



등록특허 10-2390851



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월26일

(11) 등록번호 10-2390851

(24) 등록일자 2022년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 73/1078 (2013.01)

C08G 73/1039 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7017215

(22) 출원일자(국제) 2016년12월22일

심사청구일자 2021년12월21일

(85) 번역문제출일자 2018년06월18일

(65) 공개번호 10-2018-0098253

(43) 공개일자 2018년09월03일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/088575

(87) 국제공개번호 WO 2017/111134

국제공개일자 2017년06월29일

(30) 우선권주장

JP-P-2015-255050 2015년12월25일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

CN103842408 A

KR1020120111072 A

WO2015125895 A1

CN105121512 A

(73) 특허권자

소마아루 가부시끼가이샤

일본국 도쿄도 주오쿠 긴자 4초메 11반 2고

(72) 발명자

와타나베 나오

일본국 1048109 도쿄도 주오쿠 긴자 4초메 11반 2고, 소마아루 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인

특허법인한얼

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 폴리이미드 공중합체 및 이를 이용한 성형체

(57) 요 약

[과제] 우수한 용해성 및 투명성, 그리고 높은 탄성을兼具한 폴리이미드 공중합체 및 이를 이용한 성형체를 제공한다.

[해결수단] 1, 1'-비시클로헥산-3, 3', 4, 4'-테트라카르본산-3, 4: 3', 4'-이미수를 및 수산기를 갖는 디아민을 공중합함으로써 폴리이미드 공중합체를 제조한다. 수산기를 갖는 디아민은 2, 2-비스(3-아미노-4-하이드록시페놀)헥사플루오로프로판 및 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐3-아미노-4-하이드록시페닐)술폰의 적어도 하나를 포함할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08G 73/1064 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

1, 1'-비시클로헥산-3, 3', 4, 4'-테트라카르본산-3, 4 : 3', 4'-이미수물에서 유래하는 구성 단위,
 2, 2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판에서 유래하는 구성 단위, 및
 9, 9-비스(4-아미노페닐)플루오렌에서 유래하는 구성 단위
 를 함유하는 폴리이미드 공중합체.

청구항 2

1, 1'-비시클로헥산-3, 3', 4, 4'-테트라카르본산-3, 4 : 3', 4'-이미수물에서 유래하는 구성 단위,
 4, 4'-옥시디프탈산 이무수물에서 유래하는 구성 단위,
 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)술폰에서 유래하는 구성 단위, 및
 9, 9-비스(4-아미노페닐)플루오렌에서 유래하는 구성 단위
 를 함유하는 폴리이미드 공중합체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 폴리이미드 공중합체를 포함하는 성형체.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 폴리이미드 공중합체 및 이를 이용한 성형체에 관한 것으로, 특히, 우수한 용해성 및 투명성, 또한 높은 탄성을兼비한 폴리이미드 공중합체 및 이를 이용한 성형체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 액정 디스플레이나 유기 일렉트로 루미네센스 디스플레이 등의 표시장치 분야에서는 경량화, 박형화, 플렉시블화, 내파손성의 향상 등의 요망 때문에, 기판 유리나 커버 글라스 등의 플라스틱 기판으로의 대체가 이루어지고 있다. 특히, 휴대전화, 스마트폰, 테블릿 PC 등의 휴대정보단말에서는 플라스틱 기판이 강하게 요구되고 있다.

[0003] 이 때문에, 상기 용도에 적합한 우수한 내열성, 기계특성, 투명성을 가지며, 또한 열이나 빛의 노출이나 죄임에 의한 황변을 억제할 수 있는 수지 재료가 검토되고 있다.

[0004] 폴리이미드는 우수한 내열성, 기계특성, 내약품성 및 전기절연성을 갖기 때문에, 전기전자 업계에서는 내열절연재료로서 널리 이용된다. 그러나, 종래의 방향족 화합물을 출발원료로 하는 폴리이미드로는 분자 내 공역 및 전하이동착체의 형성에 의해, 정상상태에서 황갈색으로 착색되기 때문에 투명성이 요구되는 유리의 대체로서는 적합하지 않다.

[0005] 이 문제를 해결하기 위하여, 예를 들면, 특허문헌 1에는 분자 내 공역에 의한 착색을 억제하기 위하여 폴리이미드 구성단위로서 방향족 화합물을 사용하지 않고, 모두 지방족 및/또는 지환식 화합물에 의해 구성된 전지방족 폴리이미드가 제안된다.

[0006] 그러나, 지방족 및/또는 지환식 화합물은 종래 사용되어온 방향족 화합물에 비하여 내열성이 떨어지며 중합반응성이 낮기 때문에, 얻어진 폴리이미드의 내열성 및 기계적 강도가 저하됨과 함께, 열처리 과정에서의 산화에 따른 황변이 문제가 된다. 내열성의 문제는 폴리이미드 수지 구조 내에 강직한 방향족 원재료를 도입함으로써 개선할 수 있으나, 이로 인해, 폴리이미드의 투명성 및 용해성이 저하된다.

[0007] 특허문헌 2에는, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 이무수물과, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰 및 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을, 종래 공지의 방법으로 중부가반응시켜 폴리이미드 전구체를 얻고, 이어서 이미드화함으로써 얻어지는, 특정의 반복 단위를 갖는 지환계의 용제가용성 폴리이미드 공중합체가 제안된다. 특허문헌 2의 폴리이미드 공중합체는 성형가공성도 우수하기 때문에, 내열성, 투명성 등의 광학특성, 인성 등의 기계특성이 우수한 폴리이미드 필름이 될 수 있다. 전기·전자제품, 특히 투명성과 내열성이 요구되는 디스플레이 재료로서 유용함이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본공개특허공보 2011-144260호
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본공개특허공보 2008-297360호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 특허문헌 2의 폴리이미드 공중합체로는 우수한 내열성이 실현되나, 디스플레이 등의 표시 디바이스의 표층재 등에서는, 시인성이나 플렉시블화의 관점에서, 보다 투명성이 우수한 고탄성율의 폴리이미드 공중합체가 요구된다. 그러나 특허문헌 2의 폴리이미드 공중합체로는 용해성을 유지하면서도, 또한 투명성 및 탄성율을 향상시키는 것은 한계가 있다고 생각된다.

