

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2018 년 8 월 16 일 (16.08.2018)



(10) 국제공개번호

WO 2018/147606 A1

(51) 국제특허분류:

C08G 73/14 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2018/001498

(22) 국제출원일:

2018 년 2 월 5 일 (05.02.2018)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(30) 우선권정보:

10-2017-0017550 2017 년 2 월 8 일 (08.02.2017) KR

10-2017-0121939 2017 년 9 월 21 일 (21.09.2017) KR

(71) 출원인: 에스케이씨 주식회사 (SKC CO., LTD.) [KR/KR]; 16336 경기도 수원시 장안구 장안로 309번길 84, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 정다우 (JEONG, Dawoo); 16582 경기도 수원시 권선구 권광로 55, 131동 202호, Gyeonggi-do (KR). 김선환 (KIM, Sunhwan); 21100 인천시 계양구 봉오대로463번길 12, 1동 204호, Incheon (KR). 이진우 (LEE, Jin Woo); 14103 경기도 안양시 동안구 귀인로 208, 101동 2404호, Gyeonggi-do (KR). 오대성 (OH, Dae Seong); 07625 서울시 강서구 방화대로7가길 26, 601호, Seoul (KR). 임동진 (LIM, Dong Jin); 16327 경기도 수원시 장안구 천천로74번길 35, 818동 1602호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.); 06775 서울시 서초구 마방로 60, 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,

(54) Title: POLYAMIDE-IMIDE FILM AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 폴리아마이드-이미드 필름 및 이의 제조방법

(57) Abstract: An embodiment can provide a polyamide-imide film, which has particular punching properties, is colorless and transparent and has excellent mechanical properties and optical properties, and a method for preparing same. The polyamide-imide film comprises a polyamide-imide polymer, which is formed by means of polymerizing an aromatic diamine compound, an aromatic dianhydride compound and a dicarbonyl compound, and satisfies the condition of general formula (1) below. General formula (1) $4 \leq X/Y \leq 12 X$: the maximum hole diameter (mm) comprising cracks when the film is punched at 10 mm/min using a 2.5mm spherical tip by means of a UTM compression mode Y: the modulus (GPa) of the film

(57) 요약서: 실시예는 특정 천공 특성을 갖고, 무색 투명하면서도 기계적 물성과 광학적 물성이 우수한 폴리아마이드-이미드 필름으로서, 방향족 디아민 화합물, 방향족 디안하이드라이드 화합물 및 디카르보닐 화합물을 중합하여 형성된 폴리아마이드-이미드 중합체를 포함하고, 하기 일관식 1의 조건을 만족하는, 폴리아마이드-이미드 필름 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다: <일관식 1> $4 \leq X/Y \leq 12 X$: 상기 필름을 UTM 압축 모드로 2.5 mm 구형상의 팁을 사용하여 10 mm/min 의 속도로 천공시, 크랙을 포함한 천공 최대 직경(mm) Y: 상기 필름의 모듈러스(GPa).

WO 2018/147606 A1

명세서

발명의 명칭: 폴리아마이드-이미드 필름 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 구현에는 특정 천공 특성을 갖고, 무색 투명하면서도 기계적 물성과 광학적 물성이 우수한 폴리아마이드-이미드 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 폴리아마이드-이미드(polyamide-imide, PAI)는 마찰, 열, 및 화학적인 저항력이 뛰어나, 1차 전기 절연체, 코팅제, 접착제, 압출용 수지, 내열도료, 내열판, 내열접착제, 내열섬유, 및 내열필름 등에 응용된다.
- [4] 폴리아마이드-이미드는 다양한 분야에서 활용되고 있다. 예를 들어, 폴리아마이드-이미드는 분말 형태로 만들어져 금속 또는 자석 와이어 등의 코팅제로 사용되며 용도에 따라 다른 첨가제와 혼합하여 사용된다. 또한 폴리아마이드-이미드는 불소중합체와 함께 장식과 부식 방지를 위한 도료로 사용되며, 불소중합체를 금속 기판에 접착시키는 역할을 한다. 또한 폴리아마이드-이미드는 주방 조리기구에 코팅을 하는 데에도 사용되고, 내열성과 내화학성의 특징이 있어 가스 분리에 사용하는 멤브레인으로도 사용되며, 천연가스 유정에서 이산화탄소, 황화수소 및 불순물과 같은 오염물을 여과하는 장치에도 사용된다.
- [5] 최근에는 폴리아마이드-이미드를 필름화함으로써, 보다 저렴하면서도 광학적, 기계적 및 열적 특성이 우수한 폴리아마이드-이미드 필름이 개발되고 있다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 구현에는 특정 천공 특성을 갖고, 무색 투명하면서도 기계적 물성과 광학적 물성이 우수한 폴리아마이드-이미드 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[8]

과제 해결 수단

- [9] 일 구현예에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 방향족 디아민 화합물, 방향족 디안하이드라이드 화합물 및 디카르보닐 화합물을 중합하여 형성된 폴리아마이드-이미드 중합체를 포함하고, 하기 일반식 1의 조건을 만족한다:

[10] <일반식 1>

[11] $4 \leq X/Y \leq 12$

[12] X: 상기 필름을 UTM 압축 모드로 2.5 mm 구형상의 팁을 사용하여 10 mm/min의 속도로 천공시, 크랙을 포함한 천공 최대 직경(mm)

[13] Y: 상기 필름의 모듈러스(GPa)

- [14] 다른 구현예에 따른 폴리아마이드-이미드 필름의 제조방법은 방향족 디아민 화합물, 방향족 디안하이드라이드 화합물 및 디카르보닐 화합물을 중합하여 폴리아마이드-이미드 중합체 용액을 제조하는 단계; 상기 중합체 용액을 탱크에 투입하는 단계; 상기 탱크 내의 중합체 용액을 압출 및 캐스팅한 후 건조하여, 겔 시트를 제조하는 단계; 및 상기 겔 시트를 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 중합체 용액의 점도가 10만 내지 30만 cps이고, 상기 열처리 단계가 80 내지 500°C의 온도 범위에서 2°C/min 내지 80°C/min 속도로 승온시키면서, 5 내지 40 분 동안 진행되고, 상기 열처리 단계 중 최대 온도가 300 내지 500°C이다.

[15]

발명의 효과

- [16] 구현예에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 특정 천공 특성을 갖고, 무색 투명하면서도 기계적 물성과 광학적 물성이 우수하다.
- [17] 구현예에 따른 폴리아마이드-이미드 필름의 제조방법에 따르면, 특정 천공 특성을 갖고, 무색 투명하면서도 기계적 물성과 광학적 물성이 우수한 필름을 제공할 수 있다.

[18]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 이하, 구현예를 통해 본 발명을 상세하게 설명한다. 구현예는 발명의 요지가 변경되지 않는 한, 다양한 형태로 변형될 수 있다.

[20]

- [21] 본 명세서에서 "포함"한다는 것은 특별한 기재가 없는 한 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[22]

- [23] 또한, 본 명세서에 기재된 구성성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자 및 표현은 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어으로써 수식되는 것으로 이해하여야 한다.

[24]

- [25] 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소를 설명하기 위해 사용되는 것이고, 상기 구성 요소들은 상기 용어에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로 구별하는 목적으로만 사용된다.

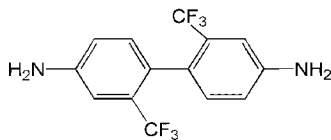
[26]

- [27] [폴리아마이드-이미드 필름]

[28]

- [29] 구현예는 특정 천공 특성을 갖고, 무색 투명하면서도 기계적 물성과 광학적 물성이 우수한 폴리아마이드-이미드 필름을 제공한다.

