



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0033009

(43) 공개일자 2016년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0123904

(22) 출원일자 2014년09월17일

심사청구일자 2014년09월17일

(71) 출원인

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

(72) 발명자

정찬문

강원도 원주시 관부면 시청로 264, 103동 801호
(원주더샵아파트)

유환철

경기도 남양주시 도농로 34, 109동 701호 (도농동, 부영아파트1단지)

이재희

서울특별시 양천구 목동동로 430, 606동 601호(목동, 목동신시가지아파트6단지)

(74) 대리인

특허법인미주

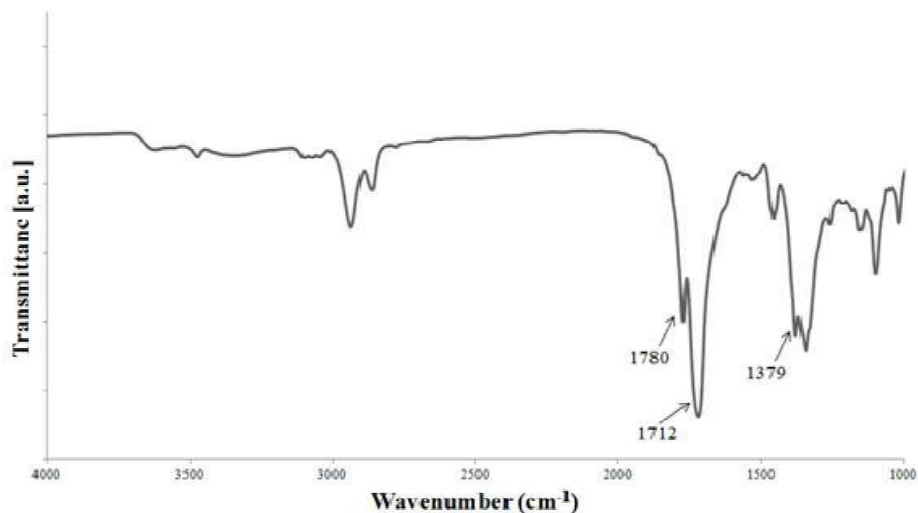
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 단량체의 염을 사용한 폴리이미드 성형품 제조방법

(57) 요약

본 발명은 a) 다이안하이드라이드 및 다이아민 단량체 염 또는 상기 단량체 염의 용액을 성형 장치에 주입 또는 도포하는 단계; 및 b) 상기 단량체 염 또는 단량체 염의 용액을 가열하여 이미드화시킵고 동시에 성형하여 폴리이미드 성형품을 제조하는 단계;를 포함하는 폴리이미드 성형품 제조방법에 관한 것으로서, 상기 방법에 따르면 다이안하이드라이드 및 다이아민 단량체 염 또는 상기 단량체 염의 용액으로부터 폴리이미드 성형품을 직접 제조할 수 있게 되므로, 제조 단계가 간단하고, 비용이 절감되며, 상기 방법에 따라 제조된 폴리이미드 성형품은 종래의 방법에 따라 제조된 폴리이미드 성형품 대비 높은 분자량을 가지므로, 우수한 열 안정성 및 기계적 물성을 가진다.

대표도 - 도3



명세서

청구범위

청구항 1

- a) 다이안하이드라이드 및 다이아민 단량체 염 또는 상기 단량체 염의 용액을 성형 장치에 주입 또는 도포하는 단계; 및
- b) 상기 단량체 염 또는 단량체 염의 용액을 가열하여 이미드화시킴과 동시에 성형하여 폴리이미드 성형품을 제조하는 단계;를 포함하는 폴리이미드 성형품 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 다이안하이드라이드는 치환 또는 비치환된 1종 이상의 다이안하이드라이드이고, 상기 다이아민은 치환 또는 비치환된 1종 이상의 다이아민인 폴리이미드 성형품 제조방법.

청구항 3

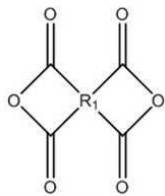
제 2 항에 있어서,

상기 다이안하이드라이드는 방향족 또는 지방족 다이안하이드라이드인 폴리이미드 성형품 제조방법.

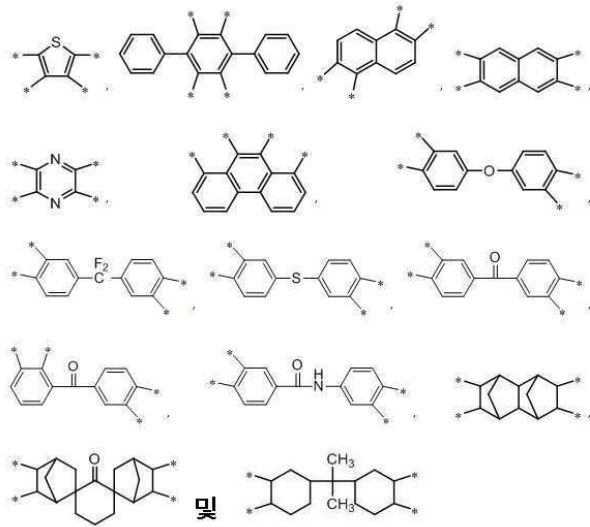
청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 다이안하이드라이드는 하기의 화학식 1의 다이안하이드라이드인 폴리이미드 성형품 제조방법:



<화학식 1>



로 이루어지는 군에서 선택된다).

청구항 5

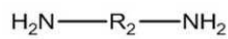
제 2 항에 있어서,

상기 다이아민은 방향족 또는 지방족 다이아민인 폴리이미드 성형품 제조방법.

