



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0065350
 (43) 공개일자 2010년06월16일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C08J 5/18</i> (2006.01) <i>C08L 79/08</i> (2006.01)
 <i>C08G 73/10</i> (2006.01) <i>C09D 179/08</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7007045</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년09월22일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년03월31일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/067058</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/038205
 국제공개일자 2009년03월26일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2007-243665 2007년09월20일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 우베 고산 가부시키가이샤
 일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반지
 노 96</p> <p>(72) 발명자
 나카야마 타케시게
 일본국 야마구치켄 우베시 오아자 코구시 1978-96
 우베고산 가부시키가이샤 내
 타카바야시 세이이치로우
 일본국 야마구치켄 우베시 오아자 코구시 1978-96
 우베고산 가부시키가이샤 내
 무라카미 토오루
 일본국 야마구치켄 우베시 오아자 코구시 1978-96
 우베고산 가부시키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
 윤동열</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 폴리이미드막의 제조방법, 및 폴리아민산 용액 조성물

(57) 요약

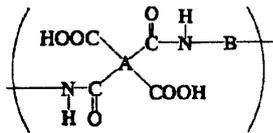
본 발명의 폴리이미드막의 제조방법은 N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 및 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘에서 선택되는 2종 이상의 용매의 혼합물로서, 각 용매량이 전체 용매 100질량% 중 7-93질량%로 이루어지는 혼합 용매와, s-BPDA와 PPD를 주성분으로 하는 폴리아민산을 함유하는 폴리아민산 용액 조성물을 기재에 도포하여 형성한 도막을 가열 처리함으로써 막두께가 40 μ m를 넘는 폴리이미드막을 발포하는 일 없이 얻는 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 및 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈에서 선택되는 2종 이상의 용매의 혼합물로서, 각 용매량이 전체 용매 100질량% 중 7~93질량%로 이루어지는 혼합 용매와, 하기 화학식(1)의 반복단위를 주성분으로 하는 폴리아민산을 함유하는 폴리아민산 용액 조성물을 기재에 도포하여 형성한 도막을 가열 처리함으로써, 막두께가 40 μ m를 넘는 폴리이미드막을 발포(發泡)하는 일 없이 얻는 것을 특징으로 하는 폴리이미드막의 제조방법.

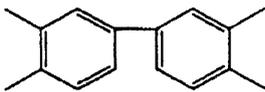
[화학식 1]



화학식 (1)

한편, 상기 화학식(1)에 있어서, A는 하기 화학식(2)이고, B는 하기 화학식(3)이다.

[화학식 2]



화학식 (2)

[화학식 3]



화학식 (3)

청구항 2

제1항에 있어서,

인장 파단 강도가 350MPa 이상이면서 인장 파단 신도(tensile elongation at break)가 30% 이상인 폴리이미드막을 얻는 것을 특징으로 하는 폴리이미드막의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

인장 탄성률이 6.0GPa 이상인 폴리이미드막을 얻는 것을 특징으로 하는 폴리이미드막의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

인열 강도(tear strength)가 4.0N/mm 이상인 폴리이미드막을 얻는 것을 특징으로 하는 폴리이미드막의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

가열 처리의 최고 온도가 275 $^{\circ}$ C~450 $^{\circ}$ C인 것을 특징으로 하는 폴리이미드막의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
 심리스 벨트(seamless belt)를 얻는 것을 특징으로 하는 폴리이미드막의 제조방법.

청구항 7

N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 및 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈에서 선택되는 2종 이상의 용매의 혼합물로서, 각 용매량이 전체 용매 100질량% 중 7~93질량%로 이루어지는 혼합 용매와, 상기 화학식(1)의 반복단위를 주성분으로 하는 폴리아민산을 함유하여 이루어지는, 막두께가 40 μ m를 넘는 폴리이미드막을 제조하기 위한 폴리아민산 용액 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 특정한 화학 구조로 이루어지며 매우 높은 인장 강도, 인장 탄성률 및 인열 강도(tear strength)를 가지는 동시에 막두께가 큰(두꺼운) 방향족 폴리이미드막을, 발포(發泡)없이 용이하게 제조할 수 있는 폴리이미드막의 제조방법, 및 상기 폴리이미드막의 제조방법에 사용되는 폴리아민산 용액 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 방향족 폴리이미드는 내열성, 내약품성, 전기적 특성, 기계적 강도 등의 특성이 뛰어나므로 전기·전자 부품 등에 바람직하게 이용되고 있다. 그 중에서도, 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물(이하, s-BPDA로 약기하는 경우도 있음)과 p-페닐렌디아민(이하, PPD로 약기하는 경우도 있음)을 주성분으로 한 방향족 폴리이미드는 내열성, 기계적 특성, 치수 안정성 등이 특히 뛰어나므로, 그 특성들이 요구되는 플렉시블 기판이나 복사기의 정착 벨트 등의 용도로 바람직하게 이용되고 있다.

