(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C07D 407/12

(11) 공개번호 10-2004-0015744
(43) 공개일자 2004년02월19일

(21) 출원번호 10-2003-7016584
(22) 출원일자 2003년12월18일
번역문 제출일자 2003년12월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/006443
(87) 국제공개번호 WO 2002/102756
(86) 국제출원출원일자 2002년06월12일
(87) 국제공개일자 2002년12월27일

(30) 우선권주장 10129335.6 2001년06월19일 독일(DE)

(71) 출원인 메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자 키르쉬 피르
독일 데-64342 제하임-유겐하임 베토벤링 28

타우게르베크 안드레아스
독일 데-64285 다름스타트 암 에를렌베르크 16아

뤼셈 게오르크
독일 데-64372 오버-람스타트 안 데어 린데 10

베이어 안드레아스
독일 데-63452 하나우 핸델슈트라세 26

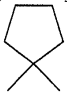
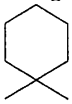
마이어 지클린데
독일 데-64409 메젤 홀츠호이제르가세 18

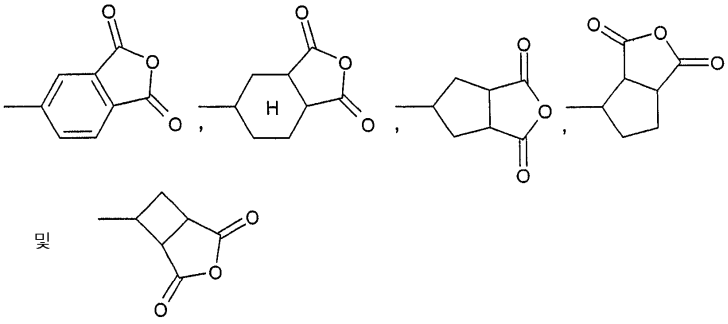
(74) 대리인 김창세
장성구

심사청구 : 없음

(54) ＣＦ２Ｏ 구조 성분을 포함하는 폴리이미드

요약

본 발명은 각각 할로겐, 시아노, 알킬, 플루오로알킬, 알콕시 및/또는 플루오로알콕시로 일치환 또는 다치환될 수 있는 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 2,6-나프틸렌, 2,7-나프틸렌, 1,4-사이클로헥실렌, 비사이클로펜틸렌, 비사이클로옥틸렌 및 쿠빌렌으로 구성된 군에서 선택된 2 내지 12개의 연쇄 사이클렌을 포함하는 쇄형 다환식 비스무수물에 관한 것이다. 상기 사이클렌은 단일 결합, -CF$_2$O-, -OCF$_2$-, -O-, -S-, -SO$_2$-, -CO-, -NH-, -(CH$_2$)$_{1-10}$-, -(CF$_2$)$_{1-10}$-, -CH(CH$_3$)-, -CH(CCl$_3$)-, -CH(CF$_3$)-, -C(CH$_3$)$_2$-, -C(CF$_3$)$_2$-, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CF-, -CH=CF-, -CF=CF-,  및  로 구성된 군에서 선택된 가교기에 의해 결합되며, 단 하나 이상의 가교기는 -CF$_2$O- 또는 -OCF$_2$-이다. 폴리사이클렌은



로 구성된 군에서 선택된 다양한 기로 양쪽 쇄 말단에서 종결된다.

명세서

기술분야

본 발명은 쇄형 다환식 비스무수물, 및 이 쇄형 다환식 비스무수물과 디아민의 중축합에 의해 수득될 수 있는 폴리이미드에 관한 것이다.

배경기술

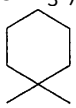
액정 표시장치(LCD)는 그 중요성이 증가되고 있으며, 요즈음 다양한 분야에서 이미 적용되고 있다. 그 예로는 시계, 노트북 컴퓨터, TV 세트, 및 자동차의 계기 콘솔(console) 또는 항공기 조종실의 표시장치가 있다.

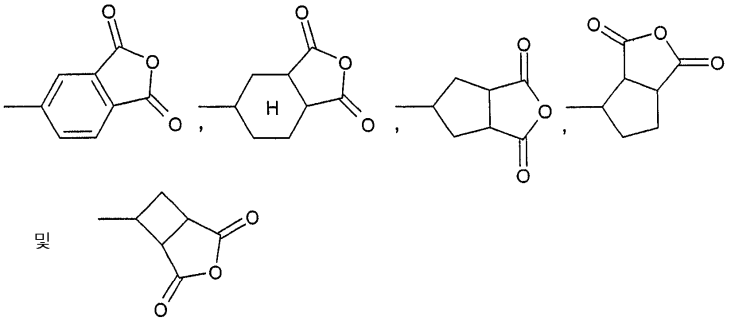
가장 간단한 형태로, 액정 표시장치는 반대 면을 갖는 액정 층, 액정 층의 각 면의 전극 세트, 및 각각의 전극 세트와 액정 층 사이의 중합체 정렬 층으로 구성된다. 액정 분자는 전극을 운반하는 두 물질, 예를 들어 유리판, 플라스틱 필름 또는 석영판의 내부 평면에 대하여 경사각으로 알려져 있는 특정 각으로 정렬된다. 이들 물질의 내부는 통상적으로 인듐-주석 산화물로 이루어진 투명 전극(전기 전도체)의 세트를 포함하는 피복물을 갖는다. 정렬 방법은 유기 중합체를 용액으로부터 2개의 인듐-주석 산화물-피복된 기판에 적용시킴으로써 수행된다. 용매를 제거 하고/제거하거나 중합체 층을 경화시킨 후, 통상적으로 직물을 사용하여 기판 표면을 특정 방향으로 마찰 또는 연마시킨다. 이렇게 마찰 또는 연마시켜 균일한 광학 방향을 형성할 수 있다. 2개의 기판은 연마된 후, 서로 70 내지 360 ° 로 비틀어지고, 적당한 간격판에 의해 유기 접착제를 사용하여 서로 연결되고, 광범위하게 다양한 액정 물질들의 혼합물로 충전된다. 이러한 제조 방법의 단계에서, 편광 필름을 외부 기판 표면에 적층시켜 적용하는 경우가 많다. 마지막으로, 2개의 기판을 전기적으로 결합한다.

폴리이미드로 제조된 필름이 요즈음 가장 널리 사용되는 정렬 필름이다. 폴리이미드 필름은 액정 표시장치에서 액정 분자의 정렬 및 경사각을 제어하는 역할을 한다. 이는 매우 얇으며, 두께가 일반적으로 100 내지 2000 Å 이다. 단일 방향으로의 정렬은 특별한 방직 물질로 연마함으로써 유도된다. 실제 경사각은 표면상에 중합체를 정렬하는 작용, 생성된 표면 에너지, 표면을 연마하는데 사용된 방직 물질의 유형 및 연마 동안 소비된 에너지로서 측정된다.

본 발명의 목적은 액정 표시장치에서 중합체 정렬 필름을 제조하는데 적합한 신규한 폴리이미드 물질을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

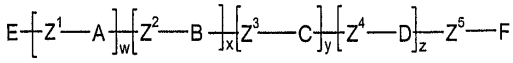
상기 목적은 각각 할로겐, 시아노, 알킬, 플루오로알킬, 알콕시 및/또는 플루오로알콕시로 일치환 또는 다치환될 수 있는 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 2,6-나프틸렌, 2,7-나프틸렌, 1,4-사이클로헥실렌, 비사이클로펜틸렌, 비사이클로옥틸렌 및 쿠빌렌으로 구성된 군에서 선택된 2 내지 12개의 쇄 환상 라디칼을 포함하는 쇄형 다환식 비스무수물에 의해 달성되고, 이때 상기 환상 라디칼은 단일 결합, -CF $_2$O-, -OCF $_2$-, -O-, -S-, -SO $_2$-, -CO-, -NH-, -(CH $_2$) $_{1-10}$-, -(CF $_2$) $_{1-10}$-, -CH(CH $_3$)-, -CH(CCl $_3$)-, -CH(CF $_3$)-, -C(CH $_3$) $_2$-, -C(CF $_3$) $_2$-, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-,  및  로 구성된 군에서 선택된 가교기에 의해 결합되고, 단 하나 이상의 가교기는 -CF $_2$O- 또는 -OCF $_2$-이며, 다환식 화합물은



로 구성된 군에서 선택된 다양한 기로 양쪽 쇄 말단에서 종결된다.

