



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0146160
(43) 공개일자 2014년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7030669
(22) 출원일자(국제) 2013년03월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년10월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/034262
(87) 국제공개번호 WO 2013/148944
국제공개일자 2013년10월03일
(30) 우선권주장
12382118.3 2012년03월30일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
사빅 글로벌 테크놀러지스 비.브이.
네덜란드 베겐 옵 줌 4612 피엑스 플라스틱스란
1
(72) 발명자
구겐헤임 토마스 링크
미국 인디애나 47620-9367 마운트 버논 렉산 레인
1
오르도네즈 주안 주스티노 로드리게스
스페인 이-30390 라 알조라 알하마 데 부르시아
케이엠 13 카테라 카르타게나
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

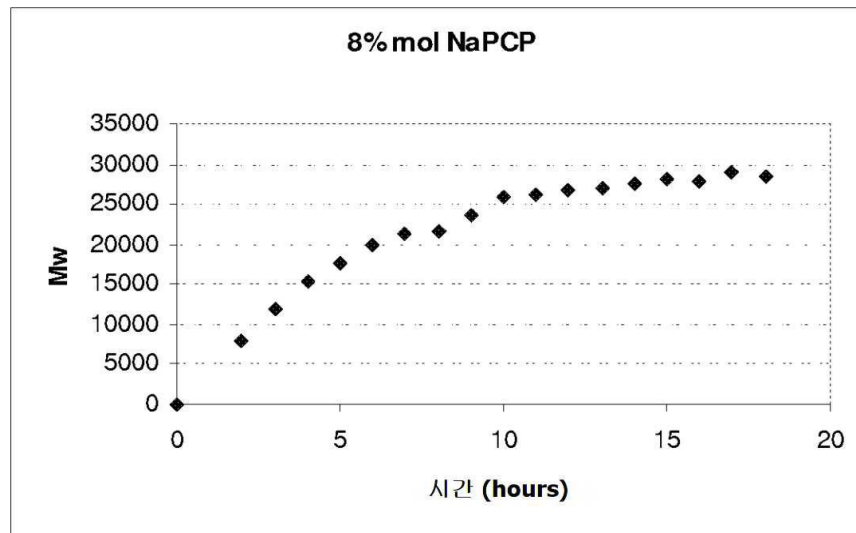
전체 청구항 수 : 총 47 항

(54) 발명의 명칭 폴리에테르이미드, 이의 제조방법 및 이로부터 형성된 물품

(57) 요약

폴리에테르이미드 조성물이 기술되며, 여기서 상기 폴리에테르이미드 조성물은 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염 및 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염을 포함하는 알칼리 금속염들의 조합과 비스(할로프탈이미드)의 반응 조합물을 포함하는 폴리에테르 이미드를 포함하고, 여기서 상기 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염은 상기 알칼리 금속염의 총 물수를 기준으로, 5 몰% 이상의 양으로 포함되고, 상기 폴리에테르이미드는 중량평균분자량이 43,000 달톤 미만이고, 337°C/6.6 kg에서, ASTM D1238에 따라 측정하는 경우, 용융 흐름 지수(melt flow index)가 22 g/10분 초과이다. 상기 폴리에테르이미드는 염소 및 염소 말단기의 더 낮은 수준, 비스(할로프탈이미드) 및 비스(프탈이미드)의 더 낮은 수준 및 제조시 낮은 플레이트 아웃을 나타낸다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

베르나베 비아트리스 펜알베르

미국 일리노이 60657 시카고 웨스트 플레처 스트리트 910 아파트먼트 1

헤머 그레고리 엘.

미국 인디애나 47579 산타 클로스 이스트 슬레이벨 드라이브 513

오들 로이 레이

미국 인디애나 47620-9367 마운트 버논 렉산 라인 1

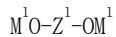
특허청구의 범위

청구항 1

폴리에테르이미드 조성물로서, 알칼리 금속염의 조합과 비스(할로프탈이미드)의 반응된 조합물(reacted combination)을 포함하는 폴리에테르이미드를 포함하고,

(a) 상기 알칼리 금속염의 조합은,

하기 화학식을 갖는 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염 및



하기 화학식을 갖는 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염을 포함하고,

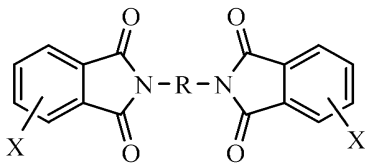


여기에서, M^1 및 M^2 는 각각 독립적으로 알칼리 금속이고,

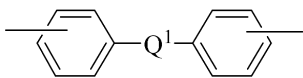
Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 1 내지 6개의 C_{1-8} 알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자, 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C_{6-24} 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 하이드로카르빌 모이어티이며,

상기 모노하이드록시 방향족 화합물의 상기 알칼리 금속염이 상기 알칼리 금속염들의 총 몰수를 기준으로 5 mol% 이상의 양으로 포함되고;

(b) 상기 비스(할로프탈이미드)는 하기 화학식을 갖고,



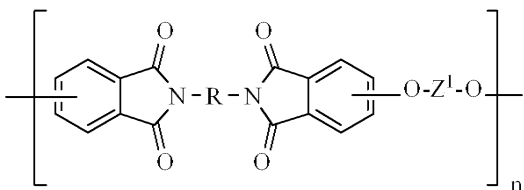
여기에서, R은 6 내지 27개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 이들의 할로겐화 유도체, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 이들의 할로겐화 유도체, 1 내지 6개의 방향족기를 갖는 방향족 하이드로카르빌 모이어티, 및 하기 화학식을 갖는 2가기로부터 선택되고,



여기에서, Q^1 은 직접 결합, $O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$ (y 는 1 내지 5의 정수), 이들의 할로겐화 유도체, 및 $(C_6H_{10})_z$ (z 는 1 내지 5의 정수)로부터 선택되고,

각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모, 및 아이오도로부터 선택되고;

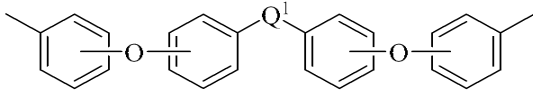
상기 폴리에테르이미드는 43,000 Daltons 미만의 중량 평균 분자량을 가지고, 하기 화학식의 구조 단위를 포함하며,



여기서, n 은 1보다 크고, 각각의 R 은 동일하거나 상이하고, 각각의 Z^1 은 동일하거나 상이하며, 상기 정의된 바와 같은, 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, R 이 1 내지 6개의 방향족기를 갖는 상기 방향족 하이드로카르빌 모이어티이고, 하기 화학식을 갖는, 폴리에테르이미드 조성물:



여기에서, Q^1 은 직접 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$ (y 는 1 내지 5의 정수), 이들의 할로겐화 유도체, 및 $(C_6H_{10})_z$ (z 는 1 내지 4의 정수)로부터 선택된다.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리에테르이미드가 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, 모노하이드록시 방향족 화합물 치환기 0.5 내지 4 중량%를 포함하는, 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 잔류 비스(할로프탈이미드) 및 잔류 비스(프탈이미드)의 총 함량이 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 미만인, 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 잔류 비스(할로프탈이미드)의 총 함량이 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로 600 ppm 미만인, 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 염화물의 함량이 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로 3000 ppm 미만인, 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 조성물이, 5 x 6 x 0.16 인치(12.7 x 15.2 x 0.4 cm)의 치수를 갖는 100°F (37.8°C) 주형(mold)으로부터 200회 쇼트(shot)를 사용하여 측정할 때, 1.1 mg 미만의 플레이트 아웃(plate-out) 중량을 가지는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 조성물이, 직경 4 인치 (101.6 mm) 및 두께 0.125 인치 (3.175 mm)의 치수를 갖는 350°F (177°C) Dynatup으로부터 200회 쇼트(shot)를 사용하여 측정할 때, 1.1 mg 미만의 플레이트 아웃(plate-out) 중량을 가지는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속염이 리튬 염, 나트륨 염, 포타슘 염, 세슘 염, 및 이들의 조합으로부터 선택된 폴리에테르이미드 조성물.

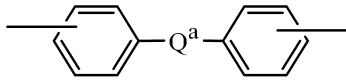
청구항 10

제1항에 있어서, Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 1 내지 6개의 C_{1-8} 알킬기로 선택적으로 치환된 C_{12-24} 폴리사이클릭 하이드로카르빌 모이어티인 폴리에테르이미드 조성물.

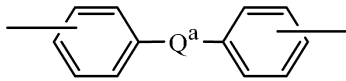
청구항 11

제1항에 있어서,

Z^1 이 하기 화학식을 갖는 2가지이고, 및

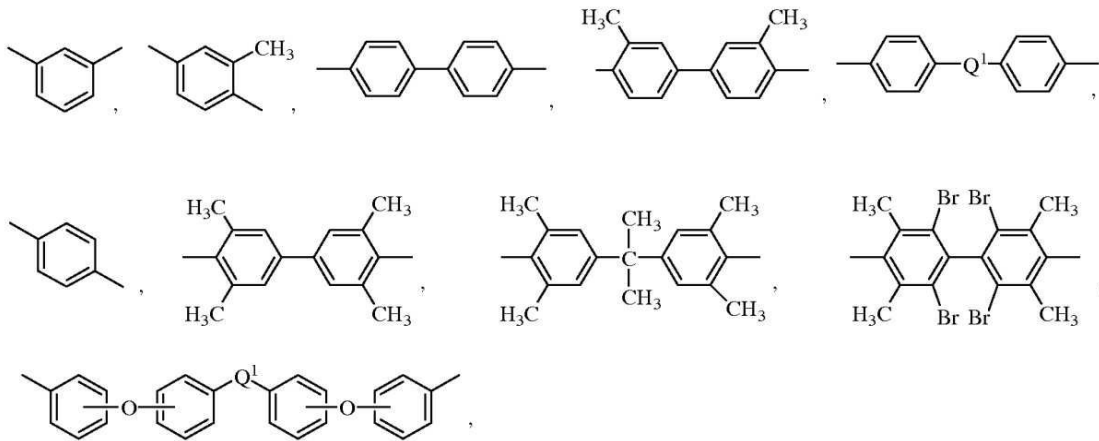


Z^2 가 하기 화학식을 갖는 1가지이고,



여기에서, Q^a 및 Q^b 는 각각 독립적으로 단일 결합, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -C_yH_{2y}- (y는 1 내지 5의 정수) 및 이들의 할로겐화 유도체이며,

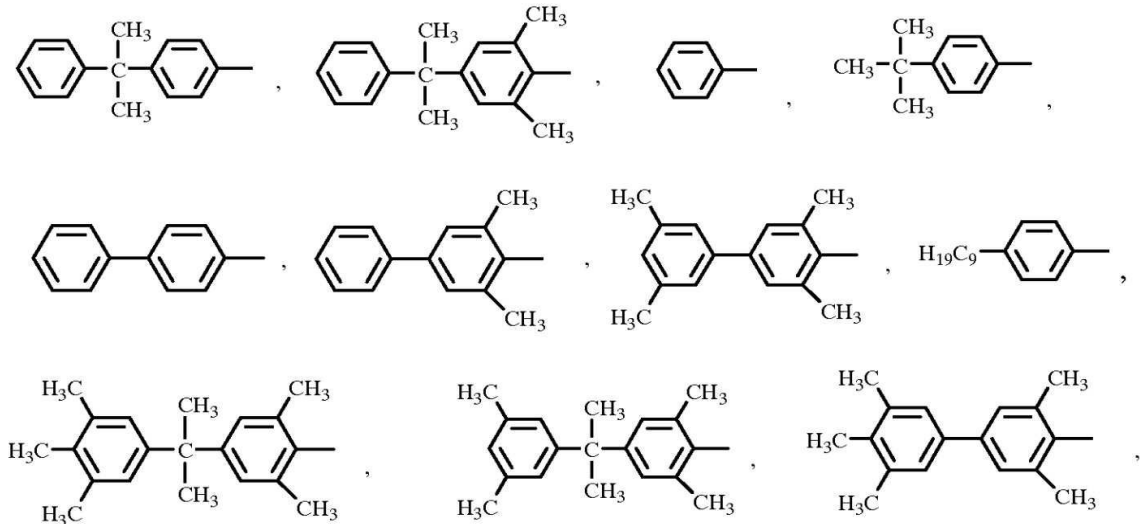
R은 하기 화학식의 2가지 및 이들의 조합으로부터 선택되며,



여기에서, Q는 단일 결합, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- (y는 1 내지 5의 정수), 이들의 할로겐화 유도체 및 -(C₆H₁₀)_z- (z는 1 내지 4의 정수)로부터 선택되는, 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, Z^2 는



및 이들의 조합으로부터 선택된 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, M^1 및 M^2 가 각각 나트륨인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 모노하이드록시 방향족 화합물의 상기 알칼리 금속염이 p-쿠밀 페놀의 나트륨 염인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, Z^1 이 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리덴이고, R이 m-페닐렌, p-페닐렌 디아릴술폰, 및 이들의 조합으로부터 선택된 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 충전제를 더 포함하는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 충전제가 없거나, 실질적으로 없는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, 촉매, 충격 개질제, 충전제, 강화제, 산화 방지제, 열 안정제, 광 안정제, 자외선 흡수제, 소광제(quencher), 가소제, 윤활제, 주형 이형제, 대전 방지제, 착색제, 발포제, 난연제, 적하 방지제, 방사선 안정제, 강화 충전제, 입자상 충전제, 나노 충전제, 및 이들의 조합으로부터 선택된 첨가제를 더 포함하는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 19

제1항에 있어서, 산화 방지제, UV 흡수제, 주형 이형제 및 이들의 조합으로부터 선택된 첨가제를 더 포함하는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 20

제1항에 있어서, 다른 첨가제들이 없거나, 실질적으로 없는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 21

제1항에 있어서, 첨가제가 없거나, 실질적으로 없는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 폴리에테르이미드의 성형 샘플(molded sample)이 23℃에서 ASTM D4812에 따라 측정할 때, 25 ft-lbs/in 미만의 비노치 아이조드 충격 강도를 갖고,

상기 폴리에테르이미드가 337℃/6.6 kg에서 ASTM D1238에 따라 측정할 때, 22 g/10 min 초과 용융 흐름 지수(melt flow index)를 갖는, 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 23

폴리에테르이미드 조성물로서, 알칼리 금속염의 조합과 비스(클로로프탈이미드)의 반응된 조합물(reacted combination)을 포함하는 폴리에테르이미드를 포함하며,

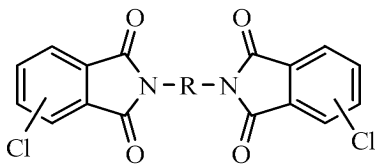
(a) 상기 알칼리 금속염의 조합은,

비스페놀 A의 알칼리 금속염, 및

p-쿠밀 페놀의 알칼리 금속염을 포함하고,

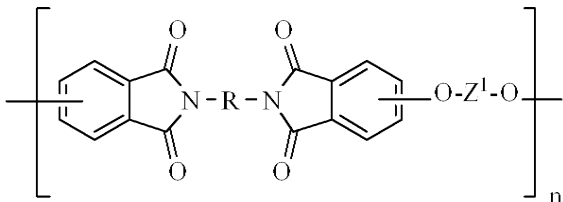
여기에서, 상기 p-쿠밀 페놀의 상기 알칼리 금속염이 상기 알킬리 금속염들의 총 몰수를 기준으로 5 mol% 이상의 양으로 포함되며,

(b) 상기 비스(클로로프탈이미드)가 하기 화학식을 갖고,



여기에서, R이 m-페닐렌, p-페닐렌, 디아릴술폰, 및 이들의 조합으로부터 선택되며,

상기 폴리에테르이미드가 43,000 Daltons 미만의 중량 평균 분자량을 가지고, 하기 화학식을 갖는 구조 단위를 포함하며,



여기에서, n이 1보다 크고, R이 상기 정의된 것과 같으며,

상기 폴리에테르이미드 조성물의 잔류 비스(할로프탈이미드) 및 잔류 비스(프탈이미드)의 총 함량이 상기 폴리에테르이미드 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.05 중량% 미만이고,

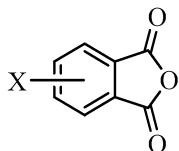
잔류 비스(클로로프탈이미드)의 총 함량이 상기 폴리에테르이미드 조성물의 총 중량을 기준으로, 600 ppm 미만이며,

염화물의 함량이 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 3000 ppm 미만인 폴리에테르이미드 조성물.

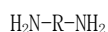
청구항 24

폴리에테르이미드 제조 방법으로서, 상기 방법은

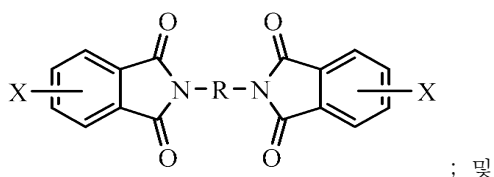
(a) 하기 화학식을 갖는 할로프탈산 무수물을



하기 화학식을 갖는 유기 디아민과 접촉시켜서,

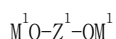


하기 화학식을 갖는 비스(할로프탈이미드)를 형성하는 단계



(b) 상기 비스(할로프탈이미드)를

하기 화학식을 갖는 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염, 및



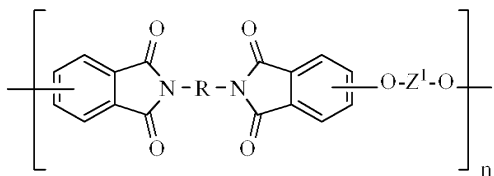
하기 화학식을 갖는 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염을



포함하는 알칼리 금속염들의 조합과 접촉시켜서,

(여기에서, 상기 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염이 상기 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염 및 상기 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 총 몰수를 기준으로, 5 mol% 이상의 양으로 포함된다)

하기 화학식을 갖는 구조 단위를 포함하는 상기 폴리에테르이미드를 형성하는 단계를 포함하고,

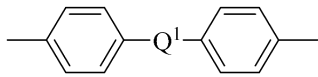


전술한 화학식에서,

n은 1보다 크고,

각각의 X가 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모, 및 아이오도로부터 선택되며,

R이 6 내지 27개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 이들의 할로겐화 유도체, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 이들의 할로겐화 유도체, 1 내지 6개의 방향족기를 갖는 방향족 하이드로카르빌 모이어티, 및 하기의 화학식의 2가기로부터 선택되며,



여기에서, Q^1 이 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$ (y 는 1 내지 5의 정수), 이들의 할로겐화 유도체, 및 $-(C_6H_{10})_z-$ (z 는 1 내지 4의 정수)로부터 선택되고,

M^1 및 M^2 가 각각 독립적으로 알칼리 금속이고,

Z^1 및 Z^2 가 각각 독립적으로 1 내지 6개의 C_{1-8} 알킬기, 1 내지 8개의 할로겐 원자, 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된, 방향족 C_{6-24} 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 하이드로카르빌 모이어티이며,

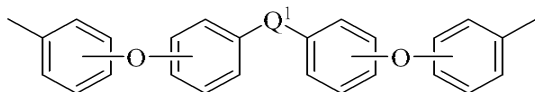
상기 폴리에테르이미드는 43,000 Daltons 미만의 중량 평균 분자량을 가지고,

상기 폴리에테르이미드의 성형 샘플이 23°C에서 ASTM D4812에 따라 측정할 때, 25 ft-lbs/in 미만의 비노치 아이조드 충격 강도를 갖고,

상기 폴리에테르이미드가 337°C/6.6 kg에서 ASTM D1238에 따라 측정할 때, 22 g/10 min 초과 용융 흐름 지수를 갖는, 폴리에테르이미드 제조 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 1 내지 6개의 방향족기를 갖는 방향족 탄화수소 모이어티는 하기 화학식을 갖는 폴리에테르이미드 제조 방법:



여기에서, Q^1 은 직접 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$ (y 는 1 내지 5의 정수), 이들의 할로겐화 유도체, 및 $-(C_6H_{10})_z-$ (z 는 1 내지 4의 정수)로부터 선택된다.

청구항 26

제24항에 있어서, 대기압 초과 압력에서 상기 폴리에테르이미드를 형성하는 단계를 더 포함하는 폴리에테르이미드 제조 방법.

청구항 27

제24항에 있어서, 상기 폴리에테르이미드가 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로 모노하이드록시 방향족 화합물 치환기 0.5 내지 4 중량%를 포함하는 폴리에테르이미드 제조 방법.

청구항 28

제24항에 있어서, 잔류 비스(할로프탈이미드) 및 잔류 비스(프탈이미드)의 총 함량이 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 미만인 폴리에테르이미드 제조 방법.

청구항 29

제24항에 있어서, 잔류 비스(할로프탈이미드)의 총 함량이 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 600 ppm 미만인 폴리에테르이미드 제조 방법.

청구항 30

제24항에 있어서, 클로라이드의 함량이 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로 3000 ppm 미만인 폴리에테르이미드 제조 방법.

청구항 31

제24항에 있어서, 상기 폴리에테르이미드는 5 x 6 x 0.16 인치(12.7 x 15.2 x 0.4 cm)의 치수를 갖는 100°F (37.8°C) 주형(mold)으로부터 200회 쇼트(shot)를 사용하여 측정할 때, 1.1 mg 미만의 플레이트 아웃 중량을 갖고; 상기 폴리에테르이미드의 성형 샘플이 23°C에서 ASTM D4812에 따라 측정할 때, 25 ft-lbs/in 미만의 비노치 아이조드 충격 강도를 가지며; 상기 폴리에테르이미드가 337°C/6.6 kg에서 ASTM D1238에 따라 측정할 때, 22 g/10 min 초과 용융 흐름 지수를 갖는, 폴리에테르이미드 제조 방법.

청구항 32

제24항에 있어서, 상기 폴리에테르이미드는, 직경 4 인치 (101.6 mm) 및 두께 0.125 인치 (3.175 mm)의 치수를 갖는 350°F (177°C) Dynatup으로부터 200회 쇼트(shot)를 사용하여 측정할 때, 1.1 mg 미만의 플레이트 아웃 중량을 갖는, 폴리에테르이미드 제조 방법.

청구항 33

제24항에 있어서, M^1 및 M^2 가 각각 나트륨인 폴리에테르이미드 제조 방법.

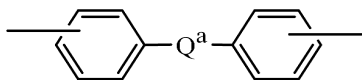
청구항 34

제24항에 있어서, Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 1 내지 6개의 C_{1-8} 알킬기로 선택적으로 치환된 C_{12-24} 폴리사이클릭 하이드로카르빌 모이어티인 폴리에테르이미드 제조 방법.

