



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0118662
(43) 공개일자 2017년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) B29D 7/01 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
B29D 7/01 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0133779(분할)
(22) 출원일자 2017년10월16일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2017-0092009
원출원일자 2017년07월20일
심사청구일자 2017년07월20일

(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)
정재우
경기도 부천시 오정구 원종로119번길 14-20, 다동 302호 (고강동, 부강아트빌라)
(74) 대리인
특허법인미주

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 폴리이미드 필름의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 폴리이미드 필름

(57) 요약

본 발명은 폴리아믹산 용액을 비교적 저온에서 이미드화 함으로써 무색·투명한 폴리이미드를 제조한 다음, 또한 상기 폴리이미드를 사용하여 무색·투명한 뿐만 아니라 유연하여 디스플레이 용도로 사용될 수 있는 폴리이미드 필름을 제조하기 위한 폴리이미드 필름 제조방법 및 이를 통하여 제조된 폴리이미드 필름에 관한 발명으로서, (a) 다이안하이드라이드(dianhydride)와 다이아민(diamine)을 용매에 넣고 교반하여 폴리아믹산(polyamic acid) 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 제조된 폴리아믹산 용액에 화학적 탈수제 및 촉매를 첨가하는 단계; (c) 상기 폴리아믹산 용액을 20 내지 80℃에서 이미드화 반응시켜 폴리이미드 용액을 제조하는 단계; (d) 상기 제조된 폴리이미드 용액을 기판에 도포하는 단계; 및 (e) 상기 도포된 폴리이미드 용액을 건조하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계; 를 포함한다.

대표도 - 도11



(52) CPC특허분류

C08G 73/10 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 다이안하이드라이드(dianhydride)와 다이아민(diamine)을 용매에 넣고 교반하여 폴리아믹산(polyamic acid) 용액을 제조하는 단계;
 - (b) 상기 제조된 폴리아믹산 용액에 화학적 탈수제 및 촉매를 첨가하되, 상기 화학적 탈수제 및 촉매는 각각 폴리아믹산 반복 단위에 대하여 동일 내지 50배의 몰비로 첨가되는 단계;
 - (c) 상기 폴리아믹산 용액을 25 내지 60℃에서 이미드화 반응시켜 폴리이미드 용액을 제조하는 단계;
 - (d) 상기 제조된 폴리이미드 용액을 기판에 도포하는 단계; 및
 - (e) 상기 도포된 폴리이미드 용액을 20 내지 100℃의 온도 범위 및 1 기압 이하의 조건에서 건조하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계; 를 포함하고,
- 상기 다이안하이드라이드는 치환 또는 비치환된 1종 이상의 다이안하이드라이드이고, 상기 다이아민은 치환 또는 비치환된 1종 이상의 다이아민인,
- 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (a)단계에서 제조되는 폴리아믹산 용액을 재침전, 여과 및 건조하는 과정을 순차적으로 거쳐 폴리아믹산 분말을 제조하고, 상기 폴리아믹산 분말을 용매에 용해시켜 폴리아믹산 용액을 제조하여 상기 (b)단계로 이행하는 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 3

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (c)단계에서 제조되는 폴리이미드 용액을 재침전, 여과 및 건조하는 과정을 순차적으로 거쳐 폴리이미드 분말을 제조하고, 상기 폴리이미드 분말을 용매에 용해시켜 폴리이미드 용액을 제조하여 상기 (d)단계로 이행하는 폴리이미드 필름 제조방법.

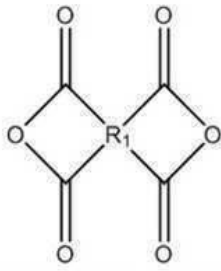
청구항 4

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 다이안하이드라이드는 방향족 또는 지방족 다이안하이드라이드인 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 5

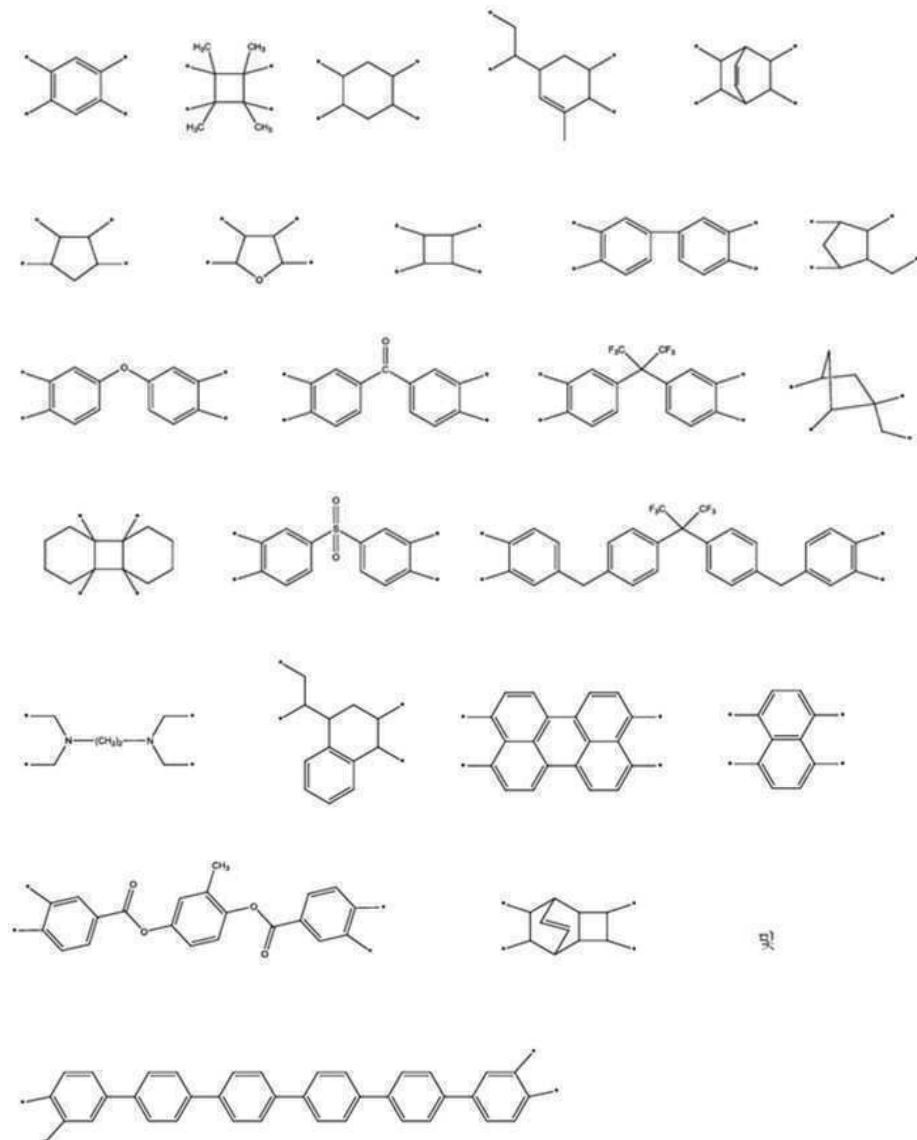
- 제 4 항에 있어서,

상기 다이안하이드라이드는 하기의 화학식 1의 다이안하이드라이드인 폴리이미드 필름 제조방법.



<화학식 1>

(상기 화학식 1에서 R₁은 아래의 화합물



로 이루어지는 군에서 선택된다.)

청구항 6

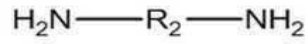
제 1 항에 있어서,

상기 다이아민은 방향족 또는 지방족 다이아민인 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 7

