



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월04일

(11) 등록번호 10-1571173

(24) 등록일자 2015년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 65/48 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7026540

(22) 출원일자(국제) 2008년05월16일

심사청구일자 2013년05월14일

(85) 번역문제출일자 2009년12월18일

(65) 공개번호 10-2010-0031576

(43) 공개일자 2010년03월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/063822

(87) 국제공개번호 WO 2008/147722

국제공개일자 2008년12월04일

(30) 우선권주장

0709815.5 2007년05월22일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

US3734888 A

US04882397 A

US05910558 A

(73) 특허권자

사이텍 테크놀로지 코퍼레이션

미국 델라웨어 19801 월밍턴 오렌지 스트리트
1209

(72) 발명자

크로스, 폴, 마크

영국 와이오24 2엔에스 요크 드링하우스 노스
레인 51

맥그레일, 패트릭, 테렌스

영국 티에스13 5엘엑스 노스 요크셔 솔트번 미클
비 더 레인 12 화이트 홀 팜

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

차윤근

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 폴리(아릴 에테르 케톤)의 가역성 유도체화

(57) 요약

본 발명은 폴리(아릴 에테르 케톤)(PAEK)의 가역성 가용화 시스템 및 방법에 관한 것이다. 티오아세탈화 방법은 PAEK와 달리 일반 용매에 실질적으로 용해성인 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)로 PAEK를 변형시키는데 이용된다. 이러한 변형은 겔투과 크로마토그래피와 같은 선택된 분석 기술이 PAEK에 대해 더욱 쉽게 수행될 수 있게 해준다. 이러한 티오아세탈화는 본래의 PAEK를 실질적인 분해없이 복원시키는 탈보호 반응을 통해 역전될 수 있어 PAEK의 비파괴적 특성분석을 가능하게 해준다. 유리한 점은, 티오아세탈 방법이 현재 알려져 있는 PAEK의 가용화 방법과 달리 일반적으로 광범위한 PAEK에 적용될 수 있다는 점이다. PAEK의 가용화는 또한 PAEK의 화학적 변형에 대한 추가 경로를 개시하고 용액에서 PAEK의 가공처리 가능성을 제공하여 PAEK의 유용성을 확대시킨다.

(72) 발명자

커훈, 호워드, 매튜

영국 더블유에이16 8큐엔 너즈포드 거프스 레인 35
더 필드

파울로니, 프란시스, 피에르, 빈센트

영국 씨비4 1알피 캠브리지 더 그린 15

핫지, 필립

영국 엘에이2 9에이엘 엔알 랭커스터 돌핀홈 처치
클로즈 5 '캐더스톤'

이오안니스, 마놀라키스

영국 알쥐2 7에이에이치 버크셔 리딩 크리스트처치
가든스 17

명세서

청구범위

청구항 1

i) 용매와 산을 함유하는 혼합물에 출발 PAEK 중합체(폴리(아릴 에테르 케톤) 중합체)를 용해시키는 단계로서, 상기 용매는 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란(THF), 디옥신, 및 염소화된 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 단계; 및

ii) 상기 용해된 PAEK 중합체 혼합물과 루이스산 및 티올 화합물을 혼합하여 용액 내에 적어도 하나의 티오아세탈기를 갖는 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 화합물을 형성하는 단계

를 포함하고,

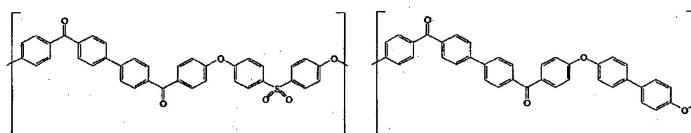
상기 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 화합물은 티오아세탈기를 제거하고 카르보닐기를 원위치로 복귀시키는 반응에 의해 PAEK 중합체로 복원될 수 있는 것인,

폴리(아릴 에테르 케톤)의 용해성 유도체를 제조하는 방법.

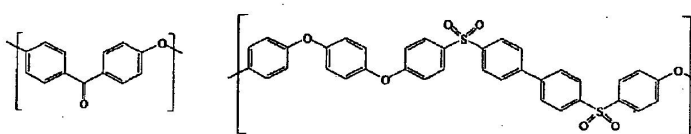
청구항 2

제1항에 있어서, 출발 PAEK 중합체는 폴리(에테르 케톤)("PEK"), 폴리(에테르 에테르 케톤)("PEEK"), 폴리(에테르 케톤 케톤)("PEKK"), 폴리(에테르 케톤 에테르 케톤 케톤)("PEKEKK"), 폴리(에테르 에테르 케톤 에테르 에테르 케톤)("PEEKEEK"), 폴리(에테르 디페닐 케톤)("PEDK"), 폴리(에테르 디페닐 에테르 케톤)("PEDEK"), 폴리(에테르 디페닐 에테르 케톤 케톤)("PEDEKK"), 폴리(에테르 케톤 에테르 나프탈렌)("PEKEN"), 하기 화학식 (I)의 구조 중 적어도 하나를 보유하는 반복 단위를 포함하는 중합체, 및 하기 화학식 (II)의 구조 중 적어도 하나를 보유하는 반복 단위를 포함하는 중합체 중에서 선택되는 방법:

화학식 (I)



화학식 (II)



청구항 3

제1항에 있어서, 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 화합물이 폴리(에테르 디티오아세탈), 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈), 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈), 폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈), 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈 에테르 에테르 디티오아세탈), 폴리(에테르 디페닐 디티오아세탈), 폴리(에테르 디페닐 에테르 디티오아세탈), 폴리(에테르 디페닐 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈) 및 폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 나프탈렌) 중에서 선택되는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 티올 화합물이 화학식 R-SH의 모노티올, 화학식 HSRSH의 디티올 및 화학식 HSROH의 티올-알콜 중에서 선택되고, 여기서 R은 C₁-C₃₀ 지방족 기 및 C₆-C₃₀ 방향족 기 중에서 선택되는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 디티올 화합물이 1,2-에탄디티올 및 1,3-프로판디티올 중에서 선택되는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 루이스산이 보론 트리플루오라이드-디에틸 에테레이트인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 염소화된 용매가 디클로로메탄(DCM), 트리클로로메탄(클로로포름), 디클로로에탄 및 디클로로벤젠 중 적어도 하나에서 선택되는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 출발 PAEK 중합체와 혼합되는 산이 비설폰화 산인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 출발 PAEK 중합체와 혼합되는 산이 트리플루오로아세트산인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 침전에 의해 용액으로부터 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 화합물을 제거하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 화합물의 수율이 80% 이상인 방법.

청구항 12

i) 제1항에 기재된 방법에 따라 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 화합물을 형성하는 단계; 및
ii) 형성된 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 화합물을 t-부틸 요오다이드 및 디메틸 설펁사이드의 혼합물과 반응시켜, 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 화합물을 폴리(아릴 에테르 케톤)("PAEK") 중합체로 전환시키고, 이에 의해 티오아세탈기는 제거되고 카르보닐기는 원위치로 복귀되는 단계를 포함하고,

를 포함하고,

상기 전환된 PAEK 중합체는 출발 PAEK 중합체와 동일한 고유점도를 보유하는 것인,

PAEK 중합체의 가역성 가용화(reversible solubilization) 방법.

청구항 13

i) 제1항에 기재된 방법에 따라 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 화합물을 형성하는 단계;
ii) 겔투과크로마토그래피(GPC)에 적합한 용매에 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 화합물을 용해하는 단계; 및
iii) 용해된 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)을 GPC로 처리하는 단계를 포함하는,

를 포함하는,

GPC에 의한 PAEK 중합체의 분석 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

i) 제1항에 기재된 방법에 따라 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 화합물을 형성하는 단계;
ii) 형성된 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 화합물을 포함하는 용액에 섬유를 함침(impregnation)시키는 단계; 및

iii) 열과 압력 중 적어도 하나를 적용하여 함침된 섬유를 압밀(consolidation)시켜 중합체 매트릭스 복합재를 제조하는 단계

를 포함하는,

중합체 매트릭스 복합재(polymer matrix composite)의 제조 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 가용성 중합체, 및 구체적으로 용해도를 향상시키기 위한 폴리(아릴 에테르 케톤)(PAEK)의 가역성 유도체화에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 새로운 클래스의 고성능 재료, 폴리(아릴 에테르 케톤) 또는 PAEK는 지난 20년 동안 알려졌고 상업적 중요성을 얻게 되었다. 최종 물질의 성질을 맞추기 위해 에테르/케톤 비의 범위가 다양한 PAEK가 개발되었다. 상업적으로 중요한 PAEK의 예에는 폴리(에테르 케톤)(PEK), 폴리(에테르 에테르 케톤)(PEEK), 폴리(에테르 케톤 케톤)(PEKK) 및 폴리(에테르 케톤 에테르 케톤 케톤)(PEKEKK)이 포함된다. 이러한 물질들은 약 140℃ 이상의 높은 유리전이온도, 우수한 산화안정성 및 낮은 유전상수를 보유하는 열가소성 물질이다. 이들은 또한 이러한 기계적 성질을 승온에서도 실질적으로 유지한다.

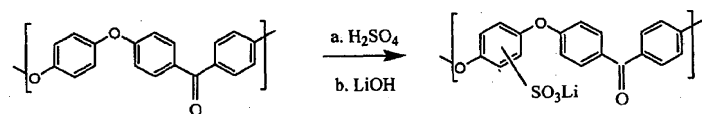
[0003] PAEK는 신체와 직접 접촉 상태에 있는 의료 기구, 예컨대 내시경, 캐놀라 및 심장펌프 시스템 등의 제조에 이용되었다. 이러한 반결정(semi-crystalline) 물질은 광범위한 온도에서 유의적인 내용매성 및 화학안정성을 나타내고 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC) 및 겔투과 크로마토그래피(GPC)(고압 크기 배제 크로마토그래피로도 알려져 있음)와 같은 크로마토그래피 시스템의 주입 루프 고정자 및 부속품으로 통용되고 있다. PAEK는 또한 항공 우주 산업에 널리 사용되는 많은 화학물질, 예컨대 디클로로메탄(CH_2Cl_2), 윤활유, 유압 및 몇 가솔린 등에 내성적이고, 이에 따라 항공기 생산에 사용되는 전선 및 섬유광학 필라멘트를 보호하는 하우징에 사용된다. 또한, PAEK는 낮은 인화성과 낮은 매연 방출로 인해, 상업적 항공기 내장재의 후보로 우수하다. 더욱이, PAEK를 기반으로 하는 중합체 복합재(composite)는 기계적 특성이 우수하고 매우 경량일 수 있다. 예를 들어, 방향족 중합체 복합재-2(APC-2, Cytec, Inc.)는 현재 상업용 및 군사용 항공기의 제작에 광범위하게 사용되는 보강용 탄소 섬유와 함께 PEEK 매트릭스를 보유하는 복합재이다.

[0004] 화학물질에 대한 PAEK의 내성은 종종 이들의 상업적 유용성에 유익하지만, PAEK에 특성을 부여하는 능력을 제한하기도 한다. 예를 들어, 겔투과 크로마토그래피(GPC)와 같은 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC) 기술은 성분들을 용액 중에서 분자 크기를 기초로 분리하여 중합체의 분자량 분포를 측정한다. 하지만, PEEK와 같은 PAEK는 디클로로메탄, o-디클로로벤젠 또는 N,N-디메틸포름아미드(DMF)와 같은 유기 용매를 흡수할 수 있어, 용매 유도성 결정화 및 가소화를 일으킨다. 더욱이, 일반 유기 용매는 승온에서도 반결정성 PEEK에 거의 또는 전혀 영향을 미치지 않는다. 따라서, GPC와 용화성인 PAEK 용매를 찾아내기가 어렵기 때문에 이들 물질의 질량 분포에 대한 정보는 거의 알려진 것이 없다.

[0005] 이에 따라, PEEK 및 기타 PAEK의 상업적 중요성은 PAEK 용해도 문제에 상당한 관심을 끌었고, PAEK를 특성 분석하고 가용화하기 위한 다양한 방법이 개발되었다. 한 시도로, PAEK는 농황산 중의 중합체 회석 용액의 고유점도로 특성이 부여되었다. 하지만, 이 기술은 불행히도 중합체의 분자량 분포를 나타내는 척도인 다분산지수 값을 제공하지 못한다. 다른 시도에 따르면, 페놀과 1,2,4-트리클로로벤젠의 혼합물이 약 115℃에서 PEEK GPC 분석의

용출제로서 사용될 수 있다는 것이 발견되었다. 하지만, 이 용매들은 매우 독성이어서, PEEK 또는 다른 PAEK의 통상적인 특성 규명에는 적합하지 않다.

다른 예에 따르면, PEEK는 다음과 같은 반응에 따라 설폰화될 수 있다:

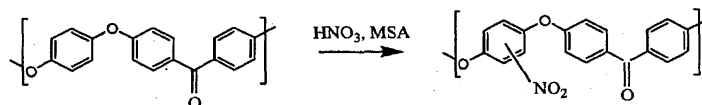


PEEK

설폰화된 PEEK

설폰화된 PEEK는 DMF 및 N-메틸피롤리돈(NMP)과 같은 이극성 비양성자성 용매에 용해성인 것으로 밝혀져 있다.

다른 예에 따르면, 메탄설폰산(MSA) 중의 PEEK 용액에 질산의 첨가는 PEEK의 니트로 유도체를 형성시킨다.



PEEK

질산화된 PEEK

하지만, 위에 예시한 경로가 가진 유의적인 결점은 각 경로가 다른 효율로 작용한다는 점이다. 즉, 가혹한 조건 하에서도 설폰화할 수 있는 PAEK는 비교적 적다. 예를 들어, 설폰화는 PEEK와 같은 PAEK에 작용하지만 PEK와 같은 중합체에는 작용하지 않는다. 따라서, 모든 PAEK에 효율적으로 작용하는 일반 경로는 알려진 것이 없다.