[0003] 특허문헌 2에는, 낮은 소성 처리 온도, 짧은 소성 처리 시간으로도 높은 이미드화 반응률을 얻기 위해, 혼합 용매로 이루어지는 폴리아민산 용액 조성물을 이용하는 폴리이미드 무단 벨트(endless belt)의 제조방법이 제안되어 있다. 또한 특허문헌 3에는, 가열 제막(製膜) 공정을 단시간에 효율적으로 행하면서, 동시에 카본블랙 등의 도전성 필러를 함유시킨 경우에도 양호한 가요성(flexibility)을 얻기 위해, 특허문헌 2와 동일한 혼합 용매로 이루어지는 폴리아민산 조성물을 이용한 심리스 벨트(seamless belt)의 제조방법이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허 소55-7805
- (특허문헌 0002) 일본국 공개특허 2005-163007
- (특허문헌 0003) 일본국 공개특허 2006-272839

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] s-BPDA와 PPD를 주성분으로 한 폴리이미드막은 내열성이나 기계적 물성 등이 뛰어나기 때문에 다양한 용도로 매우 유용하다. 그러나 s-BPDA와 PPD를 주성분으로 한 폴리아민산 용액 조성물을 기체에 도포하여 형성한 도막을 가열 처리하는 방법에 의해 막두께가 두꺼운 폴리이미드막을 얻고자 하면, 가열 처리의 과정에서 쉽게 발포가 일어나서 양호한 폴리이미드막을 제조하기 어려운 등의 제막성(성형성)이 나쁘다고 하는 문제가 있었다.

[0006] 본 발명의 목적은 특정한 용매로 이루어지는 혼합 용매를 이용한 폴리아민산 용액 조성물을 이용하고, 상기 폴리아민산 용액 조성물을 기체에 도포하여 형성한 도막을 가열 처리함으로써, s-BPDA와 PPD를 주성분으로 한 내열성이나 기계적 물성 등, 특히 인장 강도, 인장 탄성률 및 인열 강도가 뛰어난 막두께가 두꺼운 폴리이미드막

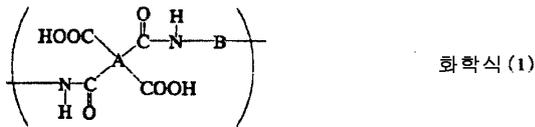
을 발포없이 용이하게 제조할 수 있는 등의 제막성(성형성)이 개량된 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명의 목적은 상기 폴리이미드막의 제조방법을 위한 폴리아민산 용액 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 및 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논에서 선택되는 2종 이상의 용매의 혼합물로서, 각 용매량이 전체 용매 100질량% 중 7~93질량%로 이루어지는 혼합 용매와, 하기 화학식 (1)의 반복단위를 주성분으로 하는 폴리아민산을 함유하는 폴리아민산 용액 조성물을 기재에 도포하여 형성한 도막을 가열 처리함으로써, 막두께가 40 μ m를 넘는 폴리이미드막을 발포하는 일 없이 얻는 것을 특징으로 하는 폴리이미드막의 제조방법에 관한 것이다.

화학식 1



[0009]

[0010] 한편 상기 화학식(1)에 있어서, A는 하기 화학식(2)이고, B는 하기 화학식(3)이다.

화학식 2



[0011]

화학식 3



[0012]

[0013] 또한, 본 발명은 상기 폴리이미드막의 제조방법에 있어서, 인장 파단 강도가 350MPa 이상, 바람직하게는 380MPa 이상, 보다 바람직하게는 400MPa 이상이면서, 동시에 인장 파단 신도(tensile elongation at break)가 30% 이상인 폴리이미드막을 얻는 것, 인장 탄성률이 6.0GPa 이상, 바람직하게는 6.5GPa 이상, 보다 바람직하게는 7.0GPa 이상인 폴리이미드막을 얻는 것, 인열 강도가 4.0N/mm 이상, 바람직하게는 4.3N/mm 이상, 보다 바람직하게는 4.5N/mm 이상인 폴리이미드막을 얻는 것을 특징으로 하는 폴리이미드막의 제조방법에 관한 것이다.

[0014] 또한, 본 발명은 가열 처리의 최고 온도가 275 $^{\circ}$ C~450 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 300 $^{\circ}$ C~450 $^{\circ}$ C, 보다 바람직하게는 350 $^{\circ}$ C~450 $^{\circ}$ C인 것을 특징으로 하는 상기 폴리이미드막의 제조방법에 관한 것이다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 폴리이미드막의 제조방법에 있어서, 상기 폴리이미드막으로서 심리스 벨트를 얻는 것을 특징으로 하는 폴리이미드막의 제조방법에 관한 것이다.

