



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0026169
(43) 공개일자 2025년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/1003 (2013.01)
C08G 73/1028 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7041022
(22) 출원일자(국제) 2023년06월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년12월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/022818
(87) 국제공개번호 WO 2023/249022
국제공개일자 2023년12월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-101889 2022년06월24일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 짜요다구 마루노우찌 2-쵸메 5-2
(72) 발명자
스에나가, 슈야
일본국, 오카야마 7128525, 쿠라시키-시, 미즈시
마 카이간도리 3-쵸메, 10번지, 미쯔비시 가스 케
미칼 컴파니 인코포레이티드 미즈시마 공장내
마츠마루, 테루히사
일본국, 오카야마 7128525, 쿠라시키-시, 미즈시
마 카이간도리 3-쵸메, 10번지, 미쯔비시 가스 케
미칼 컴파니 인코포레이티드 미즈시마 공장내
스기토, 켄
일본국, 도쿄 1008324, 치요다-구, 마루노우치 2
-쵸메, 5-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포
레이티드내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스(유)

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **폴리이미드 바니시의 제조방법**

(57) 요약

테트라카르본산 이무수물의 1종 이상과 디아민 화합물의 1종 이상을 중축합반응시켜, 반응생성물(x)을 얻는 중축합공정, 유기용매에 불활성 가스를 버블링하여 회석용 용매(y)를 얻는 공정, 및 반응생성물(x)과 회석용 용매(y)를 혼합하여, 용존산소농도가 0.23mg/L 이하인 폴리이미드 용액을 얻는 회석공정을 포함하는, 폴리이미드 바니시의 제조방법이다. 용매가용형의 폴리이미드를 포함하고, 착색이 없으며, 무색성이 우수한 바니시를 얻을 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08G 73/1042 (2013.01)

C08G 73/1078 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

테트라카르본산 이무수물의 1종 이상과 디아민의 1종 이상을 중축합반응시켜, 반응생성물(x)을 얻는 중축합공정,

유기용매에 불활성 가스를 버블링하여 희석용 용매(y)를 얻는 공정, 및

반응생성물(x)과 희석용 용매(y)를 혼합하여, 용존산소농도가 0.23mg/L 이하인 폴리이미드 용액을 얻는 희석공정을 포함하는, 폴리이미드 바니시의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 불활성 가스를, 유량 0.5L/kg·분 이상으로 15분간 이상 버블링하는, 폴리이미드 바니시의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기용매가, γ -부티로락톤, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 폴리이미드 바니시의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 불활성 가스가 질소가스인, 폴리이미드 바니시의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 중축합공정에 있어서의 중축합반응의 온도가 150~250℃인, 폴리이미드 바니시의 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 중축합공정에 있어서의 중축합반응을 유기용매 중에서 행하는, 폴리이미드 바니시의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

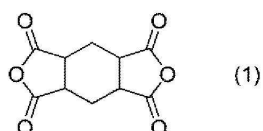
상기 중축합반응에 이용되는 유기용매의 용존산소농도가 0.0016mg/L 이하인, 폴리이미드 바니시의 제조방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 테트라카르본산 이무수물이 하기 식(1)로 표시되는 화합물을 포함하는, 폴리이미드 바니시의 제조방법.

[화학식 1]

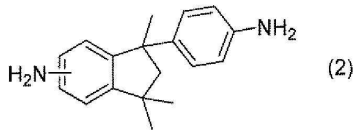


청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 디아민이, 하기 일반식(2)로 표시되는 화합물을 포함하는, 폴리이미드 바니시의 제조방법.

[화학식 2]

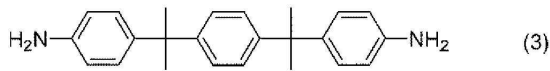


청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 디아민이, 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 포함하는, 폴리이미드 바니시의 제조방법.

[화학식 3]



청구항 11

제6항에 있어서,

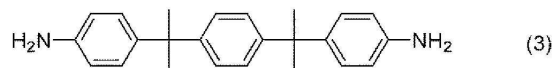
중축합반응에 이용되는 유기용매를, 유기용매에 불활성 가스를 버블링하여 얻는, 폴리이미드 바니시의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 디아민이, 추가로 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 포함하고, 식(2)로 표시되는 화합물과 식(3)으로 표시되는 화합물의 몰비[(2)/(3)]가, 5/95~40/60인, 폴리이미드 바니시의 제조방법.

[화학식 4]



발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리이미드 바니시의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리이미드 수지는, 우수한 기계적 특성 및 내열성을 갖는 점에서, 전기·전자부품 등의 분야에 있어서 다양한 이용이 검토되고 있다. 예를 들어, 액정 디스플레이나 OLED 디스플레이 등의 화상표시장치에 이용되는 유리기판을 폴리이미드 필름기판으로 대체하는 것이 요망되고 있으며, 광학재료로서의 성능을 만족시키는 폴리이미드 수지의 개발이 행해지고 있다.

[0003] 이러한 폴리이미드 필름을 비롯한 폴리이미드 성형체를 용이하게 제조하기 위한 원료로서, 용매에 가용인 폴리이미드의 용액인 바니시가 이용되고 있다. 얻어지는 폴리이미드 성형체의 성능을 향상시키기 위해 폴리이미드 바니시에도 고안이 이루어지고 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 내열성, 투명성, 인성의 향상을 목적으로 하여, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산

이무수물, 특정 디카르본산 무수물 및 특정 지환식 디아민의 조합, 특정 투입비로 이미드화반응하여 얻어지는 용매가용형 지환계 폴리이미드 공중합체와 바니시가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2008-045054호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 용매에 가용인 폴리이미드의 바니시는, 상기와 같이 성형성이 우수하다. 또한, 폴리이미드 수지는 상기와 같이 우수한 성질을 갖고 있으나, 제조시에 황변 등의 착색이 발생하기 쉽다. 최근에는 상기와 같은 광학재료에도 이용되는 점에서, 보다 높은 무색성이 요구되고 있다. 그 때문에, 용매가용형의 폴리이미드를 포함하고, 무색성이 우수한 바니시를 얻을 수 있는 방법이 요구되고 있었다.

[0007] 본 발명은 이러한 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 본 발명의 과제는, 용매가용형의 폴리이미드를 포함하고, 착색이 없으며, 무색성이 우수한 바니시를 얻을 수 있는 폴리이미드 바니시의 제조방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 폴리이미드 바니시의 제조에 있어서, 테트라카르본산 이무수물과 디아민을 중축합시키고, 유기 용매에 불활성 가스를 버블링하여 얻어진 희석용 용매에 의해 희석함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명은, 하기 [1]~[12]에 관한 것이다.

