



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0077480
(43) 공개일자 2016년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0187159
(22) 출원일자 2014년12월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 효성
서울특별시 마포구 마포대로 119 (공덕동)
(72) 발명자
옥영진
경남 창원시 마산회원구 회성남1길 17, 203호 (회성동, 다임아크로빌)
(74) 대리인
김학제, 문혜정

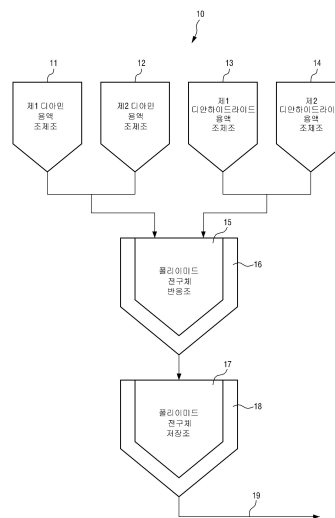
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 폴리이미드 전구체 용액의 연속제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리이미드 필름

(57) 요약

본 발명은 중합 용매에 용해된 디안하이드라이드(dianhydride) 및 디아민(diamine) 모노머를 동일한 몰비로 연속적으로 반응기에 투입하여 폴리이미드 전구체 용액을 연속제조하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 의하면, 원료로 사용되는 디안하이드라이드와 디아민을 균일하게 투입하는 것이 가능하여 당량비 조절이 용이하다. 또한, 일정한 물성을 가지는 폴리아믹산을 제조할 수 있어 후공정의 작업성이 우수하고 필름 제조시 제품의 기계적 물성 향상 및 고품질을 확보할 수 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

디아민 용액 조제조 내의 중합 용매에 디아민 화합물을 용해하여 10 내지 20wt%로 용해된 디아민 용액을 제조하는 단계;

디안하이드라이드 용액 조제조 내의 중합 용매에 디안하이드라이드 화합물을 용해하여 10 내지 20wt%로 용해된 디안하이드라이드 용액을 제조하는 단계;

상기 디아민 용액 및 디안하이드라이드 용액을 반응조에 2 L/min 내지 3 L/min 의 유량으로 투입하고 교반시켜 폴리아믹산을 제조하는 단계;

상기 폴리아믹산을 저장조로 이송하는 단계; 및

상기 폴리아믹산을 상기 저장조로부터 배출시키는 단계를 포함하되, 상기 폴리아믹산을 저장조로 이송하는 단계가 완료되면, 10 내지 20wt%의 디아민 용액 및 10 내지 20wt%의 디안하이드라이드 용액을 상기 반응조에 투입하고 교반시켜 폴리아믹산을 제조하는 단계 및 제조된 폴리아믹산을 상기 저장조로 이송하는 단계가 연속적으로 반복되어 상기 저장조 하부의 유량이 일정하게 유지되는 것을 특징으로 하는 폴리에이미드 전구체 용액의 연속제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반응조 외부의 냉각 재킷(cooling jacket)에 냉각수를 흘려주어 반응조 내부의 온도를 5 내지 15℃로 유지하는 것을 특징으로 하는 폴리에이미드 전구체 용액의 연속제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 디아민 용액과 상기 디안하이드라이드 용액은 1:1 내지 1:1.02 의 몰비로 반응하는 것을 특징으로 하는 폴리에이미드 전구체 용액의 연속제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 저장조 하부의 유량은 2 L/min 내지 3 L/min로 유지되는 것을 특징으로 하는 폴리에이미드 전구체 용액의 연속제조방법.

청구항 5

제 1항에 의하여 제조된 폴리에이미드 전구체 용액을 가열하여 최종 생성물을 형성하는 이미드화 단계를 포함하는 폴리에이미드 제조방법.

청구항 6

제 5항에 의한 제조방법으로 제조된 폴리에이미드.

