



공개특허 10-2023-0037641



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0037641  
 (43) 공개일자 2023년03월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08G 69/32* (2006.01) *C08G 73/14* (2006.01)  
*C08L 77/10* (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08G 69/32* (2013.01)  
*C08G 73/14* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7005015
- (22) 출원일자(국제) 2021년07월07일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년02월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/025559
- (87) 국제공개번호 WO 2022/014425  
 국제공개일자 2022년01월20일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2020-119697 2020년07월13일 일본(JP)

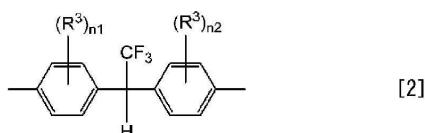
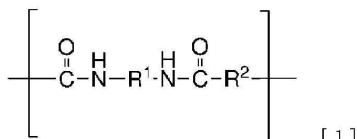
- (71) 출원인  
 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드  
 일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253
- (72) 발명자  
**에구치 히로시**  
 일본국 사이타마 가와고에시 나카다이 2쵸메 17-5  
 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서치 센터 내  
**호리 히로토**  
 일본국 사이타마 가와고에시 나카다이 2쵸메 17-5  
 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서치 센터 내  
**호소이 겐지**  
 일본국 사이타마 가와고에시 나카다이 2쵸메 17-5  
 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서치 센터 내
- (74) 대리인  
**특허법인(유)화우**

전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아미드, 폴리아미드이미드 및 이들의 유도체, 광학 필름 및 표시 장치, 및 이들의 제조방법**

### (57) 요 약

이하 일반식 [1]로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드 등. 일반식 [1] 중, R<sup>1</sup>은 이하 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기이며, R<sup>2</sup>는 2가의 유기기이다. 일반식 [2] 중, n<sub>1</sub> 및 n<sub>2</sub>는 각각 독립하여 0~4의 정수이며, R<sup>3</sup>은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여 1가의 치환기를 나타낸다.



(52) CPC특허분류

*C08L 77/10* (2013.01)

*C08L 79/08* (2013.01)

---

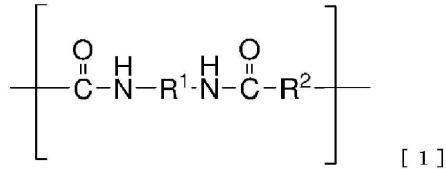
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

이하 일반식 [1]로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드.

[화학식 1]

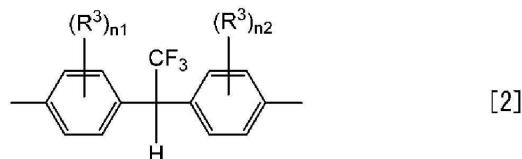


일반식 [1] 중,

$\text{R}^1$ 은 이하 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기이며,

$\text{R}^2$ 는 2가의 유기기이다.

[화학식 2]



일반식 [2] 중,

$n_1$  및  $n_2$ 는 각각 독립하여 0~4의 정수이며,

$\text{R}^3$ 은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여 1가의 치환기를 나타낸다.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

$\text{R}^3$ 이, 알킬기, 알콕시기, 시클로알킬기, 아릴기, (메타)아크릴로일기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴옥시기, 아미노기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 시아노기, 니트로기, 실릴기, 카르복시기, 카르복시알킬기 및 할로게노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 것인, 폴리아미드.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

$n_1$  및  $n_2$  중 일방 또는 양방이 0이 아니며, 또한,  $\text{R}^3$  중 적어도 1개가 메틸기인, 폴리아미드.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

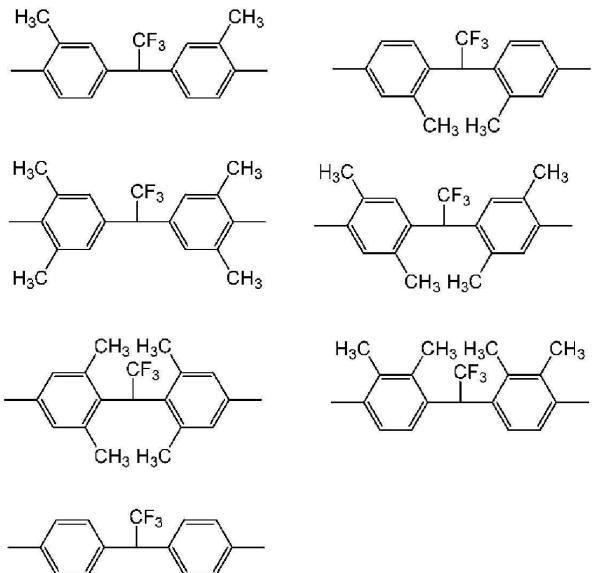
$n_1$  및  $n_2$  중 일방 또는 양방은 0인, 폴리아미드.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

$R^1$ 이 이하에서 선택되는 적어도 어느 것인, 폴리아미드.

[화학식 3]

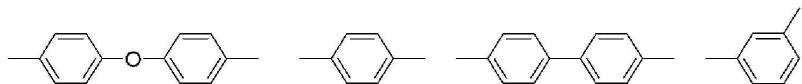


청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

$R^2$ 은 이하에서 선택되는 적어도 어느 것인, 폴리아미드.

[화학식 4]



청구항 7

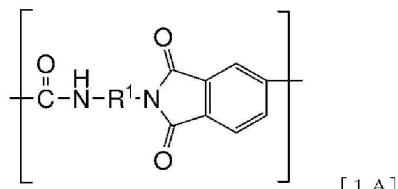
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

중량 평균 분자량이 1000~1000000인, 폴리아미드.

청구항 8

이하 일반식 [1A]로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드이미드.

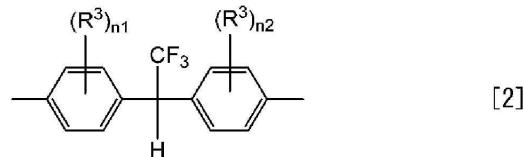
[화학식 5]



일반식 [1A] 중,

$R^1$ 은 이하 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기이다.

[화학식 6]



일반식 [2] 중,

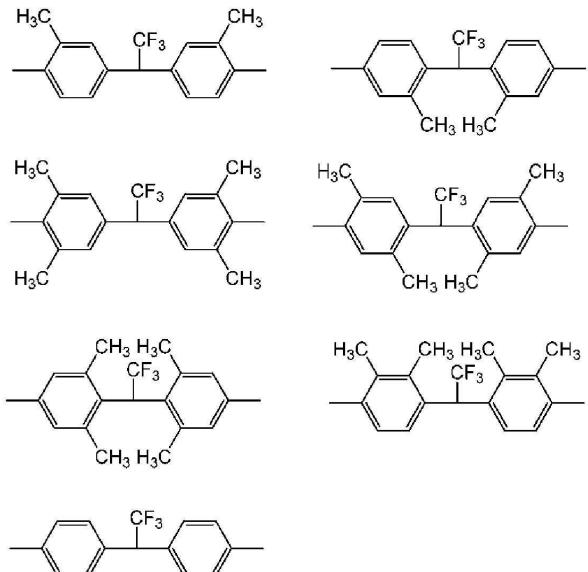
n<sub>1</sub> 및 n<sub>2</sub>는 각각 독립하여 0~4의 정수이며,R<sup>3</sup>은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여 1가의 치환기를 나타낸다.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

R<sup>1</sup>은 이하에서 선택되는 적어도 어느 것인, 폴리아미드이미드.

[화학식 7]



청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

중량 평균 분자량이 1000~1000000인, 폴리아미드이미드.

청구항 11

이하 일반식 [1B]로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드아미드산.

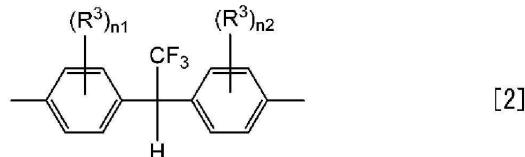
[화학식 8]



일반식 [1B] 중,

$R^1$ 은 이하 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기이다.

[화학식 9]



일반식 [2] 중,

$n_1$  및  $n_2$ 는 각각 독립하여 0~4의 정수이며,

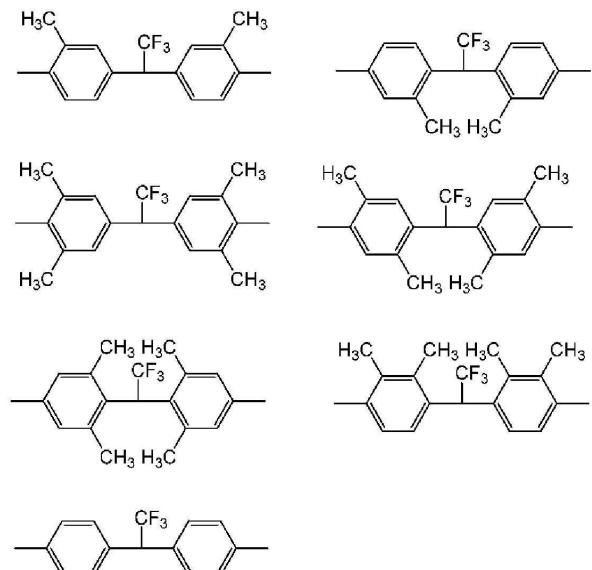
$R^3$ 은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여 1가의 치환기를 나타낸다.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

$R^1$ 이 이하에서 선택되는 적어도 어느 것인, 폴리아미드아미드산.

[화학식 10]



청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

중량 평균 분자량이 1000~1000000인, 폴리아미드아미드산.

청구항 14

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드와 유기 용매를 포함하는, 폴리아미드 용액.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 유기 용매가, 아미드계 용매, 에테르계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 할로겐계 용매 및 락톤계 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 폴리아미드 용액.

청구항 16

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 폴리아미드의 농도가 0.1~50질량%인, 폴리아미드 용액.

### 청구항 17

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드이미드와 유기 용매를 포함하는, 폴리아미드이미드 용액.

### 청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 유기 용매가, 아미드계 용매, 에테르계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 할로겐계 용매 및 락톤계 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 폴리아미드이미드 용액.

### 청구항 19

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

상기 폴리아미드이미드의 농도가 0.1~50질량%인, 폴리아미드이미드 용액.

### 청구항 20

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드아미드산과 유기 용매를 포함하는, 폴리아미드아미드산 용액.

### 청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 유기 용매가, 아미드계 용매, 에테르계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 할로겐계 용매 및 락톤계 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 폴리아미드아미드산 용액.

### 청구항 22

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서,

상기 폴리아미드아미드산의 농도가 0.1~50질량%인, 폴리아미드아미드산 용액.

### 청구항 23

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드를 포함하는 광학 필름.

### 청구항 24

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드이미드를 포함하는 광학 필름.

### 청구항 25

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드아미드산을 포함하는 광학 필름.

### 청구항 26

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드이미드와 제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드아미드산을 포함하는, 광학 필름.

### 청구항 27

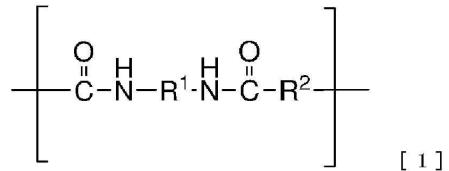
제 23 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 기재된 광학 필름을 구비하는, 표시 장치.

### 청구항 28

이하 일반식 [1]로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드를 제조하는 방법에 있어서,

당해 제조 방법은, 이하 일반식 [2A]로 나타내어지는 디아민과, 이하에서 선택되는 적어도 1개의 디카르본산 클로라이드를 중축합하여, 상기 일반식 [1]로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 상기 폴리아미드를 얻는 공정을 포함하는, 폴리아미드의 제조 방법.

[화학식 11]

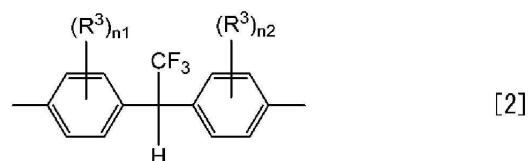


일반식 [1] 중,

$\text{R}^1$ 은 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기이며,

$\text{R}^2$ 는 2가의 유기기이다.

[화학식 12]

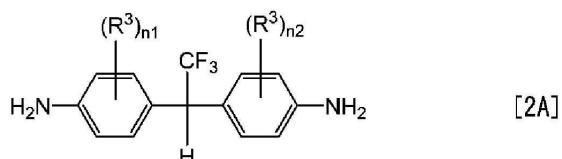


일반식 [2] 중,

$n_1$  및  $n_2$ 는 각각 독립하여 0~4의 정수이며,

$\text{R}^3$ 은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여 1가의 치환기를 나타낸다.

[화학식 13]

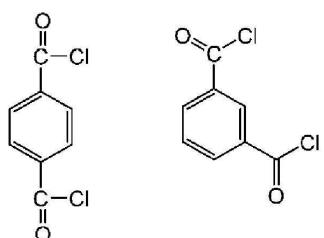
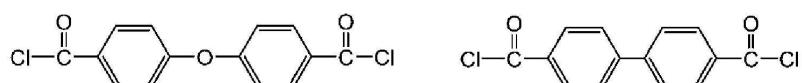


일반식 [2A] 중,

$n_1$ ,  $n_2$  및  $\text{R}^3$ 의 정의는 상기 일반식 [2]에 있어서의 그것들과 마찬가지이다.

[화학식 14]

[디카르본산 클로라이드]



## 청구항 29

제 28 항에 있어서,

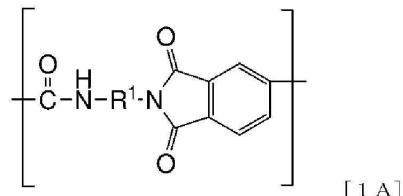
$R^3$ 이 알킬기, 알콕시기, 시클로알킬기, 아릴기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴옥시기, 아미노기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 시아노기, 니트로기, 실릴기 및 할로게노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 것인, 폴리아미드의 제조 방법.

## 청구항 30

이하 일반식 [1A]로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드이미드의 제조 방법에 있어서,

당해 제조 방법은, 일반식 [2A]로 나타내어지는 디아민과, 무수 트리멜리트산 클로라이드를 중축합시켜서, 일반식 [1A]로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드이미드를 얻는 공정을 포함하는, 폴리아미드이미드의 제조 방법.

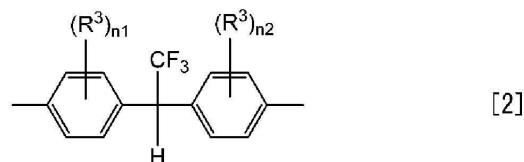
[화학식 15]



일반식 [1A] 중,

$R^1$ 은 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기이다.

[화학식 16]

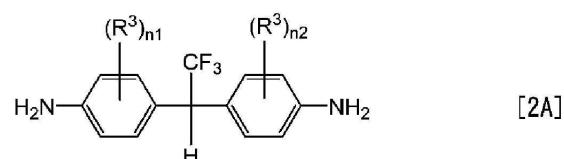


일반식 [2] 중,

$n_1$  및  $n_2$ 는 각각 독립하여 0~4의 정수이며,

$R^3$ 은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여 1가의 치환기를 나타낸다.

[화학식 17]



일반식 [2A] 중,  $n_1$ ,  $n_2$  및  $R^3$ 의 정의는 상기 일반식 [2]에 있어서의 그것들과 마찬가지이다.

## 청구항 31

광학 필름 또는 표시 장치용 기판의 제조 방법에 있어서,

제 14 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드 용액을 지지 기재에 도포하는 도포 공정과,

도포된 상기 폴리아미드 용액 중에 포함되는 용매를 건조시킴으로써, 폴리아미드를 포함하는 수지막을 얻는 건

조 공정과,

상기 수지막을 열처리하여 경화막으로 하는 경화 공정을 포함하는, 광학 필름 또는 표시 장치용 기판의 제조 방법.

### 청구항 32

광학 필름 또는 표시 장치용 기판의 제조 방법에 있어서,

제 17 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드이미드 용액 또는 제 20 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드아미드산 용액을 지지 기재에 도포하는 도포 공정과,

도포된 상기 폴리아미드이미드 용액 또는 상기 폴리아미드아미드산 용액 중에 포함되는 용매를 건조시킴으로써, 폴리아미드이미드 또는 폴리아미드아미드산을 포함하는 수지막을 얻는 건조 공정과,

상기 수지막을 열처리하여 경화막으로 하는 경화 공정을 포함하는, 광학 필름 또는 표시 장치용 기판의 제조 방법.

### 청구항 33

제 31 항 또는 제 32 항에 있어서,

상기 지지 기재가, 글라스, 실리콘 웨이퍼, 스테인리스, 알루미나, 구리, 니켈, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌글리콜테레프탈레이트, 폴리에틸렌글리콜나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리에테르아미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리에테르술폰, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리페닐렌술폰 및 폴리페닐렌설파이드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 것인, 광학 필름 또는 표시 장치용 기판의 제조 방법.

