

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 6 월 25 일 (25.06.2020) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2020/130437 A1

(51) 국제특허분류: **C08G 73/12** (2006.01) **C08J 5/18** (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
C08G 73/10 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/017169

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일: 2019 년 12 월 6 일 (06.12.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0167763 2018 년 12 월 21 일 (21.12.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 임윤빈 (**LIM, Yoon Bin**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이태섭 (**LEE, Tae Seob**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 임재구 (**LIM, Jae Gu**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 임승준 (**LIM, Seung Joon**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김세정 (**KIM, Se Jeong**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김우한 (**KIM, Woo Han**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박지은 (**PARK, Gieun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW FIRM**); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: POLYIMIDE PRECURSOR COMPOSITION, AND POLYIMIDE PRODUCTION METHOD AND POLYIMIDE FILM USING SAME

(54) 발명의 명칭: 폴리이미드 전구체 조성물, 이를 이용한 폴리이미드 제조 방법 및 폴리이미드 필름

(57) Abstract: The present invention relates to a polyimide precursor composition, a polyimide film production method using same, and a polyimide film using same.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리이미드 전구체 조성물, 이를 사용한 폴리이미드 필름의 제조 방법 및 폴리이미드 필름에 관한 것이다.



WO 2020/130437 A1

【발명의 명칭】

폴리이미드 전구체 조성물, 이를 이용한 폴리이미드 제조 방법 및 폴리이미드 필름

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2018년 12월 21일자 한국 특허 출원 제10-2018-0167763호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 폴리이미드 전구체 조성물, 이를 사용한 폴리이미드
10 제조방법 및 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

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

15 그러나, 폴리이미드 수지는 일반적으로 300℃ 이상의 고온에서 경화반응이 필요하여, 반도체 보호막으로 사용될 경우, 반도체의 전기적 성질을 저하시키거나, 반도체 특성을 파괴하는 문제를 일으킬 수 있다.

이러한 고온 경화 문제를 해결하기 위해 저온경화형 및/또는 광경화형 폴리이미드가 요구되는 상황이며, 이러한 폴리이미드로 아크릴레이트기가
20 작용기로 치환되어 저온 경화 및 UV 경화 가능한 아크릴레이트 폴리이미드(API; Acrylate Polyimide)가 사용되고 있다.

그러나, 이러한 아크릴레이트 폴리이미드는 두 단계 이상의 합성 과정을 통해 만들어진다. 두 단계의 반응 공정을 통해 제조되는 폴리이미드는 다음과 같은 단계를 통해 생성된다. 먼저, 수산기를 갖는 폴리이미드 전구체를
25 열적 이미드화(thermal imidization)시켜 수산기가 치환된 폴리이미드를 합성하고, 이후, 상기 폴리이미드에 치환된 수산기를 아크릴레이트기로 치환하는 반응 단계를 통해 제조된다.

이러한 폴리이미드 제조방법은 두 단계로 이루어져 생산성이 낮고 공정 운영비용이 높으며, 수산기를 아크릴레이트로 치환하는 두번째 단계의
30 반응성이 낮아 아크릴레이트기의 함량을 조절하기 어려우며, 열적 이미드화시

갈변되기 쉬워 투명한 폴리이미드를 얻기 어려운 문제점이 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 화학적 이미드화가 이루어지는 단일 단계 반응으로 열적
5 안정성, 광학적 투과성 및 기계적 물성이 우수한 폴리이미드를 형성할 수 있는
폴리이미드 전구체 조성물 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 사용한 폴리이미드
제조방법을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 사용한 폴리이미드
10 필름 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 폴리이미드 코팅용 조성물로 제조된 폴리이미드
필름을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 명세서에서는, 수산기를 갖는 방향족 다이아민계 모노머로부터
15 유래된 단위구조 및 다이안하이드라이드계 모노머로부터 유래된 단위구조를
포함하는 폴리아믹산; 및 (메트)아크릴릭 안하이드라이드를 포함하는
폴리이미드 전구체 조성물을 제공한다.

또한, 본 명세서에서는, 상기 폴리이미드 전구체 조성물을
이미드화하여 (메트)아크릴레이트기를 갖는 폴리이미드를 제조하는 단계를
20 포함하는 폴리이미드 제조방법을 제공한다.

또한, 본 명세서에서는, 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 기재에
도포하여 코팅층을 형성하는 단계 및 상기 코팅층에 대해 광경화 및 열경화
처리하는 단계를 포함하는 폴리이미드 필름 제조방법을 제공한다.

또한, 본 명세서에서는, 상기 폴리이미드 전구체 조성물로 형성되는
25 폴리이미드 필름을 제공한다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 화학적 이미드화 반응이 이루어지는 단일 단계
반응으로 열적 안정성, 광학적 투과성 및 기계적 물성이 우수한 폴리이미드를
형성할 수 있는 폴리이미드 전구체 조성물, 이를 이용한 폴리이미드 제조 방법,
30 및 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리이미드 전구체 조성물 및 이를 이용한 폴리이미드 제조방법 및 폴리이미드 필름에 관하여 보다 상세하게 설명한다.

5

본 명세서에서, (메트)아크릴[(Meth)acryl]은 아크릴(acryl) 및 메타크릴(Methacryl) 양쪽 모두를 포함하는 의미이다.

본 명세서에서, “*”는 연결 동일하거나 상이한 원자 또는 화학식과 연결되는 부분을 의미한다.

10

본 명세서에서, 별도의 정의가 없는 한, "치환"의 의미는 할로젠, C₁₋₁₅ 할로알킬기, 니트로기, 시아노기, C₁₋₁₅ 알콕시기 및 C₁₋₁₀ 알킬아미노기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환된 것을 의미한다.

15

본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

20

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

25

<폴리이미드 전구체 조성물>

종래 (메트)아크릴레이트기가 작용기로 치환된 아크릴레이트 폴리이미드(API)는, 열적 이미드화 단계 및 수산기를 아크릴레이트로 치환하는 단계를 포함하는 두 단계 이상의 합성 과정을 통해 제조되고, 이중 열적

30

이미드화 단계는 폴리이미드의 갈변이 쉽고, 아크릴레이트기로의 치환 단계는 반응성이 낮아 아크릴레이트기 치환량을 조절하기 어려우며, 두 단계 이상으로 반응이 진행됨으로 인해 제조 공정이 복잡하고 공정 효율이 낮은 문제점이 있었다.

- 5 이에, 본 발명자는 화학적 이미드화가 이루어지는 단일 단계 반응으로 (메트)아크릴레이트기를 갖는 폴리이미드를 제조 가능하고, 또한, 열적 안정성, 광학적 투과성 및 기계적 물성이 우수한 폴리이미드를 제조할 수 있는 조성물을 개발하였다.

- 구체적으로, 일 구현예에 따른 폴리이미드 전구체 조성물은, 수산기를
10 갖는 방향족 다이아민계 모노머로부터 유래된 단위구조 및 다이안하이드라이드계 모노머로부터 유래된 단위구조를 포함하는 폴리아믹산; 및 (메트)아크릴릭 안하이드라이드를 포함한다.

- 상기 (메트)아크릴릭 안하이드라이드는, 화학적 이미드화(chemical imidization)가 이루어지는 단일 단계 반응만으로, 상기 폴리아믹산을
15 폴리이미드로 전환함과 동시에, 상기 수산기를 갖는 방향족 다이아민계 모노머로부터 유래된 단위구조의 수산기에 (메트)아크릴레이트기를 치환할 수 있다. 즉, 상기 (메트)아크릴릭 안하이드라이드는, 단일 단계 반응으로 폴리아믹산을 (메트)아크릴레이트기를 갖는 폴리이미드로 전환시킬 수 있다.

- 또한, 상기 화학적 이미드화는 반응성이 높아 상기 폴리이미드에
20 치환되는 (메트)아크릴레이트기의 함량을 원하는 바대로 조절할 수 있으며, 나아가, 이러한 화학적 이미드화가 이루어지는 단일 단계 반응은 상온 내지 100℃의 저온에서 이루어질 수 있다.

- 상기 폴리아믹산 100몰부에 대하여, 상기 (메트)아크릴릭 안하이드라이드는 5 내지 100몰부로 포함될 수 있다. 상기 (메트)아크릴릭
25 안하이드라이드의 함량이 5몰부 미만이면 UV 경화도가 현저하게 낮아져 고분자 사슬간의 가교가 충분히 이루어지기 어려워질 수 있다.

- 상기 일 구현예에 따른 폴리이미드 전구체 조성물에서, 상기 폴리아믹산은 수산기를 갖는 방향족 다이아민계 모노머로부터 유래된 단위구조 및 다이안하이드라이드계 모노머로부터 유래된 단위구조를 포함하는
30 폴리아믹산을 포함하는 것으로서, 상기 수산기를 갖는 방향족 다이아민계

모노머와 다이안하이드라이드계 모노머를 중합하여 형성될 수 있다.

이후, 상기 폴리아믹산은 상기 (메트)아크릴릭 안하이드라이드로 인한 화학적 이미드화 반응의 단일 단계를 통해, 폴리이미드가 제조될 수 있다.

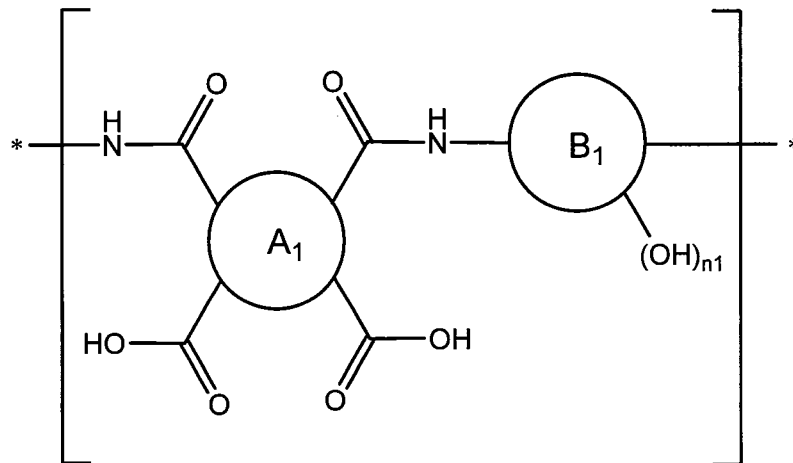
또한, 상기 폴리아믹산은 상기 방향족 다이아민계 모노머로부터 유래된
5 단위구조가 수산기를 포함함으로써 인해, 상기 화학적 이미드화 반응이 이루어지는 과정에서, 상기 수산기에 (메트)아크릴레이트가 치환되어, 단일 단계로 아크릴레이트 폴리이미드가 제조될 수 있다.

상기 방향족 다이아민계 모노머로부터 유래된 단위구조에 수산기가 치환될 수 있다. 상기 화학적 이미드화 반응으로 인해, 상기 수산기가
10 (메트)아크릴레이트로 치환될 수 있다. 또한, 상기 화학적 이미드화 반응은 반응성이 매우 높으므로, 상기 수산기가 (메트)아크릴레이트로 치환되는 전환율은 반응시 투입되는 상기 (메트)아크릴릭 안하이드라이드의 당량에 따라 제어될 수 있다.

