



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월04일
(11) 등록번호 10-2198357
(24) 등록일자 2020년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/1007 (2013.01)
C08G 73/1028 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0163051
(22) 출원일자 2018년12월17일
심사청구일자 2018년12월17일
(65) 공개번호 10-2020-0074538
(43) 공개일자 2020년06월25일
(56) 선행기술조사문헌
JP2001512162 A*
JP2018514635 A
KR1020140063701 A
KR1020170097088 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(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, 김보민

전체 청구항 수 : 총 13 항

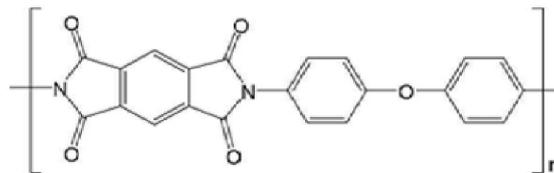
심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 폴리이미드의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리이미드의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 (i) 가압 조건 없이 테트라카복실산 수용액 및 다이아민 유기용매 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하거나; (ii) 물과 유기용매의 혼합용매에 테트라카복실산 분말을 용해시킨 후 다이아민 분말을 혼합하여 혼합물을 제조한 후 이를 가열하여 폴리이미드를 수득하는, 폴리이미드의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 제조방법을 채택하는 경우, 분자량 및 열적 특성 면에서 우수한 폴리이미드를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 합성 과정에 드는 비용을 크게 절감하고, 환경독성을 낮출 수 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
C08G 73/1032 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
C08L 2203/20 (2013.01)

송인호

경기도 수원시 권선구 서부로 1534, 103동 905호(고색동, 대한아파트)

박형주

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

- (72) 발명자

최주영

강원도 원주시 일산로 61-2 (원동)

남경남

강원도 원주시 명륜초교길 17-1(개운동)

김동민

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018K000403
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	연구성과실용화진흥원
연구사업명	2018중대형복합기술사업화지원사업
연구과제명	물을 분산매로 하는 폴리이미드 제조기술 개발
기여율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 원주산학협력단
연구기간	2018.07.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

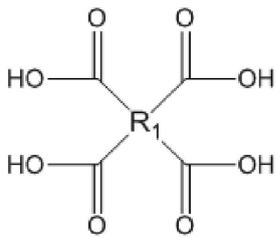
청구항 1

- (a1) 테트라카복실산 수용액 및 디아민 유기용매 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 또는
 - (a2) 물과 유기용매의 혼합용매에 테트라카복실산 분말을 용해시킨 후 디아민 분말을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
 - (b) 상기 혼합물을 가열하고 여과하여 고체를 획득하는 단계; 및
 - (c) 상기 단계(b)에서 획득된 고체를 가열하여 폴리이미드를 획득하는 단계를 포함하고, 각 단계는 가압조건을 가하지 않는 것인
- 폴리이미드 제조방법.

청구항 2

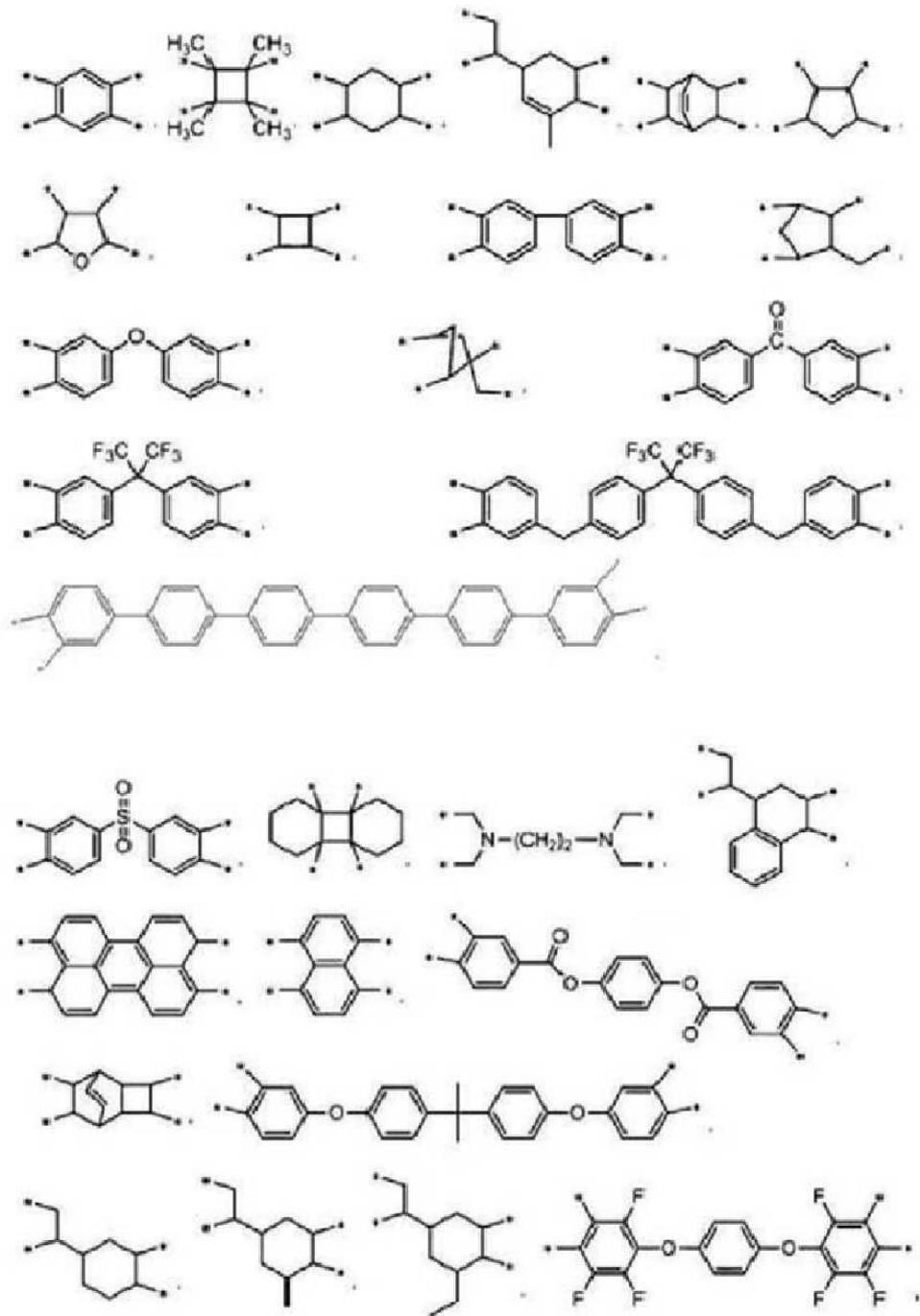
제1항에 있어서,

상기 테트라카복실산은 하기 화학식 1의 테트라카복실산인 폴리이미드 제조방법:

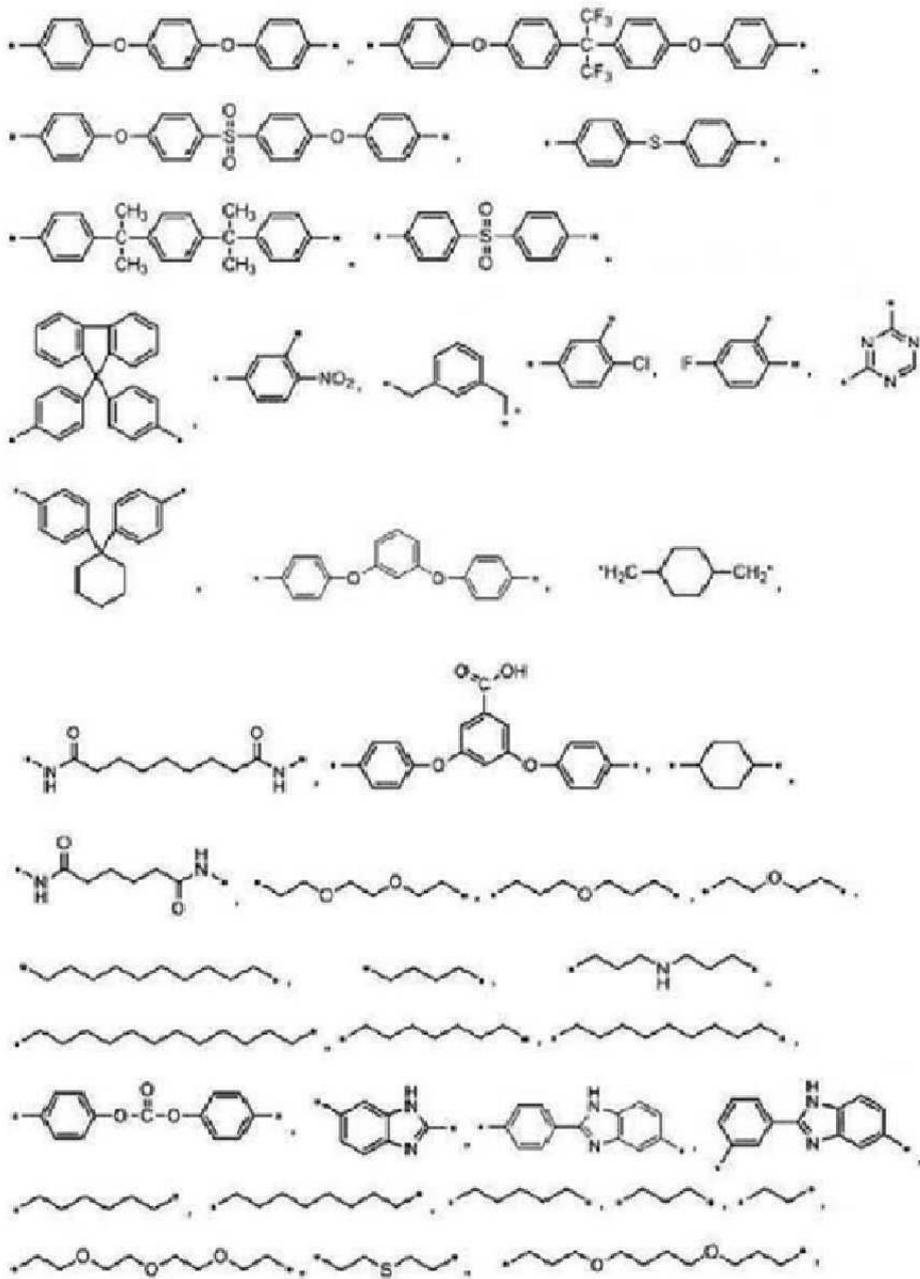


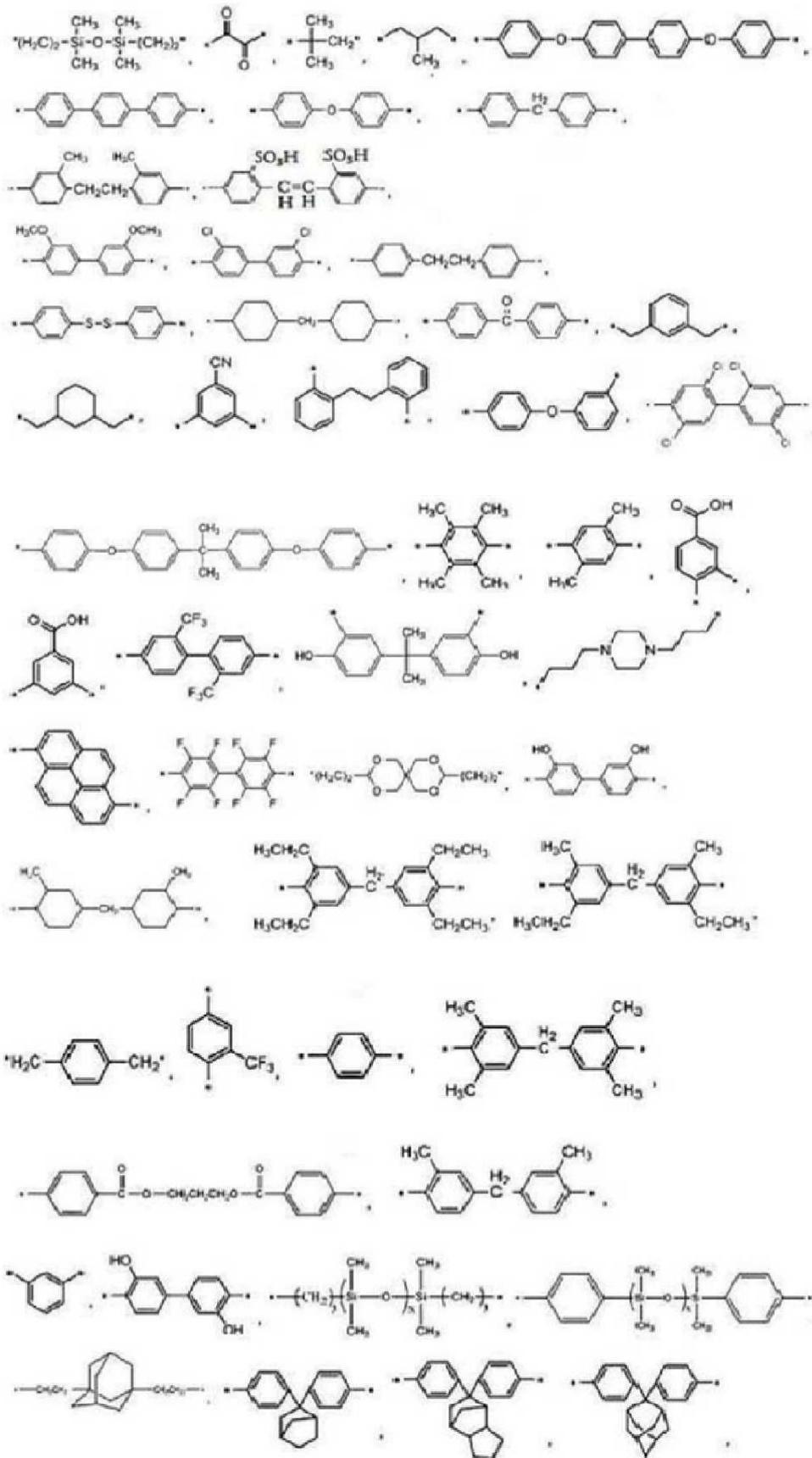
<화학식 1>

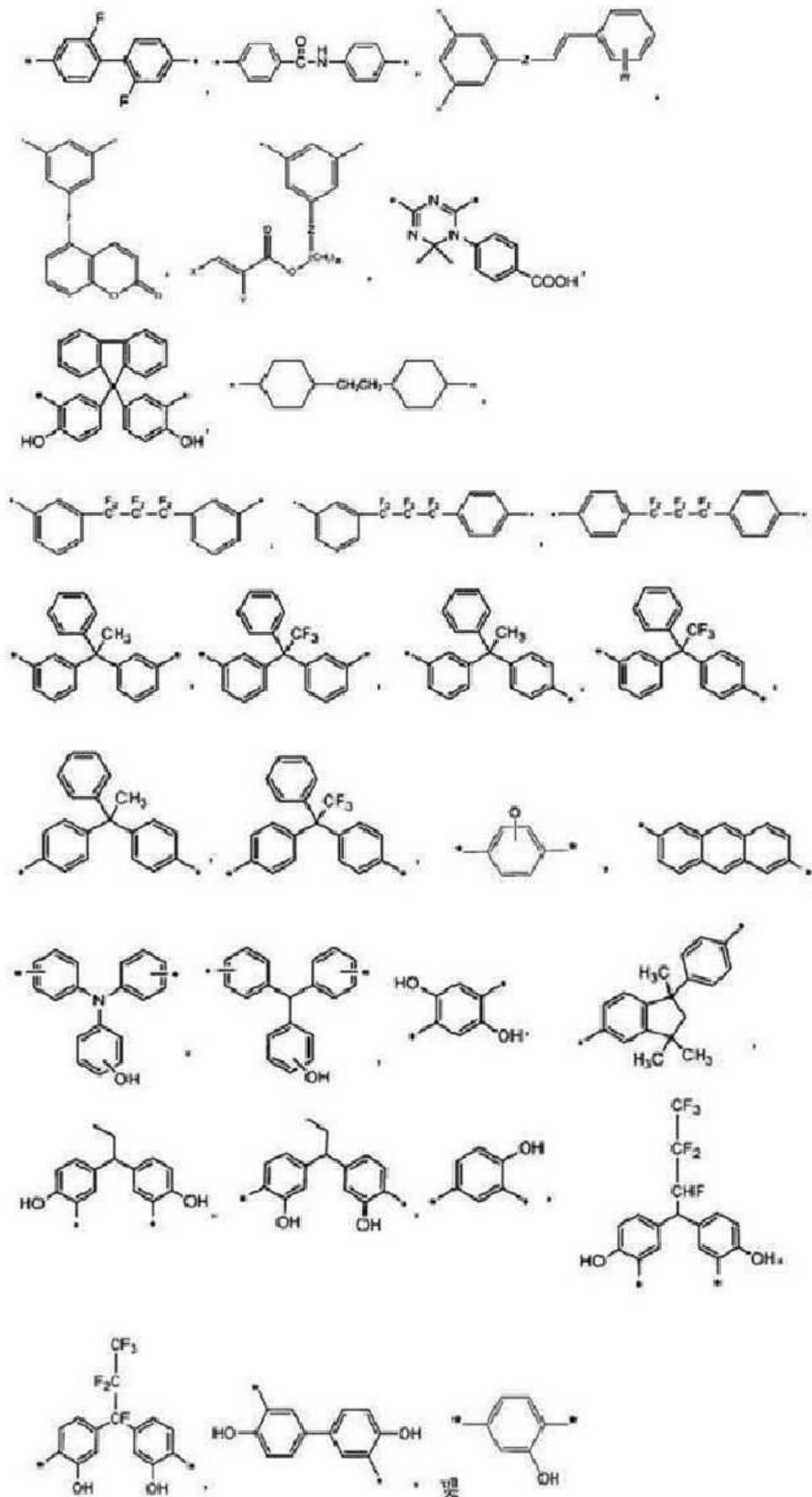
상기 화학식 1에서 R₁은 아래의 화학구조



상기 화학식 2에서 R₂는 아래의 화학구조







로 구성된 그룹으로부터 선택되고,

여기서 상기 x 는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고,
 상기 n 은 1 내지 20 범위의 자연수이며,
 W , X , Y 는 각각 독립적으로 C_1 내지 C_{30} 알킬기 또는 C_3 내지 C_{30} 아릴기이고,
 Z 는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

유기용매는 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP), *N,N*-다이메틸포름아미드(DMF), *N,N*-다이메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸 술폭사이드(DMSO), 테트라히드로푸란(THF), 피리딘, 프로판올, 아세톤, 메탄올 및 에탄올로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1종의 단일 용매 또는 2종 이상의 혼합 용매인, 폴리이미드 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

단계(a1)의 테트라카복실산 수용액 및 다이아민 유기용액의 혼합물 또는
 단계(a2)의 물 및 유기용매의 혼합용매와 테트라카복실산 및 다이아민 분말의 혼합물에서,
 테트라카복실산 및 다이아민의 농도가 3 내지 40 중량%인, 폴리이미드 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

단계(b)에서 가열온도는 15 내지 110℃인, 폴리이미드 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계(b)에서 가열 시 6시간 내지 36시간 동안 가열하는 것인, 폴리이미드 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단계(c)에서 가열온도는 50 내지 400℃인, 폴리이미드 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,
 상기 단계(c)에서 가열 시 2단계 이상으로 나누어 승온 방법으로 가열하되,
 50 내지 150℃ 범위의 간격으로 승온시키는, 폴리이미드 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,