[0010] 이에, 본 발명은 우수한 용해성을 유지하면서도, 또한 높은 투명성 및 탄성율을 갖는 폴리이미드 공중합체 및 이를 이용한 성형체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

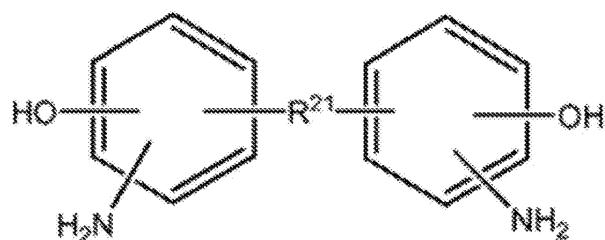
과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 감안하여 예의 연구를 한 결과, 본 발명자들은 특정의 구조를 갖는 지환식 산 이무수물과 수산기를 갖는 디아민을 공중합시킨 폴리이미드 공중합체로, 우수한 용해성을 유지하면서도 투명성 및 탄성율을 대폭 향상할 수 있음을 알아내어 본 발명에 이르렀다. 즉, 본 발명의 폴리이미드 공중합체는, 1, 1'-비시클로헥산-3,3',4,4'-테트라카르본산-3,4:3',4'-이무수물에서 유래하는 구성단위 및 수산기를 갖는 디아민에서 유래하는 구성단위를 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 수산기를 갖는 디아민은, 하기 화학식 (1)로 표시되는 디아민인 것이 바람직하다.

[0013]

[화학식 1]



(1)

[0014]

상기 식에서,

[0016]

 R^{21} 은, $-SO_2^-$, $-C(CF_3)_2^-$, $-CO^-$ 또는 직접결합이다.

[0017]

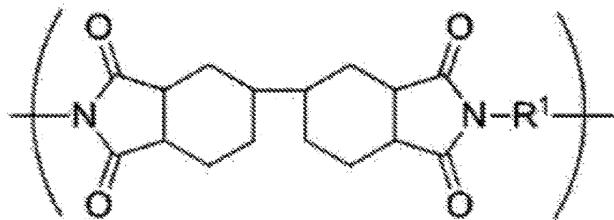
상기 수산기를 갖는 디아민은, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페놀)헥사플루오로프로판 및 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐3-아미노-4-하이드록시페닐)술폰의 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하다.

[0018]

또한, 본 발명의 폴리이미드 공중합체는, 하기 화학식 (2)로 표시되는 구조단위를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0019]

[화학식 2]



(2)

[0020]

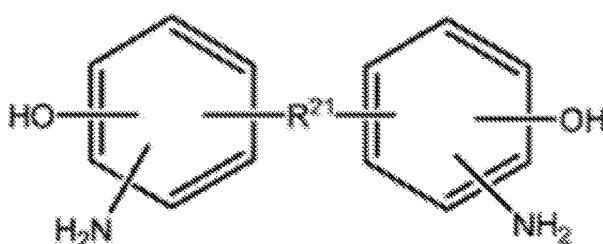
상기 식에서,

[0022]

 R^1 은, 하기 화학식 (1)로 표시되는 디아민 화합물로부터 파생하는 2가의 유기기이다.

[0023]

[화학식 1]



(1)

[0024]

상기 식에서,

[0026]

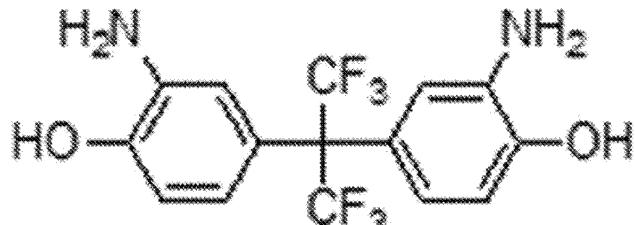
 R^{21} 은, $-SO_2^-$, $-C(CF_3)_2^-$, $-CO^-$ 또는 직접결합이다.

[0027]

상기 화학식 (2) 중, R^1 은, 이하의 화학식 (3) 또는 화학식 (4)로 표시되는 디아민 화합물로부터 파생하는 2가의 유기기인 것이 바람직하다.

[0028]

[화학식 3]

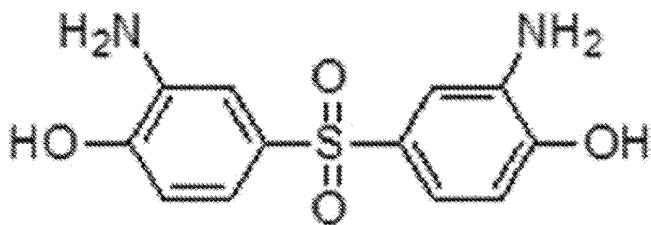


(3)

[0029]

[0030]

[화학식 4]



(4)

[0031]

[0032]

또한, 본 발명의 성형체는 상기 어느 것의 폴리이미드 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0033]

본 발명에 의하면, 폴리이미드 공중합체의 용해성을 유지하면서도, 투명성 및 탄성을 향상시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034]

이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세히 설명한다.

[0035]

본 발명의 폴리이미드 공중합체와 이를 이용한 성형체는, 특정의 구조를 갖는 지환식 산 이무수물 성분과 수산기를 갖는 디아민 성분을 공중합하여 이루어진다. 본 발명에서는, 지환식 산 이무수물을 원료로서 이용하기 때문에, 분자 내 공역 및 전하이동착체의 형성에 의한 폴리이미드 수지의 침색이라는 문제가 해결된다. 또한, 본 발명에서는 수산기를 갖는 디아민을 이용함으로써, 폴리이미드 공중합체에 수산기를 도입하고, 폴리이미드 공중합체 사이의 수소결합에서 기인하는 응집력에 의해 탄성을 향상시키기 때문에, 폴리이미드 수지의 투명성 및 용해성을 유지하면서도 고탄성을 실현할 수 있다.

