



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0073084
 (43) 공개일자 2014년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/32 (2006.01) *C08L 77/10* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0140795
 (22) 출원일자 2012년12월06일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
도레이케미칼 주식회사
 경상북도 구미시 구미대로 102 (공단동)

(72) 발명자
강영식
 경북 구미시 구미대로 102, (공단동, 웅진케미칼(주))

(74) 대리인
특허법인리온

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **메타아라미드 공중합체 및 이를 통해 제조된 메타아라미드 필름**

(57) 요약

본 발명은 메타아라미드 공중합체 및 이를 통해 제조된 메타아라미드 필름에 관한 것으로서, 열팽창계수가 낮으므로 낮은 수축 변형력이 요구되는 제품에 사용할 수 있는 장점이 있다.

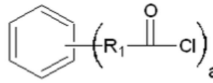
나아가, 이상에서와 같은 본 발명의 메타아라미드 공중합체 및 이를 통해 제조된 메타아라미드 필름은 종래기술로 제조된 메타아라미드 조성물 보다 우수한 고내열성 및 난연성을 갖는 메타아라미드 공중합체 및 이를 통해 제조된 메타아라미드 필름을 제공할 수 있도록 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

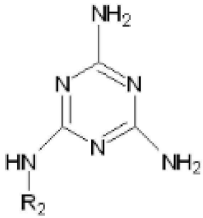
방향족 디아민; 방향족 이산클로라이드; 및 하기 화학식 1 내지 8 로 표시되는 화합물 중 어느 하나 이상의 화합물(1);을 포함하여 공중합된 메타아라미드 공중합체.

[화학식 1]



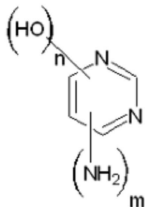
단, R₁는 각각 독립적으로 존재하지 않거나 또는 C₁ ~ C₆ 인 알킬기이고, a는 2 ~ 4의 정수이며,

[화학식 2]



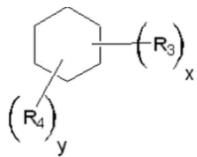
단, R₂는 수소원자 또는 C₃ ~ C₆ 인 시클로알킬기이고,

[화학식 3]



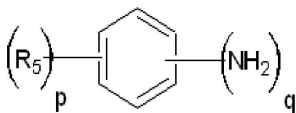
단, n은 0 ~ 1의 정수이고, m는 2 ~ 3의 정수이며,

[화학식 4]



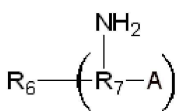
단, R₃는 OH이고, R₄는 NH₂이며, x 는 2 ~ 4의 정수이고 y는 2 ~ 4의 정수이고(단, x + y ≤ 6 의 정수이다.),

[화학식 5]

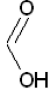



단, R₅ 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C₁ ~ C₃인 알킬기이고, p 는 2 ~ 4의 정수이고, q는 2 ~ 4의 정수이며, (단, p + q ≤ 6 의 정수이다.)

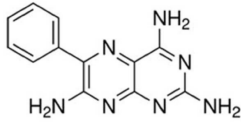
[화학식 6]



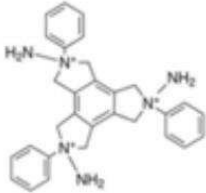
단, R₆ 은 C₁ ~ C₃인 알킬기이고, R₇은 각각 독립적으로 C₁ ~ C₃ 인 알킬기이고, z는 1 ~

2의 정수이고, A는 각각 독립적으로  또는  이다.

[화학식 7]



[화학식 8]



청구항 2

제 1항에 있어서

상기 화합물(1)은 화학식 1의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 메타아라미드 공중합체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 방향족 디아민은 메타페닐렌디아민 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 메타아라미드 공중합체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 방향족 이산클로라이드는 나프탈렌-2,7-디카보닐클로라이드(naphthalene-2,7-dicarbonylchloride), 나프탈렌-2,6-디카보닐클로라이드(Naphthalene-2,6-dicarbonylchloride) 및 이소프탈로일클로라이드 중에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 메타아라미드 공중합체.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 방향족 디아민 1몰에 대하여 상기 방향족 이산클로라이드 0.5 ~ 1.5 몰을 포함하는 것을 특징으로 하는 메타아라미드 공중합체.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 방향족 디아민 1몰에 대하여 상기 화합물(1) 0.01 ~ 50 몰을 포함하는 것을 특징으로 하는 메타아라미드 공중합체.