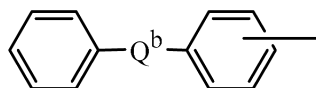
청구항 35

제24항에 있어서,

Z^1 이 하기 화학식을 갖는 2가지이고, 및

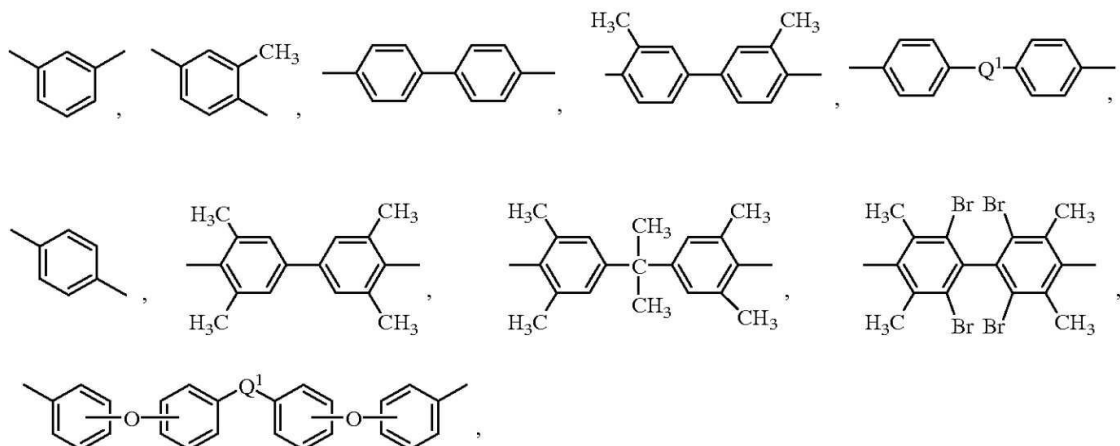


Z^2 가 하기의 화학식을 갖는 1가지이고,



여기에서, Q^a 및 Q^b 는 각각 독립적으로 단일 결합, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -C_yH_{2y}- (y는 1 내지 5의 정수) 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되며,

R은 하기의 화학식의 2가지 및 이들의 조합으로부터 선택되며,



청구항 44

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항의 조성물을 형상화(shaping), 압출, 성형(molding), 방사(spinning), 또는 열 성형하는 단계를 포함하는 물품 형성 방법.

청구항 45

제44항에 있어서, 상기 방법은 섬유를 형성하고, 상기 방법은 섬유를 직조(weaving) 또는 교락(entangling)하여 포(fabric)를 형성하는 단계를 더 포함하는 물품 형성 방법.

청구항 46

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항의 폴리에테르이미드 및 바니시(vernish) 용매를 포함하는 바니시.

청구항 47

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항의 폴리에테르이미드 및 코팅 분말을 포함하는 분말 코팅.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 2012년 3월 30일 출원된 유럽 특허 출원 제 12382118.3의 이익을 주장하고, 이는 참조에 의해 그 전문이 본 명세서에 통합된다.

[0002] 본 개시는 폴리에테르이미드 및 상기 폴리에테르이미드를 함유하는 조성물, 이의 제조 방법 및 상기 폴리에테르이미드 조성물로부터 형성된 물품에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 폴리에테르이미드("PEI")는 유리 전이 온도("Tg")가 180℃를 초과하는 비정질의 투명한 고성능 중합체이다. 나아가, PEI는 높은 강도, 내열성 및 모듈러스, 및 넓은 내화학성을 가지므로, 자동차, 전기 통신, 항공우주, 전기/전자 기기, 운송 및 의료기기와 같은 다양한 응용 분야에서 널리 사용된다.

[0004] 폴리에테르이미드의 제조를 위한 일 공정은 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염, 예를 들면 비스페놀 A 디나트륨염(BPA · Na₂)과 비스(할로프탈이미드)의 중합에 의한 것이다. 얻어진 폴리에테르이미드의 분자량은 2가지 방법으로 제어될 수 있다. 첫 번째는 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염에 대하여 몰 과량(molar excess)의 비스(할로프탈이미드)를 사용하는 것이다. 두 번째는 말단 캡핑제를 형성하기 위해 단관능성 화합물, 예를 들면, 프탈산 무수물의 존재하에 비스(할로프탈산 무수물)를 제조하는 것이다. 프탈산 무수물은 상기 유기 디아민의 일부와 반응하여 모노할로-비스(프탈이미드)를 형성한다. 모노할로-비스(프탈이미드)는 성장하는 중합체 사슬의 페녹사이드 말단기와 반응함으로써 중합 단계에서 말단 캡핑제로서 작용한다.

[0005] 그러나, 이러한 시도는 몇몇 결점이 있을 수 있다. 과량의 비스(할로프탈이미드)의 사용은 높은 수준의 잔류 미반응 비스(할로프탈이미드) 및 중합 종료 후 높은 수준의 염소 말단기를 초래한다. 단관능성 반응물 예를 들면 프탈산 무수물의 사용은 프탈산 무수물과 유기 디아민의 이미드화에 의해 형성되는, 바람직하지 않은 부산물인 할로 관능성이 없는 비스(프탈이미드)를 생성할 수 있다. 폴리에테르이미드 내에 잔류 비스(할로프탈이미드), 모노할로-비스(프탈이미드) 및 비스(프탈이미드)의 존재는 일부 응용 분야에서 폴리에테르이미드의 특성 및/또는 성능을 저하시킨다.

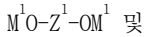
[0006] 따라서 폴리에테르이미드의 분자량의 제어 방법, 특히 잔류 비스(할로프탈이미드) 및 비스(프탈이미드)를 포함하는 잔류물의 더 낮은 수준을 갖는 더 높은 분자량의 중합체가 제조되도록 하는 방법에 대한 요구가 당해 기술 분야에 남아있다. 상기 공정이 잔류 염소 및 염소 말단기의 감소된 수준을 낳을 경우 더욱 유리할 것이다. 또한, 선행 기술의 폴리에테르이미드에 비해 특성, 예를 들면, 용융 흐름, 충격 강도 등에 상당히 부정적인 영향을 주지 않는 경우 더욱더 유리할 것이다.

발명의 내용

[0007] 본 명세서에는 (a) 알칼리 금속염의 조합과 (b) 비스(할로프탈이미드)의 반응 조합물을 포함하는 폴리에테르이

미드를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물이 개시되며,

(a) 상기 알칼리 금속염의 조합은 하기 화학식을 갖는 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염:



하기 화학식을 갖는 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염:



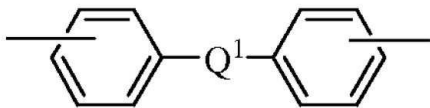
을 포함하고,

식 중 M^1 및 M^2 는 각각 독립적으로 알칼리 금속이고, Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 1개 내지 6개의 C_{1-8} 알킬기, 1개 내지 8개의 할로젠 원자, 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C_{6-24} 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 하이드로카르빌 모이어티이고, 상기 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염은 상기 알칼리 금속염들의 총 몰수를 기준으로, 5 몰% 이상의 양으로 포함되고;

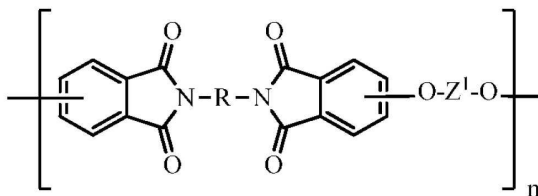
(b) 상기 비스(할로프탈이미드)는 하기 화학식을 갖고:



식 중 R은 6개 내지 27개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로젠화 유도체, 2개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 이들의 할로젠화 유도체, 3개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 이들의 할로젠화 유도체, 1개 내지 6개의 방향족기를 갖는 방향족 하이드로카르빌 모이어티 및 하기 화학식을 갖는 2가 기로부터 선택되고:



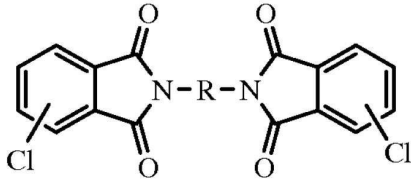
식 중 Q^1 은 직접 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_6H_4-$, 이들의 할로젠화 유도체 및 $-(C_6H_{10})_z-$ 로부터 선택되고, 여기서 y는 1 내지 5의 정수이고, z는 1 내지 4의 정수이고; 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 및 아이오도로부터 선택되고; 또한 여기서 폴리에테르이미드는 중량 평균 분자량이 43,000 달톤 미만이고, 하기 화학식을 갖는 구조 단위를 포함하고:



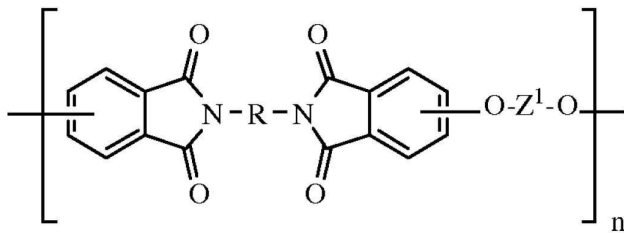
식 중 n은 1을 초과하고, 각각의 R은 동일하거나 상이하며, 각각의 Z^1 은 동일하거나 상이하고, 상기 정의된 바와 같다. 상기 폴리에테르이미드의 성형 샘플은 23℃에서 ASTM D4812에 따라 측정하는 경우, 비노치 아이조드(unnotched Izod) 충격 강도가 25 ft-lbs/in 미만이고, 상기 폴리에테르이미드는 337℃/6.6 kg에서, ASTM D1238에 따라 측정하는 경우, 용융 흐름 지수(melt flow index)가 22 g/10분 초과이다.

또한, 알칼리 금속염의 조합과 비스(클로로프탈이미드)의 반응 조합물을 포함하는 폴리에테르이미드를 포함하는

폴리에테르이미드 조성물이 본 명세서에서 개시되며, (a) 상기 알칼리 금속염의 조합은 비스페놀 A의 알칼리 금속염 및 p-쿠밀 페놀의 알칼리 금속염을 포함하고, 여기서 상기 p-쿠밀 페놀의 상기 알칼리 금속염은 상기 알칼리 금속염들의 총 몰수를 기준으로, 5 몰% 이상의 양으로 포함되고; (b) 상기 비스(클로로프탈이미드)는 하기 화학식을 갖고:

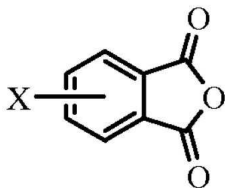


식 중 R은 m-페닐렌, p-페닐렌, 디아릴술폰 및 이들의 조합으로부터 선택되고; 상기 폴리에테르이미드는 중량평균분자량이 43,000 달톤 이하이고 하기 화학식을 갖는 구조 단위를 포함하고:

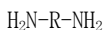


식 중 n은 1을 초과하고, R은 상기 정의된 바와 같고, 상기 폴리에테르이미드 조성물 내의 잔류 비스(할로프탈이미드) 및 잔류 비스(프탈이미드)의 총 함량은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.05 중량% 미만이고, 잔류 비스(클로로프탈이미드)의 총 함량은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 600 ppm 미만이고, 염화물의 함량은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 3000 ppm 미만이다. 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드의 성형 샘플은 23℃에서 ASTM D4812에 따라 측정하는 경우, 비노치 아이조드 충격 강도가 25 ft-lbs/in 미만이고, 상기 폴리에테르이미드는 337℃/6.6 kg에서, ASTM D1238에 따라 측정하는 경우, 용융 흐름 지수가 18 g/10분 미만이다.

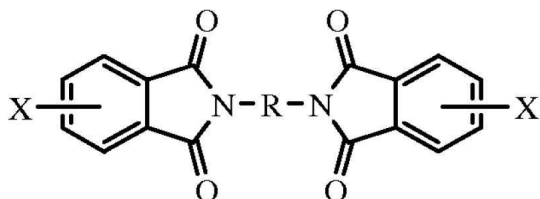
또한, 본 명세서에는 폴리에테르이미드의 제조 방법이 개시되며, 상기 방법은 (a) 하기 화학식을 갖는 할로프탈산 무수물:



을 하기 화학식을 갖는 유기 디아민:



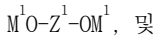
과 접촉시켜 하기 화학식을 갖는 비스(할로프탈이미드)를 형성하는 단계:



; 및

(b) 상기 비스(할로프탈이미드)를 알칼리 금속염의 조합과 접촉시켜 상기 폴리에테르이미드를 형성하는 단계로

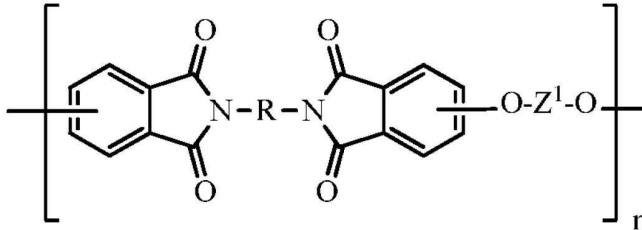
서, 상기 알칼리 금속염의 조합은 하기 화학식을 갖는 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염:



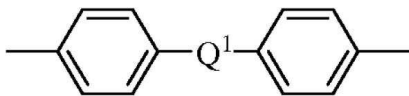
[0034] 하기 화학식을 갖는 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염:



[0036] 을 포함하며 여기서 상기 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염은 상기 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염 및 상기 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 총 몰수를 기준으로, 5 몰% 이상의 양으로 포함되고, 상기 폴리에테르이미드는 하기 화학식을 갖는 구조 단위를 포함하는 단계를 포함한다:



[0037] 식 중 전술한 화학식에서, n은 1을 초과하고, 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 및 아이오도로 부터 선택되고, R은 6개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로젠화 유도체, 2개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 하기 화학식을 갖는 2가 기로부터 선택되고:



[0039] 여기서 Q^1 은 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$, 이들의 할로젠화 유도체, $-(C_6H_{10})_z-$, 및 1 내지 6 개의 방향족기를 갖는 방향족 하이드로카르빌 모이어티로부터 선택되고, 여기서 y는 1 내지 5의 정수이고, z는 1 내지 4의 정수이고; M^1 및 M^2 는 각각 독립적으로 알칼리 금속이고, Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 1개 내지 6개의 C_{1-8} 알킬기, 1개 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C_{6-24} 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 모이어티이다. 상기 폴리에테르이미드는 중량 평균 분자량이 43,000 달톤 미만이다. 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드의 성형 샘플은 23℃에서 ASTM D4812에 따라 측정하는 경우, 비노치 아이조드 충격 강도가 25 ft-lbs/in 미만이고, 상기 폴리에테르이미드는 337℃/6.6 kg에서, ASTM D1238에 따라 측정하는 경우, 용융 흐름 지수가 22 g/10분 초과이다.

[0041] 또한, 상술한 폴리에테르이미드를 포함하는 물품이 개시된다.

[0042] 또한, 상술한 폴리에테르이미드를 형상화(shaping), 압출, 발포, 성형(molding), 방사(spinning), 또는 열 성형하여 상술한 물품을 형성하는 단계를 포함하는 상술한 물품의 형성 방법이 개시된다.

[0043] 본 발명은 도면, 상세한 설명, 실시예 및 첨부된 특허청구범위에 의해 더욱 예시된다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 말단 캡핑제 8 mol% 존재 하에서 수행되는 반응의 시간에 따른 분자량 증가를 나타낸다. (실시예 21)

도 2는 말단 캡핑제 5.5 mol% 존재 하에서 수행되는 반응의 시간에 따른 분자량 증가를 나타낸다. (실시예 22)

도 3은 말단 캡핑제 5 mol% 존재 하에서 수행되는 반응의 시간에 따른 분자량 증가를 나타낸다. (실시예 23)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 본 발명자들은 감소된 잔류물 함량, 특히 비스(할로프탈이미드) 및 비스(프탈이미드)의 더 낮은 수준을 갖는 더

높은 분자량의 폴리에테르이미드의 제조 방법을 발견하였다. 또한, 염소 및 염소 말단기의 더 낮은 수준이 획득될 수 있다. 상기 방법은 방향족 모노하이드록시 화합물의 금속염 5 몰% 이상의 존재하에 비스(할로프탈이미드)와 디하이드록시 방향족 화합물의 금속염을 중합하는 단계를 포함한다. 상기 공정은 효율적이며 현재 제조 방법 및 장치에 쉽게 적용될 수 있다. 이러한 공정을 사용하여 얻어진 폴리에테르이미드는 용융 흐름 및 충격 강도를 포함하는, 탁월한 특성을 갖는다. 특히 유리한 특징으로, 상기 폴리에테르이미드는 하기에 더욱 상세히 기술된 바와 같이, 제조시 낮은 플레이트 아웃(plate-out)을 갖는다.

[0046] 작동 실시예에서가 아니거나 달리 표시되지 않는 경우, 본 명세서 및 특허청구범위에서 사용된 성분들의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자, 또는 표현은 모든 예에서 용어 "약"에 의해 변경되는 것으로 이해되어야 한다. 다양한 수치 범위가 본 특허 출원에서 개시된다. 이러한 범위는 연속적이기 때문에, 이들은 최소값 및 최대값 사이의 모든 값을 포함한다. 명시적으로 달리 표시되지 않는 한, 본 출원에서 특정된 다양한 수치 범위는 근사치이다. 동일한 성분 또는 특성과 관련된 모든 범위의 중점은 상기 중점을 포함하고, 독립적으로 조합가능하다.

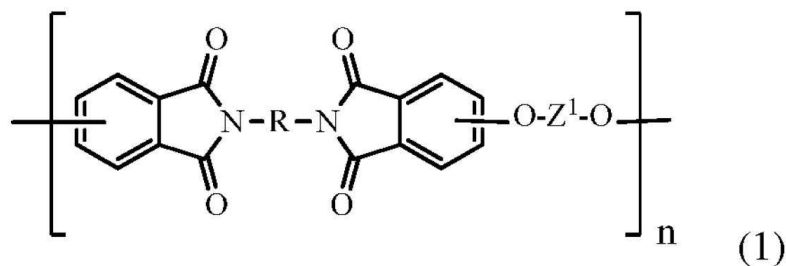
[0047] 본 출원에서 모든 분자량은 달리 표시되지 않는 한, 중량 평균 분자량을 지칭한다. 언급된 이러한 모든 분자량은 달톤으로 표현된다.

[0048] 단수 형태의 표현은 양을 한정하는 것이 아니라, 인용된 항목이 하나 이상 존재함을 나타낸다. "또는"은 "및/또는"을 의미한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "이들의 조합"은 지칭된 요소들 중의 하나 이상을 포함하고, 선택적으로, 지칭되지 않은 유사 요소를 함께 포함한다. 본 명세서 전체에 걸쳐서 "일 구현예", "다른 구현예", "구현예", "일부 구현예" 등의 기재는 그 구현예와 관련하여 기술된 특정 요소(예를 들면, 특징, 구조, 성질, 및/또는 특성)가 본 명세서에서 기술된 하나 이상의 구현예에 포함되며, 다른 구현예에는 존재할 수 있거나 존재할 수 없다는 것을 의미한다. 추가로, 기술된 요소(들)는 다양한 구현예에서, 임의의 적절한 방식으로 조합될 수 있다.

[0049] 화합물은 표준 명명법을 사용하여 기술된다. 예를 들면, 임의의 표시된 기에 의하여 치환되지 않은 임의의 위치는 표시된 것과 같은 결합 또는 수소 원자로 그 원자가 채워진 것으로 이해된다. 두 개의 문자 또는 기호 사이에 존재하지 않은 대쉬("-")는 치환기의 결합점을 표시하기 위해 사용된다. 예를 들면, -CHO는 카보닐기의 탄소를 통해 결합된다. 용어 "알킬"은 특정된 탄소 원자의 개수를 갖는 C₁₋₃₀ 분지쇄 및 직쇄의 포화 지방족 탄화수소기 둘 다를 포함한다. 예를 들면, 알킬은 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, s-펜틸, n- 및 s-헥실, n- 및 s-헵틸, 및 n- 및 s-옥틸을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 용어 "아릴"은 페닐, 트로폰, 인다닐, 또는 나프틸과 같이, 특정된 탄소 원자의 개수를 함유하는 방향족 모이어티를 의미한다.

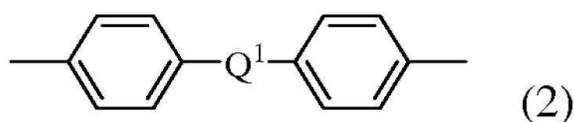
[0050] 모든 ASTM 시험은 달리 표시되지 않는 한, ASTM 표준의 Annual Book의 2003년 판을 기초로 한다.

[0051] 상기 폴리에테르이미드는 화학식 (1)의 것이다:



[0052] 식 중 n은 1보다 크고, 예를 들면, 10 내지 1,000 또는 그 이상, 또는 더욱 구체적으로 10 내지 500이다.

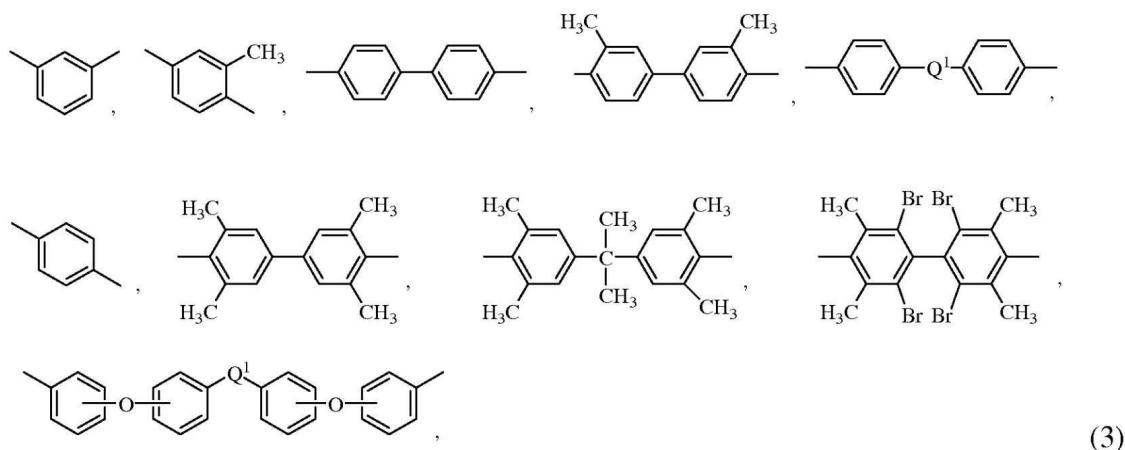
[0053] 화학식 (1)에서 R기는 C₆₋₂₇ 방향족 탄화수소기 또는 이들의 할로겐화 유도체, 직쇄 또는 분지쇄 C₂₋₁₀ 알킬렌기 또는 이들의 할로겐화 유도체, C₃₋₂₀ 사이클로알킬렌기 또는 이들의 할로겐화 유도체, 1 내지 6개의 방향족기를 갖는 방향족 하이드로카르빌 모이어티, 또는 하기 화학식 (2)의 2가 기이고:



[0055]

[0056]

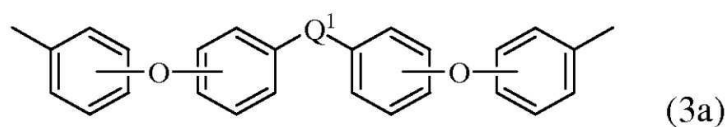
식 중 Q^1 은 단일 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$, 퍼플루오로알킬렌기를 포함하는, 이들의 할로젠화 유도체 또는 $-(C_6H_{10})_z-$ 이고, 여기서 y 는 1 내지 5의 정수이고, z 는 1 내지 4의 정수이다. 일 구현예에서 R은 화학식 (3)의 2가 기이다:



[0057]

[0058]

식 중 Q^1 은 $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$, 퍼플루오로알킬렌기를 포함하는 이들의 할로젠화 유도체 또는 $-(C_6H_{10})_z-$ 이고, 여기서 y 는 1 내지 5의 정수이고, z 는 1 내지 4의 정수이다. 일부 구현예에서, R은 4개의 페닐렌기를 갖는 디에테르 방향족 모이티이고, 여기서 Q는 직접 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$ 및 이들의 할로젠화 유도체 또는 $-(C_6H_{10})_z-$ 이고, 여기서 y 는 1 내지 5의 정수이고, z 는 1 내지 4의 정수이다. 일부 구현예에서 R은 m-페닐렌, p-페닐렌 또는 디아릴술폰이다. 디아릴술폰은, 예를 들면, 4,4'-디아릴술폰일 수 있다. 또한, R이 2가 아릴렌 에테르인 구현예들, 예를 들면 하기 화학식의 아릴렌 에테르가 구체적으로 언급될 수 있다:



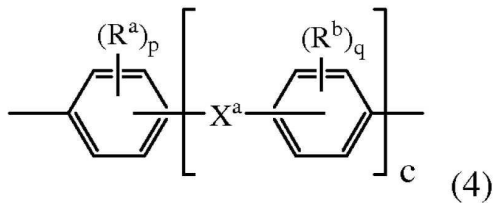
[0059]

[0060]

식 중 Q^1 은 직접 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$, 이들의 할로젠화 유도체 및 $-(C_6H_{10})_z-$ 로부터 선택되고, 여기서 y 는 1 내지 5의 정수이고, z 는 1 내지 4의 정수이다. 일 구현예에서, 화학식 (3a)에서 Q^1 은 $-O-$ 이다.