 2단계 이상으로 나누어 승온 시 각 단계에서 30분 내지 180분간 가열하는 것인, 폴리이미드 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제4항, 및 제6항, 및 제8항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된, 폴리이미드.

청구항 15

제14항에 따른 폴리이미드를 포함하는, 전기 장치, 전자 장치, 광학 장치, 표시 장치, 터치 패널, 전지, 태양 전지, 및 LED 조명 장치로 구성된 그룹으로부터 선택되는 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리이미드의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 (i) 가압 조건 없이 테트라카복실산 수용액 및 다이아민 유기용매 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하거나; (ii) 물과 유기용매의 혼합용매에 테트라카복실산 분말을 용해시킨 후 다이아민 분말을 혼합하여 혼합물을 제조한 후 이를 가열하여 폴리이미드를 수득하는, 폴리이미드의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 제조방법을 채택하는 경우, 분자량 및 열적 특성 면에서 우수한 폴리이미드를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 합성 과정에 드는 비용을 크게 절감하고, 환경독성을 낮출 수 있다.

배경 기술

[0003] 고내열성 고분자 재료는 첨단 기술의 발달에 따른 제품의 소형경박화, 고성능화, 고신뢰화를 위한 필수적인 소재로서 필름, 성형품, 섬유, 도료, 접착제 및 복합재 등의 형태로 우주, 항공, 전기/전자, 자동차 및 정밀기기 등 광범위한 산업분야에 이용되고 있다.

[0004] 상기 고내열성 고분자 재료 중 폴리이미드(polyimide, PI)는 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 기계적 강도, 내화학적, 내후성, 내열성을 가진다. 뿐만 아니라 합성이 용이하고, 박막형 필름, 성형품, 섬유를 만들 수 있고 경화를 위한 가교기가 필요 없는 장점을 가지고 있고 뛰어난 전기적 특성으로 인해 미소전자 분야, 광학 분야 등에 이르기까지 고기능성 고분자 재료로 각광받고 있다.

[0005] 현재까지 보고된 폴리이미드 성형품 제작방법은 폴리이미드를 합성한 후 이를 성형장치에 주입, 또는 도포하여 제작하는 것이다. 폴리이미드 합성 방법 중 대표적인 것은 다이안하이드라이드(dianhydride)와 다이아민(diamine)을 반응시켜 전구체인 폴리아믹산(polyamic acid, PAA)을 합성하고 다음 단계에서 폴리아믹산을 이미드화시키는 2단계의 합성 방법이다.

