



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월13일

(11) 등록번호 10-1519937

(24) 등록일자 2015년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 73/14 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0052370

(22) 출원일자 2013년05월09일

심사청구일자 2013년05월09일

(65) 공개번호 10-2014-0034682

(43) 공개일자 2014년03월20일

(30) 우선권주장

12183987.2 2012년09월12일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008291248 A*

JP07018075 A*

EP0291699 A2

DE000001795752 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이엠에스-패턴트 에이지

스위스, 체하-7013 도맷/이엠에스, 비아 이노바티
바 1

(72) 발명자

호프만 보토

스위스 체하-7013 도마트/이엠에스 비아 카푸사
12

셰러 뢰

스위스 7015 타민스 로스보텐스트라세 2

호프 하인즈

스위스 7015 타민스 로스보텐스트라세 30

(74) 대리인

유미특허법인

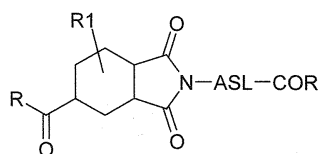
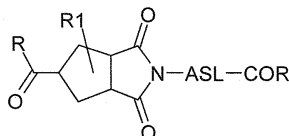
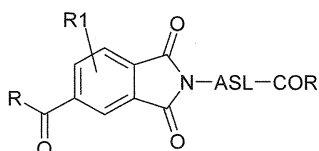
전체 청구항 수 : 총 29 항

심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 투명 폴리이미드-이미드

(57) 요약

하기 구조식을 가진 이미도-디카르복실산 (AB)의 군으로부터 선택되는 하나 이상의 상이한 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체, 및 6개 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 지환족 디아민 (C)을 기재로 하는 투명 폴리이미드-이미드, 및 상기 폴리이미드-이미드 기재의 성형 조성물, 이의 제조 방법, 및 이의 용도가 기술된다:



상기 식에서:

ASL은 (CH₂)₅₋₁₁, 페닐렌, (일로메틸)페닐, 비스(일로메틸)벤젠, 시클로헥산디일, (일로메틸)시클로헥실, 비스(일로메틸)시클로헥산, 시클로펜탄디일, (일로메틸)시클로펜틸, 또는 비스(일로메틸)시클로펜탄이며,

R은 OH, O-알킬, O-아릴, Cl, NH-ASL-COOH, Br, O-(CO)-알킬, 또는 O-(CO)-아릴이고,

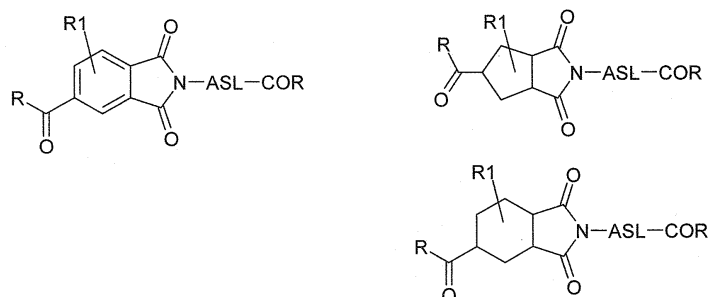
R1은 H, 메틸, 에틸, 또는 프로필이며, 단, 고리는 1회 또는 2회 치환될 수 있으며, 고리가 2회 치환될 경우, 2개의 치환기는 서로 동일하거나 또는 상이함.

명세서

청구범위

청구항 1

하기 구조식을 가지는 이미도-디카르복실산 (AB)의 군으로부터 선택되는 하나 이상의 서로 상이한 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체, 및 지환족 디아민 (C)를 기재로 하는 투명 폴리아미드-이미드로서:



상기 식에서:

ASL은 $(CH_2)_{5-11}$, 페닐렌, (일로메틸)페닐, 비스(일로메틸)벤젠, 시클로헥산디일, (일로메틸)시클로헥실, 비스(일로메틸)시클로헥산, 시클로펜탄디일, (일로메틸)시클로펜틸, 또는 비스(일로메틸)시클로펜탄이며,

R은 OH, O-알킬, O-아릴, Cl, NH-ASL-COOH, Br, O-(CO)-알킬, 또는 O-(CO)-아틸이고,

R1은 H, 메틸, 에틸, 또는 프로필이며, 단, 고리는 1회 또는 2회 치환될 수 있으며, 고리가 2회 치환될 경우, 2개의 치환기는 서로 동일하거나 또는 상이하며,

상기 지환족 디아민 (C)는 비스-(4-아미노-3-메틸-시클로헥실)-메탄 (MACM), 비스-(4-아미노-시클로헥실)-메탄 (PACM), 비스-(4-아미노-3-에틸-시클로헥실)-메탄 (EACM), 비스-(4-아미노-3,5-디메틸-시클로헥실)-메탄 (TMDC), 2,6-노르보르난디아민 또는 2,6-비스-(아미노메틸)-노르보르난 또는 1,3-시클로헥실디아민, 1,4-시클로헥실디아민, 비스-(1,3-아미노메틸)시클로헥산, 이소포론디아민, 시클로헥산디아민, 1,3-비스-(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스-(아미노메틸)시클로헥산, 이소포론디아민, 노르보르난디아민, 2,2-(4,4'-디아미노디시클로헥실)프로판 (PACP), 및 이들 지환족 디아민의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 투명 폴리아미드-이미드는, 상기 지환족 디아민 (C)가 하나 이상의 아미노기와 함께 상기 이미도-디카르복실산 (AB)에 상응하는 이미도-아미노카르복실산의 이미도-요소를 형성하는 빌딩 블록 및 상기 지환족 디아민 (C)가 상기 구조식의 구조 요소인 N-ASL-COR을 대체하는 빌딩 블록을 포함하지 않으며,

상기 투명 폴리아미드-이미드는 방향족 디아민을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는, 투명 폴리아미드-이미드.

청구항 2

제1 항에 있어서,

20 몰% 내지 100 몰%의, 하나 이상의 상기 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체와,

0 몰% 내지 80 몰%의, 상기 이미도-디카르복실산 (AB)와 상이한, 하나 이상의 추가의 2산 (D)로 구성된

2산 파트 (part); 및

20 몰% 내지 100 몰%의, 6개 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 하나 이상의 상기 지환족 디아민 (C)와,

0 몰% 내지 80 몰%의, 상기 지환족 디아민 (C)와 상이한, 하나 이상의 추가의 비-방향족 디아민 (E)로 구성된

디아민 파트로 구성되고, 상기 2산 파트와 상기 디아민 파트는 각각 100 몰%이며,

상기 2산 (D)는 2관능성, 지방족, 지환족 또는 방향족 디카르복실산의 군으로부터 선택되며, 아디프산, 수베르산, 아젤란산, 세바신산, 운데칸 2산, 도데칸 2산, 트리데칸 2산, 테트라데칸 2산, 펜타데칸 2산, 헥사데칸 2산, 헵타데칸 2산, 옥타데칸 2산, C36-이량체 지방산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, cis-시클로헥산-1,4-디카르복실산, trans-시클로헥산-1,4-디카르복실산, cis-시클로헥산-1,3-디카르복실산, trans-시클로헥산-1,3-디카르복실산 (CHDA), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 비-방향족 디아민 (E)는 1,4-부탄디아민, 1,5-펜탄디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 2-부틸-2-에틸-1,5-펜탄디아민, 1,6-헥산디아민, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 1,8-옥탄디아민, 2-메틸-1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데칸디아민, 1,12-도데칸디아민, 1,13-트리데칸디아민, 1,14-테트라데칸디아민, 1-15-펜타데칸디아민, 1,16-헥사데칸디아민, 1-17-헵타데칸디아민, 1-18-옥타데칸디아민, meta-자일릴렌디아민 및 para-자일릴렌디아민, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드.

청구항 3

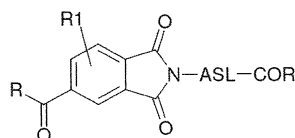
제1 항에 있어서,

하나 이상의 상기 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체, 및 상기 지환족 디아민 (C)만을 기재로 하는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드.

청구항 4

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드-이미드에서, 하나 이상의 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체가 하기 구조식에 상응하는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드:



청구항 5

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체의 적어도 일부 (in part)를 형성하는, 지환족 또는 방향족 트리카르복실산 (A), 또는 산 클로라이드, 에스테르 또는 무수물 형태일 수 있는 이의 유도체가 시클로펜탄-1,2,4-트리카르복실산, 2-메틸-시클로펜탄-1,2,4-트리카르복실산, 3-메틸-시클로펜탄-1,2,4-트리카르복실산, 3,5-디메틸-시클로펜탄-1,2,4-트리카르복실산, 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 2-메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 3-메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 4-메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 5-메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 1,2-디메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 3,5-디메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 2,4-디메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드.

청구항 6

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

전체 폴리아미드-이미드에서, 아미노카르복실산 또는 락탐 (B)의 함에 대한, 지환족 또는 방향족 트리카르복실산 (A)의 몰 비 ((A):(B))가 1:2.5 내지 1:1의 범위이고,

상기 지환족 또는 방향족 트리카르복실산 (A) 또는 이의 유도체, 또는 서로 상이한 지환족 또는 방향족 트리카르복실산 (A) 또는 이의 유도체의 혼합물은 상기 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체의 적어도 일부를 형성하며;

상기 아미노카르복실산 또는 락탐 (B)는 6개 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 지방족 아미노카르복실산 또는 지방족 락탐 (B)으로서 형성되며, 또는 서로 상이한 아미노카르복실산 또는 락탐 (B)의 혼합물과 함께, 상기 이

미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체의 적어도 일부를 형성하는, 폴리아미드-이미드.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드-이미드에서, 상기 지환족 디아민 (C), 또는 서로 상이한 지환족 디아민 (C)의 혼합물을 포함하는 디아민의 합에 대한, 하나 이상의 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체, 또는 서로 상이한 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체의 혼합물을 포함하는 디카르복실산의 합의, 몰 비가 1.5:1 내지 1:1.5의 범위이며, 또는

상기 폴리아미드-이미드는 성분 (AB)와 상이한, 하나 이상의 추가의 2산 (D)를 기재로 형성되며, 전체 폴리아미드-이미드에서, 성분 (AB)로부터 형성되는 2산의 비율이 20 몰% 이상을 차지하며, 100 몰%를 이루는 나머지는 성분 (D)로부터 형성되는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드.

청구항 9

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드-이미드가 성분 (C)와 상이한, 하나 이상의 추가의 디아민 (E)를 기재로 형성되며, 전체 폴리아미드-이미드에서, 성분 (C)로부터 형성되는 디아민의 비율은 20 몰% 이상을 차지하며, 100 몰%를 이루는 나머지는 성분 (E)로부터 형성되는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드.

청구항 10

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이미도-디카르복실산 (AB)가 트리멜리트산 이미도-카프론산, 트리멜리트산 이미도-운데칸산, 트리멜리트산 이미도-라우르산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 지환족 디아민 (C)가 비스-(4-아미노-3-메틸-시클로헥실)-메탄 (MACM), 비스-(4-아미노-시클로헥실)-메탄 (PACM), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며,

폴리아미드-이미드에서, 상기 지환족 디아민 (C), 또는 서로 상이한 지환족 디아민 (C)의 혼합물을 포함한 디아민의 합에 대한, 이미도-디카르복실산 (AB), 또는 서로 상이한 이미도-디카르복실산 (AB)의 혼합물을 포함하는 디카르복실산의 합의, 몰 비는 1:1인 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드.

