(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0048699
(43) 공개일자 2025년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *B32B 17/10* (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/1007 (2013.01)
B32B 17/10 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2025-7003734
(22) 출원일자(국제) 2023년08월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년02월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/029067
(87) 국제공개번호 WO 2024/034634
국제공개일자 2024년02월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-128876 2022년08월12일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 찌요다구 마루노우찌 2-쪼메 5-2
(72) 발명자
하타케야마, 타쿠로
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내
무라야, 타카히로
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스(유)

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **폴리이미드 수지 바니시의 제조방법**

(57) 요 약

하기 공정(A) 및 하기 공정(B)를 포함하고, 공정(A)의 개시시점으로부터 공정(B)의 종료시점까지 건조가스 분위기하인, 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법이다. 공정(A)는, 지방족 테트라카르본산 이무수물을 포함하는 테트라카르본산 성분과 방향족 디아민을 포함하는 디아민 성분을, 유기용매 중, 100~210℃에서 중합시켜, 중합체를 얻는 공정이고, 공정(B)는, 공정(A)에서 얻어진 중합체와 알콕시실릴아민 화합물을, 60~130℃에서 반응시키는 공정이다.

(52) CPC특허분류
B32B 27/281 (2013.01)
C08G 73/1032 (2013.01)
C08G 73/1078 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 공정(A) 및 하기 공정(B)를 포함하고, 공정(A)의 개시시점으로부터 공정(B)의 종료시점까지 건조가스 분위기하인, 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

공정(A): 지방족 테트라카르본산 이무수물을 포함하는 테트라카르본산 성분과 방향족 디아민을 포함하는 디아민 성분을, 유기용매 중, 100~210℃에서 중합시켜, 중합체를 얻는 공정

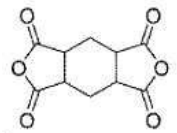
공정(B): 공정(A)에서 얻어진 중합체와 알콕시실릴아민 화합물을, 60~130℃에서 반응시키는 공정

청구항 2

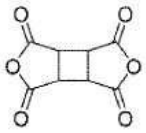
제1항에 있어서,

상기 테트라카르본산 성분이, 하기 식(1)로 표시되는 화합물 및 하기 식(2)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

[화학식 1]



(1)



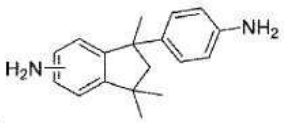
(2)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 디아민 성분이, 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 포함하는, 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

[화학식 2]



(3)

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알콕시실릴아민 화합물의 양이, 상기 테트라카르본산 성분과 상기 디아민 성분의 합계량 100질량부에 대하여, 0.01~1.00질량부인, 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

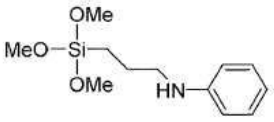
상기 알콕시실릴아민 화합물이 트리알콕시실릴기를 갖는 2급 아민을 포함하는, 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

청구항 6

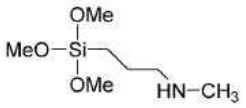
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알콕시실릴아민 화합물이 하기 식(4)로 표시되는 화합물 및 하기 식(5)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

[화학식 3]



(4)



(5)

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정(B)의 반응온도가 80~130℃인, 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기용매가, γ-부티로락톤 및 N,N-디메틸아세트아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법으로 얻어진 폴리이미드 수지 바니시를 유리 표면에 도포하고, 60~200℃에서 가열, 건조하여, 폴리이미드-유리 적층체를 얻는, 폴리이미드-유리 적층체의 제조방법.

청구항 10

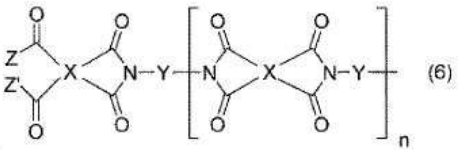
제9항에 있어서,

상기 폴리이미드-유리 적층체가 폴리이미드층을 갖고, 이 폴리이미드층의 두께가 0.8~5㎛인, 폴리이미드-유리 적층체의 제조방법.

청구항 11

하기 일반식(6)으로 표시되는 구조를 포함하는, 폴리이미드 수지.

[화학식 4]



(6)

(식(6) 중, X는 4가의 지방족 테트라카르본산 잔기이고, Y는 2가의 방향족 디아민 잔기이고, Z는 알콕시실릴아미노기이고, Z' 는 알콕시실릴아미노기 또는 $-OR^1$이고, n은 양의 정수이다. 한편, R^1은 수소원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기를 나타낸다.)

청구항 12

제11항에 기재된 폴리이미드 수지와 유기용매를 함유하는 폴리이미드 수지 바니시.

청구항 13

제11항에 기재된 폴리이미드 수지와 유리가 적층하여 이루어지는 폴리이미드-유리 적층체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법, 및 폴리이미드-유리 적층체의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리이미드 수지는, 우수한 기계적 특성 및 내열성을 갖는 점에서, 다양한 용도에의 응용이 검토되고 있다. 최근에는, 투명성이 우수한 폴리이미드도 개발되어, 액정 디스플레이나 OLED 디스플레이 등의 화상표시장치에 폴리이미드 필름을 사용한 제품도 개발되고 있다. 이에, 광학재료로서의 성능을 만족시키는 폴리이미드 수지의 개발이 행해지고 있다.

[0003] 필름의 제조과정에 있어서, 무기재료의 지지체에 도포하여, 필름화하는 경우, 건조 중에 지지체로부터 박리되지 않도록 지지체와의 밀착성이 필요시되고 있다. 이러한 요구에 대하여, 폴리이미드 전구체에 반응성을 부여하는 검토가 이루어지고 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 후막이어도 박리되는 일 없이 제막할 수 있고, 안정적으로 보관하는 것을 목적으로 하여, 아미노기를 함유하는 알콕시실란 화합물과, 테트라카르본산 이무수물과 방향족 디아민을 특정 비로 반응시켜 얻어지는 폴리아미드산과의 반응에 의해 얻어지는 알콕시실란 변성 폴리아미드산 용액이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제공개 제2014/123045호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 성형성의 면에서, 용매에 가용인 폴리이미드 수지를 포함하는 바니시가 요망되고 있다. 또한, 착색 등을 억제하는 관점에서, 바니시로부터 폴리이미드 필름을 제작할 때에, 유리 표면에 도포된 바니시를 저온에서 건조하는 것도 요망되고 있으나, 저온에서의 건조로는 충분한 밀착성이 얻어지는 않는다는 문제가 있었다.

[0007] 그 때문에, 용매에 가용인 폴리이미드 수지를 포함하고, 저온에서 건조한 경우에도 폴리이미드 수지의 유리에 대한 밀착성이 저하되지 않는 바니시가 요구되고 있었다.

[0008] 본 발명은 이러한 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 본 발명의 과제는, 유리와 폴리이미드 수지의 밀착성이 우수한 적층체를 얻을 수 있는 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법, 폴리이미드 수지, 및 폴리이미드-유리 적층체의 제조방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 건조가스 분위기하, 지방족 테트라카르본산 이무수물과 방향족 디아민을 포함하는 원료를 특정 온도에서 중합하고, 나아가 특정 온도에서 알콕시실릴아민 화합물을 반응시키는 제조방법이 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명은, 하기 [1]~[13]에 관한 것이다.

