(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 73/10

(45) 공고일자 1999년06월01일
(11) 등록번호 10-0190330
(24) 등록일자 1999년01월19일

(21) 출원번호 10-1996-0018803
(22) 출원일자 1996년05월30일
(65) 공개번호 특1996-0041232
(43) 공개일자 1996년12월19일

(30) 우선권주장 95-155473 1995년05월31일 일본(JP)
95-261029 1995년09월14일 일본(JP)

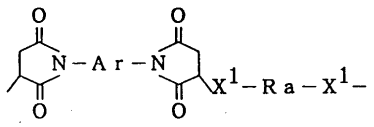
(73) 특허권자 가부시키가이샤 도모에가와 세이시쇼 호소이 쇼지로
일본국 도쿄도 츄오구 교바시 1쵸메 5반 15고
(72) 발명자 오까 오사무
일본국 시즈오까껭 시즈오까시 모찌무네또모에죠 3방1고 가부시끼가이샤 도모에가와세이시쇼 덴시자이료지교부 나이
하시모또 다께시
일본국 시즈오까껭 시즈오까시 모찌무네또모에죠 3방1고 가부시끼가이샤 도모에가와세이시쇼 덴시자이료지교부 나이
니시가야 다께시
일본국 시즈오까껭 시즈오까시 모찌무네또모에죠 3방1고 가부시끼가이샤 도모에가와세이시쇼 덴시자이료지교부 나이
(74) 대리인 박해선, 윤여범

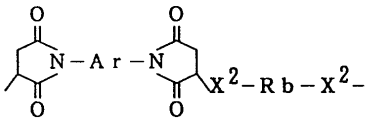
심사관 : 김홍균

(54) 신규한 폴리이미드 및 그의 제조방법

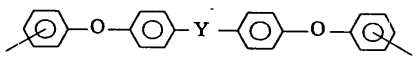
요약

광범위한 유기 용제에 용해되는 동시에 내열성 및 가공성이 뛰어난 신규한 폴리이미드가 개시되어 있다. 이것들의 폴리이미드는 하기 일반식 (1) 및/또는 (4)로 표시되는 반복 구조단위를 함유하여 이루어지고, 수평균 분자량이 4,000~200,000이다.

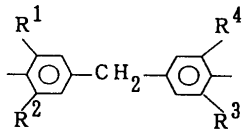

(1)


(4)

[식중, Ar은 하기 일반식 (2) 및 하기 일반식(3)으로 표시되는 2가의 기를 나타내고,

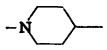

(2)

(식중, Y는 -O-, -CO-, -S-, $-SO_2-$ 또는 $-C(CH_3)_2-$을 나타낸다.)


(3)

(식중, R^1, R^2, R^3, R^4는 각각 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.)]

Ra는 벤젠고리를 2~6개 갖는 2가의 기를 나타내고 X^1은 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.) 또는 S를 나타내고,

Rb는 탄소수 2~20의 알킬렌기, 에테르사슬 또는 디메틸실록산기를 나타내고, X^2는 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.)  또는 S를 나타낸다.)

명세서

[발명의 명칭]

신규한 폴리이미드 및 그의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유기용제에 가용이며, 또한 저온성형성이 뛰어나 신규한 폴리이미드 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

종래는 N,N'-(4,4'-메틸렌디페닐렌) 비스말레이미드로 대표되는 비스말레이미드 화합물을 중합체 원료로 하여 제조되는 폴리말레이미드계 수지는 내열성이 우수하다는 것이 알려져 있다. 비스말레이미드 화합물의 단독 중합체인 폴리말레이미드 및 그것과 아민류를 공중합시킴으로써 수득되는 폴리말레이미드-폴리아민은 함침와니스, 적층판, 성형품등의 제조를 위하여 광범위한 분야에 사용되고 있다.

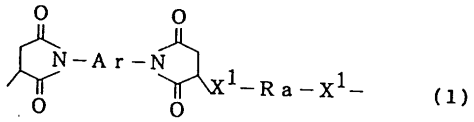
일반적으로, 이것들의 비스말레이미드계 수지는 내열성이 양호한것이나, 가요성을 부여시키는 것이 곤란한 것이며, 게다가 경화 전의 융점이 높기 때문에, 용액 상태에서 사용할 필요가 있다. 그런데, 비스말레이미드계 수지를 용해시킬 수 있는 용매로서는 N-메틸-2-피롤리돈 및 N,N-디메틸아세토아미드 등의 고비점의 특수한 용매에 한정되어 있기 때문에, 최근에는 광범한 용매에 용해성을 갖는 비스말레이미드 화합물의 합성이 검토되고 있다.

그러나, 이와 같은 용매에 용해성이 뛰어난 비스말레이미드 화합물을 사용하여 합성된 종래의 폴리말레이미드 수지 및 폴리말레이미드-폴리아민 수지는 불용불융의 수지로서, 그의 가공성이 떨어지며, 특히 필름 형성능이 낮아서, 자립성이 가요성을 갖는 필름을 형성하는 것이 곤란하다는 문제가 있다.

한편, 비스말레이미드와 여러 가지의 디아민이나 디티올을 반응시킴으로써 수득되는 이른바, 마이켈 중부가물에 관한 연구가 수많이 실시되고 있다(1985년 발행 「유기합성화학」 제43권 제10호 제932~940면 및 그의 인용 문헌). 이 문헌에는 비스(4-말레이미드 페닐)메탄과 많은 디아민이나 디티올과의 반응 생성물이 소개되어 있으나, 저비점의 비아미드계 용제에 용해되는 것은 거의 존재하지 않는다. 그중에는, 저비점의 비아미드계 용제에 용해되는 지방족 비스말레이미드로부터 합성된 폴리이미드가 예시되어 있으나, 이 지방족 비스말레이미드는 합성시의 수율이 극히 낮기 때문에 공업적으로 사용되는 것은 곤란하다는 문제가 있다.