[0036]

이하, 본 발명의 폴리이미드 공중합체와 이를 이용한 성형체의 실시형태에 대하여 설명한다.

[0037]

(폴리이미드 공중합체)

[0038]

본 발명의 폴리이미드 공중합체는, (A) 화학식 (5)의 구조를 갖는 지환식 산 이무수물 및 (B) 수산기를 갖는 디아민을 공중합하여 이루어지는 것이다.

[0039]

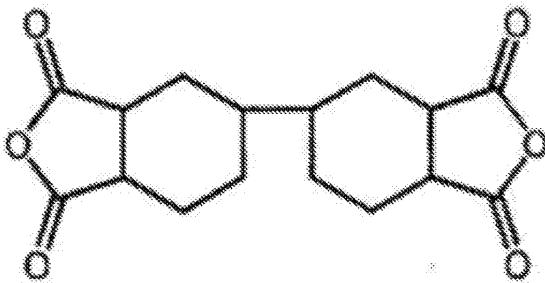
(A) (지환식) 산 이무수물

[0040]

본 발명의 폴리이미드 공중합체는, 산 이무수물 성분으로서, 화학식 (5)로 표시되는 지환식 산 이무수물($1, 1'$ -비시클로헥산-3, 3', 4, 4'-테트라카르본산-3, 4: 3', 4'-이무수물)을 구성 성분으로 하여 사용된다. $1, 1'$ -비시클로헥산-3, 3', 4, 4'-테트라카르본산-3, 4: 3', 4'-이무수물은, 예를 들면, 일본공개특허공보 제 2014-151559호에 기재된 공지의 방법에 의해 합성할 수 있으나, 시판품을 이용할 수도 있다.

[0041]

[화학식 5]



(5)

[0042]

또한, 본 발명에서는, 본 발명의 효과에 영향을 주지 않는 범위에서, 식 화학식 (5)로 표시되는 산 이무수물 이외의 산 이무수물을 구성 성분으로서 이용할 수 있다. 이와 같은 산 이무수물로서는 예를 들면, 3, 3', 4, 4'-비페닐테트라카르본산 이무수물, 피로메리트산 이무수물, 4, 4'-옥시디프탈산 이무수물, 1, 2, 3, 4,-펜탄테트라카르본산 이무수물, 5-(2, 5-디옥소테트라하이드로푸르프릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1, 2-디카르본산 이무수물, 5-(2, 5-디옥소테트라하이드로푸르푸릴)-3-시클로헥센-1, 2-디카르본산 이무수물, 시클로펜탄테트라카르본산 이무수물, 에틸렌글리콜비스트리넬리테이트 이무수물, 2, 2', 3, 3'-비페닐테트라카르본산 이무수물, 티오펜-2, 3, 4, 5-테트라카르본산 이무수물, 3, 3', 4, 4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 2, 3, 3', 4-비페닐테트라카르본산 이무수물, 2, 3, 6, 7-나프탈렌테트라카르본산 이무수물, 1, 2, 5, 6-나프탈렌테트라카르본산 이무수물, 1, 4, 5, 8-나프탈렌테트라카르본산 이무수물, 2, 2'-비스(3, 4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 비스(3, 4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 폐릴렌-3, 4, 9, 10-테트라카르본산 이무수물, 에틸렌테트라카르본산 이무수물, 4, 4'-[프로판-2, 2-디일비스(1, 4-페닐렌옥시)]디프탈산 이무수물 등을 들 수 있다.

[0044]

또한, 1, 1'-비시클로헥산-3, 3', 4, 4'-테트라카르본산-3, 4: 3', 4'-이무수물 이외의 지환식 산 이무수물을 구성 성분으로서 이용할 수도 있다. 이와 같은 지환식 산 이무수물로서는 예를 들면, 1, 1'-비시클로헥산-2, 3, 3', 4'-테트라카르본산 이무수물, 1, 1'-비시클로헥산-2, 3, 2', 3'-테트라카르본산 이무수물, 시클로헥산-1, 2, 4, 5-테트라카르본산 이무수물, 시클로헥산-1, 2, 3, 4-테트라카르본산 이무수물, 1, 3, 3a, 4, 5, 9b-헥사하이드로-5(테트라하이드로-2, 5-디옥소-3-푸라닐)나프토[1, 2-c]푸란-1, 3-디온, 1, 2, 3, 4-부탄테트라카르본산 이무수물, 1, 2, 3, 4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물, 1, 2, 3, 4-시클로펜탄테트라카르본산 이무수물, 5-(2, 5-디옥소테트라하이드로푸릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1, 2-디카르본산 이무수물, 비시클로[2. 2. 2]옥토-7-엔-2, 3, 5, 6-테트라카르본산 이무수물, 비시클로[2. 2. 2]옥탄-2, 3, 5, 6-테트라카르본산-2, 3: 5, 6-이무수물, 비시클로[2. 2. 1]헵坦-2, 3, 5, 6-테트라카르본산-2, 3: 5, 6-이무수물, 헥사데카하이드로-3a, 11a-(2, 5-디옥소테트라하이드로푸란-3, 4-디일)페난트로[9, 10-c]푸란-1, 3-디온, 1, 1'-비시클로헥산-3, 3', 4, 4'-테트라카르본산 등을 들 수 있다.

[0045]

그리고, 이들 화합물은 1종류만 사용할 수도 있고, 또한 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 예를 들면, 방향족의 산 이무수물을 구성 성분으로 하여 이용함으로써, 얻어지는 폴리이미드 공중합체의 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0046]

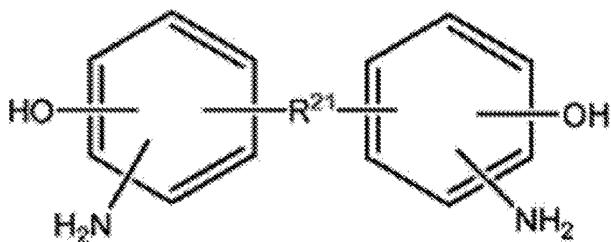
(B) 디아민

[0047]

본 발명의 폴리이미드 공중합체는, 수산기를 갖는 디아민을 구성 성분으로서 사용한다. 수산기를 갖는 디아민은 특히 한정되지 않고, 이하의 화학식 (1)로 표시되는 디아민이 사용된다.