청구항 7

제 6항에 의한 폴리이미드를 이용하여 제조한 폴리이미드 필름.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 폴리이미드 전구체 용액의 연속제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리이미드 필름에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 모노머 2종의 혼합 용액을 중합 반응조에 연속적으로 투입하여 당량비 조절이 용이하고 균일한 물성을 가지는 폴리이미드 전구체 용액의 연속제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 전방향족 폴리이미드는 내열성이 매우 우수한 중합물로서, 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 용액 중합하여 폴리아믹산 유도체를 제조한 후, 고온에서 폐환 탈수시켜 이미드화하여 제조되는 고내열 수지를 일컫는다. 폴리이미드는 내열성, 내화학적, 기계적 물성, 전기적 특성 및 치수 안정성 등에 우수한 특성을 가지고 있어, 항공/우주분야, 회로기판, 액정배향막 등의 전기/전자재료에 광범위한 분야에 사용되고 있다.
- [0003] 폴리이미드는 대부분의 용매에 용해되지 않으며, 높은 온도에서도 용융되지 않는 불용 및/또는 불용의 특성을 가진다. 이러한 특성으로 인하여 용매에 용해된 상태인 폴리아믹산의 형태로 제조된 후, 별도의 이미드화 공정을 거쳐서 폴리이미드로 제조된다. 일반적으로 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산은 극성용매하에 디안하이드라이드(dianhydride)와 디아민(diamine)을 동일한 몰비로 투입하여 제조한다.
- [0004] 이러한 폴리이미드를 제조하기 위하여 방향족 디안하이드라이드 성분으로서 피로멜리트산디안하이드라이드(PMDA) 또는 비페닐테트라카복실산디안하이드라이드(BPDA) 등을 사용하고 있고, 방향족 디아민 성분으로서는 옥시디아닐린(ODA), p-페닐렌 디아민(p-PDA), m-페닐렌 디아민(m-PDA), 메틸렌디아닐린(MDA), 비스아미노페닐헥사플루오로프로판(HFDA) 등을 사용하고 있다.
- [0005] 폴리이미드의 물성은 분자량에 의해서 결정되는데, 높은 분자량을 얻기 위해서는 투입되는 디안하이드라이드와 디아민의 당량비가 중요하다. 국내공개특허 제2014-0118386호 및 제2014-0112062호에는 극성 용매에 디아민을 용해한 후, 디안하이드라이드를 투입하여 배치식으로 제조하는 방식에 대하여 개시되어 있다. 이러한 배치식 제조의 경우, 매회 투입시 투입량의 편차로 인하여 당량비가 변화하기 때문에 균일한 중합물의 제조가 어렵고, 배치간 물성차이로 인해 필름을 제조하는 등의 후공정의 작업성 또한 저하된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 하나의 목적은 일정량의 디안하이드라이드와 디아민의 투입이 가능하여 당량비 조절이 용이하고 균일한 물성을 가지는 폴리이미드 전구체 용액의 연속제조방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 다른 목적은 기계적 물성이 향상되고 제품의 품질 균일성이 우수하며, 후공정성이 우수한 폴리이미드 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 하나의 양상은, 디아민 용액 조제조 내의 중합 용매에 디아민 화합물을 용해하여 10 내지 20wt%로 용해된 디아민 용액을 제조하는 단계;

