

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 10월 19일 (19.10.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/179877 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 73/14 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/003889
- (22) 국제출원일: 2017년 4월 11일 (11.04.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0044370 2016년 4월 11일 (11.04.2016) KR
10-2017-0043801 2017년 4월 4일 (04.04.2017) KR
- (71) 출원인: 에스케이씨 주식회사 (SKC CO., LTD.)
[KR/KR]; 16336 경기도 수원시 장안구 장안로 309번
길 84, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 이진우 (LEE, Jin Woo); 14103 경기도 안양시
동안구 귀인로 208, 현대홈타운 101동 2404호,
Gyeonggi-do (KR). 임동진 (LIM, Dong Jin); 16327 경기
도 수원시 장안구 천천로 74번길 35, 818동 1602호
(대월마을 주공 8단지 아파트), Gyeonggi-do (KR). 안재
인 (AHN, Jae In); 13113 경기도 성남시 성남대로 1542
번길 35, 진하우스 301호, Gyeonggi-do (KR). 이종호
(LEE, Jong Ho); 16509 경기도 수원시 영통구 에듀타
운로 35, 자연엔자이 5102동, 401호, Gyeonggi-do
(KR). 김상일 (KIM, Sang Il); 16294 경기도 수원시 장
안구 송원로 131-28, 스위첸아파트 104동 2102호,

Gyeonggi-do (KR). 김선환 (KIM, Sun Hwan); 21100 인
천시 계양구 봉오대로 463번길 12, 1동 204호 (효성
동, 하나아파트), Incheon (KR). 오대성 (OH, Dae Sung);
07610 서울시 강서구 양천로 6길 57, 104동 304호 (방
화동 이편한세상아파트), Seoul (KR). 정다우 (JEONG,
Dawoo); 16582 경기도 수원시 권선구 권광로 55 131
동 202호(권선자이이편한세상), Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 한라특허법인(유한) (HALLA PATENT &
LAW FIRM); 06265 서울시 강남구 강남대로 262 9층
(캠코양재타워), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

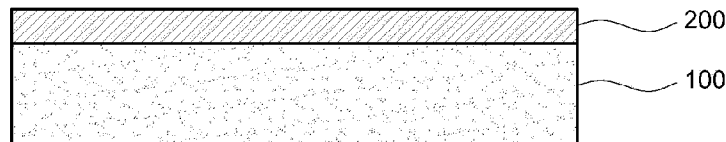
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: COLORLESS AND TRANSPARENT POLYAMIDE-IMIDE FILM, AND MANUFACTURING METHOD THERE-
FOR

(54) 발명의 명칭: 무색 투명한 폴리아마이드-이미드 필름 및 이의 제조방법

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to: a polyamide-imide film having transparency and, simultaneously, having character-
istics of implementing surface hardness and mechanical properties; and a manufacturing method therefor. According to the present
invention, the polyamide-imide film is a copolymer of an aromatic diamine, an aromatic dianhydride and an aromatic dicarbonyl
compound, wherein the aromatic diamine and the aromatic dianhydride form an imide unit structure, the aromatic diamine and the
aromatic dicarbonyl compound form an amide unit structure, and the amount of the amide unit structure is 50-70 mol% on the basis
of 100 mol% of the unit structures of the copolymer. According to the present invention, the polyamide-imide film can have an ef-
fect of enabling the implementation of transparency and excellent surface hardness and mechanical properties by having a polyam-
ide-imide form in which a polyamide structure and a polyimide structure are copolymerized.

(57) 요약서: 본 발명은 투명성을 가지는 동시에, 표면 경도 및 기계적 물성을 구현하는 특성을 가지는 폴리아마이드-이미
드 필름 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 방향족 디아민(aromatic diamine), 방
향족 디안하이드라이드(aromatic dianhydride) 및 방향족 디카르보닐 화합물(aromatic dicarbonyl compound)의 공중합체이
며, 상기 방향족 디아민과 방향족 디안하이드라이드는 이미드 단위구조를 형성하고, 상기 방향족 디아민과 방향족 디카
르보닐 화합물은 아마이드 단위구조를 형성하며, 상기 공중합체의 단위구조 100mol% 중 상기 아마이드 단위구조가 50-
mol% 내지 70mol%인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 폴리아마이드 구조와 폴리이미
드 구조가 공중합된 폴리아마이드-이미드 형태로부터 투명성과 우수한 표면경도, 기계적 물성을 구현할 수 있는 효과를
가질 수 있다.

WO 2017/179877 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,

KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 무색 투명한 폴리아마이드-이미드 필름 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 무색 투명하면서도 표면 경도 등의 기계적 물성이 우수한 폴리아마이드-이미드 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리아미드 수지는 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 용액중합한 폴리아믹산 유도체를 고온에서 폐환(ring closure)하여 이미드화한 고내열 수지이다.
- [3] 상기 방향족 디안하이드라이드로는 피로멜리트산이무수물(PMDA) 또는 비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA) 등을, 상기 방향족 디아민으로는 옥시디아닐린(ODA), p-페닐렌 디아민(p-PDA), m-페닐렌 디아민(m-PDA), 메틸렌디아닐린(MDA), 비스아미노페닐헥사플루오로프로판(HFDA) 등을 사용할 수 있다.
- [4] 상기 폴리아미드 수지는 내열산화성, 내열특성, 내방사선성, 저온특성, 내약품성 등이 우수하다. 이에 자동차 재료, 항공 소재, 우주선 소재 등의 내열 첨단소재나 절연코팅제, 절연막, 반도체, TFT-LCD의 전극 보호막 등의 전자재료로 많이 사용된다.
- [5] 그러나 폴리아미드 수지는 방향족 고리 밀도가 높아 갈색 또는 황색으로 착색이 된다. 따라서 필름 등의 투명성이 요구되는 제품에는 사용하기 곤란하다는 한계가 있었다.
- [6] 이에 폴리아미드 필름의 투명성을 개선하고자 하는 많은 시도가 있었다. 그 일환으로 한국 공개공보 제10-2003-0009437호는 -O-, -SO₂-, CH₂- 등의 연결기, p-위치가 아닌 m-위치에 연결된 굽은 구조의 단량체, -CF₃ 등의 치환기를 갖는 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민 단량체를 사용하여 열적 특성이 크게 저하되지 않는 한도에서 투과도 및 색상의 투명도에 대한 문제를 해결하였다. 그러나 복굴절 특성이나 표면경도, 탄성계수 등의 기계적 물성이 저하되어 디스플레이(Display)용으로 사용하기에는 무리가 있었다.
- [7] 이에 여전히 투명성 등의 광학적 물성, 표면경도 등의 기계적 물성이 모두 우수한 폴리아미드 필름을 제공하기 위한 연구가 필요한 실정이다.
- [8] [선행기술문헌]
- [9] [비특허문헌]
- [10] 한국 공개공보 제10-2003-0009437호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

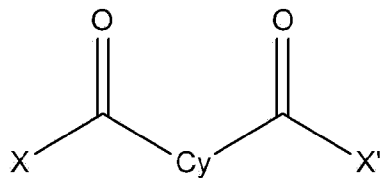
- [11] 본 발명은 위와 같은 문제점 및 한계를 해결하기 위한 것으로 다음과 같은 목적이 있다.
- [12] 본 발명은 폴리아미드와 폴리아마이드를 적절히 혼합하여 무기입자의 도입 없이도 기계적, 광학적 물성이 모두 우수한 폴리아마이드-이미드 필름을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [13] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해 질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제 해결 수단

- [14] 본 발명은 위와 같은 목적을 달성하기 위해 아래와 같은 구성을 포함할 수 있다.
- [15] 본 발명에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 방향족 디아민(aromatic diamine), 방향족 디안하이드라이드(aromatic dianhydride), 제1방향족 디카르보닐 화합물(first aromatic dicarbonyl compound) 및 제2방향족 디카르보닐 화합물(second aromatic dicarbonyl compound)의 공중합체이고, 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물은 하기의 화학식 3으로 표시되고, 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 하기의 화학식 4로 표시되고, 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물보다 더 많은 수의 방향족 고리를 포함할 수 있다.