[0048]

[화학식 1]



(1)

[0049]

[0050]

상기 식에서,

[0051]

 R^{21} 은, $-SO_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-CO-$, 또는 직접결합이다.

[0052]

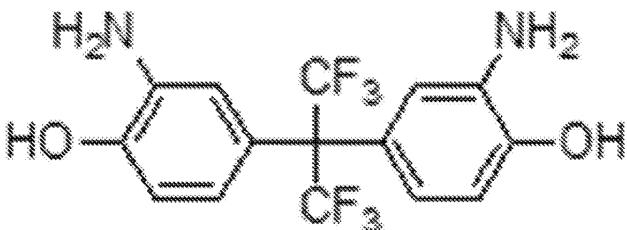
여기서, 투명성의 관점에서는 상기 식 중 R^{21} 은 $-SO_2-$, $-C(CF_3)_2-$, 또는 직접결합인 것이 바람직하고, $-SO_2-$, $-C(CF_3)_2-$ 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 얻어지는 폴리이미드 수지의 용해성의 관점에서는 식 중 R^{21} 은 $-C(CF_3)_2-$ 인 것이 보다 바람직하다.

[0053]

구체적인 디아민으로는 예를 들면, 화학식 (3)으로 표시되는 2, 2-비스(3-아미노-4-하이드록시페놀)헥사플루오로프로판(BisAPAF), 화학식 (4)로 표시되는 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)술폰(SO₂-HOAB) 등을 들 수 있다. 폴리이미드 공중합체의 용해성의 향상, 및 폴리이미드 공중합체 구조 중에 수산기를 도입하는 것에서 기인하는 흡수율 상승의 억제라는 관점에서는 불소를 포함하는 BisAPAF가 보다 바람직하다.

[0054]

[화학식 3]

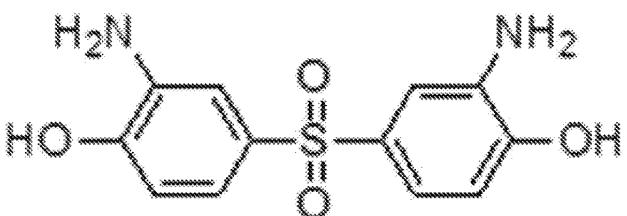


(3)

[0055]

[0056]

[화학식 4]



(4)

[0057]

[0058]

상술한 1, 1'-비시클로헥산-3, 3', 4, 4'-테트라카르본산-3, 4: 3', 4'-이무수물과 수산기를 갖는 디아민을 공중합시킴으로써 수산기를 갖는 폴리이미드 공중합체가 얻어진다. 그리고 폴리이미드 공중합체 분자의 수산기 사이 또는, 수산기와 다른 관능기와의 사이에서 수소결합이 발생한다. 그 결과, 폴리이미드 공중합체 사이에 치밀한 그물눈 구조가 형성되며, 수소결합의 분자간 응집력에 의해, 얻어지는 폴리이미드 수지의 탄성율이 향상된다. 이 때문에, 본 발명에서는 투명성 및 용해성을 유지한 채로 폴리이미드 수지의 탄성율을 효과적으로

향상시킬 수 있다.

[0059]

본 발명에서는, 본 발명의 효과에 영향을 주지 않는 범위에서, 수산기를 갖는 디아민 이외의 디아민을 구성 성분으로서 사용할 수 있다. 이와 같은 디아민은 특히 한정되지 않고, 디아민 화합물의 구체예로는, 9, 9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 1, 4-페닐렌디아민, 1, 2-페닐렌디아민, 1, 3-페닐렌디아민, 4, 4'-디아미노디페닐에테르, 3, 4'-디아미노디페닐에테르, 1, 4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1, 3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2, 2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 2, 2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판, 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술폰, 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)술폰, 1, 3-비스(4-아미노페녹시)네오펜탄, 4, 4'-디아미노-3, 3'-디메틸비페닐, 4, 4'-디아미노-3, 3'-디메틸비페닐, 4, 4'-디아미노-2, 2'-디메틸비페닐, 4, 4'-디아미노-2, 2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐, 4, 4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4, 4'-디아미노-3, 3'-디하이드록시비페닐, 비스(4-아미노-3-카르복시페닐)메탄, 4, 4'-디아미노디페닐술폰, 4, 4'-디아미노디페닐설파이드, N-(4-아미노페녹시)-4-아미노벤즈아민, 1, 4-디아미노시클로헥산, 4, 4'-메틸렌비스(시클로헥실아민), 4, 4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민), 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4, 4'-비페닐디아민, 2, 7-플루오렌디아민 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 4, 4'-디아미노디페닐에테르, 2, 2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 2, 2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판, 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술폰, 4, 4'-메틸렌비스(시클로헥실아민), 2, 7-플루오렌디아민, 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4, 4'-비페닐디아민, 9, 9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 등이 바람직하다. 폴리이미드 공중합체의 투명성을 유지하면서 용해성을 향상시키고 흡습성을 저감시키기 위하여는, 이를 중에서도, 입체적으로 부피가 큰 카르도 구조를 함유하거나, 또는 불소를 함유하는 디아민을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 성형체의 내열성과 막질향상의 관점에서는, 9, 9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4, 4'-비페닐디아민이 더욱 바람직하다.

[0060]

본 발명의 폴리이미드 공중합체는 유기용매에 용해시킬 수 있다. 이 유기용매로는 예를 들면, N-메틸-2-페롤리돈, N, N-디메틸아세트아미드, 술포란, N, N-디메틸포름아미드, N, N-디에틸아세트아미드, 감마-부틸로락톤, 알킬렌글리콜모노알킬에테르, 알킬렌글리콜디알킬에테르, 알킬카르비톨아세테이트, 안식향산 에스테르 등을 이용할 수 있다. 이를 유기용매는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0061]

다음으로, 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조방법에 대하여 설명한다. 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 얻기 위해서는, 열적으로 탈수폐환하는 열 이미드화법, 탈수제를 사용하는 화학 이미드화법 중 어느 방법을 이용하여도 된다. 이하에서, 열 이미드화법, 화학 이미드화법의 순으로 상세히 설명한다.

