



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월13일
(11) 등록번호 10-2276656
(24) 등록일자 2021년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C08G 73/22 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/1042 (2013.01)
C08G 73/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0021853
(22) 출원일자 2015년02월12일
심사청구일자 2020년02월05일
(65) 공개번호 10-2016-0099411
(43) 공개일자 2016년08월22일
(56) 선행기술조사문헌
JP2008088287 A*
KR1020070017001 A*
KR1020130029129 A*
KR100363508 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
홍성우
서울특별시 강남구 논현로66길 31, 3층 (역삼동)
손병희
경기도 용인시 수지구 성북2로 126, 309동 1906호
(성북동, 성동마을엘지빌리지3차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

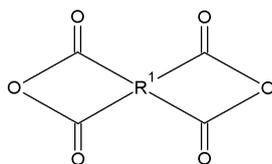
심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조용 조성물, 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머, 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머를 포함하는 성형품, 상기 성형품을 포함하는 디스플레이 장치

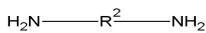
(57) 요약

하기 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물, 하기 화학식 2로 표시되는 디아민, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 디아민을 포함하는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조용 조성물:

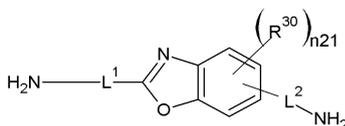
(화학식 1)



(화학식 2)



(화학식 3)



상기 화학식 1 내지 3에 대한 정의는 발명의 상세한 설명에 기재된 것과 같다.

(52) CPC특허분류

C08L 79/08 (2013.01)

C08L 2203/16 (2013.01)

(72) 발명자

송선진

서울특별시 마포구 백범로 212, 101동 901호 (신공
덕동, 대우 월드마크마포)

안찬재

서울특별시 동작구 상도로 320, 106동 604호 (상도
동, 중앙하이츠빌아파트)

주경식

경기도 수원시 영통구 신원로 122-1, 우크빌 V동
506호 (신동)

최성원

경기도 화성시 동탄반석로 172, 102동 1403호 (반
송동, 동탄 파라곤)

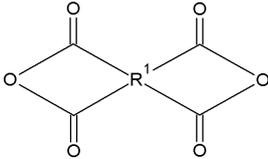
명세서

청구범위

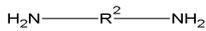
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물, 하기 화학식 2로 표시되는 디아민, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 디아민을 포함하는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조용 조성물로서, 상기 화학식 3으로 표시되는 디아민은 상기 화학식 2로 표시되는 디아민과 상기 화학식 3으로 표시되는 디아민의 총 합량 중 10 몰% 미만으로 포함되는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조용 조성물:

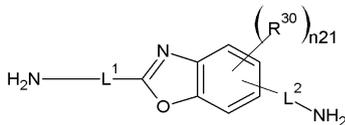
(화학식 1)



(화학식 2)



(화학식 3)



상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30 지환족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 접합되어 축합 고리를 형성하거나; 또는 2개 이상의 방향족 고리가 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아틸렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CH₂)_p- (여기서, 1 ≤ p ≤ 10), -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, 또는 -C(=O)NH-의 작용기에 의해 연결되고,

상기 화학식 3에서,

L^1 및 L^2 는, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 지방족 유기기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, C3 내지 C30 헤테로사이클로알킬렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CF₃)₂-, -C(=O)NH-, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

R^{30} 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아실기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

n_{21} 은 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

청구항 2

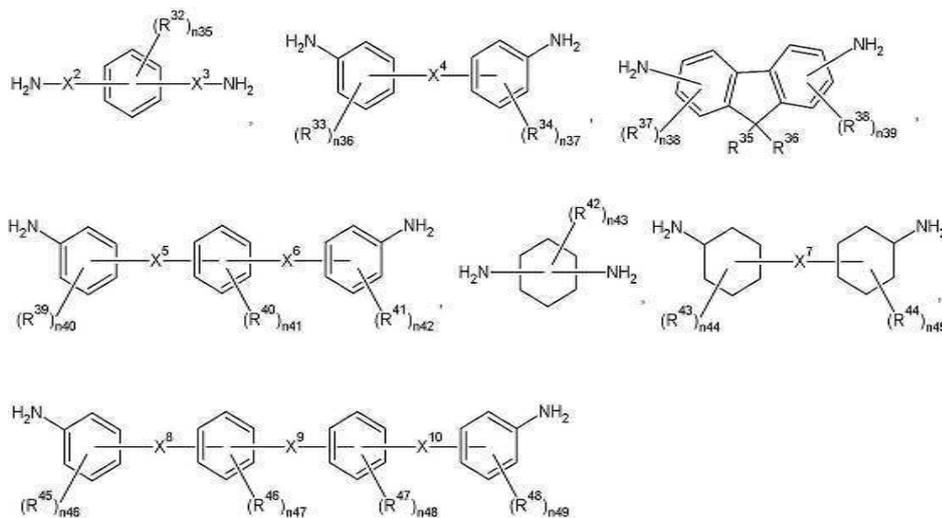
제1항에서, 상기 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물은 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride, BTDA), 3,3',4,4'-디페닐술폰 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, DSDA), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA), 4,4'-옥시디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-oxydiphthalic anhydride, ODP), 파이로멜리틱 디안하이드라이드(pyromellitic dianhydride, PMDA), 4-((2,5-디옥소테트라하이드로퓨란-3-일)-1,2,3,4-테트라나프탈렌-1,2-디카르복실릭 언하이드라이드(4-(2,5-dioxotetrahydrofuran-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,2-dicarboxylic anhydride, DTDA), 및 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 디안하이드라이드(bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfone dianhydride)로 구성되는 균으로부터 선택되는 하나 이상인 조성물.

청구항 3

제1항에서, 상기 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물은 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA)와 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA)의 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 4

제1항에서, 상기 화학식 2의 디아민은 하기 화학식으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 하나 이상인 조성물:



상기 화학식에서,

R³² 내지 R⁴⁸은 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 할로젠, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 옥시사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 옥시아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이고,

X² 내지 X¹⁰은 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴렌기, -SO₂-, -O-, -CO-, 또는 이들의 조합이며,

n₃₅ 내지 n₃₇, 및 n₄₀ 내지 n₄₉는 0 내지 4의 정수 중 하나이고,

n₃₈ 및 n₃₉는 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

청구항 5

제1항에서, 상기 화학식 2의 디아민은 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (2, 2'-bis(trifluoromethyl)benzidine : TFDB)인 조성물.

청구항 6

제1항에서, 상기 화학식 3의 L¹은 페닐렌기이고, L²는 단일결합이고, n21은 0인 조성물.

청구항 7

제1항에서, 상기 화학식 1의 테트라카르복실산 이무수물의 함량과, 상기 화학식 2의 디아민 및 상기 화학식 3의 디아민의 합계 함량의 몰비는 1:1인 조성물.

청구항 8

제1항에서, 상기 화학식 3의 디아민은 상기 화학식 2의 디아민과 상기 화학식 3의 디아민의 총 함량 중 0.1 몰% 내지 8 몰% 함량으로 포함되는 조성물.

청구항 9

제7항에서, 상기 화학식 1의 테트라카르복실산 이무수물은 10 몰% 내지 55 몰%의 BPDA(3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride)와 90 몰% 내지 45 몰%의 6FDA (4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)의 혼합물을 포함하고, 상기 화학식 2의 디아민은 TFDB (2, 2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (2, 2'-bis(trifluoromethyl)benzidine)이고, 상기 화학식 3의 L¹은 페닐렌기이고, L²는 단일결합이고, n21은 0인 조성물.

청구항 10

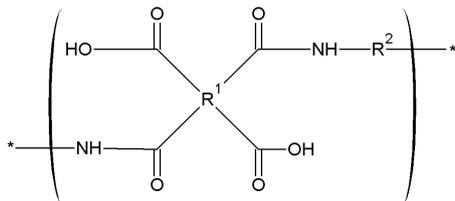
제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 조성물로부터 제조되는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머.

청구항 11

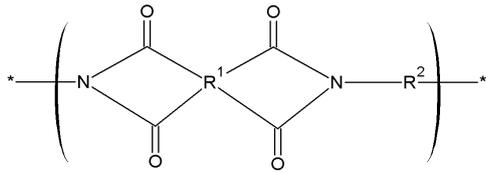
- (i) 하기 화학식 4로 표시되는 구조단위, 하기 화학식 5로 표시되는 구조단위, 또는 이들의 조합, 및
- (ii) 하기 화학식 6으로 표시되는 구조단위, 하기 화학식 7로 표시되는 구조단위, 또는 이들의 조합을 포함하는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머로서,

하기 화학식 6으로 표시되는 구조단위, 하기 화학식 7로 표시되는 구조단위, 또는 이들의 조합은, 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머의 전체 구조단위의 몰수를 기준으로 10 몰% 미만 포함되는, 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머:

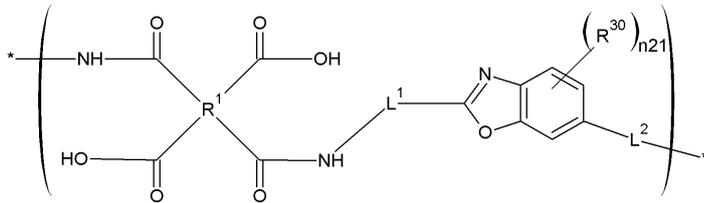
(화학식 4)



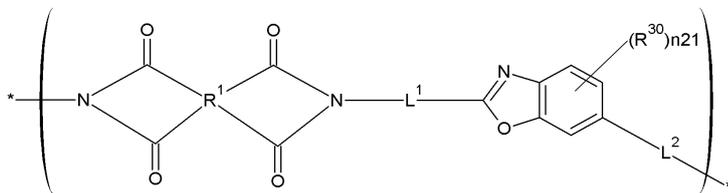
(화학식 5)



(화학식 6)



(화학식 7)



상기 화학식 4 내지 화학식 7에서,

R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30 지환족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 접합되어 축합 고리를 형성하거나; 또는 2개 이상의 방향족 고리가 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CH₂)_p- (여기서, 1 ≤ p ≤ 10), -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, 또는 -C(=O)NH-의 작용기에 의해 연결되고,

L^1 및 L^2 는, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 지방족 유기기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, C3 내지 C30 헤테로사이클로알킬렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CF₃)₂-, -C(=O)NH-, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

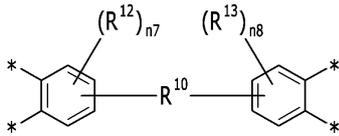
R^{30} 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아실기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

n_{21} 은 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

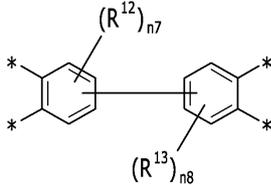
청구항 12

제11항에서, 상기 화학식 4 내지 7의 R^1 은 하기 화학식 8 또는 하기 화학식 9로 표시되는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머:

(화학식 8)



(화학식 9)



상기 화학식 8에서,

R^{10} 은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 지방족 유기기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로 고리기이고,

상기 화학식 8 및 9에서,

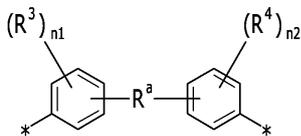
R^{12} 및 R^{13} 은 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로, 할로젠, 히드록시기, 에테르기($-OR^{208}$, 여기서 R^{208} 은 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기($-SiR^{209}R^{210}R^{211}$, 여기서 R^{209} , R^{210} 및 R^{211} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

