



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0170677
(43) 공개일자 2023년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/14 (2006.01) B32B 27/28 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 73/14 (2013.01)
B32B 27/281 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7034794
(22) 출원일자(국제) 2022년04월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년10월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/017842
(87) 국제공개번호 WO 2022/220286
국제공개일자 2022년10월20일

(30) 우선권주장
JP-P-2021-069910 2021년04월16일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 지요다구 마루노우찌 2-쵸메 5-2

(72) 발명자
호시노, 슌
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
(뒷면에 계속)

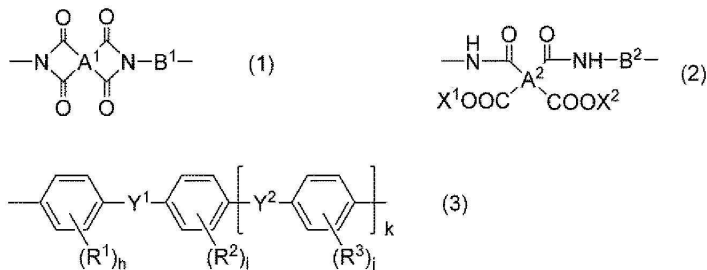
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **이미드-아미드산 공중합체 및 그의 제조방법, 바니시, 그리고 폴리이미드 필름**

(57) 요약

선팽창계수가 낮고, 내열성이 우수하며, 400℃ 이상의 열처리를 행해도 황색도의 변화가 작은, 필름을 얻을 수 있는, 폴리이미드 수지의 전구체인 이미드-아미드산 공중합체, 그의 제조방법, 바니시, 폴리이미드 필름을 제공한다. 하기 식(1)로 표시되는 반복단위와, 하기 식(2)로 표시되는 반복단위를 포함하고, 식(1)로 표시되는 반복단위와 식(2)로 표시되는 반복단위의 몰비가, 5/95~60/40인, 이미드-아미드산 공중합체.



(A¹은 탄소수 4~39의 방향족기 또는 노보난골격을 갖는 지방족기, B¹, B²는 식(3)으로 표시되는 기, A²는 탄소수 4~39의 방향족기, X¹, X²는 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~9의 알킬실릴기, Y¹, Y²는 -COO- 또는 -OCO-, R¹, R², R³은 탄소수 1~20의 유기기, h, i, j, k는 0~4이다.)

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)

C09D 179/08 (2013.01)

C08J 2379/08 (2013.01)

(72) 발명자

하타케야마, 타쿠로

일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야
와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니
인코포레이티드 히라츠카 연구소내

아비코, 요헤이

일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야
와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니
인코포레이티드 히라츠카 연구소내

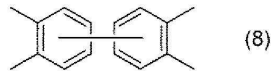
스즈키, 쿄우지

일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야
와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니
인코포레이티드 히라츠카 연구소내

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 A²가, 하기 식(8)로 표시되는 기인, 이미드-아미드산 공중합체.

[화학식 3]



청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

이미드반복구조단위와 아미드산반복구조단위를 갖고,

이미드반복구조단위가, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A1A 및 디아민에서 유래하는 구성단위 B1B를 갖고,

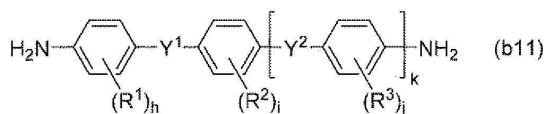
아미드산반복구조단위가, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A2A, 디아민에서 유래하는 구성단위 B2B를 갖고,

구성단위A1A가, 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위 또는 노보난골격을 갖는 지방족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 포함하고,

구성단위A2A가, 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 포함하고,

구성단위B1B 및 B2B가, 하기 일반식(b11)로 표시되는 디아민에서 유래하는 구성단위(B11)를 포함하는, 이미드-아미드산 공중합체.

[화학식 4]



(식(b11) 중, Y¹, Y²는 각각 독립적으로, -COO-로 표시되는 기, 또는 -OCO-로 표시되는 기를 나타낸다. R¹, R², R³은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)

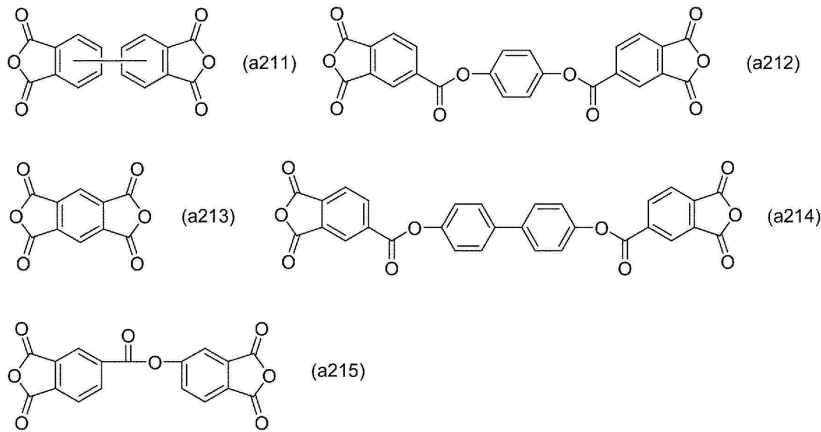
청구항 6

제5항에 있어서,

구성단위A2A가, 방향족 테트라카르본산 이무수물(a21)에서 유래하는 구성단위(A21)를 포함하고,

구성단위(A21)가, 하기 식(a211)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A211), 하기 식(a212)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A212), 하기 식(a213)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A213), 하기 식(a214)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A214) 및 하기 식(a215)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A215)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는, 이미드-아미드산 공중합체.

[화학식 5]

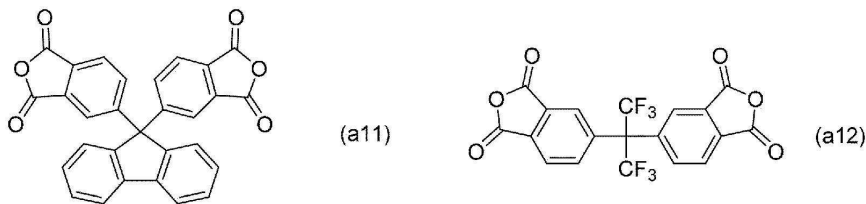


청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

구성단위A1A가 하기 식(a11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A11), 및 하기 식(a12)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A12)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는, 이미드-아미드산 공중합체.

[화학식 6]



청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 공중합체가 유기용매에 용해하여 이루어지는, 바니시.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 공중합체 중의 아미드산부위를 이미드화하여 이루어지는 폴리이미드 수지를 포함하는, 폴리이미드 필름.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 폴리이미드 필름의 유리전이온도가 430℃ 이상인, 폴리이미드 필름.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

430℃, 1시간의 열처리를 2회 행한 후의 황색도YI1와 초기의 황색도YI0가 하기 식(8)을 만족시키는, 폴리이미드 필름.

$$\Delta YI = YI1 - YI0 \leq 20 \quad (8)$$

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 필름과, 적어도 1종 이상의 무기층으로 이루어지는, 적층체.

청구항 13

제12항에 있어서,

430℃, 1시간의 열처리를 2회 행한 후의 황색도YI1와 초기의 황색도YI0가 하기 식(8)을 만족시키는, 적층체.

$$\Delta YI = YI1 - YI0 \leq 20 \quad (8)$$

청구항 14

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 공중합체를 제조하는 제조방법으로서, 하기 공정1 및 공정2를 갖는, 이미드-아미드산 공중합체의 제조방법.

공정1: 이미드부분을 구성하는 테트라카르본산성분과, 디아민성분을 반응시켜, 이미드 올리고머를 얻는 공정

공정2: 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머와, 아미드산부분을 구성하는 테트라카르본산성분 및 디아민성분을 반응시켜, 이미드부분과 아미드산부분으로 이루어지는 반복단위를 포함하는 이미드-아미드산 공중합체를 얻는 공정

청구항 15

제14항에 있어서,

공정1에서 얻어지는 이미드 올리고머가 분자쇄의 주쇄의 양말단에 아미노기를 갖는, 이미드-아미드산 공중합체의 제조방법.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서,

공정1에 있어서, 테트라카르본산성분에 대한 디아민성분의 몰비(디아민/테트라카르본산)가, 1.01~2인, 이미드-아미드산 공중합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리이미드 수지의 전구체인 이미드-아미드산 공중합체 및 그의 제조방법, 공중합체를 포함하는 바니시, 그리고 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리이미드 수지는, 전기·전자부품 등의 분야에 있어서 다양한 이용이 검토되고 있다. 예를 들어, 액정 디스플레이나 OLED 디스플레이 등의 화상표시장치에 이용되는 유리기판을, 디바이스의 경량화나 플렉서블화를 목적으로 하여, 플라스틱기판으로 대체하는 것이 요망되고 있으며, 해당 플라스틱기판으로서 적합한 폴리이미드 필름의 연구가 진행되고 있다. 이러한 용도의 폴리이미드 필름에는 투명성과 낮은 황색도가 요구된다.

[0003] 이러한 점에 대하여, 예를 들어, 특허문헌 1에는, 잔류용량이 낮고, 휨이 적으며, 황색도가 작고, 신도(伸度)가 높은 폴리이미드 필름을 얻는 것을 목적으로 하여, 2종의 특정 아미드산구조단위를 특정 비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제공개 제2017/051827호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 상기와 같이 특정 용도의 폴리이미드 필름에는 투명성과 낮은 황색도가 요구된다. 그러나, TFT의 디바이스타입이 LTPS(저온 폴리실리콘 TFT)에서는, 400℃를 초과하는 프로세스온도이며, 기판이 되는 폴리이미드에는 400℃ 이상의 고온에서의 처리를 복수회 건디는 내열성이 요구되고, 그러한 열이력에 있어서도, 투명성과 낮은 황색도를 유지하는 것이 요구된다.
- [0006] 또한, 상기와 같이 지지체와의 선펡창계수의 차이에 따른 지지체의 휨이나 디바이스를 구성하는 무기층과의 선펡창률의 차이로부터, 접합면에 있어서의 박리나 제품의 변형이 우려된다는 이유로부터 선펡창계수의 저감도 필요시되고 있다.
- [0007] 특허문헌 1에는 잔류응력을 저감하고, 황색도를 저감하는 기술이 개시되어 있는데, 아직 불충분하고, 특히 투명성과 낮은 황색도를 유지하면서, 내열성 등이 우수한 폴리이미드 필름을 얻지는 못하고 있었다.
- [0008] 본 발명은 이러한 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 본 발명의 과제는, 선펡창계수가 낮고, 내열성이 우수하며, 400℃ 이상의 열처리를 행해도 황색도의 변화가 작은, 폴리이미드 필름을 얻을 수 있는, 폴리이미드 수지의 전구체인 이미드-아미드산 공중합체 및 그의 제조방법, 이 공중합체를 포함하는 바니시, 그리고 폴리이미드 필름을 제공하는 것에 있다.

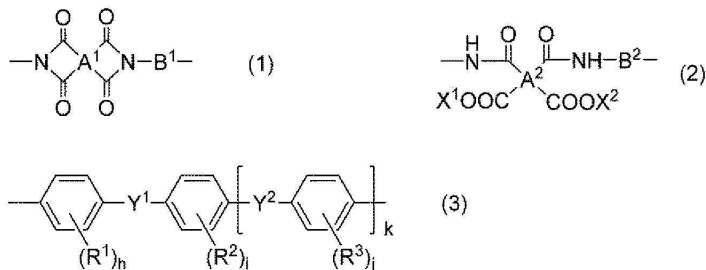
과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 특정 구성단위의 조합을 포함하는 공중합체가 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명은, 하기의 [1]~[16]에 관한 것이다.

[0011] [1] 하기 식(1)로 표시되는 반복단위와, 하기 식(2)로 표시되는 반복단위를 포함하고, 식(1)로 표시되는 반복단위와 식(2)로 표시되는 반복단위의 몰비 [(1)/(2)] 가, 5/95~60/40인, 이미드-아미드산 공중합체.

