

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020년 7월 2일 (02.07.2020)

WIPO | PCT

WO 2020/138645 A1

- (51) 국제특허분류: *C08G 73/10* (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01) 공개:
C08L 79/08 (2006.01) *G02F 1/1333* (2006.01) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/011482
- (22) 국제출원일: 2019년 9월 5일 (05.09.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0171900 2018년 12월 28일 (28.12.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 두산 (**DOOSAN CORPORATION**)
[KR/KR]; 04563 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 안경일 (**AHN, Kyungil**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR).
김동연 (**KIM, Dongyoun**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR). 이호용 (**LEE, Hoyong**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 위더피플 (**WE THE PEOPLE IP & LAW FIRM**); 03752 서울시 서대문구 경기대로 47 진양빌딩 6층 특허법인 위더피플, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: POLYAMIC ACID COMPOSITION AND TRANSPARENT POLYIMIDE FILM USING SAME

(54) 발명의 명칭: 폴리아믹산 조성물, 및 이를 이용한 투명 폴리이미드 필름

(57) Abstract: The present invention provides a polyamic acid composition comprising triamine having a specific structure capable of forming cross-linking bonds, a polyamic acid formed from the polyamic acid composition, and a transparent polyimide film having improved optical characteristics and mechanical characteristics at the same time through imidization of the polyamic acid.

(57) 요약서: 본 발명은 가교결합을 형성할 수 있는 특정 구조의 트리아민을 포함하는 폴리아믹산 조성물, 상기 폴리아믹산 조성물로부터 형성된 폴리아믹산, 및 상기 폴리아믹산을 이미드화하여 광특성 및 기계적 특성이 동시에 향상된 투명 폴리이미드 필름을 제공한다.



WO 2020/138645 A1

명세서

발명의 명칭: 폴리아믹산 조성물, 및 이를 이용한 투명 폴리이미드 필름

기술분야

- [1] 본 발명은 가교결합을 형성할 수 있는 특정 구조의 트리아민을 포함하는 폴리아믹산 조성물, 상기 조성물로부터 형성된 폴리아믹산, 및 상기 폴리아믹산을 이미드화하여 광특성 및 기계적 특성이 동시에 향상된 투명 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 폴리이미드(polyimide, PI) 수지는 일반적으로 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 용액중합하여 폴리아믹산 유도체를 제조한 후, 고온에서 폐환탈수시켜 이미드화하여 제조되는 고내열 수지를 일컫는다. 이러한 폴리이미드 수지는 불용 및 불용의 초고내열성 수지로서 내열산화성, 내열특성, 내방사선성, 저온특성, 내약품성 등에 우수한 특성을 가지고 있기 때문에, 자동차 재료, 항공 및 우주선 소재 등의 내열 첨단소재 및 절연코팅제, 절연막, 반도체, LCD의 전극보호막 등 전자재료에 광범위한 분야에 사용되고 있다.
- [4] 그러나 폴리이미드(PI) 수지는 높은 방향족 고리의 밀도로 인하여 갈색 또는 황색으로 착색되어 가시광선 영역에서 낮은 투과도를 가지므로, 투명성이 요구되는 분야에 사용하기에는 곤란한 점이 있었다. 최근 무색투명한 폴리이미드 필름이 개발되고 있는데, 이 경우 기존 폴리이미드 수지보다 열팽창계수(CTE)가 높고, 내용제성이 저하된다. 이에 따라 무색투명한 폴리이미드를 기관용, 광학용 코팅 및 필름으로 사용할 경우, 높은 열팽창계수로 인해 휨이나 꼬임 등이 발생하기 쉽다는 문제점이 있다. 이에 따라 디스플레이 소재로 적용되기 위해서는, 폴리이미드 필름의 우수한 광학적 특성 및 기계적 특성이 뒷받침되어야 한다.
- [5] 결과적으로, 고투명성과 낮은 황색도를 나타내면서도 우수한 기계적 특성을 갖는 폴리아믹산(Polyamic acid) 형성용 조성물의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 가교결합을 형성할 수 있는 특정 화학구조의 트리아민 단량체를 폴리아믹산 형성용 조성물의 일 성분으로 포함하는 폴리아믹산 조성물을 제공하는 것을 목적으로

한다.

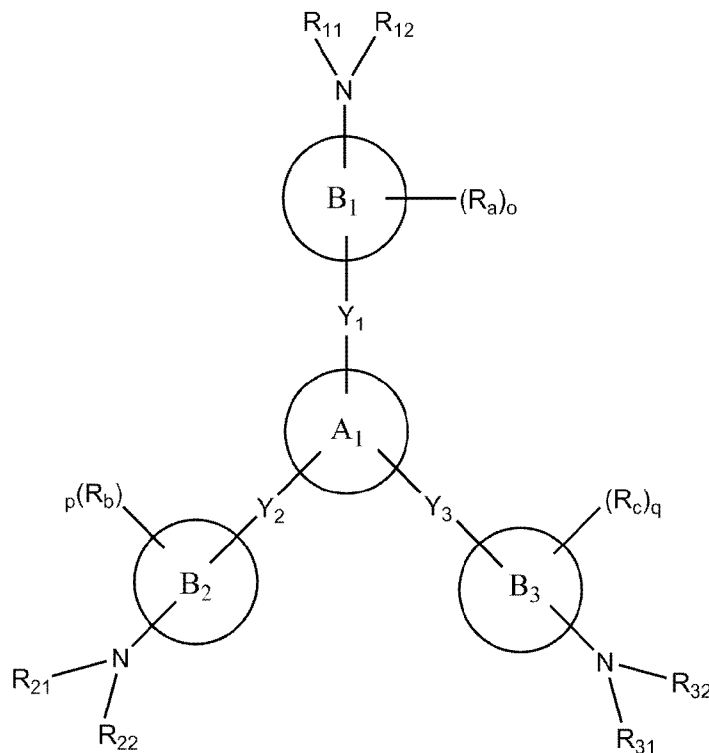
- [8] 또한 본 발명은 전술한 폴리아믹산 조성물로부터 형성되어 분자 내 가교결합 구조를 포함하는 폴리아믹산, 및 상기 폴리아믹산을 이용하여 이미드화됨으로써 우수한 광학 특성 및 기계적 특성을 동시에 구현할 수 있는 투명 폴리이미드 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[9]

과제 해결 수단

- [10] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 적어도 1종의 디아민; 적어도 1종의 디안하이드라이드; 및 하기 화학식 1로 표시되는 트리아민을 포함하는 폴리아믹산 조성물을 제공한다.

[11] [화학식1]



- [12] 상기 화학식 1에서,

[13] A_1 은 $C_6 \sim C_{30}$ 방향족 또는 $C_5 \sim C_{30}$ 의 지환족 유기기이며, 상기 방향족 및 지환족 유기기는 각각 독립적으로 단일환이거나, 또는 적어도 2개의 고리가 직접 또는 가교구조를 통해 연결된 것이며,

[14] Y_1 내지 Y_3 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합이거나 또는 $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-COO-$, $-OCO-$, $C_2 \sim C_{30}$ 의 알케닐기, $C_4 \sim C_{30}$ 의 시클로알킬렌기 및 $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[15] B_1 내지 B_3 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 $C_6 \sim C_{30}$ 방향족 또는 $C_5 \sim C_{30}$ 의 지환족 유기기이며, 상기 방향족 및 지환족 유기기는 각각 독립적으로 단일환이거나, 또는 적어도 2개의 고리가 직접 또는 가교구조를

통해 연결된 것이며,

- [16] R_a , R_b 및 R_c 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, 및 $-CF_3$ 로 구성된 군에서 선택되며,
- [17] o , p 및 q 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,
- [18] R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} 및 R_{32} 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, 및 $-CF_3$ 로 구성된 군에서 선택되며,
- [19] 상기 A_1 , $Y_1 \sim Y_3$, $B_1 \sim B_3$, $R_a \sim R_c$, R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} 및 R_{32} 에 있어서 임의의 수소는 각각 독립적으로 할로젠 및 $-CF_3$ 로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [20] 또한 본 발명은 전술한 폴리아믹산 조성물을 이용하여 형성된 폴리아믹산을 제공한다.
- [21] 아울러, 본 발명은 전술한 폴리아믹산 조성물을 이미드화하여 형성된 투명 폴리이미드 필름을 제공한다.

[22]

발명의 효과

- [23] 본 발명에서는 특정 구조의 트리아민 단량체를 폴리아믹산을 형성하는 반응물이자 가교제(crosslinker)로 사용함으로써, 가교반응을 통해 3차원 망상 구조를 형성하여 높은 광투과도, 낮은 황색도 및 우수한 기계적 특성을 동시에 발휘할 수 있다.
- [24] 또한 본 발명에서는 높은 광투과도 및 우수한 기계적 특성을 부여하는 전술한 폴리아믹산 조성물을 기판으로 적용함으로써, 우수한 물성과 제품 신뢰성을 발휘하는 플렉시블 디스플레이 기판을 제공할 수 있다.
- [25] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 보다 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

[26]

발명의 실시를 위한 형태

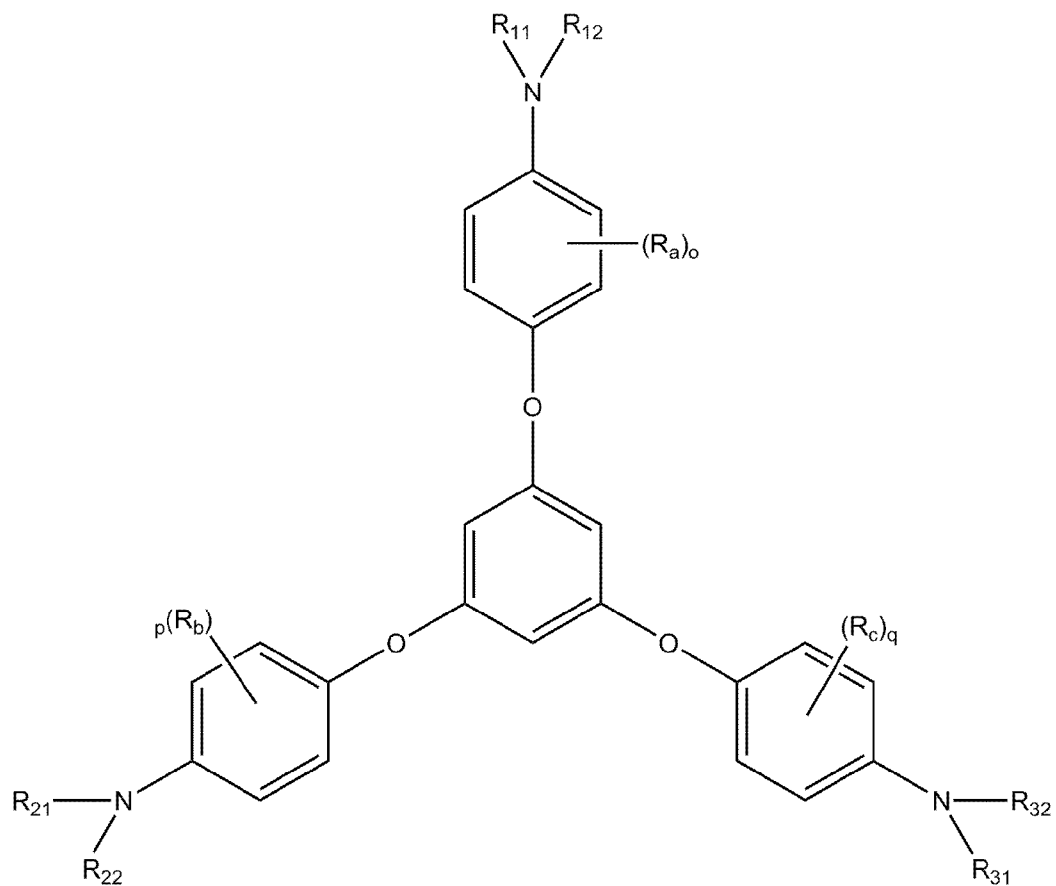
- [27] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 다만, 이는 예시으로써 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 명세서에 기재된 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [28] <폴리아믹산 조성물>
- [29] 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 투명 폴리이미드 필름을 제조하기 위한 폴리아믹산을 형성하는 전구체 조성물로서, 상기 화학식 1로 표시되는 트리아민(triamine)을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [30] 구체적으로, 상기 폴리아믹산 조성물은 적어도 1종의 디아민 단량체, 적어도 1종의 디안하이드라이드 단량체; 및 반응물이자 가교제 역할을 수행할 수 있는 특정 구조의 트리아민 단량체를 적어도 1종 이상 포함한다.

