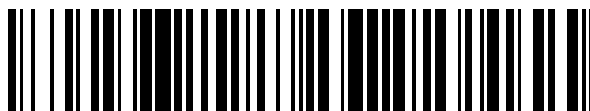


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 425**

51 Int. Cl.:

C08J 3/12 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2011 PCT/KR2011/002172**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2011 WO11122842**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2011 E 11763014 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2553001**

54 Título: **Polvo y película de poliimida**

30 Prioridad:

30.03.2010 KR 20100028369

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.02.2020

73 Titular/es:

**KOLON INDUSTRIES, INC. (100.0%)
110, Magokdong-ro, Gangseo-gu
Seoul 07793 , KR**

72 Inventor/es:

**JEONG, YOUNG HAN y
PARK, HYO JUN**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro María

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 741 425 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polvo y película de poliimida

[Campo técnico]

5 La presente invención se refiere a un polvo de poliimida así como a una película de poliimida que es incolora y transparente y presenta una excelente resistencia térmica.

[Antecedentes]

10 La resina de poliimida es una resina insoluble e infusible con una resistencia térmica súper alta y excelentes propiedades, tales como una resistencia a la oxidación térmica, una propiedad de resistencia térmica, una resistencia a la radiación, una propiedad a baja temperatura y una resistencia química. Por lo tanto, la resina de poliimida se utiliza en numerosos sectores, como materiales de resistencia térmica del estado de la técnica, por ejemplo, materiales para automóviles, materiales para vuelo, materiales para vehículos espaciales y materiales electrónicos, por ejemplo, un revestimiento aislante, una película aislante, un semiconductor, una película protectora de electrodos de TFT-LCD, y también se viene utilizando recientemente en una película de electrodos transparente mediante el recubrimiento sobre una superficie o conteniendo una carga conductora en una película y material de visualización, como una fibra óptica o película de alineación de cristal líquido.

20 Sin embargo, la resina de poliimida común se vuelve marrón o amarilla debido a la alta densidad del anillo aromático, de modo que tiene una baja transmitancia en una zona de rayos visibles y es un color que se asocia con el amarillo, lo que hace que disminuya la transmitancia óptica. Por lo tanto, la resina de poliimida común es difícil de usar en un sector donde se requiera transparencia.

25 Por lo tanto, se están realizando diversos esfuerzos para mejorar el color y la transmitancia de la película de poliimida común pero la resistencia térmica parece disminuir en proporción a la mejora del color y la transmitancia de la película.

30 Además, se requiere el suministro de una película transparente que tenga una alta resistencia térmica, además de una diversificación de la función en el uso de diversos materiales electrónicos eléctricos a los que se aplica la película de poliimida.

35 El documento US 5.649.045 A se dirige a estructuras de guía de onda óptica de poliimida que comprenden un núcleo dentro de un revestimiento en el que al menos uno del núcleo o el revestimiento es una poliimida que contiene 6FDA.

40 El documento WO 2009/017330 A1 se refiere a una película de poliimida que tiene un coeficiente específico de expansión térmica.

El documento WO 2009/028862 A1 se dirige a una película de poliimida que se fabrica a partir de un copolímero de un dianhídrido aromático y una diamina aromática y tiene un coeficiente específico de expansión térmica lineal y un índice de amarilleamiento.

45 El documento US 2005/0221023 A1 se publica el 6 de octubre de 2005 con una prioridad JP 2003-4896 del 10 de enero de 2003 y se refiere a una película de poliimida que tiene una anisotropía óptica biaxial y que comprende poliimida que tiene una relación de imidización del 98 % al 100 %.

[Divulgación]

50 **[Problema técnico]**

La presente invención tiene por objeto proporcionar una película de poliimida que tiene una excelente resistencia térmica y también una transparencia satisfactoria.

55 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un polvo de poliimida tal como se define en la reivindicación 1. Realizaciones ventajosas del polvo de poliimida se definen en las reivindicaciones 2 a 6. El procedimiento de producción de un polvo de polímero se define en la reivindicación 7.

60 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona una película de poliimida tal como se define en la reivindicación 8. Realizaciones ventajosas de la película de poliimida se definen en las reivindicaciones 9 a 15.

La película de poliimida de acuerdo con una realización de la presente invención tiene una buena transparencia y también una excelente resistencia térmica, disminuyendo así los cambios dimensionales de acuerdo con la tensión

térmica, de modo que se espera que sea útil como película conductora transparente, sustrato de TFT, o sustrato de circuito de impresión flexible.

[Solución técnica]

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle como sigue:

El polvo de poliimida de la presente invención es la imida del ácido poliámico que se obtiene polimerizando la diamina y el dianhídrido de ácido en términos de satisfacer la resistencia térmica y asegurar la transparencia, en la que el grado de imidización no puede ser inferior al 80 % y el incremento del índice de refracción específico (dn/dc) que se define de la siguiente manera puede ser de 0,100 a 0,1800.

Incremento del índice de refracción específico (dn/dc): es el valor que de una tasa de cambio del índice de refracción de acuerdo con la tasa de cambio de la concentración de solución diluida se diferencia y se mide dentro del intervalo de 0,001 a 0,1 g/ml, que es una sección de cambio de concentración al detectar un índice de refracción mediante la inyección del polvo de poliimida en un estado de solución diluida en un disolvente orgánico dentro de la celda de flujo del refractómetro diferencial.

Ejemplos de un procedimiento de medición de un peso molecular absoluto para la medición del peso molecular del polímero pueden incluir un procedimiento de medición del peso molecular absoluto usando una dispersión de luz en una solución de polímero.

La dispersión de la luz se produce a través de una cadena de polímero en la solución de polímero porque el tamaño de la bobina del polímero es más pequeño que la longitud de onda de la luz o similar a la longitud de onda de la luz y también la cadena de polímero está polarizada por un campo eléctrico de luz incidente. El grado de dispersión no es proporcional a la cantidad de material que genera la dispersión y la dispersión debida a partículas más grandes es demasiado fuerte en comparación con la dispersión debida a partículas más pequeñas cuando el dispersor está presente en la misma cantidad. Por lo tanto, el grado de dispersión de la luz se ve afectado por el tamaño de la partícula, de modo que se puede obtener información sobre el peso molecular del polímero utilizando el grado de dispersión de la luz. Además, cuando la luz pasa a través de la solución de polímero diluido, el índice de refracción de cuyo disolvente es diferente del índice de refracción del polímero que se disuelve en el disolvente, la luz se dispersará de acuerdo con la fuerza que depende del tamaño y la concentración del polímero que se disuelve además de la diferencia entre los índices de refracción del polímero y el disolvente. Si la solución de polímero es la solución diluida suficiente, la intensidad de la luz dispersada se indicará en el nivel total de contribución para la dispersión que genera cada bobina de polímero que está bien separada en una solución. La razón es que la fuerza de la luz que se dispersa por cada bobina de polímero en cualquier dirección es proporcional al cuadrado del tamaño del vector de la onda de luz que se dispersa cuando el tamaño de las bobinas de polímero disueltas es isotropía si es mucho menor que la longitud de onda de luz o polaridad igual en todas las direcciones.

Para calcular la información sobre el peso molecular por la dispersión de luz indicada anteriormente, primero se debe determinar una constante del valor del índice de refracción de acuerdo con la concentración de cada polímero; y la constante del valor del índice de refracción de acuerdo con la concentración es el valor involucrado en la relación molar de monómeros que componen el dianhídrido de ácido que se usa para polimerizar un precursor de poliimida, y es relevante para el valor intrínseco del material.

Sin embargo, para el polvo de poliimida o la película de poliimida, la preparación de la muestra de acuerdo con la concentración es generalmente difícil por disolución de la muestra en un disolvente orgánico, y también la medición del índice de refracción es difícil porque la solución de polímero no es fácil de preparar debido a la presencia de muchos anillos aromáticos. Cuando se presentan muchos anillos aromáticos, aparece el polímero coloreado.

