



등록특허 10-2097312



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월06일
(11) 등록번호 10-2097312
(24) 등록일자 2020년03월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 73/1071 (2013.01)
C08G 73/1039 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7003717
- (22) 출원일자(국제) 2014년07월07일
심사청구일자 2019년07월04일
- (85) 번역문제출일자 2016년02월12일
- (65) 공개번호 10-2016-0032181
- (43) 공개일자 2016년03월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/068017
- (87) 국제공개번호 WO 2015/008643
국제공개일자 2015년01월22일

(30) 우선권주장
JP-P-2013-148057 2013년07월16일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP02160832 A
JP03065228 A
JP04288331 A
JP05271411 A

전체 청구항 수 : 총 7 항

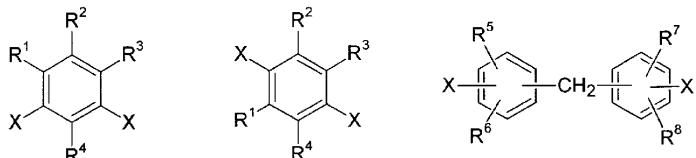
심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 투명 폴리이미드 공중합체, 폴리이미드 수지 조성물 및 성형체, 및 이 공중합체의 제조 방법

(57) 요 약

용매 가용성, 저장 안정성, 내열성, 기계적 강도 및 내열 환변성을 고도로 만족시키고, 실용성이 우수한 투명 폴리이미드 공중합체, 폴리이미드 수지 조성물 및 성형체, 및 이 공중합체의 제조 방법을 제공한다. (A) 4,4'-옥시 디프탈산 이무수물 및/또는, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물과,

(B) 하기 일반식(1)~(3)



(1)

(2)

(3)

(식중, X는 아미노기 또는 이소시아네이트기, R¹~R⁸은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 또는 탄소수 1~4의 알콕시기이며, R¹~R⁸ 중 적어도 1개는 수소 원자는 아님)으로 표시되는 1종 이상의 디아민 및/또는 디이소시아네이트를 공중합하여 이루어지는 투명 폴리이미드 공중합체.

(52) CPC특허분류

C08G 73/1042 (2013.01)

C08G 73/1053 (2013.01)

C08G 73/1064 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

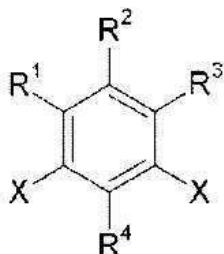
명세서

청구범위

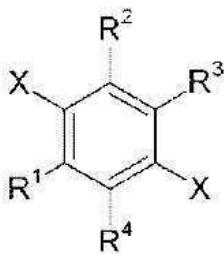
청구항 1

(A) 4,4'-옥시디프탈산 이무수물과,

(B) 하기 일반식(1)~일반식(2)



(1)



(2)

(상기 일반식(1)~일반식(2) 중에서, X는 아미노기 또는 이소시아네이트기이고, R¹~R⁴는, 2개가 에틸기이며, 나머지 2개가 메틸기와 수소 원자임)으로 표시되는 1종 이상의 디아민 및/또는 디이소시아네이트가 공중합되어 이루어지는, 투명 폴리이미드 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

아민 말단이 아닌, 투명 폴리이미드 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

(C) 제2의 산 이무수물, 및/또는 (D) 제2의 디아민 및/또는 디이소시아네이트가 더욱 공중합되어 이루어지는, 투명 폴리이미드 공중합체.

청구항 4

제1항에 기재된 투명 폴리이미드 공중합체를 함유하는 폴리이미드 수지 조성물.

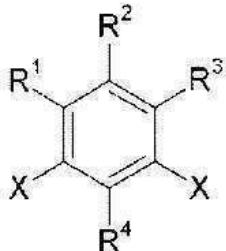
청구항 5

제4항에 기재된 폴리이미드 수지 조성물이 성형되어 이루어지는 성형체.

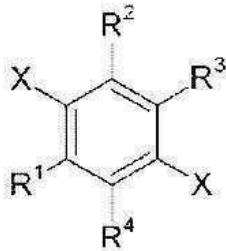
청구항 6

(A) 4,4'-옥시디프탈산 이무수물과,

(B) 하기 일반식(1)~일반식(2)



(1)



(2)

(상기 일반식(1)~일반식(2) 중에서, X는 아미노기 또는 이소시아네이트기이고, R¹~R⁴는, 2개가 에틸기이며, 나머지 2개가 메틸기와 수소 원자임)으로 표시되는 1종 이상의 디아민 및/또는 디이소시아네이트를 공중합시켜 투명 폴리이미드 공중합체 올리고머를 제조하는 올리고머 제조 공정; 및

상기 올리고머 제조 공정에서 제조한 상기 투명 폴리이미드 공중합체 올리고머에 대하여,

(C) 제2의 산 이무수물, 및/또는, (D) 제2의 디아민 및/또는 디이소시아네이트를 공중합시켜 투명 폴리이미드 공중합체를 제조하는 폴리이미드 공중합체 제조 공정

을 포함하는, 투명 폴리이미드 공중합체의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 올리고머 제조 공정에서 제조한 투명 폴리이미드 공중합체 올리고머가 산말단인, 투명 폴리이미드 공중합체의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 투명 폴리이미드 공중합체(이하, 간단히 「폴리이미드 공중합체」라고도 함)에 관한 것이며, 상세하게는, 용매 가용성, 저장 안정성, 내열성, 기계적 강도 및 내열 황변성을 고도로 만족시키고, 실용성이 우수한 투명 폴리이미드 공중합체, 폴리이미드 수지 조성물 및 성형체, 및 이 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 액정 디스플레이나 유기 전계 발광 디스플레이 등의 표시 장치의 분야에 있어서, 경량화, 박형화, 플렉시블화, 내파손성의 향상 등이 요망되고 있어, 기판 유리나 커버 유리를 플라스틱 기판으로 변경하는 것이 행해지고 있다. 특히, 휴대폰, 스마트폰, 태블릿 PC 등의 휴대 정보 단말기는, 플라스틱 기판을 강하게 요망하고

있다.

[0003] 또한, LED(Light Emitting Diode)는 수명이 길고 또한 저소비 전력인 특징을 살려, 일반 가정용 조명이나 차량 탑재 조명, 액정 디스플레이의 백라이트 등, 다양한 용도에 그 적용 범위가 확대되고 있다. 휴대폰이나 스마트 폰, 태블릿 PC 등의 정보 단말기 기기의 경박단소화(輕薄短小化)에 대한 요구에 따라, LED 소자의 회로 기판에 대한 표면 실장화가 진행되고 있다. 이와 같이 LED 소자를 회로 기판에 표면 실장시키는 경우에는, LED로부터의 발광을 전면(前面)에 효율적으로 인출하기 위해, 회로 기판 표면에 반사층을 구축하는 것이 일반적으로 행해지고 있다. 여기서 사용되는 반사층 재료로서는, 투명한 수지에 백색 안료를 고농도로 충전함으로써 달성된다. 그러나, 지금까지 사용되어 온 투명 수지의 상당수는, 고온 조건하에 장기간 노출되는 것에 의해 황변이 생기고, 경시적(經時的)으로 반사율이 저하되는 것이 문제였다. LED의 고휘도화에 따라 발생하는 열량은 해마다 증가하는 경향이 있어, 이 열황변성의 개선은 급무로 되어 있다.

[0004] 이러한 시장 요구에 적합한 내열성이나 기계적 특성에 더하여, 높은 시인성(視認性)을 실현시키는 동시에 디자인성의 관점에서 투명성도 우수하고, 또한 열이나 광의 폭로에 의한 황변성을 고도로 억제할 수 있는 수지 재료의 개발이 강하게 요구되고 있다.

[0005] 여기서, 폴리이미드는, 유기 재료 중에서도 최고 레벨의 내열성, 내약품성, 전기 절연성을 가지는 고분자 재료로서 알려져 있다. 피로메리트산 이무수물(PMDA)과 4,4'-디아미노디페닐에테르(pDADE)로부터 합성되는 듀퐁사의 「Kapton(등록상표)」이나, 비페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA)과 파라페닐렌디아민(pPD)으로부터 합성되는 우베 홍산(주)의 「UPILEX(등록상표)」 등이, 전기 전자 업계에서는 내열 절연 재료로서 널리 사용되고 있다. 그러나, 이를 폴리이미드는, 분자내 공역 및 전하 이동 착체의 형성에 의해, 정상(定常) 상태에서 황갈색으로 착색하는 결점을 있다.