[0062]

<열 이미드화법>

[0063]

본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조방법은, (A) 특정의 구조를 갖는 지환식 산 이무수물 및 (B) 수산기를 갖는 디아민을 공중합시켜 폴리이미드 공중합체를 제조하는 공정을 갖는다. 이 때, (A) 성분 이외의 산 이무수물 및/또는, (B) 성분 이외의 디아민을 원하는 정도로 첨가할 수 있다. 이를 성분을 바람직하게는 유기용매 중 촉매의 존재하에서 150~200°C로 중합시킨다.

[0064]

본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조방법에서는, 중합방법은 특히 한정되지 않고, 공지의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 산 이무수물과 상기 디아민을 한번에 전량 유기용매 중에 넣어 중합하는 방법이라도 된다. 또는 먼저 상기 산 이무수물 전량을 유기용매 중에 넣고, 그 후, 산 이무수물을 용해 또는 혼탁시킨 유기용매 중에 디아민을 더하여 중합시키는 방법이나, 먼저 상기 디아민 전량을 유기용매 중에 넣어 용해시키고, 그 후, 디아민을 용해시킨 유기용매 중에 산 이무수물을 더하여 중합하는 방법이라도 된다.

[0065]

추가로는, 축차첨가법을 이용할 수도 있다. 축차첨가법에 의한 중합방법도 특히 한정되지 않으며, 예를 들면, 상기 (A) 성분의 산 이무수물 및 (B) 성분의 디아민의 어느 하나를 괴이으로 첨가하고, 올리고머를 형성한 후, (A) 성분의 산 이무수물 및 (B) 성분의 디아민 중 어느 하나를 괴이으로 첨가하고, 올리고머를 형성한 후, (A) 성분 이외의 산 이무수물 및/또는 (B) 성분 이외의 디아민을 추가로 첨가할 수도 있다. 또한, 상기 (A) 성분의 산 이무수물 및 (B) 성분 이외의 디아민 중 어느 하나를 괴이으로 첨가하고, 올리고머를 형성한 후, (A) 성분 이외의 산 이무수물 및/또는 (B) 성분 이외의 디아민을 추가로 첨가할 수도 있다. 또한, (A) 성분 이외의 산 이무수물 및 (B) 성분 이외의 디아민 중 어느 하나를 괴이으로 첨가하고, 올리고머를 형성한 후, (A) 성분의 산 이무수물 및/또는 (B) 성분의 디아민을 추가로 첨가할 수도 있다.

[0066]

본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조에 이용되는 유기용매는 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, N-메틸-2-페롤리돈, N, N-디메틸아세트아미드, 술포란, N, N-디메틸포름아미드, N, N-디에틸아세트아미드 등, 감마-부틸로락톤, 알킬렌글리콜디알킬에테르, 알킬카르비톨아세테이트, 안식향산 에스테르를 적절히 사용할 수 있다. 이를 유기용매는 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

