



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0021237  
(43) 공개일자 2016년02월24일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C08G 73/10 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01)<br/>C09J 179/08 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C08G 73/1071 (2013.01)<br/>C08G 73/1042 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7001109</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년04월17일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년01월14일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/060976</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/199724<br/>국제공개일자 2014년12월18일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2013-126043 2013년06월14일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>소마아루 가부시끼가이샤<br/>일본국 도쿄도 주오쿠 긴자 4초메 11반 2고</p> <p>(72) 발명자<br/>다키우에 요시아스<br/>일본 도쿄도 주오쿠 긴자 4초메 11반 2고 소마아루 가부시끼가이샤내</p> <p>(74) 대리인<br/>유미특허법인</p> |
|---|--|

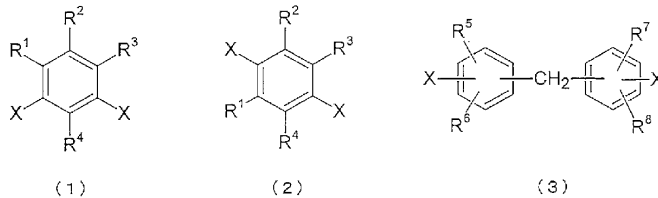
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 용매 가용형 폴리이미드 공중합체

(57) 요약

저장 안정성, 및 내열성을 고도로 만족시키고, 실용성이 우수한 용매 가용형 폴리이미드 공중합체를 제공한다.

(A) 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물과, (B) 디아민 및/또는 디이소시아네이트가 공중합되어 이루어지는, 500℃ 미만에서 유리 전이점이 관측되지 않는 폴리이미드 공중합체이다. (B) 성분은, 하기 일반식(1)~일반식(3)



(상기 일반식(1)~일반식(3) 중에서, X는 아미노기 또는 이소시아네이트기이고, R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 또는 탄소수 1~4의 알콕시기이며, R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup> 중 적어도 1개는 수소 원자는 아님)으로 표시되는 1종 이상의 디아민 및/또는 디이소시아네이트인 것이 바람직하다.

(52) CPC특허분류

*C08G 73/105* (2013.01)

*C08G 73/1064* (2013.01)

*C08G 73/1067* (2013.01)

*C09D 179/08* (2013.01)

*C09J 179/08* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

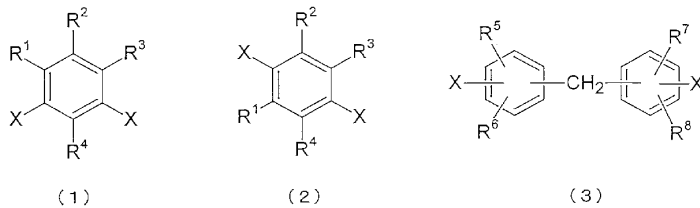
(A) 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물과,

(B) 디아민 및/또는 디이소시아네이트가 공중합되어 이루어지는, 500℃ 미만에서 유리 전이점이 관측되지 않는 것을 특징으로 하는 용매 가용형(可溶型) 폴리이미드 공중합체.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 (B) 성분이, 하기 일반식(1)~일반식(3)



(상기 일반식(1)~일반식(3) 중에서, X는 아미노기 또는 이소시아네이트기이고, R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 또는 탄소수 1~4의 알콕시기이며, R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup> 중 적어도 1개는 수소 원자는 아님)으로 표시되는 1종 이상의 디아민 및/또는 디이소시아네이트인, 용매 가용형 폴리이미드 공중합체.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup> 중 2개가 에틸기이며, 나머지 2개가 메틸기와 수소 원자인, 용매 가용형 폴리이미드 공중합체.

**청구항 4**

제2항에 있어서,

상기 R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>이 메틸기 또는 에틸기인, 용매 가용형 폴리이미드 공중합체.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001]

본 발명은, 용매 가용형(可溶型) 폴리이미드 공중합체(이하, 간단히 「폴리이미드 공중합체」라고도 칭함)에 관한 것이며, 상세하게는, 저장 안정성, 및 내열성을 고도로 만족시키고, 실용성이 우수한 용매 가용형 폴리이미드 공중합체에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002]

폴리이미드는, 유기 재료 중에서도 최고 레벨의 내열성, 내약품성, 전기 절연성을 가지는 고분자 재료이며, 피로멜리트산 이무수물(PMDA)과 4,4'-디아미노디페닐에테르(pDADE)로부터 합성되는 듀폰사의 「Kapton(등록상표)」이나, 비페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA)과 파라페닐렌디아민(pPD)으로부터 합성되는 우베 흥산(주)의 「UPILEX(등록상표)」 등이, 전기 전자 업계에서는 내열 절연 재료로서 널리 사용되고 있다. 그러나, 폴리이미드는, 우수한 내약품성을 가지는 것에 의한 폐해로서, 용매에 용해하기 어려운 문제점을 가지고 있다. 이 때문에, 폴리이미드는 가공성이 좋지 못하고, 주로 필름형의 형태로 유통되고 있다.

