



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0141839
(43) 공개일자 2015년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0070392
(22) 출원일자 2014년06월10일
심사청구일자 2014년06월10일

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1
(72) 발명자
정찬문
강원도 원주시 관부면 시청로 264, 103동 801호
(원주더샵아파트)
이용희
충청남도 천안시 동남구 터미널6길 12, 106동 20
4호 (신부동, 대림아파트)
유환철
경기도 남양주시 도농로 34, 109동 701호 (도농동, 부영아파트1단지)
(74) 대리인
김보민

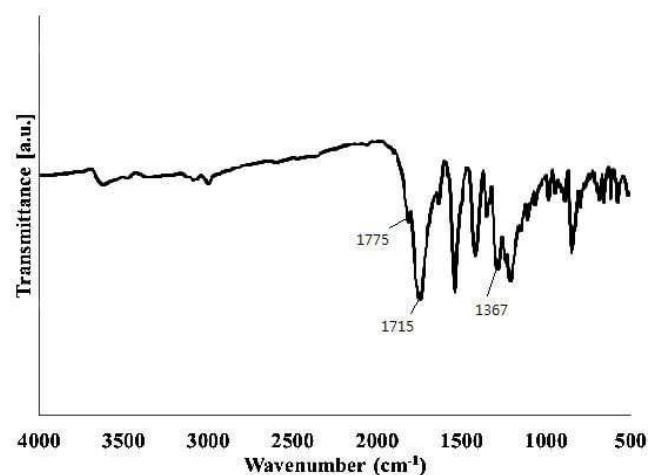
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 물을 분산매로 사용한 폴리이미드의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리이미드의 새로운 합성 방법에 대한 것으로서 구체적으로는 다이안하이드라이드 화합물과 다이아민 화합물을 물에 분산시킨 후 밀봉된 압력용기 내에서 5℃ 이상의 온도 조건 및 압력이 가해진 상태에서 반응시켜 폴리이미드를 제조하는 폴리이미드의 제조방법에 관한 것이며, 본 발명에 따른 폴리이미드 합성방법에서는 반응 분산매로 물을 사용함으로써 유기계 폐액이 발생하지 않아 친환경적이고, 제조비용이 저렴하며, 건조 후 잔류용매가 최소화되어 잔류용매에 의한 물성 저하 등의 문제가 없고, 종래의 방법에 비하여 반응온도가 낮고, 반응단계가 적으며 반응시간이 짧다는 점에서 유리하며, 제조된 폴리이미드는 종래의 합성방법으로 제조되는 폴리이미드에 비하여 열안정성이 높고 분자량이 큰 장점이 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

a) 다이안하이드라이드 화합물과 다이아민 화합물을 물에 분산시키는 단계; 및 b) 상기 분산액을 밀봉된 압력용기에 넣고, 5℃ 내지 400℃ 온도 및 가압 조건에서 다이안하이드라이드 화합물과 다이아민 화합물을 반응시키는 단계;를 포함하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

폴리이미드는 전방향족 폴리이미드, 부분지환식 폴리이미드 또는 전지환식 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

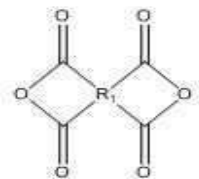
다이안하이드라이드 화합물은 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 지방족 다이안하이드라이드인 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 4

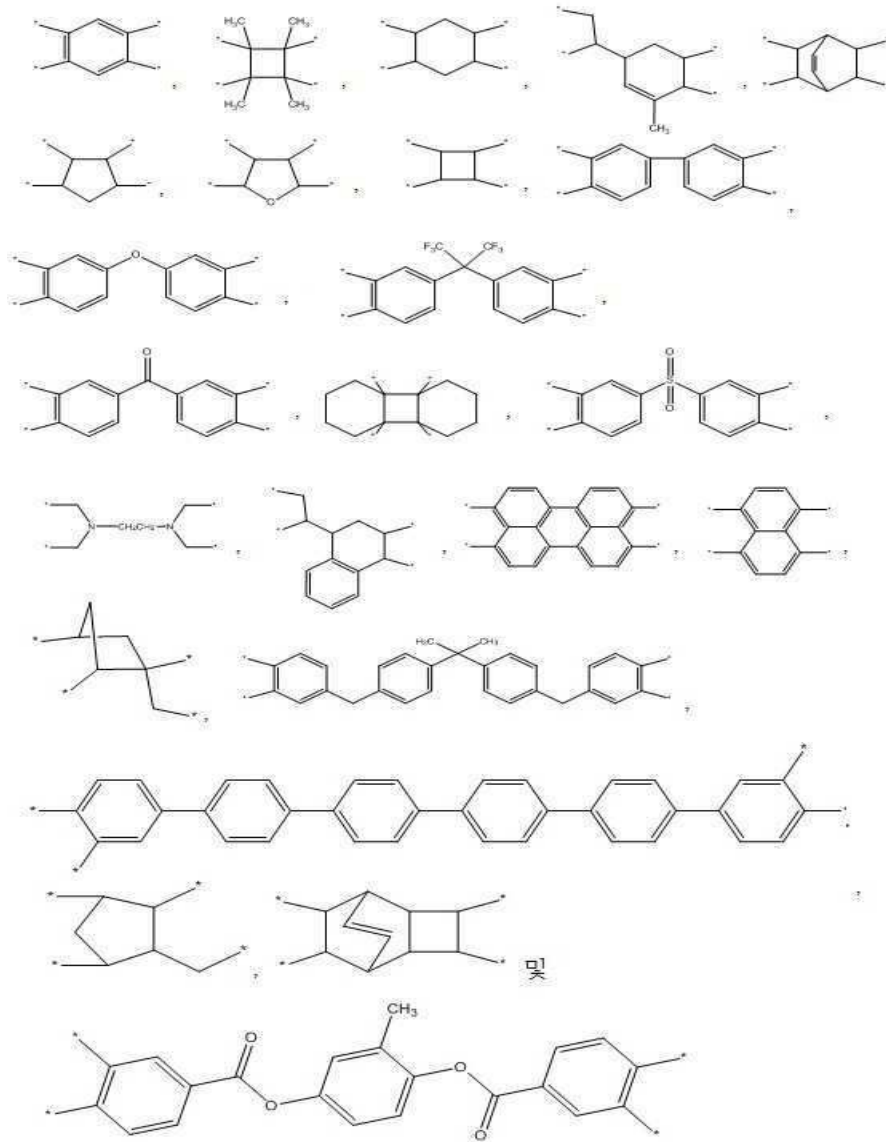
제3항에 있어서,

치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 지방족 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1의 다이안하이드라이드인 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법:

<화학식 1>



여기서, R₁은



로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

청구항 5

제1항에 있어서,

다이안하이드라이드 화합물은 1종 또는 2종 이상의 다이안하이드라이드를 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

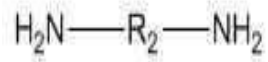
다이아민 화합물은 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 지방족 다이아민인 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 7

