



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0162053  
(43) 공개일자 2024년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 73/10 (2006.01) C08G 73/16 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08G 73/1007 (2013.01)  
C08G 73/1042 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7031095  
(22) 출원일자(국제) 2023년03월13일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년09월13일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/009565  
(87) 국제공개번호 WO 2023/182038  
국제공개일자 2023년09월28일

(30) 우선권주장  
JP-P-2022-047253 2022년03월23일 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

스즈키, 코우지  
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 14 항

(54) 발명의 명칭 **중합체의 제조방법, 바니시, 및 바니시의 제조방법**

**(57) 요약**

디아민과 테트라카르본산 이무수물을 중합시켜 중합체를 얻는 공정1을 갖는 중합체의 제조방법으로서, 상기 공정 1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)가 1.00 이상, 1.03 미만이며, 상기 공정1이, 디아민과 테트라카르본산 이무수물을, tert-부탄올과 용매 존재하에서 중합시키는 공정이며, 상기 중합체가, 아미드산단위 및 이미드단위로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1 개를 반복단위로 하고, 중량평균 분자량이 300,000 이상인, 중합체의 제조방법이다.

(52) CPC특허분류

*C08G 73/1067* (2013.01)

*C08G 73/16* (2013.01)

*C08J 5/18* (2021.05)

*C09D 179/08* (2013.01)

*C08J 2379/08* (2013.01)

(72) 발명자

**하타케야마, 타쿠로**

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

**무라야, 타카히로**

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

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

디아민과 테트라카르본산 이무수물을 중합시켜 중합체를 얻는 공정1을 갖는 중합체의 제조방법으로서,

상기 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)가 1.00 이상, 1.03 미만이며,

상기 공정1이, 디아민과 테트라카르본산 이무수물을, tert-부탄올과 용매 존재하에서 중합시키는 공정이며,

상기 중합체가, 아미드산단위 및 이미드단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 반복단위로 하고, 중량평균 분자량이 300,000 이상인, 중합체의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중합체가, 폴리아미드산, 폴리이미드, 및 이미드-아미드산 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 중합체의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

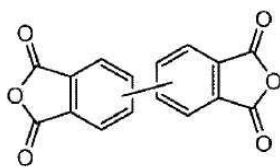
상기 중합체가 폴리아미드산으로서, 공정1이, 디아민과 용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물 및 tert-부탄올을 혼합하고, 중합시키는 공정인, 중합체의 제조방법.

#### 청구항 4

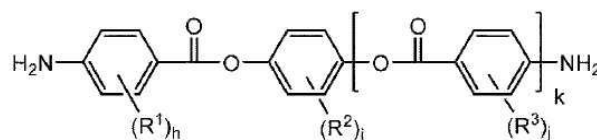
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 폴리아미드산으로서, 상기 테트라카르본산 이무수물이 하기 식(a1)로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 디아민이 하기 일반식(b1)로 표시되는 화합물을 포함하는, 중합체의 제조방법.

[화학식 1]



(a1)



(b1)

(식(b1) 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다.  $h$ ,  $i$ ,  $j$ ,  $k$ 는 0~4의 정수이다.)

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 중합체가, 이미드-아미드산 공중합체로서, 상기 테트라카르본산 이무수물이, 제1의 테트라카르본산 이무수물과 제2의 테트라카르본산 이무수물로 이루어지고, 상기 디아민이 제1의 디아민과 제2의 디아민으로 이루어지고, 상기 공정1이 하기 공정1-1 및 하기 공정1-2로 이루어지는, 중합체의 제조방법.

공정1-1: 제1의 테트라카르본산 이무수물과 제1의 디아민을, 용매 존재하에서 반응시켜, 이미드 올리고머를 얻는 공정

공정1-2: 공정1-1에서 얻어진 이미드 올리고머, 제2의 테트라카르본산 이무수물, 제2의 디아민 및 tert-부탄올

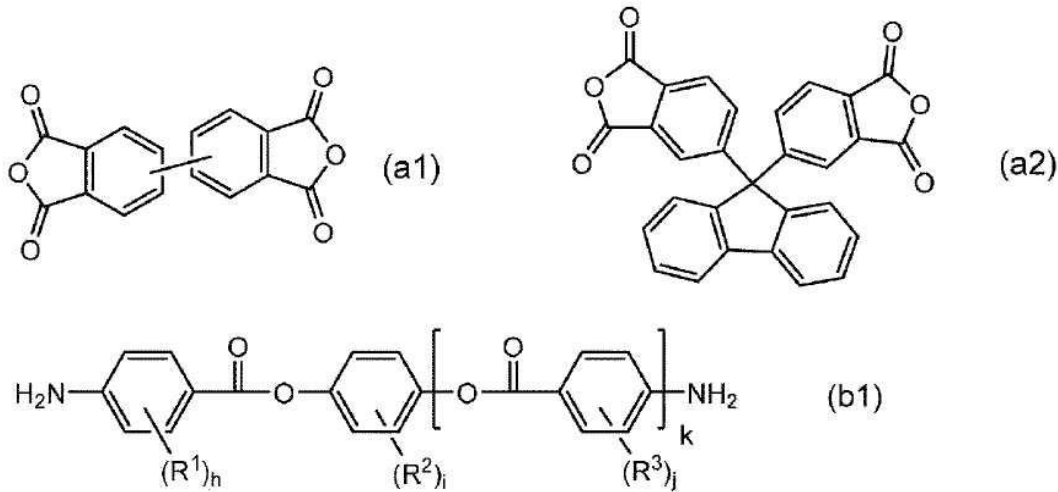
을 혼합하고, 중합시키는 공정

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 중합체가, 이미드-아미드산 공중합체로서, 상기 제1의 테트라카르본산 이무수물이 하기 식(a1)로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 제2의 테트라카르본산 이무수물이 하기 식(a2)로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 제1의 디아민 및 상기 제2의 디아민이 하기 식(b1)로 표시되는 화합물을 포함하는, 중합체의 제조방법.

[화학식 2]



(식(b1) 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

공정1에 있어서의 tert-부탄올의 양이, 공정1에 있어서의 테트라카르본산 이무수물의 전량에 대하여, 2몰% 이상인, 중합체의 제조방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법에 의해 얻어지는 중합체와, 용매를 포함하는 바니시.

**청구항 9**

디아민과 테트라카르본산 이무수물을 중합시켜 중합체를 얻는 공정1을 갖는 바니시의 제조방법으로서,

상기 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)가 1.00 이상, 1.03 미만이며,

상기 공정1이, 디아민과 테트라카르본산 이무수물을, tert-부탄올과 용매 존재하에서 중합시키는 공정이며,

상기 중합체가, 아미드산단위 및 이미드단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 반복단위로 하고, 중량평균 분자량이 300,000 이상이며,

상기 바니시가, 상기 중합체와 용매를 포함하는, 바니시의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 기재된 제조방법에 의해 얻어지는 바니시.

**청구항 11**

제8항 또는 제10항에 있어서,

23°C 보관 7일째의 점도의 증가율이, 0일째의 점도에 대하여 15% 이하인, 바니시.

**청구항 12**

제8항, 제10항 또는 제11항에 있어서,

용매가, 환상 아미드, 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 바니시.

**청구항 13**

제8항 또는 제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

용매가, N-메틸피롤리돈을 포함하는, 바니시.

**청구항 14**

제8항 또는 제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 바니시를 기재에 캐스트하는 공정과, 캐스트한 바니시를 건조하여, 중합체 필름을 형성하는 공정을 포함하는, 폴리이미드 필름의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 중합체의 제조방법, 바니시, 및 바니시의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

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

[0003] 이러한 폴리이미드 필름을 비롯한 폴리이미드 성형체를 제조하기 위한 원료로서, 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체를 용매에 용해한 용액인 바니시가 이용되고 있다. 얻어지는 폴리이미드 성형체의 성능을 향상시키고, 성형체의 제조를 용이하게 하기 위해 바니시에도 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 보존안정성의 향상을 목적으로 하여, 폴리아미드산 등의 폴리머와 용매와, 1가의 1급 아민, 1가의 알코올 등의 화합물을 특정량 함유하는 바니시가 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2021-014564호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

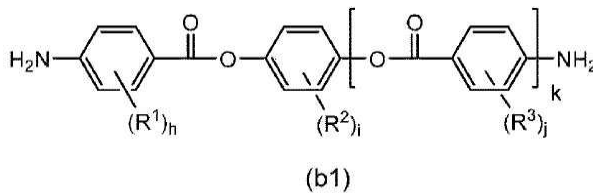
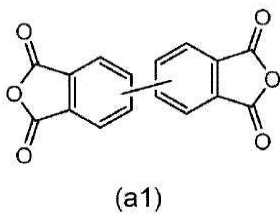
[0006] 폴리이미드 수지는 상기와 같이 우수한 성질을 갖고 있으나, 최근에는 더욱 높은 강도나 내열성이 요구되도록 되고 있다. 그 때문에, 폴리이미드 수지의 고분자량화가 필요하게 되고 있다. 또한, 목적으로 하는 폴리이미드 필름의 형상이나 두께, 용도에 따라, 다양한 수지농도의 바니시가 필요시되고 있다. 한편, 고분자량의 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체를 포함한 바니시는, 보존시에 점도의 상승이 일어나기 쉽다는 문제가 있었다. 나아가, 수지농도가 바뀌면 점도가 크게 변하는데, 용도에 따라 요구되는 수지농도는 상이하하다. 이와 같이 다양한 수지농도에 있어서, 바니시의 점도변화를 억제하고, 안정성을 유지하는 것은 곤란해지고 있었다. 특히 고분자량의 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체를 포함하면서도 보존안정성이 우수한 바니시가 요구되고 있었다.

[0007] 본 발명은 이러한 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 본 발명의 과제는, 고분자량의 수지를 포함함에도 불구하고

고, 폭넓은 점도범위에 있어서도 점도상승이 적어, 보존안정성이 우수한 바니시를 얻을 수 있는 중합체의 제조 방법, 이 중합체를 포함하는 바니시, 및 바니시의 제조방법을 제공하는 것에 있다.