반면, 종래 열적 이미드화 반응은 반응성이 낮아 수산기에 치환되는
15 치환기의 전환율을 제어하기 어려운 문제점이 있다.

상기 폴리아믹산은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[화학식 1]



20 상기 화학식 1에서,
A₁은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 4가의 유기기이고,

B₁은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로

2가의 유기기이고,

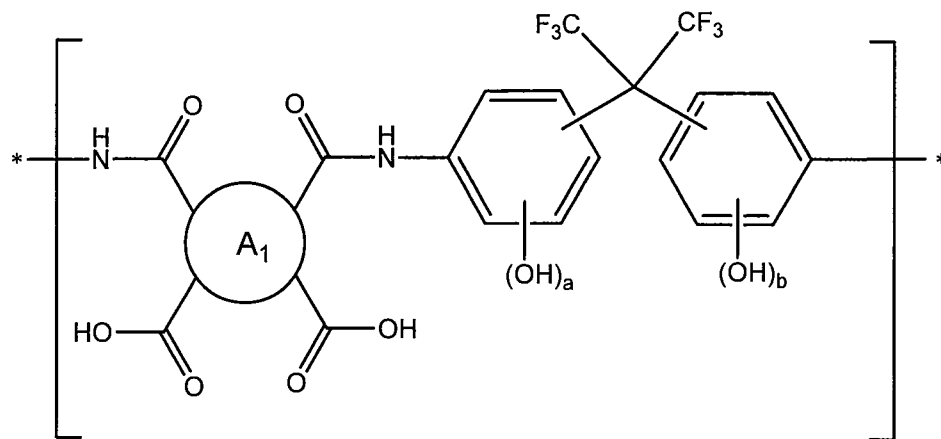
n_1 은 1 이상의 정수이다.

구체적으로, A_1 은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 지방족 고리, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 방향족 고리, 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 1개 이상 포함하는 C_{2-60} 헤테로방향족 고리일 수 있고,

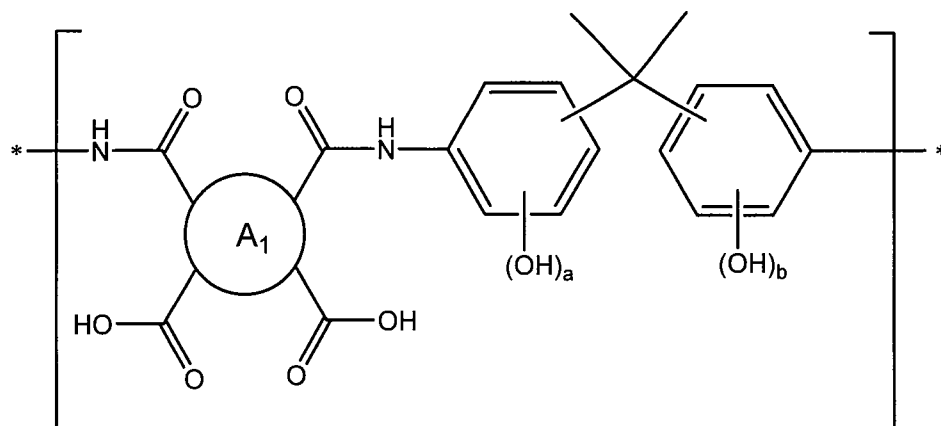
B_1 은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 지방족 고리, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 방향족 고리, 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 1개 이상 포함하는 C_{2-60} 헤테로방향족 고리일 수 있으며, 특히, 1개 이상의 수산기를 치환기로 가질 수 있다.

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 2 내지 8로 표시되는 반복단위 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

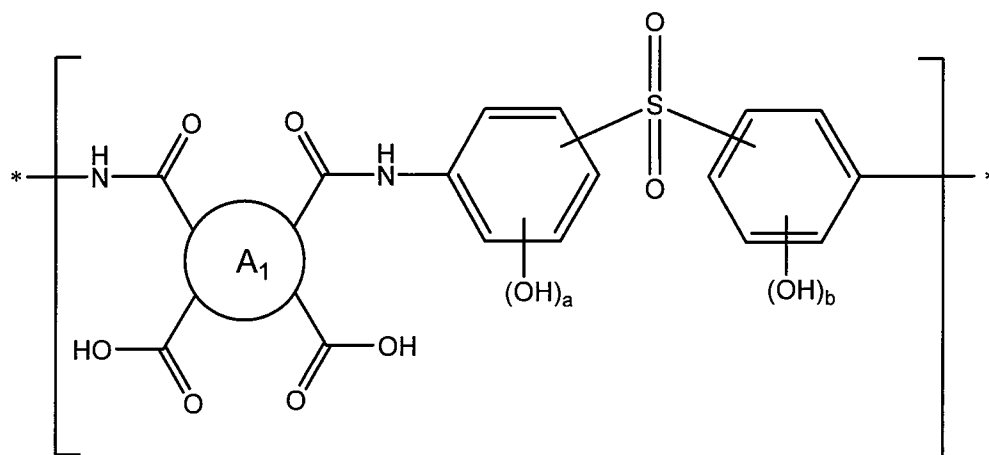
[화학식 2]



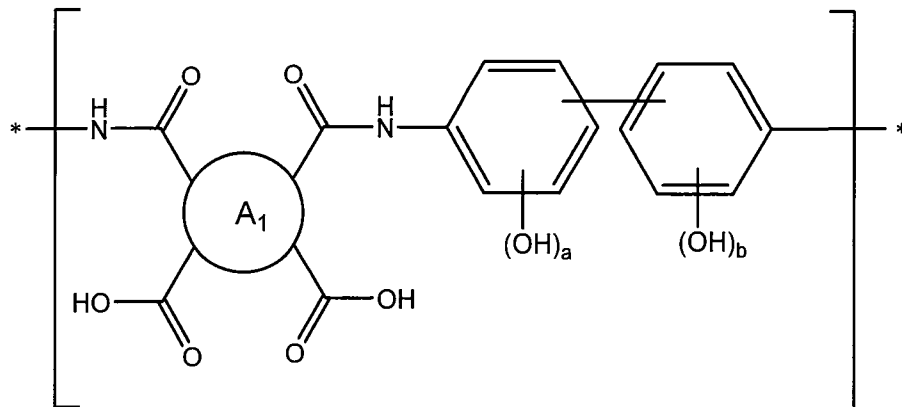
[화학식 3]



[화학식 4]

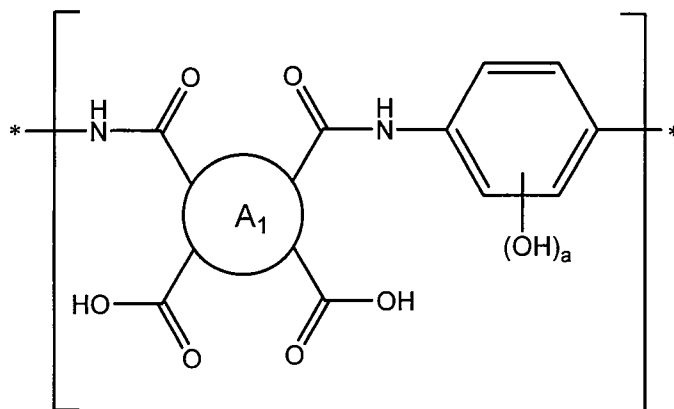


[화학식 5]

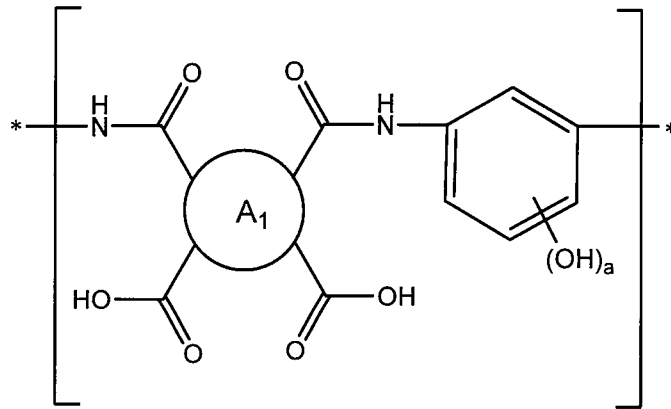


5

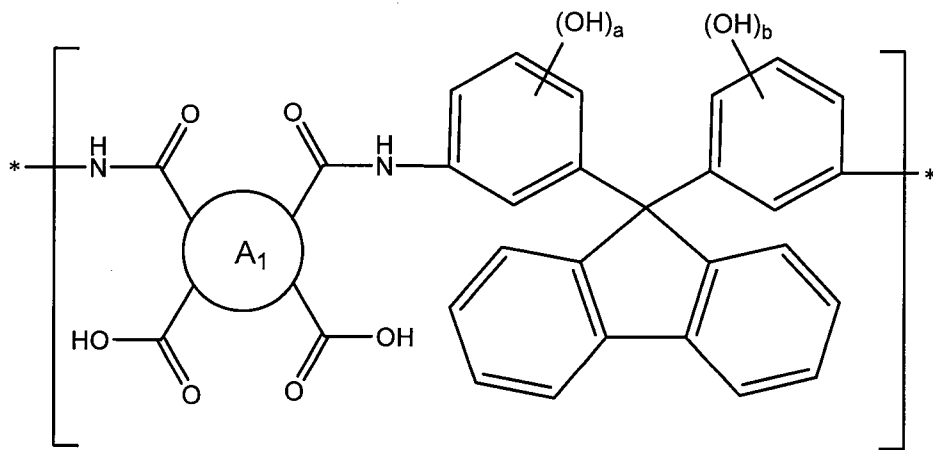
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



