



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0115663
(43) 공개일자 2021년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/20 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08G 73/14 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 3/20 (2013.01)
C08G 73/1007 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0031747
(22) 출원일자 2020년03월16일
심사청구일자 2020년03월16일

(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
김보민

전체 청구항 수 : 총 18 항

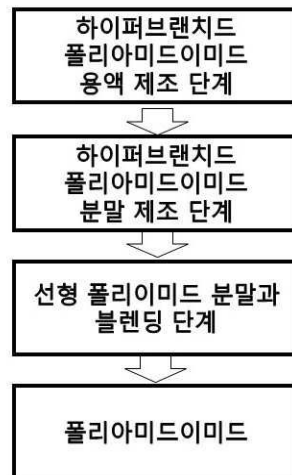
(54) 발명의 명칭 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드를 용액을 제조하는 폴리아미드이미드 용액 제조단계, 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 용액을 혼합용매에 침지한 후에, 침전물을 진공건조하는 폴리아미드이미드 분말 제조단계 및 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말에 선형 폴리이미드 분말을 유기용매하에서 혼합하는 블렌딩 단계로 이루어진다.

상기의 과정을 통해 제조되는 폴리아미드이미드 혼합물은 하이퍼브랜치드(hyperbranched) 폴리아미드이미드가 사용되어 고분자의 가지와 사슬의 엉킴(entanglement)의 증가로 인해 인장강도 및 탄성계수와 같은 기계적 물성이 향상된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 73/1014 (2013.01)

C08G 73/1021 (2013.01)

C08G 73/1032 (2013.01)

C08G 73/14 (2013.01)

C08J 3/12 (2021.05)

C08L 79/08 (2013.01)

(72) 발명자

최주영

강원도 원주시 일산로 61-2(원동)

김동민

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

진승원

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

남경남

강원도 원주시 명륜초교길 17-1(개운동)

박형주

경기도 과천시 별양로 180, 811동 1203호(부림동, 주공아파트)

이승현

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

이준서

강원도 원주시 솔우물2길 9-1, 301호(무실동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	COMPA2018-jdh-3-sb1-1
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	과학기술일자리진흥원
연구사업명	(2020)중대형융합형성과확산지원
연구과제명	물을 분산매로하는 폴리이미드 제조 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 원주산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 용액을 제조하는 폴리아미드이미드 용액 제조단계;

상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 용액을 혼합용매에 침지한 후에, 침전물을 진공건조하는 폴리아미드이미드 분말 제조단계; 및

상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말에 선형 폴리이미드 분말을 유기용매하에서 혼합하는 블렌딩 단계;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 유기용매 하에서 다이아민 및 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물을 혼합하고 반응시킨 후에, 다이안하이드라이드, 촉매 및 탈수제를 혼합하고 반응시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 상기 다이아민 100 중량부, 상기 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물을 5 내지 15 중량부, 상기 다이안하이드라이드 70 내지 90 중량부, 상기 촉매 3 내지 5 중량부 및 상기 탈수제 3 내지 5 중량부를 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 상기 다이아민 100 중량부, 상기 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물을 10 중량부, 상기 다이안하이드라이드 80 중량부, 상기 촉매 4 중량부 및 상기 탈수제 4 중량부를 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 5

청구항 2에 있어서,

상기 촉매는 피리딘으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 6

청구항 2에 있어서,

상기 탈수제는 아세트산 무수물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 혼합용매는 물 100 중량부 및 메탄올 50 내지 150 중량부로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 블렌딩 단계는 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말 100 중량부 및 선형 폴리이미드 분말 50 내지 150 중량부를 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸 설펍사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), m-크레졸 및 클로로포름으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 10

하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 용액을 제조하는 폴리아미드이미드 용액 제조단계;

상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 용액을 혼합용매에 침지한 후에, 침전물을 진공건조하는 폴리아미드이미드 분말 제조단계;