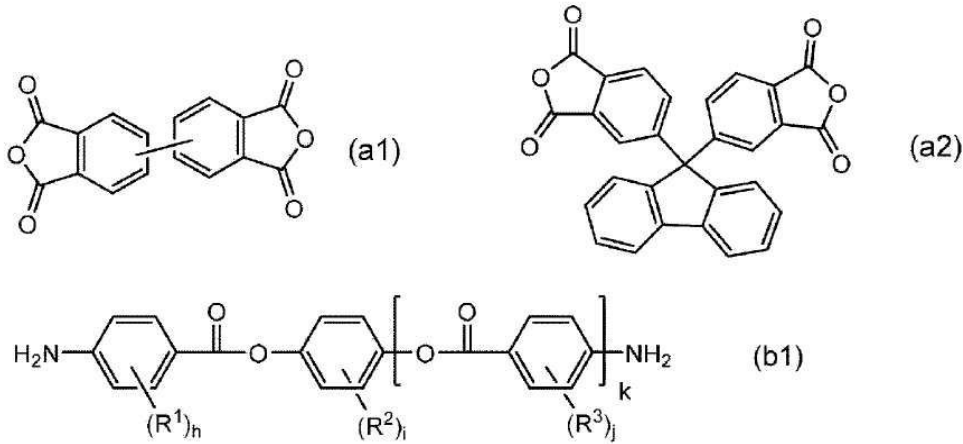
**과제의 해결 수단**

- [0008] 본 발명자들은, 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체인 중합체를 얻을 때에 모노머비를 특정의 범위로 하고, tert-부탄올 존재하에서 중합시킴으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0009] 즉, 본 발명은, 하기의 [1]~[14]에 관한 것이다.
- [0010] [1]디아민과 테트라카르본산 이무수물을 중합시켜 중합체를 얻는 공정1을 갖는 중합체의 제조방법으로서, 상기 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)가 1.00 이상, 1.03 미만이며, 상기 공정1이, 디아민과 테트라카르본산 이무수물을, tert-부탄올과 용매 존재하에서 중합시키는 공정이며, 상기 중합체가, 아미드산단위 및 이미드단위로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1개를 반복단위로 하고, 중량평균 분자량이 300,000 이상인, 중합체의 제조방법.
- [0011] [2]상기 중합체가, 폴리이미드산, 폴리이미드, 및 이미드-아미드산 공중합체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종인, 상기 [1]에 기재된 중합체의 제조방법.
- [0012] [3]상기 중합체가 폴리이미드산으로서, 공정1이, 디아민과 용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물 및 tert-부탄올을 혼합하고, 중합시키는 공정인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 중합체의 제조방법.
- [0013] [4]상기 중합체가 폴리이미드산으로서, 상기 테트라카르본산 이무수물이 하기 식(a1)로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 디아민이 하기 일반식(b1)로 표시되는 화합물을 포함하는, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 중합체의 제조방법.
- [0014] [화학식 1]



- [0015]
- [0016] (식(b1) 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)
- [0017] [5]상기 중합체가, 이미드-아미드산 공중합체로서, 상기 테트라카르본산 이무수물이, 제1의 테트라카르본산 이무수물과 제2의 테트라카르본산 이무수물로 이루어지고, 상기 디아민이 제1의 디아민과 제2의 디아민으로 이루어지고, 상기 공정1이 하기 공정1-1 및 하기 공정1-2로 이루어지는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 중합체의 제조 방법.
- [0018] 공정1-1: 제1의 테트라카르본산 이무수물과 제1의 디아민을, 용매 존재하에서 반응시켜, 이미드 올리고머를 얻는 공정
- [0019] 공정1-2: 공정1-1에서 얻어진 이미드 올리고머, 제2의 테트라카르본산 이무수물, 제2의 디아민 및 tert-부탄올을 혼합하고, 중합시키는 공정
- [0020] [6]상기 중합체가, 이미드-아미드산 공중합체로서, 상기 제1의 테트라카르본산 이무수물이 하기 식(a1)로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 제2의 테트라카르본산 이무수물이 하기 식(a2)로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 제1의 디아민 및 상기 제2의 디아민이 하기 식(b1)로 표시되는 화합물을 포함하는, 상기 [5]에 기재된 중합체의 제조방법.

[0021] [화학식 2]



[0022]

[0023] (식(b1) 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다.  $h$ ,  $i$ ,  $j$ ,  $k$ 는 0~4의 정수이다.)

[0024] [7]공정1에 있어서의 tert-부탄올의 양이, 공정1에 있어서의 테트라카르본산 이무수물의 전량에 대하여, 2몰% 이상인, 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 중합체의 제조방법.

[0025] [8]상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 제조방법에 의해 얻어지는 중합체와, 용매를 포함하는 바니시.

[0026] [9]디아민과 테트라카르본산 이무수물을 중합시켜 중합체를 얻는 공정1을 갖는 바니시의 제조방법으로서, 상기 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)가 1.00 이상, 1.03 미만이며, 상기 공정1이, 디아민과 테트라카르본산 이무수물, tert-부탄올과 용매 존재하에서 중합시키는 공정이며, 상기 중합체가, 아마이드산단위 및 이미드단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 반복단위로 하고, 중량평균 분자량이 300,000 이상이며, 상기 바니시가, 상기 중합체와 용매를 포함하는, 바니시의 제조방법.

[0027] [10]상기 [9]에 기재된 제조방법에 의해 얻어지는 바니시.

[0028] [11]23℃ 보관 7일째의 점도의 증가율이, 0일째의 점도에 대하여 15% 이하인, 상기 [8] 또는 [10]에 기재된 바니시.

[0029] [12]용매가, 환상 아마이드, 쇠상 아마이드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 [8], [10] 또는 [11]에 기재된 바니시.

[0030] [13]용매가, N-메틸피롤리돈을 포함하는, 상기 [8] 또는 [10]~[12] 중 어느 하나에 기재된 바니시.

[0031] [14]상기 [8] 또는 [10]~[13] 중 어느 하나에 기재된 바니시를 기재에 캐스트하는 공정과, 캐스트한 바니시를 건조하여, 중합체 필름을 형성하는 공정을 포함하는, 폴리이미드 필름의 제조방법.

### 발명의 효과

[0032] 본 발명에 따르면, 고분자량의 수지를 포함함에도 불구하고, 점도상승이 적어, 보존안정성이 우수한 바니시를 얻을 수 있는 중합체의 제조방법, 이 중합체를 포함하는 바니시, 및 바니시의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한, 해당 바니시를 이용하는 폴리이미드 필름의 제조방법도 제공할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

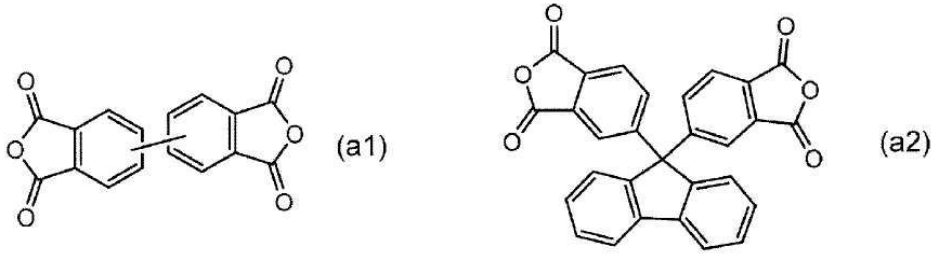
[0033] [중합체의 제조방법]

[0034] 본 발명의 중합체의 제조방법은, 디아민과 테트라카르본산 이무수물을 중합시켜 중합체를 얻는 공정1을 갖는 중합체의 제조방법으로서, 상기 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)가 1.00 이상, 1.03 미만이며, 상기 공정1이, 디아민과 테트라카르본산 이무수물, tert-부탄올과 용매 존재하에서 중합시키는 공정이며, 상기 중합체가, 아마이드산단위 및 이미드단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 반복단위로 하고, 중량평균 분자량이 300,000 이상인, 중합체

의 제조방법이다.

- [0035] <중합체>
- [0036] 우선, 상기 제조방법으로 제조되는 중합체에 대하여 설명한다.
- [0037] 상기 중합체는, 아미드산단위 및 이미드단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 반복단위로 하는데, 바람직하게는 아미드산단위를 구성단위로 하고, 보존안정성을 높이는 관점에서는, 보다 바람직하게는 아미드산단위 및 이미드단위의 양방을 반복단위로 한다.
- [0038] 여기서 「아미드산단위를 반복단위로 한다」란, 하기 테트라카르본산 이무수물과 디아민이 1개씩 결합하여, 아미드산구조를 가진 1개의 단위를 말하고, 상기 중합체에 있어서 반복되는 최소의 단위를 말한다. 또한, 「이미드단위를 반복단위로 한다」란, 하기 테트라카르본산 이무수물과 디아민이 1개씩 결합하고, 이미드구조를 가진 1개의 단위를 말하고, 상기 중합체에 있어서 반복되는 최소의 단위를 말한다.
- [0039] 상기 중합체는, 바람직하게는 폴리아미드산, 폴리아미드, 및 이미드-아미드산 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 보다 바람직하게는 폴리아미드산, 및 이미드-아미드산 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 고분자량의 중합체를 얻는 관점에서는, 더욱 바람직하게는 폴리아미드산이며, 보존안정성을 높이는 관점에서는, 더욱 바람직하게는 이미드-아미드산 공중합체이다.
- [0040] 상기 중합체의 중량평균 분자량(Mw)은, 얻어지는 폴리아미드 필름의 기계적 강도의 관점에서, 300,000 이상이며, 바람직하게는 400,000 이상이며, 보다 바람직하게는 500,000 이상이다. 또한, 상한에는 제한은 없으나, 바람직하게는 1,000,000 이하이며, 보다 바람직하게는 700,000 이하이다. 또한, 수평균 분자량은, 동일한 관점에서, 바람직하게는 50,000~500,000이다. 한편, 해당 중합체의 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은, 겔 여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리스티렌(PS) 환산값으로부터 구할 수 있다.
- [0041] 상기와 같이, 상기 공정1에서는, 디아민과 테트라카르본산 이무수물을, tert-부탄올의 존재하에서 중합시키므로, 상기 중합체는 말단의 일부에 tert-부탄올유래의 tert-부톡시기를 갖는다.
- [0042] (중합체의 각 구성단위)
- [0043] 상기 중합체는, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A 및 디아민에서 유래하는 구성단위B를 갖는다.
- [0044] 한편, 중합체가 폴리아미드산인 경우, 구성단위A 및 구성단위B는 아미드산구조를 형성하고 있고, 중합체가 폴리아미드인 경우, 구성단위A 및 구성단위B는 이미드구조를 형성하고 있으며, 중합체가 이미드-아미드산 공중합체인 경우, 구성단위A 및 구성단위B는 이미드구조와 아미드산구조 모두 형성하고 있는데, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 구성단위A, 디아민에서 유래하는 구성단위를 구성단위B라고 총칭한다.
- [0045] (구성단위A)
- [0046] 구성단위A는, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위이며, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위이면, 특별히 제한은 없는데, 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위이다.
- [0047] 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 부여하는 방향족 테트라카르본산 이무수물로는, 비페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA), 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물(BPAF), 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물, 3,3',4,4'-디페닐설포테트라카르본산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르본산 이무수물 등을 들 수 있다.
- [0048] 이들 중에서도, 고분자량화를 달성시키는 관점에서, 바람직하게는 하기 식(a1)로 표시되는 화합물 및 하기 식(a2)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이며, 보다 바람직하게는 하기 식(a1)로 표시되는 화합물이다.
- [0049] 즉, 구성단위A는 바람직하게는 하기 식(a1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A1) 및 하기 식(a2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 식(a1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A1)를 포함한다.

