



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0040814
(43) 공개일자 2022년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) B29C 64/135 (2017.01)
B33Y 70/00 (2020.01) B33Y 80/00 (2015.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/1025 (2013.01)
B29C 64/135 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2020-0123988
(22) 출원일자 2020년09월24일
심사청구일자 2020년09월24일

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1
(72) 발명자
정찬문
강원도 원주시 판부면 시청로 264, 103동 801호(원주더샵아파트)
최윤제
서울특별시 도봉구 도봉로127길 31-14(쌍문동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김보정

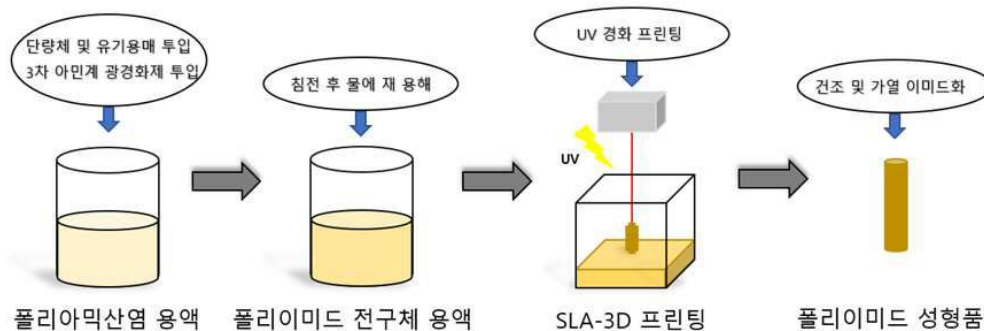
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 a) 다이아민, 다이안하이드라이드 및 3차 아민계 광경화제를 유기용매에 용해시켜 폴리아믹산 염을 제조하는 단계; 및 b) 상기 단계 a)의 폴리아믹산 염을 물에 용해시키고, 광개시제를 첨가하여 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 단계;를 포함하는 폴리이미드 전구체 용액의 제조방법 및 이를 통해 제조된 폴리이미드 전구체 용액에 관한 것이다. 또한, 상기 제조방법에서 c) 단계 b)에서 제조된 폴리이미드 전구체 용액을 경화하는 단계; 및 d) 경화된 폴리이미드 전구체를 건조 및 가열하는 단계;를 더 포함하는 폴리이미드 성형물의 제조방법 및 이를 통해 제조된 폴리이미드 성형물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B33Y 70/00 (2013.01)

B33Y 80/00 (2013.01)

C08G 73/1032 (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

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 다이아민, 다이안하이드라이드 및 3차 아민계 광경화제를 유기용매에 용해시켜 폴리아믹산 염을 제조하는 단계; 및
- b) 상기 단계 a)의 폴리아믹산 염을 물에 용해시키고, 광개시제를 첨가하여 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 단계;를 포함하는 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 a)에서 3차 아민계 광경화제는 바이닐기를 포함하는 화합물인 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 a)에서 3차 아민계 광경화제는 폴리아믹산 염 사슬 간 가교결합이 가능한 바이닐기를 포함하고, 3차 아민 그룹을 포함하는 아크릴계 화합물인 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 a)의 광경화제는 2-(다이에틸아미노)에틸 아크릴레이트(2-(diethylamino)ethyl acrylate), 2-(다이에틸아미노)에틸 아크릴레이트(2-(dimethylamino)ethyl acrylate), 2-(다이에틸아미노)에틸 메타크릴레이트(2-(diethylamino)ethyl methacrylate), 2-(다이에틸아미노)에틸 메타크릴레이트(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate), N,N-다이에틸아크릴아미드(N,N-dimethylacrylamide) 및 N,N-다이에틸아크릴아미드(N,N-diethylacrylamide)로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상인, SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 b)는 폴리아믹산 염을 물에 용해시켜 5 내지 20 wt%의 농도로 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 것인, SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액은 프린팅 후 건조되는 시간이 2 내지 10 시간인, SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액은 프린팅 후 건조되는 경우, 진공에서 0.5 내지 2시간 및 상압에서 2 내지 8시간인, SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

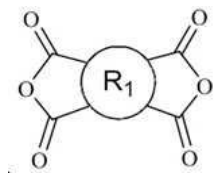
상기 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액은 프린팅 후 수축률이 50 % 이하인, SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법.

청구항 9

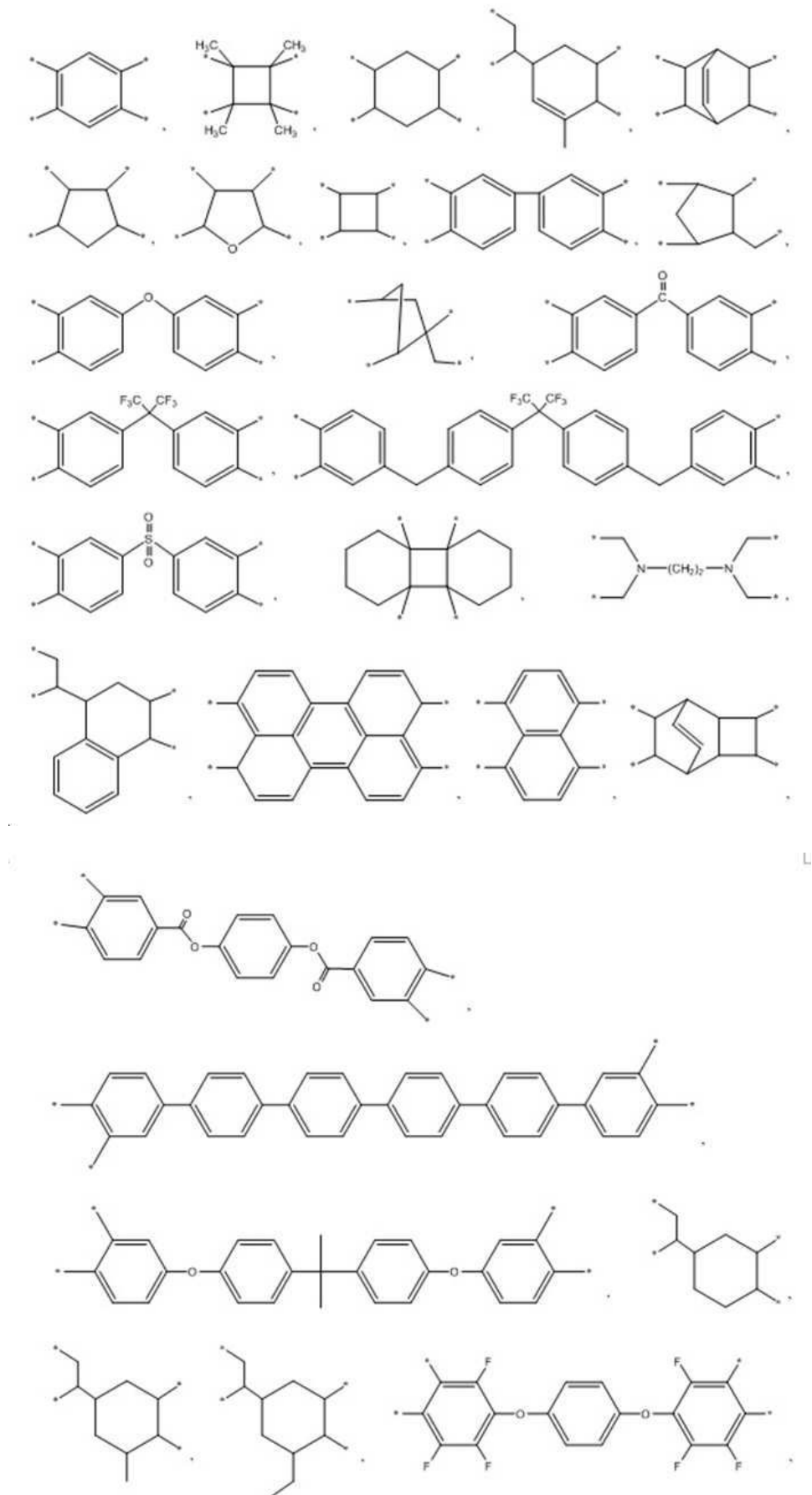
제1항에 있어서,

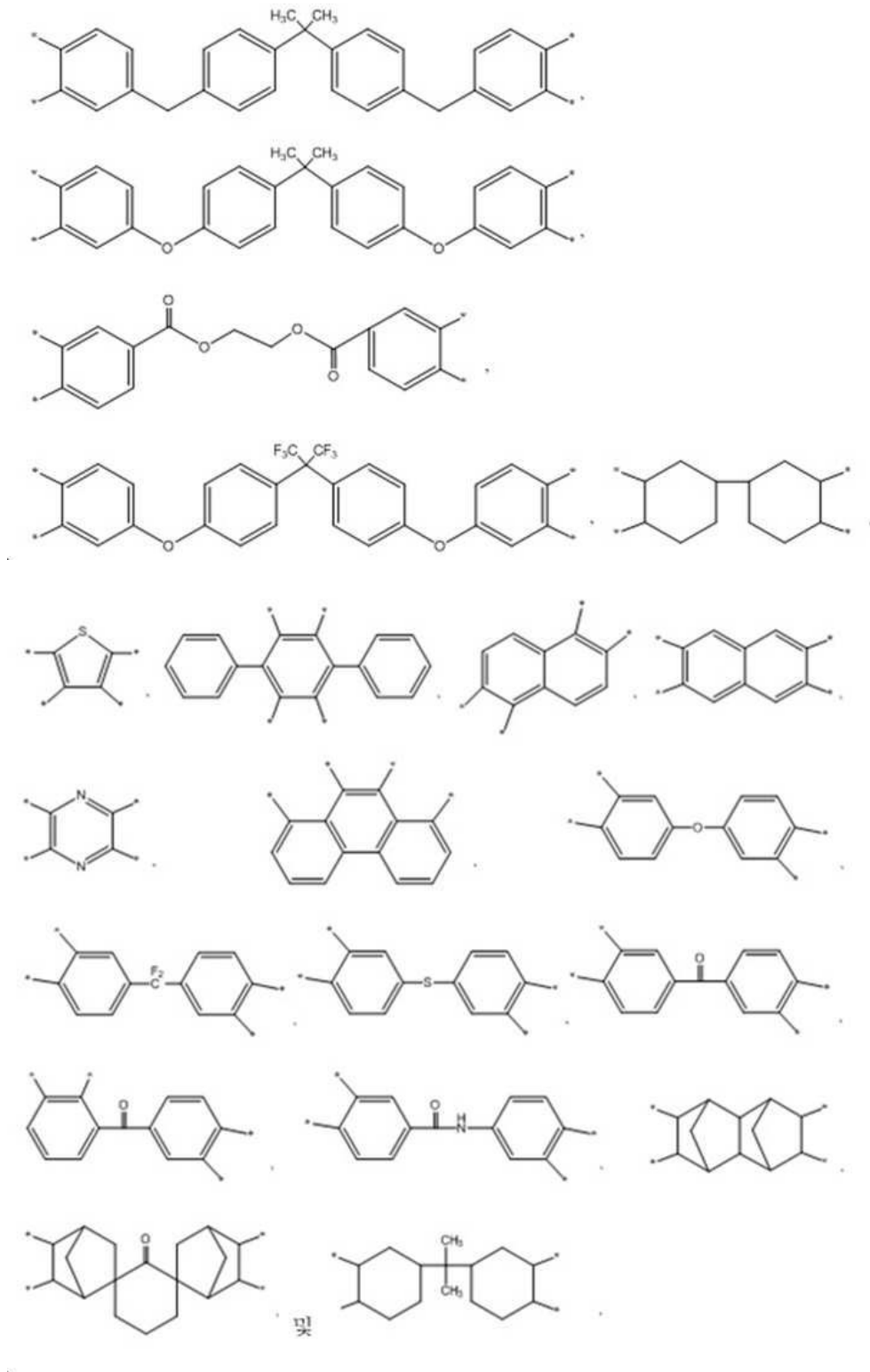
상기 단계 a)에서 다이안하이드라이드는 하기 [일반식 1]로 표현되는 것인, SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법:

[일반식 1]



상기 [일반식 1]에서 R₁은



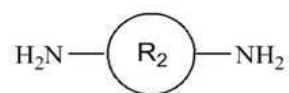


청구항 10

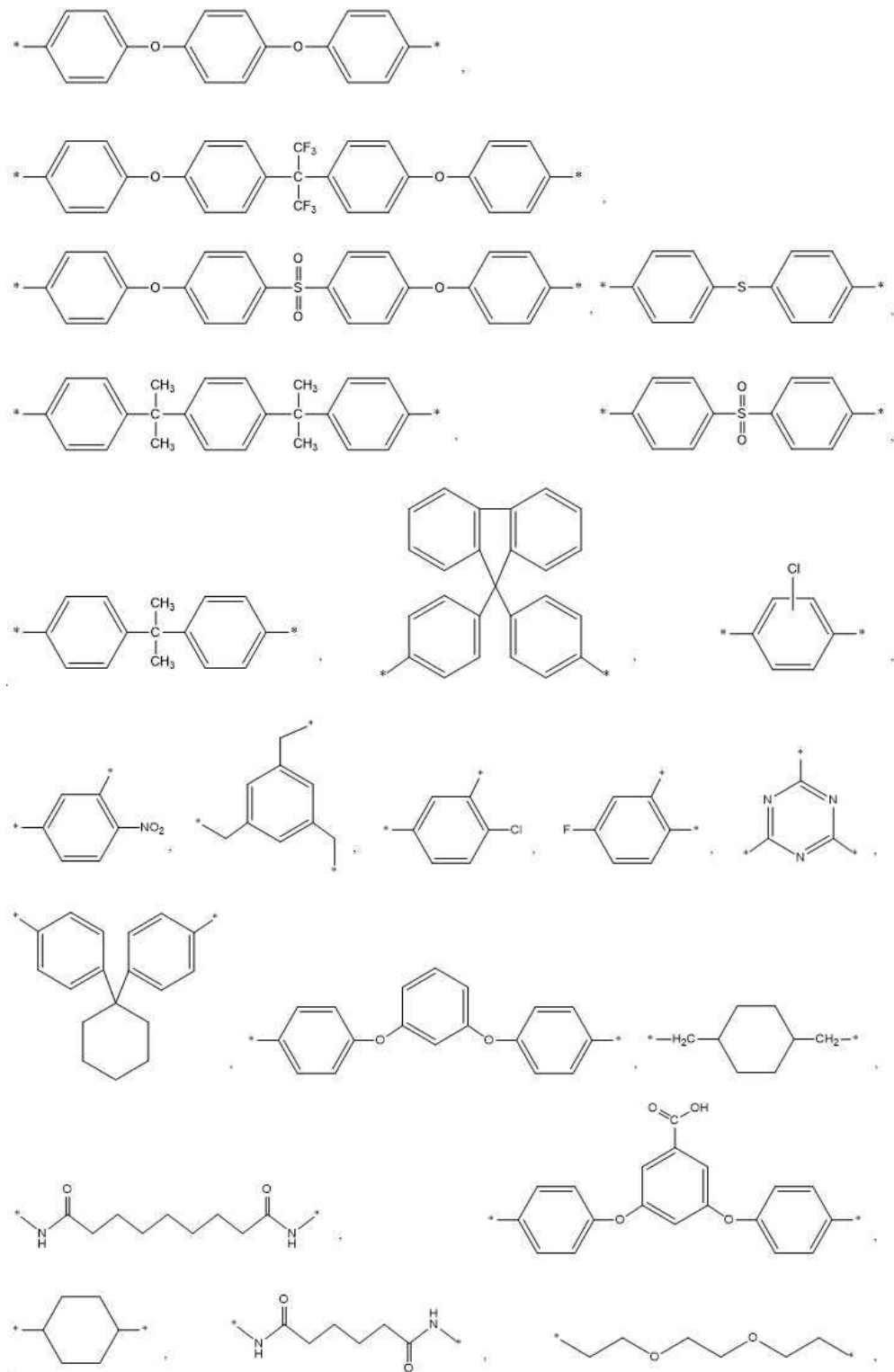
제1항에 있어서,

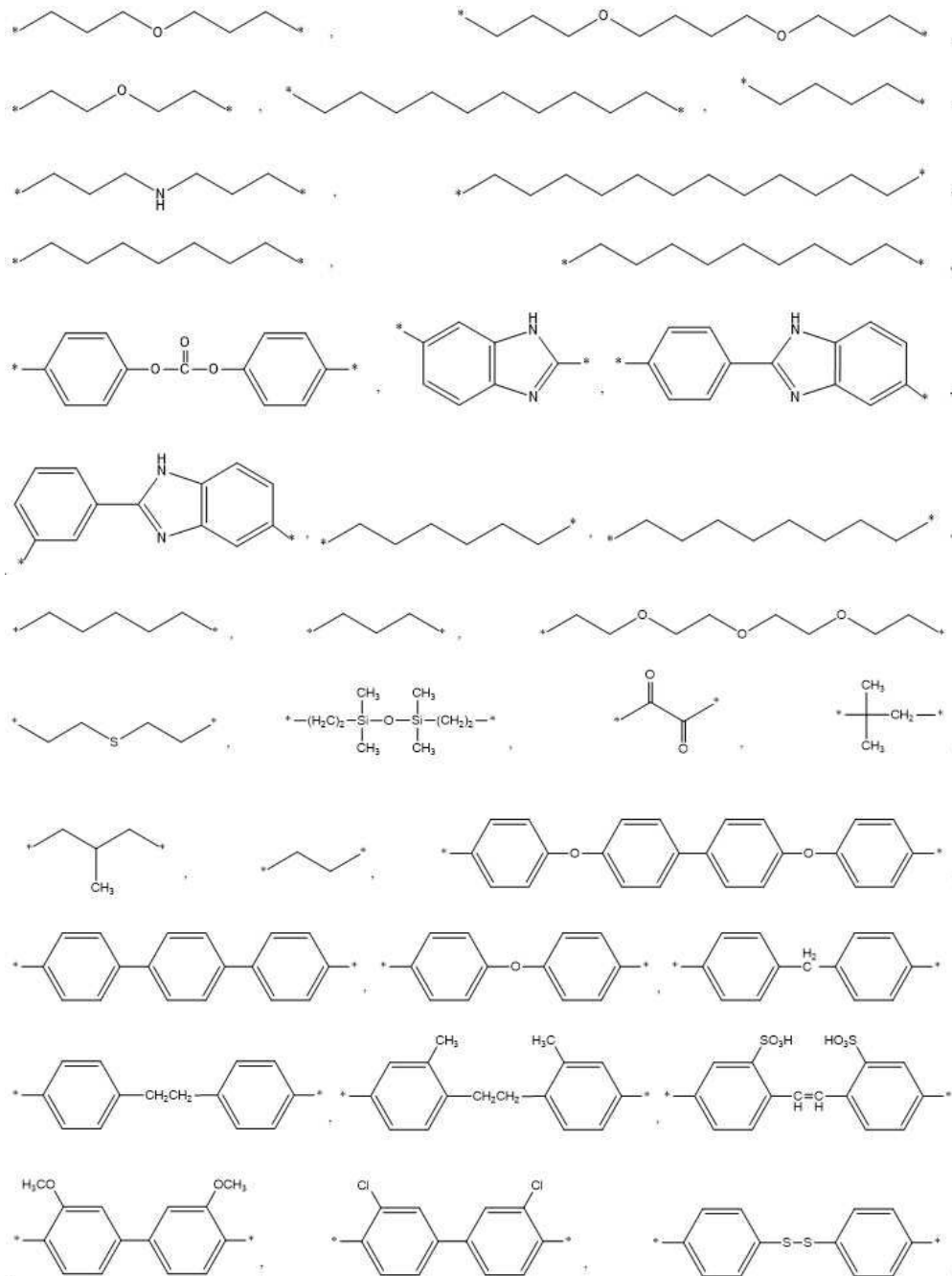
상기 단계 a)에서 다이아민은 하기 [일반식 2]로 표현되는 것인, SLA-3D 프린터용 폴리이미드 용액 제조방법:

