



등록특허 10-2439488



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월02일

(11) 등록번호 10-2439488

(24) 등록일자 2022년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
C08G 73/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0120358

(22) 출원일자 2020년09월18일

심사청구일자 2020년09월18일

(65) 공개번호 10-2021-0033925

(43) 공개일자 2021년03월29일

(30) 우선권주장
1020190115493 2019년09월19일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020110033181 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

(72) 발명자

정찬문

강원도 원주시 관부면 시청로 264, 103동 801호(원주더샵아파트)

진승원

경기도 하남시 하남유니온로 70, 106동 1603호(신장동, 하남유니온시티에일린의뜰)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김보정

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 권오은

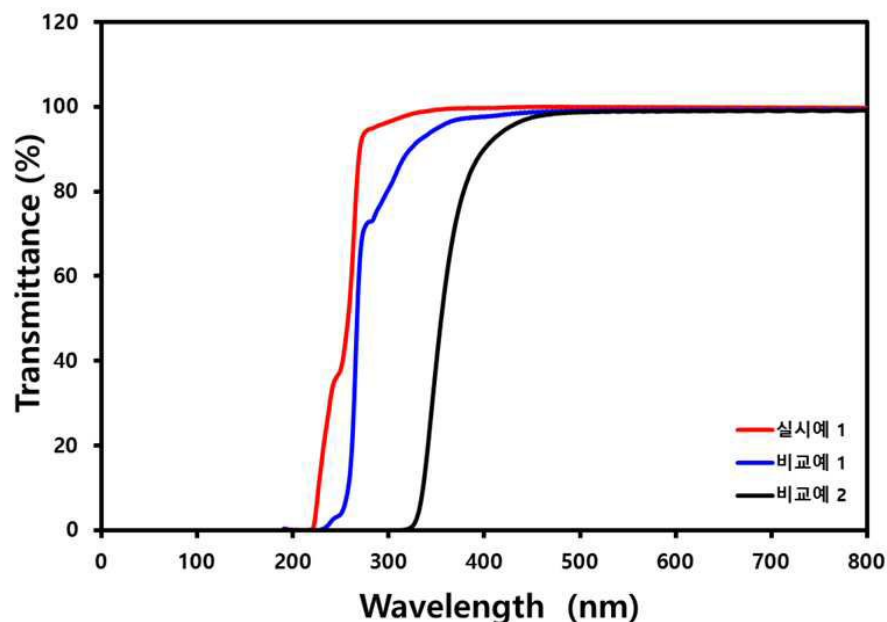
(54) 발명의 명칭 투명성 및 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 투명성 및 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것으로, 다이안하이드라이드와 다이아민을 증류수에서 반응시키는 폴리이미드 합성 단계, 제조된 폴리이미드를 여과하고 건조하여 폴리이미드 분말을 제조하는 폴리이미드 분말 제조 단계, 폴리이미드를 유기용매에 용해시키는 폴리이미드 용해 단계, 상기 폴리

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



미드 용액에 다이이소시아네이트 화합물을 투입하여 반응시키는 단계, 반응용액을 필름 캐스팅하는 단계 및 용매를 증발시켜 폴리이미드 필름을 제조하는 단계로 이루어진다.

상기의 과정으로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법은 다이이소시아네이트 화합물을 폴리이미드의 말단기와 반응시켜 분자량을 높임으로써 폴리이미드 필름의 기계적 강도를 향상시키고, 결과적으로 말단기의 수를 감소시켜 고온에서의 열분해와 변색을 감소시킴으로써 고온에서 무색 투명성을 유지할 수 있는 투명성 및 유연성이 우수한 폴리이미드 필름을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08J 2379/08 (2013.01)

(72) 발명자

최주영

강원도 원주시 일산로 61-2 (원동)

남경남

강원도 원주시 명륜초교길 17-1(개운동)

박형주

경기도 과천시 별양로 180, 811동 1105호(부림동, 주공아파트)

이승현

강원도 원주시 단관공원길 111, 104동 1203호(단구동, 중앙하이츠아파트)

이준서

강원도 원주시 술우물2길 9-1, 301호(무실동)

김동민

강원도 삼척시 동해대로 4122-27, 404호(교동, 강부2차아파트)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150141839 A*

KR1020160092375 A

KR1020210012099 A

KR1020190089688 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018510505

과제번호 과학기술정보통신부

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 연구성과실용화진흥원

연구사업명 2017중대형복합기술사업화지원사업

연구과제명 물 분산매로 하는 폴리이미드 제조기술 기반 친환경 폴리이미드 및 슈퍼엔지니어링 플라스틱 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교 원주산학협력단

연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- 다이안하이드라이드와 다이아민을 증류수에서 반응시켜 폴리이미드를 제조하는 단계;
- 단계 a)에서 제조된 폴리이미드를 건조하여 폴리이미드 분말을 제조하는 단계;
- 단계 b)에서 건조된 폴리이미드 분말 및 다이이소시아네이트 화합물을 유기용매 하에서 반응시켜 혼합용액을 제조하는 단계; 및
- 단계 c)에서 제조된 혼합용액을 캐스팅하여 이미드화 하는 단계;를 포함하고, 상기 다이이소시아네이트 화합물은 폴리이미드 간 결합을 형성하는 것인, 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

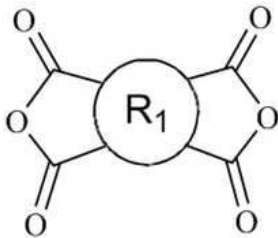
상기 단계 a)의 다이안하이드라이드 및 다이아민은 각각 증류수 100 중량부 대비 다이안하이드라이드 1 내지 10 중량부, 및 다이아민 1 내지 10 중량부인, 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 3