청구항 11

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드-이미드가 성분 (AB)와 상이한, 하나 이상의 추가의 2산 (D)를 기재로 형성되고,

상기 추가의 디카르복실산 (D)가 테레프탈산, 이소프탈산, 아디프산, 또는 시클로헥산-1,3-디카르복실산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드.

청구항 12

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 따른 폴리아미드-이미드를 기재로 하고, 하기 성분을 포함하는 성형 조성물:

(F1) 30 중량% 내지 100 중량%의, 제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 폴리아미드-이미드,

(F2) 0 중량% 내지 70 중량%의, 보강제 및 충전제 중 하나 이상,

(F3) 0 중량% 내지 50 중량%의, 첨가제 및, 상기 폴리아미드-이미드(F1)과 상이한 추가의 중합체 중 하나 이상,

여기서, 성분 F1 내지 F3의 총 함은 100중량%임.

청구항 13

제12 항에 있어서,

성분 (F2)는, 유리 섬유, 탄소 섬유, 금속 또는 플라스틱 섬유 형태의 섬유성 보강제, 미립자 보강제, 섬유성 충전제, 미립자 충전제 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 이들의 단면은 원형이거나 편평하며,

상기 미립자 충전제는 활석, 운모, 규산염, 석영, 이산화탄, 규회석, 카올린, 비정질 규산, 탄산마그네슘, 수산화마그네슘, 백악, 석회, 장식, 황산바륨, 고체 또는 중공 (hollow) 유리 공 (ball) 또는 가루 유리, 영구 자기 또는 자기성 금속 화합물 또는 합금을 기재로 하며,

상기 충전제는 표면이 처리된 것 또는 비처리된 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

청구항 14

제12 항에 있어서,

성분 (F3)으로서, 안정화제, 핵화제, 가공 보조제 또는 충격 인성 개질화제가 포함되는 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

청구항 15

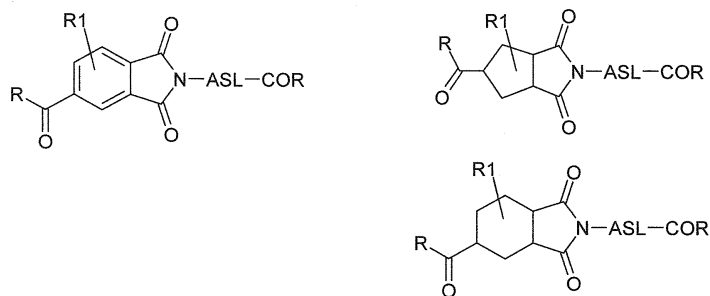
제12 항에 따른 성형 조성물로부터 형성되는 하나 이상의 영역 또는 층을 가진 물체로서,

상기 물체는 필름, 삽입부 (insert part), 프로파일 (profile), 관, 중공체 (hollow body), 광학 가변 필터 (optically variable filter), 또는 광학 렌즈인 것을 특징으로 하는, 물체.

청구항 16

폴리아미드-이미드의 제조 방법으로서,

제1 반응 단계에서, 하기 구조식을 가진 이미도-디카르복실산 (AB)의 군으로부터 선택되는 이미도-디카르복실산 (AB):



상기 식에서:

ASL은 $(CH_2)_{5-11}$, 페닐렌, (일로메틸)페닐, 비스(일로메틸)벤젠, 시클로헥산디일, (일로메틸)시클로헥실, 비스(일로메틸)시클로헥산, 시클로펜탄디일, (일로메틸)시클로펜틸, 또는 비스(일로메틸)시클로펜탄이며,

R은 OH, O-알킬, O-아릴, Cl, NH-ASL-COOH, Br, O-(CO)-알킬, 또는 O-(CO)-아틸이고,

R1은 H, 메틸, 에틸, 또는 프로필이며, 단, 고리는 1회 또는 2회 치환될 수 있으며, 고리가 2회 치환될 경우, 2개의 치환기는 서로 동일하거나 또는 상이하며;

이 2개 이상의 비시날 (vicinal) 카르복실기를 가진 상응하는 지환족 또는 방향족 트리카르복실산 (A) 또는 이의 유도체와, 아미노 카르복실산 또는 락탐 (B)을 출발물질로 하여 형성되고,

제2의 후속 단계에서, 상기 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체가 지환족 디아민 (C)와, 성분 (AB)와 상이한 추가의 2산 (D), 또는 추가로, 상기 지환족 디아민 (C)와 상이한 디아민 (E)와 반응하여, 폴리아미드-이

미드가 형성되고,

상기 지환족 디아민 (C)는 비스-(4-아미노-3-메틸-시클로헥실)-메탄 (MACM), 비스-(4-아미노-시클로헥실)-메탄 (PACM), 비스-(4-아미노-3-에틸-시클로헥실)-메탄 (EACM), 비스-(4-아미노-3,5-디메틸-시클로헥실)-메탄 (TMDC), 2,6-노르보르난디아민 또는 2,6-비스-(아미노메틸)-노르보르난 또는 1,3-시클로헥실디아민, 1,4-시클로헥실디아민, 비스-(1,3-아미노메틸)시클로헥산, 이소포론디아민, 시클로헥산디아민, 1,3-비스-(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스-(아미노메틸)시클로헥산, 이소포론디아민, 노르보르난디아민, 2,2-(4,4'-디아미노디시클로헥실)프로판 (PACP), 및 이들 지환족 디아민의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고,

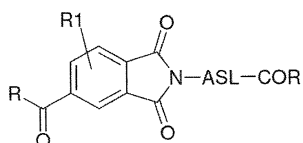
상기 2산 (D)는 2관능성, 지방족, 지환족 또는 방향족 디카르복실산의 군으로부터 선택되며, 아디프산, 수베르산, 아젤란산, 세바신산, 운데칸 2산, 도데칸 2산, 트리데칸 2산, 테트라데칸 2산, 펜타데칸 2산, 헥사데칸 2산, 헵타데칸 2산, 옥타데칸 2산, C36-이량체 지방산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, cis-시클로헥산-1,4-디카르복실산, trans-시클로헥산-1,4-디카르복실산, cis-시클로헥산-1,3-디카르복실산, trans-시클로헥산-1,3-디카르복실산 (CHDA), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 비-방향족 디아민 (E)는 1,4-부탄디아민, 1,5-펜탄디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 2-부틸-2-에틸-1,5-펜탄디아민, 1,6-헥산디아민, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 1,8-옥탄디아민, 2-메틸-1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데칸디아민, 1,12-도데칸디아민, 1,13-트리데칸디아민, 1,14-테트라데칸디아민, 1-15-펜타데칸디아민, 1,16-헥사데칸디아민, 1-17-헵타데칸디아민, 1-18-옥타데칸디아민, meta-자일릴렌디아민 및 para-자일릴렌디아민, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 17

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

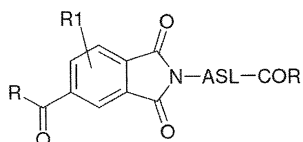
상기 폴리아미드-이미드에서, 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체가 하기 구조식에 상응하는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드:



청구항 18

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드-이미드에서, 하나 이상의 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체가 하기 구조식에 상응하는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드:



상기 식에서, R1 = H, 및 ASL = (CH₂)₅₋₁₁, 및 R = OH 또는 NH-ASL-COOH.

청구항 19

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체가 트리멜리트산 이미도-카프론산, 트리멜리트산 이미도-운데칸산, 트리멜리트산 이미도-라우르산, 및 이의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 R은 0-알킬, 0-아릴, Cl, Br, NH-ASL-COOH, Br, 0-(CO)-알킬, 0-(CO)-아릴, 및 이들의 혼합물로 이루어진

군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드.

청구항 20

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드-이미드가, 성분 (AB)와 상이한, 하나 이상의 추가의 2산 (D)를 기재로 형성되며,

전체 폴리아미드-이미드에서, 성분 (AB)로부터 형성되는 2산의 비율이 20 몰% 이상을 차지하고, 100 몰%를 이루는 나머지가 성분 (D)로부터 형성되는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드.

청구항 21

제12 항에 있어서,

성분 (F3)으로서, 안정화제, 핵화제, 가공 보조제 또는 충격 인성 개질화제가 포함되며, 또는

45 중량% 이하의 하나 이상의 충격 인성 개질화제가 포함되는 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

청구항 22

제12 항에 따른 성형 조성물로 형성되는 하나 이상의 영역 또는 층을 가진 물체로서,

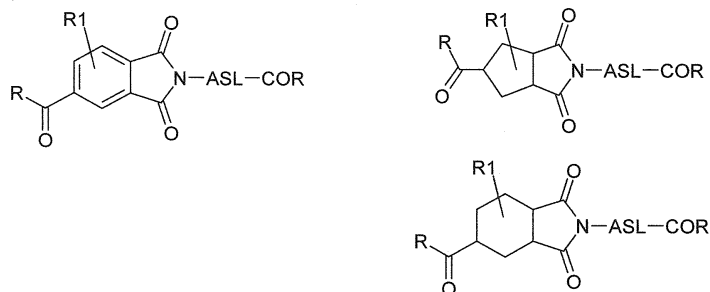
상기 물체는 광학 가변 필터, 광학 렌즈, 또는 안경 렌즈이며,

광 투과율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는, 물체.

청구항 23

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 따른 폴리아미드-이미드의 제조 방법으로서,

제1 반응 단계에서, 하기 구조식을 가진 이미도-디카르복실산 (AB)의 군으로부터 선택되는 이미도-디카르복실산 (AB):



상기 식에서:

ASL은 $(CH_2)_{5-11}$, 페닐렌, (일로메틸)페닐, 비스(일로메틸)벤젠, 시클로헥산디일, (일로메틸)시클로헥실, 비스(일로메틸)시클로헥산, 시클로펜탄디일, (일로메틸)시클로펜틸, 또는 비스(일로메틸)시클로펜탄이며,

R은 OH, O-알킬, O-아릴, Cl, NH-ASL-COOH, Br, O-(CO)-알킬, 또는 O-(CO)-아틸이고,

R1은 H, 메틸, 에틸, 또는 프로필이며, 단, 고리는 1회 또는 2회 치환될 수 있으며, 고리가 2회 치환될 경우, 2개의 치환기는 서로 동일하거나 또는 상이하며;

이 2개 이상의 비시날 카르복실기를 가진 상응하는 지환족 또는 방향족 트리카르복실산 (A) 또는 이의 유도체와, 아미노 카르복실산 또는 락탐 (B)을 출발물질로 하여 형성되고,

제2의 후속 단계에서, 상기 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체가 지환족 디아민 (C)와, 성분 (AB)와 상이한 추가의 2산 (D), 또는 추가로, 상기 지환족 디아민 (C)와 상이한 비-방향족 디아민 (E)과 반응하여, 폴리아미드-이미드가 형성되고,

상기 지환족 디아민 (C)는 비스-(4-아미노-3-메틸-시클로헥실)-메탄 (MACM), 비스-(4-아미노-시클로헥실)-메탄 (PACM), 비스-(4-아미노-3-에틸-시클로헥실)-메탄 (EACM), 비스-(4-아미노-3,5-디메틸-시클로헥실)-메탄