[0010] [1] 테트라카르본산 이무수물의 1종 이상과 디아민의 1종 이상을 중축합반응시켜, 반응생성물(x)을 얻는 중축합 공정, 유기용매에 불활성 가스를 버블링하여 희석용 용매(y)를 얻는 공정, 및 반응생성물(x)과 희석용 용매(y)를 혼합하여, 용존산소농도가 0.23mg/L 이하인 폴리이미드 용액을 얻는 희석공정을 포함하는, 폴리이미드 바니시의 제조방법.

[0011] [2] 상기 불활성 가스를, 유량 0.5L/kg·분 이상으로 15분간 이상 버블링하는, 상기 [1]에 기재된 폴리이미드 바니시의 제조방법.

[0012] [3] 상기 유기용매가, γ -부티로락톤, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리이미드 바니시의 제조방법.

[0013] [4] 상기 불활성 가스가 질소가스인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 바니시의 제조방법.

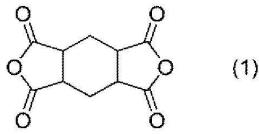
[0014] [5] 상기 중축합공정에 있어서의 중축합반응의 온도가 150~250℃인, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 바니시의 제조방법.

[0015] [6] 상기 중축합공정에 있어서의 중축합반응을 유기용매 중에서 행하는, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 바니시의 제조방법.

[0016] [7] 상기 중축합반응에 이용되는 유기용매의 용존산소농도가 0.0016mg/L 이하인, 상기 [6]에 기재된 폴리이미드 바니시의 제조방법.

[0017] [8] 상기 테트라카르본산 이무수물이 하기 식(1)로 표시되는 화합물을 포함하는, 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 바니시의 제조방법.

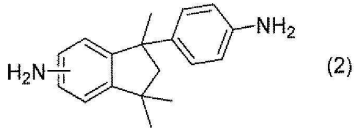
[0018] [화학식 1]



[0019]

[0020] [9] 상기 디아민이, 하기 일반식(2)로 표시되는 화합물을 포함하는, 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 바니시의 제조방법.

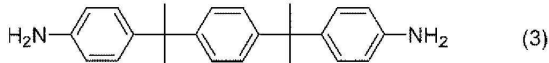
[0021] [화학식 2]



[0022]

[0023] [10] 상기 디아민이, 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 포함하는, 상기 [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 바니시의 제조방법.

[0024] [화학식 3]

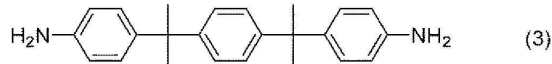


[0025]

[0026] [11] 중축합반응에 이용되는 유기용매를, 유기용매에 불활성 가스를 버블링하여 얻는, 상기 [6]~[10] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 바니시의 제조방법.

[0027] [12] 상기 디아민이, 추가로 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 포함하고, 식(2)로 표시되는 화합물과 식(3)으로 표시되는 화합물의 몰비[(2)/(3)]가, 5/95~40/60인, 상기 [9]에 기재된 폴리이미드 바니시의 제조방법.

[0028] [화학식 4]



[0029]

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따르면, 용매가용형의 폴리이미드를 포함하고, 착색이 없으며, 무색성이 우수한 바니시를 얻을 수 있는 폴리이미드 바니시의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] [폴리이미드 바니시의 제조방법]

[0032] 본 발명의 폴리이미드 바니시의 제조방법은, 테트라카르본산 이무수물의 1종 이상과 디아민 화합물의 1종 이상을 중축합반응시켜, 반응생성물(x)을 얻는 중축합공정, 유기용매에 불활성 가스를 버블링하여 회석용 용매(y)를 얻는 공정, 및 반응생성물(x)과 회석용 용매(y)를 혼합하여, 용존산소농도가 0.23mg/L 이하인 폴리이미드 용액을 얻는 회석공정을 포함하는, 폴리이미드 바니시의 제조방법이다.

[0033] <중축합공정>

[0034] 본 발명의 폴리이미드 바니시의 제조방법은, 우선, 테트라카르본산 이무수물의 1종 이상과 디아민 화합물의 1종 이상을 중축합반응시켜, 반응생성물(x)을 얻는다.

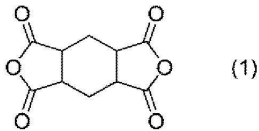
[0035] 상기 반응생성물(x)에는, 중축합 후의 폴리이미드가 포함된다. 다음 공정에서 얻어지는 회석용 용매(y)를 혼합함으로써, 본 공정에서 얻어진 폴리이미드가 포함되는 폴리이미드 바니시를 얻을 수 있다.

[0036] (테트라카르본산 이무수물)

[0037] 본 공정에서 중축합에 제공되는 테트라카르본산 이무수물은, 특별히 제한은 없는데, 바람직하게는 지환식 테트라카르본산 이무수물을 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 식(1)로 표시되는 화합물을 포함한다. 또한, 본 공정에서 중축합에 제공되는 테트라카르본산 이무수물은, 바람직하게는 지환식 테트라카르본산 이무수물이고, 보다 바람직하게는 하기 식(1)로 표시되는 화합물이다.

[0038] 본 공정에서 이용되는 테트라카르본산 이무수물 중에 있어서의 하기 식(1)로 표시되는 화합물의 비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 95몰% 이상이다. 하기 식(1)로 표시되는 화합물의 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이면 된다.

[0039] [화학식 5]



[0040]

[0041] 지환식 테트라카르본산 이무수물로는, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물, 노보난-2-스피로- α -시클로펜탄온- α' -스피로-2'-노보난-5,5',6,6'-테트라카르본산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥타-7-엔-2,3,5,6-테트라카르본산 이무수물, 디시클로헥실테트라카르본산 이무수물, 5,5'-(1,4-phenylene)-bis[hexahydro-4,7-Methanoisobenzofuran-1,3-dione], 5,5'-비스-2-노보넨-5,5',6,6'-테트라카르본산-5,5',6,6'-이무수물, 또는 이들의 위치이성체 등을 들 수 있다.

[0042] 이들 중에서도, 상기 식(1)로 표시되는 화합물인 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 이무수물이 바람직하다.

[0043] 지환식 테트라카르본산 이무수물을 이용함으로써, 얻어지는 폴리이미드가 용매에 가용이고, 착색이 없으며, 무색성이 우수한 것이 된다. 특히, 상기 식(1)로 표시되는 화합물을 이용함으로써, 얻어지는 폴리이미드가 용매에 가용이고, 보다 착색이 없으며, 매우 무색성이 우수한 것이 된다.