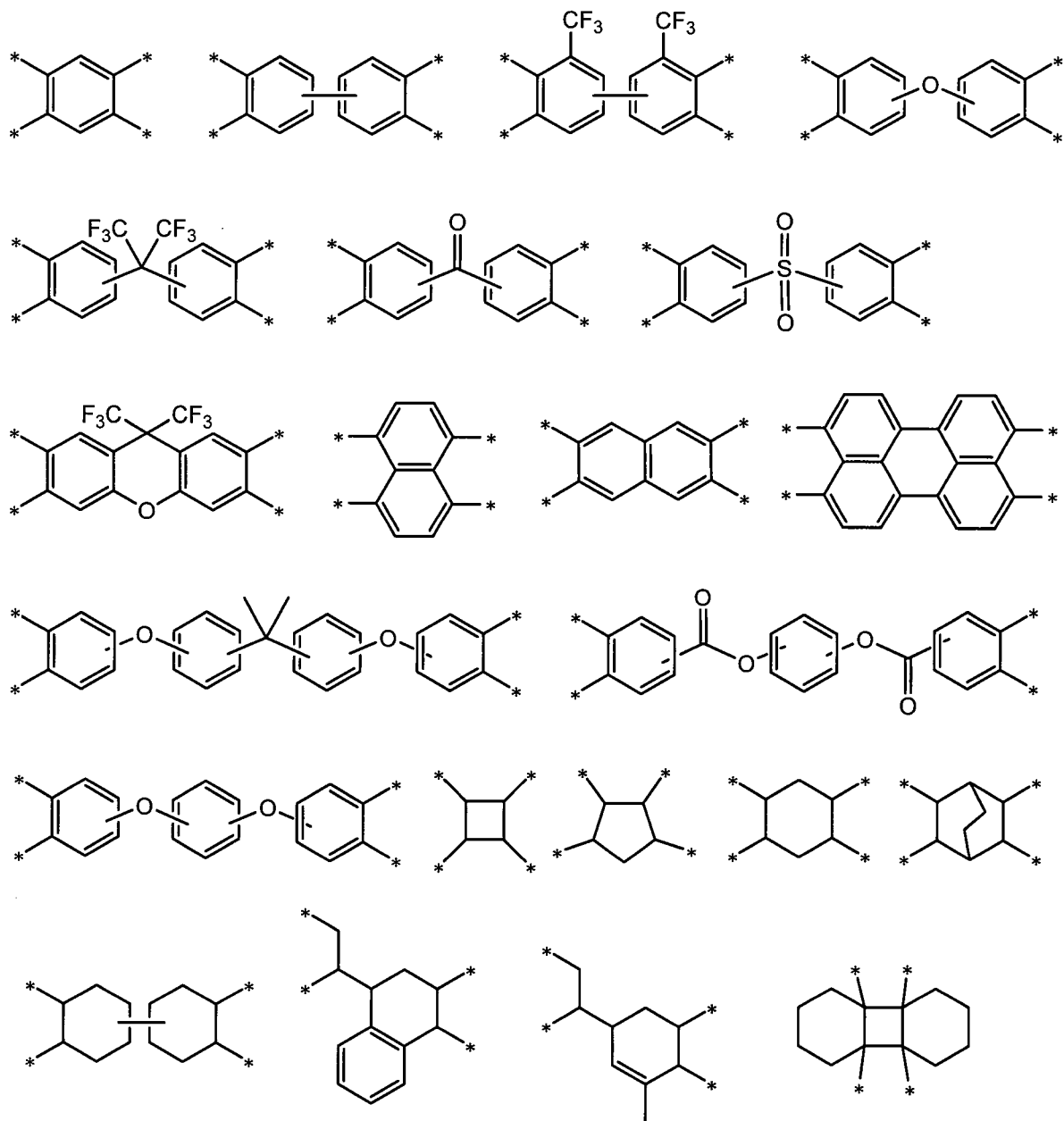
상기 화학식 2 내지 8에서,

5

A_1 은 상술한 바와 같고,

a 및 b 는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.

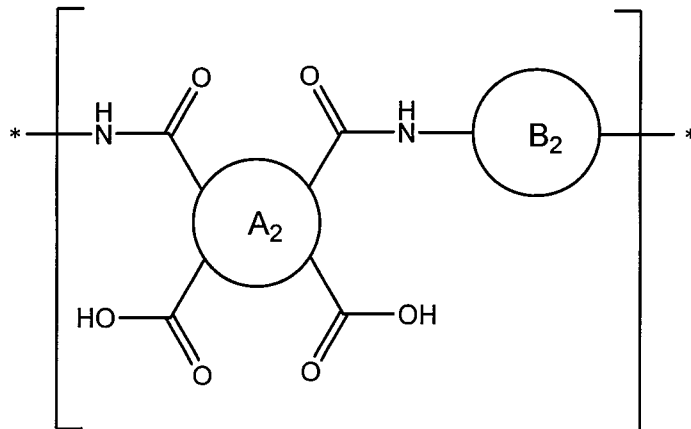
한편, 상기 A_1 은 하기 구조식으로 표시되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.



상기 폴리아믹산은 하기 화학식 9로 표시되는 반복단위를 더 포함할 수 있다.

5

[화학식 9]



상기 화학식 9에서,

A_2 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 4가의 유기기이고,

- 5 B_2 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 2가의 유기기일 수 있다.

구체적으로, A_2 는 상기 화학식 1에서 A_1 의 정의와 동일할 수 있다.

한편, B_2 는 상기 화학식 1에서 B_1 의 정의와 동일하나, 수산기로 치환되어 있지 않다.

- 10 상기 폴리아미드산은 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 9로 표시되는 반복단위를 10:90 내지 100:0의 몰비로 포함할 수 있다.

상기 일 구현예에 따른 폴리이미드 전구체 조성물에서, 상기 폴리아미드산은 폴리이미드에 아미드 단위구조가 도입된 폴리아미드이미드 공중합체를 제조하기 위한 전구체 형태일 수 있다.

- 15 이 경우, 상기 수산기를 갖는 방향족 다이아민계 모노머 및 다이안하이드라이드계 모노머와 함께, 아미드 결합의 도입을 위한 디카르보닐 화합물을 적용하여 중합한 후, 이미드화 반응을 거쳐 폴리아미드이미드 공중합체를 제조할 수 있다.

- 상기 디카르보닐 화합물로는, 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride), 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride), 비페닐
20 다이카르보닐클로라이드(biphenyldicarbonyl chloride), 테레프탈산(terephthalic acid), 피리딘-2,5-디카보닐 클로라이드(pyridine-2,5-dicarbonyl chloride), 피리딘-2,5-디카보복실산(pyridine-2,5-

dicarboxylic acid), 피리미딘-2,5-디카보닐 클로라이드(pyrimidine-2,5-dicarbonyl chloride), 피리미딘-2,5-디카복실산(pyrimidine-2,5-dicarboxylic acid), 4,4'-바이페닐디카보닐 클로라이드(4,4'-biphenyldicarbonyl chloride), 및 4,4'-바이페닐디카복실산(4,4'-biphenyldicarboxylic acid) 등을 들 수 있다.

상기 폴리이미드 전구체 조성물은, 목적하는 효과에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 열가교제, 경화 촉진제, 인계 난연제, 소포제, 레벨링제, 젤 방지제 또는 이들의 혼합물을 추가로 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가제로는 폴리이미드 수지 전구체 조성물에 사용될 수 있는 것으로 알려진 것이면 별
10 다른 제한 없이 사용할 수 있으며, 제조되는 폴리이미드 수지 전구체 조성물 또는 이로부터 얻어지는 필름의 물성 등을 고려하여 적절한 양으로 사용할 수 있다.

또한, 상기 폴리이미드 전구체 조성물은, 도포성을 좋게 하기 위하여 유기 용매를 더 포함할 수도 있다. 상기 유기 용매의 구체적인 예로는
15 디메틸설폭사이드; N-메틸-2-피롤리돈; N,N-디메틸포름아미드(DMF); N,N-디메틸아세트아미드(DMAc); N-메틸포름아미드(NMF); 메탄올, 에탄올, 2-메틸-1-부탄올 및 2-메틸-2-부탄올로 이루어진 군에서 선택된 알코올; γ-부티로락톤, 사이클로헥사논, 3-헥사논, 3-헵타논, 3-옥타논, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤으로 이루어진 군에서 선택된 케톤; 테트라하이드로퓨란;
20 트리클로로에탄; 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 폴리이미드 전구체 조성물의 점도는 25℃에서 300 내지 10,000cps일 수 있다. 상기 점도 범위를 만족함으로써, 우수한 작업성으로, 보다 낮은 황색 지수(Y.I.), 높은 가시광선 투과도, 및 향상된 기계적 물성을
25 가지는 필름을 제조할 수 있다.

<폴리이미드 제조방법>

발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 이미드화, 구체적으로, 화학적 이미드화하여 (메트)아크릴레이트기를 갖는
30 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함하는 폴리이미드 제조방법을 제공할 수

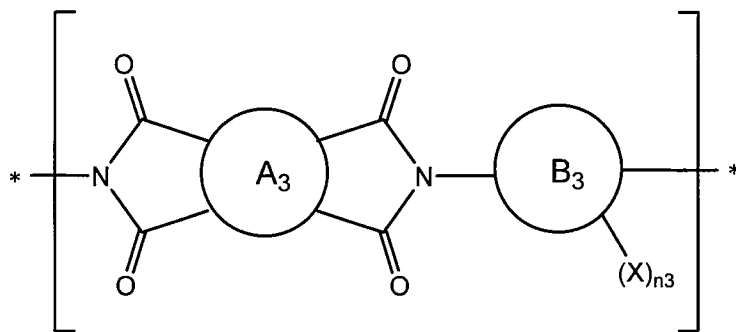
있다.

상술한 바와 같이, 상기 폴리이미드 전구체 조성물은 (메트)아크릴릭
 안하이드라이드를 포함함으로써 인해, 화학적 이미드화가 이루어지는 단일 단계
 반응만으로 상기 폴리아믹산을 폴리이미드로 전환하는 동시에, 상기 수산기를
 5 갖는 방향족 다이아민계 모노머로부터 유래된 단위구조의 수산기에
 (메트)아크릴레이트기를 치환할 수 있다. 또한, 상기 화학적 이미드화는
 반응성이 높아 상기 폴리이미드에 치환되는 (메트)아크릴레이트기의 함량을
 원하는 바대로 조절할 수 있다. 또한, 이러한 이미드화는 상온 내지 100℃의
 저온에서 이루어질 수 있다. 상기 화학적 이미드화 온도가 100℃ 초과하면
 10 이미드화 과정에서 생성되는 폴리이미드의 (메트)아크릴레이트에서 경화가
 함께 진행되는 문제가 발생할 수 있다.

구체적으로, 상기 (메트)아크릴레이트기를 갖는 폴리이미드는, 전체
 반복단위 총량 대비, 상기 (메트)아크릴레이트기를 갖는 반복단위를 5 내지
 100몰%, 또는 10 내지 95몰%로 포함할 수 있다. 상기 전체 반복단위 총량 대비,
 15 상기 (메트)아크릴레이트기를 갖는 반복단위의 함량이 5몰% 미만이면 UV
 경화도가 현저하게 낮아질 수 있다.

상기 폴리이미드는 하기 화학식 10으로 표시되는 반복단위를 포함할 수
 있다.

[화학식 10]



상기 화학식 10에서,

A₃은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로
 4가의 유기기이고,

B₃은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로
 25 2가의 유기기이고,

X는 (메트)아크릴레이트기이고,

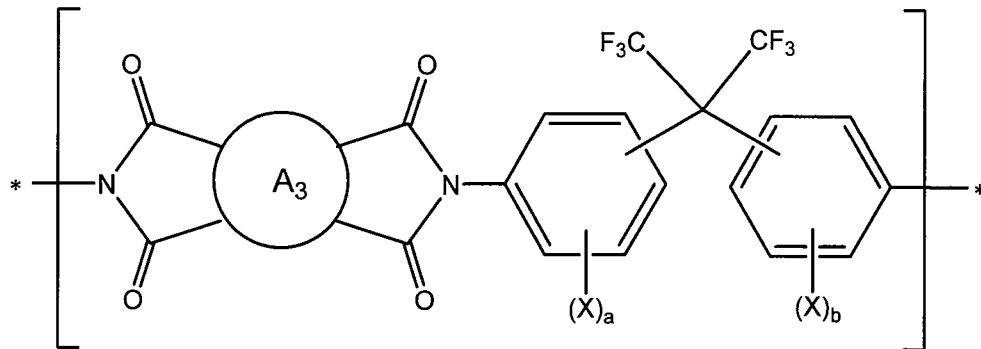
n_3 은 1 이상의 정수이다.