(TMDC), 2,6-노르보르난디아민 또는 2,6-비스-(아미노메틸)-노르보르난 또는 1,3-시클로헥실디아민, 1,4-시클로헥실디아민, 비스-(1,3-아미노메틸)시클로헥산, 이소포론디아민, 시클로헥산디아민, 1,3-비스-(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스-(아미노메틸)시클로헥산, 이소포론디아민, 노르보르난디메틸아민, 2,2-(4,4'-디아미노디시클로헥실)프로판 (PACP), 및 이들 지환족 디아민의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 2산 (D)는 2관능성, 지방족, 지환족 또는 방향족 디카르복실산의 군으로부터 선택되며, 아디프산, 수베르산, 아젤란산, 세바신산, 운데칸 2산, 도데칸 2산, 트리데칸 2산, 테트라데칸 2산, 펜타데칸 2산, 헥사데칸 2산, 헵타데칸 2산, 옥타데칸 2산, C36-이량체 지방산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, cis-시클로헥산-1,4-디카르복실산, trans-시클로헥산-1,4-디카르복실산, cis-시클로헥산-1,3-디카르복실산, trans-시클로헥산-1,3-디카르복실산 (CHDA), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 비-방향족 디아민 (E)는 1,4-부탄디아민, 1,5-펜탄디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 2-부틸-2-에틸-1,5-펜탄디아민, 1,6-헥산디아민, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 1,8-옥탄디아민, 2-메틸-1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데칸디아민, 1,12-도데칸디아민, 1,13-트리데칸디아민, 1,14-테트라데칸디아민, 1-15-펜타데칸디아민, 1,16-헥사데칸디아민, 1-17-헵타데칸디아민, 1-18-옥타데칸디아민, meta-자일릴렌디아민 및 para-자일릴렌디아민, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 24

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

전체 폴리아미드-이미드에서, 아미노카르복실산 또는 락탐 (B)의 함에 대한, 지환족 또는 방향족 트리카르복실산 (A)의 몰 비 ((A):(B))가 1:1.5 내지 1:1의 범위이고,

상기 지환족 또는 방향족 트리카르복실산 (A) 또는 이의 유도체, 또는 서로 상이한 지환족 또는 방향족 트리카르복실산 (A) 또는 이의 유도체의 혼합물은, 상기 이미드-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체의 적어도 일부를 형성하며;

상기 아미노카르복실산 또는 락탐 (B)는 6개 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 지방족 아미노카르복실산 또는 지방족 락탐 (B)으로서 형성되며, 또는 서로 상이한 아미노카르복실산 또는 락탐 (B)의 혼합물과 함께, 상기 이미드-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체의 적어도 일부를 형성하는, 폴리아미드-이미드. .

청구항 25

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드-이미드는 성분 (AB)와 상이한, 하나 이상의 추가의 2산 (D)를 기재로 형성되며, 전체 폴리아미드-이미드에서, 성분 (AB)로부터 형성되는 2산의 비율이 80 몰% 내지 20 몰%의 범위이며, 100 몰%를 이루는 나머지는 성분 (D)로부터 형성되는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드.

청구항 26

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드-이미드는 성분 (C)와 상이한, 하나 이상의 추가의 디아민 (E)를 기재로 형성되며, 전체 폴리아미드-이미드에서, 성분 (C)로부터 형성되는 디아민의 비율은 30 몰% 내지 70 몰%의 범위이며, 100 몰%를 이루는 나머지는 성분 (E)로부터 형성되는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드.

청구항 27

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 따른 폴리아미드-이미드를 기재로 하고, 하기 조성에 의해 특정되는 성형 조성물:

- (F1) 30 중량% 내지 80 중량%의, 제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 폴리아미드-이미드,
- (F2) 20 중량% 내지 60 중량%의, 보강제 및 충전제 중 하나 이상,
- (F3) 0 중량% 내지 50 중량%의, 첨가제 및, 상기 폴리아미드-이미드(F1)과 상이한 추가의 중합체 중 하나 이상,

여기서, 성분 F1 내지 F3의 총 합은 100중량%임.

청구항 28

제1 항 내지 제3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드-이미드가, 성분 (AB)와 상이한, 하나 이상의 추가의 2산 (D)를 기재로 형성되며,

전체 폴리아미드-이미드에서, 성분 (AB)로부터 형성되는 2산의 비율이 30 몰% 내지 70 몰%의 범위이며, 100 몰%를 이루는 나머지가 성분 (D)로부터 형성되는 것을 특징으로 하는, 폴리아미드-이미드.

청구항 29

제12 항에 있어서,

성분 (F3)으로서, 안정화제, 핵화제, 가공 보조제 또는 충격 인성 개질화제가 포함되며, 또는

5 중량% 내지 30 중량% 범위의 하나 이상의 충격 인성 개질화제가 포함되는 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

청구항 30

제12 항에 따른 성형 조성물로 형성되는 하나 이상의 영역 또는 층을 가진 물체로서,

상기 물체는 광학 가변 필터, 광학 렌즈, 또는 안경 렌즈이며,

광 투과율이 88% 이상인 것을 특징으로 하는, 물체.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 투명 폴리아미드-이미드, 및 이와 추가의 중합체, 특히 폴리아미드와의 블렌드 또는 합금에 관한 것이며, 또한, 특히, 고 인성 및 양호한 내용매성과, 동시에 높은 강성 및 열 변형 온도를 나타내는, 상기한 것로부터 제조될 수 있거나 또는 제조되는 성형된 부품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

제FR 1427087 호는 피로멜리트산 무수물 및 아미노산 또는 락탐 기재의 디카르복실산을 기술하고 있으며, 또한 이로부터 제조되는 중축합물도 기술하고 있다. 이들 비스이미드 디카르복실산의 제조, 및 디아민 또는 디올과의 중축합은 항상 용액 내에서 수행된다. 다양한 폴리에스테르-이미드와 폴리아미드-이미드의 제조는 일련의 실시예들에 기술된다. 특히, 폴리에스테르를 형성하기 위한 피로멜리트산 무수물 및 카프로락탐 기재의 비스이미드 디카르복실산과 헥산디올의 반응, 또는 폴리아미드-이미드를 형성하기 위한 상기 산과 헥사메틸렌디아민의 반응이 언급된다. 용해도 및 용융점 외에도, 분해 온도도 명시된다. 피로멜리트산 또는 이의 유도체는 특히 용융물에서 가교되어서, 더 이상 열가소적으로 가공될 수 없는 성형 조성물(moulding compound)을 형성하며, 이러한 이유로 이것은 실시예에서 오직 회석액에서만 사용된다. 이들 조건에서의 반응성을 증가시키기 위해, 피로멜리트산 기재의 비스이미드 디카르복실산의 산 클로라이드가 사용된다. 이들 구조로 인해, 피로멜리트산 유도체는 항상 2 개의 이미드 결합을 형성하고, 락탐 2 몰은 항상 피로멜리트산 유도체 1 몰과 반응하므로, 고 비율의 지방족 구조 단위에 의해 유리 전이 온도는 상당히 감소된다.

[0003]

제US 4,161,477 호에 따른 폴리이미드 제조 방법은 피로멜리트산 또는 벤조페논 테트라카르복실산 및 카프로락탐 유래의 저분자 비스이미드를, 디아미노디페닐 에테르와 같은 방향족 디아민과의 중축합에서 출발 물질로서 사용한다. 300℃보다 높은 온도에서 수행되는 폴리이미드 교환 반응에서, 형성된 폴리아미드-이미드는 즉시 폴리이미드로 전환되고, 이때 카프로락탐이 다시 절단된다.

[0004]

제US 2011/0160407 A1 호에는, 용융물에서, 3관능성 또는 4관능성 카르복실산 기재의 준-방향족인, 바람직하게는 사실상 방향족인, 폴리아미드-이미드 (PAI)의 제조 방법이 개시되어 있으며, 상기 방법은 PA66 제조와 거의 동일하다. 단량체 헥산디아민, 아디프산, 테레프탈산 및 트리멜리트산 (TMA) 또는 피로멜리트산 유래의 상이하게 구성된(composed) 공중합체가 실시예에서 사용된다. 이들 공중합체는 투명하지 않고, 락탐이나 아미노 카르복실산을 함유하지 않는다. 또한, PA66과 폴리아미드-이미드 6TMA의 혼합물이 개시되어 있다. PAI의 꽤 높은

유리 전이 온도로 인해, 90℃에서 측정된 탄성 계수는, 블렌드의 PAI 농도가 증가함에 따라 높아진다.

[0005] 치환된 프탈산 무수물과 락탐을 반응시켜서 프탈이미도-N-카르복실산을 제조하는 방법이 제DE1770416 호에 제시되어 있다. 이 반응은, 전자-끌기 치환기가 프탈산 무수물에 결합해 있는 경우, 어려움 없이 수행된다. 바람직한 무수물은 트리멜리트산 무수물 (TMA)과 피로멜리트산 무수물이며, 바람직한 락탐은 카프로락탐과 라우로락탐이다. 반응은 용액 중에서 또는 물질에서, 130℃ 내지 250℃ 범위의 온도에서 이루어진다. TMA 및 카프로락탐으로 이루어진 이미도-디카르복실산은 예를 들어, 200℃의 용융물에서 제조되며, 207℃ 내지 210℃ 범위의 용융점을 가진다. 2관능성 이미도-카르복실산과 1관능성 알코올의 반응은 가능성 있는 제2 반응으로서 언급된다.

[0006] 투명한 폴리에테르 에스테르 아마이드 이미드, 및 의료 물품의 제조를 위한 이의 용도는 제EP 0 470 464 A2 호에 기술되어 있다. 목적은, 폴리우레탄의 엘라스토머성 거동을 가지나, 열적 안정성이 증가된 투명 중합체를 개발하는 것이다. 이들 중합체는, TMA 2 몰을 지방족 또는 지환족 디아민 1 몰과 반응시킴으로써 수득될 수 있는 비스이미도-디카르복실산을, 에스테르화 촉매의 존재 하에, 폴리테트라히드로푸란과 같은 폴리에테르 디올, 및 부탄디올로 중축합시킴으로써 제조된다.

[0007] 문헌[Macromolecules 1991 (24) 2283-2290, Staubli et. al.]은 가수분해에 의해 완전히 분해될 수 있는 폴리(무수물-코-이미드)를 제시한다. 여기서, TMA와 아마노 카르복실산 기체의 이미도-디카르복실산은, 장쇄 디카르복실산 무수초산(acetanhydride)과 추가로 반응하기 전에, 아세트산의 혼성 무수물로 전환되어서, 이들 공중합체의 합성을 위한 시작점을 형성한다. 공중합체는 꽤 낮은 기계적 강도와 낮은 유리 전이 온도를 가진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은, 심지어 습식 또는 보습 조건에서, 기계적 특성 측면에서, 그리고 열 변형 온도와 관련해서도, 선행 기술에 비해 개선된, 신규 투명 폴리아미드-이미드 (PAI), 및 이를 기재로 한 성형 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 이로부터 제조되는 성형 조성물 또는 성형된 부품은 고 인성 및 양호한 내용매성과, 동시에 높은 강성 및 열 변형 온도를 나타내어야 할 것이다. 아울러, 폴리아미드-이미드 또는 이로부터 제조되는 성형 조성물을 기재로 하는 성형된 부품과, 폴리아미드-이미드 및 이러한 유형의 성형 조성물을 제조하는 방법이 제공될 것이다.