[0044] 본 공정에서 중축합에 제공되는 테트라카르본산 이무수물로서, 지환식 테트라카르본산 이무수물 이외의 테트라카르본산 이무수물을 포함할 수도 있다. 그러한 테트라카르본산 이무수물로는, 특별히 한정되지 않는데, 방향족 테트라카르본산 이무수물, 및 지방족 테트라카르본산 이무수물을 들 수 있다.

[0045] 방향족 테트라카르본산 이무수물로는, 비페닐테트라카르본산 이무수물, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물, 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-(헥사플루오로이소프로필리렌)디프탈산 무수물, 3,3',4,4'-디페닐설포테트라카르본산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르본산 이무수물 등을 들 수 있다.

[0046] 지방족 테트라카르본산 이무수물로는, 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 이무수물 등을 들 수 있다.

[0047] 본 공정에서 중축합에 제공되는 테트라카르본산 이무수물은, 1종 이상이면 되고, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0048] 한편, 본 명세서에 있어서, 방향족 테트라카르본산 이무수물이란 방향환을 1개 이상 포함하는 테트라카르본산 이무수물을 의미하고, 지환식 테트라카르본산 이무수물이란 지환을 1개 이상 포함하고, 또한 방향환을 포함하지 않는 테트라카르본산 이무수물을 의미하고, 지방족 테트라카르본산 이무수물이란 방향환도 지환도 포함하지 않는 테트라카르본산 이무수물을 의미한다.

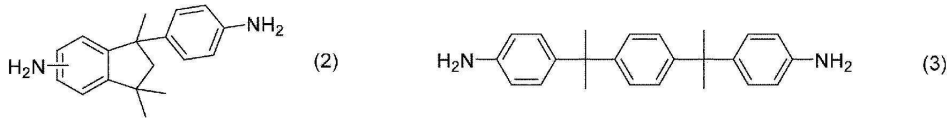
[0049] (디아민)

[0050] 본 공정에서 중축합에 제공되는 디아민은, 특별히 제한은 없는데, 바람직하게는 방향족 디아민을 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 일반식(2)로 표시되는 화합물 및 하기 식(3)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 더욱 바람직하게는 하기 일반식(2)로 표시되는 화합물 및 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 포함한다. 또한, 본 공정에서 중축합에 제공되는 디아민은, 바람직하게는 방향족 디아민이고, 보다 바람직하게는 하기 식(2)로 표시되는 화합물 및 하기 식(3)으로 표시되는 화합물이다.

[0051] 본 공정에서 이용되는 디아민 중에 있어서의 하기 식(2)로 표시되는 화합물 및 하기 식(3)으로 표시되는 화합물의 합계의 비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 90몰%

이상이고, 보다 더 바람직하게는 95몰% 이상이다. 하기 식(2)로 표시되는 화합물 및 하기 식(3)으로 표시되는 화합물의 합계의 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이면 된다.

[0052] [화학식 6]



[0053]

[0054] 방향족 디아민으로는, 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸페닐인단아민, α, α' -비스(4-아미노페닐)-1,3-디이소프로필벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3,5-디아미노안식향산, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 1,4-페닐렌디아민, p-자일릴렌디아민, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,2'-디메틸비페닐-4,4'-디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,4-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 1-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸-1H-인덴-5-아민, α, α' -비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, 및 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 등을 들 수 있다.

[0055] 이들 중에서도, 상기 식(2)로 표시되는 화합물인 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸페닐인단아민, 및 상기 식(3)으로 표시되는 화합물인 α, α' -비스(4-아미노페닐)-1,3-디이소프로필벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나가 바람직하다.

[0056] 방향족 디아민을 이용함으로써, 얻어지는 폴리이미드가 용매에 가용이고, 착색이 없으며, 무색성이 우수한 것이 된다. 특히, 상기 식(2)로 표시되는 화합물 및 상기 식(3)으로 표시되는 화합물 중 어느 하나, 또는 양방을 이용함으로써, 얻어지는 폴리이미드가 용매에 가용이고, 보다 착색이 없으며, 매우 무색성이 우수한 것이 된다.

[0057] 상기 식(2)로 표시되는 화합물인 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸페닐인단아민은, 바람직하게는 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸페닐인단-6-아민 및 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸페닐인단-5-아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸페닐인단-6-아민과 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸페닐인단-5-아민의 양방을 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0058] 본 공정에서 중축합에 제공되는 디아민으로서, 상기 식(2)로 표시되는 화합물 및 상기 식(3)으로 표시되는 화합물의 양방을 이용하는 경우, 식(2)로 표시되는 화합물과 식(3)으로 표시되는 화합물의 몰비[(2)/(3)]는, 바람직하게는 5/95~40/60이고, 보다 바람직하게는 5/95~30/70이고, 더욱 바람직하게는 10/90~20/80이다.

[0059] 본 공정에서 중축합에 제공되는 디아민은, 방향족 디아민 이외의 디아민을 포함할 수도 있다. 그러한 디아민으로는, 특별히 한정되지 않는데, 지환식 디아민, 및 지방족 디아민을 들 수 있다.

[0060] 지환식 디아민으로는, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 및 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0061] 지방족 디아민으로는, 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민 등을 들 수 있다.

[0062] 본 공정에서 중축합에 제공되는 디아민은, 1종 이상이면 되고, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0063] 한편, 본 명세서에 있어서, 방향족 디아민이란 방향환을 1개 이상 포함하는 디아민을 의미하고, 지환식 디아민이란 지환을 1개 이상 포함하고, 또한 방향환을 포함하지 않는 디아민을 의미하고, 지방족 디아민이란 방향환도 지환도 포함하지 않는 디아민을 의미한다.

[0064] (중축합반응)

[0065] 본 중축합공정은, 테트라카르본산 이무수물의 1종 이상과 디아민의 1종 이상을 중축합반응시켜, 반응생성물(x)을 얻는 공정인데, 본 공정에 있어서의 중축합반응은 이하와 같이 행하는 것이 바람직하다.

[0066] 본 중축합공정에 있어서의 중축합반응은, 유기용매 중에서 행하는 것이 바람직하다.

[0067] 중축합반응에 이용되는 유기용매로는, 생성되는 폴리이미드를 용해할 수 있는 것이면 되는데, 비프로톤성 용매, 페놀계 용매, 에테르계 용매, 카보네이트계 용매 등을 들 수 있고, 비프로톤성 용매, 페놀계 용매, 에테르계 용매 및 카보네이트계 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0068] 비프로톤성 용매의 구체예로는, 환상 아미드나 쇄상 아미드인 아미드계 용매, 함인계 아미드계 용매, 함황계 용

때, 케톤계 용매, 환상 에스테르를 포함하는 에스테르계 용매 등을 들 수 있다.

