

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020 년 7 월 2 일 (02.07.2020)

WIPO | PCT

WO 2020/138644 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/011467
- (22) 국제출원일: 2019 년 9 월 5 일 (05.09.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0172715 2018 년 12 월 28 일 (28.12.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)
[KR/KR]; 04563 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이호용 (LEE, Hoyong); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR).
김동연 (KIM, Dongyoun); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR). 안경일 (AHN, Kyungil); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로 112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 위더피플 (WE THE PEOPLE IP & LAW FIRM); 03752 서울시 서대문구 경희대로 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(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 relates to: a polyamic acid composition comprising an end monomer having a specific structure; and a polyamic acid and a transparent polyimide film which are formed using the polyamic acid composition.

(57) 요약서: 본 발명은 특정 구조의 말단 모노머를 포함하는 폴리아믹산 조성물, 상기 폴리아믹산 조성물을 이용하여 형성된 폴리아믹산 및 투명 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

WO 2020/138644 A1

명세서

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

기술분야

- [1] 본 발명은 특정 구조의 말단 모노머를 포함하는 폴리아믹산 조성물, 상기 폴리아믹산 조성물을 이용하여 형성된 폴리아믹산 및 투명 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 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 불융의 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.
- [3] 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 무색 투명한 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.
- [4] 결과적으로, 고투명성과 낮은 황색도를 나타내면서도 우수한 기계적 특성을 갖는 폴리아믹산(Polyamic acid) 형성용 조성물의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

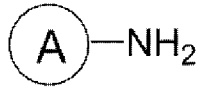
- [5] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 폴리아믹산의 말단을 캡핑할 수 있는 특정 화학구조의 단량체를 포함하는 폴리아믹산 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [6] 또한, 본 발명은 전술한 폴리아믹산 조성물로부터 형성되어 말단이 캡핑된 구조를 포함하는 폴리아믹산, 및 상기 폴리아믹산을 이용하여 이미드화됨으로써 우수한 광학 특성 및 기계적 특성을 동시에 구현할 수 있는

투명 폴리이미드 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

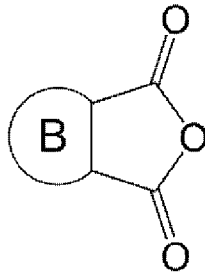
과제 해결 수단

- [7] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리아믹산; 및 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물을 포함하는 폴리아믹산 조성물을 제공한다:

- [8] [화학식1]



- [9] [화학식2]



- [10] (상기 화학식 1 및 2에서,
 [11] 고리 A 및 B는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 $\text{C}_3\sim\text{C}_{30}$ 의 단일환 지방족고리, $\text{C}_3\sim\text{C}_{30}$ 의 다환 지방족고리, $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$ 의 단일환 방향족고리 및 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$ 의 다환 방향족고리로 이루어진 군에서 선택되고,
 [12] 상기 고리 A 및 B의 단일환 지방족고리, 다환 지방족고리, 단일환 방향족고리 및 다환 방향족고리는 할로젠, 시아노기, $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 의 알킬기, 및 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환 또는 비치환됨).
 [13] 또, 본 발명은 전술한 폴리아믹산 조성물을 이용하여 형성된 폴리아믹산을 제공한다.
 [14] 아울러, 본 발명은 전술한 폴리아믹산 조성물을 이미드화하여 형성된 투명 폴리이미드 필름을 제공한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따른 폴리아믹산 조성물은 폴리아믹산과 함께 특정 화학구조의 말단 모노머를 사용함으로써, 우수한 기계적 특성의 저하 없이 높은 광투과도 및 낮은 황색도를 갖는 선형 구조의 투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.
 [16] 이러한 투명 폴리이미드 필름은 광학적 특성 및 기계적 특성이 우수하여, 플렉시블 디스플레이 기관, 커버 기관, 보호필름 등과 같은 다양한 분야에 적용될 수 있다.
 [17] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 보다 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [18] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 다만, 이는 예시로써 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 명세서에 기재된 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [19]
- [20] <폴리아믹산 조성물>
- [21] 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 투명 폴리이미드 필름을 제조하기 위한 폴리아믹산(구체적으로, 말단-캡핑된 폴리아믹산)을 형성하는 전구체 조성물로서, 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [22] 구체적으로, 상기 폴리아믹산 조성물은 (a) 폴리아믹산(이하, '제1 폴리아믹산'이라 함); 및 (b) 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물을 포함한다.
- [23] 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물은 제1 폴리아믹산의 양 말단 중 적어도 하나를 캡핑할 수 있는 말단 모노머로, 분자 내에 할로젠 원소(F, Cl, Br, I)나 시아노기(-CN) 또는 할로알킬기(예, -CF₃) 등의 전자흡인성기(EWG)나 알킬기, 지방족 고리화합물 구조를 적어도 하나 이상 포함한다. 이러한 화합물을 제1 폴리아믹산의 양 말단 중 적어도 어느 하나에 결합함으로써, 폴리이미드의 광학적 특성, 기계적 특성 및 열적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [24] 일반적으로 폴리이미드 필름은 무색이 아닌 짙은 갈색을 띠게 되는데, 이는 이미드(Imide) 사슬 내에 존재하는 π 전자들의 Charge Transfer Complex(CTC) 때문이다. 다만, 본 발명에서는 상기 화학식 1 또는 2의 화합물을 포함함으로써, 미 반응물을 제거할 뿐만 아니라, π 전자들의 이동을 제한하거나, 또는 π 전자들의 공명 구조 형성을 저해할 수 있어, 우수한 기계적 특성의 저하 없이 광투과율이 높고, 황색도는 낮은 폴리이미드를 제조할 수 있다.
- [25] 특히, 상기 화학식 1 또는 2의 화합물은 분자 내 할로젠 원소(F, Cl, Br, I)나 시아노기(-CN) 또는 할로알킬기(예, -CF₃) 등의 전자흡인성기(EWG)를 포함할 경우, π 전자들의 이동을 제한하기 때문에, CT-Complex (Charge Transfer Complex) 효과가 억제될 수 있다. 또, 상기 화학식 1 또는 2의 화합물은 분자 내 지방족 고리 모이어티 및 알킬기를 포함할 경우, π 전자들이 공명 구조를 형성하는 것을 저해할 수 있기 때문에, CT-Complex 효과가 억제될 수 있다. 이와 같이, 본 발명은 폴리아믹산 또는 폴리이미드 말단의 미 반응물을 제거할 뿐만 아니라, CT-Complex 효과가 억제되기 때문에, 폴리이미드의 광학적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [26] 게다가, 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 페닐(Phenyl)계, 아마이드(Amide)계, 지환족(Cycloaliphatic)계 등의 모노머를 사용할 경우, 선형의 강직(Rigid)한 구조를 갖는 폴리아믹산 및 폴리이미드를 형성할 수 있다. 이러한 폴리아믹산 및 폴리이미드는 열이나 빛에 의해 분해되지 않고, 외부 충격에 대해 보다 안정적이기 때문에, 광학적 특성, 열적 특성 및 기계적 특성(Modulus, Strength)이 우수하다.

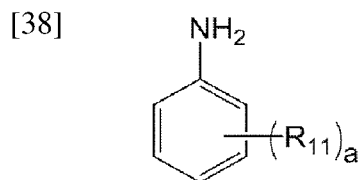
- [27] 아울러, 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 카도(Cardo)계, 에테르(Ether)계, 설펜(Sulfone)계 등의 모노머를 사용할 경우, 자유도가 높은 유연한(Flexible) 구조를 갖는 폴리아믹산 및 폴리아미드를 형성할 수 있다. 이러한 폴리아믹산 및 폴리아미드는 고굴곡 특성에 의해 우수한 복원력을 가지며, 폴딩(Folding)에 대해 보다 안정적이기 때문에, 광학적 특성, 열적 특성 및 항복점 이전의 기계적 특성이 우수하다.
- [28]
- [29] 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물을 포함한다.
- [30] 특히, 본 발명의 폴리아믹산 조성물 내 제1 폴리아믹산이 디아민-유래 모이어티보다 디안하이드라이드-유래 모이어티를 더 많이 포함할 경우, 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 전체 디안하이드라이드의 100 몰%를 기준으로 약 0.01 내지 10 몰% 범위일 수 있다. 여기서, 전체 디안하이드라이드는 제1 폴리아믹산을 형성하기 위해 사용된 1종 이상의 디안하이드라이드를 의미한다.
- [31] 또, 본 발명의 폴리아믹산 조성물 내 제1 폴리아믹산이 디안하이드라이드-유래 모이어티보다 디아민-유래 모이어티를 더 많이 포함할 경우, 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 함량은 전체 디아민의 100 몰%를 기준으로 약 0.01 내지 10 몰% 범위일 수 있다. 여기서, 전체 디아민은 제1 폴리아믹산을 형성하기 위해 사용된 1종 이상의 디아민을 의미한다.
- [32] 상기 화학식 1의 화합물 및 화학식 2의 화합물에서, 고리 A 및 B는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 $C_3 \sim C_{30}$ 의 단일환 지방족고리, $C_3 \sim C_{30}$ 의 다환 지방족고리, $C_6 \sim C_{30}$ 의 단일환 방향족고리 및 $C_6 \sim C_{30}$ 의 다환 방향족고리로 이루어진 군에서 선택되고, 구체적으로 $C_3 \sim C_{20}$ 의 단일환 지방족고리, $C_3 \sim C_{20}$ 의 다환 지방족고리, $C_6 \sim C_{20}$ 의 단일환 방향족고리 및 $C_6 \sim C_{20}$ 의 다환 방향족고리로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 이때, 다환 고리 내 각 고리는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 일례에 따르면, 고리 A 및 B는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 벤젠 고리 또는 시클로헥산 고리일 수 있다.
- [33] 상기 고리 A 및 B의 단일환 지방족 고리, 다환 지방족 고리, 단일환 방향족고리, 다환 방향족 고리는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노기, $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기, 및 $C_1 \sim C_{10}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된다. 일례로, 고리 A 및 B의 단일환 지방족 고리, 다환 지방족 고리, 단일환 방향족고리, 다환 방향족 고리는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노기, $-CH_3$, 및 $-CF_3$ 로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [34] 특히, 상기 고리 A 및 B가 단일환 지방족 고리나 다환 지방족 고리일 경우, 각 고리의 임의의 수소는 $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기로 치환될 수 있다. 이 경우, 화학식 1 또는

2의 화합물은 π 전자들의 공명 구조 형성을 저해할 수 있어 CT-Complex (Charge Transfer Complex) 효과가 억제될 수 있다.

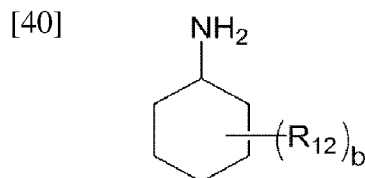
[35] 또, 상기 고리 A 및 B가 단일환 방향족고리나 다환 방향족 고리일 경우, 각 고리의 임의의 수소는 할로젠, 시아노기, 및 $C_1 \sim C_{10}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 이 경우, 화학식 1 또는 2의 화합물은 π 전자들의 이동을 제한하기 때문에, CT-Complex 효과가 억제될 수 있다.

[36] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a 또는 1b로 표시되는 화합물로 구체화될 수 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[37] [화학식 1a]



[39] [화학식 1b]



[41] 상기 화학식 1a에서,

[42] a는 0 내지 5의 정수로,

[43] 여기서 a가 0인 경우, 수소가 치환기 R_{11} 로 치환되지 않은 것을 의미하고, a가 1 내지 5의 정수인 경우, 하나 이상의 R_{11} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, 시아노기, $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기, 및 $C_1 \sim C_{10}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게 할로젠, 시아노기 및 $C_1 \sim C_{10}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 더 바람직하게 F, 시아노기 및 $-CF_3$ 으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[44] 상기 화학식 1b에서,

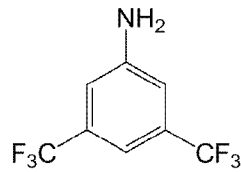
[45] b는 0 내지 5의 정수로,

[46] 여기서 b가 0인 경우, 수소가 치환기 R_{12} 로 치환되지 않은 것을 의미하고, b가 1 내지 5의 정수인 경우, 하나 이상의 R_{12} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, 시아노기, $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기, 및 $C_1 \sim C_{10}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게 $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 더 바람직하게 메틸기($-CH_3$)일 수 있다.

