(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07F 7/10

(45) 공고일자 1999년01월15일
(11) 등록번호 특0158370
(24) 등록일자 1998년08월04일

(21) 출원번호	특1994-701138	(65) 공개번호	특1994-702876
(22) 출원일자	1994년04월09일	(43) 공개일자	1994년09월17일
번역문제출일자	1994년04월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 93/01126	(87) 국제공개번호	WO 94/03460
(86) 국제출원일자	1993년08월06일	(87) 국제공개일자	1994년02월17일
(81) 지정국	국내특허 : 대한민국 미국		
(30) 우선권주장	232597/92 1992년08월10일 일본(JP)		

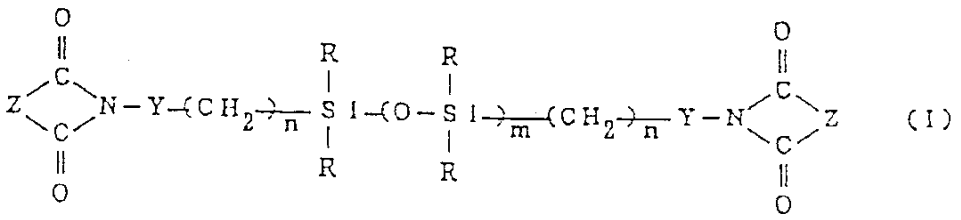
(73) 특허권자 도모에가와 페이퍼 캄파니, 리미티드 소지로 호소이
일본 도쿄 츄오-구 교바시 1-쪼메 5-15
(72) 발명자 도시오 따가미
일본 421-01 시즈오까-껭 시즈오까-시 모찌무네 도모에-마찌 3-1 도모에가와 페이퍼 캄파니. 리미티드 기술연구소내
유끼노리 사쿠모도
일본 421-01 시즈오까-껭 시즈오까-시 모찌무네 도모에-마찌 3-1 도모에가와 페이퍼 캄파니. 리미티드 기술연구소내
다케시 하시모도
일본 421-01 시즈오까-껭 시즈오까-시 모찌무네 도모에-마찌 3-1 도모에가와 페이퍼 캄파니. 리미티드 기술연구소내
(74) 대리인 전준항, 손원, 김종윤

심사관 : 송재욱

(54) 새로운 비스이미드 화합물 및 그 제조 공정

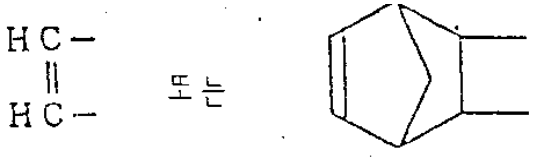
요약

본 발명은 하기 일반식(I)의 비스이미드 화합물



(I)

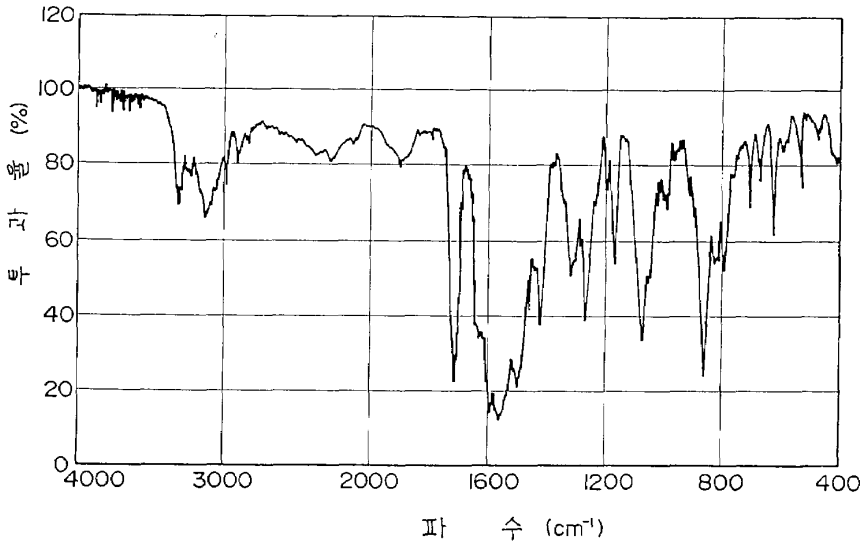
(단, 상기 식에서 R 각각은 1-4개의 탄소원자를 갖는 알킬기, 페닐기 또는 1-4개의 탄소원자를 갖는 알킬 또는 알콕시기로 치환된 페닐기이며; 이들 다수의 R은 같거나 또는 다를 수 있으며, Z 각각은



또는

이며, 이들 다수의 Z는 같거나 또는 다를 수 있으며, Y는 아릴렌기 또는 말단 산소원자가 $(CH_2)n$(n은 0-20의 정수)에 결합된 아릴렌옥시기이며, m은 1-30의 정수이다.) 및, 상기 비스이미드 화합물에 상응하는 비스아미드산을 탈수폐환 반응시킴을 포함하는 상기 비스이미드 화합물 제조 공정에 관한 것이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

새로운 비스이미드 화합물 및 그 제조 공정

[도면의 간단한 설명]

제1도는 실시예 1의 비스말레아미드산의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.

제2도는 실시예 1의 비스말레이미드의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.