$n7$ 및 $n8$ 은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

청구항 13

제11항에서, 상기 화학식 4 또는 화학식 5에서 R^2 는 하기 화학식 10 내지 하기 화학식 12 중 하나 이상으로 표시되는 폴리(이미드-벤조사졸) 코폴리머:

(화학식 10)



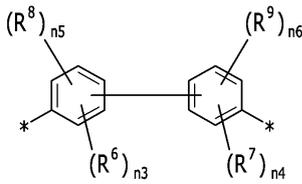
상기 화학식 10에서,

R^a 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로 고리기, 또는 치환 또는 비치환된 C13 내지 C20 플루오레닐렌기이고,

R^3 및 R^4 는, 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로, 할로젠, 히드록시기, 알콕시기($-OR^{200}$, 여기서 R^{200} 은 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기($-SiR^{201}R^{202}R^{203}$, 여기서 R^{201} , R^{202} 및 R^{203} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

$n1$ 및 $n2$ 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

(화학식 11)



상기 화학식 11에서,

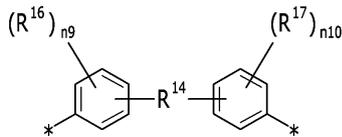
R^6 및 R^7 은 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로, $-CF_3$, $-CCl_3$, $-CBr_3$, $-CI_3$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-NO_2$, $-CN$, $-COCH_3$ 또는 $-CO_2C_2H_5$ 로부터 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)이고,

R^8 및 R^9 은 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로, 할로젠, 히드록시기, 알콕시기($-OR^{204}$, 여기서 R^{204} 는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기($-SiR^{205,206,207}$, 여기서 R^{205} , R^{206} 및 R^{207} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

$n3$ 은 1 내지 4의 정수이고, $n5$ 는 0 내지 3의 정수이고, $n3+n5$ 는 1 내지 4의 정수이고,

$n4$ 는 1 내지 4의 정수이고, $n6$ 은 0 내지 3의 정수이고, $n4+n6$ 은 1 내지 4의 정수이다.

(화학식 12)



상기 화학식 12에서,

R^{14} 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, C(=O)NH, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 하나의 방향족 고리이거나; 2개 이상의 방향족 환이 서로 접합되어 축합 고리를 형성하거나; 또는 2개 이상의 방향족 환이 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 C(=O)NH의 작용기에 의해 연결되어 있고,

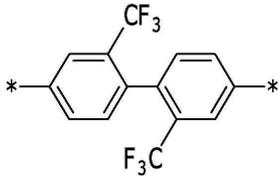
R^{16} 및 R^{17} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시기, 알콕시기($-OR^{212}$, 여기서 R^{212} 는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기($-SiR^{213,214,215}$, 여기서 R^{213} , R^{214} 및 R^{215} 는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

$n9$ 및 $n10$ 은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수 중 하나이다.

청구항 14

제12항에서, 상기 화학식 8과 상기 화학식 9의 $n7$ 및 $n8$ 은 0이고, 상기 화학식 8의 R^{10} 은 $-C(CF_3)_2-$ 이고, 상기 화학식 4 및 상기 화학식 5의 R^2 는 하기 화학식 13으로 표시되고, 상기 화학식 6 및 상기 화학식 7의 L^1 은 페닐렌기이고, L^2 는 단일결합이고, $n21$ 은 0인 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머:

(화학식 13)



청구항 15

삭제

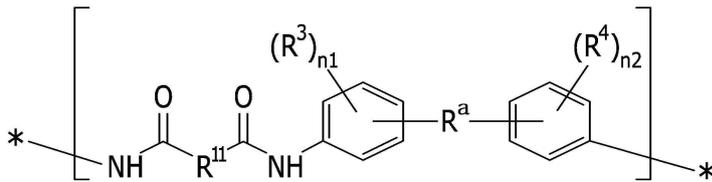
청구항 16

제12항에서, 상기 화학식 4의 R¹이, 상기 화학식 8로 표시되는 부분을 90 몰% 내지 45 몰%, 그리고 상기 화학식 9로 표시되는 부분을 10 몰% 내지 55 몰% 포함하는, 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머.

청구항 17

제11항에서, 하기 화학식 14 내지 하기 화학식 17로 표시되는 구조단위 중 하나 이상을 더 포함하는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머:

(화학식 14)



상기 화학식 14에서,

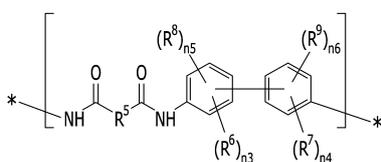
R³는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로 고리기를 포함하고,

R¹¹은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기이고,

R³ 및 R⁴는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시기, 알콕시기(-OR²⁰⁰, 여기서 R²⁰⁰은 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기(-SiR^{201,202,203}, 여기서 R²⁰¹, R²⁰² 및 R²⁰³은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

n1 및 n2는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

(화학식 15)



상기 화학식 15에서,

R⁵는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기이고,

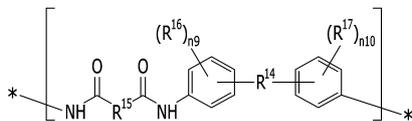
R⁶ 및 R⁷은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로, -CF₃, -CCl₃, -CBr₃, -CI₃, -F, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -CN, -COCH₃ 또는 -CO₂C₂H₅로부터 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)이고,

R⁸ 및 R⁹은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시기, 알콕시기(-OR²⁰⁴, 여기서 R²⁰⁴는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기(-SiR²⁰⁵R²⁰⁶R²⁰⁷, 여기서 R²⁰⁵, R²⁰⁶ 및 R²⁰⁷은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

n₃은 1 내지 4의 정수이고, n₅는 0 내지 3의 정수이고, n₃+n₅는 4 이하의 정수이고,

n₄는 1 내지 4의 정수이고, n₆은 0 내지 3의 정수이고, n₄+n₆은 4 이하의 정수이다;

(화학식 16)



상기 화학식 16에서,

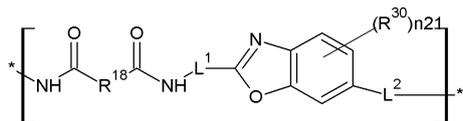
R¹⁴는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, C(=O)NH, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 하나의 방향족 고리이거나; 2개 이상의 방향족 환이 서로 접합되어 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상의 방향족 환이 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 C(=O)NH의 작용기에 의해 연결되어 있고,

R¹⁵는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기이고,

R¹⁶ 및 R¹⁷은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시기, 알콕시기(-OR²¹², 여기서 R²¹²는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기(-SiR²¹³R²¹⁴R²¹⁵, 여기서 R²¹³, R²¹⁴ 및 R²¹⁵는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

n₉ 및 n₁₀은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

(화학식 17)



상기 화학식 17에서,

R¹⁸은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며, O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, C(=O)NH, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 하나의 방향족 고리이거나; 2개 이상의 방향족 환이 서로 접합되어 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상의 방향족 환이 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, O, S, C(=O), CH(OH),

$S(=O)_2$, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)_p$ (여기서, $1 \leq p \leq 10$), $(CF_2)_q$ (여기서, $1 \leq q \leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$ 또는 $C(=O)NH$ 의 작용기에 의해 연결되어 있고,

L^1 및 L^2 는, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 지방족 유기기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, C3 내지 C30 헤테로사이클로알킬렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CF₂)_q- (여기서, $1 \leq q \leq 10$), -C(CF₃)₂-, -C(=O)NH-, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

R^{30} 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아실기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

n21 은 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

청구항 18

제11항 내지 제14항, 제16항, 및 제17항 중 어느 한 항에 따른 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머를 포함하는 성형품(article).

청구항 19

제18항에서, 상기 성형품은 필름이고, 필름 두께 50 μm를 기준으로, ASTM D1926으로 측정된 황색지수(YI)가 5.5 미만이고, ASTM D882로 측정된 인장 탄성률이 4.0 GPa 이상인 성형품.

청구항 20

제18항에 따른 성형품을 포함하는 디스플레이 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조용 조성물, 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머, 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머를 포함하는 성형품, 상기 성형품을 포함하는 디스플레이 장치 에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 정보화의 심화 및 대중화에 따라, 다양한 정보를 시각화하여 인간에게 전달하는 디스플레이로서, 장소, 시간에 구애되지 않고, 초경량이며 저전력의 얇고, 종이처럼 가볍고, 유연한 플렉시블(flexible) 디스플레이에 대한 필요성이 증대하고 있다. 플렉시블 디스플레이를 구현하기 위해서는 플렉시블 기판, 저온 공정용 유기 및 무기 소재, 플렉시블 일렉트로닉스, 봉지, 및 패키징 기술이 복합적으로 요구된다.

[0003] 플렉시블 디스플레이에 적용하기 위한 종래 윈도우 커버 글래스(Window Cover Glass)를 대체할 수 있는 투명 플라스틱 필름은 높은 경도(hardness)와 광학적 특성을 충족해야 한다.

[0004] 경도는 하드코팅 층을 코팅함으로써 보완할 수 있으나, 이 경우에도 베이스 필름의 인장 탄성율(이하, '탄성률'이라 한다)이 높은 것이 최종 필름의 경도를 높이는데 도움이 된다.

[0005] 요구되는 광학적 특성으로는 높은 광 투과율, 낮은 헤이즈(Haze, 및 낮은 황색지수(Yellowness Index: YI) 등이 있다.

발명의 내용

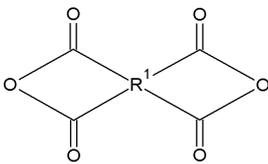
해결하려는 과제

- [0006] 일 구현예는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조용 조성물을 제공하는 것이다.
- [0007] 다른 일 구현예는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머에 관한 것이다.
- [0008] 다른 일 구현예는 높은 탄성율과 낮은 황색지수(YI)를 가지는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머를 포함하는 성형품에 관한 것이다.
- [0009] 또 다른 일 구현예는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머의 성형품을 포함하는 디스플레이 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

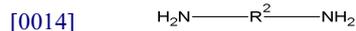
[0010] 일 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물, 하기 화학식 2로 표시되는 디아민, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 디아민을 포함하는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조용 조성물을 제공하는 것이다:

[0011] (화학식 1)

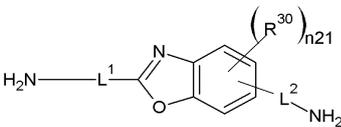


[0012]

[0013] (화학식 2)



[0015] (화학식 3)



[0016]

[0017] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

[0018] R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30 지환족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 결합되어 축합 고리를 형성하거나; 또는 2개 이상의 방향족 고리가 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CH₂)_p- (여기서, 1 ≤ p ≤ 10), -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, 또는 -C(=O)NH-의 작용기에 의해 연결되고,

[0019] 상기 화학식 3에서,

[0020] L^1 및 L^2 는, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 지방족 유기기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, C3 내지 C30 헤테로사이클로알킬렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CF₃)₂-, -C(=O)NH-, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