[47] 더 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a-1 또는 1b-1로 표시되는 화합물로 구체화될 수 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[48] [화학식 1a-1]

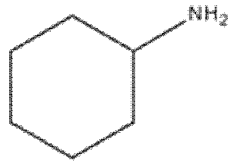
[49]



[50]

[화학식 1b-1]

[51]



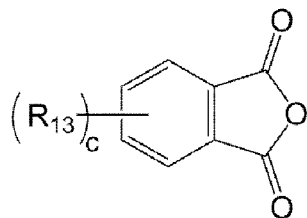
[52]

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2a 또는 2b로 표시되는 화합물로 구체화될 수 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[53]

[화학식 2a]

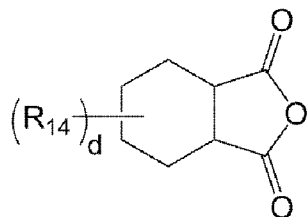
[54]



[55]

[화학식 2b]

[56]



[57]

상기 화학식 2a에서,

[58]

c는 0 내지 4의 정수로,

[59]

여기서 c가 0인 경우, 수소가 치환기 R₁₃으로 치환되지 않은 것을 의미하고, c가 1 내지 4의 정수인 경우, 하나 이상의 R₁₃은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, 시아노기, C₁~C₁₀의 알킬기, 및 C₁~C₁₀의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게 할로젠, 시아노기 및 C₁~C₁₀의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 더 바람직하게 F, 시아노기 및 -CF₃으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[60]

상기 화학식 2b에서,

[61]

d는 0 내지 4의 정수로,

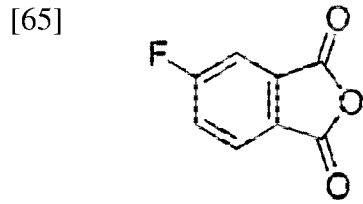
[62]

여기서 d가 0인 경우, 수소가 치환기 R₁₄로 치환되지 않은 것을 의미하고, d가 1 내지 4의 정수인 경우, 하나 이상의 R₁₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, 시아노기, C₁~C₁₀의 알킬기, 및 C₁~C₁₀의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게 C₁~C₁₀의 알킬기로 이루어진 군에서

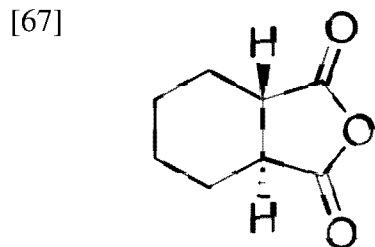
선택될 수 있고, 더 바람직하게 $-\text{CH}_3$ 일 수 있다.

[63] 더 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2a-1, 2b-1 또는 2b-2로 표시되는 화합물로 구체화될 수 있는데, 이에 한정되지 않는다.

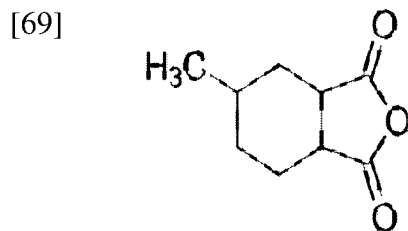
[64] [화학식 2a-1]



[66] [화학식 2b-1]



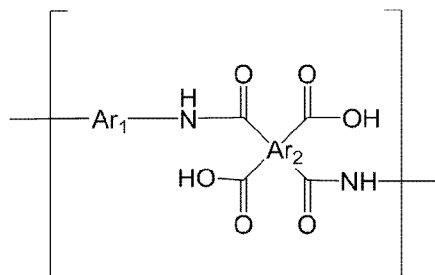
[68] [화학식 2b-2]



[70] 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 제1 폴리아믹산을 포함한다. 이때, 상기 제1 폴리아믹산은 1종 이상의 디아민 및 1종 이상의 디안하이드라이드를 포함하는 제1 폴리아믹산 형성용 조성물을 용액 중합 반응시켜 얻은 것으로, 제1 폴리아믹산의 양 말단 중 적어도 어느 하나에 미반응 물질이 존재하기 때문에, 반응성을 갖는다.

[71] 구체적으로, 제1 폴리아믹산은 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[72] [화학식 3]



[73] 상기 화학식 3에서,

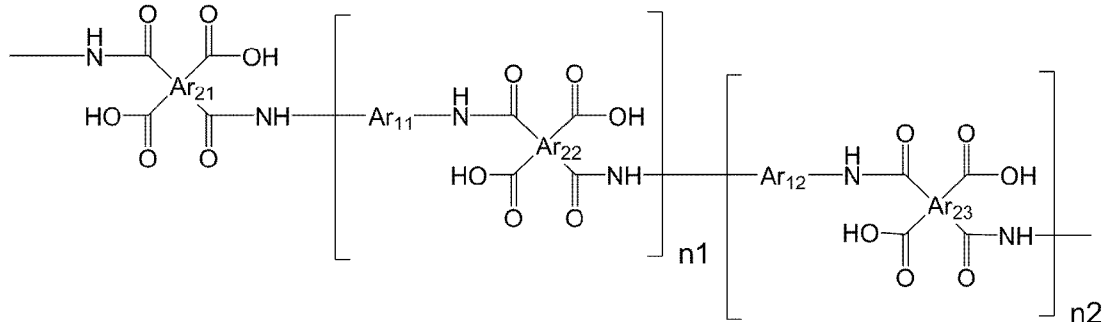
[74] Ar_1 은 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며,

복수의 Ar_1 은 서로 동일하거나 상이하고,

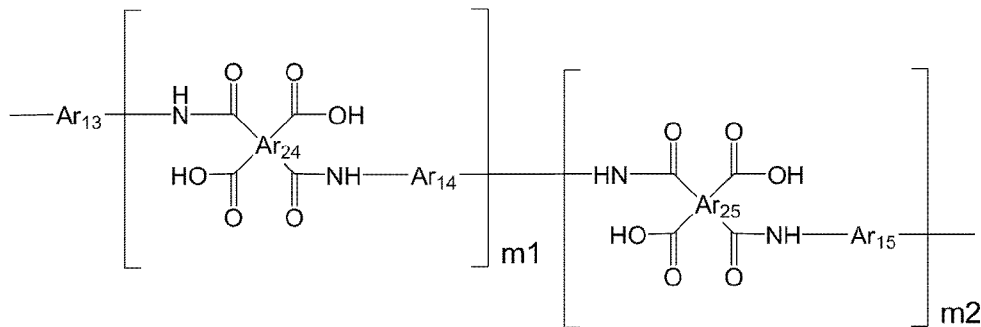
[75] Ar_2 는 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이고, 복수의 Ar_2 는 서로 동일하거나 상이하다.

[76] 일례에 따르면, 제1 폴리아믹산은 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[77] [화학식4]



[78] [화학식5]



[79] 상기 화학식 4 및 5에서,

[80] Ar_{11} 내지 Ar_{15} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며,

[81] Ar_{21} 내지 Ar_{25} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며,

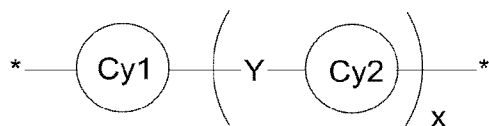
[82] $n1$ 및 $n2$ 는 각각 1 이상의 정수이고, 구체적으로 1 내지 10,000의 정수이며, 더 구체적으로 1 내지 1,000의 정수이고, 단 $n1+n2 \geq 1$ 이며,

[83] $m1$ 및 $m2$ 는 각각 1 이상의 정수이고, 구체적으로 1 내지 10,000의 정수이며, 더 구체적으로 1 내지 1,000의 정수이고, 단 $m1+m2 \geq 1$ 이다.

[84] 상기 화학식 3 내지 5에서, 지환족 또는 방향족 디아민으로부터 유래된 Ar_1 , Ar_{11} 내지 Ar_{15} 는 각각 독립적으로 하기 화학식 A로 표시되는 모이어티로 보다 구체화될 수 있다.

[85] [화학식 A]

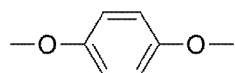
[86]



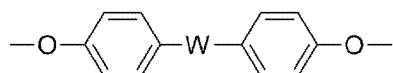
[87] 상기 화학식 A에서,

[88] 고리 Cy1 및 고리 Cy2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C₄~C₂₀의 단일환 지방족고리, C₄~C₂₀의 다환 지방족고리, C₆~C₂₀의 단일환 방향족 고리 및 C₆~C₂₀의 다환 방향족 고리로 이루어진 군에서 선택되고,[89] 상기 고리 Cy1 및 고리 Cy2의 지방족고리 및 방향족고리는 각각 독립적으로 C₁~C₂₀의 알킬기 및 C₁~C₂₀의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되고,

[90] x는 0 또는 1이고,

[91] Y는 단일결합, -O-, -S-, -S(=O)₂-, -C(=O)-, -C(=O)NH-, C₁~C₆의 알킬렌기, C₆~C₂₀의 아릴렌기,

및

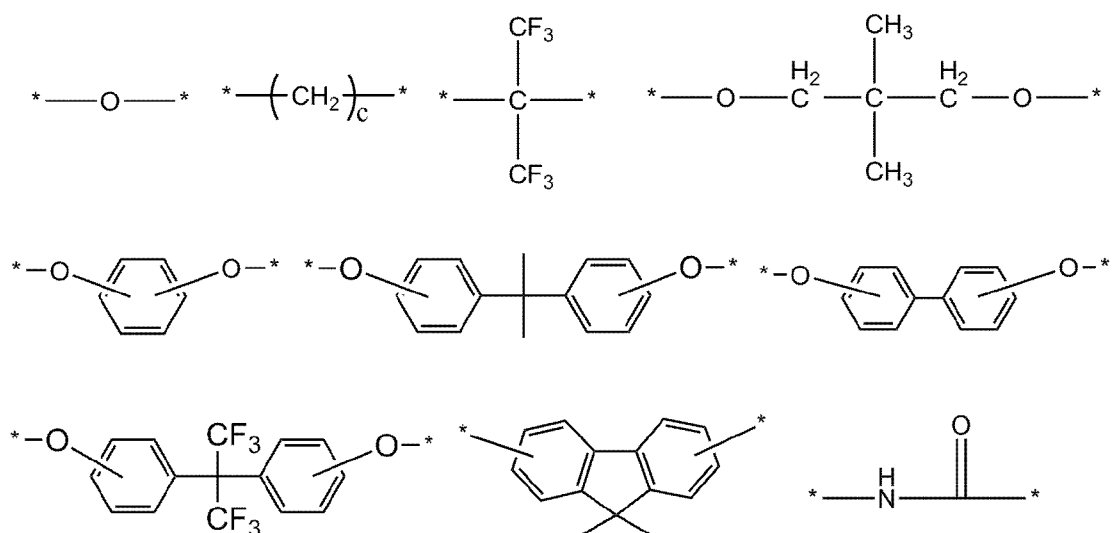


로 이루어진 군에서 선택되고,

[92] W는 C₁~C₂₀의 알킬렌기, C₁~C₂₀의 할로알킬렌기 및 -SO₂-로 이루어진 군에서 선택되며, 바람직하게 -(CH₂)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- 및 -SO₂-로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[93] 상기 화학식 A에서, Y는 하기 구조식으로 표시된 치환체 군에서 선택될 수 있다.

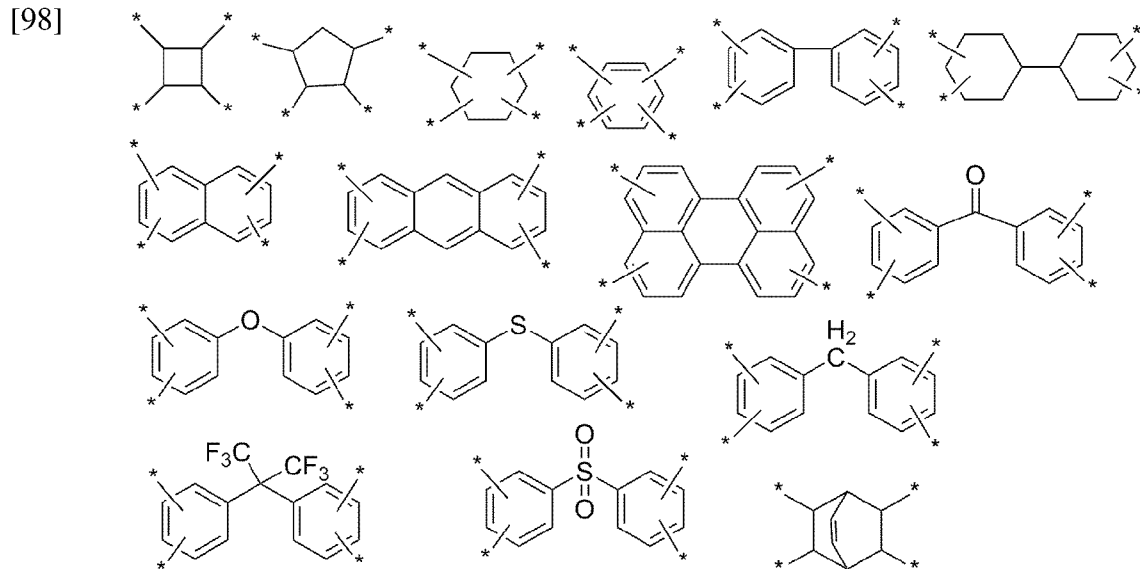
[94]

[95] 상기 화학식 3 내지 5에서, 치환족 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유래된 Ar₂, Ar₂₁ 내지 Ar₂₅는 각각 독립적으로 C₄~C₂₀의 4가 단일환 지방족고리,

$C_4 \sim C_{20}$ 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,

[96] 이때 Ar_2 , Ar_{21} 내지 Ar_{25} 가 각각 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.

[97] 구체적으로, Ar_2 , 및 Ar_{21} 내지 Ar_{25} 는 각각 독립적으로 하기 구조식으로 표시된 치환체 군에서 선택될 수 있다.



[99] 본 발명에 따른 제1 폴리아믹산의 중량평균분자량은 약 1,000 내지 300,000 g/mol 범위일 수 있다.

[100] 상기 제1 폴리아믹산은 1종 이상의 디아민 및 1종 이상의 디안하이드라이드를 포함하는 제1 폴리아믹산 형성용 조성물로 형성된다.