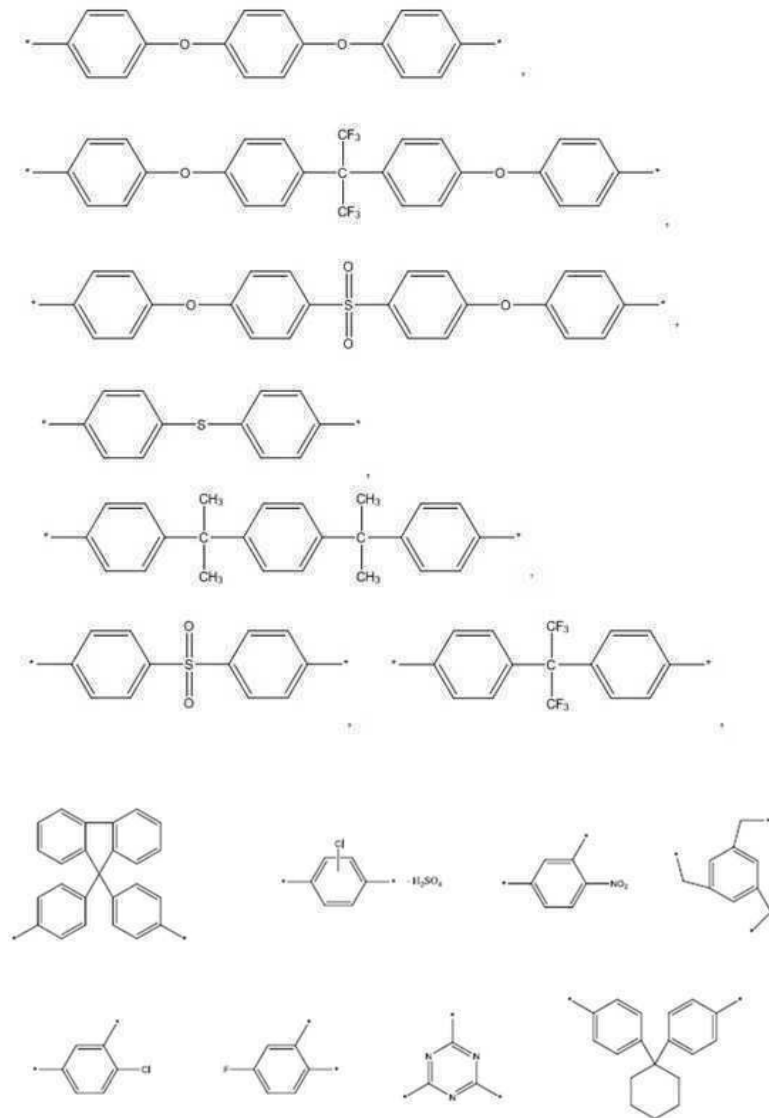
제 6 항에 있어서,

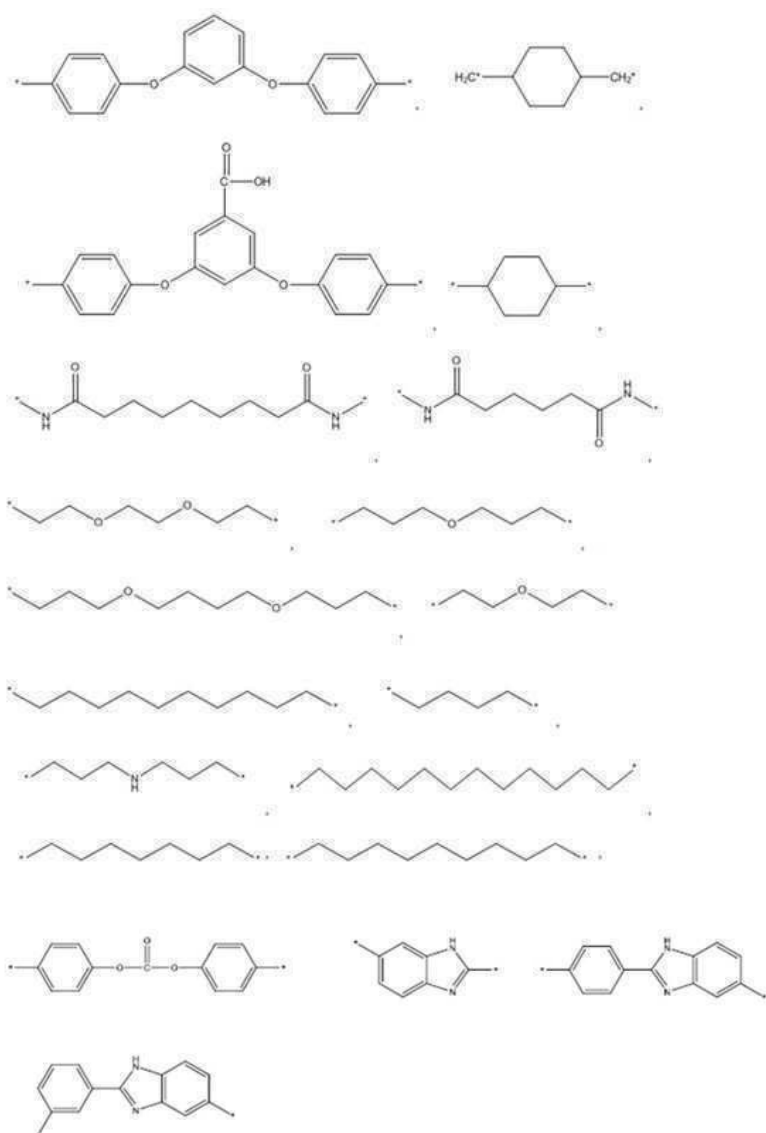
상기 다이아민은 하기의 화학식 2의 다이아민인 폴리이미드 필름 제조방법.

