(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월26일
(11) 등록번호 10-2127586
(24) 등록일자 2020년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) *C08G 73/14* (2006.01)
C08J 3/09 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08J 9/24 (2006.01) *C09D 179/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
C08G 73/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7017652(분할)
(22) 출원일자(국제) 2015년01월15일
심사청구일자 2020년01월07일
(85) 번역문제출일자 2018년06월21일
(65) 공개번호 10-2018-0075695
(43) 공개일자 2018년07월04일
(62) 원출원 특허 10-2016-7017884
원출원일자(국제) 2015년01월15일
심사청구일자 2017년08월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/050962
(87) 국제공개번호 WO 2015/108114
국제공개일자 2015년07월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-006004 2014년01월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007154029 A
JP2007269575 A

(73) 특허권자
유니티카 가부시끼가이샤
일본 효고껭 아마가사끼시 히가시혼마찌 1쪼메 50반지
(72) 발명자
후지오카 나오후미
일본 교토후 우지시 우지코자쿠라 23반치 유니티카 가부시끼가이샤 우지 사업소 내
시바타 겐타
일본 교토후 우지시 우지코자쿠라 23반치 유니티카 가부시끼가이샤 우지 사업소 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **폴리아마이드 이미드 용액, 다공질 폴리아마이드 이미드 필름, 및 그의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 내열성이 우수하고, 또한 기공률이 높으며, 연속 기공을 갖는 다공질 폴리아마이드 이미드(PAI) 필름이 얻어지는 PAI 용액 및 그의 제조 방법, 및 이 용액으로부터 얻어지는 다공질 PAI 필름 및 그의 제조 방법을 제공한다. 함질소 극성 용매 및 에터계 용매를 함유하는 PAI 용액으로서, 상기 PAI의 고형분 농도가 PAI 용액 질량에 대해 25질량% 이하이고, 상기 함질소 극성 용매의 함유량이 PAI 용액 질량에 대해 15질량% 이상이며, 상기 에터계 용매의 함유량이 PAI 용액 질량에 대해 30질량% 초과인 PAI 용액. 고체상의 PAI를, 함질소 극성 용매 및 에터계 용매를 포함하는 혼합 용매에 용해시키는 상기 PAI 용액의 제조 방법. 상기 PAI 용액을 기재 상에 도포 후, 200℃ 이하의 온도에서 건조하는 다공질 PAI 필름의 제조 방법. 상기의 방법에 의해 제조된 다공질 PAI 필름.

(52) CPC특허분류
C08J 3/095 (2013.01)
C08J 3/096 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
C08J 9/24 (2013.01)
C09D 179/08 (2013.01)
C08J 2367/02 (2013.01)
C08J 2479/08 (2013.01)
(72) 발명자
야마다 무네노리
일본 교토후 우지시 우지코자쿠라 23반치 유니티카 가부시끼가이샤 우지 사업소 내
시게타 아키라
일본 교토후 우지시 우지코자쿠라 23반치 유니티카 가부시끼가이샤 우지 사업소 내
호소다 마사히로
일본 교토후 우지시 우지코자쿠라 23반치 유니티카 가부시끼가이샤 우지 사업소 내
에치고 요시아키
일본 교토후 우지시 우지코자쿠라 23반치 유니티카 가부시끼가이샤 우지 사업소 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

함질소 극성 용매 및 에터계 용매를 함유하는 균일한 폴리아미드 이미드 용액으로서,

상기 에터계 용매가, 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터, 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터, 및 트라이에틸렌 글리콜로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2종 이상의 용매이고,

상기 함질소 극성 용매가, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, 테트라메틸요소 및 다이메틸에틸렌요소로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2종 이상의 용매이고,

상기 에터계 용매가 상기 함질소 극성 용매의 비점보다 5℃ 이상 높은 비점을 가지고,

상기 폴리아마이드 이미드의 다이아민 성분이, 4,4'-다이아미노다이페닐 에터, m-페닐렌다이아민 및 4,4'-다이페닐메테인 다이아민으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종이고,

상기 에터계 용매의 함유량이 폴리아마이드 이미드 용액 질량에 대해 50질량% 초과이고,

상기 폴리아마이드 이미드의 고형분 농도가 폴리아마이드 이미드 용액 질량에 대해 25질량% 이하이고,

상기 폴리아마이드 이미드가 상기 함질소 극성 용매 및 상기 에터계 용매로 이루어진 용매에 용해된 균일 용액인 것을 특징으로 하는 다공질 폴리아마이드 이미드 필름 형성용 폴리아마이드 이미드 용액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 다공질 폴리아마이드 이미드 필름이 60~85체적%의 기공률을 갖는 다공질 폴리아마이드 이미드 필름 형성용 폴리아마이드 이미드 용액.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 다공질 폴리아마이드 이미드 필름이 리튬 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용되는 다공질 폴리아마이드 이미드 필름 형성용 폴리아마이드 이미드 용액.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

고체상의 폴리아마이드 이미드를 함질소 극성 용매 및 에터계 용매를 포함하는 혼합 용매에 용해시키는 것을 특징으로 하는 다공질 폴리아마이드 이미드 필름 형성용 폴리아마이드 이미드 용액.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 다공질 폴리아마이드 이미드 필름 형성용 폴리아마이드 이미드 용액을 기재 상에 도포 후, 200℃ 이하의 온도에서 건조하는 것에 의해, 상분리 현상을 야기시켜 다공질화하는 것을 특징으로 하는 다공질 폴리아마이드 이미드 필름의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

기재가 폴리에스터 필름인 것을 특징으로 하는 다공질 폴리아마이드 이미드 필름의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 다공질 폴리아마이드 이미드 필름이 60~85체적%의 기공률을 갖는 다공질 폴리아마이드 이미드 필름의 제조

방법.