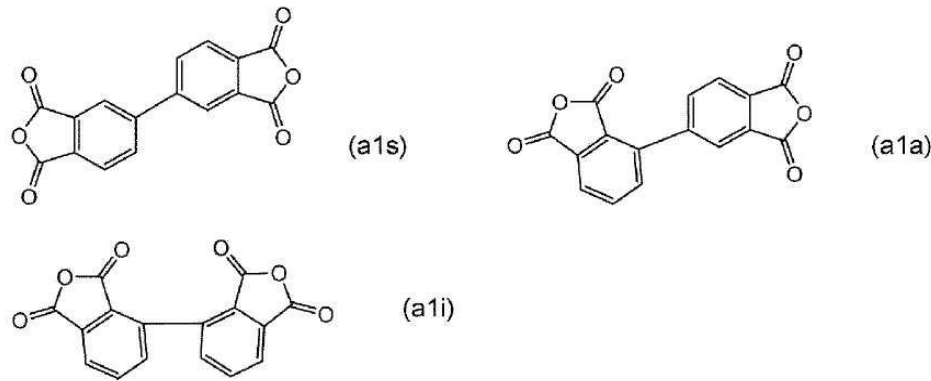
[0050] [화학식 3]



[0051]

[0052] 식(a1)로 표시되는 화합물은, 비페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA)이며, 그의 구체예로는, 하기 식(a1s)로 표시되는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물(s-BPDA), 하기 식(a1a)로 표시되는 2,3,3',4'-비페닐테트라카르본산 이무수물(a-BPDA), 하기 식(a1i)로 표시되는 2,2',3,3'-비페닐테트라카르본산 이무수물(i-BPDA)을 들 수 있다. 그 중에서도, 하기 식(a1s)로 표시되는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물(s-BPDA)이 바람직하다.

[0053] [화학식 4]



[0054]

[0055] 식(a2)로 표시되는 화합물은, 9,9'-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물(BPAF)이다.

[0056] 상기 중합체가 폴리아미드산인 경우, 구성단위(A1)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0057] 상기 중합체가 이미드-아미드산 공중합체인 경우, 폴리아미드단위에는, 구성단위(A2)를 포함하고, 폴리아미드산 단위에는, 구성단위(A1)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0058] 구성단위A는, 방향족 테트라카르본산 이무수물 이외의 구성단위를 포함할 수도 있다. 그러한 구성단위를 부여하는 테트라카르본산 이무수물로는, 특별히 한정되지 않으나, 지환식 테트라카르본산 이무수물, 및 지방족 테트라카르본산 이무수물을 들 수 있다.

[0059] 지환식 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 부여하는 지환식 테트라카르본산 이무수물로는, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물, 노보난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜탄온- $\alpha'$ -스피로-2'-노보난-5,5'-,6,6'-테트라카르본산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥타-7-엔-2,3,5,6-테트라카르본산 이무수물, 디시클로헥실테트라카르본산 이무수물, 5,5'-(1,4-phenylene)-bis[hexahydro-4,7-Methanoisobenzofuran-1,3-dione], 5,5'-비스-2-노보넨-5,5',6,6'-테트라카르본산-5,5',6,6'-이무수물, 또는 이들의 위치이성체 등을 들 수 있다.

[0060] 지방족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 부여하는 지방족 테트라카르본산 이무수물로는, 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 이무수물 등을 들 수 있다.

[0061] 구성단위A에 임의로 포함되는 구성단위는, 1종일 수도 있고, 2종 이상일 수도 있다.

[0062] 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 않

는 테트라카르본산 이무수물을 의미한다.

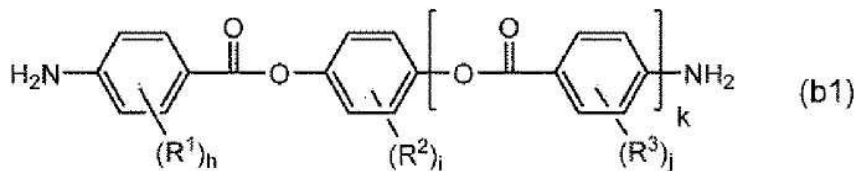
[0063] (구성단위B)

[0064] 구성단위B는, 디아민에서 유래하는 구성단위이며, 디아민에서 유래하는 구성단위이면, 특별히 제한은 없으나, 바람직하게는 방향족 디아민에서 유래하는 구성단위를 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 디아민에서 유래하는 구성단위이다.

[0065] 방향족 디아민에서 유래하는 구성단위를 부여하는 방향족 디아민으로는, 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(4-BAAB), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 3,5-디아미노안식향산(3,5-DABA), 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(BAFL), 1,4-페닐렌디아민, p-자일렌렌디아민, 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 등을 들 수 있다.

[0066] 방향족 디아민 중에서도, 고분자량화를 달성시키는 관점에서, 바람직하게는 하기 식(b1)로 표시되는 화합물이다.

[0067] [화학식 5]



[0068]

[0069] (식(b1) 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)

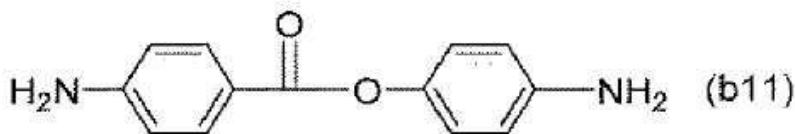
[0070] 즉, 구성단위B는 바람직하게는 상기 식(b1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B1)를 포함한다.

[0071] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로, 메틸기, 트리플루오로메틸기이다.

[0072] h, i, j, k는 0~4의 정수이며, h, i, j, k는 각각 0이 바람직하다.

[0073] 한편, 구성단위B에 상기 식(b1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B1)를 포함하는 경우, 구성단위A에 상기 식(a1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A1)를 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 중합체의 구성단위A가, 상기 식(a1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A1)를 포함하고, 또한 상기 중합체의 구성단위B가, 상기 식(b1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B1)를 포함하는 것이 바람직하다. 상기의 구성단위의 조합으로 함으로써, 필름물성이 우수한 고분자량의 중합체를 얻을 수 있고, 본 발명의 효과인 보존안정성을 보다 명확히 발현시킬 수 있다.

[0074] [화학식 6]



[0075]

[0076] 상기 식(b1)로 표시되는 화합물 중에서도, 식(b11)로 표시되는 화합물(4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(4-BAAB))이 특히 바람직하다.

[0077] 즉, 구성단위B는 특히 바람직하게는 상기 식(b11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B11)를 포함한다.

[0078] 한편, 구성단위B에 상기 식(b11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B11)를 포함하는 경우, 구성단위A에 상기 식(a1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A1)를 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 중합체의 구성단위A가, 상기 식(a1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A1)를 포함하고, 또한 상기 중합체의 구성

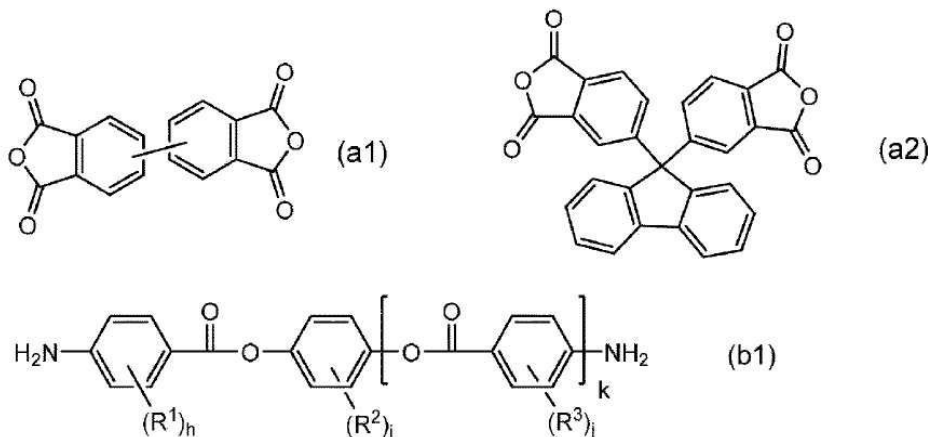
단위B가, 상기 식(b11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B11)를 포함하는 것이 바람직하다. 상기의 구성단위의 조합으로 함으로써, 필름물성이 우수한 고분자량의 중합체를 얻을 수 있고, 본 발명의 효과인 보존 안정성을 특히 명확히 발현시킬 수 있다.

