

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 5월 14일 (14.05.2020)



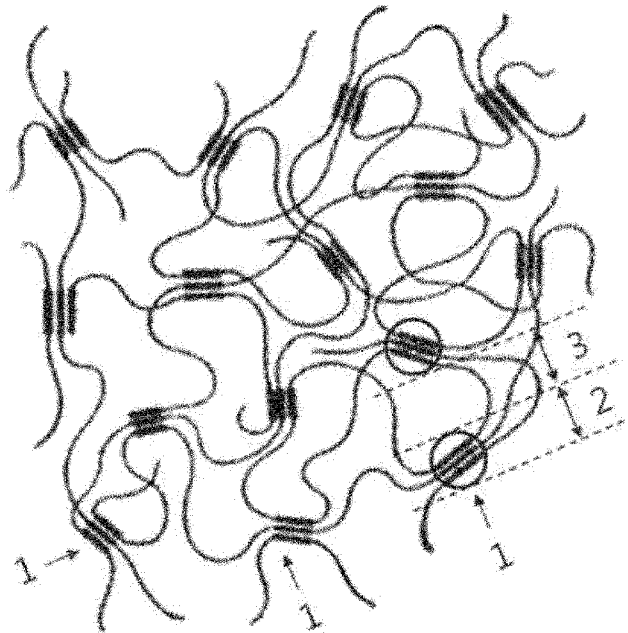
(10) 국제공개번호
WO 2020/096285 A1

- (51) 국제특허분류: *C08G 69/26* (2006.01) *B32B 27/34* (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01) *C08L 77/10* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08G 69/02* (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/014716
- (22) 국제출원일: 2019년 11월 1일 (01.11.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0134755 2018년 11월 5일 (05.11.2018) KR
10-2018-0153911 2018년 12월 3일 (03.12.2018) KR
10-2019-0014022 2019년 2월 1일 (01.02.2019) KR
10-2019-0034611 2019년 3월 26일 (26.03.2019) KR
10-2019-0125890 2019년 10월 11일 (11.10.2019) KR
10-2019-0137544 2019년 10월 31일 (31.10.2019) KR
10-2019-0137545 2019년 10월 31일 (31.10.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최일환 (CHOI, Il Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, 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,

(54) Title: POLYAMIDE RESIN, AND POLYMER FILM AND RESIN LAMINATE WHICH USE SAME

(54) 발명의 명칭: 폴리아미드 수지, 및 이를 이용한 고분자 필름 및 수지 적층체

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to: a polyamide resin having crystals, each of which has an average diameter of 8.0 nm or less measured by a small-angle X-ray scattering device; and a polymer film and a resin laminate which use same.

(57) 요약서: 본 발명은 소각 X 선 산란 장치에 의해 측정되는 개별 결정의 평균 입경이 8.0 nm 이하인 폴리아미드 수지, 및 이를 이용한 폴리아미드 필름 및 수지 적층체에 관한 것이다.



WO 2020/096285 A1

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))

【발명의 명칭】

폴리아미드 수지, 및 이를 이용한 고분자 필름 및 수지 적층체

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

5 본 출원은 2018년 11월 5일자 한국 특허 출원 제10-2018-0134755호; 2018년 12월 3일자 한국 특허 출원 제10-2018-0153911호; 2019년 2월 1일자 한국 특허 출원 제10-2019-0014022호; 2019년 3월 26일자 한국 특허 출원 제10-2019-0034611호; 2019년 10월 11일자 한국 특허 출원 제10-2019-0125890호; 2019년 10월 31일자 한국 특허 출원 제10-2019-0137544호; 및

10 2019년 10월 31일자 한국 특허 출원 제10-2019-0137545호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

 본 발명은 결정성의 고분자 사슬 길이의 과도한 성장을 억제시켜 투명성이 향상되면서도, 적정 수준 이상의 기계적 물성이 확보되는 폴리아미드

15 수지, 및 이를 이용한 고분자 필름 및 수지 적층체에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

 방향족 폴리아미드 수지는 대부분 비결정성 구조를 갖는 고분자로서, 강직한 사슬 구조로 인해 뛰어난 내열성, 내화학성, 전기적 특성, 및 치수 안정성을 나타낸다. 이러한 폴리아미드 수지는 전기/전자 재료로 널리

20 사용되고 있다.

 그러나, 폴리아미드 수지는 이미드 사슬 내에 존재하는 Pi-전자들의 CTC (charge transfer complex) 형성으로 인해 짙은 갈색을 띠어 투명성을 확보하기 어려운 한계가 있고, 이를 포함하는 폴리아미드 필름의 경우 표면이 쉽게 긁혀 내스크래치성이 매우 약한 단점을 갖고 있다.

25 이러한 폴리아미드 수지의 한계점을 개선하고자 아미드 그룹이 도입된 폴리아미드 수지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 아미드 구조는 분자간 또는 분자내 수소결합을 유발하여 수소결합 등의 상호작용으로 내스크래치성이 개선되어졌다.

 하지만, 폴리아미드 수지 합성에 사용되는 테레프탈로일 클로라이드,

30 또는 이소프탈로일 클로라이드의 용해도 차이 및 반응성(입체장애), 반응속도

차이로 인해 폴리아미드 중합시 테레프탈로일 클로라이드로부터 유래한 아미드 반복단위와 이소프탈로일 클로라이드로부터 유래한 아미드 반복단위가 블록을 형성하지 않으면서, 이상적으로(ideal), 교차적으로(alternatively) 중합되기 어렵다.

5 이에, para 아실 클로라이드 단량체로부터 유래한 아미드 반복단위에 의한 블록이 형성되어, 폴리아미드 수지의 결정성이 증가함에 따라 헤이즈에 의해 투명성이 불량해지는 한계가 있다.

10 뿐만 아니라, 폴리아미드 수지 합성에 사용되는 단량체가 용매에 용해된 상태로 중합반응이 진행됨에 따라, 수분에 의한 변질 또는 용매와의 혼성으로 인해 최종 합성되는 폴리아미드 수지의 분자량이 충분한 수준으로 확보되기 어렵다.

이에, 투명성과 기계적 물성을 동시에 구현할 수 있는 폴리아미드 수지의 개발이 요구되고 있다.

【발명의 내용】

15 **【해결하고자 하는 과제】**

본 발명은 결정성의 고분자 사슬 길이의 과도한 성장을 억제시켜 투명성이 향상되면서도, 적정 수준 이상의 기계적 물성이 확보되는 폴리아미드 수지에 관한 것이다.

20 또한, 본 발명은 상기의 폴리아미드 수지를 이용한 고분자 필름 및 수지 적층체를 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

상기 과제를 해결하기 위하여, 본 명세서에서는, 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 개별 결정의 평균 입경이 8.0 nm 이하인 폴리아미드 수지를 제공한다.

25 본 명세서에서는 또한, 상술한 폴리아미드 수지를 포함하는 고분자 필름이 제공된다.

본 명세서에서는 또한, 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 개별 결정의 평균 입경이 8.0 nm 이하인 폴리아미드 수지를 포함한 기재; 및 상기 기재의 적어도 일면에 형성되는 하드 코팅층;을 포함하는 수지 적층체가 30 제공된다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리아미드 수지 및 이를 이용한 고분자 필름 및 수지 적층체에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

본 명세서에서, 치환기의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 명세서에서, "치환"이라는 용어는 화합물 내의 수소 원자 대신 다른 작용기가 결합하는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정되지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트로기; 히드록시기; 카르보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미드기; 1차 아미노기; 카르복시기; 술폰산기; 술폰아미드기; 포스핀옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폰시기; 아릴술폰시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 할로알킬기; 시클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 알콕시실릴알킬기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 바이페닐기일 수 있다. 즉, 바이페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수도 있다. 바람직하게는 상기 치환기로는 할로알킬기를 사용할 수 있으며, 상기 할로알킬기의 예로는 트리플루오로메틸기를 들 수 있다.

본 명세서에서, --- , 또는 --- 는 다른 치환기에 연결되는 결합을 의미하고, 직접결합은 L 로 표시되는 부분에 별도의 원자가 존재하지 않은

경우를 의미한다.

본 명세서에 있어서, 알킬기는 알케인(alkane)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 상기 직쇄 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 20인 것이 바람직하다. 또한, 상기 분지쇄 알킬기의 탄소수는 3 내지 20이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실, 2,6-디메틸헵탄-4-일 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다. 상기 알킬기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

본 명세서에 있어서, 아릴기는 아렌(arene)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 아릴기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

본 명세서에 있어서, 아릴렌기는 아렌(arene)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 이들은 2가의 작용기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기의 설명이 적용될 수 있다. 예를 들어, 페닐렌기, 바이페닐렌기, 터페닐렌기, 나프탈렌기, 플루오레닐기, 파이레닐기, 페난트레닐기, 페릴렌기, 테트라세닐기, 안트라센닐기 등이 될 수 있다. 상기 아릴렌기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

본 명세서에 있어서, 헤테로아릴기는 탄소가 아닌 원자, 이종원자를 1 이상 포함하는 것으로서, 구체적으로 상기 이종 원자는 O, N, Se 및 S 등으로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 1 이상 포함할 수 있다. 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 4 내지 20인 것이 바람직하며, 상기 헤테로아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 퓨라닐기, 피롤기, 이미다졸릴기, 티아졸릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리딜기,

바이피리딜기, 피리미딜기, 트리아지닐기, 트리아졸릴기, 아크리딜기,
 피리다지닐기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸리닐기, 퀴녹살리닐기,
 프탈라지닐기, 피리도 피리미딜기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기,
 이소퀴놀리닐기, 인돌릴기, 카바졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기,
 5 벤조티아졸릴기, 벤조카바졸릴기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기,
 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤리닐기(phenanthroline), 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기,
 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기,
 아지리딜기, 아자인돌릴기, 이소인돌릴기, 인다졸릴기, 퓨린기(purine),
 프테리딜기(pteridine), 베타-카볼릴기, 나프티리딜기(naphthyridine), 터-
 10 피리딜기, 페나지닐기, 이미다조피리딜기, 파이로피리딜기, 아제핀기,
 피라졸릴기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기
 헤테로아릴기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

본 명세서에서, 헤테로 아릴렌기는, 탄소수는 2 내지 20, 또는 2 내지
 10, 또는 6 내지 20 이다. 이종원자로 O, N 또는 S를 함유한 아릴렌기로,
 15 2개의 작용기인 것을 제외하고는 전술한 헤테로아릴기의 설명이 적용될 수
 있다. 상기 헤테로 아릴렌기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

본 명세서에 있어서, 할로겐의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가
 있다.

20 **I. 폴리아미드 수지**

발명의 일 구현예에 따르면, 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 개별
 결정의 평균입경이 8.0 nm 이하인 폴리아미드 수지가 제공될 수 있다.

본 발명자들은 상술한 바와 같이, 개별 결정의 평균입경이 8.0 nm
 이하인 폴리아마이드 수지는 결정성 폴리머가 갖는 우수한 기계적 물성을
 25 가지면서도, 결정 구조를 이루는 개별 결정의 성장이 둔화되어 상대적으로
 작은 크기를 가짐에 따라, 현저히 낮은 수준의 헤이즈값 및 황색도 등을
 가지며, 이와 함께 높은 유연성 및 굽힘 내구성을 가질 수 있다는 점을 실험을
 통해서 확인하고 발명을 완성하였다.

이와 달리, 상기 폴리아미드 수지에 대해 소각 X선 산란 장치에 의해
 30 측정되는 개별 결정의 평균입경이 8.0 nm 초과로 지나치게 증가하는 경우,

상기 폴리아마이드 수지 내부에서 결정성을 갖는 부분이 차지하는 비율이나 그 크기가 과도하게 성장하게 되어 결정특성이 강하게 구현되어, 고분자 자체의 유연성이나 굽힘 내구성이 저하되고 또한 헤이즈값이 급격히 증가하게 되어 투명성이 감소하게 될 수 있다.

- 5 구체적으로, 상기 폴리아마이드 수지는 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 개별 결정의 평균 입경이 8.0 nm 이하를 만족할 수 있다. 상기 폴리아마이드 수지는 다수의 개별 결정을 포함할 수 있다. 상기 폴리아마이드 수지에 함유된 개별 결정의 평균 입경은 상기 폴리아마이드 수지에 포함되는 전체 결정의 입경을 확인하고, 이들 입경의 합계를 개별 결정의 개수로 나눈 수 평균 입경 계산 방법을 통해 구할 수 있다.

상기 개별 결정의 평균 입경은 소각 X선 산란 장치에서 10 KeV 내지 20 KeV, 또는 10 KeV 내지 14 KeV, 또는 16 KeV 내지 20 KeV 의 에너지를 갖는 X선을 조사하여 얻어지는 산란 패턴을 구형 모델(solid sphere model)로 피팅하여 분석장비를 통해 측정가능하다.

- 15 상기 조사되는 X선은 예를 들어, 10 KeV 내지 14 KeV 의 에너지를 갖는 X선과 16 KeV 내지 20 KeV 의 에너지를 갖는 X선을 함께 조사하는 방법을 사용할 수 있다.

상기 소각 X선 산란 장치로부터 얻어진 데이터인 산란 패턴은 20 °C 내지 30 °C 온도에서, 소각 X선 산란 장치를 이용하여 10 KeV 내지 20 KeV 에너지의 X선을 조사하여 측정되는 결과일 수 있다. 상기 소각 X선 산란 장치 내에서 검출기로서, 이미지 판(imaging Plate), 위치-민감성 검출기(PSPC; Position-sensitive detector) 등이 사용 가능하다.

이후, 상기 소각 X선 산란 장치 내부 또는 외부에 별도로 장착된 분석장비를 통해 상기 개별 결정의 평균 입경 분석이 진행될 수 있다. 상기 소각 X선 산란 장치의 예로는 PLS 9A beamline를 들 수 있고, 상기 분석장비의 예로는 컴퓨터 프로그램인 NIST SANS package을 들 수 있다.

구체적으로, 상기 개별 결정의 평균 입경은 시료에 함유된 개별 결정의 형태를 구형 모델(solid sphere model)로 피팅하여 얻어지는 파수 q (단위: \AA^{-1})와 산란 강도 I (단위:a.u.)의 플롯을 Schulz-Zimm distribution로 중첩적분(convolution)하여 얻어지는 결정의 직경분포곡선에 대하여, 컴퓨터

프로그램(NIST SANS package)의 계산을 통해 구할 수 있다.