[0006] 상기 방법에 있어서 제 1 단계는 폴리아믹산의 제조 단계로 다이아민이 용해된 반응 용액에 다이안하이드라이드가 첨가되어 개환, 중부가 반응으로 인해 폴리아믹산이 만들어진다. 이때 사용되는 반응 용매는 *N,N*-다이메틸아세트아마이드, *N,N*-다이메틸포름아마이드, *N*-메틸피롤리돈, 메타-크레졸 등의 극성 유기 용매가 주가 된다.

[0007] 제 2 단계는 상기 제 1 단계에서 제조한 폴리아믹산을 화학적 방법 또는 열적 방법을 통하여 탈수 및 폐환 반응 시킴으로써 이미드화 하는 것이다. 상기 화학적 이미드화 방법은 전구체인 폴리아믹산 용액에 무수아세트산 등의 산무수물로 대표되는 화학탈수제와 피리딘등의 3급 아민류로 대표되는 이미드화 촉매를 투입하여 160℃ 이상

에서 가열하는 방법이다. 한편 열적 이미드화 방법은 전구체인 폴리아믹산 용액을 기판에 도포하고 용매를 증발시킨 후 화학탈수제 및 촉매 없이 250 내지 350℃로 가열하는 방법이다.

- [0008] 상기의 일반적인 폴리이미드 합성법을 사용하여 합성한 전지환식 폴리이미드(fully aliphatic polyimide)는 일반적으로 분자량이 낮아 기계적 성질이 떨어진다. 특히 지방족 다이아민을 사용하는 경우 다이아민의 아미노기의 염기도가 높아 다이아민이 중합반응에 참여하는 대신 아믹산과 염(salt)을 형성하기 때문에 고분자량의 폴리이미드가 얻어지지 않는다.
- [0009] 두 번째 방법은 *N*-실릴레이션 반응을 이용하는 것으로, 첫 번째 방법에 있어서 염의 형성을 방지하여 분자량을 높이기 위해 다이아민과 클로로트리메틸실레인을 반응시켜 *N*-트리메틸실릴기로 보호된 다이아민을 합성한 후, 이 다이아민을 사용하여 폴리이미드를 합성한다. 이 방법에서도 *N*-트리메틸실릴기로 보호된 다이아민의 합성과 폴리이미드 합성에 유기용매가 사용된다.
- [0010] *N*-실릴레이션 방법의 단점으로는 *N*-트리메틸실릴기로 보호된 지방족 다이아민을 합성하기 위한 클로로트리메틸실레인 시약의 가격이 비싸고 수분에 매우 민감하여 취급하는 데에 어려움이 있으며 폴리이미드의 수평균 분자량이 10,000 정도밖에 되지 않고, 폴리이미드 합성 방법이 일반적인 합성 방법보다 더 복잡해진다는 단점을 가지고 있다.
- [0011] 세 번째 방법은 메타-크레졸을 용매로 사용하는 방법으로서, 용매로 메타-크레졸을 넣고 다이안하이드라이드와 다이아민을 넣은 후 온도를 단계별로 올려 장시간 동안 반응을 보내는 방법이다.
- [0012] 메타-크레졸을 이용한 방법은 반응시간이 64시간 이상으로 반응시간이 길고 수 평균 분자량이 10,000 정도로 만족할 수 없는 분자량을 가지고 있으며 메타-크레졸 용매를 사용하기 때문에 건조 시간이 길고 자극적인 냄새가 심하다는 단점을 가지고 있다.
- [0013] 네 번째 방법은 In-situ 실릴레이션 방법으로서, *N*-실릴레이션 방법이 수분에 민감한 단점을 해결하기 위한 것이다. 유기용매가 들어있는 반응기에 다이아민을 넣은 후 저온에서 클로로트리메틸실레인을 넣어준 후 다이안하이드라이드를 넣어 *N*-트리메틸실릴기로 보호된 폴리아믹산을 합성한 후 보호기를 제거하여 폴리아믹산을 거쳐 폴리이미드를 합성한다.
- [0014] In-situ 실릴레이션 합성 방법의 단점은 반응시간이 길고 분자량은 개선되었지만 수 평균 분자량이 80,000 정도로 여전히 만족할 수 없는 분자량을 가지고 있고 클로로트리메틸실레인 시약이 고가이며 이미드화시 촉매가 필요하고 건조 시간이 길고 *N*-트리메틸실릴기로 보호된 폴리아믹산에서 보호기를 제거한 폴리아믹산을 합성하기 위해서 재침전 과정이 필요하며 전지환식 폴리이미드의 경우에도 충분한 투명성을 확보 할 수 없다는 단점을 가지고 있다.
- [0015] 유기용매를 사용한 상기의 폴리이미드 합성 방법에 대하여, 전 방향족 폴리이미드 합성 방법이 High Performance Polymers, 15: 269-279, 2003 및 High Performance Polymers, 18: 31-44, 2006에 개시되어 있다. 이 방법에서는 먼저 다이안하이드라이드를 물에 넣고 환류온도에서 가열하여 가수분해시켜 테트라카복실산을 합성한다. 이 용액에 다이아민을 넣으면 테트라카복실산과 다이아민의 염 침전물이 생성된다. 그 후 이 침전물과 물의 혼합물을 압력 장치의 글래스라이너로 옮긴 후 공기를 빼내고 질소를 채워 넣는 조작을 수회 반복하여 질소 분위기로 만든다. 이 혼합물에 질소를 가하여 압력을 20 psi로 올린 후 135℃에서 1시간, 180℃에서 2시간 가열한다. 생성된 생성물을 여과하고 물로 세정하여 분말을 얻은 후 뜨거운 물, 메탄올, 아세톤 및 디클로로메탄으로 차례로 세정한다. 얻어진 생성물을 진공오븐에 넣고 40℃에서 하룻밤 동안 가열하여 폴리이미드 분말을 얻는다. 그러나 이 방법은 다수의 합성단계를 거쳐야 해서 번거롭고 제조단가가 상승한다는 단점이 있다.
- [0016] 종래 폴리이미드 제조 시에는, 유기용매를 사용한 폴리이미드의 합성이 대부분이다. 유기용매를 사용할 경우 경제성, 유해성, 반응 후 처리상의 어려움 등 문제가 있다. 따라서 이러한 문제점들을 보완하는 것이 필요하고, 동시에 개선된 특성을 나타내는 폴리이미드를 합성할 수 있으며, 경제성 및 유해성 측면에서 시장성이 높은 제조방법을 개발하는 것이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0018] (특허문헌 0001) 한국등록특허 1,004,096호

- (특허문헌 0002) 한국등록특허 449,798호
- (특허문헌 0003) 한국등록특허 717,377호
- (특허문헌 0004) 미국등록특허 7,053,168호
- (특허문헌 0005) 국제특허출원 2012-091231호(WO2012/91231)
- (특허문헌 0006) 국제특허출원 PCT/JP2011/066144(WO2012/008543)
- (특허문헌 0007) 한국등록특허 1,714,980호

비특허문헌

[0019]