[0061]

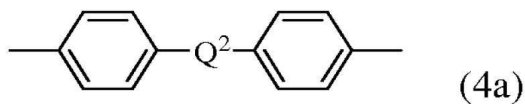
화학식 (1)에서 Z^1 기는 치환되거나 치환되지 않은 2가 유기기이고, 1개 내지 6개의 C_{1-18} 알킬기, 1개 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C_{6-24} 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 모이티일 수 있고, 단, Z의 원자가는 초과되지 않는다. 예시적인 Z^1 기는 화학식 (4)의 기를 포함한다:



[0062]

[0063]

식 중 R^a 및 R^b 는 각각 독립적으로 할로겐 원자 또는 1가 탄화수소기를 나타내며; p 및 q 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; c 는 0 내지 4이고; X^a 는 2개의 하이드록시 치환된 방향족기들을 연결하는 가교기(bridging group)이고, 여기서, 각각의 C_6 아릴렌기의 가교기 및 하이드록시 치환기는 상기 C_6 아릴렌기 상에서 서로에 대해 오르쏘, 메타 또는 파라(구체적으로, 파라)로 배치된다. 상기 가교기 X^a 는 단일 결합, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-C(O)-$, 또는 C_{1-18} 유기 가교기일 수 있다. C_{1-18} 유기 가교기는 사이클릭 또는 비사이클릭, 방향족 또는 비방향족일 수 있으며, 헤테로원자, 예를 들면, 할로겐, 산소, 질소, 황, 규소, 또는 인을 더 포함할 수 있다. 상기 C_{1-18} 유기기는 이에 연결된 상기 C_6 아릴렌기들이 각각 C_{1-18} 유기 가교기의 공통 알킬렌 탄소 또는 상이한 탄소에 연결되도록 배치될 수 있다. Z^1 기의 구체적인 예는 화학식 (4a)의 2가 기이다:



[0064]

[0065]

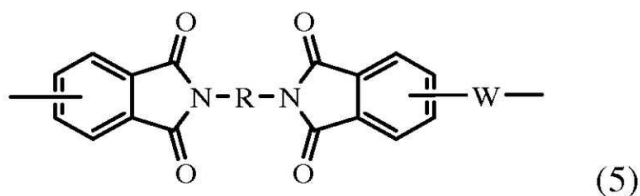
식 중, Q^2 는 $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_3H_{2y}-$ 및, 퍼플루오로알킬렌기를 포함하는 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y 는 1 내지 5의 정수이다. 구체적인 구현예에서, Q 는 2,2-이소프로필리덴이다.

[0066]

다른 구체적인 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 1개 초과, 구체적으로 10개 내지 1,000개, 또는 더욱 구체적으로, 10개 내지 500개의 화학식 (1)의 구조 단위를 포함하고, 여기서, R 은 화학식 (3)의 2가 기이고, 여기서, Q^1 은 $-C_3H_{2y}-$ 또는 이들의 할로겐화 유도체이고, 여기서, y 는 1 내지 5의 정수이며, Z 는 화학식 (4a)의 기이다. 구체적인 일 구현예에서, R 은 m -페닐렌, p -아릴렌, 디페닐술폰, 또는 이들의 조합이고, Z^1 는 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리덴이다. 폴리에테르이미드 술폰의 일례는 화학식 (1)의 구조 단위를 포함하고, 여기서, R 기들 중 50 몰% 이상이 화학식 (2)의 것이고, 여기서 Q^1 은 $-SO_2-$ 이고, 나머지 R 기들은 독립적으로 p -페닐렌 또는 m -페닐렌 또는 이들 중 하나 이상을 포함하는 조합이고; Z^1 은 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리덴이다.

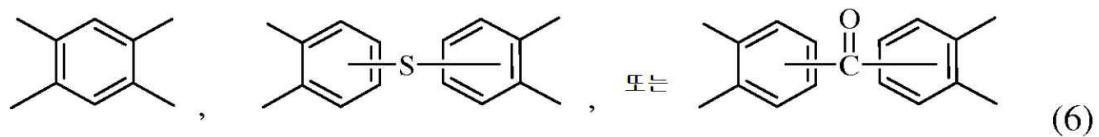
[0067]

상기 폴리에테르이미드는 추가적인 이미드 구조 단위, 예를 들면 하기 화학식 (5)의 이미드 단위를 선택적으로 포함할 수 있다:



[0068]

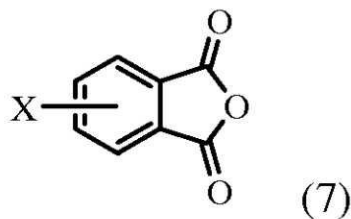
[0069] 식 중 R은 화학식 (1)에서 기술된 바와 같고, W는 하기 화학식 (6)의 연결기(linker)이다:



[0070]

[0071] 이러한 추가적인 이미드 구조 단위는 단위들의 총 개수 중 0 내지 10 몰%, 구체적으로 0 내지 5 몰%, 더욱 구체적으로 0 내지 2 몰% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 일 구현예에서, 추가적인 이미드 단위가 상기 폴리테트라이미드 내에 존재하지 않는다.

[0072] 상기 폴리테트라이미드는 소위 "할로-치환" 또는 "클로로-치환" 방법으로 제조된다. 이러한 방법에서, 화학식 (7)의 할로프탈산 무수물이 화학식 (8)의 유기 디아민과 축합(이미드화)되어 화학식 (9)의 비스(할로프탈이미드)를 형성한다:

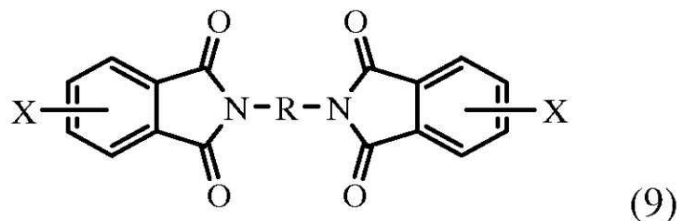


[0073]

[0074] 식 중, X는 할로젠이고,

[0075] $H_2N-R-NH_2$ (8)

[0076] 식 중, R은 화학식 (1)에서 기술된 바와 같다.



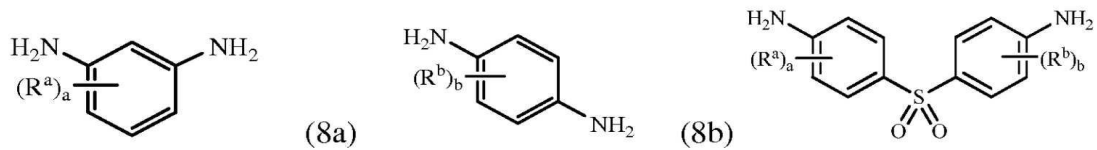
[0077]

[0078] 일 구현예에서, X는 할로젠, 구체적으로, 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도, 더 구체적으로 클로로이다. 상이한 할로젠들의 조합이 사용될 수 있다.

[0079] 화학식 (8)의 아민 화합물의 예시적인 예는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 트리메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 1,12-도데칸디아민, 1,18-옥타데칸디아민, 3-메틸헵타메틸렌디아민, 4,4-디메틸헵타메틸렌디아민, 4-메틸노나메틸렌디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민, 2,5-디메틸헥사메틸렌디아민, 2,5-디메틸헵타메틸렌디아민, 2,2-디메틸프로필렌디아민, N-메틸-비스(3-아미노프로필)아민, 3-메톡시헥사메틸렌디아민, 1,2-비스(3-아미노프로폭시)에탄, 비스(3-아미노프로필)설파이드, 1,4-사이클로헥산디아민, 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, m-자일릴렌디아민, p-자일릴렌디아민, 2-메틸-4,6-디에틸-1,3-페닐렌-디아민, 5-메틸-4,6-디에틸-1,3-페닐렌-디아민, 벤지딘, 3,3'-디메틸벤지딘, 3,3'-디메톡시벤지딘, 1,5-디아미노나프탈렌, 비스(4-아미노페닐)메탄, 비스(2-클로로-4-아미노-3,5-디에틸페닐)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-아미노페닐)벤젠, 1,3-디아미노-4-이소프로필벤젠, 비스(4-아미노페닐)에테르 및 1,3-비스(3-아미노프로필) 테트라메틸디실록산을 포함한다. 이러한 아민들의 혼합물이 사용될 수 있다. 술폰기를 함유하는 화학식 (8)의 아민 화합물의 예시적인 예는 디아미노 디페닐 술폰(DDS) 및 비스(아미노페녹시 페닐)술폰(BAPS)을 포함한다. 상술한 아민들 중의

임의의 것을 포함하는 조합이 사용될 수 있다.

[0080] 구체적으로, 디아민(8)은 메타-페닐렌 디아민(8a), 파라-페닐렌 디아민(8b)이다:



[0081]

[0082] 식 중 R^a 및 R^b 는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 니트로, 시아노, C_2-C_{20} 지방족기, C_2-C_{40} 방향족기이고, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4이다. 특정 예는 메타-페닐렌디아민(mDA), 파라-페닐렌디아민(pDA), 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 2-메틸-4,6-디에틸-1,3-페닐렌디아민, 5-메틸-4,6-디에틸-1,3-페닐렌디아민, 1,3-디아미노-4-이소프로필벤젠 및 4,4'-디아미노디페닐술폰을 포함한다. 일부 구현예에서, 디아민(8)은 메타-페닐렌디아민, 파라-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노 디페닐 술폰 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0083] 할로프탈산 무수물(7) 및 디아민(8)의 축합(이미드화)이 축매의 부존재 또는 존재하에서 수행될 수 있다. 이미드화를 위한 예시적인 상전이 축매는 소듐 페닐 포스피네이트(SPP), 아세트산, 벤조산, 프탈산, 또는 이들의 치환된 유도체를 포함한다. 일 구현예에서, 소듐 페닐 포스피네이트가 이미드화 축매로서 사용된다. 축매가 사용되는 경우, 축매는 반응을 촉진시키기에 유효한 양, 예를 들면, 디아민의 중량을 기준으로, 0.1-0.3 중량%(wt%)로 존재한다.

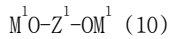
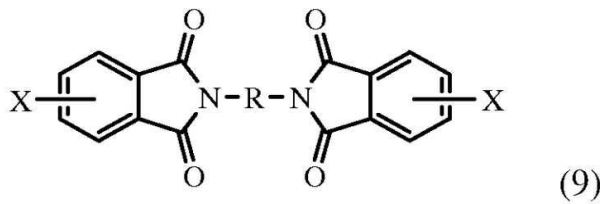
[0084] 상기 반응은 상대적으로 비극성 용매로서, 바람직하게는 100°C 초과, 구체적으로 약 150°C 초과와 비등점을 갖는 비극성 용매, 예를 들면, o-디클로로벤젠, 디클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로벤젠, 디페닐 술폰, 모노알콕시벤젠 예를 들면, 아니솔, 베아트롤, 디페닐에테르, 또는 페넨톨의 존재하에서 일반적으로 수행된다. 오르쏘-디클로로벤젠 및 아니솔이 특히 언급될 수 있다.

[0085] 상기 비스(할로프탈이미드)(9)는 일반적으로 약 110°C 이상, 구체적으로 150 내지 275°C , 더 구체적으로 175 내지 225°C 에서 제조된다. 110°C 미만의 온도에서는, 경제적인 운전의 관점에서 반응 속도가 너무 느릴 수 있다. 대기압 또는 초대기압(super-atmospheric pressure)은 예를 들면, 5 기압(atmospheres)까지 사용되어 증발에 의한 용매의 손실을 유발하지 않고 고온의 사용을 용이하게 할 수 있다.

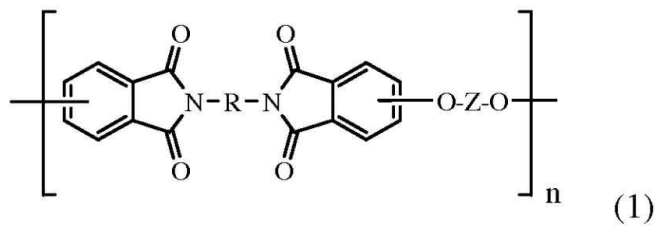
[0086] 용매, 디아민(8), 및 할로프탈산 무수물(7)은 비스(할로프탈이미드)(8)를 형성하는 반응 동안 총 고형분 함량이 25 wt%, 또는 17 wt%를 초과하지 않도록 하는 양으로 조합될 수 있다. "총 고형분 함량"은 임의의 주어진 시간에서 반응에 존재하는 액체를 포함하는 총 중량의 퍼센트로서 반응물의 비율을 나타낸다.

[0087] 할로프탈산 무수물(7) 대 디아민(8)의 몰비는 1.98:1 내지 2.04:1, 구체적으로, 2:1로 사용된다. 다른 비가 사용될 수 있지만, 무수물 또는 디아민의 경미한 정도의 과량이 바람직할 수 있다. 중합체의 분자량을 제한할 수 있는 바람직하지 않은 부산물을 방지하고, 및/또는 아민 말단기를 갖는 중합체를 얻기 위하여, 할로프탈산 무수물(7) 및 디아민(8) 사이의 적절한 화학량론적 균형이 유지된다. 따라서, 일 구현예에서, 이미드화는 디아민(8)을 할로프탈산 무수물(7) 및 용매의 혼합물에 첨가하여 할로프탈산 무수물 대 디아민의 목적하는 초기 몰비를 갖는 반응 혼합물을 형성하는 단계; 상기 반응 혼합물을 100°C 이상의 온도까지 (선택적으로, 이미드화 축매의 존재하에서) 가열하는 단계; 상기 가열된 반응 혼합물의 몰비를 분석하여 할로프탈산 무수물(7) 대 디아민(8)의 실제 초기 몰비를 결정하는 단계; 및, 필요한 경우, 할로프탈산 무수물(7) 또는 디아민(8)을 상기 분석된 반응 혼합물에 첨가하여 할로프탈산 무수물(7) 대 디아민(8)의 몰비를 2.01 내지 2.3으로 조정하는 단계를 진행한다.

[0088] 이미드화 후, 비스(할로프탈이미드)(8)는 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염과의 반응으로 중합되어 폴리테트라이미드(1)를 제공한다. 특히, 비스(할로프탈이미드)(9)의 할로젠기 X는 화학식 (10)을 갖는 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염과의 반응으로 치환되어 화학식 (1)을 갖는 폴리테트라이미드를 제공한다:

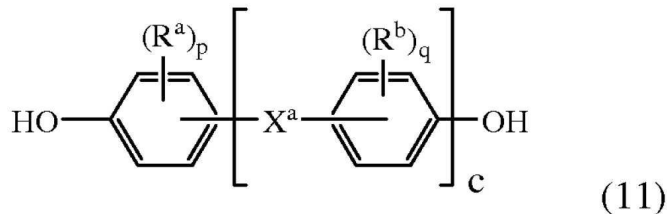


식 중 M^1 은 알칼리 금속이고 Z^1 은 화학식 (1)에서 기술된 바와 같고,



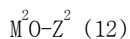
식 중 n , R 및 Z^1 은 상기 정의된 바와 같다.

알칼리 금속 M^1 은 각각 독립적으로 임의의 알칼리 금속, 예를 들면 리튬, 나트륨, 칼륨 및 세슘일 수 있고, M^2 와 동일할 수 있다. 따라서 알칼리 금속염(10)은 리튬염, 나트륨염, 칼륨염, 세슘염 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 구체적인 금속은 칼륨 또는 나트륨이다. 일부 구현예에서, M^1 은 나트륨이다. 알칼리 금속염(10)은 금속과 화학식 (4)를 갖는 방향족 디하이드록시 화합물, 구체적으로 1개 내지 6개의 C_{1-8} 알킬기, 1개 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C_{6-24} 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 디하이드록시 화합물, 예를 들면 화학식 (11)을 갖는 비스페놀 화합물의 반응에 의해 얻어질 수 있다:



식 중 R^a , R^b , 및 X^a 는 화학식 (3)에서 기술된 바와 같다. 구체적인 일 구현예에서 화학식 (4a)에 상응하는 디하이드록시 화합물이 사용될 수 있다. 화합물 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판("비스페놀 A" 또는 "BPA")이 사용될 수 있다.

중합은 화학식 (12)를 갖는 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 존재하에 수행된다:



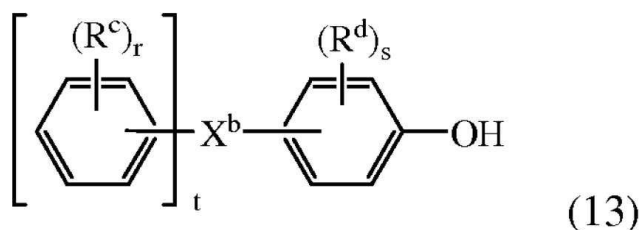
식 중 M^2 은 알칼리 금속이고 Z^2 은 모노하이드록시 방향족 화합물이다. 본원 발명자들은 모노하이드록시 방향족 염(12)의 양이 상기 알칼리 금속염(10) 및 (12)의 총 몰수를 기준으로, 5 몰% 이상인 경우, 하기에 추가로 기술된 바와 같이, 중량 평균 분자량이 200 달톤 초과 43,000 달톤 미만인 폴리에테르이미드가 얻어질 수 있다는 것을 발견하였다.

또한, 하기에 더 상세히 기술된 바와 같이, 폴리에테르이미드는 낮은 잔류물 함량 및 우수한 물성을 가질 수 있다. 모노하이드록시 방향족염(12)의 양은 상기 알칼리 금속염(10) 및 (12)의 총 몰수를 기준으로, 6 이상 내지 15 몰%, 또는 6 이상 내지 10 몰% 일 수 있다. 예를 들어, 모노하이드록시 방향족염(12)의 양은 5 몰% 이상 내

지 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 또는 7 몰% 일 수 있다.

[0101]

알칼리 금속 M^2 는 임의의 알칼리 금속, 예를 들면 리튬, 나트륨, 칼륨 및 세슘일 수 있고, 일반적으로 알칼리 금속 M^1 과 동일하다. 따라서 알칼리 금속염(12)는 리튬염, 나트륨염, 칼륨염, 세슘염 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 구체적인 금속은 칼륨 또는 나트륨이다. 일부 구현예에서, M^2 는 나트륨이다. 알칼리 금속염(12)은 금속 M^2 와 1개 내지 6개의 C_{1-8} 알킬기, 1개 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C_{6-24} 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 모노하이드록시 화합물, 예를 들면, 화학식 (13)의 모노하이드록시 방향족 화합물의 반응에 의해 얻어질 수 있다:



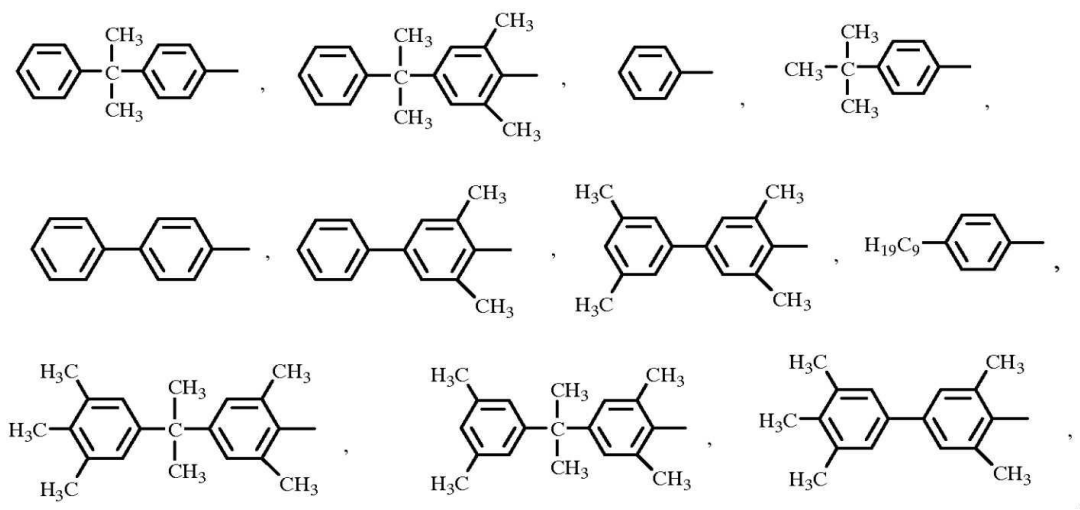
[0102]

[0103]

식 중 R^c 및 R^d 는 각각 독립적으로 할로겐 원자 또는 1가 탄화수소기를 나타내며; r 및 s 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; c 는 0 내지 4이고; t 는 0 또는 1이고; t 가 0인 경우, X^b 는 수소 또는 C_{1-18} 알킬기이고; t 가 1인 경우, X^b 는 단일 결합, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-C(O)-$, 또는 C_{1-18} 유기 가교기이다. C_{1-18} 유기 가교기는 사이클릭 또는 비사이클릭, 방향족 또는 비방향족일 수 있으며, 헤테로원자, 예를 들면, 할로겐, 산소, 질소, 황, 규소, 또는 인을 더 포함할 수 있다. C_{1-18} 유기 가교기는 이들에 연결된 C_6 아릴렌기들이 각각 C_{1-18} 유기 가교기의 공통 알킬리덴 탄소 또는 상이한 탄소에 연결되도록 배치될 수 있다. 일부 구현예에서 t 는 0이고 X^b 는 수소 또는 C_{4-12} 알킬기이거나 t 는 1이고 X^b 는 단일 결합 또는 C_{1-9} 알킬렌기이다.

[0104]

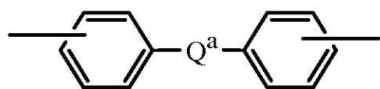
일 구현예에서 Z^2 는 하기 화학식의 기 및 이들의 조합이다.