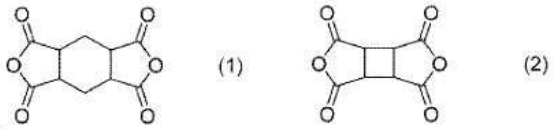
[0011] [1] 하기 공정(A) 및 하기 공정(B)를 포함하고, 공정(A)의 개시시점으로부터 공정(B)의 종료시점까지 건조가스 분위기하인, 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

[0012] 공정(A): 지방족 테트라카르본산 이무수물을 포함하는 테트라카르본산 성분과 방향족 디아민을 포함하는 디아민 성분을, 유기용매 중, 100~210℃에서 중합시켜, 중합체를 얻는 공정

[0013] 공정(B): 공정(A)에서 얻어진 중합체와 알콕시실릴아민 화합물을, 60~130℃에서 반응시키는 공정

[0014] [2] 상기 테트라카르본산 성분이, 하기 식(1)로 표시되는 화합물 및 하기 식(2)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 상기 [1]에 기재된 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

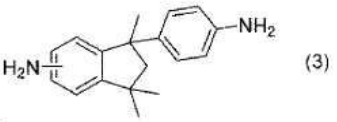
[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] [3] 상기 디아민 성분이, 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 포함하는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

[0018] [화학식 2]



[0019]

[0020] [4] 상기 알콕시실릴아민 화합물의 양이, 상기 테트라카르본산 성분과 상기 디아민 성분의 합계량 100질량부에 대하여, 0.01~1.00질량부인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

[0021] [5] 상기 알콕시실릴아민 화합물이 트리알콕시실릴기를 갖는 2급 아민을 포함하는, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

[0022] [6] 상기 알콕시실릴아민 화합물이 하기 식(4)로 표시되는 화합물 및 하기 식(5)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

[0023] [화학식 3]

[0024]

[0025] [7] 상기 공정(B)의 반응온도가 80~130℃인, 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

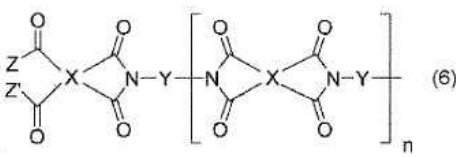
[0026] [8] 상기 유기용매가, γ-부티로락톤 및 N,N-디메틸아세트아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법.

[0027] [9] 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 제조방법으로 얻어진 폴리이미드 수지 바니시를 유리 표면에 도포하고, 60~200℃에서 가열, 건조하여, 폴리이미드-유리 적층체를 얻는, 폴리이미드-유리 적층체의 제조방법.

[0028] [10] 상기 폴리이미드-유리 적층체가 폴리이미드층을 갖고, 이 폴리이미드층의 두께가 0.8~5㎛인, 상기 [9]에 기재된 폴리이미드-유리 적층체의 제조방법.

[0029] [11] 하기 일반식(6)으로 표시되는 구조를 포함하는, 폴리이미드 수지.

[0030] [화학식 4]



[0031]

[0032] (식(6) 중, X는 4가의 지방족 테트라카르본산 잔기이고, Y는 2가의 방향족 디아민 잔기이고, Z는 알콕시실릴아미노기이고, Z' 는 알콕시실릴아미노기 또는 $-OR^1$이고, n은 양의 정수이다. 한편, R^1은 수소원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기를 나타낸다.)

[0033] [12] 상기 [11]에 기재된 폴리이미드 수지와 유기용매를 함유하는 폴리이미드 수지 바니시.

[0034] [13] 상기 [11]에 기재된 폴리이미드 수지와 유리가 적층하여 이루어지는 폴리이미드-유리 적층체.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 따르면, 유리와 폴리이미드 수지의 밀착성이 우수한 적층체를 얻을 수 있는 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법, 폴리이미드 수지, 및 폴리이미드-유리 적층체의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] [폴리이미드 수지 바니시의 제조방법]

[0037] 본 발명의 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법은, 하기 공정(A) 및 하기 공정(B)를 포함하고, 공정(A)의 개시시점으로부터 공정(B)의 종료시점까지 건조가스 분위기하인, 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법이다.

[0038] 공정(A): 지방족 테트라카르본산 이무수물을 포함하는 테트라카르본산 성분과 방향족 디아민을 포함하는 디아민 성분을, 유기용매 중, 100~210℃에서 중합시켜, 중합체를 얻는 공정

[0039] 공정(B): 공정(A)에서 얻어진 중합체와 알콕시실릴아민 화합물을, 60~130℃에서 반응시키는 공정

[0040] 본 발명의 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법에서는, 공정(A)의 개시시점으로부터 공정(B)의 종료시점까지 건조가스 분위기하이다.

[0041] 여기서 「공정(A)의 개시시점」이란, 가열을 개시한 시점을 말한다. 즉, 테트라카르본산 성분과 디아민 성분을 중합시키기 위해, 테트라카르본산 성분과 디아민 성분과 유기용매를 포함하는 용액의 온도의 상승이 개시된 시점을 말한다. 테트라카르본산 성분, 디아민 성분 및 유기용매 등을 반응용기에 투입할 때에도, 건조가스 분위기하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0042] 다음으로 「공정(B)의 종료시점」이란, 상기 중합체와 알콕시실릴아민 화합물의 반응이 종료되어, 그 이상 가열해도 반응액의 변화가 없어진 시점을 말한다. 반응이 완전히 종료될만한 충분한 시간 가열하고, 그 후, 냉각을 개시할 때까지 건조가스 분위기하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0043] 한편, 상기와 같이, 본 제조방법에서는, 공정(A)의 개시시점으로부터 공정(B)의 종료시점까지 건조가스 분위기하인데, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 소량의 건조가스 이외의 가스가 혼입되는 경우도 본 발명의 제조방법에 포함된다. 소량의 건조가스 이외의 가스가 혼입되는 경우로서, 예를 들어, 원료를 추가로 투입할 때나 반응액을 샘플링할 때에 소량의 공기가 혼입되는 경우 등을 들 수 있다.

[0044] 건조가스는, 불활성 가스가 바람직하고, 질소가스가 보다 바람직하다.

[0045] 여기서, 본 발명의 제조방법에 있어서의 「건조가스」는, 수분농도가 20ppm 이하인 가스를 말한다. 건조가스의 수분농도는, 바람직하게는 10ppm 이하이다.

[0046] <공정(A)>

[0047] 본 발명의 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법은, 우선, 지방족 테트라카르본산 이무수물을 포함하는 테트라카르본산 성분과 방향족 디아민을 포함하는 디아민 성분을, 유기용매 중, 100~210℃에서 중합시켜, 중합체를 얻는다.

[0048] 상기 중합체는, 폴리이미드이다. 본 공정에 있어서, 유기용매 중에서 중합하여, 이미드화함으로써, 용매에 가용인 폴리이미드 수지를 포함하는 바니시를 효율 좋게 얻을 수 있다.

[0049] (테트라카르본산 성분)

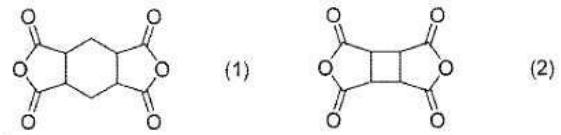
[0050] 본 공정에서 중합에 제공되는 테트라카르본산 성분은, 지방족 테트라카르본산 이무수물을 포함한다. 본 공정에서 중합에 제공되는 테트라카르본산 성분은, 지방족 테트라카르본산 이무수물 중에서도, 바람직하게는, 하기 식(1)로 표시되는 화합물 및 하기 식(2)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 식(1)로 표시되는 화합물을 포함한다. 또한, 본 공정에서 중합에 제공되는 테트라카르본산 성분은, 바람직하게는 지환식 테트라카르본산 이무수물이고, 보다 바람직하게는 하기 식(1)로 표시되는 화합물 및 하기 식(2)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, 더욱 바람직하게는 하기 식(1)로 표시되는 화합물이다.

[0051] 본 공정에서 이용되는 테트라카르본산 성분 중에 있어서의 하기 식(1)로 표시되는 화합물 및 하기 식(2)로 표시

되는 화합물의 합계의 비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 95몰% 이상이다. 하기 식(1)로 표시되는 화합물 및 하기 식(2)로 표시되는 화합물의 합계의 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이면 된다.

[0052] 하기 식(1)로 표시되는 화합물 및 하기 식(2)로 표시되는 화합물 중, 하기 식(1)로 표시되는 화합물만을 이용하는 경우, 본 공정에서 이용되는 테트라카르본산 성분 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.

[0053] [화학식 5]

[0054] 

[0055] 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.

[0056] 이들 중에서도, 상기 식(1)로 표시되는 화합물인 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 이무수물 및 상기 식(2)로 표시되는 화합물인 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물이 바람직하고, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 이무수물이 보다 바람직하다.

