에 대하여 10몰% 이상인, 상기 [1]에 기재된 중합체 조성물.

[0019] [3] 상기 식(2)로 표시되는 반복단위가, 상기 중합체(X)의 전체 반복단위에 대하여 10몰% 이상인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 중합체 조성물.

[0020] [4] 화합물(Y)의 함유량이, 중합체(X)에 대하여 10ppm 이상 10,000ppm 이하인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 중합체 조성물.

[0021] [5] 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 중합체 조성물이 유기용매에 용해되어 이루어지는 바니시.

[0022] [6] 상기 [5]에 기재된 바니시를 지지체 상에 도포하고, 가열하여 얻어지는, 폴리이미드 필름.

[0023] [7] 상기 [5]에 기재된 바니시를 지지체 상에 도포하고, 가열하는, 폴리이미드 필름의 제조방법.

발명의 효과

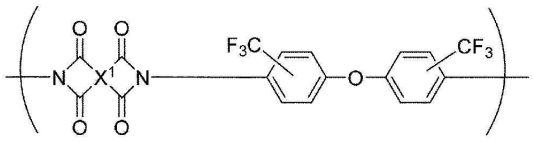
[0024] 본 발명에 따르면, 내열성이 우수하고, 황색도가 낮은 폴리이미드 필름을 얻을 수 있는 중합체 조성물, 이 조성물을 포함하는 바니시, 및 내열성이 우수하고, 황색도가 낮은 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

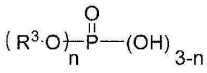
[0025] [중합체 조성물]

[0026] 본 발명의 중합체 조성물은, 하기 일반식(1)로 표시되는 반복단위 및 하기 일반식(2)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 중합체(X)와, 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물(Y)을 포함한다.

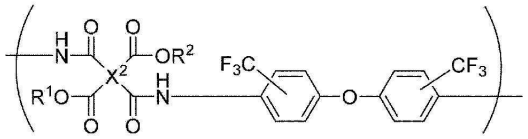
[0027] [화학식 2]



(1)



(3)



(2)

[0028]

[0029] (식(1) 중, X^1은 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이다.

[0030] 식(2) 중, X^2는 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이고, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기이다.

[0031] 식(3) 중, R^3은, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기, 알콕시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로일옥시에틸기, 및 메타크릴로일옥시에틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, n은 0~2이다.)

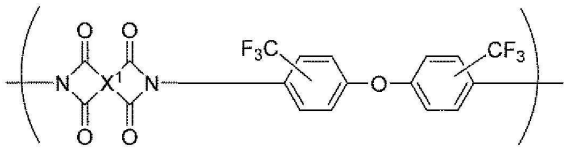
[0032] 본 발명의 중합체 조성물이 폴리이미드 필름의 원료로서 우수하고, 얻어진 폴리이미드 필름이, 우수한 내열성을 갖고, 황색도도 낮다는 우수한 특성을 갖는 이유는 확실하지는 않으나, 다음과 같이 생각된다.

[0033] 본 발명의 중합체 조성물은, 특정한 인 화합물을 포함하는데, 중합체를 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드의 말단에 해당 인 화합물이 배위, 혹은 폴리이미드의 말단과 해당 인 화합물이 반응함으로써, 특히 고온에 있어서의 말단의 부반응 혹은 분해열화 등을 억제할 수 있고, 나아가 함불소디아민에서 유래하는 불소의 탈리를 억제할 수 있는 것으로 생각되고, 이에 따라 내열성과 저황색도를 양립할 수 있는 것으로 생각된다.

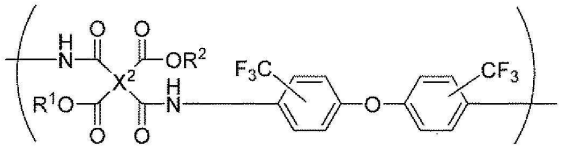
[0034] <중합체(X)>

[0035] 본 발명의 중합체 조성물에 포함되는 중합체(X)는, 하기 일반식(1)로 표시되는 반복단위 및 하기 일반식(2)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함한다.

[0036] [화학식 3]



(1)



(2)

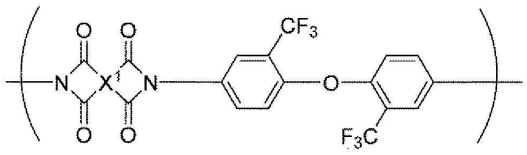
[0037]

[0038] (식(1) 중, X^1은 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이다.

[0039] 식(2) 중, X^2는 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이고, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기이다.)

[0040] 중합체(X)에 포함되는 상기 일반식(1)로 표시되는 반복단위는, 바람직하게는 하기 일반식(1-1)로 표시되는 반복단위이다.

[0041] [화학식 4]



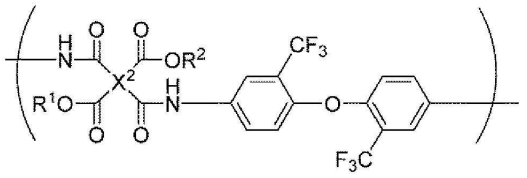
(1-1)

[0042]

[0043] (식(1-1) 중, X^1은 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이다.)

[0044] 중합체(X)에 포함되는 상기 일반식(2)로 표시되되는 반복단위는, 바람직하게는 하기 일반식(2-1)로 표시되는 반복단위이다.

[0045] [화학식 5]



(2-1)

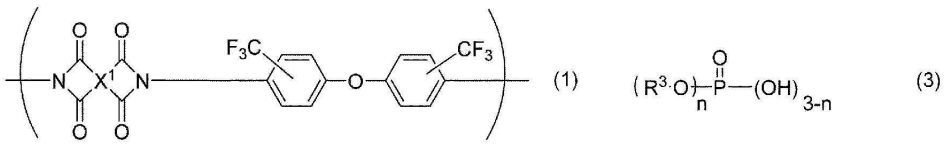
[0046]

[0047] (식(2-1) 중, X^2는 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이고, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기이다.)

[0048] 중합체(X)에는, 상기 일반식(1)로 표시되는 반복단위 및 상기 일반식(2)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는데, 상기 일반식(1)로 표시되는 반복단위, 또는 상기 일반식(2)로 표시되는 반복단위 중 어느 하나만을 포함하고 있을 수도 있고, 양방을 포함하고 있을 수도 있다.

[0049] 즉, 본 발명의 중합체 조성물은, 하기 일반식(1)로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리이미드와, 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물(Y)을 포함하는, 폴리이미드 조성물일 수도 있고,

[0050] [화학식 6]



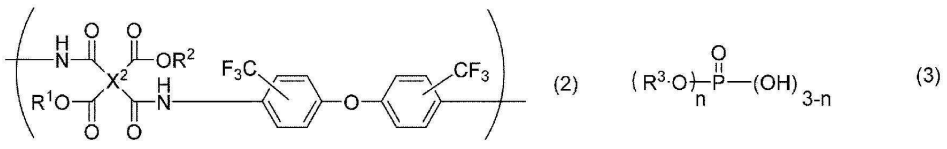
(1) (3)

[0051]

[0052] (식(1) 중, X^1은 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이다. 식(3) 중, R^3은, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기, 알콕시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로일옥시에틸기, 및 메타크릴로일옥시에틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, n은 0~2이다.)

[0053] 하기 일반식(2)로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리아미드산과, 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물(Y)을 포함하는, 폴리아미드산 조성물일 수도 있다.