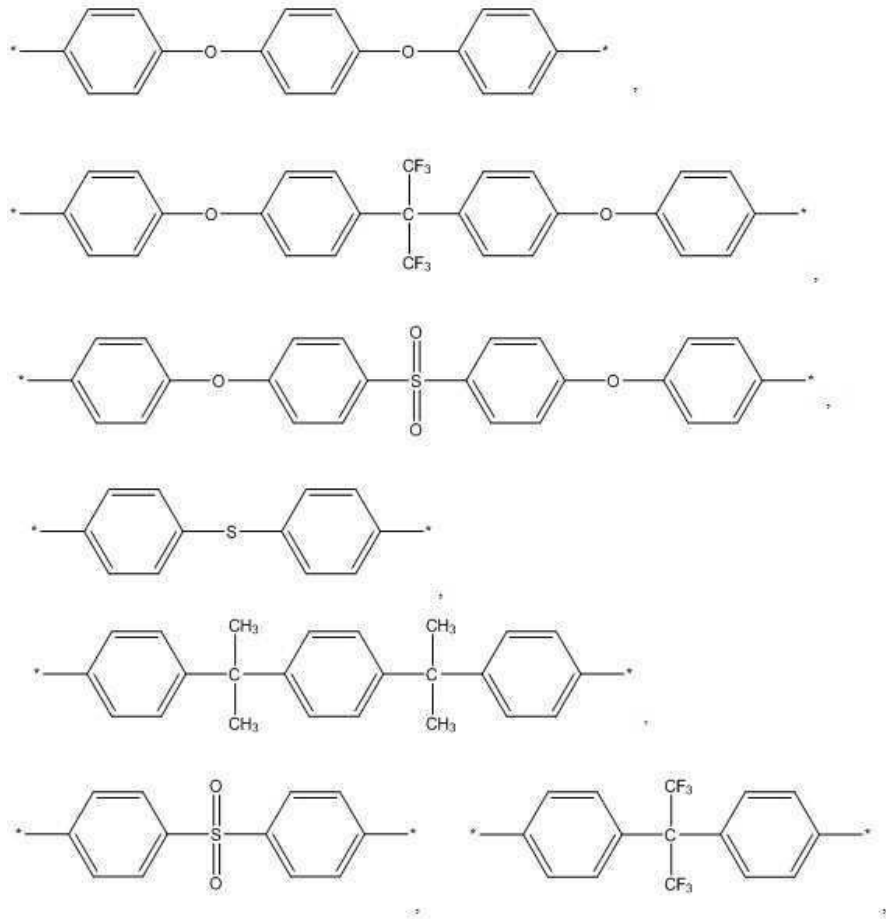
제6항에 있어서,

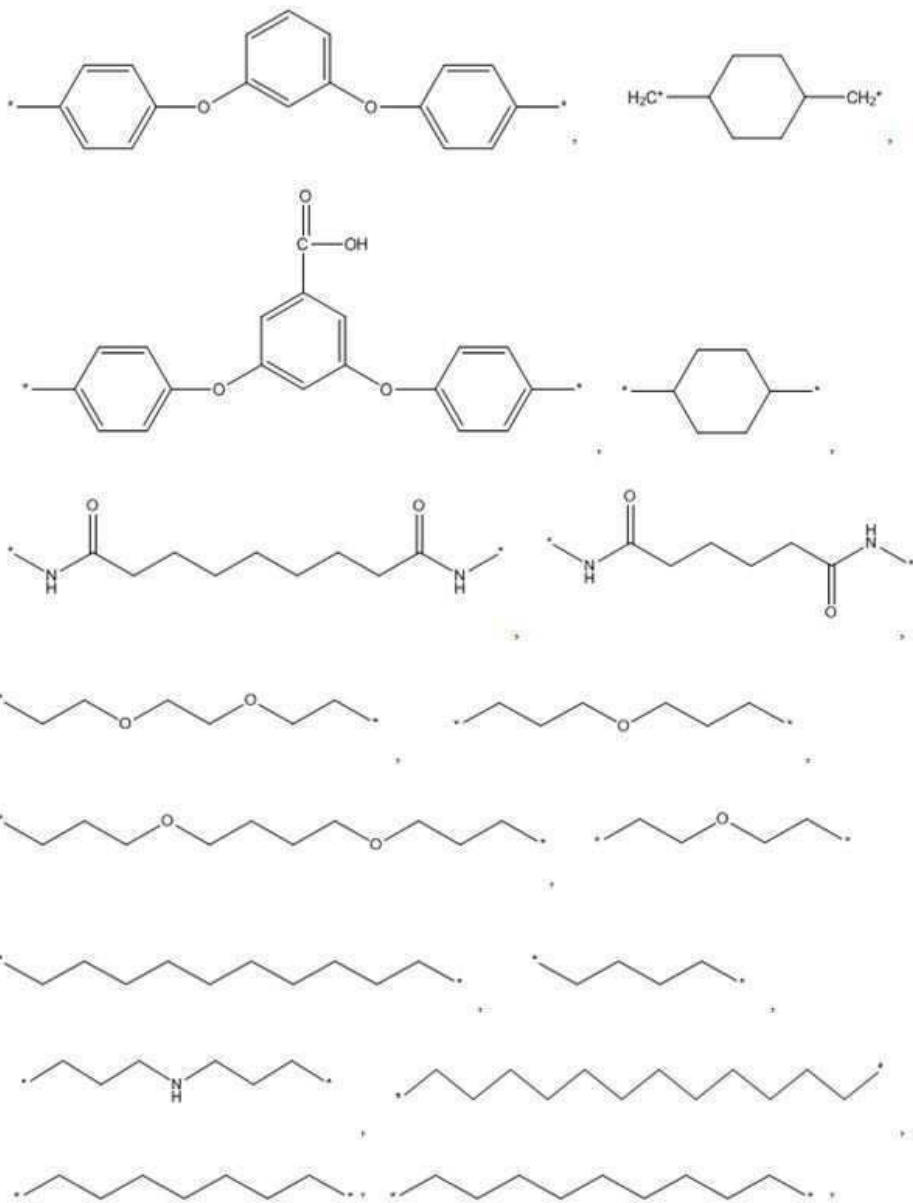
치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 지방족 다이아민은 하기 화학식 2의 다이아민인 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법:

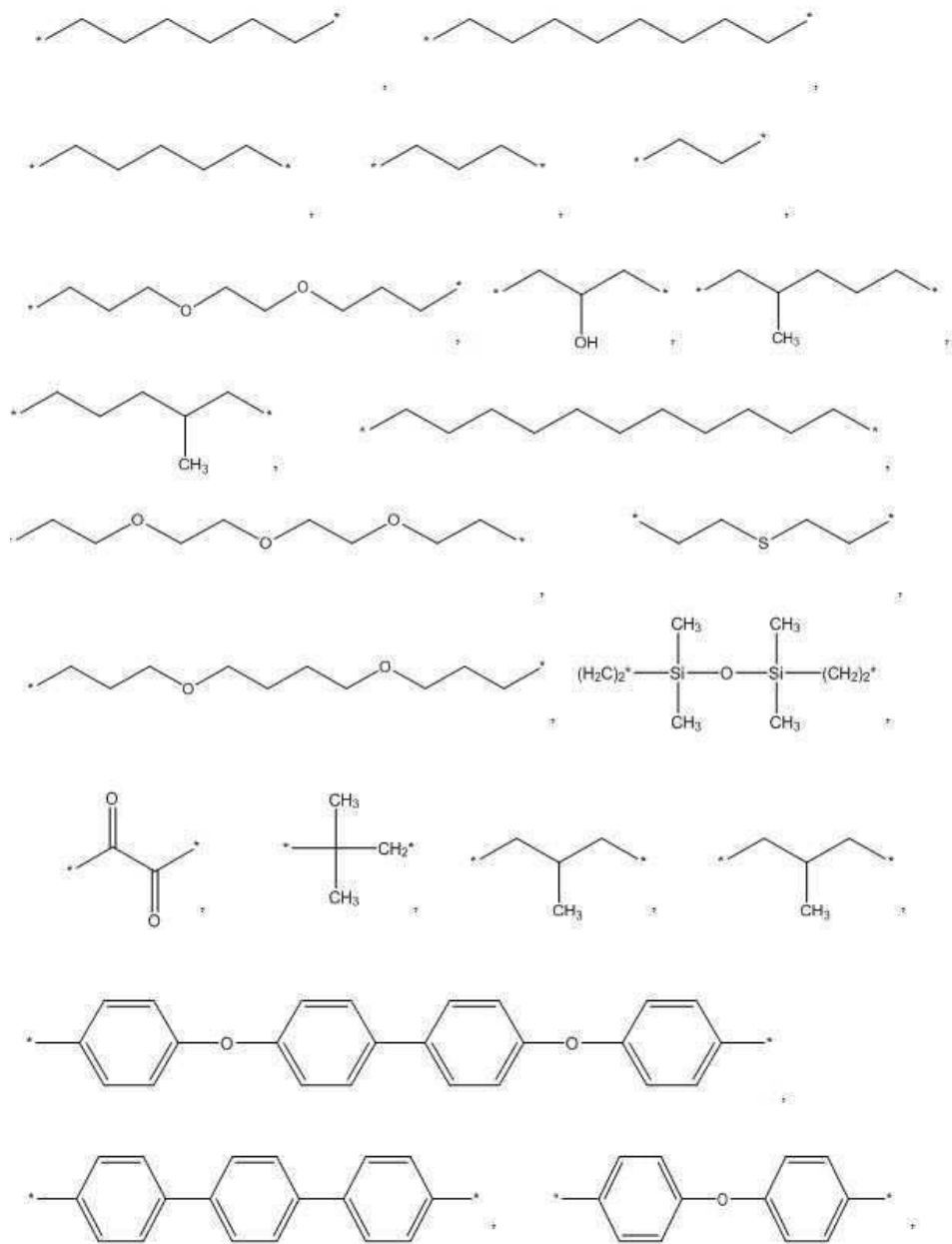
<화학식 2>

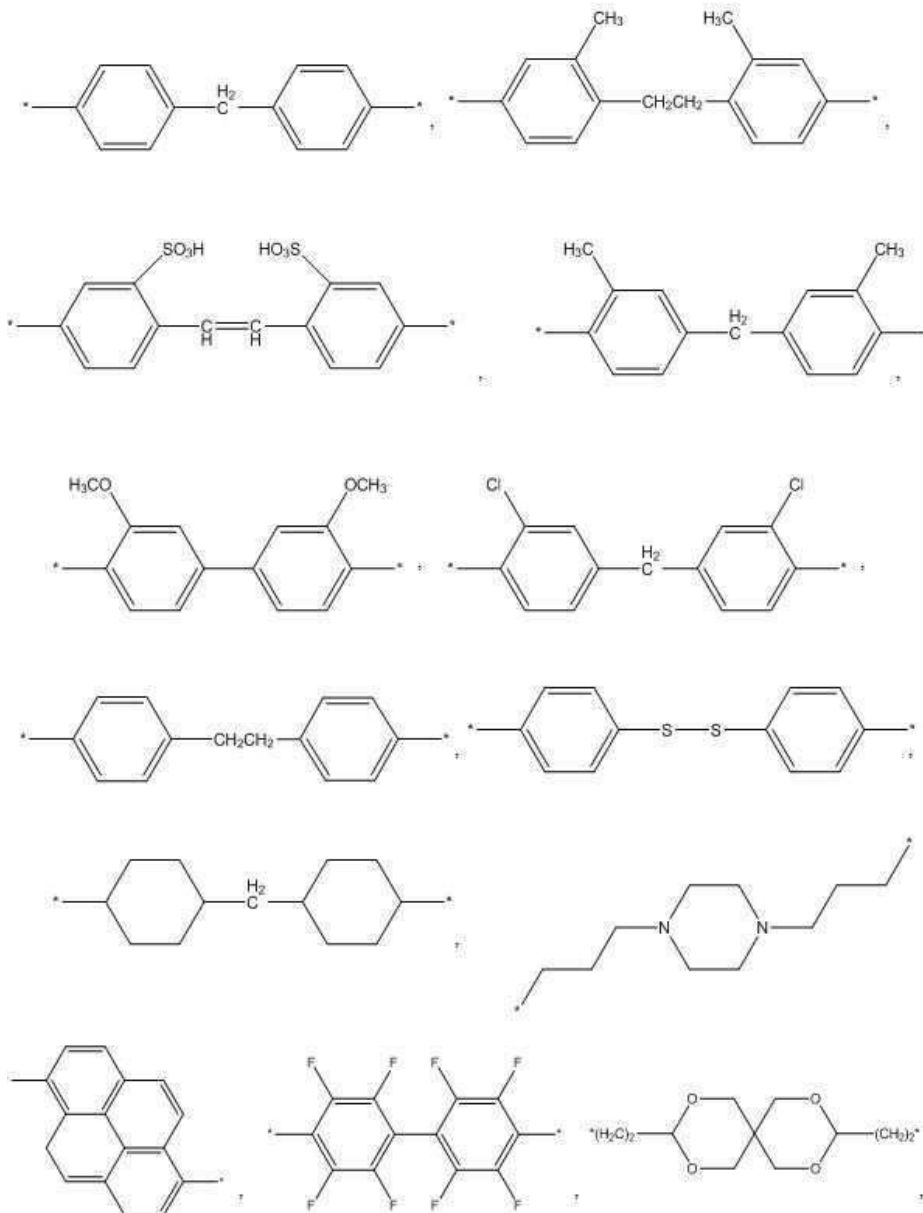


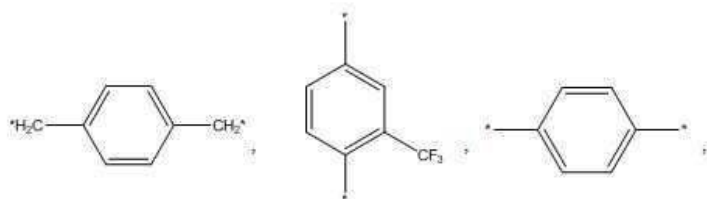
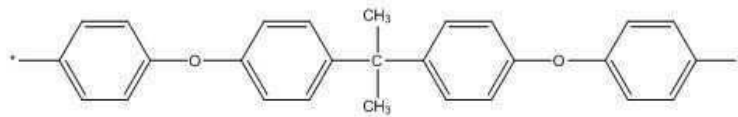
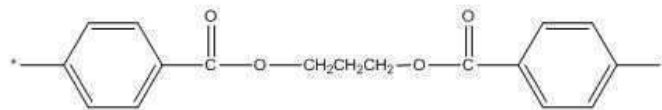
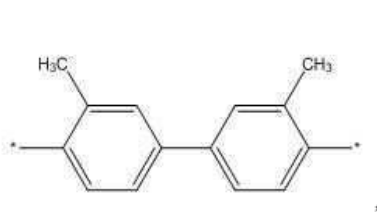
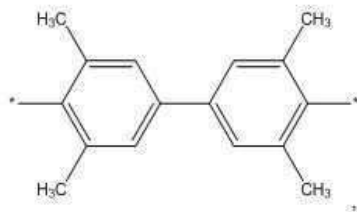
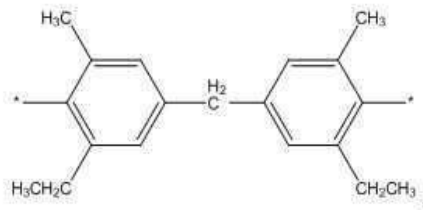
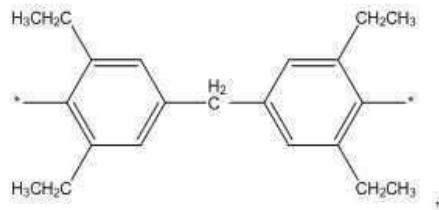
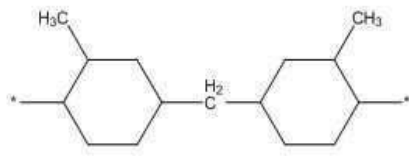
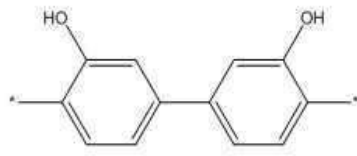
여기서, R₂는

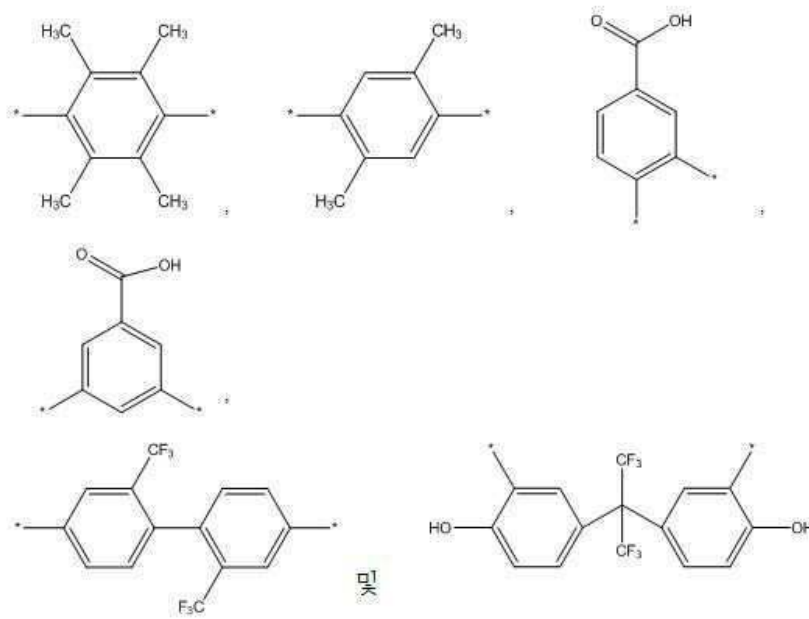












로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

청구항 8

제1항에 있어서,

다이아민 화합물은 1종 또는 2종 이상의 다이아민을 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

b) 단계의 반응은 20℃ 내지 250℃의 온도 조건에서 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

b) 단계의 반응은 5분 내지 5일간 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

b) 단계의 반응은 10분 내지 10시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

b) 단계의 반응은 10분 내지 5시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

b) 단계의 가압 조건은 1 bar 내지 1000 bar 범위의 압력 조건인 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

b) 단계의 가압 조건은 1 bar 내지 500 bar 범위의 압력 조건인 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

가압 조건은, 압력용기 내부에서 수증기압이 형성되거나, 압력용기 내부에 불활성 기체를 주입하거나 또는 압력용기를 압축하는 방법 중에서 선택되는 한가지 또는 두 가지 이상의 방법에 의한 것임을 특징으로 하는, 폴리이미드의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

불활성 기체는 질소, 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤 및 크세논으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 기체인 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

b) 단계 이후, b) 단계의 반응 생성물을 여과하고 건조시켜 폴리이미드를 수득하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 폴리이미드.

청구항 19

제18항에 따른 폴리이미드를 유기용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계; 및
상기 용액을 기판에 도포하는 단계를 포함하는, 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

유기용매는, *N*-메틸피롤리돈, *N,N*-다이메틸아세트아미드, *N,N*-다이메틸포름아미드, *N*-비닐피롤리돈, *N*-메틸카프로락탐, 디메틸술폰, 테트라메틸요소, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸술폰, 메타-크레졸, 감마-부티로락톤, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 에틸카르비톨 아세테이트, 부틸카르비톨 아세테이트, 에틸렌글리콜, 젯산에틸, 젯산부틸, 시클로헥산 및 시클로펜타논으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 용매인 것을 특징으로 하는, 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 21

제19항에 있어서,

용액 내 폴리이미드의 농도는 1 내지 90 wt%인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 22

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 폴리이미드 필름.

청구항 23

제18항에 따른 폴리이미드를 압축성형, 사출성형, 슬러시성형, 중공성형, 압출성형 및 방직 방법으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법을 통해 성형한 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리이미드의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 분산매로서 물을 사용함으로써 유기계 폐액이 발생하지 않아 친환경적이고, 제조비용이 저렴하며, 건조 후 잔류용매가 최소화될 수 있는, 물을 분산매로 사용한 폴리이미드의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

폴리이미드 등의 고내열성 고분자 재료는 첨단 기술의 발달에 따라 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. 이들 중 필름에 대하여 살펴보면 전자 재료와 패키징 재료로 개발되어 왔으며 이들을 분류한다면 폴리에스터 필름을 중심으로 한 일반 목적 엔지니어링 플라스틱 필름, 고내열, 내화학성 및 전기적 특성이 우수하여 유연회로기판 등으로 사용되는 폴리이미드 필름, 고탄성 특성을 갖는 아라미드 필름 및 불소 필름, 슈퍼엔지니어링 열가소성 필름 등으로 나누며 이들 중 내열성 및 용도에 따라 다양한 목적의 특수 필름으로 분류할 수 있다. 이들 재료의 사용은 IT 산업의 발달에 따라 꾸준한 증가 추세에 있다.

[0003]

상기 재료 중 폴리이미드(polyimide, PI)는 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 기계적 강도, 내화학성, 내후성, 내열성을 가진다. 뿐만 아니라 합성이 용이하고, 박막형 필름을 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.

[0004]

최근 디스플레이 분야에서 제품의 경량화 및 소형화가 중요시되고 있으나 현재 사용되고 있는 유리 기판의 경우 무겁고 잘 깨지며 연속공정이 어렵다는 단점이 있다. 이 때문에 유리 기판을 대체하여 가볍고 유연하며 연속공정이 가능한 장점을 갖는 폴리이미드 기판을 제작하여 반도체 디바이스의 절연 필름이나 보호 코팅제, 플렉시블 회로 기판이나 집적 회로 등의 표면 보호 재료나 기재 수지, 더 나아가 미세한 회로의 층간 절연막이나 보호막을 형성시키는 경우에도 사용할 수 있다. 특히, 코팅 재료로서 사용하는 경우에는, 폴리이미드 필름 등의 성형체를 접착제로 접착한 보호 재료나, 액상의 폴리이미드 수지 용액 등이 사용될 수 있다.

- [0005] 현재까지 보고된 폴리이미드 합성 방법에는 크게 4가지 방법이 있다. 첫 번째 방법으로서, 다이안하이드라이드와 다이아민의 반응에 의하여 전구체인 폴리아믹산(polyamic acid, PAA)를 먼저 합성하고 다음 단계에서 폴리아믹산을 이미드화시키는 2단계로 구성된 일반적인 방법이다.
- [0006] 제 1단계는 폴리아믹산의 제조 단계로 다이아민이 용해된 반응용액에 다이안하이드라이드가 첨가되어 개환, 중부가 반응으로 인해 폴리아믹산이 만들어진다. 사용되는 반응 용매로는 *N,N*-다이메틸아세트아마이드, *N,N*-다이메틸포름아마이드, *N*-메틸피롤리돈, 메타-크레졸 등의 극성 유기 용매가 주로 사용된다.
- [0007] 제 2단계는 1단계에서 제조한 폴리아믹산을 화학적 방법 또는 열적 방법을 통한 탈수 및 폐환 반응으로 이미드화하여 폴리이미드를 만들 수 있다.
- [0008] 화학적 이미드화 방법은 전구체인 폴리아믹산 용액에 아세트안하이드라이드 등의 산무수물로 대표되는 탈수제와 피리딘 등 3급 아민류 등으로 대표되는 이미드화 촉매를 투입하는 방법이다. 피리딘과 같은 수화물형성에 용이한 용매를 사용하여 화학적으로 이미드화 반응을 수행하는 방법으로 무정형 폴리이미드 필름의 제조에 유용하다. 열적 이미드화 방법은 전구체인 폴리아믹산 용액을 250~300 ℃로 가열하여 열적으로 이미드화 하는 방법으로서 가장 간단한 공정이다.
- [0009] 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.
- [0010] 두번째 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.
- [0011] *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.
- [0012] 세 번째 방법은 메타-크레졸을 용매로 사용하는 방법으로서, 용매로 메타-크레졸을 넣고 다이안하이드라이드과 다이아민을 넣은 후 온도를 단계별로 올려 장시간 동안 반응을 보내는 방법이다.
- [0013] 메타-크레졸을 이용한 방법은 반응시간이 64시간 이상으로 반응시간이 길고 수 평균 분자량이 10,000 정도로 만족할 수 없는 분자량을 가지고 있고 메타-크레졸 용매를 사용하기 때문에 건조 시간이 길고 자극적인 냄새가 심하다는 단점을 가지고 있다.
- [0014] 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.
- [0015] *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.
- [0016] 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 가수분해 시켜 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