청구항 7

용매; 및

제 1항 내지 제 6항에서 선택된 어느 한 항의 메타아라미드 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 메타 아라미드 조성물.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 용매는 아미드계 용매인 것을 특징으로 하는 메타 아라미드 조성물.

청구항 9

제 1항 내지 제 6항에서 선택된 어느 한 항의 공중합체를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 메타아라미드 필름.

청구항 10

제 9항에 있어서,

열팽창계수가 30 이하인 것을 특징으로 하는 메타아라미드 필름.

청구항 11

제 7항의 메타아라미드 조성물로 건식공법을 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 메타아라미드 필름의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 메타아라미드 공중합체 및 이를 통해 제조된 메타아라미드 필름에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 종래기술로 제조된 메타아라미드 조성물보다 우수한 고내열성 및 난연성을 제공할 수 있는 메타아라미드 공중합체 및 이를 통해 제조된 메타아라미드 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 폴리아미드계 합성수지는 지방족 폴리아미드와 방향족 폴리아미드로 분류된다. 지방족 폴리아미드는 일반적으로 나일론이란 상표명으로, 방향족 폴리아미드는 아라미드라는 상표명으로 잘 알려져 있다.

[0003] 상기 지방족 폴리아미드. 특히 나일론 6, 그리고 나일론 6,6 등은 가장 일반적인 열가소성 엔지니어링 플라스틱으로 중요한 응용분야는로는 섬유 뿐 만 아니라 여러 분야의 성형재료로 사용되고 있다. 성형분야에 사용되는 나일론 수지는 향상된 난연성과 내충격성을 갖도록 하고 가격을 낮추고 탄성율과 같은 기계적 물성을 향상시키기 위하여 광물 또는 유리섬유로 보강하여 복합재료인 강화플라스틱(reinforced plastics)으로 제조한다.

[0004] 1960년대 개발된 아라미드라는 방향족 폴리아미드는 지방족 폴리아미드인 나일론의 내열성을 개선시키기 위해 개발된 것으로 노멕스(Nomex), 케블라(Kevlar)와 같은 상품명으로 잘 알려져 있는 방향족 폴리아미드는 난연성 섬유직물, 타이어 코드 등의 섬유용으로 사용될 수 있는 뛰어난 내열성과 높은 인장강도를 갖는다.

[0005] 일반적인 지방족 폴리아미드는 아미드기 사이에 지방족 탄화수소가 결합되어 있는 합성수지이나, 아라미드(aramid)는 아미드기 사이에 벤젠기가 85%의 아미드 결합이 두 개의 방향족 고리에 결합되어 있는 합성수지를 말한다. 상기 지방족 폴리아미드의 지방족 탄화수소는 열을 가하면 쉽게 분자운동이 일어나는 데 반하여, 방향족 폴리아미드의 벤젠 환은 분자쇄가 강직하고 열을 가하여도 분자가 쉽게 움직이지 않으므로 열에 안정하고 탄성률이 높아 일반 지방족 폴리아미드와는 특성에 있어서 많은 차이를 나타낸다.

[0006] 상기 방향족 폴리아미드는 파라계 아라미드(para-aramid)와 메타계 아라미드(meta-aramid)로 분류되며, 파라계 아라미드는 듀폰사에서 개발된 케블라(Kevlar)가 대표적이다. 파라계 아라미드는 벤젠 고리가 파라 위치에서 아미드기와 결합된 것이다. 분자쇄가 매우 뻗뻗하고 선상구조를 가지므로 강도가 매우 높고 탄성률이 특히 높아 충격을 흡수하는 성능이 매우 우수하여 방탄복, 방탄 헬멧, 안전용 장갑이나 부츠, 소방복에 사용되며, 테니스 라켓, 보트, 하키용 스틱, 낚시 줄, 골프 클럽등의 스포츠 기구 재료로 또한 산업용으로는 FRP(Fiber Reinforced Plastic), 석면대체용 섬유등에 사용되고 있다. 메타계 아라미드는 듀폰사에서 개발된 노멕스(Nomex), 데이진사에서 개발된 코넥스(Conex)가 대표적이다. 메타계 아라미드는 벤젠고리가 메타 위치에서 아미드기와 결합된 것으로 강도와 신도는 보통의 나일론과 비슷하나 열에 대한 안정성이 대단히 좋으며, 다른 내열용 소재에 비하여 가볍고 땀흡수도 어느정도 가능하므로 쾌적하다는 장점을 가지고 있다. 초기에는 색상이 몇 가지로 제한되었으나, 최근에는 형광색을 포함한 다양한 색상으로 만들어지고 있다. 소방복, 경주용 자동차 운전자를 위한 유니폼, 우주 비행사 유니폼, 작업복 등의 내열용 의복 소재로 사용되며, 산업용으로는 고온용 필터 등으로 쓰인다.