[0016] 또한, 본 발명은 N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 및 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논에서 선택되는 2종 이상의 용매의 혼합물로서, 각 용매량이 전체 용매 100질량% 중 7~93질량%로 이루어지는 혼합 용매와, 상기 화학식(1)의 반복단위를 주성분으로 하는 폴리아민산을 함유하여 이루어지는, 막두께가 40 μ m를 넘는 폴리이미드막을 제조하기 위한 폴리아민산 용액 조성물에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 폴리이미드막의 제조방법에 의하면, s-BPDA와 PPD를 주성분으로 한 내열성이나, 기계적 물성, 특히 인장 강도, 인장 탄성률 및 인열 강도 등의 기계적 물성이 뛰어난 막두께가 두꺼운 폴리이미드막을, 폴리아민산 용액 조성물을 기체에 도포하여 형성한 도막을 가열 처리하는 방법에 의해, 발포없이 용이하게 제조할 수 있는 등, 제막성(성형성) 좋게 제조할 수 있다.
- [0018] 또한 본 발명에 의하면, 상기 폴리이미드막의 제조방법에 사용되는 폴리아민산 용액 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명의 제조방법에서 이용되는 폴리아민산 용액 조성물은 상기 화학식(1)의 반복단위를 주성분으로 하는 폴리아민산을 함유한다. 바꿔 말하면, 테트라카르본산 성분으로서 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산류, 디아민 성분으로서 p-페닐렌디아민을 각각 주성분으로 해서 조제된 폴리아민산을 함유하는 것을 특징으로 한다. 여기서 주성분이란, 테트라카르본산 성분 100몰% 중 및 디아민 성분 100몰% 중, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산류 및 p-페닐렌디아민이, 각각 독립적으로 90몰% 이상, 바람직하게는 95몰% 이상, 더욱 바람직하게는 100몰%를 의미한다. 테트라카르본산 성분의 10몰% 이상이 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산류 이외의 것, 혹은 디아민 성분의 10몰% 이상이 p-페닐렌디아민 이외의 것이 되면, 내열성이나 기계적 물성 등, 특히 인장 강도, 인장 탄성률 및 인열 강도가 뛰어난 폴리이미드막을 얻는 것이 용이하지 않게 된다.
- [0020] 한편 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산류란, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산, 그 산 이무수물, 그 알코올의 에스테르화물 등의 폴리아민산의 테트라카르본산 성분을 구성할 수 있는 것이며, 특히 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물이다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산류 이외의 테트라카르본산 성분으로서는, 한정하는 것은 아니지만, 2,3,3',4-비페닐테트라카르본산류, 피로멜리트산류, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산류, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르본산류, 4,4'-옥시디프탈산류, 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르본산류 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0022] 본 발명에 있어서, p-페닐렌디아민 이외의 디아민 성분으로서는, 한정하는 것은 아니지만, m-페닐렌디아민, 디아미노디페닐에테르, 디아미노톨루엔, 디아미노 나프탈렌, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술포 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0023] 폴리아민산의 조제는 폴리아민산을 조제하는 공지의 방법이나 조건을 바람직하게 채용할 수 있다. 따라서 특별히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들면 테트라카르본산 이무수물과 디아민을, 유기 용매 중, 폴리이미드 환산한 고형분 농도가 5~50질량% 정도가 되는 농도로, 폴리아민산의 아미드 결합과 카르복실기가 이미드화하는 것을 억제하기 위해, 바람직하게는 100℃ 이하, 보다 바람직하게는 80℃ 이하의 온도 조건으로 0.1시간에서 수십시간 교반하면서 반응시켜 균일한 폴리아민산 용액으로서 얻는 것이 바람직하다. 폴리이미드 환산한 고형분 농도가 5질량% 미만이면, 다량의 용매를 사용하므로 경제적이지 않게 되고, 상기 고형분 농도가 50질량%를 넘으면, 고(高)점도가 되어 핸들링 등이 어려워지는 경향이 있다.
- [0024] 폴리아민산의 조제에 이용하는 유기 용매로서는, 종래 공지의 유기 용매를 바람직하게 이용할 수 있다. 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 크레졸, N,N-디메틸술포시드, N-메틸카프로락탐, 메틸트리글라이머(methyl triglyme), 메틸디글라이머, 술폴란(sulfolane) 등의 유기 극성 용매를 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 제조방법에서 이용되는 폴리아민산 용액 조성물에 함유되는 폴리아민산의 분자량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수평균 분자량이 1000~150000, 바람직하게는 10000~150000인 것이다. 한편, 이 폴리아민산은 용액 안정성이 양호한 것이지만, 폴리머 성분의 석출이나 용액의 겔화가 일어나지 않고 균일한 용액 상태를 유지할 수 있는 범위 내에서, 폴리아민산의 아미드 결합과 카르복실기와 일부가 이미드화하고 있어도 상관없다.
- [0026] 또한, 본 발명의 제조방법에서 이용되는 폴리아민산 용액 조성물은 N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 및 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논에서 선택되는 2종 이상의 용매의 혼합물이며, 각 용매량이 전체 용매 100질량% 중 7~93질량%로 이루어지는 혼합 용매를 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 즉, 본 발명의 폴리아민산 용액 조성물의 용매는 N-메틸-2-피롤리돈과 N-에틸-2-피롤리돈의 조합, N-메틸-2-피롤리돈과 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논의 조합, N-에틸-2-피롤리돈과 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논의 조합, N-

메틸-2-피롤리돈과 N-에틸-2-피롤리돈과 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논의 조합으로 이루어지는 혼합 용매가 이용된다. 그리고 이들 혼합 용매는 전체 용매량을 100질량%로 했을 때에, 혼합 용매를 구성하는 각 용매가 7~93질량%, 바람직하게는 10~90질량%, 보다 바람직하게는 20~80질량%의 비율로 구성된다.