상기 결정은 0.1 nm 내지 15 nm의 입경을 갖는 개별 결정의 군(group)일 수 있으며, 이러한 군(group)에 포함되는 개별 결정은 0.8 nm 이하의 평균 입경을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 군(group)에 포함되는 개별 결정의 95%, 또는 99%가 0.8 nm 이하의 입경을 가질 수 있다. 즉, 상기 개별 결정의 대다수가 0.8 nm 이하, 또는 7 nm 이하, 또는 0.1 nm 내지 8.0 nm, 또는 0.1 nm 내지 7 nm, 또는 1 nm 내지 8 nm, 또는 1 nm 내지 7 nm, 또는 3 nm 내지 8 nm, 또는 3 nm 내지 7 nm, 또는 5 nm 내지 6.8 nm의 입경을 가짐에 따라, 개별 결정의 평균 입경 또한 상술한 범위를 만족할 수 있다.

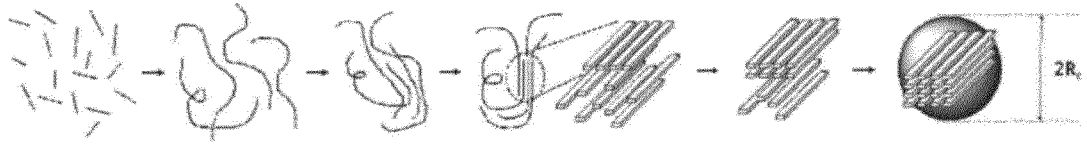
보다 구체적으로, 상기 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 개별 결정의 평균 입경은 8.0 nm 이하, 또는 7 nm 이하, 또는 0.1 nm 내지 8.0 nm, 또는 0.1 nm 내지 7 nm, 또는 1 nm 내지 8 nm, 또는 1 nm 내지 7 nm, 또는 3 nm 내지 8 nm, 또는 3 nm 내지 7 nm, 또는 5 nm 내지 6.8 nm 일 수 있다.

구체적으로, 상기 소각 X선 산란 장치를 이용해 폴리아미드 수지 시료에 X선을 조사하게 되면, 검출기를 통해 소각 X선 산란 패턴이 확보되며, 이를 분석장비를 통해 분석하게 되면, 폴리아미드 수지 시료내에 함유된 개별 결정의 평균 반입경(R_c) 값을 구할 수 있다. 이를 통해 최종적으로 상기 개별 결정의 평균 입경은 상술한 개별 결정의 평균 반입경(R_c)의 2배값을 계산하여 구할 수 있다.

보다 구체적으로, 하기 도1에 기재된 상기 일 구현예의 폴리아미드 수지의 결정 구조를 참조하여 설명하면, 상기 폴리아미드 수지는 다수의 개별 결정(1)과 함께, 개별 결정들 사이에 존재하는 무정형의 고분자 사슬(3)으로 구성되며, 상기 개별 결정에 대해 입경(2)이 정의될 수 있다.

한편, 상기 개별 결정(1)은 하기 모식도에 나타난 바와 같이, 폴리아미드 수지 사슬들이 다발로 모여 형성될 수 있다. 특히, 폴리아미드 수지에 함유된 결정성의 고분자 블록간의 중첩을 통해 상기 개별 결정의 길이가 성장할 수 있으며, 중첩된 개별 결정의 형상을 구체적으로 특정하기 어려우나, 대략적으로 3차원 성장에 의한 구형(spherulite) 구조, 2차원 성장에 의한 라멜라(lamella) 구조, 또는 3차원과 2차원의 중간 형태의 구조를

가진다고 볼 수 있다.



바람직하게는 상기 폴리아미드 수지는 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 개별 결정의 차원수가 3.0 이상, 또는 3.0 내지 4.0일 수 있다. 상기 폴리아미드 수지의 개별 결정의 차원수는 소각 X선 산란 장치에서 10 KeV 내지 20 KeV, 또는 10 KeV 내지 14 KeV, 또는 16 KeV 내지 20 KeV 의 에너지를 갖는 X선을 조사하여 얻어지는 산란 패턴을 구형 모델(solid sphere model)로 피팅하여 분석장비를 통해 측정가능하다. 상기 소각 X선 산란 장치와 이에 대한 분석 내용은 상기 개별 결정의 평균 입경에서 상술한 내용을 포함한다.

10 한편, 상기 폴리아미드 수지는, 상기 8.0 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별 결정들 사이에 존재하는 무정형의 고분자 사슬을 더 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 하기 도1에 기재된 상기 일 구현예의 폴리아미드 수지의 결정 구조를 참조하여 설명하면, 상기 폴리아미드 수지는 다수의 개별 결정(1)과 함께, 개별 결정들 사이에 존재하는 무정형의 고분자 사슬(3)으로
15 구성될 수 있다.

상기 무정형의 고분자 사슬에 의해, 상술한 개별 결정의 평균 입경 성장이 억제되어, 상기 폴리아미드 수지는 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 개별 결정의 평균 입경이 8.0 nm 이하를 만족할 수 있다.

이때, 상기 8.0 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별 결정들 사이의
20 거리는 0.1 nm 내지 100 nm, 또는 1 nm 내지 100 nm, 또는 30 nm 내지 100 nm일 수 있다. 상기 8.0 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별 결정들 사이의 거리 또한, 소각 X선 산란 장치에 의해 측정될 수 있다.

상기 폴리아미드 수지에서, 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 평균 입경이 8.0 nm 이하인 개별 결정의 구체적인 성분의 예가 크게 한정되는 것은
25 아니며, 결정성 폴리아미드 수지 제조에 사용되는 다양한 방향족 아미드 반복단위가 제한없이 적용될 수 있다.

상기 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 평균 입경이 8.0 nm 이하인 개별 결정의 성분의 일례를 들면, 1,4-방향족 디아실 화합물과 방향족 디아민

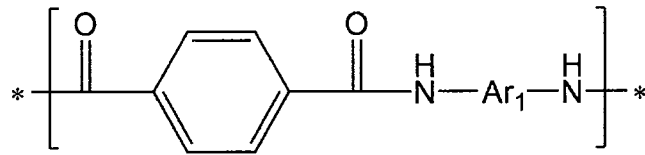
화합물의 결합물로부터 유래된 제1 방향족 아미드 반복 단위를 포함할 수 있다. 상기 제1 방향족 아미드 반복단위로 이루어진 고분자 사슬들이 다발로 모여 상기 8.0 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별 결정을 형성할 수 있다.

상기 1,4-방향족 디아실 화합물의 구체적인 예로는 테레프탈로일 클로라이드, 또는 테레프탈산을 들 수 있다. 또한, 상기 방향족 디아민 단량체의 예로는, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노벤지딘(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobenzidine), 4,4'-디아미노디페닐술포(4,4'-diaminodiphenyl sulfone), 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디아닐린(4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술포(bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone), 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘(2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine), 2,7-디아미노플루오렌(2,7-diaminofluorene), 4,4'-디아미노옥타플루오로비페닐(4,4'-diaminooctafluorobiphenyl), m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine), 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-oxydianiline), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene), m-자일리렌디아민(m-xylylenediamine), p-자일리렌디아민(p-xylylenediamine) 및 4,4'-디아미노벤즈아닐라이드(4,4'-diaminobenzanilide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

바람직하게는 상기 1,4-방향족 디아실 화합물은 테레프탈로일 클로라이드, 또는 테레프탈산을 포함하며, 상기 방향족 디아민 화합물은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민을 포함할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 8.0 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별 결정은 하기 화학식1로 표시되는 반복단위, 또는 이로 이루어진 블록을 포함한 제1폴리아미드 세그먼트를 포함할 수 있다.

[화학식1]



상기 화학식1 에서, Ar₁ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기이다.

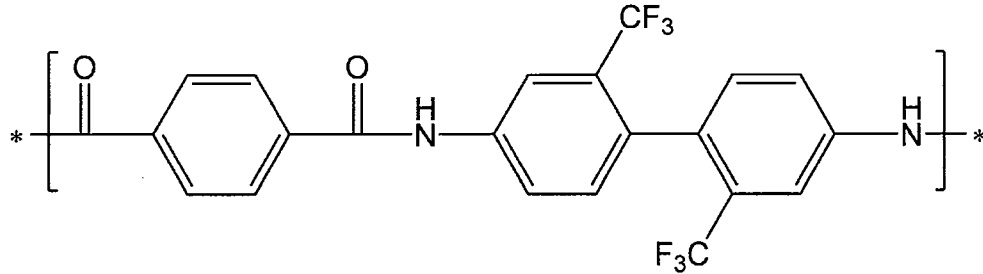
상기 화학식1에서, Ar₁ 는 알킬기, 할로알킬기, 및 아미노기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이며, 보다 바람직하게는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐렌기 일 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 화학식1 에서, Ar₁ 는 방향족 디아민 단량체로부터 유도된 2가의 유기 작용기일 수 있으며, 상기 방향족 디아민 단량체의 구체적인 예로는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노벤지딘(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobenzidine), 4,4'-디아미노디페닐 술폰(4,4'-diaminodiphenyl sulfone), 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디아닐린(4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술폰(bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone), 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘(2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine), 2,7-디아미노플루오렌(2,7-diaminofluorene), 4,4'-디아미노옥타플루오로비페닐(4,4'-diaminooctafluorobiphenyl), m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine), 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-oxydianiline), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene), 및 4,4'-디아미노벤즈아닐라이드(4,4'-diaminobenzanilide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 방향족 디아민 단량체는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine, TFDB) 또는 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노벤지딘(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobenzidine)일 수 있다.

상기 제1폴리아미드 세그먼트는 상기 화학식1로 표시되는 반복단위, 또는 상기 화학식1로 표시되는 반복단위로 이루어진 블록을 포함할 수 있다.

상기 화학식1로 표시되는 반복단위의 구체적인 예로는 하기 화학식1-1로 표시되는 반복단위를 들 수 있다.

5 [화학식1-1]



상기 화학식1로 표시되는 반복단위는 1,4-방향족 디아실 화합물과 방향족 디아민 화합물의 결합물로부터 유래된 아미드 반복 단위, 구체적으로 테레프탈로일 클로라이드 또는 테레프탈산과 방향족 디아민 단량체의 아미드화
10 반응으로 형성된 아미드 반복단위이며, 선형 분자 구조로 인하여, 고분자 내에서 체인 패킹과 배열(Align)이 일정하게 유지될 수 있고, 폴리아미드 필름의 표면 경도 및 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

상기 1,4-방향족 디아실 화합물의 구체적인 예로는 테레프탈로일 클로라이드, 또는 테레프탈산을 들 수 있다. 또한, 상기 방향족 디아민
15 단량체의 예로는, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노벤지딘(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobenzidine), 4,4'-디아미노디페닐술포(4,4'-diaminodiphenyl sulfone), 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디아닐린(4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술포(bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone), 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘(2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine), 2,7-디아미노플루오렌(2,7-diaminofluorene), 4,4-디아미노옥타플루오로비페닐(4,4-diaminooctafluorobiphenyl), m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine), 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-oxydianiline), 2,2'-디메틸-4,4'-
20 디아미노비페닐(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane), 1,3-

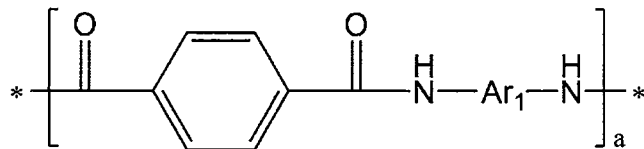
비스(4-아미노페녹시)벤젠(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene), m-자일리렌디아민(m-xylylenediamine), p-자일리렌디아민(p-xylylenediamine) 및 4,4'-디아미노벤즈아닐라이드(4,4'-diaminobenzanilide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

- 5 바람직하게는 상기 1,4-방향족 디아실 화합물은 테레프탈로일 클로라이드, 또는 테레프탈산을 포함하며, 상기 방향족 디아민 화합물은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민을 포함할 수 있다.

상기 제1 폴리아미드 세그먼트의 수평균 분자량이 100 g/mol 내지 5000 g/mol, 또는 100 g/mol 내지 3000 g/mol, 또는 100 g/mol 내지 2500 g/mol, 또는 100 g/mol 내지 2450 g/mol일 수 있다. 상기 제1 폴리아미드 세그먼트의 수평균 분자량이 5000 g/mol 초과로 증가하게 되면, 상기 제1 폴리아미드 세그먼트의 사슬이 지나치게 길어짐에 따라, 폴리아미드 수지의 결정성이 증가할 수 있고, 이에 따라 높은 헤이즈값을 가져 투명성을 확보하기 어려울 수 있다. 상기 제1 폴리아미드 세그먼트의 수평균 분자량은 측정하는 방법의 예가 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, SAXS(Small-angle X-ray scattering) 분석을 통해 확인할 수 있다.

상기 제1폴리아미드 세그먼트는 하기 화학식5로 표시될 수 있다.

[화학식5]



20 상기 화학식5 에서, Ar₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기이고, a는 1 내지 5의 정수이다. 상기 화학식 5에서, a가 1인 경우, 상기 화학식5는 상기 화학식1로 표시되는 반복단위일 수 있다. 상기 화학식 5에서, a가 2 내지 5인 경우, 상기 화학식5는 상기 화학식1로 표시되는 반복단위로 이루어진 블록일 수 있다. 상기 화학식5 에서, Ar₁에 대한 설명은 상기 화학식1에서 상술한 내용을 포함한다.

상기 폴리아미드 수지에 함유된 모든 반복단위를 기준으로, 상기 화학식1로 표시되는 반복단위의 비율이 40 몰% 내지 95 몰%, 50 몰% 내지 95

몰%, 또는 60 몰% 내지 95 몰%, 또는 70 몰% 내지 95 몰%, 또는 50 몰% 내지 90 몰%, 또는 50 몰% 내지 85 몰%, 또는 60 몰% 내지 85 몰%, 또는 70 몰% 내지 85 몰%, 또는 80 몰% 내지 85 몰%, 또는 82 몰% 내지 85 몰%일 수 있다.

이처럼, 상기 화학식1로 표시되는 반복단위가 상술한 함량으로 함유된
 5 폴리아미드 수지는 충분한 수준의 분자량을 확보하여 우수한 기계적 물성을 확보할 수 있다.

또한, 상기 폴리아미드 수지에서, 상기 8.0 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별 결정들 사이에 존재하는 무정형의 고분자 사슬의 구체적인 성분의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 무정형 폴리아미드 수지 제조에 사용되는
 10 다양한 방향족 아미드 반복단위가 제한없이 적용될 수 있다.

상기 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 평균 입경이 8.0 nm 이하인 개별 결정들 사이에 존재하는 무정형의 고분자 사슬 성분의 일례를 들면, 1,2-방향족 디아실 화합물과 방향족 디아민 화합물의 결합물로부터 유래된 제2
 15 방향족 아미드 반복 단위, 또는 1,3-방향족 디아실 화합물과 방향족 디아민 화합물의 결합물로부터 유래된 제3 방향족 아미드 반복 단위, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상술한 제2 방향족 아미드 반복단위 또는 제3 방향족 아미드 반복단위로 이루어진 고분자 사슬들은 무정형의 특성을 구현할 수 있다.