[0007] 일반적으로 메타계 아라미드 제조방법에 따르면 극성 아미드계 용매중에 메타페닐렌디아민(m-phenylene diamine: MPD)와 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride: IPC)을 중합하고 중합의 부산물의 염산을 중화하기 위해 염기성화합물을 첨가하여 메타아라미드 조성물을 제조하였다. 그러나 상기와 같은 제조방법으로 제조되는 메타아라미드 조성물은 제조시 기술상의 문제로서 20%이상으로 메타아라미드 고형분의 조성물을 만들지 못하여 생산성의 저하되고 제조원가가 상승하게 되는 문제점이 있었으며, 고형분 20%미만의 조성물을 사용하여 필름을 제조할 경우 열팽창계수가 높아서 내열성 및 난연성이 좋지 않은 문제점이 있었다.

발명의 내용

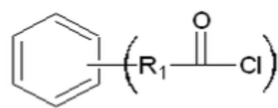
해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 낮은 열팽창계수를 달성하면서 고내열성 및 난연성이 우수한 메타아라미드 공중합체 및 이를 통해 제조된 메타아라미드 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

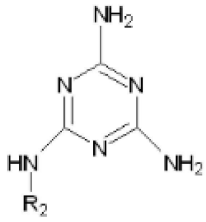
[0009] 상술한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 방향족 디아민; 방향족 이산클로라이드 및 하기 화학식 1 내지 8 로 표시되는 화합물 중 어느 하나 이상의 화합물(1)을 포함하여 공중합된 공중합체를 제공한다.

[0010] [화학식 1]



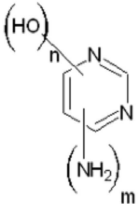
[0011] 단, R₁는 각각 독립적으로 존재하지 않거나 또는 C₁ ~ C₆ 인 알킬기일 수 있고, a는 2 ~ 4의 정수일 수 있다.

[0012] [화학식 2]



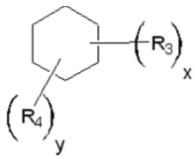
[0013] 단, R₂는 수소원자 또는 C₃ ~ C₆ 인 시클로알킬기일 수 있다.

[0014] [화학식 3]



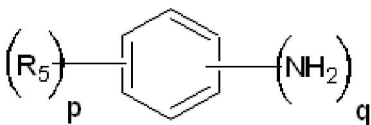
[0015] 단, n은 0 ~ 1의 정수일 수 있고, m은 2 ~ 3의 정수일 수 있다.

[0016] [화학식 4]



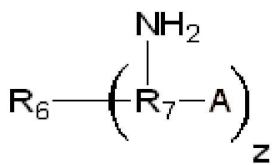
[0017] 단, R₃는 OH일 수 있고, R₄는 NH₂ 일수 있으며, x 는 2 ~ 4의 정수일 수 있고, y는 2 ~ 4의 정수일 수 있다. (단, x + y ≤ 6의 정수이다.)

[0018] [화학식 5]





[0019] 단, R₅ 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C₁ ~ C₃인 알킬기일 수 있고, p 는 2 ~ 4의 정수일 수 있고, q는 2 ~ 4의 정수일 수 있다. (단, p + q ≤ 6의 정수이다.)

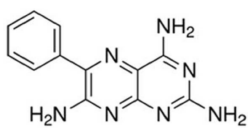
[0020] [화학식 6]



[0021] 단, R₆ 은 C₁ ~ C₃인 알킬기일 수 있고, R₇은 각각 독립적으로 C₁ ~ C₃ 인 알킬기

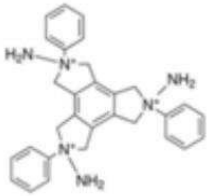
일 수 있으며, z는 1 ~ 2의 정수일 수 있고, A는 각각 독립적으로  또는  일 수 있다.

