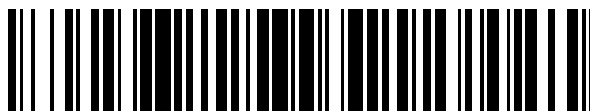


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 976**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2016 PCT/KR2016/001378**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2016 WO16129926**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2016 E 16749466 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3257888**

54 Título: **Ácido poliámico, resina de poliimida y película de poliimida**

30 Prioridad:

11.02.2015 KR 20150020954

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

18.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YANG, JONG WON y
JUNG, HAK GEE**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro María

ES 2 760 976 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

Ácido poliámico, resina de poliimida y película de poliimida

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al ácido poliámico, y a una resina de poliimida y una película de poliimida transparente incolora, preparadas a partir del mismo.

10 Antecedentes de la invención

Una película de poliimida (PI) se forma generalmente a partir de una resina de poliimida. Aquí, la expresión "resina de poliimida" se refiere a una resina altamente resistente al calor preparada sometiendo un dianhídrido aromático y una diamina aromática o un diisocianato aromático a la polimerización en solución, preparando así un derivado de ácido poliámico, que luego se somete a una reacción de cierre de anillo y deshidratación a alta temperatura para ser imidizado. En la preparación de la resina de poliimida, los ejemplos del dianhídrido aromático pueden incluir dianhídrido piromelítico (PMDA), dianhídrido bifeniltetracarboxílico (BPDA), etc., y los ejemplos de la diamina aromática pueden incluir oxidianilina (ODA), p-fenilendiamina (p-PDA), m-fenilendiamina (m-PDA), metilendianilina (MDA), bisaminofenilhexafluoropropano (HFDA), etc.

Puesto que la resina de poliimida es una resina muy resistente al calor, que es insoluble e infusible, y es superior en términos de resistencia a la oxidación térmica, resistencia al calor, resistencia a la radiación, características de baja temperatura, resistencia química y similares, se ha utilizado en una variedad de campos, incluyendo los de materiales avanzados resistentes al calor, tales como materiales para automóviles, materiales para aeronaves, materiales para naves espaciales, etc., y materiales electrónicos tales como materiales de revestimiento aislante, películas aislantes, semiconductores, películas protectoras de electrodos para TFT-LCD, etc. Recientemente, dicha resina se emplea para materiales de visualización tales como fibras ópticas o capas de alineación de cristal líquido, y también se utiliza para películas de electrodos transparentes, ya sea de una manera en la que está contenida en películas junto con un relleno conductor o de una manera en la que se aplica sobre la superficie de las mismas.

Sin embargo, una película de poliimida es de color marrón o amarillo, lo que se puede atribuir a su alta densidad de anillos aromáticos, y por lo tanto tiene una baja transmitancia en el rango de luz visible. Además, adquiere un color amarillento, lo que disminuye la transmisión de luz o aumenta la birrefringencia, lo que dificulta su utilización para elementos ópticos. Con el objetivo de superar tales problemas, se han llevado a cabo intentos de purificar los monómeros y disolventes a alta pureza antes de la polimerización, pero hasta la fecha las mejoras en la transmitancia no han sido significativas.

La patente de Estados Unidos n.º 5053480 divulga el uso de un componente de dianhídrido alifático cíclico en lugar de dianhídrido aromático. Aunque la solución o la película preparada se mejora en transparencia y color en comparación con el procedimiento de purificación, se imponen limitaciones al aumento de la transmitancia y, por lo tanto, no se puede satisfacer una alta transmitancia y, además, pueden deteriorarse las propiedades térmicas y mecánicas. En particular, una película de poliimida, en la que se mejoran los problemas de amarilleamiento, tiene una Tg (temperatura de transición vítrea) baja y, por lo tanto, es difícil de utilizar en campos que requieren temperaturas altas de 300 °C o más.

Además, las patentes de Estados Unidos n.º 4595548, n.º 4603061, n.º 4645824, n.º 4895972, n.º 5218083, n.º 5093453, n.º 5218077, n.º 5367046, n.º 5338826, n.º 5986036 y n.º 6232428 y la publicación de la solicitud de patente coreana n.º. 2003-0009437 divulgan la preparación de una nueva poliimida que tiene una transmitancia mejorada y transparencia de color en el rango dentro del cual las propiedades térmicas no se deterioran significativamente utilizando un conector tal como -O-, -SO₂-, CH₂-, etc., un monómero que tiene una estructura doblada conectada a una posición m- en lugar de a una posición p-, o un dianhídrido aromático y monómeros de diamina aromática que tienen un sustituyente tal como -CF₃, etc. Sin embargo, las propiedades mecánicas, el amarilleamiento y la transmitancia de luz visible de la poliimida anterior son insuficientes para utilizar en películas aislantes para semiconductores, películas aislantes para TFT- LCD, películas protectoras de electrodos y capas de sustrato para pantallas flexibles.