[0054] [화학식 7]



(2) (3)

[0055]

[0056] (식(2) 중, X^2는 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이고, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기이다. 식(3) 중, R^3은, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기, 알콕시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로일옥시에틸기, 및 메타크릴로일옥시에틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, n은 0~2이다.)

[0057] 중합체(X)에는, 바람직하게는 상기 일반식(1)로 표시되는 반복단위를 포함하고, 보다 바람직하게는 상기 일반식

(1)로 표시되는 반복단위와 상기 일반식(2)로 표시되는 반복단위의 양방을 포함한다.

[0058] 상기 식(1)에 있어서, X^1은 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이다. X^1은, 후술하는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A의 원료가 되는 테트라카르본산 이무수물로부터 2개의 디카르본산 무수물부분(4개의 카르복시기부분)을 제거한 것이 바람직하다.

[0059] 상기 식(2)에 있어서, X^2는 지환구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이다. X^2는, 후술하는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A의 원료가 되는 테트라카르본산 이무수물로부터 2개의 디카르본산 무수물부분(4개의 카르복시기부분)을 제거한 것이 바람직하다.

[0060] 상기 식(2)에 있어서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기이고, 바람직하게는 수소이다.

[0061] (중합체(X)의 구성)

[0062] 상기와 같이, 중합체(X)에는, 상기 일반식(1)로 표시되는 반복단위 및 상기 일반식(2)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 상기 일반식(1)로 표시되는 반복단위, 또는 상기 일반식(2)로 표시되는 반복단위 중 어느 하나만을 포함하고 있을 수도 있고, 양방을 포함하고 있을 수도 있는데, 특히 황색도 저감, 투명성 향상의 관점에서, 상기 식(1)로 표시되는 반복단위가, 상기 중합체(X)의 전체 반복단위에 대하여, 바람직하게는 10몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 30몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 50몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 70몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 90몰% 이상이고, 100몰% 이하이다.

[0063] 또한, 저황색도를 유지하면서, 내열성도 향상시키는 관점에서, 상기 식(2)로 표시되는 반복단위가, 상기 중합체(X)의 전체 반복단위에 대하여, 바람직하게는 10몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 30몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 50몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 70몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 90몰% 이상이고, 100몰% 이하이다.

[0064] 또한, 상기 일반식(1)로 표시되는 반복단위 및 상기 일반식(2)로 표시되는 반복단위의 양방을 포함하는 경우, 상기 일반식(1)로 표시되는 반복단위와 상기 일반식(2)로 표시되는 반복단위의 몰비[(1)/(2)]는, 바람직하게는 10/90~70/30, 보다 바람직하게는 20/80~60/40, 더욱 바람직하게는 25/75~55/45이다.

[0065] <중합체(X)의 각 구성단위>

[0066] 중합체(X)는, 상기 일반식(1)로 표시되는 반복단위 및 상기 일반식(2)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는데, 이 중합체를 구성하는 구성단위에 대하여 이하에 설명한다.

[0067] 중합체(X)는, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A 및 디아민에서 유래하는 구성단위B를 갖는다.

[0068] 한편, 상기 일반식(1)로 표시되는 반복단위에 있어서는, 구성단위A 및 구성단위B는 이미드구조를 형성하고, 상기 일반식(2)로 표시되는 반복단위에 있어서는, 구성단위A 및 구성단위B는 아미드산구조를 형성하고 있는데, 모두 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 구성단위A, 디아민에서 유래하는 구성단위를 구성단위B라고 총칭한다.

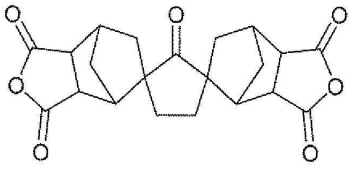
[0069] (구성단위A)

[0070] 구성단위A는, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위이며, 지환식 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위 및 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, 저황색도 및 투명성의 관점에서, 바람직하게는 지환식 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위이고, 내열성의 관점에서, 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위이다.

[0071] 지환식 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 부여하는 지환식 테트라카르본산 이무수물로는, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물, 노보난-2-스피로-α-시클로펜탄온-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르본산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥타-7-엔-2,3,5,6-테트라카르본산 이무수물, 디시클로헥실테트라카르본산 이무수물, 5,5'-(1,4-phenylene)-bis[hexahydro-4,7-Methanoisobenzofuran-1,3-dione],
5,5'-비스-2-노보넨-5,5',6,6'-테트라카르본산-5,5',6,6'-이무수물, 또는 이들의 위치이성체 등을 들 수 있다.

[0072] 이들 중에서도, 저황색도 및 투명성의 관점에서, 바람직하게는 하기 식(a1)로 표시되는 화합물이고, 구성단위A는 바람직하게는 식(a1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A1)를 포함한다.

[0073] [화학식 8]



(a1)

[0074]

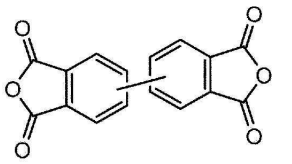
[0075] 식(a1)로 표시되는 화합물은, 노보난-2-스피로-α-시클로펜탄온-α'-스피로-2''-노보난-5,5'',6,6''-테트라카르본산 이무수물이다.

[0076] 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 부여하는 방향족 테트라카르본산 이무수물로는, 비페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA), 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물(BPAF), 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물, 3,3',4,4'-디페닐설폰테트라카르본산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르본산 이무수물 등을 들 수 있다.

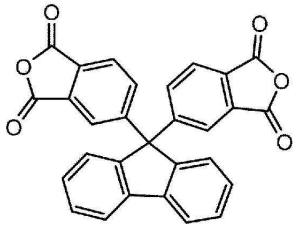
[0077] 이들 중에서도, 내열성과 저황색도를 양립시키는 관점에서, 바람직하게는 하기 식(a2)로 표시되는 화합물 및 하기 식(a3)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, 보다 바람직하게는 하기 식(a2)로 표시되는 화합물이다.

[0078] 즉, 구성단위A는 바람직하게는 하기 식(a2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A2) 및 하기 식(a3)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A3)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 식(a2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A2)를 포함한다.

[0079] [화학식 9]



(a2)

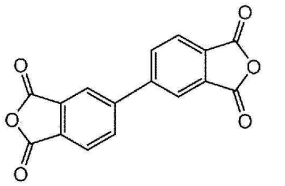


(a3)

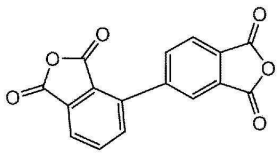
[0080]

[0081] 식(a2)로 표시되는 화합물은, 비페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA)이고, 그 구체예로는, 하기 식(a2s)로 표시되는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물(s-BPDA), 하기 식(a2a)로 표시되는 2,3,3',4'-비페닐테트라카르본산 이무수물(a-BPDA), 하기 식(a2i)로 표시되는 2,2',3,3'-비페닐테트라카르본산 이무수물(i-BPDA)을 들 수 있다. 그 중에서도, 하기 식(a2s)로 표시되는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물(s-BPDA)이 바람직하다.

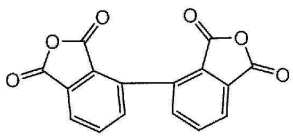
[0082] [화학식 10]



(a2s)



(a2a)



(a2i)

[0083]

[0084] 식(a3)으로 표시되는 화합물은, 9,9'-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물(BPAF)이다.

[0085] 구성단위A는, 방향족 테트라카르본산 이무수물 및 지환식 테트라카르본산 이무수물 이외의 구성단위를 포함할

수도 있다. 그러한 구성단위를 부여하는 테트라카르본산 이무수물로는, 특별히 한정되지 않는데, 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 이무수물 등의 지방족 테트라카르본산 이무수물을 들 수 있다.

