



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0108922
(43) 공개일자 2017년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08G 73/1007 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0118970(분할)
(22) 출원일자 2017년09월15일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2015-0107787
원출원일자 2015년07월30일
심사청구일자 2015년07월30일

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1
(72) 발명자
정찬문
강원도 원주시 판부면 시청로 264, 103동 801호
(원주더샵아파트)
유환철
경기도 남양주시 도농로 34, 109동 701호 (도농동, 부영아파트1단지)
최주영
강원도 원주시 일산로 61-2 (원동)
(74) 대리인
특허법인미주

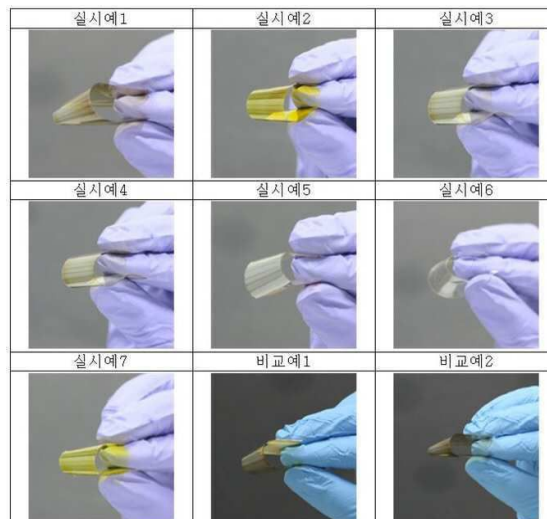
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 열을 이용한 폴리이미드 필름 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔에 열을 가하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계를 포함하는 폴리이미드 필름 제조방법에 관한 것으로서, 종래의 기술에 따라 폴리이미드 필름 제조 시 부차적으로 발생하여 폐기 처리되던 폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔을 활용하여 폴리이미드 필름을 제조할 수 있게 되므로 경제적이고, 또한 폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔을 폐기 처리함으로써 야기되던 환경 오염 문제를 방지할 수 있다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C08G 73/1067 (2013.01)

C08G 73/1075 (2013.01)

C08J 2379/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔에 100 내지 500℃ 범위의 열을 1분 내지 6시간 동안 가하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계를 포함하고,

여기에서 폴리아믹산 겔은, 다이안하이드라이드 단량체와 다이아민 단량체를 용매에 넣고 교반하여 폴리아믹산을 제조하는 과정 또는 제조된 폴리아믹산을 보관하는 과정에서 얻어진 것이고,

여기에서 폴리이미드 겔은 다이안하이드라이드 단량체와 다이아민 단량체를 용매에 넣고 교반하여 폴리아믹산을 제조한 다음, 이를 열적 이미드화 또는 화학적 이미드화 반응시켜 폴리이미드를 제조하는 과정에서 얻어진 것인,

폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 따른 열을 가하는 과정과 동시에,

용융 가공, 중공 가공, 캘린더 가공을 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 가공하는 폴리이미드 성형품 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 폴리이미드 필름의 두께는 10 내지 500 μm 인 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 폴리이미드 필름의 폴리이미드는 전방향족(fully aromatic), 부분지방족(partially aliphatic) 또는 전지방족(fully aliphatic) 폴리이미드인 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 폴리이미드 필름은 인장강도가 50 내지 250 MPa 인 폴리이미드 필름 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열을 이용한 폴리이미드 필름 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 첨단산업의 성장으로 인하여 다양한 첨단 재료들의 연구 개발이 이루어지고 있다. 이들 중 고내열성 고분자 재료는 첨단 기술의 발달에 따라 제품의 소형 경박화, 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] 이들 중 필름은 전자 재료와 패키징(packaging) 재료로 개발되어 왔으며, 이들을 분류하면 폴리에스터 필름을 중심으로 한 일반 목적 엔지니어링 플라스틱 필름, 고내열, 내화학적 및 전기적 특성이 우수하여 유연회로기판 등으로 사용되는 폴리이미드(Polyimide, PI) 필름, 고탄성 특성을 갖는 아라미드 필름 및 불소 필름, 슈퍼엔지

니어링 열가소성 필름 등으로 나눌 수 있고, 또한 이들은 내열성 및 용도에 따라 다양한 목적의 특수 필름으로 분류할 수 있다. 한편, 이들 재료의 사용은 IT 산업의 발달에 따라 꾸준한 증가 추세에 있다.

[0004] 한편, 상기 고분자 재료 중 폴리아미드는 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 기계적 강도, 내화학적, 내후성, 내열성을 가진다. 뿐만 아니라 합성이 용이하고, 박막형 필름을 만들 수 있으며, 경화를 위한 가교기가 필요없는 장점을 가진다. 또한 뛰어난 전기적 특성으로 인하여 미소전자 분야, 광학 분야 등에 이르기까지 고기능성 고분자 재료로 각광받고 있다.