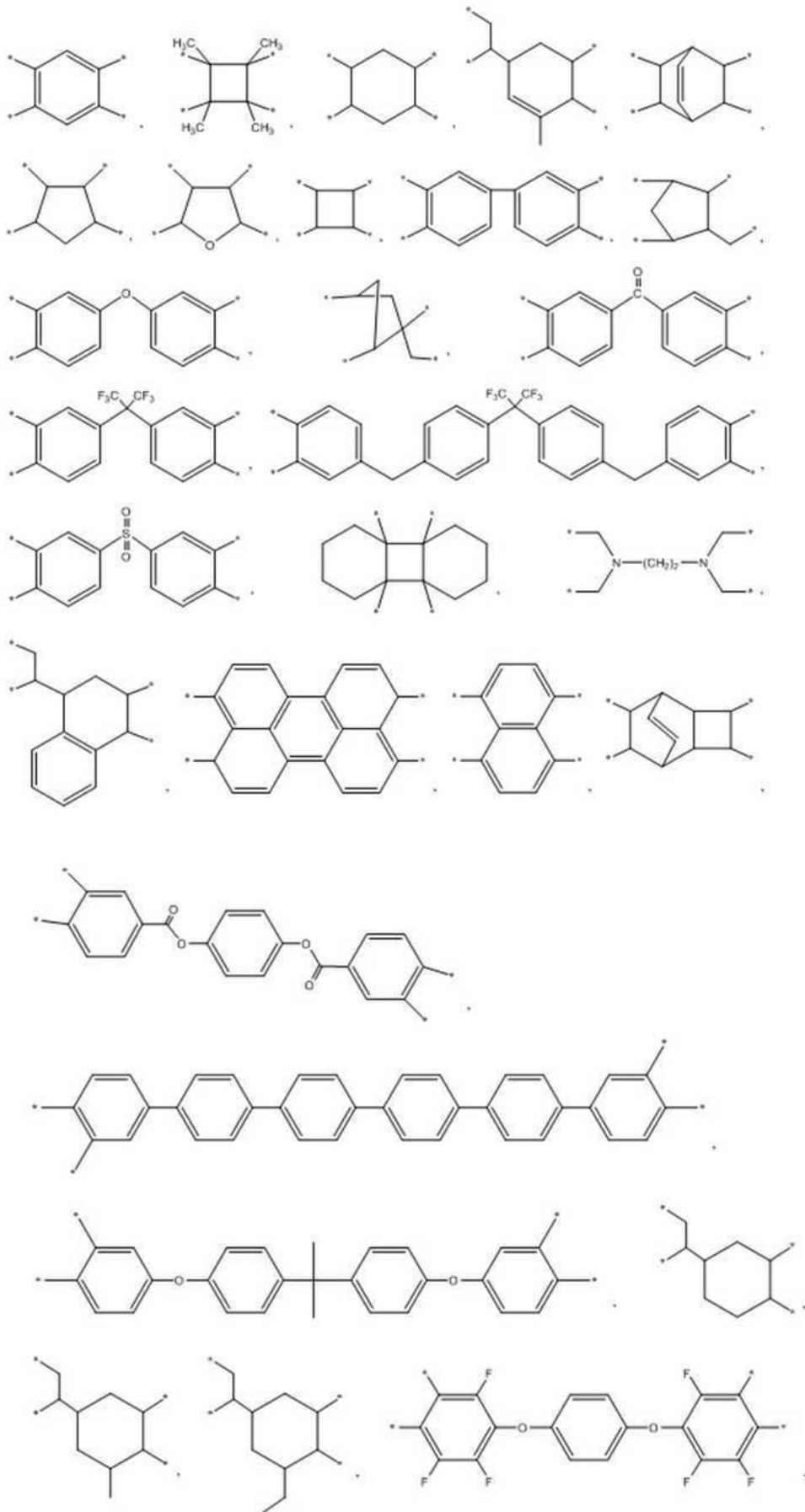
제1항에 있어서,

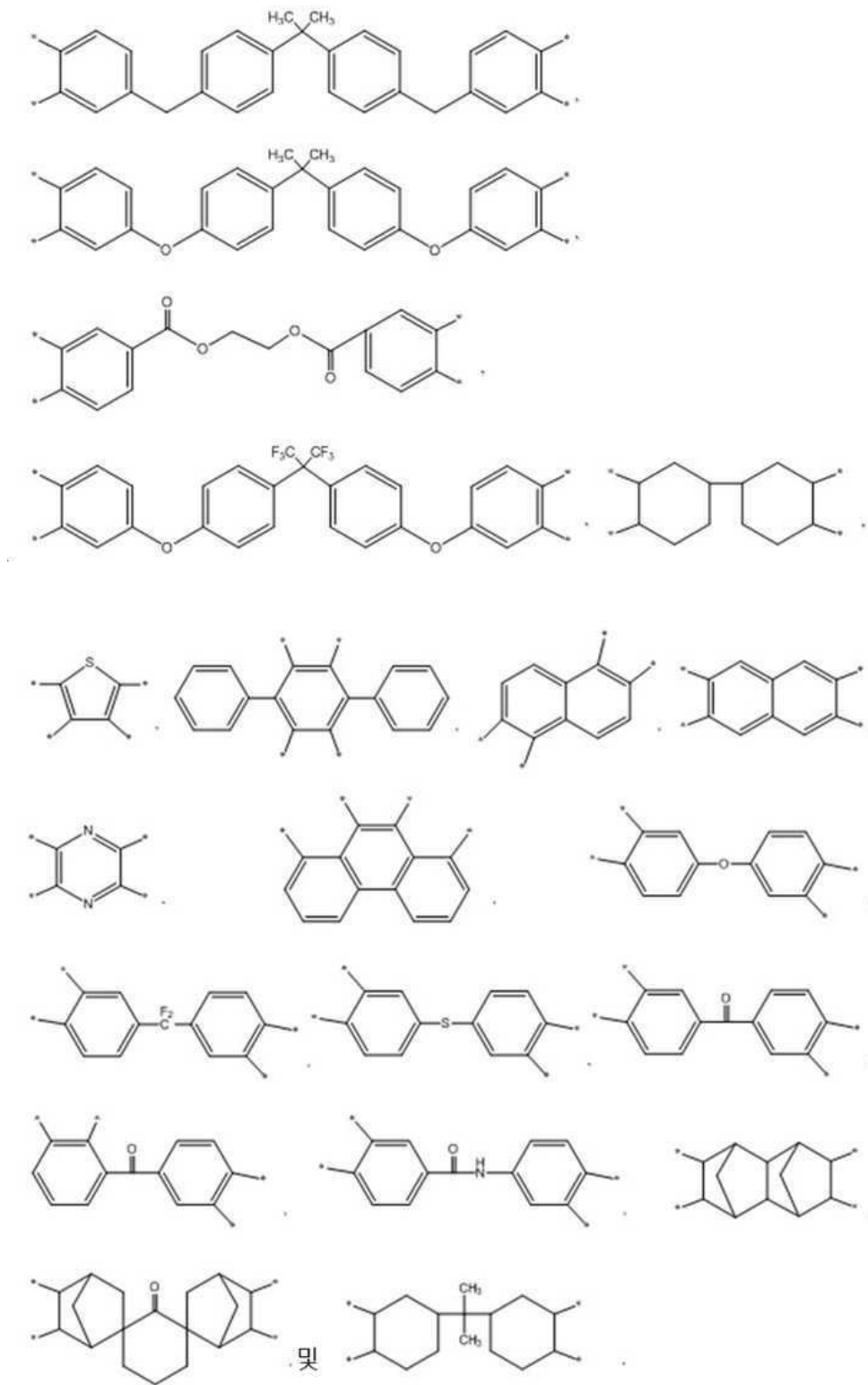
상기 단계 a)의 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 폴리이미드 필름의 제조방법.

<화학식 1>



(상기 화학식 1에서 R₁은 아래의 화학구조





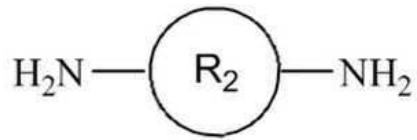
로 이루어지는 군에서 선택된다.)

청구항 4

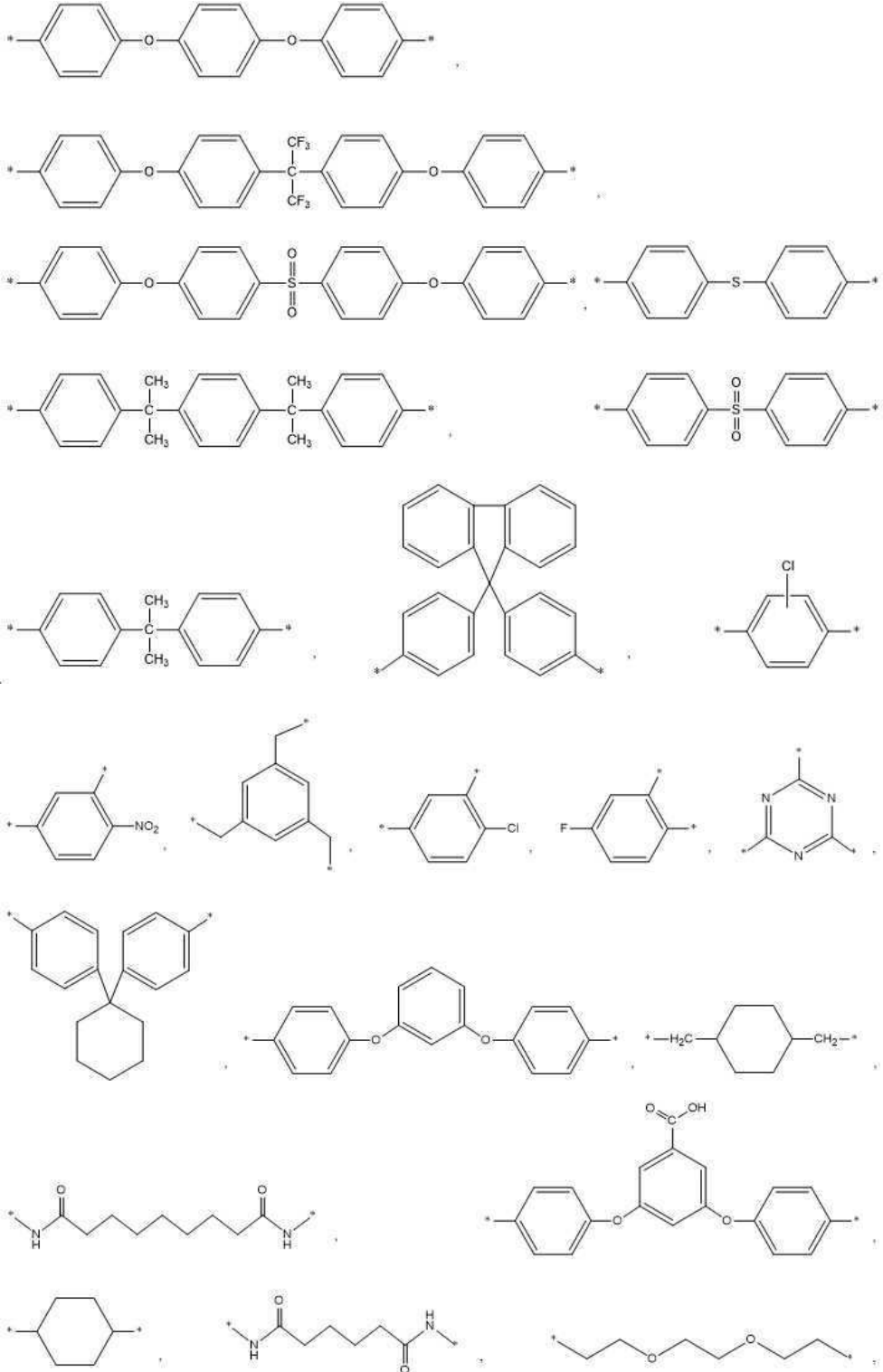
제1항에 있어서,

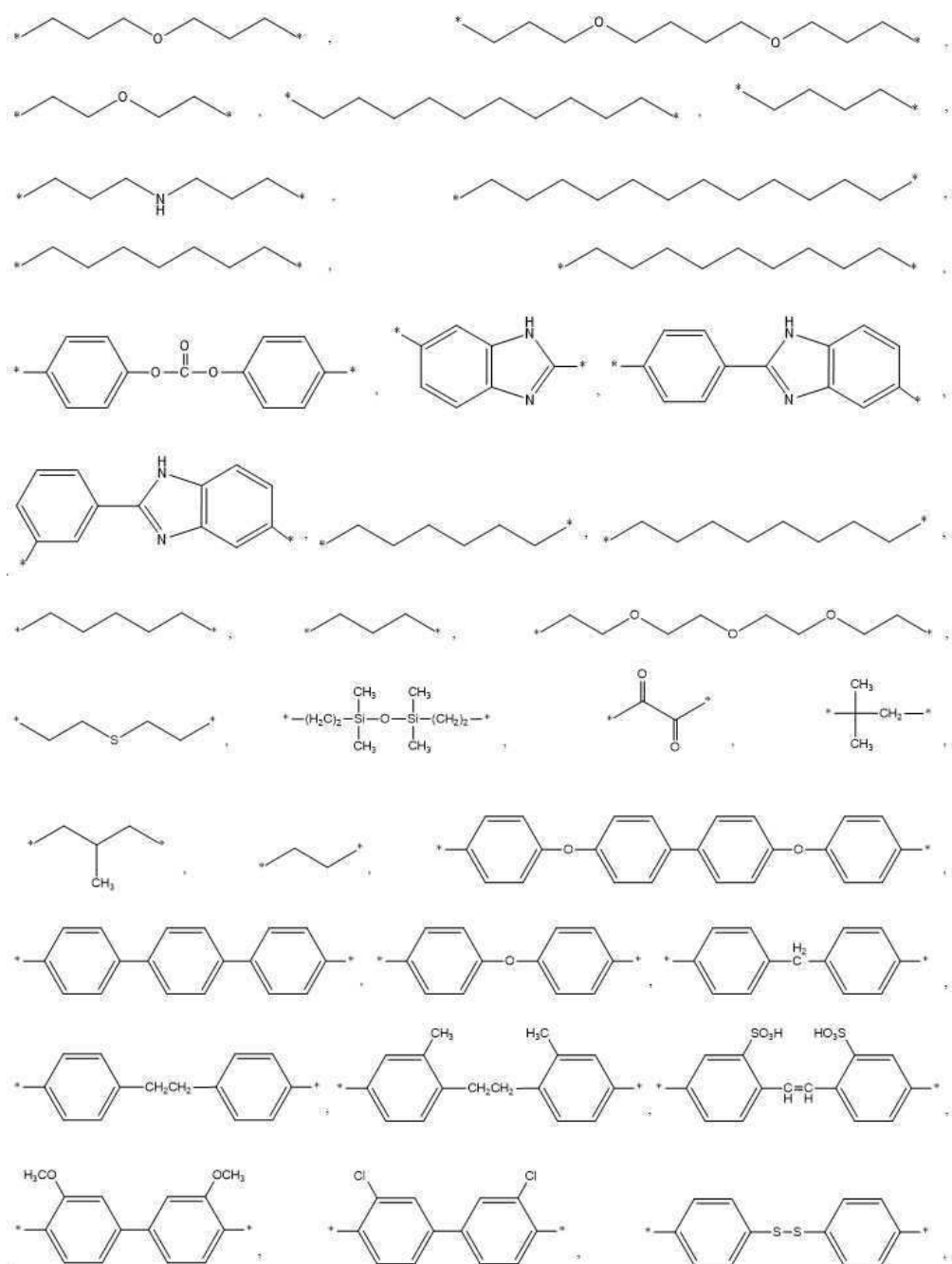
상기 단계 a)의 다이아민은 하기 화학식 2로 표시되는 것인, 폴리아미드 필름의 제조방법.

