



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0084482  
(43) 공개일자 2020년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 73/14 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08G 73/14 (2013.01)  
C08G 73/1032 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0000243  
(22) 출원일자 2019년01월02일  
심사청구일자 2019년01월02일

(71) 출원인  
주식회사 대림코퍼레이션  
서울특별시 중구 세종대로 39, 11층 (남대문로4가, 대한상공회의소빌딩)

(72) 발명자  
김진모  
대전광역시 유성구 어은로 57 126동 1503호 (어은동, 한빛아파트)

안용호  
대전광역시 유성구 신성로 84번길 43-16  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
한라특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 디카르보닐 화합물을 포함하는 폴리아믹산 조성물의 제조방법, 폴리아믹산 조성물, 이를 이용한 폴리아미드-이미드 필름의 제조방법 및 그 제조방법을 통해 제조된 폴리아미드-이미드 필름.**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리아믹산 조성물의 제조방법, 폴리아믹산 조성물, 이를 이용한 폴리아미드-이미드 필름의 제조방법 및 그 제조방법을 통해 제조된 폴리아미드-이미드 필름에 관한 것으로, 보다 정확히 신규한 디카르보닐 화합물, 방향족 및 지환족 고리를 포함하는 디카르보닐 화합물의 적용을 통해 우수한 광학 특성, 높은 유리전이온도 및 낮은 열팽창 계수를 갖는 폴리아믹산 조성물의 제조방법, 폴리아믹산 조성물, 이를 이용한 폴리아미드-이미드 필름의 제조방법 및 그 제조방법을 통해 제조된 폴리아미드-이미드 필름에 관한 것이다

(52) CPC특허분류

*C08J 5/18* (2013.01)

*C08L 79/08* (2013.01)

*C08J 2379/08* (2013.01)

*C08L 2201/10* (2013.01)

(72) 발명자

**김상현**

세종특별자치시 나리1로 15 첫마을 3단지 312동  
1603호

**오경욱**

대전광역시 대덕구 오정로89번길 16-7(오정동)

**최은지**

서울특별시 양천구 신정로11길 20, 205동 2003호(  
신정동, 동일하이빌아파트)

명세서

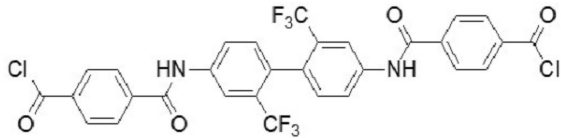
청구범위

청구항 1

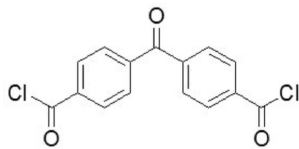
디카르보닐 화합물, 디아민 화합물, 산 이무수물 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함하고,

상기 디카르보닐 화합물은 하기 화학식1, 화학식2, 화학식3, 화학식4, 화학식5, 화학식6, 화학식7 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미산.

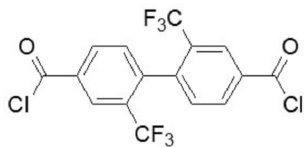
[화학식1]



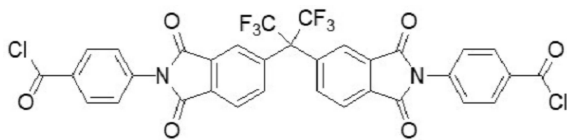
[화학식2]



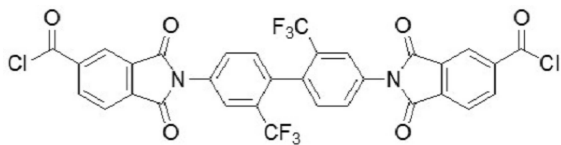
[화학식3]



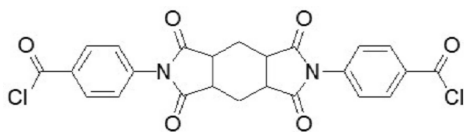
[화학식4]



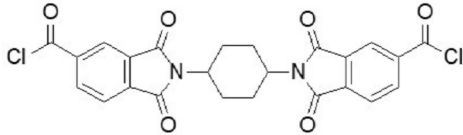
[화학식5]



[화학식6]



[화학식7]



**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 디아민 화합물은 불소화 방향족 디아민 단량체, 비불소화 방향족 다이민 단량체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미산.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 디아민 화합물은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 4,4'-옥시디아닐린(ODA), 4,4'-메틸렌디아닐린(MDA), p-페닐렌디아민(pPDA), m-페닐렌디아민(mPDA), p-메틸렌디아닐린(pMDA), m-메틸렌디아닐린(mMDA), p-시클로헥산디아민(pCHDA), p-자일리렌디아민(pXDA), m-자일리렌디아민(mXDA), m-시클로헥산디아민(mXDA), 4,4'-디아미노디페닐설포(DDS), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로 프로판(BAFP), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP), 2,2'-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판(BAMF), 2,2'-비스(3-아미노페닐)-헥사플루오로프로판(BAPF), 3,5-디아미노벤조트리프로라이드(DABF), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르(BTDE), 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사프로판(BAHH) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미산.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 산 이무수물 화합물은 불소화 방향족 산 이무수물, 비불소화 방향족 산 이무수물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미산.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 불소화 방향족 산 이무수물은 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA), 4,4'-(4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴디페녹시)비스-(프탈산 무수물)(4,4'-(4,4'-Hexafluoroisopropylidenediphenoxy)bis-(phthalic anhydride, 6-FDPDA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미산.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 비불소화 방향족 산 이무수물은 피로멜리트산 이무수물, 피로멜리트산 이무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride, BPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA), 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(4,4'-oxydiphthalic anhydride, OPA), 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 무수물(2,2-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy) phenyl]propane dianhydride, BPADA), 3,3',4,4'-디페닐 술폰 테트라 카르복실산 무수물, 에틸렌 글리콜 비스(4-트리멜리테이트 무수물)(3,3',4,4'-Diphenyl sulfone tetracarboxylic dianhydride, DSDA), 사이클로부탄테트라카르복실산 이무수물(CBDA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 이무수물(TDA), 피로멜리트산 이무수물(PMDA), 벤조페논 테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 옥시디프탈릭 이무수물(OPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(s-BPDA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미산.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 폴리아미산은 점도가 23℃에서 1,000 내지 10,000cp인 것을 특징으로 하는 폴리아미산.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 폴리아미산을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드-이미드 필름.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 폴리아미드-이미드 필름은 두께가 10 내지 15 $\mu$ m일 때,

황색도(Yellow Index, Y.I.) 10이하,

100 내지 250℃에서 열팽창계수(Coefficient of thermal expansion, C.T.E.) 20ppm/℃ 이하,

유리전이온도가 360℃ 이상 및

550nm 파장에서의 투과도가 85% 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아미드-이미드 필름.

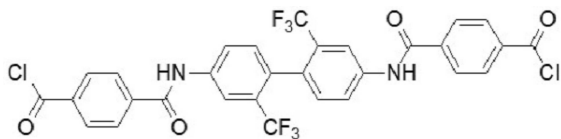
**청구항 10**

디아민 화합물 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

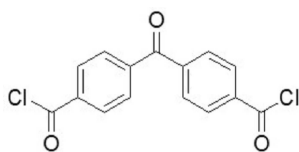
상기 혼합물에 디카르보닐 화합물 및 산 이무수물을 투입 및 중합하여 폴리아미산 용액을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 디카르보닐 화합물은 하기 화학식1, 화학식2, 화학식3, 화학식4, 화학식5, 화학식6, 화학식7 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미산 제조방법.