[0057] 지환식 테트라카르본산 이무수물을 이용함으로써, 얻어지는 폴리이미드 수지가 용매에 가용이고, 투명성이 우수하며, 나아가서는 유리와의 밀착성이 우수한 것이 된다. 특히, 상기 식(1)로 표시되는 화합물과 상기 식(2)로 표시되는 화합물 중 어느 하나 또는 양방을 이용함으로써, 얻어지는 폴리이미드 수지가 용매에 가용이고, 매우 투명성이 우수하며, 유리와의 밀착성도 매우 우수한 것이 된다.

[0058] 본 공정에서 중합에 제공되는 테트라카르본산 성분으로서, 지환식 테트라카르본산 이무수물 이외의 테트라카르본산 이무수물을 포함해도 된다. 그러한 테트라카르본산 이무수물로는, 특별히 한정되지 않는데, 방향족 테트라카르본산 이무수물, 및 지방족 테트라카르본산 이무수물을 들 수 있다.

[0059] 방향족 테트라카르본산 이무수물로는, 비페닐테트라카르본산 이무수물, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물, 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물, 3,3',4,4'-디페닐설폰테트라카르본산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르본산 이무수물 등을 들 수 있다.

[0060] 지방족 테트라카르본산 이무수물로는, 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 이무수물 등을 들 수 있다.

[0061] 본 공정에서 중합에 제공되는 테트라카르본산 성분은, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

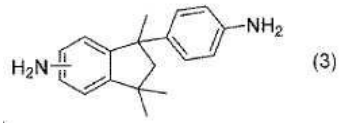
[0062] 한편, 본 명세서에 있어서, 방향족 테트라카르본산 이무수물이란 방향환을 1개 이상 포함하는 테트라카르본산 이무수물을 의미하고, 지환식 테트라카르본산 이무수물이란 지환을 1개 이상 포함하고, 또한 방향환을 포함하지 않는 테트라카르본산 이무수물을 의미한다. 지방족 테트라카르본산 이무수물이란, 방향환을 포함하지 않는 테트라카르본산 이무수물을 의미하는데, 지환식 테트라카르본산 이무수물과 병기하는 경우에 한하여, 방향환도 지환도 포함하지 않는 테트라카르본산 이무수물을 의미한다.

[0063] (디아민 성분)

[0064] 본 공정에서 중합에 제공되는 디아민 성분은, 방향족 디아민을 포함한다. 본 공정에서 중합에 제공되는 디아민은, 방향족 디아민 중에서도, 바람직하게는 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 포함한다. 또한, 본 공정에서 중합에 제공되는 디아민 성분은, 바람직하게는 방향족 디아민이고, 보다 바람직하게는 하기 식(3)으로 표시되는 화합물이다.

[0065] 본 공정에서 이용되는 디아민 성분 중에 있어서의 하기 식(3)으로 표시되는 화합물의 비율은, 바람직하게는 20몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 30몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 50몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 70몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 90몰% 이상이다. 하기 식(3)으로 표시되는 화합물의 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이면 된다.

[0066] [화학식 6]

[0067] 

(3)

[0068] 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.

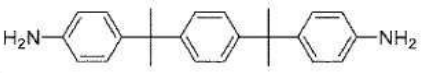
[0069] 이들 중에서도, 상기 식(3)으로 표시되는 화합물인 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸페닐인단아민이 바람직하다.

[0070] 방향족 디아민을 이용함으로써, 얻어지는 폴리이미드 수지가 용매에 가용이고, 투명성이 우수하며, 나아가서는 유리와의 밀착성이 우수한 것이 된다. 특히, 상기 식(3)으로 표시되는 화합물을 이용함으로써, 얻어지는 폴리이미드 수지가 용매에 가용이고, 매우 투명성이 우수하며, 유리와의 밀착성도 매우 우수한 것이 된다.

[0071] 상기 식(3)으로 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.

[0072] 또한, 상기 식(3)으로 표시되는 화합물 이외의 방향족 디아민 중에서는, 하기 식(7)로 표시되는 화합물인 α,α'-비스(4-아미노페닐)-1,3-디이소프로필벤젠이 바람직하다.

[0073] [화학식 7]

[0074] 

(7)

[0075] 본 공정에서 중축합에 제공되는 디아민 성분으로서, 상기 식(3)으로 표시되는 화합물 및 상기 식(7)로 표시되는 화합물의 양방을 이용하는 경우, 식(3)으로 표시되는 화합물과 식(7)로 표시되는 화합물의 몰비[(3)/(7)]는, 바람직하게는 5/95~70/30이고, 보다 바람직하게는 10/90~50/50이고, 더욱 바람직하게는 20/80~40/60이다.

[0076] 본 공정에서 중합에 제공되는 디아민 성분은, 방향족 디아민 이외의 디아민을 포함해도 된다. 그러한 디아민으로는, 특별히 한정되지 않는데, 지환식 디아민, 및 지방족 디아민을 들 수 있다.

[0077] 지환식 디아민으로는, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 및 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0078] 지방족 디아민으로는, 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민 등을 들 수 있다.

[0079] 본 공정에서 중합에 제공되는 디아민 성분은, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0080] 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.

[0081] (중합반응)

[0082] 본 공정은, 지방족 테트라카르본산 이무수물을 포함하는 테트라카르본산 성분과 방향족 디아민을 포함하는 디아민 성분을, 유기용매 중, 100~210℃에서 중합시켜, 중합체를 얻는 공정인데, 본 공정에 있어서의 중합반응은 이하와 같이 행하는 것이 바람직하다.

[0083] 본 공정에 있어서의 중합반응은, 유기용매 중에서 행한다.

[0084] 중합반응에 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.

[0085] 비프로톤성 용매의 구체예로는, 환상 아미드나 쇄상 아미드인 아미드계 용매, 함인계 아미드계 용매, 함황계 용매, 케톤계 용매, 환상 에스테르를 포함하는 에스테르계 용매 등을 들 수 있다.

[0086] 이들 중에서도, 유기용매는, 바람직하게는 환상 아미드, 쇄상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 보다 바람직하게는 쇄상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 바람직하게는 환상 에스테르를 포함한다. 또한, 유기용매는, 바람직하게는 환상 아미드, 쇄상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 보다 바람직하게는 쇄상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 바람직하게는 환상 에스테르이다.

[0087] 환상 아미드로는, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 1,3-디메틸이미다졸리디논 등을 들 수 있고, N-메틸-2-피롤리돈이 바람직하다.

[0088] 쇄상 아미드로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 테트라메틸요소 등을 들 수 있다.

[0089] 환상 에스테르로는, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤 등을 들 수 있다.

[0090] 그 외의 에스테르계 용매로는, 아세트산(2-메톡시-1-메틸에틸) 등을 들 수 있다.

[0091] 함인계 아미드계 용매로는, 헥사메틸포스포릭아미드, 헥사메틸포스핀트리아미드 등을 들 수 있다.

[0092] 함황계 용매로는, 디메틸설폰, 디메틸설폭사이드, 설포란 등을 들 수 있다.

[0093] 케톤계 용매로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등을 들 수 있다.

[0094] 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.

[0095] 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.

[0096] 카보네이트계 용매의 구체적인 예로는, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등을 들 수 있다.

[0097] 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, 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, 바람직하게는 γ-부티로락톤이다.

[0098] 상기 유기용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용해도 된다.

[0099] 본 공정에 있어서, 테트라카르본산 성분과 디아민 성분을 중합시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다.

[0100] 구체적인 반응방법으로는, (1)디아민 성분과 유기용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 성분을 반응기에 투입하고, 필요에 따라 10~110℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 중합반응을 행하는 방법, (2)디아민 성분과 유기용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 성분을 반응기에 투입하고, 즉시 승온하여 중합반응을 행하는 방법 등을 들 수 있다.

[0101] 본 공정에 있어서, 폴리이미드 수지의 제조에 이용하는 테트라카르본산 성분과 디아민 성분의 투입량비는, 테트

라카르본산 성분 1몰에 대하여 디아민 성분이 0.9~1.1몰인 것이 바람직하다.