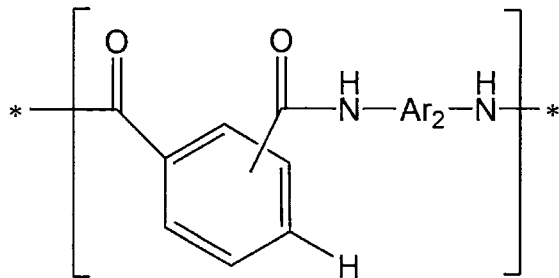
상기 1,2-방향족 디아실 화합물의 구체적인 예로는 프탈로일
 20 클로라이드, 또는 프탈산을 들 수 있다. 또한, 상기 1,3-방향족 디아실 화합물의 구체적인 예로는 이소프탈로일 클로라이드 또는 이소프탈산을 들 수 있다. 상기 방향족 디아민 단량체의 예로는, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노벤지딘(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobenzidine), 4,4'-
 25 디아미노디페닐 술포(4,4'-diaminodiphenyl sulfone), 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디아닐린(4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐) 술포(bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone), 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘(2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine), 2,7-
 30 디아미노플루오렌(2,7-diaminofluorene), 4,4-디아미노옥타플루오로비페닐(4,4-diaminooctafluorobiphenyl), m-

페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine),
 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-oxydianiline), 2,2'-디메틸-4,4'-
 디아미노비페닐(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl), 2,2-비스[4-(4-
 아미노페녹시)페닐]프로판(2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane), 1,3-
 5 비스(4-아미노페녹시)벤젠(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene), m-
 자일리렌디아민(m-xylylenediamine), p-자일리렌디아민(p-xylylenediamine) 및
 4,4'-디아미노벤즈아닐라이드(4,4'-diaminobenzanilide)로 이루어진 군에서
 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

바람직하게는 상기 1,2-방향족 디아실 화합물은 프탈로일 클로라이드,
 10 또는 프탈산을 포함하며, 상기 1,3-방향족 디아실 화합물은 이소프탈로일
 클로라이드 또는 이소프탈산을 포함하고, 상기 방향족 디아민 화합물은 2,2'-
 비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민을 포함할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 화학식1로 표시되는 반복단위, 또는 이로
 이루어진 블록을 포함한 제1폴리아미드 세그먼트를 포함한 8.0 nm 이하의 평균
 15 입경을 갖는 개별 결정들 사이에 존재하는 무정형의 고분자 사슬은, 하기
 화학식2로 표시되는 반복단위, 또는 이로 이루어진 블록을 포함한
 제2폴리아미드 세그먼트를 포함할 수 있다.

[화학식2]



20 상기 화학식 2 에서, Ar₂는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의
 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기이다.

상기 화학식2에서, Ar₂ 는 알킬기, 할로알킬기, 및 아미노기로
 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환된 탄소수 6 내지 20의
 아릴렌기이며, 보다 바람직하게는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-
 25 비페닐렌기 일 수 있다.

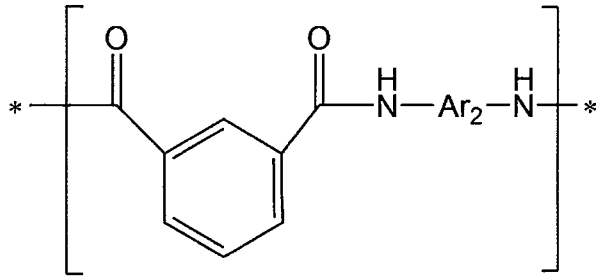
보다 구체적으로, 상기 화학식2 에서, Ar₂ 는 방향족 디아민

단량체로부터 유도된 2개의 유기 작용기일 수 있으며, 상기 방향족 디아민 단량체의 구체적인 예로는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노벤지딘(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobenzidine), 4,4'-
 5 디아미노디페닐 술폰(4,4'-diaminodiphenyl sulfone), 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디아닐린(4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술폰(bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone), 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘(2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine), 2,7-디아미노플루오렌(2,7-diaminofluorene), 4,4'-
 10 디아미노옥타플루오로비페닐(4,4'-diaminooctafluorobiphenyl), m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-oxydianiline), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane), 1,3-
 15 비스(4-아미노페녹시)벤젠(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene), 및 4,4'-디아미노벤즈아닐라이드(4,4'-diaminobenzanilide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 방향족 디아민 단량체는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine, TFDB) 또는 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노벤지딘(2,2'-
 20 dimethyl-4,4'-diaminobenzidine)일 수 있다.

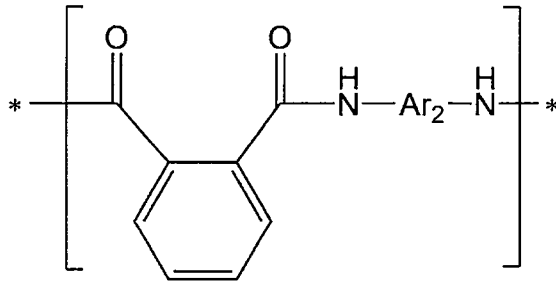
상기 제2폴리아미드 세그먼트는 상기 화학식2로 표시되는 반복단위, 또는 상기 화학식2로 표시되는 반복단위로 이루어진 블록을 포함할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 화학식2로 표시되는 반복단위는, 하기 화학식2-1로 표시되는 반복단위; 또는 하기 화학식2-2로 표시되는 반복단위; 중 1종의
 25 반복단위를 포함할 수 있다.

[화학식2-1]



[화학식2-2]

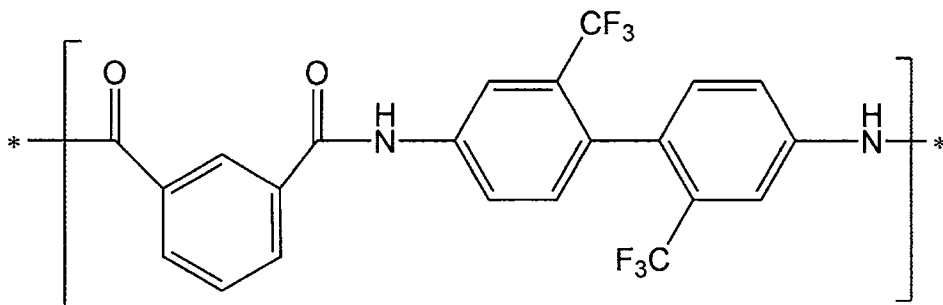


상기 화학식2-1 내지 2-2에서, Ar₂는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기이다. Ar₂에 관한 자세한 설명은 상기 화학식2에서 상술한 내용을 포함한다.

상기 화학식2-1로 표시되는 반복단위는 이소프탈로일 클로라이드 또는 이소프탈산과 방향족 디아민 단량체의 아미드화 반응으로 형성된 반복단위이며, 상기 화학식2-2로 표시되는 반복단위는 프탈로일 클로라이드 또는 프탈산과 방향족 디아민 단량체의 아미드화 반응으로 형성된 반복단위이다.

상기 화학식2-1로 표시되는 반복단위의 구체적인 예로는 하기 화학식2-4로 표시되는 반복단위를 들 수 있다.

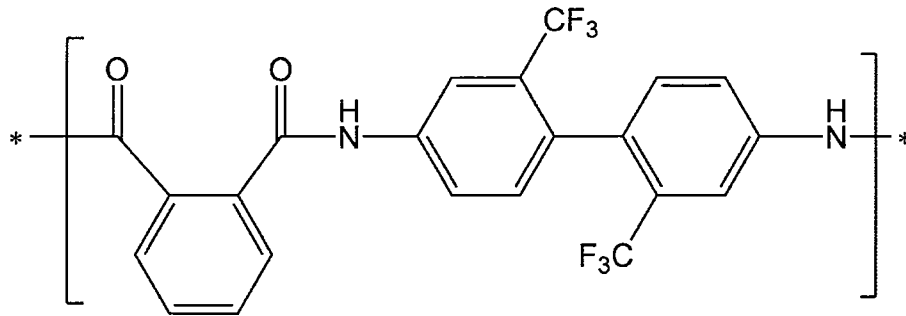
[화학식2-4]



15

상기 화학식2-2로 표시되는 반복단위의 구체적인 예로는 하기 화학식2-5로 표시되는 반복단위를 들 수 있다.

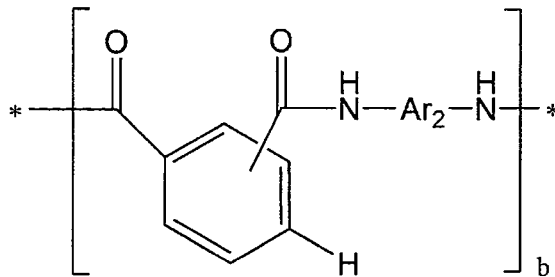
[화학식2-5]



한편, 상기 제2폴리아미드 세그먼트는 하기 화학식6으로 표시될 수 있다.

5

[화학식6]



상기 화학식6 에서, Ar₂는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기이고, b는 1 내지 3, 또는 1 내지 2의 정수이다. 상기 화학식 6에서, b가 1인 경우, 10 상기 화학식6는 상기 화학식2로 표시되는 반복단위일 수 있다. 상기 화학식6에서, b가 2 내지 3인 경우, 상기 화학식6는 상기 화학식2로 표시되는 반복단위로 이루어진 블록일 수 있다.

상기 화학식2로 표시되는 반복단위는 이소프탈로일 클로라이드, 이소프탈산 또는 프탈로일 클로라이드, 프탈산과 방향족 디아민 단량체의 15 아미드화 반응으로 형성된 반복단위이며, 굽은형 분자 구조로 인하여, 고분자 내에서 체인 패킹과 배열(Align)을 방해하는 성격을 가지고 있으며, 폴리아미드 수지에 무정형 영역을 증가시켜, 폴리아미드 필름의 광학적 물성 및 내절 강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 화학식1로 표시되는 반복단위와 20 수 있다.

상기 폴리아미드 수지에 함유된 모든 반복단위를 기준으로, 상기

화학식2로 표시되는 반복단위의 비율이 5 몰% 내지 60 몰%, 5 몰% 내지 50 몰%, 또는 5 몰% 내지 40 몰%, 또는 5 몰% 내지 30 몰%, 또는 10 몰% 내지 50 몰%, 또는 15 몰% 내지 50 몰%, 또는 15 몰% 내지 40 몰%, 또는 15 몰% 내지 30 몰%, 또는 15 몰% 내지 20 몰%, 또는 15 몰% 내지 18 몰%일 수 있다.

5 이처럼, 상기 화학식2로 표시되는 반복단위가 상술한 함량으로 함유된 폴리아미드 수지는 상기 화학식1로 표시되는 특정 반복단위만으로 이루어진 사슬의 길이성장을 저해하여, 수지의 결정성을 낮출 수 있고, 이에 따라 낮은 헤이즈값을 가져 우수한 투명성을 확보할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 폴리아미드 수지에 함유된 모든 반복단위를
10 기준으로, 상기 화학식1로 표시되는 반복단위의 함량이 60 몰% 내지 95 몰%, 또는 70 몰% 내지 95 몰%, 또는 50 몰% 내지 90 몰%, 또는 50 몰% 내지 85 몰%, 또는 60 몰% 내지 85 몰%, 또는 70 몰% 내지 85 몰%, 또는 80 몰% 내지 85 몰%, 또는 82 몰% 내지 85 몰%이고, 상기 화학식2로 표시되는 반복단위의 함량이 5 몰% 내지 40 몰%, 또는 5 몰% 내지 30 몰%, 또는 10 몰% 내지 50 몰%, 또는 15 몰% 내지 50 몰%, 또는 15 몰% 내지 40 몰%, 또는 15 몰% 내지 30 몰%, 또는
15 몰% 내지 20 몰%, 또는 15 몰% 내지 18 몰%일 수 있다.

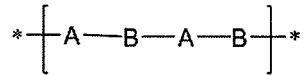
즉, 상기 폴리아미드 수지는 상기 화학식1로 표시되는 반복단위의 몰 함량을 높여, 화학식1로 표시되는 반복단위의 선형 분자 구조에 의한 고분자 내에서 체인 패킹과 배열(Align)에 따른 폴리아미드 필름의 표면 경도 및
20 기계적 물성 향상효과를 극대화 시키면서도, 화학식2로 표시되는 반복단위가 상대적으로 적은 몰 함량임에도 불구하고 상기 화학식1로 표시되는 특정 반복단위만으로 이루어진 사슬의 길이성장을 저해하여, 수지의 결정성을 낮출 수 있고, 이에 따라 낮은 헤이즈값을 가져 우수한 투명성을 확보할 수 있다.

한편, 상기 제1폴리아미드 세그먼트 및 제2폴리아미드 세그먼트는 하기
25 화학식 3으로 표시되는 교차반복단위를 포함한 주쇄를 형성할 수 있다. 즉, 상기 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 평균 입경이 8.0 nm 이하인 개별 결정에 포함된 제1 폴리아미드 세그먼트는 상기 개별 결정들 사이에 존재하는 무정형의 고분자 사슬에 포함된 제2 폴리아미드 세그먼트와 하기 화학식 3으로 표시되는 교차반복단위를 형성할 수 있다.

30 이에 따라, 상기 일 구현예의 폴리아미드수지는 하기 도1에 나타난

결정 구조와 같이, 다수의 개별결정과 무정형의 고분자 사슬이 반복되는 구조를 가지게 되며, 개별결정만의 지속적인 크기 성장을 억제할 수 있다. 이를 통해, 상기 개별 결정은 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 평균 입경이 8.0 nm 이하로 축소될 수 있다.

5 [화학식3]



상기 화학식3에서, A는 상기 제1폴리아미드 세그먼트이고, B는 상기 제2폴리아미드 세그먼트이다.

구체적으로, 상기 폴리아미드 수지의 주쇄는 상기 화학식3과 같이,
 10 테레프탈로일 클로라이드 또는 테레프탈산으로부터 유도된 제1 폴리아미드 세그먼트와 이소프탈로일 클로라이드, 이소프탈산 또는 프탈로일 클로라이드, 프탈산으로부터 유도된 제2 폴리아미드 세그먼트가 서로 번갈아가며(alternatively) 중합사슬을 이룰 수 있다. 즉, 상기 제2 폴리아미드 세그먼트가 제1폴리아미드 세그먼트 사이에 위치하며,
 15 제1폴리아미드 세그먼트의 길이 성장을 억제하는 역할을 할 수 있다.