Divulgación**Problema técnico**

Por consiguiente, la presente invención está destinada a proporcionar una película de poliimida, que tiene un amarilleamiento e isotropía óptica mejoradas, al tiempo que conserva las propiedades superiores de las películas de

poliimida convencionales, y también a proporcionar un ácido poliámico y una resina de poliimida, que es un producto imidizado del mismo, adecuada para su uso en la producción de la película de poliimida.

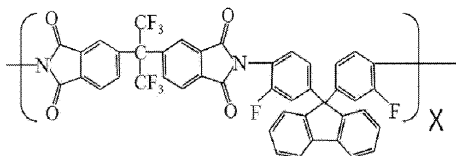
Solución técnica

Una primera realización preferida de la presente invención proporciona un ácido poliámico, que es un producto polimerizado de una diamina y un dianhídrido, en el que la diamina incluye 9,9-bis (3-fluoro-4-aminofenil) fluoreno (FFDA), y el dianhídrido incluye dianhídrido 2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA) y dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA).

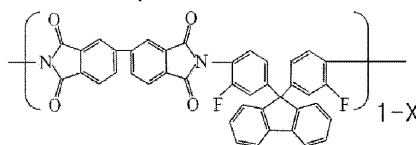
En la primera realización, el dianhídrido 2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA) puede estar contenido en una fracción molar que varía de 0,4 a menos de 1,0 basándose en la cantidad molar total del dianhídrido.

Las respectivas realizaciones segunda y tercera de la presente invención proporcionan una resina de poliimida y una película de poliimida, que comprende: un primer bloque, representado por la siguiente fórmula química 1 y formado por polimerización de 9,9-bis (3-fluoro-4-aminofenil)fluoreno (FFDA) y dianhídrido 2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA); y un segundo bloque, representado por la siguiente fórmula química 2 y formado por polimerización de 9,9-bis (3-fluoro-4-aminofenil) fluoreno (FFDA) y dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA):

<Fórmula química 1>



<Fórmula química 2>



en las fórmulas químicas 1 y 2, X es una fracción molar en un intervalo de 0,4 <X <1,0.

La resina y la película de poliimida pueden tener un coeficiente de expansión térmica lineal (CET) de 60 ppm/°C o menos, medido dos veces de 50 a 250 °C utilizando un procedimiento TMA. En particular, la película de poliimida puede tener un índice de amarillo de 2,0 o menos para un espesor de película de 10 a 20 μm, una transmitancia de luz promedio de 88 % o más a 550 nm, y una birrefringencia (Δn) de 0,01 o menos, estando la birrefringencia definida por TE (transversal eléctrico) - TM (transversal magnético).

Una cuarta realización preferida de la presente invención proporciona un dispositivo de visualización de imágenes, que comprende la película de poliimida de acuerdo con la tercera realización.

Efectos ventajosos

De acuerdo con la presente invención, la resina o película de poliimida se puede utilizar de manera eficaz para una capa protectora o un sustrato para una pantalla flexible puesto que tiene excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia al calor, y en particular, es incolora y transparente, con alta isotropía óptica.

Mejor modo

De acuerdo con la presente invención, para impartir a una película de poliimida alta estabilidad térmica y expansión térmica, especialmente propiedades ópticas e isotropía óptica superiores, cuando se fabrica en una capa protectora o un sustrato para un dispositivo de visualización de imágenes, se polimeriza un monómero basado en dianhídrido y un monómero basado en diamina que tiene una cadena principal de fluoreno. Más específicamente, como producto polimerizado de diamina y dianhídrido, se puede proporcionar ácido poliámico, en el que la diamina incluye 9,9-bis

(3-fluoro-4-aminofenil) fluoreno (FFDA), y el dianhídrido incluye dianhídrido 2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA) y dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA).