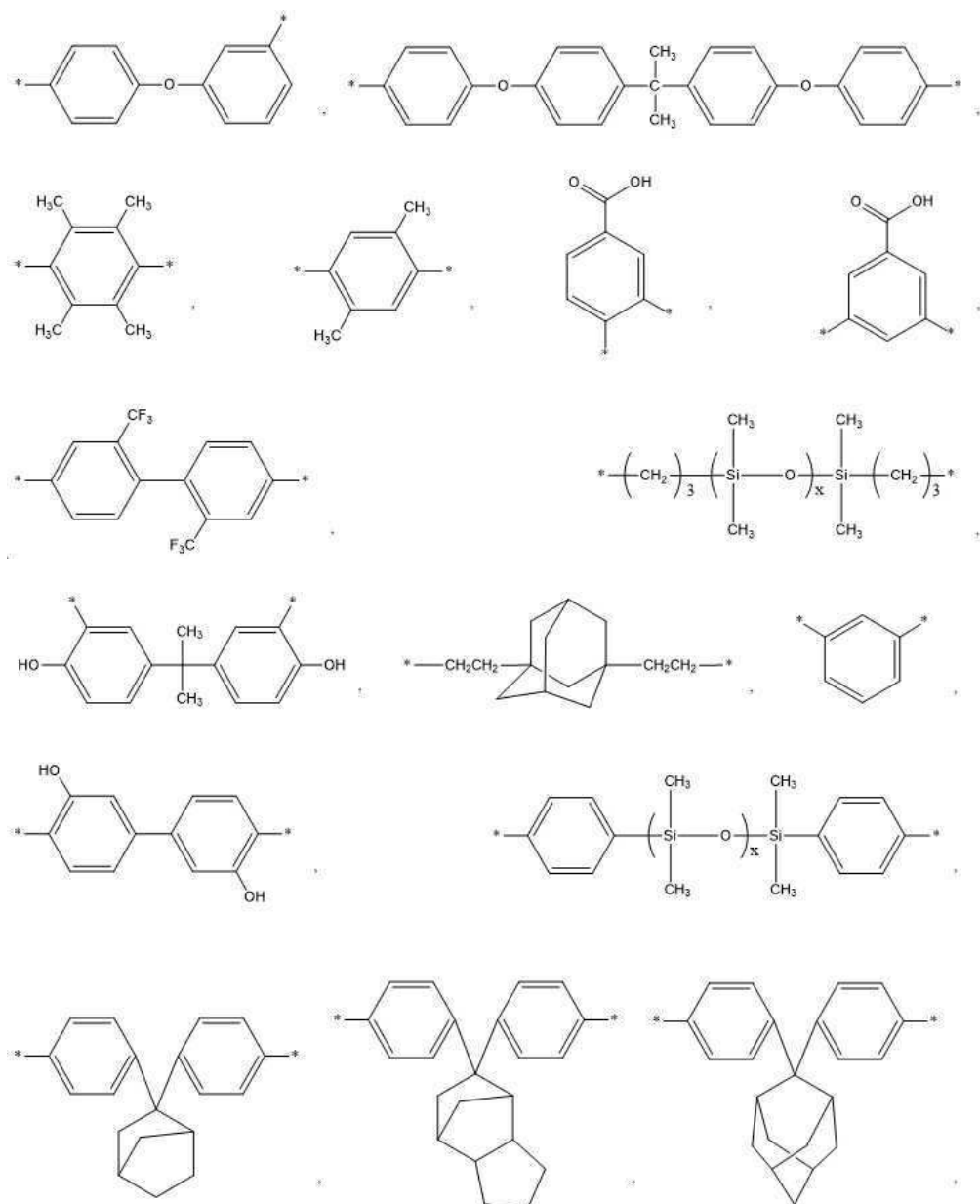
<화학식 2>

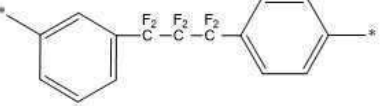
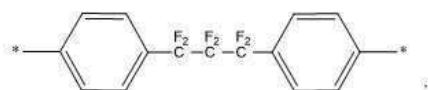
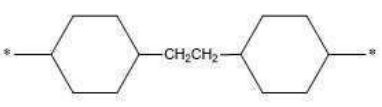
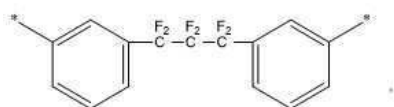
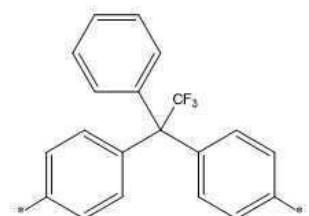
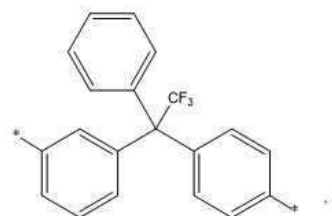
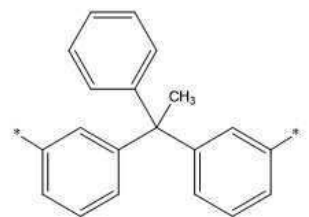
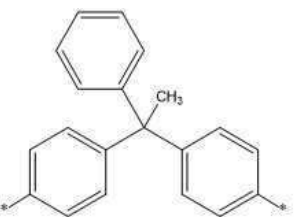
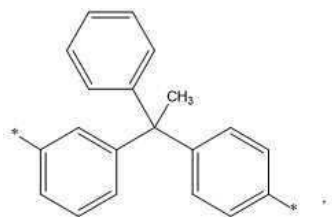
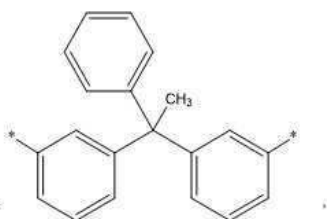
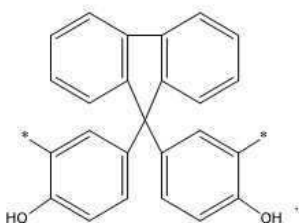
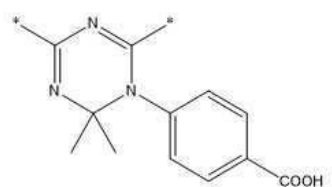
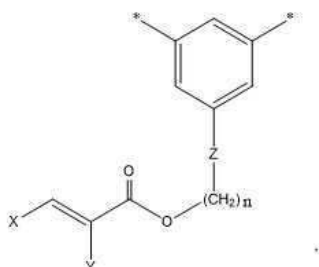
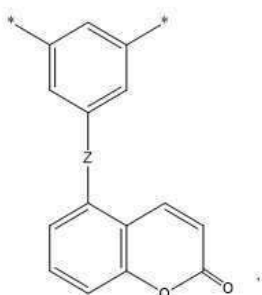
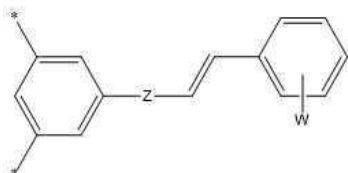
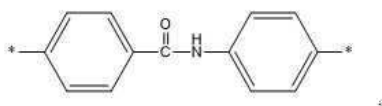
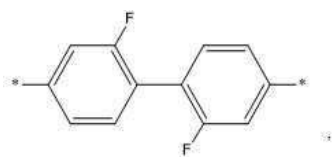


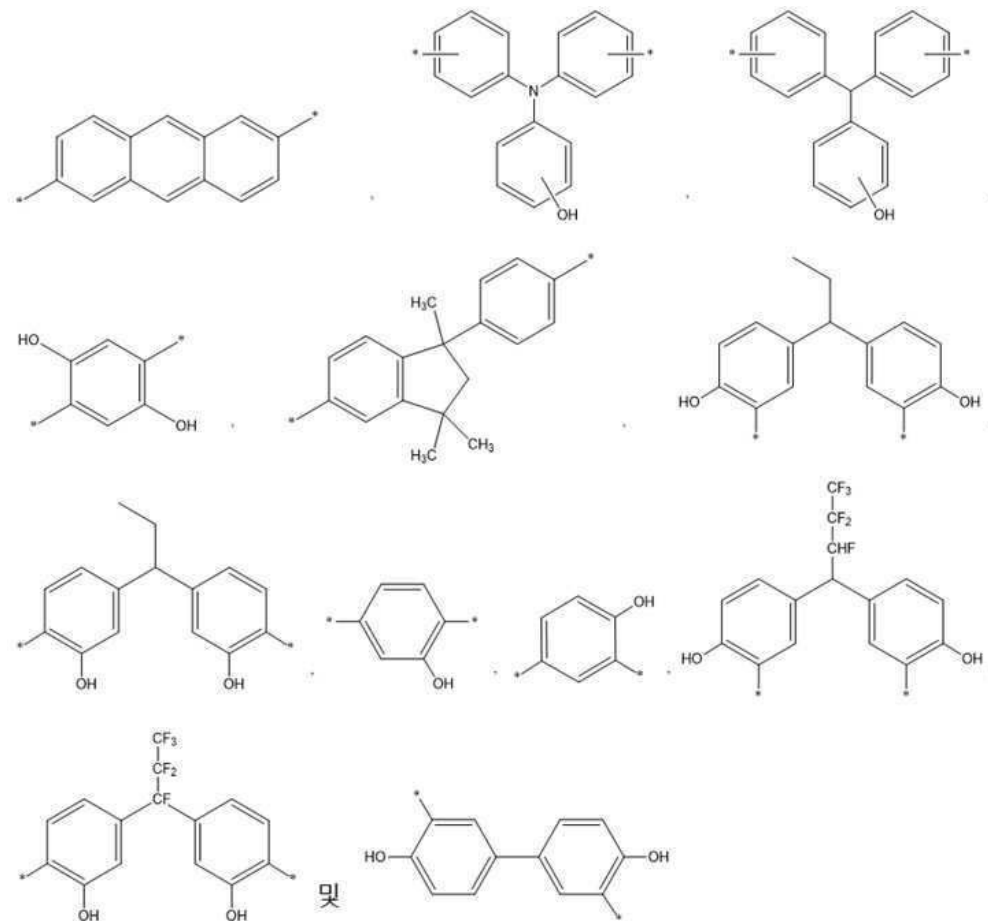
(상기 화학식 2에서 R₂는 아래의 화학구조











로 이루어지는 군에서 선택된다. 여기에서, 상기 x 는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n 은 1 내지 20 범위의 자연수이며, W, X, Y는 각각 탄소수 1 내지 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택된다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 a)에서 반응온도는 120 내지 300 °C인, 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 a)에서 반응압력은 2 내지 30 bar인, 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 a)에서 반응시간은 1 내지 24시간인, 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

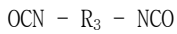
상기 단계 b)에서 건조는 0 내지 60 °C에서 15 내지 40시간 동안 이루어지는 것인 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 c)에서 다이이소시아네이트 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것인, 폴리이미드 필름의 제조방법.