[30]

- [31] 일 구현예에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 방향족 디아민 화합물, 방향족 디안하이드라이드 화합물 및 디카르보닐 화합물을 중합하여 형성된 폴리아마이드-이미드 중합체를 포함한다.
- [32] 상기 방향족 디아민 화합물 및 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물의 몰비는 10:2 내지 10:4, 구체적으로 10:2 내지 10:3일 수 있다. 상기 몰비 범위를 만족하는 경우, 기계적 물성과 광학적 물성이 우수한 폴리아마이드-이미드 필름을 제공할 수 있다.
- [33]
- [34] 상기 폴리아마이드-이미드 중합체는 상기 방향족 디아민 화합물과 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물의 중합으로부터 유래하는 이미드(imide) 반복단위와, 상기 방향족 디아민 화합물과 상기 디카르보닐 화합물의 중합으로부터 유래하는 아마이드(amide) 반복단위를 포함한다.
- [35]
- [36] 상기 방향족 디아민 화합물은 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물과 이미드 결합하고, 상기 디카르보닐 화합물과 아마이드 결합하여 공중합체를 형성하는 화합물이다.
- [37]
- [38] 일 구현예에서, 상기 방향족 디아민 화합물로서 1종의 방향족 디아민이 사용될 수 있다. 단일 종류의 방향족 디아민 화합물을 사용함으로써 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 화학적 구조의 설계가 용이할 수 있고, 공정 효율을 높일 수 있다.
- [39]
- [40] 예를 들어, 상기 방향족 디아민 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl, TFDB)을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [41] [화학식 1]
- [42]
- 
- [43]
- [44] 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물은 복굴절값이 낮기 때문에 상기 폴리아마이드-이미드 필름의 투과도와 같은 광학 물성의 향상에 기여할 수 있는 화합물이다.
- [45]
- [46] 일 구현예에서, 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물로서 1종의 방향족 디안하이드라이드가 사용될 수 있다. 단일 종류의 방향족 디안하이드라이드 화합물을 사용함으로써 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 화학적 구조를

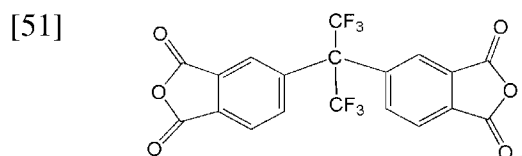
목적하는 물성이 구현되도록 설계할 수 있고, 공정 효율을 높일 수 있다.

[47]

[48] 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물은 불소함유 치환기를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 또는 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물은 불소함유 치환기를 갖는 화합물로 이루어질 수 있다. 이 때, 상기 불소함유 치환기는 불소화 탄화수소기일 수 있고, 구체적으로는 트리플루오로메틸기 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[49] 예를 들어, 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 2,2'-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(2,2'-Bis-(3,4-Dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride, 6-FDA)를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[50] [화학식 2]



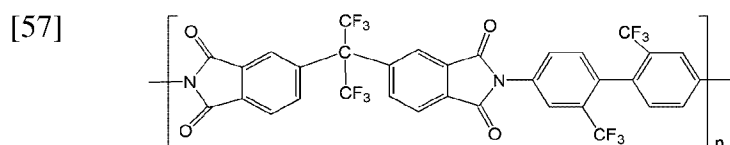
[52]

[53] 상기 방향족 디아민 화합물 및 상기 디안하이드라이드 화합물이 중합하여 폴리아믹산을 생성할 수 있다.

[54] 이어서, 상기 폴리아믹산은 탈수 반응을 통하여 폴리이미드로 전환될 수 있고, 상기 폴리이미드는 이미드(imide) 반복단위를 포함한다.

[55] 예를 들어, 상기 폴리이미드는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[56] [화학식 3]



[58] 상기 화학식 3의 n은 1 내지 400 의 정수이다.

[59]

[60] 상기 디카르보닐 화합물은 서로 다른 적어도 2 종의 디카르보닐 화합물을 포함할 수 있다.

[61] 예를 들어, 상기 디카르보닐 화합물은 제1 디카르보닐 화합물 및/또는 제2 디카르보닐 화합물을 포함할 수 있다.

[62] 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물은 방향족 디카르보닐 화합물(aromatic dicarbonyl compound)일 수 있다.

[63] 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물은 서로 상이한 화합물일 수 있다.

[64] 예를 들어, 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물이 서로

상이한 방향족 디카르보닐 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것이 아니다.

[65] 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물이 각각 방향족 디카르보닐 화합물인 경우, 벤젠 고리를 포함하고 있으므로, 제조된 폴리아마이드-이미드 필름의 표면 경도 및 인장 강도와 같은 기계적 물성을 향상시키는데 기여할 수 있다.

[66]

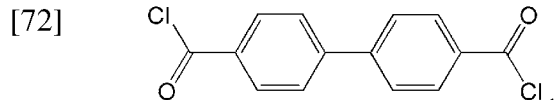
[67] 일 구현예에서, 상기 디카르보닐 화합물로서 2종의 방향족 디카르보닐 화합물이 사용될 수 있다. 2종의 방향족 디카르보닐 화합물을 사용함으로써 상기 폴리아마이드-이미드 중합체의 화학적 구조를 목적하는 물성이 구현되도록 설계할 수 있고, 공정 효율을 높일 수 있다.

[68]

[69] 상기 디카르보닐 화합물은 테레프탈로일클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC), 1,1'-비페닐-4,4'-디카르보닐디클로라이드(1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonyl dichloride, BPDC) 또는 이의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[70] 예를 들어, 상기 제1 디카르보닐 화합물은 화학식 4로 표시되는 1,1'-비페닐-4,4'-디카르보닐디클로라이드(1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonyl dichloride, BPDC)를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

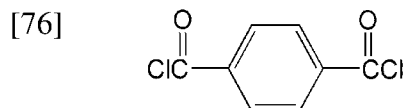
[71] [화학식 4]



[73]

[74] 또한, 상기 제2 디카르보닐 화합물은 화학식 5로 표시되는 테레프탈로일클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC)를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[75] [화학식 5]



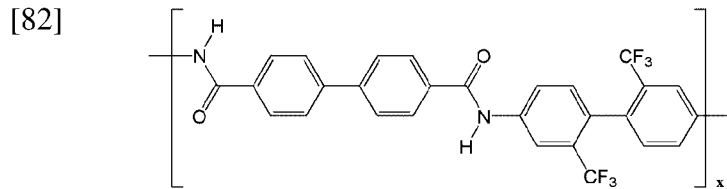
[77]

[78] 상기 제1 디카르보닐 화합물로서 1,1'-비페닐-4,4'-디카르보닐디클로라이드(BPDC), 상기 제2 디카르보닐 화합물로서 테레프탈로일클로라이드(TPC)가 적절하게 조합되어 사용되는 경우, 제조된 폴리아마이드-이미드 필름은 높은 내산화성을 가질 수 있다.

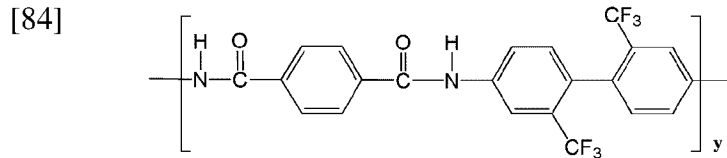
[79]

[80] 또한, 상기 방향족 디아민 화합물 및 상기 디카르보닐 화합물이 중합하여 화학식 6 및 화학식 7로 표시되는 아마이드(amide) 반복단위를 형성할 수 있다.