[0006] 이 결점을 해소하기 위하여, 지금까지 많은 방법이 제안되어 왔다. 구체적으로는, 분자내 공역에 의한 착색을 억제하기 위하여, 폴리이미드 구성 단위로서 방향족 화합물을 전혀 사용하지 않고, 모두 지방족 및/또는 지환식 화합물에 의해 구성된 전(全)지방족 폴리이미드에 의한 방법(예를 들면, 특허 문헌 1 참조), 산 이무수물 또는 디아민 중 어느 한쪽을 방향족 화합물로 하고, 다른 한쪽을 지방족 및/또는 지환식 화합물로 함으로써, 내열성과 투명성을 양립시키는 반지방족 폴리이미드에 의한 방법(예를 들면, 특허 문헌 2 참조), 입체적으로 부피가 큰 치환기나 굴곡 구조를 가지는 산 이무수물이나 디아민을 구성 단위로서 포함함으로써, 분자 사이에서의 전하 이동 착체의 형성을 억제한 굴곡성 폴리이미드에 의한 방법(예를 들면, 특허 문헌 3, 4 참조), 7원환 산 이무수물의 구조 불균일을 이용하여 π-공여계에 강제적으로 마디를 형성하고, π 전자를 국재화시키는 것에 의해 투명성을 부여하는 방법(예를 들면, 특허 문헌 5 참조) 등이 제안되어 있다.

[0007] 폴리이미드의 구성 단위로서 지방족 및/또는 지환식 화합물을 사용하는 방법에 있어서는, 지방족계 원재료 유래의 내열성이나 기계적 강도의 저하를 일으킴과 동시에, 열처리 과정에서의 산화에 따른 황변이 문제가 되고 있다. 이 내열성의 문제는, 강직한 방향족 원재료를 수지 구조 내에 도입함으로써 개선 가능하지만, 통상 이를 폴리이미드는 투명성이 저하되므로, 용매에 용해되기 어려운 경우가 많다. 이 때문에, 전구체(前驅體)인 폴리아믹 산 용액으로 도막을 형성하고, 그 후 가열 또는 화학적으로 이미드화를 행한다. 그러나, 폴리아믹 산 용액은 습도의 영향을 받기 쉬워, 취급이나 보관이 곤란하다.

[0008] 한편, 상기 굴곡성 폴리이미드를 사용하는 방법은, 유기용제에 대한 용해성이거나 투명성은 우수하지만, 굴곡 구조에 기인하는 유리 전이 온도(Tg)의 저하에 의해, 충분한 내열성을 확보할 수 없었다.

[0009] 또한, 상기 굴곡 구조를 사용하여 투명성을 부여하는 방법에 대해서는, 7원환 구조의 산 이무수물과 같은 특수한 재료를 사용할 필요가 있으며, 7원환과 같은 불안정한 구조 단위를 가지기 때문에, 기계적 강도나 장기 내열성, 내열 황변성이 불충분해지기 쉽다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2011-144260호 공보

(특허문헌 0002) 일본공개특허 제2003-176354호 공보

(특허문헌 0003) 일본공개특허 제2010-235641호 공보

(특허문헌 0004) 일본공개특허 제2011-140563호 공보

(특허문헌 0005) 일본공개특허 제2005-314673호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011]

폴리이미드의 투명성을 향상시키기 위한 방법으로서, 전술한 바와 같은 다수의 방법이 검토되어 왔지만, 어느 방법에 있어서도, 요구 특성 벨런스의 트레이드 오프의 관계를 배제할 수 없고, 상기한 각종 요구 특성 모두를 충분히 만족시키지 못하고 있다.

[0012]

구체적으로는, 상기 지방족 폴리이미드나 반지방족 폴리이미드에 의한 방법에서는 기계적 강도의 저하, 열분해 온도의 저하 및 가열시의 산화에 따른 황변을 회피할 수 없다. 또한, 상기 굴곡성 폴리이미드에 의한 방법에서는, 폴리이미드 수지 중의 이미드기 농도가 저하되는 것에 의한 유리 전이 온도의 저하 등을 일으켜, 실용적 레벨의 내열성을 확보할 수 없다. 한편, 7원환 구조를 가지는 산 이무수물을 사용하고, 그 굴곡 구조를 이용하여 π 전자 공역에 강제적인 마디 형성을 촉진하는 방법에 의해 폴리이미드를 투명화하는 방법에서는, 투명성 및 내열성에 대하여 유효한 결과를 얻고 있지만, 7원환과 같은 불안정한 구조를 가지고 있으므로, 기계적 강도나 내열 황변성에 문제가 생길 우려가 있다.

[0013]

본 발명은, 전술한 과제를 해결하기 위해 이루어진 것이며, 용매 가용성, 저장 안정성, 내열성, 기계적 강도 및 내열 황변성을 고도로 만족시켜, 실용성이 우수한 투명 폴리이미드 공중합체, 폴리이미드 수지 조성물 및 성형체, 및 이 공중합체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014]

본 발명자는, 상기 과제를 해소하기 위해 예의(銳意) 검토한 결과, 소정의 산 이무수물과, 소정의 구조를 가지는 디아민 및/또는 디이소시아네이트를 공중합시킴으로써, 상기 과제를 해소할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0015]

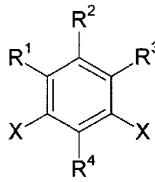
즉, 본 발명은,

[0016]

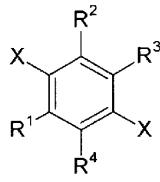
[1] (A) 4,4'-옥시디프틸산 이무수물 및/또는, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물과,

[0017]

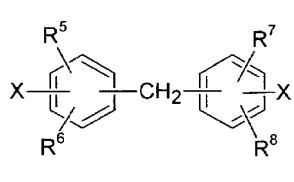
(B) 하기 일반식(1)~(3)



(1)



(2)



(3)

[0018]

(식중, X는 아미노기 또는 이소시아네이트기이며, $R^1 \sim R^8$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 또는 탄소수 1~4의 알콕시기이며, $R^1 \sim R^8$ 중 적어도 1개는 수소 원자는 아님)으로 표시되는 1종 이상의 디아민 및/또는 디이소시아네이트가 공중합되어 이루어지는 투명성 폴리이미드 공중합체.

[0020]

[2] 아민 말단이 아닌 [1]에 기재된 투명 폴리이미드 공중합체.

[0021]

[3] 상기 (B) 일반식(1) 또는 (2) 중의 $R^1 \sim R^4$ 중 2개가 에틸기이며, 나머지 2개가 메틸기와 수소 원자인 [1]에 기재된 투명 폴리이미드 공중합체.

[0022]

[4] 상기 (B) 일반식(3) 중의 $R^5 \sim R^8$ 이 탄소수 1~4의 알킬기인 [1]에 기재된 투명 폴리이미드 공중합체.

[0023]

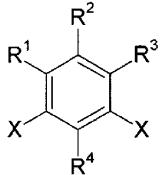
[5] 또한, (C) 제2의 산 이무수물, 및/또는 (D) 제2의 디아민 및/또는 디이소시아네이트가 공중합되어 이루어지는 [1]에 기재된 투명 폴리이미드 공중합체.

[0024] [6] [1]에 기재된 투명 폴리이미드 공중합체를 함유하는 폴리이미드 수지 조성물.

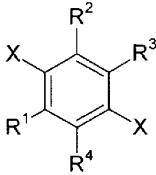
[0025] [7] [6]에 기재된 폴리이미드 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형체.

[0026] [8] (A) 4,4'-옥시디프탈산 이무수물 및/또는, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물과,

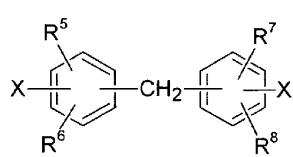
[0027] (B) 하기 일반식(1)~(3)



(1)



(2)



(3)

[0028]

(식중, X는 아미노기 또는 이소시아네이트기이며, $R^1 \sim R^8$ 은, 각각 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 1~4의 알콕실기이며, $R^1 \sim R^4$ 는 적어도 1개는 수소 원자는 아님)으로 표시되는 1종 이상의 디아민 및/또는 디이소시아네이트를 공중합시켜 투명 폴리이미드 공중합체 올리고머를 제조하는 올리고머 제조 공정; 및

[0030]

상기 올리고머 제조 공정에서 제조한 상기 투명 폴리이미드 공중합체 올리고머에 대하여,

[0031]

(C) 제2의 산 이무수물과, (D) 제2의 디아민 및/또는 디이소시아네이트를 공중합시켜 투명 폴리이미드 공중합체를 제조하는 폴리이미드 공중합체 제조 공정

[0032]

을 포함하는, 투명 폴리이미드 공중합체의 제조 방법.

[0033]

[9] [8]에 기재된 올리고머 제조 공정에서 제조한 투명 폴리이미드 공중합체 올리고머가 산말단인 투명 폴리이미드 공중합체의 제조 방법.