En este sentido, el polvo de poliimida que tiene un incremento de índice de refracción específico (dn/dc) de 0,100 a 0,180 que se proporciona de acuerdo con una realización de la presente invención tiene un peso molecular adecuado y una distribución adecuada de peso molecular para tener buena transparencia y resistencia térmica.

Cuando el incremento del índice de refracción específico (dn/dc) del polvo de poliimida es inferior a 0,100, la resistencia térmica disminuye; cuando es superior a 0,180, la transparencia disminuye, por lo que el intervalo anterior es preferible cuando se atiende al equilibrio entre las dos propiedades, y preferiblemente el incremento del índice de refracción específico (dn/dc) es de 0,100 a 0,1300.

Además, el polvo de poliimida de acuerdo con la presente invención es bueno en términos de estabilidad de almacenamiento cuando el grado de imidización no es inferior al 80 %. Cuando el grado de imidización del polvo de poliimida es inferior al 80 %, puede haber un problema con la estabilidad de almacenamiento.

Ejemplos de un procedimiento de obtención del polvo de poliimida que esté conforme con el grado de imidización y el incremento del índice de refracción específico (dn/dc) como se mencionó anteriormente pueden depender de la selección del monómero, el control del contenido de monómero, el orden de polimerización, el procedimiento de polimerización y también pueden depender de un procedimiento de precipitación para obtener el polvo.

Por ejemplo, el polvo de poliimida de acuerdo con una realización de la presente invención puede obtenerse a partir de la imidificación del ácido poliámico que se obtiene polimerizando la diamina y el dianhídrido de ácido.

5 Teniendo en cuenta la transparencia, el dianhídrido de ácido incluye preferiblemente dianhídrido de 2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6-FDA). Y también se puede incluir adicionalmente uno o más seleccionados del grupo que consiste en anhídrido de 4-(2,5-dioxotetrahidrofurano-3)-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno-1,2-dicarboxílico (TDA) y 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi) bis(anhídrido ftálico) (HBDA). Considerando la resistencia térmica, más
10 preferiblemente, uno o más de uno seleccionado del grupo que consiste en dianhídrido piromelítico (PMDA), dianhídrido bifeniltetracarboxílico (BPDA) y dianhídrido oxidftálico (ODPA) pueden usarse conjuntamente.

La cantidad de uso de 6-FDA en el dianhídrido de ácido puede ser preferiblemente del 30 al 100 % en moles en términos de la expresión de la transparencia sin inhibir otras propiedades, por ejemplo, la resistencia térmica.

15 La diamina incluye 2,2'-bis(trifluorometil)-4,4'-diaminobifenilo (2,2'-TFDB). La diamina puede incluir además uno o más de uno seleccionado del grupo que consiste en 2,2-bis [4-(4-aminofenoxi)-fenil] propano (6HMDA), 3,3'-bis(trifluorometil)-4,4'-diaminofenil (3,3'-TFDB), 4,4'-bis (3-aminofenoxi) difenilsulfona (DBSDA), bis (3-aminofenil) sulfona (3DDS), bis (4-aminofenil) sulfona (4DDS), 1,3-bis (3-aminofenoxi) benceno (APB-133), 1,4-bis (4-aminofenoxi) benceno (APB-134), 2,2'-bis [3 (3-aminofenoxi) fenil] hexafluoropropano (3-BDAF), 2,2'-bis [4 (4-aminofenoxi) fenil] hexafluoropropano (4-BDAF), 2,2'-bis (3-aminofenil) hexafluoropropano (3,3'-6F), 2,2'-bis(4-aminofenil) hexafluoropropano (4,4'-6F) y oxidianilina (ODA), y 2,2'-TFDB en las diaminas pueden incluirse
20 preferiblemente en términos del volumen libre apropiado asegurado por la cadena lateral.

Más preferiblemente, se puede incluir 2,2'-TFDB en diaminas totales en 20 a 100 % en moles en términos del mantenimiento de la transparencia a través del volumen libre asegurado por la cadena lateral.
25

La solución del ácido poliámico se prepara disolviendo y haciendo reaccionar la cantidad equimolar del componente de dianhídrido de ácido anterior y el componente de diamina en un disolvente.

30 Las condiciones de reacción no están limitadas específicamente, pero la temperatura de la reacción es preferiblemente -20~80 °C; y el tiempo de polimerización es de 1 a 24 horas y preferiblemente de 8 a 12 horas. Además, una atmósfera inerte, como argón, nitrógeno es más preferible al reaccionar.

Ejemplos del disolvente (en adelante denominado primer disolvente) para polimerizar la solución de los monómeros anteriores no están limitados específicamente si es posible disolver el ácido poliámico. Uno o más disolventes polares seleccionados del grupo que consiste en m-cresol, n-metil-2-pirolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAC), dimetilsulfóxido (DMSO), acetona, acetato de dietilo se usan como disolventes de reacción conocidos. Por encima de esto, se puede usar una solución de bajo punto de ebullición, como tetrahidrofurano (THF) y cloroformo, y un disolvente de baja absorción, como la γ -butirolactona.
40

El contenido de primer disolvente no está limitado específicamente, pero el contenido de primer disolvente es preferiblemente del 50 % al 95 % en peso, y más preferiblemente del 70 % al 90 % en peso en la solución total del ácido poliámico para obtener el apropiado peso molecular y la viscosidad adecuada de la solución del ácido poliámico.
45

Un procedimiento para preparar el polvo de poliimida usando los monómeros anteriores comprende: obtener una solución de un ácido poliámico polimerizando una diamina y un dianhídrido de ácido en un primer disolvente, en el que la diamina incluye 2,2'-bis (trifluorometil)-4,4'-diaminobifenilo; preparar una solución que contiene una imida imidizando la solución del ácido poliámico obtenido de la etapa anterior; precipitar añadiendo un segundo disolvente a la solución que contiene la imida; y filtrar y secar el sólido precipitado en la etapa anterior.
50

En este momento, la polaridad del segundo disolvente puede ser menor que la del primer disolvente porque es el disolvente para precipitar el sólido de resina.

55 El segundo disolvente se selecciona del grupo que consiste en agua, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, etilenglicol, trietilenglicol, alcohol 2-butílico, alcohol 2-propílico, alcohol 2-hexílico, alcohol ciclofenílico, alcohol ciclohexílico, fenol, alcohol t-butílico.

Mientras tanto, la resistencia térmica de la poliimida puede controlarse en última instancia controlando el orden de inyección de los monómeros, y por ejemplo, puede ser preferible que finalmente se inyecte 6-FDA en el dianhídrido de ácido para polimerizar de modo que el peso molecular se incremente, teniendo el polvo de poliimida un peso molecular absoluto más alto, para el mismo tiempo de polimerización en comparación con el supuesto de inyección inicial. Consecuentemente, la resistencia térmica de la película se puede controlar controlando el orden de inyección de los monómeros de modo que la resistencia térmica se puede mejorar más en el caso del polvo de poliimida que
60 tiene un peso molecular absoluto grande.
65

Además, la resistencia térmica de la película se puede controlar de acuerdo con el tiempo de polimerización, de modo que si se aumenta el tiempo de polimerización, se puede aumentar el valor del peso molecular absoluto. Sin embargo, por encima de cierto tiempo de polimerización, el valor del peso molecular absoluto se reduce nuevamente de modo que cuando el tiempo de la polimerización es excesivamente largo, el peso molecular absoluto disminuirá debido a una despolimerización.

Por lo tanto, cuando el tiempo de polimerización es excesivamente largo, la estabilidad térmica (CTE) puede deteriorarse debido a la disminución del peso molecular, mientras que cuando el tiempo de polimerización es excesivamente corto, la distribución del peso molecular (PDI) se ensanchará excesivamente como para que pueda aparecer la propiedad mecánica de la película. Por lo tanto, el tiempo de polimerización puede ser preferiblemente de 1 a 24 horas, y más preferiblemente de 8 a 12 horas, teniendo de ese modo el peso molecular absoluto y la distribución de peso molecular absoluto apropiados de modo que se pueda obtener al mismo tiempo un polvo de poliimida que satisfaga la resistencia térmica y la transparencia.