- [0009] 디안하이드라이드 용액 조제조 내의 중합 용매에 디안하이드라이드 화합물을 용해하여 10 내지 20wt%로 용해된 디안하이드라이드 용액을 제조하는 단계;
- [0010] 상기 디아민 용액 및 디안하이드라이드 용액을 반응조에 2 L/min 내지 3 L/min 의 유량으로 투입하고 교반시켜 폴리아믹산을 제조하는 단계;
- [0011] 상기 폴리아믹산을 저장조로 이송하는 단계; 및
- [0012] 상기 폴리아믹산을 상기 저장조로부터 배출시키는 단계를 포함하되, 상기 폴리아믹산을 저장조로 이송하는 단계가 완료되면, 10 내지 20wt%의 디아민 용액 및 10 내지 20wt%의 디안하이드라이드 용액을 상기 반응조에 투입하고 교반시켜 폴리아믹산을 제조하는 단계 및 제조된 폴리아믹산을 상기 저장조로 이송하는 단계가 연속적으로 반복되어 상기 저장조 하부의 유량이 일정하게 유지되는 것을 특징으로 하는 폴리에미드 전구체 용액의 연속제조방법에 관한 것이다.
- [0013] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 양상은 상기 폴리에미드 전구체 용액의 연속제조방법에 의해 제조된 폴리에미드 전구체를 이용한 폴리에미드 필름에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 의한 폴리에미드 전구체 용액의 연속제조방법에 의하면, 원료로 사용되는 디안하이드라이드와 디아민을 균일하게 투입하는 것이 가능하여 당량비 조절이 용이하다. 또한, 일정한 물성을 가지는 폴리아믹산을 제조할 수 있어 후공정의 작업성이 우수하고 필름 제조시 제품의 기계적 물성 향상 및 고품질을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 실시예에 의한 폴리에미드 전구체 용액을 제조하기 위한 연속식 반응기의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하에서 본 발명에 의한 폴리에미드 전구체 용액의 제조방법에 대하여 실시예 및 첨부 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.
- [0017] 본 발명은 중합 용매에 용해된 디안하이드라이드(dianhydride) 및 디아민(diamine) 모노머를 동일한 물비로 연속적으로 반응기에 투입하여 폴리에미드 전구체 용액을 연속식으로 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0018] 도 1은 본 발명의 실시예에 의한 폴리에미드 전구체 용액을 제조하기 위한 연속식 반응기(10)의 개략도이다. 도 1을 참조하면, 연속적으로 폴리에미드 전구체 용액을 제조하기 위하여 먼저 제1 디아민 용액 조제조(11) 내의 중합 용매에 디아민 화합물을 용해하여 10 내지 20wt%로 용해된 디아민 용액을 제조한다. 또한, 제1 디안하이드라이드 용액 조제조(13) 내의 중합 용매에 디안하이드라이드 화합물을 용해하여 10 내지 20wt%로 용해된 디안하이드라이드 용액을 제조한다. 제조된 각각의 디아민 용액 및 디안하이드라이드 용액을 상기 제1 디아민 용액 조제조(11)와 제1 디안하이드라이드 용액 조제조(13)의 하부에 연결된 폴리에미드 전구체 반응조(15)에 투입하고 교반시켜 폴리에미드 전구체인 폴리아믹산을 제조한다. 2종의 모노머를 폴리에미드 전구체 반응조(15)에 연속적으로 투입하기 위해서는 중합 용매에 각각의 모노머를 10 내지 20wt%의 일정한 농도로 용해한 후 디아민 용액 및 디안하이드라이드 용액을 정량 투입하여야 한다. 각각의 모노머를 폴리에미드 전구체 반응조(15)에 연속적으로 정량으로 공급하기 위해서 정량펌프를 이용한다. 또한, 폴리에미드 전구체 반응조(15) 내에서 2종의 모노머를 균일하게 혼합하기 위해서 라인믹서(미도시)를 도입하는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 디아민 용액 및 디안하이드라이드 용액을 폴리에미드 전구체 반응조(15)에 투입하는 유량은 제조하는 폴리에미드 전구체인 폴리아믹산의 목표 물성에 맞게 당량비를 고려하여 조절하여야 한다. 바람직하게는 상기 디아

민 용액 및 디안하이드라이드 용액을 폴리이미드 전구체 반응조(15)에 투입하는 유량은 2 L/min 내지 3 L/min이다. 상기 유량이 2 L/min 미만이거나 3 L/min를 초과하는 경우 공정단계를 제어하기 어려울 뿐 아니라 균일한 물성을 갖는 폴리이미드 전구체를 확보하기 어렵다.

[0020] 한편, 폴리이미드 전구체 반응조(15) 내부는 질소로 치환되어 반응물이 내부에서 산화되는 것을 방지한다. 또한, 폴리이미드 전구체 반응조(15) 외부의 냉각 재킷(cooling jacket)(16)에 냉각수를 흘려주어 폴리이미드 전구체 반응조(15) 내부의 온도를 10 내지 20℃로 일정하게 유지시킨다.

[0021] 이어서, 제조된 폴리아믹산을 폴리이미드 전구체 저장조(17)로 이송한다. 폴리이미드 전구체 저장조(17)로의 이송이 완료되면, 제2 디아민 용액 조제조(12) 내의 중합 용매에 디아민 화합물을 용해하여 10 내지 20wt%로 용해된 디아민 용액 및 제2 디안하이드라이드 용액 조제조(14) 내의 중합 용매에 디안하이드라이드 화합물을 용해하여 10 내지 20wt%로 용해된 디안하이드라이드 용액을 다시 폴리이미드 전구체 반응조(15)에 투입하고 교반시켜 폴리아믹산을 제조하는 과정을 연속적으로 반복한다. 제조된 폴리아믹산은 폴리이미드 전구체 저장조(17)로 연속적으로 이송되고, 최종적으로 저장조 하부에 설치된 이송라인(19)을 통해 배출된다.