[0102] 중축합반응에서는, 이미드화에 의해 물이 생성되기 때문에, 딘스타크 장치 등을 이용하여, 제조시에 생성되는 물을 제거하면서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 이러한 조작을 행함으로써, 중합도 및 이미드화율을 보다 상승시킬 수 있다.

[0103] 상기 이미드화 반응에 있어서는, 공지의 이미드화 촉매를 이용할 수 있다. 이미드화 촉매로는, 염기촉매 또는 산촉매를 들 수 있다.

[0104] 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.

[0105] 또한, 산촉매로는, 크로톤산, 아크릴산, 트랜스-3-헥세노익산, 계피산, 안식향산, 메틸안식향산, 옥시안식향산, 테레프탈산, 벤젠설폰산, 파라톨루엔설폰산, 나프탈렌설폰산 등을 들 수 있다. 상기 이미드화 촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0106] 상기 중, 취급성의 관점에서, 염기촉매가 바람직하고, 유기 염기촉매가 보다 바람직하고, 트리에틸아민 및 트리에틸렌디아민으로부터 선택되는 1종 이상이 더욱 바람직하고, 트리에틸아민 및 트리에틸렌디아민이 보다 더 바람직하다.

[0107] 본 중합공정에 있어서의 중합반응의 온도는, 반응률 및 겔화 등의 억제의 관점에서, 100~210℃이고, 바람직하게는 150~210℃이다. 또한, 반응시간은, 생성수의 유출(留出) 개시 후, 바람직하게는 0.5~20시간이고, 보다 바람직하게는 2~20시간이고, 더욱 바람직하게는 4~15시간이고, 보다 더 바람직하게는 6~15시간이고, 보다 더 바람직하게는 6~10시간이다.

[0108] 또한, 본 중합공정은, 상기한 바와 같이, 건조가스 분위기하에서 행한다. 반응시간을 상기 범위로 함으로써, 반응률이 향상되기 때문에, 얻어지는 폴리이미드 수지의 유리와의 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0109] 중합반응 후에 얻어지는 반응생성물(중합체 용액) 중의 중합체(폴리이미드)의 농도는, 바람직하게는 1~50질량%이고, 보다 바람직하게는 3~35질량%이고, 더욱 바람직하게는 5~30질량%이다.

[0110] 본 공정에서 얻어지는 중합체(폴리이미드)의 중량평균분자량(Mw)은, 얻어지는 폴리이미드의 기계물성의 관점에서, 바람직하게는 300,000 이상이고, 보다 바람직하게는 400,000 이상이고, 더욱 바람직하게는 500,000 이상이다. 또한, 상한에는 제한은 없는데, 바람직하게는 1,000,000 이하이고, 보다 바람직하게는 700,000 이하이다. 또한, 수평균분자량은, 동일한 관점에서, 바람직하게는 50,000~500,000이다. 한편, 해당 중합체의 중량평균분자량 및 수평균분자량은, 겔 여과 크로마토그래피 측정에 의한 표준 폴리스티렌 환산값으로부터 구할 수 있다.

[0111] 본 중합공정에 있어서, 전술한 테트라카르본산 성분 및 디아민 성분 외에, 말단봉지제를 이용해도 된다.

[0112] 말단봉지제로는 모노아민류 혹은 디카르본산류가 바람직하다. 도입되는 말단봉지제의 투입량으로는, 테트라카르본산 성분 1몰에 대하여 0.0001~0.1몰이 바람직하고, 0.001~0.06몰이 보다 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, 시클로펜탄-1,2-디카르본산, 4-시클로헥센-1,2-디카르본산 등이 바람직하다. 이들 중, 프탈산, 무수프탈산을 호적하게 사용할 수 있다.

[0113] <공정(B)>

[0114] 본 발명의 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법은, 중합공정인 공정(A) 다음에, 공정(A)에서 얻어진 중합체와 알콕시실릴아민 화합물을, 60~130℃에서 반응시키는 공정을 포함한다. 본 공정을 행함으로써, 용매에 가용인 폴리이미드 수지를 포함하고, 저온에서 건조한 경우에도 폴리이미드 수지의 유리에 대한 밀착성이 저하되지 않는 폴리이미드 수지 바니시를 얻을 수 있다.

[0115] <알콕시실릴아민 화합물>

[0116] 본 공정에서 중합체와 반응시키는 알콕시실릴아민 화합물은, 특별히 제한은 없고, 1분자 중에 알콕시실릴기를 갖는 아민 화합물이면 된다. 이하에 호적한 알콕시실릴아민 화합물에 대하여 설명한다.

[0117] 상기 알콕시실릴아민 화합물은, 알콕시실릴기를 갖는다. 알콕시실릴기로는, 트리알콕시실릴기, 디알콕시(알킬)실릴기 및 모노알콕시(디알킬)실릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나가 바람직하고, 트리알콕시실릴기가 보다 바람직하다. 트리알콕시실릴기로는, 트리메톡시실릴기 및 트리에톡시실릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나가 바람직하고, 트리메톡시실릴기가 보다 바람직하다. 트리알콕시실릴기를 가짐으로써, 얻어지는 폴리이미드 수지가, 용매에 가용이면서, 저온에서 건조한 경우에도 유리에 대한 밀착성이 저하되지 않는 것이 된다.

[0118] 상기 알콕시실릴아민 화합물은, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민 중 어느 것이어도 되는데, 1급 아민 및 2급 아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나가 바람직하고, 2급 아민이 보다 바람직하다.

[0119] 폴리이미드 수지의 원료로서 본 발명의 제조방법에 이용되는 지방족 테트라카르본산 이무수물은, 방향족 테트라카르본산 이무수물과 비교하여 아민에 대한 반응성이 낮기 때문에, 상기 알콕시실릴아민 화합물에는 친핵성(求核性)의 높이가 요구된다. 그러나, 친핵성이 높은 1급 아민은, 그 친핵성의 높이로부터, 유기용매의 종류에 따라서는 유기용매와 반응하는 경우가 있다. 한편, 2급 아민은, 유기용매와는 반응하지 않고, 지방족 테트라카르본산 이무수물과 반응할 수 있는 적당한 친핵성을 갖는다. 그 때문에, 2급 아민임으로써, 용매에 가용이고, 저온에서 건조한 경우에도 유리에 대한 밀착성이 저하되지 않는 폴리이미드 수지가 얻어지는 것으로 생각된다.

[0120] 따라서, 상기 알콕시실릴아민 화합물은, 트리알콕시실릴기를 갖는 2급 아민을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 알콕시실릴아민 화합물은, 트리알콕시실릴기를 갖는 2급 아민인 것이 보다 바람직하다.

[0121] 보다 구체적으로는, 상기 알콕시실릴아민 화합물이 하기 식(4)로 표시되는 화합물 및 하기 식(5)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하고, 하기 식(4)로 표시되는 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0122] 또한, 상기 알콕시실릴아민 화합물이 하기 식(4)로 표시되는 화합물 및 하기 식(5)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것이 보다 바람직하고, 하기 식(4)로 표시되는 화합물을 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 알콕시실릴아민 화합물이 하기 식(4)로 표시되는 화합물이면, 얻어지는 폴리이미드 수지의 안정성이 높다.

[0123] 하기 식(4) 및 하기 식(5)에 있어서의 Me는 메틸기이다.