- (비특허문헌 0001) Polymer Science and Technology Vol. 24, No. 1, pp. 3-9, 박진영 외, 폴리이미드 기반 입자 제조 및 응용
- (비특허문헌 0002) Macromolecules 2002, 35, 2277-2281 Yasufumi Watanabe, Yoshimasa Sakai, Yuji Shibasaki, Shinji Ando, and Mitsuru Ueda Synthesis of Wholly Alicyclic Polyimides from N-Silylated Alicyclic Diamines and Alicyclic Dianhydrides
- (비특허문헌 0003) Journal of photopolymer Science and Technology Volume 16, Number 2 (2003) Youshiyuki Oishi, Shu Ondera, Jan Oravec, Kunio Mori, Shinji Ando, Yoshiharu Terui, and kazuhiko Maeda Synthesis of Fluorine-Containing wholly Alicyclic Polyimide by In Situ Silylation Method
- (비특허문헌 0004) Macromolecules 2009, 42, 5892-5894 Dulce M. Munoz, Mariola Calle, Jose G. de la Campa, Javier de Abajo, and Angel E. Lozano An Improved Method for Preparing Very High Molecular Weight Polyimides
- (비특허문헌 0005) Macromolecular Research, Vol. 15, No. 2, pp 114-128 (2007) Anu Stella Mathews, Il Kim, and Chang-Sik Ha Synthesis, Characterization, and Properties of Fully Aliphatic Polyimides and Their Derivatives for Microelectronics and Optoelectronics Applications
- (비특허문헌 0006) High Performance Polymers, 15: 269-279, 2003 John Chiefari, Buu Dao, Andrew M. Groth and Jonathan H. Hodgkin Water as Solvent in Polyimide Synthesis : Thermoset and Thermoplastic Examlpes
- (비특허문헌 0007) High Performance Polymers, 18: 31-44, 2006 John Chiefari, Buu Dao, Andrew M. Groth and Jonathan H. Hodgkin Water as Solvent in Polyimides Synthesis II : Processable Aromatic Polyimide

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020]

본 발명에서는 폴리이미드 제조 시 유기용매와 물의 혼합용매를 사용함으로써, 유기용매의 사용량을 감소시키는 폴리이미드 제조방법을 제공하고자 한다.

[0021]

또한 본 발명에서는 폴리이미드 제조 시 물을 용매로 사용함으로써 유기용매를 사용하지 않는 폴리이미드 제조방법을 제공하고자 한다.

[0022]

본 발명에서 사용되는 유기용매는 기존에 사용되던 유기용매에 비하여 가격이 저렴하며, 독성이 더 낮은 특성을 가진다. 용매의 폐기 과정도 종래 유기용매에 비하여 비교적 간단한 방법으로 폐기될 수 있다.

[0023]

또한 본 발명에 따른 방법으로 제조된 폴리이미드의 경우, 기존 유기용매만을 사용하여 합성된 폴리이미드에 비하여 분자량 및 열적 특성이 보다 더 우수한 폴리이미드를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 합성 과정에 드는 비용을 크게 절감하고 환경 독성을 낮출 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0025] 본 발명은,
- [0026] (a1) 테트라카복실산 수용액 및 다이아민 유기용매 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 또는
- [0027] 삭제
- [0028] (a2) 물과 유기용매의 혼합용매에 테트라카복실산 분말을 용해시킨 후 다이아민 분말을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- [0029] (b) 상기 혼합물을 가열하고 여과하여 고체를 수득하는 단계; 및
- [0030] (c) 상기 단계(b)에서 수득된 고체를 가열하여 폴리이미드를 수득하는 단계를 포함하는 폴리이미드의 제조방법을 제공함으로써, 상기 과제를 해결하였다.
- [0032] 본 발명에 따른 폴리이미드 제조방법은, 가압 조건을 거치지 않으며, 테트라카복실산 수용액 및 다이아민 유기용매 용액을 혼합하여 사용하거나 또는 용매로서 물 또는 물과 유기용매의 혼합용매를 사용하여 폴리이미드를 제조하는바 기존 유기용매만을 사용하는 경우에 비하여 합성 과정에 드는 비용을 크게 절감하고, 환경독성을 낮출 수 있을 뿐만 아니라 분자량 및 열적 특성면에서도 유기용매만을 이용하여 제조된 폴리이미드에 비하여 우수한 특성을 갖는다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 따른 제조방법을 채택하는 경우, 분자량 및 열적 특성 면에서 우수한 폴리이미드를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 합성 과정에 드는 비용을 크게 절감하고, 환경독성을 낮출 수 있다.

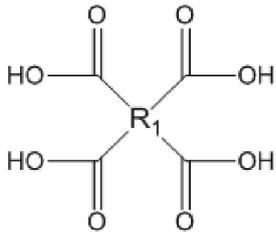
도면의 간단한 설명

- [0036] 도1은 본 발명에 따른 방법으로 제조된 폴리이미드의 대표적인 구조를 나타낸 것이다.
 도2은 본 발명에 따른 방법(실시예 1)으로 제조된 폴리이미드의 적외선흡수스펙트럼을 나타낸 것이다.
 도3은 본 발명에 따른 방법(실시예 1)으로 제조된 폴리이미드의 열중량분석 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0039] 본 발명은 물 및 유기용매의 혼합용매, 또는 물만을 사용하여 가압조건 없이 폴리이미드를 제조하는, 새로운 폴리이미드의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0041] 본 발명은,
- [0042] (a1) 테트라카복실산 수용액 및 다이아민 유기용매 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 또는
- [0043] 삭제
- [0044] (a2) 물과 유기용매의 혼합용매에 테트라카복실산 분말을 용해시킨 후 다이아민 분말을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- [0045] (b) 상기 혼합물을 가열하고 여과하여 고체를 수득하는 단계; 및
- [0046] (c) 상기 단계(b)에서 수득된 고체를 가열하여 폴리이미드를 수득하는 단계를 포함하는 폴리이미드의 제조방법을 제공한다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에서, 상기 방법에 따라 제조된 폴리이미드는 전방향족(fully aromatic) 폴리이미드, 부분지방족(partially aliphatic) 폴리이미드 또는 전지방족(fully aliphatic) 폴리이미드일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 양태에서, 상기 테트라카복실산은 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 지방족 테트라카복실산 화합물이다.

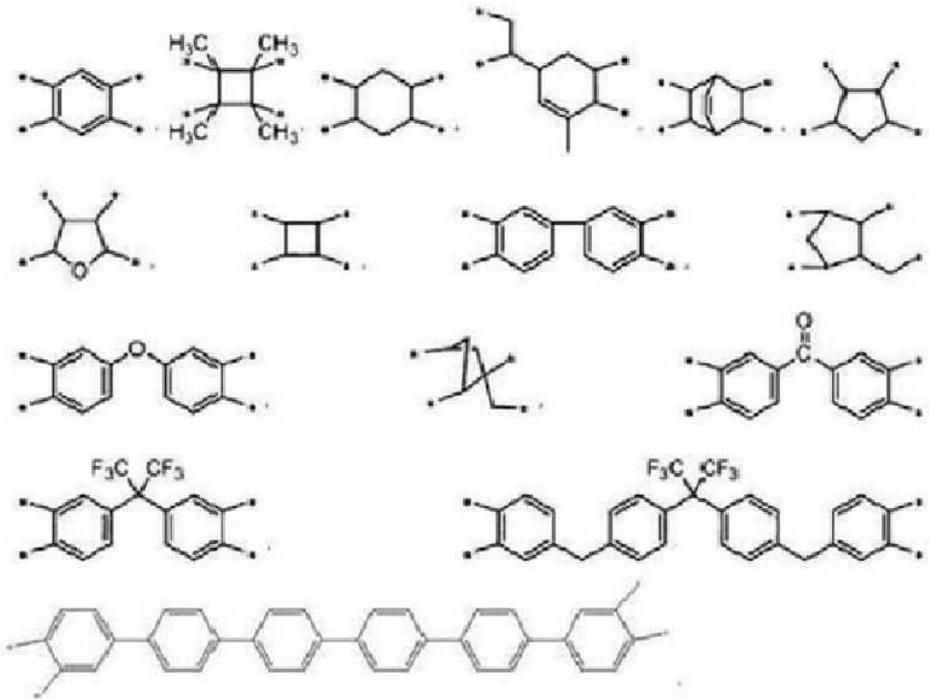
[0049] 본 발명의 일 양태에서, 상기 테트라카복실산은 하기 화학식 1의 테트라카복실산일 수 있다:



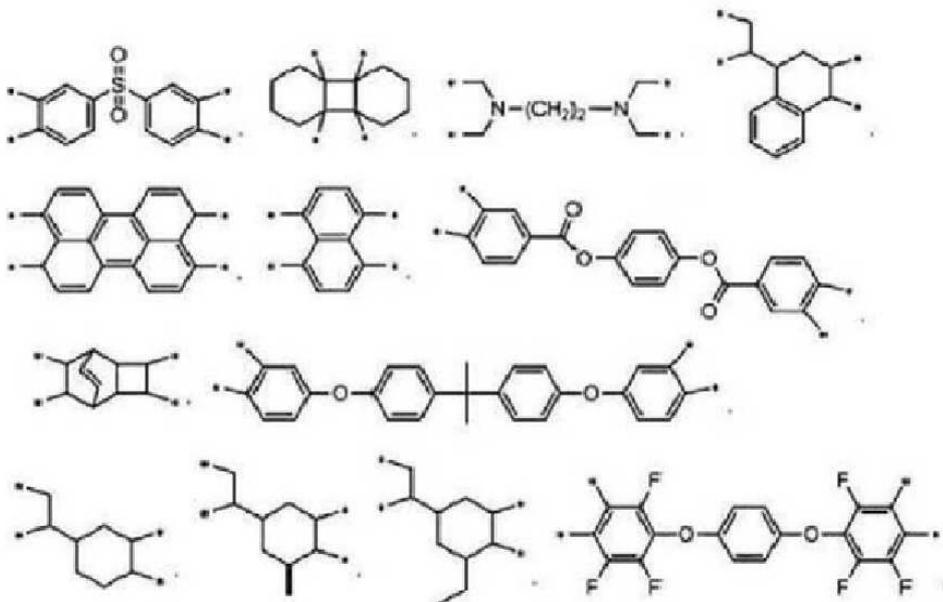
[0050]

[0051] <화학식 1>

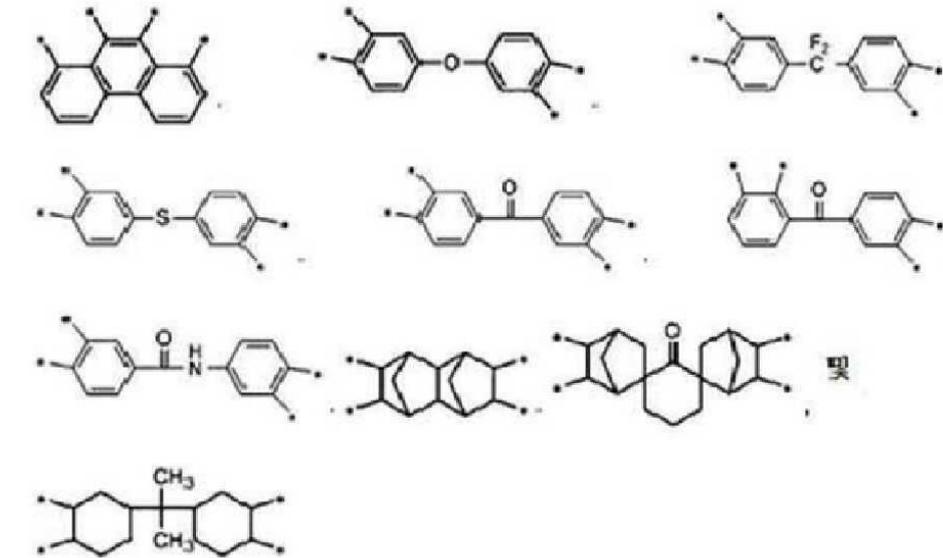
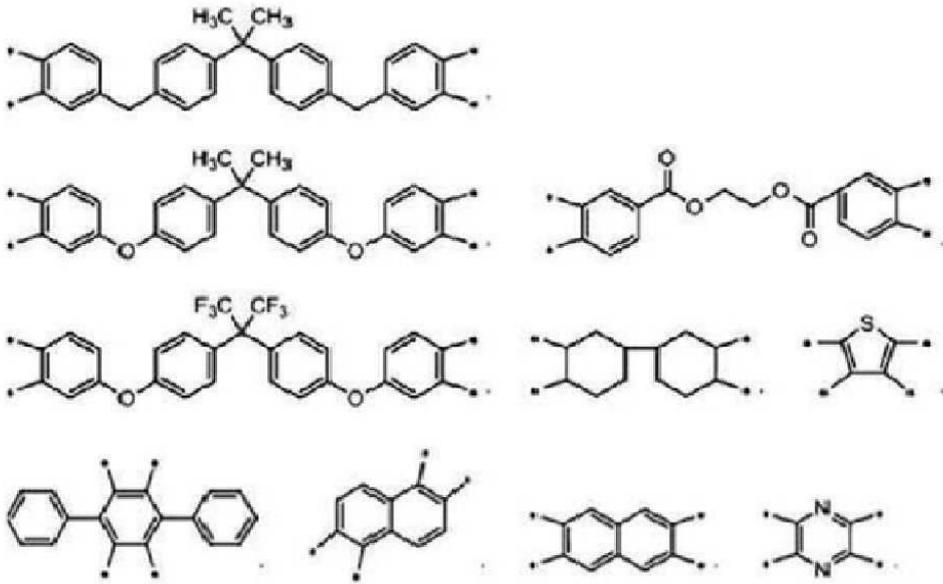
[0052] 상기 화학식 1에서 R₁은 아래의 화학구조



[0053]



[0054]



[0056]

[0057]

로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

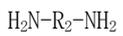
[0058]

본 발명의 일 양태에서, 상기 다이아민은 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 지방족 다이아민일 수 있다.

[0059]

본 발명의 일 양태에서, 상기 다이아민은 하기 화학식 2의 다이아민일 수 있다:

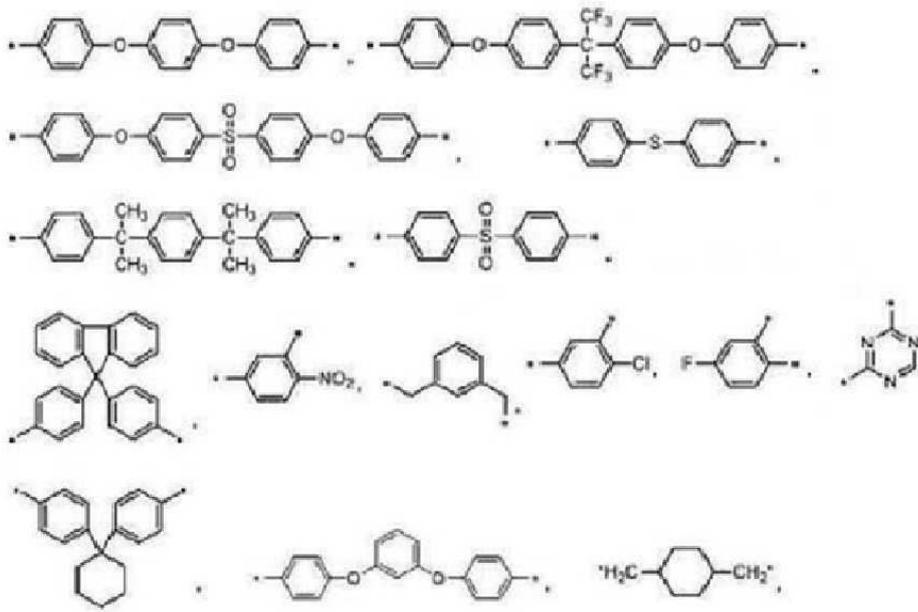
[0060]