<화학식 3>



(상기 식에서, R_3 는 치환되거나 비치환된 C_{4-20} 알킬렌, 또는 치환되거나 비치환된 C_{6-20} 아릴렌이고, 치환된 경우, $=\text{O}$, $-\text{OCH}_3$, OCH_2CH_3 , $-\text{CH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, 또는 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 로 치환될 수 있으며, 여기에서 n 은 1 내지 5이다.)

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 c)에서 다이이소시아네이트 화합물은 헥사메틸렌 다이이소시아네이트, 1,3-페닐렌 다이이소시아네이트, 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-다이이소시아네이트 및 톨릴렌-2,6-다이이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인, 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단계 c)에서 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-다이메틸포름아미드(DMF), N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc), 다이메틸 술폭시드(DMSO) 및 테트라히드로푸란(TMf)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인, 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 c)에서 건조된 폴리이미드 분말과 다이이소시아네이트 화합물의 중량비는 1 : 0.05 내지 0.5인, 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 단계 d)에서 이미드화는 순차적으로

d1) 20 내지 80 °C에서 가열하는 단계;

d2) 70 내지 130 °C에서 가열하는 단계;

d3) 120 내지 180 °C에서 가열하는 단계; 및

d4) 200 내지 300 ℃에서 가열하는 단계를 포함하여 이미드화 하는 것인, 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 단계 d1) 내지 d3)는 0.5 내지 2시간 가열하고, d4)는 1 내지 5시간 가열하는 것인, 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따라 제조된, 폴리이미드 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 투명성 및 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 물을 분산 매로 이용하여 폴리이미드 분말을 제조하며, 이를 다이이소시아네이트 화합물과 혼합하여 폴리이미드 필름을 제조하는 방식을 포함하는 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 폴리이미드는 이미드 단량체의 중합체로서, 이무수물과 디아민의 중축합 반응에 의해 얻어지는 고분자를 의미하며 단량체인 주사슬의 구성에 따라 지방족, 방향족으로 나누어질 수 있다. 폴리이미드의 제조를 위해 일반적으로 이무수물은 피로멜리트산 이무수물, 벤조퀴논테트라카복실산 이무수물 등을 사용하고, 디아민은 4,4'-옥시디아닐린, m-페닐렌디아민 등을 사용한다.

[0004] 폴리이미드는 높은 기계적 강도, 내열성, 절연성, 내용제성, 불용성, 내열산화성, 내방사선성 등의 우수한 특성으로 인해 자동차 재료, 항공소재, 우주선 소재 등의 내열 첨단소재, 절연코팅제, 절연막 등 전자재료의 광범위한 분야에 사용되고 있다.

[0005] 폴리이미드 필름을 제조하는 방식으로는 열적 이미드화 방법(Thermal Imidization)과 화학적 이미드화 방법(Chemical Imidization)인 두가지 방식이 주로 사용되고 있다.

[0006] 폴리이미드 필름(Polyimide film, PI film)의 투명성을 증가하는 데는 통상적으로 두 가지 방식을 사용하는 바, 한 가지는 분자구조 내의 방향구조의 함량을 저하시키는 것이고 다른 한 가지는 불소 함유 단량체를 첨가하여 분자 사이 및 분자 내의 전자 전이를 차단시킴으로써 투명 폴리이미드 필름을 얻는다.

[0007] 그러나 현재 일반적인 투명 폴리이미드 필름의 제조는 대부분 열적 이미드화 방법으로 제조한다. 열적 이미드화 조건에서 온도의 높고 낮음은 상이한 결과를 가져오게 되는데 온도가 비교적 낮은 열적 이미드화 조건에서 필름의 투명도가 비교적 우수하고 연신율이 낮은 반면 온도가 비교적 높은 열적 이미드화 조건에서 필름의 연신율이 비교적 우수하고 컬러가 누런색에 가까워 투명도가 좋지 않다.

[0008] 그러나 화학적 이미드화 방법을 이용하여 투명 폴리이미드 필름을 제조하는데 있어서 탈수제와 촉매제를 이용하여 반응을 가속화시키는데 첨가한 비율이 좋지 않거나 또는 고리화 온도를 제대로 제어하지 못하게 되면 제작된 투명 폴리이미드 필름 또한 통상적으로 연신율이 비교적 좋지 않거나 색도가 누렇게 되어 투명도가 낮은 상황이 발생하게 된다.

[0009] 이와 관련하여, 대한민국등록특허 제10-1543478호에서는 헥사플루오로기, 술폰기 및 옥시기를 포함하는 단량체인 방향족 디안하이드라이드로 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA) 및 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA)와, 방향족 디아민으로 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(TFDB)을 공중합하여 캐스팅하여 이미드화하는 단계를 통해 투명 폴리이미드 필름을 제조함으로써, 인열강도가 개선된 폴리이미드 필름을 개시하고 있다. 또한, 대한민국등록특허 제10-2015769호에서는 높은 투명도와 낮은 황색도를 가지기 위하여, 화학적 분자구조를 한정된 투명 폴리이미드 필름의 제조방법을 개시하고 있다.

[0010] 한편, 최근에는 증류수를 분산매로 하여 폴리이미드 필름을 제조하는 방법이 알려진바 있다. 다만, 증류수를 분산매로 하여 합성된 폴리이미드를 이용하여 폴리이미드 필름을 제조하는 경우에는 폴리이미드 필름의 기계적 강도를 향상시키기 위해 폴리이미드의 분자량을 증가시켜야 하며, 고온에서의 열분해성과 변색을 감소시키기 위한 수단의 필요성이 요구되고 있다. 이에 본 발명자를 상기 문제를 해결하기 위하여, 말단기의 수를 감소시키기 위한 수단으로 물을 분산매로 하더라도, 다이이소시아네이트를 이용함으로써, 분자량이 증가되며, 고온에서의 열분해성과 변색을 감소시킬 수 있는 투명성 및 유연성이 우수하다는 점을 밝힘으로써, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국특허등록 제10-1543478호(2015.08.04)
(특허문헌 0002) 한국특허등록 제10-2015769호(2019.08.23)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 다이이소시아네이트 화합물을 폴리이미드의 말단기와 반응시켜 분자량을 높임으로써 폴리이미드 필름의 기계적 강도를 향상시키고, 결과적으로 말단기의 수를 감소시켜 고온에서의 열분해와 변색을 감소시킴으로써 고온에서 무색 투명성을 유지할 수 있는 투명성 및 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, a) 다이안하이드라이드와 다이아민을 증류수에서 반응시켜 폴리이미드를 제조하는 단계; b) 단계 a)에서 제조된 폴리이미드를 건조하여 폴리이미드 분말을 제조하는 단계; c) 단계 b)에서 건조된 폴리이미드 분말 및 다이이소시아네이트 화합물을 유기용매 하에서 반응시켜 혼합용액을 제조하는 단계; 및 d) 단계 c)에서 제조된 혼합용액을 캐스팅하여 이미드화 하는 단계;를 포함하는 폴리이미드 필름의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 필름을 제공한다.

[0018] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 다이안하이드라이드 및 다이아민은 각각 증류수 100 중량부 대비 다이안하이드라이드 1 내지 10 중량부, 및 다이아민 1 내지 10 중량부이다.

[0019] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)에서 반응온도는 120 내지 300 ℃이다.

[0020] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)에서 반응압력은 2 내지 30 bar이다.

[0021] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)에서 반응시간은 1 내지 24시간이다.

[0022] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)에서 건조는 0 내지 60 ℃에서 15 내지 40시간 동안 건조하는 것이다.

[0023] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)에서 다이이소시아네이트 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0024] <화학식 3> $\text{OCN} - \text{R}_3 - \text{NCO}$

[0025] (상기 식에서, R_3 는 치환되거나 비치환된 C_{4-20} 알킬렌, 또는 치환되거나 비치환된 C_{6-20} 아릴렌이고, 치환된 경우, $=0$, $-\text{OCH}_3$, OCH_2CH_3 , $-\text{CH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, 또는 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 로 치환될 수 있으며, 여기에서 n 은 1 내지 5이다.)

[0026] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)에서 다이이소시아네이트 화합물은 헥사메틸렌 다이이소시아네이트, 1,3-페닐렌 다이이소시아네이트, 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-다이이소시아네이트 및 톨릴렌-2,6-다이이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [0027] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)에서 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-다이메틸포름아미드(DMF), N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc), 다이메틸 술폰시드(DMSO) 및 테트라히드로푸란(TMF)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이다.
- [0028] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)에서 건조된 폴리이미드 분말과 다이이소시아네이트 화합물의 중량비는 1 : 0.05 내지 0.5이다.
- [0029] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 d)에서 이미드화는 순차적으로 d1) 20 내지 80 °C에서 가열하는 단계; d2) 70 내지 130 °C에서 가열하는 단계; d3) 120 내지 180 °C에서 가열하는 단계; 및 d4) 200 내지 300 °C에서 가열하는 단계를 포함하여 이미드화 하는 것이다.
- [0030] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 d1) 내지 d3)는 0.5 내지 2시간 가열하고, d4)는 1 내지 5시간 가열하는 것이다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따른 투명성 및 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법은 분자량을 높임으로써 폴리이미드 필름의 기계적 강도를 향상시키고, 말단기의 수를 감소시킬 수 있어 고온에서의 열분해와 변색을 감소시킴으로써 고온에서 무색 투명성을 유지할 수 있는 투명성 및 유연성이 우수한 폴리이미드 필름을 제공하는 탁월한 효과를 나타낸다.