로 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.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 한국등록특허 1,004,096호
 (특허문헌 0002) 한국등록특허 449,798호
 (특허문헌 0003) 한국등록특허 0717377호
 (특허문헌 0004) 미국등록특허 7,053,168호
 (특허문헌 0005) 국제특허출원 2012-091231호(WO2012/91231)
 (특허문헌 0006) 국제특허출원 PCT/JP2011/066144(WO 2012/008543)

비특허문헌

- [0018] (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 Volume16,Number2(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 Exampls
 (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

- [0019] 본 발명에서는 종래 폴리이미드의 제조방법에서 유기용매를 사용함으로써 발생하는 환경오염, 제조 비용 상승, 잔류용매 등의 문제를 해결하고자 물을 분산매로 사용하는 새로운 제조방법을 제시하고자 한다. 또한 종래의 폴리이미드 제조방법에 비하여 합성단계가 대폭 감소한 매우 간편한 새로운 제조방법을 제시하고자 한다.

- [0020] 아울러 본 발명에서는 종래의 합성방법으로 제조되는 고분자에 비하여 분자량이 매우 높아 우수한 기계적 물성

을 가지며 높은 열적 특성을 가지는 폴리아미드를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0021]

본 발명에서는 다이안하이드라이드 화합물과 다이아민 화합물을 물에 분산시킨 후 밀봉된 압력용기 내에서 5℃ 이상의 온도 조건 및 압력이 가해진 상태에서 반응시켜 폴리아미드를 제조하는 방법을 제공함으로써, 종래의 방법에 비하여 간편하고 저렴하며 친환경적으로 폴리아미드를 제조할 수 있으며, 종래의 합성방법으로 제조되는 폴리아미드에 비하여 잔류용매의 문제가 없고 분자량이 매우 높아 우수한 기계적 물성을 가지며 높은 열적 특성을 가지는 폴리아미드를 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0022]

본 발명에서는 폴리아미드 제조 시 반응 분산매로 물을 사용함으로써 유기계 폐액이 발생하지 않아 친환경적이고, 제조비용이 저렴하며, 건조 후 잔류용매가 최소화되어 잔류용매에 의한 물성 저하 등의 문제가 없다는 장점이 있다.

[0023]

아울러 본 발명에서는 폴리아미드 제조 시 압력을 가함으로써 종래의 제조방법에 비하여 반응온도가 낮고, 반응단계가 적으며 반응시간이 짧은 장점이 있으며, 제조된 폴리아미드는 종래의 방법에 의하여 제조된 폴리아미드에 비하여 열안정성이 높고, 분자량이 큰 장점이 있다. 또한, 전방향족(fully aromatic) 폴리아미드, 부분지환식(partially aliphatic) 폴리아미드 및 전지환식(fully aliphatic) 폴리아미드를 모두 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0024]

도1은 실시예 1에 따른 피로멜리틱 다이안하이드라이드와 4,4'-옥시다이아닐린 폴리아미드의 FT-IR 스펙트럼이다.

도2는 실시예 2에 따른 1,2,4,5-사이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-옥시다이아닐린 폴리아미드의 FT-IR 스펙트럼이다.

도3은 실시예 3에 따른 1,2,4,5-사이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(2-메틸사이클로헥실아민) 폴리아미드의 FT-IR 스펙트럼이다.

도4는 비교예 1에 따른 1,2,3,4-사이클로펜탄-테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 3-(아미노메틸)-3,5,5-트리메틸사이클로헥산아민 폴리아미드의 FT-IR 스펙트럼이다.

도5는 비교예 2에 따른 3-(아미노메틸)-3,5,5-트리메틸사이클로헥산아민과 3-(아미노메틸)-3,5,5-트리메틸사이클로헥산아민 폴리아미드의 FT-IR 스펙트럼이다.

도6은 비교예 3에 따른 3-(아미노메틸)-3,5,5-트리메틸사이클로헥산아민과 3-(아미노메틸)-3,5,5-트리메틸사이클로헥산아민 폴리아미드의 FT-IR 스펙트럼이다.

도7은 비교예 4에 따른 1,2,3,4-사이클로펜탄-테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 3-(아미노메틸)-3,5,5-트리메틸사이클로헥산아민 폴리아미드의 FT-IR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025]

본 발명은 다이안하이드라이드 화합물과 다이아민 화합물을 물에 분산시킨 후 이 혼합물을 밀봉된 압력용기에 넣고 반응온도 5℃ 내지 400℃의 범위에서 압력이 가해진 상태에서 반응시켜 폴리아미드를 제조하는 새로운 폴리아미드의 제조방법이다.

[0026]

보다 구체적으로 본 발명은 a) 다이안하이드라이드 화합물과 다이아민 화합물을 물에 분산시키는 단계; 및 b) 상기 분산액을 밀봉된 압력용기에 넣고, 5℃ 내지 400℃ 온도 및 가압 조건에서 다이안하이드라이드 화합물과 다이아민 화합물을 반응시키는 단계;를 포함하는 폴리아미드의 제조방법에 관한 것이다.

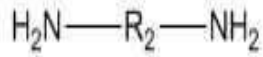
[0034] 로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 일 양태에서, 다이안하이드라이드 화합물은 1종 또는 2종 이상의 다이안하이드라이드를 사용할 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 일 양태에서, 다이아민은 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 지방족 다이아민일 수 있다.

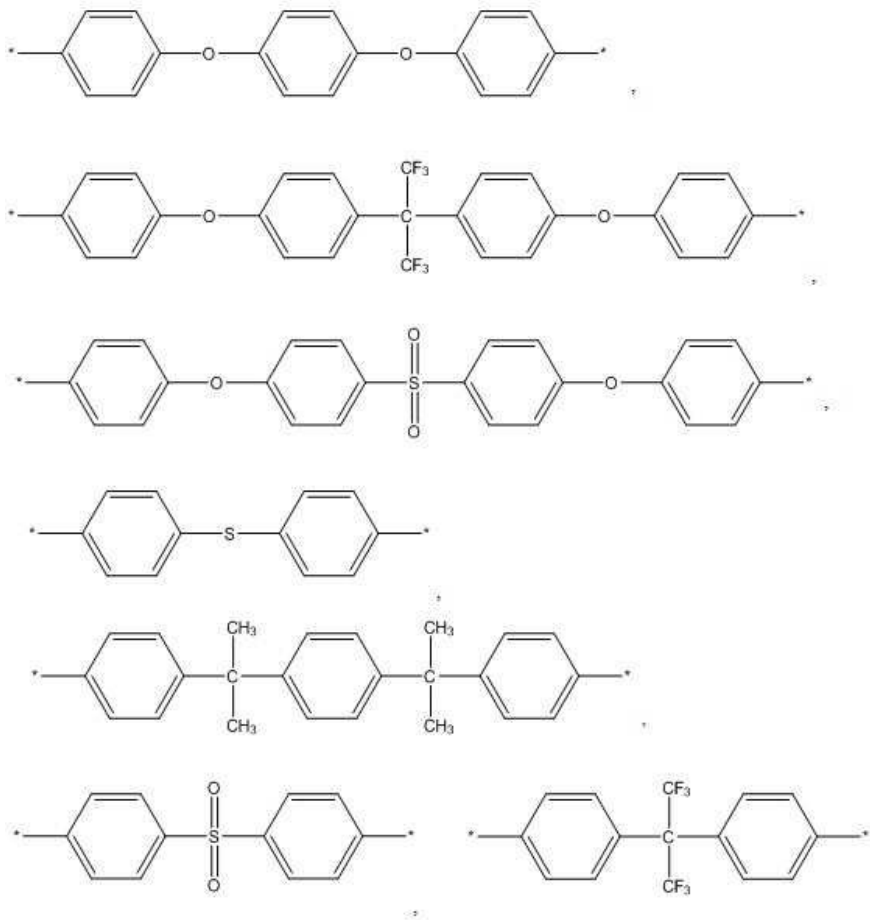
[0037] 본 발명에 따른 일 양태에서, 다이아민은 하기 화학식2로 나타내어지는 치환된 또는 치환되지 않은 방향족 또는 지방족 다이아민일 수 있다.