[81] [화학식 6]



[83] [화학식 7]



[85] 상기 화학식 6의 x 는 1 내지 400의 정수이다.

[86] 상기 화학식 7의 y 는 1 내지 400의 정수이다.

[87]

[88] 다른 구현예에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 방향족 디아민 화합물, 방향족 디안하이드라이드 화합물 및 디카르보닐 화합물을 중합하여 형성된 폴리아마이드-이미드 중합체를 포함하고, 이 때 상기 방향족 디아민 화합물은 1종의 디아민 화합물을 포함하고, 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물은 1종의 방향족 디안하이드라이드 화합물을 포함하며, 상기 디카르보닐 화합물은 2종의 디카르보닐 화합물을 포함할 수 있다.

[89]

[90] 예를 들어, 상기 방향족 디아민 화합물은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl, TFDB)을 포함하고, 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물은 2,2'-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(2,2'-Bis(3,4-Dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride, 6-FDA)를 포함하고, 상기 디카르보닐 화합물은 테레프탈로일클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC), 1,1'-비페닐-4,4'-디카르보닐디클로라이드(1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonyl dichloride, BPDC) 또는 이의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[91]

[92] 또는, 상기 방향족 디아민 화합물은 1종의 디아민 화합물로 이루어지고, 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물은 1종의 방향족 디안하이드라이드 화합물로 이루어지며, 상기 디카르보닐 화합물은 2종의 디카르보닐 화합물로 이루어질 수 있다.

[93]

[94] 예를 들어, 상기 방향족 디아민 화합물은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl, TFDB)로 이루어지고, 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물은 2,2'-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판

디안하이드라이드(2,2'-Bis(3,4-Dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride, 6-FDA)로 이루어지며, 상기 디카르보닐 화합물은 테레프탈로일클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC) 및 1,1'-비페닐-4,4'-디카르보닐디클로라이드(1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonyl dichloride, BPDC)로 이루어질 수 있다.

[95]

[96] 일 구현예는 이미드 반복단위 및 아마이드 반복단위의 함량을 적절히 조절함으로써, 복잡한 과정 없이도 광학적 특성, 기계적 물성 및 유연성이 균형있게 개선된 폴리아마이드-이미드 필름을 수득할 수 있는 것을 특징으로 한다.

[97] 또한, 종래와 같이 침전, 여과 및 건조, 재용해 등의 과정을 거치지 않아도 광학적 특성, 기계적 특성 및 유연성이 균형있게 개선된 폴리아마이드-이미드 필름을 얻을 수 있다.

[98] 상기 이미드 반복단위 및 아마이드 반복단위 각각의 함량은 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물 및 디카르보닐 화합물의 투입량으로 조절될 수 있다.

[99]

[100] 상기 폴리아마이드-이미드 필름에 포함된 폴리아마이드-이미드 중합체에 있어서, 이미드 반복단위와 아마이드 반복단위의 몰비는 50:50 내지 20:80일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[101] 이미드 반복단위와 아마이드 반복단위의 몰비가 상기 범위인 경우, 폴리아마이드-이미드 필름의 투과도, 헤이즈 등의 광학적 물성이 우수하다.

[102]

[103] 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 하기 일반식 1의 조건을 만족한다:

[104] <일반식 1>

[105] $4 \leq X/Y \leq 12$

[106] X: 상기 필름을 UTM 압축 모드로 2.5 mm 구형상의 팁을 사용하여 10 mm/min의 속도로 천공시, 크랙을 포함한 천공 최대 직경(mm)

[107] Y: 상기 필름의 모듈러스(GPa)

[108]

[109] 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 두께 50 μm 를 기준으로, 압축 강도가 0.4 kgf/ μm 이상이다. 구체적으로, 상기 압축 강도가 0.45 kgf/ μm 이상 또는 0.46 kgf/ μm 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[110]

[111] 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 두께 50 μm 를 기준으로, 상기 천공 최대 직경(X)이 60 mm 이하이다. 구체적으로, 상기 천공 최대 직경이 5 내지 60 mm, 10 내지 60 mm, 15 내지 60 mm, 20 내지 60 mm, 25 내지 60 mm, 또는 25 내지 58 mm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[112]

- [113] 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 두께 50 μm 를 기준으로, 모듈러스가 5.0 GPa 이상이다. 구체적으로, 상기 모듈러스가 5.1 GPa 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [114]
- [115] 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 표면 경도가 HB 이상이다. 구체적으로 상기 표면 경도가 H 이상 또는 2H 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [116]
- [117] 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 두께 50 μm 를 기준으로, 황색도(Yellow Index, YI)가 5 이하이다. 구체적으로, 상기 황색도가 4.5 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 더욱 구체적으로 상기 황색도가 4 이하, 3.8 이하 또는 3.6 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [118]
- [119] 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 두께 50 μm 를 기준으로, 헤이즈가 2% 이하이다. 구체적으로, 상기 헤이즈가 1.8% 또는 1.5% 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 더욱 구체적으로 상기 헤이즈가 1.0% 또는 0.9% 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [120]
- [121] 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 두께 50 μm 를 기준으로, 550 nm 에서 측정한 광투과도가 85% 이상이다. 구체적으로, 두께 50 μm 를 기준으로, 550 nm 에서 측정한 광투과도가 86% 이상, 87% 이상 또는 88% 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [122]
- [123] 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 두께 50 μm 를 기준으로, 인장 강도가 15 kgf/mm² 이상이다. 구체적으로 상기 인장 강도가 18 kgf/mm² 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [124]
- [125] 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 두께 50 μm 를 기준으로, 신도가 15% 이상이다. 구체적으로 상기 신도가 16% 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [126]
- [127] 상술한 폴리아마이드-이미드 필름에 대한 다양한 특성들이 조합될 수 있다.
- [128]
- [129] 예를 들어, 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 방향족 디아민 화합물, 방향족 디안하이드라이드 화합물 및 디카르보닐 화합물을 중합하여 형성된 폴리아마이드-이미드 중합체를 포함하고, 상기 일반식 1의 조건을 만족할 수 있다.
- [130]
- [131] 다른 예로서, 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 상기 일반식 1의 조건을

만족하고, 상기 폴리아마이드-이미드 필름의 두께 50 μm 를 기준으로, 압축 강도가 0.4 kgf/ μm 이상이고, 상기 천공 최대 직경(X)이 60 mm 이하이고, 모듈러스가 5.0 GPa 이상이고, 표면 경도가 HB 이상이고, 황색도가 5 이하이고, 헤이즈가 2% 이하이고, 550 nm 에서 측정한 광투과도가 85% 이상일 수 있다.

[132]

[133] 또 다른 예로서, 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 방향족 디아민 화합물, 방향족 디안하이드라이드 화합물 및 디카르보닐 화합물을 중합하여 형성된 폴리아마이드-이미드 중합체를 포함하고, 상기 방향족 디아민 화합물은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl, TFDB)을 포함하고, 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물은 2,2'-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(2,2'-Bis(3,4-Dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride, 6-FDA)를 포함하고, 상기 디카르보닐 화합물은 테레프탈로일클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC), 1,1'-비페닐-4,4'-디카르보닐디클로라이드(1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonyl dichloride, BPDC) 또는 이의 조합을 포함할 수 있다.