상기 경로들의 또 다른 단점은 중합체 사슬이 종종 비가역성 화학적 변화 또는 분해를 일으켜, 최종 중합체의 성질이 출발 중합체와 달라진다는 점이다. 예를 들어, PEEK의 니트로 유도체 형성에서, 이 중합체 사슬은 질산 염화된 PEEK의 용액 점도에서 관찰되는 강한 감소로 인해 분해되는 것으로 여겨진다. 즉, 이러한 유도체는 GPC 분석에는 적합하지 않다.

용해성 PAEK를 생산하는 1가지 방법은 중합체에 용해성을 부여하는 단량체의 중합이다. 이 방법은 형성된 중합체의 결정도를 붕괴할 벌크성(bulky) 측기 등을 보유하는 단량체를 선택하는 단계 및 이를 중합시켜 용해성 PAEK를 제조하는 단계를 수반한다. 이러한 방법은 용해성 PAEK를 제조하는데 유용하지만 표준 상업용 PAEK를 사용할 수 있게 하지는 않는다. 또한, 이 방법은 바람직한 각 용해성 PAEK를 위한 선택된 단량체와 중합을 필요로 한다. 따라서, 이 방법은 표준 상업용 PAEK가 중합된 후에 용해성이 될 수 없지만, 중합 시에 용해성이 되어야 한다는 점에서 일반적이지 않다.

이상의 설명과 같이, PAEK 시스템의 가용화 방법에는 개량이 필요하다. 특히, PAEK에 광범위하게 적용될 수 있고 실질적으로 가역성인 PAEK의 가용화 방법이 필요한 실정이다.

발명의 개요

본 발명의 양태들은 폴리(아릴 에테르 케톤)("PAEK")의 용해성 유도체를 제조하는 방법을 제공한다. 이 방법은 용매와 산을 함유하는 혼합물에서 PAEK를 용해시키는 단계 및 이러한 PAEK에 대응하는 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)을 용액에서 형성하기에 충분한 양으로 보른 트리플루오라이드-디에틸 에테레이트와 같은 루이스산 및 티올 화합물을 상기 PAEK 혼합물과 함께 혼합하는 단계, 및 필요하다면 용매, N-브로모석신이미드(NBS) 및 알콜과 추가 반응시켜 실질적으로 용해성인 폴리(아릴 에테르 아세탈)을 형성시키는 단계를 포함한다.

본 발명의 다른 양태들은 유도체화된 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 또는 폴리(아릴 에테르 아세탈)로부터 PAEK를 제조하는 방법을 제공한다. 이 방법(티오아세탈인 경우)은 선택된 PAEK로부터 유도된 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)을 수득하는 단계 및 이러한 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)을 t-부틸 요오다이드 및 디메틸 설펍사이드의 혼합물과 반응시키는 단계를 포함한다. 수득되는 PAEK는 초기 PAEK와 거의 같은 고유점도를 보유한다. PAEK(아세탈인 경우)는 열 또는 스팀(산의 존재 또는 부재 하에)을 적용하여 회수할 수 있다.

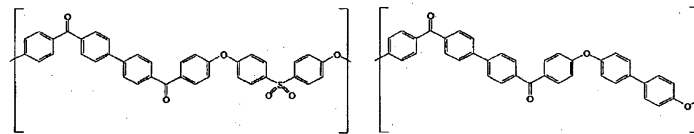
본 발명의 추가 양태들은 겔투과크로마토그래피(GPC)에 의해 PAEK를 분석하는 방법을 제공한다. 이 방법은 PAEK를 가용화하는 단계를 포함하고, 이러한 가용화는 PAEK를 변형시켜 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)을 형성시킨다. 또한, 이 방법은 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)을 GPC에 적합한 용매에 용해하는 단계를 포함한다. 이 방법은 추가로 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)을 GPC로 탐침조사(probing)하는 단계를 포함한다.

[0021] 본 발명의 추가 양태들은 중합체 매트릭스 복합재(polymer matrix composite)를 제조하는 방법을 제공한다. 이 방법은 폴리(아릴 에테르 티오아세탈) 또는 폴리(아릴 에테르 아세탈)를 포함하는 용액에서 여러 섬유를 프리프레깅(prepregging)하는 단계를 포함한다. 이 방법은 또한 열과 압력 중 적어도 하나를 적용하여 섬유를 압밀(consolidation)시키는 단계를 포함한다.

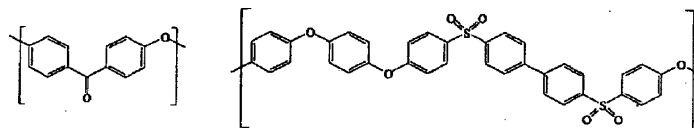
[0022] 본 발명의 또 다른 양태들은 상기 방법에 의해 형성된 중합체 매트릭스 복합재를 제공한다.

[0023] 본 발명의 다른 양태들은 PAEK의 티오아세탈화된 또는 아세탈화된 유도체를 제공한다. PAEK는 PEK, PEEK, PEKK, PEKEKK, PEEKEEK, PEDK, PEDEK, PEDEKK, PEKEN, 하기 화학식 (I)의 구조 중 적어도 하나를 보유하는 반복 단위를 포함하는 중합체, 및 하기 화학식 (II)의 구조 중 적어도 하나를 보유하는 반복 단위를 포함하는 중합체로 이루어진 그룹 중에서 선택된다:

[0024] 화학식 (I)



[0025] 화학식 (II)



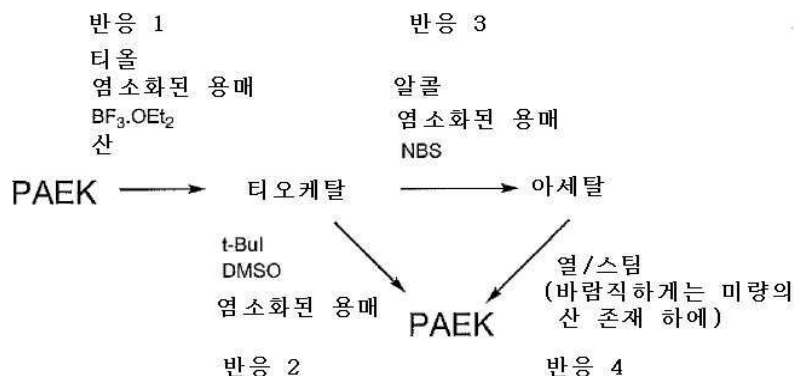
[0027] 발명의 상세한 설명

[0045] 본 발명의 양태들은 폴리(방향족 에테르 케톤) 또는 PAEK로도 알려져 있는 폴리(아릴 에테르 케톤)의 가역성 유도체화 시스템 및 방법을 제공한다. PAEK는 벤젠 고리 사이에 케톤과 에테르 결합을 모두 함유하는 방향족 중합체 클래스의 일반명이다. 일반적으로, PAEK의 가용화는 가역성 티오아세탈화 방법에서 티올 화합물과 PAEK의 초기 반응을 수반한다. 티올은 PAEK에 존재하는 케톤기와 반응하여 일반 용매에 실질적으로 용해성인 티오아세탈 화합물을 생산한다. 변형된 티오아세탈은 그 다음 본래의 PAEK로 복원되는 2차 탈보호 반응으로 처리되거나, 또는 아세탈 중으로 더 반응한 뒤, 다시 본래의 PAEK로 탈보호화된다.

[0046] 용해성 PAEK는 다양한 관점에서 유리하다. 하나의 관점으로, 용해성 PAEK는 이 PAEK의 특성을 규명하기 위한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)와 같은 분석 기술의 사용을 용이하게 한다. 다른 관점에서, 가용화는 PAEK를 화학 변형시키는 추가 경로를 개방한다. 예를 들어, 티오-변형된 PAEK는 디아세탈과 모노아세탈-모노티올을 형성하도록 추가 변형되거나, 또는 4량체화(quaternize)하여 대응하는 염을 형성할 수 있다. 추가 관점에서, 가용화는 PAEK의 가공처리에 유연성을 증가시켜, 종래 수행되었던 용융물보다는 용액에서 가공처리될 수 있도록 한다.

[0047] 유리하게는, 이하에 개시된 가역성 티오아세탈화 및 아세탈화 경로는 현재 알려진 PAEK 가용화 경로보다 유의적인 장점을 제공한다. 한 관점에 따르면, 티오아세탈화는 변형된 PAEK를 고수율로 제공하여, 대량 작업에 이러한 방법의 이용을 촉진시킨다. 다른 관점에 따르면, 변형 PAEK는 일반 용매에 실질적으로 용해성이어서, 고가 용매 및/또는 고 독성/부식성 용매의 필요성을 감소시킨다. 더욱이, 변형 PAEK는 실질적인 분해없이 출발 중합체로 다시 전환될 수 있다. 또한, 티오아세탈화 및 후속 아세탈화는 거의 모든 PAEK에 적용될 수 있을 것으로 생각되며, 이는 PAEK의 일반적인 가용화 방법을 제공한다. 이러한 목적과 기타 목적 및 본 발명의 장점은 이하에 더 상세하게 논의된다.

[0048] PAEK의 가역성 가용화는 이하 반응 (1), (2), (3) 및 (4)에 개략적으로 설명된 2 단계 반응 공정을 수반한다.



[0049]

[0050] 반응 (1)에서, PAEK는 티올 화합물과 반응한다. 이 반응은 PAEK의 카르보닐 기를 티올로 보호하여, PAEK의 실질적으로 용해성인 유도체인 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)을 형성시킨다. 이하에 더 상세하게 설명되는 바와 같이, 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)은 고수율로 생산되며, 일반 유기 용매에 실질적으로 용해성이다. 이러한 용해도에는 PAEK의 결정도 붕괴가 도움이 된다. 예를 들어, PEEK는 반응하여 폴리(에테르 에테르 티오아세탈) 또는 PEET를 형성할 수 있다. 여러 다른 PAEK의 기타 디티오아세탈 유도체도 티올을 사용하여 제조했으며, 마찬가지로 유기 용매에 용해성이어서 GPC로 특성을 분석할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0051] 반응(1)은 다음과 같은 방식으로 수행한다. PAEK는 먼저 적당한 용매와 산의 혼합물에 용해한다. 그 다음, 보론 트리플루오라이드-디에틸 에테레이트와 과량의 티올을 상기 PAEK 혼합물과 함께 혼합한다. 상기 물질들은 완전한 반응을 도모하기 위해 과량으로 사용한다. 반응은 이어서 PAEK가 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)로 실질적으로 완전한 전환이 이루어지도록 선택된 시간 기간 동안 진행시킨다. 한 양태에 따르면, 이러한 시간 기간은 약 16시간 내지 4일 사이일 수 있다. 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)은 그 다음 침전에 의해 용액으로부터 분리한다. 한 양태에 따르면, 침전은 저온 메탄올에서 수행한다. 그 다음, 변형된 PAEK의 특성 규명, 변형(반응 (3) 및 반응 (4)), 및 기타 가공처리는 다시 출발 PAEK로 전환시키기 전에 필요하면 수행할 수 있다.

[0052] 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)은 탈보호 반응, 반응(2)를 통해 출발 PAEK로 다시 전환된다. 탈보호 반응은 티오아세탈 기를 제거하고 그 위치에 카르보닐 기를 복귀시켜 PAEK를 복원시킨다. 탈보호 반응은 티오아세탈을 적당한 용매에 용해하는 단계, 그 다음 이 티오아세탈 용액에 t-부틸 요오다이드 및 디메틸설폭사이드(DMSO)를 약 70℃ (DMSO 용매인 경우)에서 함께 혼합하는 단계를 포함한다. 티오아세탈을, 반응의 초기 기간 중 적어도 일부 기간 동안 용액에 남아있도록 하기 위해 용매를 사용할 수 있다. 이러한 용매의 예로는 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란(THF), 디옥신 및 염소화된 용매, 예컨대 디클로로메탄(DCM), 트리클로로메탄(클로로포름), 디클로로에탄 및 디클로로벤젠이 포함되지만, 이에 국한되지는 않는다. 이 혼합물을 선택된 시간 동안, 한 양태에 따르면 약 48시간 동안 환류시키고, 이어서 약 실온으로 냉각시킨다. PAEK는 이어서 침전에 의해, 예컨대 저온 메탄올과의 상호혼합물(intermixture)을 통해 용액으로부터 회수한다. 한가지 장점으로, 이러한 혼합물에 의해 제공되는 온화하고 실질적으로 중성인 조건은 PAEK의 낮은 분해 가능성을 제공한다.

[0053] 화학적 수단을 이용하여 탈보호하는 현행 방법은 상업적으로 더욱 실현가능할 수 있는 다른 탈보호 방법이 가능할지라도 이용가능성이 제한된다. 또한, PAEK는 전술한 바와 같은 복합체로부터 재순환될 수 있다. 이것은 예를 들어 복합체 재료를 상기 반응 (1)에 기술한 용매 및 시약으로 처리하여 PAEK 티오아세탈 유도체 용액을 수득함으로써 달성할 수 있다. 그 다음, 용액은 재순환된 복합체의 섬유성 물질로부터 분리하여 추가 프리프레킹 공정에 사용할 수 있다. 대안적으로, 티오아세탈 용액은 반응 (2) 또는 반응 (3)에 제시된 바와 같이 추가 처리될 수도 있다.

[0054] 또한, 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)의 추가 화학적 변형도 가능하며, 이로 인해 대체 보호기는 중합체 상의 티오아세탈 기를 완전히 또는 부분적으로 대체할 수 있다. 이러한 기는 초기 PAEK로 다시 전환시키는 대체 탈보호 방법을 허용하는 것으로 선택할 수 있다. 이러한 추가 화학적 변형의 한 예는 티오아세탈 보호기의 아세탈 기(반응 (3))로의 교체이며, 이로 인해 보호된 중합체를 초기 PAEK로 다시 전환시키기 위해서는 다른 탈보호 방법이 사용되어야 한다.