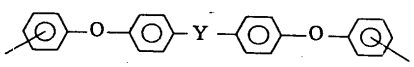
그래서 본 발명은 종래의 기술에 있어서의 상기한 문제점을 해결하기 위하여 이루어진 것이다. 즉 본 발명의 목적을 광범한 유기 용제에 용해하는 동시에 내열성이 뛰어나고, 자립성이며 가요성이 있는 필름 형성능을 갖는 신규한 폴리이미드 및 그의 제조방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 제1의 폴리이미드는 하기 일반식 (1)으로 표시되는 구조단위로 이루어지고, 수평균 분자량이 4,000~200,000의 폴리이미드이다.



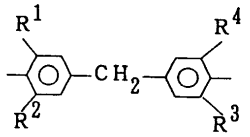
(1)

[식중, Ar은 하기 일반식 (2) 또는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 2가의 기를 나타내고,



(2)

(식중, Y는 -O-, -CO-, -S-, $-SO_2-$, 또는 $-C(CH_3)_2-$을 나타낸다.)

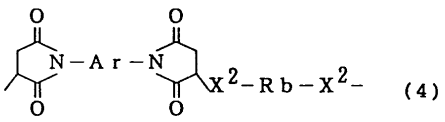


(3)

(식중, R^1, R^2, R^3, R^4는 각각 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.)

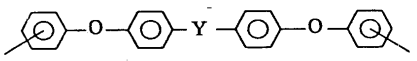
Ra는 벤젠고리를 2~6개 갖는 2가의 기를 나타내고, X^1은 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.) 또는 S를 나타낸다.]

본 발명의 제2의 폴리이미드는 하기 일반식 (4)으로 표시되는 구조단위로 이루어지고, 수평균 분자량이 4,000~200,000의 폴리이미드이다.



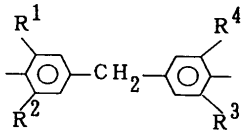
(4)

[식중, Ar은 하기 일반식 (2) 또는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 2가의 기를 나타내고,



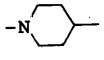
(2)

(식중, Y는 -O-, -CO-, -S-, $-SO_2-$, 또는 $-C(CH_3)_2-$을 나타낸다.)



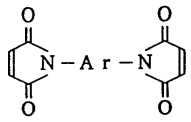
(3)

(식중, R^1, R^2, R^3, R^4는 각각 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.)

Rb는 탄소수 2~20의 알킬렌기, $V-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_n-$(단, n은 1~8의 정수이다)로 표시되는 에테르 사슬 또는 $-R'-[Si(CH_3)_2\ O]m\ Si\ (CH_3)_2-R'-$(단, R'은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 $-CH_2OC_6H_4-$을 나타내고, m은 1~20의 정수이다.)로 표시되는 디메틸실록산기를 나타내고, X^2는 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.)  또는 S를 나타낸다.]

본 발명의 제3의 폴리이미드는, 일반식 (1)으로 표시되는 구조단위 및 일반식 (4)으로 표시되는 구조단위를 임의의 비율로 함유하여 이루어지고, 수평균 분자량이 4,000~200,000의 폴리이미드이다. 이 폴리이미드의 경우, 일반식 (4)으로 표시되는 구조단위의 비율을 높임으로써, 폴리이미드의 유리전이온도를 저하시킬 수가 있다.

상기한 제1의 폴리이미드는 하기 일반식 (6)으로 표시되는 비스말레이미드를 일반식 (7)으로 표시되는 화합물과 활성수소의 존재하에서 반응시킴으로써 제조할 수가 있다.



(6)

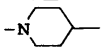
(식중, Ar은 일반식 (2) 및 일반식 (3)을 표시되는 2가의 기를 나타낸다.)

HX^1-Ra-X^1H (7)

[식중, Ra은 벤젠고리를 2~6개 갖는 2가의 기를 나타내고, X^1은 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다) 또는 S를 나타낸다.]

상기한 제2의 폴리이미드는 일반식 (6)으로 표시되는 비스말레이미드를 하기 일반식 (8)으로 표시되는 화합물과 활성수소의 존재하에서 반응시킴으로써 제조할 수가 있다.

HX^2-Rb-X^2H (8)

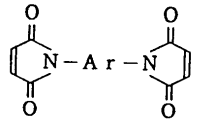
[식중, Rb는 탄소수 2~20의 알킬렌기, $VCH_2CH_2\ (OCH_2CH_2)_n-$(n은 1~8의 정수이다.)로 표시되는 에테르 사슬 또는 $-R'-[Si(CH_3)_2\ O]m\ Si\ (CH_3)_2-R'-$(단, R'은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 $-CH_2OC_6H_4-$을 나타내고, m은 1~20의 정수이다.)로 표시되는 디메틸실록산기를 나타내고, X^2는 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.)  또는 S를 나타낸다.]

상기한 제3의 폴리이미드는 일반식 (6)으로 표시되는 비스말레이미드와 일반식 (7)으로 표시되는 화합물과 일반식 (8)으로 표시되는 화합물을 활성 수소의 존재하에서 반응시킴으로써 제조할 수가 있다.

본 발명의 제1의 폴리이미드, 제2의 폴리이미드 및 제3의 폴리이미드는 통상, 어느 것이나 가용성이 열가소성 수지로서 사용하는 것이 가능하다. 또 그중에서 일반식 (1)에 있어서의 X^1 및 일반식 (4)에 있어서의 X^2가 NH인 경우에는, 폴리이미드 사슬중에 제2급 아미노기가 말레이미드, 산무수물, 이소시아네이트, 에폭시등과의 반응성이 풍부하기 때문에, 반응성의 폴리이미드수지, 열경화성의 폴리이미드**수지, 광경화성의** 폴리이미드 수지로서도 사용할 수가 있다.

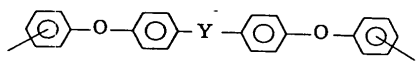
이하, 본 발명의 실시의 형태에 관하여 상세히 설명한다.

본 발명의 폴리이미드에 있어서 폴리이미드의 기본적인 구조단위를 구성하는 비스말레이미드는 말레이미드기를 분자내에 2개 갖는 화합물로서 하기 일반식 (6)에 의해서 표시된다.



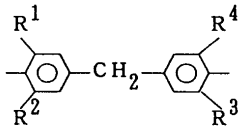
(6)

(식중, Ar은 일반식 (2) 및 일반식 (3)으로 표시되는 2가의 기를 나타낸다.)