Cuando se imidiza inyectando el agente de conversión química a la solución del ácido poliámico, el grado de imidización no es inferior al 80 %, y preferiblemente no inferior al 85% en términos de propiedades ópticas y mecánicas, y resistencia térmica.

Para la condición de secado después de filtrar el sólido de resina de poliimida obtenido, preferiblemente la temperatura es 50~120 °C y el tiempo es 3~24 horas considerando el punto de ebullición del segundo disolvente.

Mientras tanto, otra realización de acuerdo con la presente invención proporciona la película de poliimida que tiene el incremento de índice de refracción específico (dn/dc) de 0,100 a 0,1800, en la que la película de poliimida se obtiene al moldear la imida del ácido poliámico que se obtiene polimerizando la diamina y el dianhídrido de ácido, en donde la diamina incluye 2,2'-bis (trifluorometil) -4,4'-diaminobifenilo, y el incremento del índice de refracción específico (dn/dc) se define como sigue:

Incremento del índice de refracción específico (dn/dc): es el valor que de una tasa de cambio del índice de refracción de acuerdo con la tasa de cambio de la concentración de la solución diluida se diferencia y se mide dentro del intervalo de 0,001 a 0,1 g/ml que es una sección de cambio de concentración al detectar un índice de refracción mediante la inyección de la película de poliimida en un estado de solución diluida en un disolvente orgánico dentro de la celda de flujo del refractómetro diferencial.

Como se mencionó anteriormente, en el caso de la película de poliimida, la medición del cambio del valor del índice de refracción de acuerdo con la concentración es generalmente difícil debido a la dispersión de la luz porque la solución de polímero puede no prepararse fácilmente debido a la presencia de muchos anillos aromáticos. Cuando se presentan muchos anillos aromáticos, aparece la película de poliimida coloreada.

En este sentido, la película de poliimida con el incremento del índice de refracción específico (dn/dc) de 0,100 a 0,180 que se proporciona de acuerdo con una realización de la presente invención tiene buena transparencia y resistencia térmica. Más preferiblemente, la película de poliimida que tiene 0,100 a 0,1300 de incremento del índice de refracción específico (dn/dc) puede ser preferible en términos de transparencia y resistencia térmica.

Cuando el incremento del índice de refracción específico (dn/dc) de la película de poliimida es menor que 0,100, la resistencia térmica disminuye; cuando excede de 0,180, la transparencia disminuye, por lo que el intervalo anterior es preferible cuando se considera el equilibrio entre las dos propiedades, y preferiblemente el incremento del índice de refracción específico (dn/dc) es de 0,100 a 0,1300.

Además, la película de poliimida de acuerdo con la presente invención es buena en términos de propiedad óptica y mecánica y de resistencia térmica cuando el grado de imidización no es inferior al 95 %.

Cuando el grado de imidización de la película de poliimida es inferior al 95 %, puede haber un problema con la propiedad óptica y mecánica y la resistencia térmica.

Además, la película de poliimida de acuerdo con una realización de la presente invención puede tener preferiblemente un grado de amarilleamiento de no más de 4,5 referido a un espesor de película de 50~100 µm para asegurar la transparencia.

Además, la transmitancia media que se mide entre 400 y 740 nm usando un espectrofotómetro UV referida a un espesor de película de 50~100 µm es preferiblemente no menos del 85 %. Si la transmitancia media que se mide entre 400 y 740 nm utilizando un espectrofotómetro UV referida a un espesor de película de 50~100 µm es inferior al 85 %, puede haber un problema tal que no se pueda mostrar el efecto visual adecuado para usarla como pantalla.

Además, para la película de poliimida de acuerdo con una realización de la presente invención, preferiblemente el valor de L no es inferior a 90, el valor de a no es superior a 5 y el valor de b no es superior a 5 cuando se mide una

coordenada de color usando un espectrofotómetro UV referidos a un espesor de película de 50~100 μm , diferenciándose de la película de poliimida coloreada común.

Además, considerando el efecto sobre el cambio dimensional, el coeficiente medio de expansión térmica lineal (CTE) de la película de poliimida es preferible no más de 70 $\text{ppm}/^\circ\text{C}$, en el que el coeficiente medio de expansión térmica lineal (CTE) se mide dentro del intervalo de 50 a 250 $^\circ\text{C}$ utilizando el análisis termomecánico referido a un espesor de película de 50~100 μm . Si el coeficiente de expansión térmica lineal es mayor que el valor anterior, puede conducir al cambio dimensional porque el coeficiente de expansión térmica lineal se está volviendo excesivamente grande y la diferencia con el coeficiente de expansión térmica lineal de una lámina de metal se vuelve grande cuando se prepara una película adhesiva.

Preferentemente, el coeficiente medio de expansión térmica lineal (CTE) puede ser de 15 $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ a 60 $\text{ppm}/^\circ\text{C}$.

A continuación, se describirán en detalle ejemplos de la presente invención como sigue.

<Ejemplo 1>

Mientras un nitrógeno pasaba a través del reactor de 1 L que comprende un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un termostato y un enfriador como reactor, 587,54 g de N,N-dimetilacetamida (DMAc) se introdujeron en el reactor, y entonces la temperatura del reactor se ajustó a 25 $^\circ\text{C}$. Y luego, se disolvieron 64,046 g (0,2 mol) de TFDB y se mantuvieron a 25 $^\circ\text{C}$. Al reactor, se añadieron 71,08 g (0,16 mol) de 6FDA y se agitó durante 1 hora para disolver completamente 6FDA. En este momento, la temperatura de la solución se mantuvo a 25 $^\circ\text{C}$. Y, se añadieron 11,76 g (0,04 mol) de BPDA y entonces se obtuvo la solución del ácido poliámico que tenía la concentración sólida de 20 % en peso.

La solución del ácido poliámico se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas; Se inyectaron 31,64 g de piridina y 40,91 g de anhídrido acético y se agitó durante 30 minutos; y después de agitar nuevamente a 80 $^\circ\text{C}$ durante 1 hora, se enfrió a temperatura ambiente; se inyectó lentamente en el recipiente que contenía 20 L de metanol para precipitar; el sólido precipitado se filtró y se molió; y luego se secó a 80 $^\circ\text{C}$ al vacío durante 6 horas para obtener 120 g del polvo sólido (el grado de imidización fue del 28 %).

<Ejemplo 2>

Mientras un nitrógeno pasaba a través del reactor de 1 L que comprende un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un termostato y un enfriador como reactor, se introdujeron 587,54 g de N,N-dimetilacetamida (DMAc) en el reactor, y entonces la temperatura del reactor se ajustó a 25 $^\circ\text{C}$. Y luego, se disolvieron 64,046 g (0,2 mol) de TFDB y se mantuvieron a 25 $^\circ\text{C}$. Al reactor, se añadieron 11,76 g (0,04 mol) de BPDA y se agitó durante 1 hora para disolver completamente BPDA. En este momento, la temperatura de la solución se mantuvo a 25 $^\circ\text{C}$. Y, se añadieron 71,08 g (0,16 mol) de 6FDA y entonces se obtuvo la solución del ácido poliámico que tenía la concentración sólida de 20 % en peso.

La solución del ácido poliámico se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas; se inyectaron 31,64 g de piridina y 40,91 g de anhídrido acético y se agitó durante 30 minutos; y después de agitar nuevamente a 80 $^\circ\text{C}$ durante 1 hora, se enfrió a temperatura ambiente; se inyectó lentamente en el recipiente que contenía 20 L de metanol para precipitar; el sólido precipitado se filtró y se molió; y luego se secó a 80 $^\circ\text{C}$ al vacío durante 6 horas para obtener 90 g del polvo sólido (el grado de imidización fue del 80 %).