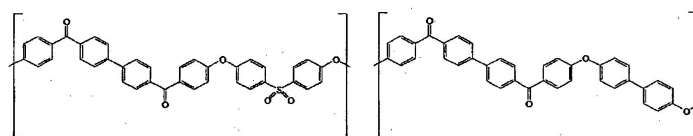
[0055] 반응 (3)은 다음과 같은 방식으로 수행한다. 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)은 디클로로메탄에 용해하여 핑크/연자

주색 용액을 형성시킨다. 그 다음, 이 용액에 에틸렌 글리콜을 적가하고, 그 후 즉시 미세한 NBS를 약 10 내지 15분 동안에 걸쳐 매우 천천히 첨가한다. NBS의 첨가 후 암자주색으로 점차 변하는 용액을 추가 5 내지 7분 동안 교반한다. 추가 교반 시간은 자주색에서 오렌지/녹색/갈색으로 변하는 용액의 색 변화로 결정한다. 그 다음, 용액을 교반 메탄올 내로 침전시키고 20분 동안 교반한다. 이 후, 물질을 여과한 뒤, 추가 메탄올로 세척하고 20분 동안 교반한 뒤, 여과 및 건조한다.

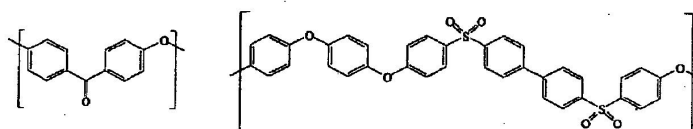
[0056] 반응 (4)는 다양한 방법으로 수행할 수 있으며, 이 중 일부는 최적 상태로 남지 못한다. 아세탈 보호된 중합체를 다시 PAEK로 완전하게 탈보호하는 것으로 밝혀진 방법은 아세탈 보호된 중합체를 물에서, 경우에 따라 산 존재 하에, 160℃로 15분 동안 마이크로웨이브 가열하는 것을 수반한다. 이러한 마이크로웨이브 가열은 생산 환경의 고압 스팀에 필적하도록 설계한다. 160℃ 미만의 온도는 완전한 탈보호에 최적이지 않은 조건이지만 상당한 탈보호를 나타내는 것으로 관찰되었다.

[0057] 거의 모든 PAEK는 앞에서 논한 반응식과 연계지어 사용할 수 있다. PAEK의 구체예로는 폴리(에테르 케톤)(PEK), 폴리(에테르 에테르 케톤)(PEEK), 폴리(에테르 케톤 케톤)(PEKK), 폴리(에테르 에테르 케톤 케톤)(PEEKK), 및 폴리(에테르 케톤 에테르 케톤 케톤)(PEKEKK), 폴리(에테르 에테르 케톤 에테르 케톤)(PEEKEEK), 폴리(에테르 디페닐 케톤)(PEKD), 폴리(에테르 디페닐 에테르 케톤)(PEDEK), 폴리(에테르 디페닐 에테르 케톤 케톤)(PEDEKK), 폴리(에테르 케톤 에테르 나프탈렌)(PEKEN), 하기 화학식 (I)의 구조 중 적어도 하나를 보유하는 반복 단위를 포함하는 중합체 및 하기 화학식 (II)의 구조 중 적어도 하나를 보유하는 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함할 수 있으나, 이에 국한되지는 않는다:

[0058] 화학식 (I)



[0059] 화학식 (II)



[0061] 하지만, 이러한 PAEK는 예시적 목적으로 언급하고 본 발명의 양태들에 이용할 수 있는 PAEK를 전혀 제한하는 것이 아닌 것으로 이해되어야 한다. PAEK는 공지된 화학적 합성 경로로 제조할 수 있고, 또는 시중에서 구입할 수도 있다.

[0063] 한 양태에 따르면, 티올 화합물은 본 발명의 양태들에 다양한 티올 화합물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 티올 화합물은 화학식 R-SH의 모노티올, 화학식 HSRSH의 디티올 및 화학식 HSROH의 티올-알코올을 포함할 수 있으며, 여기서 R은 선택적으로 치환된 C₁-C₃₀ 지방족 기 및 선택적으로 치환된 C₆-C₃₀ 방향족 기 중 적어도 하나에서 선택된다. 방향족 기는 알코올 또는 티올 기에 직접 결합할 수 있을뿐만 아니라, 화합물 중의 다른 방향족 기와 결합할 수도 있다. 바람직한 티올 양태는 1,2-에탄디티올 및 1,3-프로판디티올을 포함한다. 또한, 티오아세탈 보호기의 일부 또는 전부를 대체하기 위해 추가 반응을 사용할 수도 있다(한 예가 반응 (3)이다). 이러한 반응은 디티오아세탈보다 다른 수단 또는 다른 조건에 의해 제거될 수 있는 다른 보호기를 중합체 내로 도입시키는데 이용될 수 있다. 티오아세탈 기는 케톤 보호 화학에 일반적인 보호기의 다른 많은 종류로 교환될 수 있다.

[0064] 또 다른 양태에서, 산은 임의의 공지된 비설포화 산을 포함할 수 있다. 바람직한 양태에서, 산은 트리플루오로아세트산을 포함한다. 다른 양태에서, 산은 PAEK가 PEEK를 포함할 때 황산을 포함할 수 있다.

[0065] 반응 (1), (2) 및 (3)에는 매우 다양한 용매가 사용될 수 있다. 한 양태에서, 용매는 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란(THF), 디옥산 및 당업계에 공지된 바와 같은 염소화된 용매, 예컨대 디클로로메탄(DCM), 트리클로로메탄(클로로포름), 디클로로에탄 및 디클로로벤젠을 포함할 수 있다. 용매는 비용, 효능, 유용성 및 독성 수준을 기초로 해서 선택할 수 있다.

[0066] 본 발명은 루이스산으로 보론 트리플루오라이드-디에틸 에테레이트를 이용하여 구체적으로 설명했지만, 다른 루

이스산 또는 루이스산의 혼합물이 사용될 수도 있다.

[0067] 티오아세탈화, 탈보호, 티오아세탈에서 아세탈로의 교환 및 후속 반응의 예에 대해서는 이하 실시예에 더욱 상세하게 논의될 것이다.

[0068] PAEK의 가용화는 PAEK를 이용하는 제조 공정을 유익하게 하는데 이용될 수 있다. 일반적으로, PEEK, PEK 및 PEKEKK와 같은 PAEK는 가혹한 작업 조건 하에서 극도의 내구성을 요구하는 이용분야에 중요한 엔지니어링 열가소재이다. 이러한 중합체들은 산화적, 가수분해적 안정성 및 약 340 내지 380℃ 범위의 용점을 보유하여 매우 양호한 열-기계적 안정성 외에 용매 공격에 대한 내성을 나타낸다. 따라서, PAEK는 중합체 매트릭스 복합체에 매트릭스 물질로 통용된다.

[0069] 특정 양태에서, PAEK의 가용화는 복합체 제작을 위한 프리프레그 기술에 있어서의 유용성을 향상시킬 수 있다. 프리프레그는 일 양태에 따르면 복합체 바디의 형성 전에 매트릭스 물질로 함침되는 일방향 섬유 또는 제직 섬유의 박판(thin sheet) 또는 박층(thin lamina)을 포함한다. 매트릭스는 일반적으로 열경화성 중합체를 포함한다. 프리프레그는 적층된 후, 열과 압력으로 처리하여 박층을 압밀시키고, 포집된 공기를 제거하며 중합체 매트릭스를 경화시킬 수 있다. 다른 양태에 따르면, 개별 섬유를, 주형 둘레에 감싸서 열성형하기 등에 의해 원하는 형태로 성형하기 전에 가용화된 PAEK의 용액 또는 용매 팽창 겔과 같은 매트릭스 물질로 함침시킬 수 있다.

[0070] 용해성 PAEK는 실질적으로 불용성인 PAEK로 종래 달성할 수 없었던 방법들에 사용할 수 있다. 이러한 방법들의 예로는 용액 침지, 용액 분무, 막형성(filming) 및 섬유 함침이 포함된다. 용액 침지에서, 매트릭스 물질은 선택된 농도로 용매에 용해하고 이 용액을 통해 섬유를 통과시키면 섬유는 일정량의 매트릭스 고형물을 취한다. 용액 분무법에서는 가용화된 매트릭스 물질이 섬유 위에 분무된다. 막형성법에서는 용매 팽창 중합체가 섬유 내에 압입된다. 직물 함침법에서는 섬유 직물을 용해된 매트릭스의 베스(bath) 내에 침지시킨다. 일 양태에 따르면, 섬유 직물에서 공기를 뽑아내고 매트릭스 용액을 섬유 직물 내로 집어 넣기 위해 진공 압력을 사용해도 좋다. 유리하게는, 비교적 저점도의 PAEK 용액/용매 팽창 PAEK는 일방향 제직 직물 중의 섬유 사이에 공극 공간으로 들어가, 압밀 전에 갇힌 공기를 대체하여 최종 복합체의 공극 함량을 줄여 다른 가공처리 경로에 비해 복합체 성질을 잠재적으로 향상시킬 수 있다.

[0071] 이제, 본 발명은 다음 실시예를 참고하여 비제한적 방식으로 설명될 것이다.

실시예

[0072] 이하 실시예는 폴리(아릴 에테르 티오아세탈)을 포함하는 PAEK의 용해성 티오아세탈 유도체를 형성시키기 위한 반응 (1)의 티오아세탈화 반응의 양태를 나타낸다. 이 실시예들은 다양한 PAEK와 티올을 이용하여 티오아세탈화 반응의 유용성을 예증한다. 구체적으로, 티오아세탈 유도체를 NMR을 통해 실험적으로 특성 분석한 결과, 케톤기가 없고 티오아세탈이 형성되어 있음을 예증한다. 또한, 또 다른 실시예들은 PAEK의 용해성 티오아세탈 유도체를 PAEK의 실질적인 분해 없이 본래 PAEK로 다시 전환시키는 반응 (2)의 탈보호 반응의 양태를 예증한다. 구체적으로, GPC 특성 분석은 탈보호된 물질이 본래의 PAEK와 실질적으로 동일하다는 것을 예증한다. 또한, 이하 실시예는 PAEK의 티오아세탈 유도체에 실시될 수 있는 많은 잠재적 변형, 즉 티오아세탈과 아세탈 간의 상호교환 반응(반응 (3)) 및 이러한 아세탈 유도체의 PAEK로의 탈보호 중 하나를 보여준다.

[0073] 측정 방법

[0074] 중합체의 용점, 유리전이온도 및 용융전이온도는 시차주사열량계측법(DSC)으로 측정한다. 질소 하에서 10℃ 또는 20℃의 주사 속도로 Mettler Toledo DSC20 시스템을 이용한다.

[0075] 중합체의 적외선 스펙트럼은 포타슘 브로마이드 중의 중합체 분산액으로부터 수득하고 Perkin Elmer FT1700 기기에서 기록한다.

[0076] 중합체의 양성자 NMR(¹H NMR) 스펙트럼은 Bruker DPX 250 스펙트로미터, JEOL GSX 400 또는 JEOL Eclipse+ 500에서 각각 250 MHz, 400 MHz 및 500 MHz 하에 기록한다. 탄소 NMR(¹³C NMR)은 Bruker DPX 250, JEOL Lambda 300 또는 JEOL Eclipse+ 500에서 각각 62.8 MHz, 75.57 MHz 및 125.8 MHz 하에 작동시켰다. 공명 위치는 테트라메틸실란(TMS) 피크로부터 δ(ppm)로 기록한다.

[0077] 중합체의 용액 점도(η_{inh})는 25℃에서 Schott-Gerate CT 150 반자동 점도계를 사용하여 측정한다. 중합체는 약 98% 황산에 용해하고 실질적으로 완전한 선풍화가 이루어지도록 하룻밤 동안 격렬하게 교반한다. 중합체 용액은

임의의 불용성 입자를 실질적으로 제거하기 위해 측정 전에 여과한다.

[0078] 겔투과크로마토그래피는 Polymer Labs PL-GPC220(Amherst, MA) 또는 Viscotex GPC Max를 이용하여 수행했다. 보호된 PAEK의 분석은 치수가 약 300mm x 7.5mm인 2개의 PLgel 10 μ m Mixed-B 컬럼을 이용하여 약 35℃에서 클로로포름 중에서 수행했다. 표준 PAEK에 대한 분석은 샘플(20mg)을 4-클로로페놀(1ml)에 용해하고, 그 다음 1,2,4-트리클로로벤젠과 페놀의 1:1 혼합물로 이루어진 이동상 4ml로 희석하여 130℃에서 ViscoGEL GMHhr-M-GMHhr-N 컬럼으로 수행했다.

[0079] 또한, 굴절률 측정은 GPC 시스템 내에 통합되어 있는 굴절률 검출기를 이용하여 중합체에 대해 수행한다. 굴절률 검출기는 일련의 폴리스티렌 표준물로 보정했다.

[0080] 보호된 중합체의 절대분자량은 약 15° 및 90° 에서 작동하는 Precision Detectors의 PD2000DLS 기기를 이용하여 계산했다. 각 중합체 샘플의 굴절률 증분값 dn/dc는 M_p 가 약 100,000 이고 M_w/M_n 이 약 1.04 인 단분산 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 샘플을 이용하여 검출기를 보정하고, 굴절률 검출기에 의해 취득된 농도 추적선으로부터 계산한다.

[0081] 아세탈 보호된 샘플의 탈보호에 사용되는 마이크로웨이브 가열은 CEM Mars 5 Microwave 분해 장치에서 수행했다.