[0012] [화학식 1]



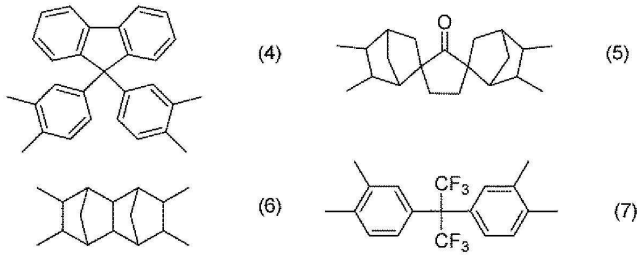
[0013]

[0014] (식(1) 중, A¹은 탄소수 4~39의 4가의 방향족기 또는 노보난골격을 갖는 지방족기로서, 결합기로서 -O-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C₂H₄O- 및 -S-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 갖고 있을 수도 있고, B¹은 상기 일반식(3)으로 표시되는 기이다. 식(2) 중, A²는 탄소수 4~39의 4가의 방향족기로서, 결합기로서 -O-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C₂H₄O-, -OCO-, -COO-, -NHCO-, -CONH-, 및 -S-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 갖고 있을 수도 있고, B²는 상기 일반식(3)으로 표시되는 기이며, X¹, X²는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기이다. 식(3) 중, Y¹, Y²는 각각 독립적으로, -COO-로 표시되는 기, 또는 -OCO-로 표시되는 기를 나타낸다. R¹, R², R³은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)

[0015] [2] 중량평균분자량이 10,000 이상, 300,000 이하인, 상기 [1]에 기재된 이미드-아미드산 공중합체.

[0016] [3] 상기 A¹이, 하기 식(4)로 표시되는 기, 하기 식(5)로 표시되는 기, 하기 식(6)으로 표시되는 기, 및 하기 식(7)로 표시되는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 이미드-아미드산 공중합체.

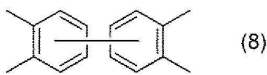
[0017] [화학식 2]



[0018]

[0019] [4] 상기 A²가, 하기 식(8)로 표시되는 기인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 이미드-아미드산 공중합체.

[0020] [화학식 3]



[0021]

[0022] [5] 이미드반복구조단위와 아미드산반복구조단위를 갖고,

[0023] 이미드반복구조단위가, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A1A 및 디아민에서 유래하는 구성단위 B1B를 갖고,

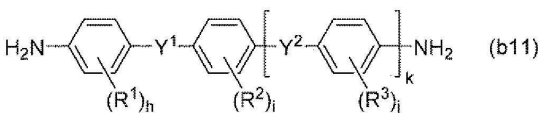
[0024] 아미드산반복구조단위가, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A2A, 디아민에서 유래하는 구성단위 B2B를 갖고,

[0025] 구성단위A1A가, 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위 또는 노보난골격을 갖는 지방족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 포함하고,

[0026] 구성단위A2A가, 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 포함하고,

[0027] 구성단위B1B 및 B2B가, 하기 일반식(b11)로 표시되는 디아민에서 유래하는 구성단위(B11)를 포함하는, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 이미드-아미드산 공중합체.

[0028] [화학식 4]



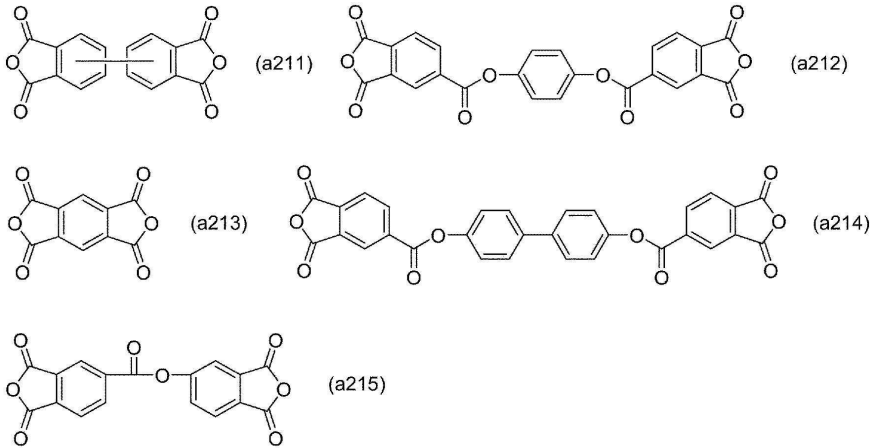
[0029]

[0030] (식(b11) 중, Y¹, Y²는 각각 독립적으로, -COO-로 표시되는 기, 또는 -OCO-로 표시되는 기를 나타낸다. R¹, R², R³은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)

[0031] [6] 구성단위A2A가, 방향족 테트라카르본산 이무수물(a21)에서 유래하는 구성단위(A21)를 포함하고,

[0032] 구성단위(A21)가, 하기 식(a211)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A211), 하기 식(a212)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A212), 하기 식(a213)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A213), 하기 식(a214)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A214) 및 하기 식(a215)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A215)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는, 상기 [5]에 기재된 이미드-아미드산 공중합체.

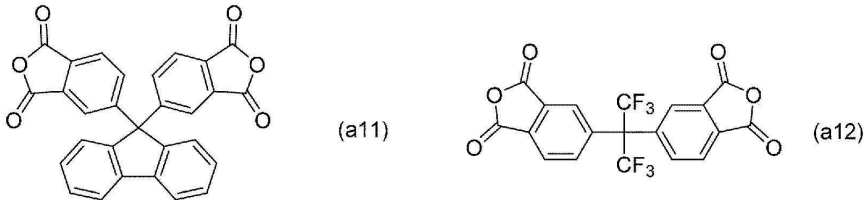
[0033] [화학식 5]



[0034]

[0035] [7] 구성단위A1A가 하기 식(a11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A11), 및 하기 식(a12)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A12)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는, 상기 [5] 또는 [6]에 기재된 이미드-아미드산 공중합체.

[0036] [화학식 6]



[0037]

- [0038] [8] 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 공중합체가 유기용매에 용해하여 이루어지는, 바니시.
- [0039] [9] 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 공중합체 중의 아미드산부위를 이미드화하여 이루어지는 폴리이미드 수지를 포함하는, 폴리이미드 필름.
- [0040] [10] 상기 폴리이미드 필름의 유리전이온도가 430℃ 이상인, 상기 [9]에 기재된 폴리이미드 필름.
- [0041] [11] 430℃, 1시간의 열처리를 2회 행한 후의 황색도YI1와 열처리 전의 황색도YI0가 하기 식(8)을 만족시키는, 상기 [9] 또는 [10]에 기재된 폴리이미드 필름.
- [0042] $\Delta YI=YI1-YI0 \leq 20$ (8)
- [0043] [12] 상기 [9]~[11] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 필름과, 적어도 1종 이상의 무기층으로 이루어지는, 적층체.
- [0044] [13] 430℃, 1시간의 열처리를 2회 행한 후의 황색도YI1와 열처리 전의 황색도YI0가 하기 식(8)을 만족시키는, 상기 [12]에 기재된 적층체.
- [0045] $\Delta YI=YI1-YI0 \leq 20$ (8)
- [0046] [14] 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 공중합체를 제조하는 제조방법으로서, 하기 공정1 및 공정2를 갖는, 이미드-아미드산 공중합체의 제조방법.
- [0047] 공정1: 이미드부분을 구성하는 테트라카르본산성분과, 디아민성분을 반응시켜, 이미드 올리고머를 얻는 공정
- [0048] 공정2: 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머와, 아미드산부분을 구성하는 테트라카르본산성분 및 디아민성분을 반응시켜, 이미드부분과 아미드산부분으로 이루어지는 반복단위를 포함하는 이미드-아미드산 공중합체를 얻는 공정
- [0049] [15] 공정1에서 얻어지는 이미드 올리고머가 분자쇄의 주쇄의 양말단에 아미노기를 갖는, 상기 [14]에 기재된 이미드-아미드산 공중합체의 제조방법.

[0050] [16] 공정1에 있어서, 테트라카르본산성분에 대한 디아민성분의 몰비(디아민/테트라카르본산)가, 1.01~2인, 상기 [14] 또는 [15]에 기재된 이미드-아미드산 공중합체의 제조방법.

발명의 효과

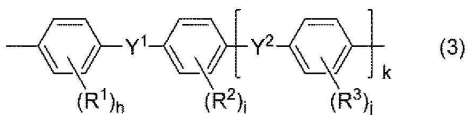
[0051] 본 발명에 따르면, 선펡창계수가 낮고, 내열성이 우수하며, 400℃ 이상의 열처리를 행해도 황색도의 변화가 작은, 폴리이미드 필름을 얻을 수 있는, 폴리이미드 수지의 전구체인 이미드-아미드산 공중합체 및 그의 제조방법, 이 공중합체를 포함하는 바니시, 그리고 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] [이미드-아미드산 공중합체]

[0053] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체는, 하기 식(1)로 표시되는 반복단위와, 하기 식(2)로 표시되는 반복단위를 포함하고, 식(1)로 표시되는 반복단위와 식(2)로 표시되는 반복단위의 몰비 [(1)/(2)] 가, 5/95-60/40인, 이미드-아미드산 공중합체이다.

[0054] [화학식 7]



[0055]

[0056] (식(1) 중, A¹은 탄소수 4~39의 4가의 방향족기 또는 노보난골격을 갖는 지방족기로서, 결합기로서 -O-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C₂H₄O- 및 -S-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 갖고 있을 수도 있고, B¹은 상기 일반식(3)으로 표시되는 기이다.

[0057] 식(2) 중, A²는 탄소수 4~39의 4가의 방향족기로서, 결합기로서 -O-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C₂H₄O-, -OCO-, -COO-, -NHCO-, -CONH-, 및 -S-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 갖고 있을 수도 있고, B²는 상기 일반식(3)으로 표시되는 기이며, X¹, X²는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기이다.

[0058] 식(3) 중, Y¹, Y²는 각각 독립적으로, -COO-로 표시되는 기, 또는 -OCO-로 표시되는 기를 나타낸다. R¹, R², R³은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)

[0059] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체가 폴리이미드 필름의 원료로서 우수하고, 얻어진 폴리이미드 필름이, 선펡창계수가 낮고, 내열성이 우수하며, 400℃ 이상의 열처리를 행해도 황색도의 변화가 작다는 우수한 특성을 갖는 이유는 정확하지는 않으나, 다음과 같이 생각된다.

[0060] 방향족기로 이루어지는 테트라카르본산 유래의 성분과, 상기의 특정 디아민성분으로 이루어지는 공중합체는, TFT기판 등에 필요한 저선펡창계수, 고내열성을 양립할 수 있는 것으로 생각된다.

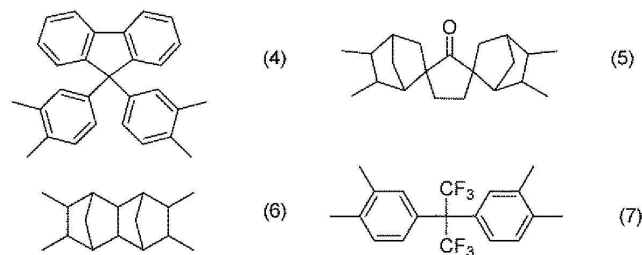
[0061] 한편, 방향족기로 이루어지는 테트라카르본산 유래의 성분을 함유하는 폴리아미드산 중에는, 필름화시의 열이미드화가 일어나기 어렵고, 필름화한 경우, 양호한 물성을 발현하지 않는 것도 있는데, 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체에 있어서는, 그러한 성분의 일부를 미리 폴리머 중합시에 이미드화하고 있으므로, 필름화 후의 물성이 우수한 것으로 생각된다.

[0062] 지환식 테트라카르본산 이무수몰의 대부분은 일반적으로 반응성이 낮아, 충분한 분자량의 폴리아미드산을 얻는 것이 곤란하며, 그것을 필름화해도 양호한 물성을 발현하기 어려운데, 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체에 있어서는, 지환식 테트라카르본산 유래의 성분의 일부를 미리 폴리머 중합시에 이미드화하고 있으므로, 폴리아미드산보다 고분자량의 이미드-아미드산 공중합체가 얻어져 필름화 후의 물성이 우수한 것으로 생각된다. 나아

가, 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체는, 이미드부분 및 아미드산부분이 특정 구조를 가짐으로써, 필름화 후의 물성이 우수한 것으로 생각된다.