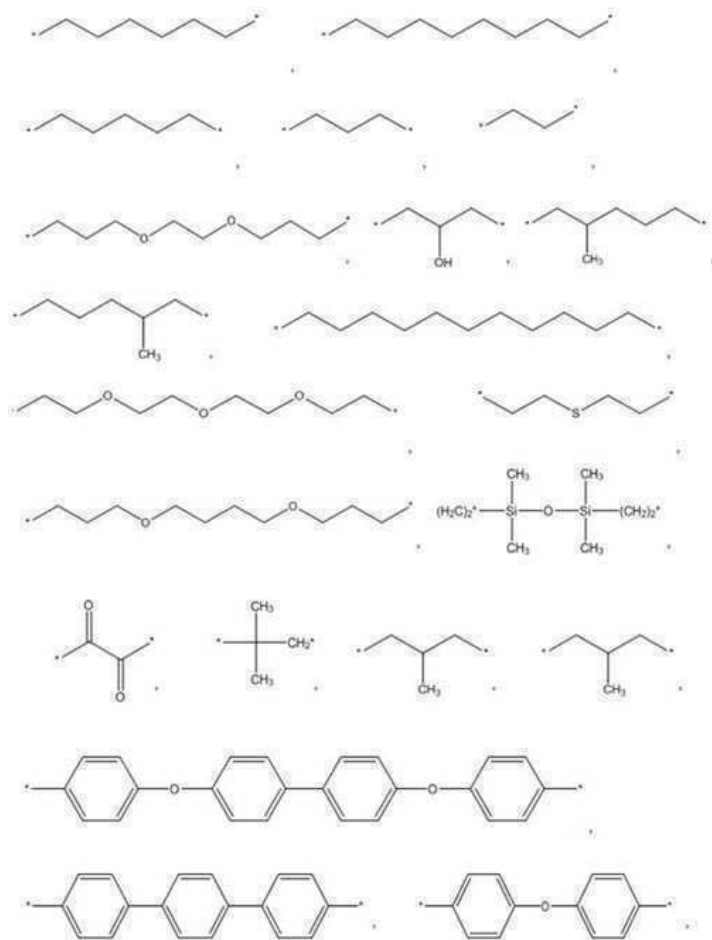


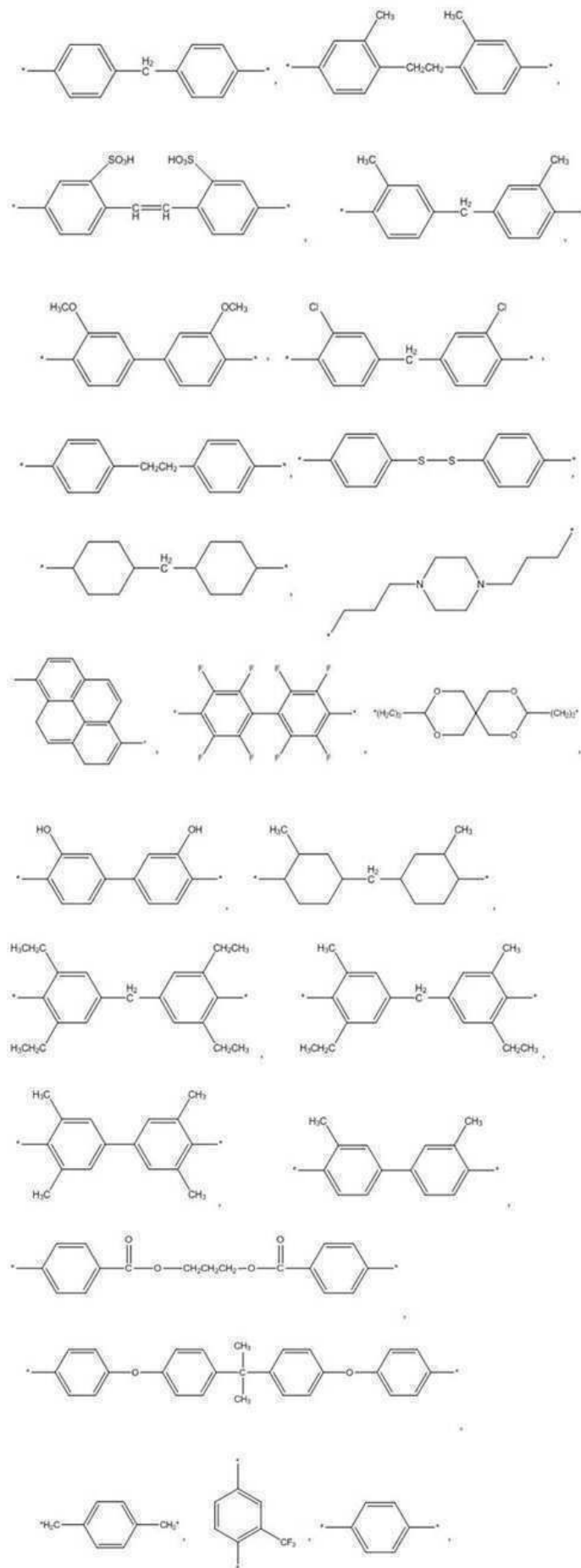
<화학식 2>

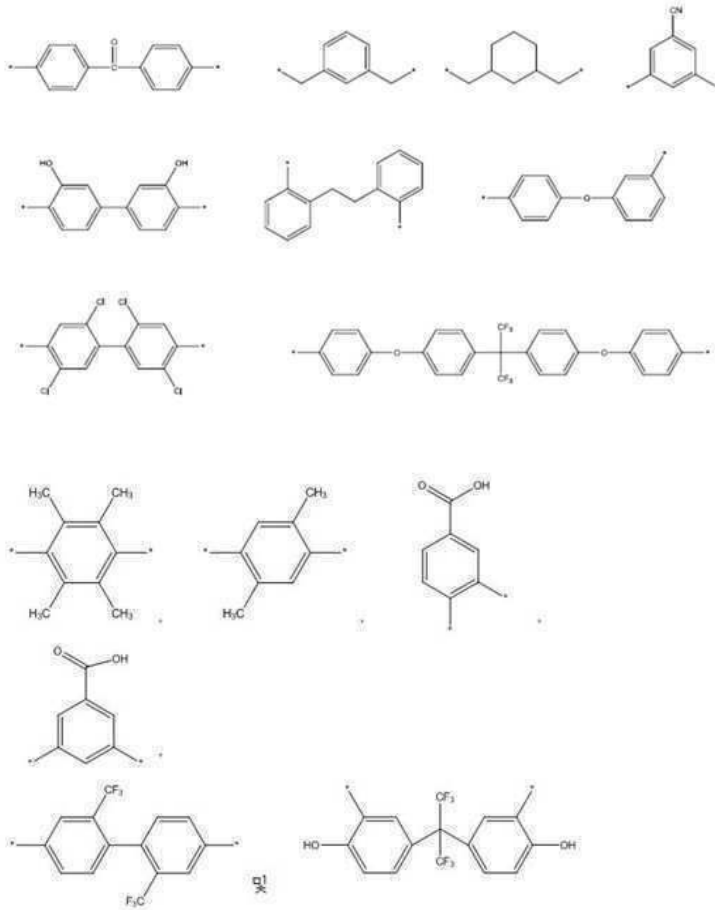
(상기 화학식 2에서 R₂는 아래의 화합물











로 이루어지는 군에서 선택된다.)

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매는 *N*-메틸-2-피롤리돈, *N,N*-다이메틸아세트아미드, *N,N*-다이메틸포름아미드, *N*-비닐피롤리돈, *N*-메틸 카프로락탐, 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 테트라린으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종의 단일 용매 또는 2종 이상의 혼합 용매인 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 (a)단계는 0 내지 30℃의 온도에서 진행되는 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 (a)단계는 1 내지 48시간 동안 진행되는 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 화학적 탈수제는 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 부티르산, 무수 벤조산, 무수 아디프산, 무수 이소프탈산, 프탈릭 무수물 및 트리멜리틱 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 탈수제인 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 트라이메틸아민, 트라이에틸아민, 메틸피롤리딘, *N,N*-다이메틸헥실아민, 이미다졸, 1,2-다이메틸이미다졸, *N*-메틸이미다졸, *N*-벤질-2-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 5-메틸벤즈이미다졸, *N*-벤질-2-메틸이미다졸, 이소퀴놀린, 3,5-다이메틸피리딘, 3,4-다이메틸피리딘, 2,5-다이메틸피리딘, 2,4-다이메틸피리딘 및 4-*n*-프로필피리딘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 촉매인 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계는 10 분 내지 72시간 동안 진행되는 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 (d) 단계의 폴리이미드 용액 내의 폴리이미드는 전체 용액 중량 대비 1 내지 90wt%인 폴리이미드 필름 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리이미드 필름의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 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.

[0004] 이들 중 필름은 전자 재료와 패키징(packaging) 재료로 개발되어 왔으며 이들을 분류하면 폴리에스터 필름을 중심으로 한 일반 목적 엔지니어링 플라스틱 필름, 고내열, 내화학성 및 전기적 특성이 우수하여 유연회로기관 등으로 사용되는 폴리이미드(polyimide, PI) 필름, 고탄성 특성을 갖는 아라미드 필름 및 불소 필름, 슈퍼엔지니어링 열가소성 필름 등으로 나눌 수 있고, 또한 이들은 내열성 및 용도에 따라 다양한 목적의 특수 필름으로 분류할 수 있다. 이들 재료의 사용은 IT 산업의 발달에 따라 꾸준한 증가 추세에 있다.

- [0005] 상기 재료 중 폴리이미드는 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 기계적 강도, 내화학성, 내후성, 내열성을 가진다. 뿐만 아니라 합성이 용이하고, 박막형 필름을 만들 수 있으며, 경화를 위한 가교기가 필요 없는 장점을 가지고 있다. 또한 뛰어난 전기적 특성으로 인해 미소전자 분야, 광학 분야 등에 이르기까지 고기능성 고분자 재료로 각광받고 있다.
- [0007] 최근 디스플레이 분야에서 제품의 경량화 및 소형화가 중요시 되고 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 유연한 디스플레이 제작에 활용하기 위한 연구가 진행되고 있다.
- [0008] 폴리이미드의 일반적인 합성방법은 다이안하이드라이드(dianhydride)와 다이아민(diamine)의 반응에 의하여 전구체인 폴리아믹산(polyamic acid)을 먼저 합성하고 다음 단계에서 폴리아믹산을 이미드화시키는 2단계로 구성되는데, 상기 폴리아믹산 합성은 용매에 용해된 다이아민과 다이안하이드라이드가 개환, 중부가 반응을 일으켜 폴리아믹산을 제조하는 것이고, 이때 사용되는 반응 용매는 *N,N*-다이메틸아세트아마이드, *N,N*-다이메틸포름아마이드, *N*-메틸-2-피롤리돈, 메타-크레졸 등의 극성 유기 용매가 주가 된다. 한편, 상기 합성한 폴리아믹산은 화학적 방법 또는 열적 방법을 통하여 탈수 및 폐환 반응시킴으로써 이미드화하여 폴리이미드를 만든다.
- [0009] 화학적 이미드화 방법은 전구체인 폴리아믹산 용액에 무수 아세트산 등의 산무수물로 대표되는 화학 탈수제와 피리딘 등의 3급 아민류로 대표되는 이미드화 촉매를 투입하여 160℃이상에서 가열하는 방법이다. 한편 열적 이미드화 방법은 전구체인 폴리아믹산 용액을 기판에 도포하고 용매를 증발시킨 후 화학 탈수제 및 촉매 없이 250~350℃로 가열하여 열적으로 이미드화 하는 방법이다.
- [0010] 상기와 같은 종래의 폴리아믹산 이미드화 반응을 통하여 제조된 폴리이미드 및 이를 포함하는 필름은 노란색 내지 갈색을 띄는 경향이 있고 용해도 및 유연성이 부족하여 디스플레이 용도로 사용하기에 부적합한 문제점이 있었다. 이에, 폴리이미드의 무색·투명성과 용해도를 향상시키기 위하여 종래 기술에서는 다이안하이드라이드 또는 다이아민 화합물로서 불소기가 함유된 구조 또는 지방족 구조 등을 가진 화합물을 사용해 왔다. 그러나 이러한 경우에도 디스플레이 용도로 사용할 수 있을 정도의 무색·투명성을 가진 폴리이미드를 제조하기에 어려움이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2007-0116395호(2007.12.10.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 발명자들은, 종래의 기술로 합성된 폴리이미드가 착색과 함께 낮은 투명도 및 용해도를 나타내는 원인을 분석한 결과, 160 내지 350℃의 고온에서 이루어지는 이미드화 반응이 큰 영향을 주는 것을 발견하였다.
- [0014] 이에, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 폴리아믹산을 비교적 저온에서 이미드화 함으로써 무색·투명한 폴리이미드 필름을 제조하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기와 같은 과제 해결을 위한 본 발명의 일실시예에서는 (a) 다이안하이드라이드(dianhydride)와 다이아민(diamine)을 용매에 넣고 교반하여 폴리아믹산(polyamic acid) 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 제조된 폴리아믹산 용액에 화학적 탈수제 및 촉매를 첨가하는 단계; (c) 상기 폴리아믹산 용액을 20 내지 80℃에서 이미드화 반응시켜 폴리이미드 용액을 제조하는 단계; (d) 상기 제조된 폴리이미드 용액을 기판에 도포하는 단계; 및 (e)

상기 도포된 폴리이미드 용액을 건조하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계; 를 포함하는 폴리이미드 필름 제조 방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 또 다른 일실시예에서는, 상기 방법에 따라 제조된 폴리이미드 필름으로서, 상기 폴리이미드 필름의 황색 지수(Yellow Index)는 5 이하인 폴리이미드 필름을 제공한다.

[0018] 본 발명의 또 다른 일실시예에서는, 상기 방법에 따라 제조된 폴리이미드 필름으로서, 상기 폴리이미드 필름은 20 μ m 두께에서 파장 450 nm의 빛에 대하여 90% 이상의 광투과율을 나타내는 폴리이미드 필름을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명의 또 다른 일실시예에서는, 상기 폴리이미드 필름을 포함하는 디스플레이를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름 제조방법에 따라 제조되는 폴리이미드 필름은 종래의 기술에 따라 제조된 폴리이미드 필름과는 달리 무색·투명하며 유기용매에 대한 용해도가 우수하다.

[0022] 또한, 상기 제조된 폴리이미드 필름은 무색·투명할 뿐만 아니라 유연하여 디스플레이 용도로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 실시예 1과 실시예 2에 따른 4,4'-옥시다이프탈릭 안하이드라이드와 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 3과 실시예 4에 따른 1,2,4,5-사이클로헥산테트라카르복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-다이아미노다이페닐메테인 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 5와 실시예 6에 따른 파이로멜리틱 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실아민) 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 7과 실시예 8에 따른 1,2,3,4-사이클로펜탄테트라카르복실릭 다이안하이드라이드와 1,4-다이아미노사이클로헥산 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 비교예 1과 비교예 2에 따른 1,2,3,4-사이클로뷰탄테트라카르복실릭 다이안하이드라이드와 3,3',4,4'-벤조 피논테트라카르복실릭 다이안하이드라이드와 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1과 실시예 2에 따른 4,4'-옥시다이프탈릭 안하이드라이드와 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 폴리이미드 필름의 UV-vis 투과 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명의 실시예 3과 실시예 4에 따른 1,2,4,5-사이클로헥산테트라카르복실릭 다이안하이드라이드와 4,4'-다이아미노다이페닐메테인 폴리이미드 필름의 UV-vis 투과 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명의 실시예 5와 실시예 6에 따른 파이로멜리틱 다이안하이드라이드와 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실아민) 폴리이미드 필름의 UV-vis 투과 스펙트럼이다.