[0005] 한편, 종래 폴리아미드를 재료로 이용하여 폴리아미드 필름 제조 시, 중간생성물인 폴리아믹산의 제조 또는 최종생성물인 폴리아미드 제조에 있어서 겔화(gelation)가 종종 발생한다. 겔화에 의해 생성된 폴리아믹산 겔 또는 폴리아미드 겔은 용매에 녹지 않기 때문에 폴리아미드 필름 제작에 사용될 수 없어 폐기되어 왔는데, 상기과 같은 폐기 처리에 의해 경제적인 손실이 발생하며, 환경 오염을 일으키는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제947,257호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기과 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출한 것으로서, 종래에 폐기 처리되던 폴리아믹산 겔 또는 폴리아미드 겔을 이용하여 폴리아미드 필름을 제조할 수 있는, 열을 이용한 폴리아미드 필름 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기과 같은 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일실시예에서는, 폴리아믹산 겔 또는 폴리아미드 겔에 열을 가하여 폴리아미드 필름을 제조하는 단계를 포함하는 폴리아미드 필름 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 일실시예에서는, 상기 열을 가하는 과정과 동시에 용융 가공, 중공 가공, 캘린더 가공을 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 가공하는 폴리아미드 성형품 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 일실시예에서는, 상기 방법에 따라 제조되는 폴리아미드 필름으로서, 두께가 10 내지 500 μ m 인 폴리아미드 필름을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면, 종래의 기술에 따라 폴리아미드 필름 제조 시 부차적으로 발생하여 폐기 처리되던 폴리아믹산 겔 또는 폴리아미드 겔을 활용하여 폴리아미드 필름을 제조할 수 있게 되므로, 경제적이다.

[0012] 또한 본 발명에 따르면, 폴리아믹산 겔 또는 폴리아미드 겔을 폐기 처리함으로써 야기되던 환경 오염 문제를 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 폴리아미드 필름의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 또 다른 일실시예에 따라 제조한 폴리아미드 필름의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 일실시예에 따라 제조한 폴리아미드 필름의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 또 다른 일실시예에 따라 제조한 폴리아미드 필름의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 비교예에 따라 제조한 폴리아미드 필름의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조한 폴리이미드 필름을 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명은 폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔에 열을 가하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계를 포함하는 폴리이미드 필름 제조방법에 관한 것이다.

[0015] 본 발명에 따르면, 종래의 기술에 따라 폴리이미드 필름 제조 시 부차적으로 발생하여 폐기 처리되던 폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔을 활용하여 폴리이미드 필름을 제조할 수 있게 되므로 경제적이고, 또한 폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔을 폐기 처리함으로써 야기되던 환경 오염 문제를 방지할 수 있다.

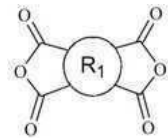
[0016] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명의 목적을 달성하기 위한 일실시예에 따른 폴리이미드 필름 제조 방법은 폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔에 열을 가하는 단계를 포함한다.

[0018] 본 발명의 일실시예에서, 상기 폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔은 일반적인 폴리이미드 필름 제조 과정에서 생성되는 겔 형태의 중간생성물이라면, 그 제조과정 및 방법들은 특별히 제한되지 않는다.

[0019] 예를 들어 상기 폴리아믹산 겔은 다이안하이드라이드 단량체와 다이아민 단량체를 용매에 넣고 교반하여 폴리아믹산을 제조하는 과정 중에서 부차적으로 얻어지는 것일 수 있으며, 또는 제조된 폴리아믹산을 보관하는 과정에서 부차적으로 얻어지는 것일 수 있다. 또한, 상기 폴리이미드 겔은 상기 얻어진 폴리아믹산을 열적 이미드화 또는 화학적 이미드화 반응시켜 폴리이미드를 제조하는 과정에서 부차적으로 얻어지는 것일 수 있다.

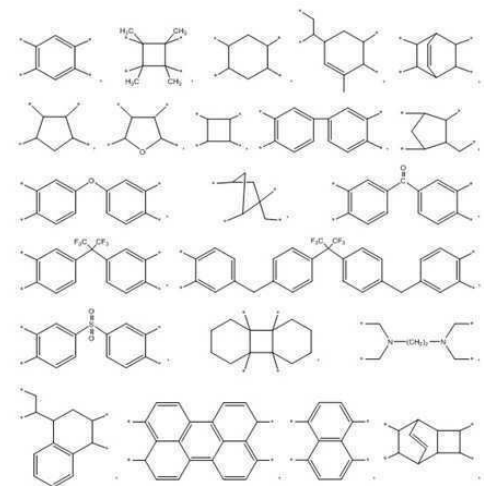
[0020] 본 발명의 일실시예에서, 상기 다이안하이드라이드는 방향족 또는 지방족 다이안하이드라이드일 수 있으며, 하기의 화학식 1의 다이안하이드라이드 일 수 있다.