[101] 일례에 따르면, 제1 폴리아믹산은 1종 이상의 디아민을 용매에 투입하여 용해시킨 다음, 여기에 1종 이상의 디안하이드라이드를 투입하여 반응시켜 얻을 수 있다.

[102] 상기 제1 폴리아믹산 형성용 조성물에서, 1종 이상의 디아민은 분자 내 디아민 구조를 갖는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 예를 들어 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.

[103] 사용 가능한 디아민의 비제한적인 예를 들면, 옥시디아닐린(ODA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-TFDB), 2,2'-dimethylbenzidine (m-Tolidine), 2,2'-비스(트리플루오로 메틸)-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(트리플루오로 메틸)-4,4'-디아미노비페닐 에테르(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)설펜(4,4'-DDS),
 비스(3-아미노페닐)설펜(3,3'-DDS), 술폰디프탈릭안하이드라이드(SO2DPA),
 4,4'-옥시디아닐린 (4,4'-ODA), 비스(카르복시페닐) 디메틸실란,
 시클로헥산-1,4-디아민, 4,4'-메틸렌디시클로헥산아민,
 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥산아민) 등이 있고, 이들은 단독으로 사용하거나
 또는 2종 이상이 혼합되어 사용할 수 있다.

- [104] 고투명성, 높은 유리전이온도, 및 낮은 황색도를 고려할 때, 상기 불소화
 디아민은 직선형의 고분자화를 유도할 수 있는 2,2'-비스(트리플루오로
 메틸)-4,4'-디아미노비페닐 (2,2'-TFDB)를 사용할 수 있다. 또한 설펜계 디아민은
 비스(4-아미노페닐)설펜(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(트리플루오로 메틸)-4,4'-디아미노비페닐 에테르
 (6-FODA), 또는 옥시디아닐린(ODA) 등을 사용할 수 있다.

- [105] 일례에 따르면, 디아민은
 2,2'-비스(트리플루오로 메틸)-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-TFDB),
 2,2'-dimethylbenzidine (m-Tolidine), 2,2'-비스(트리플루오로 메틸)-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(트리플루오로 메틸)-4,4'-디아미노비페닐 에테르(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-
 -4,4'-diaminodiphenyl ether, 6-FODA)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을
 포함할 수 있다.

- [106] 상기 제1 폴리아믹산 형성용 조성물에서, 1종 이상의 디안하이드라이드는 분자
 내 디안하이드라이드(dianhydride) 구조를 갖는 화합물로, 당 분야에서
 일반적으로 알려진 디안하이드라이드 화합물이라면 제한 없이 사용할 수 있다.
 구체적으로, 당 분야에 공지된 통상의 불소화 방향족 디안하이드라이드,
 비(非)불소화 방향족 디안하이드라이드, 지환족 디안하이드라이드 등을 각각
 단독 또는 2종 이상 혼용할 수 있다.

- [107] 불소화 방향족 디안하이드라이드는 불소-함유 치환기(예, F, -CH₃ 등)가 도입된
 방향족 디안하이드라이드라면, 특별히 한정하지 않는다. 예를 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 있는데, 이에 한정되지 않는다. 이들을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 특히, 6-FDA는 분자 사슬 간 및 분자 사슬 내 전하 이동 착물(Charge transfer complex, CTC)의 형성을 제한하는 특성이 매우 커서 투명화하는데 매우 적절한 화합물이다.

[108] 또, 비불소화 디안하이드라이드는 불소 치환기가 도입되지 않은 방향족 디안하이드라이드라면, 특별히 한정하지 않는다. 예를 들면, 피로멜리틱 디안하이드라이드(Pyromellitic Dianhydride, PMDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride, BPDA), 4,4'-비스페놀에이 디안하이드라이드(4,4'-Bisphenol A dianhydride, BPADA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드(ODPA) 등이 있다. 이들을 단독으로 사용하거나, 또는 이들을 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

[109] 또한, 지환족(alicyclic) 디안하이드라이드는 화합물 내 방향족 고리가 아닌 지방족 고리를 가지면서 디안하이드라이드 구조를 갖는 화합물이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 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 있는데, 이에 특별히 제한되지 않는다. 이들은 단독으로 사용하거나 또는 이들을 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[110] 일례에 따르면, 디안하이드라이드는 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.

[111] 본 발명의 제1 폴리아믹산 형성용 조성물에서, 상기 디아민의 몰수(a)에 대한 디안하이드라이드의 몰수(b)의 비율(b/a)은 0.7 내지 1.3 범위일 수 있으며, 바람직하게는 0.8 내지 1.2이며, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.1 범위일 수 있다.

[112] 여기서, 상기 제1 폴리아믹산 형성용 조성물이 디아민보다

디안하이드라이드를 더 많이 포함할 경우, 예컨대 상기 디아민의 몰수(a)에 비해 디안하이드라이드의 몰수(b)의 비율(b/a)이 약 1.0 초과 내지 1.3 이하, 구체적으로 약 1.0 초과 내지 1.2 이하, 더 구체적으로 약 1.0 초과 내지 1.1 이하일 경우, 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 전체 디안하이드라이드의 100 몰%를 기준으로 약 0.01 내지 10 몰% 범위일 수 있다.

[113] 또, 상기 제1 폴리아믹산 형성용 조성물이 디안하이드라이드보다 디아민을 더 많이 포함할 경우, 예컨대 상기 디아민의 몰수(a)에 대한 디안하이드라이드의 몰수(b)의 비율(b/a)이 약 0.7 이상 내지 1.0 미만, 구체적으로 약 0.8 이상 내지 1.0 미만, 더 구체적으로 약 0.9 이상 내지 1.0 미만일 경우, 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 함량은 전체 디아민의 100 몰%를 기준으로 약 0.01 내지 10 몰% 범위일 수 있다.

[114] 상기 제1 폴리아믹산 형성용 조성물은 전술한 단량체들의 용액 중합반응을 위한 용매를 포함할 수 있다.

[115] 본 발명에서 사용 가능한 용매로는 당 분야에 공지된 유기 용매를 제한 없이 사용할 수 있고, 예를 들어 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 디에틸아세테이트, 및 디메틸 프탈레이트(DMP) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 사용되거나 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 이외에도, 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름과 같은 저비점 용액이나, 또는 γ -부티로락톤과 같은 용매를 사용할 수 있다.

[116] 상기 제1 폴리아믹산 형성용 조성물에서, 용매의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 제1 폴리아믹산 형성용 조성물의 총량을 100중량%가 되도록 조절하는 잔량일 수 있다. 다만, 본 발명에서는 적절한 제1 폴리아믹산 형성용 조성물의 분자량과 점도를 얻기 위하여, 용매의 함량은 제1 폴리아믹산 형성용 조성물의 총량을 기준으로 하여 약 50 내지 95 중량%, 구체적으로 약 70 내지 90 중량%일 수 있다. 이때, 본 발명의 제1 폴리아믹산 형성용 조성물에서, 1종 이상의 디아민 및 1종 이상의 디안하이드라이드를 합한 전체 함량은 약 5 내지 50 중량%, 구체적으로 약 10 내지 30 중량%일 수 있다.

[117] 상기 제1 폴리아믹산 형성용 조성물의 조성은 특별히 제한되지 않으며, 일례로 제1 폴리아믹산 조성물 전체 중량 100 중량%을 기준으로, 1종 이상의 디아민 2.5 내지 25.0 중량%; 1종 이상의 디안하이드라이드 약 2.5 내지 25.0 중량%; 및 당해 조성물 100 중량%를 만족시키는 잔량의 유기 용매를 포함하여 구성될 수 있다. 또한, 본 발명의 제1 폴리아믹산 형성용 조성물에서 고형분 100 중량%을 기준으로 할 때, 1종 이상의 디안하이드라이드 약 30 내지 70 중량%, 및 1종 이상의 디아민 30 내지 70 중량% 범위일 수 있으나, 이에 특별히 제한되지

않는다.

[118] 상기와 같이 구성되는 제1 폴리아믹산 형성용 조성물은 약 1,000 내지 400,000 cps, 구체적으로 약 5,000 내지 100,000 cps 범위의 점도를 가질 수 있다. 제1 폴리아믹산 형성용 조성물의 점도가 전술한 범위에 해당되는 경우, 본 발명의 폴리아믹산 조성물의 코팅시 두께 조절이 용이하며, 코팅 표면이 균일하게 발휘될 수 있다.

[119] 또한, 전술한 제1 폴리아믹산 형성용 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.

[120]

[121] 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 상기 제1 폴리아믹산 형성용 조성물을 이용하여 양 말단 중 적어도 어느 하나가 반응성을 갖는 제1 폴리아믹산을 형성한 다음, 상기 제1 폴리아믹산을 함유하는 용액에 상기 화학식 1 또는 2의 화합물을 첨가하여 얻을 수 있다.

[122] 일례에 따르면, 폴리아믹산 조성물은 제1 폴리아믹산, 및 상기 화학식 1의 화합물을 포함한다. 이 경우, 상기 제1 폴리아믹산은 1종 이상의 디아민 성분 및 1종 이상의 디안하이드라이드를 포함하되, 디아민(a)과 디안하이드라이드(b)을 대략 1:1 초과~1.3 이하 몰비율로 포함하는 폴리아믹산 형성용 조성물로 형성된 것으로, 양 말단에 언하이드라이드(anhydride) 모이어티를 함유한다. 이러한 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 우수한 기계적 물성을 유지하면서, 광학적 특성을 향상시킬 수 있다.

[123] 다른 일례에 따르면, 폴리아믹산 조성물은 제1 폴리아믹산, 및 상기 화학식 2의 화합물을 포함한다. 이 경우, 상기 제1 폴리아믹산은 1종 이상의 디아민 성분 및 1종 이상의 디안하이드라이드를 포함하되, 디아민(a)과 디안하이드라이드(b)을 대략 0.7 이상~1 미만:1 몰비율로 포함하는 폴리아믹산 형성용 조성물로 형성된 것으로, 양 말단에 아민 모이어티를 함유한다. 이러한 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 우수한 기계적 물성을 유지하면서, 광학적 특성을 향상시킬 수 있다.

[124] 상기와 같이 구성되는 폴리아믹산 조성물은 약 1,000 내지 500,000 cps, 바람직하게는 약 5,000 내지 100,000 cps 범위의 점도를 가질 수 있다. 이 경우, 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 코팅시 두께 조절이 용이하며, 코팅 표면이 균일하게 발휘될 수 있다.

[125]

[126] <폴리아믹산>

[127] 본 발명은 전술한 폴리아믹산 조성물로 형성된 폴리아믹산을 제공한다. 이때, 본 발명의 폴리아믹산은 양 말단 중 적어도 어느 하나의 반응성이 종결된 것이다. 따라서, 본 발명의 폴리아믹산을 이미드 폐환 반응시 기계적 물성 및

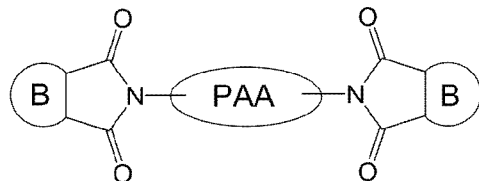
광학적 특성이 우수하고, 선형 구조를 갖는 투명 폴리이미드를 얻을 수 있다.

[128] 구체적으로, 상기 폴리아믹산은 하기 화학식 6 또는 7로 표시된다.

[129] [화학식6]



[130] [화학식7]



[131] 상기 화학식 6 및 7에서,

[132] PAA는 1종 이상의 디아민과 1종 이상의 디안하이드라이드의 용액 중합 반응으로부터 유래된 폴리아믹산(이하, '제1 폴리아믹산') 또는 그 유도체이며,

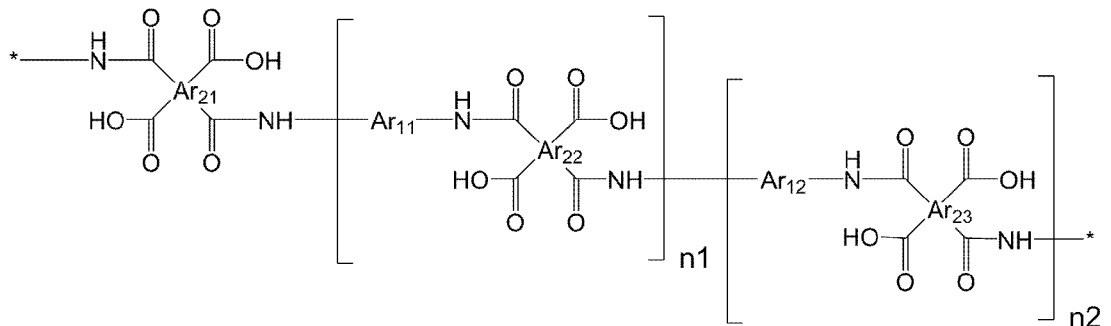
[133] 복수의 고리 A는 서로 동일하거나 상이하고,

[134] 복수의 고리 B는 서로 동일하거나 상이하고,

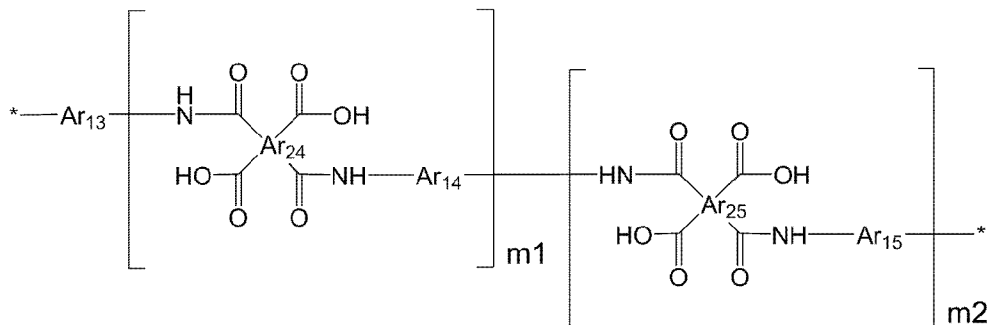
[135] 고리 A 및 B는 화학식 1 및 2에서 정의한 바와 같다.