도 9는 본 발명의 실시예 7과 실시예 8에 따른 1,2,3,4-사이클로펜탄테트라카르복실릭 다이안하이드라이드와 1,4-다이아미노사이클로헥산 폴리이미드 필름의 UV-vis 투과 스펙트럼이다.

도 10은 비교예 1과 비교예 2에 따른 1,2,3,4-사이클로뷰탄테트라카르복실릭 다이안하이드라이드와 3,3',4,4'-벤조 피논테트라카르복실릭 다이안하이드라이드와 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 폴리이미드 필름의 UV-vis 투과 스펙트럼이다.

도 11은 실시예 1 내지 8, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 폴리이미드 필름의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은 다이안하이드라이드 화합물과 다이아민 화합물로부터 합성된 폴리아믹산을 상대적인 저온 조건에서 이미드화 반응시켜 폴리이미드 용액을 제조한 다음, 이를 이용하여 폴리이미드 필름을 제조하는 방법에 관한 것

이다.

[0026] 상기 방법으로 제조된 폴리이미드 필름은 무색·투명하고, 유연성이 뛰어나 디스플레이에 활용되기에 적합하다.

[0028] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0030] 폴리이미드 필름의 제조

[0031] 본 발명의 목적을 달성하기 위한 일실시예에서 (a) 다이안하이드라이드(dianhydride)와 다이아민(diamine)을 용매에 넣고 교반하여 폴리아믹산(polyamic acid) 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 제조된 폴리아믹산 용액에 화학적 탈수제 및 촉매를 첨가하는 단계; (c) 상기 폴리아믹산 용액을 20 내지 80℃에서 이미드화 반응시켜 폴리이미드 용액을 제조하는 단계; (d) 상기 제조된 폴리이미드 용액을 기판에 도포하는 단계; 및 (e) 상기 도포된 폴리이미드 용액을 건조하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계; 를 포함하는 폴리이미드 필름 제조방법을 제공한다.

[0032] 본 발명의 또 다른 일실시예에서는 상기 (a)단계에서 제조되는 폴리아믹산 용액을 재침전, 여과 및 건조하는 과정을 순차적으로 거쳐 폴리아믹산 분말을 제조하고, 폴리아믹산 분말을 용매에 용해시켜 폴리아믹산 용액을 제조하여 상기 (b)단계로 이행하는 단계를 더 포함할 수 있다.

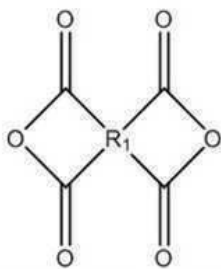
[0034] 본 발명의 또 다른 일실시예에서는 상기 (c)단계에서 제조되는 폴리이미드 용액을 재침전, 여과 및 건조하는 과정을 순차적으로 거쳐 폴리이미드 분말을 제조하고, 폴리이미드 분말을 용매에 용해시켜 폴리이미드 용액을 제조하여 상기 (d)단계로 이행하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0035] 우선, 다이안하이드라이드와 다이아민을 용매에 넣고 교반하여 폴리아믹산 용액을 제조한다(단계 a).

[0036] 상기 폴리아믹산은 폴리이미드 전구체로서, 치환 또는 비치환된 1종 이상의 다이안하이드라이드와 치환 또는 비치환된 1종 이상의 다이아민 간의 반응으로부터 합성된 것일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일실시예에서 상기 치환 또는 비치환된 1종 이상의 다이안하이드라이드는 방향족 또는 지방족 다이안하이드라이드일 수 있다.

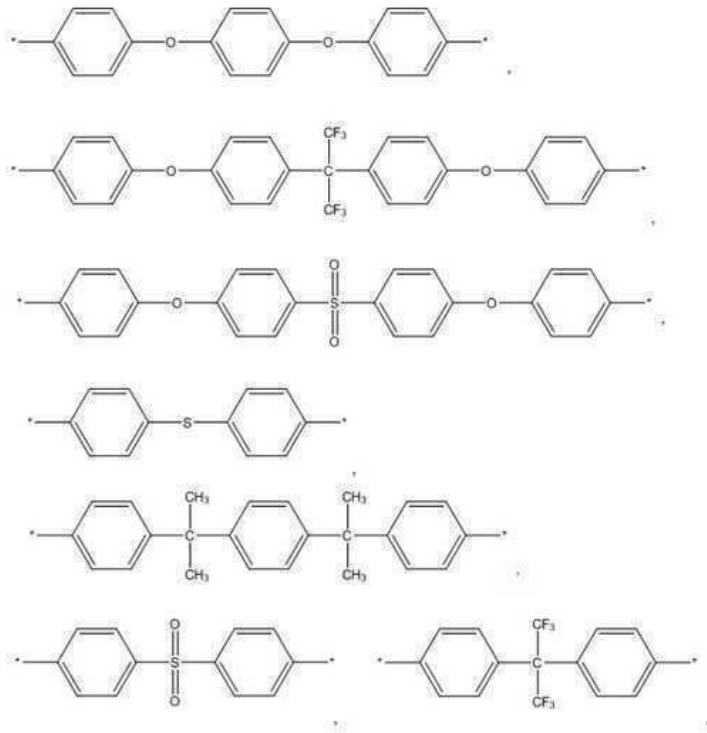
[0038] 한편, 본 발명의 일실시예에서 상기 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.



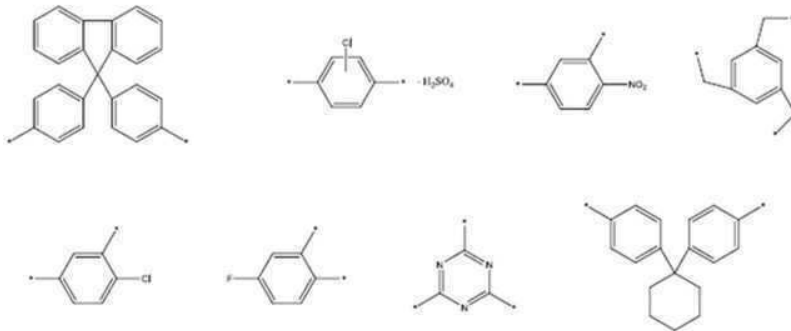
[0039]

[0040] <화학식 1>

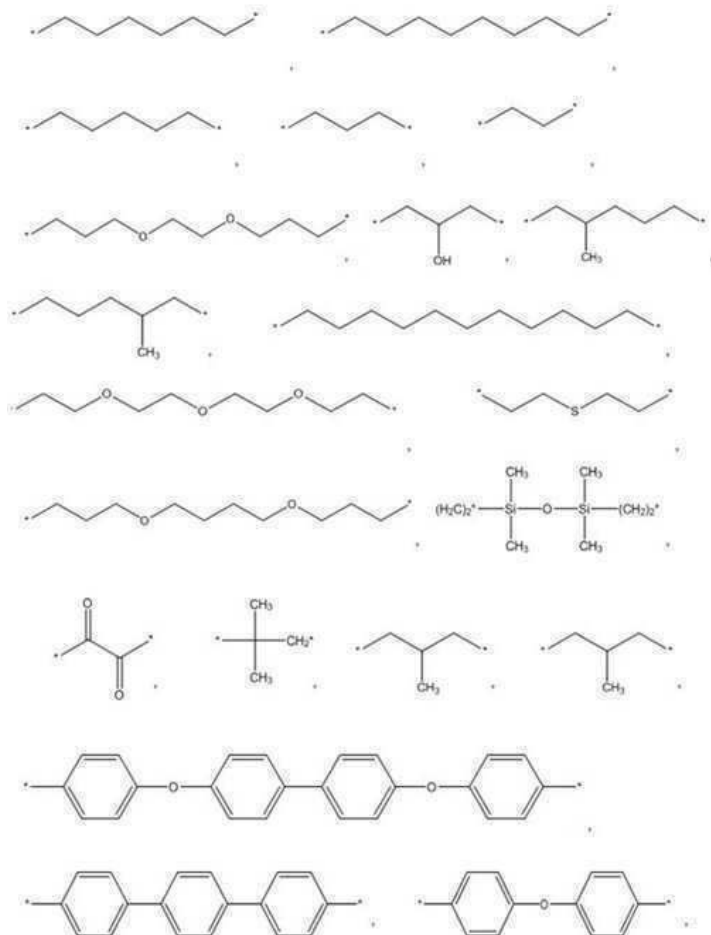
[0050] (상기 화학식 2에서 R₂는 아래의 화합물



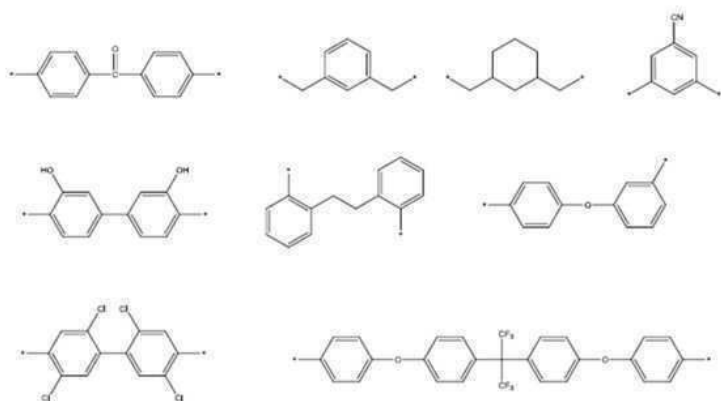
[0051]