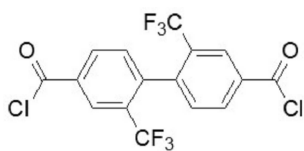
[화학식1]



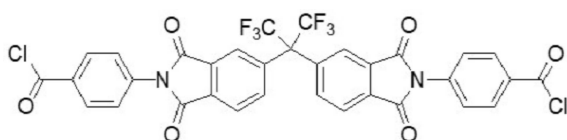
[화학식2]



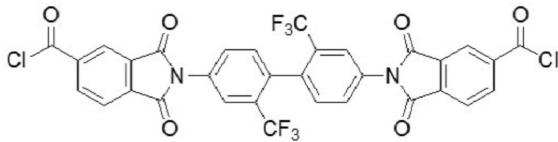
[화학식3]



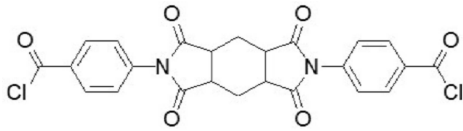
[화학식4]



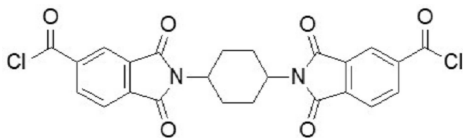
[화학식5]



[화학식6]



[화학식7]



### 청구항 11

제10항에 있어서,

혼합물을 제조하는 단계에서 상기 용매는 극성용매, 저 비점 용매, 저 흡수성 용매, 퍼짐성 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 극성용매는 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디에틸아세테이트(DEA), 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(DMPA), N,N-디메틸 프로피노아미드(DPA), N,N-디메틸락타미드(DML) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 저 비점 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 트리클로로메탄(클로로포름, TCM) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 저 흡수성 용매는 감마-부티로락톤(GBL), 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드(DMPA), N,N-디메틸 프로피노아미드(DPA), N,N-디메틸락타미드(DML), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 퍼짐성 용매로는 에틸렌글리콜모노부틸에테르(EGBE), 에틸렌글리콜디메틸에테르(EGME), 에틸렌글리콜디에틸에테르(EGDE), 에틸렌글리콜디프로필에테르(EGDPE), 에틸렌글리콜디부틸에테르(EGDBE) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 제조방법.

### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 저 흡수성 용매로 감마부티로락톤 30 내지 70몰% 및 N-메틸-2-피롤리돈 30 내지 70몰%를 포함하는 제1 저 흡수성 용매 혼합물, 감마-부티로락톤 30 내지 70몰% 및 N,N-디메틸 프로피노아미드 30 내지 70몰%를 포함하는 제2 저 흡수성 용매 혼합물, 감마-부티로락톤 30 내지 70몰% 및 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드 30 내지 70몰%를 포함하는 제3 저 흡수성 용매 혼합물, N,N-디메틸 프로피노아미드 100몰% 또는 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드 100몰%를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 제조방법.

### 청구항 13

제10항에 있어서,

상기 용매는 에틸렌글리콜모노부틸에테르(EGBE), 에틸렌글리콜디메틸에테르(EGME), 에틸렌글리콜디에틸에테르(EGDE), 에틸렌글리콜디프로필에테르(EGDPE), 에틸렌글리콜디부틸에테르(EGDBE) 및 이들의 조합으로 이루어진

군에서 선택된 하나의 퍼짐성 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 제조방법.

**청구항 14**

제10항에 있어서,

폴리아믹산 용액을 제조하는 단계에서 상기 디카르보닐 화합물은 상기 디아민 화합물 기준으로 20 내지 100몰% 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 제조방법.

**청구항 15**

제10항에 있어서,

혼합물을 제조하는 단계에서 상기 혼합은 질소분위기 및 25 내지 30℃의 온도에서 30 내지 60분 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 제조방법.

**청구항 16**

제10항에 있어서,

폴리아믹산 용액을 제조하는 단계에서 상기 혼합물에 가스제, 산화방지제, 난연화제, 분산제, 점도 조절제, 레벨링제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 더 투입하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 제조방법.

**청구항 17**

제10항에 있어서,

폴리아믹산 용액을 제조하는 단계에서 상기 중합은 10 내지 70℃ 온도에서 6 내지 48시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 제조방법.

**청구항 18**

제10항에 있어서,

폴리아믹산 용액을 제조하는 단계에서 상기 디아민 화합물, 디카르보닐 화합물 및 산 이무수물은 상기 폴리아믹산 용액의 고형분을 구성하고,

상기 고형분의 함량은 상기 폴리아믹산 용액 기준으로 10 내지 40중량%인 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 제조방법.

**청구항 19**

제10항에 있어서,

폴리아믹산 용액을 제조하는 단계에서 상기 산 이무수물 화합물 및 상기 디카르보닐 화합물은 디아민 화합물 기준으로 100 내지 105몰%를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 제조방법.

**청구항 20**

제10항 내지 제19항 중 어느 하나의 폴리아믹산 제조방법에 있어서,

상기 폴리아믹산 용액을 기재 상에 코팅하여 투명 코팅층을 형성하는 단계; 및

상기 투명 코팅층을 열처리하는 단계;를 더 포함하고,

상기 열처리는 질소분위기의 100 내지 450℃ 온도에서 30 내지 120분 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 폴리아미드-이미드 필름 제조방법.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 폴리아믹산 조성물의 제조방법, 폴리아믹산 조성물, 이를 이용한 폴리아미드-이미드 필름의 제조방법 및 그 제조방법을 통해 제조된 폴리아미드-이미드 필름에 관한 것으로, 보다 정확히 신규한 디카르보닐 화합물, 방향족 및 지환족 고리를 포함하는 디카르보닐 화합물의 적용을 통해 우수한 광학 특성, 높은 유리전이온도 및 낮은 열팽창 계수를 갖는 폴리아믹산 조성물의 제조방법, 폴리아믹산 조성물, 이를 이용한 폴리아미드-이미드 필름의 제조방법 및 그 제조방법을 통해 제조된 폴리아미드-이미드 필름에 관한 것이다

**배경기술**

[0002] 차세대 디스플레이 장치로 주목 받고 있는 플렉서블 디스플레이의 기관 소재는 가볍고, 깨지지 않으며, 휘어 가능하고, 용이한 가공성으로 형태의 제약이 없어야 한다. 현재 디스플레이 기관 소재로 사용되는 유리 기관보다 가벼울 뿐만 아니라 깨지지 않고, 제조가 용이하여, 박막형 필름의 제조가 가능한 고분자 재료가 플렉서블 디스플레이의 구현을 위한 가장 적합한 소재로 주목 받고 있다.

[0003] 종래 플렉서블 디바이스는 일반적으로 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이를 사용하고, 높은 공정 온도(300~500℃)의 TFT 공정이 사용되고 있다. 이러한 높은 공정 온도를 견디는 고분자 재료는 극히 제한적이다. 따라서 최근에는 투명 플렉서블 디스플레이용 플라스틱 기관 후보로서 내열성 및 치수 안정성이 우수한 폴리아미드 수지에 대한 활용이 증가되고 있다.

[0004] 플렉서블 디스플레이 기관의 적용을 위해서는 우수한 내열성 및 치수안정성뿐만 아니라, 디스플레이 시야각 확보를 위한 우수한 투과성, 낮은 굴절률, 위상지연 특성이 필수적이다. 하지만 통상적인 폴리아미드의 색상은 갈색 또는 황색을 띄고 있으며, 이는 폴리아미드의 분자 내(intra molecular) 또는 분자 간(inter molecular) 상호작용에 의한 전자 이동 복합체(Charge Transfer Complex, CTC)가 주된 원인이다.

[0005] 상기와 같은 갈색 또는 황색을 가지고 있는 폴리아미드에 우수한 광투성을 부여하기 위해서는 체적이 크거나, 강한 전기음성도를 가지는 곁가지를 도입하여 공명효과를 낮추고 또는 사슬내의 유연성을 줄 수 있는 linkage group(-COO-, -O-, SO<sub>2</sub>-, -CO-)을 도입하여 분자 내 또는 분자 간 상호작용에 의한 전자 이동 복합체 형성을 최소화하여 광투성을 제공할 수 있다.

[0006] 하지만, 상기와 같은 방법으로 개선된 폴리아미드는 종래의 폴리아미드 보다 광학적 성질은 우수하나 열적, 기계적 성질이 낮다는 단점을 가지고 있는데, 이는 폴리아미드의 주사슬에 광학적 성질의 개선을 위해 도입된 유연한 구조 또는 전기 음성도가 큰 그룹이 열적, 기계적 성질을 오히려 저하시키기 때문이다.

[0007] 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 폴리아미드 주사슬에 아미드기를 포함하는 폴리아미드-이미드 구조가 제시되었는데 이는 폴리아미드와 폴리아미드의 시너지 효과로 인해 높은 열안정성, 기계적 특성을 가지고 있으며, 다른 폴리아미드와 비교하였을 때 사슬간 수소결합에 의해 더 높은 열특성을 가지고 있으며, 아미드계의 극성 용매에 좋은 용해도를 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 이런 장점을 바탕으로 폴리아미드-이미드는 다양한 전자재료 응용분야에 사용되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명은 위와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 그 구체적인 목적은 아래와 같다.

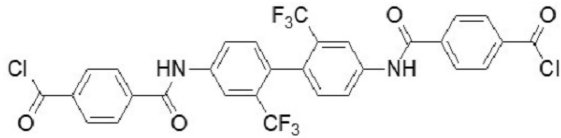
[0009] 본 발명에서는 신규한 디카보닐 화합물을 비롯한 방향족 및 지환족 고리를 포함하는 특정 구조의 디카보닐 화합물을 적용하여 우수한 광학 특성, 유리전이온도 및 낮은 열팽창계수를 가지는 고내열 폴리아미드-이미드를 발명하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명에 따르면, 디카르보닐 화합물, 디아민 화합물, 산 이무수물 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함하고, 상기 디카르보닐 화합물은 하기 화학식1, 화학식2, 화학식3, 화학식4, 화학식5, 화학식6, 화학식7 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산을 제공한다.