5 Como tal, el dianhídrido 2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA) está contenido en una fracción molar de 0,4 a menos de 1,0 y, preferiblemente, de 0,6 a 0,9, basándose en la cantidad molar total del dianhídrido, y el resto comprende dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA), y dianhídridos distintos de 6FDA y BPDA, o puede contener solo dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA) como resto.

10 Si la fracción molar de 6FDA es inferior a 0,4, la fracción molar relativa de BPDA aumenta y, por lo tanto, se puede impartir con seguridad resistencia al calor a la película preparada a partir del ácido poliámico a través del procedimiento posterior de formación de película, pero su birrefringencia no se puede mejorar significativamente.

15 En la presente invención, el dianhídrido y la diamina se polimerizan en una relación equivalente de 1:1 a una temperatura de reacción de -10 a 80 °C durante un tiempo de reacción de 2 a 48 horas en una atmósfera de nitrógeno o argón, preparando así el ácido poliámico.

20 El disolvente (disolvente de polimerización) para uso en la polimerización del dianhídrido y la diamina no está particularmente limitado siempre que disuelva el ácido poliámico. Los solventes de reacción conocidos pueden incluir al menos un solvente polar seleccionado entre m-cresol, N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO), acetona y acetato de dietilo. Además de esto, se puede utilizar una solución de bajo punto de ebullición tal como tetrahidrofurano (THF) o cloroformo o un solvente de baja absorción como la γ -butirolactona.

25 La cantidad del disolvente no está particularmente limitada, pero la cantidad del disolvente de polimerización (primer disolvente) es preferiblemente del 50 al 95 % en peso, y más preferiblemente del 70 al 90 % en peso, basándose en la cantidad total de la solución de ácido poliámico, para obtener el peso molecular y la viscosidad apropiados de la solución de ácido poliámico.

30 De acuerdo con la presente invención, el ácido poliámico resultante de la polimerización de los monómeros se puede imidizar utilizando cualquier procedimiento apropiadamente seleccionado de entre los procedimientos de imidización conocidos, ejemplos de los cuales incluyen imidización térmica, imidización química, o una combinación de imidización térmica e imidización química.

35 Específicamente, la imidización química se realiza mediante la adición al ácido poliámico de un agente deshidratante que incluye un anhídrido de ácido tal como anhídrido acético, etc., y un catalizador de imidización que incluye una amina terciaria tal como isoquinolina, β -picolina, piridina, etc. y la imidización térmica se lleva a cabo calentando ácido poliámico durante 1 a 8 horas mientras se aumenta gradualmente su temperatura en el intervalo de temperatura de 40 a 300 °C. Además, la imidización química puede realizarse en combinación con la imidización térmica, y las condiciones de calentamiento pueden variar según el tipo de solución de ácido poliámico, el espesor de la película de poliimida resultante, etc.

45 En una realización de la presente invención, la película de poliimida se fabrica utilizando una combinación de imidización térmica e imidización química. Más específicamente, a la solución de ácido poliámico se añade un agente deshidratante y un catalizador de imidización, se moldea sobre un soporte, se calienta de 80 a 200 °C, y preferiblemente de 100 a 180 °C, para activar el agente deshidratante y el catalizador de imidización, se cura y se seca parcialmente, y luego se calienta de 200 a 400 °C durante 5 a 400 segundos, obteniendo así una película de poliimida.

50 De manera alternativa, en la presente invención, se puede fabricar una película de poliimida como se indica a continuación. Específicamente, la solución de ácido poliámico se imidiza, después de lo cual la solución imidizada se añade al segundo disolvente, se precipita, se filtra y se seca, obteniendo así un sólido de resina de poliimida, que luego se disuelve en el primer disolvente para preparar una solución de poliimida, seguido de un procedimiento de formación de película, que da como resultado una película de poliimida.

55 El primer disolvente puede ser el mismo que el disolvente utilizado en la polimerización de la solución de ácido poliámico, y el segundo disolvente puede ser un disolvente que tenga una polaridad menor que el primer disolvente para obtener el sólido de resina de ácido poliámico. Ejemplos específicos del segundo disolvente pueden incluir al menos uno seleccionado de entre agua, alcoholes, éteres y cetonas. La cantidad del segundo disolvente no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 5 a 20 veces el peso de la solución de ácido poliámico.