구체적으로, A_3 은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 지방족 고리, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 방향족 고리, 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 1개 이상 포함하는 C_{2-60} 헤테로방향족 고리일 수 있고,

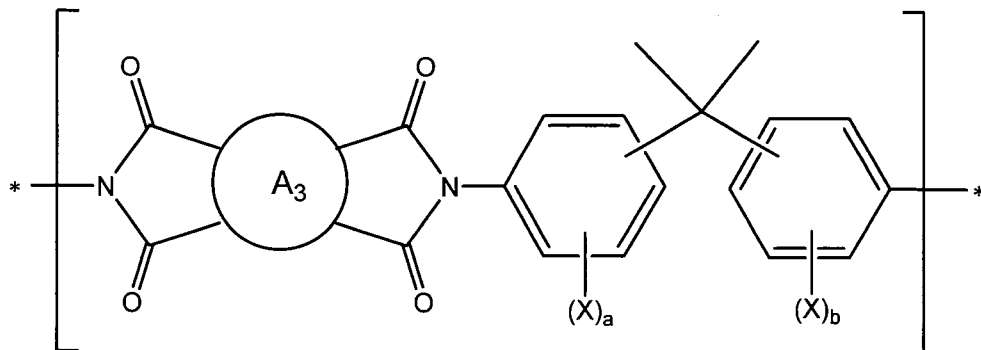
B_3 은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 지방족 고리, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 방향족 고리, 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 1개 이상 포함하는 C_{2-60} 헤테로방향족 고리일 수 있으며, 특히, 1개 이상의 (메트)아크릴레이트기를 치환기로 가질 수 있다.

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 11 내지 17로 표시되는 반복단위 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

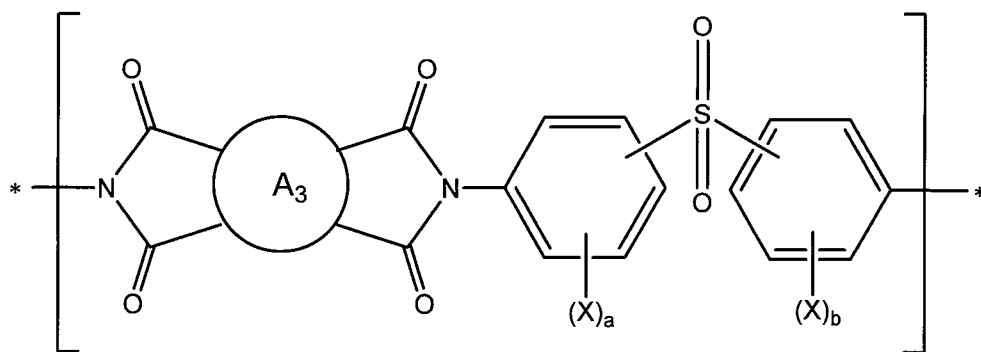
[화학식 11]



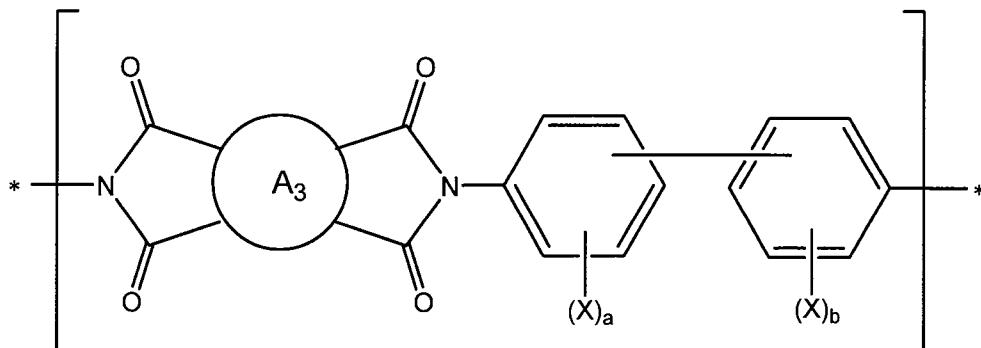
[화학식 12]



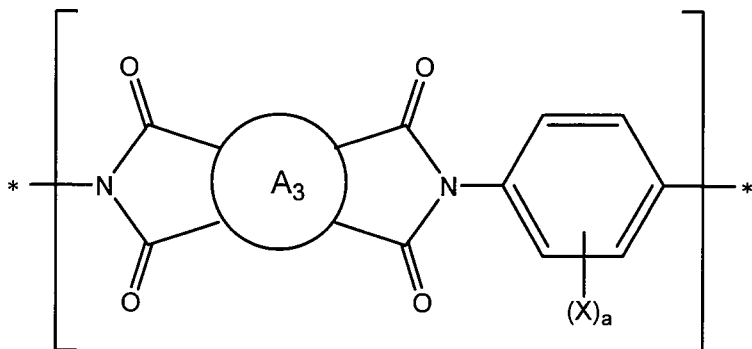
[화학식 13]



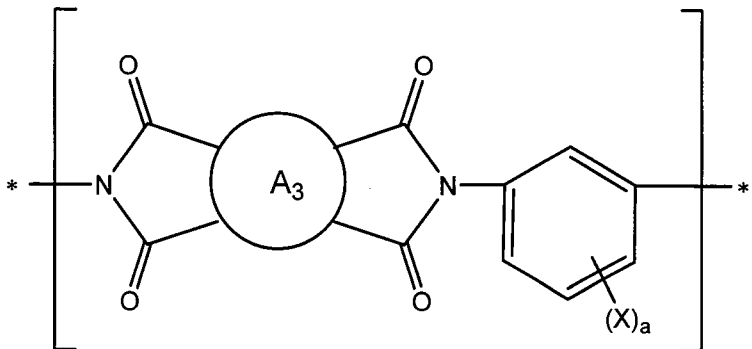
[화학식 14]



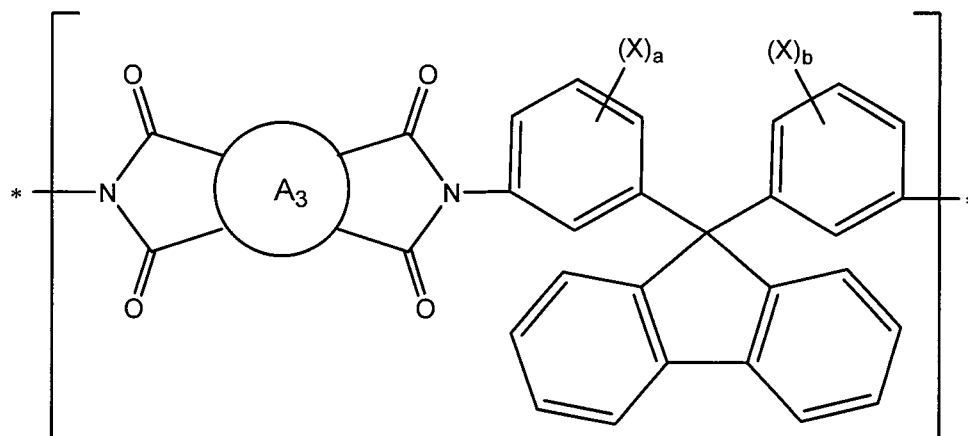
[화학식 15]



[화학식 16]



[화학식 17]



상기 화학식 11 내지 17에서,

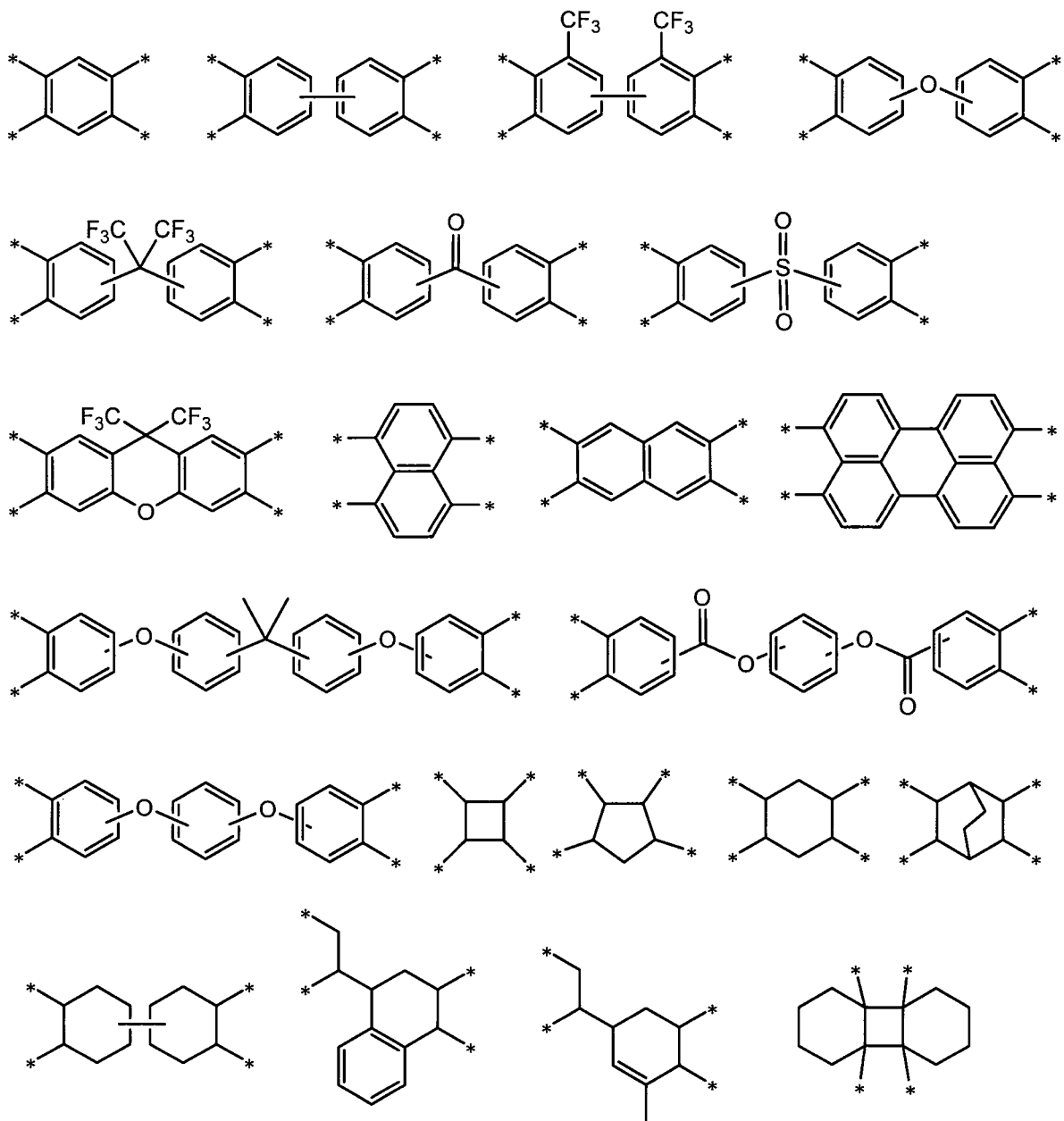
A_3 은 상술한 바와 같고,

X는 (메트)아크릴레이트기이고,

5

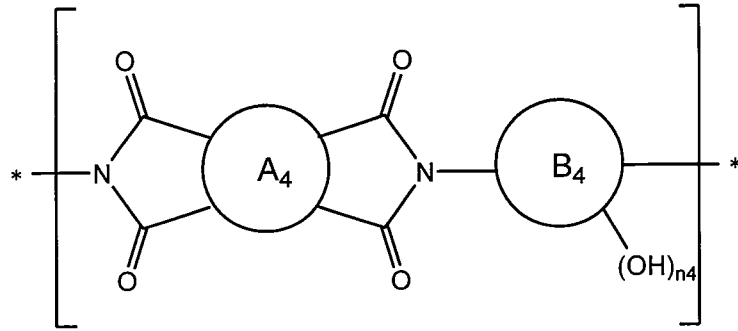
a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.