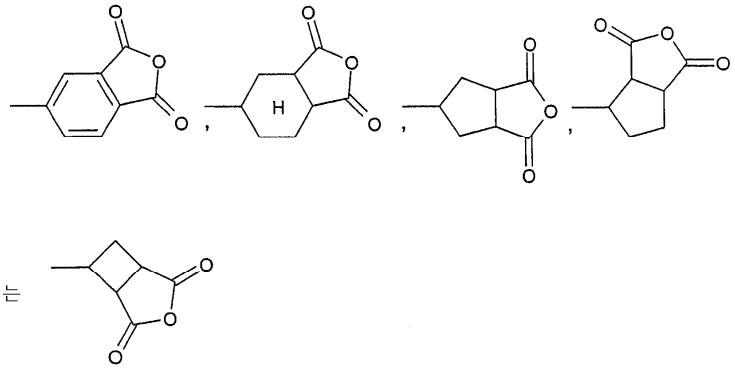
바람직한 쇄형 다환식 비스무수물은 하기 화학식 I의 화합물이다:

화학식 I



상기 식에서,

A, B, C 및 D는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 할로겐, 시아노, 알킬, 플루오로알킬, 알콕시 및/또는 플루오로알콕시로 일치환 또는 다치환될 수 있는 1,3-페닐 렌, 1,4-페닐렌, 2,6-나프틸렌, 2,7-나프틸렌 또는 1,4-사이클로헥실렌이고;



E 및 F는 동일하거나 상이할 수 있으며, 이고;

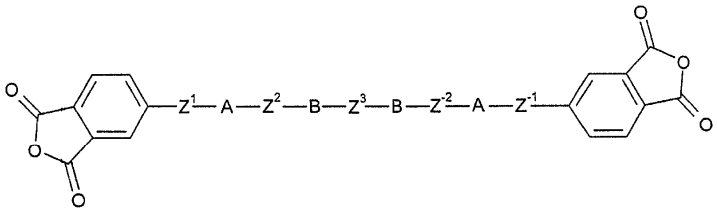
Z^1, Z^2, Z^3, Z^4 및 Z^5는 동일하거나 상이할 수 있으며, 단일 결합, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, -O-, -S-, $-SO_2-$, -CO-, -NH-, $-(CH_2)_{1-10}-$, $-(CF_2)_{1-10}-$, -CH(CH3)-, -CH(CCl3)-, -CH(CF3)-, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, 또는 이며, 단 기 Z^1 내지 Z^5의 하나 이상은 $-CF_2O-$ 또는 $-OCF_2-$이고;

w, x, y 및 z는 서로 독립적으로 0 또는 1이다.

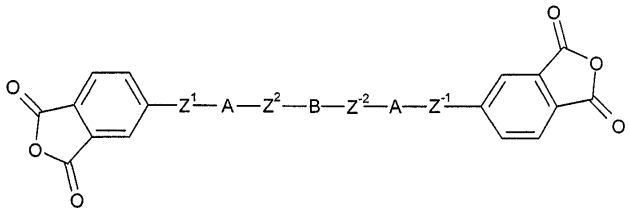
바람직한 기 Z는 단일 결합, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, -CO-, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, -O-, -S-, $-SO_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, 또는 이다.

특히 바람직한 쇄형 다환식 비스무수물은 하기 화학식 II 내지 V의 대칭 구조를 갖는 화합물이다:

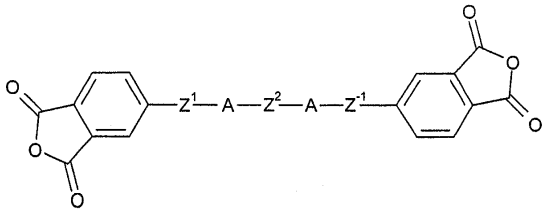
화학식 II



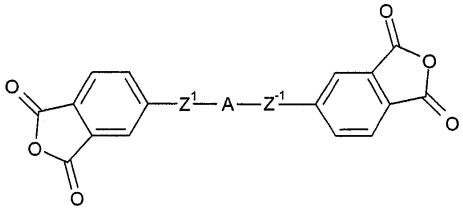
화학식 III



화학식 IV



화학식 V



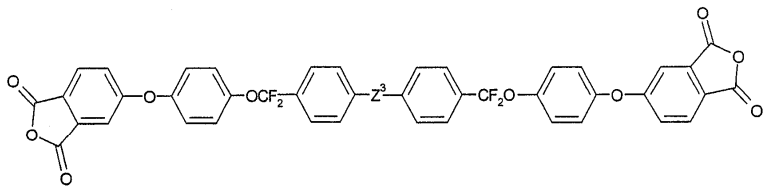
상기 식들에서,

A 및 B는 상기 정의된 바와 같고;

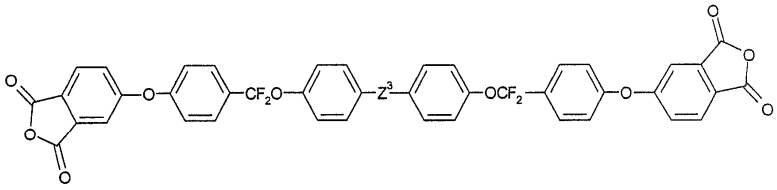
Z^{1}, Z^{-1}, Z^{2}, Z^{-2} 및 Z^{3} 은 Z^{1} 내지 Z^{5} 에 대하여 상기 정의된 바와 같으며, 단 Z^{1} 이 $-CF_2O-$ 인 경우 Z^{-1} 은 $-OCF_2-$ 이고, Z^{-1} 이 $-CF_2O-$ 인 경우 Z^{1} 은 $-OCF_2-$ 이고, Z^{2} 가 $-CF_2O-$ 인 경우 Z^{-2} 는 $-OCF_2-$ 이고, Z^{-2} 가 $-CF_2O-$ 인 경우 Z^{2} 는 $-OCF_2-$ 이고, Z^{1} 이 $-CF=CH-$ 인 경우 Z^{-1} 은 $-CH=CF-$ 이고, Z^{-1} 이 $-CF=CH-$ 인 경우 Z^{1} 은 $-CH=CF-$ 이고, Z^{2} 가 $-CF=CH-$ 인 경우 Z^{-2} 는 $-CH=CF-$ 이고, Z^{-2} 가 $-CF=CH-$ 인 경우 Z^{2} 는 $-CH=CF-$ 이고, 다른 모든 경우에서 Z^{-1} 은 Z^{1} 과 동일하고 Z^{-2} 는 Z^{2} 와 동일하다.

그 예로는 하기 화학식 IIa, IIb, IVa, IVb, Va, Vb 및 VI의 쇄형 다환식 비스무수물이 있다:

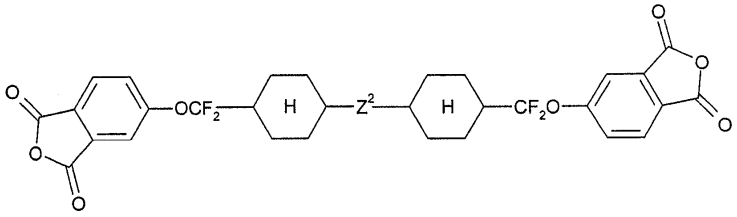
화학식 IIa



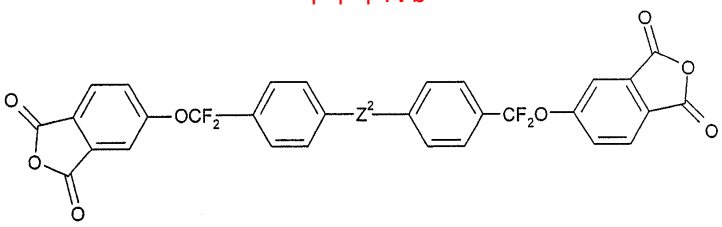
화학식 IIb



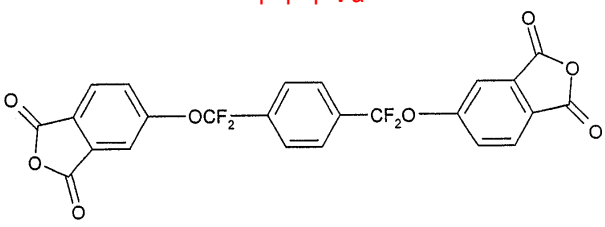
화학식 IVa



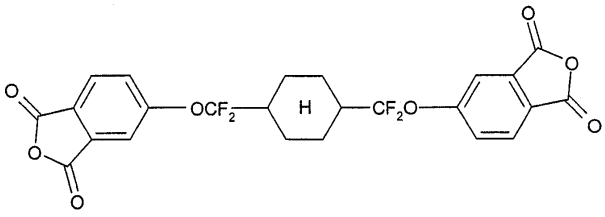
화학식 IVb



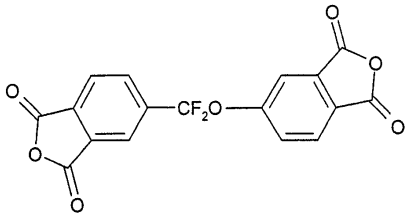
화학식 Va



화학식 Vb



화학식 VI



상기 식들에서,

Z^2 및 Z^3 은 상기 정의된 바와 같다.

매우 특히 바람직하게는 Z^3 이 단일 결합, -O- 또는 $-C(CF_3)_2-$인 화학식 IIa의 화합물; Z^3 이 단일 결합, -O- 또는 $-C(CF_3)_2-$인 화학식 IIb의 화합물; 및 Z^2 가 단일 결합, $-CH_2CH_2-$ 또는 $-CF_2CF_2-$인 화학식 IVa의 화합물이다.

하기 기술된 다양한 방법은 $-O-CF_2-$ 가교를 제조하는데 적합하다. 다른 방법으로, 본 발명에 따른 쇄형 다환식 비스무수물은 문헌[Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie[Methods of Organic Chemistry], Stuttgart, DE]에 기재된 바와 같이 원래 공지되어 있는 예비 유기 화학의 방법에 의해 수득될 수 있다.

하나의 방법으로, 방향족 할로겐화물을 그리냐르(Grignard) 화합물 또는 산화리튬화 화합물로 먼저 전환한 후, 이황화탄소를 사용하여 디티오카복실산으로 전환한다. 알칼리 금속 수소화물 및 요오드의 존재하에 페놀을 사용하여 디티오카복실산을 티오에스테르로 전환한다. 이어서, 불소화제를 사용하여 티오에스테르로부 터 원하는 $-O-CF_2-$ 가교를 형성한다.