<Ejemplo 3>

Mientras un nitrógeno pasaba a través del reactor de 1 L que comprende un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un termostato y un enfriador como reactor, se introdujeron 587,54 g de N,N-dimetilacetamida (DMAc) en el reactor, y entonces la temperatura del reactor se ajustó a 25 $^\circ\text{C}$. Y luego, se disolvieron 64,046 g (0,2 mol) de TFDB y se mantuvieron a 25 $^\circ\text{C}$. Al reactor, se añadieron 11,76 g (0,04 mol) de BPDA y se agitó durante 1 hora para disolver completamente BPDA. En este momento, la temperatura de la solución se mantuvo a 25 $^\circ\text{C}$. Y, se añadieron 71,08 g (0,16 mol) de 6FDA y entonces se obtuvo la solución del ácido poliámico que tenía la concentración sólida de 20 % en peso.

La solución del ácido poliámico se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas; se inyectaron 31,64 g de piridina y 40,91 g de anhídrido acético y se agitó durante 30 minutos; y después de agitar nuevamente a 80 $^\circ\text{C}$ durante 1 hora, se enfrió a temperatura ambiente; se inyectó lentamente en el recipiente que contenía 20 L de metanol para precipitar; el sólido precipitado se filtró y se molió; y luego se secó a 80 $^\circ\text{C}$ al vacío durante 6 horas para obtener 126 g del polvo sólido (el grado de imidización fue del 82 %).

<Ejemplo 4>

- Mientras un nitrógeno pasaba a través del reactor de 1 L que comprende un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un termostato y un enfriador como reactor, se introdujeron 587,54 g de N,N-dimetilacetamida (DMAC) en el reactor, y entonces la temperatura del reactor se ajustó a 25 °C. Y luego, se disolvieron 64,046 g (0,2 mol) de TFDB y se mantuvieron a 25 °C. Al reactor, se añadieron 11,76 g (0,04 mol) de BPDA y se agitó durante 1 hora para disolver completamente BPDA. En este momento, la temperatura de la solución se mantuvo a 25 °C. Y, se añadieron 71,08 g (0,16 mol) de 6FDA y entonces se obtuvo la solución del ácido poliámico que tenía la concentración sólida de 20 % en peso.
- La solución del ácido poliámico se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas; se inyectaron 31,64 g de piridina y 40,91 g de anhídrido acético y se agitó durante 30 minutos; y después de agitar nuevamente a 80 °C durante 1 hora, se enfrió a temperatura ambiente; se inyectó lentamente en el recipiente que contenía 20 L de metanol para precipitar; el sólido precipitado se filtró y se molió; y luego se secó a 80 °C al vacío durante 6 horas para obtener 125 g del polvo sólido (el grado de imidización fue del 83 %).
- Los datos sobre el polímero se recogieron usando el siguiente procedimiento sobre los polvos de poliimida que se obtuvieron en los Ejemplos 1 a 4 anteriores.
- (1) Aparato y procedimiento de análisis
- Aparato de análisis GPC y MALS: GPC - Bomba de agua HPLC binaria 1525; Detector IR: Wyatt optilab rEX; MALS - Wyatt Dawn 8+; Columna - μ - Styragel HT Lineal (7,8*300 mm) 2EA, Styragel HT 6E.
- (2) Procedimiento de pretratamiento de la muestra
- Se pesaron 0,05 g de los polvos que se obtuvieron en los Ejemplos 1 a 4 anteriores y se disolvieron en 10 ml de DMF (que contenía 0,05 % de LiCl). Las soluciones de DMF que contenían el polvo se añadieron a un horno a 50 °C y se disolvieron durante 2 horas mientras se agitaban. Después de disolver completamente la muestra, se filtró con un filtro de jeringa de 0,45 μ m y luego se instaló en el muestreador automático MALS.
- (3) Procedimiento de análisis
- Volumen de inyección: 400 μ l
 Temperatura de inyección: 50 °C
 Caudal: 1 ml/min
 Eluyente: DMF (que contiene 0,05 % de LiCl): índice de refracción 1,405
 Temperatura de columna: 50 °C
 Dn/Dc: véase la siguiente descripción
- En este momento, Dn/Dc se relaciona con el incremento específico del índice de refracción, y es el valor que de una tasa de cambio del índice de refracción de acuerdo con la tasa de cambio de la concentración de la solución diluida se diferencia y se mide dentro del intervalo de 0,001 a 0,1 g/ml que es una sección de cambio de concentración al detectar un índice de refracción mediante la inyección del polvo de poliimida en un estado de solución diluida en un disolvente orgánico dentro de la celda de flujo del refractómetro diferencial. Específicamente, el valor anterior se midió como el siguiente procedimiento.
- (4) Aparato de análisis que se utiliza para medir Dn/Dc
- Detector RI: Wyatt Optilabv Rex
- (5) Procedimiento de pretratamiento de la muestra para medir Dn/Dc
- En primer lugar, 0,2 g de los polvos de poliimida que se obtuvieron en los Ejemplos 1 a 4 anteriores se disolvieron en 50 ml de DMF (que contenía 0,05 % de LiCl) para preparar una muestra de alta concentración. En este momento, debido a que no se disolvió fácilmente, se agregó a un horno a 50 °C y se disolvió durante aproximadamente 2 horas mientras se agitaba. Las muestras que tenían una concentración de 0,0032 g/ml, 0,0024 g/ml, 0,0016 g/ml y 0,0008g/ml, respectivamente, se prepararon diluyendo la muestra que tenía una alta concentración. Para cada muestra, los valores del índice de refracción de acuerdo con la concentración se midieron usando un filtro de jeringa de 0,45 μ m.
- (6) Procedimiento de análisis de muestra Dn/Dc
- Volumen de inyección: 10ml
 Temperatura de inyección: 50 °C
 Caudal: 16ml/h
 Eluyente: DMF (que contiene 0,05 % de LiCl)

[0069] Como los resultados obtenidos del análisis anterior, en el caso de los polvos de poliimida que se obtuvieron del Ejemplo 1 al Ejemplo 4 anteriores, el valor de Dn/Dc fue de 0,1180 a 50 °C de DMF (que contenía 0,05 % de LiCl).

- 5 El valor de peso molecular absoluto según MALS puede calcularse según el procedimiento anterior a partir del valor de Dn/Dc que se obtuvo. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1.

[Tabla 1]

	Dn/Dc	Mn (g/mol)	Mp (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Rz (nm)	Polidispersidad
Ejemplo 1	0,1180	5,004 X 10 ⁴	7,513 X 10 ⁴	5,655 X 10 ⁴	6,132 X 10 ⁴	9,9	1,130
Ejemplo 2	0,1180	3,407 X 10 ⁴	4,446 X 10 ⁴	4,241 X 10 ⁴	5,511X 10 ⁴	14,6	1,245
Ejemplo 3	0,1180	1,138 X 10 ⁵	1,438 X 10 ⁵	1,385 X 10 ⁵	1,810 X 10 ⁵	24,0	1,217
Ejemplo 4	0,1180	7,564 X 10 ⁴	1,120 X 10 ⁵	8,727 X 10 ⁴	9,496 X 10 ⁴	14,8	1,153

10 <Ejemplo 5>

Mientras un nitrógeno pasaba a través del reactor de 1 L que comprende un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un termostato y un enfriador como reactor, se llenaron 587,54 g de N,N-dimetilacetamida (DMAc) en el reactor, y entonces la temperatura del reactor se ajustó a 25 °C. Y luego, se disolvieron 64,046 g (0,2 mol) de TFDB y se mantuvieron a 25 °C. Al reactor, se añadieron 71,08 g (0,16 mol) de 6FDA y se agitó durante 1 hora para disolver completamente 6FDA. En este momento, la temperatura de la solución se mantuvo a 25 °C. Y, se añadieron 11,76 g (0,04 mol) de BPDA y entonces se obtuvo la solución del ácido poliámico que tenía la concentración sólida de 20 % en peso.

20 La solución del ácido poliámico se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas; se inyectaron 31,64 g de piridina y 40,91 g de anhídrido acético y se agitó durante 30 minutos; y después de agitar nuevamente a 80 °C durante 1 hora, se enfrió a temperatura ambiente; se inyectó lentamente en el recipiente que contenía 20 L de metanol para precipitar; el sólido precipitado se filtró y se molió; y luego se secó a 80 °C al vacío durante 6 horas para obtener 120 g del polvo sólido (el grado de imidización fue del 80 %).