60 La película, que se aplica sobre el soporte, se gelifica sobre el soporte utilizando aire seco y mediante tratamiento térmico. La gelificación de la película aplicada se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 100 a 250 °C, y el soporte se ejemplifica con una placa de vidrio, papel de aluminio, una cinta transportadora inoxidable y un tambor

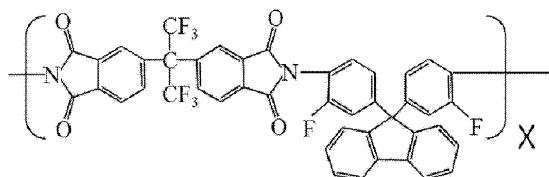
inoxidable. El tiempo de procesamiento requerido para la gelificación puede variar en función de la temperatura, el tipo de soporte, la cantidad de solución de ácido poliámico aplicado y las condiciones de mezcla del catalizador, y no se limita a un cierto tiempo, sino que preferiblemente se encuentra en el intervalo de 5 a 30 minutos.

5 La película gelificada se separa del soporte, se trata térmicamente y se seca, completando así la imidización de la misma. Como tal, el tratamiento térmico se realiza preferiblemente en el intervalo de temperatura de 100 a 500 °C durante 1 a 30 min. Después del tratamiento térmico, se realiza un tratamiento térmico adicional de la película obtenida bajo tensión predeterminada para eliminar la tensión residual de la película. A medida que se alivian la histéresis térmica y la tensión residual, se pueden obtener propiedades térmicas más estables. En particular, en el caso de que no se lleve a cabo el tratamiento térmico final, la expansión térmica puede reducirse debido a la presencia de tensión residual, que tiene una tendencia a contraer la película y, por lo tanto, el coeficiente de expansión térmica puede reducirse notablemente. Dado que la tensión y la temperatura están correlacionadas entre sí, la tensión puede variar dependiendo de la temperatura, pero la temperatura se establece preferiblemente en el intervalo de 300 a 500 °C, y el tiempo de tratamiento térmico se establece preferiblemente en el intervalo de 1 min a 3 horas. Después del tratamiento térmico, la película tiene componentes volátiles remanentes del 5 % o menos, y preferiblemente del 3 % o menos.

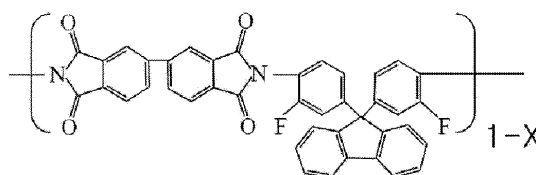
Por lo tanto, el espesor de la película de poliimida no está particularmente limitado, sino que preferiblemente se encuentra en el intervalo de 10 a 250 μm y más preferiblemente de 10 a 100 μm.

La resina o película de poliimida de acuerdo con la presente invención incluye preferiblemente un primer bloque, representado por la siguiente fórmula química 1 y formado por polimerización de 9,9-bis (3-fluoro-4-aminofenil) fluoreno (FFDA) y dianhídrido 2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA), y un segundo bloque, representado por la siguiente fórmula química 2 y formado por polimerización de 9,9-bis (3-fluoro-4-aminofenil) fluoreno (FFDA) y dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA).

<Fórmula química 1>



<Fórmula química 2>



En las fórmulas químicas 1 y 2, X designa una fracción molar en el intervalo de 0,4 <X <1,0. Para asegurar propiedades ópticas e isotropía óptica superiores, la fracción molar de la fórmula química 1 se encuentra más preferiblemente en el intervalo de 0,5 <X <0,8, basándose en la cantidad molar total. Si la fracción molar de la fórmula química 2 es 0,6 o más, la resistencia al calor de la película puede garantizarse, pero la birrefringencia de la película no puede mejorarse.

En la presente invención, la resina y la película de poliimida pueden tener un coeficiente de expansión térmica lineal (CET) de 60 ppm/°C o menos, medido dos veces de 50 a 250 °C utilizando un procedimiento de análisis termomecánico (procedimiento TMA). En particular, la película puede tener un índice de amarillo de 2,0 o menos para un espesor de película de 10 a 20 μm, una transmitancia de luz promedio de 88 % o más a 550 nm y una birrefringencia (Δn) de 0,01 o menos, estando la birrefringencia definida por TE (transversal eléctrico) - TM (transversal magnético) y, por lo tanto, resultan adecuadas para su uso en una capa protectora o un sustrato para una pantalla.