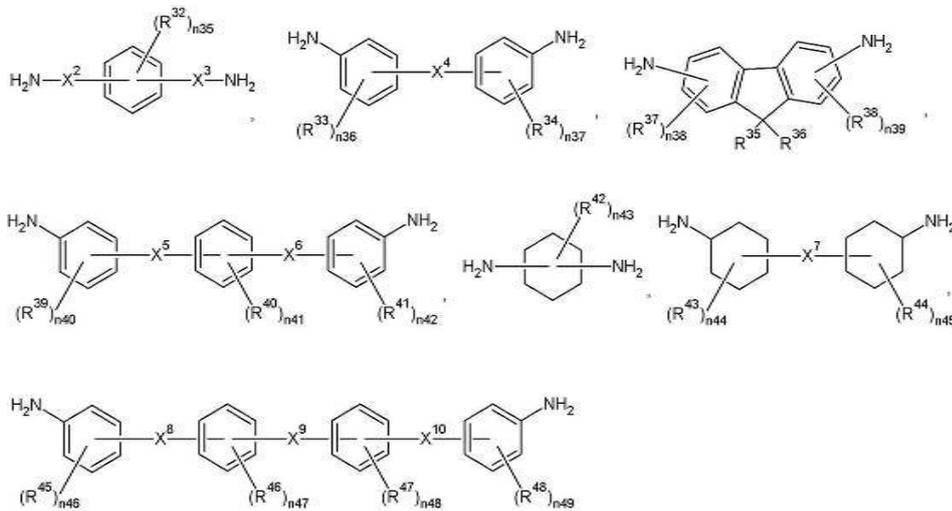
[0021] R^{30} 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아실기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

[0022] n21 은 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

[0023] 상기 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물은 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride, BTDA), 3,3',4,4'-디페닐술폰 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, DSDA), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA), 4,4'-옥시디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-oxydiphthalic anhydride, ODPDA), 콰이로멜리틱 디안하이드라이드(pyromellitic dianhydride, PMDA), 4-((2,5-디옥소테트라하이드로퓨란-3-일)-1,2,3,4-테트라나프탈렌-1,2-디카르복실릭 언하이드라이드(4-(2,5-dioxotetrahydrofuran-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,2-dicarboxylic anhydride, DTDA), 및 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 디안하이드라이드(bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfone dianhydride)로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0024] 상기 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물은 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA)와 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA)의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0025] 상기 화학식 2의 디아민은 하기 화학식으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다:



[0026]

[0027] 상기 화학식에서,

[0028] R³² 내지 R⁴⁸ 은 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 할로젠, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 옥시사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 옥시아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이고,

[0029] X² 내지 X¹⁰ 은 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴렌기, -SO₂-, -O-, -CO-, 또는 이들의 조합이며,

[0030] n35 내지 n37, 및 n40 내지 n49는 0 내지 4의 정수 중 하나이고,

[0031] n38 및 n39는 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

[0032] 상기 화학식 2의 디아민은 2, 2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (2, 2' -bis(trifluoromethyl)benzidine : TFDB)일 수 있다.

[0033] 상기 화학식 3에서, L¹은 페닐렌기이고, L²는 단일결합이고, n21은 0일 수 있다.

[0034] 상기 조성물에서, 상기 화학식 1의 테트라카르복실산 이무수물의 함량과, 상기 화학식 2의 디아민 및 상기 화학식 3의 디아민의 합계 함량의 몰비는 약 1:1 이고, 상기 화학식 3의 디아민은 상기 화학식 2의 디아민과 상기 화학식 3의 디아민의 총 함량 중 약 10 몰% 미만으로 포함될 수 있다.

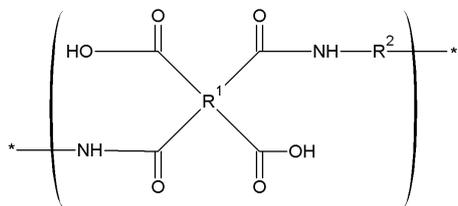
[0035] 상기 화학식 3의 디아민은 상기 화학식 2의 디아민과 상기 화학식 3의 디아민의 총 함량 중 약 0.1 몰% 내지 약 8 몰% 함량으로 포함될 수 있다.

[0036] 상기 화학식 1의 테트라카르복실산 이무수물은 약 10 몰% 내지 약 55 몰%의 BPDA(3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride)와 약 90 몰% 내지 약 45 몰%의 6FDA (4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0037] 다른 일 구현예는 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조용 조성물로부터 제조되는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머를 제공한다.

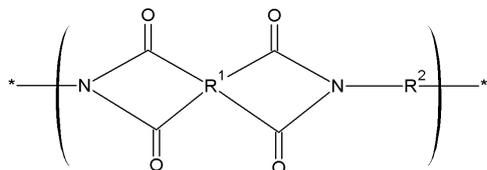
[0038] 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머는, (i) 하기 화학식 4로 표시되는 구조단위, 하기 화학식 5로 표시되는 구조단위, 또는 이들의 조합, 및 (ii) 하기 화학식 6으로 표시되는 구조단위, 하기 화학식 7로 표시되는 구조단위, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다:

[0039] (화학식 4)



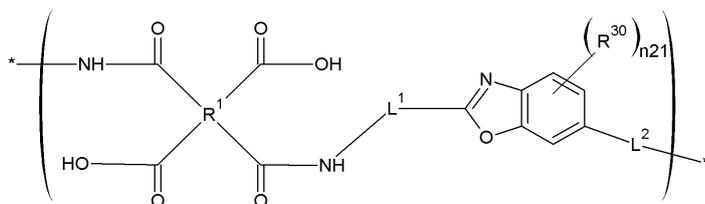
[0040]

[0041] (화학식 5)



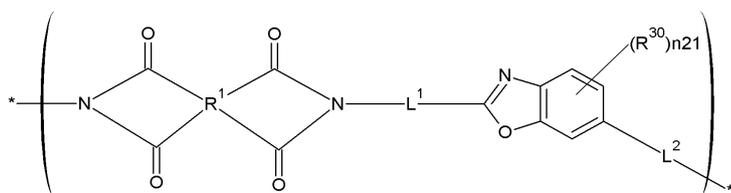
[0042]

[0043] (화학식 6)



[0044]

[0045] (화학식 7)



[0046]

[0047] 상기 화학식 4 내지 화학식 7에서,

[0048] R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30 지환족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 결합되어 축합 고리를 형성하거나; 또는 2개 이상의 방향족 고리가 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내

지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CH₂)_p- (여기서, 1 ≤ p ≤ 10), -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, 또는 -C(=O)NH-의 작용기에 의해 연결되고,

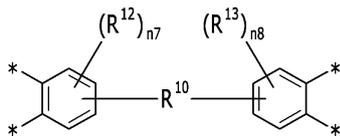
[0049] L¹ 및 L²는, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 지방족 유기기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, C3 내지 C30 헤테로사이클로알킬렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CF₃)₂-, -C(=O)NH-, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

[0050] R³⁰은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아실기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

[0051] n₂₁ 은 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

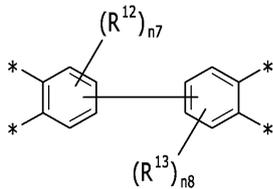
[0052] 상기 화학식 4 내지 7의 R¹은 하기 화학식 8 또는 하기 화학식 9로 표시될 수 있다:

[0053] (화학식 8)



[0054]

[0055] (화학식 9)



[0056]

[0057] 상기 화학식 8에서,

[0058] R¹⁰은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 지방족 유기기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로 고리기이고,

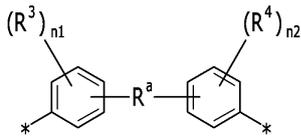
[0059] 상기 화학식 8 및 9에서,

[0060] R¹² 및 R¹³은 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로, 할로젠, 히드록시기, 에테르기(-OR²⁰⁸, 여기서 R²⁰⁸은 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기(-SiR²⁰⁹R²¹⁰R²¹¹, 여기서 R²⁰⁹, R²¹⁰ 및 R²¹¹은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0061] n₇ 및 n₈은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

[0062] 상기 화학식 4 또는 화학식 5에서 R²는 하기 화학식 10 내지 하기 화학식 12 중 하나 이상으로 표시될 수 있다:

[0063] (화학식 10)



[0064]

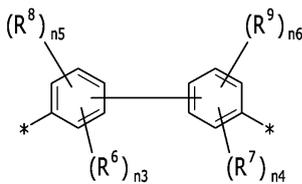
[0065] 상기 화학식 10에서,

[0066] R^a 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로 고리기, 또는 치환 또는 비치환된 C13 내지 C20 플루오레닐렌기이고,

[0067] R^3 및 R^4 는, 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로, 할로젠, 히드록시기, 알콕시기($-OR^{200}$, 여기서 R^{200} 은 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기($-SiR^{201}R^{202}R^{203}$, 여기서 R^{201} , R^{202} 및 R^{203} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0068] $n1$ 및 $n2$ 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0069] (화학식 11)



[0070]

[0071] 상기 화학식 11에서,

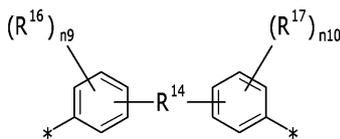
[0072] R^6 및 R^7 은 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로, $-CF_3$, $-CCl_3$, $-CBr_3$, $-Cl_3$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-NO_2$, $-CN$, $-COCH_3$ 또는 $-CO_2C_2H_5$ 로부터 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)이고,

[0073] R^8 및 R^9 는 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로, 할로젠, 히드록시기, 알콕시기($-OR^{204}$, 여기서 R^{204} 는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기($-SiR^{205}R^{206}R^{207}$, 여기서 R^{205} , R^{206} 및 R^{207} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0074] $n3$ 은 1 내지 4의 정수이고, $n5$ 는 0 내지 3의 정수이고, $n3+n5$ 는 1 내지 4의 정수이고,

[0075] $n4$ 는 1 내지 4의 정수이고, $n6$ 은 0 내지 3의 정수이고, $n4+n6$ 은 1 내지 4의 정수이다.

[0076] (화학식 12)



[0077]

[0078] 상기 화학식 12에서,

[0079] R^{14} 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, C(=O)NH, 또는 치환 또는 비치환된 C6

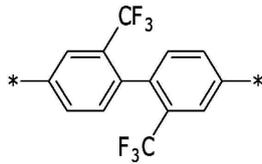
내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 하나의 방향족 고리이거나; 2개 이상의 방향족 환이 서로 접합되어 축합 고리를 형성하거나; 또는 2개 이상의 방향족 환이 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 C(=O)NH의 작용기에 의해 연결되어 있고,

[0080] R¹⁶ 및 R¹⁷은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 할로겐, 히드록시기, 알콕시기(-OR²¹², 여기서 R²¹²는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기(-SiR²¹³R²¹⁴R²¹⁵, 여기서 R²¹³, R²¹⁴ 및 R²¹⁵는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0081] n₉ 및 n₁₀은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수 중 하나이다.