[0003] 폴리이미드의 필름은, 산무수물기를 분자 중에 2개 가지는 산 이무수물과, 아미노기를 분자 중에 2개 가지는 디아민을 용매에 용해시키고, 폴리아믹산으로 불리는 폴리이미드의 전구체(前驅體) 바니스를 합성하고, 이 전구체 바니스를 도포하고, 건조시키고, 350℃ 정도의 가열을 행함으로써 제조되고 있다. 종전부터, 폴리이미드를 용액 상태로 취급하고자 하는 요망이 높아, 용매 가용의 폴리이미드에 대하여 개발이 많이 진행되고 있다.

[0004] 그러나, 용매에 가용인 폴리이미드를 얻기 위해서는, 일반적으로는 용해성이 높은, 즉 내열성이 낮은 원재료를 이용하지 않으면 안되며, 이 때문에, 얻어지는 폴리이미드는, 내열성이나 내약품성이 낮은 것이 된다. 한편, 내열성이나 내약품성을 희생하지 않고, 폴리이미드를 용액으로서 취급하는 방법으로서, 사용자가 폴리아믹산 용액으로 도막을 형성하고, 그 후, 이미드화를 행하는 방법이 있다. 그러나, 폴리아믹산 용액은 습도의 영향을 받기 쉽고, 취급이나 보관이 어렵고, 또한, 폴리아믹산의 이미드화에는 350℃ 정도의 가열 처리도 필요하므로, 내열성이 있는 재료로의 도포 용도로 한정된다. 이와 같은 상황에 있어서, 용매에 가용인 폴리이미드에 대한 기술로서는, 예를 들면, 특허 문헌 1이나 특허 문헌 2가 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 일본공개특허 2011-122079호 공보  
 (특허문헌 0002) 일본공개특허 소59-219330호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 그러나, 특허 문헌 1이나 2에 의해 얻어지는 폴리이미드 공중합체는, 유기용매에 가용화시키는 것에 대한 대가로서, 내열성이나 기계적 강도가 저하된다. 한편, 이들 문제를 개선하기 위해 내열성이나 기계적 강도를 향상시키면, 유기용매에 용해시킨 상태를 유지하는 것이 어렵고, 저장 안정성이 저하되는 등, 실용성의 관점에서는 반드시 만족할 수는 없는 것이 현재 실정이다.

[0007] 이에, 본 발명의 목적은, 저장 안정성, 및 내열성을 고도로 만족시켜, 실용성이 우수한 용매 가용형 폴리이미드 공중합체를 제공하는 것에 있다.

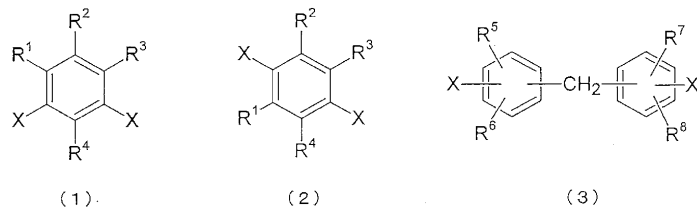
**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명자는, 상기 문제점을 해소하기 위해 예의(銳意) 검토한 결과, 소정의 산 이무수물과, 디아민 및/또는 디이소시아네이트를 공중합시킴으로써, 500℃ 미만에서 유리 전이점이 관측되지 않는 폴리이미드 공중합체를 얻을 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명의 용매 가용형 폴리이미드 공중합체는, (A) 3,3',4,4'-비페닐테트라카르보산 이무수물과, (B) 디아민 및/또는 디이소시아네이트가 공중합되어 이루어지고, 500℃ 미만에서 유리 전이점이 관측되지 않는 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명의 용매 가용형 폴리이미드 공중합체에 있어서는, 상기 (B) 성분은, 하기 일반식(1)~일반식(3)

[0011] [화 1]



[0012] (식중, X는 아미노기 또는 이소시아네이트기이고, R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 또는 탄소수 1~4의 알콕시기이며, R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup> 중 적어도 1개는 수소 원자는 아님)으로 표

시되는 1종 이상의 디아민 및/또는 디이소시아네이트인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 용매 가용형 폴리미드 공중합체에 있어서는, 상기 R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup> 중 2개가 메틸기이며, 나머지 2개가 메틸기와 수소 원자인 것이 바람직하다. 또한, 상기 R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>은, 메틸기 또는 에틸기인 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0014] 본 발명에 의하면, 저장 안정성, 및 내열성을 고도로 만족시키고, 실용성이 우수한 용매 가용형 폴리미드 공중합체를 제공할 수 있다.