청구항 8

세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차 전지로서, 상기 세퍼레이터는 제 5 항에 기재된 방법에 의해 제조된 다공질 폴리아마이드 이미드 필름인 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 폴리아마이드 이미드 용액 및 그의 제조 방법, 및 이 폴리아마이드 이미드 용액으로부터 얻어지는 다공질 폴리아마이드 이미드 필름 및 그의 제조 방법에 관한 것이다(이하, 폴리아마이드 이미드를 「PAI」로 약기하는 경우가 있음).

배 경 기 술

[0002] 폴리이미드계의 다공질 필름은, 그의 우수한 내열성과 높은 기공률을 이용하여, 전자 재료나 광학 재료, 리튬 이차 전지용 세퍼레이터, 필터, 분리막, 전선 피복 등의 산업용 재료, 의료(醫療) 재료의 소재 등의 분야에서 이용되고 있다. 폴리이미드계의 다공질 필름 중에서, 폴리이미드 전구체(폴리아믹산)를 이용하는 열경화형의 폴리이미드(PI)에 대해서는, 이 다공질 필름을 제조하는 방법으로서, 아마이드계 용매와 에터계 용매를 용매로서 함유하는 PI 전구체 용액을, 300℃ 이상의 내열성을 갖는 기재 상에 도포 후, 건조하는 것에 의해, 상분리 현상을 야기시킨 후, 300℃ 정도의 고온에서 열경화하여 다공질 PI 필름을 얻는 방법(이하, 이 방법을 「건식 다공화 프로세스」로 약기하는 경우가 있음)이 제안되어 있다(특허문헌 1). 이 방법은, 다공질 PI 필름을 제조할 때에, 기재 상에 형성된 도막을, 빈용매를 포함하는 응고액에 침지하여, 다공질화를 도모하는 습식 다공화 프로세스와는 달리, 다공질화를 위한 응고욕을 이용할 필요가 없다. 그 때문에, 다공질 PI 필름 제조 시, 응고욕으로부터 폐액이 발생하지 않으므로, 건식 다공화 프로세스는 환경 적합성이 양호한 우수한 방법이다. 단, 열경화형의 다공질 폴리이미드 필름을 제조하기 위해서는, 열경화 시, 기재 상에 형성된 PI 전구체 도막의 수축이 일어나고, 그 때문에, 경우에 따라서는, 그의 적용 범위가 한정되는 경우가 있었다.

[0003] 그래서, 상기한 바와 같은 도막 제조 시에 수축이 발생하지 않는 PAI를 이용하여 다공질 필름이나 피막을 제조하는 방법이 제안되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 2~4에는, 아마이드계 용매와 에터계 용매를 용매로서 함유하는 PAI 용액을, 구리선이나 알루미늄조 등의 기재 상에 도포 후, 500℃ 정도의 고온에서 열처리하는 것에 의해, 다공질 PAI 피막이나 필름을 얻는 방법이 제안되어 있다. 이들 방법은, 고온에서의 용매의 분해와 휘발에 기인하는 발포 현상을 이용하여 다공질 PAI 피막을 얻으려고 하는 것이었다. 또한 PAI 용액은 에터계 용매의 함유량이 극히 적은 것이었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 제4947989호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2013-187029호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2013-210493호 공보

(특허문헌 0004) 국제공개 2013/133333호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 공지의 PAI 용액을, 저온에서의 다공질화가 용이한 상분리 현상을 이용한 건식 다공화 프로세스에 적용한 경우에는, 기공률이 낮고, 또한 독립 기공이 많기 때문에 투과성이 낮은 필름밖에 얻어지지 않았다. 또한,

필름 표면에 기공을 형성시키는 것은 곤란했다. 따라서, 높은 투과성이 요구되는 리튬 이차 전지용 세퍼레이터나 필터 등의 용도에 이용하는 것은 곤란했다. 더욱이, 발포 현상을 이용하여 다공질 PAI 피막을 기재로부터 박리해서 얻어지는 다공질 PAI 필름은, 기공의 균일성이 뒤떨어져, 역학적 강도가 낮은 것이었다.

[0006] 그래서 본 발명은, 상기 과제를 해결하는 것으로서, 건식 다공화 프로세스로의 적응이 가능하고, 내열성이 우수하며, 또한 기공률이 높고, 투과성이 우수한 다공질 PAI 필름이 얻어지는 PAI 용액 및 그의 제조 방법, 및 이 용액으로부터 얻어지는 다공질 PAI 필름 및 그의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은 PAI 용액을 특정한 조성, 특히 특정한 용매 함유량으로 하는 것에 의해 상기 과제가 해결된다는 것을 발견하여, 본 발명의 완성에 이르렀다.

[0008] 본 발명은 하기를 취지로 하는 것이다.