[0022] [화학식 7]



[0023]

[0024] [화학식 8]



[0025]

[0026] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 화합물(1)은 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있으며, 상기 방향족 디아민은 메타페닐렌디아민 일 수 있고, 상기 방향족 이산클로라이드는 나프탈렌-2-7-디카보닐클로라이드, 나프탈렌-2-6-디카보닐클로라이드 및 이소프로탈로일 클로라이드 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 방향족 디아민 1몰에 대하여 상기 방향족 이산클로라이드는 0.5 ~ 1.5 몰을 포함할 수 있고, 상기 방향족 디아민 1몰에 대하여 상기 화합물(1) 0.01 ~ 50 몰을 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 다른 태양은 용매; 및 상기 메타아라미드 공중합체를 포함하는 메타아라미드 조성물을 제공하며, 상기 조성물을 건식공법을 포함하여 제조되는 메타아라미드 필름의 제조방법을 제공한다.

[0029] 본 발명의 또 다른 태양은 상기 메타아라미드 공중합체를 포함하여 제조할 수 있는 메타아라미드 필름을 제공한다. 그리고 상기 메타아라미드 필름은 열팽창계수가 30 이하일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 메타아라미드 공중합체 및 이를 통해 제조된 메타아라미드 필름은 열팽창계수가 낮으므로 낮은 수축 변형력이 요구되는 제품에 사용할 수 있다.

[0031] 또한 종래기술로 제조된 메타 아라미드 조성물보다 우수한 고내열성 및 난연성을 갖는 메타아라미드 공중합체 및 이를 통해 제조된 메타아라미드 필름을 제공할 수 있다.

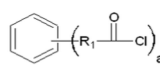
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0033] 상술한 바와 같이 종래에는 메타아라미드 조성물을 제조하기 위해서는 생산성의 저하되고 제조원가가 상승하게 되는 문제점과 열팽창계수가 높아 내열성 및 난연성에 문제점이 있었다.

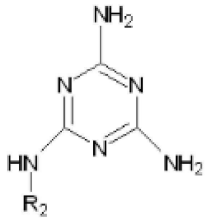
[0034] 이에 본 발명의 한 측면에 따르면 방향족 디아민; 방향족 이산클로라이드 및 하기 화학식 1 내지 8 로 표시되는 화합물 중 어느 하나 이상의 화합물(1)을 포함하는 메타아라미드 공중합체를 제공한다. 이를 통해 제조된 메타아라미드 필름은 메타아라미드 조성물의 제조의 생산성과 제조원가를 획기적으로 절감시키고, 열팽창계수가 낮 으면서도 고내열성 및 난연성이 우수한 메타아라미드 공중합체 및 이를 통해 제조된 메타아라미드 필름을 제공할 수 있다.

[0035] [화학식 1]



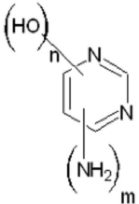
[0036] 단, R₁는 각각 독립적으로 존재하지 않거나 또는 C₁ ~ C₆ 인 알킬기일 수 있고, a는 2 ~ 4의 정수 일 수 있다.

[0037] [화학식 2]



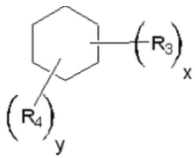
[0038] 단, R₂는 수소원자 또는 C₃ ~ C₆ 인 시클로알킬기일 수 있다.

[0039] [화학식 3]



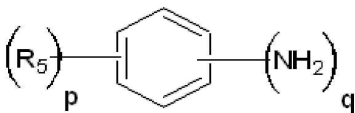
[0040] 단, n은 0 ~ 1의 정수일 수 있고, m은 2 ~ 3의 정수일 수 있다.

[0041] [화학식 4]



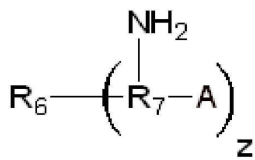
[0042] 단, R₃는 OH일 수 있고, R₄는 NH₂ 일수 있으며, x 는 2 ~ 4의 정수일 수 있고, y는 2 ~ 4의 정수일 수 있다. (단, x + y ≤ 6의 정수이다.)

[0043] [화학식 5]


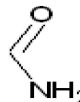


[0044] 단, R₅ 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C₁ ~ C₃인 알킬기일 수 있고, p 는 2 ~ 4의 정수일 수 있고, q는 2 ~ 4의 정수일 수 있다. (단, p + q ≤ 6의 정수이다.)

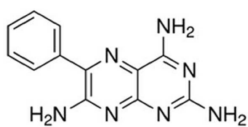
[0045] [화학식 6]



[0046] 단, R₆ 은 C₁ ~ C₃인 알킬기일 수 있고, R₇은 각각 독립적으로 C₁ ~ C₃ 인 알킬기일

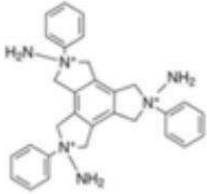
수 있으며, z는 1 ~ 2의 정수일 수 있고, A는 각각 독립적으로  또는  일 수 있다.