- [0069] 이들 중에서도, 유기용매는, 바람직하게는 환상 아미드, 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 보다 바람직하게는 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 바람직하게는 환상 에스테르를 포함한다. 또한, 유기용매는, 바람직하게는 환상 아미드, 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 보다 바람직하게는 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 바람직하게는 환상 에스테르이다.
- [0070] 환상 아미드로는, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 1,3-디메틸이미다졸리딘 등을 들 수 있고, N-메틸-2-피롤리돈이 바람직하다.
- [0071] 쇠상 아미드로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 테트라메틸요소 등을 들 수 있다.
- [0072] 환상 에스테르로는, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등을 들 수 있다.
- [0073] 그 밖의 에스테르계 용매로는, 아세트산(2-메톡시-1-메틸에틸) 등을 들 수 있다.
- [0074] 함인계 아미드계 용매로는, 헥사메틸포스포리아미드, 헥사메틸포스핀트리아미드 등을 들 수 있다.
- [0075] 함황계 용매로는, 디메틸설폰, 디메틸설폭사이드, 설포란 등을 들 수 있다.
- [0076] 케톤계 용매로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등을 들 수 있다.
- [0077] 페놀계 용매의 구체예로는, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,3-자일레놀, 2,4-자일레놀, 2,5-자일레놀, 2,6-자일레놀, 3,4-자일레놀, 3,5-자일레놀 등을 들 수 있다.
- [0078] 에테르계 용매의 구체예로는, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 1,2-비스(2-메톡시에톡시)에탄, 비스[2-(2-메톡시에톡시)에틸]에테르, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산 등을 들 수 있다.
- [0079] 카보네이트계 용매의 구체적인 예로는, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0080] 이들 구체적인 유기용매 중에서도, 유기용매는, 바람직하게는 γ -부티로락톤, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 보다 바람직하게는 γ -부티로락톤 및 N,N-디메틸아세트아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 더욱 바람직하게는 γ -부티로락톤을 포함한다. 또한, 유기용매는, 바람직하게는 γ -부티로락톤, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 보다 바람직하게는 γ -부티로락톤 및 N,N-디메틸아세트아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 더욱 바람직하게는 γ -부티로락톤이다.
- [0081] 상기 유기용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용해도 된다.
- [0082] 증축합반응에 이용되는 유기용매의 용존산소농도는, 바람직하게는 0.019mg/L 이하이고, 보다 바람직하게는 0.008mg/L 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.0016mg/L 이하이고, 보다 더 바람직하게는 0.0016mg/L 미만이다. 하한값에는 제한은 없고, 상기 유기용매에는, 용존산소를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 유기용매의 용존산소농도를 저감하는 방법에는 제한은 없는데, 후술하는 희석용 용매(y)를 얻는 방법과 마찬가지로, 상기 유기용매에 불활성 가스를 버블링하여 증축합반응에 이용되는 유기용매를 얻는 방법이 바람직하다.
- [0083] 불활성 가스로는, 바람직하게는 질소가스 및 희가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, 보다 바람직하게는 질소가스이다. 희가스 중에서는 아르곤가스가 바람직하다.
- [0084] 버블링의 조건으로는, 불활성 가스를, 유량 0.5L/kg·분 이상으로 버블링하는 것이 바람직하고, 유량 0.6L/kg·분 이상으로 버블링하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 0.5L/kg·분 이란, 유기용매 1kg에 대하여, 불활성 가스를 1분간에 0.5L 버블링하는 것을 의미한다. 유량의 상한에는 제한은 없는데, 유량 1.0L/kg·분 이하로 버블링하는 것이 바람직하다.
- [0085] 또한, 유량 0.5L/kg·분 이상으로 15분간 이상 버블링하는 것이 바람직하고, 유량 0.5L/kg·분 이상으로 20분간 이상 버블링하는 것이 보다 바람직하고, 유량 0.5L/kg·분 이상으로 30분간 이상 버블링하는 것이 더욱 바람직하고, 유량 0.5L/kg·분 이상으로 50분간 이상 버블링하는 것이 보다 더 바람직하다. 버블링하는 시간의 상한에는 제한은 없는데, 효율의 관점에서, 10시간 이하 버블링하는 것이 바람직하고, 3시간 이하 버블링하는 것이

보다 바람직하다.