- [0079] 구성단위B는, 방향족 디아민 이외의 구성단위를 포함할 수도 있다. 그러한 구성단위를 부여하는 디아민으로는, 특별히 한정되지 않으나, 지환식 디아민, 및 지방족 디아민을 들 수 있다.
- [0080] 지환식 디아민에서 유래하는 구성단위를 부여하는 지환식 디아민으로는, 1,3-비스(아미노메틸)시클로hex산, 및 1,4-비스(아미노메틸)시클로hex산 등을 들 수 있다.
- [0081] 지방족 디아민에서 유래하는 구성단위를 부여하는 지방족 디아민으로는, 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민 등을 들 수 있다.
- [0082] 구성단위B에 임의로 포함되는 구성단위는, 1종일 수도 있고, 2종 이상일 수도 있다.
- [0083] 한편, 본 명세서에 있어서, 방향족 디아민이란 방향환을 1개 이상 포함하는 디아민을 의미하고, 지환식 디아민이란 지환을 1개 이상 포함하고, 또한 방향환을 포함하지 않는 디아민을 의미하고, 지방족 디아민이란 방향환도 지환도 포함하지 않는 디아민을 의미한다.
- [0084] (중합체의 제조방법 및 바니시의 제조방법)
- [0085] 상기 중합체의 제조방법은, 상기 서술한 바와 같이, 디아민과 테트라카르본산 이무수물을 중합시켜 중합체를 얻는 공정1을 갖고, 상기 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)가 1.00 이상, 1.03 미만이며, 상기 공정1이, 디아민과 테트라카르본산 이무수물을, tert-부탄올과 용매 존재하에서 중합시키는 공정인데, 다음의 방법에 따른 것이 바람직하다.
- [0086] 상기 중합체에는, 이미드단위 및 아미드산단위 중 어느 하나, 또는 양방을 포함하는데, 제조방법을 바꿈으로써, 이들을 조절할 수 있다.
- [0087] 구체적으로는, 이미드단위와 아미드산단위의 양방을 포함하는 경우의 제조방법(이미드-아미드산 공중합체의 제조방법)에 있어서, 이미드단위를 주로서 포함하는 부분(폴리이미드부분)을 제조하는 공정만을 이용함으로써, 실질적으로 이미드단위로 이루어지는 중합체(폴리아미드)가 얻어지고, 아미드산단위를 주로서 포함하는 부분(폴리아미드산부분)을 제조하는 공정만을 이용함으로써, 실질적으로 아미드산단위로 이루어지는 중합체(폴리아미드산)를 얻을 수 있다.
- [0088] 상기 방법에 따르면, 용매에 용해한 중합체를 포함하는 중합체용액이 얻어진다. 본 발명의 바니시는, 상기 서술한 중합체용액에, 더욱 용매를 추가한 것이어도 되고, 농축하여 용매를 저감한 것이어도 된다. 따라서, 본 발명의 바니시의 제조방법에는, 상기 중합체의 제조방법이 포함된다.
- [0089] 즉, 본 발명의 바니시의 제조방법은, 디아민과 테트라카르본산 이무수물을 중합시켜 중합체를 얻는 공정1을 갖는 바니시의 제조방법으로서, 상기 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)가 1.00 이상, 1.03 미만이며, 상기 공정1이, 디아민과 테트라카르본산 이무수물을, tert-부탄올과 용매 존재하에서 중합시키는 공정이며, 상기 중합체가, 아미드산단위 및 이미드단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 반복단위로 하고, 중량평균 분자량이 300,000 이상이며, 상기 바니시가, 상기 중합체와 용매를 포함하는, 바니시의 제조방법이다.
- [0090] 상기 바니시는, 상기 서술한 중합체의 제조방법으로 얻어진 중합체용액 그 자체일 수도 있고, 더욱 용매를 추가한 것이어도 되고, 농축 등에 의해 용매를 저감한 것이어도 된다. 즉, 상기 바니시의 제조방법은, 상기 공정1만을 갖는 방법, 상기 공정1의 후에 용매를 추가하는 공정을 갖는 방법, 또는 상기 공정1의 후에 용매를 저감하는 공정을 갖는 방법 중 어느 하나일 수도 있다.
- [0091] 상기와 같이 본 발명의 제조방법으로 얻어지는 중합체가, 이미드-아미드산 공중합체인지, 폴리아미드인지, 폴리아미드산인지에 따라, 호적한 공정1의 조건은 상이하나, 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)는 1.00 이상, 1.03 미만이다. 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)는, 바람직하게는 1.005 이상이며, 보다 바람직하게는 1.010 이상이다. 또한, 바람직하게는 1.025 이하이며, 보다 바람직하게는 1.020 이하이다. 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비를 상기 범위로 함으로써, 고분자량의 중합체를 얻을 수 있고, 고분자량의 중합체를 포함함에도 불구하고, 점도상승이 적어, 보존안정

성이 우수한 바니시를 얻을 수 있다.

- [0092] 또한, 공정1에서 이용되는 tert-부탄올의 양은, 공정1에 있어서의 테트라카르본산 이무수물의 전량에 대하여, 바람직하게는 2몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 2.5몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 3몰% 이상이다. 또한, 바람직하게는 5몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 4몰% 이하이며, 더욱 바람직하게는 3.5몰% 이하이다. 공정1에 있어서의 tert-부탄올의 양을 상기 범위로 함으로써, 고분자량의 중합체를 포함함에도 불구하고, 점도상승이 적어, 보존안정성이 우수한 바니시를 얻을 수 있다.
- [0093] 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비를 상기 범위로 하고, tert-부탄올을 이용함으로써, 고분자량의 중합체를 포함함에도 불구하고, 점도상승이 적어, 보존안정성이 우수한 바니시를 얻을 수 있는 이유는 정확하지는 않으나, 산이무수물과 tert-부탄올이 반응함으로써, 디아민과 산이무수물의 반응을 억제하고 있는 것이 생각된다.
- [0094] 이하에, 상기 제조방법으로 얻어지는 중합체가, 이미드-아미드산 공중합체인 경우, 폴리이미드인 경우, 폴리아미드산인 경우로 나누어 상세히 설명한다.
- [0095] (이미드-아미드산 공중합체의 제조방법)
- [0096] 이미드단위와 아미드산단위의 양방을 포함하는 중합체(이하 이미드-아미드산 공중합체라고도 한다)인 경우의 바람직한 제조방법은, 테트라카르본산 이무수물이, 제1의 테트라카르본산 이무수물과 제2의 테트라카르본산 이무수물로 이루어지고, 디아민이 제1의 디아민과 제2의 디아민으로 이루어지고, 공정1이 하기 공정1-1 및 하기 공정1-2로 이루어진다.
- [0097] 공정1-1: 제1의 테트라카르본산 이무수물과 제1의 디아민을, 용매 존재하에서 반응시켜, 이미드 올리고머를 얻는 공정
- [0098] 공정1-2: 공정1-1에서 얻어진 이미드 올리고머, 제2의 테트라카르본산 이무수물, 제2의 디아민 및 tert-부탄올을 혼합하고, 중합시키는 공정
- [0099] 각 공정에서 사용하는 바람직한 테트라카르본산 이무수물 및 디아민에 대해서는, 각 공정의 설명에서 서술하나, 본 발명의 제조방법으로 얻어지는 중합체가 이미드-아미드산 공중합체인 경우, 바람직하게는, 상기 제1의 테트라카르본산 이무수물이 하기 식(a1)로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 제2의 테트라카르본산 이무수물이 하기 식(a2)로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 제1의 디아민 및 상기 제2의 디아민이 하기 식(b1)로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0100] [화학식 7]



- [0101] .
- [0102] (식(b1) 중,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다. h, i, j, k는 0~4의 정수이다.)
- [0103]  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타내고, 바람직하게는  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ 은 각각 독립적으로, 메틸기, 트리플루오로메틸기이다.
- [0104] h, i, j, k는 0~4의 정수이며, h, i, j, k는 각각 0이 바람직하다.

- [0105] [공정1-1]
- [0106] 공정1-1은, 이미드부분을 구성하는 제1의 테트라카르본산 이무수물과 제1의 디아민을, 용매 존재하에서 반응시켜, 이미드 올리고머를 얻는 공정이다.
- [0107] 공정1-1에서 사용하는 제1의 테트라카르본산 이무수물로는, 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물을 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물이다. 또한, 바람직하게는 상기 식(a2)로 표시되는 화합물을 포함한다. 제1의 테트라카르본산 이무수물에는, 방향족 테트라카르본산 이무수물 이외의 테트라카르본산 이무수물을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0108] 공정1-1에서 사용하는 제1의 디아민으로는, 바람직하게는 방향족 디아민을 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 디아민이다. 또한, 바람직하게는 상기 식(b1)로 표시되는 화합물을 포함하고, 보다 바람직하게는 상기 식(b1 1)로 표시되는 화합물을 포함한다. 제1의 디아민에는, 방향족 디아민 이외의 디아민을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0109] 공정1-1에 있어서, 테트라카르본산 이무수물에 대한 디아민은, 1.01~2몰인 것이 바람직하고, 1.05~1.9몰인 것이 보다 바람직하고, 1.1~1.7몰인 것이 더욱 바람직하다.
- [0110] 공정1-1에서 이미드 올리고머를 얻기 위한, 제1의 테트라카르본산 이무수물과 제1의 디아민을 반응시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다.
- [0111] 구체적인 반응방법으로는, (1)테트라카르본산 이무수물, 디아민, 및 용매를 반응기에 투입하고, 10~110℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 이미드화반응을 행하는 방법, (2)디아민 및 용매를 반응기에 투입하여 용해시킨 후, 테트라카르본산 이무수물을 투입하고, 필요에 따라 10~110℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 이미드화반응을 행하는 방법, (3)테트라카르본산 이무수물, 디아민, 및 용매를 반응기에 투입하고, 즉시 승온하여 이미드화반응을 행하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0112] 이미드화반응에서는, 디스타크장치 등을 이용하여, 제조시에 생성되는 물을 제거하면서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 이러한 조작을 행함으로써, 중합도 및 이미드화율을 보다 상승시킬 수 있다.
- [0113] 상기의 이미드화반응에 있어서는, 공지의 이미드화촉매를 이용할 수 있다. 이미드화촉매로는, 염기촉매 또는 산촉매를 들 수 있다.
- [0114] 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.
- [0115] 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 이용할 수도 있다.
- [0116] 상기 중, 취급성의 관점에서, 염기촉매가 바람직하고, 유기염기촉매가 보다 바람직하고, 트리에틸아민 및 트리에틸렌디아민으로부터 선택되는 1종 이상이 더욱 바람직하고, 트리에틸아민이 보다 더욱 바람직하다.
- [0117] 이미드화반응의 온도는, 반응을 및 겔화 등의 역제의 관점에서, 바람직하게는 120~250℃, 보다 바람직하게는 160~200℃이다. 또한, 반응시간은, 생성수의 유출개시 후, 바람직하게는 0.5~10시간이다.
- [0118] 상기 방법에 의해, 용매에 용해된 이미드 올리고머를 포함하는 용액이 얻어진다. 공정1-1에서 얻어진 이미드 올리고머를 포함하는 용액에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 공정1-1에 있어서 제1의 테트라카르본산 이무수물이나 제1의 디아민으로서 사용한 성분의 적어도 일부가 미반응 모노머로서 함유되어 있을 수도 있다.
- [0119] [공정1-2]
- [0120] 본 발명의 제조방법에 있어서의 공정1-2는, 공정1-1에서 얻어진 이미드 올리고머, 제2의 테트라카르본산 이무수물, 제2의 디아민 및 tert-부탄올을 혼합하고, 중합시키는 공정이다.
- [0121] 공정1-2에서 사용하는 제2의 테트라카르본산 이무수물로는, 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물을 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물이다. 또한, 바람직하게는 상기 식(a1)로 표시되는

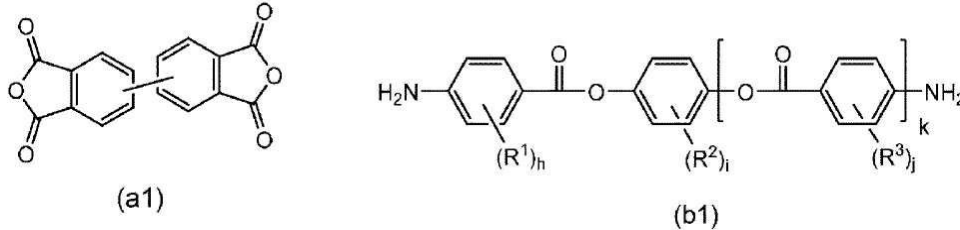
화합물을 포함한다. 제2의 테트라카르본산 이무수물에는, 방향족 테트라카르본산 이무수물 이외의 테트라카르본산 이무수물을 포함하고 있을 수도 있다.