[0038] <화학식 2>

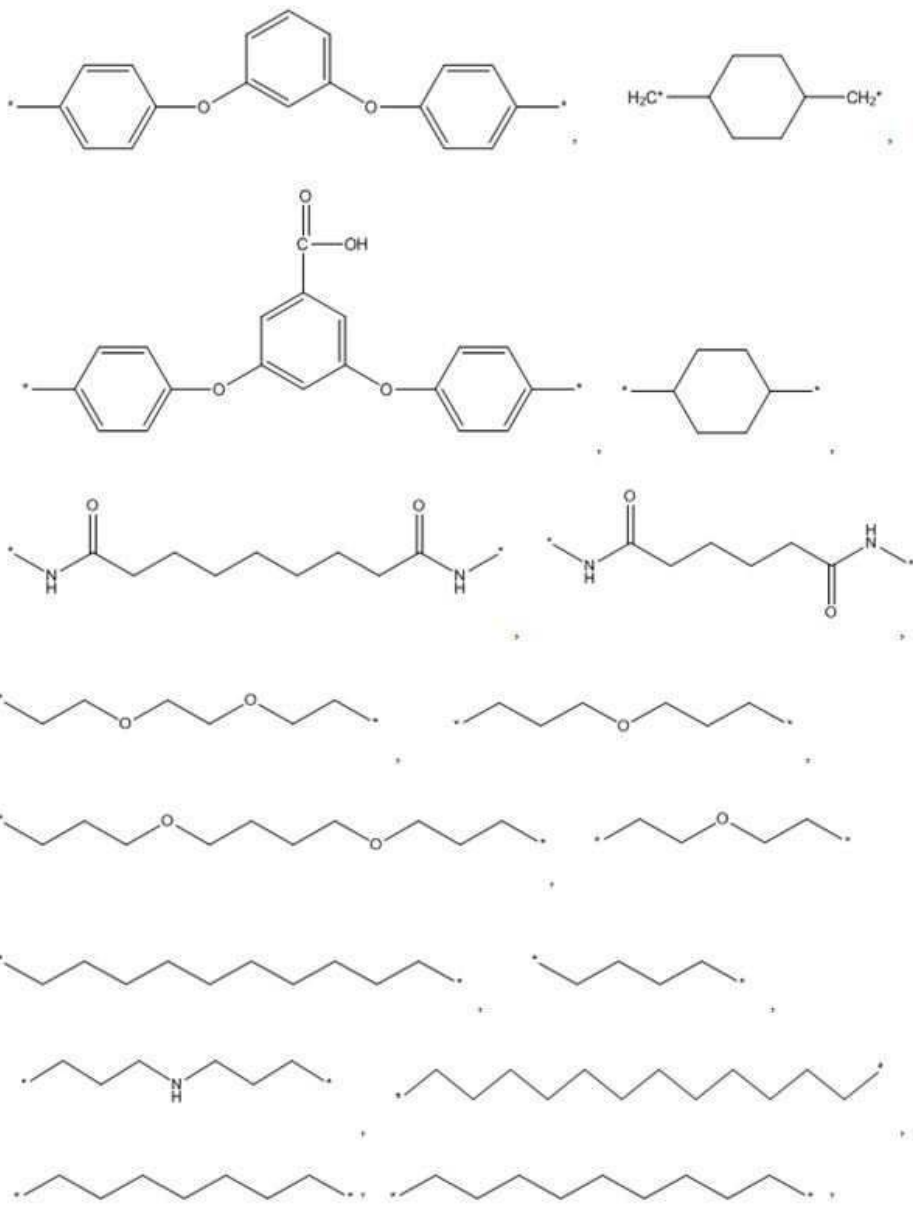


[0039]

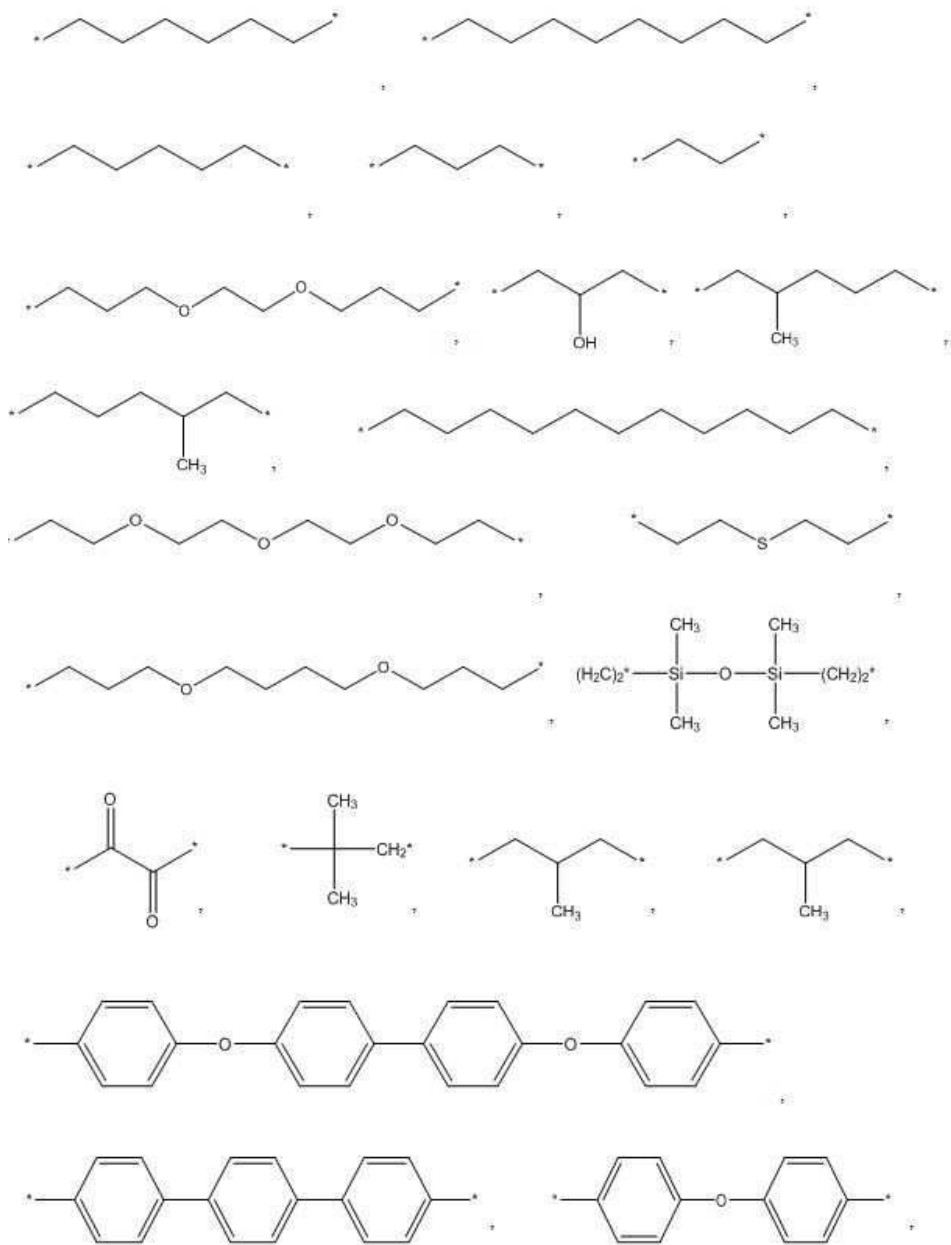
[0040] 상기 화학식2에서 R₂는,



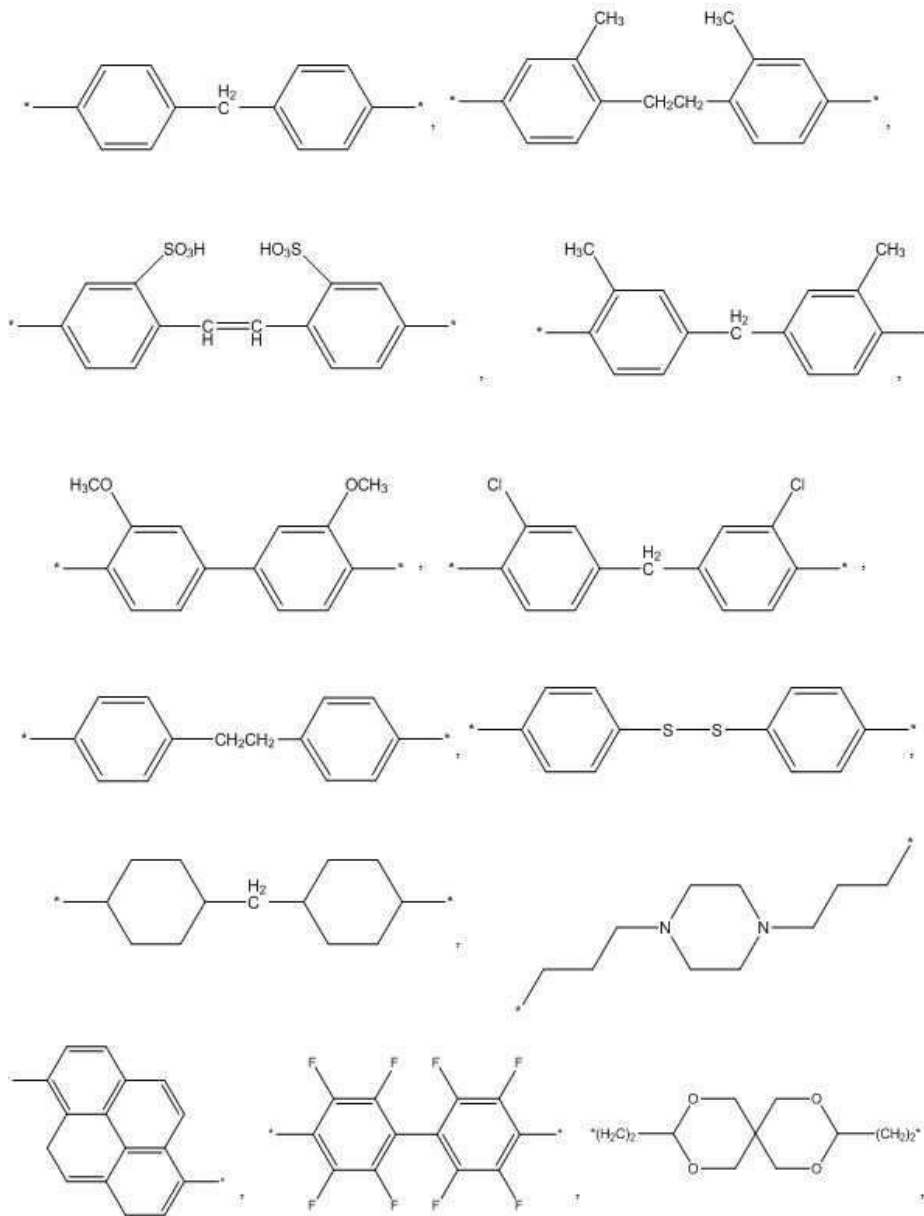
[0041]