[136] 상기 화학식 6 및 7에서, 상기 PAA는 하기 화학식 8 또는 9로 표시되는 폴리아믹산 유래기일 수 있고, 이에 한정되지 않는다.

[137] [화학식8]



[138] [화학식9]



[139] 상기 화학식 8 및 9에서,

[140] Ar₁₁ 내지 Ar₁₅는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디아민

또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며,

[141] Ar_{21} 내지 Ar_{25} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며,

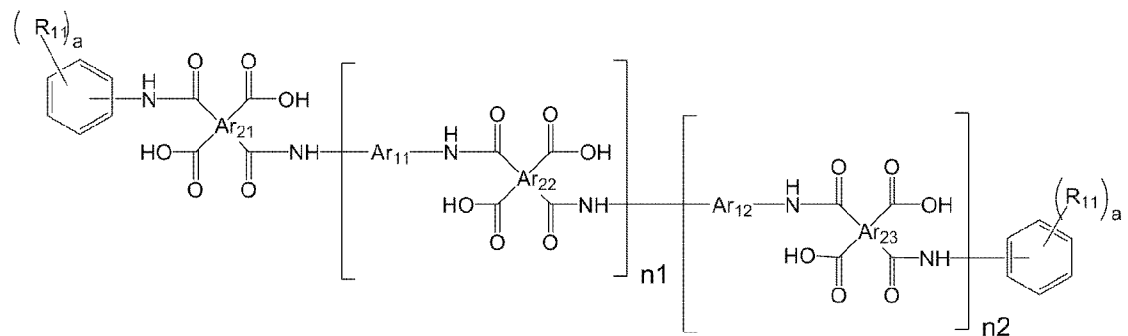
[142] $n1$ 및 $n2$ 는 각각 1 이상의 정수이고, 구체적으로 1 내지 10,000의 정수이며, 더 구체적으로 1 내지 1,000의 정수이고, 단 $n1+n2 \geq 1$ 이며,

[143] $m1$ 및 $m2$ 는 각각 1 이상의 정수이고, 구체적으로 1 내지 10,000의 정수이며, 더 구체적으로 1 내지 1,000의 정수이고, 단 $m1+m2 \geq 1$ 이다.

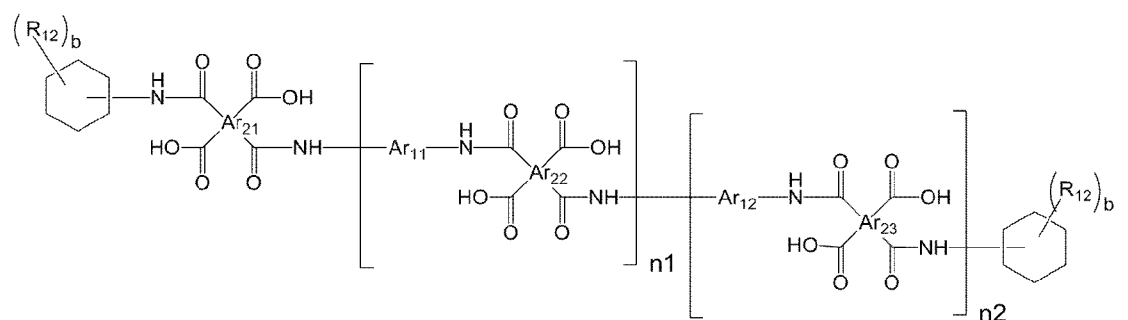
[144] 상기 화학식 8 및 9에서, 지환족 또는 방향족 디아민으로부터 유래된 Ar_{11} 내지 Ar_{15} 과, 지환족 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유래된 Ar_{21} 내지 Ar_{25} 의 구체적인 설명은 각각 화학식 4 및 5에서 정의된 바와 동일하므로, 중복 기재를 생략한다.

[145] 본 발명의 바람직한 일례를 들면, 상기 폴리아믹산은 하기 화학식 10 내지 13 중 어느 하나로 표시되는 폴리아믹산으로 구체화될 수 있는데, 이에 한정되지 않는다.

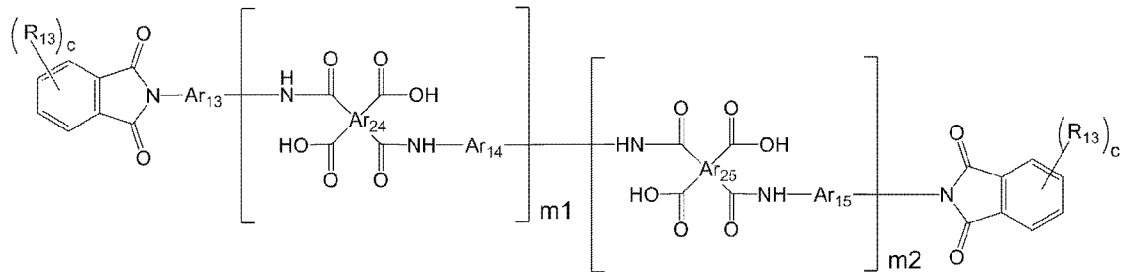
[146] [화학식 10]



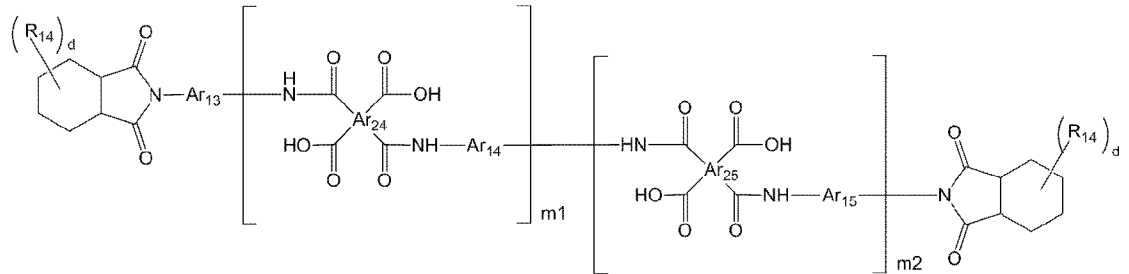
[147] [화학식 11]



[148] [화학식 12]



[149] [화학식 13]



[150] 화학식 10 내지 13에서,

[151] Ar₁₁ 내지 Ar₁₅는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며,[152] Ar₂₁ 내지 Ar₂₅는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며,[153] n₁ 및 n₂는 각각 1 이상의 정수이고, 구체적으로 1 내지 10,000의 정수이며, 더 구체적으로 1 내지 1,000의 정수이고, 단 n₁+n₂≥1이며,[154] m₁ 및 m₂는 각각 1 이상의 정수이고, 구체적으로 1 내지 10,000의 정수이며, 더 구체적으로 1 내지 1,000의 정수이고, 단 m₁+m₂≥1이며,

[155] a 및 b는 각각 0 내지 5의 정수이고, c 및 d는 각각 0 내지 4의 정수이며,

[156] R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, 시아노기, C₁~C₁₀의 알킬기, 및 C₁~C₁₀의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.[157] 상기 화학식 10 내지 13에서, 지환족 또는 방향족 디아민으로부터 유래된 Ar₁₁ 내지 Ar₁₅과, 지환족 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유래된 Ar₂₁ 내지 Ar₂₅의 구체적인 설명은 각각 화학식 4 및 5에서 정의된 바와 동일하므로, 중복 기재를 생략한다.

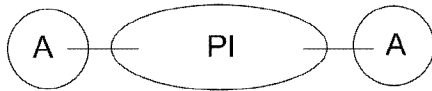
[158]

[159] <투명 폴리이미드 필름>

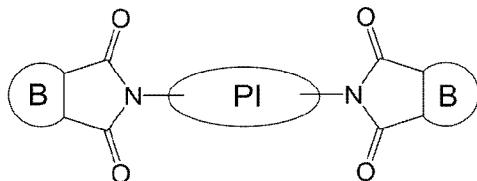
[160] 아울러, 본 발명은 상술한 폴리아믹산 조성물을 이미드화하여 제조된 투명 폴리이미드 필름을 제공한다. 이때, 투명 폴리이미드는 양 말단 중 적어도 어느 하나의 반응성이 종결된 것으로, 기계적 물성 및 광학적 특성이 우수하고, 선형 구조를 갖는 투명 폴리이미드를 얻을 수 있다.

[161] 구체적으로, 상기 투명 폴리이미드 필름의 폴리이미드는 하기 화학식 14 또는 15로 표시된다.

[162] [화학식 14]



[163] [화학식 15]



[164] 상기 화학식 14 및 15에서,

[165] PI는 디아민과 디안하이드라이드의 반응으로부터 유래된 폴리아믹산 또는 그 유도체를 이미드화하여 형성된 폴리이미드 유래기이며,

[166] 복수의 고리 A는 서로 동일하거나 상이하고,

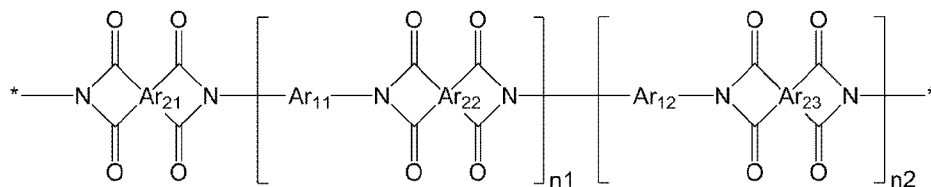
[167] 복수의 고리 B는 서로 동일하거나 상이하고,

[168] 고리 A 및 B는 각각 화학식 1 및 2에서 정의된 바와 같다.

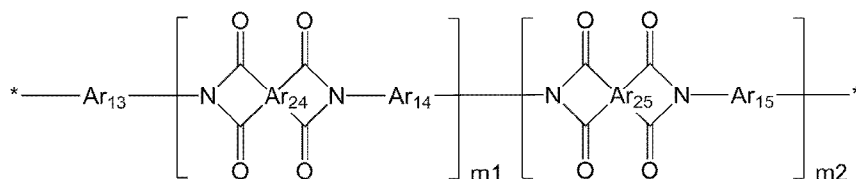
[169] 상기 화학식 14 및 15에서, PI는 이미드(imide) 고리를 함유하는 고분자 부위로, 당 분야에 공지된 통상의 랜덤 공중합체(random copolymer)나 블록 공중합체(block copolymer) 형태일 수 있다.

[170] 구체적으로, 상기 화학식 14 및 15에서, 상기 PI는 하기 화학식 16 또는 17로 표시되는 폴리이미드 유래기일 수 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[171] [화학식 16]



[172] [화학식 17]



[173] 상기 화학식 16 및 17에서,

[174] Ar11 내지 Ar15는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며,

[175] Ar21 내지 Ar25는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의

유기기가이며,

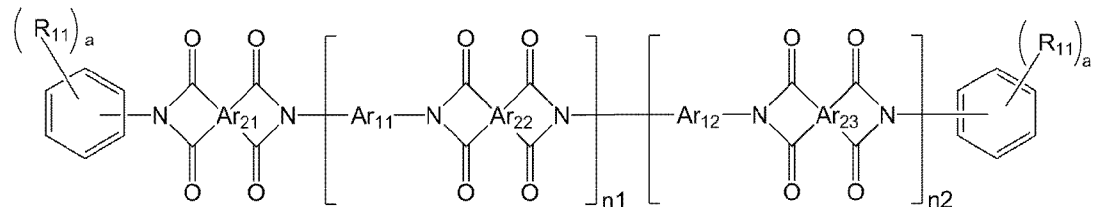
[176] n_1 및 n_2 는 각각 1 이상의 정수이고, 구체적으로 1 내지 10,000의 정수이며, 더 구체적으로 1 내지 1,000의 정수이고, 단 $n_1+n_2 \geq 1$ 이며,

[177] m_1 및 m_2 는 각각 1 이상의 정수이고, 구체적으로 1 내지 10,000의 정수이며, 더 구체적으로 1 내지 1,000의 정수이고, 단 $m_1+m_2 \geq 1$ 이다.