청구항 6

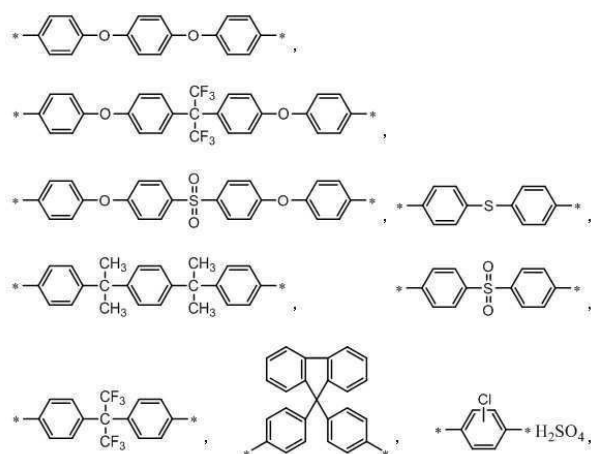
제 5 항에 있어서,

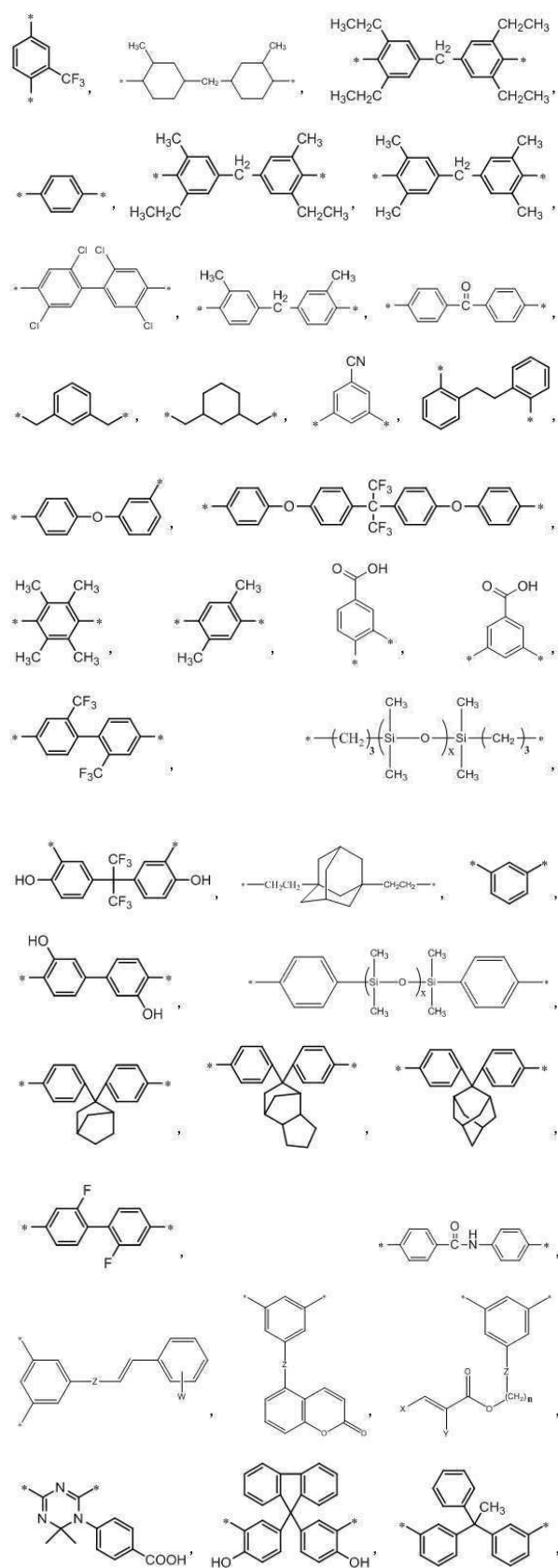
상기 다이아민은 하기의 화학식 2의 다이아민인 폴리이미드 성형품 제조방법:

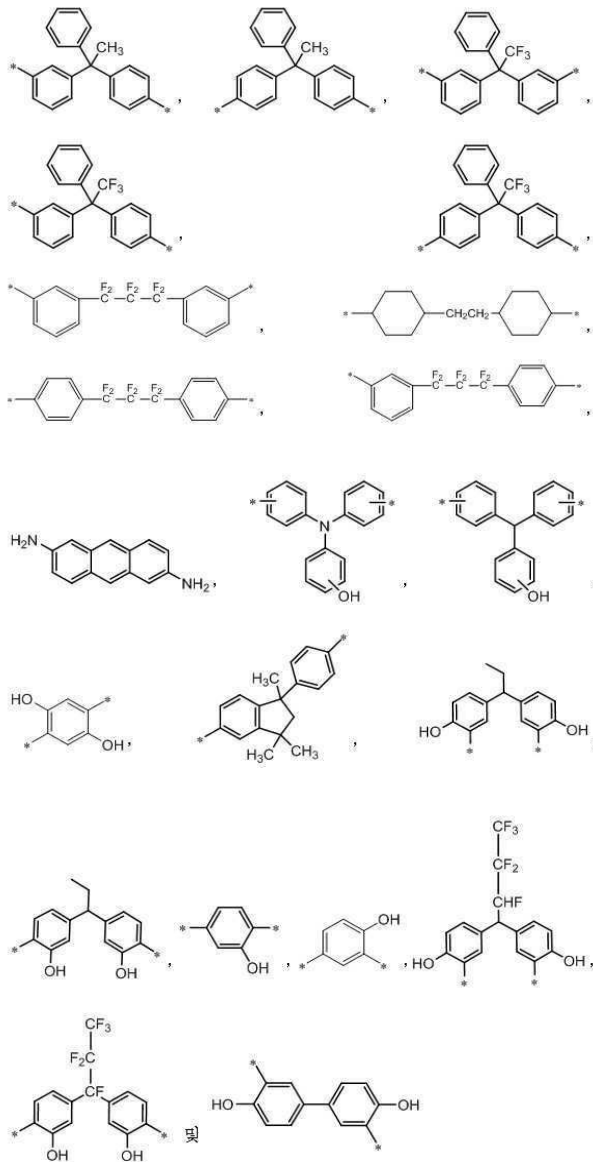


<화학식 2>

(상기 화학식 2에서 R₂는 아래의 화합물







로 이루어지는 군에서 선택된다. 한편, 상기 x 는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n 은 1 내지 20 범위의 자연수이며, W, X, Y는 각각 탄소수 1 내지 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택된다).

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 a) 단계에서 단량체 염 용액 내의 단량체 염은 전체 용액 중량 대비 1 내지 90wt%인 폴리이미드 성형품 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 단량체 염 용액의 용매는 물 또는 유기용매이고,

상기 물은 증류수, 탈이온수 및 수돗물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이며,

상기 유기용매는 *N*-메틸-2-피롤리돈, *N,N*-다이메틸아세트아미드, *N,N*-다이메틸포름아미드, *N*-비닐피롤리돈, *N*-메틸카프로락탐, 디메틸술폭시드, 테트라메틸요소, 피리딘, 디메틸술포, 헥사메틸술폭시드, 메타-크레졸, 감마-

부티로락톤, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 에틸카르비톨 아세테이트, 부틸카르비톨 아세테이트, 에틸렌글리콜, 젯산에틸, 젯산부틸, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 헥산(노말헥산, 이소헥산, 시클로헥산), 펜탄, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메탄올, 에탄올, 프로판올(노말프로판올, 이소프로판올), 부탄올(노말-, 이소-, 터셔리-), 시클로헥사놀, 옥탄올, 벤질알콜, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 초산메틸, 초산에틸, 디에틸에테르, 이소프로필에테르, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 다이옥세인, 디에틸포름아미드, 설포레인, 개미산, 초산, 프로피온산, 아세트나이트라일 및 테트랄린으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종의 단일 용매 또는 2종 이상의 혼합 용매인 폴리이미드 성형품 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 b) 단계는 150 내지 450℃의 온도 범위로 가열하여 진행되는 폴리이미드 성형품 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 b) 단계는 0 초과 1000 bar 미만의 압력 조건에서 진행되는 폴리이미드 성형품 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 b) 단계는 10분 내지 3일 동안 진행되는 폴리이미드 성형품 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 b) 단계에서 단량체 염 또는 단량체 염 용액은 열 처리, 열풍 처리, 코로나 처리, 고주파 처리, 자외선 처리, 적외선 처리 및 레이저 처리로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 처리 방법으로 가열하여 이미드화하는 폴리이미드 성형품 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 b) 단계에서 단량체 염 또는 단량체 염 용액은 이미드화와 동시에,

용융 가공, 증공 가공, 캘린더 가공 및 소결법을 포함하는 필름 가공;

캐스팅, 적층법, 압축 성형, 사출 성형, 증공 성형, 회전 성형, 열 성형 및 슬러시 성형을 포함하는 성형품 가공; 및

습식 방사, 건식 방사 및 용융 방사를 포함하는 섬유 가공;으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 가공 방법으로 제조되는 폴리이미드 성형품 제조방법.

청구항 14

제 1 항의 방법에 따라 제조된 폴리이미드 성형품으로서, 상기 폴리이미드 성형품의 수평균분자량은 50,000 내지 1,500,000 인 폴리이미드 성형품.

청구항 15

제 14 항의 폴리이미드 성형품은 폴리이미드 필름, 고내열성 엔지니어링 플라스틱, 접착제, 테이프, 섬유, 액정 배향막, 층간 절연체, 코팅막 수지, 인쇄회로 기판 및 플렉서블 디스플레이 기판 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용도로 사용되는 폴리이미드 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 단량체의 염을 사용한 폴리이미드 성형품 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리이미드 등의 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.

[0003] 상기 고내열성 고분자 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 이르기 까지 고기능성 고분자 재료로 각광받고 있다.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] 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 무수아세트산등의 산무수물로 대표되는 화학탈수제와 피리딘등의 3급 아민류로 대표되는 이미드화 촉매를 투입하여 160℃이상에서 가열하는 방법이다. 한편 열적 이미드화 방법은 전구체인 폴리아믹산 용액을 기판에 도포하고 용매를 증발시킨 후 화학탈수제 및 촉매 없이 250 내지 350℃로 가열하는 방법이다.