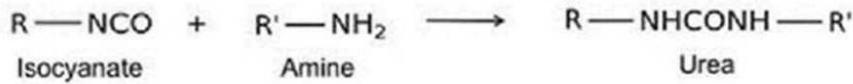
도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 폴리이미드 필름의 투명성을 확인한 도이다.
- 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 폴리이미드 필름의 유연성을 확인한 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0036] 본 발명의 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0037] 본 발명의 명세서 전체에서 사용되는 용어 “~ (하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0039] 본 발명은, a) 다이안하이드라이드와 다이아민을 증류수에서 반응시켜 폴리이미드를 제조하는 단계; b) 단계 a)에서 제조된 폴리이미드를 건조하여 폴리이미드 분말을 제조하는 단계; c) 단계 b)에서 건조된 폴리이미드 분말 및 다이이소시아네이트 화합물을 유기용매 하에서 반응시켜 혼합용액을 제조하는 단계; 및 d) 단계 c)에서 제조된 혼합용액을 캐스팅하여 이미드화 하는 단계;를 포함하는 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것이다.
- [0040] 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 필름에 관한 것이다.
- [0042] 본 명세서에서, ‘다이안하이드라이드(dianhydride)’는 다이아민과 반응하여 폴리아믹산(폴리이미드 전구체)을 형성할 수 있고, 폴리아믹산은 다시 폴리이미드를 형성할 수 있는 것으로, 다이안하이드라이드 자체에 한정되지 않고 그 전구체 또는 유도체를 포함한다.
- [0043] 본 명세서에서, ‘다이아민(diamine)’은 다이안하이드라이드와 반응하여 폴리아믹산(폴리이미드 전구체)을 형성할 수 있고, 폴리아믹산은 다시 폴리이미드를 형성할 수 있는 것으로, 다이아민 자체에 한정되지 않고 그 전구체 또는 유도체를 포함한다.
- [0044] 본 명세서에서, ‘다이이소시아네이트(diisocyanate)’는 화합물의 양 말단에 이소시아네이트 작용기(-N=C=O)를 포함한 화합물을 의미한다.
- [0046] 본 발명에서, 다이이소시아네이트 화합물은 폴리이미드의 말단기인 아민기 또는 카르복실기와 반응할 수 있으며, 반응식은 하기 <반응식 1> 또는 <반응식 2>와 같다.
- [0047] <반응식 1>: 아민기와 이소시아네이트 화합물의 반응에 의해 우레아(urea) 구조가 생성된다.

[0048] <반응식 1>



[0049]

[0050] <반응식 2>: 카르복실기와 이소시아네이트 화합물의 반응에 의해 아미드(amide) 구조가 생성된다.

[0051] <반응식 2>

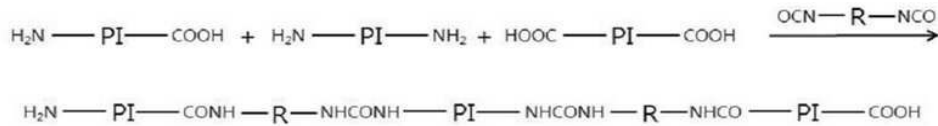


[0052]

[0053] 또한, 본 발명에서, 상기 다이이소시아네이트 화합물이 상기 반응식과 같이 아민기 또는 카르복실기와의 결합이 가능하므로, 다이이소시아네이트 화합물을 폴리이미드와 반응시키면 아래 반응식 3과 같이 우레아(urea) 구조 또는 아미드(amide) 구조가 생성되면서 말단기가 서로 연결되어 폴리이미드의 분자량이 증가하고 말단기의 수가 감소한다.

[0054] <반응식 3>: 다이이소시아네이트 화합물과 폴리이미드 말단기의 반응에 의해, 폴리이미드 간 결합이 생성된다.

[0055] <반응식 3>



[0056]

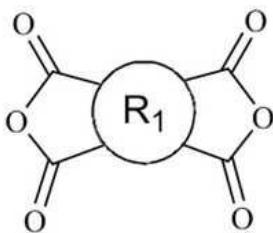
[0057] 따라서, 폴리이미드 간 결합을 통해 분자량을 높임으로써 폴리이미드 필름의 기계적 강도를 향상시키며, 고온에서의 열분해와 변색을 감소시킴으로써 고온에서 무색 투명성을 유지할 수 있다.

[0058] 또한, 다이이소시아네이트 화합물을 포함하지 않는 경우, 폴리이미드 반복 구조가 짧아, 제조된 폴리이미드 필름을 구부리거나 휘어지게 할 경우 필름의 균열이 생겨 투명성이 손상되거나, 부러지는 문제가 발생할 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 다이안하이드라이드 및 다이아민은 각각 증류수 100 중량부 대비 다이안하이드라이드 1 내지 10 중량부, 및 다이아민 1 내지 10 중량부이다.

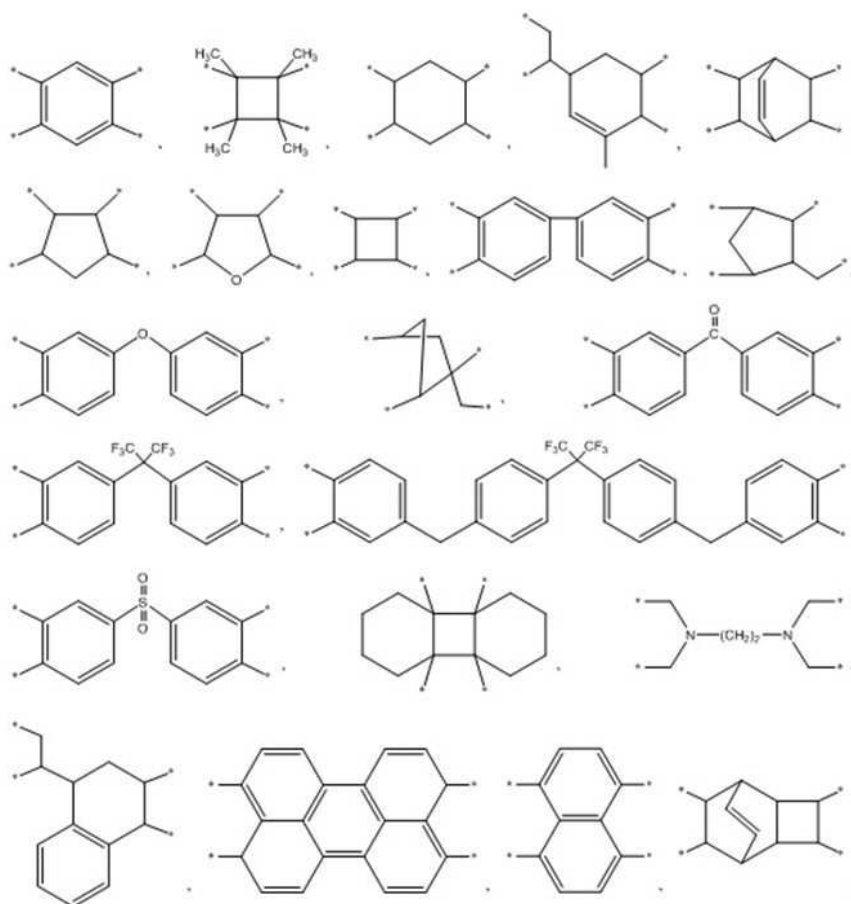
[0061] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1로 표시되는 것이다.

[0062] <화학식 1>

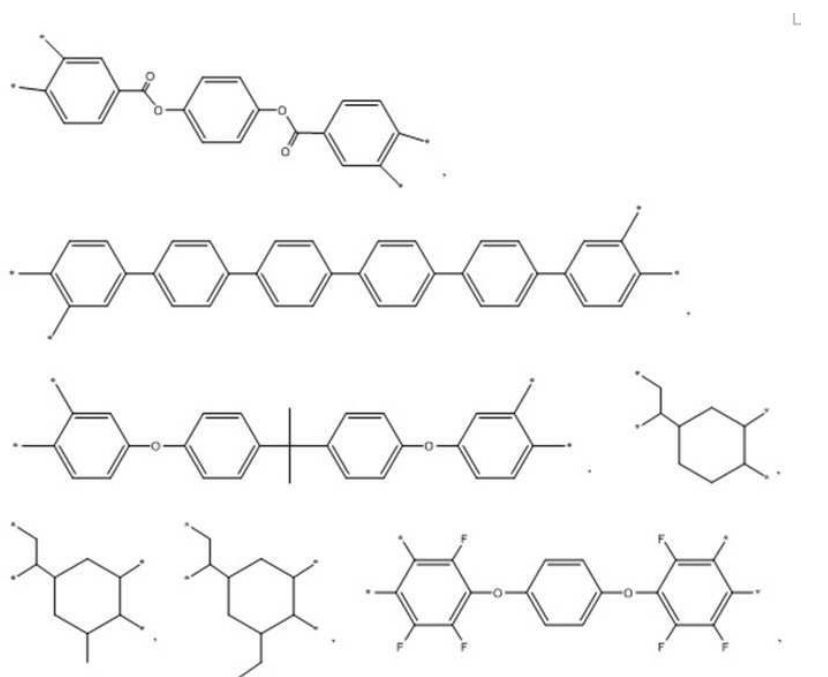


[0063]