### 청구항 34

제 31 항 내지 제 33 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화막의 막두께가  $1\sim1000\mu\text{m}$ 인, 광학 필름 또는 표시 장치용 기판의 제조 방법.

### 청구항 35

제 31 항 내지 제 34 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 건조 공정은,  $50\sim250^\circ\text{C}$ 의 온도에서 실시되는, 광학 필름 또는 표시 장치용 기판의 제조 방법.

### 청구항 36

제 31 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화 공정은,  $150\sim400^\circ\text{C}$ 의 온도에서 실시되는, 광학 필름 또는 표시 장치용 기판의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드아미드산, 폴리아미드 용액, 폴리아미드이미드 용액, 폴리아미드아미드산 용액, 광학 필름, 표시 장치, 폴리아미드의 제조 방법, 폴리아미드이미드의 제조 방법, 및, 광학 필름 또는 표시 장치용 기판의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근, 유기 일렉트로루미네센스 디스플레이, 액정 디스플레이 및 전자 페이퍼 등의 표시 장치용 기판의 분야에서는, 디바이스의 경량화가 요구되고 있다.

[0003] 종래, 이들의 디바이스에 있어서는, 글라스 기판 상에 박막(薄膜) 트랜지스터나 투명 전극 등의 전자 소자가 형성되어 있다. 이 글라스 재료를, 유기 폴리머로 만들어진 광학 필름 또는 표시 장치용 기판으로 대체할 수 있으면, 박형화(薄型化)나 경량화가 도모될 수 있다.

- [0004] 한편, 스마트 폰, 태블릿형 PC 등의 디스플레이를 구비한 전자기기에 있어서, 디스플레이 표면의 투명 기판을 보호하기 위하여, 커버 필름을 첨합(貼合)하는 경우가 있다.
- [0005] 폴리아미드는, 우수한 내열성, 기계 특성, 전기 특성을 가지고 있어, 공업 재료로서 유용하다. 그리고, 폴리아미드를 광학 필름 등에 적용하는 것도 시도되고 있다.
- [0006] 일례로서, 특허문헌 1에는, 광학용 폴리아미드 필름으로서, 함(含)불소 폴리아미드가 개시되어 있다.
- [0007] 다른 예로서, 특허문헌 2에는, 헥사플루오로이소프로판을 기(이하, HFIP)라고 부르는 경우가 있다)를 가지는 함불소 폴리아미드가 개시되어 있다. 특허문헌 2에 의하면, 이 함불소 폴리아미드는, 양호한 투명성, 저(低)굴절률성, 저(低)유전성 등을 가진다.

## 선행기술문헌

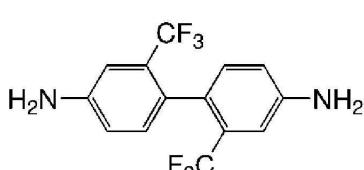
### 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 국제공개 제2004/039863호  
 (특허문헌 0002) 일본국 공개특허 특개2007-119504호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0009] 일반적으로, 폴리아미드(특히 방향환 함유 폴리아미드)는, 우수한 내열성, 기계 특성, 전기 특성을 가지고 있다. 한편, 폴리아미드에 대해서는, 그 강직성이나 분자 사이에서의 강한 수소 결합에 의해, 용매에 대한 용해성이 낮으며, 한정된 용매(유기 용매)에 밖에 용해되지 않거나, 용매에 용해된 폴리아미드가 진탕 등의 외부 자극에 의해 석출하거나 하는 문제가 있었다. 외부 자극에 의해 폴리아미드 용액으로부터 폴리아미드가 석출하는 문제가 있는 경우, 공업적으로는, 폴리아미드 용액이 배관에 막히는 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [0010] 또한, 함불소 폴리아미드를 중합하기 위한 모노머 원료 중, 용이하게 입수 가능한 것으로서, 하기 식으로 나타내어지는, 트리플루오로메틸기를 가지는 방향족 디아민이 있다.
- [0011] 그러나, 하기 식의 모노머를 이용하여 합성한 폴리아미드에 대해서는, 성막성이 점에서 개선의 여지가 있었다.
- [0012] [화학식 1]



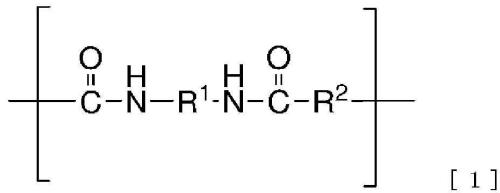
- [0013]
- [0014] 상기 사정을 감안하여, 본 발명자들은, 이번에, 용매 용해성이 높으며, 성막성이 양호한 폴리아미드계 수지를 제공하는 것을 목적으로 하여, 검토를 행하였다.

### 과제의 해결 수단

- [0015] 검토의 결과, 본 발명자들은, 1,1,1-트리플루오로-2,2-에탄디일기(-C(CF<sub>3</sub>)H-)를 가지는 방향족 디아민과, 디카르본산 모노머 및/또는 그 유도체와의 반응으로 얻어지는 폴리아미드 등이, 상기 과제를 해결할 수 있다고 하는 지견을 얻었다.
- [0016] 본 발명의 폴리아미드는, 이하 일반식 [1]로 나타내어지는 구조 단위를 가진다.

[0017]

[화학식 2]



[0018]

일반식 [1] 중,

[0019]

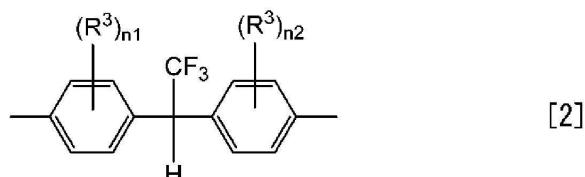
 $\text{R}^1$ 은 이하 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기이며,

[0020]

 $\text{R}^2$ 는 2가의 유기기이다.

[0021]

[화학식 3]



[0022]

일반식 [2] 중,

[0023]

 $n_1$  및  $n_2$ 는 각각 독립하여 0~4의 정수이며,

[0024]

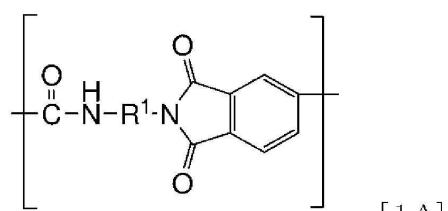
 $\text{R}^3$ 은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여 1가의 치환기를 나타낸다.

[0025]

본 발명의 폴리아미드이미드는, 이하 일반식 [1A]로 나타내어지는 구조 단위를 가진다.

[0026]

[화학식 4]

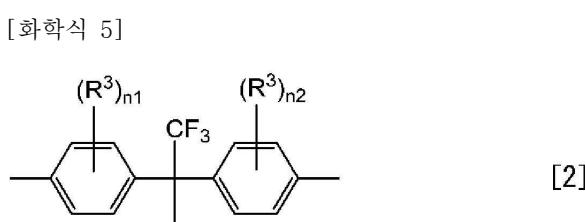


[0027]

일반식 [1A] 중,

[0028]

[화학식 5]



[0029]

일반식 [2] 중,

[0030]

 $n_1$  및  $n_2$ 는 각각 독립하여 0~4의 정수이며,

[0031]

 $\text{R}^3$ 은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여 1가의 치환기를 나타낸다.

[0032]

[화학식 6]

[0033]

일반식 [2] 중,

[0034]

 $n_1$  및  $n_2$ 는 각각 독립하여 0~4의 정수이며,

[0035]

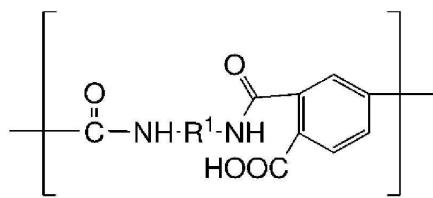
 $\text{R}^3$ 은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여 1가의 치환기를 나타낸다.

[0036]

본 발명의 폴리아미드아미드산은, 이하 일반식 [1B]로 나타내어지는 구조 단위를 가진다.

[0038]

[화학식 6]



[ 1 B ]

[0039]

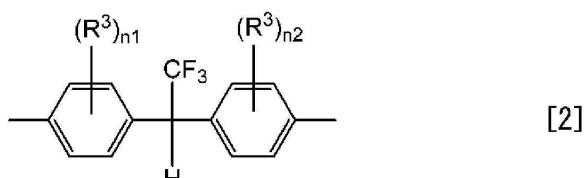
일반식 [1B] 중,

[0041]

 $R^1$ 은 이하 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기이다.

[0042]

[화학식 7]



[2]

[0043]

일반식 [2] 중,

[0045]

 $n_1$  및  $n_2$ 는 각각 독립하여 0~4의 정수이며,

[0046]

 $R^3$ 은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여 1가의 치환기를 나타낸다.

[0047]

본 발명의 폴리아미드 용액은, 상기의 폴리아미드와 유기 용매를 포함한다.

[0048]

본 발명의 폴리아미드이미드 용액은, 상기의 폴리아미드이미드와 유기 용매를 포함한다.

[0049]

본 발명의 폴리아미드아미드산 용액은, 상기의 폴리아미드아미드산과 유기 용매를 포함한다.

[0050]

본 발명의 광학 필름은, 상기의 폴리아미드를 포함한다.

[0051]

본 발명의 광학 필름은, 상기의 폴리아미드이미드를 포함한다.

[0052]

본 발명의 광학 필름은, 상기의 폴리아미드아미드산을 포함한다.

[0053]

본 발명의 광학 필름은, 상기의 폴리아미드이미드와 상기의 폴리아미드아미드산을 포함한다.

[0054]

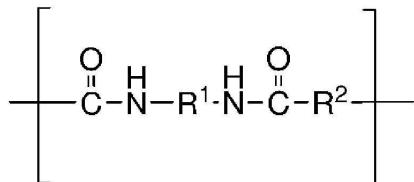
본 발명의 표시 장치는, 상기 중 어느 것의 광학 필름을 구비한다.

[0055]

본 발명의 폴리아미드의 제조 방법은, 이하 일반식 [1]로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드를 제조하는 방법에 있어서, 이하 일반식 [2A]로 나타내어지는 디아민과, 이하에서 선택되는 적어도 1개의 디카르본산 클로라이드를 중축합하여, 일반식 [1]로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드를 얻는 공정을 포함한다.

[0056]

[화학식 8]



[ 1 ]

[0057]

일반식 [1] 중,

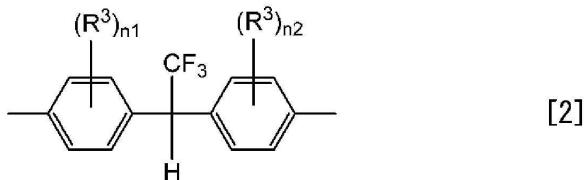
[0059]

 $R^1$ 은 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기이며,

[0060]

 $R^2$ 는 2가의 유기기이다.

[0061] [화학식 9]

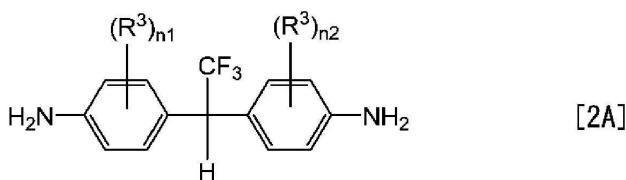


[0062]

[0063] 일반식 [2] 중,

[0064]  $n_1$  및  $n_2$ 는 각각 독립하여 0~4의 정수이며,[0065]  $R^3$ 은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여 1가의 치환기를 나타낸다.

[0066] [화학식 10]



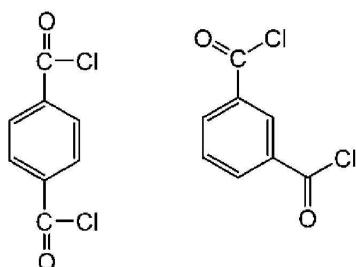
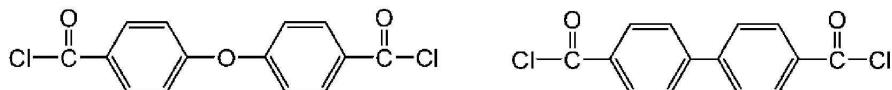
[0067]

[0068] 일반식 [2A] 중,

[0069]  $n_1$ ,  $n_2$  및  $R^3$ 의 정의는 일반식 [2]에 있어서의 그것들과 마찬가지이다.

[0070] [화학식 11]

[디카르본산 클로라이드]



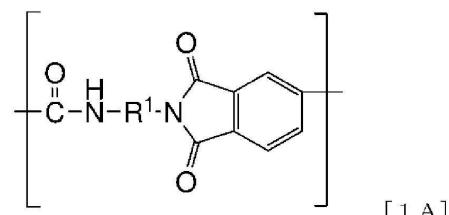
[0071]

[0072] 본 발명의 폴리아미드이미드의 제조 방법은, 이하 일반식 [1A]로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드이미드의 제조 방법에 있어서,

[0073]

일반식 [2A]로 나타내어지는 디아민과, 무수 트리멜리트산 클로라이드를 충축합시켜서, 일반식 [1A]로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드이미드를 얻는 공정을 포함한다.

[0074] [화학식 12]

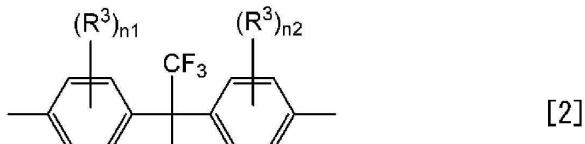


[0075]

[0076] 일반식 [1A] 중,

[0077]  $R^1$ 은 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기이다.

[0078] [화학식 13]



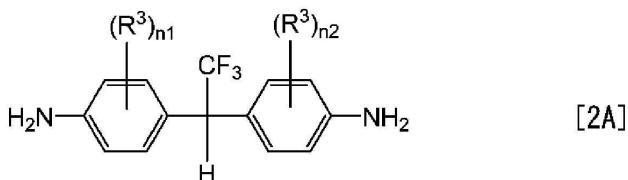
[0079]

[0080] 일반식 [2] 중,

[0081]  $n_1$  및  $n_2$ 는 각각 독립하여 0~4의 정수이며,

[0082]  $R^3$ 은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여 1가의 치환기를 나타낸다.

[0083] [화학식 14]



[0084]

[0085] 일반식 [2A] 중,  $n_1$ ,  $n_2$  및  $R^3$ 의 정의는 일반식 [2]에 있어서의 그것들과 마찬가지이다.

### 발명의 효과

[0086] 본 발명에 의해, 용매 용해성이 높으며, 제막성이 양호하고, 광학 필름으로서의 투명성이나 내열성이 우수한 막을 형성 가능한 폴리아미드계 수지가 제공된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0087] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여, 상세하게 설명한다.

[0088] 본 명세서 중, 수치 범위의 설명에 있어서의 「X~Y」라는 표기는, 특별히 언급하지 않는 한, X 이상 Y 이하를 나타낸다. 예를 들면, 「1~5질량%」란 「1질량% 이상 5질량% 이하」를 의미한다.

[0089] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환인지 무치환인지를 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 가지지 않는 것과 치환기를 가지는 것의 양방을 포함하는 것이다. 예를 들면 「알킬기」란, 치환기를 가지지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 가지는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.

[0090] 본 명세서에 있어서의 「유기기」라는 말은, 특별하게 언급하지 않는 한, 유기 화합물로부터 1개 이상의 수소 원자를 제외한 원자단을 의미한다. 예를 들면, 「1가의 유기기」란, 임의의 유기 화합물로부터 1개의 수소 원자를 제외한 원자단을 나타낸다.

[0091] 본 명세서 중의 화학식에 있어서, 「Me」의 표기는, 메틸기( $CH_3$ )를 나타낸다.

[0092] 본 명세서 중, 「플루오랄」이라는 말은, 트리플루오로아세트알데히드를 의미한다.

[0093] 본 명세서 중, 「(메타)아크릴로일기」라는 말은, 아크릴로일기와 메타크릴로일기의 양방을 포함한다.

[0094] 본 명세서에 있어서의 「중량 평균 분자량」은, 특별히 언급하지 않는 한, 젤 페미에이션 크로마토그래피(이하, 「GPC」라고 칭하는 경우가 있다)에 의해 측정하고, 표준 폴리스티렌 검량선을 이용하여 폴리스티렌 환산하여 얻어지는 값이다.

[0095] 본 명세서에 있어서, 「폴리아미드계 수지」 「폴리아미드 등」의 어구는, 폴리아미드, 폴리아미드이미드 및 폴

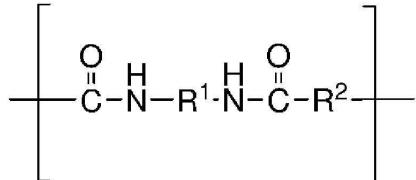
리아미드아미드산을 포괄하는 개념으로서 이용된다. 이들은, 1,1,1-트리플루오로-2,2-에탄디일기(-C(CF<sub>3</sub>)H-)를 포함하는 점이나, 아미드 결합을 포함하는 점에서 공통된다.