[0009] 따라서, 본 발명은 적어도 하기 단량체를 기재로 하여 제조되는 투명 폴리아미드-이미드 (PAI)에 관한 것이다:

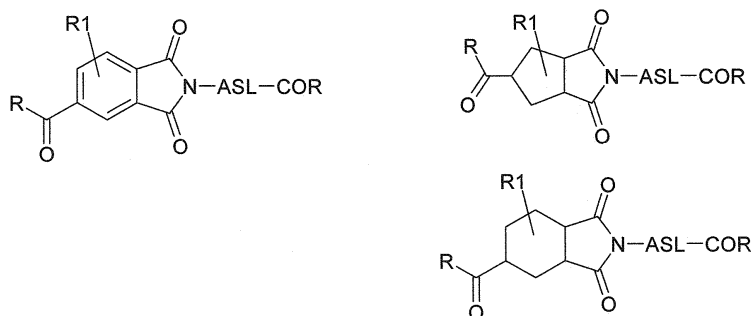
[0010] (A) 지환족 또는 방향족 트리카르복실산, 특히 2개 이상의 비시날(vicinal) 카르복실기, 즉, 오르토-카르복실기 또는 1,2-카르복실기를 포함하는, 지환족 또는 방향족 트리카르복실산, 또는 산 클로라이드, 에스테르 또는 무수물과 같은 이의 유도체;

[0011] (B) 아마노 카르복실산 또는 락탐, 특히 또는 구체적으로는 6개 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는, 아미노 카르복실산 또는 락탐;

[0012] (C) 지환족 디아민, 특히 또는 구체적으로는 6개 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는, 지환족 디아민.

[0013] 따라서, 제안된 폴리아미드-이미드는 예를 들어, 하기에서 성분 (D), (E) 또는 (F)에서 명시되는 바와 같은 추가의 구조 단위를 포함할 수도 있다.

[0014] 구체적으로는, 본 발명은 청구항 제1 항에 따른 투명 폴리아미드-이미드 (PAI), 구체적으로는 하나 이상의 (그래서 상이한) 이미도-디카르복실산 또는 이의 유도체 (성분 (A) 및 (B), 이하 특히 디카르복실산 성분 AB라 함) 및 6개 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 지환족 디아민 (C)을 기재로 하는 투명 폴리아미드-이미드에 관한 것으로, 상기 이미도-디카르복실산 또는 유도체는 하기 구조식을 가진 이미도-디카르복실산의 군으로부터 선택되며:



[0015]

[0016]

(상기 식에서, 하기 정의가 적용됨:

[0017]

ASL은 $(CH_2)_{5-11}$, 페닐렌, (일로메틸)페닐, 비스(일로메틸)벤젠, 시클로헥산디일, (일로메틸)시클로헥실, 비스(일로메틸)시클로헥산, 시클로펜탄디일, (일로메틸)시클로펜틸, 비스(일로메틸)시클로펜탄이며,

[0018]

R은 OH, O-알킬, O-아릴, Cl, NH-ASL-COOH, Br, O-(CO)-알킬, O-(CO)-아릴이고,

[0019]

R_1 은 H, 메틸, 에틸, 프로필이며, 단, 고리는 1회 또는 2회 치환될 수 있으며, 고리가 이중 치환될 경우, 2개의 치환기는 군으로부터 선택되며, 동일하거나 상이할 수 있음),

[0020]

바람직하게는, 단, 투명 폴리아미드-이미드에, 상기 지환족 디아민 (C)이 이의 하나 이상의 아미노기와 함께 상기 이미도-디카르복실산 (AB)에 상응하는 이미도-아미노카르복실산의 이미도-요소를 형성하고, 상기 지환족 디아민 (C)이 상기 구조식의 구조 요소인 N-ASL-COR을 대체하는, 빌딩 블록이 필수적으로 또는 완전히 포함되지 않으며, 및/또는

[0021]

더욱 바람직하게는, 단, 투명 폴리아미드-이미드에 방향족 디아민이 포함되지 않는다. 본원에서 기술되고 청구되는 바와 같은 본 발명에 따르면, 방향족 디아민은, 분자의 방향족 구조 요소에 직접 연결된 아미노기를 하나 이상 가진 디아민을 의미한다. 이러한 맥락에서, MXD나 PXD와 같은 디아민은, 이들 경우에, 아미노기가 지방족 메틸렌기에 결합하고 방향족 벤젠 고리에는 직접 결합하지 않으므로, 방향족 디아민이 아니다.

[0022]

IUPAC 명명법에 따르면, "일로(Ylo)"는, 접두사로서 지정되는 경우 치환기의 부분 (part)으로서의 라디칼을 지칭하며, 수소 원자가 제거되어 있음을 나타낸다 (예를 들어, 문헌[G. Kruse, Nomenklatur der Organischen Chemie, VCH, Weinheim, 1997, p. 161] 참조).

[0023]

제1 바람직한 실시 양태에 따르면, 폴리아미드-이미드는 한편으로는 오로지 2산 파트 (part)만을 기재로 하며, 이 2산은 오직 하나 이상의 상기 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체 20 몰% 내지 100 몰%와, 상기 이미도-디카르복실산 (AB)과 상이하며, 바람직하게는 (전술한) 이미도-아미노카르복실산이 아닌, 하나 이상의 추가의 2산 (D) 0 몰% 내지 80 몰%를 기재로 하고, 상기 2산 파트는 100 몰% 2산이 되며,

[0024]

다른 한편으로는, 오직 디아민 파트를 기재로 하는데, 이 디아민은 오로지 6개 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 하나 이상의 상기 지환족 디아민 (C) 20 몰% 내지 100 몰%와, 상기 지환족 디아민 (C)과 상이한 하나 이상의 추가의, 바람직하게는 비-방향족인 디아민 (E) 0 몰% 내지 80 몰%를 기재로 하고, 상기 디아민 파트는 100 몰% 디아민이 된다.

[0025]

다른 바람직한 실시 양태에 따르면, 투명 폴리아미드-이미드는 하나 이상의 상기 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체와, 6개 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 상기 지환족 디아민 (C)만을 기재로 한다.

[0026]

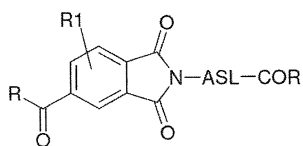
고리의 좌측 방향에 있는 $C=O$ 치환기에서 하나 보이고, 구조식의 -ASL-COR 사슬에서 우측에 또 하나 보이는 R기는 이들 두 위치에서 동일하게 선택될 수 있거나, 또는 상이할 수 있다. 이러한 점은 상기 구조식과 관련해서, 그리고 뿐만 아니라, R기가 명명된 후술하는 다른 바람직한 실시 양태와 관련해서도 통상 마찬가지이다.

[0027]

그래서, 이미도-디카르복실산 또는 이의 유도체는 전술한 성분 (A), 즉, 지환족 또는 방향족 트리카르복실산, 바람직하게는 예컨대 트리멜리트산 또는 이의 유도체 (제1 구조), 특히 트리멜리트산 무수물과, 6개 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 아미노산 또는 락탐 (성분 (B))으로 형성된다.

[0028]

폴리아미드-이미드에서 하나 이상의 이미도-디카르복실산 또는 유도체, 바람직하게는 이미도-디카르복실산 또는 유도체의 전체는 바람직하게는 하기 구조식에 상응한다:



[0029]

[0030]

(상기 식에서, 바람직하게는, R1 = H, 및/또는 ASL = (CH₂)₅₋₁₁, 및/또는 R = OH, NH-ASL-COOH).

[0031]

하기 치환족 또는 방향족 트리카르복실산 또는 이의 유도체, 예컨대 산 클로라이드, 에스테르 또는 무수물이 바람직하게는 성분 (A)로서 사용된다: 시클로펜탄-1,2,4-트리카르복실산, 2-메틸-시클로펜탄-1,2,4-트리카르복실산, 3-메틸-시클로펜탄-1,2,4-트리카르복실산, 3,5-디메틸-시클로펜탄-1,2,4-트리카르복실산, 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 2-메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 3-메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 4-메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 5-메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 1,2-디메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 3,5-디메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 2,4-디메틸-시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산, 또는 이들의 혼합물.

[0032]

트리멜리트산 무수물 (TMA) 또는 트리멜리트산 (TMS) 또는 트리멜리트산의 유도체, 예컨대 클로라이드, 에스테르 또는 혼성 무수물이 성분 (A)로서 특히 바람직하게 사용된다.

[0033]

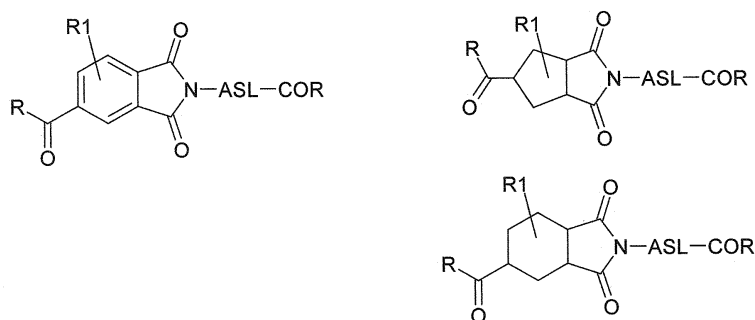
성분 (B)로서, α, ω-아미노산 또는 락탐, 특히, 6개 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 아미노산이나 락탐이 사용되며, m-아미노벤조산, p-아미노벤조산, p-(아미노메틸)벤조산, m-(아미노메틸)벤조산, 아미노페닐아세트산, (아미노메틸)페닐아세트산, 3- 또는 4-아미노시클로헥산카르복실산, 3- 또는 4-(아미노메틸)시클로헥산카르복실산, 3- 또는 4-아미노시클로헥산아세트산, 3- 또는 4-(아미노메틸)시클로헥산아세트산, 3-아미노시클로펜탄카르복실산, 3-(아미노-메틸)시클로펜탄카르복실산, 3-아미노시클로펜탄아세트산, 3-(아미노메틸)-시클로펜탄아세트산, 카프로락탐 (CL), ω-아미노카프론산, ω-아미노헵탄산, ω-아미노옥탄산, ω-아미노노난산, ω-아미노데칸산, ω-아미노운데칸산 (AUA), 라우로락탐 (LL) 및 ω-아미노도데칸산 (ADA), 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 아미노산 또는 락탐이 바람직하다. 본원에서, 카프로락탐, ω-아미노카프론산, 라우로락탐, ω-아미노도데칸산 및 ω-아미노운데칸산이 특히 바람직하다.

[0034]

이미도-디카르복실산, (비치환된) 트리멜리트산 이미도-카프론산, (비치환된) 트리멜리트산 이미도-운데칸산, 또는 (비치환된) 트리멜리트산 이미도-라우르산 또는 이들의 혼합물이 성분 AB로서 특히 바람직하다.