[0047] [화학식 7]



[0048]

[0049] [화학식 8]



[0050]

[0051] 먼저 방향족 디아민에 대해 설명한다.

[0052] 본 발명에서 상기 방향족 디아민은 상기 방향족 이산 클로라이드와 반응하여 메타 아라미드 공중합체를 구성하는 단량체의 역할을 하며, 상기 단량체는 메타아라미드 단량체로 사용되는 것은 제한 없이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 메타페닐렌디아민일 수 있다.

[0053] 다음 방향족 이산클로라이드에 대해 설명한다.

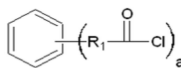
[0054] 본 발명에서 상기 방향족 이산클로라이드는 상기 방향족 디아민과 반응하여 메타 아라미드 공중합체를 구성하는 단량체의 역할을 하며, 상기 단량체는 메타아라미드 단량체로 사용되는 것은 제한 없이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 나프탈렌-2-7-디카보닐클로라이드, 나프탈렌-2-6-디카보닐 클로라이드, 테레프탈로일클로라이드 및 이소프로탈로일 클로라이드 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 이소프로탈로일 클로라이드 일 수 있다.

[0055] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 방향족 디아민 1몰에 대하여 상기 방향족 이산클로라이드 0.5 ~ 1.5 몰을 포함할 수 있다.

[0056] 다음 화합물(1)에 대해 설명한다.

[0057] 상기 화합물(1)은 하기 화학식 1 ~ 8의 화합물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, 상기 화합물(1)은 메타 아라미드 공중합체에 포함되어 공중합되며, 가교제의 역할을 수행한다.

[0058] [화학식 1]

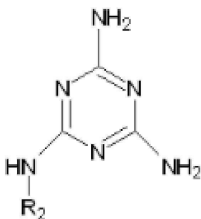


[0059] 단, R₁은 각각 독립적으로 존재하지 않거나 또는 C₁ ~ C₆ 인

[0060] 알킬기일 수 있고, a는 2 ~ 4의 정수일 수 있으며, 바람직하게는 화학식 1의

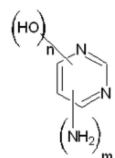
[0061] R₁은 CH₃이고 a는 3일 수 있다.

[0062] [화학식 2]



[0063] 단, R₂는 수소원자 또는 C₃ ~ C₆ 인 시클로알킬기 일 수 있으며, 바람직하게는 R₂는 C₃인 시클로알킬기 또는 수소원자일 수 있다.

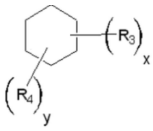
[0064] [화학식 3]



[0065] 단, n은 0 ~ 1의 정수일 수 있고, m는 2 ~ 3의 정수일 수 있으며, 바람직하게는 n + m ≤ 3의 정수

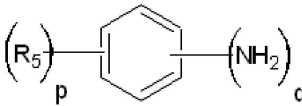
일 수 있다.

[0066] [화학식 4]



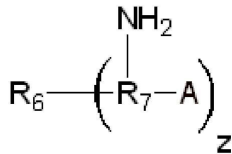
[0067] 단, R₃는 OH일 수 있고, R₄는 NH₂ 일 수 있으며, x 는 2 ~ 4의 정수일 수 있고, y는 2 ~ 4의 정수일 수 있으며 이 때, x + y ≤6의 정수일 수 있는데 바람직하게는 x 는 3 이고, y는 3 일 수 있다.

[0068] [화학식 5]





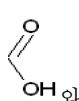
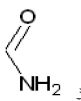
[0069] 단, R₅는 수소원자 또는 C₁ ~ C₃인 알킬기일 수 있고, p 는 2 ~ 4의 정수일 수 있고, q는 2 ~ 4의 정수일 수 있는데 이때, p + q ≤6의 정수이어야 하며, 바람직하게는 R₅가 수소원자 일 때, p 는 3이고, q는 3일 수 있다.