- [0086] 또한, 유량 0.6L/kg·분 이상으로 15분간 이상 버블링하는 것이 보다 바람직하고, 유량 0.6L/kg·분 이상으로 20분간 이상 버블링하는 것이 더욱 바람직하고, 유량 0.6L/kg·분 이상으로 30분간 이상 버블링하는 것이 보다 더 바람직하고, 유량 0.6L/kg·분 이상으로 50분간 이상 버블링하는 것이 보다 더 바람직하다. 버블링하는 시간의 상한에는 제한은 없는데, 효율의 관점에서, 10시간 이하 버블링하는 것이 바람직하고, 3시간 이하 버블링하는 것이 보다 바람직하다.
- [0087] 본 공정에 있어서, 테트라카르본산 이무수물과 디아민을 중축합시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다.
- [0088] 구체적인 반응방법으로는, (1)디아민과 유기용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물을 반응기에 투입하고, 필요에 따라 10~110℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 중축합반응을 행하는 방법, (2)디아민과 유기용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물을 반응기에 투입하고, 즉시 승온하여 중축합반응을 행하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0089] 본 공정에 있어서, 폴리이미드 수지의 제조에 이용하는 테트라카르본산 이무수물과 디아민의 투입량비는, 테트라카르본산 이무수물 1몰에 대하여 디아민이 0.9~1.1몰인 것이 바람직하다.
- [0090] 중축합반응에서는, 이미드화에 의해 물이 생성되기 때문에, 딘 스타크 장치 등을 이용하여, 제조시에 생성되는 물을 제거하면서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 이러한 조작을 행함으로써, 중합도 및 이미드화율을 보다 상승시킬 수 있다.
- [0091] 상기 이미드화 반응에 있어서는, 공지의 이미드화 촉매를 이용할 수 있다. 이미드화 촉매로는, 염기촉매 또는 산촉매를 들 수 있다.
- [0092] 염기촉매로는, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, α-피콜린, β-피콜린, 2,4-루티딘, 2,6-루티딘, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리에틸렌디아민, 이미다졸, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린 등의 유기 염기촉매, 수산화칼륨이나 수산화나트륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소나트륨 등의 무기 염기촉매를 들 수 있다.
- [0093] 또한, 산촉매로는, 크로톤산, 아크릴산, 트랜스-3-헥센산(トランス-3-ヘキセノイック酸), 계피산, 안식향산, 메틸안식향산, 옥시안식향산, 테레프탈산, 벤젠설포산, 파라톨루엔설포산, 나프탈렌설포산 등을 들 수 있다. 상기 이미드화 촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0094] 상기 중, 취급성의 관점에서, 염기촉매가 바람직하고, 유기 염기촉매가 보다 바람직하고, 트리에틸아민 및 트리에틸렌디아민으로부터 선택되는 1종 이상이 더욱 바람직하고, 트리에틸아민 및 트리에틸렌디아민의 양방을 첨가하는 것이 보다 더 바람직하다.
- [0095] 본 중축합공정에 있어서의 중축합반응의 온도는, 반응물 및 겔화 등의 억제 관점에서, 바람직하게는 120~250℃이고, 보다 바람직하게는 150~250℃이고, 더욱 바람직하게는 160~200℃이다. 또한, 반응시간은, 생성수의 유출(留出) 개시 후, 바람직하게는 0.5~10시간이다.
- [0096] 또한, 본 중축합공정은, 상기 불활성 가스 분위기하에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0097] 얻어지는 반응생성물(x) 중의 폴리이미드의 농도는, 통상 1~50질량%이고, 바람직하게는 3~35질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다.
- [0098] 본 공정에서 얻어지는 폴리이미드의 중량평균 분자량(Mw)은, 얻어지는 폴리이미드의 기계물성의 관점에서, 200,000 이상이고, 바람직하게는 300,000 이상이고, 보다 바람직하게는 400,000 이상이다. 또한, 상한에는 제한은 없는데, 바람직하게는 1,000,000 이하이고, 보다 바람직하게는 700,000 이하이다. 또한, 수평균 분자량은, 동일한 관점에서, 바람직하게는 50,000~500,000이다. 한편, 해당 폴리이미드의 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은, 겔 여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리스티렌(PS) 환산값으로부터 구할 수 있다.
- [0099] 본 중축합공정에 있어서, 진술한 테트라카르본산 이무수물 및 디아민 외에, 말단봉지제를 이용해도 된다.
- [0100] 말단봉지제로는 모노아민류 혹은 디카르본산류가 바람직하다. 도입되는 말단봉지제의 투입량으로는, 테트라카르본산 성분 1몰에 대하여 0.0001~0.1몰이 바람직하고, 특히 0.001~0.06몰이 바람직하다. 모노아민류 말단봉지제로는, 예를 들어, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 4-메틸벤질아민, 4-에틸벤질아민,

4-도데실벤질아민, 3-메틸벤질아민, 3-에틸벤질아민, 아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린 등이 바람직하다. 이들 중, 벤질아민, 아닐린을 호적하게 사용할 수 있다. 디카르본산류 말단봉지제로는, 디카르본산류가 바람직하고, 그 일부를 폐환하고 있을 수도 있다. 예를 들어, 프탈산, 무수프탈산, 4-클로로프탈산, 테트라플루오로프탈산, 2,3-벤조페논디카르본산, 3,4-벤조페논디카르본산, 시클로헥탄-1,2-디카르본산, 4-시클로헥센-1,2-디카르본산 등이 추정된다. 이들 중, 프탈산, 무수프탈산을 호적하게 사용할 수 있다.

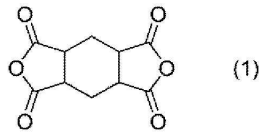
- [0101] <회석용 용매(y)를 얻는 공정>
- [0102] 본 발명의 폴리이미드 바니시의 제조방법은, 상기 중축합공정, 유기용매에 불활성 가스를 버블링하여 회석용 용매(y)를 얻는 공정, 및 반응생성물(x)과 회석용 용매(y)를 혼합하여, 용존산소농도가 0.23mg/L 이하인 폴리이미드 용액을 얻는 회석공정을 포함한다.
- [0103] 다음의 회석공정에 이용되는 회석용 용매(y)는, 유기용매에 불활성 가스를 버블링함으로써 얻을 수 있다.
- [0104] 회석용 용매(y)로서 이용되는 유기용매는, 상기 중축합공정에서 이용한 유기용매와 동일한 것이 바람직하다. 회석용 용매(y)로서 이용되는 유기용매는, 상기 중축합공정에서 얻어진 폴리이미드를 용해할 수 있는 것이면 되는데, 비프로톤성 용매, 페놀계 용매, 에테르계 용매, 카보네이트계 용매 등을 들 수 있고, 비프로톤성 용매, 페놀계 용매, 에테르계 용매 및 카보네이트계 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0105] 비프로톤성 용매의 구체예로는, 환상 아미드나 쇠상 아미드인 아미드계 용매, 함인계 아미드계 용매, 함황계 용매, 케톤계 용매, 환상 에스테르를 포함하는 에스테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0106] 이들 중에서도, 유기용매는, 바람직하게는 환상 아미드, 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 보다 바람직하게는 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 바람직하게는 환상 에스테르를 포함한다. 또한, 유기용매는, 바람직하게는 환상 아미드, 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 보다 바람직하게는 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 바람직하게는 환상 에스테르이다.
- [0107] 환상 아미드로는, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 1,3-디메틸이미다졸리딘 등을 들 수 있고, N-메틸-2-피롤리돈이 바람직하다.
- [0108] 쇠상 아미드로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 테트라메틸요소 등을 들 수 있다.
- [0109] 환상 에스테르로는, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등을 들 수 있다.
- [0110] 그 밖의 에스테르계 용매로는, 아세트산(2-메톡시-1-메틸에틸) 등을 들 수 있다.
- [0111] 함인계 아미드계 용매로는, 헥사메틸포스포릭아미드, 헥사메틸포스핀트리아미드 등을 들 수 있다.
- [0112] 함황계 용매로는, 디메틸설포, 디메틸설포사이드, 설포란 등을 들 수 있다.
- [0113] 케톤계 용매로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등을 들 수 있다.
- [0114] 페놀계 용매의 구체예로는, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,3-자일레놀, 2,4-자일레놀, 2,5-자일레놀, 2,6-자일레놀, 3,4-자일레놀, 3,5-자일레놀 등을 들 수 있다.
- [0115] 에테르계 용매의 구체예로는, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 1,2-비스(2-메톡시에톡시)에탄, 비스 [2-(2-메톡시에톡시)에틸] 에테르, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산 등을 들 수 있다.
- [0116] 카보네이트계 용매의 구체적인 예로는, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0117] 이들 구체적인 유기용매 중에서도, 유기용매는, 바람직하게는 γ -부티로락톤, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 보다 바람직하게는 γ -부티로락톤 및 N,N-디메틸아세트아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 더욱 바람직하게는 γ -부티로락톤을 포함한다. 또한, 유기용매는, 바람직하게는 γ -부티로락톤, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 보다 바람직하게는 γ -부티로락톤 및 N,N-디메틸아세트아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 더욱 바람직하게는 γ -부티로락톤이다.