Modo de la invención

Por lo tanto, cuando la película de poliimida de la invención se aplica a un sustrato para un dispositivo de visualización de imágenes tal como una pantalla flexible, puede resultar un sustrato transparente incoloro que tiene propiedades mecánicas superiores, alta resistencia al calor y baja birrefringencia.

5 Ejemplos

Se puede obtener una mejor comprensión de la presente invención a través de los siguientes ejemplos que se exponen a título ilustrativo, pero que no deben interpretarse como limitativos de la presente invención.

10 Ejemplo 1

Mientras se purgaba con nitrógeno un reactor de 500 ml equipado con un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un controlador de temperatura y un condensador, se colocaron 384,316 g de dimetilacetamida (DMAc) en el reactor y 49,972 g (0,13 mol) de FFDA se disolvieron entonces en el mismo. Posteriormente, se añadieron 15,299 g (0,052 mol) de BPDA, la reacción se llevó a cabo durante 5 horas y se añadieron 34,652 g (0,078 mol) de 6FDA. La solución resultante se mantuvo a temperatura ambiente y luego se hizo reaccionar durante 18 horas, obteniendo así una solución de ácido poliámico que tenía un contenido sólido de 20 % en peso y una viscosidad (el valor de viscosidad se midió dos veces utilizando un viscosímetro Brookfield (RVDV-II + P) a 25 °C utilizando un husillo n.º 6 o n.º 7 a 50 rpm y luego se calculó el promedio) de 150 poises. Después de la finalización de la reacción, la solución obtenida se aplicó en una placa de acero inoxidable, se moldeó para un espesor de 10 a 20 µm, se secó con aire caliente a 80 °C durante 20 min, 120 °C durante 20 min y 300 °C durante 10 minutos, se enfrió lentamente y se separó de la placa, fabricando así una película de poliimida que tiene un espesor (medido usando el Micrómetro electrónico Anritsu, rango de error: ± 0,5 % o menos) de 12 µm.

25 Ejemplo 2

Mientras se purgaba con nitrógeno un reactor de 500 ml equipado con un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un controlador de temperatura y un condensado,, se colocaron 407,493 g de dimetilacetamida (DMAc) en el reactor y 49,972 g (0,13 mol) de FFDA se disolvieron entonces en el mismo. Posteriormente, se agregaron 11,475 g (0,039 mol) de BPDA, la reacción se llevó a cabo durante 5 horas y se agregaron 40,427 g (0,091 mol) de 6FDA. La solución resultante se mantuvo a temperatura ambiente y luego se hizo reaccionar durante 18 horas, obteniendo así una solución de ácido poliámico que tenía un contenido sólido de 20 % en peso y una viscosidad de 127 poises. Los procedimientos subsiguientes se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, fabricando así una película de poliimida que tiene un espesor de 10 µm.

35 Ejemplo 3

Mientras se purgaba con nitrógeno un reactor de 500 ml equipado con un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un controlador de temperatura y un condensador, se colocaron 384,349 g de dimetilacetamida (DMAc) en el reactor y 46,128 g (0,12 mol) de FFDA se disolvieron entonces en el mismo. Posteriormente, se añadieron 7,061 g (0,024 mol) de BPDA, la reacción se llevó a cabo durante 5 horas y se añadieron 42,648 g (0,096 mol) de 6FDA. La solución resultante se mantuvo a temperatura ambiente y luego se hizo reaccionar durante 18 horas, obteniendo así una solución de ácido poliámico que tenía un contenido sólido de 20 % en peso y una viscosidad de 112 poises. Los procedimientos subsiguientes se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, fabricando así una película de poliimida que tiene un espesor de 12 µm.

Ejemplo 4

Mientras se purgaba con nitrógeno un reactor de 500 ml equipado con un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un controlador de temperatura y un condensador, se colocaron 390,551 g de dimetilacetamida (DMAc) en el reactor y 46,128 g (0,12 mol) de FFDA se disolvieron entonces en el mismo. Posteriormente, se añadieron 3,531 g (0,012 mol) de BPDA, la reacción se llevó a cabo durante 5 horas y se añadieron 47,979 g (0,108 mol) de 6FDA. La solución resultante se mantuvo a temperatura ambiente y luego se hizo reaccionar durante 18 horas, obteniendo así una solución de ácido poliámico que tenía un contenido sólido de 20 % en peso y una viscosidad de 172 poises. Los procedimientos subsiguientes se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, fabricando así una película de poliimida que tiene un espesor de 15 µm.