- [16] [화학식 3]

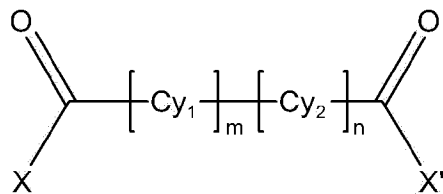
[17]



- [18] 여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy은 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이다.

- [19] [화학식 4]

[20]



- [21] 여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy1 및 상기 Cy2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이고, m은 0 내지 5의 정수이며, n은 0 내지 5의 정수이고, m+n은 1 이상이다.

- [22] 본 발명의 바람직한 구현예는 상기 화학식 3에서 상기 Cy가 치환 또는 비치환된 1환의 방향족 고리인 폴리아마이드-이미드 필름일 수 있다.

- [23] 본 발명의 바람직한 구현예는 상기 화학식 4에서 상기 Cy1 및 상기 Cy2가 치환 또는 비치환된 1환의 방향족 고리이고, $m+n$ 이 2이상인 폴리아마이드-이미드 필름일 수 있다.
- [24] 본 발명의 바람직한 구현예는 상기 화학식 4에서 상기 Cy1 또는 상기 Cy2가 2환의 방향족 고리인 폴리아마이드-이미드 필름일 수 있다.
- [25] 본 발명의 바람직한 구현예는 상기 공중합체가 상기 방향족 디아민과 상기 방향족 디안하이드라이드로부터 유래하는 이미드(imide) 단위구조와, 상기 방향족 디아민과 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물로부터 유래되거나, 상기 방향족 디아민과 제2방향족 디카르보닐 화합물로부터 유래되는 아마이드(amide) 단위구조를 포함하고, 상기 공중합체의 단위구조 100mol% 중 상기 아마이드 단위구조가 50mol% 내지 80mol%인 폴리아마이드-이미드 필름일 수 있다.
- [26] 본 발명의 바람직한 구현예는 상기 공중합체의 단위구조 100mol% 중 상기 아마이드 단위구조가 60mol% 내지 70mol%인 폴리아마이드-이미드 필름일 수 있다.
- [27] 본 발명의 바람직한 구현예는 상기 방향족 디아민이 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노바이페닐(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminodiphenyl, TFDB)이고, 상기 방향족 디안하이드라이드가 2,2-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(2,2'-Bis-(3,4-Dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride, 6-FDA)인 폴리아마이드-이미드 필름일 수 있다.
- [28] 본 발명의 바람직한 구현예는 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물이 테레프탈로일클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC)이고, 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물이 1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(1,1-biphenyl-4,4-dicarbonyl dichloride, BPDC), 2,6-나프탈렌 디카르보닐디클로라이드(2,6-naphthalene dicarbonyl dichloride, NADOC) 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 폴리아마이드-이미드 필름일 수 있다.
- [29] 본 발명의 바람직한 구현예는 상기 아마이드 단위구조 100mol% 중 1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(BPDC)로부터 유래된 단위구조가 50mol% 내지 70mol%인 폴리아마이드-이미드 필름일 수 있다.
- [30] 본 발명의 바람직한 구현예는 상기 아마이드 단위구조 100mol% 중 2,6-나프탈렌 디카르보닐디클로라이드(NADOC)로부터 유래된 단위구조가 50mol% 내지 70mol%인 폴리아마이드-이미드 필름일 수 있다.
- [31] 본 발명의 바람직한 구현예는 두께 $20\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 를 기준으로 표면경도가 H 내지 4H인 폴리아마이드-이미드 필름일 수 있다.
- [32] 본 발명의 바람직한 구현예는 두께 $20\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 를 기준으로 550nm에서 측정된 투과도가 89% 이상이고, 헤이즈가 1% 미만인 폴리아마이드-이미드

필름일 수 있다.

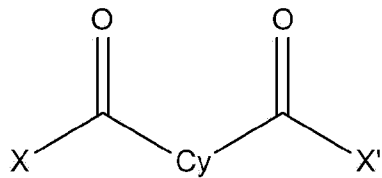
[33] 본 발명의 바람직한 구현예는 두께 $20\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 를 기준으로 황색도(YI)가 3 이하인 폴리아마이드-이미드 필름일 수 있다.

[34] 본 발명의 바람직한 구현예는 두께 $20\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 를 기준으로 인장강도가 5.0GPa 이상인 폴리아마이드-이미드 필름일 수 있다.

[35] 본 발명은 방향족 디아민(aromatic diamine), 방향족 디안하이드라이드(aromatic dianhydride), 하기의 화학식 3으로 표시되는 제1방향족 디카르보닐 화합물(first aromatic dicarbonyl compound) 및 하기의 화학식 4로 표시되는 제2방향족 디카르보닐 화합물(second aromatic dicarbonyl compound)의 공중합체이고, 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물보다 더 많은 수의 방향족 고리를 포함하며, 두께 $20\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 기준으로, 550nm에서 측정된 투과도가 89% 이상이고, 헤이즈가 1% 미만이고, 황색도(YI)가 3 이하이고, 인장강도가 5.0GPa 이상인 폴리아마이드-이미드 필름을 포함하는 커버 윈도우일 수 있다.

[36] [화학식 3]

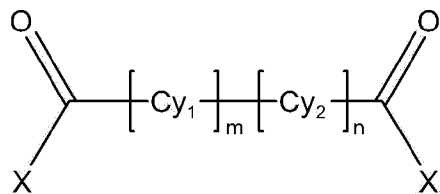
[37]



[38] 여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy은 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이다.

[39] [화학식 4]

[40]



[41] 여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy1 및 상기 Cy2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이고, m은 0 내지 5의 정수이며, n은 0 내지 5의 정수이고, m+n은 1 이상이다.

[42] 본 발명의 바람직한 구현예는 상기 폴리아마이드-이미드 필름의 인장강도가 두께 $20\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 기준으로 6GPa 이상인 커버 윈도우일 수 있다.

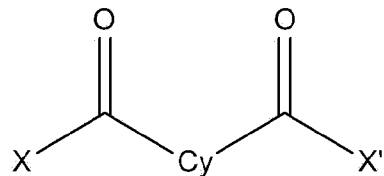
[43] 본 발명의 바람직한 구현예는 상기 폴리아마이드-이미드 필름의 표면 경도가 두께 $20\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 기준으로 H 내지 4H인 커버 윈도우일 수 있다.

[44] 본 발명은 디스플레이 패널; 및 상기 디스플레이 패널 상에 배치되는 커버 윈도우를 포함하고, 상기 커버 윈도우는 방향족 디아민(aromatic diamine), 방향족

디안하이드라이드(aromatic dianhydride), 하기의 화학식 3으로 표시되는 제1방향족 디카르보닐 화합물(first aromatic dicarbonyl compound) 및 하기의 화학식 4로 표시되는 제2방향족 디카르보닐 화합물(second aromatic dicarbonyl compound)의 공중합체이고, 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물보다 더 많은 수의 방향족 고리를 포함하며, 두께 20 μ m 내지 100 μ m 기준으로, 550nm에서 측정한 투과도가 89% 이상이고, 헤이즈가 1% 미만이고, 황색도(YI)가 3 이하이고, 인장강도가 5.0Gpa 이상인 폴리아마이드-이미드 필름을 포함하는 디스플레이 장치일 수 있다.