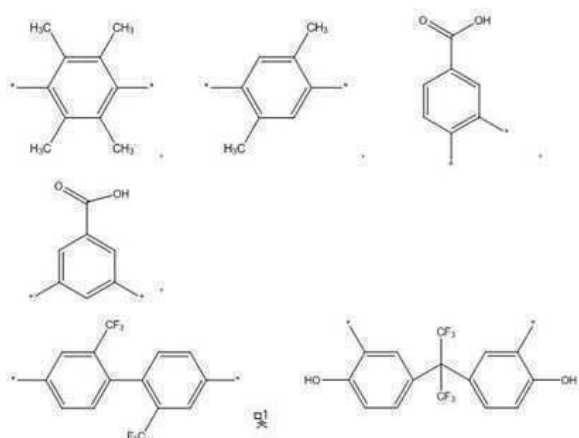
[0052]



[0055]



[0058]



[0059]

[0060] 로 이루어지는 군에서 선택된다.)

[0062] 한편, 상기 다이안하이드라이드와 다이아민을 반응시켜 폴리아믹산 용액을 제조하는 용매; 상기 폴리아믹산 분말이 용해되는 용매; 및 상기 폴리이미드 분말이 용해되는 용매는 유기 용매일 수 있으며, 예를 들어 *N*-메틸-2-피롤리돈, *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, 시클로펜타논, 헥산(노말헥산, 이소헥산, 시클로헥산), 펜탄, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메탄올, 에탄올, 프로판올(노말프로판올, 이소프로판올), 부탄올(노말-, 이소-, 터셔리-), 시클로헥산올, 옥탄올, 벤질알콜, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 초산메틸, 초산에틸, 디에틸에테르, 이소프로필에테르, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 다이옥세인, 디에틸포름아미드, 설포레인, 개미산, 초산, 프로피온산, 아세트나이트라일 및 테트라린으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 단일 용매 또는 2종 이상의 혼합 용매일 수 있다.

[0064] 본 발명의 일실시예에서 상기 (a)단계는 0 내지 30℃의 반응 온도에서 진행될 수 있다. 반응 온도가 0℃ 미만일 경우는 반응 속도가 느려 폴리아미드 제조공정에 지장을 초래하며, 30℃가 넘을 경우는 폴리아미드의 생성에 따른 발열 현상 때문에 반응온도가 급격히 상승하여 분자량이 낮아질 수 있다.

[0065] 본 발명의 일실시예에서 상기 (a)단계는 1 내지 48시간 동안 진행될 수 있으며, 보다 상세하게는 6 내지 36시간 진행될 수 있다. 반응 시간이 1시간 미만인 경우에는 중합 반응이 충분히 진행되지 않아 분자량이 너무 낮을 수 있으며 48시간 이후에는 폴리아믹산의 겔화가 일어날 수 있다.

- [0067] 한편, 본 발명의 일실시예에서는 상기 반응 후에 제조되는 폴리아믹산 용액을 재침전, 여과 및 건조하는 과정이 더 포함될 수 있다. 상기 건조 후 제조되는 폴리아믹산 분말은 용매에 용해시켜 다시 폴리아믹산 용액으로 제조될 수 있다.
- [0068] 상기 재침전 및 여과 시 사용되는 용매는 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, n-부탄올, n-헥세인, 아세톤, 에테르, 에틸 아세테이트, 테트라하이드로퓨란 및 클로로폼으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종의 단일 용매 또는 2종이상의 혼합 용매일 수 있다.
- [0069] 한편, 상기 건조 과정은 20 내지 80℃ 온도 범위 내에서 진행될 수 있으며, 상세하게는 30 내지 80℃, 더욱 상세하게는 40 내지 60℃ 온도 범위 내에서 진행될 수 있다. 상기 건조 온도가 20℃ 미만인 경우 건조에 오랜 시간이 걸리며 사용한 용매가 잔류할 수 있는 문제점이 있고, 80℃를 초과하는 경우 폴리아미드의 색이 진하게 될 수 있는 문제점이 있다.
- [0070] 한편, 상기 건조 과정은 1 기압(1013 hPa) 이하에서 진행될 수 있으며, 상세하게는 0.9 내지 0.001 기압(910 hPa 내지 1 hPa), 보다 상세하게는 0.7 내지 0.01 기압(710 hPa 내지 10 hPa) 범위 내에서 진행될 수 있다.
- [0072] 다음으로 상기 폴리아믹산 용액에 화학적 탈수제와 촉매를 첨가한다(단계 b).
- [0073] 상기 화학적 탈수제와 촉매는 폴리아믹산 용액 내에서 이미드화 반응을 진행시키기 위한 것이다.
- [0074] 상기 화학적 탈수제는 예를 들어, 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 부티르산, 무수 벤조산, 무수 아디프산, 무수 이소프탈산, 프탈릭 무수물 및 트리멜리틱 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0075] 한편, 상기 촉매는 트라이메틸아민, 트라이에틸아민, 메틸피롤리딘, *N,N*-다이메틸헥실아민, 이미다졸, 1,2-다이메틸이미다졸, *N*-메틸이미다졸, *N*-벤질-2-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 5-메틸벤즈이미다졸, *N*-벤질-2-메틸이미다졸, 이소퀴놀린, 3,5-다이메틸피리딘, 3,4-다이메틸피리딘, 2,5-다이메틸피리딘, 2,4-다이메틸피리딘 및 4-*n*-프로필피리딘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일실시예에서 상기 화학적 탈수제 및 촉매는 각각 폴리아믹산 반복 단위에 대하여 동일 내지 50배의 물 비, 상세하게는 2 내지 40배의 물 비, 더 상세하게는 5 내지 30배의 물 비로 첨가될 수 있다. 상기 화학적 탈수제 및 촉매의 양을 폴리아믹산 반복 단위에 대하여 1배의 물 비 미만으로 하는 경우 이미드화 반응이 충분히 진행될 수 없을 만큼 반응 속도가 느려 폴리아미드 제조가 사실상 어려워지고, 50배의 물 비 초과인 경우에는 잔류하는 탈수제와 촉매로 인하여 폴리아미드의 물성이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0078] 다음으로, 상기 용매에 용해된 폴리아믹산을 20 내지 80℃에서 이미드화 반응시키는 단계를 거치면 폴리아미드 용액이 제조된다(단계 c).
- [0080] 종래 기술에서는 폴리아믹산의 이미드화 반응 시 160 내지 350℃의 비교적 고온에서 반응이 진행되었는데, 이 경우 제조되는 폴리아미드를 이용하여 제조된 폴리아미드 필름은 노란색 또는 갈색으로 무색·투명성이 요구되는 디스플레이에 적용하기 어려운 문제점이 있었다.
- [0081] 반면, 본 발명에서는 종래의 기술 대비 상대적인 저온에서 폴리아믹산의 이미드화 반응을 진행시킴으로써 상기 제조된 폴리아미드를 이용하여 폴리아미드 필름 제조 시 무색·투명한 폴리아미드 필름을 얻을 수 있는 장점이 있다.
- [0082] 상기와 같이 무색·투명한 폴리아미드 필름을 구현하기 위하여 폴리아미드 제조 시 이미드화 반응은 20 내지 80℃의 온도 범위에서 진행될 수 있고, 더욱 상세하게는 25 내지 60℃의 온도 범위에서 진행될 수 있다.
- [0083] 상기 폴리아믹산의 이미드화 반응 온도가 20℃ 미만인 경우 이미드화 반응 속도가 지나치게 느려지므로 이미드화 반응이 충분히 진행될 수 없어 폴리아미드 제조가 어렵다. 상기 반응 온도가 80℃를 초과하는 경우 최종적으로 제조되는 폴리아미드 필름이 20μm 두께에서 파장 450nm의 빛에 대하여 90% 이하의 광투과율을 나타내고, 황색 지수(Yellow Index)는 10이상으로 증가하여 디스플레이 용도로 사용하기에 부적합해진다.