한편, 상기 A_3 은 하기 구조식으로 표시되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.



한편, 상기 폴리이미드는 하기 화학식 18 및 19로 표시되는 반복단위로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

5 [화학식 18]



상기 화학식 18에서,

A₄는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 4개의 유기기이고,

5 B₄는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 2개의 유기기이고,

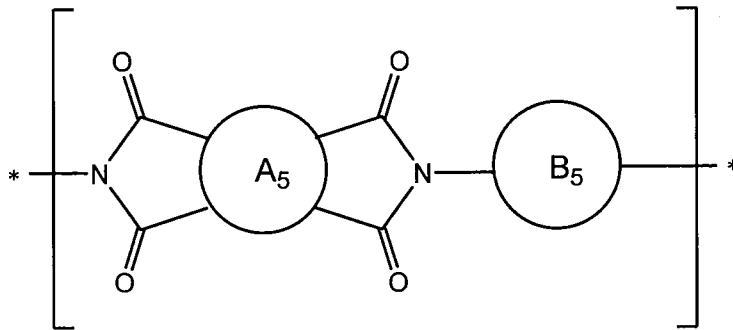
n₄는 1 이상의 정수이다.

구체적으로, A₄는 상기 화학식 10에서 A₃의 정의와 동일할 수 있다.

한편, B₄는 상기 화학식 10에서 B₃의 정의와 동일하나,

10 (메트)아크릴레이트 대신 수산기로 치환되어 있다.

[화학식 19]



상기 화학식 19에서,

15 A₅는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 4개의 유기기이고,

B₅는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 2개의 유기기이다.

구체적으로, A₅는 상기 화학식 10에서 A₃의 정의와 동일할 수 있다.

한편, B₅는 상기 화학식 10에서 B₃의 정의와 동일하나,

20 (메트)아크릴레이트가 치환되어 있지 않다.

상기 다른 구현예의 폴리아미드 제조방법은, 폴리아믹산을 이미드화하기 전에, 상기 폴리아믹산을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

구체적으로, 수산기를 갖는 다이아민 화합물 및 산이무수물 화합물을 혼합한 후, 반응시켜 상기 폴리아믹산을 제조할 수 있다.

- 5 상기 수산기를 갖는 다이아민 화합물은, 예를 들어, 3,3'-디하이드록시 벤지딘(3,3'-dihydroxy benzidine, DHBZ), 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노 페닐) 헥사플루오로프로판(2,2-bis(3-hydroxy-4-aminophenyl)hexafluoropropane) 또는 이들의 조합을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- 10 상기 산이무수물 화합물은, 예를 들어, 3,3',4,4'-비페닐 테트라카복실릭 디안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카복실릭 디안하이드라이드(bicycle[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride, BTDA), 3,3',4,4'-디페닐술폰 테트라카복실릭 디안하이드라이드
- 15 (3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, DSDA), 4,4'- (헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 안하이드라이드(4,4'- (hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA), 4,4'-옥시디프탈릭 안하이드라이드(4,4'-oxydiphthalic anhydride, ODPa), 피로멜리틱 디안하이드라이드(pyromellitic dianhydride, PMDA), 4-((2,5-
- 20 디옥소테트라하이드로퓨란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2- 디카복실릭 언하이드라이드 (4-(2,5-dioxotetrahydrofuran-3-yl)-1,2,3,4- tetrahydronaphthalene-1,2-dicarboxylic anhydride, DTDA) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- 25 상기 폴리아믹산을 제조하는 단계에서, 상기 수산기를 갖는 다이아민 화합물과 상기 산이무수물 화합물의 몰비는 10:90 내지 100:0, 또는 15:85 내지 99.9:0.1일 수 있다. 상기 몰비로 폴리아믹산을 제조하는 경우, 보다 낮은 황색 지수(Y.I.), 높은 가시광선 투과도, 및 향상된 기계적 강도를 확보하는데 유리할 수 있다.

발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 기재에 도포하여 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 코팅층에 대해 광경화 및 열경화 처리하는 단계를 포함하는 폴리이미드 필름 제조방법을 제공할 수 있다.

- 상기 폴리이미드 전구체 조성물은 상기 기재에 도포되기 전, 전구체
- 5 조성물 내의 폴리아믹산을 화학적 이미드화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 폴리이미드 전구체 조성물에 포함된 (메트)아크릴릭 안하이드라이드로 인해, 상기 전구체 조성물은 화학적 이미드화가 이루어지는 단일 단계 반응만으로 폴리이미드로 전환됨과 동시에, 수산기를 갖는 방향족
- 10 다이아민계 모노머로부터 유래된 단위구조의 수산기에 (메트)아크릴레이트기를 치환할 수 있다. 또한, 상기 화학적 이미드화는 반응성이 높아 상기 폴리이미드에 치환되는 (메트)아크릴레이트기의 함량을 원하는 바대로 조절할 수 있으며, 나아가, 이러한 화학적 이미드화가 이루어지는 단일 단계 반응은 상온 내지 100℃의 저온에서 이루어질 수 있다.

- 따라서, 상술한 화학적 이미드화로 인해 (메트)아크릴레이트기를
- 15 포함하는 폴리이미드가 생성될 수 있다. 또한, 이러한 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 폴리이미드가 포함된 조성물에, 다관능성 (메트)아크릴레이트 모노머, 광개시제 및 용매 등이 더 포함될 수 있다.

- 상기 다관능성 (메트)아크릴레이트 모노머는 이로써 한정하는 것은 아니나, 예를 들어, 1,2-에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올
- 20 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜아디페이트(neopentylglycol adipate) 디(메타)아크릴레이트, 히드록시피발산(hydroxyl puivalic acid) 네오펜틸글리콜
- 디(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(dicyclopentanyl)
- 25 디(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디시클로펜타닐 디(메타)아크릴레이트 등의 2관능형 아크릴레이트; 트리메틸롤프로판 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨 트리(메타)아크릴레이트 등의 3관능형 아크릴레이트; 디글리세린 테트라(메타)아크릴레이트 또는 펜타에리쓰리톨
- 30 테트라(메타)아크릴레이트 등의 4관능형 아크릴레이트; 프로피온산 변성 디펜타에리쓰리톨 펜타(메타)아크릴레이트 등의 5관능형 아크릴레이트; 및

디펜타에리쓰리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리쓰리톨 헥사(메타)아크릴레이트 또는 우레탄 (메타)아크릴레이트 등의 6관능형 아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 구체적인 예로, Nippon Kayaku 사의 KAYARAD DPCA-20, KAYARAD DPCA-30, KAYARAD DPCA-60, KAYARAD DPCA120, KAYARAD DPEA-12, KAYARAD HX-620 등을 1종 이상 사용할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

한편, 상기 조성물에 추가적으로 포함가능한 광개시제로는, 예를 들어, α -히드록시케톤계 화합물(ex. IRGACURE 184, IRGACURE 500, IRGACURE 2959, DAROCUR 1173; Ciba Specialty Chemicals(제));

- 10 페닐글리옥실레이트(phenylglyoxylate)계 화합물(ex. IRGACURE 754, DAROCUR MBF; Ciba Specialty Chemicals(제)); 벤질디메틸케탈계 화합물(ex. IRGACURE 651; Ciba Specialty Chemicals(제)); α -아미노케톤계 화합물(ex. IRGACURE 369, IRGACURE 907, IRGACURE 1300; Ciba Specialty Chemicals(제)); 모노아실포스핀계 화합물(MAPO)(ex. DAROCUR TPO; Ciba Specialty Chemicals(제)); 비스아실포스핀계 화합물(BAPO)(ex. IRGACURE 819, IRGACURE 819DW; Ciba Specialty Chemicals(제)); 포스핀옥시드계 화합물(ex. IRGACURE 2100; Ciba Specialty Chemicals(제)); 메탈로센계 화합물(ex. IRGACURE 784; Ciba Specialty Chemicals(제)); 아이오도늄염(iodonium salt)(ex. IRGACURE 250; Ciba Specialty Chemicals(제)); 및 상기 중 하나 이상의 혼합물(ex. 20 DAROCUR 4265, IRGACURE 2022, IRGACURE 1300, IRGACURE 2005, IRGACURE 2010, IRGACURE 2020; Ciba Specialty Chemicals(제)) 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- 나아가, 상기 용매로는, 예를 들어, 테트라하이드로퓨란(THF), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에터(PGMEA), 메틸에틸케톤(MEK), 25 디메틸아세트아마이드(DMAc) 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- 이러한 조성물은 상기 기재에 도포되어 코팅층을 형성할 수 있다. 상기 기재는 코팅층을 형성하기 위한 지지체 기능을 하는 것으로서, 구체적인 종류는 특별히 한정되지 않으며, 적용되는 제품에 요구되는 물성에 적합하게 선택된 것일 수 있으며, 코팅층을 용이하게 박리할 수 있고, 빛 투과성 및 30 표면의 평활성이 양호한 것이 바람직하다.

상기 기재의 구체적인 예로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 3초산 셀룰로오스, 2초산 셀룰로오스, 폴리(메트)아크릴산 알킬에스테르, 폴리(메트)아크릴산 에스테르공중합체, 폴리염화비닐, 폴리비닐알콜, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 5 셀로판, 폴리염화비닐리덴 공중합체, 폴리아미드, 폴리이미드, 염화비닐·초산비닐 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 폴리트리플루오로에틸렌 등의 각종의 플라스틱 필름 또는 유리기관을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

한편, 도포하는 방법은, 예를 들면 바코팅 방식, 나이프 코팅방식, 롤 코팅방식, 블레이드 코팅방식, 다이 코팅방식, 마이크로 그라비아 코팅방식, 10 콤마코팅 방식, 슬롯다이 코팅방식, 립 코팅방식, 또는 솔루션 캐스팅(solution casting) 방식 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

이후, 상기 코팅층에 대해 광경화 및 열경화 처리할 수 있다. 먼저, 15 상기 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 폴리이미드는 광경화 가능한 (메트)아크릴레이트기를 포함하므로 광경화가 가능하다. 상기 광경화시 자외선의 조사량은, 예를 들면 약 20 내지 약 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$, 또는 약 50 내지 약 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 일 수 있다. 자외선 조사의 광원으로는 예를 들면 고압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, 블랙 라이트(black light) 형광 램프 등을 사용할 수 20 있으나, 이로써 한정되는 것은 아니다. 상기와 같은 조사량으로 약 30초 내지 15분 동안, 또는 약 1분 내지 약 10분 동안 조사하여 광경화 단계를 수행할 수 있다.