[0096] 이하에서는, 폴리아미드, 폴리아미드이미드 및 폴리아미드아미드산 각각에 대하여 설명한다.

[0097] [폴리아미드]

[0098] 본 실시형태의 폴리아미드는, 하기 일반식 [1]로 나타내어지는 구조 단위를 적어도 가진다.

[0099] [화학식 15]



[ 1 ]

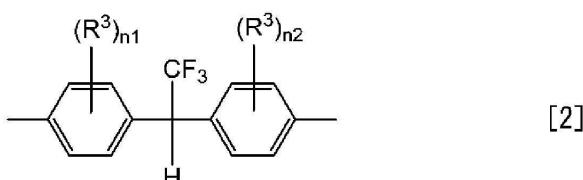
[0100]

일반식 [1] 중,

[0102] R<sup>1</sup>은 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기이며,

[0103] R<sup>2</sup>는 2가의 유기기이다.

[0104] [화학식 16]



[0105]

일반식 [2] 중,

[0107] n<sub>1</sub> 및 n<sub>2</sub>는 각각 독립하여 0~4의 정수이며,

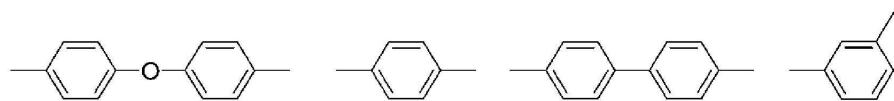
[0108] R<sup>3</sup>은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여 1가의 치환기를 나타낸다.

[0109] 일반식 [1]에 있어서, R<sup>1</sup>에 있어서의 2가의 유기기는, 직쇄(直鎖) 혹은 분기의 지방족 탄화수소기, 치환식기 또는 방향환으로 이루어지는 군에서 선택되는 유기기를 포함하는 것이 바람직하다. 내열성의 관점에서는, R<sup>2</sup>는 치환식기를 포함하거나, 또는 방향환을 포함하는 것이 바람직하다.

[0110] R<sup>2</sup>는, 구조 중에 불소 원자, 염소 원자, 산소 원자, 유황 원자 또는 질소 원자를 함유하고 있어도 된다. 또한, 구조 중에 수소 원자를 가지는 경우에는, 그 수소 원자의 일부 또는 전부가, 알킬기, 플루오로알킬기, 카르복실기, 히드록시기 또는 시아노기로 치환되어 있어도 된다.

[0111] R<sup>2</sup>는, 이하 중 어느 것의 2가의 유기기인 것이 바람직하다.

[0112] [화학식 17]



[0113]

[0114] 일반식 [1]에 있어서의 R<sup>1</sup>, 즉, 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기에 있어서, n<sub>1</sub> 및 n<sub>2</sub>는 각각 독립하여 0~4의 정수이다.

[0115] R<sup>3</sup>은 복수 존재하는 경우에는 각각 독립하여, 1가의 치환기를 나타낸다. 1가의 치환기는 특별하게 한정되는 것

은 아니지만, 예를 들면, 알킬기, 알콕시기, 시클로알킬기, 아릴기, (메타)아크릴로일기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴옥시기, 아미노기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 시아노기, 니트로기, 실릴기, 카르복시기, 카르복시알킬기 및 할로게노기(예를 들면, 플루오로기) 등을 들 수 있다. 이들은 추가로 불소 원자나 카르복시기 등의 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0116]  $R^3$ 의 1가의 치환기로서는, 알킬기, 알콕시기, 불소화 알킬기(예를 들면, 트리플루오로메틸기), 할로게노기(예를 들면, 플루오로기) 및 니트로기가 바람직하다.

[0117]  $R^3$ 에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기의 알킬기를 구체적으로 들 수 있다. 그중에서도, n-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-프로필기, i-프로필기, 에틸기 및 메틸기가 바람직하고, 에틸기와 메틸기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더 바람직하다.

[0118]  $R^3$ 에 있어서의 알콕시기로서는, 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기의 알콕시기를 구체적으로 들 수 있다. 그중에서도, n-부톡시기, s-부톡시기, 이소부톡시기, t-부톡시기, n-프로포시, i-프로포시기, 에톡시기 및 메톡시기가 바람직하고, 에톡시기와 메톡시기가 특히 바람직하다.

[0119]  $R^3$ 에 있어서의 알킬기나 알콕시기 등의 1가의 치환기는, 그 임의의 탄소 상에, 할로겐 원자, 중합성기, 알콕시기, 할로알콕시기 등이, 임의의 수 또한 임의의 조합으로 치환된 것이어도 된다. 여기에서의 중합성기로서는, 에폭시기 함유기, 옥세타닐기 함유기, 탄소-탄소 이중 결합 함유기(예를 들면 비닐기, 알릴기) 등을 들 수 있다. 추가로,  $R^3$ 의 수가 2 이상인 경우, 이들 2개 이상의  $R^3$ 이 연결되어, 포화 또는 불포화의, 단환(單環) 또는 다환(多環)의, 탄소수 3~10의 환식기(環式基)를 형성하여도 된다.

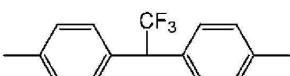
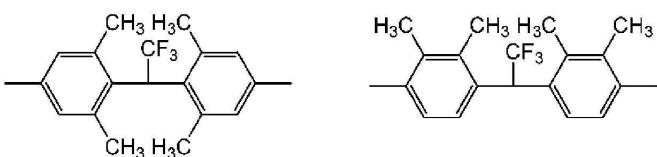
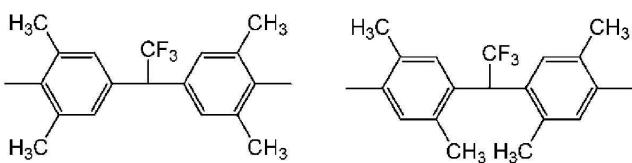
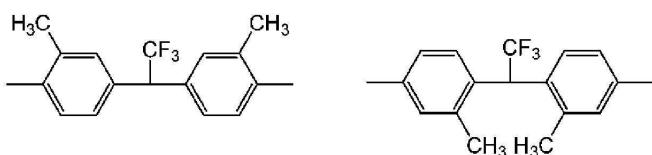
[0120] 일반식 [2]에 있어서,  $n_1$ 은 바람직하게는 0~2,  $n_2$ 는 바람직하게는 0~2이다.

[0121] 바람직한 일례로서,  $n_1$  및  $n_2$  중 일방 또는 양방은 0이 아니며(즉,  $n_1$  및  $n_2$  중 적어도 일방은 1~2이며), 또한,  $R^3$  중 적어도 1개는 메틸기이다. 일반식 [2] 중의 벤젠환이 적당한 수·크기의 치환기를 가짐으로써, 폴리아미드계 수지의 분자 운동성이 적절하게 억제된다고 생각된다. 그 결과, 양호한 성막성을 얻으면서, 예를 들면 한 층 내열성의 향상을 도모할 수 있는 경향이 있다.

[0122] 다른 바람직한 일례로서,  $n_1$  및  $n_2$  중 일방 또는 양방은 0이다.

[0123] 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기로서, 이하를 예시할 수 있다.

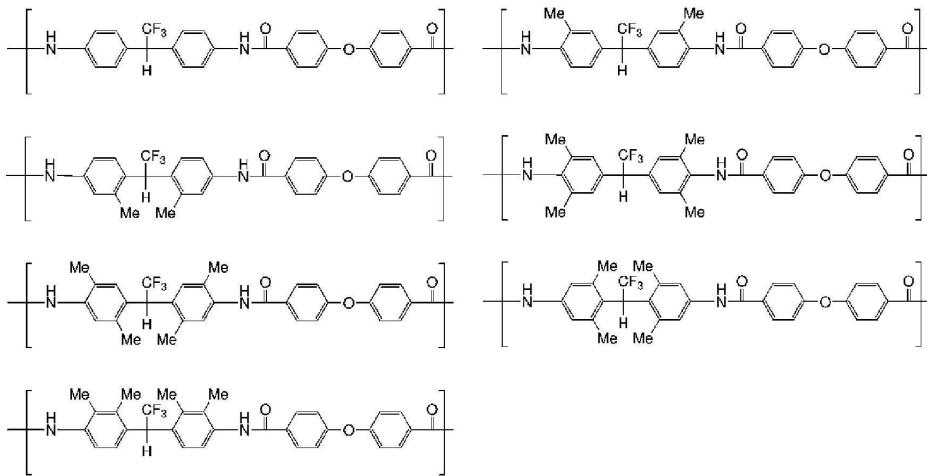
[화학식 18]



[0125]

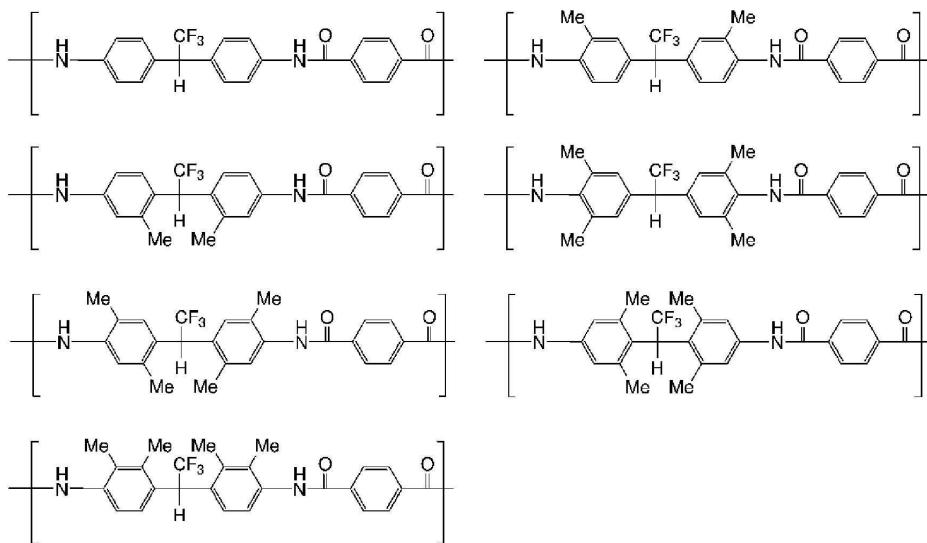
[0126] 본 실시형태의 폴리아미드는, 이하의 식 중 어느 것으로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드인 것이 특히 바람직하다.

[0127] [화학식 19]



[0128]

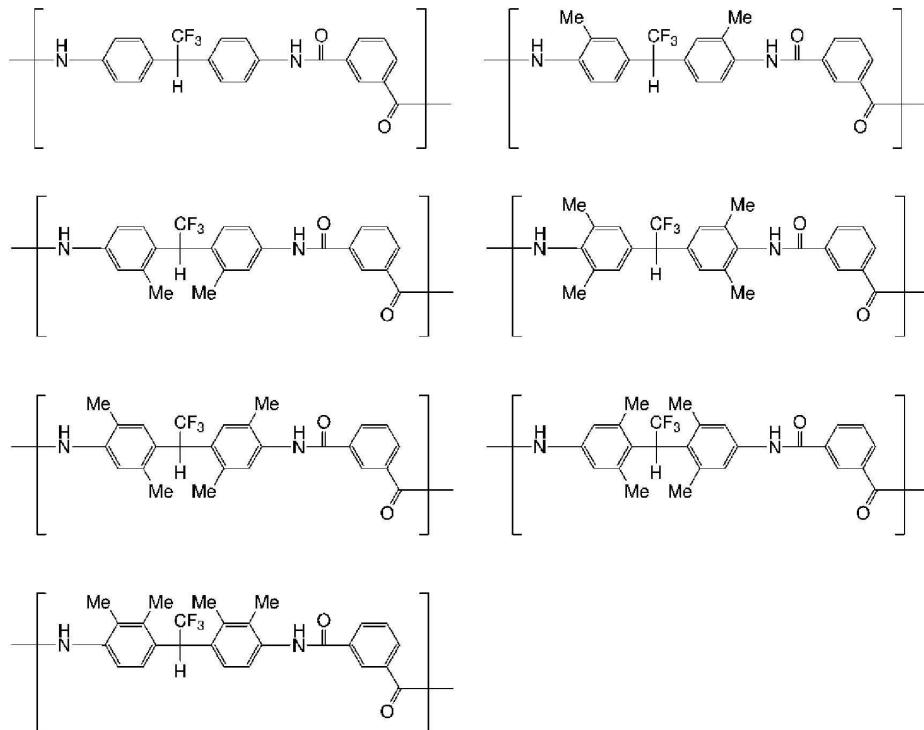
[0129] [화학식 20]



[0130]

[0131]

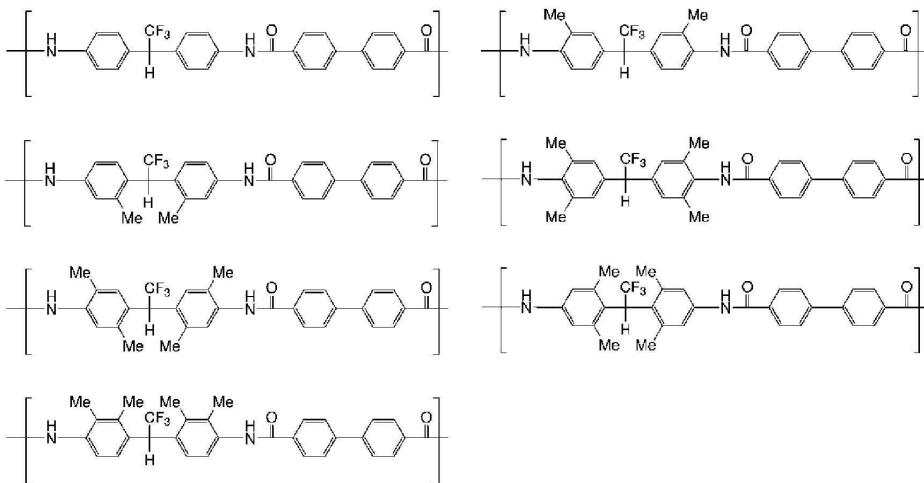
[화학식 21]



[0132]

[0133]

[화학식 22]



[0134]

[0135]

본 실시형태의 폴리아미드의 중량 평균 분자량은, 특별하게 한정되는 것은 아니다. 그러나, 폴리아미드를 광학 필름 또는 표시 장치용 기판으로서 사용하는 경우를 고려하면, 폴리아미드의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 1000~1000000, 보다 바람직하게는 30000~200000이다. 중량 평균 분자량이 적당한 값인 것에 의해, 제막성이나 막으로 하였을 때의 제(諸)성능이 보다 좋아지는 경향이 있다.

[0136]

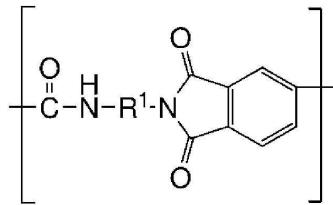
## [ 폴리아미드이미드 ]

[0137]

본 실시형태의 폴리아미드이미드는, 이하 일반식 [1A]로 나타내어지는 구조 단위를 겪어도 가진다.

[0138]

[화학식 23]



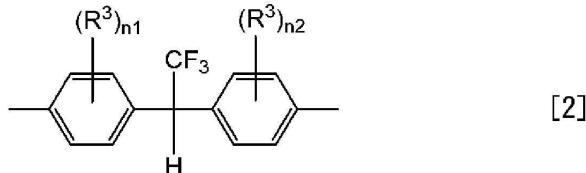
[ 1 A ]

[0139]

일반식 [1A] 중,  $R^1$ 은 이하 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기이다. 일반식 [2] 중,  $n_1$ ,  $n_2$  및  $R^3$ 의 정의나 바람직한 양태는, [폴리아미드]의 항에서 설명한 바와 같다.