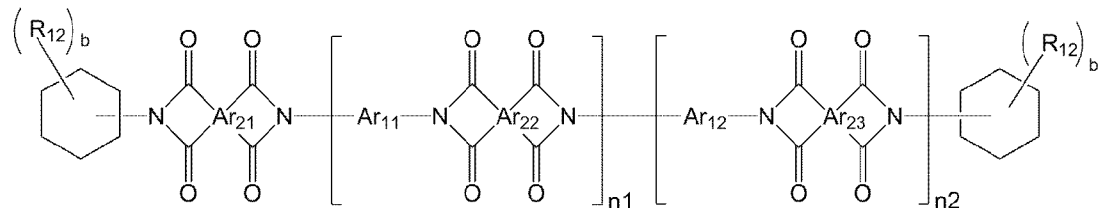
[178] 상기 화학식 16 및 17에서, 지환족 또는 방향족 디아민으로부터 유래된 Ar_{11} 내지 Ar_{15} 과, 지환족 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유래된 Ar_{21} 내지 Ar_{25} 의 구체적인 설명은 각각 화학식 4 및 5에서 정의된 바와 동일하므로, 중복 기재를 생략한다.

[179] 본 발명의 바람직한 일례를 들면, 상기 폴리이미드는 하기 화학식 18 내지 21 중 어느 하나로 표시되는 폴리이미드로 구체화될 수 있는데, 이에 한정되지 않는다.

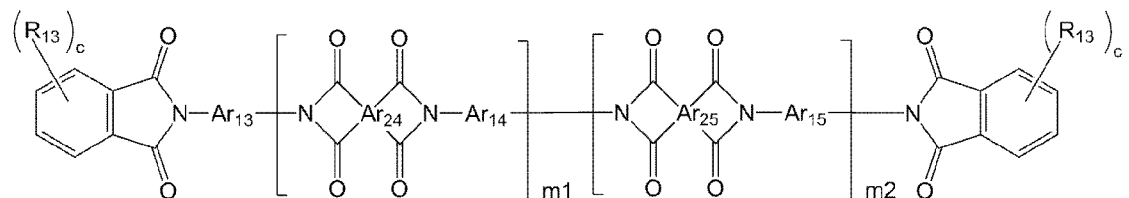
[180] [화학식18]



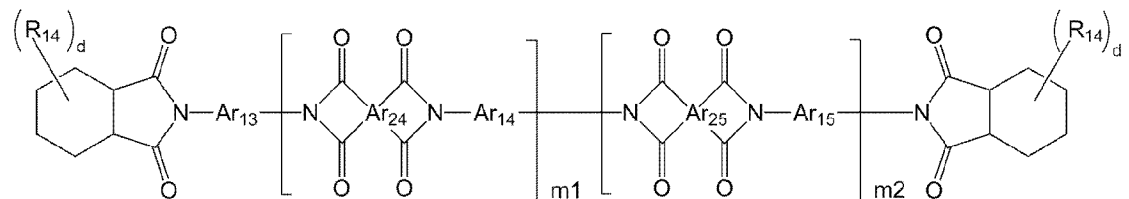
[181] [화학식19]



[182] [화학식20]



[183] [화학식21]



[184] 화학식 18 내지 21에서,

[185] Ar_{11} 내지 Ar_{15} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기가이며,

[186] Ar_{21} 내지 Ar_{25} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족

- 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며,
- [187] n_1 및 n_2 는 각각 1 이상의 정수이고, 구체적으로 1 내지 10,000의 정수이며, 더 구체적으로 1 내지 1,000의 정수이고, 단 $n_1+n_2 \geq 1$ 이며,
- [188] m_1 및 m_2 는 각각 1 이상의 정수이고, 구체적으로 1 내지 10,000의 정수이며, 더 구체적으로 1 내지 1,000의 정수이고, 단 $m_1+m_2 \geq 1$ 이며,
- [189] a 및 b 는 각각 0 내지 5의 정수이고, c 및 d 는 각각 0 내지 4의 정수이며,
- [190] R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, 시아노기, $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기, 및 $C_1 \sim C_{10}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.
- [191] 상기 화학식 18 및 21에서, 지환족 또는 방향족 디아민으로부터 유래된 Ar_{11} 내지 Ar_{15} 과, 지환족 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유래된 Ar_{21} 내지 Ar_{25} 의 구체적인 설명은 각각 화학식 4 및 5에서 정의된 바와 동일하므로, 중복 기재를 생략한다.
- [192] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 폴리아믹산 및 이를 이용한 폴리이미드 수지의 구조식을 전술한 화학식 6 내지 화학식 21로 예시하면서 구체적으로 설명하고 있다. 그러나 상술한 구조식들에 한정되지 않으며, 본 발명의 화학식 1 또는 2로 표시되는 말단 모노머를 포함하여 양 말단 중 적어도 어느 하나의 반응성이 캡핑되기만 한다면, 폴리아믹산 및 폴리이미드 수지의 구조 및 형태 등에 특별히 제한되지 않고, 다양한 변형이 가능하다.
- [193]
- [194] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 투명 폴리아믹산 조성물(예, 폴리아믹산 함유 용액)을 발열 용액 중합 반응하여 제조될 수 있다.
- [195] 일례로, 상기 폴리아믹산 조성물을 지지체에 코팅(캐스팅)한 후 약 30~350°C의 범위에서 온도를 서서히 승온시키면서 약 0.5~8시간 동안 이미드 폐환 반응(Imidization)을 유도시켜 제조될 수 있다. 이때, 아르곤이나 질소 등의 불활성 분위기 하에서 반응하는 것이 바람직하다.
- [196] 상기 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 무색 투명한 폴리이미드층의 두께는 수 백 nm에서 수십 μm 가 되도록 투명 폴리아믹산 조성물을 1회 이상 코팅할 수 있다.
- [197] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름 제조방법에 있어서, 중합된 폴리아믹산을 지지체에 캐스팅하여 이미드화하는 단계에 적용되는 이미드화법으로는 열이미드화법, 화학이미드화법, 또는 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하여 적용할 수 있다.
- [198] 열이미드화법은 폴리아믹산 조성물을 지지체상에 캐스팅하여 30 ~ 400°C의

온도범위에서 서서히 승온시키면서 1 ~ 10시간 가열하여 폴리아미드 필름을 얻는 방법이다.

- [199] 또한, 화학이미드화법은 폴리아믹산 조성물에 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 조성물의 가열 조건은 폴리아믹산 조성물의 종류, 제조되는 폴리아미드 필름의 두께 등에 의하여 변동될 수 있다.
- [200] 상기 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하는 경우의 폴리아미드 필름의 제조예를 보다 구체적으로 설명하면, 폴리아믹산 조성물에 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, 폴리아미드 필름을 얻을 수 있다.
- [201] 이와 같이 형성된 폴리아미드 필름의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 적용되는 분야에 따라 적절히 조절될 수 있다. 일례로 약 10 내지 150 μm 범위일 수 있으며, 바람직하게는 약 10 내지 80 μm 범위일 수 있다.
- [202] 본 발명에 따른 투명 폴리아미드 수지 필름은 다양한 분야에 적용될 수 있으며, 구체적으로 플렉서블 디스플레이 등의 기판이나 보호막 등의 용도로 적용될 수 있다. 이와 같이 디스플레이 등에 적용되기 위해서는 기본적으로 고투명성, 낮은 황색도, 우수한 기계적 특성을 동시에 가져야 하며, 구체적으로 막 두께 10 μm 에서 550nm의 광투과율이 88% 이상이며, 550nm의 황색도 값이 7 이하 등이 요구된다. 또한 TFT 증착 공정 중의 신뢰성을 확보하기 위해, 지지체 상(유리기판)의 폴리아미드가 공정 중 유기기판에서 박리되지 않는 접착력이 요구된다.
- [203] 실제로, 폴리아믹산 조성물을 이미드화하여 제조된 본 발명의 폴리아미드 필름은 고투명성을 나타내면서도 낮은 황색도, 높은 인장강도와 탄성율을 동시에 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 폴리아미드 필름은 하기 (i) 내지 (iv)의 물성 조건, 예컨대 (i) 파장 550 nm의 광선 투과율이 약 88 % 이상이며, (ii) ASTM E313 규격에 의한 황색도(Yellow Index)가 약 3.5 이하이며, (iii) ISO 527-3 규격에 의한 인장강도가 약 100 MPa 이상이며, (iv) 탄성율이 약 3.5 GPa 이상인 물성 조건을 만족할 수 있다.
- [204] 전술한 물성을 갖는 본 발명의 투명 폴리아미드 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, 커버 기판 및/또는 보호막으로 활용될 수 있다. 그러나 이에 제한되는 것은 아니다.

[205]

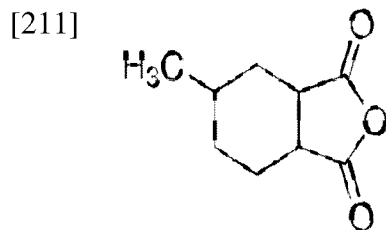
[206] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[207] **[실시예 1]**

[208] 1-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[209] 500 ml의 3구 둥근 바닥 플라스크에 N,N-Dimethylacetamide(DMAc) 163.568 g을 채운 후, 반응기의 온도를 50 °C로 승온하고,
2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-Diaminobiphenyl(TFDB) 15.0g (100 mol%)을 투입한 다음, 1시간 동안 TFDB를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이후, 상기 반응기에 3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride(BPDA) 11.025g (80mol%) 및 4,4'-Oxydiphthalic anhydride(ODPA) 2.761g (19mol%)를 각각 순차적으로 첨가한 후 반응시켰다. 1시간 후, 상기 반응기에 하기 화학식 2b-2의 화합물 0.158g (1mol%)을 첨가한 후, 30 °C로 냉각하여 용해시켰다.

[210] **[화학식 2b-2]**



[212] 1-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[213] 실시예 1-1에서 얻은 투명 폴리아믹산 조성물을 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 이미드폐환 반응(Imidazation)을 진행하여 투명 폴리이미드 필름(이미드화율: 85% 이상, 막 두께: 52 μ m)을 제조하였다. 이후, 유리판에서 폴리이미드 필름을 분리하여 취하였다.

[214]

[215] **[실시예 2]**

[216] 2-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[217] 500 ml의 3구 둥근 바닥 플라스크에 DMAc 162.814g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하고, TFDB 15.0g (100mol%)을 투입한 다음, 1시간 동안 TFDB를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이후, 상기 반응기에 BPDA 11.025g(80mol%) 및 ODPA 2.470g(17mol%)를 각각 순차적으로 첨가한 후, 반응시켰다. 1 시간 후, 상기 반응기에 화학식 2b-2의 화합물 0.472g(3mol%)을 첨가한 후, 30 °C로 냉각하여 용해시켰다.

[218] 2-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[219] 실시예 1-2에서 사용된 폴리아믹산 조성물 대신 실시예 2-1에서 얻은 폴리아믹산 조성물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1-2와 동일하게

수행하여 무색 투명한 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[220]

[221] **[비교예 1]**

[222] 1-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[223] 500 ml의 3구 둥근 바닥 플라스크에 DMAc 163.945g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하고, TFDB 15.0g(100mol%)을 투입한 다음, 1시간 동안 TFDB를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이후, 상기 반응기에 BPDA 11.025g(80mol%) 및 ODPa 2.906g(17mol%)를 각각 순차적으로 첨가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[224] 1-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[225] 실시예 1-2에서 사용된 폴리아믹산 조성물 대신 비교예 1-1에서 얻은 폴리아믹산 조성물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1-2와 동일하게 수행하여 무색 투명한 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[226]

[227] **[실시예 3]**

[228] 3-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[229] 500 ml의 3구 둥근 바닥 플라스크에 DMAc 158.971g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하고, 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminodiphenyl ether (6FODA) 15.0g(100mol%)을 투입한 다음, 1시간 동안 6FODA를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이후, 상기 반응기에 Cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride (CBDA) 5.249g(60mol%) 및 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)Hexafluoropropane dianhydride (6FDA) 7.729g(39mol%)를 각각 순차적으로 첨가한 후 반응시켰다. 1시간 후, 상기 반응기에 화학식 2b-2의 화합물 0.15g(1mol%)을 첨가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[230] 3-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[231] 실시예 1-2에서 사용된 폴리아믹산 조성물 대신 실시예 3-1에서 얻은 폴리아믹산 조성물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1-2와 동일하게 수행하여 무색 투명한 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[232]

[233] **[실시예 4]**

[234] 4-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[235] 500 ml의 3구 둥근 바닥 플라스크에 둥근바닥 플라스크에 DMAc 157.575g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하고 6FODA 15.0g(100mol%)을 투입한 다음, 1시간 동안 6FODA를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이후, 상기 반응기에 CBDA 5.249g(60mol%) 및 6FDA 7.333g(37mol%)를 각각 순차적으로 첨가하여 반응시켰다. 1시간 후, 상기 반응기에 화학식 2b-2의 화합물 0.450g(3mol%)을 첨가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[236] 4-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[237] 실시예 1-2에서 사용된 폴리아믹산 조성물 대신 실시예 4-1에서 얻은 폴리아믹산 조성물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1-2와 동일하게 수행하여 무색 투명한 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[238]

[239] **[비교예 2]**

[240] 2-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[241] 500 ml의 3구 둥근 바닥 플라스크에 DMAc 159.668g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하고, 6FODA 15.0g(100mol%)을 첨가한 다음, 1 시간 동안 6FODA를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이후, 상기 반응기에 CBDA 5.249g(60mol%) 및 6FDA 7.927g(40mol%)를 각각 순차적으로 첨가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[242] 2-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[243] 실시예 1-2에서 사용된 폴리아믹산 조성물 대신 비교예 2-1에서 얻은 폴리아믹산 조성물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1-2와 동일하게 수행하여 무색 투명한 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[244]