[0007] 상기한 바와 같이 종래의 폴리이미드 합성 방법을 거쳐 폴리이미드 성형품을 제작하는 것은 폴리이미드를 얻기까지의 매우 복잡한 단계를 거치는 문제점 및 사용되는 탈수제 및 촉매로 인해 높은 비용이 소모된다는 문제점이 있었다. 또한 사용된 유기 용제의 잔류로 인하여 최종적으로 제조된 성형품에서 문제점이 발생할 수도 있다.

[0008] 이에, 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산 바니시를 성형장치에 주입, 또는 도포하여 이미드화와 동시에 폴리이미드 성형품을 제작하는 방법이 개발되었다. 하지만 이렇게 제작된 폴리이미드 성형품은 낮은 이미드화율로 인해 성형품 자체의 기계적 물성이 떨어지고, 이미드화율을 높이기 위해서는 높은 온도를 필요로 하게 되므로 기존의 단점을 해결하기 어려운 문제점이 존재한다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) Macromolecules 1994, 27, 4101-4105 Kazuo Itoya, Yoshihiro Kumagai, Masa-aki Kakimoto, and Yoshio Imai High-pressure Synthesis of Aliphatic Polyimides via Salt Monomers Composed of Aliphatic Diamines and Oxydiphthalic Acid.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명에서는 다이안하이드라이드 및 다이아민 단량체 염 또는 상기 단량체 염의 용액으로부터 간단하게 폴리이미드 필름을 비롯한 폴리이미드 성형품을 제조할 수 있게 하는 단량체의 염을 사용한 폴리이미드 성형품 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일실시예에서는, a) 다이안하이드라이드 및 다이아민 단량체 염

또는 상기 단량체 염의 용액을 성형 장치에 주입 또는 도포하는 단계; 및 b) 상기 단량체 염 또는 단량체 염의 용액을 가열하여 이미드화시킴과 동시에 성형하여 폴리이미드 성형품을 제조하는 단계;를 포함하는 폴리이미드 성형품 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명의 또 다른 일실시예에서는, 상기 방법에 따라 제조된 폴리이미드 성형품으로서, 수평균분자량은 50,000 내지 1,500,000 인 폴리이미드 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 다이안하이드라이드 및 다이아민 단량체 염 또는 상기 단량체 염의 용액으로부터 폴리이미드 성형품을 직접 제조할 수 있게 되므로, 제조 단계가 간단하고, 비용이 절감된다.

[0014] 한편, 본 발명에 따르면 전방향족 폴리이미드, 부분지방족 폴리이미드 및 전지방족 폴리이미드 성형품을 모두 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0015] 한편, 본 발명에 따라 제조되는 폴리이미드 성형품은 종래의 방법에 따라 제조된 폴리이미드 성형품 대비 높은 분자량을 가지므로, 우수한 열 안정성 및 기계적 물성을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 4,4'-옥시다이프탈릭 안하이드라이드와 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록실페닐)헥사플루오로프로판 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에 따른 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(2-메틸사이클로헥사민) 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 3에 따른 싸이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-옥시다이아닐린 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 4에 따른 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(싸이클로헥실아민) 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 5에 따른 4,4'-바이프탈릭 안하이드라이드와 4,4'-옥시다이아닐린 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 6에 따른 피로메탈릭 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(2-메틸사이클로헥사민) 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 7에 따른 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 2,2'-비스(트리플로로메틸)벤지딘 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예 8에 따른 싸이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(싸이클로헥실아민) 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 비교예 1에 따른 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(싸이클로헥실아민) 폴리아믹산 염의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 비교예 2에 따른 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(싸이클로헥실아민) 폴리아믹산 염의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 비교예 3에 따른 4,4'-옥시다이프탈릭 안하이드라이드와 4,4'-옥시다이아닐린 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명의 비교예 4에 따른 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(싸이클로헥실아민) 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 다이안하이드라이드 및 다이아민 단량체 염 또는 상기 단량체 염의 용액으로부터 간단하게 폴리이미드 필름을 비롯한 폴리이미드 성형품을 제조할 수 있게 하는 단량체의 염을 사용한 폴리이미드 성형품 제조방법에 관한 것이다.

[0018] 상기 폴리이미드 성형품 제조방법에 따르면 다이안하이드라이드 및 다이아민 단량체 염 또는 상기 단량체 염의 용액으로부터 폴리이미드 성형품을 직접 제조할 수 있게 되므로, 제조 단계가 간단하고, 비용이 절감된다. 또한, 본 발명에 따르면 전방향족 폴리이미드, 부분지방족 폴리이미드 및 전지방족 폴리이미드 성형품을 모두 제조할 수 있는 장점이 있다. 한편, 본 발명에 따라 제조되는 폴리이미드 성형품은 종래의 방법에 따라 제조된 폴리이미드 성형품 대비 높은 분자량을 가지므로, 우수한 열 안정성 및 기계적 물성을 가진다.

[0019] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

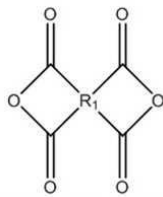
[0020] 폴리이미드 성형품 제조

[0021] 본 발명의 목적을 달성하기 위한 일실시예에서, a) 다이안하이드라이드 및 다이아민 단량체 염 또는 상기 단량체 염의 용액을 성형 장치에 주입 또는 도포하는 단계; 및 b) 상기 단량체 염 또는 단량체 염 용액을 가열하여 이미드화시킴과 동시에 성형하여 폴리이미드 성형품을 제조하는 단계;를 포함하는 폴리이미드 성형품 제조방법을 제공한다.

[0022] 우선 다이안하이드라이드(dianhydride) 및 다이아민(diamine) 단량체 염 또는 상기 단량체 염의 용액을 성형 장치에 주입 또는 도포한다(단계 a).

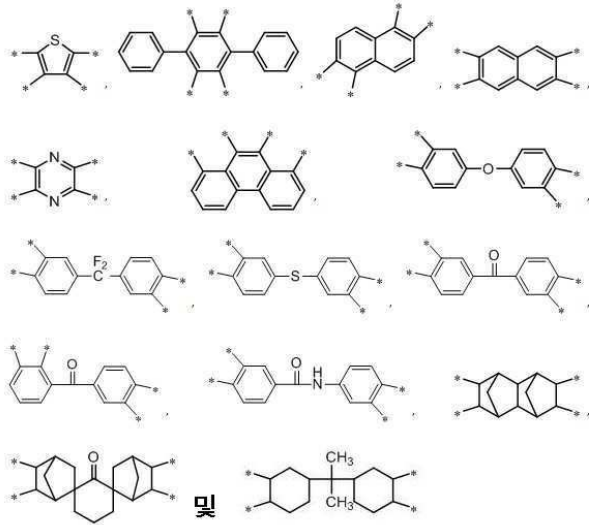
[0023] 본 발명의 일실시예에서, 상기 다이안하이드라이드는 치환 또는 비치환된 1종 이상의 다이안하이드라이드일 수 있으며, 상기 다이안하이드라이드는 방향족 또는 지방족일 수 있다.

[0024] 한편, 본 발명의 일실시예에서 상기 다이안하이드라이드는 하기의 화학식 1의 다이안하이드라이드일 수 있다.



[0025]

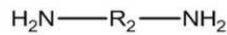
[0026] <화학식 1>



로 이루어지는 군에서 선택된다.)

