



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월02일
 (11) 등록번호 10-2017196
 (24) 등록일자 2019년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
C08G 73/10 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0160632
 (22) 출원일자 2017년11월28일
 심사청구일자 2018년01월29일
 (65) 공개번호 10-2018-0071943
 (43) 공개일자 2018년06월28일
 (30) 우선권주장
 1020160174936 2016년12월20일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020130029129 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
유비오
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
백관열
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **폴리아미드이미드 공중합체 및 이를 포함하는 무색 투명한 폴리아미드이미드 필름**

(57) 요약

본 발명은 폴리아미드이미드 공중합체 및 이를 포함하는 무색 투명한 폴리아미드이미드 공중합체 필름에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리아미드이미드 공중합체는 무색 투명하면서도 우수한 내스크래치성을 갖는 폴리아미드이미드 필름의 제공을 가능케 한다.

(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)

(72) 발명자

태영지

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

박순용

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

박영석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

방향족 다이아민 모노머, 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 방향족 다이카르보닐 모노머가 공중합된 폴리아미드의 이미드화물로서,

상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 60 몰% 이상으로 포함되고,

상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 12 내지 29 몰%의 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 및 71 내지 88 몰%의 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride)로 이루어지고,

상기 방향족 다이아민 모노머는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine), 4,4'-다이아미노디페닐 술포(4,4'-diaminodiphenyl sulfone), 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디아닐린(4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술포(bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone), 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘(2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine), 2,7-다이아미노플루오렌(2,7-diaminofluorene), 4,4-다이아미노옥타플루오로비페닐(4,4-diaminooctafluorobiphenyl), m-페닐렌다이아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌다이아민(p-phenylenediamine), 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-oxydianiline), 2,2'-디메틸-4,4'-다이아미노비페닐(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene), 및 4,4'-다이아미노벤즈아닐라이드(4,4'-diaminobenzanilide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물이고,

상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈릭 안하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride), 2,2'-비스-(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 다이안하이드라이드(2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride), 벤조페논 테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(benzophenone tetracarboxylic dianhydride), 피로멜리틱 다이안하이드라이드(pyromellitic dianhydride), 벤조페논 테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(benzophenone tetracarboxylic dianhydride), 옥시디프탈릭 안하이드라이드(oxydiphthalic anhydride), 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride), 사이클로펜탄 테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(cyclopentane tetracarboxylic dianhydride), 및 비스(3,4-디카르복시페닐)술포 다이안하이드라이드(bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfone dianhydride)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인, 폴리아미드이미드 공중합체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항의 폴리아미드이미드 공중합체를 포함하는 폴리아미드이미드 필름.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 필름은, 30 ± 2 μm의 두께를 갖는 시편에 대해 ASTM D3363에 의거하여 측정된 2H 등급 이상의 연필 정도

(Pencil Hardness) 및 ASTM D1925에 의거하여 측정된 3.0 이하의 황색 지수(Y.I.)를 가지는, 폴리아미드이미드 필름.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 필름은, 30 ± 2 μm의 두께를 갖는 시편에 대해 ASTM D1003에 의거하여 측정된 0.5 % 이하의 헤이즈(haze), 550 nm 파장의 가시광선에 대한 88.5 % 이상의 투과도(transmittance) 및 388 nm 파장의 자외선에 대한 25 % 이하의 투과도를 나타내는, 폴리아미드이미드 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 인용

[0002] 본 출원은 2016년 12월 20일자 한국 특허 출원 제 10-2016-0174936 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[0004] 본 발명은 폴리아미드이미드 공중합체 및 이를 포함하는 무색 투명한 폴리아미드이미드 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0006] 방향족 폴리아미드 수지는 대부분 비결정성 구조를 갖는 고분자로서, 강직한 사슬 구조로 인해 뛰어난 내열성, 내화학적, 전기적 특성, 및 치수 안정성을 나타낸다. 이러한 폴리아미드 수지는 전기/전자 재료로 널리 사용되고 있다.

[0007] 그러나, 폴리아미드 수지는 이미드 사슬 내에 존재하는 π 전자들의 CTC (charge transfer complex) 형성으로 인해 짙은 갈색을 띠는 한계가 있기 때문에 사용상 많은 제한이 따른다.

[0008] 상기 제한을 해소하고 무색 투명한 폴리아미드 수지를 얻기 위해, 트리플루오로메틸(-CF₃) 그룹과 같은 강한 전자 끌개 그룹을 도입하여 π 전자의 이동을 제한하는 방법; 주사슬에 설펜(-SO₂-) 그룹, 에테르(-O-) 그룹 등을 도입하여 굽은 구조를 만들어 상기 CTC의 형성을 줄이는 방법; 또는 지방족 고리 화합물을 도입하여 π 전자들의 광명 구조 형성을 저해하는 방법 등이 제안되었다.