[134]

[135] [폴리아마이드-이미드 필름의 제조방법]

[136]

[137] 일 구현예에 따른 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하는 방법은, 방향족 디아민 화합물, 방향족 디안하이드라이드 화합물 및 디카르보닐 화합물을 중합하여 폴리아마이드-이미드 중합체 용액을 제조하는 단계; 상기 중합체 용액을 탱크에 투입하는 단계; 상기 탱크 내의 중합체 용액을 압출 및 캐스팅한 후 건조하여, 젤 시트를 제조하는 단계; 및 상기 젤 시트를 열처리하는 단계;를 포함한다. 이 때 상기 중합체 용액의 점도는 10만 내지 30만 cps이다.

[138]

[139] 또한, 상기 디카르보닐 화합물은 제1 디카르보닐 화합물 및 제2 디카르보닐 화합물을 포함할 수 있다. 이 때 상기 중합체 용액을 제조하는 단계는, 방향족 디아민 화합물, 방향족 디안하이드라이드 화합물 및 제1 디카르보닐 화합물 및 제2 디카르보닐 화합물을 유기 용매 상에서 중합하여 제1 중합체 용액을 얻는 단계; 및 상기 제1 중합체 용액에 상기 제2 디카르보닐 화합물을 더 첨가하여 제2 중합체 용액을 얻는 단계;를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[140]

[141] 구체적으로, 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하는 방법은, 방향족 디아민 화합물, 방향족 디안하이드라이드 화합물 및 제1 디카르보닐 화합물 및 제2 디카르보닐 화합물을 유기 용매 상에서 중합하여 제1 중합체 용액을 얻는 단계; 상기 제1 중합체 용액에 상기 제2 디카르보닐 화합물을 더 첨가하여 점도가 10만 내지 30만 cps인 제2 중합체 용액을 얻는 단계; 상기 제2 중합체 용액을 탱크에

투입하는 단계; 상기 탱크 내의 제2 중합체 용액을 압출 및 캐스팅한 후 건조하여, 겔 시트를 제조하는 단계; 및 상기 겔 시트를 열처리하는 단계;를 포함한다.

[142]

[143] 상기 중합 반응에서 사용되는 유기 용매는 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide, DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), m-크레졸(m-cresol), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF) 및 클로로포름으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 중합 반응에서 사용되는 유기 용매는 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide, DMAc)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[144]

[145] 상기 제1 중합체 용액을 얻는 단계는, 상기 방향족 디아민 화합물, 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물, 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물을 동시 또는 순차 중합할 수 있다.

[146] 구체적으로, 일 구현예에서, 상기 제1 중합체 용액을 얻는 단계는, 상기 방향족 디아민 화합물, 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물, 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물을 동시에 중합할 수 있다.

[147] 다른 구현예에서, 상기 제1 중합체 용액을 얻는 단계는, 상기 방향족 디아민 화합물 및 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물을 중합하여 폴리아믹산 용액을 얻는 단계; 및 상기 폴리아믹산 용액에 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물을 첨가하여 중합하는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 폴리아믹산 용액은 폴리아믹산을 포함하는 용액이다.

[148] 또 다른 구현예에서, 상기 제1 중합체 용액을 얻는 단계는, 상기 방향족 디아민 화합물 및 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물을 중합하여 폴리아믹산 용액을 얻는 단계; 상기 폴리아믹산 용액으로부터 탈수 반응을 진행하여 폴리이미드 용액을 얻는 단계; 및 상기 폴리이미드 용액에 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물을 첨가하여 중합하는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 폴리이미드 용액은 이미드 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 용액이다.

[149] 또 다른 구현예에서, 상기 제1 중합체 용액을 얻는 단계는, 상기 방향족 디아민 화합물, 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물을 중합하여 아마이드 중합체 용액을 얻는 단계; 및 상기 아마이드 중합체 용액에 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물을 첨가하여 중합하는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 아마이드 중합체 용액은 아마이드 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 용액이다.

[150]

[151] 상기 제1 중합체 용액에 포함된 공중합체는 상기 방향족 디아민 화합물과 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물의 중합으로부터 유래하는 이미드(imide) 반복단위와, 상기 방향족 디아민 화합물과 상기 디카르보닐 화합물의 중합으로부터 유래하는 아마이드(amide) 반복단위를 포함한다.

[152]

[153] 상기 제1 중합체 용액을 얻는 단계, 상기 제2 중합체를 얻는 단계, 또는 상기 제2 중합체를 제조한 이후에, 촉매가 더 첨가될 수 있다.

[154] 상기 촉매의 예로서, 베타피콜린 또는 아세틱 안하이드라이드 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[155] 상기 촉매를 더 첨가함으로써, 반응 속도를 빠르게 할 수 있고, 반복단위 구조 간 또는 반복단위 구조 내 결합력을 향상시키는 효과가 있다.

[156] 또한, 상기 촉매의 첨가, 중합체 용액의 건조 및 재용해 또는 용매 추가 등의 공정에서, 압출 공정에 적당하도록 상기 중합체 용액의 점도가 적절하게 조절될 수 있다.

[157]

[158] 다른 구현예는 제1 중합체 용액을 얻는 단계에 있어서, 과량의 방향족 디아민 화합물에 상기 방향족 디안하이드라이드, 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물을 투입하는 것을 포함한다.

[159]

[160] 구체적으로, 상기 방향족 디안하이드라이드, 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물의 총 물을 기준으로, 상기 방향족 디안하이드라이드를 20 몰% 내지 50 몰%로 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[161] 상기 방향족 디안하이드라이드의 함량이 상기 범위인 경우, 폴리아마이드-이미드 필름의 모듈러스, 인장 강도, 신도 및 표면 경도 등의 기계적 물성이 우수하다.

[162]

[163] 또한, 상기 방향족 디안하이드라이드, 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물의 총 물을 기준으로, 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물을 50 몰% 내지 80 몰%로 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[164] 상기 디카르보닐 화합물의 함량이 상기 범위인 경우, 폴리아마이드-이미드 필름의 광투과도, 헤이즈 등의 광학적 물성이 우수하다.

[165]

[166] 또 다른 구현예는 제1 중합체 용액을 얻는 단계에 있어서, 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물의 총 물을 기준으로, 상기 제1 디카르보닐 화합물을 50 몰% 내지 70 몰%로 포함할 수 있으나, 이에 한정되는

것은 아니다.

[167] 상기 제1 디카르보닐 화합물은

1,1'-비페닐-4,4'-디카르보닐디클로라이드(1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonyl dichloride, BPDC)이고, 상기 제2 디카르보닐 화합물은

테레프탈로일클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC)일 수 있다.

[168] 상기 제1 디카르보닐 화합물의 함량이 50 몰% 미만인 경우

폴리아마이드-이미드 필름의 인장 강도, 모듈러스 등의 물성이 저하될 수 있고, 70 몰% 초과인 경우 헤이즈 등의 광학적 물성이 저하될 수 있다.

[169]

[170] 바람직하게는, 제1 중합체 용액을 얻는 단계에 있어서, I) 나머지 반응 물질과

동일 몰(mole) 이상인 과량의 방향족 디아민 화합물, II) 상기 방향족

디안하이드라이드 화합물, 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐

화합물의 총 몰을 기준으로, 20 몰% 내지 50 몰%의 방향족 디안하이드라이드

화합물, 및 III) 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물, 상기 제1 디카르보닐

화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물의 총 몰을 기준으로, 50 몰% 내지 80

몰%의 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물을 사용하여

제조할 수 있다.