제3도는 실시예 3의 비스나딕 이미드(bisnadicimide)의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[발명의 상세한 설명]

[발명의 목적]

[발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술]

본 발명은 내열성이 저하되지 않고, 일반적인 용매에 대한 용해성과 저융점을 갖는 새로운 비스이미드(bisimide) 화합물 및 그 제조 공정에 관한 것이다.

보다 상세하게는 실록산 구조를 함유하는 주골격을 갖는 비스이미드 화합물 및 그 제조 공정에 관한 것이다.

비스이미드 화합물은 열경화성, 부가물-타입(adduct-type) 폴리이미드 수지에 대한 전구체로서 다양한 분야에 사용되는 원료이다. 이 화합물은 통상의 폴리아미드산으로부터 얻은 선형 폴리이미드 수지를 사용한 경우의 문제점인 이미드화의 불완전성을 극복하는 것이다. 이미드화가 불완전할 경우, 즉 이미드기의 함입율이 낮을 경우, 유리전이온도(Tg)가 감소하여 내열성이 감소되고, 가수분해에 대한 저항성이 감소한다. 이 비스이미드 화합물은 또한 에폭시 수지와 거의 같은 공정성을 갖으며, 고온 용융물, 프리프렉(prepreg) 및 고무가황제로써 널리 사용되는 원료이다.

N,N'-(메틸렌-디-p-페닐렌) 비스말레이미드로 나타내어지는 비스이미드 화합물로부터 얻어지는 말레이미드 수지는 내열성이 뛰어난 수지로 알려져 있다. 예를 들면 비스말레이미드 단일중합체 또는 아민과 중합함으로써 얻어진 폴리말레이미드-폴리아민 수지인 폴리말레이미드 수지는 함침 니스, 라미네이트 산물 및 성형 물질에 널리 사용된다.

비스이미드 화합물은 종종 단순한 구조인 방향족기를 함유하는 구조를 갖는다. 따라서 경화된 후의 유연성이 나쁘고 용매에 대한 용해도가 매우 저조한 문제가 있었다. 나아가 이들의 유리전이온도를 조절하는 데도 어려움이 있는 것이다.

용매에 대한 저조한 용해도를 해결하기 위하여 비스이미드 화합물과 지방족 디아민 또는 방향족 아민간의 마이클 부가 반응(Michel addition reaction)을 이용한다든지 또는 비스이미드 합성에 사용되는 원료 물질로서 디아민의 구조를 형성하는등 여러 가지 다양한 방법이 시도되었다.

그러나 용해도에 관한 연구와 비교해 볼 때, 아직 경화되지 않은 비스이미드 화합물의 융점을 감소시키고자 하는 노력은 거의 없었다. 만약 용매에 대한 뛰어난 용해도와 저융점을 갖는 비스이미드 화합물이 제공된다면, 그 비스이미드 화합물의 접착 온도가 낮아지는 것 등의 잇점이 있다.

비스이미드 화합물의 융점을 낮추기 위하여, 단단한 구조인 방향족 고리 대신 알킬렌 구조와 같이 유연성이 뛰어난 구조를 주골격에 도입하는 방법이 있다.

그러나 지방족 디아민류는 반응성이 높기 때문에 비스이미드 화합물에 대한 원료로서 사용하는 것은 매우

어려운 것이다. 즉 지방족 디아민류는 바람직하지 못한 부반응을 일으키고 고분자화하게 된다.

이러한 이유로 비스이미드 화합물의 일반적인 합성을 위해서는 일반적으로 방향족 디아민이 원료로 사용된다. 즉 일반적으로 합성된 비스이미드 화합물은 방향족 디아민 구조를 함유하는 주골격을 갖는 것이다. 이 비스이미드 화합물의 융점을 낮추기 위하여, 방향족 고리에 치환 알킬기를 도입하거나 또는 방향족 고리 사이에 결합기로서 긴-사슬 알킬렌기를 도입할 필요가 있었던 것이다. 그러나 이와 같은 경우에, 용매에 대한 용해도는 충분하지 못한 것이다.

[발명이 이루고자 하는 기술적 과제]

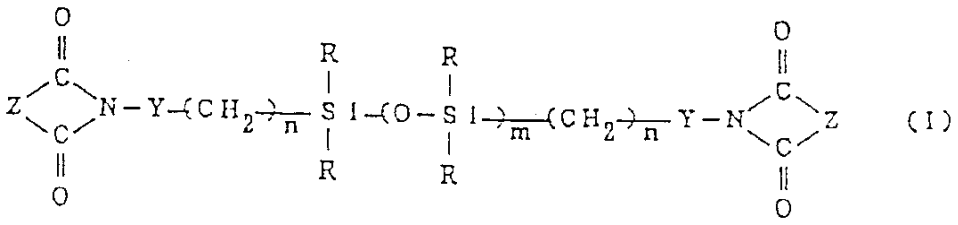
이에 본 발명의 목적은 융점이 낮은 새로운 비스이미드 화합물 및 그 제조 공정을 제공하는 것이다.

나아가 본 발명의 다른 목적은 열분해 개시온도와 같은 고온 안정성을 저하시키지않고, 용매에 대한 뛰어난 용해도와 저융점을 갖는 새로운 비스이미드 화합물을 제공하는 것이다.