다른 방법으로, 사이클로헥사논을 헥사메틸인산 트리아미드 및 디브로모디플루오로메탄과 먼저 반응시켜 디클루오로헥실리덴 유도체를 생성한다. 브롬을 후자에 먼저 첨가한 후, 브롬화수소를 제거함과 동시에 펜옥사이드와 반응시켜 에테르화함으로써 $-CF_2-O-$ 가교를 형성한다.

상기 방법들의 단점은 반응 속도가 낮고, 수율이 만족스럽지 못하며, 생성물의 후처리 및 정제가 복잡하다는 것이다.

바람직한 방법으로, 염기의 존재하에 비스(알킬티오)카베늄 염을 하나 이상의 하이드록실기 함유 화합물과 먼저 반응시키고, 불소화제 및 산화제를 사용하여 생성물을 후속적으로, 바람직하게는 동일 반응계에서 산화적 불소화를 수행하여 분자내에 하나 이상의 $-CF_2-O-$ 가교를 포함하는 화합물을 생성한다.

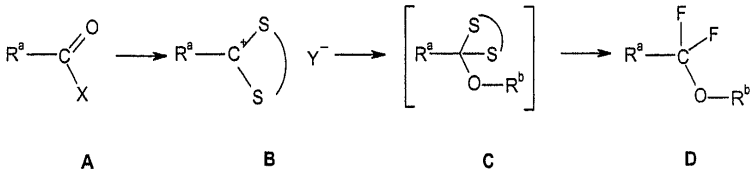
비스(알킬티오)카베늄 염은 상응하는 카복실산 염 또는 활성화 카복실산 유도체로부터 매우 간단하게 제조될 수 있다. 적당한 카복실산 유도체로는, 예를 들어 카복실산 할로겐화물, 카복실산 유사할로겐화물, 및 적당히 치환된 카복실산 설포네이트, 예를 들어 트리플루오로메탄설포네이트가 있다. 또한, 카복실산 무수물 및 알킬 또는 페닐 카복실레이트를 사용할 수도 있다. 이들 염을 맑은 형태의 반응 용액으로부터 침전시키고, 추가로 정제하지 않고 다음 단계에서 적용할 수 있다.

비스(알킬티오)카베늄 염을 하나 이상의 하이드록실기 함유 화합물과 반응시 켜 디티오오르토에스테르로 먼저 전환한다. 이 디티오오르토에스테르를 일반적으로 단리하지 않는 대신에 즉시 추가로 반응시킨다. $-CF_2-O-$ 기 함유 화합물을 생성하는 산화적 불소화는 매우 온화하고 약염기성 조건하에 일어나므로, 통상적인 방법과는 대조적으로 다양한 비보호된 작용기, 예를 들어 니트릴기와 상용가능하다. 추가의 이점으로, 라디칼의 입체 화학, 시스- 또는 트랜

스-사이클로헥실렌 라디칼이 반응물에서 유지되는 것으로 밝혀졌다. 주요 단계는 하기 반응식 1에 도시된다:

반응식 1

CF_2O 가교 함유 화합물의 제조



A B C D

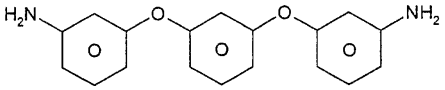
X가 예를 들어 -OH, 할로겐, 유사할로겐, 치환된 설포네이트, 무수물, 알콕시 또는 페녹시인 카복실산 유도체 A를 알킬티올과 반응시켜 비스(알킬티오)카베늄 염 B를 생성한다. 바람직하게는 디티올을 사용하여 환상 양이온을 형성한다. 따라서, 디티아닐륨 또는 디티올아닐륨 염을 형성하는 에탄디티올, 프로판디티올 및 1,2-벤젠디티올이 특히 적합하다. 후속적으로 염 B를 하이드록실 화합물 R^b-OH와 반응시켜 오르토에스테르 C를 생성한다. 오르토에스테르 C를 일반적으로 단리하는 대신에 산화하여 화합물 D로 직접 전환한다. 이러한 방법은 보편적으로 적용가능 하며, R^a 및 R^b는 제한되지는 않음을 의미한다. 따라서, R^a 및 R^b는 서로 독립적으로 예를 들어 알킬, 아릴, 사이클로알킬 또는 알케닐 라디칼일 수 있으며, 이들 라디칼은, 경우에 따라, 예를 들어 할로겐, 유사할로겐, 하이드록실기 또는 카보닐기로 차례로 치환될 수 있다.

최종 기술된 방법의 이점은 만족스러운 반응 속도로 양호한 수율을 얻을 수 있다는 것이다. 중간체 및 최종 생성물을 간단한 방법으로 정제할 수 있다.

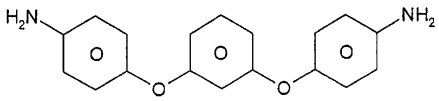
또한, 본 발명은 본 발명에 따른 쇄형 다환식 비스무수물, 및 경우에 따라 추가의 다환식 비스무수물과 디아민의 중축합에 의해 수득될 수 있는 $-CF_2O-$ 기를 포함하는 폴리이미드에 관한 것이다.

적당한 디아민으로는 하기 화학식 VII 내지 XXXVIa의 디아민이 있다:

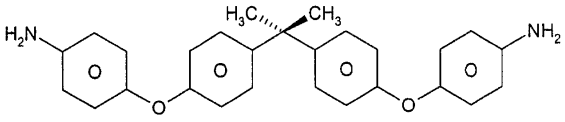
화학식 VII



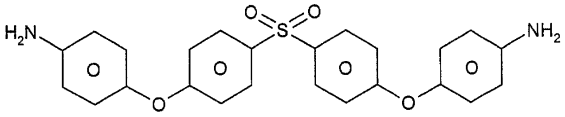
화학식 VIII



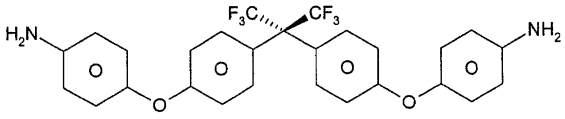
화학식 IX



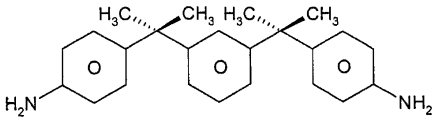
화학식 X



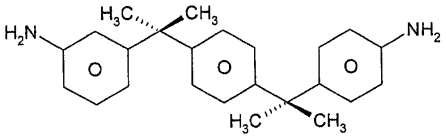
화학식 XI



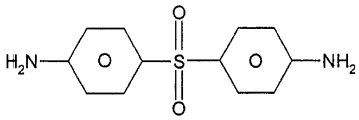
화학식 XII



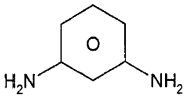
화학식 XIII



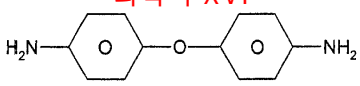
화학식 XIV



화학식 XV

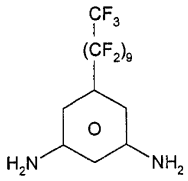


화학식 XVI

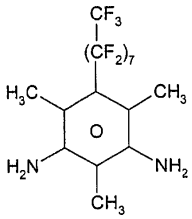


화학식 XVII

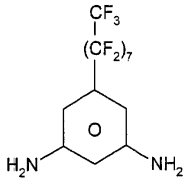
화학식 XVIII



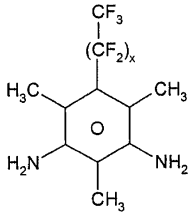
화학식 XIX



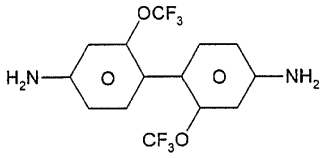
화학식 XX



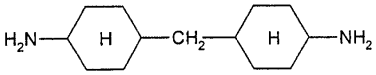
화학식 XXI



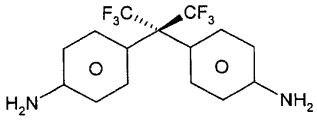
화학식 XXII



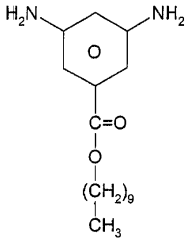
화학식 XXIII



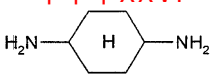
화학식 XXIV



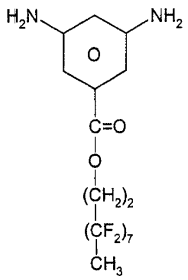
화학식 XXV



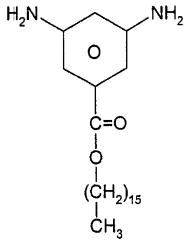
화학식 XXVI



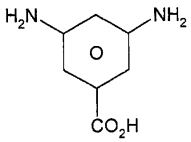
화학식 XXVII



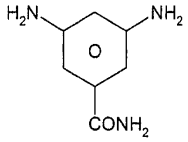
화학식 XXVIII



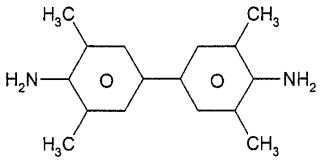
화학식 XXIX



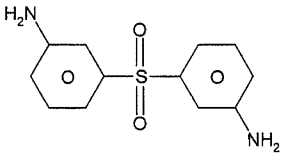
화학식 XXX



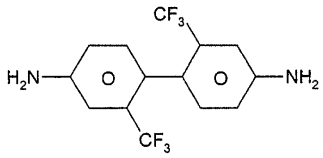
화학식 XXXI



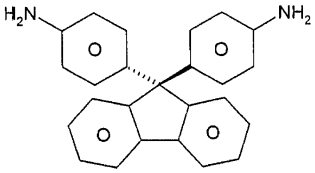
화학식 XXXII



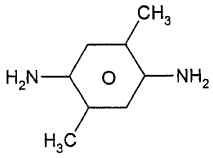
화학식 XXXIII



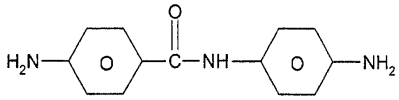
화학식 XXXIV



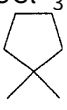
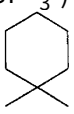
화학식 XXXVa