[0009] 하지만, 상기 제안들에 따른 폴리아미드 수지는 굽은 구조 또는 지방족 고리 화합물에 의해 충분한 내열성을 나타내기 어렵고, 이를 사용하여 제조된 필름은 열악한 기계적 물성을 나타내는 한계가 여전히 존재한다.

[0010] 한편, 최근에는 폴리아미드의 내스크래치성을 향상시키기 위하여 폴리아미드 단위구조를 도입한 폴리아미드이미드 공중합체가 개발되고 있다.

[0011] 그런데, 폴리아미드이미드 공중합체는 높은 결정성으로 인해 이를 코팅하여 필름을 형성하였을 때 쉽게 헤이즈(haze)해지는 경향을 나타낸다.

[0012] 폴리아미드이미드 필름의 이러한 헤이즈 특성은 필름의 두께가 두꺼울수록 심하게 발현되고 황색 지수(Y.I.)에도 영향을 미쳐, 이를 개선하기 위한 방안이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 무색 투명하면서도 우수한 내스크래치성을 나타낼 수 있는 폴리아미드이미드 공중합체를 제공하기 위한 것이다.

[0015] 그리고, 본 발명은 상기 폴리아미드이미드 공중합체를 포함하는 무색 투명한 폴리아미드이미드 필름을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명에 따르면, 방향족 다이아민 모노머, 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 방향족 다이카르보닐 모노머가 공중합된 폴리아믹산의 이미드화물로서,
- [0018] 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 60 몰% 이상으로 포함되고,
- [0019] 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 10 내지 40 몰%의 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 및 60 내지 90 몰%의 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride)로 이루어진, 폴리아미드이미드 공중합체가 제공된다.
- [0020] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 공중합체를 포함하는 폴리아미드이미드 필름이 제공된다.
- [0022] 이하, 발명의 구현 예들에 따른 폴리아미드이미드 공중합체 및 이를 포함하는 폴리아미드이미드 필름에 대해 상세히 설명하기로 한다.
- [0023] 그에 앞서, 본 명세서에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.
- [0024] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [0025] 본 명세서에서 사용되는 "포함"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 균의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0027] I. 폴리아미드이미드 공중합체
- [0028] 발명의 일 구현 예에 따르면,
- [0029] 방향족 다이아민 모노머, 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 방향족 다이카르보닐 모노머가 공중합된 폴리아믹산의 이미드화물로서,
- [0030] 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 60 몰% 이상으로 포함되고,
- [0031] 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 10 내지 40 몰%의 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 및 60 내지 90 몰%의 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride)로 이루어진, 폴리아미드이미드 공중합체가 제공된다.
- [0033] 본 발명자들의 계속적인 연구 결과, 방향족 다이아민 모노머, 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 방향족 다이카르보닐 모노머를 사용한 폴리아미드이미드 공중합체의 형성시, 특정 조성의 방향족 다이카르보닐 모노머를 적용할 경우 무색 투명하면서도 우수한 내스크래치성을 갖는 공중합체를 형성할 수 있음이 확인되었다.
- [0034] 즉, 발명의 구현 예에 따라 처방된 특정 조성의 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는, 방향족 다이아민 모노머 및 방향족 다이안하이드라이드 모노머와의 공중합시 결정성의 발현을 최소화할 수 있고, 이를 통해 우수한 내스크래치성과 낮은 헤이즈(haze)를 동시에 나타내는 폴리아미드이미드 공중합체의 형성을 가능하게 한다.
- [0036] 발명의 구현 예에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 공중합체는 상기 방향족 다이아민 모노머, 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머가 공중합된 폴리아믹산의 이미드화물이다.
- [0037] 상기 폴리아믹산은 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체일 수 있다.
- [0038] 예를 들어, 폴리아믹산 블록 공중합체는, 상기 방향족 다이아민 모노머와 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머의 공중합으로부터 유래한 제 1 단위구조와; 및 상기 방향족 다이아민 모노머와 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 공중합으로부터 유래한 제 2 단위구조를 포함할 수 있다.
- [0039] 그리고, 폴리아믹산 랜덤 공중합체는, 상기 상기 폴리아미드이미드 공중합체는 상기 방향족 다이아민 모노머, 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머가 각각 아미드 결합을 형성하며 랜덤하게 공중합된 단위구조를 포함할 수 있다.