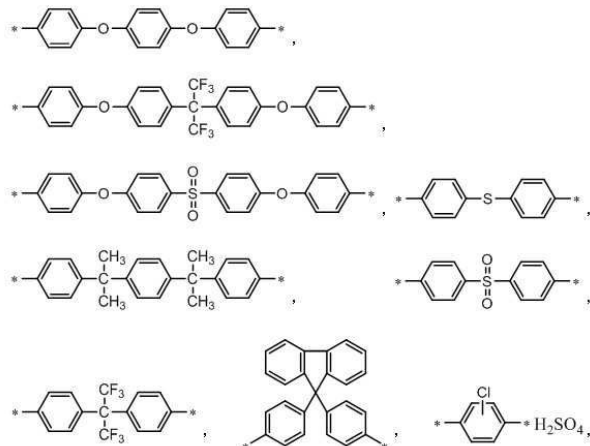
본 발명의 일실시예에서, 상기 다이아민은 치환 또는 비치환된 1종 이상의 다이아민일 수 있으며, 상기 다이아민은 방향족 또는 지방족일 수 있다.

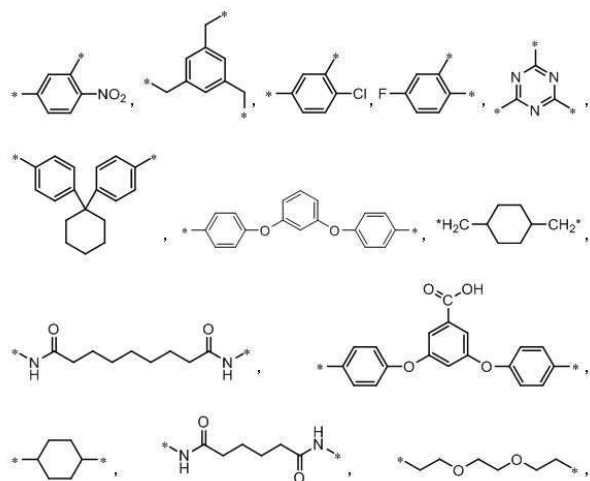
한편, 본 발명의 일실시예에서 상기 다이아민은 하기의 화학식 2의 다이아민일 수 있다.



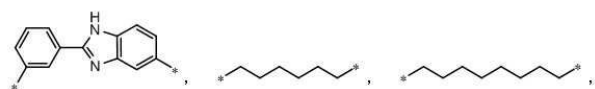
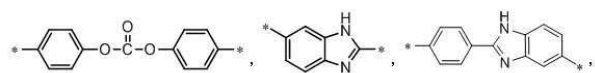
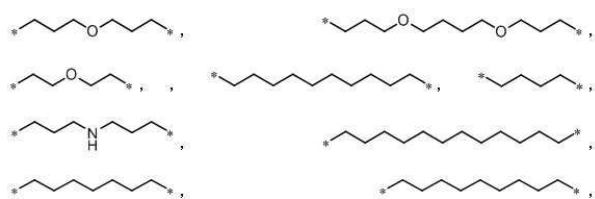
<화학식 2>

(상기 화학식 2에서 R₂는 아래의 화합물

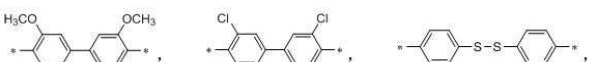
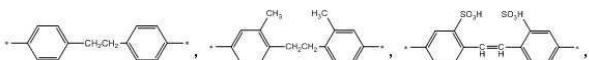
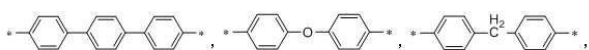
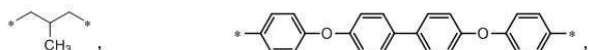
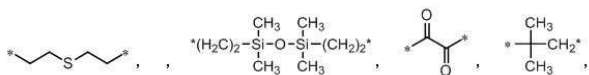




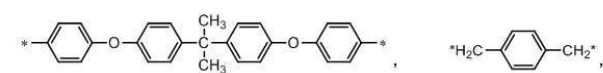
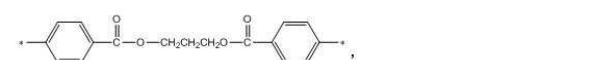
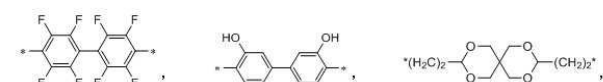
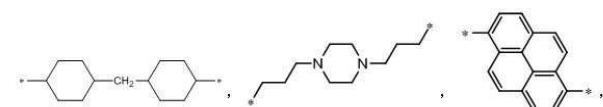
[0039]



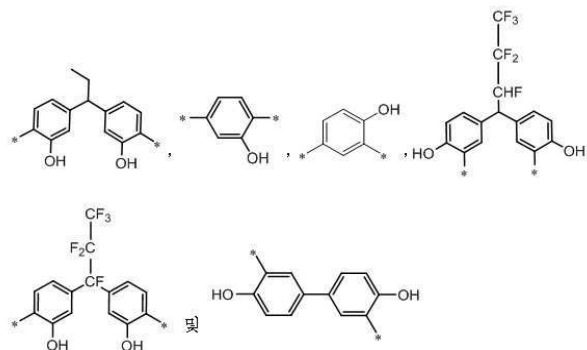
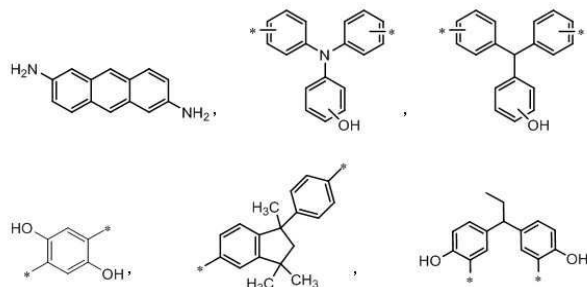
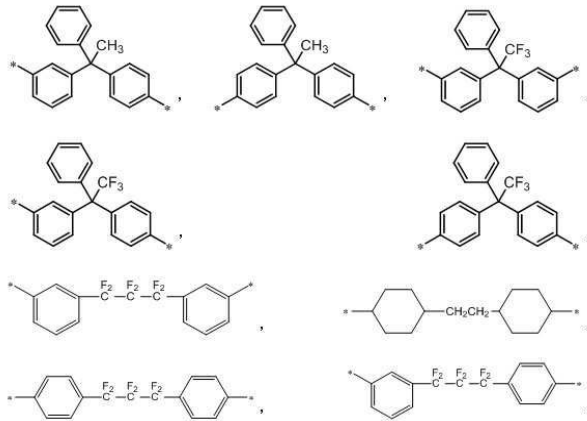
[0040]



[0041]



[0042]



[0050] 로 이루어지는 군에서 선택된다. 한편, 상기 x는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n은 1 내지 20 범위의 자연수이며, W, X, Y는 각각 탄소수 1 내지 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택된다.)

[0051] 한편, 상기 a) 단계에서 단량체 염이 녹아있는 단량체 염의 용액의 용매는 물 또는 유기용매일 수 있다.

[0052] 본 발명의 일실시예에서, 상기 물은 증류수, 탈이온수 및 수돗물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0053] 한편, 본 발명의 일실시예에서, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아미드, N,N-다이메틸포름아미드, N-비닐피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 디메틸술폭시드, 테트라메틸요소, 피리딘, 디메틸술포, 헥사메틸술폭시드, 메타-크레졸, 감마-부티로락톤, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 에틸카르비톨 아세테이트, 부틸카르비톨 아세테이트, 에틸렌글리콜, 젯산에틸, 젯산부틸, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 헥산(노말헥산, 이소헥산, 시클로헥산), 펜탄, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메탄올, 에탄올, 프로판올(노말프로판올, 이소프로판올), 부탄올(노말-, 이소-, 터셔리-), 시클로헥사놀, 옥탄올, 벤질알콜, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 초산메틸, 초산에틸, 디에틸에테르, 이소프로필에테르, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 다이옥세인, 디에틸포름아미드, 설포레인, 개미산, 초산, 프로피온산, 아세트나이트라일 및 테트라

린으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종의 단일 용매 또는 2종 이상의 혼합 용매일 수 있다.