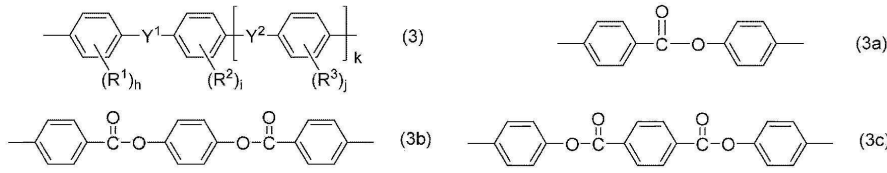
- [0063] <식(1)로 표시되는 반복단위(이미드부분)>
- [0064] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체에 있어서, 식(1)로 표시되는 반복단위는 이미드부분이다.
- [0065] 상기 식(1)에 있어서, A¹은 탄소수 4~39의 4가의 방향족기 또는 노보난골격을 갖는 지방족기로서, 결합기로서 -O-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C₂H₄O- 및 -S-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 갖고 있을 수도 있다.
- [0066] A¹은 테트라카르본산 이무수물로부터 2개의 디카르본산 무수물부분(4개의 카르복시기부분)을 제외한 것이며, A¹과 그것에 결합하는 4개의 카르보닐기는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위이다.
- [0067] 여기서 4가의 방향족기란, 이미드기에 결합하는 4개의 탄소 모두가 방향족 탄소인 것을 의미한다. 또한, 상기 결합기는, A¹에 2개 이상의 방향환을 포함하는 경우에 각 방향환을 결합하는 결합기인 것을 말한다. 한편, 결합기는 이들로 한정되지 않는다.
- [0068] A¹이 지방족기임으로써, 폴리이미드의 내열성이 양호해지므로 바람직하다.
- [0069] 또한, 4가의 노보난골격을 갖는 지방족기란, 이미드기에 결합하는 4개의 탄소 모두가 지방족 탄소이며, 적어도 1개는 노보난골격을 갖는 것을 의미한다. 또한, 상기 결합기는, A¹에 2개 이상의 환구조를 포함하는 경우에 각 환구조를 결합하는 결합기인 것을 말한다. 한편, 결합기는 이들로 한정되지 않는다.
- [0070] A¹이 노보난골격을 갖는 지방족기임으로써, 폴리이미드의 내열성이 양호해지므로 바람직하다.
- [0071] A¹은, 탄소수 4~39의 4가의 방향족기 또는 노보난골격을 갖는 지방족기인데, 그 중에서도, 바람직하게는 하기 식(4)로 표시되는 기, 하기 식(5)로 표시되는 기, 하기 식(6)으로 표시되는 기, 및 하기 식(7)로 표시되는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이며, 보다 바람직하게는 하기 식(4)로 표시되는 기, 및 하기 식(7)로 표시되는 기이며, 더욱 바람직하게는 하기 식(4)로 표시되는 기이다.
- [0072] A¹에 있어서의 탄소수 4~39의 4가의 방향족기로는, 하기 식(4)로 표시되는 기, 및 하기 식(7)로 표시되는 기가 바람직하고, A¹에 있어서의 탄소수 4~39의 노보난골격을 갖는 지방족기로는, 하기 식(5)로 표시되는 기, 및 하기 식(6)으로 표시되는 기가 바람직하다.

[0073] [화학식 8]



- [0074]
- [0075] 상기 식(1)에 있어서, B¹은 하기 일반식(3)으로 표시되는 기이다.
- [0076] B¹은, 디아민으로부터 2개의 아미노기부분을 제외한 것이며, 디아민에서 유래하는 구성단위인데, 그 중에서도, 바람직하게는 하기 식(3a)로 표시되는 기, 및 하기 식(3b)로 표시되는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. 또한, 상기 식(1)에 있어서의 B¹으로는, 하기 식(3c)로 표시되는 기는 포함하지 않는 편이 바람직하다.

[0077] [화학식 9]



[0078]

[0079] (식(3) 중, Y¹, Y²는 각각 독립적으로, -COO-로 표시되는 기, 또는 -OCO-로 표시되는 기를 나타낸다. R¹, R², R³은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)

[0080] <식(2)로 표시되는 반복단위(아미드산부분)>

[0081] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체에 있어서, 식(2)로 표시되는 반복단위는 아미드산부분이다.

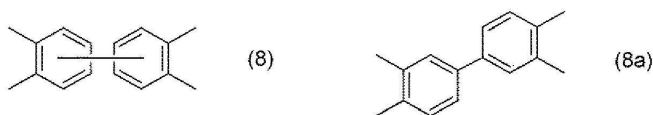
[0082] 상기 식(2)에 있어서, A²는 탄소수 4~39의 4가의 방향족기로서, 결합기로서 -O-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C₂H₄O-, -OCO-, -COO-, -NHCO-, -CONH-, 및 -S-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 갖고 있을 수도 있다. A²는 A¹과는 상이할 수도, 동일할 수도 있는데, 바람직하게는 A¹과는 상이한 탄소수 4~39의 4가의 방향족기이다.

[0083] A²는 테트라카르본산 이무수물로부터 2개의 디카르본산 무수물부분(4개의 카르복시기부분)을 제외한 것이며, A²와 그것에 결합하는 4개의 카르보닐기는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위이다.

[0084] 여기서 4가의 방향족기란, 이미드기에 결합하는 4개의 탄소 모두가 방향족 탄소인 것을 의미한다. 또한, 상기 결합기는, A²에 2개 이상의 방향환을 포함하는 경우에 각 방향환을 결합하는 결합기인 것을 말한다. 한편, 결합기는 이들로 한정되지 않는다. A²가 방향족기임으로써, 폴리이미드의 내열성이 양호해지므로 바람직하다.

[0085] A²는, 탄소수 4~39의 4가의 방향족기인데, 그 중에서도, 바람직하게는 하기 식(8)로 표시되는 기이며, 보다 바람직하게는 하기 식(8a)로 표시되는 기이다.

[0086] [화학식 10]



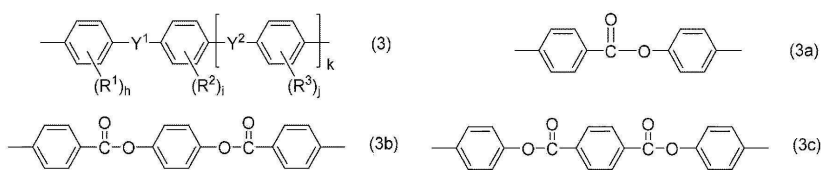
[0087]

[0088] 상기 식(2)에 있어서, X¹, X²는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기이며, 바람직하게는 수소원자이다.

[0089] 상기 식(2)에 있어서, B²는 하기 일반식(3)으로 표시되는 기이다.

[0090] B²는, 디아민으로부터 2개의 아미노기부분을 제외한 것이며, 디아민에서 유래하는 구성단위인데, 그 중에서도, 바람직하게는 하기 식(3a)로 표시되는 기, 및 하기 식(3b)로 표시되는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. 또한, 상기 식(1)에 있어서의 B²로는, 하기 식(3c)로 표시되는 기는 포함하지 않는 편이 바람직하다.

[0091] [화학식 11]



[0092]

[0093] (식(3) 중, Y¹, Y²는 각각 독립적으로, -COO-로 표시되는 기, 또는 -OCO-로 표시되는 기를 나타낸다. R¹, R²,

R^3 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)

[0094] <이미드-아미드산 공중합체의 구성>

[0095] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체에 있어서, 식(1)로 표시되는 반복단위와 식(2)로 표시되는 반복단위의 몰비 [(1)/(2)] 는, 5/95~60/40이다.

[0096] 식(1)로 표시되는 반복단위와 식(2)로 표시되는 반복단위의 몰비 [(1)/(2)] 는, 투명성, 저항색도, 고내열성, 저선팽창계수의 관점에서, 5/95~60/40이며, 바람직하게는 10/90~60/40이며, 보다 바람직하게는 15/85~60/40이다.

[0097] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체에 대한, 식(1)로 표시되는 반복단위와 식(2)로 표시되는 반복단위의 합계의 질량비율은, 바람직하게는 50질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 70질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 80질량% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 82질량% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 85질량% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 90질량% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 95질량% 이상이며, 상한에는 제한은 없고, 100질량% 이하이다.

[0098] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체에 대한, 식(1)로 표시되는 반복단위와 식(2)로 표시되는 반복단위의 합계의 몰비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 80몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 82몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 85몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 95몰% 이상이며, 상한에는 제한은 없고, 100몰% 이하이다.

[0099] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체에 있어서, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 식(1)로 표시되는 반복단위, 및 식(2)로 표시되는 반복단위 이외의 반복단위를 포함하고 있을 수도 있는데, 식(1)로 표시되는 반복단위, 및 식(2)로 표시되는 반복단위 이외의 반복단위로는, 식(1)로 표시되는 반복단위의 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위와 식(2)로 표시되는 반복단위의 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 바꿔놓은(替えた) 것이 바람직하다. 구체적으로는, 하기 식(1a)로 표시되는 반복단위, 및 하기 식(2a)로 표시되는 반복단위를 들 수 있다. 식(1a)로 표시되는 반복단위, 및 식(2a)로 표시되는 반복단위는, 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체에 있어서의 식(1)로 표시되는 반복단위와 식(2)로 표시되는 반복단위의 결합부분에 존재하는 경우가 있다.

[0100] [화학식 12]



[0101]

[0102] (식(1a) 중, A^2 는 식(2)의 A^2 와 동일하며, B^1 은 식(1)의 B^1 과 동일하다. 식(2a) 중, A^1 은 식(1)의 A^1 과 동일하며, B^2 , X^1 , X^2 는 각각 식(2)의 B^2 , X^1 , X^2 와 동일하다.)

[0103] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체에 있어서, 식(1)로 표시되는 반복단위, 식(2)로 표시되는 반복단위, 식(1a)로 표시되는 반복단위, 및 식(2a)로 표시되는 반복단위 이외의 반복단위로는, 후술의 <이미드-아미드산 공중합체의 각 구성단위>의 항에 예시된 테트라카르본산 이무수물을 유래로 하는 구성단위 및 디아민을 유래로 하는 구성단위를 임의로 조합한 반복단위를 들 수 있다.

[0104] 이들 반복단위 중에서도, 테트라카르본산 이무수물을 유래로 하는 구성단위에는, 상기 식(4)로 표시되는 기, 상기 식(5)로 표시되는 기, 상기 식(6)으로 표시되는 기, 상기 식(7)로 표시되는 기, 또는 상기 식(8)로 표시되는 기를 구성단위의 일부로서 포함하는 구성단위가 바람직하고, 이미드부분에는 상기 식(4)로 표시되는 기, (5)로 표시되는 기, (6)으로 표시되는 기를 구성단위, 또는 상기 식(7)로 표시되는 기의 일부로서 포함하는 구성단위가 보다 바람직하고, 아미드산부분에는 상기 식(8)로 표시되는 기를 구성단위의 일부로서 포함하는 구성단위가 보다 바람직하다.

[0105] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체의 수평균분자량은, 얻어지는 폴리이미드 필름의 기계적 강도의 관점에서, 바람직하게는 5,000~500,000이다. 또한, 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체의 중량평균분자량(M_w)은, 동일한 관점에서, 바람직하게는 10,000 이상, 800,000 이하이며, 보다 바람직하게는 10,000 이상, 300,000 이하이며, 더욱 바람직하게는 100,000 이상, 300,000 이하이다. 한편, 해당 공중합체의 수평균분자량 혹은 중량평균분자

량은, 예를 들어, 겔여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 환산값으로부터 구할 수 있다.

[0106] <이미드-아미드산 공중합체의 각 구성단위>

[0107] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체는, 상기 식(1)로 표시되는 반복단위와, 상기 식(2)로 표시되는 반복단위를 포함하고, 식(1)로 표시되는 반복단위와 식(2)로 표시되는 반복단위의 몰비 [(1)/(2)] 가, 5/95~60/40인 공중합체인데, 이 공중합체를 구성하는 바람직한 구성단위에 대하여 이하에 설명한다.

[0108] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체는, 이미드반복구조단위와 아미드산반복구조단위를 갖고,

[0109] 이미드반복구조단위가, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A1A 및 디아민에서 유래하는 구성단위 B1B를 갖고,

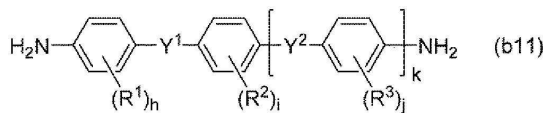
[0110] 아미드산반복구조단위가, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A2A, 디아민에서 유래하는 구성단위 B2B를 갖고,

[0111] 구성단위A1A가, 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위 또는 노보난골격을 갖는 지방족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 포함하고,

[0112] 구성단위A2A가, 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 포함하고,

[0113] 구성단위B1B 및 B2B가, 하기 일반식(b11)로 표시되는 디아민에서 유래하는 구성단위(B11)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0114] [화학식 13]



[0115]

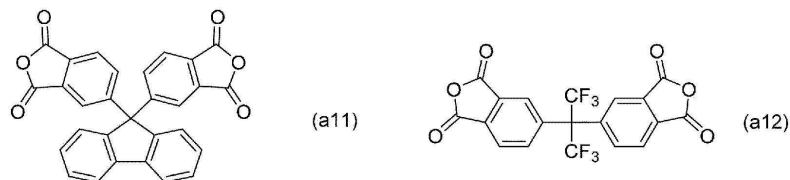
[0116] (식(b11) 중, Y¹, Y²는 각각 독립적으로, -COO-로 표시되는 기, 또는 -OCO-로 표시되는 기를 나타낸다. R¹, R², R³은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)

[0117] (구성단위A1A)

[0118] 구성단위A1A는, 본 발명의 공중합체의 식(1)로 표시되는 반복단위에 대응하는 이미드부분에 차지하는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위로서, 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위 또는 노보난골격을 갖는 지방족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 포함한다.