[0022] 또한, 폴리이미드 전구체 저장조(17)로의 이송이 완료되면, 제1 디아민 용액 조제조(11) 내의 중합 용매에 디아민 화합물을 용해하여 10 내지 20wt%로 용해된 디아민 용액 및 제1 디안하이드라이드 용액 조제조(13) 내의 중합 용매에 디안하이드라이드 화합물을 용해하여 10 내지 20wt%로 용해된 디안하이드라이드 용액을 다시 폴리이미드 전구체 반응조(15)에 투입하고 교반시켜 폴리아믹산을 제조하는 과정을 연속적으로 반복한다. 제조된 폴리아믹산은 폴리이미드 전구체 저장조(17)로 연속적으로 이송되고, 최종적으로 저장조 하부에 설치된 이송라인(19)을 통해 배출된다.

[0023] 폴리이미드 전구체 저장조(17)는 내부가 질소로 치환되어 제조된 폴리아믹산이 산화되는 것을 방지한다. 또한, 폴리이미드 전구체 저장조(17) 외부의 냉각 재킷(18)에 냉각수를 흘려주어 폴리이미드 전구체 저장조(17) 내부의 온도를 5 내지 15℃로 일정하게 유지시킨다.

[0024] 이와 같이 본 발명에 의하면, 폴리이미드 전구체 반응조(15)에서 제조된 폴리아믹산을 폴리이미드 전구체 저장조(17)로 연속적으로 이송시켜 폴리이미드 전구체 저장조(17) 하부의 유량을 일정하게 유지할 수 있다.

[0025] 상기 디안하이드라이드 화합물의 구체적인 예로는, 4-4-(2,2,2-트리플루오로-1-페닐에틸리덴)디프탈릭 안하이드라이드(3FDAh), 피로멜리틱디안하이드라이드(PMDA), 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실릭 디안하이드라이드(BPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실릭 디안하이드라이드(TDA), 4,4'-옥시다이프탈릭 안하이드라이드(ODPA), 2,2'-bis-(3,4-디카복실페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA), 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실릭 디안하이드라이드(CBDA) 및 사이클로헥산 디안하이드라이드(CHDA) 등이 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0026] 상기 디아민 화합물의 구체적인 예로는, 1,1-비스(4-아미노페닐)-1-페닐-2,2,3-트리플루오로에탄, 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(TFDB), p-페닐렌디아민(p-PDA), m-페닐렌디아민(m-PDA), 비스(3-아미노페닐)설폰(3-DDS), 비스(4-아미노페닐)설폰(4-DDS), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-ODA), 3,3'-옥시디아닐린(3,3'-ODA), 2,2-비스(4-[4-아미노페녹시]-페닐)프로판(6HMDA), 비스 아미노 페녹시 페닐 헥사플루오로프로판(DBOH), 사이클로헥산디아민(1,4-CHDA) 및 2,2-비스(4-[3-아미노페녹시]페닐)설폰(DBSDA) 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 상기 디아민 화합물 및 디안하이드라이드 화합물은 중합 용매에 용해된다. 상기 중합 용매는 당업계에 공지된 것을 제한없이 사용할 수 있으나, 바람직하게는, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논(1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone; DMI), N-메틸피롤리디논(Nmethylpyrrolidinone; NMP), N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide; DMAc), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran; THF), N,N-디메틸포름아미드(N,Ndimethylformamide; DMF), 디메틸설포사이드(dimethylsulfoxide; DMSO), 시클로헥산(cyclohexane) 및 아세토니트릴(acetonitrile)로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0028] 본 발명에 의하면, 제조된 폴리이미드 전구체 용액 내에서 디안하이드라이드 용액 및 디아민 용액의 농도가 각

각 10 내지 20wt%인 것이 바람직하다. 상기 디안하이드라이드 용액 및/또는 디아민 용액의 농도가 10wt% 미만인 경우 제조되는 폴리이미드 전구체의 분자량이 낮아지고, 20wt%를 초과하는 경우 전구체의 점도가 너무 높아져 교반이 불가능해질 수 있고 후공정 진행이 어렵다.