[45] [화학식 3]

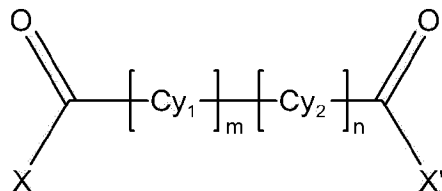
[46]



[47] 여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy은 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이다.

[48] [화학식 4]

[49]



[50] 여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy1 및 상기 Cy2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이고, m은 0 내지 5의 정수이며, n은 0 내지 5의 정수이고, m+n은 1이상이다.

발명의 효과

[51] 본 발명은 상기와 같은 구성을 포함하므로 다음과 같은 효과가 있다.

[52] 본 발명에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 무색 투명하면서도 표면경도, 탄성계수 등의 기계적 물성이 뛰어나다.

[53] 이에 본 발명에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 플렉시블 디스플레이(Flexible display)용 광학 필름, 커버 윈도우(Cover window) 등에 적용하기 적합하다.

도면의 간단한 설명

[54] 도 1은 본 발명에 따른 폴리아마이드-이미드 필름을 포함하는 디스플레이 장치의 제1구현예를 보여주는 도면이다.

[55] 도 2는 본 발명에 따른 폴리아마이드-이미드 필름을 포함하는 디스플레이 장치의 제2구현예를 보여주는 도면이다.

[56] 도 3은 본 발명에 따른 폴리아마이드-이미드 필름을 포함하는 디스플레이 장치의 제3구현예를 보여주는 도면이다.

[57] 도 4는 본 발명에 따른 폴리아마이드-이미드 필름을 포함하는 디스플레이 장치의 제4구현예를 보여주는 도면이다.

[58]

[59]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[60] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시예는 발명의 요지가 변경되지 않는 한 다양한 형태로 변형될 수 있다. 그러나 본 발명의 권리범위가 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[61] 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되면 공지 구성 및 기능에 대한 설명은 생략한다. 본 명세서에서 "포함"한다는 것은 특별한 기재가 없는 한 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[62] 본 발명인 무색 투명한 폴리아마이드-이미드 필름은 방향족 디아민(aromatic diamine), 방향족 디안하이드라이드(aromatic dianhydride), 제1방향족 디카르보닐 화합물(first aromatic dicarbonyl compound) 및 제2방향족 디카르보닐 화합물(second aromatic dicarbonyl compound)의 공중합체일 수 있다.

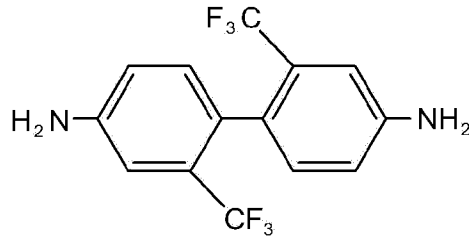
[63] 상기 공중합체는 상기 방향족 디아민과 상기 방향족 디안하이드라이드로부터 유래하는 이미드(imide) 단위구조; 및 상기 방향족 디아민과 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물로부터 유래하거나 상기 방향족 디아민과 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물로부터 유래하는 아마이드(amide) 단위구조를 포함할 수 있다.

[64] 상기 방향족 디아민은 상기 방향족 디안하이드라이드와 이미드결합을 하고, 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물 또는 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물과 아마이드결합을 하여 상기 공중합체를 형성하는 화합물이다.

[65] 상기 방향족 디아민은 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-페닐]프로판(6HMDA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-TFDB), 3,3'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(3,3'-TFDB), 4,4'-비스(3-아미노페녹시)디페닐설폰(DBSDA), 비스(3-아미노페닐)설폰(3DDS), 비스(4-아미노페닐)설폰(4DDS), 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(APB-133), 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠(APB-134), 2,2'-비스[3(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판(3-BDAF), 및 2,2'-비스[4(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판(4-BDAF) 및 옥시디아닐린(ODA)으로 구성되는 그룹으로부터 적어도 하나 이상 선택될 수 있다. 더 자세하게, 상기 방향족 디아민은 하기의 화학식 1로 표현되는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(TFDB)일 수 있다.

[66] [화학식 1]

[67]

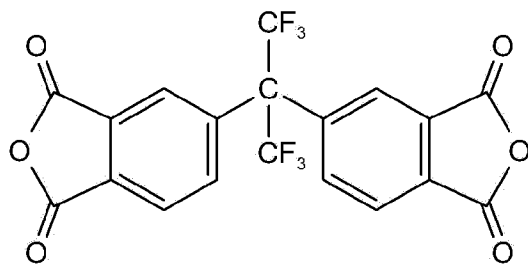


[68] 상기 방향족 디안하이드라이드는 복굴절값이 낮기 때문에 상기 폴리아마이드-이미드 필름의 투과도 등과 같은 광학 물성의 향상에 기여할 수 있다.

[69] 상기 방향족 디안하이드라이드는
 2,2-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판
 디안하이드라이드(2,2'-Bis-(3,4-Dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride, 6-FDA),
 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭 안하이드라이드(TDA),
 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈릭안하이드라이드)(HBDA),
 3,3'-(4,4'-옥시디프탈릭 디안하이드라이드)(ODPA) 및
 3,4,3',4'-비페닐테트라카르복실릭디안하이드라이드(BPDA)으로 구성된 그룹으로부터 하나 이상 선택될 수 있다. 더 자세하게, 상기 방향족 디안하이드라이드는 하기의 화학식 2로 표현되는
 2,2-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6-FDA)일 수 있다.

[70] [화학식 2]

[71]

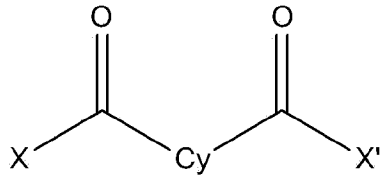


[72] 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물 및 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 상기 폴리아마이드-이미드 필름의 표면경도, 인장강도 등의 강도 측면의 기계적 물성의 향상에 기여할 수 있다.

[73] 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물은 하기의 화학식 3으로 표현되는 화합물일 수 있다.

[74] [화학식 3]

[75]

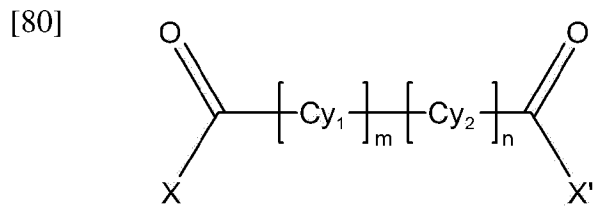


[76] 여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy는 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이다.

[77] 한편, 상기 화학식 3에서 상기 Cy는 치환 또는 비치환된 1환의 방향족 고리일 수 있다.

[78] 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 하기의 화학식 4로 표현되는 화합물일 수 있다.

[79] [화학식 4]



[81] 여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy1 및 상기 Cy2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이고, m은 0 내지 5의 정수이며, n은 0 내지 5의 정수이고, m+n은 1이상이다.

[82] 한편, 상기 화학식 4에서 상기 Cy1 및 상기 Cy2는 치환 또는 비치환된 1환의 방향족 고리이고, m+n이 2이상일 수 있다.

[83] 또한, 상기 화학식 4에서 상기 Cy1 또는 상기 Cy2는 2환의 방향족 고리일 수 있다.

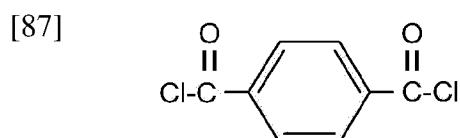
[84] 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물보다 더 많은 수의 방향족 고리를 포함할 수 있다.