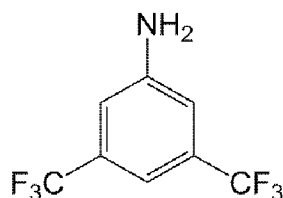
[245] **[실시예 5]**

[246] 5-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[247] 500 ml의 3구 둥근 바닥 플라스크에 DMAc 374.284g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하고, TFDB 15.0g(60mol%) 및 6FODA 10.237g(39mol%)를 각각 순차적으로 첨가한 후, 이들을 교반하여 용해시켰다. 이후, 상기 반응기에 BPADA 40.634g(100mol%)을 첨가한 후 반응시켰다. 1시간 후, 상기 반응기에 하기 화학식 1a-1의 화합물 0.358g(1mol%)을 첨가한 후 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[248] **[화학식 1a-1]**

[249]



[250] 5-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[251] 실시예 1-2에서 사용된 폴리아믹산 조성물 대신 실시예 5-1에서 얻은 폴리아믹산 조성물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1-2와 동일하게 수행하여 무색 투명한 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[252]

[253] **[실시예 6]**

[254] 6-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[255] 500 ml의 3구 둥근 바닥 플라스크에 DMAc 373.336g을 채운 후, 반응기의

온도를 50°C로 승온하고, TFDB 15.0g(60mol%) 및 6FODA 9.712g(37mol%)를 각각 순차적으로 첨가한 후, 이들을 교반하여 용해시켰다. 이후, 상기 반응기에 BPADA 40.634g(100mol%)을 첨가한 후 반응시켰다. 1시간 후, 상기 반응기에 화학식 1a-1의 화합물 1.074g(3mol%)을 첨가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[256] 6-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[257] 실시예 1-2에서 사용된 폴리아믹산 조성물 대신 실시예 6-1에서 얻은 폴리아믹산 조성물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1-2와 동일하게 수행하여 무색 투명한 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[258]

[259] [비교예 3]

[260] 3-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[261] 500 ml의 3구 둥근 바닥 플라스크에 DMAc 374.758g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하고, TFDB 15.0g(60mol%) 및 6FODA 10.500g(40mol%)를 각각 순차적으로 투입한 다음, 1시간 동안 TFDB 및 6FODA를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이후, 상기 반응기에 BPADA 40.634g(100mol%)을 첨가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[262] 3-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[263] 실시예 1-2에서 사용된 폴리아믹산 조성물 대신 비교예 3-1에서 얻은 폴리아믹산 조성물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1-2와 동일하게 수행하여 무색 투명한 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[264]

[265] [실시예 7]

[266] 7-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[267] 500 ml의 3구 둥근 바닥 플라스크에 DMAc 730.514g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하고, m-Tolidine 15.0g(40mol%) 및 6FODA 35.040g(59mol%)를 각각 순차적으로 첨가한 후, 이들을 교반하여 용해시켰다. 이후, 상기 반응기에 6FDA 78.469g(100mol%)을 첨가한 후 반응시켰다. 1시간 후, 상기 반응기에 화학식 1a-1의 화합물 0.810g(1mol%)을 첨가한 후 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[268] 7-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[269] 실시예 1-2에서 사용된 폴리아믹산 조성물 대신 실시예 7-1에서 얻은 폴리아믹산 조성물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1-2와 동일하게 수행하여 무색 투명한 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[270]

[271] [실시예 8]

[272] 8-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[273] 500 ml의 3구 둥근 바닥 플라스크에 DMAc 728.370g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하고, m-Tolidine 15.0g(40mol%) 및 6FODA

33.853g(57mol%)를 각각 순차적으로 첨가한 후 이들을 교반하여 용해시켰다. 이후, 상기 반응기에 6FDA 78.469g(100mol%)을 첨가한 후 반응시켰다. 1시간 후, 상기 반응기에 화학식 1a-1의 화합물 2.428g(3mol%)을 첨가한 후 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[274] 8-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[275] 실시예 1-2에서 사용된 폴리아믹산 조성물 대신 실시예 8-1에서 얻은 폴리아믹산 조성물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1-2와 동일하게 수행하여 무색 투명한 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[276]

[277] [비교예 4]

[278] 4-1. 폴리아믹산 조성물의 제조

[279] 500 ml의 3구 둥근 바닥 플라스크에 DMAc 731.587g을 채운 후, 반응기의 온도를 50°C로 승온하고, m-Tolidine 15.0g(40mol%) 및 6FODA 35.634g(60mol%)를 각각 순차적으로 투입한 다음, 1시간 동안 TFDB 및 6FODA를 교반하여 완전히 용해시켰다. 이후, 상기 반응기에 6FDA 78.469g(100mol%)을 첨가한 후, 30°C로 냉각하여 용해시켰다.

[280] 4-2. 투명 폴리이미드 필름의 제조

[281] 실시예 1-2에서 사용된 폴리아믹산 조성물 대신 비교예 4-1에서 얻은 폴리아믹산 조성물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1-2와 동일하게 수행하여 무색 투명한 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[282]

[283] 참고로, 본원 실시예 1~8 및 비교예 1~4에서 제조된 폴리아믹산 조성물의 조성은 하기 표 1 및 2에 기재된 바와 같다. 이때, 각 모노머의 함량 단위는 mol%로, 디아민 모노머는 디아민 전체의 총 몰수를 기준으로 한 것이고, 디안하이드라이드 모노머는 디안하이드라이드 전체의 총 몰수를 기준으로 한 것이며, 말단 모노머는 디아민 또는 디안하이드라이드의 총 몰수 100 몰%를 기준으로 한 것이다.

[284] [표1]

구분	디아민(mol%)	말단 모노머(mol%)	디안하이드라이드(mol%)	
실시예 1	TFDB(100)	화학식 2b-2(1)	BPDA(80)	ODPA(19)
실시예 2	TFDB(100)	화학식 2b-2(3)	BPDA(80)	ODPA(17)
실시예 3	6FODA(100)	화학식 2b-2(1)	CBDA(60)	6FDA(39)
실시예 4	6FODA(100)	화학식 2b-2(3)	CBDA(60)	6FDA(37)
비교예 1	TFDB(100)	-	BPDA(80)	ODPA(20)
비교예 2	6FODA(100)	-	CBDA(60)	6FDA(40)

[285] [표2]

구분	디아민(mol%)		말단 모노머(mol%)	디안하이드라이드(mol%)
실시예 5	TFDB(60)	6FODA(39)	화학식 1a-1(1)	BPADA(100)
실시예 6	TFDB(60)	6FODA((37)	화학식 1a-1(3)	BPADA(100)
실시예 7	m-Tolidin(40)	6FODA(59)	화학식 1a-1(1)	6FDA(100)
실시예 8	m-Tolidin(40)	6FODA(57)	화학식 1a-1(3)	6FDA(100)
비교예 3	TFDB(60)	6FODA(40)	-	BPADA(100)
비교예 4	m-Tolidin(40)	6FODA(60)	-	6FDA(100)

[286]

[287] [물성 평가]

[288] 상기 실시예 1~8 및 비교예 1~4에서 제조된 폴리이미드 필름을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[289] (1) 광투과도 측정

[290] 550nm 파장에서 UV-Vis NIR Spectrophotometer(Shimadzu, 모델명: UV-3150)를 이용하여 측정하였다.

[291] (2) 황색도 측정

[292] 분광 측색계(Konica Minolta, 모델명: CM-3700d)를 이용하여 황색도를 ASTM E313 규격으로 측정하였다.

[293] (3) 인장강도 및 탄성율 측정

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

[295] [표3]

구분	투과도(%)	황색도	탄성율(Gpa)	인장강도(Mpa)
실시예 1	88	3.2	4.7	146
실시예 2	89	3.1	4.7	146
실시예 3	89	3.3	4.2	136
실시예 4	90	3.0	4.2	136
실시예 5	89.5	2.7	3.6	119
실시예 6	90.5	2.4	3.6	119
실시예 7	89	3.3	3.7	124
실시예 8	90	3.2	3.7	124
비교예 1	86	3.7	3.4	98
비교예 2	87	3.6	3.3	97
비교예 3	86.5	3.7	3.2	93
비교예 4	87	3.8	3.1	94

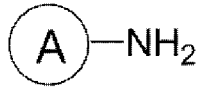
[296] 실험 결과, 화학식 1 또는 2의 화합물이 말단 모노머로 포함된 본 발명의 무색 투명한 폴리이미드 필름은 말단 모노머를 비(非)포함하는 비교예 1~4의 폴리이미드 필름과 동일한 탄성율 및 인장강도를 유지하면서, 비교예 1~4의 폴리이미드 필름에 비해 광투과도 및 황색도가 우수하다는 것을 알 수 있었다(표 3 참조). 구체적으로, 본 발명에서는 화학식 1 또는 2의 말단 모노머의 함량에 따라 탄성율 및 인장강도의 저하 없이 황색도 및 광투과도가 증가하였다. 특히, 말단 모노머를 비(非)포함하는 폴리이미드 필름에 비해 광투과도는 약 2 % 상승하였고, 황색도는 약 15 % 감소하였다.

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

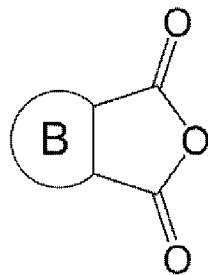
청구범위

[청구항 1] 폴리아미산; 및
하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물
을 포함하는 폴리아미산 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]

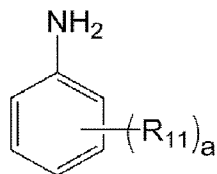


(상기 화학식 1 및 2에서,

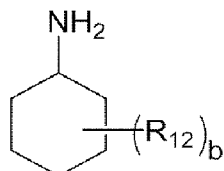
고리 A 및 B는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 $C_3 \sim C_{30}$ 의 단일환 지방족고리, $C_3 \sim C_{30}$ 의 다환 지방족고리, $C_6 \sim C_{30}$ 의 단일환 방향족고리 및 $C_6 \sim C_{30}$ 의 다환 방향족고리로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 고리 A 및 B의 단일환 지방족고리, 다환 지방족고리, 단일환 방향족고리 및 다환방향족고리는 할로젠, 시아노기, $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기, 및 $C_1 \sim C_{10}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환 또는 비치환됨).

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a 또는 1b로 표시되는 화합물인 폴리아미산 조성물:

[화학식 1a]



[화학식 1b]

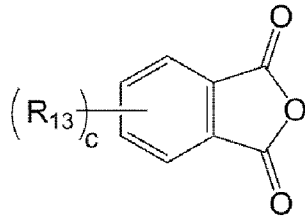


(상기 화학식 1a 및 1b에서,

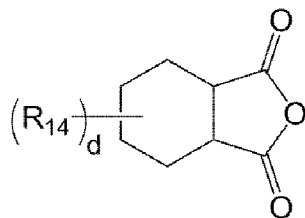
a 및 b는 각각 0 내지 5의 정수이고,
 R_{11} 및 R_{12} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠,
 시아노기, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, 및 $C_1\sim C_{10}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서
 선택된 것임).

[청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2a 또는 2b로 표시되는
 화합물인 폴리아믹산 조성물:

[화학식 2a]



[화학식 2b]



(상기 화학식 2a 및 2b에서,
 c 및 d는 각각 0 내지 4의 정수이고,
 R_{13} 및 R_{14} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠,
 시아노기, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, 및 $C_1\sim C_{10}$ 의 할로알킬기로 이루어진 군에서
 선택된 것임).

[청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 폴리아믹산은 1종 이상의 디아민 및 1종 이상의
 디안하이드라이드를 반응시켜 형성된 것인, 폴리아믹산 조성물.

[청구항 5] 제4항에 있어서,
 상기 디아민의 몰수(a)에 대한 디안하이드라이드의 몰수(b)의 비율(b/a)은
 0.7 내지 1.3 범위인 폴리아믹산 조성물.

[청구항 6] 제4항에 있어서,
 상기 디아민의 몰수(a)에 비해 디안하이드라이드의 몰수(b)의 비율(b/a)은
 1.0 초과 내지 1.3 이하인, 폴리아믹산 조성물.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
 상기 폴리아믹산 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는
 폴리아믹산 조성물.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 전체 디안하이드라이드 100

몰%를 기준으로 0.01 내지 10 몰% 범위인 폴리아믹산 조성물.