[발명의 구성 및 작용]

본 발명에 의하면, 하기 일반식(I)의 비스이미드 화합물이 제공된다.

화학식 1

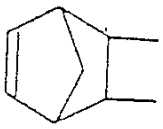


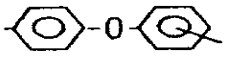
(I)

(단, 상기 식에서 R각각은 1-4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 페닐기 또는 1-4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 알콕시기로 치환된 페닐기이며, 이들 R각각은 같거나 다를 수 있으며, Z각각은



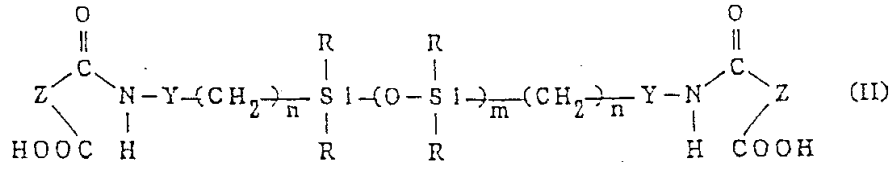
또는



이며, 이들 다수의 Z는 같거나 다를 수 있으며, Y는 아릴렌기 혹은 말단 산소 원자가 $(CH_2)n$(단, n은 0-20의 정수)에 결합된 아릴렌옥시기이고, Z가  일 때 Y는  이며, m은 1-30의 정수이다).

나아가 본 발명에 의하면, 하기 일반식(II)의 비스아미드산을 바람직하게는 탈수제 및 촉매의 존재하에 폐환반응(閉環反應, cyclodehyration)시킴을 포함하는 상기 일반식(I)의 비스이미드 화합물 제조 공정이 제공된다.

화학식 2

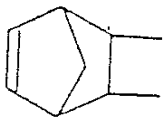


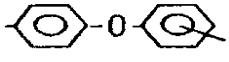
(II)

(단, 상기 식에서 R각각은 1-4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 페닐기 또는 1-4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 알콕시기로 치환된 페닐기이며, 이들 R각각은 같거나 다를 수 있으며, Z각각은



또는



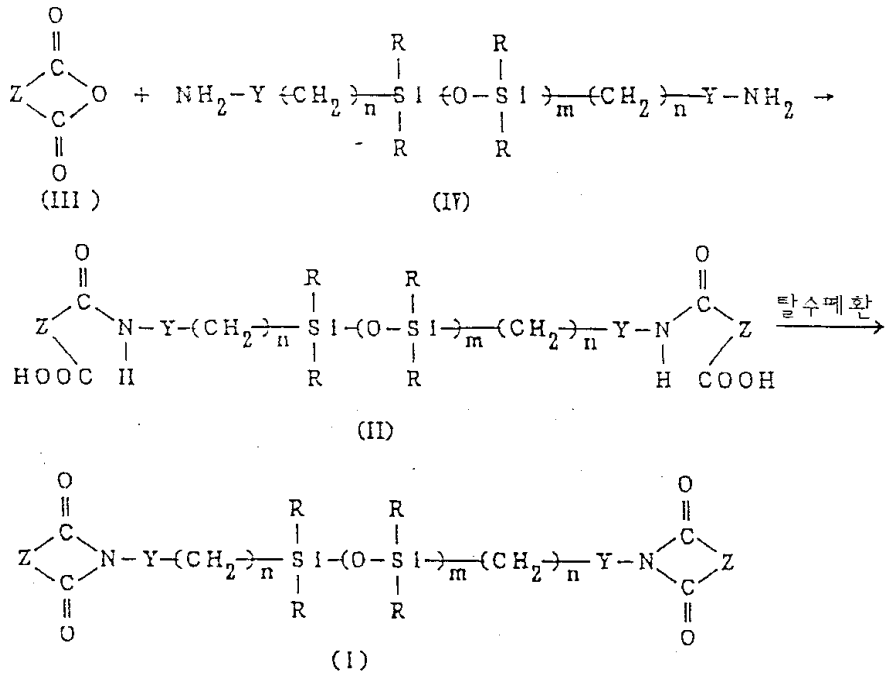
이며, 이들 다수의 Z는 같거나 다를 수 있으며, Y는 아릴렌기 혹은 말단 산소 원자가$(CH_2)n$(단, n은 0-20의 정수)에 결합된 아릴렌옥시기이고, Z가  일 때 Y는  이며, m은 1-30의 정수이다).

본 발명자들은 상기 문제점을 극복하기 위하여 연구한 결과, 비스이미드 화합물 합성의 출발 물질로서 실록산 구조를 함유하는 주골격을 갖는 방향족 디아민류를 사용함으로써 고온안정성 저하없이 저융점과 용매에 대한 뛰어난 용해도를 갖는 비스말레이미드 화합물을 얻을 수 있음을 발견하였다.