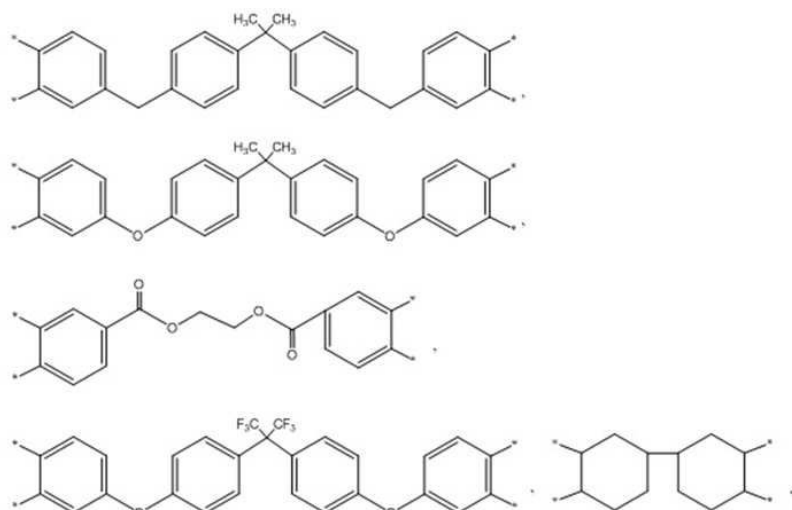
[0064] 상기 화학식 1에서 R₁은 아래의 화학구조



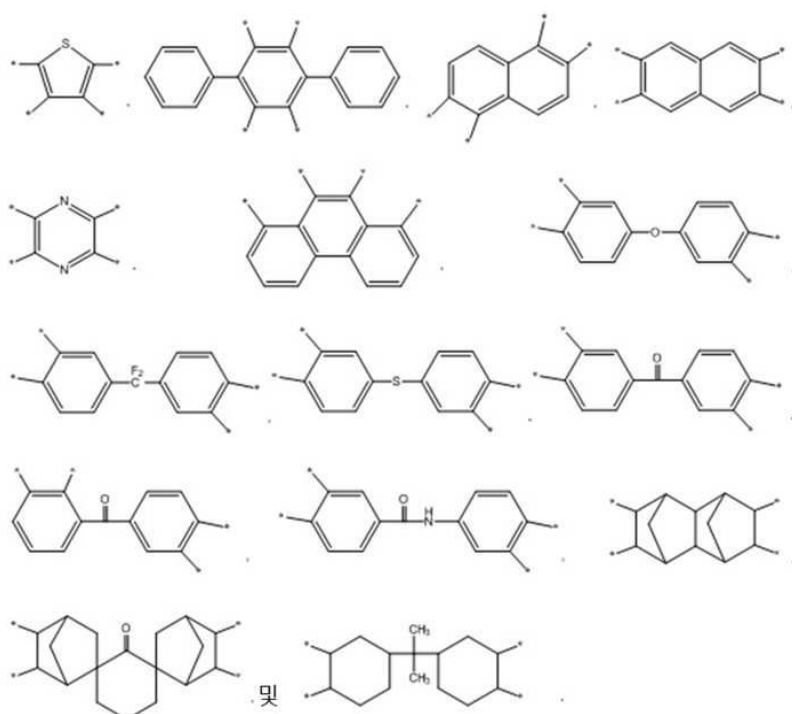
[0065]



[0066]



[0067]

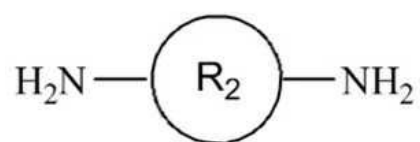


[0068]

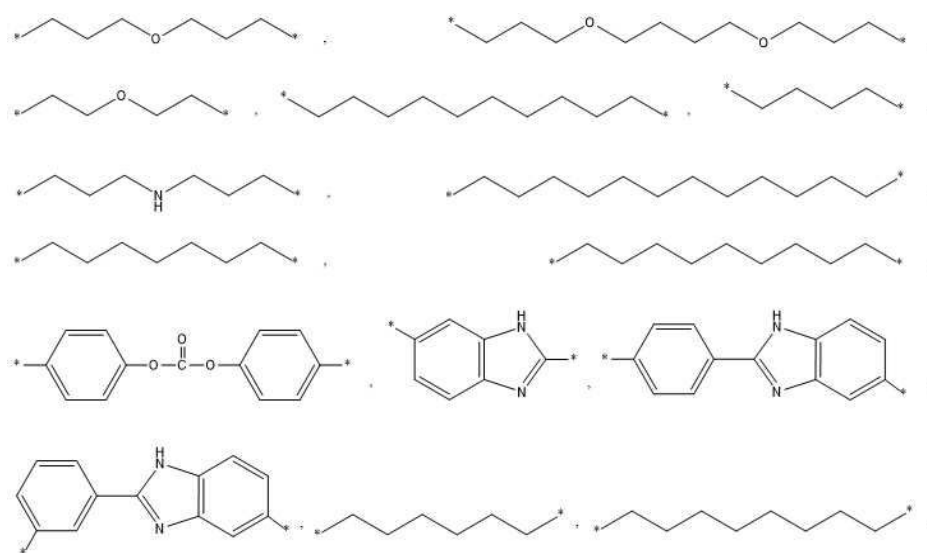
[0069] 로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0071] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 다이아민은 하기 화학식 2로 표시되는 것이다.

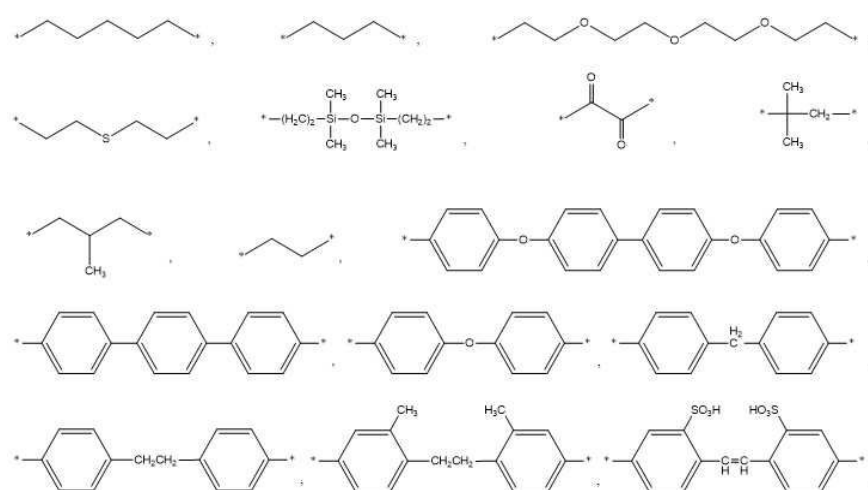
[0072] <화학식 2>



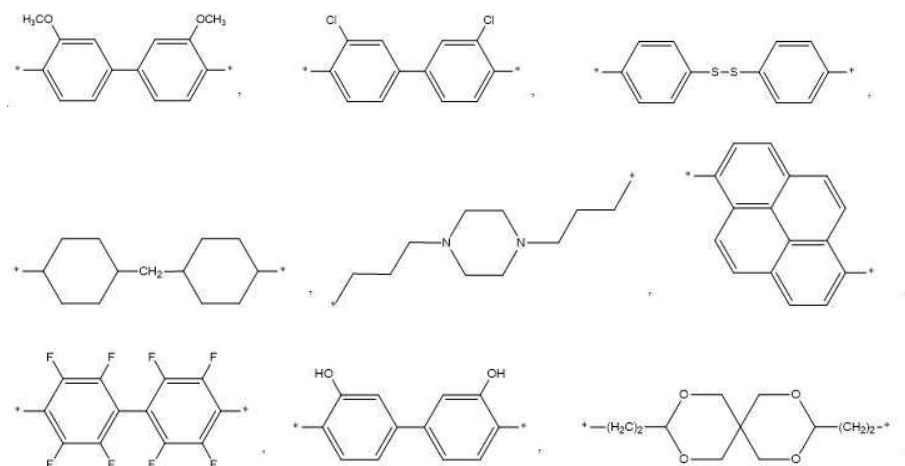
[0073]



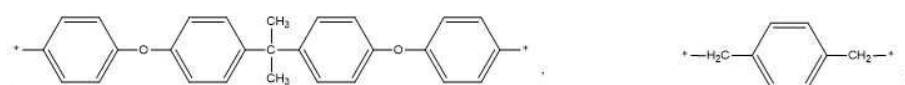
[0077]

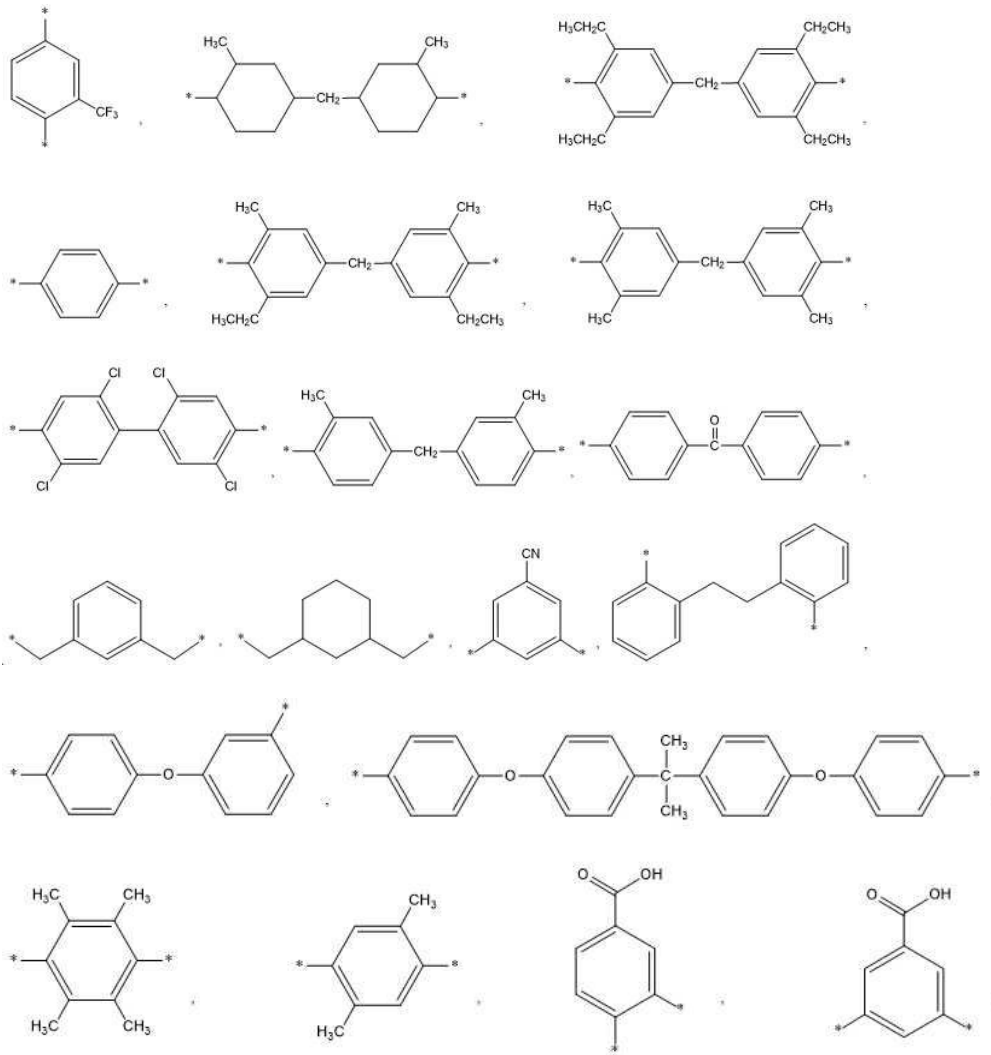


[0078]