- [0118] 상기 유기용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용해도 된다.
- [0119] 유기용매에 불활성 가스를 버블링할 때에 이용되는 불활성 가스로는, 바람직하게는 질소가스 및 희가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, 보다 바람직하게는 질소가스이다. 희가스 중에서는 아르곤가스가 바람직하다.
- [0120] 버블링의 조건으로는, 불활성 가스를, 유량 0.5L/kg·분 이상으로 버블링하는 것이 바람직하고, 유량 0.6L/kg·분 이상으로 버블링하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 0.5L/kg·분이란, 유기용매 1kg에 대하여, 불활성 가스를 1분간에 0.5L 버블링하는 것을 의미한다. 유량의 상한에는 제한은 없는데, 유량 1.0L/kg·분 이하로 버블링하는 것이 바람직하다.
- [0121] 또한, 유량 0.5L/kg·분 이상으로 15분간 이상 버블링하는 것이 바람직하고, 유량 0.5L/kg·분 이상으로 20분간 이상 버블링하는 것이 보다 바람직하고, 유량 0.5L/kg·분 이상으로 30분간 이상 버블링하는 것이 더욱 바람직하고, 유량 0.5L/kg·분 이상으로 50분간 이상 버블링하는 것이 보다 더 바람직하다. 버블링하는 시간의 상한에는 제한은 없는데, 효율의 관점에서, 10시간 이하 버블링하는 것이 바람직하고, 3시간 이하 버블링하는 것이 보다 바람직하다.
- [0122] 또한, 유량 0.6L/kg·분 이상으로 15분간 이상 버블링하는 것이 보다 바람직하고, 유량 0.6L/kg·분 이상으로 20분간 이상 버블링하는 것이 더욱 바람직하고, 유량 0.6L/kg·분 이상으로 30분간 이상 버블링하는 것이 보다 더 바람직하고, 유량 0.6L/kg·분 이상으로 50분간 이상 버블링하는 것이 보다 더 바람직하다. 버블링하는 시간의 상한에는 제한은 없는데, 효율의 관점에서, 10시간 이하 버블링하는 것이 바람직하고, 3시간 이하 버블링하는 것이 보다 바람직하다.
- [0123] 상기와 같이 하여 얻어진 회석용 용매(y)는 용존산소농도가 저감된 유기용매이며, 회석용 용매(y)의 용존산소농도는, 바람직하게는 0.019mg/L 이하이고, 보다 바람직하게는 0.008mg/L 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.0016mg/L 이하이고, 보다 더 바람직하게는 0.0016mg/L 미만이다. 하한값에는 제한은 없고, 회석용 용매(y)에는, 용존산소를 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0124] 폴리이미드 바니시의 제조에 있어서, 유기용매에 불활성 가스를 버블링하여 얻어진 회석용 용매(y)를 이용함으로써, 용매가용형의 폴리이미드를 포함하고, 착색이 없으며, 무색성이 우수한 바니시를 얻을 수 있다.
- [0125] <회석공정>
- [0126] 회석공정에서는, 및 상기 중축합공정에서 얻어진 반응생성물(x)과, 전(前) 공정에서 유기용매에 불활성 가스를 버블링하여 얻어진 회석용 용매(y)를 혼합하여, 용존산소농도가 0.23mg/L 이하인 폴리이미드 용액을 얻는다.
- [0127] 본 공정에 있어서, 반응생성물(x)과 회석용 용매(y)를 혼합하는 방법에는 제한은 없는데, 불활성 가스 분위기하에서 행하는 것이 바람직하다. 본 공정에서 이용되는 불활성 가스로는, 바람직하게는 질소가스 및 희가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, 보다 바람직하게는 질소가스이다. 희가스 중에서는 아르곤가스가 바람직하다.
- [0128] 본 공정에서 얻어진 폴리이미드 용액은, 용존산소농도가 0.23mg/L 이하이다. 착색이 없으며, 무색성이 우수한 바니시를 얻는 관점에서는, 폴리이미드 용액의 용존산소농도는, 바람직하게는 0.12mg/L 이하이고, 보다 바람직하게는 0.08mg/L 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.07mg/L 이하이고, 보다 더 바람직하게는 0.07mg/L 미만이다. 하한값에는 제한은 없는데, 효율의 관점에서는, 폴리이미드 용액의 용존산소농도는, 바람직하게는 0.007mg/L 이상이다. 용존산소농도는 실시예에 기재한 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0129] 본 공정에서 얻어진 폴리이미드 용액에는, 폴리이미드가 균일하게 용해되어 있는 것인데, 그 폴리이미드의 농도(고형분)는, 바람직하게는 5~40질량%이고, 보다 바람직하게는 10~30질량%이다. 폴리이미드 용액의 점도(25℃)는 바람직하게는 1~200Pa·s이고, 보다 바람직하게는 1~100Pa·s이다.
- [0130] 본 공정에서 얻어진 폴리이미드 용액은 그대로 폴리이미드 바니시로서 이용해도 되고, 추가로 유기용매를 첨가, 혹은 제거하여 농도를 조정해도 된다. 단, 얻어지는 폴리이미드 바니시의 무색성의 관점에서, 농도의 조정은, 불활성 가스 분위기하에서 행하는 것이 바람직하고, 추가적인 회석에 이용하는 유기용매는 용존산소농도가 낮은 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0131] (폴리이미드)
- [0132] 본 공정에서 얻어지는 폴리이미드 용액에는, 폴리이미드가 포함된다. 이 폴리이미드는, 상기 테트라카르본산

이무수물을 유래로 하는 구성단위와 상기 디아민을 유래로 하는 구성단위를 포함한다.

[0133] 구체적으로는, 폴리에미드는, 바람직하게는 지환식 테트라카르본산 이무수물을 유래로 하는 구성단위를 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 식(1)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위를 포함한다. 테트라카르본산 이무수물을 유래로 하는 구성단위 중에 있어서의 하기 식(1)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위의 비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 95몰% 이상이다. 하기 식(1)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위의 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이면 된다.

