



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월28일

(11) 등록번호 10-2471429

(24) 등록일자 2022년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 9/28 (2006.01) B33Y 70/10 (2020.01)
 B33Y 80/00 (2015.01) C08G 73/10 (2006.01)
 C08J 3/24 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
 C08K 9/04 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 9/28 (2013.01)
 B33Y 70/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0124001

(22) 출원일자 2020년09월24일

심사청구일자 2020년09월24일

(65) 공개번호 10-2022-0041287

(43) 공개일자 2022년04월01일

(56) 선행기술조사문헌

US20180305513 A1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 16 항

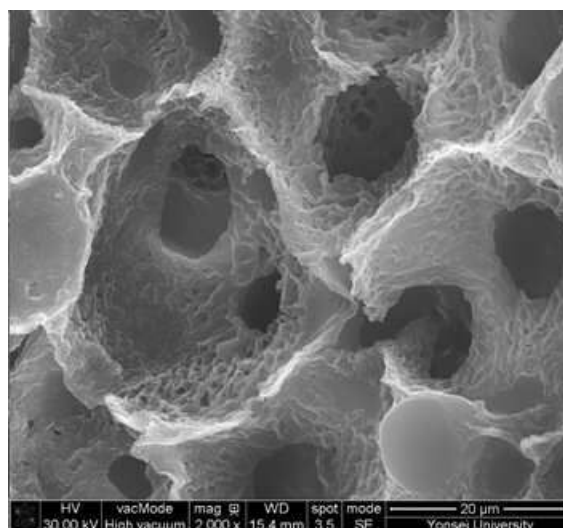
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 SLA-3D 프린터를 이용한 폴리이미드 에어로젤 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 SLA-3D 프린터를 이용한 폴리이미드 에어로젤 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 종래 폴리이미드 에어로젤을 제조방법은 친환경적이지 못하며, 상당한 시간이 소요되고, 고가의 설비가 필요하다는 문제를 해결하고자, 물, 3차 아민계 광경화제 및 SLA-3D 프린터를 이용하는 폴리이미드 에어로젤 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 제조방법은 물을 용매로 하여 친환경적이며, 3차 아민계 광경화제가 염 형태를 이루어 폴리이미드 산 사슬 간에 가교가 일어남으로써 동결건조 하였을 때, 다공성이 있고, 3D 프린터를 이용하여 섬세한 모양의 제조가 가능하며, 제조시간이 단축된다는 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B33Y 80/00 (2013.01)
C08G 73/1021 (2013.01)
C08G 73/1025 (2013.01)
C08G 73/1028 (2013.01)
C08J 3/24 (2021.05)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 9/04 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
C08J 2205/026 (2013.01)

(72) 발명자

최주영

강원도 원주시 일산로 61-2(원동)

진승원

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

박형주

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

이승현

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

이준서

강원도 원주시 혁신로 405, 1210-2001(반곡동, 중흥에스클래스)

이지선

경기도 용인시 처인구 금학로 91, 106동 304호(삼가동, 금령마을우남퍼스트빌아파트)

안현수

경기도 남양주시 오남읍 진건오남로884번길 22-48, 102-1107

김담비

경상남도 통영시 용남면 달포안길 1-39 통영펜션

(56) 선행기술조사문헌

W02019191733 A1*
W02019220967 A1*
KR1020170115943 A
KR1020130090885 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168710
과제번호	20010315
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	에너지 모듈용 자가세정 투명 코팅 바니쉬 소재 및 공정기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	삼화페인트공업(주)
연구기간	2020.04.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 다이아민, 다이안하이드라이드 및 3차 아민계의 광경화제를 유기용매에 용해시켜 폴리아믹산 염을 제조하는 단계;
- b) 상기 단계 a)의 폴리아믹산 염을 물에 용해시키고, 광개시제를 첨가하여 폴리아믹산 염 용액을 제조하는 단계;
- c) 상기 단계 b)에서 제조된 폴리아믹산 염 용액을 경화하는 단계; 및
- d) 동결건조 및 가열하는 단계;를 포함하고,
- 상기 폴리아믹산 염이 물에 용해되는 것을 특징으로 하며,
- 상기 단계 a)의 3차 아민계의 광경화제는 말단에 이중결합을 포함하고,
- 상기 단계 b)는 폴리아믹산 염을 물에 8 내지 12 wt%로 용해시키며, 광개시제는 0.01 내지 1 wt% 첨가하고,
- 상기 단계 c)는 SLA-3D 프린터를 이용하여 경화하는 것인, 폴리이미드 에어로젤 제조방법.

청구항 2

- 제1항에 있어서,
- 상기 3차 아민계 광경화제는 하기 [일반식 1]로 표현되는 것인, 폴리이미드 에어로젤 제조방법:
- [일반식 1]
- $$NR_aR_bR_c$$
- 상기 식에서, R_a , R_b , R_c 는 각각 N에 직접적으로 결합되며,
- R_a , R_b , R_c 는 각각 독립적으로 치환되거나 비치환된 C_{1-10} 알킬, 치환되거나 비치환된 C_{1-10} 알케닐, 치환되거나 비치환된 C_{1-10} 헤테로알킬 및 치환되거나 비치환된 C_{1-10} 헤테로알케닐로 구성된 그룹으로부터 선택되며,
- 치환되는 경우, =O를 포함하고,
- 상기 R_a , R_b , R_c 중 적어도 하나 이상은 말단에 이중결합을 포함한다.

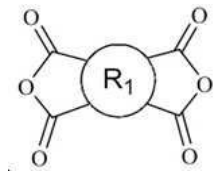
청구항 3

삭제

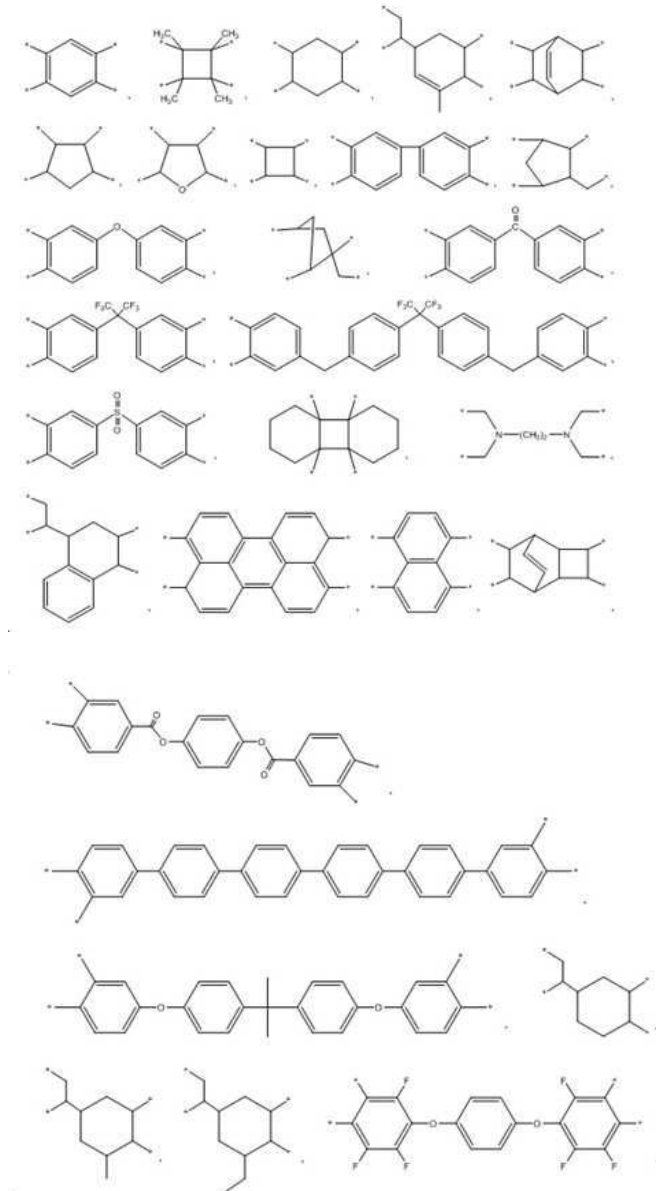
청구항 4

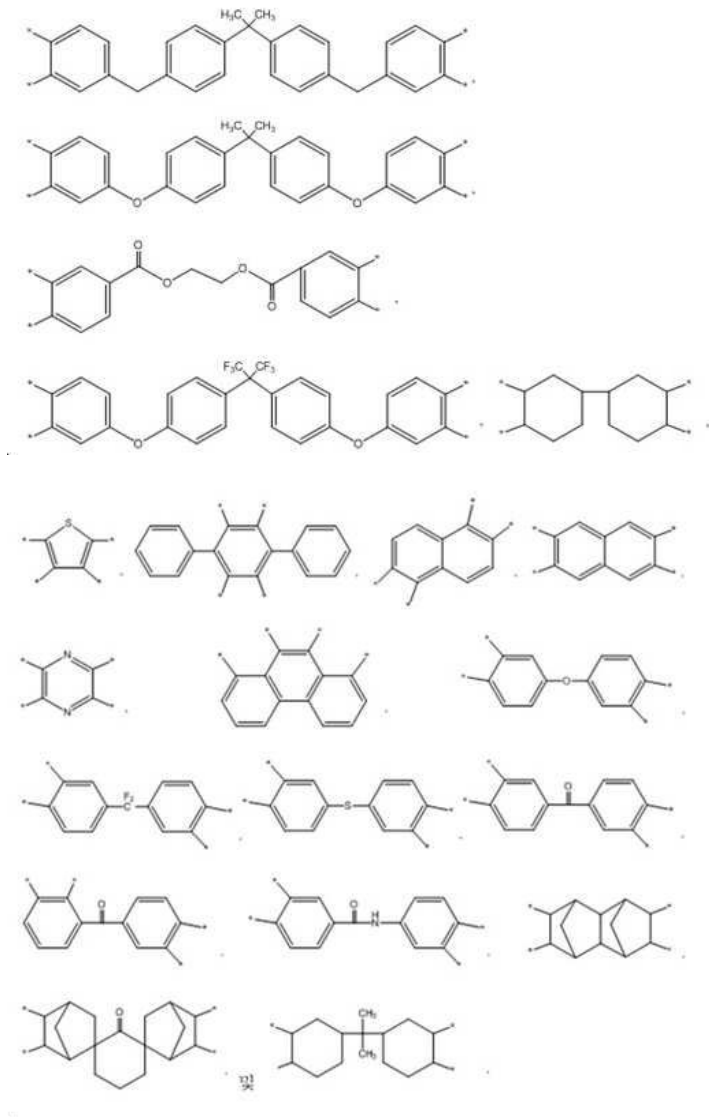
- 제1항에 있어서,
- 상기 단계 a)에서 다이안하이드라이드는 하기 [일반식 2]로 표현되는 것인, 폴리이미드 에어로젤 제조방법:

[일반식 2]



상기 식에서 R₁은





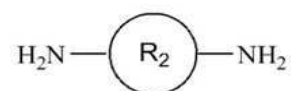
로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

청구항 5

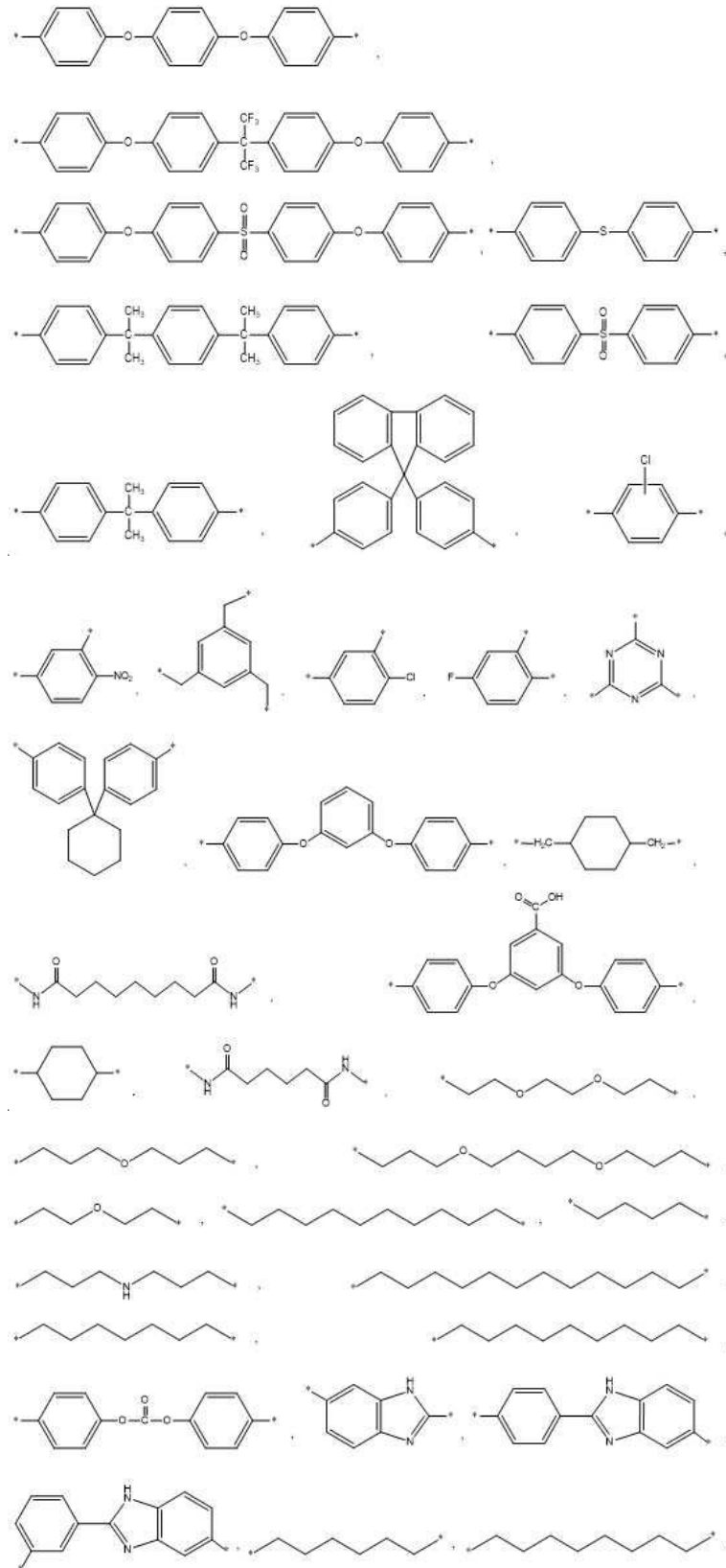
제1항에 있어서,

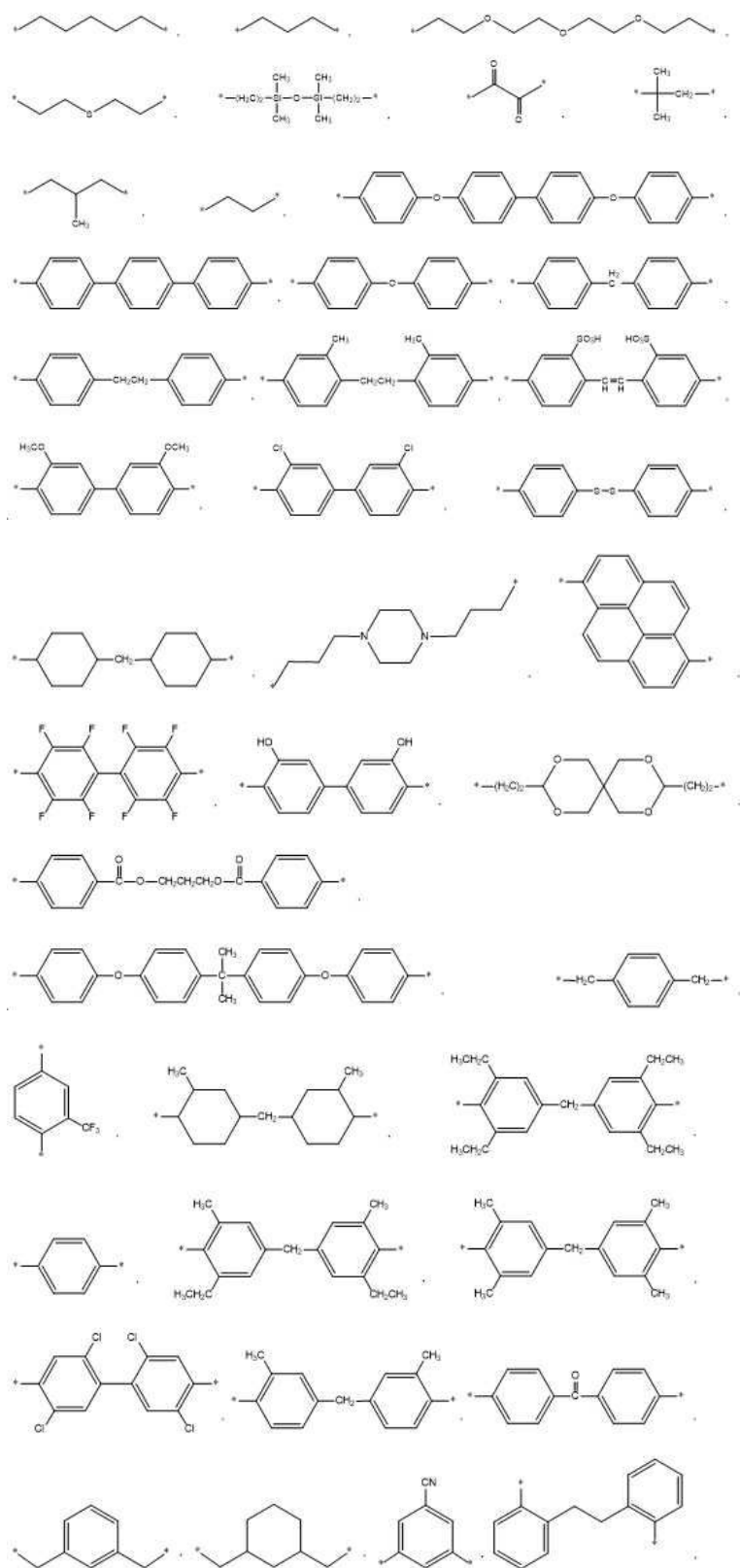
상기 단계 a)에서 다이아민은 하기 [일반식 3]으로 표현되는 것인, 폴리이미드 에어로겔 제조방법:

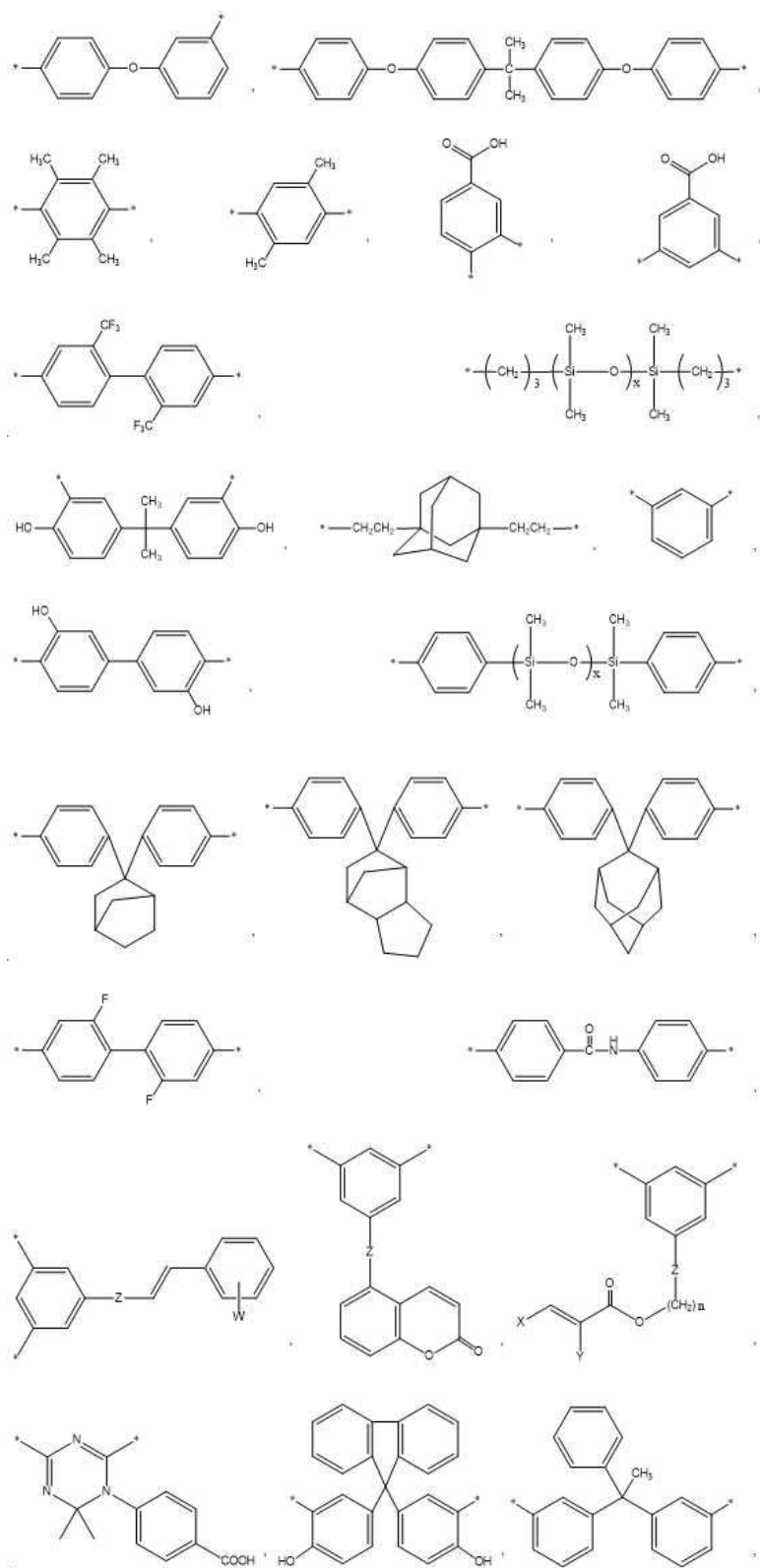
[일반식 3]

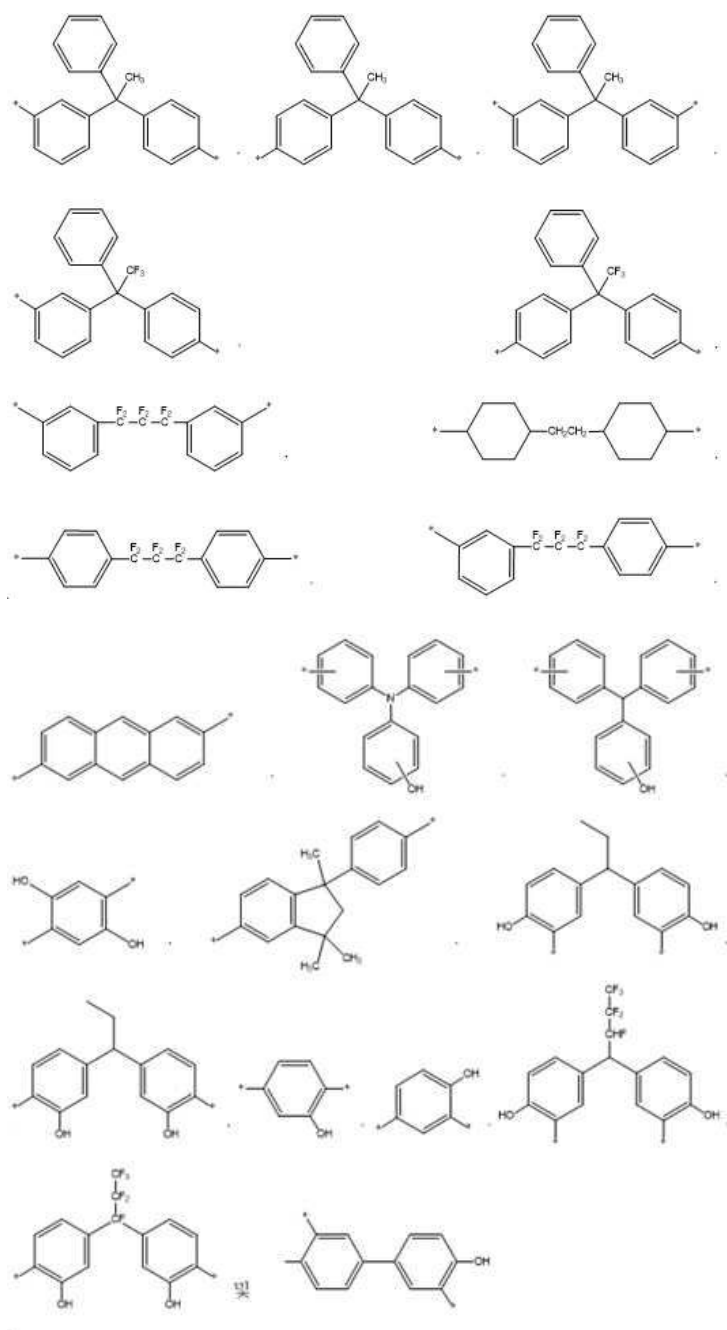


상기 [일반식 3]에서 R₂는









로 구성된 그룹으로부터 선택되며;

여기서, 상기 x는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n은 1 내지 20 범위의 자연수이며, W, X, Y는 각각 탄소 수 1 내지 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택된다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 a)에서 유기용매는 N-메틸피롤리돈(NMP), N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc), 다이메틸포름아미드(DMF), 디메틸 술폭사이드(DMSO), 테트라히드로퓨란(THF), 피리딘, 프로판올, 아세톤, 메탄올 및 에탄올로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상인, 폴리이미드 에어로젤 제조방법.

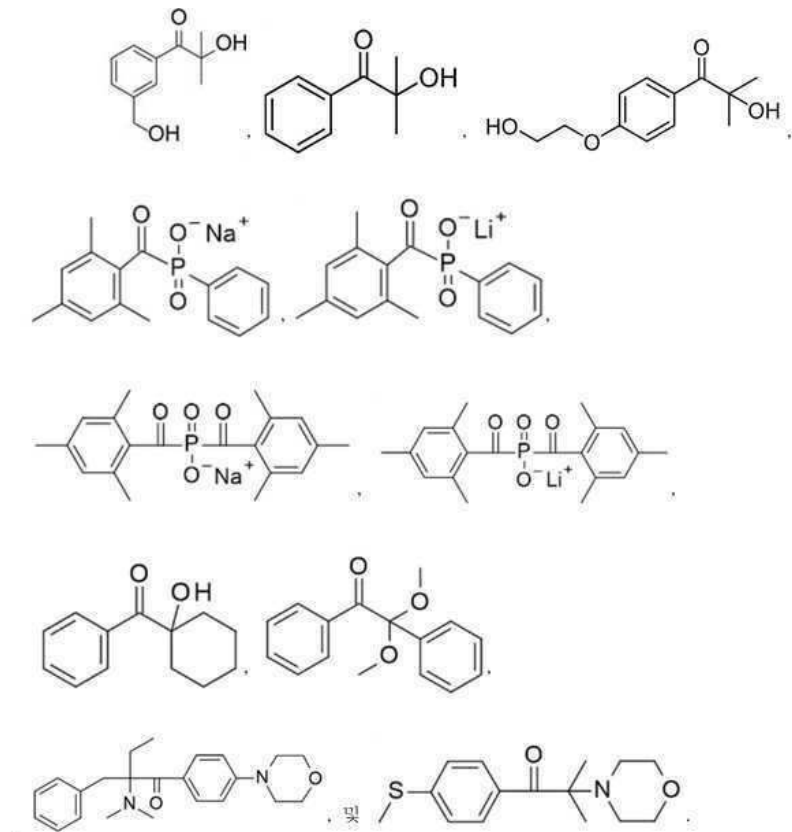
청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 b)의 광개시제는 하기 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인, 폴리이미드 에어로젤 제조방법:



청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 b)의 첨가되는 광개시제 농도는 폴리이미드 전구체 용액 대비 0.01 내지 1 wt%인, 폴리이미드 에어로젤 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 b)에서 무기입자를 더 포함하는 것인, 폴리이미드 에어로젤 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 무기입자는 그래핀, 그래핀옥사이드, 보론나이트라이드, 알루미늄, 마이카, 실리카, 산화철 및 산화지르코

늄으로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상인, 폴리이미드 에어로젤 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 무기입자는 표면이 알킬기 또는 알케닐기로 개질된 것인, 폴리이미드 에어로젤 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 무기입자는 표면이 바이닐(vinyl)기로 개질된 것인, 폴리이미드 에어로젤 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 무기입자는 폴리아믹산 염 용액 전체중량대비 1 내지 10 wt%인, 폴리이미드 에어로젤 제조방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 단계 c)는 200 내지 550 nm 파장의 빛을 이용하여 경화하는 것인, 폴리이미드 에어로젤 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 단계 d)에서 가열은 150 내지 500 ℃로 가열하는 것인, 폴리이미드 에어로젤 제조방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드 에어로젤은 다공성을 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리이미드 에어로젤 제조방법.