[85] 구체적으로 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물은 하기의 화학식 5로 표현되는 테레프탈로일클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC)일 수 있고, 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 하기의 화학식 6으로 표현되는

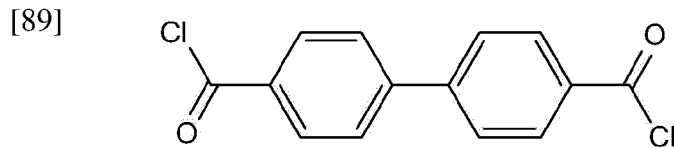
1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(1,1-biphenyl-4,4-dicarbonyl dichloride, BPDC), 하기의 화학식 7로 표현되는 2,6-나프탈렌

디카르보닐디클로라이드(2,6-naphthalene dicarbonyl dichloride, NADOC) 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

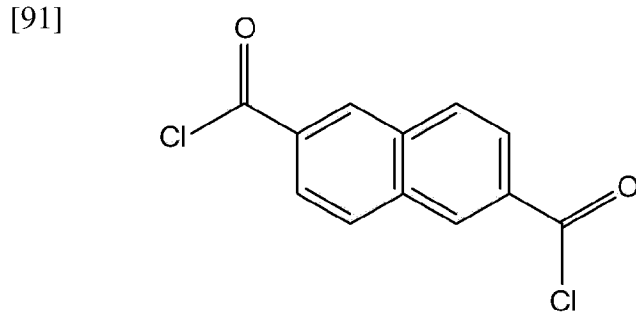
[86] [화학식 5]



[88] [화학식 6]



[90] [화학식 7]



[92] 보다 구체적으로 상기 폴리아마이드-이미드 필름은 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물로 테레프탈로일클로라이드(TPC), 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물로 1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(BPDC)를 포함하거나; 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물로 테레프탈로일클로라이드(TPC), 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물로 2,6-나프탈렌 디카르보닐디클로라이드(NADOC)를 포함할 수 있다.

[93] 상기 방향족 디아민과 방향족 디안하이드라이드로부터 유래하는 이미드 단위구조는 방향족 디안하이드라이드를 포함하므로 투과도, 헤이즈 등의 광학 물성의 향상에 기여한다. 또한 상기 방향족 디아민과 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물 또는 제2방향족 디카르보닐 화합물로부터 유래하는 아마이드 단위구조는 방향족 디카르보닐 화합물을 포함하므로 표면경도 등의 기계적 물성의 향상에 기여한다.

[94] 따라서 상기 이미드 단위구조, 아마이드 단위구조의 함량이 특정 범위에 속하도록 제어하여 구성성분을 중합하면 광학 특성, 기계적 물성 및 유연성이 균형있게 개선된 폴리아마이드-이미드 필름을 얻을 수 있다.

[95] 구체적으로 상기 공중합체의 단위구조 100mol% 중 상기 아마이드 단위구조는 50mol% 내지 80mol%, 자세히는 60mol% 내지 70mol%일 수 있다.

[96] 상기 아마이드 단위구조가 50mol% 미만이면 표면경도가 저하되어 사용에 따른 표면 결함이 일어날 수 있고, 마찰 등에 의해 쉽게 손상될 수 있다. 또한 필름의 탄성계수(Modulus)도 저하될 수 있어 플렉시블 디스플레이(Flexible display)용 광학 필름 및 커버 윈도우(Cover window)용 필름 등에 사용하기 어려울 수 있다.

[97] 상기 아마이드 단위구조가 80mol%를 초과하면 이미드 구조가 부족해져 투명성이 저하될 수 있다. 따라서 디스플레이용 필름 등에 사용하기 어려울 수 있다.

- [98] 또한 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물이 테레프탈로일클로라이드(TPC)이고, 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물이 1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(BPDC)일 때, 상기 아마이드 단위구조 100mol% 중 1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(BPDC)로부터 유래된 단위구조가 50mol% 내지 70mol%인 것이 바람직할 수 있다. 상기 1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(BPDC)로부터 유래된 단위구조가 50mol% 미만이면 탄성계수가 저하되어 외력에 의해 쉽게 변형되므로 플렉시블 디스플레이(Flexible display)용 광학 필름 및 커버 윈도우(Cover window)용 필름 등에 사용하기 어려울 수 있다. 반면에 70mol%를 초과하면 헤이즈(Haze) 현상이 심하게 발생할 수 있고, 황색도(Yellow Index)가 증가해 황변이 일어날 수 있다. 이는 투과도의 저하를 일으키므로 디스플레이용 필름으로 사용하기 어려울 수 있다.
- [99] 한편 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물이 테레프탈로일클로라이드(TPC)이고, 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물이 2,6-나프탈렌 디카르보닐디클로라이드(NADOC)일 때, 상기 아마이드 단위구조 100mol% 중 2,6-나프탈렌 디카르보닐디클로라이드(NADOC)로부터 유래된 단위구조가 50mol% 내지 70mol%인 것이 바람직할 수 있다. 상기 2,6-나프탈렌 디카르보닐디클로라이드(NADOC)로부터 유래된 단위구조가 50mol% 미만이면 탄성계수가 저하되어 외력에 의해 쉽게 변형되므로 플렉시블 디스플레이(Flexible display)용 광학 필름 및 커버 윈도우(Cover window)용 필름 등에 사용하기 어려울 수 있다. 반면에 70mol%를 초과하면 헤이즈(Haze) 현상이 심하게 발생할 수 있고, 황색도(Yellow Index)가 증가해 황변이 일어날 수 있다. 이는 투과도의 저하를 일으키므로 디스플레이용 필름으로 사용하기 어려울 수 있다.
- [100] 본 발명인 무색 투명한 폴리아마이드-이미드 필름은 방향족 디아민을 용해시킨 용액에 방향족 디안하이드라이드를 투입하여 반응시키는 단계, 상기 반응의 결과물에 제1방향족 디카르보닐 화합물 및 제2방향족 디카르보닐 화합물을 투입하여 반응시켜 폴리아믹산 용액을 준비하는 단계 및 상기 폴리아믹산 용액을 도포 및 건조하여 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하는 단계로 제조할 수 있다.
- [101] 상기 방향족 디아민, 방향족 디안하이드라이드, 제1방향족 디카르보닐 화합물 및 제2방향족 디카르보닐 화합물에 대해서는 전술하였으므로 이에 대한 구체적인 설명은 이하 생략한다.
- [102] 중합반응을 위한 용매는 상기 단량체들을 용해하는 용매이면 특별히 한정되지 않는다. 공지된 반응용매로서 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 디에틸아세테이트 중에서 선택된 하나 이상의 극성용매를 사용할 수 있다.