상기 광경화 처리된 코팅층에 대해 열경화 처리를 추가적으로 진행함으로써 인하여, 필름의 물성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 코팅층을 25 광경화하여 반경화 상태로 만든 경우, 원하는 입체적 형상으로 구현한 후, 열경화하여 열성형을 진행할 수 있다.

이때, 상기 열성형은 200°C 이하, 90 내지 180°C 의 온도에서 이루어질 수 있다. 열성형 온도가 200°C 초과하면 필름의 물성의 저하가 발생할 수 있다.

한편, 상기 열경화 수행 처리는 수행 시간은 특별히 한정되지 않으나, 30 예를 들면, 1분 내지 60분 동안 수행될 수 있으며, 이러한 수행 시간을

만족함에 따라 경화가 더욱 충분히 이루어질 수 있다.

<폴리이미드 필름>

- 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 폴리이미드 전구체 조성물로
5 형성되는 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.

상기 필름은 소자용 기판, 광학필름(optical film), IC(integrated circuit) 패키지, 점착 필름(adhesive film), 다층 FPC(flexible printed circuit), 테이프 등에 이용될 수 있다. 구체적으로는 상기 필름은 투명 플라스틱 기판용으로 사용될 수 있다.

- 10 상기 폴리이미드 필름은 두께가 20 내지 100 μ m일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 적용 제품의 용도에 적합하게 적정 범위로 변경될 수 있다. 본 명세서에서, 필름의 두께는 건조 후 이형 필름이 제거된 코팅층의 두께를 의미할 수 있다.

- 상기 폴리이미드 필름은, 필름 두께 100 $\pm$ 10 μ m를 기준으로 ASTM E313에
15 따른 연필 경도가 2B 이상일 수 있다.

상기 필름은 황색도(Yellow Index)가 2.5 이하, 또는 2.0 이하일 수 있다. 상기 필름은 상기 범위의 황색도를 만족하는 투명한 필름일 수 있다.

또한, 상기 폴리이미드 필름은 유리 전이 온도가 160 내지 220 $^{\circ}$ C, 또는 180 내지 220 $^{\circ}$ C일 수 있다.

- 20 상기 폴리이미드 필름은, 필름 두께 50 $\pm$ 2 μ m를 기준으로 UV분광계로 투과도 측정시 550nm에서의 투과도가 89% 이상, 89.5% 이상, 90% 이상 또는 95%이상일 수 있다.

- 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다
25 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로든 한정되는 것은 아니다.

실시예 및 비교예

실시예 1: 폴리이미드 수지 및 필름의 제조

- 30 교반기, 온도조절장치, 질소가스 주입장치 및 냉각기가 설치된 4구

플라스크에 질소를 통과시키면서, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-
 헥사플루오르프로판[2,2'-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane]
 2.42g(6.61mmol), 2,2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘[2,2' -
 Bis(Trifluoromethyl)benzidine] 4.23g(13.2mmol) 및 4,4'-
 5 (헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-
 (hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA) 8.88g(20.0 mmol)을
 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 58.1g에 녹이고 40℃ 에서 3시간 가량 교반하였다.

이후, 디부틸히드록시톨루엔[3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxytoluene]
 0.740g(3.36mmol), 피리딘 18.98g(240mmol) 및 메타크릴릭 언하이드라이드
 10 18.50g(120 mmol)을 첨가한 후, 60℃에서 3시간 가량 추가로 교반하였다.
 반응이 종결된후, 교반중인 반응 용액에 과량의 에탄올(2L)을 적하하여
 침전물을 생성시켰다. 얻어진 침전물은 감압 여과하여 분리해내고 에탄올로
 3회 세척한 후, 상온 진공 조건에서 24시간 가량 건조하여 메타크릴레이트기를
 갖는 폴리이미드 수지 12g을 얻었다.

15 얻어진 메타크릴레이트기를 갖는 폴리이미드 수지는 ¹H-NMR 분석결과
 폴리이미드에 있는 수산기(-OH)가 모두 메타크릴레이트기로 치환된 것으로
 계산되었다. 이러한 폴리이미드 수지의 분자량은 THF 용매 하에서 GPC(Gel
 permeation chromatography)를 통해 측정하였으며, 측정 결과
 수평균분자량(Mn)이 64,000이고, 중량평균분자량(Mw)이 117,000으로 나타났다.

20 얻어진 폴리이미드 수지를 DPCA-120 모노머와 5:1의 중량비로 혼합하고,
 2 중량%의 Igacure184 개시제와 함께 고형분 20중량%가 되도록
 메틸에틸케톤(MEK)에 녹였다. 이렇게 얻어진 혼합액을 나이프코팅 방식으로
 유리기판 위에 코팅하고, 60℃에서 5분간 건조 후 UV경화기를 이용하여
 광경화를 진행하였다. 이후 120℃에서 10분간 열처리를 하고 박리하여
 25 폴리이미드 필름을 얻었다.

실시예 2: 폴리이미드 수지 및 필름의 제조

상기 실시예 1에서 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-
 헥사플루오르프로판: 2,2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘의 몰비를 0.33:0.66
 30 대신 0.20:0.79으로 사용하였다는 점을 제외하고는 동일한 방법으로

폴리이미드 수지 및 필름을 제조하였다.

실시예 3: 폴리이미드 수지 및 필름의 제조

- 상기 실시예 1에서 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-
 5 헥사플루오르프로판: 2,2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘 의 물비를
 0.33:0.66 대신 0.50:0.49로 사용하였다는 점을 제외하고는 동일한 방법으로
 폴리이미드 수지 및 필름을 제조하였다.

비교예 1: 폴리이미드 수지 및 필름의 제조

- 10 교반기, 온도조절장치, 질소가스 주입장치 및 냉각기가 설치된 4구
 플라스크에 질소를 통과시키면서, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-
 헥사플루오르프로판[2,2'-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane]
 2.42g(6.61mmol), 2,2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘[2,2' -
 Bis(Trifluoromethyl)benzidine] 4.23g(13.2mmol) 및 4,4'-
 15 (헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-
 (hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA) 8.88g(20.0 mmol)을
 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 58.1g에 녹이고 40℃ 에서 6시간 가량 교반하고, 이후
 200℃로 승온하여 추가로 15시간을 반응하였다. 반응이 종결된후, 교반중인
 반응 용액에 과량의 에탄올(2L)을 적하하여 침전물을 생성시켰다. 얻어진
 20 침전물은 감압 여과하여 분리해내고 에탄올로 3회 세척한 후, 120℃ 진공
 조건에서 24시간 가량 건조하여 수산기를 갖는 폴리이미드 수지를 얻었다.

- 얻어진 수산화기를 갖는 폴리이미드 수지를 THF
 디부틸히드록시톨루엔[3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxytoluene] 0.740g(3.36mmol),
 디부틸주석 디라우레이트[dibutyltin dilaurate] 1.36g(2.15mmol),
 25 메타크릴레이트옥시에틸 이소시아네이트(methacryloyloxyethyl isocyanate,
 MOI) 5.56g(35.8mmol)를 넣고 60℃에서 12시간 반응하였다. 얻어진 침전물은
 감압 여과하여 분리해내고 에탄올로 3회 세척한 후, 60℃ 진공 조건에서
 24시간 가량 건조하여 우레탄 메타크릴기를 갖는 폴리이미드 수지를 얻었다.

- 얻어진 우레탄 메타크릴기가 치환된 폴리이미드 수지는 1H-NMR
 30 분석결과 폴리이미드에 있는 수산기(-OH) 당 평균 0.67 당량이 우레탄

아크릴기로 치환된 것으로 계산되었다. 이러한 폴리이미드 수지의 분자량은 THF 용매 하에서 GPC(Gel permeation chromatography)를 통해 측정하였으며, 측정 결과 수평균분자량(Mn)이 58,000이고, 중량평균분자량(Mw)이 104,000으로 나타났다.

- 5 얻어진 폴리이미드 수지를 DPCA-120 모노머와 5:1의 중량비로 혼합하고, 2중량%의 Igacure184 개시제와 함께 고형분 20중량%가 되도록 메틸에틸케톤(MEK)에 녹인다. 이렇게 얻어진 혼합액을 나이프코팅 방식으로 유리기판 위에 코팅하고, 60℃에서 5분간 건조 후 UV경화기를 이용하여 광경화를 진행하였다. 이후 120℃에서 10분간 열처리를 하고 박리하여
- 10 폴리이미드 필름을 얻었다.

비교예 2: 폴리이미드 수지 및 필름의 제조

- 상기 비교예 1에서 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판: 2,2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘의 몰비를 0.33:0.66
- 15 대신 0.20:0.79로 사용하였다는 점을 제외하고는 동일한 방법으로 폴리이미드 수지 및 필름을 제조하였다.

비교예 3: 폴리이미드 수지 및 필름의 제조

- 상기 비교예 1에서 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판: 2,2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘의 몰비를 0.33:0.66
- 20 대신 0.50:0.49로 사용하였다는 점을 제외하고는 동일한 방법으로 폴리이미드 수지 및 필름을 제조하였다.

평가

- 25 1. 황색도(Yellow Index) 측정

실시에 및 비교예의 폴리이미드 수지에 대해 UV-2600 UV-Vis Spectrometer(SHIMADZU)를 이용하여 ASTM D1925 의 측정법에 따라 황색도를 측정하였으며, 그 값을 하기 표 1 에 나타내었다.

- 30 2. 유리 전이 온도 측정

실시에 및 비교예의 폴리아미드 수지에 대해 Differential Scanning Calorimetry 823 (METTLER TOLEDO)로 유리 전이 온도를 측정하였으며, 그 값을 하기 표 1에 나타내었다.

5 3. 투과도 측정

실시에 및 비교예의 폴리아미드 수지에 대해 UV-2600 UV-Vis Spectrometer (SHIMADZU)를 이용하여 광선 투과도(%)를 측정하였고, 550 nm 파장의 가시광선에 대한 투과도 값을 하기 표 1에 나타내었다.

10 4. 기계적 물성 측정

실시에 및 비교예의 폴리아미드 수지에 대해 Universal Testing Machine 5965 (INSTRON)를 이용하여 기계적 물성을 측정하였고, Modulus 값을 하기 표 1에 나타내었다.