상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말에 선형 폴리아믹산 분말, 촉매 및 탈수제를 혼합하고 이미드화하는 이미드화 단계; 및

상기 이미드화 단계를 통해 이미드화된 혼합물을 혼합용매에 침지한 후에, 침전물을 진공건조하는 진공건조 단계;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 유기용매 하에서 다이아민 및 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물을 혼합하고 반응시킨 후에, 다이안하이드라이드, 촉매 및 탈수제를 혼합하고 반응시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 상기 다이아민 100 중량부, 상기 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물 5 내지 15 중량부, 상기 다이안하이드라이드 70 내지 90 중량부, 상기 촉매 3 내지 5 중량부 및 상기 탈수제 3 내지 5 중량부를 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 상기 다이아민 100 중량부, 상기 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물 10 중량부, 상기 다이안하이드라이드 80 중량부, 상기 촉매 4 중량부 및 상기 탈수제 4 중량부를 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 14

청구항 11에 있어서,

상기 촉매는 피리딘으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 15

청구항 11에 있어서,

상기 탈수제는 아세트산 무수물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 16

청구항 10에 있어서,

상기 이미드화 단계는 유기용매 하에서 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말 100 중량부에 선형 폴리아믹산 50 내지 150 중량부, 촉매 3 내지 5 중량부 및 탈수제 3 내지 5 중량부를 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 17

청구항 10에 있어서,

상기 혼합용매는 물 100 중량부 및 메탄올 50 내지 150 중량부로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

청구항 18

청구항 11에 있어서,

상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸 설펍사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), m-크레졸 및 클로로포름으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 하이퍼브랜치드(hyperbranched) 폴리아미드이미드와 선형(linear) 폴리아미드를 블랜드하여 고분자의 가지와 사슬의 엉킴(entanglement)의 증가로 인해 인장강도 및 탄성계수와 같은 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 일반적으로 폴리아미드 수지는 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 용액 중합하여 폴리아믹산 유도체를 제조한 후, 고온에서 폐환탈수시켜 이미드화하여 제조되는 고내열 수지를 일컫는다.
- [0004] 폴리아미드 수지를 제조하기 위하여 방향족 디안하이드라이드 성분으로서 피로멜리트산이무수물(PMDA) 또는 비페닐테트라카르복실산이무수물(BPDA) 등을 주로 사용하고 있고, 방향족 디아민 성분으로서는 옥시디아닐린(ODA), p-페닐렌 디아민(p-PDA), m-페닐렌 디아민(m-PDA), 메틸렌디아닐린(MDA), 비스아미노페닐헥사플루오로프로판(HFDA) 등을 주로 사용하고 있다.
- [0005] 폴리아미드 수지는 불용, 불용의 초고내열성 수지로서 내열산화성, 내열특성, 내방사선성, 저온특성, 내약품성 등에 우수한 특성을 가지고 있어, 자동차 재료, 항공소재, 우주선 소재 등의 내열 첨단소재 및 절연코팅제, 절연막, 반도체, TFT-LCD의 전극 보호막 등 전자재료에 광범위한 분야에 사용되고 있다.
- [0006] 미국등록특허 제5053480호에는 방향족 디안하이드라이드 대신 지방족 고리계 디안하이드라이드 성분을 사용하는 방법이 기재되어 있는데, 정제방법에 비해서는 용액상이나 필름화하였을 경우 투명도 및 색상의 개선이 있었으나, 역시 투과도의 개선에 한계가 있어 높은 투과도는 만족하지 못하였으며, 또한 열 및 기계적 특성의 저하를 가져오는 문제점이 있었다. 뿐만 아니라 종래의 전도성 카본블랙 또는 금속계열의 전도성 필러를 포함하고 있는 전도성 필름 또는 소재는 불투명성에 의해 투명소재로의 응용이 사실상 불가능했다.
- [0007] 최근에는 일반의 투명 고분자 소재, 예를 들어 실리콘, 나일론, 아크릴, 에폭시 등과 같은 수지에 카본나노튜브와 같은 고가의 전도성 소재를 사용한 투명전극에 대한 개발이 진행되고 있는데 이와 같은 제품은 기계적 물성이 부족하기 때문에 절연성의 지지필름이 두꺼워야하는 사유가 발생되고, 지지필름이 절연성의 기계적 물성이 높고 수분 투과율이 낮은 고가의 필름이어야 하므로 전반적으로 제품의 제조비용이 상승하는 단점이 있다.
- [0008] 폴리아미드와 같은 고분자의 기계적 물성을 증가시키는 요인은 고분자 사슬의 entanglement와 관련이 있다. 종래의 선형 폴리아미드는 사슬의 entanglement에 한계가 있어, 이를 보완하고자 하는 연구가 이루어지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국특허공개 제10-2019-0056887호(2017.11.17)
(특허문헌 0002) 한국특허등록 제10-1729731호(2016.11.02)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 하이퍼브랜치드(hyperbranched) 폴리아미드이미드가 사용되어 고분자의 가지와 사슬의 엉킴(entanglement)의 증가로 인해 인장강도 및 탄성계수와 같은 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의