[0086] 구성단위A에 임의로 포함되는 구성단위는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0087] 한편, 본 명세서에 있어서, 방향족 테트라카르본산 이무수물이란 방향환을 1개 이상 포함하는 테트라카르본산 이무수물을 의미하고, 지환식 테트라카르본산 이무수물이란 지환을 1개 이상 포함하고, 또한 방향환을 포함하지 않는 테트라카르본산 이무수물을 의미하고, 지방족 테트라카르본산 이무수물이란 방향환도 지환도 포함하지 않는 테트라카르본산 이무수물을 의미한다.

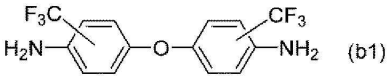
[0088] (구성단위B)

[0089] 구성단위B는, 디아민에서 유래하는 구성단위이고, 식(b1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B1)를 포함한다.

[0090] 구성단위B에 구성단위(B1)를 포함함으로써, 내열성이 우수하고, 특히 화합물(Y)과 조합되었을 때에, 황색도를 저감하는 효과가 우수하다.

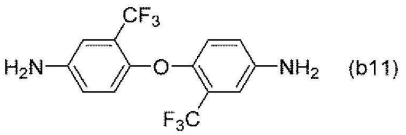
[0091] 구성단위B 중의 구성단위(B1)의 비율은, 바람직하게는 45몰% 이상, 보다 바람직하게는 70몰% 이상, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상, 특히 바람직하게는 99몰% 이상이다. 그 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다.

[0092] [화학식 11]

[0093] 

[0094] 구성단위(B1)는, 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B11)를 포함하고, 구성단위(B1)는, 보다 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B11)이다.

[0095] [화학식 12]

[0096] 

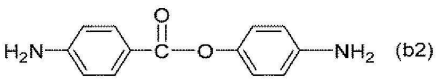
[0097] 식(b11)로 표시되는 화합물은, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르(6FODA)이다.

[0098] 구성단위B에 구성단위(B11)를 포함함으로써, 특히 화합물(Y)과 조합되었을 때에, 황색도를 저감하는 효과가 우수하다.

[0099] 구성단위B는, 구성단위(B1) 이외의 구성단위를 포함할 수도 있다. 그러한 구성단위를 부여하는 디아민으로는, 특별히 한정되지 않는데, 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(4-BAAB), 3,5-디아미노안식향산(3,5-DABA), 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 1,4-페닐렌디아민, p-자일릴렌디아민, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,2'-디메틸비페닐-4,4'-디아민, 2,2'-디메틸비페닐-4,4'-디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,4-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 1-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸-1H-인덴-5-아민, α,α'-비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, 및 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 등의 방향족 디아민; 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 및 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산 등의 지환식 디아민; 그리고 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민 등의 지방족 디아민을 들 수 있다.

[0100] 이들 중에서도, 바람직하게는 하기 식(b2)로 표시되는 화합물이고, 구성단위B는 바람직하게는 식(b2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B2)를 포함한다.

[0101] [화학식 13]

[0102] 

[0103] 식(b2)로 표시되는 화합물은, 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(4-BAAB)이다.

[0104] 한편, 본 명세서에 있어서, 방향족 디아민이란 방향환을 1개 이상 포함하는 디아민을 의미하고, 지환식 디아민이란 지환을 1개 이상 포함하고, 또한 방향환을 포함하지 않는 디아민을 의미하고, 지방족 디아민이란 방향환도 지환도 포함하지 않는 디아민을 의미한다.

[0105] 구성단위B에 임의로 포함되는 구성단위는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0106] (중합체(X)의 제조방법)

[0107] 중합체(X)는 어떠한 방법으로 제조해도 되는데, 다음의 방법에 따른 것이 바람직하다.

[0108] 상기와 같이, 중합체(X)에는, 상기 일반식(1)로 표시되는 반복단위(즉, 이미드부분), 및 상기 일반식(2)로 표시되는 반복단위(즉, 아미드산부분) 중 어느 하나, 또는 양방을 포함하는데, 제조방법을 변경함으로써, 이들을 조절할 수 있다.

[0109] 구체적으로는, 식(1)로 표시되는 반복단위와 식(2)로 표시되는 반복단위의 양방을 포함하는 경우의 제조방법(이미드-아미드산 공중합체의 제조방법)에 있어서, 식(1)로 표시되는 반복단위를 주로 포함하는 부분(폴리이미드부분)을 제조하는 공정만을 이용함으로써, 실질적으로 식(1)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 중합체(X)(폴리이미드)가 얻어지고, 식(2)로 표시되는 반복단위를 주로 포함하는 부분(폴리아미드산부분)을 제조하는 공정만을 이용함으로써, 실질적으로 식(2)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 중합체(X)(폴리아미드산)를 얻을 수 있다.

[0110] 식(1)로 표시되는 반복단위와 식(2)로 표시되는 반복단위의 양방을 포함하는 중합체(X)(이하 이미드-아미드산 공중합체라고도 한다)는, 다음의 하기 공정1 및 공정2를 갖는 방법에 따른 것이 바람직하다.

[0111] 공정1: 이미드부분을 구성하는 테트라카르본산 성분과, 디아민 성분을 반응시켜, 이미드 올리고머를 얻는 공정

[0112] 공정2: 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머와, 아미드산부분을 구성하는 테트라카르본산 성분 및 디아민 성분을 반응시켜, 이미드-아미드산 공중합체를 얻는 공정

[0113] 한편, 공정1에서 모든 테트라카르본산 성분과 디아민 성분을 반응시킴으로써, 실질적으로 식(1)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 중합체(X)(폴리이미드)가 얻어진다. 구체적으로는, 실질적으로 식(1)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 중합체(X)(폴리이미드)의 제조방법은, 상기 공정1을 「폴리이미드를 구성하는 테트라카르본산 성분과, 디아민 성분을 반응시켜, 폴리이미드를 얻는 공정」으로 바꾸어 읽는다.

[0114] 또한, 공정1을 행하지 않고, 공정2에서 모든 테트라카르본산 성분과 디아민 성분을 반응시킴으로써, 실질적으로 식(2)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 중합체(X)(폴리아미드산)가 얻어진다. 구체적으로는, 실질적으로 식(2)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 중합체(X)(폴리아미드산)의 제조방법은, 상기 공정2를 「폴리아미드산을 구성하는 테트라카르본산 성분 및 디아민 성분을 반응시켜, 폴리아미드산을 얻는 공정」으로 바꾸어 읽는다.

[0115] 〔공정1〕

[0116] 공정1은, 이미드부분을 구성하는 테트라카르본산 성분과, 디아민 성분을 반응시켜, 이미드 올리고머를 얻는 공정이다.

[0117] 공정1에서 사용하는 테트라카르본산 성분으로는, 구성단위(A1)를 부여하는 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 그 전체량을 공정1에서 사용하는 것이 바람직하고, 구성단위(A1)를 부여하는 화합물 이외의 테트라카르본산 성분을 포함하고 있을 수도 있다. 구성단위(A1)를 부여하는 화합물 이외의 테트라카르본산 성분으로는, 구성단위(A2)를 부여하는 화합물 또는 구성단위(A3)를 부여하는 화합물이 바람직하다.

[0118] 공정1에서 사용하는 디아민 성분으로는, 구성단위(B1)를 부여하는 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 구성단위(B1)를 부여하는 화합물 이외의 디아민 성분을 포함하고 있을 수도 있다. 구성단위(B1)를 부여하는 화합물 이외의 테트라카르본산 성분으로는, 구성단위(B2)를 부여하는 화합물이 바람직하다.