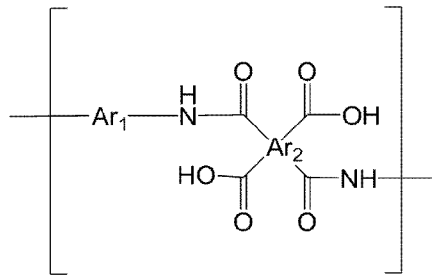
[청구항 9] 제4항에 있어서,
상기 디아민의 몰수(a)에 대한 디안하이드라이드의 몰수(b)의 비율(b/a)은 0.7 이상 내지 1.0 미만인 폴리아믹산 조성물.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 폴리아믹산 조성물은 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 폴리아믹산 조성물.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 함량은 전체 디아민 100 몰%를 기준으로 0.01 내지 10 몰% 범위인 폴리아믹산 조성물.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 폴리아믹산은 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인, 폴리아믹산 조성물:

[화학식 3]



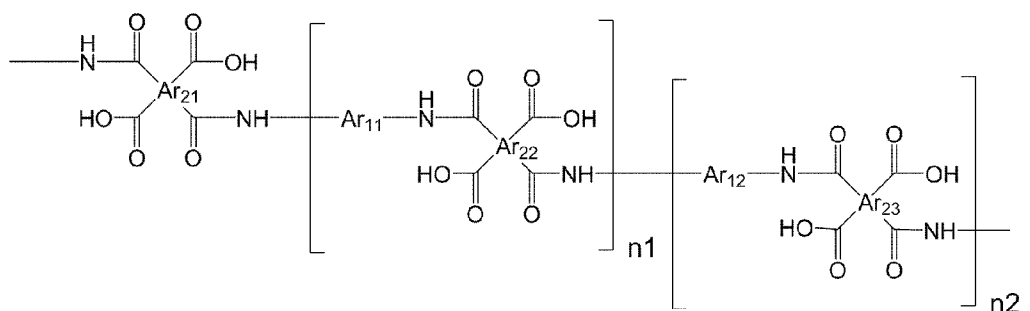
(상기 화학식 3에서,

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

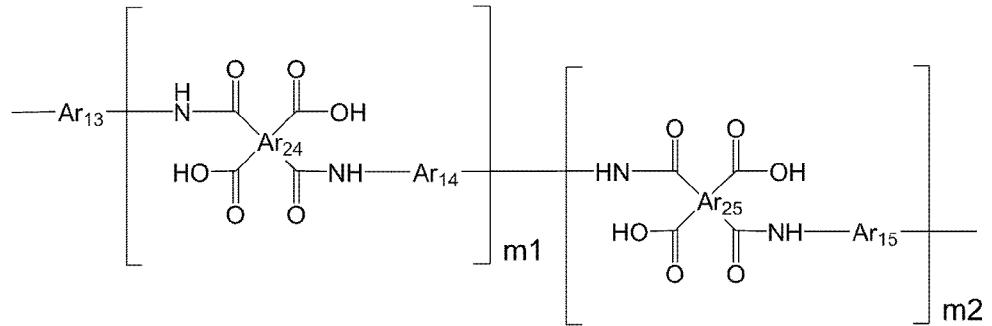
Ar_2 는 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이고, 복수의 Ar_2 는 서로 동일하거나 상이함).

[청구항 13] 상기 폴리아믹산은 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 반복단위를 포함하는, 폴리아믹산 조성물:

[화학식 4]



[화학식 5]



(상기 화학식 4 및 5에서,

Ar_{11} 내지 Ar_{15} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며,

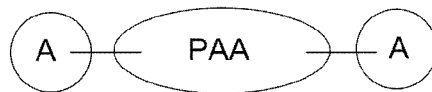
Ar_{21} 내지 Ar_{25} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며,

n_1 및 n_2 는 각각 1 이상의 정수이고, 단 $n_1+n_2 \geq 1$ 이며,

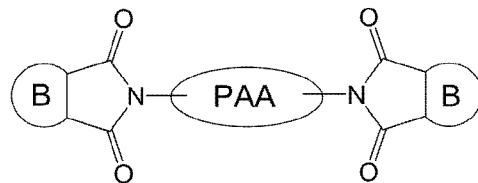
m_1 및 m_2 는 각각 1 이상의 정수이고, 단 $m_1+m_2 \geq 1$ 임).

[청구항 14] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아믹산 조성물로 형성되고, 하기 화학식 6 또는 7로 표시되는 폴리아믹산:

[화학식 6]



[화학식 7]



(상기 화학식 6 및 7에서,

PAA는 1종 이상의 디아민과 1종 이상의 디안하이드라이드의 중합 반응으로부터 유래된 말단-아민기를 갖는 폴리아믹산 또는 그 유도체이며,

복수의 고리 A는 서로 동일하거나 상이하고,

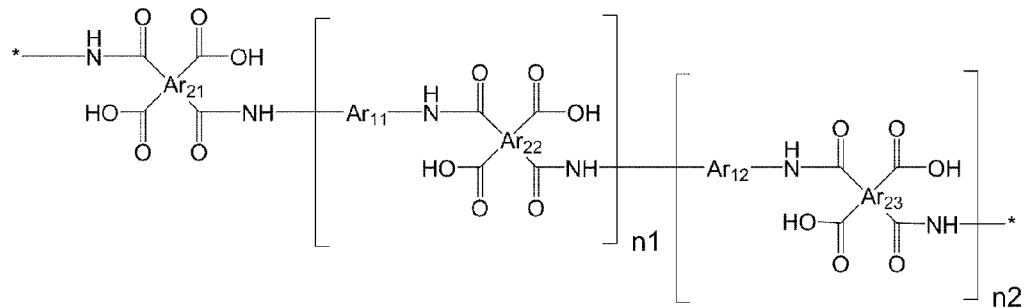
복수의 고리 B는 서로 동일하거나 상이하고,

고리 A 및 B는 제1항에서 정의한 바와 같음).

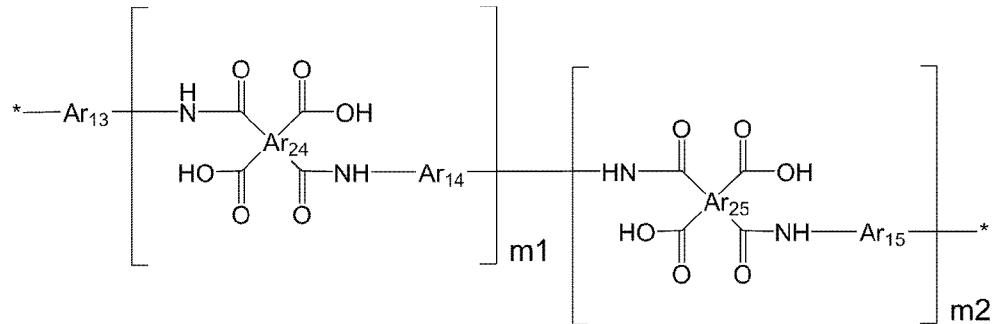
[청구항 15] 제14항에 있어서,

상기 PAA는 하기 화학식 8 또는 9로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인, 폴리아믹산:

[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 화학식 8 및 9에서,

Ar₁₁ 내지 Ar₁₅는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며,

Ar₂₁ 내지 Ar₂₅는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며,

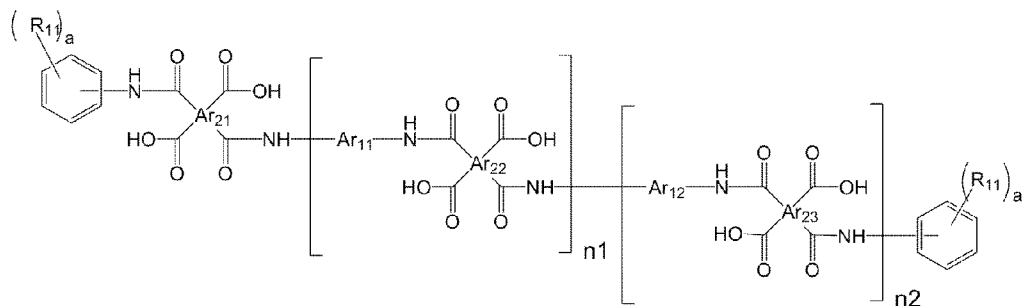
n₁ 및 n₂는 각각 1 이상의 정수이고, 단 n₁+n₂≥1이며,

m₁ 및 m₂는 각각 1 이상의 정수이고, 단 m₁+m₂≥1임).

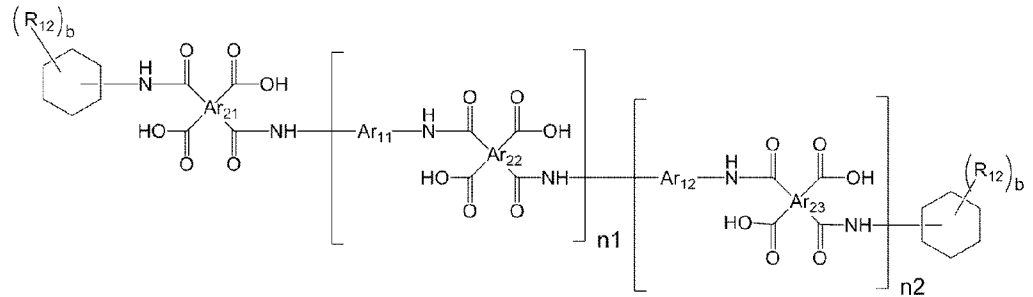
[청구항 16] 제14항에 있어서,

상기 화학식 6 또는 7로 표시되는 폴리아믹산은 하기 화학식 10 내지 13 중 어느 하나로 표시되는 폴리아믹산:

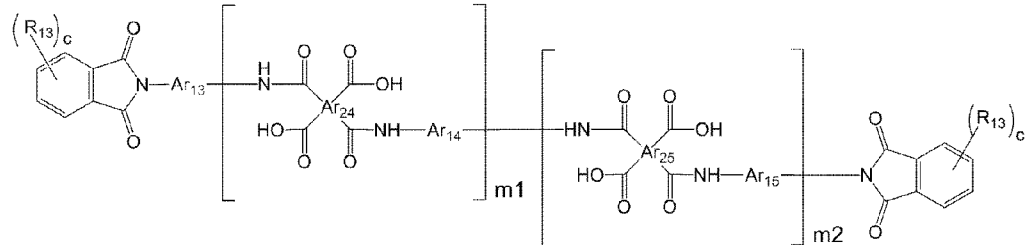
[화학식 10]



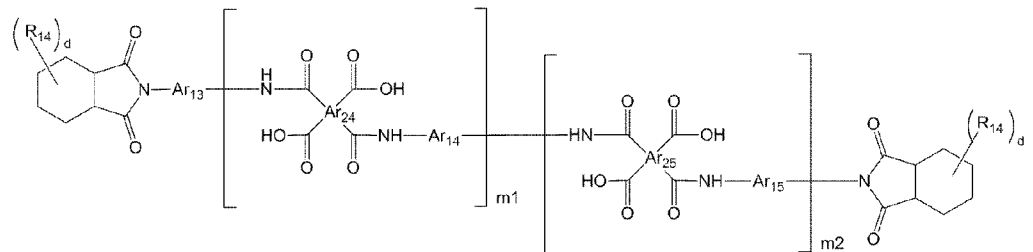
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



(화학식 10 내지 13에서,

Ar₁₁ 내지 Ar₁₅는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며,

Ar₂₁ 내지 Ar₂₅는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며,

n₁ 및 n₂는 각각 1 이상의 정수이고, 단 n₁+n₂≥1이며,

m₁ 및 m₂는 각각 1 이상의 정수이고, 단 m₁+m₂≥1이며,

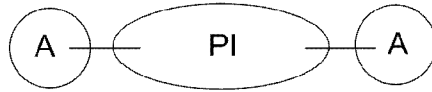
a 및 b는 각각 0 내지 5의 정수이고, c 및 d는 각각 0 내지 4의 정수이며,

R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐, 시아노기, C₁~C₁₀의 알킬기, 및 C₁~C₁₀의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택된 것임).

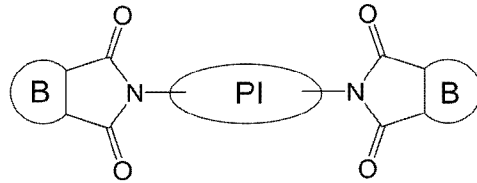
[청구항 17] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 폴리(아믹산) 조성물을 이미드화하여 형성된 투명 폴리이미드 필름:

[청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 투명 폴리이미드 필름의 폴리이미드는 하기 화학식 14 또는 15로 표시되는 고분자인, 투명 폴리이미드 필름:

[화학식 14]



[화학식 15]



(상기 화학식 14 및 15에서,

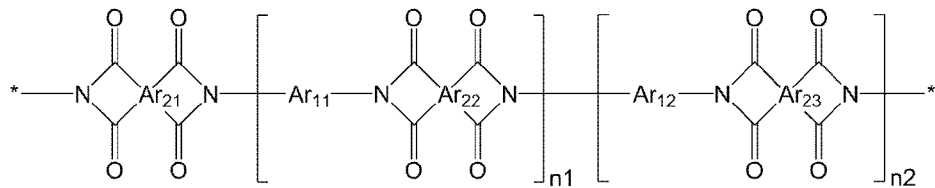
PI는 디아민과 디안하이드라이드의 반응으로부터 유래된 폴리아믹산 또는 그 유도체를 이미드화하여 형성된 폴리이미드 유래기이며, 복수의 고리 A는 서로 동일하거나 상이하고, 복수의 고리 B는 서로 동일하거나 상이하고, 고리 A 및 B는 제1항에서 정의한 바와 같음).