[0105]

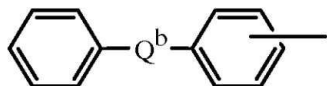
[0106]

일부 구현예에서, Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 1개 내지 6개의 C_{1-8} 알킬기로 선택적으로 치환된 C_{12-24} 폴리사이클릭 하이드로카르빌 모이어티이다. 일부 구현예에서, M^1 및 M^2 는 각각 나트륨이다. 예를 들면, 일부 구현예에서, Z^1 은 하기 화학식을 갖는 2가 기일 수 있고:



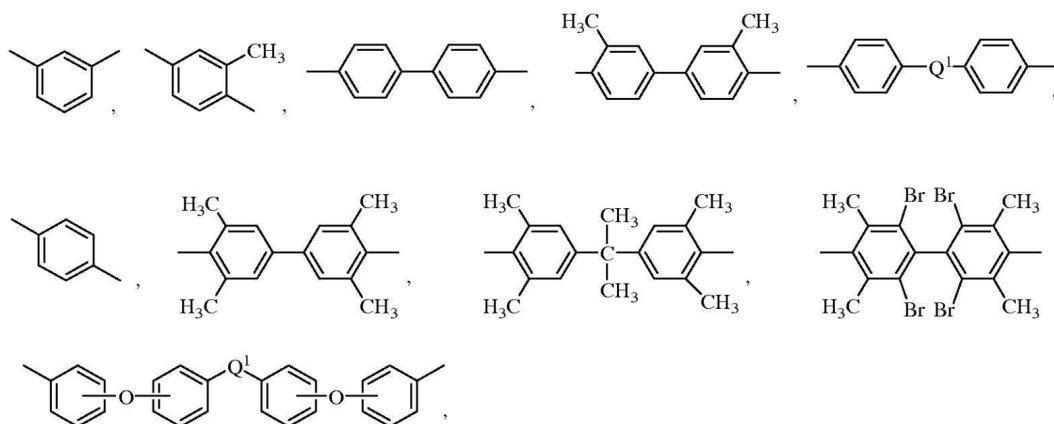
[0107]

[0108] Z^2 는 하기 화학식을 갖는 1가 기일 수 있다:



[0109]

[0110] 식 중 Q^a 및 Q^b 는 각각 독립적으로 단일 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$, $-(C_6H_{10})_z-$ 및 이들의 할로젠화 유도체로부터 선택되고, 여기서 y 는 1 내지 5의 정수이고, z 는 1 내지 4의 정수이며; R은 하기 화학식을 갖는 2가 기 및 이들의 조합이고;



[0111]

[0112] 여기서 Q^1 은 단일 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$, 이들의 할로젠화 유도체 및 $-(C_6H_{10})_z-$ 로부터 선택되고, 여기서 y 는 1 내지 5의 정수이고, z 는 1 내지 4의 정수이다.

[0113] 비스(할로프탈이미드)(9)와 알칼리 금속염(10) 및 (12)의 조합의 반응에 의한 중합은 사용되는 반응 조건, 특히, 온도 하에서 실질적으로 안정한 상전이 촉매의 존재 또는 부존재하에서 수행될 수 있다. 중합을 위한 예시적인 상전이 촉매는 헥사알킬구아니디늄 및 α, ω -비스(펜타알킬구아니디늄)알칸 염을 포함한다. 이러한 염의 유형들은 둘 다 본 명세서에서 "구아니디늄 염"으로 지칭될 수 있다.

[0114] 중합은 상대적으로 비극성 용매로서, 바람직하게는 100°C 초과, 구체적으로는, 150°C 초과와 비등점을 갖는 비극성 용매, 예를 들면, o -디클로로벤젠, 디클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로벤젠, 디페닐 술폰, 모노알콕시벤젠, 예를 들면, 아니솔, 베라트룰, 디페닐에테르, 또는 페넨톨의 존재하에서 일반적으로 수행된다. 오르쏘-디클로로벤젠 및 아니솔이 특히 언급될 수 있다. 대안적으로, 극성 비양성자성 용매가 사용될 수 있고, 상기 극성 비양성자성 용매의 예시적인 예는 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 N-메틸피롤리디논(NMP)을 포함한다.

[0115] 중합은 110°C 이상, 구체적으로 150°C 내지 275°C , 더욱 구체적으로 175°C 내지 225°C 의 온도에서 수행될 수 있다. 110°C 미만의 온도에서는, 경제적인 운전의 관점에서 반응 속도가 너무 느릴 수 있다. 대기압 또는 초대기압은, 예를 들면, 5 기압까지 사용되어 증발에 의한 용매의 손실을 유발하지 않고 고온의 사용을 용이하게 할 수 있다.

[0116] 일 구현예에서, 알칼리 금속염(10) 및 (12)의 조합이 유기 용매에 첨가되고, 물은 예를 들면, 이의 공비 혼합물(azeotrope)로서 상기 혼합물로부터 제거된다. 이후, 비스(할로프탈이미드)(9)가 첨가되고 물이 예를 들면, 공비 혼합물로서 상기 혼합물로부터 제거되고, 이어서, 촉매가 유기 용매 중의 예비조건된 용액에 첨가된다. 상기 시스템으로부터의 물 제거는 하나 이상의 반응기에 연결된 증류 컬럼과 같은 당해 기술 분야에 공지된 수단을 사용하여 배치(batch), 반연속(semi-continuous) 또는 연속 공정으로 달성될 수 있다. 일 구현예에서, 반응기로부터 증류되는 물과 비극성 유기 액체의 혼합물은 증류 컬럼으로 이송되며, 여기서 물은 오버헤드

본 발명자들은 알칼리 금속염(12)의 상술한 양의 사용이 탁월한 특성의 조합, 특히 고분자량, 우수한 충격 강도 및 탁월한 용융 흐름을 갖는 폴리에테리미드를 제공한다는 것을 발견하였다.

또한 상기 폴리에테르이미드는 6.7 킬로그램(kg) 중량을 사용하여, 337℃에서 ASTM(American Society for Testing Materials) D1238에 따라 측정된, 용융 흐름 지수가 10분당 22 g(g/10분) 초과이다. 예를 들면 용융 흐름 지수는 337℃/6.6kg에서 ASTM D1238에 따라 측정하는 경우, 22 내지 60 g/10분일 수 있다. 다른 구현예에서, 본 발명의 폴리에테르이미드는 6.7 킬로그램(kg) 중량을 사용하여, 337℃에서 ASTM D1238에 따라 측정하는 경우, 용융 흐름 지수가 22 g/10분 초과 내지 1500 g/10분, 1400 g/10분, 1300 g/10분, 1200 g/10분, 1100 g/10분, 1000 g/10분, 900 g/10분, 800 g/10분, 700 g/10분, 600 g/10분, 500 g/10분, 400 g/10분, 300 g/10분, 200 g/10분, 100 g/10분, 또는 50 g/10분이다.

또한, 상기 폴리에테르이미드는 우수한 충격 강도, 특히 23℃에서 ASTM D4812에 따라 측정하는 경우, 25 ft-lbs/in 미만의 비노치 아이조드 충격 강도를 갖는다. 다른 구현예에서, 폴리에테르이미드는 23℃에서 ASTM D4812에 따라 측정하는 경우, 비노치 아이조드 충격 강도가 0 ft-lbs/in 초과 내지 25 ft-lbs/in 미만, 24 ft-lbs/in 이하, 23 ft-lbs/in 이하, 22 ft-lbs/in 이하, 21 ft-lbs/in 이하, 20 ft-lbs/in 이하, 19 ft-lbs/in 이하, 18 ft-lbs/in 이하, 17 ft-lbs/in 이하, 16 ft-lbs/in 이하, 15 ft-lbs/in 이하, 14 ft-lbs/in 이하, 13 ft-lbs/in 이하, 12 ft-lbs/in 이하, 11 ft-lbs/in 이하, 10 ft-lbs/in 이하, 9 ft-lbs/in 이하, 8 ft-lbs/in 이하, 7 ft-lbs/in 이하, 또는 6 ft-lbs/in 이하이다. 다른 구현예에서, 폴리에테르이미드는 23℃에서 ASTM D4812에 따라 측정하는 경우, 비노치 아이조드 충격 강도가 5 ft-lbs/in 초과 내지 25 ft-lbs/in 미만, 24 ft-lbs/in 이하, 23 ft-lbs/in 이하, 22 ft-lbs/in 이하, 21 ft-lbs/in 이하, 20 ft-lbs/in 이하, 19 ft-lbs/in 이하, 18 ft-lbs/in 이하, 17 ft-lbs/in 이하, 16 ft-lbs/in 이하, 15 ft-lbs/in 이하, 14 ft-lbs/in 이하, 13 ft-lbs/in 이하, 12 ft-lbs/in 이하, 11 ft-lbs/in 이하, 10 ft-lbs/in 이하, 9 ft-lbs/in 이하, 8 ft-lbs/in 이하, 7 ft-lbs/in 이하, 또는 6 ft-lbs/in 이하이다.

또한 상기 폴리에테리미드는 ASTM 시험 D3418에 따라 시차 주사 열량측정법(differential scanning calorimetry, DSC)을 사용하여 측정하는 경우, 유리 전이 온도가 180℃ 초과, 구체적으로 200℃ 내지 500℃일 수 있다. 일부 구현예에서, 특히 폴리에테리미드는 유리 전이 온도가 240 내지 350℃이다.

추가로 예상치 못한 특징으로, 상기 폴리에테르이미드는 잔류물, 특히 잔류 비스(할로프탈이미드) 및 잔류 비스(프탈이미드)의 감소된 수준을 갖는다. 이러한 잔류물의 존재는 폴리에테르이미드의 Tg를 감소시킬 수 있고, 충격 강도를 감소시킬 수 있고, 흐름성을 감소시킬 수 있고 또는 폴리에테르이미드의 기타 특성, 예를 들면 무색도(colorlessness)에 부정적인 영향을 줄 수 있고 또는 상기 폴리에테르이미드로부터 제조된 물품의 광택도를 감소시킬 수 있다.

따라서, 상기 폴리에테리미드는 잔류 비스(할로프탈이미드) 및 잔류 비스(프탈이미드)의 총 함량이 상기 폴리에테리미드의 총 중량을 기준으로, 0.05 중량% 미만, 0.04 중량% 미만, 0.03 중량% 미만, 0.02 중량% 미만

또는 0.01 중량% 미만일 수 있다.

[0125] 추가로 또는 대안적으로, 상기 폴리에테르이미드는 잔류 비스(할로프탈이미드)의 총 함량이 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, 100만 중량부당 600 중량부 (ppm) 미만, 500 ppm 미만, 400 ppm 미만, 또는 300 ppm 미만일 수 있다.

[0126] 추가로 또는 대안적으로, 상기 폴리에테르이미드는 염화물의 함량이 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 3000 ppm 미만, 2500 ppm 미만, 2000 ppm 미만, 또는 1000 ppm 미만일 수 있다.

[0127] 추가로 또는 대안적으로, 상기 폴리에테르이미드는 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, 모노하이드록시 방향족 화합물 치환체(즉, 모노하이드록시 방향족 화합물의 잔기) 0.5 내지 4 중량%를 가질 수 있다. 상기 치환체는 상기 폴리에테르이미드의 말단기를 형성한다.

[0128] 추가의 이점으로, 상기 폴리에테르이미드는 성형시 낮은 플레이트 아웃을 갖고, 이는 상기 폴리에테르이미드로부터 제조된 물품의 더 효율적인 제조 및 개선을 낳는다. 이론에 구속되지 않고, 더 높은 수준의 잔류물은 성형시 "플레이트 아웃"이라 불리는 바람직하지 않은 현상을 초래한다. 플레이트 아웃에서, 저분자량 화합물은 폴리에테르이미드의 외부로 이동하여, 성형시 주형(mold) 표면 위에 퇴적된다. 이러한 퇴적물은 주형으로부터 세척되어야 하므로, 제조 공정을 방해한다. 또한, 퇴적물은 성형품의 표면 외관을 훼손한다. 플레이트 아웃은 매끄럽고, 광택이 있는 표면이 바람직한 경우, 예를 들면 표면이 매끄러운 거울 마감(mirror finish)을 형성하기 위해 금속화될 예정인 경우, 특히 바람직하지 않다.

[0129] 따라서, 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 치수가 $5 \times 6 \times 0.16$ 인치($12.7 \times 15.2 \times 0.4$ cm)인 100 ° F(37.8 ° C) 주형으로부터 200회 쇼트(shot)를 사용하여 측정하는 경우, 플레이트 아웃 중량이 1.1 mg 미만이다. 대안적으로, 또는 추가로 상기 폴리에테르이미드는 치수가 직경 4인치(101.6 mm) 및 두께 0.125 인치(3.175 mm)인 350 ° F(177 ° C) 다이나텡(Dynatup)으로부터 200회 쇼트를 사용하여 측정하는 경우, 플레이트 아웃 중량이 1.1 mg 미만이다.

[0130] 상기 폴리에테르이미드는 배합되어 물품의 제조를 위한 매우 다양한 폴리에테르이미드 조성물을 제공할 수 있다. 상기 폴리에테르이미드 조성물은 강화 충전제, 입자상 충전제, 나노 충전제 또는 이들의 조합을 포함하는, 충전제를 선택적으로 더 포함할 수 있다. 상기 충전제는 강화 충전제, 예를 들면 편평한 판상 및/또는 섬유상 충전제일 수 있다. 전형적으로, 편평한 판상 충전제는 두께의 10배 이상인 길이 및 폭을 갖고, 여기서, 상기 두께는 1 내지 1000 μm 이다. 이러한 유형의 예시적인 강화 충전제는 유리 박편, 운모(mica), 박편 형태 탄화규소, 알루미늄 디보라이드, 알루미늄 박편 및 강철 박편; 표면 처리 규회석을 포함하는 규회석; 초크(chalk), 석회석, 대리석 및 합성 침전 탄산칼슘을 포함하는 일반적으로 미분 입자상의 형태인 탄산칼슘; 섬유상, 모듈상, 침상(needle shaped) 및 판상(lamellar) 활석; 하드 카울린, 소프트 카울린, 소성된 카울린, 및 중합체 매트릭스 수지와와 상용성을 촉진하기 위하여 당해 기술 분야에서 공지된 다양한 코팅을 포함하는 카울린을 포함하는 카울린; 운모; 및 장석(feldspar)을 포함한다.

[0131] 또한, 예시적인 강화 충전제는 섬유상 충전제, 예를 들면, 무기 단섬유, 천연 미네랄 섬유상 충전제, 단결정 섬유, 유리 섬유, 세라믹 섬유, 및 유기 강화 섬유상 충전제를 포함한다. 무기 단섬유는 보로실리케이트 유리; 탄소 섬유; 및 알루미늄 실리케이트, 알루미늄 산화물, 마그네슘 산화물, 및 황산칼슘 반수화물(hemidryate) 중의 하나 이상을 포함하는 혼합물로부터 유도된 것들을 포함한다. 단결정 섬유 또는 "위스커(whiskers)"는 탄화규소, 알루미늄, 탄화붕소, 철, 니켈, 및 구리 단결정 섬유를 포함한다. 또한, 유리 섬유, 예를 들면, E, ECR, S 및 NE 유리 및 석영 등을 포함하는 유리 섬유가 사용될 수 있다.

[0132] 이러한 강화 충전제는 노노필라멘트 또는 멀티필라멘트 섬유의 형태로 제공될 수 있으며, 단독으로 또는 다른 종류의 섬유와 조합으로, 예를 들면, 공직조(co-weaving) 또는 속/겉(sheath), 사이드-바이-사이드(side-by-side), 오렌지 타입 또는 매트릭스 및 피브릴 구조(fibril construction)를 통해, 또는 섬유 제조의 기술분야의 통상의 기술자에게 알려진 다른 방법을 통해 사용될 수 있다. 전형적인 공직조 구조는 유리 섬유-탄소 섬유, 탄소 섬유-방향족 폴리에테르이미드(아라미드) 섬유, 및 방향족 폴리에테르이미드 섬유-유리 섬유를 포함한다. 섬유상 충전제는 예를 들면, 조방사(rovings), 직조 섬유 강화체, 예를 들면, 0 내지 90도 직물, 부직조 섬유상 강화체, 예를 들면, 연속 스트랜드 매트(continuous strand mat), 절단 스트랜드 매트, 티슈, 종이 및 펄프, 및 3차원 직조 강화체, 예비 성형체(preform) 및 브레이드(braid)의 형태로 공급될 수 있다.

[0133] 상기 강화 섬유는 5 내지 25 μm , 구체적으로 9 내지 15 μm 의 직경을 가질 수 있다. 성형 조성물의 제조에서, 강화 섬유, 예를 들면, 3 mm 내지 15 mm 길이의 절단 스트랜드의 형태인 섬유유리를 사용하는 것이 편리하다.

반면에, 이러한 조성물로부터 성형된 물품에서, 전형적으로 더 짧은 길이를 보게 되는데 이는 컴파운딩 동안 상당한 단편화가 일어날 수 있기 때문이다. 편평한 판상 충전제와 강성 섬유상 충전제의 조합이 사용되어, 예를 들면, 성형품의 워플(warp)을 감소시킬 수 있다.

[0134] 일부 응용 분야에서, 상기 충전제의 표면을 화학적 커플링제로 처리하여 상기 조성물 내의 열가소성 수지에 대한 접착성을 향상시키는 것이 바람직할 수 있다. 유용한 커플링제의 예는 알콕시 실란 및 알콕시 지르코네이트이다. 아미노, 에폭시, 아미드, 또는 티오 관능성 알콕시 실란이 특히 유용하다. 상기 조성물을 성형품으로 형성하는데 필요한 높은 용융 온도에서 처리시 기포나 가스의 발생을 야기할 수 있는 코팅의 분해를 방지하기 위하여 높은 열 안정성을 갖는 섬유 코팅이 바람직하다.

[0135] 상기 폴리에테르이미드 조성물에서 사용되는 강화 충전제의 양은 폭넓게 변화할 수 있으며, 원하는 물성 및 난연성을 제공하는데 유효한 양이다. 일부 예에서, 상기 강화 충전제는, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 10 초과 내지 60 중량%, 더욱 구체적으로, 15 내지 40 중량%, 및 더욱 구체적으로 20 내지 35 중량%의 양으로 존재한다. 일 구현예에서 강화 충전제는 존재하지 않거나 실질적으로 존재하지 않는다.

[0136] 상기 폴리에테르이미드 조성물은 선택적으로 다른 종류의 입자상 충전제 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 예시적인 입자상 충전제는 실리카, 예를 들면, 용융 실리카 및 결정성 실리카; 보론-니트라이드 및 보론-실리케이트; 알루미늄, 및 마그네슘 산화물(또는 마그네시아); 실리케이트 스피어; 연도분진(flue dust); 세노스피어(cenosphere); 알루미늄실리케이트(armosphere); 천연 규사; 석영; 규암; 펄라이트; 트리폴리(tripoli); 규조토; 합성 실리카; 및 이들의 조합을 포함한다. 상술한 모든 충전제는 폴리머 매트릭스 수지와 접착성 및 분산성을 향상시키기 위하여 실란으로 표면 처리될 수 있다. 추가적인 입자상 충전제가 존재하는 경우, 상기 폴리에테르이미드 조성물 내의 추가적인 입자상 충전제의 양은 폭넓게 변할 수 있으며, 원하는 물성 및 난연성을 제공하는데 유효한 양이다. 일부 예에서, 상기 입자상 충전제는 각각 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 1 내지 80 중량%, 구체적으로 5 내지 30 중량%, 더욱 구체적으로 5 내지 20 중량%의 양으로 존재한다. 대안적으로, 일부 구현예에서, 본 발명의 조성물은 눈에 띄는 정도의 양의 충전제를 함유하지 않고 일부 구현예에서, 검출가능한 양의 충전제가 없다. 즉, 충전제는 상기 조성물에 실질적으로 부존재하거나 부존재한다. 따라서, 일부 예에서, 상기 입자상 충전제는 0 중량% 내지 각각 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 80 중량%, 75 중량%, 70 중량%, 65 중량%, 60 중량%, 55 중량%, 50 중량%, 45 중량%, 40 중량%, 35 중량%, 30 중량%, 25 중량%, 20 중량%, 15 중량%, 10 중량%, 5 중량%, 및 1 중량%에서 선택된 양 이하의 양으로 존재한다.

[0137] 나노 충전제는 다양한 목적으로 첨가될 수 있고, 평균 최장 치수(average longest dimension)가 0.5 내지 100 nm인 것을 특징으로 한다. 나노 충전제는 강화 또는 입자상 충전제를 위한 상술한 재료 중 어느 하나로부터 유도될 수 있고, 예를 들면 상기 나노 충전제는 베마이트 알루미늄(합성), 탄산칼슘, 세라믹, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 셀룰로오스, 활성 점토, 천연 점토(채굴, 정제 및 처리된 것), 합성 점토, 유기 점토, 천연 섬유, 금, 흑연, 카울린, 수산화 마그네슘, 운모, 몬모릴로나이트 점토, 폴리오가노실세스퀴옥산(POSS), 실리카, 은, 탈크, 유기 티타네이트, 티타니아, 규회석, 산화 아연, 유기 지르코네이트 및 지르코니아를 포함한다. 전술한 것들의 조합이 사용될 수 있다. 일부 예에서, 나노 충전제는 각각 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 50 중량%, 구체적으로 1 내지 30 중량%, 더 구체적으로 1 내지 20 중량%의 양으로 존재한다. 대안적으로, 일부 구현예에서, 본 발명의 조성물은 눈에 띄는 정도의 양의 나노 충전제를 함유하지 않고 일부 구현예에서, 검출가능한 양의 나노 충전제가 없다. 즉, 충전제는 상기 조성물에 실질적으로 부존재하거나 부존재한다. 따라서, 일부 예에서, 나노 충전제는 0 중량% 내지 각각 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 50 중량%, 45 중량%, 40 중량%, 35 중량%, 30 중량%, 25 중량%, 20 중량%, 15 중량%, 10 중량%, 5 중량% 또는 1 중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0138] 상기 폴리에테르이미드 조성물은 이러한 유형의 중합체 조성물에 보통 혼입되는 다양한 첨가제를 포함할 수 있고, 단, 상기 첨가제는 상기 조성물의 원하는 특성에 상당히 부정적인 영향을 주지 않도록 선택된다. 예시적인 첨가제는 촉매, 충격 개질제, 충전제, 산화방지제, 열 안정화제, 광 안정화제, 자외광(UV) 흡수 첨가제, 소광제(quencher), 가소제, 윤활제, 주형 이형제, 대전 방지제, 시각 효과 첨가제, 예를 들면, 염료, 안료, 및 광 효과 첨가제, 난연제, 적하방지제, 방사선 안정화제를 포함한다. 첨가제들의 조합, 예를 들면 열 안정화제, 주형 이형제 및 선택적으로 자외광 안정화제의 조합이 사용될 수 있다. 일반적으로, 상기 첨가제는 유효한 것으로 일반적으로 알려진 양으로 사용된다. 전술한 첨가제(충전제는 모두 제외)는 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 일반적으로 0.005 내지 20 중량%, 구체적으로 0.01 내지 10 중량%의 양으로 존재한다. 대안적으로, 일부 구현예에서, 본 발명의 조성물은 눈에 띄는 정도의 양의 첨가제를 함유하지 않고 일부 구현예에서, 검출가능한 양의 첨가제가 없다. 즉, 첨가제는 상기 조성물에 실질적으로 부존재하거나 부존재한다. 따라서, 일부 예

에서, 전술한 첨가제(충전제는 모두 제외)는 0 중량% 내지 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 20 중량%, 19 중량%, 18 중량%, 17 중량%, 16 중량%, 15 중량%, 14 중량%, 13 중량%, 12 중량%, 11 중량%, 10 중량%, 9 중량%, 8 중량%, 7 중량%, 6 중량%, 5 중량%, 4 중량%, 3 중량%, 2 중량%, 1 중량%, 및 0.0001 중량%로부터 선택된 양 이하의 양으로 존재할 수 있다. 다른 구현예에서, 열 안정화제, 주형 이형제 및 선택적으로 자외광 안정화제 이외에 눈에 떨 정도의 양의 임의의 첨가제는 상기 조성물에 존재하지 않는다. 또 다른 구현예에서, 열 안정화제, 주형 이형제 및 선택적으로 자외광 안정화제 이외에 검출가능한 양의 임의의 첨가제는 상기 조성물에 존재하지 않는다.