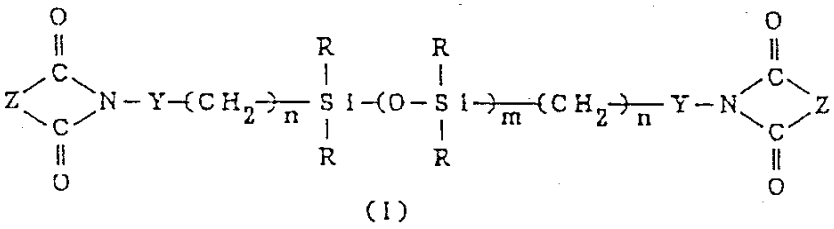
이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명의 비스이미드 화합물은 상기 일반식(I)의 구조를 갖으며, 하기 반응식의 합성 공정에 의하여 생성될 수 있다. 즉 상기 비스이미드 화합물은 하기식(III)의 산무수물 2몰 당량과 하기식(IV)로 나타낸 각 말단에 방향족 아미노기를 갖는 실록산 화합물 1몰 당량을 합성하여 얻어진 하기 일반식(II)의 비스아미드산을 폐환반응시킴으로써 제조될 수 있다.

반응식 1



화학식 5

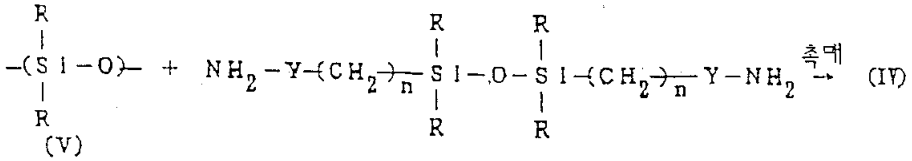


(단, 상기 식에서 R,Z,Y,n 및 m은 상기한 바와 같은 의미이다).

상기 식(IV)로 나타내고, 본 발명에서 하나의 원료로 사용되는, 각 말단에 방향족 아미노기를 갖는 실록산 화합물은 어떠한 방법에 의해 제조되어도 좋다.

일반적으로 다양한 중합도를 갖는 폴리실록산부를 갖는 다양한 폴리실록산류는 하기 합성 경로에 의하여 하기식(V)의 폴리실록산과 방향족 실리콘디아민으로 부터 쉽게 얻어질 수 있다. 방향족 실리콘디아민은 미국 특허 제4,882,396에 개시된 방법에 의하여 합성될 수 있다.

반응식 2



(단, 상기 식에서 R,Y 및 n은 상기한 의미를 갖는다).

상기 반응에 사용되는 촉매는 백금흑분(Pt/C) 및 클로로플라틴산과 같은 백금-함유 촉매, 할로겐화은과 같은 은-함유 촉매 및 트리플루오로아세트산으로 나타내어지는 할로유기산을 포함한다. 상기 실록산부의 중합도(m 값)는 1-30이고, 바람직하게는 1-20이다.

본 발명에서 원료의 일종으로 이용되는 상기 일반식(III)의 산무수물은 바람직하게는 말레산 무수물 및 나딕산 무수물(nadic anhydride)로부터 선택된다. 본 발명의 비스이미드 화합물의 반응성이 요구되지 않을 경우, 포화된 산무수물이 사용될 수 있으며, 상기 산무수물에 특히 제한되는 것은 아니다.

본 발명의 비스이미드 화합물의 합성에 사용되는 유기 용매는 바람직하게는 산무수물과 각 말단에 방향족 아미노기를 갖는 실록산 화합물간의 반응에 기여하지 않는 것에서 선택된다.

상기 유기 용매의 특정예로는 클로로포름, 염화메틸렌, 사염화탄소 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 탄화수소류; 에틸렌글리콜 및 벤질 알코올과 같은 알코올류; 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 및 부틸벤젠과 같은 탄화수소류; 페놀, 크레졸 및 크실레놀과 같은 페놀류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 및 아세토페논과 같은 케톤류; 디옥산, 테트라하이드로퓨란, 안니솔, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 및 에틸렌글리콜 모노부틸 에테르와 같은 에테르류; 부틸 아세테이트와 같은 에스테르류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈과 같은 아미드-함유 용매; 및 기타 디메틸술폭시드와 같은 물질을 포함한다. 이들 유기 용매는 단독으로 또는 혼합되어 사용될 수 있다. 이 유기 용매는 바람직하게는 균일하게 교반될 수 있는 양으로 사용된다. 유기 용매의 양은 각 말단에 방향족 아미노기를 갖는 실록산 화합물과 산무수물 전체양의 1.1-80배일 수 있고, 특히 바람직하게는 고형분 농도가 10-30중량%인 양으로 사용된다.

본 발명의 비스이미드 화합물 제조에 있어서, 탈수폐환의 반응 조건은 특별히 제한된 것은 아니나, 탈수제 및 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 촉매로는 나트륨 또는 리튬의 하이드로겐카보네이트, 카보네이트, 술페이트, 니트레이트, 포스페이트, 피로포스페이트, 아세테이트 및 부틸레이트, 철(II 및 III), 니켈(II), 망간(II 및 III), 구리(II 및 III) 또는 코발트(II 및 III)의 카보네이트, 술페이트, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 포름메이트, 아세테이트, 스테아레이트 및 나프테네이트 및 그 수화물, 및 니켈(II 및 III), 망간(II 및 III), 구리(II 및 III) 또는 코발트(II 및 III)의 아세틸아세토네이트 착물을 포함한다. 이들 촉매는 단독으로 사용될 경우 충분한 효과를 나타내나, 최소 2이상이 결합되어 사용될 수 있다. 특히 바람직한 물질은 소디움 아세테이트, 니켈 아세테이트 및 그 수화물과, 코발트 아세테이트 및 그 수화물이다. 상기 촉매의 양은 특히 제한된 것은 아니며, 일반적인 촉매량으로 사용하면 충분한 것이다.