[0009] <1> 함질소 극성 용매 및 에터계 용매를 함유하는 PAI 용액으로서,

[0010] 상기 PAI의 고형분 농도가 PAI 용액 질량에 대해 25질량% 이하이고,

[0011] 상기 함질소 극성 용매의 함유량이 PAI 용액 질량에 대해 15질량% 이상이며,

[0012] 상기 에터계 용매의 함유량이 PAI 용액 질량에 대해 30질량% 초과인 것을 특징으로 하는 PAI 용액.

[0013] <2> 고체상의 PAI를, 함질소 극성 용매 및 에터계 용매를 포함하는 혼합 용매에 용해시키는 것을 특징으로 하는 <1>에 기재된 PAI 용액의 제조 방법.

[0014] <3> <1>에 기재된 PAI 용액을 기재 상에 도포 후, 200℃ 이하의 온도에서 건조하는 것에 의해 상분리 현상을 야기시켜 다공질화하는 것을 특징으로 하는 다공질 PAI 필름의 제조 방법.

[0015] <4> 기재가 폴리에스터 필름인 것을 특징으로 하는 <3>에 기재된 다공질 PAI 필름의 제조 방법.

[0016] <5> <3> 또는 <4>에 기재된 방법에 의해 제조된 다공질 PAI 필름.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 PAI 용액으로부터, 저온에서의 간단한 프로세스로 용이하게 다공질 PAI 필름을 얻을 수 있다. 얻어진 다공질 PAI 필름은, 내열성이 우수하고, 기공률이 높으며, 투과성이 우수하고, 또한 기공의 우수한 균일성에 기초하는 양호한 역학적 특성을 가지므로, 전자 재료나 광학 재료, 리튬 이차 전지용 세퍼레이터, 필터, 분리막, 전선 피복 등의 산업용 재료, 의료 재료의 소재 등의 분야에서 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 다공질 PAI 필름 단면의 SEM상이다.

도 2는 도 1의 다공질 PAI 필름 단면의 확대 SEM상이다.

도 3은 본 발명의 다공질 PAI 필름 표면의 SEM상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명은 PAI 용액 및 그의 제조 방법, 및 이 PAI 용액으로부터 얻어지는 다공질 PAI 필름 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

[0021] [PAI 용액]

[0022] PAI는 주쇄에 이미드 결합과 아마이드 결합의 양방을 갖는 내열성 고분자이고, 예를 들면, 원료인 트라이카복실산 성분과 다이아민 성분의 중축합 반응을 행하는 것에 의해 얻을 수 있다.

[0023] PAI의 트라이카복실산 성분은 1분자당 3개의 카복실기(그의 유도체를 포함함) 및 1개 이상의 방향 환 또는 지방족 환을 갖는 유기 화합물이고, 당해 3개의 카복실기 중, 적어도 2개의 카복실기가 모두 산 무수물 형태를 형성할 수 있는 위치에 배치된 것이다. 트라이카복실산 성분은 방향족 트라이카복실산 성분 및 지환족 트라이카복

실산 성분을 포함하는 개념으로 이용하는 것으로 한다.

[0024] 방향족 트라이카복실산 성분으로서, 예를 들면, 벤젠트라이카복실산 성분, 나프탈렌트라이카복실산 성분을 들 수 있다.

[0025] 벤젠트라이카복실산 성분의 구체예로서, 예를 들면, 트라이멜리트산, 헤미멜리트산, 및 이들의 무수물 및 그의 모노클로라이드를 들 수 있다.

[0026] 나프탈렌트라이카복실산 성분의 구체예로서, 예를 들면, 1,2,3-나프탈렌트라이카복실산, 1,6,7-나프탈렌트라이카복실산, 1,4,5-나프탈렌트라이카복실산, 및 이들의 무수물 및 그의 모노클로라이드를 들 수 있다.

[0027] 지환족 트라이카복실산 성분의 구체예로서, 예를 들면, 1,2,4-사이클로펜테인트라이카복실산, 1,2,3-사이클로헥세인트라이카복실산, 1,2,4-사이클로헥세인트라이카복실산, 1,3,5-사이클로헥세인트라이카복실산, 1,2,4-데카하이드로나프탈렌트라이카복실산, 1,2,5-데카하이드로나프탈렌트라이카복실산, 및 이들의 무수물 및 그의 모노클로라이드를 들 수 있다.

[0028] 트라이카복실산 성분 중에서는, 방향족 트라이카복실산 성분이 바람직하다.

[0029] 방향족 트라이카복실산 성분 중에서는, 트라이멜리트산 및 무수 트라이멜리트산 클로라이드(TAC)가 바람직하다.

[0030] 트라이카복실산 성분은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 트라이카복실산 성분은 그의 일부가 피로멜리트산, 벤조페논테트라카복실산, 또는 바이페닐테트라카복실산 등의 성분으로 치환된 것을 이용해도 된다.

[0031] PAI의 다이아민 성분은 1분자당 2개의 1급 아미노기(그의 유도체를 포함함) 및 1개 이상의 방향 환 또는 지방족 환을 갖는 유기 화합물이다. 다이아민 성분은 방향족 다이아민 성분 및 지환족 다이아민 성분을 포함하는 개념으로 이용하는 것으로 한다.