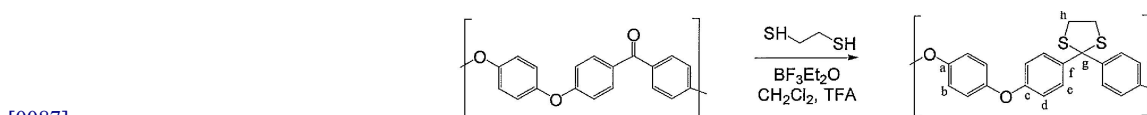
[0082] 아세탈 종의 가열 탈보호 및 DSC 분석은 Mettler-Toledo DSC 822e를 이용해 가열하여 수행했다. 탈보호된 샘플과 미변형된 PEEK에 대한 DSC 분석은 샘플을 420℃로 가열하여 열 이력을 제거하고, 20℃/min 씩 냉각한 뒤, 다시 20℃/min 씩 400℃까지 재가열하여 수행했다.

[0083] TGA 분석은 공기 및 질소 환경 모두에서 Netzsch TG201 F1로 수행했다. 제공된 각 샘플마다 약 3.5mg의 표본을 준비했다. 표본은 10℃/min의 속도로 약 25℃에서 100℃까지 가열한 뒤, SuperRes 모드에서 100℃부터 520℃까지 가열했다.

[0084] 실시예 1 - PEEK 및 1,2-에탄디티올(EDT)

[0085] 실시예 1에서 PEEK의 티오아세탈화는 반응 (3)에 따라 1,2-에탄디티올(EDT)을 이용하여 수행한다:

[0086] 반응 3



[0088] 질소 대기 하에, 약 0.752g (약 7.99 mmol)의 EDT를, 약 1.153g의 PEEK(Avecia plc 제품)을 약 20ml 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 약 5ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. EDT 첨가 후, 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트(BF_3Et_2O) 약 0.571g(약 4.02 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 18시간 동안 교반하고, 이 시간 동안 용액은 심적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 50ml CH_2Cl_2 로 희석한 뒤, 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 백색 미분말을 회수한다. 약 1.456g의 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)이 약 100%의 수율로 회수된다.

[0089] 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 1에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 1은 굴절률 및 광산란 측정 시에 M_n , M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

[0090] 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

[0091] ν_{max}/cm^{-1} 3039 (C-H), 2926 (C-H), 1603 (C-C), 1490 (C-C), 1224 (C-O-C), 1192 (C-H); δ_H (250 MHz, $CDCl_3$) 3.40 (4H, s, H_h), 6.88 (4H, AA'XX', H_d), 6.99 (4H, s, H_b), 7.53 (4H, AA'XX', H_e); δ_C (62.5 MHz, $CDCl_3$) 40.6 (C_h), 76.5 (C_g), 117.6 (C_d), 121.2 (C_b) 130.2 (C_f), 139.3 (C_e), 152.8 (C_c), 157.4 (C_a).

표 1 - PEEK와 EDT 유래의 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

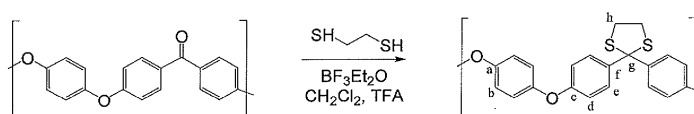
	RI	LS
M_n	193,900	63,400
M_w	55,400	193,900
PDI	2.07	3.06

이 테이터들은 출발 물질의 카르보닐 기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

실시예 2 - PEEK 및 1,2-에탄디티올(EDT)

실시예 2에서 PEEK의 티오아세탈화는 반응 (4)에 따라 1,2-에탄디티올(EDT)을 이용하여 수행한다:

반응 4



질소 대기 하에, 약 0.393g (약 4.17 mmol)의 EDT를, 약 0.576g의 PEEK(150G, Victrex plc 제품)를 약 20ml 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 약 2ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. EDT 첨가 후, 보른 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트(BF_3Et_2O) 약 0.280g(약 1.97 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 3일 동안 교반하고, 이 시간 동안 용액은 심적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 백색 섬유를 회수한다. 약 0.718g의 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)이 약 98%의 수율로 회수된다.

폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 2에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 2는 굴절률 및 광산란 측정 시에 M_n , M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

ν_{max}/cm^{-1} 2929 (C-H), 1603 (C-C), 1492 (C-C), 1225 (C-O-C), 1193 (C-H); δ_H (250 MHz, $CDCl_3$) 3.40 (4H, s, H_h), 6.92 (4H, AA'XX', H_d), 7.03 (4H, s, H_b), 7.50 (4H, AA'XX', H_e); δ_C (62.5 MHz, $CDCl_3$) 40.6 (C_h), 76.5 (C_g), 117.6 (C_d), 121.2 (C_b) 130.2 (C_f), 139.3 (C_e), 152.8 (C_c), 157.4 (C_a).

표 2 - PEEK 150G와 EDT 유래의 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

	RI	LS
M_n	18,500	89,600
M_w	52,500	244,500
PDI	2.84	2.73

이 테이터들은 출발 물질의 카르보닐 기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

실시예 3 - PEEK 및 1,2-에탄디티올(EDT)

실시예 3에서 PEEK 450G(Victrex plc 제품)의 티오아세탈화는 반응 (5)에 따라 1,2-에탄디티올(EDT)을 이용하여 수행한다:

[0108] 반응 5



[0110] 질소 대기 하에, 약 0.393g (약 4.17 mmol)의 EDT를, 약 0.576g의 PEEK 450G를 약 20ml 디클로로메탄(CH₂Cl₂)과 약 2ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. EDT 첨가 후, 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트(BF₃Et₂O) 약 0.280g(약 1.97 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 3일 동안 교반하고, 이 시간 동안 용액은 심적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 백색 섬유를 회수한다. 약 0.718g의 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)이 약 98%의 수율로 회수된다.

[0111] 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 3에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 3은 굴절률 및 광산란 측정 시에 M_n, M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

[0112] 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

[0113] v_{max}/cm^{-1} 3039 (C-H), 2926 (C-H), 1603 (C-C), 1490 (C-C), 1224 (C-O-C),
 1192 (C-H); δ_H (250 MHz, CDCl₃) 3.40 (4H, s, H_h), 6.88 (4H, AA'XX', H_d), 6.99 (4H,
 s, H_b), 7.53 (4H, AA'XX', H_e); δ_C (62.5 MHz, CDCl₃) 40.7 (C_h), 76.5 (C_g), 117.6 (C_d),
 121.2 (C_b) 130.2 (C_f), 139.3 (C_e), 152.8 (C_c), 157.4 (C_a).

[0114] 표 3 - PEEK 450G와 EDT 유래의 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

[0115]

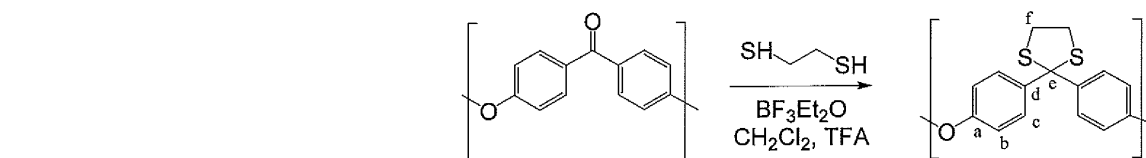
	RI	LS
M _n	22,700	62,000
M _w	68,500	181,300
PDI	3.02	2.92

[0116] 이 테이터들은 출발 물질의 카르보닐 기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

[0117] 실시예 4 - PEK 및 1,2-에탄디티올(EDT)

[0118] 실시예 4에서 PEK의 티오아세탈화는 반응 (6)에 따라 1,2-에탄디티올(EDT)을 이용하여 수행한다:

[0119] 반응 6



[0121] 질소 대기 하에, 약 0.393g (약 4.17 mmol)의 EDT를, 약 0.392g의 PEK를 약 25ml 디클로로메탄(CH₂Cl₂)과 약 2ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. EDT 첨가 후, 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트(BF₃Et₂O) 약 0.280g(약 1.97 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 3일 동안 교반하고, 이 시간 동안 용액은 심적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 백색 미분말을 회수한다. 약 0.532g의 폴리(에테르 디티오아세탈)이 약 98%의 수율로 회수된다.

[0122] 폴리(에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 4에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 4는 굴절률 및

광산란 측정 시에 M_n , M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

폴리(에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2926 (C-H), 1711 (C-C), 1595 (C-C), 1496 (C-C), 1241 (C-O-C),
1171 (C-H); δ_H (250 MHz, CDCl_3) 3.39 (4H, s, H_f), 6.89 (4H, AA'XX', H_b), 7.55 (4H,
AA'XX', H_c); δ_C (62.5 MHz, CDCl_3) 40.7 (C_f), 76.5 (C_e), 118.5 (C_b), 130.2 (C_c) 139.7
(C_d), 156.5 (C_a).

표 4 - PEEK와 EDT 유래의 폴리(에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

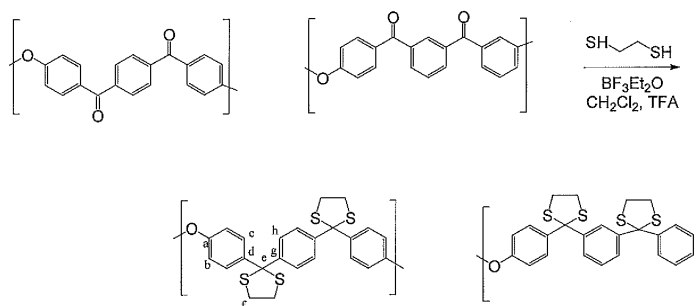
	RI	LS
M_n	32,600	13,000
M_w	63,700	42,400
PDI	1.95	3.26

이 테이터들은 출발 물질의 카르보닐 기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

실시예 5 - PEEK (HTM급, Cytec Inc 제품) 및 1,2-에탄디티올(EDT)

실시예 5에서 PEEK HTM의 티오아세탈화는 반응 (7)에 따라 1,2-에탄디티올(EDT)을 이용하여 수행한다:

반응 7



질소 대기 하에, 약 0.752g (약 7.98 mmol)의 EDT를, 약 0.600g의 PEEK HTM을 약 20ml 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 약 2ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. EDT 첨가 후, 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$) 약 0.571g(약 4.02 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 18시간 동안 교반하고, 이 시간 동안 용액은 심적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 백색 침유를 회수한다. 약 0.899g의 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)이 약 99%의 수율로 회수된다.

폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 5에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 5는 굴절률 및 광산란 측정 시에 M_n , M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3155 (C-H), 2930 (C-H), 1596 (C-C), 1496 (C-C), 1241 (C-O-C),
1173 (C-H), δ_H (250 MHz, CDCl_3) 3.37 (8H, s, H_f), 6.87 (4H, AA'XX', H_b), 7.51 (8H,
AA'XX', H_c , H_h); δ_C (62.5 MHz, CDCl_3) 40.6 (C_f), 76.5 (C_e), 118.5 (C_f), 128.3 (C_h),
130.2 (C_c) 139.6(C_d), 143.8 (C_g), 156.5 (C_a).

표 5 - PEKK HTM과 EDT 유래의 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

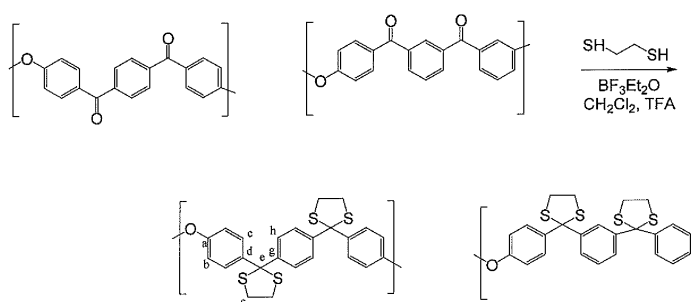
	RI	LS
M_n	16,400	13,000
M_w	37,600	29,200
PDI	2.29	2.24

이 데이터들은 출발 물질의 카르보닐기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

실시예 6 - PEKK DSM 및 1,2-에탄디티올(EDT)

실시예 6에서 PEKK DSM의 티오아세탈화는 반응 (8)에 따라 1,2-에탄디티올(EDT)을 이용하여 수행한다:

반응 8



질소 대기 하에, 약 0.752g (약 7.98 mmol)의 EDT를, 약 0.600g의 PEKK DSM을 약 20ml 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 약 2ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. EDT 첨가 후, 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트(BF_3Et_2O) 약 0.571g(약 4.02 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 18시간 동안 실온에서 교반하고, 이 시간 동안 용액은 심적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 백색 침유를 회수한다. 약 0.888g의 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)이 약 98%의 수율로 회수된다.

폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 6에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 6은 굴절률 및 광산란 측정 시에 M_n , M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

ν_{max}/cm^{-1} 3155 (C-H), 2930 (C-H), 1596 (C-C), 1496 (C-C), 1241 (C-O-C), 1173 (C-H), δ_H (250 MHz, $CDCl_3$) 3.37 (8H, s, H_f), 6.87 (4H, m, H_b) 7.51 (8H, AA'XX', H_c , H_h); δ_C (62.5 MHz, $CDCl_3$) 40.6 (C_f), 76.5 (C_e), 118.5 (C_f), 128.3 (C_h), 130.2 (C_c) 139.6 (C_d), 143.8 (C_g), 156.5 (C_a).

