(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08G 77/10
C08J 3/12
C08L 79/08

(11) 공개번호 10-2004-0099339
(43) 공개일자 2004년11월26일

(21) 출원번호 10-2004-7014672
(22) 출원일자 2004년09월17일
번역문 제출일자 2004년09월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/006720
(87) 국제공개번호 WO 2003/080709
(86) 국제출원출원일자 2003년03월05일
(87) 국제공개일자 2003년10월02일

(30) 우선권주장 10/063,093 2002년03월19일 미국(US)

(71) 출원인 제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 원 리버 로우드

(72) 발명자 린드웨이마틴존
미국 인디애나주 47630 뉴버그 드렉스톤 플레이스 10633

(74) 대리인 김창세
장성구

심사청구 : 없음

(54) 폴리이미드 중합체의 제조

요약

방향족 이무수물과 유기 다이아민을 고비점 비양성자성 유기 용매에 용해시켜 반응 용액을 형성하는 단계; 상기 반응 용액을 이미드화 조건하에 가열하여 불용성 폴리이미드를 형성하고 상기 반응 용액으로부터 반응 물을 실질적으로 완전히 증류시키는 단계; 및 상기 불용성 반응성 폴리이미드를 상기 반응 용액으로부터 분리시켜 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말을 형성하는 단계를 포함하는 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말의 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 폴리이미드의 제조에 관한 것이다.

배경기술

폴리에테르이미드를 비롯한 폴리이미드는 높은 유리 전이 온도로 인해 높은 강도, 높은 인성, 우수한 내화학성 및 높은 온도 안정성과 같은 다수의 바람직한 특성을 갖는 열가소성 중합체이다. 이들은 전형적으로 고점도 물질로서, 높은 유리 전이 온도와 결합된 높은 점도는 폴리이미드, 특히 폴리에테르이미드를 블렌드, 복합물 및 코팅에 사용하는 것을 곤란하게 할 수 있다.

예를 들어, 폴리이미드의 높은 유리 전이 온도로 인해, 블렌딩은 많은 중합체의 분해 온도 이상으로 성분들을 가열할 필요가 있다. 높은 점도는 성분들의 긴밀한 혼합을 저지할 수 있어, 폴리이미드 또는 폴리에테르이미드의 큰 도메인 및 비일관적인 특성을 갖는 블렌드 및 복합물을 생성할 수 있다. 폴리이미드 및 폴리에테르이미드의 분말화된 형태를 사용할 수 있으나, 상기 비-반응성 분말은 고온 및 고점도 물질과 연관된 문제점을 해결하지 못한다. 게다가, 폴리이미드 및 폴리에테르이미드의 높은 인성 및 높은 강도는 폴리이미드 및 폴리에테르 이미드 펠릿 의 통상적인 밀링에 비용이 들게 한다. 파쇄성(friable) 폴리이미드 분말을 제조하는 공지된 방법은 현재 없는 것으로 보인다.

폴리이미드 및 폴리에테르이미드는 다양한 방법에 의해 제조되어 왔다. 상기 중합체를 제조하는 데 사용되는 두 기본적 방법은 소위 '용융 중합(melt polymerization)' 및 '용액 중합(solution polymerization)' 방법이다. 용융 중합 방법은 방향족 이무수물, 유기 다이아민 및 선택적인 촉매를 조합하고 상기 혼합물을 불활성 분위기하에 가열하여 균질한 용융물을 형성하는 것을 포함한다. 중합 반응 동안 형성된 물은 350°C에 달하는 온도에서 제거되고, 반응의 최종 단계는 물의 제거를 용이하게 하는 감압하에서 유리하게 수행된다.

용액 중합은 일반적으로 방향족 이무수물 및 유기 다이아민을 불활성 용매중에서 약 200°C 이하의 온도에서 반응시킴으로써 수행된다. 이 절차에서, 반응 동안 형성된 물은 전형적으로 공비 증류에 의해 제거된다. 생성된 중합체는 일반적으로 반응물 용액을 메탄올과 같은 침전제와 혼합함으로써 회수된다. 용액 중합 반응에 사용되는 반응 용매는 그의 용매 특성과 반응물 및 생성물과의 상용성을 고려하여 선택된다. 고비점 비극성 유기 용매가 바람직하였다. 쌍극성 비양성자성 용매 및 페놀계 용매가 또한 사용되어 왔다.

다른 방법에서, 폴리이미드는 방향족 이무수물을 불활성 용매중에서 유기 다이아민과 반응시켜 예비중합체-용매 혼합물을 형성하고, 박막 증발에 의해 혼합물로부터 용매를 제거하고, 생성된 예비중합체를 (예컨대 압출기에서) 그의 유리 전이 온도 이상의 온도로 가열하여 목적하는 폴리이미드 생성물을 형성함에 의해 제 조될 수 있다.

최종적으로, 폴리이미드 및 폴리에테르이미드는 실질적으로 등몰량의 이무수물 및 다이아민, 및 선택적인 종결제를 고비점 비양성자성 용매중에서 이미드화 조건하에 반응시켜 불용성 폴리이미드 예비중합체를 형성하고, 상기 불용성 폴리이미드 예비중합체를 분리한 후 상기 불용성 폴리이미드 예비중합체를 이미드화 조건하에 용융 중합하여 고분자량 폴리이미드를 생성함에 의해 제조될 수 있다.

발명의 요약

방향족 이무수물 및 유기 다이아민을 고비점 비양성자성 유기 용매중에 용해시켜 반응 용액을 형성하는 단계; 상기 반응 용액을 이미드화 조건하에 가열하여 불용성 반응성 폴리이미드를 형성하고 반응 용액으로부터 반응 물의 실질적으로 완전한 증류를 수행하는 단계; 및 상기 불용성 반응성 폴리이미드를 반응 용액으로부터 분리하여 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말을 형성하는 단계를 포함하는, 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말의 제조 방법이 제공된다.