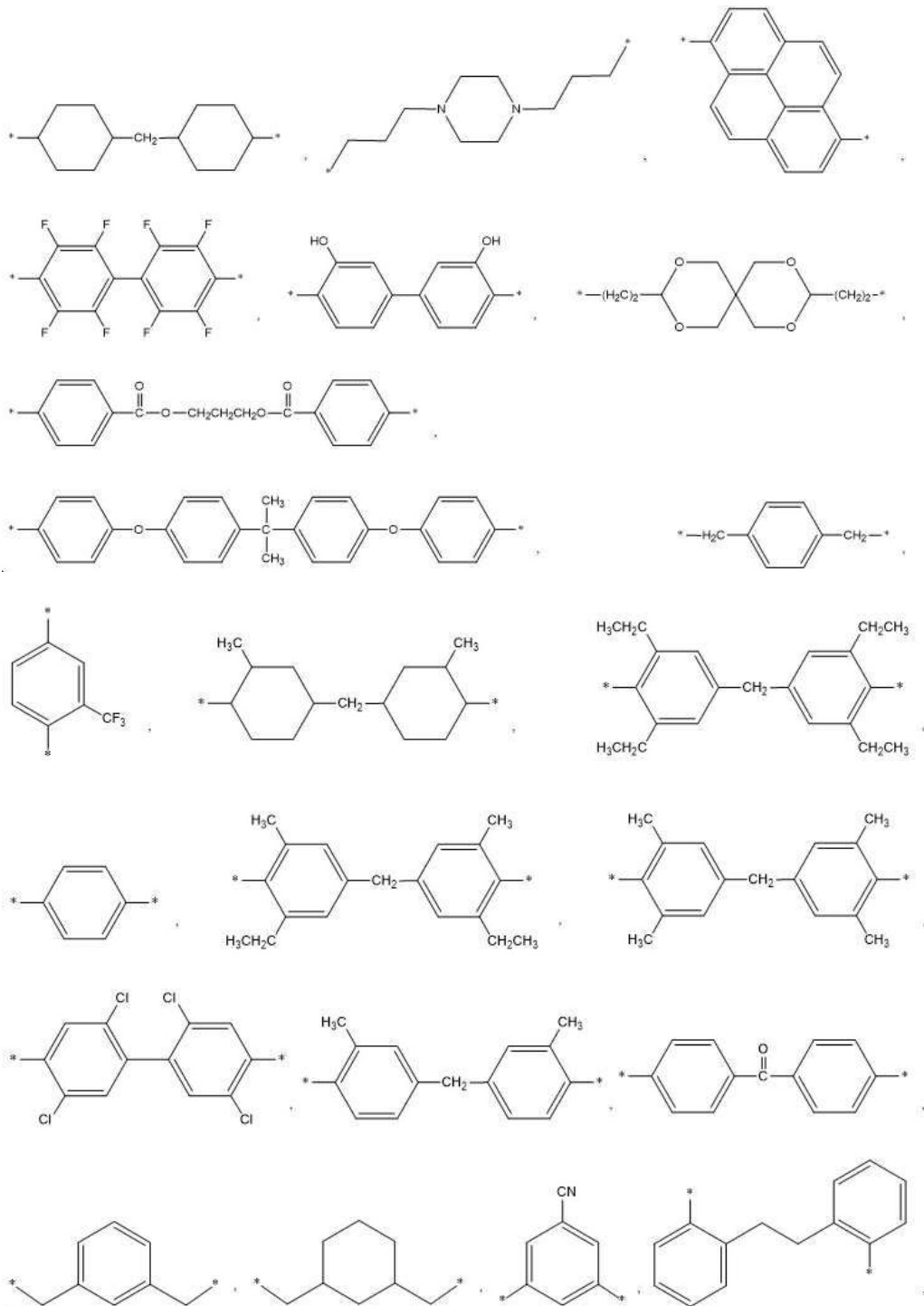
[일반식 2]

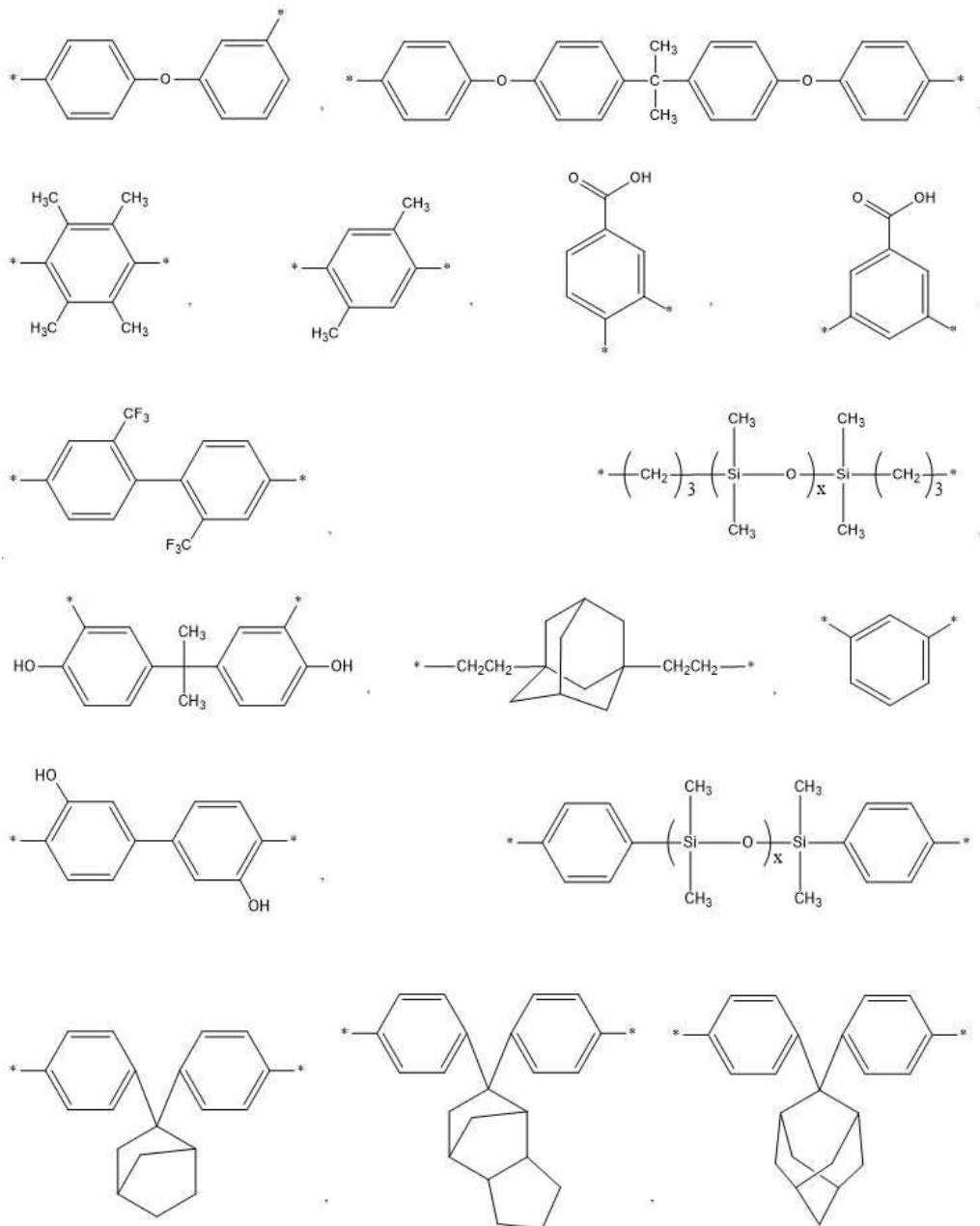


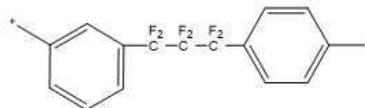
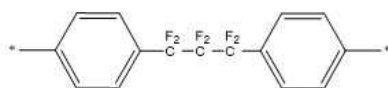
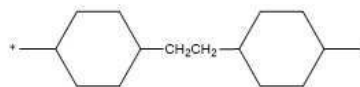
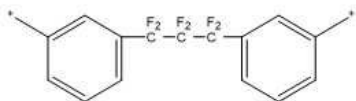
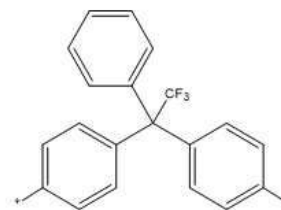
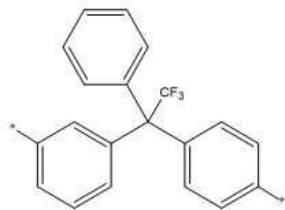
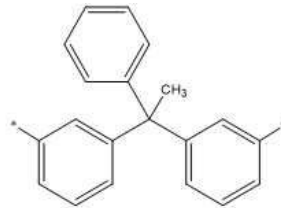
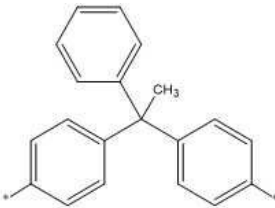
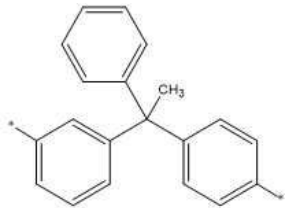
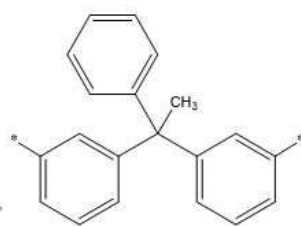
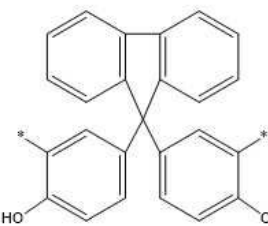
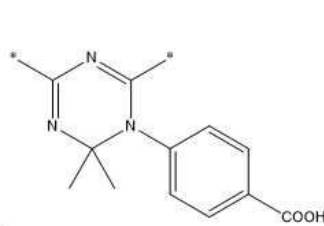
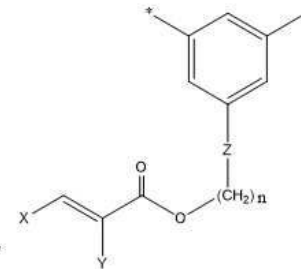
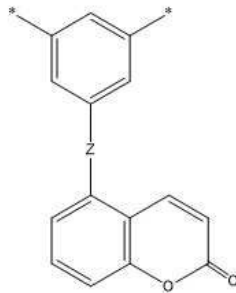
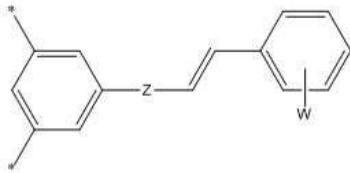
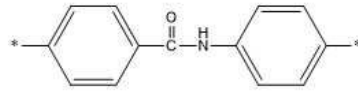
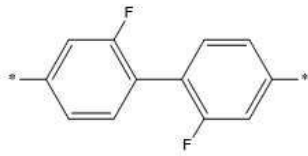
상기 [일반식 2]에서 R_2 는