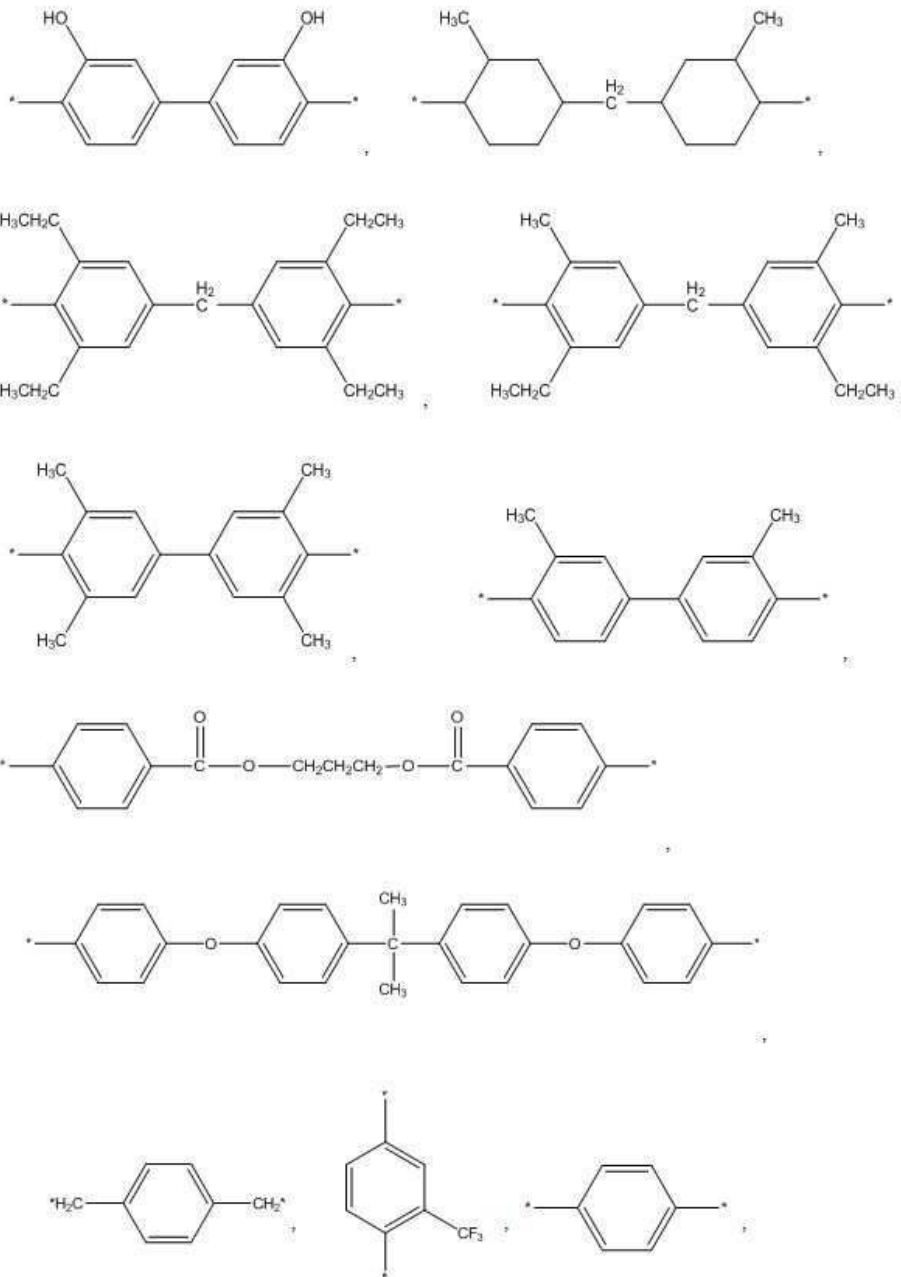
[0042]



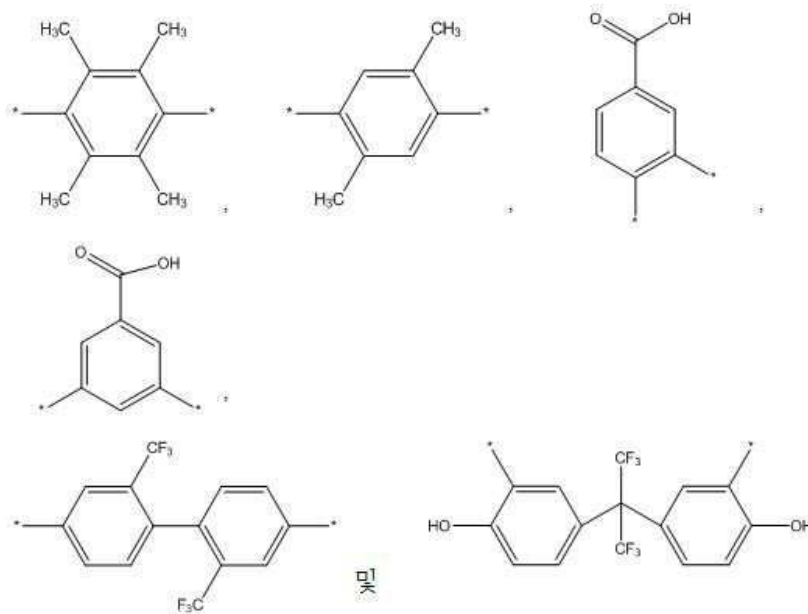
[0043]



[0044]



[0045]



로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.

본 발명에 따른 일 양태에서, 다이아민 화합물은 1종 또는 2종 이상의 다이아민을 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 일 양태에서, 물로는 증류수, 탈이온수, 수돗물 등 어떠한 상태의 물이라도 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 일 양태에서, 반응온도는 5℃ 내지 400℃의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는 20℃ 내지 250℃이다. 반응 온도를 5℃ 미만으로 할 경우에는 반응속도가 너무 느려 폴리이미드 제조가 사실상 어려우며, 400℃를 초과하는 온도로 할 경우에는 단량체 또는 고분자의 열분해가 일어날 수 있다.

본 발명에 따른 일 양태에서, b)단계의 반응시간은 5분에서 5일의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는 10분 내지 10시간, 보다 더 구체적으로 10분 내지 5시간 동안 반응시킬 수 있다. 반응시간을 5분 미만으로 할 경우에는 반응이 잘 진행되지 않으며, 5일 이상으로 할 경우에는 고분자의 가수분해가 일어날 수 있다.

본 발명에 따른 일 양태에서, b)단계의 가압조건은 1 bar 내지 1000 bar의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는 1 bar 내지 500 bar이다. 반응 압력을 1 bar 미만으로 할 경우에는 반응이 잘 진행되지 않으며, 1000 bar 이상으로 할 경우에는 반응용기의 손상을 초래할 수 있다.

본 발명에 따른 일 양태에서, 가압을 하는 방법은 압력용기 내부에서 수증기압이 형성되거나, 압력용기 내부에 불활성 기체를 주입하거나 또는 압력용기를 압축하는 방법 중에서 선택되는 한 가지 또는 두 가지 이상의 방법으로 구성된다. 여기에서 불활성 기체는 질소, 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤 및 크세논으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 기체인 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 일 양태에서, b)단계의 반응 생성물을 여과하고 건조시켜 폴리이미드를 수득하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, 상기와 같은 방법에 따라 제조된 폴리이미드를 유기용매에 용해시키고 그 용액을 기관에 도포하여 제조한 폴리이미드 필름이 제공된다. 여기에서, 유기용매로는 *N*-메틸피롤리돈, *N,N*-디메틸아세트아미드, *N,N*-디메틸포름아미드, *N*-비닐피롤리돈, *N*-메틸카프로락탐, 디메틸술폭시드, 테트라메틸요소, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸술폭시드, 메타-크레졸, 감마-부티로락톤, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 에틸카르비톨 아세테이트, 부틸카르비톨 아세테이트, 에틸셀글리콜, 젯산에틸, 젯산부틸, 시클로헥산 및 시클로펜타논으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 용매가 사용될 수 있다. 또한 여기에서, 용액 내 폴리이미드의 농도는 1 내지 90 wt%일 수 있다. 만약 폴리이미드의 용해도가 낮아 폴리이미드 용액의 제조가 어려운 경우에는, 폴리이미산을 유기용매에 용해시켜 기관에 도포한 후 열적 이미드화에 의해 폴리이미드 필름을 제조한다.

- [0056] 본 발명에 따른 일 양태에서, 상기의 폴리이미드 또는 폴리아믹산 용액에 필요한 경우 젖음성 향상제 등의 첨가제를 소량 첨가할 수 있다. 첨가제는 폴리이미드 또는 폴리아믹산에 대하여 0.001 내지 5중량%를 첨가하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는 0.01 내지 2중량%를 첨가할 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 일 양태에서, 폴리이미드 필름의 형성을 위한 폴리이미드 또는 폴리아믹산 조성물의 도포방법으로는, 스핀도포법, 침지법, 프렉소 인쇄법, 잉크젯인쇄법, 분사법, 포팅법, 스크린인쇄법 등이 사용될 수 있다. 이들 방법 중, 10 μm 이상의 두꺼운 막을 얻는 방법으로는, 바코트도포법, 슬릿코팅도포법, 스크린인쇄법, 스핀도포법 등이 바람직하다.
- [0058] 본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, 상기와 같은 방법에 따라 제조된 폴리이미드를 압축성형, 사출성형, 슬리시성형, 중공성형, 압출성형 또는 방적 방법을 통해 성형한 성형품이 제공된다.
- [0059] 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 있다.
- [0060] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것이고 본 발명의 권리범위를 이로 한정하는 것을 의도하지 않는다.
- [0061] **실시예 1-1: 전방향족 폴리이미드의 제조**
- [0062] 피로멜리틱 다이안하이드라이드 22.6 g과 4,4'-옥시디아닐린 21.13 g을 증류수 200 mL에 분산시켰다. 상기 반응액을 교반기, 질소주입장치, 온도조절기를 부착한 500 mL 압력용기에 옮긴 후 압력용기의 공기를 질소기체로 치환하고 온도를 135℃로 맞춘 후 60 bar의 압력에서 3시간 동안 교반하여 폴리이미드를 합성하였다.
- [0063] 합성된 중합체의 적외선흡수스펙트럼(도 1)에서는 1775 cm^{-1} 와 1715 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1367 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.
- [0064] **실시예 1-2. 전방향족 폴리이미드의 제조**
- [0065] 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필아이트)다이아닐린 11.106 g과 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노바이페닐 8.005 g을 증류수 200 mL에 분산시켰다. 상기 반응액을 교반기, 질소주입장치, 온도조절기를 부착한 500 mL 압력용기에 옮긴 후 압력용기의 공기를 질소기체로 치환하고 온도를 135℃로 맞춘 후 60 bar의 압력에서 3시간 동안 교반하여 폴리이미드를 합성하였다.
- [0066] 합성된 중합체의 적외선흡수스펙트럼에서는 1780 cm^{-1} 와 1718 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1369 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.
- [0067] **실시예 2-1: 부분지환식 폴리이미드의 제조**
- [0068] 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드 5.604 g과 4,4'-옥시디아닐린 5.006 g을 증류수 200 mL에 분산시켰다. 상기 반응액을 교반기, 질소주입장치, 온도조절기를 부착한 500 mL 압력용기에 옮긴 후 압력용기의 공기를 질소기체로 치환하고 온도를 135℃로 맞춘 후 60 bar의 압력에서 3시간 동안 교반하여 폴리이미드를 합성하였다.
- [0069] 합성된 중합체의 적외선흡수스펙트럼(도 2)에서는 1778 cm^{-1} 와 1716 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1365 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.
- [0070] **실시예 2-2: 부분지환식 폴리이미드의 제조**

[0071] 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필아이덴)다이아닐린 8.3565 g과 4,4'-옥시다이아닐린 5.604 g을 증류수 200 mL에 넣고 분산시켰다. 상기 반응액을 교반기, 질소주입장치, 온도조절기를 부착한 500 mL 압력용기에 옮긴 후 압력용기의 공기를 질소기체로 치환하고 온도를 135℃로 맞춘 후 60 bar의 압력에서 3시간 동안 교반하여 폴리이미드를 합성하였다.