[0032] 방향족 다이아민 성분의 구체예로서, 예를 들면, 4,4'-다이아미노다이페닐 에터(DADE), m-페닐렌다이아민(MDA), p-페닐렌다이아민, 4,4'-다이페닐메테인 다이아민(DMA), 4,4'-다이페닐 에터 다이아민, 다이페닐설폰-4,4'-다이아민, 다이페닐-4,4'-다이아민, o-톨리딘, 2,4-톨릴렌다이아민, 2,6-톨릴렌다이아민, 자일릴렌다이아민, 나프탈렌다이아민, 및 이들의 다이아이소사이아네이트 유도체를 들 수 있다.

[0033] 지환족 다이아민 성분의 구체예로서, 예를 들면, 1,3-다이아미노사이클로헥세인, 1,4-다이아미노사이클로헥세인, 및 이들의 다이아이소사이아네이트 유도체를 들 수 있다.

[0034] 다이아민 성분 중에서는, 방향족 다이아민 성분이 바람직하다.

[0035] 방향족 다이아민 성분 중에서는, DADE, MDA 및 DMA가 바람직하다.

[0036] 다이아민 성분은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0037] PAI는, 통상, 200℃ 이상의 유리전이온도를 갖는다. 유리전이온도는 DSC(시차 열 분석)에 의해 측정된 값을 이용하고 있다.

[0038] PAI 중에서도, 역학적 특성이나 내열성이 우수한 방향족 PAI가 바람직하다. 방향족 PAI란, 상기한 방향족 트라이카복실산 성분과 방향족 다이아민 성분의 중축합 반응을 행하는 것에 의해 얻을 수 있는 것이다. 방향족 PAI는 열가소성이어도 비열가소성이어도 되지만, 상기한 유리전이온도를 갖는 방향족 PAI를 바람직하게 이용할 수 있다.

[0039] 본 발명에 있어서는, PAI를 용매에 용해시킨 PAI 용액으로부터, 후에 상술하는 바와 같이, 200℃ 이하의 온도에 의해 용매를 제거하는 것에 의해, 역학적 특성이 우수한 내열성 필름을 용이하게 얻을 수 있다. PAI는, 이 점에 있어서, 성형 시, 그의 전구체인 폴리아믹산을 이미드화하기 위해서 300℃ 정도의 고온을 필요로 하는 열경화형 폴리이미드와는 상이한 것이다.

[0040] 본 발명의 PAI 용액은 함질소 극성 용매 및 에터계 용매를 포함하는 혼합 용매를 함유하는 용액으로서, 상기 PAI의 고형분 농도가 PAI 용액 질량에 대해 25질량% 이하이고, 상기 함질소 극성 용매의 함유량이 PAI 용액 질량에 대해 15질량% 이상이며, 또한 상기 에터계 용매의 함유량이 PAI 용액 질량에 대해 30질량% 초과이다.

[0041] PAI의 고형분 농도가 지나치게 높으면, 균일한 용액을 얻을 수 없어, 필름 형성을 위한 사용에 견디지 못한다. PAI의 고형분 농도는, 필름에 있어서의 기공률의 더한층의 증대의 관점에서, PAI 용액 질량에 대해 20질량% 이

하로 하는 것이 바람직하다. 단, PAI의 고형분 농도를 필요 이상으로 저하시키면, 생산성이 저하되므로, PAI의 고형분 농도는 5질량% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0042] 함질소 극성 용매의 함유량이 지나치게 적으면, 균일한 PAI 용액을 얻을 수 없다. 균일한 PAI 용액을 얻기 위해서는, 함질소 극성 용매의 함유량은, PAI 용액 질량에 대해 17질량% 이상인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 함질소 극성 용매의 함유량에 있어서의 상한치는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 필름에 있어서의 기공률의 더한층의 증대의 관점에서, PAI 용액 질량에 대해 50질량% 이하, 특히 30질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0043] 에터계 용매의 함유량이 지나치게 적으면, 충분한 기공률을 갖는 필름을 얻을 수 없다. 에터계 용매의 함유량은, 필름에 있어서의 기공률의 더한층의 증대의 관점에서, PAI 용액 질량에 대해 40질량% 초과인 것이 바람직하고, 50질량% 초과, 특히 60질량% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명에 있어서, 에터계 용매의 함유량에 있어서의 상한치는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 필름에 있어서의 기공률의 더한층의 증대의 관점에서, PAI 용액 질량에 대해 80질량% 이하, 특히 75질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0044] 용매 조성을 상기와 같이 하는 것에 의해, PAI 용액으로부터 얻어지는 도막을 건조하여 고화시킬 때에, 도막 중에 잔존하는 에터계 용매(빈용매)의 작용에 의해, 200℃ 이하의 온도에서 효율 좋게 상분리가 일어난다. 따라서, 높은 기공률을 갖는 PAI 필름을 얻을 수 있다.

[0045] 본 발명에서 이용되는 함질소 극성 용매로서는, 아마이드계 용매나 요소계 용매를 이용할 수 있다. 아마이드계 용매로서는, 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈(NMP 비점: 202℃), N,N-다이메틸폼아마이드(비점: 153℃), N,N-다이메틸아세트아마이드(DMAc 비점: 166℃)를 들 수 있다. 요소계 용매로서는, 예를 들면, 테트라메틸요소(TMU 비점: 177℃), 다이메틸에틸렌요소(비점: 220℃)를 들 수 있다. 함질소 극성 용매는 이들을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 중에서도, NMP 및 DMAc가 바람직하게 이용되고, NMP가 특히 바람직하다.