- [31] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 분자 내에 3개의 아민기를 포함하는 트리아민계 화합물이다. 이러한 트리아민을 폴리아믹산 조성물의 일 성분으로 사용할 경우, 3개의 아민기가 가교반응성 작용기로 반응하여 분자 내 3차원 망상구조의 가교결합을 형성함에 따라 종래 선형 구조를 가진 폴리아믹산 보다 견고하고 강직(Rigid)하면서 높은 분자량을 갖는 폴리아믹산이 생성된다. 이러한 폴리아믹산은 열이나 빛에 의해 분해되지 않고 외부 충격에 대해 보다 안정적이므로, 이를 이용하여 제조된 투명 폴리이미드 수지의 광학 특성, 열적 특성 및 기계적 특성(Modulus, Strength) 등을 유의적으로 개선할 수 있다.
- [32] 특히, 종래 폴리아믹산의 물성 개선을 위해 가교제를 첨가하기도 하였으나, 이러한 가교제는 단순히 첨가제로 사용되는 것이므로, 첨가되는 양만큼 반응물(예, 디아민과 디안하이드라이드 등)의 사용량이 감소하여 최종 폴리아믹산의 물성 저하가 초래될 수 있다. 또한 용액중합된 폴리아믹산을 형성한 이후에 가교제를 별도로 첨가하여야 하므로, 제조 공정수가 추가되어 양산성이 저하될 수 있다. 이에 비해, 본 발명에서는 특정 구조의 트리아민 단량체를 폴리아믹산을 형성하는 반응물(예, 아민 단량체)이자 가교결합을 형성할 수 있는 가교제(crosslinker)로 사용함으로써, 전술한 문제점이 근본적으로 초래되지 않는다.
- [33] 또한 상기 트리아민은 분자 골격 내에 불소(F)나 $-CF_3$ 등의 전자흡인성기(EWG)를 적어도 하나 이상 포함하므로, 전술한 광학 특성, 기계적 특성 및 열적 특성을 보다 상승시킬 수 있다. 보다 구체적으로, 폴리이미드 필름은 무색이 아닌 짙은 갈색을 띠게 되는데, 이는 이미드(Imide) 사슬 내에 존재하는 π 전자들의 Charge Transfer Complex(CTC) 때문이다. 상기 화학식 1에 도입된 $-F$, $-CF_3$ 등은 강한 전자 끄는 기이므로, π 전자들간의 이동을 통해 상기 CT-Complex가 일어나지 않도록 함으로써 폴리이미드의 높은 투명성을 나타낼 수 있다.
- [34] 본 발명에 따른 폴리아믹산 조성물에 포함되는 트리아민은, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 적어도 1종 이상 포함한다.
- [35] 상기 화학식 1의 일 구체예를 들면, A_1 은 당 분야에 공지된 탄화수소계 또는 헤테로원자를 적어도 하나 포함하는 탄화수소계 고리기일 수 있다. 또한, 이들이 인접하는 다른 환과 축합, 융합, 가교 또는 스파이로(spirocyclic) 결합된 형태일 수 있다. 일례로, A_1 은 단일환 또는 다환의 지환족 고리, 단일환 또는 다환의 헤테로지환족 고리, 단일환 또는 다환의 방향족 고리, 혹은 단일환 또는 다환의 헤테로방향족 고리로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 구체적으로, A_1 은 $C_6 \sim C_{30}$ 방향족 또는 $C_5 \sim C_{30}$ 의 지환족 유기기로서, 상기 방향족 및 지환족 유기기는 각각 독립적으로 단일환이거나, 또는 적어도 2개의 다환고리가 직접 또는 가교구조를 통해 연결된 것일 수 있다. 보다 구체적인 일례를 들면, A_1 은 단일환 또는 다환 형태의 $C_6 \sim C_{20}$ 방향족 또는 $C_5 \sim C_{20}$ 의 지환족 유기기일 수 있으며, 바람직하게는 페닐기일 수 있다.

- [36] 또한 Y_1 내지 Y_3 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합이거나 또는 -O-, -S-, -SO₂-, -COO-, -OCO-, C₂~C₃₀의 알케닐기, C₄~C₃₀의 시클로알킬렌기 및 C₆~C₃₀의 아릴렌기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 구체적으로, Y_1 내지 Y_3 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 -O-일 수 있다.
- [37] B_1 내지 B_3 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 당 분야에 공지된 탄화수소계 또는 헤테로원자를 적어도 하나 포함하는 탄화수소계 고리일 수 있다. 구체적으로, B_1 내지 B_3 는 각각 독립적으로 전술한 A_1 과 동일할 수 있으며, 각각 독립적으로 C₆~C₃₀ 방향족 또는 C₅~C₃₀의 지환족 유기기로서, 상기 방향족 및 지환족 유기기는 각각 독립적으로 단일환이거나, 또는 적어도 2개의 다환고리가 직접 또는 가교구조를 통해 연결된 것일 수 있다. 보다 구체적인 일례를 들면, B_1 내지 B_3 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 단일환 또는 다환 형태의 C₆~C₂₀ 방향족 또는 C₅~C₂₀의 지환족 유기기일 수 있으며, 바람직하게는 B_1 내지 B_3 모두가 페닐기일 수 있다.
- [38] 본 발명의 일 실시예에 따라 화학식 1의 A_1 , Y_1 내지 Y_3 , 및 B_1 내지 B_3 를 보다 구체화하면, 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[39] [화학식 2]

[40]



[41] 상기 식에서,

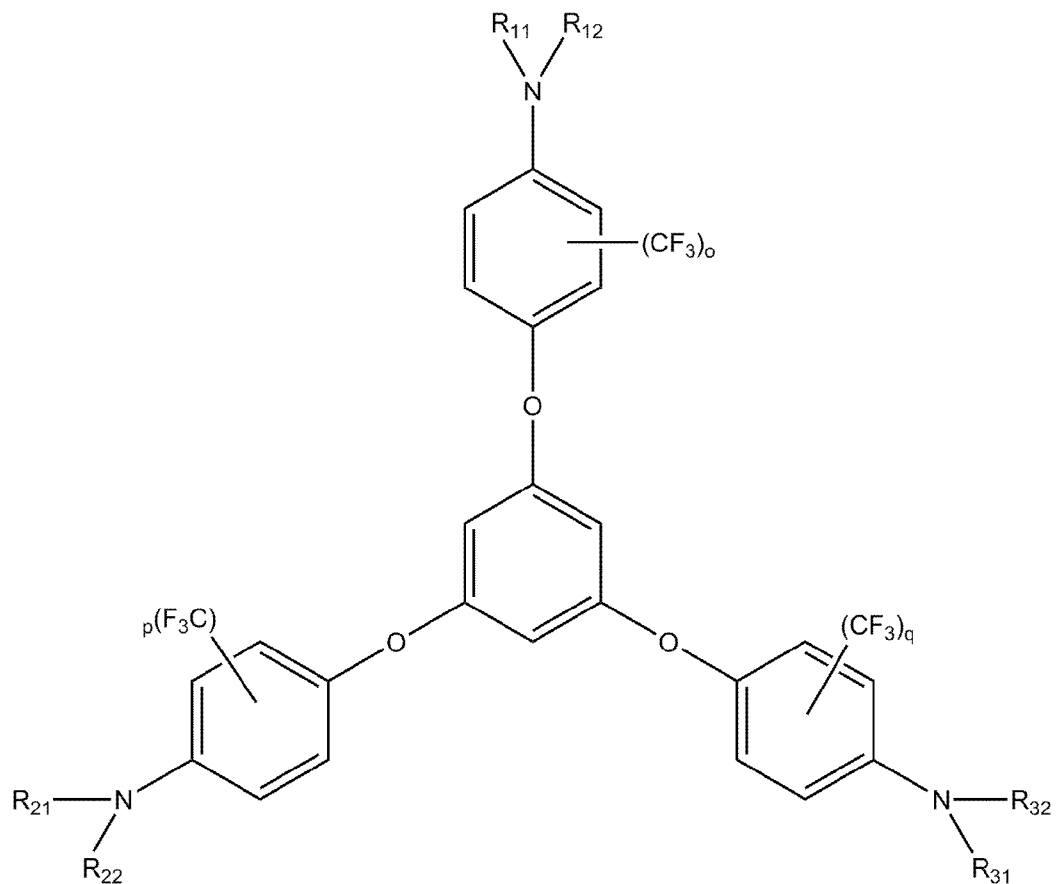
[42] R_a , R_b , R_c , R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} , R_{32} , o , p , 및 q 는 각각 화학식 1에서 정의된 바와

같다.

- [43] 전술한 B₁ 내지 B₃에는, 다양한 치환체로서 R_a 내지 R_c가 각각 치환될 수 있다. 이러한 R_a, R_b 및 R_c는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, 및 -CF₃로 구성된 군에서 선택될 수 있다. 구체적으로, R_a 내지 R_c는 각각 당 업계에 공지된 통상의 전자흡인성기(electron withdrawing group, EWG) 일 수 있으며, 각각 독립적으로 불소(F) 등의 할로젠(X = F, Cl, Br, I) 또는 CF₃ 인 것이 바람직하다.
- [44] 이때, R_a 내지 R_c가 치환되는 개수(예, o, p 및 q)는 특별히 제한되지 않으며, 일례로, o, p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수일 수 있으며, 다만 o+p+q > 1일 수 있다. 구체적으로, 1 < o+p+q ≤ 6일 수 있으며, 바람직하게는 o, p 및 q가 각각 1 일 수 있다. 여기서 o가 0인 경우 R_a은 수소이며, o가 1 내지 4인 경우 R_a는 수소를 제외한 전술한 치환기를 가진다. 또한 p가 0인 경우 R_b는 수소이며, p가 1 내지 4인 경우 R_b는 수소를 제외한 전술한 치환기를 가진다. 그리고, q가 0인 경우 R_c는 수소이며, q가 1 내지 4인 경우 R_c는 수소를 제외한 전술한 치환기를 가진다.
- [45] 본 발명의 일 실시예에 따라 화학식 1의 B₁ 내지 B₃에 도입되는 각 R_a, R_b, R_c를 보다 구체화하면, 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다. 그러나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[46] [화학식 3]

[47]



[48] 상기 식에서,

- [49] R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} , R_{32} , o, p, 및 q는 각각 화학식 1에서 정의된 바와 같다.
- [50] 또한 상기 화학식 1로 표시되는 트리아민의 3개의 아민기(예, $-NR_{11}R_{12}$, $-NR_{21}R_{22}$, $-NR_{31}R_{32}$)에 도입되는 R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} 및 R_{32} 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, 및 $-CF_3$ 로 구성된 군에서 선택될 수 있다. 구체적으로, R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} 및 R_{32} 는 각각 독립적으로 수소 또는 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기일 수 있으며, 보다 구체적으로 모두 수소일 수 있다.
- [51] 전술한 화학식 1의 A_1 , $Y_1\sim Y_3$, $B_1\sim B_3$, $R_4\sim R_6$, R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} 및 R_{32} 에 있어서, 임의의 수소는 각각 독립적으로 할로젠($X = F, Cl, Br, I$) 및 $-CF_3$ 로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [52] 본 발명에 따라 화학식 1로 표시되는 트리아민 단량체의 사용량은 특별히 제한되지 않으며, 일례로 당해 디아민과 트리아민을 합한 전체 아민 100 몰%를 기준으로 하여 1 내지 20 몰%일 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 20 몰%일 수 있다. 트리아민의 함량을 전술한 함량 범위로 첨가할 경우, 보다 견고한 화학구조와 높은 분자량을 갖는 폴리아믹산이 형성될 수 있다.
- [53] 한편 본 발명에서는 전술한 트리아민을 폴리아믹산을 형성하는 반응물(예, 아민 단량체) 중 하나로서 사용하는 것을 구체적으로 예시하고 있다. 그러나 이에 제한되지 않으며, 디아민과 디안하이드라이드의 용액중합반응 결과물인 폴리아믹산에 가교제로서 첨가하는 것도 본 발명의 범주에 속한다. 이와 같이, 용액중합된 폴리아믹산에 첨가되는 가교제로서 사용되는 경우, 상기 트리아민의 함량은 당 분야에 공지된 첨가제의 함량 범위 내에서 적절히 조절하여 사용될 수 있다. 일례로, 상기 트리아민의 함량은 당해 폴리아믹산 조성물의 총 중량 대비 0.1 내지 20 중량부일 수 있으며, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량부일 수 있다. 이때 상기 폴리아믹산 조성물의 총 중량은 용매를 제외한 모노머의 총량을 의미할 수 있다.
- [54] 본 발명의 폴리아믹산 조성물은, 당 분야에 공지된 적어도 1종의 디아민 화합물을 포함한다.
- [55] 상기 디아민 화합물은 분자 내 디아민 구조를 갖는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 일례로 디아민 구조를 가지고 있는 방향족, 지환족, 또는 지방족 화합물 등이 있다. 구체적으로, 상기 디아민 화합물은 당 분야에 공지된 비불소 방향족 디아민, 불소 치환기가 도입된 불소화 방향족 디아민, 설폰계 디아민, 히드록시계 디아민, 에테르계 디아민, 지환족 디아민 등을 각각 단독 또는 2종 이상 혼용할 수 있다.
- [56] 사용 가능한 디아민의 비제한적인 예를 들면, 옥시디아닐린(ODA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-TFDB), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,3'-디아미노비페닐 (2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,3'-Diaminobiphenyl), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-5,5'-디아미노비페닐 (2,2'-Bis(trifluoromethyl)-5,5'-Diaminobiphenyl),

2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노페닐에테르(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminodiphenyl ether, 6-FODA), 비스 아미노하이드록시 페닐
 헥사플루오로프로판(DBOH), 비스 아미노 페녹시 페닐
 헥사플루오로프로판(4BDAF), 비스 아미노 페녹시 페닐프로판(6HMDA), 비스
 아미노페녹시 디페닐술폰(DBSDA), 비스(4-아미노페닐)술폰(4,4'-DDS),
 비스(3-아미노페닐)술폰(3,3'-DDS), 술폰디프탈릭안하이드라이드(SO2DPA),
 4,4'-옥시디아닐린 (4,4'-ODA), 비스(카르복시페닐) 디메틸실란로 구성된 군에서
 선택된 1종 이상일 수 있다. 전술한 디아민을 각각 단독으로 사용하거나 또는
 이들을 2종 이상 혼합된 형태로 사용할 수 있다.