- [103] 용매의 함량에 대하여 특별히 한정되지는 않으나, 적절한 용액의 분자량과 점도를 얻기 위하여 용매의 함량은 전체 용액 중 40중량% 내지 95중량%가 바람직하고, 50중량% 내지 90중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [104] 반응시의 조건은 특별히 한정되지 않지만 반응 온도는 -20~80°C가 바람직하고, 반응시간은 30분~24시간이 바람직하다. 또한 반응시 아르곤이나 질소 등의 불활성 분위기인 것이 보다 바람직하다.
- [105] 얻어지는 폴리아마이드-이미드 필름의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 10 μ m 내지 250 μ m인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 μ m 내지 100 μ m일 수 있다.
- [106] 전술한 바와 같은 구성을 모두 포함하는 본 발명에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 두께 20 μ m 내지 100 μ m, 더 자세하게는 30 μ m 내지 70 μ m를 기준으로 표면경도가 H 내지 4H인 조건을 만족할 수 있다.
- [107] 또한 두께 20 μ m 내지 100 μ m를 기준으로 550nm에서 측정한 투과도가 89% 이상이고, 헤이즈가 1% 미만이며, 황색도(YI)가 3 이하인 조건을 만족할 수 있다.
- [108] 또한 두께 20 μ m 내지 100 μ m를 기준으로 인장강도가 5.0GPa 이상인 조건을 만족할 수 있다.
- [109]
- [110] 본 발명에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 투과도, 헤이즈, 황색도 등의 광학적 물성 및 표면 경도, 인장강도 등의 기계적 물성이 모두 우수하므로 액정표시장치(liquid crystal display, LCD), 유기전계발광표시장치(organic light emitting display, OLED) 등의 디스플레이 장치의 커버 윈도우로 사용하기 적합하다.
- [111] 본 발명에 따른 폴리아마이드-이미드 필름을 포함하는 디스플레이 장치의 구성은 다음과 같다.
- [112] 상기 디스플레이 장치는 도 1에 도시된 바와 같이 디스플레이 패널(100) 및 상기 디스플레이 패널(100) 상에 배치되는 커버 윈도우(200)를 포함할 수 있다.
- [113] 상기 디스플레이 패널(100)은 액정표시패널 또는 유기전계발광표시패널일 수 있다.
- [114] 상기 커버 윈도우(200)는 상기 디스플레이 패널을 보호하기 위한 구성으로서, 상기 폴리아마이드-이미드 필름을 포함할 수 있다. 상기 폴리아마이드-이미드 필름에 대해서는 전술하였는바 이에 대한 구체적인 설명은 이하 생략한다.
- [115] 상기 디스플레이 장치는 도 2에 도시된 바와 같이 상기 디스플레이 패널(100)과 상기 커버 윈도우(200) 사이에 개재되는 편광판(300)을 더 포함하거나, 도 3에 도시된 바와 같이 상기 디스플레이 패널(100)과 상기 커버 윈도우(200) 사이에 개재되는 터치 패널(400)을 더 포함할 수 있다.
- [116] 상기 편광판(300)은 소정 방향의 빛 투과를 차단하기 위한 구성으로서, 위와 같은 기능을 수행할 수 있다면 어떠한 소재, 구조의 편광판이든 모두 사용할 수 있다.

- [117] 상기 터치 패널(400)의 구성 및 구조는 특별히 한정되지 않으며, 그 기능을 제대로 수행할 수 있다면 어떠한 것도 사용할 수 있다.
- [118] 상기 디스플레이 장치는 도 4에 도시된 바와 같이 상기 커버 윈도우(200) 및 상기 커버 윈도우(200)의 적어도 일면에 배치되는 하드 코팅층(500)을 포함할 수 있다. 도 2에는 상기 하드 코팅층(500)이 상기 커버 윈도우(200)의 상면에 배치되는 것으로 도시되어 있으나, 이에 한정되는것은 아니다. 즉, 상기 커버 윈도우(200)의 하면에만 또는 양면에 상기 하드 코팅층(500)이 배치되어도 무방하다.
- [119] 상기 하드 코팅층(500)의 재질은 특별히 한정되지 않으며, 커버 윈도우의 표면 경도 등을 향상시킬 수 있다면 다양한 재료를 제한없이 사용할 수 있다.
- [120] 상기 커버 윈도우(200)는 상기 디스플레이 패널(100)에 접착부재(미도시)를 통하여 부착될 수 있다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니고 상기 디스플레이 패널(100)의 케이스 등을 사용하여 상기 커버 윈도우(200)를 상기 디스플레이 패널(100) 상에 배치되도록 할 수도 있다.
- [121]
- [122] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용으로서 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의하여 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.
- [123] **실시예 1**
- [124] 온도조절이 가능한 이중자켓의 1L용 유리반응기에 20°C의 질소 분위기 하에서 디메틸아세트아마이드(DMAc) 710.8g을 채운 후, 방향족 디아민인 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노바이페닐(2,2'-TFDB) 64g(0.2mol)을 서서히 투입하면서 용해시키고, 이어 방향족 디안하이드라이드인 2,2'-비스(3,4-디카복시페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6-FDA 26.6g(0.06mol)을 서서히 투입하며 1시간 동안 교반하였다.
- [125] 그리고 제1방향족 디카르보닐 화합물로서 1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(BPDC) 23.4g(0.084mol)을 투입한 뒤 1시간 동안 교반시키고, 제2방향족 디카르보닐 화합물로서 테레프탈로일클로라이드(TPC) 11.4g(0.056mol)을 투입한 뒤 1시간 동안 교반하여 중합용액을 제조하였다.
- [126] 상기 중합용액을 유리판에 도포한 후, 80°C의 열풍으로 30분 건조하였다. 건조한 폴리아마이드-이미드 중합물을 유리판에서 박리한 후, 편 프레임에 고정하여 80-300°C 온도범위에서 2°C/min 속도로 승온시켜 두께 30 μ m의 폴리아마이드-이미드 필름을 얻었다.
- [127] **실시예 2**
- [128] 6-FDA 26.6g(0.06mol), BPDC 27.3g(0.098mol), TPC 8.5g(0.042mol)을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.

- [129] 실시예 3
- [130] 6-FDA 35.5g(0.08mol), BPDC 20g(0.072mol), TPC 9.8g(0.048mol)을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.
- [131] 실시예 4
- [132] 6-FDA 44.3g(0.1mol), BPDC 16.7g(0.06mol), TPC 8.1g(0.04mol)을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.
- [133] 비교예 1
- [134] BPDC를 투입하지 않고, 6-FDA 26.6g(0.06mol), TPC 28.5g(0.14mol)을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.
- [135] 비교예 2
- [136] TPC를 투입하지 않고, 6-FDA 26.6g(0.06mol), BPDC 39g(0.14mol)을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.
- [137] 비교예 3
- [138] BPDC를 투입하지 않고, 6-FDA 17.7g(0.04mol), TPC 32.6g(0.16mol)을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.
- [139] 비교예 4
- [140] 6-FDA 26.6g(0.06mol), BPDC 31.2g(0.112mol), TPC 5.7g(0.028mol)을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.
- [141] 비교예 5
- [142] BPDC를 투입하지 않고, 6-FDA 44.3g(0.1mol), TPC 20.3g(0.1mol)을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.
- [143] 비교예 6
- [144] 6-FDA 62.1g(0.14mol), BPDC 10g(0.036mol), TPC 4.9g(0.024mol)을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.
- [145] 비교예 7
- [146] 6-FDA 8.9g(0.02mol), BPDC 30g(0.108mol) TPC 14.6g(0.072mol)을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 필름을 제조하였다.
- [147] 상기 실시예 및 비교예의 성분 투입량을 하기 표1에 나타내었다.

[148] [표1]

구분	6-FDA [mol]	TPC [mol]	BPDC [mol]	TFMB [mol]
실시예1	0.06	0.056	0.084	0.2
실시예2	0.06	0.042	0.098	0.2
실시예3	0.08	0.048	0.072	0.2
실시예4	0.1	0.040	0.06	0.2
비교예1	0.06	0.14	0	0.2
비교예2	0.06	0	0.14	0.2
비교예3	0.04	0.16	0	0.2
비교예4	0.06	0.028	0.112	0.2
비교예5	0.1	0.1	0	0.2
비교예6	0.14	0.024	0.036	0.2
비교예7	0.02	0.072	0.108	0.2

[149] 상기 표1과 같은 조성으로 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하였을 때, i) 공중합체의 단위구조 100mol% 중 아마이드 단위구조의 mol%, ii) 상기 아마이드 단위구조 100mol% 중 1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(BPDC)로부터 유래된 단위구조의 mol%는 이하의 표2와 같다.