[0124] [화학식 8]

[0125]

[0126] 본 공정에서 사용되는 알콕시실릴아민 화합물의 양은, 공정(A)에서 이용한 상기 테트라카르본산 성분과 상기 디아민 성분의 합계량 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~2.00질량부이고, 보다 바람직하게는 0.01~1.00질량부이고, 더욱 바람직하게는 0.10~1.00질량부이고, 보다 더 바람직하게는 0.15~1.00질량부이고, 보다 더 바람직하게는 0.30~1.00질량부이고, 보다 더 바람직하게는 0.50~1.00질량부이고, 보다 더 바람직하게는 0.50~0.80질량부이다. 알콕시실릴아민 화합물의 사용량이 상기 범위이면 얻어지는 폴리이미드 수지의 유리와의 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0127] 상기 알콕시실릴아민 화합물은, 공정(A)에서 얻어진 중합체의 용액에 첨가하는 것이 바람직하고, 상기 알콕시실릴아민 화합물은, 유기용매와 동시에 또는 유기용매 용액으로서, 공정(A)에서 얻어진 중합체의 용액에 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 여기서 이용되는 유기용매는 상기 중합반응에서 이용한 유기용매가 바람직하고, 중합체의 용액에 함유되는 유기용매와 동일한 유기용매인 것이 보다 바람직하다.

[0128] (중합체와 알콕시실릴아민 화합물의 반응)

[0129] 중합체와 알콕시실릴아민 화합물을 반응시키는 본 공정(B)의 반응온도는, 60~130℃이고, 바람직하게는 70~130℃이고, 보다 바람직하게는 80~130℃이고, 바람직하게는 80~110℃이다. 본 공정(B)의 반응온도를 상기 범위로 함으로써, 부반응 없이, 알콕시실릴기를 폴리이미드 수지에 도입할 수 있고, 폴리이미드 수지의 유리와의 밀착성

을 보다 향상시킬 수 있다.

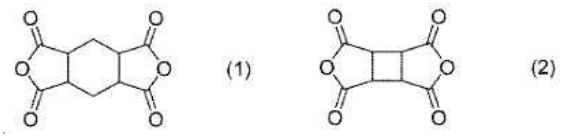
[0130] 중합체와 알콕시실릴아민 화합물을 반응시키는 본 공정(B)의 반응시간은, 반응온도나 알콕시실릴아민 화합물의 종류에 따라 변경해도 되는데, 바람직하게는 0.5~50시간이고, 보다 바람직하게는 1~30시간이고, 바람직하게는 2~10시간이다.

[0131] [폴리이미드 수지]

[0132] 상기 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법으로 얻어진 폴리이미드 수지 바니시에는, 폴리이미드 수지가 포함된다. 이 폴리이미드 수지는, 상기 테트라카르본산 성분을 유래로 하는 구성단위와 상기 디아민 성분을 유래로 하는 구성단위를 포함한다.

[0133] 구체적으로는, 폴리이미드 수지는, 바람직하게는 지환식 테트라카르본산 이무수물을 유래로 하는 구성단위를 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 식(1)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위 및 하기 식(2)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 식(1)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위를 포함한다. 테트라카르본산 성분을 유래로 하는 구성단위 중에 있어서의 하기 식(1)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위 및 하기 식(2)로 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(1)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위 및 하기 식(2)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위의 합계의 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이면 된다.

[0134] [화학식 9]

[0135] 

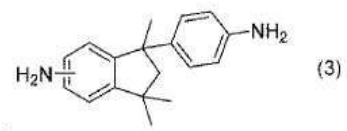
[0136] 상기 식(1)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위와 상기 식(2)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위 중 어느 하나 또는 양방을 포함함으로써, 폴리이미드 수지가 용매에 가용이고, 매우 투명성이 우수하며, 유리와의 밀착성도 매우 우수한 것이 된다.

[0137] 테트라카르본산 성분을 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] 폴리이미드는, 바람직하게는 방향족 디아민을 유래로 하는 구성단위를 포함 하고, 보다 바람직하게는 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위를 포함한다. 디아민을 유래로 하는 구성단위 중에 있어서의 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위의 비율은, 바람직하게는 20몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 30몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 50몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 70몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 90몰% 이상이다. 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위의 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이면 된다.

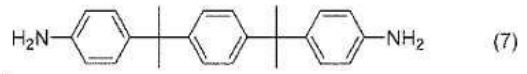
[0140] [화학식 10]

[0141] 

[0142] 상기 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위를 포함함으로써, 용매에 가용이고, 매우 투명성이 우수하며, 유리와의 밀착성도 매우 우수한 폴리이미드 수지가 된다.

[0143] 또한, 하기 식(7)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위를 포함해도 된다.

[0144] [화학식 11]

[0145] 

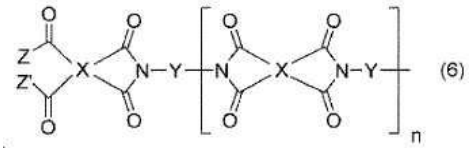
[0146] 상기 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위 및 상기 식(7)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위의 양방을 포함하는 경우, 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위와 식(7)로 표시되는 화합물을 유래로 하는 구성단위의 몰비[(3)/(7)]는, 바람직하게는 5/95~70/30이고, 보다 바람직하게는 10/90~50/50이고, 더욱 바람직하게는 20/80~40/60이다.

[0147] 디아민을 유래로 하는 구성단위는, 방향족 디아민을 유래로 하는 구성단위 이외의 디아민을 유래로 하는 구성단위를 포함해도 된다. 그러한 디아민을 유래로 하는 구성단위로는, 특별히 한정되지 않는데, 지환식 디아민을 유래로 하는 구성단위, 및 지방족 디아민을 유래로 하는 구성단위를 들 수 있다.

[0148] 디아민을 유래로 하는 구성단위는, 1종 이상이면 되고, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0149] 본 발명의 폴리이미드 수지에는, 하기 일반식(6)으로 표시되는 구조를 포함하는 폴리이미드 수지가 포함된다.

[0150] [화학식 12]

[0151] 

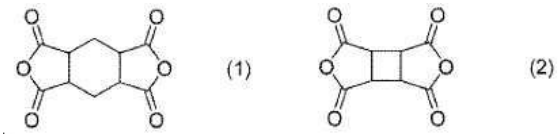
[0152] (식(6) 중, X는 4가의 지방족 테트라카르본산 잔기이고, Y는 2가의 방향족 디아민 잔기이고, Z는 알콕시실릴아미노기이고, Z' 는 알콕시실릴아미노기 또는 $-OR^1$이고, n은 양의 정수이다. 한편, R^1은 수소원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기를 나타낸다.)

[0153] X는 4가의 지방족 테트라카르본산 잔기이다. 「지방족 테트라카르본산 잔기」란, 대응하는 지방족 테트라카르본산 이무수물로부터 2개의 산 무수물기(4개의 카르복시기)를 제거한 부분을 말한다.

[0154] X에 대응하는 지방족 테트라카르본산 이무수물은, 바람직하게는, 하기 식(1)로 표시되는 화합물 및 하기 식(2)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 식(1)로 표시되는 화합물을 포함한다. 또한, X에 대응하는 지환식 테트라카르본산 이무수물은, 바람직하게는 하기 식(1)로 표시되는 화합물 및 하기 식(2)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, 보다 바람직하게는 하기 식(1)로 표시되는 화합물이다.

[0155] X에 대응하는 지방족 테트라카르본산 이무수물 중에 있어서의 하기 식(1)로 표시되는 화합물 및 하기 식(2)로 표시되는 화합물의 합계의 비율은, 바람직하게는 50몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 70몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 95몰% 이상이다. 하기 식(1)로 표시되는 화합물 및 하기 식(2)로 표시되는 화합물의 합계의 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이면 된다.

[0156] [화학식 13]

[0157] 

[0158] 지환식 테트라카르본산 잔기를 포함함으로써, 얻어지는 폴리이미드 수지가 용매에 가용이고, 투명성이 우수하며, 나아가서는 유리와의 밀착성이 우수한 것이 된다. 특히, 상기 식(1)로 표시되는 화합물과 상기 식(2)로 표시되는 화합물 중 어느 하나 또는 양방을 유래로 하는 지환식 테트라카르본산 잔기를 포함함으로써, 폴리이미드 수지가 용매에 가용이고, 매우 투명성이 우수하며, 유리와의 밀착성도 매우 우수한 것이 된다.