[0082] 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머는, 상기 화학식 4 내지 7의 R¹이 상기 화학식 8 및 상기 화학식 9의 조합으로 표시되고, 상기 화학식 8과 상기 화학식 9의 n₇ 및 n₈은 0이고, 상기 화학식 8의 R¹⁰은 CF_3 -이고, 상기 화학식 4 및 상기 화학식 5의 R²는 하기 화학식 13으로 표시되고, 상기 화학식 6 및 상기 화학식 7의 L¹은 페닐렌기이고, L²는 단일결합이고, n₂₁은 0인 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머일 수 있다:

[0083] (화학식 13)



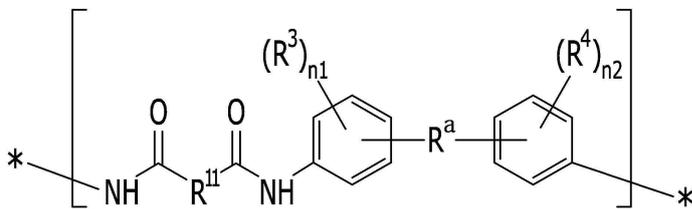
[0084]

[0085] 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 내 상기 화학식 6으로 표시되는 구조단위, 상기 화학식 7로 표시되는 구조단위, 또는 이들의 조합은 전체 구조단위의 몰수를 기준으로 약 10 몰% 미만으로 포함될 수 있다

[0086] 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머는, R¹이, 전체 구조단위의 몰 수를 기준으로, 상기 화학식 8로 표시되는 부분을 약 90 몰% 내지 약 45 몰%, 그리고 상기 화학식 9로 표시되는 부분을 약 10 몰% 내지 약 55 몰% 포함할 수 있다.

[0087] 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머는 하기 화학식 14 내지 하기 화학식 17로 표시되는 구조단위 중 하나 이상을 더 포함할 수 있다:

[0088] (화학식 14)



[0089]

[0090] 상기 화학식 14에서,

[0091] R^a는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 치환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로 고리기를 포함하고,

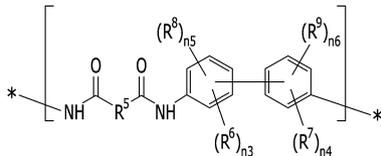
[0092] R¹¹은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족

유기기가이고,

[0093] R^3 및 R^4 는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시기, 알콕시기($-OR^{200}$, 여기서 R^{200} 은 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기($-SiR^{201}R^{202}R^{203}$, 여기서 R^{201} , R^{202} 및 R^{203} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0094] $n1$ 및 $n2$ 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0095] (화학식 15)



[0096]

[0097] 상기 화학식 15에서,

[0098] R^5 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기이고,

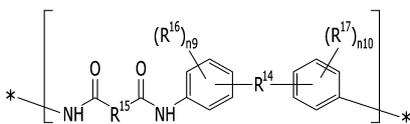
[0099] R^6 및 R^7 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로, $-CF_3$, $-CCl_3$, $-CBr_3$, $-CI_3$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-NO_2$, $-CN$, $-COCH_3$ 또는 $-CO_2C_2H_5$ 로부터 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)이고,

[0100] R^8 및 R^9 는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시기, 알콕시기($-OR^{204}$, 여기서 R^{204} 은 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기($-SiR^{205}R^{206}R^{207}$, 여기서 R^{205} , R^{206} 및 R^{207} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0101] $n3$ 은 1 내지 4의 정수이고, $n5$ 는 0 내지 3의 정수이고, $n3+n5$ 는 4 이하의 정수이고,

[0102] $n4$ 는 1 내지 4의 정수이고, $n6$ 은 0 내지 3의 정수이고, $n4+n6$ 은 4 이하의 정수이다.

[0103] (화학식 16)



[0104]

[0105] 상기 화학식 16에서,

[0106] R^{14} 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, C(=O)NH, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 하나의 방향족 고리이거나; 2개 이상의 방향족 환이 서로 접합되어 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상의 방향족 환이 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 C(=O)NH의 작용기에 의해 연결되어 있고,

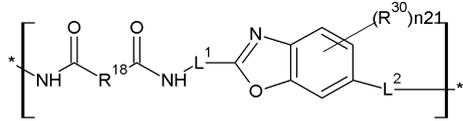
[0107] R^{15} 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기이고,

[0108] R^{16} 및 R^{17} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시기, 알콕시기($-OR^{212}$, 여기서 R^{212} 은 C1

내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기(-SiR²¹³R²¹⁴R²¹⁵, 여기서 R²¹³, R²¹⁴ 및 R²¹⁵는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0109] n9 및 n10은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0110] (화학식 17)



[0111] 상기 화학식 17에서,
[0112]

[0113] R¹⁸은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며, O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, C(=O)NH, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 하나의 방향족 고리이거나; 2개 이상의 방향족 환이 서로 접합되어 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상의 방향족 환이 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 C(=O)NH의 작용기에 의해 연결되어 있고,

[0114] L¹ 및 L²는, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 지방족 유기기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지방족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, C3 내지 C30 헤테로사이클로알킬렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CF₃)₂-, -C(=O)NH-, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

[0115] R³⁰은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아실기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

[0116] n21 은 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

[0117] 다른 일 구현예에서는, 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머를 포함하는 성형품(article)을 제공한다.

[0118] 상기 성형품은 필름, 섬유(fiber), 코팅재 또는 접착제일 수 있다.

[0119] 상기 성형품은 필름일 수 있고, 필름 두께 약 50 μm를 기준으로, ASTM D1926으로 측정된 황색지수(YI)가 약 5.5% 미만이고, ASTM D882로 측정된 인장 탄성률이 약 4.0 GPa 이상일 수 있다.

[0120] 또 다른 일 구현예에서는, 상기 성형품을 포함하는 디스플레이 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0121] 상기 구현예에 따른 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머를 포함하는 성형품은 높은 탄성율을 가지면서도 낮은 황색지수 값을 가져 광학 특성이 우수하여, 고경도, 고투명성을 요구하는 디스플레이용 윈도우 필름으로 사용하기에 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0122] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0123] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "치환" 내지 "치환된"이란, 본 발명의 작용기 중의 하나 이상의 수소 원

자가 할로젠 원자(F, Br, Cl 또는 I), 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기(NH₂, NH(R¹⁰⁰)) 또는 N(R¹⁰¹)(R¹⁰²)이고, 여기서 R¹⁰⁰, R¹⁰¹ 및 R¹⁰²는 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기임), 아미디노기, 하이드라진기, 하이드라존기, 카르복실기, 에스테르기, 케톤기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알키닐기, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 및 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 것을 의미하며, 상기 치환기들은 서로 연결되어 고리를 형성할 수도 있다.

[0124] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "알킬기"란 C1 내지 C30 알킬기를 의미하고, 구체적으로는 C1 내지 C15 알킬기를 의미하고, "사이클로알킬기"란 C3 내지 C30 사이클로알킬기를 의미하고, 구체적으로는 C3 내지 C18 사이클로알킬기를 의미하고, "알콕시기"란 C1 내지 C30 알콕시기를 의미하고, 구체적으로는 C1 내지 C18 알콕시기를 의미하고, "에스테르기"란 C2 내지 C30 에스테르기를 의미하고, 구체적으로는 C2 내지 C18 에스테르기를 의미하고, "케톤기"란 C2 내지 C30 케톤기를 의미하고, 구체적으로는 C2 내지 C18 케톤기를 의미하고, "아릴기"란 C6 내지 C30 아릴기를 의미하고, 구체적으로는 C6 내지 C18 아릴기를 의미하고, "알케닐기"란 C2 내지 C30 알케닐기를 의미하고, 구체적으로는 C2 내지 C18 알케닐기를 의미하고, "알키닐기"란, C2 내지 C30 알키닐기, 특히 C2 내지 C18 알키닐기를 의미하고, "알킬렌기"란 C1 내지 C30 알킬렌기를 의미하고, 구체적으로는 C1 내지 C18 알킬렌기를 의미하고, "아릴렌기"란 C6 내지 C30 아릴렌기를 의미하고, 구체적으로는 C6 내지 C16 아릴렌기를 의미한다.

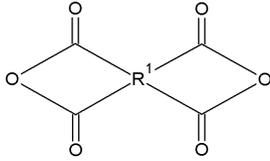
[0125] 또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "지방족 유기기"란 C1 내지 C30 알킬기, C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알키닐기, C1 내지 C30 알킬렌기, C2 내지 C30 알케닐렌기, 또는 C2 내지 C30 알키닐렌기를 의미하고, 구체적으로는 C1 내지 C15 알킬기, C2 내지 C15 알케닐기, C2 내지 C15 알키닐기, C1 내지 C15 알킬렌기, C2 내지 C15 알케닐렌기, 또는 C2 내지 C15 알키닐렌기를 의미하고, "지환족 유기기"란 C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C30 사이클로알케닐기, C3 내지 C30 사이클로알키닐기, C3 내지 C30 사이클로알킬렌기, C3 내지 C30 사이클로알케닐렌기, 또는 C3 내지 C30 사이클로알키닐렌기를 의미하고, 구체적으로는 C3 내지 C15 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알케닐기, C3 내지 C15 사이클로알키닐기, C3 내지 C15 사이클로알킬렌기, C3 내지 C15 사이클로알케닐렌기, 또는 C3 내지 C15 사이클로알키닐렌기를 의미하고, "방향족 유기기"란, 하나의 방향족 고리, 2 이상의 방향족 고리가 함께 축합환을 이루는 것, 또는 2 이상의 방향족 고리가 단일결합, 또는, 플루오레닐렌기, -O-, -S-, C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CH₂)_p- (여기서, p의 범위는 1 ≤ p ≤ 10이다), -(CF₂)_q- (여기서, q의 범위는 1 ≤ q ≤ 10이다), -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, 및 -C(=O)NH-로부터 선택되는 작용기, 특히 -S(=O)₂-로 연결된 것을 포함하는, C6 내지 C30 그룹, 예를 들어, C6 내지 C30 아릴기, 또는 C6 내지 C30 아릴렌기를 의미하고, 구체적으로는 C6 내지 C16 아릴기, 또는 페닐렌기와 같은 C6 내지 C16 아릴렌기를 의미하고, "헤테로 고리기"란 O, S, N, P, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 하나의 고리 내에 1개 내지 3개 함유하는 C2 내지 C30의 사이클로알킬기, C2 내지 C30의 사이클로알킬렌기, C2 내지 C30의 사이클로알케닐기, C2 내지 C30의 사이클로알케닐렌기, C2 내지 C30의 사이클로알키닐기, C2 내지 C30의 사이클로알키닐렌기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, 또는 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기를 의미하고, 구체적으로는 O, S, N, P, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 하나의 고리 내에 1개 내지 3개 함유하는 C2 내지 C15의 사이클로알킬기, C2 내지 C15의 사이클로알킬렌기, C2 내지 C15의 사이클로알케닐기, C2 내지 C15의 사이클로알케닐렌기, C2 내지 C15의 사이클로알키닐기, C2 내지 C15의 사이클로알키닐렌기, C2 내지 C15 헤테로아릴기, 또는 C2 내지 C15 헤테로아릴렌기를 의미한다.

[0126] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "조합"이란 혼합 또는 공중합을 의미한다.

[0127] 또한 본 명세서에서 "*"는 다른 원자와 연결되는 부분을 의미한다.