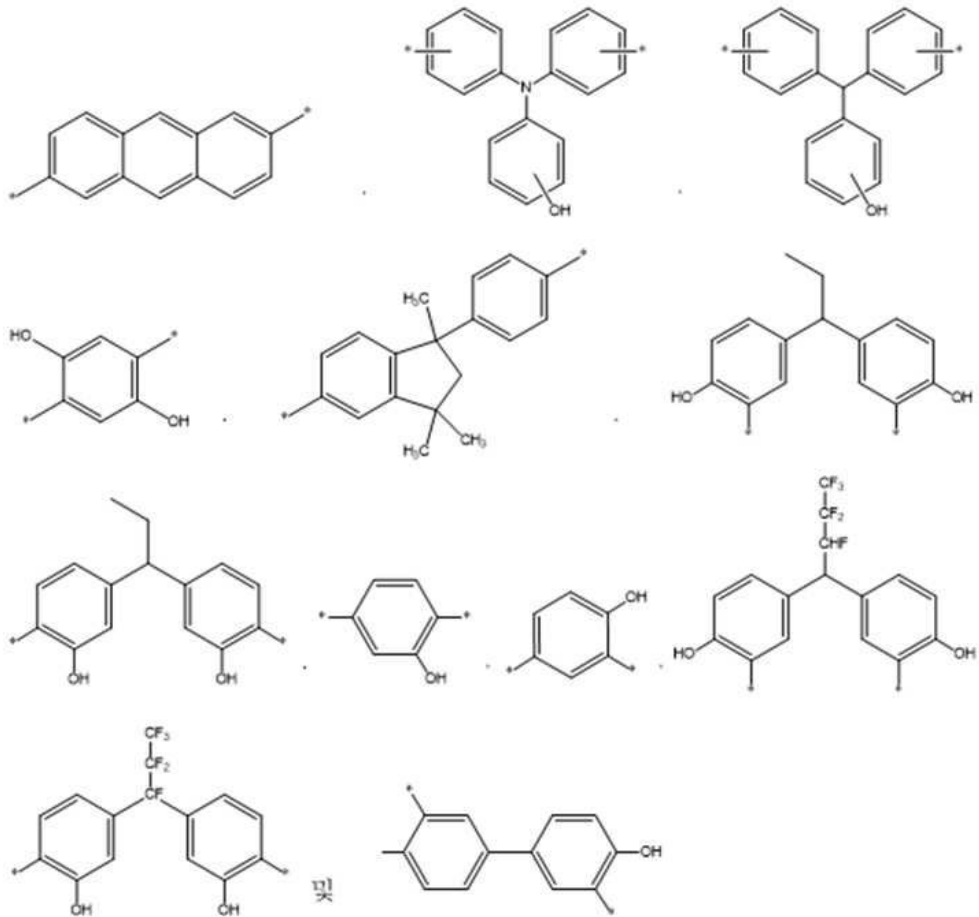












로 구성된 그룹으로부터 선택되며;

여기서, 상기 x 는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n 은 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 11

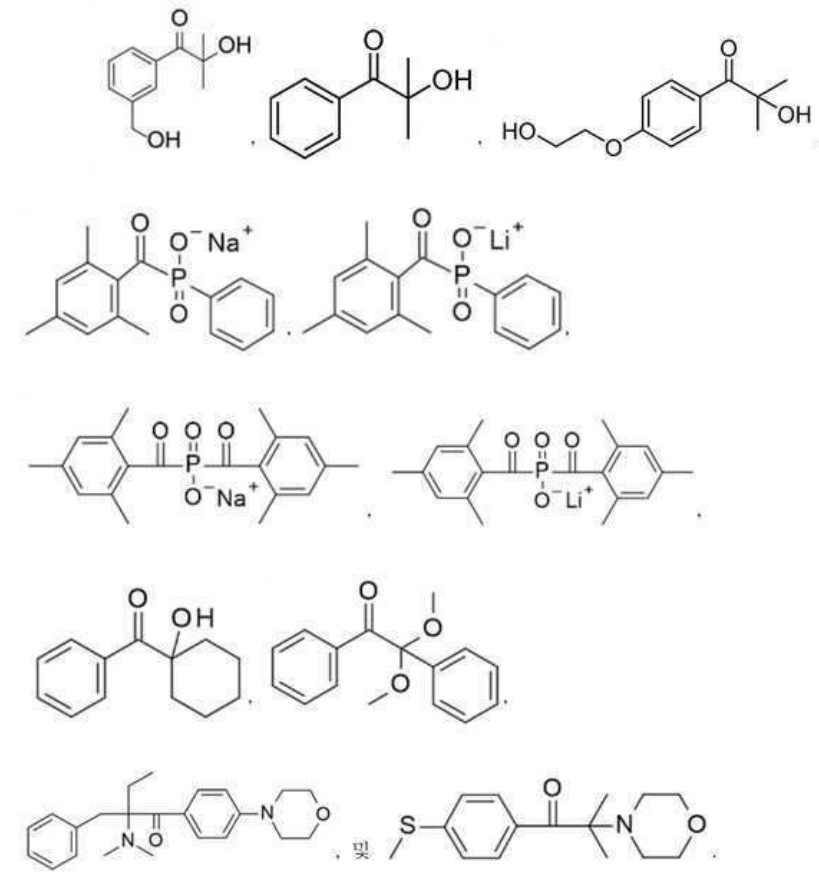
제1항에 있어서,

상기 단계 a)에서 유기용매는 N-메틸피롤리돈(NMP), N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc), 다이메틸포름아미드(DMF), 디메틸 술폰사이드(DMSO), 테트라히드로푸란(THF), 피리딘, 프로판올, 아세톤, 메탄올 및 에탄올로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상인, SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 b)의 광개시제는 하기 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인, SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법:



청구항 13

제1항에 있어서,

상기 단계 b)의 첨가되는 광개시제 농도는 폴리이미드 전구체 용액 대비 0.3 내지 1 wt%인, SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 단계 b)의 폴리이미드 전구체 용액은 표면이 알킬기 또는 알케닐기로 개질된 실리카 입자를 더 포함하는 것인, SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 단계 b)의 폴리이미드 전구체 용액은 표면이 바이닐(vinyl)기로 개질된 실리카 입자를 더 포함하는 것인, SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조된 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액.

청구항 17

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 하기 단계를 더 포함하는, 폴리이미드 성형물 제조방법:

- c) 상기 단계 b)에서 제조된 폴리이미드 전구체 용액을 경화하는 단계; 및
- d) 경화된 폴리이미드 전구체를 건조 및 가열하는 단계.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 단계 c)의 경화는 200 내지 550 nm 파장의 빛을 이용하여 경화하는 것인, 폴리이미드 성형물 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 단계 d)의 건조는 상온에서 2 내지 10 시간 건조하는 것인, 폴리이미드 성형물 제조방법.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 단계 d)의 건조는 상온 및 진공에서 0.5 내지 2시간, 및 상온 및 상압에서 1.5 내지 8시간인 건조하는 것인, 폴리이미드 성형물 제조방법.

청구항 21

제17항에 있어서,

상기 단계 d)의 가열은 300 내지 500 °C로 가열하는 것인, 폴리이미드 성형물 제조방법.

청구항 22

제17항 내지 제21항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 성형물.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 a) 다이아민, 다이안 하이드라이드 및 3차 아민계 광경화제를 유기용매에 용해시켜 폴리아믹산 염을 제조하는 단계; 및 b) 상기 단계 a)의 폴리아믹산 염을 물에 용해시키고, 광개시제를 첨가하여 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 단계;를 포함하는 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법 및 이를 통해 제조된 폴리이미드 전구체 용액에 관한 것이다.

[0001]

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, 사용 가능한 재료로는 금속, 고분자, 생체물질 등이 이용될 수 있다.
- [0004] 최근 3D 프린팅은 4차 산업혁명을 선도하는 중심으로 이슈가 되고 있으며, 자동차, 식품, 의료, 예술 등의 다양한 분야에서 입체적인 모형을 간편하게 만들기 위하여 광범위하게 사용되고 있다.
- [0005] 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.
- [0006] 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.
- [0007] 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. 최근 3D 프린터와 관련하여, 고분자 단량체를 이용하여 고분자를 쉽고 빠르게 제조하려는 노력이 이루어지고 있다. 폴리이미드의 경우에도 3D 프린터의 소재로 이용하는 기술들이 발생하고 있으며, 이와 관련하여, 대한민국공개특허 제10-2017-0132012호에서는 SLS-3D 프린터용 폴리이미드 분말 및 이를 제조하는 방법을 통해 기존에 SLS-3D 프린팅 소재로 사용되기 어려웠던 폴리이미드 소재의 3D 프린팅 소재의 가능성을 개시하고 있다.
- [0008] 다만, 상기 특허는 SLS 방식의 3D 프린팅으로써 폴리이미드 분말을 소재로하고 있으며, 폴리이미드의 SLA 방식을 통한 3D 프린팅은 다소 알려진 바가 없으며, 물을 이용한 SLA-3D 프린터용 폴리이미드에 관하여는 더욱더 알려진 바가 없다.
- [0009] 이에, 본 발명자들은 다이아민, 다이안하이드라이드 및 3차 아민계의 광경화제를 유기용매에 용해시켜 폴리아믹산 염을 제조한 뒤, 폴리아믹산 염을 물에 용해시키고, 광개시제를 첨가하는 방법에 의해 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액을 제조할 수 있음을 밝힘으로써, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-1714980호
(특허문헌 0002) 대한민국공개특허 제10-2017-0132012호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명에서는 종래 SLA 프린팅 시 유기용매를 사용하는 경우 끓는점이 높아 건조 및 공정시간이 길어져 효율성이 낮아진다는 문제를 해결하고자, 물을 용매로 하여 SLA-3D 프린팅이 가능한 폴리이미드 전구체 용액 및 이를 통해 제조된 폴리이미드 성형물을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 a) 다이아민, 다이안하이드라이드 및 3차 아민계의 광경화제를 유기용매에 용해시켜 폴리아믹산 염을 제조하는 단계; 및 b) 상기 단계 a)의 폴리아믹산 염을 물에 용해시키고, 광개시제를 첨가하여 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 단계;를 포함하는 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법을 제공한다.
- [0015] 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에서 c) 상기 단계 b)에서 제조된 폴리이미드 전구체 용액을 경화하는 단계; 및 d) 경화된 폴리이미드 전구체를 건조 및 가열하는 단계를 더 포함하는 폴리이미드 성형물 제조방법을 제공한다.
- [0017] 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 성형물을 제공한다.
- [0019] 본 발명의 일 양태에서, 상기 3차 아민계 광경화제는 바이닐기를 포함하는 화합물일 수 있다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 3차 아민계 광경화제는 폴리아믹산 염 사슬 간 가교결합이 가능한 바이닐기를 포함하고, 3차 아민 그룹을 포함하는 아크릴계 화합물일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)는 폴리아믹산 염을 물에 용해시켜 5 내지 20 wt%의 농도로 폴리이미드 용액을 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 농도는 7 내지 17 wt%, 8 내지 12 wt% 일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 양태에서, 상기 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액은 프린팅 후 건조되는 시간이 2 내지 10 시간이다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액은 프린팅 후 건조되는 경우, 진공에서 0.5 내지 2시간 및 상압에서 1.5 내지 8시간 건조된다.
- [0022] 본 발명의 일 양태에서, 상기 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액은 프린팅 후 수축률이 50 % 이하이다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명은 물을 용매로 하는 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액의 제조방법, 폴리이미드 성형물의 제조방법 및 이를 통해 제조된 폴리이미드 전구체 용액, 폴리이미드 성형물에 관한 것으로, 종래 프린팅에 사용되는 용액과 달리 물을 용매로 하여, 친환경적이며, 끓는점이 낮아 건조 및 공정시간이 단축된다는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

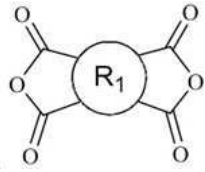
- [0026] 도 1은 본 발명에 따른 제조과정을 나타낸 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0028] 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.
- [0030] 발명은 a) 다이아민, 다이안하이드라이드 및 3차 아민계의 광경화제를 유기용매에 용해시켜 폴리아믹산 염을 제조하는 단계; 및 b) 상기 단계 a)의 폴리아믹산 염을 물에 용해시키고, 광개시제를 첨가하여 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 단계;를 포함하는 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조방법을 제공한다.
- [0031] 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액을 제공한다.
- [0032] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에서 c) 상기 단계 b)에서 제조된 폴리이미드 전구체 용액을 경화하는 단계; 및 d) 경화된 폴리이미드 전구체를 건조 및 가열하는 단계를 더 포함하는 폴리이미드 성형물 제조방법을 제공한다.
- [0033] 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 성형물을 제공한다.