[171] 구체적으로, 상기 제1 디카르보닐 화합물 및 상기 제2 디카르보닐 화합물의 총

몰을 기준으로, 50 몰% 내지 70 몰%의 상기 제1 디카르보닐

화합물(1,1'-비페닐-4,4'-디카르보닐디클로라이드(1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonyl dichloride, BPDC)) 및 30 몰% 내지 50 몰%의 상기 제2 디카르보닐

화합물(테레프탈로일클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC))을 사용하여 제조할 수 있다.

[172]

[173] 상기 제1 중합체 용액을 얻는 단계에서, 이미드 반복단위 및 아마이드 반복단위

각각의 함량을 적절히 조절함으로써, 종래와 같이 침전, 여과 및 건조, 재용해

등의 과정을 거치지 않아도 광학적 특성, 기계적 물성 및 유연성이 균형있게

개선된 폴리아마이드-이미드 필름을 얻을 수 있다.

[174]

[175] 상기 제1 중합체 용액을 얻는 단계 이후에, 상기 제1 중합체 용액에 상기 제2

디카르보닐 화합물을 더 첨가하여 점도가 10만 내지 30만 cps인 제2 중합체

용액을 얻을 수 있다.

[176]

[177] 상기 제1 중합체 용액을 얻는 단계에서 첨가하는 제2 디카르보닐 화합물 및

상기 제2 중합체 용액을 얻는 단계에서 첨가하는 제2 디카르보닐 화합물의

중량비는 90:10 내지 99:1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[178]

[179] 또한, 상기 제2 중합체 용액을 얻는 단계에서 첨가하는 제2 디카르보닐

화합물은 유기 용매와 혼합하여 5 내지 20 중량% 농도로 제조된 제2 디카르보닐 화합물 용액으로 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[180] 이는 원하는 점도를 정확하게 달성할 수 있다는 점에서 유리하다.

[181]

[182] 상기 제2 중합체 용액의 점도는 10만 내지 30만 cps일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[183] 상기 제2 중합체 용액의 점도가 상기 범위인 경우, 압출 및 캐스팅 공정에서 효과적으로 폴리아마이드-이미드 필름이 제조될 수 있다. 또한, 제조된 폴리아마이드-이미드 필름은 향상된 모듈러스 등의 기계적 물성을 가질 수 있다.

[184]

[185] 일 구현예에 따르면, 제2 중합체 용액에 포함된 고형분의 함량은 10 중량% 내지 20 중량%일 수 있다. 구체적으로, 제2 중합체 용액에 포함된 고형분의 함량은 12 중량% 내지 18 중량%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[186] 상기 제2 중합체 용액에 포함된 고형분의 함량이 상기 범위인 경우, 압출 및 캐스팅 공정에서 효과적으로 폴리아마이드-이미드 필름이 제조될 수 있다. 또한, 제조된 폴리아마이드-이미드 필름은 향상된 모듈러스 등의 기계적 물성 및 낮은 황색도 등의 광학적 물성을 가질 수 있다.

[187]

[188] 상기 제2 중합체 용액을 얻은 후, 상기 제2 중합체 용액의 pH는 중화제를 첨가하여 조절할 수 있다.

[189] 상기 중화제의 예로서, 알콕시아민, 알킬아민 또는 알칸올아민 등과 같은 아민계 중화제 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[190] 상기 중화제는 상기 폴리아마이드-이미드 중합체 용액 내의 단량체의 총 물수를 기준으로 약 0.1 몰% 내지 약 10 몰%의 양으로 첨가될 수 있다.

[191] 상기 중화제를 통해 조절된 제2 중합체 용액의 pH는 약 4 내지 약 7일 수 있다. 구체적으로, 조절된 제2 중합체 용액의 pH는 약 4.5 내지 약 7일 수 있다.

[192] 상기 제2 중합체 용액의 pH가 상기 범위인 경우, 후술되는 압출 및 캐스팅 공정에서 발생하는 장비의 손상을 방지할 수 있다. 또한, 제조되는 폴리아마이드-이미드 필름의 황색도를 낮추거나 황색도 증가를 방지하는 등 광학적 물성 및 모듈러스를 향상시키는 등 기계적 물성 면에서 효과를 가질 수 있다.

[193]

[194] 상기 중합체 용액을 제조하는 단계; 또는 상기 제2 중합체 용액을 얻는 단계; 이후에 상기 중합체 용액을 탱크에 투입한다.

[195]

[196] 이때, 상기 중합체 용액을 얻은 후 별도의 공정 없이 상기 중합체 용액을 탱크로 이동하는 단계를 수행한다. 구체적으로, 상기 중합 설비에서 제조된 중합체 용액은 불순물을 제거하기 위한 별도의 침전 및 재용해 과정 없이 그대로 상기

탱크로 이동하여 보관된다. 종래에는 상기 중합체 용액의 제조 과정에서 생성되는 염산(HCl) 등의 불순물을 제거하기 위하여, 제조된 중합체 용액을 별도의 공정을 통해 정제하여 불순물을 제거하고, 이를 용매에 재용해시키는 공정을 수행하였다. 다만, 이 경우, 불순물을 제거하는 과정에서 유효 성분의 손실이 커지고, 그 결과, 수득률이 저하되는 문제가 있었다.

[197]

[198] 이에, 일 구현예에 따른 상기 제조방법은 상기 중합체 용액의 제조 과정에서 원천적으로 불순물의 함량을 최소화하거나, 소정의 불순물이 존재하더라도 후속적인 공정에서 이들을 적절히 제어하여 최종 필름의 물성을 저하시키지 않도록 함으로써 별도의 침전 또는 재용해 과정 없이 필름을 제조하는 이점을 갖는다.

[199]

[200] 이 때 상기 탱크의 내부 온도는 -20 내지 0°C인 것이 바람직하다. 이는 투입하는 중합체 용액의 변질을 방지하고 함습률을 저하시키기 위함이다.

[201]

[202] 상기 제조된 중합체 용액을 탱크에 투입하는 단계 이후에, 상기 탱크 내의 압력이 0.2 내지 0.4 bar가 될 때까지 1 내지 2 시간 동안 진공 탈포하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[203]

[204] 또는, 상기 제조된 중합체 용액을 탱크에 투입하는 단계 이후에, 질소 가스를 사용하여 1 내지 2 기압으로 상기 탱크를 퍼징(purging)하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[205]

[206] 상기 진공 탈포하는 단계 및 상기 탱크를 질소 가스로 퍼징하는 단계는 별도의 공정으로 수행된다.

[207]

예를 들어, 상기 진공 탈포하는 단계가 수행되고, 그 이후에 상기 탱크를 질소 가스로 퍼징하는 단계가 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[208]

[209] 상기 진공 탈포하는 단계 및/또는 상기 탱크를 질소 가스로 퍼징하는 단계를 수행함으로써, 제조된 폴리아마이드-이미드 필름 표면의 물성이 향상될 수 있다.

[210]

[211] 이어서, 상기 탱크 내의 중합체 용액을 압출 및 캐스팅한 후 건조하여, 겔 시트를 제조한다.

[212]

상기 압출 및 캐스팅 공정시, 상술한 유기 용매가 사용될 수 있다.

[213]

상기 중합체 용액은 압출되고, 캐스팅 롤 또는 캐스팅 벨트 등과 같은 캐스팅 체에 캐스팅된다. 이 때 약 0.5 m/min 내지 약 15 m/min의 속도로, 또한 200 내지 700 μ m의 두께로 상기 캐스팅 체에 캐스팅될 수 있다. 압출 및 캐스팅 속도가 상기 범위 내일 때, 구현예에 따른 제조방법에 의해서 제조된

폴리아마이드-이미드 필름은 향상된 광학적 특성 및 기계적 특성을 가질 수 있다.