제조방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 목적은 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 용액을 제조하는 폴리아미드이미드 용액 제조단계, 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 용액을 혼합용매에 침지한 후에, 침전물을 진공건조하는 폴리아미드이미드 분말 제조단계 및 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말에 선형 폴리이미드 분말을 유기용매하에서 혼합하는 블렌딩 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법을 제공함에 의해 달성된다.
- [0014] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 유기용매 하에서 다이아민 및 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물을 혼합하고 반응시킨 후에, 다이안하이드라이드, 촉매 및 탈수제를 혼합하고 반응시켜 이루어지는 것으로 한다.
- [0015] 본 발명의 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 상기 다이아민 100 중량부, 상기 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물 5 내지 15 중량부, 상기 다이안하이드라이드 70 내지 90 중량부, 상기 촉매 3 내지 5 중량부 및 상기 탈수제 3 내지 5 중량부를 혼합하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0016] 본 발명의 더욱 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 상기 다이아민 100 중량부, 상기 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물 10 중량부, 상기 다이안하이드라이드 80 중량부, 상기 촉매 4 중량부 및 상기 탈수제 4 중량부를 혼합하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0017] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 촉매는 피리딘으로 이루어지는 것으로 한다.
- [0018] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 탈수제는 아세트산 무수물로 이루어지는 것으로 한다.
- [0019] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 혼합용매는 물 100 중량부 및 메탄올 50 내지 150 중량부로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0020] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 블렌딩 단계는 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말 100 중량부 및 선형 폴리이미드 분말 50 내지 150 중량부를 혼합하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0021] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸 설펝사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), m-크레졸 및 클로로포름으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것으로 한다.
- [0023] 또한, 본 발명의 목적은 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드를 용액을 제조하는 폴리아미드이미드 용액 제조단계, 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 용액을 혼합용매에 침지한 후에, 침전물을 진공건조하는 폴리아미드이미드 분말 제조단계, 유기용매 하에서 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말에 선형 폴리아미드산 분말, 촉매 및 탈수제를 혼합하고 이미드화하는 이미드화 단계 및 상기 이미드화 단계를 통해 이미드화된 혼합물을 혼합용매에 침지한 후에, 침전물을 진공건조하는 진공건조 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법을 제공함에 의해서도 달성될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 유기용매 하에서 다이아민 및 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물을 혼합하고 반응시킨 후에, 다이안하이드라이드, 촉매 및 탈수제를 혼합하고 반응시켜 이루어지는 것으로 한다.
- [0025] 발명의 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 상기 다이아민 100 중량부, 상기 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물 5 내지 15 중량부, 상기 다이안하이드라이드 70 내지 90 중량부, 상기 촉매 3 내지 5 중량부 및 상기 탈수제 3 내지 5 중량부를 혼합하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0026] 본 발명의 더욱 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 상기 다이아민 100 중량부,

상기 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물 10 중량부, 상기 다이안하이드라이드 80 중량부, 상기 촉매 4 중량부 및 상기 탈수제 4 중량부를 혼합하여 이루어지는 것으로 한다.