표 6 - PEKK DSM과 EDT 유래의 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

	RI	LS
M_n	13,200	65,600
M_w	26,200	126,800
PDI	1.98	1.93

이 데이터들은 출발 물질의 카르보닐기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

[0150]

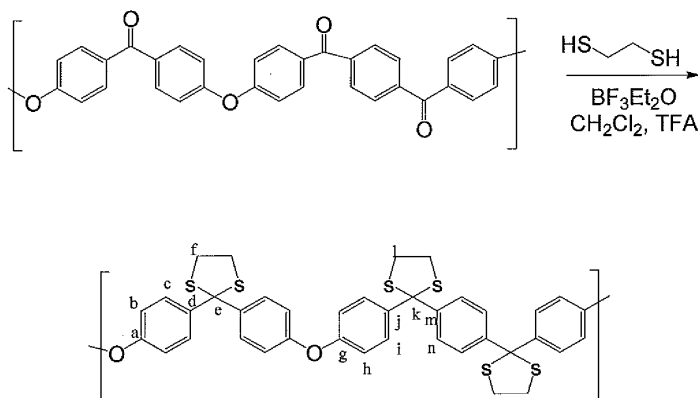
실시예 7 - PEKEKK 및 1,2-에탄디티올(EDT)

[0151]

실시예 7에서 PEKEKK의 티오아세탈화는 반응 (9)에 따라 1,2-에탄디티올(EDT)을 이용하여 수행한다:

[0152]

반응 9



[0153]

[0154]

질소 대기 하에, 약 0.561g (약 5.95 mmol)의 EDT를, 약 0.496g의 PEKEKK를 약 20ml 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 약 2ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. EDT 첨가 후, 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$) 약 0.426g(약 3.00 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 18시간 동안 실온에서 교반하고, 이 시간 동안 용액은 심적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 백색 섬유를 회수한다. 약 0.718g의 폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)이 약 99%의 수율로 회수된다.

[0155]

폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 7에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 7은 굴절률 및 광산란 측정 시에 M_n , M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

[0156]

폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

$v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2927 (C-H), 1594 (C-C), 1495 (C-C), 1240 (C-O-C), 1172 (C-H), δ_{H} (250 MHz, CDCl_3) 3.37 (12H, m, H_f , H_l), 6.88 (8H, m, H_b , H_h) 7.48 (12H, m, H_c , H_i , H_n); δ_{C} (62.5 MHz, CDCl_3) 40.6 (C_f , C_l), 76.5 (C_e , C_k), 118.5 (C_b , C_h), 128.3 (C_n), 130.2 (C_c) 139.6 (C_d), 143.8 (C_g), 156.5 (C_a).

[0157]

[0158]

표 7 - PEKEKK와 EDT 유래의 폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

[0159]

	RI	LS
M_n	29,600	18,100
M_w	52,400	42,700
PDI	1.77	2.35

[0160]

이 데이터들은 출발 물질의 카르보닐기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

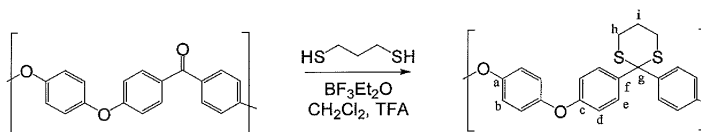
[0161]

실시예 8 - PEEK AVECIA 및 1,3-프로판디티올(PDT)

[0162]

실시예 8에서 PEEK AVECIA의 티오아세탈화는 반응 (10)에 따라 1,3-프로판디티올(PDT)을 이용하여 수행한다:

[0163] 반응 10



[0165] 질소 대기 하에, 약 0.431g (약 3.98 mmol)의 PDT를, 약 0.576g의 PEEK Avecia를 약 20ml 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 약 2ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. PDT 첨가 후, 보른 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$) 약 0.280g(약 1.97 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 5일 동안 교반하고, 이 시간 동안 용액은 심적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 백색 섬유를 회수한다. 약 0.705g의 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)이 약 93%의 수율로 회수된다.

[0166] 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 8에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 8은 굴절률 및 광산란 측정 시에 M_n , M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

[0167] 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2907 (C-H), 1602 (C-C), 1490 (C-C), 1225 (C-O-C), 1192 (C-H); δ_{H} (250 MHz, CDCl_3) 1.99 (2H, br, H_i), 2.76 (4H, br, H_h) 6.92 (4H, AA'XX', H_d), 7.02 (4H, s, H_b), 7.59 (4H, AA'XX', H_e); δ_{C} (62.5 MHz, CDCl_3) 24.8 (C_i), 29.9 (C_h), 62.2 (C_g), 117.9 (C_d), 121.4 (C_b) 131.3 (C_f), 137.3 (C_e), 152.8 (C_o), 157.6 (C_a).

[0168] 표 8 - PEEK Avecia와 PDT 유래의 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

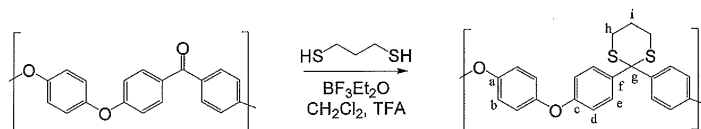
	RI	LS
M_n	28,000	10,100
M_w	75,500	38,400
PDI	2.7	3.8

[0171] 이 데이터들은 출발 물질의 카르보닐 기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

[0172] 실시예 9 - PEEK 150G 및 1,3-프로판디티올(PDT)

[0173] 실시예 9에서 PEEK 150G의 티오아세탈화는 반응 (11)에 따라 1,3-프로판디티올(PDT)을 이용하여 수행한다:

[0174] 반응 11



[0176] 질소 대기 하에, 약 0.431g (약 3.98 mmol)의 PDT를, 약 0.576g의 PEEK 150G를 약 20ml 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 약 2ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. PDT 첨가 후, 보른 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$) 약 0.280g(약 1.97 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 3일 동안 교반하고, 이 시간 동안 용액은 심적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 백색 섬유를 회수한다. 약 0.737g의 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)이 약 98%의 수율로 회수된다.

[0177] 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 9에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 9는 굴

질물 및 광산란 측정 시에 M_n , M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

v_{max}/cm^{-1} 3155 (C-H), 2908 (C-H), 1602 (C-C), 1492 (C-C), 1226 (C-O-C), δ_H (250 MHz, $CDCl_3$) 1.99 (2H, br, H_i), 2.76 (4H, br, H_h), 6.92 (4H, AA'XX', H_d), 7.02 (4H, s, H_b), 7.59 (4H, AA'XX', H_e); δ_C (62.5 MHz, $CDCl_3$) 24.8 (C_i), 29.9 (C_h), 62.2 (C_g), 117.9 (C_d), 121.4 (C_b) 131.3 (C_f), 137.3 (C_e), 152.8 (C_c), 157.6 (C_a).

표 9 - PEEK 150G와 PDT 유래의 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

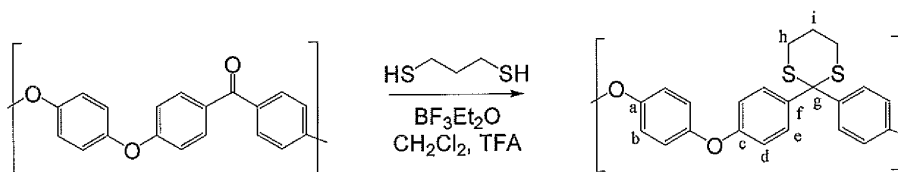
	RI	LS
M_n	25,700	13,400
M_w	72,800	72,200
PDI	2.83	5.39

이 테이터들은 출발 물질의 카르보닐 기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

실시예 10 - PEEK 450G 및 1,3-프로판디티올(PDT)

실시예 10에서 PEEK 450G의 티오아세탈화는 반응 (12)에 따라 1,3-프로판디티올(PDT)을 이용하여 수행한다:

반응 12



질소 대기 하에, 약 0.431g (약 3.98 mmol)의 PDT를, 약 0.576g의 PEEK 450G를 약 20ml 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 약 2ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. PDT 첨가 후, 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트(BF_3Et_2O) 약 0.280g(약 1.97 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 3일 동안 교반하고, 이 시간 동안 용액은 침적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 백색 섬유를 회수한다. 약 0.727g의 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)이 약 96%의 수율로 회수된다.

폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 10에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 10은 굴절률 및 광산란 측정 시에 M_n , M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

v_{max}/cm^{-1} 3155 (C-H), 2908 (C-H), 1711 (C-C), 1602 (C-C), 1492 (C-C), 1225 (C-O-C), δ_H (250 MHz, $CDCl_3$) 2.00 (2H, br, H_i), 2.78 (4H, br, H_h), 6.90 (4H, AA'XX', H_d), 7.02 (4H, s, H_b), 7.59 (4H, AA'XX', H_e); δ_C (62.5 MHz, $CDCl_3$) 24.8 (C_i), 29.9 (C_h), 62.2 (C_g), 117.9 (C_d), 121.4 (C_b) 131.3 (C_f), 137.3 (C_e), 152.8 (C_c), 157.6 (C_a).

표 10 - PEEK 450G와 PDT 유래의 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

	RI	LS
M_n	32,800	13,500
M_w	97,800	50,900

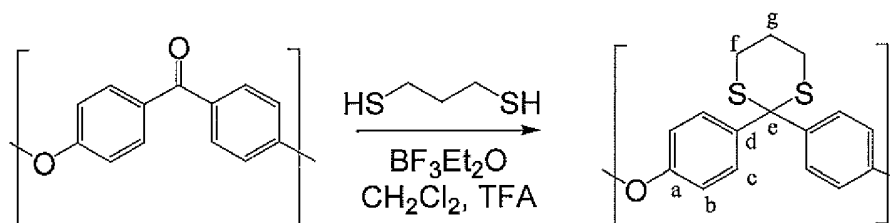
PDI	2.98	3.77
-----	------	------

이 데이터들은 출발 물질의 카르보닐 기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 에테르 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

실시예 11 - PEK 및 1,3-프로판디티올(PDT)

실시예 11에서 PEK의 티오아세탈화는 반응 (13)에 따라 1,3-프로판디티올(PDT)을 이용하여 수행한다:

반응 13



질소 대기 하에, 약 0.431g (약 3.98 mmol)의 PDT를, 약 0.392g의 PEK를 약 20ml 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 약 2ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. PDT 첨가 후, 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$) 약 0.280g(약 1.97 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 3일 동안 교반하고, 이 시간 동안 용액은 심적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 디티오아세탈)의 백색 미분말을 회수한다. 약 0.558g의 폴리(에테르 디티오아세탈)이 약 97%의 수율로 회수된다.

폴리(에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 11에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 11은 굴절률 및 광산란 측정 시에 M_n , M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

폴리(에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2926 (C-H), 1711 (C-C), 1595 (C-C), 1496 (C-C), 1241 (C-O-C), 1171 (C-H); δ_{H} (250 MHz, CDCl_3) 2.00 (2H, br, H_i), 2.76 (4H, br, H_j), 6.97 (4H, AA'XX', H_b), 7.65 (4H, AA'XX', H_c); δ_{C} (62.5 MHz, CDCl_3) 24.8 (C_g), 29.9 (C_f), 62.3 (C_e), 119.0 (C_b), 131.3 (C_c), 137.9 (C_d), 156.6 (C_a).

표 11 - PEK와 PDT 유래의 폴리(에테르 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

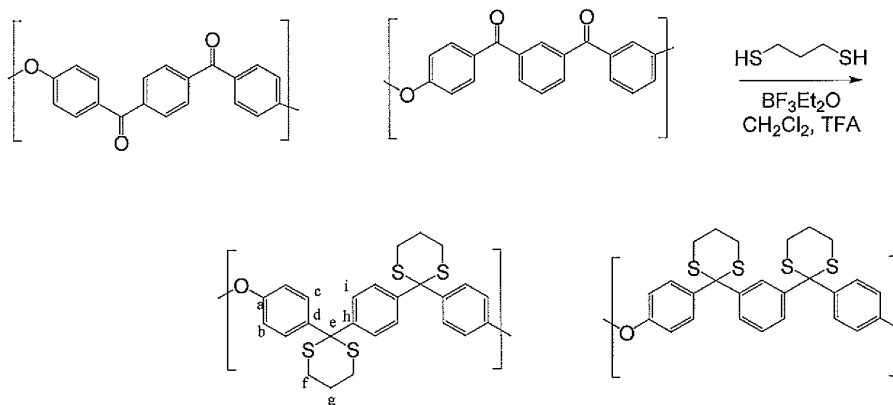
	RI	LS
M_n	39,500	11,900
M_w	92,600	48,500
PDI	2.34	4.08

이 데이터들은 출발 물질의 카르보닐 기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

실시예 12- PEKK HTM 및 1,3-프로판디티올(PDT)

실시예 12에서 PEKK HTM의 티오아세탈화는 반응 (14)에 따라 1,3-프로판디티올(PDT)을 이용하여 수행한다:

[0208] 반응 14



[0209]

[0210] 질소 대기 하에, 약 0.852g (약 7.96 mmol)의 PDT를, 약 0.600g의 PEKK HTM을 약 20ml 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 약 2ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. PDT 첨가 후, 보른 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$) 약 0.571g(약 4.02 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 4일 동안 교반하고, 이 시간 동안 용액은 심적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 백색 침유를 회수한다. 약 0.788g의 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)이 약 82%의 수율로 회수된다.

[0211] 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 12에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 12는 굴절률 및 광산란 측정 시에 M_n , M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

[0212] 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3155 (C-H), 2930 (C-H), 1596 (C-C), 1496 (C-C), 1241 (C-O-C), 1173 (C-H), δ_{H} (250 MHz, CDCl_3) 3.37 (8H, s, H_f), 6.87 (4H, AA'XX', H_b), 7.51 (8H, AA'XX', H_c , H_h); δ_{C} (62.5 MHz, CDCl_3) 40.6 (C_f), 76.5 (C_e), 118.5 (C_f), 128.3 (C_h), 130.2 (C_c) 139.6(C_d), 143.8 (C_g), 156.5 (C_a).