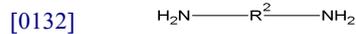
[0128] 일 구현예는, 하기 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물, 하기 화학식 2로 표시되는 디아민, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 디아민을 포함하는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조용 조성물을 제공하는 것이다:

[0129] (화학식 1)

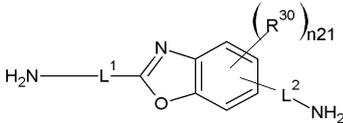


[0130]

[0131] (화학식 2)



[0133] (화학식 3)



[0134]

[0135] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

[0136] R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30 지환족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 접합되어 축합 고리를 형성하거나; 또는 2개 이상의 방향족 고리가 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아틸렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CH₂)_p- (여기서, 1 ≤ p ≤ 10), -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, 또는 -C(=O)NH-의 작용기에 의해 연결되고,

[0137] 상기 화학식 3에서,

[0138] L^1 및 L^2 는, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 지방족 유기기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, C3 내지 C30 헤테로사이클로알킬렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CF₃)₂-, -C(=O)NH-, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

[0139] R^{30} 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아틸기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아실기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

[0140] n_{21} 은 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

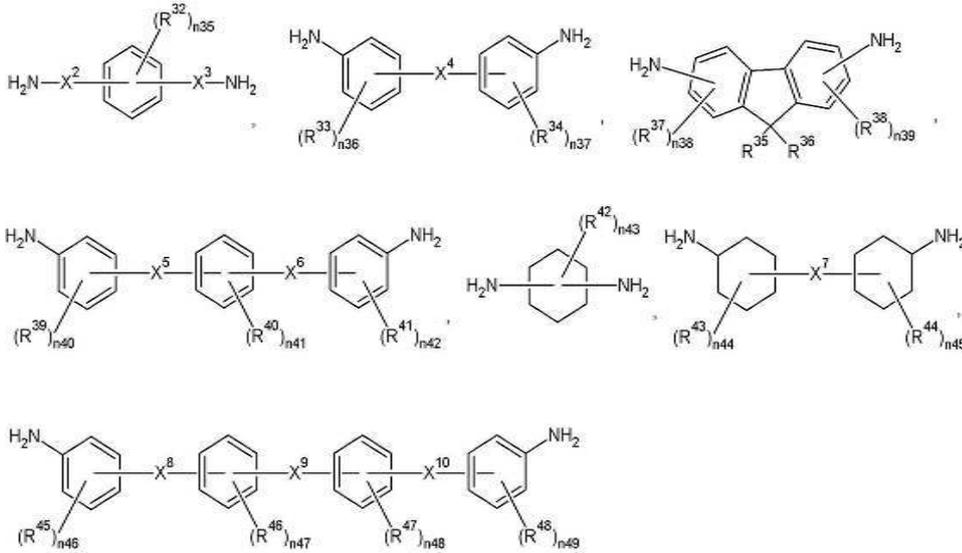
[0141] 스마트폰이나 태블릿 PC 같은 모바일 기기가 가볍고, 휘고, 구부러질 수 있는 모바일 기기로 전환되는 연구가 진행되고 있다. 이에, 모바일 기기 최상단의 딱딱한 유리를 대체할 수 있는 휘어질 수 있고, 고경도의, 투명한 디스플레이용 윈도우 필름이 필요하다.

[0142] 윈도우 필름으로 사용하기 위해서는 높은 경도(Hardness)와 광학적 특성을 만족해야 한다. 경도는 하드코팅층을 코팅하여 확보할 수 있으나, 이때 베이스 필름의 인장 탄성율이 높으면 최종 필름의 경도를 높이는 데 도움이 된다. 또한, 요구되는 광학적 특성으로는 높은 투과율, 낮은 헤이즈(Haze), 및 낮은 황색지수(YI) 등이 있다.

[0143] 폴리이미드 또는 폴리(이미드-아미드)는 우수한 기계적 특성, 및 열적 특성과 광학적 특성을 가지고 있어 유기 발광다이오드(OLED), 액정디스플레이(LCD) 등 디스플레이 장치용 기관으로서 널리 사용되고 있다. 이러한 폴리이미드 또는 폴리(이미드-아미드) 필름을 플렉시블 디스플레이용 윈도우 필름으로 사용하기 위해서는 높은 경도(또는 탄성률) 및 낮은 황색지수(YI)라는 기계적 및 광학적 특성의 개선이 더욱 필요하다. 그러나, 폴리이미

드 또는 폴리(이미드-아미드) 필름의 탄성률과 YI는 서로 트레이드-오프 관계로서, 이 두 물성을 동시에 개선하기란 매우 어렵다.

- [0144] 본 발명자들은 폴리이미드의 우수한 광학적 특성, 특히 낮은 황색지수(YI)를 유지하면서도, 벤족사졸 기를 포함하는 디아민의 첨가에 의해, 성형품의 인장 탄성률이 증가하는 새로운 폴리이미드 제조용 조성물을 발견하였다.
- [0145] 구체적으로, 상기 조성물은, 폴리이미드 제조에 사용되는 상기 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물과 상기 화학식 2로 표시되는 디아민을 포함하고, 여기에 추가로, 상기 화학식 3으로 표시되는 벤족사졸 기를 포함하는 디아민을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0146] 후술하는 실시예로부터 알 수 있는 것처럼, 상기 화학식 3으로 표시되는 벤족사졸기를 포함하는 디아민을 첨가에 따라, 상기 화학식 1과 화학식 2로부터 제조되는 필름에 비해 황색지수(YI)는 동등 수준으로 유지하거나 소폭으로 증가하면서도, 인장 탄성률이 현저히 개선됨을 확인하였다.
- [0147] 따라서, 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조용 조성물에서, 상기 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물은 기존의 폴리이미드를 제조하기 위해 사용하는 테트라카르복실산 이무수물이라면 어떤 것이라도 사용할 수 있다.
- [0148] 일 실시예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물은 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디엔하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭 디엔하이드라이드(bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride, BTDA), 3,3',4,4'-디페닐술폰 테트라카르복실릭 디엔하이드라이드 (3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, DSDA), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 엔하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA), 4,4'-옥시디프탈릭 엔하이드라이드(4,4'-oxydiphthalic anhydride, ODPDA), 피로멜리틱 디엔하이드라이드(pyromellitic dianhydride, PMDA), 및 4-((2,5-디옥소테트라하이드로퓨란-3-일)-1,2,3,4-테트라나프탈렌-1,2-디카르복실릭 엔하이드라이드(4-(2,5-dioxotetrahydrofuran-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,2-dicarboxylic anhydride, DTDA)로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있고, 이들에 제한되지 않는다.
- [0149] 일 실시예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물은 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디엔하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA)와 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 엔하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA)의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0150] 또한, 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조용 조성물에서, 상기 화학식 2로 표시되는 디아민도 기존의 폴리이미드를 제조하기 위해 사용하는 디아민이라면 어떤 것이라도 사용할 수 있다.
- [0151] 일 실시예에서, 상기 화학식 2의 디아민은 하기 화학식으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 하나 이상일 수 있고, 이에 제한되지 않는다:



- [0152]
- [0153] 상기 화학식에서,
- [0154] R^{32} 내지 R^{48} 은 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 할로젠, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 옥시사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 옥시아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이고,
- [0155] X^2 내지 X^{10} 은 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴렌기, $-SO_2-$, $-O-$, $-CO-$, 또는 이들의 조합이며,
- [0156] $n35$ 내지 $n37$, 및 $n40$ 내지 $n49$ 는 0 내지 4의 정수 중 하나이고,
- [0157] $n38$ 및 $n39$ 는 0 내지 3의 정수 중 하나이다.
- [0158] 일 실시예에서, 상기 화학식 2의 디아민은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB), 4,4'-디아미노디페닐 술포(4,4'-diaminodiphenyl sulfone, DADPS), 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디아닐린(4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline, BAPF), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술포(bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone, BAPS), 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘(2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine), 2,7-디아미노플루오렌(2,7-diaminofluorene), 1,1-비스(4-아미노페닐)사이클로헥산(1,1-bis(4-aminophenyl)cyclohexane), 4,4'-메틸렌비스-(2-메틸사이클로헥실아민)(4,4'-methylenebis-(2-methylcyclohexylamine)), 4,4-디아미노옥타플루오로비페닐(4,4-diaminooctafluorobiphenyl), 3,3'-디하이드록시벤지딘(3,3'-dihydroxybenzidine), 1,3-사이클로헥산디아민(1,3-cyclohexanediamine) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 이들에 제한되지 않는다.
- [0159] 일 실시예에서, 상기 화학식 2의 디아민은 2, 2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (2, 2'-bis(trifluoromethyl)benzidine : TFDB)일 수 있다.
- [0160] 일 실시예에서, 상기 화학식 3의 L^1 은 페닐렌기일 수 있고, L^2 는 단일결합일 수 있고, $n21$ 은 0일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0161] 상기 조성물에서, 상기 화학식 1의 테트라카르복실산 이무수물의 함량과, 상기 화학식 2의 디아민 및 상기 화학식 3의 디아민의 합계 함량은 약 1:1의 몰비일 수 있고, 상기 화학식 3의 디아민은 상기 화학식 2의 디아민과 상기 화학식 3의 디아민의 총 함량의 약 10 몰% 미만으로 포함될 수 있다.
- [0162] 상기 화학식 3으로 표시되는 디아민을 전체 디아민, 즉, 화학식 2의 디아민과 화학식 3의 디아민 함량을 기준으

로 약 10 몰% 미만으로 포함함으로써, 그로부터 제조되는 성형품의 광학적 특성, 특히 낮은 황색지수(YI)를 유지하면서도, 인장 탄성률을 증가시키는 효과를 가진다.

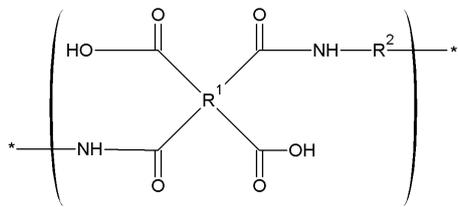
[0163] 상기 범위 내에서, 상기 화학식 3의 디아민은 상기 화학식 2의 디아민과 상기 화학식 3의 디아민의 총 함량 중 약 0.1 몰% 내지 약 8 몰% 함량, 예를 들어, 약 0.5 몰% 내지 약 7 몰%의 함량으로, 예를 들어, 약 1 몰% 내지 약 5 몰%의 함량, 예를 들어, 약 1 몰% 내지 약 3 몰%의 함량으로 포함될 수 있다.

[0164] 일 실시예에서, 상기 화학식 1의 테트라카르복실산 이무수물은 약 10 몰% 내지 약 55 몰%의 BPDA(3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride)와 약 90 몰% 내지 약 45 몰%의 6FDA (4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)의 혼합물을 포함할 수 있고, 이 때 상기 화학식 2의 디아민은 TFDB (2, 2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (2, 2' -bis(trifluoromethyl)benzidine 일 수 있다.

[0165] 다른 일 구현예는 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조용 조성물로부터 제조되는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머를 제공한다.