- [0085] 본 발명의 일실시예에서, 상기 이미드화 반응은 10분 내지 72시간 동안 진행되는 것일 수 있으며, 상세하게는 6 내지 48시간, 더욱 상세하게는 12 내지 24시간 동안 진행되는 것일 수 있다. 상기 반응 시간이 10분 미만인 경우 이미드화 반응이 잘 진행되지 않으며, 72시간을 초과하는 경우 겔화(gelation)가 진행될 수 있다.
- [0087] 다음으로, 상기 일련의 과정을 통하여 제조되는 폴리이미드 용액을 기관에 도포한다(단계 d).
- [0088] 본 발명의 일실시예에서, 상기 단계 (c)를 통하여 제조된 폴리이미드 용액을 그대로 기관에 도포하여 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.
- [0090] 한편, 본 발명의 또 다른 일실시예에서, 상기 단계 (c)를 통하여 제조된 폴리이미드 용액을 재침전, 여과 및 건조한 다음, 상기 건조에 의해 얻어진 폴리이미드 분말을 용매에 용해시켜 폴리이미드 용액을 제조하고, 상기 제조된 폴리이미드 용액을 기관에 도포하여 폴리이미드 필름으로 제조할 수도 있다.
- [0091] 상기 재침전 및 여과 시 사용되는 용매는 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, n-뷰탄올, n-헥세인, 아세톤, 에테르, 에틸 아세테이트, 테트라하이드로퓨란 및 클로로폼으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종의 단일 용매 또는 2종 이상의 혼합 용매일 수 있다.
- [0092] 한편, 상기 건조 과정은 20 내지 80℃ 온도 범위 내에서 진행될 수 있으며, 상세하게는 30 내지 80℃, 더욱 상세하게는 40 내지 60℃ 온도 범위 내에서 진행될 수 있다. 상기 건조 온도가 20℃ 미만인 경우 건조에 오랜 시간이 걸리며 사용한 용매가 잔류할 수 있는 문제점이 있고, 80℃를 초과하는 경우 폴리이미드의 색이 진하게 될 수 있는 문제점이 있다.
- [0093] 한편, 상기 건조 과정은 1 기압(1013 hPa) 이하에서 진행될 수 있으며, 상세하게는 0.9 내지 0.001 기압(910 hPa 내지 1 hPa), 보다 상세하게는 0.7 내지 0.01 기압(710 hPa 내지 10 hPa) 범위 내에서 진행될 수 있다. 한편, 상기 폴리이미드 용액에는 필요에 따라 젖음성 향상제 등의 첨가제를 소량 첨가할 수도 있으며, 이 경우 첨가제는 폴리이미드 용액 전체 중량 대비 0.001 내지 5wt%로 첨가될 수 있고, 더욱 상세하게는 0.01 내지 2wt%로 첨가될 수 있다.
- [0094] 한편, 상기 폴리이미드 분말을 용해시키는 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 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, 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, 설펜테인, 개미산, 초산, 프로피온산, 아세트나이트라일 및 테트라린으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 용매일 수 있다.
- [0096] 한편, 상기 폴리이미드는 제조되는 폴리이미드 용액의 전체 중량 대비 1 내지 90wt%가 되도록 용해시킨다.
- [0097] 한편, 상기 과정에서 도포 방법은 예를 들어, 스핀도포법, 침지법, 프렉소 인쇄법, 잉크젯 인쇄법, 분사법, 포팅법, 스크린 인쇄법 등이 사용될 수 있다. 또한, 이들 방법 중 필요에 따라 10 μm 이상의 두꺼운 막을 얻기 위해서는 바코트 도포법, 슬릿코팅 도포법, 스크린 인쇄법, 스핀 도포법 등이 사용될 수도 있다.
- [0099] 다음으로, 상기 기관에 도포된 폴리이미드 용액의 용매를 증발시켜 폴리이미드 필름을 제조한다(단계 e).
- [0100] 본 발명의 일실시예에서, 상기 도포된 폴리이미드 용액에서 20 내지 100℃에서 용매를 증발시켜 폴리이미드 필름을 제조한다. 더욱 상세하게는 25 내지 60℃에서 용매를 증발시킨다. 용매 증발 온도가 20℃ 미만이면 용매 증발 시간이 너무 많이 소요되며, 100℃ 이상이면 폴리이미드가 착색될 수 있다.

- [0101] 상기 용매를 증발시키는 단계는 1 기압 이하에서 진행되는 것이 바람직하다.
- [0103] 상기 일련의 과정을 거치면 폴리이미드 필름이 제조된다. 본 발명에 따라 제조되는 폴리이미드 필름은 무색·투명하며 유연하다. 특히, 상기 폴리이미드 필름의 황색 지수(Yellow Index)는 5 이하이며, 20 μm 두께에서 파장 450nm의 빛에 대하여 90% 이상의 광투과율을 나타낸다. 또한, 상기 폴리이미드 필름의 폴리이미드는 전방향족 폴리이미드, 부분지방족 폴리이미드, 또는 전지방족 폴리이미드일 수 있다.
- [0105] 한편, 본 발명에 따라 제조되는 폴리이미드 필름은 상기와 같은 특징에 의해 우주, 항공, 전기/전자, 반도체, 투명/유연 디스플레이, 액정 배향막, 자동차, 정밀기기, 패키징, 의료용 소재, 분리막, 연료전지, 2차전지 등 광범위한 산업분야에서 활용될 수 있다.
- [0107] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예 및 비교예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것이고 본 발명의 권리범위를 이로 한정하는 것을 의도하지 않는다.
- [0109] 실시예
- [0110] 실시예 1: 전 방향족 폴리이미드 필름 제조
- [0111] 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 0 ~ 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.
- [0112] 다음으로 상기 용액에 폴리아믹산의 반복단위에 대해 5배에 해당하는 몰 수의 무수 아세트산 25.522g (0.25mol)과 피리딘 19.775g (0.25mol)을 넣고 20℃에서 24시간 교반시킨 후 물을 사용하여 재침전을 하였다. 여과 후 물 100mL와 메탄올 100mL로 세척 후 진공 건조하여 전방향족 폴리이미드를 합성하였다.
- [0113] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 1)에서는 1778 cm^{-1} 와 1716 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1376 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다. 상기 합성된 중합체를 NMP에 용해시켜 황색 지수가 5이하이며, 450nm에서 90%이상의 광투과율을 나타내는 22 μm 두께의 폴리이미드 필름을 얻을 수 있었다(도 6).
- [0115] 실시예 2: 전 방향족 폴리이미드의 필름 제조
- [0116] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈 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 0 ~ 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.
- [0117] 다음으로 상기 용액에 폴리아믹산의 반복단위에 대해 5배에 해당하는 몰 수의 무수 아세트산 25.522g (0.25mol)과 피리딘 19.775g (0.25mol)을 넣고 80℃에서 24시간 교반시킨 후 물을 사용하여 재침전을 하였다. 여과 후 물 100mL와 메탄올 100 mL로 세척 후 진공 건조하여 전방향족 폴리이미드를 합성하였다..
- [0118] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 1)에서는 1777 cm^{-1} 와 1716 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1375 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다. 상기 합성된 중합체를 NMP에 용해시켜 황색 지수가 5이하이며, 450nm에서 90%이상의 광투과율을 나타내는 27 μm 두께의 폴리이미드 필름을 얻을 수 있었다(도 6).
- [0120] 실시예 3: 부분지방족 폴리이미드의 필름 제조
- [0121] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈 190 mL을 넣고 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드 11.208g (0.05mol)과 4,4'-다이아미노다이페닐메테인 9.913g (0.05mol)을

넣은 후 0 ~ 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.

[0122] 다음으로 상기 용액에 폴리아믹산의 반복단위에 대해 20배에 해당하는 물 수의 무수 아세트산 102.09g (1.0mol)과 피리딘 79.1g (1.0mol)을 넣고 40℃에서 24시간 교반 시킨 후 물을 사용하여 재침전을 하였다. 여과 후 물 100mL와 메탄올 100mL로 세척 후 진공 건조하여 부분지방족 폴리이미드를 합성하였다.

[0123] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 2)에서는 1783cm^{-1} 와 1719cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1379cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다. 상기 합성된 중합체를 NMP에 용해시켜 황색 지수가 5이하이며, 450nm에서 90%이상의 광투과율을 나타내는 $26\mu\text{m}$ 두께의 폴리이미드 필름을 얻을 수 있었다(도 7).

[0125] 실시예 4: 부분지방족 폴리이미드의 필름 제조

[0126] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈 190 mL을 넣고 1,2,4,5-싸이클로헥산테트라카복실릭 다이안하이드라이드 11.208g (0.05mol)과 4,4'-다디아미노다이페닐메테인 9.913g (0.05mol)을 넣은 후 0 ~ 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.

[0127] 다음으로 상기 용액에 폴리아믹산의 반복단위에 대해 40배에 해당하는 물 수의 무수 아세트산 204.18g (2.0mol)과 피리딘 158.2g (2.0mol)을 넣고 40℃에서 24시간 교반 시킨 후 물을 사용하여 재침전을 하였다. 여과 후 물 100mL와 메탄올 100mL로 세척 후 진공 건조하여 부분지방족 폴리이미드를 합성하였다.

[0128] 상기 합성된 중합체의 적외선흡수스펙트럼(도 2)에서는 1781cm^{-1} 와 1720cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1378cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다. 상기 합성된 중합체를 NMP에 용해시켜 황색 지수가 5이하이며, 450nm에서 90%이상의 광투과율을 나타내는 $23\mu\text{m}$ 두께의 폴리이미드 필름을 얻을 수 있었다(도 7).

[0130] 실시예 5: 부분지방족 폴리이미드의 필름 제조

[0131] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈 192 mL을 넣고 파이로멜리틱 다이안하이드라이드 10.910g (0.05mol)과 4,4'-메틸렌비스(싸이클로헥실아민) 10.518g (0.05mol)을 넣은 후 0 ~ 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.

[0132] 다음으로 상기 용액에 폴리아믹산의 반복단위에 대해 5배에 해당하는 물 수의 무수 벤조산 56.558g (0.25mol)과 1,2-다이메틸이미다졸 24.032g (0.25mol)을 넣고 40℃에서 24시간 교반 시킨 후 물을 사용하여 재침전을 하였다. 여과 후 물 100mL와 메탄올 100mL로 세척 후 진공 건조하여 부분지방족 폴리이미드를 합성하였다.