상기 제2 폴리아미드 세그먼트는 상기 8.0 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별 결정들 사이에 존재하는 무정형의 고분자 사슬에 포함되며, 상기 제1폴리아미드 세그먼트는 상기 8.0 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별 결정에 포함되기 때문에, 상기 폴리아미드 수지에서 상기 무정형의 고분자 사슬이 8.0
 20 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별 결정 사이에 위치하면서, 개별 결정의 크기 성장을 억제하는 역할을 할 수 있다. 이는 하기 도1에 나타난 결정 구조를 통해서도 확인할 수 있다.

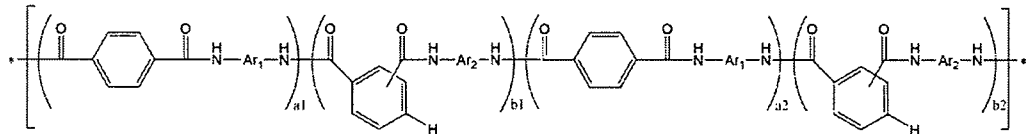
이처럼, 상기 개별 결정의 크기 성장이 억제되면, 개별 결정에 의한 결정특성이 감소하면서, 폴리아미드 수지의 헤이즈값을 현저히 낮출 수 있기
 25 때문에, 우수한 투명성 구현이 가능하다.

한편, 상기 폴리아미드 수지의 주쇄가 상기 화학식3과 같이, 테레프탈로일 클로라이드, 또는 테레프탈산으로부터 유도된 제1 폴리아미드 세그먼트와 이소프탈로일 클로라이드, 이소프탈산 또는 프탈로일 클로라이드, 프탈산으로부터 유도된 제2 폴리아미드 세그먼트가 서로

번갈아가며(alternatively) 중합사슬을 이루는 것은, 후술하는 본 발명의 폴리아미드 수지 제조방법상 용융혼련복합체 형성에 따른 것으로 보인다.

보다 구체적인 예를 들어 설명하면, 상기 화학식 3으로 표시되는 교차반복단위는 하기 화학식4로 표시되는 반복단위일 수 있다.

5 [화학식4]



상기 화학식4 에서, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기이고, a₁ 및 a₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 1 내지 10, 또는 1 내지 5의 정수이고, b₁ 및 b₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 1 내지 5, 또는 1 내지 3의 정수이다.

상기 화학식4에서, a₁, 또는 a₂의 반복단위수를 갖는 결정성의 고분자 블록(테레프탈로일 클로라이드 또는 테레프탈산로부터 유도됨)은 상기 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 평균 입경이 8.0 nm 이하인 개별 결정을 이룰 수 있다. 또한, 상기 화학식4에서, b₁, 또는 b₂의 반복단위수를 갖는 비결정성의 고분자 블록(이소프탈로일 클로라이드, 이소프탈산 또는 프탈로일 클로라이드, 프탈산으로부터 유도됨)은 상기 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 평균 입경이 8.0 nm 이하인 개별 결정들 사이에 존재하는 무정형의 고분자 사슬을 이룰 수 있다.

즉, 상기 폴리아미드 수지는 상기 화학식1로 표시되는 반복단위, 또는 이로 이루어진 블록을 포함한 제1폴리아미드 세그먼트; 및 상기 화학식2로 표시되는 반복단위, 또는 이로 이루어진 블록을 포함한 제2폴리아미드 세그먼트;를 포함하고, 상기 제1폴리아미드 세그먼트 및 제2폴리아미드 세그먼트는 상기 화학식 3으로 표시되는 교차반복단위를 포함한 주쇄를 형성할 수 있다.

본 발명자들은 상기 일 구현예의 폴리아미드 수지와 같이, 개별 결정의 평균 입경이 8.0 nm 이하로 감소함에 따라, 폴리아미드 수지 내부에 테레프탈로일 클로라이드 또는 테레프탈산으로부터 유도된 반복단위로

이루어진 고분자 블록(이하, 제1 폴리아미드 세그먼트)의 길이 성장을 최소화하여, 폴리아미드 수지의 결정성을 낮춰 투명한 폴리아미드 수지를 구현할 수 있음을 실험을 통해 확인하고 발명을 완성하였다.

구체적으로, 상기 폴리아미드 수지의 주쇄는 테레프탈로일 클로라이드 또는 테레프탈산으로부터 유도된 결정성의 고분자 블록(이하, 제1 폴리아미드 세그먼트)과 이소프탈로일 클로라이드, 이소프탈산 또는 프탈로일 클로라이드, 프탈산으로부터 유도된 비결정성의 고분자 블록(제2 폴리아미드 세그먼트)이 서로 번갈아가며(alternatively) 중합사슬을 이룰 수 있다. 즉, 상기 제2 폴리아미드 세그먼트가 제1폴리아미드 세그먼트 사이에 위치하며, 제1폴리아미드 세그먼트의 길이 성장을 억제하는 역할을 할 수 있다.

이때, 상기 제1폴리아미드 세그먼트는 폴리아미드 수지의 개별 결정에 포함되어 결정 특성을 발현하며, 상기 제2폴리아미드 세그먼트는 상기 개별 결정들 사이에는 무정형의 고분자 사슬에 포함되어 비정질의 특성을 발현하게 된다.

따라서, 상기 제1폴리아미드 세그먼트의 길이 성장이 억제되면, 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 개별 결정의 평균 입경이 상대적으로 작게 측정되며, 상기 폴리아미드 수지는 제1폴리아미드 세그먼트의 결정특성이 감소하면서, 헤이즈값을 현저히 낮출 수 있기 때문에, 우수한 투명성 구현이 가능하다.

반대로, 상기 제2 폴리아미드 세그먼트에 의한 제1폴리아미드 세그먼트의 길이 성장 억제효과가 감소하여, 제1폴리아미드 세그먼트의 길이 성장이 과도하게 진행될 경우, 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 개별 결정의 평균 입경이 상대적으로 크게 측정되며, 상기 폴리아미드 수지는 제1폴리아미드 세그먼트의 결정특성이 증가하면서, 헤이즈값을 급격히 증가하면서 투명성이 불량해질 수 있다.

그러면서도 상기 폴리아미드 수지는 충분한 수준의 중량평균 분자량을 가질 수 있어, 이를 통해 충분한 수준의 기계적 물성도 달성할 수 있다.

한편, 상기 폴리아미드 수지는 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 결정화도가 20% 이하, 또는 1% 내지 20%일 수 있다. 상기 폴리아미드 수지의 결정화도는 소각 X선 산란 장치에서 10 KeV 내지 20 KeV, 또는 10 KeV 내지 14

KeV, 또는 16 KeV 내지 20 KeV 의 에너지를 갖는 X선을 조사하여 얻어지는 산란 패턴을 구형 모델(solid sphere model)로 피팅하여 분석장비를 통해 측정가능하다. 상기 소각 X선 산란 장치와 이에 대한 분석 내용은 상기 개별 결정의 평균 입경에서 상술한 내용을 포함한다.

5 상기 폴리아미드 수지의 중량평균 분자량이 330000 g/mol 이상, 420000 g/mol 이상, 또는 500000 g/mol 이상, 또는 330000 g/mol 내지 1000000 g/mol, 또는 420000 g/mol 내지 1000000 g/mol, 또는 500000 g/mol 내지 1000000 g/mol, 또는 420000 g/mol 내지 800000 g/mol, 또는 420000 g/mol 내지 600000 g/mol, 또는 450000 g/mol 내지 550000 g/mol 일 수 있다.

10 상기 폴리아미드 수지의 중량평균 분자량이 높게 측정되는 것은, 후술하는 본 발명의 다른 구현예의 폴리아미드 수지 제조방법상 용융혼련복합체 형성에 따른 것으로 보인다. 상기 폴리아미드 수지는 중량평균 분자량이 330000 g/mol 미만으로 감소하게 되면, 굴곡성, 연필경도 등의 기계적 물성이 감소하는 문제가 있다.

15 상기 폴리아미드 수지의 분자량 분포가 3.0 이하, 또는 2.9 이하, 또는 2.8 이하, 또는 1.5 내지 3.0, 또는 1.5 내지 2.9, 또는 1.6 내지 2.8, 또는 1.8 내지 2.8일 수 있다. 이러한 좁은 범위의 분자량분포를 통해 상기 폴리아미드 수지는 굴곡특성 내지 경도특성과 같은 기계적 물성이 향상될 수 있다. 상기 폴리아미드 수지의 분자량 분포가 3.0 초과로 지나치게 넓어지게
20 되면, 상술한 기계적물성을 충분한 수준까지 향상시키기 어려운 한계가 있다.

 상기 폴리아미드 수지의 ASTM D1003에 의해 측정된 헤이즈가 3.0% 이하, 또는 1.5% 이하, 1.00% 이하, 또는 0.85%이하, 또는 0.10% 내지 3.0%, 또는 0.10% 내지 1.5%, 또는 0.10% 내지 1.00%, 또는 0.50% 내지 1.00%, 또는 0.80% 내지 1.00%, 또는 0.81% 내지 0.97%일 수 있다. 상기 폴리아미드 수지의 ASTM
25 D1003에 의해 측정된 헤이즈가 3.0% 초과로 증가하게 되면, 불투명성이 증대되어 충분한 수준의 투명성을 확보하기 어렵다.

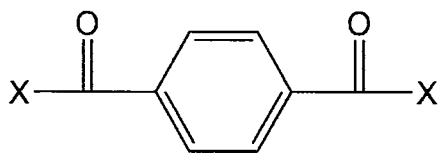
 바람직하게는, 상기 폴리아미드 수지는 중량평균 분자량이 330000 g/mol 이상, 420000 g/mol 이상, 또는 500000 g/mol 이상, 또는 330000 g/mol 내지 1000000 g/mol, 또는 420000 g/mol 내지 1000000 g/mol, 또는 500000
30 g/mol 내지 1000000 g/mol, 또는 420000 g/mol 내지 800000 g/mol, 또는

420000 g/mol 내지 600000 g/mol, 또는 450000 g/mol 내지 550000 g/mol을 만족하면서, 동시에 ASTM D1003에 의해 측정된 헤이즈가 3.0% 이하, 또는 1.5% 이하, 1.00% 이하, 또는 0.85%이하, 또는 0.10% 내지 3.0%, 또는 0.10% 내지 1.5%, 또는 0.10% 내지 1.00%, 또는 0.50% 내지 1.00%, 또는 0.80% 내지 1.00%,
 5 또는 0.81% 내지 0.97%일 수 있다.

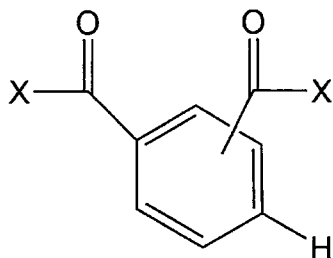
상기 폴리아미드 수지의 상대점도(ASTM D 2196 기준에 따라 측정)가 45000 cps 이상, 60000 cps 이상, 또는 45000 cps 내지 500000 cps, 또는 60000 cps 내지 500000 cps, 또는 70000 cps 내지 400000 cps, 또는 80000 cps 내지 300000 cps, 또는 100000 cps 내지 200000 cps, 또는 110000 cps 내지
 10 174000 cps일 수 있다. 상기 폴리아미드 수지의 상대점도(ASTM D 2196 기준에 따라 측정)가 45000 cps 미만으로 감소하게 되면, 상기 폴리아미드 수지를 이용한 필름 성형공정에서, 성형가공성이 감소하여 성형 공정의 효율성이 감소하는 한계가 있다.

상기 폴리아미드 수지를 제조하는 방법의 예로는, 하기 화학식7로
 15 표시되는 화합물 및 하기 화학식8로 표시되는 화합물을 용융혼련시키고, 상기 용융혼련물을 응고시켜 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 복합체를 방향족 디아민 단량체와 반응시키는 단계;를 포함하는, 폴리아미드 수지의 제조방법을 사용할 수 있다.

[화학식7]



[화학식8]



상기 화학식7 내지 8 에서, X는 할로겐, 또는 수산화기이다.

본 발명자들은 상기 폴리아미드 수지의 제조방법에서와 같이, 상기

화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물을 녹는점 이상의 온도에서 혼합하게 되면, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물의 용융을 통해 균일하게 혼합된 단량체의 복합체를 제조할 수 있고, 이를 방향족 디아민 단량체와 반응시킴에 따라, 상기

5 화학식7로 표시되는 화합물로부터 유래한 아미드 반복단위, 또는 이로 이루어진 블록과, 상기 화학식8로 표시되는 화합물로부터 유래한 아미드 반복단위, 또는 이로 이루어진 블록이 번갈아가며(alternatively) 중합할 수 있음을 실험을 통해 확인하고 발명을 완성하였다.

즉, 상기 폴리아미드 수지 제조방법에 의해, 상기 일 구현예의

10 폴리아미드 수지가 얻어질 수 있다.

구체적으로, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물 각각은 화학구조적인 차이로 인해, 용해도 및 반응성에 있어 상이한 양상을 나타내기 때문에, 이들을 동시에 투입하더라도 상기 화학식7로 표시되는 화합물로부터 유래한 아미드 반복단위가 앞도적으로 우세하게

15 형성되면서 길이가 긴 블록을 형성하여 폴리아미드 수지의 결정성이 증가하고, 투명성을 확보하기 어려워지는 한계가 있었다.

이에, 상기 폴리아미드 수지 제조방법에서는 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물을 단순히 물리적으로 혼합하지 않고, 각각의 녹는점 보다 높은 온도에서의 용융혼련에 의한 복합체 형성을

20 통해, 각각의 단량체가 방향족 디아민 단량체와 상대적으로 균등하게 반응하도록 유도하였다.

한편, 기존 폴리아미드 수지 합성시에는, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물을 용매에 용해시킨 후 용액상태로 방향족 디아민 단량체와 반응시킴에 따라, 수분에 의한 변질이나, 용매와의

25 혼성으로 인해 최종 합성되는 폴리아미드 수지의 분자량이 감소하는 한계가 있었고, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물의 용해도 차이로 인해 상기 화학식7로 표시되는 화합물로부터 유래한 아미드 반복단위가 앞도적으로 우세하게 형성되면서 길이가 긴 블록을 형성하여 폴리아미드 수지의 결정성이 증가하고, 투명성을 확보하기

30 어려워지는 한계가 있었다.