[0054] 상기 단량체 염 또는 단량체 염의 용액을 주입 또는 도포하는 성형 장치는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 장치일 수 있으며 목적하는 성형품의 종류에 따라 달라질 수 있되, 이미드화 반응을 동시에 수행할 수 있는 것이어야 한다.

[0055] 다음으로, 상기 성형 장치에 주입 또는 도포된 단량체 염 또는 단량체 염의 용액을 가열하면 이미드화와 동시에 폴리이미드 성형품이 제조되게 된다(단계 b).

[0056] 한편, 상기 b) 단계는 150 내지 450℃ 온도 범위로 가열하여 진행할 수 있으며, 보다 상세하게는 200 내지 400℃ 온도 범위로 가열하여 진행할 수 있다. 상기 b) 단계의 온도가 150℃ 미만인 경우 이미드화 반응이 진행되지 않으며, 450℃ 초과인 경우에는 단량체 또는 고분자 자체의 열분해가 발생할 수 있다.

[0057] 한편, 상기 b) 단계는 0 초과 1000bar 미만의 압력 조건에서 진행될 수 있다. 보다 상세하게는 0 초과 내지 500bar 의 압력 조건에서 진행될 수 있다. 상기 b) 단계에서 1000bar 이상의 압력이 걸리는 경우, 성형 장치(반응 용기)의 손상을 초래할 수 있다.

[0058] 한편, 상기 b) 단계는 10분 내지 3일 동안 진행될 수 있다. 보다 상세하게는 1시간 내지 48시간 동안 반응이 진행될 수 있다. 반응 시간이 10분 미만인 경우 반응이 잘 진행되지 않는 문제점이 있으며, 3일을 초과하는 경우에는 공정비용이 지나치게 증가할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일실시예에서, 상기 b) 단계의 성형 장치 내에 주입 또는 도포된 단량체 염 또는 단량체 염 용액에는 열 처리, 열풍 처리, 코로나 처리, 고주파 처리, 자외선 처리, 적외선 처리 및 레이저 처리로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 처리 방법으로 가열하여 이미드화 반응을 진행시키게 된다.

[0060] 한편, 본 발명의 일실시예에서, 상기 b) 단계의 이미드화 반응과 동시에 용융 가공, 중공 가공, 캘린더 가공 및 소결법을 포함하는 필름 가공; 캐스팅, 적층법, 압축 성형, 사출 성형, 중공 성형, 회전 성형, 열 성형 및 슬러시 성형을 포함하는 성형품 가공; 및 습식 방사, 건식 방사 및 용융 방사를 포함하는 섬유 가공;으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 가공 방법으로 가공하여, 폴리이미드 성형품을 제조하게 된다.

[0061] 한편, 본 발명의 일실시예에서, 상기 제조된 폴리이미드 성형품은 폴리이미드 필름, 고내열성 엔지니어링 플라스틱, 접착제, 테이프, 섬유, 액정 배향막, 층간 절연체, 코팅막 수지, 인쇄회로 기판 및 플렉서블 디스플레이 기판으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용도로 사용될 수 있다.

[0062] 상기 설명한 바와 같은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 폴리이미드 성형품은 종래의 방법에 따라 제조된 폴리이미드 성형품 대비 높은 분자량을 가지므로, 우수한 열 안정성 및 기계적 물성을 가진다. 상기 폴리이미드 성형품은 우주, 항공, 전기/전자, 반도체, 투명/유연 디스플레이, 액정 배향막, 자동차, 정밀기기, 패키징, 의료용 소재, 분리막, 연료전지, 2차전지 등 광범위한 산업분야에 이용될 수 있다.

[0063] 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.

[0064] 실시예

[0065] 실시예 1: 전 방향족 폴리이미드 성형품 제조

[0066] 4,4'-옥시다이프탈릭 안하이드라이드와 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록실페닐)헥사플루오로프로판의 반응을 통해 얻은 단량체 염 5g을 압축성형용기에 넣고 200℃에서 8시간 동안 이미드화와 동시에 전 방향족 폴리이미드 성형품을 제조하였다.

[0067] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 1)에서는 1783cm⁻¹와 1709cm⁻¹에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1381cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0068] 실시예 2: 부분 지방족 폴리이미드 성형품 제조

[0069] 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(2-메틸사이클로헥사민)의 단량체 염 5g을 에탄올 15g에 녹여 20wt% 단량체 염 용액을 제조하였다.

[0070] 다음으로 상기 단량체 염 용액을 소다유리에 회전도포하고 대기조건에서 250℃에서 24시간 동안 가열하여 부분 지방족 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0071] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 2)에서는 1780cm⁻¹와 1703cm⁻¹에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1379cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0072] 실시예 3: 부분 지방족 폴리이미드의 제조

[0073] 싸이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-옥시다이아닐린의 반응을 통해 얻은 단량체 염 5g을 압축성형용기에 넣고 250℃에서 24시간 동안 이미드화와 동시에 부분 지방족 폴리이미드성형품을 제조하였다.

[0074] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 3)에서는 1780cm⁻¹와 1712cm⁻¹에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1379cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0075] 실시예 4: 전 지방족 폴리이미드의 제조

[0076] 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드 2.242g (0.01mol)와 4,4'-메틸렌비스(싸이클로헥실아민)의 반응을 통해 얻은 25wt%의 단량체 염용액 20g을 소다유리에 회전도포하고 대기조건에서 400℃에서 18시간 동안 가열하여 전 지방족 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0077] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 4)에서는 1785cm⁻¹와 1707cm⁻¹에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1380cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0078] 실시예 5: 전 방향족 폴리이미드의 제조

[0079] 4,4'-(바이프탈릭 안하이드라이드)와 4,4'-옥시다이아닐린의 반응을 통해 얻은 단량체 염 5g을 압축성형용기에 넣고 350℃에서 6시간 동안 이미드화와 동시에 전 방향족 폴리이미드성형품을 제조하였다.

[0080] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 5)에서는 1785cm⁻¹와 1711cm⁻¹에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1379cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0081] 실시예 6: 부분 지방족 폴리이미드의 제조

[0082] 피로메탈릭 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(2-메틸사이클로헥사민)의 반응을 통해 얻은 단량체 염 5g을 압축성형용기에 넣고 350℃에서 12시간 동안 이미드화와 동시에 부분 지방족 폴리이미드성형품을 제조하였다.

[0083] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 6)에서는 1785cm⁻¹와 1709cm⁻¹에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1388cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0084] 실시예 7: 부분 지방족 폴리이미드의 제조

[0085] 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 2,2'-비스(트리플로로메틸)벤지딘의 반응을 통해

얻은 25wt%의 단량체 염용액 20g을 소다유리에 회전도포하고 300℃에서 24시간 동안 가열하여 부분 지방족 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0086] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 7)에서는 1779cm^{-1} 와 1711cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1383cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0087] 실시예 8: 전 지방족 폴리이미드의 제조

[0088] 싸이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(싸이클로헥실아민)의 단량체 염 5g을 증류수 15g에 녹여 20wt% 단량체 염 용액을 합성하였다.

[0089] 다음으로 상기 염용액을 소다유리에 회전도포하고 280℃에서 24시간 동안 가열하여 전 지방족 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0090] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 8)에서는 1779cm^{-1} 와 1713cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1371cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

[0091] 비교예 1: 전 지방족 폴리이미드 성형품 제조

[0092] 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(싸이클로헥실아민)의 단량체 염 5g을 압축성형용기에 넣은 후 150℃에서 1분 반응시켰으나 폴리이미드 생성반응이 충분히 진행되지 않아 전 지방족 폴리이미드 성형품을 제조할 수 없었다.

[0093] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 9)에서는 전형적인 폴리이미드에서 확인할 수 있는 1787cm^{-1} 에서의 이미드기의 C=O 흡수띠가 관찰되지 않았다.