[214] 즉, 상기 중합체 용액이 상기와 같은 점도를 갖는 경우, 상기와 같은 압출 속도로 압출되고 캐스팅되는 것이 향상된 광학적 특성 및 기계적 특성을 갖는데 유리할 수 있다.

[215] 상기 중합체 용액이 캐스팅 체에 캐스팅된 후, 상기 중합체 용액에 포함된 용매를 건조 공정에 의해 제거함으로써 상기 캐스팅 체 상에 겔 시트가 형성된다.

[216] 상기 건조 공정은 약 60°C 내지 약 150°C의 온도로, 약 5분 내지 약 60분의 시간 동안 진행될 수 있다.

[217]

[218] 이후, 상기 겔 시트를 열처리하는 단계를 거쳐 구현예에 따른 폴리아마이드-이미드 필름을 제조할 수 있다.

[219]

[220] 상기 열처리 단계는 80 내지 500°C의 온도 범위에서 2°C/min 내지 80°C/min 속도로 승온시키면서, 5 내지 40 분 또는 5 내지 30 분 동안 진행될 수 있다. 구체적으로 상기 열처리 단계는 80 내지 470°C의 온도 범위에서 10°C/min 내지 80°C/min 속도로 승온시키면서, 5 내지 30 분 또는 5 내지 20 분 동안 진행될 수 있다.

[221] 상기 열처리 단계 중 최대 온도는 300 내지 500°C 또는 320 내지 500°C일 수 있다. 더 자세하게 상기 열처리 단계 중 최대 온도는 350 내지 500°C, 380 내지 500°C, 400 내지 500°C, 410 내지 480°C, 410 내지 470°C 또는 410 내지 450°C일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[222]

[223] 상기 열처리 단계 이후에 상기 열처리된 시트를 감온시키는 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 감온시키는 단계는 100°C/min 내지 1,000°C/min 속도로 감온시키는 제1 감온 단계 및 40°C/min 내지 400°C/min 속도로 감온시키는 제2 감온 단계를 포함할 수 있다.

[224] 구체적으로, 상기 제1 감온 단계 이후에 제2 감온 단계가 수행된다.

[225] 또한, 상기 제1 감온 단계의 감온 속도가 상기 제2 감온 단계의 감온 속도보다 빠를 수 있다.

[226] 예를 들어, 상기 제1 감온 단계 중 최대 속도가 상기 제2 감온 단계 중 최대 속도보다 빠르다. 또는 상기 제1 감온 단계 중 최저 속도가 상기 제2 감온 단계 중 최저 속도보다 빠르다.

[227]

[228] 상기 폴리아마이드-이미드 중합체는 높은 내산화성을 가지므로, 상기 열처리 공정시에 대기 중에 포함된 산소의 영향을 거의 받지 않는다. 따라서, 구현예에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 향상된 광학적 특성을 가질 수 있다.

[229] 또한, 종래에는 폴리아미드 필름을 제조함에 있어서, 제막 과정의 열처리시 질소가스 퍼징을 통해 상기 필름의 황변을 방지하고 투명성을 확보하였으나, 상기 구현예에 따르면 이러한 질소가스 퍼징 없이도 광학적 특성이 우수한 폴리아마이드-이미드 필름을 수득할 수 있다.

[230]

[231] 상기 폴리아마이드-이미드 필름의 제조방법에 의해 제조된 폴리아마이드-이미드 필름에 대한 설명은 상기 [폴리아마이드-이미드 필름]에 기재된 설명을 참조한다.

[232]

[233] 예를 들어, 상기 제조방법에 의해 제조된 폴리아마이드-이미드 필름은 상기 일반식 1의 조건을 만족할 수 있다.

[234]

발명의 실시를 위한 형태

[235]

[236] [실시예]

[237] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[238]

[239] 실시예 1 내지 7

[240] 온도조절이 가능한 이중자켓의 1L용 유리반응기에 20°C의 질소 분위기 하에서 유기 용매인 디메틸아세트아마이드(DMAc)를 채운 후, 방향족 디아민인 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(TFDB)을 서서히 투입하면서 용해시켰다.

[241] 이어서, 방향족 디안하이드라이드인 2,2'-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6-FDA)를 서서히 투입하면서 1 시간 동안 교반시켰다.

[242] 그리고 제1 디카르보닐 화합물로서

1,1'-비페닐-4,4'-디카르보닐디클로라이드(BPDC)를 투입한 뒤 1시간 동안 교반시키고, 제2 디카르보닐 화합물로서 테레프탈로일클로라이드(TPC)를 투입한 뒤 1시간 동안 교반시켜 제1 중합체 용액을 제조하였다.

[243] 제조된 제1 중합체 용액의 점도를 측정한 후 측정된 점도가 목표하는 점도에 도달하지 못한 경우, 10만 cps 내지 30만 cps의 점도가 될 때까지, DMAc 유기 용매에 10 중량%의 TPC 용액을 제조하여 1mL 첨가한 후, 30분 동안 교반시키는 과정을 반복하여 제2 중합체 용액을 제조하였다.

[244] 상기 제2 중합체 용액을 유리판에 도포한 후, 80°C의 열풍으로 30분 건조하였다. 건조된 폴리아마이드-이미드 중합물을 유리판에서 박리한 후, 필

프레임에 고정하여 80°C 내지 500°C 온도범위에서 2°C/min 내지 80°C/min 속도로 승온시키면서 30 분 동안 열처리하여 두께 50 μ m의 폴리아마이드-이미드 필름을 얻었다.

[245] 상기 실시예에 따르면 제막 단계 직전(도포 직전)까지 수율이 약 100%에 달하는바, 본 명세서에서 '수율'이란 투입된 소재의 몰(mole) 대비 도포를 위한 용액에 남아있는 소재의 몰(mole)을 의미한다.

[246] 종래의 제조방법에 따르면 제막 단계 직전의 수율이 약 60% 정도인데, 이는 폴리아미드화 반응, 침전, 여과 및 건조 등의 단계에서 소재의 손실이 필연적으로 발생하기 때문이다.

[247]

[248] 실시예 1 내지 7의 경우, TFDB, 6-FDA, TPC 및 BPDC의 몰(mole) 비가 하기 표 1에 기재된 것인 점만 제외하고는, 동일한 방법으로 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하였다.

[249]

[250] [표1]

	몰 비			
	TFDB	6-FDA	TPC	BPDC
실시예 1	0.20	0.04	0.05	0.11
실시예 2	0.20	0.04	0.05	0.11
실시예 3	0.20	0.04	0.06	0.10
실시예 4	0.20	0.06	0.06	0.08
실시예 5	0.20	0.05	0.07	0.08
실시예 6	0.20	0.05	0.05	0.10
실시예 7	0.20	0.05	0.06	0.09

[251]

[252] 비교예 1 내지 3

[253] 비교예 1의 경우, SKC코오롱 PI사의 GF 계열의 유색 PI 필름을 사용하였다.

[254] 비교예 2의 경우, SKC사의 자체 제작 샘플로서 아크릴계 필름을 사용하였다.

[255] 비교예 3의 경우, SKC사의 SG65C 명칭의 PET 필름을 사용하였다.

[256]

[257] [평가예]

[258] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에 따른 필름에 대하여 다음과 같은 물성을 측정 및 평가하였다. 그 결과를 이하의 표 2에 나타내었다.

[259]

[260] 평가예 1: 필름의 두께 측정

[261] 일본 미츠토요사의 디지털 마이크로미터 547-401을 사용하여, 폭방향으로 5 point 측정하여 평균값으로 두께를 측정하였다.