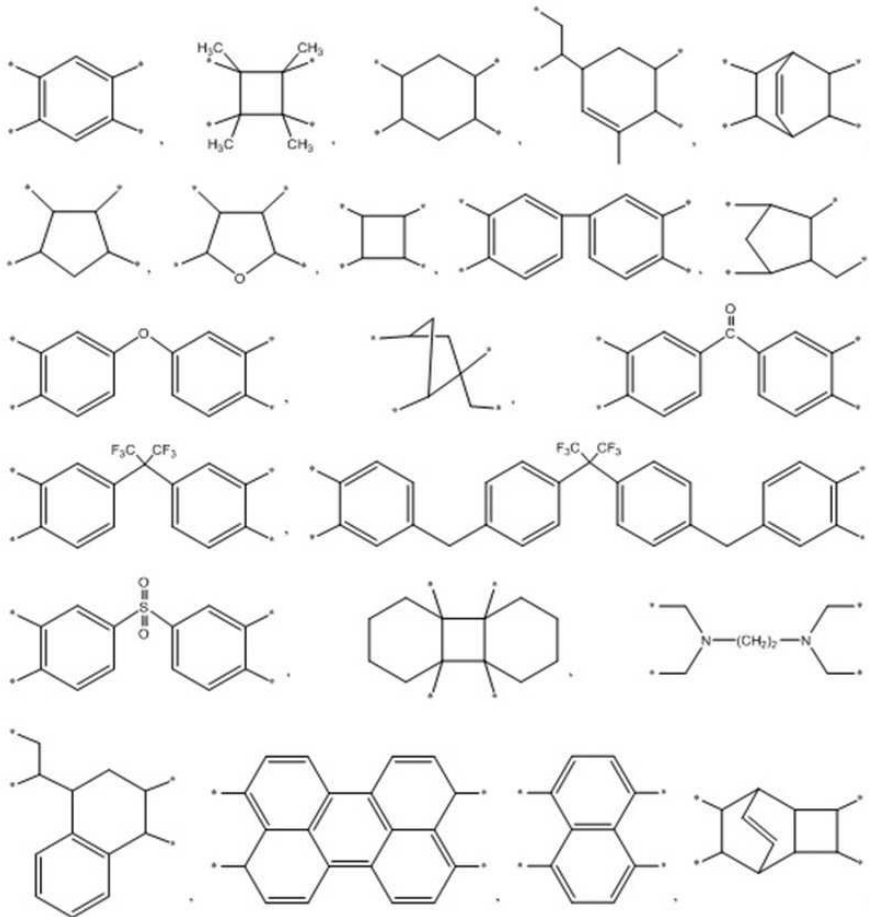
[0035] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)에서 다이안하이드라이드는 하기 [일반식 1]로 표현된다.

[0036] [일반식 1]

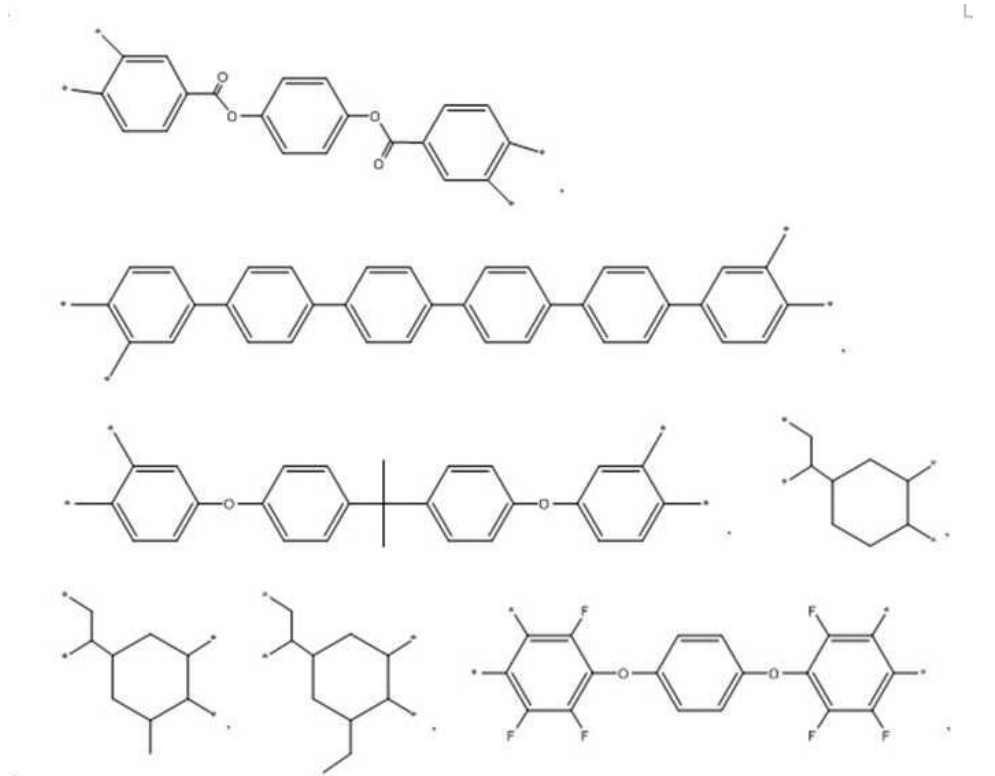


[0037]

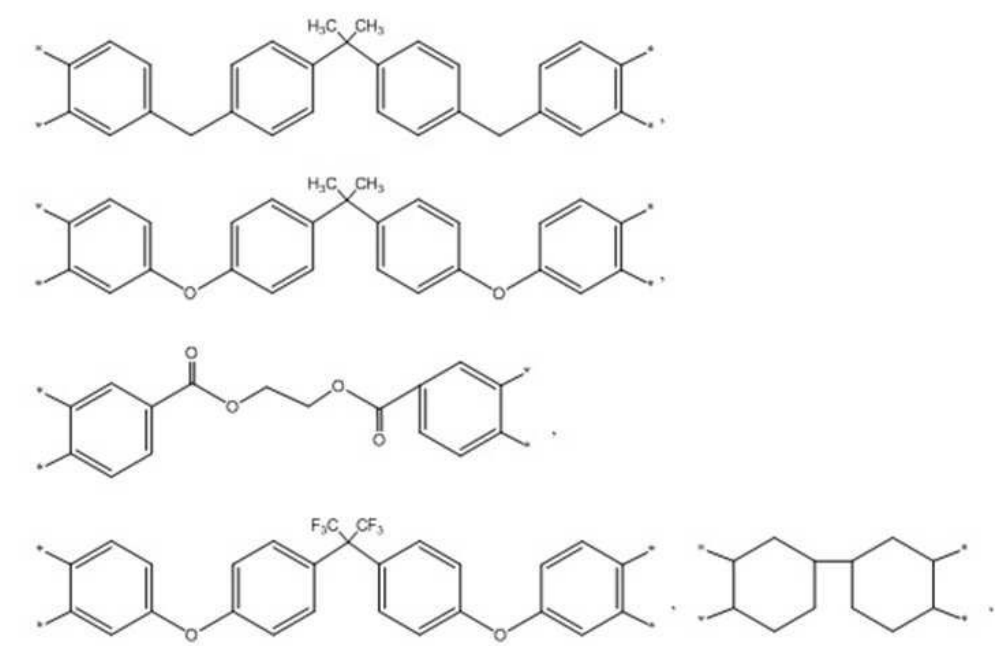
[0038] 상기 [일반식 1]에서 R₁은



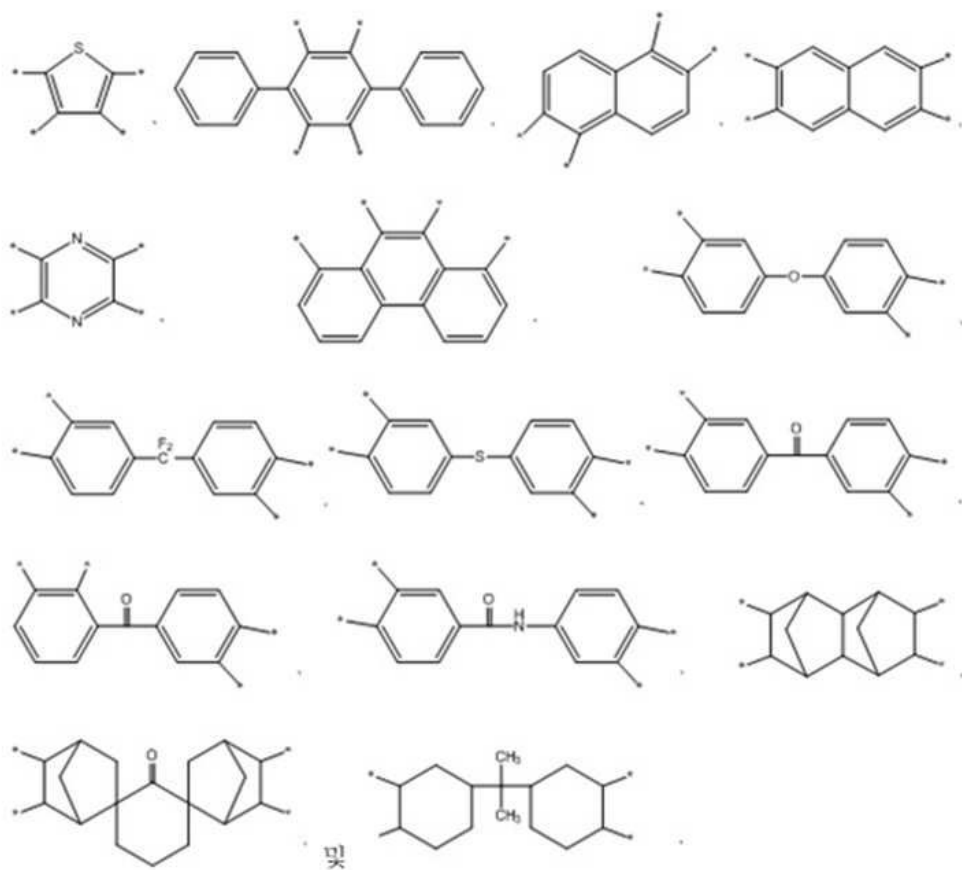
[0039]



[0040]



[0041]

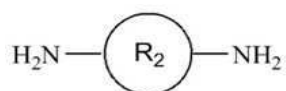


[0042]

[0043] 로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0045] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)에서 다이아민은 하기 [일반식 2]로 표현된다.