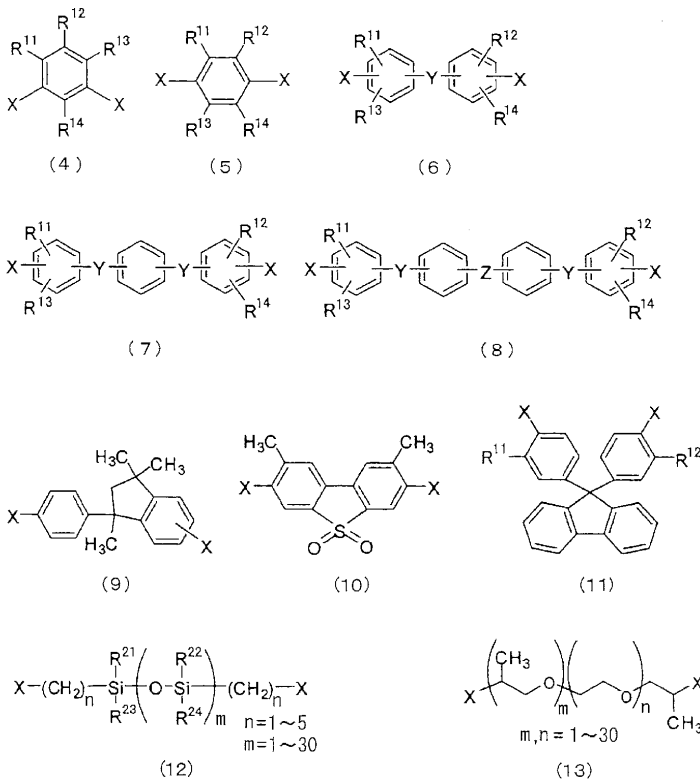
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0015] 이하에서, 본 발명의 실시형태에 대하여, 상세하게 설명한다.

[0016] 본 발명의 용매 가용형 폴리미드 공중합체는, (A) 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물과, (B) 디아민 및/또는 디이소시아네이트가 공중합되어 이루어지는 것이다. 상기 폴리미드 공중합체는, 종래의 폴리미드 공중합체와 비교하여 유리 전이점이 높고, 500℃ 미만에서는 유리 전이점이 관측되지 않고 내열성이 우수하다. 또한, 저장 안정성도 우수한 장점도 가지고 있다.

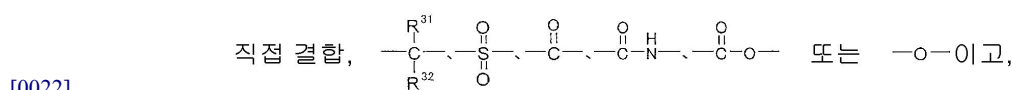
[0017] 본 발명의 폴리미드 공중합체에 있어서는, (B) 디아민 및/또는 디이소시아네이트에 대하여는, 특별히 제한은 없으며, 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 하기 일반식(4)~일반식(13)

[0018] [화 2]



[0019] (식중, X는 아미노기 또는 이소시아네이트기이고, R<sup>11</sup>~R<sup>14</sup>는, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 수산기, 카르복시기, 또는 트리플루오로메틸기이며, Y 및 Z는,

[0021] [화 3]



[0023]

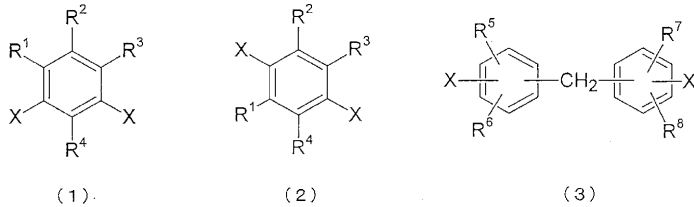
$R^{21} \sim R^{24}$ 는, 각각 독립적으로 탄소수 1~4의 알킬기 또는페닐기이며,  $R^{31}$  및  $R^{32}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 수산기, 카르복시기, 또는 트리플루오로메틸기(입)으로 표시되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0024]

본 발명의 폴리이미드 공중합체에 있어서는, (B) 성분은, 특히, 하기 일반식(1)~일반식(3)

[0025]

[화 4]



[0026]

[0027]

(식중,  $X$ 는 아미노기 또는 이소시아네이트기이고,  $R^1 \sim R^8$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 또는 탄소수 1~4의 알콕시기이며,  $R^1 \sim R^8$  중 적어도 1개는 수소 원자는 아님)으로 표시되는 1종 이상의 디아민 및/또는 디이소시아네이트인 것이 바람직하다. 이들 중에서도, 입수가 용이하며 저가 이면서, 또한 본 발명의 효과를 양호하게 얻을 수 있는, 상기 일반식(1)~일반식(2) 중의  $R^1 \sim R^4$  중 2개가 에틸기이며, 나머지 2개가 메틸기와 수소 원자인 디에틸톨루엔디아민(DETDA)이 바람직하다. 상기 일반식(3) 중의  $R^5 \sim R^8$ 은 메틸기 또는 에틸기인 것이 바람직하다.

[0028]

본 발명의 폴리이미드 공중합체를 공중합하는데 있어서는, 얻어지는 폴리이미드 공중합체가 상기 본 발명의 효과를 얻을 수 있다면, 산 이무수물로서, (A) 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물 외에도, (C) 제2 산 이무수물을 더욱 공중합시킨 것이라도 된다. (C) 제2 산 이무수물로서는, 종래 폴리이미드의 제조에 사용되어 온 산 이무수물이면 특별히 제한은 없지만, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르본산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 2,2'-비스[(디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 에틸렌글리콜비스 무수 트리멜리트산 에스테르, 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물을 바람직하게 사용할 수 있다. (C) 제2 산 이무수물로서는, 1종으로 사용할 수도 있지만, 2종 이상의 산 이무수물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 그리고, (C) 제2 산 이무수물의 양은, (A) 성분 1 몰에 대하여 1.5 몰 이하가 바람직하다.