[0134] [화학식 7]



[0135]

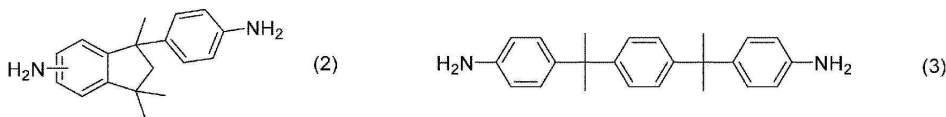
[0136] 상기 식(1)로 표시되는 화합물을 포함함으로써, 얻어지는 폴리에미드가 용매에 가용이고, 보다 착색이 없으며, 매우 무색성이 우수한 것이 된다.

[0137] 테트라카르본산 이무수물을 유래로 하는 구성단위로서, 지환식 테트라카르본산 이무수물을 유래로 하는 구성단위 이외의 테트라카르본산 이무수물을 유래로 하는 구성단위를 포함할 수도 있다. 그러한 테트라카르본산 이무수물을 유래로 하는 구성단위로는, 특별히 한정되지 않는데, 방향족 테트라카르본산 이무수물을 유래로 하는 구성단위, 및 지방족 테트라카르본산 이무수물을 유래로 하는 구성단위를 들 수 있다.

[0138] 테트라카르본산 이무수물을 유래로 하는 구성단위는, 1종 이상이면 되고, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0139] 폴리에미드는, 바람직하게는 방향족 디아민을 유래로 하는 구성단위를 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 식(2)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위 및 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 더욱 바람직하게는 하기 식(2)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위 및 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위를 포함한다. 디아민을 유래로 하는 구성단위 중에 있어서의 하기 식(2)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위 및 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위의 합계의 비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 95몰% 이상이다. 하기 식(2)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위 및 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위의 합계의 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이면 된다.

[0140] [화학식 8]



[0141]

[0142] 상기 식(2)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위 및 상기 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위 중 어느 하나, 또는 양방을 포함함으로써, 용매에 가용이고, 보다 착색이 없으며, 매우 무색성이 우수한 폴리에미드가 된다.

[0143] 상기 식(2)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위 및 상기 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위의 양방을 포함하는 경우, 식(2)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위와 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위의 몰비[(2)/(3)]는, 바람직하게는 5/95~40/60이고, 보다 바람직하게는 5/95~30/70이고, 더욱 바람직하게는 10/90~20/80이다.

[0144] 디아민을 유래로 하는 구성단위는, 방향족 디아민을 유래로 하는 구성단위 이외의 디아민을 유래로 하는 구성단위를 포함할 수도 있다. 그러한 디아민을 유래로 하는 구성단위로는, 특별히 한정되지 않는데, 지환식 디아민을 유래로 하는 구성단위, 및 지방족 디아민을 유래로 하는 구성단위를 들 수 있다.

[0145] 디아민을 유래로 하는 구성단위는, 1종 이상이면 되고, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

- [0146] [폴리이미드 바니시]
- [0147] 상기 제조방법에 의해 얻어진 폴리이미드 바니시는, 용매가용형의 폴리이미드를 포함하고, 착색이 없으며, 무색성이 우수한 바니시를 얻을 수 있는 폴리이미드 바니시의 제조방법을 제공한다.
- [0148] 상기 폴리이미드 바니시에는, 폴리이미드와 유기용매를 포함한다.
- [0149] 폴리이미드로는, 바람직하게는 상기 서술한 폴리이미드이다.
- [0150] 폴리이미드 바니시에 포함되는 유기용매는, 상기 회석공정에 이용한 유기용매와 동일하다. 상기 회석공정에서 얻어진 폴리이미드 용액을 그대로 폴리이미드 바니시로서 이용할 수도 있고, 회석공정에서 폴리이미드 바니시에 적합한 폴리이미드 농도(고형분)로 조정함으로써, 상기 회석공정에서 얻어진 폴리이미드 용액을 그대로 폴리이미드 바니시로서 이용할 수 있다.
- [0151] 폴리이미드 바니시의 용존산소농도는, 무색성의 관점에서, 바람직하게는 0.23mg/L 이하이고, 보다 바람직하게는 0.12mg/L 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.08mg/L 이하이고, 보다 더 바람직하게는 0.07mg/L 이하이고, 보다 더 바람직하게는 0.07mg/L 미만이다. 하한값에는 제한은 없는데, 효율의 관점에서는, 폴리이미드 바니시의 용존산소농도는, 바람직하게는 0.007mg/L 이상이다. 용존산소농도는 실시예에 기재한 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0152] 폴리이미드 바니시에는, 폴리이미드가 균일하게 용해되어 있는 것인데, 그 폴리이미드의 농도(고형분)는, 바람직하게는 5~40질량%이고, 보다 바람직하게는 10~30질량%이다. 폴리이미드 바니시의 점도(25℃)는 바람직하게는 1~200Pa·s이고, 보다 바람직하게는 1~100Pa·s이다.
- [0153] 또한, 폴리이미드 바니시에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 무기필러, 접착촉진제, 박리제, 난연제, 자외선안정제, 계면활성제, 레벨링제, 소포제, 형광증백제, 가교제, 중합개시제, 감광제 등의 각종 첨가제를 포함할 수도 있다.
- [0154] 본 발명의 제조방법으로 얻어진 폴리이미드 바니시는, 컬러필터, 플렉서블 디스플레이, 반도체부품, 광학부재 등의 각종 부재용의 원료로서 호적하게 이용된다. 본 발명의 제조방법으로 얻어진 폴리이미드 바니시는, 특히 액정 디스플레이나 OLED 디스플레이 등의 화상표시장치용의 원료로서, 특히 호적하게 이용된다.
- [0155] 실시예
- [0156] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 제한되는 것은 아니다.
- [0157] 실시예 및 비교예에서 얻은 바니시의 평가는 이하에 나타내는 방법에 의해 행하였다.
- [0158] (1)용존산소농도
- [0159] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 폴리이미드 바니시 및 중축합반응에 이용한 유기용매의 용존산소농도를, 용존산소계 「DO미터 B-506」(이이지마전자공업주식회사제)을 이용하여 측정하였다.
- [0160] (2)옐로우인덱스(황색도, YI)
- [0161] 실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리이미드 바니시의 황색도(YI)는, 셀길이(측정두께) 10mm의 측정용 셀에 폴리이미드 바니시를 넣고, 일본전색공업주식회사제의 색채·탁도 동시측정기 「COH7700」을 이용하여 측정하였다. 황색도(YI)가 작은 것일수록 무색성이 우수하다. 황색도(YI)의 측정에 이용한 폴리이미드 바니시는, 회석용 용매를 첨가하고, 균일해진 것을 확인한 후, 실온(25℃)에서 16시간 보관한 것을 이용하였다.
- [0162] <폴리이미드 바니시의 제조>
- [0163] 실시예 1
- [0164] 스테인리스제 반달형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 딥 스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 2L의 5구 유리제 둥근바닥 플라스크 중에서, α, α'-비스(4-아미노페닐)-1,3-다이소프로필벤젠(식(3)으로 표시되는 화합물, 미쯔이화학파인주식회사제) 156.748g(0.455몰), 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸페닐인단-6-아민·1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸페닐인단-5-아민 혼합물(식(2)로 표시되는 화합물, 일본순량약품주식회사제) 25.972g(0.0975몰), γ-부티로락톤(미쯔비시케미칼주식회사제) 346.526g을 온도 70℃, 질소 분위기하, 100rpm으로 교반하여 용액을 얻었다. 이것에 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 이무수물(식(1)로 표시되는 화합물, 미쯔비시가스화학주식회사제) 145.711g(0.650몰), γ-부티로락톤(미쯔비시케미칼주식회사제) 86.632g, 촉매로서