[0028] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 촉매는 피리딘으로 이루어지는 것으로 한다.

[0029] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 탈수제는 아세트산 무수물로 이루어지는 것으로 한다.

[0030] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 이미드화 단계는 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말 100 중량부에 선형 폴리아믹산 분말 50 내지 150 중량부, 촉매 3 내지 5 중량부 및 탈수제 3 내지 5 중량부를 혼합하여 이루어지는 것으로 한다.

[0031] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 혼합용매는 물 100 중량부 및 메탄올이 50 내지 150 중량부로 이루어지는 것으로 한다.

[0032] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸 설펍사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), m-크레졸 및 클로로포름으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것으로 한다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따른 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법은 하이퍼브랜치드(hyperbranched) 폴리아미드이미드와 선형(linear) 폴리아미드를 블랜드하여 고분자의 가지와 사슬의 엉킴(entanglement)의 증가로 인해 인장강도 및 탄성계수와 같은 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물을 제공하는 탁월한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명에 따른 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법을 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하에는, 본 발명의 바람직한 실시예와 각 성분의 물성을 상세하게 설명하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로 인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.

[0039] 본 발명에 따른 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법은 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 용액을 제조하는 폴리아미드이미드 용액 제조단계, 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 용액을 혼합용매에 침지한 후에, 침전물을 진공건조하는 폴리아미드이미드 분말 제조단계 및 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말에 선형 폴리아미드 분말을 유기용매하에서 혼합하는 블랜드 단계로 이루어진다.

[0041] 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 용액을 제조하는 단계로, 유기용매 하에서 다이아민 및 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물을 혼합하고 반응시킨 후에, 다이안하이드라이드, 촉매 및 탈수제를 혼합하고 반응시켜 이루어지는데, 유기용매 하에서 다이아민 100 중량부에 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물 5 내지 15 중량부를 혼합하여 반응시키고, 상기 반응물에 함유된 다이아민 100 중량부 대비 다이안하이드라이드 70 내지 90 중량부, 촉매 3 내지 5 중량부 및 탈수제 3 내지 5 중량부를 혼합하고 24시간 동안 반응시키는 과정으로 이루어진다.

[0042] 이때, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸 설펍사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), m-크레졸 및 클로로포름으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지며, 상기 촉매는 피리딘으로 이루어지고, 상기 탈수제는 아세트산 무수물로 이루어지는 것이

바람직하다.