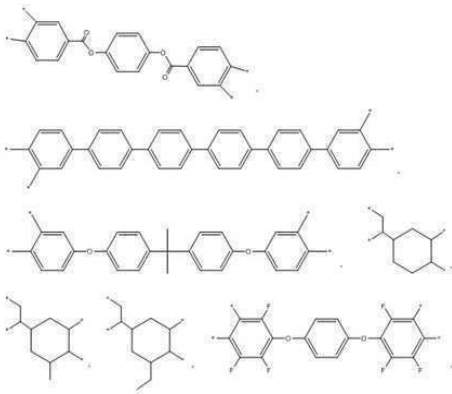
[0021]

[0022] <화학식 1>

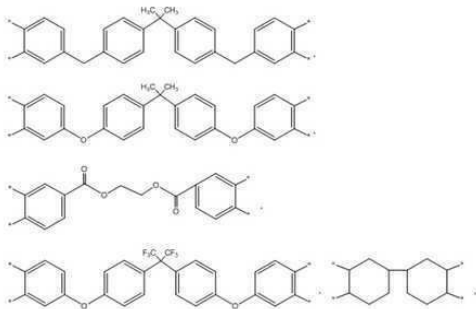
[0023] (상기 화학식 1에서 R₁은 아래의 화학구조



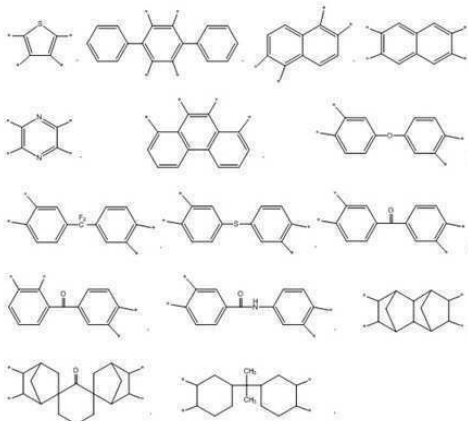
[0024]



[0025]



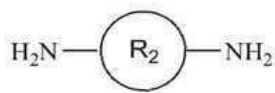
[0026]



[0027]

[0028] 로 이루어지는 군에서 선택된다.)

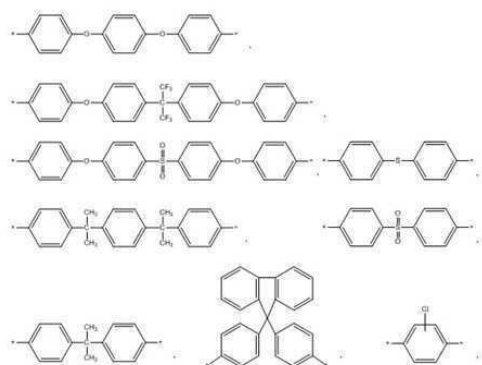
[0029] 한편, 본 발명의 일실시예에서, 상기 다이아민은 방향족 또는 지방족 다이아민일 수 있으며, 하기의 화학식 2의 다이아민일 수 있다.



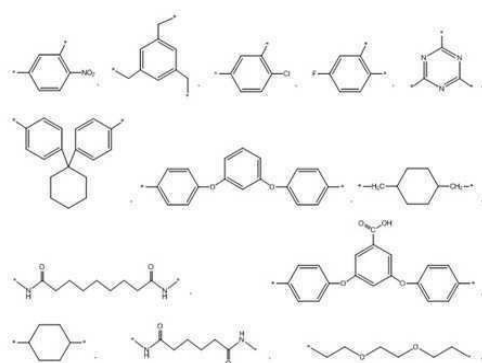
[0030]

[0031] <화학식 2>

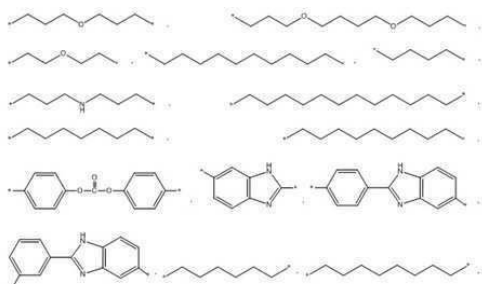
[0032] (상기 화학식 1에서 R₂는 아래의 화학구조



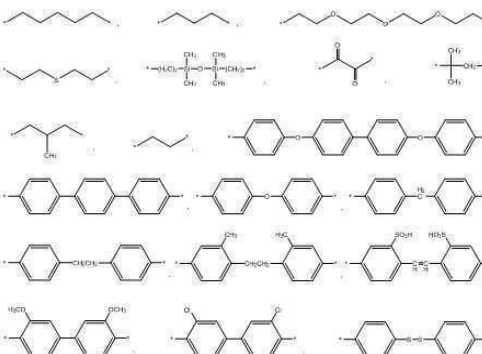
[0033]



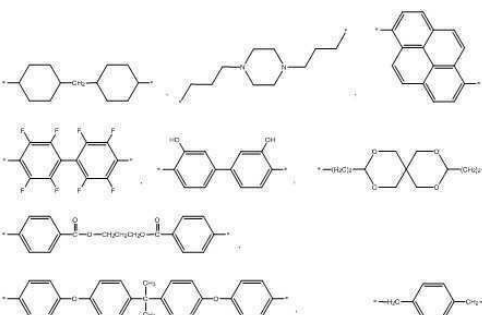
[0034]