발명의 상세한 설명

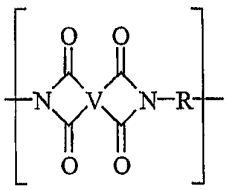
반응성 파쇄성 폴리이미드 분말의 제조 방법은 방향족 이무수물 및 유기 다이아민을 고비점 비양성자성 유기 용매중에 용해시켜 반응 용액을 형성하는 단계; 상기 반응 용액을 이미드화 조건하에 가열하여 불용성 반응성 폴리이미드를 형성하고 반응 용액으로부터 반응 물의 실질적으로 완전한 증류를 수행하는 단계; 및 상 기 불용성 반응성 폴리이미드를 반응 용액으로부터 분리하여 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말은 건조, 밀링 또는 건조와 밀링의 조합에 의해 추가로 가공될 수 있다. 건조는 반응성 폴리이미드 분말에 잔존하는 용매의 양을 감소시킨다. 반응성 폴리이미드 분말을 밀링함으로써 입자 크기가 감소된다. 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말은 종전에는 가능하지 않던 복합물, 코팅, 필름, 중공 섬유 및 블렌드의 제조에 사용될 수 있다. 분말의 미립자 크기는 반응 조건, 밀링 조건 또는 반응과 밀링 조건의 조합의 선택에 의해 제어될 수 있다. 미립자 크기는 바람직하게는 약 100마이크론 이하이다.

반응성 파쇄성 폴리이미드 분말은 복합 물질의 제조에 매우 적합하다. 상기 분말은 분말과 함께 사용하기 적합한 당해 분야에 공지된 방법에 의해 기재와 접촉시킬 수 있다. 또한 선택적으로 추가적인 중합체 분말을 상기 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말과 혼합할 수 있다. 이후 기재/폴리이미드 분말 또는 기재/폴리이미드 분말 블렌드를 상기 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말 또는 폴리이미드 분말 블렌드의 연화점, 융점 또는 유리 전이점 이상의 온도로 가열한다. 가열하면, 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말 또는 분말 블렌드는 유동하여, 기재를 양호하게 덮게 되고, 또한 더욱 중합을 진행할 수 있어, 더 높은 분자량의 폴리이미드 복합물을 형성한다. 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말 또는 분말 블렌드는 특히 분말 코팅법과 함께 사용하기 적합하며, 그 방법에 의해 상기 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말(또는 블렌드)은 기재에 도포되고, 이후 용융 또는 반-용융 상태로 가열된다. 반응성 파쇄 성 폴리이미드 분말(또는 분말 블렌드)은 유동하여 기재를 코팅하며 추가로 중합되어 매우 높은 분자량의 폴리이미드 코팅을 형성할 수 있다.

반응성 파쇄성 폴리이미드 분말은 다른 중합체와 조합 사용되어 종전에는 수득할 수 없었던 블렌드를 형성할 수 있다. 작은 입자 크기 및 반응성 작용기의 존재는 다른 중합체와의 긴밀한 혼합을 가능하게 하여 중합체 블렌드의 제조를 용이하게 한다.

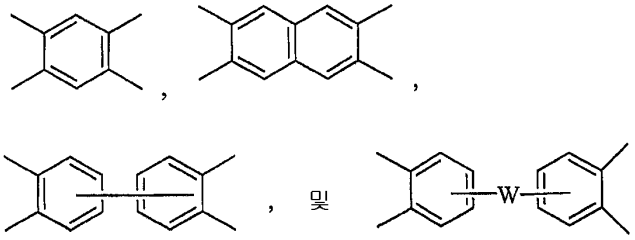
반응성 파쇄성 폴리이미드 분말은 하기 화학식 I의 반복 구조 단위를 포함한다:

화학식 I



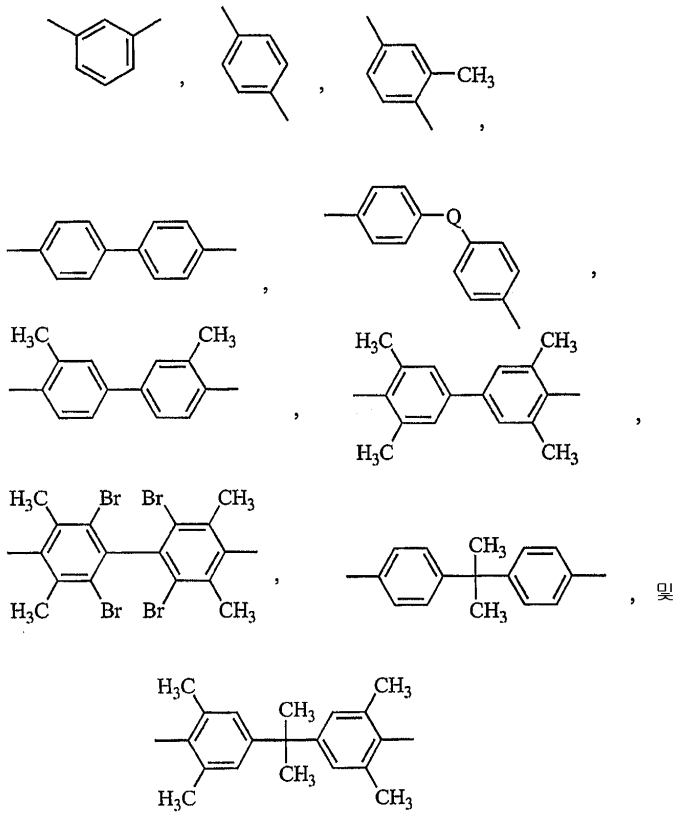
상기 식에서, V는 탄소수 약 5 내지 약 50의 4가 치환 또는 미치환 방향족 단환식 또는 다환식 연결기이다. 적합한 치환체는 에테르, 에폭사이드, 아마이드, 에스터 및 이들의 조합을 포함하나 그에 한정되지 않는다. 바람직한 연결기는 예컨대 하기 화학식 II의 4가 방향족 라디칼을 포함한다:

화학식 II



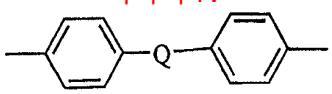
상기 식에서, W는 -O-, -S-, -C(O)-, $-SO_2-$, -SO-, $-C_yH_{2y}-$(y는 1 내지 5의 정수임), 및 그의 할로겐화된 유도체(퍼플루오로알킬렌 기를 포함함)로 이루어진 군으로부터 선택된 2가 잔기, 또는 화학식 -O-Z-O-의 기이고, 여기서 상기 -O- 또는 -O-Z-O- 기의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 또는 4,4' 위치이고, Z는 하기 화학식 III의 2가 라디칼을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

화학식 III



화학식 I에서 R은 하기와 같은 치환 또는 미치환 2가 유기 라디칼을 포함하나 그에 한정되지 않는다: (a) 탄소수 약 6 내지 약 20의 방향족 탄화수소 라디칼 및 그의 할로겐화 유도체; (b) 탄소수 약 2 내지 약 20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 라디칼; (c) 탄소수 약 3 내지 약 20의 사이클로알킬렌 라디칼, 또는 (d) 화학식 IV의 2가 라디칼:

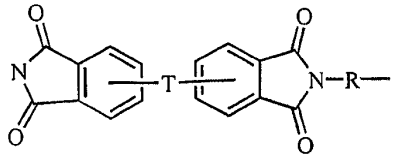
화학식 IV



상기 식에서, Q는 -O-, -S-, -C(O)-, $-SO_2-$, -SO-, $-C_yH_{2y}-$(y는 1 내지 5의 정수) 및 그의 할로겐화 유도체(퍼플루오로알킬렌 기를 포함함)로 이루어진 군으로부터 선택된 2가 잔기를 포함하나 그에 한정되지 않는다.

폴리이미드의 바람직한 부류는 폴리에테르이미드이다. 바람직한 폴리에테르이미드 수지는 하기 화학식 V의 구조 단위를 포함한다:

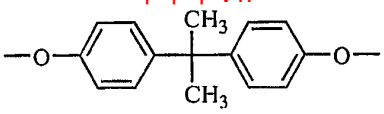
화학식 V



상기 식에서, T는 -O- 또는 화학식 -O-Z-O-의 기이고 여기서 -O- 또는 -O-Z-O- 기의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 또는 4,4' 위치에 있으며, Z는 상기 정의된 화학식 III의 2가 라디칼을 포함하나 그에 한정되지 않는다.

특히 바람직한 실시양태에서, 폴리에테르이미드 수지는 화학식 V에서 각각의 R이 p-페닐렌 기이고 T가 하기 화학식 VII의 2가 라디칼인 구조 단위를 포함한다.

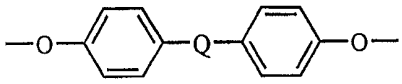
화학식 VII



방향족 이무수물의 예시적인 예는 2,2-비스(4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐)프로판 이무수물; 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 에테르 이무수물; 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 설파이드 이무수물; 4,4'-비스(3,4-다이 카복시페녹시)벤조페논 이무수물; 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 설폰 이무수물; 2,2-비스(4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐)프로판 이무수물; 4,4'-비스(2,3-다이카복시페녹시)다이페닐 에테르 이무수물; 4,4'-비스(2,3-다이카복시페녹시)다이페닐 설파이드 이무수물; 4,4'-비스(2,3-다이카복시페녹시)벤조페논 이무수물; 4,4'-비스(2,3-다이카복시페녹시)다이페닐 설폰 이무수물; 4-(2,3-다이카복시페녹시)-4'-(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐-2,2-프로판 이무수물; 4-(2,3-다이카복시페녹시)-4'-(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 에테르 이무수물; 4-(2,3-다이카복시페녹시)-4'-(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 설파이드 이무수물; 4-(2,3-다이카복시페녹시)-4'-(3,4-다이카복시페녹시)벤조페논 이무수물 및 4-(2,3-다이카복시페녹시)-4'-(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 설폰 이무수물, 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산 이무수물 및 상기 이무수물들을 포함하는 혼합물을 포함한다.

방향족 이무수물은 나이트로-치환된 페닐 다이나이트릴을 쌍극성 비양성자성 용매의 존재하에 이가 페놀 화합물의 금속 염과 반응시킨 반응 생성물을 가수분해한 후 탈수화하여 제조될 수 있다. 방향족 이무수물의 바람직한 부류는 T가 화학식 VI의 것이고, 에테르 연결기가 예를 들어 바람직하게는 3,3', 3,4', 4,3', 4,4' 위치 또는 그의 조합에 있고, Q가 상기 정의된 바와 같은 화합물을 포함한다.

화학식 VI



이무수물은 불순물로서 소량의 무수물을 함유할 수 있다. 당업자가 쉽게 알 수 있 는 바와 같이, 무수물의 존재는 중합을 저해할 수 있다. 따라서 이무수물중에 존재하는 무수물의 양은 이무수물의 총 몰수를 기준으로 3몰% 미만, 더욱 바람직하게는 약 2몰% 미만, 가장 바람직하게는 약 1.5몰% 미만인 것이 바람직하다.