[0034]

[10] 상기 (B) 일반식(1) 또는 (2) 중의 $R^1 \sim R^4$ 중 2개가 에틸기이며, 나머지 2개가 메틸기와 수소 원자인 [8]에 기재된 투명 폴리이미드 공중합체의 제조 방법.

[0035]

[11] 상기 (B) 일반식(3) 중의 $R^5 \sim R^8$ 가 탄소수 1~4의 알킬기인 [8]에 기재된 투명 폴리이미드 공중합체의 제조 방법

[0036]

으로 이루어진다.

[0037]

본 발명에 있어서, 폴리이미드 공중합체의 투명성과 내열성(고Tg화)을 양립시키기 위하여, 이하의 방법을 사용하였다. 먼저, 주쇄(主鎖) 구조에 에테르나 메틸렌 등의 π 공역계를 절단하는 기능을 가지는 연결기를 도입함으로써, π 전자계의 비국재화에 따른 착색을 억제하였다.

[0038]

그러나, 이 방법을 사용한 경우, 유리 전이 온도의 현저한 저하를 일으키는 것이 알려져 있다. 이에, 본 발명자는, 폴리이미드의 유리 전이 온도를 제어하는 인자로서, 폴리이미드 주쇄 골격 중의 이미드기 농도에 주목하였다. 폴리이미드는, 이미드기 농도의 상승에 따라, 유리 전이 온도도 상승한다. 그런데, 이미드기 농도의 상승은, 투명성이나 용매 가용성의 저하를 일으킨다.

[0039]

이에, 본 발명자는, 아미노기 및/또는 이소시아네이트기의 오르토 위치에 부피가 큰 치환기를 가지고, 또한 굴곡 구조를 가지는 단환 또는 2환의 (B) 성분을 사용함으로써, 상기한 문제를 개선할 수 있는 것을 발견하였다. 구체적으로는, 부피가 큰 치환기나 굴곡 구조를 주쇄 골격 중에 도입함으로써, 분자간 상호작용을 약하게 할 수 있다. 이 분자간 상호작용의 저하는, 전하 이동 착체의 형성을 억제하는 동시에, 용매 가용성을 향상시킬 수 있다.

[0040]

즉, (A) 성분을 사용함으로써 폴리이미드 공중합체의 투명성을 실현하고, (B) 성분을 사용함으로써, 투명성을 유지하면서 유리 전이 온도와 용매 가용성을 향상시켰다.

발명의 효과

[0041]

본 발명에 의하면 용매 가용성, 저장 안정성, 내열성, 기계적 강도 및 내열 황변성을 고도로 만족시켜서, 실용

성이 우수한 투명 폴리이미드 공중합체, 폴리이미드 수지 조성물 및 성형체, 및 이 공중합체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

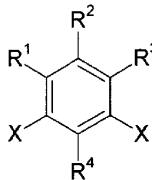
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여, 상세하게 설명한다.

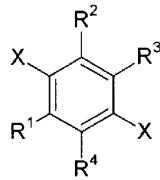
[0043] <투명 폴리이미드 공중합체>

[0044] 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체는, (A) 4,4'-옥시디프탈산 이무수물 및/또는, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물과,

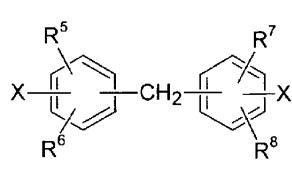
[0045] (B) 하기 일반식(1)~(3)



(1)



(2)



(3)

[0046]

(식중, X는 아미노기 또는 이소시아네이트기이며, R¹~R⁹은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 또는 탄소수 1~4의 알콕시기이며, R¹~R⁹ 중 적어도 1개는 수소 원자는 아님)으로 표시되는 1종 이상의 디아민 및/또는 디이소시아네이트이 공중합되어 이루어지는 것이다. 상기 폴리이미드 공중합체는, 종래의 투명 폴리이미드 공중합체와 비교하여 내열성, 투명성 및 내열 황변성이 우수하고, 또한, 저장 안정성, 기계적 강도도 우수한 장점도 가지고 있다. 그리고, 본 발명에 있어서 투명하다는 것은 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체를 두께가 20μm인 필름형으로 만들었을 때, 전광선 투과율이 85% 이상인 것을 나타낸다.

[0048]

본 발명에서의 투명 폴리이미드 공중합체의 말단기는, 아민 말단이 아닌 것이 바람직하다. 아민 말단으로 하지 않는 것에 의해, 폴리이미드 공중합체의 말단기가 아미노기인 경우에 이미드카르보닐기와 상호 작용하여 전하 이동 촉체를 형성하기 쉬운 점을 회피할 수 있다. 또한, 아미노기는 산화의 영향을 받기 쉽고, 경시적인 산화에 의해 발색단(發色團)을 형성하고 투명성이나 내열 황변성을 저하시키는 점도 회피할 수 있다.

[0049]

구체적으로는, 이하에 나타내는 방법에 의해, 투명 폴리이미드 공중합체의 말단기를 아민 말단이 아닌 상태로 할 수 있다.

[0050]

폴리이미드 공중합체의 말단기는, 합성 시의 산 이무수물과 디아민 및/또는 디이소시아네이트 중 어느 한쪽을 과잉으로 사용함으로써, 산무수물기와 아미노기를 임의로 선택할 수 있다.

[0051]

말단기를 산무수물 말단으로 한 경우에는, 그 후의 처리를 행하지 않고 산무수물 말단인 채 그대로 두어도 되고, 가수분해시켜 디카르본산으로 해도 된다. 또한, 탄소수가 4 이하인 알코올을 사용하여 에스테르로 해도 된다. 또한, 단관능의 아민 화합물 및/또는 이소시아네이트 화합물을 사용하여 말단을 봉지(封地)해도 된다. 여기서 사용하는 아민 화합물 및/또는 이소시아네이트 화합물로서는, 단관능의 제1급 아민 화합물 및/또는 이소시아네이트 화합물이면, 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 아닐린, 메틸아닐린, 디메틸아닐린, 트리메틸아닐린, 에틸아닐린, 디에틸아닐린, 트리에틸아닐린, 아미노페놀, 메톡시아닐린, 아미노벤조산, 비페닐아민, 나프틸아민, 시클로헥실아민, 페닐이소시아네이트, 크릴렌이소시아네이트, 시클로헥실이소시아네이트, 메틸페닐이소시아네이트, 트리플루오로메틸페닐이소시아네이트 등이 있다.

[0052]

또한, 말단기를 아민 말단으로 한 경우에는, 단관능의 산무수물에 의해, 말단 아미노기를 봉지함으로써, 아미노기가 말단에 잔존하는 것을 회피할 수 있다. 여기서 사용하는 산무수물로서는, 가수분해했을 때 디카르본산 또는 트리카르본산으로 되는 단관능의 산무수물이면, 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 말레산 무수물, 메틸말레산 무수물, 디메틸말레산 무수물, 숙신산 무수물, 노르보르넨디카르본산 무수물, 4-(페닐에티닐)프탈산 무수물, 4-에티닐프탈산 무수물, 프탈산 무수물, 메틸프탈산 무수물, 디메틸프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 나프탈렌디카르본산 무수물, 7-옥사비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르본산 무수물, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르본산 무수물, 비시클로[2.2.2]옥타-5-엔-2,3-디카르본산 무수물, 4-옥사트리시클로[5.2.2.0^{2,6}]운데칸-3,5-디온, 옥타하이드로-1,3-디옥소이소벤조퓨란-5-카르본산, 헥사하이드로프탈산 무수물,

메틸헥사하이드로프탈산 무수물, 디메틸시클로헥산디카르본산 무수물, 1,2,3,6-테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸-4-시클로헥센-1,2-디카르본산 무수물 등이 있다.

[0053] (B) 성분으로서는, 일반식(1) 또는 (2) 중의 $R^1 \sim R^4$ 중 2개가 에틸기이며, 나머지 2개가 메틸기와 수소 원자인 디에틸톨루엔디아민(DETDA)이 바람직하다. 또한, 일반식(3) 중의 $R^5 \sim R^8$ 중 탄소수 1~4의 알킬기인 것이 바람직하다. 이들 단환 또는 2환의 원재료를 사용함으로써, 폴리이미드 공중합체 주체 중의 이미드기 농도를 높일 수 있고, 또한 아미노기의 오르토 위치에 부과가 큰 치환기를 도입함으로써 분자간 상호 작용을 약하게 할 수 있다. 이로써, 전하 이동 차체의 형성을 저해하고, 투명성과 용매 가용성을 양립시킬 수 있다.

[0054] 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 공중합하는데 있어서는, 얻어지는 폴리이미드 공중합체가 상기 본 발명의 효과가 얻어지는 것임을, 상기 (A)와 상기 (B) 성분에 더하여, (C) 제2의 산 이무수물, 및/또는 (D) 제2의 디아민 및/또는 디이소시아네이트가 공중합되어 이루어지는 것이라도 된다.