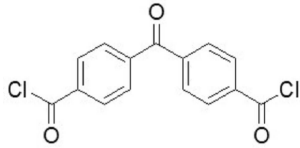


[0011] [화학식1]



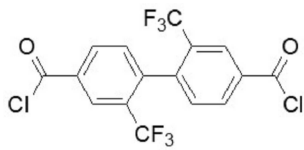
[0012]

[0013] [화학식2]



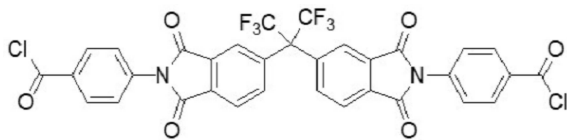
[0014]

[0015] [화학식3]



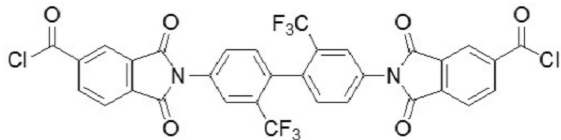
[0016]

[0017] [화학식4]



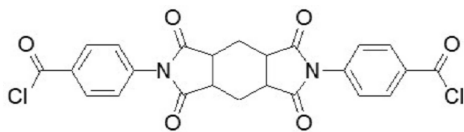
[0018]

[0019] [화학식5]



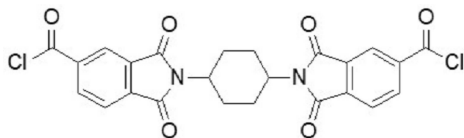
[0020]

[0021] [화학식6]



[0022]

[0023] [화학식7]



[0024]

[0025] 상기 디아민 화합물은 불소화 방향족 디아민 단량체, 비불소화 방향족 디아민 단량체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 디아민 화합물은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 4,4'-옥시디아닐린(ODA), 4,4'-메틸렌디아닐린(MDA), p-페닐렌디아민(pPDA), m-페닐렌디아민(mPDA), p-메틸렌디아닐린(pMDA), m-메틸렌디아닐린(mMDA), p-시클로헥산디아민(pCHDA), p-자일리렌디아민(pXDA), m-자일리렌디아민(mXDA), m-시클로헥산디아민(mXDA), 4,4'-디아미노디페닐설폰(DDS), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(BAFP), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP), 2,2'-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판(BAMF), 2,2'-비스(3-아미노페닐)-헥사플루오로프로판(BAPF), 3,5-디아미노벤조트리플루오라이드(DABF),

2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르(BTDE), 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(BAHH) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 산 이무수물 화합물은 불소화 방향족 산 이무수물, 비불소화 방향족 산 이무수물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

[0028] 상기 불소화 방향족 산 이무수물은 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA), 4,4'-(4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴디페녹시)비스-(프탈산 무수물)(4,4'-(4,4'-Hexafluoroisopropylidenediphenoxy)bis-(phthalic anhydride, 6-FDPDA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

[0029] 상기 비불소화 방향족 산 이무수물은 피로멜리트산 이무수물, 피로멜리트산 이무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride, BPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA), 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(4,4'-oxydiphthalic anhydride, ODPa), 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 무수물(2,2-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy) phenyl]propane dianhydride, BPADA), 3,3',4,4'-디페닐 술폰 테트라 카르복실산 무수물, 에틸렌 글리콜 비스(4-트리멜리테이트 무수물)(3,3',4,4'-Diphenyl sulfone tetracarboxylic dianhydride, DSDA), 사이클로부탄테트라카르복실산 이무수물(CBDA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 이무수물(TDA), 피로멜리틱산 이무수물(PMDA), 벤조페논 테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 옥시디프탈릭 이무수물(OPDA), 바이시클로 [2.2.2]옥트-7엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4-비페니레테트라카르복실산 이무수물(s-BPDA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

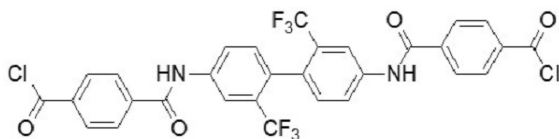
[0030] 상기 어느 하나의 폴리아믹산은 점도가 23℃에서 1,000 내지 10,000cp일 수 있다.

[0031] 본 발명에 따르면 상기 어느 하나의 폴리아믹산을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드-이미드 필름을 제공한다.

[0032] 상기 폴리아미드-이미드 필름은 두께가 10 내지 15μm일 때, 황색도(Yellow Index, Y.I.) 10이하, 100 내지 250℃에서 열팽창계수(Coefficient of thermal expansion, C.T.E.) 20ppm/℃ 이하, 유리전이온도가 360℃ 이상 및 550nm 파장에서의 투과도가 85% 이상일 수 있다.

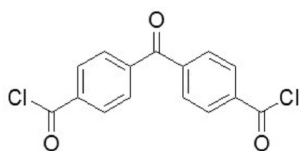
[0033] 본 발명에 따르면, 디아민 화합물 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물에 디카르보닐 화합물 및 산 이무수물을 투입 및 중합하여 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 디카르보닐 화합물은 하기 화학식1, 화학식2, 화학식3, 화학식4, 화학식5, 화학식6, 화학식7 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 제조방법을 제공할 수 있다.

[0034] [화학식1]



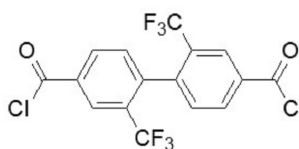
[0035]

[0036] [화학식2]



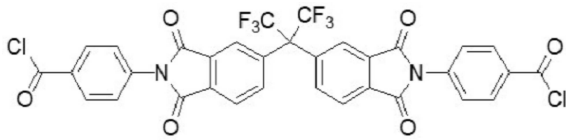
[0037]

[0038] [화학식3]



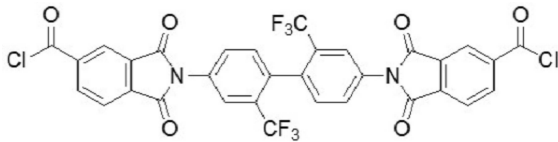
[0039]

[0040] [화학식4]



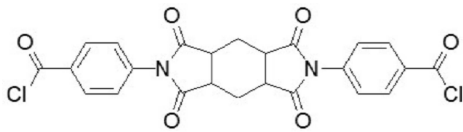
[0041]

[0042] [화학식5]



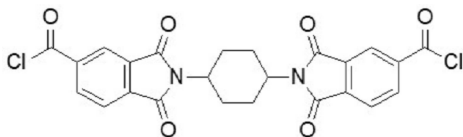
[0043]

[0044] [화학식6]



[0045]

[0046] [화학식7]



[0047]

[0048] 혼합물을 제조하는 단계에서 상기 용매는 극성용매, 저 비점 용매, 저 흡수성 용매, 퍼짐성 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 극성용매는 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디에틸아세테이트(DEA), 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(DMPA), N,N-디메틸 프로피노아미드(DPA), N,N-디메틸락타미드(DML) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 저 비점 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 트리클로로메탄(클로로포름, TCM) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 저 흡수성 용매는 감마-부티로락톤(GBL), 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드(DMPA), N,N-디메틸 프로피노아미드(DPA), N,N-디메틸락타미드(DML), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 퍼짐성 용매로는 에틸렌글리콜모노부틸에테르(EGBE), 에틸렌글리콜디메틸에테르(EGME), 에틸렌글리콜디에틸에테르(EGDE), 에틸렌글리콜디프로필에테르(EGDPE), 에틸렌글리콜디부틸에테르(EGDBE) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0049] 상기 저 흡수성 용매로 감마부티로락톤 30 내지 70몰% 및 N-메틸-2-피롤리돈 30 내지 70몰%를 포함하는 제1 저 흡수성 용매 혼합물, 감마-부티로락톤 30 내지 70몰% 및 N,N-디메틸 프로피노아미드 30 내지 70몰%를 포함하는 제2 저 흡수성 용매 혼합물, 감마-부티로락톤 30 내지 70몰% 및 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드 30 내지 70몰%를 포함하는 제3 저 흡수성 용매 혼합물, N,N-디메틸 프로피노아미드 100몰% 또는 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드 100몰%를 포함할 수 있다.