이에, 상기 폴리아미드 수지 제조방법에서는 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물의 용융혼련으로 얻어지는 복합체를 각각의 녹는점보다 낮은 온도(영하 10 °C 내지 영상 30 °C, 또는 0 °C 내지 영상 30 °C, 또는 영상10 °C 내지 영상30 °C)에서의 냉각을 통한 고품 분말

5 형태로 유기용매에 용해된 방향족 디아민 단량체와 반응시킴에 따라, 최종 합성되는 폴리아미드 수지의 분자량이 향상됨을 확인하였고, 이를 통해 우수한 기계적물성이 확보됨을 실험을 통해 확인하였다.

구체적으로, 상기 폴리아미드 수지의 제조방법은 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물을 용융혼련시키고, 상기

10 용융혼련물을 응고시켜 복합체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

상기 화학식7로 표시되는 화합물에서, X는 할로젠, 또는 수산화기이다. 바람직하게는 상기 화학식7에서, X는 염소이다. 상기 화학식7로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 테레프탈로일 클로라이드, 또는 테레프탈산을 들 수

15 있다.

상기 화학식7로 표시되는 화합물은 방향족 디아민 단량체의 아미드화 반응으로 상기 화학식1로 표시되는 반복단위를 형성할 수 있으며, 선형 분자 구조로 인하여, 고분자 내에서 체인 패킹과 배열(Align)이 일정하게 유지될 수

20 있고, 폴리아미드 필름의 표면 경도 및 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

상기 화학식8로 표시되는 화합물에서, X는 할로젠, 또는 수산화기이다. 바람직하게는 상기 화학식8에서, X는 염소이다. 상기 화학식8로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 프탈로일 클로라이드, 프탈산, 이소프탈로일 클로라이드, 또는 이소프탈산을 들 수 있다.

25

상기 화학식8로 표시되는 화합물은 방향족 디아민 단량체의 아미드화 반응으로 상기 화학식2로 표시되는 반복단위를 형성할 수 있으며, 굽은형 분자 구조로 인하여, 고분자 내에서 체인 패킹과 배열(Align)을 방해하는 성격을

30 가지고 있으며, 폴리아미드 수지에 무정형 영역을 증가시켜, 폴리아미드 필름의 광학적 물성 및 내절 강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 화학식8로 표시되는 화합물로부터 유래된 상기 화학식2로 표시되는 반복단위가 화학식1로 표시되는 반복단위와 함께 폴리아미드 수지에 포함됨에 따라, 폴리아미드 수지의 분자량을 증가시킬 수 있다.

한편, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물을 용융혼련시키고, 상기 용융혼련물을 응고시켜 복합체를 형성하는 단계에서, 상기 용융혼련은 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물을 녹는점 이상의 온도에서 혼합하는 것을 의미한다.

5 이처럼, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물을 단순히 물리적으로 혼합하지 않고, 각각의 녹는점 보다 높은 온도에서의 용융혼련에 의한 복합체 형성을 통해, 각각의 단량체가 방향족 디아민 단량체와 상대적으로 균등하게 반응하도록 유도할 수 있다.

이에 따라, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로
10 표시되는 화합물의 용해도 차이로 인해 상기 화학식7로 표시되는 화합물로부터 유래한 아미드 반복단위가 앞도적으로 우세하게 형성되면서 길이가 긴 블록을 형성하여 폴리아미드 수지의 결정성이 증가하고, 투명성을 확보하기 어려워지는 한계를 극복하고, 상기 일 구현예와 같이, 제1폴리아미드 세그먼트 및 제2폴리아미드 세그먼트가 서로 번갈아가며(alternatively) 상기 화학식
15 3으로 표시되는 교차반복단위를 포함한 주쇄를 형성할 수 있게 된다.

이때, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 100 중량부에 대하여, 상기 화학식8로 표시되는 화합물이 5 중량부 내지 60 중량부, 또는 5 중량부 내지 50 중량부, 또는 5 중량부 내지 25 중량부, 또는 10 중량부 내지 30 중량부, 또는 15 중량부 내지 25 중량부로 혼합될 수 있다. 이를 통해, 투과도 및
20 clarity가 증가하는 기술적 효과가 구현될 수 있다. 상기 화학식7로 표시되는 화합물 100 중량부에 대하여, 상기 화학식8로 표시되는 화합물이 5 중량부 미만으로 지나치게 적게 혼합될 경우, 불투명해지며, Hazeness가 증가하는 기술적 문제가 발생하며, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 100 중량부에
25 대하여, 상기 화학식8로 표시되는 화합물이 60 중량부 초과로 지나치게 과량 혼합될 경우 물리적인 특성(경도, 인장강도 등)이 감소하는 기술적 문제가 발생할 수 있다.

또한, 상기 용융혼련물을 응고시켜 복합체를 형성함에 있어, 상기 응고란 용융상태의 용융혼련물을 녹는점 이하의 온도로 냉각시켜 고체화시키는 물리적 변화를 의미하며, 이로 인해 형성되는 복합체는 고체상태일 수
30 있다. 보다 바람직하게는 상기 복합체는 추가적인 분쇄공정등을 통해 얻어지는

고체분말일 수 있다.

한편, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물을 용융혼련시키고, 상기 용융혼련물을 응고시켜 복합체를 형성하는 단계는, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물을 50 ℃이상의 온도에서 혼합시키는 단계; 및 상기 혼합단계의 결과물을 냉각시키는 단계;를 포함할 수 있다.

상기 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride)는 81.3 ℃ 내지 83 ℃의 녹는점을 가지며, 상기 이소프탈로일 클로라이드(Isophthaloyl chloride)는 43 ℃ 내지 44 ℃의 녹는점을 가지며, 상기 프탈로일 클로라이드(Phthaloyl chloride)는 6 ℃내지 12 ℃의 녹는점을 가질 수 있다. 이에 따라, 이들을 50 ℃이상, 또는 90 ℃이상, 또는 50 ℃ 내지 120 ℃, 또는 90 ℃ 내지 120 ℃, 또는 95 ℃ 내지 110 ℃, 또는 100 ℃ 내지 110 ℃의 온도에서 혼합할 경우, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물 모두의 녹는점 보다 높은 온도조건이므로 용융혼련이 진행될 수 있다.

상기 혼합 단계의 결과물을 냉각시키는 단계에서는, 상기 용융혼련 단계의 결과물을 영상 5 ℃ 이하, 또는 영하10 ℃ 내지 영상5 ℃, 또는 영하 5 ℃ 내지 영상5 ℃에 방치함으로써, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물 모두의 녹는점 보다 낮은 온도조건이므로 냉각을 통해 보다 균일한 고형분말을 수득할 수 있다.

한편, 상기 혼합 단계의 결과물을 냉각시키는 단계 이후에, 상기 냉각단계의 결과물을 분쇄시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 분쇄단계를 통해, 고형분의 복합체를 분말 형태로 제조할 수 있으며, 분쇄 단계 후 얻어지는 분말은 평균입경이 1 mm 내지 10 mm일 수 있다.

이와 같은 입경으로 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기는 구체적으로, 핀 밀(pin mill), 해머 밀(hammer mill), 스크류 밀(screw mill), 롤 밀(roll mill), 디스크 밀(disc mill), 조그 밀(jog mill) 또는 시브(sieve), jaw crusher 등을 사용할 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

이처럼, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물의 용융혼합물을 녹는점보다 낮은 온도에서의 냉각을 통한 고형분,

구체적으로 고품분말 형태로 방향족 디아민 단량체와 반응시킴에 따라, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물의 수분에 의한 변질이나, 용매와의 혼성을 최소화하여 최종 합성되는 폴리아미드 수지의 분자량을 향상시킴에 따라, 폴리아미드 수지의 우수한 기계적물성이 확보될 수 있다.

또한, 상기 폴리아미드 수지의 제조방법은 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물을 용융혼련시키고, 상기 용융혼련물을 응고시켜 복합체를 형성하는 단계 이후, 상기 복합체를 방향족 디아민 단량체와 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

상기 복합체를 방향족 디아민 단량체와 반응시키는 단계에서의 반응은, 영하 25 °C 내지 영상 25 °C의 온도 조건, 또는 영하 25 °C 내지 0 °C의 온도 조건에서, 불활성 기체 분위기 하에 수행될 수 있다.

상기 방향족 디아민 단량체는, 구체적으로 예를 들어 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노벤지딘(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobenzidine), 4,4'-디아미노디페닐 술폰(4,4'-diaminodiphenyl sulfone), 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디아닐린(4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐) 술폰(bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone), 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘(2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine), 2,7-디아미노플루오렌(2,7-diaminofluorene), 4,4-디아미노옥타플루오로비페닐(4,4-diaminooctafluorobiphenyl), m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine), 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-oxydianiline), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene), m-자일리렌디아민(m-xylylenediamine), p-자일리렌디아민(p-xylylenediamine) 및 4,4'-디아미노벤즈아닐라이드(4,4'-diaminobenzanilide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

보다 바람직하게는, 상기 방향족 디아민 단량체로는 2,2'-

비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine, TFDB), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노벤지딘(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobenzidine), m-자일리렌디아민(m-xylylenediamine), 또는 p-자일리렌디아민(p-xylylenediamine)을 사용할 수 있다.

- 5 보다 구체적으로, 상기 복합체를 방향족 디아민 단량체와 반응시키는 단계는, 상기 방향족 디아민 단량체를 유기 용매에 용해시켜 디아민 용액을 제조하는 단계; 및 상기 디아민 용액에 복합체 분말을 첨가하는 단계;를 포함할 수 있다.

- 상기 방향족 디아민 단량체를 유기 용매에 용해시켜 디아민 용액을
10 제조하는 단계에서, 상기 디아민 용액에 포함된 방향족 디아민 단량체는 유기 용매에 용해된 상태로 존재할 수 있다. 상기 용매의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸프로피온아미드, 3-메톡시-N,N-디메틸프로피온아미드, 디메틸설폭사이드,
15 아세톤, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 감마-부티로락톤, 에틸락테이트, 메틸3-메톡시프로피오네이트, 메틸 이소부틸 케톤, 톨루엔, 자일렌, 메탄올, 에탄올 등 일반적인 범용 유기용매가 제한없이 사용될 수 있다.

- 상기 디아민 용액에 복합체 분말을 첨가하는 단계에서, 상기 복합체
20 분말은 디아민 용액내에 용해된 방향족 디아민 단량체와 반응하게 된다. 이에 따라, 상기 화학식7로 표시되는 화합물 및 상기 화학식8로 표시되는 화합물의 수분에 의한 변질이나, 용매와의 혼성을 최소화하여 최종 합성되는 폴리아미드 수지의 분자량을 향상시킴에 따라, 폴리아미드 수지의 우수한 기계적물성이 확보될 수 있다.

- 25 상기 복합체 분말은 상기 혼합 단계의 결과물을 냉각시키는 단계 이후, 상기 냉각단계의 결과물을 분쇄시키는 단계를 통해, 고형분의 복합체를 분말 형태로 제조할 수 있으며, 분쇄 단계 후 얻어지는 분말은 평균입경이 1 mm 내지 10 mm일 수 있다.

30 II. 고분자 필름

발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 일 구현예의 폴리아미드 수지를 포함하는 고분자 필름이 제공될 수 있다.

상기 폴리아미드 수지에 관한 내용은 상기 일 구현예에서 상술한 내용을 모두 포함할 수 있다.

- 5 보다 구체적으로 상기 고분자 필름은 상기 일 구현예의 폴리아미드 수지 또는 이의 경화물을 포함할 수 있으며, 상기 경화물이란, 상기 일 구현예의 폴리아미드 수지의 경화공정을 거쳐 얻어지는 물질을 의미한다.

상기 일 구현예의 폴리아미드 수지를 이용하여 고분자 필름을 제조하는 경우, 우수한 광학적 물성 및 기계적 물성을 구현할 수 있는 동시에, 유연성까지 구비하게 되어, 다양한 성형품의 재료로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 필름은 디스플레이용 기판, 디스플레이용 보호 필름, 터치 패널, 폴더블 기기의 윈도우 커버 등에 적용될 수 있다.

상기 고분자 필름의 두께가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 0.01 μm 내지 1000 μm 범위내에서 자유롭게 조절 가능하다. 상기 고분자 필름의 두께가 특정 수치만큼 증가하거나 감소하는 경우 고분자 필름에서 측정되는 물성 또한 일정 수치만큼 변화할 수 있다.

상기 고분자 필름은 상기 일 구현예의 폴리아미드 수지를 사용하여 건식법, 습식법과 같은 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 예컨대, 상기 고분자 필름은, 상기 일 구현예의 폴리아미드 수지를 포함하는 용액을 임의의 지지체 상에 코팅하여 막을 형성하고, 상기 막으로부터 용매를 증발시켜 건조하는 방법으로 얻어질 수 있으며, 필요에 따라, 상기 고분자 필름에 대한 연신 및 열 처리가 더 수행될 수도 있다.

상기 고분자 필름은 상기 일 구현예의 폴리아미드 수지를 사용하여 제조됨에 따라 무색 투명하면서도 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있다.

- 25 구체적으로, 상기 고분자 필름은, 50 \pm 2 μm 의 두께를 갖는 시편에 대해 ASTM D1003에 의거하여 측정된 헤이즈(haze) 값이 3.0% 이하, 또는 1.5% 이하, 1.00% 이하, 또는 0.85%이하, 또는 0.10% 내지 3.0%, 또는 0.10% 내지 1.5%, 또는 0.10% 내지 1.00%, 또는 0.50% 내지 1.00%, 또는 0.80% 내지 1.00%, 또는 0.81% 내지 0.97%일 수 있다. 상기 고분자 필름의 ASTM D1003에 의해 측정된 헤이즈가 3.0% 초과로 증가하게 되면, 불투명성이 증대되어 충분한

수준의 투명성을 확보하기 어렵다.

그리고, 상기 고분자 필름은, $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해 ASTM E313에 의거하여 측정된 황색 지수 값(yellow index, YI)이, 4.0 이하, 또는 3.0 이하, 또는 0.5 내지 4.0, 또는 0.5 내지 3.0일 수 있다. 상기
5 고분자 필름의 ASTM E313에 의거하여 측정된 황색 지수 값(yellow index, YI)이 4.0 초과로 증가하게 되면, 불투명성이 증대되어 충분한 수준의 투명성을 확보하기 어렵다.

그리고, 상기 고분자 필름은 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해, 550 nm 파장의 가시광선에 대한 투과율(T, @550nm)이 86% 이상, 또는 86% 내지
10 90%일 수 있고, 388 nm 파장의 자외선에 대한 투과율(T, @388nm)이 50.00% 이상, 또는 60.00% 이상일 수 있다.