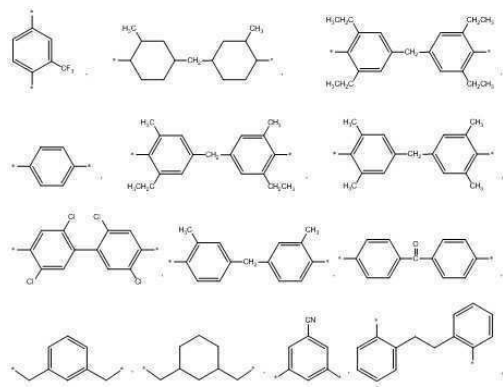
[0035]



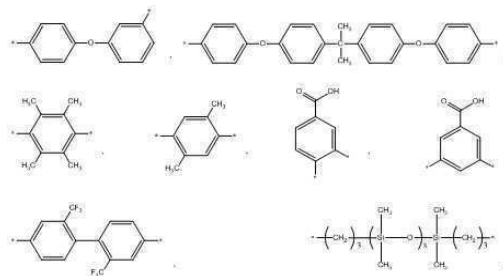
[0036]



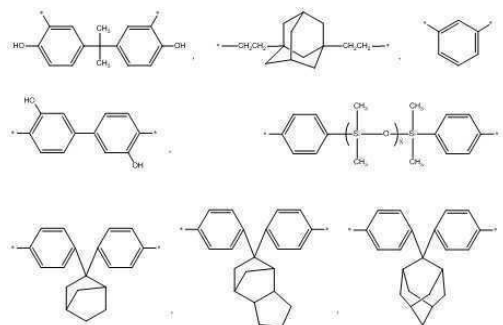
[0037]



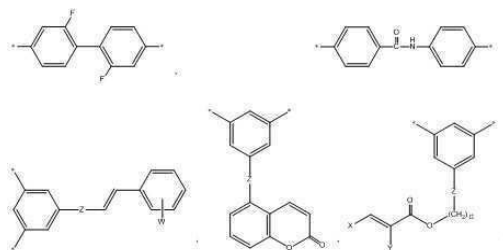
[0038]



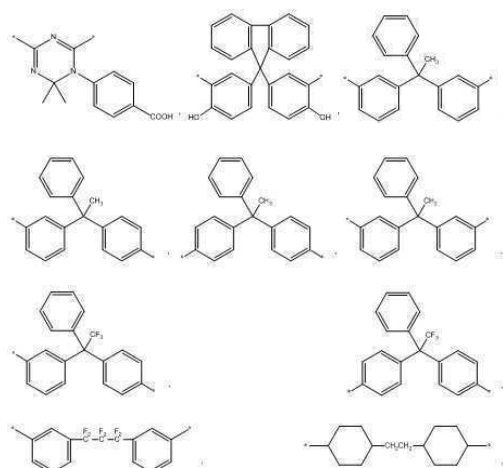
[0039]



[0040]

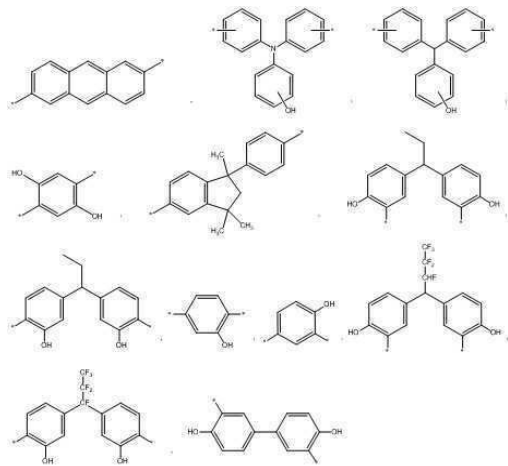


[0041]



[0042]





[0043]

[0044]

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.)

[0046]

한편, 상기 설명한 바와 같이 폴리아믹산 또는 폴리이미드의 제조 또는 보관 과정에서 부차적으로 얻어지는 폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔을 기판 상에 올리고, 여기에 열을 가하는 과정을 거치면, 폴리이미드 필름이 제조될 수 있다.

[0047]

상기 열을 가하는 과정 및 조건과 관련하여, 본 발명의 일실시예에 따르면 상기 폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔에 가해지는 열은 오븐, 핫플레이트, 열풍기 등을 사용하여 가해질 수 있으며, 가열 온도 범위는 100 내지 500℃ 일 수 있고, 상세하게는 100 내지 400℃ 일 수 있으며, 더욱 상세하게는 100 내지 300℃ 일 수 있다. 가열 온도가 100℃ 미만인 경우에는 이미드화 반응이 잘 진행되지 않는 문제점이 있을 수 있고, 온도가 500℃를 초과하는 경우에는 폴리이미드 필름이 손상을 입는 문제점이 있을 수 있다.