[0046] 본 발명에서 이용되는 에터계 용매로서는, 상기 함질소 극성 용매보다도 비점이 높은 것을 이용하는 것이 바람직하고, 그 비점차는 5℃ 이상이 바람직하고, 20℃ 이상이 보다 바람직하며, 50℃ 이상이 더 바람직하다. 이들 에터계 용매는, 단독으로는 PAI를 용해시킬 수 없는 빈용매이다. 에터계 용매로서는, 예를 들면, 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(DEGM 비점: 162℃), 트라이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(TRGM 비점: 216℃), 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(TEGM 비점: 275℃), 다이에틸렌 글리콜(DEG 비점: 244℃), 트라이에틸렌 글리콜(TEG 비점: 287℃) 등의 용매를 들 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 중에서도, TRGM 및 TEGM이 바람직하게 이용되고, TEGM이 특히 바람직하다.

[0047] 혼합 용매는, 필요에 따라서, 다른 용매를, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 포함해도 된다.

[0048] 본 발명의 PAI 용액은, 예를 들면, 이하와 같은 제조 방법으로 제조하는 것이 바람직하다. 즉, 고체상의 PAI를 상기 혼합 용매에 용해시켜 PAI 용액으로 한다. 고체상의 PAI로서는, 예를 들면, 시판 중인 PAI 분체(예를 들면, 솔베이 어드밴스트 폴리머즈 주식회사제 토론 4000T 시리즈, 토론 4000TF, 토론 AI-10 시리즈 등)를 이용할 수 있다. 고체상의 PAI를 이용하는 것에 의해, 본 발명의 조성으로 한 PAI 용액을 용이하게 얻을 수 있다.

[0049] 본 발명의 PAI 용액을 얻기 위해서는, 상기한 바와 같은 고체상의 PAI를 이용하여 제조하는 방법이 바람직하지만, 원료인 상기 트라이카복실산 성분 및 상기 다이아민 성분을 대략 등몰로 배합하고, 그것을 상기 혼합 용매 중에서 중합 반응시켜 얻어지는 용액도 이용할 수 있다. 또한, 함질소 극성 용매 중에서만 중합 반응하여 용액을 얻은 후, 이것에 에터계 용매를 더하는 방법이나, 에터계 용매 중에서만 중합 반응하여 현탁액을 얻은 후, 이것에 함질소 극성 용매를 더하는 방법으로 PAI 용액을 얻을 수도 있지만, 상기한 바와 같은 고체상의 PAI를 이용하여 제조하는 방법이 바람직하다.

[0050] 본 발명의 PAI 용액에는, 필요에 따라서, 각종 계면활성제나 유기 실레인 커플링제와 같은 공지의 첨가물을, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 첨가해도 된다. 또한, 필요에 따라서, PAI 용액에, PAI 이외의 다른 폴리머를, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 첨가해도 된다.

[0051] [다공질 PAI 필름]

[0052] 본 발명의 다공질 PAI 필름은 상기 PAI 용액을 이용하여 저온 건식 다공화 프로세스에 의해 제조할 수 있다. 즉, 본 발명의 상기 PAI 용액을 기재의 표면에 도포하고, 80~200℃, 바람직하게는 100~160℃에서, 10~60분 건조하는 것에 의해, 기공률이 40~90체적%인 다공질 PAI 필름을 형성할 수 있다. 그 후, 이들 기재로부터 다공질 PAI 필름을 박리하여 다공질 PAI 필름 단체로 할 수 있다. 또한, 기재 상에 형성된 다공질 PAI 필름은 기

재로부터 박리함이 없이, 기재와 적층 일체화하여 사용할 수도 있다. 한편, 다공질 PAI 필름은 내열성이 우수하므로, 상기 건조 후, 200℃ 이상의 온도, 예를 들면 300℃ 정도에서 열처리를 행해도 된다.

[0053] 상기 기재로서는, 예를 들면, 금속박, 금속선, 유리판, 열가소성 수지 필름(폴리에스터, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트 등 융점 또는 연화점이 300℃ 이하인 열가소성 수지 필름), 폴리이미드 등의 열경화성 수지 필름, 각종 직물, 각종 부직포 등을 들 수 있다. 상기 금속으로서는, 금, 은, 구리, 백금, 알루미늄 등을 이용할 수 있다. 기재는 다공질이어도 비다공질이어도 된다. 이들 중에서, 폴리에스터 필름이 바람직하고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET 융점: 260℃) 필름이 특히 바람직하다. PET 필름은 코로나 방전 처리 등의 표면 처리가 행해져 있어도 된다. 이들 기재에 대한 도액의 도포 방법으로서는, 딥 코터, 바 코터, 스핀 코터, 다이 코터, 스프레이 코터 등을 이용하여, 연속식 또는 배치식으로 도포할 수 있다.