청구항 19

제1항, 제2항, 제4항 내지 제6항, 제8항 내지 제14항, 및 제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 에어로젤.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 SLA-3D 프린터를 이용한 폴리이미드 에어로젤 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 a)

다이아민, 다이안하이드라이드 및 3차 아민계 광경화제를 유기용매에 용해시켜 폴리아믹산 염을 제조하는 단계; b) 상기 단계 a)의 폴리아믹산 염을 물에 용해시키고, 광개시제를 첨가하여 폴리아믹산 염 용액을 제조하는 단계; c) 상기 단계 b)에서 제조된 폴리아믹산 염 용액을 경화하는 단계; 및 d) 동결건조 및 가열하는 단계를 포함하는 SLA-3D 프린터를 이용한 폴리이미드 에어로젤의 제조방법 및 이를 통해 제조된 폴리이미드 에어로젤에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 3D 프린팅은 3D 도면을 바탕으로 3차원 물체를 자동화된 출력장치를 통해 입체화하는 기술로서, 그 방식에 따라 접착제 분사식(Binder Jetting), 재료 압출식(Material Extrusion), 재료 분사식(Material Jetting), 표면 접착식(Sheet Lamination), 광수지화식(Vat Photopolymerization) 다양한 방식이 존재한다. 또한, 3D 프린팅은 그 방식에 따라 재료를 달리하며, 사용가능한 재료로는 금속, 고분자, 생체물질 등이 이용될 수 있다.
- [0004] 최근 3D 프린팅은 4차산업혁명을 선도하는 중심으로 이슈가 되고 있으며, 자동차, 식품, 의료, 예술 등의 다양한 분야에서 입체적인 모형을 간편하게 만들기 위하여 광범위하게 사용되고 있다. 이 중 3D 프린팅 방식의 하나인 SLA(Stereolithography Apparatus)로서, 액체 상태의 광경화성 수지가 담긴 수조 안에 레이저 빔을 투사하여 조형하는 방식을 의미한다. SLA 방식으로 광경화성 수지는 주로 에폭시계 폴리머가 이용된다.
- [0005] 한편, 폴리이미드는 이미드 단량체의 중합체로서, 이무수물과 다이아민의 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, 다이아민은 4,4'-옥시디아닐린, m-페닐렌디아민 등을 사용한다. 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.
- [0006] 폴리이미드의 경우 필름형태로 다수 활용되고 있으며, 최근 에어로젤 구조의 폴리이미드가 연구를 통해 밝혀지고 있다. 또한, 폴리이미드를 3D 프린터를 소재로 하는 기술들이 발생하고 있으며, 이와 관련하여, 대한민국공개특허 제10-2017-0132012호에서는 SLS-3D 프린터용 폴리이미드 분말 및 이를 제조하는 방법을 개시하고 있다.
- [0007] 다만, 3D 프린팅 기술을 이용하여 에어로젤을 제조하는 기술은 다소 알려진 바 없으며, 물을 더 포함하여 폴리이미드 에어로젤을 제조하는 방법에 관하여는 더욱더 알려진 바가 없다.
- [0008] 이에, 본 발명자들은 다이아민, 다이안하이드라이드 및 3차 아민계 광경화제를 유기용매에 용해시켜 폴리아믹산 염을 제조한 뒤, 폴리아믹산 염을 물에 용해시키고, 광개시제를 첨가하며, 이를 SLA-3D 프린터를 통해 폴리이미드 에어로젤을 제조할 수 있음을 밝힘으로써, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허 제10-2017-0132012호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명에서는 폴리이미드 에어로젤을 제조방법은 유기용매를 이용하여 친환경적이지 못하며, 5~10일 가량의 건조하는 과정을 거쳐 제조에 상당한 시간이 소요되고, 고가의 설비가 필요하다는 문제를 해결하고자, 물, 3차 아민계 광경화제, 동결건조 및 SLA-3D 프린터를 이용하는 폴리이미드 에어로젤 제조방법 및 이를 통해 제조된 폴리이미드 에어로젤을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 a) 다이아민, 다이안하이드라이드 및 3차 아민계 광경화제를 유기용매에 용해시켜 폴리아믹산 염을 제조하는 단계; b) 상기 단계 a)의 폴리아믹산 염을 물에 용해시키고, 광개시제를 첨가하여 폴리아믹산 염 용액을 제조하는 단계; c) 상기 단계 b)에서 제조된 폴리아믹산 염 용액을 경화하

는 단계; 및 d) 동결건조 및 가열하는 단계;를 포함하는 폴리이미드 에어로젤 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 에어로젤을 제공한다.

[0014] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)는 폴리아믹산 염을 물에 용해시켜 5 내지 20 wt%의 농도로 폴리아믹산 염 용액을 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 농도는 7 내지 17 wt%, 8 내지 12 wt% 일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)는 무기입자를 더 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)는 SLA-3D 프린터를 이용하여 경화되는 것이다.

[0017] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 에어로젤은 다공성 특징을 포함한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 물, 3차 아민계 광경화제 및 SLA-3D 프린터를 이용하는 폴리이미드 에어로젤의 제조방법에 관한 것으로, 종래 프린팅에 사용되는 용액과 달리 물을 용매로 하여 친환경적이며, 동결건조하여 다공성이 있고, 3D 프린터를 이용하여 섬세한 모양의 제조가 가능하며, 제조시간이 단축된다는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 2-(다이에틸아미노)에틸 아크릴레이트를 통해 폴리아믹산 염 사슬 간 가교를 포함하는 폴리이미드 에어로젤의 구조를 SEM을 통해 확인한 도이다.

도 2는 하이드록시 에틸메타크릴레이트를 통해 폴리아믹산 염 사슬 간 가교를 포함하지 않는 폴리이미드의 구조를 SEM을 통해 확인한 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0023] 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.

[0025] 본 발명은 a) 다이아민, 다이안하이드라이드 및 3차 아민계 광경화제를 유기용매에 용해시켜 폴리아믹산 염을 제조하는 단계; b) 상기 단계 a)의 폴리아믹산 염을 물에 용해시키고, 광개시제를 첨가하여 폴리아믹산 염 용액을 제조하는 단계; c) 상기 단계 b)에서 제조된 폴리아믹산 염 용액을 경화하는 단계; 및 d) 동결건조 및 가열하는 단계;를 포함하는 폴리이미드 에어로젤 제조방법에 관한 것이다.

[0026] 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 에어로젤에 관한 것이다.

[0027] 또한, 본 발명의 제조방법은 다공성을 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에서 3차 아민계 광경화제를 사용함으로써, 폴리아믹산과 염 형태로 결합할 수 있다. 염 형태로 결합하여 물에 용해될 수 있고, 동결건조가 가능하며, 폴리아믹산 염 사슬 간의 가교를 형성하여 그에 따라 다공성을 형성할 수 있다. 3차 아민계 광경화제를 포함하지 않고 폴리아믹산 염의 형태로만 폴리이미드 에어로젤을 제조하려는 경우 추가적인 경화물질이 필요하거나, 동결건조가 불가능하거나, 동결건조 및 가열시 다공성이 유지되지 않는다.

[0029] 본 발명의 일 양태에서, 상기 3차 아민계 광경화제는 하기 [일반식 1]로 표현된다.

[0030] [일반식 1]

[0031] $NR_aR_bR_c$

[0032] 상기 식에서, R_a , R_b , R_c 는 각각 N에 직접적으로 결합되며,

[0033] R_a , R_b , R_c 는 각각 독립적으로 치환되거나 비치환된 C_{1-10} 알킬, 치환되거나 비치환된 C_{1-10} 알케닐, 치환되거나 비치환된 C_{1-10} 헤테로알킬 및 치환되거나 비치환된 C_{1-10} 헤테로알케닐로 구성된 그룹으로부터 선택되며,

[0034] 치환되는 경우, =O를 포함한다.

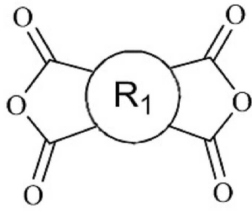
[0035] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 R_a , R_b , R_c 중 적어도 하나 이상은 말단에 이중결합을 포함한다. 본 발명에서 3차 아민계 광경화제를 이용함에 따라 물에 용해가 가능하며, 말단에 이중결합을 포함함으로써 경화시 고

분자 사슬 간의 가교가 가능하다.

[0036] 본 발명에서 사용가능한 3차 아민계 광경화제는 이에 제한되는 것은 아니나 예를 들면, 2-(다이에틸아미노)에틸 아크릴레이트(2-(diethylamino)ethyl acrylate), 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트(2-(dimethylamino)ethyl acrylate), 2-(다이에틸아미노)에틸 메타크릴레이트(2-(diethylamino)ethyl methacrylate), 2-(다이메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate), N,N-다이메틸 아크릴아미드(N,N-dimethylacrylamide) 및 N,N-다이에틸아크릴아미드(N,N-diethylacrylamide) 등을 포함할 수 있다.