[0055] (C) 제2의 산 이무수물로서는, 종래 폴리이미드의 제조에 사용되어 온 산 이무수물이면 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 일반 방향족계 산 이무수물로서, 피로멜리트산 이무수물, 1,2,3,4-벤젠테트라카르본산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물, 2,3,3'4'-비페닐테트라카르본산 이무수물, 2,3,2',3'-비페닐테트라카르본산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐메탄테트라카르본산 이무수물, 2,3,3',4'-디페닐메탄테트라카르본산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 2,3,2',3'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 3,4'-옥시디프탈산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 3,3'-옥시디프탈산 이무수물, 디페닐솔폰-3,4,3',4'-테트라카르본산 이무수물, 디페닐솔폰-2,3,3',4'-테트라카르본산 이무수물, 디페닐솔폰-2,3,2',3'-테트라카르본산 이무수물, 4,4'-(이소프로필리덴 비스[(1,4-페닐렌)옥시])디프탈산 이무수물, 5,5'-이소프로필리덴비스(프탈산 무수물), 3,5'-이소프로필리덴비스(프탈산 무수물), 3,3'-이소프로필리덴비스(프탈산 무수물), 4,4'-(1,4-페닐렌비스옥시)비스프탈산 이무수물, 4,4'-(1,3-페닐렌비스옥시)비스프탈산 이무수물, 5,5'-(옥시비스(4,1-페닐렌옥시))비스 프탈산 이무수물, 5,5'-[술포닐비스(4,1-페닐렌옥시)]비스 프탈산 이무수물 등이 있다. 또한, 규소 함유계 산 이무수물로서는, 4,4'-(디메틸실릴렌)비스(프탈산)1,2:1',2'-이무수물, 4,4'-(페닐(메틸)실릴렌)비스프탈산 1,2:1',2'-이무수물, 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물, 3,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물, 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물, 4,4'-(1,4-페닐렌)옥시]디프탈산 이무수물 등을 예로 들 수 있다. 볼소 함유계 산 이무수물로서는, 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물, 3,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물, 3,3'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물, 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물 등을 예로 들 수 있다. 풀루오렌카르도 구조계 산 이무수물로서는, 5,5'-(9H-풀루오렌-9,9-디일비스(4,1-페닐렌옥시))비스(이소벤조퓨란-1,3-디온), 5,5'-(9H-풀루오렌-9,9-디일비스(1,1'-비페닐-5,2-디일옥시))비스(이소벤조퓨란-1,3-디온) 등을 예로 들 수 있다. 에스테르계 산 이무수물로서는, 에틸렌글리콜-비스(트리멜리테이트 무수물), 1,4-페닐렌비스(트리멜리테이트 무수물), 1,3-페닐렌비스(트리멜리테이트 무수물), 1,2-페닐렌비스(트리멜리테이트 무수물), 비스(1,3-디하이드로-1,3-디옥소이소벤조퓨란-5-카르본산)-2-아세톡시프로판-1,3-디일, 5,5'-(에틸렌비스(옥시))비스(이소벤조퓨란-1,3-디온), 비스(1,3-디하이드로-1,3-디옥소-5-이소벤조퓨란카르본산)옥시비스(메틸렌옥시메틸렌), 4,4'-(이소프로필리덴비스(4,1-페닐렌옥시카르보닐))비스프탈산 이무수물 등을 예로 들 있다.

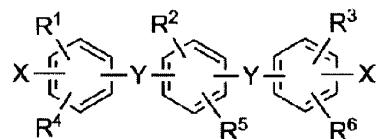
[0056] 지방족계 산 이무수물로서는, 1,1'-비시클로헥산-3,3',4,4'-테트라카르본산 이무수물, 1,1'-비시클로헥산-2,3,3'4'-테트라카르본산 이무수물, 1,1'-비시클로헥산-2,3,2'3'-테트라카르본산 이무수물, 시클로헥산-1,2,4,5-테트라카르본산 이무수물, 1,2,3,4-테트라카르본산 이무수물, 1,3,3a,4,5,9b-헥사하이드로-5(테트라하이드로-2,5-디옥소-3-퓨라닐)나프토[1,2-c]퓨란-1,3-디온, 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르본산 이무수물, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로퓨릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르본산 무수물, 비시클로[2.2.2]옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르본산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르본산-2,3:5,6-이무수물, 비시클로[2.2.1]헵坦-2,3,5,6-테트라카르본산-2,3:5,6-이무수물, 헥사데카하이드로-3a,11a-(2,5-디옥소테트라하이드로퓨란-3,4-디일)페난트로[9,10-c]퓨란-1,3-디온 등을 예로 들 수 있다.

[0057] 지방족 에스테르계 산 이무수물로서는, 비스(1,3-디옥소-1,3,3a,4,5,6,7,7a-옥타하이드로이소벤조퓨란-5-카르본산)비페닐-4,4'-디일, 비스(1,3-디옥소-1,3,3a,4,5,6,7,7a-옥타하이드로이소벤조퓨란-5-카르본산)1,4-페닐렌, 비스(1,3-디옥소-1,3,3a,4,5,6,7,7a-옥타하이드로이소벤조퓨란-5-카르본산)-2-메틸-1,4-페닐렌 등을 예로 들 수 있다. 이 중에서, 비시클로[2.2.2]옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르본산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르본산-2,3:5,6-이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리-

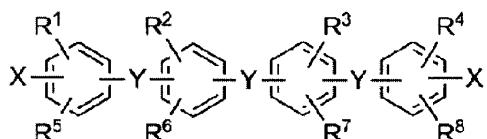
렌)디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물이 내열성, 용매 가용성 및 입수의 용이성의 관점에서 바람직하다. 그리고, (C) 제2의 산 이무수물은, 1종으로 사용할 수도 있지만, 2종 이상의 산 이무수물을 혼합하여 사용할 수도 있으며, (C) 제2의 산 이무수물의 양은, (A) 성분 1 몰에 대하여 2 몰 이하인 것이 바람직하다.

[0058]

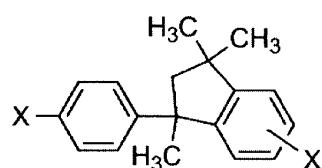
이 경우에, (D) 제2의 디아민 및/또는 디이소시아네이트는, 상기 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위이면, 통상, 폴리이미드 공중합체의 제조에 사용되는 것을 사용할 수 있다. 상기 (B) 성분과 동일한 것 이외에, 예를 들면, (D) 제2의 디아민 및/또는 디이소시아네이트로서, 하기 일반식(4)~(21)



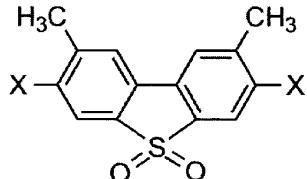
(4)



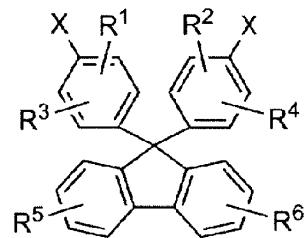
(5)



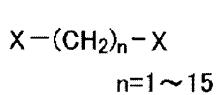
(6)



(7)

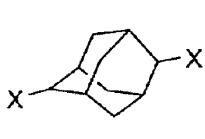
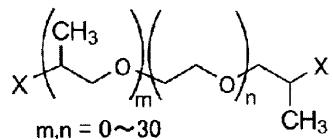
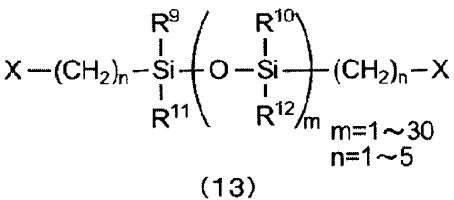
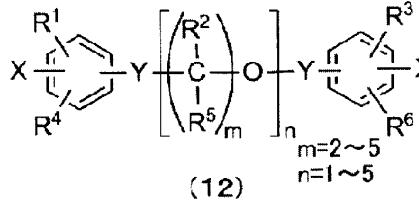
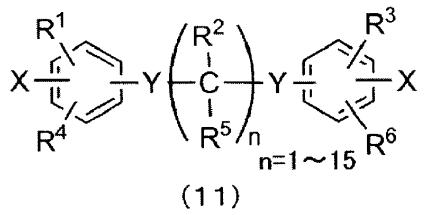
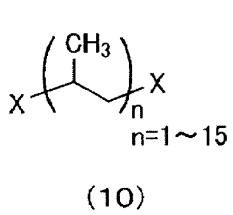


(8)