[0139]

적절한 산화방지제는 예를 들면, 포스파이트, 포스포나이트, 및 입체장애 페놀 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 트리알킬 포스파이트 및 아릴 포스포네이트를 포함하는 인 함유 안정화제는 유용한 첨가제이다. 또한, 이관능성 인 함유 화합물이 사용될 수 있다. 바람직한 안정화제는 300 이상인 분자량을 가질 수 있다. 몇몇 예시적인 화합물은 Ciba Chemical Co.로부터 IRGAPHOS 168로 입수가 가능한 트리스-디-tert-부틸페닐 포스파이트, 및 Dover Chemical Co.로부터 DOVERPHOS S-9228로 상업적으로 입수 가능한 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트이다.

[0140]

포스파이트 및 포스포나이트의 예는 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)-펜타에리트리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스(tert-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리-포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸-페닐)4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐) 메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트, 2,2',2"-니트릴로[트리에틸 트리스(3,3',5,5'-테트라-tert-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트], 2-에틸헥실(3,3',5,5'-테트라-tert-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트 및 5-부틸-5-에틸-2-(2,4,6-트리-tert-부틸페녹시)-1,3,2-디옥사포스포란을 포함한다.

[0141]

1종 이상의 유기인(organophosphorous) 화합물을 포함하는 조합이 고려된다. 조합하여 사용하는 경우, 상기 유기인 화합물은 동일한 유형 또는 상이한 유형의 것일 수 있다. 예를 들면, 조합은 2종의 포스파이트를 포함할 수 있거나, 조합은 포스파이트 및 포스포나이트를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 300 이상의 분자량을 갖는 인 함유 안정화제가 유용하다. 인 함유 안정화제, 예를 들면, 아릴 포스파이트는 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.005 내지 3 중량%, 구체적으로 0.01 내지 1.0 중량%의 함량으로 상기 조성물 내에 존재할 수 있다.

[0142]

또한, 산화방지제로서 입체장애 페놀, 예를 들면, 알킬화 모노페놀, 및 알킬화 비스페놀 또는 폴리페놀이 사용될 수 있다. 예시적인 알킬화 모노페놀은 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀; 2-tert-부틸-4,6-디메틸페놀; 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀; 2,6-디-tert-부틸-4-n-부틸페놀; 2,6-디-tert-부틸-4-이소부틸페놀; 2,6-디사이클로헥실-4-메틸페놀; 2-(알파-메틸사이클로헥실)-4,6-디메틸페놀; 2,6-디옥타데실-4-메틸페놀; 2,4,6-트리스사이클로헥실페놀; 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시메틸페놀; 측쇄에서 선형 또는 분지형인 노닐 페놀, 예를 들면, 2,6-디-노닐-4-메틸페놀; 2,4-디메틸-6-(1'-메틸운데스-1'-일)페놀; 2,4-디메틸-6-(1'-메틸헥타데스-1'-일)페놀; 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데스-1'-일)페놀 및 이들의 혼합물을 포함한다. 예시적인 알킬리덴 비스페놀은 2,2'-메틸렌 비스(6-tert-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-tert-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(알파-메틸사이클로헥실)-페놀], 2,2'-메틸렌 비스(4-메틸-6-사이클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-tert-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(6-tert-부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-(알파-메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(알파,알파-디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스-(2,6-디-tert-부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-tert-부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-tert-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-tert-부틸-5-메틸-2-하이드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-tert-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-tert-부틸-4-하이드록시-2-메틸-페닐)-3-n-도데실머캅도부탄, 에틸렌 글리콜 비스[3,3-비스(3'-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)부티레이트], 비스(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸-페닐)디사이클로헥타디엔, 비스[2-(3'-tert-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸벤질)-6-tert-부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트, 1,1-비스-(3,5-디메틸-2-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(5-tert-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐-4-n-도데실머캅도부탄, 1,1,5,5-테트라-(5-tert-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)펜탄 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0143]

상기 입체장애 페놀 화합물은 300 g/mol 이상의 분자량을 가질 수 있다. 상기 높은 분자량은 높은 가공 온도,

예를 들면, 300℃ 이상의 중합체 용융액에서 입체장애 페놀 모이머티를 유지하는 것을 도울 수 있다. 입체장애 페놀 안정화제는 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 보통 0.005 내지 2 중량%, 구체적으로 0.01 내지 1.0 중량%의 양으로 상기 조성물 내에 존재한다.

[0144]

주형 이형제의 예는 지방족과 방향족 카르복시산 및 이들의 알킬 에스테르 둘 다를 포함하며, 예를 들면, 스테아르산, 베헨산, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 글리세린 트리스테아레이트, 및 에틸렌 글리콜 디스테아레이트를 포함한다. 또한, 폴리올레핀, 예를 들면, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌과 유사한 폴리올레핀 호모 중합체 및 공중합체가 주형 이형제로서 사용될 수 있다. 주형 이형제는 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 0.05 내지 10 중량%, 구체적으로 0.1 내지 5 중량%의 함량으로 상기 조성물 내에 존재한다. 바람직한 주형 이형제는 용융 가공시 용융된 중합체 혼합물로부터 상기 이형제의 손실을 방지하기 위하여 높은 분자량, 전형적으로 300 초과 분자량을 갖는다.

[0145]

특히, 선택적 폴리올레핀이 첨가되어 상기 조성물의 내화학성 특성 및 주형 이형 특성을 개질할 수 있다. 호모 중합체, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐이 개별적으로 또는 조합되어 사용될 수 있다. 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 또는 분지형 폴리에틸렌으로서 첨가될 수 있다. 또한, 폴리올레핀은 말레산, 또는 시트르산 또는 이들의 무수물과 같은 탄산 라디칼 함유 화합물, 아크릴산 에스테르 등과 같은 아크릴산 라디칼 및 상술한 것들 중 1종 이상을 포함하는 조합과 공중합체 형태로 사용될 수 있다. 폴리올레핀이 존재하는 경우, 상기 폴리올레핀, 특히, HDPET는 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 0 초과 내지 10 중량%, 구체적으로 0.1 내지 8 중량%, 더 구체적으로 0.5 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.

[0146]

일부 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드 조성물은 하나 이상의 추가적인 중합체를 더 포함할 수 있다. 이러한 추가적인 중합체의 예는 PPSU(폴리페닐렌 술폰), 폴리에테르이미드, PSU(폴리술폰), PPET(폴리페닐렌 에테르), PFA(퍼플루오로알콕시 알칸), MFA(TFE 테트라플루오로에틸렌과 PFVE 퍼플루오르화 비닐 에테르의 공중합체), FEP(플루오르화 에틸렌 프로필렌 중합체), PPS(폴리(페닐렌 설파이드)), PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌), PA(폴리아미드), PBI(폴리벤즈이미디졸) 및 PAI(폴리(아미드-이미드)), 폴리(에테르 술폰), 폴리(아릴 술폰), 폴리페닐렌, 폴리벤조사졸, 폴리벤즈티아졸 및 이들의 블렌드 및 공중합체를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 중합체가 존재하는 경우, 상기 중합체는 모두 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 0 초과 내지 20 중량%, 구체적으로 0.1 내지 15 중량%, 더욱 구체적으로 0.5 내지 10 중량%의 양으로 사용된다. 일 구현예에서, 상술한 폴리에테르이미드 외에 다른 중합체는 상기 조성물에 존재하지 않는다.

[0147]

또한, 착색제, 예를 들면, 안료 및/또는 염료 첨가제가 선택적으로 존재할 수 있다. 유용한 안료는, 예를 들면, 무기 안료, 예를 들면, 금속 산화물 및 혼합 금속 산화물, 예를 들면, 산화아연, 이산화티타늄, 산화철 등; 황화물, 예를 들면, 황화아연 등; 알루미늄에이트; 소듐 술폰-실리케이트 설페이트, 크로메이트 등; 카본 블랙; 징크 페라이트; 울트라마린 블루; 유기 안료, 예를 들면, 아조 화합물, 디아조 화합물, 퀴나크리돈, 페릴렌, 나프탈렌 테트라카르복시산, 플라반트론(flavantrone), 이소인돌리논, 테트라클로로이소인돌리논, 안트라퀴논, 엔트론, 디옥사진, 프탈로시아닌, 및 아조 레이크(azo lake); 피그먼트 레드 101, 피그먼트 레드 122, 피그먼트 레드 149, 피그먼트 레드 177, 피그먼트 레드 179, 피그먼트 레드 202, 피그먼트 바이올렛 29, 피그먼트 블루 15, 피그먼트 블루 60, 피그먼트 그린 7, 피그먼트 옐로우 119, 피그먼트 옐로우 147, 피그먼트 옐로우 150, 및 피그먼트 브라운 24; 또는 상술한 안료 중 1종 이상을 포함하는 조합을 포함할 수 있다. 안료는 일반적으로 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 0 내지 10 중량%, 구체적으로 0 내지 5 중량%의 양으로 사용된다. 일부 예에서, 개선된 충격이 바람직한 경우, 안료, 예를 들면, 이산화티타늄은 5 미크론 미만의 평균 입자 크기를 가질 것이다.

[0148]

또한, 상기 조성물은 플루오로중합체를 상기 수지 조성물에 적하 방지 또는 기타 유익한 성질을 제공하는데 유효한 양으로 선택적으로 포함할 수 있다. 일 예에서, 상기 플루오로중합체는 상기 조성물의 0.01 내지 5.0 중량%의 양으로 존재한다. 적절한 플루오로중합체의 예 및 이러한 플루오로중합체의 제조 방법은 예를 들면, 미국 특허 제3,671,487호, 제3,723,373호, 및 제3,383,092호에 기재되어 있다. 적절한 플루오로중합체는 1종 이상의 플루오르화 알파-올레핀 단량체, 예를 들면, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CHF}=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 및 $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 및 플루오로 프로필렌, 예를 들면, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 호모 중합체 및 공중합체를 포함한다.

[0149]

또한, 2종 이상의 플루오르화 알파-올레핀 단량체로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 공중합체, 예를 들면, 폴리(테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로에틸렌), 및 1종 이상의 플루오르화 단량체 및 상기 플루오르화 단량체와 공중합될 수 있는 1종 이상의 비플루오르화 모노에틸렌성 불포화 단량체로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 공

중합체, 예를 들면, 폴리(테트라플루오로에틸렌-에틸렌-프로필렌) 공중합체가 사용될 수 있다. 적절한 비플루오르화 모노에틸렌성 불포화 단량체는, 예를 들면, 알파-올레핀 단량체, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 아크릴레이트 단량체, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 등을 포함하고, 폴리(테트라플루오로에틸렌) 호모 중합체(PTFE)가 바람직하다.

[0150] 상기 플루오로중합체는 중합체, 예를 들면, 방향족 폴리카보네이트 또는 폴리이미드 중합체와 몇몇 방식으로 예비블렌딩될 수 있다. 예를 들면, 플루오로중합체의 수분산액 및 폴리카보네이트 중합체는, 예를 들면, 미국 특허 제5,521,230호에 개시된 바와 같이, 증기 침전(steam precipitated)되어 열가소성 수지 조성물에 적하 방지 첨가제로서 사용하기 위한 플루오로중합체 농축액을 형성할 수 있다. 대안적으로, 상기 플루오로중합체는 캡슐화될 수 있다.

[0151] 일부 예에서, 브롬 및 염소가 본질적으로 없는 폴리이미드 조성물을 갖는 것이 바람직하다. 브롬 및 염소가 "본질적으로 없다"는 것은 상기 조성물이, 상기 조성물의 중량을 기준으로, 3 중량% 미만의 브롬 및 염소를 가지며, 다른 구현예에서, 1 중량% 미만의 브롬 및 염소를 가지는 것을 의미한다. 다른 구현예에서, 상기 조성물은 할로젠이 없다. "할로젠이 없다"는 것은 총 조성물의 백만 중량부 당 1000 중량부 (ppm) 이하의 할로젠 함량(불소, 브롬, 염소 및 요오드)을 갖는 것으로 정의된다. 상기 할로젠의 함량은 통상의 화학 분석법, 예를 들면, 원자 흡광법으로 측정될 수 있다.

[0152] 상기 폴리에테르이미드 조성물은 균질한(intimate) 블렌드의 형성을 위한 조건하에서 상기 성분들을 블렌딩함으로써 제조될 수 있다. 이러한 조건은 상기 성분들에 전단을 가할 수 있는 일축 또는 이축 압출기, 혼합 볼, 또는 유사한 혼합 장치에서 용융 혼합하는 공정을 종종 포함한다. 이축 압출기는 일축 압출기보다 강력한 혼합 능력 및 자기 와이핑(self-wiping) 능력으로 인해 종종 선호된다. 상기 조성물 내의 휘발성 불순물을 제거하기 위하여, 압출기 내의 하나 이상의 배기 포트(vent port)를 통해 블렌드에 진공을 가하는 것이 종종 유리하다. 용융 전 상기 PET 및 폴리이미드 중합체를 건조하는 것이 종종 유리하다. 임의의 미용용 성분이 없는 균질 중합체를 얻도록 충분한 용융을 하면서 과도한 중합체의 열화를 방지하기 위하여, 용융 처리는 종종 290℃ 내지 340℃에서 수행된다. 또한, 중합체 블렌드는 40 내지 100 μ m 캔들 필터 또는 스크린 필터를 사용하여 용융 여과되어 바람직하지 않은 흑점(black speck) 또는 다른 이질성(heterogeneous) 오염물을 제거할 수 있다.

[0153] 예시적인 일 공정에서, 상기 다양한 성분들이 압출 컴파운더에 투입되어 연속상 스트랜드를 생성하고, 이는 냉각되고 이후 펠릿으로 잘게 절단된다. 다른 방법에서, 상기 성분들은 건조 블렌딩으로 혼합되고, 이후 밀(mill)에서 유동화(fluxed) 및 분쇄되거나, 또는 압출 및 잘게 절단된다(chopped). 또한, 상기 조성물 및 임의의 선택적 성분들은 혼합되어, 예를 들면, 사출 또는 이송 성형 기법(transfer molding technique)에 의해 직접 성형될 수 있다. 바람직하게는, 모든 성분들로부터 가능한 한 많은 양의 물이 제거된다. 또한, 컴파운딩이 기계 내에서의 체류 시간이 짧고; 온도가 주의 깊게 제어되며; 마찰열이 이용되고; 상기 성분들 간의 균질 블렌드가 얻어지도록 수행된다.

[0154] 이후, 상기 폴리에테르이미드 조성물은 열가소성 조성물에 전형적으로 사용되는 임의의 장비, 예를 들면, 뉴버리(Newbury) 또는 반 돈(van Dorn)형 사출 성형기로 250℃ 내지 320℃의 통상적인 실린더 온도 및 55℃ 내지 120℃의 통상적인 주형 온도에서 성형될 수 있다.

[0155] 상기 폴리에테르이미드 조성물은 많은 방법, 예를 들면, 형상화(shaping), 발포, 압출 (프로파일 압출을 포함), 열성형, 방사, 또는 사출 성형을 포함하는 성형법, 압축 성형, 가스 보조 성형(gas assist molding), 구조 발포 성형(structural foam molding), 및 블로우 성형에 의해 물품으로 형성될 수 있다. 일 구현예에서, 물품을 형성하는 방법은 상기 폴리에테르이미드 조성물을 형상화, 압출, 블로우 성형, 또는 사출 성형하여 물품을 형성하는 단계를 포함한다. 또한, 폴리에테르이미드 조성물은 열가소성 공정, 예를 들면, 필름 및 시트 압출, 예를 들면, 용융 캐스팅, 중공 필름 압출(blown film extrusion) 및 캘린더링(calendering)을 사용하여 물품으로 형성될 수 있다. 복합 다층 필름 또는 시트를 형성하기 위해 공압출 및 라미네이션 공정이 사용될 수 있다. 섬유로 방사하는 경우, 상기 섬유는 직조되거나 교란되어 포, 예를 들면 직포(woven cloth) 또는 펠트를 제공할 수 있다.

[0156] 상기 폴리에테르이미드 조성물은 유용한 특성의 조합을 갖기 때문에, 이들은 많은 응용 분야에서 유용하다. 탁월한 용융 흐름은 두께가 1 내지 5 mm인 성형품을 제조하는 데 특히 유용하다. 따라서, 일부 구현예에서, 물품은 상기 폴리에테르이미드 조성물을 포함한다. 이러한 물품의 응용 분야의 예는 식품 서비스, 의료, 조명, 렌즈, 유리창(sight glass), 창(window), 인클로저, 안전 보호막(safety shield) 등을 포함한다. 고 용융 흐름은 상기 조성물이 복잡한 형상 및/또는 얇은 구역 및 긴 흐름 길이를 갖는 복잡한 부분으로 성형될 수 있도록

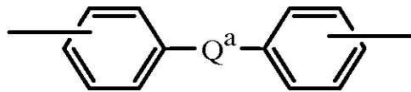
한다. 다른 물품의 예는, 이에 한정되지 않지만, 조리 기구, 의료 장비, 트레이, 판, 핸들, 헬멧, 사육조(animal cage), 전기 커넥터, 전기 장치용 인클로저, 엔진 부품, 자동차 엔진 부품, 조명 소켓 및 반사경, 전기 모터 부품, 배전 장치, 통신 장치, 컴퓨터 등을 포함하며, 스냅핏 커넥터로 성형된 장치를 포함한다. 또한, 상기 폴리에테르이미드 조성물은 필름 및 시트 및 라미네이트 시스템의 성분으로 제조될 수 있다. 상기 시트는 발포 시트, 종이 시트 또는 포 시트(fabric sheet)일 수 있다. 물품은 예를 들면, 유공 섬유(hollow fiber), 중공 관(hollow tube), 섬유, 시트, 필름 다층 시트, 다층 필름, 성형품, 압출 프로파일, 코팅된 부품, 발포체, 창, 하물 선반(luggage rack), 벽체 패널, 의자 부품, 조명 패널, 확산기(diffuser), 셰이드(shade), 파티션, 렌즈, 채광창, 조명 장치, 반사경, 배관(duckwork), 케이블 트레이, 도관, 파이프, 케이블 타이(cable ties), 와이어 코팅, 전기 커넥터, 공기 취급(air handling) 장치, 통풍기, 지붕창(louver), 쓰레기통(bin), 저장 용기, 문, 힌지, 핸들, 싱크, 미러 하우징, 미러, 변좌(toilet seat), 옷걸이, 코트 후크(coat hook), 선반(shelving), 사다리, 난간, 계단, 카트, 트레이, 조리기구, 급식 도구, 통신 장치 및 계기 패널을 포함한다.

[0157]

다른 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 중합체 시스템에서 첨가제로서 뿐만 아니라 강인화제(toughening agent)로서 사용될 수 있다. 이러한 추가적인 용도의 예는, 이에 한정되지 않지만, 에폭시, 바니시(varnish), 분말 코팅 및 복합체를 포함한다. 예를 들면, 바니시는 상기 폴리에테르이미드 조성물 및 용매, 예를 들면 무엇보다도 물, 테레핀유(turpentine), 화이트 스피릿, 미네랄 스피릿을 포함할 수 있다. 다른 바니시 성분, 예를 들면 건성 오일(예를 들면 아마인유(linseed oil), 동유(tong oil), 호두유), 레진(예를 들면 에폭시, 아크릴, 알키드 또는 폴리우레탄) 및 당해 기술 분야에서 알려진 첨가제가 존재할 수 있다. 분말 코팅을 형성하기 위한 분말 조성물은 상기 폴리에테르이미드 조성물 및 코팅 분말을 포함할 수 있고, 이들은 일반적으로 입자상 수지 바인더(예를 들면, 에폭시, 폴리우레탄, 실리콘, 실란 등) 및 기타 첨가제 예를 들면 경화제, 촉진제, 충전제 및 착색제를 포함한다.