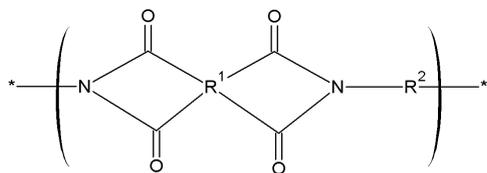
[0166] 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머는, (i) 하기 화학식 4로 표시되는 구조단위, 하기 화학식 5로 표시되는 구조단위, 또는 이들의 조합, 및 (ii) 하기 화학식 6으로 표시되는 구조단위, 하기 화학식 7로 표시되는 구조단위, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다:

[0167] (화학식 4)



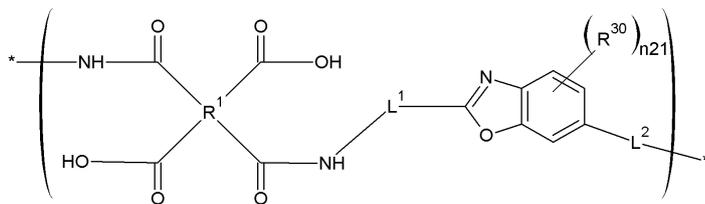
[0168]

[0169] (화학식 5)



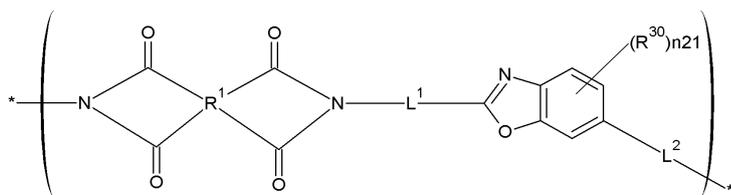
[0170]

[0171] (화학식 6)



[0172]

[0173] (화학식 7)



[0174]

[0175] 상기 화학식 4 내지 화학식 7에서,

[0176] R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30 지환족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 단독으로 존재하거나; 2개 이상이 서로 결합되어 축합

고리를 형성하거나; 또는 2개 이상의 방향족 고리가 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CH₂)_p- (여기서, 1 ≤ p ≤ 10), -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, 또는 -C(=O)NH-의 작용기에 의해 연결되고,

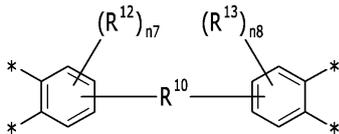
[0177] L¹ 및 L²는, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 지방족 유기기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, C3 내지 C30 헤테로사이클로알킬렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CF₃)₂-, -C(=O)NH-, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

[0178] R³⁰은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아실기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

[0179] n₂₁ 은 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

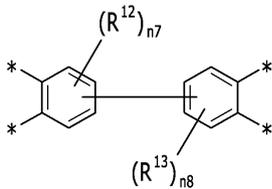
[0180] 일 실시예에서, 상기 화학식 4 내지 7의 R¹은 하기 화학식 8 또는 하기 화학식 9로 표시될 수 있다:

[0181] (화학식 8)



[0182]

[0183] (화학식 9)



[0184]

[0185] 상기 화학식 8에서,

[0186] R¹⁰은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 지방족 유기기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로 고리기이고,

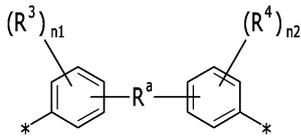
[0187] 상기 화학식 8 및 9에서,

[0188] R¹² 및 R¹³은 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로, 할로젠, 히드록시기, 에테르기(-OR²⁰⁸, 여기서 R²⁰⁸은 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기(-SiR²⁰⁹R²¹⁰R²¹¹, 여기서 R²⁰⁹, R²¹⁰ 및 R²¹¹은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0189] n₇ 및 n₈은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

[0190] 상기 화학식 4 또는 화학식 5에서, R²는 하기 화학식 10 내지 하기 화학식 12 중 하나 이상으로 표시될 수 있다:

[0191] (화학식 10)



[0192]

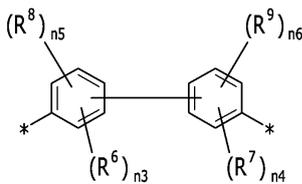
[0193] 상기 화학식 10에서,

[0194] R^a 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로 고리기, 또는 치환 또는 비치환된 C13 내지 C20 플루오레닐렌기이고,

[0195] R^3 및 R^4 는, 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로, 할로젠, 히드록시기, 알콕시기($-OR^{200}$, 여기서 R^{200} 은 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기($-SiR^{201}R^{202}R^{203}$, 여기서 R^{201} , R^{202} 및 R^{203} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0196] $n1$ 및 $n2$ 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0197] (화학식 11)



[0198]

[0199] 상기 화학식 11에서,

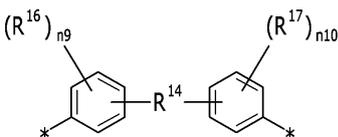
[0200] R^6 및 R^7 은 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로, $-CF_3$, $-CCl_3$, $-CBr_3$, $-CI_3$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-NO_2$, $-CN$, $-COCH_3$ 또는 $-CO_2C_2H_5$ 로부터 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)이고,

[0201] R^8 및 R^9 는 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로, 할로젠, 히드록시기, 알콕시기($-OR^{204}$, 여기서 R^{204} 는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기($-SiR^{205}R^{206}R^{207}$, 여기서 R^{205} , R^{206} 및 R^{207} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0202] $n3$ 은 1 내지 4의 정수이고, $n5$ 는 0 내지 3의 정수이고, $n3+n5$ 는 1 내지 4의 정수이고,

[0203] $n4$ 는 1 내지 4의 정수이고, $n6$ 은 0 내지 3의 정수이고, $n4+n6$ 은 1 내지 4의 정수이다.

[0204] (화학식 12)



[0205]

[0206] 상기 화학식 12에서,

[0207] R^{14} 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 0, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, C(=O)NH, 또는 치환 또는 비치환된 C6

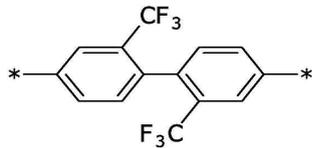
내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 하나의 방향족 고리이거나; 2개 이상의 방향족 환이 서로 접합되어 축합 고리를 형성하거나; 또는 2개 이상의 방향족 환이 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 C(=O)NH의 작용기에 의해 연결되어 있고,

[0208] R¹⁶ 및 R¹⁷은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 할로겐, 히드록시기, 알콕시기(-OR²¹², 여기서 R²¹²는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기(-SiR²¹³R²¹⁴R²¹⁵, 여기서 R²¹³, R²¹⁴ 및 R²¹⁵는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0209] n₉ 및 n₁₀은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수 중 하나이다.

[0210] 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머는, 상기 화학식 4 내지 7의 R¹이 상기 화학식 8 및 상기 화학식 9의 조합으로 표시되고, 상기 화학식 8과 상기 화학식 9의 n₇ 및 n₈은 0이고, 상기 화학식 8의 R¹⁰은 CF_3 -이고, 상기 화학식 4 및 상기 화학식 5의 R²는 하기 화학식 13으로 표시되고, 상기 화학식 6 및 상기 화학식 7의 L¹은 페닐렌기이고, L²는 단일결합이고, n₂₁은 0인 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머일 수 있다:

[0211] (화학식 13)



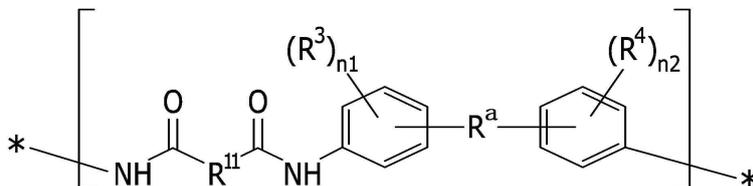
[0212]

[0213] 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 내 상기 화학식 6으로 표시되는 구조단위, 상기 화학식 7로 표시되는 구조단위, 또는 이들의 조합은 전체 구조단위의 몰수를 기준으로 약 10 몰% 미만으로 포함될 수 있다

[0214] 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머는, R¹이, 전체 구조단위의 몰 수를 기준으로, 상기 화학식 8로 표시되는 부분을 약 90 몰% 내지 약 45 몰%, 그리고 상기 화학식 9로 표시되는 부분을 약 10 몰% 내지 약 55 몰% 포함할 수 있다.

[0215] 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머는 하기 화학식 14 내지 하기 화학식 17로 표시되는 구조단위 중 하나 이상을 더 포함할 수 있다:

[0216] (화학식 14)



[0217]

[0218] 상기 화학식 14에서,

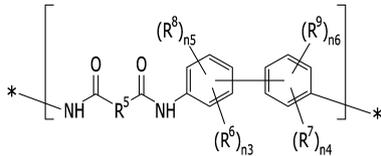
[0219] R^a는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 치환족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로 고리기를 포함하고,

[0220] R¹¹은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기이고,

[0221] R^3 및 R^4 는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시기, 알콕시기($-OR^{200}$, 여기서 R^{200} 은 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기($-SiR^{201}R^{202}R^{203}$, 여기서 R^{201} , R^{202} 및 R^{203} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0222] $n1$ 및 $n2$ 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0223] (화학식 15)



[0224]

[0225] 상기 화학식 15에서,

[0226] R^5 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기이고,

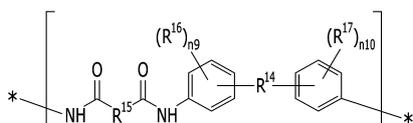
[0227] R^6 및 R^7 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로, $-CF_3$, $-CCl_3$, $-CBr_3$, $-CI_3$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-NO_2$, $-CN$, $-COCH_3$ 또는 $-CO_2C_2H_5$ 로부터 선택되는 전자 흡인기(electron withdrawing group)이고,

[0228] R^8 및 R^9 는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시기, 알콕시기($-OR^{204}$, 여기서 R^{204} 는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기($-SiR^{205}R^{206}R^{207}$, 여기서 R^{205} , R^{206} 및 R^{207} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0229] $n3$ 은 1 내지 4의 정수이고, $n5$ 는 0 내지 3의 정수이고, $n3+n5$ 는 4 이하의 정수이고,

[0230] $n4$ 는 1 내지 4의 정수이고, $n6$ 은 0 내지 3의 정수이고, $n4+n6$ 은 4 이하의 정수이다.

[0231] (화학식 16)



[0232]

[0233] 상기 화학식 16에서,

[0234] R^{14} 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 0, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, C(=O)NH, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 하나의 방향족 고리이거나; 2개 이상의 방향족 환이 서로 접합되어 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상의 방향족 환이 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, 0, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 C(=O)NH의 작용기에 의해 연결되어 있고,

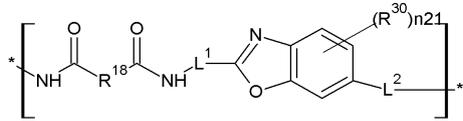
[0235] R^{15} 는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기이고,

[0236] R^{16} 및 R^{17} 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시기, 알콕시기($-OR^{212}$, 여기서 R^{212} 는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 실릴기($-SiR^{213}R^{214}R^{215}$, 여기서 R^{213} , R^{214} 및 R^{215} 는 동일하거나 서로 상이하며 각각

독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C10 지방족 유기기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 지방족 유기기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 유기기이고,

[0237] n9 및 n10은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0238] (화학식 17)



[0239] 상기 화학식 17에서,
[0240] R¹⁸은 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며, O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, C(=O)NH, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기를 포함하고, 상기 방향족 유기기는 하나의 방향족 고리이거나; 2개 이상의 방향족 환이 서로 접합되어 축합 고리를 형성하거나; 2개 이상의 방향족 환이 단일결합, 또는 플루오레닐렌기, O, S, C(=O), CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, (CH₂)_p(여기서, 1 ≤ p ≤ 10), (CF₂)_q(여기서, 1 ≤ q ≤ 10), C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 또는 C(=O)NH의 작용기에 의해 연결되어 있고,

[0241] L¹ 및 L²는, 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 지방족 유기기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 방향족 유기기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, C3 내지 C30 헤테로사이클로알킬렌기, -O-, -S-, -C(=O)-, -CH(OH)-, -S(=O)₂-, -Si(CH₃)₂-, -(CF₂)_q- (여기서, 1 ≤ q ≤ 10), -C(CF₃)₂-, -C(=O)NH-, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,
[0242] R³⁰은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아실기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐, 및 이들의 조합으로부터 선택되고,
[0243] n21 은 0 내지 3의 정수 중 하나이다.