- [0028] 본 발명의 폴리아민산 용액 조성물을 구성하는 혼합 용매에 있어서, 1종의 용매량이 전체 용매 100질량% 중 93질량%를 넘으면, 즉 다른 1종 또는 2종의 용매량이 전체 용매 100질량% 중 7질량% 미만에서는, 폴리아민산 용액 조성물을 기재에 도포하여 형성한 도막을 가열 처리하는 방법에 의해, 막두께가 두꺼운 폴리이미드막을 발포없이 제조하는 것이 곤란해진다. 또한, 내열성이나 기계적 물성 등, 특히 인장 강도, 인장 탄성률 및 인열 강도가 뛰어난 폴리이미드막을 용이하게 얻는 것이 곤란해진다.
- [0029] 본 발명의 제조방법에서 이용되는 폴리아민산 용액 조성물은, 일단 폴리아민산을 조제한 후에, 얻어진 폴리아민산을 예를 들어 메탄올과 같은 폴리아민산의 빈용매(poor solvent) 중에 투입하여 석출(침전)시키는 것과 같은 방법으로 단리(單離)하고, 이어서 상기 폴리아민산을 본 발명의 혼합 용매 중에 용해시키는 방법으로 바람직하게 얻을 수 있지만, 보다 바람직하게는, 본 발명의 혼합 용매를 반응 용매로 해서 폴리아민산 용액을 조제하는 방법이다. 혹은 본 발명의 혼합 용매를 구성하는 하나의 용매를 반응 용매로서 이용하여 폴리아민산 용액을 조제하고, 이어서 혼합 용매를 구성하는 다른 용매를 혼합하는 방법이어도 상관없다.
- [0030] 본 발명의 제조방법에서 이용되는 폴리아민산 용액 조성물은, 폴리이미드 환산한 고형분 농도가 5~50질량%, 바람직하게는 10~45질량%, 보다 바람직하게는 20~40질량%의 농도인 것이 바람직하게 이용된다. 고형분 농도가 5질량% 미만에서는, 다량의 용매를 사용하므로 경제적이지 않게 되고, 고형분 농도가 50질량%를 넘으면, 실온에서는 고점도가 되어 기재에 도포할 때의 핸들링 등이 어려워지는 경향이 있다.
- [0031] 본 발명의 제조방법에서 이용되는 폴리아민산 용액 조성물은, 폴리이미드 전구체인 상기의 폴리아민산과, 그것을 용해하는 상술한 혼합 용매 이외에, 미분(微粉)형상 실리카, 질화 붕소, 알루미늄, 카본블랙 등의 미세한 무기 또는 유기 충전재를 배합해도 되고, 또한 필요에 따라 다른 배합 성분을 더 배합해도 상관없다. 다른 배합 성분으로서, 용도나 요구 성능에 따라 결정되는데, 가소제, 내후제(耐候劑), 산화 방지제, 열 안정제, 활제, 대전 방지제, 증백제, 염료나 안료 등의 착색제, 금속분 등의 도전제, 이형제(離型劑), 표면 처리제, 점도 조절제, 커플링제, 계면 활성제 등을 바람직하게 배합할 수 있다. 이들 배합 성분은 미리 폴리아민산 용액 조성물에 배합해도 되고, 사용할 때에 첨가 배합하여 이용해도 지장이 없다.
- [0032] 한편, 폴리아민산 용액 조성물에 미세한 충전재를 배합하면, 제막 공정에 있어서의 발포의 생성을 억제하기 쉬우므로 제막성(성형성)의 향상에 있어서 유리해지는 경우가 있다. 본 발명의 폴리아민산 용액 조성물을 이용한 폴리이미드막의 제조방법에 있어서, 미세한 충전재를 배합한 폴리아민산 용액 조성물을 이용하면, 충전재에 의한 발포의 억제 효과와 혼합 용매에 의한 발포의 억제 효과가 상승(相承)되어 제막성(성형성)이 보다 향상한다. 미세한 충전재를 배합하더라도 혼합 용매를 이용하지 않을 경우에는 제막성의 향상이 반드시 충분하지는 않으며, 막두께나 제막 조건이 제한되거나, 막두께나 제막 조건에 의해 발포를 완전히 억제할 수 없게 되는 경우가 있다. 또한 제막시에 예를 들어 막에 금이 가는 등 다른 문제가 발생하기 쉬워진다.
- [0033] 본 발명의 폴리이미드막의 제조방법은 특정한 혼합 용매에 의해 제막성(성형성)이 개량된 폴리아민산 용액 조성물을 이용하는 점에 특징이 있다. 그 결과, 대표예로서 발포로 예시되는 제막성(성형성)이 개량되는 것을 설명한 것이며, 그 효과는 반드시 발포의 유무에만 한정되는 것은 아니다. 본 발명에 의하면, 제막 조건이 한정되지 않아 폭넓은 조건을 채용할 수 있게 되고, 폴리이미드막에 금이 가는 등의 문제가 억제되며, 나아가 인열 강도 등의 기계적 물성이 개량되는 등의 효과도 발휘된다.
- [0034] 본 발명의 폴리이미드막의 제조방법은 상기의 폴리아민산 용액 조성물을 기재에 도포하여 형성한 도막을 기재상에서 가열 처리함으로써 막두께가 40 μ m를 넘는 폴리이미드막을 얻는 것을 특징 중 하나로 한다.
- [0035] 본 발명에서 기재란, 표면에 폴리아민산을 도포하여 도막을 형성할 수 있는 것이며, 액체 및 기체를 실질적으로 투과시키지 않는 치밀 구조를 가진 것이라면, 형상이나 재질에서 특별히 한정되는 것은 아니다. 통상의 필름을 제조할 때에 이용되는 그 자체 공지의 벨트, 롤 혹은 금형 등의 필름 형성용 기재, 그 표면에 폴리이미드막을 보호막으로서 형성하는 회로 기판이나 전자 부품, 슬라이딩 부품 등의 표면에 피막이 형성되는 부품이나 제품, 폴리이미드막을 형성하여 다층화 필름을 형성할 때의 한쪽의 필름 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0036] 기재상에 도막을 형성하는 도포의 방법으로서, 예를 들면 스프레이법, 롤 코팅법, 회전 도포법, 바 도포법, 잉크젯법, 스크린 인쇄법, 슬릿 코팅법 등의 그 자체 공지의 방법을 적절히 채용할 수 있다.
- [0037] 이 기재상에 도포되어 형성된 도막은 예를 들면 감압하에 비교적 저온에서 가열하는 방법으로 탈포(脫泡)해도