[0158]

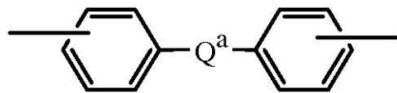
요약하면, 특정한 구현예에서, 폴리에테르이미드 조성물은 알칼리 금속염과 비스(할로프탈이미드)의 반응 조합물을 포함하는 폴리에테르이미드를 포함하고, (a) 상기 알칼리 금속염의 조합은 화학식 $M^1O-Z^1-OM^1$ 을 갖는 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염 및 화학식 M^2O-Z^2 을 갖는 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염을 포함하고, 식 중 M^1 및 M^2 는 각각 독립적으로 알칼리 금속, 바람직하게는 나트륨이고, Z^1 은 하기의 화학식을 갖는 2가기이고,



[0159]

[0160]

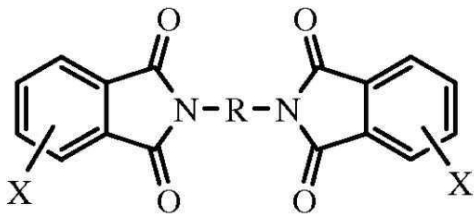
Z^2 는 하기의 화학식을 갖는 1가기이며,



[0161]

[0162]

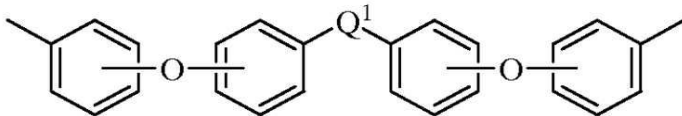
Q^a 및 Q^b 각각 독립적으로 단일 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$ 및 이들의 할로젠화 유도체로부터 선택되고, 여기서 y 는 1 내지 5 사이의 정수이며, 바람직하게는 Z^1 은 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리덴이고, R 은 m -페닐렌, p -페닐렌, 디아릴술폰, 및 이들의 조합으로부터 선택되고, 상기 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염은 상기 알칼리 금속염의 총 몰수를 기준으로, 5 몰% 이상의 양으로 포함되고; (b) 상기 비스(할로프탈이미드)는 하기 화학식을 갖고:



[0163]

[0164]

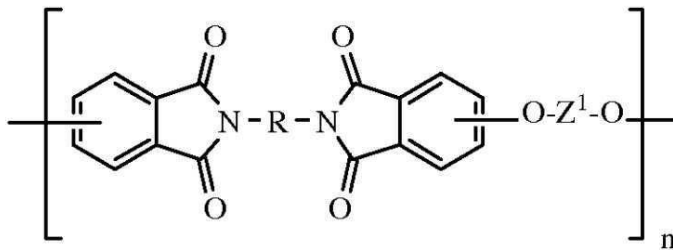
식 중 R은 1개 내지 6개의 방향족기를 갖는 방향족 하이드로카르빌 모이어티이고, 하기의 화학식을 가지며:



[0165]

[0166]

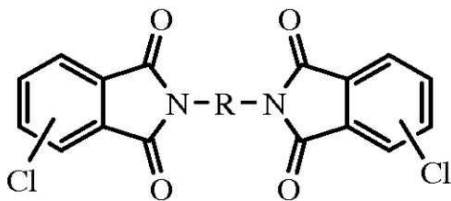
식 중 Q^1 은 직접 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$, 이들의 할로겐화 유도체 및 $-(C_6H_{10})_z-$ 로부터 선택되고, 여기서 y 는 1 내지 5의 정수이고, z 는 1 내지 4의 정수이며; 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 및 아이오도로부터 선택되고; 상기 폴리에테르이미드는 중량 평균 분자량이 43,000 달톤 미만이고, 하기 화학식의 구조 단위를 포함하고:



[0167]

[0168]

식 중 n 은 1을 초과하고, 각각의 R은 동일하거나 상이하며, 각각의 Z^1 은 동일하거나 상이하고, 상기 정의된 바와 같고; 상기 폴리에테르이미드는 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, 모노하이드록시 방향족 화합물 치환체 0.5 중량% 내지 4 중량%를 포함하며, 바람직하게는 상기 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염이 p-쿠밀 페놀의 나트륨 염이고; 선택적으로 또한, 잔류 비스(할로프탈이미드) 및 잔류 비스(프탈이미드)의 총 함량은 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, 0.05 중량% 미만이고, 잔류 비스(할로프탈이미드)의 총 함량은 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, 600 ppm 미만이며, 염화물의 함량은 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, 3000 ppm 미만이다. 예를 들어, 폴리에테르이미드 조성물은 알칼리 금속염의 조합과 비스(클로로프탈이미드)의 반응 조합물을 포함하는 폴리에테르이미드를 포함하며, (a) 상기 알칼리 금속염의 조합은 비스페놀 A의 알칼리 금속염 및 p-쿠밀 페놀의 알칼리 금속염을 포함하고, 여기서 상기 p-쿠밀 페놀의 상기 알칼리 금속염은 상기 알칼리 금속염들의 총 몰수를 기준으로, 5 몰% 이상의 양으로 포함되고; (b) 상기 비스(클로로프탈이미드)는 하기 화학식을 갖고:



[0169]

[0170]

식 중 R은 m-페닐렌, p-페닐렌, 디아릴술폰 및 이들의 조합으로부터 선택되고; 상기 폴리에테르이미드는 중량 평균 분자량이 43,000 달톤 미만이고 하기 화학식을 갖는 구조 단위를 포함하고:



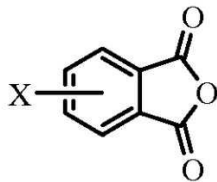
[0171]

[0172]

식 중 n 은 1을 초과하고, R은 상기 정의된 바와 같고, 상기 폴리에테르이미드 조성물 내의 잔류 비스(할로프탈이미드) 및 잔류 비스(프탈이미드)의 총 함량은 상기 폴리에테르이미드 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.05 중량% 미만이고, 잔류 비스(클로로프탈이미드)의 총 함량은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 600 ppm 미만이며, 염화물의 함량은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 3000 ppm 미만이다. 전술한 구현예들에서, 상기 조성물은 유리하계는 치수가 $5 \times 6 \times 0.16$ 인치($12.7 \times 15.2 \times 0.4$ cm)인 100° F(37.8°C) 주형으로부터 200회 쇼트를 사용하여 측정하는 경우, 1.1 mg 미만의 플레이트 아웃 중량; 치수가 직경 4인치(101.6 mm) 및 두께 0.125 인치(3.175 mm)인 350° F(177°C) 다이나팁으로부터 200회 쇼트를 사용하여 측정하는 경우, 1.1 mg 미만의 플레이트 아웃 중량;의 하나 이상을 갖는다. 폴리에테르이미드의 성형 샘플은 23°C에서 ASTM D4812에 따라 측정하는 경우, 비노치 아이조드(unnotched Izod) 충격 강도가 25 ft-lbs/in 미만이고; 및 상기 폴리에테르이미드는 337°C/6.6 kg에서, ASTM D1238에 따라 측정하는 경우, 용융 흐름 지수(melt flow index)가 22 g/10분 초과이다. 전술한 구현예들에서, 충전제는 존재하거나 존재하지 않을 수 있고, 상기 조성물은 촉매, 충격 개질제, 충전제, 강화제, 산화방지제, 열 안정화제, 광 안정화제, 자외광(UV) 흡수제, 소광제(quencher), 가스제, 윤활제, 주형 이형제, 대전방지제, 착색제, 발포제, 난연제, 적하방지제, 방사선 안정화제, 강화 충전제, 입자상 충전제, 나노 충전제 및 이들의 조합으로부터 선택된 첨가제, 바람직하게는, 산화방지제, UV 흡수제, 주형 이형제 및 이들의 조합으로부터 선택된 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0173]

상기 폴리에테르이미드의 제조 방법은 (a) 하기의 화학식을 갖는 할로프탈산 무수물:

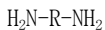


[0174]

[0175]

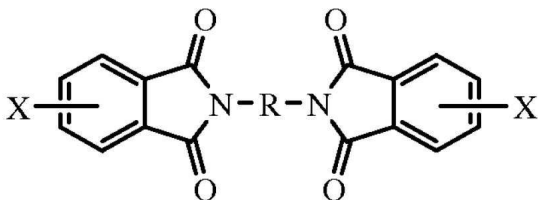
을 하기 화학식을 갖는 유기 디아민:

[0176]



[0177]

과 접촉시켜 하기 화학식을 갖는 비스(할로프탈이미드)를 형성하는 단계:



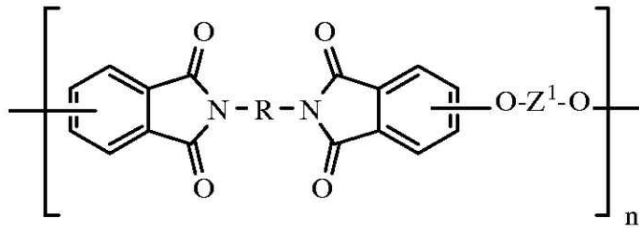
[0178]

; 및

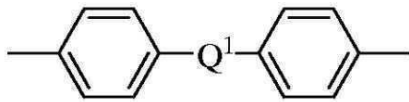
[0179]

(b) 상기 비스(할로프탈이미드)를 알칼리 금속염의 조합과 접촉시켜 상기 폴리에테르이미드를 형성하는 단계로서, 상기 알칼리 금속염의 조합은 화학식 $M^1O-Z^1-OM^1$ 을 갖는 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염 및 화학식 M^2O-Z^2 을 갖는 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염을 포함하며, 여기서 상기 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염은 상기 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염 및 상기 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 총 몰수를 기준으로, 5 몰% 이상의 양으로 포함되고, 바람직하게는 M^1 및 M^2 는

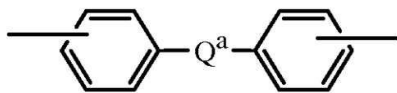
각각 나트륨이고, 상기 폴리에테르이미드는 하기 화학식을 갖는 구조 단위를 포함하고:



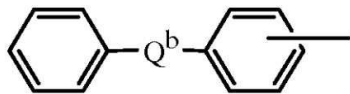
전술한 화학식에서, n 은 1을 초과하고 각각의 X 는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모, 및 아이오도로부터 선택되고, R 은 6개 내지 27개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 이들의 할로겐화 유도체, 3개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 이들의 할로겐화 유도체, 1개 내지 6개의 방향족기를 갖는 방향족 하이드로카르빌 모이어티 및 하기 화학식을 갖는 2가 기로부터 선택되고:



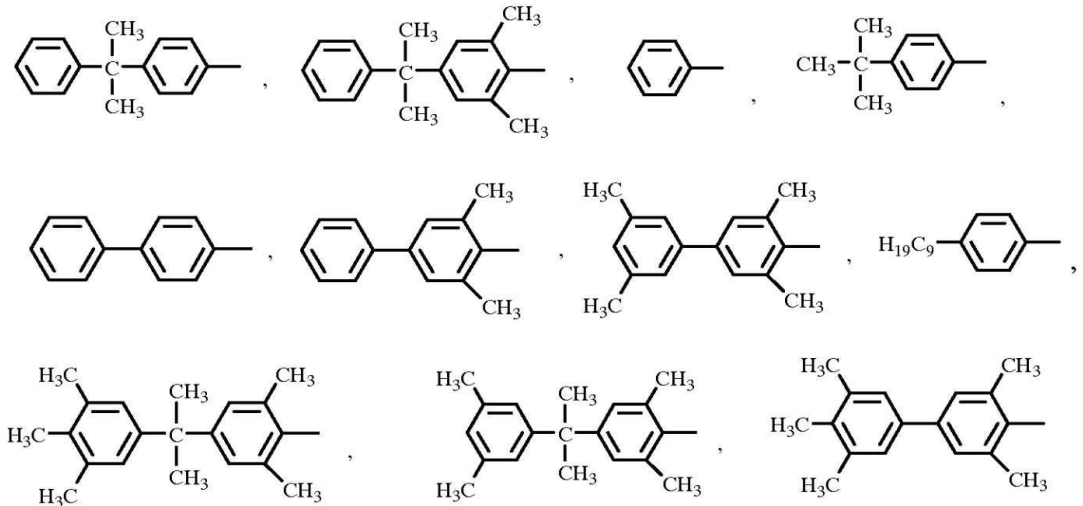
여기서 Q^1 은 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_3H_2-$, 이들의 할로겐화 유도체 및 $-(C_6H_{10})_z-$ 로부터 선택되고, 여기서 y 는 1 내지 5의 정수이고, z 는 1 내지 4의 정수이고, M^1 및 M^2 는 각각 독립적으로 알칼리 금속이고, Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 1개 내지 6개의 C_{1-8} 알킬기, 1개 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C_{6-24} 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 하이드로카르빌 모이어티이고, 바람직하게는 Z^1 은 하기 화학식을 갖는 2가 기이고,



Z^2 는 하기 화학식을 갖는 1가 기이며,



Q^a 및 Q^b 는 각각 독립적으로 단일 결합, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_3H_2-$ 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서 y 는 1 내지 5의 정수이고, 더 바람직하게는 Z^2 는 하기 화학식으로부터 선택되며,



[0188]

[0189]

상기 폴리에테르이미드는 43,000 달톤 미만의 중량 평균 분자량을 가지고, 상기 폴리에테르이미드의 성형 샘플은 23℃에서 ASTM D4812에 따라 측정하는 경우, 25 ft-lbs/in 미만의 비노치 아이조드 충격 강도를 갖고, 폴리에테르이미드는 337℃/6.6kg에서 ASTM D1238에 따라 측정하는 경우, 22 g/10분 초과의 용융 흐름 지수를 가지며; 또한 선택적으로 대기압 초과 압력에서 폴리에테르이미드를 형성하는 단계를 더 포함하고; 선택적으로 폴리에테르이미드는 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로 모노하이드록시 방향족 화합물 치환체 0.5 내지 4 중량%를 포함하며; 선택적으로 잔류 비스(할로프탈이미드) 및 잔류 비스(프탈이미드)의 총 중량은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 미만이고; 선택적으로 잔류 비스(할로프탈이미드)의 총 함량은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 600 ppm 미만이며; 선택적으로 염화물의 함량은 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로 3000 ppm 미만이고; 선택적으로 상기 폴리에테르이미드는 치수가 5 × 6 × 0.16 인치(12.7 × 15.2 × 0.4 cm)인 100° F(37.8℃) 주형으로부터 200회 쇼트(shot)를 사용하여 측정하는 경우, 하나 이상의 플레이트 아웃 중량이 1.1 mg 미만이며; 상기 폴리에테르이미드의 성형 샘플은 23℃에서 ASTM D4812에 따라 측정하는 경우, 비노치 아이조드 충격 강도가 25 ft-lbs/in 미만이고; 상기 폴리에테르이미드는 337℃/6.6 kg에서, ASTM D1238에 따라 측정하는 경우, 용융 흐름 지수가 22 g/10분 초과이며; 상기 폴리에테르이미드는 치수가 직경 4인치(101.6 mm) 및 두께 0.125 인치(3.175 mm)인 350° F(177℃) 다이내믹으로부터 200회 쇼트를 사용하여 측정하는 경우, 플레이트 아웃 중량이 1.1 mg 미만이다.

[0190]

전술한 구현예들의 임의의 폴리에테르이미드를 포함하는 물품은, 구체적으로 시트, 필름, 다층 시트, 다층 필름, 성형품, 압출 프로파일, 코팅된 부품, 또는 섬유, 바람직하게는 발포 시트, 종이 시트, 및 포 시트이고, 예들 들어, 성형품은 1 내지 5 mm의 두께를 가진다.

[0191]

추가적인 설명 없이도, 당해 기술 분야의 통상의 기술자는 본 명세서의 설명을 사용하여 본 발명을 이용할 수 있는 것으로 믿어진다. 하기 실시예는 특허청구범위를 실시하는 당해 기술 분야의 통상의 기술자에게 추가의 지침을 제공하기 위해 포함된다. 따라서, 이러한 실시예들은 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0192]

실시예

[0193]

표 1의 재료들을 하기의 실시예 및 비교예에서 사용하거나 제조하였다.

표 1

[0194]

두문자	설명	공급원
PA	프탈산 무수물	
3-CIPA	3-클로로프탈산 무수물	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
4-CIPA	4-클로로프탈산 무수물	SABIC INNOVATIVE PLASTICS

PAMI	1,3-비스[N-(프탈이미도)]벤젠	실시예
3-CIPAMI	1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠	실시예
4-CIPAMI	1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠	실시예
모노-CIPAMI	1-N-(3-클로로프탈이미도)-3-N-(프탈이미도)벤젠 및 1-N-(4-클로로프탈이미도)-3-N-(4-클로로프탈이미도)벤젠의 혼합물	실시예
CIPAMI	1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠의 혼합물	실시예
PA CIPAMI	1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠의 혼합물로서 프탈산 무수물로 제조된 혼합물	실시예
PA-없는 CIPAMI	1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠의 혼합물로서 프탈산 무수물없이 제조된 혼합물	실시예
mPD	메타-페닐렌 디아민	DuPont
Na ₂ BPA	비스페놀 A, 디나트륨염	실시예
PCP	파라-쿠밀페놀	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
NaPCP	파라-쿠밀페놀, 나트륨염	실시예
oDCB	오르쏘-디클로로벤젠	Fischer
HEGC1	헥사에틸구아니딘염 클로라이드	Atul Ltd.
H ₃ PO ₄	인산	Fischer
ULTEM	폴리에테르이미드, Mw = 38,000 달톤 (ULTEM 1010K)	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
IRGAFOS 168	트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트	CIBA Specialty Chemicals
IRGAFOS 168 포스페이이트	트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스페이이트	실시예

[0195]

특성 시험

[0196]

중합체 생성물의 중량평균 분자량(Mw)을 폴리스티렌 표준을 사용하여 겔투과 크로마토그래피로(GPC)로 결정하였다.

[0197]

잔류 CIPAMI, 모노-CIPAMI 및 PAMI 함량을 고압 액체 크로마토그래피(HPLC)로 결정하였다. 검출 한계는 25 ppm 이었다.

[0198]

잔류 염소를 전체 이온 크로마토그래피 연소 및/또는 핵실아민 분해로 측정하였다.

[0199]

중합체 하이드록실 및 아민 말단기를 인산화제(phosphorylation reagent)로 유도체화한 후, 인-31 핵 자기 공명 분광법(³¹P-NMR)으로 확인하고 정량하였다.

[0200]

반응 혼합물의 수(수분) 함량을 칼 피셔 적정법으로 결정하였다.

[0201]

비노치 아이조드 충격 강도를 23°C에서 ASTM D4812에 따라 측정하였다.

[0202]

용융 흐름 지수를 ASTM D1238-10에 따라 337°C 및 6.6 kg의 로드에서 측정하였다.

[0203]

총 플레이트 아웃 중량을 결정하기 위해, 5 인치 폭 및 6 인치 높이(12.7 cm × 15.2 cm)의 주형(mold)을 이의 용량의 50%까지 중합체로 채우고, 200회 쇼트(shot)를 완료하였다. 주입된 중합체의 온도는 700° F(371°C)이고, 주형 온도는 100° F(37.8°C)이었다. 중합체에 존재하는 가장 휘발성인 재료는 주형 내에 중합체 액체 수준에서 바람직하지 않은 층을 형성하였다. 이 층의 중량은 총 플레이트 아웃 중량이었다.

[0204]

표시된 경우, 수분 함량이 10 ppm 미만인 "건조 oDCB"를 반응 및 중합에서 사용하였다. 건조 oDCB를 4Å 분자체(molecular sieve) 상에서 글러브 박스에 보관하였다.

[0205]

합성 절차

[0206]

프탈산 무수물로 제조된 CIPAMI("PA CIPAMI")

- [0207] 프탈산 무수물의 존재하에 CIPAMI를 제조하기 위해, 마개(stopper)와 기체 밸브가 장착된 250 mL의 3구 플라스크에서 3-CIPA와 4-CIPA의 혼합물(중량비 5:95) 13.9 그램(g) 및 프탈산 무수물(PA, 0.14 g)을 *o*-디클로로벤젠(oDCB, 85 mL) 중에서 *m*-페닐렌디아민(mPD, 4.12 g)과 반응시켰다. 이후 플라스크에 교반축(stirring shaft)과 베어링, 질소 어댑터 및 환류 응축기가 위에 달린 딥 스타크 트랩 수용기(Dean Stark trap receiver)를 장착하였다. 용기의 헤드 스페이스(head-space)를 통해 온화한 질소의 스위프(sweep)를 구축하였다. 이후, 반응을 100℃까지 가열한 후, 200℃까지 서서히 증가시켰다. HPLC 분석에 따라 측정된 바에 따라, CIPAMI가 형성된 후, 반응의 부산물로서 생성된 대량의 물을 딥 스타크 트랩을 사용하여 환류로 제거하여 oDCB 중의 CIPAMI의 슬러리를 수득하였다. oDCB 중의 CIPAMI 슬러리를 실온으로 냉각시키고 충분한 헥산을 슬러리에 첨가하여 백색 고체를 침전시켰다. 혼합물을 여과하여 CIPAMI를 분리하고, CIPAMI를 180℃에서 질소하에 건조하였다. 백색 분말을 얻었다.
- [0208] 프탈산 무수물 없이 제조된 CIPAMI("PA-없는 CIPAMI")
- [0209] PA-없는 CIPAMI를 제조하기 위해, 마개 및 기체 밸브가 장착된 1000 mL 3구 플라스크에서 3-CIPA 및 4-CIPA의 혼합물 140.5 g(중량비 5:95)을 *o*-디클로로벤젠 850 mL 중에서 mPD(41.2 g)와 반응시켰다. 이후 플라스크에 교반축과 베어링, 질소 어댑터 및 환류 응축기가 위에 달린 딥 스타크 트랩 수용기를 장착하였다. 용기의 헤드 스페이스를 통해 온화한 질소의 스위프를 구축하였다. 이후, 반응을 100℃까지 가열한 후, 200℃까지 서서히 증가시켰다. HPLC 분석에 따라 측정된 바에 따라, CIPAMI가 형성된 후, 반응의 부산물로서 생성된 대량의 물을 딥 스타크 트랩을 사용하여 환류에 의해 제거하여 oDCB 중의 CIPAMI의 슬러리를 제공하였다. 이후, oDCB 중의 CIPAMI 슬러리를 실온으로 냉각시키고, 헥산(1000 mL)을 슬러리에 첨가하여 백색 고체를 침전시켰다. 혼합물을 여과하여 CIPAMI를 분리하고, CIPAMI를 180℃에서 질소하에 건조하였다. 백색 분말을 얻었다.
- [0210] Na₂BPA
- [0211] 수산화 나트륨과 비스페놀 A를 2:1의 몰비로 탈염수 중에서 질소 분위기 하에 70℃에서 혼합하여 용액을 형성함으로써 Na₂BPA를 얻었다. 이후 모든 염이 oDCB 중에서 현탁될 때까지 상기 용액을 딥 스타크 응축기가 장착된 반응기 내의 끓는 oDCB에 서서히 첨가하고 20 ppm 미만의 수분 함량으로 물을 제거하였다. 이후 oDCB를 회전 증발기를 사용하여 제거한 후, 250℃에서 질소 하에 쿠겔로르 진공 증류(Kugelrohr vacuum distillation)를 사용하여 백색 고체를 수득하였다. 백색 고체를 질소 글러브 박스에서 보관하여 재수화 및 산화를 방지하였다.
- [0212] NaPCP
- [0213] *p*-쿠밀 페놀의 모노소듐염(NaPCP)을 수산화 나트륨 0.25 몰을 *p*-쿠밀 페놀(PCP) 0.25 몰과 75℃에서 질소 하에 100 mL 탈산소수 중에서 혼합하여 용액을 형성함으로써 얻었다. 이후 모든 염이 oDCB 중에서 현탁될 때까지 상기 용액을 첨가 깔대기를 통해 딥 스타크 응축기가 장착된 반응기 내의 끓는 oDCB에 서서히 첨가하고 20 ppm 미만의 수분 함량으로 물을 제거하였다. 건조 oDCB를 슬러리에 585.5 g의 최종 중량까지, 첨가하여 NaPCP의 0.1 M 슬러리를 수득하였다.
- [0214] 중합 절차
- [0215] 하기의 실시예에서, 질소 입구와 출구, 및 HEGC1 촉매 첨가 전에 CIPAMI 및 BPA 디소듐염의 반응 혼합물로부터의 미량의 물을 제거하기 위한 응축기가 위에 달린 딥 스타크 트랩이 장착된 3구 플라스크를 갖는 반응기 시스템에서 중합을 수행하였다("격리된 CIPAMI 절차"). 대안적인 셋업은 내부 온도 프로브, 중합시 형성된 물을 제거하는 응축기가 위에 달린 딥 스타크 트랩, 질소 입구, 기계식 교반기 및 oDCB 중에 적절한 농도로 Na₂BPA/NaPCP 슬러리를 포함하는 제2 플라스크와 연통하는 밸브를 구비한 첨가관이 장착된 5구 플라스크로 구성된다("인 시튜 CIPAMI 절차"). 모든 중합을 기계적 교반을 수행하면서, 용매로서 oDCB를 사용하여 질소 하에서 수행하고 오일 베스를 가열하여 온도를 제어하였다. 상 전이 촉매인 HEGC1를 CIPAMI 양 기준으로, 0.6 중량%의 양으로 첨가하여 180℃에서 중합을 개시하였다. 일반적으로, 중합을 25 중량%의 고형분 함량으로 수행하였다. 중합을 GPC에 의해 측정된, 원하는 Mw가 얻어질 때까지 계속하였다. 2가지 상이한 중합 절차, "격리된 CIPAMI

절차" 또는 "인시튜 CLPAMI 절차"를 따를 수 있다.

[0216] "격리된 CLPAMI 절차"에서, 상술한 3구 플라스크 셋업을 사용하였다. 분말 형태의 건조 순수 단량체들을 용매로서 oDCB와 실시예에 명시된 양으로 함께 혼합하고 180℃까지 가열하였다. oDCB를 20 ppm 미만의 수분 함량이 관찰될 때까지 증류에 의해 딥 스타크 트랩에 포집하였다. 이후, HEGC1을 첨가하여 중합을 개시하였다.