Ejemplo comparativo 1

60 Mientras se purgaba con nitrógeno un reactor de 500 ml equipado con un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteos, un controlador de temperatura y un condensado, se colocaron 380,027 g de dimetilacetamida (DMAc) en el reactor y 53,816 g (0,14 mol) de FFDA se disolvieron entonces en el mismo. Posteriormente, se añadieron 41,191 g (0,14 mol) de BPDA, y la solución resultante se mantuvo a temperatura ambiente y luego se hizo

reaccionar durante 18 horas, obteniendo así una solución de ácido poliámico que tenía un contenido sólido de 20 % en peso y una viscosidad de 112 poises. Los procedimientos subsiguientes se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, fabricando así una película de poliimida que tiene un espesor de 12 μm .

5 **Ejemplo comparativo 2**

Mientras se purgaba con nitrógeno un reactor de 500 ml equipado con un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un controlador de temperatura y un condensador, se colocaron 397,752 g de dimetilacetamida (DMAc) en el reactor y 46,128 g (0,12 mol) de FFDA se disolvieron entonces en el mismo. Posteriormente, se añadieron 53,310 g (0,12 mol) de 6FDA, y la solución resultante se mantuvo a temperatura ambiente y luego se hizo reaccionar durante 18 horas, obteniendo así una solución de ácido poliámico que tenía un contenido sólido de 20 % en peso y una viscosidad de 148 poises. Los procedimientos subsiguientes se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, fabricando así una película de poliimida que tiene un espesor de 19 μm .

15 **Ejemplo comparativo 3**

Mientras se purgaba con nitrógeno un reactor de 500 ml equipado con un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un controlador de temperatura y un condensador, se colocaron 380,998 g de dimetilacetamida (DMAc) en el reactor y 45,299 g (0,13 mol) de FDA se disolvieron entonces en el mismo. Posteriormente, se añadieron 15,299 g (0,052 mol) de BPDA, la reacción se llevó a cabo durante 5 horas y se añadieron 34,652 g (0,078 mol) de 6FDA. La solución resultante se mantuvo a temperatura ambiente y luego se hizo reaccionar durante 18 horas, obteniendo así una solución de ácido poliámico que tenía un contenido sólido de 20 % en peso y una viscosidad de 357 poises. Los procedimientos subsiguientes se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, fabricando así una película de poliimida que tiene un espesor de 17 μm .

25 **Ejemplo comparativo 4**

Mientras se purgaba con nitrógeno un reactor de 500 ml equipado con un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un controlador de temperatura y un condensador, se colocaron 396,601 g de dimetilacetamida (DMAc) en el reactor y 45,299 g (0,13 mol) de FDA se disolvieron entonces en el mismo. Posteriormente, se añadieron 7,650 g (0,026 mol) de BPDA, la reacción se llevó a cabo durante 5 horas y se añadieron 46,202 g (0,104 mol) de 6FDA. La solución resultante se mantuvo a temperatura ambiente y luego se hizo reaccionar durante 18 horas, obteniendo así una solución de ácido poliámico que tenía un contenido sólido de 20 % en peso y una viscosidad de 320 poises. Los procedimientos subsiguientes se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, fabricando así una película de poliimida que tiene un espesor de 14 μm .

35 **Ejemplo comparativo 5**

Mientras se purgaba con nitrógeno un reactor de 500 ml equipado con un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un controlador de temperatura y un condensador, se colocaron 394,502 g de dimetilacetamida (DMAc) en el reactor y 44,832 g (0,14 mol) de TFDB se disolvieron entonces en el mismo. Posteriormente, se agregaron 16,476 g (0,056 mol) de BPDA, la reacción se llevó a cabo durante 5 horas y se agregaron 37,317 g (0,084 mol) de 6FDA. La solución resultante se mantuvo a temperatura ambiente y luego se hizo reaccionar durante 18 horas, obteniendo así una solución de ácido poliámico que tenía un contenido sólido de 17 % en peso y una viscosidad de 480 poises. Los procedimientos subsiguientes se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, fabricando así una película de poliimida que tiene un espesor de 14 μm .