(2)

(식중, Y는 -O-, -CO-, -S-, $-SO_2-$, 또는 $-C(CH_3)_2-$를 나타낸다.)



(3)

(식중, R^1, R^2, R^3, R^4는 각각 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.)

상기한 비스말레이미드로서는 구체예로서는 다음과 같은 것을 들수가 있다. Ar이 일반식 (2)으로 표시되는 비스말레이미드로서는 4,4'-비스(3-말레이미드페녹시) 디페닐에테르, 4,4'-비스(3-말레이미드페녹시) 벤조페논, 4,4'-비스(3-말레이미드페녹시) 디페닐술피드, 4,4'-비스(3-말레이미드페녹시) 디페닐술폰, 2,2'-비스(3-말레이미드페녹시페닐) 프로판 등을 들 수 있다. Ar이 일반식 (3)으로 표시되는 비스말레이미드로서는 비스(4-말레이미드-2,5-디메틸페닐)메칸, 비스(4-말레이미드-2,5-디에틸페닐)메탄, 비스(4-말레이미드-2,5-디프로필페닐) 메탄, 비스(4-말레이미드-2,5-디이소프로필페닐) 메탄, 비스(4-말레이미드-2,5-디부틸페닐) 메탄, 비스(4-말레이미드-2-메틸-5-에틸페닐)메탄, 비스(4-말레이미드-2,5-디메톡시닐) 메탄, 비스(4-말레이미드-2,5-디에톡시페닐) 메탄, 비스(4-말레이미드-2,5-디프로폭시페닐) 메탄, 비스(4-말레이미드-2,5-디이소프로폭시페닐) 메탄, 비스(4-말레이미드-2,5-디부톡시페닐)메탄, 비스(4-말레이미드-2-메톡시-5-에톡시페닐) 메탄 등을 들 수 있다.

또 본 발명의 폴리이미드에 있어서, 폴리이미드 등의 다른 기본적인 구조 단위를 구성하는 하기 일반식 (7)으로 표시되는 화합물로서는 양말단이 아미노기인 디아민 또는 양말단이 메르캅토기인 디티올의 2종류가 있다.

HX^1-Ra-X^1H (7)

[식중, Ra는 벤젠고리를 2~6개 갖는 2가의 기를 나타내고, X^1은 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.) 또는 S를 나타낸다.]

일반식 (7)으로 표시되는 화합물을 사용하여 합성되는 폴리이미드에 있어서, 용제에 대한 용해성을 향상시키기 위해서는 일반식 (7)중의 Ra은 특히 2개 이상의 벤젠고리가 -O-, -S-, -CH2-, -C(=O)-, -CONH-, -COO-, -SO2-, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$등으로 직쇄상으로 결합하고, 더욱이 메타 위치 또는 파라 위치에서 연결되어 있는 것이 바람직하다. 또 이것들의 각 벤젠고리의 수소는 적절한 치환기로 치환되어 있어도 좋다.

일반식 (7)으로 표시되는 화합물중 양말단이 아미노기인 디아민 화합물로서는 X^1이 NH인 제1급 아민의 경우와, X^1이 NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)인 제2급 아민의 경우가 있다.

일반식 (7)로 표시되는 화합물이 제1급 디아민인 구체예로서는 3,4'-옥시디아닐린, 4,4'-옥시디아닐린, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메톡시디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디에톡시디페닐메탄, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노벤조페논, 4,4'-(이소프로필리덴)디아닐린, 3,3'-(이소프로필리덴)디아닐린, 4,4'-디아미노벤조페논, 비스[2-(4-아미노페닐)프로판]벤젠, 비스(아미노페녹시)벤젠, 비스(아미노페녹시)비페닐, 비스(아미노페녹시)디페닐에테르, 비스(아미노페녹시페닐)프로판, 비스(아미노페녹시페닐) 술폰, 비스(아미노페녹시페닐)케톤, 비스(아미노페녹시페닐)헥사플루오로프로판, 비스(아미노페녹시페닐)비페닐, 비스(아미노페녹시페닐)디페닐에테르, 4,4'-비스[3-(4-아미노-α,α'-디메틸벤질)페녹시]디페닐술폰, 4,4'-비스[3-(4-아미노-α,α'-디메틸벤질)페녹시]벤조페논, 4,4'-비스[4-(4-아미노-α,α'-디메틸벤질)페녹시]디페닐술폰, 4,4'-비스[4-(4-아미노-α,α'-디메틸벤질)페녹시]벤조페논, 9,9'-비스(4-아미노페닐)플루오렌 등을 들 수 있고, 이것들을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

또 일반식 (7)으로 표시되는 화합물이 제2급 디아민인 구체예로서는, 4,4'-디(N-메틸아미노)디페닐메탄, 3,4'-디(N-메틸아미노)디페닐메탄, 4,4'-디(N-메틸아미노)디페닐에테르, 3,4'-디(N-메틸아미노)디페닐에테르, 4,4'-디(N-메틸아미노)벤즈아닐리드, 4,4'-디(N-메틸아미노)벤조페논, 3,3'-디(N-메틸아미노)벤조페논 등을 들 수가 있다.

한편, 일반식 (7)으로 표시되는 화합물에 있어서, 관능기 X^1가 메르캅토기인 디티올로서는 3,4'-디메르캅토디페닐에테르, 4.4'-디메트캅토디페닐에테르등 외에, 상기에 예시한 제1급 디아민에 있어서, 「아미노」를「메르캅토」로 치환한 것 또는 「아미노」를 「티올」로 치환한 것을 들 수가 있다.

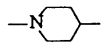
본 발명의 폴리이미드에 있어서, 폴리이미드의 또 다른 기본적인 구조단위를 구성하는 하기 일반식 (8)으로 표시되는 화합물로서는 양말단이 아미노기인 디아민 또는 양말단이 메르캅토기인 디티올의 2종류가 있다.