[0048]

한편, 본 발명의 일실시예에 따라 폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔에 열을 가하는 시간은 1분 내지 24시간일 수 있고, 상세하게는 1분 내지 12시간일 수 있으며, 더욱 상세하게는 1분 내지 6시간일 수 있다. 열을 가하는 시간이 1분 미만인 경우에는 이미드화 반응이 잘 진행되지 않는 문제점이 있을 수 있고, 열을 가하는 시간이 24시간을 초과하는 경우에는 폴리이미드 필름이 손상을 입는 문제점이 있을 수 있다.

[0049]

상기 과정을 통하여 제조되는 폴리이미드 필름의 폴리이미드는 전방향족(fully aromatic), 부분지방족(partially aliphatic) 또는 전지방족(fully aliphatic) 폴리이미드일 수 있다.

[0050]

한편, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 폴리이미드 필름의 두께는 10 내지 500 μm 일 수 있으며, 필름의 두께가 상기 수치범위를 가짐으로써, 폴리이미드 필름으로 활용하거나, 고내열성 엔지니어링 플라스틱, 접착제, 테이프, 섬유, 액정 배향막, 층간 절연체, 코팅막 수지, 인쇄회로 기판 및 플렉서블 디스플레이 기판으로 활용이 가능하다. 한편, 본 발명에 따라 제조되는 폴리이미드 필름은 균일한 두께로 제조가 가능하다.

[0051]

한편, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 폴리이미드 필름의 인장 강도는 50 내지 250 MPa 범위를 가질 수 있으며, 더욱 상세하게는 50 내지 150 MPa의 범위를 가질 수 있다. 이는 일반적인 폴리이미드 필름의 제조방법에 따라 제조된 폴리이미드 필름과 비교하더라도 동일 또는 그 이상의 수준에 해당한다.

[0052]

한편, 본 발명의 일실시예에서, 상기 열을 가하는 과정과 동시에 용융 가공, 중공 가공, 캘린더 가공을 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 제조할 수 있다.

[0053]

또한, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 폴리이미드 성형품은 고내열성 엔지니어링 플라스틱, 접착제, 테이프, 섬유, 액정 배향막, 층간 절연체, 코팅막 수지, 인쇄회로 기판, 이차전지용 전극 바인더 또는 플렉서블 디스플레이 기판 용도로 다양하게 활용이 가능하다.

[0054]

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 폴리이미드 필름 제조방법에 따르면 종래의 기술에 따라 폴리이미드 필

를 제조 시 부차적으로 발생하여 폐기 처리되던 폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔을 활용하여 폴리이미드 필름을 제조할 수 있게 되므로 경제적이고, 또한 폴리아믹산 겔 또는 폴리이미드 겔을 폐기 처리함으로써 야기되던 환경 오염 문제를 방지할 수 있다.

[0055] 한편, 본 발명에 따라 제조된 폴리이미드 성형품은 우주, 항공, 전기/전자, 반도체, 투명/유연 디스플레이, 액정 배향막, 자동차, 정밀기기, 패키징, 의료용 소재, 분리막, 연료전지 및 2차전지 등 광범위한 산업분야에 이용 가치가 높다.

[0056] 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.

[0057] 실시예

[0058] 실시예 1 : 전방향족 폴리이미드 필름의 제조

[0059] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP) 184 mL을 넣고 4,4'-옥시다이프탈릭 안하이드라이드 15.510g (0.05mol)과 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 16.713g (0.05mol)을 넣은 후 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 제조하는 과정에서 생성된 폴리아믹산 겔을 회수하였다.

[0060] 상기 회수된 폴리아믹산 겔을 기관 상에 올려놓고 가열 온도를 300℃로 하여 10분 동안 열을 가하여 전방향족 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0061] 상기 얻어진 폴리이미드 필름을 가지고 인장강도를 측정한 결과 121.7 MPa를 나타냈고, 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한 결과 1777cm⁻¹ 와 1725cm⁻¹ 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1378cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠를 관찰할 수 있었다(도 1 참조).

[0062] 실시예 2 : 전방향족 폴리이미드 필름의 제조

[0063] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 NMP 184 mL을 넣고 4,4'-옥시다이프탈릭 안하이드라이드 15.510g (0.05mol)과 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 16.713g (0.05mol)을 넣은 후 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 제조하는 과정에서 생성된 폴리아믹산 겔을 회수하였다.

[0064] 상기 회수된 폴리아믹산 겔을 기관 상에 올려놓고 가열 온도를 500℃로 하여 10분 동안 열을 가하여 전방향족 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0065] 상기 얻어진 폴리이미드 필름을 가지고 인장강도를 측정한 결과 118.5 MPa를 나타냈고, 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한 결과 1778cm⁻¹ 와 1722cm⁻¹ 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1373cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠를 관찰할 수 있었다(도 1 참조).