[0035]

아울러, 본 발명은 폴리아미드-이미드, 특히 전술한 바와 같은 폴리아미드-이미드의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 바람직하게는, 제1 반응 단계에서, 하기 구조식을 가진 이미도-디카르복실산의 군으로부터 선택되는 이미도-디카르복실산 (AB):



[0036]

[0037]

(상기 식에서,

[0038]

ASL은 (CH₂)₅₋₁₁, 페닐렌, (일로메틸)페닐, 비스(일로메틸)벤젠, 시클로헥산디일, (일로메틸)시클로헥실, 비스(일로메틸)시클로헥산, 시클로펜탄디일, (일로메틸)시클로펜틸, 비스(일로메틸)시클로펜탄이며,

[0039]

R은 OH, O-알킬, O-아릴, Cl, NH-ASL-COOH, Br, O-(CO)-알킬, O-(CO)-아릴이고,

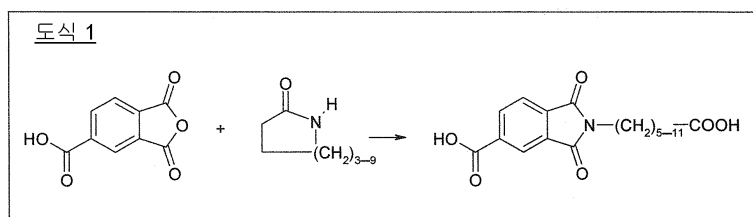
[0040]

R1은 H, 메틸, 에틸, 프로필이며, 단, 고리는 1회 또는 2회 치환될 수 있으며, 고리가 이중 치환될 경우, 2개의 치환기는 군으로부터 선택되며, 동일하거나 상이할 수 있음)이 2개 이상의 비시날 카르복실기를 가진 상응하는

지환족 또는 방향족 트리카르복실산 (A) 또는 이의 유도체와, 아미노 카르복실산 또는 락탐 (B)에서 출발하여 형성되고, 제2 및 후속 단계에서, 이들 이미도-디카르복실산 (AB) 또는 이의 유도체가 6개 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 지환족 디아민 (C)과, 임의로, 성분 (AB)와 상이한 추가의 2산 (D), 및/또는 추가로, 성분 (C)와 상이한, 바람직하게는 비-방향족인, 디아민 (E)과 반응하여, 폴리아미드-이미드를 형성한다.

[0041]

이미도-디카르복실산 또는 이의 유도체를 제조할 경우, 디카르복실산 성분은 바람직하게는 방법 제1 단계에서 단량체 A와 B로 형성된 다음, 지환족 디아민과, 그리고 임의로 부가적으로는 다른 디아민, 디카르복실산 및 락탐과 중축합되어, 고분자량 폴리아미드-이미드가 형성된다. 단량체 A와 B로 이루어진 디카르복실산 성분은 이미도-디카르복실산 또는 이의 유도체에 의해 형성되며, 이후에 특히 디카르복실산 성분 AB라고 지칭될 것이다. 하기 도식 1에, 환형 (cyclical) 트리카르복실산과 등가인 트리멜리트산 무수물 (바람직하게 사용됨)과 바람직한 C6-C12 락탐이 반응하여, 상응하는 이미도-카르복실산이 형성되는 것이 나타나 있다.



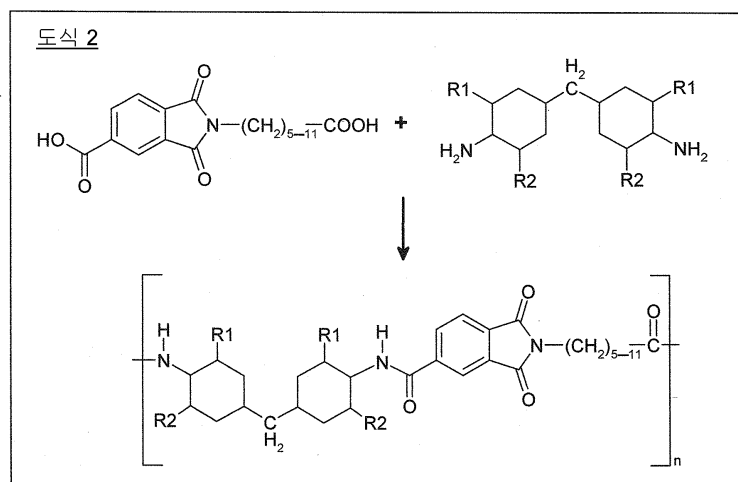
[0042]

[0043]

이를 위해, 성분 (A) 및 (B)는 바람직하게는, 1:2.5 내지 1:1의 범위의 몰 비로 사용된다. 1:2 내지 1:1의 몰 비 (A):(B)가 바람직하게 사용되며, 특히 바람직하게는 1:1의 몰 비 또는 거의 1:1인 몰 비가 사용된다. 이는, 단량체 (A)와 (B)가 특히 바람직하게는 서로 거의 등가로 사용된다는 것을 의미한다. 특히, 성분 (AB)는 임의의 유리 (free) 또는 미반응 지환족 또는 방향족 트리카르복실산 (A) 또는 이의 유도체를 포함하지 않는다. 아울러, 성분 (AB)가 10 중량% 미만, 특히 5 중량% 미만의 미반응 락탐 또는 아미노카르복실산 (B)을 포함하는 것이 바람직하다. 축합 반응을 형성하는 유리 또는 미반응 성분 (A)이 배제되면, 지환족 또는 방향족 트리카르복실산 (A) 또는 이의 유도체와 지환족 디아민 (C)의 반응에 의한 이미드 구조 (AC)의 형성, 특히 비스-이미드 구조 (ACA)의 형성이 이루어지지 않는다.

[0044]

바람직한 제조 방법 중 제2 단계에서, 이러한 방법으로 제조된 디카르복실산 성분 AB는 하나 이상의 지환족 디아민, 바람직하게는 6개 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 지환족 디아민, 특히 바람직하게는 12개 내지 18개의 탄소 원자를 포함하는 지환족 디아민과 반응하여, 폴리아미드-이미드를 형성한다. 이 합성 단계와, 또 트리멜리트산 무수물 기재의 이미도-디카르복실산이 바람직한 C6-C12 락탐을 이용해 수득된 상황에 대해 하기 도식 2로써 예시되지만, 상기 도식은 청구항 제1 항에 포함되는 다른 출발 시스템에도 유사하게 적용될 수 있으며, 이는 상기 도식 1과 하기의 다른 도식들에서도 마찬가지일 수 있다.



[0045]

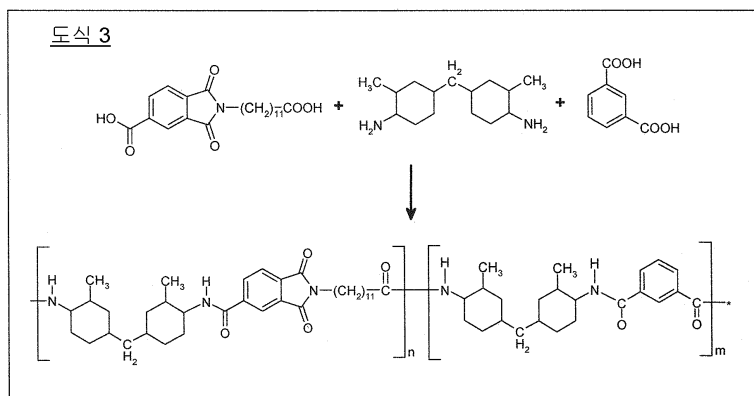
[0046]

지환족 디아민 기재의 폴리아미드-이미드는 성분 (C)로서 바람직하게 사용되며, 비스-(4-아미노-3-메틸-시클로헥실)-메탄 (MACM), 비스-(4-아미노-시클로헥실)-메탄 (PACM), 비스-(4-아미노-3-에틸-시클로헥실)-메탄 (EACM), 비스-(4-아미노-3,5-디메틸-시클로헥실)-메탄 (TMDC), 2,6-노르보르난디아민 또는 2,6-비스-(아미노메

틸)-노르보르난 또는 1,3-시클로헥실디아민, 1,4-시클로헥실디아민, 비스-(1,3-아미노메틸)시클로헥산, 이소포론디아민, 시클로헥산디아민, 1,3-비스-(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스-(아미노메틸)시클로헥산, 이소포론디아민, 노르보르난디메틸아민, 2,2-(4,4'-디아미노디시클로헥실)프로판 (PACP) 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된다. 특히, 알킬-치환된 비스-(아미노시클로헥실)메탄 또는 비스-(아미노시클로헥실)프로판이 바람직하다. 선형 및/또는 분지형 C1-C6, 바람직하게는 C1-C4 알킬기가 알킬 치환기로서 바람직하며, 따라서, 특히 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 또는 부틸기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다. 특히 바람직한 실시 양태에서, 알킬-치환된 비스-(아미노시클로헥실)메탄으로서 비스-(4-아미노-3-메틸-시클로헥실)-메탄 (MACM)이 사용된다. 본 발명에 따르면, 2가지 또는 3가지 이상의 다른 여러 가지 치환족 디아민의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0047]

다른 바람직한 실시 양태에서, 본 발명은 또한, 이미드-아미드 시스템 CAB 외에도, 하나 이상의 다른 아미드 시스템, 즉 성분 AB와 상이한 하나 이상의 다른 2산 (D)을 예를 들어, 시스템 CD 형태로 포함하는, 공중합체를 포함하며, 상기 **성분 (D)**는 지방족, 치환족 또는 방향족 디카르복실산이다. 트리멜리트산 무수물, 라우로락탐 및 MACM으로 이루어진 아미드-이미드 시스템과, 또한 MACM 및 (성분 D로서) 이소프탈산으로 이루어진 부가적인 아미드 시스템을 기재로 하는 이러한 바람직한 코폴리아미드-이미드는 하기 도식 3으로써 예시된다. 본원에서, 지수 n 및 m은 20 몰% 내지 80 몰% 사이의 값을 가지며, 합하면 100 몰%가 된다.



[0048]

[0049]

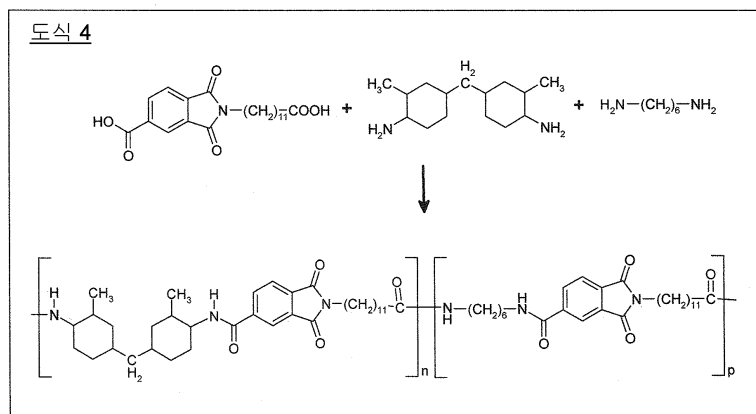
디카르복실산 성분 AB, 치환족 디아민 (C)과, 추가의 디카르복실산 (성분 D)을 기재로 하는 이러한 유형의 코폴리아미드-이미드는 바람직하게는 80 몰% 내지 20 몰%, 특히 70 몰% 내지 30 몰%의 양의 폴리아미드-이미드 유닛 CAB와, 20 몰% 내지 80 몰%, 특히 30 몰% 내지 70 몰%의 양의 폴리아미드 유닛 CD로 이루어진다. 즉, 이러한 코폴리아미드-이미드에서 디카르복실산 성분 AB는 80 몰% 이하의 양의 또 다른 디카르복실산으로 대체되며, 디카르복실산의 총 합은 100 몰%이다.

[0050]

2관능성, 지방족, 치환족 또는 방향족 카르복실산 (디카르복실산), 바람직하게는 2개 내지 36개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 6개 내지 18개의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산이 추가의 2산, 즉 성분 D로서 바람직하게 사용된다. 필수적인 이미드-디카르복실산 (디카르복실산 성분 AB)과 함께 사용되는 성분 D의 디카르복실산은 특히, 아디프산, 수베르산, 아젤란산, 세바신산, 운데칸 2산, 도데칸 2산, 트리데칸 2산, 테트라데칸 2산, 펜타데칸 2산, 헥사데칸 2산, 헵타데칸 2산, 옥타데칸 2산, C36-이량체 지방산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, cis- 및/또는 trans-시클로헥산-1,4-디카르복실산 및/또는 cis- 및/또는 trans-시클로헥산-1,3-디카르복실산 (CHDA), 및 이들의 혼합물이다.