적합한 유기 다이아민의 예는 p-페닐렌다이아민, 에틸렌다이아민, 프로필렌다이아민, 트라이메틸렌다이아민, 다이에틸렌트라이아민, 트라이에틸렌테트라민, 헥사메틸렌다이아민, 헵타메틸렌다이아민, 옥타메틸렌다이아민, 노나메틸렌다이아민, 데카메틸렌다이아민, 1,12-도데케인다이아민, 1,18-옥타데케인다이아민, 3-메틸헵타메틸렌다이아민, 4,4-다이메틸헵타메틸렌다이아민, 4-메틸노나메틸렌다이아민, 5-메틸노나메틸렌다이아민, 2,5-다이메틸헥사메틸렌다이아민, 2,5-다이메틸헵타메틸렌다이아민, 2,2-다이메틸프로필렌다이아민, N-메틸-비스 (3-아미노프로필) 아민, 3-메톡시헥사메틸렌다이아민, 1,2-비스(3-아미노프로폭시) 에탄, 비스(3-아미노프로필) 설파이드, 1,4-사이클로헥산다이아민, 비스-(4-아미노사이클로헥실) 메탄, m-페닐렌다이아민, p-페닐렌다이아민, 2,4-다이아미노톨루엔, 2,6-다이아미노톨루엔, m-자일릴렌다이아민, p-자일릴렌다이아민, 2-메틸-4,6-다이에틸-1,3-페닐렌-다이아민, 5-메틸-4,6-다이에틸-1,3-페닐렌-다이아민, 벤지딘, 3,3'-다이메틸벤지딘, 3,3'-다이메톡시벤지딘, 1,5-다이아미노나프탈렌, 비스(4-아미노페닐)메탄, 비스(2-클로로-4-아미노-3,5-다이에틸페닐)메탄, 비스(4-아미노페닐)프로판, 2,4-비스(b-아미노-t-부틸)톨루엔, 비스(p-b-아미노-t-부틸페닐) 에테르, 비스(p-b-메틸-o-아미노페닐) 벤젠, 비스(p-b-메틸-o-아미노펜틸) 벤젠, 1,3-다이아미노-4-아이소프로필벤젠, 비스(4-아미노페닐) 설파이드, 비스(4-아미노페닐) 설폰, 비 스(4-아미노페닐) 에테르, 1,3-비스(3-아미노프로필) 테트라메틸다이실록세인 및 상기 유기 다이아민중 하나 이상을 포함하는 혼합물을 포함하나 그에 한정되지 않는다. 바람직한 유기 다이아민은 방향족 다이아민, 특히 p-페닐렌다이아민이다. 예기치 않게도, m-페닐렌다이아민은 o-다이클로로벤젠이 비양성자성 용매인 경우 본원에 기술된 방법에 의해 분말화 폴리이미드를 제조하는데 사용될 수 없는데, 이는 생성된 폴리이미드가 고-액 분리 기법에 의해 분리될 수 있는 불용성 폴리이미드를 형성하지 않는다는 사실 때문이다. o-다이클로로벤젠이 용매인 경우에 m-페닐렌다이아민을 사용하면 겔성 폴리이미드가 수득된다.

일반적으로, 분말화 폴리이미드의 제조 방법은 널리 공지된 고비점 비양성자성 용매, 예컨대 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 트라이클로로벤젠, 바이페닐, 터페닐, 다이페닐에테르, 다이페닐 설파이드, 아세토페논, 염소화 바이페닐, 염소화 다이페닐에테르, 및 상기 유기 용매들을 포함하는 혼합물을 사용하여 수행될 수 있다. 바람직한 용매는 클로로벤젠, 특히 o-다이클로로벤젠이다. 고비점 비양성자성 유기 용매는 유리하게는 약 110℃ 초과, 바람직하게는 약 150℃ 초과의 비점을 갖는다. 용매의 비점이 높을수록 가압된 반응 용기를 사용하지 않고 반응물을 목적하는 폴리이미드 생성물로 신속하고 효율적으로 전환시키는데 충분히 높은 반응 온도가 가능하게 된다.

유기 다이아민, 방향족 이무수물 및 비양성자성 용매는 다이아민 및 이무수물이 용매에 충분히 가용성이어서 반응이 진행될 수 있고 선택된 용매중에서 불용성 폴리이미드가 미립자 침전물을 형성하여 고-액 분리 기법을 사용하여 생성물을 용매로부터 직접적인 방법으로 분리할 수 있도록 선택된다.

방향족 이무수물 및 유기 다이아민은 용매중에 실질적으로 등몰량(본원에는 등몰의 반응성 폴리이미드 분말을 생성하는 것으로 기술됨)으로 존재하거나 아민 또는 무수물이 몰 과량으로 존재할 수 있다(본원에서 아민 또는 무수물 종결된 반응성 폴리이미드 분말을 생성하는 것으로 기술됨). '실질적으로 등몰량'이란 용어는 본원에서 방향족 이무수물 대 유기 다이아민의 몰 비가 약 0.9 내지 약 1.1, 바람직하게는 약 0.95 내지 약 1.05, 더욱 바람지하게는 약 0.98 내지 약 1.02인 것으로 정의된다. 반응 혼합물이 과량의 방향족 이무수물을 함유하는 경우 주로 무수물 기로 종결된 반응성 폴리이미드 분말이 얻어진다. 반응 혼합물이 과량의 유기 다이아민을 함유하는 경우 주로 아민 기로 종결된 반응성 폴리이미드 분말이 얻어진다. 전형적인 몰 과량은 약 26 이하, 바람직하게는 약 20 이하, 더욱 바람직하게는 약 15 이하 또는 약 2 이상, 바람직하게는 약 5 이상 및 더욱 바람직하게는 약 10 이상의 방향족 이무수물 대 유기 다이아민 또는 유기 다이아민 대 유기 이무수물의 몰비로 기술될 수 있다.

방향족 이무수물 및 유기 다이아민의 고비점 비양성자성 용매중의 초기 농도는 광범위하게 변할 수 있다. 일반적으로, 농도는 효율적인 반응 속도를 유지하고 반응 생성물의 실질적으로 완전한 침전을 가져오기에 충분하다. 방향족 이무수물 및 유기 다이아민의 농도는, 방향족 이무수물 및 유기 다이아민이 더 높은 농도로 존재할수록 고형물 함량이 더 높아진다는 점에서 불용성 폴리이미드를 함유하는 혼합물의 고형물 %에 영향을 미친다.

방향족 이무수물과 유기 다이아민의 반응은 중합 촉매를 사용하여 가속될 수 있다. 이러한 촉매는 널리 공지되어 있고 일반적으로 미국 특허 제 3,833,544호, 제 3,998,840호 및 제 4,324,882호에 기술되어 있다. 바람직한 촉매는 나트륨 페닐 포스피네이트이다. 사용될 경우, 촉매의 양은 방향족 이무수물 100g당 약 0.01 내지 약 0.05g 촉매이다.