[0141]

[화학식 24]

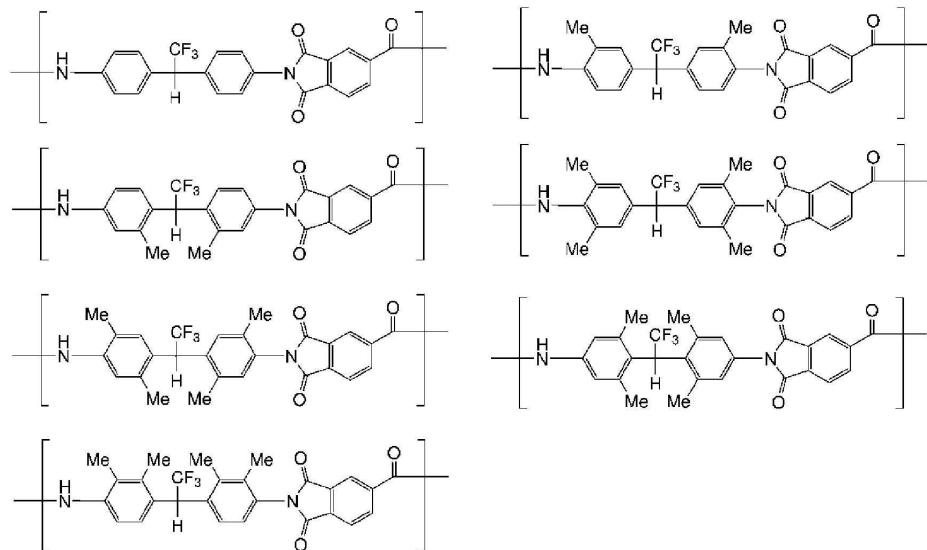


[0142]

일반식 [1A]로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 본 실시형태의 폴리아미드이미드는, 이하 중 어느 것으로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드이미드인 것이 특히 바람직하다.

[0144]

[화학식 25]



[0145]

본 실시형태의 폴리아미드이미드의 중량 평균 분자량은, 특별하게 한정되는 것은 아니다. 그러나, 폴리아미드이미드를 광학 필름 및 표시 장치용 기판으로서 사용하는 경우를 고려하면, 폴리아미드의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 1000~1000000, 보다 바람직하게는 30000~200000이다. 중량 평균 분자량이 적당한 값인 것에 의해, 제막성이나 막으로 하였을 때의 제성능이 보다 좋아지는 경향이 있다.

[0147]

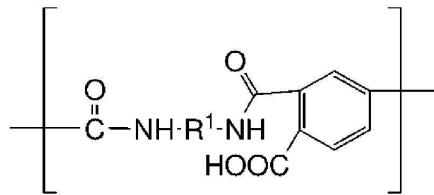
[폴리아미드아미드산]

[0148]

본 실시형태의 폴리아미드아미드산(폴리아미드아믹산)은, 적어도 이하 일반식 [1B]로 나타내어지는 구조 단위를 가진다.

[0149]

[화학식 26]



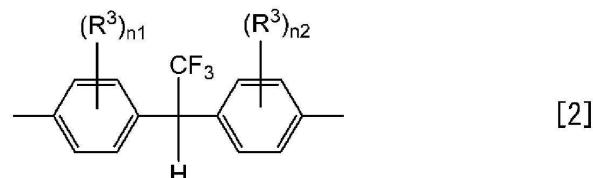
[1B]

[0150]

일반식 [1B] 중,  $R^1$ 은 이하 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기이다. 일반식 [2] 중,  $n_1$ ,  $n_2$  및  $R^3$ 의 정의나 바람직한 양태는, [폴리아미드]의 항에서 설명한 바와 같다.

[0152]

[화학식 27]



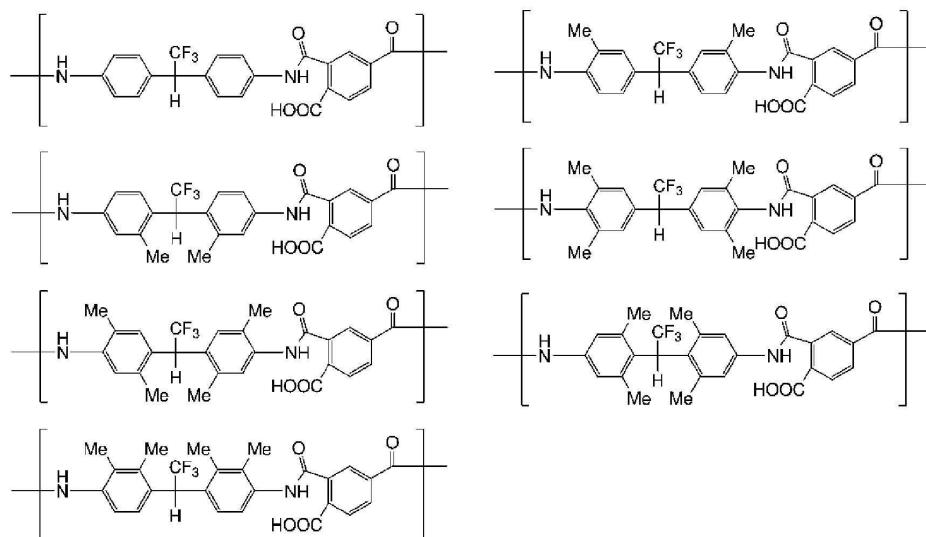
[2]

[0153]

본 실시형태의 폴리아미드아미드산은, 이하 중 어느 것으로 나타내어지는 구조 단위를 가지는 폴리아미드아미드산인 것이 특히 바람직하다.

[0155]

[화학식 28]



[0156]

본 실시형태의 폴리아미드아미드산의 중량 평균 분자량은, 특별하게 한정되는 것은 아니다. 그러나, 폴리아미드아미드산을 광학 필름 및 표시 장치용 기판으로서 사용하는 경우를 고려하면, 폴리아미드아미드산의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 1000~1000000, 보다 바람직하게는 30000~200000이다. 중량 평균 분자량이 적당한 값인 것에 의해, 제막성이나 막으로 하였을 때의 제성능이 보다 좋아지는 경향이 있다.

[0158]

본 실시형태의 폴리아미드, 폴리아미드아미드 및 폴리아미드아미드산은, 단독으로 이용하여도 되고, 2종 이상을 혼합하여 이용하여도 된다. 예를 들면 후술의 용액이나 광학 필름은, 폴리머로서, 폴리아미드, 폴리아미드아미드 또는 폴리아미드아미드산 중 1만을 포함하여도 되고, 이들 폴리머 중 2 이상을 포함하여도 된다.

[0159]

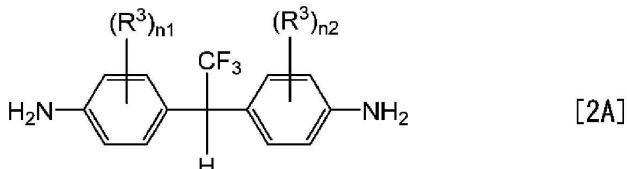
[폴리아미드의 제조 방법]

[0160]

본 실시형태의 폴리아미드(상기 식 [1])의 제조 방법은 특별하게 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 하기 일반식 [2A]로 나타내어지는 디아민과, 하기 일반식 (DC-1) 또는 (DC-2)로 나타내어지는 화합물의 반응에 의한 제조 방법을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 하기 디아민과, 하기 일반식 (DC-1) 또는 (DC-2)로 나타내어지는 화합물을, 유기 용매 중에서 축중합하여, 폴리아미드(상기 식 [1])를 제조하는 방법을 들 수 있다.

[0161] 이 축중합 반응은 -20~80°C에서 행할 수 있다. 반응에 있어서는, 디아민과 하기 일반식 (DC-1) 또는 (DC-2)로 나타내어지는 화합물을, 몰비로 나타내어 1대1로 반응시키는 것이 바람직하다. 반응 시간은 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 전형적으로는 1~24시간 정도이다.

[0162] [화학식 29]

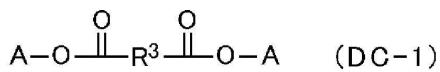


[0163]

[0164] 일반식 [2A] 중,  $n_1$ ,  $n_2$  및  $R^3$ 의 정의나 구체예는, 일반식 [2]에 있어서의 그것들과 마찬가지이다.

[0165] 덧붙여서 말하면, 일반식 [2A]로 나타내어지는 디아민은, 예를 들면, 아닐린 골격을 가지는 화합물과, 플루오랄을 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 반응의 상세는 후에 게시하는 실시예를 참조하기를 바란다.

[0166] [화학식 30]



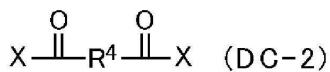
[0167]

일반식 (DC-1) 중,

[0169]  $R^3$ 의 정의 및 구체예는, 일반식 [2]에 있어서의  $R^3$ 과 마찬가지이며,

[0170] A는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 또는, 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기이다.

[0171] [화학식 31]



[0172]

일반식 (DC-2) 중,

[0174]  $R^4$ 의 정의 및 구체예는, 일반식 (DC-1)에 있어서의  $R^3$ 과 마찬가지이며,

[0175] X는, 각각 독립적으로, 불 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 또는 활성 에스테르기이다.

[0176]

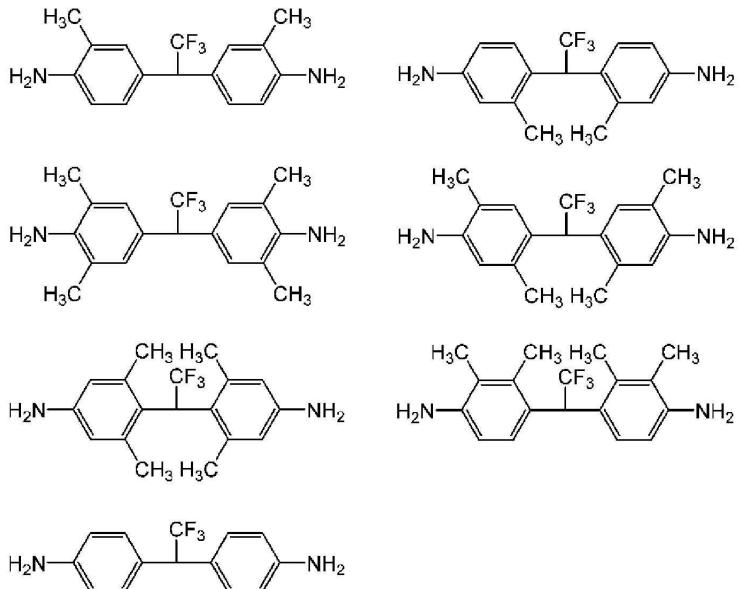
일반식 [2A]로 나타내어지는 디아민 중,  $R^3$ 은 일반식 [2]로 나타내어지는 2가의 유기기 중의  $R^3$ 과 같다.  $R^3$ 의 종류는 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면,  $R^3$ 이 알킬기인 경우, 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기의 알킬기를 들 수 있으며, 그중에서도 n-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-프로필기, i-프로필기, 에틸기 및, 메틸기가 바람직하고, 에틸기와 메틸기가 특히 바람직하다.

[0177]

일반식 [2A]로 나타내어지는 디아민으로서는, 이하의 구조의 디아민을 들 수 있다.

[0178]

[화학식 32]



[0179]

[0180]

일반식 (DC-2) 중, X가 「활성 에스테르기」인 화합물은, 예를 들면, 디카르본산과 활성 에스테르화제를 탈수 축합제의 존재 하에서 반응시킴으로써 얻어진다. 바람직한 탈수 축합제로서는, 예를 들면, 디시클로헥실카르보디이미드, 1-에톡시카르보닐-2-에톡시-1,2-디히드로퀴놀린, 1,1'-카르보닐디옥시-디-1,2,3-벤조트리아졸, N,N'-디숙신이미딜카보네이트 등을 들 수 있다. 바람직한 활성 에스테르화제로서는, N-히드록시숙신이미드, 1-히드록시벤조트리아졸, N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르본산 이미드, 2-히드록시이미노-2-시아노아세트산 에틸, 2-히드록시이미노-2-시아노아세트산 아미드 등을 들 수 있다.

[0181]

디카르본산 그 자체, 또는, 디카르본산 유도체의 근원이 되는 디카르본산의 구체예로서는, 지방족 디카르본산으로서의 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멘산, 수베르산, 아젤라산 또는 세바스산, 방향족 디카르본산으로서의 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 3,3'-디카르복실디페닐에테르, 3,4-디카르복실디페닐에테르, 4,4'-디카르복실디페닐에테르, 3,3'-디카르복실디페닐메탄, 3,4-디카르복실디페닐메탄, 4,4'-디카르복실디페닐메탄, 3,3'-디카르복실디페닐디플루오로메탄, 3,4-디카르복실디플루오로메탄, 4,4'-디카르복실디플루오로메탄, 3,3'-디카르복실디페닐술폰, 3,4-디카르복실디페닐술폰, 4,4'-디카르복실디페닐술폰, 3,3'-디카르복실디페닐설파이드, 3,4-디카르복실디페닐설파이드, 4,4'-디카르복실디페닐설파이드, 3,3'-디카르복실디페닐케톤, 3,4-디카르복실디페닐케톤, 4,4'-디카르복실디페닐케톤, 3,3'-디카르복실디페닐메탄, 3,4-디카르복실디페닐메탄, 4,4'-디카르복실디페닐메탄, 2,2-비스(3-카르복시페닐)프로판, 2,2-비스(3,4'-카르복시페닐)프로판, 2,2-비스(4-카르복시페닐)프로판, 2,2-비스(3-카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3,4'-카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 1,3-비스(3-카르복시페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-카르복시페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-카르복시페녹시)벤젠, 3,3'-(1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴))비스벤조산, 3,4'-(1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴))비스벤조산, 4,4'-(1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴))비스벤조산, 2,2-비스(4-(3-카르복시페녹시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-(4-카르복시페녹시)페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-(3-카르복시페녹시)페닐)설파이드, 2,2-비스(4-(4-카르복시페녹시)페닐)설파이드, 2,2-비스(4-(3-카르복시페녹시)페닐)술폰 또는 2,2-비스(4-(4-카르복시페녹시)페닐)술폰, 퍼플루오로노네닐옥시기 함유 디카르본산으로서의 4-(퍼플루오로노네닐옥시)프탈산, 5-(퍼플루오로노네닐옥시)이소프탈산, 2-(퍼플루오로노네닐옥시)테레프탈산 또는 4-메톡시-5-(퍼플루오로노네닐옥시)이소프탈산, 퍼플루오로헥세닐옥시기 함유 디카르본산으로서의 4-(퍼플루오로헥세닐옥시)프탈산, 5-(퍼플루오로헥세닐옥시)이소프탈산, 2-(퍼플루오로헥세닐옥시)테레프탈산 또는 4-메톡시-5-(퍼플루오로헥세닐옥시)이소프탈산을 예시할 수 있다.

[0182]

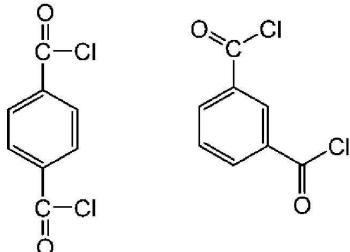
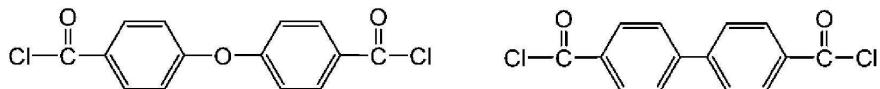
디카르본산 또는 그 유도체는, 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.

[0183]

특히 바람직한 디카르본산 유도체는, 이하이다

[0184]

[화학식 33]



[0185]

[0186]

일반식 [2A]에 해당하는 디아민과, 일반식 [2A]에 해당하지 않는 디아민(다른 디아민 화합물)을 병용하여도 된다. 다른 디아민 화합물의 예로서는, 입수의 용이성으로부터, o-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 2,5-디아미노톨루엔, 4-디아미노-m-크실렌, 2,4-디아미노크실렌, 2,2-비스(4-(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 등을 들 수 있다. 투명성의 저하가 적은 2,2-비스(4-(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판이 특히 바람직하다. 이들은, 단독으로 이용하여도 되고, 2종류 이상 병용하여도 된다.

[0187]

축중합 반응에 사용할 수 있는 유기 용매는, 원료 화합물이 용해되면 특별하게 제한되는 것은 아니다. 유기 용매로서는, 아미드계, 에테르계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 할로겐계 용매, 락тон계 용매 등을 들 수 있다. 구체적으로는, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸포름아미드, 헥사메틸인산 트리아미드, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 디페닐에테르, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 트리옥산, 벤젠, 아니솔, 닉트로벤젠, 벤조니트릴, 클로로포름, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, ε-발레로락톤, γ-카프로락톤, ε-카프로락톤, α-메틸-γ-부티로락톤 등을 들 수 있다. 이들의 유기 용매는 단독으로 이용하여도 되고, 2종 이상을 병용하여도 된다.

[0188]

반응 종료 후, 잔존 모노머나 저(低)분자량체를 제거할 목적으로, 물 또는 알코올 등의 빈용매(貧溶媒)를 이용하여, 침전, 단리(單離) 정제 등의 조작을 행하여도 된다. 단리 정제된 분체상(狀)의 폴리아미드를 그대로 어떠한 용도에 이용하여도 되고, 분체상의 폴리아미드를 다시 유기 용매에 용해시키고, 그리고 폴리아미드 용액을 조제하여도 된다(폴리아미드 용액에 대해서는 다시 후술한다).