HX^2-Rb-X^2H (8)

[식중, Rb는 탄소수 2~20의 알킬렌기, $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_n-$(단, n은 1~8의 정수이다.)로 표시되는 에테르

사슬 또는 -R'-[Si(CH$_3$)$_2$ O]m Si (CH$_3$) $_2$-R'-(단, R'은 탄소수 1～10의 알킬기 또는 -CH$_2$OC$_6$H$_4$ -을 나타내고, m은 1～20의 정수이다.)로 표시되는 디메틸실록산기를 나타내고, X^2는 NH, NR(단, R은 탄소수 1～4의 알킬기 또는 탄소수 1～4의 알콕시기를 나타낸다.) (스캔작업) 또는 S를 나타낸다.]

양말단이 아미노기인 디아민화합물에는 X^2가 NH인 제1급 아민의 경우와, X^2가 NR(R은 탄소수 1～4의 알킬기를 나타낸다.)인 제2급 아민의 경우와, X^2가 하기식 (5)인 고리상의 제2급 아민의 경우가 있다.



(5)

일반식 (8)으로 표시되는 화합물에 있어서, 제1급 디아민으로서는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 1,4-디아미노부탄, 헥사메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 헥사데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 디(아미노에틸)에테르, 1,8-디아미노-3,6-디옥사옥탄, 1,11-디아미노-3,6,9-트리옥사운데칸, 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-비스(10-아미노데실)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-비스(3-아미노페녹시메틸)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 및 하기 구조식으로 표시되는 α,ω-비스(3-아미노프로필)폴리디메틸실록산 등을 들 수 있고, 이것들을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

$H_2NCH_2CH_2CH_2$ [Si (CH$_3$)$_2$ O]n Si(CH$_3$)$_2$ $CH_2CH_2CH_2NH_2$

(식중, n은 3 또는 7이다.)

일반식 (8)으로 표시되는 화합물에 있어서, 관능기 X^2가 NR로 표시되는 제2급 디아민으로서는 N,N'-디메틸에틸디아민, N,N'-디메틸프로필렌디아민, N,N'-디메틸-1,4-디아미노부탄, N,N'-디메틸헥사메틸렌디아민, N,N'-디메틸옥타메틸렌디아민, N,N'-디메틸데카메틸렌디아민, N,N'-디메틸헥사데카메틸렌디아민, N,N'-디메틸도데카메틸렌디아민 등을 들 수가 있다.

또 그의 관능기 X^2가 고리상의 제2급 아민은 구체예로서는 1,3-디(4-피페리딜)프로판, 1,4-디(4-피페리딜)부탄, 1,6-디(4-피페리딜)헥산, 1,8-디(4-피페리딜)옥탄, 1,10-디(4-피페리딜)데칸 등을 들 수가 있다.

또 일반식 (8)으로 표시되는 화합물에 있어서, 관능기 X^2가 메르캅토기인 디티올로서는 상기에 예시한 제1급 디아민 및 제2급 디아민에 있어서, 「아미노」를「메르캅토」로 치환한 것 또는 「아민」을 「티올」로 치환한 것을 들 수가 있다.

본 발명에 있어서의 제1의 폴리이미드 내지 제3의 폴리이미드는 각각 상기한 원료등을 사용하여 제조되는 신규 폴리이미드로서, 어느것이나 수평균 분자량이 4,000～200,000의 범위인 것이 필요하며, 바람직하게는 8,000～100,000의 범위인 것이다. 그의 수평균 분자량이 4,000미만의 경우에는 성막성이 불충분하고, 막이 형성되더라도 막차체의 내열성이 떨어지는 것으로 된다. 한편, 수평균 분자량이 200,000를 초과하여 큰 경우는 유기용제에 대한 용해성이 나쁘고, 또 가령 용제에 용해하더라도, 그 용액의 점도가 높기 때문에 가공성이 곤란한 것으로 된다.

또한, 본 발명에서 말하는 수평균 분자량은 겔퍼메이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한 값이며, 테트라히드로푸란을 용리액으로 하고, 컬럼으로서 Shodex 80M x2을 사용하여 폴리스티렌 환산에 의해 산출한 것이다.

다음에 본 발명의 폴리이미드의 제조방법에 관하여 설명한다.

본 발명의 폴리이미드는, 어는 것이나 비스말레이미드 화합물과 디아민, 디티올 또는 그것들의 혼합물을 유기 용매중, 필요에 따라 트리부틸아민, 트리에틸아민등의 제3급 아민계 촉매(반응물의 20중량부 이하)의 존재하, -10～200℃, 바람직하게는 0～130℃의 온도 범위에서 1～48시간 반응시킴으로써, 수득할 수 있다. 특히 비스말레이미드 화합물과 반응시킨 디아민류 내지 디티올류가 일반식 (8)으로 표시되는 지방족계 화합물인 경우에는 지방족 디아민등은 말레이미드와의 반응성이 높기 때문에, 반응 온도는 0～50℃의 비교적 저온인 것이 바람직하다.

상기 반응에 사용되는 유기용매로서는 페놀, 크레졸, 크실레놀, p-클로로페놀등의 프로톤성의 페놀계 용매이거나, 또는 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 술포란, 예사메틸인산트리아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈 등의 비프로톤성 극성 용매에, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 헥산산, 벤조산, p-톨루엔술폰산, 캄파술폰산 등의 산을 비프로톤성 극성 용매 100중량부에 대하여 1～100중량부 첨가한 것 등을 들 수 있다. 이것들의 활성수소를 갖는 유기 용매가 반응계내에 존재하지 않은 경우, 비스말레이미드의 반응을 제어할 수 없기 때문에, 불용성의 폴리이미드만이 합성되게 되고, 본 발명의 목적을 달성시킬 수가 없다. 또 이것들의 용매에 필요에 따라 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸케톤, 아세톤, 테트라히드로푸란, 디옥산, 모노그라임, 디그라임, 메틸렐로솔브, 셀로솔브아세테이트, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 염화메틸렌, 클로로포름, 트리클렌, 니트로벤젠등을 혼합하여 사용할 수도 있다.

본 발명에 있어서는 비스말레이미드와 디아민 또는 디티올과의 반응은 등몰로 실시함으로써, 고중합도의 폴리이미드를 제조할 수가 있다. 필요에 따라 비스말레이미드의 디아민 또는 디티올에 대한 몰비는 11 : 10 내지 10 : 11의 범위에서 변경할 수가 있고, 그것에 의해 폴리이미드를 제조하는 것도 가능하다.