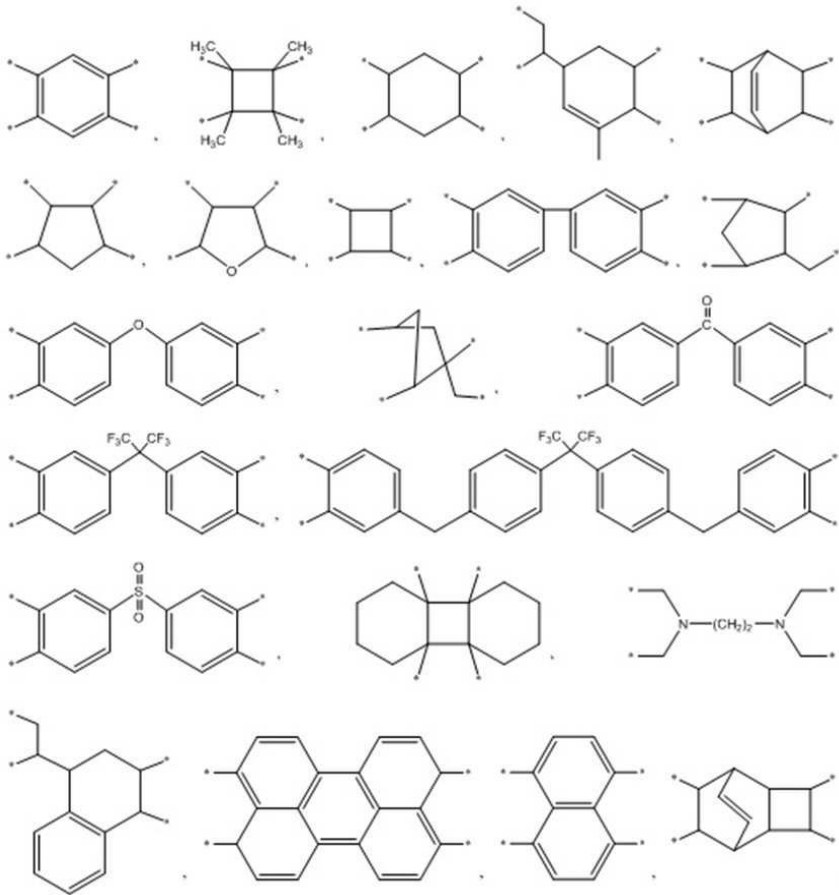
[0038] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)에서 다이안하이드라이드는 하기 [일반식 2]로 표현된다.

[0039] [일반식 2]

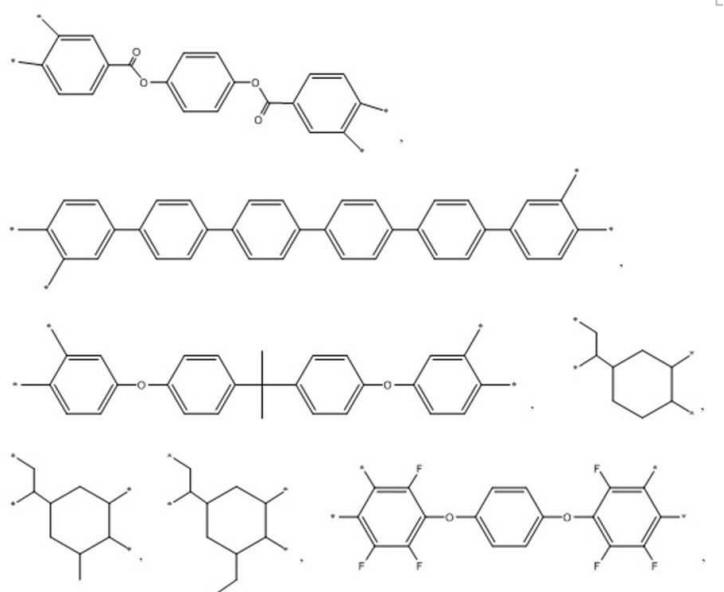


[0040]

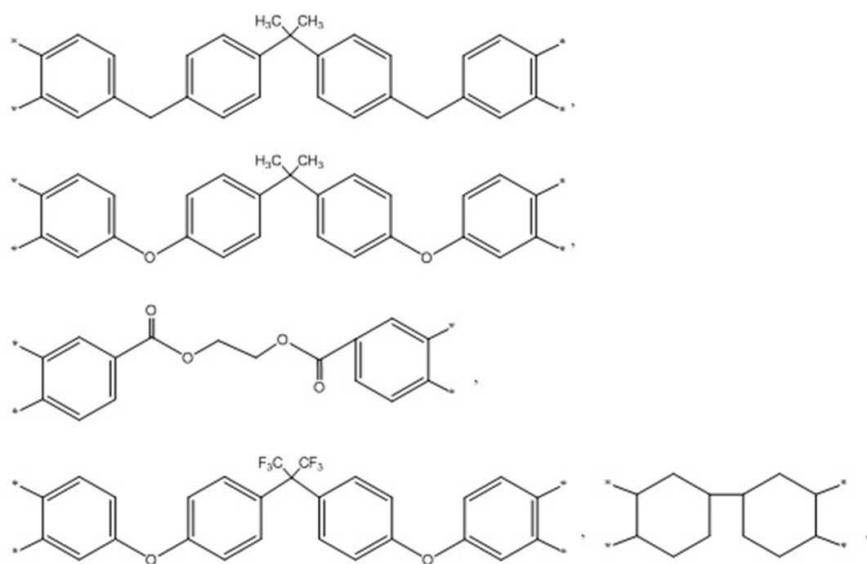
[0041] 상기 [일반식 2]에서 R₁은



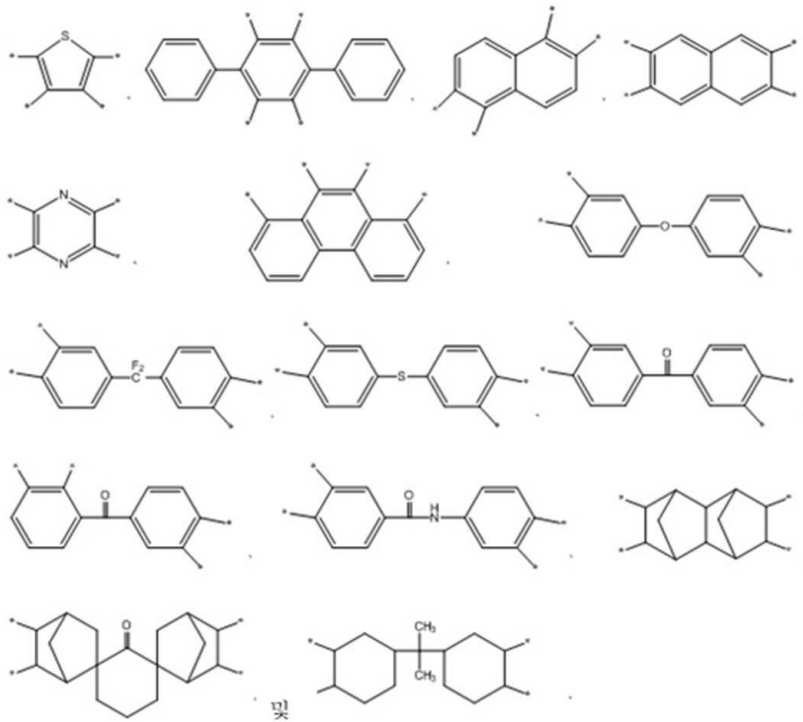
[0042]



[0043]



[0044]



[0045]

[0046]

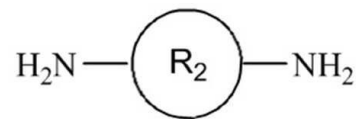
로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0048]

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)에서 다이아민은 하기 [일반식 3]으로 표현된다.

[0049]

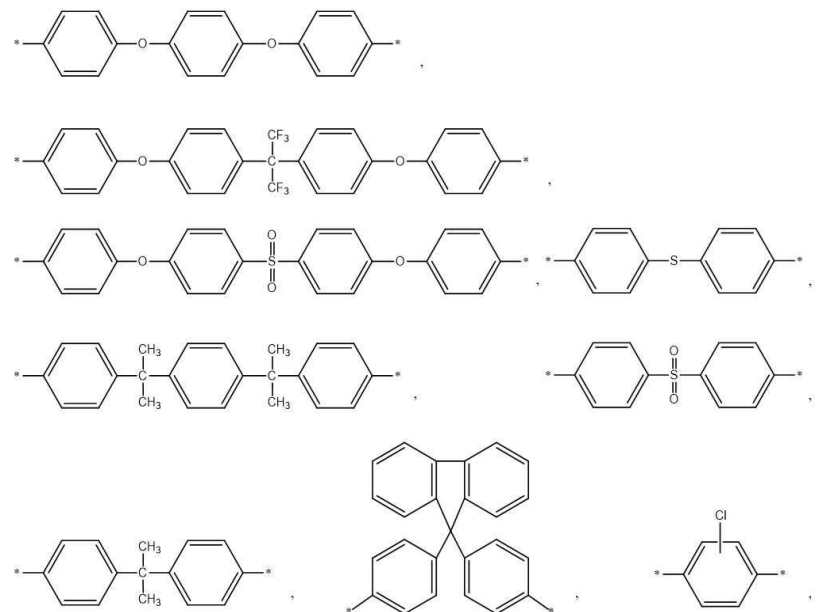
[일반식 3]