45 **Ejemplo comparativo 6**

Mientras se purgaba con nitrógeno un reactor de 500 ml equipado con un agitador, un inyector de nitrógeno, un embudo de goteo, un controlador de temperatura y un condensador, se colocaron 396,616 g de dimetilacetamida (DMAc) en el reactor y 43,231 g (0,135 mol) de TFDB se disolvieron entonces en el mismo. Posteriormente, se añadieron 7,944 g (0,027 mol) de BPDA, la reacción se llevó a cabo durante 5 horas y se añadieron 47,979 g (0,108 mol) de 6FDA. La solución resultante se mantuvo a temperatura ambiente y luego se hizo reaccionar durante 18 horas, obteniendo así una solución de ácido poliámico que tenía un contenido sólido de 17 % en peso y una viscosidad de 352 poises. Los procedimientos subsiguientes se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, fabricando así una película de poliimida que tiene un espesor de 20 μm .

Las propiedades de las películas de poliimida de los ejemplos y los ejemplos comparativos se midieron mediante los siguientes procedimientos. Los resultados se muestran en las siguientes Tablas 1 y 2.

<Medición>

(1) Transmitancia promedio: la transmitancia de la película de cada uno de los ejemplos se midió tres veces a 550 nm utilizando un espectrofotómetro UV (CM-3700d, fabricado por Konica Minolta) y se promedió (transmitancia promedio).

5 (2) Índice de amarillo (I.A.): el I.A. de cada película se midió de 380 a 780 nm de acuerdo con ASTM E313 utilizando un espectrofotómetro UV (CM-3700d, fabricado por Konica Minolta).

10 (3) Coeficiente de expansión térmica (CET): el coeficiente de expansión térmica lineal de cada película se midió dos veces de 50 a 250 °C utilizando TMA (Q400, fabricado por TA Instrument) a través de un procedimiento TMA. El tamaño de la muestra fue de 4 mm x 24 mm, la carga fue de 0,02 N y la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min. Como la tensión residual podría haber permanecido en la película tratada térmicamente, la tensión residual se eliminó por completo en la primera ejecución, después de lo cual se tomó el segundo valor como el valor de medición real.

15 (4) Birrefringencia: se realizaron tres mediciones a 532 nm en cada modo TE (transversal eléctrico) y TM (transversal magnético) utilizando un acoplador de prisma (Sairon SPA4000), y se determinó el valor promedio de los mismos.

[Tabla 1]

Núm.	Composición	Relación molar	Espesor de película (µm)	Transmitancia de 550 nm (%)	Y.I.	CET (ppm/°C)
Ej.1	FFDA / BPDA:6FDA	1 / 0,4: 0,6	12	88,21	1,54	51,55
Ej.2	FFDA/BPDA:6FDA	1 / 0,3:0,7	10	89,51	1,12	53,94
Ej.3	FFDA/BPDA:6FDA	1 / 0,2:0,8	12	89,81	1,23	53,82
Ej.4	FFDA/BPDA:6FDA	1 / 0,1: 0,9	15	90,12	0,98	56,20
Ej. C.1	FFDA / BPDA	1 / 1	12	88,19	1,39	42,01
Ej. C. 2	FFDA / 6FDA	1 / 1	19	89,79	1,09	62,22
Ej. C. 3	FDA / BPDA:6FDA	1 / 0,4:0,6	17	88,13	4,21	51,90
Ej. C. 4	FDA / BPDA:6FDA	1 / 0,2:0,8	14	89,1	3,22	52,37
Ej. C. 5	TFDB / BPDA:6FDA	1 / 0,4:0,6	14	90,34	2,1	62,25
Ej. C. 6	TFDB / BPDA:6FDA	1 / 0,2:0,8	20	90,46	1,89	68,42

[Tabla 2]

Núm.	Acoplador de prisma		
	Modo TE (transversal eléctrico)	Modo TM (transversal magnético)	Birrefringencia
Ej.1	1,6908	1,6846	0,0062
Ej.2	1,6930	1,6879	0,0051
Ej.3	1,6910	1,6857	0,0053
Ej.4	1,6898	1,6856	0,0042
Ej. C.1	1,6860	1,6605	0,0255
Ej. C. 2	1,6090	1,6014	0,0076
Ej. C. 3	1,6244	1,6158	0,0086
Ej. C. 4	1,6241	1,6194	0,0047
Ej. C. 5	1,5978	1,5865	0,0113
Ej. C. 6	1,5758	1,5654	0,0104

20 Como se desprende de las Tablas 1 y 2, las películas de poliimida de los ejemplos 1 a 4 eran incoloras y transparentes, como en las películas de los ejemplos comparativos 1 y 2, y tenían una birrefringencia más baja. En particular, cuando se compara con el Ejemplo comparativo 2, las películas de los ejemplos mejoraron 10 % o más en

resistencia al calor, representada por CET. A medida que aumenta la fracción molar de BPDA con respecto a 6FDA, la resistencia al calor puede aumentar, pero la birrefringencia de las composiciones anteriores puede deteriorarse. Por lo tanto, la fracción molar de 6FDA se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,4 a menos de 1,0 en relación con la cantidad molar total del anhídrido.