[0217] "인 시튜 CIPAMI 절차"에서, 상술한 5구 플라스크 셋업을 사용하였다. 용매로서 oDCB를 사용하여 클로로프탈산 무수물 2몰을 mPD 1몰과 반응시킴으로써 5구 플라스크에서 CIPAMI를 합성하였다. 증류액에서 20 ppm 미만의 수분 함량이 얻어질 때까지 증류에 의해 형성된 물을 제거하였다. 이후, 상 전이 촉매인 HEGC1를 CIPAMI 양을 기준으로, 0.6 중량%의 양으로 첨가하였다. oDCB를 더 증류 제거하여 수분 수준이 증류액에서 20 ppm 미만임을 확인하였다. 이후, 제2 플라스크의 oDCB 중의 Na₂BPA 및 NaPCP의 슬러리를 제2 플라스크와 연통하는 첨가관을 사용하여 5구 플라스크로 전달하고, 중합을 180℃에서 수행하였다.

[0218] 실시예 1-13

[0219] 이들 실시예는 "격리된 CIPAMI 절차"에서 NaPCP를 중합에서 말단 캡핑제로서 사용하는 경우 잔류 CIPAMI 함량에 대한 효과를 예시한다.

[0220] 실시예 1

[0221] PA CIPAMI 8.32 g 및 Na₂BPA 5.11 g을 상술한 바와 같은 반응기 시스템에서 20% 고형분의 최종 농도로 건조 oDCB 중에서 혼합하였다. 혼합물을 180℃까지 가열한 후 HEGC1 촉매를 혼합물에 첨가하였다. 단량체를 중합하여 Mw가 46650 달톤이고 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, CIPAMI 잔류 함량이 478 ppm인 폴리에테르이미드 11.3 g을 수득하였다.

[0222] 실시예 2

[0223] PA 없는 CIPAMI 9.15 g 및 Na₂BPA 5.62 g을 건조 oDCB 중에서 혼합하고 NaPCP 0.1 g을 첨가하였다. 상술한 바와 같은 반응기 시스템에서 고형분의 최종 농도는 20%로 계산되었다. 혼합물을 180℃까지 가열한 후 HEGC1 촉매를 혼합물에 첨가하고 중합을 종료하여 Mw가 45544 달톤이고 중합체의 총 중량을 기준으로, CIPAMI 잔류 함량이 341 ppm인 중합체 12.4 g을 수득하였다.

[0224] 실시예 3

[0225] PA 없는 CIPAMI 8.32 g 및 Na₂BPA 5.11 g을 건조 oDCB 중에서 혼합하고 NaPCP 0.09 g을 첨가하였다. 상술한 바와 같은 반응기 시스템에서 고형분의 최종 농도는 20%로 계산되었다. 혼합물을 180℃까지 가열한 후 HEGC1 촉매를 혼합물에 첨가하고 중합을 종료하여 Mw가 45875 달톤이고 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, CIPAMI 잔류 함량이 341 ppm인 폴리에테르이미드 11.3 g을 수득하였다.

[0226] 실시예 4

[0227] PA 없는 CIPAMI 8.32 g 및 Na₂BPA 5.11 g을 건조 oDCB 중에서 혼합하고, NaPCP 0.12 g을 첨가하였다. 고형분의 최종 농도는 20%로 계산되었다. 혼합물을 180℃까지 가열한 후 HEGC1 촉매를 혼합물에 첨가하고 중합을 종료하여 Mw가 47758 달톤이고 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, CIPAMI 잔류 함량이 150 ppm인 폴리에테르이미드 11.3 g을 수득하였다.

[0228] 실시예 5

[0229] PA 없는 CIPAMI 8.32 g 및 Na₂BPA 5.11 g을 건조 oDCB 중에서 혼합하고, NaPCP 0.17 g을 첨가하였다. 도 1과

같은 반응기 시스템에서 고형분의 최종 농도는 20%로 계산되었다. 혼합물을 180℃까지 가열한 후 HEGC1 촉매를 혼합물에 첨가하고 중합을 종료하여 Mw가 45687 달톤이고 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, CIPAMI 잔류 함량이 50 ppm인 폴리에테르이미드 11.3 g을 수득하였다.

[0230] 실시예 6

[0231] PA 없는 CIPAMI 8.32 g 및 Na₂BPA 5.14 g을 건조 oDCB 중에서 혼합하고, NaPCP 0.06 g을 첨가하였다. 상술한 바와 같은 반응기 시스템에서 고형분의 최종 농도는 20%로 계산되었다. 혼합물을 180℃까지 가열한 후 HEGC1 촉매를 혼합물에 첨가하고 중합을 종료하여 Mw가 47719 달톤이고 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, CIPAMI 잔류 함량이 101 ppm인 폴리에테르이미드 11.3 g을 수득하였다.

[0232] 실시예 7

[0233] PA 없는 CIPAMI 8.32 g 및 Na₂BPA 5.14 g을 건조 oDCB 중에서 혼합하고, NaPCP 0.07 g을 첨가하였다. 상술한 바와 같은 반응기 시스템에서 고형분의 최종 농도는 20%로 계산되었다. 혼합물을 180℃까지 가열한 후 HEGC1 촉매를 혼합물에 첨가하고 중합을 종료하여 Mw가 44381 달톤이고 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, CIPAMI 잔류 함량이 103 ppm인 폴리에테르이미드 11.3 g을 수득하였다.

[0234] 실시예 8

[0235] PA 없는 CIPAMI 8.43 g 및 Na₂BPA 5.21 g을 건조 oDCB 중에서 혼합하고, NaPCP 0.10 g을 첨가하였다. 상술한 바와 같은 반응기 시스템에서 고형분의 최종 농도는 20%로 계산되었다. 혼합물을 180℃까지 가열한 후 HEGC1 촉매를 혼합물에 첨가하고 중합을 종료하여 Mw가 45029 달톤이고 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, CIPAMI 잔류 함량이 55 ppm인 폴리에테르이미드 11.4 g을 수득하였다.

[0236] 실시예 9

[0237] PA 없는 CIPAMI 8.32 g 및 Na₂BPA 5.14 g을 건조 oDCB 중에서 혼합하고, NaPCP 0.16 g을 첨가하였다. 상술한 바와 같은 반응기 시스템에서 고형분의 최종 농도는 20%로 계산되었다. 혼합물을 180℃까지 가열한 후 HEGC1 촉매를 혼합물에 첨가하고 중합을 종료하여 Mw가 43485 달톤이고 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, CIPAMI 잔류 함량이 116 ppm인 폴리에테르이미드 11.3 g을 수득하였다.

[0238] 실시예 10

[0239] PA 없는 CIPAMI 8.32 g 및 Na₂BPA 5.18 g을 건조 oDCB 중에서 혼합하고, NaPCP 0.36 g을 첨가하였다. 상술한 바와 같은 반응기 시스템에서 고형분의 최종 농도는 20%로 계산되었다. 혼합물을 180℃까지 가열한 후 HEGC1 촉매를 혼합물에 첨가하고 중합을 종료하여 Mw가 30884 달톤인 폴리에테르이미드 11.3 g을 수득하였다. 잔류물은 검출되지 않았다.

[0240] 실시예 11

[0241] PA 없는 CIPAMI 8.59 g 및 Na₂BPA 5.35 g을 건조 oDCB 중에서 혼합하고, NaPCP 0.18 g을 첨가하였다. 상술한 바와 같은 반응기 시스템에서 고형분의 최종 농도를 20%로 계산하였다. 혼합물을 180℃까지 가열한 후 HEGC1 촉매를 혼합물에 첨가하고 중합을 종료하여 CIPAMI 잔류물 함량이 55 ppm이고 Mw가 44907 달톤인 폴리에테르이미드 11.6 g을 수득하였다.

[0242] 실시예 12

[0243] PA 없는 CIPAMI 8.32 g 및 Na₂BPA 5.18 g을 건조 oDCB 중에서 혼합하고, NaPCP 0.12 g을 첨가하였다. 상술한 바와 같은 반응기 시스템에서 고형분의 최종 농도를 20%로 계산하였다. 혼합물을 180℃까지 가열한 후 HEGCl 촉매를 혼합물에 첨가하고 중합을 종료하여 Mw가 48416 달톤인 폴리에테르이미드 11.3 g을 수득하였다. 잔류물 CIPAMI은 검출되지 않았다.

[0244] 실시예 13

[0245] PA 없는 CIPAMI 6.32 g 및 Na₂BPA 3.93 g을 건조 oDCB 중에서 혼합하고, NaPCP 0.10 g을 첨가하였다. 상술한 바와 같은 반응기 시스템에서 고형분의 최종 농도는 20%로 계산되었다. 혼합물을 180℃까지 가열한 후 HEGCl 촉매를 혼합물에 첨가하고 중합을 종료하여 Mw가 41396 달톤이고 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, CIPAMI 잔류 함량이 47 ppm인 폴리에테르이미드 8.6 g을 수득하였다.

[0246] 결과

[0247] 폴리에테르이미드의 최종 Mw, 사용된 CIPAMI의 몰% 과량, -ONa 대 -Cl 반응성 말단기의 최종 비율, 및 상기 폴리에테르이미드 내의 잔류 CIPAMI 양을 표 2에 요약한다. "과량 CIPAMI"는 Na₂BPA의 몰수에 대한 반응에 사용된 과량 CIPAMI의 몰%이다. "ONa/Cl"은 (Na₂BPA 및 존재하는 경우, NaPCP로부터의) 페녹사이드기 대 (CIPAMI로부터의) 염화물의 몰비이다. "NaPCP(몰%)"는 CIPAMI의 몰수를 기준으로, NaPCP의 몰%였다.

표 2

[0248]

실시예	과량 CIPAMI (몰 %)	ONa/Cl	NaPCP (몰 %)	Mw (달톤)	잔류 CIPAMI (ppm)	비노치 아이조드 충격 강도***	용융 흐름 지수****
1*	1.45	0.986	0	46550	478	아니오	예
2*	1.45	0.996	2.01	45544	341	아니오	예
3*	1.45	0.996	2.01	45875	341	아니오	예
4*	1.45	0.999	2.72	47758	150	아니오	예
5*	1.45	1.004	3.73	45687	50	아니오	예
6*	0.87	0.999	1.45	47719	101	아니오	예
7*	0.87	0.999	1.63	44381	103	아니오	예
8*	0.87	1.002	2.20	45029	55	아니오	예
9*	0.87	1.009	3.64	43485	116	아니오	예
10	0.10	1.039	8.08	30884	ND**	예	예
11*	0.06	1.019	3.91	44907	55	아니오	예
12*	0.10	1.012	2.70	48416	ND**	아니오	예
13*	0.22	1.013	3.02	41396	47	아니오	예

[0249] * 비교예

[0250] ** 검출되지 않음 (25 ppm 미만)

[0251] *** 23℃에서 ASTM D4812에 따라 측정하는 경우, 비노치 아이조드 충격 강도가 25 ft-lbs/in 이하

[0252] **** 337℃/6.6 kg에서, ASTM D1238에 따라 측정하는 경우, 용융 흐름 지수가 22 g/10분 초과

[0253] 비교 실시예 1과 다른 실시예의 비교는 NaPCP의 존재가 잔류 CIPAMI 함량을 감소시킨다는 것을 나타낸다. 비교 실시예 2 및 3과 비교 실시예 5의 비교는, 일정한 CIPAMI의 몰% 과량 및 일정한 폴리에테르이미드의 Mw에서, 잔류 CIPAMI 함량은 NaPCP의 몰%가 증가함에 따라 감소되었다는 것을 나타낸다. 비교 실시예 3 내지 비교 실시예 8 및 11의 비교는 일정한 NaPCP 양 및 더 낮은 CIPAMI의 몰% 과량에서, 잔류 CIPAMI 함량은 감소되지만, Mw는 일정하게 유지되었다는 것을 나타낸다.

- [0254] 이러한 결과는 PCP가 효과적인 말단 캡핑제이고, 큰 과량의 CIPAMI는 Mw를 제어하는 데 필요하지 않다는 것을 나타낸다. 실시예 10은 다량의 NaPCP가 43,000 달톤 미만의 원하는 Mw가 얻어질 정도로 성장하는 폴리에테르이미드 쇄의 염화물 반응성 말단기를 말단 캡핑할 것을 나타낸다.
- [0255] 실시예 14-16
- [0256] 실시예 14-16은 NaPCP가 중합에서 말단 캡핑제로서 사용하는 경우 "인 시류 CIPAMI 절차"에서 잔류 CIPAMI 함량에 대한 효과를 예시한다.
- [0257] 실시예 14
- [0258] 제1 반응기에서, PA 없는 CIPAMI 8.32 g을 건조 oDCB 중에서 현탁하고 180℃까지 가열한 후, HEGC1 촉매 0.05 g을 첨가하였다. 제2 반응기에서, Na₂BPA 5.06 g, NaPCP 0.2 g 및 건조 oDCB를 포함하는 oDCB 슬러리를 질소 하에 자기 교반하면서 125℃에서 유지하였다. (응축액의 칼 피셔 분석법에 따라 결정한) 제1 반응기의 수분 함량이 증기상에서 20 ppm 미만인 경우, 제2 반응기에 질소 과압을 가함으로써 제2 반응기의 슬러리를 제1 반응기로 전달하였다. 전달은 20-30분 내에 일어난다. 중합을 종료하고 Mw가 41396 달톤이고 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, CIPAMI 잔류 함량이 52 ppm인 폴리에테르이미드 11.3 g을 얻었다.
- [0259] 실시예 15
- [0260] 제1 반응기에서, PA 없는 CIPAMI 8.32 g을 건조 oDCB 중에서 현탁하고 180℃까지 가열한 후, HEGC1 촉매 0.05 g을 첨가하였다. 제2 반응기에서, Na₂BPA 5.17 g, NaPCP 0.19 g 및 건조 oDCB를 포함하는 oDCB 슬러리를 질소 하에 자기 교반하면서 125℃에서 유지하였다. 제1 반응기의 수분 함량이 증기상에서 20 ppm 미만인 경우, 제2 반응기에 질소 과압을 가함으로써 제2 반응기의 슬러리를 제1 반응기로 전달하였다. 전달은 20-30분 내에 일어난다. 중합을 종료하고 Mw가 48264 달톤이고 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, 잔류물 함량이 50 ppm 미만인 폴리에테르이미드 11.3 g을 얻었다.
- [0261] 실시예 16
- [0262] 제1 반응기에서, PA 없는 CIPAMI 8.32 g을 건조 oDCB 중에서 현탁하고 180℃까지 가열한 후, HEGC1 촉매 0.05 g을 첨가하였다. 제2 반응기에서, Na₂BPA 5.11 g, NaPCP 0.18 g 및 건조 oDCB를 포함하는 oDCB 슬러리를 질소 하에 자기 교반하면서 125℃에서 유지하였다. 제1 반응기의 수분 함량이 증기상에서 20 ppm 미만인 경우, 제2 반응기에 질소 과압을 가함으로써 제2 반응기의 슬러리를 제1 반응기로 전달하였다. 전달은 20-30분 내에 일어난다. 중합을 종료하고 Mw가 43875 달톤이고 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, 잔류물 함량이 50 ppm 미만인 폴리에테르이미드 11.3 g을 얻었다.
- [0263] 실시예 17A-17D 및 17A-2 내지 17D-2
- [0264] 비교 실시예 17D는 중합 동안 PA의 부존재 및 NaPCP의 존재하에 제조된 비교 실시예 17A, 17B 및 17C의 3종의 중합체를 조합함으로써 제조된 비교 중합체 조성물의 제조 및 특성을 예시한다. 비교 실시예 17D-2는 중합 동안 PA의 존재 및 NaPCP의 부존재하에 제조된 비교 실시예 17A-2, 17B-2, 및 17C-2의 3종의 중합체를 조합함으로써 제조된 비교 중합체 조성물의 제조 및 특성을 예시한다.
- [0265] 비교 실시예 17A
- [0266] 3-CIPA 및 4-CIPA의 혼합물(중량비 5:95) 347.8 파운드(157.8 kg)를 oDCB 860 kg과 함께 중합체 반응기에 투입하고 165℃까지 가열하였다. 이어서, mPD 103 파운드(46.7 kg)를 첨가하였다. CIPAMI가 형성되면, 칼 피셔 적정법에 따라 결정한, 증류된 oDCB의 수분 함량이 20 ppm 미만일 때까지 물을 증류 제거하였다. 증류 동안, 증

류된 oDCB를 보상하기 위해 새로운 oDCB를 첨가하여 CIPAMI 고형분 함량을 18 중량%로 일정하게 유지하였다. 이후, HEGCl 1.25 kg을 CIPAMI 슬러리에 첨가하고 oDCB를 증류하여 20 ppm 미만의 수분 함량을 달성하였다. 20 ppm 미만의 물을 포함하며, oDCB 420.86 kg, Na₂BPA 117.18 kg 및 NaPCP 3.96 kg(NaPCP 대 Na₂BPA 3.40 %w/w, NaPCP 대 Na₂BPA 3.99 몰%)을 포함하는 슬러리 혼합물 542 kg을 CIPAMI를 포함하는 반응기에 전달하여 폴리에테르이미드를 생성하였다. 폴리에테르이미드의 최종 Mw는 45059 달톤이었다. 폴리에테르이미드를 처리하고 정제하여 oDCB 중의 20% 용액을 얻었다.

[0267] 비교 실시예 17B

[0268] 3-CIPA 및 4-CIPA의 혼합물(중량비 5:95) 347.8 파운드(157.8 kg)를 oDCB와 함께 중합체 반응기에 투입하고 165℃까지 가열하였다. 이어서, mPD 103 파운드(46.7 kg)를 첨가하였다. CIPAMI가 형성되면, 칼 피서 적정법에 따라 결정한 증류된 oDCB의 수분 함량이 20 ppm 미만일 때까지 물을 증류 제거하였다. 증류 동안, 증류된 oDCB를 보상하기 위해 새로운 oDCB를 첨가하여 CIPAMI 고형분 함량을 18 중량%로 일정하게 유지하였다. 이후, HEGCl 1.25 kg을 CIPAMI 슬러리에 첨가하고 oDCB를 증류하여 20 ppm 미만의 수분 함량을 달성하였다. 20 ppm 미만의 물을 포함하며, oDCB 415.29 kg, Na₂BPA 120.88 kg 및 NaPCP 4.43 kg(NaPCP 대 Na₂BPA 3.69 %w/w, NaPCP 대 Na₂BPA 4.23 몰%)을 포함하는 슬러리 혼합물 540.6 kg을 CIPAMI를 포함하는 반응기에 전달하여 폴리에테르이미드를 생성하였다. 폴리에테르이미드의 최종 Mw는 44650 달톤이었다. 폴리에테르이미드를 처리하고 정제하여 oDCB 중의 20% 용액을 얻었다.

[0269] 비교 실시예 17C

[0270] 3-CIPA 및 4-CIPA의 혼합물(중량비 5:95) 347.8 파운드(157.8 kg)를 건조 oDCB와 함께 중합체 반응기에 투입하고 165℃까지 가열하였다. 이어서, mPD 103 파운드(46.7 kg)를 첨가하였다. CIPAMI가 형성되면, 칼 피서 적정법에 따라 결정한 증류된 oDCB의 수분 함량이 20 ppm 미만일 때까지 물을 증류 제거하였다. 증류 동안, 증류된 oDCB를 보상하기 위해 새로운 oDCB를 첨가하여 CIPAMI 고형분 함량을 18 중량%로 일정하게 유지하였다. 이후, HEGCl 1.25 kg을 CIPAMI 슬러리에 첨가하고 oDCB를 증류하여 20 ppm 미만의 수분 함량을 달성하였다. 20 ppm 미만의 물을 포함하며, oDCB 406.84 kg, Na₂BPA 124.74 kg 및 NaPCP 4.72 kg (NaPCP 대 Na₂BPA 3.79 %w/w, NaPCP 대 Na₂BPA 4.39 몰%)을 포함하는 슬러리 혼합물 536.3 kg을 CIPAMI를 포함하는 반응기에 전달하여 폴리에테르이미드를 생성하였다. 폴리에테르이미드의 최종 Mw는 44153 달톤이었다. 폴리에테르이미드를 처리하고 정제하여 oDCB 중의 20% 용액을 얻었다.

[0271] 결과

[0272] 결과를 표 3에 요약한다. "NaPCP/Na₂BPA"는 NaPCP 대 Na₂BPA의 몰비이다. "Cl/ONa"는 Cl 말단기 대 NaPCP 및 Na₂BPA 둘 다로부터 유도된 총 폐녹사이드 말단기의 몰비이다. 관찰된 유일한 잔류물은 CIPAMI이었다. 잔류 CIPAMI를 탈휘발화(devolatilization)하기 전에 폴리에테르이미드 용액에 대하여 측정하였다.

표 3

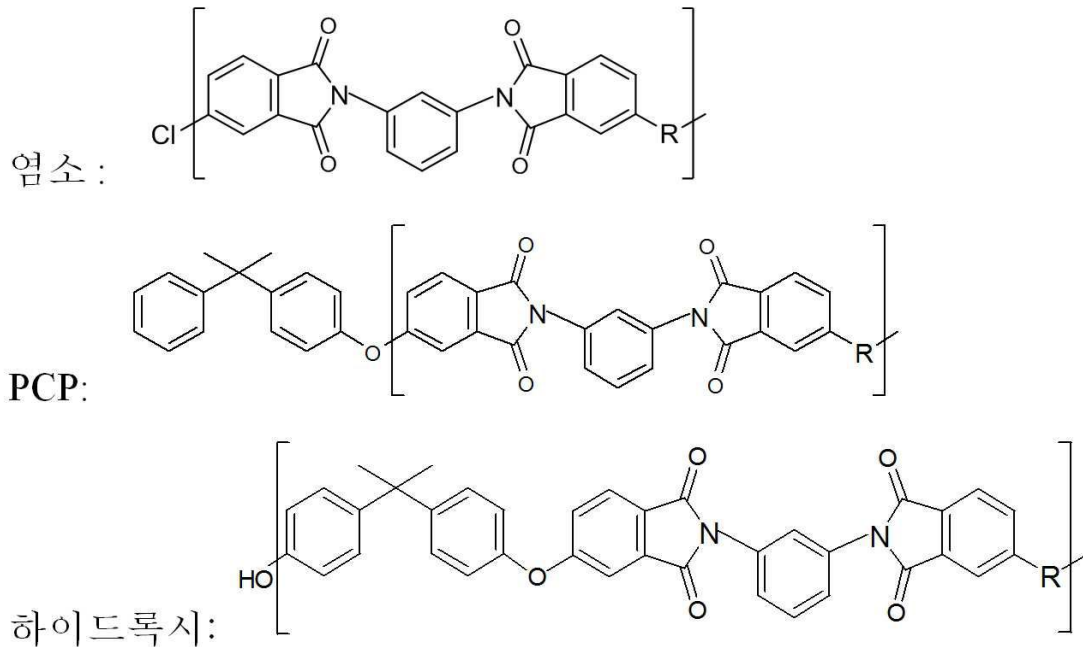
[0273]

	단위	실시예 17A	실시예 17B	실시예 17C
CIPAMI / BPA (몰비)		1.005	1	1.004
NaPCP / Na ₂ BPA	몰%	3.998	4.226	4.397
Cl / ONa (몰비)		0.99	0.98	0.98
중합체의 Mw	달톤	45059	44650	44153
잔류 CIPAMI (폴리에테르이미드 용액에서)	ppm	140	160	300

[0274] 비교 실시예 17D

[0275]

실시에 17A 내지 17C의 중합체 용액을 탈휘발화하고, IRGAFOS 168을 포함하는 첨가제 패키지와 함께 용융 혼합하고, 압출하여 폴리에테르이미드 복합체의 펠렛을 수득하였다(실시에 17D). 폴리에테르이미드 복합체의 총 잔류물 함량은 상기 폴리에테르이미드 복합체의 중량을 기준으로, 159 ppm이었다. HPLC에 의해 측정된 총 염화물 함량은 상기 폴리에테르이미드 복합체의 총 중량을 기준으로, 2153 ppm이었다. P31-NMR에 의해 측정된, OH 말단기 함량은 상기 폴리에테르이미드 복합체의 총 중량을 기준으로, 330 ppm이었다. 폴리에테르이미드 복합체의 말단기 분석의 결과를 표 3에 제공하였다. 말단기 구조는 하기와 같았다:



[0276]

표 4

[0277]

말단기	말단기량(중량%*)	말단기량(중량 ppm**)	말단기량(중량%*)
방법	이론값***	HPLC에 의해 측정	HPLC에 의해 측정
염소(MW=35)	35.7	2153	36
PCP(MW=211)	49.2	39630	53
하이드록실(MW=17)	13.6	322	11

[0278]

* 100 중량%의 총 말단기를 기준으로 함

[0279]

** 폴리에테르이미드 복합체의 중량을 기준으로 함

[0280]

*** P31-NMR에 의해 결정된 330 ppm OH 말단기를 계산을 위해 사용하였다.

[0281]

표 4의 결과는 폴리에테르이미드 복합체의 말단기의 약 50%는 NaPCP로부터 유도된 것을 나타내는 데, 이는 이론적인 양과 매우 근사하다. 이러한 데이터는 NaPCP가 효과적인 말단 캡핑제임을 나타낸다.