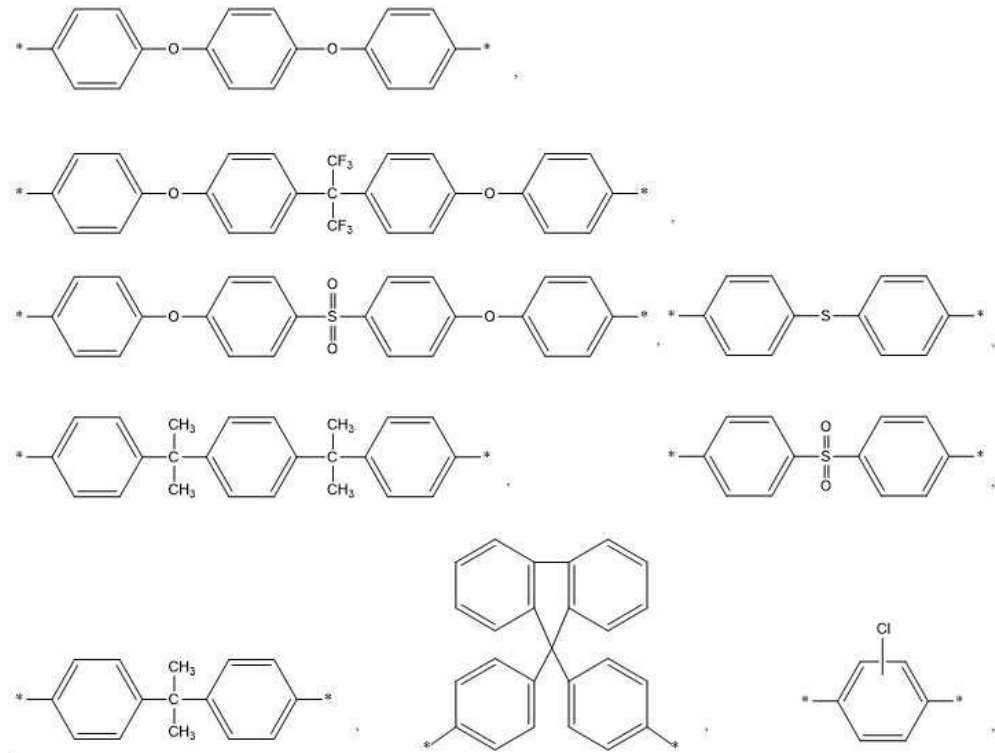
[0046] [일반식 2]



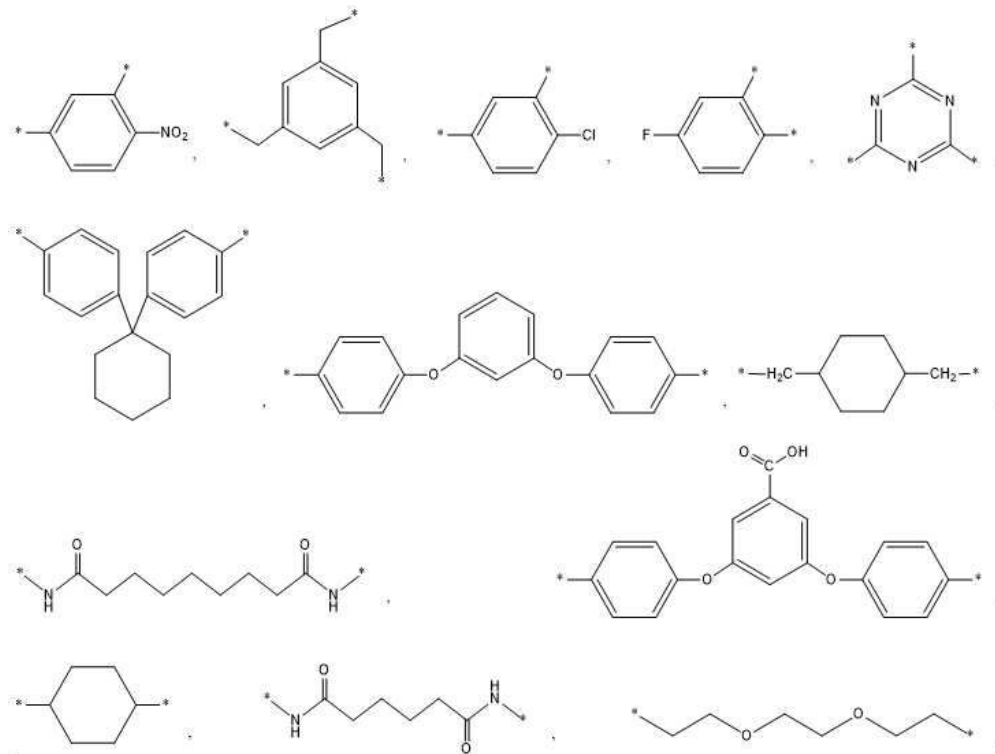
[0047]

[0048]