[0070] [화학식 6]

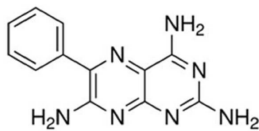


[0071] 단, R₆ 은 C₁ ~ C₃인 알킬기일 수 있고, R₇은 각각 독립적으로 C₁ ~ C₃ 인 알킬기일 수

있으며, A는 각각 독립적으로  또는  일 수 있고, z는 1 ~ 2일 수 있고, 바람직하게는 R₆가 C₃인 알

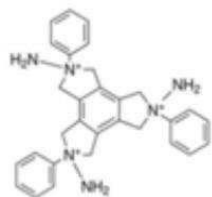
킬기일 때, R₇은 C₁ 인 알킬기이며, z는 2 일 수 있고, A는 각각 독립적으로 와  를 하나씩 포함할 수 있다.

[0072] [화학식 7]



[0073]

[0074] [화학식 8]



[0075]

[0076] 본 발명에서는 상기 방향족 디아민1몰에 대하여 상기 화합물(1) 0.01 ~ 0.5 몰을 포함할 수 있다. 만약 상기 화합물(1)이 0.01몰 미만이면, 충분한 망상구조를 형성하지 못할 문제가 있을 수 있고, 상기 화합물(1)이 0.5몰을 초과하면, 겔을 형성할 문제가 있을 수 있다.

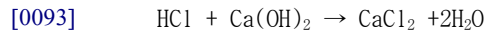
[0077] 따라서 상기 화학식 1 ~ 8의 화합물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있는 상기 화합물 (1)은 낮은 열팽창계수를 달성하면서 고내열성 및 난연성이 우수한 메타아라미드 공중합체일 수 있으며, 이 중 가장 바람직하게는 상기

화합식 1이 포함되는 것이 물성향상에 매우 유리하다. (표 1 참조)

- [0078] 본 발명에서는 상기 방향족 디아민; 상기 방향족 이산클로라이드; 및 상기 화합물(1)을 포함하여 공중합된 것을 포함할 수 있고, 이에 따라 상기 방향족 디아민 및 상기 방향족 이산클로라이드의 단량체 뿐만 아니라 상기 방향족 디아민, 상기 방향족 이산클로라이드 및 상기 화합물(1)을 포함하여 공중합된 것을 포함할 수 있다.
- [0079] 상기 공중합은 용매를 포함하여 반응할 수 있으며, 상기 용매는 아미드계 용매 중에서 메타페닐렌디아민과 이소프탈로일 클로라이드를 교반하여 중합반응으로 폴리메타페닐렌 이소프탈아미드를 형성하는 공정일 수 있고, 상기 방향족 디아민과 상기 방향족 이산클로라이드는 비슷한 몰비로 반응시키는 것이 바람직하다. 그리고 상기 용매 100중량부에 대하여 상기 공중합체는 5 ~ 25중량부를 포함할 수 있다.
- [0080] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 용매; 및 본 발명에서 제공하는 메타아라미드 공중합체를 포함하는 메타아라미드 조성물을 제공한다.
- [0081] 먼저 용매에 대해 설명한다.
- [0082] 본 발명에서 상기 용매는 조성물들을 용해하는 역할을 하는 것으로 통상적으로 메타 아라미드 조성물에 사용되는 용매이면 제한없이 사용될 수 있다. 바람직하게는 용매는 아미드계 용매일 수 있으며, 보다 바람직하게는 극성 아미드계 용매를 사용하는 것으로 디메틸 아세트아마이드(dimethyl acetamide:DMAc) 또는 N-메틸 피롤리돈(N-Methyl-pyrrolidone)을 사용할 수 있다.
- [0083] 나아가 본 발명의 메타아라미드 조성물은 종류에 제한 없이 중화제를 더 포함할 수 있으며, 바람직하게는 염기성 화합물을 더 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 수산화리튬 또는 수산화칼슘 일 수 있다.
- [0084] 또한 본 발명은 상기 중화제는 상기 방향족 디아민 또는 상기 방향족 이산클로라이드의 몰비와 동일하거나 10% 증가된 양을 첨가할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명에서 제공하는 메타아라미드 공중합체를 포함하여 제조되는 메타아라미드 필름을 제공한다.
- [0086] 본 발명에서의 메타아라미드 필름의 두께는 5 μ m이상일 수 있으며, 플렉서블기판에 사용될 수 있으며, 상기 메타아라미드 필름은 열팽창계수가 30 이하일 수 있으며, 보다 바람직하게는 20 이하일 수 있다.
- [0087] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명에서 제공하는 메타아라미드 조성물을 건식공법을 포함하여 제조하는 메타아라미드 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0088] 본 발명의 메타아라미드 필름의 제조방법은 아미드계 용매에 가교제를 넣어 혼합용액을 교반하는 단계; 상기 혼합용액에 방향족 디아민; 및 방향족 이산클로라이드를 혼합하여 공중합공정 하는 단계; 상기 공중합공정 후 중화제를 첨가하여 중화공정 하는 단계; 상기 중화공정 후 탈포공정 하는 단계; 및 상기 탈포공정 후 건식공법 하는 것을 포함할 수 있다.
- [0089] 구체적으로, 먼저 상기 공중합단계는 일반적인 상기 방향족 디아민과 상기 방향족 이산클로라이드 및 상기 화합물(1)을 포함하여 공중합될 수 있다.
- [0090] 나아가 상기 공중합 반응은 용매를 포함하여 반응할 수 있으며, 상기 용매는 아미드계 용매 중에서 메타페닐렌디아민과 이소프탈로일 클로라이드를 교반하여 중합반응으로 폴리메타페닐렌 이소프탈아미드를 형성하는 공정일 수 있고, 상기 방향족 디아민과 상기 방향족 이산클로라이드는 비슷한 몰비로 반응시키는 것이 바람직하다. 그리고 상기 용매 100중량부에 대하여 상기 공중합체는 5 ~ 25 중량부를 포함할 수 있다.