[0050] 상기 용매는 에틸렌글리콜모노부틸에테르(EGBE), 에틸렌글리콜디메틸에테르(EGME), 에틸렌글리콜디에틸에테르(EGDE), 에틸렌글리콜디프로필에테르(EGDPE), 에틸렌글리콜디부틸에테르(EGDBE) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 퍼짐성 용매를 포함할 수 있다.

[0051] 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계에서 상기 디카르보닐 화합물은 상기 디아민 화합물 기준으로 20 내지 100몰% 포함할 수 있다.

[0052] 혼합물을 제조하는 단계에서 상기 혼합은 질소분위기 및 25 내지 30℃의 온도에서 30 내지 60분 동안 진행될 수 있다.

[0053] 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계에서 상기 혼합물에 가소제, 산화방지제, 난연화제, 분산제, 점도 조절제, 레벨링제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 더 투입할 수 있다.

- [0054] 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계에서 상기 중합은 10 내지 70℃ 온도에서 6 내지 48시간 동안 진행될 수 있다.
- [0055] 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계에서 상기 디아민 화합물, 디카르보닐 화합물 및 산 이무수물은 상기 폴리아믹산 용액의 고형분을 구성하고, 상기 고형분의 함량은 상기 폴리아믹산 용액 기준으로 10 내지 40중량%일 수 있다.
- [0056] 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계에서 상기 산 이무수물 화합물 및 상기 디카르보닐 화합물은 디아민 화합물 기준으로 100 내지 105몰%를 포함할 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따르면 상기 어느 하나의 폴리아믹산 제조방법에 있어서, 상기 폴리아믹산 용액을 기재 상에 코팅하여 투명 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 투명 코팅층을 열처리하는 단계;를 더 포함하고, 상기 열처리하는 질소 분위기의 100 내지 450℃ 온도에서 30 내지 120분 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 폴리아미드-이미드 필름 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0059] 본 발명에 따르면 플렉서블 디스플레이용 커버기판, 광학필름, 터치패널 기판 소재, 반도체 소재 등에 유용하게 활용될 수 있는 투명하면서 우수한 기계적 특성, 높은 내열특성 및 낮은 열팽창계수 특성을 갖는 폴리아미드-이미드 필름을 제공할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0062] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0063] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0064] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0065] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.
- [0066] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는

기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0068] 본 발명은 신규한 디카르보닐 화합물을 포함하는 폴리아미산 조성물의 제조방법, 폴리아미산 조성물, 이를 이용한 폴리아미드-이미드 필름의 제조방법 및 그 제조방법을 통해 제조된 폴리아미드-이미드 필름에 관한 것으로, 상기 폴리아미산 조성물 및 이를 포함하는 폴리아미드-이미드 필름과 폴리아미산 조성물 및 폴리아미드-이미드 필름의 제조방법으로 구분하여 설명하겠다.

[0070] **폴리아미산 조성물**

[0071] 본 발명의 폴리아미산은 디카르보닐 화합물, 디아민 화합물, 산 이무수물 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함하고, 상기 디카르보닐 화합물은 하기 화학식1, 화학식2, 화학식3, 화학식4, 화학식5, 화학식6, 화학식7 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 화합물;을 포함하는 것이 특징이다.

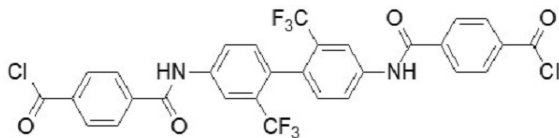
[0072] 상기 폴리아미산을 구성하는 각 성분에 대해 설명하겠다.

[0074] **디카르보닐 화합물**

[0075] 본 발명의 디카르보닐 화합물은 신규한 디카르보닐 화합물인 4,4'-(2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-비스(이미노카르보닐))비스(벤조일 클로라이드) (BTBC), 벤조페논- 4,4'-디카르복실 클로라이드 (BPDC), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디카르복실 클로라이드 (TFBC), 4,4'-[4,4'-(헥사프루오로이소프로피리딘) 디프탈리미드]비스(벤조일 클로라이드) (BHIC), [2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-비스(이미드)]비스(프탈릴 클로라이드) (BTIC), 4,4'-[1,2,4,5- 싸이클로헥산테트라카르복실1 이미드]비스(벤조일 클로라이드) (BHCC), 1,4-싸이클로헥실-비스(이미드)]비스(프탈릴 클로라이드) (CHIC) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함하는 것이 특징이다.

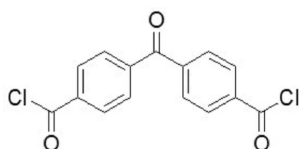
[0077] 상기의 디카르보닐 화합물은 하기 화학식1, 화학식2, 화학식3, 화학식4, 화학식5, 화학식6, 화학식7에 나타나 있다.

[0078] [화학식1]



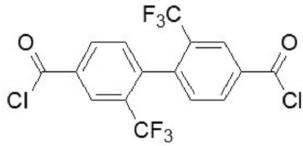
[0079] [0080] 4,4'-(2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-비스(이미노카르보닐))비스(벤조일 클로라이드) (BTBC)

[0081] [화학식2]



[0082] [0083] 벤조페논- 4,4'-디카르복실 클로라이드 (BPDC)

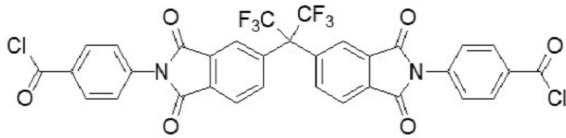
[0084] [화학식3]



[0085]

[0086] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디카르복실 클로라이드 (TFBC)

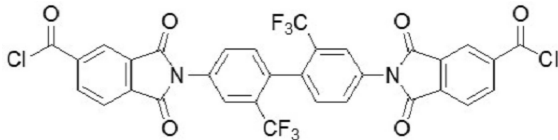
[0087] [화학식4]



[0088]

[0089] 4,4'-[4,4'-(헥사플루오로이소프로피리딘) 디프탈리미드]비스(벤조일 클로라이드) (BHIC)

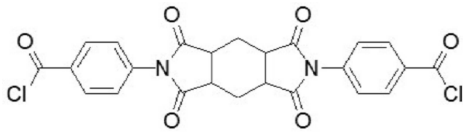
[0090] [화학식5]



[0091]

[0092] [2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-비스(이미드)]비스(프탈릴 클로라이드) (BTIC)

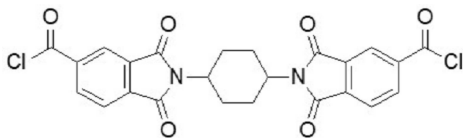
[0093] [화학식6]



[0094]

[0095] 4,4'-[1,2,4,5- 사이클로헥산테트라카르복실]이미드]비스(벤조일 클로라이드) (BHCC)

[0096] [화학식7]



[0097]

[0098] 1,4-사이클로헥산-비스(이미드)]비스(프탈릴 클로라이드) (CHIC)

[0100] 본 발명에서는 상기 화학식1의 디카르보닐 화합물을 특정한 합성과정을 거쳐 얻게되는데, 화학식1의 합성과정은 하기 제조예에서 설명토록 하겠다.

[0102] 디아민 화합물

[0103] 본 발명의 디아민 화합물은 불소화 방향족 디아민 단량체, 비불소화 방향족 디아민 단량체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함한다.

[0104] 상기 불소화 방향족 디아민 단량체는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로 프로판(BAFP), 2,2'-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판(BAMF), 2,2'-비스(3-아미노페닐)-헥사플루오로프로판(BAPF), 3,5-디아미노벤조트리플루오라이드(DABF), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르(BTDE), 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오

로프로판(BAHH) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 사용하는 것이 바람직하다.

[0105] 상기 비불소화 방향족 디아민 단량체는 4,4'-옥시디아닐린(ODA), 4,4'-메틸렌디아닐린(MDA), p-페닐렌디아민(pPDA), m-페닐렌디아민(mPDA), p-메틸렌디아닐린(pMDA), m-메틸렌디아닐린(mMDA), p-시클로헥산디아민(pCHDA), p-자일리렌디아민(pXDA), m-자일리렌디아민(mXDA), m-시클로헥산디아민(mXDA), 4,4'-디아미노디페닐설폰(DDS), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것이 바람직하다.

[0107] 산 이무수물 화합물

[0108] 본 발명의 산 이무수물 화합물은 불소화 방향족 산 이무수물, 비불소화 방향족 산 이무수물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함하는 것이 특징이다.

[0109] 상기 불소화 방향족 산 이무수물은 불소 치환기가 도입된 방향족 산 이무수물로, 예를 들어 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA), 4,4'-(4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴디페녹시)비스-(프탈산 무수물)(4,4'-(4,4'-Hexafluoroisopropylidenediphenoxy)bis-(phthalic anhydride, 6-FDPDA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나가 될 수 있다.