[0119] 구성단위A1A는, 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위 또는 노보난골격을 갖는 지방족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 포함하는 것이면, 제한은 없으나, 구성단위A1A는, 하기 식(a11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A11) 및 하기 식(a12)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A12)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하다.

[0120] [화학식 14]



[0121]

[0122] 식(a11)로 표시되는 화합물은, 9,9' -비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물(BPAF)이다.

[0123] 식(a11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A11)를 포함함으로써, 투명성, 저항색도, 고내열성이 되므로, 바람직하다.

[0124] 식(a12)로 표시되는 화합물은, 4,4' -(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(6FDA)이다.

[0125] 식(a12)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A12)를 포함함으로써, 투명성, 저항색도, 고내열성이

되므로, 바람직하다.

[0126] 구성단위A1A가 구성단위(A11)를 포함하는 경우, 구성단위A1A 중에 있어서의 구성단위(A11)의 함유비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 55몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 60몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 80몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 95몰% 이상이다. 구성단위(A11)의 함유비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다. 구성단위A1A는 구성단위(A11)만으로 이루어져 있을 수도 있다.

[0127] 구성단위A1A가 구성단위(A12)를 포함하는 경우, 구성단위A1A 중에 있어서의 구성단위(A12)의 함유비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 55몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 60몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 80몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 95몰% 이상이다. 구성단위(A12)의 함유비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다. 구성단위A1A는 구성단위(A12)만으로 이루어져 있을 수도 있다.

[0128] 구성단위A1A가 구성단위(A11) 및 구성단위(A12)를 포함하는 경우, 구성단위A1A 중에 있어서의 구성단위(A11) 및 구성단위(A12)의 합계의 함유비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 55몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 60몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 80몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 95몰% 이상이다. 구성단위(A11) 및 구성단위(A12)의 합계의 함유비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다. 구성단위A1A는 구성단위(A11) 및 구성단위(A12)만으로 이루어져 있을 수도 있다.

[0129] 구성단위A1A는, 구성단위(A11) 및 구성단위(A12) 이외의 구성단위를 포함할 수도 있다. 그러한 구성단위를 부여하는 테트라카르본산 이무수물로는, 방향족 테트라카르본산 이무수물 또는 노보난골격을 갖는 지방족 테트라카르본산 이무수물이면 특별히 한정되지 않는다.

[0130] 구성단위A1A에 임의로 포함되는 구성단위는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

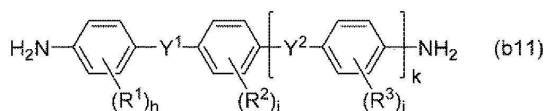
[0131] 또한, 본 발명의 공중합체의 이미드부분에 있어서, 구성단위A1A 이외의 이미드부분에 차지하는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 부여하는 테트라카르본산 이무수물로는, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물, 1,2,4,5-시클로펜탄테트라카르본산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥타-7-엔-2,3,5,6-테트라카르본산 이무수물, 및 디시클로헥실테트라카르본산 이무수물 등의 지환식 테트라카르본산 이무수물, 및 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 이무수물 등의 지방족 테트라카르본산 이무수물을 들 수 있다.

[0132] 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.

[0133] (구성단위B1B)

[0134] 구성단위B1B는, 본 발명의 공중합체의 식(1)로 표시되는 반복단위에 대응하는 이미드부분에 차지하는 디아민에서 유래하는 구성단위로서, 하기 일반식(b11)로 표시되는 디아민에서 유래하는 구성단위(B11)를 포함한다.

[0135] [화학식 15]



[0136]

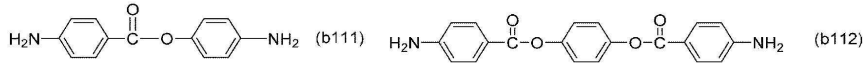
[0137] (식(b11) 중, Y¹, Y²는 각각 독립적으로, -COO-로 표시되는 기, 또는 -OCO-로 표시되는 기를 나타낸다. R¹, R², R³은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)

[0138] 구성단위B1B가 구성단위(B11)를 포함하는 경우, 구성단위B1B 중에 있어서의 구성단위(B11)의 함유비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 55몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 60몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 80몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 95몰% 이상이다. 구성단위(B11)의 함유비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다. 구성단위B1B는 구성단위

(B11)만으로 이루어져 있을 수도 있다.

[0139] 구성단위(B11)는, 내열성, 저잔류응력 및 저선펡창계수의 관점에서, 하기 식(b111)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B111), 및 하기 식(b112)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B112)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하다.

[0140] [화학식 16]



[0142] 식(b111)로 표시되는 화합물은, 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(4-BAAB)이다.

[0143] 식(b112)로 표시되는 화합물은, 1,4-비스(4-아미노벤조일옥시)벤젠(ABHQ)이다.

[0144] 구성단위B1B에 있어서의 구성단위(B11) 중의 구성단위(B111)의 함유비율은, 바람직하게는 45몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 99몰% 이상이다. 그의 함유비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다.

[0145] 구성단위B1B에 있어서의 구성단위(B11) 중의 구성단위(B112)의 함유비율은, 바람직하게는 45몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 99몰% 이상이다. 그의 함유비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다.

[0146] 구성단위B1B에 있어서의 구성단위(B11) 중에 구성단위(B111) 및 구성단위(B112)를 포함하는 경우, 구성단위(B11) 중의 구성단위(B111) 및 구성단위(B112)의 합계의 함유비율은, 바람직하게는 45몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 99몰% 이상이다. 그 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다.

[0147] 본 발명의 공중합체의 이미드부분에 있어서, 구성단위B1B 이외의 이미드부분에 차지하는 디아민에서 유래하는 구성단위를 부여하는 디아민으로는, 1,4-페닐렌디아민, p-자일릴렌디아민, 3,5-디아미노안식향산, 1,5-디아미노나프탈렌, 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)시클로hex산, 및 1,4-비스(아미노메틸)시클로hex산 등의 지환식 디아민; 그리고 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민 등의 지방족 디아민을 들 수 있다.

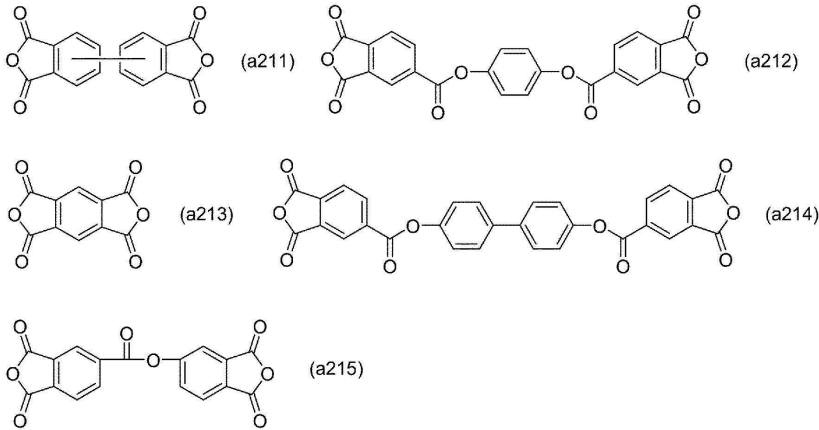
[0148] (구성단위A2A)

[0149] 구성단위A2A는, 본 발명의 공중합체의 식(2)로 표시되는 반복단위에 대응하는 아미드산부분에 차지하는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위로서, 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 포함하고, 바람직하게는 구성단위A1A와는 상이한 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 포함한다.

[0150] 구성단위A2A는, 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 포함하는 것이면, 제한은 없으나, 구성단위A2A는, 방향족 테트라카르본산 이무수물(a21)에서 유래하는 구성단위(A21)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0151] 여기서, 구성단위(A21)는, 하기 식(a211)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A211), 하기 식(a212)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A212), 하기 식(a213)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A213), 하기 식(a214)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A214) 및 하기 식(a215)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A215)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함한다.

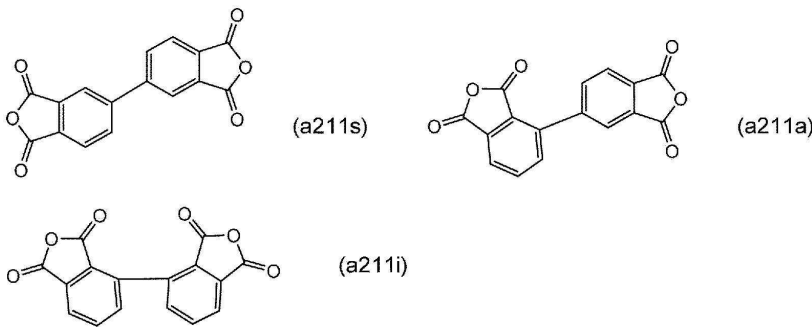
[0152] [화학식 17]



[0153]

[0154] 식(a211)로 표시되는 화합물은, 비페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA)이며, 그의 구체예로는, 하기 식(a211s)로 표시되는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물(s-BPDA), 하기 식(a211a)로 표시되는 2,3,3',4'-비페닐테트라카르본산 이무수물(a-BPDA), 하기 식(a211i)로 표시되는 2,2',3,3'-비페닐테트라카르본산 이무수물(i-BPDA)을 들 수 있다. 그 중에서도, 하기 식(a211s)로 표시되는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물(s-BPDA)이 바람직하다.

[0155] [화학식 18]



[0156]

[0157] 식(a212)로 표시되는 화합물은, p-페닐렌비스(트리멜리테이트) 이무수물(TAHQ)이다.

[0158] 식(a213)으로 표시되는 화합물은, 피로멜리트산 무수물(PMDA)이다.

[0159] 식(a214)로 표시되는 화합물은, p-비페닐렌비스(트리멜리테이트) 이무수물(BP-TME)이다.

[0160] 식(a215)로 표시되는 화합물은, 비스(벤젠-3,4-디카르본산 무수물)에스테르(BBDE)이다.

[0161] 구성단위(A21)는, 고내열성, 및 저잔류용력의 관점에서, 구성단위(A211)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0162] 구성단위A2A는, 구성단위(A21) 이외의 구성단위를 포함할 수도 있다. 그러한 구성단위를 부여하는 테트라카르본산 이무수물로는, 방향족 테트라카르본산 이무수물이면 특별히 한정되지 않는다.

[0163] 구성단위A2A에 임의로 포함되는 구성단위는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0164] 또한, 본 발명의 공중합체의 이미드부분에 있어서, 구성단위A2A 이외의 아미드산부분에 차지하는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 부여하는 테트라카르본산 이무수물로는, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 이무수물, 노보난-2-스피로- α -시클로펜탄온- α' -스피로-2''-노보난-5,5''',6,6'''-테트라카르본산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물, 1,2,4,5-시클로펜탄테트라카르본산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥타-7-엔-2,3,5,6-테트라카르본산 이무수물, 및 디시클로헥실테트라카르본산 이무수물 등의 지환식 테트라카르본산 이무수물, 및 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 이무수물 등의 지방족 테트라카르본산 이무수물을 들 수 있다.

[0165] 구성단위(A21) 중에 있어서의, 구성단위(A211)~(A215)의 합계의 비율은, 바람직하게는 45몰% 이상, 보다 바람직하게는 70몰% 이상, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상, 특히 바람직하게는 99몰% 이상이다. 그 비율의 상한값은

특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다. 구성단위(A21)는, 구성단위(A211)~(A215)로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있으면 되고, 구성단위(A211)~(A215)로부터 선택되는 어느 1종만으로 이루어져 있을 수도 있다.

[0166] 구성단위(A21)가 구성단위(A211)~(A215)로부터 선택되는 2종 이상의 구성단위를 함유하는 경우, 구성단위(A21) 중에 있어서의 각 구성단위의 비율에 특별히 제한은 없고, 임의의 비율로 할 수 있다.

[0167] 구성단위A2A 중에 있어서의, 구성단위(A21)의 비율은, 바람직하게는 45몰% 이상, 보다 바람직하게는 60몰% 이상, 더욱 바람직하게는 85몰% 이상이다. 해당 함유비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다.

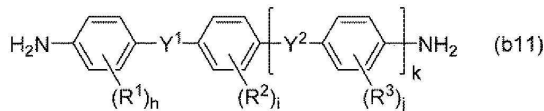
[0168] 구성단위A1A가 구성단위(A11)를 포함하고, 구성단위A2A가 구성단위(A21)를 포함하는 경우, 이미드-아미드산 공중합체의 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위 중의, 구성단위(A11)와 구성단위(A21)의 몰비 [(A11)/(A21)] 는, 투명성, 저항색도, 고내열성, 저선팅창계수의 관점에서, 바람직하게는 5/95~60/40이며, 보다 바람직하게는 10/90~60/40이며, 더욱 바람직하게는 15/85~60/40이다.