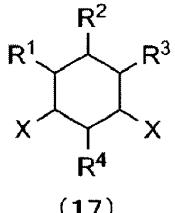
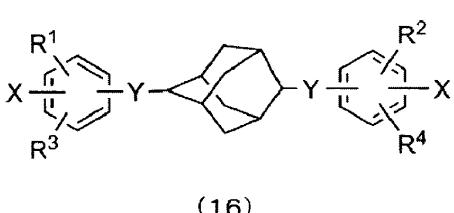
(9)

[0059]



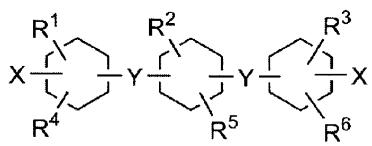
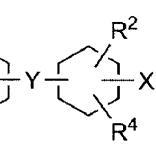
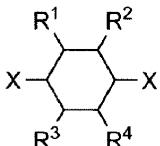
(14)

(15)



(16)

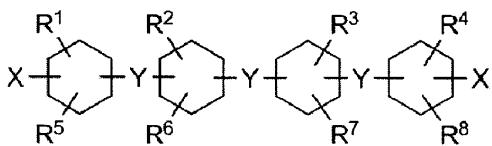
(17)



(18)

(19)

(20)



(21)

[0060]

[0061]

(식중, X는 각각 독립적으로 -NH_2 , -NCO , $\text{-CH}_2\text{NH}_2$, $\text{-CH}_2\text{NCO}$ 를 나타내고,

[0062]

$R^1 \sim R^8$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수가 1~4인 알킬기, 탄소수가 1~4인 알콕시기, 수산기, 카르복실기, 트리플루오로메틸기, 또는 아릴기를 나타내고, $R^9 \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로 탄소수가 1~4인 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, Y는 각각 독립적으로,

직접결합, $\text{R}^{21}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}^{22}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}}-\text{C}-$ 、 $\text{S}-$ 、 $\text{C}(=\text{O})-$ 、 $\text{C}(=\text{O})-\text{N}-$ 、 $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、이고,

[0063]

[0064]

R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수가 1~4인 알킬기, 탄소수가 2~4인 알케닐기, 탄소수가 1~4인 알콕시기, 수산기, 카르복시기, 또는 트리플루오로메틸기임)으로 표시되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인

것이 바람직하다. 그리고, (D) 제2의 디아민 및/또는 디이소시아네이트로서, 상기 (B) 성분과는 상이한 것을 사용하는 경우에는, 그 양은, (B) 성분 1 물에 대하여 2 물 이하인 것이 바람직하다.

[0065] 본 발명의 폴리이미드 공중합체는, (A) 성분과 (B) 성분을 공중합시키면 된다. 또한, (A) 성분과 (B) 성분을 공중합시키고, 먼저, 질량 평균 분자량 700~80,000 정도의 폴리이미드 공중합체 유닛으로 만들고, 얻어진 폴리이미드 공중합체 유닛에 대하여, (C) 제2의 산 이무수물, 및/또는 (D) 제2의 디아민 및/또는 디이소시아네이트를 공중합시킬 수도 있다.

[0066] 본 발명의 폴리이미드 공중합체에 있어서는, 질량 평균 분자량은 20,000~200,000이 바람직하고, 35,000~150,000이 더욱 바람직하다. 폴리이미드 공중합체의 질량 평균 분자량이 전술한 범위를 벗어나면 취급성이 악화된다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 유기용매에 용해시키는 경우, 유기용매 중의 폴리이미드 공중합체의 농도는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 5~35 질량% 정도로 할 수 있다. 이는, 폴리이미드 공중합체의 농도가 5 질량% 미만의 농도에서도 사용 가능하지만, 농도가 희박하면, 폴리이미드 공중합체 도포 등의 작업 효율이 악화되기 때문이다. 한편, 35 질량%를 넘으면, 폴리이미드 공중합체의 유동성이 좋지 못하여, 도포 등이 곤란하게 되어, 역시, 작업성이 악화되기 때문이다.

<투명 폴리이미드 공중합체의 제조 방법>

[0068] 다음으로, 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체의 제조 방법에 대하여 설명한다. 투명 폴리이미드 공중합체를 얻기 위해서는, 열적(熱的)으로 탈수 폐환하는 열이미드화법, 탈수제를 사용하는 화학적 이미드화법 중 어느 방법을 사용해도 되며, 이하에서, 열이미드화법, 화학적 이미드화법의 순서로 상세하게 설명한다.

(열이미드화법)

[0069] 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체를 제조하는데 있어서, 공중합은 유기용매 내에서 행해지지만, 이 때 사용되는 유기용매는, 특별히 제한은 없다. 예를 들면, N-메틸-2-페롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 술포란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸아세트아미드 등, γ-부티로락톤, 알킬렌글리콜모노알킬에테르, 알킬렌글리콜디알킬에테르, 알킬카르비톨아세테이트, 벤조산 에스테르를 바람직하게 사용할 수 있다. 이를 유기용매는, 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0070] 또한, 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체의 제조에 있어서는, 공자의 이미드화 촉매를 사용할 수 있다. 예를 들면, 이미드화 촉매로서는, 통상, 피리딘을 사용하면 되지만, 그 외에도, 치환 또는 비치환의 질소 함유 복소환 화합물, 질소 함유 복소환 화합물의 N-옥시드 화합물, 치환 또는 비치환의 아미노산 화합물, 하이드록실기를 가지는 방향족 탄화수소 화합물 또는 방향족 복소환상 화합물이 있다. 특히 1,2-디메틸이미다졸, N-메틸이미다졸, N-벤질-2-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 5-메틸벤즈이미다졸 등의 저급 알킬 이미다졸, N-벤질-2-메틸이미다졸 등의 이미다졸 유도체, 이소퀴놀린, 3,5-디메틸피리딘, 3,4-디메틸피리딘, 2,5-디메틸피리딘, 2,4-디메틸피리딘, 4-n-프로필피리딘 등의 치환 피리딘, p-톨루엔슬론산 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 이미드화 촉매의 사용량은, 폴리아미드산의 아미드산 단위에 대하여 0.01~2 배당량, 특히 0.02~1 배당량 정도인 것이 바람직하다. 이미드화 촉매를 사용하는 것에 의해, 얻어지는 폴리이미드의 물성, 특히 신장이나 과단 저항이 향상되는 경우가 있다.

[0071] 또한, 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체의 제조에 있어서는, 이미드화 반응에 의해 생성되는 물을 효율적으로 제거하기 위하여, 유기용매에 공비(共沸) 용매를 가할 수 있다. 공비 용매로서는, 톨루엔, 크릴렌, 솔벤트나프타 등의 방향족 탄화수소나, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산 등의 치환족 탄화수소 등을 사용할 수 있다. 공비 용매를 사용하는 경우에는, 그 첨가량은, 전체 유기용매량 중의 1~30 질량% 정도, 바람직하게는 5~20 질량%이다.

[0072] 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체를 열이미드화법에 의해 제조하는 경우의 중합 온도 및 중합 시간은, 150°C ~200°C의 온도 범위에서 1~200 시간인 것이 바람직하다. 중합 온도를 150°C 이상으로 함으로써, 이미드화가 진행되지 않게 되거나 완료되지 않게 될 우려를 회피할 수 있다. 한편, 200°C 이하로 함으로써, 용매나 미반응 원재료의 산화, 용제 용매의 휘발에 의한 수지 농도의 상승을 방지할 수 있다.

(화학적 이미드화법)

[0073] 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체를 화학적 이미드화법에 의해 제조하는 경우, 상기 (A) 성분과 상기 (B) 성분을 공중합시키는 공중합체 제조 공정에 있어서, 예를 들면, 유기용매 중, 무수 아세트산 등의 탈수제와, 트리에틸아민, 피리딘, 피콜린 또는 퀴놀린 등의 촉매를, 폴리아미드산 용액에 첨가한 후, 열이미드화법과 동일한

조작을 행한다. 이로써, 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체를 얻을 수 있다. 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체를 화학적 이미드화법에 의해 제조하는 경우의 중합 온도 및 중합 시간은, 통상 상온으로부터 150°C 정도의 온도 범위에서 1~200 시간인 것이 바람직하다.

[0076] 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체를 제조하는 데 있어서, 탈수제가 사용되지만, 유기산 무수물, 예를 들면, 지방족 산무수물, 방향족 산무수물, 지환식 산무수물, 복소환식 산무수물, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 이 유기산 무수물의 구체예로서는, 예를 들면, 무수 아세트산 등이 있다.

[0077] 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체의 제조에 있어서는, 이미드화 촉매, 유기용매를 사용하지만, 열이미드화법과 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0078] (폴리이미드 공중합체의 제조)

[0079] 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체의 제조에 있어서는, 중합 방법은 공지의 어느 방법을 사용할 수 있으며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, (A) 성분 전량을 유기용매 중에 넣고, 그 후, (B) 성분을 (A) 성분을 용해시킨 유기용매에 가하여 중합하는 방법을 사용할 수도 있고, 또한, 먼저 (B) 성분 전량을 유기용매 중에 넣고, 그 후, (A) 성분을 (B) 성분을 용해시킨 유기용매에 가하여 중합하는 방법을 사용할 수도 있다.