탈수제는 바람직하게는 비스아미드산과 반응하여 이미드기를 형성하고 그 자체는 수화되거나 또는 가수분해되는 화합물 또는 탈수능이 큰 화합물이다.

이와 같은 화합물의 예는 다음과 같다. 탈수제로서의 무기 화합물은 오산화인, 인산, 폴리인산, 황산무수물, 황산, 황산나트륨, 산화칼슘 및 산화바륨을 포함한다. 탈수제로서 유기산은 아세트산 무수물, 부티르산 무수물, 프로파논산 무수물, 숙신산 무수물, 발레르산 무수물, 글루타르산 무수물 및 벤조산 무수물과 같은 카르복시산 무수물과 p-톨루엔술폰산을 포함한다.

본 발명에서 3차 아민이 반응 촉진제로 사용될 수 있다. 이 반응 촉진제로는 트리메틸아민, 트리에틸아민 및 트리부틸아민과 같은 3-20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 갖는 트리알킬아민, N,N-디에틸시클로헥실아민, N,N-디메틸벤질아민, N-메틸피페리딘, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데켄, 1,4-디아자비시클로[2,2,2]-옥탄 및 N-메틸모르폴린을 포함한다. 이들 아민은 단독으로 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

반응 촉진제가 사용될 경우, 그 양은 비스아미드산을 기준으로 0.05-0.6몰 당량 범위로 사용하는 것이 바람직하며, 과량으로 사용될 수도 있다.

탈수폐환 반응(cyclodehydration reaction)은 촉매부재하에 단지 가열함으로써 수행될 수 있다. 그러나 이 경우에 탈수폐환 반응과 함께 분자량이 증가할 수 있다. 따라서 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서의 탈수폐환 반응 온도는 사용된 촉매에 따라 다르나, 일반적으로 실온에서부터 유기 용매가 환류되는 온도까지의 범위이다. 반응 시간은 최소 1시간이 요구되며, 대부분의 경우 반응은 48시간내에 종료된다.

반응후, 반응 혼합물을 냉각하고 결과물인 균질 용액을 처리하여 본 발명의 비스이미드 화합물을 얻는다. 이 비스이미드 화합물은 실록산 사슬 길이에 따른 특성을 갖으며 점성질의 액체 또는 분말 형태의 화합물로 얻어진다.

비스이미드 화합물이 분말로 얻어질 경우, 반응 혼합물을 물에 적가하고 이를 침전시켜, 목적 산물이 침전물로 얻어진다. 그후 촉매, 탈수제 등을 제거하기 위하여, 상기 침전물은 필요에 따라 정제될 수 있다.

비스이미드 화합물이 점성질의 액체로 얻어질 경우, 반응 혼합물을 물에 부어 타르상 생성물을 형성하고, 그 타르상 생성물을 물에서 분리한다.

그후 상기 타르상 산물을 매우 휘발성있고 물에 잘 용해되지 않는 유기 용매에 용해시킨 다음, 물로 완전히 세척시킨다. 그후 유기 용매를 증류하고, 산물을 진공 건조하여 목적 산물을 얻는다.

본 발명의 비스이미드 화합물은 전자재료용 접착제, 예를 들면 리드프레임 고정용 테이프의 접착제, TAB용 테이프의 접착제, 다이결합(die bonding)용 접착 수지 등의 적용에 적절하다.

이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다.

[실시예 1]

(1) 비스말레아미드산의 합성

내부에 볼(ball)을 갖는 환류 냉각 튜브와 기계적 교반기가 장착된 1ℓ, 4넥 평평한 바닥 플라스크에 말레산 무수물 43.14g(0.44몰)과 아세톤 130g을 장입하고, 실온에서 교반하여 말레산 무수물을 아세톤에 녹였다.

그후 아세톤 100g에 용해된 비스(3-아미노페녹시페닐)테트라메틸디실록산 75.3g(0.20몰) 용액을 반응기의 내부 온도를 25-35℃로 유지하면서 2시간에 걸쳐 적하 펀넬을 거쳐 적가하고 이 상태로 6시간동안 방치하였다. 반응후, 여과시켜 침전물을 회수하고, 결과 고형분을 아세톤 1ℓ로 3회 세척하여 과량의 말레산 무수물을 제거한 다음 진공-건조하여 거의 정량적량으로 정제된 비스말레아미드산을 얻었다.

제1도는 결과물의 적외선 흡수 스펙트럼의 결과를 나타내었다. 제1도에서 나타낸 바와 같이, 하기와 같은 흡수가 관찰되었다. 3,292-3,215cm^{-1}(아미드 N-H확장 및 수축), 2,200cm^{-1} 부근에서 시작되는 넓은 흡수(카복시기 고유의 흡수), 3,104cm^{-1}(방향족 C-H확장 및 수축에 근거한 흡수), 3,034cm^{-1}(말레산 분획의 이중 결합에 근거한 C-H확장 및 수축), 848, 2,822-2,962cm^{-1}(실리콘상의 메틸기의 C-H수축 및 확장에 근거한 흡수), 1,708cm^{-1}(아미드 분획의 카복시기로 부터 유도된 흡수) 및 1,056cm^{-1}(실록산 골격에 근거한 흡수).