[0029] 상기 디아민 용액과 상기 디안하이드라이드 용액이 폴리이미드 전구체 반응조(15)에 투입되는 것이 완료되면 계속하여 일정한 농도로 용액을 제조하여야 한다. 이 때, 폴리이미드 전구체 반응조(15) 내에서의 반응은 10 내지 20℃에서 2 내지 12시간 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 10℃에서 약 4시간 동안 수행될 수 있다. 상기 온도 및 시간에서 반응이 적절히 수행되며, 상기보다 긴 시간 동안 반응시키는 경우 제조되는 폴리이미드 전구체의 분자량이 낮아지고 반응 효율은 상승하지 않으면서 반응시간만 길어져 생산효율이 저하될 수 있다. 또한, 반응 온도가 상기 범위를 벗어나는 경우 제조된 폴리이미드 전구체가 분해될 수 있다.

[0030] 또한, 반응시간에 따라 폴리이미드 전구체 저장조(17) 하부의 유량을 조절하여 일정한 유속을 가지도록 한다. 폴리이미드 전구체 저장조(17) 하부에는 저장조 하부 이송 라인(19)이 연결되는데, 제조된 폴리이미드 전구체 저장조(17)에서 저장조 하부 이송 라인(19)을 따라 이송되는 유량은 2 L/min 내지 3 L/min인 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나는 경우 폴리이미드 전구체 저장조(17) 하부의 유속이 불균일해진다.

[0031] 상기 디아민 용액과 상기 디안하이드라이드 용액은 1:1 내지 1:1.02의 몰비로 반응시킬 수 있으며, 바람직하게는 1:1.01의 몰비로 반응시킬 수 있다. 상기 디아민 용액과 상기 디안하이드라이드 용액의 몰비가 1:1 미만이면 분자량이 작아지고 내열성이 저하될 수 있으며, 1:1.02를 초과하면 원하는 분자량의 폴리머를 얻을 수 없고 폴리머의 기계적 물성이 저하될 수 있으며, 점도가 낮아져 코팅 및 가공 프로세스가 어려워질 수 있다.

[0032] 상기 디아민 용액과 상기 디안하이드라이드 용액은 단독의 모노머가 사용되거나 2종 이상의 모노머를 혼합하여 사용할 수 있다.

[0033] 이미드화 단계는 전구체 용액에 촉매를 가하거나 가열하여 최종 생성물인 폴리이미드를 생성하는 단계이다. 이미드화는 상기 전구체 용액에 이미드화 촉매를 투입하여 화학적 이미드화를 진행시켜 행할 수 있다. 상기 이미드화 촉매는 당업계에 공지된 것을 제한없이 사용할 수 있으며, 구체적으로는 아세트산 무수물같은 산무수물, 이소퀴놀린, β-피콜린, 피리딘, 아졸, 포스핀, 말로노나이트릴, 2,6-디메틸피페리딘, 트리에틸아민, N,N,N'-테트라메틸에틸렌디아민, 트리페닐포스핀, 4-디메틸아미노피리딘, 트리프로필아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸벤질아민, 1,2,4-트리아졸 및 트리아이소부틸아민 등을 사용할 수 있다.

[0034] 상기 이미드화는 화학적 이미드화와 열적 이미드화를 병용하여 진행할 수 있다. 구체적으로는, 상기 전구체 용액에 탈수제 및 이미드화 촉매를 투입하고 가열하여 탈수제 및 이미드화 촉매를 활성화함으로써 부분적으로 이미드화시킬 수 있다. 상기 이미드화는 50 내지 400℃에서 진행할 수 있으며, 200 내지 400℃에서 30분이상 가열하여 90%이상 이미드화시킬 수 있다.

[0035] 상기 이미드화 촉매는 상기 전구체 용액에 대하여 1:1 이상의 몰비로 첨가할 수 있으며, 바람직하게는 1:3 이상의 몰비로 첨가할 수 있다. 상기 이미드화 촉매가 전구체 용액보다 과량의 몰로 첨가되어야 탈수반응을 효과적으로 유도하여 이미드화가 원활히 잘 진행될 수 있으며, 보다 낮은 온도에서 이미드화를 진행할 수 있게 하여 고온에서의 장시간 반응으로 인한 열안정성 저하를 막을 수 있다.

[0036] 본 발명은 또한, 상기 폴리이미드 전구체 용액의 제조 방법에 의해 제조된 폴리이미드 전구체 용액을 이용한 폴리이미드 필름을 제공한다.