[0119] 공정1에 있어서, 테트라카르본산 성분에 대한 디아민 성분은, 1.01~2몰인 것이 바람직하고, 1.05~1.9몰인 것이 보다 바람직하고, 1.1~1.7몰인 것이 더욱 바람직하다.

[0120] 한편, 실질적으로 식(1)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 중합체(X)(폴리이미드)를 얻는 경우에는, 테트라카르본산 성분에 대한 디아민 성분은, 0.9~1.1몰인 것이 바람직하다.

[0121] 공정1에서 이미드 올리고머를 얻기 위한, 테트라카르본산 성분과 디아민 성분을 반응시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다.

[0122] 구체적인 반응방법으로는, (1)테트라카르본산 성분, 디아민 성분, 및 반응용제를 반응기에 투입하고, 10~110℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 이미드화 반응을 행하는 방법, (2)디아민 성분 및 반응용제를 반응기에 투입하여 용해시킨 후, 테트라카르본산 성분을 투입하고, 필요에 따라 10~110℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 이미드화 반응을 행하는 방법, (3)테트라카르본산 성분, 디아민 성분, 및 반응용제를 반응기에 투입하고, 즉시 승온하여 이미드화 반응을 행하는 방법 등을 들 수 있다.

[0123] 이미드화 반응에서는, 딘스타크장치 등을 이용하여, 제조시에 생성되는 물을 제거하면서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 이러한 조작을 행함으로써, 중합도 및 이미드화율을 보다 상승시킬 수 있다.

[0124] 상기 이미드화 반응에 있어서는, 공지의 이미드화 촉매를 이용할 수 있다. 이미드화 촉매로는, 염기촉매 또는 산촉매를 들 수 있다.

[0125] 염기촉매로는, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, α-피콜린, β-피콜린, 2,4-루티딘, 2,6-루티딘, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리에틸렌디아민, 이미다졸, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린 등의 유기염기촉매, 수산화칼륨이나 수산화나트륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소나트륨 등의 무기염기촉매를 들 수 있다.

[0126] 또한, 산촉매로는, 크로톤산, 아크릴산, 트랜스-3-헥세노익산, 계피산, 안식향산, 메틸안식향산, 옥시안식향산, 테레프탈산, 벤젠설폰산, 파라톨루엔설폰산, 나프탈렌설폰산 등을 들 수 있다. 상기 이미드화 촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0127] 상기 중, 취급성의 관점에서, 염기촉매가 바람직하고, 유기염기촉매가 보다 바람직하고, 트리에틸아민 및 트리에틸렌디아민으로부터 선택되는 1종 이상이 더욱 바람직하고, 트리에틸아민이 보다 더 바람직하다.

[0128] 이미드화 반응의 온도는, 반응률 및 겔화 등의 억제의 관점에서, 바람직하게는 120~250℃, 보다 바람직하게는 160~200℃이다. 또한, 반응시간은, 생성수의 유출(留出) 개시 후, 바람직하게는 0.5~10시간이다.

[0129] 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머는, 구성단위(A1)를 부여하는 화합물과 구성단위(B1)를 부여하는 화합물로 형성되는 이미드 반복구조단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0130] 상기 방법에 의해, 용제에 용해된 이미드 올리고머를 포함하는 용액이 얻어진다. 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머를 포함하는 용액에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 공정1에 있어서 테트라카르본산 성분이나 디아민 성분으로서 사용한 성분의 적어도 일부가 미반응 모노머로서 함유되어 있을 수도 있다.

[0131] 〔공정2〕

[0132] 본 발명의 제조방법에 있어서의 공정2는, 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머와, 아미드산부분을 구성하는 테트라카르본산 성분 및 디아민 성분을 반응시켜, 이미드-아미드산 공중합체를 얻는 공정이다.

[0133] 공정2에서 사용하는 테트라카르본산 성분으로는, 구성단위(A1)를 부여하는 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 그 전체량을 공정1에서 사용하는 것이 바람직하고, 구성단위(A1)를 부여하는 화합물 이외의 테트라카르본산 성분을 포함하고 있을 수도 있다. 구성단위(A1)를 부여하는 화합물 이외의 테트라카르본산 성분으로는, 구성단위(A2)를 부여하는 화합물 또는 구성단위(A3)를 부여하는 화합물이 바람직하다.

[0134] 공정2에서 사용하는 디아민 성분으로는, 구성단위(B1)를 부여하는 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 구성단위(B1)를 부여하는 화합물 이외의 디아민 성분을 포함하고 있을 수도 있다. 구성단위(B1)를 부여하는 화합물 이외의 테트라카르본산 성분으로는, 구성단위(B2)를 부여하는 화합물이 바람직하다.

[0135] 한편, 공정2만을 행함으로써, 실질적으로 식(2)로 표시되는 반복단위로 이루어지는 중합체(X)(폴리아미드산)를 얻는 경우에는, 테트라카르본산 성분에 대한 디아민 성분을, 0.9~1.1몰로 하는 것이 바람직하다.

[0136] 공정2에서 테트라카르본산 성분 및 디아민 성분과, 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머를 반응시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다.

[0137] 구체적인 반응방법으로는, (1)공정1에서 얻어진 이미드 올리고머, 테트라카르본산 성분, 디아민 성분 및 용제를 반응기에 투입하고, 0~120℃, 바람직하게는 5~80℃의 범위에서 1~72시간 교반하는 방법, (2)공정1에서 얻어진

이미드 올리고머 및 용제를 반응기에 투입하여 용해시킨 후, 테트라카르본산 성분, 디아민 성분을 투입하고, 0~120℃, 바람직하게는 5~80℃의 범위에서 1~72시간 교반하는 방법 등을 들 수 있다.

[0138] 80℃ 이하에서 반응시키는 경우에는, 공정2에서 얻어지는 공중합체의 분자량이 중합시의 온도이력에 의존하여 변동하는 일 없이, 또한 열이미드화의 진행도 억제할 수 있기 때문에, 해당 공중합체를 안정적으로 제조할 수 있다.

[0139] 상기 방법에 의해, 용제에 용해된 이미드-아미드산 공중합체를 포함하는 공중합체용액이 얻어진다. 또한, 공정1만을 행함으로써 폴리이미드를 포함하는 폴리이미드용액이 얻어지고, 공정2만을 행함으로써 폴리아미드산을 포함하는 폴리아미드산용액이 얻어진다.

[0140] 얻어지는 용액 중의 공중합체의 농도는, 통상 1~50질량%이고, 바람직하게는 3~35질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다.

[0141] 또한, 얻어지는 용액 중의 폴리이미드의 농도는, 통상 1~50질량%이고, 바람직하게는 3~35질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다.

[0142] 나아가, 얻어지는 용액 중의 폴리아미드산의 농도는, 통상 1~50질량%이고, 바람직하게는 3~35질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다.

[0143] 상기 제조방법으로 얻어지는 이미드-아미드산 공중합체의 수평균분자량은, 얻어지는 폴리이미드 필름의 기계적 강도의 관점에서, 바람직하게는 5,000~500,000이다. 또한, 중량평균분자량(Mw)은, 동일한 관점에서, 바람직하게는 10,000~800,000이고, 보다 바람직하게는 100,000~300,000이다. 한편, 해당 공중합체의 수평균분자량 및 중량평균분자량은, 예를 들어, 겔 여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 환산값으로부터 구할 수 있다.