[0133] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 3)에서는 1772cm^{-1} 와 1716cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1381cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다. 상기 합성된 중합체를 NMP에 용해시켜 황색 지수가 5이하이며, 450nm에서 90%이상의 광투과율을 나타내는 $28\mu\text{m}$ 두께의 폴리이미드 필름을 얻을 수 있었다(도 8).

[0135] 실시예 6: 부분지방족 폴리이미드의 필름 제조

[0136] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈 192 mL을 넣고 파이로멜리틱 다이안하이드라이드 10.910g (0.05mol)과 4,4'-메틸렌비스(싸이클로헥실아민) 10.518g (0.05mol)을 넣은 후 0 ~ 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.

[0138] 다음으로 상기 용액에 폴리아믹산의 반복단위에 대해 5배에 해당하는 물 수의 무수 프로피온산 32.535g (0.25mol)과 트라이메틸아민 14.778g (0.25mol)을 넣고 40℃에서 24시간 교반 시킨 후 물을 사용하여 재침전을 하였다. 여과 후 물 100mL와 메탄올 100mL로 세척 후 진공 건조하여 부분지방족 폴리이미드를 합성하였다.

[0139] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 3)에서는 1772cm^{-1} 와 1716cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1381cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다. 합성된 중합체를 NMP에 용해시켜 황색 지수가 5이하이며,

450nm에서 90%이상의 광투과율을 나타내는 27 μ m 두께의 폴리이미드 필름을 얻을 수 있었다(도 8).

[0141] 실시예 7: 전지환식 폴리이미드의 필름 제조

[0142] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈 146 mL을 넣고 1,2,3,4-싸이클로펜탄테트라카르복실릭 다이안하이드라이드 10.507g (0.05mol) 과 1,4-다이아미노싸이클로헥산 5.709g (0.05mol)을 넣은 후 0 ~ 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.

[0143] 다음으로 상기 용액에 폴리아믹산의 반복단위에 대해 5배에 해당하는 몰 수의 무수 아세트산 25.522g (0.25mol)과 피리딘 19.775g (0.25mol)을 넣고 40℃에서 1시간 교반 시킨 후 물을 사용하여 재침전을 하였다. 여과 후 물 100mL와 메탄올 100mL로 세척 후 진공 건조하여 전지방족 폴리이미드를 합성하였다.

[0144] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 4)에서는 1775cm⁻¹와 1719cm⁻¹에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1387cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다. 상기 합성된 중합체를 NMP에 용해시켜 황색 지수가 5이하이며, 450nm에서 90%이상의 광투과율을 나타내는 25 μ m 두께의 폴리이미드 필름을 얻을 수 있었다(도 9).

[0146] 실시예 8: 전지환식 폴리이미드의 필름 제조

[0147] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈 146 mL을 넣고 1,2,3,4-싸이클로펜탄테트라카르복실릭 다이안하이드라이드 10.507g (0.05mol) 과 1,4-다이아미노싸이클로헥산 5.709g (0.05mol)을 넣은 후 0 ~ 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.

[0148] 다음으로 상기 용액에 폴리아믹산의 반복단위에 대해 5배에 해당하는 몰 수의 무수 아세트산 25.522g (0.25mol)과 피리딘 19.775g (0.25mol)을 넣고 40℃에서 48시간 교반 시킨 후 물을 사용하여 재침전을 하였다. 여과 후 물 100mL와 메탄올 100mL로 세척 후 진공 건조하여 전지방족 폴리이미드를 합성하였다.

[0149] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 4)에서는 1774cm⁻¹와 1718cm⁻¹에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1387cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다. 상기 합성된 중합체를 NMP에 용해시켜 황색 지수가 5이하이며, 450nm에서 90%이상의 광투과율을 나타내는 23 μ m 두께의 폴리이미드 필름을 얻을 수 있었다(도 9).

[0151] 비교예 1: 공중합체 폴리이미드의 필름 제조

[0152] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈 267 mL을 넣고 1,2,3,4-싸이클로뷰탄테트라카르복실릭 다이안하이드라이드 4.903g (0.025mol) 과 3,3', 4,4' -벤조 피논테트라카르복실릭 다이안하이드라이드 8.056g (0.025mol)과 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 16.713g (0.05mol)을 넣은 후 0 ~ 25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.

[0153] 다음으로 상기 용액에 폴리아믹산의 반복단위에 대해 2배에 해당하는 몰 수의 무수 아세트산 10.209g (0.1 mol)과 피리딘 7.91g (0.1mol)을 넣고 160℃에서 12시간 환류 시킨 후 상온까지 온도를 내린 후 과량의 얼음물을 사용하여 재침전을 하였다. 여과 후 물 100mL와 메탄올 100mL로 세척 후 진공 건조하여 공중합체 폴리이미드를 합성하였다.

[0154] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 5)에서는 1778cm⁻¹와 1719cm⁻¹에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1380cm⁻¹에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다. 상기 합성된 중합체를 NMP에 용해시켜 황색 지수가 56이며, 450nm에서 90%이하의 광투과율을 나타내는 28 μ m 두께의 폴리이미드 필름을 얻을 수 있었다(도 10).

[0156] 비교예 2: 공중합체 폴리이미드의 필름 제조

[0157] 질소 가스로 치환한 500-mL 2구 둥근바닥 플라스크에 *N*-메틸-2-피롤리돈 277 mL을 넣고 1,2,3,4-싸이클로뷰탄테트라카르복실릭 다이안하이드라이드 4.903g (0.025mol) 과 3,3', 4,4' -벤조 피논테트라카르복실릭 다이안하이드라이드 8.056g (0.025mol)과 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판 16.713g (0.05mol)을 넣은 후 0 ~

25℃에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산을 합성하였다.

[0158] 다음으로 상기 합성된 폴리아믹산 용액을 250 ~ 300℃로 오븐 또는 핫플레이트로 단계별로 승온하여 12시간 동안 가열하는 방법을 사용하여 폴리이미드를 수득하였다.

[0159] 상기 합성된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼(도 5)에서는 1777cm^{-1} 와 1718cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1381cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠가 관찰되었다. 상기 합성된 중합체를 NMP에 용해시켜 황색 지수가 67이며, 450nm에서 90%이하의 광투과율을 나타내는 $21\mu\text{m}$ 두께의 폴리이미드 필름을 얻을 수 있었다(도 10).

표 1

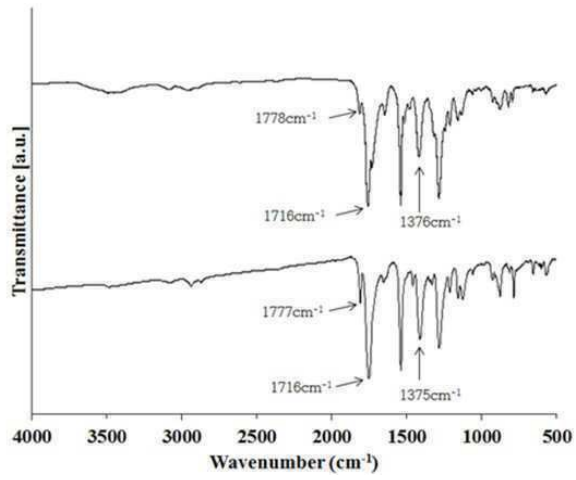
[0161]	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 1	비교예 2
이미드화 반응 온도	20℃	80℃	40℃	40℃	40℃	40℃	40℃	40℃	160℃	300℃
폴리아믹산 반복 단위에 대한 촉매 및 탈수제의 몰 비	1 : 5	1 : 5	1 : 20	1 : 40	1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 2	사용 안함
촉매	피리딘	피리딘	피리딘	피리딘	1,2-다이메틸이미다졸	트라이메틸아민	피리딘	피리딘	피리딘	사용 안함
탈수제	무수 아세트산	무수 아세트산	무수 아세트산	무수 아세트산	무수 벤조산	무수 프로피온산	무수 아세트산	무수 아세트산	무수 아세트산	사용 안함
이미드화 시간	24시간	24시간	24시간	24시간	24시간	24시간	1시간	48시간	12시간	24시간
황색 지수	5이하	5이하	5이하	5이하	5이하	5이하	5이하	5이하	56	67
투과도 (450nm)	97	94	99	96	96	96	98	99	71	75
폴리이미드의 유기 용매에 대한 용해도	잘녹음	잘녹음	잘녹음	잘녹음	잘녹음	잘녹음	잘녹음	잘녹음	부분용해	녹지 않음
폴리이미드 필름의 유연성	유연함	유연함	유연함	유연함	유연함	유연함	유연함	유연함	필름 깨짐	필름 깨짐
합성된 폴리이미드의 열분해 온도	>500℃	>500℃	470℃	470℃	480℃	480℃	413℃	413℃	428℃	451℃
합성된 폴리이미드 분자량	46816	45128	33527	32419	35201	35958	13521	10520	48219	64691

[0162] 상기 표 1에서 확인할 수 있듯이 실시예 1 내지 8에서는 이미드화 반응이 20 내지 80℃ 온도 범위 내에서 수행되었으며 상기 방법으로 얻어진 폴리이미드는 유기 용매에 대한 용해성이 좋다. 상기 폴리이미드를 이용하여 두께가 20 ~ $30\mu\text{m}$ 범위 내인 폴리이미드 필름을 제작하여 특성을 평가한 결과 파장 450nm에서의 투과도가 90% 이상, 황색 지수 5이하의 무색·투명하며 유연한 필름이 얻어지는 것을 확인할 수 있었다.