[0110] 상기 비불소화 방향족 산 이무수물은 불소 치환기가 도입되지 않은 방향족 산 이무수물로, 예를 들어 피로멜리트산 이무수물(pyromellitic dianhydride, PMDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride, BPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA), 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(4,4'-oxydiphthalic anhydride, ODPDA), 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 무수물(2,2-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane dianhydride, BPADA), 3,3',4,4'-디페닐 술폰 테트라 카르복실산 무수물, 에틸렌 글리콜 비스(4-트리멜리테이트 무수물)(3,3',4,4'-Diphenyl sulfone tetracarboxylic dianhydride, DSDA), 사이클로부탄 테트라카르복실산 이수물(CBDA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 이수물(TDA), 피로멜리틱산 이수물(PMDA), 벤조페논 테트라카르복실산 이수물(BTDA), 옥시디프탈릭 이수물(ODPA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이수물(BTDA), 3,3',4,4-비페니테트라카르복실산 이수물(s-BPDA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나가 될 수 있다.

[0111] 본 발명의 산 이무수물은 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물, 4,4'-(4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴디페녹시)비스-(프탈산 무수물), 사이클로부탄테트라카르복실산 이수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이수물, 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이수물, 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 이수물, 피로멜리틱산 이수물, 벤조페논 테트라카르복실산 이수물, 옥시디프탈릭 이수물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함하는 것이 바람직하다.

[0113] 상기 디카르보닐 화합물, 디아민 화합물 및 산 이무수물 화합물을 포함하는 본 발명의 폴리아믹산의 점도는 23℃에서 1,000 내지 10,000cp인 것이 특징이다. 이때 상기 폴리아믹산의 점도가 1,000cp 미만인 경우 폴리아미드-이미드 필름을 제조할 시 적정 수준의 필름 두께를 얻는 것이 어려울 수 있으며, 10,000cp 초과인 경우 균일한 코팅 및 효과적인 용매제거가 이루어질 수 없다는 문제가 생긴다.

[0115] 폴리아믹산 조성물의 제조방법

[0116] 본 발명의 폴리아믹산 조성물의 제조방법을 설명하는데 있어서, 앞의 폴리아믹산 조성물 구성에서 이미 설명했던 조성물의 특징과 중복되는 사항은 일부 배제하여 설명하도록 한다.

[0117] 본 발명의 폴리아미드-이미드 필름을 얻기 위해 폴리아믹산(이는 폴리아믹산 용액과 동일한 표현이다.)을 제조하게 되는데, 구체적으로 폴리아믹산 제조방법은 디아민 화합물 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물에 디카르보닐 화합물 및 산 이무수물 화합물을 투입 및 중합하여 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계;를 포함하는 것이 특징이다.

- [0119] 혼합물을 제조하는 단계
- [0120] 디아민 화합물을 준비된 용매에 투입 및 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계이다.
- [0121] 상기 디아민 화합물은 불소화 방향족 디아민 단량체, 비불소화 방향족 디아민 단량체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함하게 된다.
- [0122] 상기 불소화 방향족 디아민 단량체는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로 프로판(BAFP) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0123] 상기 비불소화 방향족 디아민 단량체는 4,4'-옥시디아닐린(ODA), 4,4'-메틸렌디아닐린(MDA), p-페닐렌디아민(pPDA), m-페닐렌디아민(mPDA), p-메틸렌디아닐린(pMDA), m-메틸렌디아닐린(mMDA), p-시클로헥산디아민(pCHDA), p-자일리렌디아민(pXDA), m-자일리렌디아민(mXDA), m-시클로헥산디아민(mXDA), 4,4'-디아미노디페닐설폰(DDS), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것이 바람직하다.
- [0124] 상기 혼합은 질소분위기 하에서 25 내지 30℃의 온도에서 30 내지 60분 동안 진행된다.
- [0125] 상기 디아민 화합물을 투입하는 용매는 극성용매, 저 비점 용매, 저 흡수성 용매, 퍼짐성 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 더욱 구체적인 예를 하기에 설명하겠다.(단, 하기 나열되는 용매 중 두 가지 이상의 특징을 포함하는 용매의 경우 중복되어 기재될 수 있다.)
- [0126] 상기 극성용매는 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설포사이드(DMSO), 디에틸아세테이트(DEA), 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(DMPA), N,N-디메틸 프로피노아미드(DPA), N,N-디메틸락타미드(DML) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택할 수 있다.
- [0127] 상기 저 비점 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 트리클로로메탄(클로로포름, TCM) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택할 수 있다. 상기 저 비점 용매는 휘발성이 높아 필름 제조시 용매 제거가 용이하며, 이는 제조된 필름의 물성을 향상시킬 수 있도록 한다.
- [0128] 상기 저 흡수성 용매는 감마-부티로락톤(GBL), 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드(DMPA), N,N-디메틸 프로피노아미드(DPA), N,N-디메틸락타미드(DML), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택할 수 있다.
- [0129] 상기 저 흡수성 용매는 필름 제조시 수분 흡수를 최소화하여 백탁 현상 개선에 중요한 역할을 하는데, 상온에서 용액 캐스팅 시 백탁 현상을 개선하기 위해, 감마-부티로락톤(GBL) 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)의 제1 저 흡수성 용매 혼합물, 감마-부티로락톤(GBL) 및 N,N-디메틸 프로피노아미드(DPA)의 제2 저 흡수성 용매 혼합물, 감마-부티로락톤(GBL) 및 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(DMPA)의 제3 저 흡수성 용매 혼합물을 선택하거나, 또는 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(DMPA) 및 N,N-디메틸 프로피노아미드(DPA)을 각각 단독으로 선택하는 것이 바람직하다.
- [0130] 상기 저 흡수성 용매로 상기 감마-부티로락톤 및 N-메틸-2-피롤리돈의 혼합물을 사용할 경우, 감마-부티로락톤 30 내지 70몰% 및 N-메틸-2-피롤리돈 70 내지 30몰%를 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게 감마-부티로락톤 50 내지 70몰% 및 N-메틸-2-피롤리돈 30 내지 50몰%를 사용한다.
- [0131] 상기 저 흡수성 용매로 상기 감마-부티로락톤 및 N,N-디메틸 프로피노아미드의 혼합물을 사용할 경우, 감마-부티로락톤 30 내지 70몰% 및 N,N-디메틸 프로피노아미드 30 내지 70몰%를 사용한다. 바람직하게 감마-부티로락톤 50 내지 70몰% 및 N,N-디메틸 프로피노아미드 30 내지 50몰%를 사용한다.
- [0132] 상기 저 흡수성 용매로 상기 감마-부티로락톤 및 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드의 혼합물을 사용할 경우, 감마-부티로락톤 30 내지 70몰% 및 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드 70 내지 30몰%를 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게 감마-부티로락톤 50 내지 70몰% 및 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드 30 내지 50몰%를 사용한다.
- [0133] 상기 저 흡수성 용매로 상기 N,N-디메틸 프로피노아미드 단독 또는 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드를 단독으로 선택할 경우 다른 용매의 첨가 없이 단독으로 100몰% 사용하는 것이 바람직하다.