[0091] 다음으로, 상기 공중합단계 후, 중화단계를 거치는데, 상기 방향족 디아민과 상기 방향족 이산클로라이드와 상기 화합물(1)이 반응하여 공중합된 공중합체의 부산물인 염산(HCl)을 중화할 수 있다. 이는 고분자 조성물의 안정성을 위함이며, 하기의 반응식 1과 같이 반응하여 중화될 수 있다.

[0092] [반응식 1]



[0094] 다음으로, 상기 중화단계 이후, 발생된 물을 제거 및 용해단계를 더
 [0095] 포함할 수 있고, 공중합단계에서 교반으로 생성되는 기포를 제거하기 위해
 [0096] 일반적인 탈수 및 탈포공정을 포함할 수 있다.

[0097] 다음 건식공법으로 메타아라미드 필름을 제조하는데 상기 건식공법은
 [0098] 필름형성공정; 응고공정; 용매제거공정 및 건조공정을 포함하여 제조할 수 있다.

[0099] 먼저 상기 필름형성공정은 메타아라미드 조성물을 필름형태로 형성시키는 공정으로 일반적인 필름 형성방법으로 필름형태로 제조할 수 있으며, 일례로 메타아라미드 조성물을 이형지에 붓고 필름메이커로 필름을 제조할 수 있다.

[0100] 다음 상기 응고공정은 필름의 형태안정성을 높이기 위해 상기 제조된 필름을 40 ~ 80℃에서 10 ~ 40분 동안 상기 필름을 응고시키는 공정일 수 있으며, 상기 용매제거공정은 상기 메타아라미드 조성물에 잔류된 용매와 염을 제거하는 공정으로 응고된 필름을 40 ~ 80℃에서 10 ~ 14시간 동안 침지하여 잔류용매와 염을 제거할 수 있다.

[0101] 다음으로, 상기 건조공정은 필름에 흡수된 물을 제거하는 공정으로 10 ~ 14시간 동안 40 ~ 80℃에서 건식 건조할 수 있다.

[0102] 이에 의해 본 발명에서 제공하는 메타아라미드 공중합체 및 이를 통해 제조된 필름은 열팽창계수가 낮아, 고내열성 및 난연성을 가질 수 있다.

[0103] 이하, 실시 예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0104] [실시예]

[0105] 실시예 1

[0106] (1) 메타아라미드 조성물 제조

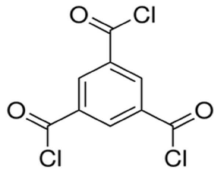
[0107] 디메틸 아세트아마이드(dimethyl acetamide : DMAc) 100 중량부에 화학식 9를 2 중량부를 투입하여 완전히 용해될 때까지 교반한 후, 메타페닐렌디아민(m-phenylene diamine : MPD) 6 중량부, 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride : IPC) 12 중량부를 혼합하여 중합하여 중합공정을 실시하였다. 상기 중합공정 후, 수산화칼슘을 디메틸 아세트아마이드 100 중량부에 대하여 8 중량부를 첨가하여 중화공정을 하였다. 상기 중화공정 후에 탈포공정으로 가교된 메타아라미드 조성물을 제조하였다.