[262]

[263] 평가에 2: 압축 강도 측정

[264] 인스트론사의 만능시험기 UTM 5566A를 이용하여, 샘플의 주 수축 방향과 직교된 방향으로 10 cm 및 주 수축 방향으로 10 cm로 자르고 상기 필름을 UTM 압축 모드로 2.5 mm 구형상의 팁을 사용하여 10 mm/min의 속도로 압축하여, 천공되는 순간의 인장강도를 측정하였다.

[265]

[266] 평가에 3: 천공 최대 직경 측정

[267] 천공된 샘플을 편평한 유리판 위에 올려놓고 타지마(Tajima)사의 길이측정 줄자(GL19-55BL)를 이용하여, 천공 중심에서부터 가장 원거리를 기준으로 직경을 측정하였다.

[268]

[269] 평가에 4: 모듈러스(modulus) 측정

[270] 인스트론사의 만능시험기 UTM 5566A를 이용하여, 샘플의 주 수축 방향과 직교된 방향으로 5 cm 이상 및 주 수축 방향으로 10 mm로 자르고, 5 cm 간격의 클립에 장착한 후 상온에서 5 mm/min 속도로 신장하면서 파단이 일어날 때까지 스트레스-스트레인 곡선을 얻었다. 상기 스트레스-스트레인 곡선에 있어서, 초기 변형에 대한 하중의 기울기를 모듈러스(GPa)로 하였다.

[271]

[272] 평가에 5: 표면 경도 측정

[273] 표면경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, CORE TECH, Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45°각도로 끼우고, 일정한 하중 (750g)을 가하면서 연필 속도 300 mm/min으로 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

[274]

[275] 평가에 6: 황색도 (YI) 측정

[276] 황색도(Yellow Index, YI)는 분광광도계(UltraScan PRO, Hunter Associates Laboratory)에 의해 CIE 표색계를 이용하여 측정하였다.

[277]

[278] 평가에 7: 광투과도 및 헤이즈(HZ) 측정

[279] 일본 덴쇼쿠고교사의 헤이즈미터 NDH-5000W를 사용하여, 550nm에서의 광투과도 및 헤이즈를 측정하였다.

[280] [표2]

	두께 (μm)	압축 강도 ($\text{kgf}/\mu\text{m}$)	천공 최대 직경(X) (μm)	모듈러스 (Y) (GPa)	X/Y	표면 경도	황색도 (YI)	헤이즈(%)	투과도(%) (550nm)
실시예 1	50	0.67	38.00	6.47	5.87	2H	3.07	0.84	88.9
실시예 2	50	0.71	38.00	6.31	6.02	2H	2.94	0.86	88.8
실시예 3	50	0.62	27.33	6.68	4.09	2H	2.72	0.72	88.9
실시예 4	50	0.47	47.80	5.16	9.26	3H	3.46	0.31	89.3
실시예 5	50	0.49	57.20	5.37	10.65	3H	3.59	0.30	89.1
실시예 6	50	0.62	40.50	6.00	6.75	2H	2.76	0.57	89.3
실시예 7	50	0.57	42.5	5.80	7.33	2H	1.85	0.38	89.4
비교예 1	50	0.42	11.00	3.76	2.93	6B	138.10	12.80	54.1
비교예 2	50	0.20	58.30	4.00	14.58	4B	0.19	1.10	92.7
비교예 3	50	0.56	13.83	4.40	3.14	6B	1.17	5.10	89.6

[281] 상기 표 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 7의 경우, 비교예 1 내지 3과는 달리 특정 천공특성(X/Y) 범위를 확보함으로써, 무색 투명하면서도 기계적 물성과 광학적 물성이 우수함을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 방향족 디아민 화합물, 방향족 디안하이드라이드 화합물 및 디카르보닐 화합물을 중합하여 형성된 폴리아마이드-이미드 중합체를 포함하고, 하기 일반식 1의 조건을 만족하는, 폴리아마이드-이미드 필름:
<일반식 1>
 $4 \leq X/Y \leq 12$
X: 상기 필름을 UTM 압축 모드로 2.5 mm 구형상의 팁을 사용하여 10 mm/min의 속도로 천공시, 크랙을 포함한 천공 최대 직경(mm)
Y: 상기 필름의 모듈러스(GPa).
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리아마이드-이미드 필름의 두께 50 μm 를 기준으로, 압축 강도가 0.4 kgf/ μm 이상인, 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 폴리아마이드-이미드 필름의 두께 50 μm 를 기준으로, 상기 천공 최대 직경(X)이 60 mm 이하인, 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 폴리아마이드-이미드 필름의 두께 50 μm 를 기준으로, 모듈러스가 5.0 GPa 이상인, 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 폴리아마이드-이미드 필름의 표면 경도가 HB 이상인, 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 폴리아마이드-이미드 필름의 두께 50 μm 를 기준으로, 황색도가 5 이하인, 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 폴리아마이드-이미드 필름의 두께 50 μm 를 기준으로, 헤이즈가 2% 이하인, 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 폴리아마이드-이미드 필름의 두께 50 μm 를 기준으로, 550 nm 에서 측정한 광투과도가 85% 이상인, 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 방향족 디안하이드라이드 화합물은 불소함유 치환기를 갖는 화합물로 이루어진, 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 방향족 디아민 화합물은
2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl, TFDB)을 포함하고,

상기 방향족 디안하이드라이드 화합물은
2,2'-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판
디안하이드라이드(2,2'-Bis(3,4-Dicarboxyphenyl) hexafluoropropane
dianhydride, 6-FDA)를 포함하는, 폴리아마이드-이미드 필름.

- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 방향족 디아민 화합물 대 상기 방향족 디안하이드라이드 화합물의
몰비는 10 : 2 내지 10 : 4인, 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 디카르보닐 화합물은 서로 다른 적어도 2종의 디카르보닐 화합물을
포함하는, 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 디카르보닐 화합물은 테레프탈로일클로라이드(terephthaloyl
chloride, TPC),
1,1'-비페닐-4,4'-디카르보닐디클로라이드(1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonyl
dichloride, BPDC) 또는 이의 조합을 포함하는, 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 14] 방향족 디아민 화합물, 방향족 디안하이드라이드 화합물 및 디카르보닐
화합물을 중합하여 폴리아마이드-이미드 중합체 용액을 제조하는 단계;
상기 중합체 용액을 탱크에 투입하는 단계;
상기 탱크 내의 중합체 용액을 압출 및 캐스팅한 후 건조하여, 겔 시트를
제조하는 단계; 및
상기 겔 시트를 열처리하는 단계;를 포함하고,
상기 중합체 용액의 점도가 10만 내지 30만 cps이고,
상기 열처리 단계가 80 내지 500°C의 온도 범위에서 2°C/min 내지
80°C/min 속도로 승온시키면서, 5 내지 40 분 동안 진행되고, 상기 열처리
단계 중 최대 온도가 300 내지 500°C인,
폴리아마이드-이미드 필름의 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 탱크의 내부 온도가 -20 내지 0°C인, 폴리아마이드-이미드 필름의
제조방법.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,
상기 제조된 중합체 용액을 탱크에 투입하는 단계 이후에,
상기 탱크 내의 압력이 0.2 내지 0.4 bar가 될 때까지 1 내지 2 시간 동안
진공 탈포하는 단계;를 더 포함하는, 폴리아마이드-이미드 필름의
제조방법.
- [청구항 17] 제14항에 있어서,
상기 제조된 중합체 용액을 탱크에 투입하는 단계 이후에,
질소 가스를 사용하여 1 내지 2 기압으로 상기 탱크를 퍼징(purging)하는
단계;를 더 포함하는, 폴리아마이드-이미드 필름의 제조방법.