[0144] 상기 제조방법으로 얻어지는 폴리이미드의 수평균분자량은, 얻어지는 폴리이미드 필름의 기계적 강도의 관점에서, 바람직하게는 5,000~500,000이다. 또한, 중량평균분자량(Mw)은, 동일한 관점에서, 바람직하게는 10,000~800,000이고, 보다 바람직하게는 100,000~300,000이다.

[0145] 상기 제조방법으로 얻어지는 폴리아미드산의 수평균분자량은, 얻어지는 폴리이미드 필름의 기계적 강도의 관점에서, 바람직하게는 5,000~500,000이다. 또한, 중량평균분자량(Mw)은, 동일한 관점에서, 바람직하게는 10,000~800,000이고, 보다 바람직하게는 100,000~300,000이다.

[0146] 다음으로 본 제조방법에서 이용되는 원료 등에 대하여 설명한다.

[0147] 〔테트라카르본산 성분〕

[0148] 본 제조방법에 있어서의 원료로서 이용되는 테트라카르본산 성분으로서, 구성단위(A1)를 부여하는 화합물로는, 식(a1)로 표시되는 화합물을 들 수 있는데, 그것으로 한정되지 않고, 동일한 구성단위를 부여하는 범위에서 그의 유도체일 수도 있다. 해당 유도체로는, 식(a1)로 표시되는 화합물에 대응하는 테트라카르본산 및 해당 테트라카르본산의 알킬에스테르를 들 수 있다. 구성단위(A1)를 부여하는 화합물로는, 식(a1)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0149] 마찬가지로, 구성단위(A2)를 부여하는 화합물로는, 식(a2)로 표시되는 화합물을 들 수 있는데, 그것으로 한정되지 않고, 동일한 구성단위를 부여하는 범위에서 그의 유도체일 수도 있다. 해당 유도체로는, 식(a2)로 표시되는 화합물에 대응하는 테트라카르본산 및 해당 테트라카르본산의 알킬에스테르를 들 수 있다. 구성단위(A2)를 부여하는 화합물로는, 식(a2)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0150] 나아가, 구성단위(A3)를 부여하는 화합물로는, 식(a3)으로 표시되는 화합물을 들 수 있는데, 그것으로 한정되지 않고, 동일한 구성단위를 부여하는 범위에서 그의 유도체일 수도 있다. 해당 유도체로는, 식(a3)으로 표시되는 화합물에 대응하는 테트라카르본산 및 해당 테트라카르본산의 알킬에스테르를 들 수 있다. 구성단위(A3)를 부여하는 화합물로는, 식(a3)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0151] 〔디아민 성분〕

[0152] 본 제조방법에 있어서의 원료로서 이용되는 디아민 성분으로서, 구성단위(B1)를 부여하는 화합물로는, 디아민을 들 수 있는데, 그것으로 한정되지 않고, 동일한 구성단위를 부여하는 범위에서 그의 유도체일 수도 있다. 해당 유도체로는, 디아민에 대응하는 디이소시아네이트를 들 수 있다. 구성단위(B1)를 부여하는 화합물로는, 디아민

이 바람직하다.

[0153] 마찬가지로, 구성단위(B2)를 부여하는 화합물로는, 디아민을 들 수 있는데, 그것으로 한정되지 않고, 동일한 구성단위를 부여하는 범위에서 그의 유도체일 수도 있다. 해당 유도체로는, 디아민에 대응하는 디이소시아네이트를 들 수 있다. 구성단위(B2)를 부여하는 화합물로는, 디아민이 바람직하다.

[0154] 본 발명에 있어서, 공정1 및 공정2를 포함한 공중합체의 제조의 전체공정에 이용하는 테트라카르본산 성분과 디아민 성분의 투입량비는, 테트라카르본산 성분 1몰에 대하여 디아민 성분이 0.9~1.1몰인 것이 바람직하다.

[0155] 〔말단봉지제〕

[0156] 또한, 중합체(X)의 제조에는, 전술한 테트라카르본산 성분 및 디아민 성분 외에, 말단봉지제를 이용할 수도 있다. 말단봉지제는, 공정1 및 2의 양방을 행하는 경우, 공정2일 때에 이용하는 것이 바람직하다.

[0157] 말단봉지제로는 모노아민류 혹은 디카르본산류가 바람직하다. 도입되는 말단봉지제의 투입량으로는, 테트라카르본산 성분 1몰에 대하여 0.0001~0.1몰이 바람직하고, 특히 0.001~0.06몰이 바람직하다. 모노아민류 말단봉지제로는, 예를 들어, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 4-메틸벤질아민, 4-에틸벤질아민, 4-도데실벤질아민, 3-메틸벤질아민, 3-에틸벤질아민, 아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린 등이 추장된다. 이들 중, 벤질아민, 아닐린을 호적하게 사용할 수 있다. 디카르본산류 말단봉지제로는, 디카르본산류가 바람직하고, 그 일부를 폐환해 있을 수도 있다. 예를 들어, 프탈산, 무수프탈산, 4-클로로프탈산, 테트라플루오로프탈산, 2,3-벤조페논디카르본산, 3,4-벤조페논디카르본산, 시클로펜탄-1,2-디카르본산, 4-시클로헥센-1,2-디카르본산 등이 추장된다. 이들 중, 프탈산, 무수프탈산을 호적하게 사용할 수 있다.

[0158] 〔용제〕

[0159] 중합체(X)의 제조방법에 이용되는 용제는, 생성되는 이미드-아미드산 공중합체를 용해할 수 있는 것이면 된다. 예를 들어, 비프로톤성 용제, 페놀계 용제, 에테르계 용제, 카보네이트계 용제 등을 들 수 있다.

[0160] 비프로톤성 용제의 구체예로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 1,3-디메틸이미다졸리디논, 테트라메틸요소 등의 아미드계 용제, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤 등의 락톤계 용제, 헥사메틸포스포릭아미드, 헥사메틸포스핀트리아미드 등의 함인계 아미드계 용제, 디메틸설폰, 디메틸설폭사이드, 설포란 등의 함황계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등의 케톤계 용제, 아세트산(2-메톡시-1-메틸에틸) 등의 에스테르계 용제 등을 들 수 있다.

[0161] 페놀계 용제의 구체예로는, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,3-자일레놀, 2,4-자일레놀, 2,5-자일레놀, 2,6-자일레놀, 3,4-자일레놀, 3,5-자일레놀 등을 들 수 있다.

[0162] 에테르계 용제의 구체예로는, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 1,2-비스(2-메톡시에톡시)에탄, 비스〔2-(2-메톡시에톡시)에틸〕에테르, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산 등을 들 수 있다.

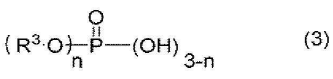
[0163] 카보네이트계 용제의 구체적인 예로는, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등을 들 수 있다.

[0164] 상기 반응용제 중에서도, 아미드계 용제 또는 락톤계 용제가 바람직하고, 아미드계 용제가 보다 바람직하고, N-메틸-2-피롤리돈이 더욱 바람직하다. 상기 반응용제는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0165] <화합물(Y)>

[0166] 본 발명의 중합체 조성물에 포함되는 화합물(Y)은, 하기 일반식(3)으로 표시된다.

[0167] [화학식 14]

[0168] 

(3)

[0169] (식(3) 중, R^3은, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기, 알콕시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로일옥시에틸기, 및 메타크릴로일옥시에틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, n은 0~2이다.)