상관없다.

- [0038] 기재상에 도포되어 형성된 폴리아민산 용액 조성물로 이루어지는 도막은 가열 처리함으로써 용매를 제거하는 동시에 이미드화되어 폴리이미드막이 형성된다. 가열 처리는 갑작기 고온에서 가열 처리하는 것보다도 처음에는 140℃ 이하의 비교적 저온에서 용매를 제거하고, 이어서 최고 가열 처리 온도까지 온도를 올려서 이미드화하는 단계적인 가열 처리가 바람직하다. 또한, 이미드화는 140℃ 이상에서 0.01~30시간, 바람직하게는 0.01~10시간, 보다 바람직하게는 0.01~6시간의 가열 처리를 행하여 실질적으로 아미드산기가 남지 않도록 이미드화하는 것이 바람직하다. 최고 가열 처리 온도는 275℃ 이상 500℃ 이하의 온도에서 적절히 선택할 수 있는데, 275~450℃, 바람직하게는 300~450℃, 보다 바람직하게는 350~450℃의 온도 범위에서 0.01~20시간, 바람직하게는 0.01~6시간, 보다 바람직하게는 0.01~5시간 가열 처리하는 것이 바람직하다. 이와 같이 단계적으로 온도를 올리는 가열 처리 조건으로서는, 예를 들면 80℃에서 30분간, 130℃에서 10분간, 200℃에서 10분간, 그리고 마지막으로 400℃에서 10분간 가열 처리하는(단, 다음 단계에는 10분간에서 승온함) 가열 처리 조건, 혹은 80℃에서 30분간, 130℃에서 10분간, 200℃에서 250℃까지 10℃씩 승온시켜 각 온도에서 10분간~2시간, 그리고 마지막으로 400℃에서 10분간 가열 처리하는(단, 다음 단계에는 10분간에서 승온함) 가열 처리 조건을 예시할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 폴리이미드막의 제조방법에 의하면, 매우 안정된 제막이 가능해진다. 즉 막두께가 40 μ m를 넘는 경우라도, 폴리이미드막을 발포나 굽이 가는 등의 제막시의 문제를 발생시키지 않고 얻을 수 있다. 즉 본 발명의 폴리이미드막의 제조방법에서는, 얻어지는 폴리이미드막의 막두께가 40 μ m 초과, 바람직하게는 45 μ m 초과, 보다 바람직하게는 50 μ m 초과, 더욱 바람직하게는 55 μ m 초과이며, 통상 200 μ m 이하, 특히 150 μ m 이하이다. 막두께가 40 μ m 이하인 폴리이미드막에서는 제막성(성형성)의 개선 효과가 명확하지 않게 된다. 또한 폴리이미드막의 막두께가 200 μ m를 초과하면, 본 발명의 특정한 혼합 용매를 채용해도 제막성(성형성)을 충분히 개선하는 것은 어려워진다.
- [0040] 또한, 본 발명의 폴리이미드막의 제조방법에 의하면, 인장 파단 강도가 350MPa 이상, 바람직하게는 380MPa 이상, 보다 바람직하게는 400MPa 이상인면서, 동시에 인장 파단 신도가 30% 이상이고, 또한 인장 탄성률이 6.0GPa 이상, 바람직하게는 6.5GPa 이상, 보다 바람직하게는 7.0GPa 이상, 특히 바람직하게는 7.5GPa 이상의 매우 높은 기계적 강도를 가지는 폴리이미드막을 바람직하게 얻을 수 있다. 나아가, 본 발명의 폴리이미드막의 제조방법에 의하면, 인열 강도가 4.0N/mm 이상, 바람직하게는 4.3N/mm 이상, 보다 바람직하게는 4.5N/mm 이상인 폴리이미드막을 바람직하게 얻을 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 얻어지는 폴리이미드막은 제막성(성형성)이 개선되어 발포가 없고, 동시에 상기와 같은 매우 뛰어난 기계적 특성을 가지고 있으므로, 오버코트막, 동박과 적층하여 얻어지는 2층 CCL 등의 동장(銅張) 적층기판, 특히 원심 성형법 등에 적용하여 얻어지는 심리스 벨트 등에 있어서 바람직하게 채용할 수 있다.