- [0040] 이러한 폴리아미산은 이미드화에 의해 이미드 결합과 아미드 결합을 동시에 갖는 폴리아미드이미드 공중합체를 형성한다.
- [0042] 발명의 구현 예에 따르면, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 60 몰% 이상으로 포함되는 것이 무색 투명하면서도 우수한 내스크래치성을 갖는 공중합체를 형성하는데 바람직할 수 있다.
- [0043] 바람직하게는, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 60 몰% 이상, 혹은 65 몰% 이상, 혹은 67 몰% 이상으로 포함될 수 있다.
- [0044] 다만, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머가 과량으로 사용될 경우 내흡습성이 저하되거나 불투명해지는 등의 문제점이 나타날 수 있다. 그러므로, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 90 몰% 이하, 혹은 85 몰% 이하, 혹은 80 몰% 이하로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0046] 특히, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 및 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride)를 함께 포함하는 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 아이소프탈로일 클로라이드 및 테레프탈로일 클로라이드는 중심의 페닐렌 그룹에 대하여 메타 또는 파라의 위치에 두 개의 카르보닐 그룹이 결합된 화합물이다.
- [0048] 따라서, 폴리아미드이미드 공중합체의 형성에 상기 방향족 다이카르보닐 모노머로 아이소프탈로일 클로라이드와 테레프탈로일 클로라이드를 함께 적용함으로써, 공중합체 내의 메타 결합에 기인한 가공성의 향상과 파라 결합에 기인한 기계적 물성의 향상에 유리한 효과를 나타낼 수 있다.
- [0049] 나아가, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 10 내지 40 몰%의 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 및 60 내지 90 몰%의 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride)로 이루어진 것이 바람직하다.
- [0050] 즉, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머를 이루는 아이소프탈로일 클로라이드 및 테레프탈로일 클로라이드는, 상기 몰 비에서 공중합체의 가공성과 기계적 물성의 향상을 가능하게 하고, 그와 동시에 높은 경도와 낮은 헤이즈의 발현을 가능하게 한다.
- [0051] 바람직하게는, 아이소프탈로일 클로라이드는 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 10 몰% 이상 혹은 12 몰% 이상; 그리고 40 몰% 이하, 혹은 35 몰% 이하, 혹은 30 몰% 이하로 포함될 수 있다. 그리고, 바람직하게는, 테레프탈로일 클로라이드는 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 90 몰% 이하 혹은 88 몰% 이하; 그리고 60 몰% 이상, 혹은 65 몰% 이상, 혹은 70 몰% 이상으로 포함될 수 있다.
- [0053] 상술한 바와 같이, 발명의 구현 예에 따른 폴리아미드이미드 공중합체에서 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 조성이 아래의 두 가지 조건을 동시에 충족해야만 우수한 내스크래치성(높은 등급의 연필 정도)과 무색 투명 특성(낮은 헤이즈 및 황색 지수)을 나타낼 수 있다.
- [0054] (i) 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 60 몰% 이상으로 포함될 것
- [0055] (ii) 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 10 내지 40 몰%의 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 및 60 내지 90 몰%의 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride)로 이루어질 것
- [0057] 한편, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 공중합체의 형성을 위한 상기 방향족 다이아민 모노머 및 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 화합물들이 특별한 제한 없이 적용될 수 있다.
- [0059] 구체적으로, 상기 방향족 다이아민 모노머로는, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine), 4,4'-다이아미노디페닐 술폰(4,4'-diaminodiphenyl sulfone), 4,4'-(9-플루오렌리덴)디아닐린(4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술폰(bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone), 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘(2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine), 2,7-다이아미노플루오렌(2,7-diaminofluorene), 4,4-다이아미노옥타플루오로비페닐(4,4-diaminooctafluorobiphenyl), m-페닐렌다이아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌다이아민(p-phenylenediamine), 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-oxydianiline), 2,2'-디메틸-4,4'-다이아미노비페닐(2,2'-dimethyl-4,4'-

diaminobiphenyl), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene), 및 4,4'-다이아미노벤즈아닐라이드(4,4'-diaminobenzanilide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다.

[0060] 보다 바람직하게는, 상기 방향족 다이아민 모노머는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine)일 수 있다.

[0062] 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머로는, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈릭 안하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride), 2,2'-비스-(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 다이안하이드라이드(2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride), 벤조페논 테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(benzophenone tetracarboxylic dianhydride), 피로멜리트릭 다이안하이드라이드(pyromellitic dianhydride), 벤조페논 테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(benzophenone tetracarboxylic dianhydride), 옥시디프탈릭 안하이드라이드(oxydiphthalic anhydride), 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride), 사이클로펜탄 테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(cyclopentane tetracarboxylic dianhydride), 및 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 다이안하이드라이드(bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfone dianhydride)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다.