[0213]

[0214] 표 12 - PEKK HTM과 PDT 유래의 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

[0215]

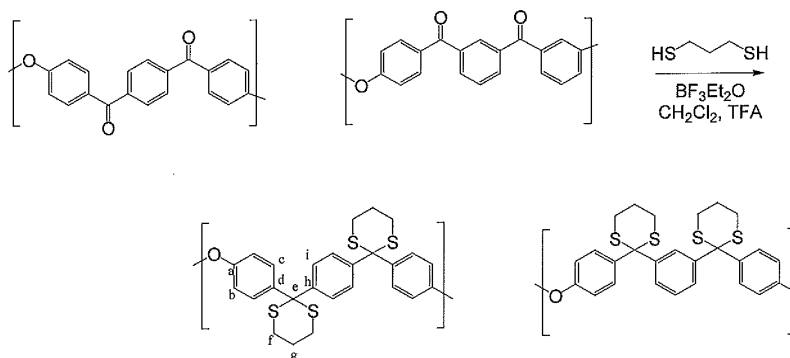
	RI	LS
M_n	23,200	30,500
M_w	67,700	71,000
PDI	2.92	2.33

[0216] 이 테이터들은 출발 물질의 카르보닐기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

[0217] 실시예 13 - PEKK DSM 및 1,3-프로판디티올(PDT)

[0218] 실시예 13에서 PEKK DSM의 티오아세탈화는 반응 (15)에 따라 1,3-프로판디티올(PDT)을 이용하여 수행한다:

[0219] 반응 15



[0220]

[0221] 질소 대기 하에, 약 0.647g (약 5.98 mmol)의 PDT를, 약 0.600g의 PEKK DSM을 약 20ml 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 약 2ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. PDT 첨가 후, 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$) 약 0.426g(약 3.00 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 3일 동안 실온에서 교반하고, 이 시간 동안 용액은 심적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 백색 침유를 회수한다. 약 0.742g의 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)이 약 97%의 수율로 회수된다.

[0222] 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 13에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 13은 굴절률 및 광산란 측정 시에 M_n , M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

[0223] 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2908 (C-H), 1594 (C-C), 1495 (C-C), 1242 (C-O-C), 1173 (C-H), δ_H (250 MHz, CDCl_3) 1.98 (4H, br, H_g), 2.75 (8H, br, H_f), 6.96 (4H, m, H_b) 7.62 (8H, AA'XX', H_c , H_h); δ_C (62.5 MHz, CDCl_3) 24.8 (C_g), 29.8 (C_f), 62.3 (C_e), 119.0 (C_i), 129.6 (C_h), 131.2 (C_c) 137.5 (C_d), 142.5 (C_g), 156.6 (C_a).

[0224]

[0225] 표 13 - PEKK DSM과 PDT 유래의 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

[0226]

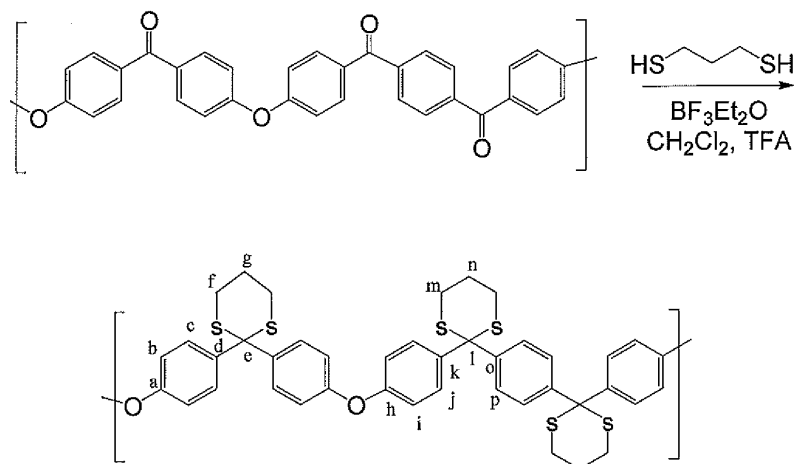
	RI	LS
M_n	23,000	15,500
M_w	57,700	35,000
PDI	2.51	2.26

[0227] 이 테이터들은 출발 물질의 카르보닐기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

[0228] 실시예 14 - PEKEKK 및 1,3-프로판디티올(PDT)

[0229] 실시예 14에서 PEKEKK의 티오아세탈화는 반응 (16)에 따라 1,3-프로판디티올(PDT)을 이용하여 수행한다:

[0230] 반응 16



[0231]

[0232] 질소 대기 하에, 약 0.561g (약 5.95 mmol)의 PDT를, 약 0.496g의 PEKEKK를 약 20ml 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 약 2ml 트리플루오로아세트산(TFA)에 용해한 교반 용액에 첨가한다. PDT 첨가 후, 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$) 약 0.426g(약 3.00 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 약 18시간 동안 실온에서 교반하고, 이 시간 동안 용액은 심적색으로 발색한다. 이 용액을 그 다음 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 수득되는 용액을 여과하여 폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 백색 침유를 회수한다. 약 0.718g의 폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)이 약 99%의 수율로 회수된다.

[0233] 폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석 결과, 도 14에 도시된 추적선이 수득되었다. 이하 표 14는 굴절률 및 광산란 측정 시에 M_n , M_w 및 PDI의 측정값을 정리한 것이다.

[0234] 폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석은 다음과 같은 결과를 나타낸다:

[0235] $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2908 (C-H), 1594 (C-C), 1494 (C-C), 1240 (C-O-C), 1172 (C-H), δ_{H} (250 MHz, CDCl_3) 1.99 (6H, br, H_g , H_n), 2.77 (12 H, m, H_f , H_m), 7.06 (8H, m, H_b , H_i), 7.61 (12H, m, H_c , H_l , H_p); δ_{C} (62.5 MHz, CDCl_3) 24.8 (C_g , C_n), 29.8 (C_f , C_m), 62.3 (C_e , C_j), 119.0 (C_b , C_i), 129.6 (C_p), 131.3 (C_c) 137.9 (C_d), 142.5 (C_h), 156.5 (C_a).

[0236]

[0237] 표 14 - PEKEKK와 PDT 유래의 폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)의 GPC 특성 분석

[0238]

	RI	LS
M_n	37,100	17,500
M_w	71,500	42,300
PDI	1.93	2.42

[0239] 이 데이터들은 출발 물질의 카르보닐기가 제거되고 티오아세탈, 즉 폴리(에테르 디티오아세탈 에테르 디티오아세탈 디티오아세탈)이 형성되었음을 증명한다.

[0240]

실시예 - PEEK의 티오아세탈 유도체의 탈보호

[0241]

이하 실시예에서는 PEEK의 티오아세탈 유도체, 폴리(에테르 에테르 티오아세탈) 또는 PEET를 탈보호하여 PEEK 물질을 회수한다. 티오아세탈 유도체의 형성에 사용된 초기 PEEK Avencia의 GPC는 약 115℃에서 페놀과 1,2,4-트리클로로벤젠의 혼합물에서 수행한다. 분자량은 폴리스티렌 표준물질에 대해 측정하고 고유 점도는 약 25℃에서 98% 농황산에서 측정한다.

[0242] PEEK Avacia는 대략 다음과 같은 특성을 가진 백색 분말로 제공된다:

[0243] $T_g = 142^\circ\text{C}$, $T_c = 166$, $T_m = 344^\circ\text{C}$, $M_n =$

31,100, $M_w = 78,100$, $PDI = 2.5$; $\eta_{inh} = 0.82$, δ_H (250 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TFA}$ 6:1); 7.13

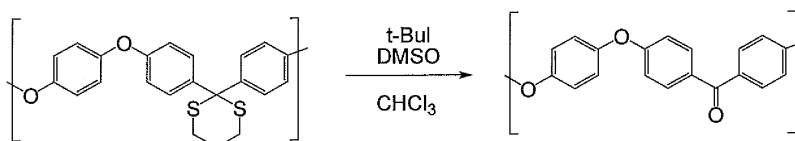
(4H, AA'XX'), 7.20 (4H, s), 7.84 (4H, AA'XX'); δ_C (62.5 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TFA}$ 6:1)

117.4, 122.6, 130.4, 130.9, 133.9, 152.2, 163.5, 200.0

[0244] 실시예 15 - 1,3-프로판디티올에 의해 보호된 PEEK Avacia

[0245] 실시예 15에서는 1,3-프로판디티올(FP4-95)에 의해 보호된 PEEK Avacia 용액을 탈보호 반응(반응 17)으로 처리하여 PEEK Avacia를 회수한다.

[0246] 반응 17



[0247]

[0248] 약 20ml 클로로포름(CHCl_3) 중의 1,3-프로판디티올 FP4-95 약 0.189g에 의해 보호된 PEEK Avacia 용액에 2-요오도-2-메틸프로판(t-부틸 요오다이드 또는 t-Bul 이라고도 불림) 약 0.926g (약 5.03mmol) 및 약 0.781g (약 10.00mmol)의 디메틸설폭사이드(DMSO) 혼합물을 약 70°C 온도에서 첨가한다. 환류 하에 약 48시간 후, 혼합물을 약 실온까지 냉각시키고 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 여과 시 약 0.142g의 폴리(에테르 에테르 케톤)이 회색 분말로 회수되었고, 이는 약 99%의 수율을 나타낸다.

[0249] 회수된 PEEK는 대략 다음과 같은 성질을 나타내는 것으로 밝혀졌다:

[0250] $T_g = 143^\circ\text{C}$, $T_c = 176$, $T_m = 334^\circ\text{C}$, $M_n = 30,300$, $M_w = 77,900$,

$PDI = 2.6$; $\eta_{inh} = 0.82$, δ_H (250 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TFA}$ 6:1); 7.13 (4H, AA'XX'), 7.20 (4H,

s), 7.84 (4H, AA'XX'); δ_C (62.5 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TFA}$ 6:1) 117.4, 122.6, 130.4, 130.9,

133.9, 152.2, 163.5, 200.0

[0251]

[0252] 이 데이터는 회수된 탈보호된 PEET 화합물이 출발 PEEK와 거의 동일하다는 것을 증명한다. 특히, 회수된 물질의 황산에서의 고유 점도 및 출발 PEEK의 고유 점도는 거의 동일한 0.82인 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 티오아세탈화를 통한 PAEK의 가용화가 실질적인 사슬 분해없이 달성될 수 있고, 이에 따라 일반적으로 가용화하기 어려운 중합체를 GPC로 분석하는 수단을 제공한다는 것을 시사한다.

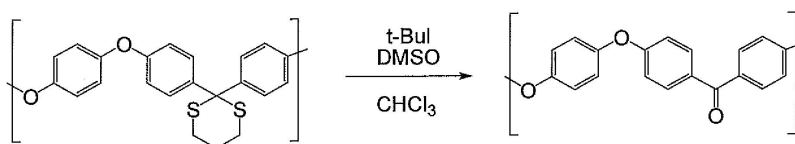
[0253]

이러한 결론을 더욱 입증하기 위해, 출발 PEEK와 재생 PEEK를 가지고 GPC 분석을 수행한다. THF에서 약 40°C 에서 각각 측정된 분자량 분포는 도 15에 도시한다. 플롯은 티오아세탈화의 결과로서 물 질량 분포가 거의 변화를 일으키지 않는다는 것을 분명하게 보여준다. 폴리스티렌은 표준물질로 사용되며 M_n 이 약 27,500이고 M_w 가 약 48,600임을 나타낸다. 이러한 분자량 범위는 이전에 용매로서 페놀/트리클로로벤젠을 이용한 PEEK의 고온 GPC에서 유사한 고유 점도의 PEEK 샘플에 대해 측정된 범위와 일치한다.

[0254] 실시예 16 - 1,2-에탄디티올에 의해 보호된 PEEK Avacia

[0255] 실시예 16에서는 1,2-에탄디티올(FP4-34)에 의해 보호된 PEEK Avacia 용액을 탈보호 반응(반응 18)으로 처리하여 PEEK Avacia를 회수한다.

[0256] 반응 18



[0257]

[0258] 약 20ml 클로로포름(CHCl_3) 중의 1,2-에탄디올 약 0.091g에 의해 보호된 PEEK AVECIA 용액에 2-요오도-2-메틸프로판 약 0.463g (약 2.52mmol) 및 약 0.396g (약 5.07mmol)의 디메틸설폭사이드(DMSO)를 첨가한다. 환류 하에 약 50시간 후, 혼합물을 약 실온까지 냉각시키고 약 100ml 저온 메탄올에 투입한다. 여과 시 약 0.069g의 폴리(에테르 에테르 케톤)이 회색 분말로 회수되었고, 이는 약 96%의 수율을 나타낸다.

[0259] 회수된 PEEK는 대략 다음과 같은 성질을 나타내는 것으로 밝혀졌다:

[0260] $T_m = 341^\circ\text{C}$, $\eta_{inh} = 0.82$, δ_H (250 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TFA}$ 6:1); 7.13

(4H, AA'XX'), 7.20 (4H, s), 7.84 (4H, AA'XX'); δ_C (62.5 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TFA}$ 6:1)

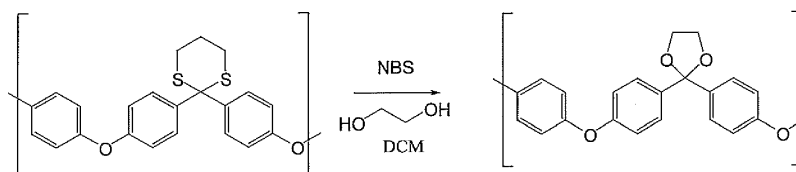
[0261] 117.4, 122.6, 130.4, 130.9, 133.9, 152.2, 163.5, 200.0.

[0262] 이 데이터는 회수된 탈보호된 PEET 화합물이 출발 PEEK와 거의 동일하다는 것을 증명한다. 특히, 회수된 물질의 황산에서의 고유 점도 및 출발 PEEK의 고유 점도는 거의 동일한 0.82인 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 티오아세탈화를 통한 PAEK의 가용화가 실질적인 사슬 분해없이 달성될 수 있고, 이에 따라 일반적으로 가용화하기 어려운 중합체를 GPC로 분석하는 수단을 제공한다는 것을 시사한다.

[0263] 실시예 17 - 티오아세탈 PEEK의 아세탈 PEEK로의 전환

[0264] 실시예 17에서는 1,3-프로판디올에 의해 보호된 AVECIA PEEK 용액을 에틸렌 글리콜을 이용하여 보호기 교환 반응으로 처리했다(반응 19).