[0066] 실시예 3 : 부분지방족 폴리이미드 필름의 제조

[0067] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 NMP 190 mL을 넣고 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드 11.208g (0.05mol)과 4,4'-다이아미노다이페닐메테인 9.913g (0.05mol)을 넣은 후 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 제조하는 과정에서 생성된 폴리아믹산 겔을 회수하였다.

[0068] 상기 회수된 폴리아믹산 겔을 기관 상에 올려놓고 가열 온도를 300℃로 하여 1분 동안 열을 가하여 부분지방족 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0069] 상기 얻어진 폴리이미드 필름을 가지고 인장강도를 측정한 결과 81.5 MPa를 나타냈고, 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한 결과 1756cm⁻¹ 와 1711cm⁻¹ 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1381cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠를 관찰할 수 있었다(도 2 참조).

[0070] 실시예 4 : 부분지방족 폴리이미드 필름의 제조

[0071] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 NMP 190 mL을 넣고 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드 11.208g (0.05mol)과 4,4'-다이아미노다이페닐메테인 9.913g (0.05mol)을 넣은 후 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 제조하는 과정에서 생성된 폴리아믹산 겔을 회수하였다.

[0072] 상기 회수된 폴리아믹산 겔을 기관 상에 올려놓고 가열 온도를 100℃로 하여 10분 동안 열을 가하여 부분지방족 폴리이미드 필름을 제조하였다.

- [0073] 상기 얻어진 폴리이미드 필름을 가지고 인장강도를 측정한 결과 78.9 MPa를 나타냈고, 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한 결과 1778cm^{-1} 와 1722cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1374cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠를 관찰할 수 있었다(도 2 참조).
- [0074] 실시예 5 : 전지방족 폴리이미드 필름의 제조
- [0075] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 NMP 146 mL을 넣고 1,2,3,4-싸이클로펜탄테트라카르복실릭 다이안하이드라이드 10.507g (0.05mol) 과 1,4-다이아미노싸이클로헥산 5.709g (0.05mol)을 넣은 후 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 이 용액을 보관하는 중에 생성된 겔을 회수하였다.
- [0076] 상기 회수된 폴리아믹산 겔을 기판 상에 올려놓고 가열 온도를 300℃로 하여 24시간 동안 열을 가하여 전지방족 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0077] 상기 얻어진 폴리이미드 필름을 가지고 인장강도를 측정한 결과 55.1 MPa를 나타냈고, 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한 결과 1770cm^{-1} 와 1690cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1383cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠를 관찰할 수 있었다(도 3 참조).
- [0078] 실시예 6 : 전지방족 폴리이미드 필름의 제조
- [0079] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 다이메틸 설펡사이드(DMSO) 136 mL을 넣고 1,2,3,4-싸이클로펜탄테트라카르복실릭 다이안하이드라이드 10.507g (0.05mol) 과 1,4-다이아미노싸이클로헥산 5.709g (0.05mol)을 넣은 후 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 제조하는 과정에서 생성된 폴리아믹산 겔을 회수하였다.
- [0080] 상기 회수된 폴리아믹산 겔을 기판 상에 올려놓고 가열 온도를 300℃로 하여 10분 동안 열을 가하여 전지방족 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0081] 상기 얻어진 폴리이미드 필름을 가지고 인장강도를 측정한 결과 64.2 MPa를 나타냈고, 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한 결과 1768cm^{-1} 와 1701cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1373cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠를 관찰할 수 있었다(도 3 참조).
- [0082] 실시예 7 : 전방향족 폴리이미드 필름의 제조
- [0083] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP) 184 mL을 넣고 4,4'-옥시다이프탈릭 안하이드라이드 15.510g (0.05mol)과 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 16.713g (0.05mol)을 넣은 후 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.
- [0084] 다음으로 상기 합성된 폴리아믹산 용액에 폴리아믹산의 반복단위에 대해 2배에 해당하는 물 수의 무수 아세트산 10.209g (0.1 mol)과 피리딘 7.91g (0.1mol)을 넣고 160℃에서 12시간 환류시키는 과정에서 생성된 폴리이미드 겔을 회수하였다.
- [0085] 상기 회수된 폴리이미드 겔을 기판 상에 올려놓고 가열 온도를 300℃로 하여 1시간 동안 열을 가하여 전방향족 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0086] 상기 얻어진 폴리이미드 필름을 가지고 인장강도를 측정한 결과 116.9 MPa를 나타냈고, 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한 결과 1777cm^{-1} 와 1724cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1378cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠를 관찰할 수 있었다(도 4 참조).
- [0087] 비교예 1 : 부분지방족 폴리이미드 필름의 제조
- [0088] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 NMP 184 mL을 넣고 4,4'-옥시다이프탈릭 안하이드라이드 15.510g (0.05mol)과 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 16.713g (0.05mol)을 넣은 후 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.
- [0089] 다음으로 상기 합성된 폴리아믹산 용액을 상온에서 24시간 안정화 시킨 후 오븐 또는 핫플레이트에 단계별로 시간당 10℃의 속도로 승온시킨 후 300℃에서 2시간 가열하여(총 가열 시간은 36시간) 부분 지방족 폴리이미드 필름을 제작하였다.
- [0090] 상기 합성된 폴리이미드 필름을 가지고 인장강도를 측정한 결과 77.2 MPa를 나타냈고, 적외선 흡수 스펙트럼을

측정한 결과 1771cm^{-1} 와 1710cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1376cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다 (도 5 참조).