- [청구항 18] 제14항에 있어서,
상기 건조는 60°C 내지 150°C의 온도로, 5분 내지 60분의 시간 동안
수행되는, 폴리아마이드-이미드 필름의 제조방법.
- [청구항 19] 제14항에 있어서,
상기 열처리 단계 중 최대 온도가 400 내지 500°C인, 폴리아마이드-이미드
필름의 제조방법.
- [청구항 20] 제14항에 있어서,
상기 열처리 단계 이후에,
상기 열처리된 시트를 감온시키는 단계;를 더 포함하고,
상기 감온시키는 단계는 100°C/min 내지 1,000°C/min 속도로 감온시키는
제1 감온 단계 및 40°C/min 내지 400°C/min 속도로 감온시키는 제2 감온
단계를 포함하며,
상기 제1 감온 단계 이후에 제2 감온 단계가 수행되고,
상기 제1 감온 단계의 감온 속도가 상기 제2 감온 단계의 감온 속도보다
빠른, 폴리아마이드-이미드 필름의 제조방법.
- [청구항 21] 제14항에 있어서,
상기 폴리아마이드-이미드 필름이 하기 일반식 1의 조건을 만족하는,
폴리아마이드-이미드 필름의 제조방법:
<일반식 1>
$$4 \leq X/Y \leq 12$$

X: 상기 필름을 UTM 압축 모드로 2.5 mm 구형상의 팁을 사용하여 10
mm/min의 속도로 천공시, 크랙을 포함한 천공 최대 직경(mm)
Y: 상기 필름의 모듈러스(GPa).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/001498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/14(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 73/14; G09F 9/00; C08J 7/04; C08G 73/10; 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) & Keywords: aromatic diamine compound, aromatic dianhydride compound, dicarbonyl, polyamide-imide film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0094086 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 09 August 2016 See paragraphs [0101], [0136]-[0139], [0141]-[0146], [0152]-[0166]; and tables 1, 3.	1-21
X	KR 10-2016-0083738 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 12 July 2016 See abstract; paragraphs [0037]-[0044], [0058], [0070]-[0085], [0090]-[0093], [0098]-[0112], [0118]-[0132]; and claims 1, 4-6.	1-21
X	KR 10-2017-0001644 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 04 January 2017 See abstract; paragraphs [0027], [0033], [0035], [0041], [0049], [0053], [0069], [0073], [0075], [0077], [0081], [0179]-[0184]; examples 1-11; claims 1-3, 7, 10, 13; and table 1.	1-21
X	KR 10-2016-0081829 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 08 July 2016 See abstract; paragraphs [0033], [0035], [0043], [0055], [0059], [0061], [0063], [0067], [0153]-[0161], [0171]; examples 1-8; claims 1-3, 7, 10, 11; and tables 1, 2.	1-21
A	KR 10-2013-0029129 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 22 March 2013 See the entire document.	1-21



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

08 MAY 2018 (08.05.2018)

Date of mailing of the international search report

08 MAY 2018 (08.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
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/KR2018/001498

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0094086 A	09/08/2016	US 2016-0222249 A1 WO 2016-122066 A1	04/08/2016 04/08/2016
KR 10-2016-0083738 A	12/07/2016	CN 105754127 A EP 3045490 A1 JP 2016-125063 A US 2016-0194448 A1	13/07/2016 20/07/2016 11/07/2016 07/07/2016
KR 10-2017-0001644 A	04/01/2017	TW 201702288 A WO 2016-209060 A1	16/01/2017 29/12/2016
KR 10-2016-0081829 A	08/07/2016	CN 107428962 A EP 3241859 A1 JP 2018-506611 A TW 201625719 A US 2018-0002486 A1 WO 2016-108631 A1	01/12/2017 08/11/2017 08/03/2018 16/07/2016 04/01/2018 07/07/2016
KR 10-2013-0029129 A	22/03/2013	EP 2540760 A1 EP 2540760 B1 JP 2012-241196 A JP 5856011 B2 KR 10-1523730 B1 US 2012-0296050 A1 US 2016-0039977 A1 US 9163118 B2 US 9200117 B2 US 9796816 B2	02/01/2013 03/02/2016 10/12/2012 09/02/2016 29/05/2015 22/11/2012 11/02/2016 20/10/2015 01/12/2015 24/10/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 73/14(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 73/14; G09F 9/00; C08J 7/04; C08G 73/10; 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) & 키워드: 방향족 디아민 화합물, 방향족 디안하이드라이드 화합물, 디카르보닐, 폴리아마이드-이미드 필름

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0094086 A (삼성전자주식회사 등) 2016.08.09 단락 [0101], [0136]-[0139], [0141]-[0146], [0152]-[0166]; 및 표 1, 3 참조.	1-21
X	KR 10-2016-0083738 A (삼성전자주식회사 등) 2016.07.12 요약; 단락 [0037]-[0044], [0058], [0070]-[0085], [0090]-[0093], [0098]-[0112], [0118]-[0132]; 및 청구항 제1항, 제4항-제6항 참조.	1-21
X	KR 10-2017-0001644 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2017.01.04 요약; 단락 [0027], [0033], [0035], [0041], [0049], [0053], [0069], [0073], [0075], [0077], [0081], [0179]-[0184]; 실시예 1-11; 청구항 제1항-제3항, 제7항, 제10항, 제13항; 및 표 1 참조.	1-21
X	KR 10-2016-0081829 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2016.07.08 요약; 단락 [0033], [0035], [0043], [0055], [0059], [0061], [0063], [0067], [0153]-[0161], [0171]; 실시예 1-8; 청구항 제1항-제3항, 제7항, 제10항, 제11항; 및 표 1, 2 참조.	1-21
A	KR 10-2013-0029129 A (삼성전자주식회사) 2013.03.22 전체 문헌 참조.	1-21

☐ 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

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

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 05월 08일 (08.05.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 05월 08일 (08.05.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

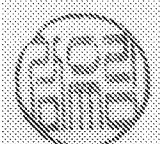
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

감유림

전화번호 +82-42-481-3516



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0094086 A	2016/08/09	US 2016-0222249 A1 WO 2016-122066 A1	2016/08/04 2016/08/04
KR 10-2016-0083738 A	2016/07/12	CN 105754127 A EP 3045490 A1 JP 2016-125063 A US 2016-0194448 A1	2016/07/13 2016/07/20 2016/07/11 2016/07/07
KR 10-2017-0001644 A	2017/01/04	TW 201702288 A WO 2016-209060 A1	2017/01/16 2016/12/29
KR 10-2016-0081829 A	2016/07/08	CN 107428962 A EP 3241859 A1 JP 2018-506611 A TW 201625719 A US 2018-0002486 A1 WO 2016-108631 A1	2017/12/01 2017/11/08 2018/03/08 2016/07/16 2018/01/04 2016/07/07
KR 10-2013-0029129 A	2013/03/22	EP 2540760 A1 EP 2540760 B1 JP 2012-241196 A JP 5856011 B2 KR 10-1523730 B1 US 2012-0296050 A1 US 2016-0039977 A1 US 9163118 B2 US 9200117 B2 US 9796816 B2	2013/01/02 2016/02/03 2012/12/10 2016/02/09 2015/05/29 2012/11/22 2016/02/11 2015/10/20 2015/12/01 2017/10/24