[0063] 보다 바람직하게는, 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머는 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride), 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0065] 특히, 상기 방향족 다이아민 모노머인 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine)과 상기 방향족 다이안하이드라이드 모노머인 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride)는, 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 및 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride)로 이루어진 상기 방향족 다이카르보닐 모노머와의 공중합에 의해 상술한 특성을 충족하는 폴리아미드이미드 공중합체의 형성에 유리하게 사용될 수 있다.

[0067] 그리고, 바람직하게는, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머는 상기 다이아민 모노머 및 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 30 몰% 이상, 혹은 35 몰% 이상, 40 몰% 이상; 그리고 55 몰% 이하, 혹은 50 몰% 이하, 혹은 45 몰% 이하로 포함되는 것이 상술한 특성의 발현에 유리하다.

[0069] 한편, 상기 방향족 다이아민 모노머, 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 방향족 다이카르보닐 모노머가 공중합된 폴리아미산을 형성하는 중합 조건은 특별히 제한되지 않는다.

[0070] 바람직하게는, 상기 폴리아미산의 형성을 위한 중합은 불활성 분위기의 0 내지 100 °C 하에서 용액 중합으로 수행될 수 있다.

[0071] 상기 폴리아미산의 형성을 위한 용매로는 N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 아세톤, N-메틸-2-피롤리돈, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 감마-부티로락톤 등이 사용될 수 있다.

[0072] 상기 폴리아미산의 형성 후의 이미드화는 열적으로 또는 화학적으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 화학적 이미드화에는 아세트릭 안하이드라이드(acetic anhydride), 피리딘(pyridine)과 같은 화합물이 사용될 수 있다.

[0073] 발명의 구현 예에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 공중합체는 10,000 내지 1,000,000 g/mol, 혹은 50,000 내지 1,000,000 g/mol, 혹은 50,000 내지 500,000 g/mol, 혹은 50,000 내지 300,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0075] II. 폴리아미드이미드 필름

[0076] 발명의 다른 일 구현 예에 따르면, 상술한 폴리아미드이미드 공중합체를 포함하는 무색 투명한 폴리아미드이미드 필름이 제공된다.

[0077] 상술한 바와 같이, 본 발명자들의 계속적인 연구 결과, 방향족 다이아민 모노머, 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 방향족 다이카르보닐 모노머를 사용한 폴리아미드이미드 공중합체의 형성시, 특정 조성의 방향족 다이카르보닐 모노머를 적용할 경우 무색 투명하면서도 우수한 내스크래치성을 갖는 공중합체를 형성할 수 있음이

확인되었다.

- [0078] 이로써, 상기 폴리아미드이미드 공중합체를 포함하는 필름은 무색의 투명성과 함께 높은 내스크래치성이 요구되는 다양한 성형품의 재료로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리아미드이미드 필름은 디스플레이용 기관, 디스플레이용 보호 필름, 터치 패널 등에 적용될 수 있다.
- [0080] 상기 폴리아미드이미드 필름은 상기 폴리아미드이미드 공중합체를 사용하여 건식법, 습식법과 같은 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 예컨대, 상기 폴리아미드이미드 필름은, 상기 공중합체를 포함하는 용액을 임의의 지지체 상에 코팅하여 막을 형성하고, 상기 막으로부터 용매를 증발시켜 건조하는 방법으로 얻어질 수 있다. 필요에 따라, 상기 폴리아미드이미드 필름에 대한 연신 및 열 처리가 수행될 수 있다.
- [0082] 상기 폴리아미드이미드 필름은 상기 폴리아미드이미드 공중합체를 사용하여 제조됨에 따라 무색 투명하면서도 우수한 내스크래치성을 나타낼 수 있다.
- [0083] 구체적으로, 상기 폴리아미드이미드 필름은 $30 \pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해 ASTM D3363에 의거하여 측정된 2H 등급 이상 혹은 3H 등급 이상의 연필 경도(Pencil Hardness)를 나타낼 수 있다.
- [0084] 또한, 상기 폴리아미드이미드 필름은 $30 \pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해 ASTM D1925에 의거하여 측정된 3.0 이하, 혹은 2.8 이하, 혹은 2.75 이하, 혹은 2.5 내지 2.75, 혹은 2.6 내지 2.75, 혹은 2.65 내지 2.75의 황색 지수(Y.I.)를 나타낼 수 있다.
- [0085] 또한, 상기 폴리아미드이미드 필름은 $30 \pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 시편에 대해 ASTM D1003에 의거하여 측정된 0.5 % 이하, 혹은 0.4 % 이하, 혹은 0.1 내지 0.5 %, 혹은 0.2 내지 0.5 %, 혹은 0.2 내지 0.4 %의 헤이즈(haze)를 나타낼 수 있다.
- [0086] 또한, 상기 폴리아미드이미드 필름은 $30 \pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께에서 550 nm 파장의 가시광선에 대한 88.5 % 이상, 혹은 89 % 이상, 혹은 88.5 내지 89 %의 투과도(transmittance)를 나타낼 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 폴리아미드이미드 필름은 $30 \pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께에서 388 nm 파장의 자외선에 대한 25 % 이하, 혹은 15 % 이하, 혹은 13 % 이하, 혹은 10 내지 25 %, 혹은 11 내지 25 %의 투과도를 나타낼 수 있다.