그리고, 상기 고분자 필름은, $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해 측정된 내절 강도(175 rpm의 속도로 135° 의 각도, 0.8 mm의 곡률 반경 및 250 g의 하중에서의 파단 왕복급힙횟수) 값이 4000 Cycle 이상, 7000 Cycle 이상,
15 또는 9000 Cycle 이상, 또는 4000 Cycle 내지 20000 Cycle, 또는 7000 Cycle 내지 20000 Cycle, 또는 9000 Cycle 내지 20000 Cycle일 수 있다.

그리고, 상기 고분자 필름은, $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해 ASTM D3363에 의거하여 측정된 연필 경도 (Pencil Hardness) 값이 1H 이상, 3H
이상, 또는 1 H 내지 4H, 또는 3 H 내지 4H일 수 있다.

20

III. 수지 적층체

발명의 또 다른 구현예에 따르면, 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 개별 결정의 평균 입경이 8.0 nm 이하인 폴리아미드 수지를 포함한 기재; 및
상기 기재의 적어도 일면에 형성되는 하드 코팅층;을 포함하는 수지 적층체가
25 제공될 수 있다.

상기 기재는 상기 일 구현예의 폴리아미드 수지를 포함할 수 있고, 상기 다른 구현예의 고분자 필름을 포함할 수도 있다. 상기 폴리아미드 수지에 관한 내용은 상기 일 구현예에서 상술한 내용을 모두 포함할 수 있고, 상기 고분자 필름에 관한 내용은 상기 다른 구현예에서 상술한 내용을 모두 포함할
30 수 있다.

상기 기재의 적어도 일면에는 하드 코팅층이 형성될 수 있다. 상기 기재의 일면, 또는 양면 모두에 하드 코팅층이 형성될 수 있다. 상기 기재의 일면에만 하드 코팅층이 형성될 경우, 상기 기재의 반대면에는 폴리이미드계, 폴리카보네이트계, 폴리에스터계, 폴리알킬(메트)아크릴레이트계, 폴리오레핀계 및 폴리사이클릭올레핀계 고분자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를 포함한 고분자 필름이 형성될 수 있다.

상기 하드 코팅층은 0.1 μm 내지 100 μm 의 두께를 가질 수 있다.

상기 하드 코팅층은 하드코팅분야에서 알려진 재질이면 큰 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 상기 하드 코팅층은 광경화성 수지의 바인더 수지; 및 상기 바인더 수지에 분산된 무기 입자 또는 유기 입자를 포함할 수 있다.

상기 하드코팅층에 포함되는 광경화형 수지는 자외선 등의 광이 조사되면 중합 반응을 일으킬 수 있는 광경화형 화합물의 중합체로서, 당업계에서 통상적인 것일 수 있다. 다만, 바람직하게는, 상기 광경화형 화합물은 다관능성 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머일 수 있고, 이때 (메트)아크릴레이트계 관능기의 수는 2 내지 10, 또는 2 내지 8, 또는 2 내지 7인 것이, 하드코팅층의 물성 확보 측면에서 유리하다. 또는, 상기 광경화형 화합물은 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 트릴렌 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 및 트리메틸올프로판 폴리에톡시 트리(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

상기 무기 입자는 예를 들어 실리카, 알루미늄, 티타늄, 징크 등의 금속 원자, 또는 이의 산화물, 질화물 등일 수 있으며, 각각 독립적으로 실리카 미립자, 알루미늄 옥사이드 입자, 티타늄 옥사이드 입자, 또는 징크 옥사이드 입자 등을 사용할 수 있다.

상기 무기 입자는 100 nm 이하, 또는 5 내지 100 nm 의 평균반경을 가질 수 있다. 상기 유기 입자의 종류 또한 한정되는 것은 아니며, 예를 들어

10 nm 내지 100 μm의 평균 입경을 갖는 고분자 입자를 사용할 수 있다.

상기 수지 적층체는 디스플레이 장치의 기판 또는 커버 윈도우 등으로 사용 가능하고, 높은 광투과성 및 낮은 헤이즈 특성과 함께 높은 유연성 및 굽힘 내구성을 가져서 플렉서블 디스플레이 장치의 기판 또는 커버 윈도우로 사용 가능하다. 즉, 상기 수지 적층체가 포함된 디스플레이 장치, 또는 상기 수지 적층체가 포함된 플렉서블 디스플레이 장치가 구현될 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 결정성의 고분자 사슬 길이의 과도한 성장을 억제시켜 투명성이 향상되면서도, 적정 수준 이상의 기계적 물성이 확보되는 폴리아미드 수지, 및 이를 이용한 고분자 필름 및 수지 적층체가 제공될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예1의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지의 결정 구조의 모식도를 나타낸 것이다.

도 2은 실시예1의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지의 ¹³C-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3는 실시예2의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지의 ¹³C-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<제조예 : 아실클로라이드 복합체의 제조>

제조예1

교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 및 온도 조절기가 구비된 1000 mL의 4-neck 둥근 플라스크(반응기)에, 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC; 녹는점 : 83 °C) 549.4 g(2.704 몰)과 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride, IPC; 녹는점 44 °C) 120.6 g(0.594 몰)를 첨가하여, 100 °C에서 3 시간 동안 용융혼련시킨다음,

0 °C에서 12 시간 동안 냉각시켜 아실클로라이드(구체적으로, 테레프탈로일 클로라이드 및 이소프탈로일 클로라이드)의 복합체를 제조하였다.

이후, 상기 아실클로라이드 복합체를 jaw crusher로 분쇄하여 평균입경이 5mm인 분말로 제조하였다.

5

제조예2

테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC; 녹는점 : 83 °C) 569.5 g(2.803 몰)과 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride, IPC; 녹는점 44 °C) 100.5 g(0.495 몰)를 첨가한 것을 제외하고는, 상기 제조예1과 동일한 방법으로 아실클로라이드 복합체 분말을 제조하였다.

<실시에: 폴리아미드 수지 및 고분자 필름의 제조>

실시에 1

(1) 폴리아미드 수지

교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 및 온도 조절기가 구비된 500 mL의 4-neck 둥근 플라스크(반응기)에 질소를 천천히 불어주면서, N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc) 262 g을 채우고, 반응기의 온도를 0 °C로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine, TFDB) 14.153 g(0.0442 몰)을 용해시켰다.

여기에, 상기 제조예1에서 얻어진 아실클로라이드 복합체 분말 8.972 g(0.0442 몰)을 첨가하면서 교반하고, 0 °C조건에서 12 시간 동안 아미드 형성 반응을 진행하였다.

반응을 완료한 후, N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc)를 투입하여 고형분 함량을 5% 이하가 되도록 희석하고, 이를 1L의 메탄올로 침전시키고, 침전된 고형분을 여과한 후, 100 °C의 진공 상태에서 6시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드 수지를 제조하였다.

하기 도2에 기재된 ¹³C-NMR을 통해, 상기 실시예1의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지에는 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC)와 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-

bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine, TFDB)의 아미드반응으로 얻어지는 제1반복단위 82몰%, 그리고 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride, IPC)와 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine, TFDB)의 아미드반응으로
5 얻어지는 제2반복단위 18몰%이 함유되어 있음을 확인하였다.

(2) 고분자 필름

상기 실시예1의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지를 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide)에 녹여 약 10%(w/V)의 고분자 용액을 제조하였다.

10 상기 고분자 용액을 폴리이미드 기재필름(UPILEX-75s, UBE 사) 상에 도포하고, 필름 어플리케이터를 이용하여 고분자 용액의 두께를 균일하게 조절하였다.

이후, 80 °C 마티즈 오븐에서 15분 동안 건조한 후, 질소를 흘려주면서 250 °C 에서 30분 동안 경화시킨 후, 상기 기재필름으로부터 박리하여, 고분자
15 필름을 얻었다.

실시예2

(1) 폴리아미드 수지

상기 제조예1에서 얻어진 아실클로라이드 복합체 분말 대신 상기
20 제조예2에서 얻어진 아실클로라이드 복합체 분말을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예1의 (1)과 동일한 방법으로 폴리아미드 수지를 제조하였다.

하기 도3에 기재된 ¹³C-NMR을 통해, 상기 실시예2의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지에는 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC)와 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine, TFDB)의 아미드반응으로
25 얻어지는 제1반복단위 85몰%, 그리고 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride, IPC)와 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine, TFDB)의 아미드반응으로 얻어지는 제2반복단위 15몰%이 함유되어 있음을 확인하였다.

30 (2) 고분자 필름

상기 실시예1의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지 대신, 상기 실시예2의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예1의 (2)와 동일한 방법으로 고분자 필름을 제조하였다.

5 <비교예: 폴리아미드 수지 및 고분자 필름의 제조>

비교예1

(1) 폴리아미드 수지

상기 제조예1에서 얻어진 아실클로라이드 복합체 분말 대신, 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC) 7.358 g(0.0362 몰) 및 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride, IPC) 1.615 g(0.0080 몰)을 동시에 첨가하여 아미드 형성 반응을 진행한 것을 제외하고는, 상기 실시예1의 (1)과 동일한 방법으로 폴리아미드 수지를 제조하였다.

(2) 고분자 필름

상기 실시예1의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지 대신, 상기 비교예1의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예1의 (2)와 동일한 방법으로 고분자 필름을 제조하였다.

비교예2

(1) 폴리아미드 수지

상기 제조예1에서 얻어진 아실클로라이드 복합체 분말 대신, 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC) 7.358 g(0.0362 몰)을 먼저 첨가한 후, 약 5분 간격을 두고, 순차적으로 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride, IPC) 1.615 g(0.0080 몰)을 첨가하여 아미드 형성 반응을 진행한 것을 제외하고는, 상기 실시예1의 (1)과 동일한 방법으로 폴리아미드 수지를 제조하였다.

(2) 고분자 필름

상기 실시예1의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지 대신, 상기 비교예2의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예1의 (2)와 동일한 방법으로 고분자 필름을 제조하였다.

비교예3

(1) 폴리아미드 수지

상기 제조예1에서 얻어진 아실클로라이드 복합체 분말 대신, 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride, IPC) 1.615 g(0.0080 몰)을 먼저 첨가한 후, 약 5분 간격을 두고, 순차적으로 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC) 7.358 g(0.0362 몰)을 첨가하여 5 아미드 형성 반응을 진행한 것을 제외하고는, 상기 실시예1의 (1)과 동일한 방법으로 폴리아미드 수지를 제조하였다.

(2) 고분자 필름

상기 실시예1의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지 대신, 상기 비교예3의 (1)에서 얻은 폴리아미드 수지를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예1의 (2)와 동일한 방법으로 고분자 필름을 제조하였다.

<실험예1>

소각 X선 산란법(Small-angle X-ray scattering, SAXS)을 이용하여, 15 상기 실시예, 비교예에서 얻어진 폴리아미드 수지에 함유된 개별 결정의 특성을 하기 방법으로 측정하였고, 그 결과를 아래 표 1 에 나타내었다.

상기 실시예, 및 비교예에서 얻어진 고분자 필름을 이용하여 가로 1cm * 세로 1cm의 크기로 시료를 제조하고, 실온(23 ℃)에서, 2.5 m, 6.5m의 20 카메라 길이를 갖는 소각 X선 산란 장치(PLS-9A USAXS beam line)에 상기 시료를 세팅하고, 11.1KeV, 19.9 KeV의 에너지를 갖는 X선을 조사하여 산란패턴을 얻은 뒤, 상기 소각 X선 산란 장치에 장착된 분석장비(NIST SANS package)를 통해 산란패턴을 분석하여, 개별 결정의 평균입경(2Rc), 차원수(dimensionality), 및 결정화도를 구하였다.

구체적으로, 상기 개별 결정의 평균입경, 차원수(dimensionality), 및 25 결정화도의 분석은 소각 X선 산란 장치(PLS 9A beamline)에서 획득된 data를 이용하여 컴퓨터 프로그램(NIST SANS package)을 통해 수행되며, 보다 구체적으로 상기 개별 결정의 평균 입경은 시료에 함유된 개별 결정의 형태를 구형 모델(solid sphere model)로 피팅하여 얻어지는 파수 q (단위: \AA^{-1})와 30 산란 강도 I (단위:a.u.)의 플롯을 Schulz-Zimm distribution로

중첩적분(convolution)하여 얻어지는 결정의 직경분포곡선에 대하여, 컴퓨터 프로그램(NIST SANS package)의 계산을 통해 구할 수 있다.

【표 1】

	결정의 평균입경(nm)	차원수(dimensionality)	결정화도(%)
실시예1	5.0	3.7	20% 미만으로 측정 어려움
실시예2	6.8	-	20% 미만으로 측정 어려움
비교예1	8.4	4.0	20% 미만으로 측정 어려움
비교예2	13.4	3.2	24
비교예3	8.1	-	20% 미만으로 측정 어려움

상기 표1에 나타난 바와 같이, 실시예에서 얻어진 폴리아미드 수지에
 5 함유된 개별 결정의 평균입경이 5 nm 내지 6.8 nm로 작게 측정된 반면,
 비교예1에서 얻어진 폴리아미드 수지에 함유된 개별 결정의 평균입경은 8.4 nm,
 비교예2에서 얻어진 폴리아미드 수지에 함유된 개별 결정의 평균입경은 13.4
 nm, 비교예3에서 얻어진 폴리아미드 수지에 함유된 개별 결정의 평균입경은
 7.8 nm로 실시예에 비해 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예에서
 10 얻어진 폴리아미드 수지의 결정화도는 20% 미만으로 낮은 결정특성을 보인
 반면, 비교예2에서 얻어진 폴리아미드 수지의 결정화도는 24%로 실시예에 비해
 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 상기 실시예에서 얻어진 폴리아미드
 수지는 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC)와 2,2'-
 비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-
 15 biphenyldiamine, TFDB)의 아미드반응으로 얻어지는 반복단위로 이루어진
 결정성 블록의 길이 성장이 비교예에 비해 억제된 것을 확인할 수 있었다.

<실험예2>

상기 실시예, 비교예에서 얻어진 폴리아미드 수지 또는 고분자 필름에
 20 대하여 아래의 특성을 측정 또는 평가하였고, 그 결과를 아래 표 2 에

나타내었다.

(1) 두께: 두께측정장비를 이용하여 고분자 필름의 두께를 측정하였다.

(2) 황색 지수(Y.I.): COH-400 Spectrophotometer (NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES)를 이용하여 ASTM E313의 측정법에 따라 고분자 필름의 황색 지수를 측정하였다.

(3) 광 투과율(transmittance): Shimadzu UV-2600 UV-vis spectrometer를 이용하여 고분자 필름에 대한 전 광선 투과율을 측정하였다. 측정 결과 중 388 nm 파장의 자외선에 대한 투과율(T, @388nm)과 550 nm 파장의 가시광선에 대한 투과율(T, @550nm)을 나타내었다.