[0282]

폴리에테르이미드를 CIPAMI 대신에 PA CIPAMI를 사용하고 NaPCP를 생략하였다는 점을 제외하고는 실시예 17A 내지 17C와 동일한 공정을 사용하여 제조하였다. 그 결과를 표 5에 요약한다. "PA/CIPA"는 CIPA의 몰수를 기준으로 한 PA의 몰%이었다. 잔류 단량체 함량은 상기 폴리에테르이미드 복합체의 총 중량을 기준으로, CIPAMI 및 PAMI의 전체량이었다.

표 5

[0283]

	단위	비교 실시예 17-A	비교 실시예 17-B	비교 실시예 17-C
PA / CIPA	몰 %	0.91	0.92	0.81

Mw	달톤	46122	42320	43379
잔류 단량체	ppm	578	712	564

[0284] 비교 실시예 17D-2

[0285] 비교 실시예 17A-2 내지 17C-2의 중합체 용액을 IRGAFOS 168을 포함하는 첨가제 패키지와 함께 혼합하고, 실시예 17D-2에서 사용된 것과 동일한 공정을 사용하여 압출하여 폴리에테르이미드 복합체의 펠렛을 수득하였다. 총 잔류물 함량(CIPAMI 및 PAMI)은 상기 폴리에테르이미드 복합체의 중량을 기준으로, 613 ppm이었다. HPLC에 의해 측정된 총 염화물 함량은 상기 폴리에테르이미드 복합체의 총 중량을 기준으로, 4266 ppm이었다. 실시예 17D(표 4)와 비교 실시예 17D(표 5)의 비교는 폴리에테르이미드의 제조시 PA의 부존재하에 NaPCP의 존재가 폴리에테르이미드 내의 잔류 단량체의 양 및 염소 말단기의 함량을 감소시킨다는 것을 나타낸다.

[0286] 실시예 17D, 비교 실시예 17D-2 및 상업용 폴리에테르이미드의 분석

[0287] 실시예 17D의 폴리에테르이미드 복합체, 비교 실시예 17D의 폴리에테르이미드 복합체 및 상업적으로 입수 가능한 폴리에테르이미드(ULTEM 1010K)의 플레이트 아웃 물질을 수집하고, IRGAFOS 168 포스파이트 함량, IRGAFOS 168 포스페이트 함량(즉, 산화된 IRGAFOS 168), PAMI 함량, 모노-CIPAMI 함량, CIPAMI 함량 및 총 플레이트 아웃 중량에 대해 분석하였다. 그 결과를 표 6에 제공한다.

표 6

화합물	ULTEM	비교예 17D	실시예 17D
IRGAFOS 168 포스파이트 (중량%)	34	nd	nd
IRGAFOS 168 포스페이트 (중량%)	66	40	100
PAMI (중량%)	nd	14	nd
모노-CIPAMI (중량%)	nd	14	nd
CIPAMI (중량%)	nd	32	nd
총 플레이트 아웃 양 (mg)	1.1	1.6	0.7

[0289] * nd = 검출되지 않음

[0290] 표 6의 결과는 비교 실시예 17D와 같이, 폴리에테르이미드 내에 존재하는 잔류물(예를 들면, PAMI, 모노-CIPAMI 및 CIPAMI)의 양이 더 큰 경우, 총 플레이트 아웃 중량은 더 크다는 것을 나타낸다. 또한, 실시예 17D의 폴리에테르이미드 복합체는 PA의 부존재하에 NaPCP로 말단 캡핑되었고, 가장 낮은 플레이트 아웃을 제공하였다.

[0291] 비교 실시예 18A-18C

[0292] 실시예 18A-C는 폴리에테르이미드 내의 잔류 단량체의 수준에 대한 다양한 반응 파라미터의 효과를 예시한다.

[0293] 비교 실시예 18A

[0294] 3-CIPA 및 4-CIPA의 혼합물(중량비 5:95) 23.034 kg 및 PA 0.2315 kg을 건조 oDCB 중에서 mPD 7.164 kg과 반응시켰다. CIPAMI가 형성되고 수분 수준이 oDCB 증류액에서 20 ppm 미만이 되면, HEGC1 0.28 kg을 반응기에 첨가하고, oDCB 증류액의 물 함량이 20 ppm이 될 때까지 혼합물을 다시 건조하였다. 이후 Na₂BPA 슬러리 17.75 kg을 투입하고 중합을 실시예 17에서 사용된 것과 동일한 절차에 따라 수행하였다. 폴리에테르이미드의 최종 Mw는 44,000 달톤이었고, 상기 폴리에테르이미드를 처리하고 정제하여 건조 oDCB 중의 20% 폴리에테르이미드 용액을 수득하였다.

[0295] 실시예 18B

[0296] 3-CIPA 및 4-CIPA의 혼합물(중량비 5:95) 23.036 kg을 건조 oDCB 중에서 mPD 7.164 kg과 반응시켰다. CIPAMI가 형성되고 oDCB 증류액의 물 함량이 20 ppm 미만이면, HEGC1 0.33 kg을 반응기에 첨가하고, oDCB 증류액의 물 함량이 20 ppm이 될 때까지 혼합물을 다시 건조하였다. 이후 Na₂BPA 슬러리 17.996 kg 및 Na₂BPA의 물수를 기준으로, NaPCP 4.25 몰%의 혼합물을 첨가하였다. 중합을 실시예 17에서 사용된 것과 동일한 절차에 따라 수행하였다. 폴리에테르이미드의 최종 Mw는 42,000 달톤이었고, 상기 폴리에테르이미드를 처리하고 정제하여 건조 oDCB 중의 20% 폴리에테르이미드 용액을 수득하였다.

[0297] 비교 실시예 18C

[0298] 3-CIPA 및 4-CIPA의 혼합물(중량비 5:95) 24.0 kg을 건조 oDCB 중에서 mPD 7.16 kg과 반응시켰다. CIPAMI가 형성되고 oDCB 증류액의 물 함량이 20 ppm 미만이면, HEGC1 0.28 kg을 반응기에 첨가하고, oDCB 증류액의 물 함량이 20 ppm이 될 때까지 혼합물을 다시 건조하였다. 이후 Na₂BPA 슬러리 17.767 kg 및 Na₂BPA의 물수를 기준으로, NaPCP 3.66 몰%의 혼합물을 첨가하였다. 중합 온도를 190℃까지 증가시키면서, 중합을 용기 내에서 평방인치당 10 파운드중 게이지(pound-force per square inch gauge; psig)(0.069 MPa)의 압력에서 수행하였다. 폴리에테르이미드의 최종 Mw는 44,500 달톤이었고, 상기 폴리에테르이미드를 처리하고 정제하여 건조 oDCB 중의 20% 폴리에테르이미드 용액을 수득하였다.

[0299] 중합시 사용된 압력을 포함하는 반응 조건, 폴리에테르이미드의 잔류 단량체 함량 및 중량평균분자량을 표 7에 요약한다.

표 7

	ONa / Cl (몰비)	NaPCP / Na ₂ BPA (몰 %)	압력	Mw (달톤)	CIPAMI (ppm)	PAMI (ppm)
비교 실시예 18A	0.990	0.00	대기압	44000	500	170
실시예 18B	1.01	4.25	대기압	42000	147	0
비교 실시예 18C	1.00	3.66	10 psig	44500	105	0

[0301] 표 7에 나타난 결과는 NaPCP의 부존재 및 PA의 존재가 폴리에테르이미드 내에 더 큰 총 잔류 단량체(CIPAMI 및 PAMI) 함량을 초래한다는 것을 나타낸다. 실시예 18C는 중합 동안 압력의 증가가 잔류 단량체 함량의 추가적인 감소를 초래한다는 것을 나타낸다. 그러므로, 증가된 압력을 5 몰% 이상의 말단 캡핑제와 함께 사용하여 43,000 달톤 미만의 Mw 및 낮은 잔류 단량체 함량을 갖는 폴리에테르이미드를 얻을 수 있다.

[0302] 플레이트 아웃 분석을 실시예 18B의 폴리에테르이미드 및 3종의 상업적으로 입수 가능한 폴리에테르이미드로서, ULTEM 1010와 낮은 잔류 단량체 함량을 갖도록 제조된 2종의 ULTEM 1010 중합체(ULTEM Low-1 및 ULTEM Low-2)에 대해 수행하였고, 이들 각각은 SABIC Innovative Plastics으로부터 입수 가능하다. 그 결과를 표 8에 요약한다.

표 8

샘플	잔류 물질	단위	실시예 18B	ULTEM 1010	ULTEM Low-1	ULTEM Low-2
펠렛	IRGAFOS 168	μg/g	64	207	220	162
펠렛	잔류 단량체	μg/g	7	245	0	0
플레이트 아웃	IRGAFOS 168	μg/g	138	623	268	478
플레이트 아웃	잔류 단량체	μg/g	0	702	0	0

[0304] 제조에서 PA를 포함하는 ULTEM 1010의 플레이트 아웃 물질은 가장 높은 함량의 잔류 단량체를 갖는다. 실시예 18B, ULTEM Low-1 및 ULTEM Low-2는 플레이트 아웃 물질 중에 잔류 단량체가 없었다. 유일한 플레이트 아웃 물

질은 첨가제인 IRGAFOS 168 이었다. 실시예 18B에서 얻어진 결과는 본 발명의 폴리에테르이미드 조성물의 이점을 추가로 예시한다.

[0305]

실시예 19-23

[0306]

이 실시예들의 목적은 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염이 폴리에테르이미드 수지의 분자량에 미치는 효과를 평가하기 위한 것이다.

[0307]

실시예 19

[0308]

PA 없는 CIPAMI 25 g을 HEGCI 촉매 0.6 ml(20% oDCB 용액)를 사용하고 Na₂BPA 16.6 g 및 NaPCP 1.5 g을 포함하는 oDCB/염 슬러리 총 64.3 g과 반응시켰다. 고형분의 최종 농도는 앞의 실시예에서 기술한 반응기 시스템에서 20%로 계산되었다. 중합을 180℃에서 종료하여 Mw가 9184 달톤이고 총 CIPAMI 함량이 중합체의 총 중량을 기준으로, 1200 ppm인 중합체 34 g을 수득하였다. 얻어진 Mw 중량은 다량의 말단캡 분자(NaPCP = Na₂BPA에 대하여 물 기준으로 10.6%) 때문에 매우 낮았다.

[0309]

본 결과는 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염(NaPCP)이 10.6%의 물 양으로 첨가되는 경우, 얻어진 중합체의 분자량은 실질적으로 43,000 달톤 미만임을 나타낸다. 또한, 얻어진 잔류물은 상대적으로 많다. 잔류물은 중합체의 낮은 Mw 때문에 이례적으로 많다.

[0310]

실시예 20

[0311]

PA 없는 CIPAMI 25 g을 HEGCI 촉매 0.6 ml(20% oDCB 용액)를 사용하고 Na₂BPA 16.6 g 및 NaPCP 2.2 g을 포함하는 oDCB/염 슬러리 총 64.3 g과 반응시켰다. 고형분의 최종 농도는 앞의 실시예에서 기술한 반응기 시스템에서 20%로 계산되었다. 중합을 180℃에서 종료하여 Mw가 7500 달톤이고 총 CIPAMI 함량이 중합체의 총 중량을 기준으로, 500 ppm을 초과하는 중합체 매스 34 g을 수득하였다. 얻어진 Mw 중량은 다량의 말단캡 분자(NaPCP = Na₂BPA에 대하여 물 기준으로 15.3%) 때문에 매우 낮았다. 잔류물은 중합체의 낮은 Mw 때문에 이례적으로 많다.

[0312]

본 결과는 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염(NaPCP)이 10.6%의 물 양으로 첨가되는 경우, 얻어진 중합체의 분자량이 상당히 43,000 달톤 아래(약 7,500 달톤)임을 나타낸다.

[0313]

실시예 21

[0314]

PA 없는 CIPAMI 25.32 g을 HEGCI 촉매 0.6 ml(20% oDCB 용액)를 사용하고 Na₂BPA 19.98% 및 NaPCP 1.375%인 oDCB/염 슬러리 총 76.67 g과 반응시켰다. 고형분의 최종 농도는 앞의 실시예에서 기술한 반응기 시스템에서 20%로 계산되었다. 중합을 180℃에서 종료하여 Mw가 28,900 달톤이고 총 CIPAMI 함량이 중합체의 총 중량을 기준으로, 100 ppm 미만인 중합체 매스 34 g을 수득하였다. 중합체의 Cl 말단기의 함량은 상기 중합체에 대하여 1000 ppm 미만이다.

[0315]

본 결과는 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염(NaPCP)이 10.6%의 물 양으로 첨가되는 경우, 얻어진 중합체의 분자량이 약 30,000 달톤이고, 이는 상당히 43,000 달톤 아래임을 나타낸다.

[0316]

실시예 22

[0317]

PA 없는 CIPAMI 83 g을 HEGCI 촉매 1.93 ml(20% oDCB 용액)를 사용하고 Na₂BPA 21.1% 및 NaPCP 1%인 oDCB/염 슬러리 총 244.5 g과 반응시켰다. 고형분의 최종 농도는 앞의 실시예에서 기술한 반응기 시스템에서 20%로 계산되었다. 중합을 180℃에서 종료하여 Mw가 36,254 달톤이고 총 CIPAMI 함량이 중합체의 총 중량을 기준으로, 100 ppm 미만인 중합체 매스 112.5 g을 수득하였다. 중합체의 Cl 말단기의 함량은 상기 중합체를 기준으로

1000 ppm 미만이다.

[0318] 본 결과는 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염(NaPCP)이 5.5%의 물 양으로 첨가되는 경우, 얻어진 중합체의 분자량이 상당히 43,000 달톤 아래(즉, 약 36,000 달톤)임을 나타낸다.

[0319] 실시예 23

[0320] PA 없는 CIPAMI 34.72 g을 HEGCl 촉매 1 ml(20% oDCB 용액)를 사용하고 Na₂BPA 11.57% 및 NaPCP 0.5%인 oDCB/염 슬러리 총 186.9 g과 반응시켰다. 고형분의 최종 농도는 앞의 실시예에서 기술한 반응기 시스템에서 20%로 계산되었다. 중합을 180℃에서 종료하여 Mw가 39914 달톤이고 총 CIPAMI 함량이 중합체의 총 중량을 기준으로, 100 ppm 미만인 중합체 매스 47 g을 수득하였다. 중합체의 Cl 말단기의 함량은 상기 중합체를 기준으로 1400 ppm이다.

[0321] 본 결과는 모노하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염(NaPCP)이 5%의 물 양으로 첨가되는 경우, 얻어진 중합체의 분자량이 43,000 달톤 미만이었음을 나타낸다.

[0322] 표 9는 상기 실험에 사용된 NaPCP의 양, 달성된 Mw에 대한 ONa/Cl의 최종 비율 및 잔류물 함량을 나타낸다. 총 잔류물 함량은 HPLC 흔적(trace)에서 Mw가 500 달톤 미만인 모든 종의 합이다.

표 9

실시예	몰 % NaPCP	ONa/Cl	Mw (달톤)	잔류물 (ppm)	Cl 말단기
19	10.6	1.12	9184	1200	<2000
20	15.3	1.15	<7500	>500	<2000
21	8	1.02	28900	<100	<750
22	5.5	1.02	36524	<100	<750
23	5	1.02	39914	<100	1400

[0324] 표 9의 결과는 NaPCP가 5 몰% 이상인 경우, 얻어진 중합체는 분자량이 43,000 달톤 이상임을 나타낸다.

[0325] 표 10은 최종 중합체의 말단기 조성을 나타낸다.

표 10

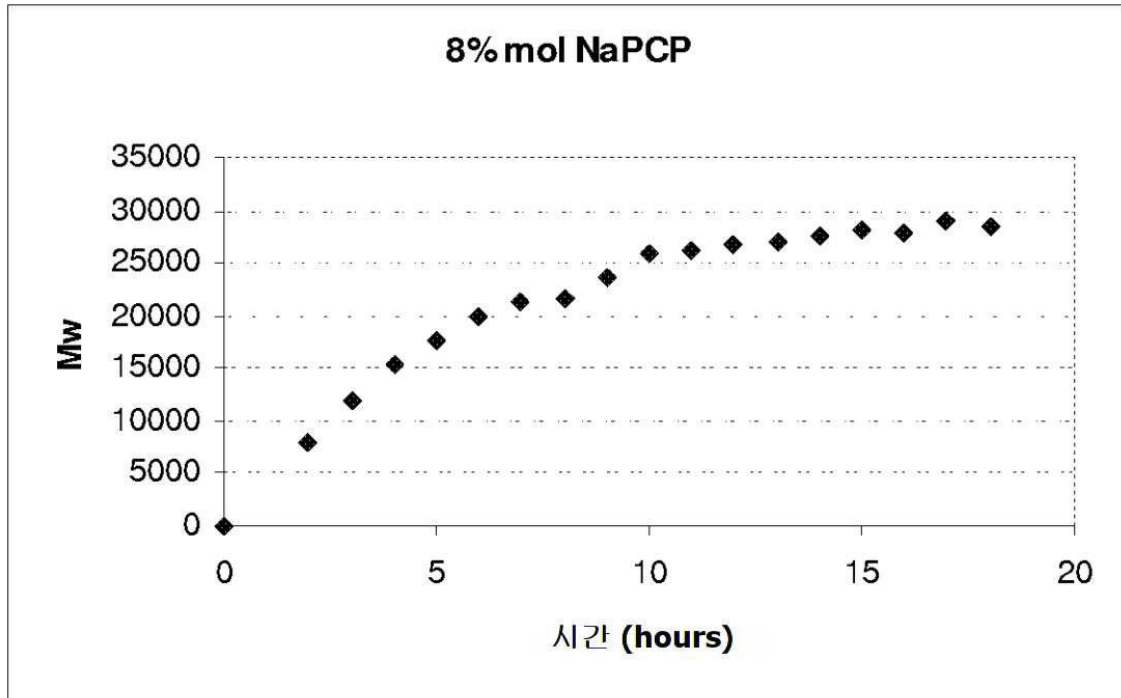
말단기	% 단기		
	실시예 21	실시예 22	실시예 23
염소	<10%	12.5%	25%
PCP	>70%	62%	48%
하이드록실	20%	24.5%	26%

[0327] 표 10의 결과는 중합체의 말단기의 분포가 응용 분야에 따라 달라질 수 있음을 나타낸다. 이러한 분자량을 갖는 수지로부터 성형된 물품은 비노치 아이조드 충격 강도가 23℃에서 ASTM D4812에 따라 측정하는 경우, 25 ft-lbs/in 미만이고, 용융 흐름이 337℃/6.6 kg에서, ASTM D1238에 따라 측정하는 경우 22g/10분을 초과한다.

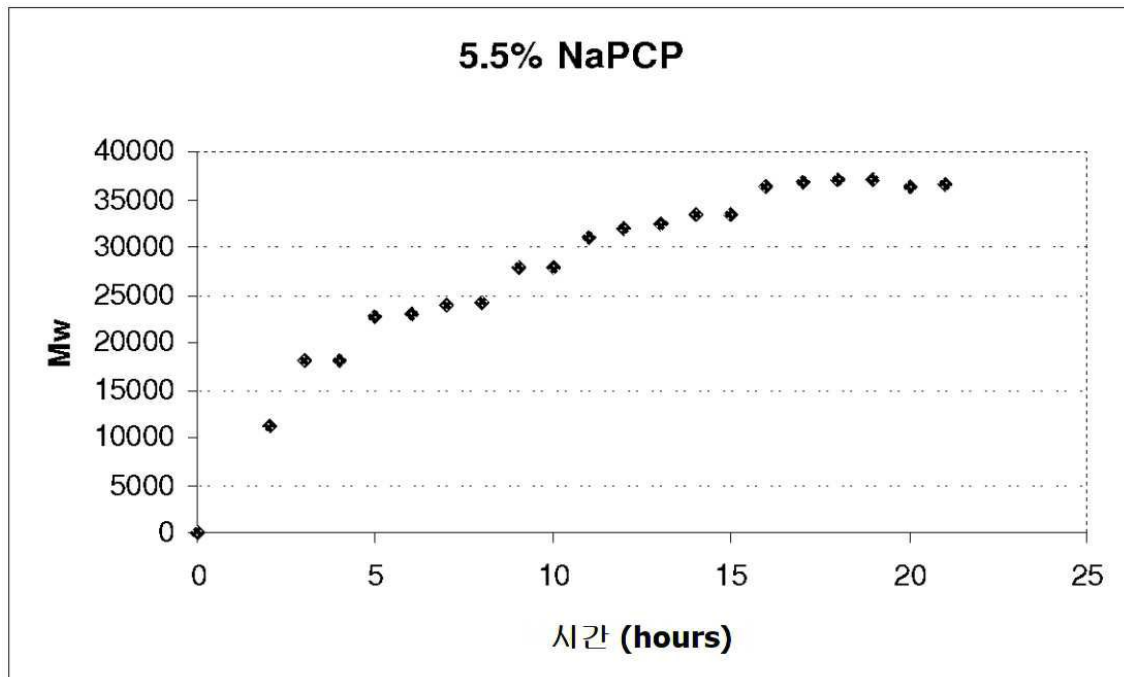
[0328] 전형적인 구현예가 설명의 목적으로 제시되었지만, 상기 설명은 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 여겨져서는 안된다. 따라서, 본 명세서의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 당해 기술분야의 통상의 기술자에게 다양한 변형, 개조 및 대안이 있을 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