발명의 효과

- [0089] 본 발명에 따른 폴리아미드이미드 공중합체는 무색 투명하면서도 우수한 내스크래치성을 갖는 폴리아미드이미드 필름의 제공을 가능케 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0091] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.
- [0093] 실시예 1
- [0094] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 및 온도 조절기가 구비된 1000 mL의 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 42.5 g를 채우고, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine) 4.4354 g (0.0138507 mol)을 투입하여 완전히 용해시켰다. 이 용액의 온도를 25 ℃로 유지하면서 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 에씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride) 0.815 g (0.0027701 mol)를 투입하여 용해시켰다.
- [0095] 그리고, 상기 용액의 온도를 -10 ℃로 냉각한 후, 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 0.2812 g (0.0013851 mol) 및 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride) 1.9684 g (0.0096955 mol)를 첨가하여 교반하였고, 고형분의 농도가 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.
- [0096] 상기 폴리아믹산 용액에 디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량% 이하로 희석한 후, 메탄올 10 L로 고형분을 침전시켰다.
- [0097] 침전된 고형분을 여과한 후 100 ℃에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 188,517 g/mol).

- [0099] 실시예 2
- [0100] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 및 온도 조절기가 구비된 1000 mL의 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 42.5 g를 채우고, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine) 4.3448 g (0.0135539 mol)을 투입하여 완전히 용해시켰다. 이 용액의 온도를 25 ℃로 유지하면서 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride) 1.316 g (0.0044728 mol)를 투입하여 용해시켰다.
- [0101] 그리고, 상기 용액의 온도를 -10 ℃로 냉각한 후, 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 0.3302 g (0.0016265 mol) 및 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride) 1.5134 g (0.0074546 mol)를 첨가하여 교반하였고, 고형분의 농도가 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.
- [0102] 상기 폴리아믹산 용액에 디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량% 이하로 희석한 후, 메탄올 10 L로 고형분을 침전시켰다.
- [0103] 침전된 고형분을 여과한 후 100 ℃에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 88,320 g/mol).
- [0105] 실시예 3
- [0106] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 및 온도 조절기가 구비된 1000 mL의 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 42.5 g를 채우고, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine) 4.2714 g (0.0133386 mol)을 투입하여 완전히 용해시켰다. 이 용액의 온도를 25 ℃로 유지하면서 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride) 1.2951 g (0.0044017 mol)를 투입하여 용해시켰다.
- [0107] 그리고, 상기 용액의 온도를 -10 ℃로 냉각한 후, 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 0.5524 g (0.0027211 mol) 및 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride) 1.3811 g (0.0068027 mol)를 첨가하여 교반하였고, 고형분의 농도가 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.
- [0108] 상기 폴리아믹산 용액에 디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량% 이하로 희석한 후, 메탄올 10 L로 고형분을 침전시켰다.
- [0109] 침전된 고형분을 여과한 후 100 ℃에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 78,880 g/mol).
- [0111] 비교예 1
- [0112] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 및 온도 조절기가 구비된 1000 mL의 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 42.5 g를 채우고, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine) 4.3619 g (0.0136213 mol)을 투입하여 완전히 용해시켰다. 이 용액의 온도를 25 ℃로 유지하면서 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride) 1.2023 g (0.0040864 mol)를 투입하여 용해시켰다.
- [0113] 그리고, 상기 용액의 온도를 -10 ℃로 냉각한 후, 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride) 1.9358 g (0.0095349 mol)를 첨가하여 교반하였고, 고형분의 농도가 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.
- [0114] 상기 폴리아믹산 용액에 디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량% 이하로 희석한 후, 메탄올 10 L로 고형분을 침전시켰다.
- [0115] 침전된 고형분을 여과한 후 100 ℃에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 151,440 g/mol).
- [0117] 비교예 2
- [0118] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 및 온도 조절기가 구비된 1000 mL의 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 42.5 g를 채우고, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오

오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine) 4.59 g (0.0143335 mol) 을 투입하여 완전히 용해시켰다.