[0169] 구성단위A1A가 구성단위(A12)를 포함하고, 구성단위A2A가 구성단위(A21)를 포함하는 경우, 이미드-아미드산 공중합체의 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위 중의, 구성단위(A12)와 구성단위(A21)의 몰비 [(A12)/(A21)] 는, 투명성, 저항색도, 고내열성, 저선팅창계수의 관점에서, 바람직하게는 5/95~60/40이며, 보다 바람직하게는 10/90~60/40이며, 더욱 바람직하게는 15/85~60/40이다.

[0170] (구성단위B2B)

[0171] 구성단위B2B는, 본 발명의 공중합체의 식(2)로 표시되는 반복단위에 대응하는 아미드산부분에 차지하는 디아민에서 유래하는 구성단위로서, 하기 일반식(b11)로 표시되는 디아민에서 유래하는 구성단위(B11)를 포함한다.

[0172] [화학식 19]



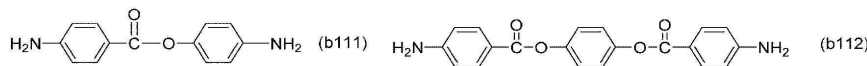
[0173]

[0174] (식(b11) 중, Y¹, Y²는 각각 독립적으로, -COO-로 표시되는 기, 또는 -OCO-로 표시되는 기를 나타낸다. R¹, R², R³은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)

[0175] 구성단위B2B가 구성단위(B11)를 포함하는 경우, 구성단위B2B 중에 있어서의 구성단위(B11)의 함유비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 55몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 60몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 80몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 95몰% 이상이다. 구성단위(B11)의 함유비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다. 구성단위B2B는 구성단위(B11)만으로 이루어져 있을 수도 있다.

[0176] 구성단위(B11)는, 내열성, 저잔류응력 및 저선팅창계수의 관점에서, 하기 식(b111)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B111) 및 하기 식(b112)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B112)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하다.

[0177] [화학식 20]



[0178]

[0179] 식(b111)로 표시되는 화합물은, 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(4-BAAB)이다.

[0180] 식(b112)로 표시되는 화합물은, 1,4-비스(4-아미노벤조일옥시)벤젠(ABHQ)이다.

[0181] 구성단위B2B에 있어서의 구성단위(B11) 중의 구성단위(B111)의 함유비율은, 바람직하게는 45몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 99몰% 이상이다. 그 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다.

[0182] 구성단위B2B에 있어서의 구성단위(B11) 중의 구성단위(B112)의 함유비율은, 바람직하게는 45몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 99몰% 이상이다. 그 함유비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다.

[0183] 구성단위B2B에 있어서의 구성단위(B11) 중에 구성단위(B111) 및 구성단위(B112)를 포함하는 경우, 구성단위(B11) 중의 구성단위(B111) 및 구성단위(B112)의 합계의 함유비율은, 바람직하게는 45몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 99몰% 이상이다. 그 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다.

[0184] 본 발명의 공중합체의 아미드산부분에 있어서, 구성단위B2B 이외의 이미드부분에 차지하는 디아민에서 유래하는 구성단위를 부여하는 디아민으로는, 1,4-페닐렌디아민, p-자일릴렌디아민, 3,5-디아미노안식향산, 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.

[0185] [이미드-아미드산 공중합체의 제조방법]

[0186] 본 발명의 상기 이미드-아미드산 공중합체는 어떠한 방법으로 제조해도 되는데, 다음의 방법에 의해 얻는 것이 바람직하다.

[0187] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체의 제조방법은, 하기 공정1 및 공정2를 갖는다.

[0188] 공정1: 이미드부분을 구성하는 테트라카르본산성분과, 디아민성분을 반응시켜, 이미드 올리고머를 얻는 공정

[0189] 공정2: 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머와, 아미드산부분을 구성하는 테트라카르본산성분 및 디아민성분을 반응시켜, 이미드부분과 아미드산부분으로 이루어지는 반복단위를 포함하는 이미드-아미드산 공중합체를 얻는 공정

[0190] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체의 제조방법에 따르면, 이미드부분과 아미드산부분을 특정 구조로 제어하는 것이 가능해지므로, 종래의 이미드부분과 아미드산부분이 랜덤으로 존재하는 이미드-아미드산 공중합체와는 상이하고, 각 성분에 따른 열이미드화 반응성에 따라, 폴리이미드부분과 폴리아미드산부분을 가지므로 내열성 및 저선팅창계수가 향상되는 것을 기대할 수 있는 이미드-아미드산 공중합체를 얻을 수 있는 것으로 생각된다.

[0191] 그 중에서도, 본 발명의 호적한 공중합체의 제조방법은, 하기 공정1 및 공정2를 갖는다.

[0192] 공정1: 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A1A를 부여하는 화합물과, 디아민에서 유래하는 구성단위B1B를 부여하는 화합물을 반응시켜, 식(1)로 표시되는 이미드반복구조단위를 포함하는 이미드 올리고머를 얻는 공정

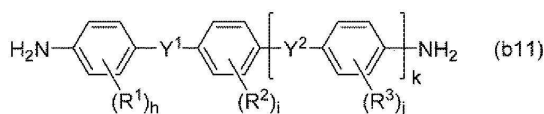
[0193] 공정2: 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머와, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A2A를 부여하는 화합물 및 디아민에서 유래하는 구성단위B2B를 부여하는 화합물을 반응시켜, 식(1)로 표시되는 이미드반복구조단위와 식(2)로 표시되는 아미드산반복구조단위를 포함하는, 이미드-아미드산 공중합체를 얻는 공정

[0194] 단, 구성단위A1A를 부여하는 화합물이, 방향족 테트라카르본산 이무수물 또는 노보난골격을 갖는 지방족 테트라카르본산 이무수물을 포함하고,

[0195] 구성단위A2A를 부여하는 화합물이, 방향족 테트라카르본산 이무수물을 포함하고,

[0196] 구성단위B1B를 부여하는 화합물 및 B2B를 부여하는 화합물이, 하기 일반식(b11)로 표시되는 디아민을 포함한다.

[0197] [화학식 21]



[0198]

[0199] (식(b11) 중, Y¹, Y²는 각각 독립적으로, -COO-로 표시되는 기, 또는 -OCO-로 표시되는 기를 나타낸다. R¹, R², R³은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)

- [0200] 상기 공정1 및 공정2를 갖는 제조방법에 의해, 투명성 및 내열성이 우수하고, 황색도가 낮은 필름이 형성가능한 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0201] 이하, 본 발명의 공중합체의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0202] <공정1>
- [0203] 공정1은, 식(1)에 대응하는 부분을 포함하는 이미드부분을 구성하는 테트라카르본산성분과, 디아민성분을 반응시켜, 이미드 올리고머를 얻는 공정이다.
- [0204] 이미드부분을 구성하는 테트라카르본산성분은, 방향족 테트라카르본산 이무수물 또는 노보난골격을 갖는 지방족 테트라카르본산 이무수물이 바람직하다.
- [0205] 공정1은, 보다 바람직하게는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A1A를 부여하는 화합물과, 디아민에서 유래하는 구성단위B1B를 부여하는 화합물을 반응시켜, 이미드 올리고머를 얻는 공정이다.
- [0206] 구성단위A1A를 부여하는 화합물은, 방향족 테트라카르본산 이무수물 또는 노보난골격을 갖는 지방족 테트라카르본산 이무수물을 포함한다.
- [0207] 구성단위B1B를 부여하는 화합물은, 구성단위(B11)를 부여하는 화합물을 포함하고, 구성단위(B11)를 부여하는 화합물이, 상기 식(b111)로 표시되는 화합물, 상기 식(b112)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0208] 공정1에서 사용하는 테트라카르본산성분으로는, 구성단위(A11)를 부여하는 화합물, 및 구성단위(A12)를 부여하는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하고, 그의 전체량을 공정1에서 사용하는 것이 바람직하고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 구성단위(A11)를 부여하는 화합물, 및 구성단위(A12)를 부여하는 화합물 이외의 테트라카르본산성분을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0209] 공정1에서 사용하는 디아민성분으로는, 구성단위(B11)를 부여하는 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 구성단위(B11)를 부여하는 화합물 이외의 디아민성분을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0210] 공정1에 있어서, 테트라카르본산성분에 대한 디아민성분의 몰비(디아민/테트라카르본산)는, 1.01~2몰인 것이 바람직하고, 1.05~1.9몰인 것이 보다 바람직하고, 1.1~1.7몰인 것이 더욱 바람직하다.
- [0211] 공정1에서 이미드 올리고머를 얻기 위한, 테트라카르본산성분과 디아민성분을 반응시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 이용할 수 있다.
- [0212] 구체적인 반응방법으로는, (1)테트라카르본산성분, 디아민성분, 및 반응용제를 반응기에 투입하고, 10~110℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 이미드화반응을 행하는 방법, (2)디아민성분 및 반응용제를 반응기에 투입하여 용해시킨 후, 테트라카르본산성분을 투입하고, 필요에 따라 10~110℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 이미드화반응을 행하는 방법, (3)테트라카르본산성분, 디아민성분, 및 반응용제를 반응기에 투입하고, 즉시 승온하여 이미드화반응을 행하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0213] 이미드화반응에서는, 디스타크장치 등을 이용하여, 제조시에 생성되는 물을 제거하면서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 이러한 조작을 행함으로써, 중합도 및 이미드화율을 보다 상승시킬 수 있다.
- [0214] 상기의 이미드화반응에 있어서는, 공지된 이미드화촉매를 이용할 수 있다. 이미드화촉매로는, 염기촉매 또는 산촉매를 들 수 있다.
- [0215] 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.
- [0216] 또한, 산촉매로는, 크로톤산, 아크릴산, 트랜스-3-헥세노익산, 계피산, 안식향산, 메틸안식향산, 옥시안식향산, 테레프탈산, 벤젠설포산, 파라톨루엔설포산, 나프탈렌설포산 등을 들 수 있다. 상기의 이미드화촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0217] 상기 중, 취급성의 관점에서, 염기촉매가 바람직하고, 유기염기촉매가 보다 바람직하고, 트리에틸아민 및 트리

에틸렌디아민으로부터 선택되는 1종 이상이 더욱 바람직하고, 트리에틸아민이 보다 더욱 바람직하다.

- [0218] 이미드화반응의 온도는, 반응을 및 겔화 등의 억제의 관점에서, 바람직하게는 120~250℃, 보다 바람직하게는 160~200℃이다. 또한, 반응시간은, 생성수의 유출개시 후, 바람직하게는 0.5~10시간이다.
- [0219] 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머는, 구성단위(A11)를 부여하는 화합물, 및 구성단위(A12)를 부여하는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개와 구성단위(B11)를 부여하는 화합물로부터 형성되는 이미드반복 구조단위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0220] 또한, 공정1에서 얻어지는 이미드 올리고머는, 분자쇄의 주쇄의 양말단에 아미노기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0221] 상기 방법에 의해, 용제에 용해된 이미드 올리고머를 포함하는 용액이 얻어진다. 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머를 포함하는 용액에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 공정1에 있어서 테트라카르본산성분이나 디아민성분으로서 사용한 성분의 적어도 일부가 미반응 모노머로서 함유되어 있을 수도 있다.
- [0222] 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머의 수평균분자량(Mn)은, 얻어지는 폴리이미드 필름의 내열성, 기계적 강도의 관점에서, 바람직하게는 1,000~100,000이다. 또한, 중량평균분자량(Mw)은, 동일한 관점에서, 바람직하게는 1,000~100,000이다. 한편, 해당 공중합체의 수평균분자량 혹은 중량평균분자량은, 예를 들어, 겔여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 환산값 혹은 광산란법으로부터 구할 수 있다.
- [0223] <공정2>
- [0224] 본 발명의 제조방법에 있어서의 공정2는, 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머와, 아미드산부분을 구성하는 테트라카르본산성분 및 디아민성분을 반응시켜, 이미드부분과 아미드산부분으로 이루어지는 반복단위를 포함하는 이미드-아미드산 공중합체를 얻는 공정이다.
- [0225] 공정2에서 사용하는 아미드산부분을 구성하는 테트라카르본산성분은, 방향족 테트라카르본산 이무수물이 바람직하다.
- [0226] 공정2는, 보다 바람직하게는 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머와, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A2A를 부여하는 화합물과, 디아민에서 유래하는 구성단위B2B를 부여하는 화합물을 반응시켜, 이미드-아미드산 공중합체를 얻는 공정이다.
- [0227] 구성단위A2A를 부여하는 화합물은, 방향족 테트라카르본산 이무수물을 포함한다.
- [0228] 구성단위B2B를 부여하는 화합물은, 구성단위(B11)를 부여하는 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 구성단위(B11)를 부여하는 화합물이, 상기 식(b111)로 표시되는 화합물, 및 상기 식(b112)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0229] 공정2에서 사용하는 테트라카르본산성분으로는, 구성단위(A21)를 부여하는 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 구성단위(A21)를 부여하는 화합물 이외의 테트라카르본산성분을 포함하고 있을 수도 있다. 구성단위(A21)를 부여하는 화합물 이외의 테트라카르본산성분으로는, 구성단위(A11)를 부여하는 화합물을 들 수 있다. 단, 공정2에서 사용하는 테트라카르본산성분은, 구성단위(A11)를 부여하는 화합물을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 구성단위(A21)를 부여하는 화합물은, 그의 전체량을 공정2에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0230] 공정2에서 사용하는 디아민성분으로는, 구성단위(B11)를 부여하는 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 구성단위(B11)를 부여하는 화합물 이외의 디아민성분을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0231] 공정2에서 이미드-아미드산 공중합체를 얻기 위한, 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머와 테트라카르본산성분과 디아민성분을 반응시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 이용할 수 있다.
- [0232] 구체적인 반응방법으로는, (1)공정1에서 얻어진 이미드 올리고머, 테트라카르본산성분, 디아민성분 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, 테트라카르본산성분, 디아민성분을 투입하고, 0~120℃, 바람직하게는 5~80℃의 범위에서 1~72시간 교반하는 방법, 등을 들 수 있다.
- [0233] 80℃ 이하에서 반응시키는 경우에는, 공정2에서 얻어지는 공중합체의 분자량이 중합시의 온도이력에 의존하여 변동하는 일 없이, 또한 열이미드화의 진행도 억제할 수 있으므로, 해당 공중합체를 안정되게 제조할 수 있다.