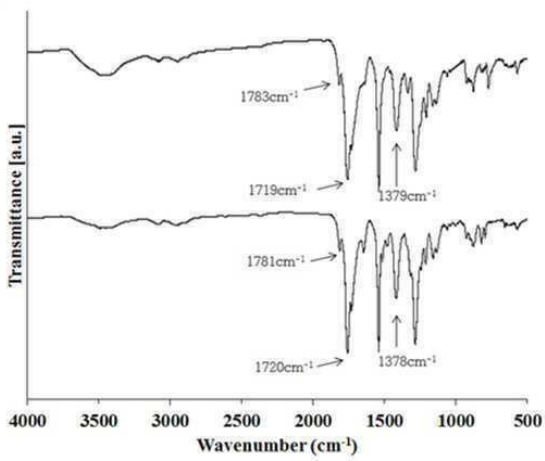
[0163] 이에 비하여 비교예 1과 비교예 2에서는 이미드화 반응이 160℃ 이상에서 수행되었고, 상기 방법으로 얻어진 폴리이미드를 이용하여 두께가 20 ~ $30\mu\text{m}$ 범위 내인 폴리이미드 필름을 제작하여 특성을 평가한 결과 파장 450nm에서의 투과도가 80%이하, 황색 지수 50 이상의 필름이 얻어지는 것을 확인할 수 있었다.

도면

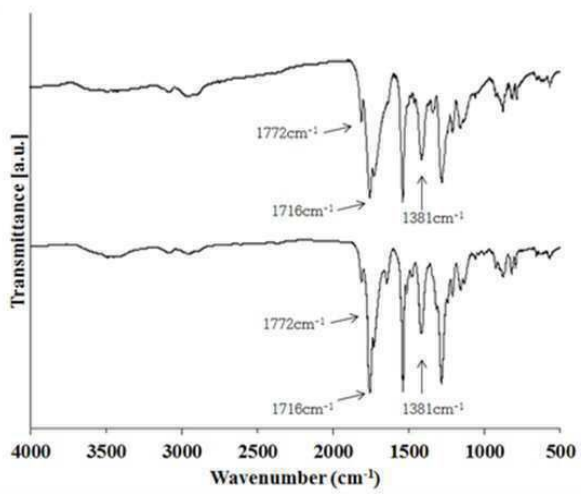
도면1



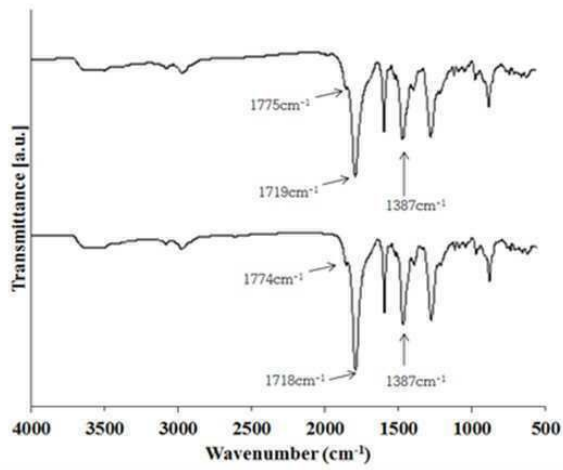
도면2



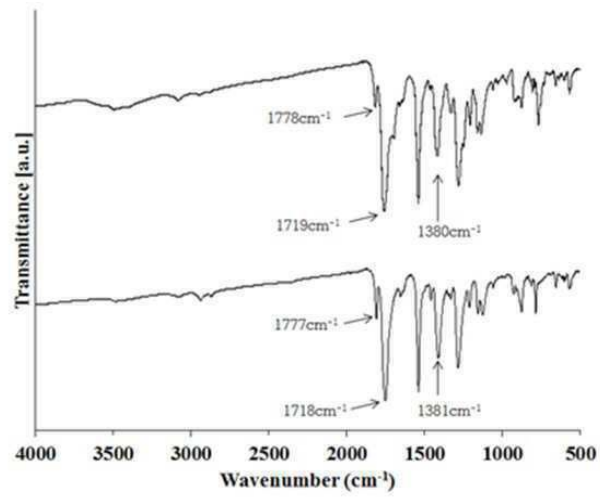
도면3



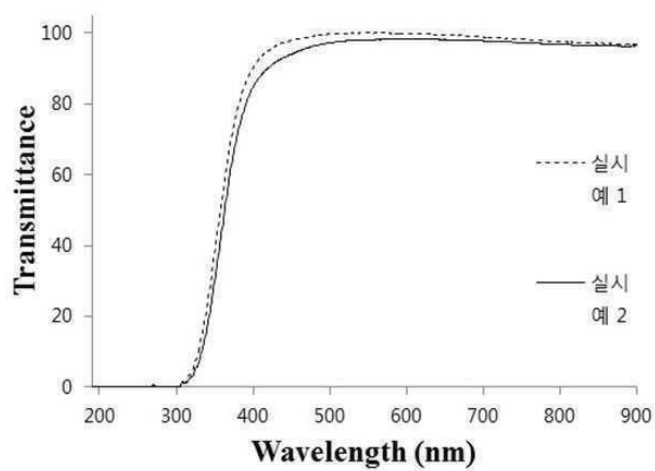
도면4



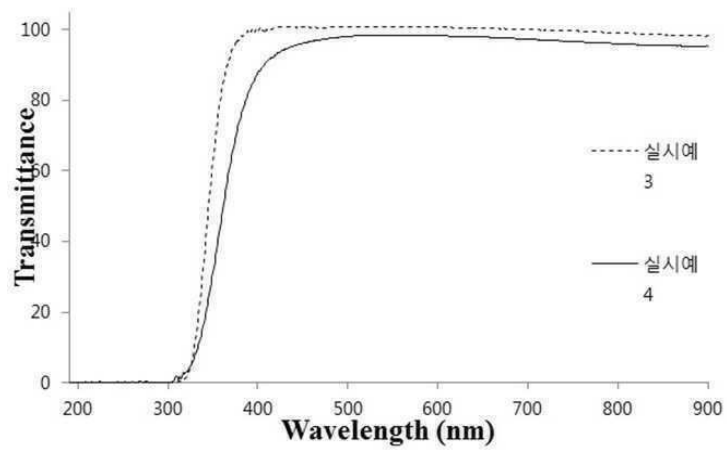
도면5



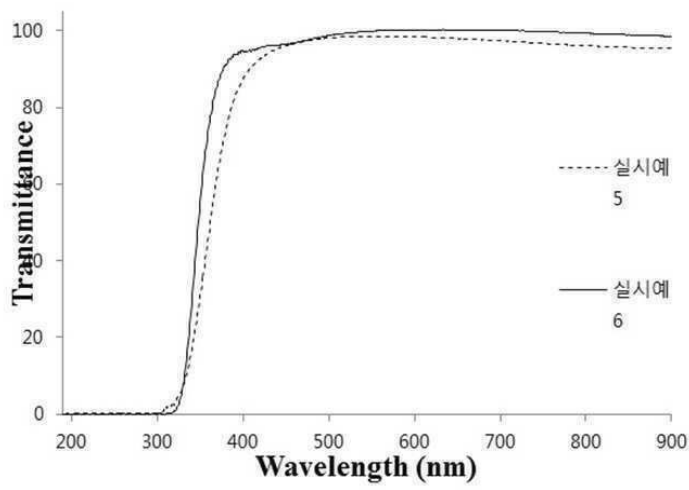
도면6



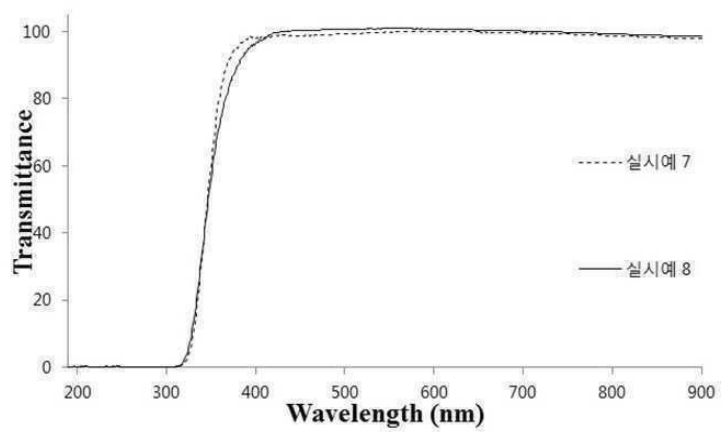
도면7



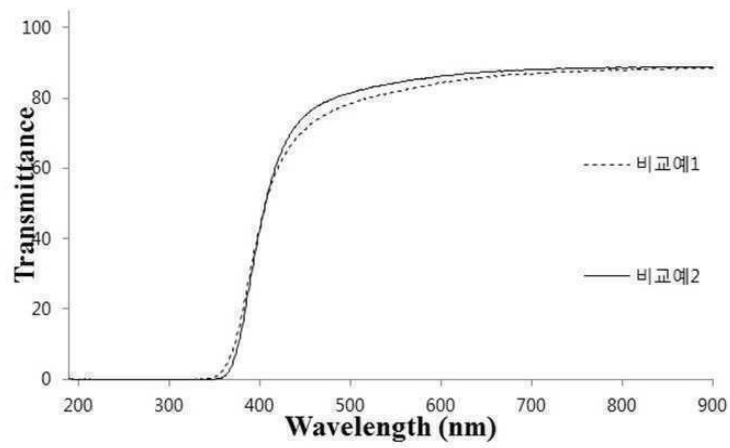
도면8



도면9



도면10



도면11

실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
실시예5	실시예6	실시예7	실시예8
비교예1	비교예2		