[0119] 그리고, 상기 용액의 온도를 -10 °C로 냉각한 후, 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 1.455 g (0.0071667 mol) 및 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride) 1.455 g (0.0071667 mol)를 첨가하여 교반하였고, 고형분의 농도가 15 중량%인 중합체 용액을 얻었다.

[0120] 상기 중합체 용액에 디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량% 이하로 희석한 후, 메탄올 10 L로 고형분을 침전시켰다.

[0121] 침전된 고형분을 여과한 후 100 °C에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 70,174 g/mol).

[0123] 비교예 3

[0124] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 및 온도 조절기가 구비된 1000 mL의 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 42.5 g를 채우고, 반응기의 온도를 25°C로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine) 4.1789 g (0.0130496 mol)을 투입하여 완전히 용해시켰다.

[0125] 이 용액의 온도를 25 °C로 유지하면서 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride) 1.1518 g (0.0039149 mol) 및 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴)다이프탈릭 안하이드라이드(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride) 0.5797 g (0.001304956 mol)를 투입하여 용해시켰다.

[0126] 그리고, 상기 용액의 온도를 -10 °C로 냉각한 후, 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride) 1.5896 g (0.0078297 mol)를 첨가하여 교반하였고, 고형분의 농도가 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.

[0127] 상기 폴리아믹산 용액에 디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량% 이하로 희석한 후, 메탄올 10 L로 고형분을 침전시켰다.

[0128] 침전된 고형분을 여과한 후 100 °C에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 84,224 g/mol).

[0130] 비교예 4

[0131] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 및 온도 조절기가 구비된 1000 mL의 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 42.5 g를 채우고, 반응기의 온도를 25°C로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine) 4.0105 g (0.0125239 mol)을 투입하여 완전히 용해시켰다.

[0132] 이 용액의 온도를 25 °C로 유지하면서 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 애씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride) 1.1054 g (0.0037572 mol) 및 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴)다이프탈릭 안하이드라이드(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride) 1.1127 g (0.0025048 mol)를 투입하여 용해시켰다.

[0133] 그리고, 상기 용액의 온도를 -10 °C로 냉각한 후, 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride) 1.2713 g (0.006262 mol)를 첨가하여 교반하였고, 고형분의 농도가 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.

[0134] 상기 폴리아믹산 용액에 디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량% 이하로 희석한 후, 메탄올 10 L로 고형분을 침전시켰다.

[0135] 침전된 고형분을 여과한 후 100 °C에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 79,427 g/mol).

[0137] 비교예 5

[0138] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 및 온도 조절기가 구비된 1000 mL의 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 42.5 g를 채우고, 반응기의 온도를 25°C로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐다이아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine) 4.2221 g (0.0131845 mol)을 투입하여 완전히 용해시켰다. 이 용액의 온도를 25 °C로 유지하면서 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭

에씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride) 1.9396 g (0.0065922 mol)를 투입하여 용해시켰다.

[0139] 그리고, 상기 용액의 온도를 -10 °C로 냉각한 후, 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 0.2677 g (0.0013184 mol) 및 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride) 1.0707 g (0.0052738 mol)를 첨가하여 교반하였고, 고형분의 농도가 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.

[0140] 상기 폴리아믹산 용액에 디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량% 이하로 희석한 후, 메탄올 10 L로 고형분을 침전시켰다.

[0141] 침전된 고형분을 여과한 후 100 °C에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 98,411 g/mol).

[0143] 비교예 6

[0144] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 및 온도 조절기가 구비된 1000 mL의 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 42.5 g를 채우고, 반응기의 온도를 25°C로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine) 4.2221 g (0.0131845 mol)을 투입하여 완전히 용해시켰다. 이 용액의 온도를 25 °C로 유지하면서 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 에씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride) 1.9396 g (0.0065922 mol)를 투입하여 용해시켰다.

[0145] 그리고, 상기 용액의 온도를 -10 °C로 냉각한 후, 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 0.5353 g (0.0026369 mol) 및 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride) 0.803 g (0.0039553 mol)를 첨가하여 교반하였고, 고형분의 농도가 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.