- [0234] 상기 방법에 의해, 용제에 용해된 이미드-아미드산 공중합체를 포함하는 공중합체용액이 얻어진다.
- [0235] 얻어지는 공중합체용액 중의 공중합체의 농도는, 바람직하게는 1~50질량%이며, 보다 바람직하게는 3~35질량%, 더욱 바람직하게는 5~30질량%이다.
- [0236] 얻어진 공중합체용액은, 폴리이미드 필름제작시의 용액점도의 관점에서, 바람직하게는, 공정2의 후, 23℃하에서, 추가로 3~10일간 보관한 후, -20℃에서 보관하는 것이 바람직하다.
- [0237] [0070]
- [0238] 본 발명의 제조방법으로 얻어지는 이미드-아미드산 공중합체의 수평균분자량은, 얻어지는 폴리이미드 필름의 기계적 강도의 관점에서, 바람직하게는 5,000~500,000이다. 또한, 본 발명의 제조방법으로 얻어지는 이미드-아미드산 공중합체의 중량평균분자량(Mw)은, 동일한 관점에서, 바람직하게는 10,000 이상, 800,000 이하이며, 보다 바람직하게는 10,000 이상, 300,000 이하이며, 더욱 바람직하게는 100,000 이상, 300,000 이하이다. 한편, 해당 공중합체의 수평균분자량 혹은 중량평균은, 예를 들어, 겔여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 환산값으로부터 구할 수 있다.
- [0239] 다음에 본 제조방법에서 이용되는 원료 등에 대하여 설명한다.
- [0240] <테트라카르본산성분>
- [0241] 본 제조방법에 있어서의 이미드-아미드산 공중합체의 원료로서 이용되는 테트라카르본산성분은, 상기 <이미드-아미드산 공중합체의 각 구성단위>의 (구성단위A1A)의 항 및 (구성단위A2A)의 항에 기재한, 각각의 구성단위를 부여하는 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0242] 이미드 올리고머를 얻는 공정1에 있어서 이용되는 테트라카르본산성분이 구성단위(A11)를 부여하는 화합물을 포함하는 경우, 공정1에서 사용하는 테트라카르본산성분 중의 구성단위(A11)를 부여하는 화합물의 사용비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 55몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 60몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 80몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 95몰% 이상이다. 구성단위(A11)를 부여하는 화합물의 사용비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다. 공정1에서 사용하는 테트라카르본산성분은 구성단위(A11)를 부여하는 화합물만으로 이루어져 있을 수도 있다.
- [0243] 이미드 올리고머를 얻는 공정1에 있어서 이용되는 테트라카르본산성분이 구성단위(A12)를 부여하는 화합물을 포함하는 경우, 공정1에서 사용하는 테트라카르본산성분 중의 구성단위(A12)를 부여하는 화합물의 사용비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 55몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 60몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 80몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 95몰% 이상이다. 구성단위(A12)를 부여하는 화합물의 사용비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다. 공정1에서 사용하는 테트라카르본산성분은 구성단위(A12)를 부여하는 화합물만으로 이루어져 있을 수도 있다.
- [0244] 이미드 올리고머를 얻는 공정1에 있어서 이용되는 테트라카르본산성분이 구성단위(A1)를 부여하는 화합물 및 구성단위(A12)를 부여하는 화합물을 포함하는 경우, 공정1에서 사용하는 테트라카르본산성분 중의 구성단위(A11)를 부여하는 화합물 및 구성단위(A12)를 부여하는 화합물의 합계의 사용비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 55몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 60몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 80몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 95몰% 이상이다. 구성단위(A11)를 부여하는 화합물 및 구성단위(A12)를 부여하는 화합물의 합계의 사용비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다. 공정1에서 사용하는 테트라카르본산성분은 구성단위(A11)를 부여하는 화합물 및 구성단위(A12)를 부여하는 화합물만으로 이루어져 있을 수도 있다.
- [0245] 또한, 구성단위(A11)를 부여하는 화합물 및 구성단위(A12)를 부여하는 화합물로는, 각각 식(a11)로 표시되는 화합물 및 식(a12)로 표시되는 화합물을 들 수 있는데, 그들로 한정되지 않고, 동일한 구성단위를 부여하는 범위에서 그의 유도체일 수도 있다. 해당 유도체로는, 식(a11)로 표시되는 화합물 및 식(a12)로 표시되는 화합물에 대응하는 테트라카르본산 및 해당 테트라카르본산의 알킬에스테르를 들 수 있다. 구성단위(A11)를 부여하는 화합물로는, 식(a11)로 표시되는 화합물이 바람직하다. 구성단위(A12)를 부여하는 화합물로는, 식(a12)로 표시되는 화합물이 바람직하다.
- [0246] 마찬가지로, 아미드산부분을 형성하는 공정2에 있어서 이용되는 테트라카르본산성분이 구성단위(A21)를 부여하는 화합물을 포함하는 경우, 구성단위(A21)를 부여하는 화합물의 비율은, 바람직하게는 45몰% 이상, 보다 바람직하게는 60몰% 이상, 더욱 바람직하게는 85몰% 이상이다. 해당 사용비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고,

100몰% 이하이다.

- [0247] 또한, 구성단위(A21)를 부여하는 화합물로는, 식(a211)로 표시되는 화합물, 식(a212)로 표시되는 화합물, 식(a213)으로 표시되는 화합물, 식(a214)로 표시되는 화합물 및 식(a215)로 표시되는 화합물을 들 수 있는데, 그것으로 한정되지 않고, 동일한 구성단위를 부여하는 범위에서 그의 유도체일 수도 있다. 해당 유도체로는, 식(a211)~(a215) 중 어느 하나로 표시되는 화합물에 대응하는 테트라카르본산 및 해당 테트라카르본산의 알킬에스테르를 들 수 있다. 구성단위(A2)를 부여하는 화합물로는, 식(a211)~(a215) 중 어느 하나로 표시되는 화합물이 바람직하다.
- [0248] 본 제조방법에 있어서의 이미드-아미드산 공중합체의 원료로서 이용되는 테트라카르본산성분 중의, 구성단위(A11)를 부여하는 화합물과 구성단위(A21)를 부여하는 화합물의 몰비 [(A11)/(A21)] 는, 투명성, 저황색도, 고내열성, 저선팅창계수의 관점에서, 바람직하게는 5/95~60/40이며, 보다 바람직하게는 10/90~60/40이며, 더욱 바람직하게는 15/85~60/40이다.
- [0249] 본 제조방법에 있어서의 이미드-아미드산 공중합체의 원료로서 이용되는 테트라카르본산성분 중의, 구성단위(A12)를 부여하는 화합물과 구성단위(A21)를 부여하는 화합물의 몰비 [(A12)/(A21)] 는, 투명성, 저황색도, 고내열성, 저선팅창계수의 관점에서, 바람직하게는 5/95~60/40이며, 보다 바람직하게는 10/90~60/40이며, 더욱 바람직하게는 15/85~60/40이다.
- [0250] 구성단위(A21)를 부여하는 화합물 중의, 구성단위(A211)~(A215)를 부여하는 화합물의 합계의 비율은, 바람직하게는 45몰% 이상, 보다 바람직하게는 70몰% 이상, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상, 특히 바람직하게는 99몰% 이상이다. 그 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다.
- [0251] 이미드-아미드산 공중합체의 원료로서 이용되는 테트라카르본산성분에는, 구성단위(A11)를 부여하는 화합물, 구성단위(A12)를 부여하는 화합물, 구성단위(A211)를 부여하는 화합물, 구성단위(A212)를 부여하는 화합물, 구성단위(A213)를 부여하는 화합물, 구성단위(A214)를 부여하는 화합물, 및 구성단위(A215)를 부여하는 화합물 이외의 화합물을 포함해도 되고, 이러한 화합물은, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0252] <디아민성분>
- [0253] 본 제조방법에 있어서의 이미드-아미드산 공중합체의 원료로서 이용되는 디아민성분은, 상기 <이미드-아미드산 공중합체의 각 구성단위>의 (구성단위B1B)의 항 및 (구성단위B2B)의 항에 기재한, 각각의 구성단위를 부여하는 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0254] 이미드 올리고머를 얻는 공정1에 있어서 이용되는 디아민성분이 구성단위(B11)를 부여하는 화합물을 포함하는 경우, 공정1에서 사용하는 디아민성분 중의 구성단위(B11)를 부여하는 화합물의 사용비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 55몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 60몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 80몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 95몰% 이상이다. 구성단위(B11)를 부여하는 화합물의 사용비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다. 공정1에서 사용하는 디아민성분은 구성단위(B11)를 부여하는 화합물만으로 이루어져 있을 수도 있다.
- [0255] 마찬가지로, 아미드산부분을 형성하는 공정2에 있어서 이용되는 디아민성분이 구성단위(B11)를 부여하는 화합물을 포함하는 경우, 공정2에서 사용하는 디아민성분 중의 구성단위(B11)를 부여하는 화합물의 사용비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 55몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 60몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 80몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 95몰% 이상이다. 구성단위(B11)를 부여하는 화합물의 사용비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다. 공정2에서 사용하는 디아민성분은 구성단위(B11)를 부여하는 화합물만으로 이루어져 있을 수도 있다.
- [0256] 또한, 구성단위(B11)를 부여하는 화합물로는, 구성단위(B111)를 부여하는 화합물, 및 구성단위(B112)를 부여하는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개가 바람직하다. 구성단위(B11)를 부여하는 화합물 중의, 구성단위(B111)를 부여하는 화합물의 사용비율은, 바람직하게는 45몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 99몰% 이상이다. 그의 사용비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다. 구성단위(B11)를 부여하는 화합물 중의, 구성단위(B112)를 부여하는 화합물의 사용비율은, 바람직하게는 45몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 99몰% 이상이다. 그의 사용비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다. 구성단위(B11)를 부여하는 화합물 중의, 구성단위(B111)를 부여하는 화합물 및 구성단위(B112)를 부여하는 화합물의 합계의 사용비율은, 바람직하게는 45몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이며, 더욱

바람직하게는 90몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 99몰% 이상이다. 그의 합계의 사용비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이다.