[0189]

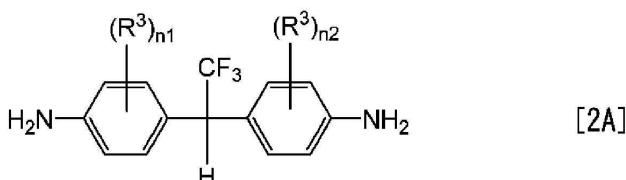
[폴리아미드아미드산 및 폴리아미드이미드의 제조 방법]

[0190]

본 실시형태의 폴리아미드이미드(상기 식 [1A])의 제조 방법은 특별하게 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 하기 일반식 [2A]로 나타내어지는 디아민과, 무수 트리멜리트산 클로라이드의 반응에 의한 제조 방법을 들 수 있다.  $n_1$ ,  $n_2$  및  $R^3$ 의 정의나 구체예는, 일반식 [2]에 있어서의 그것들과 마찬가지이다.

[0191]

[화학식 34]

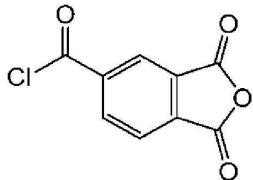


[0192]

[0193]

[화학식 35]

[무수 트리멜리트산 클로라이드]



[0194]

제조 방법의 예로서는,

[0195]

(i) 먼저, 상기 디아민과 무수 트리멜리트산 클로라이드를, 유기 용매 중에서 축중합하여 폴리아미드아미드산 (상기 식 [1B])을 얻고,

[0196]

(ii) 그 폴리아미드아미드산을 탈수환화(脫水環化)한다,

[0197]

고 하는 순서를 들 수 있다.

[0198]

(i)의 축중합 반응은 -20~80°C에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 디아민과 무수 트리멜리트산 클로라이드를, 1대1의 농도비로 반응시키는 것이 바람직하다. 반응 시간은 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 전형적으로는 1~24시간 정도이다.

[0199]

(ii)의 탈수환화는, 통상, 폴리아미드아미드산 또는 그 용액을 100~350°C(바람직하게는 120~300°C)에서 가열함으로써 행할 수 있다. 가열의 시간은 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 전형적으로는 1~24시간 정도이다. 이 가열을 행하지 않거나, 또는 가열이 불충분한 경우, 폴리아미드아미드가 얻어지지 않거나, 또는, 폴리아미드아미드산의 함유량이 비교적 많은 폴리아미드아미드의 함유량이 비교적 적은 폴리머 혼합물이 얻어진다. 한편, 탈수환화를 충분하게 진행시키기 위하여, 계(系) 중에 무수 아세트산이나 염기 촉매(페리딘 등)를 추가하여도 된다.

[0200]

축중합 반응에 사용할 수 있는 유기 용매는, 원료 화합물이 용해되면 특별하게 제한되는 것은 아니다. 유기 용매로서는, 아미드계, 에테르계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 할로겐계 용매, 락톤계 용매 등을 들 수 있다. 구체적으로는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸포름아미드, 헥사메틸인산 트리아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 디페닐에테르, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 디옥산, 트리옥산, 벤젠, 아니솔, 니트로벤젠, 벤조니트릴, 클로로포름, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, ε-발레로락톤, γ-카프로락톤, ε-카프로락톤, α-메틸-γ-부티로락톤 등을 들 수 있다. 이들의 유기 용매는 단독으로 이용하여도 되고, 2종 이상을 병용하여도 된다.

[0201]

반응 종료 후, 잔존 모노머나 저분자량체를 제거할 목적으로, 물 또는 알코올 등의 빈용매를 이용하고, 침전, 단리 정제 등의 조작을 행하여도 된다. 단리 정제된 분체상의 폴리아미드아미드 및/또는 폴리아미드아미드산을 그대로 어떠한 용도에 이용하여도 되고, 분체상의 폴리아미드를 다시 유기 용매에 용해시켜서 폴리머 용액을 조제하여도 된다(폴리머 용액에 대해서는 이하에 서술한다).

[0202]

[용액]

[0203]

상기의 폴리아미드, 폴리아미드아미드, 및/또는 폴리아미드아미드산을 유기 용매에 용해시킨 용액은, 광학 필름의 제조 등에 바람직하게 이용할 수 있다.

[0204]

유기 용매로서는, 본 실시형태와 관련되는 폴리아미드, 폴리아미드아미드, 및 폴리아미드아미드산이 용해되면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들면, 상기 서술의 축중합 반응에 사용할 수 있는 유기 용매로 든 것과 마찬가지의 종류의 유기 용매를 들 수 있다. 유기 용매는 단독 용매여도 되고, 혼합 용매여도 된다.

[0205]

용액 중의, 폴리아미드, 폴리아미드아미드, 및/또는 폴리아미드아미드산의 농도는, 얻고자 하는 광학 필름의 두께 등을 고려하여 적절히 조정하면 된다. 용액 중의, 폴리아미드, 폴리아미드아미드, 및/또는 폴리아미드아미드산의 농도는, 전형적으로는 0.1~50질량%, 바람직하게는 1~40질량%, 보다 바람직하게는 1~35질량%이다.

[0206]

덧붙여서 말하면, 용액은, 폴리아미드, 폴리아미드아미드, 및/또는 폴리아미드아미드산과, 유기 용제「만」, 즉, 수지와 유기 용제만으로 구성되어도 되고, 이들 이외의 임의 성분을 포함하여도 된다. 임의 성분은, 성막

성이나 도포성 향상, 용액으로의 추가 기능의 부여를 위하여, 용액에 첨가된다. 임의 성분의 예로서는, 계면 활성제, 레벨링제, 소포제, 산화방지제, 감광제(퀴논디아지드계 화합물 등)를 들 수 있다.

[0208] 단, 용액을 이용하여 광학 필름이나 표시 장치용 기판을 작성하는 경우, 용액이 감광성일 필요는 없다. 따라서, 용액은, 통상, 감광제를 포함하지 않거나, 포함하여도 그 양은 불휘발 성분 중 1질량% 이하이다.

[0209] [광학 필름 및 표시 장치용 기판, 및, 표시 장치]

[0210] 상기 서술의 폴리아미드, 폴리아미드아미드 및/또는 폴리아미드아미드산의 용액을 가열 처리함으로써, 광학 필름이나 표시 장치용 기판을 제조할 수 있다.

[0211] 구체적으로는, 광학 필름이나 표시 장치용 기판은,

[0212] · 상기 서술의 폴리아미드, 폴리아미드아미드 및/또는 폴리아미드아미드산의 용액을 지지 기재(基材)에 도포하는 도포 공정,

[0213] · 도포된 용액 중의 용매를 건조시킴으로써 수지막을 얻는 건조 공정,

[0214] · 수지막을 열처리하여 경화막으로 하는 경화 공정,

[0215] 을 거쳐서 얻을 수 있다.

[0216] 덧붙여서 말하면, 건조 공정과 경화 공정은, 별개의 공정이어도 되고, 연속한 공정(건조 공정과 경화 공정의 사이에서, 가열이 도중에 끊어지지 않는다)이어도 된다.

[0217] 또한, 광학 필름이나 표시 장치용 기판을 이용함으로써, 표시 장치를 제조할 수 있다.

[0218] 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.

[0219] · 도포 공정

[0220] 도포 공정에서 사용되는 도포 방법은, 특별히 제한되는 것은 아니며, 공지의 방법을 채용할 수 있다. 원하는 도포 두께나 용액 점도 등에 따라, 스판 코터, 바 코터, 독터 블레이드 코터, 에어 나이프 코터, 룰 코터, 로터리 코터, 플로우 코터, 다이 코터, 립 코터 등의 공지의 도포 장치를 적절히 사용할 수 있다.

[0221] 지지 기재는 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 무기 기재 또는 유기 기재가 적당하다. 구체적으로는 글라스, 실리콘 웨이퍼, 스테인리스, 알루미나, 구리, 니켈, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌글리콜테레프탈레이트, 폴리에틸렌글리콜나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리아미드아미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리에테르술폰, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리페닐렌술폰, 폴리페닐렌설파이드 등을 예시할 수 있다.

[0222] 이들 중, 내열성의 관점에서, 무기 기재를 이용하는 것이 바람직하고, 글라스, 실리콘 웨이퍼, 스테인리스 등의 무기 기재를 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0223] 도포 공정에 있어서의 도포량은, 용액 중의 수지 성분의 농도나, 도포 장치의 설정 등에 의해 적절히 조정할 수 있다. 도포량은, 최종적으로 얻어지는 경화막의 두께가  $1\sim1000\mu\text{m}$ 가 되도록 조정하는 것이 바람직하고,  $5\sim500\mu\text{m}$ 가 되도록 조정하는 것이 보다 바람직하다. 경화막이 적절하게 두꺼움으로써, 광학 필름 또는 표시 장치용 기판의 강도가 보다 높아진다. 또한, 경화막이 지나치게 두껍지 않음으로써, 광학 필름 또는 표시 장치용 기판의 균일성(평탄성 등)이 보다 높아진다.

[0224] · 건조 공정

[0225] 건조 공정에 있어서는, 도포 공정에서 도포된 용액 중에 포함되는 용매를 건조시킴으로써, 수지막을 얻는다.

[0226] 건조 공정에서 용매를 건조시킬 때의 온도는, 유기 용매의 종류에도 의하지만,  $50\sim250^\circ\text{C}$ 가 바람직하고,  $80\sim200^\circ\text{C}$ 가 보다 바람직하고,  $100\sim180^\circ\text{C}$ 가 보다 더 바람직하고,  $100\sim150^\circ\text{C}$ 가 특히 바람직하다. 온도를  $50^\circ\text{C}$  이상으로 함으로써, 확실하게 건조시킬 수 있다. 또한, 온도를  $250^\circ\text{C}$  이하로 함으로써, 막의 균일성을 한층 높일 수 있다. 건조 공정의 시간은 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 1분~2시간, 구체적으로는 3분~1시간 정도로 할 수 있다.

[0227] · 경화 공정

[0228] 경화 공정에 있어서는, 건조 공정으로 얻어진 수지막을 열처리하여 경화막으로 한다. 경화막을 지지 기재로부터

터 박리함으로써 광학 필름을 얻을 수 있다. 또는, 적당한 지지 기재를 이용함으로써, 지지 기재 상에 경화막이 형성된 표시 장치용 기판을 얻을 수 있다.

[0229] 경화 공정에서는, 수지막을 고온으로 열처리함으로써 경화막을 얻는다. 이 공정에서는, 용매 제거 공정에서 제거할 수 없었던 잔존 용매의 제거, 물리 특성의 개선 등도 기대된다. 특히, 수지막이 폴리아미드아미드산을 포함하는 경우, 이 열처리에 의해 이미드환화가 진행하여, 내열성이 대단히 양호한 경화막(폴리아미드이미드를 포함한다)을 얻을 수 있다.

[0230] 덧붙여서 말하면, 경화 조건에 따라서는 이미드환화가 완전하게는 진행되지 않으며, 이 경우에는 폴리아미드이미드와 폴리아미드아미드산을 포함하는 경화막(광학 필름)이 얻어진다. 경화 조건을 조정함으로써 의도적으로 폴리아미드아미드산을 잔존시켜서, 막 물성을 조정하는(예를 들면 유연성을 높이는) 것 같은 것도 생각할 수 있다.

[0231] 경화 온도는, 150~400°C가 바람직하고, 200~300°C가 보다 바람직하다. 150°C 이상인 것에 의해 충분한 경화(경우에 따라서는 이미드환화)를 기대할 수 있다. 또한, 400°C 이하인 것에 의해 균일/평탄한 경화막을 얻기 쉽다.

[0232] 경화 공정에 있어서는, 온도는 일정하여도 되고, 승온이나 강온을 행하여도 된다.

[0233] 경화 시간은 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 통상, 0.5~5시간 정도로 조정하면 된다.

[0234] 경화 공정에 있어서의 가열은, 이너트 가스 오븐이나 핫플레이트, 상자형 건조기, 컨베이어형 건조기의 장치를 이용하여 행하는 것이 바람직하다. 물론, 이들의 장치를 사용하지 않더라도 가열을 할 수 있으면 된다.

[0235] 경화 공정에 있어서의 가열은, 폴리이미드 등의 산화의 방지나 용매 제거의 관점에서, 불활성 가스 기류 하에서 행하는 것이 바람직하다. 불활성 가스로서는, 질소, 아르곤 등을 들 수 있다. 불활성 가스의 유속은 1~5L/분이 바람직하다. 불활성 가스의 유속이 1L/분보다 느리면 용매 제거·수지막의 경화가 불충분하게 되는 경우가 있으며, 5L/분보다 빠르면 수지막 표면만의 건조가 생겨 깨짐 등의 발생의 원인이 되는 경우가 있다.

[0236] 사용 용도 및 목적에 따라서는, 본 실시형태의 폴리아미드 및 폴리아미드이미드를 포함하는 기판(이하, 폴리아미드 기판 및 폴리아미드이미드 기판이라고 표현하는 경우가 있다.)을 얻기 위해서는, 가열 공정 후에 지지 기재로부터 폴리아미드막 및 폴리아미드이미드막을 박리하고, 그것을 폴리아미드 기판 및 폴리아미드이미드 기판으로 하는 박리 공정이 필요로 된다. 박리 공정은, 상기 가열 공정 후, 실온(20°C)으로부터 400°C 정도까지 냉각한 후, 실시할 수 있다. 이 때, 박리를 용이하게 행하기 위해서는, 지지 기재에 박리제를 도포하여도 된다. 그 때의 박리제는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 실리콘계 또는 불소계의 박리제를 들 수 있다.

[0237] [성능, 특성 등에 대하여]

[0238] 본 실시형태의 폴리아미드 등, 또한, 폴리아미드 등을 포함하는 광학 필름 및 표시 장치용 기판은, 양호한 성형 가공성, 투명성 및 내열성을 가지는 경향이 있다. 이는, 아마,  $-C(CF_3)H-$ 기에 의한 바가 크다고 생각된다. 즉, 본 실시형태의 폴리아미드 등의 주쇄(主鎖)는, 종래의  $-C(CF_3)_2-$ 기를 가지는 폴리아미드에 비하여  $CF_3$ 기가 1개 적은 것에 의해 유연해진거라 생각되며, 이 유연성이 양호한 성형 가능성에 연결된다고 생각된다. 한편, 본 실시형태의 폴리아미드 등은, 구조 단위 중에 적어도 1개는  $CF_3$ 를 포함하고 있는 것에 의해, 경화막으로 하였을 때에 양호한 투명성이나 내열성을 가지는 것으로 생각된다.

[0239] 특히, 일반적으로는 수지 주쇄의 유연성과 내열성은 양립시키기 어려운 바, 본 실시형태에 있어서는,  $-C(CF_3)H-$ 기의 채용에 의해, 수지 주쇄의 유연성과 내열성을 양립시킬 수 있다.

[0240] 추가로, 본 발명자들의 지견으로서,  $-C(CF_3)H-$ 기에 추가하여, 메틸기 등의 치환기로 치환된 폴리아미드 등은, 추가로 양호한 투명성을 나타낸다. 메틸기 등의 치환기가 폴리아미드의 주쇄 구조에 도입됨으로써, 전하 이동 등의 착색의 원인이 되는 상호 작용이 저감하고, 그리고 양호한 투명성을 나타내는 것이라고 추찰된다.

[0241] 또한,  $-C(CF_3)H-$ 기는 비대칭 구조이다. 아마 이에 기인하여, 본 실시형태의 폴리이미드 등은, 특정한 유기 용매에 대한 용해성이 높으며, 폴리아미드 및 폴리아미드이미드 용액을 조제하는 것이 용이하여, 원하는 막형상으로 성형하기 쉽다.

[0242] 추가로, 본 실시형태의  $(-C(CF_3)H-)$ 기를 가지는 폴리아미드 및 폴리아미드이미드는, 굴곡성이 높으며, 기계 강

도가 우수한 경향이 있다. 이것도, 아마,  $-C(CF_3)H$ -기의 존재가 관계되어 있다고 생각된다.

[0243] 본 실시형태의 광학 필름 또는 표시 장치용 기판의 투명성에 대해서는, 막두께  $20\sim70\mu m$ 에 있어서, 파장  $400nm$ 에서의 광투과율이, 50% 이상이 바람직하고, 70% 이상이 보다 바람직하다. 광투과율은 통상 클수록 바람직하지만, 현실적인 관점에서, 파장  $400nm$ 에서의 광투과율의 상한은, 예를 들면 99%이다.

<내열성>

[0245] 본 실시형태의 광학 필름 및 표시 장치용 기판의 내열성에 대해서는, 유리 전이 온도(이하,  $T_g$ 라고 부르는 경우가 있다) 및 5% 중량 감소 온도(이하,  $T_d$ 라고 부르는 경우가 있다)를 지표로 할 수 있다.