[0146] 상기 폴리아믹산 용액에 디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량% 이하로 희석한 후, 메탄올 10 L로 고형분을 침전시켰다.

[0147] 침전된 고형분을 여과한 후 100 °C에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 87,887 g/mol).

[0149] 비교예 7

[0150] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 및 온도 조절기가 구비된 100 mL의 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 42.5 g를 채우고, 반응기의 온도를 25°C로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine) 4.3619 g (0.01362 mol)을 투입하여 완전히 용해시켰다. 이 용액의 온도를 25 °C로 유지하면서 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 에씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride) 1.2023 g (0.004086 mol)를 투입하여 용해시켰다.

[0151] 그리고, 상기 용액의 온도를 -10 °C로 냉각한 후, 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 0.9679 g (0.004767 mol) 및 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride) 0.9679 g (0.004767 mol)를 첨가하여 교반하였고, 고형분의 농도가 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.

[0152] 상기 폴리아믹산 용액에 디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량% 이하로 희석한 후, 메탄올 10 L로 고형분을 침전시켰다.

[0153] 침전된 고형분을 여과한 후 100 °C에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 87,156 g/mol).

[0155] 비교예 8

[0156] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 및 온도 조절기가 구비된 100 mL의 반응기에 질소를 천천히 불어주면서, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 42.5 g를 채우고, 반응기의 온도를 25°C로 맞춘 후 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine) 3.9676 g (0.01239 mol)을 투입하여 완전히 용해시켰다. 이 용액의 온도를 25 °C로 유지하면서 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실릭 에씨드 다이안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride) 3.2808 g (0.01115 mol)를 투입하여 용해시켰다.

[0157] 그리고, 상기 용액의 온도를 -10 ℃로 냉각한 후, 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 0.1258 g (0.00062 mol) 및 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride) 0.1258 g (0.00062 mol)를 첨가하여 교반하였고, 고형분의 농도가 15 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.

[0158] 상기 폴리아믹산 용액에 디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량% 이하로 희석한 후, 메탄올 10 L로 고형분을 침전시켰다.

[0159] 침전된 고형분을 여과한 후 100 ℃에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 폴리아미드이미드 공중합체를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 94,117 g/mol).

표 1

몰%	TFDB	BPDA	6FDA	IPC	TPC
실시예 1	50.00	10.00	-	5.00	35.00
실시예 2	50.00	16.50	-	6.00	27.50
실시예 3	48.92	16.14	-	9.98	24.95

표 2

몰%	TFDB	BPDA	6FDA	IPC	TPC
비교예 1	50.00	15.00	-	-	35.00
비교예 2	50.00	-	-	25.00	25.00
비교예 3	50.00	15.00	5.00	-	30.00
비교예 4	50.00	15.00	10.00	-	25.00
비교예 5	50.00	25.00	-	5.00	20.00
비교예 6	50.00	25.00	-	10.00	15.00
비교예 7	50.00	15.00	-	17.50	17.50
비교예 8	50.00	45.00	-	2.50	2.50

[0163] *TFDB: 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine

[0164] *BPDA: 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic acid dianhydride

[0165] *6FDA: 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride

[0166] *IPC: Isophthaloyl chloride

[0167] *TPC: Terephthaloyl chloride

[0169] 실시예 4

[0170] 상기 실시예 1에서 얻은 공중합체를 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide)에 녹여 약 25 % (w/V)의 고분자 용액을 제조하였다. 상기 고분자 용액을 플라스틱 기재(UPILEX-75s, UBE 사)에 붓고 필름 어플리케이션을 이용하여 고분자 용액의 두께를 균일하게 조절하고 80 ℃에서 10 분 동안 마티즈 오븐에서 건조한 후, 질소를 흘려 주면서 250 ℃에서 30 분 동안 경화하여 상기 기재로부터 박리된 30 μm의 두께의 폴리아미드이미드 필름을 얻었다.

[0172] 실시예 5

[0173] 상기 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 상기 실시예 2에서 얻은 공중합체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 필름을 얻었다.

[0175] 실시예 6

[0176] 상기 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 상기 실시예 3에서 얻은 공중합체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 필름을 얻었다.

[0178] 비교예 9

[0179] 상기 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 상기 비교예 1에서 얻은 공중합체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와

동일한 방법으로 필름을 얻었다.