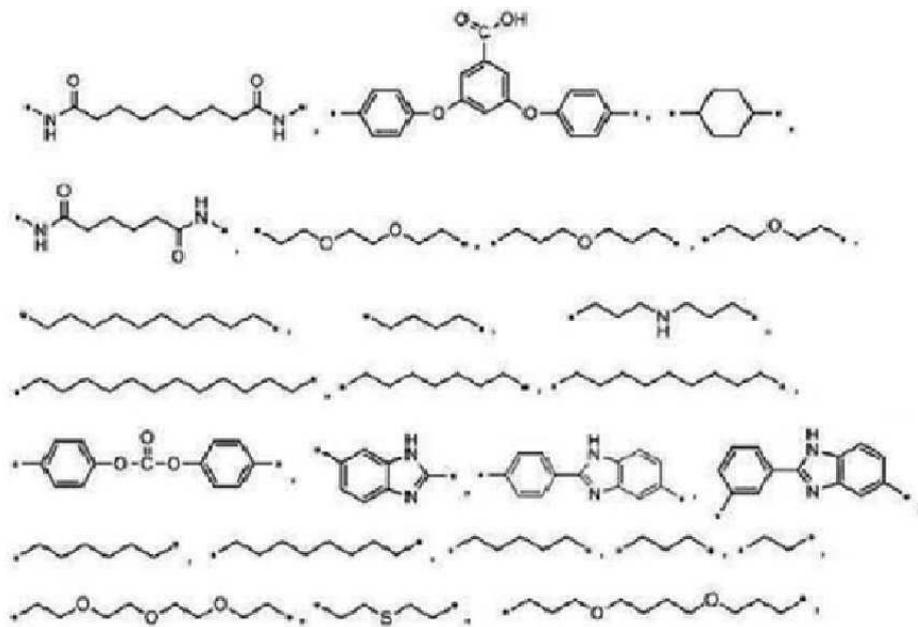
[0061]

<화학식 2>

[0062] 상기 화학식 2에서 R₂는 아래의 화학구조



[0063]



[0064]

- [0071] 여기서 상기 x 는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n 은 1 내지 20 범위의 자연수이며,
- [0072] W , X , Y 는 각각 독립적으로 C_1 내지 C_{30} 알킬기 또는 C_3 내지 C_{30} 아릴기이고,
- [0073] Z 는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 구성된 그룹으로부터 선택된다.
- [0075] 본 발명의 일 양태에서, 테트라카복실산 화합물은 1종 또는 2종 이상의 테트라카복실산을 사용할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 양태에서, 다이아민 화합물은 1종 또는 2종 이상의 다이아민을 사용할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리이미드 제조 시에는 가압 조건을 가하지 않을 수 있다.
- [0078] 본 발명의 일 양태에서, 물로는 증류수, 탈이온수, 수돗물 등 어떠한 상태의 물이라도 사용할 수 있다.
- [0079] 본 발명의 일 양태에서, 유기용매로는 N -메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N -다이메틸포름아미드(DMF), N,N -다이메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸 술폰사이드(DMSO), 테트라히드로푸란(THF), 피리딘, 프로판올, 아세톤, 메탄올 및 에탄올로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1종의 단일 용매 또는 2종 이상의 혼합 용매를 사용할 수 있다.
- [0080] 본 발명의 일 양태에서, 단계(a1)에서 제조된 혼합물 및 단계(a2)에서 제조된 혼합물에서 물과 유기용매의 중량비는 1 : 0.25 내지 3, 보다 더 구체적으로 1 : 0.3 내지 2.5, 보다 더 구체적으로 1 : 0.35 내지 2, 보다 더 구체적으로 1 : 0.4 내지 1.5일 수 있다.
- [0081] 상기 중량비로 반응을 진행시켰을 때 유기용매의 사용량을 줄일 수 있고, 폴리이미드 합성 효율이 높으며, 손실을 최소화할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 양태에서, 단계(a1)에서 수득된 혼합물에 있어서 단량체(테트라카복실산 및 다이아민)의 농도는 3 내지 40 중량%, 보다 더 구체적으로 5 내지 30 중량%, 보다 더 구체적으로 7 내지 20 중량%일 수 있다.
- [0083] 삭제
- [0084] 본 발명의 일 양태에서, 단계(a2)에서 테트라카복실산 분말 및 다이아민 분말의 혼합물을 제조할 수 있다. 수득된 혼합물에 있어서 단량체(테트라카복실산 및 다이아민)의 농도는 3 내지 40 중량%, 보다 더 구체적으로 5 내지 30 중량%, 보다 더 구체적으로 7 내지 20 중량%일 수 있다.
- [0085] 상기한 혼합물에 있어서 단량체 농도가 3 중량% 미만인 경우 과다한 용매가 사용되어 경제적으로 불리하며, 40 중량%를 초과하는 경우 불용성 고체가 과다하여 반응이 효율적으로 진행되지 않는 문제점이 있다.
- [0086] 본 발명의 일 양태에서, 단계(b)에서 가열온도는 15°C 내지 110°C일 수 있다. 상기 온도 범위로 가열하였을 때 테트라카복실산과 다이아민이 효율적으로 반응할 수 있다. 15°C 미만으로 가열하면 반응이 잘 진행되지 않으며, 110°C를 초과하여 가열하면 에너지가 낭비될 수 있다.
- [0087] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(b)에서 가열 시 6시간 내지 36시간 동안 가열하며, 보다 구체적으로 8시간 내지 32시간 동안, 보다 더 구체적으로 10시간 내지 28시간 동안, 보다 더 구체적으로 12시간 내지 24시간 동안 가열할 수 있다.
- [0088] 반응 시간을 상기 범위 내로 하였을 때 반응이 충분히 이루어지며, 고체 분말을 충분히 수득할 수 있다. 반응시간이 6시간 미만인 경우에는 반응이 충분히 이루어지지 않으며, 반응시간이 36시간을 초과할 경우에는 에너지가 낭비될 수 있다.
- [0089] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(c)에서 가열온도는 50 내지 400°C의 범위이다. 보다 구체적으로 60 내지 350°C, 보다 더 구체적으로 80 내지 320°C, 보다 더 구체적으로 100 내지 300°C의 범위일 수 있다.
- [0090] 상기 온도 범위 및 시간 범위로 가열하였을 때 열적 이미드화가 잘 진행되며, 이미드화율이 높은 폴리이미드를 제조할 수 있다. 50°C 미만으로 가열하면 이미드화가 충분히 일어나지 않으며, 400°C를 초과하여 가열하면 고분자의 열분해가 진행될 수 있다.
- [0091] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계(c)에서 가열 시 2단계 이상으로 이루어진 승온 방법으로 가열할 수 있다. 이때 50 내지 150°C 범위의 간격, 또는 80 내지 120°C 범위의 간격, 또는 약 100°C 간격으로 승온시킬 수 있다.
- [0092] 또한 2단계 이상으로 나누어 승온 시 각 단계에서 30분 내지 180분간, 보다 구체적으로 40분 내지 160분, 보다

더 구체적으로 50분 내지 140분, 보다 더 구체적으로 약 60분 내지 120분간 가열할 수 있다.