[0246]  $T_g$ 는 내열성의 관점에서  $200^{\circ}C$  이상이 바람직하고, 프로세스 온도가 높아도 대응할 수 있다고 하는 관점에서  $300^{\circ}C$  이상이 보다 바람직하다.  $T_d$ 는  $300^{\circ}C$  이상이 바람직하고,  $350^{\circ}C$  이상이 보다 바람직하다.  $T_d$ 가  $200^{\circ}C$  보다 낮으면, 디바이스 제조 프로세스에서 기판의 열화의 원인이 된다.

[0247]  $T_g$ 는 시차 주사열량 측정에 의해 알 수 있다. 또한,  $T_d$ 는 시차열 열중량 동시 측정에 의해 알 수 있다. 장치나 측정 조건의 상세는 실시예를 참조하기를 바란다.

(실시예)

[0249] 본 발명의 실시양태를, 실시예 및 비교예에 의거하여 상세하게 설명한다. 만약을 위해 말해 두자면, 본 발명은 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

<측정 방법에 대하여>

[0251] 얻어진 폴리아미드 등의 동정(同定)이나 물성의 측정은, 이하 방법으로 행하였다.

[중량 평균 분자량( $M_w$ ) 및 수평균 분자량( $M_n$ )]

[0253]  $M_w$  및  $M_n$ 은, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC, 토소주식회사제 HLC-8320)를 이용하여 측정하였다. 이동상(移動相)은 테트라히드로푸란(THF), 칼럼은 TSKgel SuperHZM-H를 이용하였다. 또는, 이동상은 N,N-디메틸포름아미드, 30mmol/L 리튬브로마이드, 60mmol/L 인산, 칼럼은 TSKgel α-M, TSKgel α-2500을 이용하였다.

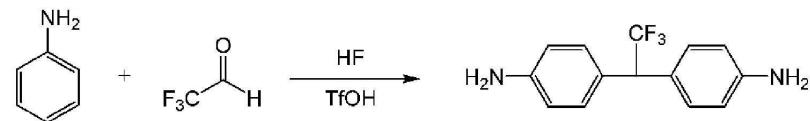
[0254] [적외선 흡수 스펙트럼(IR) 측정]

[0255] 화합물 또는 화합물막의 적외선 흡수 스펙트럼은, Nicolet NEXUS470 FT-IR(써모피셔 사이언티픽사제)을 이용하여 측정하였다.

<원료 모노머의 합성>

[0257] [디아민의 합성 예 1(BIS-A-EF의 합성)]

[0258] [화학식 36]



[0260] 압력계, 온도계 보호관, 삽입관, 및 교반 모터를 구비한 100ml 스테인리스강제 오토클레이브 반응기 내에, 일본국 공개특허 특개2018-115146호 공보를 참고로 조제한 플루오랄 함유의 혼합물(불화수소: 44질량%, 염화수소: 1질량%, 유기물: 55질량%)을 5.3g(플루오랄: 30mmol, 불화수소: 0.12mol, 불화수소 9.6g(0.48mol), 아닐린 5.6g(60mmol) 및 트리플루오로메탄솔忿산 2.3g(15mmol)을 넣었다. 반응기를 150°C의 오일 배스에서 가열하고, 절대압 1.3MPa로 5시간 반응시켰다.

[0261] 그 후, 반응액을 100g의 얼음에 쏟아 끊고, 48% 수산화칼륨 수용액을 70g 투입하여 중화하고, 아세트산 에틸 100g으로 유기물을 추출하였다. 추출한 유기층을 가스크로마토그래피로 분석한 바, 아닐린의 변환율은 96%였다.

[0262] 상기의 추출 조작으로 회수한 유기층을 물 50g으로 세정하고, 추가로 포화 중조수(重曹水) 50g으로 세정하였다. 그 후, 분액 조작으로 유기층을 회수하였다. 유기층을 이배퍼레이터로 농축하고, 목적물의 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(4-아미노페닐)에탄(「BIS-A-EF」라고 나타내는 경우가 있다)을 수율 93%, 이성체비 92/8(2,2-비스(4-

아미노페닐)체/미(未)동정)로 얻었다.

[0263] [물성 데이터]

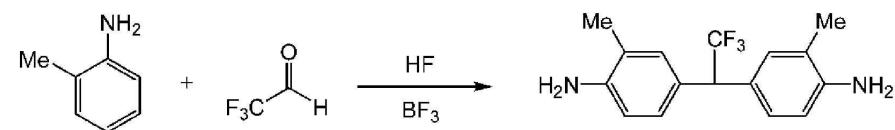
[0264] 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(4-아미노페닐)에탄:

[0265]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 3.42(4H, s), 4.45(1H, q,  $J=10.1\text{Hz}$ ), 6.62(4H, d,  $J=8.3\text{Hz}$ ), 7.12(4H, d,  $J=8.3\text{Hz}$ )

[0266]  $^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -66.9(3F, d,  $J=11.5\text{Hz}$ )

[0267] [디아민의 합성 예 2(BIS-3-AT-EF의 합성)]

[0268] [화학식 37]



[0269]

[0270] 압력계, 온도계 보호관, 삽입관, 그리고 교반 모터를 구비한 100ml 스테인리스강제 오토클레이브 반응기 내에, 일본국 공개특허 특개2018-115146호 공보를 참고로 조제한 플루오랄 함유의 혼합물(불화수소: 44질량%, 염화수소: 1질량%, 유기물: 55질량%)을 15.9g(플루오랄: 90mmol, 불화수소: 0.36mol)과, 불화수소 28.8g(1.44mol), 2-톨루이딘 19.5g(0.18mol), 3불화붕소 3.0g(45mmol)을 넣었다. 반응기를 150°C의 오일 배스에서 가열하고, 절대 압 1.3MPa로 5시간 반응시켰다.

[0271] 그 후, 반응액을 300g의 얼음에 쏟아 놓고, 48% 수산화칼륨 수용액을 210g 투입하여 중화하고, 아세트산 에틸 300g으로 유기물을 추출하였다. 추출한 유기층을 가스크로마토그래피로 분석한 바, 2-톨루이딘의 변환율은 98% 였다.

[0272] 상기의 추출 조작으로 회수한 유기층을 물 150g으로 세정하고, 추가로 포화 중조수 150g으로 세정하였다. 그 후, 분액 조작으로 유기층을 회수하였다. 유기층을 이배퍼레이터로 농축하고, 목적물인 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(3-메틸-4-아미노페닐)에탄을 수율 96%, 이성체비 96/4로, 조결정(粗結晶)의 형태로 얻었다.

[0273] 온도계 보호관, 교반 모터를 구비한 200ml 유리제 반응기 내에, 얻어진 조결정 25g과 톨루엔 75g을 넣고, 90°C로 승온하여 완전하게 용해시켰다. 그리고, 헵탄 50g을 1시간 걸쳐서 적하(滴下)하여 결정을 석출시켰다. 30°C로 강온 후, 여과로 회수한 결정을 이배퍼레이터에서 건조하고, 목적물인 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(3-메틸-4-아미노페닐)에탄(「BIS-3-AT-EF」라고 나타내는 경우가 있다.)을 수율 87%, 순도 99.8%, 이성체비 99% 이상(2,2-비스(3-메틸-4-아미노페닐)체)으로 얻었다.

[0274] [물성 데이터]

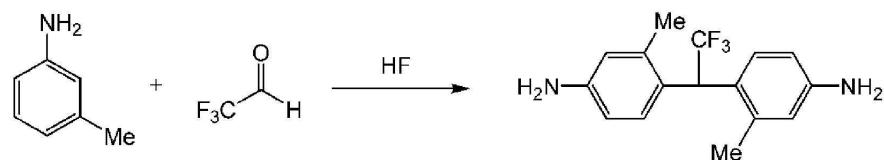
[0275] 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(3-메틸-4-아미노페닐)에탄:

[0276]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 2.13(6H, s), 3.14(4H, s), 4.41(1H, q,  $J=10.4\text{Hz}$ ), 6.62(2H, d,  $J=10.4\text{Hz}$ ), 7.01(2H, s), 7.02(2H, d,  $J=8.3\text{Hz}$ )

[0277]  $^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -66.7(3F, d,  $J=11.5\text{Hz}$ )

[0278] [디아민의 합성 예 3(BIS-2-AT-EF의 합성)]

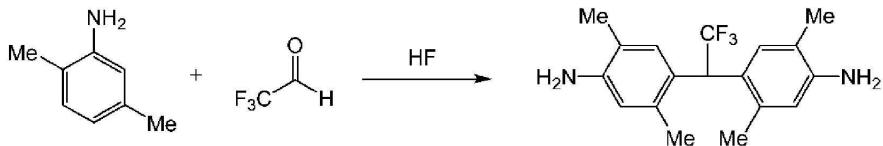
[0279] [화학식 38]



[0280]

- [0281] 압력계, 온도계 보호관, 삽입관, 그리고 교반 모터를 구비한 100ml 스테인리스강제 오토클레이브 반응기 내에, 일본국 공개특허 특개2018-115146호 공보를 참고로 조제한 플루오랄 함유의 혼합물(불화수소: 44질량%, 염화수소: 1질량%, 유기물: 55질량%)을 5.3g(플루오랄: 30mmol, 불화수소: 0.12mol과, 불화수소 9.6g(0.48mol), 3-톨루이딘 6.5g(60mmol)을 넣었다. 반응기를 150°C의 오일 배스에서 가열하고, 절대압 1.3MPa로 5시간 반응시켰다.
- [0282] 그 후, 반응액을 100g의 얼음에 쏟아 붓고, 48% 수산화칼륨 수용액을 70g 투입하여 중화하고, 아세트산 에틸 100g으로 유기물을 추출하였다. 추출한 유기층을 가스크로마토그래피로 분석한 바, 3-톨루이딘의 변환율은 83%였다.
- [0283] 상기의 추출 조작으로 회수한 유기층을 물 50g으로 세정하고, 추가로 포화 중조수 50g으로 세정하였다. 그 후, 분액 조작으로 유기층을 회수하였다. 유기층을 이배퍼레이터로 농축하고, 목적물인 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(2-메틸-4-아미노페닐)에탄(「BIS-2-AT-EF」라고 나타내는 경우가 있다.)을 수율 71%, 이성체비 97/2/1(2,2-비스(2-메틸-4-아미노페닐)체/미동정/미동정)로 얻었다.
- [0284] [물성 데이터]
- [0285] 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(2-메틸-4-아미노페닐)에탄:
- [0286]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 2.21(6H, s), 3.58(4H, bs), 4.83(1H, q,  $J=9.6\text{Hz}$ ), 6.48(2H, s), 6.50(2H, d,  $J=9.4\text{Hz}$ ) 7.17(2H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ )
- [0287]  $^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -65.6(3F, d,  $J=11.6\text{Hz}$ )
- [0288] [디아민의 합성 예 4(BIS-3,5-AX-EF의 합성)]
- [0289] [화학식 39]
- 
- [0290]
- [0291] 압력계, 온도계 보호관, 삽입관, 그리고 교반 모터를 구비한 100ml 스테인리스강제 오토클레이브 반응기 내에, 일본국 공개특허 특개2018-115146호 공보를 참고로 조제한 플루오랄 함유의 혼합물(불화수소: 44질량%, 염화수소: 1질량%, 유기물: 55질량%)을 5.3g(플루오랄: 30mmol, 불화수소: 0.12mol과, 불화수소 9.6g(0.48mol), 2,6-크실리딘 7.3g(60mmol)을 넣었다. 반응기를 150°C의 오일 배스에서 가열하고, 절대압 1.3MPa로 5시간 반응시켰다.
- [0292] 그 후, 반응액을 100g의 얼음에 쏟아 붓고, 48% 수산화칼륨 수용액을 70g 투입하여 중화하고, 아세트산 에틸 100g으로 유기물을 추출하였다. 추출한 유기층을 가스크로마토그래피로 분석한 바, 2,6-크실리딘의 변환율은 99%였다.
- [0293] 상기의 추출 조작으로 회수한 유기층을 물 50g으로 세정하고, 추가로 포화 중조수 50g으로 세정하였다. 그 후, 분액 조작으로 유기층을 회수하였다. 유기층을 이배퍼레이터로 농축하고, 목적물인 식 [4]의 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(3,5-디메틸-4-아미노페닐)에탄(「BIS-3,5-AX-EF」라고 나타내는 경우가 있다.)을 수율 95%, 이성체비 97/3(2,2-비스(3,5-디메틸-4-아미노페닐)체/미동정)로 얻었다.
- [0294] [물성 데이터]
- [0295] 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(3,5-디메틸-4-아미노페닐)에탄:
- [0296]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 2.15(12H, s), 3.55(4H, s), 4.36(1H, q,  $J=10.4\text{Hz}$ ), 6.62(2H, d,  $J=10.4\text{Hz}$ ), 6.93(4H, s)
- [0297]  $^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -66.6(3F, d,  $J=8.6\text{Hz}$ )
- [0298] [디아민의 합성 예 5(BIS-2,5-AX-EF의 합성)]

[0299] [화학식 40]



[0300]

[0301] 압력계, 온도계 보호관, 삽입관, 그리고 교반 모터를 구비한 100ml 스테인리스강제 오토클레이브 반응기 내에, 일본국 공개특허 특개2018-115146호 공보를 참고로 조제한 플루오랄 함유의 혼합물(불화수소: 44질량%, 염화수소: 1질량%, 유기물: 55질량%)을 5.3g(플루오랄: 30mmol, 불화수소: 0.12mol과, 불화수소 9.6g(0.48mol), 2,5-크실리딘 7.3g(60mmol)을 넣었다. 반응기를 150°C의 오일 배스에서 가열하고, 절대압 1.3MPa로 5시간 반응시켰다.

[0302]

그 후, 반응액을 100g의 얼음에 쏟아 끊고, 48% 수산화칼륨 수용액을 70g 투입하여 중화하고, 아세트산 에틸 100g으로 유기물을 추출하였다. 추출한 유기층을 가스크로마토그래피로 분석한 바, 2,5-크실리딘의 변환율은 98%였다.

[0303]

상기의 추출 조작으로 회수한 유기층을 물 50g으로 세정하고, 추가로 포화 중조수 50g으로 세정하였다. 그 후, 분액 조작으로 유기층을 회수하였다. 유기층을 이배퍼레이터로 농축하고, 목적물인 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(2,5-디메틸-4-아미노페닐)에탄(「BIS-2,5-AX-EF」라고 나타내는 경우가 있다.)을 수율 94%, 이성체비 99/1(2,2-비스(2,5-디메틸-4-아미노페닐)체/미동정)로 얻었다.

[0304] [물성 데이터]

[0305] 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(2,5-디메틸-4-아미노페닐)에탄:

[0306]

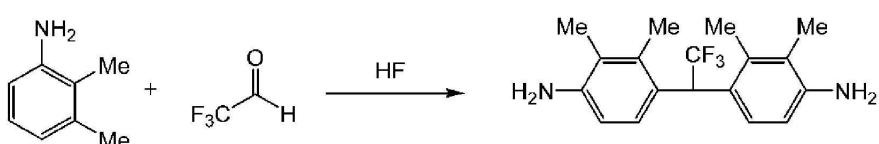
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 2.12(6H, s), 2.19(6H, s), 3.53(4H, bs), 4.80(1H, q,  $J=9.6\text{Hz}$ ), 6.45(2H, s), 7.04(2H, s)

[0307]

$^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -65.5(3F, d,  $J=8.7\text{Hz}$ )

[0308] [디아민의 합성 예 6(BIS-2,3-AX-EF의 합성)]

[0309] [화학식 41]



[0310]

[0311] 압력계, 온도계 보호관, 삽입관, 그리고 교반 모터를 구비한 100ml 스테인리스강제 오토클레이브 반응기 내에, 일본국 공개특허 특개2018-115146호 공보를 참고로 조제한 플루오랄 함유의 혼합물(불화수소: 48질량%, 염화수소: 0.1질량% 미만, 유기물: 52질량%)을 15.5g(플루오랄: 82mmol, 불화수소: 0.37mol과, 불화수소 12.4g(0.62 mol), 2,3-크실리딘 20g(165mmol)을 넣었다. 반응기를 150°C의 오일 배스에서 가열하고, 절대압 0.55MPa로 18시간 반응시켰다.

[0312]

그 후, 반응액을 100g의 얼음에 쏟아 끊고, 48% 수산화칼륨 수용액을 116g 투입하여 중화하고, 아세트산 에틸 100g으로 유기물을 추출하였다. 추출한 유기층을 가스크로마토그래피로 분석한 바, 2,3-크실리딘의 변환율은 90%였다.