- [0122] 공정1-2에서 사용하는 제2의 디아민으로는, 바람직하게는 방향족 디아민을 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 디아민이다. 또한, 바람직하게는 상기 식(b1)로 표시되는 화합물을 포함하고, 보다 바람직하게는 상기 식(b1)로 표시되는 화합물을 포함한다. 제2의 디아민에는, 방향족 디아민 이외의 디아민을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0123] 공정1-1 및 공정1-2 전체에 있어서의 테트라카르본산 이무수물에 대한 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)는 1.00 이상, 1.03 미만이므로, 공정1-2에 있어서의, 테트라카르본산 이무수물에 대한 디아민의 몰비는, 상기 공정1-1에서 이용한 각각의 양을 고려하여, 공정1-1 및 공정1-2 전체에 있어서의 비가 1.00 이상, 1.03 미만이 되도록 결정한다. 그 중에서도, 공정1-2에 있어서의, 테트라카르본산 이무수물에 대한 디아민의 몰비는, 0.70~1.00몰인 것이 바람직하고, 0.80~0.95몰인 것이 보다 바람직하고, 0.85~0.90몰인 것이 더욱 바람직하다.
- [0124] 공정1-2에 있어서는, 상기 이미드 올리고머, 제2의 테트라카르본산 이무수물, 제2의 디아민에 더하여, tert-부탄올을 혼합한다. 공정1-2에서 이용되는 tert-부탄올의 양에는 제한은 없으나, 공정1-1과 공정1-2 전체에 있어서의 테트라카르본산 이무수물의 전량에 대하여, 바람직하게는 2몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 2.5몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 3몰% 이상이다. 또한, 바람직하게는 5몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 4몰% 이하이며, 더욱 바람직하게는 3.5몰% 이하이다. 공정1-2에 있어서의 tert-부탄올의 양을 상기 범위로 함으로써, 고분자량의 중합체를 포함함에도 불구하고, 점도상승이 적어, 보존안정성이 우수한 바니시를 얻을 수 있다.
- [0125] 공정1-2에 있어서, 공정1-1에서 얻어진 이미드 올리고머, 제2의 테트라카르본산 이무수물, 제2의 디아민을 중합시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다.
- [0126] 구체적인 반응방법으로는, (1)이미드 올리고머, 제2의 테트라카르본산 이무수물, 제2의 디아민 및 tert-부탄올을 반응기에 투입하고, 0~120℃, 바람직하게는 5~80℃의 범위에서 1~72시간 교반하는 방법, (2)이미드 올리고머 및 용매를 반응기에 투입하여 용해시킨 후, 제2의 테트라카르본산 이무수물, 제2의 디아민 및 tert-부탄올을 투입하고, 0~120℃, 바람직하게는 5~80℃의 범위에서 1~72시간 교반하는 방법, 등을 들 수 있다.
- [0127] 한편, 어느 방법에 있어서도, 디아민은 미리 용매에 용해해 두는 것이 바람직하다.
- [0128] 80℃ 이하에서 반응시키는 경우에는, 공정1-2에서 얻어지는 공중합체의 분자량이 중합시의 온도이력에 의존하여 변동하는 일 없이, 또한 열이미드화의 진행도 억제할 수 있으므로, 해당 공중합체를 안정되게 제조할 수 있다.
- [0129] 얻어지는 용액 중의 공중합체의 농도는, 통상 1~50질량%이며, 바람직하게는 3~35질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다.
- [0130] 상기 제조방법으로 얻어지는 이미드-아미드산 공중합체의 중량평균 분자량(Mw)은, 얻어지는 폴리이미드 필름의 기계적 강도의 관점에서, 300,000 이상이며, 바람직하게는 400,000 이상이며, 보다 바람직하게는 500,000 이상이다. 또한, 상한에는 제한은 없으나, 바람직하게는 1,000,000 이하이며, 보다 바람직하게는 700,000 이하이다. 또한, 수평균 분자량은, 동일한 관점에서, 바람직하게는 50,000~500,000이다. 한편, 해당 공중합체의 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은, 겔 여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리스티렌(PS) 환산값으로부터 구할 수 있다.
- [0131] (폴리아미드산의 제조방법)
- [0132] 아미드산단위를 포함하는 중합체(폴리아미드산이라고도 한다)인 경우의 바람직한 제조방법은, 상기 공정1이, 디아민과 용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물 및 tert-부탄올을 혼합하고, 중합시키는 공정이다.
- [0133] 공정1에서 사용하는 테트라카르본산 이무수물로는, 상기한 바와 같이, 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물을 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물이다. 또한, 바람직하게는 상기 식(a1)로 표시되는 화합물을 포함한다. 테트라카르본산 이무수물에는, 방향족 테트라카르본산 이무수물 이외의 테트라카르본산 이무수물을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0134] 공정1에서 사용하는 디아민으로는, 상기한 바와 같이, 바람직하게는 방향족 디아민을 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 디아민이다. 또한, 바람직하게는 상기 식(b1)로 표시되는 화합물을 포함하고, 보다 바람직하게는 상기 식(b11)로 표시되는 화합물을 포함한다. 디아민에는, 방향족 디아민 이외의 디아민을 포함하고 있을 수도

있다.

[0135] 즉, 본 발명의 제조방법으로 얻어지는 중합체가 폴리아미드산인 경우, 바람직하게는 상기 테트라카르본산 이무수물이 하기 식(a1)로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 디아민이 하기 일반식(b1)로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0136] [화학식 8]



[0137] (식(b1) 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타낸다.  $h$ ,  $i$ ,  $j$ ,  $k$ 는 0~4의 정수이다.)

[0139]  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타내고, 바람직하게는  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 각각 독립적으로, 메틸기, 트리플루오로메틸기이다.

[0140]  $h$ ,  $i$ ,  $j$ ,  $k$ 는 0~4의 정수이며,  $h$ ,  $i$ ,  $j$ ,  $k$ 는 각각 0이 바람직하다.

[0141] 공정1에 있어서의 테트라카르본산 이무수물에 대한 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)는, 상기한 바와 같이, 1.00 이상, 1.03 미만이다. 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)는, 바람직하게는 1.005 이상이며, 보다 바람직하게는 1.010 이상이다. 또한, 바람직하게는 1.025 이하이며, 보다 바람직하게는 1.020 이하이다. 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비를 상기 범위로 함으로써, 고분자량의 중합체를 얻을 수 있고, 고분자량의 중합체를 포함함에도 불구하고, 점도상승이 적어, 보존안정성이 우수한 바니시를 얻을 수 있다.

[0142] 공정1에 있어서는, 디아민과 용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물 및 tert-부탄올을 혼합하고, 중합시킨다. 공정1에서 이용되는 tert-부탄올의 양에는 제한은 없으나, 상기한 바와 같이, 공정1에 있어서의 테트라카르본산 이무수물의 전량에 대하여, 바람직하게는 2몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 2.5몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 3몰% 이상이다. 또한, 바람직하게는 5몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 4몰% 이하이며, 더욱 바람직하게는 3.5몰% 이하이다. 공정1에 있어서의 tert-부탄올의 양을 상기 범위로 함으로써, 고분자량의 중합체를 포함함에도 불구하고, 점도상승이 적어, 보존안정성이 우수한 바니시를 얻을 수 있다.

[0143] 공정1에 있어서, 테트라카르본산 이무수물과 디아민을 중합시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 이용할 수 있다.

[0144] 구체적인 반응방법으로는, 디아민과 용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물 및 tert-부탄올을 반응기에 투입하고, 0~120℃, 바람직하게는 5~80℃의 범위에서 1~72시간 교반하는 방법 등을 들 수 있다.

[0145] 80℃ 이하에서 반응시키는 경우에는, 공정1에서 얻어지는 폴리아미드산의 분자량이 중합시의 온도이력에 의존하여 변동하는 일 없이, 또한 열이미드화의 진행도 억제할 수 있으므로, 해당 폴리아미드산을 안정되게 제조할 수 있다.

[0146] 얻어지는 용액 중의 폴리아미드산의 농도는, 통상 1~50질량%이며, 바람직하게는 3~35질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다.

[0147] 상기 제조방법으로 얻어지는 폴리아미드산의 중량평균 분자량( $M_w$ )은, 얻어지는 폴리이미드 필름의 기계적 강도의 관점에서, 300,000 이상이며, 바람직하게는 400,000 이상이며, 보다 바람직하게는 500,000 이상이다. 또한, 상한에는 제한은 없으나, 바람직하게는 1,000,000 이하이며, 보다 바람직하게는 700,000 이하이다. 또한, 수평균 분자량은, 동일한 관점에서, 바람직하게는 50,000~500,000이다. 한편, 해당 폴리아미드산의 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은, 겔 여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리스티렌(PS) 환산값으로부터 구할 수 있다.

[0148] (폴리이미드의 제조방법)

- [0149] 이미드단위를 포함하는 중합체(폴리이미드라고도 한다)인 경우의 바람직한 제조방법은, 상기 공정1이, 디아민과 용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물 및 tert-부탄올을 혼합하고, 중합시키는 공정이다.
- [0150] 공정1에서 사용하는 테트라카르본산 이무수물로는, 상기한 바와 같이, 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물을 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물이다. 또한, 바람직하게는 상기 식(a1)로 표시되는 화합물을 포함한다. 테트라카르본산 이무수물에는, 방향족 테트라카르본산 이무수물 이외의 테트라카르본산 이무수물을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0151] 공정1에서 사용하는 디아민으로는, 상기한 바와 같이, 바람직하게는 방향족 디아민을 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 디아민이다. 또한, 바람직하게는 상기 식(b1)로 표시되는 화합물을 포함하고, 보다 바람직하게는 상기 식(b11)로 표시되는 화합물을 포함한다. 디아민에는, 방향족 디아민 이외의 디아민을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0152] 공정1에 있어서의 테트라카르본산 이무수물에 대한 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)는, 상기한 바와 같이, 1.00 이상, 1.03 미만이다. 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비(디아민/테트라카르본산 이무수물)는, 바람직하게는 1.005 이상이며, 보다 바람직하게는 1.010 이상이다. 또한, 바람직하게는 1.025 이하이며, 보다 바람직하게는 1.020 이하이다. 공정1에 있어서의 상기 테트라카르본산 이무수물에 대한 상기 디아민의 몰비를 상기 범위로 함으로써, 고분자량의 중합체를 얻을 수 있고, 고분자량의 중합체를 포함함에도 불구하고, 점도상승이 적어, 보존안정성이 우수한 바니시를 얻을 수 있다.
- [0153] 공정1에 있어서는, 디아민과 용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물 및 tert-부탄올을 혼합하고, 중합시킨다. 공정1에서 이용되는 tert-부탄올의 양에는 제한은 없으나, 상기한 바와 같이, 공정1에 있어서의 테트라카르본산 이무수물의 전량에 대하여, 바람직하게는 2몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 2.5몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 3몰% 이상이다. 또한, 바람직하게는 5몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 4몰% 이하이며, 더욱 바람직하게는 3.5몰% 이하이다. 공정1에 있어서의 tert-부탄올의 양을 상기 범위로 함으로써, 고분자량의 중합체를 포함함에도 불구하고, 점도상승이 적어, 보존안정성이 우수한 바니시를 얻을 수 있다.
- [0154] 공정1에 있어서, 테트라카르본산 이무수물과 디아민을 중합시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다.
- [0155] 구체적인 반응방법으로는, (1)디아민과 용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물 및 tert-부탄올을 반응기에 투입하고, 필요에 따라 10~110℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 이미드화반응을 행하는 방법, (2)디아민과 용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물 및 tert-부탄올을 반응기에 투입하고, 즉시 승온하여 이미드화반응을 행하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0156] 이미드화반응에서는, 디스타크장치 등을 이용하여, 제조시에 생성하는 물을 제거하면서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 이러한 조작을 행함으로써, 중합도 및 이미드화율을 보다 상승시킬 수 있다.
- [0157] 상기의 이미드화반응에 있어서는, 공지의 이미드화촉매를 이용할 수 있다. 이미드화촉매로는, 염기촉매 또는 산촉매를 들 수 있다.
- [0158] 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.
- [0159] 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 이용할 수도 있다.
- [0160] 상기 중, 취급성의 관점에서, 염기촉매가 바람직하고, 유기염기촉매가 보다 바람직하고, 트리에틸아민 및 트리에틸렌디아민으로부터 선택되는 1종 이상이 더욱 바람직하고, 트리에틸아민이 보다 더욱 바람직하다.
- [0161] 이미드화반응의 온도는, 반응률 및 겔화 등의 역제의 관점에서, 바람직하게는 120~250℃, 보다 바람직하게는 160~200℃이다. 또한, 반응시간은, 생성수의 유출개시 후, 바람직하게는 0.5~10시간이다.
- [0162] 얻어지는 용액 중의 폴리이미드의 농도는, 통상 1~50질량%이며, 바람직하게는 3~35질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다.