[0093] 상기한 바와 같이 가열 시 2단계 이상으로 나누어 승온하여 가열함으로써, 비교적 낮은 온도에서는 잔류하고 있는 용매를 제거할 수 있고, 비교적 높은 온도에서는 높은 열적 이미드화를 선택적으로 진행시킬 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

[0094] 본 발명의 또 다른 일 양태에서, 상기 제조방법에 따라 제조된 폴리이미드가 제공된다.

[0095] 본 발명의 제조방법으로 합성된 폴리이미드는 우주, 항공, 전기/전자, 반도체, 투명/유연 디스플레이, 액정 배향막, 자동차, 정밀기기, 패키징, 의료용 소재, 분리막, 연료전지, 2차전지 등 광범위한 산업분야에 이용될 수 있으며, 예컨대 전기 장치, 전자 장치, 광학 장치, 표시 장치, 터치 패널, 전지, 태양 전지, 및 LED 조명 장치로 구성된 그룹으로부터 선택되는 장치에 포함될 수 있다.

[0097] 이하 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것이고, 본 발명의 권리범위를 이로 한정하는 것을 의도하지 않는다.

[0099] **실시예 1: 반응용매의 일부로 물을 사용한 폴리이미드 분말의 제조**

[0100] 질소 가스로 치환한 100-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 증류수를 넣고 피로멜리트산 1.27 g (0.005 mol)을 넣은 후 환류장치를 설치하고 가열하여 용해시켰다. 다른 100-mL 1구 둥근바닥 플라스크에 NMP를 넣고 4,4'-옥시디아아닐린 1.00 g (0.005 mol)을 넣은 후 가열하여 용해시켰다. 4,4'-옥시디아아닐린을 녹인 용액을 피로멜리트산을 녹인 수용액이 담긴 둥근바닥플라스크에 넣어 두 용액을 혼합하고 24시간 동안 60 °C로 가열하여 분말을 생성시켰다. 이때 증류수와 NMP의 중량비는 7:3 이었다.

[0101] 상기 과정에서 생성된 분말을 오븐에서 각각 100°C, 200°C, 300°C에서 각각 90분 동안 가열함으로써 열적 이미드화를 진행하여 폴리이미드 분말을 제조하였다.

[0102] 상기 제작된 폴리이미드 분말에 대하여 점도를 측정하고, 열중량분석기를 이용하여 열적안정성을 측정하였다.

[0104] **실시예 2: 반응용매로 물을 사용한 폴리이미드 분말의 제조**

[0105] 질소 가스로 치환한 100-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 증류수를 넣고 피로멜리트산 1.27 g (0.005 mol)을 넣은 후 환류장치를 설치하고 가열하여 용해시켰다. 4,4'-옥시디아아닐린 1.00 g (0.005 mol)을 피로멜리트산을 녹인 수용액이 담긴 둥근바닥플라스크에 넣어 혼합하고 24시간 동안 60 °C로 가열하여 분말을 생성시켰다.

[0106] 상기 과정에서 생성된 분말을 오븐에서 각각 100°C, 200°C, 300°C에서 각각 90분 동안 가열함으로써 열적 이미드화를 진행하여 폴리이미드 분말을 제조하였다.

[0107] 상기 제작된 폴리이미드 분말에 대하여 점도를 측정하고, 열중량분석기를 이용하여 열적안정성을 측정하였다.

[0109] **실시예 3: 반응용매로 물 및 유기용매 혼합용매를 사용한 폴리이미드 분말의 제조**

[0110] 질소 가스로 치환한 100-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 증류수 및 아세톤(중량비 7:3)을 넣고 피로멜리트산 1.27 g (0.005 mol) 및 4,4'-옥시디아아닐린 1.00 g (0.005 mol)을 넣어 혼합하고 24시간 동안 상온에서 반응하여 분말을 생성시켰다.

[0111] 상기 과정에서 생성된 분말을 오븐에서 각각 100°C, 200°C, 300°C에서 각각 90분 동안 가열함으로써 열적 이미드화를 진행하여 폴리이미드 분말을 제조하였다.

[0112] 상기 제작된 폴리이미드 분말에 대하여 점도를 측정하고, 열중량분석기를 이용하여 열적안정성을 측정하였다.

[0114] **비교예 1: 유기용매를 사용한 폴리이미드의 제조**

[0115] 질소 가스로 치환한 100-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 넣고 4,4'-옥시디아아닐린 1.00 g (0.005 mol)을 넣은 후 상온에서 용해시켰다. 피로멜리트산 1.27 g (0.005 mol)을 4,4'-옥시디아아닐린을 녹인 용액이 담긴 둥근바닥플라스크에 넣어 혼합하고 상온에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산 용액을 합성하였다.

[0116] 다음으로 상기 폴리아믹산 용액을 증류수에 넣어 재침전시킨 후, 생성된 고체를 오븐에서 각각 100°C, 200°C, 300°C에서 각각 90분 동안 가열함으로써 열적 이미드화를 진행하여 폴리이미드를 제조하였다.

[0117] 상기 제작된 폴리이미드 분말에 대하여 점도를 측정하고, 열중량분석기를 이용하여 열적안정성을 측정하였다(표 1 참조). 그 결과, 본 발명의 폴리이미드 합성방법은 종래의 방법에 비하여 간편하고 친환경적이며, 본 발명의

방법으로 합성되는 폴리이미드는 종래의 합성방법으로 제조되는 폴리이미드에 비하여 분자량이 매우 높고 우수한 기계적 물성을 가지며 높은 열적특성을 가지는 것으로 나타났다.

표 1

[0119]

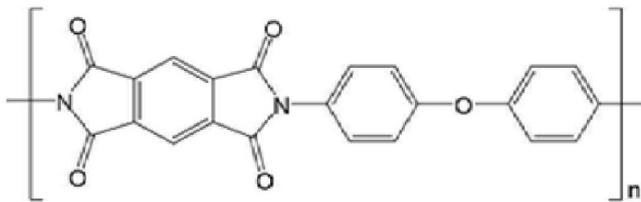
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
용매	물/NMP	물	물/아세톤	NMP
고유점도 (dL/g) *	1.3	1.1	1.2	1.0
열분해온도 (중량 10% 감소온도)	585 °C	581 °C	582 °C	580 °C

[0120]

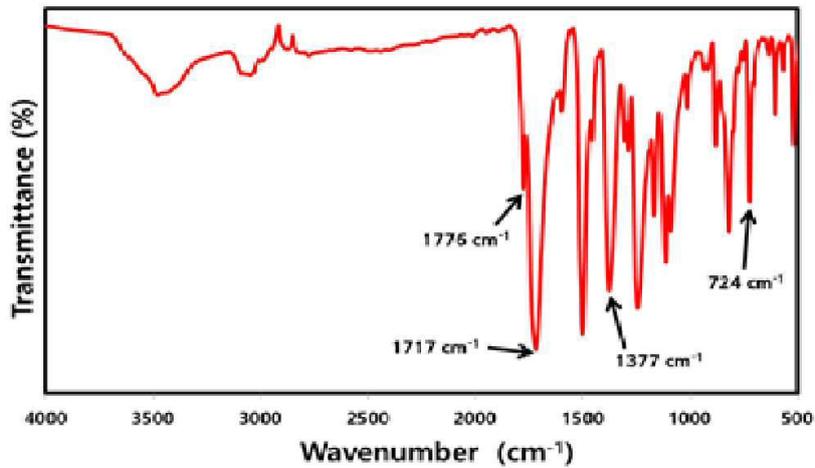
* 진한 황산에 0.5 g/dL의 농도로 용해시킨 후 30°C에서 측정

도면

도면1



도면2



도면3