[0313]

상기의 추출 조작으로 회수한 유기층을 물 50g으로 세정하고, 추가로 포화 중조수 50g으로 세정하였다. 그 후, 분액 조작으로 유기층을 회수하였다. 유기층을 이배퍼레이터로 농축하고, 목적물의 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(2,3-디메틸-4-아미노페닐)에탄(「BIS-2,3-AX-EF」라고 나타내는 경우가 있다.)을 수율 77%, 이성체비 99/1(2,2-비스(2,3-디메틸-4-아미노페닐)체/미동정)로 얻었다.

[0314] [물성 데이터]

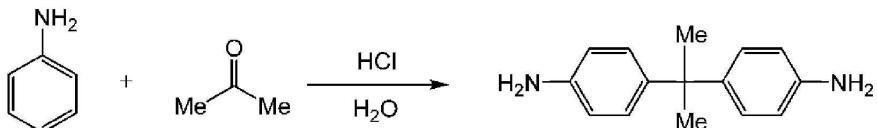
[0315] 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(2,3-디메틸-4-아미노페닐)에탄:

[0316]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 2.10(6H, s), 2.18(6H, s), 4.19(4H, bs), 5.01(1H, q,  $J=9.6\text{Hz}$ ), 6.59(2H, d,  $J=8.4\text{Hz}$ ), 7.07(2H, d,  $J=8.4\text{Hz}$ )

[0317]  $^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -64.6(3F, d,  $J=9.2\text{Hz}$ )

[0318] [디아민의 합성 예 7(BIS-A-A의 합성) : 비교예용]

[0319] [화학식 42]



[0320] 일본국 공개특허 특개2012-140345호 공보를 참고에, 압력계, 온도계 보호관, 삽입관, 그리고 교반 모터를 구비한 1L 스테인리스강제 오토클레이브 반응기 내에, 아닐린 염산염 500.3g(3.86mol) 물 199.1g, 아세톤 80.0g(1.38 mol)을 넣었다. 반응기를 190°C의 오일 배스에서 가열하고, 절대압 1.3MPa로 5시간 반응시켰다.

[0322] 그 후, 반응액을 물 206g에 쏟아 봇고, 48% 수산화나트륨 수용액 322g(3.86mol)을 추가하여 중화하고, 아세트산 에틸 2kg에서 유기층을 추출하였다. 추출 조작으로 회수한 유기층을 물 1kg으로 세정한 후, 분액 조작에 의해 유기층을 회수하였다. 유기층을 이배퍼레이터로 농축하여 반응 미(未)정제체를 얻었다.

[0323] 얻어진 반응 미정제체를, 교반 장치, 온도계 보호관, 감압 증류 장치를 구비한 1L 유리제 증류 장치에 채웠다. 절대압 50kPa로 감압하고, 90°C의 오일 배스에서 1시간 가열하고, 아세트산 에틸을 포함하는 저비점(低沸點) 성분을 증류 제거하였다. 추가로, 3시간 걸쳐서 170°C까지 승온하면서, 절대압 0.1kPa까지 감압하고, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판보다도 저비점의 성분을 증류 제거하였다.

[0324] 그 후, 90°C로 강온하여 톨루엔 200g과 헵탄 100g을 추가하고, 2시간 걸쳐서 실온으로 냉각하여, 고체를 석출시켰다. 그리고, 흡인 여과로 갈색 고체 126.9g을 회수하였다. 회수한 갈색 고체를 톨루엔 300g과 혼합하고, 100°C의 오일 배스에서 가열하여 용해시키고, 3시간 걸쳐서 실온으로 냉각하여 백색 고체를 석출시켰다. 흡인 여과로 회수한 고체를 이배퍼레이터에서 건조하고, 목적물인 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판(「BIS-A-A」라고 나타내는 경우가 있다.)을, 수율 19%, 순도 99%로 얻었다.

[0325] <폴리아미드 등의 제조(합성), 및 경화막의 제조>

[0326] [실시예 1]

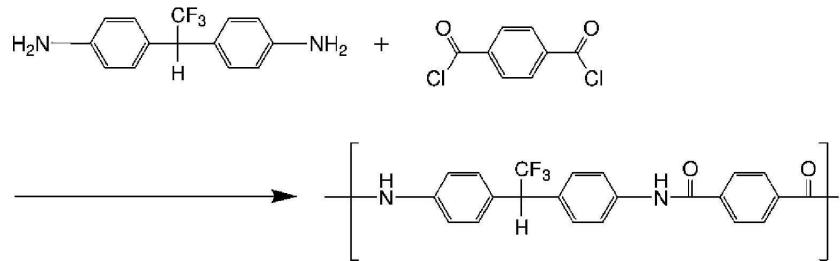
[0327] 질소 도입관 및 교반 날개를 구비한 용량 500mℓ의 3구 플라스크에, 상기 합성예 1에서 조제한 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(4-아미노페닐)에탄(BIS-A-EF)을 10g(38mmol), 테레프탈로일클로라이드(이하, TPC라고 나타내는 경우가 있다)를 7.6g(38mmol), 피리딘을 6.1g(77mmol) 넣고, 추가로, 유기 용매로서 디메틸아세트아미드(이하, DMAc라고 나타내는 경우가 있다)를 120g 넣었다. 그 후, 질소 분위기 하, 10°C에서 2시간 교반하여 축중합 반응을 행하여, 폴리아미드의 용액을 조제하였다. 조제한 용액의 GPC 측정의 결과,  $M_w=156000$ ,  $M_w/M_n=4.1$ 이었다.

[0328] 얻어진 폴리아미드의 용액을, 글라스 기판 상에 스핀 코터를 이용하여 도포하고, 그 후, 130°C에서 30분 건조시켰다. 추가로 그 후, 200°C에서 1시간, 250°C에서 2시간, 단계적으로 승온하면서 연속하여 가열함으로써, 글라스 기판 상에 경화막을 얻었다. 경화막의 막두께는 21μm였다. IR 스펙트럼의 측정 결과로부터,  $1652\text{cm}^{-1}$  및  $1602\text{cm}^{-1}$ 에 아미드기 고유의 흡수가 있어, 경화막은 폴리아미드를 포함하는 것을 확인하였다.

[0329] 참고를 위하여, 이하에 반응 스킴(scheme)을 나타낸다.

[0330]

[화학식 43]



[0331]

[0332]

[실시예 2]

[0333]

질소 도입관 및 교반 날개를 구비한 용량 500mℓ의 3구 플라스크에, 상기 합성예 1에서 조제한 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(4-아미노페닐)에탄(BIS-A-EF)을 20g(75mmol), 4,4'-옥시디벤조일클로라이드(이하, OBBC라고 나타내는 경우가 있다)를 22g(75mmol), 피리дин을 12g(152mmol) 넣고, 추가로, 유기 용매로서 디메틸아세트아미드(DMAc)를 85g 넣었다. 그 후, 질소 분위기 하, 10℃에서 2시간 교반하여 축중합 반응을 행하여, 폴리아미드의 용액을 조제하였다. 조제한 용액의 GPC 측정의 결과, M<sub>w</sub>=180000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=8.5였다.

[0334]

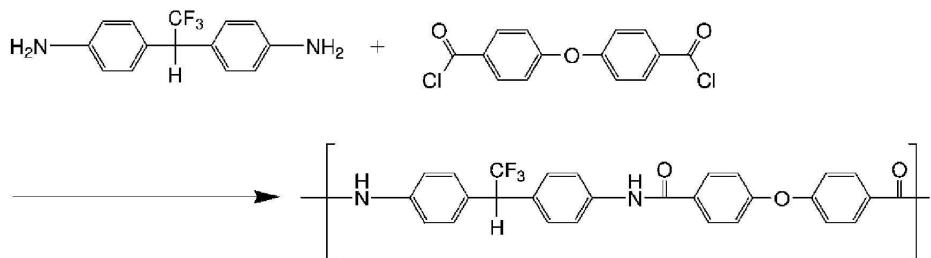
얻어진 폴리아미드의 용액을, 글라스 기판 상에 스핀 코터를 이용하여 도포하고, 그 후, 130℃에서 30분, 200℃에서 1시간, 250℃에서 2시간, 단계적으로 승온하면서 연속하여 가열함으로써, 글라스 기판 상에 경화막을 얻었다. 경화막의 막두께는 22μm였다. IR 스펙트럼의 측정 결과로부터, 1649cm<sup>-1</sup> 및 1603cm<sup>-1</sup>에 아미드기 고유의 흡수가 있어, 경화막은 폴리아미드를 포함하는 것을 확인하였다.

[0335]

참고를 위하여, 이하에 반응 스킁을 나타낸다.

[0336]

[화학식 44]



[0337]

[실시예 3]

[0338]

질소 도입관 및 교반 날개를 구비한 용량 500mℓ의 3구 플라스크에, 상기 합성예 5에서 조제한 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(2,5-디메틸-4-아미노페닐)에탄(BIS-2,5-AX-EF)을 15g(47mmol), TPC를 9.4g(47mmol), 피리дин을 7.5g(95mmol) 넣고, 추가로, 유기 용매로서 디메틸아세트아미드(DMAc)를 85g 넣었다. 그 후, 질소 분위기 하, 10℃에서 2시간 교반하여 축중합 반응을 행하여, 폴리아미드의 용액을 조제하였다. 조제한 용액의 GPC 측정의 결과, M<sub>w</sub>=83000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=2.7이었다.

[0340]

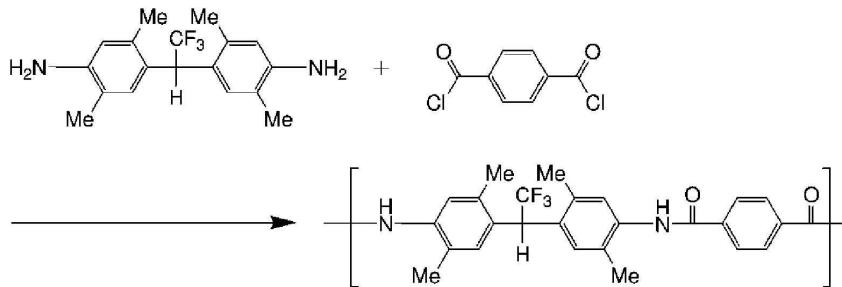
얻어진 폴리아미드의 용액을, 글라스 기판 상에 스핀 코터를 이용하여 도포하고, 그 후, 130℃에서 30분, 200℃에서 1시간, 250℃에서 2시간, 단계적으로 승온하면서 연속하여 가열함으로써, 글라스 기판 상에 경화막을 얻었다. 경화막의 막두께는 23μm였다. IR 스펙트럼의 측정 결과로부터, 1650cm<sup>-1</sup> 및 1605cm<sup>-1</sup>에 아미드기 고유의 흡수가 있어, 경화막은 폴리아미드를 포함하는 것을 확인하였다.

[0341]

참고를 위하여, 이하에 반응 스킁을 나타낸다.

[0342]

[화학식 45]



[0343]

[0344]

[실시예 4]

[0345]

질소 도입관 및 교반 날개를 구비한 용량 500mℓ의 3구 플라스크에, 상기 합성예 4에서 조제한 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(3,5-디메틸-4-아미노페닐)에탄(BIS-3,5-AX-EF)을 15g(47mmol), TPC 9.4g(47mmol), 피리딘을 7.5g(95mmol) 넣고, 추가로, 유기 용매로서 디메틸아세트아미드(DMAc)를 80g 넣었다. 그 후, 질소 분위기 하, 10℃에서 2시간 교반하여 축중합 반응을 행하여, 폴리아미드의 용액을 조제하였다. 조제한 용액의 GPC 측정의 결과,  $M_w=42000$ ,  $M_w/M_n=1.8$ 이었다.

[0346]

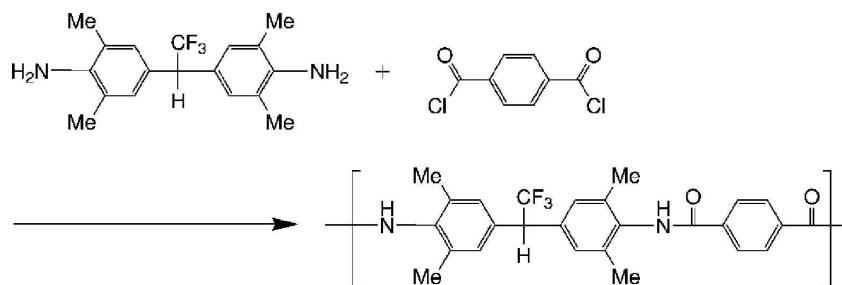
얻어진 폴리아미드의 용액을, 글라스 기판 상에 스핀 코터를 이용하여 도포하고, 그 후, 130℃에서 30분, 200℃에서 1시간, 250℃에서 2시간, 단계적으로 승온하면서 연속하여 가열하였다. 이처럼 함으로써, 글라스 기판 상에 경화막을 얻었다. 경화막 두께는 21 $\mu\text{m}$ 였다. IR 스펙트럼의 측정 결과로부터, 1655cm<sup>-1</sup> 및 1622cm<sup>-1</sup>에 아미드기 고유의 흡수가 있어, 경화막은 폴리아미드를 포함하는 것을 확인하였다.

[0347]

참고를 위하여, 이하에 반응 스킴을 나타낸다.

[0348]

[화학식 46]



[0349]

[실시예 5]

[0350]

질소 도입관 및 교반 날개를 구비한 용량 500mℓ의 3구 플라스크에, 상기 합성예 2에서 조제한 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(3-메틸-4-아미노페닐)에탄(BIS-3-AT-EF)을 20g(68mmol), 4,4'-옥시디벤조일클로라이드(OBBC)를 20g(68mmol), 피리딘을 11g(14mmol) 넣고, 추가로, 유기 용매로서 디메틸아세트아미드(DMAc)를 150g 넣었다. 그 후, 질소 분위기 하, 10℃에서 2시간 교반하여 축중합 반응을 행하여, 폴리아미드의 용액을 조제하였다. 조제한 용액의 GPC 측정의 결과,  $M_w=164000$ ,  $M_w/M_n=3.5$ 였다.

[0352]

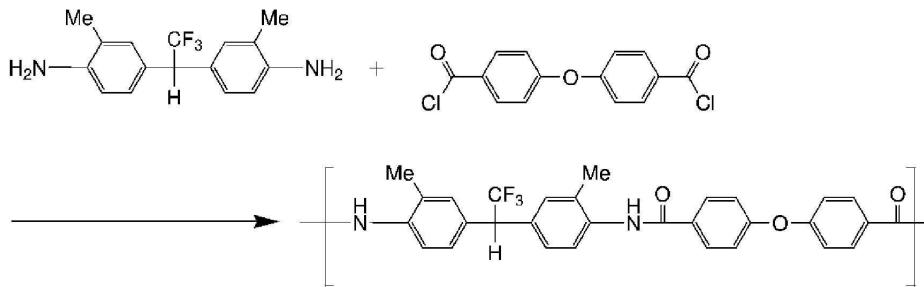
얻어진 폴리아미드의 용액을, 글라스 기판 상에 스핀 코터를 이용하여 도포하고, 그 후, 130℃에서 30분, 200℃에서 1시간, 250℃에서 2시간, 단계적으로 승온하면서 연속하여 가열함으로써, 글라스 기판 상에 막을 얻었다. 막두께는, 25 $\mu\text{m}$ 였다. IR 스펙트럼의 측정 결과로부터, 1645cm<sup>-1</sup> 및 1608cm<sup>-1</sup>에 아미드기 고유의 흡수가 있어, 폴리아미드를 포함하는 것을 확인하였다.

[0353]

참고를 위하여, 이하에 반응 스킴을 나타낸다.

[0354]

[화학식 47]



[0355]

[0356]

[실시예 6]

[0357]

질소 도입관 및 교반 날개를 구비한 용량 500mℓ의 3구 플라스크에, 상기 합성 예 1에서 조제한 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(4-아미노페닐)에탄(BIS-A-EF)을 20g(75mmol) 및 무수 트리멜리트산 클로라이드(이하, TMAC라고 나타내는 경우가 있다)를 15.8g(75mmol) 넣고, 추가로 유기 용매로서 디메틸아세트아미드(DMAc) 125g을 넣었다. 그 후, 질소 분위기화, 10℃에서 2시간 교반하여 폴리아미드아미드산의 용액을 얻었다. 얻어진 반응액에 피리딘 6.2g(79mmol), 무수 아세트산 8.1g(79mmol)을 추가하고, 질소 분위기 하, 실온(20℃)에서 3시간 교반하여, 이미드화를 행하였다. 그 후, DMAc를 추가하여 반응액을 희석하고, 가압 여과함으로써, 폴리아미드아미드의 용액을 조제하였다. 조제한 용액의 GPC 측정의 결과,  $M_w=210000$ ,  $M_w/M_n=12.8$ 이었다.