[0037] 상기 폴리이미드 필름은 당업계에 공지된 통상의 방법으로 제조될 수 있다. 상기 폴리이미드 필름은 본 발명의 폴리이미드 제조시 형성된 전구체 용액으로부터 제조될 수 있다. 구체적으로는 상기 전구체 용액을 지지체 위에 캐스팅(casting)하고 이미드화하여 필름을 제조할 수 있다. 또한, 상기 캐스팅시 당업계에 공지된 첨가제 또는 충전제를 투입할 수 있다. 상기 이미드화는 열적 이미드화, 화학적 이미드화 또는 열적 이미드화와 화학적 이미드화를 병용할 수 있다. 구체적으로는, 전구체 용액에 탈수제 및 이미드화 촉매를 투입하고 캐스팅한 후, 상온 내지 150℃에서 1 내지 12시간동안 가열하여 이미드화하여 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다. 이 때, 상기 전

구체 용액은 부분적으로 이미드화가 진행되어 고형분을 포함할 수 있으며, 상기 고형분 함량은 전체 전구체 용액에 대하여 5 내지 30 중량%인 것이 바람직하다. 또한, 상기 전구체 용액을 지지체위에 캐스팅한 후 40 내지 400 °C의 온도에서 서서히 승온시키면서 1 분 내지 4 시간동안 가열하여 열적 이미드화할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 폴리이미드 필름은 상기 전구체 용액을 중합용매보다 극성이 낮은 물, 메탄올 또는 에틸에테르등의 용매에 넣고 침전시켜 고형분을 얻고 이를 다시 용매에 녹여 지지체위에 캐스팅하고 이미드화시켜 제조할 수 있다. 상기 용매는 당업계에 공지된 것이 제한 없이 사용될 수 있으며, 구체적으로는, 1,3-디 메틸-2-이미다졸리 디논, N-메틸피롤리디논, N,N-디메틸아세트아미드, 테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, 시클로헥산 및 아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0039] 상기 폴리이미드 필름 제조 방법은 일정 장력하에서 150 ~ 450 °C의 온도로 1 내지 30분 동안 열처리하는 열처리 단계를 더 포함할 수 있다. 열적 이미드화를 거치는 경우 제막 공정중에 발생하는 열적 히스토리는 최종 이미드 제품의 열적 안정성을 저하시킬 수 있으므로 상기 열처리 과정을 통해 이러한 열적 히스토리를 제거할 수 있다.

[0040] 이하, 본 발명을 하기에서 구체적인 실시예를 참조하여 상세하게 설명한다. 제시된 실시예는 단지 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 청구범위를 제한하는 것은 아니다.

[0041] < 실시예 1: 연속식 폴리이미드 전구체 용액 제조 >

[0042] 제1 디아민 용액 조제조(11)에 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 100 kg을 채우고 옥시디아닐린(oxydianiline) 16.89kg을 20°C에서 용해하여 제1 디아민 용액을 제조하였다.

[0043] 제1 디안하이드라이드 용액 조제조(13)에 디메틸아세트아미드에 100kg을 채우고 피로멜리틱디안하이드라이드(pyromellitic dianhydride, PMA) 18.40kg을 20°C에서 용해하여 제1 디안하이드라이드 용액을 제조하였다. 제1 디아민 용액을 2.40 L/min 의 유량으로 폴리이미드 전구체 반응조(15)로 투입하고, 제1 디안하이드라이드 용액을 2.62 L/min 의 유량으로 폴리이미드 전구체 반응조(15)로 반응기 내부를 교반하면서 투입하였다. 반응물이 산화되는 것을 방지하기 위해 폴리이미드 전구체 반응조(15) 내부는 질소로 치환하였다. 또한, 반응기 내부의 온도를 반응기 외부 냉각 재킷(16) 내의 냉각수에 의해 10°C로 유지하면서 4시간 교반하여 15wt%의 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 제조된 폴리아믹산을 폴리이미드 전구체 저장조(17)로 이송하였다. 한편, 제2 디아민 용액 조제조(12)에 디메틸아세트아미드 100kg을 채우고 옥시디아닐린 16.89kg을 20°C에서 용해하여 제2 디아민 용액을 제조하였다. 제2 디안하이드라이드 용액 조제조(14)에 디메틸아세트아미드에 100kg을 채우고 피로멜리틱디안하이드라이드 18.40kg을 20°C에서 용해하여 제2 디안하이드라이드 용액을 제조하였다. 상기 폴리아믹산을 폴리이미드 전구체 저장조(17)로 이송하는 것이 완료되면, 제2 디아민 용액을 2.40 L/min 의 유량으로 폴리이미드 전구체 반응조(15)로 투입하고, 제2 디안하이드라이드 용액을 2.62 L/min 의 유량으로 폴리이미드 전구체 반응조(15)로 반응기 내부를 교반하면서 투입하였다. 반응물이 산화되는 것을 방지하기 위해 폴리이미드 전구체 반응조(15) 내부는 질소로 치환하였다. 또한, 반응기 내부의 온도를 반응기 외부 냉각 재킷(16) 내부의 냉각수에 의해 10°C로 유지하면서 4시간 교반하여 15wt%의 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 제조된 폴리아믹산을 폴리이미드 전구체 저장조(17)로 이송하고, 연속적으로 제조되는 폴리아믹산의 물성을 측정하여 하기 표1에 기재하였다.