[57] 고투명성, 높은 유리전이온도, 및 낮은 황색도를 고려할 때, 상기 불소화
 디아민은 직선형의 고분자화를 유도할 수 있는 2,2'-비스(트리플루오로
 메틸)-4,4'-다이아미노비페닐 (2,2'-TFDB)를 사용할 수 있다. 또한 설펜계 디아민은
 비스(4-아미노페닐)술폰(4,4'-DDS)를 사용할 수 있으며, 상기 히드록시계
 디아민은 2,2- 비스 (3-아미노-4-메틸페닐)-헥사플루오로프로판 (2,2-Bis
 (3-amino-4-methylphenyl)-hexafluoropropane, BIS-AT-AF)을 사용할 수 있다. 또한
 에테르계 디아민은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노페닐에테르
 (6-FODA), 또는 옥시디아닐린(ODA) 등을 사용할 수 있다.

[58] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, 상기 디아민과 트리아민의 사용 비율은
 80~99 : 1~20 몰%비일 수 있으며, 구체적으로 90~95 : 5~10 몰%비일 수 있다.

[59] 또한 본 발명의 폴리아믹산 제조에 사용되는 디안하이드라이드(b) 단량체는
 분자 내 디안하이드라이드(dianhydride) 구조를 갖는 당 분야에 공지된 화합물을
 제한 없이 사용할 수 있다. 구체적으로, 당 분야에 공지된 통상의 불소화,
 비불소화, 지환족 등의 디안하이드라이드 등을 각각 단독 또는 2종 이상 혼용할
 수 있다.

[60] 불소화 디안하이드라이드 단량체는 불소 치환기가 도입된 방향족
 디안하이드라이드이라면, 특별히 한정되지 않는다. 사용 가능한 불소화
 디안하이드라이드의 일례를 들면,
 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드
 (2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydrid, 6-FDA),
 4-(트리플루오로메틸)피로멜리틱 디안하이드라이드
 (4-(trifluoromethyl)pyromellitic dianhydride, 4-TFPMDA) 등이 있다. 이들을
 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다. 불소화
 디안하이드라이드 중 6-FDA는 분자 사슬 간 및 분자 사슬 내 전하이동착물
 (CTC: Change transfer complex)의 형성을 제한하는 특성이 매우 커서
 투명화하는데 매우 적절한 화합물이다.

[61] 또한, 지환족(alicyclic) 디안하이드라이드는 화합물 내 방향족고리가 아닌
 지환족 고리를 가지면서 디안하이드라이드 구조를 갖는 화합물이라면 특별히
 제한되지 않는다. 사용 가능한 지환족 디안하이드라이드의 일례를 들면,

사이클로부탄 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CBDA),
1,2,3,4-사이클로펜탄 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CPDA),
비사이클로[2,2,2]-7-옥텐-2,3,5,6-테트라카르복실산 디안하이드라이드(BCDA),
등이 있으나, 이에 특별히 제한되지 않는다. 전술한 디안하이드라이드를 각각
단독으로 사용하거나 또는 이들을 2종 이상 혼합된 형태로 사용할 수 있다.

- [62] 또한 비불소화 디안하이드라이드 단량체는 불소 치환기가 도입되지 않은
비(非)불소화 방향족 디안하이드라이드라면, 특별히 한정하지 않는다. 사용
가능한 비불소화 디안하이드라이드 단량체의 비제한적인 예로는 피로멜리틱
디안하이드라이드 (Pyromellitic Dianhydride, PMDA),
3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (3,3',4,4'-Biphenyl
tetracarboxylic acid dianhydride, BPDA), 벤조페논 테트라카르복실릭
디안하이드라이드(BTDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드(ODPA) 등이 있다.
이들을 단독으로 사용하거나, 또는 이들을 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

- [63] 사용 가능한 디안하이드라이드의 구체적인 일례를 들면, 피로멜리틱
디안하이드라이드 (PMDA), 비페닐테트라카르복실릭
디안하이드라이드(BPDA), 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판
디안하이드라이드 (2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydrid,
6-FDA), 4,4'-비스페놀에이 디안하이드라이드(4,4'-Bisphenol A dianhydride,
BPADA), 4-(트리플루오로메틸)피로멜리틱 디안하이드라이드
(4-(trifluoromethyl)pyromellitic dianhydride, 4-TFPMDA), 사이클로부탄
테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CBDA), 1,2,3,4-사이클로펜탄
테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CPDA), 및
비사이클로[2,2,2]-7-옥텐-2,3,5,6-테트라카르복실산 디안하이드라이드(BCDA)로
구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [64] 본 발명의 폴리아믹산 조성물에 있어서, 상기 디아민과 트리아민을 합한 전체
아민 성분(a)의 몰수와 상기 디안하이드라이드 성분(b)의 몰수의 비(a/b)는
0.7~1.3 일 수 있으며, 바람직하게는 0.8 내지 1.2이며, 더욱 바람직하게는 0.9
내지 1.1 범위일 수 있다.

- [65] 본 발명의 폴리아믹산 조성물은, 전술한 단량체들의 용액 중합반응을 위한
용매(c)로서, 당 분야에 공지된 유기용매를 제한 없이 사용할 수 있다.

- [66] 사용 가능한 용매의 일례를 들면, m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP),
디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc),
디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 디에틸아세테이트, 및 디메틸
프탈레이트(DMP) 중에서 선택된 하나 이상의 극성용매를 사용할 수 있다.
이외에도, 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름과 같은 저비점 용액 또는
 γ -부티로락톤과 같은 용매를 사용할 수 있다. 또한 상기 용매의 함량은 특별히
한정되지 않으나, 적절한 폴리아믹산 용액의 분자량과 점도를 얻기 위하여,
중합용 용매의 함량은 전체 폴리아믹산 조성물 중량을 기준으로 하여 50 ~ 95

중량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 70 ~ 90 중량% 일 수 있다.

[67] 본 발명에서는, 전술한 디안하이드라이드, 디아민 및 트리아민을 용매에 투입한 후 반응시켜 투명 폴리아믹산 조성물을 제조할 수 있다. 일례로, 화학식 1의 트리아민, 적어도 1종 이상의 디아민 성분, 및 적어도 1종의 디안하이드라이드를 포함하되, 유리전이온도 및 황색도 개선을 위해 아민(a)과 디안하이드라이드(b)을 대략 1:1의 당량비로 하여 투명 폴리아믹산 조성물을 형성할 수 있다.

[68] 상기 폴리아믹산 조성물의 조성은 특별히 제한되지 않으며, 일례로 폴리아믹산 조성물의 전체 중량 100 중량%을 기준으로, 디안하이드라이드 2.5 내지 25.0 중량%, 디아민 2.5 내지 25.0 중량%, 및 조성물 100 중량%를 만족시키는 잔량의 유기용매를 포함하여 구성될 수 있다. 일례로, 상기 유기용매의 함량은 70 내지 90 중량%일 수 있다. 또한 본 발명에서 고형분 100 중량%을 기준으로 할 때, 디안하이드라이드 30 내지 70 중량%, 디아민 30 내지 70 중량% 범위일 수 있으나, 이에 특별히 제한되지 않는다.

[69] 상기과 같이 구성되는 본 발명의 투명 폴리아믹산 조성물은 약 1,000 내지 400,000 cps, 바람직하게는 약 5,000 내지 100,000 cps 범위의 점도를 가질 수 있다. 폴리아믹산 용액의 점도가 전술한 범위에 해당되는 경우, 폴리아믹산 용액 코팅 시 두께 조절이 용이하며, 코팅 표면이 균일하게 발휘될 수 있다.

[70] 또한, 전술한 폴리아믹산 조성물은 필요에 따라 본 발명의 목적과 효과를 현저히 손상시키지 않는 범위 내에서 당 분야에 공지된 적어도 1종의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가제의 일례를 들면, 가소제, 산화방지제, 난연화제, 분산제, 점도 조절제, 레벨링제 등이 있다. 또한 상기 첨가제는 당 분야에 공지된 사용량 범위 내에서 적절히 조절하여 첨가될 수 있다.

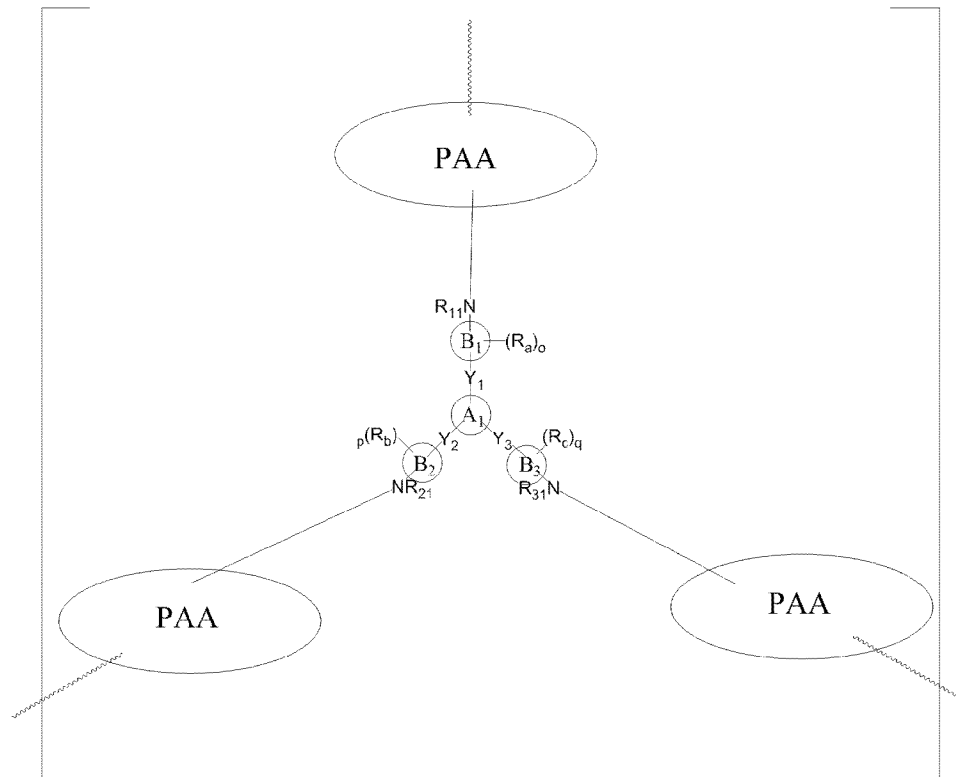
[71]

[72] <폴리아믹산>

[73] 본 발명은 전술한 폴리아믹산 조성물을 이용하여 형성된 폴리아믹산을 제공한다. 구체적으로, 상기 폴리아믹산은 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함한다.

[74] [화학식 4]

[75]



[76] 상기 식에서,

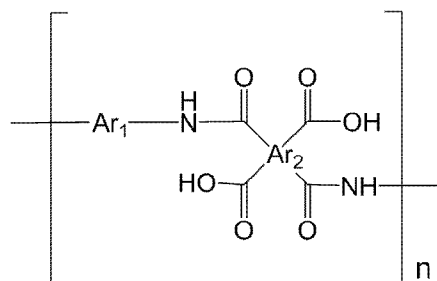
[77] PAA는 디아민과 디안하이드라이드의 중합반응으로부터 유래된 폴리아믹산 또는 그 유도체이며,

[78] A_1 , $Y_1 \sim Y_3$, $B_1 \sim B_3$, R_a , R_b , R_c , R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} , R_{32} , o , p , 및 q 는 각각 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[79] 본 발명의 일례를 들면, 상기 PAA는 하기 화학식 5 내지 화학식 7 중 어느 하나로 표시되는 반복단위로 보다 구체화될 수 있다.