- [0042] 심리스 벨트는 기재로서 원통형상의 금형의 내주면 혹은 외주면을 이용하여, 금형을 회전시키면서 제막(성형)이 행해지는 점을 제외하고, 기본적으로는 상술한 제막방법이나 제막 조건을 바람직하게 채용할 수 있다. 단, 심리스 벨트의 경우에는 장치상 열효율이나 용매 제거 속도를 억제하거나, 막두께가 통상 필름보다 두껍고(통상의 막두께는 40 μ m 초과, 특히 50~150 μ m 정도), 또한 충전재를 비교적 많이 함유하는 경우가 많으므로, 용매의 건조 제거를 보다 장시간 행하거나 혹은 가열 처리의 시간이나 승온 속도를 보다 길게 천천히 행하는 등의 조건 선정이 바람직하다. 본 발명에서는 특히 200℃~250℃의 온도 범위에서 가열 처리의 시간이나 승온 속도를 보다 길게 천천히 행하는 등의 조건 선정이 바람직하다.
- [0043] 또한 심리스 벨트는 그 용도에 따라서 다양한 충전재 등이 배합된다. 배합 성분은 폴리아민산 용액 조성물에 첨가 배합됨으로써 바람직하게 행해진다. 또한 폴리아민산 용액을 조제할 때에 반응 전의 용액에 미리 배합해 두어도 상관없다.
- [0044] 예를 들면, 폴리이미드 무단 관형상(endless tubular) 벨트가 복사기의 정착 벨트로서 이용될 때에는, 열 전도성을 향상시키기 위해 실리카, 질화 붕소, 알루미늄 등이 바람직하게 배합된다. 또한 표면에 부착되는 토너의 용착 방지를 위해 벨트 표면에 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 등의 불소 수지로 이루어지는 비점착성의 층을 적층해도 상관없다.
- [0045] 또한, 폴리이미드 무단 관형상 벨트가 복사기의 전사 벨트로서 이용될 때에는 반(半)도전성을 부여하기 위해 카본블랙 등이 바람직하게 배합된다.

- [0046] <실시예>
- [0047] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 한편, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 이하의 예에서 사용한 화합물의 약호는 이하와 같다.
- [0049] s-BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물
- [0050] PPD: p-페닐렌디아민
- [0051] NMP: N-메틸-2-피롤리돈
- [0052] NEP: N-에틸-2-피롤리돈
- [0053] DMI: 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논
- [0054] (인장 파단 강도의 측정방법)
- [0055] 인장 시험기(오리엔테크사 제품 RTC-1225A)를 이용해서 ASTM D882에 준거하여 측정하였다.
- [0056] (인장 파단 신도의 측정방법)
- [0057] 인장 시험기(오리엔테크사 제품 RTC-1225A)를 이용해서 ASTM D882에 준거하여 측정하였다.
- [0058] (인장 탄성률의 측정방법)
- [0059] 인장 시험기(오리엔테크사 제품 RTC-1225A)를 이용해서 ASTM D882에 준거하여 측정하였다.
- [0060] (인열 강도의 측정방법)
- [0061] 인장 시험기(오리엔테크사 제품 RTC-1225A)를 이용해서 JIS K 7128-1, 트라우저 인열법(trouser tear test method)에 준거하여 측정하였다.
- [0062] (용액 조성물의 대수 점도)
- [0063] 대수 점도(η_{inh})는 폴리아민산 용액 조성물을 폴리아민산 농도가 0.5g/100ml 용매가 되도록 N-메틸-2-피롤리돈에 균일하게 용해한 용액을 조제하고, 그 용액과 용매의 용액 점도를 30℃에서 측정하여 다음식으로 산출하였다.