[0029]

본 발명의 폴리이미드 공중합체를 제조하는데 있어서는, (A) 성분과 (B) 성분을 공중합시키면 된다. 또한, (A) 성분과 (B) 성분을 공중합시키고, 먼저, 질량 평균 분자량 550~16,000 정도의 폴리이미드 공중합체 올리고머를 제조하고, 얻어진 폴리이미드 공중합체 올리고머와, (C) 제2 산 이무수물이나 (D) 제2 디아민 및/또는 디이소시아네이트를 공중합시켜 제조할 수도 있다. 이 경우에, (D) 제2 디아민 및/또는 디이소시아네이트로서는, 상기 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위이면, 통상, 폴리이미드 공중합체의 제조에 사용되는 것을 사용할 수 있고, 상기 (B) 성분과 동일한 것을 사용할 수도 있다. (D) 제2 디아민 및/또는 디이소시아네이트로서, 상기 (B) 성분과 상이한 것을 사용하는 경우에는, 그 양은, (B) 성분 1 몰에 대하여 2 몰 이하가 바람직하다.

[0030]

본 발명의 폴리이미드 공중합체에 있어서는, 질량 평균 분자량은 20,000~200,000이 바람직하고, 35,000~150,000이 더욱 바람직하다. 폴리이미드 공중합체의 질량 평균 분자량이 상기 범위 외이면, 취급성이 악화된다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 유기용매에 용해시키는 경우, 유기용매 중의 폴리이미드 공중합체의 농도에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 5~35 질량% 정도로 할 수 있다. 폴리이미드 공중합체의 농도가 5 질량% 미만의 농도에서도 사용 가능하지만, 농도가 희박하면, 폴리이미드 공중합체 도포 등의 작업 효율이 악화된다. 한편, 35 질량%를 넘으면, 폴리이미드 공중합체의 유동성이 좋지 못하여, 도포 등이 곤란하게 되어, 이 또한 작업성이 악화된다.

[0031]

본 발명의 폴리이미드 공중합체는, 유기용매에 용해시킬 수 있지만, 이 유기용매로서는, 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 술포란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸아세트아미드,  $\gamma$ -부티로락톤, 알킬렌글리콜노알킬에테르, 알킬렌글리콜디알킬에테르, 알킬카르비톨아세테이트, 벤조산 에스테르 등을 사용할 수 있다. 이들 유기용매는, 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

- [0032] 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 사용하여 성형체를 제조하는 경우, 그 제조 방법에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 기지(既知)의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 기재(基材)의 표면에, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 도포한 후, 건조하여 용매를 증류 제거하고, 피막, 필름형 또는 시트형으로 성형하는 방법, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 금형 내에 주입한 후, 용매를 증류 제거하여 성형체로 만드는 방법 등이 있다.
- [0033] 본 발명의 폴리이미드 공중합체로부터, 피막, 필름 또는 시트를 형성하는 방법으로서, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 그 점도 등에 따라, 스핀 코팅법, 디핑법, 스프레이법, 캐스팅법 등 공지의 방법으로 기재의 표면에 도포한 후, 건조하면 된다.
- [0034] 기재로서는 최종 제품의 용도에 따라 임의의 것을 사용하면 된다. 예를 들면, 천 등의 섬유 제품, 유리, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리카보네이트, 트리아세틸셀룰로오스, 셀로판, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 방향족 폴리아미드, 또는 폴리술폰 등의 합성 수지, 금속, 세라믹, 종이 등의 재질을 사용할 수 있다. 그리고, 기재는 투명할 수도 있고, 이것을 구성하는 재질에 각종 안료나 염료를 배합하여 착색한 것일 수도 있고, 기재 표면에 각종 안료나 염료를 배합한 수지를 코팅한 것일 수도 있다. 또한 표면이 샌드 블라스트(sand blast) 등의 물리적 에칭 또는 약액에 의한 화학적 에칭, 필러(filler)를 함유하는 수지를 도포함으로써 요철(凹凸)을 형성하는 등의 매트 가공(matt finishing)이 행해져 있어도 되고, 플라즈마 처리나 코로나 처리, 프라이머(primer) 도포 등에 의해 이접착층(易接着層)을 형성한 것이라도 된다.
- [0035] 도포한 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 건조에는, 통상의 가열 건조로를 사용하면 된다. 건조로 중의 분위기로서는, 대기, 불활성 가스(질소, 아르곤) 등을 예로 들 수 있다. 건조 온도로서는, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 용해시킨 용매의 비점(沸点)에 따라 적절하게 선택 가능하지만, 통상은 80~350 ℃, 바람직하게는 100~320 ℃, 특히 바람직하게는 120~250 ℃로 하면 된다. 건조 시간은, 두께, 농도, 용매의 종류에 따라 적절하게 선택하면 되며, 1초~360분 정도로 하면 된다.
- [0036] 건조 후에는, 그대로, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 피막으로서 가지는 제품을 얻을 수 있고, 그 외에도 피막을 기재로부터 분리함으로써 필름으로서 얻을 수 있다.
- [0037] 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 사용하여 성형품을 제조하는 경우에는, 실리카, 알루미늄, 운모 등의 충전제나, 탄소 가루, 안료, 염료, 중합 금지제, 증점제, 텍소트로피제, 침전 방지제, 산화 방지제, 분산제, pH 조절제, 계면활성제, 각종 유기용매, 각종 수지 등을 첨가할 수 있다.
- [0038] 또한, 금형을 사용하여 성형체를 얻는 경우, 소정량의 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 금형 내(특히 회전 금형이 바람직함)에 주입한 후, 필름 등의 성형 조건과 동일한 온도, 시간으로 건조함으로써 성형체를 얻을 수 있다.
- [0039] 본 발명의 폴리이미드 공중합체는 내열성이 우수하므로, 내열성을 필요로 하는 코팅제, 접착제, 전선 등의 절연 피복재, 잉크, 도료, 층간 절연막, 초박막 필름 등에 유용하다.
- [0040] 다음으로, 본 발명의 용매 가용형 폴리이미드 공중합체의 제조 방법에 대하여 설명한다. 폴리이미드 공중합체를 얻기 위해서는, 열적(熱的)으로 탈수 폐환하는 열이미드화법, 탈수제를 사용하는 화학 이미드화법의 어느 방법을 사용해도 되며, 이하에서, 열이미드화법, 화학 이미드화법의 순서로 상세하게 설명한다.
- [0041] <열이미드화법>
- [0042] 본 발명의 폴리이미드 공중합체는, 상기 (A) 성분과 (B) 성분을 공중합시킴으로써 얻을 수 있지만, 전술한 바와 같이, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 제조하는데 있어서, 상기 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, (A) 성분 이외의 산 이무수물로서 (C) 제2 산 이무수물을 첨가할 수도 있다.
- [0043] 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조 시에서의 중합 온도 및 중합 시간은, 바람직하게는 150~200 ℃에서 60~600 분간이다. 중합 온도가 200 ℃를 넘으면 용매나 미반응 원재료의 산화, 용매의 휘발에 따른 수지 농도의 상승이 발생하기 때문에, 바람직하지 않다. 한편, 150 ℃ 미만이면, 이미드화 반응이 진행하지 않거나 완료하지 않을 우려가 있어, 이 또한 바람직하지 않다.
- [0044] 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 제조하는데 있어서, 공중합은 유기용매 내에서 행해지지만, 그 때 사용되는 유기용매에 대해서는, 특별히 제한은 없다. 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 술폴란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸아세트아미드 등,  $\gamma$ -부티로락톤, 알킬렌글리콜모노알킬에테르, 알킬렌글리콜 디알킬에테르, 알킬카르비톨아세테이트, 벤조산 에스테르를 바람직하게 사용할 수 있다. 이들 유기용매는, 단독