- [0043] 보다 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 다이아민 100 중량부에 테트라카르보닐 클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물 10 중량부, 다이안하이드라이드 80 중량부, 촉매 4 중량부 및 탈수제 4 중량부를 혼합할 수 있다.
- [0044] 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계는 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 용액을 혼합용매에 침지한 후에, 침전물을 진공건조하는 단계로, 상기 혼합용매는 분말 침전용도로 사용될 수 있으며, 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 용액을 물 100 중량부 및 메탄올 50 내지 150 중량부로 이루어진 혼합용매에 침지하고, 상기 혼합용매 내에서 침전된 침전물을 혼합용매로부터 분리한 후에 진공건조하는 과정으로 이루어진다. 이때, 상기 혼합용매는 물 100 중량부 및 메탄올 100 중량부로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 블렌딩 단계는 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말에 선형 폴리이미드 분말을 유기용매하에서 혼합하는 단계로, 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말 100 중량부 및 선형 폴리이미드 분말 50 내지 150 중량부를 혼합하여 이루어지며, 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말 100 중량부 및 선형 폴리이미드 분말 100 중량부를 혼합하여 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 블렌딩 단계를 통해 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말과 선형 폴리이미드 분말이 혼합되면, 하이퍼브랜치드(hyperbranched)된 폴리아미드이미드 사슬에 형성된 다수의 가지로 인해 선형 폴리이미드와의 엉킴(entanglement) 증가로 인해 인장강도 및 탄성계수와 같은 기계적 물성이 향상된 혼합물이 제공된다.
- [0048] 이때, 상기 선형 폴리이미드 분말은 질소 가스로 치환한 플라스크에 유기용매를 투입하고, 상기 유기용매에 다이아민을 투입하여 녹인 후에, 다이안하이드라이드, 촉매 및 탈수제를 첨가하고 상온에서 24시간 반응시켜 폴리이미드 용액을 제조하고, 제조된 폴리이미드 용액을 혼합용매에 침전시키고, 상기 혼합용매에 침전된 침전물을 진공건조하는 과정을 통해 제조된다.
- [0049] 이때, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸 설펝사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), m-크레졸 및 클로로포름으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것이 바람직하며, 상기 혼합용매는 물 100 중량부 및 메탄올 50 내지 150 중량부로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0050] 또한, 상기 선형 폴리이미드 분말은 유기용매 뿐만 아니라 물을 이용한 수열합성(hydrothermal synthesis)에 제조될 수도 있다.
- [0052] 또한, 본 발명에 따른 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법은 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 용액을 제조하는 폴리아미드이미드 용액 제조단계, 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 용액을 혼합용매에 침지한 후에, 침전물을 진공건조하는 폴리아미드이미드 분말 제조단계, 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말에 선형 폴리아미드산 분말, 촉매 및 탈수제를 혼합하고 이미드화하는 이미드화 단계 및 상기 이미드화 단계를 통해 이미드화된 혼합물을 혼합용매에 침지한 후에, 침전물을 진공건조하는 진공건조 단계로 이루어진다.
- [0054] 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계는 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 용액을 제조하는 단계로, 유기용매하에서 다이아민 및 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물을 혼합하고 반응시킨 후에, 다이안하이드라이드, 촉매 및 탈수제를 혼합하고 반응시켜 이루어지는데, 유기용매 하에서 다이아민 100 중량부에 테트라카르보닐클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물 5 내지 15 중량부를 혼합하여 반응시키고, 상기 반응물에 함유된 다이아민 100 중량부 대비 다이안하이드라이드 70 내지 90 중량부, 촉매 3 내지 5 중량부 및 탈수제 3 내지 5 중량부를 혼합하고 24시간 동안 반응시키는 과정으로 이루어진다.
- [0055] 보다 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 다이아민 100 중량부에 테트라카르보닐 클로라이드 화합물 또는 트리카르보닐클로라이드 화합물 10 중량부, 다이안하이드라이드 80 중량부, 촉매 4 중량부 및 탈수제 4 중량부를 혼합할 수 있다.