[0265] 반응 19

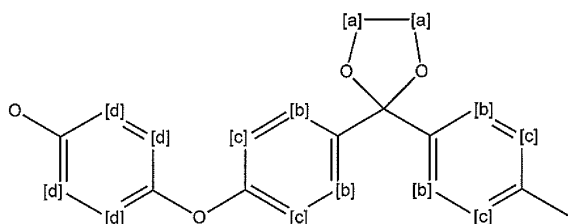


[0266]

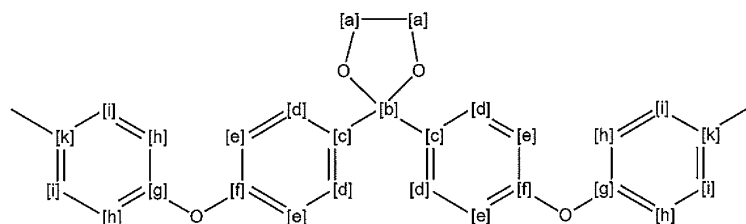
[0267] 1.878g(4.962mmol) PEEK 1,3-디티안을 150ml DCM에 첨가하고 고형물이 모두 용해될 때까지 강력하게 교반했다. 핑크/연자주색 용액이 형성되었다.

[0268] 이 용액에 에틸렌 글리콜(6배 과량) 1.78ml(29.77mmol)를 첨가하고, 그 후 즉시 1.237g(6.947mmol)의 NBS를 첨가했다. NBS(미세 분말 형태)는 매우 천천히(5 내지 10초마다 몇 그레인씩) 첨가하여, 10 내지 15분에 걸쳐 전부 첨가했다. 용액은 NBS의 첨가 시에 점차 어두운 라일락/자주색으로 변했다. 이 용액을 그 다음 다시 NBS가 모두 용해될 때까지 추가 5 내지 7분 동안 교반했다. 시간은 오렌지색/갈색/녹색으로 변하는 최종 관찰가능한 색 변화에 따라 결정했다.

[0269] 이 용액을 그 다음 교반 메탄올 450ml에 투입하고, 백색 침전물은 방치하고 여과하기 전에 20분 동안 교반했다. 여과액은 다시 400ml 메탄올로 세척하고 방치한 후 여과하기 전에 추가 20분 동안 교반하고, 하룻밤 동안 방치하여 공기건조시켰다. 수율은 90 내지 97%이고 티오아세탈에서 아세탈로의 전환은 60% 내지 93% 사이였다. 남은 티오아세탈 기는 다시 케톤 기로 전환시켰다.



(Eclipse 500MHz @ 25°C, CDCl₃) δ_H 4.06 (4H, s, Ha) 6.95 (4H, AA'XX', Hc), 7.05 (4H, s, Hd). 7.46 (4H, AA'XX', Hb).



(Lambda 76.6MHz @ 25°C, CDCl₃) δ_C 65 (Ca), 109.2 (Cb), 117 (Ce), 118 (Ch),

121.5 (Cd), 128.5 (Ci), 132.3 (Ck), 138 (Cc), 153 (Cf), 157 (Cg)

아세탈 보호 수준이 60 내지 93% 사이인 아세탈 보호된 PEEK는 THF 및 DCM과 같은 용매에서 5중량% 고형물로 제조했을 때 용해성 분획이 83 내지 92% 사이인 것으로 관찰되었다. 아세탈 보호된 PEEK 샘플은 THF 용매에 30 내지 40 중량% 중합체로 용해되었고, 점도는 실온에서 일정 범위의 주파수에 걸쳐 측정했다. 두 샘플은 시어 씰링 (shear thinning) 거동을 보여주었고, 1Hz에서의 점도는 각각 53500 및 1208000 cP 였고, 10Hz에서의 점도는 14500 및 277000 cP 였다.

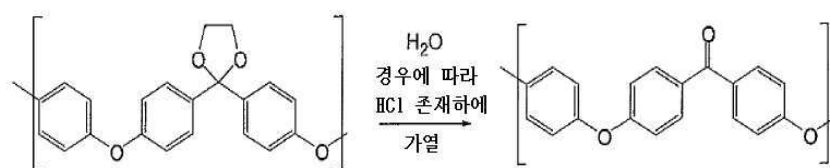
에틸렌 글리콜 아세탈 보호된 PEEK의 열중량분석은 또한 공기 및 질소 양쪽에서 수집했다. 공기 중의 샘플은 270 내지 326°C 범위의 온도에서 질량을 상실하기 시작했고 약 430 내지 440°C에서 최종적으로 질량을 상실했다. 이 온도 부근에서 PEEK 자체는 분해하고 있어, 정확한 보호기 제거 온도는 설명할 수 없다. 일부 중합체 분해 원소도 포함하는, 탈보호 시에 상실된 총 중량은 80% 아세탈 보호된 PEEK에 대해 약 11.17%이고, 이론적 탈보호 중량 상실은 10.6%이다. 89% 아세탈 보호된 PEEK의 경우, 중량 상실은 17.14%이고 이론적 탈보호 중량 상실은 11.8%이다. 질소 중에서는 최종 중량 상실 값이 각각 10.61% 및 17.14%로 유사했지만, 중량 상실 개시 온도 및 최종 중량 상실 온도는 개시 온도가 308 내지 347°C, 최종 질량 상실 온도가 448 내지 456°C까지 증가했다.

아세탈 보호된 샘플에 대한 TGA MS는 중합체가 예상한 바와 같이 탈보호 중이고, 아세탈 보호된 PEEK로부터 알데하이드의 상실을 보여주었다.

실시예 18 - 아세탈 보호된 중합체의 물 또는 산성수의 적용에 의한 탈보호

실시예 18은 에틸렌 글리콜 아세탈 보호된 PEEK의 물 또는 산성수와의 반응에 의한 탈보호를 설명한다(반응 20).

반응 20



[0279] 에틸렌 글리콜 아세탈 보호된 PEEK 1g(3.01mmol)을 물, 1% HCl 함유 물 또는 농염산 5ml에 첨가했다. 그 다음, 마이크로웨이브 분해 장치에서 160℃로 15분 동안 가열했다. 가열 후, 고형물을 여과하고, 물로 세척한 뒤, 건조한 다음 ^1H NMR, ^{13}C NMR, DSC, 용액 점도 및 GPC로 분석했다.

[0280] 탈보호된 샘플에 대한 NMR은 마이크로웨이브 탈보호가 양호하게 작용했음을 암시했다. 160℃에서 15분 후, 농염산과 1% 산 용액은 모두 완전하게 탈보호시켰고, 물 샘플만은 약 87%의 탈보호를 나타냈다. 산 함유 샘플에서는 110℃의 저온에서도 PEEK가 완전하게 탈보호되는 것으로 관찰되었다.

[0281] 탈보호된 모든 샘플은 다음과 같은 시그널을 가진 스펙트럼을 나타냈다. 160℃에서 물만으로 탈보호된 샘플은 또한 ^{13}C NMR 스펙트럼에서 약 64ppm에서 피크를 나타냈는데, 이는 소량의 보호기 결합된 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 작용기를 나타낼 것이다. ^1H NMR 스펙트럼에서는 유사 시그널이 관찰되지 않았다.

[0282] δ_c (75.6 MHz, CD_2Cl_2 + 메탄설폰산) 118, 123, 124, 139, 151.5, 168.5, 200.0.

[0283] DSC 분석은 이하 표에 제시했다:

	냉각			가열		
	결정도 개시	피크	표준화된 적산량	용융 개시	용융 피크	표준화된 적산량
탈보호 방법	(℃)	(℃)	(J/g)			(J/g)
물	290	281	49	326	343	56
1% HCl	296	287	53	329	343	59
농염산	292	279	51	319	339	48
미변형 PEEK	304	294	53	331	344	63

[0284]

[0285] 이 데이터는 탈보호된 PEEK 중합체와 미변형 중합체 사이에 유의적인 차이가 전혀 없음을 보여준다.

[0286] GPC 분석 결과는 이하 표에 제시했다.

탈보호 방법	Mw	Mn	Mw/Mn
물	63462	24057	2.64
1% HCl	64547	24905	2.59
농염산	62521	24495	2.55
미변형 PEEK	62013	20698	3

[0287]

[0288] 이 데이터는 저분자량 중합체의 일부는 가공처리 동안 세척되었지만 탈보호 후 중합체의 어떠한 유의적인 분해를 의미하지는 않는다는 것을 암시한다.

[0289] 황산 중에서의 중합체의 고유 점도는 다음과 같다.

[0290]

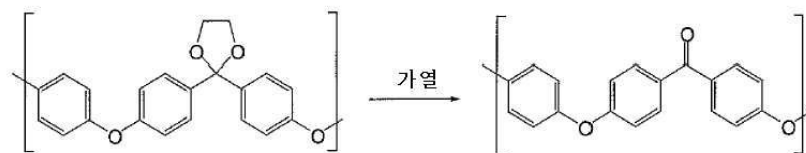
탈보호 방법	고유 점도(dL/g)
1% HCl	0.7
농염산	0.68
미변형 PEEK	0.63

[0291] 이 데이터는 탈보호된 샘플이 보호 탈보호 사이클을 거친 후에도 분해되지 않으며 초기 미변형 PEEK보다 약간 높은 점도를 나타낸다는 것을 보여준다.

[0292] 실시예 19 - 아세탈 보호된 중합체의 열 적용에 의한 탈보호

[0293] 실시예 19에서는 아세탈 보호된 중합체를 열만으로 탈보호화했다(반응 21).

[0294] 반응 21



[0295]

[0296] DSC 분석을 위해 아세탈 보호된 PEEK 중합체를 소량 샘플(-10mg)로 준비했다. 이 샘플을 실온에서부터 420℃까지 20℃/min 씩 가열했다. 이 온도에서 10분 동안 유지시킨 다음, 실온으로 냉각시켰다. 이 샘플을 그 다음 메탄 설펜산과 디클로로메탄에 용해하고 NMR 분광법으로 분석했다.

[0297] 샘플은 잔류 아세탈 가교에 대한 증거가 전혀 없이 다른 용해성 불순물과 함께 표준 PEEK 중합체에 대해 예상된 피크를 보여주었다. 또한, 샘플은 분해된 중합체인 것으로 예상되는 불용성 흑색 물질을 약간 포함했다.

[0298] 이상의 설명은 본 발명의 기본적인 신규 특징을 나타내고 설명하며 지적했지만, 예시된 기구의 세부 형태 중에서 다양한 삭제, 치환 및 변화 뿐만 아니라 이의 용도가 본 교시의 범주 안에서 당업자에게 의해 이루어질 수 있음은 자명한 것이다. 결론적으로, 본 교시의 범주는 상기 상세한 설명으로 제한되지 않고 후속되는 청구의 범위에 의해 한정되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 1,2-에탄디티올을 이용한 PEEK Avencia의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선(trace)을 도시한 것이다.

[0029] 도 2는 1,2-에탄디티올을 이용한 PEEK 150G의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선을 도시한 것이다.

[0030] 도 3은 1,2-에탄디티올을 이용한 PEEK 450G의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선을 도시한 것이다.

[0031] 도 4는 1,2-에탄디티올을 이용한 PEK의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선을 도시한 것이다.

[0032] 도 5는 1,2-에탄디티올을 이용한 PEKK HTM의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선을 도시한 것이다.

[0033] 도 6은 1,2-에탄디티올을 이용한 PEKK DSM의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선을 도시한 것이다.

[0034] 도 7은 1,2-에탄디티올을 이용한 PEKEKK의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선을 도시한 것이다.

[0035] 도 8은 1,3-프로판디티올을 이용한 PEEK Avencia의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선을 도시한 것이다.

[0036] 도 9는 1,3-프로판디티올을 이용한 PEEK 150G의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선을 도시한 것이다.

[0037] 도 10은 1,3-프로판디티올을 이용한 PEEK 450G의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선을 도시한 것이다.

[0038] 도 11은 1,3-프로판디티올을 이용한 PEK의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선을 도시한 것이다.

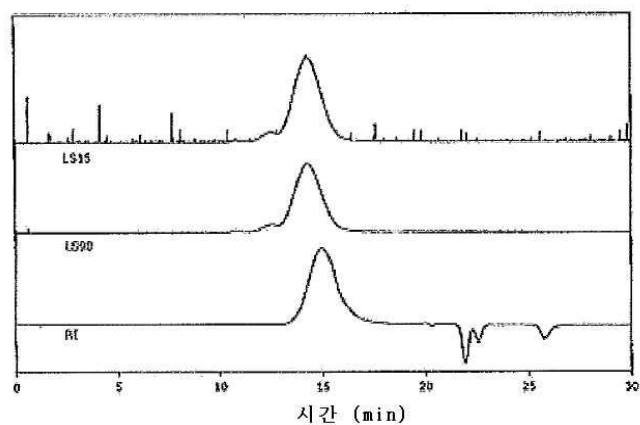
[0039] 도 12는 1,3-프로판디티올을 이용한 PEKK HTM의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선을 도시한 것이다.

[0040] 도 13은 1,3-프로판디티올을 이용한 PEKK DSM의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선을 도시한 것이다.