[0108] (2) 건식공법으로 필름제조

[0109] 상기 메타아라미드 조성물을 이형지에 붓고 필름메이커로 필름을 제조하였으며, 상기 필름을 60℃에서 12시간 동안 침지하여 잔류용매와 염을 제거하는 용매제거공정을 수행하였다. 상기 용매가 제거된 필름을 12시간 동안 60℃에서 건식 건조하는 건조공정으로 완성된 메타아라미드 필름을 제조하였다. 상기 필름을 60℃에서 30분 동안 건조하는 필름을 응고시키는 응고공정을 하였으며, 상기 응고된 필름을 60℃에서 12시간 동안 침지하여 잔류용매와 염을 제거하는 용매제거공정을 수행하였다. 상기 용매가 제거된 필름을 12시간 동안 60℃에서 건식 건조

하는 건조공정으로 완성된 두께가 5 μm인 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0110] [화학식 9]



[0111]

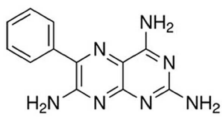
[0112] **실시예 2**

[0113] 화학식 9를 2중량부 대신 1중량부를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0114] **실시예 3**

[0115] 화학식 9 대신 화학식 7을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0116] [화학식 7]

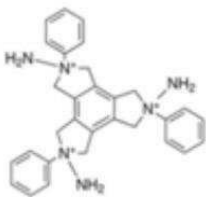


[0117]

[0118] **실시예 4**

[0119] 화학식 9 대신 화학식 8을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0120] [화학식 8]

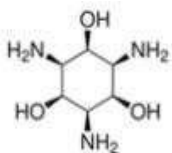


[0121]

[0122] **실시예 5**

[0123] 화학식 9 대신 화학식 10을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0124] [화학식 10]

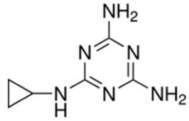


[0125]

[0126] **실시예 6**

[0127] 화학식 9 대신 화학식 11을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0128] [화학식 11]

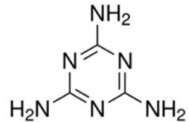


[0129]

[0130] **실시예 7**

[0131] 화학식 9 대신 화학식 12를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0132] [화학식 12]

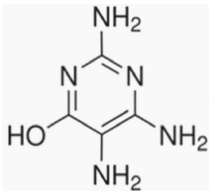


[0133]

[0134] **실시예 8**

[0135] 화학식 9 대신 화학식 13를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0136] [화학식 13]

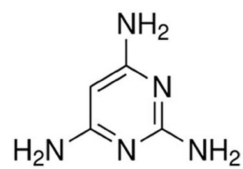


[0137]

[0138] **실시예 9**

[0139] 화학식 9 대신 화학식 14를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0140] [화학식 14]

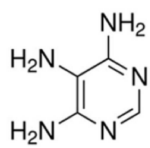


[0141]

[0142] **실시예 10**

[0143] 화학식 9 대신 화학식 15를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0144] [화학식 15]

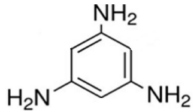


[0145]

[0146] **실시예 11**

[0147] 화학식 9 대신 화학식 16을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0148] [화학식 16]

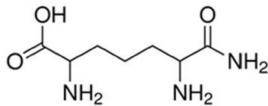


[0149]

[0150] 실시예 12

[0151] 화학식 9 대신 화학식 17을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0152] [화학식 17]



[0153]

[0154] 비교예 1

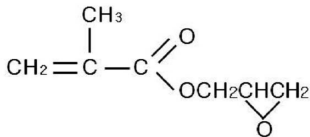
[0155] 화학식 9를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0156] 비교예 2

[0157] 화학식 9 대신 화학식 18을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한

[0158] 방법으로 메타아라미드 필름을 제조하였다.

[0159] [화학식 18]



[0160]

[0161] 실험예 1

[0162] 실시예 1 ~ 12 및 비교예 1 CTE는 ASTM E831에 의해 측정하였고, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1

[0163]

	CTE (ppm/°C) (100°C)		
실시예1	20	실시예7	28
실시예2	19	실시예8	29
실시예3	22	실시예9	25
실시예4	23	실시예10	21
실시예5	21	실시예11	26
실시예6	25	실시예12	22
비교예1	40	비교예2	38

[0164] 측정결과, 실시예 1 ~ 12는 비교예 1 및 2에 비해서 현격하게 열팽창계수가 낮았으며, 이에 의해 본 발명의 메타아라미드 공중합체 및 이를 통해 제조된 메타아라미드 필름이 고내열성 및 난연성을 가진다는 것을 확인하였다.