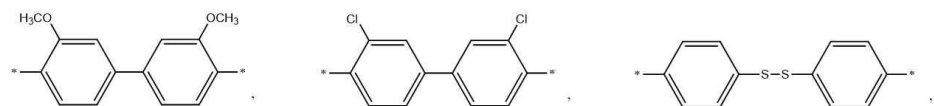
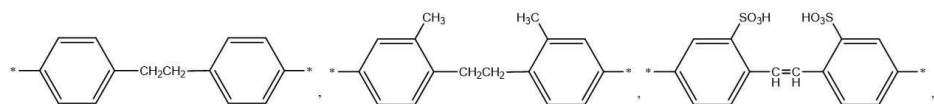
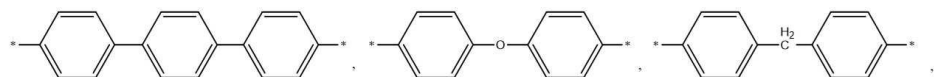
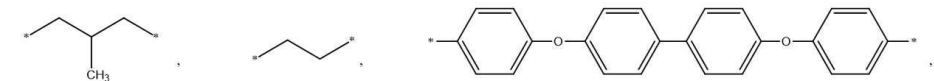
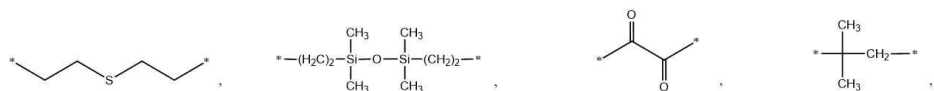
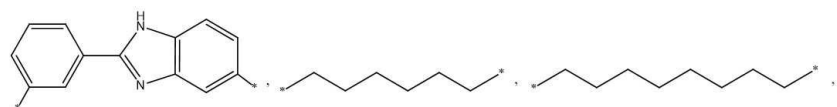
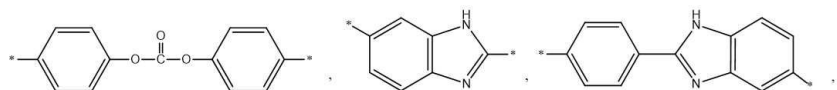
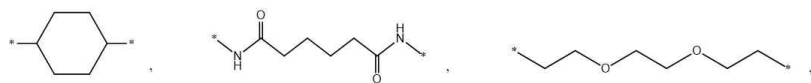
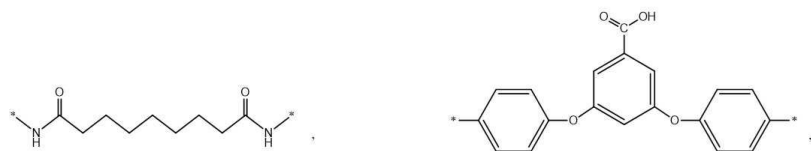
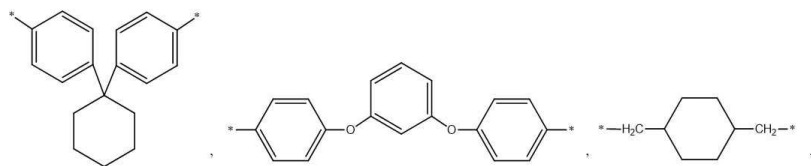
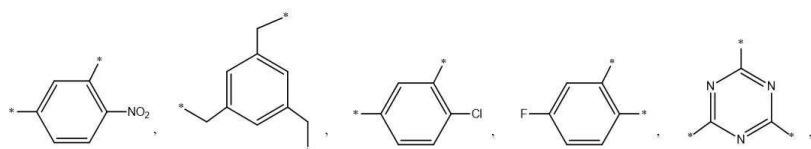
[0050]

[0051]

상기 [일반식 3]에서 R₂는



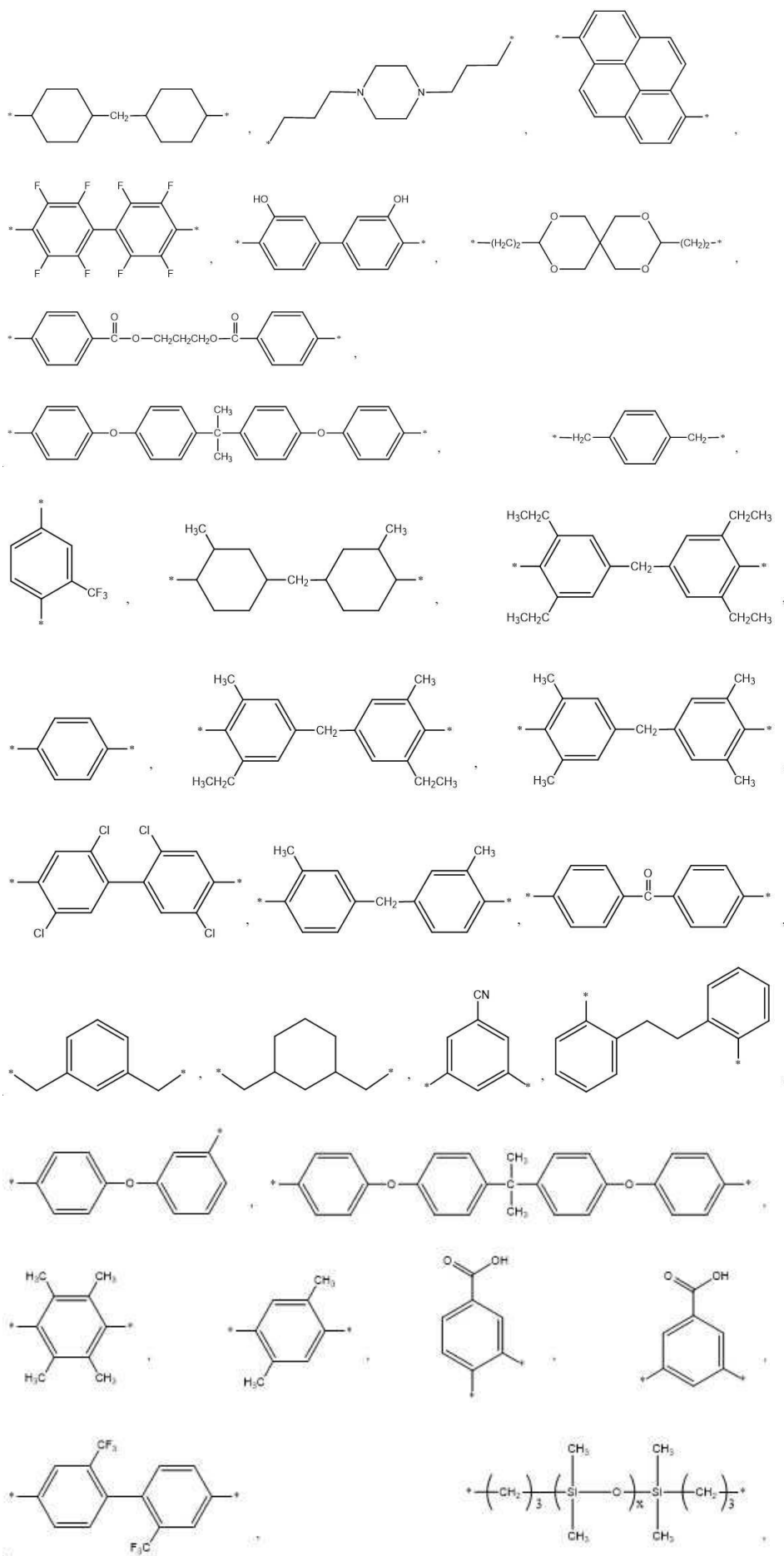
[0052]

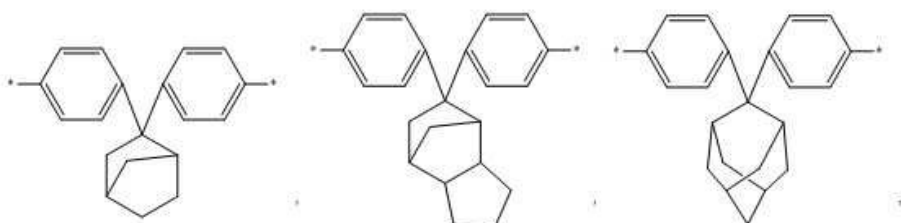
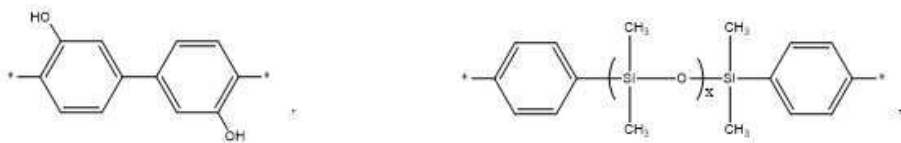
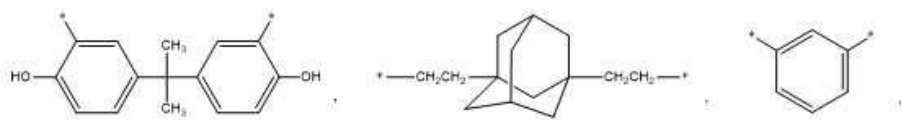


[0053]

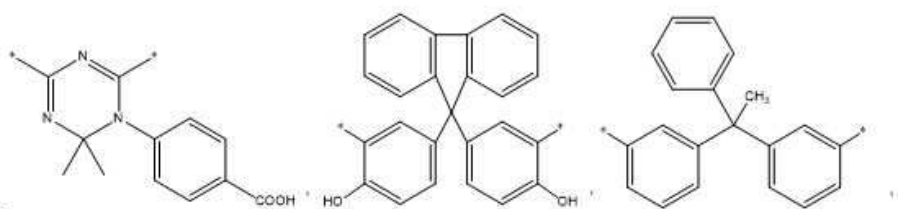
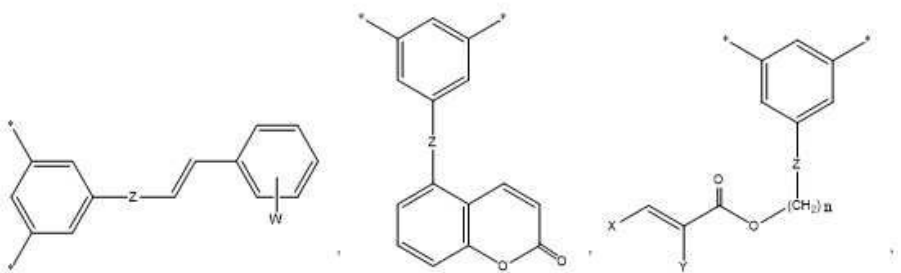
[0054]

[0055]