수학식 1

$$\text{대수점도 } (\eta_{inh}) = \frac{\ln(\text{용액점도} / \text{용매점도})}{\text{용액의 농도}}$$

- [0064]
- [0065] (고형분 농도)
- [0066] 폴리아민산 용액 조성물의 폴리이미드 환산한 고형분 농도는 폴리아민산 용액 조성물을 350℃에서 30분간 건조하여, 건조 전의 중량(W1)과 건조 후의 중량(W2)으로부터 다음식에 의해 구한 값이다.
- [0067] 고형분 농도(중량%)={ $(W1-W2)/W1$ }×100
- [0068] (용액 점도)
- [0069] 토키멕사(Tokyo Keiki Inc.) 제품 E형 점도계를 이용하여 30℃에서의 용액 점도를 측정하였다.
- [0070] (폴리이미드막 상태 관찰)
- [0071] 육안으로 폴리이미드막의 상태를 판단하였다. 폴리이미드막 상태 관찰은 발포가 전혀 없는 것을 ○, 발포가 전체의 30% 정도인 것을 △, 이 이상 발포되어 있는 것을 ×로 하였다.
- [0072] [실시예 1]

- [0073] 교반기, 질소 가스 도입·배출관을 구비한 내용적(內容積) 500ml의 유리체의 반응 용기에 용매로서 NMP의 300g(용매 전체량 중 75질량%), NEP의 100g(용매 전체량 중 25질량%)을 첨가하고, 이것에 PPD의 26.88g(0.249몰)과, s-BPDA의 73.12 g(0.249몰)을 첨가하고 50℃에서 10시간 교반하여, 고형분 농도 18.5중량%, 용액 점도 55.0Pa·s, 대수 점도 1.00의 폴리아민산 용액 조성물을 얻었다.
- [0074] 이 폴리아민산 용액 조성물을 기재의 유리관상에 바코터로 도포하고, 그 도막을 감압하 25℃에서 30분간, 탈포 및 예비 건조한 후, 상압(常壓)하, 질소 가스 분위기하에 열풍 건조기에 넣고 120℃에서 60분간, 150℃에서 30분간, 200℃에서 10분간, 250℃에서 10분간, 이어서 400℃에서 10분간 가열 처리하여 막두께가 50 μ m인 폴리이미드막을 형성하였다. 이 폴리이미드막에는 발포는 보여지지 않았다.
- [0075] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0076] [실시예 2]
- [0077] NMP의 200g(용매 전체량 중 50질량%)과 NEP의 200g(용매 전체량 중 50질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 막두께가 50 μ m인 폴리이미드막을 형성하였다.
- [0078] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0079] [실시예 3]
- [0080] NMP의 200g(용매 전체량 중 50질량%)과 NEP의 200g(용매 전체량 중 50질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 막두께가 75 μ m인 폴리이미드막을 형성하였다.
- [0081] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0082] [실시예 4]
- [0083] NMP의 100g(용매 전체량 중 25질량%)과 NEP의 300g(용매 전체량 중 75질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 막두께가 50 μ m인 폴리이미드막을 형성하였다.
- [0084] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0085] [실시예 5]
- [0086] NMP의 300g(용매 전체량 중 75질량%)과 DMI의 100g(용매 전체량 중 25질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 막두께가 50 μ m인 폴리이미드막을 형성하였다.
- [0087] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0088] [실시예 6]
- [0089] NMP의 200g(용매 전체량 중 50질량%)과 DMI의 200g(용매 전체량 중 50질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 막두께가 50 μ m인 폴리이미드막을 형성하였다.
- [0090] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0091] [실시예 7]
- [0092] NMP의 100g(용매 전체량 중 25질량%)과 DMI의 300g(용매 전체량 중 75질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 막두께가 50 μ m인 폴리이미드막을 형성하였다.
- [0093] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0094] [실시예 8]
- [0095] NEP의 300g(용매 전체량 중 75질량%)과 DMI의 100g(용매 전체량 중 25질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 막두께가 50 μ m인 폴리이미드막을 형성하였다.
- [0096] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0097] [실시예 9]
- [0098] NEP의 200g(용매 전체량 중 50질량%)과 DMI의 200g(용매 전체량 중 50질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 막두께가 50 μ m인 폴리이미드막을 형성하였다.