- [0067] 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조공정에서, 중합온도는 150~200°C인 것이 바람직하다. 중합온도가 150°C 미만이면 이미드화가 진행되지 않거나 완료되지 않는 경우가 있다. 한편, 200°C를 초과하면 용매나 미반응 원재료의 산화, 용매의 휘발에 의해 수지농도가 상승한다. 중합온도는 160~195°C인 것이 보다 바람직하다.
- [0068] 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조에 이용되는 촉매는 특히 한정되지 않고, 공지의 이미드화 촉매를 사용할 수 있다. 이미드화 촉매로서는 통상 피리딘을 이용할 수 있다. 그 이외에도 예를 들면, 치환 또는 비치환의 함질소 복소환 화합물, 함질소 복소환 화합물의 N-옥시드 화합물, 치환 또는 비치환의 아미노산 화합물, 하이드록시기를 갖는 방향족 탄화수소 화합물 또는 방향족 복소환상 화합물 등을 들 수 있다. 특히, 1, 2-디메틸이미다졸, N-메틸이미다졸, N-벤질-2-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 5-메틸벤즈이미다졸 등의 저급 알킬이미다졸, N-벤질-2-메틸이미다졸 등의 이미다졸 유도체, 이소키노린, 3, 5-디메틸피리딘, 3, 4-디메틸피리딘, 2, 5-디메틸피리딘, 2, 4-디메틸피리딘, 4-n-프로필피리딘 등의 치환 피리딘, p-톨루엔슬픈산 등을 적절히 사용할 수 있다. 이미드화 촉매의 사용량은 폴리아미드산의 아미드산 단위에 대하여 0.01~2배 당량인 것이 바람직하고, 특히 0.02~1배 당량인 것이 바람직하다. 이미드화 촉매를 사용함으로써, 얻어지는 폴리이미드의 물성, 특히 늘어남이나 과단저항이 향상될 수 있다.
- [0069] 또한, 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조공정에서는, 이미드화 반응에 의해 생성되는 물을 효율적으로 제거하기 위하여, 유기용매에 공비용매를 더할 수 있다. 공비용매로는 톨루엔, 크실렌, 솔벤트나프타 등의 방향족 탄화수소나, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산 등의 치환 탄화수소 등을 이용할 수 있다. 공비용매를 사용하는 경우, 그 첨가량은 모든 유기용매량 중의 1~30질량% 정도가 바람직하고, 5~20질량%가 보다 바람직하다.
- [0070] <화학 이미드화법>
- [0071] 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 화학 이미드화법에 의해 제조하는 경우, 상기 (A) 성분과 상기 (B) 성분 및 필요에 따라 이용되는 (A) 성분 이외의 산 이무수물 및/또는 (B) 성분 이외의 디아민을 공중합시킨다. 이 공중합체 제조공정에서 무수초산 등의 탈수제와 트리에틸아민, 피리딘, 피콜린 또는 퀴놀린 등의 촉매를 폴리아미드 산 용액에 첨가한다. 화학 이미드화법에서는 통상 60°C에서 120°C까지 가열하여 이미드화 반응을 진행시키나, 실온에서 반응이 완결하는 경우도 있다. 반응시간은 1~200 시간으로 하는 것이 바람직하다.
- [0072] 이미드화 반응종료 후, 반응액 중에 잔류하는 미반응의 탈수제(무수초산 등), 카르본산 등의 부생성물(초산, 초산의 아민염 등)을 제거하여 폴리이미드 공중합체를 정제한다. 정제방법은 특히 한정되지 않고, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 교반하면서 반응용액을 물이나 알콜 등의 빈용매 중에 적하하고 폴리이미드 공중합체를 석출한 후, 세정, 감압건조하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0073] 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조에 이용되는 탈수제로는, 유기산 무수물, 예를 들면, 지방족산 무수물, 방향족 산 무수물, 지환식 산 무수물, 복소환식 산 무수물, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 유기 산 무수물의 구체예로서는 예를 들면, 무수초산 등을 들 수 있다.
- [0074] 화학 이미드화법에 의한 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조에서, 이미드화 촉매, 유기용매는 열 이미드화법과 마찬가지의 것을 이용할 수 있다.
- [0075] (성형체)
- [0076] 본 발명의 성형체를 제조하는 방법에 대하여는 특히 한정되지 않고, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 기재의 표면에, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 도포한 후, 건조하여 용매를 유거(留去)하여, 피막, 필름 또는 시트를 성형하는 방법, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 금형 내에 주입한 후, 용매를 유거하여 성형체로 하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0077] 본 발명의 폴리이미드 공중합체로부터, 피막, 필름 또는 시트를 성형하는 방법으로는, 스펀코트법, 딥법, 스프레이법, 캐스트법 등 공지의 방법을 들 수 있다. 폴리이미드 공중합체를 그 점도 등에 따라 선택한 방법으로 기재 표면에 도포한 후, 건조함으로써, 피막, 필름 또는 시트가 얻어진다.
- [0078] 기재로서는 최종제품의 용도에 따라 임의의 것을 이용하면 된다. 예를 들면, 천 등의 섬유제품, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리카보네이트, 트리아세틸셀룰로오스, 셀로판, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리페닐렌슬파이드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 방향족 폴리아미드, 또는 폴리슬픈 등의 합성수지, 유리, 금속, 세라믹, 종이류 등의 재질을 들 수 있다. 또한, 기재는 투명할 수도 있고, 이들을 구성하는 재질에 각종 안료나 염료를 배합하여 착색한 것일 수도 있으며, 추가로는 그 표면이 매트 형상

으로 가공된 것일 수도 있다.

[0079] 도포한 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 건조에는 통상의 가열건조로를 이용하면 된다. 건조로의 분위기로는, 대기, 불활성가스(질소, 아르곤), 진공 등을 들 수 있다. 건조온도는, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 용해시킨 용매의 끓는점에 따라 적절하게 선택할 수 있으나, 통상은 80~350°C, 바람직하게는 100~320°C, 특히 바람직하게는 120~250°C로 하면 된다. 건조시간은, 두께, 농도, 용매의 종류에 따라 적절하게 선택하면 되며, 1초~360분 정도로 할 수 있다.

[0080] 건조후에는, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 피막으로서 갖는 제품이 얻어지는 것 외에, 피막을 기재로부터 분리함으로써 필름으로 할 수 있다.

[0081] 또한, 금형을 사용하여 성형체를 얻는 경우, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 소정량, 금형 내(특히 회전금형이 바람직)에 주입한 후, 필름 등의 성형조건과 같은 온도, 시간으로 건조함으로써 성형체를 얻을 수 있다.

[0082] 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 사용하여 성형체를 제조하는 경우, 실리카, 알루미나, 마이카 등의 충진재나, 탄소분, 안료, 염료, 중합금지제, 중점제, 턱소트로피제, 침전방지제, 산화방지제, 분산제, pH조정제, 계면활성제, 각종 유기용매, 각종 수지 등을 첨가할 수 있다.

[0083] 본 발명의 폴리이미드 공중합체로부터 얻어지는 성형체는, 우수한 용해성 및 투명성, 그리고 높은 탄성율을 겸비한다. 이 때문에, 본 발명의 폴리이미드 수지는 광섬유, 광도파로, 광필터, 렌즈, 광학필터, 접착시트, 상간 절연막, 반도체 절연 보호막, TFT 액정절연막, 액정배향막, 태양전지용 보호막, 플렉시블 디스플레이 기판 등의 전자재료나 회로기판, 리튬 이온 전지 음극용 부재로서 사용될 수 있다.

[0084] [실시예]

[0085] 이하의 실시예에 따라 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명은 이를 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 중, 특별히 기재가 없는 경우에는 '%' 및 '부'는 질량% 및 질량부를 나타낸다.

[0086] (실시예 1)

[0087] 스테인레스 스틸제 닷형교반기, 질소도입관, 딘스탁 장치를 설치한 500mL의 세페러블 4구 플라스크에, 1, 1'-비시클로헥산-3, 3', 4, 4'-테트라카르본산-3, 4: 3', 4'-이무수물(H-BPDA) 46.24g, 2, 2-비스(3-아미노-4-하이드록시페놀)헥사플루오로프로판(BisAPAF) 54.94g, 감마-부틸로락톤(GBL) 177.86g, 피리딘 2.37g 및 톨루엔 50g을 준비하고, 반응계 내를 질소치환한 후, 질소기류하 180°C로 6시간 반응을 행하였다. 반응에 의해 생성된 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비에 의해 반응계 밖으로 유거(留去)하였다. 반응에 이용된 (A) 산 이무수물과 (B) 디아민의 조성비(질량)를 표 1에 나타낸다.