5

Aplicabilidad industrial

La presente invención se refiere al ácido poliámico, y a una resina de poliimida y una película de poliimida transparente incolora, preparadas a partir del mismo, que son adecuadas para su uso en un dispositivo de visualización de imágenes y pueden utilizarse como una capa protectora o un sustrato para una pantalla.

10

REIVINDICACIONES

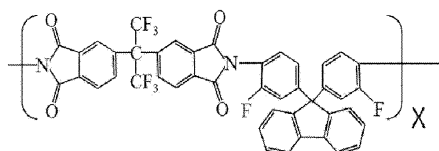
1. Ácido poliámico, que es un producto polimerizado de una diamina y un dianhídrido, en el que la diamina comprende 9,9-bis (3-fluoro-4-aminofenil) fluoreno (FFDA), y el dianhídrido comprende dianhídrido 2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA) y dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA).

2. Ácido poliámico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el dianhídrido 2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA) está contenido en una fracción molar que varía de 0,4 a menos de 1,0 basándose en una cantidad molar total del dianhídrido.

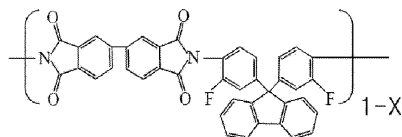
3. Resina de poliimida, que comprende:

un primer bloque, representado por la siguiente fórmula química 1 y formado por polimerización de 9,9-bis (3-fluoro-4-aminofenil) fluoreno (FFDA) y dianhídrido 2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA); y un segundo bloque, representado por la siguiente fórmula química 2 y formado por polimerización de 9,9-bis (3-fluoro-4-aminofenil) fluoreno (FFDA) y dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA):

<Fórmula química 1>



<Fórmula química 2>



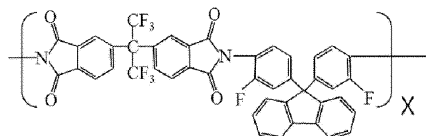
en las fórmulas químicas 1 y 2, X es una fracción molar en un intervalo de 0,4 <X <1,0.

4. Resina de poliimida de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la resina de poliimida tiene un coeficiente de expansión térmica lineal (CET) de 60 ppm/°C o menos, medido dos veces de 50 a 250 °C utilizando un procedimiento TMA.

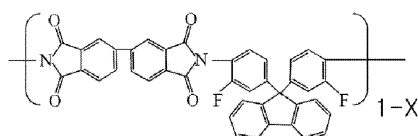
5. Película de poliimida, que comprende:

un primer bloque, representado por la siguiente fórmula química 1 y formado por polimerización de 9,9-bis (3-fluoro-4-aminofenil) fluoreno (FFDA) y dianhídrido 2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA); y un segundo bloque, representado por la siguiente fórmula química 2 y formado por polimerización de 9,9-bis (3-fluoro-4-aminofenil) fluoreno (FFDA) y dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA):

<Fórmula química 1>



<Fórmula química 2>



ES 2 760 976 T3

en las fórmulas químicas 1 y 2, X es una fracción molar en un intervalo de $0,4 < X < 1,0$.

- 5 6. Película de poliimida de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la película de poliimida tiene un índice de amarillo de 2,0 o menos para un espesor de película de 10 a 20 μm , y una transmitancia de luz promedio de 88 % o más a 550 nm.
- 10 7. Película de poliimida de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la película de poliimida tiene un coeficiente de expansión térmica lineal (CET) de 60 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ o menos, medido dos veces a 50 a 250 $^{\circ}\text{C}$ utilizando un procedimiento TMA.
- 15 8. Película de poliimida de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la película de poliimida tiene una birrefringencia (Δn) de 0,01 o menos, definiéndose la birrefringencia por TE (transversal eléctrico) - TM (transversal magnético).
9. Dispositivo de visualización de imágenes, que comprende la película de poliimida de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.