25 El polvo sólido obtenido del procedimiento anterior se disolvió en 480 g de N,N-dimetilacetamida (DMAc) para obtener el 20 % en peso de la solución (viscosidad: 70 poises).

30 Después de terminar la reacción, la solución obtenida se aplicó a una placa de acero inoxidable y luego se fundió en 700 µm; Después de secar durante 1 hora con un aire caliente de 150 °C, la película se separó de la placa de acero inoxidable y luego se fijó en un marco con un alfiler.

35 Después de que el marco fijado con la película se añadiera al horno de vacío y se calentara lentamente durante 2 horas de 100 °C a 300 °C, se enfrió lentamente para retirarla del marco para obtener la película de poliimida. Y luego, se calentó nuevamente durante 30 minutos a 300 °C para obtener la película de poliimida como el calentamiento final (espesor: 100 µm, y el grado de imidización: 95 %).

<Ejemplo 6 a Ejemplo 8>

40 La película de poliimida se obtuvo usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 5 anterior, pero el tiempo de reacción se cambió a 5, 12 y 24 horas, respectivamente, cuando se preparó la solución del ácido poliámico.

<Ejemplo 9>

45 Mientras un nitrógeno pasaba a través del reactor de 1 L que comprende un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un termostato y un enfriador como reactor, se introdujeron 587,54 g de N,N-dimetilacetamida (DMAc) en el reactor, y entonces la temperatura del reactor se ajustó a 25 °C. Y luego, se disolvieron 64,046 g (0,2 mol) de TFDB y se mantuvieron a 25 °C. Al reactor, se añadieron 11,76 g (0,04 mol) de BPDA y se agitó durante 1 hora para disolver completamente BPDA. En este momento, la temperatura de la solución se mantuvo a 25 °C. Y, se añadieron 71,08 g (0,16 mol) de 6FDA y entonces se obtuvo la solución del ácido poliámico que tenía la concentración sólida de 20 % en peso.

50 La solución del ácido poliámico se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas; se inyectaron 31,64 g de piridina y 40,91 g de anhídrido acético y se agitó durante 30 minutos; y después de agitar nuevamente a 80 °C durante 1 hora, se enfrió a temperatura ambiente; se inyectó lentamente en el recipiente que contenía 20 L de metanol para precipitar; el sólido precipitado se filtró y se molió; y luego se secó a 80 °C al vacío durante 6 horas para obtener 90 g del polvo sólido (el grado de imidización fue del 80 %).

El polvo sólido obtenido del procedimiento anterior se disolvió en 360 g de N,N-dimetilacetamida (DMAc) para obtener el 20 % en peso de la solución (viscosidad: 70 poises).

Después de terminar la reacción, la solución obtenida se aplicó a una placa de acero inoxidable y luego se fundió en 700 µm; Después de secar durante 1 hora con un aire caliente de 150 °C, la película se separó de la placa de acero inoxidable y luego se fijó en un marco con un alfiler.

Después de que el marco fijado con la película se añadiera al horno de vacío y se calentara lentamente durante 2 horas desde 100 °C a 300 °C, se enfrió lentamente para retirarla del marco para obtener la película de poliimida. Y luego, se calentó nuevamente durante 30 minutos a 300 °C para obtener la película de poliimida como el calentamiento final (espesor: 100 µm, y el grado de imidización: 95 %).

<Ejemplo 10 y Ejemplo 11>

La película de poliimida se obtuvo usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 9 anterior, pero el tiempo de reacción se cambió a 12 y 24 horas, respectivamente, cuando se preparó la solución del ácido poliámico.

<Ejemplo 12>

Mientras un nitrógeno pasaba a través del reactor de 1 L que comprende un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un termostato y un enfriador como reactor, se introdujeron 587,54 g de N,N-dimetilacetamida (DMAc) en el reactor, y entonces la temperatura del reactor se ajustó a 25 °C. Y luego, se disolvieron 64,046 g (0,2 mol) de TFDB y se mantuvieron a 25 °C. Al reactor, se añadieron 11,76 g (0,04 mol) de BPDA y se agitó durante 1 hora para disolver completamente BPDA. En este momento, la temperatura de la solución se mantuvo a 25 °C. Y, se añadieron 71,08 g (0,16 mol) de 6FDA y entonces se obtuvo la solución del ácido poliámico que tenía la concentración sólida de 20 % en peso.

La solución del ácido poliámico se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas; se inyectaron 31,64 g de piridina y 40,91 g de anhídrido acético y se agitó durante 30 minutos; y después de agitar nuevamente a 80 °C durante 1 hora, se enfrió a temperatura ambiente; se inyectó lentamente en el recipiente que contenía 20 L de agua para precipitar; el sólido precipitado se filtró y se molió; y luego se secó a 80 °C al vacío durante 6 horas para obtener 123 g del polvo sólido (el grado de imidización fue del 81 %).

El polvo sólido obtenido del procedimiento anterior se disolvió en 492 g de N,N-dimetilacetamida (DMAc) para obtener el 20 % en peso de la solución (viscosidad: 70 poises).

Después de terminar la reacción, la solución obtenida se aplicó a una placa de acero inoxidable y luego se fundió en 700 µm; Después de secar durante 1 hora con un aire caliente de 150 °C, la película se separó de la placa de acero inoxidable y luego se fijó en un marco con un alfiler.

Después de que el marco fijado con la película se añadiera al horno de vacío y se calentara lentamente durante 2 horas desde 100 °C a 300 °C, se enfrió lentamente para retirarla del marco para obtener la película de poliimida. Y luego, se calentó nuevamente durante 30 minutos a 300 °C para obtener la película de poliimida como el calentamiento final (espesor: 100 µm, y el grado de imidización: 95 %).

Los datos sobre el polímero se recogieron usando el siguiente procedimiento sobre las películas de poliimida que se obtuvieron del Ejemplo 5 al Ejemplo 12 anteriores

(1) Aparato y procedimiento de análisis

Aparato de análisis GPC y MALS: GPC - Bomba de agua HPLC binaria 1525; Detector IR: Wyatt optilab rEX; MALS - Wyatt Dawn 8+; Columna - µ - Styragel HT Lineal (7.8*300 mm) 2EA, Styragel HT 6E.

(2) Procedimiento de pretratamiento de la muestra

Se pesaron 0,05 g de las películas que se obtuvieron del Ejemplo 5 al Ejemplo 12 anteriores y se añadieron al vial 10 ml de DMF (que contenía 0,05 % de LiCl). Las soluciones de DMF que contenían las películas se añadieron a un horno a 50 °C y se disolvieron durante 2 horas mientras se agitaban. Después de disolver completamente la muestra, se filtró con un filtro de jeringa de 0,45 µm y luego se instaló en el muestreador automático MALS.

(3) Procedimiento de análisis

Volumen de inyección: 400 µl
Temperatura de inyección: 50 °C
Caudal: 1 ml/min
Eluyente: DMF (que contiene 0,05 % de LiCl, índice de refracción 1,405)

Temperatura de columna: 50 °C
Dn/Dc: véase la siguiente descripción

En este momento, Dn/Dc se relaciona con el incremento específico del índice de refracción, y es el valor que de una tasa de cambio del índice de refracción de acuerdo con la tasa de cambio de la concentración de la solución diluida se diferencia y se mide dentro del intervalo de 0,001 a 0,1 g/ml que es una sección de cambio de concentración al detectar un índice de refracción mediante la inyección de la película de poliimida en un estado de solución diluida en un disolvente orgánico dentro de la celda de flujo del refractómetro diferencial. Específicamente, el valor anterior se midió como el siguiente procedimiento.