(4) Haze: COH-400 Spectrophotometer (NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES)를 이용하여 ASTM D1003의 측정법에 따라 고분자 필름의 헤이즈 값을 측정하였다.

(5) 분자량 및 분자량 분포(PDI, polydispersity index): 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography, Waters사 제조)를 이용하여 폴리아미드 수지의 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)을 측정하였고, 중량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나누어 분자량 분포(PDI)를 계산하였다. 구체적으로, Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼 2개가 이어진 600mm 길이 칼럼을 이용하여 Waters 2605 기기(검출기 : RI)를 통해, 평가 온도는 50~75 °C(약 65 °C)에서, DMF 100wt% 용매를 사용하여, 1mL/min의 유속, 샘플은 1mg/mL의 농도로 조제한 다음, 100 μL의 양으로 25분간 공급하며, 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 분자량을 구할 수 있다. 폴리스티렌 표준품의 분자량은 3940 / 9600 / 31420 / 113300 / 327300 / 1270000 / 4230000 의 7종을 사용하였다.

(6) 굴곡성 : MIT 타입의 내절 강도 시험기 (folding endurance tester)를 이용하여 고분자 필름의 내절 강도를 평가하였다. 구체적으로, 고분자 필름의 시편(1cm*7cm)을 내절 강도 시험기에 로딩하고 시편의 왼쪽과 오른쪽에서 175 rpm의 속도로 135° 의 각도, 0.8 mm의 곡률 반경 및 250 g의 하중으로 굽혀서 파단할 때까지 왕복 굽힘 횟수(cycle)를 측정하였다.

(7) 상대점도(Viscosity): 25±0.2°C 항온환류 시스템을 이용하여 폴리아미드 수지가 함유된 용액(용매: 디메틸아세트아미드(DMAc), 고형분 10wt%)를 ASTM D 2196의 비뉴턴 물질의 회전점도계 시험방법으로 Brookfield

viscometer DV-2T를 사용하고, brookfield사의 실리콘 오일(silicon oil)을 표준물질로 5000 cps 내지 200000 cps의 점도범위를 갖는 다수의 표준용액을 이용하여, spindle LV-4 (64), 0.3~100RPM으로 측정하였으며, 단위는 cps(mPa.s)단위를 사용하였다.

- 5 (8) 연필 경도: Pencil Hardness Tester를 이용하여 ASTM D3363의 측정법에 따라 고분자 필름의 연필 경도를 측정하였다. 구체적으로, 상기 테스터에 다양한 경도의 연필을 고정하여 상기 고분자 필름에 긁은 후, 상기 고분자 필름에 흠집이 발생한 정도를 육안이나 현미경으로 관찰하여, 총 긁은 횟수의 70 % 이상 긁히지 않았을 때, 그 연필의 경도에 해당하는 값을 상기
- 10 고분자 필름의 연필 경도로 평가하였다.

상기 연필경도는 B등급, F등급, H등급 순으로 경도가 증가하게 되며, 같은 등급내에서는 숫자가 커질수록 경도가 증가하게 된다. 등급내에서는 숫자가 커질수록 경도가 증가하게 된다.

15 【표 2】

구분	실시예1	실시예2	비교예1	비교예2	비교예3
두께(μm)	50	49	51	51	50
Y.I.	2.68	2.89	8.55	25.10	4.59
T (%)@550nm	88.75	88.50	85.63	75.94	87.57
T (%)@388nm	75.3	71.0	51.01	31.62	65.04
Haze(%)	0.81	0.97	3.43	24.21	1.61
Mw(g/mol)	512000	463000	412000	350000	382000
굴곡성(Cycle)	12022	9785	5210	785	4513
PDI	1.84	2.71	2.05	2.02	1.98
점도(cps)	110000	174000	54000	24000	28000
연필경도	3H	4H	1H	F	1H

상기 표 2를 살펴보면, 상기 제조예 1 내지 2에 따른 아실클로라이드 복합체 분말을 이용하여 제조된 실시예의 폴리아미드 수지는, 463000 g/mol 내지 512000 g/mol의 높은 중량평균 분자량을 가지며, 상대점도가 110000 cps 내지 174000 cps로 높게 측정되었다. 또한, 실시예의 폴리아미드 수지로부터

5 얻어진 고분자 필름의 경우, 대략 50 μm 의 두께에서 2.68 내지 2.89의 낮은 황색 지수, 0.81% 내지 0.97%의 낮은 헤이즈값을 통해 우수한 투명성을 확보할 수 있음을 확인하였고, 3H 내지 4H 등급의 높은 연필 경도 및 9785 내지 12022의 왕복 굽힘 횟수(cycle)에서 파단되는 내절강도를 통해 우수한 기계적

5 물성(내스크래치성 및 내절강도)이 확보됨을 확인하였다. 반면, 폴리아미드 수지 합성과정에서 상기 제조예 1 내지 2에 따른 아실클로라이드 복합체 분말이 전혀 사용되지 않은 비교예의 폴리아미드 수지는, 321,000 g/mol 내지 412,000 g/mol으로 실시예에 비해 분자량이 감소하였고, 점도가 18,000 cps 내지 54,000 cps로 실시예 대비 감소하였다.

10 또한, TPC 분말 및 IPC 분말을 각각 동시 또는 순차적으로 투입한 비교예1, 2, 3의 폴리아미드 수지로부터 얻어진 고분자 필름의 경우, 대략 50 μm 의 두께에서 황색 지수가 2.28 내지 25.10, 헤이즈값이 1.61% 내지 24.21%로 실시예보다 증가하여 투명성이 불량함을 확인하였다. 이는 비교예 1, 2, 3의

15 경우, TPC 분말과 IPC 분말간의 용해도 및 반응성 차이로 인해, TPC에 의한 블록이 과도하게 형성되어 폴리아미드 수지의 결정성이 증가됨에 따른 것으로 보인다.

【부호의 설명】

- 1: 개별 결정
- 2: 개별 결정의 평균 입경
- 20 3: 무정형의 고분자 사슬

【청구범위】

【청구항 1】

소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 개별 결정의 평균 입경이 8.0 nm 이하인, 폴리아미드 수지.

5

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 개별 결정의 평균 입경은, 상기 소각 X선 산란 장치에서 10 KeV 내지 20 KeV의 에너지를 갖는 X선을 조사하여 얻어지는 산란 패턴을 구형 모델(solid sphere model)로 피팅하여 분석장비를 통해 측정하는, 폴리아미드 수지.

10

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 8.0 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별 결정들 사이에는 무정형의 고분자 사슬이 존재하는, 폴리아미드 수지.

15

【청구항 4】

제3항에 있어서,

상기 8.0 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별 결정들 사이의 거리는 0.1 nm 내지 100 nm인, 폴리아미드 수지.

20

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 8.0 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별 결정은 1,4-방향족 디아실 화합물과 방향족 디아민 화합물의 결합물로부터 유래된 제1방향족 아미드 반복 단위를 포함하는, 폴리아미드 수지.

25

【청구항 6】

제5항에 있어서,

30

상기 1,4-방향족 디아실 화합물은 테레프탈로일 클로라이드, 또는 테레프탈산을 포함하며,

상기 방향족 디아민 화합물은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민을 포함하는, 폴리아미드 수지.

5

【청구항 7】

제3항에 있어서,

상기 무정형의 고분자 사슬은 1,2-방향족 디아실 화합물과 방향족 디아민 화합물의 결합물로부터 유래된 제2방향족 아미드 반복 단위, 또는 1,3-방향족 디아실 화합물과 방향족 디아민 화합물의 결합물로부터 유래된 제3방향족 아미드 반복 단위를 포함하는, 폴리아미드 수지.

10

【청구항 8】

제7항에 있어서,

상기 1,2-방향족 디아실 화합물은 프탈로일 클로라이드, 또는 프탈산을 포함하며,

15

상기 1,3-방향족 디아실 화합물은 이소프탈로일 클로라이드 또는 이소프탈산을 포함하고,

상기 방향족 디아민 화합물은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민을 포함하는, 폴리아미드 수지.

20

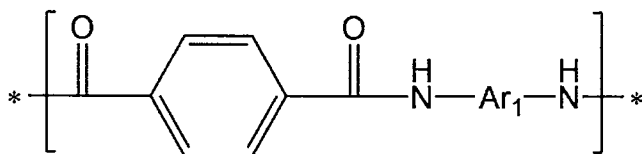
【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 8.0 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별 결정은 하기 화학식1로 표시되는 반복단위, 또는 이로 이루어진 블록을 포함한 제1폴리아미드 세그먼트를 포함하는, 폴리아미드 수지:

25

[화학식1]



상기 화학식1 에서, Ar_1 는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기이다.

【청구항 10】

- 5 제9항에 있어서,
상기 제1폴리아미드 세그먼트는 100 g/mol 내지 5000 g/mol의
수평균분자량을 갖는, 폴리아미드 수지.

【청구항 11】

- 10 제9항에 있어서,
상기 폴리아미드 수지에 함유된 모든 반복단위를 기준으로, 상기
제1폴리아미드 세그먼트를 40 몰% 내지 95 몰% 포함하는, 폴리아미드 수지.

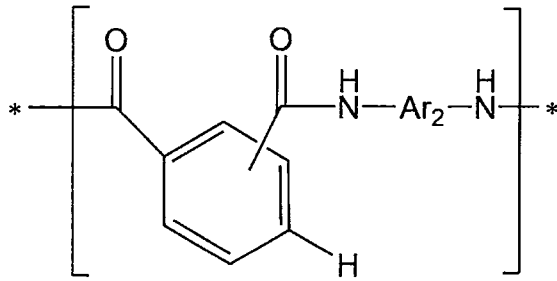
【청구항 12】

- 15 제1항에 있어서,
소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 결정화도가 20% 이하인,
폴리아미드 수지.

【청구항 13】

- 20 제9항에 있어서,
상기 화학식1로 표시되는 반복단위, 또는 이로 이루어진 블록을 포함한
제1폴리아미드 세그먼트를 포함한 8.0 nm 이하의 평균 입경을 갖는 개별
결정들 사이에 존재하는 무정형의 고분자 사슬은,
하기 화학식2로 표시되는 반복단위, 또는 이로 이루어진 블록을 포함한
25 제2폴리아미드 세그먼트를 포함하는, 폴리아미드 수지:

[화학식2]



상기 화학식 2 에서,

Ar₂는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기이다.

5

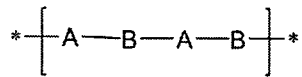
【청구항 14】

제13항에 있어서,

상기 제1폴리아미드 세그먼트 및 제2폴리아미드 세그먼트는 하기 화학식 3으로 표시되는 교차반복단위를 포함한 주쇄를 형성하는, 폴리아미드

10 수지:

[화학식3]



상기 화학식3에서,

A는 상기 제1폴리아미드 세그먼트이고,

B는 상기 제2폴리아미드 세그먼트이다.

15

【청구항 15】

제1항에 있어서,

45 μm 이상 55 μm 이하의 두께를 갖는 시편에 대해, ASTM D1003에 의해 측정된 헤이즈가 3.0 % 이하인, 폴리아미드 수지.

20

【청구항 16】

제1항에 있어서,

상기 폴리아미드 수지의 중량평균 분자량이 330000 g/mol 이상인, 폴리아미드 수지.

25

【청구항 17】

제13항에 있어서,

상기 폴리아미드 수지에 함유된 모든 반복단위를 기준으로, 상기
5 화학식2로 표시되는 반복단위의 함량이 5 몰% 내지 60 몰%인, 폴리아미드 수지.

【청구항 18】

제13항에 있어서,

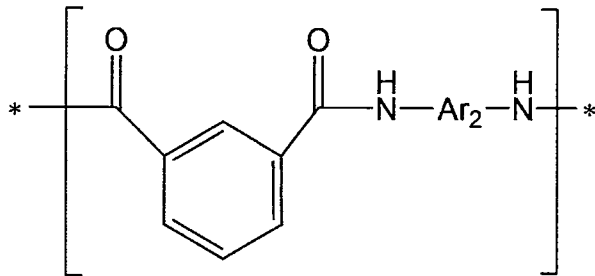
상기 폴리아미드 수지에 함유된 모든 반복단위를 기준으로, 상기
10 화학식1로 표시되는 반복단위의 함량이 60 몰% 내지 95 몰%이고, 상기
화학식2로 표시되는 반복단위의 함량이 5 몰% 내지 40 몰%인, 폴리아미드 수지.

【청구항 19】

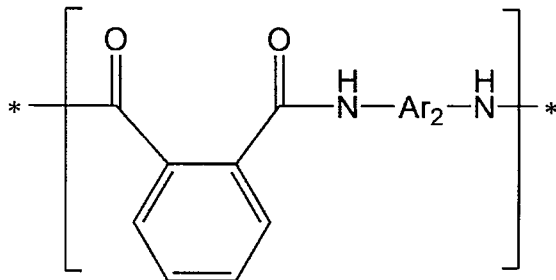
제13항에 있어서,

상기 화학식2로 표시되는 반복단위는,
15 하기 화학식2-1로 표시되는 반복단위; 또는 하기 화학식2-2로 표시되는
반복단위 중 1종의 반복단위를 포함하는, 폴리아미드 수지:

[화학식2-1]



[화학식2-2]



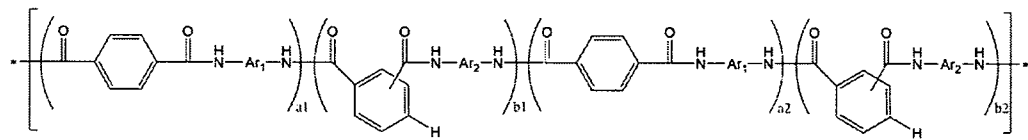
상기 화학식2-1 내지 2-2에서,

Ar₂는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기이다.

【청구항 20】

- 5 제14항에 있어서,
 상기 화학식 3으로 표시되는 교차반복단위는 하기 화학식4로 표시되는 반복단위인, 폴리아미드 수지:

[화학식4]



- 10 상기 화학식4 에서,
 Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기이고,
 a1 및 a2는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고,
 b1 및 b2는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이다.