- [0181] 비교예 10
- [0182] 상기 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 상기 비교예 2에서 얻은 공중합체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 필름을 얻었다.
- [0184] 비교예 11
- [0185] 상기 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 상기 비교예 3에서 얻은 공중합체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 필름을 얻었다.
- [0187] 비교예 12
- [0188] 상기 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 상기 비교예 4에서 얻은 공중합체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 필름을 얻었다.
- [0190] 비교예 13
- [0191] 상기 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 상기 비교예 5에서 얻은 공중합체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 필름을 얻었다.
- [0193] 비교예 14
- [0194] 상기 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 상기 비교예 6에서 얻은 공중합체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 필름을 얻었다.
- [0196] 비교예 15
- [0197] 상기 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 상기 비교예 7에서 얻은 공중합체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 필름을 얻었다.
- [0199] 비교예 16
- [0200] 상기 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 상기 비교예 8에서 얻은 공중합체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 필름을 얻었다.
- [0202] 시험예
- [0203] 상기 실시예 4 내지 6 및 비교예 7 내지 12의 필름에 대하여 아래의 특성을 측정 또는 평가하였고, 그 결과를 아래 표 3 및 표 4에 나타내었다.
- [0205] (1) 연필 경도
- [0206] : Pencil Hardness Tester를 이용하여 ASTM D3363의 측정법에 따라 필름의 연필 경도를 측정하였다. 구체적으로, 상기 테스터에 다양한 경도의 연필을 고정하여 상기 필름에 긁은 후, 상기 필름에 흠집이 발생한 정도를 육안이나 현미경으로 관찰하여, 총 긁은 횟수의 70 % 이상 긁히지 않았을 때, 그 연필의 경도에 해당하는 값을 상기 필름의 연필 경로 평가하였다.
- [0208] (2) 황색 지수(Y.I.)
- [0209] : COH-400 Spectrophotometer (NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES)를 이용하여 ASTM D1925의 측정법에 따라 필름의 황색 지수(Y.I.)를 측정하였다.
- [0211] (3) 투과도(T)
- [0212] : UV-VIS-NIR Spectrophotometer (SolidSpec-3700, SHIMADZU)를 이용하여 필름의 전 광선 투과도를 측정하였고, 550 nm 파장의 가시광선에 대한 투과도 값 및 388 nm 파장의 자외선에 대한 투과도 값을 표에 나타내었다.
- [0214] (4) 헤이즈(Haze)
- [0215] : COH-400 Spectrophotometer (NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES)를 이용하여 ASTM D1003의 측정법에 따라 필름의 헤이즈 값을 측정하였다.

표 3

[0217]

	연필 경도	Y.I.	T (%) @550nm	T (%) @388nm	Haze (%)
실시예 4	3H	2.65	88.7	25.0	0.4
실시예 5	3H	2.67	89.4	11.4	0.3
실시예 6	3H	2.74	89.0	12.8	0.2

표 4

[0218]

	연필 경도	Y.I.	T (%) @550nm	T (%) @388nm	Haze (%)
비교예 9	3H	3.43	88.1	10.4	1.2
비교예 10	6B	2.08	89.1	34.8	0.2
비교예 11	H	2.67	88.2	13.2	0.7
비교예 12	F	2.59	88.8	15.8	0.6
비교예 13	HB	5.21	88.0	4.8	0.8
비교예 14	B	4.81	88.1	8.8	0.7
비교예 15	3B	4.11	88.7	11.1	0.4
비교예 16	B	5.28	87.9	2.1	1.0

[0219]

상기 표 3 및 표 4를 참고하면, 실시예 4 내지 6의 필름은 모두 3H 등급의 높은 연필 경도를 나타내면서도 3.0 이하의 낮은 황색 지수(Y.I.)를 나타내는 것으로 확인되었다.

[0220]

비교예 9 및 11의 필름은 방향족 다이카르보닐 모노머가 방향족 다이안하이드라이드 모노머 및 방향족 다이카르보닐 모노머의 총 몰에 대하여 60 몰% 이상으로 첨가된 공중합체를 포함함에도 불구하고, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머로 테레프탈로일 클로라이드로만을 포함함에 따라, 실시예들의 필름에 비하여 높은 황색 지수, 높은 헤이즈 또는 낮은 연필 경도를 나타내는 것으로 확인되었다.

[0221]

그리고, 비교예 13 및 16의 필름은 방향족 다이카르보닐 모노머로 아이소프탈로일 클로라이드 및 테레프탈로일 클로라이드가 적용된 공중합체를 포함함에도 불구하고, 상기 방향족 다이카르보닐 모노머의 구성이 발명의 구현예에 따른 조성을 충족하지 못함에 따라, 실시예들의 필름에 비하여 높은 황색 지수, 높은 헤이즈 또는 낮은 연필 경도를 나타내는 것으로 확인되었다.