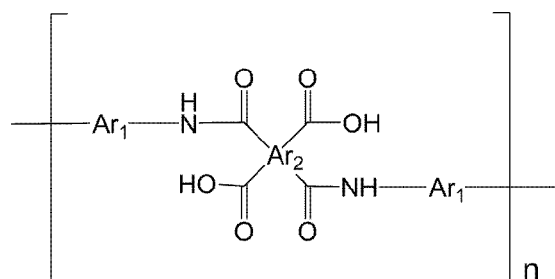
[80] [화학식 5]

[81]

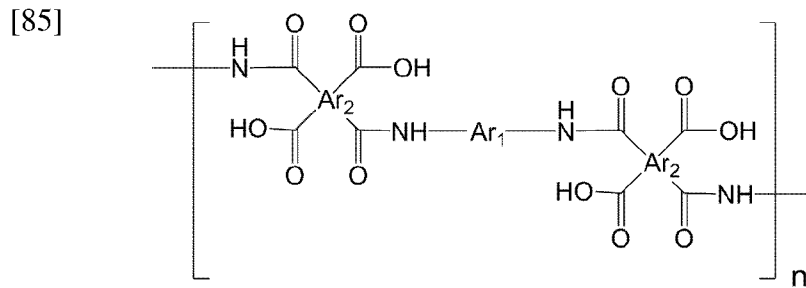


[82] [화학식 6]

[83]



[84] [화학식 7]

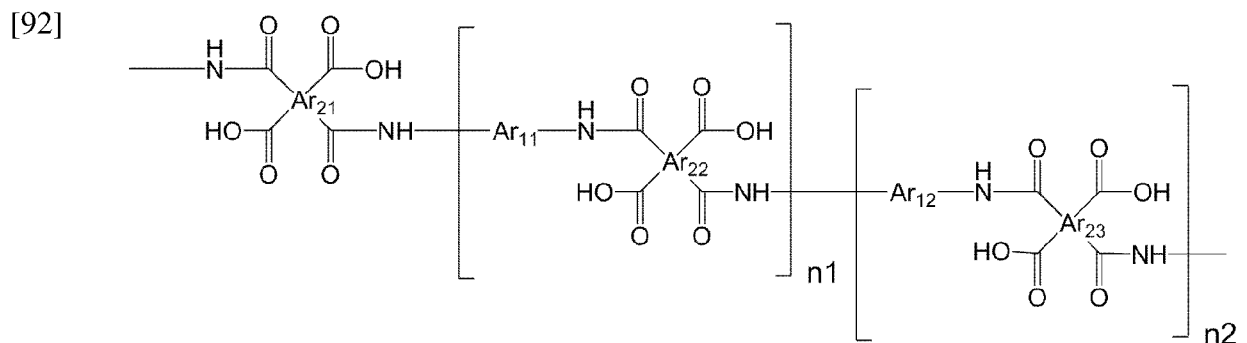


[86] 상기 화학식 5 내지 7에서,

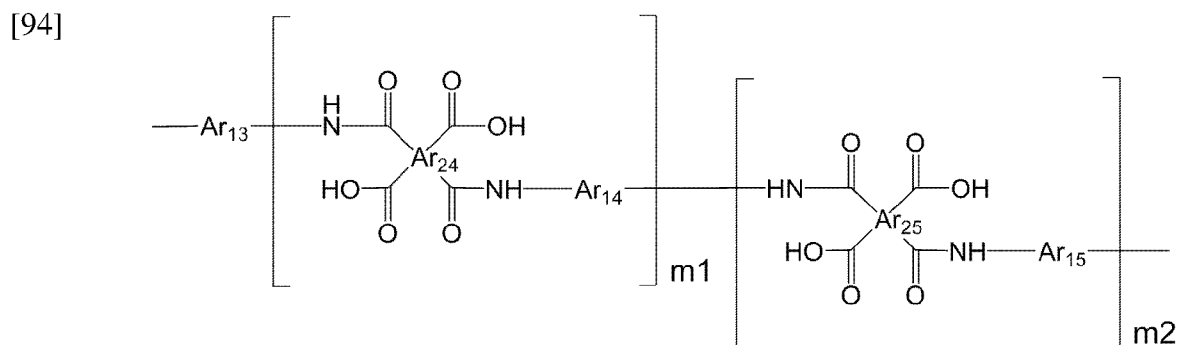
[87] Ar_1 은 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며, 복수의 Ar_1 은 서로 동일하거나 상이하고,[88] Ar_2 는 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며, 이때 복수의 Ar_2 는 서로 동일하거나 상이하며,[89] n 은 1 이상의 정수이며, 구체적으로 1 내지 10,000 사이의 정수이다.

[90] 본 발명의 구체적인 일례를 들면, 상기 PAA는 하기 화학식 8 또는 9로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[91] [화학식 8]



[93] [화학식 9]



[95] 상기 화학식 8 및 9에서,

[96] Ar_{11} 내지 Ar_{15} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며,[97] Ar_{21} 내지 Ar_{25} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의

유기기가이며,

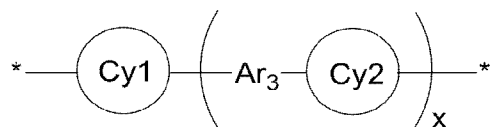
[98] n_1 및 n_2 는 각각 1 내지 10000 사이의 정수이고, 단 $n_1+n_2 \geq 1$ 이며,

[99] m_1 및 m_2 는 각각 1 내지 10000 사이의 정수이고, 단 $m_1+m_2 \geq 1$ 이다.

[100] 전술한 화학식 5 내지 9에서, 지환족 또는 방향족 디아민으로부터 유래된 Ar_1 , 구체적으로 Ar_{11} 내지 Ar_{15} 는 각각 하기 화학식 10으로 보다 구체화될 수 있다.

[101] [화학식 10]

[102]



[103] 상기 화학식 10에서,

[104] 고리 Cy_1 및 고리 Cy_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 $C_4 \sim C_{20}$ 의 단일환 지방족고리, $C_4 \sim C_{20}$ 의 다환 지방족고리, $C_6 \sim C_{20}$ 의 단일환 방향족 고리 및 $C_6 \sim C_{20}$ 의 다환 방향족 고리로 이루어진 군에서 선택되고,

[105] 상기 고리 Cy_1 및 고리 Cy_2 의 지방족고리 및 방향족고리는 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기 및 $C_1 \sim C_{20}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되고,

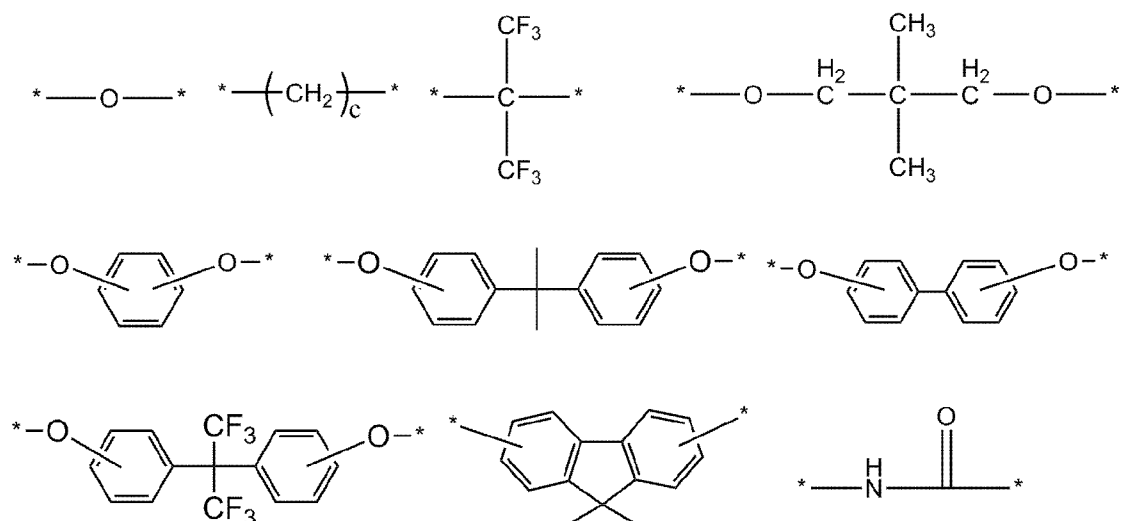
[106] x 는 0 또는 1이고,

[107] Ar_3 는 단일결합, $-O-$, $-S-$, $-S(=O)_2-$, $-C(=O)-$, $-C(=O)NH-$, $C_1 \sim C_6$ 의 알킬렌기, $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴렌기, $-O-\text{C}_6\text{H}_4-O-$ 및 $-O-\text{C}_6\text{H}_4-W-\text{C}_6\text{H}_4-O-$ 로 이루어진 군에서 선택되고,

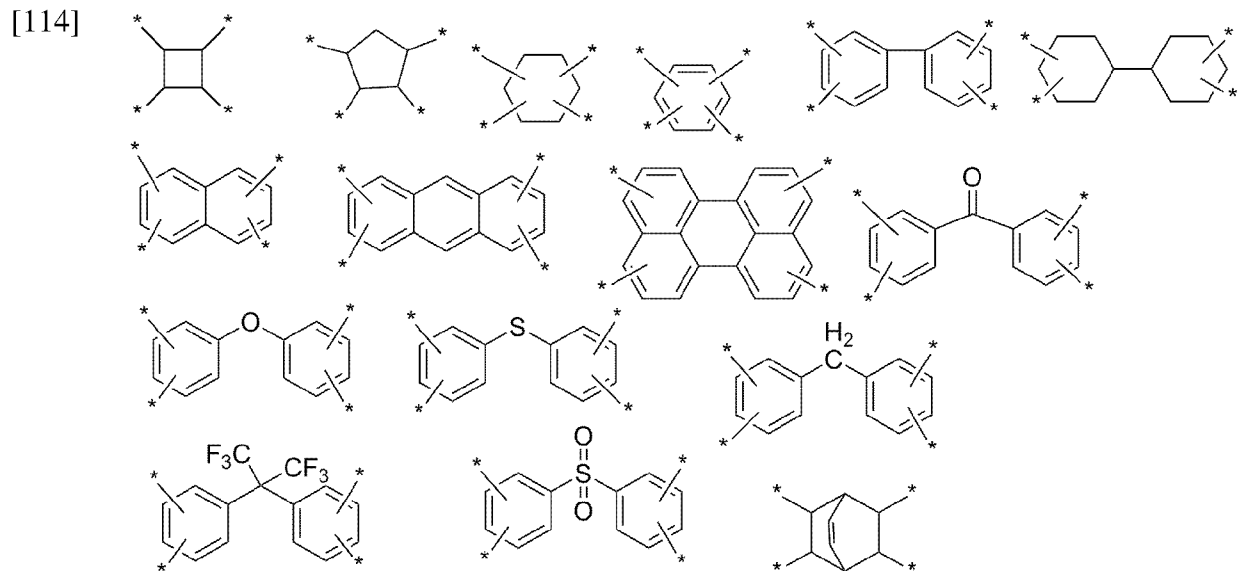
[108] W 는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬렌기, $C_1 \sim C_{20}$ 의 할로알킬렌기 및 $-SO_2-$ 로 이루어진 군에서 선택되며(바람직하게 $-(CH_2)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$ 및 $-SO_2-$ 로 이루어진 군에서 선택된다.

[109] 본 발명의 일 구체예를 들면, Ar_3 는 하기 구조식으로 표시된 치환체 군에서 선택될 수 있다.

[110]



- [111] 또한 지환족 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유래된 Ar_2 , 구체적으로 Ar_{21} 내지 Ar_{25} 의 일례를 들면, 이들은 각각 $C_4 \sim C_{20}$ 의 4가 단일환 지방족고리기, $C_4 \sim C_{20}$ 의 4가 다환 지방족고리기, $C_6 \sim C_{40}$ 의 4가 단일환 방향족고리기, 및 $C_6 \sim C_{40}$ 의 단일환 4가 방향족고리로 이루어진 군에서 선택되고,
- [112] 이때 Ar_2 가 복수의 고리기인 경우, 복수의 고리기는 서로 동일하거나 상이하고, 각 고리기들은 $-C(=O)-$, $-C(=O)NH-$, $-C(=O)-O-$, $-S(=O)_2-$, $-S-$, $-O-$, $C_1 \sim C_6$ 의 알킬렌기, 및 $C_1 \sim C_6$ 의 할로알킬렌기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 연결기로 서로 연결되거나 또는 비(非)연결될 수 있다.
- [113] 본 발명의 일 구체예를 들면, Ar_2 및 Ar_{21} 내지 Ar_{25} 는 각각 독립적으로 하기 구조식으로 표시된 치환체 군에서 선택될 수 있다.



- [115] 본 발명의 바람직한 일례를 들면, 상기 폴리아믹산은 하기 화학식 4a로 표시되는 화합물로 보다 구체화될 수 있다.
- [116] [화학식 4a]

[117]



[118] 상기 식에서,

[119] PAA는 전술한 화학식 4에서 정의된 바와 동일하며, 바람직하게는 상기 화학식 5 내지 화학식 9로 표시되는 군 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[120] R_{11} , R_{21} , R_{31} , R_{32} , o , p , 및 q 는 각각 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[121]

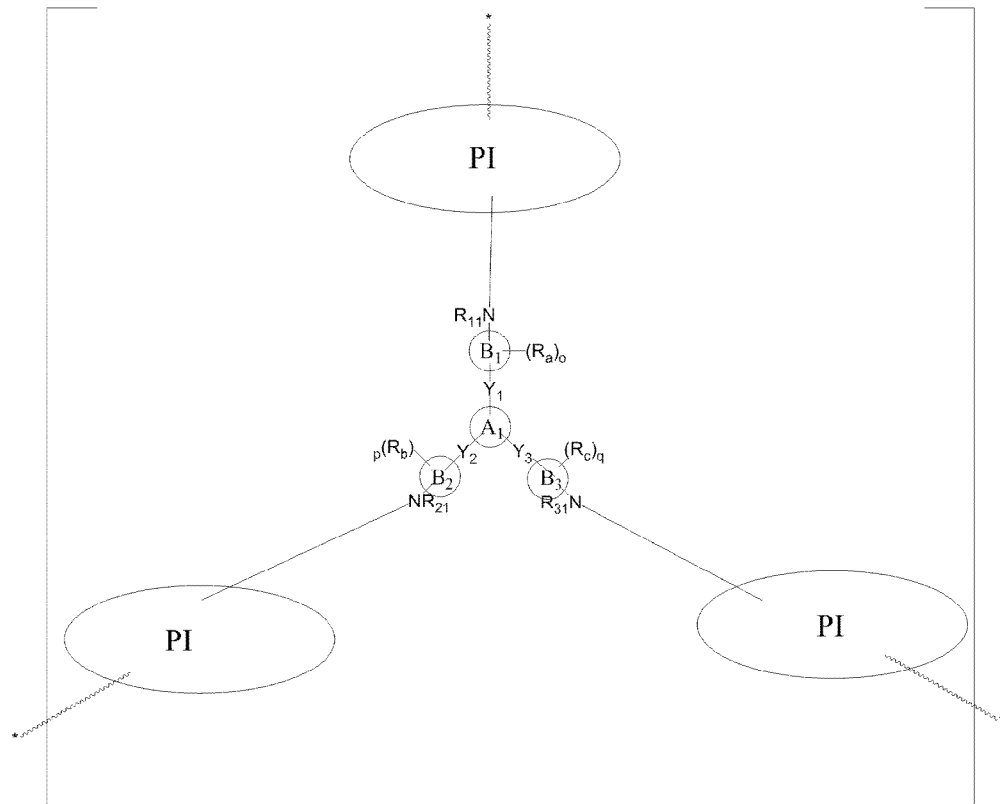
[122] <투명 폴리이미드 필름>

[123] 아울러, 본 발명은 상술한 폴리아믹산 용액, 즉 폴리아믹산 조성물을 용액중합하여 형성된 폴리아믹산 함유 용액(예, 폴리아믹산 용액)을 이미드화하여 제조된 투명 폴리이미드 수지 필름을 제공한다.