[0051]

추가의 실시 양태는 이미드-아미드 시스템 CAB 외에도, 즉 성분 (C)와 상이한 추가의 디아민을 **성분 (E)**로 기재로 하여 형성된 하나 이상의 다른 아미드-이미드 시스템 EAB를 포함하는 공중합체를 포함하며, 상기 성분 (E)는 바람직하게는 선형 또는 분지형 지방족 디아민이다. 헥사메틸렌디아민 (성분 E)과, 트리멜리트산 무수물 및 라우로락탐으로 형성된 디카르복실산 성분 AB로 이루어진 부가적인 아미드-이미드 시스템이 포함된 이러한 바람직한 코폴리아미드-이미드는 하기 도식 4로써 예시된다.



[0052]

[0053]

디카르복실산 성분 AB, 지환족 디아민 (C), 및 추가의 디아민 (성분 E)을 기재로 하는 이러한 유형의 코폴리아미드-이미드는 바람직하게는, 80 몰% 내지 20 몰%, 특히 70 몰% 내지 30 몰%의 양의 폴리아미드-이미드 유닛 CAB와, 20 몰% 내지 80 몰%, 특히 30 몰% 내지 70 몰%의 양의 폴리아미드 유닛 EAB로 형성된다.

[0054]

성분 E는 바람직하게는 선형 또는 분지형 지방족 디아민, 바람직하게는 4개 내지 18개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 6개 내지 14개의 탄소 원자를 포함하는 디아민이다. 성분 C의 필수적인 디아민과 항상 함께 사용되는 성분 E의 디아민은 특히, 1,4-부탄디아민, 1,5-펜탄디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 2-부틸-2-에틸-1,5-펜탄디아민, 1,6-헥산디아민, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 1,8-옥탄디아민, 2-메틸-1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데칸디아민, 1,12-도데칸디아민, 1,13-트리데칸디아민, 1,14-테트라데칸디아민, 1-15-펜타데칸디아민, 1,16-헥사데칸디아민, 1-17-헵타데칸디아민, 1-18-옥타데칸디아민, meta-자일릴렌디아민 및 para-자일릴렌디아민, 또는 이들의 혼합물이다.

[0055]

폴리아미드-이미드는 또한, 아미노산/락탐 (B)과 상이한 추가의 아미노산/락탐을 기재로 하여 형성될 수 있다. 그러나, 아미노산/락탐 (B)과 상이한 상기 추가의 아미노산/락탐의 비율은 바람직하게는 거의 0이다.

[0056]

따라서, 아미드-이미드 시스템 CAB 외에도, 구체적인 바람직한 실시 양태에는, 아미드-이미드 시스템 CAB가 EAB 나 CD로 부분적으로 대체되어 제조되는 부가적인 아미드-이미드 시스템 또는 아미드 시스템이 포함된다. 부가적인 아미드-이미드 시스템은 다른 디아민을 첨가해서, 즉, 지환족 디아민 (성분 C)을 성분 E의 디아민으로 부분적으로 대체하여 형성되며, 반면 부가적인 아미드 시스템은 디카르복실산 성분 AB를 또 다른 디카르복실산 (성분 D)으로 부분적으로 대체하여 제조된다. EAB 및 CD 유형의 기와 함께 존재하고, 따라서 ED와도 함께 존재할 수 있는 혼성 형태가 가능하기도 하다.

[0057]

중축합 촉매로서, 단량체 혼합물은, 인산, 아인산, 차아인산, 페닐포스폰산, 페닐포스핀산, 및/또는 Na, K, Mg, Ga, Zn 또는 Al과 같은 1가 내지 3가 양이온을 포함하는 이의 염, 및/또는 트리페닐 인산염, 트리페닐 아인산염 또는 트리스-(노닐페닐)-아인산염과 같은 이의 에스테르와 같은 인 화합물 0.005 중량% 내지 1.5 중량%와 혼합될 수 있다. 총 단량체 중량을 기준으로 인을 100 ppm 내지 500 ppm의 양의 차아인산 및 소듐 하이드로젠 하이드로포스파이트 1수화물이 바람직하다.

[0058]

몰 질량, 상대 점도, 또는 유동성이나 MVR을 조절하기 위해, 모노카르복실산 또는 모노아민 형태의 조절제가 배치 (batch)에 첨가될 수 있다. 조절제로서 적합한 지방족, 지환족 또는 방향족 모노카르복실산 또는 모노아민은 아세트산, 프로판산, 부티르산, 발레르산, 카프론산, 라우르산, 스테아르산, 2-에틸헥산산, 시클로헥산산, 벤조산, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 2-에틸헥실아민, n-옥틸아민, n-도데실아민, n-테트라데실아민, n-헥사데실아민, 스테아릴아민, 시클로헥실아민, 3-(시클로헥실아미노)-프로필아민, 메틸시클로헥실아민, 디메틸시클로헥실아민, 벤질아민, 2-페닐에틸아민이다. 조절제는 따로 또는 함께 사용될 수 있다. 다른 1관능성 화합물이 또한 조절제로서 사용될 수 있으며, 아미노기 또는 산 기, 예컨대 무수물, 이소시아네이트, 산 할라이드 또는 에스테르와 반응할 수 있다. 프탈산은 아미노 말단기와 반응해서 아미드 결합을 형성할 수 있는 특수한 조절제이다. 통상적으로 사용되는 조절제의 양은 중합체 kg 당 10 mmol 내지 200 mmol이다.

[0059]

폴리아미드-이미드의 굴절률은 바람직하게는 1.53 이상이며, 아베수 (Abbe number)는 25 이상이고, 밀도는 1.3 g/cm³ 이하이다. 용액 점도 또는 상대 점도인 $\eta_{상대}$ (DIN EN ISO 1628-1에 따른 값임)는 바람직하게는 1.3 내지 2.0, 특히 1.40 내지 1.9이다. 아울러, 투명 PAI의 유리 전이 온도 T_g 는 바람직하게는 100℃ 초과, 바람직

하계는 120℃ 초과, 특히 바람직하게는 140℃ 초과이다.

- [0060] 두께가 2 mm인 성형된 부품의 광 투과율은 80% 이상, 바람직하게는 85% 이상, 특히 바람직하게는 88% 이상이다. 이 경우, 탁도는 5% 이하, 바람직하게는 4% 이하, 특히 바람직하게는 3% 이하이다. 이들 광학 수치는, 크기가 60 mm x 60 mm x 2 mm인 플레이트 상에서 Byk-가드너 사 (Byk-Gardener)의 헤이즈-가드 플러스 (Haze-Gard Plus)로 ASTM D-1003 (광 유형 C)에 따라 23℃에서 측정하였다.
- [0061] 본 발명의 바람직한 실시 양태는 부가적으로, 전술한 투명 폴리아미드-이미드 기재의 성형 조성물도 포함한다. 따라서, 본 발명의 경우, 하기 조성을 가진 폴리아미드 성형 조성물이 구체적으로 제안되며:
- [0062] (F1) 30 중량% 내지 100 중량%의 하나 이상의 전술한 폴리아미드-이미드 또는 코폴리아미드-이미드,
- [0063] (F2) 0 중량% 내지 70 중량%의 보강제 및/또는 충전제,
- [0064] (F3) 0 중량% 내지 50 중량%의 첨가제 및/또는 추가의 중합체,
- [0065] 여기서, 성분 F1 내지 F3을 합하면 100%가 된다.
- [0066] 성분 (F3)의 추가의 중합체는 단일중합체 및/또는 공중합체일 수 있으며, 폴리아미드나, 또한 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 등과 같은 다른 중합체일 수 있으며, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 호모폴리아미드 및/또는 코폴리아미드가 바람직하다.
- [0067] 성형 조성물은 70 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 20 중량% 내지 60 중량%의 충전제 및 보강제 (성분 F2)로 개질될 수 있으며, 상기 충전제 및 보강제는 당해 기술분야의 당업자에게 공지된 것들이 사용될 수 있다.
- [0068] 유리 섬유, 탄소 섬유 (그래파이트 섬유), 금속 섬유 또는 플라스틱 섬유는 보강제로서 바람직하다. 보강은, 길이가 2 mm 내지 12 mm인 커트 글라스 (cut glass)와 같은 단섬유나, 장섬유 (endless fiber) (조방사 (roving))로 수행될 수 있다. 유리 섬유가 특히 바람직하며, 상기 유리 섬유는 단면이 원형이거나 비-원형일 수 있다. 이 경우, 단면적이 비-원형이고, 제2 단면 축에 대한 주 단면 축의 비가 2 초과, 바람직하게는 2 내지 8, 특히 2 내지 5인 유리 섬유가 바람직하게 사용된다. 이들 "편평 유리 섬유 (flat glass fiber)"는 계란형이나 타원형의 단면적, 압축 부분 (constriction)이 하나 이상 있는 타원형 단면적 (생사 파이버 (cocoon fiber)로서 공지되어 있음), 다각형이나 직사각형 단면적, 또는 거의 직사각형인 단면적을 가진다.
- [0069] 단면적이 비-원형인 본 발명에 따른 편평 유리 섬유는 바람직하게는 단 유리 섬유 (short glass fiber) (길이가 0.2 mm 내지 20 mm, 바람직하게는 2 mm 내지 12 mm인 커트 글라스)로서 사용된다. 사용되는 편평 유리 섬유의 다른 특징지를 위한 특징은, 주 단면 축의 길이가 바람직하게는 6 μm 내지 40 μm 의 범위, 특히 15 μm 내지 30 μm 의 범위이며, 제2 단면 축의 길이가 3 μm 내지 20 μm 의 범위, 특히 4 μm 내지 10 μm 의 범위라는 점이다.
- [0070] 본 발명에 따른 성형 조성물을 보강하기 위해, 단면이 원형인 유리 섬유와 비-원형인 유리 섬유의 혼합물이 또한 사용될 수 있으며, 전술한 편평 유리 섬유의 비율이 바람직하게는 주를 이루는데, 즉, 섬유의 총 질량 중 50% 넘게 차지한다. 단면적이 원형인 둥근 유리 섬유의 직경은 6 μm 내지 20 μm , 바람직하게는 6 μm 내지 13 μm , 특히 바람직하게는 6 μm 내지 10 μm 이다. 유리 섬유 (단면이 원형 및/또는 비-원형인 유리 섬유)와, 탄소 섬유 및/또는 아라미드 섬유와 같은 합성 섬유, 및/또는 현무암 섬유의 조합물이 상기 보강에 사용될 수도 있다.
- [0071] 본 발명에 따라 조방사 (충전제 성분 B)로서 사용되는 유리 섬유의 직경은 10 μm 내지 20 μm , 바람직하게는 12 μm 내지 18 μm 이며, 유리 섬유의 단면은 원형, 계란형, 타원형, 압축 부분이 하나 이상 있는 타원형, 다각형, 직사각형, 또는 거의 직사각형일 수 있다. 단면 축의 비가 2 내지 5인 "편평 유리 섬유"가 특히 바람직하다.
- [0072] 이 경우, 전술한 유리 섬유 모두는 E-유리 섬유, A-유리 섬유, C-유리 섬유, D-유리 섬유, M-유리 섬유, S-유리 섬유 및/또는 R-유리 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 E-유리 섬유가 바람직하다. 아울러, 유리 섬유 자체에, 즉, 제2 단면 축에 대한 주 단면 축의 비가 2 초과인 원형, 편평형 또는 다각형 섬유에, 아미노실란 코팅이나 에폭시실란 코팅이 제공될 수도 있다.
- [0073] 절단 섬유 (cut fiber)가 보강된 폴리아미드-이미드 성형 조성물은 공지된 혼합 (compounding) 방법으로 제조될 수 있는데, 이 방법에서 절단 섬유, 특히 커트 글라스는 성형 조성물의 다른 성분과 함께 공급 디바이스에 계량되어 공급된다. 대안적으로는, 절단 섬유는, 방출부 (discharge)에 더 근접하게 배열된 압출기의 하우징 (housing)에서 능동 수송 (active conveyance)에 의해, 중합체 용융물에 따로 도입될 수도 있다.