[0094] 비교예 2: 전 지방족 폴리이미드 성형품 제조

[0095] 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(싸이클로헥실아민)의 단량체 염 5g을 증류수 20g에 용해시켜 단량체 염 용액을 얻었다.

[0096] 다음으로 상기 용액을 감압오븐을 사용하여 80℃에서 24시간 반응시켰으나 폴리이미드 생성반응이 충분히 진행되지 않아 전 지방족 폴리이미드 필름을 제조할 수 없었다.

[0097] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 11)에서는 전형적인 폴리이미드에서 확인할 수 있는 1787cm^{-1} 에서의 이미드기의 C=O 흡수띠가 관찰되지 않았다.

[0098] 비교예 3: 전 방향족 폴리이미드의 제조

[0099] 질소 가스로 치환한 100-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 N-메틸-2-피롤리돈 45 mL을 넣고 4,4'-옥시다이프탈릭 안하이드라이드 3.102g (0.01mol)와 4,4'-옥시디아닐린 2.002g (0.01mol)을 넣은 후 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.

[0100] 다음으로 상기 혼합물을 물을 사용하여 재침전을 하였다. 중력 여과 후 물 100mL와 메탄올 100mL로 세척 후 진공 건조하여 건조된 폴리아믹산을 얻었다.

[0101] 다음으로 상기 폴리아믹산 5g을 N-메틸-2-피롤리돈 15g에 용해시켜 폴리아믹산 용액을 합성하였다.

[0102] 다음으로 상기 폴리아믹산 용액을 소다유리에 회전도포하여 대기조건 하 350℃에서 24시간 가열하여 전 방향족 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0103] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 11)에서는 1788cm^{-1} 와 1709cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠,

1388cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

비교예 4: 전 지방족 폴리이미드의 제조

질소 가스로 치환한 100-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 N-메틸-2-피롤리돈 40 mL을 넣고 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이아나하이드라이드 2.242g (0.01mol)와 4,4'-메틸렌비스(싸이클로헥실아민) 2.002g (0.01mol)을 넣은 후 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.

다음으로 상기 혼합물을 물을 사용하여 재침전을 하였다. 중력 여과 후 물 100mL와 메탄올 100mL로 세척 후 진공 건조하여 건조된 폴리아믹산을 얻었다.

화학적 이미드화 방법으로는 폴리아믹산을 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시키고 상기 용액에 5mL의 아세트안하이드라이드와 3mL의 피리딘을 넣고 170℃에서 5시간 동안 환류시킨 후 상온까지 온도를 내린 후 과량의 얼음물을 사용하여 재침전을 하였다. 그리고 물 100mL와 메틸알콜 100mL로 세척 후 진공 건조하여 전 지방족 폴리이미드를 합성하였다.

열적 이미드화 방법으로는 상기 건조된 폴리아믹산을 250 ~ 300℃로 오븐 또는 핫플레이트로 단계별로 승온하여 12시간 가열하는 방법을 사용하여 전 지방족 폴리이미드를 얻었다.

다음으로 상기 폴리이미드 5g을 N-메틸-2-피롤리돈 15g에 용해시켜 폴리이미드 용액을 얻었다.

다음으로 상기 폴리이미드 용액을 소다유리에 회전도포하여 대기조건 하 200℃에서 24시간 가열하여 전 지방족 폴리이미드 필름을 제조하였으나 균열이 발생하였다.

상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 12)에서는 1781cm⁻¹와 1714cm⁻¹에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1379cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다.

표 1

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
폴리이미드 종류	전 지방족	부분 지방족	부분 지방족	전 지방족	전 지방족	부분 지방족	부분 지방족	전 지방족	전 지방족	전 지방족	전 지방족	전 지방족
사용된 단량체 염의 상태	단량체 염 고체	단량체 염 용액	단량체 염 고체	단량체 염 용액	단량체 염 고체	단량체 염 고체	단량체 염 고체	단량체 염 용액	단량체 염 고체	단량체 염 용액	-	-
단량체 염 용매	-	에탄올	-	물	-	-	-	물	-	-	-	-
이미드화 반응시간	8시간	24시간	12시간	18시간	8시간	12시간	12시간	18시간	1분	24시간	24시간	12/5시간
이미드화 반응온도	200℃	250℃	180℃	400℃	350℃	350℃	200℃	250℃	150℃	80℃	350℃	170/250℃
이미드화 압력	대기압							0bar (감압)	대기압	0bar (감압)	대기압	대기압
촉매사용유무	사용안함											사용
성형방식	단량체 염을 이미드화하고 동시에 성형	단량체 염 용액을 이미드화하고 동시에 성형	단량체 염 용액을 이미드화하고 동시에 성형	단량체 염 용액을 이미드화하고 동시에 성형	단량체 염 용액을 이미드화하고 동시에 성형	단량체 염 용액을 이미드화하고 동시에 성형	단량체 염 용액을 이미드화하고 동시에 성형	단량체 염 용액을 이미드화하고 동시에 성형	단량체 염 용액을 이미드화하고 동시에 성형	단량체 염 용액을 이미드화하고 동시에 성형	폴리아믹산을 성형	폴리이미드를 성형
폴리이미드 용액 제조에 사용된 용매	-						NMP	NMP	-	-	NMP	NMP
성형수단	압축성형	필름가공	압축성형	필름가공	압축성형	압축성형	필름가공	필름가공	압축성형	필름가공	필름가공	필름가공
합성된 폴리이미드 분자량	705,237	421,578	557,873	834,843	658,149	348,475	413,158	457,349	<10,000	<10,000	45,432	<10,000
합성된 폴리이미드의 열분해온도	>500℃	430℃	420℃	480℃	>500℃	490℃	440℃	460℃	180℃	170℃	>500℃	380℃
폴리이미드의 유기 용매에 대한 용해도	안 녹음	잘 녹음	잘 녹음	잘 녹음	안 녹음	잘 녹음	잘 녹음	잘 녹음	안 녹음	잘 녹음	잘 녹음	잘 녹음

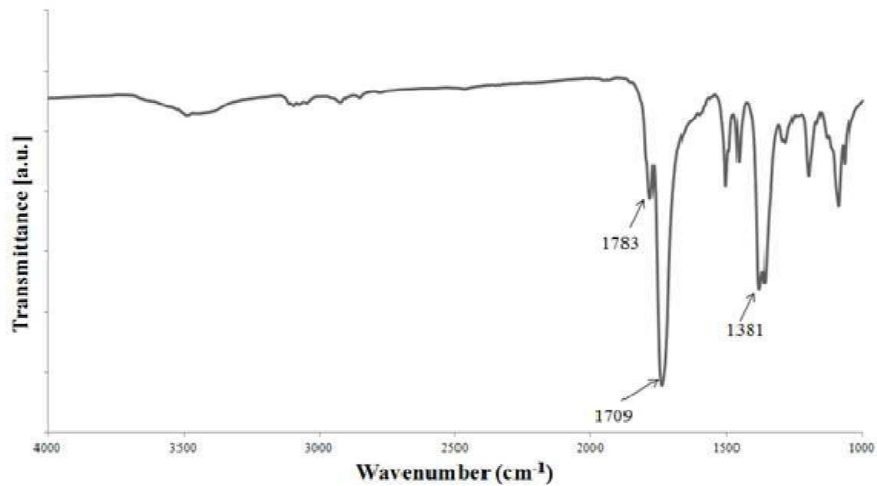
상기 표 1에서 확인할 수 있듯이 실시예 1 내지 8에서는 단량체 염 또는 염 용액을 사용하여 180 내지 400℃ 온도 범위에서 8시간 내지 24시간 범위 내에서 이미드화와 동시에 성형품이 제조되었다. 상기의 실시예에서 보는 바와 같이 종래의 폴리이미드 성형품 제조방법에 비하여 감소된 제조단계로 폴리이미드 성형품의 제조가 가능하였으며 상기 폴리이미드 성형품은 높은 분자량을 지니는 것을 확인할 수 있었다.