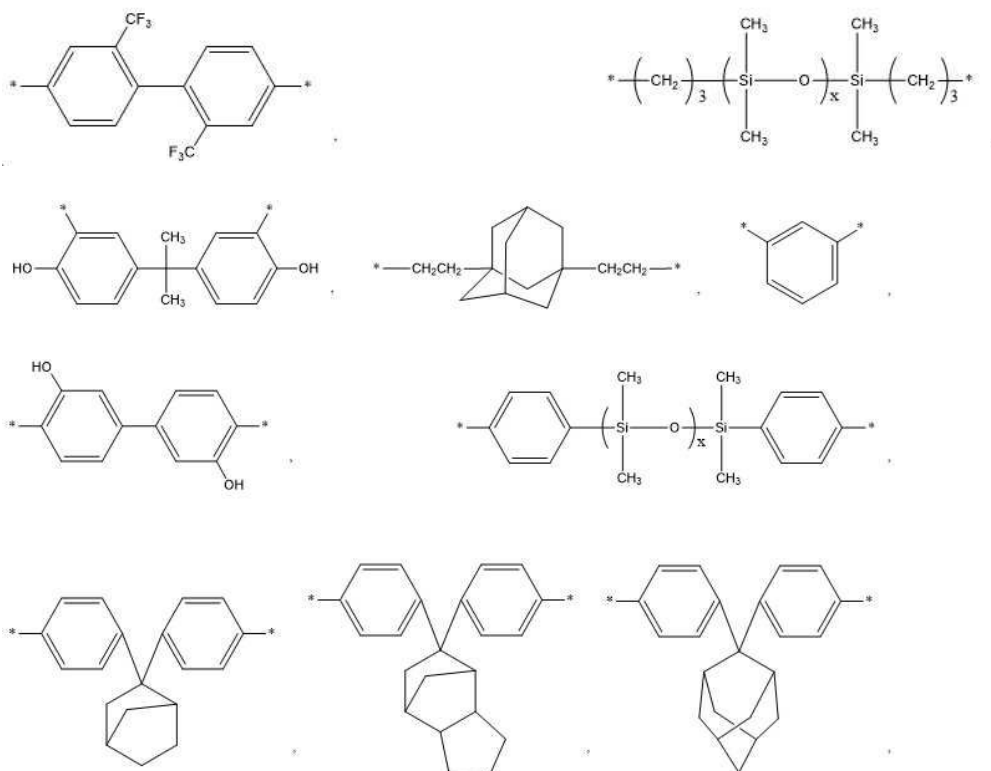


[0079]



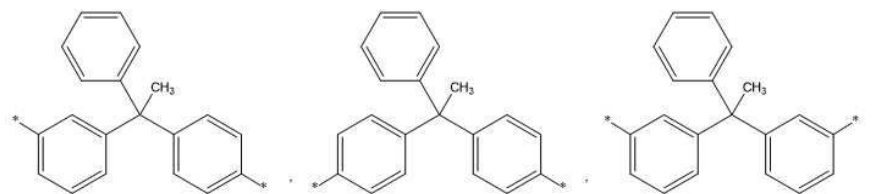
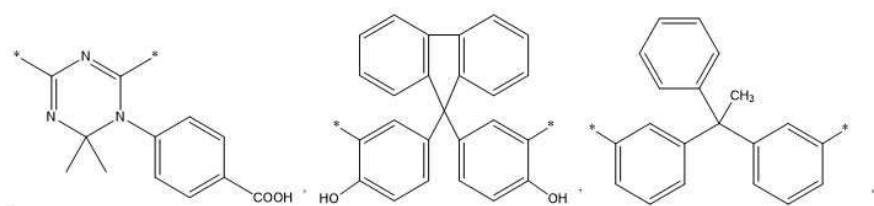
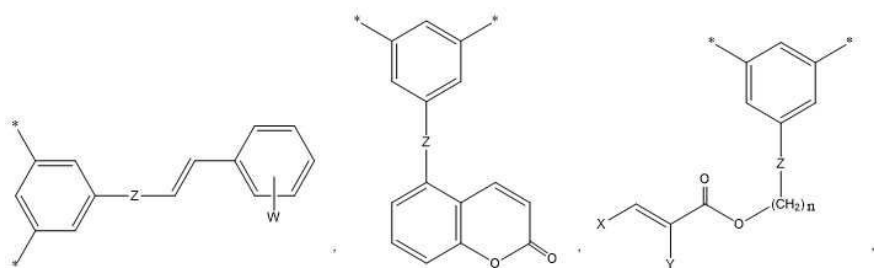
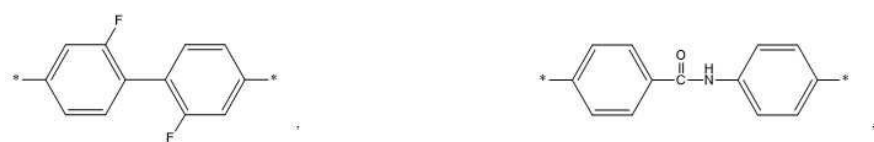


[0080]



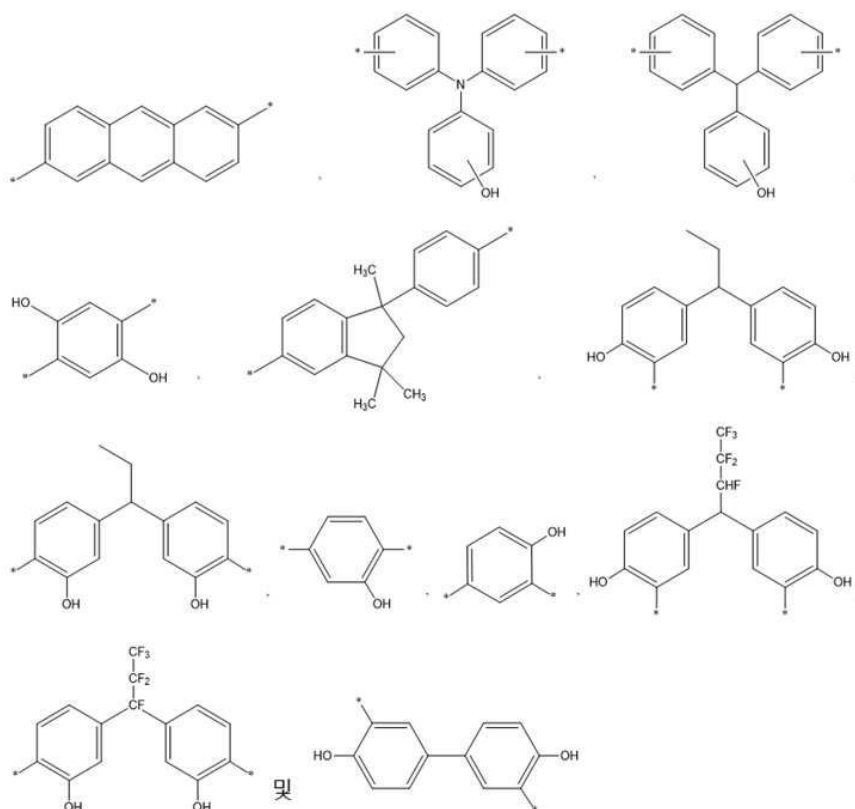
[0081]

[0082]



[0083]

[0084]



[0085]

[0086]

로 이루어지는 군에서 선택된다. 여기에서, 상기 x 는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n 은 1 내지 20 범위의 자연수이며, W, X, Y 는 각각 탄소수 1 내지 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고, Z 는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0088]

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)에서 반응온도는 120 내지 300 °C이다. 구체적으로 반응온도는 30 내지 290 °C, 140 내지 280 °C, 150 내지 250 °C, 160 내지 240 °C, 180 내지 220 °C일 수 있다.

[0089]

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)에서 반응압력은 2 내지 30 bar이다. 구체적으로 반응압력은 5 내지 28 bar, 8 내지 26 bar, 10 내지 25 bar에서 이루어질 수 있다. 보다 더 구체적으로 반응압력은 10 내지 25 bar, 11 내지 25 bar, 12 내지 24 bar, 13 내지 24 bar, 14 내지 23 bar, 15 내지 23 bar, 16 내지 22 bar일 수 있다.

[0090]

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)에서 반응시간은 1 내지 24시간이다. 구체적으로 반응시간은 2 내지 19 시간, 3 내지 18시간, 4 내지 17 시간, 5 내지 16 시간, 6 내지 15 시간일 수 있다.

[0091]

본 발명에서, 상기 온도 및 압력의 조건을 동시에 적용하여 제조할 수 있으며, 구체적인 온도 및 압력은 상기 범위 내에서 통상의 지식을 가진 자가 변경가능한 범위에서 선택하여 반응시킬 수 있으며, 상기 온도 및 압력 범위로 사용함에 따라, 물을 용매로 하여 폴리이미드 분말을 제조할 수 있다. 또한, 상기 온도, 압력 및 시간 범위에서 이미드화를 진행하여, 다이이소시아네이트 화합물과 반응가능한 폴리이미드 분말을 제조할 수 있다. 또한, 폴리이미드 분말을 통해 필름을 제조함으로써, 필름의 전반적인 광투과도를 향상시킬 수 있다.

[0092]

또한, 본 발명에서, 상기 단계 a)를 거쳐 폴리아미드 분말을 제조할 수 있으며, 단계 a)에서 상기 온도 및 압력 조건하에서 교반하는 단계를 추가하여 폴리아미드 분말을 제조할 수 있다. 교반은 특별히 제한되는 것은 아니나 예를 들면, 500 rpm의 조건 하에서 교반하여 폴리아미드 분말을 제조할 수 있다.

[0094]

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)에서 건조는 0 내지 60 °C에서 15 내지 40시간 동안 이루어지는 것이다. 구체적으로, 상기 단계 c)의 건조는 10 내지 50 °C에서 18 내지 35시간 동안 이루어질 수 있고, 보다 더 구체적으로 건조는 10 내지 40 °C의 온도에서 20 내지 30 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0096]

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)에서 다이이소시아네이트 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것이다.