[0054] 상기 제조 방법에 의해 얻어진 다공질 PAI 필름의 기공률은 40~90체적%인 것이 바람직하고, 45~85체적%인 것이 보다 바람직하며, 60~85체적%인 것이 더 바람직하다. 기공률이 이와 같이 설정된 다공질 PAI 필름은 양호한 역학적 특성과 투과성이 동시에 확보되므로, 리튬 이차 전지용 세퍼레이터, 필터 등에 이용할 수 있다. 다공질 PAI 필름의 기공률은 다공질 PAI 필름의 겉보기 밀도와 다공질 PAI 필름을 구성하는 PAI의 진밀도(비중)로부터 산출되는 값이다. 상세하게는, 기공률(체적%)은 다공질 PAI 필름의 겉보기 밀도가 A(g/cm^3), PAI의 진밀도가 B(g/cm^3)인 경우, 다음 식에 의해 산출된다.

[0055] 기공률(체적%) = 100-A×(100/B)

[0056] 다공질 PAI 필름의 기공의 평균 공경은 0.1~10㎛가 바람직하고, 0.5~5㎛가 보다 바람직하다.

[0057] 또한, 형성되는 기공은 연속 기공이어도, 독립 기공이어도 되지만, 연속 기공인 것이 바람직하다. 또한, 필름 표면에는 기공이 형성되어 있는 것이 바람직하다.

[0058] 다공질 PAI 필름의 두께는 1~300㎛가 바람직하고, 10~100㎛가 보다 바람직하다.

[0059] 상기 프로세스에 있어서, PAI 용액 중의 혼합 용매(함질소 극성 용매와 에터계 용매)의 종류나 배합량을 선택하는 것에 의해, 기공률이나 기공경을 조정할 수 있다.

[0060] 이상 기술한 바와 같이, 본 발명의 PAI 용액으로부터 용이하게 다공질 PAI 필름이 얻어진다. 이 다공질 PAI 필름 제조 방법은 건식 다공화 프로세스에 기초하므로, 기공 형성 시, 빈용매를 포함하는 응고욕으로부터의 폐액이 발생하지 않는다. 따라서, 환경 적합성이 양호하고, 더욱이 프로세스가 극히 간단하다. 얻어진 다공질 PAI 필름은 높은 기공률과 양호한 역학적 특성을 갖는다.

[0061] **실시예**

[0062] 이하에, 실시예를 들어 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 또한 본 발명은 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0063] <실시예 1>

[0064] TAC와, DADE 및 MDA를 공중합(공중합 몰비: DADE/MDA=7/3)하여 얻어지는 PAI 분체(솔베이 어드밴스트 폴리머즈 주식회사제 토론 4000T-HV, 유리전이온도 280℃) 15g을, NMP 25g과 TEGM 60g으로 이루어지는 혼합 용매에, 30℃에서 용해시켜, PAI의 고형분 농도가 대(對)PAI 용액비로 15질량%이고, 에터계 용매의 함유 비율이 대PAI 용액비로 60질량%인 균일한 PAI 용액(A-1)을 얻었다.

[0065] 이 용액을 표면이 코로나 방전 처리된 PET 필름(유니티카사제: 두께 100㎛) 상에 도포하고, 130℃에서 30분 건조 후, PET 필름으로부터 도막을 박리하는 것에 의해, 두께가 50㎛인 다공질 PAI 필름을 얻었다. 이 다공질 PAI 필름의 기공률의 측정 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 이 다공질 PAI 필름 단면 및 표면(PET 필름 접촉면)의 SEM상을 도 1~도 3에 나타낸다. 단면 전반에 걸쳐서, 공경 2~3㎛ 정도의 균일한 연속 기공이 형성되고, 표면에도 기공이 형성되어 있음을 알 수 있다. JIS-C-2151의 규정에 기초하여, 이 다공질 PAI 필름의 역학적 특성을 평가한 바, 인장 강도는 14.1MPa, 신도는 38.8%로 양호한 역학적 특성을 갖고 있음이 확인되었다. 또, JIS-P8117의 규정에 기초하여, 이 다공질 PAI 필름의 걸리(Gurley)값을 측정한 바, 1580초로, 연속 기공에 기초하는 양호한 투과성을 나타냄이 확인되었다.

[0066] <실시예 2~8>

[0067] 실시예 1과 마찬가지로 해서, 표 1에 나타내는 조성으로, PAI 용액(A-2~A-8)을 작성했다. 이들 용액으로부터,

실시예 1과 마찬가지의 조건에서 다공질 PAI 필름을 얻었다. 이들 다공질 PAI 필름의 기공률 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

[0068] <실시예 9>

[0069] PAI 분체로서, TAC와, DMA를 중합하여 얻어지는 PAI 분체(솔베이 어드밴스트 폴리머즈 주식회사제 토론 AI-10, 유리전이온도 272℃)를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, PAI 용액(A-9)을 작성했다. 이 용액으로부터, 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 다공질 PAI 필름을 얻었다. 이 다공질 PAI 필름의 기공률 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

[0070] <비교예 1~6>

[0071] 실시예 1과 마찬가지로 해서, 표 1에 나타내는 조성으로, PAI 용액(B-1~B-6)을 작성했다. 이들 용액으로부터, 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 다공질 PAI 필름을 얻었다. 이들 다공질 PAI 필름의 기공률 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

[0072] <비교예 7~9>

[0073] 표 1에 나타낸 조성으로, 실시예 1과 마찬가지로 해서 PAI 용액(B-7~B-9)을 작성하려고 했지만, 균일한 용액을 얻을 수 없었다.