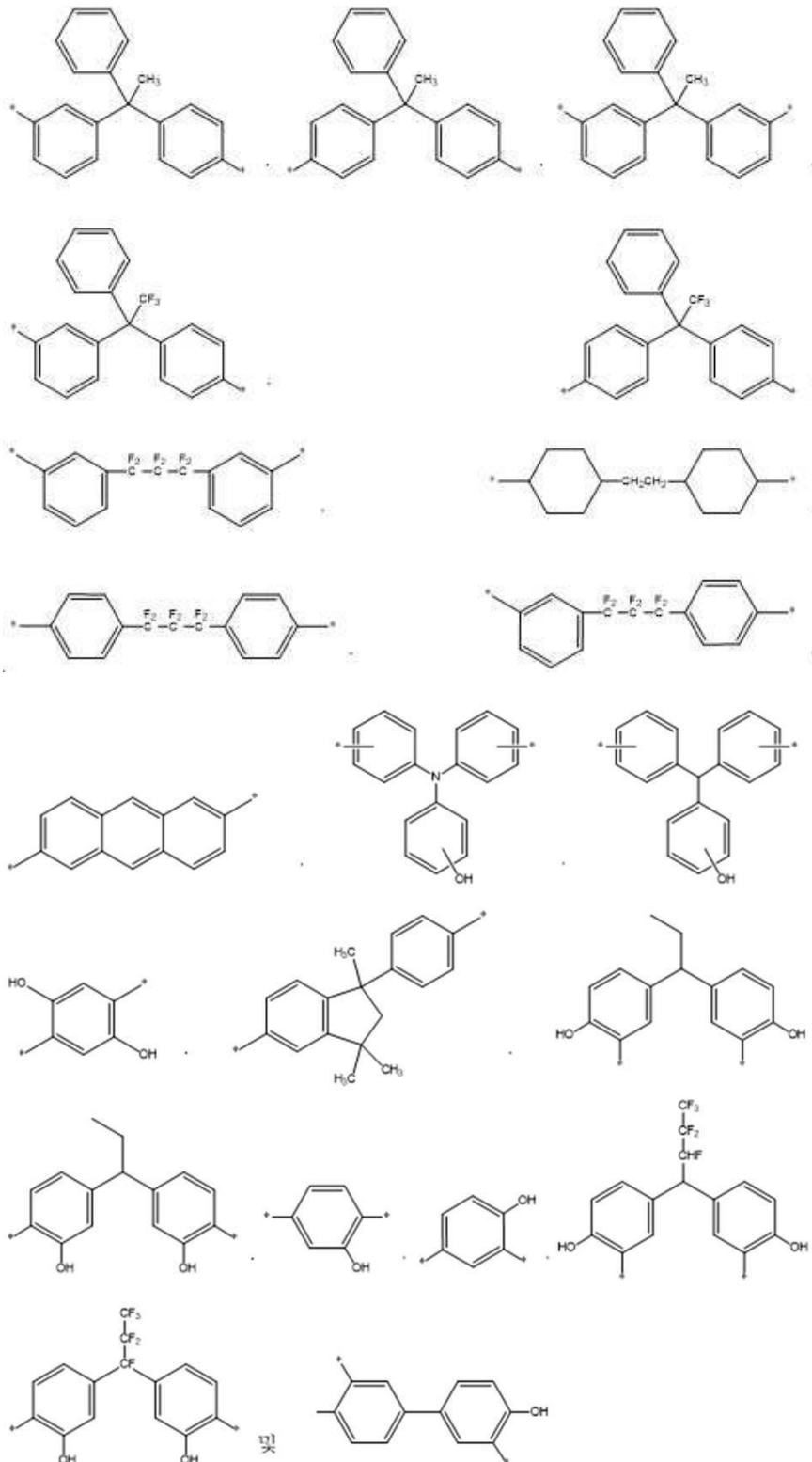




[0059]



[0060]



[0061]

[0062]

[0063]

[0064]

[0066]

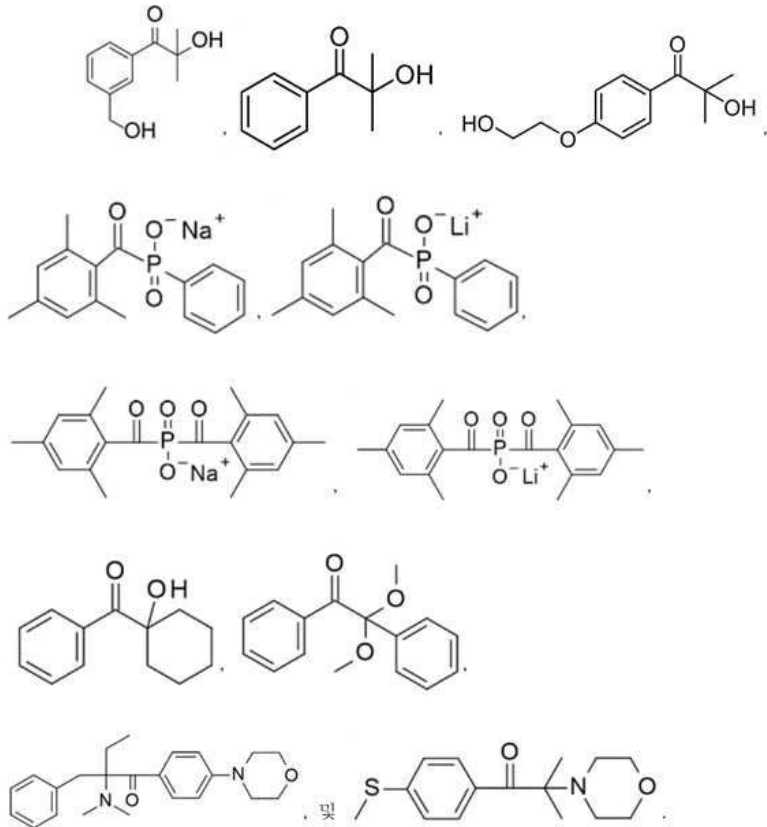
로 구성된 그룹으로부터 선택되며;

여기서, 상기 x는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n은 1 내지 20 범위의 자연수이며, W, X, Y는 각각 탄소 수 1 내지 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택된다.

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)에서 유기용매는 N-메틸피롤리돈(NMP), N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc), 다이메틸포름아미드(DMF), 디메틸 술폭사이드(DMSO), 테트라히드로퓨란(THF), 피리딘, 프로판올, 아세톤, 메탄올 및 에탄올로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상이다. 본 발명에서 유기용매는 1종이 단독으로 사용될 수

있고, 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

- [0068] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)는 폴리아믹산 염을 물에 용해시켜 5 내지 20 wt%의 농도로 폴리이미드 용액을 제조할 수 있다. 보다 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 농도는 7 내지 17 wt%, 8 내지 12 wt% 일 수 있다.
- [0069] 본 발명에서, 폴리아믹산 염을 물에 용해시킴에 따라 동결건조가 가능하여 폴리이미드 에어로젤의 형태로 제조할 수 있고, 폴리아믹산 염을 유기용매에 용해시키는 경우 통상적인 동결건조가 불가능하다.
- [0070] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)의 광개시제는 하기 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.



- [0071]
- [0072] 다만 본 발명에서, 광개시제는 상기 화합물에 한정되는 것은 아니고, 광개시제이면서 물에 용해가 가능한 것이면 사용할 수 있다. 광개시제는 물에 용해가 가능한 것을 사용함으로써, 물에서 폴리아믹산 염 사슬간 가교 반응 경화가 일어날 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)의 첨가되는 광개시제 농도는 폴리이미드 전구체 용액 대비 0.01 내지 1 wt%일 수 있다. 본 발명에서 광개시제는 폴리아믹산 염, 3차 아민계 광경화제의 양을 고려하여 조절될 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)는 무기입자를 더 포함할 수 있다.
- [0075] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 무기입자는 그래핀, 그래핀옥사이드, 보론나이트라이드, 알루미늄, 마이카, 실리카, 산화철 및 산화지르코늄으로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상이다.
- [0076] 또한, 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 무기입자는 표면이 알킬기 또는 알케닐기로 개질된 것이다. 보다 더 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 무기입자는 표면이 바이닐(vinyl)기로 개질된 것이다.
- [0077] 본 발명의 일 양태에서, 상기 무기입자는 폴리아믹산 염 용액 전체중량대비 1 내지 10 wt%이다. 본 발명에서 무기입자의 농도는 무기입자의 성질에 따라 물에 용해시키기 위해 달라질 수 있다. 또한, 본 발명에서 무기입자를 더 포함하더라도 에어로젤의 생성이 가능하며, 무기입자의 표면이 바이닐기로 개질되어 폴리아믹산 사슬 간 결합이 이루어질 수 있고, 무기 입자의 종류에 의해 다공성이 제어될 수 있다.
- [0079] 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.