으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0045] 또한, 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조에 있어서는, 공지의 이미드화 촉매를 사용할 수 있다. 예를 들면, 이미드화 촉매로서는, 통상, 피리딘을 사용하면 되지만, 그 외에도, 치환 또는 비치환의 질소 함유 복소환 화합물, 질소 함유 복소환 화합물의 N-옥시드 화합물, 치환 또는 비치환의 아미노산 화합물, 하이드록실기를 가지는 방향족 탄화수소 화합물 또는 방향족 복소환상 화합물이 있고, 특히 1,2-디메틸이미다졸, N-메틸이미다졸, N-벤질-2-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 5-메틸벤즈이미다졸 등의 저급 알킬 이미다졸, N-벤질-2-메틸이미다졸 등의 이미다졸 유도체, 이소퀴놀린, 3,5-디메틸피리딘, 3,4-디메틸피리딘, 2,5-디메틸피리딘, 2,4-디메틸피리딘, 4-n-프로필피리딘 등의 치환 피리딘, p-톨루엔술폰산 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 이미드화 촉매의 사용량은, 폴리이미드산의 이미드산 단위에 대하여 0.01~2 배 당량, 특히 0.02~1 배 당량 정도인 것이 바람직하다. 이미드화 촉매를 사용하는 것에 의해, 얻어지는 폴리이미드의 물성, 특히 신장이나 파단 저항이 향상되는 경우가 있다.

[0046] 또한, 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조에 있어서는, 이미드화 반응에 의해 생성되는 물을 효율적으로 제거하기 위하여, 유기용매에 공비(共沸) 용매를 가할 수 있다. 공비 용매로서는, 톨루엔, 크실렌, 솔벤트 나프타 등의 방향족 탄화수소나, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소 등을 사용할 수 있다. 공비 용매를 사용하는 경우에는, 그 첨가량은, 전체 유기용매량 중의 1~30 질량% 정도, 바람직하게는 5~20 질량%이다.

[0047] <화학 이미드화법>

[0048] 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 화학 이미드화법에 의해 제조하는 경우, 상기 (A) 성분과 상기 (B) 성분을 공중합시키는 공중합체 제조 공정에 있어서, 예를 들면, 유기용매 중, 무수 아세트산 등의 탈수제와, 트리에틸아민, 피리딘, 피콜린 또는 퀴놀린 등의 촉매를, 폴리이미드산 용액에 첨가한 후, 열이미드화법과 동일한 조작을 행한다. 이로써, 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 얻을 수 있다. 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 화학 이미드화법에 의해 제조하는 경우에서의 중합 온도 및 중합 시간은, 바람직하게는 통상 상온으로부터 150℃ 정도의 온도 범위에서 1~200 시간이다.