화학식 XXXVIa

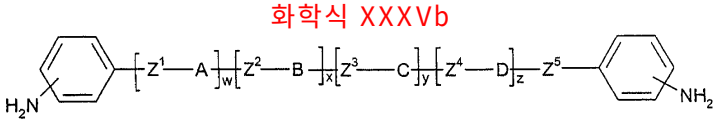


바람직한 디아민은 쇄 말단에서 -NH $_2$ 로 종결된 쇄형 다환식 디아민이다.

특히 바람직한 디아민은 각각 할로겐, 시아노, 알킬, 플루오로알킬, 알콕시 및/또는 플루오로알콕시로 일치환 또는 다치환될 수 있는 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 2,6-나프틸렌, 2,7-나프틸렌, 1,4-사이클로헥실렌, 비사이클로펜틸렌, 비사이클로옥틸렌 및 쿠빌렌으로 구성된 군에서 선택된 2 내지 12개의 쇄 환상 라디칼을 포함하며, 이때 상기 환상 라디칼은 단일 결합, -CF $_2$ O-, -OCF $_2$ -, -O-, -S-, -SO $_2$ -, -CO-, -NH-, -(CH $_2$) $_{1-10}$ -, -(CF $_2$) $_{1-10}$ -, -CH(CH $_3$)-, -CH(CCl $_3$)-, -CH(CF $_3$)-, -C(CH $_3$) $_2$ -, -C(CF $_3$) $_2$ -, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-,  및  로 구성된 군에서 선택된 가교기에 의해 결합된다.

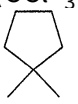
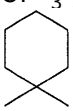
특정 디아민은 하기 화학식 XXXVb를 갖는다:

화학식 XXXVb



상기 식에서,

A, B, C 및 D는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 할로겐, 시아노, 알킬, 플루오 로알킬, 알콕시 및/또는 플루오로알콕시로 일치환 또는 다치환될 수 있는 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 2,6-나프틸렌, 2,7-나프틸렌, 1,4-사이클로헥실렌, 비사이클로펜틸렌, 비사이클로옥틸렌 또는 쿠빌렌이고;

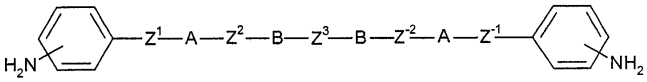
Z^1, Z^2, Z^3, Z^4 및 Z^5는 동일하거나 상이할 수 있으며, 단일 결합, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, -O-, -S-, $-SO_2-$, -CO-, -NH-, $-(CH_2)_{1-10}-$, $-(CF_2)_{1-10}-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH(CCl_3)-$, $-CH(CF_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-,  또는  이고;

$-NH_2$는 서로 독립적으로 3번 또는 4번 위치에서 결합되고;

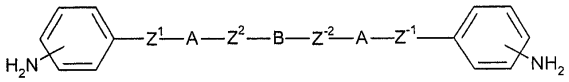
w, x, y 및 z는 서로 독립적으로 0 또는 1이다.

그 예로는 하기 화학식 XXXVIb, XXXVII, XXXVIII, XXXIX 및 XL의 디아민이 있다:

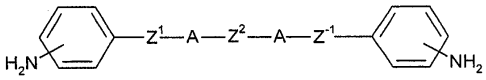
화학식 XXXVIb



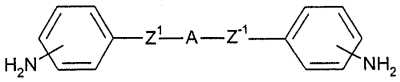
화학식 XXXVII



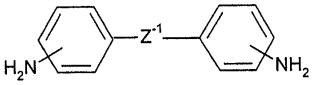
화학식 XXXVIII



화학식 XXXIX



화학식 XL



상기 식들에서,

A 및 B는 상기 정의된 바와 같고;

Z^{1}, Z^{-1}, Z^{2}, Z^{-2} 및 Z^{3} 은 Z^{1} 내지 Z^{5} 에 대하여 상기 정의된 바와 같으며, 단 Z^{1} 이 $-CF_2O-$인 경우 Z^{-1} 은 $-OCF_2-$이고, Z^{-1} 이 $-CF_2O-$인 경우 Z^{1} 은 $-OCF_2-$이고, Z^{2} 가 $-CF_2O-$인 경우 Z^{-2} 는 $-OCF_2-$이고, Z^{-2} 가 $-CF_2O-$인 경우 Z^{2} 는 $-OCF_2-$이고, Z^{1} 이 -CF=CH-인 경우 Z^{-1} 은 -CH=CF-이고, Z^{-1} 이 -CF=CH-인 경우 Z^{1} 은 -CH=CF-이고, Z^{2} 가 -CF=CH-인 경우 Z^{-2} 는 -CH=CF-이고, Z^{-2} 가 -CF=CH-인 경우 Z^{2} 는 -CH=CF-이고, 다른 모든 경우에서 Z^{-1} 은 Z^{1} 과 동일하고 Z^{-2} 는 Z^{2} 와 동일하고;

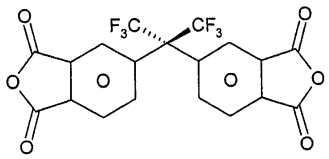
$-NH_2$ 는 서로 독립적으로 양쪽 쇄 말단의 3번 또는 4번 위치에서 일치하게 결합된다.

또한, 본 발명은 본 발명에 따른 쇄형 다환식 비스무수물 및/또는 추가의 다환식 비스무수물과, 쇄 말단에서 $-NH_2$ 로 종결되고 $-CF_2O-$ 및 $-OCF_2-$로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 가교기를 포함하는 쇄형 다환식 디아민의 중축합에 의해 수득될 수 있는 폴리이미드에 관한 것이다.

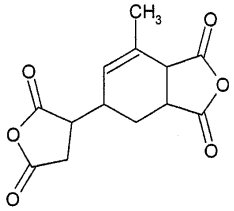
디아민은 디아민의 하나 이상의 가교기가 $-CF_2O-$ 또는 $-OCF_2-$인 경우 화학식 XXXVI 내지 XL의 디아민과 유사한 방법으로 제조될 수 있다.

적당한 추가의 비스무수물로는 하기 화학식 XLI 내지 LVIII의 화합물이 있다:

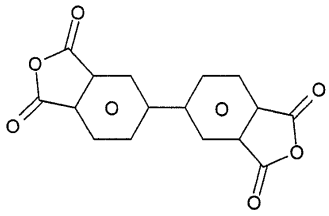
화학식 XLI



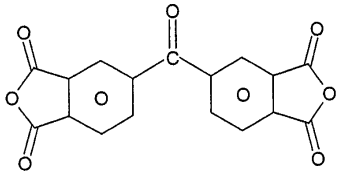
화학식 XLII



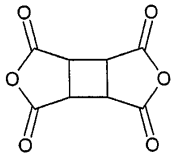
화학식 XLIII



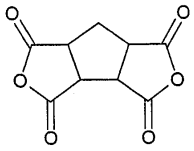
화학식 XLIV



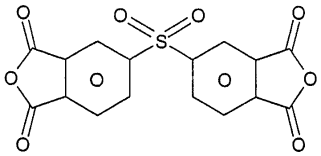
화학식 XLV



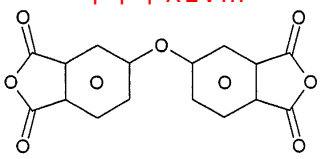
화학식 XLVI



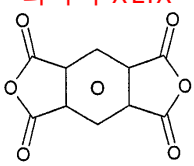
화학식 XLVII



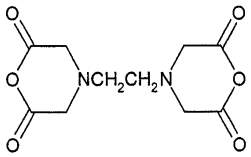
화학식 XLVIII



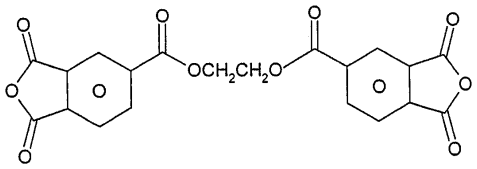
화학식 XLIX



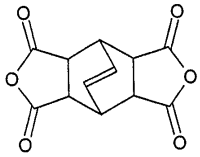
화학식 L



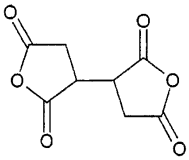
화학식 LI



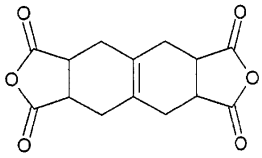
화학식 LII



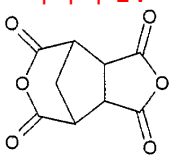
화학식 LIII



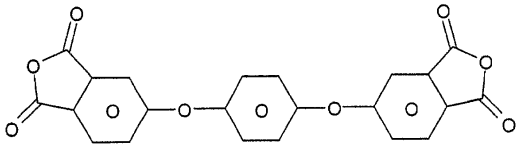
화학식 LIV



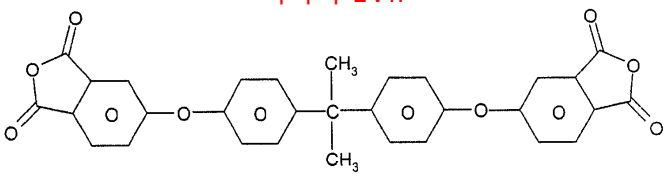
화학식 LV



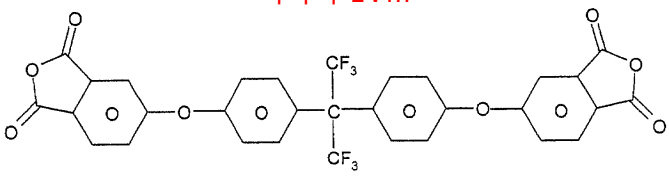
화학식 LVI



화학식 LVII



화학식 LVIII



상기 단량체들은 비교적 고분자량임에도 불구하고 통상적인 유기 용매 중에서도 용해도가 매우 우수하다. 반복 단위의 크기로 인해, 상대적인 결합 위치(이미드 결합) 수가 감소한다. 이러한 결합 위치는 중합체에 대한 이온성 불순물의 결합에 기여함으로써, 예를 들어 전기 저항을 감소시켜 전자 부품의 성분으로서 중합체의 유용성을 부여할 수 있다. 따라서, 분자량에 비례하는 결합 위치 수의 감소는 중요한 이점을 제공한다.

본 발명에 따른 폴리이미드의 추가 이점은 열, 광화학 및 화학 안정성, 친지질성 및 전기 저항이 높고 이온성 불순물에 대한 친화력이 낮다는 것이다. 이러한 특성은 특히 전자 부품에서, 예를 들어 LCD 또는 유기 발광 다이오드(OLED)에서 정렬 물질로서 또는 전자 회로용 절연 물질로서 폴리이미드를 사용할 때 이점을 제공한다.

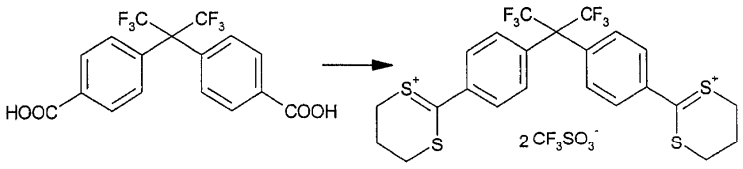
폴리이미드 정렬 필름은 바람직하게는 실온 내지 50°C에서, 예를 들어 용매로서 N-메틸피롤리돈 또는 N,N-디메틸아세트아미드 중에서 본질적으로 등몰량의 비스무수물과 디아민의 용액 중합에 의해 제조될 수 있다. 이어서, 이미드는 50°C에서 아세트산 무수물 및 피리딘에 의해 화학적으로 이미드화하거나, 또는 70 내지 250°C로 가열하여 열에 의해 이미드화함으로써, 생성된 폴리아미드산 용액 중에서 형성될 수 있다. 이어서, 생성된 폴리이미드를 침전시키고 여과하고 감압하에 건조시킬 수 있다. 이어서, 폴리이미드를 용매로서 γ-부티로락톤 중에 용해시켜 스핀 피복에 의해 인듐-주석 산화물-피복된 유리판에 적용하고, 예를 들어 150 내지 220°C의 온도에서 일반적으로 1분 내지 2시간에 걸쳐 건조시킨다. 이어서, 이러한 방법으로 수득된 폴리이미드 피복물을 원래 공지된 방법으로 연마하여 정렬-제어 필름을 수득할 수 있다. 정렬을 설정하기 위한 통상적인 기술의 개요는 예를 들어 문헌[I. Sage in Thermotropic Liquid Crystals, edited by G. W. Gray, John Wiley amp; Sons, 75-77, 1987] 및 [J. M. Geary et al., *Journal of Applied Physics* , Vol. **62** (10), 4100-4108, 1987]에 기술되어 있다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 더욱 상세히 설명된다.

실시예

단량체의 제조

실시예 1

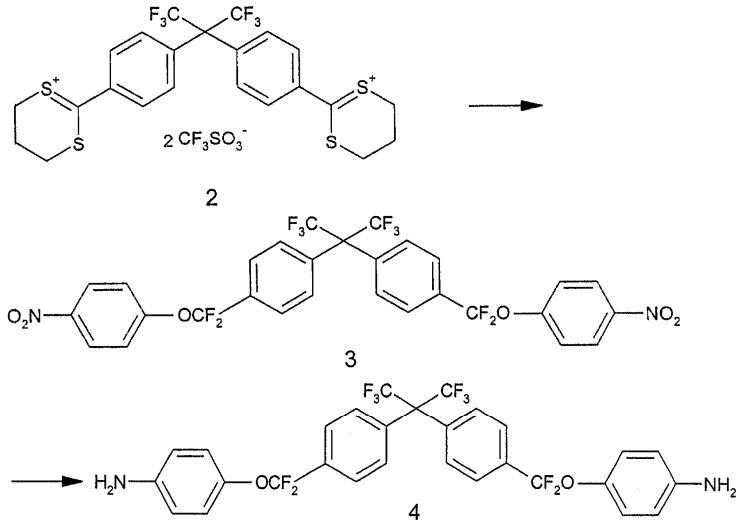


1 2

화학식 2의 화합물 제조:

화학식 1의 화합물(0.2mol), 1,3-프로판디티올 및 트리플루오로메탄설폰산(0.6mol)의 혼합물을 120℃에서 1시간 동안 가열하였다. 혼합물을 80℃로 냉각시키고 아세토니트릴(300㎖)로 희석한 후, 디부틸 에테르(2ℓ)로 희석하였다. 0℃로 냉각시킨 후, 침전된 생성물(2)을 흡입 여과하여 제거하고 디에틸 에테르로 세척하여 건조시켰다.

수율: 92%

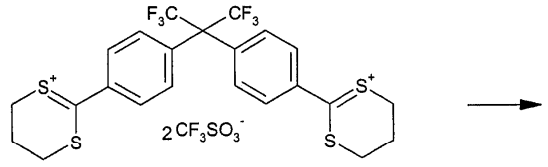


화학식 3의 화합물을 수득하기 위한 p-니트로페놀과의 커플링 및 화학식 4의 화합물로의 추가적인 전환:

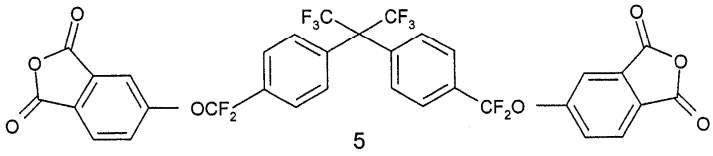
화학식 2의 화합물(0.1mol)을 CH_2Cl_2 (500㎖) 중에 용해시키고 -78℃로 냉각시켰다. CH_2C1_2 (300㎖)로 희석한 p-니트로페놀(0.4mol)과 NEt_3 (0.4mol)의 혼합물을 동일 온도에서 적가한 후, NEt_3 3HF(1mol)를 적가하였다. 이어서, 온도를 일정하게 유지하면서 Br_2 (1mol)를 서서히 적가하였다. 혼합물을 실온으로 가온하고 수성 후 처리하였다. 적당한 용출액을 사용하여 반응 생성물을 크로마토그래피한 후, MTB(융점 158 내지 159℃) 에테르로부터 재결정화하였다. 니트로 화합물을 THF 중에서 린들러(Lindlar) 촉매의 존재하에 수소화하여 디아민을 생성하였다. 정제를 위해 화학식 4의 생성물을 펜탄(융점 120℃)으로부터 결정화하였다.

수율: 47%

실시예 2



2



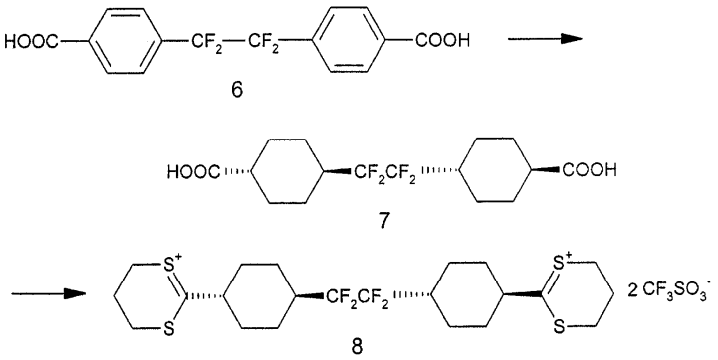
5

화학식 5의 화합물의 제조:

p-니트로페놀 대신에 4-하이드록시프탈산 무수물을 사용하여 화학식 3의 화합물의 제조와 유사한 방법으로 합성하였다.