[0091] 비교예 2 : 부분지방족 폴리아미드 필름의 제조

[0092] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 NMP 190 mL을 넣고 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이아나이드라이드 11.208g (0.05mol)과 4,4'-다이하미노다이페닐메테인 9.913g (0.05mol)을 넣은 후 25°C 에서 24시간 반응시켜 폴리아미산을 합성하였다.

[0093] 다음으로 상기 합성된 폴리아미산 용액에 폴리아미산의 반복단위에 대해 2배에 해당하는 몰 수의 무수 아세트산 10.209g (0.1 mol)과 피리딘 7.91g (0.1mol)을 넣고 160°C 에서 12시간 환류시킨 후 상온까지 온도를 내린 후 과량의 얼음물을 사용하여 재침전을 하였다. 여과 후 물 100mL와 메탄올 100mL로 세척 후 진공 건조하여 부분 지방족 폴리아미드를 합성하였다.

[0094] 다음으로 상기 합성된 폴리아미드를 용매에 녹이고 상온에서 24시간 안정화 시킨 후 오븐 또는 핫플레이트에 단 계별로 시간당 10°C 의 속도로 승온시킨 후 200°C 에서 2시간 가열하여(총 가열 시간은 36시간) 부분 지방족 폴리아미드 필름을 제작하였다.

[0095] 상기 합성된 폴리아미드 필름의 인장강도를 측정한 결과 69.9 MPa를 나타냈고, 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한 결과 1774cm^{-1} 와 1719cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1374cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다(도 5 참조).

표 1

[0096]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	비교예1	비교예2
폴리아미드 종류	전방향족	전방향족	부분 지방족	부분 지방족	전지방족	전지방족	전방향족	부분 지방족	부분 지방족
가열 시간	10분	10분	1분	10분	24시간	10분	1시간	36시간	36시간
촉매 사용 유무	사용안함						사용함	사용안함	사용함
겔 가열 온도	300°C	500°C	300°C	100°C	300°C	300°C	300°C	-	-
용매	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	DMSO	NMP	NMP	NMP
합성된 폴리아미드의 열분해 온도	$>500^{\circ}\text{C}$	$>500^{\circ}\text{C}$	480°C	473°C	435°C	441°C	$>500^{\circ}\text{C}$	467°C	455°C
Tensile strength (MPa)	121.7	118.5	81.5	78.9	55.1	64.2	116.9	77.2	69.9

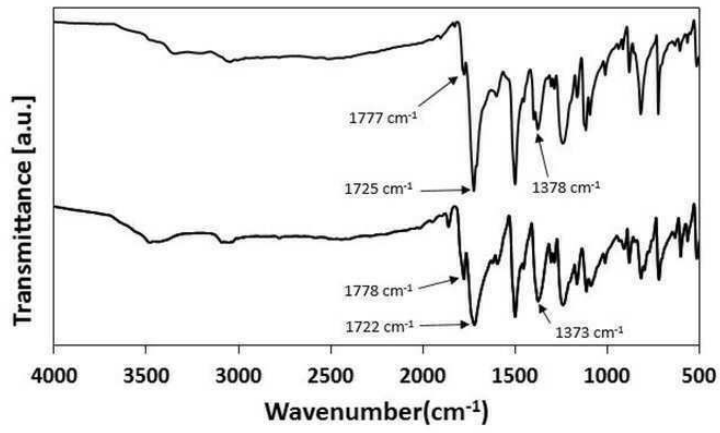
[0097] 상기 표 1에서 확인할 수 있듯이 본 발명의 실시예 1 내지 7에 따르면, 종래의 폴리아미드 필름 제조 과정에서 부차적으로 얻어지는 폴리아미산 겔 또는 폴리아미드 겔을 이용하여 폴리아미드 필름이 효과적으로 제조되는 것을 확인할 수 있었다.

[0098] 또한, 상기 폴리아미산 겔 또는 폴리아미드 겔을 이용하여 폴리아미드 필름을 제조할 경우 그 제조 시간이 24시간 이내에서 수행될 수 있음을 확인할 수 있었으며, 일반적으로 촉매를 사용하지 아니하더라도 제조가 용이하게 수행됨을 확인할 수 있었다. 따라서, 상기 폴리아미산 또는 폴리아미드 겔에 열을 가하여 폴리아미드 필름을 얻는 방법은 종래의 통상적인 폴리아미드 필름 제조 방법에 비하여 경제적으로 유리하다.