[0049] 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 제조하는데 있어서, 탈수제가 사용되지만, 유기산 무수물, 예를 들면, 지방족 산무수물, 방향족 산무수물, 지환식 산무수물, 복소환 식 산무수물, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 이 유기산 무수물의 구체예로서는, 예를 들면, 무수 아세트산 등이 있다.

[0050] 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조에 있어서는, 이미드화 촉매, 유기용매를 사용하지만, 열이미드화법과 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0051] <폴리이미드 공중합체의 제조>

[0052] 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조에 있어서는, 중합 방법은 공지의 어느 방법이라도 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, (A) 성분 전량을 유기용매 중에 넣고, 그 후, (B) 성분을 (A) 성분을 용해시킨 유기용매에 가하여 중합하는 방법이라도 되고, 또한, 먼저 (B) 성분 전량을 유기용매 중에 넣고, 그 후, (A) 성분을 용해시킨 유기용매에 가하여 중합하는 방법이라도 된다.

[0053] 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조에 있어서는, (A) 성분과 (B) 성분을 공중합시켜 폴리이미드 공중합체 올리고머를 제조하고, 얻어진 폴리이미드 공중합체 올리고머를 사용하여 폴리이미드 공중합체를 제조하는 경우, 전술한 바와 같이, (C) 제2 산 이무수물과 함께, (D) 제2 디아민 및/또는 디이소시아네이트를 폴리이미드 공중합체 올리고머와 공중합시켜도 된다. (C) 제2 산 이무수물, (D) 제2 디아민 및/또는 디이소시아네이트로서는, 전술한 것을 사용할 수 있다.

[0054] 상기 폴리이미드 공중합체 올리고머를 제조할 때 사용하는 유기용매, 촉매, 공비 용매 및 탈수제로서는, 각각의 이미드화의 방법에 기초하여 상기 본 발명의 폴리이미드 공중합체의 제조에 사용하는 유기용매, 촉매, 공비 용매 및 탈수제를 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0055] 상기 폴리이미드 공중합체 올리고머를 제조하는 데 있어서는, 열이미드화법의 경우, 중합 온도는, 150~200 ℃이다. 이는, 중합 온도가 150℃ 미만이면, 이미드화가 진행하지 않거나 완료하지 않는 경우가 있기 때문이며, 한편, 200℃를 넘으면, 용매나 미반응 원재료의 산화, 용매의 휘발에 의한 수지 농도의 상승이 발생하기 때문이다. 바람직하게는 160~195 ℃이다.

[0056]

실시에

[0057]

이하, 본 발명을, 실시예를 사용하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0058]

<실시예 1>

[0059]

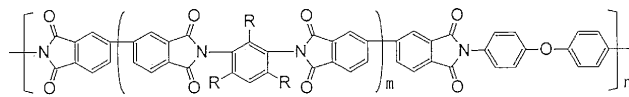
스테인레스스틸제 앵커형(anchor-shaped) 교반기, 질소 도입관, 딘·스타크(Dean-stark) 장치를 장착한 500 mL의 세퍼러블 4구 플라스크에 BPDA 66.52 g(0.225 몰), DETDA 32.09 g(0.18 몰), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 100 g, 피리딘 3.56 g, 톨루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80℃에서 30분간 교반함으로써 BPDA를 용해시키고, 그 후 180℃까지 승온(昇溫)하고 2시간 가열 교반하였다. 반응에 의해 생성된 물은, 톨루엔과의 공비에 의해 반응계 외로 증류 제거했다.

[0060]

다음으로, 120℃까지 냉각시키고, pDADE 9.01 g(0.045 몰), NMP 84.22 g을 가하고 5분간 교반한 후에 180℃까지 승온하고, 가열 교반하면서 6시간 반응을 행했다. 반응 중에 생성되는 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 외로 제거했다. 반응 종료 후, 120℃까지 냉각한 후 NMP 212.56 g을 첨가함으로써, 20 질량% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체의 구조는, 하기의 식(14)과 같다.

[0061]

[화 5]



(14)

[0062]

(식중 R은, 메틸기 또는 에틸기이다)

[0063]

<실시예 2>

[0065]

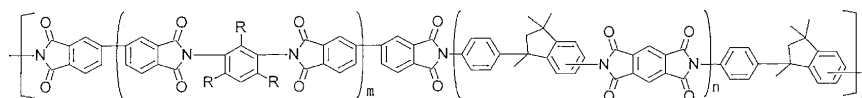
실시예 1과 동일한 장치에 BPDA 41.49 g(0.141 몰), DETDA 33.52 g(0.188 몰), NMP 84.89 g, 피리딘 3.72 g, 톨루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80℃에서 30분간 교반함으로써 BPDA를 용해시키고, 그 후 180℃까지 승온 하고 2시간 가열 교반하였다. 반응에 의해 생성된 물은, 톨루엔과의 공비에 의해 반응계 외로 증류 제거했다.

[0066]

다음으로, 130℃까지 냉각시키고, 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸-1H-인덴-5-(또는 6)-아민(TMDA) 12.52 g(0.047 몰), NMP 50g을 가하고 5분간 교반한 후에 PMDA 20.74 g(0.094 몰), NMP 50g을 가하고 180℃까지 승온하고, 가열 교반하면서 6시간 반응을 행했다. 반응 중에 생성되는 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 외로 제거했다. 반응 종료 후, 120℃까지 냉각한 후 NMP 113.78 g을 첨가함으로써, 25 질량% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체의 구조는, 하기의 식(15)과 같다.