[0074] <비교예 10>

[0075] 일본 특허공개 2013-187029(특허문헌 2) 실시예 1의 기재에 따라, PAI 용액(B-10)을 작성했다. 즉, 시판 중인 PAI 용액(히타치 화성 공업 주식회사제: HI-406, PAI 고형분: 32질량%, 용매: NMP, PAI의 유리전이온도: 288℃) 200g에 TRGM 51.2g을 더하는 것에 의해, PAI의 고형분 농도가 대PAI 용액비로 약 25질량%이고, 에터계 용매의 함유 비율이 대PAI 용액비로 약 21질량%인 균일한 PAI 용액(B-10)을 얻었다. 이 용액으로부터, 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 다공질 PAI 필름을 얻었다. 이 PAI 필름의 기공률 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

[0076] <비교예 11>

[0077] 일본 특허공개 2013-210493(특허문헌 3) 실시예 2의 기재에 따라, PAI 용액(B-10)을 작성했다. 즉, 시판 중인 PAI 용액(히타치 화성 공업 주식회사제: HI-406, PAI 고형분: 32질량%, 용매: NMP, PAI의 유리전이온도: 288℃) 200g에, NMP 15g, TRGM 10g, TEGM 30g을 더하는 것에 의해, PAI의 고형분 농도가 대PAI 용액비로 약 25질량%이고, 에터계 용매의 함유 비율이 대PAI 용액비로 약 16질량%인 균일한 PAI 용액(B-11)을 얻었다. 이 용액으로부터, 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 다공질 PAI 필름을 얻었다. 이 PAI 필름의 기공률 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

[0078] 실시예에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 PAI 용액으로부터 얻어진 다공질 PAI 필름의 기공률(40체적% 이상)은 높은 것이어서, 이차 전지 세퍼레이터나 필터 등에 적합하게 사용할 수 있는 것임을 알 수 있다. 이에 비해, 비교예에서 나타낸 PAI 용액으로부터 얻어진 다공질 PAI 필름의 기공률(40체적% 미만)은 낮은 것이어서, 이차 전지 세퍼레이터나 필터 등으로의 적용은 어려움을 알 수 있다.

표 1

	PAI 용액						다공질 PAI 필름
	종류	고형분 농도 (질량%)	촉매 조성				기공률 (체적%)
			촉매 종류		함질소 극성 용매 비율 (질량%)	에터계 용매 비율 (질량%)	
			함질소 극성 용매 (N)	에터계 용매 (E)			
실시예 1	A-1	15	NMP	TEGM	25	60	69
실시예 2	A-2	15	NMP	TRGM	25	60	62
실시예 3	A-3	15	NMP	TEGM	42	43	49
실시예 4	A-4	20	NMP	TEGM	32	48	52
실시예 5	A-5	10	NMP	TEGM	27	63	65
실시예 6	A-6	10	NMP	TEGM	18	72	75
실시예 7	A-7	10	DMAc	TEGM	27	63	72
실시예 8	A-8	10	TMU	TEGM	25	65	65
실시예 9	A-9	15	NMP	TEGM	25	60	67
비교예 1	B-1	15	NMP	TEGM	62	23	21
비교예 2	B-2	15	NMP	TRGM	65	20	26
비교예 3	B-3	10	DMAc	TEGM	63	27	37
비교예 4	B-4	25	NMP	TEGM	45	30	36
비교예 5	B-5	25	NMP	TEGM	52	23	18
비교예 6	B-6	25	NMP	TRGM	45	30	33
비교예 7	B-7	30	DMAc	TRGM	25	45	-
비교예 8	B-8	30	NMP	TRGM	25	45	-
비교예 9	B-9	15	NMP	TEGM	10	75	-
비교예 10	B-10	25	NMP	TRGM	54	21	6
비교예 11	B-11	25	NMP	TRGM+TEGM	59	16	2

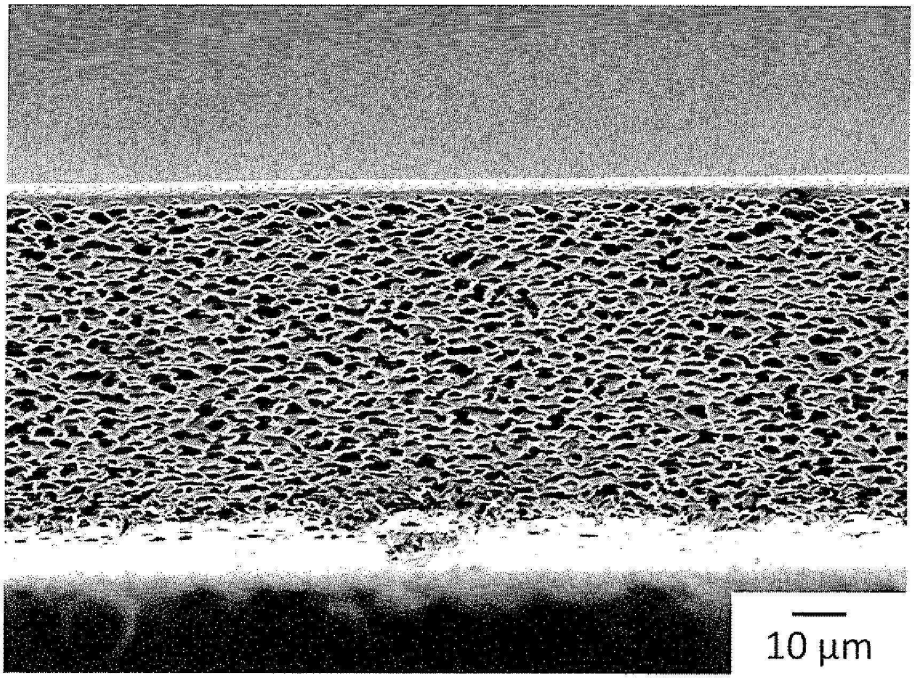
[0079]