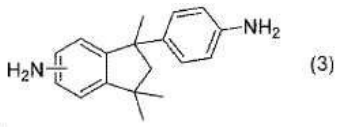
[0159] Y는 2가의 방향족 디아민 잔기이다. 「방향족 디아민 잔기」란, 대응하는 방향족 디아민으로부터 2개의 아미노기를 제거한 부분을 말한다.

[0160] Y에 대응하는 방향족 디아민은, 바람직하게는 하기 식(3)으로 표시되는 화합물을 포함한다. 또한, Y에 대응하

는 방향족 디아민은, 보다 바람직하게는 하기 식(3)으로 표시되는 화합물이다.

[0161] Y에 대응하는 방향족 디아민 중에 있어서의 하기 식(3)으로 표시되는 화합물의 비율은, 바람직하게는 20몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 30몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 50몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 70몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 90몰% 이상이다. 하기 식(3)으로 표시되는 화합물의 비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 100몰% 이하이면 된다.

[0162] [화학식 14]

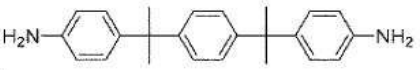
[0163] 

(3)

[0164] 방향족 디아민 잔기를 포함함으로써, 폴리이미드 수지가 용매에 가용이고, 투명성이 우수하며, 나아가서는 유리와의 밀착성이 우수한 것이 된다. 특히, 상기 식(3)으로 표시되는 화합물을 유래로 하는 방향족 디아민 잔기를 포함함으로써, 폴리이미드 수지가 용매에 가용이고, 매우 투명성이 우수하며, 유리와의 밀착성도 매우 우수한 것이 된다.

[0165] 또한, Y에 대응하는 방향족 디아민은, 하기 식(7)로 표시되는 화합물을 포함해도 된다.

[0166] [화학식 15]

[0167] 

(7)

[0168] Y에 대응하는 방향족 디아민이 상기 식(3)으로 표시되는 화합물 및 상기 식(7)로 표시되는 화합물의 양방을 포함하는 경우, 식(3)으로 표시되는 화합물과 식(7)로 표시되는 화합물의 몰비[(3)/(7)]는, 바람직하게는 5/95~70/30이고, 보다 바람직하게는 10/90~50/50이고, 더욱 바람직하게는 20/80~40/60이다.

[0169] Z는 알콕시실릴아미노기이다. 또한, Z'는 알콕시실릴아미노기 또는 $-OR^1$이다. R^1은 수소원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기를 나타낸다. 여기서, 알콕시실릴아미노기는 인접하는 탄소와 아미노기의 질소가 결합한 구조를 갖는다. 즉, 본 발명의 폴리이미드 수지의 말단은, 적어도 하나의 알콕시실릴아미노기를 갖는다.

[0170] 한편, 상기 서술한 제조방법에 의해 얻어진 폴리이미드 수지 바니시에 포함되는 폴리이미드 수지에는, 통상, 상기 일반식(6)으로 표시되는 구조 중, Z와 Z'의 모두가 $-OR^1$인 구조를 갖는 폴리이미드 수지도 포함된다.

[0171] 상기 알콕시실릴아미노기에 포함되는 알콕시실릴기로는, 트리알콕시실릴기, 디알콕시(알킬)실릴기 및 모노알콕시(디알킬)실릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나가 바람직하고, 트리알콕시실릴기가 보다 바람직하다. 트리알콕시실릴기로는, 트리메톡시실릴기 및 트리에톡시실릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나가 바람직하고, 트리메톡시실릴기가 보다 바람직하다. 트리알콕시실릴기를 가짐으로써, 폴리이미드 수지가, 용매에 가용이면서, 저온에서 건조한 경우에도 유리에 대한 밀착성이 저하되지 않는 것이 된다.

[0172] 상기 알콕시실릴아미노기의 아미노기는, 2급 아미노기 및 3급 아미노기 중 어느 것이어도 되는데, 3급 아미노기가 보다 바람직하다. 상기 알콕시실릴아미노기의 아미노기가 3급 아미노기임으로써, 용매에 가용이고, 저온에서 건조한 경우에도 유리에 대한 밀착성이 저하되지 않는 폴리이미드 수지가 된다.

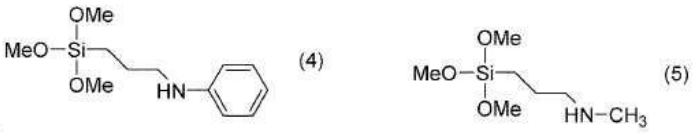
[0173] 따라서, 상기 알콕시실릴아미노기는, 트리알콕시실릴기를 갖는 2급 아민에 대응하는 알콕시실릴아미노기인 것이 바람직하다.

[0174] 상기 알콕시실릴아미노기에 대응하는 알콕시실릴아민 화합물로는, 하기 식(4)로 표시되는 화합물 및 하기 식(5)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하고, 하기 식(4)로 표시되는 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0175] 또한, 상기 알콕시실릴아미노기에 대응하는 상기 알콕시실릴아민 화합물이 하기 식(4)로 표시되는 화합물 및 하기 식(5)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것이 보다 바람직하고, 하기 식(4)로 표시되는 화합물을 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 알콕시실릴아민 화합물이 하기 식(4)로 표시되는 화합물이면, 얻어지는 폴리이미드 수지의 안정성이 높다.

[0176] 하기 식(4) 및 하기 식(5)에 있어서의 Me는 메틸기이다.

[0177] [화학식 16]

[0178] 

[0179] Z' 는 $-OR^1$이어도 된다. R^1은 수소원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기를 나타낸다. R^1은 바람직하게는 수소원자, 탄소수 1~4의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 수소원자이다. 즉, Z' 가 $-OR^1$인 경우, Z' 는, 바람직하게는 수산기, 및 탄소수 1~4의 알콕시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[0180] n은 양의 정수이다. n은 폴리이미드 수지의 분자량에 따라, 적당히 조정할 수 있고, 각 분자에 따라 상이하다. n의 평균값은, 바람직하게는 10~10000이고, 보다 바람직하게는 100~1000이다. 한편, 식(6)에는 폴리이미드 수지를 구성하는 분자의 편말단만을 나타내고 있는데, 폴리이미드 수지를 구성하는 분자의 다른 일방의 말단에도 지방족 테트라카르본산에서 유래하는 지방족 테트라카르본산 잔기가 결합되어 있을 수도 있고, 나아가 Z 또는 Z' 와 동일한 치환기가 결합되어 있을 수도 있다.

[0181] [폴리이미드 수지 바니시]

[0182] 본 발명의 폴리이미드 수지 바니시는, 상기 폴리이미드 수지 바니시의 제조방법으로 얻어진 폴리이미드 수지 바니시이고, 폴리이미드 수지와 유기용매를 함유한다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 수지 바니시는, 상기 폴리이미드 수지와 유기용매를 함유하는 폴리이미드 수지 바니시도 포함된다. 구체적으로는, 상기 일반식(6)으로 표시되는 구조를 포함하는 폴리이미드 수지와 유기용매를 함유하는 폴리이미드 수지 바니시도 포함된다.

[0183] 폴리이미드 수지 바니시에 포함되는 유기용매는, 상기 공정(A) 또는 상기 공정(B)에서 이용한 유기용매와 동일하다. 상기 공정(B)에서 얻어진 용액을 그대로 폴리이미드 수지 바니시로서 이용할 수도 있고, 상기 공정(B)에서 폴리이미드 수지 바니시에 적합한 폴리이미드 농도(고형분)로 조정함으로써, 상기 공정(B)에서 얻어진 용액을 그대로 폴리이미드 수지 바니시로서 이용할 수 있다.

[0184] 폴리이미드 수지 바니시는, 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.

[0185] 또한, 폴리이미드 수지 바니시에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 무기 필러, 접착촉진제, 박리제, 난연제, 자외선안정제, 계면활성제, 레벨링제, 소포제, 형광증백제, 가교제, 중합개시제, 감광제 등의 각종 첨가제를 포함해도 된다.