[150] [표2]

구분	아마이드 단위구조 [mol%]	BPDC로부터 유래된 단위구조 [mol%]
실시예1	70	60
실시예2	70	70
실시예3	60	60
실시예4	50	60
비교예1	70	0
비교예2	70	100
비교예3	80	0
비교예4	70	80
비교예5	50	0
비교예6	30	60
비교예7	90	60

[151] 시험예1

[152] 상기 실시예1 내지 4 및 비교예1 내지 7에 따른 필름의 물성을 하기와 같은 방법으로 측정하였다. 그 결과는 표3과 같다.

[153] 1. 표면경도

[154] 표면경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, CORE TECH, Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중 (750g)을 가하면서 연필 속도 300mm/min으로 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

[155] 2. 황색도(YI)

[156] YI(Yellow Index) 측, 황색도는 분광광도계 (Hunter Associates Laboratory사 UltraScan PRO)의 CIE 표색계를 사용하여 측정하였다.

[157] 3. Haze

[158] 일본 덴쇼쿠고교사의 헤이즈미터 NDH-5000W를 사용하여 측정하였다.

[159] 4. 투과도

[160] UV분광계를 이용하여 380 ~ 780nm에서의 투과도를 측정하였다.

[161] 5. Modulus

[162] 인스트론사의 만능시험기 UTM(4206-001)을 사용하여 측정하였다.

[163] [표3]

구분	경도	투과도 [%]	Haze [%]	YI	Modulus [Gpa]
실시예1	H	89.9	0.4	2.1	5.5
실시예2	2H	89.7	0.6	2.3	6.0
실시예3	H	90.1	0.3	1.9	5.3
실시예4	HB	90.2	0.3	1.8	5.2
비교예1	HB	89.9	0.4	2.1	3.9
비교예2	H	88.8	5.6	3.7	5.7
비교예3	H	89.8	0.6	2.3	4.0
비교예4	H	88.0	3.9	2.7	6.0
비교예5	HB	89.5	0.4	1.9	3.8
비교예6	6B	90.8	0.2	1.3	3.7
비교예7	H	87.7	15.2	4.6	6.5

[164] 상기 표3을 참조하면, 상기 비교예1, 비교예3 및 비교예5는

1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(BPDC)로부터 유래된 단위구조를 포함하지 않아 실시예1 내지 실시예4에 비해 모듈러스(탄성계수)가 굉장히

낮음을 알 수 있다.

[165] 상기 비교예2 및 비교예4는

1,1-비페닐-4,4'-디카르보닐디클로라이드(BPDC)로부터 유래된 단위구조가 70 mol%를 초과하여 YI(황색도)가 높고, Haze가 발생하며, 투과도가 떨어짐을 알 수 있다.

[166] 상기 비교예6은 아마이드 단위구조가 50 mol% 미만으로 표면경도가 급격히 낮아졌고, 상기 비교예7은 아마이드 단위구조가 80 mol%를 초과하여 이미드 구조의 부족으로 인해 투명성(투과도, Haze 및 YI)이 저하되었음을 알 수 있다.

[167] 상기 비교예6은 아마이드 단위구조가 50 mol% 미만으로 표면경도가 급격히 낮아졌고, 상기 비교예7은 아마이드 단위구조가 80 mol%를 초과하여 이미드 구조의 부족으로 인해 투명성(투과도, Haze 및 YI)이 저하되었음을 알 수 있다.

[168] 이에 반해 상기 실시예1 내지 실시예4에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 표면경도 HB 이상, 모듈러스(탄성계수) 5 GPS 이상으로 기계적 물성이 우수함을 알 수 있다. 또한 투과도 89 % 이상, YI(황색도) 3 이하, 투과도 89% 이상으로 광학적 물성 역시 뛰어나다. 이로부터 본 발명에 따른 폴리아마이드-이미드 필름은 무색 투명하면서도 기계적 물성이 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

[169] 실시예5

[170] 온도조절이 가능한 이중자켓의 1L용 유리반응기에 20°C의 질소 분위기 하에서 유기 용매인 디메틸아세트아마이드(DMAc) 710.8g을 채운 후, 방향족 디아민인 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노바이페닐(TFDB) 64g(0.2mol)을 서서히 투입하면서 용해시켰다.

[171] 이어서, 방향족 디안하이드라이드인 2,2'-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6-FDA) 26.64g(0.06mol)을 서서히 투입하면서 1 시간 동안 교반시켰다.

[172] 그리고 제2방향족 디카르보닐 화합물로서 2,6-나프탈렌 디카르보닐 디클로라이드(NADOC) 21.26g(0.084mol)을 투입한 뒤 1시간 동안 교반시키고, 제1방향족 디카르보닐 화합물로서 테레프탈로일클로라이드(TPC)를 9.74g(0.048mol)을 투입한 뒤 1시간 동안 교반시켜 중합용액을 제조하였다.

[173] 상기 중합용액에 10중량%의 TPC용액(DMAc 유기 용매에 10 중량%의 TPC를 용해시킨 용액)을 1mL 첨가한 후 30분 동안 교반시키는 과정을 반복하여 상기 중합용액의 점도가 15cps가 되도록 하였다.

[174] 상기 중합용액을 유리판에 도포한 후, 80°C의 열풍으로 30분 건조하였다. 건조된 폴리아마이드-이미드 중합물을 유리판에서 박리한 후, 편 프레임에 고정하여 80°C ~ 300°C 온도범위에서 2°C/min 속도로 승온시켜 두께 30 μ m의 폴리아마이드-이미드 필름을 얻었다.

[175] 실시예6 - 대용량 설비를 이용한 폴리아마이드-이미드 필름의 제조

[176] 온도조절이 가능한 이중자켓의 SUS 재질의 중합 반응기에 20°C의 질소 분위기 하에서 디메틸아세트아마이드(DMAc) 355kg을 채운 후,

2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노바이페닐(TFDB) 32kg(100mol)을 서서히 투입하면서 용해시키고, 이어 2,2-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6-FDA) 13.3kg(30mol)을 서서히 투입하며 1시간 동안 교반하였다.

[177] 그리고 1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(BPDC) 11.7kg(42mol)을 투입한 뒤 1시간 동안 교반하였다. 이후 테레프탈로일클로라이드(TPC) 5.7kg(28mol)을 투입한 뒤 1시간 동안 교반하여 중합용액을 제조하였다.

[178] 상기 중합용액을 펌프를 이용하여 다이(Die)로 이송하여 토출시켜 벨트면위에 도막하여 80~120°C의 열풍으로 건조하였다. 라인스피드는 약 1m/min 수준이었고, 총 Belt 길이는 약 10m 정도였다. 건조한 폴리아마이드-이미드 중합물을 벨트에서 박리한 후, 텐터 장비의 핀 프레임에 고정하여 80-300°C 온도범위에서 동일한 라인스피드로 처리하여 두께 30 μ m의 폴리아마이드-이미드 필름 300m 이상을 감을 수 있었다.

[179] **시험예2**

[180] 상기 실시예5 및 6에 따른 필름의 물성을 시험예1과 같은 방법으로 측정하였다. 그 결과는 표4와 같다.

[181] [표4]

구분	경도	투과도[%]	Haze[%]	YI	Modulus[Gpa]
실시예5	H	89.9	0.3	2.1	5.9
실시예6	H	89.2	0.23	1.9	5.9

[182] 상기 표4의 실시예5의 결과를 참조하면, 제1방향측 디카르보닐 화합물로 테레프탈로일클로라이드(TPC)를, 제2방향측 디카르보닐 화합물로 2,6-나프탈렌 디카르보닐디클로라이드(NADOC)를 사용하였을 때에도 상기 실시예1 내지 실시예4와 동등한 수준의 물성을 갖는 폴리아마이드-이미드 필름을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[183] 또한 상기 표4의 실시예6의 결과를 통해 본 발명에 따르면 규모가 커지더라도 만족할만한 수준의 물성을 갖는 폴리아마이드-이미드 필름을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[184] 이상으로 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명하였는바, 본 발명의 권리범위는 상술한 실시예에 한정되지 않으며, 다음의 특허청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 포함된다.