15 5. 연필 경도 측정

실시에 및 비교예의 폴리아미드 수지에 대해 Pencil Hardness Tester를 이용하여 연필경도를 측정하였고, 그 값을 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

구분	황색도	유리 전이 온도(℃)	투과도(%)	모듈러스(GPa)	연필경도
실시예 1	1.68	191	90.2	3.96	HB
실시예 2	1.75	201	89.8	3.99	HB
실시예 3	1.59	186	90.9	3.87	HB
비교예 1	2.98	180	85.7	2.53	2B
비교예 2	3.11	188	86.3	2.59	2B
비교예 3	2.85	176	85.2	2.55	2B

20

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명을 통해 얻어진 (메트)아크릴레이트를 함유하는 폴리아미드 및 이로부터 제작된 필름은 낮은

황색도와 높은 유리전이온도, 투과도, 모듈러스 및 연필경도를 갖는다는 것을 확인하였다.

【청구범위】

【청구항 1】

수산기를 갖는 방향족 다이아민계 모노머로부터 유래된 단위구조 및
다이안하이드라이드계 모노머로부터 유래된 단위구조를 포함하는 폴리아믹산;
5 및

(메트)아크릴릭 안하이드라이드를 포함하는, 폴리이미드 전구체 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

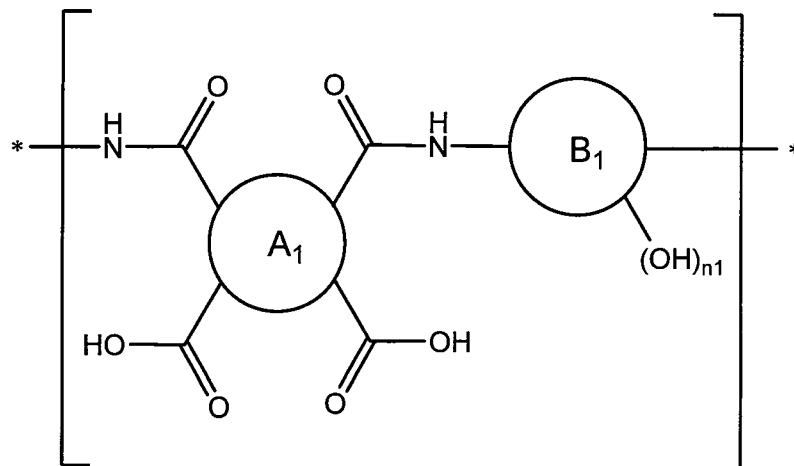
10 상기 폴리아믹산 100몰부에 대하여, 상기 (메트)아크릴릭
안하이드라이드는 5 내지 100몰부로 포함되는, 폴리이미드 전구체 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

15 상기 폴리아믹산은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는,
폴리이미드 전구체 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

20 A₁은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로
4가의 유기기이고,

B₁은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로
2가의 유기기이고,

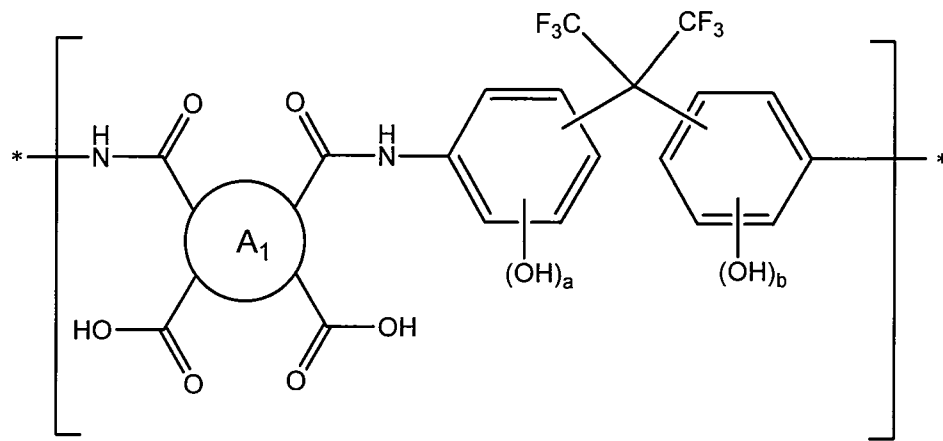
n_1 은 1 이상의 정수이다.

【청구항 4】

제3항에 있어서,

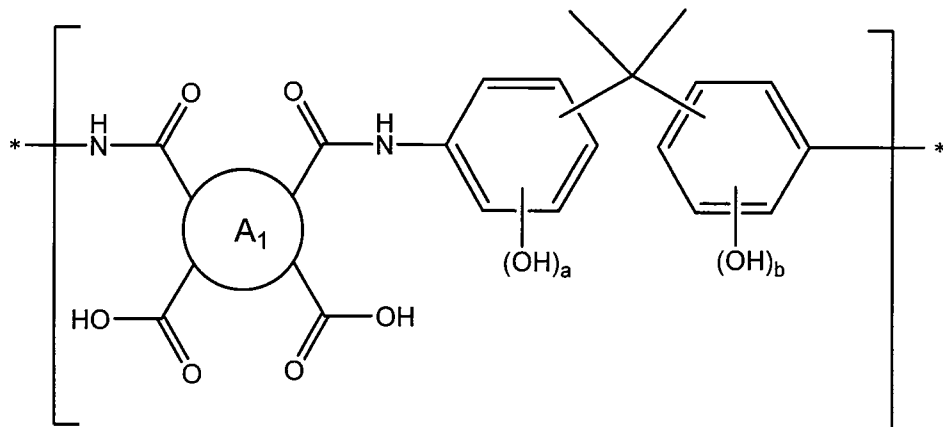
- 5 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 2 내지 8로 표시되는 반복단위 또는 이들의 조합을 포함하는, 폴리이미드 전구체 조성물:

[화학식 2]

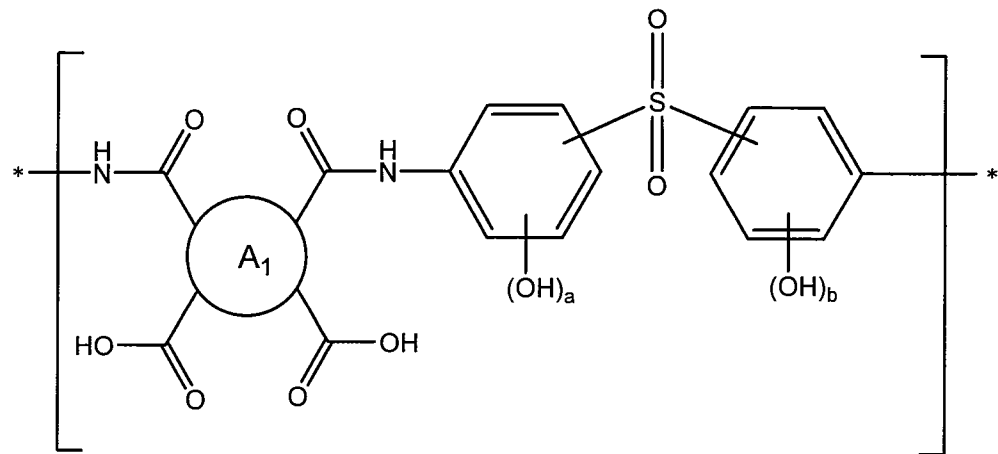


10

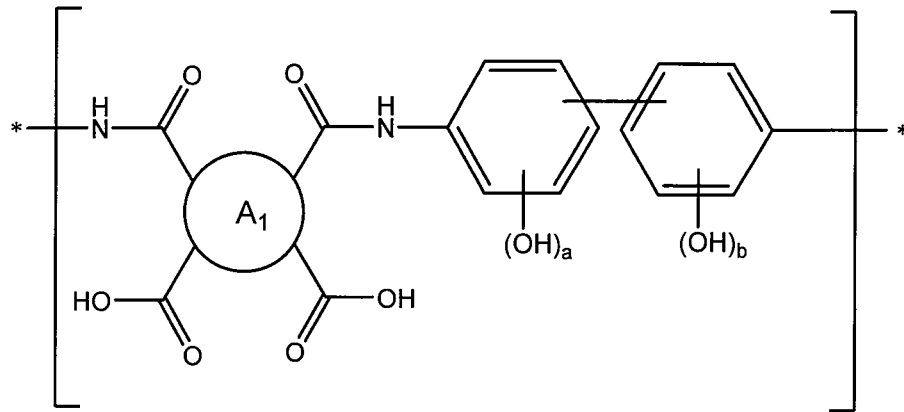
[화학식 3]



[화학식 4]

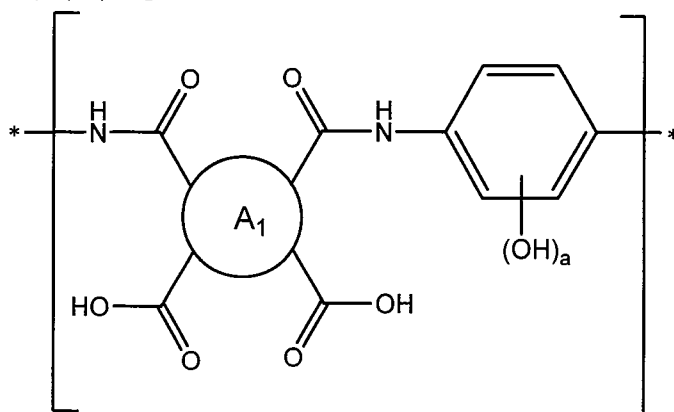


[화학식 5]

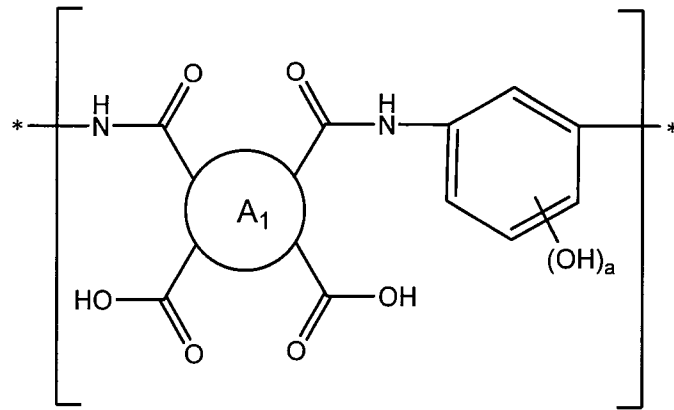


5

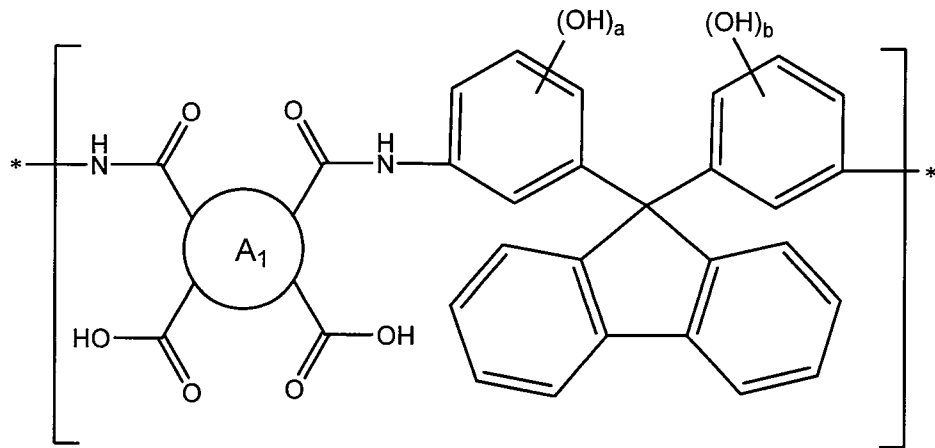
[화학식 6]