수율: 62%

실시예 3



6

7

8

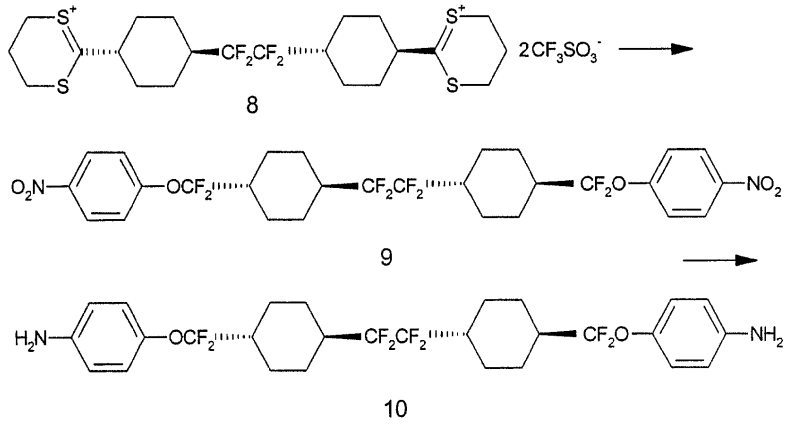
화학식 7의 화합물의 제조:

화학식 6의 화합물(0.3mol)을 에탄올(1ℓ)에 용해시키고 5 중량% C상 Ph(10g)의 존재 및 50바의 압력하에 50℃에서 수소화하였다. 촉매를 분리하여 제거한 후, 조생성물을 아세톤으로부터 반복적으로 재결정화하여 화학식 7의 순수한 트랜스/트랜스-디카복실산을 22%의 수율로 수득하였다.

화학식 8의 화합물의 제조:

화학식 7의 화합물(0.2mol), 1,3-프로판디티올 및 트리플루오로메탄설폰산(0.6mol)의 혼합물을 120℃에서 1시간 동안 가열하였다. 혼합물을 80℃로 냉각시키고 아세토니트릴(300㎖)로 희석한 후, 디부틸 에테르(2ℓ)로 희석하였다. 0℃로 냉각시킨 후, 화학식 8의 침전된 생성물을 흡입 여과하여 제거하고 디에틸 에테르로 세척하여 건조시켰다.

수율: 87%



8

9

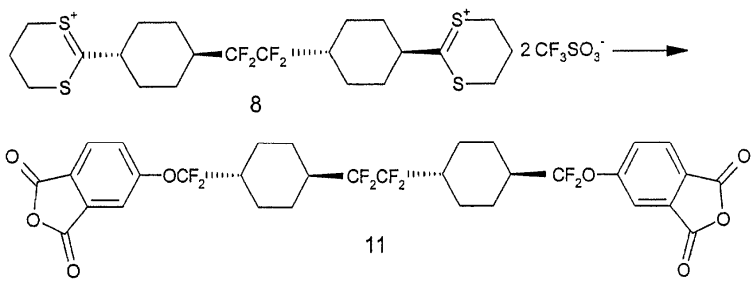
10

화학식 9의 화합물을 수득하기 위한 p-니트로페놀과의 커플링 및 화학식 10의 화합물로의 추가적인 전환:

화학식 8의 화합물(0.1mol)을 CH_2Cl_2 (500㎖) 중에 용해시키고 -78℃로 냉각시켰다. CH_2C1_2 (300㎖)로 희석한 페놀(0.4mol)과 NEt_3 (0.4mol)의 혼합물을 동일 온도에서 적가한 후, NEt_3 3HF(1mol)를 적가하였다. 이어서, 온도를 일정하게 유지하면서 Br_2 (1mol)를 서서히 적가하였다. 혼합물을 실온으로 가온하고 수성 후처리하였다. 적당한 용출액을 사용하여 반응 생성물을 크로마토그래피한 후 재결정화하였다. 니트로 화합물을 THF 중에서 린들러 촉매의 존재하에 수소화하여 디아민을 생성하였다. 정제를 위해 생성물을 결정화하였다.

수율: 42%

실시예 4



8

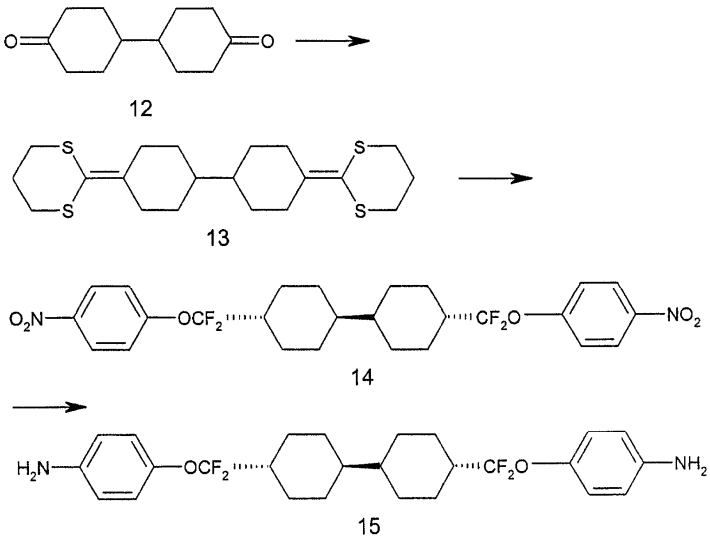
11

화학식 11의 화합물의 제조:

p-니트로페놀 대신에 p-벤즈알데하이드를 사용하여 화학식 9의 화합물의 합성과 유사한 방법으로 합성하였다.

수율: 58%

실시예 5



화학식 13의 화합물의 제조:

2-트리메틸실릴-1,3-디티안(51.97 mmol)을 THF(250㎖) 중에 용해시켰다. 15 중량% 부틸리튬(31.707㎖, 51.97 mmol) 용액을 -70℃에서 용액에 적가하였다. 혼합물을 4시간에 걸쳐 0℃로 점차적으로 가온하고 -70℃로 재냉각시키고 THF(50㎖)중의 화학식 12의 디케톤(23.708 mmol)을 적가하는 동안 무색 침전물이 형성되었다. 첨가를 종료하였을 때, 냉각을 정지하고 혼합물을 밤새 교반하였다. 이어서, 회분을 빙수(400㎖)에 첨가하고 디클로로메탄으로 5회 추출하였다. 합한 유기 상을 NaCl 포화 용액으로 2회 세척하고 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 제거하고 담황색 조생성물을 디클로로메탄으로부터 재결정화하여 화학식 13의 생성물의 무색 박편을 생성하였다. 결정화로부터 모액을 증발시키고 잔류물을 디클로로메탄으로부터 다시 재결정화하였다.

수율: 77.3%

화학식 14의 화합물의 제조:

화학식 13의 화합물(17.383 mmol)을 디클로로메탄(100㎖) 중에 현탁시키고 트리플루오로메탄설폰산(34.774 mmol)을 빙냉하면서 현탁액에 적가하였다. 이어서, 맑은 황색 용액을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 회분을 -70℃로 냉각시키고 디클로로메탄(20㎖)중 4-니트로페놀(52.153 mmol) 및 트리에틸아민(62.576 mmol)의 용액을 적가하였다. 1시간 후, 트리에틸아민 트리스하이드로플루오라이드(151.976 mmol)를 서서히 첨가한 후, 디클로로메탄(70㎖)중 DBH(173.833 mmol)의 현탁액을 30분에 걸쳐 나누어 서서히 첨가하였다. 회분을 60분 동안 교반한 후, -20℃로 가온하고 오렌지색 현탁액을 1M 수산화나트륨 용액(500㎖)과 아황산수소나트륨 용액(50㎖)의 빙냉 혼합물에 조심스럽게 첨가하였 다. 32 중량% 수산화나트륨 용액을 사용하여 pH를 7로 조정하고 수성 상을 분리하여 제거하고 펜탄으로 3회 추출하였다. 합한 유기 상을 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 제거하고 디클로로메탄/n-헵탄(1:1)을 사용하여 잔류물을 실리카겔로 여과하였다. 조생성물을 디클로로메탄/n-헵탄으로부터 재결정화하여 담황색 결정으로서 융점 164℃의 화학식 14의 트랜스,트랜스-생성물을 수득하였다.

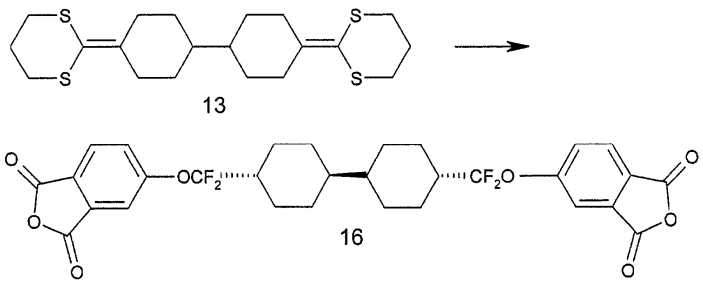
수율: 57.2%

화학식 15의 화합물의 제조:

화학식 14의 니트로 화합물을 THF 중에서 린들러 촉매의 존재하에 수소화하여 디아민(15)을 생성하였다. 수소화 후 수득된 용액을 실리카겔로 여과하였다. 여과박을 MTB 에테르로 헹구어 내고 용매를 감압하에 제거하였다. 잔류물을 아세트산으로부터 재결정화하였다.