본 발명에서 수득되는 폴리이미드 수지는, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 술포란, 헥사메틸인산트리아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈 등의 비프로톤성 극성용매, 페놀, 크레졸, 크실레놀, P-클로로페놀등의 페놀계 용매, 이소포론, 시클로헥사논, 카프비톨아세테이트, 디그라임, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 광범위의 유기 용매에 용해한 것이며, 또 유리 전이 온도가 낮고, 저온 성형성이 뛰어나며, 또한 200℃정도의 내열성을 갖는 것이다.

이하, 실시예에 의한 본 발명을 상세히 설명하겠으나, 본 발명은 이것들의 범위로 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

교반기를 구비한 플라스크에 2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과 옥타메틸렌디아민 7.21g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 실온에서 도입하고, 6시간 교반을 계속하였다. 이어서, 수득된 폴리이미드 와니스를 메탄올 용액중에 주입함으로써, 생성된 침전을 분리하고, 분쇄, 세정 및 건조시키는 공정을 경유함으로서, 일반식 (4)으로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 폴리이미드(제2의 폴리이미드)34.0g(수율 95%)을 수득하였다.

수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715㎝$^{-1}$ 및 1785㎝$^{-1}$에 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리 전이점 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

이 폴리이미드의 유기 용매에 의한 용해성은 폴리이미드 농도를 5중량%로 하고, 실온에서 용해상태를 관찰함으로써 확인하였다. 그 결과, 이 폴리이미드는 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 술포란, 헥사메틸인산트리아미드, 1.3-디메틸-2-이미다졸리돈, 페놀, 크레졸, 크실레논, p-클로로페놀, 시클로헥사논, 카르비톨아세테이트, 디그라임, 디옥산, 테트라히드로푸란(THF) 및 클로로포름의 각 용매에 가용이었다.

이 폴리이미드를 THF중의 농도가 20중량%로 되도록 용해시키고, 수득된 와니스를 유리판상에 흘려 편 후, 100℃에서 10분 건조시키면, 자립성이 강인한 필름이 수득되었다. 이 폴리이미드 필름의 가요성 시험을 하기 위하여, 필름을 180도를 구부린 바 필름은 갈라지는일 없이 양호한 가요성을 나타냈다.

[실시예 2]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과 N,N'-디메틸헥사메틸렌디아민, 7.21g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제2의 폴리이미드 33.0g(수율 92%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715㎝$^{-1}$ 및 1785㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 및 가용성 시험을 실시예 1에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 3]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과 1,3-디(4-피페리딜)프로판 9.32g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 용해하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 제2의 폴리이미드 35.0g(수율 92%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715㎝$^{-1}$ 및 1785㎝$^{-1}$에 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여, 그의 용해성 및 가요성 시험을 실시예 1에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 4]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과 1,10-디아미노데칸8.62g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제2의 폴리이미드 35.0g(수율 94%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715㎝$^{-1}$ 및 1785㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여, 그의 용해성 및 가요성 시험을 실시예 1에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 5]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 12.43g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제2의 폴리이미드 40.0g(수율 98%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1717㎝$^{-1}$ 및 1789㎝$^{-1}$에 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여, 그의 용해성 및 가용성 시험을 실시예 1에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 6]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과 1,8-디메르캅토-3,5-디옥사옥탄 9.11g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을, 촉매로서 트리에틸아민 1㎖을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제2의 폴리이미드 37.0g(수율 98%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715㎝$^{-1}$ 및 1785㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는

690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여, 그의 용해성 및 가요성 시험을 실시예 1에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 7]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과 1,6-디메르캅토헥산7.51g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 촉매로서 트리에틸아민 1㎖을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제2의 폴리이미드 35.6g(수율 99%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715㎝$^{-1}$ 및 1785㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여, 그의 용해성 및 가요성 시험을 실시예 1에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 8]

비스(4-말레이미드-2-에틸-5-메틸페닐)메탄22.12g(50밀리몰)과 옥타메틸렌디아민 7.21g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제2의 폴리이미드 28.0g(수율 95%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715㎝$^{-1}$ 및 1785㎝$^{-1}$에 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여, 그의 용해성 및 가요성 시험을 실시예 1에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 9]

비스(4-말레이미드-2-에틸-5-메틸페닐)메탄 22.12g(50밀리몰)과 N,N'-디메틸헥사메틸렌디아민 7.21g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제2의 폴리이미드 25.0g(수율 85%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1716㎝$^{-1}$ 및 1785㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여, 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 1에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 10]

비스(4-말레이미드-2-에틸-5-메틸페닐)메탄 22.12g(50밀리몰)과 1,3-디(4-피페리딜)프로판 9.32g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제2의 폴리이미드 30.0g(수율 95%)을 얻었다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1710㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 1에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 11]

비스(4-말레이미드-2-에틸-5-메틸페닐)메탄 22.12g(50밀리몰)과 1,10-디아미노데탄 8.62g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제2의 폴리이미드 28.0g(수율 91%)을 얻었다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715㎝$^{-1}$ 및 1785㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 1에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 12]

비스(4-말레이미드-2-에틸-5-메틸페닐)메탄 22.12g(50밀리몰)과 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 12.43g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제2의 폴리이미드 32.0g(수율 93%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718㎝$^{-1}$ 및 1790㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 1에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 13]

비스(4-말레이미드-2-에틸-5-메틸페닐)메탄 22.12g(50밀리몰)과, 1,8-디메르캅토-3,5-디옥사옥탄 9.11g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을, 촉매로서 트리에틸아민 1㎖을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제2의 폴리이미드 30.0g(수율 96%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715㎝$^{-1}$ 및 1785㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 1에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 14]

비스(4-말레이미드-2-에틸-5-메틸페닐)메탄 22.12g(50밀리몰)과 1,6-디메르캅토헥산 7.51g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 촉매로서 트리에틸아민 1㎖을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제2의 폴리이미드 28.0g(수율 94%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1715㎝$^{-1}$ 및 1785㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 1에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 15]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 3,4'-디아미노디페닐에테르 10.01g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여, 반응온도를 100℃로한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 일반식(1)으로 표시되는 구조단위로 이루어지는 폴리이미드(제1의 폴리이미드) 38.0g(수율 99%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

이 폴리이미드의 유기 용매에 의한 용해성은 폴리이미드 농도를 5중량%로 하고, 실온에서 용해 상태를 관찰함으로써 확인하였다. 그 결과, 이 폴리이미드는 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드,디메틸술폭시드, 술포란, 헥사메틸인산트리아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, 페놀, 크레졸, 크실레놀, p-클로로페놀, 시클로헥사논, 카르비톨아세테이트, 디그라임, 디옥산, 테트라히드로푸란(THF) 및 클로로포름의 각 용매에 가용이었다.