[0088] 반응종료 후, 120°C까지 냉각하고 GBL 109.45g을 첨가함으로써, 25질량% 농도의 폴리이미드 공중합체 용액을 얻었다.

[0089] (비)교예 1)

[0090] 스테인레스 스틸제 닷형교반기, 질소도입관, 딘스탁 장치를 설치한 500mL의 세페러블 4구 플라스크에, H-BPDA를 46.22g, 2, 2-비스(트리플루오로메틸)-4, 4'-비페닐디아민(TFMB) 48.03g, GBL 165g, 피리딘 2.37g, 톨루엔 50g을 준비하고, 반응계 내를 질소치환한 후, 질소기류하 180°C로 6시간 반응을 행하였다. 반응에 의해 생성된 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비에 의해 반응계 밖으로 유거하였다. 반응에 이용된 (A) 산 이무수물과 (B) 디아민의 조성비(질량)를 표 1에 나타낸다.

[0091] 반응종료 후, 120°C까지 냉각하여 35 질량% 농도의 폴리이미드 공중합체 용액을 얻었다.

[0092] (참고예 1)

[0093] 스테인레스 스틸제 닷형교반기, 질소도입관, 딘스탁 장치를 설치한 500mL의 세페러블 4구 플라스크에, 4, 4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA) 31.22g, 9, 9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(FDA) 34.84g, GBL 115.99g, 피리딘 1.58g, 톨루엔 50g을 준비하고, 반응계 내를 질소치환한 후, 질소기류하 180°C로 3시간 반응을 행하였다. 반응에 의해 생성된 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비에 의해 반응계 밖으로 유거하였다. 반응에 이용된 (A) 산 이무수물과 (B) 디아민의 조성비(질량)를 표 1에 나타낸다.

[0094] 반응종료 후, 120°C까지 냉각하고 GBL 133.83g을 첨가함으로써, 25 질량% 농도의 폴리이미드 공중합체 용액을 얻었다.

[0095] (실시예 2)

[0096] 실시예 1과 동일한 장치에, 산 이무수물로서 H-BPDA를 49.30g, 디아민으로서 BisAPAF 및 SO2-HOAB를 각각 29.30g 및 22.42g을 사용한 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 25질량% 농도의 폴리이미드 공중합체 용액을 얻었다. 반응에 사용된 (A) 산 이무수물과 (B) 디아민의 조성비(질량)를 표 2에 나타낸다.

[0097] (실시예 3)

[0098] 실시예 1과 동일한 장치에, 산 이무수물로서 H-BPDA를 61.64g, 디아민으로서 BisAPAF 및 TFMB를 각각 36.63g 및 32.02g을 사용한 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 35질량% 농도의 폴리이미드 공중합체 용액을 얻었다. 반응에 사용된 (A) 산 이무수물과 (B) 디아민의 조성비(질량)를 표 2에 나타낸다.

[0099] (실시예 4)

[0100] 실시예 1과 동일한 장치에, 산 이무수물로서 H-BPDA를 49.32g, 디아민으로서 BisAPAF 및 FDA를 각각 29.30g 및 27.88g을 사용한 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 35질량% 농도의 폴리이미드 공중합체 용액을 얻었다. 반응에 이용된 (A) 산 이무수물과 (B) 디아민의 조성비(질량)를 표 2에 나타낸다.

[0101] (실시예 5)

[0102] 실시예 1과 동일한 장치에, 산 이무수물로서 H-BPDA 및 ODPA를 각각 21.76g 및 32.57g, 디아민으로서 SO2-HOAB 및 FDA를 각각 29.43g 및 24.39g을 사용한 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 30질량% 농도의 폴리이미드 공중합체 용액을 얻었다. 반응에 사용된 (A) 산 이무수물과 (B) 디아민의 조성비(질량)를 표 2에 나타낸다.

표 1

			실시예 1	비교예 1	참고예 1
조성	(A) 산이무수물	(A1) H-BPDA	100	100	-
		(A2) ODPA	-	-	100
		(A3) H-PMDA	-	-	-
	(B) 디아민	(B1) BisAPAF	100	-	-
		(B2) SO2-HOAB	-	-	-
		(B3) FDA	-	-	100
		(B4) TFMB	-	100	-
평가 결과	인장탄성을 상대값(참고예 1의 값을 100으로 함)	실측값 (GPa)	4.5	3.3	3.2
		상대값(참고예 1의 값을 100으로 함)	141	103	100
	전광선투과율 (%)		91.03	91.09	87.22

[0103]

표 2

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
조성	(A) 산이무수물	(A1)H-BPDA	100	100	100	100	40
		(A2)ODPA	-	-	-	-	60
		(A3)H-PMDA	-	-	-	-	-
	(B) 디아민	(B1)BisAPAF	100	50	50	50	-
		(B2)SO ₂ -HOAB	-	50	-	-	60
		(B3)FDA	-	-	-	50	40
		(B4)TFMB	-	-	50	-	-
평가 결과	유리전이온도 (°C)		240	227	258	275	302
	인장탄성을	실측값 (GPa)	4.5	4.7	4.6	4.0	4.2
		상대값(참고예 1의 값을 100으로 함)	141	147	144	125	131
	전광선투과율 (%)		91.03	90.34	90.88	89.54	87.65
	파단강도 (MPa)		77	71	97	101	114
	신장도 (%)		3	3	7	5	10

[0104]

[0105] 상기 실시예 1~5, 비교예 1 및 참고예 1의 폴리이미드 공중합체의 용해성, 인장탄성을 및 전광선투과율을, 이하에 나타낸 방법으로 평가하였다. 또한, 실시예 1~5의 폴리이미드 공중합체의 파단강도, 신장도 및 유리전이온도를 이하에 나타낸 방법으로 측정하였다.

[0106] (용해성)

[0107] 용해성은 중합과정 및 반응종료 후 1주간 경과 후의 폴리이미드 공중합체 용액의 탁해점 및 석출물의 유무에 따라 평가하였다. 모든 실시예, 비교예 및 참고예에서 중합과정 및 반응종료 후 1주간 경과 후에도 탁해점이나 석출물은 확인되지 않아, 용해성이 양호한 것을 확인하였다.