- [0074] 장섬유가 보강된 폴리아미드-이미드 성형 조성물은 장-섬유-보강 로드 과립 (long-fibre-reinforced rod granulate)을 제조하는 공지된 방법, 특히 인발성형법 (pultrusion method)으로 제조될 수 있으며, 이 방법에서 장섬유 가닥 (조방사)은 중합체 용융물로 완전히 포화된 다음, 냉각 및 절단된다.
- [0075] 이러한 방식으로 수득된 장-섬유-보강 로드 과립은, 바람직하게는 과립 길이가 3 mm 내 25 mm, 특히 4 mm 내지 12 mm이며, 종래의 가공법 (예컨대 사출 성형, 프레스)으로 추가로 가공되어, 성형된 부품이 제조될 수 있으며, 이때, 성형된 부품의 특성은 온화한 가공법에 의해 더욱 양호해진다. 인발성형법에 사용되는 장 (endless) 탄소 섬유의 직경은 5 μm 내지 10 μm , 바람직하게는 6 μm 내지 8 μm 이다. 장 탄소 섬유는 단독으로, 또는 (단면이 원형 및/또는 비-원형인) 장 유리 섬유와 함께 사용될 수 있다.
- [0076] 추가 성분으로서, 열가소성 성형 조성물은 바람직하게는, 미립자 충전제, 또는 둘 이상의 다른 여러 가지 충전제의 혼합물을, 가능하다면 보강제와 함께 포함할 수 있다. 예를 들어, 활석, 운모, 규산염, 석영, 이산화티탄, 규회석, 카올린, 비정질 규산, 탄산마그네슘, 수산화마그네슘, 백악, 석회, 장석, 황산바륨, 고체 또는 중공 (hollow) 유리 공이나 가루 유리, 영구 자기 또는 자기성 금속 화합물 및/또는 합금을 기재로 한 미립자 충전제가 고려될 수 있다. 충전제는 또한, 표면-처리될 수 있다.
- [0077] 이에 더하여, 성형 조성물은 안정화제, 가공 보조제 및 충격 인성 개질화제, 뿐만 아니라 추가의 첨가제 (성분 F3)를 50 중량% 이하의 농도로 포함할 수 있다. 추가의 실시 양태에서, 본 발명에 따른 성형 조성물은 45 중량% 이하의 하나 이상의 충격 인성 개질화제 (ITM)를 포함한다. 5 중량% 내지 30 중량% 범위의 ITM 농도가 바람직하다.
- [0078] 전술한 선택적 첨가제 (성분 F3)는 특히, 무기 안정화제, 유기 안정화제, 예컨대 UV 안정화제, 열 안정화제, 라디칼 스캐빈저 및/또는 가공 보조제, 핵화제, 가소화제, 윤활제, 염료, 금속 안료, 금속 플렉 (metal fleck), 금속-코팅 입자, 할로젠-함유 난연제, 무(無)-할로젠 난연제, 충격 인성 개질화제, 대전방지제, 전도성 첨가제, 이형제, 형광 발광제 (optical brightener), 천연 층상 규산염, 합성 층상 규산염 또는 추가 중합체, 또는 이의 조합물 또는 혼합물일 수 있다. 아울러, 성형 조성물은, 굴절률을 증가시키는, 나노규모의 충전제 및/또는 기능성 성분, 예컨대 층상 무기물 또는 산화금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 카본 블랙 및/또는 카본 나노튜브, 그래파이트 또는 금속 입자나 금속 섬유가 본 발명에 따른 성형 조성물에서 대전방지제로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 카올린, 사문석 (serpentine), 활석, 운모, 질석 (vermiculite), 일라이트 (illite), 녹점토 (smectite), 몬모릴로나이트 (montmorillonite), 헥토라이트 (hectorite), 이중 수산화물 (double hydroxide) 또는 이들의 혼합물이 본 발명에 따른 성형 조성물에서 층상 규산염으로서 사용될 수 있다. 층상 규산염은 표면-처리될 수 있거나, 또는 처리되지 않을 수 있다. 예를 들어, 황산화제, 오존방지제, 광 안정화제, UV 안정화제, UV 흡수제 또는 UV 차단제가 본 발명에 따른 성형 조성물에서 안정화제 또는 노화방지제로서 사용될 수 있다.
- [0079] 본 발명은 추가로, 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리아미드-이미드 성형 조성물로 이루어진 하나 이상의 영역이나 층을 가진 저-탁도 물체에 관한 것이다. 본원에서, 상기 물체는 바람직하게는 필름, 삽입부, 프로파일, 판, 중공체 (hollow body) 또는 광학 가변 필터이거나, 특히 바람직하게는 광학 렌즈, 특히 바람직하게는 안경 렌즈이다. 이때, 본 발명의 맥락에서 광 투과율은 80% 이상, 바람직하게는 85% 이상, 특히 바람직하게는 88% 이상이다.
- [0080] 본원에서, 이미 전술한 바와 같이, 이러한 맥락 범위에서 광 투과율 값은 항상 ASTM D1003 방법 (광 유형 CIE-C)에 따라 측정되는 것으로 이해되어야 한다. 본원에서, 광 투과율은 후술하는 실험에서, 크기가 60 mm x 60 mm x 2 mm인 플레이트 상에서 BYK 가드너 사 (독일 소재)의 명칭이 헤이즈 가드 플러스인 디바이스로 측정된다. 투과율 값은 CIE-C에 따라 정의된 가시광 파장 범위에서, 즉, 기본 강도가 대략 400 nm 내지 770 nm인 파장에서 명시된다. 이를 위해, 예를 들어, 연마된 몰드 (polished mould)에서 아르버그 사출 성형 기계 (Arburg injection moulding machine)를 이용해 크기가 60 mm x 60 mm x 2 mm인 플레이트가 제조되며, 이때, 실린더 온도는 200°C 내지 340°C이며, 몰드 온도는 20°C 내지 140°C이다.
- [0081] 특히, 고 품질의 광학 응용물, 예를 들어, 렌즈와 관련해서는, 폴리아미드-이미드 성형 조성물로 형성된 물체의 유리 전이 온도가 100°C 초과, 바람직하게는 120°C 초과, 특히 바람직하게는 140°C 초과인 것이 유리한 것으로 증명되었다.
- [0082] 따라서, 마지막으로, 본 발명은 성형 물품의 제조에서, 전술한 성형 조성물의 용도에 관한 것이다. 이 경우, 성형 물품은 바람직하게는, 사출 성형, 압출 또는 다른 성형 기술에 의해 제조되는, 예를 들어, 자동차의 조종

석 공간의 계기관, 재봉틀의 프레임 컴포넌트, 휴대폰 케이싱 (casing), 랩탑이나 노트북의 케이싱이나 프레임 부품과 같이, 전기 공학, 전자, 파워 엔지니어링과 드라이브 테크놀로지, 기계 공학, 자동차 공학, 가구, 스포츠, 위생, 보건, 의료 공학, 운송, 통신, 소비자 전자제품, 가전 제품이나 전기 도구 분야의 소비자-맞춤 부품, 서로 구동성인 부품, 기능 요소, 작동 요소, 트래킹 요소, 조정 요소, 지지 요소, 프레임 요소, 스위치 및 케이싱으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 제안된 폴리아미드-이미드 성형 조성물은 또한, 안경 렌즈, 선글라스 렌즈, 보정 렌즈, 광학 필터와 같이 스펙트럼 필터 효과가 있는 요소의 컴포넌트나 코팅제로서, 그리고 광학 신호 처리용 스위칭 유닛, 스키 고글, 얼굴 가리개 (visor), 보호용 고글, 사진 기록, 디스플레이, 광 데이터 보관 매체, 건물 및 자동차의 창문 등으로서 사용될 수 있다. 한편, 상기 화합물들은, 안경형 선미재 (spectacle frame), 장난감, 및 커버, 특히 휴대폰 케이싱, 전자 장치의 부품, 코팅, 특히 포장, 장식품, 스포츠 장비, 의류 및 바람직하게는 자동차 분야의 장식 요소 또는 구조 요소와 함께 사용될 수도 있다.

[0083] 다른 실시 양태는 종속항에서 명시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0084] 구체적인 실시예 (B)는 이후에 명시되며, 비교예 (VB)와 비교되고, 고찰될 것이다. 실시예는 본 발명의 실행가능성을 뒷받침하고, 본 발명의 단계를 나타내고자 하는 것일 뿐, 청구항에서 정의되는 바와 같이, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0085] 하기 표준에 따르면 하기 테스트 표본에 대해 측정을 수행하였다.

[0086] **인장 탄성 계수**는 1 mm/분의 변형률 속도로, ISO 527에 따라 측정하였으며, (비보강 변형체의 경우) 50 mm/분의 변형률 속도로, 또는 (보강 변형체의 경우) 5 mm/분의 변형률 속도로, 23℃의 온도에서 ISO 527 에 따라 측정하였고, 상기 ISO 텐션 바(tension bar), 표준: ISO/CD 3167, A1 유형, 170 mm x 20/10 mm x 4 mm를 테스트 표본으로서 사용하였다.

[0087] **충격 인성 및 노치 인성**은 ISO 테스트 바, 표준: ISO/CD 3167, B1 유형, 80 mm x 10 mm x 4 mm 상에서, 23℃에서 ISO 179에 따라 샤르피(Charpy)에 의해 측정하였다.

[0088] **열 거동** (유리 전이 온도 (Tg))은 과립 상에서 ISO 표준 11357-11-2에 기초하여 측정하였다. 시차 주사 열량계 (DSC)는 20℃/분의 가열 속도로 수행하였다. 유리 전이 온도 (Tg)에 대해 중간-단계 또는 터닝 포인트의 온도가 명시된다.

[0089] **상대 점도** ($\eta_{상대}$)는 DIN EN ISO 307에 따라, 0.5 중량%의 m-크레졸 용액으로, 20℃에서 측정하였다. 과립을 표본으로서 사용하였다

[0090] **열 변형 온도** HDT A (1.8 MPa)는, 크기가 80 mm x 10 mm x 4 mm인 ISO 충격 바 상에서, ISO 75에 따라 측정하였다.

[0091] **탁도 및 투과율**은, 크기가 60 mm x 60 mm x 2 mm인 플레이트 상, 23℃에서, Byk-가드너 사의 헤이즈-가드 플러스로 ASTM D-1003 (광 유형 C)에 따라 측정하였다.

[0092] **굴절률 및 아베수**는 크기가 50 mm x 30 mm x 3 mm인 착색 플레이트 상에서, 낮에, 자이스 (Zeiss) 사의 아베 굴절계 (Abbe refractometer)로 측정하였다. 굴절률은 n_D^{20} 값으로 이해되어야 한다. 아베수는, K 및 굴절률 n_D^{20} 에 대해 아베 굴절계로 측정된 값과 평균 분산율을 측정하기 위해, 노모그램 (nomogram)으로 측정하였다.