[화학식 7]



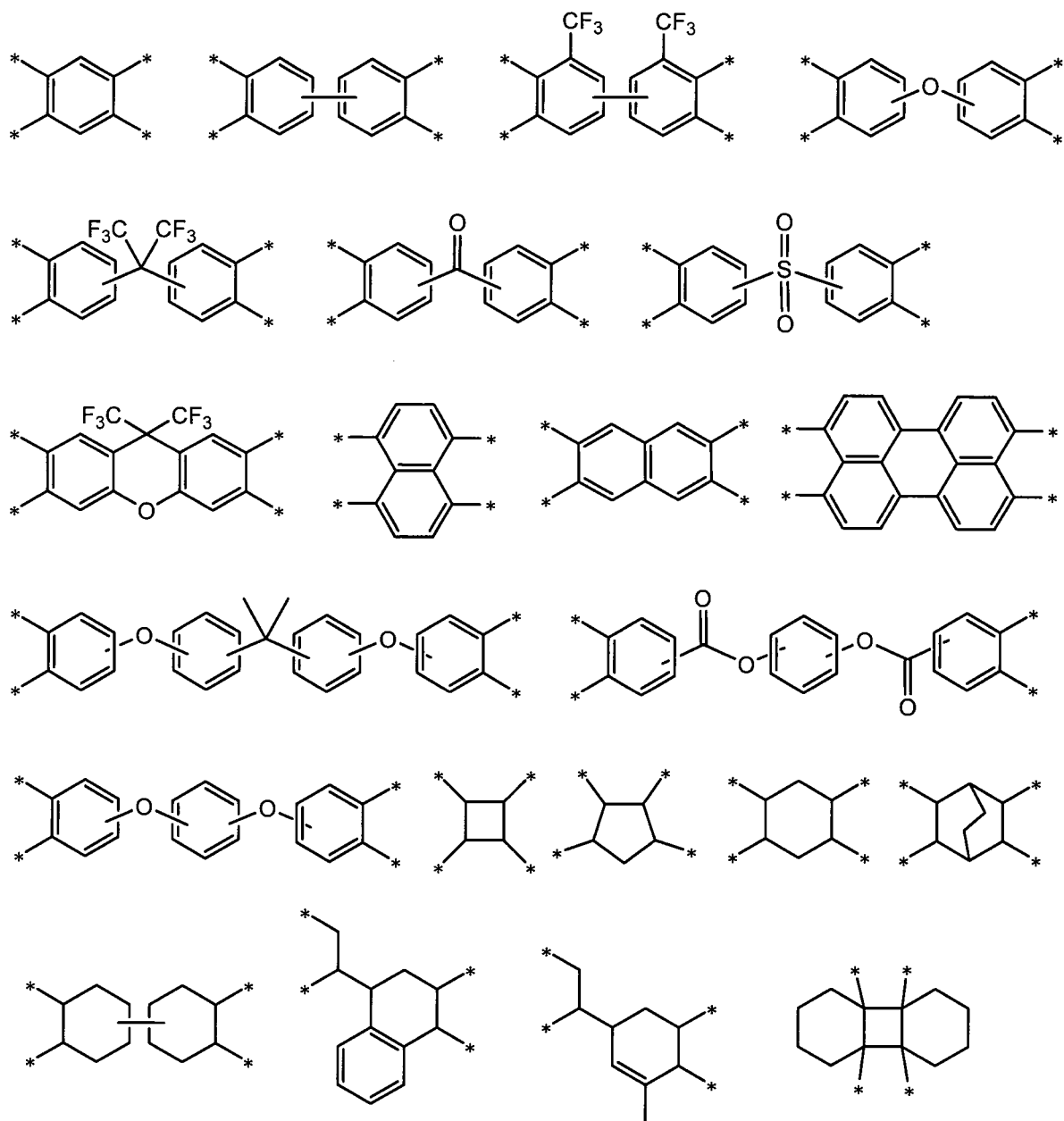
[화학식 8]



- 5 상기 화학식 2 내지 8에서,
 A_1 은 상기 화학식 1에서와 같고,
 a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.

【청구항 5】

- 10 제3항에 있어서,
 상기 A_1 은 하기 구조식으로 표시되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,
 폴리이미드 전구체 조성물:



【청구항 6】

- 5 제1항에 따른 폴리이미드 전구체 조성물을 이미드화하여 (메트)아크릴레이트기를 갖는 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함하는, 폴리이미드 제조방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서,

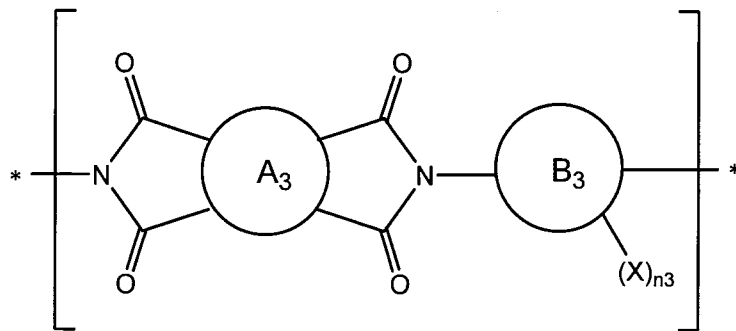
상기 (메트)아크릴레이트기는 상기 수산기를 갖는 방향족 다이아민계 모노머의 수산기에 치환된, 폴리이미드 제조방법.

5 【청구항 8】

제6항에 있어서,

상기 (메트)아크릴레이트기를 갖는 폴리이미드는 하기 화학식 10으로 표시되는 반복단위를 포함하는, 폴리이미드 제조방법:

[화학식 10]



상기 화학식 10에서,

A₃은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 4가의 유기기이고,

B₃은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 2가의 유기기이고,

X는 (메트)아크릴레이트기이고,

n₃은 1 이상의 정수이다.

【청구항 9】

제6항에 있어서,

상기 이미드화는 상온 내지 100℃의 온도에서 이루어지는, 폴리이미드 제조방법.

【청구항 10】

제1항에 따른 폴리이미드 전구체 조성물을 기재에 도포하여 코팅층을

형성하는 단계; 및

상기 코팅층에 대해 광경화 및 열경화 처리하는 단계;를 포함하는
폴리이미드 필름 제조방법.

5 **【청구항 11】**

제10항에 있어서,

상기 열경화는 200℃ 이하의 온도에서 이루어지는, 폴리이미드 필름
제조방법.

10 **【청구항 12】**

제1항에 따른 폴리이미드 전구체 조성물로 형성되는 폴리이미드 필름.

【청구항 13】

제12항에 있어서,

15 황색도(Y.I.)가 2.5 이하인, 폴리이미드 필름.

【청구항 14】

제12항에 있어서,

유리 전이 온도는 160 내지 220℃인, 폴리이미드 필름.

20

【청구항 15】

제12항에 있어서,

필름 두께 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 를 기준으로 UV분광계로 투과도 측정시 550nm에서의
투과도가 89% 이상인, 폴리이미드 필름.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/017169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/12(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 73/12; C08G 73/10; C08L 79/08; C09D 179/08; G03F 7/004; G03F 7/027; C08J 5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: polyamic acid, polyimide, (meth)acrylic anhydride, film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-070829 A (TORAY IND. INC.) 10 May 2018 See claims 1-19; paragraphs [0094]-[0096], [0105], [0109].	1-12
Y		13-15
Y	KIM, J. W. et al. Synthesis and performance of polyimide films for the flexible organic light emitting diodes. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2009, vol. 513, no. 1, pages 214-226 See page 214; formula 2; table 3.	13-15
A	KR 10-2009-0028769 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 19 March 2009 See claims 1-22; paragraphs [72]-[76], [81], [82].	13-15
A	KR 10-2013-0008386 A (JOEN, Jihee) 22 January 2013 See the entire document.	1-15
A	CHEN, C.-H. et al. High-tg, low-dielectric epoxy thermosets derived from methacrylate-containing polyimides. Polymers. 2018, vol. 10, no. 1, thesis no. 7 (inner pages 1-15)(25 December 2017, Online publication) See the entire document.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 APRIL 2020 (02.04.2020)

Date of mailing of the international search report

02 APRIL 2020 (02.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/017169

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2018-070829 A	10/05/2018	None	
KR 10-2009-0028769 A	19/03/2009	CN 101466773 A	24/06/2009
		EP 2027184 A2	25/02/2009
		JP 2009-540104 A	19/11/2009
		TW 200806744 A	01/02/2008
		US 2007-0290379 A1	20/12/2007
		WO 2007-146382 A2	21/12/2007
		WO 2007-146382 A3	07/02/2008
KR 10-2013-0008386 A	22/01/2013	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 73/12(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 73/12; C08G 73/10; C08L 79/08; C09D 179/08; G03F 7/004; G03F 7/027; C08J 5/18

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 폴리아믹산(polyamic acid), 폴리아미드(polyimide), (메트)아크릴 안하이드라이드((meth)acrylic anhydride), 필름(film)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2018-070829 A (TORAY IND. INC.) 2018.05.10 청구항 1-19; 단락 [0094]-[0096], [0105], [0109]	1-12
Y		13-15
Y	KIM, J. W. 등, "Synthesis and performance of polyimide films for the flexible organic light emitting diodes", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2009, 513권, 1호, 페이지 214-226 페이지 214; 도식 2; 표3	13-15
A	KR 10-2009-0028769 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2009.03.19 청구항 1-22; 단락 [72]-[76], [81], [82]	13-15
A	KR 10-2013-0008386 A (전지회) 2013.01.22 전체 문헌	1-15
A	CHEN, C.-H. 등, "High-tg, low-dielectric epoxy thermosets derived from methacrylate-containing polyimides", Polymers, 2018, 10권, 1호, 논문번호 7(내부페이지 1-15)(2017.12.25. 온라인공개) 전체 문헌	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 "X"에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 04월 02일 (02.04.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 04월 02일 (02.04.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



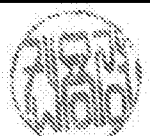
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2018-070829 A	2018/05/10	없음	
KR 10-2009-0028769 A	2009/03/19	CN 101466773 A EP 2027184 A2 JP 2009-540104 A TW 200806744 A US 2007-0290379 A1 WO 2007-146382 A2 WO 2007-146382 A3	2009/06/24 2009/02/25 2009/11/19 2008/02/01 2007/12/20 2007/12/21 2008/02/07
KR 10-2013-0008386 A	2013/01/22	없음	