[0108] (인장탄성을, 파단강도 및 신장도의 측정)

[0109] 측정용 필름은 이하의 방법으로 제조하였다. 각 실시예, 비교예 및 참고예에서 얻어진 폴리이미드 공중합체 용액을 이용하여, 스판코트법에 의해 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, 120°C의 핫 플레이트 상에서 10분간 임시건조를 행하였다. 임시건조한 필름을 실리콘 웨이퍼로부터 박리하고, 스테인레스제의 틀에 고정하여 180°C로 30분, 이어서 250°C로 1시간 건조를 행하여, 측정용 필름을 얻었다. 이 필름을 100mm × 10mm로 절단하여 측정을 행하였다.

[0110] 측정에는 소형 탁상시험기 Ez-Test(주식회사 시마즈 제작소, EZ-LX)를 이용하였다. 측정은 각각 5회 행하고, 최대의 파단점 응력을 나타내는 데이터를 이용하였다. 또한, 척 간 거리는 50mm, 인장속도는 100mm/min으로 하였다. 얻어진 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0111] (유리전이온도의 측정)

[0112] 인장탄성을, 파단강도 및 신장도 측정용 시료와 동일하게 제작한 필름을 사용하여 측정을 행하였다.

[0113] 유리전이온도의 측정에는 DSC6200(세이코-인스트루 주식회사)을 이용하였다. 여기서, 10°C/min의 승온속도로 500°C까지 가열하고, 유리전이온도는 중간점 유리전이온도를 적용하였다. 얻어진 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0114] (전광선투과율의 측정)

[0115] 인장탄성을, 파단강도 및 신장도 측정용 시료와 동일하게 측정용 필름을 제작하였다. JISK7361에 기초하여 전광선투과율의 측정을 행하였다. 측정에는 헤이즈미터 NDH4000(니혼덴쇼쿠 공업 주식회사)을 사용하였다. 얻어진

결과를 표 1, 2에 나타낸다.

- [0116] 표 1에 나타낸 바와 같이, 방향족 산 이무수물인 ODPA와 수산기를 갖지 않는 디아민인 FDA를 공중합시킨 참고예 1에 비하여, 지환식 산 이무수물인 H-BPDA와 수산기를 갖지 않는 디아민인 TFMB를 공중합시킨 비교예 1에서는 전광선투과율이 4% 상승하여 투명성은 향상되었으나, 탄성율의 큰 변화는 확인되지 않았다. 또한, 지환식 산 이무수물인 H-BPDA와 수산기를 갖지 않는 디아민인 FDA를 공중합시킨 폴리이미드 공중합체에서는 충분한 분자량의 상승이 확인되지 않아, 양호한 성막성이 얻어지지 않았다.
- [0117] 이에 반해, 지환식 산 이무수물인 H-BPDA와 수산기를 갖는 디아민인 BisAPAF를 공중합시킨 실시예 1에서는 참고예 1보다 투명성이 향상됨과 함께, 참고예 1에 비하여 탄성율이 40% 이상 증가한 것을 알 수 있다.
- [0118] 이와 같은 탄성율의 향상은, 실시예 1의 공중합체에서는 디아민에서 유래하는 수산기를 갖기 때문에, 공중합체 분자간의 수소결합에 의해 치밀한 가교구조가 형성됨에서 기인한다고 생각된다. 이와 같이 본 발명의 폴리이미드 공중합체에서는 수소결합에 의한 분자간의 응집력을 이용하기 때문에 투명성을 유지하면서도 큰 폭의 탄성율 향상이 실현된다.
- [0119] 또한, 방향족 산 이무수물과 수산기를 갖는 디아민을 공중합시킨 경우, 탄성율을 상승시킬 수는 있으나, 투명성의 향상에는 한계가 있었다. 또한, 지환식 산 이무수물로서 H-BPDA 대신에 1, 2, 4, 5-시클로헥산테트라카르본산 1, 2: 4, 5-이무수물(H-PMDA)을 이용하여, 수산기를 갖는 디아민과 공중합시켜 얻어진 폴리이미드 공중합체에서는 참고예 1에 비하여 탄성율에 현저한 변화는 확인되지 않았다.
- [0120] 이상의 결과, 지환식 산 이무수물인 H-BPDA와 수산기를 갖는 디아민의 조합이 유효한 것이 확인되었다.
- [0121] 표 2에 나타낸 바와 같이 실시예 1의 조성에, 디아민으로서 추가로 SO₂-HOAB를 더한 실시예 2의 폴리이미드 공중합체 및 TFMB를 더한 실시예 3의 폴리이미드 공중합체도, 전광선투과율이 90%를 넘는 우수한 투명성과 참고예 1보다 40% 이상 높은 탄성율을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 또한, TFMB를 더한 실시예 3의 폴리이미드 공중합체는 과단강도 및 신장도가 큰 폭으로 향상되기 때문에, 폴리이미드 공중합체의 막질의 향상이 기대된다.
- [0122] 또한, 실시예 1의 조성에, 디아민으로서 추가로 FDA를 더한 실시예 4의 폴리이미드 공중합체는 전광선투과율 및 탄성율이 실시예 1의 폴리이미드 공중합체보다 저하되나, 과단강도가 큰 폭으로 향상됨이 확인되었다.
- [0123] 산 이무수물로서 H-BPDA에 방향족의 ODPA를 더하고, 디아민으로서 SO₂-HOAB에 FDA를 더한 실시예 5에서는 투명성 및 탄성율은 실시예 1보다 저하되나, 유리전이온도와 과단강도가 큰 폭으로 향상됨이 확인되었다.
- [0124] 이상과 같이, 본 발명의 폴리이미드 공중합체는 제3성분, 제4성분을 첨가함으로써, 우수한 용매 용해성 및 투명성, 그리고 높은 탄성율을 유지하면서도 각종 특성을 제어할 수 있다. 이 때문에, 폴리이미드 공중합체가 사용되는 용도에 따라 최적의 재료설계가 가능할 것으로 생각된다.