- [0134] 상기 퍼짐성 용매로는 에틸렌글리콜모노부틸에테르(EGBE), 에틸렌글리콜디메틸에테르(EGME), 에틸렌글리콜디에틸에테르(EGDE), 에틸렌글리콜디프로필에테르(EGDPE), 에틸렌글리콜디부틸에테르(EGDBE) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 사용할 수 있다.
- [0135] 상기 퍼짐성 용매는 젖음성(wetting) 개선에 중요한 역할을 하는데, 용액 캐스팅시 용액의 퍼짐성을 좋게 하여, 용액의 수축을 방지 하고, 균일성이 우수한 필름을 얻을 수 있게 해준다. 이를 위해 에틸렌글리콜모노부틸에테르를 10 내지 40몰%, 바람직하게 10 내지 30몰%를 사용할 수 있다.
- [0137] 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계
- [0138] 상기 제조된 혼합물에 디카르보닐 화합물 및 산 이무수물 화합물을 투입하고 중합반응을 통해 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계이다.
- [0139] 상기 투입되는 디카르보닐 화합물은 4,4'-{2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-비스(이미노카르보닐)}비스(벤조일 클로라이드) (BTBC), 벤조페논-4,4'-디카르복실 클로라이드 (BPDC), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디카르복실 클로라이드 (TFBC), 4,4'-[4,4'-(헥사플루오로이소프로피리딘) 디프탈리미드]비스(벤조일 클로라이드) (BHIC), [2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-비스(이미드)]비스(프탈릴 클로라이드) (BTIC), 4,4'-[1,2,4,5- 싸이클로헥산테트라카르복실1이미드]비스(벤조일 클로라이드) (BHCC), 1,4-싸이클로헥실-비스(이미드)]비스(프탈릴 클로라이드) (CHIC) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함하는 것이 특징이다.
- [0140] 상기 디카르보닐 화합물 및 산 이무수물 화합물의 투입량은 상기 디아민 화합물을 기준으로 100 내지 105몰%이다.
- [0141] 바람직하게 상기 디카르보닐 화합물의 투입량은 상기 디아민 화합물 총 함량에 대해 20몰% 내지 100몰% 이다. 이때 투입량이 20몰% 미만인 경우 광학특성은 증가하나, 내열 특성의 향상에 한계가 있고, 100몰% 초과인 경우 광학특성이 저하되는 문제가 생긴다.
- [0142] 투입되는 산 이무수물 화합물은 불소화 방향족 산 이무수물, 비불소화 방향족 산 이무수물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함할 수 있는데, 구체적인 예는 이미 앞서 폴리아믹산 조성물에서 설명한 내용과 중복되므로 생략하도록 한다.
- [0143] 본 발명에서 디카르보닐 화합물, 디아민 화합물 및 산 이무수물 화합물은 폴리아믹산 용액에서 고형분을 구성하게 되는데, 이때 상기 고형분의 함량은 상기 폴리아믹산 용액을 기준으로 10 내지 40중량%인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게 고형분은 10 내지 25중량% 포함하게 된다. 이때 상기 고형분의 함량이 10중량% 미만인 경우 폴리아미드-이미드 필름 제조시 필름의 두께를 높이는데 한계가 있으며, 고형분 함량이 40중량% 초과인 경우 폴리아믹산 용액 점도를 조절하는데 한계가 있다는 문제가 생긴다.
- [0144] 상기 고형분을 구성하는 디아민 화합물 및 산 이무수물 화합물의 경우, 디아민 화합물은 95 내지 100몰% 으로 포함되어 있고, 산 이무수물 화합물은 100 내지 105몰% 으로 포함되어 있다.
- [0145] 상기 중합의 경우 10 내지 70℃의 온도에서 6 내지 48시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0147] 이 단계에서 상기 산 이무수물 이외 반응성을 높이기 위해 촉매를 더 투입할 수 있다. 이때 사용하는 촉매는 본 발명의 목적에 위배되지 않으며 효과를 현저히 손상시키지 않는 범위에서 반응성을 향상시킬 수 있다면 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있다. 예를 들어, 트리메틸아민(Trimethylamine), 자일렌(Xylene), 피리딘(Pyridine), 퀴놀린(Quinoline) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 본 발명에서는 상기 촉매에 더불어 가소제, 산화방지제, 난연화제, 분산제, 점도 조절제, 레벨링제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 더 포함할 수 있는데, 이 또한 본 발명의 목적 및 효과를 현저히 손상시키지 않는 범위 내에서 필요에 따라 선택하여 사용할 수 있다.
- [0149] 폴리아미드-이미드 필름의 제조방법
- [0150] 상기 제조된 폴리아믹산 용액을 기재 상에 코팅하여 투명 코팅층을 형성하고, 상기 투명 코팅층을 열처리하여

본 발명의 폴리아미드-이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0151] 본 발명의 폴리아미드-이미드 필름의 제조방법을 구체적으로 살펴보면, 특정 점도를 갖는 본 발명의 폴리아미산 용액을 유리 등의 준비된 기재 상에 코팅하게 되는데, 이때 사용되는 코팅의 방법은 특별히 한정되지 않는다. 그 예로 스핀 코팅, 딥 코팅, 용매 캐스팅, 슬롯다이 코팅, 스프레이 코팅 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0152] 상기 열처리하는 일반적인 오븐을 통해 대류 방식으로 수행될 수 있는데, 상기 열처리 조건은 100 내지 450℃ 에서 30분 내지 120분 동안 수행된다. 바람직하게 상기 열처리는 100℃에서 30분 및 350℃에서 30분 동안의 온도 및 시간 조건 하에서 수행될 수 있다. 이는 적절한 용매의 제거와 동시에 광학 필름으로 사용되는 본 발명의 폴리아미드-이미드 필름 특성을 극대화 할 수 있는 조건이다.

[0154] **폴리아미드-이미드 필름**

[0155] 본 발명의 폴리아미산 조성물은 디카르보닐 화합물, 디아민 화합물 및 산 이무수물과 백탁 현상이 발생되지 않는 용매(유기용매)의 구성 및 이들의 사용량을 최적화하여 내열 특성, 광학 특성이 우수하고 고투명성을 갖는 폴리아미드-이미드 필름을 제공하는 것이 특징이다. 구체적으로 본 발명의 폴리아미드-이미드 필름은 상기 폴리아미드-이미드 필름의 제조방법을 통해 제조되게 되는데, 상기 폴리아미드-이미드 필름은 두께가 10 내지 15μm 일 때, 황색도(Yellow Index, Y.I.) 5 이하, 유리전이온도가 360℃ 이상 및 550nm 파장에서의 투과도가 85% 이상을 보이며 높은 투명성을 가지는 것이 특징이다. 이때 본 발명의 폴리아미드-이미드 필름의 유리전이온도는 더욱 바람직하게 380% 이상을 보이며, 100 내지 250℃에서 열팽창계수(Coefficient of thermal expansion, C.T.E.) 20ppm/℃ 이하의 값을 가질 수 있다.

[0157] 본 발명의 폴리아미드-이미드 필름은 다양한 분야에 사용될 수 있는데, 특히 고투명성 및 고굴절률 특성을 요구하는 고효율 광원 구현을 필요로 하는 플렉서블 디바이스, 테블릿 PC, 웨어러블기기 및 플렉서블 OLED 조명 기판 소재 등에 유용하게 활용될 수 있다.

[0159] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0161] **제조예(화학식1의 디카르보닐 화합물 제조방법)**

[0162] 화학식1의 디카르보닐 화합물 제조방법

[0163] 화학식1의 디카르보닐 화합물인 4,4'-{2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-비스(이미노카르보닐)}비스(벤조일 클로라이드) (BTBC)은 Methyl benzoate 중간체 합성 단계; Carboxylic acid 중간체 합성 단계; 및 BTBC 합성 단계; 를 통해 합성하게 된다.

[0165] 단계1. Methyl benzoate 중간체 합성 단계

[0166] 질소 분위기에서 1000ml 둥근 플라스크에 건조된 NMP를 100ml 투입하였다. 여기에 TFMB (20.15g, 62.94mmol) 와 Triethylamine (14.0g, 138.5mmol)을 넣고 완전 용해 후 0 ℃까지 냉각하였다. Methyl 4-(chloroformyl)benzoate (25g, 125.9mmol)을 NMP 100ml에 녹인 후, TFMB 용액에 천천히 투입하였다. 투입 후, 반응액을 50 ℃까지 승온시킨 후 2시간 교반하였다. 이어서 물 200ml를 투입 후 내용물을 실온(20 ℃)까지 냉각 후 침전물을 여과하였다. 여과된 침전물을 물 300ml로 세척하고 dichloromethane 50ml로 추가 세척하였다. 12시간 동안 60 ℃에서 진공건조하여 백색의 목적 화합물을 수득하였다. (38.5g, 94.9%) 상기 수득된 백색의 목적 화합물에 대한 <sup>1</sup>H-NMR의 결과는 하기와 같다.

[0167] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 10.84 (s, 2H), 8.35 (s, 2H), 8.14-8.12 (d, 8H), 8.12-8.10 (d, 2H), 7.42-

7.40 (d, 2H), 2.70 (s, 6H)

[0169] 단계2. Carboxylic acid 중간체 합성 단계

[0170] 1000ml 둥근 플라스크에 methyl benzoate (20g, 31.0mmol), KOH (3.8g, 68.2 mmol), 에탄올 200ml, 물 100ml를 넣었다. 반응액을 80 °C까지 가열시킨 후 4시간 교반하였다. 반응 후 완전 용해된 용액에 물 500ml를 투입하고 실온(20 °C)까지 냉각하였다. 냉각 후 1M HCl 50ml를 천천히 투입하여 pH 2 이하로 떨어뜨렸다. 침전물을 30분간 교반 후 여과하였다. 여과된 침전물을 물 1000ml로 세척하였다. 12시간 동안 60 °C에서 진공건조하여 백색의 목적 화합물을 수득하였다. (15.45g, 80.9%) 상기 수득된 백색의 목적 화합물에 대한 <sup>1</sup>H-NMR의 결과는 하기와 같다.