[0067]

[화 6]



(15)

[0068]

(식중 R은, 메틸기 또는 에틸기이다)

[0069]

<실시예 3>

[0071]

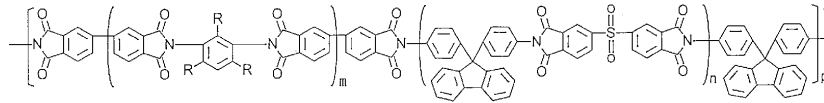
실시예 1과 동일한 장치에 BPDA 40.60 g(0.138 몰), DETDA 16.40 g(0.092 몰), NMP 83.69 g, 피리딘 2.91 g, 톨루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80℃에서 30분간 교반함으로써 BPDA를 용해시키고, 그 후 180℃까지 승온 하고 2시간 가열 교반하였다. 반응에 의해 생성된 물은, 톨루엔과의 공비에 의해 반응계 외로 증류 제거했다.

[0072]

다음으로, 130℃까지 냉각시키고, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(FDA) 32.06 g(0.092 몰), NMP 60g을 가하고 5분간 교반한 후에 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르본산 이무수물(DSDA) 16.86 g(0.046 몰), NMP 40g을 가하고 180℃까지 승온하고, 가열 교반하면서 6시간 반응을 행했다. 반응 중에 생성되는 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 외로 제거했다. 반응 종료 후, 120℃까지 냉각한 후 NMP 113.04 g을 첨가함으로써, 25 질량%

농도의 폴리이미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체의 구조는, 하기의 식(16)과 같다.

[화 7]



(16)

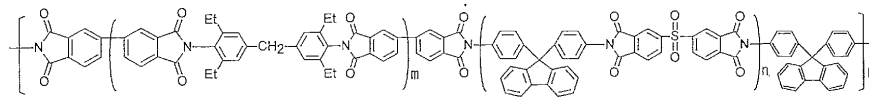
(식중 R은, 메틸기 또는 에틸기이다)

<실시예 4>

실시예 1과 동일한 장치에 BPDA 36.19 g(0.123 몰), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디에틸아닐린)(M-DEA) 25.46 g(0.082 몰), NMP 83.86 g, 피리딘 2.60 g, 톨루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80℃에서 30분간 교반함으로써 BPDA를 용해시키고, 그 후 180℃까지 승온하고 2시간 가열 교반하였다. 반응에 의해 생성된 물은, 톨루엔과의 공비에 의해 반응계 외로 증류 제거했다.

다음으로, 130℃까지 냉각시키고, FDA 28.57 g(0.082 몰), NMP 60g을 가하고 5분간 교반한 후에 DSDA 15.07 g(0.041 몰), NMP 40g을 가하고 180℃까지 승온하고, 가열 교반하면서 6시간 반응을 행했다. 반응 중에 생성되는 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 외로 제거했다. 반응 종료 후, 120℃까지 냉각한 후 NMP 113.04 g을 첨가함으로써, 25 질량% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체의 구조는, 하기의 식(17)과 같다.

[화 8]

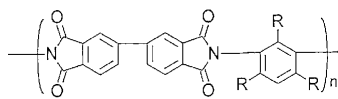


(17)

<실시예 5>

실시예 1과 동일한 장치에 BPDA 35.31 g(0.12 몰), DETDA 21.39 g(0.12 몰), NMP 209.50 g, 피리딘 1.90 g, 톨루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80℃에서 30분간 교반함으로써 BPDA를 용해시키고, 그 후 180℃까지 승온하고 6시간 가열 교반하였다. 반응 중에 생성되는 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 외로 제거했다. 반응 종료 후, 120℃까지 냉각시켜, 20 질량% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체의 구조는, 하기의 식(18)과 같다.

[화 9]



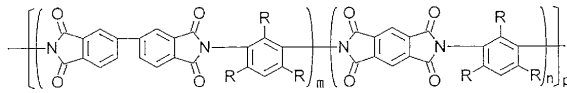
(18)

(식중 R은, 메틸기 또는 에틸기이다)

<실시예 6>

실시예 1과 동일한 장치에 BPDA 47.08 g(0.16 몰), PMDA 17.68 g(0.08 몰), DETDA 42.79 g(0.24 몰), NMP 183.23 g, 피리딘 3.8 g, 톨루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80℃에서 30분간 교반함으로써 BPDA와 PMDA를 용해시키고, 그 후 180℃까지 승온하고 6시간 가열 교반하였다. 반응 중에 생성되는 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 외로 제거했다. 반응 종료 후, 120℃까지 냉각한 후 NMP 112.76 g을 첨가함으로써, 25 질량% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 공중합체의 구조는, 하기의 식(19)과 같다.

[0088] [화 10]



(19)

[0089] (식중 R은, 메틸기 또는 에틸기이다)

[0091] <비교예 1>

[0092] 실시예 1과 동일한 장치에 DSDA 46.58 g(0.13 몰), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰(pBAPS) 56.22 g(0.13 몰), NMP 182.22 g, 피리딘 2.06 g, 톨루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80℃에서 30분간 교반함으로써 PMDA를 용해시키고, 그 후 180℃까지 승온하고 6시간 가열 교반하였다. 반응 중에 생성되는 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 외로 제거했다. 반응 종료 후, 120℃까지 냉각한 후 NMP 112.13 g을 첨가함으로써, 25% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다.