이 폴리이미드를 THF중의 농도가 20중량%로 되도록 용해시키고, 수득된 와니스를 유리판 상에 흘려편 후, 100℃에서 10분 건조시키면, 자립성이 강인한 필름이 수득되었다. 이 폴리이미드 필름의 가요성 시험을 실시 하기 위하여 필름을 180도로 구부린바, 필름은 갈라지는 일이 없이 양호한 가요성을 나타냈다.

[실시예 16]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 4,4'-디아미노디페닐메탄 9.91g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 38.0g(수율 99%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도를 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 17]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 디(4-아미노-2-에틸-5-메틸페닐)메탄 14.12g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 42.0g(수율 98%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여, 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 18]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 디(4-아미노-2,5-디메틸페닐)메탄 12.7g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 41.0g(수율 99%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표

시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 1에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 19]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 디(4-아미노-2,5-디에틸페닐)메탄15.5g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 44.0g(수율 100%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705cm^{-1} 및 1780cm^{-1}에 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690cm^{-1}의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 20]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 4,4'-디아미노디페닐술폰 12.42g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 34.0g(수율 83%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705cm^{-1} 및 1780cm^{-1}로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690cm^{-1}의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 21]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 4,4'-디아미노 벤즈아닐리드 11.37g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 39.5g(수율 99%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705cm^{-1} 및 1780cm^{-1}로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690cm^{-1}의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 22]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 20.53g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 48.0g(수율 98%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705cm^{-1} 및 1780cm^{-1}로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690cm^{-1}의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 23]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 1,3-비스[2-(4-아미노페닐)이소프로필]벤젠 17.23g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 45.0g(수율 98%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705cm^{-1} 및 1780cm^{-1}로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690cm^{-1}의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 24]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 1,4-비스[2-(4-아미노페닐)이소프로필]벤젠 17.23g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 45.0g(수율 98%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705cm^{-1} 및 1780cm^{-1}로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690cm^{-1}의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표

1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바, 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 25]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐 18.42g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 46.0g (수율 98%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 26]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 14.62g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 43.0g(수율 99%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$에 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또, 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 27]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠 14.62g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 45.0g(수율 98%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 28]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 9,9-비스(4-아미노펙녹시)플루오렌 8.71g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 37.0g(수율 99%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 29]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 3,3'-디메톡시 4,4'-디아미노비페닐 12.22g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 38.0g (수율 93%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 30]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐 10.62g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여, 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 33.0g (수율 84%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한

바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 31]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰산 21.63g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 49.0g (수율 97%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여, 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 32]

2,2-비스(p-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 25.93g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 52.0g(수율 95%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여, 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 33]

4,4'-비스(m-말레이미드페녹시)벤조페논 27.83g(50밀리몰)과, 2,2비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 20.53g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 47.0g (수율 97%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718㎝$^{-1}$ 및 1788㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 34]

비스[4-(3-말레이미드페녹시)페닐]술피드 28.03g(50밀리몰)과, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 20.53g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 47.5g (수율 98%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1720㎝$^{-1}$ 및 1790㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 35]

4,4-비스(p-말레이미드페녹시)벤조페논 29.63g(50밀리몰)과, 2,2-[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 20.53g(50밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 사용하여 실시예 15와 동일한 방법으로 제1의 폴리이미드 49.0g (수율 98%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1718㎝$^{-1}$ 및 1788㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 15에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 15에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 36]

2,2-비스(m-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과 1,3-비스(3-아미노프로필) 반응시킨 후, 다시 2,2-비스(p-아미노페녹시페닐)프로판 10.26g(25밀리몰)을 첨가하여 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21g(25밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖을 도입하고, 실온에서 4시간 반응시켰다. 수득된 폴리이미드 와니스를 메탄올중에 주입하므으로써 수득된 침전을 분리하고, 이어서 분쇄, 세정 및 건조시킴으로써 일반식 (1)으로 표시되는 구조단위 및 일반식 (4)으로 표시되는 구조단위로 이우어지는 폴리이미드(제3의 폴리이미드) 42.0g(수율 93%)을 얻었다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705㎝$^{-1}$ 및 1780㎝$^{-1}$로 전형적인 숙신산이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690㎝$^{-1}$의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과

를 표 1에 표시한다.

이 폴리이미드 유기 용매에 의한 용해성은 폴리이미드 농도를 5중량%로 하고, 실온에서 용해 상태를 관찰함으로써 확인하였다. 그의 결과, 이 폴리이미드는 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 술포란, 헥사메틸인산트리아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, 페놀, 크레졸, 크실레놀, p-클로로페놀, 시클로헥사논, 카르비톨아세테이트, 디그라임, 디옥산, 테트라히드로푸란(THF) 및 클로로포름의 각 용매에 가용이었다.

이 폴리이미드를 THF중의 농도가 20중량%로 되도록 용해시키고, 수득된 와니스를 유리판 위상에 흘려편후, 100℃에서 10분 건조시키면 자립성이 강인한 필름이 얻어졌다. 이 폴리이미드 필름의 가요성 시험을 실시하기 위하여, 필름을 180도로 구부린바, 필름은 갈라지는 일 없이 양호한 가요성을 나타냈다.