- [0257] 이미드-아미드산 공중합체의 원료로서 이용되는 디아민성분에는, 구성단위(B11)를 부여하는 화합물 이외의 화합물을 포함해도 되고, 이러한 화합물은, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0258] 구성단위(B11)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(B11)를 부여하는 화합물로는, 디아민이 바람직하다.
- [0259] 본 발명에 있어서, 공정1, 공정2를 포함한 공중합체의 제조의 전체공정에 이용하는 테트라카르본산성분과 디아민성분의 투입량비는, 테트라카르본산성분 1몰에 대하여 디아민성분이 0.9-1.1몰인 것이 바람직하다.
- [0260] <말단봉지제>
- [0261] 또한, 본 발명에 있어서, 이미드-아미드산 공중합체의 제조에는, 전술의 테트라카르본산성분 및 디아민성분 외에, 말단봉지제를 이용해도 된다. 말단봉지제는, 공정2일 때에 이용하는 것이 바람직하다.
- [0262] 말단봉지제로는 모노아민류 혹은 디카르본산류가 바람직하다. 도입되는 말단봉지제의 투입량으로는, 테트라카르본산성분 1몰에 대하여 0.0001-0.1몰이 바람직하고, 0.001-0.06몰이 보다 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 등을 들 수 있다. 이들 중, 벤질아민, 아닐린이 바람직하다. 디카르본산류 말단봉지제로는, 디카르본산류가 바람직하고, 그의 일부가 폐환하고 있을 수도 있다. 예를 들어, 프탈산, 무수프탈산, 4-클로로프탈산, 테트라플루오로프탈산, 2,3-벤조페논디카르본산, 3,4-벤조페논디카르본산, 시클로헥탄-1,2-디카르본산, 4-시클로헥센-1,2-디카르본산 등을 들 수 있다. 이들 중, 프탈산, 무수프탈산이 바람직하다.
- [0263] <용제>
- [0264] 본 발명의 공중합체의 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.
- [0265] 비프로톤성 용제의 구체예로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 1,3-디메틸이미다졸리딘, 테트라메틸요소 등의 아미드계 용제, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등의 락톤계 용제, 헥사메틸포스포리아미드, 헥사메틸포스핀트리아미드 등의 함인계 아미드계 용제, 디메틸설포, 디메틸설포사이드, 설포란 등의 함황계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등의 케톤계 용제, 아세트산(2-메톡시-1-메틸에틸)등의 에스테르계 용제 등을 들 수 있다.
- [0266] 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.
- [0267] 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.
- [0268] 카보네이트계 용제의 구체적인 예로는, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0269] 상기 반응용제 중에서도, 아미드계 용제 또는 락톤계 용제가 바람직하고, 아미드계 용제가 보다 바람직하고, N-메틸-2-피롤리돈이 더욱 바람직하다. 상기의 반응용제는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용해도 된다.
- [0270] [바니시]
- [0271] 본 발명의 바니시는, 폴리이미드 수지의 전구체인 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체가 유기용매에 용해되어 이루어지는 것이다. 즉, 본 발명의 바니시는, 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체 및 유기용매를 포함하고, 해당 이미드-아미드산 공중합체는 해당 유기용매에 용해되어 있다.
- [0272] 유기용매는 본 발명의 공중합체가 용해되는 것이면 되고, 특별히 한정되지 않는데, 본 발명의 공중합체의 제조에 이용되는 용제로서 상기 서술한 화합물을, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 이용하는 것이 바람직하다.
- [0273] 본 발명의 바니시는, 상기 서술한 공중합체용액 그 자체일 수도 있고, 또는 해당 공중합체용액에 대하여 추가로

희석용제를 추가한 것일 수도 있다.

- [0274] 본 발명의 바니시는, 본 발명의 공중합체 중의 아미드산부위의 이미드화를 효율 좋게 진행시키는 관점에서, 추가로 이미드화촉매 및 탈수촉매를 함유시킬 수 있다. 이미드화촉매로는, 비점이 40℃ 이상인 이미드화촉매이면 되고, 비점이 40℃ 이상인 이미드화촉매이면, 충분히 이미드화가 진행되기 전에 휘발할 가능성을 회피할 수 있다.
- [0275] 이미드화촉매로는, 피리딘 또는 피롤린 등의 아민 화합물; 이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1-벤질이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸 및 벤조이미다졸 등의 이미다졸 화합물; 등을 들 수 있다. 상기의 이미드화촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0276] 탈수촉매로는, 무수아세트산, 프로피온산 무수물, n-부티르산 무수물, 안식향산 무수물, 트리플루오로아세트산 무수물 등의 산 무수물; 디시클로헥실카르보디이미드 등의 카르보디이미드 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0277] 본 발명의 바니시에 포함되는 공중합체는 용매용해성을 갖고 있으므로, 고농도의 바니시로 할 수 있다. 본 발명의 바니시는, 본 발명의 공중합체를 3~40질량% 포함하는 것이 바람직하고, 5~40질량% 포함하는 것이 보다 바람직하고, 6~30질량% 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.
- [0278] 또한, 본 발명의 바니시는, 폴리이미드 필름의 요구특성을 손상시키지 않는 범위에서, 무기필러, 접착촉진제, 박리제, 난연제, 자외선안정제, 계면활성제, 레벨링제, 소포제, 형광증백제, 가교제, 중합개시제, 감광제 등 각종 첨가제를 포함해도 된다.
- [0279] 본 발명의 바니시의 제조방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 적용할 수 있다.
- [0280] [폴리이미드 필름]
- [0281] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체 중의 아미드산부위를 이미드화하여 이루어지는 폴리이미드 수지를 포함한다. 따라서, 본 발명의 폴리이미드 필름은, 투명성 및 내열성이 우수하고, 황색도가 낮다.
- [0282] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 전술의 공중합체가 유기용매에 용해되어 이루어지는 바니시를 이용하여 제조할 수 있다.
- [0283] 본 발명의 바니시를 이용하여 폴리이미드 필름을 제조하는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 유리판, 금속판, 플라스틱 등의 평활한 지지체 상에 본 발명의 바니시를 도포, 또는 필름상으로 성형한 후, 이 바니시 중에 포함되는 반응용제나 희석용제 등의 유기용매를 가열에 의해 제거하고, 공중합체필름을 얻고, 이 공중합체필름 중의 공중합체의 아미드산부위를 가열에 의해 이미드화(탈수폐환)하고, 이어서 지지체로부터 박리함으로써, 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.
- [0284] 본 발명의 폴리이미드 필름에 포함되는 폴리이미드 수지의 중량평균분자량(Mw)은, 필름의 기계적 강도의 관점에서, 바람직하게는 10,000~800,000이며, 보다 바람직하게는 10,000~300,000이며, 더욱 바람직하게는 100,000~300,000이다. 한편, 해당 폴리이미드 수지의 중량평균분자량은, 예를 들어, 겔여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 환산값으로부터 구할 수 있다.
- [0285] 본 발명의 바니시를 건조시켜 공중합체필름을 얻을 때의 가열온도로는, 바람직하게는 50~150℃이다. 본 발명의 공중합체를 가열에 의해 이미드화할 때의 가열온도로는, 바람직하게는 200~500℃이며, 보다 바람직하게는 300~470℃이며, 더욱 바람직하게는 400~450℃이다. 또한, 가열시간은, 바람직하게는 1분간~6시간이며, 보다 바람직하게는 5분간~2시간, 더욱 바람직하게는 15분간~1시간이다.
- [0286] 가열분위기는, 공기가스, 질소가스, 산소가스, 수소가스, 질소/수소 혼합가스 등을 들 수 있는데, 얻어지는 폴리이미드 수지의 착색을 억제하기 위해서는, 산소농도가 100ppm 이하인 질소가스, 수소를 수소농도가 0.5% 이하인 양으로 포함하는 질소/수소 혼합가스가 바람직하다.
- [0287] 한편, 이미드화의 방법은 열이미드화로 한정되지 않고, 화학이미드화를 적용할 수도 있다.
- [0288] 본 발명의 폴리이미드 필름의 두께는 용도 등에 따라 적당히 선택할 수 있는데, 바람직하게는 1~250 μm이며, 보다 바람직하게는 5~100 μm이며, 더욱 바람직하게는 5~50 μm이다.

- [0289] 폴리이미드 필름의 두께는, 바니시의 고형분농도나 점도를 조정함으로써, 용이하게 제어할 수 있다.
- [0290] <폴리이미드 필름물성값>
- [0291] 본 발명의 이미드-아미드산 공중합체를 이용함으로써, 저선팡창계수 및 내열성이 우수하고, 열처리를 행해도 황색도의 변화가 작은, 폴리이미드 필름을 형성할 수 있다. 해당 폴리이미드 필름이 갖는 호적한 물성값은 이하와 같다.
- [0292] 선팡창계수(100℃~400℃의 범위)는, 바람직하게는 25ppm/℃ 이하이며, 보다 바람직하게는 20ppm/℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 15ppm/℃ 이하이다.
- [0293] 본 발명의 폴리이미드 필름의 유리전이온도(Tg)는, 바람직하게는 430℃ 이상이며, 보다 바람직하게는 450℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 480℃ 이상이다.
- [0294] 1%중량감소온도(Td1%)는, 바람직하게는 500℃ 이상이며, 보다 바람직하게는 510℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 520℃ 이상이다.
- [0295] 한편, 본 발명에 있어서의 상기 서술한 물성값은, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.
- [0296] 본 발명의 폴리이미드 필름은 내열성이 우수하다.
- [0297] 내열성의 시험으로서, 두께 10±3 μm의 필름에 430℃ 1시간의 열처리를 2회 행한 경우, 황색도(YI1)와 초기의 황색도(YI0)의 차는, 바람직하게는 20.0 이하이며, 보다 바람직하게는 10.0 이하이며, 더욱 바람직하게는 8.0 이하이며, 보다 더욱 바람직하게는 6.0 이하이며, 보다 더욱 바람직하게는 5.0 이하이다.
- [0298] 또한, 430℃, 1시간의 열처리를 2회 행한 후의 황색도YI1와 초기의 황색도YI0가 하기 식(8)을 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0299] $\Delta YI=YI1-YI0 \leq 20$ (8)
- [0300] 상기 내열성의 시험방법은 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 행할 수 있다.
- [0301] 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 기관으로서, 특히 호적하게 이용된다.
- [0302] [적층체]
- [0303] 본 발명의 적층체는, 상기 폴리이미드 필름과, 적어도 1종 이상의 무기층으로 이루어진다. 무기층은 폴리이미드 필름 상에 적층되어 있는 것이 바람직하다.
- [0304] 무기층으로는 금속막, 반도체막, 및 절연막을 들 수 있다.
- [0305] 본 발명의 적층체는, 폴리이미드 필름 상에 금속막, 반도체막, 및 절연막으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개가 적층되어 있는 것이 바람직하고, 폴리이미드 필름 상에 금속막 및 반도체막으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개가 적층되어 있는 것이 보다 바람직하고, 폴리이미드 필름 상에 반도체막이 적층되어 있는 것이 더욱 바람직하고, 폴리이미드 필름 상에 절연막과 반도체막이 적층되어 있는 것이 보다 더욱 바람직하고, 폴리이미드 필름 상에 절연막과 반도체막이 이 순으로 적층되어 있는 것이 보다 더욱 바람직하다. 폴리이미드 필름 상에 금속막 또는 반도체막을 적층함으로써, 폴리이미드 필름 상에 터치센서나 OLED 등의 목적으로 하는 전자디바이스(도전성 필름)를 작성할 수 있다.
- [0306] 또한, 본 발명의 적층체는, 폴리이미드 필름과, 금속막 또는 반도체막과의 사이에 절연막을 갖고 있을 수도 있고, 절연막을 갖는 것이 바람직하다. 절연막으로는, SiO₂막이 바람직하고, SiO₂막은 금속막 또는 반도체막을 형성할 때의 버퍼막으로서 기능한다.
- [0307] 금속막의 바람직한 구체예로는, 구리메쉬, 은메쉬 등을 들 수 있다.
- [0308] 반도체막의 바람직한 구체예로는, 산화인듐주석(ITO), 아몰퍼스실리콘, 인듐·갈륨·아연산화물(IGZO) 및 저온 폴리실리콘(LTPS)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 들 수 있다.
- [0309] 이들 금속막 또는 반도체막의 위에, 다른 금속막 또는 반도체막을 추가로 적층하고 있을 수도 있다.
- [0310] 금속막 또는 반도체막의 두께는 특별히 한정되지 않는데, 바람직하게는 1~400nm이며, 보다 바람직하게는

10~300nm이며, 더욱 바람직하게는 20~200nm이다.