[0093] <비교예 2>

[0094] 실시예 1과 동일한 장치에 BPDA 38.25 g(0.13 몰), pBAPS 56.22 g(0.13 몰), NMP 269.37 g, 피리딘 2.06 g, 톨루엔 50 g을 투입하고, 반응계 내를 질소 치환하였다. 질소 기류 하 80℃에서 30분간 교반함으로써 PMDA를 용해시키고, 그 후 180℃까지 승온하고 6시간 가열 교반하였다. 반응 중에 생성되는 물은 톨루엔, 피리딘과의 공비 혼합물로서 반응계 외로 제거했다. 반응 종료 후, 120℃까지 냉각한 후 NMP 192.40 g을 첨가함으로써, 20% 농도의 폴리이미드 용액을 얻었다.

[0095] <성막성>

[0096] 실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리이미드 공중합체를 스핀 코팅법을 사용하여 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, 120℃의 핫 플레이트 상에서 10분간 가건조를 행하였다. 가건조한 필름을 실리콘 웨이퍼로부터 박리하고, 스테인레스제의 프레임에 고정하고 180℃에서 1시간, 250℃에서 30분간, 320℃에서 1시간 건조를 실시하였다. 성막성의 평가는, 120℃ 가건조 시에 실리콘 웨이퍼로부터 박리할 때 단독으로 막 형상을 유지할 수 없는 경우를 "×", 250℃ 건조 종료 시에는 단독으로 막 형상을 유지할 수 있지만, 320℃ 건조 후에 막 형상을 유지할 수 없을 정도로 취성화(脆性化)한 경우를 "△", 320℃ 건조 후에 있어서도 단독으로 막 형상을 유지할 수 있는 경우를 "○"로 하였다. 얻어진 결과를, 표 1, 2에 나타내었다.

[0097] <유리 전이점>

[0098] 성막성 평가에서 작성한 필름을 사용하여, 유리 전이 온도를 측정하였다. 측정은, DSC6200(세이코인스트루먼트 주식회사 제조)를 사용하여 행하였다. 그리고, 10℃/min.의 승온 속도로 500℃까지 가열하였고, 유리 전이 온도는 중간점 유리 전이 온도를 적용하였다. 얻어진 결과를, 표 1, 2에 나타내었다.

[0099] <5% 열중량 감소 온도>

[0100] 성막성 평가에서 작성한 필름을 사용하여, 5% 열중량 감소 온도를 측정하였다. 측정은, TG/DTA6200(세이코인스트루먼트 주식회사 제조)을 사용하여 행하였다. 그리고, 승온 조건은, 10℃/min.의 속도로 승온하여, 질량이 5% 감소했을 때의 온도를 측정하고, 5% 열중량 감소 온도로 하였다. 얻어진 결과를 표 1, 2에 나타내었다.

[0101] <기계적 물성>

[0102] 성막성 평가에서 작성한 필름을 길이 100 mm×폭 10 mm의 시험편으로 가공하고 크리프미터(creepmeter)(주식회사 산전 제조, RE2-33005B)를 사용하여 인장 탄성율, 파단점 응력, 파단점 신장도를 측정하였다. 측정은 각 5회 행하였고, 최대 파단점 응력을 나타낸 데이터를 사용하였다. 그리고, 척(chuck)간 거리는 50 mm, 인장 속도는 5 mm/sec.로 하였다.

[0103]

[표 1]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4
저장안정성	○	○	○	○
유리전이온도(℃)	500 이상	500 이상	500 이상	500 이상
5% 중량감소(℃) ※	515.9	515.9	523.7	477.9
성막성	○	○	○	○
인장탄성율(GPa)	2.02	1.79	2.40	2.82
파단점응력(MPa)	125.29	104.48	125.00	32.7
파단점 신장도(%)	15.32	13.47	10.95	3.48

[0104]

[0105]

※: 5% 열중량 감소 온도

[0106]

[표 2]

	실시에 5	실시에 6	비교예 1	비교예 2
저장안정성	○	○	○	○
유리전이온도(℃)	500 이상	500 이상	291	267
5% 중량감소(℃) ※	523.0	503.9	511.2	490
성막성	○	○	○	○
인장탄성율(GPa)	2.01	1.72	1.11	1.27
파단점응력(MPa)	114.64	109.85	75.3	83.6
파단점 신장도(%)	9.96	14.31	8.2	9.2

[0107]

[0108]

표 1 및 표 2에 의하면, 본 발명의 폴리이미드 공중합체는, 용매에 가용이면서도 유리 전이점이 500℃ 미만에 존재하지 않고, 우수한 내열성을 나타내고 있다. 또한, 기계적 강도도 충분히 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이에 비해, 비교예 1 및 2는, (A) 성분과 (B) 성분이 중합한 구조를 가지지 않기 때문에, 유리 전이점, 기계적 강도 모두 낮아 실용적인 수준으로 제공할 수 없는 것을 알 수 있다.