[124] 구체적으로, 상기 투명 폴리이미드 필름은 하기 화학식 11로 표시되는 반복단위를 포함한다.

[125] [화학식 11]

[126]



[127] 상기 식에서,

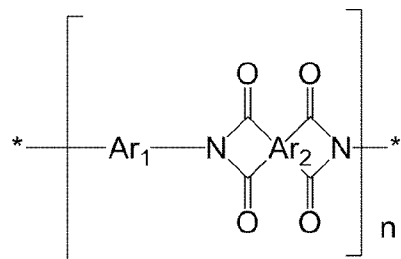
[128] PI는 디아민과 디안하이드라이드의 중합반응 결과물을 이미드화하여 형성된 폴리아미드 유래기이며,

[129] R_a , R_b , R_c , R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} , R_{32} , o , p , 및 q 는 각각 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[130] 본 발명의 일례를 들면, 상기 PI는 하기 화학식 12 내지 화학식 14 중 어느 하나로 표시되는 반복단위로 보다 구체화될 수 있다.

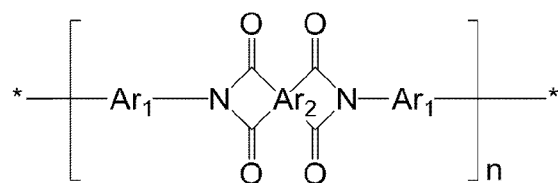
[131] [화학식 12]

[132]



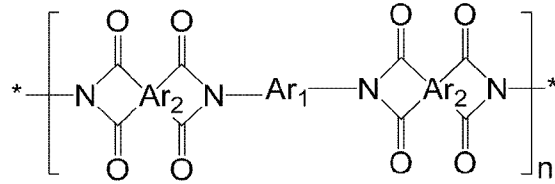
[133] [화학식 13]

[134]



[135] [화학식 14]

[136]



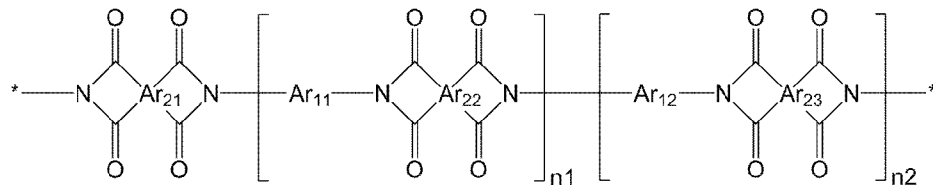
[137] 상기 화학식 12 내지 14에서,

[138] Ar_1 은 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며, 복수의 Ar_1 은 서로 동일하거나 상이하고,[139] Ar_2 는 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며, 이때 복수의 Ar_2 는 서로 동일하거나 상이하며,[140] n 은 1 이상의 정수이며, 구체적으로 1 내지 10,000 사이의 정수이다.

[141] 본 발명의 구체적인 일례를 들면, 상기 PI는 하기 화학식 15 또는 16으로 표시되는 폴리이미드 유래기일 수 있는데, 이에 한정되지 않는다.

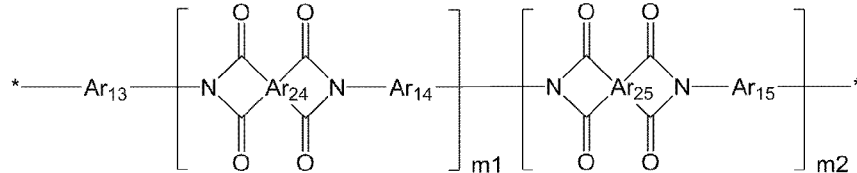
[142] [화학식 15]

[143]



[144] [화학식 16]

[145]



[146] 상기 화학식 15 내지 16에서,

[147] Ar_{11} 내지 Ar_{15} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며,[148] Ar_{21} 내지 Ar_{25} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며,[149] $n1$ 및 $n2$ 는 각각 1 내지 10000의 정수이고, 단 $n1+n2 \geq 1$ 이며,[150] $m1$ 및 $m2$ 는 각각 1 내지 10000의 정수이고, 단 $m1+m2 \geq 1$ 이다.[151] 전술한 화학식 12 내지 16에서, 지환족 또는 방향족 디아민으로부터 유래된 Ar_1 (구체적으로, $\text{Ar}_{11} \sim \text{Ar}_{15}$)과, 지환족 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유래된 Ar_2 (구체적으로, $\text{Ar}_{21} \sim \text{Ar}_{25}$)는 각각 화학식 5 내지 화학식 9에서의 정의부와 동일하므로, 중복 기재를 생략한다.

[152] 본 발명에 따라 화학식 11 내지 16으로 표시되는 폴리이미드 수지는 이미드(imide) 고리를 함유하는 고분자 물질이다. 이러한 폴리이미드 수지의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 일례로, 당 분야에 공지된 통상의 랜덤

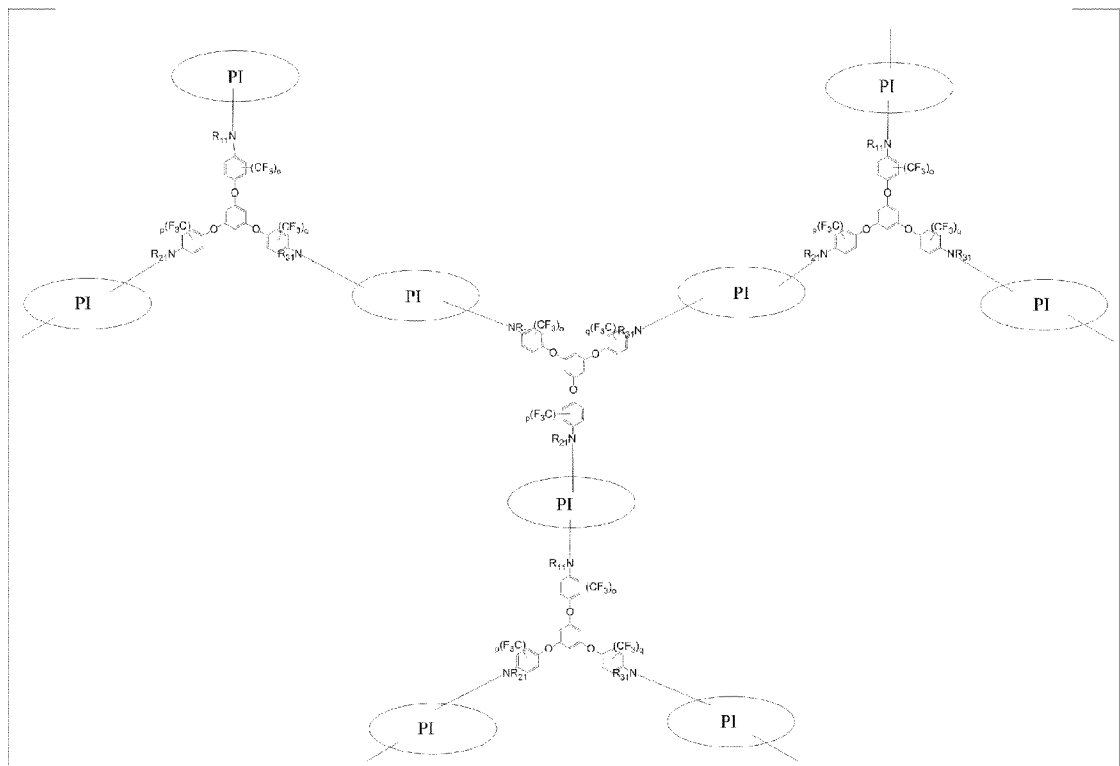
공중합체(random copolymer)나 블록 공중합체(block copolymer) 형태일 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 12로 표시되는 폴리아미드(PI)는 디아민으로 유래된 블록(예, A 블록)과 디안하이드라이드로부터 유래된 블록(예, B 블록)이 A-B 형태로 구성되는 형태일 수 있다. 또한 상기 화학식 13으로 표시되는 폴리아미드(PI)는 A-B-A 형태로 구성되는 형태일 수 있으며, 상기 화학식 14로 표시되는 폴리아미드(PI)는 B-A-B 형태로 구성되는 형태일 수 있다.

[153] 이때 본 발명에서는 폴리아믹산 및 이를 이용한 폴리아미드 수지로서, 전술한 화학식 4 내지 화학식 16으로 표시되는 구조식을 구체적으로 예시하면서 설명하고 있다. 그러나 상술한 구조식들에 한정되지 않으며, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 트리아민을 이용하여 형성된 가교결합을 포함하기만 하면, 폴리아믹산과 폴리아미드 수지의 구조 및 형태 등에 특별히 제한되지 않고, 다양한 변형이 가능하다.

[154] 본 발명의 바람직한 일례를 들면, 상기 폴리아미드 수지는 하기 화학식 11a로 표시되는 화합물로 보다 구체화될 수 있다.

[155] [화학식 11a]

[156]



[157] 상기 화학식 11a에서,

[158] PI는 전술한 화학식 11에서 정의된 바와 동일하며,

[159] R_a , R_b , R_c , R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} , R_{32} , o , p , 및 q 는 각각 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

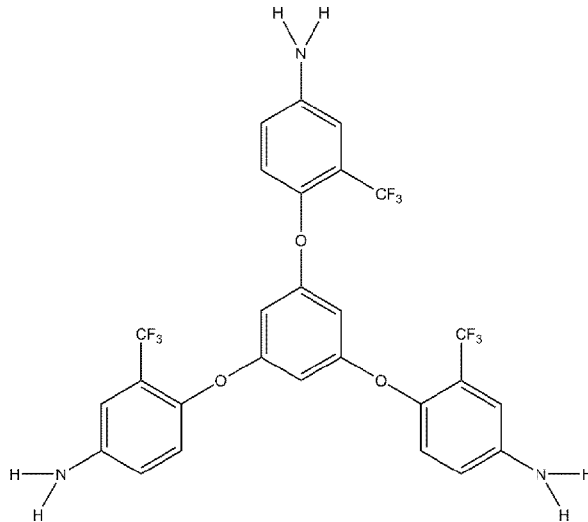
[160] 또한 X 는 1 이상의 정수일 수 있으며, 그 상한치에 특별히 제한되지 않는다. 일례로, 1 내지 10,000 사이의 정수일 수 있다.

- [161] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 투명 폴리아믹산 용액(예, 폴리아믹산 함유 용액)을 발열 용액중합 반응하여 제조될 수 있다. 일례로, 상기 폴리아믹산 조성물을 지지체에 코팅(캐스팅)한 후 30~350°C의 범위에서 온도를 서서히 승온시키면서 0.5 ~ 8시간 동안 이미드 폐환반응 (Imidazation)을 유도시켜 제조될 수 있다. 이때 아르곤이나 질소 등의 불활성 분위기 하에서 반응하는 것이 바람직하다.
- [162] 이때, 코팅방법은 당 업계에 알려진 통상적인 방법을 제한 없이 사용할 수 있으며, 일례로 스핀코팅(Spin coating), 딥 코팅(Dip coating), 용매 캐스팅(Solvent casting), 슬롯다이 코팅(Slot die coating) 및 스프레이 코팅으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 방법에 의해 이루어질 수 있다. 상기 무색투명한 폴리이미드층의 두께는 수 백 nm에서 수십 μm 가 되도록 투명 폴리아믹산 조성물을 1회 이상 코팅할 수 있다.
- [163] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름 제조방법에 있어서, 중합된 폴리아믹산을 지지체에 캐스팅하여 이미드화하는 단계에 적용되는 이미드화법으로는 열이미드화법, 화학이미드화법, 또는 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하여 적용할 수 있다.
- [164] 열이미드화법은 폴리아믹산 용액을 지지체상에 캐스팅하여 30 ~ 400°C의 온도범위에서 서서히 승온시키면서 1 ~ 10시간 가열하여 폴리이미드 필름을 얻는 방법이다.
- [165] 또한 화학이미드화법은 폴리아믹산 용액에 아세트산무수물 등의 산무수물로 대표되는 탈수제와 이소퀴놀린, β -피콜린, 피리딘 등의 아민류 등으로 대표되는 이미드화 촉매를 투입하는 방법이다. 이러한 화학이미드화법에 열이미드화법 또는 열이미드화법을 병용하는 경우, 폴리아믹산 용액의 가열 조건은 폴리아믹산 용액의 종류, 제조되는 폴리이미드 필름의 두께 등에 의하여 변동될 수 있다.
- [166] 상기 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하는 경우의 폴리이미드 필름의 제조예를 보다 구체적으로 설명하면, 폴리아믹산 용액에 탈수제 및 이미드화 촉매를 투입하여 지지체상에 캐스팅한 후 80 ~ 300°C, 바람직하게는 150 ~ 250°C에서 가열하여 탈수제 및 이미드화 촉매를 활성화함으로써 부분적으로 경화 및 건조한 후, 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다.
- [167] 이와 같이 형성된 본 발명의 폴리이미드 필름의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 적용되는 분야에 따라 적절히 조절될 수 있다. 일례로 10 내지 150 μm 범위일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 80 μm 범위일 수 있다.
- [168] 본 발명에 따른 투명 폴리이미드 수지 필름은 다양한 분야에 적용될 수 있으며, 구체적으로 플렉서블 디스플레이 등의 기관이나 보호막 등의 용도로 적용될 수 있다. 이와 같이 디스플레이 등에 적용되기 위해서는 기본적으로 고투명성, 낮은 황색도, 우수한 기계적 특징을 동시에 가져야 하며, 구체적으로 막 두께 10 μm 에서 550nm의 광투과율이 89% 이상이며, 550nm의 황색도 값이 7 이하 등이

요구된다. 또한 TFT 증착 공정 중의 신뢰성을 확보하기 위해, 지지체 상(유리기판)의 폴리이미드가 공정 중 유리기판에서 박리되지 않는 접착력이 요구된다.