[0244] 상기 화학식 14 내지 17로 표시되는 구조단위는 아미드 구조단위로서, 상기 화학식 14 내지 17 중 하나 이상을 더 포함하는 코폴리머는 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 코폴리머로 될 수 있다.
[0245] 상기 화학식 14 내지 17로 표시되는 구조단위는, 전체 구조단위의 몰 수를 기준으로, 약 1 몰% 내지 약 99 몰%, 예를 들어, 약 5 몰% 내지 약 95 몰%, 예를 들어, 약 10 몰% 내지 약 90 몰%, 예를 들어, 약 20 몰% 내지 약 80 몰%, 예를 들어, 약 30 몰% 내지 약 70 몰%, 예를 들어 약 40 몰% 내지 약 60 몰% 범위로 포함될 수 있다. 화학식 14 내지 17로 표시되는 아미드 구조단위를 더 포함하는 경우, 해당 코폴리머의 용매에의 가용성 및 가공성이 개선되고, 광학적 특성이 우수하며, 기계적 특성을 높이는 효과를 가질 수 있다.

[0246] 상기 구현예에 따른 폴리(이미드-벤족사졸) 또는 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 코폴리머는 일부 특정된 방법으로 제조할 수 있는 것은 아니고, 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 기술자들에게 공지된 폴리이미드 또는 폴리(이미드-아미드) 제조에 관한 다양한 방법을 사용하여 제조할 수 있다.
[0247] 일 예로서, 폴리이미드의 제조 방법을 먼저 설명하면, 이미드는, 일반적으로 이미드의 전구체인 아미산을 제조한 후, 이를 이미드화하는 방법을 통해 제조할 수 있다. 일 예로서, 이미드 전구체인 아미산은, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민을 반응시켜 제조할 수 있고, 이를 열적 또는 화학적 이미드화에 의해 폴리이미드로 제조할 수 있다.
[0248] 일 실시예에서, 상기 구현예에 따른 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머는, 상술한 일 구현예에 따른 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조용 조성물 중 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물과 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 디아민을 비프로톤성 극성 용매 내에서 통상의 폴리이미드 제조시와 동일한 방법으로 반응시켜

폴리(아믹산-벤족사졸) 코폴리머로 제조할 수 있다.

- [0250] 즉, 상술한 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 테트라카르복실산 이무수물의 예로서 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카복실릭 디안하이드라이드(bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride, BTDA), 3,3',4,4'-디페닐술폰 테트라카복실릭 디안하이드라이드 (3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, DSDA), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA), 4,4'-옥시디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-oxydiphthalic anhydride, ODDA), 파이로멜리틱 디안하이드라이드(pyromellitic dianhydride, PMDA), 4-((2,5-디옥소테트라하이드로퓨란-3-일)-1,2,3,4-테트라나프탈렌-1,2-디카르복실릭 언하이드라이드(4-(2,5-dioxotetrahydrofuran-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,2-dicarboxylic anhydride, DTDA), 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 디안하이드라이드(bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfone dianhydride), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 테트라카르복실산 이무수물을, 상기 화학식 2로 표시되는 디아민, 예를 들어, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB), 4,4'-디아미노디페닐 술폰(4,4'-diaminodiphenyl sulfone, DADPS), 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디아닐린(4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline, BAPF), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐) 술폰(bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone, BAPS), 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘(2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine), 2,7-디아미노플루오렌(2,7-diaminofluorene), 1,1-비스(4-아미노페닐)사이클로헥산(1,1-bis(4-aminophenyl)cyclohexane), 4,4'-메틸렌비스-(2-메틸사이클로헥실아민)(4,4'-methylenebis-(2-methylcyclohexylamine)), 4,4-디아미노옥타플루오로비페닐(4,4-diaminooctafluorobiphenyl), 3,3'-디하이드록시벤지딘(3,3'-dihydroxybenzidine), 1,3-사이클로헥산디아민(1,3-cyclohexanediamine) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 디아민, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 벤족사졸 기를 포함하는 디아민을 함께 반응시켜 제조할 수 있다.
- [0251] 상기 비프로톤성 극성 용매로는, 예를 들어, 디메틸술폰, 디에틸술폰 등의 술폰계 용매, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드 등의 포름아미드계 용매, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드 등의 아세트아미드계 용매, N-메틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈 등의 피롤리돈계 용매, 페놀, o-, m- 또는 p-크레졸, 크시레놀, 할로젠화 페놀, 카테콜 등의 페놀계 용매, 혹은 헥사메틸포스폴아미드, γ-부티로락톤 등을 들 수 있고, 이들을 단독 또는 혼합물로서 이용할 수 있다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니고, 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소를 사용할 수도 있다. 또한 폴리머의 용해를 촉진시키기 위해서 상기 용매에 상기 용매 총량에 대하여 약 50 중량% 이하의 알칼리 금속염 또는 알칼리 토류금속염을 더 첨가할 수도 있다.
- [0252] 이때, 원하는 조성에 맞추어, 상기 테트라카르복실산 이무수물, 및 상기 디아민의 종류와 양을 적절히 선택하여 사용할 수 있음은 당연하다.
- [0253] 상기 아믹산 제조 시, 상기 디아민을 상기 테트라카르복실산 이무수물보다 과량으로 사용하는 경우, 제조되는 코폴리머의 말단에 아민기가 존재하도록 할 수 있다.
- [0254] 한편, 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머가 상기 화학식 14 내지 상기 화학식 17로 표시되는 구조단위 중 하나 이상을 더 포함하는 경우, 상기 기술한 방법으로 상기 화학식 14 내지 화학식 17로 표시되는 구조단위를, 즉, 폴리아미드 부분을 형성하는 모노머를 더 첨가하여 폴리아미드를 먼저 제조한 후, 폴리(아믹산-벤족사졸)을 형성하는 모노머를 더 첨가하여 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 코폴리머를 제조할 수 있다.
- [0255] 폴리(이미드-아미드) 또는 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 코폴리머를 제조하는 경우, 위와 같이 아미드 부분을 먼저 제조한 후, 아믹산 또는 이미드 성분을 나중에 중합하는 것이 좋을 수 있다. 아믹산-벤족사졸 성분을 먼저 중합하는 경우, 아미드 부분을 형성하는 모노머가 아믹산-벤족사졸의 관능기와도 반응하여 겔을 형성할 수 있기 때문이다.
- [0256] 폴리아미드의 제조 방법은, 일반적으로, 예컨대, 저온용액 중합법, 계면 중합법, 용융 중합법, 고상 중합법 등을 사용하여 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0257] 이 중, 저온용액 중합법을 예로 들어 상기 아미드 반복단위를 제조하는 방법을 설명하면, 상기 저온용액 중합법은 상기한 비프로톤성 극성 용매에서 카르복실산 디클로라이드와 디아민을 중합함으로써 아미드 구조단위를 제조할 수 있다.
- [0258] 여기서, 상기 구현예에 따른 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 코폴리머를 제조하기 위해서는, 상기 화학식 14 내

지 상기 화학식 17로 표시한 구조단위 중 하나 이상을 형성할 수 있는 카르복실산 디클로라이드와 디아민을 모노머들을 사용할 수 있고, 상기 디아민 성분으로는 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 제조시 사용한 디아민을 그대로 사용할 수 있다. 상기 카르복실산 디클로라이드의 경우, 일반적인 폴리이미드 제조시 사용하는 모노머를 자유롭게 선택하여 살 수 있다. 사용할 수 있는 카르복실산 디클로라이드의 예로는, 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPCl), 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride, IPCl), 비페닐 디카르보닐클로라이드(biphenyl dicarbonyl chloride, BPCl), 나프탈렌 디카르보닐클로라이드, 터페닐 디카르보닐클로라이드, 2-플루오로-테레프탈로일 클로라이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 이들에 제한되지 않는다.

- [0259] 상술한 바와 같이, 일 실시예에서는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머를 먼저 제조할 수 있고, 이 경우, 테트라 카르복실산 이무수물에 비해 디아민의 양을 과량 사용하여 반응시킴으로써 양 말단이 아미노기로 끝나는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머를 제조할 수 있다. 따라서, 상기 구현예에 따른 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 코폴리머는, 상기 제조된 말단에 아미노기를 갖는 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머에 폴리이미드를 형성하는 모노머들, 즉, 상기한 카르복실산 디클로라이드와 추가의 디아민을 첨가하여 공중합함으로써 제조할 수 있다.
- [0260] 상기 구현예에 따른 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 코폴리머 역시 원하는 용도에 따라 분자량을 적절히 조절함으로써 올리고머 또는 고분자량의 폴리머로 제조될 수 있음은 물론이다.
- [0261] 다른 일 구현예에서는, 상기 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머를 포함하는 성형품(article)을 제공한다. 상기 성형품은 필름, 섬유(fiber), 코팅재 또는 접착제일 수 있다.
- [0262] 상기 성형품은 상기 폴리(이미드-아미드) 코폴리머를 사용하여 건습식법, 건식법, 습식법 등으로 형성할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0263] 상기 성형품 중 필름을 건습식법에 따라 제조하는 경우, 상기 코폴리머를 용해한 용액을 구름으로부터 드럼, 무한벨트 등의 지지체 상에 압출하여 막으로 형성하고, 이어서 이러한 막으로부터 용매를 증발시켜 막이 자기 유지성을 가질 때까지 건조한다. 상기 건조는, 상온, 예를 들어, 약 25℃로부터 약 300℃까지의 온도로 상기 막을 약 1 시간 이내로 승온 처리하여 행할 수 있다. 상기 건조 공정에서 이용되는 드럼 및 무한벨트의 표면이 평활하면 표면이 평활한 막이 얻어진다. 상기 건조 공정을 마친 막은 지지체로부터 박리되고, 습식 공정에 도입되어, 탈염, 탈용매 등이 행해지고, 또한 연신, 건조, 및 열처리를 행하여 최종 필름으로 형성될 수 있다.
- [0264] 상기 연신은 연신 배율로서 면 배율로 약 0.8 내지 약 8의 범위 내일 수 있고, 구체적으로는 약 1.3 내지 약 8 일 수 있다. 상기 면 배율이란, 연신 후 막의 면적을 연신 전 막의 면적으로 나눈 값으로 정의하며, 1 이하는 릴렉스를 의미한다. 한편, 상기 연신은 면 방향뿐만 아니라 두께 방향으로도 행할 수 있다.
- [0265] 상기 열처리는 약 200℃ 내지 약 500℃, 예를 들어 약 250℃ 내지 약 400℃의 온도에서 수초 내지 수분 간 수행할 수 있다.
- [0266] 또한, 연신 및 열처리 후의 막은 천천히 냉각하는 것이 좋고, 예를 들어 약 50℃/초 이하의 속도로 냉각하는 것이 좋다.
- [0267] 상기 막은 단층으로 형성할 수도 있고, 복수 층으로 형성할 수도 있다.
- [0268] 상기 성형품은 약 380 nm 내지 약 750 nm의 파장 범위에서 총 광선 투과율이 약 80% 이상, 예를 들어, 약 85% 이상, 예를 들어, 약 88% 이상일 수 있고, 약 430 nm 파장의 빛에 대한 광선 투과율이 약 70% 이상, 예를 들어, 약 80% 이상, 예를 들어, 약 85% 이상일 수 있다.
- [0269] 상기 성형품의 빛에 대한 광선 투과율이 상기 범위 내인 경우, 상기 폴리(이미드-아미드) 코폴리머를 포함하는 성형품은 우수한 색 재현성을 가질 수 있다.
- [0270] 상기 성형품은, 필름으로 제조시, 약 50 μm 두께 범위에서, ASTM D1926으로 측정된 황색지수(YI)가 약 5.5 미만 일 수 있다.
- [0271] 상기 성형품은, 필름으로 제조시, 약 50 μm 두께 범위에서, ASTM D882로 측정된 인장 탄성률이 약 4.0 GPa 이상 일 수 있다.
- [0272] 상기 성형품은, 필름으로 제조시, 약 50 μm 두께 범위에서, ASTM D1926으로 측정된 황색지수(YI)가 약 3.8 이하의 황색지수(YI)를 가질 수 있다.