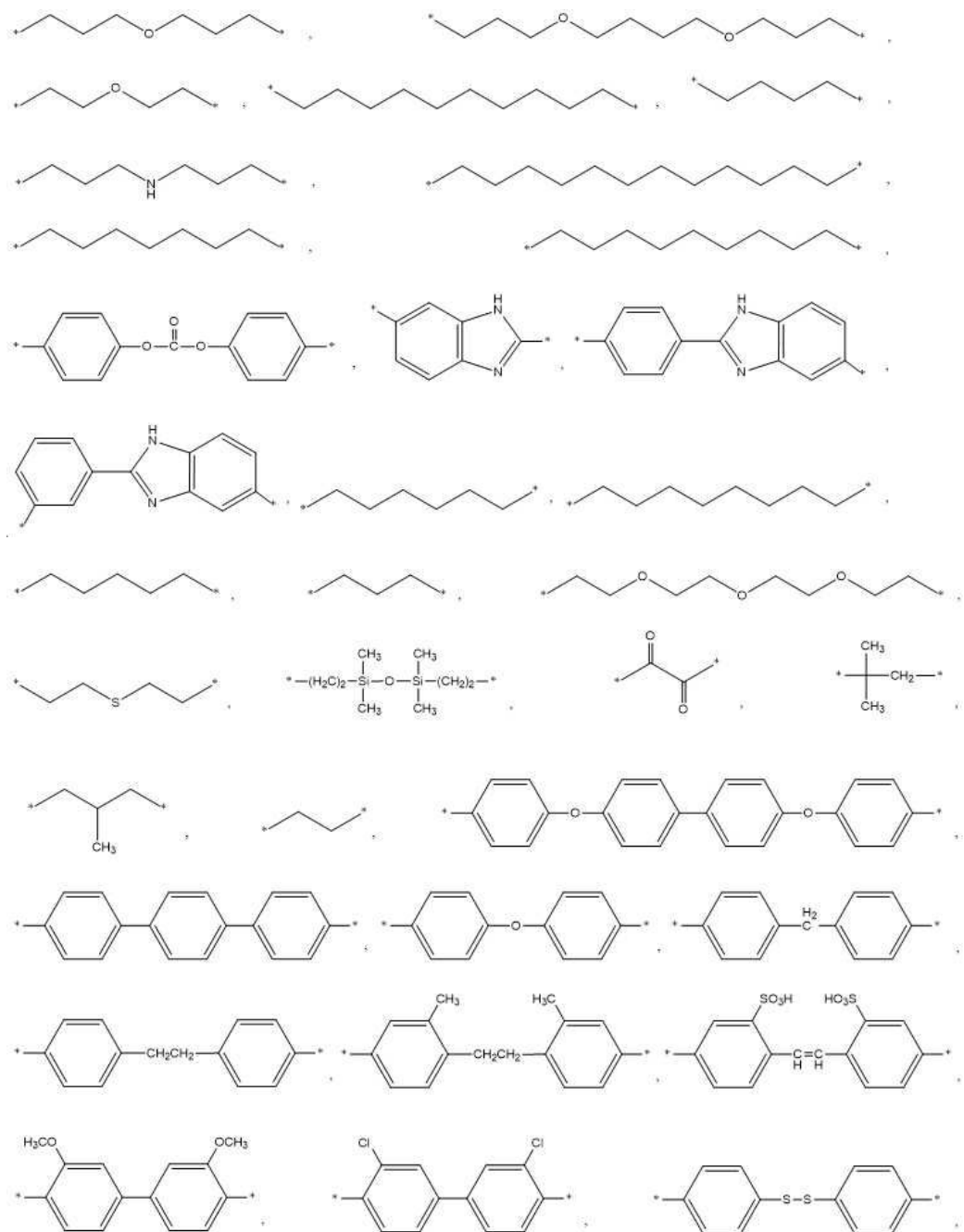
상기 [일반식 2]에서 R₂는



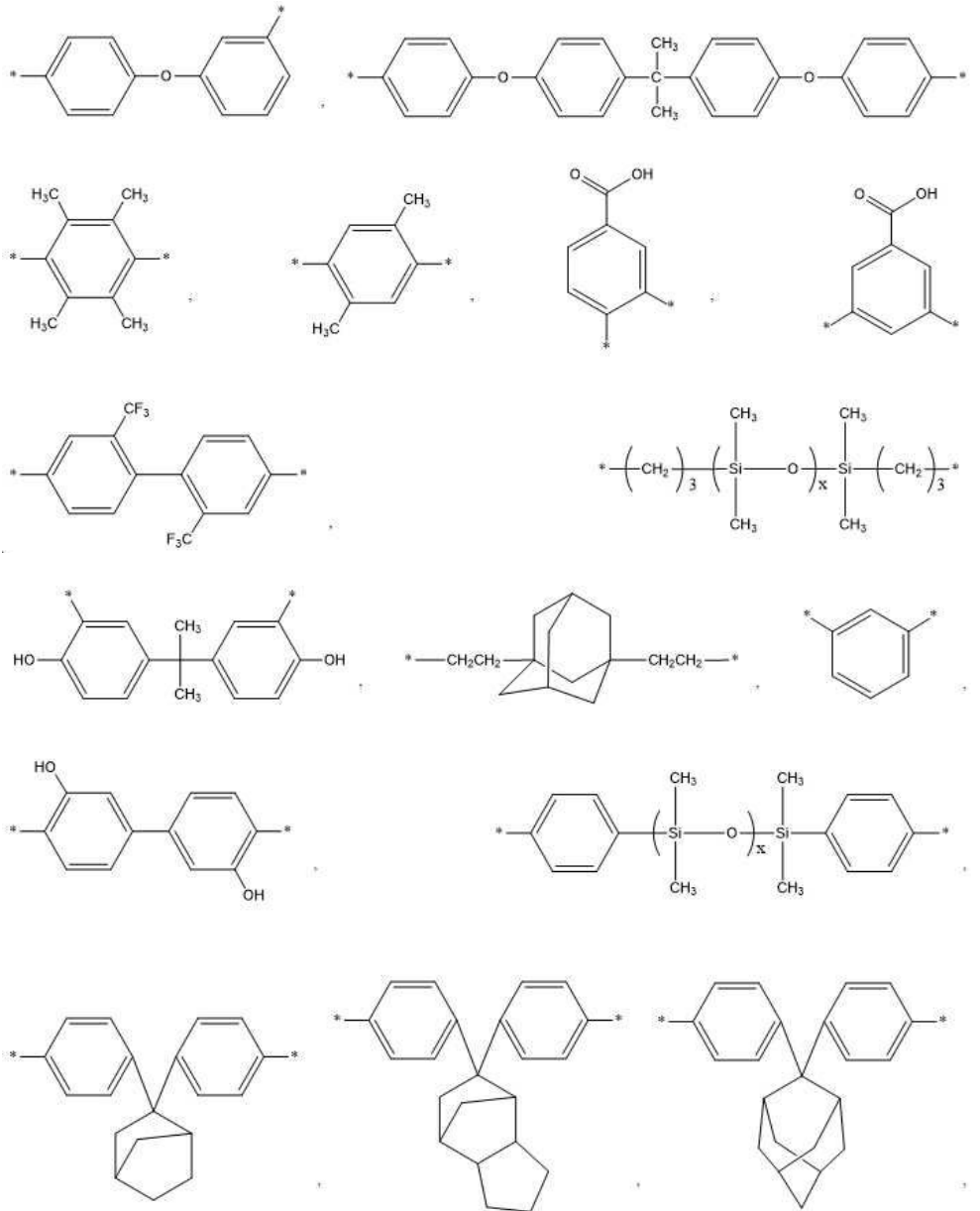
[0049]

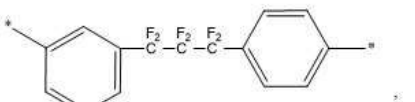
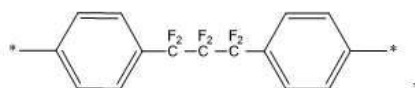
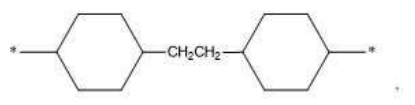
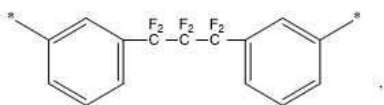
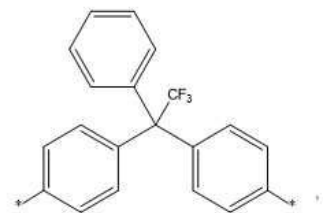
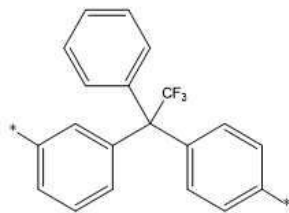
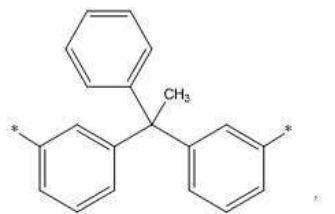
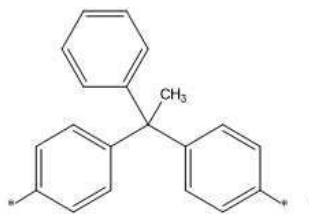
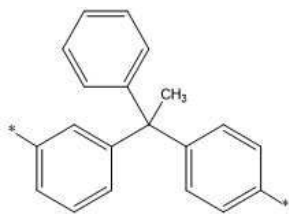
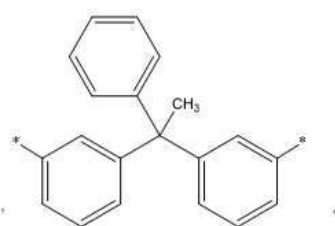
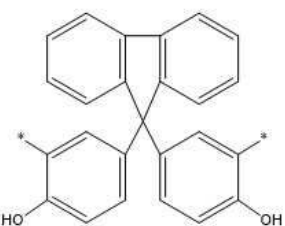
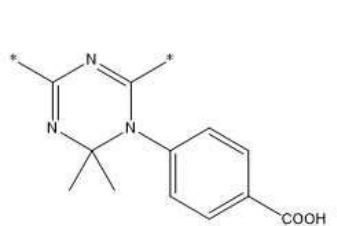
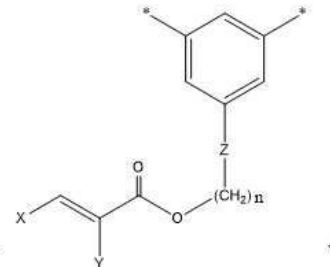
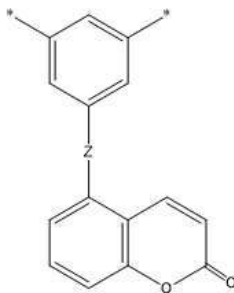
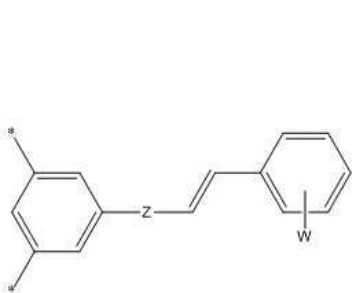
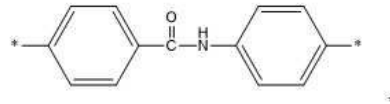
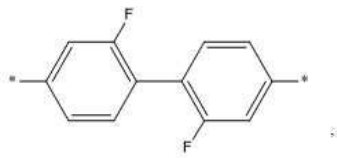


[0050]



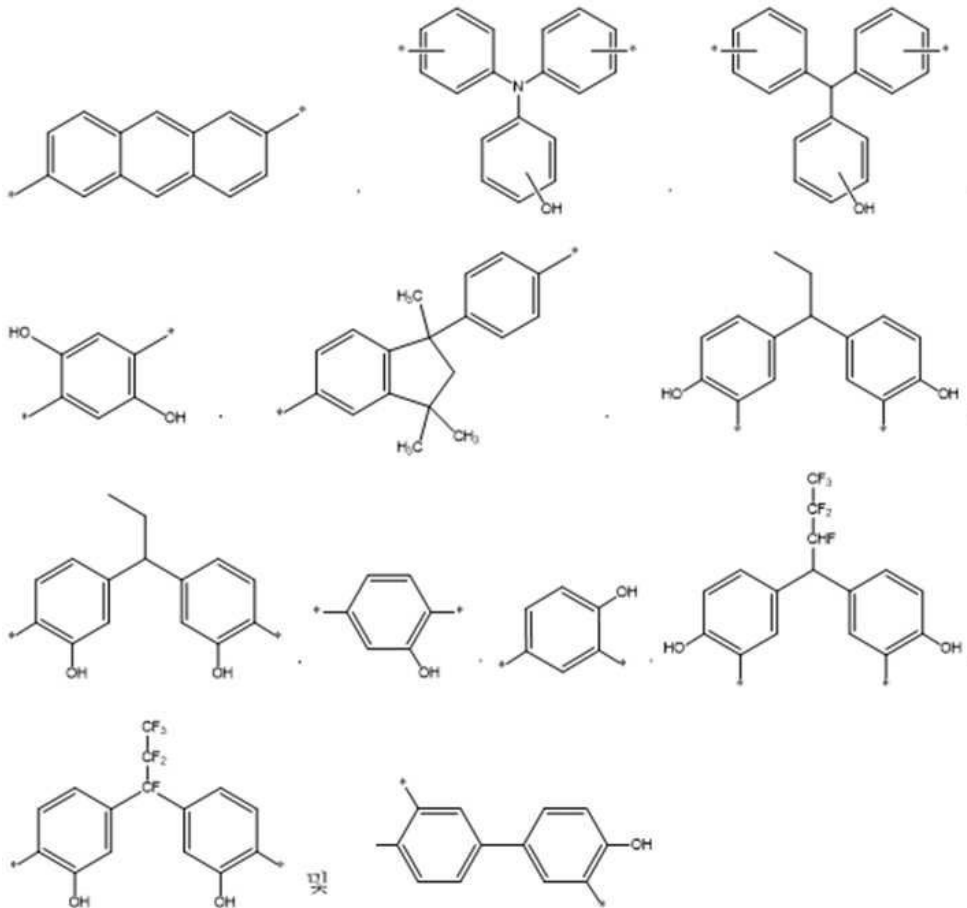






[0057]

[0058]



[0059]

[0060]

로 구성된 그룹으로부터 선택되며;

[0061]

여기서, 상기 x 는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n 은 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.

[0063]

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 3차 아민계 광경화제는 바이닐기를 포함하는 화합물일 수 있다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 3차 아민계 광경화제는 폴리아믹산 염 사슬 간 가교결합이 가능한 바이닐기를 포함하고, 3차 아민 그룹을 포함하는 아크릴계 화합물일 수 있다.

[0064]

구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 3차 아민계의 광경화제는 2-(다이에틸아미노)에틸 아크릴레이트(2-(diethylamino)ethyl acrylate), 2-(다이에틸아미노)에틸 메타크릴레이트(2-(diethylamino)ethyl methacrylate), 2-(다이에틸아미노)에틸 메타크릴레이트(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate), N,N-다이에틸아크릴아미드(N,N-diethylacrylamide) 및 N,N-다이에틸아크릴아미드(N,N-diethylacrylamide)로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상이다.

[0065]

본 발명에서, 3차 아민계의 광경화제는 폴리아믹산과 염 형태로 결합하여 물에 용해될 수 있으며, 광개시제와 함께 광조사를 하였을 때, 폴리아믹산 염 사슬 간의 가교 반응 경화가 일어날 수 있다.