[0097]

<화학식 3>

- [0098] $\text{OCN} - \text{R}_3 - \text{NCO}$
- [0099] 상기 식에서, R_3 는 치환되거나 비치환된 C_{4-20} 알킬렌, 또는 치환되거나 비치환된 C_{6-20} 아릴렌이고, 치환된 경우, $=\text{O}$, $-\text{OCH}_3$, OCH_2CH_3 , $-\text{CH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, 또는 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 로 치환될 수 있으며, 여기에서 n 은 1 내지 5이다.
- [0101] 본 발명에서 알킬 또는 알킬기는 지방족 또는 지환족인 포화 탄화수소 화합물의 탄소 원자로부터 수소 원자를 제거하여 얻어진 1가 부분을 의미한다. 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 이소부틸기 등이 있으며, 이는 예시적인 것으로 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0102] 또한, 본 발명에서 알킬렌은 지방족 또는 지환족인 포화 탄화수소 화합물의 탄소 원자로부터 수소 원자를 제거하여 얻어진 2가 부분을 의미한다.
- [0103] 본 발명에서, 아릴 또는 아릴기는 방향족 탄화수소 화합물의 탄소 원자로부터 수소 원자를 제거하여 얻어진 1가 부분을 의미한다. 예를 들면, 벤질기, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기 등이 있으며, 이는 예시적인 것으로 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0104] 또한, 본 발명에서 아릴렌은 방향족 탄화수소 화합물의 탄소 원자로부터 수소 원자를 제거하여 얻어진 2가 부분을 의미한다.
- [0106] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)에서 다이이소시아네이트 화합물은 헥사메틸렌 다이이소시아네이트, 1,3-페닐렌 다이이소시아네이트, 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-다이이소시아네이트 및 톨릴렌-2,6-다이이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이다.
- [0107] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)에서 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-다이메틸포름아미드(DMF), N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc), 다이메틸 술폭시드(DMSO) 및 테트라히드로푸란(TMf)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이다.
- [0108] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)에서 건조된 폴리이미드 분말과 다이이소시아네이트 화합물의 중량비는 1 : 0.05 내지 0.5이다.
- [0109] 본 발명에서, 다이이소시아네이트 화합물을 폴리이미드 분말과 반응시킴으로써, 폴리이미드 분말 간의 결합이 일어날 수 있고 분자량을 상승시킬 수 있다. 또한, 폴리이미드 분말과 다이이소시아네이트 화합물의 중량비를 조절하여, 고온에서 투명성 및 유연성이 유지될 수 있도록 할 수 있다.
- [0111] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 d)에서 이미드화는 순차적으로 d1) 20 내지 80 °C에서 가열하는 단계; d2) 70 내지 130 °C에서 가열하는 단계; d3) 120 내지 180 °C에서 가열하는 단계; 및 d4) 200 내지 300 °C에서 가열하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0112] 보다 더 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 d1) 내지 d3)는 0.5 내지 2시간 가열하고, d4)는 1 내지 5시간 가열하는 것일 수 있다.
- [0113] 본 발명에서, d)의 이미드화 과정에서 저온으로 이미드화를 시작하여 순차적으로 온도를 올림으로써 투명성을 확보할 수 있다. 보다 더 구체적으로 d1)단계는 30 내지 70 °C에서 0.5 내지 1.5시간, d2)단계는 80 내지 120 °C에서 0.5 내지 1.5시간, d3)단계는 130 내지 170 °C에서 0.5 내지 1.5시간 진행할 수 있고, d4)단계는 230 내지 270 °C에서 2 내지 3시간 진행할 수 있다.
- [0114] 상기 범위에서 순차적으로 가열을 진행함으로써, 폴리이미드 분말과 다이이소시아네이트 화합물 간의 결합을 통해 분자량이 상승되더라도 폴리이미드 필름의 광 투과도 99% 이상을 달성할 수 있다. 또한, 폴리이미드 필름이 고온으로 가열되더라도 광 투과도가 90% 이상 달성할 수 있다.
- [0116] 따라서, 본 발명은 물을 분산매로 하여 폴리이미드 분말을 제조하고, 이를 다이이소시아네이트 화합물과 반응시켜 열적 이미드화하는 과정을 거쳐 유연성 및 투명성이 우수한 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다. 본 발명 제조방법을 통해, 높은 분자량을 가져 기계적 물성이 향상되고, 연신율과 투명성을 동시에 확보할 수 있으며, 고온에서 투명성 및 유연성이 유지될 수 있는 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.
- [0117] 또한, 본 발명은 분자량이 향상되어 기계적 물성이 향상되어, 투명전극 필름, 태양전지 보호막 및 유연(flexible)기관 등에 사용될 수 있다.

[0119] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0120] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0122] <실시예 1> 투명성 및 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조

[0123] 증류수 300 mL를 압력반응기에 넣은 후 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복시산 이무수물(HPMDA) 8.15 g과 4,4'-메틸렌다이사이클로헥산아민(MCA) 7.68 g을 투입하여 분산시키고, 압력반응기의 온도를 200℃로 상승시켜 18 bar의 압력 상태에서 12시간 동안 반응시켜 폴리이미드를 제조하고, 제조된 폴리이미드를 여과하여 회수한 후, 60℃의 온도에서 24시간 동안 건조하여 폴리이미드 분말을 제조하였다. 그 후, 질소 가스로 치환된 100 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 제조된 폴리이미드 분말 2.0 g과 N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc) 17 mL, 톨릴렌-2,4-다이이소시아네이트 0.17 g을 투입하여, 완전히 용해시킨 후 상온에서 24시간 동안 반응시켜 반응용액을 제조하였다. 제조된 반응 용액을 유리 기관 위에 50 μm의 두께로 도포하고 진공 오븐에서 50 ℃에서 1시간, 100 ℃에서 1시간, 150 ℃에서 1시간 썬 가열한 후, 250 ℃에서 2시간 가열하는 열적 이미드화 공정을 거쳐 투명성 및 유연성이 우수한 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0125] <비교예 1> 폴리이미드 필름의 제조

[0126] 증류수 300 mL를 압력반응기에 넣은 후 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복시산 이무수물(HPMDA) 8.15 g과 4,4'-메틸렌다이사이클로헥산아민(MCA) 7.68 g을 투입하여 분산시키고, 압력반응기의 온도를 200℃로 상승시켜 18 bar의 압력 상태에서 12시간 동안 반응시켜 폴리이미드를 제조하고, 제조된 폴리이미드를 여과하여 회수한 후, 60℃의 온도에서 24시간 동안 건조하여 폴리이미드 분말을 제조하였다. 그 후, 질소 가스로 치환된 100 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 제조된 폴리이미드 분말 2.0 g과 N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc) 17 mL를 투입하여, 완전히 용해시킨 후 상온에서 24시간 동안 반응시켜 반응용액을 제조하였다. 제조된 반응 용액을 유리 기관 위에 50 μm의 두께로 도포하고 오븐에 투입하여 50 ℃에서 1시간 동안 열처리한 후, 8 ℃/min의 승온 속도로 100 ℃까지 승온한 상태에서 1시간 동안 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0128] <비교예 2> 폴리이미드 필름의 제조

[0129] 질소 가스로 치환한 100 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc) 17 mL를 넣고, 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA) 1.16 g, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-다이아민(TFMB) 0.84 g을 넣은 후, 상온에서 24시간 동안 반응시켜 반응용액을 제조하였다. 제조된 반응용액을 유리 기관 위에 50 μm 두께로 도포하고, <실시예 1>과 동일한 열적 이미드화 공정을 거친 후, 노(furnace)에서 300 ℃의 온도로 30분 가열하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0131] <실험예 1> 폴리이미드 필름의 특성 측정

[0132] 상기 <실시예 1>, <비교예 1> 및 <비교예 2>에 따라 제조된 폴리이미드 필름의 광투과도, 유연성 및 고유점도를 측정하였으며, 그 결과는 표 1에 나타난 바와 같다.

[0133] 광투과도는 550 nm 파장에서 광투과도 측정기를 이용하여 측정하였다.

[0134] 고유점도는 캐논-웬스케 점도계를 이용하여, 30 ℃에서 고유점도를 측정하였다.

[0135] 유연성은 도 2 및 3에 나타난 바와 같이, bent, twisted, rolled-up 및 wrapped 특성으로 나타내었다.

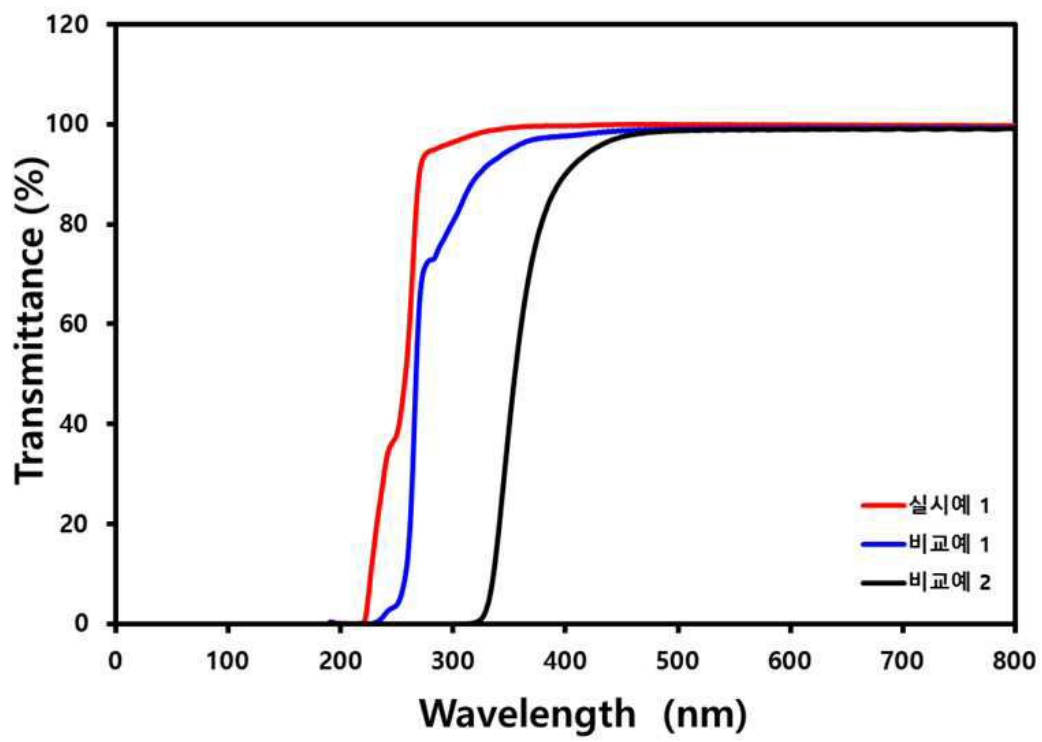
표 1

구분	실시예 1	비교예 1	비교예 2
광투과도(%)	99.9	99.1	98.9
고유점도(dL/g)	0.55	0.38	-

[0137] 본 발의 제조방법에 따라 제조된 폴리이미드 필름은 표 1에 나타난 바와 같이, 광투과도가 99.9%에 해당하여 우수한 투명성을 나타내며, <비교예 1>과 비교하여 다이이소시아네이트 화합물을 포함함으로써 분자량이 상승되어 기계적 물성이 우수하여 투명전극 필름, 태양전지 보호막 및 유연(flexible) 기관 등에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1



도면2