- [169] 실제로, 전술한 트리아민 함유 폴리아믹산 조성물을 이미드화하여 제조된 본 발명의 폴리이미드 필름은 고투명성을 나타내면서도 낮은 황색도, 높은 인장강도와 탄성율을 동시에 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 폴리이미드 필름은 하기 (i) 내지 (iv)의 물성 조건, 예컨대 (i) 파장 550nm의 광선 투과율이 88% 이상이며, (ii) ASTM E313-73 규격에 의한 황색도(Yellow Index)가 3.5 이하($10\mu\text{m}$ 기준)이며, (iii) ISO 527-3 규격에 의한 인장강도(MPa)가 100 MPa 이상이며, (iv) 탄성율(GPa)이 3.5 GPa 이상일 수 있다.
- [170] 전술한 물성을 갖는 본 발명의 투명 폴리이미드 필름은, 특히 고투명성 및 기계적 특성이 요구되는 분야에 유용하게 적용될 수 있다. 일례로, 유기 EL 소자(OLED)용 디스플레이, 액정 소자용 디스플레이, TFT 기판, 플렉서블 인쇄회로기판, 플렉서블(Flexible) OLED 면조명 기판, 전자 종이용 기판소재와 같은 플렉서블(Flexible) 디스플레이용 기판 및/또는 보호막으로 활용될 수 있다. 그러나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [171] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [172]
- [173] **[실시예 1]**
- [174] 1-1. 폴리아믹산 조성물의 제조
- [175] 500ml 3구 둥근바닥 플라스크에 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-Dimethylacetamide, 이하 DMAc로 표기함) 204.917g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하여, 2,2'-비스(트리플루오르메틸)-4,4'-디아미노페닐(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-Diaminobiphenyl, 이하 TFDB로 표기함) 15.0g(95mol%) 및 하기 화학식 3a로 표시되는 트리아민 1.488g(5mol%)을 투입하고, 1시간 동안 해당 모노머를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이어서, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)Hexafluoropropane dianhydride, 이하 6FDA로 표기함) 및 피로멜리틱 디안하이드라이드(Pyromellitic dianhydride, 이하 PMDA로 표기함)를 각각 순차적으로 17.523g(80mol%), 2.151g(20mol%) 가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.
- [176] [화학식 3a]

[177]



[178]

[179] 1-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[180] 상기 투명 폴리아믹산 용액을 LCD용 유리판에 바코터(Bar Coater)를 이용하여 코팅한 후 질소 분위기의 컨벡션 오븐에서 80°C에서 30분, 150°C에서 30분, 200°C에서 1시간, 300°C에서 1시간으로 단계적으로 서서히 승온시키면서 건조 및 이미드 폐환반응(Imidization)을 진행하였다. 이에 따라, 이미드화율이 85% 이상인 막 두께 52 μ m의 투명 폴리이미드 필름을 제조하였으며, 이후 유리판에서 폴리이미드 필름을 분리하여 취하였다.

[181]

[182] [실시예 2][183] 1-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[184] 상기 실시예 1과 동일한 조건 하에서, 둥근바닥 플라스크에 DMAc 220.478g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하여, TFDB 15.0g(90mol%) 및 화학식 3a의 트리아민 3.141g(10mol%)을 가하고, 1시간 동안 해당 모노머를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이어서 6FDA 18.497g(80mol%), 및 PMDA 2.270g(20mol%)를 각각 순차적으로 가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[185] 1-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[186] 무색투명한 폴리이미드 필름제작 과정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

[187]

[188] [비교예 1][189] 1-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[190] 상기 실시예 1과 동일한 조건 하에서, 둥근바닥 플라스크에 DMAc 190.913g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하여, TFDB 15.0g(100mol%)을 가하고, 1시간 동안 해당 모노머를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이어서 6FDA 16.647g(80mol%), 및 PMDA 2.043g(20mol%)를 각각 순차적으로 가한 후, 30°C로

냉각하여 용해시켰다.

[191] 1-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[192] 무색투명한 폴리이미드 필름제작 과정은, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

[193]

[194] **[실시예 3]**

[195] 1-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[196] 상기 실시예 1과 동일한 조건 하에서, 둥근바닥 플라스크에 DMAc 192.403g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하여, TFDB 15.0g(95mol%) 및 화학식 3a의 트리아민 1.488g(5mol%)을 가하고, 1시간 동안 해당 모노머를 교반하여 완전히 용해시켰다. 그 후, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭
디아나하이드라이드(3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, 이하 BPDA로 표기함) 8.704g(60mol%), 및 6FDA 8.762g(40mol%)를 각각 순차적으로 가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[197] 1-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[198] 무색투명한 폴리이미드 필름제작 과정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

[199]

[200] **[실시예 4]**

[201] 1-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[202] 상기 실시예 1과 동일한 조건 하에서, 둥근바닥 플라스크에 DMAc 207.268g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하여, TFDB 15.0g(90mol%) 및 화학식 3a의 트리아민 3.141g(10mol%)을 가하고, 1시간 동안 해당 모노머를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이어서 BPDA 9.188g(60mol%), 및 6FDA 9.248g(40mol%)를 각각 순차적으로 가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[203] 1-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[204] 무색투명한 폴리이미드 필름제작 과정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

[205]

[206] **[비교예 2]**

[207] 1-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[208] 상기 실시예 1과 동일한 조건 하에서, 둥근바닥 플라스크에 DMAc 179.024g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하여, TFDB 15.0g(100mol%)을 가하고, 1시간 동안 해당 모노머를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이어서 BPDA 8.269g(60mol%), 및 6FDA 8.324g(40mol%)를 각각 순차적으로 가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[209] 1-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[210] 무색투명한 폴리이미드 필름제작 과정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로

진행하였다.

[211]

[212] **[실시예 5]**

[213] 1-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[214] 상기 실시예 1과 동일한 조건 하에서, 둥근바닥 플라스크에 DMAc 179.744g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하여, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐 에테르 (2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminodiphenyl ether, 이하 6FODA로 표기함) 15.0g(95mol%) 및 화학식 3a의 트리아민 1.417g(5mol%)을 가하고, 1시간 동안 해당 모노머를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이어서 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (Cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride, 이하 CBDA로 표기함) 5.526g(60mol%), 및 4,4'-비스페놀에이 다이안하이드라이드(4,4'-Bisphenol A dianhydride, 이하 BPADA로 표기함) 9.777g(40mol%)를 각각 순차적으로 가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[215] 1-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[216] 무색투명한 폴리이미드 필름제작 과정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

[217]

[218] **[실시예 6]**

[219] 1-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[220] 상기 실시예 1과 동일한 조건 하에서, 둥근바닥 플라스크에 DMAc 193.482g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하여, 6FODA 15.0g(90mol%) 및 화학식 3a의 트리아민 2.991g(10mol%)을 가하고, 1시간 동안 해당 모노머를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이어서 CBDA 5.833g(60mol%), 및 BPADA 10.320g(40mol%)를 각각 순차적으로 가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[221] 1-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[222] 무색투명한 폴리이미드 필름제작 과정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

[223]

[224] **[비교예 3]**

[225] 1-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[226] 상기 실시예 1과 동일한 조건 하에서, 둥근바닥 플라스크에 DMAc 167.379g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하여, 6FODA 15.0g (100mol%)을 가하고, 1시간 동안 해당 모노머를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이어서 CBDA 5.249g (60mol%), 및 BPADA 9.288g (40mol%)를 각각 순차적으로 가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[227] 1-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[228] 무색투명한 폴리이미드 필름제작 과정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

[229]

[230] 참고로, 본원 실시예 1~6 및 비교예 1~3에서 제조된 폴리아믹산 조성물의 조성은 하기 표 1과 같다. 이때 몰%는 디아민, 트리아민, 및 디안하이드라이드 전체 중의 각 모노머의 몰 비율을 나타낸다.

[231] [표1]

구분	디아민(mol%)	트리아민(mol%)	디안하이드라이드(mol%)	
실시예1	TFDB(95)	화학식3a (5)	6FDA(80)	PMDA(20)
실시예2	TFDB(90)	화학식3a (10)	6FDA(80)	PMDA(20)
실시예3	TFDB(95)	화학식3a (5)	BPDA(60)	6FDA(40)
실시예4	TFDB(90)	화학식3a (10)	BPDA(60)	6FDA(40)
실시예5	6FODA(95)	화학식3a (5)	CBDA(60)	BPADA(40)
실시예6	6FODA(90)	화학식3a (10)	CBDA(60)	BPADA(40)
비교예1	TFDB(100)	-	6FDA(80)	PMDA(20)
비교예2	TFDB(100)	-	BPDA(60)	6FDA(40)
비교예3	6FODA(100)	-	CBDA(60)	BPADA(40)

[232]

[233] [물성 평가]

[234] 상기 실시예 1~6 및 비교예 1~3에서 제조된 폴리이미드 필름을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[235] <물성평가 방법>

[236] (1) 광투과도 측정

[237] 550nm 파장에서 UV-Vis NIR Spectrophotometer(Shimadzu, 모델명: UV-3150)를 이용하여 측정하였다.

[238] (2) 황색도 측정

[239] 분광측색계(Konica Minolta, 모델명: CM-3700d)를 이용하여 황색도를 ASTM E313-73 규격으로 측정하였다.

[240] (3) 인장강도 및 탄성을 측정

[241] UTM (Instron, 모델명: 5942)을 이용하여 ISO 527-3 규격으로 인장강도(MPa), 탄성을(GPa)을 측정하였다.

[242] [표2]

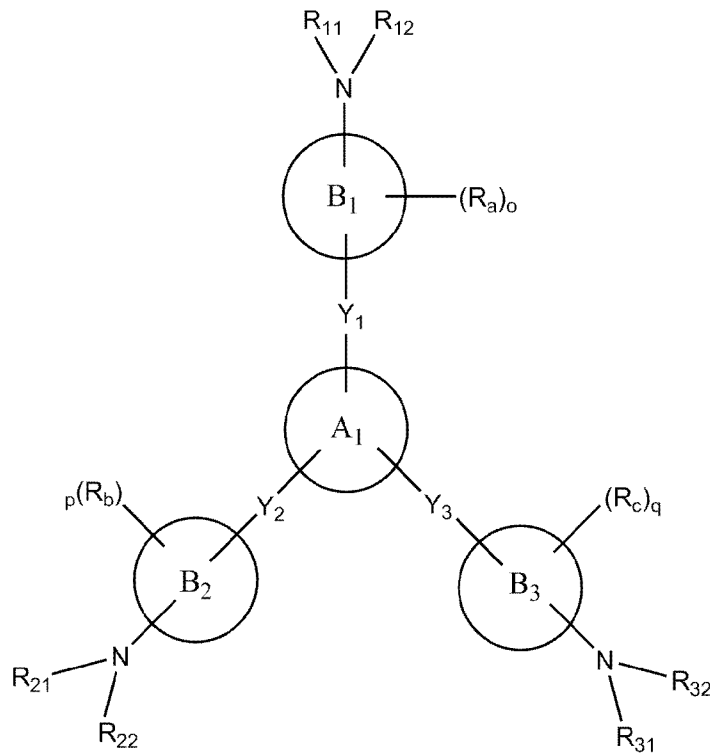
구분	투과도 (%)	황색도	탄성율 (Gpa)	인장강도 (Mpa)
실시예1	88	3.2	3.8	114
실시예2	89	3.1	3.9	120
실시예3	89	2.9	4.0	118
실시예4	90	2.8	4.2	125
실시예5	90	3.0	3.6	110
실시예6	90	2.9	3.8	113
비교예1	86	3.9	3.3	93
비교예2	87	3.6	3.4	96
비교예3	87	3.7	3.2	92

[243] 상기 표 2의 결과에 따르면, 트리아민이 포함된 본 발명의 무색투명한 폴리이미드 필름은 트리아민을 비포함하는 비교예 1~3에 비해, 광투과도, 황색도, 탄성율 및 인장강도 면에서 모두 우수한 특성을 갖는 것을 알 수 있었다. 구체적으로, 본 발명에서는 트리아민이 포함됨에 따라 투명 폴리이미드 필름의 황색도 및 기계적 특성 면에서 상승효과가 발휘되었으며, 트리아민의 첨가량이 증가할수록 황색도가 현저히 감소하고, 탄성율 및 인장강도는 유의적으로 증가하는 결과를 보여주었다.