[0066]

본 발명에서 3차 아민계의 광경화제는 아민 그룹을 포함함으로써 폴리아믹산과 염형태로 결합되어 물에 용해될 수 있다. 또한, 3차 아민 그룹을 포함하는 아크릴계 화합물의 경우, 아크릴기로 인해 광개시제와 함께 SLA-3D 프린터를 이용하여 200 ~ 550 nm 파장의 빛이 조사되는 경우, 폴리아믹산염 사슬 간의 가교결합을 만들어 경화 프린팅될 수 있다.

[0067]

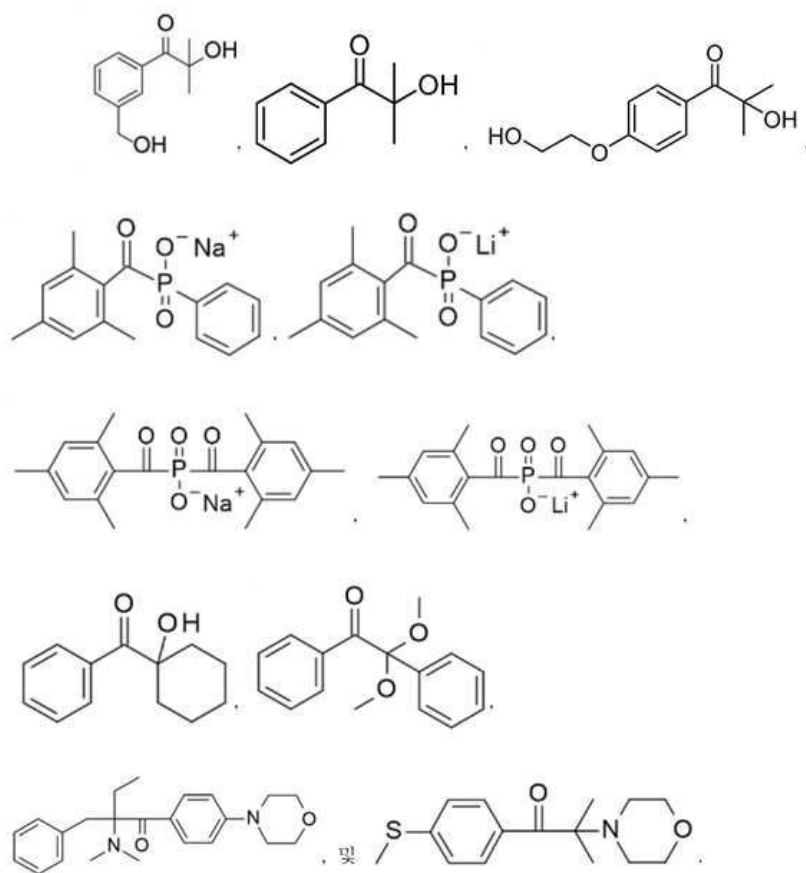
본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)에서 유기용매는 N-메틸피롤리돈(NMP), N,N-다이에틸아세트아미드(DMAc), 다이메틸포름아미드(DMF), 디메틸 술폭사이드(DMSO), 테트라히드로퓨란(THF), 피리딘, 프로판올, 아세톤, 메탄

올 및 에탄올로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상이다. 본 발명에서 유기용매는 1종이 단독으로 사용될 수 있고, 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)는 폴리아믹산 염을 물에 용해시켜 5 내지 20 wt%의 농도로 폴리이미드 전구체 용액을 제조할 수 있다. 보다 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 농도는 7 내지 17 wt%, 8 내지 12 wt% 일 수 있다.

[0070] 본 발명에서, 폴리아믹산 염을 물에 용해시킴으로써, 3D-SLA 프린터를 사용하여 경화시 잔류 용매가 적고, 건조 시간이 단축될 수 있다. 또한, 폴리아믹산 염의 농도를 조절함으로써, 상기 효과를 극대화할 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)의 광개시제는 하기 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.



[0072]

[0073] 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.

[0074] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)의 첨가되는 광개시제 농도는 폴리이미드 전구체 용액 대비 0.3 내지 1 wt%일 수 있다. 본 발명에서 광개시제는 폴리아믹산 염, 3차 아민계 광경화제의 양을 고려하여 조절될 수 있다.

[0075] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)의 폴리이미드 전구체 용액은 표면이 알킬기 또는 알케닐기로 개질된 실리카 입자를 더 포함할 수 있다.

[0076] 본 발명에서 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.

[0077] 본 발명에서 알케닐기는 지방족 또는 지환족인 이중 결합을 갖는 탄화수소 화합물의 탄소 원자로부터 수소 원자를 제거하여 얻어진 1가 부분을 의미한다. 예를 들면, 바이닐기(-CH=CH₂), 프로페닐기(-CH=CHCH₃) 등이 있으며,

이는 예시적인 것으로 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0078] 구체적 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)의 폴리이미드 전구체 용액은 표면이 바이닐(vinyl)기로 개질된 실리카 입자를 더 포함할 수 있다. 본 발명에서 실리카 입자는 물에 용해되는 것을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에서 알킬기 또는 알케닐기로 개질된 실리카 입자를 더 포함함으로써, 성형된 경우 수축률 및 기계적 강도가 향상될 수 있다.
- [0079] 구체적 본 발명의 일 양태에서, 상기 알킬기 또는 알케닐기로 개질된 실리카 입자는 1 내지 5 wt%의 농도로 폴리이미드 전구체 용액에 포함될 수 있다.
- [0081] 본 발명의 일 양태에서, 상기 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액은 프린팅 후 건조되는 시간이 2 내지 10 시간이다. 구체적 본 발명의 일 양태에서, 상기 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액은 프린팅 후 건조되는 경우, 진공에서 0.5 내지 2시간 및 상압에서 1.5 내지 8시간 건조된다.
- [0082] 본 발명의 일 양태에서, 상기 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액은 프린팅 후 수축률이 50 % 이하이다.
- [0084] 또한, 본 발명은 상기 폴리이미드 전구체 용액 제조방법에서, c) 단계 b)에서 제조된 폴리이미드 전구체 용액을 경화하는 단계; 및 d) 경화된 폴리이미드 전구체를 건조 및 가열하는 단계;를 더 포함하는 폴리이미드 성형물 제조방법에 관한 것이다.
- [0085] 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, 폴리아믹산 염 농도, 사용되는 물의 양 등에 따라 적절히 변경가능한 수준에서 조절하여 사용될 수 있다.
- [0086] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 d)의 건조는 상온에서 2 내지 10 시간 건조하는 것이다. 구체적 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 d)의 건조는 상온 및 진공에서 0.5 내지 2시간, 및 상온 및 상압에서 1.5 내지 8시간인 건조하는 것이다.
- [0087] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 d)의 가열은 300 내지 500 °C로 가열하는 것이다.
- [0089] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.
- [0090] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0092] <실시예 1> SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조 및 SLA-3D 프린터를 이용한 성형물 제조 (1)
- [0093] <1-1> SLA-3D 프린터용 물에 용해가능한 폴리아믹산 염 제조
- [0094] 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 침전시켜 물에 용해가 가능한 폴리아믹산 염을 합성하였다.
- [0095] <1-2> 물을 용매로 하는 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조 (1)
- [0096] 실시예 <1-1>에서 제조된 폴리아믹산 염을 증류수에 10 wt%로 용해시키고, 광개시제 Na-TPO(Monoacylphosphine oxide sodium salts)를 용액 대비 0.5 wt%를 첨가하였다. SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액을 제조하였다.
- [0097] <1-3> SLA-3D 프린터를 통한 성형물 제조
- [0098] 실시예 <1-2>에서 제조된 폴리이미드 전구체 용액을 SLA-3D 프린터를 이용하여 350 ~ 500 nm 파장의 빛을 이용하여 경화 프린팅을 실시하였다. 프린팅 후에 경화된 폴리이미드 전구체를 5시간 동안 상온에서 건조하고, 400

℃까지 가열 및 이미드화를 진행하여 폴리이미드 성형물을 제조하였다.

[0100] <실시예 2> SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조 및 SLA-3D 프린터를 이용한 성형물 제조 (2)

[0101] <2-1> 물을 용매로하는 SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조 (2)

[0102] 실시예 <1-1>에서 제조된 폴리아믹산 염을 증류수에 10 wt%로 용해시키고, 광개시제 Na-TPO를 용액 대비 0.5 wt%를 첨가하였다. 또한, 표면에 바이닐(vinyl)기로 개질된 30 nm 크기의 실리카 입자를 3 wt%로 분산시켰다.

[0103] <2-2> SLA-3D 프린터를 통한 성형물 제조

[0104] 실시예 <2-1>에서 제조된 폴리이미드 전구체 용액을 SLA-3D 프린터를 이용하여 350 nm ~ 500 nm 파장의 빛과 함께 경화 프린팅을 실시하였다. 프린팅 후에 경화된 폴리이미드 나노복합 전구체를 5시간 동안 상온에서 건조하고, 400 ℃까지 가열 및 이미드화하여 폴리이미드 나노복합체 성형물을 제조하였다.

[0106] <비교예 1> SLA-3D 프린터용 폴리이미드 전구체 용액 제조 및 SLA-3D 프린터를 이용한 성형물 제조

[0107] <1-1> SLA-3D 프린터용 폴리아믹산 염 제조

[0108] 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-(다이메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(2DMAEMA)를 4.1g 넣고, 폴리아믹산 염 용액을 합성하였다.

[0109] <1-2> SLA-3D 프린터를 통한 성형물 제조

[0110] 비교예 <1-1>에서 제조된 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)에 용해되어있는 폴리아믹산 염 용액에 광개시제 Na-TPO를 0.5 wt% 첨가하고, SLA-3D 프린터를 이용하여 350 ~ 500 nm 파장의 빛을 이용하여 경화 프린팅을 실시하였다. 프린팅 후에 경화된 폴리아믹산 염을 55시간 동안 상온에서 건조하고, 진공 하에서 3시간 동안 잔여 용매를 제거한 후, 400 ℃까지 가열하여 폴리이미드 성형물을 제조하였다.

[0111] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 건조 속도 및 수축율 테스트 결과는 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

	실시예 1		실시예 2		비교예 1	
	진공 1시간	상압 5시간	진공 1시간	상압 5시간	진공 12시간	상압 56시간
프린팅 후 상온에서 용매가 완전히 건조되는 시간						
수축율	46%		43%		54%	

[0113] 따라서, 본 발명의 제조방법은 물을 용매로 함으로써, 전체적인 공정시간의 단축이 이뤄지며, 수축율 또한 우수하여 기계적 물성이 향상된 폴리이미드 성형물을 제공할 수 있다.

도면

도면1