(2) 비스말레이미드 합성

상기 비스말레아미드산 37.2g(0.065몰)을 1ℓ, 4넥 플라스크에 장입하고, 아세톤 92g을 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 그후 트리에틸아민 3.0g을 첨가하고, 혼합물을 일정 시간동안 교반하였다.

산화망간 0.13g과 코발트 아세테이트 4수화물 0.013g을 연속하여 첨가하고, 아세트산 무수물 16g을 2.5±10℃에서 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이 상태에서, 혼합물을 밤새 교반하여 균질한 반응 용액을 얻었다. 이 반응 용액을 다량의 물에 부어 목적산물을 얻었다. 여과하여 목적 산물을 회수하고, 감압하에서 세척 및 건조하여 수율 98.7%의 정제된 비스말레이미드를 얻었다.

제2도는 상기 목적 화합물의 적외선 흡수 스펙트럼 결과를 나타내었다. 제2도에 나타낸 바와 같이, 하기 흡수가 관찰되었다. 3,461cm^{-1}(이미드카르보닐기의 배음(倍音)), 3,096cm^{-1}주위(말레산부의 이중 결합을 근거로한 C-H확장 및 수축 흡수 및 방향족 C-H확장 및 수축을 근거로한 흡수), 845, 2,821-2,963cm^{-1}(실리콘상의 메틸기의 C-H확장 및 수축에 근거한 흡수), 1,712cm^{-1}(이미드카르보닐기로부터 유도된 흡수) 및 1,066cm^{-1}(실리콘산 골격에 근거한 흡수).

아미드카복시산을 근거로한 흡수(2,200cm^{-1}부근에서 시작하는 넓은 흡수 및 1,500-1,590cm^{-1}에서의 흡수는 분명히 없어졌다)는 관찰되지 않았으며, 탈수/고리-폐쇄 반응이 완전히 진행되었음을 알았다.

상기 생성물은 94℃의 융점과 430℃의 열분해 개시 온도를 갖는다. 이 융점 및 열분해 개시 온도는 Seiko Instruments, Inc.에서 제공된 열무게 분석기(TG/DTA 320 타입)으로 측정하였다. 참고로, 방향족 고리를 함유하는 주골격을 갖는 비스말레이미드(Mitsubichi Petrochemical Company, Ltd.의 상품명 MB-3000H)는 151.3-158.8℃의 융점과 500℃의 열분해 개시 온도를 갖는다.

상기 실시예에서 얻어진 비스말레이미드는 메틴올, 2-프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔, 디메틸포름아미드 및 N-메틸피롤리돈에 가용성이었다.

대조적으로 MB-3000H는 상기 용매중 디메틸 포름아미드와 N-메틸피롤리돈에만 가용성이었다.

다음은 상기에서 얻어진 비스말레이미드를 리드 프레임의 리드핀을 고정하기 위한 접착 테이프에 사용한 실시예이다.

a. 코팅 조성물 제조

[표 1]

실시예 1에서 얻어진 비스말레이미드	100중량부
니트릴부타디엔 고무(Nippon Zeon Co.,Ltd에서 상품명 "NIPOL 1001"로 공급된다)	100중량부
과산화물(NOF Corporation에서 상품명 "Perbutyl P"로 공급된다)	5중량부
메틸에틸케톤	400중량부

상기 성분의 혼합물을 완전히 교반하여 코팅 조성물을 제조하였다.

b. 코팅 표면 제조

막대 코팅기를 사용하여 상기 코팅 조성물을 50㎛ 두께의 폴리이미드 필름(Toray-Du Pont K.K.에서 상품명 kapton 200H로 공급된다)에 적용하였다. 그후 150℃/5분의 조건하에 뜨거운 공기-순환 오븐에서 용매를 제거하여 B-단계로 코팅 표면을 제조하였다.

c. 리드 프레임에 대한 접착

리드 프레임을 온도가 180℃인 뜨거운 판에 올려놓고, 테이프를 리드 프레임에 놓고 중량이 2kg인 수동롤러로 가열과 가압하에 리드 프레임에 테이프를 접착시켰다.

d. 패키지(package) 조립

시험용 칩을 프레임의 다이패드(die pad)에 접착시킨 다음, 철사로 결합하였다. 그후 수지 성형 방법으로 칩을 밀봉하여 반도체 소자를 얻었다.

e. 신뢰도 평가

상기 반도체 기구를 1,000시간동안 100% RH, 121℃, 2기압의 조건하에 방치하였다. 그후 이 반도체 소자를 핀사이의 누설전류값을 측정하였으며, 1×10미만의 A(ampere)를 나타내었고 문제는 없었다.

[실시예 2]

아세톤을 톨루엔으로 대체하고, 탈수/고리-폐쇄 반응을 126℃에서 p-톨루엔술폰산 존재하에서 행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비스말레아미드산을 얻었다. 결과 산물을 통상의 방법으로 세척, 건조하여 수율이 98.6%인 비스말레이미드를 얻었다. 이 비스말레이미드를 분석하였으며, 실시예 1과 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 3]

실시예 1의 말레산 무수물을 5-노르보넨-2,3-디카복시산 무수물(나딕 산무수물)로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 반응을 수행하여 수율이 95.3%인 비스나딕이미드를 얻었다. 제3도는 목적 화합물의 적외선 흡수 결과를 나타내었다.