수율: 36.3%

실시예 6



13

16

화학식 16의 화합물 제조:

화학식 13의 화합물(17.383 mmol)을 디클로로메탄(100㎖) 중에 현탁시키고 트리플루오로메탄설폰산(34.774 mmol)을 빙냉하면서 적가하였다. 이어서, 맑은 황색 용액을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 회분을 -70℃로 냉각시키고 디클로로메탄(40㎖)중 5-하이드록시프탈산 무수물(52.149 mmol) 및 트리에틸아민(62.576 mmol)의 용액을 적가하였다. 1시간 후, 트리에틸아민 트리스하이드로플루오라이드(151.976 mmol)를 서서히 첨가한 후, 디클로로메탄(70㎖)중 DBH(173.833 mmol)의 현탁액을 30분에 걸쳐 나누어 서서히 첨가하였다. 회분을 60분 동안 교반하고 -20℃로 가온하고 오렌지색 현탁액을 1M 수산화나트륨 용액(500㎖) 및 아황산수소나트륨 용액(50㎖)의 빙냉 혼합물에 조심스럽게 첨가하였다. 32 중량% 수산화나트륨 용액을 사용하여 pH를 7로 조정하고 수성 상을 분리하여 제거하고 펜탄으로 3회 추출하였다. 합한 유기 상을 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 제거하고 디클로로메탄/n-헵탄(1:1)을 사용하여 잔류물을 실리카겔로 여과한 후 크로마토그래피(Rf= 0.11)하여 담황색 오일을 생성하였다. 톨루엔/n-펜탄으로부터 무색 뭉치형 침상 결정체가 결정화하였다.

수율: 60.5%

실시예 7

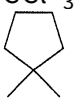
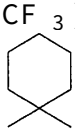
폴리이미드의 제조

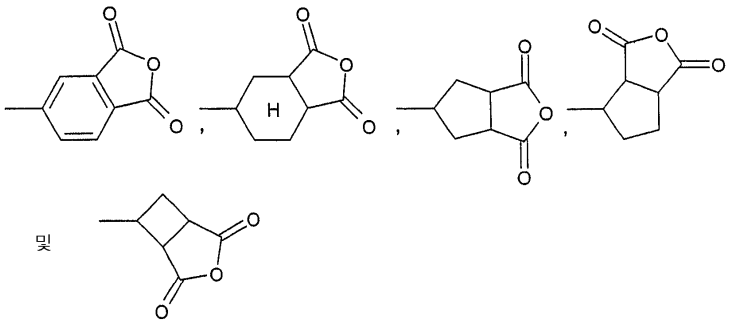
화학식 5의 무수물 및 화학식 4의 디아민을 NMP 중에 용해시키고 혼합물을 질소하에 실온에서 22시간 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 100℃에서 6시간 동안 가열하고 50% 수성 에탄올을 첨가하여 중합체를 침전시켰다. 조생성물을 NMP(20㎖)로부터 1회 재침전시키고 50% 수성 에탄올을 첨가하여 NMP(30㎖)로부터 1 회 재침전시켰다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

각각 할로겐, 시아노, 알킬, 플루오로알킬, 알콕시 및/또는 플루오로알콕시로 일치환 또는 다치환될 수 있는 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 2,6-나프틸렌, 2,7-나프틸렌, 1,4-사이클로헥실렌, 비사이클로펜틸렌, 비사이클로옥틸렌 및 쿠빌렌으로 구성된 군에서 선택된 2 내지 12개의 쇄 환상 라디칼을 포함하는 쇄형 다환식 비스무수물로서,

상기 환상 라디칼이 단일 결합, -CF_2O-, -OCF_2-, -O-, -S-, -SO_2-, -CO-, -NH-, -$(CH_2)_{1-10}$-, -$(CF_2)_{1-10}$-, -$CH(CH_3)$-, -$CH(CCl_3)$-, -$CH(CF_3)$-, -$C(CH_3)_2$-, -$C(CF_3)_2$-, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-,  및  로 구성된 군에서 선택된 가교기에 의해 결합되고, 단 하나 이상의 가교기가 -CF_2O- 또는 -OCF_2-이며,



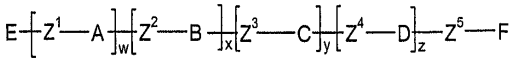
및

상기 다환식 화합물이 로 구성된 군에서 선택된 다양한 기로 양쪽 쇄 말단에서 종결된 쇄형 다환식 비스무수물.

청구항 2.
제 1 항에 있어서,

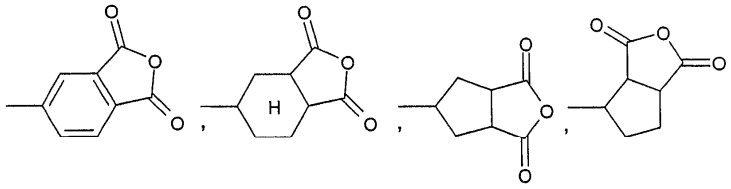
하기 화학식 I을 갖는 쇄형 다환식 비스무수물:

화학식 I

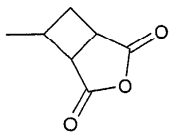


상기 식에서,

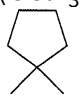
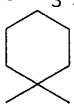
A, B, C 및 D는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 할로겐, 시아노, 알킬, 플루오로알킬, 알콕시 및/또는 플루오로알콕시로 일치환 또는 다치환될 수 있는 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 2,6-나프틸렌, 2,7-나프틸렌 또는 1,4-사이클로헥실렌이고;



또는



E 및 F는 동일하거나 상이할 수 있으며, 이고;

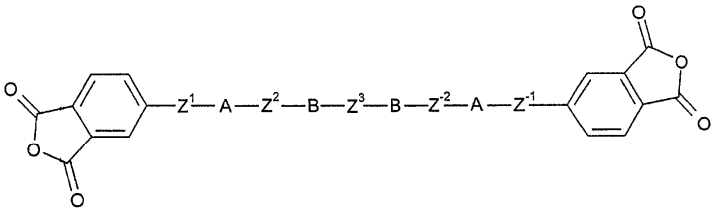
Z^1, Z^2, Z^3, Z^4 및 Z^5는 동일하거나 상이할 수 있으며, 단일 결합, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, -O-, -S-, $-SO_2-$, -CO-, -NH-, $-(CH_2)_{1-10}-$, $-(CF_2)_{1-10}-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH(CCl_3)-$, $-CH(CF_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-,  또는  이며, 단 기 Z^1 내지 Z^5의 하나 이상은 $-CF_2O-$ 또는 $-OCF_2-$이고;

w, x, y 및 z는 서로 독립적으로 0 또는 1이다.

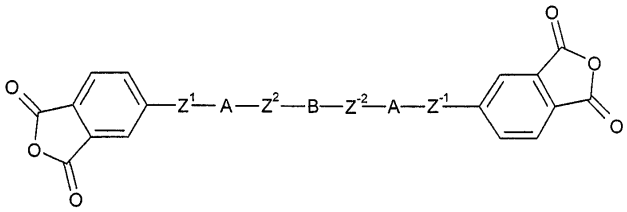
청구항 3.
제 2 항에 있어서,

하기 화학식 II 내지 V의 화합물로 구성된 군에서 선택된 쇄형 다환식 비스무수물:

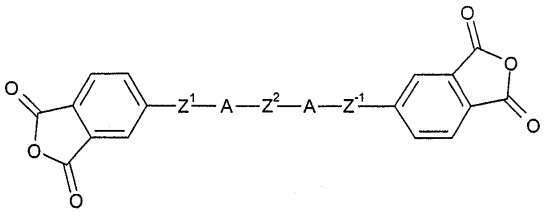
화학식 II



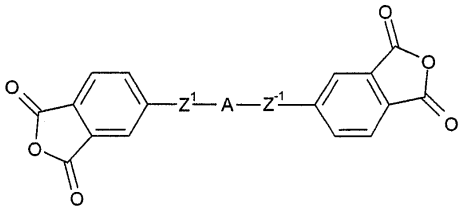
화학식 III



화학식 IV



화학식 V



상기 식들에서,

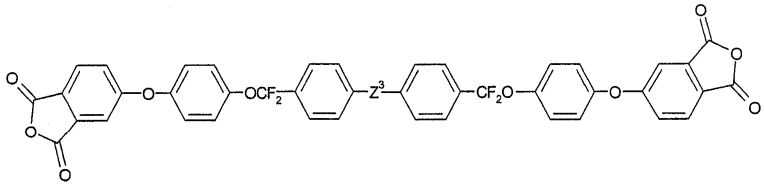
A 및 B는 제 2 항에서 정의된 바와 같고;

Z^{1}, Z^{-1}, Z^{2}, Z^{-2} 및 Z^{3} 은 Z^{1} 내지 Z^{5} 에 대하여 제 2 항에서 정의된 바와 같으며, 단 Z^{1} 이 $-CF_2O-$인 경우 Z^{-1} 은 $-OCF_2-$이고, Z^{-1} 이 $-CF_2O-$인 경우 Z^{1} 은 $-OCF_2-$이고, Z^{2} 가 $-CF_2O-$인 경우 Z^{-2} 는 $-OCF_2-$이고, Z^{-2} 가 $-CF_2O-$인 경우 Z^{2} 는 $-OCF_2-$이고, Z^{1} 이 -CF=CH-인 경우 Z^{-1} 은 -CH=CF-이고, Z^{-1} 이 -CF=CH-인 경우 Z^{1} 은 -CH=CF-이고, Z^{2} 가 -CF=CH-인 경우 Z^{-2} 는 -CH=CF-이고, Z^{-2} 가 -CF=CH-인 경우 Z^{2} 는 -CH=CF-이고, 다른 모든 경우에서 Z^{-1} 은 Z^{1} 과 동일하고 Z^{-2} 는 Z^{2} 와 동일하다.