트리에틸아민(칸토화학주식회사제) 32.887g과 트리에틸렌디아민(후지필름와코순약주식회사제) 0.146g을 첨가한 후, 오일베스에서 가열하여, 반응계 내 온도를 180℃까지 올렸다. 유거(留去)되는 성분을 포집하고, 반응계 내 온도를 180℃에서 5시간 유지하고, 중축합반응을 행하여, 반응생성물(x1)을 얻었다.

- [0165] 한편, 상기 중축합반응에 이용한 유기용매인 γ -부티로락톤의 용존산소농도는 0.05% 미만이었다.
- [0166] γ -부티로락톤에, 질소를 유량 0.625L/kg·분으로, 60분간 버블링을 행하여, 용존산소농도를 저감한 희석용 용매(y1)를 얻었다.
- [0167] 상기 반응생성물(x1)에 희석용 용매(y1) 1323.904g을 첨가하여, 폴리이미드가 균일하게 용해된 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다.
- [0168] 얻어진 폴리이미드 바니시의 용존산소농도는, 0.0586mg/L였다. 얻어진 폴리이미드 바니시의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0169] 실시예 2
- [0170] 실시예 1과 동일하게 하여, 중축합반응을 행해서, 반응생성물(x1)을 얻었다.
- [0171] γ -부티로락톤에, 질소를 유량 0.625L/kg·분으로, 20분간 버블링을 행하여, 용존산소농도를 저감한 희석용 용매(y2)를 얻었다.
- [0172] 상기 반응생성물(x1)에 희석용 용매(y2) 1323.904g을 첨가하여, 폴리이미드가 균일하게 용해된 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다.
- [0173] 얻어진 폴리이미드 바니시의 용존산소농도는, 0.0970mg/L였다. 얻어진 폴리이미드 바니시의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0174] 실시예 3
- [0175] 실시예 1과 동일하게 하여, 중축합반응을 행해서, 반응생성물(x1)을 얻었다.
- [0176] γ -부티로락톤에, 질소를 유량 0.625L/kg·분으로, 15분간 버블링을 행하여, 용존산소농도를 저감한 희석용 용매(y3)를 얻었다.
- [0177] 상기 반응생성물(x1)에 희석용 용매(y3) 1323.904g을 첨가하여, 폴리이미드가 균일하게 용해된 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다.
- [0178] 얻어진 폴리이미드 바니시의 용존산소농도는, 0.2215mg/L였다. 얻어진 폴리이미드 바니시의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0179] 비교예 1
- [0180] 실시예 1과 동일하게 하여, 중축합반응을 행해서, 반응생성물(x1)을 얻었다.
- [0181] γ -부티로락톤에, 질소를 유량 0.625L/kg·분으로, 10분간 버블링을 행하여, 용존산소농도를 저감한 희석용 용매(y4)를 얻었다.
- [0182] 상기 반응생성물(x1)에 희석용 용매(y4) 1323.904g을 첨가하여, 폴리이미드가 균일하게 용해된 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다.
- [0183] 얻어진 폴리이미드 바니시의 용존산소농도는, 0.3228mg/L였다. 얻어진 폴리이미드 바니시의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0184] 비교예 2
- [0185] 실시예 1과 동일하게 하여, 중축합반응을 행해서, 반응생성물(x1)을 얻었다.
- [0186] γ -부티로락톤에, 질소에 의한 버블링을 행하지 않고, 희석용 용매(y5)로 하였다.
- [0187] 상기 반응생성물(x1)에 희석용 용매(y5) 1323.904g을 첨가하여, 폴리이미드가 균일하게 용해된 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다.
- [0188] 얻어진 폴리이미드 바니시의 용존산소농도는, 0.7139mg/L였다. 얻어진 폴리이미드 바니시의 평가결과를 표 1에

나타낸다.

[0189] [표 1]

표1

	중축합			희석용 용매				폴리이미드 바니시(용액)		
	중축합 반응 온도 (°C)	중축합 반응 시간 (시간)	중축합 반응 유기용매*	희석용 용매 용매종	질소 버블링 유량 (L/kg·분)	질소 버블링 시간 (분간)	고형분 농도 (질량%)	용존산소 농도 (mg/L)	YI	
실시예 1	180	5	GBL	(y1)	GBL	0.625	60	20	0.0586	8.1
실시예 2	180	5	GBL	(y2)	GBL	0.625	20	20	0.0970	8.8
실시예 3	180	5	GBL	(y3)	GBL	0.625	15	20	0.2215	9.5
비교예 1	180	5	GBL	(y4)	GBL	0.625	10	20	0.3228	12.3
비교예 2	180	5	GBL	(y5)	GBL	0.625	0	20	0.7139	14.3

*)중축합반응 유기용매의 용존산소농도는 모두 0.0015mg/L 미만이다.

[0190]

[0191]

표 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 제조방법으로 얻어진 폴리이미드 바니시는, 균일하고, 황색도도 낮은 점에서, 용매가용형의 폴리이미드를 포함하고, 착색이 없으며, 무색성이 우수한 것을 알 수 있다. 이것으로부터, 본 발명의 제조방법으로 얻어진 폴리이미드 바니시는, 화상표시장치의 재료 등의 용도로 효과적으로 이용할 수 있다.