- [0163] 상기 제조방법으로 얻어지는 폴리이미드의 중량평균 분자량(Mw)은, 얻어지는 폴리이미드 필름의 기계적 강도 중에서도 특히 연신율의 관점에서, 300,000 이상이며, 바람직하게는 400,000 이상이며, 보다 바람직하게는 500,000 이상이다. 또한, 상한에는 제한은 없으나, 바람직하게는 1,000,000 이하이며, 보다 바람직하게는 700,000 이하이다. 또한, 수평균 분자량은, 동일한 관점에서, 바람직하게는 50,000~500,000이다. 한편, 해당 폴리이미드의 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은, 겔 여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리스티렌(PS) 환산값으로부터 구할 수 있다.
- [0164] 다음에 본 발명의 중합체(이미드-아미드산 공중합체, 폴리아미드산, 폴리이미드)의 제조방법 및 바니시의 제조방법으로 이용되는 원료 등에 대하여 설명한다.
- [0165] [테트라카르본산 이무수물]
- [0166] 본 제조방법에 있어서의 원료로서 이용되는 테트라카르본산 이무수물로서, 테트라카르본산 이무수물이면, 특별히 제한은 없으나, 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물을 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물이다.
- [0167] 이들 중에서도, 고분자량화를 달성시키는 관점에서, 바람직하게는 상기 식(a1)로 표시되는 화합물 및 상기 식(a2)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이며, 보다 바람직하게는 상기 식(a1)로 표시되는 화합물이다.
- [0168] 상기 중합체가 폴리아미드산인 경우, 상기 식(a1)로 표시되는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0169] 상기 중합체가 이미드-아미드산 공중합체인 경우, 폴리이미드단위의 원료에는, 상기 식(a2)로 표시되는 화합물을 포함하고, 폴리아미드산단위의 원료에는, 상기 식(a1)로 표시되는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0170] 테트라카르본산 이무수물로서, 산이무수물을 들 수 있는데, 그것으로 한정되지 않고, 상기 중합체에 있어서의 구성단위A를 부여하는 범위이면 그의 유도체일 수도 있다. 해당 유도체로는, 테트라카르본산(유리산) 및 해당 테트라카르본산의 알킬에스테르를 들 수 있다. 이들 중에서도 산이무수물이 바람직하다.
- [0171] [디아민]
- [0172] 본 제조방법에 있어서의 원료로서 이용되는 디아민으로서, 디아민이면, 특별히 제한은 없으나, 바람직하게는 방향족 디아민을 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 디아민이며, 더욱 바람직하게는 상기 식(b1)로 표시되는 화합물을 포함하고, 보다 더욱 바람직하게는 상기 식(b11)로 표시되는 화합물을 포함한다.
- [0173] 디아민으로서, 디아민을 들 수 있는데, 그것으로 한정되지 않고, 상기 중합체에 있어서의 구성단위B를 부여하는 범위이면 그의 유도체일 수도 있다. 해당 유도체로는, 디아민에 대응하는 디이소시아네이트를 들 수 있다. 이들 중에서도 디아민이 바람직하다.
- [0174] [말단봉지제]
- [0175] 또한, 중합체의 제조에는, 전술의 테트라카르본산 이무수물, 디아민 및 tert-부탄올 외에, 말단봉지제를 이용할 수도 있다. 말단봉지제는, 상기 이미드-아미드산 공중합체의 제조에 있어서는, 공정1-2일 때에 이용하는 것이 바람직하다.
- [0176] 말단봉지제로는 모노아민류 혹은 디카르본산류가 바람직하다. 도입되는 말단봉지제의 투입량으로는, 테트라카르본산성분 1몰에 대하여 0.0001~0.1몰이 바람직하고, 특히 0.001~0.06몰이 바람직하다. 모노아민류 말단봉지제로는, 예를 들어, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 4-메틸벤질아민, 4-에틸벤질아민, 4-도데실벤질아민, 3-메틸벤질아민, 3-에틸벤질아민, 아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린 등이 주장된다. 이들 중, 벤질아민, 아닐린을 호적하게 사용할 수 있다. 디카르본산류 말단봉지제로는, 디카르본산류가 바람직하고, 그의 일부를 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 등이 주장된다. 이들 중, 프탈산, 무수프탈산을 호적하게 사용할 수 있다.
- [0177] [용매]
- [0178] 중합체의 제조방법에 이용되는 용매는, 생성되는 중합체를 용해할 수 있는 것이면 된다. 예를 들어, 비프로톤성 용매, 페놀계 용매, 에테르계 용매, 카보네이트계 용매 등을 들 수 있고, 비프로톤성 용매, 페놀계 용매, 에테르계 용매 및 카보네이트계 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

- [0179] 비프로톤성 용매의 구체예로는, 환상 아미드나 쇠상 아미드인 아미드계 용매, 함인계 아미드계 용매, 함황계 용매, 케톤계 용매, 환상 에스테르를 포함하는 에스테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0180] 이들 중에서도, 용매는, 바람직하게는 환상 아미드, 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 보다 바람직하게는 환상 아미드를 포함한다.
- [0181] 환상 아미드로는, N-메틸피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 1,3-디메틸이미다졸리딘 등을 들 수 있고, N-메틸피롤리돈이 바람직하다.
- [0182] 쇠상 아미드로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 테트라메틸요소 등을 들 수 있다.
- [0183] 환상 에스테르로는,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤 등을 들 수 있다.
- [0184] 기타 에스테르계 용매로는, 아세트산(2-메톡시-1-메틸에틸) 등을 들 수 있다.
- [0185] 함인계 아미드계 용매로는, 헥사메틸포스포릭아미드, 헥사메틸포스포트리아미드 등을 들 수 있다.
- [0186] 함황계 용매로는, 디메틸설포, 디메틸설포사이드, 설포란 등을 들 수 있다.
- [0187] 케톤계 용매로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등을 들 수 있다.
- [0188] 페놀계 용매의 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.
- [0189] 에테르계 용매의 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.
- [0190] 카보네이트계 용매의 구체적인 예로는, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0191] 상기 용매 중에서도, 바람직하게는 환상 아미드, 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 보다 바람직하게는 환상 아미드를 포함하고, 더욱 바람직하게는 N-메틸피롤리돈을 포함한다. 상기의 용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수도 있다.
- [0192] [바니시]
- [0193] 본 발명의 바니시는, 상기 제조방법에 의해 얻어지는 중합체와, 용매를 포함한다.
- [0194] 용매는 중합체가 용해되는 것이면 되고, 특별히 한정되지 않으나, 중합체의 제조에 이용되는 용매로서 상기 서술한 화합물을, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 이용하는 것이 바람직하다. 상기 용매 중에서도, 바람직하게는 환상 아미드, 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 보다 바람직하게는 환상 아미드를 포함하고, 더욱 바람직하게는 N-메틸피롤리돈을 포함한다.
- [0195] 본 발명의 바니시는, 상기 서술한 중합체의 제조방법으로 얻어진 중합체용액 그 자체일 수도 있고, 더욱 용매를 추가한 것일 수도 있고, 농축 등에 의해 용매를 저장한 것일 수도 있다.
- [0196] 본 발명의 바니시에 포함되는 중합체가 폴리아미드산 또는 이미드-아미드산 공중합체로서, 아미드산부분을 포함하는 경우, 아미드산부분의 이미드화를 효율 좋게 진행시키는 관점에서, 본 발명의 바니시에는, 추가로 이미드화촉매 및 탈수촉매를 함유시킬 수 있다. 이미드화촉매로는, 비점이 40℃ 이상 180℃ 이하인 이미드화촉매이면 되고, 비점이 180℃ 이하인 아민 화합물을 바람직한 것으로서 들 수 있다. 비점이 180℃ 이하인 이미드화촉매이면, 필름형성 후, 고온에서의 건조시에 이 필름이 착색되어, 외관이 손상될 우려가 없다. 또한, 비점이 40℃ 이상인 이미드화촉매이면, 충분히 이미드화가 진행되기 전에 휘발될 가능성을 회피할 수 있다.
- [0197] 이미드화촉매로서 호적하게 이용되는 아민 화합물로는, 피리딘 또는 피롤린을 들 수 있다. 상기의 이미드화촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0198] 탈수촉매로는, 무수아세트산, 프로피온산 무수물, n-부티르산 무수물, 안식향산 무수물, 트리플루오로아세트산 무수물 등의 산 무수물; 디시클로헥실카르보디이미드 등의 카르보디이미드 화합물; 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0199] 본 발명의 바니시에 포함되는 중합체는 용매용해성을 갖고 있으므로, 고농도의 바니시로 할 수 있다. 본 발명의 바니시는, 중합체를 3~40질량% 포함하는 것이 바람직하고, 5~40질량% 포함하는 것이 보다 바람직하고, 10~30

질량% 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 바니시의 점도는 1~200Pa·s가 바람직하고, 2~20Pa·s가 보다 바람직하다. 바니시의 점도는, E형 점도계를 이용하여 25℃에서 측정된 값이다.