15

【청구항 21】

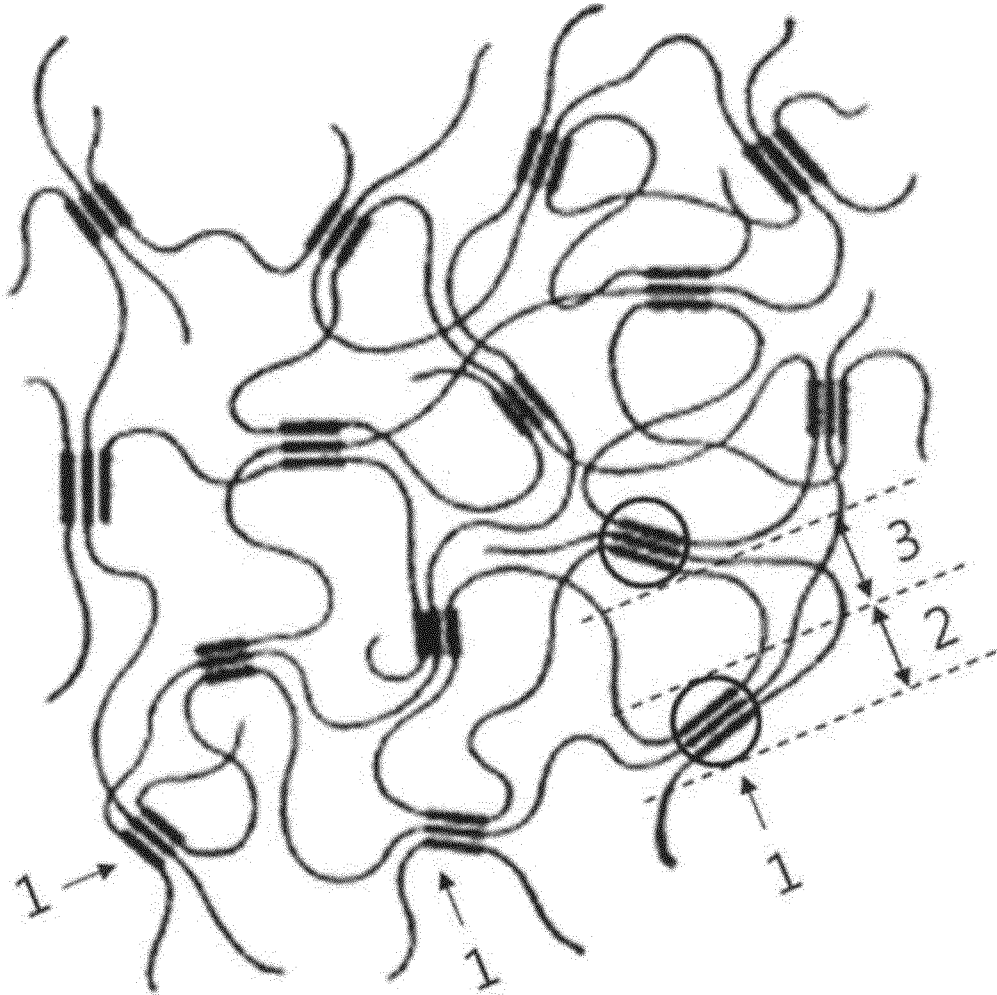
제1항의 폴리아미드 수지를 포함하는, 고분자 필름.

【청구항 22】

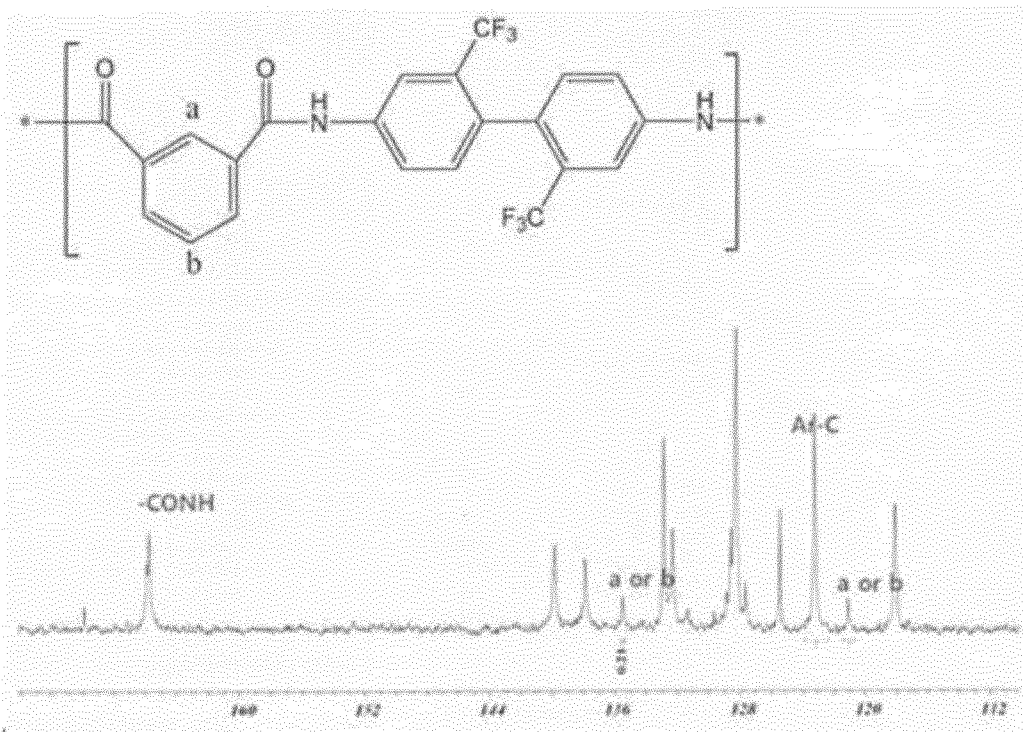
- 20 소각 X선 산란 장치에 의해 측정되는 개별 결정의 평균 입경이 8.0 nm 이하인 폴리아미드 수지를 포함한 기재; 및
 상기 기재의 적어도 일면에 형성되는 하드 코팅층;을 포함하는, 수지 적층체.

【도면】

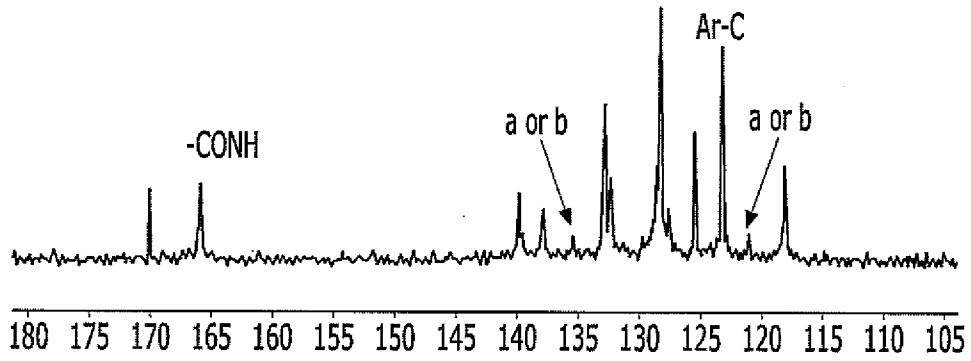
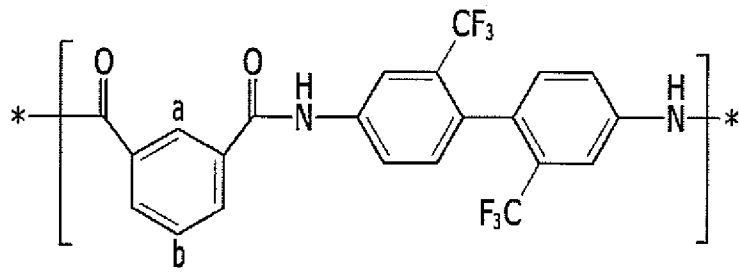
【도 1】



【도 2】



【도 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/014716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 69/26(2006.01)i, C08L 77/00(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, B32B 27/08(2006.01)i, B32B 27/34(2006.01)i, C08L 77/10(2006.01)i, C08G 69/02(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 69/26; C08G 69/00; C08G 69/04; C08G 69/32; C08J 3/12; C08J 5/18; C08K 7/04; C08L 77/06; C08L 77/00; B32B 27/08; B32B 27/34; C08L 77/10; C08G 69/02

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), google, STN (Registry, Caplus) & Keywords: polyamide, small-angle X-ray scattering(SAXS), acyl chloride, 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0066618 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 20 June 2013 See claims 1-2, 5-6; paragraphs [0024], [0067], [0081], [0096].	1-4,12,15-16,21-22
Y		5-11,13-14,17-20
Y	KR 10-2005-0067217 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 30 June 2005 See claim 6; pages 8-10.	5-11,13-14,17-20
A	KR 10-2012-0129319 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 28 November 2012 See claims 1-19.	1-22
A	WO 2018-016138 A1 (DAICEL-EVONIK LTD.) 25 January 2018 See the entire document.	1-22
A	KR 10-2018-0104304 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 20 September 2018 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

18 FEBRUARY 2020 (18.02.2020)

Date of mailing of the international search report

19 FEBRUARY 2020 (19.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-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/KR2019/014716

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2013-0066618 A	20/06/2013	BR 112012026755 A2	12/07/2016		
		CN 102869706 A	09/01/2013		
		EP 2562204 A1	27/02/2013		
		JP 5641044 B2	17/12/2014		
		TW 201141910 A	01/12/2011		
		US 2013-0038822 A1	14/02/2013		
		WO 2011-132680 A1	27/10/2011		
		KR 10-2005-0067217 A	30/06/2005	CA 2504217 A1	13/05/2004
CN 100343308 C	17/10/2007				
CN 101003624 A	25/07/2007				
CN 101003624 B	08/06/2011				
CN 1708537 A	14/12/2005				
EP 1564237 A1	17/08/2005				
EP 1564237 B1	25/12/2013				
JP 2004-315581 A	11/11/2004				
JP 2004-331960 A	25/11/2004				
JP 2005-194348 A	21/07/2005				
JP 2005-194349 A	21/07/2005				
JP 3923943 B2	06/06/2007				
JP 3997174 B2	24/10/2007				
JP 4945898 B2	06/06/2012				
KR 10-0769324 B1	24/10/2007				
KR 10-2006-0008878 A	27/01/2006				
TW 200420412 A	16/10/2004				
TW 1310042 B	21/05/2009				
US 2006-0106193 A1	18/05/2006				
US 2006-0201664 A1	14/09/2006				
US 2006-0235169 A1	19/10/2006				
US 8153753 B2	10/04/2012				
WO 2004-039863 A1	13/05/2004				
WO 2004-092276 A1	28/10/2004				
WO 2004-092277 A1	28/10/2004				
KR 10-2012-0129319 A	28/11/2012			US 2012-0296037 A1	22/11/2012
				US 8895677 B2	25/11/2014
WO 2018-016138 A1	25/01/2018	CN 109476851 A	15/03/2019		
		EP 3489282 A1	29/05/2019		
		KR 10-2019-0031268 A	25/03/2019		
		TW 201809084 A	16/03/2018		
		US 2019-0161587 A1	30/05/2019		
		WO 2018-016138 A1	25/01/2018		
KR 10-2018-0104304 A	20/09/2018	CN 108602951 A	28/09/2018		
		EP 3412705 A1	12/12/2018		
		TW 201739788 A	16/11/2017		
		WO 2017-134946 A1	10/08/2017		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 69/26(2006.01)i, C08L 77/00(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, B32B 27/08(2006.01)i, B32B 27/34(2006.01)i, C08L 77/10(2006.01)i, C08G 69/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 69/26; C08G 69/00; C08G 69/04; C08G 69/32; C08J 3/12; C08J 5/18; C08K 7/04; C08L 77/06; C08L 77/00; B32B 27/08; B32B 27/34; C08L 77/10; C08G 69/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

Korean utility models and applications for utility models
Japanese utility models and applications for utility models

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), google, STN(Registry, Caplus) & 키워드: 폴리아미드(polyamide), 소각 X선 산란(Small-angle X-ray scattering, SAXS), 아실 클로라이드(acyl chloride), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비페닐디아민 (2,2-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0066618 A (우베 고산 가부시킴가이샤) 2013.06.20 청구항 1-2, 5-6; 단락 [0024], [0067], [0081], [0096]	1-4, 12, 15-16, 21-22
Y		5-11, 13-14, 17-20
Y	KR 10-2005-0067217 A (도레이 가부시킴가이샤) 2005.06.30 청구항 6; 페이지 8-10	5-11, 13-14, 17-20
A	KR 10-2012-0129319 A (삼성전자주식회사) 2012.11.28 청구항 1-19	1-22
A	WO 2018-016138 A1 (DAICEL-EVONIK LTD.) 2018.01.25 전체 문헌	1-22
A	KR 10-2018-0104304 A (미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드) 2018.09.20 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
2020년 02월 18일 (18.02.2020)

국제조사보고서 발송일
2020년 02월 19일 (19.02.2020)

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 10-2013-0066618 A	2013/06/20	BR 112012026755 A2	2016/07/12
		CN 102869706 A	2013/01/09
		EP 2562204 A1	2013/02/27
		JP 5641044 B2	2014/12/17
		TW 201141910 A	2011/12/01
		US 2013-0038822 A1	2013/02/14
		WO 2011-132680 A1	2011/10/27
		KR 10-2005-0067217 A	2005/06/30
CN 100343308 C	2007/10/17		
CN 101003624 A	2007/07/25		
CN 101003624 B	2011/06/08		
CN 1708537 A	2005/12/14		
EP 1564237 A1	2005/08/17		
EP 1564237 B1	2013/12/25		
JP 2004-315581 A	2004/11/11		
JP 2004-331960 A	2004/11/25		
JP 2005-194348 A	2005/07/21		
JP 2005-194349 A	2005/07/21		
JP 3923943 B2	2007/06/06		
JP 3997174 B2	2007/10/24		
JP 4945898 B2	2012/06/06		
KR 10-0769324 B1	2007/10/24		
KR 10-2006-0008878 A	2006/01/27		
TW 200420412 A	2004/10/16		
TW I310042 B	2009/05/21		
US 2006-0106193 A1	2006/05/18		
US 2006-0201664 A1	2006/09/14		
US 2006-0235169 A1	2006/10/19		
US 8153753 B2	2012/04/10		
WO 2004-039863 A1	2004/05/13		
WO 2004-092276 A1	2004/10/28		
WO 2004-092277 A1	2004/10/28		
KR 10-2012-0129319 A	2012/11/28	US 2012-0296037 A1	2012/11/22
		US 8895677 B2	2014/11/25
WO 2018-016138 A1	2018/01/25	CN 109476851 A	2019/03/15
		EP 3489282 A1	2019/05/29
		KR 10-2019-0031268 A	2019/03/25
		TW 201809084 A	2018/03/16
		US 2019-0161587 A1	2019/05/30
		WO 2018-016138 A1	2018/01/25
KR 10-2018-0104304 A	2018/09/20	CN 108602951 A	2018/09/28
		EP 3412705 A1	2018/12/12
		TW 201739788 A	2017/11/16
		WO 2017-134946 A1	2017/08/10