[0171] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 13.3 (brs, 2H), 10.81 (s, 2H), 8.36 (s, 2H), 8.13-8.12 (d, 2H), 8.11-8.10 (d, 8H), 7.42-7.40 (d, 2H)

[0173] 단계3. BTBC 합성 단계

[0174] 250ml 둥근 플라스크에 carboxylic acid (14.3g, 23.2mmol), oxalyl chloride (14.7g, 116mmol), CHCl<sub>3</sub> 50ml를 넣고 반응액을 50 °C까지 가열시킨 후 5시간 동안 교반하였다. 반응 후 진공농축하여 용매를 제거하였다. 농축 후 CHCl<sub>3</sub> 60ml를 넣고 30분 동안 교반, 여과하였다. 여과된 침전물을 CHCl<sub>3</sub> 40ml로 세척하였다. 12시간 동안 60 °C에서 진공건조하여 미백색의 목적 화합물을 수득하였다. (9.5g, 62.9%) 상기 수득된 미백색의 목적 화합물에 대한 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 및 FT-IR의 결과는 하기와 같다.

[0175] <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 10.83 (s, 2H), 8.36 (s, 2H), 8.13 (d, 2H), 8.12-8.10 (d, 8H), 7.41-7.40 (d, 2H)

[0176] <sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 163.73, 162.38, 136.29, 135.15, 130.64, 129.57, 128.57, 126.41, 125.08, 121.91, 119.76, 119.58, 114.26

[0177] FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3320, 1690, 1590, 1520, 725, 553

[0179] 비교예 1

[0180] 하기 표 1에 나타난 조성물로서, 디아민 화합물로 TFMB 3.22g(0.01mole)를 용매인 DMPA 44.01g에 녹여 질소분위기의 상온에서 30분간 용해시켰다. 이후 산 이무수물 화합물인 6FDA 4.54g(0.01mole)을 첨가한 후 24시간 동안 교반 및 중합하여 폴리아미산 용액을 제조하였다. 중합온도는 30°C로 유지하였고, 고형분은 상기 폴리아미산 용액 전체 중량에 대해 15중량%가 되도록 유지하였다. 이때 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정된 결과 점도는 4,800cp였다.

[0182] 실시예 1

[0183] 하기 표 1에 나타난 조성물로서, 디아민 화합물로는 TFMB 2.96g(0.009mole)를 용매인 DMPA 42.5g에 녹여 질소분위기의 상온에서 30분간 용해시켰다. 이후 산 이무수물 화합물인 6FDA 0.41g(0.001mole) 및 BPDA 1.09g(0.004mole)을 첨가한 후 상온에서 1시간 교반하였다. 그리고 상기 제조예에서 제조된 화학식1(BTBC)의 화합물 3.05g(0.005mole)을 첨가한 후 상온에서 3시간 동안 교반 및 중합하여 폴리아미산 용액을 제조하였다. 상기 제조된 폴리아미산 용액에 아세톤 및 물을 2:1의 비율로 혼합한 용액을 적정하고 80°C에서 진공으로 12시간 건조하여 7.5g의 고형분 분말의 폴리아미산을 얻었다.

[0184] 상기 폴리아미산 분말을 42.5g의 DMPA에 첨가 후 4시간 동안 교반하여 폴리아미산 용액을 제조하였다. 상기 중합온도는 30°C로 유지하였고, 고형분은 상기 폴리아미산 용액 전체 중량에 대해 15중량%가 되도록 유지하였다. 이때 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정된 결과 점도는 4,900cp였다.

[0186] 실시예 2

[0187] 하기 표 1에 나타낸 조성물로서, 디아민 화합물로는 TFMB 3.77g(0.012mole)를 용매인 DMPA 42.5g에 녹여 질소분 위기의 상온에서 30분간 용해시켰다. 이후 산 이무수물 화합물인 6FDA 0.52g(0.001mole) 및 BPDA 1.39g(0.005mole)을 첨가한 후 상온에서 1시간 교반하였다. 이후 화학식2(BPDC)의 화합물 1.82g(0.006mole)을 첨가한 후 상온에서 3시간 동안 교반 및 중합하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 상기 제조된 폴리아믹산 용액에 아세톤 및 물을 2:1의 비율로 혼합한 용액을 적정하고 80℃에서 진공으로 12시간 건조하여 7.5g의 고형분 분말의 폴리아믹산을 얻었다.

[0188] 상기 폴리아믹산 분말을 42.5g의 DMPA에 첨가 후 4시간 동안 교반하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 상기 중합온도는 30℃로 유지하였고, 고형분은 상기 폴리아믹산 용액 전체 중량에 대해 15중량%가 되도록 유지하였다. 이때 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정된 결과 점도는 6,000cp였다.

[0190] 실시예 3

[0191] 하기 표 1에 나타낸 조성물로서, 디아민 화합물로는 TFMB 3.47g(0.011mole)를 용매인 DMPA 42.5g에 녹여 질소분 위기의 상온에서 30분간 용해시켰다. 이후 산 이무수물 화합물인 6FDA 0.48g(0.001mole) 및 BPDA 1.28g(0.004mole)을 첨가한 후 상온에서 1시간 교반하였다. 이후 화학식3(TFBC)의 화합물 2.27g(0.005mole)을 첨가한 후 상온에서 3시간 동안 교반 및 중합하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 상기 제조된 폴리아믹산 용액에 아세톤 및 물을 2:1의 비율로 혼합한 용액을 적정하고 80℃에서 진공으로 12시간 건조하여 7.5g의 고형분 분말의 폴리아믹산을 얻었다.

[0192] 상기 폴리아믹산 분말을 42.5g의 DMPA에 첨가 후 4시간 동안 교반하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 상기 중합온도는 30℃로 유지하였고, 고형분은 상기 폴리아믹산 용액 전체 중량에 대해 15중량%가 되도록 유지하였다. 이때 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정된 결과 점도는 4,700cp였다.

[0194] 실시예 4

[0195] 하기 표 1에 나타낸 조성물로서, 디아민 화합물로는 TFMB 2.39g(0.007mole)를 용매인 DMPA 42.5g에 녹여 질소분 위기의 상온에서 30분간 용해시켰다. 이후 화학식4(BHIC)의 화합물 5.38g(0.007mole)을 첨가한 후 상온에서 3시간 동안 교반 및 중합하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 상기 제조된 폴리아믹산 용액에 아세톤 및 물을 2:1의 비율로 혼합한 용액을 적정하고 80℃에서 진공으로 12시간 건조하여 7.5g의 고형분 분말의 폴리아믹산을 얻었다.

[0196] 상기 폴리아믹산 분말을 42.5g의 DMPA에 첨가 후 4시간 동안 교반하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 상기 중합온도는 30℃로 유지하였고, 고형분은 상기 폴리아믹산 용액 전체 중량에 대해 15중량%가 되도록 유지하였다. 이때 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정된 결과 점도는 5,600cp였다.

[0198] 실시예 5

[0199] 하기 표 1에 나타낸 조성물로서, 디아민 화합물로는 TFMB 2.42g(0.008mole)를 용매인 DMPA 42.5g에 녹여 질소분 위기의 상온에서 30분간 용해시켰다. 이후 화학식5(BTIC)의 화합물 5.34g(0.008mole)을 첨가한 후 상온에서 3시간 동안 교반 및 중합하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 상기 제조된 폴리아믹산 용액에 아세톤 및 물을 2:1의 비율로 혼합한 용액을 적정하고 80℃에서 진공으로 12시간 건조하여 7.5g의 고형분 분말의 폴리아믹산을 얻었다.

[0200] 상기 폴리아믹산 분말을 42.5g의 DMPA에 첨가 후 4시간 동안 교반하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 상기 중합온도는 30℃로 유지하였고, 고형분은 상기 폴리아믹산 용액 전체 중량에 대해 15중량%가 되도록 유지하였다. 이때 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정된 결과 점도는 4,700cp였다.

[0202] 실시예 6

[0203] 하기 표 1에 나타난 조성물로서, 디아민 화합물로는 TFMB 3.27g(0.01mole)를 용매인 DMPA 42.5g에 녹여 질소분 위기의 상온에서 30분간 용해시켰다. 이후 산 이무수물 화합물인 6FDA 0.45g(0.001mole) 및 BPDA 1.20g(0.004mole)을 첨가한 후 상온에서 1시간 교반하였다. 이후 화학식6(BHCC)의 화합물 2.57g(0.005mole)을 첨가한 후 상온에서 3시간 동안 교반 및 중합하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 상기 제조된 폴리아믹산 용액에 아세톤 및 물을 2:1의 비율로 혼합한 용액을 적정하고 80℃에서 진공으로 12시간 건조하여 7.5g의 고흡분 분말의 폴리아믹산을 얻었다.