[실시예 37]

2,2-비스(m-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 1,8-디메르캅토-3,5-디옥사옥탄 4.56g(25밀리몰) 및 m-크레졸 250㎖중에 도입하여, 실온에서 4시간 반응시킨 후, 다시 2,2-비스(p-아미노페녹시페닐)프로판 10.26g(25밀리몰)을 첨가하여 100℃에서 4시간 반응시켰다. 수득된 폴리이미드 와니스를 메탄올 중에 주입함으로써 수득된 침전을 분리하고, 이어서 분쇄, 세정 및 건조시킴으로써, 제3의 폴리이미드 41.0g(수율 95%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705cm^{-1} 및 1780cm^{-1}로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690cm^{-1}의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 36에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 36에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 38]

2,2-비스(m-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 6.21g(25밀리몰)을 m-크레졸 250㎖중에 도입하여 실온에서 4시간 반응시킨 후, 다시 4,4'-디아미노디페닐메탄 4.96g(25밀리몰)을 첨가하여 100℃에서 4시간 반응시켰다. 수득된 폴리이미드 와니스를 메탄올 중에 주입함으로써 수득된 침전을 분리하고, 이어서 분쇄, 세정 및 건조시킴으로써, 제3의 폴리이미드 37.0g(수율 93%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705cm^{-1} 및 1780cm^{-1}로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690cm^{-1}의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 36에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 36에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[실시예 39]

2,2-비스(m-말레이미드페녹시페닐)프로판 28.53g(50밀리몰)과, 1,8-디메르캅토-3,5-디옥사옥탄 4.56g(25밀리몰)을 m-크레졸 250㎖중에 도입하여 실온에서 4시간 반응시킨 후, 다시 4,4'-디아미노페닐메탄 4.96g(25밀리몰)을 첨가하여 100℃에서 4시간 반응시켰다. 수득된 폴리이미드 와니스를 메탄올 중에 주입함으로써 수득된 침전을 분리하고, 이어서 분쇄, 세정 및 건조시킴으로써, 제3의 폴리이미드 36.0g(수율 95%)을 수득하였다. 수득된 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 1705cm^{-1} 및 1780cm^{-1}로 전형적인 숙신산 이미드의 흡수가 확인되고, 또 말레이미드기의 2중 결합에 유래하는 690cm^{-1}의 흡수는 소실되어 있었다. 또 그의 분자량, 유리전이점 및 열분해 개시온도도 측정하였다. 그것들의 결과를 표 1에 표시한다.

수득된 폴리이미드에 관하여 그의 용해성 시험 및 가요성 시험을 실시예 36에서 실시한 것과 동일하게 실시한 바 이 폴리이미드의 용해성 및 가요성은 실시예 36에서 수득한 폴리이미드와 동일한 결과를 얻었다.

[표 1]

실 시 예	수평균 분자량 (× 10^4)	유리 전이점 (℃)	열분해 개시온도 (℃)
1	2.33	77	360
2	2.53	92	233
3	1.55	150	280
4	2.54	70	290
5	2.89	66	390
6	3.51	77	335
7	2.59	90	230
8	2.03	81	270
9	2.30	94	252
10	1.22	158	280
11	2.04	80	280
12	2.22	75	280
13	3.00	85	350
14	2.89	100	230
15	1.00	150	340
16	3.57	151	334
17	1.89	150	303
18	2.56	160	300
19	2.85	140	300
20	1.08	130	290
21	2.56	160	348
22	3.64	190	356
23	3.61	130	345
24	3.28	160	350
25	2.70	198	360

표 1 의 계속

실 시 예	수평균 분자량 (× 10^4)	유리 전이점 (℃)	열분해 개시온도 (℃)
26	2.89	192	314
27	2.73	156	320
28	2.29	202	362
29	1.33	160	320
30	2.01	160	330
31	1.89	130	325
32	2.56	160	320
33	2.22	120	300
34	2.34	120	270
35	2.47	110	280
36	5.01	142	243
37	3.80	100	356
38	4.39	124	356
39	3.54	100	344

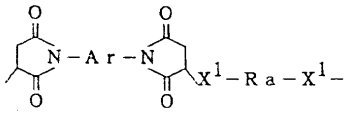
표 1중 분자량 측정은 GPC에 의한 수평균 분자량을 측정한 것이며, 테트라히드로푸란을 용리액으로 하고, 칼럼은 Shodex80M×2를 사용하여 실시하였다. 분자량 값은 폴리스티렌 환산에 의한 것이다.
유리전이점은, DSC에 의한 시차열 분석(질소중, 10℃/분으로 승온)에 의해 측정하고, 또 열 분해 개시온도는 열중량 분석 (TGA) (질소중, 10℃/분으로 승온)에 의해 측정한 것이다.

본 발명의 폴리이미드는 상기한 시험결과등에서 명백한 바와 같이 저비점 용매로부터 고비점 용매에 걸친 각종의 광범한 유기 용매에 용해할 뿐 아니라, 그의 용해도도 높기 때문에 성형 가공하기 쉽다는 이점을 가지며, 게다가 낮은 유리 전이온도를 가지면서도 내열성이 뛰어난 수지이다. 따라서 본 발명에서 수득되는 폴리이미드 수지는 와니스, 성형품, 접착제 및 구조재료 등의 넓은 분야에서 이용하는 것이 가능하다.

(57) 청구의 범위

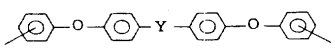
청구항 1

하기 일반식 (1)으로 표시되는 구조 단위로 이루어지고, 수평균 분자량이 4,000~200,000인 폴리이미드.



(1)

[식중, Ar은 하기 일반식 (2)로 표시되는 2가의 기를 나타내고,



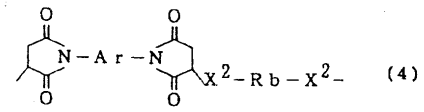
(2)

(식중, Y는 -O-, -CO-, -S-, $-SO_2-$, 또는 $-C(CH_3)_2-$를 나타낸다.)

Ra는 벤젠고리를 2~6개 갖는 2가의 기를 나타내고 X^1는 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.) 또는 S를 나타낸다.]

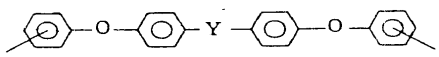
청구항 2

하기 일반식 (4)으로 표시되는 구조 단위로 이루어지고, 수평균 분자량이 4,000~200,000인 폴리이미드.