[0044] < 실시예 2 내지 5: 연속식 폴리이미드 전구체 용액 제조 >

[0045] 상기 실시예 1에서 연속적으로 제조되는 폴리아믹산을 4시간 간격으로 4회 추가로 샘플링하여 매 4시간 간격마다 샘플링한 시료를 각각 실시예 2 내지 5로 하여 물성을 측정한 뒤 하기 표1에 기재하였다.

[0046] <비교예 1: 배치식 폴리이미드 전구체 용액 제조 >

[0047] 배치식 반응기 내부에 디메틸아세트아미드 200kg을 채우고 20°C에서 옥시디아닐린을 16.89kg 을 고체상태로 투입하고 30분간 교반하여 완전히 용해시켰다. 계속하여 반응기의 교반 상태를 유지하면서 고체상태의 피로멜리틱디안하이드라이드 18.40kg을 서서히 투입하면서 교반하였다. 반응물이 산화되는 것을 방지하기 위해 배치식 반응기 내부는 질소로 치환하였다. 반응기 외부 냉각 재킷 내부에 흐르는 냉각수에 의해 반응기 내부의 온도를

10℃로 유지하면서 4시간 교반하여 15wt%의 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 이와 같은 과정을 5번 반복 수행하여 각각 비교예 1 내지 5로 정하고, 비교예 1 내지 5에 의해 제조된 폴리아미드 전구체 용액의 배치간 물성을 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

구분	점도	IV	고형분 함량(%)
실시예1	2,512	1.796	15.001
실시예2	2,507	1.792	15.003
실시예3	2,514	1.797	14.998
실시예4	2,502	1.790	14.999
실시예5	2,498	1.789	15.002
물성차이	14	0.007	0.005
비교예1	2,542	1.805	14.988
비교예2	2,488	1.785	15.059
비교예3	2,465	1.778	15.016
비교예4	2,510	1.795	14.992
비교예5	2,494	1.787	15.034
물성차이	77	0.027	0.071

상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 5에 의한 폴리아미드 전구체 용액의 연속제조방법의 경우 일정한 양의 디안하이드라이드와 디아민을 투입하는 것이 가능하여 당량비의 조절이 용이하고 이로 인해 물성이 균일한 폴리아믹산을 제조할 수 있다. 비교예 1 내지 5에 의한 배치식으로 폴리아미드 전구체를 생산하는 경우, 동일 조건을 적용하더라도 디안하이드라이드와 디아민의 투입량에 편차가 발생하여 당량비의 불균형으로 인해 배치간 물성 차이가 크게 발생한다.

이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상술한 실시예에 국한되는 것은 아니고, 본 발명의 취지 또는 범위를 벗어나지 않고 본 발명의 구조를 다양하게 변경하고 변형할 수 있다는 사실은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부한 특허청구범위 및 그와 균등한 범위로 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

- 10: 연속식 반응기
- 11: 제1 디아민 용액 조제조
- 12: 제2 디아민 용액 조제조
- 13: 제1 디안하이드라이드 용액 조제조
- 14: 제2 디안하이드라이드 용액 조제조
- 15: 폴리아미드 전구체 반응조
- 16, 18: 외부 냉각 재킷
- 17: 폴리아미드 전구체 저장조
- 19: 이송 라인

도면

도면1