[0093] **수분 흡수량**은 95℃의 수중에서 96 시간 동안 보관한 후, 텐션 바에서 측정하였다.

[0094] **광택** 측정 (광택 60°)은 60°의 각도로, 미놀타 (Minolta) 사의 멀티 글로스 368 광택계 (Multi Gloss 368 Glossmeter)로 ISO 2813에 따라 측정하였다.

[0095] **응력 균열 저항성**은, DIN 53449, 파트 3 "벤트 스트립 메서드 (bent strip method)"에 따라 23℃, ISO 텐션 바, 표준: ISO/CD 3167, A1 유형, 170 mm x 20/10 mm x 4 mm에서 측정하였다. 매질에 60 초간 담근 후 맨눈으로도 균열이 보이게 되는 때의 외섬유 신율(outer fibre elongation) (%)은, 측정될 재료의 인장 탄성 계수 (건성, MPa)를 곱한 응력으로 전환되며, 이는 표에 명시된다.

[0096] 실시예 B1 내지 B7

[0097] 락탐 또는 아미노 카르복실산 및 트리멜리트산 무수물, 뿐만 아니라 안정화제 및 물을 20L 오토클레이브에 넣고, 290℃ (아미노 카르복실산의 경우 260℃)의 생성물 온도로 가열하였다. 3.5 시간 동안 교반한 후에, 오토클레이브의 압력을 정상압으로 낮춤으로써, 압력 상 (pressure phase)을 종결시켰다. 다음, 생성물 온도를 260℃로 낮추고, 용융물을 질소 분위기 하에 1.5 시간 동안 교반하였다. 그런 후, 디아민과, 이용가능하다면 추가의 디카르복실산을 첨가하였다. 혼합물은, 예정된 토크 (torque)에 도달할 때까지, 질소 하에 교반하였다. 그런 다음, 수조에서 냉각된 노즐을 통해 중합체 용융물을 배출시키고 과립화하였다. 중축합물은 30 mbar의 진공 하, 80℃에서 24 시간 동안 건조시켰다. .

[0098] 실시예 B8 내지 B10과, VB3 및 VB4:

[0099] 실시예 B1 및 B2로부터 이미 제조된 폴리아미드-이미드와 그릴아미드 (Grilamid) TR90을, 예정된 가공 파라미터 (실린더 온도: 100℃ 내지 280℃; 축 회전 속도: 200 rpm; 처리량: 10 kg/h) 하에 축 직경이 25 mm인 베르너 앤드 플라이데러 (Werner and Pfleiderer) 사의 이축 압출기에서, 표 3에 명시된 성분과 혼합하였다. 직경이 3 mm인 다이 (die)에서 가닥 형태로 생성물을 제거하고, 수랭 후 과립화하였다. 과립은 30 mbar의 진공 하, 80℃에서 24 시간 동안 건조시켰다.

[0100] 가공:

[0101] B1 내지 B7의 폴리아미드-이미드, VB1 및 VB2의 폴리아미드, 및 B8 내지 B10과 VB3 및 VB4의 화합물을, 240℃ 내지 280℃ (구역 1 내지 4)의 실린더 온도와 80℃의 성형 온도에서 아르버그 얼라운더 (Arburg Allrounder) 320-210-750 사출 성형 기계를 이용해 사출 성형해서, 테스트 표본을 제작하였다.

표 1

[0102]

표 1: 실시예 B1 내지 B5의 조성 및 특성						
	단위	B1	B2	B3	B4	B5
몰 비 A:B:C	-	1:1:1	1:1:1	1:2:1	1:1:1	1:2:1
TMA	중량%	31.71	31.50	23.86	30.41	23.06
라우로락탐	중량%	32.57				
아미노도데칸산	중량%					
아미노운데칸산	중량%		33.01	50.01	31.86	48.32
스테아릴 아민	중량%	1.00	1.00			
PACM	중량%	34.72	34.49	26.13		
MACM	중량%				37.73	28.62
특성						
용액 점도 ($\eta_{상대}$)	-	1.58	1.57	1.63	1.53	1.74
인장 탄성 계수	MPa	1950	2050	1770	2030	1840
항복 응력	MPa	68	71	59	77	64
인열 강도	MPa	47	57	45	62	46
인열신율	%	70	80	110	80	100
23℃에서의 충격 인성	kJ/m^2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
-30℃에서의 충격 인성	kJ/m^2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
23℃에서의 노치 인성	kJ/m^2	13	12	12	11	11
-30℃에서의 노치 인성	kJ/m^2	13	10	13	10	10
유리 전이 온도	℃	140	145	105	159	120
수분 흡수량	%	2.4	2.6	2.7	2.3	2.7
투과율	%	88	90	90	90	90
탁도	%	3.2	1.4	2.5	1.5	3.1
광택 60°		143	146	136	145	120
아베수		34	33	30	35	40
굴절률		1.5491	1.5551	1.5387	1.5523	1.5363

응력 균열 저항성						
메탄올	MPa	58	59	n.d.	60	n.d.
에탄올	MPa	79	80	n.d.	80	n.d.
n.d.: 측정되지 않음						
n.b.: 판단되지 않음						

표 2

표 2: 실시예 B6 및 B7과, 비교예 VB1 및 VB2의 조성 및 특성						
	단위	B6	B7	VB1	VB2	
몰 비 A:B:C	-	A:B:D:C = 0.7:0.7:0.3:1	A:B:C = 1:1:1			
TMA	중량%	23.98	29.29	그릴아미드 TR90	그릴아미드 TR55	
라우로락탐	중량%	24.63	30.08			
아미노도데칸산	중량%					
아미노운데칸산	중량%					
이소프탈산	중량%	8.89				
TMDC	중량%		40.63			
MACM	중량%	42.51				
특성						
용액 점도 ($\eta_{상대}$)	-	1.53	1.50	1.78	1.75	
인장 탄성 계수	MPa	2250	2130	1600	2200	
항복 응력	MPa	72	58	60	75	
인열 강도	MPa	70	55	45	50	
인열신율	%	> 50	> 50	> 50	> 50	
23℃에서의 충격 인성	kJ/m^2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
-30℃에서의 충격 인성	kJ/m^2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
23℃에서의 노치 인성	kJ/m^2	11	12	13	8	
-30℃에서의 노치 인성	kJ/m^2	10	10	12	7	
유리 전이 온도	℃	173	166	155	160	
열 변형 온도 HDT/A	℃	140	135	115	130	
수분 흡수량	%	2.6	2.4	2.6	2.2	
투과율	%	90	90	93	90	
탁도	%	2.2	1.8	1	1	
응력 균열 저항성						
메탄올	MPa	n.d.	60	60	0	
에탄올	MPa	n.d.	85	60	0	
n.d.: 측정되지 않음						
n.b.: 판단되지 않음						

표 3

표 3: 실시예 B8 내지 B10과, 비교예 VB3 및 VB4의 조성과 특성						
	단위	B8	VB3	B9	B10	VB4
PAI B1	중량%			30.5		
PAI B2	중량%	79.65			30.5	
그릴아미드 TR90	중량%		79.65			30.5
유리 섬유 10 μm	중량%	20.0	20.0			
유리 섬유 6 μm	중량%			53.0	53.0	53.0
그릴아미드 L20	중량%			12.5	12.5	12.5
이가녹스 (Irgarnox) 1098	중량%	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
호스타녹스 (Hostanox) PAR24	중량%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
백색 안료	중량%			3.65	3.65	3.65
특성						

인장 탄성 계수	MPa	5900	5100	16100	16000	14300
항복 응력	MPa	119	106	179	183	169
인열 강도	MPa	118	106	179	183	169
인열신율	%	4.1	4.0	2.2	2.2	2.5
23℃에서의 충격 인성	kJ/m^2	48	52	49	54	62
-30℃에서의 충격 인성	kJ/m^2	40	45	42	36	54
23℃에서의 노치 인성	kJ/m^2	11	12	12	12	14
-30℃에서의 노치 인성	kJ/m^2	10	10	10	10	11
유리 전이 온도	℃	145	155	140	145	155
열 변형 온도 HDT/A	℃	110	95	115	120	104
투과율	%	77	70	n.d.	n.d.	n.d.
n.d.: 측정되지 않음						
n.b.: 판단되지 않음						

- [0105] 그릴아미드 TR90: 투명 폴리아미드 PA MACM12 (이엠에스-케미 (EMS-CHEMIE) 사 제품)
- [0106] 그릴아미드 TR55: 투명 폴리아미드 PA MACMI/12 (이엠에스-케미 사 제품)
- [0107] 그릴아미드 L20 평균 점도의 폴리아미드 PA 12 (이엠에스-케미 사 제품)
- [0108] 유리 섬유 10 μm 직경이 10 μm 이고 평균 길이가 4.5 mm이며 단면이 원형인 유리 섬유인, 베트로텍스 (Vetrotex) 995 EC10-4.5 (베트로텍스 사 제품).
- [0109] 유리 섬유 6 μm 직경이 6 μm 이고 평균 길이가 3 mm이며 단면이 원형인 유리 섬유인, OC 마이크로맥스 (Micromax) 771-6 (오웬스 코닝 (Owens Corning) 사 제품).
- [0110] 백색 안료 황화아연 사치톨리쓰 (Sachtolith) HDS (사치틀레벤 (Sachtleben) 사 제품)
- [0111] 이가녹스 1098 페놀계 향산화제 (바스프 (BASF) 사 제품)
- [0112] 호스타녹스 PAR24 아인산염-함유 향산화제 (클라란트 (Clariant) 사 제품)
- [0113] 본 발명에 따른 폴리아미드-이미드 B1 내지 B5는, 유리 전이 온도가 더 낮은데도 불구하고, VB1과 같은 투명 폴리아미드와 비교해, 인성 (충격 인성, 노치 인성, 인열신율)은 비슷하고, 강성은 더 크다.
- [0114] 폴리아미드-이미드 B6 및 B7과, 강성이 유사한 투명 폴리아미드 VB2를 비교할 경우, 본 발명에 따른 폴리아미드-이미드는 더 높은 노치 인성과 훨씬 개선된 응력 균열 저항성을 가진다는 점은 주목할 만하다.
- [0115] B8, B9 및 B10과 같이, 유리 섬유가 보강된 성형 조성물의 경우, 제안된 폴리아미드-이미드-기재 성형 조성물이, 투명 폴리아미드 VB3 및 VB4를 기재로 하는 성형 조성물에 비해 유리 전이 온도가 더 낮은 데도 불구하고, 더 큰 강성, 더 큰 강도, 및 더 큰 열 변형 온도 HDT/A를 가지는 것으로 발견되었다. 본원에서, 동시에 투명 폴리아미드의 고 인성이 달성된다.
- [0116] 비보강된 폴리아미드-이미드 B1 내지 B7은, 2 mm 두께의 플레이트에서 측정된 경우, 투과율이 90% 이하이며, 따라서, 이 투과율은 완전히, 투명 폴리아미드 VB1 및 VB2의 수준이다. 실험실 시스템으로 제조된 폴리아미드-이미드의 탁도 값은 산업 규모로 제조된 투명 폴리아미드의 수준보다 약간 더 높다. 제조 공정을 더 최적화하면, 제안된 폴리아미드-이미드의 탁도 값은 투명 폴리아미드와 유사한 정도로 수득된다.
- [0117] 특히, 약간만 보강된 성형 조성물에서는, 폴리아미드-이미드 기재의 성형 조성물에 대한 매트릭스와 유리 섬유의 굴절률 간에 차이가 더 작아서, 투과율 (B8과 VB3의 비교)은 더 커진다.