- [0200] 또한, 본 발명의 바니시는, 폴리이미드 필름의 요구특성을 손상시키지 않는 범위에서, 무기필러, 접착촉진제, 박리제, 난연제, 자외선안정제, 계면활성제, 레벨링제, 소포제, 형광증백제, 가교제, 중합개시제, 감광제 등의 각종 첨가제를 포함할 수도 있다.
- [0201] 본 발명의 바니시는, 고분자량의 수지를 포함함에도 불구하고, 폭넓은 점도범위에 있어서도 점도상승이 적어, 보존안정성이 우수하다. 그 때문에, 23℃ 보관 7일째의 점도의 증가율은, 0일째의 점도에 대하여, 바람직하게는 20% 이하이며, 보다 바람직하게는 15% 이하이며, 더욱 바람직하게는 12% 이하이며, 보다 더욱 바람직하게는 9% 이하이다.
- [0202] [폴리이미드 필름의 제조방법]
- [0203] 상기 바니시를 이용하여 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다. 상기 바니시에는 고분자량의 수지를 포함하므로, 고강도의 필름을 제조할 수 있다. 또한, 상기 바니시는 고분자량의 수지를 포함함에도 불구하고, 폭넓은 점도 범위에 있어서도 점도상승이 적어, 보존안정성이 우수하므로, 장기보존 후에도 안정되게 고강도의 필름을 제조할 수 있다.
- [0204] 본 발명의 바니시를 이용하여 폴리이미드 필름을 제조하는 방법에는 특별히 제한은 없으나, 다음의 방법에 의한 것이 바람직하다.
- [0205] 즉, 호적한 폴리이미드 필름의 제조방법은, 상기 서술한 바니시를 기재에 캐스트하는 공정과, 캐스트한 바니시를 건조하여, 중합체 필름을 형성하는 공정을 포함한다.
- [0206] 기재로는, 평활한 판상물을 들 수 있고, 예를 들어, 평활한 유리판, 금속판, 플라스틱판 등을 들 수 있다.
- [0207] 「기재에 캐스트한다」란, 「기재 상에 도포한다」의 의미이며, 기재 상에 바니시를 흘려놓고, 필름상으로 성형하는 것을 말한다.
- [0208] 바니시를 기재에 캐스트한 후, 이 바니시 중에 포함되는 용매를 가열에 의해 제거하고 건조하여, 중합체 필름을 형성한다. 나아가 중합체 필름을 이용한 용매의 비점 이상의 온도에서 건조하는 공정에 의해, 폴리이미드 필름을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0209] 중합체 필름을 기재로부터 박리한 후에 용매의 비점 이상의 온도에서 건조하여 폴리이미드 필름을 얻을 수도 있고, 중합체 필름을 기재로부터 박리하기 전에 용매의 비점 이상의 온도에서 건조한 후, 기재로부터 박리함으로써, 폴리이미드 필름을 얻을 수도 있다. 또한 상기 중합체 필름 중의 중합체에 아미드산부분이 있는 경우도 마찬가지로, 용매의 비점 이상의 온도에서 가열함으로써 이미드화(탈수폐환)하여 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다.
- [0210] 상기 제조방법으로 얻어지는 폴리이미드 필름에 포함되는 폴리이미드의 중량평균 분자량(Mw)은, 폴리이미드 필름의 기계적 강도 중에서도 특히 연신율의 관점에서, 300,000 이상이며, 바람직하게는 400,000 이상이며, 보다 바람직하게는 500,000 이상이다. 또한, 상한에는 제한은 없으나, 바람직하게는 1,000,000 이하이며, 보다 바람직하게는 700,000 이하이다. 또한, 수평균 분자량은, 동일한 관점에서, 바람직하게는 50,000~500,000이다. 한편, 해당 폴리이미드의 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은, 겔 여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리스티렌(PS) 환산값으로부터 구할 수 있다.
- [0211] 본 발명의 바니시를 건조시켜 중합체 필름을 얻을 때의 가열온도로는, 바람직하게는 50~150℃이다. 가열시간은, 통상 1분간~6시간이며, 바람직하게는 5분간~2시간, 보다 바람직하게는 15분간~1시간이다.
- [0212] 바니시 중에 포함되는 용매를 가열에 의해 제거한 후의 중합체 필름을, 추가로, 이용한 용매의 비점 이상의 온도에서 건조하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 중합체 필름 중의 중합체에 아미드산부분이 있는 경우, 화학이미드화 등에 의해 이미드화한 후에, 용매의 비점 이상의 온도에서 건조해도 되는데, 본 건조공정에서 열이미드화(탈수폐환)하여 폴리이미드 필름으로 하는 것이 바람직하다.
- [0213] 중합체 필름을 더욱 건조할 때의 가열온도로는, 바람직하게는 100~500℃이며, 보다 바람직하게는 200~450℃이며, 더욱 바람직하게는 300~430℃이다. 또한, 가열시간은, 통상 1분간~6시간이며, 바람직하게는 5분간~2시간, 보다 바람직하게는 15분간~1시간이다.

- [0214] 상기 중합체 필름을 용매의 비점 이상의 온도에서 건조할 때, 가열을 2단계 이상으로 나눌 수 있다. 가열을 2단계 이상으로 나누는 경우, 바람직하게는 2단계 이상이다. 상한에는 제한은 없으나, 바람직하게는 5단계 이하이다.
- [0215] 특별히 한정은 되지 않으나, 예를 들어 2단계 이상으로 나누는 경우, 최초의 단계의 가열온도는, 바람직하게는 100~300℃이며, 가열시간은, 바람직하게는 1분간~6시간이다. 최후의 단계의 가열온도는, 바람직하게는 300~500℃이며, 가열시간은, 바람직하게는 1분간~6시간이다. 2단계로 나누는 경우, 1단계제의 가열온도는, 바람직하게는 100~300℃이며, 가열시간은, 바람직하게는 1분간~6시간이다. 2단계제의 가열온도는, 바람직하게는 300~500℃이며, 가열시간은, 바람직하게는 1분간~6시간이다.
- [0216] 중합체 필름을 더욱 건조할 때의 분위기는, 공기가스, 질소가스, 산소가스, 수소가스, 질소/수소 혼합가스 등을 들 수 있는데, 얻어지는 폴리이미드 필름의 착색을 억제하기 위해서는, 산소농도가 100ppm 이하인 질소가스, 수소를 수소농도 0.5% 이하의 양으로 포함하는 질소/수소 혼합가스가 바람직하다.
- [0217] 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. 두께가 1~250 μm임으로써, 자립막으로서의 실용적인 사용이 가능해진다.
- [0218] 폴리이미드 필름의 두께는, 바니시의 고형분농도나 점도, 캐스트할 때의 바니시의 양을 조정함으로써, 용이하게 제어할 수 있다.
- [0219] 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.
- [0220] 실시예
- [0221] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 제한되는 것은 아니다.
- [0222] 실시예 및 비교예에서 얻은 바니시의 평가는 이하에 나타내는 방법에 의해 행하였다.
- [0223] (1)중합체의 함유량
- [0224] 실시예 및 비교예에서 얻어진 바니시를 약 3g 취하고, 그 질량을 정칭하였다. 다음에 해당 바니시를 건조기로, 질소하 320℃의 조건으로 충분히 건조시켜, 건조 후의 바니시(중합체)의 질량을 정칭하였다. 건조 전의 바니시의 질량을 (A)로 하고, 건조 후의 바니시(중합체)의 질량을 (B)로 하였다. 아래 식을 이용하여, 바니시 중의 중합체의 함유량(%)을 산출하였다.
- [0225] 
$$\text{중합체의 함유량(}\%) = (B)/(A) \times 100$$
- [0226] 각 실시예 및 각 비교예의 바니시 중의 중합체의 함유량을 표 1-1 및 표 1-2에 나타낸다.
- [0227] (2)중합체의 중량평균 분자량
- [0228] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 바니시에 포함되는 중합체의 중량평균 분자량은, 겔 여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리스티렌(토소주식회사제) 환산값에 의해 구하였다. 용리액은, DMF(후지필름와코순약주식회사제, 고속 액체 크로마토그래프용)에 대하여 24.8mM의 LiBr · H<sub>2</sub>O(후지필름와코순약주식회사제, 순도 99.5%)와 63.2mM의 인산(후지필름와코순약주식회사제, 고속 액체 크로마토그래프용)을 첨가한 것을 사용하였다. 장치는 Shodex101(쇼와덴코주식회사제), 칼럼은 KD-806M(쇼와덴코주식회사제), 유속은 1.0mL/min, 칼럼온도는 40℃로 하였다.
- [0229] 각 실시예 및 각 비교예의 바니시에 포함되는 중합체의 분자량을 표 1-1 및 표 1-2에 나타낸다.
- [0230] (3)보존안정성 평가
- [0231] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 바니시를, 표 1-1 및 표 1-2에 나타낸 점도, 또는 중합체함유량(중합체농도)이 되도록 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)로 희석하였다. 희석 직후(보관 전)의 용액의 점도를 보관 0일째의 점도(A)로 하였다. 희석 후의 용액을 유리제의 스크류관에 넣고, 질소퍼지를 한 후, 23℃, 50% 습도하에서 보관을 하였다. 보관 7일째에 재차 점도를 측정하고, 보관 7일째의 점도(B)로 하였다. 증점률

은 아래 식을 이용하여 산출하였다.