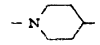
(4)

[식중, Ar은 하기 일반식 (2)로 표시되는 2가의 기를 나타내고,



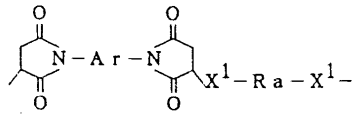
(2)

(식중, Y는 -O-, -CO-, -S-, $-SO_2-$, 또는 $-C(CH_3)_2-$를 나타낸다.)

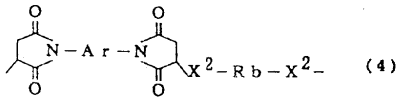
Rb는 탄소수 2~20의 알킬렌기, $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_n-$(단, n은 1~8의 정수이다.)로 표시되는 에테르 사슬 또는 $-R'-[Si(CH_3)_2O]m\ Si(CH_3)_2-R'-$(단, R'은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 $-CH_2OC_6H_4-$을 나타내고, m은 1~20의 정수이다.)로 표시되는 디메틸실록산기를 나타내고, X^2는 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.)  또는 X를 나타낸다.]

청구항 3

하기 일반식 (1)으로 표시되는 구조 단위 및 하기 일반식 (4)으로 표시되는 구조 단위를 임의의 비율로 함유하여 이루어지고, 수평균 분자량이 4,000~200,000인 폴리아미드.

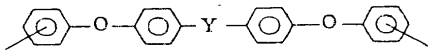


(1)



(4)

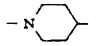
[식중, Ar은 하기 일반식 (2)로 표시되는 2가의 기를 나타내고,



(2)

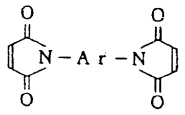
(식중, Y는 -O-, -CO-, -S-, $-SO_2-$, 또는 $-C(CH_3)_2-$를 나타낸다.)

Ra는 벤젠고리를 2~6개 갖는 2가의 기를 나타내고, X^1은 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.) 또는 S를 나타낸다.]

Rb는 탄소수 2~20의 알킬렌기, $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_n-$(단, n은 1~8의 정수이다.)로 표시되는 에테르 사슬 또는 $-R'-[Si(CH_3)_2O]m\ Si(CH_3)_2-R'-$(단, R'은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 $-CH_2OC_6H_4-$를 나타내고, m은 1~20의 정수이다.)로 표시되는 디메틸실록산기를 나타내고, X^2는 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.)  또는 S를 나타낸다.]

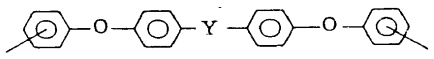
청구항 4

하기 일반식 (6)으로 표시되는 비스말레이미드를 하기 일반식 (7)으로 표시되는 화합물과, 활성수소의 존재하에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 폴리이미드의 제조방법.



(6)

[식중, Ar은 하기 일반식 (2)로 표시되는 2가의 기를 나타낸다.



(2)

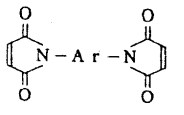
(식중, Y는 -O-, -CO-, -S-, $-SO_2-$, 또는 $-C(CH_3)_2-$를 나타낸다.)

HX^1-Ra-X^1H (7)

[식중, Ra는 벤젠고리를 2~6개 갖는 2가의 기를 나타내고, X^1은 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.) 또는 S를 나타낸다.]

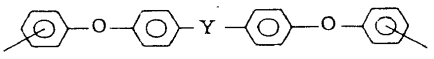
청구항 5

하기 일반식 (6)으로 표시되는 비스말레이미드를 하기 일반식 (8)로 표시되는 화합물과, 활성수소의 존재하에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 제2항에 따른 폴리이미드의 제조방법.



(6)

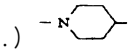
[식중, Ar은 하기 일반식 (2)로 표시되는 2가의 기를 나타낸다.



(2)

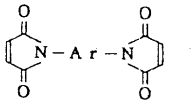
(식중, Y는 -O-, -CO-, -S-, $-SO_2-$, 또는 $-C(CH_3)_2-$를 나타낸다.)]

HX^2-Rb-X^2H (8)

[식중, Rb는 탄소수 2~20의 알킬렌기, $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_n-$(단, n은 1~8의 정수이다.)로 표시되는 에테르 사슬 또는 -R'-[Si(CH3)2 O]m Si (CH3) 2 -R'-(단, R'은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 $-CH_2OC_6H_4-$를 나타내고, m은 1~20의 정수이다.)로 표시되는 디메틸실록산기를 나타내고, X^2는 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.)  또는 S를 나타낸다.]

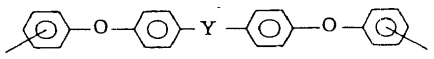
청구항 6

하기 일반식 (6)으로 표시되는 비스말레이미드를 하기 일반식 (7)으로 표시되는 화합물 및 하기 일반식 (8)으로 표시되는 화합물과 활성수소의 존재하에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 제3항에 따른 폴리이미드의 제조방법.



(6)

[식중, Ar은 하기 일반식 (2)로 표시되는 2가의 기를 나타낸다.



(2)

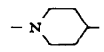
(식중, Y는 -O-, -CO-, -S-, $-SO_2-$, 또는 $-C(CH_3)_2-$를 나타낸다.)]

HX^1-Ra-X^1H (7)

[식중, Ra는 벤젠고리를 2~6개 갖는 2가의 기를 나타내고, X^1은 NH, NR(단, R은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.) 또는 S를 나타낸다.]

HX^2-Rb-X^2H)

[식중, Rb는 탄소수 2~20의 알킬렌기, $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_n-$(단, n은 1~8의 정수이다.)로 표시되는 에테르 사슬 또는 -R'-[Si(CH3)2 O]m Si (CH3) 2 -R'-(단, R'은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 $-CH_2OC_6H_4-$을 나타내고, m은 1~20의 정수이다.)로 표시되는 디메틸실록산기를 나타내고, X^2는 NH, NR(단, R은 탄소수 1

~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기를 나타낸다.)  또는 S를 나타낸다.]