이에 비하여 비교예 1과 비교예 2에서는 단량체 염의 반응을 통해 얻은 염 또는 염 용액을 150℃ 미만의 온도,

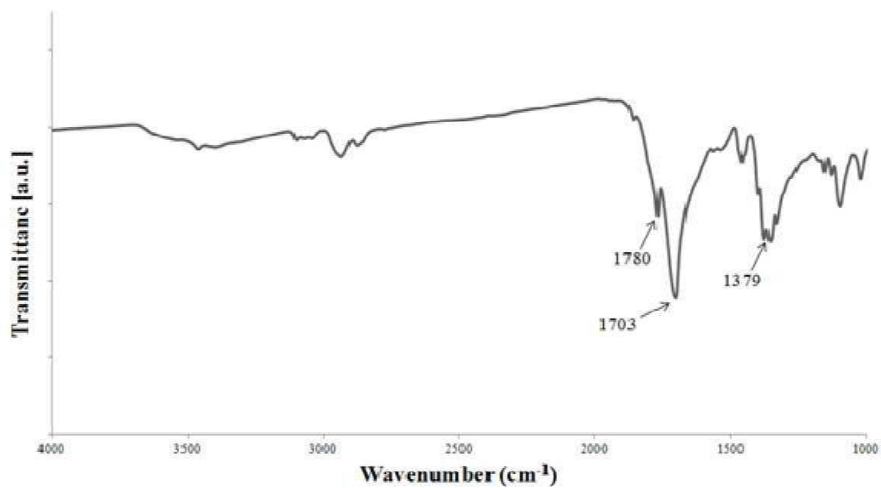
또는 1분 미만의 시간에서 압축성형 및 필름가공을 수행하였으나 상기 방법으로 폴리이미드 성형품을 얻을 수 없었다. 또한 비교예 3에서는 유기용매를 사용하여 폴리아믹산 전구체를 얻은 후 350℃에서 24시간 필름가공을 수행하였으나 실시예 1 내지 8에서 얻어진 폴리이미드의 분자량에 비해 낮은 수준의 분자량을 지닌 것을 확인할 수 있었다. 또한 비교예 4에서는 유기용매를 사용하여 폴리아믹산 전구체를 합성하여 폴리이미드를 제작하는 기존의 방법을 수행하여 폴리이미드를 얻은 후 200℃에서 24시간 필름가공을 수행하였으나 균열이 발생하였고 실시예 1 내지 8에서 얻어진 폴리이미드의 분자량에 비해 낮은 수준의 분자량을 지닌 것을 확인할 수 있었다.