(4) Aparato de análisis que se utiliza para medir Dn/Dc

Detector RI: Wyatt Optilab rEX

(5) Procedimiento de pretratamiento de la muestra para medir Dn/Dc

En primer lugar, 0,2 g de las películas de poliimida que se obtuvieron del Ejemplo 5 al Ejemplo 12 anteriores se disolvieron en 50 ml de DMF (que contenía 0,05 % de LiCl) para preparar una muestra. En este momento, debido a que no se disolvió fácilmente, se agregó a un horno a 50 °C y se disolvió durante aproximadamente 2 horas mientras se agitaba. Las muestras que tenían una concentración de 0,0032 g/ml, 0,0024 g/ml, 0,0016 g/ml y 0,0008g/ml, respectivamente, se prepararon diluyendo la muestra que tenía una alta concentración. Los valores del índice de refracción de acuerdo con la concentración se midieron usando un filtro de jeringa de 0,45 µm.

(6) Procedimiento de análisis de muestra Dn/Dc

Volumen de inyección: 10 ml
Temperatura de inyección: 50 °C
Caudal: 16 ml/h
Eluyente: DMF (índice de refracción 1,405)

Como los resultados obtenidos del análisis anterior, en el caso de las películas de poliimida que se obtuvieron del Ejemplo 5 al Ejemplo 12 anteriores, el valor Dn/Dc fue 0,1216 a 50 °C de DMF.

El valor de peso molecular absoluto según MALS puede calcularse según el procedimiento anterior a partir del valor de Dn/Dc que se obtuvo. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2.

Por encima de esto, la transmitancia, una coordenada de color, un grado de amarilleamiento y el coeficiente de expansión térmica lineal se midieron usando los siguientes procedimientos, y luego los resultados se mostraron en la siguiente Tabla 3.

(7) Transmitancia y coordenadas de color

Las transmisiones de rayos visibles de las películas preparadas se midieron usando un espectrofotómetro UV (disponible de Varian Company, Cary100).

Además, las coordenadas de color de las películas preparadas se midieron de acuerdo con el estándar ASTM E 1347-06 usando un espectrofotómetro UV (disponible de Varian Company, Cary100), y un iluminante se basó en el valor de medición según CIE D65.

(8) Grado de amarilleamiento

El grado de amarilleamiento se midió en el estándar ASTM E313.

(9) Coeficiente de expansión térmica lineal (CTE)

El coeficiente medio de expansión térmica lineal se midió a 50~250 °C de acuerdo con el Procedimiento TMA usando TMA (disponible de la compañía TA Instrument, Q400).

[Tabla 2]

	Dn/Dc	Mn (g/mol)	Mp (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Rz (nm)	Polidispersidad
Ejemplo 5	0,1216	1,454 x 10 ⁴	1,606 x 10 ⁴	1,734 x 10 ⁴	2,052 x 10 ⁴	1,6	1,192
Ejemplo 6	0,1216	2,610 x 10 ⁴	3,096 x 10 ⁴	3,128 x 10 ⁴	4,039 x 10 ⁴	17,2	1,198
Ejemplo 7	0,1216	4,995 x 10 ⁴	6,967 x 10 ⁴	6,190 x 10 ⁴	7,972 x 10 ⁴	17,3	1,213

(continuación)

Ejemplo 8	0,1216	$3,711 \times 10^4$	$4,871 \times 10^4$	$4,642 \times 10^4$	$4,642 \times 10^4$	21,9	1,251
Ejemplo 9	0,1216	$3,730 \times 10^4$	$4,510 \times 10^4$	$4,552 \times 10^4$	$5,890 \times 10^4$	20,1	1,220
Ejemplo 10	0,1216	$1,071 \times 10^5$	$1,334 \times 10^5$	$1,278 \times 10^5$	$1,625 \times 10^5$	23,6	1,193
Ejemplo 11	0,1216	$7,743 \times 10^4$	$1,004 \times 10^5$	$9,234 \times 10^4$	$1,396 \times 10^5$	20,1	1,193
Ejemplo 12	0,1216	$3,868 \times 10^4$	$7,050 \times 10^4$	$5,877 \times 10^4$	$8,011 \times 10^4$	3,3	1,520

[Tabla 3]

		Espesor (μm)	CTE* (ppm/ °C)	γ^{**}	Transmitancia (%)					Coordenadas de color		
					400 nm ~740 nm nm	550 nm ~740 nm nm	550 nm	500 nm	4200 nm	L	a	b
Ej.	5	100	-	5,12	85,3	87,5	88,6	87,9	77,1	96,11	-0,95	3,03
	6	100	53,6	3,97	87,8	90,9	90,4	89,6	80,0	96,08	-0,87	2,98
	7	100	48,8	2,94	87,9	90,5	90,0	89,3	82,1	95,92	0,59	2,25
	8	100	44,2	2,78	87,9	90,4	89,9	89,3	82,5	95,9	-0,58	2,13
	9	100	52,2	4,39	87,7	90,8	90,3	89,3	79,5	96,0	-0,90	3,23
	10	100	47,9	2,96	88,0	90,7	90,3	89,5	82,1	96,0	-0,62	2,28
	11	100	51,2	2,85	88,0	90,6	90,2	89,5	82,2	96,0	-0,61	2,2
	12	100	54,3	3,55	87,7	90,3	90,1	89,5	80,6	96,0	-0,88	2,3
*: Coeficiente de expansión térmica lineal **: Grado de amarilleamiento												

- 5 A partir de los resultados de la Tabla 3 anterior, la película de poliimida de acuerdo con la presente invención tiene una excelente transparencia y también una excelente estabilidad dimensional frente a una tensión térmica.

<Ejemplo 13>

- 10 Mientras un nitrógeno pasaba a través del reactor de 1 L que comprende un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un termostato y un enfriador como reactor, 605,6 g de N,N-dimetilacetamida (DMAc) se introdujeron en el reactor, y entonces la temperatura del reactor se ajustó a 25 °C. Y luego, se disolvieron 64,046 g (0,2 mol) de TFDB y se mantuvieron a 25 °C. Al reactor, se añadieron 5,8844 g (0,02 mol) de BPDA y se agitó durante 1 hora para disolver completamente el BPDA. En este momento, la temperatura de la solución se mantuvo a
- 15 25 °C. Y, se añadieron 79,97 g (0,18 mol) de 6FDA y entonces se obtuvo la solución del ácido poliámico que tenía la concentración sólida de 20 % en peso.

- La solución del ácido poliámico se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas; Se inyectaron 31,64 g de piridina y 40,91 g de anhídrido acético y se agitó durante 30 minutos; y después de agitar nuevamente a 80 °C durante 1
- 20 hora, se enfrió a temperatura ambiente; se inyectó lentamente en el recipiente que contenía 20 l de metanol para precipitar; el sólido precipitado se filtró y se molió; y luego se secó a 80 °C al vacío durante 6 horas para obtener 147 g del polvo sólido (el grado de imidización fue del 80,5 %).

- El polvo sólido obtenido del procedimiento anterior se disolvió en 588 g de N N-dimetilacetamida (DMAc) para
- 25 obtener el 20 % en peso de la solución (viscosidad: 70 poises).

Después de terminar la reacción, la solución obtenida se aplicó a una placa de acero inoxidable y luego se fundió en 700 μm ; Después de secar durante 1 hora con un aire caliente de 150 °C, la película se separó de la placa de acero inoxidable y luego se fijó en un marco con un alfiler.

5 Después de que el marco fijado con la película se añadiera al horno de vacío y se calentara lentamente durante 2 horas de 100 °C a 300 °C, se enfrió lentamente para retirarla del marco y obtener la película de poliimida. Y luego, se calentó nuevamente durante 30 minutos a 300 °C para obtener la película de poliimida como calentamiento final (espesor: 100 μm , y grado de imidización: 99,8 %).

10 Los datos sobre el polímero se recogieron usando el siguiente procedimiento sobre las películas de poliimida.

(1) Aparato y procedimiento para analizar

15 Aparato de análisis GPC y MALS: GPC – Bomba de agua de HPLC binaria 1525; Detector IR: Wyatt optilab rEX; MALS - Wyatt Dawn 8+; Columna: uso en conexión con Shodex K-803, K-804 y K-805

(2) Procedimiento de pretratamiento de la muestra

20 Se pesaron 0,05 g de las películas que se obtuvieron y se añadieron en un vial de 10 ml de DMF (que contenía 0,05 % de LiCl). Las soluciones de DMF que contenían las películas se añadieron a un horno a 50 °C y se disolvieron durante 2 horas mientras se agitaban. Después de disolver completamente la muestra, se filtró con un filtro de jeringa de 0,45 μm y luego se instaló en el muestreador automático MALS.