[0170] 화합물(Y)을 포함함으로써, 내열성을 가지면서, 저황색도의 필름을 얻을 수 있고, 나아가 필름의 투명성도 향상시킬 수 있다.

[0171] 식(3)에 있어서, R^3은, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기, 알콕시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로일옥시에틸기, 및 메타크릴로일옥시에틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, 바람직하게는 탄소수 1~30의 알킬기이다.

[0172] 복수의 R^3은, 동일해도 상이해도 되는데, 바람직하게는 동일하다.

[0173] n은 0~2이고, 바람직하게는 1~2이다.

[0174] 화합물(Y)은, 인 화합물이고, 화합물(Y)의 구체예로는, 산성 인산에스테르 및 인산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있고, 바람직하게는 산성 인산에스테르이다.

[0175] 산성 인산에스테르로는, 이소트리데실애씨드포스페이트, 디부틸포스페이트 등을 들 수 있고, 바람직하게는 이소트리데실애씨드포스페이트이다.

[0176] 화합물(Y)의 함유량은, 중합체(X)에 대하여, 바람직하게는 10ppm 이상 10,000ppm 이하이고, 보다 바람직하게는 100ppm 이상 5,000ppm 이하이고, 더욱 바람직하게는 500ppm 이상 2,000ppm 이하이다. 화합물(Y)의 양이 이 범위임으로써, 내열성을 가지면서, 저황색도의 필름을 얻을 수 있고, 나아가 필름의 투명성도 향상시킬 수 있다. 한편, 본 명세서에 있어서, 「ppm」은 질량백만분율을 나타낸다.

[0177] [바니시]

[0178] 본 발명의 바니시는, 상기 서술한 중합체 조성물이 유기용매에 용해되어 이루어지는 것이다. 즉, 본 발명의 바니시는, 중합체(X) 및 화합물(Y)이 유기용매에 용해되어 이루어지는 것이며, 본 발명의 바니시는, 중합체(X), 화합물(Y) 및 유기용매를 포함하고, 중합체(X) 및 화합물(Y)은 해당 유기용매에 용해되어 있다.

[0179] 유기용매는 중합체(X) 및 화합물(Y)이 용해되는 것이면 되고, 특별히 한정되지 않는데, 중합체(X)의 제조에 이용되는 용제로서 상기 서술한 화합물을, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 이용하는 것이 바람직하다.

[0180] 본 발명의 바니시는, 상기 서술한 중합체(X) 용액에 화합물(Y)을 혼합, 용해시킨 것이어도 되고, 나아가 희석용제를 추가한 것이어도 된다.

[0181] 본 발명의 바니시에 포함되는 중합체(X)에, 식(2)로 표시되는 반복단위(아미드산부분)를 포함하는 경우, 아미드산부분의 이미드화를 효율좋게 진행시키는 관점에서, 추가로 이미드화 촉매 및 탈수촉매를 함유시킬 수 있다. 이미드화 촉매로는, 비점이 40℃ 이상 180℃ 이하인 이미드화 촉매이면 되고, 비점이 180℃ 이하인 아민 화합물을 바람직한 것으로서 들 수 있다. 비점이 180℃ 이하인 이미드화 촉매이면, 필름 형성 후, 고온에서의 건조시에 이 필름이 착색되어, 외관이 손상될 우려가 없다. 또한, 비점이 40℃ 이상인 이미드화 촉매이면, 충분히 이미드화가 진행되기 전에 휘발될 가능성을 회피할 수 있다.

[0182] 이미드화 촉매로서 호적하게 이용되는 아민 화합물로는, 피리딘 또는 피콜린을 들 수 있다. 상기 이미드화 촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0183] 탈수촉매로는, 무수아세트산, 프로피온산 무수물, n-부티르산 무수물, 안식향산 무수물, 트리플루오로아세트산 무수물 등의 산 무수물; 디시클로헥실카르보디이미드 등의 카르보디이미드 화합물; 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0184] 본 발명의 바니시에 포함되는 중합체(X)는 용매용해성을 갖고 있기 때문에, 고농도의 바니시로 할 수 있다. 본 발명의 바니시는, 중합체(X)를 3~40질량% 포함하는 것이 바람직하고, 5~40질량% 포함하는 것이 보다 바람직하고, 10~30질량% 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 바니시의 점도는 0.1~100Pa·s가 바람직하고, 0.1~20Pa·s가 보다 바람직하다. 바니시의 점도는, E형 점도계를 이용하여 25℃에서 측정된 값이다.

[0185] 또한, 본 발명의 바니시는, 폴리이미드 필름의 요구특성을 손상시키지 않는 범위에서, 무기필러, 접착촉진제, 박리제, 난연제, 자외선안정제, 계면활성제, 레벨링제, 소포제, 형광증백제, 가교제, 중합개시제, 감광제 등의 각종 첨가제를 포함할 수도 있다.

[0186] 본 발명의 바니시의 제조방법은 특별히 한정되지 않고, 공지의 방법을 적용할 수 있다.

[0187] [폴리이미드 필름 및 폴리이미드 필름의 제조방법]

[0188] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 중합체(X)에 식(2)로 표시되는 반복단위(아미드산부분)를 포함하는 경우, 중합체(X)의 아미드산부분을 이미드화하여 이루어지는 폴리이미드 수지, 및 화합물(Y)을 포함한다. 또한, 중합체(X)

가 폴리이미드인 경우, 해당 폴리이미드, 혹은 추가로 가열에 의해 분자량을 조정한 폴리이미드 수지, 및 화합물(Y)을 포함한다. 따라서, 본 발명의 폴리이미드 필름은, 내열성이 우수하고, 황색도가 낮다.

[0189] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 전술한 바니시를 이용하여 제조할 수 있다.

[0190] 본 발명의 바니시를 이용하여 폴리이미드 필름을 제조하는 방법에는 특별히 제한은 없는데, 다음의 방법에 따른 것이 바람직하다.

[0191] 즉, 상기 서술한 바니시를 지지체 상에 도포하고, 가열하는 방법이 바람직하고, 구체적으로는, 중합체(X) 및 화합물(Y)이 유기용매에 용해되어 이루어지는 바니시를 지지체 상에 도포하고, 가열하는 방법이 바람직하다.

[0192] 또한, 본 발명의 폴리이미드 필름으로는, 상기 서술한 바니시를 지지체 상에 도포하고, 가열하여 얻어지는, 폴리이미드 필름이 바람직하고, 구체적으로는, 중합체(X) 및 화합물(Y)이 유기용매에 용해되어 이루어지는 바니시를 지지체 상에 도포하고, 가열하여 얻어지는, 폴리이미드 필름이 바람직하다.

[0193] 지지체로는, 예를 들어, 평활한, 유리판, 금속판, 플라스틱 등을 들 수 있다.

[0194] 바니시를 지지체 상에 도포, 또는 필름상으로 성형한 후, 이 바니시 중에 포함되는 반응용제나 희석용제 등의 유기용매를 가열에 의해 제거하고, 중합체 필름을 얻어, 이 중합체 필름 중에 포함되는 중합체에 아미드산부분이 있을 경우, 그것을 가열에 의해 이미드화(탈수폐환)하고, 이어서 지지체로부터 박리함으로써, 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0195] 본 발명의 폴리이미드 필름에 포함되는 폴리이미드 수지의 중량평균분자량(Mw)은, 필름의 기계적 강도의 관점에서, 바람직하게는 10,000~800,000이고, 보다 바람직하게는 30,000~500,000이고, 더욱 바람직하게는 50,000~400,000이고, 보다 더 바람직하게는 100,000~300,000이다. 한편, 해당 공중합체의 중량평균분자량은, 예를 들어, 겔 여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 환산값으로부터 구할 수 있다.