- [0311] 본 발명의 적층체는 내열성이 우수하다.
- [0312] 내열성의 시험으로서, 두께 $10 \pm 3 \mu\text{m}$ 의 적층체에 430°C 1시간의 열처리를 2회 행한 경우, 황색도(YI1)와 초기의 황색도(YI0)의 차는, 바람직하게는 20.0 이하이며, 보다 바람직하게는 10.0 이하이며, 더욱 바람직하게는 8.0 이하이며, 보다 더욱 바람직하게는 6.0 이하이며, 보다 더욱 바람직하게는 5.0 이하이다.
- [0313] 또한, 430°C , 1시간의 열처리를 2회 행한 후의 황색도YI1와 초기의 황색도YI0가 하기 식(8)을 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0314] $\Delta\text{YI}=\text{YI1}-\text{YI0} \leq 20$ (8)
- [0315] 상기 내열성의 시험방법은 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 행할 수 있다.
- [0316] 실시예
- [0317] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 제한되는 것은 아니다.
- [0318] 실시예 및 비교예에서 얻은 폴리이미드 필름의 물성의 측정, 및 평가는 이하에 나타내는 방법에 따라 행하였다.
- [0319] (1)필름두께
- [0320] 필름두께는, 주식회사미츠토요제의 마이크로미터를 이용하여 측정하였다.
- [0321] (2)유리전이온도(Tg)(내열성의 평가)
- [0322] 주식회사히다찌하이테크사이언스제의 열기계적 분석장치 「TMA/SS6100」을 이용하여, 시료사이즈 $3\text{mm} \times 20\text{mm}$, 인장모드에서, 하중 50mN, 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 조건으로, 40°C 에서부터 550°C 까지 승온하여 TMA측정을 행하고, 연신(伸び)의 변곡점이 보인 지점을 유리전이온도로서 구하였다.
- [0323] (3)선팽창계수(CTE)(내열성의 평가)
- [0324] 주식회사히다찌하이테크사이언스제의 열기계적 분석장치 「TMA/SS6100」을 이용하여, 시료사이즈 $3\text{mm} \times 20\text{mm}$, 인장모드에서, 하중 50mN, 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 조건으로 40°C 에서부터 550°C 까지 승온하여 TMA측정을 행하고, $100 \sim 400^\circ\text{C}$ 및 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 의 CTE를 구하였다.
- [0325] (4)1%중량감소온도(Td1%)(내열성의 평가)
- [0326] 주식회사히다찌하이테크사이언스제의 시차열열중량 동시측정장치 「NEXTA STA200RV」를 이용하였다. 시료를 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 40°C 에서부터 150°C 까지 승온하고, 150°C 에서 30분간 유지하고 수분을 제거한 후 550°C 까지 승온하였다. 150°C 에서 30분간 유지한 후의 중량과 비교하여, 중량이 1% 감소했을 때의 온도를 1%중량감소온도(Td1%)로 하였다. 중량감소온도는 수치가 클수록 내열성이 우수하다.
- [0327] (5)폴리이미드 필름의 내열성
- [0328] 실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리이미드 필름에 있어서, 유리전이온도(Tg)가 430°C 이상인 것에 대하여, 내열성의 평가를 행하였다.
- [0329] 열처리(430°C 에서 1시간 유지)를 반복하여 행하고, 열처리를 행하기 전, 열처리를 행한 후의 황색도(YI)를, JIS K7136에 준거하고, 일본전색공업주식회사제의 색채·탁도 동시측정기 「COH7700」을 이용하여 측정하였다. 열처리를 행하기 전의 황색도(YI)와 열처리를 행한 후의 황색도(YI)의 차가 작은 것일수록 내열성이 우수하다.
- [0330] (6)적층체의 내열성
- [0331] 실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리이미드 필름에 있어서, 유리전이온도(Tg)가 430°C 이상인 것에 대하여, 폴리이미드 필름과 무기층(무기막)으로 이루어지는 적층체(적층막)를 다음과 같이 제조하고, 내열성을 평가하였다.
- [0332] 화상표시장치용 디스플레이의 제조공정을 모방하여, 적층막을 제조하고, 열처리를 행하여, 열처리 후의 색상변화를 평가하였다.
- [0333] 실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리이미드 필름을 박리하지 않고, 폴리이미드 필름 상에 스퍼터에 의해 두께 300nm의 SiO_2 막을 성형하고, 그 위에 두께 1230nm의 ITO(산화인듐주석)막을 형성하였다.

- [0334] 얻어진 적층막에, 열처리(430℃에서 1시간 유지)를 반복하여 행하고, 열처리를 행하기 전, 열처리를 행한 후의 황색도(YI)를, JIS K7136에 준거하여, 일본전색공업주식회사제의 색채·탁도 동시측정기 「COH7700」을 이용하여 측정하였다. 열처리를 행하기 전의 황색도(YI)와 열처리를 행한 후의 황색도(YI)의 차가 작은 것일수록 내열성이 우수하다.
- [0335] 실시예 및 비교예에서 사용한 테트라카르본산성분 및 디아민성분, 그리고 그의 약호 등은 하기와 같다.
- [0336] <테트라카르본산성분>
- [0337] BPAF: 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물(JFE케미칼주식회사제; 식(a11)로 표시되는 화합물)
- [0338] 6FDA: 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(다이킨공업주식회사제; 식(a12)로 표시되는 화합물)
- [0339] s-BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물(미쯔비시케미칼주식회사제, 식(a211s)로 표시되는 화합물)
- [0340] <디아민성분>
- [0341] 4-BAAB: 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(일본순량약품주식회사제; 식(b111)로 표시되는 화합물)
- [0342] ABHQ: 1,4-비스(4-아미노벤조일옥시)벤젠(미쿠니제약공업주식회사제; 식(b112)로 표시되는 화합물)
- [0343] TFMB: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(세이카주식회사제)
- [0344] [0104]
- [0345] 실시예 및 비교예에 있어서 사용한, 용매 및 촉매의 약호 등은 하기와 같다.
- [0346] NMP: N-메틸-2-피롤리돈(도쿄순약공업주식회사제)
- [0347] TEA: 트리에틸아민(관동화학주식회사제)
- [0348] <실시예 1>
- [0349] 스테인리스제 반월형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 부착한 딥스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 500mL의 5구 둥근바닥 플라스크에, 4-BAAB 6.848g(0.030몰) 및 NMP 30.064g을 투입하고, 질소분위기하, 계 내 온도 70℃로 하고, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.
- [0350] 이 용액에, BPAF 9.169g(0.020몰) 및 NMP 10.000g을 일괄로 첨가한 후, 이미드화 촉매로서 TEA 0.101g, 및 NMP 5.000g을 투입하고, 맨틀히터로 가열하고, 약 20분간에 걸쳐 반응계 내 온도를 190℃까지 높였다. 유거되는 성분을 포집하면서, 반응계 내 온도를 190℃로 유지하여 1시간 환류하였다. 그 후, NMP를 89.468g 첨가하여, 반응계 내 온도를 50℃까지 냉각하고, 이미드반복구조단위를 갖는 올리고머를 포함하는 용액을 얻었다.
- [0351] 얻어진 용액에, s-BPDA 23.538g(0.080몰), 4-BAAB 15.978g(0.070몰) 및 NMP 30.000g을 일괄로 첨가하고, 50℃에서 5시간 교반하였다. 그 후, 고형분농도가 약 15질량%가 되도록 NMP를 첨가하고 균일화시킴으로써, 이미드반복구조단위와 아미드산반복구조단위를 갖는 공중합체(이미드-아미드산 공중합체)를 포함하는 바니시를 얻었다.
- [0352] 계속해서 유리판 상에, 얻어진 바니시를 스펀코트에 의해 도포하고, 핫플레이트에서 80℃, 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 열풍건조기 중 430℃에서 60분간 가열하여 용매를 증발시켜, 폴리이미드 필름을 얻었다. 필름의 물성 및 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0353] <실시예 2>
- [0354] BPAF 9.169g(0.020몰)을 6FDA 8.885g(0.020몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 고형분농도 약 15질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다.
- [0355] 얻어진 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 필름을 얻었다. 필름의 물성 및 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0356] <실시예 3>
- [0357] BPAF 9.169g(0.020몰)을 BPAF 13.7529g(0.030몰)으로 변경하고, 4-BAAB 6.848g(0.030몰)을 ABHQ 13.934g(0.040몰)으로 변경하고, s-BPDA 23.538g(0.080몰)을 s-BPDA 20.5954g(0.070몰)으로 변경하고, 4-BAAB 15.978g(0.070몰)을 ABHQ 20.902g(0.060몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 고형분농도 약 15질량%의

폴리이미드 바니시를 얻었다.

[0358] 얻어진 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 필름을 얻었다. 필름의 물성 및 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[0359] <실시예 4>

[0360] 4-BAAB 6.848g(0.030몰)을 ABHQ 10.451g(0.030몰)으로 변경하고, 4-BAAB 15.978g(0.070몰)을 ABHQ 24.385g(0.070몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 고형분농도 약 15질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다.

[0361] 얻어진 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 필름을 얻었다. 필름의 물성 및 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[0362] <비교예 1>

[0363] 4-BAAB 6.848g(0.030몰)을 TFMB 9.607g(0.030몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 고형분농도 약 15질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다.

[0364] 얻어진 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 필름을 얻었다. 필름의 물성 및 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[0365] <비교예 2>

[0366] 스테인리스제 반월형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 부착한 딥스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 500mL의 5구 둥근바닥 플라스크에, 4-BAAB 22.825g(0.100몰) 및 NMP 133.275g을 투입하고, 질소분위기하, 계 내 온도 50℃로 하고, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.

[0367] 이 용액에, BPAF 9.169g(0.020몰), s-BPDA 23.538g(0.080몰) 및 NMP 33.319g을 일괄로 첨가하고 실온(25℃)에서 5시간 교반하였다.

[0368] 그 후, 고형분농도가 약 15질량%가 되도록 NMP를 148.083g 첨가하고, 추가로 약 1시간 교반하여 균일화해서, 아미드산반복구조단위만을 갖는 폴리이미드산(PAA) 바니시를 얻었다.

[0369] 얻어진 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 필름을 얻었다. 필름의 물성 및 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[0370] [표 1]

표 1

| | | | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 비교예 1 | 비교예 2 | |
|-----------------------------|------------------------|------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| 이미드-아미드산 공중합체 (숫자는 몰비를 나타냄) | 이미드 부분 | 테트라카르본산 성분 (A1A) | BPAF (a11) | 20 | - | 30 | 20 | 20 | - |
| | | | 6FDA (a12) | - | 20 | - | - | - | - |
| | | 디아민성분 (B1B) | 4-BAAB (b111) | 30 | 30 | - | - | - | - |
| | | | ABHQ (b112) | - | - | 40 | 30 | - | - |
| | 아미드산 부분 | 테트라카르본산 성분 (A2A) | s-BPDA (a211s) | 80 | 80 | 70 | 80 | 80 | 80 |
| | | | BPAF (a11) | - | - | - | - | - | 20 |
| | | 디아민성분 (B2B) | 4-BAAB (b111) | 70 | 70 | - | - | 70 | 100 |
| | | | ABHQ (b112) | - | - | 60 | 70 | - | - |
| 폴리이미드필름 평가 | 필름두께 [μm] | | 9.0 | 9.5 | 8.0 | 8.0 | 9.0 | 7.5 | |
| | Tg [°C] | | 482 | 484 | 478 | 503 | 464 | 395 | |
| | CTE 100-400°C [ppm/°C] | | 10 | 6 | 17 | 7 | 18 | 30 | |
| | CTE 300-400°C [ppm/°C] | | 17 | 9 | 29 | 10 | 24 | 69 | |
| | Td1% [°C] | | 529 | 511 | 506 | 511 | 533 | 512 | |
| | 내열성 (열처리 전후의 YI) | 열처리 전 | 13 | 13 | 9 | 10 | 17 | - | |
| | | 열처리 1회째 | 15 | 17 | 11 | 12 | 22 | - | |
| | | 열처리 2회째 | 16 | 19 | 12 | 13 | 25 | - | |
| 적층체평가 | 내열성 (열처리 전후의 YI) | 열처리 전 | 9 | 10 | 6 | 7 | 21 | - | |
| | | 열처리 1회째 | 9 | 11 | 7 | 7 | 52 | - | |
| | | 열처리 2회째 | 10 | 11 | 8 | 8 | - | - | |

[0371] [표 1]

[0372] 표 1에 나타낸 바와 같이, 특정 이미드반복구조단위 및 아미드산반복구조단위를 갖는 실시예의 이미드-아미드산 공중합체로부터 얻어진 폴리이미드 필름은, 선팡창계수가 낮고, 내열성도 우수한 것을 알 수 있다.

- [0373] 나아가 특정 이미드반복구조단위 및 아미드산반복구조단위를 갖는 실시예 1~4의 이미드-아미드산 공중합체로부터 얻어진 폴리이미드 필름, 및 그 필름과 무기막의 적층체는 반복열처리를 행했을 때의 내열성이 특히 우수한 것이었다.
- [0374] 한편, 비교예 1의 이미드-아미드산 공중합체로부터 얻어진 폴리이미드 필름은, 폴리이미드 필름의 내열성 평가 및 적층체의 내열성 평가 어느 것에 있어서도 열처리를 행했을 때, 더욱 현저한 황색도의 변화가 보였다.
- [0375] 또한, 실시예 1과 비교예 2는 폴리이미드 필름을 구성하는 원료조성은 동일한데, 폴리아미드산으로부터 얻어진 비교예 2의 폴리이미드 필름은, 실시예 1의 폴리이미드 필름에 비해 유리전이온도가 낮고, 선팅창계수도 크므로, 내열성이 열등한 것이었다.