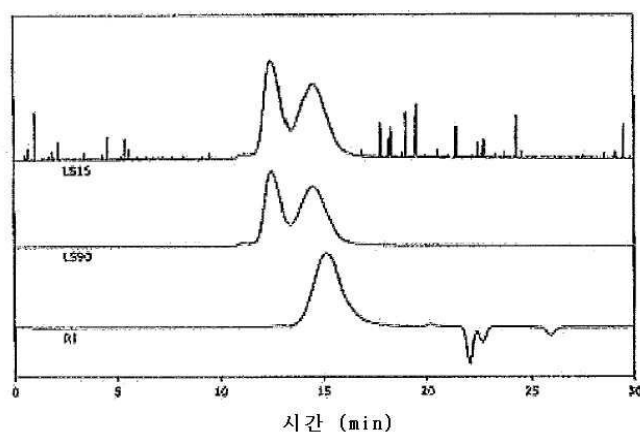
- [0041] 도 14는 1,3-프로판디올을 이용한 PEKEKK의 보호로부터 형성된 티오아세탈을 분석한 GPC 추적선을 도시한 것이다.
- [0042] 도 15는 PEEK의 디티오아세탈화 전과 후에 분자량 분포의 측정 결과를 나타낸 것으로, 중량 분포가 초기 및 최종 PEEK 물질 간에 변화를 실질적으로 거의 나타내지 않음을 예시한다.
- [0043] 도 16은 PEEK의 완전 보호, 교환 및 탈보호를 수행하기 전과 후에 분자량 분포의 측정 결과를 나타낸 것으로, 중량 분포가 초기 및 최종 PEEK 물질 간에 변화를 실질적으로 거의 나타내지 않음을 예시하며 이는 중합체 분해가 무시할 정도임을 암시한다.
- [0044] 이러한 티오아세탈화 및 아세탈화 반응은 추가 유기 변형을 수행하는 보호기 및 보호 수단으로서 소분자의 유기 합성에 널리 사용되고 있다. 티올 또는 알콜을 이용한 케톤의 보호 및 이후의 탈보호는 공지되어 있고 논문에 충분하게 기록되어 있다. 하지만, 이 반응이 용해도를 부여하기 위해 중합체에 사용되는 것으로 알려진 적은 없다. 이러한 반응의 용도는, 반응 자체는 공지되어 있지만 신규한 것으로 간주되어야 한다.

도면

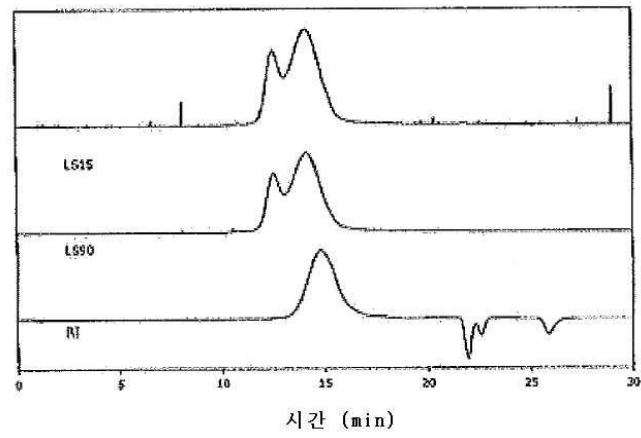
도면1



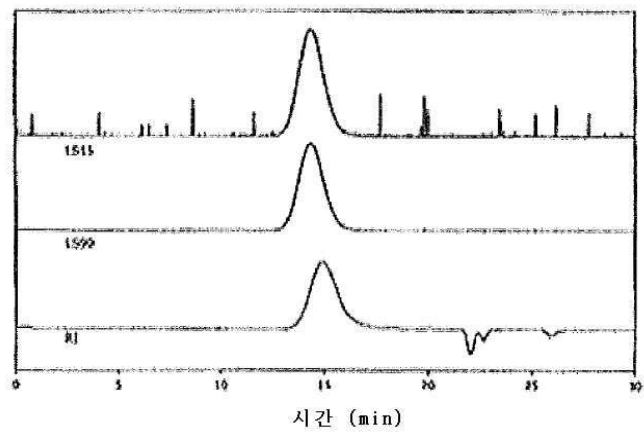
도면2



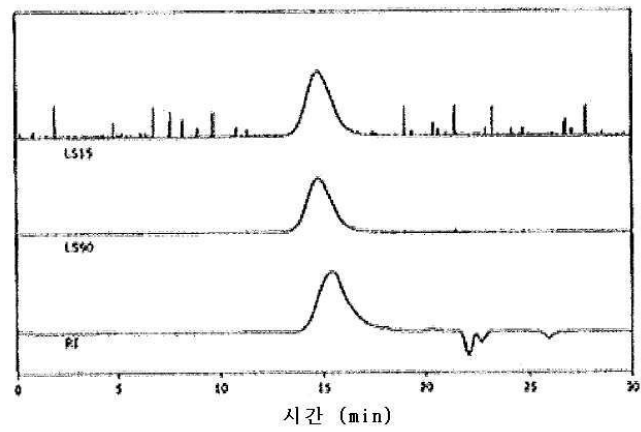
도면3



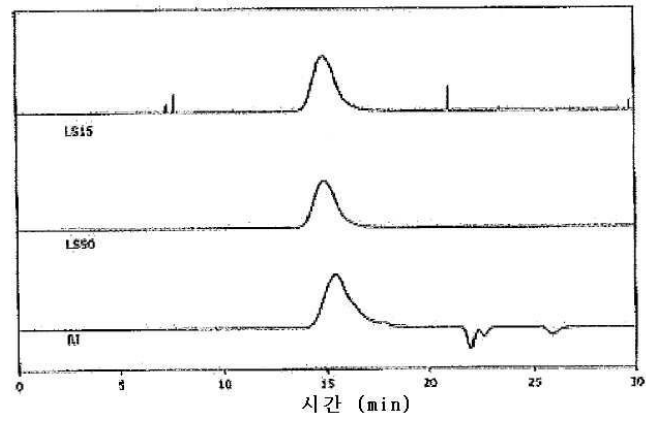
도면4



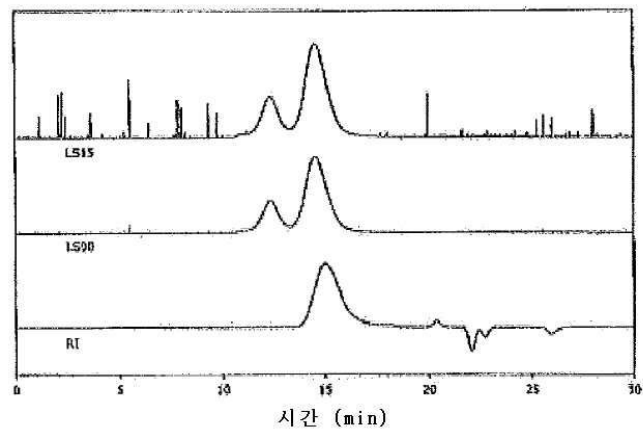
도면5



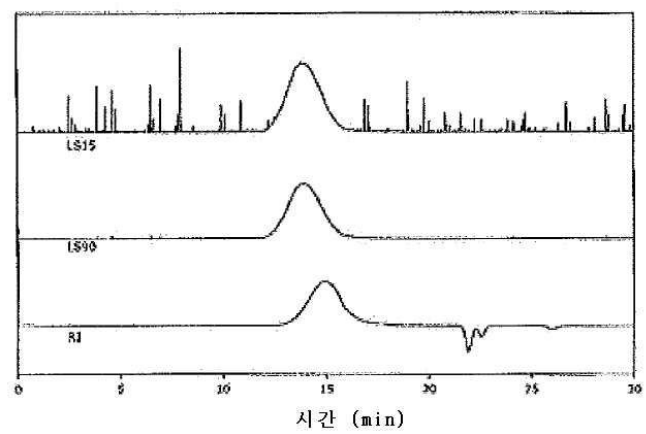
도면6



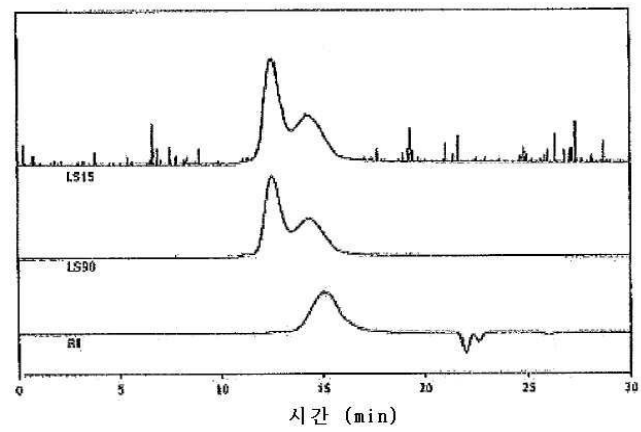
도면7



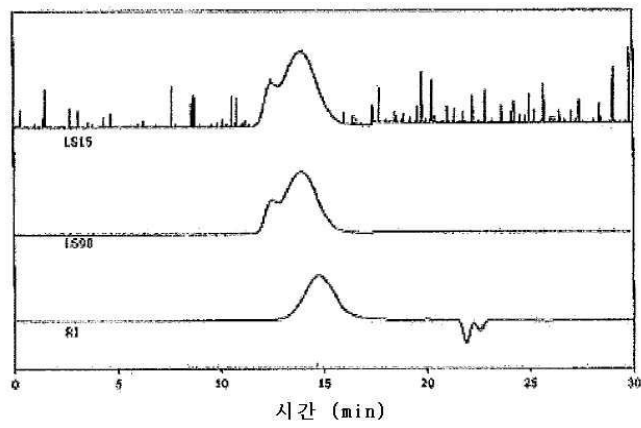
도면8



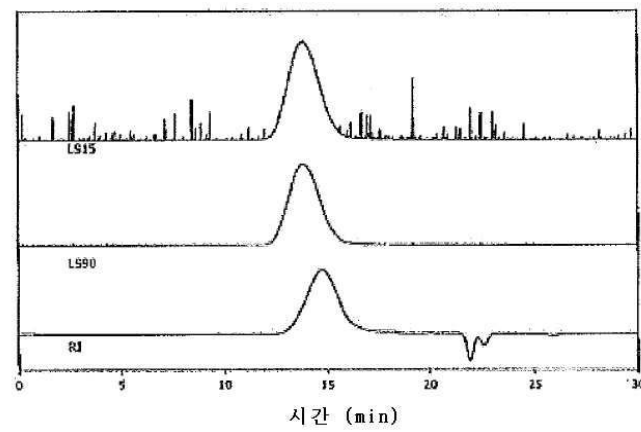
도면9



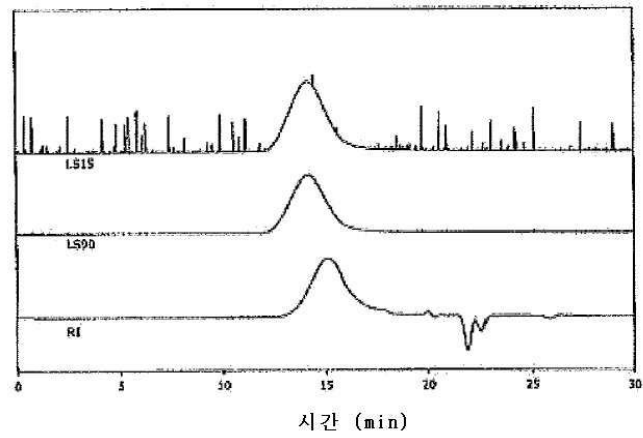
도면10



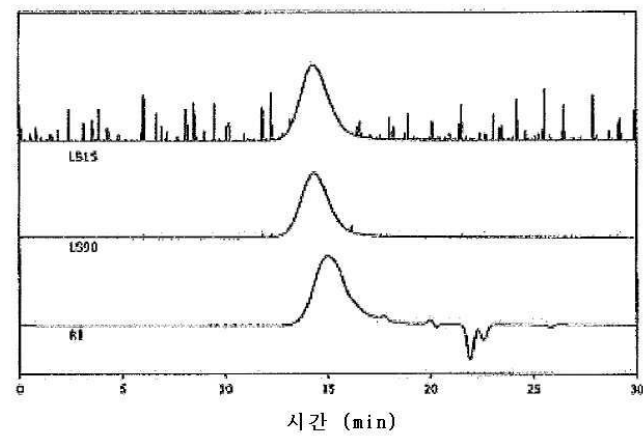
도면11



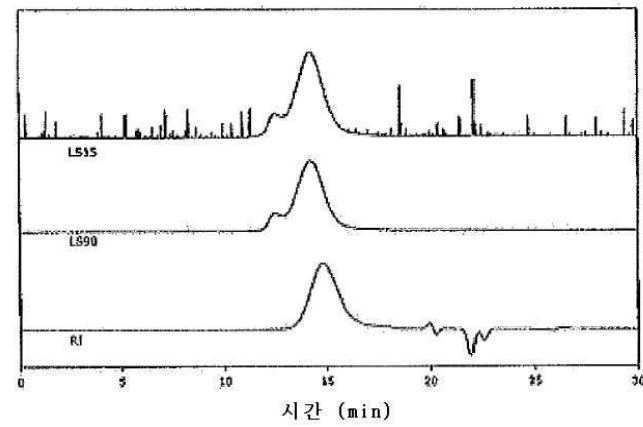
도면12



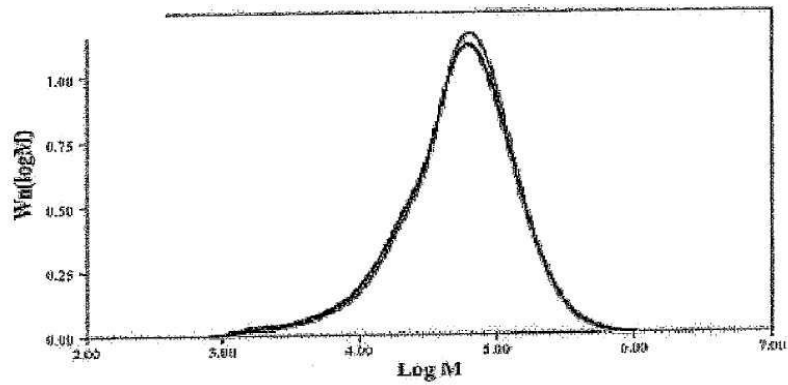
도면13



도면14



도면15



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제9항

【변경전】

출발 PEAK 중합체

【변경후】

출발 PAEK 중합체

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제8항

【변경전】

출발 PEAK 중합체

【변경후】

출발 PAEK 중합체