[실시예 4]

실시예 1에서 말레산 무수물을 5-노르보넨-2,3-디카복시산 무수물(나딕산 무수물)로 대체한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 반응을 수행하여 수율이 96.8%의 비스나딕이미드를 얻었다. 이 비스나딕이미드를 분석하였으며 실시예 3과 동일한 결과를 얻었다.

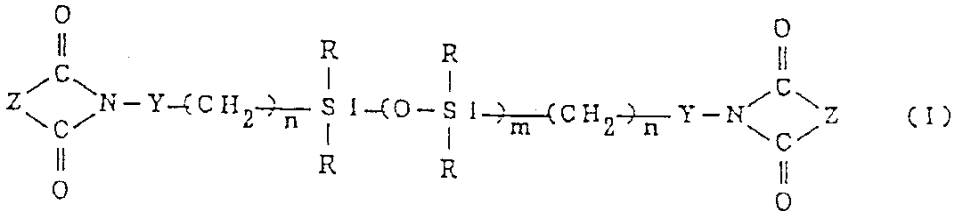
[발명의 효과]

상기한 바에 따르면, 본 발명의 비스이미드 화합물은 유기 용매에 대한 뛰어난 용해도를 갖으며, 통상의 열경화성 이미드 화합물에 비하여 낮은 융점을 갖는다. 이 화합물은 폴리이미드-함유 수지의 전구체로서 매우 유용한 것이다. 나아가 본 발명에 따르면, 경화된 산물의 유연성은 실록산부의 중합도를 조절하여 조절될 수 있으며, 본 발명의 비스이미드 화합물은 다양한 분야에 적용될 수 있다. 예를 들면, 반도체 장치에 일체로된 전자기기에 대한 접착 테이프로 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

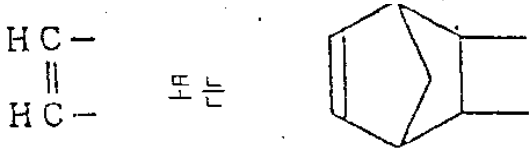
청구항 1

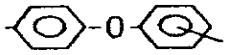
하기 일반식(I)의 비스이미드 화합물



(I)

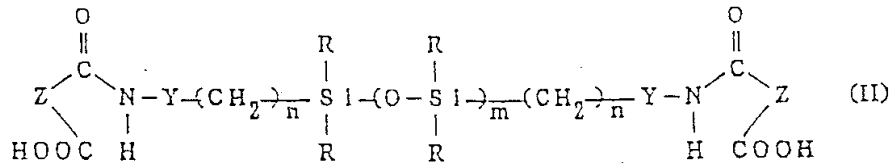
(단, 상기 식에서 R각각은 1-4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 페닐기 또는 1-4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 알콕시기로 치환된 페닐기이며, 다수의 R각각은 같거나 다를 수 있으며, Z 각각은



이며, 이들 다수의 Z는 같거나 다를 수 있으며, Y는 아릴렌기 혹은 말단 산소 원자 가 $(CH_2)n$(단, n은 0-20의 정수)에 결합된 아릴렌옥시기이고, Z가  일 때 Y는  이며, m은 1-30의 정수이다).

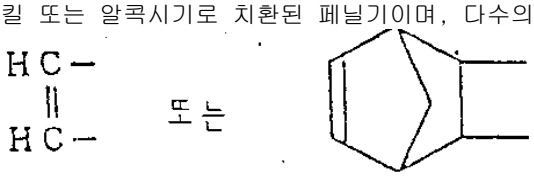
청구항 2

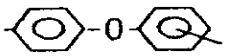
하기 일반식(II)의 비스아미드산을 탈수폐환반응(cyclodehydration reaction)시키는 단계를 포함하는 상기 일반식(I)의 비스이미드 화합물 제조 공정



(II)

(단, 상기 식에서 R각각은 1-4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 페닐기 또는 1-4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 알콕시기로 치환된 페닐기이며, 다수의 R 각각은 같거나 다를 수 있으며, Z 각각은



이며, 이들 다수의 Z는 같거나 다를 수 있으며, Y는 아릴렌기 혹은 말단 산소 원자가 $(CH_2)n$(단, n은 0-20의 정수)에 결합된 아릴렌옥시기이고, Z가  일 때 Y는  이며, m은 1-30의 정수이다).

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 비스아미드산은 탈수제 및 촉매 존재하에서 탈수폐환 반응됨을 특징으로 하는 공정.