[244] 전술한 결과를 바탕으로 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 플렉서블 디스플레이(Flexible Display)용 기관 및 보호막으로의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 적어도 1종의 디아민;
적어도 1종의 디안하이드라이드; 및
하기 화학식 1로 표시되는 트리아민을 포함하는 폴리아믹산 조성물:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A_1 은 $C_6 \sim C_{30}$ 방향족 또는 $C_5 \sim C_{30}$ 의 지환족 유기기이며, 상기 방향족 및 지환족 유기기는 각각 독립적으로 단일환이거나, 또는 적어도 2개의 고리가 직접 또는 가교구조를 통해 연결된 것이며,

Y_1 내지 Y_3 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합이거나 또는 -O-, -S-, -SO₂-, -COO-, -OCO-, $C_2 \sim C_{30}$ 의 알케닐기, $C_4 \sim C_{30}$ 의 시클로알킬렌기 및 $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

B_1 내지 B_3 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 $C_6 \sim C_{30}$ 방향족 또는 $C_5 \sim C_{30}$ 의 지환족 유기기이며, 상기 방향족 및 지환족 유기기는 각각 독립적으로 단일환이거나, 또는 적어도 2개의 고리가 직접 또는 가교구조를 통해 연결된 것이며,

R_a , R_b 및 R_c 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, 및 -CF₃로 구성된 군에서 선택되며,

o , p 및 q 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} 및 R_{32} 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, 및 $-CF_3$ 로 구성된 군에서 선택되며,

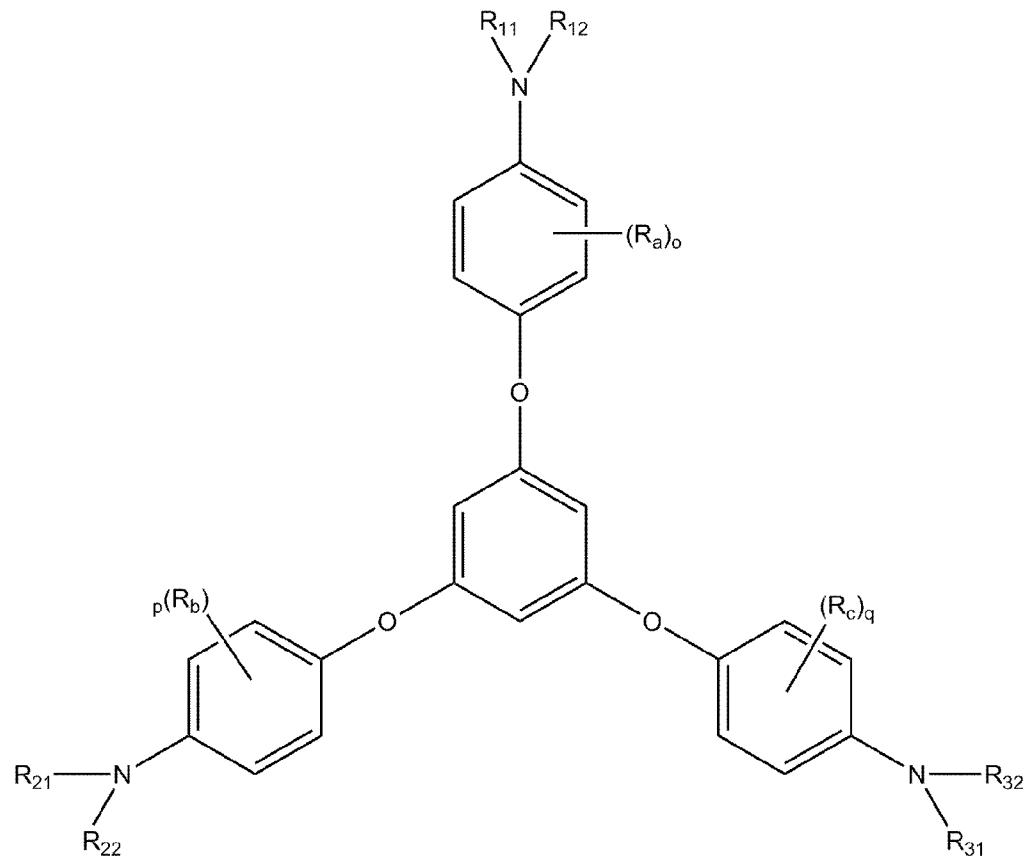
상기 A_1 , $Y_1 \sim Y_3$, $B_1 \sim B_3$, $R_a \sim R_c$, R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} 및 R_{32} 에 있어서 임의의 수소는 각각 독립적으로 할로젠 및 $-CF_3$ 로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[청구항 2]

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 폴리아믹산 조성물:

[화학식 2]



상기 식에서,

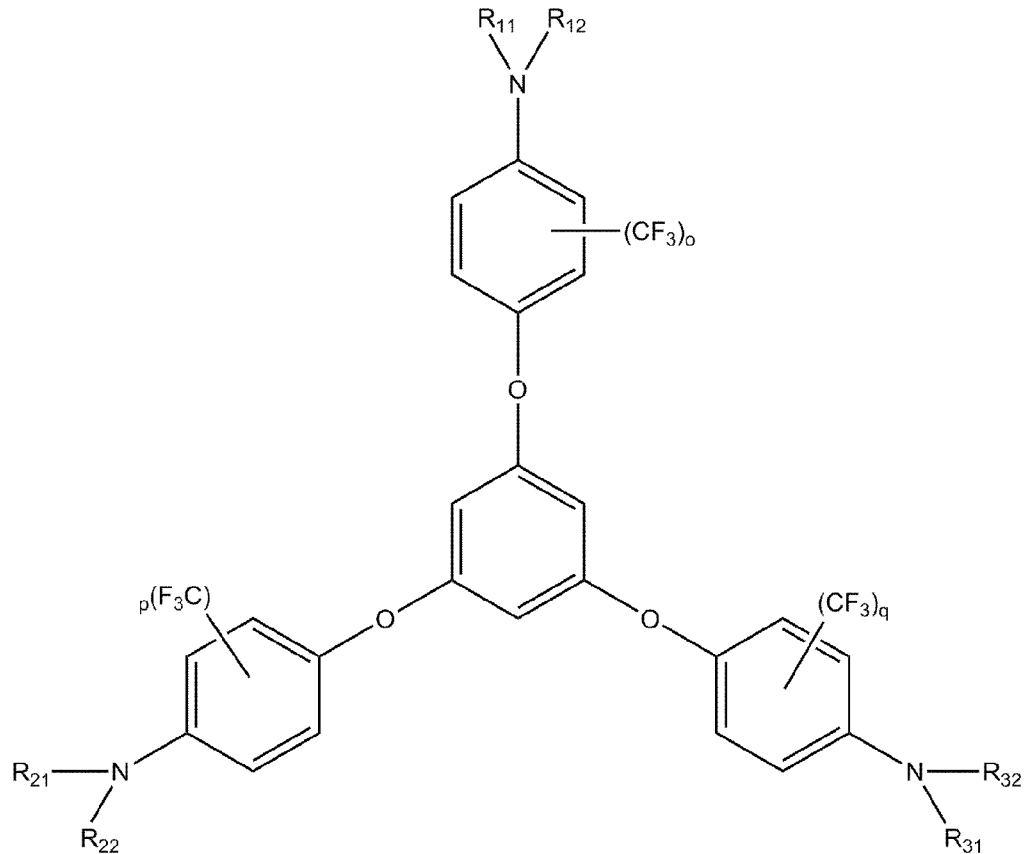
R_a , R_b , R_c , R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} , R_{32} , o , p , 및 q 는 각각 제1항에서 정의된 바와 같다.

[청구항 3]

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 폴리아믹산 조성물:

[화학식 3]



상기 식에서,

R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} , R_{32} , o , p , 및 q 는 각각 제1항에서 정의된 바와 같다.

[청구항 4]

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 트리아민의 함량은, 당해 디아민과 트리아민을 합한 전체 아민 100 몰%를 기준으로 1 내지 20 몰%인 폴리아믹산 조성물.

[청구항 5]

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 트리아민의 함량은 당해 폴리아믹산 조성물의 총 중량 대비 0.1 내지 20 중량부인 폴리아믹산 조성물.

[청구항 6]

제1항에 있어서,

상기 디아민과 트리아민을 합한 전체 아민(a)과 상기

디아만하이드라이드(b)의 몰수의 비(a/b)는 0.7 내지 1.3 범위인 폴리아믹산 조성물.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 적어도 1종의 디아민은, 옥시디아닐린(ODA),

2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-TFDB),

2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,3'-디아미노비페닐

(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,3'-Diaminobiphenyl), 2,2'-비스(트리플루오로

메틸)-5,5'-디아미노비페닐 (2,2'-Bis(trifluoromethyl)-5,5'-Diaminobiphenyl),

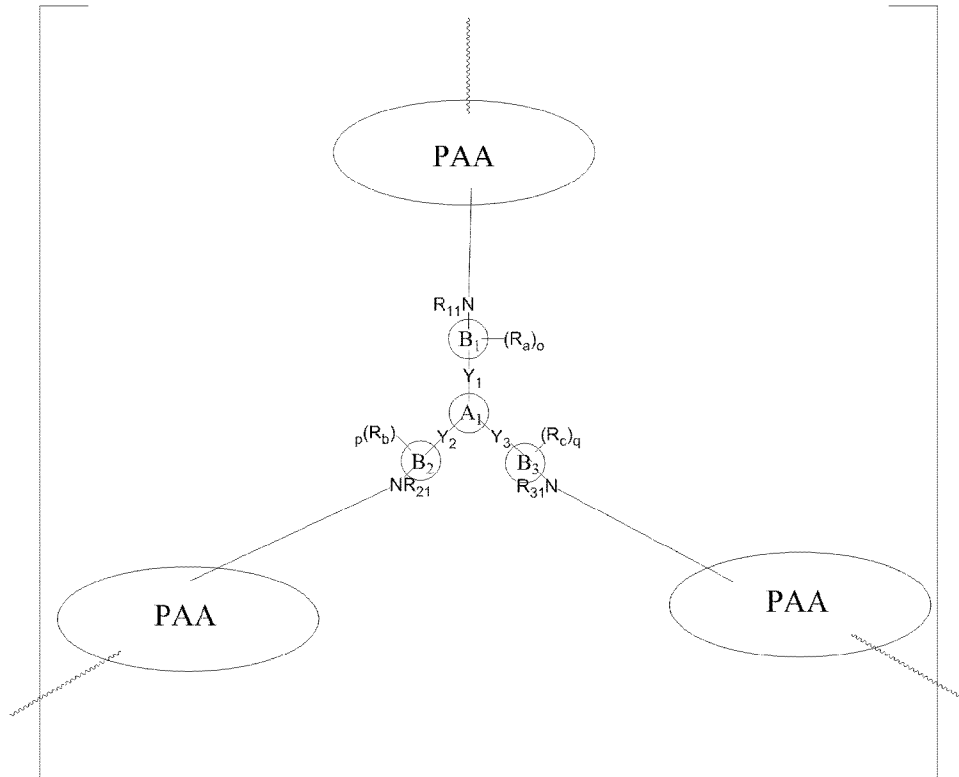
2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노비페닐에테르(2,2'-Bis(trifluoro

methy1)-4,4'-diaminodiphenyl ether, 6-FODA), 비스 아미노하이드록시 페닐
 헥사플루오로프로판(DBOH), 비스 아미노 페녹시 페닐
 헥사플루오로프로판(4BDAF), 비스 아미노 페녹시 페닐프로판(6HMDA),
 비스 아미노페녹시 디페닐술폰(DBSDA),
 비스(4-아미노페닐)설펜(4,4'-DDS), 비스(3-아미노페닐)설펜(3,3'-DDS),
 술폰디프탈릭안하이드라이드(SO₂DPA), 및 4,4'-옥시디아닐린
 (4,4'-ODA), 비스(카르복시페닐) 디메틸실란로 구성된 군에서 선택된 1종
 이상인 폴리아믹산 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 적어도 1종의 디안하이드라이드는, 피로멜리틱 디안하이드라이드
 (PMDA), 비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA),
 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드
 (2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride, 6-FDA),
 4,4'-비스페놀에이 디안하이드라이드(4,4'-Bisphenol A dianhydride,
 BPADA), 4-(트리플루오로메틸)피로멜리틱 디안하이드라이드
 (4-(trifluoromethyl)pyromellitic dianhydride, 4-TFPMDA), 사이클로부탄
 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CBDA), 1,2,3,4-사이클로펜탄
 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CPDA), 및
 비사이클로[2,2,2]-7-옥텐-2,3,5,6-테트라카르복실산
 디안하이드라이드(BCDA)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인
 폴리아믹산 조성물.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 조성물은 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP),
 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc),
 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 디에틸아세테이트, 디메틸
 프탈레이트(DMP), 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름, 및
 γ -부티로락톤로 구성된 군에서 선택된 적어도 1종의 용매를 포함하는
 폴리아믹산 조성물.