방향족 이무수물과 유기 다이아민 사이의 반응은 반응물을 고비점 비양성자성 유기 용매중에서 반응을 수행하기에 충분히 높은 온도로 가열함으로써 개시된다. 유해한 산화 반응을 피하기 위해, 반응 용액을 가열 단계 동안 불활성 기체하에 둘러싸는(blanket) 것이 바람직하다. 이러한 기체의 예는 건조 질소, 헬륨, 아르곤 등이다. 건조 질소가 일반적으로 바람직하다. 반응은 대기압에서 수행된다. 반응 온도는 일반적으로 약 110℃ 내지 약 200℃, 바람직하게는 약 135℃ 내지 약 180℃, 가장 바람짐하게는 약 160℃ 내지 약 180℃이다. 반응을 수행시킬 편리한 수단은 반응 용액을 반응 용매의 환류 온도로 가열하는 것이다. 이는 반응의 결과로 형성된 물을 동시에 제거할 수 있게 한다. 반응이 진행되고 반응의 결과로 형성된 물이 제거되는 조건은 이미드화 조건으로 공지되어 있다. 상기 반응은 불용성 폴리이미드가 반응 혼합물로부터 침전될 때까지 이미드화 조건하에 유지된다.

방향족 이무수물과 유기 다이아민 사이의 반응의 결과로 형성된 물은 유리하게는 반응 용매로부터 공비 증류에 의해 연속적으로 제거된다. 반응 물의 실질적으로 완전한 증류는 약 98% 이상, 바람직하게는 약 99% 이상, 더욱 바람직하게는 약 99.5% 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 99.9% 이상의 제거로서 정의된다. 형성 된 물의 양은 반응의 완료 정도를 감시하는데 사용될 수 있다.

불용성 반응성 폴리이미드는 예를 들어 고-액 분리 기법, 예컨대 여과 또는 원심분리에 의해 반응 용액으로부터 분리된다. 바람직하게는, 불용성 폴리이미드를 원심분리에 의해 분리하고 예컨대 진공하에 건조시켜 실질적으로 휘발 물질 전부를 제거한다. 생성된 물질은 약 100 내지 약 1500마이크론의 입자 크기를 갖고 잔여 휘발물질 함량은 물질의 전체 중량을 기준으로 전형적으로 약 3.5중량% 미만, 바람직하게는 약 2.0중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 1.0중량% 미만이다. 휘발물질 함량은 전형적으로 기체 크로마토그래피에 의해 결정된다. 잔여 휘발물질 함량은 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말의 최종 용도에 부합될 수 있다.

반응성 파쇄성 폴리이미드 분말의 입자 크기는 전형적으로 반응 혼합물의 고형물 함량에 관련된다. 고형물 함량은 본원에서 전체 용액의 중량을 기준으로 한 불용성 반응성 폴리이미드의 중량%로서 정의된다. 불용성 폴리이미드의 침전 이후의 혼합물의 고형물 함량은 혼합물의 전체 중량을 기준으로 전형적으로 약 10중량% 이상, 바람직하게는 약 15중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 20중량% 이상이다. 혼합물중의 고형물 함량은 혼합물의 전체 중량을 기준으로 전형적으로 약 50% 이하, 바람직하게는 약 40% 이하, 더욱 바람직하게는 약 30% 이하이다. 낮은 고형물 함량의 사용은 대량의 용매가 사용될 뿐만 아니라 분말 회수가 곤란하여 분말의 수율이 잠재적으로 낮기 때문에 경제적으로 불

리할 수 있다. 전형적으로 혼합물의 고형물 함량은 입자의 크기에 직접 관련되며 고형물 함량이 낮으면 입자 크기가 더 작아진다. 그러나, 이러한 현상은 한계를 갖는다. 낮은 고형물 함량을 사용하여 수득될 수 있는 최소 입자 크기는 약 100마이크론이다.

만일 더 작은 입자 크기가 요망되는 경우 반응성의 파쇄성 폴리이미드 분말은 밀링될 수 있다. 중합체와 함께 사용하기 적합한 밀링 기법은 공지되어 있고 제트 밀링이 바람직하다. 제트 밀링은 입자를 기체의 가압된 스트림에 처하게 하여 입자상호간의 충돌에 의해 입자 크기를 감소시킨다. 밀링은 약 4㎛로 작은 입자를 생성할 수 있다. 바람직하게는 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말은 약 25㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 약 15㎛ 이하의 평균 입자 크기를 갖는다. 입자 크기는 일반적으로 반응성 폴리이미드 분말의 최종 용도에 의해 결정된다.

반응성 파쇄성 폴리이미드 분말은 폴리스티렌 표준을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정시 전형적으로 약 40,000 내지 약 80,000, 바람직하게는 약 50,000 내지 약 70,000, 더욱 바람직하게는 약 60,000 내지 약 70,000의 중량평균 분자량(Mw)을 갖는다.

반응성 폴리이미드 분말은 예를 들어 미립자 충전제; 천, 메쉬, 사(yarn), 로빙(roving), 실(thread), 부직 매트, 연속 섬유 및 절단 섬유 형태의 섬유 강화제; 시이트 또는 다른 3차원 형태와 같은 물품; 및 상기 기재들을 포함하는 조합물을 포함하는 다양한 물질과의 복합물, 예를 들어 반응성 중합체 분말을 포함하는 충전된 복합물로 코팅된 시이트를 제조하는데 사용될 수 있다. 복합물을 제조할 때, 등몰량의 반응성 폴리이미드 분말, 무수물 종결된 반응성 폴리이미드 분말, 아민 종결된 반응성 폴리이미드 분말, 및 반응성 폴리이미드 분말의 조합물이 사용될 수 있다. 무수물 종결된 반응성 폴리이미드 분말을 아민 종결된 반응성 폴리이미 드 분말과 함께 사용할 경우 실질적으로 등몰량의 아민 기 및 무수물 기가 사용되도록 두 분말의 상대량을 설정하는 것이 바람직하다.