도면

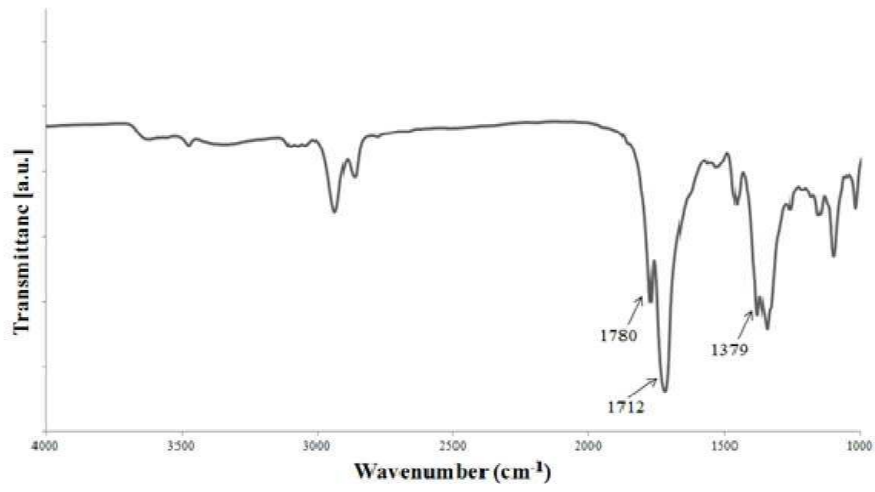
도면1



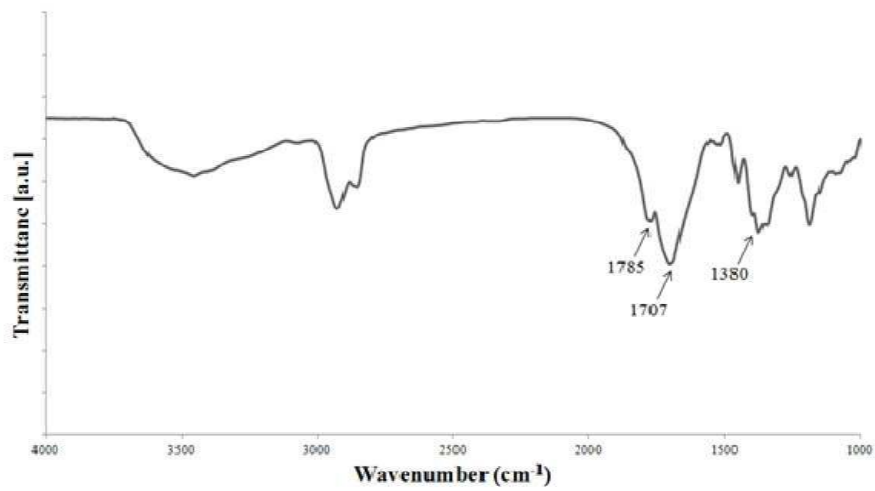
도면2



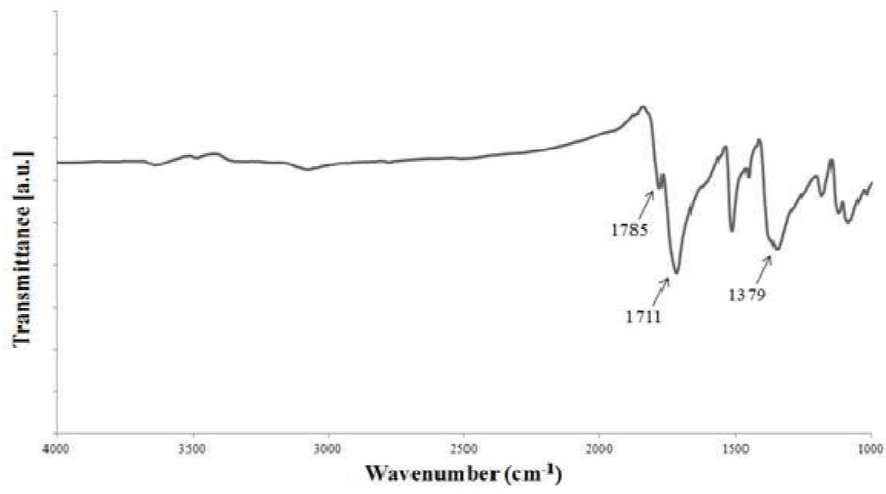
도면3



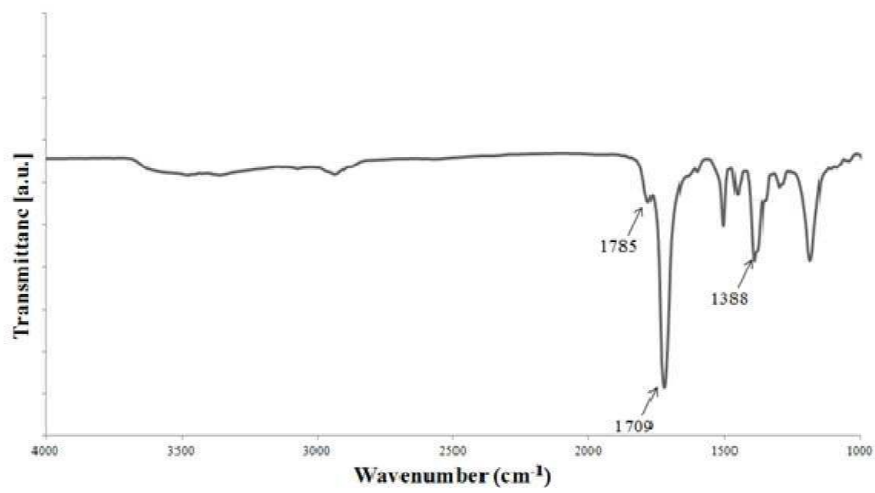
도면4



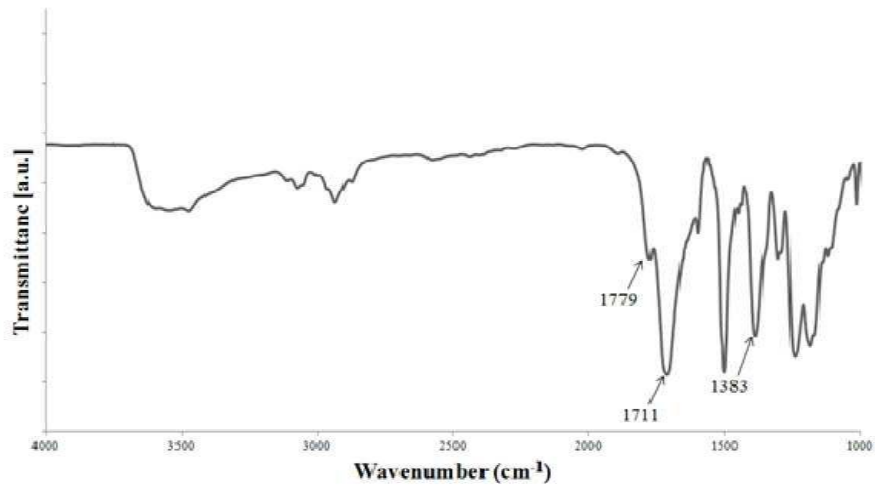
도면5



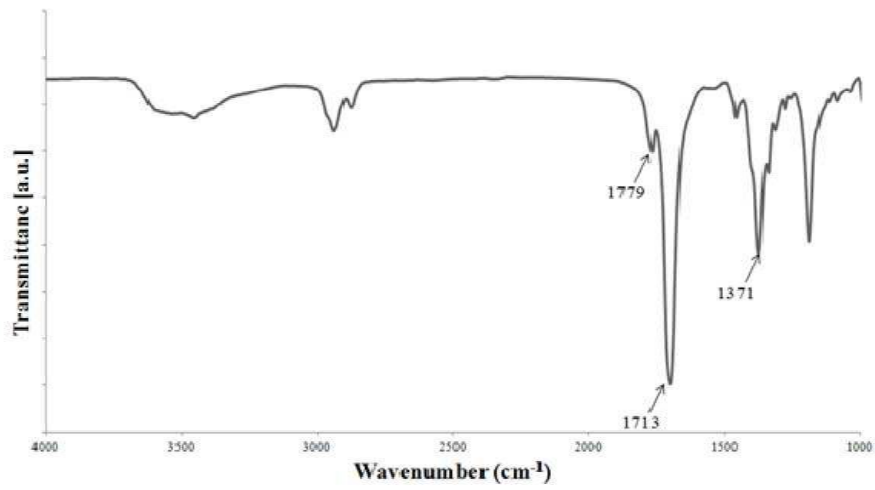
도면6



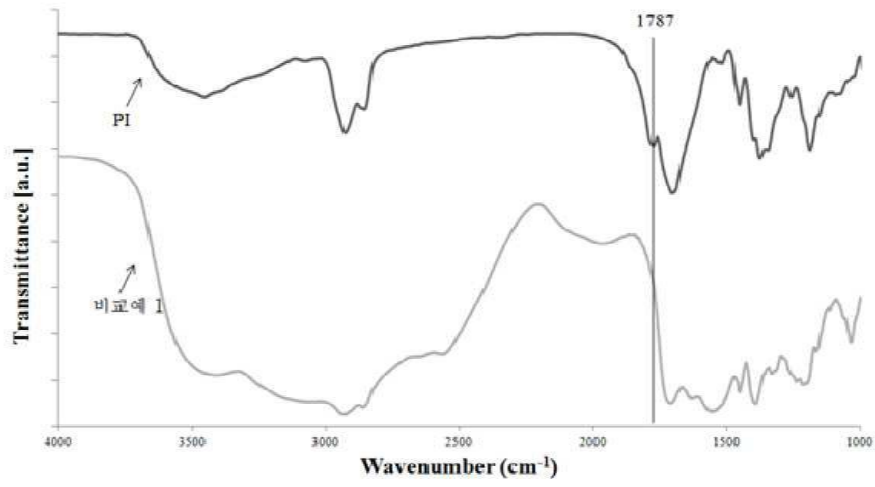
도면7



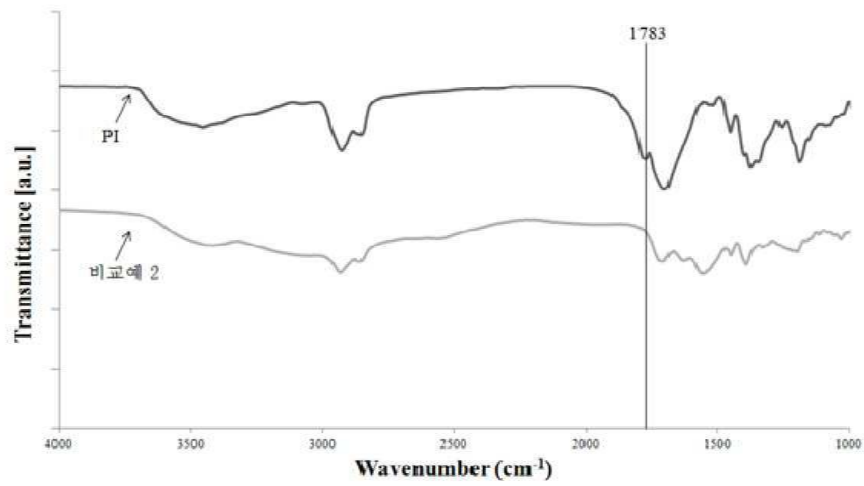
도면8



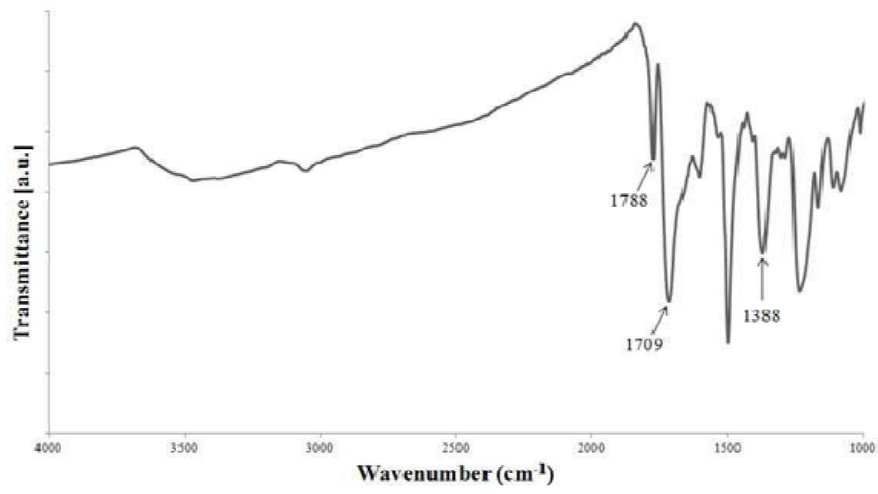
도면9



도면10



도면11



도면12