- [0099] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0100] [실시예 10]
- [0101] NEP의 200g(용매 전체량 중 50질량%)과 DMI의 200g(용매 전체량 중 50질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 막두께가 75 μ m인 폴리이미드막을 형성하였다.
- [0102] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0103] [실시예 11]
- [0104] NEP의 100g(용매 전체량 중 25질량%)과 DMI의 300g(용매 전체량 중 75질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 막두께가 50 μ m인 폴리이미드막을 형성하였다.
- [0105] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0106] [실시예 12]
- [0107] NEP의 100g(용매 전체량 중 25질량%)과 DMI의 300g(용매 전체량 중 75질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 막두께가 75 μ m인 폴리이미드막을 형성하였다.
- [0108] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0109] [비교예 1]
- [0110] NMP의 400g(용매 전체량 중 100질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리이미드막을 형성하였다. 이 폴리이미드막에는 전체에 걸쳐 발포가 보여졌다.
- [0111] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0112] [비교예 2]
- [0113] NEP의 400g(용매 전체량 중 100질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리이미드막을 형성하였다. 이 폴리이미드막에는 전체의 30% 정도에 발포가 보여졌다.
- [0114] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0115] [비교예 3]
- [0116] DMI의 400g(용매 전체량 중 100질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리이미드막을 형성하였다. 이 폴리이미드막에는 전체에 걸쳐 발포가 보여졌다.
- [0117] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0118] [비교예 4]
- [0119] NMP의 380g(용매 전체량 중 95질량%)과 NEP의 20g(용매 전체량 중 5질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리이미드막을 형성하였다. 이 폴리이미드막에는 전체에 걸쳐 발포가 보여졌다.
- [0120] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0121] [비교예 5]
- [0122] NMP의 20g(용매 전체량 중 5질량%)과 NEP의 380g(용매 전체량 중 95질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리이미드막을 형성하였다. 이 폴리이미드막에는 전체의 30% 정도에 발포가 보여졌다.
- [0123] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0124] [비교예 6]
- [0125] NMP의 380g(용매 전체량 중 95질량%)과 DMI의 20g(용매 전체량 중 5질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리이미드막을 형성하였다. 이 폴리이미드막에는 전체에 걸쳐 발포가 보여졌다.
- [0126] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0127] [비교예 7]

- [0128] NMP의 20g(용매 전체량 중 5질량%)과 DMI의 380g(용매 전체량 중 95질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리이미드막을 형성하였다. 이 폴리이미드막에는 전체에 걸쳐 발포가 보여졌다.
- [0129] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0130] [비교예 8]
- [0131] NEP의 380g(용매 전체량 중 95질량%)과 DMI의 20g(용매 전체량 중 5질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리이미드막을 형성하였다. 이 폴리이미드막에는 전체의 30% 정도에 발포가 보여졌다.
- [0132] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0133] [비교예 9]
- [0134] NEP의 20g(용매 전체량 중 5질량%)과 DMI의 380g(용매 전체량 중 95질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리이미드막을 형성하였다. 이 폴리이미드막에는 전체에 걸쳐 발포가 보여졌다.
- [0135] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0136] [비교예 10]
- [0137] NMP의 200g(용매 전체량 중 50질량%)과 γ -부티로락톤의 200g(용매 전체량 중 50질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리이미드막을 형성하였다. 이 폴리이미드막에는 전체에 걸쳐 발포가 보여졌다.
- [0138] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0139] [비교예 11]
- [0140] NMP의 200g(용매 전체량 중 50질량%)과 시클로헥사논의 200g(용매 전체량 중 50질량%)을 이용하여 실시예 1과 동일하게 중합을 행했지만, 겔화로 인해 폴리아민산이 얻어지지 않았다.
- [0141] [비교예 12]
- [0142] NMP의 200g(용매 전체량 중 50질량%)과 트리글라임의 200g(용매 전체량 중 50질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리이미드막을 형성하였다. 이 폴리이미드막에는 탁함 및 전체에 걸쳐 발포가 보여졌다.
- [0143] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0144] [비교예 13]
- [0145] NMP의 200g(용매 전체량 중 50질량%)과 디글라임의 200g(용매 전체량 중 50질량%)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리이미드막을 형성하였다. 이 폴리이미드막에는 전체에 걸쳐 발포가 보여졌다.
- [0146] 이 폴리이미드막의 특성 등에 대하여 결과를 표 2에 나타냈다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
폴리머의 성의 조성												
산 성분	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
다이민 성분	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
용매	NMP(중량%)	75	50	50	75	50	25	75	50	50	25	25
	NIEP(중량%)	25	50	50	25	50	75	25	50	50	75	75
폴리머의 조성	DMF(중량%)				25	50	75	25	50	50	75	75
	대수 성분	1.01	1.01	1.01	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	고형분 농도(중량%)	18.5	18.6	18.6	18.7	18.5	18.7	18.5	18.5	18.5	18.4	18.4
	용액 점도(Pa·s)	55.0	82.0	82.0	86.9	68.0	71.5	104.0	84.0	88.8	110.0	110.0
폴리머의 특성												
막 두께(μm)	50	50	75	50	50	50	50	50	50	75	50	75
인장 강도(MPa)	443	409	385	424	410	471	405	416	395	380	375	360
인장 변형률(MPa)	44	32	43	40	41	45	40	42	39	48	33	44
인장 강도(N/mm)	8.3	8.0	7.7	7.8	7.8	7.8	7.8	7.9	7.9	7.6	7.6	7.3
폴리머의 상태	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0147]