[0080] 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체의 제조에 있어서는, (A) 성분과 (B) 성분을 공중합시키면 된다. 또한, (A) 성분과 (B) 성분을 공중합시켜 폴리이미드 공중합체 올리고머를 제조하고, 얻어진 폴리이미드 공중합체 올리고머를 사용하여 투명 폴리이미드 공중합체를 제조할 수도 있다. 이 경우에는, 상기한 바와 같이, (C) 제2의 산 이무수물, 및/또는 (D) 제2의 디아민 및/또는 디이소시아네이트를 폴리이미드 공중합체 올리고머와 공중합시킬 수도 있다. (C) 제2의 산 이무수물, (D) 제2의 디아민 및/또는 디이소시아네이트는, 상기한 것을 사용할 수 있다. 그리고, 상기 올리고머는 산 말단인 것이 바람직하다.

[0081] 상기 폴리이미드 공중합체 올리고머를 제조할 때 사용하는 유기용매, 촉매, 공비 용매 및 탈수제로서는, 상기한 각각의 이미드화의 방법에 기초하여, 상기 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조에 사용하는 유기용매, 촉매, 공비 용매 및 탈수제를 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 폴리이미드 공중합체 올리고머를 제조할 때의 제조 조건은, 상기한 각 이미드화의 방법과 동일한 조건이면 된다.

[0082] <폴리이미드 수지 조성물>

[0083] 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물은, 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체에, 이하에 나타내는 충전제, 착색제, 유기용매, 그 외에 첨가제 중 적어도 1종 이상의 성분을 함유시킨 것이다. 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물의 전체 고형분 질량에 대한 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체의 함유량은, 5 질량%~99.9 질량%의 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 투명 폴리이미드 공중합체 이외의 임의 성분의 함유량은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위이면 문제가 없으며, 폴리이미드 수지 조성물의 전체 고형분 질량에 대하여, 0.1 질량%~95 질량%의 범위에서 함유시키는 것이 바람직하다.

[0084] 상기 충전제로서는, 실리카, 알루미나, 마이카 등의 무기 충전제 및 PTFE, 폴리이미드 등의 유기 충전제를 예로 들 수 있다.

[0085] 상기 착색제로서는, 유기 안료, 무기 안료, 염료로 이루어지는 군으로부터 용도에 맞게 바람직한 것을 필요에 따라 선택하여 사용할 수 있다.

[0086] 상기 유기용매는, 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체를 단독으로 또는 혼합 용액로 만들어진 것을 용해할 수 있는 범위 내에서는 특별히 제한하지 않고 사용할 수 있다. 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 술포란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸아세트아미드 등, γ-부티로락톤, 알킬렌글리콜모노알킬에테르, 알킬렌글리콜디알킬에테르, 알킬카르비톨아세테이트, 벤조산 에스테르를 바람직하게 사용할 수 있다. 이들 유기용매는, 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0087] 상기 그 외의 첨가제로서는, 중합 금지제, 증점제, 틱소트로피제, 침전 방지제, 산화 방지제, 분산제, pH 조정제, 소포제(消泡劑), 레밸링제(Leveling agent), 계면활성제, 각종 수지 등을 예로 들 수 있다.

[0088] 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물은, 도료, 인쇄 잉크, 접착제, 유기 EL용 코팅재, 컬러 필터, 감광성 폴리머의 베이스 폴리머와 같은 용도에 적합하다.

[0089] 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물의 제조 방법에 대해서는, 특별히 제한은 없으며, 기지(既知)의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 각종 용매에 용해시킨 후, 상기 충전제나 각종 첨가

제를 혼합 분산시키는 방법, 압출기, 밴버리(Banbury) 믹서 등을 사용한 용융 혼련에 의한 방법 등이 있다.

[0090] <성형체>

[0091] 본 발명의 성형체는, 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물이 성형되어 이루어지는 것이다.

[0092] 본 발명의 성형체는, 광섬유, 광 도파로, 광 필터, 렌즈, 광학 필터, 접착 시트, 상간(相間) 절연막, 반도체 절연 보호막, TFT(Thin Film Transistor) 액정 절연막, 액정 배향막, 태양 전지용 보호막, 반사 방지막, 플렉시블 디스플레이 기판 등의 전자 재료나 회로 기판에 사용 가능한 필름 또는 시트과 같은 용도에 적합하다.

[0093] 본 발명의 성형체를 제조하는 방법에 대해서는 특별히 제한은 없으며, 기지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 기재의 표면에, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 도포한 후, 건조하여 용매를 증류 제거하여, 피막, 필름 형 또는 시트형으로 성형하는 방법, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 금형 내에 주입한 후, 용매를 증류 제거하여 성형체로 만드는 방법 등이 있다.

[0094] 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체로부터, 피막, 필름 또는 시트를 형성하는 방법으로서는, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 그 점도 등에 따라, 스펀 코팅법, 디핑법, 스프레이법, 캐스팅법 등 공지의 방법으로 기재 표면에 도포한 후, 건조하면 된다.

[0095] 기재로서는 최종 제품의 용도에 따라 임의의 것을 사용하면 된다. 예를 들면, 천 등의 섬유제품, 유리, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리카보네이트, 트리아세틸셀룰로오스, 셀로판, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리페닐렌술파이드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 방향족 폴리아미드, 또는 폴리술폰 등의 합성 수지, 금속, 세라믹, 종이 등의 재질이 있다. 그리고, 기재는 투명할 수도 있고, 이것을 구성하는 재질에 각종 안료나 염료를 배합하여 착색한 것이라도 되고, 또한 그 표면이 매트(mat)형으로 가공되어 있어도 된다.

[0096] 도포한 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체의 건조에는, 통상의 가열 건조로를 사용하면 된다. 건조로 중의 분위기로서는, 대기, 불활성 가스(질소, 아르곤), 진공 등을 예로 들 수 있다. 건조 온도는, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 용해시키는 용매의 비점(沸点)에 따라 적절하게 선택 가능하지만, 통상은 80~350 °C, 바람직하게는 100~320 °C, 특히 바람직하게는 120~250 °C로 하면 된다. 건조 시간은, 두께, 농도, 용매의 종류에 따라 적절하게 선택하면 되고, 1초~360분 정도로 하면 된다.

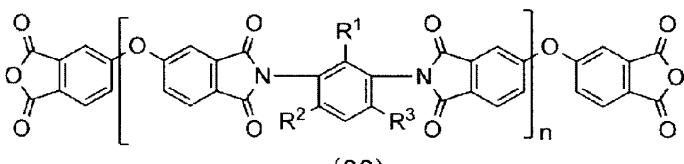
[0097] 건조 후에는, 그 상태 그대로, 본 발명의 투명 폴리이미드 공중합체를 피막으로서 가지는 제품을 얻을 수 있는 것 외에, 피막을 기재로부터 분리함으로써 필름으로서 얻을 수 있다.

[0098] 또한, 금형을 사용하여 성형체를 얻는 경우, 소정량의 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물을 금형 내(특히 회전 금형이 바람직함)에 주입한 후, 필름 등의 성형 조건과 동일한 온도, 시간으로 건조함으로써 성형체를 얻을 수 있다.

[0099] 실시예

[0100] <실시예 1>

[0101] 스테인레스스틸제 앵커형(anchor-shaped) 교반기, 질소 도입관, 딘·스타크(Dean-stark) 장치를 장착한 500 mL의 세퍼러를 4구 플라스크에 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA) 56.11 g(0.18 몰), DETDA 32.09 g(0.18 몰), γ-부티로락톤(GBL) 326.87 g, 피리딘 2.85 g, 톨루엔 33 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80°C에서 30분간 교반함으로써 ODPA를 용해시키고, 그 후 180°C까지 승온(昇溫)하여 6시간 가열 교반을 행하였다. 반응 중에 생성되는 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 밖으로 제거했다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각시키고, 20 질량% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체의 구조는, 하기의 식(22)과 같다.



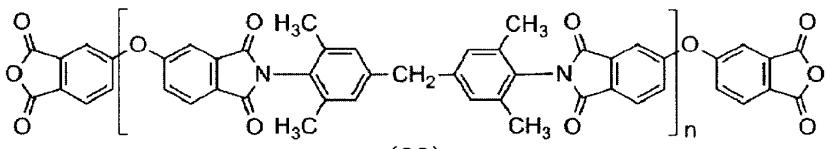
[0102] [0103] (식중, $R^1 \sim R^3$ 는 1개가 메틸기, 2개가 에틸기이다.)