[0186] [폴리이미드-유리 적층체 및 그의 제조방법]

[0187] 본 발명의 폴리이미드-유리 적층체는, 폴리이미드 수지 바니시를, 유리 표면에 도포하고, 가열, 건조하여, 얻어지는 폴리이미드-유리 적층체인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 폴리이미드-유리 적층체에는, 상기 폴리이미드 수지와 유리가 적층하여 이루어지는 폴리이미드-유리 적층체도 포함된다. 구체적으로는, 상기 일반식(6)으로 표시되는 구조를 포함하는 폴리이미드 수지와 유리가 적층하여 이루어지는 폴리이미드-유리 적층체도 포함된다.

[0188] 본 발명의 폴리이미드-유리 적층체는, 폴리이미드층의 유리에 대한 밀착성이 우수하다.

[0189] 상기 폴리이미드-유리 적층체에 포함되는 유리는, 판상이다. 즉, 세로와 가로의 길이에 비해, 두께(두께방향의 길이)가 짧은 형상을 갖고 있다. 유리의 두께는, 용도에 따라 적당히 선택하면 되는데, 바람직하게는 0.05~50㎜이고, 보다 바람직하게는 0.1~30㎜이고, 더욱 바람직하게는 0.3~20㎜이고, 보다 더 바람직하게는 0.5~10㎜이다.

[0190] 유리의 종류에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 무알칼리유리(붕규산유리), 알칼리유리, 소다유리, 무형광유리, 인산계 유리, 붕산계 유리, 석영 등을 이용할 수 있다.

[0191] 무기막과의 밀착성을 좋게 하기 위해, 유리기판의 상면의 평탄성은 높은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 표면

거칠기 Rmax가 10㎛ 이하인 것이 바람직하고, Rmax가 1㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0192] 상기 폴리이미드-유리 적층체는, 폴리이미드층을 갖고 있다. 폴리이미드층은 상기 폴리이미드 수지 또는 상기 제조방법에 의해 얻어진 폴리이미드 수지 바니시에 포함되는 폴리이미드로 이루어진다.

[0193] 상기 폴리이미드층의 두께는, 용도에 따라 적당히 선택하면 되는데, 바람직하게는 0.1~20㎛이고, 보다 바람직하게는 0.5~10㎛이고, 더욱 바람직하게는 0.8~5㎛이고, 보다 더 바람직하게는 1~2㎛이다.

[0194] 본 발명의 폴리이미드-유리 적층체는, 상기한 바와 같이, 폴리이미드 수지 바니시를, 유리 표면에 도포하고, 가열, 건조하여, 얻어지는 폴리이미드-유리 적층체인 것이 바람직하다.

[0195] 여기서 이용되는 폴리이미드 수지 바니시는, 상기 [폴리이미드 수지 바니시]의 항에서 설명한 폴리이미드 수지 바니시가 바람직하고, 본 발명의 제조방법으로 얻어진 폴리이미드 수지 바니시, 또는 식(6)으로 표시되는 구조를 포함하는 폴리이미드 수지와 유기용매를 함유하는 폴리이미드 수지 바니시 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하고, 본 발명의 제조방법으로 얻어진 폴리이미드 수지 바니시가 더욱 바람직하다.

[0196] 폴리이미드 수지 바니시의 유리 표면에 대한 도포는, 유리봉이나 코터 등을 이용할 수 있다.

[0197] 바니시를 도포한 후, 가열하여, 건조시킴으로써, 유기용매를 제거한다. 유기용매를 제거함으로써, 유리 표면에 폴리이미드층을 형성할 수 있다. 건조온도는, 바람직하게는 50~250℃이고, 보다 바람직하게는 60~200℃이고, 더욱 바람직하게는 80~190℃이고, 보다 더 바람직하게는 120~180℃이다. 건조 전에 도포된 바니시를 평균화하기 위해 예비가열을 행해도 되고, 예비가열을 행할 때의 온도는, 바람직하게는 50~120℃이고, 보다 바람직하게는 60~100℃이다.

[0198] 본 발명의 폴리이미드 수지 바니시는, 용매에 가용인 폴리이미드 수지를 포함하고, 저온에서 건조한 경우에도 폴리이미드 수지의 유리에 대한 밀착성이 저하되지 않기 때문에, 상기 범위의 건조온도여도, 폴리이미드층과 유리의 밀착성이 우수한 폴리이미드-유리 적층체를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법으로 얻어진 폴리이미드 수지 바니시도, 용매에 가용인 폴리이미드 수지를 포함하고, 저온에서 건조한 경우에도 폴리이미드 수지의 유리에 대한 밀착성이 저하되지 않기 때문에, 상기 범위의 건조온도여도, 폴리이미드층과 유리의 밀착성이 우수한 폴리이미드-유리 적층체를 얻을 수 있다.

[0199] 이상과 같이, 바람직한 폴리이미드-유리 적층체의 제조방법의 일례로서, 상기 제조방법으로 얻어진 폴리이미드 수지 바니시를 유리 표면에 도포하고, 60~200℃에서 가열, 건조하여, 폴리이미드-유리 적층체를 얻는 방법을 들 수 있다.

[0200] 이와 같이 하여 얻어진 폴리이미드-유리 적층체는, 폴리이미드층의 유리에 대한 밀착성이 우수하다.

[0201] 본 발명의 폴리이미드-유리 적층체는, 폴리이미드층의 유리에 대한 밀착성이 우수한 점에서, 광학재료 등, 다양한 용도로 호적하게 사용할 수 있다.

[0202] 실시예

[0203] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 제한되는 것은 아니다.

[0204] 실시예 및 비교예에서 얻은 적층체의 평가는 이하에 나타내는 방법에 의해 행하였다.

[0205] (1) 밀착성 평가

[0206] 하기 <폴리이미드-유리 적층체의 제조>에서 얻어진 폴리이미드-유리 적층체의 폴리이미드 수지면에 커터 나이프를 이용하여, 유리에 이르는 6개의 칼자국을 내어, 25개의 크로스컷(碁盤目)을 만들었다. 이때, 칼자국의 간격은 1㎜로 하였다. 그 후, 크로스컷 부분에 셀로판테이프를 강하게 압착시키고, 테이프의 끝을 45° 의 각도로 단숨에 벗겨서, 밀착성을 이하의 기준으로 평가하였다. 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 작을수록 밀착성이 우수하다.

[0207] (평가기준)

[0208] 5: 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 0%이다(크로스컷의 폴리이미드 수지는 모두 남아 있었다).

[0209] 4: 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 0% 초과 5% 미만이다.

[0210] 3: 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 5% 이상 15% 미만이다.

[0211] 2: 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 15% 이상 35% 미만이다.

[0212] 1: 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 35% 이상 65% 미만이다.

[0213] 0: 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 65% 이상이다.

[0214] (2) 열수 침지 후의 밀착성 평가

[0215] 실시예 1~6에서 얻어진 폴리이미드 수지 바니시를 이용하여 얻어진 폴리이미드-유리 적층체를 이용하여, 열수 침지 후의 밀착성 평가를 행하였다. 상기 폴리이미드-유리 적층체의 폴리이미드 수지면에 커터 나이프를 이용하여, 유리에 이르는 6개의 칼자국을 내어, 25개의 크로스컷을 만들었다. 이때, 칼자국의 간격은 1mm로 하였다. 다음으로 80℃의 열수(고온의 물)에 유리기판을 침지시키고, 1시간 정치시켰다. 그 후 부착된 물을 닦아내고, 크로스컷 부분에 셀로판테이프를 강하게 압착시키고, 테이프의 끝을 45° 의 각도로 단숨에 벗겨서, 밀착성을 이하의 기준으로 평가하였다. 그 결과, 실시예 1의 바니시를 이용한 적층체에서는, 열수 침지 후 또한 밀착성 평가 전에 폴리이미드 수지가 벗겨졌다. 실시예 2의 바니시를 이용한 적층체에서는 하기 평가기준으로 3, 실시예 3 및 4의 바니시를 이용한 적층체에서는 하기 평가기준으로 5, 실시예 5의 바니시를 이용한 적층체에서는 하기 평가기준으로 0, 실시예 6의 바니시를 이용한 적층체에서는 하기 평가기준으로 1이었다. 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 작을수록 밀착성이 우수하다.