[0196] 본 발명의 바니시를 건조시켜 중합체 필름을 얻을 때의 가열온도로는, 바람직하게는 50~150℃이다. 중합체를 가열에 의해 이미드화할 때의 가열온도로는, 바람직하게는 200~500℃이고, 보다 바람직하게는 250~450℃이고, 더욱 바람직하게는 300~400℃이다. 또한, 가열시간은, 통상 1분간~6시간이고, 바람직하게는 5분간~2시간, 보다 바람직하게는 15분간~1시간이다.

[0197] 가열분위기는, 공기가스, 질소가스, 산소가스, 수소가스, 질소/수소혼합가스 등을 들 수 있는데, 얻어지는 폴리이미드 수지의 착색을 억제하기 위해서는, 산소농도가 100ppm 이하인 질소가스, 수소농도가 0.5% 이하인 질소/수소혼합가스가 바람직하다.

[0198] 한편, 이미드화의 방법은 열이미드화로 한정되지 않고, 화학이미드화를 적용할 수도 있다.

[0199] 본 발명의 폴리이미드 필름의 두께는 용도 등에 따라 적당히 선택할 수 있는데, 바람직하게는 1~250㎛이고, 보다 바람직하게는 5~100㎛이고, 더욱 바람직하게는 5~50㎛이다. 두께가 1~250㎛임으로써, 자립막으로서의 실용적인 사용이 가능해진다.

[0200] 폴리이미드 필름의 두께는, 바니시의 고형분농도나 점도를 조정함으로써, 용이하게 제어할 수 있다.

[0201] 본 발명의 중합체 조성물을 이용함으로써, 내열성이 우수하고, 황색도가 낮은 폴리이미드 필름을 얻을 수 있고, 얻어지는 본 발명의 폴리이미드 필름은, 내열성이 우수하고, 황색도도 낮다. 해당 필름이 갖는 호적한 물성값은 이하와 같다.

[0202] 전광선투과율은, 두께 10㎛의 필름으로 했을 때에, 바람직하게는 85% 이상이고, 보다 바람직하게는 87% 이상이고, 더욱 바람직하게는 89% 이상이다.

[0203] 옐로우인덱스(YI)는, 두께 10㎛의 필름으로 했을 때에, 바람직하게는 12 이하이고, 보다 바람직하게는 11 이하이고, 무색성이 우수한 관점에서, 바람직하게는 9 이하, 보다 바람직하게는 8 이하이다.

[0204] 또한, 1% 중량감소온도는, 바람직하게는 430℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 480℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 500℃ 이상이고, 보다 더 바람직하게는 510℃ 이상이다. 여기서, 1% 중량감소온도는, 폴리이미드 필름을 승온속도 10℃/min로 40~550℃까지 승온하고, 300℃에 있어서의 중량과 비교하여, 중량이 1% 감소했을 때의 온도이다.

[0205] 한편, 본 발명에 있어서의 상기 서술한 물성값은, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0206] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 컬러필터, 플렉서블 디스플레이, 반도체부품, 광학부재 등의 각종 부재용의 필름으로서 호적하게 이용된다. 본 발명의 폴리이미드 필름은, 액정 디스플레이나 OLED 디스플레이 등의 화상표시장치의 기판으로서, 특히 호적하게 이용된다.

[0207] 실시예

[0208] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 제한되는 것은 아니다.

[0209] 실시예 및 비교예에서 얻은 필름의 각 물성은 이하에 나타내는 방법에 의해 측정하였다.

[0210] (1)필름두께

[0211] 필름두께는, 주식회사미쯔토요제의 마이크로미터를 이용하여 측정하였다.

[0212] 한편, 실시예 5 및 비교예 6의 필름두께는, 막두께측정기 Filmetrics F20(필메트릭스주식회사제)을 이용하여 측정하였다.

[0213] (2)전광선투과율, 옐로우인덱스(YI)

[0214] 전광선투과율은 JIS K7105:1981에 준거하고, YI는 ASTM D1925(C광원, 2°)에 준거하고, 일본전색공업주식회사제의 색채·탁도 동시측정기 「COH7700」을 이용하여 측정하였다.

[0215] (3)1% 중량감소온도(Td 1%)

[0216] 주식회사히타찌하이테크사이언스제의 시차열 열중량 동시측정장치 「NEXTA STA200RV」를 이용하였다. 시료를 승온속도 10℃/min로 40~150℃까지 승온하고, 150℃에서 30분 유지하여 수분을 제거한 후 550℃까지 승온하였다. 150℃에서 30분 유지한 후의 중량과 비교하여, 중량이 1% 감소했을 때의 온도를 1% 중량감소온도로 하였다. 중량감소온도는 수치가 클수록 우수하다.

[0217] 실시예 및 비교예에서 사용한 테트라카르본산 성분 및 디아민 성분, 그리고 그 약호 등은 하기와 같다.

[0218] <테트라카르본산 성분>

[0219] CpODA: 노보난-2-스피로-α-시클로펜탄온-α’-스피로-2’’-노보난-5,5’’,6,6’’-테트라카르본산 이무수물(식(a1)로 표시되는 화합물)

[0220] s-BPDA: 3,3’,4,4’-비페닐테트라카르본산 이무수물(미쯔비시케미컬주식회사제, 식(a2s)로 표시되는 화합물)

[0221] BPAF: 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물(JFE케미컬주식회사제; 식(a3)으로 표시되는 화합물)

[0222] <디아민 성분>

[0223] 6FODA: 2,2’-비스(트리플루오로메틸)-4,4’-디아미노디페닐에테르(식(b11)로 표시되는 화합물)

[0224] 4-BAAB: 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(일본순량약품주식회사제; 식(b2)로 표시되는 화합물)

[0225] <인 화합물>

[0226] JP-513: 이소트리데실애씨드포스페이트(죠호쿠화학공업주식회사제, 식(3)에 있어서, R^3이 이소트리데실기이고, n이 1인 화합물과, R^3이 이소트리데실기이고, n이 2인 화합물의 1:1 혼합물)

[0227] DBP: 디부틸포스페이트(죠호쿠화학공업주식회사제, 식(3)에 있어서, R^3이 부틸기이고, n이 2인 화합물)

[0228] 인산: 식(3)에 있어서, n이 0인 화합물

[0229] 인산트리메틸: 식(3)에 있어서, R^3이 메틸기이고, n이 3인 화합물

[0230] 트리페닐포스핀: 식(3)에 있어서, R^3이 페닐기이고, n이 3인 화합물

[0231] <기타 화합물>

[0232] 이르가녹스 1010(산화방지제): 펜타에리스리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트](BASF재팬주식회사제)

[0233] <표면조정제>

[0234] BYK-378: 실리콘계 표면조정제(빅케미 · 재팬주식회사제)

[0235] 실시예 및 비교예에 있어서 사용한, 용매 및 촉매의 약호 등은 하기와 같다.

[0236] NMP: N-메틸-2-피롤리돈(도쿄순약공업주식회사제)

[0237] TEA: 트리에틸아민(칸토화학주식회사제)

[0238] <실시예 1>

[0239] 스테인리스제 반월형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 딘스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 500mL의 5구 둥근바닥 플라스크에, 6FODA를 26.899g(0.0800몰)과, NMP를 94.146g을 투입하고, 계 내 온도 50℃, 질소분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.

[0240] 이 용액에, s-BPDA를 23.536g(0.0800몰)과, NMP를 23.536g을 일괄로 투입하고, 맨틀히터로 50℃로 유지한 채 5시간 교반하였다.