미립자 충전제를 기재로서 사용할 경우, 미립자 충전제와 분말화된 수지를 조합하는데 유용한 것으로 당해 분야에 공지된 방법에 의해 반응성 폴리이미드 분말을 미립자 충전제와 접촉시킬 수 있다. 상기 방법은 건조 블렌딩 후 압출, 건조 블렌딩 후 사출 몰딩, 및 건조 블렌딩 후 압축 몰딩을 포함하나 그에 한정되지 않는다. 복합물의 형성 동안, 기재/분말 조합물을 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말의 유동을 허용하는 온도로 가열한다. 바람직하게는 기재/분말 조합물을 반응성 폴리이미드 분말의 추가 중합을 허용하는데 충분한 온도, 일반적으로는 연화점보다 높은 온도, 바람직하게는 융점 또는 유리 전이 온도 이상의 온도로 가열한다. 기재/분말 조합물은 상기 온도에서 목적하는 분자량 또는 목적하는 물성이 수득되기에 충분한 시간 동안 유지된다. 시간의 길이는 최소량의 실험으로 당업자에 의해 용이하게 결정된다.

사용될 수 있는 미립자 충전제에 대해서는 특별한 제한은 없다. 유용한 미립자 충전제는 카본 블랙, 흑연, 실리카, 미립자 금속 산화물, 구형 고체 유리, 구형 중공 유리, 운모, 활석, 미립자 금속 충전제, 금속 코팅된 섬유, 금속 코팅된 미립자 충전제, 및 상기 미립자 충전제들을 포함하는 조합물을 포함하나 그에 한정되지 않는다. 미립자 충전제는 전형적으로 복합물중에 복합물의 전체 중량을 기준으로 약 5 내지 약 75%, 바람직하게는 약 5 내지 약 65중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 55중량%의 양으로 존재한다.

섬유상 강화제를 기재로서 사용할 경우, 선택된 섬유상 강화제에 알맞은 방법으로 반응성 폴리이미드 분말을 섬유상 강화제와 접촉시킬 수 있다. 절단된 섬유와 같은 불연속 섬유상 강화제는 미립자 충전제에 대해 기술된 것과 유사한 방법으로 취급할 수 있다. 연속 섬유 강화제를 중합체 분말로 코팅하는 방법은 당해 분야에 공지되어 있으며 함침(impregnation) 및 분말 코팅 기법을 포함한다. 전형적으로 함침법에서는 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말을 용매와 조합하여 슬러리를 형성한다. 연속 섬유 강화제를 상기 슬러리에 침지 또는 통과시킴으로써 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말이 섬유상 강화제에 함침된다. 함침된 물질을 건조기에 통과시켜 용매를 제거한다. 또한, 함침된 물질을 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말의 유동을 허용하는데 충분한 고온으로 건조기에서 가열할 수 있다. 건조기의 온도가 충분히 높은 경우, 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말은 유동할 뿐만 아니라 또한 중합될 수 있다. 함침된 물질은 또한 가열된 다이를 통과하여 고화(consolidate)될 수 있으며 바라는 경우 함침된 물질을 목적하는 형상으로 성형할 수 있다. 다른 실시양태에서, 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말은 연속 섬유상 강화제를 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말의 유동층에 통과시키고 여기서 분말이 섬유상 강화제를 코팅하고 바람직하게는 코팅 및 함침시키는 분말 코팅에 의해 연속 섬유상 강화제에 도포될 수 있다. 코팅된 섬유상 강화제를 이후 오븐에 통과시켜 섬유상 강화제를 가열하고 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말이 용융되고 유동하며 선택적으로 중합되도록 할 수 있다. 코팅된 섬유상 강화제를 이후 가열되거나 가열되지 않은 다이에 통과시켜 복합 물질을 통합시킨다. 다르게는, 코팅된 섬유상 강화제를 사전에 오 븐에 노출시키지 않고 가열된 다이에 통과시킬 수 있다.

시이트, 필름 또는 다른 작업편과 같은 물품을 기재로서 사용할 경우, 상기 물품은 부분적으로 또는 완전히 코팅된다. 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말을 분무 코팅 및 정전기적 코팅을 포함하나 그에 한정되지 않는 당해 분야에 공지된 방법으로 물품과 접촉시킬 수 있다. 적합한 물품은 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말의 연화점 이상의 온도에서 안정하고, 금속, 세라믹, 유리, 플라스틱, 목재, 엔지니어링 목재, 이형재 코팅된 물품, 및 상기 물품들을 포함하는 조합물을 포함할 수 있다. 물품의 두께 또는 형상에 대해서는 특별한 제한이 없다. 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말이 물품과 접촉하면, 물품/분말 조합물을 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말이 용융 및 유동하는데 충분한 온도, 바람직하게는 중합

되는데 충분한 온도로 가열한다. 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말을 폴리이미드 분말의 목적하는 특성 및/또는 목적하는 분자량이 달성되기에 충분한 시간 동안 승온에서 유지시킨다. 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말에서 생성된 폴리이미드 층의 두께에 대해서는 특별한 제한이 없다. 물품이 이형재 코팅된 물품일 경우 폴리이미드 층은 물품 위에 남을 수 있거나, 물품을 제거하여 폴리이미드 필름을 수득할 수 있다.

반응성 파쇄성 폴리이미드 분말 및 반응성 폴리이미드 분말의 조합물은 또한 하나 이상의 다른 상용성 중합체를 포함하는 중합체 블렌드를 제조하는데 사용될 수 있다. 상용성 중합체는 반응성 폴리이미드 분말과 조합될 경우 연속적 물질을 형성하며 박리, 기포발생 또는 엽열로 나타나는 실질적인 상 분리가 일어나지 않는 중합체로서 정의된다. 상용성 중합체는 폴리카보네이트(PC), 폴리에스터카보네이 트, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리설폰, 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에스터 및 상기 중합체들을 포함하는 조합물을 포함하나 그에 한정되지 않는다. 블렌드중의 중합체의 상대적 중량%는 조성물의 전체 중량을 기준으로 10 내지 90중량%의 범위일 수 있다. 각각의 중합체의 양은 블렌드의 목적하는 특성에 좌우되며 당업자에 의해 쉽게 결정된다. 중합체 블렌드는 건조 블렌딩, 공-침전 또는 용융 블렌딩과 같은 당해 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 성분들을 긴밀하게 혼합함으로써 제조될 수 있다. 바람직한 방법은 반응성 폴리이미드 분말을 상용성 중합체와 건조 블렌딩하여 혼합물을 형성하고 그 혼합물을 용융 압출하는 것을 포함한다.