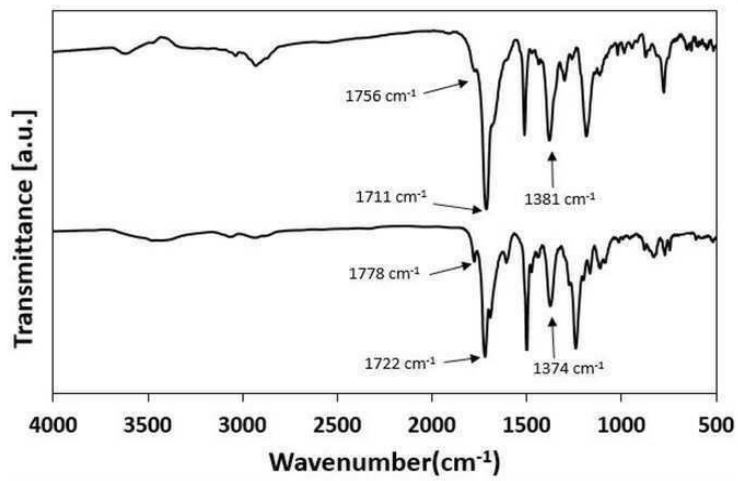
[0099] 한편, 본 발명에 따라 제조된 폴리아미드 필름은 종래에 버려지던 폴리아미산 겔 또는 폴리아미드 겔을 이용하여 폴리아미드 필름을 제조할 수 있다는 점에서 경제적이며 친환경적이다. 또한, 최종적으로 제조되는 폴리아미드 필름이 비교예에 따른 폴리아미드 필름과 비교하더라도 동등 또는 그 이상의 열안정성과 인장강도를 가진다는 점을 확인할 수 있었다.

도면

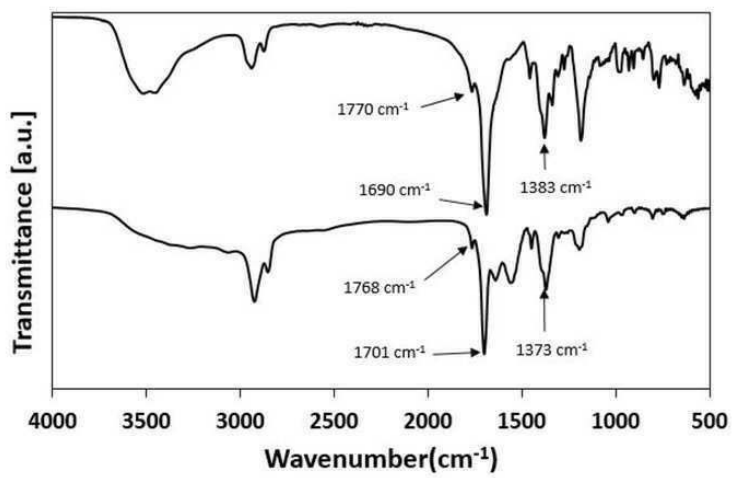
도면1



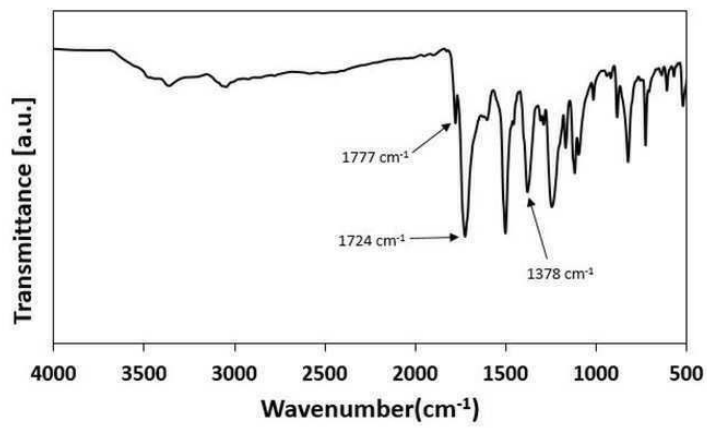
도면2



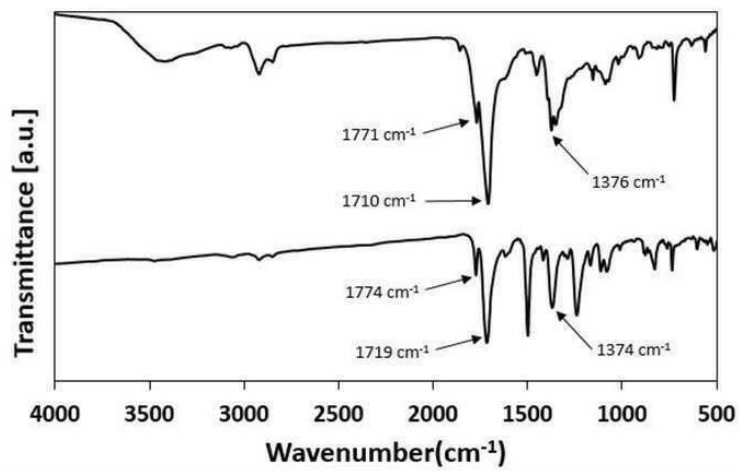
도면3



도면4



도면5



도면6