- [0056] 이때, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸 설펍사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), m-크레졸 및 클로로포름으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지며,
- [0057] 상기 촉매는 피리딘으로 이루어지고, 상기 탈수제는 아세트산 무수물로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0059] 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계는 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 용액을 혼합용매에 침지한 후에, 침전물을 진공건조하는 단계로, 상기 혼합용매는 분말 침전용도로 사용될 수 있으며, 상기 폴리아미드이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 용액을 물 100 중량부 및 메탄올 50 내지 150 중량부로 이루어진 혼합용매에 침지하고, 상기 혼합용매 내에서 침전된 침전물을 혼합용매로부터 분리한 후에 진공건조하는 과정으로 이루어진다.
- [0060] 이때, 상기 혼합용매는 물 100 중량부 및 메탄올 100 중량부로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0062] 상기 이미드화 단계는 유기용매 하에서 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말에 선형 폴리아믹산 분말을 투입하고 촉매 및 탈수제를 혼합한 후에 이미드화하는 단계로, 상기 폴리아미드이미드 분말 제조단계를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말 100 중량부에 선형 폴리아믹산 50 내지 150 중량부, 촉매 3 내지 5 중량부 및 탈수제 3 내지 5 중량부를 혼합하여 이루어진다.
- [0063] 상기 이미드화 단계를 통해 선형 폴리아믹산이 선형 폴리아미드로 전환되면 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말과 선형 폴리아미드가 혼합되는 과정에서 하이퍼브랜치드(hyperbranched)된 폴리아미드이미드 사슬에 형성된 다수의 가지로 인해 선형 폴리아미드와의 엉킴(entanglement) 증가로 인해 인장강도 및 탄성계수와 같은 기계적 물성이 향상된 혼합물이 제공된다.
- [0064] 또한, 상기 선형 폴리아믹산 분말은 질소 가스로 치환한 플라스크에 유기용매를 투입하고, 다이아민과 다이안하이드라이드를 1:1의 중량부로 첨가하고 상온에서 24시간 반응시켜 선형 폴리아믹산 용액을 합성하고, 합성된 선형 폴리아믹산 용액을 물 100 중량부 및 메탄올 50 내지 150 중량부로 이루어진 혼합용매에 침지한 후에, 상기 혼합용매에 침전된 침전물을 혼합용매로부터 분리하고 진공건조하는 과정을 통해 제조된다.
- [0065] 이때, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸 설펍사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), m-크레졸 및 클로로포름으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0066] 또한, 상기 선형 폴리아미드 분말은 유기용매 뿐만 아니라 물을 이용한 수열합성(hydrothermal synthesis)에 제조될 수도 있다.
- [0068] 이하에서는, 본 발명에 따른 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법 및 그 제조방법을 통해 제조된 폴리아미드이미드 혼합물의 물성을 실시예를 들어 설명하기로 한다.
- [0070] <제조예 1> 테트라카르보닐클로라이드 화합물의 제조
- [0071] 피로멜리트산 이무수물(1 mol)을 가수분해 시킨 후, 싸이오닐 클로라이드(4 mol)와 함께 반응기에 투입하고 상온에서 24시간 반응시켜 테트라카르보닐클로라이드를 제조하였다.
- [0073] <제조예 2> 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말의 제조
- [0074] 질소 가스로 치환한 2구 둥근바닥 플라스크(100mL)에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 투입하고, 4,4'-옥시다이아닐린 100 중량부와 상기 제조예 1을 통해 제조된 테트라카르보닐클로라이드 10 중량부를 플라스크에 투입하여 반응시킨 후에 피로멜리트산 이무수물 80 중량부, 촉매(피리딘) 4 중량부 및 탈수제(아세트산 무수물) 4 중량부를 혼합하고 24시간 반응시켜 폴리아미드이미드 용액을 제조하고, 제조된 폴리아미드이미드 용액을 물과 메탄올이 1:1의 중량부로 혼합되어 이루어진 혼합용매에 침지한 후에, 혼합용매에 침전된 침전물을 혼합용매로부터 분리

하고 진공건조하여 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말을 제조하였다.

[0076] <제조예 3> 선형 폴리이미드 분말의 제조

[0077] 질소 가스로 치환한 2구 둥근바닥 플라스크(100mL)에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 투입하고 4,4'-옥시다이아닐린(0.1 mol)을 넣어 녹인 후, 피로멜리트산 이무수물(0.1 mol)을 첨가하여 상온에서 24시간 동안 반응시켜 반응물을 제조하고, 상기 반응물에 촉매(피리딘) 2 당량 및 탈수제(아세트산 무수물) 2 당량을 첨가하여 선형 폴리이미드 용액을 합성한 후에, 합성된 선형 폴리이미드 용액을 물과 메탄올이 1:1의 중량부로 혼합되어 이루어진 혼합용매에 침지한 후에, 혼합용매에 침전된 침전물을 혼합용매로부터 분리하고 진공건조하여 선형 폴리이미드 분말을 제조하였다.