- [0273] 상기 성형품은, 필름으로 제조시, 약 50 μm 두께 범위에서, ASTM D1926으로 측정된 인장 탄성률이 약 4.3 GPa 이상일 수 있다.
- [0274] 즉, 상기 성형품은 폴리아미드 또는 폴리(이미드-아미드)가 가지는 우수한 광학적 특성, 특히 낮은 황색지수 (YI)를 유지하면서도, 인장 탄성률을 보다 증가시키는 효과를 갖는다.
- [0275] 상기 성형품의 인장 탄성률이 상기 범위인 경우 높은 경도를 나타낼 수 있고, 황색지수가 상기 범위 내인 경우 투명하게 무색으로 나타날 수 있다.
- [0276] 또 다른 일 구현예는 상기 성형품을 포함하는 디스플레이 장치를 제공한다.
- [0277] 상기한 바와 같이, 상기 성형품은 낮은 황색지수를 가지면서도 높은 인장 탄성률을 가짐으로써 디스플레이 장치, 특히 플렉시블 디스플레이 장치의 윈도우 필름으로 사용될 수 있다.
- [0278] 이하, 실시예 및 비교예를 통해 상기 구현예들을 보다 상세하게 설명한다. 하기 실시예 및 비교예는 설명의 목적을 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0279] **실시예**

[0280] **실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 및 비교예 2: 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머의 제조**

[0281] 반응기로서 교반기, 질소주입장치, 적하 깔때기, 온도조절기, 및 냉각기를 부착한 1 L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 833 g을 채운 후, 반응기의 온도를 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB), 및 5-아미노-2-(4-아미노페닐)벤족사졸 (5-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole, 6ABO)을 하기 표 1에 나타난 양으로 각각 용해하여 이 용액을 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. 여기에 2,2-비스-(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(2,2-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride: 6FDA)와 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride: BPDA)를 각각 하기 표 1에 나타난 양으로 투입한 후 일정 시간 동안 교반하여 용해 및 반응시켰다. 이 때 용액의 온도는 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. 반응이 완료된 후 고형분의 농도가 10 %인 폴리아믹산 용액을 얻었다.

[0282] 상기 폴리아믹산 용액에 아세트 언하이드라이드 39 g을 투입하여 30 분 교반한 후, 피리딘 30 g을 투입하고 24 시간 더 교반하여 폴리(이미드-벤족사졸) 용액을 얻었다.

[0283] **제조예 및 시험예 1: 폴리(이미드-벤족사졸) 필름 제조 및 특성 측정**

[0284] 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 폴리(이미드-벤족사졸) 용액을 유리판에 도포하여 필름을 캐스팅하였다. 이를 80 $^{\circ}\text{C}$ 열판 위에서 한 시간 건조 후, 용액이 코팅된 유리판을 오븐에 넣고 분당 3 $^{\circ}\text{C}$ 로 250 $^{\circ}\text{C}$ 까지 열처리한 후 서서히 냉각하고, 최종적으로 유리판에서 분리하여, 각각 하기 표 1에 기재된 두께를 가지는 폴리(이미드-벤족사졸) 필름을 얻었다.

[0285] 이렇게 얻어진 필름의 두께, 황색지수(YI@50 μm), 및 탄성 인장률을 측정하고, 그 값을 하기 표 1에 나타낸다.

[0286] 여기서, 황색지수(YI)는 두께 50 μm 필름을 기준으로, ASTM D1925를 사용하여 측정하였다.

[0287] 여기서, 인장 탄성률은 ASTM D882를 사용하여 측정하였다.

표 1

[0288]

	조성 (mol %)				두께 (μm)	YI (@50 μm)	인장 탄성률 (Gpa)
	TFDB	6ABO	BPDA	6FDA			
비교예 1	100	0	20	80	55	1.5	3.9
실시예 1	99	1	20	80	56	1.6	4.3
실시예 2	97	3	20	80	59	1.8	4.3
비교예 2	90	10	20	80	53	2.8	3.8
실시예 3	99	1	40	60	49	2.0	4.2
실시예 4	99	1	50	50	49	2.4	4.3

[0289] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 폴리이미드를 형성하는 모노머로서 테트라카르복실산 디엔하이드라이드 성분으로 BPDA와 6FDA를 포함하고, 디아민 성분으로 TFDB 및 벤족사졸기를 포함하는 6ABO를 포함함으로써, 6ABO를 포함하지 않는 비교예 1에 비해 실시예 1 내지 4로부터 제조된 필름의 황색지수는 일정 범위로 유지하면서도 인장 탄성률이 상당히 개선될 수 있음을 알 수 있다.

[0290] 다만, 6ABO를 전체 디아민 함량의 10 몰% 이상 첨가하는 경우, 인장 탄성률도 감소하고 황색지수도 더욱 증가함을 알 수 있다.

[0291] **실시예 5 내지 실시예 7 및 비교예 3 및 비교예 4: 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 코폴리머의 제조**

[0292] 반응기로서 교반기, 질소주입장치, 적하 깔때기, 온도조절기, 및 냉각기를 부착한 1 L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc) 670 g을 채우고, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB), 및 5-아미노-2-(4-아미노페닐)벤족사졸(5-Amino-2-(4-aminophenyl)benzoxazole, 6ABO)을 하기 표 2에 나타난 양으로 각각 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다. 여기에 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride: TPCL)를 5 분 간격으로 10 회에 걸쳐 투입한 후 2 시간 교반한다. 그 후, 2,2-비스-(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디엔하이드라이드(2,2-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride: 6FDA)와 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디엔하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride: BPDA)를 각각 하기 표 2에 나타난 양으로 투입한 후 일정 시간 동안 교반하여 용해 및 반응시켰다. 이 때 용액의 온도는 25℃로 유지하였다. 그로부터 고형분의 농도가 10 %인 폴리(아믹산-벤족사졸-아미드) 용액을 얻었다.

[0293] 상기 폴리아믹산 용액에 아세트 언하이드라이드 39 g을 투입하여 30 분 교반한 후, 피리딘 30 g을 투입하고 24 시간 더 교반하여 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 용액을 얻었다. 이렇게 얻은 용액을 물에 침전시키고, 침전된 고형분을 여과하여 분쇄하는 과정을 2 회 거친 후, 최종적으로 얻은 고형분을 메탄올에 분산시켜 30 분간 교반한 뒤, 여과 과정을 통해 얻은 분말을 120℃에서 24 시간 건조하여 고형분 분말의 폴리(이미드-벤족사졸)을 얻었다.

[0294] **제조예 및 시험예 2: 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 필름 제조 및 특성 측정**

[0295] 실시예 5 내지 실시예 7 및 비교예 3 및 비교예 4에 따라 제조된 고형분 분말의 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 코폴리머를 각각 12 g씩, 88 g의 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc)에 녹여 12 wt%의 용액을 얻고, 이렇게 수득된 용액에 아세트 언하이드라이드 1.2 g을 투입하여 30 분 교반한 후, 피리딘 0.9g을 투입하여 24 시간 더 교반하여 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 용액을 얻었다. 이렇게 얻은 폴리(이미드-벤족사아미드) 용액을 유리판에 도포하여 필름을 캐스팅하였다. 이를 80℃ 열판 위에서 한 시간 건조한 후, 용액이 코팅된 유리판을 오븐에 넣고 분당 3℃로 250℃까지 열처리한 후 서서히 냉각하고, 최종적으로 유리판에서 분리하여 하기 표 2에 기재된 두께를 가지는 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 필름을 얻었다.

[0296] 이렇게 얻어진 필름의 두께, 황색지수(YI@50μm), 및 탄성 인장률을 측정하고, 그 값을 하기 표 2에 나타낸다.

[0297] 여기서, 황색지수(YI)는 두께 50μm 필름을 기준으로, ASTM D1925을 사용하여 측정하였다.

[0298] 여기서, 인장 탄성률은 ASTM D882를 사용하여 측정하였다.

표 2

	조성 (mol%)					두께 (μm)	YI (@50μm)	인장 탄성률 (Gpa)
	TFDB	6ABO	TPCL	BPDA	6FDA			
비교예 3	100	0	55	18	27	49	2.2	5.6
실시예 5	99	1	55	18	27	52	2.4	6.2
실시예 6	97	3	55	18	27	51	3.2	6.5
실시예 7	95	5	55	18	27	50	3.8	6.5
비교예 4	90	10	55	18	27	50	5.5	6.3

- [0300] 표 2에 나타낸 바와 같이, 폴리(이미드-아미드)를 형성하는 모노머로서 테트라카르복실산 디엔하이드라이드 성분으로 BPDA와 6FDA를 포함하고, 또한 카르복실산 디클로라이드 성분으로서 TPCL을 포함하고, 여기에 디아민 성분으로 TFDB 외 벤족사졸기를 포함하는 6ABO를 더 포함함으로써, 6ABO를 포함하지 않는 비교예 3 및 비교예 4에 비해 실시예 5 내지 실시예 7로부터 제조된 필름의 황색지수는 일정 범위로 유지하면서도 인장 탄성률이 상당히 개선됨을 알 수 있다.
- [0301] 다만, 6ABO의 함량이 전체 디아민 함량의 10 몰% 이상으로 되는 경우, 폴리(이미드-벤족사졸) 필름에서와 같이, 인장 탄성률이 감소하기 시작하고, 황색지수도 급격히 증가한다.
- [0302] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 4로부터, 본 구현예에 따른 폴리(이미드-벤족사졸) 코폴리머 또는 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 코폴리머는 기존의 벤족사졸기를 포함하는 디아민을 포함하지 않는 폴리이미드 또는 폴리(이미드-아미드) 필름에 비해 황색지수를 일정 범위로 유지하면서도 인장 탄성률을 더욱 개선할 수 있음을 알 수 있다.
- [0303] 따라서, 상기 구현예에 따른 폴리(이미드-벤족사졸) 또는 폴리(이미드-벤족사졸-아미드) 코폴리머는 높은 광 투과성 및 높은 경도가 요구되는 분야에서 유용하게 사용될 수 있다. 특히, 플렉시블 디스플레이 장치의 윈도우 필름으로 사용 가능할 것이다.
- [0304] 이상을 통해 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.