[0072] 합성된 중합체의 적외선흡수스펙트럼에서는 1779 cm^{-1} 와 1718 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1362 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0073] **실시예 2-3: 부분지환식 폴리이미드의 제조**

[0074] 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드 5.604 g과 4,4'-옥시다이아닐린 5.006 g을 증류수 200 mL에 분산시켰다. 상기 반응액을 교반기, 질소주입장치, 온도조절기를 부착한 500 mL 압력용기에 옮긴 후 압력용기의 공기를 질소기체로 치환하고 온도를 180℃로 맞춘 후 100 bar의 압력에서 10분 동안 교반하여 폴리이미드를 합성하였다.

[0075] 합성된 중합체의 적외선흡수스펙트럼에서는 1778 cm^{-1} 와 1714 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1365 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0076] **실시예 2-4: 부분지환식 폴리이미드의 제조**

[0077] 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드 5.604 g과 4,4'-옥시다이아닐린 5.006 g을 증류수 200 mL에 분산시켰다. 상기 반응액을 교반기, 질소주입장치, 온도조절기를 부착한 500 mL 압력용기에 옮긴 후 압력용기의 공기를 질소기체로 치환하고 온도를 50℃로 맞춘 후 1.3 bar의 압력에서 3일 동안 교반하여 폴리이미드를 합성하였다.

[0078] 합성된 중합체의 적외선흡수스펙트럼에서는 1776 cm^{-1} 와 1716 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1364 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0079] **실시예 2-5: 부분지환식 폴리이미드의 제조**

[0080] 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드 5.604 g과 4,4'-옥시다이아닐린 5.006 g을 증류수 200 mL에 분산시켰다. 상기 반응액을 교반기, 질소주입장치, 온도조절기를 부착한 500 mL 압력용기에 옮긴 후 압력용기에 고압의 질소기체를 주입하여 50 bar의 압력을 형성시키고 온도를 10℃로 맞춘 후 5일 동안 교반하여 폴리이미드를 합성하였다.

[0081] 합성된 중합체의 적외선흡수스펙트럼에서는 1775 cm^{-1} 와 1717 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1364 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0082] **실시예 3 : 전지환식 폴리이미드의 제조**

[0083] 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드 5.9605 g과 4,4-메틸렌비스(2-메틸싸이클로헥실아민) MMCA 5.604 g을 증류수 200 mL에 넣고 분산시켰다. 상기 반응액을 교반기, 질소주입장치, 온도조절기를 부착한 500 mL 압력용기에 옮긴 후 압력용기의 공기를 질소기체로 치환하고 온도를 135℃로 맞춘 후 60 bar의 압력에서 3시간 동안 교반하여 폴리이미드를 합성하였다.

[0084] 합성된 중합체의 적외선흡수스펙트럼(도 3)에서는 1773 cm^{-1} 와 1712 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1368 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0085] **실시예 4 : 폴리이미드의 박막 제조**

- [0086] 박막 제조에 앞서 기판으로 사용할 실리콘 웨이퍼의 세정 공정을 실시하였다. 이 공정을 통하여 파티클 (particle)이나 유기 오염물, 금속 오염물 그리고 자연 산화막 등의 다양한 오염물들이 제거된다. 황산과 과산화수소를 7:3의 비로 혼합한 피라나(Piranha)용액을 이용하여 120 °C로 3시간 가열하여 오염물을 제거해주었다.
- [0087] 그 후 합성된 폴리이미드 0.20 g을 2.0 mL의 *N,N*-디메틸아세트아마이드 또는 *N,N*-디메틸포름아마이드에 녹인 후 0.2 μm 의 세공 크기를 갖고 있는 미세필터로 여과하여 세정된 기판에 500 rpm으로 10초, 1500 rpm으로 50초의 2단계 회전도포(spin coating)한 뒤 용매를 제거한 후 아닐링 과정을 거쳐 전지환식 폴리이미드 박막을 제조하였다. 또 다른 방법으로 세정된 기판위에 폴리이미드용액을 캐스팅(casting)하고, 용매 제거와 아닐링 과정을 거쳐 전지환식 폴리이미드 박막을 제조하였다.
- [0088] **비교예 1 : 전지환식 폴리이미드의 2단계 제조**
- [0089] 질소 가스로 치환한 50-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈 10 mL을 넣고 1,2,3,4-싸이클로펜탄-테트라카복실릭 다이안하이드라이드 4.2028 g (2.00 mmol)과 3-(아미노메틸)-3,5,5-트리메틸사이클로헥산아민 3.406 g (2.00 mmol)을 넣고 실온에서 24시간 반응시켰다.
- [0090] 화학적 이미드화 방법으로는 이 용액에 5 mL의 아세트산하이드라이드와 3 mL의 피리딘을 넣고 170 °C에서 5시간 동안 환류시킨 후 상온까지 온도를 내린 후 과량의 얼음물을 사용하여 재침전을 하였다. 그리고 물 100 mL와 메틸알콜 100 mL로 세척 후 진공 건조하여 전지환식 폴리이미드를 합성하였다.
- [0091] 열적이미드화 방법으로는 합성된 폴리아믹산 용액을 250-300°C로 오븐 또는 핫플레이트로 단계별로 승온하여 12시간 가열하는 방법을 사용하여 폴리이미드를 얻었다.
- [0092] 합성된 중합체의 적외선흡수스펙트럼(도 4)에서는 1774 cm^{-1} 와 1713 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1368 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.
- [0093] **비교예 2 : 전지환식 폴리이미드의 *N*-실릴레이션 방법에 의한 제조**
- [0094] 지방족 디아미노폴리실록산을 합성하는 방법은 질소 가스로 치환한 100 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 정제한 톨루엔 25 mL을 넣고 3-(아미노메틸)-3,5,5-트리메틸사이클로헥산아민 8.515 g (5.00 mmol)와 클로로트리메틸실레인 1.0864 g (10.0 mmol)을 넣고 5°C에서 30분간 반응시켰다. 이 용액에 트리메틸아민 0.5911 g (10.0 mmol)을 천천히 첨가하였다. 5°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 60°C까지 온도를 올려 24시간 동안 반응시킨 후 진공 건조하여 지방족 디아미노폴리실록산을 합성하였다.
- [0095] 질소 가스로 치환한 50-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈 10 mL을 넣고 1,2,3,4-싸이클로펜탄-테트라카복실릭 다이안하이드라이드 4.2028 g (2.00 mmol)과 위에서 합성된 지방족 디아미노폴리실록산(2.00 mmol)을 넣고 실온에서 24시간 반응시켰다.
- [0096] 합성된 폴리이미드-실록산을 증류수를 사용하여 재침전을 하였다. 그리고 여과 후 진공 건조하여 폴리아믹산을 합성하였다.
- [0097] 화학적 이미드화 방법으로는 이 용액에 5 mL의 아세트산하이드라이드와 3 mL의 피리딘을 넣고 170 °C에서 5시간 동안 환류시킨 후 상온까지 온도를 내린 후 과량의 얼음물을 사용하여 재침전을 하였다. 그리고 물 100 mL와 메틸알콜 100 mL로 세척 후 진공 건조하여 전지환식 폴리이미드를 합성하였다.
- [0098] 열적이미드화 방법으로는 합성된 폴리아믹산 용액을 250-300°C로 오븐 또는 핫플레이트로 단계별로 승온하여 12시간 동안 가열하는 방법을 사용하여 폴리이미드를 수득하였다.
- [0099] 합성된 중합체의 적외선흡수스펙트럼(도 5)에서는 1778 cm^{-1} 와 1714 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1368 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.
- [0100] **비교예 3 : 전지환식 폴리이미드의 *in-situ* 실릴레이션 방법에 의한 제조**

[0101] 질소 가스로 치환한 50-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 10 mL을 넣고 3-(아미노메틸)-3,5,5-트리메틸사이클로헥산아민 3.406 g (2.00 mmol)를 넣은 후 0 °C에서 클로로트리메틸실레인 0.43456 g (4.0 mmol)을 넣어준 후 2시간 동안 교반하였다. 그 후 1,2,3,4-싸이클로펜탄-테트라카복실릭 다이안하이드라이드 4.2028 g (2.00 mmol)을 넣고 실온에서 24시간 반응시켰다. 합성된 다이아미노폴리실록산을 증류수를 사용하여 재침전을 하였다. 그리고 여과 후 진공 건조하여 폴리아믹산을 합성하였다.

[0102] 화학적 이미드화로는 이 용액에 5 mL의 아세트안하이드라이드와 3 mL의 피리딘을 넣고 170 °C에서 5시간 동안 환류시킨 후 상온까지 온도를 내린 후 과량의 얼음물을 사용하여 재침전을 하였다. 그리고 물 100 mL와 메틸알콜 100 mL로 세척 후 진공 건조하여 전지환식 폴리아미드를 합성하였다.