[0079] <제조예 4> 선형 폴리아믹산 분말의 제조

[0080] 질소 가스로 치환한 2구 둥근바닥 플라스크(100mL)에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 투입하고, 4,4'-옥시다이아닐린(0.1 mol)을 넣어 녹인 후, 피로멜리트산 이무수물(0.1 mol)을 첨가하여 상온에서 24시간 동안 반응시켜 선형 폴리아믹산 용액을 제조하고, 제조된 선형 폴리아믹산 용액을 물과 메탄올이 1:1의 중량부로 혼합되어 이루어진 혼합용매에 침지한 후에, 혼합용매에 침전된 침전물을 혼합용매로부터 분리하고 진공건조하여 선형 폴리아믹산 분말을 제조하였다.

[0082] <실시예 1> 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물로 이루어진 필름의 제조

[0083] 상기 제조예 2를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 분말과 상기 제조예 3을 통해 제조된 선형 폴리이미드 분말을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 1:1의 중량부로 녹인 후에, 상기 용액을 유리 기판 위에 75 μ m의 두께로 캐스팅하고 진공하에 경화하여 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물로 이루어진 필름을 제조하였다.

[0085] <실시예 2> 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조

[0086] 상기 제조예 2를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드와 상기 제조예 4를 통해 제조된 선형 폴리아믹산 분말을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 중량비 1:1의 중량부로 녹인 후에, 상기 혼합물에 함유된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드 100 중량부 대비 촉매(피리딘) 4 중량부 및 탈수제(아세트산 무수물) 4 중량부를 투입하고 화학적 이미드화를 거친 혼합물을 물과 메탄올이 1:1의 중량부로 혼합되어 이루어진 혼합용매에 침지한 후에, 혼합용매에 침전된 침전물을 혼합용매로부터 분리하고 진공건조하여 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물을 제조하였다.

[0088] <실시예 3> 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물로 이루어진 필름의 제조

[0089] 상기 제조예 2를 통해 제조된 하이퍼브랜치드 폴리아미드이미드와 상기 제조예 4를 통해 제조된 선형 폴리아믹산 분말을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 중량비 1:1의 중량부로 녹인 후에, 상기 용액을 유리 기판의 상부면에 75 μ m의 두께로 캐스팅하고, 열적 이미드화를 진행하여 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물로 이루어진 필름을 제조하였다.

[0091] <비교예 1> 선형 폴리이미드의 제조

[0092] 상기 제조예 4를 통해 제조된 선형 폴리아믹산 분말을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 녹인 후에, 상기 용액을 유리 기판 위에 75 μ m의 두께로 캐스팅하고 진공하에 열적 이미드화를 진행하여 선형 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0094] 상기 실시예 1, 실시예 3 및 비교예 1을 통해 제조된 필름의 인장강도와 모듈러스를 측정하여 아래 표 1에 나타

내었다.

[0095] (단, 인장강도는 만능인장시험기를 이용하여 측정하였으며, 모듈러스는 Instron 5564 모델을 이용하여, ASTM D 882 방법으로 측정하였다.)

표 1

[0097]

필름	실시예 1	실시예 3	비교예 1
인장강도(MPa)	140	135	115
모듈러스(GPa)	2.5	2.3	2.1

[0098] 상기 표 1에 나타난 것처럼, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 3을 통해 제조된 필름은 비교예 1을 통해 제조된 필름에 비해 인장강도 및 모듈러스가 월등하게 향상되는 것을 알 수 있다.

[0099] 따라서, 본 발명에 따른 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물의 제조방법은 하이퍼브랜치드(hyperbranched) 폴리아미드이미드가 사용되어 고분자의 가지와 사슬의 엉킴(entanglement)의 증가로 인해 인장강도 및 탄성계수와 같은 기계적 물성이 향상된 폴리아미드이미드 혼합물을 제공한다.

도면

도면1