청구항 4

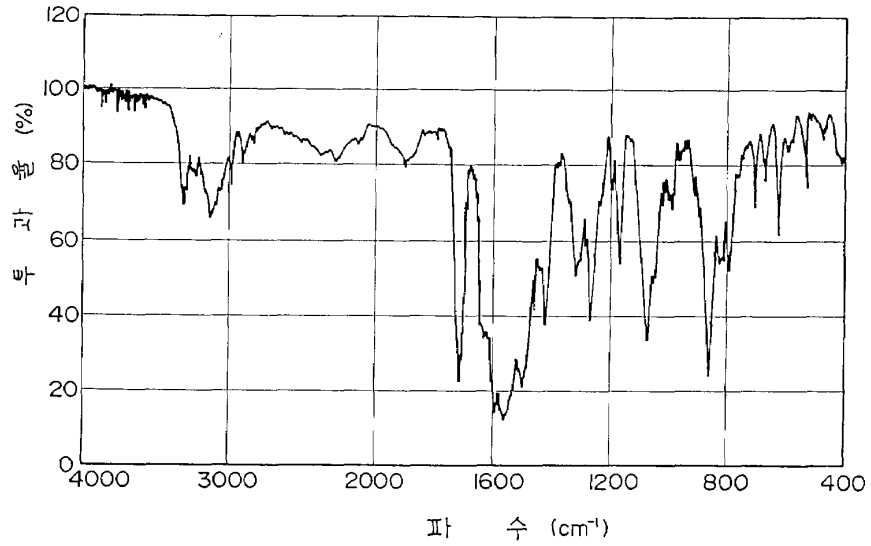
제2항에 있어서, 상기 비스아미드산은 가열하에 탈수폐환 반응됨을 특징으로 하는 공정.

청구항 5

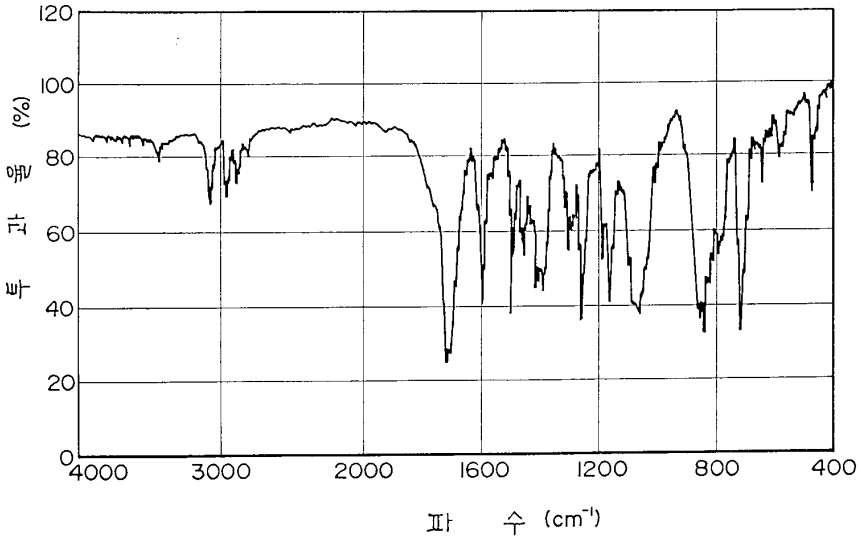
제2항에 있어서, 상기 비스아미드산은 촉매 존재하에서 가열하에 탈수폐환 반응됨을 특징으로 하는 공정.

도면

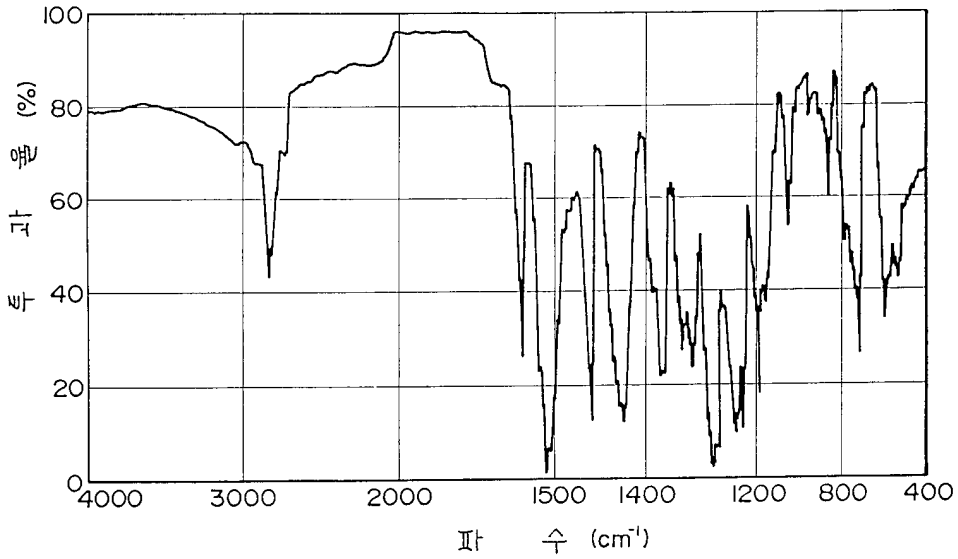
도면1


120
100
80
60
40
20
0
투 과 율 (%)
4000
3000
2000
1600
1200
800
400
파 수 (cm⁻¹)

도면2


120
100
80
60
40
20
0
투 과 율 (%)
4000
3000
2000
1600
1200
800
400
파 수 (cm⁻¹)

도면3


100
80
60
40
20
0
투과율 (%)
4000
3000
2000
1500
1400
1200
800
400
파수 (cm⁻¹)