[0104]

<실시예 2>

[0105]

실시예 1과 동일한 장치에 ODPA 46.80 g(0.15 몰), 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라메틸디페닐메탄 38.16 g(0.15 몰), GBL 147.67 g, 피리딘 2.39 g, 톨루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80°C에서 30분간 교반함으로써 ODPA를 용해시키고, 그 후 180°C까지 승온하여 7시간 가열 교반을 행하였다. 반응에 의해 생성된 물은, 톨루엔과의 공비에 의해 반응계 밖으로 증류 제거했다. 반응 중에 생성되는 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 밖으로 제거했다. 반응 종료 후, 120°C까지 냉각한 시점에서 GBL 100g을 첨가함으로써, 25 질량% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체의 구조는, 하기의 식(23)과 같다.

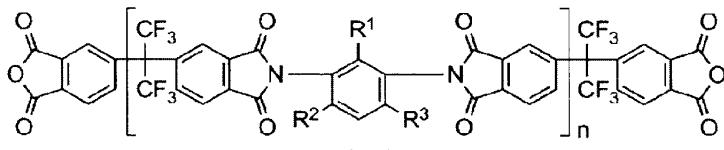


[0106]

<실시예 3>

[0108]

실시예 1과 동일한 장치에 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물(6FDA) 44.70 g(0.1 몰), DETDA 17.83 g(0.1 몰), GBL 128.44 g, 피리딘 3.16 g, 톨루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80°C에서 30분간 교반함으로써 6FDA를 용해시키고, 그 후 180°C까지 승온하여 6시간 가열 교반을 행하였다. 반응 중에 생성되는 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 밖으로 제거했다. 반응 종료 후, 120°C까지 냉각한 시점에서 GBL 36.70 g을 첨가함으로써, 25 질량% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체의 구조는, 하기의 식(24)과 같다.



[0109]

(식중, R¹~R³는 1개가 메틸기, 2개가 에틸기이다.)

[0111]

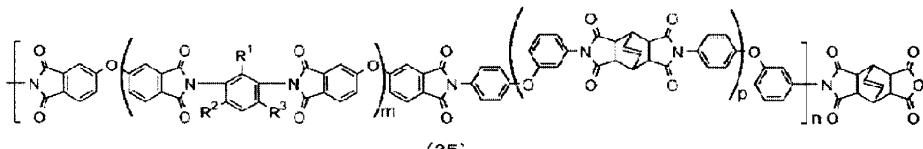
<실시예 4>

[0112]

실시예 1과 동일한 장치에 ODPA 32.57 g(0.105 몰), DETDA 12.48 g(0.07 몲), GBL 100g, 피리딘 2.77 g, 톨루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80°C에서 30분간 교반함으로써 ODPA를 용해시키고, 그 후 180°C까지 승온하여 2시간 가열 교반을 행하였다. 반응에 의해 생성된 물은, 톨루엔과의 공비에 의해 반응계 밖으로 증류 제거했다.

[0113]

다음으로, 130°C까지 냉각시키고, 3,4'-디아미노디페닐에테르(mDADE) 21.03 g(0.105 몲), GBL 40g을 가하고 5분간 교반한 후에 BTA 17.58 g(0.07 몲), GBL 40g을 가하고 180°C까지 승온하고, 가열 교반하면서 6시간 반응을 행하였다. 반응 중에 생성되는 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 밖으로 제거했다. 반응 종료 후, 120°C까지 냉각한 시점에서 GBL 51.43 g을 첨가함으로써, 25 질량% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체의 구조는, 하기의 식(25)과 같다.



[0114]

(식중, R¹~R³는 1개가 메틸기, 2개가 에틸기이다.)

[0116]

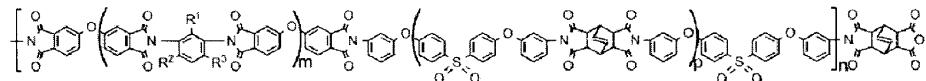
<실시예 5>

[0117]

실시예 1과 동일한 장치에 ODPA 32.57 g(0.105 몲), DETDA 12.48 g(0.07 몲), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 96.91 g, 피리딘 2.77 g, 톨루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80°C에서 30분간 교반

함으로써 ODPA를 용해시키고, 그 후 180°C까지 승온하여 2시간 가열 교반을 행하였다. 반응에 의해 생성된 물은, 툴루엔과의 공비에 의해 반응계 밖으로 증류 제거했다.

[0118] 다음으로, 130°C까지 냉각시키고, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰(mBAPS) 45.41 g(0.105 몰), NMP 100g을 가하고 5분간 교반한 후에 BTA 17.64 g(0.07 몰), NMP 40g을 가하고 180°C까지 승온하고, 가열 교반하면서 6시간 반응을 행하였다. 반응 중에 생성되는 물은 툴루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 밖으로 제거했다. 반응 종료 후, 120°C까지 냉각한 시점에서 NMP 67.69 g을 첨가함으로써, 25 질량% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체의 구조는, 하기의 식(26)과 같다.



(26)

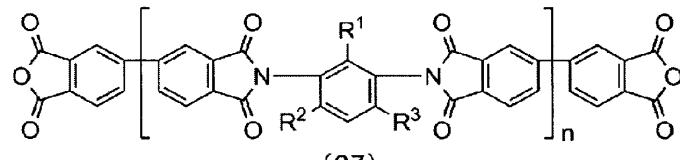
[0119] (식중, R¹~R³는 1개가 메틸기, 2개가 에틸기이다.)

[0120] <실시예 6>

[0121] [0122] 이산화 티탄(타이페이크 R-830, 이시하라산업사 제조) 10부와 GBL 10부를 혼합하고, 균일하게 될 때까지 교반을 행하여, 이산화 티탄 분산액을 얻었다. 이 이산화 티탄 분산액에 실시예 4에서 얻어진 투명 폴리이미드 바니스 50부를 첨가하고, 진공 탈포하면서 균일하게 될 때까지 교반을 행하였다. 얻어진 백색 조성물을 400메쉬의 폴리에틸렌 필터를 사용하여 걸러서 조대(粗大) 입자를 제거함으로써, 투명 폴리이미드 수지 100부에 대하여 이산화 티탄 80부를 함유하는 백색 잉크를 얻었다.

[0123] <비교예 1>

[0124] 실시예 1과 동일한 장치에 BPDA 35.31 g(0.12 몰), DETDA 21.39 g(0.12 몰), NMP 209.50 g, 피리딘 1.90 g, 툴루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80°C에서 30분간 교반함으로써 BPDA를 용해시키고, 그 후 180°C까지 승온하여 6시간 가열 교반을 행하였다. 반응 중에 생성되는 물은 툴루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 밖으로 제거했다. 반응 종료 후, 120°C까지 냉각시켜, 20 질량% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체의 구조는, 하기의 식(27)과 같다.

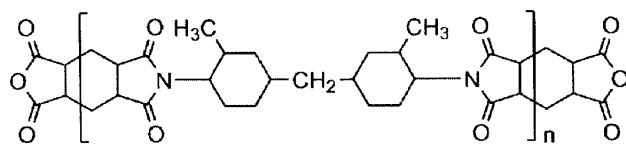


(27)

[0125] (식중, R¹~R³는 1개가 메틸기, 2개가 에틸기이다.)

[0126] <비교예 2>

[0127] [0128] 실시예 1과 동일한 장치에 시클로헥산-1,2,4,5-테트라카르본산 이무수물(H-PMDA) 22.62 g(0.1 몰), 3,3'-디메틸메틸렌디시클로헥실아민 23.80 g(0.1 몰), NMP 221.06 g, 피리딘 3.16 g, 툴루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하에서 180°C까지 승온하고, 5시간 가열 교반을 행하였다. 반응에 의해 생성된 물은, 툴루엔과의 공비에 의해 반응계 밖으로 증류 제거했다. 반응 중에 생성되는 물은 툴루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 밖으로 제거했다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각시켜 15 질량% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체의 구조는, 하기의 식(28)과 같다.



(28)

[0129] <비교예 3>

[0130] [0131] 이산화 티탄(타이페이크 R-830, 이시하라산업사 제조) 10부와 NMP 10부를 혼합하고, 균일하게 될 때까지 교반을 행하여, 이산화 티탄 분산액을 얻었다. 이 이산화 티탄 분산액에 비교예 2에서 얻어진 전지환식(wholly

alicyclic) 폴리이미드 바니스 83부와 희석 용제로서 NMP 42부를 첨가하고, 진공 탈포하면서 균일하게 될 때까지 교반을 행하였다. 얻어진 백색 조성물을 400메쉬의 폴리에틸렌 필터를 사용하여 걸러서 조대 입자를 제거함으로써, 전지환식 폴리이미드 수지 100부에 대하여 이산화 티탄 80부를 함유하는 백색 잉크를 얻었다.