- [0080] 본 발명에서 알케닐 또는 알케닐기는 지방족 또는 지환족인 이중 결합을 갖는 탄화수소 화합물의 탄소 원자로부터 수소 원자를 제거하여 얻어진 1가 부분을 의미한다. 예를 들면, 바이닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 프로페닐기($-\text{CH}=\text{CHCH}_3$) 등이 있으며, 이는 예시적인 것으로 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 본 발명에서 헤테로알킬 또는 헤테로알케닐은 1 이상의 헤테로 원자를 포함하는 알킬 또는 알케닐을 의미한다.
- [0082] 본 발명에서 치환은 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 수소 원자 이외의 원자로 변화된 것을 의미한다. 치환된 경우, 1개 이상의 수소 원자가 치환된 것일 수 있고, 치환되는 원자의 특성에 따라 수소 원자 2개 이상이 치환되는 것을 포함한다.
- [0084] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)는 SLA-3D 프린터를 이용하여 경화하는 것이다. SLA-3D 프린터를 이용함으로써 섬세한 구조의 제조가 가능하며, 시간 및 비용이 단축된다. 본 발명에서, SLA-3D 프린터는 프린팅 원리가 동일 또는 유사한 것이면, 프린터의 종류, 무게, 처리량 등과 무관하게 본 발명의 목적을 달성할 수 있다.
- [0085] 또한, 본 발명의 일 양태에서 상기 단계 c)의 경화는 200 내지 550 nm 파장의 빛을 이용하여 경화하는 것일 수 있다. 본 발명에서 경화에 사용되는 파장은 사용되는 광경화제, 폴리아미산 염 농도, 사용되는 물의 양 등에 따라 적절히 변경가능한 수준에서 조절하여 사용될 수 있다.
- [0086] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 d)의 가열은 150 내지 500 °C로 가열하는 것이다.
- [0088] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.
- [0089] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0091] <실시예 1> SLA-3D 프린터를 이용한 폴리이미드 에어로젤 제조 (1)
- [0092] <1-1> SLA-3D 프린터용 물에 용해가능한 폴리아미산 염 제조
- [0093] 질소 가스로 치환한 100 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)을 넣고, 4,4'-옥시디아닐린(oxydianiline) 4.79 g을 넣어 녹인 후, 피로멜리트릭 다이안하이드라이드(pyromellitic dianhydride) 5.21 g을 넣어 10 wt%로 맞추고 상온에서 24시간 반응시켰다. 그 후, 2-(다이에틸아미노)에틸 아크릴레이트(2-(diethylamino)ethyl acrylate, 2DEA) 4.1 g를 넣고 아세톤으로 침전시켜 물에 용해가 가능한 폴리아미산 염을 합성하였다.
- [0094] <1-2> SLA-3D 프린터를 이용한 폴리이미드 에어로젤 제조
- [0095] 실시예 <1-1>에서 제조된 폴리아미산 염을 증류수에 10 wt% 농도로 용해시키고 광개시제 Na-TPO(Monoacylphosphine oxide sodium salts)를 0.1 wt% 첨가하였다. 그 후, SLA-3D 프린터를 이용하여 350 ~ 500 nm 파장의 빛을 통해 경화 프린팅한 후, 경화된 폴리아미산 염을 동결건조하였다. 그 후, 폴리아미산 염 에어로젤을 300 °C로 가열하여 폴리이미드 에어로젤을 제조하였다.
- [0097] <실시예 2> SLA-3D 프린터를 이용한 나노복합체 폴리이미드 에어로젤 제조 (1)
- [0098] 실시예 <1-1>에서 제조된 폴리아미산 염을 증류수에 10 wt% 농도로 용해시키고, 표면이 바이닐(vinyl)기로 개질된 그래핀옥사이드 입자를 3 wt% 농도로 분산시켰다. 또한, 광개시제 Na-TPO를 0.1 wt% 첨가하였다.
- [0099] 그 후, SLA-3D 프린터를 이용하여 350 ~ 500 nm 파장의 빛을 통해 경화 프린팅한 후, 경화된 나노복합체 폴리아미산 염을 동결건조하였다. 나노복합체 폴리아미산 염 에어로젤을 300 °C로 가열하여 나노복합체 폴리이미드 에어로젤을 제조하였다.
- [0101] <실시예 3> SLA-3D 프린터를 이용한 폴리이미드 에어로젤 제조 (2)
- [0102] 실시예 <1-1>에서 제조된 폴리아미산 염을 증류수에 10 wt% 농도로 용해시키고, 표면이 바이닐(vinyl)기로 개질된 보론나이트라이드(boron nitride) 입자를 3 wt% 농도로 분산시켰다. 또한, 광개시제 Na-TPO를 0.1 wt% 첨가하였다.
- [0103] 그 후, SLA-3D 프린터를 이용하여 350 ~ 500 nm 파장의 빛을 통해 경화 프린팅한 후, 경화된 나노복합체 폴리아미산 염을 동결건조하였다. 그 후, 나노복합체 폴리아미산 염 에어로젤을 300 °C로 가열하여 나노복합체 폴리이

미드 에어로젤을 제조하였다.

[0105] <비교예 1> SLA-3D 프린터를 이용한 폴리이미드 제조

[0106] <1-1> SLA-3D 프린터용 폴리아믹산 염 제조

[0107] 질소 가스로 치환한 100 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 넣고, 4,4'-옥시디아닐린(oxydianiline) 4.79 g을 넣어 녹인 후, 피로멜리트릭 다이안하이드라이드(pyromellitic dianhydride) 5.21 g을 넣어 10 wt%로 맞추고 상온에서 24시간 반응시켰다. 그 후, 트리에틸아민(triethylamine)을 넣어 아세톤으로 침전시켜 물에 용해가 가능한 폴리아믹산 염을 합성하였다.

[0108] <1-2> SLA-3D 프린터를 이용한 폴리이미드 제조

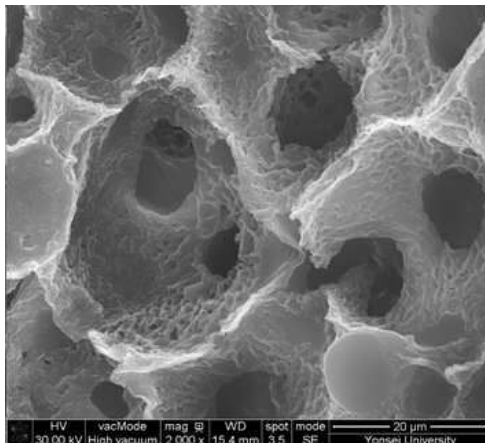
[0109] 비교예 <1-1>에서 제조된 폴리아믹산 염을 증류수에 10 wt% 농도로 용해시키고, 하이드록시 에틸메타크릴레이트(hydroxy ethyl methacrylate)를 5 wt% 농도로 용해시켰다. 또한, 광개시제 Na-TPO를 0.1 wt% 첨가하였다.

[0110] 그 후, SLA-3D 프린터를 이용하여 350 ~ 500 nm 파장의 빛을 통해 경화 프린팅한 후, 경화된 폴리아믹산 염을 동결건조하였다. 폴리아믹산 염 에어로젤을 300 °C로 가열하여 폴리이미드를 제조하였다.

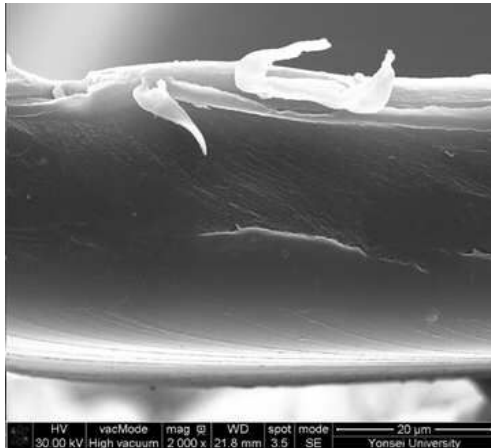
[0112] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예에 따른 다공성을 확인한 결과는 도 1 및 2에 나타난 바와 같다. 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 폴리이미드 에어로젤을 SEM을 통해 확인한 도이고, 도 2는 비교예 1에 따라 제조된 폴리이미드를 SEM을 통해 확인한 도이다. 도 1 및 2에 나타난 바와 같이, 비교예에 따라 제조된 폴리이미드 에어로젤은 광경화제와 폴리아믹산이 염 형태를 이루지 않은 상태로 열을 가하여 이미드화가 진행되어 다공성을 나타내지 않으나, 본 발명 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 에어로젤은 폴리아믹산 염의 형태로 폴리아믹산 사슬 간의 결합이 이루어져, 결과적으로 우수한 다공성을 나타내는 폴리이미드 에어로젤의 제조가 가능함을 확인하였다.

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

- a) 다이아민, 다이안하이드라이드 및 3차 아민계의 광경화제를 유기용매에 용해시켜 폴리아믹산 염을 제조하는 단계;
 - b) 상기 단계 a)의 폴리아믹산 염을 물에 용해시키고, 광개시제를 첨가하여 폴리아믹산 염 용액을 제조하는 단계;
 - c) 상기 단계 b)에서 제조된 폴리아믹산 염 용액을 경화하는 단계; 및
 - d) 동결건조 및 가열하는 단계;를 포함하고,
- 상기 폴리아믹산 염이 물에 용해되는 것을 특징으로 하며,
- 상기 단계 a)의 3차 아민계의 광경화제는 말단에 이중결합을 포함하고,
- 상기 단계 b)는 폴리아믹산 염을 물에 8 내지 12 wt%로 용해시키며, 광개시제는 0.01 내지 1 wt% 첨가하고,
- 상기 단계 c)는 SLA-3D 프린터를 이용하여 경화하는 것인, 폴리아믹산 염은 폴리에폭시 에어로젤 제조방법.

【변경후】

- a) 다이아민, 다이안하이드라이드 및 3차 아민계의 광경화제를 유기용매에 용해시켜 폴리아믹산 염을 제조하는 단계;
 - b) 상기 단계 a)의 폴리아믹산 염을 물에 용해시키고, 광개시제를 첨가하여 폴리아믹산 염 용액을 제조하는 단계;
 - c) 상기 단계 b)에서 제조된 폴리아믹산 염 용액을 경화하는 단계; 및
 - d) 동결건조 및 가열하는 단계;를 포함하고,
- 상기 폴리아믹산 염이 물에 용해되는 것을 특징으로 하며,
- 상기 단계 a)의 3차 아민계의 광경화제는 말단에 이중결합을 포함하고,
- 상기 단계 b)는 폴리아믹산 염을 물에 8 내지 12 wt%로 용해시키며, 광개시제는 0.01 내지 1 wt% 첨가하고,
- 상기 단계 c)는 SLA-3D 프린터를 이용하여 경화하는 것인, 폴리에폭시 에어로젤 제조방법.