[청구항 10] 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리아믹산.
 [화학식 4]



상기 식에서,

PAA는 디아민과 디안하이드라이드의 반응으로부터 유래된 폴리아믹산 또는 그 유도체이며,

A₁은 C₆~C₃₀ 방향족 또는 C₅~C₃₀의 지환족 유기기이며, 상기 방향족 및 지환족 유기기는 각각 독립적으로 단일환이거나, 또는 적어도 2개의 고리가 직접 또는 가교구조를 통해 연결된 것이며,

Y₁ 내지 Y₃는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합이거나 또는 -O-, -S-, -SO₂-, -COO-, -OCO-, C₂~C₃₀의 알케닐기, C₄~C₃₀의 시클로알킬렌기 및 C₆~C₃₀의 아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

B₁ 내지 B₃는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 C₆~C₃₀ 방향족 또는 C₅~C₃₀의 지환족 유기기이며, 상기 방향족 및 지환족 유기기는 각각 독립적으로 단일환이거나, 또는 적어도 2개의 고리가 직접 또는 가교구조를 통해 연결된 것이며,

R_a, R_b 및 R_c는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, 및 -CF₃로 구성된 군에서 선택되며,

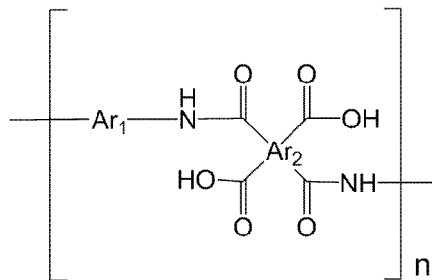
o, p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

R₁₁, R₁₂, R₂₁, R₂₂, R₃₁ 및 R₃₂는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, 및 -CF₃로 구성된 군에서 선택되며,

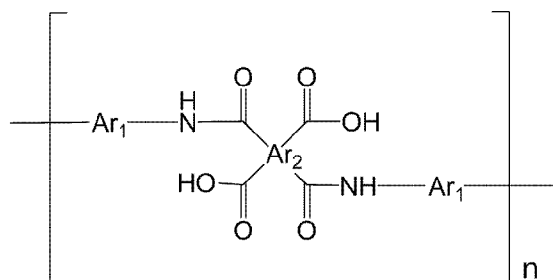
상기 A_1 , $Y_1 \sim Y_3$, $B_1 \sim B_3$, $R_a \sim R_c$, R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} 및 R_{32} 에 있어서 임의의 수소는 각각 독립적으로 할로젠 및 $-CF_3$ 로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 PAA는 하기 화학식 5 내지 화학식 7 중 어느 하나로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리아믹산:

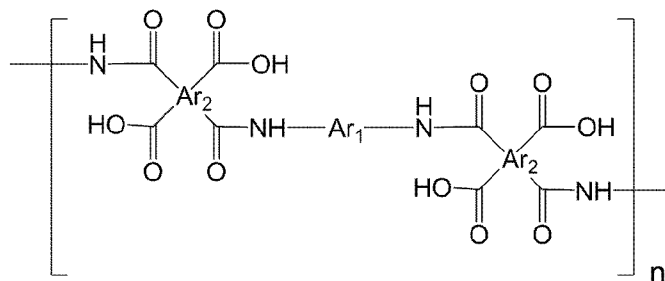
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



상기 화학식 5 내지 7에서,

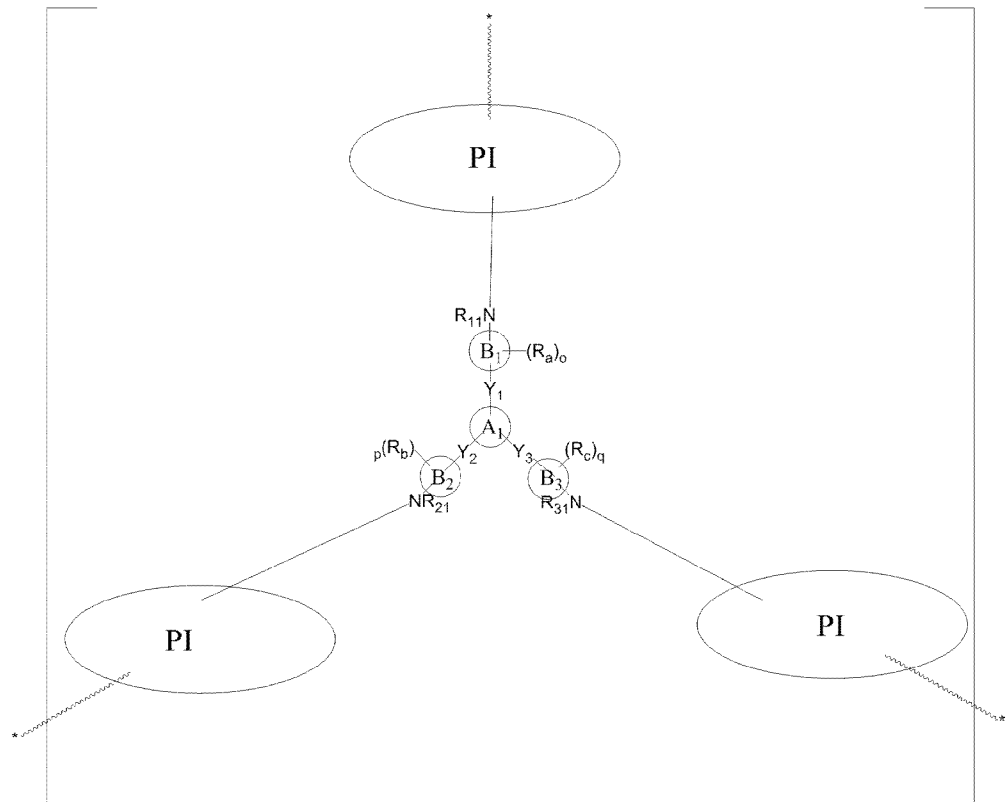
Ar_1 은 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며, 복수의 Ar_1 은 서로 동일하거나 상이하고,

Ar_2 는 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며, 이때 복수의 Ar_2 는 서로 동일하거나 상이하며, n 은 1 내지 10000 사이의 정수이다.

[청구항 12] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 폴리아믹산 조성물을 이미드화하여 형성된 투명 폴리이미드 필름.

[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 폴리이미드는 하기 화학식 11로 표시되는 반복단위를 포함하는

투명 폴리이미드 필름:
[화학식 11]



상기 화학식 11에서,

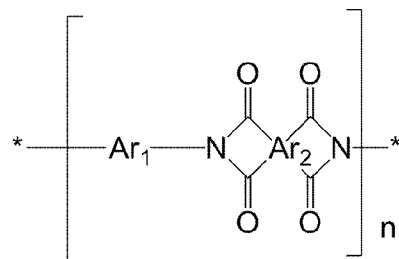
PI는 디아민과 디안하이드라이드의 중합반응 결과물을 이미드화하여
형성된 폴리이미드 유래기이며,

A_1 , $Y_1 \sim Y_3$, $B_1 \sim B_3$, R_a , R_b , R_c , R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} , R_{32} , o , p , 및 q 는 각각
제1항에서 정의된 바와 같다.

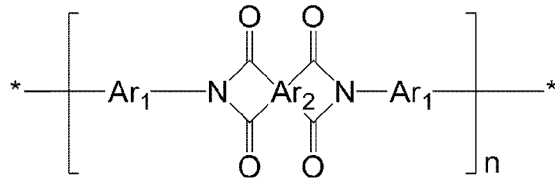
[청구항 14] 제13항에 있어서,

상기 PI는 하기 화학식 12 내지 화학식 14 중 어느 하나로 표시되는
반복단위를 포함하는 투명 폴리이미드 필름:

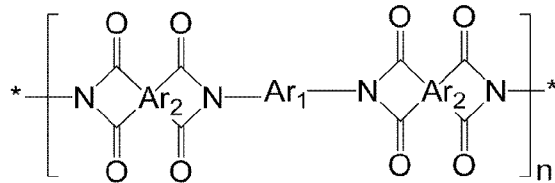
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



상기 화학식 12 내지 14에서,

Ar₁은 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며, 복수의 Ar₁은 서로 동일하거나 상이하고,

Ar₂는 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며, 이때 복수의 Ar₂는 서로 동일하거나 상이하며, n은 1 내지 10000 사이의 정수이다.

[청구항 15] 제12항에 있어서,

하기 (i) 내지 (iv)의 물성 조건을 만족하는 투명 폴리이미드 필름:

(i) 파장 550nm의 광선 투과율이 88% 이상이며,

(ii) ASTM E313-73 규격에 의한 황색도(Yellow Index)가 3.5 이하이며,

(iii) ISO 527-3 규격에 의한 인장강도(MPa)가 100 MPa 이상이며,

(iv) 탄성율(GPa)이 3.5 GPa 이상임.

[청구항 16] 제12항에 있어서,

플렉서블 디스플레이용 기판 및 보호막으로 사용되는 투명 폴리이미드 필름.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/011482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/10(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, G02F 1/1333(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 73/10; C08J 5/18; C09D 179/08; C09K 19/02; C08L 79/08; G02F 1/1333

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal), STN Express (Registry, Caplus) & Keywords: polyamic acid, diamine, triamine, dianhydride, polyimide, transparent film, crosslinker

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHOU, H. et al. Breaking the mutual restraint between low permittivity and low thermal expansion in polyimide films via a branched crosslink structure. Polymer. 2019 (Electronic publication date: 26 December 2018), vol. 162, pages 116-120 See abstract; pages 116, 117; figure 1; and table 1.	1-6,8-16
Y		7
Y	JP 2015-108062 A (HITACHI METALS LTD.) 11 June 2015 See claims 1, 9, 11; paragraphs [0030], [0037], [0041], [0045], [0053], [0056], [0106]-[0111], [0114], [0117]; table 2.	7
A	KR 10-2008-0041997 A (LG CHEM, LTD.) 14 May 2008 See claims 1-20.	1-16
A	KR 10-2018-0073610 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 02 July 2018 See the entire document.	1-16
A	CHEN, H. et al. Synthesis of autophotosensitive hyperbranched polyimides based on 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride and 1,3,5-tris(4-aminophenoxy)benzene via end capping of the terminal anhydride groups by ortho-alkyl aniline. Journal of polymer science Part A: Polymer chemistry. 2003, vol. 41, no. 13, pages 2026-2035 See the entire document.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 DECEMBER 2019 (27.12.2019)

Date of mailing of the international search report

27 DECEMBER 2019 (27.12.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/011482

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2015-108062 A	11/06/2015	None	
KR 10-2008-0041997 A	14/05/2008	JP 2008-122958 A JP 4995693 B2 KR 10-0831155 B1	29/05/2008 08/08/2012 20/05/2008
KR 10-2018-0073610 A	02/07/2018	CN 108137806 A JP 2018-069165 A1 WO 2017-069165 A1	08/06/2018 27/09/2018 27/04/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 73/10(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, G02F 1/1333(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 73/10; C08J 5/18; C09D 179/08; C09K 19/02; C08L 79/08; G02F 1/1333

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN Express(Registry, Caplus) & 키워드: 폴리아믹산(polyamic acid), 디아민(diamine), 트리아민(triamine), 이무수물(dianhydride), 폴리이미드(polyimide), 투명 필름(transparent film), 가교제(crosslinker)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	ZHOU, H. 등, "Breaking the mutual restraint between low permittivity and low thermal expansion in polyimide films via a branched crosslink structure", Polymer, 2019(전자공개일자: 2018.12.26), 제162권, 페이지 116-120 초록; 페이지 116, 117; 도면 1; 및 표 1	1-6,8-16
Y		7
Y	JP 2015-108062 A (HITACHI METALS LTD.) 2015.06.11 청구항 1, 9, 11; 단락 [0030], [0037], [0041], [0045], [0053], [0056], [0106]-[0111], [0114], [0117]; 표 2	7
A	KR 10-2008-0041997 A (주식회사 엘지화학) 2008.05.14 청구항 1-20	1-16
A	KR 10-2018-0073610 A (우베 고산 가부시카가이샤) 2018.07.02 전체 문헌	1-16
A	CHEN, H. 등, "Synthesis of autophotosensitive hyperbranched polyimides based on 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride and 1,3,5-tris(4-aminophenoxy)benzene via end capping of the terminal anhydride groups by ortho-alkyl aniline", Journal of polymer science Part A: Polymer chemistry, 2003, 제41권, 제13호, 페이지 2026-2035 전체 문헌	1-16

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 12월 27일 (27.12.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 12월 27일 (27.12.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



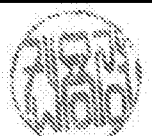
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2015-108062 A	2015/06/11	없음	
KR 10-2008-0041997 A	2008/05/14	JP 2008-122958 A JP 4995693 B2 KR 10-0831155 B1	2008/05/29 2012/08/08 2008/05/20
KR 10-2018-0073610 A	2018/07/02	CN 108137806 A JP 2018-069165 A1 WO 2017-069165 A1	2018/06/08 2018/09/27 2017/04/27