- [0232] 증점률(%)=[(B)-(A)]/(A)×100
- [0233] 각 실시예 및 각 비교예의 바니시의 보존안정성 평가의 결과를 표 1-1 및 표 1-2에 나타낸다. 증점률의 값이 작은 것일수록, 보존안정성이 우수하다.
- [0234] (4)인장연신율 평가
- [0235] 실시예 및 비교예에서 얻어진 바니시로부터 하기 폴리이미드 필름의 제조에 기재한 방법으로 얻어진 폴리이미드 필름을 이용하여, 필름물성인 인장연신율을 평가하였다.
- [0236] 인장연신율은, JIS K7127:1999에 준거하고, 인장시험기 「스트로그래프 VG-1E」(토요정기주식회사제)를 이용하여 측정하였다. 척간거리는 50mm, 시험편 사이즈는 10mm×70mm, 시험속도는 20mm/min, 시험횟수는 5회로 하였다. 얻어진 연신율의 평균값이 10% 이상인 것을 A, 10% 미만인 것을 B로 하였다. 연신율의 평균값이 큰 것일수록, 인장연신율이 우수하고, 필름의 물성이 양호하다.
- [0237] 평가결과를 표 1-1 및 표 1-2에 나타낸다.
- [0238] 실시예 및 비교예에서 사용한 테트라카르본산성분 및 디아민성분, 그리고 그의 약호 등은 하기와 같다.
- [0239] <테트라카르본산 이무수물>
- [0240] BPAF: 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물(JFE케미칼주식회사제; 식(a2)로 표시되는 화합물)
- [0241] s-BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물(미쯔비케미칼주식회사제, 식(a1s)로 표시되는 화합물)
- [0242] <디아민>
- [0243] 4-BAAB: 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(일본순양약품주식회사제; 식(b11)로 표시되는 화합물)
- [0244] 실시예 및 비교예에 있어서 사용한, 용매 및 촉매의 약호 등은 하기와 같다.
- [0245] NMP: N-메틸-2-피롤리돈(도쿄순약공업주식회사제)
- [0246] TEA: 트리에틸아민(관동화학주식회사제)
- [0247] <실시예 1: 폴리이미드산 바니시의 제조>
- [0248] 스테인리스제 반월형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 부착한 딥스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 500mL의 5개구 둥근바닥 플라스크에, 4-BAAB 26.101g(0.114몰) 및 NMP 192.000g을 투입하고, 질소분위기하, 계 내 온도 70℃로 하여, 회전수 200rpm으로 교반해서 용액을 얻었다.
- [0249] 이 용액에, tert-부탄올 0.254g(0.003몰) 및 NMP 24.000g을 첨가하고, 추가로 s-BPDA 33.645g(0.114몰) 및 NMP 24.000g을 첨가하여, 70℃에서 4시간 교반시킴으로써 폴리이미드산을 포함하는 용액을 얻었다. 이것에 NMP를 첨가하고, 25℃의 점도를 3Pa·s로 하여, 보존안정성 평가용의 바니시로 하였다.
- [0250] <실시예 2: 이미드-아미드산 공중합체 바니시의 제조>
- [0251] 스테인리스제 반월형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 부착한 딥스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 500mL의 5개구 둥근바닥 플라스크에, 4-BAAB 7.449g(0.033몰) 및 NMP 49.695g을 투입하고, 질소분위기하, 계 내 온도 70℃로 하고, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.
- [0252] 이 용액에, BPAF 9.974g(0.022몰) 및 NMP 15.000g을 일괄로 첨가한 후, 이미드화촉매로서 TEA 0.110g, 및 NMP 5.000g을 투입하고, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분간에 걸쳐 반응계 내 온도를 190℃까지 높였다. 유거되는 성분을 포집하면서, 반응계 내 온도를 190℃로 유지하여 1시간 환류하였다. 그 후, NMP를 135.065g 첨가하고, 반응계 내 온도를 50℃까지 냉각하여, 이미드반복구조단위를 갖는 올리고머를 포함하는 용액을 얻었다.
- [0253] 얻어진 용액에, 4-BAAB 17.754g(0.078몰) 및 NMP 15.000g을 첨가하고, 이어서 tert-부탄올 0.242g(0.003몰) 및 NMP 5.000g을 첨가하고, 나아가 s-BPDA 25.606g(0.087몰) 및 NMP 15.000g을 첨가하고, 70℃에서 4시간 교반시킴으로써, 이미드-아미드산 공중합체를 포함하는 용액을 얻었다. 이것에 NMP를 첨가하여, 25℃의 점도를 3Pa·s로 하여, 보존안정성 평가용의 바니시로 하였다.
- [0254] <실시예 3: 이미드-아미드산 공중합체 바니시의 제조>

- [0255] 실시예 2에 있어서, 4-BAAB의 양을 표 1-1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 이미드-아미드산 공중합체를 포함하는 용액을 얻었다. 이것에 NMP를 25℃의 점도가 3Pa·s가 되도록 첨가하여, 보존안정성 평가용의 바니시로 하였다.
- [0256] <실시예 4 및 5: 이미드-아미드산 공중합체 바니시의 제조>
- [0257] 실시예 3과 마찬가지로 하여, 이미드-아미드산 공중합체를 포함하는 용액을 얻었다. 이것에 NMP를 고휘분(바니시 중의 중합체의 농도)이 각각 15질량%, 20질량%가 되도록 첨가하여, 보존안정성 평가용의 바니시로 하였다.
- [0258] <비교예 1: 폴리아미드산 바니시의 제조>
- [0259] 실시예 1에 있어서, tert-부탄올을 이용하지 않은 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드산을 포함하는 용액을 얻었다. 이것에 NMP를 25℃의 점도가 3Pa·s가 되도록 첨가하여, 보존안정성 평가용의 바니시로 하였다.
- [0260] <비교예 2: 폴리아미드산 바니시의 제조>
- [0261] 비교예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드산을 포함하는 용액을 얻었다. 이것에 NMP를 고휘분(바니시 중의 중합체의 농도)이 15질량%가 되도록 첨가하여, 보존안정성 평가용의 바니시로 하였다.
- [0262] <비교예 3 및 4: 폴리아미드산 바니시의 제조>
- [0263] 실시예 1에 있어서, tert-부탄올 대신에, 메탄올 또는 에탄올을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드산을 포함하는 용액을 얻었다. 이것에 NMP를 25℃의 점도가 3Pa·s가 되도록 첨가하여, 보존안정성 평가용의 바니시로 하였다.
- [0264] <비교예 5: 이미드-아미드산 공중합체 바니시의 제조>
- [0265] 실시예 2에 있어서, tert-부탄올을 이용하지 않은 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 이미드-아미드산 공중합체를 포함하는 용액을 얻었다. 이것에 NMP를 25℃의 점도가 3Pa·s가 되도록 첨가하여, 보존안정성 평가용의 바니시로 하였다.
- [0266] <비교예 6 및 7: 이미드-아미드산 공중합체 바니시의 제조>
- [0267] 비교예 5와 마찬가지로 하여, 이미드-아미드산 공중합체를 포함하는 용액을 얻었다. 이것에 NMP를 고휘분(바니시 중의 중합체의 농도)이 각각 15질량%, 20질량%가 되도록 첨가하여, 보존안정성 평가용의 바니시로 하였다.
- [0268] <비교예 8: 이미드-아미드산 공중합체 바니시의 제조>
- [0269] 비교예 5에 있어서, s-BPDA의 양을 표 1-2에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는, 비교예 5와 마찬가지로 하여, 이미드-아미드산 공중합체를 포함하는 용액을 얻었다. 이것에 NMP를 25℃의 점도가 3Pa·s가 되도록 첨가하여, 보존안정성 평가용의 바니시로 하였다.
- [0270] <비교예 9: 이미드-아미드산 공중합체 바니시의 제조>
- [0271] 실시예 3에 있어서, tert-부탄올을 이용하지 않은 것 이외는, 실시예 3과 마찬가지로 하여, 이미드-아미드산 공중합체를 포함하는 용액을 얻었다. 이것에 NMP를 25℃의 점도가 3Pa·s가 되도록 첨가하여, 보존안정성 평가용의 바니시로 하였다.
- [0272] <비교예 10: 이미드-아미드산 공중합체 바니시의 제조>
- [0273] 비교예 5에 있어서, 4-BAAB의 양을 표 1-2에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는, 비교예 5와 마찬가지로 하여, 이미드-아미드산 공중합체를 포함하는 용액을 얻었다. 이것에 NMP를 25℃의 점도가 3Pa·s가 되도록 첨가하여, 보존안정성 평가용의 바니시로 하였다.
- [0274] <폴리이미드 필름의 제조>
- [0275] 상기 인장연신율 평가에 이용한 폴리이미드 필름은 다음과 같이 하여 제조하였다.
- [0276] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 바니시를, 유리판 상에 스핀코트에 의해 도포하고, 핫플레이트에서 80℃, 20분간 유지하고, 그 후, 열풍건조기로 윗고고, 질소분위기하, 승온속도 5℃/분으로 420℃까지 승온하고, 질소분위기하, 열풍건조기 중 420℃에서 60분간 가열하여, 용매를 증발시키고, 열이미드화시켜, 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0277] [표 1-1]

표 1-1

			실시에1	실시에2	실시에3	실시에4	실시에5
이미드부분*)	테트라카르본산 이무수물	BPAF (a2)	-	20	20	20	20
	디아민	4-BAAB (b11)	-	30	30	30	30
아미드산 부분*)	테트라카르본산 이무수물	s-BPDA (a1s)	100	80	80	80	80
	디아민	4-BAAB (b1)	100	70	71.5	71.5	71.5
알코올류*)		tert-부탄올	3	3	3	3	3
		메탄올	-	-	-	-	-
		에탄올	-	-	-	-	-
중합체	중량평균 분자량	-	506,000	352,000	303,000	303,000	303,000
바니시	중합체함유량	질량%	12.4	11.1	11.6	15.0	20.0
보존안정성 시험	보관 0일째 점도(A)	Pa · s	3.00	3.00	3.00	10.61	131.20
	보관 7일째 점도(B)	Pa · s	3.57	3.54	3.21	11.67	149.57
	증점율	%	19	18	7	10	14
필름 물성	인장연신율	-	A	A	A	A	A

\*) 이미드부분, 아미드산부분, 및 알코올류에 기재한 숫자는 몰비를 나타낸다.

[0278]

[0279] [표 1-2]

표 1-2

			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10
이미드 부분 <sup>*</sup>	테트라카르본산이무수물	BPAF (a2)	-	-	-	-	20	20	20	20	20	20
	디아민	4-BAAB (b11)	-	-	-	-	30	30	30	30	30	30
아미드산 부분 <sup>*</sup>	테트라카르본산이무수물	5-BPDA (a1s)	100	100	100	100	80	80	80	77	80	80
	디아민	4-BAAB (b1)	100	100	100	100	70	70	70	70	71.5	73
알코올류 <sup>*</sup>		tert-부탄올	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		메탄올	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
		에탄올	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
중합체	중량평균 분자량	-	550,000	550,000	504,000	538,000	376,000	376,000	376,000	280,000	331,000	258,000
바니시	중합체 함유량	질량%	10.5	15	12.5	11	10.8	15.0	20.0	12.7	11.3	14.5
보존 안정성 시험	보관 0일째 점도(A)	Pa·s	3.00	32.30	3.00	3.00	3.00	24.30	70.96	3.00	3.00	3.00
	보관 7일째 점도(B)	Pa·s	4.08	170.50	3.90	4.08	5.61	66.58	207.20	4.92	3.72	3.30
	증점율	%	36	428	30	36	87	174	192	64	24	10
필름 물성	인장 연신율	-	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B

\* ) 이미드부분, 아미드산부분, 및 알코올류에 기재한 숫자는 몰비를 나타낸다.

[0280]

[0281]

표 1-1 및 표 1-2에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 제조방법으로 얻어진 중합체를 포함하는 바니시는, 고분자량의 수지(폴리이미드 전구체)를 포함함에도 불구하고, 폭넓은 점도범위에 있어서도 점도상승이 적어, 보존안정성이 우수한 바니시를 얻을 수 있는 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 8 및 10은, 수지의 분자량이 낮은 것이다.