(3) Procedimiento de análisis

25 Volumen de inyección: 400 μl
 Temperatura de inyección: 50 °C
 Caudal: 1 ml/min
 Eluyente: DMF (que contiene 0,05 % de LiCl, índice de refracción 1,390)
 30 Temperatura de columna: 50 °C
 Dn/Dc: véase la siguiente descripción

35 En este momento, Dn/Dc se relaciona con el incremento específico del índice de refracción, y es el valor que de una tasa de cambio del índice de refracción de acuerdo con la tasa de cambio de la concentración de la solución diluida se diferencia y se mide dentro del intervalo de 0,001 a 0,1 g/ml que es una sección de cambio de concentración al detectar un índice de refracción mediante la inyección de la película de poliimida en un estado de solución diluida en un disolvente orgánico dentro de la celda de flujo del refractómetro diferencial. Específicamente, el valor anterior se midió como el siguiente procedimiento.

40 (4) Aparato de análisis que se utiliza para medir Dn/Dc

Detector RI: Wyatt Optilab rEX

(5) Procedimiento de pretratamiento de la muestra para medir Dn/Dc

45 En primer lugar, se disolvieron 0,2 g de las películas de poliimida que se obtuvieron en 50 ml de DMF (que contenía 0,05 % de LiCl) para preparar una muestra que tenía una alta concentración. En este momento, debido a que no se disolvió fácilmente, se agregó a un horno a 50 °C y se disolvió durante aproximadamente 2 horas mientras se agitaba. Las muestras que tenían una concentración de 0,0032 g/ml, 0,0024 g/ml, 0,0016 g/ml y 0,0008 g/ml, respectivamente, se prepararon diluyendo la muestra que tenía una alta concentración. Los valores del índice de refracción de acuerdo con la concentración se midieron usando un filtro de jeringa de 0,45 μm .

(6) Procedimiento de análisis de muestra *Dn/dc*

55 Volumen de inyección: 10ml
 Temperatura de inyección: 50 °C
 Caudal: 16 ml/h
 Eluyente: DMF (que contiene 0,05 % de LiCl, índice de refracción 1,390)

60 Como los resultados obtenidos del análisis anterior, en el caso de las películas de poliimida que se obtuvieron, el valor de Dn/Dc fue de $0,1348 \pm 0,0010$ a 50 °C de DMF (que contiene 0,05 % de LiCl).

El valor de peso molecular absoluto según MALS puede calcularse según el procedimiento anterior a partir del valor de Dn/Dc que se obtuvo. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 4.

65 <Ejemplo 14 a Ejemplo 16>

La película se preparó usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 13 anterior, pero el % molar de BPDA a TFDB se cambió al preparar la solución del ácido poliámico como en la siguiente Tabla 4.

- 5 El valor de peso molecular absoluto según MALS y el valor de Dn/Dc sobre las películas obtenidas se pueden calcular usando el mismo procedimiento del Ejemplo 13 según el procedimiento anterior a partir del valor de Dn/Dc que se obtuvo. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 4.

- 10 Sin embargo, el Ejemplo 14 usó el procesamiento diferente después de polimerizar el ácido poliámico de la siguiente manera: después de terminar la reacción, la solución obtenida se aplicó a una placa de acero inoxidable y luego se fundió en 700 μm ; Después de secar durante 1 hora con un aire caliente de 80 $^{\circ}\text{C}$, la película se separó de la placa de acero inoxidable y luego se fijó en un marco con un alfiler.

- 15 Después de que el marco fijado con la película se añadiera al horno de vacío y se calentara lentamente durante 2 horas desde 80 $^{\circ}\text{C}$ a 300 $^{\circ}\text{C}$, se enfrió lentamente para retirarla del marco para obtener la película de poliimida. Y luego, se calentó nuevamente durante 30 minutos a 300 $^{\circ}\text{C}$ para obtener la película de poliimida como el calentamiento final (espesor: 100 μm , y el grado de imidización: 95 %).

[Tabla 4]

	TFDB a BPDA % mol	Dn/Dc	M_n (g/mol)	M_p (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	R_z (nm)	Polidispersidad
Ej. 13	10	$0,1158 \pm 0,0006$	$5,394 \times 10^4$	$5,865 \times 10^4$	$7,907 \times 10^4$	$1,185 \times 10^5$	26,5	1,466
Ej. 14	20	$0,1246 \pm 0,0012$	$8,740 \times 10^4$	$1,020 \times 10^5$	$1,085 \times 10^5$	$1,472 \times 10^5$	20,1	1,241
Ej. 15	40	$0,1284 \pm 0,0007$	$8,458 \times 10^4$	$9,391 \times 10^4$	$1,016 \times 10^5$	$1,425 \times 10^5$	21,9	1,202
Ej. 16	50	$0,1390 \pm 0,0002$	$8,769 \times 10^4$	$9,258 \times 10^4$	$1,037 \times 10^5$	$1,433 \times 10^5$	21,3	1,183

- 20 De los resultados de la Tabla 4 anterior, también se demostró que Dn/Dc aumentaba, lo que depende del aumento del contenido de BPDA.

- 25 Para las películas obtenidas de los ejemplos 13 a 16 anteriores, se midió el grado de amarilleamiento en base al estándar ASTM E313 y luego los resultados se mostraron en la siguiente Tabla 5.

[Tabla 5]

	Grado de amarilleamiento	Transmitancia media
Ejemplo 13	1,6522	90,08
Ejemplo 14	3,10	90,08
Ejemplo 15	3,07	90,06
Ejemplo 16	3,40	89,50

- 30 De los resultados de la Tabla 5 anterior, pudo demostrarse que la transmitancia media disminuía al tiempo que el grado de amarilleamiento aumentaba en función del incremento del valor Dn/dc .

<Ejemplo de Medición>

- 35 Los datos sobre el polímero se recogieron sobre las películas de poliimida que se obtuvieron de los Ejemplos 5 a 8, Ejemplo 10 y el Ejemplo 11 anteriores usando el siguiente procedimiento.

(1) Aparato y procedimiento de análisis

- 40 Aparato de análisis GPC y MALS: GPC – Bomba de agua de HPLC binaria 1525; Detector IR: Wyatt optilab rEX; MALS - Wyatt Dawn 8+; Columna: uso en conexión con Shodex K-803, K-804 y K-805.

(2) Procedimiento de pretratamiento de la muestra

Se pesaron 0,05 g de las películas que se obtuvieron y se añadieron en un vial de 10 ml de DMF (que contenía 0,05 % de LiCl). Las soluciones de DMF que contenían las películas se añadieron a un horno a 50 °C y se disolvieron durante 2 horas mientras se agitaban. Después de disolver completamente la muestra, se filtró con un filtro de jeringa de 0,45 µm y luego se instaló en el muestreador automático MALS.

(3) Procedimiento de análisis

Volumen de inyección: 400 µl
 Temperatura de inyección: 50 °C
 Caudal: 1 ml/min
 Eluyente: DMF (que contiene 0,05% de LiCl, índice de refracción 1,390)
 Temperatura de columna: 50 °C
 Dn/Dc: véase la siguiente descripción

En este momento, Dn/Dc se relaciona con el incremento específico del índice de refracción, y es el valor que de una tasa de cambio del índice de refracción de acuerdo con la tasa de cambio de la concentración de la solución diluida se diferencia y se mide dentro del intervalo de 0,001 a 0,1 g/ml que es una sección de cambio de concentración al detectar un índice de refracción mediante la inyección de la película de poliimida en un estado de solución diluida en un disolvente orgánico dentro de la celda de flujo del refractómetro diferencial. Específicamente, el valor anterior se midió como el siguiente procedimiento.