[0204] 상기 폴리아믹산 분말을 42.5g의 DMPA에 첨가 후 4시간 동안 교반하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 상기 중합온도는 30℃로 유지하였고, 고흡분은 상기 폴리아믹산 용액 전체 중량에 대해 15중량%가 되도록 유지하였다. 이때 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정된 결과 점도는 4,100cp였다.

[0206] 실시예 7

[0207] 하기 표 1에 나타난 조성물로서, 디아민 화합물로는 TFMB 3.27g(0.01mole)를 용매인 DMPA 42.5g에 녹여 질소분 위기의 상온에서 30분간 용해시켰다. 이후 산 이무수물 화합물인 6FDA 0.45g(0.001mole) 및 BPDA 1.20g(0.004mole)을 첨가한 후 상온에서 1시간 교반하였다. 이후 화학식7(CHIC)의 화합물 2.57g(0.005mole)을 첨가한 후 상온에서 3시간 동안 교반 및 중합하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 상기 제조된 폴리아믹산 용액에 아세톤 및 물을 2:1의 비율로 혼합한 용액을 적정하고 80℃에서 진공으로 12시간 건조하여 7.5g의 고흡분 분말의 폴리아믹산을 얻었다.

[0208] 상기 폴리아믹산 분말을 42.5g의 DMPA에 첨가 후 4시간 동안 교반하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 상기 중합온도는 30℃로 유지하였고, 고흡분은 상기 폴리아믹산 용액 전체 중량에 대해 15중량%가 되도록 유지하였다. 이때 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정된 결과 점도는 3,900cp였다.

표 1

[0209]

| 구분                                                                                       |        |            | 실시예 |     |     |     |     |     |     | 비교예 1 |
|------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
|                                                                                          |        |            | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |       |
| 조성물                                                                                      | 디카르보닐  | *BTBC      | 50  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -     |
|                                                                                          |        | *BPDC      | -   | 50  | -   | -   | -   | -   | -   | -     |
|                                                                                          |        | *TFBC      | -   | -   | 50  | -   | -   | -   | -   | -     |
|                                                                                          |        | *BHIC      | -   | -   | -   | 100 | -   | -   | -   | -     |
|                                                                                          |        | *BTIC      | -   | -   | -   | -   | 100 | -   | -   | -     |
|                                                                                          |        | *BHCC      | -   | -   | -   | -   | -   | 50  | -   | -     |
|                                                                                          |        | *CHIC      | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 50  | -     |
|                                                                                          | 산 이무수물 | *6FDA      | 10  | 10  | 10  | -   | -   | 10  | 10  | 100   |
|                                                                                          |        | *BPDA      | 40  | 40  | 40  | -   | -   | 40  | 40  | -     |
|                                                                                          | 디아민    | *TFMB      | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100   |
| 유기 용매                                                                                    |        | DMPA = 100 |     |     |     |     |     |     |     |       |
| (단위: 몰%)                                                                                 |        |            |     |     |     |     |     |     |     |       |
| *BTBC: 4,4'-(2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-비스(이미노카르보닐)}비스(벤조일 클로라이드)                |        |            |     |     |     |     |     |     |     |       |
| *BPDC: 벤조페논-4,4'-디카르복실 클로라이드                                                             |        |            |     |     |     |     |     |     |     |       |
| *TFBC: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디카르복실 클로라이드                                    |        |            |     |     |     |     |     |     |     |       |
| *BHIC: 4,4'-[4,4'-(헥사플루오로이소프로피리딘) 디프탈리미드]비스(벤조일 클로라이드)                                   |        |            |     |     |     |     |     |     |     |       |
| *BTIC: [2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-비스(이미드)]비스(프탈릴 클로라이드)                         |        |            |     |     |     |     |     |     |     |       |
| *BHCC: 4,4'-[1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카르복실]이미드]비스(벤조일 클로라이드)                                     |        |            |     |     |     |     |     |     |     |       |
| *CHIC: 1,4-싸이클로헥실-비스(이미드)]비스(프탈릴 클로라이드)                                                  |        |            |     |     |     |     |     |     |     |       |
| *6FDA: 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산무수물(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride) |        |            |     |     |     |     |     |     |     |       |
| *BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이수물(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride)          |        |            |     |     |     |     |     |     |     |       |
| *TFMB: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine)                         |        |            |     |     |     |     |     |     |     |       |

[0211] 실험예

[0212] (1) 폴리아미드-이미드 필름 물성 평가

[0213] 실시예1 내지 7, 비교예1에서 준비한 폴리아미드산 용액을 유리판 위에 스핀 코터를 이용하여 코팅한 후, 고온 대류 오븐에서 열처리 하였다. 상기 열처리는 질소분위기 하에서 진행하며, 100℃/30min, 350℃/30min 의 온도 및 시간 조건에서 최종 필름을 얻었다. 각각에서 제조된 폴리아미드-이미드 필름을 하기와 같은 방법을 통해 물성을 측정하여 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0214] (a) 투과도(Transmittance)

[0215] UV-Vis NIR Spectrophotometer(Shimadzu社, UV-1800)을 이용하여 550nm에서 투과도를 측정하였다.

[0216] (b) 황색도(Yellowness Index, YI)

[0217] 색차계(LabScan XE)를 이용하여 측정하였다.

[0218] (c) 탁도(haze)

[0219] Haze meter(TOYOSEIKI社, HAZE-GARD)를 이용하여 측정하였다.

[0220] (d) 열적 특성

[0221] 필름의 유리전이온도(T<sub>g</sub>), 열팽창계수(CTE)는 Netzsch社의 TMA 402 F3을 이용하여 측정하였다. Tension mode의 Force는 0.1N으로 설정하고, 측정 온도는 30℃에서 5℃/min의 속도로 350℃까지 승온하여 100 내지 250℃의 범위에서의 평균값으로서 선열팽창 계수를 측정하였다. 열분해 온도(T<sub>d</sub>, 1%)는 Netzsch社의 TG 209 F3을 이용하여 측정 하였다.

표 2

[0222]

| 물성측정     |                     | 목표값               | 실시예  |      |      |      |      |      |      | 비교예  |
|----------|---------------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|          |                     |                   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |      |
| 물성<br>측정 | 점도<br>(cp, 23℃)     | 1000<br>~<br>7000 | 4900 | 6000 | 4700 | 5600 | 4700 | 4100 | 3900 | 4800 |
|          | 두께<br>(μm)          | 10                | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
|          | 투과율(% , @550 nm)    | >85               | 89   | 90   | 88   | 90   | 88   | 85   | 85   | 91   |
|          | Haze                | <1                | 0.6  | 0.4  | 0.4  | 0.3  | 0.5  | 0.9  | 0.9  | 0.3  |
|          | Y. I.               | <10               | 7    | 4    | 4    | 3    | 7    | 8    | 8    | 4    |
|          | CTE<br>(100 ~ 250℃) | ppm/℃<br><30      | 16   | 17   | 15   | 18   | 17   | 20   | 20   | 56   |
|          | Tg                  | ℃<br>>400         | 383  | 380  | 386  | 376  | 371  | 369  | 364  | 333  |
|          | Td 1%               | ℃<br>>400         | 463  | 461  | 461  | 445  | 454  | 447  | 431  | 459  |

[0223] 상기 표 2에서 나타낸 바와 같이 화학식1 내지 화학식7 구조의 디카르보닐 화합물을 적절히 사용하면 우수한 광 특성을 가지는 동시에 높은 유리전이온도 및 낮은 열팽창계수를 가질 수 있다.

[0224] 이로써 본 발명에 의해 제조된 폴리아미드산 용액은 필름의 두께가 10 내지 15μm 기준으로, 황색도가 10 이하이면서 100 내지 250℃의 범위에서의 열팽창 계수가 20ppm이하, 유리전이온도(T<sub>g</sub>)가 360℃ 이상, 550nm의 파장에서 투과율이 88% 이상인 투명 폴리아미드-이미드 필름으로 제공될 수 있다.

[0225] 따라서 본 발명에 따라 제조된 폴리아미드-이미드 필름은 우수한 광학 특성 및 내열특성을 만족하여 OLED용 디스플레이, 액정 소자용 디스플레이, TFT기판, 플렉서블 인쇄회로기판, 플렉서블(Flexible) OLED 면조명 기판,

전자 종이용 기판 소재와 같은 플렉서블(Flexible) 디스플레이용 기판 및 보호막에 널리 적용될 수 있다.