산업상 이용가능성

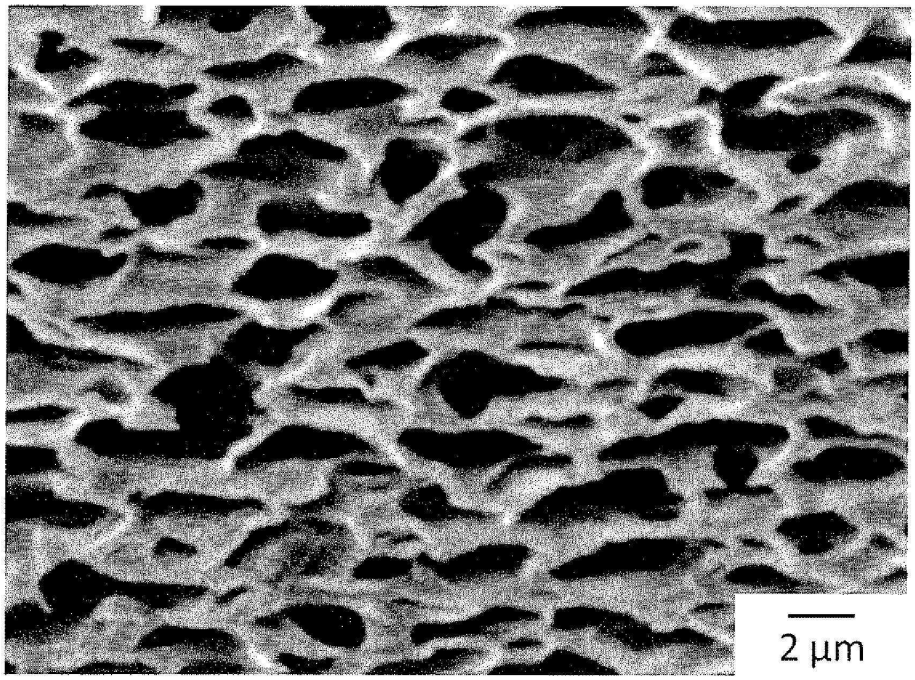
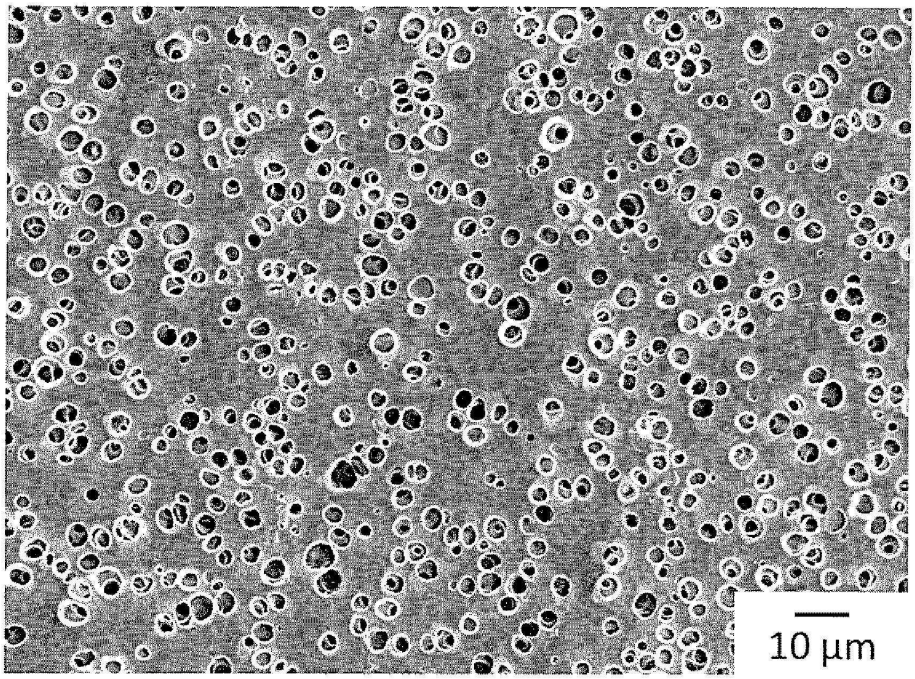
[0080] 본 발명의 PAI 용액을 이용하여 얻어진 다공질 PAI 필름은 전자 재료나 광학 재료, 리튬 이차 전지용 세퍼레이터, 필터, 분리막, 전선 피복 등의 산업용 재료, 의료 재료의 소재 등의 분야에서 유용하다.

도면

도면1



도면2



도면3