[0132] <성막성>

[0133] 실시예 1~5 및 비교예 1~2에서 얻어진 폴리이미드 공중합체를 스픈 코팅 법에 의해 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 120°C의 핫 플레이트 상에서 10분간 가건조를 행했다. 가건조한 필름을 실리콘 웨이퍼로부터 박리하고, 스테인레스제의 프레임에 고정하여 180°C에서 30분, 250°C에서 1시간, 건조를 실시하였다. 성막성의 평가는, 120°C 가건조 시에 실리콘 웨이퍼로부터 박리할 때 단독으로 막 형상을 유지할 수 없는 경우를 "×"로, 250°C 건조 후에 막 형상을 유지할 수 없을 만큼 취성화(脆性化)하는 경우를 "△"로, 250°C 건조 후에도 단독으로 막 형상을 유지할 수 있는 경우를 "○"로 표시하였다. 얻어진 결과를, 표 1, 2에 나타내었다.

[0134] 그리고, 비교예 2에서 얻어진 폴리이미드 공중합체는, 성막성 평가용 성막 조건 하에서는 필름 형상을 유지할 수 없으므로, 이후의 평가에는 이하의 조건 하에서 성막한 필름을 사용하였다. 구체적으로는, 비교예 2에서 얻어진 폴리이미드 공중합체를 스픈 코팅법에 의해 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 120°C의 핫 플레이트 상에서 10분간 가건조를 행했다. 가건조한 필름을 실리콘 웨이퍼로부터 박리하고, 스테인레스제의 프레임에 고정하여 200°C에서 1시간 건조를 실시하였다.

[0135] <두께 측정>

[0136] 성막성 평가에서 제작한 필름의 두께를 측정하였다. 측정에는, ABC 디지매틱인디케이터(주식회사 미쓰토요 제조)를 사용하였다. 얻어진 결과를, 표 1, 2에 나타내었다.

[0137] <유리 전이 온도>

[0138] 성막성 평가에서 제작한 필름을 사용하여, 유리 전이 온도를 측정하였다. 측정은, DSC6200(세이코인스트루먼트 주식회사 제조)을 사용하였다. 그리고, 10°C/min의 승온 속도로 500°C까지 가열하고, 유리 전이 온도는 중간점 유리 전이 온도를 적용하였다. 얻어진 결과를, 표 1, 2에 나타내었다.

[0139] <5% 열중량 감소 온도>

[0140] 성막성 평가에서 제작한 필름을 사용하여, 5% 열중량 감소 온도를 측정하였다. 측정은, TG/DTA6200(세이코인스트루먼트 주식회사 제조)을 사용하였다. 그리고, 승온 조건은, 10°C/min.의 속도로 승온하여, 질량이 5% 감소했을 때의 온도를 측정하였다. 얻어진 결과를 표 1, 2에 나타내었다.

[0141] <기계적 물성>

[0142] 성막성 평가에서 제작한 필름을 길이 100 mm×폭 10 mm의 시험편으로 가공하고 크리프미터(creepmeter)(주식회사 산덴 제조, RE2-33005B)를 사용하여 인장 탄성을, 파단점 응력, 파단점 신장도를 측정하였다. 측정은 각 5회 행하였고, 최대 파단점 응력을 나타낸 데이터를 사용하였다. 그리고, 척(chuck)간 거리는 50 mm, 인장 속도는 5 mm/sec.로 하였다.

[0143] <전광선 투과율>

[0144] 성막성 평가에서 제작한 필름을 사용하여, JISK7361에 준거하여, 전광선 투과율의 측정을 행했다. 측정은, 헤이즈미터 NDH4000(일본전색공업 주식회사 제조)를 사용하여 행하였다. 얻어진 결과를 표 1, 2에 나타내었다.

[0145] <헤이즈>

[0146] 성막성 평가에서 제작한 필름을 사용하여, JISK7136에 준거하여, 헤이즈를 측정하였다. 측정은, 헤이즈미터 NDH4000(일본전색공업 주식회사 제조)를 사용하여 행하였다. 해얻어진 결과를 표 1, 2에 나타내었다.

[0147] <색차 b값>

[0148] 성막성 평가에서 제작한 필름을 사용하여, 색차 b값을 측정하였다. 측정은, 색채 색차계 CR-5(코니카 미놀타 주식회사 제조)를 사용하여 행하였다. 얻어진 결과를 표 1, 2에 나타내었다.

[0149] <백색도 · 황색도>

[0150] 실시예 6 및 비교예 3에서 얻어진 바니스를 스픈 코팅법에 의해 폴리이미드 필름(kapton) 200EN)에 도포하고, 스테인레스제의 프레임에 고정하고 120°C의 항온조에서 10분간 건조를 행한 후, 200°C에서 1시간 건조를 실

시하고, 캡톤 200EN에 백색 폴리이미드가 $18\mu\text{m}$ 형성된 필름을 얻었다. 얻어진 필름을, 색채 색차계 CR-5(코니카미놀타 주식회사 제조)를 사용하여, ASTM E313-73에 준거하여, 백색도와 황색도를 측정하였다. 또한, 내열 황변성 시험으로서, 초기의 백색도와 황색도를 측정한 후, 260°C 의 땀납욕에 10초간 띄운 필름의 백색도와 황색도 및 200°C 의 항온조에 5시간 방치한 후의 필름의 백색도와 황색도를 측정하여, 내열 황변성을 확인하였다. 얻어진 결과를 표 3에 나타내었다.

[0151] 그리고, 본 발명에서의 내열 황변성은, 열처리를 행한 전후의 백색도와 황색도의 수치 변화량에 의해 평가했다. 구체적으로는, 260°C 의 땀납욕에서 10초, 또는 200°C 의 항온조에 의해 5시간의 열처리를 행하여, 그 전후에서의 백색도와 황색도를 측정하였다. 백색도에 있어서는, 숫자가 클수록 도막의 백색도가 높은 것을 나타내고, 열처리 후의 백색도가 크면 클수록, 열처리 후에 있어서도 백색이 유지되어 있는 것을 의미한다. 또한, 열처리 전후의 수치 차가 작으면 작을 수록, 내열 황변성이 높은 것을 나타낸다. 황색도에 대해서는, 수치가 클수록 황색을 강하게 띠는 것을 나타내고, 열처리 후의 수치가 큰 것일수록, 도막의 황색을 강하게 띠는 것을 의미한다. 또한, 열처리 전후의 수치 차가 크면 클수록, 내열 황변성이 낮은 것을 나타낸다.

[0152] [표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
저장 안정성	○	○	○	○	○
두께(μm)	23	23	21	21	32
유리전이온도($^{\circ}\text{C}$)	339	312	353	310	273
5% 중량 감소 온도($^{\circ}\text{C}$)	510	520	512	445	466
성막성	○	○	○	○	○
인장탄성율(GPa)	1.71	2.41	1.76	2.22	2.22
파단점 응력(MPa)	94	107	85	98	115
파단점 신장도(%)	17	11	9	41	13
전광선 투과율(%)	89	88	91	88	88
해이즈(%)	0.28	0.2	0.19	0.18	0.57
색차 b 값	2.63	2.74	1.32	2.31	3.69

[0153]

[표 2]

	비교예 1	비교예 2
저장 안정성	○	○
두께(μm)	28	21
유리전이온도($^{\circ}\text{C}$)	500 이상	231
5% 중량 감소 온도($^{\circ}\text{C}$)	523	443
성막성	○	△
인장탄성율(GPa)	2.01	2.78
파단점 응력(MPa)	115	101
파단점 신장도(%)	10	9
전광선 투과율(%)	81	91
해이즈(%)	0.45	0.24
색차 b 값	27.91	1.52

[0155]

[0156]

[표 3]

		실시예 6	비교예 3
백색도(%)	초기	69.89	51.14
	땀납 260°C/10s	69.63(-0.26)	45.80(-5.34)
	200°C/5h	65.56(-4.33)	25.15(-25.99)
황색도(%)	초기	0.06	5.11
	땀납 260°C/10s	0.09(+0.03)	7.79(+2.68)
	200°C/5h	1.52(+1.46)	14.71(+9.60)

[0157]

※ 팔호 내의 수치는, 백색도와 황색도의 초기값과의 차이를 나타낸다.

[0158]

표 1~표 3에 의하면, 본 발명의 폴리이미드 공중합체는, 전광선 투과율이 85% 이상의 높은 투명성을 유지하면서도, 유리 전이 온도가 270°C 이상으로 우수한 내열성을 나타내고 있다. 또한, 이 우수한 내열성에 의해, 용매를 종류 제거하는 건조 공정 및 고온 환경 하에 장기간 폭로되는 것에 의해 생기는 황변에 대하여 우수한 내성을 겸비하고 있어, 착색제 등의 색상을 해치지 않는 특징을 가지고 있다.