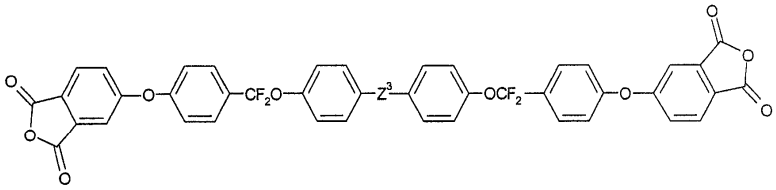
청구항 4.
제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

하기 화학식 IIa, IIb, IVa, IVb, Va, Vb 및 VI의 화합물로 구성된 군에서 선택된 쇄형 다환식 비스무수물:

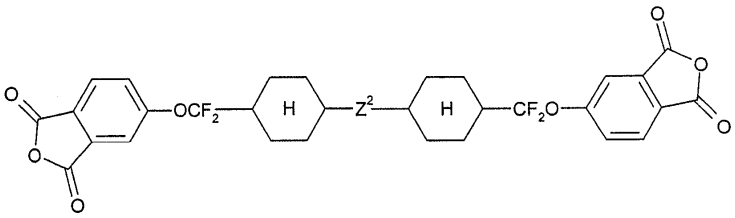
화학식 IIa



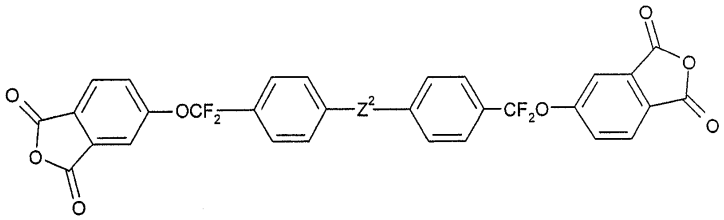
화학식 IIb



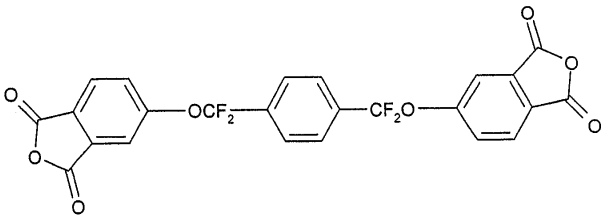
화학식 IVa



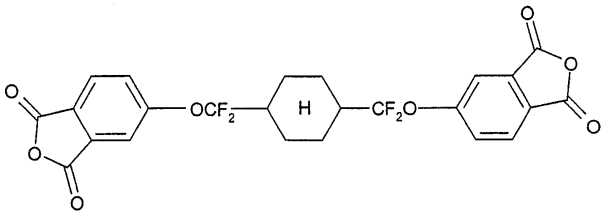
화학식 IVb



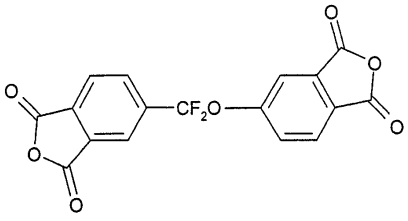
화학식 Va



화학식 Vb



화학식 VI



상기 식들에서,

Z^2 및 Z^3 은 제 3 항에서 정의된 바와 같다.

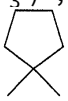
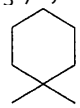
청구항 5.
제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 쇄형 다환식 비스무수물, 및 경우에 따라 추가의 다환식 비스무수물과 디아민의 중축합에 의해 수득될 수 있는 -CF_2O- 기를 포함하는 폴리이미드.

청구항 6.
제 5 항에 있어서,

디아민이 쇄 말단에서 -NH_2 로 종결된 쇄형 다환식 디아민인 폴리이미드.

청구항 7.
제 6 항에 있어서,

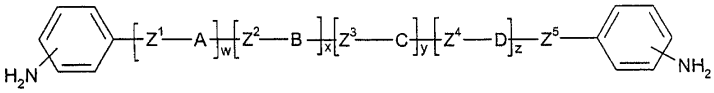
디아민이 각각 할로겐, 시아노, 알킬, 플루오로알킬, 알콕시 및/또는 플루오로알콕시로 일치환 또는 다치환될 수 있는 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 2,6-나프틸렌, 2,7-나프틸렌, 1,4-사이클로헥실렌, 비사이클로펜틸렌, 비사이클로옥틸렌 및 쿠빌렌으로 구성된 군에서 선택된 2 내지 12개의 쇄 환상 라디칼을 포함하며, 이때 환상 라디칼이 단일 결합, -CF_2O-, -OCF_2-, -O-, -S-, -SO_2-, -CO-, -NH-, -$(CH_2)_{1-10}$-, -$(CF_2)_{1-10}$-, -$CH(CH_3)$-, -$CH(CCl_3)$-, -$CH(CF_3)$-, -$C(CH_3)_2$-, -$C(CF_3)_2$-, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-,


및

로 구성된 군에서 선택된 가교기에 의해 결합된 폴리이미드.

청구항 8.
제 7 항에 있어서,

디아민이 하기 화학식 XXXVb를 갖는 폴리이미드:

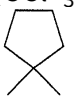
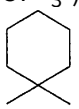
화학식 XXXVb



상기 식에서,

A, B, C 및 D는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 할로겐, 시아노, 알킬, 플루오로알킬, 알콕시 및/또는 플루오로알콕시로 일치환 또는 다치환될 수 있는 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 2,6-나프틸렌, 2,7-나프틸렌, 1,4-사이클로헥실렌, 비사이클로펜틸렌, 비사이클로옥틸렌 또는 쿠빌렌이고;

Z^1, Z^2, Z^3, Z^4 및 Z^5 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 단일 결합, -CF_2O-, -OCF_2-, -O-, -S-, -SO_2-, -CO-, -NH-, -$(CH_2)_{1-10}$-, -$(CF_2)_{1-10}$-, -$CH(CH_3)$-, -$CH(CCl_3)$-, -$CH(CF_3)$-, -$C(CH_3)_2$-, -$C(CF_3)_2$-, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-,


또는

이고;

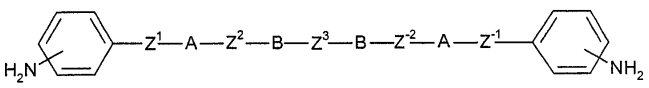
-NH_2 는 서로 독립적으로 3번 또는 4번 위치에서 결합되고;

w, x, y 및 z는 서로 독립적으로 0 또는 1이다.

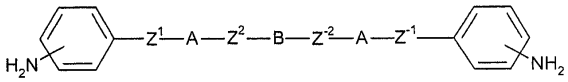
청구항 9.
제 8 항에 있어서,

디아민이 하기 화학식 XXXVIb, XXXVII, XXXVIII, XXXIX 및 XL의 화합물로 구성된 군에서 선택된 폴리이미드:

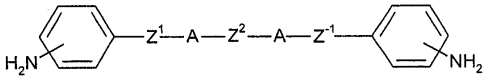
화학식 XXXVIb



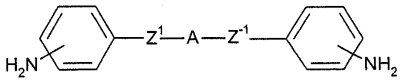
화학식 XXXVII



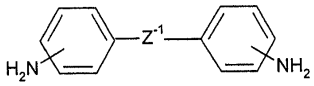
화학식 XXXVIII



화학식 XXXXIX



화학식 XL



상기 식들에서,

A 및 B는 제 8 항에서 정의된 바와 같고;

Z^{1}, Z^{-1}, Z^{2}, Z^{-2} 및 Z^{3} 은 Z^{1} 내지 Z^{5} 에 대하여 제 8 항에서 정의된 바와 같으며, 단 Z^{1} 이 $-CF_2O-$인 경우 Z^{-1} 은 $-OCF_2-$이고, Z^{-1} 이 $-CF_2O-$인 경우 Z^{1} 은 $-OCF_2-$이고, Z^{2} 가 $-CF_2O-$인 경우 Z^{-2} 는 $-OCF_2-$이고, Z^{-2} 가 $-CF_2O-$인 경우 Z^{2} 는 $-OCF_2-$이고, Z^{1} 이 -CF=CH- 인 경우 Z^{-1} 은 -CH=CF-이고, Z^{-1} 이 -CF=CH-인 경우 Z^{1} 은 -CH=CF-이고, Z^{2} 가 -CF=CH-인 경우 Z^{-2} 는 -CH=CF-이고, Z^{-2} 가 -CF=CH-인 경우 Z^{2} 는 -CH=CF-이고, 다른 모든 경우에서 Z^{-1} 은 Z^{1} 과 동일하고 Z^{-2} 는 Z^{2} 와 동일하고;

$-NH_2$ 는 양쪽 쇄 말단의 3번 또는 4번 위치에서 일치하게 결합된다.

청구항 10.
제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 쇄형 다환식 비스무수물 및/또는 추가의 다환식 비스무수물과, 제 7 항 내지 제 9 항중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 디아민(단, 디아민의 하나 이상의 가교기는 $-CF_2O-$ 또는 $-OCF_2-$이다), 및 경우에 따라 추가의 디아민의 중축합에 의해 수득될 수 있는 폴리이미드.

청구항 11.
액정 표시장치 또는 유기 발광 다이오드(OLED)에서 정렬 물질로서 제 5 항 내지 제 10 항중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 폴리이미드의 용도.