(4) Aparato de análisis que se utiliza para medir Dn/Dc

Detector RI: Wyatt Optilabv rEX

(5) Procedimiento de pretratamiento de la muestra para medir Dn/Dc

En primer lugar, 0,2 g de las películas de poliimida que se obtuvieron se disolvieron en 50 ml de DMF (que contenía 0,05% de LiCl) para preparar una muestra que tenía una alta concentración. En este momento, debido a que no se disolvió fácilmente, se agregó a un horno a 50 °C y se disolvió durante aproximadamente 2 horas mientras se agitaba. Las muestras que tenían una concentración de 0,0032 g/ml, 0,0024 g/ml, 0,0016 g/ml y 0,0008g/ml, respectivamente, se prepararon diluyendo la muestra que tenía una alta concentración. Para cada muestra, los valores del índice de refracción de acuerdo con la concentración se midieron usando un filtro de jeringa de 0,45 µm.

(6) Procedimiento de análisis de muestra Dn/Dc

Volumen de inyección: 10 ml
 Temperatura de inyección: 50 °C
 Caudal: 16 ml/h
 Eluyente: DMF (que contiene 0,05 % de LiCl, índice de refracción 1,390)

Como los resultados obtenidos del análisis anterior, en el caso de las películas de poliimida que se obtuvieron, el valor de Dn/Dc fue de $0,1246 \pm 0,0012$ a 50 °C de DMF (que contiene 0,05 % de LiCl).

El valor de peso molecular absoluto según MALS puede calcularse según el procedimiento anterior a partir del valor de Dn/Dc que se obtuvo. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 6.

[Tabla 6]

	Dn/Dc	Mn (g/mol)	Mp (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Rz (nm)	Polidispersidad
Ej.5	$0,1246 \pm 0,0012$	$1,249 \times 10^4$	$1,709 \times 10^4$	$1,845 \times 10^4$	$4,716 \times 10^4$	-	1,478
Ej,6	$0,1246 \pm 0,0012$	$2,556 \times 10^4$	$2,929 \times 10^4$	$3,290 \times 10^4$	$3,133 \times 10^5$	34,7	1,287
Ej,7	$0,1246 \pm 0,0012$	$4,767 \times 10^4$	$5,785 \times 10^4$	$5,942 \times 10^4$	$1,145 \times 10^5$	25	1,246
Ej,8	$0,1246 \pm 0,0012$	$3,430 \times 10^4$	$4,524 \times 10^4$	$4,493 \times 10^4$	$8,112 \times 10^4$	22,6	1,310
Ej,10	$0,1246 \pm 0,0012$	$9,427 \times 10^4$	$1,098 \times 10^5$	$1,162 \times 10^5$	$1,575 \times 10^5$	25,2	1,232
Ej,11	$0,1246 \pm 0,0012$	$7,268 \times 10^4$	$8,199 \times 10^4$	$8,805 \times 10^4$	$1,199 \times 10^5$	19,5	1,212

REIVINDICACIONES

1. Polvo de poliimida que es una imida de ácido poliámico obtenido mediante la polimerización de una diamina y un dianhídrido de ácido, en el que el grado de imidización del polvo de poliimida no es inferior al 80 %, en donde la diamina incluye 2,2'-bis(trifluorometil)-4,4'-diaminobifenilo; el incremento del índice de refracción específico (dn/dc) del polvo de poliimida es de 0,100 a 0,1800; definiéndose el incremento del índice de refracción específico (dn/dc) de la siguiente manera:
Incremento del índice de refracción específico (dn/dc): el valor que de una tasa de cambio del índice de refracción de acuerdo con la tasa de cambio de la concentración de la solución diluida se diferencia y se mide dentro del intervalo de 0,001 a 0,1 g/ml que es una sección de cambio de concentración al detectar un índice de refracción mediante la inyección del polvo de poliimida en un estado de solución diluida en un disolvente orgánico dentro de la celda de flujo del refractómetro diferencial.
2. Polvo de poliimida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el incremento del índice de refracción específico (dn/dc) es de 0,100 a 0,1300.
3. Polvo de poliimida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el dianhídrido de ácido incluye dianhídrido de 2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano.
4. Polvo de poliimida de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la imida del ácido poliámico se obtiene inyectando en primer lugar dianhídrido de 2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano en el dianhídrido de ácido cuando se polimeriza.
5. Polvo de poliimida de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la imida del ácido poliámico se obtiene inyectando finalmente dianhídrido de 2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano en el dianhídrido de ácido cuando se polimeriza.
6. Polvo de poliimida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la polimerización se realiza durante 1 a 24 horas.
7. Procedimiento para producir un polvo de poliimida, que comprende:
Obtener una solución de un ácido poliámico polimerizando una diamina y un dianhídrido de ácido en un disolvente orgánico, en el que la diamina incluye 2,2'-bis (trifluorometil)-4,4'-diaminobifenilo;
Preparar una solución que contiene una imida que se imidiza en un grado de imidización de no menos del 80 % inyectando un agente de conversión química a la solución del ácido poliámico;
precipitar mediante la adición de un disolvente seleccionado del grupo que consiste en agua, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, etilenglicol, trietilenglicol, alcohol 2-butílico, alcohol 2-propílico, alcohol 2-hexílico, alcohol ciclofenílico, alcohol ciclohexílico, fenol y alcohol t-butílico a la solución que contiene la imida; y
Filtrar los sólidos precipitados;
en el que el grado de imidización no es inferior al 80 % y el incremento del índice de refracción específico (dn/dc) es de 0,100 a 0,1800, definiéndose de la siguiente manera:
Incremento del índice de refracción específico (dn/dc): el valor que de una tasa de cambio del índice de refracción de acuerdo con la tasa de cambio de la concentración de la solución diluida se diferencia y se mide dentro del intervalo de 0,001 a 0,1 g/ml que es una sección de cambio de concentración al detectar un índice de refracción mediante la inyección del polvo de poliimida en un estado de solución diluida en un disolvente orgánico dentro de la celda de flujo del refractómetro diferencial.
8. Película de poliimida que se obtiene al fundir una imida de un ácido poliámico obtenida mediante polimerización de una diamina y un dianhídrido de ácido, en donde la diamina incluye 2,2'-bis (trifluorometil) -4,4'-diaminobifenilo, cuyo incremento de índice de refracción específico (dn/dc) es de 0,100 a 0,1800, definiéndose de la siguiente manera:
Incremento del índice de refracción específico (dn/dc): el valor que de una tasa de cambio del índice de refracción de acuerdo con la tasa de cambio de la concentración de la solución diluida se diferencia y se mide dentro del intervalo de 0,001 a 0,1 g/ml que es una sección de cambio de concentración al detectar un índice de refracción mediante la inyección de la película de poliimida en un estado de solución diluida en un disolvente orgánico dentro de la celda de flujo del refractómetro diferencial.
9. Película de poliimida de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el incremento del índice de refracción específico (dn/dc) es de 0,100 a 0,1300.
10. Película de poliimida de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el dianhídrido de ácido incluye dianhídrido de 2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano.
11. Película de poliimida de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la imida del ácido poliámico se obtiene inyectando en primer lugar dianhídrido de 2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano en el dianhídrido de ácido cuando se polimeriza.

12. Película de poliimida de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la imida del ácido poliámico se obtiene inyectando finalmente dianhídrido de 2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano en el dianhídrido de ácido cuando se polimeriza.

5 13. Película de poliimida de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la polimerización se realiza durante 1 a 24 horas.

14. Película de poliimida de acuerdo con la reivindicación 8, en la que un grado de amarilleamiento no es mayor de 4,5 sobre la base de un espesor de película de 50~100 μm .

10 15. Película de poliimida de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el coeficiente medio de expansión térmica lineal (CTE) no es mayor de 70 ppm/ $^{\circ}\text{C}$, en donde el coeficiente medio de expansión térmica lineal (CTE) se mide dentro del intervalo de 50 a 250 $^{\circ}\text{C}$ utilizando un análisis termomecánico referido a un espesor de película de 50~100 μm .

15