[0216] (평가기준)

[0217] 5: 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 0%이다(크로스컷의 폴리이미드 수지는 모두 남아 있었다).

[0218] 4: 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 0% 초과 5% 미만이다.

[0219] 3: 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 5% 이상 15% 미만이다.

[0220] 2: 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 15% 이상 35% 미만이다.

[0221] 1: 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 35% 이상 65% 미만이다.

[0222] 0: 폴리이미드 수지가 벗겨진 면적이 65% 이상이다.

[0223] 실시예 및 비교예에서 사용한 테트라카르본산 성분 및 디아민 성분, 그리고 그 약호 등은 하기와 같다.

[0224] <테트라카르본산 성분>

[0225] HPMDA: 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 이무수물(식(1)로 표시되는 화합물, 미쯔비시가스화학주식회사제)

[0226] CBDA: 시클로부탄테트라카르본산 이무수물(식(2)로 표시되는 화합물)

[0227] <디아민 성분>

[0228] BisAP: α,α'-비스(4-아미노페닐)-1,3-디이소프로필벤젠(식(7)로 표시되는 화합물, 미쯔이화학파인주식회사제)

[0229] TMDA: 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸페닐인단-6-아민·1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸페닐인단-5-아민 혼합물(식(3)으로 표시되는 화합물, 일본순량약품주식회사제)

[0230] <알콕시실릴아민 화합물>

[0231] KBM-573: N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란(식(4)로 표시되는 화합물, 신에쓰화학공업주식회사제)

[0232] TMPS: N-메틸-3-아미노프로필트리메톡시실란(식(5)로 표시되는 화합물)

[0233] 실시예 및 비교예에 있어서 사용한, 용매 및 촉매의 약호 등은 하기와 같다.

[0234] GBL: γ-부티로락톤(미쯔비시케미컬주식회사제)

[0235] TEA: 트리에틸아민(칸토화학주식회사제)

[0236] TEDA: 트리에틸렌디아민(도쿄화성공업주식회사제)

[0237] <폴리이미드 수지 바니시의 제조>

[0238] 실시예 1

[0239] (공정(A): 중합공정)

[0240] 스테인리스제 반월형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 딘스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 300mL의 5구 둥근바닥 플라스크에, TMDA 35.1958g(0.1318몰) 및 GBL 77.7159g을 투입하고, 건조질소(수분농도: 10ppm 이하) 분위기하, 계 내 온도 80℃로 하고, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다. 한편, 폴리이미드 수지 바니시가 얻어질 때까지, 질소도입관으로부터, 건조질소를 도입하였다.

[0241] 이 용액에, HPMDA 29.5593g(0.1318몰) 및 GBL 14.5764g을 일괄로 첨가한 후, 이미드화 촉매로서 TEA 0.7110g, TEDA 0.0302g 및 GBL 4.9903g을 투입하고, 맨틀히터로 가열하여, 약 30분간에 걸쳐 반응계 내 온도를 190℃까지 올렸다. 반응의 진행에 수반하여 유거(留去)되는 성분을 포집하면서, 반응계 내 온도를 190℃로 유지하고 3시간 교반하여, 중합체 용액을 얻었다.

[0242] (공정(B): 폴리이미드 수지 바니시 제조공정)

[0243] 상기 중합체 용액에 GBL 82.0983g을 첨가한 후, 계 내 온도를 80℃로 하고, KBM-573 0.1203g, GBL 11.8604g을 첨가하고, 반응계 내 온도를 80℃로 유지하여 4시간 교반하였다. 얻어진 용액을 냉각하여, 폴리이미드 수지 바니시를 얻었다.

[0244] 실시예 2~9 및 비교예 5~6

[0245] 공정(A)에서 이용되는 테트라카르본산 성분 및 디아민 성분의 종류와 사용량을 표 1에 기재된 바와 같이 하고, 공정(A)의 반응조건을 표 1에 기재된 바와 같이 하고, 공정(B)에서 이용되는 알콕시실릴아민 화합물의 종류와 사용량을 표 1에 기재된 바와 같이 하고, 공정(B)의 반응조건을 표 1에 기재된 바와 같이 한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리이미드 수지 바니시를 얻었다.

[0246] 비교예 1~3

[0247] 공정(A)에서 이용되는 테트라카르본산 성분 및 디아민 성분의 종류와 사용량을 표 1에 기재된 바와 같이 변경하고, 공정(B)를 행하지 않은 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리이미드 수지 바니시를 얻었다.

[0248] 비교예 4

[0249] 공정(A)에 있어서, TMDA와 동시에 KBM-573을 투입하고, 공정(B)에 있어서, KBM-573을 이용하지 않은 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리이미드 수지 바니시를 얻었다.

[0250] 비교예 7

[0251] 공정(B)에 있어서, 중합체 용액에 GBL을 첨가한 후, 질소도입관으로부터 도입하는 질소를 물함유 질소(수분농도: 176ppm)로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리이미드 수지 바니시를 얻었다.

[0252] <폴리이미드-유리 적층체의 제조>

[0253] 실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리이미드 수지 바니시를, 유리기판 상에 스핀코트에 의해 도포하고, 핫플레이트에서 80℃, 20분 유지하고, 그 후, 공기분위기하, 열풍건조기 중 160℃ 60분간 가열하여 용매를 증발시켜서, 폴리이미드-유리 적층체를 얻었다.

[0254] 유리기판 상에 형성된 폴리이미드 수지로 이루어지는 폴리이미드층의 두께는 5㎛였다.

[0255] 한편, 여기서 이용한 유리기판은, AN100유리(무알칼리유리, AGC주식회사제, 크기 100㎜×100㎜×0.7㎜)를, 물, 1%(w/v) 수산화칼륨 수용액에 의해 세정하고, UV를 조사한 것을 이용하였다.

[0256] [표 1]

표 1

			실시예									비교예						
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7
공정 (A)	테트라카르본산 성분 (숫자는 몰비를 나타낸다)	HPMDA (1)	100	100	100	100	100	100	100	–	100	100	100	–	100	100	100	100
		CBDA (2)	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–	–	100	–	–	–	–
	디아민 성분 (숫자는 몰비를 나타낸다)	BisAP (7)	–	–	–	–	–	–	70	–	–	–	70	–	–	–	–	–
		TMDA (3)	100	100	100	100	100	100	30	100	100	100	30	100	100	100	100	100
	알콕시실릴아민 화합물*)	KBM-573 (4)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.2	–	–	–
	반응분위기		건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소
	반응시간	[hr]	3	5	7	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	반응온도	[℃]	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
공정 (B)	알콕시실릴아민 화합물*)	KBM-573 (4)	0.2	0.2	0.2	0.4	0.6	0.2	0.2	0.2	–	–	–	–	–	0.2	0.2	0.2
		TMPS (5)	–	–	–	–	–	–	–	–	0.2	–	–	–	–	–	–	–
	반응분위기		건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	건조 질소	–	–	–	–	건조 질소	건조 질소	물함유 질소
	반응온도	[℃]	80	80	80	80	80	130	130	130	130	–	–	–	–	140	180	80
물성 평가	필름막두께	[μm]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	밀착성 평가		5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0	0	0

*) 알콕시실릴아민 화합물란의 숫자는, 테트라카르본산 성분과 상기 디아민 성분의 합계량 100질량부에 대한 질량부이다.

[0257]

[0258] 표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예의 폴리이미드 수지 바니시를 이용하여 제조한 폴리이미드-유리 적층체는, 저온에서 건조했음에도 불구하고, 폴리이미드 수지와 유리의 밀착성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 실시예의 폴리이미드 수지 바니시는 균일하고, 바니시에 포함되는 폴리이미드 수지는 용매에 가용인 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 폴리이미드 수지 바니시는, 유리와 폴리이미드 수지의 밀착성이 우수한 적층체를 얻을 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법으로 얻어진 폴리이미드 수지 바니시는, 유리와 폴리이미드 수지의 밀착성이 우수한 적층체를 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.