[0241] 그 후, NMP를 84.059g 첨가하여 균일화한 후, 실온으로 되돌려 고형분농도 20질량%의 폴리아미드산 바니시를 얻었다.

[0242] 얻어진 바니시 100g에 JP-513을 0.02g(폴리아미드산에 대하여 1000ppm), BYK-378을 0.02g(폴리아미드산에 대하여 1000ppm) 투입하고 30분간 교반하여 균일화해서, 폴리아미드산 조성물 바니시를 얻었다.

[0243] 계속해서 유리판 상에 얻어진 폴리아미드산 조성물 바니시를 스핀코트에 의해 도포하고, 핫플레이트에서 80℃, 20분간 유지하고, 그 후, 열풍건조기로 옮겨, 질소분위기하, 승온속도 5℃/min로 420℃까지 승온하고, 질소분위기하, 열풍건조기 중 420℃에서 60분 가열하여, 용매를 증발시키고, 이미드화시켜, 폴리이미드 필름을 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0244] <실시예 2, 3 및 비교예 2~4>

[0245] JP-513 0.02g(폴리아미드산에 대하여 1000ppm) 대신에, 표 1에 나타낸 인 화합물 또는 기타 화합물을 각각 0.02g(폴리아미드산에 대하여 1000ppm) 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 폴리이미드 필름을 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0246] <비교예 1>

[0247] JP-513을 이용하지 않은 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 폴리이미드 필름을 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0248] <실시예 4>

[0249] s-BPDA 23.536g(0.0800몰) 대신에, CpODA를 0.0800몰 이용하고, 원료를 일괄 투입한 후의 유지온도를 10℃로 하고, 5시간 교반한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 폴리아미드산 조성물 바니시를 얻었다.

[0250] 계속해서 유리판 상에 얻어진 폴리아미드산 조성물 바니시를 스핀코트에 의해 도포하고, 핫플레이트에서 80℃, 20분간 유지하고, 그 후, 열풍건조기로 옮겨, 질소분위기하, 승온속도 5℃/min로 420℃까지 승온하고, 질소분위기하, 열풍건조기 중 420℃에서 60분 가열하여, 용매를 증발시키고, 이미드화시켜, 폴리이미드 필름을 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0251] <비교예 5>

[0252] JP-513을 이용하지 않은 것 이외는, 실시예 4와 동일한 방법에 의해, 폴리이미드 필름을 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0253] <실시예 5>

[0254] 스테인리스제 반월형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 딘스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 500mL의 5구 둥근바닥 플라스크에, 6FODA를 10.087g(0.030몰), 및 NMP를 47.017g 투입하고, 계 내 온도 70℃, 질소

분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.

[0255] 이 용액에, BPAF 9.169g(0.020몰), 및 NMP 11.754g을 일괄로 첨가한 후, 이미드화 촉매로서 TEA를 0.101g 투입하고, 맨틀히터로 가열하고, 약 20분간에 걸쳐 반응계 내 온도를 190℃까지 올렸다. 유거(留去)되는 성분을 포집하고, 회전수를 점도상승에 맞추어 조정하면서, 반응계 내 온도를 190℃로 유지하여 1시간 환류하였다. 그 후, NMP를 147.043g 첨가하고, 반응계 내 온도를 50℃까지 냉각하여, 이미드 반복구조단위를 갖는 올리고머를 포함하는 용액을 얻었다.

[0256] 얻어진 용액에, s-BPDA 23.538g(0.080몰), 4-BAAB를 15.978g(0.070몰) 및 NMP 26.386g을 일괄로 첨가하고, 50℃에서 5시간 교반하였다. 그 후, 고형분농도가 약 15질량%가 되도록 NMP를 첨가하여 균일화시킴으로써, 이미드 반복구조단위와 아미드산 구조단위를 갖는 공중합체를 포함하는 바니시(이미드-아미드산 공중합체 바니시)를 얻었다.

[0257] 얻어진 바니시 100g에 JP-513을 0.015g(이미드-아미드산 공중합체에 대하여 1000ppm), BYK-378을 0.015g(이미드-아미드산 공중합체에 대하여 1000ppm) 투입하고 30분간 교반하여 균일화해서, 이미드-아미드산 공중합체 조성물 바니시를 얻었다.

[0258] 계속해서 유리판 상에 얻어진 이미드-아미드산 공중합체 조성물 바니시를 스핀코트에 의해 도포하고, 핫 플레이트에서 80℃, 20분간 유지하고, 그 후, 열풍건조기로 옮겨, 질소분위기하, 승온속도 5℃/min로 430℃까지 승온하고, 질소분위기하, 열풍건조기 중 430℃에서 60분간 가열하여 용매를 증발시키고, 열이미드화시켜, 폴리이미드 필름을 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0259] <비교예 6>

[0260] JP-513을 이용하지 않은 것 이외는, 실시예 5와 동일한 방법에 의해, 폴리이미드 필름을 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0261] 한편, 비교예 6에서 얻어진 폴리이미드 필름은 유리판으로부터 박리할 수 없었기 때문에, 실시예 5 및 비교예 6의 전광선투과율 및 옐로우인덱스(YI)는, 유리판을 포함하여 측정하였다. 또한, 비교예 6에서 얻어진 폴리이미드 필름에 대해서는, 1% 중량감소온도(Td 1%)를 측정하지 않았다.

[0262] [표 1]

표 1

				실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	실시예 4	비교예 5	실시예 5	비교예 6
중합체조성물	중합체 (*1)	테트라카르본산 성분	CpODA (a1)	-	-	-	-	-	-	-	100	100	-	
			s-BPDA (a2s)	100	100	100	100	100	100	100	-	-	80	80
			BPAF (a3)	-	-	-	-			-	-	-	20	20
		디아민 성분	6FODA (b11)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	30	30
			4-BAAB (b2)	-	-	-	-			-	-	-	70	70
	중합체구조			폴리아미드산							폴리아미드산		이미드-아미드산 공중합체	
	첨가제 (*2) (ppm)	인 화합물	JP-513	1000	-	-	-	-	-	-	1000	-	1000	-
			DBP	-	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			인산	-	-	1000	-	-	-	-	-	-	-	-
			인산트리메틸	-	-	-	-	1000	-	-	-	-	-	-
			트리페닐포스핀	-	-	-	-	-	1000	-	-	-	-	-
		기타 화합물	이르가녹스 1010	-	-	-	-	-	-	1000	-	-	-	-
		표면조정제	BYK-378	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
필름평가	필름두께 [μm]			9.7	9.7	9.7	10.3	9.0	10.0	10.0	10.3	10.3	9.7	10.9
	전광선투과율 [%]			89.2	89.0	88.0	86.5	84.8	83.6	79.8	90.1	78.4	87.8	65.8
	YI			8.6	9.1	10.7	12.7	14.8	16.2	20.7	8.0	26.3	11.2	35.7
	Td1% [℃]			529	513	517	526	371	537	513	437	449	518	-

[0263] (*1) 중합체란의 숫자는, 각 성분 중의 몰비를 나타낸다. (*2) 첨가제란의 숫자는, 중합체에 대한 첨가제의 첨가량(ppm)을 나타낸다.

[0264] 표 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 중합체 조성물로부터 얻어진 폴리이미드 필름은, 내열성이 우수하고, 황색도도 낮은 것을 알 수 있다. 본 발명의 중합체 조성물로부터 얻어진 폴리이미드 필름은, 나아가 투명성도 우수하다.