본원에 인용된 모든 특허 문헌은 참고로 인용된다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 예시되나, 이는 한정하고자 하는 것이 아니다.

실시예

실시예 1

2,2-비스(4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐)프로판 이무수물(685.5 kg, 1.31 kmol), p-페닐렌 다이아민(141.7 kg, 1.31 kmol) 및 나트륨 페닐 포스피네이트(250 g)를 o-다이클로로벤젠(2500 L)에 용해시켰다. 용액을 질소 퍼징하에 1시간 동안 180℃로 가열했다. 취급가능한 슬러리(2500 L)를 수송하고 홀드 탱크에서 50℃로 냉각하였으며 상기 슬러리의 고형물 함량은 약 22중량%였다. 투입량(슬러리의 일부)(225 L)을 2.5시간 동안 원심분리했다. 투입량의 크기는 원심분리기의 용량에 의존한다. 생성된 습윤-분말(140 kg)을 60 mmHg로 설정된 진공하의 140 내지 160℃로 설정된 건조기로 수송하여 3.5시간 동안 유지시켰다. 생성된 조질 분말(125 kg)을 수거하고 부분으로 분할하였다. 부분들을 제트 밀에 배치하고 변화하는 시간 동안 밀링하여 밀링 시간의 길이에 좌우되는 5 내지 200㎛의 평균 입자 크기를 수득하였다.

실시예 2

2,2-비스(4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐)프로판 이무수물(341.25 kg, 0.65 kmol), p-페닐렌 다이아민(70.9 kg, 0.65 kmol) 및 나트륨 페닐 포스피네이트(125 g)를 o-다이클로로벤젠(2500 L)에 용해시켰다. 용액을 질소 퍼징하에 1시간 동안 180℃로 가열했다. 취급가능한 슬러리(2500 L)를 수송하고 홀드 탱크에서 50℃로 냉각하였으며 상기 슬러리의 고형물 함량은 약 11중량%였다. 투입량(슬러리의 일부)(225 L)을 2.5시간 동안 원심분리했다. 투입량의 크기는 원심분리기의 용량에 의존한다. 생성된 습윤-분말(70 kg)을 60 mmHg로 설정된 진공하의 140 내지 160℃로 설정된 건조기로 수송하여 3.5시간 동안 유지시켰다. 생성된 조질 분말을 수거하고 제트 밀로 수송하여 감소된 평균 입자 크기로 밀링하였다. 감소된 고형물 함량은 목적하는 입자 크기를 수득하는데 요구되는 밀링 시간을 감소시킨다.

상기 실시예에서 알 수 있는 바와 같이, 복합 물질 및 중합체 블렌드를 제조하는데 사용될 수 있는 작은 입자 크기의 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말을 제조할 수 있다.

바람직한 실시양태가 제시되고 기술되었으나, 본 발명의 의의 및 범위를 벗 어나지 않고 다양한 변경 및 치환이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명은 예시로서 기술된 것이며 제한하는 것이 아님을 이해해야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

방향족 이무수물 및 유기 다이아민을 고비점 비양성자성 유기 용매에 용해시켜 반응 용액을 형성하는 단계;

상기 반응 용액을 이미드화 조건하에 가열하여 불용성 반응성 폴리이미드를 형성하고 반응 용액으로부터 반응 물을 실질적으로 완전히 증류시키는 단계; 및

상기 불용성 반응성 폴리이미드를 상기 반응 용액으로부터 분리시켜 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말을 형성하는 단계를 포함하는,

반응성 파쇄성 폴리이미드 분말의 제조 방법.

청구항 2.
제 1 항에 있어서,

상기 방향족 이무수물이 2,2-비스(4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐)프로판 이무수물; 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 에테르 이무수물; 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 설파이드 이무수물; 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)벤조페논 이무수물; 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 설폰 이무수물; 2,2-비스(4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐)프로판 이무수물; 4,4'-비스(2,3-다이카복시페녹시)다이페닐 에테르 이무수물; 4,4'-비스(2,3-다이카복시페녹시)다이페닐 설파이드 이무수물; 4,4'-비스(2,3-다이카복시페녹시)벤조페논 이무수물; 4,4'-비스(2,3-다이카복시페녹시)다이페닐 설폰 이무수물; 4-(2,3-다이카복시페녹시)-4'-(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐-2,2-프로판 이무수물; 4-(2,3-다이카복시페녹시)-4'-(3,4- 다이카복시페녹시)다이페닐 에테르 이무수물; 4-(2,3-다이카복시페녹시)-4'-(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 설파이드 이무수물; 4-(2,3-다이카복시페녹시)-4'-(3,4-다이카복시페녹시)벤조페논 이무수물 및 4-(2,3-다이카복시페녹시)-4'-(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 설폰 이무수물, 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산 이무수물 또는 상기 이무수물들을 포함하는 조합물을 포함하는 방법.