[185] [부호의 설명]

[186] 100: 디스플레이 패널

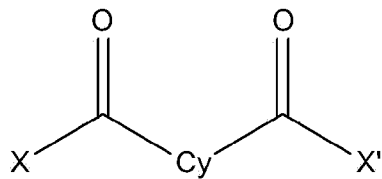
[187] 200: 커버 윈도우

- [188] 300: 편광판
- [189] 400: 터치 패널
- [190] 500: 하드 코팅층
- [191]

청구범위

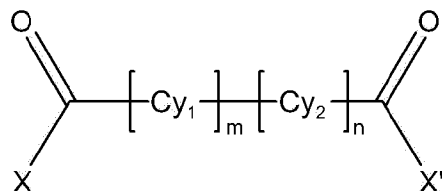
- [청구항 1] 방향족 디아민(aromatic diamine), 방향족 디안하이드라이드(aromatic dianhydride), 제1방향족 디카르보닐 화합물(first aromatic dicarbonyl compound) 및 제2방향족 디카르보닐 화합물(second aromatic dicarbonyl compound)의 공중합체이고,
 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물은 하기의 화학식 3으로 표시되고,
 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 하기의 화학식 4로 표시되고,
 상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물보다 더 많은 수의 방향족 고리를 포함하는 폴리아마이드-이미드 필름.

[화학식 3]



여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy은 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이다.

[화학식 4]



여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy1 및 상기 Cy2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이고, m은 0 내지 5의 정수이며, n은 0 내지 5의 정수이고, m+n은 1이상이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 화학식 3에서 상기 Cy는 치환 또는 비치환된 1환의 방향족 고리인 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 화학식 4에서 상기 Cy1 및 상기 Cy2는 치환 또는 비치환된 1환의 방향족 고리이고, m+n이 2이상인 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 4] 제2항에 있어서, 상기 화학식 4에서 상기 Cy1 또는 상기 Cy2는 2환의 방향족 고리인 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
 상기 공중합체는 상기 방향족 디아민과 상기 방향족 디안하이드라이드로부터 유래하는 이미드(imide) 단위구조와,

상기 방향족 디아민과 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물로부터 유래되거나, 상기 방향족 디아민과 제2방향족 디카르보닐 화합물로부터 유래되는 아마이드(amide) 단위구조를 포함하고, 상기 공중합체의 단위구조 100mol% 중 상기 아마이드 단위구조가 50mol% 내지 80mol%인 폴리아마이드-이미드 필름.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 공중합체의 단위구조 100mol% 중 상기 아마이드 단위구조가 60mol% 내지 70mol%인 폴리아마이드-이미드 필름.

[청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 방향족 디아민은
2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노바이페닐(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminodiphenyl, TFDB)이고,
상기 방향족 디안하이드라이드는
2,2-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판
디안하이드라이드(2,2'-Bis-(3,4-Dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride, 6-FDA)인 폴리아마이드-이미드 필름.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 제1방향족 디카르보닐 화합물은
테레프탈로일클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC)이고,
상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은
1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(1,1-biphenyl-4,4-dicarbonyl dichloride, BPDC), 2,6-나프탈렌 디카르보닐디클로라이드(2,6-naphthalene dicarbonyl dichloride, NADOC) 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 폴리아마이드-이미드 필름.

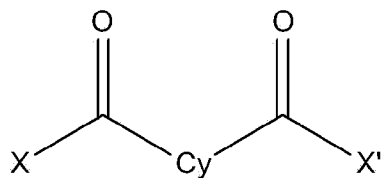
[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 아마이드 단위구조 100mol% 중
1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(BPDC)로부터 유래된
단위구조가 50mol% 내지 70mol%인 폴리아마이드-이미드 필름.

[청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 아마이드 단위구조 100mol% 중 2,6-나프탈렌
디카르보닐디클로라이드(NADOC)로부터 유래된 단위구조가 50mol%
내지 70mol%인 폴리아마이드-이미드 필름.

[청구항 11] 제5항에 있어서,
두께 20 μ m 내지 100 μ m 기준,
표면경도가 H 내지 4H인 폴리아마이드-이미드 필름.

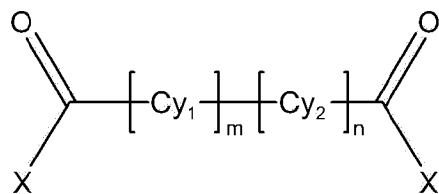
[청구항 12] 제11항에 있어서,
두께 20 μ m 내지 100 μ m 기준,
550nm에서 측정한 투과도가 89% 이상이고, 헤이즈가 1% 미만인

- 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
두께 $20\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 기준,
황색도(YI)가 3 이하인 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
두께 $20\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 기준,
황색도(YI)가 3 이하인 폴리아마이드-이미드 필름.
- [청구항 15] 방향족 디아민(aromatic diamine), 방향족 디안하이드라이드(aromatic dianhydride), 제1방향족 디카르보닐 화합물(first aromatic dicarbonyl compound) 및 제2방향족 디카르보닐 화합물(second aromatic dicarbonyl compound)의 공중합체이고,
상기 제1방향족 디카르보닐 화합물은 하기의 화학식 3으로 표시되고,
상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 하기의 화학식 4로 표시되고,
상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물보다 더 많은 수의 방향족 고리를 포함하고,
두께 $20\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 기준으로, 550nm 에서 측정한 투과도가 89% 이상이고, 헤이즈가 1% 미만이고, 황색도(YI)가 3 이하이고, 인장강도가 5.0GPa 이상인 폴리아마이드-이미드 필름을 포함하는 커버 윈도우.
[화학식 3]



여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy은 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이다.

[화학식 4]



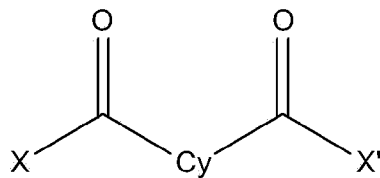
여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy1 및 상기 Cy2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이고, m은 0 내지 5의 정수이며, n은 0 내지 5의 정수이고, m+n은 1 이상이다.

- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 폴리아마이드-이미드 필름의 인장강도가 두께 $20\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 기준으로 6GPa 이상인 커버 윈도우.

[청구항 17] 제16항에 있어서, 상기 폴리아마이드-이미드 필름의 표면 경도는 두께 20 μm 내지 100 μm 기준으로 H 내지 4H인 커버 윈도우.

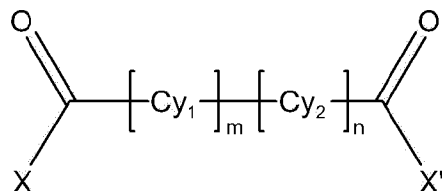
[청구항 18] 디스플레이 패널; 및
상기 디스플레이 패널 상에 배치되는 커버 윈도우를 포함하고,
상기 커버 윈도우는 폴리아마이드-이미드 필름을 포함하고,
상기 폴리아마이드-이미드 필름은
방향족 디아민(aromatic diamine), 방향족 디안하이드라이드(aromatic dianhydride), 제1방향족 디카르보닐 화합물(first aromatic dicarbonyl compound) 및 제2방향족 디카르보닐 화합물(second aromatic dicarbonyl compound)의 공중합체이고,
상기 제1방향족 디카르보닐 화합물은 하기의 화학식 3으로 표시되고,
상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 하기의 화학식 4로 표시되고,
상기 제2방향족 디카르보닐 화합물은 상기 제1방향족 디카르보닐 화합물보다 더 많은 수의 방향족 고리를 포함하고,
두께 20 μm 내지 100 μm 기준으로, 550nm에서 측정한 투과도가 89% 이상이고, 헤이즈가 1% 미만이고, 황색도(YI)가 3 이하이고, 인장강도가 5.0Gpa 이상인 디스플레이 장치.