[0103] 열적이미드화 방법으로는 합성된 폴리아믹산 용액을 250-300°C로 오븐 또는 핫플레이트로 단계별로 승온하여 12 시간 동안 가열하는 방법을 사용하여 폴리아미드를 수득하였다.

[0104] 합성된 중합체의 적외선흡수스펙트럼(도 6)에서는 1776 cm^{-1} 와 1714 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1367 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0105] **비교예 4 : 전지환식 폴리아미드의 메타-크레졸 합성방법에 의한 제조**

[0106] 질소 가스로 치환한 50 mL-2구 둥근바닥 플라스크에 메타-크레졸 10 mL 을 넣고 1,2,3,4-싸이클로펜탄-테트라카복실릭 다이안하이드라이드 4.2028 g (2.00 mmol)과 3-(아미노메틸)-3,5,5-트리메틸사이클로헥산아민 3.406 g (2.00 mmol)을 넣고 100 °C에서 12시간 150°C에서 4시간 그리고 200°C 48시간 동안 반응시켰다. 합성된 용액을 상온까지 온도를 내린 후 메타 크레졸 100 mL과 메틸알콜 100 mL로 세척과 필터를 한 후 60°C에서 진공 건조하여 전지환식 폴리아미드를 합성하였다.

[0107] 합성된 중합체의 적외선흡수스펙트럼(도 7)에서는 1773 cm^{-1} 와 1712 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1367 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

표 1

	실시예 1-1	실시예 1-2	실시예 2-1	실시예 2-2	실시예 2-3	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
이미드화 최고온도	135°C	135°C	135°C	135°C	160°C	135°C	300°C	300°C	300°C	250°C
반응시간	3시간	3시간	3시간	3시간	10분	3시간	36시간	36시간	36시간	72시간
촉매사용 유무	사용 안함	사용 안함	사용 안함	사용 안함	사용 안함	사용 안함	사용함	사용함	사용함	사용함
본산매 또는 용 매 종류	물	물	물	물	물	물	NMP	NMP	NMP	m-cresol
반응단계	1 step	1 step	1 step	1 step	1 step	1 step	2 step	4 step	2 step	1 step
합성된 폴리아미 드 열분 해온도	>500°C	>500°C	480°C	480°C	480°C	450°C	403°C	407°C	428°C	434°C
합성된 폴리아미 드 분자량 (GPC)	측정 불가	285941	302381	342514	304513	198726	3054	9567	78265	10213

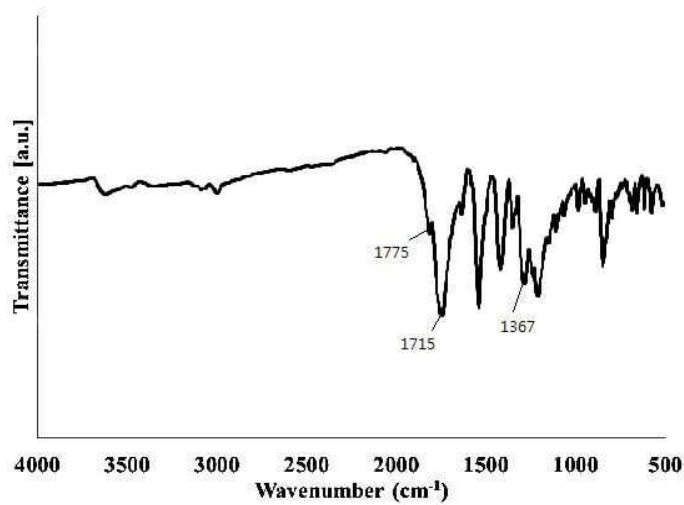
[0108]

[0109] 상기의 표 1에 나타내었듯이 본 발명의 실시예 1~3에서는 종래의 방법인 비교예 1~4에 비하여 이미드화 최고온도가 낮고, 반응시간이 짧으며, 반응단계가 적다. 또한 촉매와 유기용매를 사용하지 않고, 수중에서 반응이 진행되는 장점이 있다. 실시예 1~3에서 합성된 폴리이미드는 비교예 1~4에서 합성된 폴리이미드에 비하여 열분해온도가 높고, 분자량이 매우 큰 것으로 확인되었다.

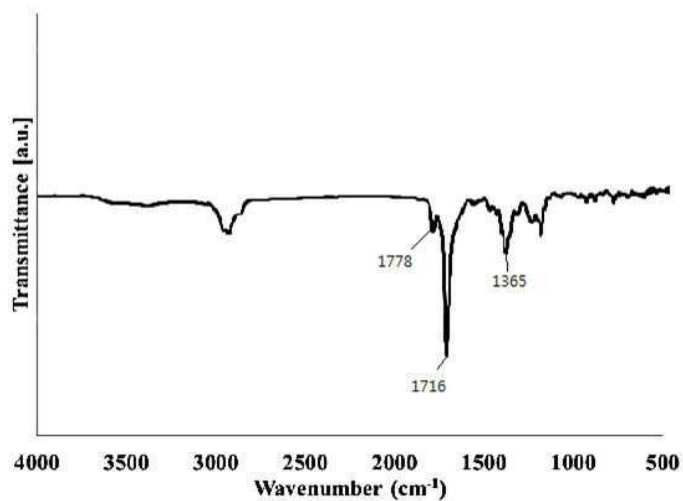
[0110] 따라서 본 발명의 폴리이미드 합성방법은 종래의 방법에 비하여 간편하고 친환경적이며, 본 발명의 방법으로 합성되는 폴리이미드는 종래의 합성방법으로 제조되는 폴리이미드에 비하여 분자량이 매우 높아 우수한 기계적 물성을 가지며 높은 열적특성을 가진다.

도면

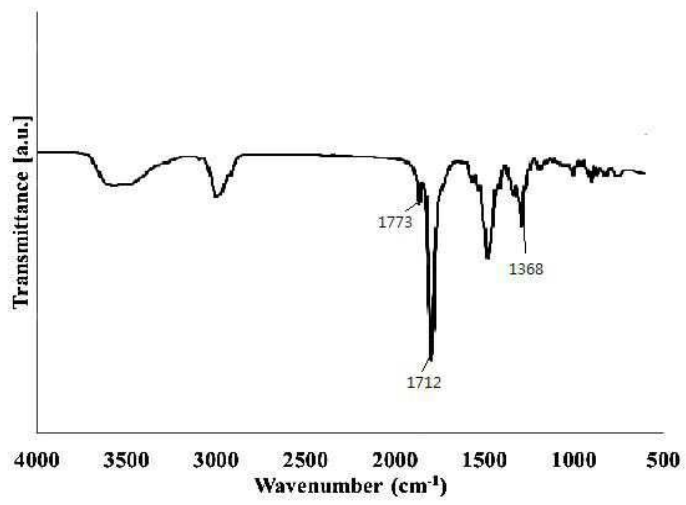
도면1



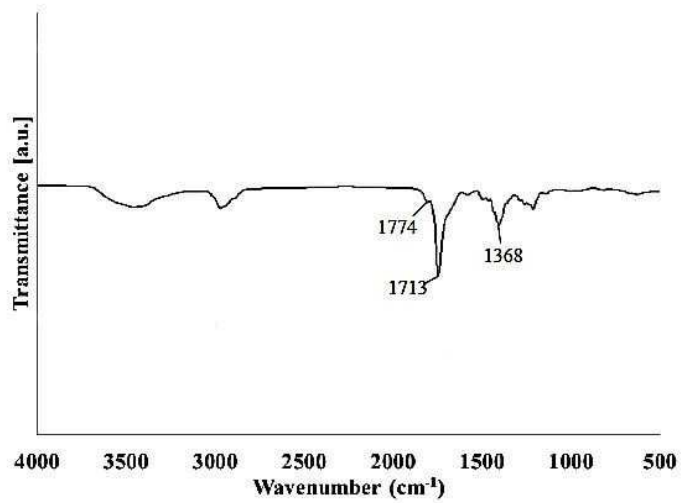
도면2



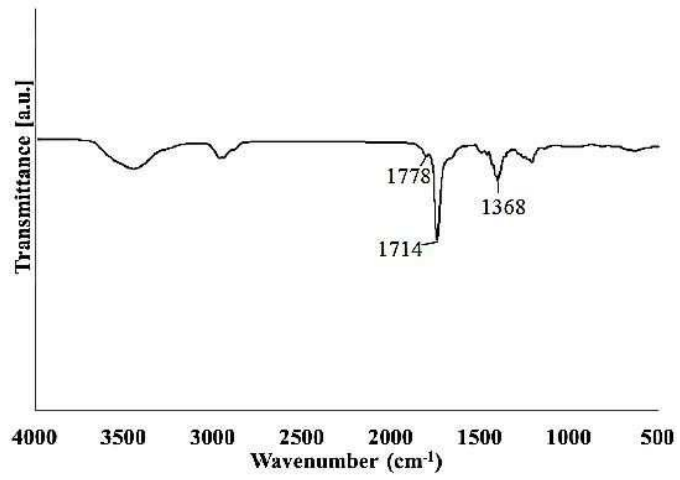
도면3



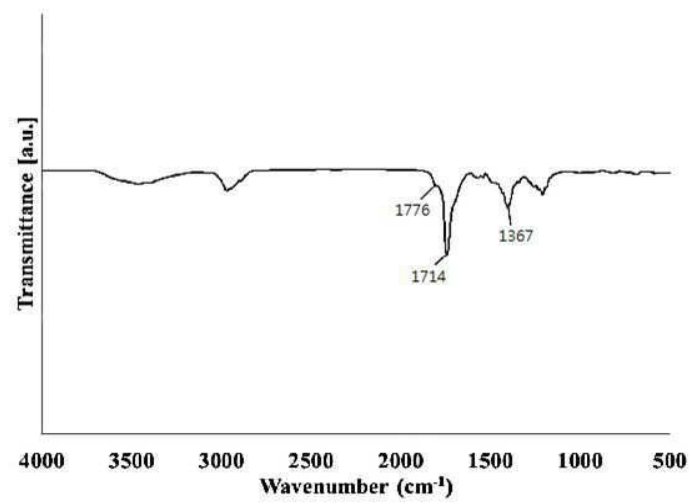
도면4



도면5



도면6



도면7