[청구항 19]

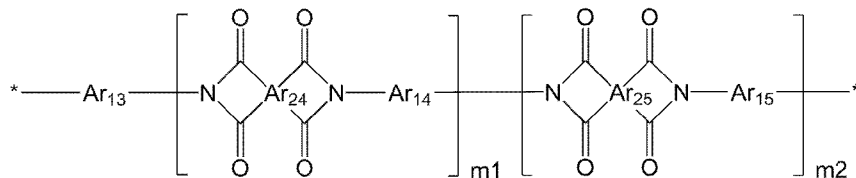
제18항에 있어서,

상기 PI는 하기 화학식 16 또는 17로 표시되는 폴리이미드 유래기인, 투명 폴리이미드 필름:

[화학식 16]



[화학식 17]



(상기 화학식 16 및 17에서,

Ar₁₁ 내지 Ar₁₅는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며,

Ar₂₁ 내지 Ar₂₅는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며,

n₁ 및 n₂는 각각 1 이상의 정수이고, 단 n₁+n₂≥1이며,

m₁ 및 m₂는 각각 1 이상의 정수이고, 단 m₁+m₂≥1임).

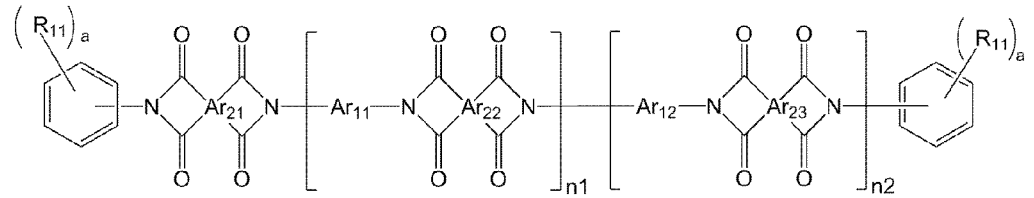
[청구항 20]

제18항에 있어서,

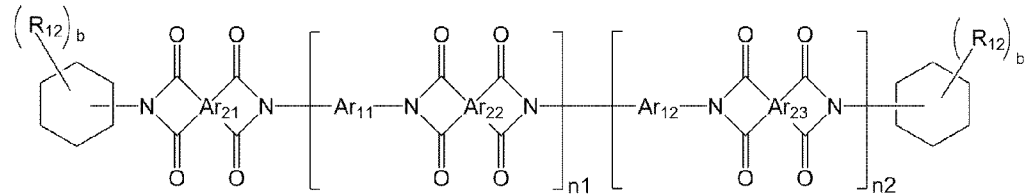
상기 폴리이미드는 하기 화학식 18 내지 21 중 어느 하나로 표시되는

고분자인, 투명 폴리이미드 필름:

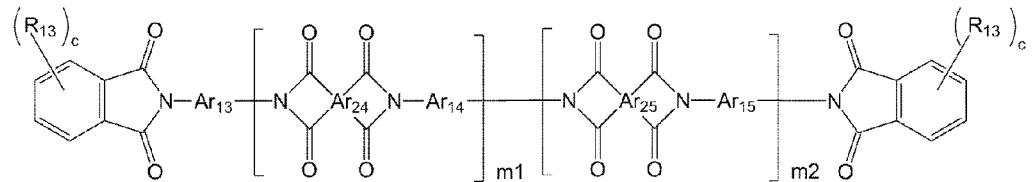
[화학식 18]



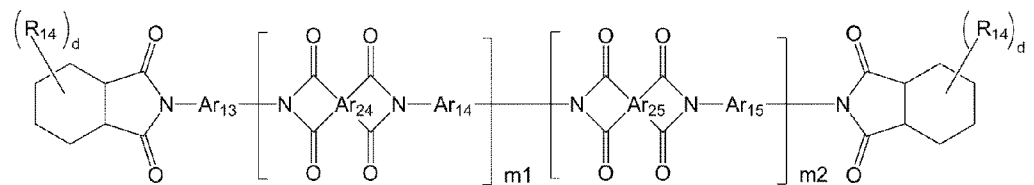
[화학식 19]



[화학식 20]



[화학식 21]



(화학식 18 내지 21에서,

Ar₁₁ 내지 Ar₁₅는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이며,

Ar₂₁ 내지 Ar₂₅는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 지환족 디안하이드라이드 또는 방향족 디안하이드라이드로부터 유도된 4가의 유기기이며,

n₁ 및 n₂는 각각 1 이상의 정수이고, 단 n₁+n₂≥1이며,

m₁ 및 m₂는 각각 1 이상의 정수이고, 단 m₁+m₂≥1이며,

a 및 b는 각각 0 내지 5의 정수이고, c 및 d는 각각 0 내지 4의 정수이며,

R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, 시아노기, C₁~C₁₀의 알킬기, 및 C₁~C₁₀의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택된 것임).

[청구항 21] 제17항에 있어서,

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

(i) 파장 550 nm의 광선 투과율이 88 % 이상이며,

- (ii) ASTM E313 규격에 의한 황색도(Yellow Index)가 3.5 이하이며,
- (iii) ISO 527-3 규격에 의한 인장강도가 100 MPa 이상이며,
- (iv) 탄성율이 3.5 GPa 이상임.

[청구항 22] 제17항에 있어서,
플렉서블 디스플레이용 기판 또는 보호막으로 사용되는 투명 폴리이미드 필름.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/011467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 73/10; C07C 217/86; C08L 79/08; C08J 5/18

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal), STN Express (Registry, Caplus) & Keywords: polyamic acid, end capter, diamine, dianhydride, polyimide, transparent film, monoamine, anhydride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1474794 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 22 December 2014 See claims 1, 4-6, 15, 16; paragraphs [0350]-[0352], [0389], [0390], [0393], [0394], [0445]-[0458], [0468]; examples 1, 8; table 1.	1,2,4-15,17-19,21,22
Y		3,16,20
X	KR 10-2018-0069252 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 25 June 2018 See claims 1-5, 8, 10; paragraphs [0003], [0004], [0010], [0015], [0023]-[0066], [0087], [0088].	1,4,12-15,17-19,21,22
Y		16,20
Y	KR 10-2014-0004655 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 13 January 2014 See claims 1, 5; paragraphs [0002]-[0005], [0047], [0048], [0052]-[0054].	3
X	KR 10-2016-0094551 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 10 August 2016 See claims 11-13, 15, 20, 21, 23; paragraph [0076]; example 1; table 1.	1,3-5,14
A	KR 10-2008-0078917 A (I.S.T.(MA) CORPORATION) 28 August 2008 See the entire document.	1-22



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/KR2019/011467

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1474794 B1	22/12/2014	KR 10-2013-0049699 A	14/05/2013
KR 10-2018-0069252 A	25/06/2018	KR 10-1971155 B1	22/04/2019
KR 10-2014-0004655 A	13/01/2014	CN 103261278 A	21/08/2013
		CN 103261278 B	19/11/2014
		JP 5772601 B2	02/09/2015
		KR 10-1862894 B1	30/05/2018
		SG 191873 A1	30/08/2013
		TW 201237063 A	16/09/2012
		TW 1542608 B	21/07/2016
		US 2013-0289202 A1	31/10/2013
		WO 2012-093586 A1	12/07/2012
KR 10-2016-0094551 A	10/08/2016	None	
KR 10-2008-0078917 A	28/08/2008	AU 2006-331934 A1	05/07/2007
		AU 2006-331934 B2	18/11/2010
		AU 2006-331934 C1	19/01/2012
		BR P10620438 A2	16/11/2011
		BR P10620438 B1	14/02/2018
		CA 2480144 A1	02/03/2005
		CA 2480144 C	21/04/2009
		CA 2634249 A1	05/07/2007
		CA 2634249 C	03/01/2012
		CN 101346413 A	14/01/2009
		CN 101346413 B	09/01/2013
		DK 1971634 T3	26/08/2013
		EP 1514888 A1	16/03/2005
		EP 1514888 B1	17/04/2013
		EP 1971634 A2	24/09/2008
		EP 1971634 B1	12/06/2013
		ES 2421646 T3	04/09/2013
		ES 2426581 T3	24/10/2013
		HK 1122584 A1	19/09/2013
		IL 192300 A	31/03/2014
		JP 2005-076032 A	24/03/2005
		JP 2009-521560 A	04/06/2009
		JP 2012-046753 A	08/03/2012
		JP 4537158 B2	01/09/2010
		JP 4918557 B2	18/04/2012
		JP 5560250 B2	23/07/2014
		MX 2008008183 A	18/12/2008
		MX PA04008505 A	17/11/2005
		NO 20083198 L	14/08/2008
		NO 339648 B1	16/01/2017
		NZ 569300 A	29/10/2010
		PT 1514888 E	28/06/2013
		PT 1971634 E	27/08/2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/011467

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		RU 2008130415 A	27/01/2010
		RU 2394048 C2	10/07/2010
		RU 2394048 C9	10/10/2011
		UA 90781 C2	25/05/2010
		US 10125224 B2	13/11/2018
		US 2005-0080229 A1	14/04/2005
		US 2006-0142540 A1	29/06/2006
		US 2011-0301285 A1	08/12/2011
		US 2017-0190841 A1	06/07/2017
		US 7129318 B2	31/10/2006
		US 7994274 B2	09/08/2011
		US 9631090 B2	25/04/2017
		WO 2007-075589 A2	05/07/2007
		WO 2007-075589 A3	07/09/2007
		ZA 200805326 B	29/04/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

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

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 73/10; C07C 217/86; C08L 79/08; C08J 5/18

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN Express(Registry, Caplus) & 키워드: 폴리아믹산(polyamic acid), 말단 봉지제(end capper), 디아민(diamine), 이무수물(dianhydride), 폴리이미드(polyimide), 투명 필름(transparent film), 모노아민(monoamine), 무수물(anhydride)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1474794 B1 (제일모직주식회사) 2014.12.22 청구항 1, 4-6, 15, 16; 단락 [0350]-[0352], [0389], [0390], [0393], [0394], [0445]-[0458], [0468]; 실시예 1, 8; 표 1	1, 2, 4-15, 17-19, 21, 22
Y		3, 16, 20
X	KR 10-2018-0069252 A (연세대학교 산학협력단) 2018.06.25 청구항 1-5, 8, 10; 단락 [0003], [0004], [0010], [0015], [0023]-[0066], [0087], [0088]	1, 4, 12-15, 17-19, 21, 22
Y		16, 20
Y	KR 10-2014-0004655 A (도레이 카부시키가이샤) 2014.01.13 청구항 1, 5; 단락 [0002]-[0005], [0047], [0048], [0052]-[0054]	3
X	KR 10-2016-0094551 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2016.08.10 청구항 11-13, 15, 20, 21, 23; 단락 [0076]; 실시예 1; 표 1	1, 3-5, 14
A	KR 10-2008-0078917 A (아이.에스.티.(엠에이) 코퍼레이션) 2008.08.28 전체 문헌	1-22

☐ 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

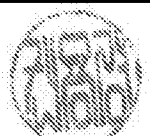
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1474794 B1	2014/12/22	KR 10-2013-0049699 A	2013/05/14
KR 10-2018-0069252 A	2018/06/25	KR 10-1971155 B1	2019/04/22
KR 10-2014-0004655 A	2014/01/13	CN 103261278 A	2013/08/21
		CN 103261278 B	2014/11/19
		JP 5772601 B2	2015/09/02
		KR 10-1862894 B1	2018/05/30
		SG 191873 A1	2013/08/30
		TW 201237063 A	2012/09/16
		TW I542608 B	2016/07/21
		US 2013-0289202 A1	2013/10/31
		WO 2012-093586 A1	2012/07/12
KR 10-2016-0094551 A	2016/08/10	없음	
KR 10-2008-0078917 A	2008/08/28	AU 2006-331934 A1	2007/07/05
		AU 2006-331934 B2	2010/11/18
		AU 2006-331934 C1	2012/01/19
		BR PI0620438 A2	2011/11/16
		BR PI0620438 B1	2018/02/14
		CA 2480144 A1	2005/03/02
		CA 2480144 C	2009/04/21
		CA 2634249 A1	2007/07/05
		CA 2634249 C	2012/01/03
		CN 101346413 A	2009/01/14
		CN 101346413 B	2013/01/09
		DK 1971634 T3	2013/08/26
		EP 1514888 A1	2005/03/16
		EP 1514888 B1	2013/04/17
		EP 1971634 A2	2008/09/24
		EP 1971634 B1	2013/06/12
		ES 2421646 T3	2013/09/04
		ES 2426581 T3	2013/10/24
		HK 1122584 A1	2013/09/19
		IL 192300 A	2014/03/31
		JP 2005-076032 A	2005/03/24
		JP 2009-521560 A	2009/06/04
		JP 2012-046753 A	2012/03/08
		JP 4537158 B2	2010/09/01
		JP 4918557 B2	2012/04/18
		JP 5560250 B2	2014/07/23
		MX 2008008183 A	2008/12/18
		MX PA04008505 A	2005/11/17
		NO 20083198 L	2008/08/14
		NO 339648 B1	2017/01/16
		NZ 569300 A	2010/10/29
		PT 1514888 E	2013/06/28
		PT 1971634 E	2013/08/27

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

RU 2008130415 A	2010/01/27
RU 2394048 C2	2010/07/10
RU 2394048 C9	2011/10/10
UA 90781 C2	2010/05/25
US 10125224 B2	2018/11/13
US 2005-0080229 A1	2005/04/14
US 2006-0142540 A1	2006/06/29
US 2011-0301285 A1	2011/12/08
US 2017-0190841 A1	2017/07/06
US 7129318 B2	2006/10/31
US 7994274 B2	2011/08/09
US 9631090 B2	2017/04/25
WO 2007-075589 A2	2007/07/05
WO 2007-075589 A3	2007/09/07
ZA 200805326 B	2009/04/29