[0358]

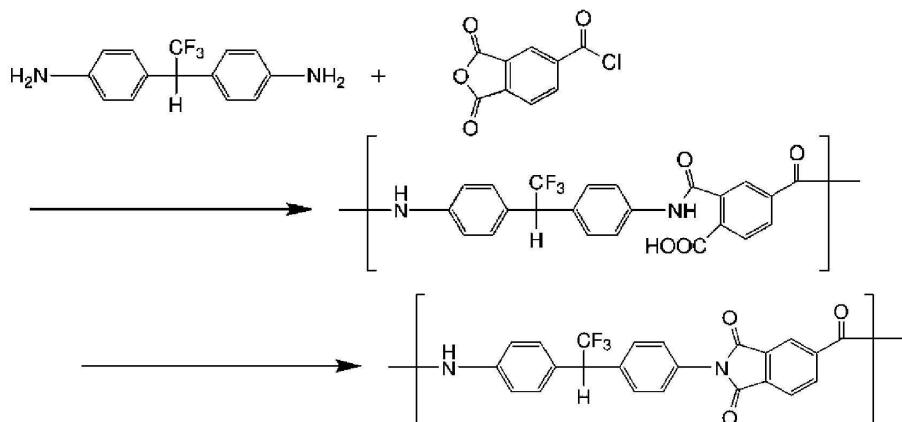
얻어진 폴리아미드아미드의 용액을, 글라스 기판 상에 스펀 코터를 이용하여 도포하고, 그 후, 130℃에서 30분, 200℃에서 1시간, 250℃에서 2시간, 단계적으로 승온하면서 연속하여 가열하였다. 이처럼 함으로써, 글라스 기판 상에 경화막을 얻었다. 막두께는 23μm였다. IR 스펙트럼의 측정 결과로부터,  $1786\text{cm}^{-1}$ ,  $1719\text{cm}^{-1}$ ,  $1676\text{cm}^{-1}$ , 및  $1605\text{cm}^{-1}$ 에 아미드기 및 이미드 고유의 흡수가 있어, 경화막이 폴리아미드아미드를 포함하는 것을 확인하였다.

[0359]

참고를 위하여, 이하에 반응 스킴을 나타낸다.

[0360]

[화학식 48]



[0361]

[실시예 7]

[0363]

질소 도입관 및 교반 날개를 구비한 용량 500mℓ의 3구 플라스크에, 상기 합성 예 2에서 조제한 1,1,1-트리플루오로-2,2-비스(3-메틸-4-아미노페닐)에탄(BIS-3-AT-EF) 20g(68mmol) 및 무수 트리멜리트산 클로라이드(이하, TMAC라고 나타내는 경우가 있다)를 14.3g(68mmol) 넣고, 추가로 유기 용매로서 디메틸아세트아미드(DMAc) 119g을 넣었다. 그 후, 질소 분위기화, 10℃에서 2시간 교반하여 반응을 진행시켜서, 폴리아미드아미드산의 용액을 얻었다.

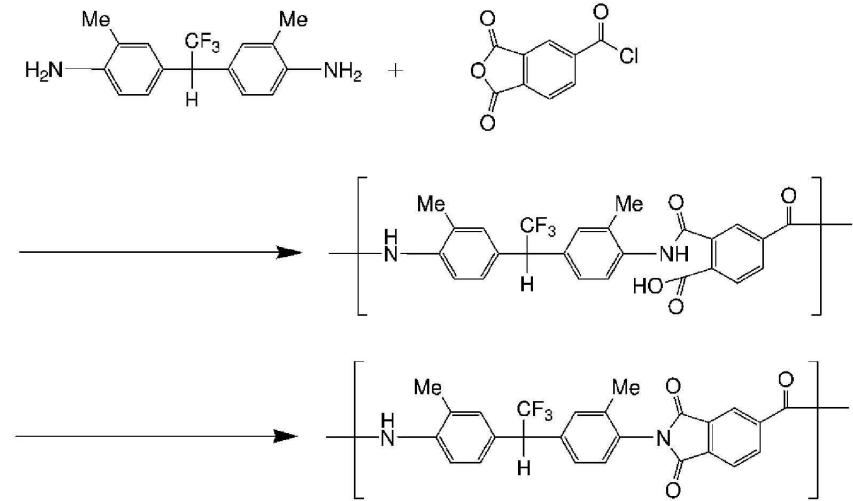
[0364]

얻어진 폴리아미드아미드산의 용액을, 글라스 기판 상에 스펀 코터를 이용하여 도포하고, 그 후, 130℃에서 30분, 200℃에서 1시간, 250℃에서 2시간, 단계적으로 승온하면서 연속하여 가열하였다. 이처럼 함으로써, 글라스 기판 상에 경화막을 얻었다. 막두께는 30μm였다. IR 스펙트럼의 측정 결과로부터,  $1786\text{cm}^{-1}$ ,  $1720\text{cm}^{-1}$ ,

$1676\text{cm}^{-1}$ , 및  $1604\text{cm}^{-1}$ 에 아미드기 및 이미드 고유의 흡수가 있어, 경화막이 폴리아미드이미드를 포함하는 것(글라스 기판 상에서, 폴리아미드아미드산이 폐환(閉環) 반응을 일으켜, 이미드화이 형성된 것)을 확인하였다.

[0365] 참고를 위하여, 이하에 반응 스킴을 나타낸다.

[0366] [화학식 49]



[0367]

[비교예 1]

[0369]

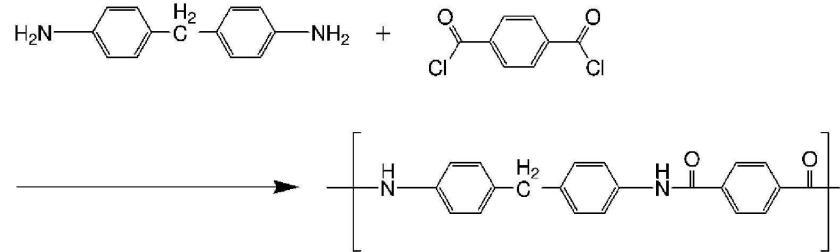
질소 도입관 및 교반 날개를 구비한 용량 500mℓ의 3구 플라스크에, 4,4'-디아미노디페닐메탄(MDA)을 10g(50mmol), TPC를 10.2g(50mmol), 피리딘을 4.2g(53mmol) 넣고, 추가로, 유기 용매로서 디메틸아세트아미드(이하, DMAc라고 나타내는 경우가 있다)를 82g 넣었다. 그 후, 질소 분위기 하,  $10^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 교반하였지만, 반응액은 겔화해버려, 폴리아미드의 「용액」을 얻을 수는 없었다. 그 때문에, 성막성을 확인할 수는 없었다.

[0370]

참고를 위하여, 이하에 반응 스킴을 나타낸다.

[0371]

[화학식 50]



[0372]

[비교예 2]

[0374]

질소 도입관 및 교반 날개를 구비한 용량 500mℓ의 3구 플라스크에, 상기 합성예 7에서 조제한 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판(BIS-A-A)을 9.0g(40mmol), TPC를 8.1g(40mmol), 피리딘을 6.4g(82mmol) 넣고, 추가로, 유기 용매로서 디메틸아세트아미드(이하, DMAc라고 나타내는 경우가 있다)를 47g 넣었다. 그 후, 질소 분위기 하,  $10^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 교반하여 축중합을 진행시켜, 폴리아미드의 용액을 조제하였다. 조제한 용액의 GPC 측정의 결과,  $M_w=54000$ ,  $M_w/M_n=3.1$ 이었다.

[0375]

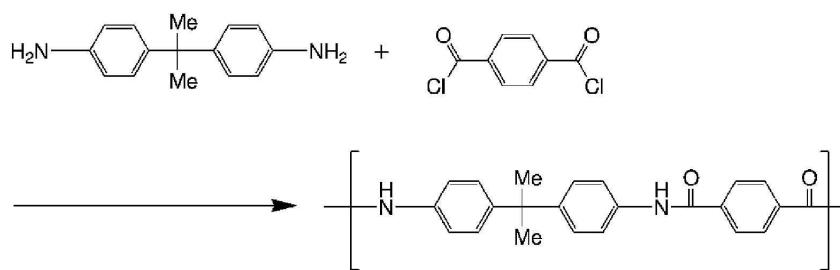
얻어진 폴리아미드의 용액을, 글라스 기판 상에 스핀 코터를 이용하여 도포하고, 그 후,  $130^{\circ}\text{C}$ 에서 30분,  $200^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간,  $250^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간, 단계적으로 승온하면서 연속하여 가열하였다. 이처럼 함으로써, 글라스 기판 상에 경화막을 얻었다. 경화막의 막두께는  $20\mu\text{m}$ 였다. IR 스펙트럼의 측정 결과로부터,  $1650\text{cm}^{-1}$  및  $1601\text{cm}^{-1}$ 에 아미드기 고유의 흡수가 있어, 경화막은 폴리아미드를 포함하는 것을 확인하였다.

[0376]

참고를 위하여, 이하에 반응 스킴을 나타낸다.

[0377]

[화학식 51]



[0378]

[0379]

[비]교예 3]

[0380]

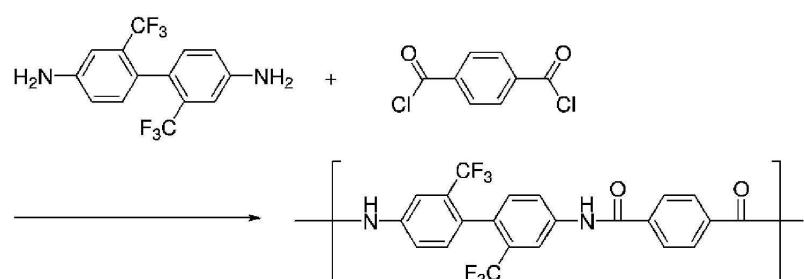
질소 도입관 및 교반 날개를 구비한 용량 500mℓ의 3구 플라스크에, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤젠(이하, ABL21이라고 나타내는 경우가 있다)을 16g(50mmol), TPC를 10.2g(50mmol), 피리딘을 4.2g(53mmol) 넣고, 추가로, 유기 용매로서 디메틸아세트아미드(DMAc)를 82g 넣었다. 그 후, 질소 분위기 하, 10°C에서 2시간 교반하였다. 반응액은 겔화해버려, 폴리아미드의 「용액」을 얻을 수는 없었다. 그 때문에, 성막성을 확인할 수는 없었다.

[0381]

참고를 위하여, 이하에 반응 스킴을 나타낸다.

[0382]

[화학식 52]



[0383]

[0384]

<성능 평가: 용매 용해성 및 가공성>

[0385]

실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리아미드 및 폴리아미드이미드에 대하여, 이하와 같이 하여, 용매 용해성 및 가공성을 평가하였다.

[0386]

(1) 실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리아미드/폴리아미드이미드 용액(고형분 농도는 2질량%보다 충분히 크다)에, 각 용매(DMAc, NMP 또는 DMF)를 넣고, 폴리머 고형분 농도 2질량%의 액을 조제하였다.

[0387]

(2) 조제한 액을, 도쿄이화기계주식회사제의 항온 진탕 수조, 기종명 「UNI THERMO SHAKER NTS-1300」을 이용하고, 수욕(水浴)에서 항온하면서 100rpm의 진탕 스피드로, 30°C에서 1시간 진동 교반하였다.

[0388]

(3) 교반 후의 액 중의 고형물의 존재를 육안으로 확인하였다. DMAc, NMP 및 DMF 중 어느 것에 있어서도 고형물이 없는 경우를 용매 용해성을 「양호」로 하고, DMAc, NMP 또는 DMF의 1 이상에 있어서 고형분이 존재하는 경우를 용매 용해성을 「불량」으로 하여 평가하였다. 덧붙여서 말하면, 해당초 얻어진 폴리머가 겔화하고 있었기 때문에 용매 용해성을 적절하게 평가할 수 없었던 경우에는, 후에 게시하는 표에 「겔화」로 표기하였다.

[0389]

(4) 상기 (2)의 교반 후의 액을 기재에 도포하여 성막하고, 균일한 두께를 가지는 필름이 얻어지는지 아닌지를 육안으로 확인하였다. DMAc, NMP 및 DMF 중 어느 것에 있어서도 균일한 필름이 얻어졌을 경우를 성막성이 「양호」, DMAc, NMP 또는 DMF의 1 이상에 있어서 불균일한 필름이 얻어졌을 경우를 성막성이 「불량」으로 평가하였다. 결과를 정리하여 이하의 표에 나타낸다.

**표 1**

표 1

실시예 No.	디아민	모노머	용매 용해성	성막성
실시예 1	BIS-A-EF	TPC	양호	양호
실시예 2	BIS-A-EF	OBBC	양호	양호
실시예 3	BIS-2, 5-AX-EF	TPC	양호	양호
실시예 4	BIS-3, 5-AX-EF	TPC	양호	양호
실시예 5	BIS-3-AT-EF	OBBC	양호	양호
실시예 6	BIS-A-EF	TMAC	양호	양호
비교예 1	MDA	TPC	겔화	불량
비교예 3	ABL21	TPC	겔화	불량

[0390]

[0391] 실시예 1~6에 있어서, 얻어진 폴리아미드/폴리아미드이미드는, 모두, DMAc, NMP 및 DMF 등의 유기 용매에 용해되었다. 또한, 실시예 1~6에 있어서, 성막성은 양호하였다. 이들 양호한 결과에는,  $-C(CF_3)H-$ 기의 비대칭 골격이 관계되어 있다고 추측된다.

[0392] <성능 평가: 투명성 및 내열성>

[0393] 실시예 1, 3, 및 4, 및, 비교예 2에서 얻어진 폴리아미드로 이루어지는 경화막에 대하여, 파장 400nm의 광투과율(T400)의 측정에 의해 투명성을 평가하고, 또한, 유리 전이 온도 및 5% 중량 감소 온도( $T_d$ )의 측정에 의해 내열성을 평가하였다. 구체적인 평가 방법은 이하와 같다.

[0394] [투명성]

[0395] 실시예 및 비교예에서 얻어진 경화막을 이용하고, 주식회사시마즈제작소제, 자외 가시근 적외 분광 광도계(UV-VIS-NIR SPECTROMETER 기종명 UV-3150)를 이용하여, 파장 400nm의 광투과율(T400)을 측정하였다. T400이 클수록 투명성이 높다고 할 수 있다.

[0396] [내열성]

[0397] 유리 전이 온도( $T_g$ )에 대해서는, 시차 주사열량계(주식회사히타치하이테크사이언스사제, 기종명 DSC7000)로 측정하였다. 구체적으로는, 이하 (1)~(3)의 온도 프로파일에 있어서, (3)의 승온 시의 시차 주사열량 변화가 극대가 되었을 때의 온도를  $T_g$ 로 하였다.

[0398] (1) 승온 속도 10°C/분의 조건으로 400°C까지 승온

[0399] (2) 강온 속도 -10°C/분으로 -40°C까지 강온

[0400] (3) 그 후 다시 승온 속도 10°C/분으로 400°C까지 승온

[0401] 5% 중량 감소 온도( $T_d$ )에 대해서는, 시차열 열중량 동시 측정 장치(주식회사히타치하이테크사이언스사제, 기종명 STA7200)를 이용하고, 승온 속도 10°C/분의 조건으로 열중량 측정을 행하여, 초기의 중량에 대하여 5%의 중량 손실이 있었던 온도를  $T_d$ 로 하였다.

[0402] 결과를 정리하여 하기 표에 나타낸다.

**표 2**

표 2

실시예 No.	디아민	모노머	T 4 0 0 [%]	T g [°C]	T d <sub>5</sub> [°C]
실시예 1	BIS-A-EF	TPC	71	301	361
실시예 3	BIS-2, 5-AX-EF	TPC	77	304	399
실시예 4	BIS-3, 5-AX-EF	TPC	79	299	368
비교예 2	BIS-A-A	TPC	32	—	—

[0403]

실시예 1, 3, 및 4는, 비교예 2와 비교하여, T400이 큰 값이 되었다. 또한, 실시예 1, 3, 및 4는, Tg 및 Td<sub>5</sub>가 충분하게 큰 값이 되었다. 이를 결과로부터, 본 실시형태의 폴리아미드는, 우수한 투명성 및 내열성을 가지는 것이 나타났다. 이러한 특성으로부터, 본 실시형태의 폴리아미드 등을 포함하는 경화막은, 광학 필름이나 표시장치용 기판 등에 바람직하게 적용되는 것이 이해된다.

[0405]

표 2를 보다 상세하게 분석하면, 방향족에 메틸기를 가지는 디아민을 이용한 실시예 3 및 4는, 실시예 1보다도 투과율이 높았다.

[0406]

이 출원은, 2020년 7월 13일에 출원된 일본국 특허출원 특원2020-119697호를 기초로 하는 우선권을 주장하며, 그 개시의 모두를 여기에 포함한다.