[화학식 3]



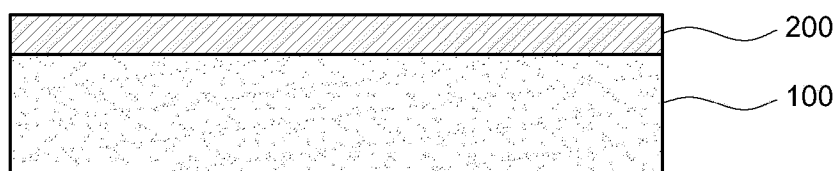
여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy은 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이다.

[화학식 4]

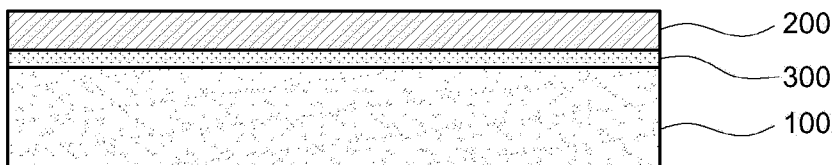


여기서, 상기 X, X'는 서로 같거나 다른 할로젠 이온이고, 상기 Cy1 및 상기 Cy2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 1 내지 4환의 방향족 고리이고, m은 0 내지 5의 정수이며, n은 0 내지 5의 정수이고, m+n은 1 이상이다.

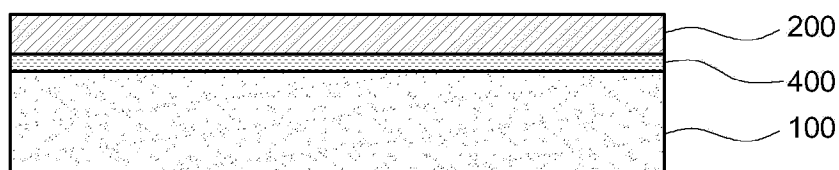
[도1]



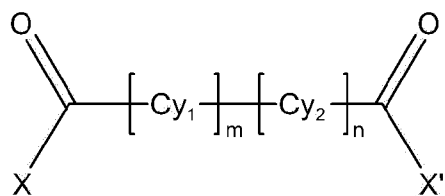
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/003889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/14(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, G02F 1/1337(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 73/14; C08L 79/08; C08G 73/10; C08J 5/18; B32B 15/08; G02F 1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: diamine, dianhydride, aromatic dicarbonyl compound, polyamide-imide, transparent, 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminodiphenyl(TFDB), 2,2'-Bis-(3,4-Dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride(6-FDA), terephthaloyl chloride(TPC), 1,1-biphenyl-4,4-dicarbonyl dichloride(BPDC), 2,6-naphthalene dicarbonyl dichloride(NADOC)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0029129 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 22 March 2013 See paragraphs [0089], [0090], [0093], [0209]-[0214], [0225], [0228], [0229], [0254], [0261], [0270].	1-18
A	KR 10-2013-0071650 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 01 July 2013 See claims 1-12.	1-18
A	KR 10-2015-0077177 A (DOOSAN CORPORATION) 07 July 2015 See claims 1-11.	1-18
A	KR 10-2005-0113384 A (LS CORP.) 02 December 2005 See claims 1-6.	1-18
A	KR 10-2013-0091217 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 16 August 2013 See claims 1-20	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 JULY 2017 (19.07.2017)

Date of mailing of the international search report

19 JULY 2017 (19.07.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/003889

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0029129 A	22/03/2013	EP 2540760 A1	02/01/2013
		EP 2540760 B1	03/02/2016
		JP 2012-241196 A	10/12/2012
		JP 5856011 B2	09/02/2016
		KR 10-1523730 B1	29/05/2015
		US 2012-0296050 A1	22/11/2012
		US 2016-0039977 A1	11/02/2016
		US 9163118 B2	20/10/2015
		US 9200117 B2	01/12/2015
KR 10-2013-0071650 A	01/07/2013	NONE	
KR 10-2015-0077177 A	07/07/2015	KR 10-2016-0003606 A	11/01/2016
KR 10-2005-0113384 A	02/12/2005	CN 1701953 A	30/11/2005
		JP 2005-335361 A	08/12/2005
		JP 4246127 B2	02/04/2009
		KR 10-0581120 B1	16/05/2006
		KR 10-0584953 B1	29/05/2006
		KR 10-0586107 B1	07/06/2006
		KR 10-0586108 B1	07/06/2006
		KR 10-0586109 B1	07/06/2006
		TW 200538273 A	01/12/2005
KR 10-2013-0091217 A	16/08/2013	TW I305514 B	21/01/2009
		US 2005-0266249 A1	01/12/2005
		US 2013-0203937 A1	08/08/2013
		US 9051425 B2	09/06/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 73/14(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, G02F 1/1337(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 73/14; C08L 79/08; C08G 73/10; C08J 5/18; B32B 15/08; G02F 1/1337

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 디아민, 디안하이드라이드, 방향족 디카르보닐 화합물, 폴리아마이드-이미드, 투명, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노바이페닐(TFDB), 2,2'-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6-FDA), 테레프탈로일 클로라이드(TPC), 1,1-비페닐-4,4-디카르보닐디클로라이드(BPDC), 2,6-나프탈렌 디카르보닐디클로라이드(NADOC)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0029129 A (삼성전자주식회사) 2013.03.22 단락 [0089], [0090], [0093], [0209]-[0214], [0225], [0228], [0229], [0254], [0261], [0270] 참조.	1-18
A	KR 10-2013-0071650 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2013.07.01 청구항 1-12 참조.	1-18
A	KR 10-2015-0077177 A (주식회사 두산) 2015.07.07 청구항 1-11 참조.	1-18
A	KR 10-2005-0113384 A (엘에스전선 주식회사) 2005.12.02 청구항 1-6 참조.	1-18
A	KR 10-2013-0091217 A (삼성전자주식회사) 2013.08.16 청구항 1-20 참조.	1-18

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 07월 19일 (19.07.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 07월 19일 (19.07.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이기철

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0029129 A	2013/03/22	EP 2540760 A1 EP 2540760 B1 JP 2012-241196 A JP 5856011 B2 KR 10-1523730 B1 US 2012-0296050 A1 US 2016-0039977 A1 US 9163118 B2 US 9200117 B2	2013/01/02 2016/02/03 2012/12/10 2016/02/09 2015/05/29 2012/11/22 2016/02/11 2015/10/20 2015/12/01
KR 10-2013-0071650 A	2013/07/01	없음	
KR 10-2015-0077177 A	2015/07/07	KR 10-2016-0003606 A	2016/01/11
KR 10-2005-0113384 A	2005/12/02	CN 1701953 A JP 2005-335361 A JP 4246127 B2 KR 10-0581120 B1 KR 10-0584953 B1 KR 10-0586107 B1 KR 10-0586108 B1 KR 10-0586109 B1 TW 200538273 A TW I305514 B US 2005-0266249 A1	2005/11/30 2005/12/08 2009/04/02 2006/05/16 2006/05/29 2006/06/07 2006/06/07 2006/06/07 2005/12/01 2009/01/21 2005/12/01
KR 10-2013-0091217 A	2013/08/16	US 2013-0203937 A1 US 9051425 B2	2013/08/08 2015/06/09