청구항 3.
제 1 항에 있어서,

상기 유기 다이아민이 p-페닐렌다이아민, 에틸렌다이아민, 프로필렌다이아민, 트라이메틸렌다이아민, 다이에틸렌트라이아민, 트라이에틸렌테트라민, 헥사메틸렌다이아민, 헵타메틸렌다이아민, 옥타메틸렌다이아민, 노나메틸렌다이아민, 데카메틸렌다이아민, 1,12-도데케인다이아민, 1,18-옥타데케인다이아민, 3-메틸헵타메틸렌다이아민, 4,4-다이메틸헵타메틸렌다이아민, 4-메틸노나메틸렌다이아민, 5-메틸노나메틸렌다이아민, 2,5-다이메틸헥사메틸렌다이아민, 2,5-다이메틸헵타메틸렌다이아민, 2,2-다이메틸프로필렌다이아민, N-메틸-비스 (3-아미노프로필) 아민, 3-메톡시헥사메틸렌다이아민, 1,2-비스(3-아미노프로폭시) 에탄, 비스(3-아미노프로필) 설파이드, 1,4-사이클로헥산다이아민, 비스-(4-아미노사이클로헥실) 메탄, m-페닐렌다이아민, p-페닐렌다이아민, 2,4-다이아미노톨루엔, 2,6-다이아미노톨루엔, m-자일릴렌다이아민, p-자일릴렌다이아민, 2-메틸-4,6-다이에틸-1,3-페닐렌-다이아민, 5-메틸-4,6-다이에틸-1,3-페닐렌-다이아민, 벤지딘, 3,3'-다이메틸벤지딘, 3,3'-다이메톡시벤지딘, 1,5-다이아미노나프탈렌, 비스(4-아미노페닐)메탄, 비스(2-클로로 -4-아미노-3,5-다이에틸페닐)메탄, 비스(4-아미노페닐)프로판, 2,4-비스(b-아미노-t-부틸)톨루엔, 비스(p-b-아미노-t-부틸페닐) 에테르, 비스(p-b-메틸-o-아미노페닐) 벤젠, 비스(p-b-메틸-o-아미노펜틸) 벤젠, 1,3-다이아미노-4-아이소프로필벤젠, 비스(4-아미노페닐) 설파이드, 비스(4-아미노페닐) 설폰, 비스(4-아미노페닐) 에테르, 1,3-비스(3-아미노프로필) 테트라메틸다이실록세인 또는 상기 유기 다이아민들을 포함하는 혼합물을 포함하는 방법.

청구항 4.
제 1 항에 있어서,

상기 유기 다이아민이 p-페닐렌다이아민을 포함하고, 상기 방향족 이무수물이 2,2-비스(4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐)프로판 이무수물을 포함하고, 상기 고비점 비양성자성 유기 용매가 o-다이클로로벤젠을 포함하는 방법.

청구항 5.
제 1 항에 있어서,

상기 고비점 비양성자성 유기 용매가 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 트라이클로로벤젠, 바이페닐, 터페닐, 다이페닐에테르, 다이페닐 설파이드, 아세토페논, 염소화 바이페닐, 염소화 다이페닐에테르, 및 상기 유기 용매들을 포함하는 혼합물을 포함하는 방법.

청구항 6.
제 1 항에 있어서,

상기 고비점 비양성자성 유기 용매가 110℃ 이상의 비점을 갖는 방법.

청구항 7.
제 1 항에 있어서,

상기 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말을 밀링하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8.
제 7 항에 있어서,

상기 밀링이 제트 밀링을 포함하는 방법.

청구항 9.
제 7 항에 있어서,

밀링에 의해 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말의 평균 입자 크기가 약 100마이크론 이하가 되는 방법.

청구항 10.
제 1 항에 있어서,

상기 반응 용액이 상기 불용성 폴리이미드의 형성 후 용액의 전체 중량을 기준으로 약 10 내지 약 50중량%의 고형물 함량을 갖는 방법.

청구항 11.
제 1 항에 있어서,

방향족 이무수물 대 유기 다이아민의 몰비가 실질적으로 등몰량인 방법.

청구항 12.
제 1 항에 있어서,

상기 방향족 이무수물이 과량으로 존재하는 방법.

청구항 13.
제 1 항에 있어서,

상기 유기 다이아민이 과량으로 존재하는 방법.

청구항 14.
제 1 항에 있어서,

상기 반응 용액이 촉매를 추가로 포함하는 방법.

청구항 15.
제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말.

청구항 16.
기재를 제 15 항의 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말과 접촉시키는 것을 포함하는 기재의 코팅 방법.

청구항 17.
제 16 항에 있어서,

상기 기재가 미립자 충전제, 섬유상 강화제 또는 물품을 포함하는 방법.

청구항 18.
제 17 항에 있어서,

상기 미립자 충전제가 카본 블랙, 흑연, 실리카, 미립자 금속 산화물, 구형 고체 유리, 구형 중공 유리, 운모, 활석, 미립자 금속 충전제, 금속 코팅된 섬유, 금속 코팅된 미립자 충전제, 및 상기 미립자 충전제들을 포함하는 조합물을 포함하는 방 법.

청구항 19.

제 17 항에 있어서,

상기 기재가 금속, 세라믹, 유리, 플라스틱, 목재, 엔지니어링 목재, 이형재 코팅된 기재, 및 상기 기재들을 포함하는 조합물을 포함하는 방법.

청구항 20.
제 17 항에 있어서,

상기 섬유상 강화제가 불연속 섬유상 강화제를 포함하는 방법.

청구항 21.
제 17 항에 있어서,

상기 섬유상 강화제가 연속 섬유상 강화제를 포함하는 방법.

청구항 22.
제 21 항에 있어서,

상기 연속 섬유상 강화제가 천, 메쉬, 사(yarn), 로빙(roving), 실(thread), 부직 매트, 및 연속 섬유를 포함하는 방법.

청구항 23.
제 16 항에 있어서,

상기 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말을 상기 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말이 용융 및 유동되기에 충분한 온도 이상의 온도로 가열하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 24.
제 16 항 또는 제 23 항의 방법에 의해 제조된 코팅된 기재.

청구항 25.
중합체를 제 15 항에 따른 반응성 파쇄성 폴리이미드 분말과 조합하는 것을 포함하는 중합체 블렌드의 제조 방법.

청구항 26.
제 25 항에 있어서,

상기 중합체가 상용성 중합체를 포함하는 방법.

청구항 27.
제 26 항에 있어서,

상기 중합체가 폴리카보네이트, 폴리에스터카보네이트, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리설폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에스터 및 상기 중합체들을 포함하는 조합물을 포함하는 방법.

청구항 28.
제 25 항에 따른 방법에 의해 제조된 중합체 블렌드.